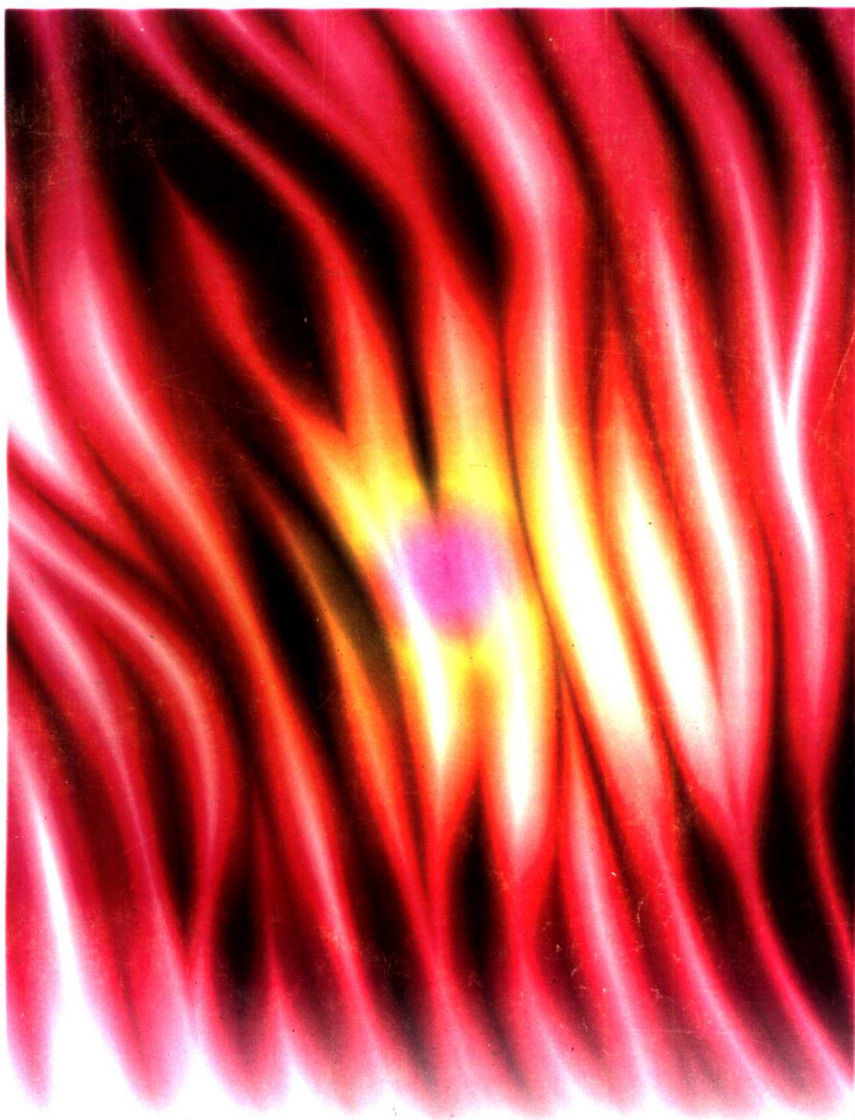
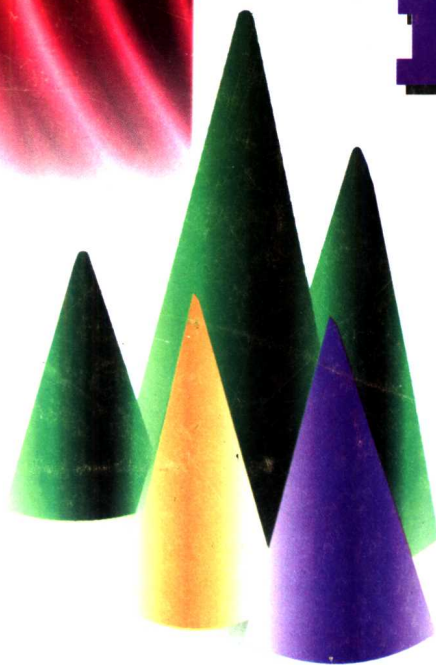


高等学校试用教材

复合材料原理



闻荻江 主 编



武汉工业大学出版社

高等学校试用教材

复合材料原理

闻荻江	主编
吴人洁	主审
赵昌正	

武汉工业大学出版社

• 武汉 •

图书在版编目(CIP)数据

复合材料原理/闻荻江主编. —武汉:武汉工业大学出版社,1998. 11
ISBN 7-5629-1444-3

I. 复… I. 闻… III. 复合材料 N. TB33

中国版本图书馆 CIP 数据核字(98)第 35041 号

武汉工业大学出版社出版发行

(武昌珞珈路 122 号 邮编 430070)

核工业中南 309 印刷厂印刷

各地新华书店经销

* * *

开本:787×1092 1/16 印张:15.25 字数:390 千字

1998 年 11 月第 1 版 1998 年 11 月第 1 次印刷

印数:1—3000 册

定价:17.00 元

(本书如有印装质量问题请向承印厂调换)

前 言

自 20 世纪 40 年代出现现代复合材料以来,随着科学技术的发展及在工业、国防等部门应用领域的扩大,相继出现了先进复合材料(高性能复合材料)及各类功能复合材料,使复合材料得以迅速发展,为材料学科中最富有生命力的学科新分支,也为材料学科的发展开拓了一个新的领域,成为高新技术发展、新材料开发的一个重要方面。

