

陕西科学技术出版社

尹洪峰 任耘 罗发 编著

复合材料及其应用



复合材料及其应用

尹洪峰 任 耘 罗 发 编著

陕西科学技术出版社

图书在版编目 (C I P) 数据

复合材料及其应用/尹洪峰,任耘,罗发编著. —西安:
陕西科学技术出版社, 2003.5

ISBN 7-5369-3633-8

I.复... II.①尹...②任...③罗... III.复合材
料 IV.TB33

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2003) 第 040011 号

出 版 者	陕西科学技术出版社
	西安北大街 131 号 邮编 710003
	电话 (029) 7211894 传真 (029) 7218236
	http://www.snstp.com
发 行 者	陕西科学技术出版社
	电话 (029) 7212206 7260001
印 刷 厂	西安建筑科技大学印刷厂
规 格	787mm×1092mm 16 开本
印 张	12
字 数	300 千字
版 次	2003 年 7 月第 1 版
	2003 年 7 月第 1 次印刷
定 价	16.00 元

(如有印装质量问题, 请与承印厂联系调换)

前 言

随着航空航天等高科技领域的发展,对材料性能提出了更为苛刻的要求,单一材料很难满足性能的综合要求和高指标要求,材料复合化成为材料发展的必然趋势。复合材料是由两种或两种以上异质、异形、异性的材料复合形成的新型材料,一般由基体组元与增强体或功能组元组成。复合材料可经设计,即通过对原料的选择、各组分分布设计和工艺条件的保证等,使原组分材料优势互补,从而呈现出出色的综合性能。复合材料因具有可设计性的特点受到各发达国家的重视,因而发展很快,开发出许多性能优良的先进复合材料,各种相关的基础研究也得到发展,使复合材料与金属、陶瓷、高聚物等材料并列为重要材料。随着新型复合材料的不断涌现,复合材料不仅应用在导弹、火箭、人造卫星等尖端领域,在航空、汽车、造船、建筑、电子、桥梁、机械、医疗和体育等领域也都得到了广泛应用。

本书系统介绍了结构复合材料的基本概念、复合原理以及不同类型的复合材料的材料体系组成、制备工艺、性能和应用。第1章介绍了复合材料的发展、基本概念、复合材料的组元及其作用,以利于后续各章的学习和理解,同时为使本书更为系统,还介绍了复合材料的复合原理。第2章着重介绍了复合材料常用增强体的类型、制备方法和主要性能。第3章和第4章分别介绍了聚合物基复合材料和金属基复合材料的材料组成、制备工艺、界面、性能和应用。由于脆性是陶瓷材料的突出缺点,陶瓷基复合材料的主要目的是提高陶瓷材料的韧性,为此,第5章陶瓷基复合材料的构组针对陶瓷材料不同的增韧途径进行划分,首先介绍增韧原理,随后介绍制备方法、材料性能和典型的材料体系及其应用。第6章水泥基复合材料主要分为两个部分:纤维增强水泥基复合材料和聚合物混凝土复合材料,分别介绍其材料体系、制备方法和重要性能以及应用。第7章简要介绍了碳/碳复合材料的材料组成、制备方法、性能及应用。

本书第1章、第5章和第6章由西安建筑科技大学尹洪峰编写,第3章、第4章由西安建筑科技大学任耘编写,第2章和第7章由西北工业大学罗发编写,全书由尹洪峰最后统稿。编写过程中得到了西北工业大学徐永东教授的帮助和支持,在此表示感谢。

由于编者水平有限,同时复合材料的前沿研究领域发展迅速,书中不妥之处恳请读者和专家批评指正。

编 者

2003年2月于西安

目 录

第1章 总论	(1)
1.1 复合材料发展简史	(1)
1.2 复合材料的定义、命名和分类	(2)
1.2.1 复合材料的定义	(2)
1.2.2 复合材料的命名	(2)
1.2.3 复合材料的分类	(2)
1.3 复合材料的组成	(3)
1.3.1 复合材料的基体	(3)
1.3.2 复合材料增强体	(8)
1.3.3 复合材料界面	(9)
1.4 复合材料复合原理	(11)
1.4.1 颗粒增强原理	(11)
1.4.2 单向排列连续纤维增强复合材料	(13)
1.4.3 短纤维增强原理	(17)
参考文献	(22)
第2章 复合材料增强体	(24)
2.1 玻璃纤维增强体	(24)
2.1.1 玻璃纤维的特点及分类	(24)
2.1.2 玻璃纤维的制造方法	(25)
2.1.3 玻璃纤维的性能	(25)
2.1.4 玻璃纤维的表面处理	(26)
2.2 碳纤维增强体	(27)
2.2.1 碳纤维的特点及分类	(27)
2.2.2 聚丙烯腈基碳纤维	(27)
2.2.3 沥青基碳纤维	(28)
2.2.4 碳纤维的结构	(28)
2.2.5 碳纤维的物理性能与化学性能	(29)
2.3 氧化铝系列纤维	(30)
2.3.1 氧化铝系列纤维的特性	(30)
2.3.2 连续氧化铝纤维的制备方法	(31)
2.3.3 氧化铝短纤维的制造方法	(32)
2.4 碳化硅质纤维	(32)
2.4.1 碳化硅 (SiC) 纤维	(33)
2.4.2 Si-M-C-O 系列纤维	(35)

