

复合材料

主编 冯小明 张崇才

主审 彭晓东

重庆大学出版社

内 容 简 介

本书主要介绍复合材料的基本概念、复合原理,以及不同基体复合材料的材料体系组成、制备工艺、性能及应用,同时论述了复合材料新的设计、制备方法和复合技术,还对复合材料的可靠性和质量评价进行了讨论。

本书适合作为材料科学与工程类本科教材,也可供从事复合材料领域的研究人员、工程技术人员参考。

图书在版编目(CIP)数据

复合材料 / 冯小明, 张崇才主编. — 重庆: 重庆大学出版社, 2004.12

(材料科学与工程专业本科系列教材)

ISBN 7-5624-3612-2

I. 复... II. 冯...②张... III. 复合材料—高等学校—教材 IV. 634.3

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2004)第 046150 号

复 合 材 料

主 编 冯小明 张崇才

主 审 彭晓东

责任编辑: 曾显跃 版式设计: 曾显跃

责任校对: 夏摇宇 责任印制: 张摇策

*

重庆大学出版社出版发行

出版人: 张鸽盛

社址: 重庆市沙坪坝正街 8 号重庆大学(南区)内

邮编: 400040

电话: (023) 2345678 2345678

传真: (023) 2345678 2345678

网址: <http://www.cqup.com.cn>

邮箱: zhangyao@163.com (市场营销部)

全国新华书店经销

重庆科情印务有限公司印刷

*

开本: 787mm×1092mm 1/16 印张: 12.5 字数: 300 千字

2004 年 12 月第 1 版 2004 年 12 月第 1 次印刷

印数: 1—5000

定价: 18.00 元

本书如有印刷、装订等质量问题,本社负责调换
版权所有,请勿擅自翻印和用本书
制作各类出版物及配套用书,违者必究

前言

本书教材是为适应加强基础、拓宽专业面的需要,根据 1998 年重庆大学出版社材料类本科教材编审会确定的《复合材料》教学基本要求和教材编写大纲组织编写的。

在本书的编写工程中,我们力求遵循下列原则:

①坚持体现教材内容深广度适中、够用的原则,增强各专业的适应性,既满足按一级学科“材料科学与工程”设置专业的教学需要,又满足按二级学科设置的材料类各专业的需要;

②尽可能反映当代科学技术的新概念、新知识、新理论、新技术和新工艺,突出反映教材内容的先进性;

③注重内容丰富,叙述深入浅出,简明扼要,重点突出。

全书分 15 章。第 1 章介绍复合材料的概念、组成和性能。第 2 章介绍复合材料的复合原理和复合材料的界面理论。第 3 章介绍复合材料常用增强体的类型、制备方法和主要性能。第 4 章分别介绍不同基体的复合材料的材料组成、制备工艺、性能和应用。第 5 章介绍复合材料的新进展,如碳纤维复合材料、功能复合材料、纳米复合材料、梯度功能复合材料等。第 6 章介绍复合材料新的设计、制备方法和复合技术。第 7 章对复合材料的可靠性和质量评价进行了讨论。

本书由冯小明和张崇才担任主编。冯小明编写第 1 章,张崇才编写第 3 章和第 5 章,解念锁编写第 2 章、第 4 章,邓平璋、张崇才编写第 6 章,王守峰、张崇才编写第 7 章,张营堂编写第 8 章,卢照辉编写第 9 章,吕晓光编写第 10 章。全书由冯小明统稿。

本书由彭晓东担任主审,提出了许多宝贵的意见和建议,对此表示由衷的谢意。

摇摇在本教材的编写过程中,得到了兄弟院校同仁们的大力支持和帮助,在此一并表示衷心的感谢。

由于编者水平有限,书中定有不足之处,恳请同行和读者批评指正。

编摇者

圆园园年 远月

目 录

第 1 章 概 论	1
1.1 复合材料的定义、命名和分类	1
1.2 复合材料的组成	2
1.3 复合材料的基本性能	3
第 2 章 复合材料的复合原理及界面	4
2.1 复合材料的复合原理	4
2.2 复合材料的界面	5
第 3 章 复合材料的增强材料	6
3.1 玻璃纤维增强材料	6
3.2 碳纤维增强材料	7
3.3 氧化铝系列纤维	8
3.4 碳化硅纤维	9
3.5 芳纶纤维	9
3.6 晶须	10
3.7 颗粒增强材料	10
第 4 章 聚合物基复合材料	11
4.1 聚合物基复合材料概述	11
4.2 聚合物基复合材料设计	12
4.3 聚合物基复合材料的制造工艺和方法	13
4.4 聚合物基复合材料的应用	14
第 5 章 金属基复合材料	15
5.1 金属基复合材料概论	15
5.2 金属基复合材料的制造方法	16
5.3 金属基复合材料的性能与应用	17

