

国家“九五”重点图书

# 二十一世纪新材料丛书

宋健 2000秒

主编 吴人洁

# 复合 材料

Composite  
Materials  
21世纪

天津大学出版社

## 21世纪新材料丛书

顾问委员会主任 师昌绪

编辑委员会主任 石力开

信息材料

主编 干福熹

复合材料

主编 吴人洁

新能源材料

主编 雷永泉

生物医用材料

主编 俞耀庭

智能材料与智能系统

主编 杨大智

生态环境材料

主编 王天民

材料设计

主编 熊家炯

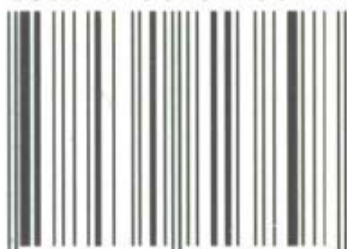
# 复合材料

责任编辑：胡文华

封面设计：庞恩昌

版式设计：油俊伟

ISBN 7-5618-1389-9



9 787561 813898 >

ISBN 7-5618-1389-9

TB·25 定价：32.50元

国家“九五”重点图书  
21世纪新材料丛书

# 复 合 材 料

主编 吴人洁

天 津 大 学 出 版 社

## 内容提要

本书是《21 世纪新材料丛书》之一（国家“九五”重点图书）。本分册展示了一部分新材料、新技术、旨在阐述复合材料未来发展的若干趋势及当前的研究、进展情况。全书共 12 章，包括复合材料新型增强体、传统复合材料的新发展、功能复合材料、水泥基复合材料、仿生和纳米复合材料、复合材料新的设计和制备方法及其可靠性与无损评价、复合材料界面和界面优化设计、复合材料与环境。

本书可供材料领域研究人员和科技人员阅读，也可作为有关专业研究生教材和大学参考书。

## 图书在版编目 (CIP) 数据

复合材料/吴人洁主编. —天津: 天津大学出版社,  
2000.12

(21 世纪新材料丛书/石力开主编)

ISBN 7-5618-1389-9

I. 复… II. 吴… III. 复合材料—教材 IV. TB33

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2000) 第 85616 号

出 版 天津大学出版社

出版人 杨风和

地 址 天津市卫津路 92 号天津大学内 (邮编: 300072)

电 话 发行部: 022-27403647 邮购部: 022-27402742

印 刷 河北新华印刷一厂

发 行 新华书店天津发行所

开 本 880mm×1230mm 1/32

印 张 16.25 插页 1

字 数 492 千

版 次 2000 年 12 月第 1 版

印 次 2000 年 12 月第 1 次

印 数 1~3 400

定 价 32.50 元



新材料是高新技术  
产业的先导

宋健



二〇〇〇年杪

## 21 世纪新材料丛书顾问委员会

主 任 师昌绪  
委 员 (以姓氏笔画为序)  
师昌绪 严东生 李恒德 肖纪美  
林兰英 柯 俊 徐 蓓 颜鸣皋

## 21 世纪新材料丛书编辑委员会

主 任 石力开  
副 主 任 干福熹 吴人洁 左铁镛  
委 员 (以姓氏笔画为序)  
干福熹 王天民 王震西 王占国  
王 焱 左铁镛 石力开 叶恒强  
刘治国 杨大智 吴 锋 吴人洁  
陈难先 陈皓明 欧阳世翕  
郑敏政 金亿鑫 俞耀庭 姚康德  
袁新泉 顾觉生 益小苏 黄伯云  
雷永泉 熊家炯

丛书策划 胡文华

21 世纪新材料丛书  
《复合材料》分册编委会

主 编	吴人洁		
编 委	冯春祥	杜善义	周本濂
	益小苏	漆宗能	

## 序 言

材料是人类一切生产和生活水平提高的物质基础，是人类进步的里程碑。材料对于国民经济建设和国防建设起着重要的作用。新材料是高新技术的基础和先导；本身也能形成很大的高技术产业。所以信息、生物技术和新材料已成为21世纪最重要、最有发展潜力的领域。我国历来对新材料的研究与开发都十分重视，在“十五”规划中新材料是高新技术研究和产业化的重点之一。

1986年我国开始实施国家高新技术研究发展计划（“863”计划），新材料是七个优先发展的领域之一。通过“863”计划的实施，使我国的新材料研究水平有了很大提高，支持了国防和相应的高新技术领域的发展和进步，在新材料的产业化方面也起到了促进和推动作用。通过计划的实施，组织并形成了我国新材料研究与开发的骨干力量，培养出了一大批高水平的年轻科学家和管理专家，形成了一系列有自己特点的研究基地和研究群体。这些成果为保持我国新材料的持续发展打下了坚实的基础。

根据我国高技术新材料领域所取得的成就和国际发展现状，国家高技术新材料领域专家委员会组织编写了一套《21世纪新材料丛书》。丛书对当今新材料领域的几个发展前沿进行了介绍，并展示了材料科学技术发展中的新概念、新理论、新技术、新成果和新产品。这对于规划我国新材料今后

的发展，推动技术创新都有一定的指导和参考价值，也为从事新材料研究开发的人员提供了一本很好的参考书，是一件很有意义的工作。

朱功令

# 前 言

1986 年我国开始组织实施国家高技术研究发展计划 (“863” 计划), 新材料是七个优先发展的领域之一。“863” 计划的实施, 为我国新材料的研究和发展起到了导向和推动作用, 使我国的新材料研究水平有了很大的提高, 支持了国防和相应的高新技术领域的发展和进步, 促进了产业化进程, 培养了一大批高水平的年轻科学家, 形成了一系列有自己特点的研究基地和研究群体。这些成果为保持我国新材料的持续发展打下了坚实的基础。

国家高技术(863)新材料领域专家委员会在组织实施过程中, 积极组织各种学术交流活动, 编辑出版了多种会议论文集, 并支持出版了大量有关新材料方面的专著和工具书。专家委员会于 1992 年组织编写出版了《高技术新材料要览》一书, 还积极支持和参与了《材料科学技术大百科全书》《材料大词典》《材料商品手册》等书的编写出版工作。这些书籍的出版, 为我国材料科学技术界准备了比较完整配套的参考书籍, 对于提高我国的新材料研究发展水平和产业化进程必将产生深远的影响。

为了迎接 21 世纪新材料的蓬勃发展, 新材料领域专家委员会又组织撰写了《21 世纪新材料丛书》(国家“九五”重点图书)。这套丛书包括了新材料当今几个主要的研究热点, 如信息材料、复合材料、新能源材料、生物医用材料、智能材料与智能系统、生态环境材料和材料设计, 以期能引起大家对新材料的关注。应该说明, 这套丛书受篇幅的限制并没有能包括新材料的全部内容。金属材料、精密陶瓷材料、高分子材料没有单独列册, 但仍然是目前工业应用材料的主体。随着研究工作的深入和先进制备技术的应用, 新材料在不断出现, 传统材料的性能也不断地得到改进和提高。纳米科学技术的发展为新材料的发展开拓了一条全新的途径。这些方面的工作留待今后进

行补充。

这套丛书反映了当今材料领域国际前沿的研究水平，体现了前瞻性，展示了21世纪新材料领域的新概念、新理论、新技术和正在开拓中的新研究领域，同时也展示了已经形成的或正在进入产业化的新成果、新产品。这套丛书不仅综合了国外的最新文献资料，而且注意反映了国内的工作成果，特别是“863”计划有关课题的研究开发成果。丛书没有刻意追求学科的完整性和系统性，采取了专题论述的形式，但每本书仍能给出该学科的概貌，具有很大的参考价值。丛书虽然定为专著，但力求做到简明扼要、深入浅出，使具有大专水平的读者(包括管理人员)能阅读，又对相关专业的研究人员有所启发。

丛书各分册的主要内容如下。

《信息材料》分册主要包括：微电子及集成半导体材料、光电子材料、光电子有机材料、信息功能陶瓷材料、信息传感材料、光电子显示材料、光纤通信材料、磁性和磁光存贮材料、高密度光存贮材料、铁电压电材料、非线性光学材料和固体激光材料等。

《复合材料》分册的重点是展示新型复合材料，如仿生复合材料、纳米复合材料、功能复合材料等，还阐述了复合材料新的设计、制备方法和复合技术，如原位复合、自蔓延技术、梯度复合等，并探讨了复合材料的回收再生与资源、环境的协调问题。

《新能源材料》分册主要介绍了当今国际上的研究开发热点，如新型二次电池材料、燃料电池材料、太阳能电池材料和核能材料。

《生物医用材料》分册介绍了组织工程和人工器官材料，包括硬组织修复与重建材料、软组织修复与重建材料，此外还介绍了生物智能材料、可降解与吸收材料、控制释放材料等。

《智能材料与智能系统》分册在综述材料智能化、智能材料与系统发展及应用前景的基础上，阐述了智能材料的仿生构思、智能材料中的光纤传感系统、形状记忆合金、压电/铁电材料、无机非金属材料、电磁流变液、超磁致伸缩材料与智能高分子材料及智能结构等的应用。

《生态环境材料》分册阐述了生态环境材料与可持续发展的关系



及协调性评价等问题，介绍了金属类生态环境材料、无机非金属类和高分子类生态环境材料以及生物环境材料等。

《材料设计》分册综述了材料设计的发展概况、材料设计的主要途径、主要计算方法以及国外的研究动态与展望等。本书也充分反映了我国科学家近年来在材料设计方面的研究成果和取得的进展。

参加撰写这套丛书的有全国百余位在材料领域有造诣的专家和教授，其中包括十多位院士。他们长期工作在材料科研和教学的第一线，知识渊博，经验丰富，与国际科学界有着广泛的联系。这样的作者群体保证了这套丛书的质量和水平。

丛书顾问委员会对本书的出版给与了全面的指导和关怀，从丛书的定位和特色、各分册的选题和主编的聘任，一直到每个分册的主要内容等都进行了具体的指导。这也是这套丛书能顺利编辑出版的一个重要的保证。

这套丛书已列入国家“九五”重点图书出版规划。天津大学出版社负责丛书的编辑和出版工作，为此做了大量认真细致的工作。他们和编委会及作者密切配合，严格把关，工作精益求精，为保证这套丛书在文字、版面及印刷等方面的高质量而作出了很大努力。

国家高技术(863)新材料领域专家委员会

首席科学家

石力开

## 主 编 简 介



**吴人洁** 1927 年生于江苏省南通。上海交通大学教授，博士生导师。历任上海交通大学复合材料研究所所长，中国复合材料学会副理事长，中国材料研究学会副理事长，国务院学位委员会评审组成员，国家科技委员会复合材料专家组组长等职。

早期从事高分子物理研究，完成多项新材料及构建的研制任务，如东方红一号卫星部件等。80 年代初开始从事金属基复合材料的研究，是中国该研究领域的开拓者之一。曾完成国家重大科技攻关项目和高科技、国家自然科学基金项目。获全国科技大会奖、国防科工委科技成果二等奖、中国科学院重大成果奖及一、二等成果奖多项。主编著作四部，并在国内外期刊及会议论文集上发表学术论文 300 余篇。

## 主要作者简介（按章序排名）

**罗益锋**（男，1937—）教授级高级工程师，全国人大代表。现任北京化工集团经济技术信息研究所副所长、全国特种合成纤维信息中心主任、《高科技纤维与应用》杂志主编等职。曾参与编写各种书籍、辞典等 20 余种，发表论文百余篇，先后获国家、部级及北京市科技进步奖和科技情报成果奖 32 项，被评为全国劳模并获得全国五一劳动奖章。

**冯春祥**（男，1939—）国防科学技术大学教授，博士生导师。中国材料研究学会理事、中国空间科学学会理事。主要从事高分子及有机硅聚合物方面的教学与研究工作，先后开发研制出连续碳化硅纤维、连续含钛碳化硅纤维及陶瓷基复合材料等，是国家“863”计划复合材料用高性能增强剂专题负责人。先后获国家科技进步三等奖和部级科技进步一、二、三等奖等。发表学术论文 90 余篇，出版著作 2 部。

**益小苏**（男，1953—）浙江大学教授，博士生导师。联邦德国工学硕士及工学博士。现任北京航空材料研究院副总工程师及先进复合材料国防科技重点实验室主任，国家高技术（863）新材料领域专家委员会委员等职。曾被评为全国科教十杰青年。主要从事高性能结构复合材料、功能复合材料、生物与天然高分子材料等方面的研究工作。先后获中国首届青年科技奖、国家教委科技进步三等奖和航空部科技进步二等奖等，发表学术论文 100 多篇。

**江东亮**（男，1937—）中国科学院上海硅酸盐所研究员，国际陶瓷科学院院士。1960 年毕业于南京工学院，1981～1983 年赴美国密执安大学做访问学者。现任中国材料学会副理事长、高性能陶瓷和超微结构国家实验室主任等职。主要从事高性能陶瓷和陶瓷基复合材料方面的研究工作，近年来开展了材料微结构仿生设计、制备科学及生物材料等相关研究。先后获国家科技进步三等奖，中国科学院科技进步一等奖 1 项、二等奖 3 项和中科院自然科学二等奖 1 项等，并发表学术论文 160 余篇。

**漆宗能**（男，1934—）中国科学院化学所研究员。1984～1986 年赴美

国麻省大学做访问学者，1993 年赴澳大利亚联邦科工院(CSIRO)高分子所做高级访问学者。现任北京市高分子材料高新技术实验室首席科学家、中国化学会理事、中国材料研究学会理事、工程塑料国家工程研究中心科技委主任等职。主要从事高分子合金增强、增韧机理及聚合物纳米复合材料方面的研究工作。发表学术论文 120 余篇，发明专利 5 项，出版专著和译著 5 本。

**吴科如** (男, 1937— ) 同济大学教授, 博士生导师。1963 年同济大学研究生毕业, 1981~1982 年赴德国 Darmstadt 大学做访问学者。现任同济大学混凝土材料研究国家重点实验室主任。主要从事水泥基复合材料、高性能混凝土及新型建筑材料方面的研究开发、工作。发表学术论文 100 余篇, 主编和参编专著多部, 先后获国家科技进步三等奖、部委级和上海市科技进步二、三等奖 5 项。

**周本灏** (男, 1931—2000) 中国科学院院士, 中国科学院金属研究所研究员。1952 年毕业于清华大学, 1981~1982 年赴美国康州大学从事研究工作。曾任中国科学院国际材料物理中心副主任, 中国科学院材料科学技术委员会委员, 西北工业大学和东北大学兼职教授等。主要研究方向是在材料物理领域内从理论和实验两方面研究瞬态加热下固体中发生的非平衡微观过程; 通过仿生分析了解生物材料的结构与反应, 以改进复合材料的设计与制备, 并通过仿生处理将两方面工作结合起来。先后获国家科技进步二等奖, 中国科学院科技进步一等奖 3 项、二等奖 4 项、三等奖 3 项, 参加的项目获国家科技进步特等奖等; 此外发表学术论文 180 余篇, 其中被 SCI 收录 60 多篇。

**张联盟** (男, 1955— ) 武汉工业大学教授, 博士生导师。1986 年获硕士学位, 1996 年获日本东北大学工学博士学位。现任武汉工业大学材料科学与工程学院院长, 日本东北大学客座教授等。主要从事材料的复合与加工新技术领域的研究工作。作为项目负责人, 先后承担了国家“863”计划项目、国家自然科学基金项目及省委重点科研课题多项。发表学术论文 80 余篇、专著 2 本, 获省、部级科技进步奖 3 项。

**张佐光** (男, 1952— ) 北京航空航天大学教授, 博士生导师。在北京航空航天大学获工学硕士和工学博士学位。现任北航材料系副主任, 北京市复

合材料高技术实验室主任和中国复合材料常委理事、副秘书长。主要从事功能复合材料、复合材料低成本技术、复合材料综合性能评价等方面的研究工作。先后主持了国家自然科学基金、国家“863”计划项目及其他重点科研课题。先后获部级以上科技奖6项，发表学术论文70余篇。

**张志谦**（男，1934—）哈尔滨工业大学教授，博士生导师。1981年赴日本千叶工业大学做访问学者。现任哈尔滨工业大学复合材料研究所副所长，曾任国家自然科学基金委评委。主要从事聚合物基复合材料界面基础理论及表面与界面表征等方面的研究工作。承担了国家“863”计划、国家自然科学基金委及国防科学工委等多项科研任务。先后获部级科技成果奖多项，发表学术论文近百篇。

**张国定**（男，1936—）上海交通大学教授，博士生导师。1989年赴美国麻省理工学院做访问学者。历任上海交通大学材料科学系主任、复合材料研究所所长、金属基复合材料国家重点实验室主任等。主要从事金属基复合材料、金属基复合材料界面及性能等方面的研究工作。曾主持多项国家自然科学基金项目、国家“863”计划项目等，取得许多成果，获2项国家专利并发表学术论文80余篇及专著等。

**杜善义**（男，1938—）中国工程院院士，哈尔滨工业大学教授，博士生导师。现任哈尔滨工业大学复合材料研究所所长等职。主要从事先进复合材料结构的设计、分析、评价及复合材料力学、细观力学与断裂力学、智能材料系统与结构等方面的研究工作，解决了多项理论和应用技术的关键问题。先后获国家科技进步三等奖、国家级教学成果二等奖、部级科技一等奖3项、二等奖4项，并获光华科技基金一等奖和航天奖等，发表学术论文150余篇及著作10部。

**吴林志**（男，1963—）哈尔滨工业大学教授，博士生导师。在哈尔滨工业大学获博士学位。现任中国力学学会固体力学专业委员会委员、《力学学报》编委。主要从事复合材料结构分析、细观力学理论等方面研究工作。获国家教育部科技进步基础类一等奖、航天工业总公司科技进步二等奖、霍英东教育基金青年教师三等奖，发表学术论文40余篇。

# 目 录

<b>第 1 章 复合材料发展概况及趋势</b> .....	吴人洁( 1 )
1.1 复合材料的分类和品种 .....	( 2 )
1.1.1 高性能增强体 .....	( 3 )
1.1.2 聚合物基复合材料 .....	( 6 )
1.1.3 金属基复合材料 .....	( 9 )
1.1.4 无机非金属基复合材料 .....	( 11 )
1.1.5 功能复合材料 .....	( 13 )
1.2 复合材料在 21 世纪中应起的作用 .....	( 13 )
1.2.1 对信息技术提供服务 .....	( 14 )
1.2.2 对提高人类生活质量做出贡献 .....	( 15 )
1.2.3 在解决资源短缺和能源危机方面的贡献 .....	( 17 )
1.2.4 复合材料对治理环境可起的作用 .....	( 19 )
1.3 复合材料新的生长点和有待深入研究、开拓的问题 ...	( 20 )
1.3.1 未来复合材料发展的新领域 .....	( 20 )
1.3.2 基础理论、设计和制备方法的深化、开拓与创新 .....	( 23 )
<b>第 2 章 新型增强体</b> .....	罗益锋 冯春祥( 26 )
2.1 新型纤维增强体典型品种及性能 .....	( 26 )
2.2 聚对位芳酰胺纤维增强体 .....	( 29 )
2.2.1 提高芳酰胺强度与模量 .....	( 30 )
2.2.2 探索最佳的芳酰胺共聚组分 .....	( 31 )
2.2.3 聚芳酰胺(芳纶)纤维制备工艺技术 .....	( 32 )
2.2.4 聚芳酰胺纤维性能的改进 .....	( 33 )
2.2.5 聚芳酰胺纤维的其他研究 .....	( 34 )
2.2.6 新型芳纶在复合材料中的应用 .....	( 35 )

2.3	全芳族聚酯纤维 .....	( 37 )
2.3.1	芳聚酯共聚组分的研究 .....	( 38 )
2.3.2	芳聚酯成纤及热处理工艺的研究 .....	( 39 )
2.3.3	用海岛纺丝法制备芳聚酯纸 .....	( 41 )
2.4	聚对亚苯基苯并双噁唑纤维 .....	( 41 )
2.4.1	与其他纤维的比较 .....	( 41 )
2.4.2	合成工艺路线 .....	( 43 )
2.4.3	目前改进的工艺研究 .....	( 43 )
2.5	超高相对分子质量聚乙烯纤维增强体 .....	( 45 )
2.5.1	超高相对分子质量聚乙烯纤维的制造技术 .....	( 46 )
2.5.2	超高相对分子质量聚乙烯纤维的表面处理 .....	( 47 )
2.5.3	超高相对分子质量聚乙烯纤维的应用 .....	( 48 )
2.6	碳(石墨)纤维 .....	( 49 )
2.6.1	聚丙烯腈基碳纤维 .....	( 50 )
2.6.2	粘胶基碳纤维 .....	( 59 )
2.6.3	沥青基碳纤维 .....	( 60 )
2.6.4	气相生长碳纤维及碳(石墨)晶须 .....	( 63 )
2.7	含硅化合物系列纤维 .....	( 64 )
2.7.1	SiC 纤维 .....	( 64 )
2.7.2	Si-M-C-O 系列纤维 .....	( 69 )
2.7.3	SiC 晶须 .....	( 72 )
2.7.4	氮化硅纤维 .....	( 72 )
2.8	氧化铝系列纤维 .....	( 74 )
2.8.1	氧化铝系列纤维的特性 .....	( 74 )
2.8.2	连续氧化铝纤维的制备方法 .....	( 76 )
2.9	特种玻璃纤维 .....	( 77 )
2.9.1	铝-镁-硅玻璃纤维 .....	( 77 )
2.9.2	硅-铝-镁-钙玻璃纤维 .....	( 77 )
2.9.3	高硅氧玻璃纤维和石英玻璃纤维 .....	( 78 )
2.10	硼纤维 .....	( 78 )



2.10.1	制造工艺	( 78 )
2.10.2	性能及应用	( 79 )
2.11	新型晶须	( 80 )
2.11.1	硼酸铝晶须	( 80 )
2.11.2	其他新型晶须	( 81 )
参考文献		( 82 )

### 第3章 传统复合材料的新发展····· 益小苏( 86 )

3.1	航空用先进树脂基复合材料的发展	( 86 )
3.1.1	先进复合材料在飞机上的应用	( 87 )
3.1.2	材料技术的进展	( 88 )
3.1.3	低成本复合制造技术的进展	( 95 )
3.2	热塑性片材与热塑性树脂基复合材料	( 102 )
3.2.1	概况	( 102 )
3.2.2	纤维与热塑性树脂的浸渍复合	( 105 )
3.2.3	由片材制造成品的成型工艺	( 108 )
3.2.4	GMT片材在汽车工业中的应用	( 111 )
3.3	熔体自发(无压)浸渗制备金属基复合材料	( 111 )
3.3.1	金属熔体自发渗入制备复合材料的原理及方法	( 111 )
3.3.2	金属熔体对高温金属粉体预制件的自发渗入行为	( 114 )
3.3.3	自发渗入制备陶瓷颗粒增强金属基复合材料的研究现状	( 117 )
3.3.4	铁族硅化物自发渗入SiC(p)预制件复合材料的制备	( 119 )
3.3.5	TiC增强Ni <sub>3</sub> Al复合材料的无压浸渗制备	( 122 )
3.3.6	熔体自发浸渗制备金属基复合材料展望	( 124 )
3.4	陶瓷基层状复合材料	( 126 )
3.4.1	陶瓷制品的仿生结构构思	( 126 )
3.4.2	材料体系和制备技术	( 127 )
3.4.3	陶瓷基层状复合材料的结构和性能	( 129 )

3.4.4 陶瓷基层状复合材料的强韧化机制 .....	(135)
3.4.5 陶瓷基层状复合材料的发展方向 .....	(137)
3.5 传统复合材料的发展动向与展望 .....	(138)
参考文献 .....	(142)

## 第4章 功能复合材料..... 吴人洁(145)

4.1 功能复合材料的设计原则 .....	(148)
4.1.1 功能复合材料设计特点 .....	(148)
4.1.2 功能复合材料类别及应用情况 .....	(149)
4.1.3 功能复合材料的发展趋势 .....	(151)
4.2 压电复合材料 .....	(151)
4.2.1 压电复合材料类型及制备方法 .....	(152)
4.2.2 压电复合材料的研究进展 .....	(156)
4.3 导电复合材料 .....	(158)
4.3.1 聚合物基导电复合材料 .....	(158)
4.3.2 其他类型导电复合材料 .....	(162)
4.3.3 超导复合材料 .....	(164)
4.3.4 应用及展望 .....	(165)
4.4 磁性复合材料 .....	(166)
4.4.1 磁性材料的分类 .....	(166)
4.4.2 磁性复合材料种类及性质 .....	(166)
4.4.3 磁性复合材料的应用 .....	(169)
4.5 摩擦功能复合材料 .....	(171)
4.5.1 摩阻复合材料 .....	(171)
4.5.2 减摩复合材料 .....	(173)
4.6 阻尼功能复合材料 .....	(177)
4.6.1 复合材料的阻尼性能 .....	(177)
4.6.2 阻尼复合材料展望 .....	(181)
4.7 其他功能材料 .....	(182)
4.7.1 热功能复合材料 .....	(182)

4.7.2	光功能复合材料 .....	(185)
4.7.3	声功能复合材料 .....	(186)
4.8	机敏复合材料与智能复合材料 .....	(186)
4.8.1	机敏复合材料简介 .....	(186)
4.8.2	机敏复合材料的研究现状及应用 .....	(189)
4.8.3	机敏复合材料的发展方向和前景 .....	(192)
	参考文献 .....	(193)

## 第5章 水泥基复合材料..... 吴科如(197)

5.1	高性能混凝土 .....	(197)
5.1.1	工艺原理与配制技术 .....	(198)
5.1.2	微观结构和特性 .....	(199)
5.1.3	高性能混凝土的工程应用 .....	(201)
5.2	纤维增强水泥基复合材料 .....	(202)
5.2.1	超细颗粒致密体系基材和密实化增强混凝土 .....	(203)
5.2.2	经设计的水泥基复合材料 .....	(208)
5.3	聚合物水泥基复合材料 .....	(210)
5.4	水泥基功能复合材料和智能复合材料 .....	(214)
5.4.1	水泥基功能复合材料 .....	(214)
5.4.2	水泥基智能和机敏复合材料 .....	(217)
	参考文献 .....	(221)

## 第6章 仿生复合材料 ..... 周本濂(224)

6.1	材料仿生探索的提出 .....	(224)
6.2	通过仿生分析探索生物材料的优良特性 .....	(225)
6.3	复合材料的仿生设计、制备和处理 .....	(227)
6.3.1	当前材料仿生研究的一些新动向 .....	(227)
6.3.2	复合材料的仿生设计 .....	(230)
6.3.3	复合材料仿生制备的新途径探索 .....	(233)
6.3.4	材料改性和恢复的非平衡仿生处理可能性 .....	(247)

6.4	改性生物材料的实用化尝试 .....	(254)
6.5	材料仿生研究的方法论问题与新途径探索 .....	(256)
6.5.1	关于仿生研究的方法论问题 .....	(256)
6.5.2	材料仿生研究的新途径探索 .....	(257)
	参考文献 .....	(258)
<b>第7章</b>	<b>纳米复合材料 .....</b>	<b>江东亮 漆宗能(262)</b>
7.1	概述 .....	(262)
7.2	纳米粉体的合成 .....	(263)
7.2.1	纳米粉体的物理制备方法 .....	(263)
7.2.2	纳米粉体的化学制备方法 .....	(265)
7.2.3	化学气相法 .....	(266)
7.2.4	纳米粉体的表征方法 .....	(267)
7.3	纳米固体材料和纳米-纳米复合材料 .....	(267)
7.3.1	纳米固体材料的制备 .....	(269)
7.3.2	纳米复合材料的制备 .....	(270)
7.4	纳米-微米复合材料 .....	(272)
7.4.1	纳米-微米复合材料的制备 .....	(273)
7.4.2	纳米-微米复合材料的性能 .....	(274)
7.5	溶胶-凝胶法制备有机-无机纳米复合材料 .....	(276)
7.5.1	溶胶-凝胶法的基本原理 .....	(277)
7.5.2	溶胶-凝胶的工艺流程 .....	(278)
7.5.3	制备有机-无机纳米复合材料 .....	(279)
7.5.4	溶胶-凝胶法制备的 OINC 的结构特征与性能 .....	(285)
7.5.5	OINC 的应用及展望 .....	(286)
7.6	插层复合法制备有机-无机纳米复合材料 .....	(287)
7.6.1	原理和分类 .....	(287)
7.6.2	层状硅酸盐 .....	(289)
7.6.3	层状硅酸盐的表面修饰 .....	(290)
7.6.4	插层复合的热力学分析 .....	(292)

7.6.5 插层复合的动力学分析 .....	(294)
7.6.6 聚合物/层状硅酸盐纳米复合物的结构与性能 .....	(295)
7.6.7 插层复合法制备功能性纳米复合材料 .....	(300)
参考文献 .....	(301)

## 第8章 材料复合新技术..... 张联盟(305)

8.1 概述 .....	(305)
8.2 原位复合技术 .....	(306)
8.2.1 原位复合技术的产生和发展 .....	(306)
8.2.2 几种原位复合技术 .....	(307)
8.3 自蔓延复合技术 .....	(319)
8.3.1 自蔓延复合技术的形成与发展 .....	(319)
8.3.2 几种自蔓延复合技术 .....	(321)
8.3.3 自蔓延复合技术中的结构控制方法 .....	(327)
8.4 梯度复合技术 .....	(330)
8.4.1 梯度功能材料的产生与发展 .....	(330)
8.4.2 梯度材料的显微结构特征与研究任务 .....	(331)
8.4.3 梯度复合技术与结构控制方法 .....	(333)
8.5 其他复合新技术 .....	(346)
8.5.1 分子自组装技术 .....	(347)
8.5.2 超分子复合技术 .....	(348)
参考文献 .....	(349)

## 第9章 复合材料可靠性与无损评价..... 张佐光(353)

9.1 复合材料可靠性问题 .....	(353)
9.1.1 可靠度描述 .....	(353)
9.1.2 复合材料可靠性控制的复杂性 .....	(355)
9.1.3 复合材料可靠性存在的问题 .....	(356)
9.2 从组分材料入手提高复合材料可靠性 .....	(358)
9.2.1 复合材料性能的分散性 .....	(358)

9.2.2	纤维拉伸强度的分散性 .....	(359)
9.2.3	基体对复合材料性能稳定性的影响 .....	(360)
9.3	从控制工艺质量入手提高复合材料可靠性 .....	(361)
9.3.1	影响复合材料性能的工艺因素及形成的缺陷 .....	(361)
9.3.2	固化工艺实时监控 .....	(363)
9.3.3	RTM 工艺对复合材料质量可靠性的影响 .....	(365)
9.4	环境条件下的可靠性评价 .....	(368)
9.4.1	湿热条件对复合材料性能的影响 .....	(369)
9.4.2	腐蚀性介质对复合材料性能的影响 .....	(371)
9.4.3	冲击载荷对复合材料可靠性的影响 .....	(372)
9.5	复合材料的无损检测方法 .....	(373)
9.5.1	通用超声波检测法 .....	(373)
9.5.2	超声技术的新方法 .....	(374)
9.5.3	其他检测方法 .....	(375)
9.6	复合材料质量评价与监控 .....	(377)
9.6.1	原材料质量控制 .....	(377)
9.6.2	制备过程的质量控制 .....	(378)
9.6.3	复合材料质量的评价 .....	(380)
参考文献 .....		(382)

## 第 10 章 复合材料界面和界面优化设计 ..... 张志谦 张国定(385)

10.1	复合材料界面的概念 .....	(385)
10.2	聚合物基复合材料界面及改性方法 .....	(386)
10.2.1	改善聚合物基复合材料的原则 .....	(386)
10.2.2	几种聚合物基复合材料的形式及改善界面的途径 .....	(389)
10.2.3	混杂纤维复合材料的界面 .....	(398)
10.3	金属基复合材料界面 .....	(399)
10.3.1	金属基复合材料界面结构及界面反应 .....	(400)
10.3.2	金属基复合材料界面对性能的影响 .....	(405)

10.3.3 金属基复合材料界面优化及界面反应控制的途径	(409)
10.4 复合材料界面表征	(412)
10.4.1 界面形态及界面层结构的表征	(412)
10.4.2 界面结合强度的表征	(413)
10.4.3 衍射法对界面残余应力的表征	(420)
10.4.4 增强体表面性能的表征	(421)
10.5 复合材料界面设计优化的系统工程	(422)
参考文献	(424)

<b>第 11 章 复合材料与环境</b>	吴人洁(427)
11.1 环境对材料的要求	(427)
11.1.1 地球生态环境恶化	(427)
11.1.2 环境要求的材料	(428)
11.1.3 复合材料与环境关系评价	(430)
11.2 复合材料的回收与再生	(431)
11.2.1 复合材料的再生	(431)
11.2.2 复合材料的回收	(437)
11.2.3 复合材料在制备过程中的节能作用	(442)
11.3 废弃物构成的复合材料	(446)
11.3.1 处理废弃物的前期技术	(447)
11.3.2 利用固体废弃物构成复合材料	(449)
11.4 发展与环境友善的“绿色复合材料”的途径	(451)
11.4.1 可降解的各种聚合物基体与增强体的复合材料	(451)
11.4.2 仿生物陶瓷基体的复合材料	(454)
参考文献	(455)

<b>第 12 章 复合材料设计的新途径</b>	杜善义 吴林志(458)
12.1 复合材料的可设计性	(458)
12.1.1 复合材料的宏观、细观和微观结构特征	(459)