2.5 芳纶纤维	(37)
2.5.1 Kevlar 纤维的制备	(37)
2.5.2 芳纶的结构	(38)
2.5.3 芳纶纤维的性能	(39)
2.5.4 芳纶纤维的应用	(40)
2.6 晶须	(40)
2.6.1 晶须的生长机制	(40)
2.6.2 晶须的制备方法	(41)
2.6.3 晶须的性能	(42)
2.6.4 硼酸铝晶须	(43)
2.6.5 晶须的应用与前景	(43)
参考文献	(44)
第3章 聚合物基复合材料	(45)
3.1 概述	(45)
3.1.1 聚合物基复合材料发展历史	(45)
3.1.2 PMC 复合材料分类	(45)
3.1.3 层合复合材料的表示方法	(46)
3.1.4 PMC 性能特点	(47)
3.2 聚合物基体	(48)
3.2.1 概述	(48)
3.2.2 热固性基体	(50)
3.2.3 热塑性基体	(52)
3.3 PMC 界面	(53)
3.3.1 改善聚合物基复合材料的原则	(53)
3.3.2 聚合物基复合材料的界面及改善途径	(55)
3.4 PMC 制备工艺	(58)
3.4.1 预浸料及预混料制造工艺	(58)
3.4.2 手糊成型	(62)
3.4.3 袋压成型	(62)
3.4.4 缠绕成型	(63)
3.4.5 拉挤成型	(64)
3.4.6 模压成型	(65)
3.4.7 纤维增强热塑性塑料 (FRTP) 成型技术	(66)
3.4.8 其他成型技术	(67)
3.5 FRP 的力学性能	(67)
3.5.1 静态力学性能	(68)
3.5.2 疲劳性能	(69)
3.5.3 冲击和韧性	(70)
3.6 聚合物基复合材料的应用	(71)
3.6.1 在航天和火箭上的应用	(71)

3.6.2 在交通运输领域的应用	(72)
3.6.3 在航空领域的应用	(72)
3.6.4 在石油化工领域的应用	(72)
3.6.5 在文体用品领域的应用	(73)
3.6.6 在电器领域的应用	(73)
3.6.7 在建筑领域的应用	(73)
参考文献	(73)
第4章 金属基复合材料	(75)
4.1 金属基复合材料的种类和基体	(75)
4.1.1 金属基复合材料的种类	(75)
4.1.2 金属基复合材料的基体	(76)
4.2 金属基复合材料的制造方法	(81)
4.2.1 固相法	(81)
4.2.2 液相法	(83)
4.2.3 原位复合法	(86)
4.3 金属基复合材料界面	(88)
4.3.1 金属基复合材料界面结构及界面反应	(88)
4.3.2 金属基复合材料界面对性能的影响	(91)
4.3.3 金属基复合材料界面优化及界面反应控制的途径	(93)
4.4 金属基复合材料的性能与应用	(95)
4.4.1 铝基复合材料	(95)
4.4.2 镁基复合材料的性能与应用	(100)
4.4.3 钛基复合材料	(102)
参考文献	(103)
第5章 陶瓷基复合材料	(104)
5.1 第二相颗粒增韧	(104)
5.1.1 热膨胀失配增韧机制与增韧效果预测	(104)
5.1.2 应力诱导微裂纹区增韧机制	(107)
5.1.3 残余应力场增韧机制	(108)
5.1.4 颗粒的裂纹桥联增韧机制	(109)
5.2 ZrO_2 相变增韧陶瓷	(110)
5.2.1 ZrO_2 相变增韧机理	(110)
5.2.2 ZrO_2 增韧陶瓷性能及用途	(115)
5.3 晶须增韧陶瓷	(117)
5.3.1 晶须的增韧机制	(117)
5.3.2 影响晶须韧化行为的因素	(119)
5.3.3 晶须韧化陶瓷基复合材料的制备、性能与应用	(120)
5.4 纤维增韧陶瓷基复合材料	(122)
5.4.1 纤维增韧陶瓷基复合材料的力学行为	(122)
5.4.2 纤维增韧陶瓷基复合材料界面和界面控制	(124)

5.4.3 陶瓷基复合材料制备方法	(130)
5.4.4 纤维增韧碳化硅基复合材料	(135)
5.5 陶瓷基层状复合材料	(138)
5.5.1 陶瓷基层状复合材料仿生学构思	(138)
5.5.2 材料体系	(139)
5.5.3 制备技术	(139)
5.5.4 陶瓷基层状复合材料的结构和性能	(140)
参考文献	(143)
第6章 水泥基复合材料	(144)
6.1 概述	(144)
6.2 纤维增强水泥基复合材料	(145)
6.2.1 纤维增强水泥基复合材料的组成	(145)
6.2.2 混凝土基纤维复合材料的制备工艺	(149)
6.2.3 纤维/基体界面性能	(150)
6.2.4 纤维增强混凝土基复合材料的性能	(152)
6.3 聚合物混凝土复合材料	(156)
6.3.1 聚合物混凝土复合材料的分类与特点	(156)
6.3.2 聚合物混凝土	(157)
6.3.3 聚合物浸渍混凝土	(161)
6.3.4 聚合物改性混凝土	(163)
6.4 水泥基复合材料的应用	(166)
6.4.1 纤维增强混凝土 (FRC) 的应用	(166)
6.4.2 聚合物改性水泥混凝土的应用	(168)
参考文献	(173)
第7章 碳/碳复合材料	(174)
7.1 碳/碳复合材料的发展	(174)
7.2 碳/碳复合材料的制造工艺	(174)
7.3 碳/碳复合材料的性能	(179)
7.3.1 碳/碳复合材料的基本化学和物理性能	(179)
7.3.2 碳/碳复合材料的力学性能	(179)
7.3.3 碳/碳热物理性能	(180)
7.3.4 碳/碳复合材料的一些特殊性能	(181)
7.4 碳/碳复合材料的应用	(182)
7.4.1 在宇航方面的应用	(182)
7.4.2 刹车片	(182)
7.4.3 发热元件和机械紧固件	(183)
7.4.4 吹塑模和热压模	(183)
7.4.5 涡轮发动机叶片和内燃机活塞	(183)
7.4.6 在生物医学方面的应用	(183)
参考文献	(184)

