

第 9 篇 复合材料篇

100-5-3

编委会、撰稿人和审稿人名单

编委会主任 益小苏 吴人洁

编委会副主任 崔 岩

委 员 (按姓氏笔画排序)

习年生 吕建坤 沈 真 张子龙 张保法 周 洋

撰 稿 人 (按姓氏笔画排序)

习年生 王依民 仝建峰 吕建坤 刘小光 杜林虎 李国军

李斌太 吴人洁 沈 真 沈 健 张 东 张子龙 张保法

周 洋 胡克鳌 崔 岩

审 稿 人 (按姓氏笔画排序)

杨乃宾 吴人洁 张少卿 益小苏 崔 岩

目 录

9.1 导论	9-7	9.2.6 有机杂环类纤维	9-26
9.1.1 复合材料的发展简史	9-7	9.2.6.1 聚对亚苯基苯并二噁唑(PBO)和聚对亚苯基苯并二噁唑(PBZT)纤维	9-26
9.1.2 现有的复合材料品种	9-7	9.2.6.2 聚苯并咪唑(PBI)及其纤维	9-27
9.1.2.1 高性能增强体	9-7	9.2.7 高强高模聚乙烯纤维	9-27
9.1.2.2 聚合物基复合材料	9-8	9.2.7.1 高强高模聚乙烯纤维的制造	9-28
9.1.2.3 金属基复合材料	9-9	9.2.7.2 超高分子量聚乙烯纤维的性能	9-29
9.1.2.4 无机非金属基复合材料	9-10	9.2.7.3 超高分子量聚乙烯纤维的应用	9-30
9.1.2.5 功能复合材料	9-10	参考文献	9-31
9.1.3 复合材料的新增长点	9-10	9.3 聚合物基复合材料	9-32
9.1.3.1 功能、多功能、机敏、智能复合材料	9-10	9.3.1 概论	9-32
9.1.3.2 纳米复合材料	9-11	9.3.2 基体材料	9-32
9.1.3.3 仿生复合材料	9-11	9.3.2.1 不饱和聚酯树脂	9-32
9.1.4 复合材料中有待深化和开拓创新的问题	9-11	9.3.2.2 环氧树脂	9-33
9.1.4.1 复合材料基础理论问题	9-11	9.3.2.3 酚醛树脂	9-34
9.1.4.2 复合材料新的设计和制备方法	9-11	9.3.2.4 其他热固性树脂	9-35
参考文献	9-11	9.3.2.5 热塑性树脂基体	9-35
9.2 复合材料增强体	9-12	9.3.3 增强材料	9-36
9.2.1 玻璃纤维	9-12	9.3.3.1 玻璃纤维	9-36
9.2.1.1 玻璃纤维的发展概况	9-12	9.3.3.2 碳纤维	9-36
9.2.1.2 玻璃纤维的分类	9-12	9.3.3.3 芳纶纤维	9-36
9.2.1.3 玻璃纤维的组成与结构	9-12	9.3.3.4 硼纤维	9-36
9.2.1.4 玻璃纤维的性能	9-12	9.3.4 热固性树脂基复合材料的成型工艺	9-36
9.2.1.5 玻璃纤维的生产工艺	9-13	9.3.4.1 手糊成型技术	9-37
9.2.1.6 玻璃纤维制品及用途	9-14	9.3.4.2 缠绕成型	9-37
9.2.1.7 特种玻璃纤维	9-14	9.3.4.3 热压成型	9-38
9.2.2 碳纤维	9-15	9.3.4.4 真空袋成型和热压罐成型	9-39
9.2.2.1 概述	9-15	9.3.4.5 拉挤成型	9-39
9.2.2.2 碳纤维的分类	9-15	9.3.4.6 树脂传递模塑成型工艺	9-40
9.2.2.3 碳纤维制造方法	9-15	9.3.4.7 电子束固化成型	9-40
9.2.2.4 碳纤维的性能	9-16	9.3.5 热塑性树脂复合材料的成型工艺	9-41
9.2.2.5 碳纤维的用途	9-17	9.3.6 聚合物基复合材料的性能特点与应用	9-41
9.2.2.6 碳晶须	9-17	9.3.7 聚合物基复合材料的最新发展	9-42
9.2.3 陶瓷纤维	9-17	参考文献	9-42
9.2.3.1 碳化硅纤维	9-18	9.4 金属基复合材料	9-44
9.2.3.2 含钛碳化硅纤维	9-18	9.4.1 概论	9-44
9.2.3.3 氧化铝纤维	9-18	9.4.2 金属基复合材料的主要种类	9-44
9.2.3.4 硼纤维	9-19	9.4.2.1 依据增强体形式划分的种类及其各自特点	9-44
9.2.3.5 氮化硼纤维	9-19	9.4.2.2 依据基体合金划分的种类及其各自特点	9-45
9.2.3.6 氮化硅纤维	9-20	9.4.2.3 金属基复合材料典型品种介绍	9-46
9.2.3.7 陶瓷晶须	9-21	9.4.3 金属基复合材料的性能	9-47
9.2.4 芳香族聚酰胺纤维	9-21	9.4.3.1 连续纤维增强金属基复合材料的力学性能	9-47
9.2.4.1 概述	9-21	9.4.3.2 非连续增强金属基复合材料的力学性能	9-47
9.2.4.2 全芳族聚酰胺纤维	9-23	9.4.3.3 特定物理性能	9-48
9.2.4.3 共聚改性芳族聚酰胺纤维	9-24		
9.2.4.4 芳纶的应用	9-24		
9.2.5 聚芳酯纤维	9-25		

9.4.4 金属基复合材料的复合工艺	9-48	9.5.7 玻璃基复合材料	9-71
9.4.4.1 液相复合工艺	9-48	9.5.7.1 纤维增强玻璃基复合材料	9-71
9.4.4.2 固相复合工艺	9-50	9.5.7.2 晶须增强玻璃基复合材料	9-71
9.4.4.3 固-液两相区复合工艺	9-51	9.5.7.3 玻璃基复合材料的发展趋势	9-71
9.4.5 金属基复合材料的加工与处理	9-51	9.5.8 陶瓷基复合材料的应用与展望	9-72
9.4.5.1 铸造成型	9-51	9.5.8.1 在航空航天发动机上的研究与应用	9-72
9.4.5.2 二次塑性加工	9-51	9.5.8.2 在航天器上的应用	9-72
9.4.5.3 连接技术	9-52	9.5.8.3 其他应用	9-72
9.4.5.4 热处理技术	9-53	参考文献	9-73
9.4.5.5 机械加工与表面处理	9-53	9.6 碳-碳复合材料	9-74
9.4.6 金属基复合材料的应用	9-54	9.6.1 概述	9-74
9.4.6.1 航天与空间应用	9-54	9.6.2 碳-碳复合材料的生产工艺	9-74
9.4.6.2 航空应用	9-54	9.6.2.1 碳纤维及其预制体	9-74
9.4.6.3 在微电子系统中的应用	9-55	9.6.2.2 致密化处理	9-76
9.4.6.4 在其他领域的应用	9-55	9.6.2.3 石墨化处理	9-79
9.4.7 金属基复合材料的新进展及发展趋势	9-56	9.6.2.4 检验	9-80
9.4.7.1 微结构的优化设计	9-56	9.6.3 碳-碳复合材料的微观组织	9-80
9.4.7.2 结构-功能一体化	9-56	9.6.4 碳-碳复合材料的性能	9-80
9.4.7.3 制备与成型加工一体化	9-56	9.6.4.1 力学性能	9-80
9.4.7.4 工艺技术的低成本化	9-56	9.6.4.2 热学性能	9-81
9.4.7.5 生产的规模化与应用的扩大化	9-57	9.6.4.3 化学性能	9-82
参考文献	9-57	9.6.4.4 摩擦磨损性能	9-82
9.5 陶瓷(玻璃)基复合材料	9-58	9.6.5 碳-碳复合材料的应用	9-83
9.5.1 概述	9-58	9.6.5.1 刹车领域	9-83
9.5.2 相变增韧陶瓷	9-58	9.6.5.2 宇航飞行器及火箭发动机	9-84
9.5.2.1 氧化锆的相变	9-58	9.6.5.3 其他领域的应用	9-84
9.5.2.2 相变增韧机理	9-59	参考文献	9-85
9.5.2.3 典型的相变增韧陶瓷复合材料及其力学性能	9-59	9.7 水泥基复合材料	9-86
9.5.3 颗粒增强陶瓷基复合材料	9-60	9.7.1 聚合物-水泥基复合材料	9-86
9.5.3.1 颗粒增强陶瓷基复合材料的增韧机理	9-61	9.7.1.1 聚合物水泥混凝土	9-86
9.5.3.2 颗粒增强陶瓷基复合材料的力学性能	9-61	9.7.1.2 聚合物浸渍混凝土	9-87
9.5.4 晶须补强陶瓷基复合材料	9-62	9.7.1.3 无宏观缺陷水泥	9-88
9.5.4.1 晶须	9-62	9.7.2 纤维增强水泥基复合材料	9-88
9.5.4.2 晶须补强陶瓷基复合材料的增韧机理	9-62	9.7.2.1 玻璃纤维增强水泥基复合材料	9-89
9.5.4.3 晶须补强效果的影响因素	9-62	9.7.2.2 碳纤维增强水泥基复合材料	9-90
9.5.4.4 晶须补强陶瓷基复合材料的种类	9-63	9.7.2.3 高性能的纤维增强水泥基复合材料	9-91
9.5.5 连续纤维补强陶瓷基复合材料	9-64	9.7.3 机敏水泥基复合材料	9-93
9.5.5.1 纤维补强陶瓷基复合材料的增韧机理	9-64	9.7.3.1 水泥基压电机敏复合材料	9-94
9.5.5.2 纤维补强陶瓷基复合材料的制备工艺	9-65	9.7.3.2 碳纤维机敏水泥基复合材料	9-94
9.5.5.3 纤维补强陶瓷基复合材料的力学性能及其影响因素	9-66	9.7.3.3 自愈合机敏水泥基复合材料	9-96
9.5.6 层状陶瓷复合材料	9-66	参考文献	9-96
9.5.6.1 层状陶瓷复合材料的制备工艺	9-67	9.8 功能复合材料	9-97
9.5.6.2 层状陶瓷复合材料力学性能的影响因素	9-68	9.8.1 概述	9-97
9.5.6.3 层状陶瓷复合材料的断裂机理	9-69	9.8.1.1 功能复合材料的结构与性能的关系	9-97
9.5.6.4 层状陶瓷复合材料的发展趋势	9-70	9.8.1.2 功能复合材料的复合效应	9-98
		9.8.1.3 功能复合材料的分类及应用	9-98
		9.8.1.4 功能复合材料的发展趋势	9-99
		9.8.2 导电复合材料	9-99
		9.8.3 压电复合材料	9-101
		9.8.3.1 压电复合材料类型及制备方法	9-101
		9.8.3.2 精细压电复合材料及在传感器中的应用新进展	9-103
		9.8.4 磁性复合材料	9-103