12.1.2	复合材料的可设计性·····	(460)
12.1.3	复合材料结构设计面临的问题·····	(461)
12.2	复合材料设计的基本思想·····	(462)
12.2.1	复合材料的设计条件·····	(464)
12.2.2	复合材料的选材和成型工艺·····	(465)
12.2.3	复合材料的一体化设计——材料—工艺—设计 ···	(467)
12.2.4	复合材料及其结构的软设计·····	(468)
12.3	复合材料的宏观、细观及微观设计·····	(469)
12.3.1	细观力学的研究内容及方法·····	(470)
12.3.2	复合材料的细观力学及宏观力学分析·····	(471)
12.3.3	复合材料细、微观设计·····	(472)
12.3.4	复合材料结构设计·····	(481)
12.4	复合材料及其结构的虚拟设计·····	(485)
12.4.1	虚拟技术的基本概念及特点·····	(485)
12.4.2	复合材料分析(数学)模型的建立·····	(486)
12.4.3	复合材料的虚拟设计·····	(487)
参考文献	·····	(492)

# 第 1 章 复合材料发展概况及趋势

吴人洁

材料的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；砂石和水泥基体复合的混凝土也有很长历史。19 世纪末复合材料开始进入工业化生产。20 世纪 60 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。图 1-1 示出复合材料与其他单质材料力学性能的比较。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(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

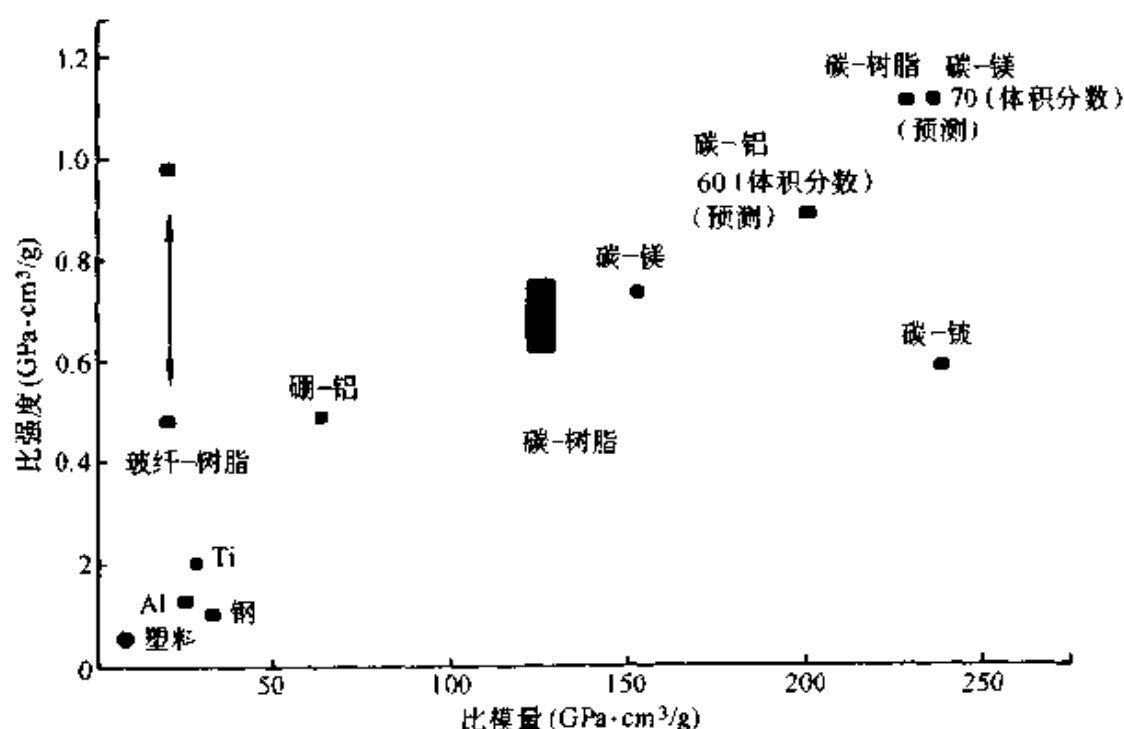


图 1-1 复合材料与其他材料的比强度与比模量的对比图

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 世纪将是进入复合材料的时代。

复合材料包括的类型、品种很多，受篇幅所限，本书仅向读者展示复合材料中一部分新材料、新工艺，包括未来复合衬料发展的新领域、复合材料新的设计和制备方法等。

本章将向读者简要介绍复合材料的基本知识和本书的基本内容。

## 1.1 复合材料的分类和品种<sup>[1]</sup>

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所组成。复合材料可经设计，即通过对原材料的选择、各组元分布设计和工艺条件的保证等，使原组分材料优点互补，因而呈现了出色的综合性能。

复合材料按性能高低分为常用复合材料和先进复合材料。先进复合材料是以碳、芳纶、陶瓷等纤维和晶须等高性能增强体与耐高温的高聚物、金属、陶瓷和碳(石墨)等构成的复合材料。这类材料往往用于各种高技术领域中用量少而性能要求高的场合。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，而功能材料有广阔的发展前途。预计 21 世纪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作承力和次承力结构，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。

结构复合材料基本上由增强体与基体组成。增强体承担结构使用中的各种载荷，基体则起到粘接增强体予以赋形并传递应力和增韧的作用。复合材料所用基体主要是有机聚合物，也有少量金属、陶瓷、水泥及碳(石墨)。结构复合材料通常按不同的基体来分类，如图 1-2 所示。在某些情况下也以增强体的形状来分类，这种分类适用于各种基体，见图 1-3。

## 2 复合材料

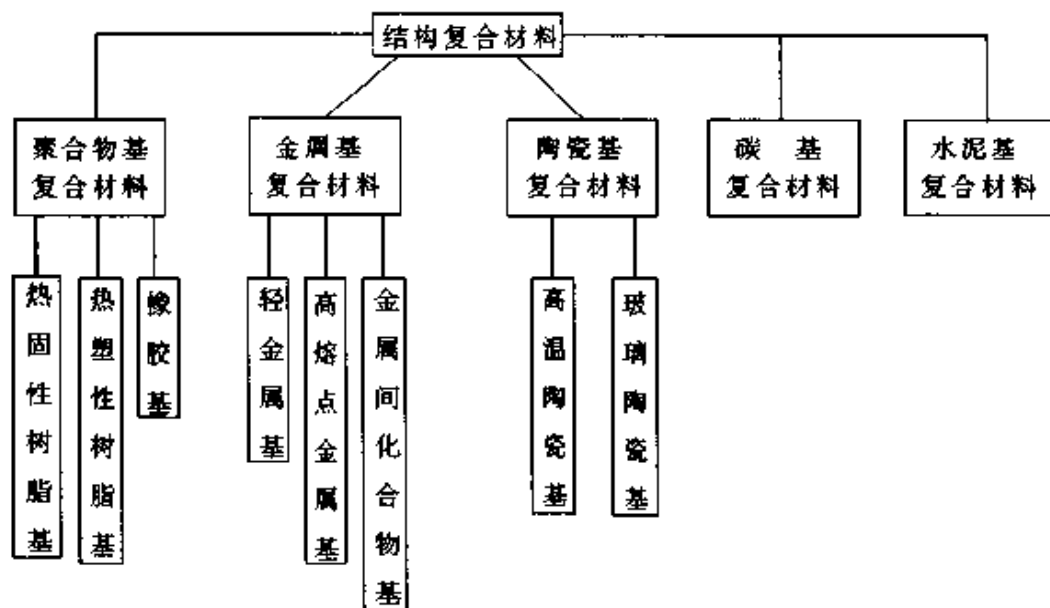


图 1-2 结构复合材料按不同基体分类

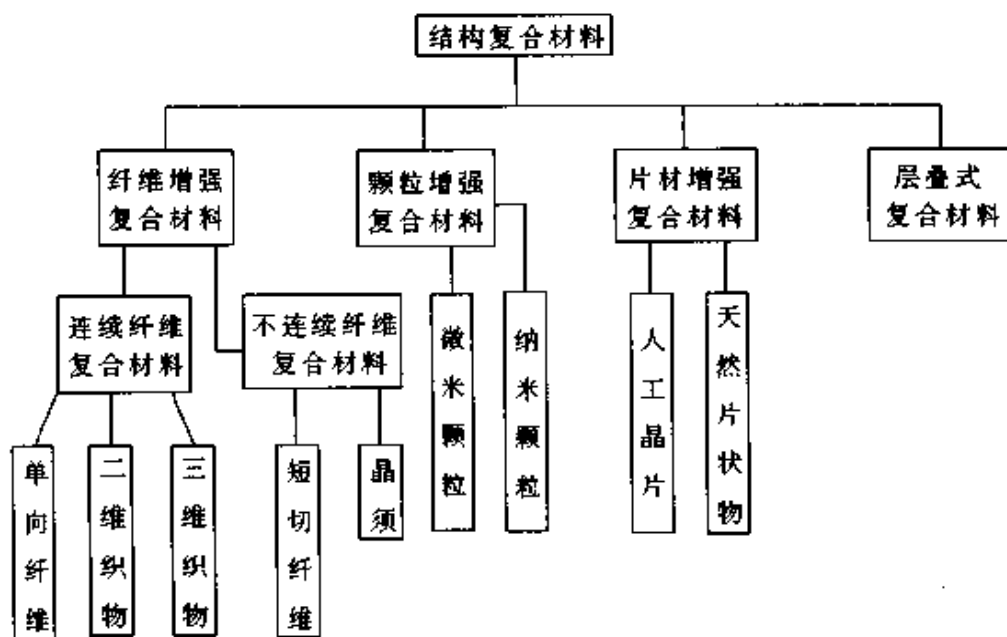


图 1-3 结构复合材料按不同增强体形式分类

### 1.1.1 高性能增强体

增强体是高性能结构复合材料的关键组分,在复合材料中起着增加强度、改善性能的作用。增强体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)。虽然可用作增强体的材料品目繁多,但是,先进复合材料必须用高性能纤维以及用这些纤维制成的二维、三维织物作为增强体。图1-4示出一些常用纤维增强体的强度和模量(包括无机非金属和聚合物纤维)。从图中不难看出,高强度碳纤维和高模量碳纤维是出类拔萃的,碳化硅纤维、硼纤维和有机聚合物的聚芳酰胺、超高分子量聚乙烯与聚苯并双噁唑等纤维具有很好的力学性能。下面简单介绍几种典型的高性能纤维增强体,详细内容参见第2章。

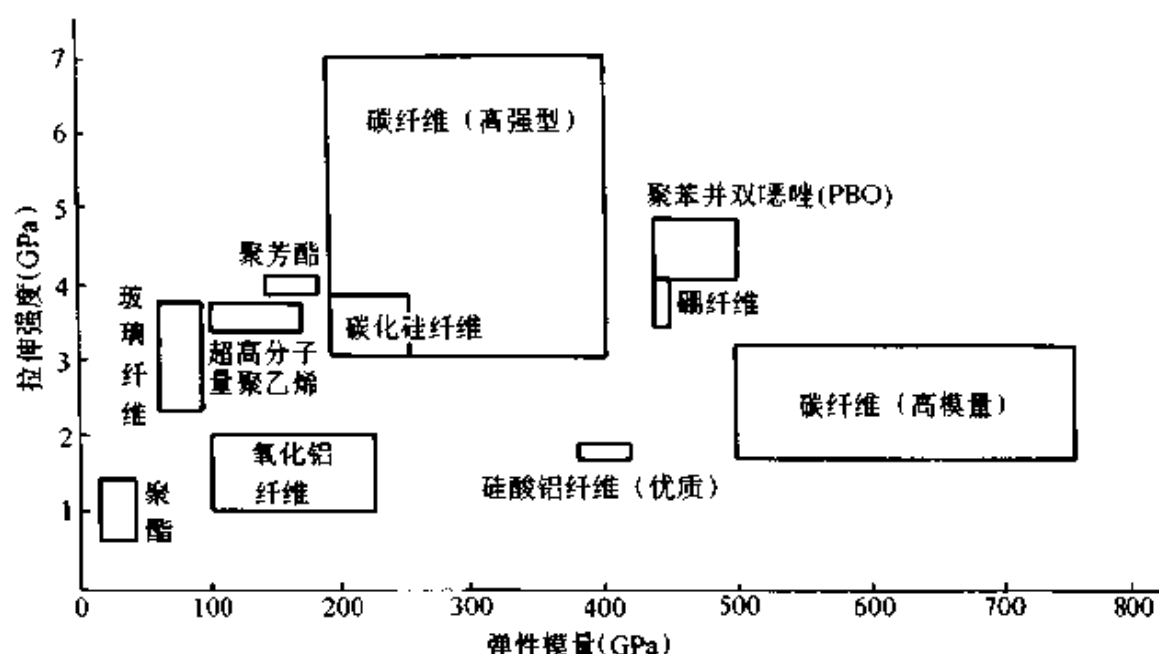


图 1-4 各种纤维增强体的拉伸强度和弹性模量

### 1) 碳纤维

碳纤维是先进复合材料最常用的增强体。一般采用有机先驱体进行稳定化处理,再在  $1\,000^{\circ}\text{C}$  以上高温和惰性保护气氛下碳化,成为具有六元环碳结构的碳纤维。这样的碳纤维强度很高但还不是完整的石墨结构,即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  $2\,800^{\circ}\text{C} \sim 3\,000^{\circ}\text{C}$  处理,就可以提高结构的规整性,晶粒长大为石墨纤维,此时纤维的弹性模量进一步提高但强度却有所下降。商品碳纤维的强度可达  $3.5\text{ GPa}$  以上,模

量则为 200 GPa 以上，最高可达 920 GPa。

## 2) 高强有机纤维

高强、高模有机纤维通过两种途径获得。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。例如，聚芳酰胺、聚芳酯和芳杂环类聚合物(聚对苯撑双噁唑)经过干湿法液晶纺丝法制成分子高度取向的纤维。另一途径是合成超高分子量的柔性链聚合物，如聚乙烯。由分子中的 C—C 链伸直，提供强度和模量。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(杜邦公司生产)，强度为 2.8 GPa，模量为 104 GPa。虽然比不上碳纤维，但由于其密度仅为  $1.45 \text{ g/cm}^3$ ，比碳纤维的  $1.8 \text{ g/cm}^3 \sim 1.9 \text{ g/cm}^3$  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，强度为 4.4 GPa、模量为 157 GPa、密度为  $0.97 \text{ g/cm}^3$ ，但其耐温性较差，影响了它在复合材料中的广泛使用。最近开发的芳杂环类的聚对苯撑双噁唑纤维，尚处于试产阶段，其性能具有吸引力，它的强度高达 5.3 GPa、模量为 250 GPa、密度为  $1.58 \text{ g/cm}^3$ ，且耐 600℃ 高温。但是这类纤维和芳酰胺一样均属液晶态结构，都带有抗压性能差的缺点，有待于改善。然而从发展的角度来看，这种纤维有应用前景，受到关注。

## 3) 无机纤维

无机纤维的特点是高熔点，特别适合与金属基、陶瓷基或碳基形成复合材料。中期工业化生产的是硼纤维，它借助化学气相沉积(CVD)的方法，形成直径为  $50 \mu\text{m} \sim 315 \mu\text{m}$  的连续单丝。硼纤维强度为 3.5 GPa、模量约 400 GPa、密度约  $2.5 \text{ g/cm}^3$ 。这种纤维由于价格昂贵而暂时停止发展。取而代之的是碳化硅纤维，它也用 CVD 法生产，但其芯材已由钨丝改用碳丝，形成直径为  $100 \mu\text{m} \sim 150 \mu\text{m}$  的单丝，其强度为 3.4 GPa、模量为 400 GPa、密度为  $3.1 \text{ g/cm}^3$ 。另一种碳化硅纤维是用有机体的先驱纤维烧制成的。该种纤维直径仅为  $10 \mu\text{m} \sim 15 \mu\text{m}$ ，强度为 2.5 GPa~2.9 GPa、模量为 190 GPa、密度为  $2.55 \text{ g/cm}^3$ 。无机纤维类还有氧化铝纤维、氮化硅纤维等，但产

量较小。

### 1.1.2 聚合物基复合材料<sup>[2]</sup>

聚合物基复合材料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。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。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。热塑性聚合物即通称的塑料,该种聚合物(基本上是线形聚合物)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形,并在冷却后硬化固定。这类聚合物一般软化点较低(目前也有高软化点的品种),容易变形,但可再加工使用。在第3章将介绍聚合物基复合材料的新进展,此处仅对其一般内容作简要介绍。

#### 1.1.2.1 热固性聚合物基复合材料

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,因此这类复合材料成为当前的主要品种。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(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,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℃左右)和高温固化(170℃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,然后在脱离模具的自由



状态下加热后固化定型，受到很大关注。

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，因而耐温性好；酚醛环氧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( $100^{\circ}\text{C} \sim 150^{\circ}\text{C}$ )和后固化( $150^{\circ}\text{C} \sim 250^{\circ}\text{C}$ )，则最高可耐  $250^{\circ}\text{C}$  的温度。这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  $-55^{\circ}\text{C} \sim 177^{\circ}\text{C}$  温度范围内使用，并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的复合材料。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。最近用 N-炔丙基作为端基的树脂(AL-600)制成的复合材料，可在  $316^{\circ}\text{C}$  时保持 76% 的弯曲强度。这类树脂基的复合材料可供  $260^{\circ}\text{C}$  以下长期使用。但是该种复合材料需在高压( $1.0 \text{ MPa} \sim 1.5 \text{ MPa}$ )和高温( $270^{\circ}\text{C} \sim 340^{\circ}\text{C}$ )下进行长时间的固化，使用受到限制，是目前努力改善的方向。

### 1.1.2.2 热塑性聚合物基复合材料

热塑性聚合物基复合材料发展较晚，从目前产量来看，似乎远比不上热固性复合材料，但这类复合材料具有不少热固性材料所不具备的优点，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；最突出的是可以重复再加工，而且工艺过程短，成型效率高。

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，才能进一步加工成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粘度也很高，因此带来预浸的难度。现用的预浸方法有：①薄膜法，将聚合物膜与增强体无纬布、织物、毡等交替层叠，再用热滚筒或热履带热压成连续片材；②溶液法，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；③熔融法，以聚合物熔体对增强体进行浸渍；④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；⑤纤维法，将聚合物先纺成纤维再与增强体交织，然后热压；⑥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，再切成粒料。重要品种叙述如下。

#### 1) 聚丙烯基复合材料

聚丙烯是通用大品种塑料，产量很大，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并为半结晶的结构体，熔点为  $176^{\circ}\text{C}$ ；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料(纤维体积分数一般低于 40%)，制成的复合材料比未增强塑料的相应性能提高一倍左右，同时制品收缩率低、热稳定性明显提高(变形温度可达  $150^{\circ}\text{C}$ )。由于该种复合材料原料来源丰富，力学及电学性能良好，特别因价格相对低廉、加工方便，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。聚酰胺类的品种较多，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，多数仍是玻璃纤维布和毡（特别是连续毡）。用熔融法制成片材（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。制成复合材料后能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，此外也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℃，在 200℃ 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。

### 1.1.3 金属基复合材料<sup>[3]</sup>

金属基复合材料是 20 世纪 60 年代末才发展起来的。它的出现弥补了聚合物基复合材料的不足，如耐温性较差（一般不能超过 300℃），在高真空条件下（例如太空）容易释放小分子而污染周围的器件，以及不能满足材料导电和导热需要等。迄今为止，金属基复合材料由于加工工艺尚不够完善、成本较高，还没有形成大规模批量生产，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按增强体形式来分类，如颗粒增强、短纤维与晶须增强以及连续纤维增强等。下面简述一些已经应用和发展前景很好的典型品种。

### 1) 颗粒增强铝基复合材料

颗粒增强铝基复合材料是金属基复合材料中最成熟的一个品种，国外(如美国、加拿大)已有小批量生产。该种复合材料所用的增强体主要为碳化硅和氧化铝，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，但大多数为各种铝合金(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。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，特点是工艺和制品质量易控制和复合材料中颗粒的体积含量高，但是成本较高，影响了发展。其次是各种液相复合法，其工艺如图 1-5 所示。该方法(特别是搅拌法)可以规模生产，成本相对较低，但颗粒体积分数一般不超过 25%，工艺过程控制较难，且制品质量稳定性也较粉末冶金法差。此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 310 MPa 提高到 496 MPa，模量则从 68 GPa 增至 103 GPa，但断裂伸长率却从原来的 12% 降至 5.5%；此外，耐磨性、尺寸稳定性、耐热性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)方面获得满意的使用效果。

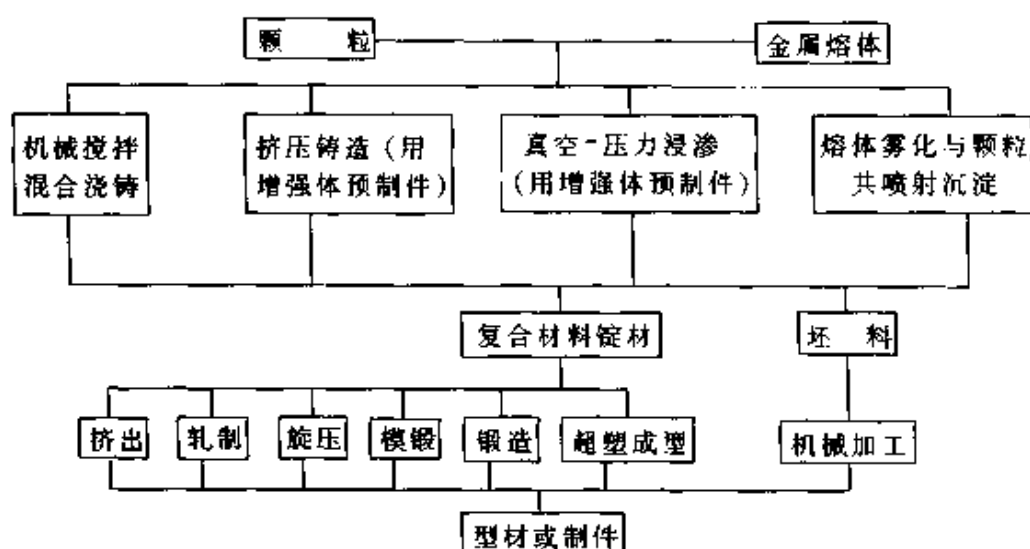


图 1-5 颗粒增强铝基复合材料的加工工艺流程

## 2) 晶须增强铝基复合材料

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更显著。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而价格仅为其1/10,但须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重)。晶须增强铝合金复合材料的制备工艺,可用上述粉末冶金法和液态复合法的挤压铸造和真空-压力浸渗工艺,使晶须在复合材料中分布均匀。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608 MPa、模量为122 GPa,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间化合物基复合材料

航空航天技术需要有一定耐温性与轻质高强的材料,如制造喷气发动机风扇叶片等高温结构件。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,成本也较合适,性能令人满意。例如以SCS-6碳化硅纤维增强 $\alpha+\beta$ 钛合金,其强度可达1.9 GPa,模量为240 GPa。另外,以SCS-6纤维增强的钛基金属间化合物 $\text{Ti}_3\text{Al}-21\text{Nb}$ ,从室温到1150℃的比强度超过形变高温合金和镍基单晶合金,由于纤维的存在也明显改善金属间化合物的脆性。

## 1.1.4 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,碳/碳复合材料是目前耐温最高的材料。水泥基复合材料则在建筑材料中越来越显示其重要性,可以预计将会有可观的产量。

### 1.1.4.1 陶瓷基复合材料

陶瓷基复合材料的基体包括陶瓷、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,主要使用的增强体是晶须和颗粒。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( $1\,000^{\circ}\text{C}\sim 1\,400^{\circ}\text{C}$ ),玻璃和玻璃陶瓷为基体的复合材料则不能超过 $1\,000^{\circ}\text{C}$ 。陶瓷基复合材料的复合工艺有下列几种。①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。②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结构,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,是很有发展前景的工艺方法,问题在于如何完善工艺和合成各种适用的有机先驱聚合物。③气相浸渗法和原位生长法等。下面举例说明这类复合材料的特点。

### 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,以其为基体制成碳化硅晶须补强①复合材料可提高韧性。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。致密化可使密度大于99%,在 $130^{\circ}\text{C}$ 下的强度可达 $600\text{ MPa}\sim 700\text{ MPa}$ (保持室温强度的70%以上),模量为 $310\text{ GPa}\sim 330\text{ GPa}$ ,特别是断裂韧性达到 $9.0\text{ MPa}\cdot\text{m}^{1/2}\sim 12.0\text{ MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$ 。可以制作应用于 $1\,350^{\circ}\text{C}$ 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应用,如果用碳化硅纤维进行增强,则可明显改善韧性。目前已经采用化学气相浸渗工艺成功地制成碳化硅纤维补

---

① 补强是陶瓷界的用语。陶瓷基体本身强度和模量很高但韧性差,增强体的作用主要是增韧。

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的复合材料，强度为 1 000 MPa，断裂韧性高达  $10 \text{ MPa} \cdot \text{m}^{1/2} \sim 30 \text{ MPa} \cdot \text{m}^{1/2}$ ，且在 1 500℃ 时尚有一定强度，可作为高温热交换器、燃气轮机的燃烧室材料和航天器的耐热材料等。

#### 1.1.4.2 碳基复合材料

碳基复合材料是以碳为基体、碳或其他物质为增强体组合成的复合材料。主要的碳/碳复合材料是耐温最高的材料，其强度随温度升高而增加，在 2 500℃ 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性气氛下耐受高温，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分为气相沉积法和浸渍法，后者容易致密化。其性能主要取决于增强体，所用的增强体为碳纤维的三维编织物，但也用二维布层叠后穿刺或用碳毡。碳/碳复合材料目前主要应用于导弹头部的再入热防护、固体发动机喷管和飞机刹车片等方面（见本书 4.7.1.2 节）。

以上所述为较成熟的各种结构复合材料，在第 3 章将介绍它们最新的进展和发展趋势。

#### 1.1.5 功能复合材料

功能复合材料目前正处于发展的起步阶段，根据复合材料的特点来看，它具备非常优越的发展基础。功能复合材料，是指除力学性能以外还提供其他物理性能的复合材料，是由功能体（提供物理性能的基本组成单元）和基体组成的。基体除了起赋形的作用外，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）等功能作用的各种材料，目前已有不少功能复合材料付之应用。本书第 4 章将有详细论述。

### 1.2 复合材料在 21 世纪中应起的作用<sup>[4]</sup>

讨论复合材料在 21 世纪应起的作用之前，首先应分析和预测人类社会在下世纪面临的问题、社会的特点和重点需求，特别要涉及我国的客观实际。世界的发展趋势是人类将进入高度信息化的社会，同

时对生活质量和健康水平的追求也会更高。另一方面,地球存在非常严重的问题:首先是环境污染已经到了不可容忍的地步;人口的极度膨胀使地球能提供的清洁淡水日趋紧张,提供食物的可耕地已经达到不堪重负的境地;更为严重的是,陆地可开采的资源在 21 世纪将面临枯竭和短缺,社会将会陷入能源危机和原材料匮乏。这些情况无疑使复合材料的发展面临很大的机遇和挑战。

### 1.2.1 对信息技术提供服务

信息技术包括信息获得、信息处理、信息存储、信息传输和信息执行几部分。复合材料对这些均有一定的贡献。

#### 1) 复合材料用于信息的获得

获得信息主要依靠各敏感器件的检测,而敏感器件则由各种换能材料组成。换能材料把对外界的感知通过物理量表现的信息(如光、热、声、磁、辐射等)转换成电信号。不仅可依靠功能复合材料设计自由度大的特点获得高优值的换能材料,还可利用复合效应,特别是其中的“乘积效应”设计出高效的新型换能材料。在本书 3.1 节中将予以解释,并在第 4 章有具体介绍。

#### 2) 复合材料用于信息处理

信息处理主要依靠电子技术。随着电子技术的进步,电子芯片的集成度将越来越高,而芯片的散热问题将是发展的障碍。研究表明,碳化硅颗粒增强铝复合材料的导热系数以及与集成电路硅片的热膨胀匹配均能满足要求。这是一种用于芯片封装的廉价材料,可以预计在 21 世纪会得到进一步提高与发展。此外,电子设备的电路板都是织物增强聚合物复合材料,其用量可观。由于信息处理的速度越来越快,因此研制具有优良超高频介电性能的复合材料是当前和今后的重要内容;此外机壳和屏蔽板也大量使用复合材料。

#### 3) 复合材料用于信息存储

目前用于信息写入、记录、存储和读出的磁性材料如磁带、磁盘等,大都是软磁质细粉混入聚合物基体制成的复合材料。尽管目前光盘记录已经普遍,但是磁记录仍有写、读方便的优点,在一定时期内



仍会向高记录密度方向发展。

#### 4) 复合材料用于信息传输

信息的传输,在地面上用光缆和微波,远距离要用人造卫星。光缆中的光导纤维本身就是一种复合纤维,光缆护套管也大量采用复合材料。微波通讯设备中,抛物形天线反射板以及波导管等均用先进复合材料制造,因而重量轻、刚度好。至于通讯卫星,更是大量采用先进复合材料作为星体结构和天线。因此复合材料在这方面大有用武之地。

#### 5) 信息执行对复合材料的要求

信息的执行除了声、光、图像外,重要的是在机械动作上。例如信息指挥机械手和机器人以及其他一些自控机械进行动作。对前两种,要求其动作臂的运动惯性小,从而使动作快速而准确,这就需要运动部位的结构材料具有低密度、高刚度和高强度,复合材料是最能胜任的。可以预见复合材料在这方面会有好的发展前景。

综上所述,随着信息技术在下世纪的大发展,将给复合材料提供很多机遇;同时复合材料由于自身的发展与进步,会在信息技术所用的材料中占有重要地位。

### 1.2.2 对提高人类生活质量做出贡献

社会在不断进步,人们对生活质量的要求主要是提高舒适性、安全性和健康水平等。在人类生活中,衣、食、住、行是四大基本要素,复合材料在衣、食方面的作用是间接的(如纺织机械与农用大蓬支架及温室透光板等),在住和行方面则起着直接而重要的作用。

#### 1) 改善舒适性

复合材料有轻质高强、隔音隔热、减振降噪的特点,正是提高舒适性所需要的。例如在建筑方面,用复合材料制造的墙体、门窗、内装饰件和生活必须设施(如整体洁具),既美观耐用,又隔音保温。复合材料在交通运输方面更是占其总产量的最大份额,优势更为突出。无论是飞机、中小船艇,还是车辆,无不大量使用复合材料,以达到舒适、节能的效果。例如,美国正在计划和设计中的超音速中程客机

HSCT, 其结构材料的半数以上将采用碳纤维增强复合材料, 该机种将在 21 世纪初付之使用。另外, 国外各种铁路车辆和微型汽车(包括电动车)均计划采用复合材料, 以保持车辆内的温度, 降低运行时的噪声和减少振动。例如: 瑞士用玻璃纤维和碳纤维缠绕并镶有泡沫塑料制成车体结构; 日本也计划用碳纤维-酚醛树脂制造车厢, 用于新干线高速列车。此外, 未来的磁悬浮超高速列车的车身结构为了不受强磁场的影响更是非复合材料莫属。

## 2) 提高安全性

复合材料的特点之一是抗冲韧性好, 能吸收冲击能量。目前复合材料已用来制造汽车保险杠和轿车底板, 主要是利用其无可比拟的抗撞击性能和弹性回复性能。在发生车祸时能较大地减少人体受到的伤害。在航空方面, 空难事故一直困扰着人类。最近美国正在军用飞机上尝试将光导纤维埋入结构复合材料中, 制成一种具有自诊断功能的机敏复合材料, 试图用这种材料来制造飞机主体结构。通过光波的传导和产生的干涉作用, 来监视飞机各部位发生的异常应变和断裂现象, 从而给出预警。从目前试验结果看, 下世纪将会推广到民用航空, 以明显减少空难的发生。此外, 在高层建筑抗地震灾害方面, 由于复合材料具有损伤容限大的特点, 因此被视为优选材料。

## 3) 提高人类健康水平

人发生疾病或伤残是不可避免的客观事实, 人们一直期待着在发生疾病或伤残后对已损坏的脏器与骨骼进行修复和更换的时机。这种可能性已经得到初步证实, 成为研究的热门课题。复合材料具有选材的自由度又有综合多种材料特点的可设计性, 最适合制造用于修复和更换脏器与骨骼的植入型人造代用品。例如, 修复骨骼的人工关节、骨钉、骨夹板等过去用金属制造, 由于金属的强度和刚度太高, 无法与骨骼相适配, 产生了应力遮挡效应, 使新生骨质萎缩疏松。复合材料则可以用组分配比设计调整到最佳状态, 而且可采用与人体组织相容性好的原材料, 使之促进生长与配合。可以预言, 未来的植入材料将大量采用复合材料。

### 1.2.3 在解决资源短缺和能源危机方面的贡献

目前人类使用的能源大部分是不可再生的石油、天然气、煤和铀等。最近对世界上能源资源贮量的调查发现,除煤以外的其他三种资源均在下世纪内枯竭。陆地上用作原材料的矿藏中有相当部分也会陆续短缺。这意味着下世纪中,人类必须大力开发新能源,尽量节约能源和资源,并且寻找陆地上尚未充分利用的资源加以开发,更重要的是设法大量开采海洋资源甚至空间资源。