《复合材料原理》是经全国高等学校复合材料类专业教学指导委员会多次讨论并确定教材大纲而编写的全国统编教材。同时定为复合材料类专业大学本科生的必修课程教材。目前,国内涉及复合材料类专业的各高等院校,都从不同角度和深度讲述有关复合材料原理的部分内容,编写本教材是各院校的需要,但一方面由于复合材料的发展历史短、发展速度快;另一方面本教材涉及的学科面宽,特别是功能复合材料的出现,属于本教材范围内的有关内容,没有较系统的论述,很大一部分以分散的研究成果出现,同时有不少成果也不属成熟的内容,故对编写本教材带来很大难度。虽然本着以成熟、全面及涉及材料的前沿为设想,以使使学生从掌握基础理论转入对新材料理论的认识为目的编写了本教材,以期能为学生掌握这方面知识发挥作用,但也因上述原因,难免有些不尽人意。

本教材除了作为复合材料类专业大学本科生的必修教材外,也可以作为材料学专业的其他方向的参考教材及有关专业技术人员的参考用书。

参加编写本教材的有华东理工大学周润培教授(7.4、8.1~8.5、9.2~9.6 及 10.8),武汉工业大学曾黎明副教授(4.6、5.1~5.5、6.1~6.4)、黄志雄副教授(10.2、10.5~10.7),其他章节由苏州大学闻获江教授编写。武汉工业大学单松高副教授对全稿进行了复阅并提出宝贵意见,在此表示感谢。

本教材请上海交通大学吴人洁先生、赵昌正教授主审。两位教授进行了十分认真、仔细的审查,提出了许多具体的修改意见(包括稿件的细微错误),编者在此基础上作了认真的、力所能及的努力。

本教材的编写得到了复合材料类专业教学指导委员会的各校委员们的支持和关怀,在此向他们表示感谢,同时向吴人洁先生及赵昌正教授表示特别的感谢,也向本书所引用资料的作者们表示感谢!

由于作者水平有限,难免存在编写的缺点和错误,敬请读者批评指正。

编 者

1997 年 10 月

目 录

1 绪论	(1)
1.1 复合材料中的材料设计和结构设计	(1)
1.2 本课程研究的范围	(4)
1.3 学习本课程的意义和要求	(4)
2 复合材料的复合效应	(6)
2.1 材料的复合效应	(6)
2.2 复合材料的结构与复合效果	(8)
2.3 复合材料的模型及性能的一般规律	(12)
3 复合材料的界面状态解析	(19)
3.1 界面效应	(19)
3.2 复合材料界面的研究对象	(20)
3.3 表面及界面化学基础	(22)
3.4 浸润动力学	(30)
3.5 增强体的表面特性及对复合材料界面结合的影响	(32)
4 复合体系的界面结合特性	(38)
4.1 复合材料界面形成过程	(38)
4.2 树脂基复合材料的界面结构及界面理论	(38)
4.3 非树脂基复合材料的基体及界面结构	(44)
4.4 树脂基复合材料界面的破坏机理	(49)
4.5 复合材料界面优化设计	(53)
4.6 界面分析技术	(53)
5 复合体系的典型界面反应	(61)
5.1 无机-有机复合体系的界面反应	(61)
5.2 无机-无机复合体系的界面反应	(64)
5.3 无机-金属复合体系的界面反应	(67)
5.4 金属-金属复合体系的界面反应	(69)
5.5 有机-有机复合体系的界面反应	(69)
6 复合材料的界面处理技术	(71)
6.1 增强材料的表面处理技术	(71)
6.2 粉状颗粒的表面处理技术	(89)
6.3 金属基复合材料的纤维表面处理	(93)
6.4 基体材料的改性技术	(94)
7 复合材料力学性能的复合规律	(100)
7.1 连续纤维增强复合材料的力学复合	(101)
7.2 短纤维增强复合材料的力学复合关系	(124)
7.3 粒子复合材料的力学性能	(132)
7.4 复合材料力学复合的其他问题	(139)
8 复合材料物理和化学性能的复合规律	(141)

8.1	密度	(141)
8.2	热性能	(141)
8.3	燃烧特性	(145)
8.4	光学性能	(149)
8.5	耐化学性	(151)
9	结构复合材料	(156)
9.1	玻璃纤维增强聚合物复合材料	(156)
9.2	碳纤维及其复合材料	(158)
9.3	有机纤维及其复合材料	(161)
9.4	金属基复合材料	(163)
9.5	陶瓷基复合材料	(165)
9.6	混杂复合材料	(169)
10	功能复合材料	(171)
10.1	压电复合材料	(172)
10.2	导电复合材料	(182)
10.3	磁性复合材料	(191)
10.4	吸波复合材料	(199)
10.5	摩阻复合材料	(211)
10.6	生物功能复合材料	(218)
10.7	倾斜功能(梯度)复合材料	(222)
10.8	耐放射性复合材料	(228)
附录	主要符号表	(231)
参考文献		(238)

1 绪 论

复合材料是继天然材料、加工材料和合成材料之后发展起来的新一代材料。复合材料一词出现于 50 年代,但有关它的确切定义却至今尚未定论。按通常的说法,复合材料是指由两种或两种以上不同性质的单一材料,通过不同复合方法所得到的宏观多相材料。复合材料区别于任意混合材料的一个主要特征是多相结构存在着复合效应。按相区尺寸的大小,复合材料通常是指相区尺寸大于 $1\mu\text{m}$ 的宏观多相材料,不包括相区尺寸在 $0.01\sim 1\mu\text{m}$ 之间的微观分相材料,按传统的说法,后者仍属于单一材料的范畴。但随着科学技术的发展,这一概念在逐步淡化,并出现分子复合材料。