9.8.4.1 磁性复合材料的种类、制备方法及性能	9-103	9.10.5.4 复合材料结构设计和分析专用软件简介	9-124
9.8.4.2 磁性复合材料的应用	9-103	9.10.6 结构试验验证方法	9-124
9.8.5 机械功能复合材料	9-104	9.10.6.1 初步设计阶段试验	9-124
9.8.5.1 摩擦复合材料	9-104	9.10.6.2 设计研制试验	9-125
9.8.5.2 减摩复合材料	9-104	9.10.6.3 全尺寸结构部件验证试验	9-126
9.8.5.3 阻尼功能复合材料	9-105	9.10.7 复合材料结构的设计概念	9-128
9.8.6 其他功能复合材料	9-105	9.10.7.1 “纤维取向”设计概念	9-128
9.8.6.1 热功能复合材料	9-105	9.10.7.2 “整体化”设计概念	9-129
9.8.6.2 光功能复合材料	9-106	9.10.7.3 其他创新设计构想	9-129
9.8.6.3 声功能复合材料	9-106	参考文献	9-131
9.8.6.4 化学功能复合材料	9-106	9.11 复合材料性能测试与质量控制	9-132
参考文献	9-106	9.11.1 组分材料性能表征与测试	9-132
9.9 复合材料界面	9-107	9.11.2 单向层压板性能试验	9-135
9.9.1 复合材料界面理论	9-107	9.11.3 断裂韧性与损伤容限	9-141
9.9.2 聚合物基复合材料界面及其改性	9-108	9.11.4 织物增强复合材料性能实验	9-144
9.9.2.1 聚合物基的表面改性方法	9-110	9.11.5 复合材料质量控制与检验	9-146
9.9.2.2 增强体表面改性	9-111	参考文献	9-147
9.9.3 金属基复合材料界面及其改性	9-113	9.12 复合材料失效分析	9-148
9.9.3.1 金属基复合材料界面定义及重要性	9-113	9.12.1 缺陷与损伤的成像显示技术	9-148
9.9.3.2 界面对金属基复合材料力学性能的影响	9-114	9.12.2 树脂基复合材料失效的基本类型	9-149
9.9.3.3 金属基复合材料界面优化及界面反应控制的途径	9-114	9.12.2.1 基体开裂	9-149
9.9.4 复合材料界面表征	9-115	9.12.2.2 界面脱黏	9-149
9.9.4.1 (表)界面宏观性质的表征	9-115	9.12.2.3 纤维断裂	9-149
9.9.4.2 界面形态表征	9-115	9.12.2.4 分层	9-149
9.9.4.3 (表)界面微观结构的表征	9-116	9.12.3 单向层合板的失效	9-149
9.9.4.4 界面结合强度的表征	9-117	9.12.3.1 纵向拉伸	9-149
9.9.4.5 宏观性能测试技术	9-117	9.12.3.2 纵向压缩	9-150
9.9.5 复合材料界面优化设计	9-117	9.12.3.3 横向拉伸	9-150
参考文献	9-118	9.12.3.4 横向压缩	9-150
9.10 复合材料结构设计与分析	9-119	9.12.3.5 剪切	9-150
9.10.1 复合材料在飞机结构中的应用	9-119	9.12.4 多向层合板的失效	9-150
9.10.2 复合材料结构应用性能的特点	9-119	9.12.4.1 单层的拉伸失效	9-151
9.10.2.1 比强度和比刚度	9-119	9.12.4.2 单层的压缩失效	9-151
9.10.2.2 各向异性和可设计性	9-119	9.12.4.3 层的剪切失效	9-151
9.10.2.3 损伤、断裂和疲劳行为	9-119	9.12.4.4 分层	9-151
9.10.2.4 环境影响	9-120	9.12.5 静态与循环载下复合材料失效的异同点	9-151
9.10.2.5 导电性	9-120	9.12.6 复合材料失效分析的要点	9-152
9.10.3 结构设计与验证方法概述	9-120	9.12.6.1 表面保护	9-152
9.10.3.1 设计方法概述	9-120	9.12.6.2 损伤特征分析	9-152
9.10.3.2 积木式设计验证试验方法概述	9-120	9.12.6.3 理论分析	9-152
9.10.3.3 复合材料结构设计方法的发展	9-121	9.12.6.4 分析思路与方法	9-152
9.10.4 设计要求和原则	9-121	参考文献	9-153
9.10.4.1 复合材料结构的特殊设计要求	9-121	9.13 特种复合材料	9-154
9.10.4.2 结构设计选材	9-122	9.13.1 纳米复合材料	9-154
9.10.4.3 设计许用值的确定	9-123	9.13.1.1 有机-无机纳米复合材料	9-154
9.10.5 结构分析方法	9-124	9.13.1.2 无机-无机纳米复合材料	9-156
9.10.5.1 复合材料结构分析的特点	9-124	9.13.2 机敏及智能复合材料	9-156
9.10.5.2 静强度和刚度分析	9-124	9.13.2.1 机敏和智能复合材料的组成	9-156
9.10.5.3 耐久性与损伤容限分析	9-124	9.13.2.2 机敏和智能材料的应用实例	9-157
		9.13.3 仿生复合材料	9-158
		9.13.3.1 仿生复合材料的基本概念	9-158

9.13.3.2 仿生复合材料的仿生设计及实例	9-158	9.13.5 梯度功能复合材料和多功能复合材料	9-161
9.13.3.3 仿生复合材料的发展前景	9-159	9.13.5.1 梯度功能复合材料的基本概念	9-161
9.13.4 混杂和超混杂复合材料	9-159	9.13.5.2 梯度功能复合材料的设计与梯度 复合方法	9-161
9.13.4.1 混杂复合材料的定义	9-159	9.13.5.3 梯度功能复合材料的应用	9-162
9.13.4.2 混杂复合材料的类型	9-159	9.13.5.4 多功能复合材料	9-163
9.13.4.3 混杂复合材料的特点与性能	9-160	参考文献	9-163
9.13.4.4 混杂复合材料的应用	9-160		
9.13.4.5 超混杂复合材料	9-161		

9.1 导 论

9.1.1 复合材料的发展简史

材料的复合是材料发展的必然趋势之一。因为采用两种以上异质、异形、异性的材料通过复合的途径形成一种新材料——复合材料，这样可以借助各组成材料特性的互补作用使复合材料具有出色的综合性能。这个规律早已在自然界物体的演化过程中体现出来。目前存在自然界的天然的材料如木、竹、骨骼、贝壳等几乎无一例外地属于复合材料。例如木材是由木纤维和木质基体复合的，从而使它具有既强又韧的性能。人类从上古时期就从实践中掌握了这一规律，例如用草茎和泥土复合，利用草茎的强度（相当于增强体）和泥土的粘接（相当于基体）来作为建造居住的窝棚材料。我国在4000多年前的夏商时期已经会用麻丝和大漆器^[1]，这是一种典型的复合材料，而且这种工艺一直沿用至今。

复合材料开始进入工业化生产是在18世纪末期。由于工业发展的需要，出现了用棉线增强橡胶制造轮胎和胶布，以及用天然树脂（如虫胶）与云母复合制成板材。然而，一般都把20世纪40年代作为现代复合材料发展的起点。当时正值第二次世界大战的末期，由于战争的需要，美国开始用玻璃纤维增强合成树脂的聚合物基复合材料制造军用飞机的雷达罩等部件，这有效地提高了其作战性能。战后又进入东西集团之间的军备竞赛和向空间发展的高潮。复合材料由于发展了高性能的增强体如碳纤维、芳酰胺纤维以及一些无机纤维，同时又提高了树脂基体的耐热性能构成了所谓“先进复合材料”（advanced composite materials），使之在比强度、比刚度和耐热性上占有绝对的优势，加上当前新发展出来的碳-碳复合材料和金属基及陶瓷基复合材料，具有其他材料无法代替的性能。这样复合材料就成了航空、航天工业的首要关键材料，列入当时各发达国家发展规划的重点内容，可谓盛极一时。中国对复合材料同样也给予了高度重视，体现在各种规划内容和国家项目中。尽管复合材料已经占有了一定的市场份额，但由于它具有根本性的不利因素如成本高（由于原材料昂贵加工工艺较为复杂）、可靠性不够成熟（由于多组分、工艺环节多带来的不确定因素）等，使之与传统的金属和聚合物材料间的竞争处于被动的地位。经过逐步调整，利用复合材料的可设计性和高性能的优势已经找到可发展方向。以美国1997年发表的复合材料市场调查为例，其总产量为165万吨，比1996年增长1.6%。以其在各种应用领域的配额来看：交通运输占31%、建材20%、船舶11%、耐腐蚀设备12%、电子/电气10%、商用设备61%、消耗品6%、其他产品3%，而航空/航天仅占1%，以上足以表明复合材料在现阶段的发展动向。

9.1.2 现有的复合材料品种

在论述复合材料的品种之前，有必要先说明有关分类的问题。复合材料可分为结构复合材料（structural composite）和功能复合材料。目前结构复合材料占绝大多数，预计在21世纪中会出现结构与功能复合材料并重的局面，而且功能复合材料更具有与其他功能材料竞争的优势。

在结构复合材料中主要含有增强体与基体两部分。增强体承担作为结构使用中的各种载荷，而基体则起到粘接增强体的赋形作用，并传递外载荷的应力。目前复合材料所用的基体主要是有机聚合物，也有少量的金属、陶瓷、水泥及炭（石墨）。因此通常就按所用的不同基体来分类，如图9.1-1

所示。然而在某些情况下，结构复合材料又以增强体的形式来分类。这种分类的形式适用于各种基体的条件下，如图9.1-2所示。

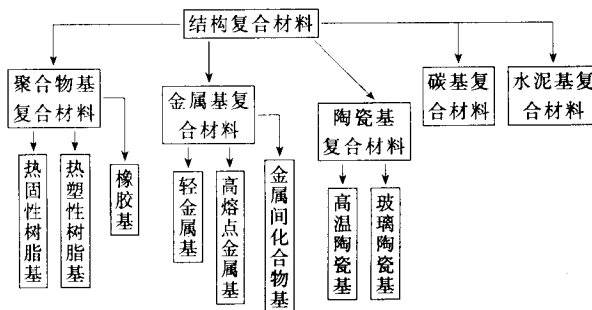


图 9.1-1 结构复合材料按不同基体的分类

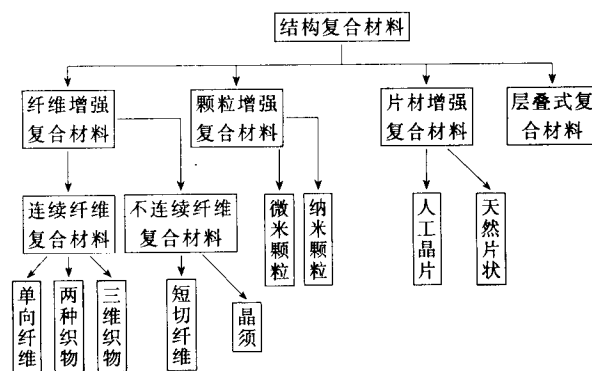


图 9.1-2 结构复合材料按不同增强体形式分类

9.1.2.1 高性能增强体

增强体是高性能结构复合材料的关键组分。目前的增强体如按来源区分有天然与人造两类，但天然增强体已很少使用。按形态区分则有颗粒状（零维）、纤维状（一维）、片状（二维）、立体编织物（三维）等。一般是按化学特征来区分，即无机非金属类（共价键）、有机聚合物类（共价键、高分子链）和金属类（金属键）。现选择几种典型的高性能纤维增强体加以叙述。

（1）碳纤维 碳纤维是先进复合材料最常用的增强体。它可以三种原材料来制备，即聚丙烯腈（PAN）、沥青和黏胶，所以一般采用其原料来命名区分，如聚丙烯腈基碳纤维等。PAN基碳纤维是产量最大的品种，也是综合性能最好的（特别是强度）。聚丙烯腈聚合物经精细的纺丝工艺制成纤维度小、取向高、尺寸均匀缺陷少的纤维状先驱丝（又称原丝）。随后将原丝经空气氧化，使其转变成结构稳定化的梯形高分子并发生交联从而得到氧化纤维（又称预氧丝）。由于预氧丝能在惰性气氛下经受1000℃以上的高温处理，在高温下有机纤维经过脱去非碳的杂原子和碳原子的重排就形成具有六元环碳结构的碳纤维。因而碳纤维具有很高强度但还不是完整的石墨结构，虽然六元环平面基本上平行于纤维轴向，但石墨晶粒较小。碳纤维进一步在保护气氛下经过2800~3000℃的处理就可以提高结构的规整性，并使晶粒长大成为石墨纤维。此时纤维的弹性模量进一步提高但强度却有所下降，这是因为在内部结构重排使之趋于完整的过程中

留下了许多缺陷和空洞,而强度主要是被缺陷数量所控制的。当前商品碳纤维的品牌型号较多,比较典型的有日本东丽公司生产的碳纤维系列,其中高强型的 T1000 拉伸强度(简称强度,下同)可达 6.4GPa,其拉伸模量(简称模量,下同)为 294GPa;而高模量型的 M-50 模量为 490GPa,但强度仅为 2.5GPa,值得注意的是该公司新开发的高强高模型 M60J,不仅模量高达 580GPa 而且强度也是 3.9GPa。沥青基碳纤维由于原材料中具有稠环的芳香族碳氢化合物结构,因此碳化及石墨化后能形成更完整的石墨结构,所以由沥青树脂制成的石墨纤维模量可高达 920GPa(如 AMOCO 公司生产 P130),其数值已接近石墨单晶的理论模量 1020GPa。