#### 1) 在开发新能源和节约能源方面的作用

在新能源方面,太阳能是取之不竭的最干净的理想能源,目前的利用尚不理想。近来各国均在努力提高各种光电池的转换效率,其中包括功能复合材料的光电池。另外光电池的框架采用复合材料制造是最理想的,因为它轻质高强,非常适合于大面积的光电池结构板框和支架。风力也是一种来源于自然界的清洁能源。据报道,1996年全世界风能利用容量已达6 000 MW,美国居第一位。风力发电装置,包括叶片和支柱均用复合材料制造。特别是大型化的发展趋势更需要高性能结构复合材料。我国已有14个风力电场以及大量分散在草原地区的小型单机组。这是获取能源行之有效的技术,下世纪中将会快速发展。此外用于核燃料——铀的离心分离机的转子也是用先进复合材料制成的。值得一提的是,正在研究设计中的潮汐发电装置也计划采用复合材料,因为它既能满足力学性能的要求又能耐海水腐蚀。

关于节约能源和资源方面,复合材料可以充分发挥其生产工艺耗能少、能够整体近终形成型(或净形成型),以及使运载工具轻量化(包括车辆、飞机和船舶)的优势达到节约能源的目的。此外用于贮藏能量以达到合理平衡能源输出的大型飞轮,已选定用复合材料制造,这也是节能措施的重要部分。

#### 2) 在开发海洋和空间方面所具备的优势

人类尚未充分利用海底蕴藏的资源是由于开采有难度,但是受陆地资源即将出现短缺的形势所迫,不能不把注意力转向海洋。现已初步探明,海底有相当丰厚的贮量,而且以不同的形式存在(如锰结

核)。但勘探和开采海底资源需要用耐高压和耐海水腐蚀的深潜装置。由于复合材料具有轻质高强且耐各种介质腐蚀的特点,因此在开发海洋方面具备明显优势。试验表明,用碳纤维增强树脂的深潜器已潜入近 1 000 m 的深海。最新报道,海上石油平台如果采用复合材料,不仅能有效降低建造成本,而且大大节约钢铁平台必需的油漆防护费用。这方面将会创造很大的产值和效益。至于实现未来开发宇宙空间的设想,需制造各式航天器和空间站,无疑需要采用复合材料作为主体材料。

### 3) 在挖掘尚未充分利用的资源上发挥作用

地球上资源的开采使用并不平衡,某些资源短缺而另一些则没有充分利用。例如镁的贮藏量颇为丰富,目前仅少量作为合金成分加入其他金属中(如铝合金)。这是因为以镁为主的合金力学性能较差。但镁具有质量轻、阻尼性能好的特点,采用颗粒或晶须增强镁则可明显改善其力学性能,扩大其应用范围。此外,许多野生植物和麦秆中的纤维有一定强度,可以作为增强物增强水泥等基体,甚至一些无机矿土(高岭土、蒙脱土等)也都可以作为增强体或填料使用。原则上,可以通过复合的途径把一些尚未利用或利用率不高的资源变成有用之材。

### 4) 使基础设施延长寿命

基础设施的建设是体现社会进步的标志之一,我国基础设施建设更是处于重要地位。基础设施的建造要花费大量的材料(如钢铁和水泥),而生产这些能耗很大的原材料要消耗很多能源。如能延长基础设施的使用寿命,即可起到节约能源和资源的作用,又可减少环境污染。钢筋水泥结构已经使用了上百年,实践表明,钢长期存在于碱性水泥和湿气的条件下会发生锈蚀,不仅降低其原有性能而且铁锈胀大会导致水泥开裂。为此,目前正致力于研究高性能的纤维增强混凝土以及聚合物水泥混凝土、复合材料代钢筋等。第 5 章对此将有详细论述。另外复合材料用于修复受损的基础设施方面已受到广泛重视。美国洛杉矶和日本关西大地震后,采用了碳纤维/树脂复合材料修复被损坏的基础设施。实践证明,该修复方法不仅行之有效而且比其他方法更经济。预期在 21 世纪中将成为重要的产业。

#### 1.2.4 复合材料对治理环境可起的作用

随着人口的极度膨胀，生活需求推动生产迅速增长，在创造物质的同时也排出大量的固体、液体和气体废物，造成对生活环境非常严重的污染。从某种角度来看，目前某些复合材料确实难以回收、再生，似乎不利于环境；但从天然材料几乎全是复合材料的事实来看，表明复合材料是最合理的组成方式，能够接受自然界的长期考验并与之相容，有关复合材料的回收与再生问题也正在研究(第 11 章将有详细论述)。复合材料还具有改善环境的积极作用。

##### 1) 复合材料在降低污染方面的作用

通过合理设计并采用整体、净形的成型方法，使用复合材料可以降低原材料的用量、节约加工能耗和降低废弃边角料；还可以延长工件和设施的使用寿命，也起到减少废弃物的效果。其次，很多治理污染的措施需要用到复合材料，例如各种治理气、水污染装置中所采用的功能膜需要与支撑网格构成复合材料才能有效地使用。目前汽车尾气是一项主要的污染源，其治理措施之一就是用低污染的天然气作为燃料，为此需要安全的高压气瓶与之配套使用。实践表明，以碳纤维/环氧复合材料经缠绕成型的气瓶是最佳选择，既轻又强，万一发生车祸也不致爆炸伤人。其他如废水治理厂的容器、管道采用复合材料可避免腐蚀损坏等。

##### 2) 利用废弃物构成复合材料化害为利

复合材料的特点是能充分发挥材料互补的优势。根据这个原则可以把许多废弃物如矿渣、木屑、废塑料、麦杆等复合成材，供某些低档要求使用。

##### 3) 开发可自然降解的“绿色”复合材料

为了防止使用后的遗弃物污染环境，正在努力寻找可以自然降解的材料，用来制造日常消耗品。复合的形式对这类材料很有帮助。一些能自然降解(如生物降解)材料的使用性能常常达不到要求。例如淀粉和化学改性的淀粉虽然可制成一定结构形状，但强度、耐湿性很差。如果用植物纤维等天然材料来增强，则可明显改善其性能。根据

这种思路，通过复合的方法可设计制造一批能生物降解的材料，如透明农膜、一次性餐具等消耗品，并设法使这些材料降解后变成肥料或直接作为饲料，成为名副其实的绿色材料。

### 1.3 复合材料新的生长点和有待深入研究、开拓的问题

为了使复合材料在下世纪中能持续发展，必须确定若干新的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具有优势。

#### 1.3.1 未来复合材料发展的新领域

确定下世纪复合材料发展的新领域，首先应看领域的科学性，其次要依据时代的需求，最后是考察能否充分体现复合材料的特色和优势。根据这些原则，以下领域具备作为未来发展重点的要求。

##### 1.3.1.1 发展功能、多功能、机敏、智能复合材料<sup>[6]</sup>

过去复合材料主要用于结构，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了广阔的设计途径。详见第4章。

##### 1) 功能复合材料

已经提到的功能复合材料目前已有不少品种得到应用，但从发展的眼光看还远远不够。功能复合材料涉及的范围非常宽。在电功能方面有导电、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；在磁功能方面有永磁、软磁、磁屏蔽和磁致伸缩等；在光功能方面有透光、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；在热功能方面有导热、绝热与防热、耐烧蚀、阻燃、热辐射

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。其他不一一列举。在上述各种功能中，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，不远的将来会出现功能复合材料与结构复合材料并驾齐驱的局面。

### 2) 多功能复合材料

复合材料具有多组分的特点，因此必然会发展成多功能的复合材料，首先是形成兼具功能与结构的复合材料。这一点已经在实际应用中得到证实。例如，美国的军用飞机具有自我保存的隐身功能，即在飞机的蒙皮上应用了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。目前正在研制兼有吸收电磁波、红外线并且可以作为结构的多功能复合材料。可以说向多功能方向发展是发挥复合材料优势的必然趋势。

### 3) 机敏复合材料

人类一直期望着材料具有能感知外界作用而且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，并且连接外部信息处理系统，把传感器给出的信息传达给执行材料，使之产生相应的动作。这样就构成了机敏复合材料及其系统。它能够感知外部环境的变化，作出主动的响应，其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，同时也会在节约能源、减少污染和提高安全性上发挥很大的作用，这方面可参阅本书第4章。

### 4) 智能复合材料

智能复合材料是功能类材料的最高形式。实际上它是在机敏复合材料基础上向自决策能力上的发展，依靠在外部信息处理系统中增加的人工智能系统，对信息进行分析，给出决策，指挥执行材料做出优化动作。这样就对材料的传感部分和执行部分的灵敏度、精确度和响应速度提出更高的要求。尽管难度很大但具有重要的意义，是21世

纪追求的目标。

### 1.3.1.2 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 2 nm 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作用而使颗粒尺寸变大。如果能将这些纳米单元体分散在某种基体之中构成复合材料，使之不团聚而保持纳米尺寸的单个体（颗粒或其他形状物体），则可发挥其纳米效应。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，表现为量子尺寸效应、宏观量子隧道效应、表面与界面效应等。由于这些效应的存在使纳米复合材料不仅具有优良的力学性质而且会产生光学、非线性光学、光化学和电学的功能作用。有关纳米复合材料的内容将在第 7 章中介绍。

#### 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纳米复合材料发展很快，因为该种材料在结构与功能两方面均有很好的应用前景，而且具备工业化的可能性。有机-无机分子间的相互作用有共价键型、配位键型和离子键型，各种类型的纳米复合材料均有其对应的制备方法。例如制备共价键型纳米复合材料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。关于配位型纳米复合材料，是将有功能性的无机盐溶于带配合基团的有机单体中使之形成配位键，然后进行聚合，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对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，但发展较慢。原因在于无机的纳米粒子容易在成型过程中迅速团聚或晶粒长大，因而丧失纳米效应，目前正在努力改善之中。采用原位生长纳米相的方法可以制备陶瓷基纳米复合材料和金属基纳米复合材料，它们的性能有明显改善。这类方法存在的问题是难以精确控制由原位反应生成的增强体含量和生成物的化学组成，尚有待改进。

### 1.3.1.3 仿生复合材料

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，竹子以管式纤维构成，外密内疏，并呈正反螺旋形排列，成为长期使用的优良天然材料。又如，贝壳是以无机质成分与有机质成分呈层状交替叠层而成，既具有很高的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来适应自然环境的考验，优胜劣汰，为人类提供了学习借鉴的途径。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和手段来进行新型材料的设计与制造。因此逐步形成新的研究领域——仿生复合材料。正因为生物界能提供的信息非常丰富，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，进行了理论计算，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。本书第6章论述了仿生复合材料。

### 1.3.2 基础理论、设计和制备方法的深化、开拓与创新

要使复合材料得到迅速而稳步的发展，一方面须深入研究其基础问题，同时应不断提高设计水平和创造新的制备方法。这些工作也必须排在下世纪的日程表上，这样才能对复合材料注入新的活力，使之具有竞争的實力。

### **1.3.2.1 复合材料基础理论问题**

复合材料的基础理论问题较多，最突出的当属界面问题和可靠性问题。

#### **1) 界面研究**

界面问题是复合材料特有而重要的问题。复合材料性能受界面结构的影响极大，应成为始终坚持不懈的基础性研究课题。

首先对各种基体的复合材料界面结构要进行细致的考察，提高包括迄今尚未完善的表征方法；优化界面的设计和研究界面改性方法，以及提高认识界面上残余应力行为等的研究水平。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。界面问题将在第 10 章详细讨论。

#### **2) 可靠性研究**

可靠性问题也是制约复合材料发展的关键问题，需要给与足够重视。

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。这些在第 9 章加以论述。

### **1.3.2.2 复合材料新的设计和制备方法**

除了需要对复合材料现有的设计和制备方法不断深化提高外，还必须开辟新的途径。

#### **1) 新型设计方法**

由于计算和信息技术的高度发展，给复合材料新的设计方法提供了优越的条件，从而引出了虚拟设计等新思路。关于这方面内容将在 12 章中介绍。

#### **2) 新的制备方法**

目前已经出现复合材料新的制备工艺，如树脂迁移模塑法、含增强体的反应注射成型以及电子束固化等新工艺，既提高了工艺效率，又改善了制品质量。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，显示出各自的特点，这也是复合材料发展的驱动力。在第 8 章将介绍这方面的内容。

本书的结构框架基本按本章介绍的内容进行安排。通过本书读者不仅能对复合材料的现有情况有粗略了解，而且对在 21 世纪发展前景的预测和展望有所了解，从而对复合材料的发展给以关注和支持。

## 参考文献

- 1 曾汉民等. 高技术新材料要览: 第 5 章, 先进复合材料. 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 吴人洁. 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. 下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

## 第2章 新型增强体

罗益锋 冯春祥

### 2.1 新型纤维增强体典型品种及性能

在21世纪,先进复合材料(ACM)的开发与应用将进入大发展时期,因此复合材料所用增强体的开发十分重要,因为增强体是在复合材料中起着增加强度、改善性能作用的组分。复合材料用增强体的品种很多,其中已广泛应用的新型纤维状增强体品种有:碳纤维(CF)、氧化铝纤维、碳化硅系列纤维、特种玻璃纤维等无机纤维,还有芳酰胺(芳纶或 Kevlar)纤维、聚苯并噁唑(PBO)纤维、超高分子量聚乙烯(UHMWPE)纤维等有机纤维。进入90年代,为满足复合材料的高性能(高强度、高模量)化、多功能化、小型化、轻量化、智能化及低成本的发展需求,国外在—批高科技纤维领域里已开发出许多新技术、新工艺和新设备,推动了高性能纤维的发展。美、欧、日一些公司出现了开发新一代特种纤维的高潮。面向21世纪的高强度、高模量、高耐热性,适用高级复合材料增强的新型纤维的开发,必将加速复合材料的开发和应用。本章扼要介绍有望在21世纪迅速增长的高级复合材料增强体的开发动向及纤维特性。

新型纤维增强体又称高性能纤维增强体。一般是指强度在 $18\text{ cN/dtex}$ <sup>①</sup>以上,模量大于 $440\text{ cN/dtex}$ 以上的纤维,是结构型先进复合材料的关键组成部分。图2-1所示为目前已商品化的主要新型增强体的品种、商品名及公司名。表2-1示出其主要品种的典型性能水平<sup>[1~6]</sup>。

---

①  $\text{cN/dtex}$  为纤维所用的单位。 $1\text{tex} = 10^{-6}\text{ kg/m}$ (见 GB3100—93 中 3—5)

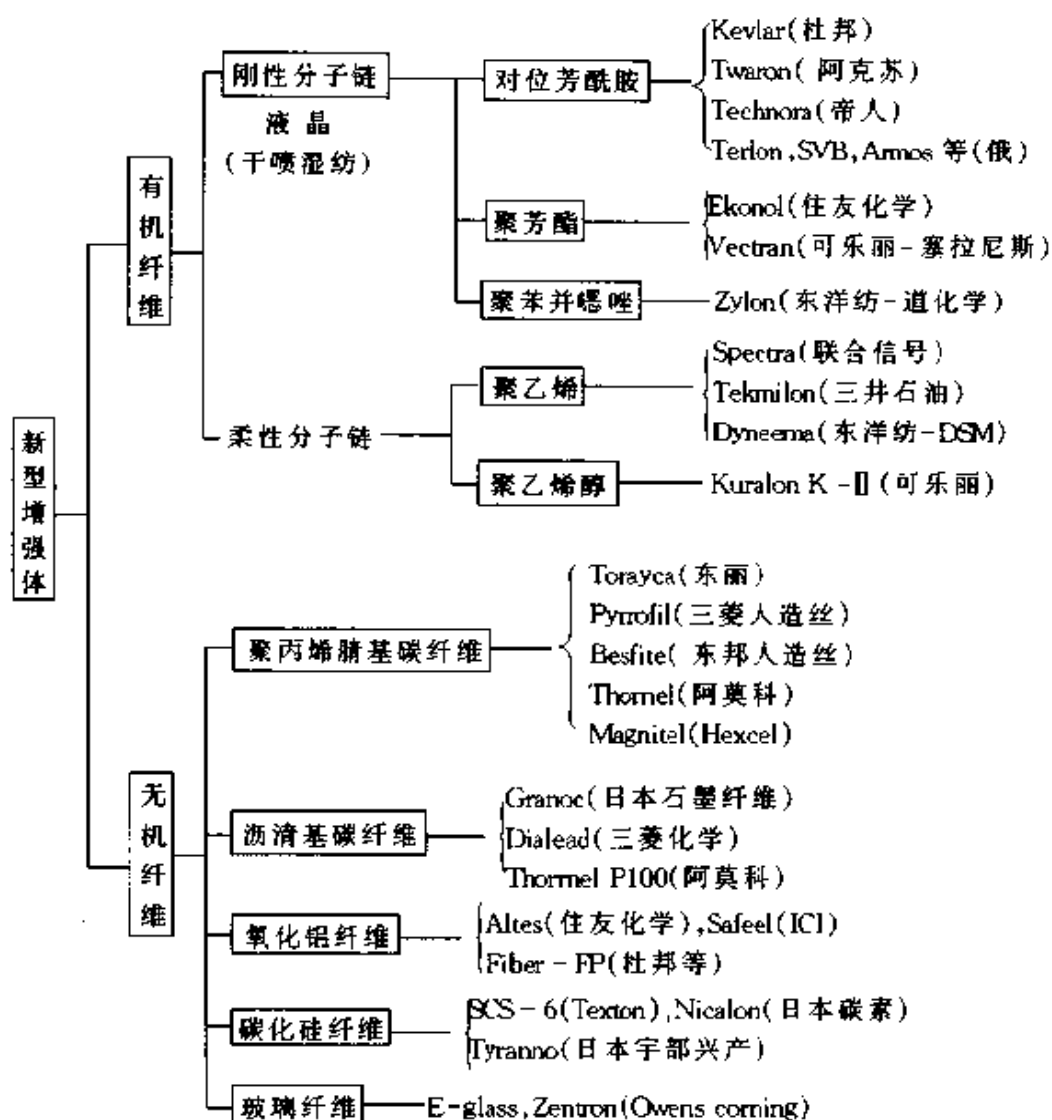


图 2-1 新型增强体的主要品种、商品名称及生产公司

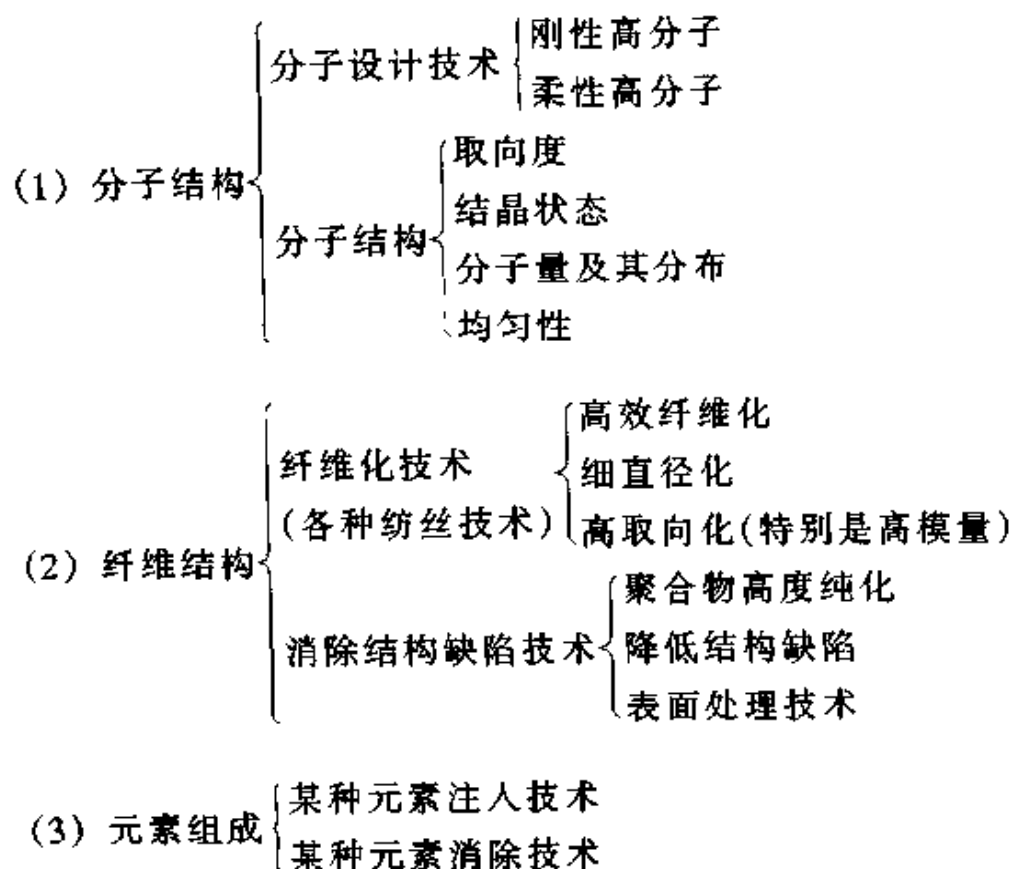
表 2-1 新型纤维增强体典型品种及性能

性能指标	高分子系					碳纤维			无机系	
	对位芳酰胺		聚乙烯 Tekmilon	聚苯并噁唑 Zylon	聚芳酯 Vectran	PAN 基碳纤维			碳化硅 纤维 Hi-Nicalon	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 (g/cm <sup>3</sup> )	1.45	1.44	0.96	1.56	1.41	1.76	1.91	1.81	2.74	2.54
强度 (GPa)	2.80	3.40	3.43	5.80	3.27	3.53	3.82	5.49	2.80	3.43

(续)

性能指标	高分子系					碳纤维			无机系	
	对位芳酰胺		聚乙烯 Teknlon	聚苯 并咪唑 Zylon	聚芳酯 Vectran	PAN 基碳纤维			碳化硅 纤维 Hi- Nicalon	玻璃 纤维 E-glass
	Kevlar -49	Kevlar -129				标准级 T300	高强 高模 M60J	高强 中模 T800H		
模量 (GPa)	109.0	96.6	98.0	280	74.5	230.0	588.0	294.0	270.0	72.5
伸长率 (%)	2.5	3.3	4.0	2.5	3.9	1.5	0.7	1.9	1.4	4.8
比强度 (10 cm)	19.3	24	36.5	37.2	24.0	20.0	20.0	30.3	10.0	12
比模量 (10 cm)	7.7	6.8	10.4	18.0	5.4	13.0	31.0	16.2	9.6	2.9

制造高性能纤维增强体的技术关键和改进方向，可归纳为三个方面。



随着纤维增强体的品种规格系列化和生产规模的扩大,成本迅速下降,加上应用研究的开展,其应用领域不断拓宽。目前在新型建材、汽车、新能源及海洋开发等方面,取得重要进展。一些新型纤维增强体的用量已突破每年万吨大关,如聚对位芳酰胺和碳纤维;达到每年千吨规模的有超强聚乙烯醇和聚乙烯、沥青碳纤维;数百吨级的有聚芳酯、聚对亚基苯并双噁唑(PBO)和氧化铝纤维等。以下仅介绍代表性品种的前沿研究状况。

## 2.2 聚对位芳酰胺纤维增强体<sup>[7~9]</sup>

聚对苯二甲酰对苯二胺(PPTA)纤维在70年代由美国的杜邦公司率先产业化后,各国主要围绕在进一步提高纤维性能、改进工艺技术和生产效率,以适应各主要市场的需求方面进行工作,并开发了系列产品和深加工制品。以杜邦为例,现已开发出14种产品,每个品种又有几种至二十几种不同规格。除Kevlar-100外,均可用于增强树脂、橡胶、水泥和金属等。到1998年中期,杜邦在美国、英国和日本的生产能力合计为 $2.85 \times 10^4 \text{ t/a}$ 。荷兰阿克苏诺贝尔公司的生产规模1995年起已扩大至 $1.1 \times 10^4 \text{ t/a}$ ,产品有普通Twaron丝、高模量丝、超细纤维、浆粕和各种织物等。帝人的Technora纤维、德国赫司特的Trevar和俄罗斯的Terlon、SVM及Armos等均为三元或四元共聚纤维,强度高达5.5 GPa,主要用于国防和航天航空领域。目前全世界的对位芳酰胺纤维的总需求约为 $2.5 \times 10^4 \text{ t/a}$ 。

作为复合材料的新型增强体,主要是利用其力学性能、耐热性能和复合性能,同时考虑其性能价格比,有些应用领域还要求耐化学腐蚀性和耐辐射性等。为此,目前的研究开发方向仍是围绕提高强度、模量、伸长率和生产效率,降低成本,同时根据PPTA纤维所有的原纤化结构和叠层结构(参见图2-2和图2-3),改进其表面缺陷和提高层间剪切与压缩强度,以扩大其应用领域。此外,还利用其易原纤化的特性,制备原纤化的PPTA浆粕,以利于增强与树脂基体的粘合性等。

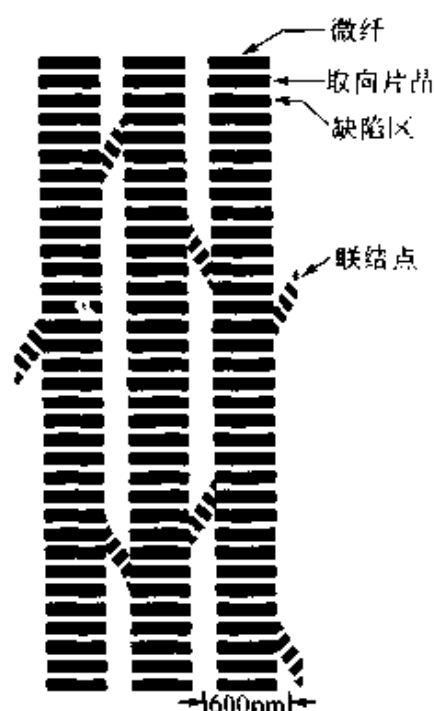


图 2-2 PPTA 纤维的  
原纤化结构模型

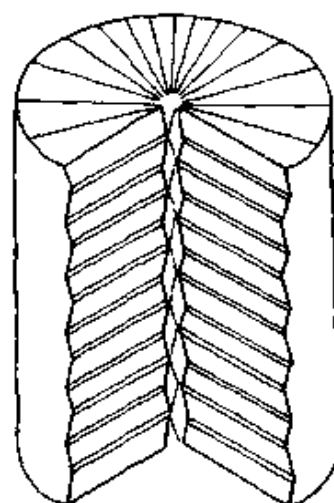


图 2-3 PPTA 纤维  
的叠层结构模型

以下重点介绍 PPTA 及其共聚纤维的具体研究领域和开发方向。

### 2.2.1 提高芳酰胺强度与模量

PPTA 纤维的某些重要应用领域，如运载火箭的固体发动机壳体和其他高压容器，需要很高的比强度和比模量，在防弹领域(如防弹背心和头盔等)也需要高强度，特别是对防弹服的轻量化和舒适性要求越来越高，进一步提高强度一直是重要的研究课题。PPTA 纤维的理论强度和模量分别为 207 cN/dtex 和 1 320 cN/dtex。经过 30 年的努力，通过选用高分子量的树脂和先进的成纤工艺，减少 PPTA 在浓硫酸成纤过程的降解，提高其分子取向度和结晶度，并探索出最佳的结晶尺寸和分布以及减少表面和结构缺陷的方法，迄今已使商品化的纤维最高强度达到 26.4 cN/dtex，而模量方面通过选用对数比浓粘度为 10 dL/g 以上的树脂，开发出模量高达 968 cN/dtex 或 143 GPa 的 Kevlar149 新品种，其吸湿率只有 1% 左右。从上述数字与理论值相



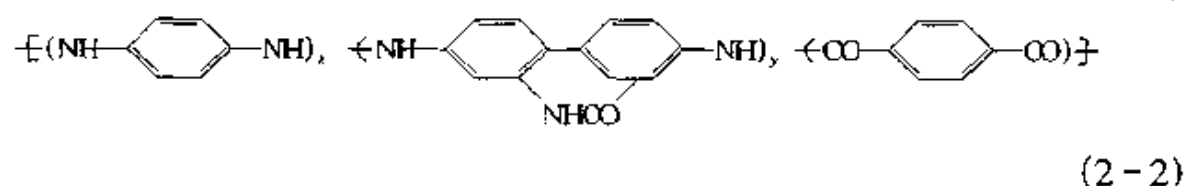
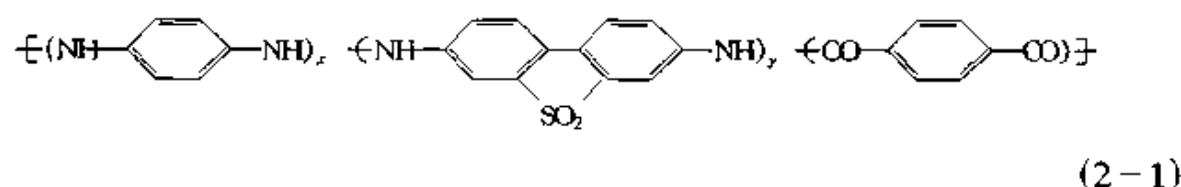
比来看, 进一步提高的潜力还较大, 因此仍是今后研究开发的方向。

### 2.2.2 探索最佳的芳酰胺共聚组分

在战略材料领域, 聚丙烯腈(PAN)基碳纤维已有 T1000 型, 其强度高达 7 GPa、模量约 294 GPa、伸长率为 2.4%。这对 PPTA 纤维是严峻的挑战。在防弹用途方面, 出现了 Dyneema SK77 的超高分子质量聚乙烯纤维, 其强度高达 39.6 cN/dtex 而密度只有 0.97 g/cm<sup>3</sup>。因此, 正探索通过引入共聚单体来进一步提高 PPTA 纤维强度和模量, 或改进其固有的耐疲劳性差和层间剪切强度低等缺点。目前已开发成功的实例有帝人公司的 Technora 纤维, 是通过引入第三单体 3,4-二氨基二苯醚进行共聚得到的。它不仅可溶于极性有机溶剂中进行湿纺, 而且使纤维强度提高至 23 cN/dtex, 且耐疲劳性优良, 适合于做轮胎帘子线和新型代钢筋等建材。另外, 对于俄罗斯的 Terlon 纤维, 先后研究过十多种第三共聚单体, 其中 4 种具有实用价值, 可适应不同的大宗用途, 而且其纺丝液可稳定存放半年左右而不发生降解或粘度变化。最后还开发了两种新纤维品种, 其中商品名为 BMH 的新纤维, 其强度和模量介于 SVM 和 Armos 之间, 而另一种则高于 Armos, 成为俄国最高水平的高性能纤维。其后赫司特公司研制了在 Technora 的三元共聚组分中再加入 1,4-双(4-氨基亚苯基)苯, 缩聚成浓度为 6% 的四元共聚体溶液后, 直接进行湿纺和热拉伸, 即得强度为 24.8 cN/dtex、延长伸率为 5%、模量为 500 cN/dtex、打结强度为 6.90 cN/dtex 的高强度纤维。

共聚改性是今后的重要研究开发方向之一。在近 30 年的研究工作中, 曾制备过 50 余种不同的共聚纤维, 其中强度最高的是具有式(2-1)结构的共聚纤维。当选用  $x/y = 80/20$ 、对数比浓粘度  $\eta_{inh}$  为 6.06 dL/g 的树脂, 并配制成浓度 22% 的液晶溶液进行干喷湿纺后, 可制得强度为 23.0 cN/dtex、伸长率 4.9%、模量为 462 cN/dtex 的初生纤维, 经热处理后, 上述各指标分别变为 33.0 cN/dtex、3.9% 和 855 cN/dtex; 而模量最高的是具有式(2-2)结构的共聚纤维, 当  $x/y$  各为 80/20 和 50/50、 $\eta_{inh}$  各为 6.18 dL/g 和 7.53 dL/g 时, 同样

配制成 20% 的浓硫酸溶液并进行干喷湿纺后，初生丝和热处理丝的上述三指标各为：22.4，4.5，570 和 15.8，4.2，452 及 31.7，3.2，927 和 28.8，2.9，949。



## 2.2.3 聚芳酰胺(芳纶)纤维制备工艺技术

### 2.2.3.1 缩聚与纺丝

杜邦公司采用双螺杆的低温溶液缩聚法，在 N-甲基吡咯烷酮(NMP)溶剂中制备 PPTA 树脂。树脂经水洗、干燥和研磨后，溶于浓硫酸中直接进行干喷湿纺，其中纺丝液停留时间要尽可能短，以防止降解。阿克苏诺贝尔公司则选用同样溶剂经间歇式低温溶液缩聚法，制得 PPTA 树脂。树脂与低温固态浓硫酸共混，并在双螺杆挤出机中溶解混匀后直接进行干喷湿纺，可防止聚合物降解。凡采用三元或多元共聚单体时，用低温溶液缩聚制得的共聚物可溶于缩聚溶剂中，因此无需分离聚合物就可直接进行干喷湿纺或湿纺经加热拉伸而成纤。今后的研究方向是探索制备超高分子质量树脂及其成纤的方法，以进一步提高强度与模量。

### 2.2.3.2 聚芳酰胺纤维的纺丝技术

#### 1) 干喷湿纺技术

近 10 年来，杜邦公司不断研究改进其干喷湿纺的装置，其中最新颖和高效的是将凝固液流设计到喷头组件中，靠其流速将喷丝孔流出的聚合物溶液边凝固边取向，然后由第二股中和液流将初生丝表面的硫酸迅速中和，以防止降解。若加大凝固液的流速，可直接制得短