第 远章摇陶瓷基复合材料	员源
摇远章摇陶瓷基复合材料概论	员源
摇远章摇陶瓷基复合材料的成型加工技术	员远
摇远章摇陶瓷基复合材料的应用	员远
第 苑章摇水泥基复合材料	员愿
摇苑章摇概述	员愿
摇苑章摇高性能混凝土	员怨
摇苑章摇纤维增强水泥基复合材料	员圆
摇苑章摇聚合物混凝土复合材料	员愿
摇苑章摇水泥基复合材料的应用	员苑
第 愿章摇先进复合材料	员远
摇愿章摇碳纤维复合材料	员远
摇愿章摇纳米复合材料	圆苑
摇愿章摇功能复合材料	圆园
摇愿章摇梯度功能复合材料	圆源
第 怨章摇材料复合新技术	圆怨
摇怨章摇原位复合技术	圆怨
摇怨章摇自蔓延复合技术	圆缘
摇怨章摇梯度复合技术	圆愿
摇怨章摇其他复合新技术	圆蒙
第 员章摇复合材料可靠性与无损评价	圆猿
摇员章摇复合材料可靠性问题	圆猿
摇员章摇从组分材料入手提高复合材料可靠性	圆远
摇员章摇从控制工艺质量来提高复合材料可靠性	圆愿
摇员章摇环境条件下的可靠性评价	圆猿
摇员章摇复合材料的无损检测方法	圆远
摇员章摇复合材料质量评价与监控	圆怨
参考文献	圆缘

第 1 章

概 论

材料复合化是材料发展的必然趋势之一。古代就出现了原始型的复合材料,如用草茎和泥土作建筑材料,沙石和水泥基体复合的混凝土也有很长的历史。20世纪末复合材料开始进入工业化生产。20世纪 50 年代,由于高技术的发展,对材料性能的要求日益提高,单质材料很难满足性能的综合要求和高指标要求。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,这些材料成为航空、航天工业的首要关键材料,各种基础性研究也得到发展,使复合材料与金属、陶瓷、高聚物等材料并列为重要材料。有人预言,21 世纪将是复合材料的时代。

本章将介绍复合材料的概念、组成、性能等基本知识。

1.1 复合材料的定义、命名和分类

1.1.1 复合材料的定义

复合材料是由两种或两种以上物理和化学性质不同的物质组合而成的一种多相固体材料。复合材料的组分材料虽然保持其相对独立性,但复合材料的性能却不是组分材料性能的简单加和,而是有着重要的改进。在复合材料中,通常有一相为连续相,称为基体;另一相为分散相,称为增强相(增强体)。分散相是以独立的形态分布在连续相中的,两相之间存在着相界面。分散相可以是增强纤维,也可以是颗粒状或弥散的填料。

从上述的定义中可以看出,复合材料可以是一个连续物理相与一个连续分散相的复合,也可以是两个或者多个连续相与一个或多个分散相在连续相中的复合,复合后的产物为固体时才称为复合材料,若复合产物为液体或气体时,就不能称为复合材料。复合材料既可以保持原材料的某些特点,又能发挥组合后的新特征,它可以根据需要进行设计,从而最合理地达到使用所要求的性能。

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。

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,习惯上将增强体材料的名称放在前面,基体材料的名称放在后边,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”。而我国则常将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“MC”表示金属基复合材料,“FRP”表示纤维增强塑料,而玻璃纤维环氧则表示为“GFRP”或“GRP”。

复合材料的分类

随着材料品种不断增加,人们为了更好地研究和使用材料,需要对材料进行分类。材料的分类方法较多,如按材料的化学性质分类,有金属材料、非金属材料之分;如按物理性质分类,有绝缘材料、磁性材料、透光材料、半导体材料、导电材料等;按用途分类,有航空材料、电工材料、建筑材料、包装材料等。

复合材料的分类方法也很多,常见的有以下几种。

(一)按基体材料类型分类

①聚合物基复合材料以有机聚合物(主要为热固性树脂、热塑性树脂及橡胶)为基体制成的复合材料。

②金属基复合材料以金属为基体制成的复合材料,如铝基复合材料、钛基复合材料等。

③无机非金属基复合材料以陶瓷材料(也包括玻璃和水泥)为基体制成的复合材料。

(二)按增强材料种类分类

①玻璃纤维复合材料。

②碳纤维复合材料。

③有机纤维(芳香族聚酰胺纤维、芳香族聚酯纤维、高强度聚烯烃纤维等)复合材料。

④金属纤维(如钨丝、不锈钢丝等)复合材料。

⑤陶瓷纤维(如氧化铝纤维、碳化硅纤维、硼纤维等)复合材料。

此外,如果用两种或两种以上的纤维增强同一基体制成的复合材料称为“混杂复合材料”。混杂复合材料可以看成是两种或多种单一纤维复合材料的相互复合,即复合材料的“复合材料”。