(2) 高强有机纤维 获得高强高模有机纤维可以通过两种途径。其一是由分子设计并借助相应的合成方法制备具有刚性棒状分子链的聚合物,如聚芳酰胺、聚芳酯和芳杂环类聚合物(聚对亚苯基双噻唑)经过干湿法液晶纺丝法制成分子高度取向的纤维。它们的结构中具有刚性分子链而且取向排列必然使之产生高强度和高模量,同时这类分子主链的结合能 ΔH 大,而且运动受阻必然提高了它们的熔点,即耐热性好。另一个途径是合成超高分子量的柔性链聚合物(如聚乙烯),由于这类聚合物分子链很长导致分子链之间发生缠结,虽然不利于进行纺丝但却有助于高度牵伸取向,从而使分子中的 C—C 链伸直来提供强度和模量。正因为分子链的缠结,所以必须采用冻胶纺丝工艺。这两类有机纤维均有批量产品,其中以芳酰胺产量最大。芳酰胺的性能以 Kevlar-49 为例(Du Pont 生产)强度为 2.8GPa,模量为 104GPa,虽然比不上碳纤维,但由于其密度仅为 1.45g/cm^3 比碳纤维的 $1.8\sim 1.9\text{g/cm}^3$ 低,因此在比强度和比模量上略有补偿。超高分子聚乙烯纤维也有一定规模的产量,而且力学性能较好(强度 4.4GPa,模量 157GPa,密度 0.97g/cm^3)但其主要缺点为耐温性较差,影响了它在复合材料中作为增强体的广泛使用。值得注意的是最近开发的芳杂环类的聚对亚苯基双噻唑纤维,虽然目前尚处于试产阶段,但其性能是有吸引力的,即强度高达 5.3GPa,模量为 250GPa,相对密度为 1.58 且耐 600℃ 高温。但这类纤维和芳酰胺一样均属液晶态结构,因此都带有本质导致的抗压性能差的缺点,有待于设法改善。然而从发展的角度来看,这种纤维是有应用前景的,所以受到关注。

(3) 无机纤维 无机纤维的特色就是高熔点,因此特别适合金属基、陶瓷基和碳基复合材料使用。中期工业化生产的是硼纤维,它是借助化学气相沉积(CVD)的方法,将三氯化硼气体在氢气的还原作用下使硼分子沉积在 1100℃ 的钨丝芯材(直径 $13\mu\text{m}$)上,形成直径为 $50\sim 315\mu\text{m}$ 的连续单丝。硼纤维强度为 3.5GPa,模量约 400GPa,密度约 2.5g/cm^3 ,这种纤维由于价格昂贵而处于基本停顿的状态。取而代之的是碳化硅纤维,它也是采用气相沉积法,但其芯材已由钨丝变为碳丝。反应物为四氯化硅-烷烃-氢,形成直径为 $100\sim 150\mu\text{m}$ 的单丝,其强度为 3.4GPa,模量为 400GPa,密度为 3.1g/cm^3 ,另一种碳化硅纤维是有机体的先驱纤维烧制成的,即用聚碳硅烷纺成纤维,经不熔化处理再在惰性气体保护下烧成碳化硅纤维。该种纤维直径仅为 $10\sim 15\mu\text{m}$,强度为 $2.5\sim 2.9\text{GPa}$,模量为 190GPa,密度为 2.55g/cm^3 。无机纤维类还有氧化铝纤维、氮化硅纤维等,但产量较小。

9.1.2.2 聚合物基复合材料

聚合物基复合材料(polymer matrix composite)是目前复合材料的主要品种,其产量远远超过其他基体的复合材料。由于习惯上常把橡胶基复合材料划入橡胶材料中,所以

聚合物基体一般仅指热固性聚合物(树脂)与热塑性聚合物两类材料。所谓热固性树脂是由某些低分子的合成树脂(固态或液态)在加热、固化剂或紫外光等作用下,发生交联反应并经过凝胶化阶段和固化阶段形成不溶不熔的固体。因此必须在原材料凝胶化之前成型,否则就无法加工。这类聚合物耐温性较高,尺寸稳定性也好,但是一旦成型后就无法重复加工。热塑性聚合物即通称的塑料,指该种聚合物(基本上是线型聚合物)在加热一定温度时可以软化甚至流动,从而在压力和模具的作用下成型并在冷却后硬化固定。这类聚合物一般的软化点较低(但目前也有高软化点的品种),容易变形,但可再加工使用。

(1) 热固性聚合物基复合材料 由于热固性树脂在初始阶段时流动性很好,容易浸透增强体,同时工艺过程比较容易控制,因此这类复合材料成为当前复合材料的主要品种。热固性树脂品种很多,早期有酚醛树脂,随后又有不饱和聚酯树脂和环氧树脂,近来又发展了性能更好的双马树脂和聚酰亚胺树脂。这些树脂几乎适合于各种类型的增强体。它们虽可以湿法成型(即浸渍后立即加工成型),但通常都先制成预浸料(包括预浸丝、布、带、片状和块状模塑料等),使浸入增强体的树脂处于半凝胶化阶段,在低温保存条件下限制固化反应的发展,在一定限期内进行加工。所用的加工工艺有手工铺设法、模压法、缠绕法、挤拉法、热压罐法、真空袋法以及最近才发展的树脂传递模塑法(RTM)和增强式反应注射成型法(RRIM)等。各种热固性树脂的固化反应机理各不相同,同时根据使用要求的差异,采用的固化条件也有很大差别。一般的固化条件有室温固化、中温固化(120°C 左右)和高温固化(170°C 以上)。目前正在发展一类树脂体系(包括固化剂、促进剂等助剂)可以低温成型,然而在脱离模具的自由状态下加热后固化定型,受到很大的关注。现选择其中的重要树脂基体品种作一简要叙述。

① 环氧树脂。环氧树脂是目前聚合物基复合材料中最普遍使用的树脂基体。环氧的种类很多,适合于作为复合材料基体的有双酚 A 环氧树脂、多官能团环氧树脂和酚醛环氧树脂三种。其中以多官能团环氧树脂的玻璃化温度较高因而耐温性好,酚醛环氧树脂固化后的交联密度大,因此力学性能较好。环氧树脂与增强体的粘接力强,固化时收缩少基本上不放出低分子挥发物,因此尺寸稳定性好。但环氧树脂的耐温性不仅取决于其本身结构而且很大程度上依赖于使用的固化剂和固化条件。例如用脂肪族多元胺作为固化剂可在低温下固化,但耐温性很差。如果用芳香族多元胺和酸酐作固化剂,并在高温下固化($100\sim 150^\circ\text{C}$)和后固化($150\sim 250^\circ\text{C}$)则可耐 250°C 的温度。同时也表明耐温性也取决于固化温度。实际上环氧基复合材料可在 $-55\sim 177^\circ\text{C}$ 温度范围内使用,并有很好的耐化学腐蚀性和电绝缘性。

② 热固性聚酰亚胺树脂。聚酰亚胺聚合物有热塑性和热固性两种,均可作为复合材料基体使用。但目前已正式应用的,耐温性最好的是热固性聚酰亚胺作为基体的复合材料。因为热固性聚酰亚胺经固化后不仅和其热塑性聚合物一样在主链上带有大量芳香环结构,而且还由于在其分子链端头上带有的不饱和键发生加成反应从而变成交联型聚合物,这样就大大提高了其耐温性和热稳定性。聚酰亚胺聚合物是用芳香族四羧酸二酐,或二甲酯与芳香族二胺通过酰胺化和亚胺化获得。热固性聚酰亚胺则是在上述合成过程中加入某些不饱和二羧酸酐(或单酐)作为封头的链端基制成的。最近发展的用 N-炔丙基作为端基的树脂(AI-600)制成复合材料在 316°C 以下长期作用。但由于该种复合材料需高压($1.0\sim 1.5\text{MPa}$)和高温($270\sim 340^\circ\text{C}$)下,进行长时间的固化,因而限制了广泛使用,这正是目前努力改善的方向。

(2) 热塑性聚合物基复合材料虽然发展较晚,从目前的

产量来看,似乎远比不上热固性的复合材料,但这类复合材料由于具有不少热固性材料所不具备的优点,所以一直处于快速增长的状态。它的优点首先是聚合物本身的断裂韧性好从而提高其复合材料的抗冲击性能。其次是吸湿性低可改善复合材料的耐环境能力。最突出的是此类复合材料可以重复进行再加工,而且工艺过程短,成型效率高。

当前可以作复合材料基体的热塑性聚合物品种很多,包括各种通用塑料(如聚丙烯、聚氯乙烯等)、工程塑料(如尼龙、聚碳酸酯等)以及特种耐高温的聚合物(如聚醚醚酮、聚醚砜和杂环类聚合物)。热塑性聚合物基复合材料必须先要将聚合物基体与各种增强体制成连续的片(布)状、带状和粒状预浸料,才能进一步加工各种形状的复合材料构件。特别是粒状预浸料可使用塑料加工设备,如挤出机和注射成型机。然而由于热塑性聚合物在熔融状态下的黏度也很高,因此带来预浸的难度。现用的预浸方法有薄膜法(将聚合物膜与增强体无纬、织物、毡等交替层叠,再用热滚筒或热履带热压成连续片材)、溶液法(即用溶剂溶解聚合物后浸渍增强体,然后将溶剂挥发制成预浸料)、熔融法(即以聚合物熔体对增强体进行浸渍)、粉末法(将聚合物磨细以流态床法或静电吸附法将其附着在增强体周围,然后再热压使之熔化浸渍)、纤维法(将聚合物先纺成纤维再与增强体交织,然后热压)、造粒法(螺杆挤出机的螺杆将聚合物熔体与切短的增强体混合,由模口挤出细条状,再切片粒料)。其中重要品种叙述如下所示。

① 聚丙烯基复合材料。由于聚丙烯是通用塑料,产量很大,且有较好的使用和加工性能。用作复合材料基体的聚丙烯一般为有规立构,且为半结晶的结构体,熔点 176°C 。所用的增强体主要是廉价的玻璃纤维,有时也加入一些无机填料以满足性能价格比的要求,采用造粒法制备预浸材料(纤维体积分数一般低于40%),制成的复合材料比未增强的塑料相应的性能提高1倍左右,同时制品收缩率低,热稳定性明显提高(变形温度可达 150°C)。由于该种复合材料来源丰富,力学及电学性能良好,特别是价格相对低廉,加工方便,所以受到汽车、家电、仪表等工业的青睐。

② 聚酰胺基复合材料。聚酰胺(商品名尼龙)是常用的工程塑料,具有半结晶结构,品种较多,其中用于复合材料的为尼龙66(己二胺和己二酸的缩合物),它可以与各种增强体进行复合,其中多数仍是玻璃纤维布和毡(特别是连续毡)。用上述的熔融法制成片材(称为GMT)可以冲压成型。聚酰胺塑料本身就具有良好的强韧性,且有耐磨自润滑性能,特别是耐油抗化学腐蚀性很强。制成复合材料后,更进一步提高力学性能和耐热性并保留其他优点。因此特别适合于制造汽车车壳部件和油箱,此外亦可采用造粒法制造中小型齿轮和机械零件。

③ 聚醚醚酮基复合材料。聚醚醚酮是近年才发展出的典型耐高温工程塑料,它是一种结晶度较高的聚合物,各种性能均很好,特别是耐温性。由于它适合制备高性能复合材料制品,所以基本上是与碳纤维或芳酰胺纤维采用薄膜叠层法复合制成预浸料,然后经剪裁放入模具中热压成型。复合材料的热变形温度为 300°C ,在 20°C 以上能保持良好的力学性能(例如用60%单向碳纤维增强,其强度可达 1.8GPa ,模量为 120GPa),另外还具有阻燃性和抗辐射性。所以该种复合材料适合于航空航天用零部件如机翼、天线部件、雷达罩等。

9.1.2.3 金属基复合材料

金属基复合材料(metal matrix composite)是20世纪60年代末才开始发展起来的,它的出现目的在于弥补聚合物基复合材料耐温性差(一般不能超过 300°C)、在高真空

条件下(例如太空)容易释放小分子而污染了周围的器件以及不能满足材料导电和导热需要等不足之处。迄今为止尚未能大规模批量生产,这是由于加工工艺尚不够完善、成本较高所致,但是仍有很大的发展潜力和应用前景。

金属基复合材料一般采用增强体形式来分类,如颗粒增强、短纤维与晶须增强以及连续纤维增强等。现就一些已经付之应用和发展前景很好的典型品种予以论述。

(1) 颗粒增强铝基复合材料 颗粒增强铝基复合材料是复合材料中最成熟的一个品种,国外已有小批量生产(如美国、加拿大)。该种复合材料所用的增强体主要为碳化硅和氧化铝,其他亦有少量氧化钛和硼化钛等颗粒,粒径一般为 $10\mu\text{m}$ 左右,基体可以是纯铝,但大多数采用各种铝合金(包括高性能的铝锂合金)。颗粒增强铝基复合材料的成型方法有两种。其一是粉末冶金法,即将颗粒与铝合金粉混合按常规粉末冶金法加工,其特点是工艺和制品质量易控制、颗粒的体积含量高,但是成本较高影响了它的发展。其次是液相复合法,其工艺如图9.1-3所示。该方法(特别是搅拌法)可以规模生产,成本相对低,但颗粒体积分数一般不超过25%,而且工艺过程控制较难,且制品质量稳定性也较粉末冶金法差。该种复合材料的性能比原基体合金有明显提高,例如以20%的碳化硅颗粒增强6061铝合金,其强度从原合金的 310GPa 提高到 496MPa ,而模量则由 68GPa 增至 103GPa ,但断裂伸长却从原来的12%降至5.5%。另外其在耐磨性、尺寸稳定性、耐热性方面也比原合金有很大改善。该种复合材料已经在超大规模集成电路基板、各种结构型材和耐磨部件(如车辆的刹车环)获得满意的使用结果。