纤维，而无需再经以后的切断工序。

### 2) 在 PPTA 初生丝成形过程中提高分子量和纤维强度

韩国克隆公司发明了一种新的 PPTA 成纤工艺。先制备  $\eta_{inh}$  为 2 dL/g~3 dL/g 的低分子质量树脂，在湿法成型过程中使配制成的纺丝液通过一定长度的凝固液管道，在纺丝液中又添加了可促进聚合物链增长的吡啶，结果可使  $\eta_{inh}$  高达 6 dL/g 以上，纤维强度约 26 cN/dtex。

### 3) 高速纺丝工艺

为了提高生产效率和降低成本，各公司都在研究提高 PPTA 干喷湿纺速度。杜邦公司所发明的专利纺丝速度已达到近 2 000 m/min 的超高速卷绕速度，但纤维强度只有约 17.6 cN/dtex，因此暂未能产业化。目前工业化实际采用的纺丝速度已高达 850 m/min，阿克苏公司的为 450 m/min，而中国只有 150 m/min，与国外的差距较大。

## 2.2.4 聚芳酰胺纤维性能的改进

### 1) 提高耐热老化性能

杜邦公司采用的方法是，将  $\eta_{inh}$  约为 6.3 dL/g 的 PPTA 浓硫酸溶液(浓度 19.4%) 在搅拌下于 80℃ 保持 30 min，再于 75℃ 保持 3h。经这样处理，一方面 PPTA 的分子量会有些降解，另一方面在 PPTA 中会引入磺酸或磺酸盐，经干喷湿纺后可制得强度为 21.4 cN/dtex 的纤维，含硫量为 0.93%，其热老化强度的保持率为 94%。若含硫量只有 0.24% 则热老化强度保持率降为 80%。

### 2) 提高纤维与树脂的粘合力与压缩强度

旭化成公司用表面处理技术将干喷湿纺所得的 PPTA 纤维用一定浓度的四乙氧基硅烷的乙醇溶液涂覆，以改进其与树脂基体的粘合力与压缩强度。

### 3) 改进纤维的原纤化

为了抑制纤维原纤化，制备具有良好卷曲性的短纤维，并防止在纺织过程产生毛丝脱落，东丽、杜邦公司研制了由  $C_{18-20}$  饱和醇磷酸

酯的钾盐和有机硅所组成的纺丝油剂。必要时可往油剂中加入适量的  $\text{POE} \cdot \text{C}_{12}$  磷酸酯的钾盐。油剂附着量约为纤维质量的 0.1% ~ 0.5% 即可发挥效果。

帝人公司所用的方法：将芳纶的表面涂覆一层主链结构与之类似并有氨基侧基的聚合物，该氨基可与主要树脂基体（如环氧树脂、不饱和聚酯、酚醛树脂、聚酰亚胺树脂等）发生化学反应，这样芳纶的耐热性和化学稳定性不仅不会下降，而且会改善与树脂基体的粘合性及复合材料的层间剪切强度。

## 2.2.5 聚芳酰胺纤维的其他研究

### 1) 热处理技术

为生产高模量聚芳酰胺纤维，一般均采用管式的氮气保护下的加张热处理工艺。杜邦公司发明了一种在 270℃ ~ 310℃ 下进行一段或多段微波共振腔的高频发热电极处理的新方法，可以制成强度为 24 cN/dtex、伸长率为 4.5%、模量为 414 cN/dtex 的高强纤维。

### 2) 聚芳酰胺超细纤维的制法

帝人公司开发了纤度细到 0.21 dtex 的 Technora 共聚纤维。其制法是：先配制 6% 的 NMP 聚合物溶液，采用孔径为 0.13mm 的喷丝板进行干喷湿纺，空气层距离为 3mm，纺速 39m/min，喷头拉伸 3.2 倍。制得的超细纤维强度高达 27 cN/dtex、延伸率 4.2%、模量为 529 cN/dtex。

### 3) 芳纶短纤维

某些复合材料需要用短切的芳纶。以往的短纤维只限于切断 30 cm 的长度，而且刀具易损坏，被切断的纤维也易发生堵塞。最近日本开发了可切长度为 3 mm 以下纤维的切断机 TSS-PU，其切断速度为每分钟 500 m。工作原理是：将纤维卷绕于呈放射状安装的刀具主体上，压下压紧罗拉，并使刀具左右往复运动，以压切和拉切方式进行切断；被切断的纤维落入刀具之间，靠往复运动并通过刮板向外部排出，因此不会发生刀具损坏和纤维堵塞问题。

另外，在切芳纶时，切断部位易发生纤维相互粘着，甚至出现白

粉状、毛丝、断面变形和分散性大等现象。帝人公司针对上述问题发明了专用集束剂。芳纶丝束经水溶性的改性聚酰胺等处理剂集束后,切断时就不会出现上述问题,而且在水泥中或树脂中的分散性良好,可充分发挥补强效果。集束剂具体组成为 60%~85% 的水溶性烷氧基改性的聚酰胺或 10%~30% 熔点为 50℃~110℃ 的石蜡,在纤维束的附着量约 10%。

#### 4) 芳纶浆粕

近 10 年来作为新型增强体的芳纶浆粕发展迅猛。主要是其复合效果比短切纤维好,而且可由聚合物溶液直接成形,因此价格低廉。韩国克隆公司在充氮的干燥反应器中置入 PPTA、NMP 及适量的  $\text{CaCl}_2$  及  $\text{AlCl}_3$ ,完全溶解后再加入对苯二胺,冷却至 15℃,放置 2 h,浸于水中萃取出其中的溶剂,再将残留的聚合体在浆粕化的装置中粉碎,干燥后即得到  $\eta_{\text{inh}}$  为 6.35 dL/g、结晶化度为 56%、比表面积为 7.2 m<sup>2</sup>/g、长度为 0.1 mm~5 cm、直径为 1 μm~200 μm 的浆粕。

### 2.2.6 新型芳纶在复合材料中的应用

芳纶作为复合材料用的增强体形态有长丝、短纤维、浆粕、网类、织物、三维编织等,其长远目标是取代玻璃纤维和钢丝。除已应用于体育用品领域,如高尔夫球杆、滑雪板、赛艇、网球拍框和可折叠式自行车外,新的应用领域有以下五方面。

#### 1) 航空航天领域

芳纶除早已应用于火箭固体发动机壳体和飞机用的层叠混杂增强铝材外,现已大量应用于波音 767 和波音 777 的轻量零部件,而且大多与碳纤维混杂使用,制成先进复合材料。

#### 2) 电子电器相关领域

松下电器产业和松下电子部件公司用芳纶无纺布浸渍高耐热的环氧树脂,固化后在表层贴上铜箔而制成印刷线路基板。据称,今后可望应用于手提电话和 PHS 搭载的印刷线路板的基板。

#### 3) 土木建筑领域

由于芳纶具有质轻、高强度、耐腐蚀、非磁性、非导电性等特

点，在土木建筑领域将有十分广阔的应用前景。应用领域包括芳纶短纤维增强混凝土、芳纶增强树脂的代钢筋材料、软土补强材料、幕墙、桥梁补强(预应力混凝土)、非磁性条件下的直线电机轨道侧壁的补强材料等。

最近，日东电工公司将 Twaron 芳纶进行单向拉伸，再用环氧丙烯酸树脂固化而制成棒状材料，拉伸强度为钢筋的 4~5 倍，不会受海水和酸、碱的腐蚀，在混凝土中也不会劣化，因此适用于海洋结构物。同时，由于其电绝缘和无磁性，对需要透过电波的结构物来说是有利的，而且由于质轻，施工较便捷，现已应用于桥梁部件和吊桥上。

阪神、淡路大地震后，芳纶片材已应用于混凝土结构的补强，如桥墩、高速公路桥、立交桥和铁道支撑柱及结构件的补强。东丽—杜邦采用 Kevlar 49 片材，幅宽为 10 cm~50 cm，性能如表 2-2 所示。

表 2-2 芳酰胺纤维增强树脂的性能

牌号	定积质量 (g/m <sup>2</sup> )	幅宽 (cm)	设计强度 (MPa)	设计屈服度 ( $\times 10^4$ N/m)	设计模量 (GPa)
AK-40-30	280	30	2 058	40	117.6
AK-60-30	415	30	2 058	60	117.6
AK-90-30	623	30	2 058	90	117.6
AK-120-30	832	30	2 058	120	117.6

#### 4) 压缩天然气罐和潜水用呼吸器

目前风靡欧美的少污染汽车压缩天然气罐，多采用芳纶缠绕制品，或其他纤维混杂使用。它比钢制品轻得多，不仅更节能，而且安全。现已与碳纤维缠绕制品同时供应。

#### 5) 防弹装置

芳纶具有良好冲击吸收能，已用于防弹头盔和防穿甲弹坦克。采用芳纶复合材料板作为防弹运钞车的装甲是首选的方案之一，实践证明它具有优良的防弹性能。

## 2.3 全芳族聚酯纤维<sup>[10~13]</sup>

全芳族聚酯纤维实际是共聚纤维，又称聚芳酯纤维。若单纯由对苯二甲酸或其酯类与对苯二酚缩聚而得的芳族聚酯，成纤性不太好，而且得不到适用于复合材料增强体等的高性能纤维，因此多年来的研究开发重点一直是围绕共聚组分的选择及其成纤与热处理工艺而开展。除选择原料易得、纤维物理力学性能优良的熔致性液晶聚合物外，还不断探索缩短长时间高温热处理的可能性。经过近 20 年的研究开发，实现了纤维的商品化。其中住友化学和日本 Exlan 所共同产业化的“Ekonol”，是根据美国金刚砂公司的专利发展起来的。它具有最高水平的强度与模量，但成本较高，限制了进一步发展。另外，可乐丽公司于 1990 年投产上市了“Vectran”。上述两种纤维的化学结构如下所示。主要性能指标示于表 2-3。

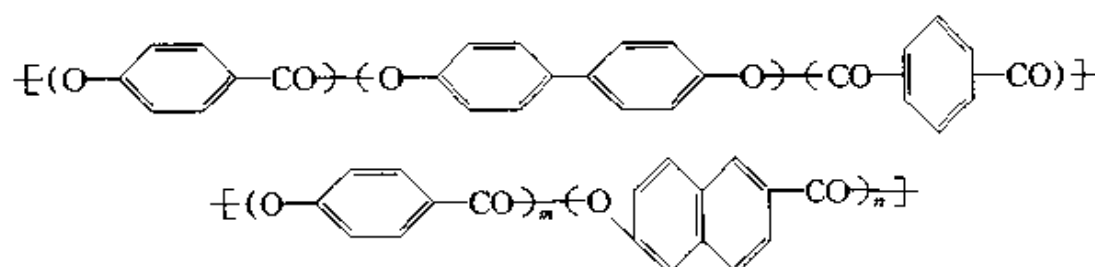


表 2-3 两种聚芳酯纤维增强体商品的特性对比

性能	Vectran (高强)	Vectran (高模)	Ekonol
密度(g/cm <sup>3</sup> )	1.41	1.37	1.40
拉伸强度(cN/dtex)	22.9	19.4	27.3
伸长率(%)	3.8	2.4	2.6
拉伸模量(cN/dtex)	528	774	968
湿态强度(cN/dtex)	约 22.9	约 19.4	约 27.3
干湿强度比(%)	98	98	98
极限氧指数(LOI, %)	29	27	—
分解温度(℃)	>400	>400	—
最高使用温度(℃)	150	150	150
熔点(℃)	250	250	350

聚芳酯纤维增强体几乎不吸收水分，尺寸和形态稳定性良好，耐蠕变性优良，振动衰减性比其他增强体好，但要避免长时间的紫外光暴晒，当用于增强橡胶和树脂时，有时其粘合性和耐疲劳性不能全满足要求。目前已应用于音响喇叭纸盆、网球拍、乒乓球拍、头盔和管道。主要是利用其高模量、高冲击吸收能和振动衰减性。

下面介绍聚芳酯纤维工艺制造技术的研究改进方向。

### 2.3.1 芳聚酯共聚组分的研究

20多年来，对芳聚酯共聚组分的研究从未间断过，目的是寻找相对价廉且能保持高强高模又尽可能降低熔点和纺丝成形温度的最佳组分和配比。图2-4示出共聚组成对共聚物熔点的影响。图中的缩写：HBA为对羟基苯甲酸，TA为对苯二甲酸，HQ为对苯二酚，

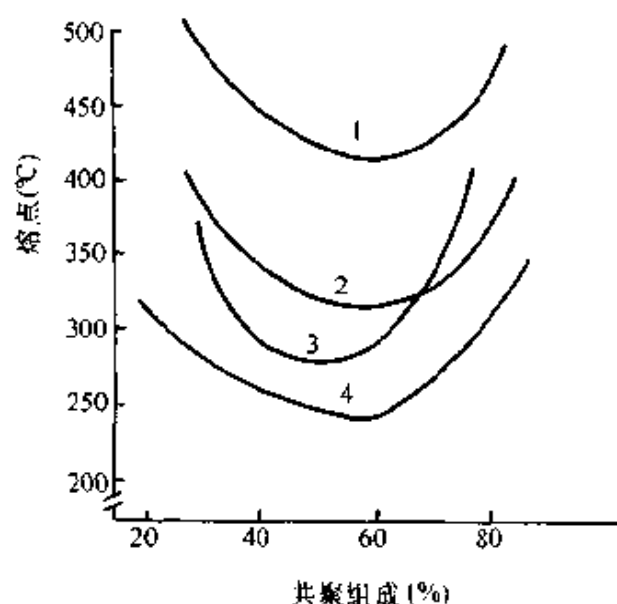


图2-4 组分对共聚物  $T_m$  的影响

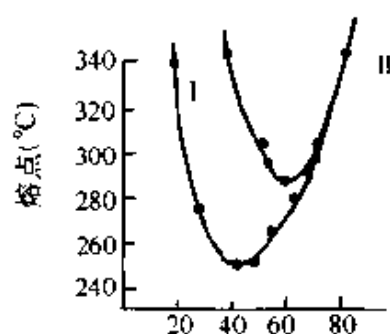
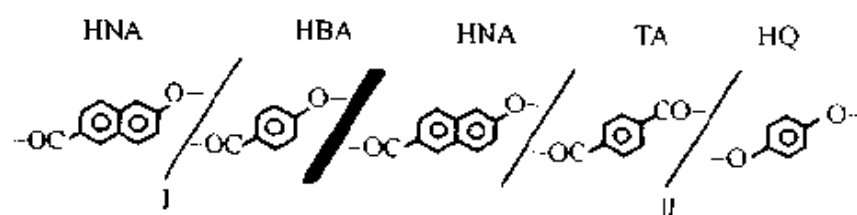
1—HBA/TA/HQ 2—NDA/NTP  
3—DHN/NTP 4—HNA/NTP

NDA为2,6-萘基对苯二甲酸，NTP为2,6-萘基对苯二甲酰，DHN为2,6-二羟基萘，HNA为6-羟基-2-萘甲酸。由图可见，各共聚组分具有不同的最低熔点；这些共聚物都具有各向异性的熔体性能，熔点范围在250℃~310℃，可熔纺成高强高模的纤维。

若用对亚苯基对苯二甲酰单元取代对氧基苯甲酰链节时，可产生更加对称和更高熔点的共聚酯系列，如图2-5所示的聚芳酯Ⅱ(HNA/TA/HQ)。

同样，实验表明所有共聚物Ⅱ的组分都是热致性液晶聚合物，可制得高强高模纤维。表2-4列出不同组成的二元至四元共聚酯纤维的模量。





组成 HNA (摩尔百分数)

图 2-5 组成对 HNA 系共聚物熔点的影响

表 2-4 热致性液晶共聚酯纤维的拉伸模量

组 成	摩尔数之比	模量(cN/dtex)
HBA/TA/HQ	35-32/5-32/5	396
苯基 HQ/TA	50/50	431
HBA/HNA	75/25	528
HNA/TA/HQ	60/20/20	598
HBA/DHN/TA	60/20/20	660
HBA/HNA/TA/BP	60/10/15/15	950

### 2.3.2 芳聚酯成纤及热处理工艺的研究

制得高强高模芳聚酯纤维增强体的工艺可分为四类。

(1) 选用较低分子量的聚合体进行纺丝。优点是成纤性好，但初纺的丝强度低。要得到高性能纤维，必须进行较长时间的高温热处理，以完成固相聚合，提高分子量和强度等。

(2) 高分子量的聚合体在其熔点以上温度纺丝，而且在可能熔纺的前提下尽可能提高分子量。为了降低高分子量芳聚酯的熔融粘度，需在高温和高剪切速度下纺丝。原丝强度视共聚组分的不同约在  $1.4 \text{ cN/dtex} \sim 17.6 \text{ cN/dtex}$  的范围内。再经较短时间热处理就可进一步提高性能。

(3) 高分子量聚合体在其熔点以下温度纺丝。结晶热为  $10 \text{ J/g}$  以下的高分子量液晶聚合物，在其熔点以下、凝固点以上温度就可进行熔纺，但纺速较低。此法优点是聚合物分解少，原丝强度高，所需热处理时间极短。

(4) 低分子量的聚合物在熔纺时加入适量的偶联剂，使之在成纤过程中发生芳聚酯的分子偶联，因此初纺丝的强度较高。这种方法新颖，成本也较低，但不易有效控制，因此尚不能工业化。

图 2-6 示出可乐丽公司的 Vectran 纤维的制造流程。

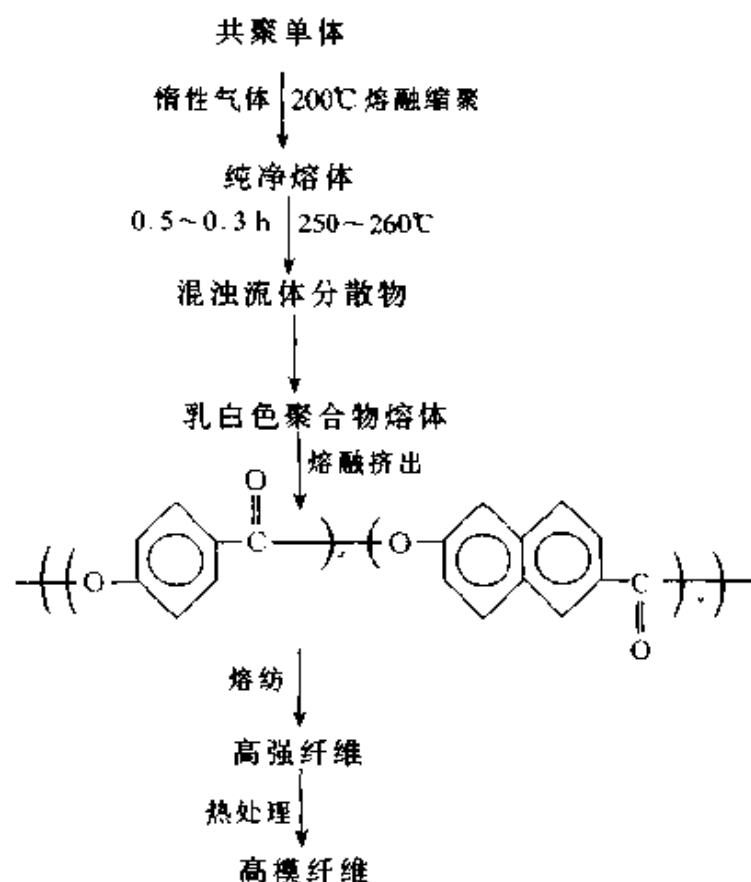


图 2-6 典型的熔致性液晶芳聚酯纤维制造流程图

### 2.3.3 用海岛纺丝法制备芳聚酯纸

某些复合材料层压制品需要用纸作为增强体。可乐丽公司湿法抄纸所用的芳聚酯浆粕状物是直径为  $0.5\ \mu\text{m} \sim 2\ \mu\text{m}$  的研磨纤维, 平面比(纤维长除以与该浆粕状物有相同横截面积的圆直径)为  $800 \sim 1\ 200$ 。它是由海岛纺丝法制成的。“岛”成分为熔致性液晶芳聚酯, 可以有几千至几十万根; “海”成分为一般的热塑性树脂, 如 PE、PP、N-6 和 N-66 等, 最好是聚苯乙烯。“海”成分与“岛”成分的质量比最好是  $45:55 \sim 60:40$ 。进行熔融海岛纺丝时, 其“岛”数可根据两种聚合物的混炼比、纺丝温度、挤出时的剪切速度、喷头拉伸倍率和熔融粘度等加以调节。一般喷头拉伸率为  $1.1 \sim 40$  倍, 成纤后切断至  $5\ \text{mm}$  以下。用二甲苯等溶剂(对于芳聚酯和热塑性树脂各为不良溶剂和良溶剂)将“海”成分在室温下短时间溶掉, 就可制得短切纤维, 再经研磨即得浆粕状物。抄纸时它可以单独成纸, 也可以与芳聚酯短纤维一起混抄, 以增加强度。成纸后可进一步热处理以提高综合性能。这种纸材电绝缘性好, 可用作刹车片、离合器、轴承、屏蔽带和树脂增强体等。

## 2.4 聚对亚苯基苯并双噁唑纤维<sup>[14~16]</sup>

### 2.4.1 与其他纤维的比较

聚对亚苯基苯并双噁唑(PBO)是一种在 21 世纪有望与高性能碳纤维竞争的有机纤维品种。美国空军研究所于 1970 年开始对其进行基础研究。当时是与 PBZT(聚苯并双噁唑)等一起进行研究的。经过 20 年的结构筛选并委托有关大学和两家公司(杜邦和道化学)进行开发, 到 90 年代初基本上确定重点发展 PBO 纤维, 其中顺式结构具有最好的纤维性能, 见表 2-5。

由于 PBO 的刚性很大, 成纤十分困难, 道化学公司与东洋纺协共同进行开发。商品名“Zylon”。荷兰的阿克苏纤维研究所与 Delft 大学也共同开展了新型 PBO 纤维的研究, 其中“PBO-MS”纤维性

表 2-5 杂环类纤维的模量计算值、结晶模量和纤维模量比较

纤维类别	分子横断面积 ( $\times 10^{-2} \text{nm}^2$ )	理论模量计算值 (GPa)	结晶模量实测值 (GPa)	纤维模量 (GPa)
顺式 PBO	19.17	730	475	350
反式 PBO	19.21	707	—	—
顺式 PBZT	20.68	580	—	—
反式 PBZT	20.60	605	385	300
顺式聚咪唑	20.89	630	—	—
反式聚咪唑	20.90	640	—	—
PPTA	20.20	182	156	125
UHMPE	18.20	362	240	160

能与 PPTA 纤维相比具有更高的强度和最低氧指数(LOI)值, 计划于 2000 年开始工业化生产。

PBO 纤维增强体的最突出性能是强度和模量高, 约是 PPTA 纤维的 2 倍, 分解温度高出  $100^{\circ}\text{C}$ , LOI 值高 2.6 倍, 具体指标见表 2-6。此外, 它还具有优良的抗蠕变、耐药品、耐切割、耐磨和耐高温等特性; 吸湿性只有 0.6%, 在吸脱湿时纤维尺寸稳定性好, 自身又很柔软, 加工性能好。因此, PBO 适用作橡胶、树脂和混凝土的增强体。制作的网球拍可同时满足良好的弹力感和冲击振动吸收; 用它缠绕可增强高压容器(如火箭固体发动机的壳体)。

表 2-6 PBO 与其他纤维性能对比

纤维类型	公司名	密度 ( $\text{g}/\text{cm}^3$ )	强 度		模 量		断裂 伸长率 (%)	LOI	分解 温度 ( $^{\circ}\text{C}$ )	最高使 用温度 ( $^{\circ}\text{C}$ )
			cN/dtex	GPa	cN/dtex	GPa				
PBO-AS	东洋纺	1.54	37.0	5.8	1 144	180	3.5	68	650	350
PBO-HM	东洋纺	1.56	37.0	5.8	1 760	280	2.5	68	650	350
PBO-M5	阿克苏	1.70	23.5			330	1.2	75		
PBO	杜邦	1.57	21.6	3.4	2 578	406			650	350
PBZT	杜邦	1.57	22.0	3.5	2 367	373	1.3		600	350
Kevlar 149	杜邦	1.47	15.8	2.3	968	143	1.5	26	555	250
Kevlar 129	杜邦	1.45	23.3	3.4	686	99	3.3	26	555	250

## 2.4.2 合成工艺路线

PBO 的主要单体 4,6-二氨基 1,3-间苯二酚的盐酸盐, 是由下列路线(图 2-7)合成而得的。

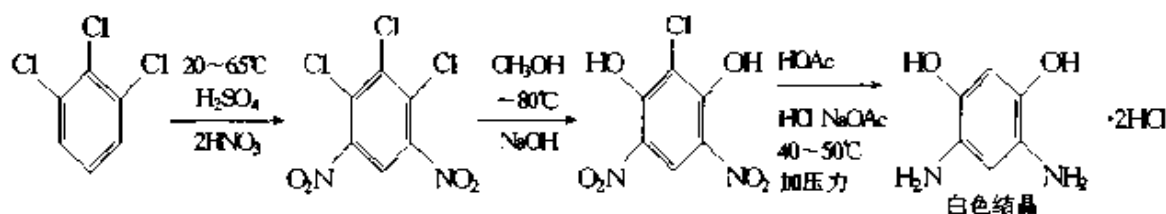


图 2-7 PBO 主要单体的合成反应

PBO 的缩聚是在多聚磷酸(PPA)溶剂中进行的, 4,6-二氨基间苯二酚盐酸盐与对苯二甲酸(或对苯二甲酰氯)进行缩聚反应,  $P_2O_5$  为脱水剂, 所得的 PBO 刚性高分子平均特征长度约为 84 nm。若缩聚反应是在甲磺酸(MSA)溶剂中进行, 则由于质子化作用, 分子链的刚直度下降, 平均分子特征长度只有 19 nm~25 nm。

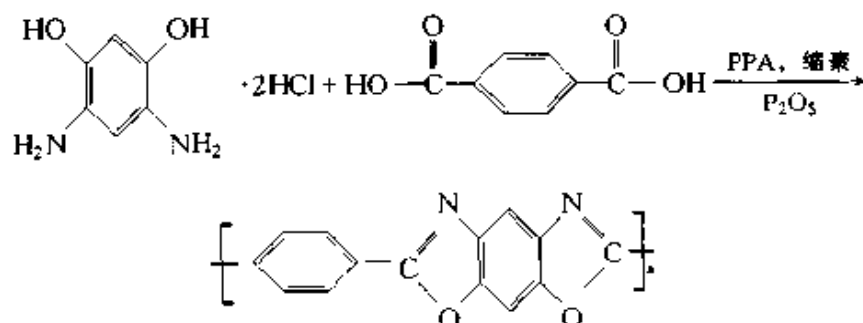


图 2-8 PBO 的缩聚反应式

PBO 的纺丝原液可直接进行干喷湿纺而得到高强初纺丝, 若要制成高模量纤维, 须在 600℃ 氮气中热处理。

目前工艺技术方面的研究仍集中在单体的合成、缩聚及成纤工艺的改进方面。下面举例介绍。

## 2.4.3 目前改进的工艺研究

### 1) 高纯单体的制备

道化学公司开发的高纯单体制备方法是: 1,2,3-三氯代苯与硝酸在  $H_2SO_4$  存在下, 由室温升至 65℃ 进行硝基化, 加入 NaOH, 在

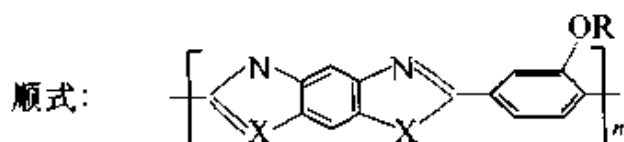
适量水和甲醇存在下用盐酸中和，并升温至约  $80^{\circ}\text{C}$ ，得到 2,4-二氨基 2-氯代 1,3-间苯二酚，然后在 HOAc 和 NaOAc 存在下，于  $40^{\circ}\text{C} \sim 50^{\circ}\text{C}$  及  $0.7 \text{ MPa} \sim 2.8 \text{ MPa}$  压力下反应并加入浓盐酸，制得 4,6-二氨基 1,3-间苯二酚二盐酸盐。

## 2) 缩聚与纺丝研究举例

道化学公司的工艺方法：将提纯后的二氨基间苯二酚双盐酸盐置于反应釜中，在含 6%  $\text{P}_2\text{O}_5$  的 PPA 及适量  $\text{P}_2\text{O}_5$  和  $\text{SnCl}_2$  二水合物存在下，在  $\text{N}_2$  保护下进行强烈搅拌，反应 4 h，然后将反应温度于 1 h 内升温至  $150^{\circ}\text{C}$  并保持 4 h，再于 1 h 内将温度升至  $190^{\circ}\text{C}$  并保持 12 h，就制得黄色含氯化亚锡的纺丝原液。其中 PBO 的  $\eta_{\text{inh}}$  约为  $25 \text{ dL/g}$ （甲磺酸中测定），该聚合液可直接纺成高强纤维。若缩聚时不加入氯化亚锡，则聚合液呈现浅绿色，其中 PBO 的  $\eta_{\text{inh}}$  约  $17 \text{ dL/g}$ ，这种纺丝液纺不出高强纤维。

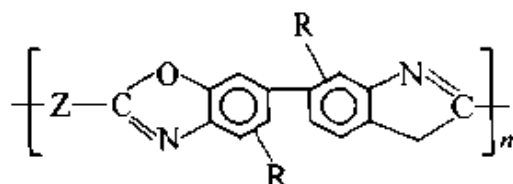
## 3) 其他改性的 PBO 纤维

改性 PBO 纤维方法之一：拜耳公司通过引入烷氧取代基来改善溶解性，溶剂用甲磺酸和氯代甲烷或三氟代醋酸和氯代甲烷，研制出具有以下结构的改性 PBO 纤维。



也可以是反式。其中 X 表示 O、S 或 NH。

改性 PBO 纤维方法之二：道化学公司曾研制一种联苯并双噁唑类的纤维，结构式如下：



其中 Z 为对亚苯基等，R 为烷基或 H。

以二氨基二苯酚与对氨基苯甲酸为单体先缩合成二氨基二噁唑，再与对苯二甲酸缩聚，就制得浅棕黄色的树脂；经研磨和用 24 目筛

网过筛,然后在  $N_2$  保护下缓慢加热至  $290^\circ\text{C}$  并保持 16 h 后显现出了中间相的液晶,并可熔纺成纤维;再于铝板上热处理,最高温度为  $320^\circ\text{C}$  并保持 12 h,就可制得平均强度为  $21.3\text{ cN/dtex}$ 、模量为  $334\text{ cN/dtex}$  的 PBO 纤维。

## 2.5 超高相对分子质量聚乙烯纤维增强体<sup>[17~23]</sup>

超高相对分子质量聚乙烯(UHMWPE)纤维,也可称超高分子量聚乙烯纤维,是由荷兰 DSM 公司发明的。1979 年申请了第一项专利,1990 年建成第一条小型生产线,商品名“Dyneema”。随后与日本东洋纺合作,当时纤维强度仅达到  $6.4\text{ cN/dtex}$ 。日本东洋纺 1996 年将纤维强度提高到  $35.2\text{ cN/dtex}$ 。美国联合信号公司取得了 DSM 的专利许可证,开始进行开发和生产,纤维强度达到  $37\text{ cN/dtex}$ (Dyneema SK76)。在实验室强度超过  $40\text{ cN/dtex}$ ,达到了 SK77 的水平。

除了上述公司采用凝胶纺丝和高倍拉伸技术生产 UHMWPE 纤维外,日本三井石化公司也于 1999 年初采用自己开发的以石蜡为溶剂的“半熔纺”技术,并建成  $300\text{ t/a}$  的生产线。商品名“Tekmilon”。纤维强度和模量各为  $1.5\text{ GPa}\sim 3.5\text{ GPa}$  和  $60\text{ GPa}\sim 100\text{ GPa}$ 。中国宁波大成化纤公司 2000 年已建成  $400\text{ t/a}$  的试生产线,纤维纤度为  $8.3\text{ dtex}$ 、强度为  $31\sim 32\text{ cN/dtex}$ 。表 2-7 示出主要商品的性能指标。

表 2-7 国外 UHMWPE 纤维的主要性能对比

商品名 性能指标	Dyneema SK 60	Dyneema SK 65	Dyneema SK 66	Dyneema SK 75	Dyneema SK 76	Spectra 900	Spectra 1 000
密度( $\text{g/cm}^3$ )	0.97	0.97	0.97	0.97	0.97	0.97	0.97
强度( $\text{cN/dtex}$ )	28	31	33	35	37	26	31
(GPa)	2.7	3.0	3.2	3.4	3.6	2.6	3.0
模量( $\text{cN/dtex}$ )	902	968	1 010	1 100	1 188	1 232	1 760
(GPa)	89	95		107	116	120	171
断裂伸长率(%)	3.5	3.6	3.7	3.8	3.8	3.5	2.7

### 2.5.1 超高相对分子质量聚乙烯纤维的制造技术

UHMWPE 纤维的制造技术, 首先采用了一般的 Ziegler Natta 催化剂将乙烯聚合成 100 万以上的相对分子质量, 工业化产品多采用 300 万左右的平均分子质量, 约为普通聚乙烯纤维的 10~60 倍, 因此称超高相对分子质量聚乙烯。正是由于分子量很高, 熔融粘度极大, 成纤十分困难, 自 70 年代以来先后研究过多种成纤方法。

(1) 高压固态挤出法, 是靠高压将熔点以下的预结晶 UHMWPE 从毛细管中挤出, 使它在高剪切应力诱导下产生结晶取向而得到纤维。此法可制得模量高达 720 cN/dtex 的纤维。