第 1 章 总 论

1.1 复合材料发展简史

材料在人类发展史上起着十分重要的作用,一种新材料的出现,往往会引起生产工具的革新和生产力的大幅度提高。历史学家常把人类的发展史按石器时代、陶器时代、青铜器时代和铁器时代来划分。从某种意义上说,人类的文明史也就是材料的进步史。

20 世纪以来,高度成熟的钢铁工业已成为现代工业的重要支柱,在已使用的结构材料中,钢铁材料占一半以上,但是随着宇航、导弹、原子能等现代技术的飞速发展,现代的钢铁和有色合金材料已很难满足要求。例如在设计导弹、人造卫星、飞机的承载构件时,理想的结构材料应具有重量轻、强度和模量高的特点,即比强度和比模量要高。然而,即使比普通钢强度高 7 倍左右的高强度钢,由于比重大,其比强度仍很低,要增加构件的强度就必须同时增加其重量,这对高速运动的部件来说是无意义的。至于比模量,常用的各种工程材料的数值很接近,相互替代意义不大。

当三大合成材料在 20 世纪相继问世以后,材料科学领域发生了深刻的变化。塑料比铝轻一半左右,比钢轻 80%~87%,用塑料制造构件所需的劳动量比金属材料少 2/3 以上。但是,塑料强度低、耐热性差。20 世纪 40 年代迅速发展起来的新型复合材料使上述材料的缺点得到了克服。例如碳纤维增强树脂复合材料的比模量比钢和铝合金高 5 倍,其比强度也高 3 倍以上,同时碳纤维还具有比重小、耐热、耐化学腐蚀、耐热冲击、热膨胀小、耐烧蚀等优良性能。碳纤维/树脂复合材料作为工程材料和烧蚀材料可以大大减轻宇宙飞船、导弹、飞机等的重量,提高其有效载荷,并改善其性能。

复合材料,顾名思义,就是由两种或两种以上的材料经一定的复合工艺制造出来的一种新型材料。自然界中存在许多天然的复合材料。例如,树木和竹子是纤维素和木质素的复合体,动物骨骼则由无机磷酸盐和蛋白质胶原复合而成。人类很早就接触和使用各种天然复合材料,并仿效自然界制作复合材料。例如,早在 6 000 多年前,我国陕西半坡人就懂得将草梗合泥筑墙;而世界闻名的我国传统工艺品——漆器就是由麻纤维和土漆复合而成的,至今已有 4 000 多年的历史。现代复合材料的制作成功则要从 1942 年,第二次世界大战中,玻璃纤维增强聚酯树脂复合材料被美国空军用于制造飞机构件开始算起。材料科学家们认为,就世界范围而论,从 1940 年到 1960 年这 20 年间,是玻璃纤维增强塑料时代,可以称为复合材料发展的第一代。从 1960 年到 1980 年这 20 年间是先进复合材料的发展时期,1960 年到 1965 年英国研制出碳纤维,1971 年美国杜邦公司开发出 Kevlar-49,1975 年先进复合材料“碳纤维增强环氧树脂复合材料及 Kevlar 纤维增强环氧树脂复合材料”已用于飞机、火箭的主承力件上,这一时期被称为复合材料发展的第二代。1980 年到 1990 年间,是纤维增强金属基复合材料的时代,其中以铝基复合材料的应用最为广泛,这一时期是复合材料发展的第三代。1990 年以后则被认为是复合材料发展的第四代,主要发展多功能复合材料,如

机敏（智能）复合材料和梯度功能材料等。随着新型复合材料的不断涌现，复合材料不仅应用在导弹、火箭、人造卫星等尖端工业中，在航空、汽车、造船、建筑、电子、桥梁、机械、医疗和体育等各个部门都得到应用。

1.2 复合材料的定义、命名和分类

1.2.1 复合材料的定义

复合材料是由两种或两种以上异质、异形、异性的材料复合而成的新型材料。它既能保留原组成材料的主要特性，还能通过复合效应获得原组分所不具备的性能。现代复合材料可以通过设计使各组分的性能互相补充并彼此关联，从而获得新的优越性能，它与一般材料的简单混合有本质的区别。

从复合材料的定义中可以看出，一般材料的简单混合与复合材料的本质区别主要体现在两个方面：其一是复合材料不仅保留了原组成材料的特点，而且通过各组分的相互补充和关联可以获得原组分所没有的新的优越性能；其二是复合材料的可设计性，如结构复合材料不仅可根据材料在使用中受力的要求进行组元选材设计，更重要的是还可进行复合结构设计，即增强体的比例、分布、排列和取向等的设计。对于结构复合材料来说，是由能承受载荷的增强体组元与能连接增强体成为整体又起传递力作用的基体组元构成。由不同的增强体和不同的基体即可组成名目繁多的结构复合材料。