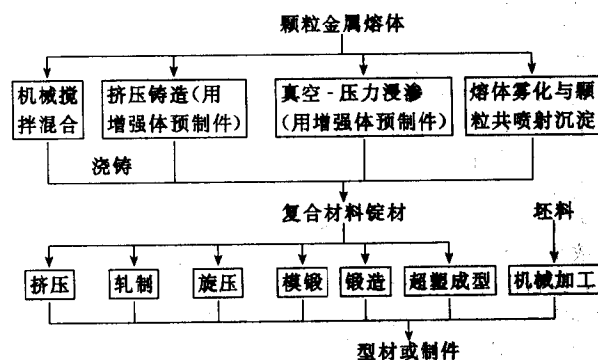


图 9.1-3 颗粒增强铝基复合材料的加工工艺流程

(2) 晶须增强铝基复合材料 由于晶须不仅本身的力学性能优越,而且有一定的长径比,因此比颗粒对金属基体的增强效果显著提高。所用的晶须主要为碳化硅晶须,其性能虽然好但价格昂贵。最近发展的硼酸铝晶须,性能与碳化硅晶须相当,但价格仅为其1/10,但需改善其与铝基体产生反应的问题(尤其铝合金中含镁时更为严峻)。晶须增强铝合金复合材料的制备工艺可采用上述的粉末冶金法和液相复合法的挤压铸造和真空-压力浸渍工艺,有利于使晶须在复合材料中均匀分布。晶须增强铝基复合材料的性能以20%碳化硅晶须增强6061铝合金为例,其强度为 608MPa ,模量为 122GPa ,可以看出其增强效果比颗粒强。

(3) 纤维增强钛合金及其金属化合物基复合材料 由于航空航天技术中需要有一定耐温性与轻质高强的材料来制造如喷气发动机风扇叶片等高温结构零件,因而目前用碳芯碳化硅连续纤维(SCS型)增强钛及钛-铝金属间化合物已进入实用阶段。该种复合材料采用等离子喷涂工艺把金属熔喷在已排列好的纤维上制成单层片的复合材料,然后把层片按设计需要铺设叠层再用热等静压法成型。这种工艺的制品质量可靠,而成本也较合适。它的性能较好,例如以SCS-6碳

化碳纤维增强 $\alpha+\beta$ 钛合金,其强度可达1.9GPa,而模量为240GPa。另外,以SCS-6纤维增强钛基金属间化合物 $\text{Ti}_3\text{Al}-21\text{Nb}$,从室温到1150℃的比强度超过高温变形合金和镍基单晶合金,同时由于纤维的存在明显改善了金属间化合物的脆性。

9.1.2.4 无机非金属基复合材料

无机非金属基复合材料包括陶瓷基复合材料、碳基复合材料和水泥基复合材料,尽管这些材料目前产量尚不大,但陶瓷基和碳基复合材料是耐高温及高力学性能的首选材料。特别是碳-碳复合材料是目前耐温最高的材料。关于水泥基复合材料则在建筑材料中越来越显示其重要性,可以预料将会有可观的产量。

(1) 陶瓷基复合材料 陶瓷基复合材料(ceramic matrix composite)的基体包括陶瓷、玻璃和玻璃陶瓷,虽然各种增强体均可应用,但由于工艺条件关系则主要使用晶须和颗粒。陶瓷基复合材料的耐温性以高温多晶或非晶陶瓷为基体的最高(1000~1400℃)而玻璃和玻璃陶瓷为基体的则不能超过1000℃。它的复合工艺有下列几种。其一为类似传统的陶瓷成型工艺,即原料混合、压制和烧结,但由于增强体的存在影响了材料的致密化,因此必须使用热压和热等静压来促进致密化。这种工艺仅适合于颗粒、晶须、晶片和短纤维。另一种适合于连续纤维增强的方法为有机先驱体法,即将纤维增强体与含无机元素的聚合物先驱体(如聚碳硅烷)复合,再在保护气氛下高温烧成陶瓷(如碳化硅)。由于有机先驱体分解并放出部分小分子必然造成体积收缩和形成疏松,因此常在液态先驱体内加入一定的陶瓷粉体加以改善。这种方法设备投资小,能够达到净形成型效果,工艺能耗低,是很有发展前景的,问题在于如何进一步完善工艺和合成各种适用的有机先驱聚合物。其他还有气相浸渗法和原位生长法等。现举例说明其特点。

① 碳化硅晶须补强氮化硅复合材料。氮化硅是一种性能很好的高温陶瓷,特别是断裂韧性较好,以其为基体制成晶须补强复合材料可进一步提高其韧性。但由于其原子扩散系数小,所以致密化很困难,需要在热等静压条件下进行烧结,致密化可使致密度达到>99%。在1300℃下的强度可达600~700MPa(保持室温强度的70%以上),模量为310~330GPa,特别是其断裂韧性达到 $9.0\sim 12.0\text{MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$ 。因此可以应用于1350℃左右的喷气涡轮发动机转子和定子叶片,以及其他陶瓷发动机零部件、刀具、拉丝模具和轴承等。

② 碳化硅纤维补强碳化硅复合材料。碳化硅陶瓷具有优异的高温力学性能、热稳定性和化学稳定性,但是由于韧性差而影响它的应用,如果用碳化硅纤维进行增强则可明显改善其韧性。由于采用化学气相浸渗工艺成功地制成碳化硅补强碳化硅基复合材料并取得应用的成果。用Nicalon碳化硅纤维单向增强碳化硅基体,强度为1000MPa,而断裂韧性高达 $10\sim 30\text{MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$,且在1500℃时尚有一定强度。其可作为高温热交换器、燃气轮机的燃烧室和航天器等的防热材料。

(2) 碳基复合材料 碳基复合材料(carbon matrix composite)主要是碳-碳复合材料,如上所述它是耐温最高的材料,同时其强度会随温度升高而增加,在2500℃左右达到最大值,同时它有良好的抗烧蚀性能和抗热震性能,但是碳-碳复合材料不能在氧化气氛下耐受高温,因此它的抗氧化措施是当前研究的重点。碳-碳复合材料的成型工艺可分为气相沉积碳和沥青或树脂浸渍后碳化法,后者容易致密化。所用的增强体为碳纤维的三维编织物,但也可用二维布层叠后穿刺,或碳毡,其性能主要取决于增强体。碳-碳复

合材料目前主要应用于导弹头部的再入防护、固体发动机喷管和飞机刹车片等方面。

9.1.2.5 功能复合材料

功能复合材料目前正处于发展的起步阶段。然而根据复合材料的特点来看,这种材料具备非常优越的发展基础。功能复合材料是指该材料具备除力学性能以外的其他物理性能,其是功能体(提供物理性能的基本组成单元)和基体复合而成。基体除了提供赋形的作用外,某些情况下还能起到协同和辅助的作用。功能复合材料品种繁多,包括具有电、磁、光、热、声、机械(指阻尼、摩擦)等功能作用的复合材料,且目前已有不少功能复合材料付之应用。

9.1.3 复合材料的新生长点

为了使复合材料能持续发展,必须确定若干新生长点,并加以研究推动使之逐步成为复合材料发展中的生力军。此外也要针对复合材料发展中存在的问题和暴露的矛盾进行深入研究,使之不断完善。这样才可能使复合材料在与其他传统材料的竞争中占据应有的地位。

9.1.3.1 功能、多功能、机敏、智能复合材料

过去复合材料中应用较多的为结构复合材料,其实它的设计自由度大的特点更适合于发展功能复合材料,特别是能在由功能→多功能→机敏→智能复合材料,即从低级形式到高级形式的过程中体现出来。设计自由度大是由于复合材料可以任意调节其复合度,选择其连接形式和改变其对称性等因素以期达到功能材料所追求的高优值。此外复合材料所特有的复合效应更提供广阔的设计途径。

(1) 功能复合材料 前文已经提到功能复合材料(functional composite)目前已有不少品种提供应用,但从发展的眼光来看这还远远不够。因为它涉及的范围非常宽,如用于电学功能的导电、超导、绝缘、吸波(电磁波)、半导体、屏蔽或透过电磁波、压电与电致伸缩等;用于磁学功能则有永磁、软磁、磁屏蔽和磁致伸缩等;在光学功能上有透光、选择滤光、光致变色、光致发光、抗激光、X线屏蔽和透X光等;在声学功能方面有吸声、声纳、抗声纳等;在机械功能方面则有阻尼减振、自润滑、耐磨、密封、防弹装甲等;在化学功能方面有选择吸附和分离、抗腐蚀等;还有其他不一一列举。在上述功能中复合材料均能够作为主要材料或作为必要的辅助材料而发挥作用。可以预言,不久的将来功能复合材料会与结构复合材料形成并驾齐驱的局面。

(2) 多功能复合材料 利用复合材料多组分特点,自然会把功能复合材料发展成多功能复合材料(multifunctional composite),首先会形成功能与结构共存的形式。这一点已经在实际应用中得到证实。例如美国军用飞机具有自我保护的隐身功能,即在飞机的蒙皮上使用吸收电磁波的功能复合材料来躲避雷达跟踪,而这种复合材料又是高性能的结构复合材料,从而成为多功能复合材料。目前正在研制兼有吸收电磁波、红外线和结构多功能复合材料。可以说向多功能方向发展是发挥复合材料优势的重要途径,使之不仅集功能与结构于一体而且可以集多种功能于一体。

(3) 机敏复合材料 人类一直期望着材料具有能感知外界且可作出适当反应的能力。目前已经开始试将传感功能材料和具有执行功能的材料,通过某种基体复合在一起,并联合外部信息处理系统把传感器给出的信息传达并启动执行材料动作。这样就构成了机敏复合材料(smart composite)及其系统,使之能够感知外部环境的变化,作出主动的响应。它的作用可表现在自诊断、自适应和自修复的能力上。预计机敏复合材料将会在国防尖端技术、建筑、交通运输、水利、

医疗卫生、海洋渔业等方面有很大的应用前景,同时也会节约能源、减少污染和提高安全性上发挥很大的作用。

(4) 智能复合材料 它是功能类材料的最高形式,实际上它是在机敏复合材料的基础上进行自决策,指挥执行材料作出优化动作。这当然对材料的传感部分和执行部分的灵敏度、稳定性和响应速度提出更高的要求。尽管难度很大但是具有重要意义,值得作为追求的目标。

9.1.3.2 纳米复合材料

当材料尺寸进入纳米范围时,材料的主要成分集中在表面,例如直径为 2nm 的颗粒其表面原子数将占有整体的 80%。巨大的表面所产生的表面能使具有纳米尺寸的物体之间存在极强的团聚而又能令保持纳米尺寸的单个体(颗粒或其他形状物体)发挥其纳米效应。这种效应的产生是来源于其表面原子呈无序分布状态而具有特殊的性质,表现在量子尺寸效应、宏观量隧道效应、表面与界面效应等。由于这些效应的存在使纳米复合材料(nanocomposite)不仅具有优良的力学性质而且也会产生光学、非线性光学、光化学和电学的功能作用。

(1) 有机-无机纳米复合材料 目前有机-无机分子间存在相互作用的有机-无机纳米复合材料(organic-inorganic composite)发展很快,因为发现该种材料在结构与功能两方面均有很好的应用前景,而且具备将来工业化的可能性。有机-无机分子间强相互作用有共价键型、配位键型和离子键型,形成种类键型均有其对应的制备方法。例如共价键型纳米复合材料的制备基本上采用凝胶溶胶法。该种复合体系中的无机组分是用硅或金属的烷氧基化合物经水解、缩聚等反应形成硅或金属氧化物的纳米粒子网络,有机组分则以高分子单体引入此网络并进行原位聚合形成纳米复合材料。该材料能达到分子级的分散水平,所以能赋予它优异的性能。配位键型纳米复合材料,即进行聚合使无机物以纳米相分散在聚合物中形成纳米复合材料。该种材料具有很强的纳米功能效应,是一种有竞争力的功能复合材料。新近发展迅速的离子型有机-无机纳米复合材料是通过无机层状物插层来制得的,因此无机纳米相仅有一维是纳米尺寸。由于层状硅酸盐的片层之间表面带负电,所以可先用阳离子交换树脂借助静电吸引作用进行插层,而该树脂又能与某些高分子单体或熔体发生作用,从而构成纳米复合材料。研究表明这种复合材料不仅能作为结构用也可作为功能材料,并且已显示出具有工业化的可能。