(2) 溶液流动诱导结晶法, 是靠压力梯度或边界运动使 UHMWPE 溶液发生流动, 在种晶末端和周围产生结晶。当种晶或纺出的纤维卷取速度等于结晶的生长速率时, 可连续制得均匀的 UHMWPE 纤维。由于晶体成核生长有随机性, 因此微晶结构粗细不匀, 呈“羊肉串”形态。该法所制得的最佳纤维性能为强度 41 cN/dtex、模量约 1 026 cN/dtex、断裂伸长率 5.2%。

(3) 稀溶液凝胶纺丝超倍热拉伸法, 这是目前最适合工业化的成纤方法。溶剂可选用十氢萘、矿物油、石蜡油或煤油等, 并加入适量抗氧化剂。在  $N_2$  保护下高速搅拌, 溶解后升温至 50℃ 左右, 保持约 2 天后缓慢冷却至出现聚合物凝胶, 用双螺杆于 90℃ 进行熔纺, 用正己烷或不同馏分的煤油萃取其中的溶剂, 真空干燥后热拉伸 100 倍以上。该法在实验室曾制得强度高达 71 cN/dtex、模量达 2 700 cN/dtex 的高性能纤维, 惟一不足是纺速太低。其后 Pennings 等人发展了高速的凝胶纺丝技术, 可在约 4 000 m/min 的纺速下由凝胶直接纺成高性能纤维, 而无需经过后热拉伸, 制得的纤维强度为 24 cN/dtex、模量为 470 cN/dtex、断裂伸长率为 0.5%。

东丽公司所选用的纺丝工艺与 DSM 公司相仿, 不同的是聚合物浓度更低。UHMWPE 经干喷湿纺后在两层结构的凝固浴中冷却凝固。例如, 将重均分子量为 300 万的直链状 UHMWPE 在 160℃ 的十氢萘中溶解, 制成 3.0% 的溶液, 然后用 0.5 mm 孔径的喷丝板进行



干喷湿纺，空气层的高度为8 mm；再通过上层为水、下层为氯仿的双层结构凝固浴，浴温为10℃，上层水高度为20 mm，下层氯仿中丝束的通行距离为800 mm（其中单丝分离行走的距离为300 mm）。凝固丝的卷绕速度为7.5 m/min。接着，丝束通过10℃的氯仿萃取浴，丝中残存的十氢萘即被抽出，然后通过60℃加热辊进行干燥并卷取；再将干燥丝在表面温度为140℃、长120 cm的热板上拉伸，送丝速度为20 cm/min。根据拉伸倍率的不同，物性有明显变化，达到8倍以上的拉伸倍率就可制得高强高模纤维，如表2-8所示。

表 2-8 不同拉伸倍率对纤维物性的影响

拉伸条件	纤维物性					
	倍率	纤度(dtex)	强度(cN/dtex)	伸长率(%)	模量(cN/dtex)	解纤性
140	5	4.80	14.8	8.87	255.2	良好
140	8	3.01	23.1	6.53	469.9	良好
140	15	1.54	35.3	5.44	959.2	良好
140	20	1.26	41.1	5.02	1179.2	良好

其他如日本三井石化、东索公司以及我国台湾的工业院也都做了不同的改进工作，各有特点。最近中纺公司利用分子质量为50万的UHMWPE也可纺制强度高达35 cN/dtex的纤维。

### 2.5.2 超高相对分子质量聚乙烯纤维的表面处理

UHMWPE的表面能低，不易与树脂基体粘合。对其进行表面处理是为了提高它与基体的界面粘合性，有利于应力通过界面从基体向纤维传递。通过表面处理可以增大纤维表面积，提高纤维表面极性基团含量或在纤维表面引入反应性基团。表面处理有以下方法。

#### 1) 表面等离子反应方法

在N<sub>2</sub>、O<sub>2</sub>、H<sub>2</sub>、NH<sub>3</sub>、Ar等气氛下进行等离子处理，在纤维表面上因部分H被夺取而形成活性点，并与空气中的O<sub>2</sub>、H<sub>2</sub>O等作用而形成极性基团。不同的气体对界面强度改善程度不同，经O<sub>2</sub>等离子处理后，它与环氧树脂的界面粘接强度增加4倍以上，而用NH<sub>3</sub>等离子处理时纤维强度不下降。

## 2) 表面等离子聚合方法

纤维表面通过等离子聚合法形成涂层而改变表面性能,即采用有机气体或蒸气通过其等离子态形成聚合物。例如,选用丙烯腈等离子处理 UHMWPE 纤维,结果在表面生成的聚合物涂层上含有大量的一级胺、少量的二、三级胺及亚胺、氰基官能团,还有  $C=O$  和  $C=N$  等官能基。它们与空气接触后还会产生少量的羰基、酰胺、羧基和醚类等改善了界面的粘合性,而纤维强度只略有下降。选用表面聚合体系时应注意与相复合的树脂尽可能匹配。适用的常用树脂基体品种有环氧树脂、聚酯和不饱和聚酯等。

### 2.5.3 超高相对分子质量聚乙烯纤维的应用

该纤维是目前比强度最高的有机纤维。最大缺点是其极限使用温度只有  $100^{\circ}\text{C} \sim 130^{\circ}\text{C}$  (熔点  $150^{\circ}\text{C}$ ), LOI 只有 16.5,蠕变较大,因此限制了它在许多领域的应用。另外,在高强纤维中它的耐疲劳性和耐磨性最高,耐冲击性和耐药品性优良。作为复合材料增强体,由它们制成的单向(UD)预浸料等已用于轻质军用、赛车用和作业用头盔,各种防护板和体育用品、超导线圈管、汽车部件等各种耐冲击吸收部件及扬声器的振动板等。Dyneema UD 防弹板已应用于人体防步枪的胸插垫板、轻型装甲材料、防弹运钞车、高级警车、坦克、轻型装甲车和运兵车等,能有效地防御钢性弹等的射击,与防弹钢板相比,其重量几乎减轻 50%。

美国联信公司现在还生产一种按  $0^{\circ}$  和  $90^{\circ}$  方向交叉叠放而成的 UHMWPE 纤维无纺布。其中商品名为“Gold Shield-PRC”和“Spectra Shield-PVR”,均适用做硬质装甲、护胸板、车辆装甲和爆炸阻隔板等。该公司为 2001 年设计的头盔,是由性能最高和最轻量的复合材料制成的,还有许多附加性能,士兵戴这种头盔可以干扰卫星的侦察。

最近,东洋纺利用 UHMWPE 纤维的复合材料可耐  $-269^{\circ}\text{C} \sim -196^{\circ}\text{C}$  的超低温性能和负膨胀系数、低摩擦系数和高绝缘的性能,制备了超导线圈框,已经得到实际应用。

## 2.6 碳(石墨)纤维<sup>[24~33]</sup>

碳纤维(CF)是先进复合材料最常用的也是最重要的增强体。碳纤维是由不完全石墨结晶沿纤维轴向排列的一种多晶的新型无机非金属材料。化学组成中碳元素含量达 95% 以上。

碳纤维制造工艺分为有机先驱体纤维法和气相生长法。有机先驱体纤维法制得的碳纤维是由有机纤维经高温固相反应转变而成。应用的有机纤维主要有聚丙烯腈(PAN)纤维、人造丝和沥青纤维等。目前世界各国发展的主要是PAN 碳纤维和沥青碳纤维。工业上生产石墨纤维是与生产碳纤维同步进行的,但需要再经高温( $2\,000^{\circ}\text{C} \sim 3\,000^{\circ}\text{C}$ )热处理,使乱层类石墨结构的碳纤维变成高均匀、高取向度结晶的石墨纤维。气相生长法制得的碳纤维称为气相生长碳纤维(VGCF)。

碳纤维按力学性能又分为通用级(GP)和高性能级(HP,包括中强型 MT、高强型 HT、超高强型 UHT、中模型 IM、高模型 HM 和超高模型 UHM)。前者拉伸强度小于  $1\,000\text{ MPa}$ ,拉伸模量低于  $100\text{ GPa}$ ;后者拉伸强度可高于  $2\,500\text{ MPa}$ ,拉伸模量大于  $220\text{ GPa}$ 。

碳纤维具有低密度、高强度、高模量、耐高温、抗化学腐蚀、低电阻、高热导、低热膨胀、耐化学辐射等特性,此外还具有纤维的柔曲性和可编性,比强度和比模量优于其他无机纤维。但是碳纤维性脆、抗冲击性和高温抗氧化性较差。主要用作树脂、碳、金属、陶瓷、水泥基复合材料的增强体。由碳纤维增强的复合材料已广泛用于制作火箭喷管、导弹头部鼻锥、飞机和人造卫星结构件、文体用品(各种球拍和杆、自行车、赛艇等),也用作医用材料(如制作人工韧带、骨骼、齿根等)、密封材料、制动材料、电磁屏蔽材料和防热材料等。还有可能大量用于建筑材料。

1995 年以来,国外几家主要的高性能碳纤维生产厂商的生产能力不断扩大,有的成倍增长,进入了大发展新时期。碳纤维产量在 1997 年世界市场上达到  $1.25 \times 10^4\text{ t/a}$ ,今后 5~10 年中将达到  $5 \times 10^4\text{ t/a}$ 。

### 2.6.1 聚丙烯腈基碳纤维

聚丙烯腈(PAN)基碳纤维是现在和未来发展高性能碳纤维的主要品种。80年代以来, PAN基碳纤维开始在体育文娱用品、飞机的二次结构部件上使用, 需求呈现了快速增长的势头。90年代商务客机、军用客机、大型运输机、直升飞机、邮航飞机等新机种的需求也增加了。预期在宇航开发和火箭等方面的需求也会增长, ACM化程度大幅度增加将大大促进PAN基碳纤维的发展。

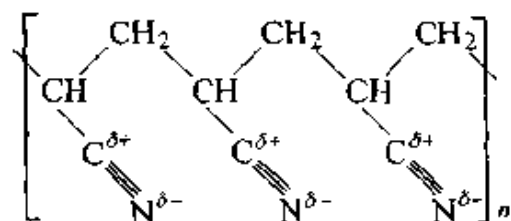
#### 2.6.1.1 聚丙烯腈纤维制备碳纤维的基本原理

聚丙烯腈纤维制备碳纤维属有机先驱体纤维法。即将有机纤维在 $200^{\circ}\text{C} \sim 400^{\circ}\text{C}$ 氧化介质(如空气、氧、臭氧、一氧化氮、二氧化氮、三氧化硫等)气氛中进行低温热处理, 纤维内部发生交联、环化、氧化脱氢、脱水、脱二氧化碳以及热分解等复杂的化学反应, 使其变为热稳定型结构, 能承受进一步高温处理, 并保持现状而不熔融。此阶段是形成纤维的稳定化过程, 也称预氧化。将这种纤维再在 $1\,000^{\circ}\text{C} \sim 1\,500^{\circ}\text{C}$ 的惰性气氛(高纯氮)中进行高温处理, 此时纤维内部产生交联、环化、缩聚、芳构化等一系列化学反应。排除其中非碳原子, 使碳含量达 $90\% \sim 96\%$ , 并形成石墨的乱层结构, 即获得碳纤维。下面将结合PAN纤维介绍具体的制备过程。

#### 2.6.1.2 聚丙烯腈碳纤维的制备

PAN基碳纤维的制造工艺见图2-9。

PAN纤维的结构式为



PAN纤维分子易于沿纤维轴取向, 碳化收率( $1\,000^{\circ}\text{C} \sim 1\,500^{\circ}\text{C}$ )为 $50\% \sim 55\%$ , 在脱除碳以外的杂原子时其骨架结构很少破坏, 此外在 $180^{\circ}\text{C}$ 附近存在塑性, 便于纺丝后的改性处理和经受高温碳化处理, 这些特点使其成为迄今发展高性能碳纤维最受人瞩目的先驱体。

先驱体纤维的质量和性质是生产高性能碳纤维的前提。优质原丝应具备高纯度、高强度、高取向度等性能。日本东丽公司是生产高性能 PAN-碳纤维的厂家。该公司特别注重从原料到原丝预氧化、炭化、石墨化等工艺中的设备和工艺改进。主要措施包括：①除去先驱体中的杂质，使原料的分子排列最佳化；②防止预氧化过程中纤维的熔并；③防止炭化、石墨化处理过程中产生纤维内外层缺陷。

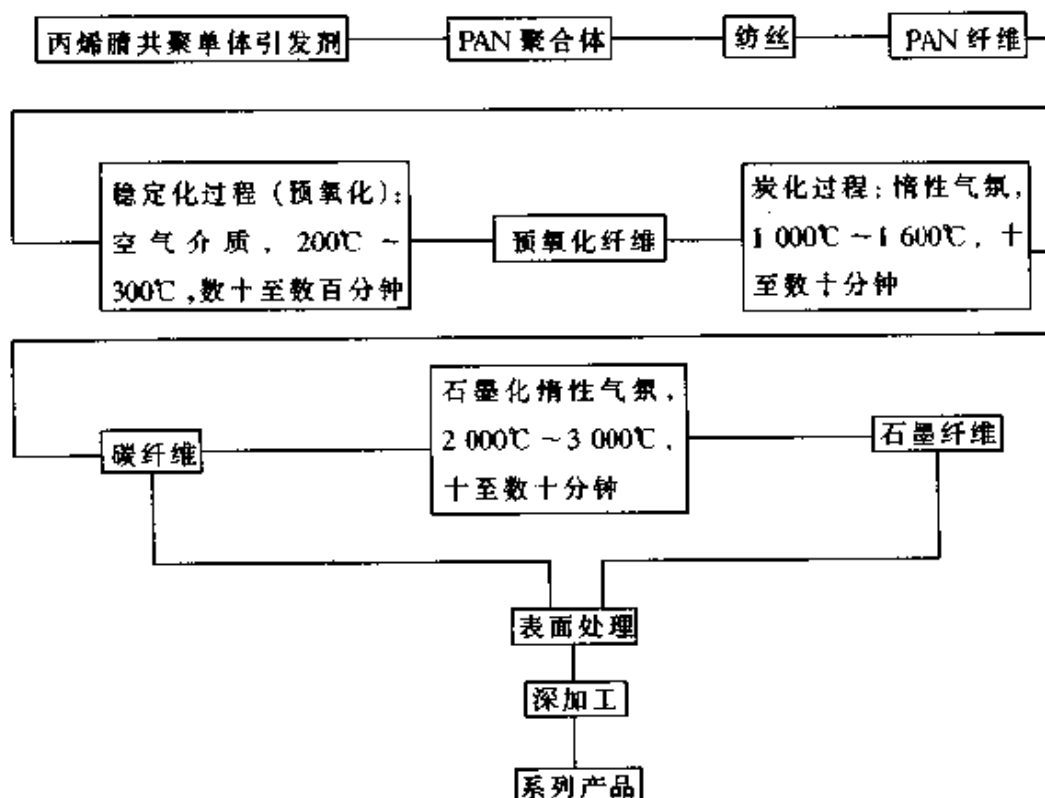


图 2-9 制造 PAN 基碳纤维的工艺流程示意图

### 1) PAN 聚合体的制备

PAN 分子中存在极性很大的腈基，因此相邻链之间有很大的偶极力，有利于分子的有序排列。实践证明，从共聚先驱体 PAN（含 2% ~ 5% 共聚体单体）获得的碳纤维性能要好于从均聚先驱体 PAN 获得的。原因是：对于均聚 PAN 而言，加工碳纤维的稳定化过程中的环化反应是自由基引发的，环化反应迅速释放出大量热，因而影响碳纤维的质量。而对酸性共聚 PAN，环化反应是通过离子型机理引发的，可降低引发温度。共聚体的环化反应温度一般为 180℃ 左右，与共聚体的性质有关。通常应用的共聚单体如表 2-9 所示。其中衣康酸被认为是最佳的 PAN 共聚单体。酸性共聚体单体适用量为 2% ~ 5%。

表 2-9 丙烯腈系先驱体的一些共聚单体

共聚单体	化学结构式	共聚单体	化学结构式
丙烯酸	$\text{CH}_2=\text{CHCOOH}$	丙烯酸胺	$\text{CH}_2=\text{CHCOONH}_2$
甲基丙烯酸	$\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)\text{COOH}$	衣康酸	$\text{CH}_2=\text{COOHCH}_2\text{COOH}$
丙烯酸甲酯	$\text{CH}_2=\text{CHCOOCH}_3$		

要获得优质的 PAN 纤维(原丝)除选择适宜的共聚单体外, 确定适宜的聚合条件、控制聚合物的分子量和分子量分布及分子缺陷也很重要。常采用溶液聚合或溶液-水悬浮聚合制备 PAN 共聚体。后一方法制备丙烯腈系先驱体可以获得分子量较高(与溶液聚合法相比)及获得较少分子缺陷、较低环化温度的聚合物。

## 2) 由 PAN 聚合体纺丝

由 PAN 聚合体纺制 PAN 纤维, 一般可采用湿纺、干喷湿纺、干纺和熔纺等几种方式。应用最广的是湿纺, 可以纺制大丝束(50 000 根)。然而近来已被干喷湿纺技术取代。用此技术纺成的纤维具有较好的力学性能。东丽公司用超声波处理凝固浴的工艺, 可改善干喷湿纺 PAN 纤维的性质, 由该纤维制得的碳纤维与没有用超声波处理的相比, 强度较高。已制得强度 1.08 GPa、模量 17.19 GPa 的 PAN 纤维。另外, 在清洁气氛中纺丝, 可以降低 PAN 纤维表面裂纹的平均数量, 加工得到的碳纤维具有较好的力学性能。

分子缺陷及其数量与反应混合物中单体浓度和聚合物分子量有直接关系。同时严格控制 PAN 的纯度也十分重要。原丝中所含的各类杂质、气泡和缺陷将“遗传”给碳纤维。近年来, 随着纯化技术的进步和完善, 在聚合、干燥和纺丝过程中应严防各类杂质的引入。降低碱金属等杂质的含量, 不仅能使碳纤维的拉伸强度提高, 还能使抗氧化性能得到改善。原丝纯度对碳纤维的性能影响很大。图 2-10 示出在纺丝过程中不用纯化措施与碳纤维强度的关系。因此在高强中模碳纤维的制备中, 要求原丝中铁化物或其离子含量要少于  $3 \times 10^{-6}$ , 铝化物或其离子含量应少于  $1 \times 10^{-5}$ 。要达到这一点, 可以将 PAN-DMF(二甲基亚砜)纺丝液用交联型的离子交换树脂或纤维处理, 以除去聚合引发剂、链终止剂及设备材质在酸性反应体系中因受腐蚀而产生的

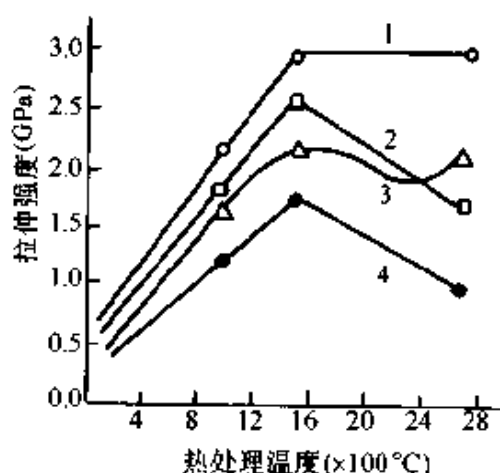


图 2-10 原丝的纯度对碳纤维拉伸强度的影响

1—纺丝液过滤，清洁室纺丝 2—纺丝液未过滤，清洁室纺丝 3—纺丝液过滤，普通室纺丝 4—纺丝液未过滤，普通室纺丝

电解质，方能制得力学强度优良的碳纤维。

综上所述，适用于开发高性能碳纤维的 PAN 聚合体必须具备以下特性：①高分子量(重均分子量  $2.6 \times 10^5$ )；②适当的分子量分布；③最少的分子缺陷；④分子取向平均角尽可能小；⑤适当的共聚组成，共聚单体用量为 2%~5% (mol)；⑥高纯度；⑦能纺成细小的纤维(支数为 0.7~1.2 旦)，并使纤维具有高强度和高模量的性能；⑧高的碳产率。

### 3) 先驱体纤维的稳定化过程

得到 PAN 纤维后，加工成碳纤维的第一步为稳定化过程，也称预氧化。得到的是碳纤维的中间产品——预氧丝。如前所述，这一步骤的作用是使 PAN 纤维化学结构发生变化，从而能在高温热处理(碳化过程)时保持丝状而不熔融。稳定化在制备碳纤维过程中是决定性的，在很大程度上决定了碳纤维的结构和性能。具体做法是：PAN 纤维在张力下于空气中加热至  $180^\circ\text{C} \sim 300^\circ\text{C}$ ，发生环化、脱氢和氧化等反应。环化反应在整个分子链中是不连续的，所以在分子链中无规地残留一些非环化单元，成为断链的位置和质量损失的挥发气体源。PAN 热氧化稳定化时的反应步骤如图 2-11 所示。

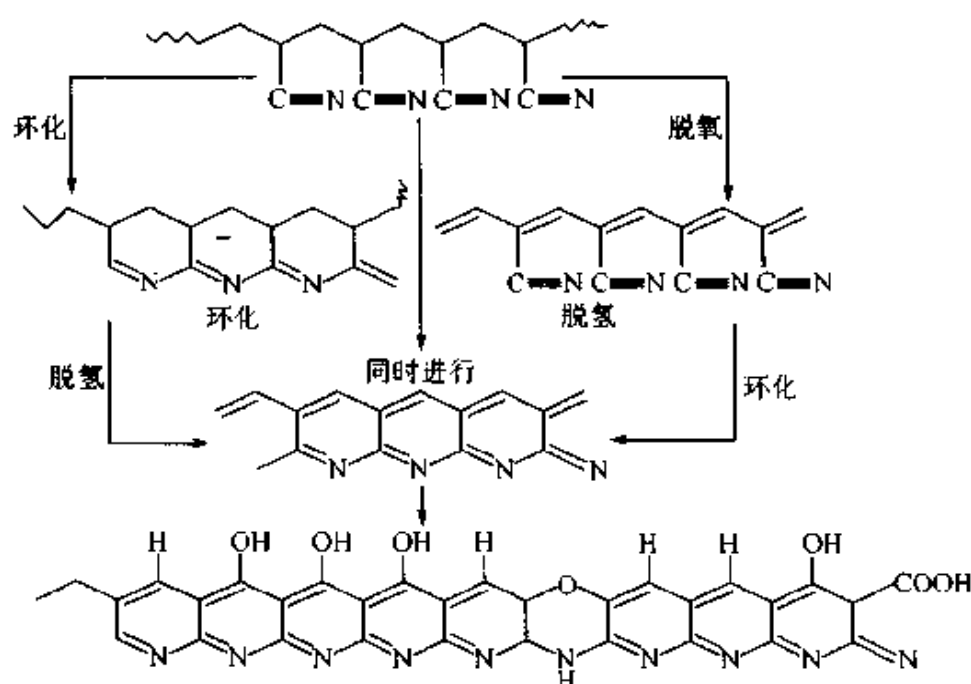


图 2-11 PAN 纤维热氧化稳定化时的反应步骤

为了避免稳定化时 PAN 纤维因过热而导致链断裂，必须用低的加热速率。稳定化时的加热速率和最后热处理温度 (HTT) 对碳纤维拉伸强度的影响如图 2-12 所示。

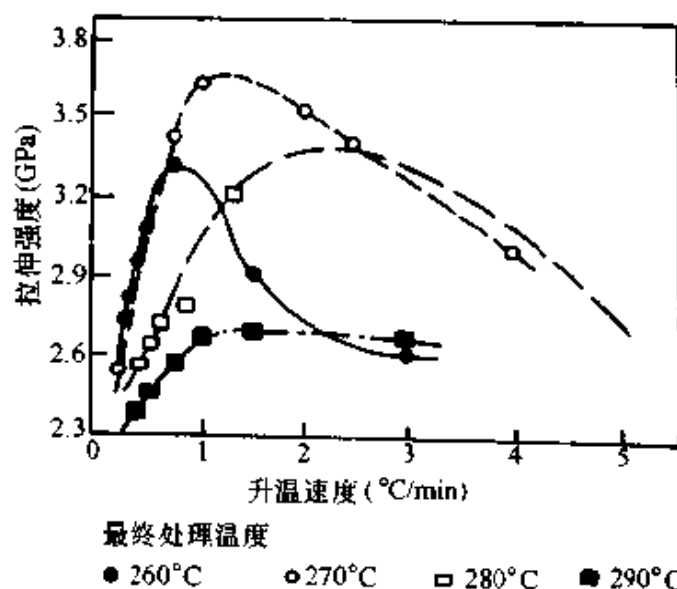
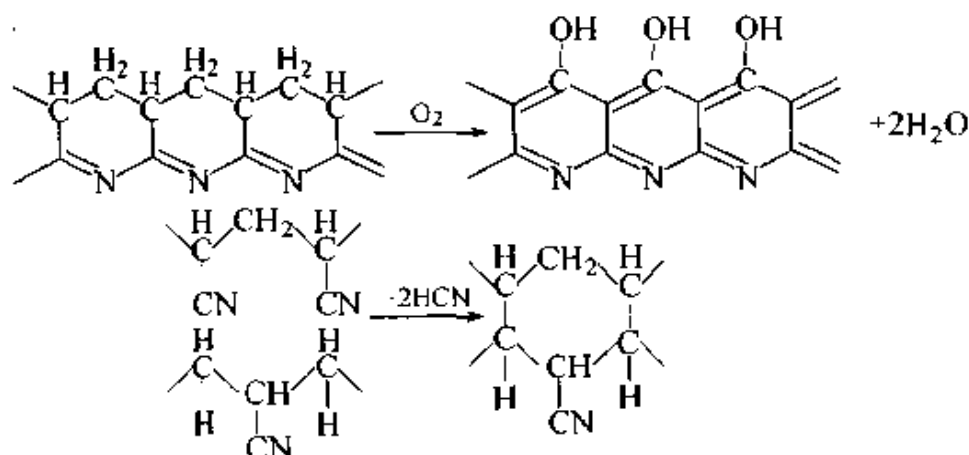


图 2-12 稳定化过程的加热速率和最后热处理温度 (HTT) 对碳纤维拉伸强度的影响

实践中当加热速率为  $1^{\circ}\text{C}/\text{min} \sim 3^{\circ}\text{C}/\text{min}$ ，最后热处理温度为  $260^{\circ}\text{C} \sim 280^{\circ}\text{C}$  时，得到的碳纤维强度最高。然而，有人对经适当热稳



定化的 PAN 纤维用差示扫描量热法(DSC)得到的曲线进行观察：在正常的稳定化温度下并没有完全达到稳定化的目的，直到300℃～400℃才较好地实现了稳定化，此时纤维中发生芳环化和分子内交联。其反应过程如下所示：



在此温度下能产生高度有序和致密结构的组织，经过重新排列，重新取向并沿纤维轴增强，最后为尺寸保持在 0.68 nm 距离的独立的重复结构单元，如图 2-13 所示。但由于热氧化破坏等原因，致使得到的碳纤维强度不高，所以此过程可在炭化时完成。

#### 4) 炭化过程

将稳定化的纤维在低张力或微张力下于惰性气氛中进行高温热处理(直到 1 500℃)而转变为碳纤维的过程称炭化过程。在此过程中除碳之外还有其他元素以副产物形式被排除，同时形成石墨状结构。炭化过程的两个热处理区段内的加热速率是炭化的关键。第一段即室温到 600℃，加热速率应较低，以便使质量转移较慢。因为在较快的加热速率下质量转移速率加快，而气体等副产物的扩散则形成孔洞形式的不规则表面。此区段非常关键，它包含了大多数化学反应和可挥发产物的释放。第二段加热区在 600℃～1 500℃，加热速率可以较快，因为放热反应和副产物挥发的破坏性降低。随炭化过程热处理温度的升高，纤维的强度和模量逐渐增加，直到 1 500℃时纤维的强度最高。当热处理温度超过 1 500℃时，纤维的强度降低，而模量仍缓慢增加。炭化时为避免纤维高温氧化，惰性气氛是必须的，可用的气体有  $\text{N}_2$ 、Ar 和其他非惰性介质(如 HCl)等。在 HCl 气氛中炭化可以降低 HCN

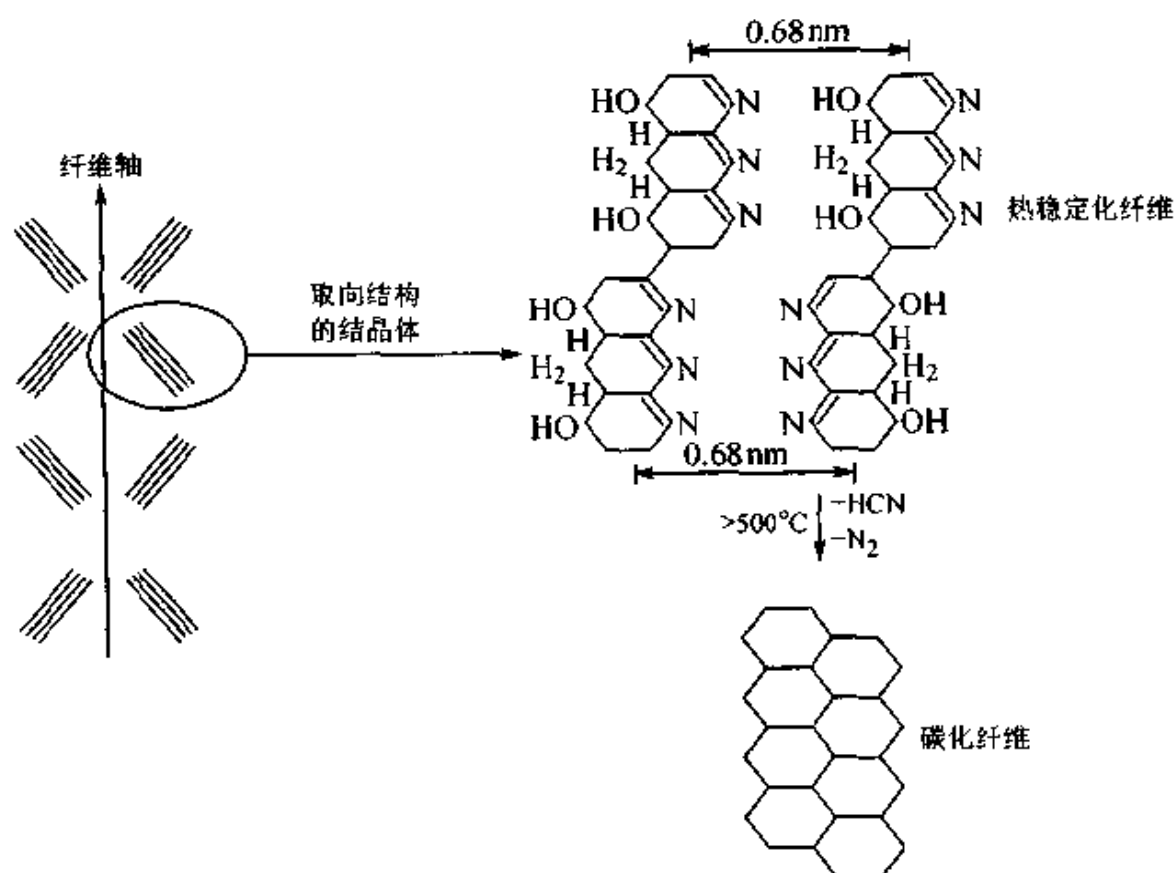


图 2-13 热稳定化的 PAN 纤维结构

的挥发量，明显加速了脱氢和脱氧作用，因而碳率增加。图 2-14 为从 PAN 纤维制备碳纤维的示意模型。

随着炭化过程的完成，纤维已经具有小结晶，需采用高于  $1500^{\circ}\text{C}$  热处理温度，通过结晶的增长和结构排列得到理想的结构。如果在惰性气氛中于张力下加热到  $2500^{\circ}\text{C}$  至  $3000^{\circ}\text{C}$ ，即可得到结晶较完整的石墨结构的碳纤维，也称石墨纤维。还可以于  $1800^{\circ}\text{C} \sim 3000^{\circ}\text{C}$  下在碳纤维束上通电流的方法来达到最优化结晶。某些金属氧化物如  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ 、 $\text{MgO}$ 、 $\text{Y}_2\text{O}_3$  和  $\text{MoO}$  作催化剂有助于碳纤维结晶增长。碳纤维的溴化处理可明显改善强度，添加硼蒸气也可以明显提高碳纤维的韧性。因为硼不仅能增加纤维的结晶度，而且起到固溶体的作用。它固定了石墨结构中的碳元素，以及防止在结晶过程中的剪切应变，保持纤维的强度和模量。