1.2.2 复合材料的命名

复合材料在世界各国还没有统一的名称和命名方法，比较共同的趋势是根据增强体和基体的名称来命名，一般有以下三种情况：

(1) 强调基体时以基体材料的名称为主。如树脂基复合材料、金属基复合材料、陶瓷基复合材料等。

(2) 强调增强体时以增强体材料的名称为主。如玻璃纤维增强复合材料、碳纤维增强复合材料、陶瓷颗粒增强复合材料等。

(3) 基体材料名称与增强体材料名称并用。这种命名方法常用来表示某一种具体的复合材料，习惯上把增强体材料的名称放在前面，基体材料的名称放在后面，如“玻璃纤维增强环氧树脂复合材料”，或简称为“玻璃纤维/环氧树脂复合材料或玻璃纤维/环氧”。而我国则常把这类复合材料通称为“玻璃钢”。

国外还常用英文编号来表示，如 MMC (Metal Matrix Composite) 表示金属基复合材料，FRP (Fiber Reinforced Plastics) 表示纤维增强塑料，而玻璃纤维/环氧则表示为 GF/Epoxy，或 G/Ep (G-Ep)。

1.2.3 复合材料的分类

1.2.3.1 按基体材料类型分类

按基体材料类型可以分为有机高分子聚合物基、无机非金属材料基和金属基复合材料三大类，按有机材料类型又可分为树脂基、橡胶基和木质基；按树脂种类又有热固性树脂基和

热塑性树脂基之分；按无机非金属材料类型可以分为玻璃基、陶瓷基、水泥基和碳基；按陶瓷种类又有氧化铝基、氧化锆基、石英玻璃基等；按金属种类可以分为铝基、铜基、镁基和钛基等。见图 1-1。

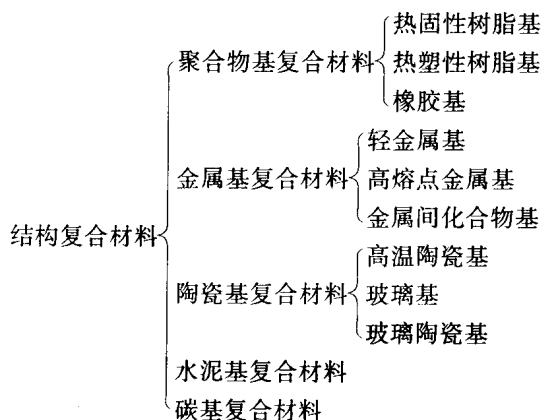


图 1-1 结构复合材料按基体分类

1.2.3.2 按增强体类型分类

按增强体分类见图 1-2。

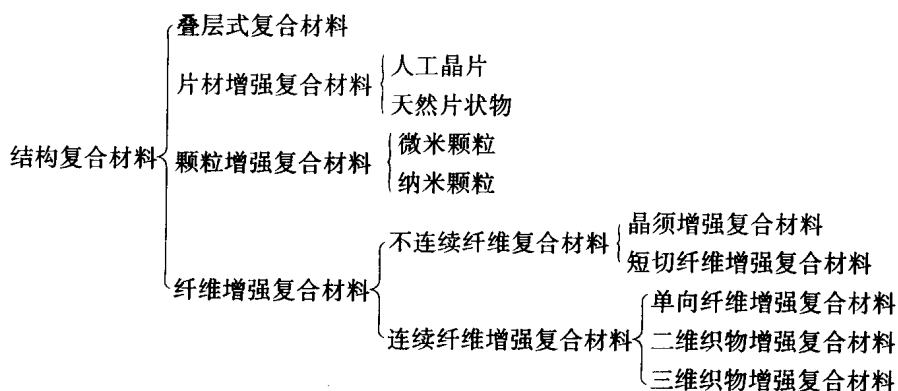


图 1-2 结构复合材料按增强体类型分类

此外，复合材料按功能可分为：功能复合材料和结构复合材料，结构复合材料是以承重为主要目的的复合材料，为此特别注意其力学性能；功能复合材料范围很宽，可以认为除结构复合材料以外的其他复合材料均为功能复合材料，他们突出的是除力学性能以外的其他性能（如热、电、声、磁等），本书主要讨论结构复合材料。

1.3 复合材料的组成

结构复合材料是由基体、增强体和两者之间的界面组成，复合材料的性能则取决于增强体与基体的比例以及三个组成部分的性能。

1.3.1 复合材料的基体

复合材料的基体是复合材料中的连续相，起到将增强体黏结成整体，并赋予复合材料一定形状、传递外界作用力、保护增强体免受外界环境侵蚀的作用。复合材料所用基体主要有

聚合物、金属、陶瓷、水泥和碳等。

1.3.1.1 聚合物基体

聚合物基复合材料是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。习惯上把橡胶基复合材料划入橡胶材料,所以聚合物基体一般仅指热固性聚合物与热塑性聚合物。热固性聚合物是由某些低分子的合成树脂在加热、固化剂或紫外线等作用下,发生交联反应并经过凝胶化阶段和固化阶段形成不熔、不溶的固体。这类聚合物耐温性较高,尺寸稳定性好,但一旦成型后无法重复加工。热塑性聚合物通称塑料,这类聚合物在加热到一定温度时可以软化甚至流动,从而可以在压力和模具的作用下成型,并在冷却后硬化固定。这类聚合物一般软化点较低,容易变形,但可再加工使用。