(2) 无机-无机纳米复合材料 无机-无机纳米复合材料虽然研究较早,但进展较慢,这是因为在加工过程中无机纳米颗粒间的团聚和晶粒长大作用难以克服,正在研究解决中,采用在基体中利用反应原位产生纳米增强相的方法可能是有效的措施。

9.1.3.3 仿生复合材料

前文已经提到天然的生物材料基本上是复合材料。仔细分析这些复合材料可以发现它们的形成结构、排列分布非常合理。例如竹子为管式纤维,外密内疏,并呈正反螺旋形排列,使之成为人类长期使用的优良天然材料。又如贝壳则是以无机质成分与有机质成分呈层状交替叠层而成,从而使之既具有很高强度又有很好的韧性。这些都是生物在长期进化演变中形成的优化结构形式。大量的生物体以各种形式的组合以适应自然环境的优胜劣汰,为人类提供了学习借鉴的源泉。为此,可以通过系统分析和比较,吸取有用的规律并形成概念,把从生物材料学习到的知识结合材料科学的理论基础和手段来进行新型材料的设计与制造。这个过程逐步形成一新的研究领域——仿生复合材料(biomimetic composite)。

正因为生物界能提供的信息非常丰富,甚至以现有水平还无法认识其机理,所以具有很强的发展生命力。目前虽已经开展了部分研究并建立了模型进行理论计算,但距离真正掌握自然界生物材料的奥秘还有很大差距,可以肯定这是复合材料发展的必由之路,而且前景广阔。

9.1.4 复合材料中有待深化与开拓创新的问题

要使复合材料得到迅速而稳步的发展,必须一方面深入研究其基础问题,同时不断提高设计水平和创造新的制备方法。这些工作也必须安排在 21 世纪的日程表上。因为只有这样才能够巩固基础,并注入新的活力,使之具有竞争的實力。

9.1.4.1 复合材料基础理论问题

复合材料的基础理论问题较多,但最突出的当属界面问题和可靠性问题,复合材料性能受其界面结构的影响极大,因而前者是复合材料所特有而重要的问题。可靠性问题也是制约复合材料发展的关键问题,因此需要给予足够的重视。

① 界面的研究。首先对各种基体的复合材料结构进行细致的考察,提高包括迄今尚未完善的表征方法。优化界面的设计、界面改性方法以及界面残余应力的行为等研究水平。同时开展目前尚未涉足的功能复合材料的界面研究来了解界面传递功能的行为等新课题。

② 可靠性的研究。复合材料的可靠性与其组分、设计、加工工艺和环境等密切相关,同时也需要进一步完善评价、检测和监控的方法。

9.1.4.2 复合材料新的设计和制备方法

除了对复合材料现有的设计和制备方法需要不断深化提高之外,同时还必须开展新的研究内容。

(1) 新型设计方法 由于计算和信息技术的高度发展,给复合材料的设计提供了优越的条件。从而引出了逆向设计和虚拟设计等新思路,这有可能推动复合材料的设计上新的水平。

(2) 新的制备方法 目前复合材料的制备工艺正在不断的改善与提高如树脂迁移模塑法、反应注射成型(含增强体的方式)以及电子束固化等新工艺,提高了工艺效率,并改善了制品质量。同时一些新的复合技术如原位复合、自蔓延技术、梯度复合以及其他一些新技术已经崭露头角,显示各自的优越特点。这也是复合材料发展的驱动力。

特别令人注意的是,设计-制造一体化已经形成概念,并正向成为现实的方向进展。

参考文献

- 1 曾汉民等. 高技术新材料要览. 北京: 中国科学技术出版社, 1993
- 2 朱焕成等. 聚合物基复合材料. 北京: 国防工业出版社, 1986
- 3 金属基复合材料的现状与展望. 金属学报, 1997, 33 (1): 78
- 4 吴人洁. 21 世纪复合材料发展趋势. 工程塑料应用, 1999, 27 (2): 28
- 5 山本良一. 环境材料. 王天民译. 北京: 化学工业出版社, 1997
- 6 吴人洁. 高性能与高功能纤维的发展. 宇航材料工艺, 1998, 29 (6): 11
- 7 吴人洁. 21 世纪新材料丛书. 复合材料. 天津: 天津大学出版社, 2000

撰稿人 吴人洁
审稿人 益小苏

9.2 复合材料增强体

作为材料科学的一个分支,复合材料由于能够综合各种原材料的特点,增大各材料的自由度,甚至由于复合效应而使原材料得到充分利用,出现原材料所不具备的性能,显示出轻质、高强度、高模量、耐高温以及其他优异的物理和化学性能,在航空航天、电子信息、交通运输、建筑建材、冶金化工、体育器具和医疗卫生等领域发挥重要的作用,得到越来越多的重视和发展。

复合材料是由两种或两种以上的异质、异性和异形的原材料通过各种复合而组合起来的材料。换言之,其是通过向基体材料中加入作为分散相的纤维状、片材状或颗粒状增强体而制得的。基体主要是高分子聚合物基体,而增强体是关系结构复合材料力学性能的关键。其中纤维状增强体是作用最明显、应用最广泛的一类增强材料。

纤维增强复合材料由于纤维材料发展的突飞猛进而得到极大发展,并将发挥更大的作用。纤维材料包括玻璃纤维、碳纤维、芳纶和高强高模聚乙烯纤维等。下面就这些材料的结构、性能和应用等作一介绍。

9.2.1 玻璃纤维

9.2.1.1 玻璃纤维的发展概况

玻璃纤维(glass fiber)是复合材料中目前使用量最大的一种纤维,也是高新技术不可缺少的配套基础材料。它具有原料易得、拉伸强度高、断裂伸长低、弹性模量高、防火、防霉、耐热、耐腐蚀和尺寸稳定性好的优点,是一种常用的性能优良的增强材料。玻璃纤维最主要的缺点是脆性大且不耐磨,因此它的复合材料制品也往往具有这些缺点。

9.2.1.2 玻璃纤维的分类

玻璃纤维的分类方法很多,一般可从玻璃原料中的含碱量、单丝直径、纤维外观及纤维特性等方面进行分类。

(1) 按玻璃原料中的含碱量分类 有碱玻璃纤维(碱性氧化物含量 $>12\%$,也称A玻璃纤维);中碱玻璃纤维(碱性氧化物含量 $6\%\sim 12\%$);低碱玻璃纤维(碱性氧化物含量 $2\%\sim 6\%$);无碱玻璃纤维(碱性氧化物含量 $<2\%$,也称E玻璃纤维)。

(2) 按单丝直径分类 粗纤维(单丝直径 $30\mu\text{m}$);初级纤维(单丝直径 $20\mu\text{m}$);中级纤维(单丝直径 $10\sim 20\mu\text{m}$);高级纤维,也叫纺织纤维(单丝直径 $3\sim 9\mu\text{m}$)。

(3) 按纤维外观分类 连续纤维,其中有无捻粗纱及有捻粗纱(用于纺织);短切纤维;空心玻璃纤维;玻璃粉及磨细纤维等。

(4) 按纤维特性分类 高强玻璃纤维;高模量玻璃纤维;耐高温玻璃纤维;耐碱玻璃纤维;耐酸玻璃纤维;普通玻璃纤维(指无碱及中碱玻璃纤维)。

9.2.1.3 玻璃纤维的组成与结构

玻璃纤维的主要组成成分是二氧化硅、三氧化硼及钠、钾、钙、铝的氧化物等。以二氧化硅为主要成分的玻璃纤维是硅酸盐玻璃纤维,以三氧化硼为主要成分的玻璃纤维是硼酸盐玻璃纤维,上述其他成分的加入是为了改进玻璃的性能和工艺。国内外常用的玻璃纤维成分见表9.2-1。

经研究表明,玻璃纤维的结构与玻璃的结构本质上没有什么区别,都是一种具有短玻璃网络结构的非晶结构。玻璃

表 9.2-1 国内外常用玻璃纤维的成分^[1]

玻璃纤维种类	玻璃纤维成分/%						
	SiO ₂	Al ₂ O ₃	CaO	MgO	ZrO ₂	B ₂ O ₃	Na ₂ O
E	53.5	16.3	17.3	4.4		8	0~3
C	65.0	4	14	3		6	8
S	64.3	25.0	10.3				0.3
A	72.0	0.6	10	2.5			14.2
G-20	71.0	1.0			16.0		2.49

注: E为无碱玻璃纤维; C为耐碱玻璃纤维; S为高强玻璃纤维; A为普通有碱玻璃纤维; G-20为抗碱玻璃纤维。

纤维的强度和模量主要取决于组成氧化物的三维结构。图9.2-1是硅酸钠盐玻璃纤维结构示意图。

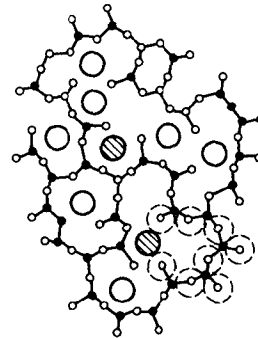


图 9.2-1 硅酸钠盐玻璃纤维结构示意图

9.2.1.4 玻璃纤维的性能

(1) 外观和密度 玻璃纤维的外观呈表面光滑的圆柱体,横截面几乎都是完整的圆形,所以玻璃纤维彼此相靠近时,空隙填充得较为密实,这有利于提高玻璃钢制品中的玻璃含量。

玻璃纤维的密度比一般天然纤维、有机纤维的密度都高,与其他纤维的比较见表9.2-2。

表 9.2-2 玻璃纤维与其他纤维的密度比较

纤维种类	羊毛	蚕丝	棉花	人造丝	Kevlar 49	尼龙	碳纤维	石墨纤维	玻璃纤维无碱	玻璃纤维有碱
密度/ $\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$	1.08~1.30	1.30~1.50	1.50~1.60	1.50~1.60	1.4	1.14	1.4	2.0	2.6~2.7	2.4~2.6

(2) 物理性能 玻璃纤维的物理性能因纤维成分的不同而各异,见表9.2-3。

表 9.2-3 各种玻璃纤维的物理性能^[2]

项 目	有碱纤维 A	化学纤维 C	低介电纤维 D	无碱纤维 E	高强度纤维 S	粗纤维 R	高模量纤维 M
拉伸强度/GPa	3.1	3.1	205	3.4	4.58	4.4	3.5
拉伸模量/GPa	73	74	55	71	85	86	110
伸长率/%	3.6				3.37	4.6	5.2
密度/ $\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$	2.46	2.46	2.14	2.55	2.5	2.55	2.89
比强度/GPa	1.3	1.3	1.2	1.3	1.8	1.7	1.2
比模量/GPa	30	30	26	28	34	34	38
热膨胀系数/ $\times 10^{-6}\text{K}^{-1}$		8	2~3			4	
折射率	1.52			1.55	1.52	1.54	

续表

项 目	有碱纤维 A	化学纤维 C	低介电纤维 D	无碱纤维 E	高强度纤维 S	粗纤维 R	高模量纤维 M
介质损耗角正切			0.0005	0.0039	0.0072	0.0015	
相对介电常数			3.8	6.11	5.6	6.2	
(10 ⁶ Hz/10 ¹⁰ Hz)							
体积电阻率	10 ¹⁴			10 ¹⁹			
/μΩ·m							

① 玻璃纤维的力学性能

a. 拉伸强度。玻璃纤维的力学性能的最大特点是拉伸强度高，直径 3~9μm 的玻璃纤维其拉伸强度可高达 1500~4000MPa (5.6~14.8cN/dtex)。

影响玻璃纤维拉伸强度的因素如下。

② 纤维的直径和长度。由于随着纤维直径和长度的减小，纤维中的微裂纹会相应减少，因而玻璃纤维的强度随着直径和长度的减小从而提高。表 9.2-4 和表 9.2-5 分别给出了玻璃纤维直径、长度与拉伸强度的关系。

表 9.2-4 纤维直径与拉伸强度的关系^[2]

直径/μm	4	5	7	9	11
拉伸强度/MPa	3000~3800	2400~2900	1750~2150	1250~1700	1050~1250

表 9.2-5 玻璃纤维长度与拉伸强度的关系^[2]