原始复合材料的出现,可以追溯到几千年前。我们的祖先在粘土中加入切碎的稻草用以制砖坯搭建土屋,这可以说是人类制造复合材料的开端,以后又出现麻与大漆构成的漆器,以砂石和水泥复合得到的混凝土等。现代意义上的复合材料最早出现于 1839 年美国人 C. Goodyear 发明的橡胶硫化法。硫化橡胶是在橡胶原料中加入硫化剂、填料、增强剂和防老剂等助剂所制成的一种工业复合材料。本世纪 40 年代,首先在美国出现玻璃纤维增强塑料。由于玻璃纤维增强塑料具有轻质、高强度、隔热、不反射电磁波等特点,故当时在军工上得到了应用,成为单一材料所不可取代的“理想”材料,同时开展了相应的基础研究和开始向民用工业发展。从此,为复合材料的高速发展开创了良好的开端,并奠定了复合材料列入重要材料领域的基础。

本世纪 60 年代相继出现了以碳纤维和聚芳酰胺纤维等高模量纤维为增强剂的所谓先进复合材料,70 年代则又出现以金属、陶瓷等为基体材料的金属、陶瓷基复合材料。可以预料,随着现代科学技术的发展,在各门学科的推动和相互渗透下,复合材料的研究和应用将飞速发展,并成为衡量一个国家科学技术发展水平的重要标志之一。

任何事物的发展都有其一定的基础。复合材料也是在三大基本材料,即无机材料、金属材料、高分子材料基础上发展起来的,并成为材料科学中第四种基本材料。按照无机材料、金属材料、高分子材料的组合类型,可以得到多种复合材料,但均可归结为聚合物基复合材料,金属基复合材料、陶瓷基复合材料三大类型。

1.1 复合材料中的材料设计和结构设计

从工程应用的角度看,复合材料可分为两大类:结构复合材料和功能复合材料。结构复合材料主要是以其力学性能如强度、刚度、形变等特性为工程所应用;而功能复合材料则是以其声、光、电、热、磁等物理特性为工程所应用,诸如压电材料、阻尼材料、自控发热材料、吸波屏蔽材料、磁性材料、生物相容性材料、磁性分离材料。

前已所述,作为多相结构的复合材料通常是两相或两个以上的相。其中一相称为基体(或基体材料),另一相对结构复合材料而言称为增强体,而对功能复合材料则称为功能体。增强体在结构复合材料中主要起承受载荷的作用,而基体则起连接增强体、传递载荷、分散载荷的作用,功能体则是赋予复合材料以一定的物理、化学功能,而基体则主要起连接作用。

复合材料的主要特点之一是不仅保持其原组分的部分优点,而且具有原组分不具备的特性;复合材料区别于单一材料的另一个显著特性是材料的可设计性。传统的单一材料,如木材、金属、玻璃、陶瓷、塑料等等只能被选用,而不能被设计(指宏观材料设计,不含分子设计)。由于复合材料的多相特性,即由不同单一材料组成,故存在单一原材料的选择、原材料的含量及几何形态、复合方式和程度,以及界面情况等不同的配合和选择等一系列影响因素。由于各种原材料都有各自的优点和缺点,因此,复合材料在组合上可能出现如图 1.1 的复合结果。因而,复合材料也必须通过对组分的选择、各组分分布设计和工艺条件的控制等,以期保证原组分材料的优点相互补充,同时利用复合材料的复合效应使之出现新的性能,最大限度地发挥复合的优势。

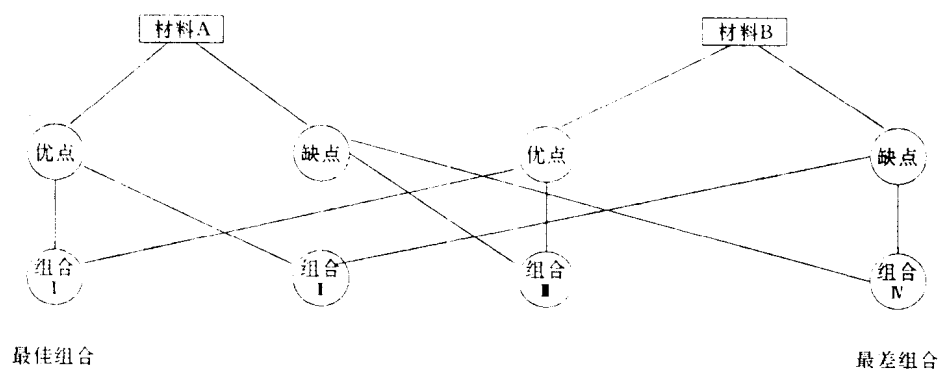


图1.1 材料优、缺点组合示意图

例如,高强度结构材料可选用高强度纤维,如玻璃纤维或高强度碳纤维为增强体与树脂基体相配合所组成的复合材料。而高模量结构材料则应选用高模量纤维,如高模量碳纤维或聚芳酰胺纤维等为增强体所组成的树脂基复合材料,此外,设计结构复合材料时,应考虑增强体与基体的体积比,并将增强纤维的轴向分布在主应力方向上。

高温下使用的结构复合材料应选择耐高温材料为基体。由于聚合物材料的耐热性较差,故树脂基复合材料一般只适用于 400℃ 以下使用,更高温度下使用的复合材料应考虑以碳、金属或陶瓷作为复合材料的基体,组成所谓碳-碳复合材料($<2400^{\circ}\text{C}$)、金属基复合材料($400\sim 1300^{\circ}\text{C}$)或陶瓷基复合材料($1300\sim 1650^{\circ}\text{C}$)。