热固性基体主要包括不饱和聚酯树脂、环氧树脂、酚醛树脂等。室温低压成型是不饱和聚酯树脂的突出特点,是玻璃纤维增强塑料的常用基体;环氧树脂广泛用作碳纤维复合材料及绝缘复合材料;酚醛树脂则大量用于摩擦复合材料。

热塑性聚合物是指具有线型或支链型结构的高分子化合物。热塑性聚合物基复合材料发展较晚,但这类复合材料具有不少热固性聚合物所不具备的优点,一直在快速增长。首先是聚合物本身的断裂韧性好,提高了复合材料的抗冲击能力;其次是吸湿性低,可改善聚合物基复合材料的耐环境能力。可以作为复合材料基体的热塑性聚合物较多,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)以及特种耐高温聚合物(如聚醚醚酮、聚醚砜及杂环类聚合物等)。

聚丙烯是通用大品种塑料,用作复合材料基体的聚丙烯一般为有规立构并为半结晶的结构体,熔点 176°C ;所用增强体主要为廉价的玻璃纤维,有时加入一些无机填料,以满足性能价格比的要求。

聚酰胺商品名尼龙,是常用的工程塑料,具有半结晶结构。聚酰胺的品种较多,用于复合材料的为尼龙66。它可以与各种增强体复合,多数为玻璃纤维。聚酰胺塑料本身具有良好的强韧性,且有耐磨自润滑性能,特别是耐油、抗化学腐蚀性强。支撑复合材料进一步提高力学性能和耐热性并保留了其他优点,因此特别适合于制造汽车壳体部件和油箱,此外也可以采用造粒法制造中小型齿轮和机械零件。

聚醚醚酮是近年来发展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。它适合制备高性能复合材料制品,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形。复合材料的热变形温度为 300°C ,在 200°C 以下能保持良好的力学性能,例如用60%单向碳纤维增强强度可达 1.8 GPa ,模量为 120 GPa ;另外还具有阻燃性和抗辐射性。该种复合材料适合于航空、航天用制件,如机翼、天线部件、雷达罩等。

1.3.1.2 金属基体

金属基体的选择对复合材料的性能有决定性作用,金属基体的密度、强度、塑性、导热性、导电性、耐热性、抗腐蚀性等均将影响复合材料的比强度、比刚度、耐高温、导热、导电等性能。目前用作金属基复合材料的金属有铝及铝合金、镁合金、钛合金、铜与铜合金、锌合金、铅、钛铝、镍铝金属间化合物等。基体材料成分的正确选择对能否充分组合和发挥基体金属和增强体的性能、特点,获得预期的优异综合性能,满足使用要求十分重要。

金属基复合材料构件的使用性能要求是选择金属基体材料最重要的依据。在宇航、航空、先进武器、电子、汽车技术领域和不同的工况条件下对复合材料构件的性能要求有很大差异。在航天、航空技术中,高比强度、比模量、尺寸稳定性是最重要的性能要求。作为飞行器和卫星构件宜选用密度小的轻金属合金,与高强度、高模量的石墨纤维、硼纤维等组成石墨/镁、石墨/铝、硼/铝复合材料,可用于航天飞行器、卫星的结构件。高性能发动机则要求复合材料不仅具有高比强度、比模量性能,还要求具有优良的耐高温性能,能在高温、氧化气氛中正常工作,一般的铝、镁合金就不适用,而需要选用钛基合金、镍基合金以及金属间化合物作基体材料。在汽车发动机中,要求其零件耐热、耐磨、导热,有一定的高温强度等,同时又要求成本低,适于批量生产,则选用铝合金作为基体材料与陶瓷颗粒、短纤维组成复合材料。

由于增强体的性质和增强机理不同,在基体材料的选择上有很大差别。对于连续纤维增强的金属基复合材料,纤维是主要承载物体,纤维本身具有很高的强度和模量,而金属基体的强度和模量远远低于纤维的性能。因此,在连续纤维增强的金属基复合材料中,基体的主要作用应是以充分发挥增强纤维的性能为主,基体本身应与纤维有良好的相容性和塑性,而并不要求基体本身有很高的强度,如碳纤维增强铝基复合材料中纯铝或含有少量合金元素的铝合金作为基体比高强度铝合金要好得多,高强度铝合金作为基体的复合材料其性能反而降低。

对于颗粒、晶须和短纤维增强的金属基复合材料,基体是主要承载物,基体强度对非连续相增强金属基复合材料具有决定性的影响。因此获得高性能的金属基复合材料必须选用高强度的铝合金为基体,这与连续纤维增强金属基复合材料基体的选择完全不同。

除此之外,在选择金属基体时要充分考虑基体与增强体的相容性。

用于各种航天、航空、汽车、先进武器等结构件的复合材料一般均要求有高的比强度和比刚度,有高的结构效率,因此大多选用铝及铝合金、镁及镁合金作为基体金属。目前研究发展较成熟的金属基复合材料主要是铝基、镁基复合材料,用它们制成的各种高比强、高比模量的轻型结构件,广泛用于宇航、航空、汽车等领域。