### 2.6.1.3 PAN 基碳纤维的特性及技术进步

PAN 基碳纤维工业化已有近 30 年历史，具有丰富的实际生产经

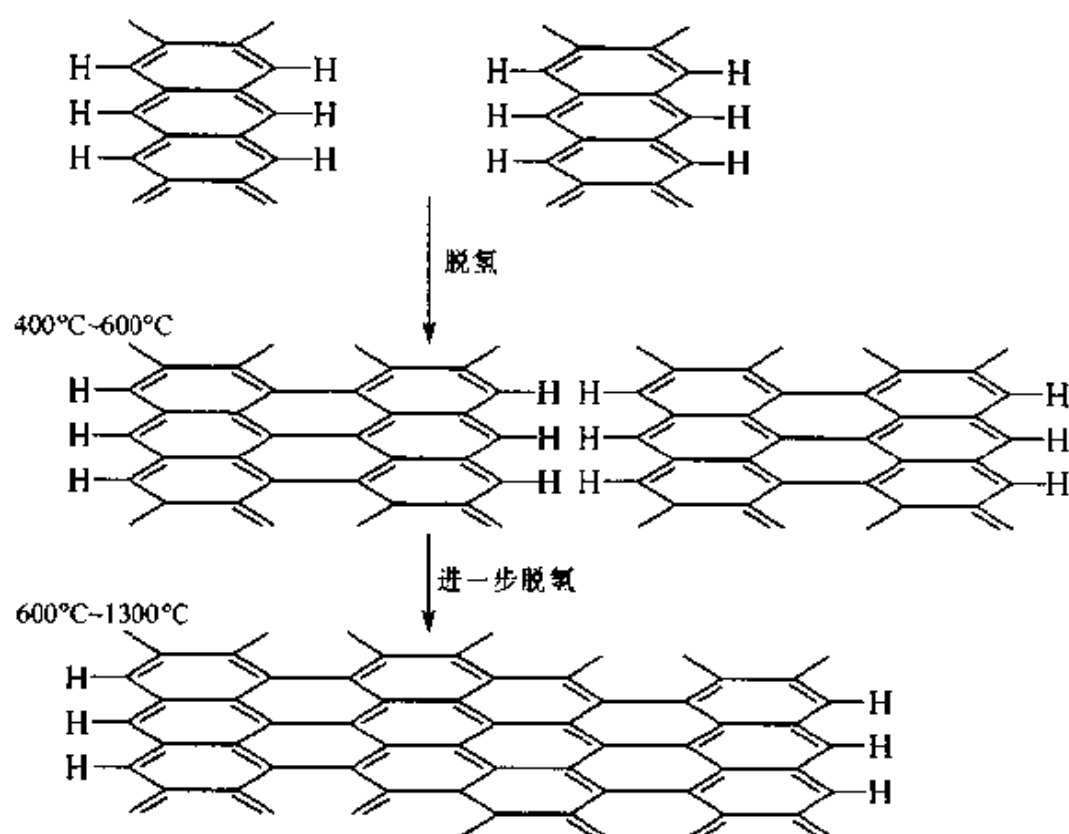


图 2-14 从 PAN 纤维制备碳纤维的示意模型

验, 有关基础研究工作开展得也较为全面。由于原丝、稳定化和炭化工艺不断改进, 现在已经获得较高力学性能的产品, 其典型产品及特性见表 2-10。

表 2-10 某些商业化 PAN 基碳纤维的力学性能

制造商	产品名称	拉伸强度(MPa)	杨氏模量(GPa)	断裂应变率(%)
Hercules Inc. (USA)	AS-4	4 000	235	1.6
	IM-6	4 880	296	1.73
	IM-7	5 330	276	1.81
Torey Indust. (Japan)	T300	3 530	230	1.5
	T800H	5 490	294	1.9
	T1000G	6 370	294	2.1
	T1000	7 060	294	2.4
	M46J	4 210	436	1.0
	M40	2 740	392	0.6

(续)

制造商	产品名称	拉伸强度(MPa)	杨氏模量(GPa)	断裂应变率(%)
AMOCO Corp. (USA)	M55J	3 920	540	0.7
	M60J	3 920	588	0.7
	M65J	3 630	640	0.7
	Thornel T600	4 160	241	1.72
	Thornel T700	3 720	248	1.83
Tobo Beslon (Japan)	HTA-7	3 840	234	1.64
Mitsubishi	ST111	4 400	240	1.80
Mitsubishi	Purofil	3 330	245	1.40
Rayon	Purofil	2 550	353	0.7

虽然高性能 PAN 基碳纤维已具有很好的性能,但为了更好更充分地利用此种材料,还需要进一步提高性能并研究纤维树脂的界面问题。除强度和模量以外的其他功能组合的应用等也是 PAN 基碳纤维今后的研究课题。

### 1) 高强度化

进入 80 年代后,美国波音公司要求碳纤维生产厂家开发模量为 295 GPa、高强度和高伸长率的碳纤维,以作为民航飞机的主结构材料。东丽公司推出的 MJ 系列碳纤维既有高强度又有高模量,断裂应变值也高,如 M65J 的拉伸强度为 3 630 MPa,抗拉模量为 640 GPa; T1000 的拉伸强度达 7 060 MPa,模量为 294 GPa,断裂应变为 2.4%。但是距离石墨材料理论强度 180 GPa、理论模量 1 020 GPa 的数值还有一段距离,尤其在拉伸强度上还有很大潜力。为了制得高强度的碳纤维,要求:①须将原料聚合物高纯化,并在碳纤维制造过程中控制异种元素与碳的反应和挥发,防止形成缺陷;②在原料 PAN 纤维的形成过程中,控制纺丝时的凝固拉伸结构,防止形成空洞;③对于表面缺陷则通过净化等抑制其形成,同时将所生成的缺陷进行刻

蚀，使之减少，还可降低表面层的结晶性，缓和易在表面层产生的应力集中；④注入离子，可以提高碳纤维的压缩强度 1.3~2 倍，如注入硼离子的碳纤维表层被非晶化或各向同性化，使缺陷尺寸下降，因而缺陷性质也发生了变化，结果是烧成热应力的释放和缓和，进而增加了龟裂扩展的阻力等。上述均是提高 PAN 基碳纤维拉伸强度和压缩强度的有效措施。

## 2) 高模量化

目前，PAN 基碳纤维模量已从 350 GPa~400 GPa 提高到 690 GPa，强度为 3.4 GPa。碳纤维的杨氏模量与其微观结构密切相关。碳纤维中石墨微晶含量越高，微晶的尺寸越大，结构越完善，微晶层面方向沿纤维轴取向度越好，则碳纤维的拉伸模量越高。研究表明，添加硼原子能起到以其为核心发展石墨微晶层面的作用，从而提高石墨化程度。所以它是提高 PAN 基碳纤维模量的有效方法之一。

## 3) 功能性的利用

碳纤维除了强度和模量等力学性能外，还有各种特性，如振动衰减性、电热传导性、X 射线透过性等。要想扩大碳纤维的用途，必须将其力学性能与功能特性结合起来考虑，并探索如何赋予其未知的功能。

# 2.6.2 粘胶基碳纤维

生产碳纤维的另一重要原丝是粘胶纤维。木材棉籽绒或甘蔗渣等天然纤维素与 NaOH 和 CS<sub>2</sub> 反应生成纤维素磺酸钠，提纯后采用一步法或两步法制得粘胶，再经湿法纺丝成形和后处理等工序而制成碳纤维。

## 2.6.2.1 粘胶基碳纤维的制备

从粘胶纤维开发成碳纤维有三个主要步骤：①低温分解过程(小于 400℃)；②炭化过程(小于 1 500℃)；③石墨化过程(大于 2 500℃)。

由粘胶纤维热解制得碳纤维的得率通常在 10%~30%，主要决

定于粘胶纤维的性质和工艺参数。炭化之前要进行脱水处理,以使羟基脱水向耐热的梯形结构转化。为促进其脱水和提高炭化收率,常用磷系化合物或氟系化合物作阻燃剂,如用 $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ 或 $\text{ZnCl}_2$ 进行预处理。粘胶纤维在 $\text{N}_2$ 中以 $10^\circ\text{C}/\text{h} \sim 50^\circ\text{C}/\text{h}$ 速率升至 $100^\circ\text{C} \sim 400^\circ\text{C}$ 热解,然后以 $100^\circ\text{C}/\text{h}$ 速率加热至 $900^\circ\text{C}$ ,最后以最快的升温速度加热至 $1\,200^\circ\text{C} \sim 3\,000^\circ\text{C}$ 进行炭化和石墨化。得到的碳纤维直径为 $5\,\mu\text{m} \sim 7\,\mu\text{m}$ ,拉伸强度为 $770\,\text{MPa} \sim 900\,\text{MPa}$ 。欲得到力学性能好的产品,必须在 $2\,800^\circ\text{C}$ 下进行牵伸,使纤维的石墨微晶沿纤维轴取向,并使微晶长大,孔隙度减少,从而提高密度。这样,碳纤维的强度和模量都得到提高,分别达到 $2\,800\,\text{MPa}$ 和 $350\,\text{GPa}$ 。

#### 2.6.2.2 纤维的特性及应用

由粘胶纤维制得的碳纤维,横截面形状大多不规则,一般呈树叶状。同时纤维中的碱金属含量低于 $1 \times 10^{-4}$ ,它还有灰分低、密度小、导热性差等特点,除作为复合材料的增强体外,更适宜作耐烧蚀功能复合材料。

#### 2.6.3 沥青基碳纤维

将石油和煤化学工业的副产物和某些芳烃(蔡、蒽)经各种方法调制到合适的软化点,使之成为纺丝性良好的沥青原料,然后经熔纺、稳定化、炭化、石墨化、表面处理、上浆等工序制得不同等级的沥青基碳纤维。

##### 2.6.3.1 纺丝级沥青的调制及特性

可以选择不同的热加工和调制方法用原料沥青制得可纺性良好的各相同性的沥青及各相异性的中间相沥青。通用级沥青基碳纤维通常应用各向同性的沥青。对质量要求是:①H与C之比为 $0.55 \sim 0.70$ ;②QI(喹啉不溶物)小于5%;③ $M_w/M_n$ 大约为1.13;④有非触变特性;⑤软化点在 $230^\circ\text{C} \sim 280^\circ\text{C}$ 。

制备高性能沥青基碳纤维时,必须用各相异性的中间相沥青(简称中间相沥青)为原料。对质量要求是:①低灰分含量、低金属离子

和杂原子；②各向异性含量为 90%—100%；③软化点在 230℃—280℃；④在纺丝温度下粘度随温度变化要小；⑤好的成丝性及热稳定性；⑥高氧化活性和高的碳得率。

制备中间相沥青的方法有热处理、溶剂处理、加氢和催化处理等方法。其中以催化改性方法最引人注目。应用萘、蒽和其他芳香族烃作为原料，借助于 Lewis 酸(即  $\text{AlCl}_3$ )或者  $\text{HF}/\text{BF}_3$ ，在低温下通过催化聚合得到具有萘和烷基链的中间体，热缩合后获得具有 100% 各向异性的低软化点、低粘度、高热稳定性、氧化特性好的中间相。催化反应有不同的工艺。

国外应用甲基萘和萘作原料， $\text{HF}/\text{BF}_3$  作催化剂，通过焦化反应得到的中间相软化点为 235℃，而各向异性程度(AC)达 100%。用此沥青中间相为原料纺成的沥青纤维在 2500℃ 热处理 2 min，具有很高的拉伸强度(4.75 GPa)和拉伸模量(975 GPa)，伸长率较大(0.5%)。本方法具有高产率、性能好、低成本等特点，有极好的前途。

### 2.6.3.2 沥青基碳纤维的制备及特性

#### 1) 沥青纤维的形成

各向同性沥青和中间相沥青的流动特征差别很大。中间相沥青是分子量很高的多核芳烃化合物，其熔体粘度很大，因此纺丝特别困难。为了纺成连续纤维，纺丝时最大拉伸应力应比纤维的断裂强度小。生产中是以多孔喷丝板进行纺丝，由于热对流损失，在多孔喷丝板横截面上有一温度梯度，从而使纤维的直径不均，所以必须设法减小温度梯度才能得到高性能碳纤维。同时在纺丝时还必须控制分子沿纤维轴和纤维截面的取向，并应控制分子结晶大小及分子填充密度等。中间相沥青纤维的轴相取向度与炭化后碳纤维的模量有关，两者之间存在一最大值。

#### 2) 沥青纤维稳定化处理

沥青纤维必须经过稳定化处理才能炭化。稳定化处理通常是在空气和臭氧等氧化性气氛中于高温下完成。氧化过程的主要技术参数包括温度、时间、氧化剂浓度和在纤维上的应力。氧化程度是浓度、温度和时间时间的函数，直接影响碳纤维的性能。沥青纤维的结构和组成不

同，其氧化程度也不同。对于各向同性沥青纤维，氧化后的最佳氧含量大约为 20%，而各向异性的沥青纤维仅为 8%~10%。各向异性的沥青纤维的最后氧化温度是 325℃~340℃，而各向同性的沥青纤维是 300℃~310℃。当氧化稳定化处理后，沥青纤维已从热塑性转变为热固性，因而炭化时可以保持原沥青纤维的形状。由于氧化稳定化导致纤维含氧量高而影响其最终性能，为此，正在研究用辐射处理法来代替氧化处理，使其含氧量明显降低。

### 3) 炭化及石墨化

炭化的目的是为了消除不熔化沥青纤维中的杂原子，形成含碳量大于 96% 的涡轮石墨状结构，从而改善力学性能、电和热性能，形成最终产品。将不熔化沥青纤维先在较低的温度下(<700℃)和保护气氛中炭化，伴随有脱甲烷、脱氢、生成焦油状物质的热分解反应和缩合反应。此时纤维具有好的拉伸强度(100 MPa~200 MPa)和高的断裂伸长率(5%~8%)。接着在 1 000℃~1 600℃ 高温炉中连续炭化或进一步在 3 000℃ 进行石墨化。中间相沥青纤维在炭化时随温度上升而收缩，在 1 300℃~1 500℃ 收缩率最大，继续加热至高温时则会产生自伸长。随温度的增加，纤维的结构逐步转变为多晶石墨结构，即  $d_{002}$  晶面距降低，结晶尺寸逐渐增大，中间相沥青制的石墨纤维更接近于石墨结构。也可进一步在 3 000℃ 进行石墨化处理，石墨结构则更完善。

### 4) 沥青碳纤维的力学性能

典型的沥青碳纤维的力学性能列于表 2-11。

表 2-11 一些商用沥青基碳纤维的力学性能

制造商	产品名	拉伸强度(MPa)	杨氏模量(GPa)	断裂应变率(%)
Amoco corp.	Thornol P 25	1 400	140	1.0
	Thornol P555	2 100	380	0.5
	Thornol P755	2 000	500	0.44
	Thornol P100	2 200	690	0.3
	Thornol P120	2 200	820	0.2
Osaka Gas	Danacarl F140	1 800	140	1.3
	Danacarl F60	3 000	600	0.5
Kureka (Japan)	Kureca KCF100	900	38	2.4
	Kureca KCF200	850	42	2.1



### 2.6.3.3 沥青纤维的发展方向

现阶段研制和生产的沥青碳纤维, 拉伸强度在 2 000 MPa~3 000 MPa 之间, 伸长率大多在 1% 以下。PAN 基碳纤维的拉伸强度已高达 7 000 MPa, 故沥青纤维在强度方面与其竞争是有困难的。不过生产出高模量( $>500$  GPa)、高强度(3 500 MPa)的沥青碳纤维还是有可能的。例如, 日本用氢化精制的沥青制得碳纤维, 拉伸强度可达 2 500 MPa~4 000 MPa, 断裂伸长率为 2.0%~4.0%。新日本制铁公司利用中间相含量 95% 的煤系沥青在 340℃ 熔纺, 并在 850℃ 和 1 250℃ 两段炭化, 得到束丝强度为 3 500 MPa、模量为 520 GPa 的碳纤维。东燃公司采用平均分子量为 1 100、分子量分布为 300~4 000 的 100% 中间相芳族沥青进行熔纺, 经稳定化和最后在 2 500℃ 炭化, 制得了连续纤维直径为 7  $\mu\text{m}$ 、强度为 4 000 MPa、模量为 800 GPa 的高性能碳纤维。

目前高性能沥青基碳纤维的价格仍很高。若要进一步降价, 能大量在汽车和建筑上应用, 就要充分利用沥青系的炭化收率高于 85% 及原料便宜、有利于降低成本的优势, 进一步改进沥青碳纤维的制备技术, 开拓应用需求。最近美国 Conoco 公司在中间相沥青的制备和纺丝工艺上有重大突破, 生产成本可望下降, 预期在 2001 年将建成 3000t/a 的生产线。

### 2.6.4 气相生长碳纤维及碳(石墨)晶须

气相生长碳纤维(VGCF)和石墨晶须是性能优异的新型增强体, 它们的开发在学术上和应用上都受到人们的关注。它们是通过独特的成长机理形成的碳材料, 并能制成具有高附加值的功能性碳纤维。VGCF 和碳(石墨)晶须从生长机理及结构上来看似乎相同, 但从结晶学定义来看仍有不同, 因为 VGCF 并不是单晶晶须。

用碳氢化合物的蒸气和氢气与催化剂(金属铁、钴、镍或硫及其氧化物或盐类等微颗粒)在 1 100℃ 的石墨基板上热解产生碳, 生成的碳溶解在催化剂微粒中并引起原始纤维的生长。这些原始纤维不断通过热解碳的沉积而增粗到直径为几微米, 即制得 VGCF。经石墨化处

理后晶体结构长大并提高性能，其拉伸强度和模量分别达到 21 GPa 和 1 000 GPa，电阻率为  $0.8 \times 10^{-4} \Omega \cdot \text{cm} \sim 1.5 \times 10^{-4} \Omega \cdot \text{cm}$ 。为了提高 VGCF 的收率，可选择含氮、氧或卤素元素中一种或两种以上元素的表面活性剂，使 VGCF 的收率从原来的 15.8% 提高到 30% ~ 40%。石墨晶须是以低沸点的烃类化合物(如甲烷、苯和二甲苯等)为碳源，以氢或惰性气体为载气，在过渡金属(Fe、Co、Ni)超细粉为催化剂和 500℃ ~ 1 000℃ 条件下制得。石墨晶须的直径为 0.2  $\mu\text{m}$  ~ 2.0  $\mu\text{m}$ ，长度为 50  $\mu\text{m}$ ，密度为 2.25 g/cm<sup>3</sup>，强度和模量分别为 21 GPa 和 1 000 GPa。这种新形态的碳材料具有十分优异的性能(见表 2-12)。用气相生长碳纤维和石墨晶须增强的复合材料可望在飞机、汽车及电子、电工、工程材料等方面获得广泛应用。它们的潜在优势是具有较好的经济效应和优良的热传导性，预计将在先进复合材料中显示重要作用。

表 2-12 气相生长碳纤维的性能

性 能	数 值	性 能	数 值
直径( $\mu\text{m}$ )	<1 到 >100	C.T.E( $1 \times 10^{-6}/\text{K}$ )	-1.0
拉伸强度(GPa)	7.0	电阻率( $\mu\Omega \cdot \text{cm}$ )	55
拉伸模量(GPa)	600	热传导率(W/(m·K))	1950(在 300K)
密度(g/cm <sup>3</sup> )	2.1		

## 2.7 含硅化合物系列纤维

目前含硅化合物系列纤维有：碳化硅纤维、含金属碳化硅纤维、氮化硅纤维和晶须等。碳化硅纤维与晶须在复合材料中应用最广。

### 2.7.1 SiC 纤维<sup>[34-41]</sup>

先进复合材料的增强体主要是连续纤维和晶须(whisker)。SiC 晶须是尺寸细小的高纯单晶短纤维，直径为 0.1  $\mu\text{m}$  ~ 1  $\mu\text{m}$ ，长为 20  $\mu\text{m}$  ~ 50  $\mu\text{m}$ 。连续 SiC 纤维是一种多晶纤维，主要由气相沉积法(CVD)和先驱丝法制得。目前，国外这两类纤维已实现商品化。由 SiC 纤维增强的金属基(钛基)复合材料、陶瓷基复合材料已用于制造航天飞机部件、高性能发动机等高温结构材料，是 21 世纪航空、航天及高技术领域的新材料。

### 2.7.1.1 先驱丝法 SiC 纤维

进入 90 年代后,以先驱丝法制备连续 SiC 纤维的技术不断改进,一些新型的 SiC 纤维相继出现,纤维品种正趋向系列化,性能不断提高,应用领域不断扩大。国外经过 10 年的研究开发,推出了商品名为 Nicalon 的先驱法 SiC 纤维(日本碳公司,1981)。在此基础上,根据国际上对该种 SiC 纤维提出的要求,即直径为  $15\text{ }\mu\text{m}$  左右、模量大于  $350\text{ GPa}$ 、强度大于  $2.1\text{ GPa}$  并能在  $1\text{ }370^{\circ}\text{C}$  空气中加热  $12\text{ h}$  或  $1\text{ }600^{\circ}\text{C}$  氩气中加热  $12\text{ h}$  后其强度仍能保持  $80\%$  以上、晶粒大小为  $0.1\text{ }\mu\text{m}$  以上,将此连续纤维改进成高性能 SiC 纤维,并在提高耐热性和模量方面取得良好的结果。同时还开发出含钛碳化硅纤维(商品名为 Tyranno)和含氮碳化硅纤维(商品名 Fiberami)以及耐热型的 NL-200, Tyranno-LOXM ( $1\text{ }200^{\circ}\text{C}$ )、Hi-Nicalon、Tyranno-LOXE ( $1\text{ }500^{\circ}\text{C}$ )以及 Hi-Nicalon-S 和 Sylrenmic( $1\text{ }700^{\circ}\text{C}$ )等,已实现工业化。

#### 1) 典型 Nicalon SiC 纤维的制备工艺和性能

基本工艺是:二甲基二氯硅烷与金属钠在溶剂中进行反应制取聚硅烷(PDMS),再以 PDMS 为原料合成聚碳硅烷(在  $400^{\circ}\text{C}$  以上高压釜中裂解重排制得),将聚碳硅烷在  $300^{\circ}\text{C}$  下进行熔融纺丝,并在  $200^{\circ}\text{C}$  进行不熔化处理,最后在  $1\text{ }100^{\circ}\text{C}\sim 1\text{ }300^{\circ}\text{C}$  惰性气氛中连续烧结,得到具有金属光泽的碳化硅纤维。此连续纤维主要组成为  $\beta\text{-SiC}$  微晶,晶粒在  $10\text{ nm}$  以下,其生产工艺如图 2-15 所示。

Nicalon SiC 纤维的典型品种和性能见表 2-13。主要特性是:①拉伸强度和拉伸模量高,密度小;②耐热性好,在空气中可长期于  $1\text{ }100^{\circ}\text{C}$  使用;③与金属反应性小,浸润性良好,在  $1\text{ }000^{\circ}\text{C}$  以下几乎不与金属发生反应;④纤维具有半导体性;⑤纤维直径细,易编成各种织物;⑥耐腐蚀性优异。

#### 2) 超耐热 SiC 纤维的制备和性能

尽管 Nicalon SiC 纤维的最高使用温度可达  $1\text{ }200^{\circ}\text{C}$ ,但其耐热性能仍不能满足高温领域中的应用需要。由于先驱体法制得的 SiC 纤维不是纯的 SiC,其元素组成为 Si、C、O、H,质量百分数分别为 55.5、28.4、14.9 和 0.13。而氧的存在,于  $1\text{ }300^{\circ}\text{C}$  以上会释放 CO 和 SiO

二甲基二氯硅烷 金属钠

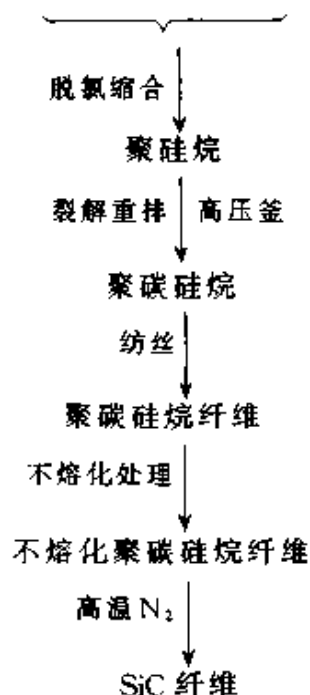


图 2-15 Nicalon SiC 纤维的制备工艺

表 2-13 Nicalon SiC 纤维的品种和主要性能

性能	通用级	HVR 级 NL-400	LVR 级 NL-500	碳涂层 NL-607
长丝直径( $\mu\text{m}$ )	14/12	14	14	14
丝束数(根/束)	250/500	250/500	500	500
纤度(g/1 000 m)	105/210	110/220	210	210
拉伸强度(MPa)	3 000	2 800	3 000	3 000
拉伸模量(GPa)	220	180	220	220
伸长率(%)	1.4	1.6	1.4	1.4
密度( $\text{kg}/\text{m}^3$ )	2 550	2 300	2 500	2 550
电阻率( $\Omega\cdot\text{cm}$ )	$10^3 \sim 10^4$	$10^6 \sim 10^7$	0.5~5.0	0.8
热膨胀系数( $10^{-6}/\text{K}$ )	3.1	—	—	3.1
比热( $\text{J}/(\text{kg}\cdot\text{K})$ )	1 140	—	—	1 140
介电常数	9	6.5	20~30	12

气体, 以及  $\beta$ -SiC 微晶长大, 使纤维的力学性能降低。因此需降低纤维的氧含量并使其化学组成更接近理论结构, 以提高 SiC 纤维的耐热性。SiC 纤维的开发示意图 2-16。

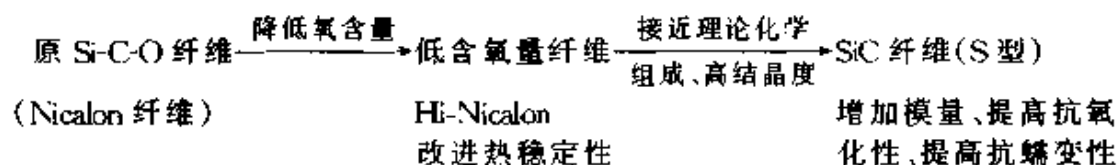


图 2-16 SiC 纤维的开发简图

低含氧量 SiC 纤维的制备：聚碳硅烷（PCS）先驱体（分子量在 1 500~2 000）熔融纺丝后，经电子束辐照及不熔化处理，使 PCS 分子交联，在 1 000℃ 一次烧成后再施加张力，于 1 500℃ 二次烧成，制得含氧量低于 0.5%（质量）的 Hi-Nicalon SiC 纤维。

表 2-14 列出由聚碳硅烷制得耐热 SiC 纤维的特性。日本碳公司

表 2-14 由 PCS 制得的高耐热 SiC 纤维典型性能

性能	Ncalon NL-200	Hi-Nicalon	Hi-Nicalon-S
纤维直径( $\mu\text{m}$ )	14	14	12
丝束数(根/束)	500	500	500
纤度(g/1 000m)	210	200	180
拉伸强度(MPa)	3 000	2 800	2 600
拉伸模量(GPa)	220	270	420
伸长率(%)	1.4	1.0	0.6
密度( $\text{g}/\text{cm}^3$ )	2.55	2.74	3.10
电阻率( $\Omega\cdot\text{cm}$ )	$10^3 \sim 10^4$	1.4	0.1
化学组成(质量百分数)			
Si	56.6	62.4	68.9
C	31.7	37.1	30.9
O	11.7	0.5	0.2
C/Si(原子比)	1.31	1.39	1.05

已于 1995 年实现了超耐热 SiC 纤维的工业化生产；同时控制条件，也已得到等化学组成的 SiC 纤维，后者暴露在 2 000℃ 时仍能保持其纤维形状和韧性。分别命名为 Hi-Nicalon 和 Hi-Nicalon-S。

同时，Lipouwsitz 等人将聚碳硅烷纤维经  $\text{NO}_2$  不熔化，再经  $\text{BCl}_3$  处理后，在 1 600℃ Ar 气氛中热解，通过控制反应条件，获得了不含氧的 SiC 纤维，其拉伸强度为 2.6 GPa、杨氏模量为 450 GPa、密度为  $3.18 \text{ g}/\text{cm}^3$ 。在 1 800℃ Ar 中 12 h，纤维强度保持率仍达 66%。

### 2.7.1.2 化学气相沉积法 SiC 纤维

化学气相沉积(CVD)法 SiC 纤维是一种复合纤维。1961 年，Gareis 等人<sup>[44]</sup>首先申请了用超细钨丝作为沉积载体制备 W 芯 SiC 纤维的专利。70 年代，德国的 Gruler 制备出连续的 W 芯 SiC 纤维，其抗张强度为 3.7 GPa，杨氏模量为 410 GPa，并形成了商品。Mehemy 等人分别报道了以 C 丝为芯体，以有机硅化合物（如  $\text{CH}_3\text{SiCl}_3$ 、 $\text{CH}_3\text{SiHCl}_2$ 、

$\text{Si}(\text{CH}_3)_4$  或  $(\text{CH}_3)_2\text{SiCl}_2$  等)为原料, 在氢气流下于灼热的芯丝表面上的反应, 裂解为  $\text{SiC}$  并沉积在芯丝的表面上。目前采用 CVD 法生产 W 芯连续  $\text{SiC}$  纤维的有英国 BP 公司、法国 SVPE 公司。其商品牌号有 SM1040、SM1140 和 SM1240 系列, 纤维表面均涂有不同的涂层, 适用于聚合物基、铝、钛、金属间化合物以及陶瓷基复合材料的制备。

美国 Textron 特种纤维公司制造了 C 芯  $\text{SiC}$  纤维, 以 SCS-6 为例, 其断面结构如图 2-17。断面中心是碳纤维, 向外依次是热解石墨、两层  $\beta\text{-SiC}$  及表层。形成两层  $\text{SiC}$ , 是热沉积时在两个沉积区所造成的, 内层晶粒度为  $40\text{ nm} \sim 50\text{ nm}$ , 外层为  $90\text{ nm} \sim 100\text{ nm}$ 。为了降低纤维的脆性和对环境的敏感性而设计了表层。它具有较复杂的结构。该种  $\text{SiC}$  纤维的拉伸强度高达  $4.48\text{ GPa}$ 。中科院沈阳金属所用射频加热制得 CVD W 芯连续  $\text{SiC}$  纤维, 主要性能已达到国外同类产品水平。CVD 法连续  $\text{SiC}$  纤维典型性能如表 2-15 所示。

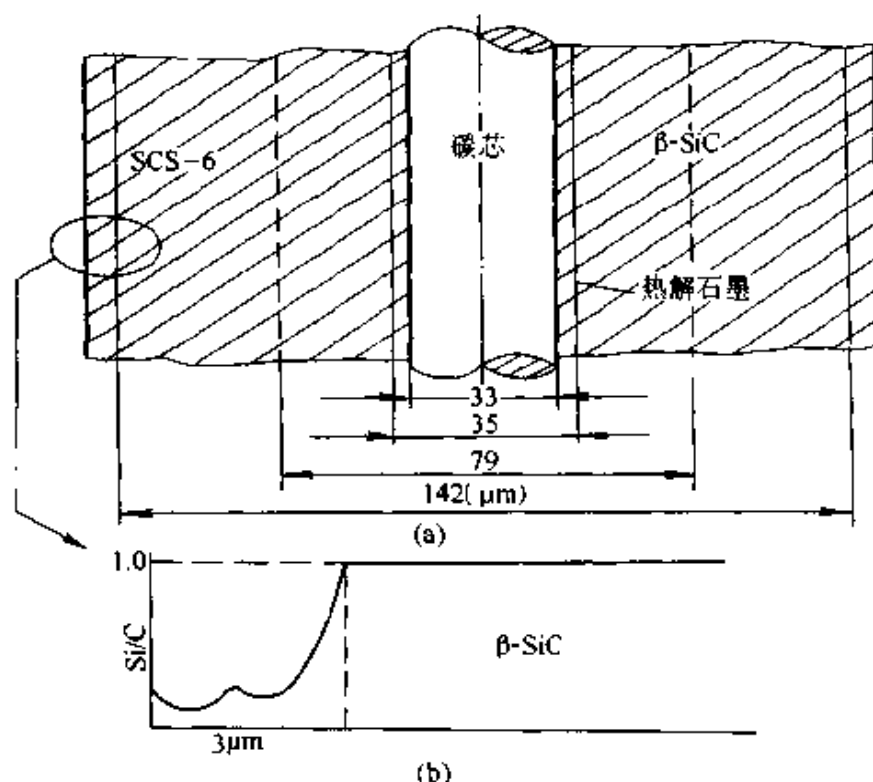


图 2-17 Textron 公司  $\text{SiC}$  (SCS-6) 纤维的断面结构

(a) 剖面 (b) SCS-6 表层成分

表 2-15 CVD 法 SiC 纤维的典型特性

性能	SiC(W 芯)		SiC(C 芯)		中国产品
直径( $\mu\text{m}$ )	102	142	102	142	$100 \pm 3$
拉伸强度(MPa)	3 350	3 300~4 460	2 410	3 400	大于 3 700
拉伸模量(GPa)	434~448	422~448	351~365	400	400
密度( $\text{g}/\text{cm}^3$ )	3.46	3.46	3.10	3.0	3.4
热膨胀系数( $10^{-6}/\text{K}$ )	—	4.9	—	1.5	—
表面涂层	富碳	C + $\text{TiB}_2$	—	Si/C	富碳