玻璃纤维增强塑料由于玻璃纤维和塑料都不反射电磁波而具有良好的电磁波透过性,因此,它是设计雷达罩用的“理想”材料。与之相反,为了防止电磁波干扰而设计的电磁波屏蔽材料,则应选用含有导电性功能剂的树脂基复合材料。

用于化工防腐的玻璃纤维增强塑料,在材料设计时应针对接触介质的不同而采取不同的复合方式。例如,对于酸性介质,宜选用中碱玻璃纤维为增强体和耐酸性良好的树脂(如乙烯基酯树脂)为基体所组成的复合材料。对于碱性介质,则宜采用无碱玻璃纤维为增强体和耐碱性良好的树脂(如胺固化环氧树脂)所组成的复合材料。由于玻璃纤维易被酸、碱所侵蚀,故作为耐腐蚀复合材料,在保证必要的力学性能前提下,应尽量减少玻璃纤维在复合材料中所占的体积比例,使纤维周围的树脂基体尽量保护这些纤维不受介质的侵蚀。以上例子可见,复合材料的性能是受其组成材料的性能所制约的。

无论是基体或增强体(含填料)和功能体,都给复合材料性能以决定性影响,因此,复合材料设计人员必须熟知复合材料中这些组分本身的独特性能。由于目前工程应用最广的复合材

料是树脂基复合材料,为此着重论述聚合物基体的性能特点:

(1) 密度低,因而单位体积质量轻。大多数聚合物的相对密度约为 1。相对密度最低的聚合物为聚 4-甲基戊烯-1,为 0.83,相对密度最高的为聚四氟乙烯,为 2.2,大多数聚合物的相对密度在 0.9~1.45 之间。

(2) 耐腐蚀。聚合物一般耐酸、碱和盐的水溶液,但不耐有机溶剂。

(3) 易氧化、老化。特别是紫外线引起的老化必须引起足够的注意,因为老化使聚合物失去韧性和降低强度。

(4) 聚合物的耐热性通常较差,在不太高的温度下就引起降解和氧化。

(5) 聚合物一般易燃。

(6) 低的摩擦系数。聚合物-聚合物和聚合物-金属接触面的摩擦系数通常很低。

(7) 低的导热性和高的热膨胀性是聚合物材料典型的热性能。但是,这些热性能可以通过填料来改变,特别是纤维填料能降低热膨胀性。

(8) 极佳的电绝缘性和静电积累是有机材料典型的电学性能。非极性聚合物的介电损耗极低,但极性聚合物则较高。

(9) 聚合物可以整体着色而制得带色制品。

(10) 聚合物的一些力学性能,例如蠕变、弹性模量、强度和韧性等等,可随其分子结构的改变而大幅度变化。

增强体和功能体在复合材料中起主导作用,概括起来可有以下三种代表性作用:

(1) 填充。用廉价的增强体,特别是颗粒状填料可降低成本,如 PVC 中添加碳酸钙粉末即是代表性实例。

(2) 增强。纤维状或片状增强体可提高聚合物基复合材料的力学性能和热性能,其效果在很大程度上取决于增强体本身的力学性能和形态等。主要增强效果和与之对应的增强体如表 1.1。

(3) 赋予功能。功能体可赋予聚合物基体本身所没有的特殊功能。功能体的这种作用主要取决于它的化学组成和结构。表 1.2 示出了主要的赋予功能效果和对应的功能体。

表 1.1 主要增强效果和对应的增强体

增强效果	增强体		
	粒状	片状	纤维状
弯曲强度,弯曲模量	碳酸钙	滑石粉、云母	玻璃纤维、碳纤维、芳纶
拉伸强度,拉伸模量			玻璃纤维、碳纤维、芳纶
热变形温度,尺寸稳定性	碳酸钙	滑石粉、云母	玻璃纤维、碳纤维、芳纶
压缩强度		云母	玻璃纤维、碳纤维、芳纶

表 1.2 主要功能效果和对应的功能体

功能效果	功能体
滞燃性	碳酸钙、滑石粉、亚硫酸钙
难燃性	氢氧化铝、氢氧化镁、三氧化二锑、碱式碳酸钠铝
难磨损性	石墨、二硫化钼、碳纤维
导电性、电磁波屏蔽性	炭黑、石墨、碳纤维、铝粉、铝纤维、黄铜纤维、银粉
磁性	高铁酸钡、高铁酸锶、高铁酸镍、 γ - Fe_2O_3 、钕铁硼粉
隔音性	铁粉、铅粉、氧化铁
导热性	铝粉、石墨、铝纤维、氧化铍
压电性	钛酸铅、锆酸铅

除了基体和增强体或功能体对复合材料的性能有决定性影响外,界面的作用也是不可忽视的。界面、界面效应对复合材料性能的巨大影响正是复合材料区别于一般混合材料的重要标志。例如,玻璃纤维增强塑料的力学性能,特别是湿态力学性能在很大程度上与玻璃纤维和树脂间界面的粘结状态有关。对于透光复合材料,界面粘结好坏更是决定透光材料使用寿命的依据。

为了改善基体和增强体的界面粘结状态,就必须对增强体进行表面处理。表面处理的方法通常有两大类:一类是用物理或化学的方法使填料表面的结构发生改变;另一类是用一种叫“偶联剂”的化合物引入增强体表面以实现改变增强体表面结构的目的。

复合材料区别于单一材料的另一个显著特征是材料与结构的一致性,即复合材料既是材料,又可看作是结构。许多复合材料制件不是由复合材料经二次加工而成,而是由基体、增强体经一次成型而得。例如,玻璃纤维增强塑料高压气瓶,是由玻璃纤维及树脂经缠绕成型一次加工而成的,这里就存在着成型前的结构设计问题。从事复合材料的工程技术人员除了需确定选用适宜的材料外(包括增强体的处理技术),还必须进行结构设计或功能设计,并且结构设计或功能设计还必须考虑工程实施的可能性和合理性。