在发动机,特别是燃气轮机中所需要的结构材料是热结构材料,要求复合材料零件在高温下安全工作,工作温度在 $650\sim 1\,200^{\circ}\text{C}$ 左右,同时要求复合材料有良好的抗氧化、抗蠕变、耐疲劳和良好的高温力学性能。铝、镁复合材料一般只能用在 450°C 左右,而钛合金基体复合材料可用到 650°C ,而镍、钴基复合材料可在 $1\,200^{\circ}\text{C}$ 使用。最近正在研究金属间化合物为热结构复合材料的基体。

1.3.1.3 陶瓷基复合材料基体

由于陶瓷材料主要以共价键和离子键结合,同时晶体结构较为复杂,这使得陶瓷材料的断裂通常为脆性断裂,影响了其作为结构材料的广泛使用。为此在陶瓷基复合材料中引入第二相颗粒、晶须以及纤维的主要目的是提高陶瓷材料的韧性。用作基体材料的陶瓷一般应具有优异的耐高温性能、与增强相之间有良好的界面相容性以及较好的工艺性能。常用的陶瓷基体主要包括玻璃、玻璃陶瓷、氧化物和非氧化物。

玻璃是无机材料经高温熔融、冷却硬化而得到的一种非晶态固体。将特定组成(含晶核剂)的玻璃进行晶化热处理,在玻璃内部均匀析出大量微小晶体并进一步长大,形成致密微晶相,玻璃相充填于晶界,得到的像陶瓷一样的多晶固体材料被称为玻璃陶瓷。玻璃陶瓷的

主要特征是能够保持先前成型的玻璃器件的形状，晶化通过内部成核和晶体生长有效完成。玻璃陶瓷的性能由热处理时玻璃产生的晶相的物理性能和晶相与残余玻璃相的结构关系控制。玻璃和玻璃陶瓷作为陶瓷基复合材料的基体具有如下特点：①玻璃的化学组成范围广泛，可以通过调整化学成分，使其达到与增强体化学相容；②通过调整玻璃的化学成分调节其物理性能，使其与增强体物理性能匹配；③玻璃类材料弹性模量低，有可能采用高弹性模量的纤维来获得明显的增强效果；④由于玻璃在一定温度下可发生黏性流动，容易实现复合材料的致密化。玻璃和玻璃陶瓷主要用作氧化铝纤维、碳化硅纤维、碳纤维以及碳化硅晶须增强复合材料的基体。常用玻璃及玻璃陶瓷基体的基本特性见表 1-1。

表 1-1 常用玻璃及玻璃陶瓷基体基本特性

基体类型		主要成分	辅助成分	主要晶相	$T_{\max}$ /℃	弹性模量 /GPa
玻璃	7740	B_2O_3, SiO_2	$Na_2O,$		600	65
	1723	Al_2O_3, MgO, CaO, SiO_2	B_2O_3, BaO		700	90
	7933	SiO_2	B_2O_3		1 150	65
玻璃陶瓷	LAS-I	$Li_2O, Al_2O_3, MgO, SiO_2$	ZnO, ZrO_2, BaO	β -锂辉石	1 000	90
	LAS-II	$Li_2O, Al_2O_3, MgO, SiO_2, Nb_2O_5$	ZnO, ZrO_2, BaO	β -锂辉石	1 100	90
	LAS-III	$Li_2O, Al_2O_3, MgO, SiO_2, Nb_2O_5$	ZrO_2	β -锂辉石	1 200	90
	MAS	Al_2O_3, MgO, SiO_2	BaO	堇青石	1 200	
	BMAS	BaO, Al_2O_3, MgO, SiO_2			1 250	105
	CAS	CaO, Al_2O_3, SiO_2		钙长石	1 250	90
	MLAS	$Li_2O, Al_2O_3, MgO, SiO_2$		α -堇青石	1 250	

陶瓷基复合材料大多以航空发动机为应用背景，陶瓷基复合材料与其他材料相比，其优势在耐高温、比重小、比模量高，有较好的抗氧化性和耐摩擦性能，选择耐高温陶瓷基体应使基体具有较高的熔点、较低的高温挥发性、良好的抗蠕变性能和抗热震性能以及良好的抗氧化性能。目前用作陶瓷基复合材料基体的氧化物主要有氧化铝、氧化锆、莫来石、锆英石；非氧化物主要有氮化硅、碳化硅、氮化硼等，目前研究较多的是碳纤维增韧碳化硅和碳化硅纤维增韧碳化硅。常用耐高温陶瓷基体基本性能见表 1-2。

表 1-2 耐高温陶瓷基体的基本性能

性能 类型	密度 /g·cm ⁻³	熔点 /℃	弹性模量 /GPa	热传导率 /W·m ⁻¹ ·K ⁻¹	热膨胀系数 /10 ⁻⁶ ·℃ ⁻¹	莫氏硬度
氧化铝	3.99	2053	435	5.82	8.8	9
氧化锆	6.10	2677	238	1.67	8-10	7
莫来石	3.17	1860	200	3.83	5.6	6~7
碳化硅	3.21	2545	420	41.0	5.12	9
氮化硅	3.19	1900	385	30.0	3.2	9