(三)按增强材料形态分类

①连续纤维复合材料作为分散相的纤维,每根纤维的两个端点都位于复合材料的边界处。

②短纤维复合材料短纤维无规则地分散在基体材料中制成的复合材料。

- ③ 粒状填料复合材料 微小颗粒状增强材料分散在基体中制成的复合材料。
- ④ 编织复合材料 以平面二维或立体三维纤维编织物为增强材料与基体复合而成的复合材料。

（源按用途分类

复合材料按用途可分为结构复合材料和功能复合材料。目前结构复合材料占绝大多数，而功能复合材料有广阔的发展前途。21 世纪将会出现结构复合材料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。

结构复合材料主要用做承力和次承力结构，要求它质量轻、强度和刚度高，且能耐受一定温度，在某种情况下还要求有膨胀系数小、绝热性能好或耐介质腐蚀等其他性能。

结构复合材料按不同基体分类和按不同增强体形式分类如图 1-1 图 1-2 所示。

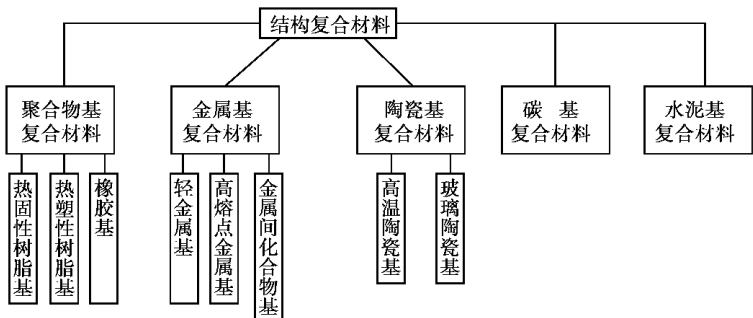


图 1-1 结构复合材料按不同基体分类

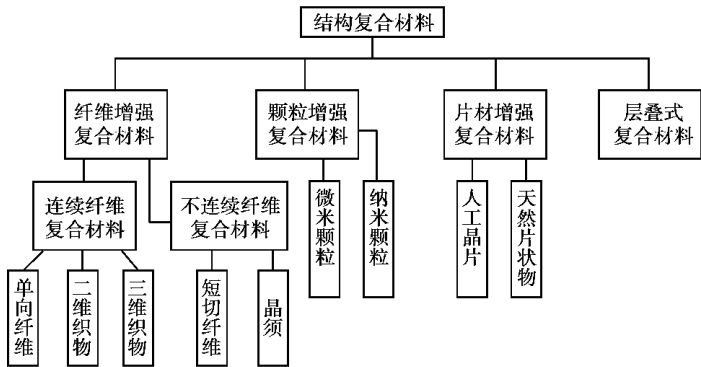


图 1-2 结构复合材料按不同增强体形式分类

功能复合材料指具有除力学性能以外其他物理性能的复合材料，即具有各种电学性能、磁学性能、光学性能、声学性能、摩擦性能、阻尼性能以及化学分离性能等的复合材料。

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。

1.1.1 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、水泥等。

(1) 金属基体

基体材料是金属基复合材料的重要组成部分,是增强体的载体,在金属基复合材料中占有很大的体积含量,起非常重要的作用,金属基体的力学性能和物理性能将直接影响复合材料的力学性能和物理性能。在选择基体材料时,应根据合金的特点和复合材料的用途选择基体材料。例如,对于航天与航空领域的飞机、卫星、火箭等壳体和内部结构,要求材料的质量小、比强度和比模量高、尺寸稳定性好,可以选用镁合金、铝合金等轻金属合金作基体;对于高性能发动机,要求材料具有高比强度、高比模量、优良的耐高温性能,同时能在高温、氧化性环境中正常工作,可以选择钛基合金、镍基合金以及金属间化合物作为基体材料;对于汽车发动机,要求零件耐热、耐磨、导热、具有一定的高温强度、成本低廉、适合于批量生产等,可以选用铝合金作基体材料;对于电子集成电路,要求高导热、低热膨胀的材料作为散热元件和基板,以高热导率的银、铜、铝等金属为基体,以高导热性和低热膨胀的超模量石墨纤维、金刚石纤维、碳化硅颗粒为增强体的金属基复合材料可以满足要求。