又如,玻璃纤维增强塑料耐腐蚀贮罐,从材料设计角度,应按其贮存介质的性质和温度来确定组成复合材料的原材料。对耐酸贮罐应选用表面经 KH-570 处理的中碱玻璃纤维作增强体材料及耐腐蚀的不饱和聚酯树脂为基体材料组成的复合材料,在其直接接触介质的内层,树脂含量应设计得高一些。而结构设计任务是通过力学计算确定贮罐的壁厚及纤维的铺设方式。

正因为复合材料既是材料又是结构,故材料设计与结构设计往往相互交叉而没有明显的分界线,同时这种设计都受到成型技术的制约。通常认为复合材料中的材料设计属于复合材料科学(材料物理及材料化学)的研究范畴,而结构设计则属于复合材料力学的研究范畴。

1.2 本课程研究的范围

本课程研究的范围简单地讲就是研究复合材料中的材料设计。对于由 A、B 两种原材料复合而成的材料 C,其性能既包含 A、B 两种原材料所固有的性能,又具有 A、B 两种原材料所不具备的新性能,即所谓的复合效应。例如,玻璃纤维可以承受很强的拉伸应力,但却不能承受即使很小的压缩应力和弯曲应力。当玻璃纤维由基体树脂加以固定后,所得玻璃纤维增强塑料就不但可以承受很高的拉伸应力,同时可以承受很高的压缩应力和弯曲应力。又例如,一束玻璃纤维透光性很差,但当分散在具有相同折光指数的基体树脂中后,所得的玻璃纤维增强塑料既具有良好的力学性能,又具有良好的透光性。

本课程既是一门研究材料设计的课程,则研究范围就涉及到基体的结构和性能、增强体或功能体的结构和性能、界面结构和界面效应、复合后材料的物理及力学性能的一般规律和共性,复合过程的一般规律和共性。上述研究内容正是整个复合材料工程学的理论基础。

1.3 学习本课程的意义和要求

复合材料作为一种新材料品种,从原材料到制品,包含着以下的专业内容,即材料设计、结构(制品)设计、成型工艺及设备 and 产品性能检测。

复合材料区别于单一材料的两个显著特征,即材料性能的可设计性和材料与结构的一致性,将促使复合材料制品的设计程序发生重大变更,使工程设计人员、力学工作者和材料工作者一起将工程构件的设计从“微观”或“亚微观”水平开始,根据工程要求进行设计。

通过学习复合材料原理这门课程,将使学生掌握材料设计的基础知识,能根据工程上对复合材料制品的要求,从微观或亚微观水平上选定合宜的基体和增强体或功能体,并确定合适的表面处理技术和成型工艺,使基体和增强体或功能体有良好的界面,从而达到预期的性能指标。

为了学好本课程,要求学生学好选修课程:材料学、高分子(或金属、陶瓷等基体)物理和化学,充分运用物理学、化学、力学的知识,掌握本课程的精髓部分——结构与性能关系。

2 复合材料的复合效应

复合材料的复合原理是研究复合材料的结构特性、开拓新材料领域的基础,尽管多年来科学工作者致力于这一理论的研究工作,但材料的复合原理在复合材料领域中还处于发展之中,有许多问题亟待研究和完善。

无论是宏观上还是微观或亚微观状态上,复合材料性能与结构的协同相长特性(即复合后的材料性能优于每个单独组分的性能)使复合材料具备新的特殊性质。这种不同性质材料之间的相互作用,也就是耦合,这也是从力学和物理学上理解复合材料多性能的基础。虽然不同类型的复合材料的增强机理可能有所不同(如粒子增强体和纤维状增强体),特别是功能类复合材料,但它们在一些具体性能上仍可以遵循一些共同的规律。例如,复合材料内部相与相的界面,这是组分相之间化学成分和物理机械性能有显著变化,而且在不同相间起连接和传递相互作用的区域。它们对复合材料的性能起着重要的作用,从而引起工程界的重视。本章将对材料复合的一般规律作简要的讨论。

2.1 材料的复合效应

材料在复合后所得的复合材料,就其产生复合效应的特征,可分为两大类:一类复合效应为线性效应;另一类则为非线性效应。在这两类复合效应中,又可以显示出不同的特征。表 2.1 列出了不同复合效应的类别。

表 2.1 不同复合效应的类别

复 合 效 应	
线性效应	非线性效应
平均效应	相乘效应
平行效应	诱导效应
相补效应	共振效应
相抵效应	系统效应

现就这两大类效应中的各种效应分别加以叙述如下:

平均效应

平均效应是复合材料所显示的最典型的一种复合效应。它可以表示为:

$$P_c = P_m V_m + P_f V_f \quad (2.1)$$

式中, P 为材料性能, V 为材料体积含量,角标 c 、 m 、 f 分别表示复合材料、基体和增强体(或功能体)。

例如,复合材料的弹性模量,若用混合率来表示,则为:

$$E_c = E_m V_m + E_f V_f \quad (2.2)$$

平行效应

显示这一效应的复合材料,其组成复合材料的各组分在复合材料中,均保留本身的作用,

既无制约,也无补偿。

对于增强体(如纤维)与基体界面结合很弱的复合材料所显示的复合效应,可以看作是平行效应。

相补效应

组成复合材料的基体与增强体,在性能上能互补,从而提高了综合性能,则显示出相补效应。

对于脆性的高强度纤维增强体与韧性基体复合时,两相间若能得到适宜的结合而形成的复合材料,其性能显示为增强体与基体的互补。

相抵效应

基体与增强体组成复合材料时,若组分间性能相互制约,限制了整体性能提高,则复合后显示出相抵效应。

例如,脆性的纤维增强体与韧性基体组成的复合材料,当两者界面结合很强时,复合材料整体显示为脆性断裂。在玻璃纤维增强塑料中,当玻璃纤维表面选用适宜的硅烷偶联剂处理后,与树脂基体组成的复合材料,由于强化了界面的结合,故致使材料的拉伸强度比未处理纤维组成的复合材料可高出 30%~40%,而且湿态强度保留率也明显提高。但正如普罗德曼所指出的,这种强结合的界面同时却导致了复合材料冲击性能的降低。在金属基、陶瓷基增强复合材料中,过强的界面结合不一定是最适宜的。

相乘效应

两种具有转换效应的材料复合在一起,即可发生相乘效应。例如,把具有电磁效应的材料与具有磁光效应的材料复合时,将可能产生复合材料的电光效应。因此,通常可以将一种具有两种性能互相转换的功能材料 X/Y 和另一种换能材料 Y/Z 复合起来,可用下列通式来表示,即:

$$X/Y \cdot Y/Z = X/Z \quad (2.3)$$

式中, X 、 Y 、 Z 分别表示各种物理性能。上式符合乘积表达式,所以称之为相乘效应。这样的组合可以非常广泛,已被用于设计功能复合材料。常用的物理乘积效应见表 2.2。

表 2.2 复合材料的乘积效应

A 相性质 X/Y	B 相性质 Y/Z	复合后的乘积性质 $(X/Y)(Y/Z) = X/Z$
压磁效应	磁阻效应	压敏电阻效应
压磁效应	磁电效应	压电效应
压电效应	场致发光效应	压力发光效应
磁致伸缩效应	压阻效应	磁阻效应
光导效应	电致效应	光致伸缩
闪烁效应	光导效应	辐射诱导导电
热致变形效应	压敏电阻效应	热敏电阻效应

诱导效应

在一定条件下,复合材料中的一组分材料可以通过诱导作用使另一组分材料的结构改变而改变整体性能或产生新的效应。这种诱导行为已在很多实验中发现,同时也在复合材料界面的两侧发现。如结晶的纤维增强体对非晶基体的诱导结晶或晶形基体的晶形取向作用。在碳

纤维增强尼龙或聚丙烯中,由于碳纤维表面对基体的诱导作用,致使界面上的结晶状态与数量发生了改变,如出现横向穿晶等,这种效应对尼龙或聚丙烯起着特殊的作用。

共振效应

两个相邻的材料在一定条件下,会产生机械的或电、磁的共振。由不同材料组分组成的复合材料其固有频率不同于原组分的固有频率,当复合材料中某一部位的结构发生变化时,复合材料的固有频率也会发生改变。利用这种效应,可以根据外来的工作频率,改变复合材料固有频率而避免材料在工作时引起的破坏。

对于吸波材料,同样可以根据外来波长的频率特征,调整复合材料频率,达到吸收外来波的目的。

系统效应

这是一种材料的复杂效应,至目前为止,这一效应的机理尚不很清楚,但在实际现象中已经发现这种效应的存在。例如,交替叠层镀膜的硬度大于原来各单一镀膜的硬度和按线性混合率估算值,说明组成了复合系统才能出现的现象。

上述的各种复合效应,都是复合材料科学所研究的对象和重要内容,这也是开拓新型复合材料,特别是功能型复合材料的基础理论问题。

2.2 复合材料的结构与复合效果

材料的合成和制备及材料的组成、结构与性能的关系,是材料科学讨论的主要内容。同样,对复合材料来说,复合材料的结构和复合效果也是复合材料科学的主要研究内容。

2.2.1 复合材料的结构类型

复合材料是由两种或两种以上的组分相所组成。组分相由其性质、形态和分布状态的不同,可形成几种不同结构类型的复合材料。

在复合材料中,基体通常是三维连续的物质,也就是将不同组分相形成整体材料的物质。而另一个(或几个)以独立的形态分布于整个连续相中的相称为分散相,组成分散相的物质称为分散质。对于结构复合材料,分散相的强度、模量通常高于基体相,分散相的加入往往使复合材料的力学性能高于基体相,故人们习惯地把这类分散相称为增强体。在功能复合材料中,分散相往往赋予复合材料以特殊的化学或物理机械功能,故称之为功能体。

复合材料的性质取决于各组分特性、含量和分布情况。对不同类型的复合体系,需引入“连通性”的概念。其基本思想是,复合体系中的任何相,在空间的零维、一维、二维或三维方向上是相互连通的,因而任意弥散和孤立的颗粒的连通性为0,是零维材料(0维),而包围它们的介质是网络体状的连续材料,连通性为3,即是三维材料(3维);纤维状材料的连通性为1,是一维材料(1维);相应的片状材料连通性为2,即二维材料(2维)。根据增强体或功能体和基体以不同联结方式复合时所得到的连通性,可以得到:对两相复合体系有10种可能的连通性复合材料结构(0-0、0-1、0-2、0-3、1-1、1-2、1-3、2-2、2-3、3-3);由三个相组成的复合体系结构有20种可能存在的连通性。复合体系有四个相时,它可能存在35种连通性。而复合材料中含有几个组分相时,按照不同的联结方式可能组成 C_n 种连通结构:

$$C_n = \frac{(n+3)!}{n!3!} \quad (2.4)$$

下面介绍几种常见的两相结构复合材料的连通结构形态(图 2.1)。

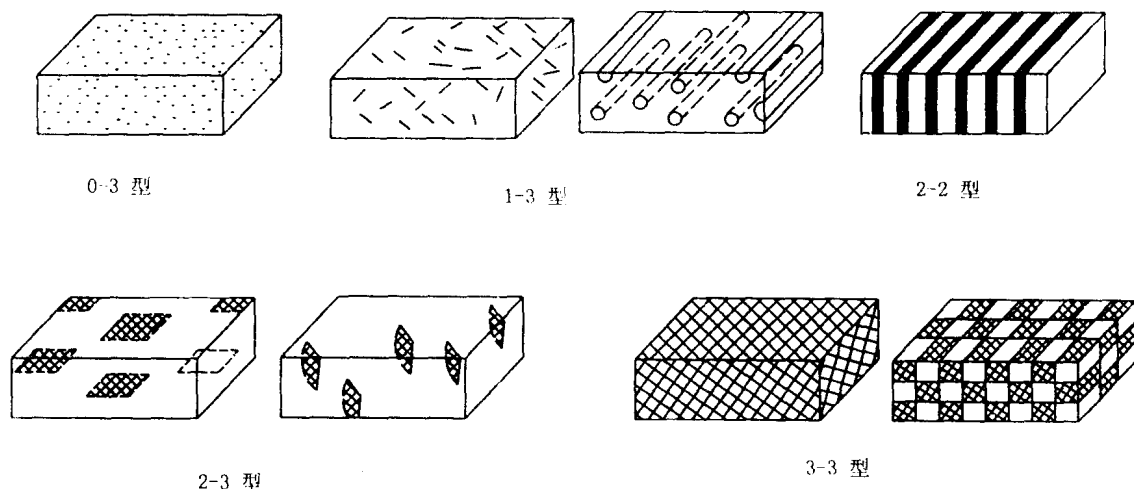


图 2.1 几种典型复合材料结构

(1) 0-3 型结构 这是基体为三维连续相,而增强体或功能体以不连续相的微粒状分布在基体中的结构状态。这种复合材料结构是一种常见的材料结构,如钙塑材料、部分粘结磁铁(磁性复合材料)、 PbTiO_3 型压电复合材料、部分导电复合材料等都是这类复合结构。

(2) 1-3 型结构 这种结构的基体仍为三维连续相,而增强体则为纤维状一维材料。常见的短纤维增强复合材料、连续纤维增强复合材料均属此类结构。聚合物分子复合材料在微观或亚微观结构上也是此类结构。

这类复合材料结构中,当长度有限的短纤维状增强体随机分布于基体时,复合材料性能显示出各向同性;而当增强体呈一定的取向分布时,材料则显示各向异性。

(3) 2-2 型结构 这是一种由两种组分材料呈层状叠合而成的多层结构复合材料。其最大特点是复合材料中无一组分呈三维连续相状态,例如,由多层金属和聚合物复合而成的薄板状复合材料。在这种均为二维连续相组成的材料中,垂直于组分相和平行于组分相的方向上,性能显著不同。

(4) 2-3 型结构 在这类复合材料结构中,基体相仍为三维连续相,而增强体或功能体为二维结构的片状材料。后者可以随机分布于基体中,也可以以一定的取向方向分布于基体中。由云母和聚合物构成的复合材料是典型的 2-3 型结构。

(5) 3-3 型结构 这种结构的基体相为三维连续相,而增强体或功能体为三维网状结构或块状结构镶嵌在基体之中。块状结构镶嵌于基体中时,增强体或功能体仍为不连续相。纤维的三维编织物与基体形成的纤维复合材料是典型的 3-3 型复合材料。聚合物互穿网络结构材料(IPN)在微观上也可视为这类复合材料。

2.2.2 材料的复合效果

对于不同组分形成的复合材料,根据组分本身特点和复合特点,对材料有着不同的复合效果,并可以大致归结为以下几个方面。

2.2.2.1 组分效果

在复合材料的基体和增强体(或功能体)的物理机械性能确定的情况下,仅仅把相对组成

作为变量,不考虑组分的几何形态、分布状态和尺度等复杂变量影响时产生的效果称为组分效果。

复合材料中的相对组成,通常用到体积分数和质量分数等。在上面讨论过的平均效应,即加和特征是组分效果的一级近似,即复合材料的某一性能是各组分性能的按体积分数的平均值。复合材料的某些基本物理参数,如密度、比热容,往往是近似具有加和作用的组分效果。

复合材料中组分1的体积分数 V_1 或质量分数 W_1 是指复合材料中组分1的体积 $\bar{V}_1$ 或质量 $\bar{W}_1$ 与复合材料总体积 $\bar{V}_c$ 或总质量 $\bar{W}_c$ 的比值。

$$V_1 = \bar{V}_1 / \bar{V}_c \quad (2.5)$$

$$W_1 = \bar{W}_1 / \bar{W}_c \quad (2.6)$$

在复合材料计算中,用得较多的是体积分数。但有时,特别是计算复合材料密度时,质量分数也是重要的。它们的转换方程为:

$$V_1 = \frac{\frac{W_1}{\rho_1}}{\frac{W_1}{\rho_1} + \frac{W_2}{\rho_2} + \frac{W_3}{\rho_3} + \dots} \quad (2.7)$$

$$W_1 = \frac{\rho_1 V_1}{\rho_1 V_1 + \rho_2 V_2 + \rho_3 V_3 + \dots} \quad (2.8)$$