玻璃纤维长度/mm	纤维直径/μm	平均拉伸强度/MPa
5	13	1500
20	12.5	1210
90	12.7	360
1560	13	720

③ 玻璃纤维的化学成分。化学组成对玻璃纤维的拉伸强度的影响见表 9.2-6。

表 9.2-6 不同化学组成的玻璃纤维强度^[1]

玻璃纤维	纤维直径/μm	拉伸强度/MPa
无碱	5.01	2000
有碱	4.70	1600

一般来说，含 K₂O 和 PbO 成分多的玻璃纤维强度较低。

此外，存放时间和负荷时间对玻璃纤维的强度也有影响。当玻璃纤维存放一定时间后，纤维强度下降，称之为纤维的老化。随着玻璃纤维负荷时间的增长，其强度也会下降，这个现象称之为纤维的疲劳。

b. 弹性模量和延伸率。各种玻璃纤维的弹性模量见表 9.2-3，玻璃纤维的弹性模量与纤维直径大小无关，其主要取决于玻璃结构的本身。玻璃纤维是一种弹性材料，应力-应变关系基本上是一条直线，无明显的塑性变形阶段。由于玻璃纤维的分子结构中其硅氧键结合力较强，受力后不易引起位错，故其延伸率很低。

c. 耐磨性和耐曲折性。玻璃纤维的耐磨性和耐曲折性都很差，摩擦和曲折很容易使纤维受伤断裂，这给纤维加工带来了困难。为了提高耐磨和耐曲折性能，可以采用适当的表面处理办法。

④ 玻璃纤维的热性能。玻璃纤维的热导率 [0.034 W/(m·K)] 比玻璃的热导率 [0.7~1.3 W/(m·K)] 低得多。产生这种现象的主要原因是纤维间的空隙较大，容积密度较小。事实上，容积密度越小其热导率就越小，这主要是因为空气热导率低所致。热导率越小，隔热性能越好。玻璃纤维是一种无机纤维，它本身不会引起燃烧，其耐热性较好。

③ 玻璃纤维的电性能。大部分玻璃纤维同玻璃一样，在外电场作用下，由于玻璃纤维内的离子产生迁移而导电。玻璃纤维的导电主要取决于化学组成、温度和湿度。无碱纤维电绝缘性能比有碱纤维优越得多，这主要是因为无碱纤维中金属离子少的缘故。碱金属离子越多，电绝缘性能越差。空气湿度对玻璃纤维的电阻率的影响很大，湿度增加，电阻率下降。各种不同玻璃纤维的相对介电常数和体积电阻率见表 9.2-3。

(3) 化学性能 玻璃纤维的化学性能与玻璃一样，取决于其化学组成、介质性质、温度和压力等条件。

a. 玻璃纤维的化学成分。中碱玻璃纤维对酸的稳定性较高的，但对水的稳定性较差；无碱玻璃纤维耐酸性较差，但耐水性较好；中碱玻璃纤维和无碱玻璃纤维耐弱碱液的性能相接近。

中碱纤维含 Na₂O、K₂O 比无碱纤维高 20 多倍，受酸作用后，首先从表面上有较多的碱金属氧化物浸析出来，但主要是 Na₂O、K₂O 的离析、溶解；另一方面酸与玻璃纤维中硅酸盐作用生成硅酸，而硅酸迅速聚合并凝成胶体，结果在玻璃表面上会形成一层极薄的氧化硅保护膜（“米留斯-格列宾希柯夫膜”）。这层膜使酸的浸析与离子交换过程迅速减缓，使强度下降也变缓。实践证明 Na₂O、K₂O 有利于这层保护膜的形。所以中碱纤维比无碱纤维的耐酸性好。

水与玻璃纤维作用，首先是侵蚀玻璃纤维表面的碱金属氧化物，主要是 Na₂O、K₂O 的溶解，使水呈现碱性。随着时间的增加，玻璃纤维与碱液继续作用，直至使二氧化硅骨架破坏。由于无碱玻璃纤维的碱金属氧化物含量较低，所以对水的稳定性较高。

无碱纤维与中碱纤维受到 NaOH 溶液侵蚀后，几乎所有玻璃成分，包括 SiO₂ 在内，均匀溶解，使纤维变细，但随浸碱时间的增加，化学成分含量基本不发生变化，即内部结构并未破坏。因而单位面积的强度基本不变。如在 11~17℃ 温度下，浸 5% 的 NaOH 溶液，测试 100 根单丝直径，无碱纤维单丝直径平均值从 10.97μm 降为 10.48μm；中碱纤维单丝直径从 11.54μm 降为 11.1μm，二者下降情况相接近。

总之，玻璃纤维的化学稳定性取决于其成分中的二氧化硅及碱金属氧化物的含量。显然二氧化硅含量多能提高玻璃纤维的化学稳定性，而碱金属氧化物则会使化学稳定性降低。增加 SiO₂ 或 Al₂O₃ 含量或加入 ZrO₂ 及 TiO₂ 可以提高玻璃纤维的耐酸性；在玻璃纤维成分中提高 SiO₂ 含量或加入 CaO、ZrO₂ 及 ZnO 能提高玻璃纤维的耐碱性；在玻璃纤维中加入 Al₂O₃、ZrO₂、TiO₂ 等氧化物可大大提高其耐水性。

b. 玻璃纤维的表面情况。玻璃是一种非常好的耐腐蚀材料，但拉制成玻璃纤维后，其性能远不如玻璃。这主要是由于玻璃纤维的比表面积大所造成的。因此，玻璃纤维的耐腐蚀性能比块状玻璃差得多。

c. 温度。温度对玻璃纤维化学稳定性有明显的影响。在 100℃ 以下时，温度每升高 10℃，玻璃纤维在水介质侵蚀下的破坏速度将增加 50%~150%；温度在 100℃ 以上时，破坏作用将更剧烈。

9.2.1.5 玻璃纤维的生产工艺

连续玻璃的纤维生产方法是指熔融玻璃液在恒定的温度、压力下，自漏板底部漏空流出，被高速旋转的拉丝机拉制成一定细度纤维的生产方法。

目前生产连续玻璃纤维最常用的方法大致可分为两类，即玻璃球法 [也称坩埚法 (glass ball method or crucible method)] 和直接熔融法 [也称池窑法 (direct melting method or pool kiln method)]。

(1) 玻璃球法^[3] 中国目前 80% 以上的连续玻璃纤维生产方法是玻璃球法。其生产工艺由制球和拉丝两部分组成。制球部分的主要设备是玻璃熔窑、喂料机和制球机。如无碱玻璃纤维按照成分要求,将砂岩、石灰石、蜡石等粉磨好的原料,以及硼酸、亚砷酸等化工原料按比例计量、调配、混合后送入熔窑内制成玻璃液。玻璃液自熔窑中缓慢流出,并经制球机制成直径约 1.8cm 的玻璃球。拉丝部分的主要设备是铂金坩埚(或陶土坩埚)、拉丝机以及温度控制系统。铂金坩埚是一个用电加热的玻璃熔窑,其原理是通过玻璃的高温导电性来实现的。玻璃球在坩埚内受电热而熔化成液态的玻璃,借助自重玻璃液从坩埚底部的漏板(温度是 1200℃ 左右)中流出。单丝经冷却后,根据制品性能要求,涂敷不同种类的浸润剂(主要有纺织型浸润剂,如石蜡乳剂和增强型浸润剂,如聚醋酸乙烯酯),并集成一束或数束,由高速拉丝机卷绕成适合各种制品加工要求的玻璃纤维原丝。从坩埚中每一个小空拉出的玻璃纤维叫原丝,数百根单丝经浸润剂集束而成原纱,原纱经排线轮有规律地绕在卷筒上。原纱的粗细与单丝直径及漏板孔数有关,一般有 102、204、408 或更多的单丝组成。近年来国外已发展到 4000 孔漏板生产,产量提高很大。其工艺示意如图 9.2-2 所示。

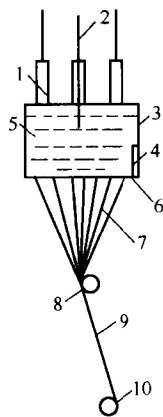


图 9.2-2 玻璃球法拉丝示意图

1—加料孔; 2—铂针; 3—坩埚; 4—电极板; 5—玻璃液; 6—漏板; 7—玻璃纤维单丝; 8—集束轮; 9—玻璃纤维原纱; 10—拉丝卷筒

(2) 直接熔融法^[4] 直接熔融法是一种新的工艺方法。它是将玻璃配合料直接投入窑内熔融、澄清、均匀化后,经漏板之漏孔流出,根据制品性能要求,单丝被涂敷不同类型的浸润剂,集束或分槽集束后,被拉丝机卷绕成丝饼。由于玻璃液不存在二次加热和二次污染,因而直接熔融法与玻璃球法相比,直接熔融法生产工艺具有产品质量稳定性好、生产效率高以及同种规格产品的单位能耗低等优点。其生产工艺流程如图 9.2-3 所示。

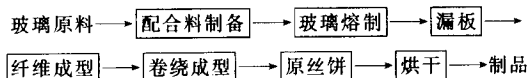


图 9.2-3 直接熔融拉丝生产工艺流程

中国于 20 世纪 60 年代末研制一条全电熔小型池窑拉丝生产线,20 世纪 70 年代初自行设计了一条年产 4000t 中碱池拉丝生产线,20 世纪 80 年代中后期引进了一条年产 1800t 波歇炉生产线和一条年产 4000t 无碱池窑拉丝生产线。目前,中国已具有生产设计万吨级池窑拉丝生产装置的能力。

9.2.1.6 玻璃纤维制品及用途

(1) 玻璃纤维制品 连续纤维加纺织型浸润剂经过退绕、

加捻、并股、络纱可制成有捻纱;有捻纱再经过并捻、织造加工进一步得到纤维绳、布和带。若加入增强型浸润剂,并经过并股、络纱可制得无捻纱。由此可进一步加工成粗纱布、短切纤维毡和表面毡。无捻粗纱中的纤维是平行排列的,拉伸强度高,易被树脂浸透,因而无捻粗纱多用于缠绕高压容器及管道等,同时也用于拉挤成型、喷射成型等工艺中。

(2) 玻璃纤维制品的用途 玻璃纤维可以制成各种制品,如无捻粗纱、玻璃纤维毡、短切原丝和磨碎纤维以及玻璃布和玻璃带等。

无捻粗纱可以直接用于某些复合材料工艺成型方法中,如喷射用无捻粗纱,SMC(片状模塑料)用无捻粗纱,缠绕用无捻粗纱,拉挤用无捻粗纱,织造用无捻粗纱等。也可制成无捻粗纱织物,在某些用途中还将无捻粗纱进一步短切。

玻璃纤维毡有连续纤维毡、短切纤维毡及表面毡。连续纤维毡国外已大批生产,国内也有生产。其特点是加工简单,毡的力学强度大,生产效率高,质量均匀,适用于各种手糊制品及大型储罐,比短切纤维毡贵一些。短切纤维毡主要用于手糊、模压、SMC 工艺中。表面毡因其由富树脂制成,通常用于玻璃钢制品中。这类毡由于采用中碱玻璃(C)制成,故赋予玻璃钢耐化学特别是耐酸性,同时因为毡薄、玻璃纤维直径较细之故,还可吸收较多树脂形成富树脂层,遮住了玻璃纤维增强材料(如方格布)的纹路,起到表面修饰作用。

短切原丝主要用于玻璃钢中,可分为增强热固性树脂用短切原丝和增强热塑性树脂用短切原丝。目前,增强尼龙、聚丙烯及 PET 的玻璃纤维短切原丝都已形成产品系列。磨碎纤维系由锤磨机或球磨机将短切纤维磨碎而成,磨碎纤维长度从 0.08~0.20mm。磨碎纤维主要在增强反应注射工艺(RRIM)中用作增强材料,在制造浇铸制品、模具等制品时用作树脂的填料用以改善表面裂纹现象,以降低模塑收缩率。

玻璃布可分为无碱和中碱两类。主要用于生产各种绝缘层压板、印刷线路板、各种车辆车体、储罐、船艇、模具等,有时还用于生产涂塑包装布以及耐腐蚀的场合。玻璃带则常用在制造高强度、电性能好的电气设备零部件中。