在选择基体材料时,还要考虑复合材料的类型。对于连续纤维增强金属基复合材料,纤维的模量和强度远高于基体,是主要承载物体,因此,在连续纤维增强金属基复合材料中,基体的主要作用应该充分发挥增强纤维的性能,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;对于非连续增强(颗粒、晶须、短纤维)金属基复合材料,基体强度对非连续增强金属基复合材料具有决定的影响,应选用高强度的合金作为基体。

在选择基体时,还应考虑基体材料与增强体的相容性。在金属基复合材料制备过程中,基体与增强体在高温复合的过程中会发生不同程度的界面反应。

目前用做金属基复合材料基体的金属主要有铝及铝合金、镁合金、钛合金、镍合金、铜与铜合金、锌合金、铅、银、钛铝金属间化合物、镍铝金属间化合物等。

结构复合材料的基体可分为轻金属基体和耐热合金基体两大类。轻金属基体主要包括铝基和镁基复合材料,使用温度在 300°C 左右。钛合金及其钛铝金属间化合物作基体的复合材料,具有良好的高温强度和室温断裂性能,同时具有良好的抗氧化、抗蠕变、耐疲劳和良好的高温力学性能,适合作为航空航天发动机中的热结构材料,工作温度在 500°C 左右,而镍、钴基复合材料可在 1000°C 使用。

1.1.1.1 用于 300°C 以下的金属基体

目前研究发展最成熟、应用最广泛的金属基复合材料是铝基和镁基复合材料,用于航天飞机、人造卫星、空间站、汽车发动机零件等,并形成工业化生产。连续纤维增强金属基复合材料一般选用纯铝或含合金元素少的单相铝合金,而颗粒、晶须增强金属基复合材料则选用具有高强度的铝合金。常用的铝合金、镁合金的成分和性能见表 1.1.1。

合金 牌号	主要成分 轳						密度 (g/cm³)	热膨胀系数 (10⁻⁶/m·K)	热导率 (W/m·K)	抗拉强度 (MPa)	模量 (GPa)
	粤造	配早	蚤蚤	在灶	悦恣	配灶					
工业 纯铝 粤藻	怨怨缘		园愿		园媛源		园苑	圆因~ 圆缘近	圆愿恣~ 圆近	远因~ 员愿	苑园
蕴远	余量	缘恣~ 远恣			园缘~ 园愿	怨媛源	园愿恣		员苑	猿园~ 猿园	远猿苑
蕴再因	余量	员因~ 员愿			猿恣~ 源怨	园愿	园愿苑		员员恣~ 员装	员因~ 缘怨	远恣~ 苑
蕴源	余量	员愿~ 园愿		缘~ 苑	员源~ 园因	园因~ 园近	园猿缘	园愿源	员緣	圆怨~ 远恣	远~ 苑
蕴圆	余量	园缘緣~ 园怨	园缘~ 员因		园因~ 园近		园苑	园猿緣	员緣~ 员近	猿苑~ 远怨	苑园
蕴况因	余量	园源~ 园愿	园近~ 员因		猿恣~ 源愿	园源~ 员因	园猿	园圆緣	员怨	源员~ 缘源	苑员
在請员	余量	园因~ 园源	远緣~ 苑緣	园猿	园因	园緣	园苑远	园猿因	员緣	员緣~ 圆緣	远怨
在請源	余量	园猿苑~ 园猿	愿苑~ 员圆緣				园媛缘	园员苑	员苑	圆緣~ 圆緣	远怨
配円	园猿~ 园源	余量		园因~ 园愿		园猿緣~ 园緣	员媛愿	圆元	怨元	圆緣~ 圆源	源因
配円緣		余量		缘因~ 远因		员猿猿	园圆怨		员员	猿远~ 猿因	源源
在茲緣	苑緣~ 怨因	余量		园因~ 园愿		园猿緣~ 园緣	员猿员	圆元愿	苑圓緣	员苑~ 圆源	源员
在茲愿		余量		缘緣~ 远因			员猿怨	圆元緣	员怨	猿园	源圆

钛合金具有密度小、耐腐蚀、耐氧化、强度高等特点,可以在-196~250℃温度下使用,用于航空发动机中的零件。采用高性能碳化硅纤维、碳化钛纤维、硼化钛颗粒增强钛合金,可获得更高的高温性能。美国已成功地试制成碳化硅纤维增强钛基复合材料,用它制成的叶和传动轴等零件可用于高性能航空发动机。现已用于钛基复合材料的钛合金的成分和性能见表 1-1。

单位: 宰转皂·运)