### 2.7.2 Si-M-C-O 系列纤维<sup>[42]</sup>

人们在聚碳硅烷中引入金属元素来提高 SiC 纤维的力学性能。很多学者开发研究了 Si-M-C-O 系纤维(M 表示金属元素)。其中商品名“Tyranno”的 SiC 纤维是 SiC 系列陶瓷纤维的品种之一。它是用先驱体法制得 SiC 纤维后继而用类似制造方法研究的另一种陶瓷纤维。两者主要不同点是：在先驱体聚碳硅烷中引入钛元素，在最终陶瓷纤维组成中含有少量的元素钛，以期改进 SiC 纤维的高温力学特性和与金属的复合性能，日本已实现工业化。其特性为：高强度、高模量、直径细易于编织成复杂形状；与金属相容性好，易于制备 MMC；比电阻可调，可用于结构吸波材料等。对于含钛的 SiC 纤维，先驱体合成方法主要有两种：一种方法是，先将钛酸烷基酯与二苯基硅二醇反应生成聚钛硅氧烷，后者再与聚碳硅烷反应得到含钛、硅的共聚物；另一种方法是，用烷氧基钛如  $\text{Ti}(\text{OBu})_4$  与聚碳硅烷反应直接制得含钛的聚碳硅烷。用类似方法还可以引入锆元素，得到含锆的聚碳硅烷。上述先驱体经控制组成配比均能获得可纺的性能，经纺丝、不熔化及高温烧成，获得含钛 SiC 纤维。Tyranno 纤维的品牌和特性见表 2-16。制备 Si-M-C-O 纤维的方法如图 2-18 所示。经 XRD 和电镜等手段对其中的 Tyranno-Loxe 研究表明，纤维中的  $\beta$ -SiC 和 TiC 形成无定形共溶体，有助于提高耐热性。

表 2-16 Tyranno 纤维的品牌及特性

品牌	直径 ( $\mu\text{m}$ )	拉伸强度 (GPa)	杨氏模量 (GPa)	密度 ( $\text{g}/\text{cm}^3$ )	电阻率 ( $\Omega\cdot\text{cm}$ )	热膨胀系数 ( $10^{-6}/\text{K}$ )
Tyranno	8~10	3.0~3.3	180~200	2.3~2.4	$10^5\sim 10^4$	3.1
A	8~7	3.0	170	2.29	$10^6$	3.1
D(s)	8~10	3.3	180	2.35	$10^3$	3.1
E	8~10	3.3	180	2.35	$10^2$	3.1
F	8~10	3.3	180	2.40	$10^1$	3.1
G	8~10	3.3	180	2.40	$10^0$	3.1
Loxm	11	3.3	187~180	2.48	30	3.1
Loxe	11	3.4	206	2.55	0.8	—
2E <sup>①</sup>	11	3.5	233	2.55	0.3	—

① 分子中含锆元素。

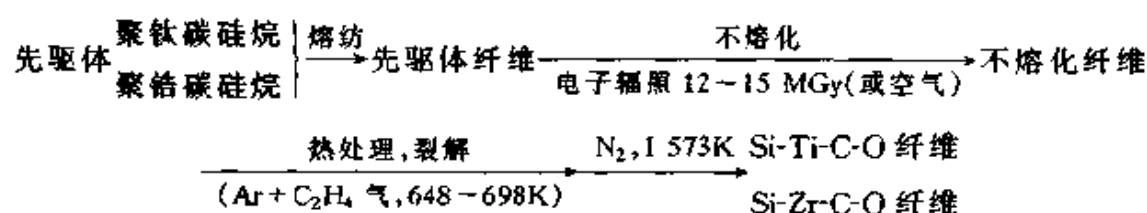


图 2-18 含钛碳化硅纤维制备工艺路线

近年来, 研究开发出等化学计量的极细微晶的多晶  $\beta$ -SiC 连续纤维。在纤维中含有 3% (质量) 的结晶  $\text{TiB}_2$  (晶粒大小为  $0.5\ \mu\text{m}$  左右) 并耐  $1400^\circ\text{C}$  以上的高温。Si-Ti-C-O 纤维在含 B 蒸气中加热到  $1660^\circ\text{C}$  以上, 于惰性气氛下通过碳热还原反应转变成一种高强度、高模量的结晶 SiC 纤维。商品名为 “Sylramic SiC”, 其化学组成及特性如表 2-17 所示。

表 2-17 Hi-Nicalon 与 Sylramic SiC 纤维性能比较

性能	Hi-Nicalon	Sylramic SiC
组成(质量百分数)		
Si	63.7	66.6
C	35.8	28.5
O	0.5	0.8
B	—	2.3
Ti	—	2.1
N	—	0.4



(续)

性能	Hi-Nicalon	Sylramic SiC
C/Si(原子比)	1.3	1.0
拉伸强度(MPa)	2.8	3.4
弹性模量(GPa)	269	386
密度(g/cm <sup>3</sup> )	2.74	3.0
电阻率( $\Omega \cdot \text{cm}$ )	1.4	—
热膨胀系数( $10^{-6}/\text{K}$ )	3.5(25℃ ~ 500℃)	5.4(20℃ ~ 1 320℃)
丝束数(根/束)	500	800
纤度(g/1 000m)	1 800	1 600
纤维直径( $\mu\text{m}$ )	14	10
比热(J/(kg·K))	670(50℃)	753(50℃)
热导率(J/(m·K))	—	40~45

日本宇部工业公司又用聚碳硅烷与乙酰丙酮铝在  $\text{N}_2$ 、300℃ 下反应,使硅和铝在溶液中交联形成聚铝碳硅烷。于 200℃ 下进行熔融纺丝,在空气中不熔化后,于惰性气氛中烧成,生成非晶态的 Si-Al-C-O 纤维,然后在 1 800℃ 下制成掺杂不到 1% Al 的含铝碳化硅纤维。纤维在近海区或在燃烧含有碱性气体环境下使用时不降低强度。因为在纤维表面氧化可以形成  $\text{Al}_2\text{O}_3$  层,因而具有更强的抗碱能力。将含铝 SiC 纤维在盐水中浸泡 5 min 并在 1 000℃ 下加热 2 h 后,纤维性能基本不变;而 Hi-Nicalon 的强度则降低 90% 以上。该种纤维的拉伸强度在 2.5 GPa 以上,杨氏模量超过 300 GPa,在 1 000℃ 的空气中放置 100 h,其强度和模量均未下降;而 Nicalon 的强度下降 27%。在 1 300℃ 的空气中经 100 多小时后,含铝 SiC 纤维强度为原来的 55%,且在 1 300℃ 下蠕变性得到改善。这种纤维可以用于海洋工程和制作产生碱性燃气的涡轮。

中国国防科技大学在国家“863”计划支持下,已经制得具有良好力学性能连续含钛 SiC 纤维,并通过改变纤维中的钛含量可以调整纤维的电阻率为  $10^6 \Omega \cdot \text{cm} \sim 10^2 \Omega \cdot \text{cm}$ 。

### 2.7.3 SiC 晶须<sup>[43~45]</sup>

SiC 晶须制备方法很多,代表性的方法是:将  $\text{SiO}_2$  (或稻壳,  $\text{Si} + \text{C}$ ) 和碳粉按一定比例配料,添加适量催化剂( $\text{Fe}$ 、 $\text{Co}$ 、 $\text{Ni}$  等)和空间控制剂,经充分均匀混合后装入坩埚,然后在  $1450^\circ\text{C} \sim 1600^\circ\text{C}$  氮气流中处理,反应式为



得到的反应产物即是 SiC 晶须。

其他制备方法还有:有机硅化物在碳的衬底上进行热解还原;氮化硅粉与含碳气体进行化学反应。

SiC 晶须是在过饱和态的硅、碳的气相中,于催化剂液滴表面上生长的。这种 VLS 机制生长的特点是,晶须生长可依催化剂的位置和类型加以控制和限制,较大的催化剂颗粒产生直径较大的晶须,而且催化剂颗粒的化学组成及表面特性对生长的晶须直径也有影响。生长的晶须经脱碳和采用化学、物理等方法纯化处理,最后得到纯度达 99.9% 的 SiC 晶须。我国有关单位分别对不同硅源( $\text{SiO}_2$ 、稻壳)生长 SiC 晶须进行了研究和开发,产品主要性能指标已达到国外同类产品的技术水平。SiC 晶须的主要特点如表 2-18 所示。

表 2-18 SiC 晶须的主要特性

	日本东海	夕テ木	中国矿业大学	上海硅酸盐所
直径( $\mu\text{m}$ )	0.1~1.0	0.1~1.0	0.5~1.2	0.2~2.0
长度(m)	50~200	50~200	720	720
密度( $\text{g}/\text{cm}^3$ )	3.19	3.17	—	—
直晶率	—	—	91	—
拉伸强度(GPa)	300~1400	2100	—	—
拉伸模量(GPa)	400~700	490	—	—
杂质含量(%质量)	<1	<1	<0.7	<0.4
生产能力(吨/月)	5	1	0.5	0.2

### 2.7.4 氮化硅纤维<sup>[46~49]</sup>

氮化硅纤维也是一种陶瓷纤维。按组成有 Si-C-N 纤维和  $\text{Si}_3\text{N}_4$

纤维。由氮化硅纤维作为增强体制得的陶瓷基纤维复合材料具有许多优异的性能，因此氮化硅纤维备受各国材料科学家的青睐，研究工作十分活跃。

Legvow 等人用  $\text{HSiCl}_3$  与六甲基二硅氮烷在氮气中反应，得到无色透明的聚硅氮烷， $M_w = 15\ 100$ ， $M_n = 3\ 800$ 。这种聚硅氮烷有较高的热稳定性，但对水和氧非常敏感。由它烧成的  $\text{Si}_3\text{N}_4$  纤维，直径为  $10\ \mu\text{m} \sim 15\ \mu\text{m}$ ，拉伸强度为  $3.1\ \text{GPa}$ ，拉伸模量为  $260\ \text{GPa}$ ，含碳量小于  $3\%$ （质量），是一种非晶质的  $\text{Si}_3\text{N}_4$  纤维。

国防科技大学采用二甲基二氯硅烷与甲基二氯硅烷，按一定配比混合进行氨解，再经提高分子量的途径，获得了纺丝性好的聚氮硅烷，经熔纺、不熔化及在  $1\ 200^\circ\text{C}\ \text{N}_2$  中烧成，得到一定性能的 Si-C-N 纤维。

表 2-19 列出氮化硅系纤维的典型特征。

表 2-19 氮化硅纤维的品牌和特征

厂家	纤维名	密度 ( $\text{g}/\text{cm}^3$ )	直径 ( $\mu\text{m}$ )	拉伸强度 ( $\text{MPa}$ )	拉伸模量 ( $\text{GPa}$ )	备注
日本东燃	$\text{Si}_3\text{N}_4$ 纤维	2.5	10	2.5	250	开发中
Dow Corning Co	HPZ	2.32	8~15	1.75~1.85	140~175	试销中
		2.48	10~12	2.06	165~220	开发中
Rhone-Poulenc	FDBE-RAMIC	2.40	15	1.8	220	试销中
国防科技大学	Si-C-N 纤维	—	15	1.5~1.8	140~165	研究中

$\text{Si}_3\text{N}_4$  纤维具有类似于 SiC 纤维的力学性能和应用领域，耐化学腐蚀和绝缘性优异，为高性能复合材料的理想增强材料，是制造航空航天、汽车发动机等耐高温部件最有希望的候选材料，有广泛的应用前景。

值得提出的是，由有机聚合物先驱体转化法制备耐高温陶瓷纤维的工作，目前正越来越受到世界各国的关注。除上述含硅化合物系列纤维外，目前正在开发的还有氮化硼、碳化钛等复相陶瓷纤维。由于迄今尚没有理想的工业化耐高温抗氧化的陶瓷纤维，所以，正在针对先驱体转化法陶瓷纤维存在的问题进行研究，采取不同的途径来改进

和提高纤维的高温特性，以期在 21 世纪初能真正成为高温结构陶瓷基复合材料的增强体。主要措施有：①减少陶瓷纤维中的氧含量，采用非氧化性气氛中的电子束辐照交联；②在先驱体中引入其他元素 (B、Ti、Zr、Al) 形成复相陶瓷结构，抑制纤维在高温下晶粒长大；③在纤维中引入助烧结剂，促进纤维致密化。

## 2.8 氧化铝系列纤维<sup>[50~52]</sup>

氧化铝(包括莫来石)纤维是多晶陶瓷纤维，以  $\text{Al}_2\text{O}_3$  为主要成分，含有少量的  $\text{SiO}_2$ 、 $\text{B}_2\text{O}_3$  或  $\text{Zr}_2\text{O}_3$ 、 $\text{MgO}$ 。这类纤维高温抗氧化性能优良，可应用在 1 400℃ 的高温场合，是近年来备受重视的无机纤维。它强度较高、热导率低，并且具有独特的电学性能和抗腐蚀等一系列特点。其原料是容易得到的金属氧化物粉末、无机盐或铝凝胶等，生产过程简单，设备要求不高，不需要惰性气体保护等，与其他高温陶瓷纤维相比，有高的性价比和很大的商业价值，是广泛应用于军用、民用复合材料的重要增强体品种。

### 2.8.1 氧化铝系列纤维的特性

典型的氧化铝系列纤维的基本性能列于表 2-20 中。

表 2-20  $\text{Al}_2\text{O}_3$  系陶瓷纤维的基本性能

牌号	生产厂家	直径 ( $\mu\text{m}$ )	组成 (%质量)	拉伸强度 (GPa)	应变 (%)	拉伸模量 (GPa)	密度 ( $\text{g}/\text{m}^3$ )	长期使用 温度(℃)
FP	Do Pont	15~25	$\text{Al}_2\text{O}_3$ 99	1.4~2.1	0.29	350~390	3 950	1 000~ 1 100
PRD166	Do Pont	15~25	$\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 80 ZrO 20	2.2~2.4	0.40	385~420		1 400
Altel	Sumitomo	9~17	$\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 85 $\text{SiO}_2$ 15	1.8~2.6	0.8	210~250	3 200~ 3 300	1 250
Safil	ICI(UK)	3	$\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 95 $\text{SiO}_2$ 5	1.03	0.67	100	2 800	1 000
			$\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 99	2.0		300	3 300	1 000

(续)

牌号	生产厂家	直径 ( $\mu\text{m}$ )	组成 (%质量)	拉伸强度 (GPa)	应变 (%)	拉伸模量 (GPa)	密度 ( $\text{g}/\text{m}^3$ )	长期使用 温度( $^{\circ}\text{C}$ )
Nextel 312	3M(USA)	11	$\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 62 $\text{SiO}_2$ 24 $\text{B}_2\text{O}_3$ 14	1.3~1.7	1.12	152	2 700	1 200 ~ 1 300
AC02		10	$\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 70 $\text{SiO}_2$ 29 $\text{Cr}_2\text{O}_3$ 1	1.38		159	2 800	1 400
Nextel 440			$\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 70 $\text{SiO}_2$ 28 $\text{B}_2\text{O}_3$ 2	1.72	1.11	207~240	3 100	1 430
Nextel 480		10~12	$\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 60 $\text{SiO}_2$ 40	1.90	0.86	220	3 050	
Nextel 550		10~12	$\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 73 $\text{SiO}_2$ 27	2.2	0.98	220	3 750	
Nextel 720		12	$\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 85 $\text{SiO}_2$ 15	2.1	0.81	260	3 400	
Nextel 610		10~12	$\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 99 $\text{SiO}_2$ 0.2~0.3	3.2	0.5	370	3 750	

从上表可以看出,氧化铝纤维的拉伸强度最高可达 3.2 GPa,模量达 420 GPa,长时间使用温度在 1 000 $^{\circ}\text{C}$  以上。由于  $\text{Al}_2\text{O}_3$  纤维中的成分都是高温下稳定的氧化物,故其高温抗氧化性好。其他元素的加入可以控制晶粒在高温下长大,保证高温下的力学性能。Nextel 610、Nextel 440、Nextel 550、Nextel 312、Altel 与 PRD166 等牌号的氧化铝纤维均已投入商业化生产。

$\text{Al}_2\text{O}_3$  纤维由于制备方法不同,性能差异较大。主要原因是  $\text{Al}_2\text{O}_3$  从中间过渡态向稳定的  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  转变温度为 1 000 $^{\circ}\text{C}$  ~1 100 $^{\circ}\text{C}$ ,在此温度下结构和密度的变化导致强度显著下降。添加 Si、B、Mg 可以控制这种转变并实现  $\text{Al}_2\text{O}_3$  自发形核,有利于提高纤维的耐热性。

氧化铝系纤维主要用作增强材料和耐高温绝热材料,用于增强

Al、Ti、SiC 和其他氧化物陶瓷基体，纤维与基体之间有良好的相容性。氧化铝纤维增强金属基与陶瓷基复合材料可用作超音速飞机、火箭发动机喷管和垫圈材料。

## 2.8.2 连续氧化铝纤维的制备方法

$\text{Al}_2\text{O}_3$  纤维的制法很多，生产连续氧化铝纤维的工艺主要有以下几种。

### 1) 溶液纺丝法

用烷基铝加水聚合成聚铝氧烷聚合物，将它溶解在有机溶剂中，再加入硅酸酯或有机硅聚合物，将混合液浓缩成纺丝液进行干法纺丝，得到先驱体纤维，再在  $600^\circ\text{C}$  空气中裂解成  $\text{Al}_2\text{O}_3$  和  $\text{SiO}_2$  组成的无机纤维，而后在  $1\,000^\circ\text{C}$  以上烧结，得到微晶聚集态的连续  $\text{Al}_2\text{O}_3$  纤维。纤维直径  $10\,\mu\text{m}$ ，拉伸强度为  $3.2\,\text{GPa}$ ，模量为  $330\,\text{GPa}$ 。此法称“住友法”，特点是纺丝性好，可获得连续长纤维。

### 2) 混合液纺丝法

将金属氧化物粉末与聚合物(如橡胶、热塑性塑料、石蜡和琼脂等)溶液混合成一定粘度的溶液，用挤压纺丝的方法从纺丝孔直接挤出纤维，再以  $350^\circ\text{C}/\text{h}$  的速率升至  $1\,650^\circ\text{C}$ ，保温  $1\,\text{h}$ 。得到组成为  $95.5\%\,\text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $3.5\%\,\text{SiO}_2$ 、 $0.6\%\,\text{Fe}_2\text{O}_3$  的氧化铝纤维。纤维强度为  $2.2\,\text{GPa}\sim 2.3\,\text{GPa}$ ，杨氏模量为  $200\,\text{GPa}\sim 250\,\text{GPa}$ ，空隙率为  $28\%$ ，直径为  $200\,\mu\text{m}$ 。另外在制备混合液时还可加入  $1\%$  的助烧结剂  $\text{MgO}$  和  $\text{TiO}_2$ ，有助于纤维的烧成。

### 3) 基体纤维浸渍溶液法

用无机铝盐溶液浸渍有机基体纤维，然后高温烧结除去基体纤维而得到陶瓷纤维。溶液多为水溶液，基体纤维多为亲水性良好的粘胶纤维。实验发现，无机盐是以分子状态分散于有机纤维中，而不是粘附于纤维的表面，这有利于纤维的形成。 $\text{Al}_2\text{O}_3$  纤维的强度主要取决于基体纤维的空隙率和铝盐晶粒的大小。采用此法可以得到强度较高的连续纤维。它与混合液纺丝法相比，工艺简单，很易推广。

## 2.9 特种玻璃纤维<sup>[53]</sup>

由于玻璃纤维强度高、综合性能好,60年代初期,玻璃纤维复合材料已成为火箭发动机壳体、高压容器、雷达天线罩以及飞机和火箭上的承力构件。现在,以不饱和聚酯为基体、以玻璃纤维增强的复合材料(玻璃钢)工业已遍及世界各地,应用范围几乎涉及到所有的工业部门。为满足某些特殊性能的要求,又相继开发了特种玻璃纤维,包括铝-镁-硅高强度高模量纤维、硅-铝-钙-镁耐药品纤维、高硅氧纤维、石英纤维及含铅纤维等品种。

### 2.9.1 铝-镁-硅玻璃纤维

Al-Mg-Si系玻璃纤维主要组成是 $\text{MgO}$ 、 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{SiO}_2$ ,还掺有少量 $\text{TiO}_2$ 、 $\text{ZrO}_2$ 之类的晶核剂。经 $1250^\circ\text{C}$ 热处理得到主晶相为堇青石的微晶玻璃,将之加入铂制坩埚中加热熔融成液态,从坩埚下的漏孔流出,经机械拉伸制得直径为 $7\mu\text{m}\sim 10\mu\text{m}$ 的纤维。由漏板拉出的玻璃纤维需要覆以表面处理剂(浸润剂),一方面可以防止单丝间的直接磨擦而损失强度,另一方面有利于与树脂复合时的界面结合。

日立公司报道的Al-Mg-Si系纤维典型成分(质量百分数)是: $\text{SiO}_2>60\%$ , $\text{Al}_2\text{O}_3>20\%$ , $\text{MgO}<15\%$ ,此外还有少量的 $\text{TiO}_2$ 、 $\text{ZrO}_2$ 。纤维的热膨胀系数为 $\alpha\approx 3.0\times 10^{-6}/\text{K}$ ,电阻率高达 $5.2\times 10^{13}\Omega\cdot\text{cm}$ ,在频率高达 $10^{10}\text{Hz}$ 时介电损耗仍小于 $10^{-3}$ 。由于此种纤维在高强度、电绝缘性、耐热性等方面有独特的优点,因此可用于电子技术和特种工程。将此种纤维与小于35%的树脂复合热压,制造的层压板具有低热膨胀系数,可用作印刷电路板。美国杜邦公司将此种纤维制成网,然后再涂以氧化物陶瓷,做成能抗热冲击、重量轻的陶瓷热气过滤器。它能抵抗高温热冲击和热化学腐蚀,过滤颗粒收集率大于99.5%。

### 2.9.2 硅-铝-镁-钙玻璃纤维

Ca-Mg-Al-Si系玻璃纤维主要组成是 $\text{SiO}_2$ 、 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{MgO}$ 、 $\text{CaO}$ 及少量助剂( $\text{B}_2\text{O}_3$ 、 $\text{SO}_3$ 、 $\text{K}_2\text{O}$ 等)。玻璃原料便宜,成型容易,具有良

好的化学耐久性。中国、日本和俄国均有专利文献报道，其组成配方各异，制得的玻璃纤维主要用于水泥、树脂的增强纤维，也可作光学光转换材料。

日本 Shimadzu 公司和 Asahi Fiber Glass 公司在专利中报道：化学组成(质量含量)为  $\text{SiO}_2$  50.31%、 $\text{CaO}$  9.81%、 $\text{MgO}$  11.54%、 $\text{Al}_2\text{O}_3$  20.83%、 $\text{Si}_3\text{N}_4$  7.51% 的玻璃在  $\text{Ar}$  和  $\text{N}_2$  的混合气体中( $\text{Ar}$  与  $\text{N}_2$  的体积比为 1:9)，于  $1660^\circ\text{C}$  下 5 h 和  $1550^\circ\text{C}$  下 3 h 处理提纯，然后在  $\text{N}_2$  中于  $1660^\circ\text{C}$  抽丝，得到直径为  $8\text{ }\mu\text{m}$  的硅-铝-镁-钙玻璃纤维。

### 2.9.3 高硅氧玻璃纤维和石英玻璃纤维

高硅氧纤维也称硅石纤维，是将含 60% ~ 70%  $\text{SiO}_2$ 、20% ~ 25%  $\text{B}_2\text{O}_3$ 、5% ~ 10%  $\text{Na}_2\text{O}$  的玻璃在  $1450^\circ\text{C}$  下熔制，并在  $1150^\circ\text{C}$  下拉成连续纤维，再用 5% 浓度的硫酸、盐酸或硝酸于一定温度下浸泡，以除去  $\text{SiO}_2$  以外的成分，最后在  $700^\circ\text{C}$  ~  $900^\circ\text{C}$  烧结收缩，使微孔闭合，形成  $\text{SiO}_2$  含量达 96% 以上的高硅氧纤维。

石英纤维也称熔融硅石纤维，是以高纯度  $\text{SiO}_2$  为原料纺制的纤维。将石英棒或石英管用氢氧焰熔融拉成粗纤维，再以恒定速度通过氢氧焰或煤气火焰高速拉成直径为  $4\text{ }\mu\text{m}$  ~  $10\text{ }\mu\text{m}$  的连续纤维。纤维中  $\text{SiO}_2$  含量为 99.9%，密度为  $2.20\text{ g/cm}^3$ 。纤维的拉伸强度为 1.50 GPa、模量为 73 GPa，高温下强度损失小、尺寸稳定以及抗热振性、化学稳定性、透光性和电绝缘性好，最高安全使用温度为  $1100^\circ\text{C}$  ~  $1200^\circ\text{C}$ 。石英纤维增强的复合材料可用作火箭和航天飞机的耐烧蚀部件及飞机结构件。

高硅氧纤维和石英纤维具有相似的耐高温性及低膨胀( $7 \times 10^{-7}/\text{K}$ )、高电阻和高耐久性。但高硅氧纤维的强度偏低，主要用作防热复合材料。

## 2.10 硼纤维<sup>[54]</sup>

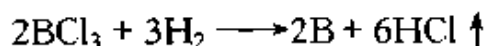
### 2.10.1 制造工艺

硼纤维是用化学气相沉积法使硼(B)沉积在钨(W)丝或其他纤维

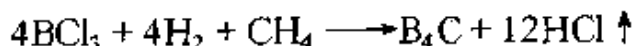


状态材上制得的连续单丝。芯材的直径一般为  $3.5\ \mu\text{m} \sim 50\ \mu\text{m}$ 。

用作芯材的钨丝先在 NaOH 中用电化学方法进行表面清洗及减小直径处理，控制直径约为  $13\ \mu\text{m}$ ，然后进入清洗室清除表面存在的氧化物等，将其放入温度为  $1\ 120^\circ\text{C} \sim 1\ 200^\circ\text{C}$  的第一沉积室，使氢和三氯化硼混合物按下式反应：



反应产物硼即沉积在钨丝上并向钨丝中扩散，与钨发生固态反应形成  $\text{WB}_4$ 、 $\delta\text{-WB}$  等硼化物。此阶段仅有少量硼沉积。此后将钨丝放入第二沉积室，温度控制在  $1\ 200^\circ\text{C} \sim 1\ 300^\circ\text{C}$ ，硼的沉积速度加快，最后制得硼纤维。为避免硼纤维增强金属时发生不良的界面反应，通常在纤维表面覆以涂层，因此在第二沉积室后设有涂覆室，通入  $\text{H}_2$ 、 $\text{BCl}_3$  及  $\text{CH}_4$ ，反应生成的碳化硼( $\text{B}_4\text{C}$ )沉积于纤维表面。反应式为



涂层厚度约为  $3\ \mu\text{m}$ 。也可用类似方法制得覆以 SiC 涂层的硼纤维，商品名为“BoSiC”。

### 2.10.2 性能及应用

硼纤维直径有  $100\ \mu\text{m}$ 、 $140\ \mu\text{m}$ 、 $200\ \mu\text{m}$  三种。大直径纤维的综合性能较好，并有利于降低价格，但直径过大，缺陷增多，目前以直径  $140\ \mu\text{m}$  的纤维应用较多。

硼纤维拉伸强度约  $3.5\ \text{GPa}$ ，拉伸模量约  $400\ \text{GPa}$ ，密度约  $2.5\ \text{g/cm}^3$ 。由此可知，硼纤维突出优点是密度低、力学性能好。

在航空、航天技术领域，硼纤维增强 LD2、LY12 等合金铝基体的硼铝金属基复合材料得到应用。用该复合材料制造了高推重比涡轮喷气发动机冷端叶片和卫星、飞机构件，有明显的减重效果。美国在航天飞机上正式使用硼铝管材制造机身框架，取得了  $20\% \sim 66\%$  的减重效果，节省了空间，改善了飞行器内部通道。

采用类似工艺还可制得硼/镁、硼/钛等金属基复合材料。覆有  $\text{B}_4\text{C}$  或 SiC 涂层的硼纤维可与 Ti-6Al-4V 等钛合金复合。当纤维为

35%~40%(体积)时, 复合材料单向拉伸强度为 1 300 MPa~1 500 MPa, 弹性模量 230 GPa, 密度  $3.7 \text{ g/cm}^3$ , 也是比较理想的航空、航天结构材料, 适用于  $550^\circ\text{C} \sim 650^\circ\text{C}$  下的航空发动机、压气机叶片和其他耐热零件。

硼纤维与镁及镁合金复合时, 可以采用等离子喷涂条带或连续铸造预制复合丝进行热压扩散结合, 制得硼/镁复合材料。与铝、钛等系列相比, 这种复合材料没有得到足够的研究和发展。

硼纤维增强的聚合物基和金属基复合材料已应用于制造 F-114、F-115 和幻影 2 000 等军用飞机部件。

## 2.11 新型晶须

晶须也是重要的一类增强体, 特别适用于增强金属与陶瓷。除了上文提到的 SiC 晶须已经获得开发应用外, 目前又继续开发出硼酸铝、钛酸钾等晶须。这是因为 SiC 晶须昂贵, 也因为尚有争议的致癌问题影响到它的发展。所以开展新型晶须的研究是当前颇为热门的课题。

### 2.11.1 硼酸铝晶须

硼酸铝晶须有两种结构:  $9\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{B}_2\text{O}_3$  和  $2\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{B}_2\text{O}_3$ 。前者已成为商品。硼酸铝晶须是一种性能优异的新型增强体, 用它制备的铝基复合材料, 在强度和模量上可与 SiC 晶须增强铝相媲美, 而热膨胀系数更小、耐磨性能更好, 特别是价格低廉(仅为 SiC 晶须的  $1/20 \sim 1/10$ ), 所以受到广泛重视。但是它有容易发生界面反应的缺点, 特别是在合金基体含 Mg 时更为严重, 尚待研究解决。

#### 1) 制备方法

硼酸铝制备方法有以下几种。

(1) 熔融法, 即将  $\text{Al}_2\text{O}_3$  与  $\text{B}_2\text{O}_3$  在  $2\ 100^\circ\text{C}$  熔化, 再缓冷析出晶须。

(2) 气相法, 即将  $\text{B}_2\text{O}_3$  在  $1\ 000^\circ\text{C} \sim 1\ 400^\circ\text{C}$  气态的氟化铝气氛中通入水蒸气, 使之起反应生成硼酸铝晶须。

(3) 内熔剂法, 即用  $B_2O_3$  和高硼酸钠作熔剂与  $Al_2O_3$  在  $1\ 200^{\circ}C \sim 1\ 400^{\circ}C$  下反应生成。

(4) 适用于工业化生产的外熔剂法, 即在  $Al_2O_3$  与  $B_2O_3$  中加入仅作熔剂的金属氧化物、碳酸盐或硫酸盐, 加热到  $800^{\circ}C \sim 1\ 000^{\circ}C$  可得到  $2Al_2O_3 \cdot B_2O_3$ , 进一步加热到  $1\ 000^{\circ}C \sim 1\ 200^{\circ}C$  则得到  $9Al_2O_3 \cdot 2B_2O_3$ 。但这种方法得到的晶须制品需进一步进行解纤处理。我国于 90 年代初也研制出该种晶须, 正在开发应用中。

### 2) 硼酸铝晶须的结构与性能

硼酸铝晶须属斜方晶系, 其横截面呈棱镜状八面体结构、四个宽边和四个窄边, 由于窄面及边角处原子排列松散不规整, 所以容易起界面反应。

晶须的平均直径为  $0.5\ \mu m \sim 5\ \mu m$ 、长度为  $10\ \mu m \sim 100\ \mu m$ 、密度为  $2.93\ g/cm^3$ 、熔点大于  $1\ 950^{\circ}C$ 、拉伸强度为  $8\ GPa$ 、拉伸模量为  $400\ GPa$ 、热膨胀系数为  $1.9 \times 10^{-6}/K$  (轴向), 此外还具有良好的电绝缘性。

## 2.11.2 其他新型晶须

晶须的品种很多, 原则上所有的氧化物、碳化物等无机材料和各种金属材料都可以制成晶须。但是就成本和性能而言, 并不完全适合作为增强体使用。下面仅介绍几种有特点的晶须。

### 1) 钛酸钾晶须

该种晶须是一种廉价而性能较好的晶须, 由于用它增强铝的复合材料有很好的切削加工性能而受到关注。钛酸钾晶须的分子通式为  $K_2O_n \cdot TiO_2$  ( $n=1, 2, 4, 6, 8$ ), 一般以  $n=6$  的稳定性最好。这种晶须的最大缺点是容易与熔融的铝液发生界面反应而生成  $\gamma-Al_2O_3$  和  $TiO$ , 有待研究解决。

### 2) 氧化锌晶须

氧化锌晶须具有一种特殊的空间四脚星状结构。作为增强体, 能起到使复合材料具有各向同性的作用, 从力学上考虑, 这种形式的增强体将会明显改善复合材料的强度。由于  $ZnO$  本身有一定压电性能,