1.3.1.4 水泥基复合材料的基体

从严格意义上讲,混凝土材料本身就是一种复合材料,它是胶凝材料、水和粗、细骨料按适当比例拌和均匀,经浇捣成型后硬化而成。通常所说的混凝土,是指以水泥、水、砂和石子所组成的普通混凝土。混凝土拌和物具有良好的塑性,可浇制成各种形状的构件;并且混凝土与钢筋具有良好的粘结力,能和钢筋协同工作,组成钢筋混凝土或预应力钢筋混凝土,广泛用于各种工程。但普通混凝土还存在体积密度大、导热系数高、抗拉强度偏低以及抗冲击韧性差等缺点。另外,随着工程建设的范围和规模不断扩大,混凝土结构物所处的环境和受力条件更加苛刻,不仅要求具有高的强度,而且还要求混凝土具有低渗透性、高耐化学腐蚀性、高耐久性等,为此混凝土的性能有待进一步改进。

水泥基复合材料是指以水泥净浆、水泥砂浆或混凝土为基体与其他材料组合形成的复合材料。主要分为两大类:纤维增强水泥基复合材料和聚合物混凝土复合材料。

1.3.1.5 碳/碳复合材料基体

碳/碳复合材料的碳基体可以从多种碳源采用不同的方法获得,典型的基体有树脂碳和热解碳,前者是合成树脂或沥青经碳化和石墨化而得,后者是由烃类气体的气相沉积而成。当然,也可以是这两种碳的混合物。其加工工艺方法可归结为以下几方面:

(1) 把来源于煤焦油和石油的熔融沥青在加热加压条件下浸渍到碳/石墨纤维结构中去,随后进行热解和再浸渍。

(2) 已知有些树脂基体在热解后具有很高的焦化强度,例如,有几种牌号的酚醛树脂和醇树脂,热解后的产物能够很有效地渗透进较厚的纤维结构。热解后必须进行再浸渍再热解,如此反复若干次。

(3) 通过气相(通常是甲烷和氮气,有时还有少量氢气)化学沉积法在热的基质材料(如碳/石墨纤维)上形成高强度热解石墨。也可以把气相化学沉积法和上述两种工艺结合起来以提高碳/碳复合材料的物理性能。

(4) 把由上述方法制备的但仍然是多孔状的碳/碳复合材料在能够形成耐热结构的液态单体中浸渍,是又一种精致方法。可选用的这类单体很有限,但是由四乙基硅酸盐和强无机酸催化剂组成的渗透液将会产生具有良好耐热性的硅-氧网络。硅树脂也可以起到同样的作用。

浸渍用的基体树脂应精心选择,它应具有残碳量高、有黏性、流变性好以及与碳纤维有物理相容性,常用的浸渍剂有呋喃、酚醛和糠酮等热固性树脂以及石油沥青、煤沥青等。酚醛树脂经碳化后转化为难石墨化的玻璃碳,耐烧蚀性能优异;石墨沥青 A-240 等的石墨化程度高,与碳纤维一样具有良好的物理相容性。沥青与气孔壁有良好的润湿和粘接性,碳化后残留的碳向孔壁收缩,有利于第二次再浸渍和再碳化;树脂与孔壁粘接不良而自身粘性强,碳化后树脂碳与孔壁脱粘,自身成为一团而堵塞气孔,不利于再浸渍和密度的再提高。

沥青含有多种芳环和杂环化合物,其残碳量高,在热处理过程中形成易石墨化的中间相,具有更优异的力学性能,特别是模量高。在浸渍过程中,随着温度的升高,呈现出流变特性,黏度下降,润湿性得到改善,接触角减少,易于孔壁粘接。显然,中温沥青比高温沥青更适宜用作浸渍剂;沥青本身就是粘接剂,可与孔壁紧密粘接,填孔效果比较好。

碳/碳复合材料基体树脂除上述的树脂碳外,还有低碳烃类的热解碳。这些基体碳的作

用是固定坯体的原始形状和结构，与增强纤维组成一个承载外力的整体，可将承载外力有效地传递给增强纤维，使坯体致密化。

1.3.2 复合材料增强体

增强体是高性能结构复合材料的关键组分，在复合材料中起着增加强度、改善性能的作用。增强体按形态分为颗粒状、纤维状、片状、立方编制物等。一般按化学特征来区分，即无机非金属类（共价键和离子键）、有机聚合物类（共价键、高分子链）和金属类（金属键）。图 1-3 所示出一些常用纤维增强体的强度和模量。从图 1-3 中不难看出，高强度碳纤维和高模量碳纤维性能非常突出，碳化硅纤维、硼纤维和有机聚合物的聚芳酰胺、超高分子量聚乙烯纤维具有很好的力学性能。常用纤维增强体的品种及性能见表 1-3。详见第 2 章。