9.2.1.7 特种玻璃纤维

(1) 高强高模玻璃纤维

① 高强度玻璃纤维。高强度玻璃纤维(high strength glass fiber)主要有镁铝硅酸盐玻璃纤维和硼硅酸盐玻璃纤维两个系统。镁铝硅酸盐玻璃纤维也称 S 玻璃纤维。其化学成分主要是 SiO_2 (65%), Al_2O_3 (25%), MgO (10%)。它与 E 玻璃纤维相比,拉伸强度高 33%,弹性模量提高 20%。S 玻璃纤维具有高的比强度,在高温下有好的强度保留率及高的疲劳极限。E 玻璃纤维和 S 玻璃纤维环氧玻璃钢的性能比较见表 9.2-7。

表 9.2-7 E 玻璃纤维和 S 玻璃纤维环氧玻璃钢性能比较^[1]

性能	E 玻璃纤维 (沃兰处理)	S 玻璃纤维 (沃兰处理)
玻璃纤维含量(质量分数)/%	75.3	71.6
密度/ $\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$	1.96	1.90
拉伸强度/MPa	378.7	514.3
拉伸模量/MPa	2.149×10^4	2.296×10^4
压缩强度/MPa	378.0	366.8
压缩模量/MPa	3.871×10^4	3.213×10^4
弯曲强度/MPa	613.9	624.4
弯曲模量/MPa	3.353×10^5	2.685×10^5

② 高模量玻璃纤维。高模量玻璃纤维(high modulus

glass fiber) 也称作 M 玻璃纤维, 其模量高达 9.4×10^4 MPa, 比一般玻璃纤维的模量提高 1/3 以上。由它制成的玻璃钢制品刚性良好, 在外力作用下不易变形, 更适合于要求高强度和高模量制品, 以及航空、宇航所用的制品。

(2) 耐高温玻璃纤维

① 高硅氧玻璃纤维 (high silica fiber)。这种玻璃纤维的生产方法是将高钙的硼硅酸盐玻璃纤维用酸处理溶析出可溶性成分, 从而制得含二氧化硅高达 90% 以上的纤维。这种纤维能耐 1700℃ 以上的高温, 但纤维强度低, 仅为普通无碱玻璃纤维强度的 1/10 左右。

② 石英纤维 (quartz fiber)。这种玻璃纤维也是一种优良的耐高温材料, 但仅限于用高纯度 (SiO_2 , 99.95%) 天然石英晶体制成的纤维, 它保持了固体石英的特点和性能。石英纤维的直径一般为 10~100 μm 。石英纤维具有软化温度高、膨胀系数小、电性能好、耐腐蚀性能好等优点。广泛用在电机制造、光通讯、火箭及原子反应堆工程等方面。

(3) 空心玻璃纤维 (hollow fiber) 它是采用铝硼硅酸盐玻璃成分, 用特制坩埚拉制而成的。坩埚有 50 孔与 102 孔两种。纤维的空心率为 10%~65%, 外径为 10~17 μm 。此种纤维质量轻, 介电常数低, 但较脆。一般以 20 股无捻粗纱形式使用, 主要用于宇航及水下设备中。

9.2.2 碳纤维

9.2.2.1 概述

碳纤维 (carbon fiber) 是有机纤维或有机物在惰性气氛中经高温碳化而成的纤维状碳化合物。包括纤维中含碳量在 95% 左右的碳纤维和含碳量在 99% 左右的石墨纤维。碳纤维的发明可追溯到 1880 年爱迪生用天然竹、棉线及纤维素和亚麻等纤维制成的碳丝, 用作电灯灯丝, 这就是最早问世的碳纤维, 因碳丝亮度太低, 加之太脆和易氧化, 后被钨丝取代。直到 20 世纪 50 年代为了满足宇航开发及军用火箭喷管耐烧蚀材料的需求, 人们开始对碳纤维的原料及制造方法等方面进行了大量的研究工作。1950 年美国空军首先研制成功人造丝基碳 (石墨) 纤维。1961 年日本进藤昭男发明了聚丙烯腈基碳 (石墨) 纤维。1963 年日本大谷彰郎教授成功地制造出了沥青基碳纤维。1964 年以后, 碳纤维向高强度高模量方向发展, 已生产出高模量碳纤维 (HM)、超高模量碳纤维、高强度碳纤维 (HS)、超高强度碳纤维和高强度高模量碳纤维。1964 年英国瓦特在预氧化过程中对纤维施以张力, 开发了高性能碳纤维的生产技术, 1975 年美国联合碳化物公司实现了工业化。20 世纪 60 年代末日本小山恒夫成功地开发出气相生长碳纤维催化法, 为发展晶须状纳米碳材料开辟了诱人的前景。

生产碳纤维的原料主要有 人造丝 (人造丝)、聚丙烯腈和沥青三种, 而聚丙烯腈是制造碳纤维的主要原料。目前工业上广泛采用的方法是在隔绝空气和水分的条件下, 加热至 1000℃ 左右分解碳化聚丙烯腈、黏胶纤维或沥青纤维, 可制得结构基本相同的碳纤维。在碳纤维的结构中, 结晶层片仍然是最基本的结构单元 [见图 9.2-4 (a)]。层与层之间的距离叫层间距, 可用 d 表示, 一般约为 0.35nm。由数层到数十层组成石墨微晶, 这是碳纤维的二级结构单元 [见图 9.2-4 (b)]。再由石墨微晶组成原纤维 [见图 9.2-4 (c)], 其直径为 50nm 左右, 长度达数百纳米, 这是碳纤维的三级结构单元。最后由原纤维组成碳纤维的单丝直径一般为 6~8 μm 。

另外, 碳纤维中还有很多缺陷, 主要来自两个方面: 一是原丝带来的缺陷; 二是碳化过程中产生的缺陷。它是影响碳纤维强度的重要因素。

用电子显微镜对 PAN 纤维结构进行研究的表明,

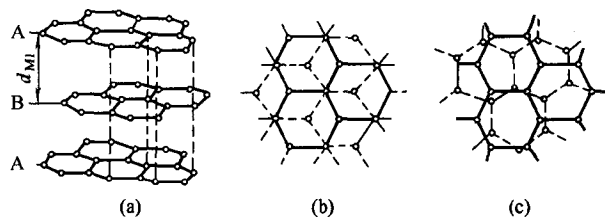


图 9.2-4 碳纤维的乱层结构示意图

它们是高倍拉伸的、沿轴向择优取向的原纤维和空穴构成的高度有序织态结构。纤维的横界面断面呈现出典型的“轴向劈开断裂”特征。此外, 还能看到在 PAN 碳纤维上存在异形、直径大小不均、表面污染、内部杂质、外来杂质、织态结构不均、各种裂缝、空穴、气泡等。原丝带来的缺陷在碳化过程中可能消失小部分, 而大部分将保留下来, 变成碳纤维的缺陷。同时在碳化过程中, 由于大量的元素以各种气体形式逸出, 使纤维表面及其内部生成空穴和缺陷。特别是在某一阶段放出气体过于剧烈时, 纤维表面和内部生成的空穴和缺陷更为严重。这些空穴和缺陷的存在, 将对碳纤维的强度产生很大的影响。碳纤维在受力时, 应力-应变曲线是线性关系, 纤维断裂是突然发生的。绝大多数纤维断裂是发生在有缺陷或裂纹的地方。

9.2.2.2 碳纤维的分类

碳纤维种类很多, 通常有如下几种分类法。

① 按原料不同分为黏胶纤维基、聚丙烯腈基、沥青基、酚醛基碳纤维。

② 按制造方法不同分为有机前驱体碳 (石墨) 纤维和气相生长碳 (石墨) 纤维两大类。

③ 按热处理温度和气氛介质不同分为碳纤维 (800~1600℃; N_2 , H_2), 石墨纤维 (2000~3000℃; N 或 Ar) 和活性碳纤维 (700~1000℃; 水蒸气或 $\text{CO}_2 + \text{N}_2$, 水蒸气 + O_2 或 CO_2)。

④ 按力学性能不同, 分为通用级 (GP, 拉伸强度低于 1.4GPa, 模量小于 140GPa) 和高性能 (HP) 两大类; 其中高性能又分为中强型 (MT)、高强型 (HT)、高模型 (HM)、超高强型 (UHT) 和超高模型 (UHM) 等品种。

⑤ 按功能不同, 分为结构用碳纤维和功能用碳纤维 (耐磨、导电、润滑、耐焰)。

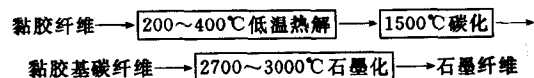
⑥ 按制品可分为超短纤维 (晶须), 长丝 (含不同 K 数的束丝和单纱), 束丝短切纤维, 织物 (布、带、绳)、编织品 (三向及多向织物, 圆筒管等) 以及无纺布 (无纺布、毡、纸) 等多种形态的碳 (石墨) 纤维增强体。

9.2.2.3 碳纤维制造方法

碳纤维制造方法分为有机纤维法和气相生长法两大类。

(1) 有机纤维法 即采用有机纤维为原料, 目前工业上生产碳纤维的原料主要有黏胶、聚丙烯腈和沥青纤维三大类。

① 黏胶基碳纤维^[7~9]。黏胶纤维 (rayon base carbon fiber) 再按如下工艺处理:



将黏胶纤维在反应性气氛、氯、盐酸蒸气等和阻燃剂存在下进行低温 (200~400℃) 热解, 再将低温热解纤维送入碳化炉, 在氮气保护下碳化至 1000~1500℃, 形成类石墨结构的黏胶基碳纤维。如果将碳纤维送入由惰性气体保护下

的石墨炉,经 2000~2800℃ 不同张力下石墨化处理,即可获得黏胶基石墨纤维。

② 聚丙烯腈基碳纤维^[7,9,10]。PAN (polyacrylonitrile base carbon fiber) 是一种主链为碳的长链聚合物,链侧有腈基。用它制造碳纤维的工艺流程如图 9.2-5 所示。

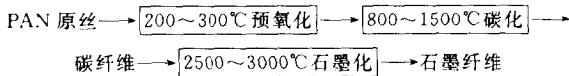


图 9.2-5 聚丙烯腈纤维制备碳纤维的工艺流程 (热牵伸法, 也称空气氧化法)

可见,用 PAN 纤维制造碳纤维或石墨纤维有三个阶段:预氧化、碳化、石墨化。PAN 原丝在制造碳纤维过程中的结构变化如图 9.2-6 所示。

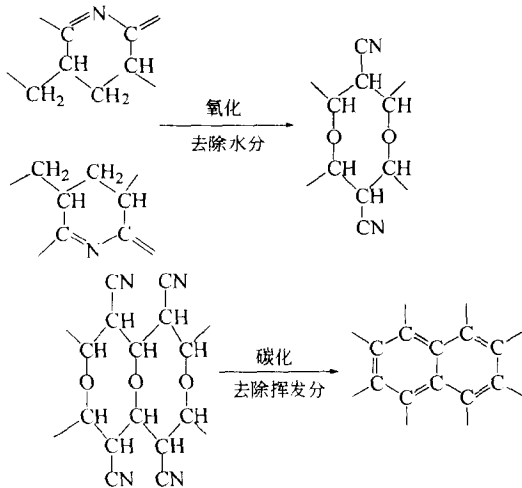


图 9.2-6 PAN 原丝在制造碳纤维过程中的结构变化

将 PAN 纤维经传动辊送入预氧化炉,在低于 400℃ 空气中预氧化,线性高分子转化为热稳定性好的梯形结构,称之为预氧化纤维。随后经牵伸辊送入碳化炉,在高纯氮气保护下,加热至 800~1500℃,梯形大分子发生交联,形成二维碳环平面网状结构和层片粗糙平行的类石墨结构的聚丙烯腈基碳纤维。再经牵伸辊将它送入石墨化炉,在惰性气体保护下,经 2500~3000℃ 石墨化处理,从纤维中排除非碳原子,使其碳含量达 99% 以上,形成三维有序石墨结构的聚丙烯腈基石墨纤维。

③ 沥青基碳纤维 (pitch base carbon fiber)^[7,9,11,13]。沥青是一种以缩合多环芳烃化合物为主要成分的低分子烃类混合物。由沥青制得的碳纤维目前主要有两种类型:经热致或溶致改性,脱除杂质和轻组分,经轻度缩聚得产物软化点为 220~280℃,H/C 原子比 ≥ 0.6 ,呈现非触变性黏温行为的各向同性沥青,用该沥青制得的是性能较低的通用级沥青基碳纤维;另外将脱除杂质和轻组分的焦油或沥青加热到 350℃ 以上,发生热解、脱氢、缩聚等化学反应,生成熔融的各向异性沥青,以其为原料可制造出高性能碳纤维。