合金 牌号	主要成分 轳						密度 轳早 轳(原轳)	热膨胀系数 轳早(原轳) 轳早(远轳)	热导率 轳早(原轳) 轳早(远轳)	抗拉强度 轳早 轳早(远轳)	模量 轳早 轳早(远轳)
	配燥	粤造	灾	悦则	在则	轳					
工业 纯钛 轳早						余量	源轳早	愿轳早	员轳早	轳早- 远轳早	员轳早
栽源		员轳早- 愿轳早				余量	源轳早	愿轳早	员轳早	源轳早- 远轳早	员轳早
栽源		源轳早- 远轳早	轳早- 源轳早			余量	源轳早	愿轳早	愿轳早	远轳早	员轳早
栽源	愿轳早- 轳早	远轳早- 远轳早			愿轳早- 愿轳早	余量	源轳早	愿轳早	远轳早	员轳早- 员轳早	员轳早
栽源	源轳早- 远轳早	愿轳早- 轳早	源轳早- 远轳早	远轳早- 愿轳早		余量	源轳早	愿轳早	愿轳早	远轳早- 远轳早	员轳早
在栽源		远轳早- 远轳早	轳早- 源轳早			余量	源轳早	愿轳早	愿轳早	远轳早- 远轳早	员轳早

用于 1000℃以上的高温金属基复合材料的基体材料主要是镍基、铁基耐热合金和金属化合物。较成熟的是镍基、铁基高温合金。

金属间化合物是长程有序的超点阵结构,具有特殊的物理化学性质和力学性质。金属间化合物的种类很多,其中铝基金属间化合物已逐步达到实际应用水平,有望在航天航空、交通运输、化工、兵器机械等工业中应用。

镍基高温合金是广泛使用于各种燃气轮机的重要材料。用钨丝、钼钨丝增强镍基合金可以大幅度提高其高温持久性能和高温蠕变性能,一般可提高高温持久强度 1~3 倍,主要用于高性能航空发动机叶片等重要零件。用做高温金属基复合材料的基体合金的成分和性能见表 1-1。

表 1 镍基高温金属基复合材料的基体合金的成分和性能

[illegible]

摇摇源功能用金属基复合材料的基体

在许多领域要求材料和器件具有优异的综合物理性能,例如,优良的力学性能、高热导率、低热膨胀率、高电导率、高抗电弧烧蚀性、高摩擦系数和耐磨性等。功能性复合材料可以满足这样的需求。

目前已应用的功能金属基复合材料(不含双金属复合材料)主要用于微电子技术的电子封装和热沉材料,高导热、耐电弧烧蚀的集电材料和触头材料,耐高温摩擦的耐磨材料,耐腐蚀的电池极板材料等。用于电子封装的金属基复合材料有:高碳化硅颗粒含量的铝基(铝基)、铜基(铜基)复合材料,高模、超高模石墨纤维增强铝基(铝基)、铜基(铜基)复合材料,金刚石颗粒或多晶金刚石纤维铝、铜复合材料,硼铝复合材料等,其基体主要是纯铝和纯铜。用于耐磨零部件的金属基复合材料有:碳化硅、氧化铝、石墨颗粒、晶须、纤维等增强铝、镁、铜、锌、铅等金属基复合材料。用于集电和电触头的金属基复合材料有:碳(石墨)纤维、金属丝、陶瓷颗粒增强铝、铜、银及合金。

(圆)聚合物基体

员 聚合物基体的种类、组分和作用

① 聚合物基体的种类 摇作为复合材料基体的聚合物的种类很多,经常应用的有不饱和聚酯树脂、环氧树脂、酚醛树脂等热固性树脂。

不饱和聚酯树脂是制造玻璃纤维复合材料的一种重要树脂。在国外,聚酯树脂占玻璃纤维复合材料用树脂总量的 愿豫以上。聚酯树脂的特点是:工艺性良好,它能在室温下固化,常压下成型,工艺装置简单,这也是它与环氧、酚醛树脂相比最突出的优点,固化后的树脂综合性能良好,但力学性能不如酚醛树脂或环氧树脂,它的价格比环氧树脂低得多,只比酚醛树脂略贵一些。不饱和聚酯树脂的缺点是:固化时体积收缩率大、耐热性差等。因此,它很少用于碳纤维复合材料的基体材料,主要用于一般民用工业和生活用品。

环氧树脂的合成始于 圆世纪 缘年代,缘年代开始工业化生产。由于环氧树脂具有一系列的可贵性能,发展很快,特别是自 愿年代以来,它广泛用于碳纤维复合材料及其他纤维复合材料。