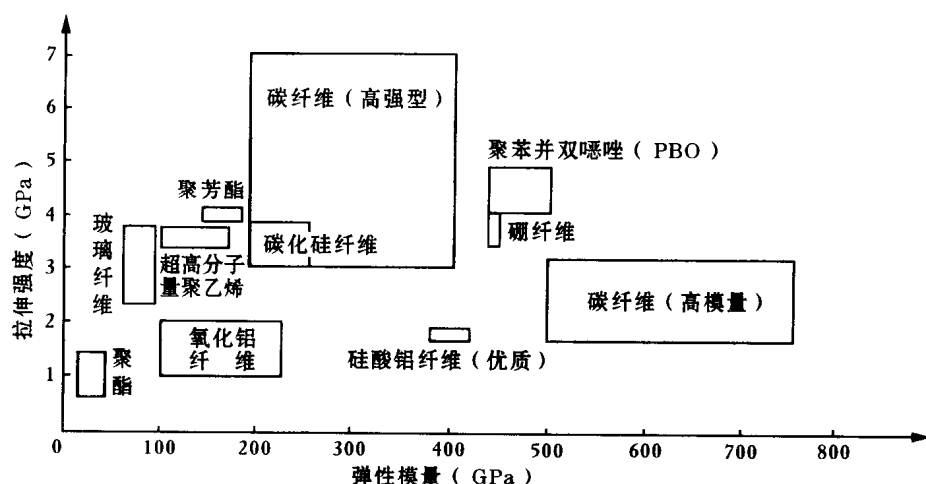


图 1-3 各种纤维增强体的拉伸强度和弹性模量

表 1-3 纤维增强体的典型品种及性能

性能指标	高分子系列			碳纤维				无机纤维		
	对位芳酰胺		聚乙烯 Tekmilon	聚芳酯 Vectran	PAN 基碳纤维			碳化硅 Hi-Nicalon	氧化铝 Nextel-610	玻璃纤维 E-glass
	Kevlar-49	Kevlar-129			标准级 T300	高强高模 M60J	高强中模 T800H			
密度/ $\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$	1.45	1.44	0.96	1.41	1.76	1.91	1.81	2.74	3.75	2.54
强度/GPa	2.80	3.40	3.43	3.27	3.53	3.82	5.49	2.80	3.20	3.43
模量/GPa	109.0	96.9	98.0	74.5	230.0	588.0	294.0	270.0	370.0	72.5
伸长率/%	2.5	3.3	4.0	3.9	1.5	0.7	1.9	1.4	0.5	4.8
比强度(10cm)	19.3	2	36.5	24.0	20.0	20.0	30.3	10.0	8.5	12
比模量(10cm)	7.7	6.8	10.4	5.4	13.0	31.0	16.2	9.6	9.9	2.9

1.3.3 复合材料界面

1.3.3.1 复合材料界面的定义

复合材料中增强体与基体接触构成的界面,是一层具有一定厚度(纳米以上),结构随基体和增强体而异,与基体和增强体有明显差别的新相——界面相。复合材料之所以能够通过协同效应表现出原有组分所没有的独特性能与界面有着非常直接的关系。界面具有不同于基体和增强体的结构和性能,同时又具有一定的厚度,为此经常将其视为复合材料中的一种新相——界面相。

界面相可以是基体与增强体在复合材料制备和使用过程中的反应产物层,可以是两者之间扩散结合层,可以是基体和增强体之间的成分过渡层,可以是由于基体与增强体之间物性参数不同形成的残余应力层,可以是人为引入的用于控制复合材料界面性能的涂层,也可以是基体和增强体之间的间隙。

1.3.3.2 界面相的作用

界面相是复合材料的一个组成部分,其作用可归纳为如下几个方面:

- 1) 传递作用。界面能传递力,即将外力传递给增强物,起到基体和增强体之间的桥梁作用。
- 2) 阻断作用。结合适当的界面有阻止裂纹扩展、中断材料破坏、减缓应力集中的作用。
- 3) 保护作用。界面相可以保护增强体免受环境的侵蚀,防止基体与增强体之间的化学反应,起到保护增强体的作用。

1.3.3.3 界面性能对复合材料性能的影响

对于结构复合材料来讲,主要关注复合材料的力学性能和力学行为,即复合材料的强度特性、应力-应变行为、断裂模式、抗冲击特性等,界面特性对上述性能起到非常重要的作用。之所以强调起到非常重要的作用,可以用一个简单例子加以说明,对于具有相同基体和增强体的两个复合材料体系,不同的仅仅是界面性能,现在在一定程度上能够做到通过人为引入界面相或控制复合材料的制备过程,使两个复合材料体系具有不同的界面性能,例如对于碳纤维增韧碳化硅复合材料,第一种碳纤维与碳化硅基体直接结合,另外一个在碳纤维人为引入一定厚度热解碳界面相,这两种复合材料的强度和断裂模式以及断裂韧性相差很大。第二种复合材料(C/C/SiC)由于热解碳界面相的引入,界面结合强度较弱,界面滑移阻力较小,有利于裂纹的偏转、纤维的桥联以及纤维的拔出,使得复合材料不仅具有较高的强度,同时具有较好的韧性,且使复合材料表现为非脆性断裂。而第一种复合材料(C/SiC)由于碳纤维与碳化硅基体之间结合较强,使得不易发生纤维的脱粘,复合材料表现为脆性断裂,复合材料强度和韧性均较低。两种复合材料应力-应变曲线见图1-4。

两个重要的界面性能是界面结合强度和界面滑移阻力。界面结合强度决定增强体与基体之间的载荷传递程度,同时也影响裂纹与界面相互作用时,裂纹是直接穿过纤维使纤维产生断裂,还是在界面处发生裂纹偏转,避免纤维过早断裂,使得复合材料既有较高的强度,又有较好的韧性。然而对于不同类型的复合材料对界面结合强度的要求存在差异。例如对于同样纤维增强体,不同的基体,引入纤维的目的不尽相同,聚合物复合材料引入纤维的主要目