式中, $V_1, V_2, \dots$ 等为各组分的体积分数, $W_1, W_2, \dots$ 及 $\rho_1, \rho_2, \dots$ 为相应组分的质量分数和密度。

在复合材料单向板中,所有纤维都互相平行排列。对于圆形纤维间按理想分布时,纤维的体积百分数与纤维半径有如下关系(图 2.2):

$$V_f = \frac{\pi}{2\sqrt{3}} \left(\frac{r}{R} \right)^2 \quad (\text{六边形阵列}) \quad (2.9)$$

$$V_f = \frac{\pi}{4} \left(\frac{r}{R} \right)^2 \quad (\text{正方形阵列}) \quad (2.10)$$

其中 $2R$ 是相邻两根纤维间的中心距。当纤维相互接触时,即 $r = R$ 时, V_f 达到最大值。

对于六边形阵列, $V_{f\max} = 0.907$, 而正方形阵列时, $V_{f\max} = 0.785$ 。纤维间距 s 与 V_f 的关系为:

$$s = 2 \left[\left(\frac{\pi}{2\sqrt{3}V_f} \right)^{1/2} - 1 \right] r \quad (\text{六边形阵列}) \quad (2.11)$$

$$s = 2 \left[\left(\frac{\pi}{4V_f} \right)^{1/2} - 1 \right] r \quad (\text{正方形阵列}) \quad (2.12)$$

当然,上述这些理想分布实际上是不存在的,而仅仅是一种模型假定而已。

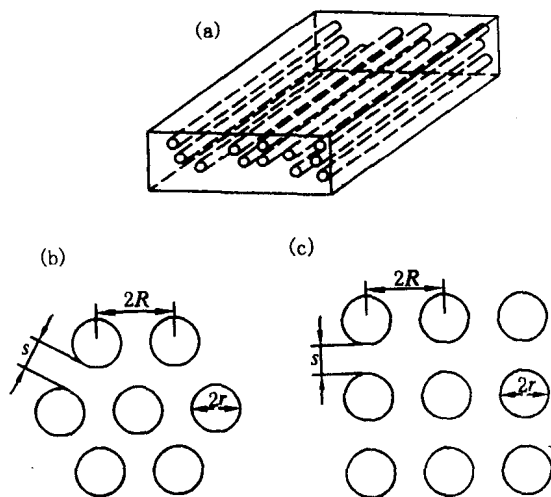


图 2.2 典型模型单向板的纤维分布

2.2.2.2 结构效果

所谓结构效果是复合材料性能用组分性能和组成来描述时,必须考虑组分的几何形态、分布状态和尺度等可变因素产生的效果。这类效果往往可以用数学关系描述。

结构效果可以分为以下几种类型:

几何形态效果(形状效果)

该效果也可表示出相的连续和不连续效果。对于结构效果,其决定因素是组成中的连续相。对于0维分散质,若为大小相等的球状微粒,则在复合材料中最紧密填充时的体积分数为0.74,此时复合材料的性能在不考虑界面效果的情况下,仍决定于连续相(基体)的性质。当分散质为一维连续相时,若其性质与基体有较大差异时,分散质性能可能会显示出对复合材料性能的支配作用。

分布状态效果(取向效果)

对于1-3型、2-3型、2-2型乃至3-3型复合结构,增强体或功能体的几何取向对复合材料性能有着明显的影响。对于1-3型的结构,在增强体的轴向与径向,复合材料性能有着明显的差异,而对于2-3型和2-2型结构的复合材料,在增强体或功能体的平面平行方向和平面垂直方向其性能截然不同;3-3型的复合材料,主要根据增强体本身在不同方向上的特性,可显示出取向效果。

以2-2型复合结构的材料而言,在增强体所在平面的垂直方向上施加外力时,成为串联式结构,则弹性模量为:

$$\frac{1}{E_c} = \frac{V_m}{E_m} + \frac{V_f}{E_f} \quad (2.13)$$

而在平行于增强体平面方向上施加外力时,则成为并联式结构,此时的弹性模量为:

$$E_c = E_m \cdot V_m + E_f \cdot V_f \quad (2.14)$$

上两式中, E 为弹性模量, V 为组分的体积分数,角标 m 、 f 、 c 分别表示基体、增强体和复合材料。

对于1-3型结构的复合材料,短纤维状的增强体在复合材料中的分散状态(取向状态),往往受到复合材料成型过程中的剪切应力的影响,这个问题是材料流变学研究的一个重要课题。

在分布状态效果中,上面提到的是几何状态分布,即几何体的取向。此外还存在一种物理性能的取向,同样对复合材料的性能有很大的影响,特别是功能复合材料。例如,磁性复合材料中,磁轴在外加磁场下的取向,将显著导致磁性复合材料磁性的各向异性。

尺度效果

分散质尺度大小的变化,会导致其表面物理化学性能的变化,诸如比表面积、表面自由能的变化以及它们在复合材料中的表面应力的分布和界面状态的改变,从而使复合材料性能发生变化。

例如,当 SiO_2 粉末分散于聚甲基丙烯酸甲酯中所得的复合材料,通常情况下,粉末经硅烷偶联剂处理后所得材料的强度要大于相同体积含量下的未处理粉末体系,但当 SiO_2 粉末微粒尺度降低到一定尺度时(约500nm以下),硅烷偶联剂的处理反而会导致材料强度的下降。这是因为 SiO_2 粒度降到一定尺度后,由于比表面积和表面能的显著提高,增大了表面活性,使之与基体的结合强于硅烷偶联剂对基体和 SiO_2 的结合。

2.2.2.3 界面效果

复合材料的界面效果是基体与增强体或功能体复合效果的主要因素。只有界面效果的存