酚醛树脂是最早实现工业化生产的一种树脂。它的特点是:在加热条件下即能固化,无须添加固化剂,酸、碱对固化反应起促进作用,树脂在固化过程中有小分子析出,故树脂固化需要在高压下进行,固化时体积收缩率大,树脂对纤维的黏附性不够好,已固化的树脂有良好的压缩性能,良好的耐水、耐化学介质和耐烧蚀性能,但断裂延伸率低、脆性大。因此,酚醛树脂大量用于粉状压塑料、短纤维增强塑料,少量地用于玻璃纤维复合材料、耐烧蚀材料等,在碳纤维和有机纤维复合材料中很少使用。

② 聚合物基体的组分 摇聚合物是聚合物基复合树脂的主要组分。聚合物基体的组分、组分的作用及组分间的关系都是很复杂的。一般来说,基体很少是单一的聚合物,往往除了主要组分——聚合物以外,还包含其他辅助材料。在基体材料中,其他的组分还有固化剂、增韧剂、稀释剂、催化剂等,这些辅助材料是复合材料基体不可缺少的组分。由于这些组分的加入,使复合材料具有各种各样的使用性能,改进了工艺性,降低了成本,扩大了应用范围。

③ 聚合物基体的作用 摇聚合物复合材料中的基体有三种主要的作用:将纤维粘在一起;分配纤维间的载荷;保护纤维不受环境的影响。

制造基体的理想材料原始状态应该是低黏度的液体,并能迅速变成坚固耐久的固体,足以将增强纤维粘住。尽管纤维增强材料的作用是承受复合材料的载荷,但是基体的力学性能会

明显地影响纤维的工作方式和效率。例如,在没有基体的纤维束中,大部分载荷由最直的纤维承受,而在复合材料中,由于基体使得所有纤维经受同样的应变,应力通过剪切过程传递,基体使得应力较均匀地分配给所有纤维,这就要求纤维与基体之间有高的胶接强度,同时要求基体本身也有高的剪切强度和模量。

当载荷主要由纤维承受时,复合材料总的延伸率受到纤维的破坏延伸率的限制,这通常为纤维~基体。基体的主要性能是在这个应变水平下不应该裂开。与未增强体系相比,先进复合材料树脂体系趋于在低破坏应变和高模量的脆性方式下工作。

在纤维的垂直方向,基体的力学性能和纤维与基体的胶接强度控制着复合材料的物理性能。由于基体比纤维弱得多,而柔性却大得多,所以,在复合材料结构设计中,应尽量避免基体的横向受载。

基体以及基体与纤维的相互作用能明显地影响裂纹在复合材料中的扩展。若基体的剪切强度和模量以及纤维与基体的胶接强度过高,则裂纹可以穿过纤维和基体扩展而不转向,从而使这种复合材料像是脆性材料,并且其破坏的试件将呈现出整齐的断面。若胶接强度过低,则其纤维将表现得像纤维束,并且这种复合材料将很弱。对于中等得胶接强度,横跨树脂或纤维扩展得裂纹会在另面转向,并且沿着纤维方向扩展,这就导致吸收相当多得能量,以这种形式破坏得复合材料是韧性材料。

圆热固性基体

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熔、不溶的固体,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。

热固性树脂在初始阶段流动性很好,容易浸透增强体,同时工艺过程比较容易控制,因此,此类复合材料成为当前的主要品种。如前所述,热固性树脂早期有酚醛树脂,随后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。它们虽然可以湿法成型(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,并应在一定期间内进行加工。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(树脂传递模塑法)和增强式反应注射成型法(反应注射成型法)等。各种热固性树脂的固化反应机理各不相同,根据使用要求的差异,采用的固化条件也有很大差别。具体参见第 9 章。下面简要介绍几种重要的树脂基体。

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。其中多官能团环氧树脂的玻璃化温度较高,因而耐温性能好,酚醛环氧固化后的交联密度大,因而力学性能较好。环氧树脂与增强体的黏结力强,固化时收缩少,基本上不放出低分子挥发物,因而尺寸稳定性好。但环氧树脂的耐温性不仅取决于本身结构,很大程度上还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(150~180℃)和后固化(180~200℃),则最高可耐 200℃ 的温度。实际上,环氧树脂基复合材料可在 150~180℃ 温度范围内使用,并愿

有很好的耐化学品腐蚀性和电绝缘性。

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。目前已正式付之应用的、耐温性最好的是热固性聚酰亚胺基体复合材料。热固性聚酰亚胺经固化后与热塑性聚合物一样在主链上带有大量芳杂环结构,此外,由于其分子链端头上带有不饱和键而发生加成反应,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的。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(或单酯)作为封头的链端基制成的。用 4,4'-二丙基作为端基的树脂(即 4,4'-二丙基)制成的复合材料,可在 300℃ 时保持 90% 的弯曲强度。这类树脂基复合材料可供 300℃ 以下长期使用。