熔纺沥青纤维的强度仅 10~50MPa,熔点又低,在碳化前必须通过氧化处理使沥青分子间缩合或交联,以提高其熔点。不熔纤维在惰性气体保护下,经 1000~1600℃ 碳化处理,排除纤维中非碳原子,转变为碳含量达 95% 以上的呈乱层石墨结构的沥青碳纤维。如再将它在高纯氮或氩气保护下,加热至 2500~3000℃,纤维进一步脱除非碳原子,碳含量达 99% 以上,形成类石墨结构的沥青石墨纤维。

(2) 气相生长法^[14,16] 按催化剂导入反应系统内的方式不同,可将气相生长碳纤维制备方法分成两大类,即基板法和气相流动法。基板法为间断生产,所得碳纤维的直径为

1~100μm、长度达 300~500mm,但收率很低,约为 10%;气相流动法形成螺旋状碳纤维的直径 0.5~15μm、长度达数毫米、拉伸强度 >5000MPa、拉伸模量 >650GPa。

纤维经碳化和石墨化处理,碳含量高达 96%~99% 以上,表面惰性大大增加。为了改变其表面性能,提高碳纤维与基体的黏合力,满足复合材料对纤维增强体的要求,通常对碳化或石墨化纤维进行表面处理。表面处理方法较多,通常使用的方法有表面上胶法和表面氧化法。前一种方法多用环氧树脂作为上胶材料,后一种方法是使纤维表面形成如酮基、羧基和羟基等含氧的活性官能团。两者对提高复合材料的层间剪切强度都是至关重要的。为了提高抗氧化能力,还可在纤维表面渗入硼、钛、钼、铬等元素。

9.2.2.4 碳纤维的性能^[17,18]

① 碳纤维脆性和抗氧化性低,因而很少单独使用,常与基体材料一起加工成复合材料而使用。热固性或热塑性树脂基复合材料 (CFRP 或 CFRTP) 中间产品是将热固性或热塑性树脂浸渍、涂膜或混炼到碳纤维束或短切纤维,毡或编织物中制成不同品种的预浸料、粒料或片状模塑料等半成品,称之为中间产品;再通过缠绕、模压、拉挤、注射、热压、软膜膨胀、冲压或手糊等成型方法制得。而金属基复合材料 (CFRM) 中间产品是采用 CVD、熔融金属浴浸渍、离子镀和电镀等方法,将涂层物 (如钛、硼、钠、锌、镁、镍、铜、钴、硅及其碳化物) 复合到碳纤维表面,制成涂层 (单层单成分或多层多成分) 的碳束丝。再通过基体金属熔浴,使液态金属基体均匀地浸渍到已涂层的纤维束中制得。

为了促进碳纤维与基体 (金属、陶瓷、橡胶等) 两相之间的粘接,提高复合材料性能而进行的碳纤维涂层,所获得的涂层制品皆可称之为碳纤维中间产品。

② 碳 (石墨) 纤维具有低密度、高强度、高模量、耐高温、抗化学腐蚀、低电阻、高热导、低热膨胀、耐化学辐射等优良特性 (见表 9.2-8)。此外,还具有纤维的柔曲性和可编织性,比强度和比模量优于其他纤维增强体。

表 9.2-8 碳纤维和石墨纤维的特性^[19]

性能	预氧化纤维	碳纤维				石墨纤维	
		通用级	标准型 T-300	高强高伸型 T-1000	高强高模 M-40J	通用型	高模型
密度/g·cm ⁻³	1.39~1.50	1.70	1.76	1.82	1.77	1.80	1.81~2.18
拉伸强度/MPa	270	1200	3530	7060	4410	1000	2100~2700
比强度/×10 ⁶ cm	1.8~1.9	7.1	20.1	38.8	24.9	5.6	9.6~14.9
拉伸模量/GPa	4	48	230	294	377	100	392~827
比模量/×10 ⁶ cm	0.29~0.27	2.8	13.1	16.3	21.3	5.6	21.7~37.9
断裂应变/%	6.7	2.5	1.5	2.4	1.2	1.0	0.5~0.27
电阻率/×10 ⁻³ Ω·cm	—	—	1.87	—	1.02	—	0.89~0.22
热膨胀系数/×10 ⁶ K ⁻¹	—	—	-0.5	—	—	—	-1.44
热导率/W·(m·K) ⁻¹	—	—	8	—	38	—	84~640
含碳质量分数/%	64	—	—	90~96	—	>99	—

碳纤维的热膨胀系数呈各向异性。平行于纤维方向是负值,为 $-(0.72\sim0.90)\times10^{-6}\text{℃}^{-1}$;垂直于纤维方向是正值,为 $(22\sim32)\times10^{-6}\text{℃}^{-1}$ 。碳纤维的热导率也有方向性,平行于纤维方向的热导率约为 1.6W/(m·K);垂直于纤维方向的热导率约为 0.08W/(m·K)。热导率随温度升高而下降。此外,碳纤维具有良好的导电性。碳纤维的耐化学性能与碳很相似,对一般酸碱是惰性的,但能被强氧化剂氧

化；在无氧情况下，碳纤维具有突出的耐热性和耐高温蠕变性能，一般碳纤维在高于 1500℃ 时强度才开始下降，1900℃ 以上才呈现出永久的塑性形变。碳纤维还有良好的耐低温性能，在 -180℃ 下仍很柔软。它还有耐油、抗放射、吸收有毒气体和使中子减速、摩擦系数小并具有润滑性、导电性高等特点。

通用型碳纤维为低弹性模量碳纤维，造价较低，其强度和弹性模量与玻璃纤维相似。石墨碳纤维的结构与石墨相似，含碳量高达 98%~99%，表面具有金属光泽，纤维的刚度和热导率比通用型碳纤维大，其他性质与之相当。碳纤维的密度在 1500~2000kg/m³，除与原丝结构有关外，主要取决于碳化处理的温度。经过 3000℃ 高温石墨化处理，密度可达 2000kg/cm³。

表 9.2-9 列出了不同基材碳纤维的物理、力学性能，表 9.2-10 给出了某些品牌碳纤维的性能。

表 9.2-9 不同基材碳纤维的物理、力学性能^[20]

性能	聚丙烯腈基碳纤维		中间相沥青基碳纤维			各向同性沥青基碳纤维	黏胶基碳纤维
	低模	高模	低模	高模	超高模		
拉伸强度/GPa	3.3	2.4	14	1.7	2.2	0.7	1.0
轴向拉伸模量/GPa	230	390	160	380	725	55	41
横向拉伸模量/GPa	40	21	21				
伸长/%	1.4	0.6	0.9	0.4	0.3	1.4	2.5
密度/g·cm ⁻³	1.76	1.9	1.9	2.0	2.15	1.6	1.6
比强度/GPa	1.88	1.26	7.37	0.85	1.02	0.44	0.63
比模量/GPa	130	205	84	190	337	34	26
横向热膨胀系数/ $\times 10^{-6}^{\circ}\text{C}^{-1}$	10	7		7.8			
轴向热膨胀系数/ $\times 10^{-6}^{\circ}\text{C}^{-1}$	-0.7	-0.5		-0.9	-1.6		
热导率/W·(m·K) ⁻¹	8.5	70		100	520		
电阻率/ $\mu\Omega\cdot\text{m}$	18	9.5	13	7.5	2.5	30	20
纤维直径/ μm	7~8	7	11	10	10	10	8.5
含碳量/%	92~97		97	99	99	98	99

表 9.2-10 某些品牌碳纤维的性能^[20]

性能	超高强度		超高模量		高强度
	T-1000	T-800	P-120	P-100	T-300
纤维直径/ μm	5.3	5.2			7.0
密度/g·cm ⁻³	1.82	1.81	2.18	2.10	1.77
拉伸强度/GPa	7.06	5.59	2.24	2.16	3.53
拉伸模量/GPa	294	294	830	730	230
断裂形变/%	2.4	1.9	0.3	0.3	1.5

9.2.2.5 碳纤维的用途^[17,18]

碳纤维的主要用途是作为新型复合材料的增强材料。由于其优良的综合性能如低密度、耐热性、耐化学性能、耐烧蚀性等，在航天航空业、交通运输、土木建筑、运动医疗器械等中，正在起着越来越大的作用。

① 用作导弹隔热及结构材料如火箭喷管、鼻锥、大面积隔热层；卫星构架、天线、太阳能翼片底板、卫星-火箭结合部件；航天飞机机头、机翼前缘和舱门等制件；哈勃太空望远镜的测量构架，太阳能电池板和无线电天线。用作主承力结构材料，如主翼、尾翼和机体；次承力构件，如方向舵、起落架、副翼、扰流板、发动机舱、整流罩及座板等。此外还有 C-C 刹车片。

② 交通运输。用作汽车传动轴、板簧、构架和刹车片等制件；船舶和海洋工程用作制造渔船、鱼雷快艇、快艇和

巡逻艇；以及赛艇的桅杆、航杆、壳体及划水桨；海底电缆、潜水艇、雷达罩、深海油田的升降器和管道。

③ 运动器材。用作网球、羽毛球和壁球拍及杆、棒球、曲棍球和高尔夫球杆、自行车、赛艇、钓杆、滑雪板、雪车等。

④ 土木建筑。用作幕墙、嵌板、间隔壁板、桥梁、架设跨度大的管线、海水和水轮结构的增强筋、地板、窗框、管道、海洋浮杆、抗震救灾用补强材料等。

⑤ 其他工业。用作化工用的防腐泵、阀、槽、罐；催化剂、吸附剂和密封制品等。在生体和医疗器材方面用作如人造骨骼、牙齿、韧带、调光机的床板和胶卷盒。用作纺织机用的剑竿头和剑竿，防静电刷。在电磁屏蔽、电极、音响、减磨、储能及防静电等材料也已获得广泛应用。

9.2.2.6 碳晶须^[21]

碳晶须(carbon whisker)是非金属晶须。含碳量 99.54%，含氢量 0.15%，呈针状单晶。直径从亚微米到几微米，并具有高度的结晶完整性。其力学性能见表 9.2-11。主要用来增强树脂基、碳基等复合材料。

表 9.2-11 碳晶须的力学性能^[22]

密度/g·cm ⁻³	熔点/℃	拉伸强度/GPa	比强度/GPa	弹性模量/ $\times 10^2$ GPa	比模量/GPa
1.66	3650	20	100	7.1	360

常用碳晶须的制法是采用气相合成法，即在管式炉中以氢气为载体通入苯、甲烷或乙烯，在有铁、钴、镍等催化剂存在下加热到 1050~1100℃ 的基板上制得碳丝。X 射线衍射分析该碳丝是三维结晶有序的碳晶须。但此法尚不能大量制备碳晶须，且生产效率低。另一种方法是过渡金属等超细微粒为晶核，以低碳烃(甲烷、苯等)为原料，在氢气气氛中高温裂解直接生成。生成的晶须同样具有高强度、高模量等力学性能，在导电、导热性上亦十分优越。可以作为高性能的增强剂，目前已被工业化。例如增强金属、橡胶和水泥等。

9.2.3 陶瓷纤维

具有陶瓷化学组分的纤维称为陶瓷纤维(ceramic fiber)。陶瓷纤维是先进复合材料高性能增强纤维的重要品种。陶瓷纤维按组分分类可分为氧化物系和非氧化物系。氧化物系主要品种有氧化铝纤维、氧化锆纤维、氧化铍纤维、氧化镁纤维、氧化钛纤维、玻璃纤维等。非氧化物系的主要品种有碳化硅纤维、氮化硼纤维、二硼化钛、硼纤维及碳(石墨)纤维等。广泛应用于增强金属、增韧陶瓷和强化树脂等，如碳化硅纤维为高强、高弹性模量纤维，其拉伸强度可达 2.5~3.5GPa，弹性模量为 200GPa，有良好的耐化学腐蚀性，线膨胀系数小，约为 $3.1 \times 10^{-6} \text{K}^{-1}$ ，耐辐照、吸波性好，且具有半导体性质，碳化硅纤维增强聚合物基复合材料可以吸收或透过雷达波，已作为雷达天线罩、火箭、导弹、飞机等飞行器部件的隐身结构材料和航空、航天、汽车工业的结构材料与耐热材料；硼纤维的拉伸强度为 310MPa，弹性模量为 420GPa，有良好的化学稳定性，重要用于航天航空器和军事装备的结构件中；硅酸铝纤维具有优良的高温隔热性能，可以制成纤维毯、纤维纸、纤维绳和其他耐火制品；硅酸铝纤维制成的耐火制品，气孔率可高达 90% 以上，体密度一般为 100~160kg/m³，密度小，隔热性能好，常用作炉衬，可大大节约材料和能量以及缩小加热炉的体积。

纤维的形态有连续纤维或短切纤维、多晶和单晶晶须。