热塑性树脂

热塑性聚合物即通称的塑料,该种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。这类聚合物一般软化点较低,容易变形,但可再加工使用。

可以作复合材料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)。

①聚醚醚酮 聚醚醚酮是一种半结晶性热塑性树脂,其玻璃化转变温度为 225℃,熔点 330℃,结晶度一般为 40%~50%,最大结晶度为 50%。聚醚醚酮具有优异的力学性能和耐热性,在空气中的热分解温度达 500℃,加工温度 300~350℃,以聚醚醚酮为基的复合材料可在 300℃ 的高温下长期使用。在室温下,聚醚醚酮的模量与环氧树脂相当,强度优于环氧树脂,而断裂韧性极高(比韧性环氧树脂还高一个数量级以上)。聚醚醚酮耐化学腐蚀可与环氧树脂媲美,而吸湿性比环氧树脂低得多。聚醚醚酮耐绝大多数有机溶剂和酸碱,除液体氢氟酸、浓硫酸等个别强质子酸外,它不为任何溶剂所溶解。此外,聚醚醚酮还具有优异得阻燃性、极低的发烟率和有毒气体的释放率,以及极好的耐辐射性。

碳纤维增强聚醚醚酮单向预浸料的耐疲劳性超过环氧碳纤维复合材料,耐冲击性好,在室温下,具有良好的抗蠕变性,层间断裂韧性很高(大于或等于 1500 J/m²)。聚醚醚酮基复合材料已经在飞机结构上大量使用。

②聚苯硫醚 聚苯硫醚是一种结晶性聚合物,耐化学腐蚀性极好,仅次于氟塑料,在室温下不溶于任何有机溶剂。聚苯硫醚也有良好的力学性能和热稳定性,可长期耐热至 300℃。聚苯硫醚的熔体黏度低,易于通过预浸料、层压制成复合材料。但是,在高温下长期使用,聚苯硫醚会被空气中的氧氧化而发生交联反应,结晶度降低,甚至失去热塑性。

③聚醚砜 聚醚砜是一种非晶聚合物,其玻璃化转变温度高达 225℃,可在 200℃ 温度下长期使用,在 150~200℃ 温度区间内,模量变化很小,特别是在 200℃ 以上时比其他热塑性树脂都好,耐 200℃ 蒸气,耐酸碱和油类,但可被浓硝酸、浓硫酸、卤代烃等腐蚀或溶解,在酮类溶剂中开裂。聚醚砜基复合材料通常用溶液预浸或膜层叠技术制造。由于聚醚砜的耐溶剂性差,限制了其在飞机结构等领域的应用,但聚醚砜基复合材料在电子产品、雷达天线罩等方面得到大量应用。

④热塑性聚酰亚胺 热塑性聚酰亚胺是一种类似于聚醚砜的热塑性聚合物。长期使用温度 250℃,具有良好的耐热性、尺寸稳定性、耐腐蚀性、耐水解性和加工工艺性,可溶于卤代烷等溶剂中。多用于电子产品和汽车领域。

(陶瓷基体

传统的陶瓷是指陶器和瓷器,也包括玻璃、水泥、搪瓷等人造无机非金属材料。随着现代科学技术的发展,出现了许多性能优异的新型陶瓷,如氧化铝陶瓷、碳化硅陶瓷、氮化硅陶瓷等。

陶瓷是金属和非金属元素的固体化合物,其键合为共价键或离子键,与金属不同,它们不含有大量自由电子。一般而言,陶瓷具有比金属更高的熔点和硬度,化学性质非常稳定,耐热性、抗老化性好。虽然陶瓷的许多性能优于金属,但是陶瓷材料脆性大、韧性差,因而大大限制了陶瓷作为承载结构材料的应用。因此,在陶瓷材料中加入第二相颗粒、晶须以及纤维进行增韧处理,以改善陶瓷材料的韧性。用做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、氧化物和非氧化物陶瓷。

1. 玻璃

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有以下特点:

- 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来调节其物理性能,使其与增强体的物理性能相匹配;
- ③玻璃类材料弹性模量低,有可能采用高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以发生黏性流动,容易实现复合材料的致密化。

玻璃和玻璃陶瓷主要用做氧化铝纤维、碳化硅纤维、碳纤维以及碳化硅晶须增强复合材料的基体。常用玻璃和玻璃陶瓷基体材料的基本特性见表 1-1。

表 1-1 常用玻璃和玻璃陶瓷基体材料的基本特性

基本类型		主要成分	辅助成分	主要晶相	残余应力	弹性模量 (GPa)
玻璃	钠钙硅	SiO_2, Na_2O, CaO	Al_2O_3		低	70
	铝硅	$SiO_2, Al_2O_3, Na_2O, CaO$	Fe_2O_3, FeO		低	70
	钠硼硅	SiO_2	Na_2O		低	70
玻璃陶瓷	钠钙硅	$SiO_2, Na_2O, Al_2O_3, CaO$	Fe_2O_3, FeO, Na_2O	β -辉石	低	70
	钠钙硅	$SiO_2, Na_2O, Al_2O_3, CaO, Na_2O$	Fe_2O_3, FeO, Na_2O	β -辉石	低	70
	钠钙硅	$SiO_2, Na_2O, Al_2O_3, CaO, Na_2O$	Fe_2O_3	β -辉石	低	70
	铝硅	$SiO_2, Al_2O_3, Na_2O, CaO$	Fe_2O_3	堇青石	低	
	钠钙硅	$SiO_2, Na_2O, Al_2O_3, CaO$			低	70
	钠钙硅	$SiO_2, Na_2O, Al_2O_3, CaO$		钙长石	低	70
	钠钙硅	$SiO_2, Na_2O, Al_2O_3, CaO$		α -堇青石	低	

1.1 氧化物陶瓷

作为基体材料使用的氧化物陶瓷主要有 Al_2O_3 、 SiO_2 、 ZrO_2 、 Y_2O_3 、莫来石(即富铝红柱石,化学式为 $3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$)等,它们的熔点在 2000°C 以上。氧化物陶瓷主要为单相多晶结构,除晶相外,可能还有少量的气相(气孔)。微晶氧化物的强度较高,粗晶结构时,晶界面上的残余应力较大,对强度不利,氧化物陶瓷的强度随环境温度升高而降低,但在 1000°C 以下降低较小。这类氧化物陶瓷基复合材料应避免在高应力和高温环境下使用,这是由于 Al_2O_3 和 SiO_2 的抗热震性较差,在高温下容易发生蠕变和相变。虽然莫来石具有较好的抗蠕变性能和较低的热膨胀系数,但使用温度不宜超过 1600°C 。

1.2 非氧化物陶瓷

非氧化物陶瓷是指不含氧的氮化物、碳化物、硼化物和硅化物。它们的特点是:耐火性能和耐磨性能好、硬度高,但脆性也很大。碳化物和硼化物的抗热氧化温度为 1200°C ~ 1600°C ,氮化物略低一些,硅化物的表面能形成氧化硅膜,所以抗氧化温度达 1500°C ~ 1800°C 。氮化硼具有类似石墨的六方结构,在 1500°C 和高压作用下可转变成立方结构的 β -氮化物,耐热温度高达 2000°C ,硬度极高,可作为金刚石的代用品。

常用耐高温陶瓷基体材料的基本性能见表 1-1。

表 1-1 常用耐高温陶瓷基体材料的基本性能

性能 类别	密度 (g/cm^3)	熔点 ($^\circ\text{C}$)	弹性模量 (GPa)	热导率 ($\text{W}/\text{m}\cdot^\circ\text{C}$)	热膨胀系数 ($10^{-6}/^\circ\text{C}$)	莫氏硬度
氧化铝	3.95	2050	380	30	8	9
氧化锆	6.08	2700	210	2.5	10~12	8
莫来石	3.16	1680	380	15	8	8~9
碳化硅	3.21	2700	410	120	4.5	9
氮化硅	3.21	1900	300	120	3	9

1.3 无机胶凝材料

无机胶凝材料主要包括水泥、石膏、菱苦土和水玻璃等。在无机胶凝材料基增强塑料中,研究和应用最多的是纤维增强水泥增强塑料。它是以水泥净浆、砂浆或混凝土为基体,以短纤维或连续纤维为增强材料组成的。用无机胶凝材料作基体制成纤维增强塑料还是处于发展阶段的一种新型结构材料,其长期耐久性还有待进一步提高,其成型工艺尚待进一步完善,其应用领域有待进一步开发。

与树脂相比,水泥基体有以下特征:

①水泥基体为多孔体系,其孔隙尺寸可由十分之几纳米到数十纳米。孔隙的存在不仅会影响基体本身的性能,也会影响纤维与基体的界面黏结。

②纤维与水泥的弹性模量比不大,因水泥的弹性模量比树脂的高,对于多数有机纤维,与水泥的弹性模量比甚至小于 1,这意味着在纤维增强水泥复合材料中应力的传递效应远不如纤维增强树脂。

③水泥基体材料的断裂延伸率较低,仅是树脂基体材料的 $1/10$ ~ $1/20$,故在纤维尚未从水泥基体材料中拔出拉断前,水泥基体材料即行断裂。