使复合材料具有吸振效果；另外 ZnO 具有导电性，能使其增强聚合物的复合材料作为抗静电和屏蔽材料使用。

总之新型增强纤维是高级复合材料必不可少的原材料，对开发复合材料在高技术领域中的应用起到关键作用，应引起高度重视。

## 参考文献

- 1 Bunsell A R. Fiber reinforcements for composite materials, Elsevier, Amsterdam, 1988, 211~369
- 2 罗益锋. 高分子科学的今天和明天. 北京: 化学工业出版社, 1994, 213~232
- 3 罗益锋. 世界高科技纤维的重要动向. 高科技纤维与应用, 1998, 23 (1): 1
- 4 罗益锋. 世纪末国内外高性能纤维及其展望. 高科技纤维与应用, 1999, 24 (1): 1
- 5 罗益锋. 世纪末国内外高性能纤维及其展望. 高科技纤维与应用, 1999, 24 (2): 8
- 6 吴人洁. 高性能与高功能纤维的发展. 宇航材料工艺, 1998, 28 (6): 1
- 7 野间隆. アラミド繊維、用途拡大に期待. 化学経済(日), 1997 (5): 71
- 8 高田忠彦. パラ型アラミド繊維の物性と用途展開. 繊維学会誌(日). 1998, 54 (1): 3
- 9 王曙中. 芳纶的发展趋势. 高科技纤维与应用, 1996, 21 (5-6): 2
- 10 杉岛博. 全芳香族木<sup>\*</sup>リエステル繊維バクトランの機能と用途展開. 繊維学会誌(日). 1998, 54 (1): 12
- 11 片山隆等. 芳香族木<sup>\*</sup>リエステルかうなる紙及びその製造方法. 日本公開特許公報, 特開平 8-209583, 1996
- 12 Bunsell A R. Fiber reinforcement for composite materials. Elsevier, Amsterdam, 1988, 222~224
- 13 罗益锋. 合成纤维(石油化工规划参考资料). 中国石化总公司发展部编印, 1992, 281
- 14 寺西伸秀. スーパー繊維の最近の動向と今後の展開. 化学経済(日). 1997, (4): 58
- 15 王曙中, 等. 新一代高性能纤维. 高科技纤维与应用, 1997, 22 (9-10): 2
- 16 寺本喜彦等. 木<sup>\*</sup>リペンザゾル繊維およびその製造方法. 公開特許公報,

特開平 10-110329, 1998

- 17 Anton C, et al. Extrusion processing of ultra-high molecular weight polyethene; A new method for the production of high performance structure. *Polymer Bullantin*, 1987, 17: 175
- 18 丁亦平. 超高分子量聚乙烯纤维加工技术性能及应用. *纤维复合材料*, 1992, (1): 9
- 19 大田康雄. 高强度木<sup>\*</sup>リエチレン纤维の機能と用途展開. *纤维学会誌(日)*, 1998, 51(1): 8
- 20 王曙中. 访问 DSM 高性能纤维公司. *高科技纤维与应用*, 1998, 23(3~4): 523
- 21 白木武, 等. 超高分子量木<sup>\*</sup>リエチレン延伸物及びその製造方法. 日本特許公报(B2), 2689983, 1997
- 22 Dunbar J J, et al. Method of making a high molecular weight polyolefin article. *United States Patent No. 5741451*, 1998
- 23 大田康雄. 耐クリープ性を有する高强度木<sup>\*</sup>リエチレン纤维. 日本特許公报, 特開平 209817, 1992
- 24 Jean-Baptiste Donnet, et al. *Carbon Fibers 3rd.*, 1998
- 25 贺福, 王茂章. 碳纤维及其复合材料. 北京: 科学出版社, 1995
- 26 李似元. 碳纤维高技术新材料要览. 北京: 中国科学技术出版社, 1993
- 27 Mittal J, et al. Ir Studies of PAN fibers thermally stabilized at elevated temperature. *Carbon*, 1994, 32(6): 1133
- 28 Mochda I, et al. Preparation and properties of carbonaceous mesophase-high soluble mesophase from ethylene tar modified using aluminum chloride as a catalyst. *Carbon*, 1985, 23(2): 175
- 29 顾伟, 潘鼎. 粘胶基碳纤维. *新型碳材料*, 1996, 3: 9
- 30 Stricker J L, et al. Pitch stabilization. *Carbon*, 1994 Gramada/Spain
- 31 罗益锋. 聚丙烯腈(PAN)基碳纤维的进步和今后的展开. *高科技纤维与应用*, 1996(7~8): 22
- 32 Lewis I C. Preparation and properties of mesophase pith using HF/BF<sub>3</sub> as a catalyst. *Fuel*, 1987, 66(11): 1527
- 33 陈晓红等. 气相碳纤维. *新型碳材料*, 1995, 1: 14
- 34 冈村清人. 炭化イヶ素材料-新しひ合成法ど应用. 1985
- 35 Lipowitz J, et al. Fine-diameter polycarbonsilane SiC fibers. *Comp Sci and*

Tech, 1994, 51

- 36 Lipowitz J. Polycrystalline SiC fibers from organosilico polymers. Ceram Eng Sci Proc, 1991, 12 (9~10): 1 819
- 37 Hasegaw Y, Okamura K. Synthesis of continuous silicon carbide fiber. J Mater Sci, 1986: 321~328
- 38 Lipowitz J, et al. PolymerDerived stoichiometric SiC fibers. Mat Res Soc Symp Proc, 1994, 350: 99~104
- 39 Garies P J, et al. USP 3011912
- 40 Jack Lackey W, et al. Continuous fabrication of fiber tows by CVD. Ceram Eng Sci Proc, 14 (7~8): 529
- 41 Xu Y, et al. Microstructure and microchemistry of polymer derived crystalline SiC fibers. J Am Ceram Soc, 1993, 76 (12)
- 42 Yamanura T, et al. Development of a new continuous Si-Ti-C-O fibre using an organometallic polymer precursor. J Mater Sci, 1988, 23
- 43 Namikata, H. Manufacture of SiC whiskers. JPN. KoKai Tokoyo Koho, JP 62278199, 3pp
- 44 Yamade M, et al. SiC whiskers manufacture from hydrolyzed silane and carbon by heating in the presence of hydrogen. JPN. KoKai Tokoyo Koho, JP 62212300, 8pp
- 45 Phanik K, et al. Tensile strength of SiC whiskers. J Mater Sci Lett, 1987, 6 (10)
- 46 Okamura K, Sato M, Hasegawa Y. Silicon nitrride fibers and silicon oxynitride fibers obtained by the nitridation of polycarbosilane. Ceramics International, 1987, 13: 55~61
- 47 Sato M, et al. Preparation of silicon oxynitride fiber and Its mechanical properties. J. Ceram. Soc. 1987, 95: 225~230
- 48 Legrow G E. et al. Ceramics from hydridopolysilazane. Ceram Bull, 1987, 66: 363
- 49 Mdear D, et al. Si-C-N ceramicswith a high microstructural stability elaborated from the pyrolysis of new polycarbosilazane precursor. J Mater Sci, 1993 (28): 2615~3068
- 50 Cruse T, et al. Sol-Gel processing of continuous mullite fibers. Ceram Eng Sci Proc, 1994, 15: 1 060

- 51 Richards E A, et al. Reaction and microstructure development in mullite fibers. J Am Ceram Soc, 1991, 74 (10): 2 404
- 52 Das G. Stability of polycrystalline nextl 720 fiber. Ceram Eng Sci Proc. 1996, 17 (4): 45
- 53 Asahi Fiber Glass Co. , EP. Appl. EP 650 937; USP 5 460 637
- 54 Petitcorps Y Le, et al. Modern boron and SiC CVD filaments. A Comparative Study.Comp Sci and Tech, 1988, 32, 31

## 第3章 传统复合材料的新发展

盖小苏

本书第1章已概括介绍了复合材料的分类,主要有聚合物基(树脂基)复合材料、金属基复合材料和陶瓷基复合材料。其中树脂基复合材料开发的历史相对最长,而且已形成一定规模的产业;金属基和陶瓷基复合材料虽然尚处在研究开发阶段,但也经历了较长时间,其领域已较明确。相对于最近才陆续发展的功能复合材料、机敏和智能复合材料、纳米复合材料和仿生复合材料而言,上述三类可视为复合材料中的“传统”品种。尽管说它们是传统的,但是这些复合材料各自均有新进展,开发了不少新的品种,包括近十年来令人瞩目的热塑性树脂基复合材料,及其复合毡的片材的结构与性能以及成型工艺,金属基复合材料的熔体自发浸润制备技术和陶瓷基层状复合材料等等。由于篇幅有限,这里不能涉及传统复合材料所有的新进展,仅选择部分内容予以介绍,它们都是21世纪继续发展并有创新思路的课题。此外,鉴于历史上复合材料首先形成产业并实用的领域是航空用复合材料,目前仍处于重要地位,因此,仍由航空用先进树脂基复合材料开始,审视一下该领域的新进展,由此反映出当前复合材料达到的水平和21世纪的发展前景。

### 3.1 航空用先进树脂基复合材料的发展

先进树脂基复合材料优异的力学性能和明显的减重效果在飞机等现代化武器领域得到普遍承认。为了适应新一代飞行器对高性能材料的需要,发达国家对复合材料的研究与开发给予高度重视。航空用先

---

参加撰写的还有张凤翥(3.1节)、潘颐(3.3节)、黄勇(3.4节)等。



进复合材料从来就是复合材料研究与发展的先锋。

### 3.1.1 先进复合材料在飞机上的应用

随着飞机性能不断提高,作为现代飞机结构材料的复合材料的发展特别引人注目。目前,复合材料的应用已由小型、简单的次承力构件发展到大型、复杂的主要承力构件;从单一的结构件发展到结构/吸波、结构/透波、结构/防弹等多功能一体化结构。目前,复合材料在高度轻量化直升机上的用量已达结构重量的 70%~80%,在先进战斗机上的用量大约是结构重量的 30%~40%,在重视安全性、经济性的大型民用运输机上的用量已占飞机结构重量的 15%~20%<sup>[1]</sup>。复合材料所占机体结构重量的比例已成为衡量飞机先进与否的重要标志。复合材料在新型战斗机上的应用情况见表 3-1。

表 3-1 先进战斗机使用复合材料情况

机型	研制年代	复材用量(%)	主要使用部位
Rafale	1986	24	机翼、机身、操纵面、起落架舱门、鸭翼等
EF2000	1988~1994	35~40	机翼、前机身、中机身、尾翼蒙皮等
F-22	1998~1996	25	平尾、垂尾、升降副翼、机翼蒙皮、前机身、中机身等
F/A-18E	1990~1998	23	平尾、垂尾、机翼、蒙皮、机身等
EFA	~1992	25~30	方向舵、垂尾、机翼、机身、雷达罩等
JAS39	~1998	25~30	垂尾、鸭翼、前机身、机翼蒙皮、进气道等
雅克 141	~1990	24	机翼、部分机身、平尾、垂尾等

实践已表明,用树脂基复合材料制造的飞机部件比传统航空结构材料通常减重 20%~30%,使用和维修成本比金属材料低 15%~25%。先进树脂基复合材料还为飞机隐形技术提供了材料基础,通过合理的结构和材料设计,赋予飞机隐形功能,可使雷达反射截面缩小,吸波性能提高。先进树脂基复合材料还可用于制造飞机的“机敏”结构,使承载结构、传感器和操纵系统合为一体,从而可以探测飞机飞行状态和部件的完整性,自行调节控制部件,提高飞机的飞行性能,降低维修费用,保证飞行安全。专家预测复合材料将成为 21 世纪航空结构的支柱性材料。

### 3.1.2 材料技术的进展

近年来先进复合材料的发展主要围绕提高工作温度、改善湿/热性能、增大断裂韧性、降低制造成本等几个关键技术进行<sup>[2]</sup>，见表3-2。

表 3-2 先进复合材料走向 2010 年的课题

材料	现状	研究目标	存在问题
树脂基体	缩合型树脂, 低于 400℃ 加成型树脂, 低于 300℃	氟化, 提高抗氧化性 氟化, 提高热氧化稳定性, 改善工艺性 引入新的苯乙炔端基, 提高耐热性, 改善工艺性 引入硅, 提高热氧化稳定性	提高耐热性使价格增高 新的合成技术有待开发
增强纤维	高模量碳纤维强度低 碳纤维易氧化 伸长率较低	减少缺陷, 使接近理论强度 高纯化, 提高抗氧化性 改进表面处理 混杂化, 和玻纤、芳纶混杂	高纯度、最佳分子量的原料和先进纺丝技术待解决 效果不理想 价格高 纺织技术有待改进
复合材料	断裂韧性低  耐热, 热氧化性较差	高韧性化, 加入热塑性树脂 加入晶须, 2D、3D 化 提高耐热氧化稳定性(表面处理, 设计合适的耐热体系)	相状态控制, 纺织技术, RTM 工艺有待提高  表面处理, 高温粘结和维修措施有待解决 价格增高

#### 3.1.2.1 提高复合材料基体树脂的耐热性

复合材料用于机翼、机身等主承力结构时, 因高速飞行气动力的作用使这些部位的表面温度高达 150℃。美国高速民用运输机(HSCT)计划的最大时速为 2 575 公里(1 600 英里), 表面温度达 177℃<sup>[3]</sup>; 航天飞机结构耐热温度需超过 300℃; 飞机发动机部件的温度更高。这些都要求复合材料在高温下具有良好的力学性能。复合材料的高温性能主要由树脂基体决定, 树脂基体的耐热性通常随吸湿量

的增加而下降。因此,飞行器结构复合材料要求吸湿小,吸湿后高温下力学性能保持率高。复合材料要求耐热性好实质上就是耐湿热性能好。

环氧复合材料具有一系列优异的性能,但吸湿量大,吸湿后玻璃化转变温度( $T_g$ )大幅度降低,高温下的力学性能随之降低,导致工作温度下降。为了提高环氧复合材料的耐湿热性能,可以在环氧树脂中引入含稠环的结构单元,提高耐热性;在多官能环氧树脂中增加憎水基团,降低吸湿能力;合成含氟的环氧树脂,提高热稳定性;用氧代替四官能环氧树脂中的氮,提高对湿气的抗耐性;采用新的固化剂代替传统的DDS(4,4'-二氨基二苯基砒)等。

上述措施都不同程度地提高了环氧复合材料的耐湿热性能。但是,作为结构复合材料用的环氧树脂一般都要求增韧,这往往是以牺牲部分高温性能为代价的。因此到目前为止,结构用的环氧复合材料长期工作温度仍在 130℃ 以下。

双马来酰亚胺(BMI)复合材料的耐热和耐湿热性均优于环氧复合材料,但它的脆性大,韧性不足。作为结构材料使用,要在保证高温性能的同时还应有足够的韧性和良好的工艺性能。通过双马树脂和多种化合物共聚可以提高其性能。目前,高温的 BMI 树脂有系列产品,典型的是 Cytec 公司的 5250-2、5250-3、5250-4、5260 和 5270 等<sup>[4]</sup>。其中,5270 连续工作温度可达 230℃,能满足结构复合材料对高性能树脂的基本要求,不过韧性尚需提高。

聚氰酸酯树脂是先进复合材料树脂基体的新类型,它的吸湿率低,具有优异的耐湿热性能,纯树脂的韧性高(冲击韧性  $G_{IC}$  可达 15 kJ/m<sup>2</sup>),远大于环氧树脂的 4.3 kJ/m<sup>2</sup>;电性能尤其突出,介电常数为 2.6,介电损耗为 0.000 4。另外,这类树脂含有( $-O-C\equiv N$ )基团,很活泼,改性余地很大,因此,受到工业界的特别关注。这种材料目前主要用于雷达天线罩的制造,以充分发挥其电性能好的特点。这类树脂耐热性很好,Byrte 公司开发的 EX-1509 树脂的  $T_g$  高达 335℃,据称短时工作温度可达 300℃,可以代替 BMI 树脂<sup>[5]</sup>。但它需在 275℃ 后固化,工艺不便。这类树脂是未来结构功能一体化复合材料有力的候选树脂。

航空发动机复合材料用的高温树脂以聚酰亚胺(PI)为基础,开发较早、广泛应用的是 PMR-15,随后发展了一系列耐高温、性能更好的树脂基体,典型的 PI 高温树脂及主要性能见表 3-3。据称,现有高温树脂复合材料的工作温度已涵盖了 288℃、316℃、343℃ 和 371℃ 等温度等级<sup>[6]</sup>。为了提高耐热性,这类树脂都含有较多的芳香环或芳杂环结构,是难溶或不溶的聚合物,成形温度高、压力大,加工比较困难,往往在成形中还伴有挥发物产生,使复合材料空隙率高,树脂脆性大,内部易产生裂纹,因此其工艺性和韧性有待改进。

表 3-3 典型聚酰亚胺树脂基体及其性能

树脂牌号	固化温度 (℃)	工作温度 (℃)	主要性能
PMR-15	316	288	力学性能良好,热性能优异
PMR-II-50	371	343	力学性能良好,热氧化稳定性优于 PMR-15
V-CAP-75	371	343	热性能优于 PMR-II-50
AFR 700B	371	357	力学性能良好,热性能优异
AMB-21	316	260	韧性和力学性能良好
LARC-RP46	316	260	韧性和力学性能良好
Supermide 800	371	353	韧性良好,热氧化稳定性优异
BFG Superinmide 800	371	357	优异的韧性和热氧化稳定性

为了进一步提高树脂基复合材料的耐热性,需要使用聚苯并咪唑、聚苯并噻唑或合成类似聚苯撑一类的全芳香族化合物。但是据分析,用其作为聚合物复合材料的基体,上限工作温度尚不能超过 500℃。不同树脂的耐热温度见图 3-1<sup>[7]</sup>。

HSCT 计划要求复合材料具有良好的工艺性、高韧性,力学性能也要好,还需在应力作用下抗溶剂,无毒,可在 170℃ 长期使用。NASA 兰利研究中心评价了环氧、氰酸酯、双马等树脂后,发现没有

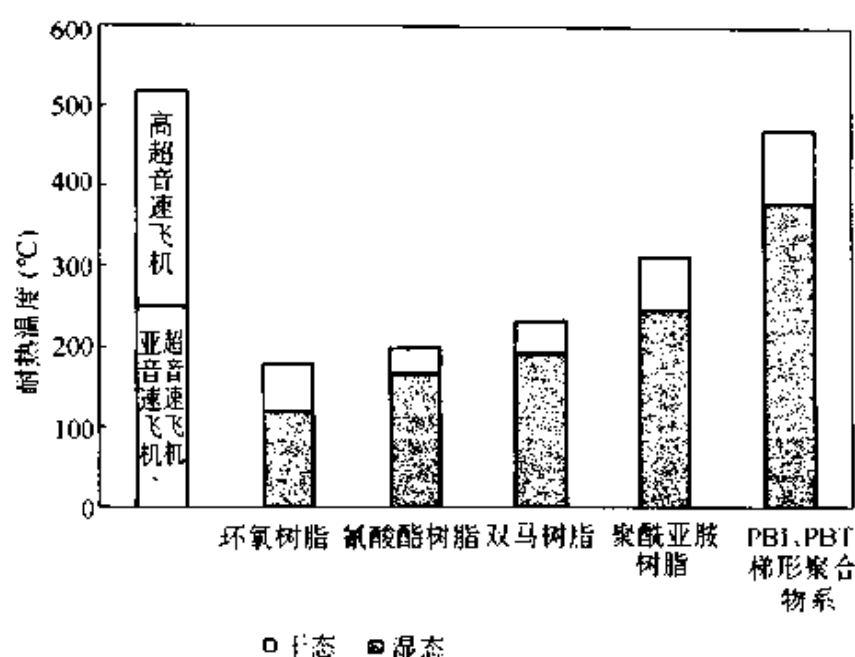
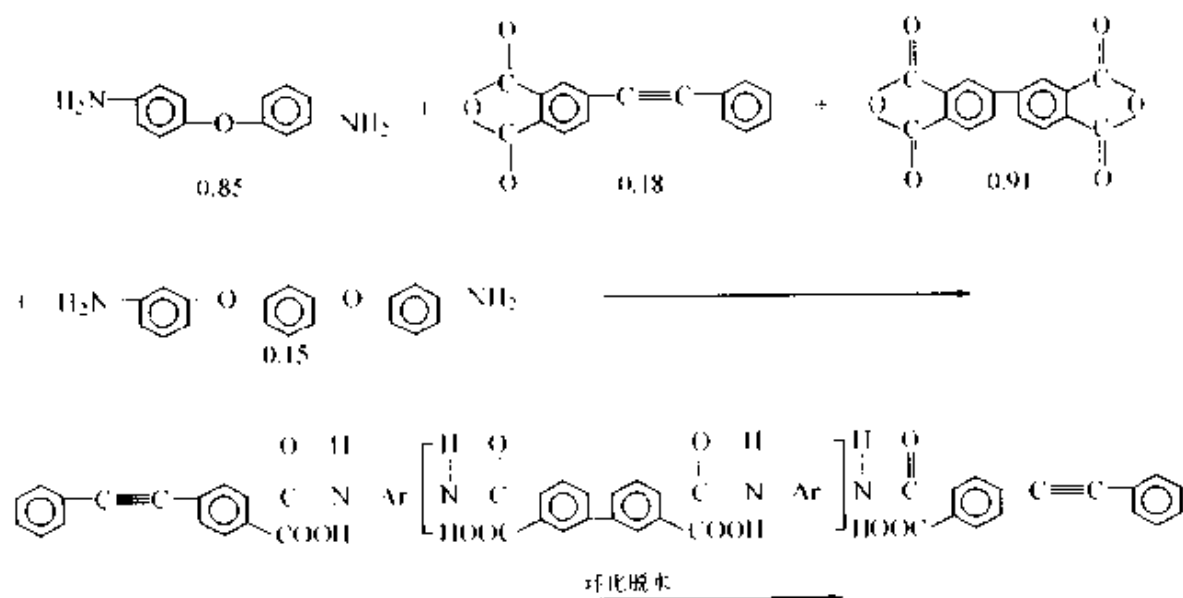
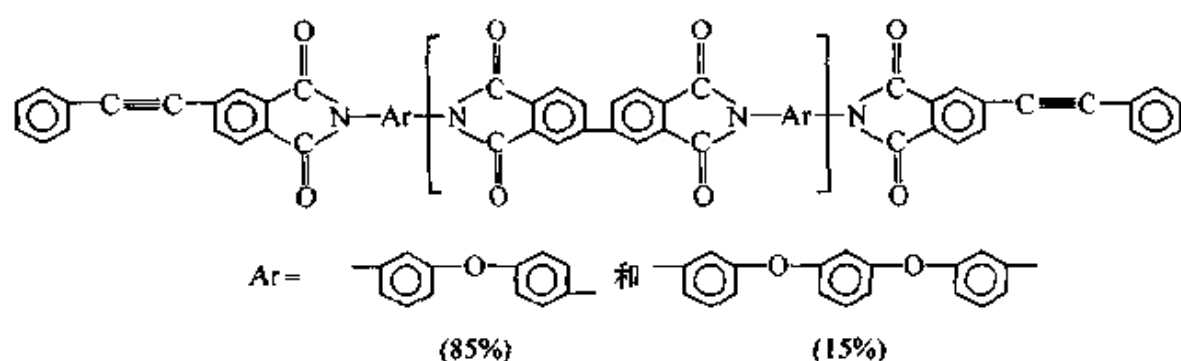


图 3-1 不同树脂的耐温比较<sup>[7]</sup>

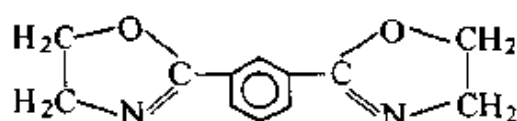
一种现有树脂能满足上述要求。最终，他们从六种结构复合材料先期研究的树脂中选择了苯乙炔封端的齐聚物 PETI-5<sup>[8]</sup>。其合成方法如下：





这种树脂熔融粘度低，苯乙炔基团有相对高的反应温度，使其有较宽的工艺窗口，提供了良好的工艺性。树脂的  $T_g = 320^\circ\text{C}$ 。IM7（碳纤维）/PETI-5 复合材料的冲击后压缩强度(CAI)值达 334 MPa，韧性和热塑性树脂相当。在  $-54^\circ\text{C}$ 、室温和  $177^\circ\text{C}$  下的力学性能优异，是用于计划中的 HSCT 机身和机翼比较理想的材料。

此外，热固性聚醚酰胺(PEAR)树脂也是一类性能优异的新树脂<sup>[9]</sup>，典型结构如下：



它的主要特点是：粘度低( $200\text{ kPa}\cdot\text{s} \sim 400\text{ kPa}\cdot\text{s}$ ,  $159^\circ\text{C}$ )，适于树脂传递模型法(RTM)、树脂膜熔浸法(RFI)、缠绕、注射和模压工艺；树脂与固化剂混合物室温下贮存期长达一年；反应时放热小，仅是环氧树脂的  $1/6$ ，适于制造大型和厚的零件，而且不发生过热，工艺容易控制；固化时无挥发物产生，成型不需要放气操作，制件孔隙率低。

PEAR 树脂可在  $90^\circ\text{C} \sim 95^\circ\text{C}$  下制造制件。用热压罐、模压或 RTM 工艺成型时，也可以在模具中  $177^\circ\text{C}$  固化 2 h， $218^\circ\text{C} \sim 225^\circ\text{C}$  后处理 1 h。它的热氧化稳定性好， $177^\circ\text{C}$ 、3 800 h 后无重量损失， $204^\circ\text{C}$  也几乎不失重；热膨胀系数比环氧和其他聚合物都低，为  $42 \times 10^{-6}/^\circ\text{C}$ ；收缩率小，只有 0.8%，大约是环氧的  $1/4$ ；力学性能优异，模量高达 5.1 GPa；韧性好， $G_{IC}$  为  $11\text{ kJ}/\text{m}^2 \sim 14\text{ kJ}/\text{m}^2$ ，是环氧的 3 倍；复合材料的压缩和剪切强度都很高；阻燃性好，低烟、低热释放速率，阻燃性符合 FAA 要求。这类树脂被认为是下一代宇航

用高性能复合材料的基体。

### 3.1.2.2 改善复合材料的冲击韧性

提高航空用结构复合材料的冲击韧性一直是一个重要的研究课题。复合材料的抗冲击性能主要依赖于树脂基体的韧性。热固性树脂的增韧有多种方法,比较有效的是:控制热固性树脂的交联密度;改变树脂和固化剂结构,增加柔性链段;利用高韧性、耐高温的橡胶或热塑性树脂增韧。这样,既不牺牲预浸料的工艺性和复合材料的耐热性,又赋予材料类似于热塑性树脂的抗冲击性能。

经过增韧,环氧树脂(EP)、双马树脂(BMI)、氰酸酯和聚酰亚胺(PI)复合材料的CAI(冲击后压缩强度)值和热塑性树脂基复合材料相当。表3-4列出了国外典型韧性复合材料的性能。

表 3-4 国外典型韧性复合材料的冲击后压缩强度

树脂基体代号	树脂类型	CAI (MPa)	生产公司	研制公司
977-1~977-3	改性环氧	193~310	Cytec	Fiberite-ICI
8552	改性环氧	220~240	Hexcel	Hercules
6376	改性环氧	227	Hexcel	Ciba Geigy
SP500-2	改性环氧	303	3M	—
F3900	改性环氧	324~325	Hexcel	Hexcel
8551-7	改性环氧	345	Hexcel	Hercules
Cycon1849	改性环氧	345	Cytec	Cyanamide
5250-2	改性双马	179	Hexcel	Narmco
5245	改性双马	213	Hexcel	Narmco
5250-4	改性双马	214	Hexcel	Narmco
5260	改性双马	345	Hexcel	Narmco

(续)

树脂基体代号	树脂类型	CAI (MPa)	生产公司	研制公司
PETI-5	改性聚酰亚胺	324	NASA langley	—
APC-2	PEEK	331	Cytec	Fiberite-ICI

注：复合材料所用的增强体碳纤维为 IM6、IM7 和 T-800。

波音公司以 CAI 值和湿热压缩强度评价树脂基复合材料的韧性和耐湿热性能，确定高韧性和耐湿热复合材料的开发目标是，CAI 值大于 320 MPa，湿热压缩强度大于 1 000 MPa。表 3-4 中部分复合材料已达到波音公司 BMS8-276 技术标准的初步要求。但是，这些材料的湿态使用温度普遍比较低，要满足高速飞机承力结构的要求，还需在保持高韧性的同时提高使用温度。

国内在树脂增韧方面也做了大量研究工作，如北京航空材料研究院研制的 2285 改性环氧树脂(T300/5228)复合材料的 CAI 值达 227 MPa，改性 BMI 树脂 5428 和 5429(T700/5428 和 T700/5429)复合材料的 CAI 值分别达 260 MPa 和 290 MPa，达到了高韧性树脂的基本要求，接近或相当国外同类材料的韧性水平。

### 3.1.2.3 热塑性树脂基复合材料的优势

热塑性树脂基复合材料的韧性好、疲劳强度高、耐湿热、预浸料贮存期长、能重复成型、对环境污染较小。因此在 80 年代末 90 年代初备受国内外研究者的关注，大有取代热固性复合材料之势。但是，美国先进战斗机 ATF 的试验表明，热塑性树脂基复合材料尚不成熟，因此在定型生产的 F-22 战斗机上的用量远比原设计用量要少。它的主要问题是：

(1) 成型温度高，压力大，工艺困难；

(2) 热塑性树脂价格贵，PEEK 或 PET 每公斤 100 美元，AS4/PEEK 预浸料每公斤约 500 美元，这种价格在追求低成本复合材料的今天，显得非常不利；

(3) 研究时间短，性能数据少，缺乏试验和使用经验。

但是，这类复合材料某些特有的性能是热固性复合材料所没有的。为了发挥其优点，改进其不足，研究工作一直在进行，主要在以



下方面。

(1) 降低树脂粘度, 改善工艺性能, 减小成型压力, 降低成型温度。制造作为基体的热塑性树脂纤维, 再和增强纤维以各种形式混编, 经热压制成复合材料。这种材料具有优异的力学性能和冲击韧性; 工艺上对模具的适应性强, 纤维方向和经纬密度可任意调整, 设计自由度大, 操作性好, 成本低, 只需加热、加压即可成形, 适于有曲面的结构。目前已有 PEEK、PEI、PPS、PET、PBI 等纤维生产, 只是纤维直径普遍比较大, 约为  $20\ \mu\text{m}\sim 100\ \mu\text{m}$ 。

(2) 适合 RTM、RFI(树脂膜熔浸)等湿法成型工艺用织物及预成形体的研究, 开发全自动化预成形体制造技术, 以降低制造成本和成型大型复杂结构件。

由于热塑性复合材料的在线缠绕工艺和拉挤工艺的生产速度快、复合材料再现性好、质量稳定, 所以被认为是较理想的热塑性复合材料成型方法。

### 3.1.3 低成本复合制造技术的进展

对航空用高性能复合材料, 过去重视性能, 不考虑或较少考虑成本, 随着冷战结束, 各国国防开支减少, 市场竞争激烈, 迫使制造商和使用者考虑降低成本。另外, 树脂基复合材料耐热性和断裂韧性比较差的问题在一定程度上得到解决后, 发展的重心也从一味提高性能转变到降低成本。总之, 先进复合材料价格昂贵成了制约其广泛应用的主要障碍, 降低成本已成为扩大应用的关键, 为此, 复合材料的低成本技术受到国际的极大重视。

复合材料成本包括采购成本和寿命使用期成本。成本高主要表现在采购成本中的生产成本高。生产成本由原材料成本和制造成本组成。通常认为原材料成本占 20%, 制造成本占 70%, 其余 10% 为质量控制、性能检测等。因此, 降低复合材料成本的重点在制造工艺, 其次是原材料成本。

美国对复合材料低成本技术开发研究最早, 制定了低成本复合材料结构研究开发计划, 提出了降低成本措施和目标<sup>[10]</sup>, 见表 3-5。

表 3-5 美国低成本复合材料结构研究开发计划

项目名称	资助者	参加单位	时间	研究目标	主要低成本技术
DMLCC (低成本 复合材料 设计和制 造)	空军	Boeing MDC GE Bell	1997	批量产的 F-22 飞机低成本制造技术研究, 比原来复合材料结构成本减少 50%	RTM 骨架, 丝束铺放蒙皮, 热铺覆成型的长桁, 热塑性复合材料的特殊工艺 (拉挤、缠绕、编织等)
AFS (先进机 身结构)	海军 NASC		3 年	以 F/A-18E/F 为对象的主翼/机身, 减重 20%, 降低成本 30%	Du pont 的 LDF 预浸料
LCCP (低成本 复合材料 工艺)		Pratt Whitney MDC		试验机低成本工艺研究	缠绕, 石膏模具
ACT (先进复 合材料技 术)	NASA	Boeing 等 多家公司	10 年	开发低成本材料、分析技术, 发展新设计、新制造方法, 比金属结构减重 25%	织物预成型体, RTM, 粉末预浸料, 混编丝束预浸料, 网状纤维预成型体, 3D 编织, 缝合等
ATCAS (先进复 合材料飞 机结构)	NASA	Boeing MDC		以宽体民用飞机机身对象, 开发比金属结构轻的低成本复合材料结构	

就飞机而言, 目前金属结构成本大约为 2 700 元/千克~5 500 元/千克, 复合材料结构为 6 400 元/千克~9 100 元/千克, 约是金属结构的 2 倍。预计 21 世纪树脂基复合材料的目标成本是 1 800 元/千克~4 600 元/千克。为达到这个目标, 研究工作主要集中在以下几方面。

### 3.1.3.1 降低原材料成本

#### 1) 降低碳纤维(CF)成本

CF 价格昂贵, 在材料成本中占有很大比重, 生产大丝束碳纤维将是降低价格的重要措施<sup>[11]</sup>。航空工业中过去用得最多的是 3K 碳

纤维,改用 6K、12K 碳纤维后性能不变,成本却分别降低 39% 和 54%。东丽公司为此将大量生产 24K 碳纤维。AKZO 公司、Zoltek 公司开发了 48K、50K、160K、320K 碳纤维,打算将 CF 的价格降到 11 美元/千克,这就为大量使用碳纤维创造了条件。使用大丝束 CF 的关键是开发先进的预浸料制备工艺,制出与 3K 碳纤维同样规格和性能的预浸料。英国 ACG 公司、Hexcel 公司法国分部等已能批量制造 50K、58K 的预浸料,单位面积碳纤维含量可达  $100\text{ g/m}^2$ ,预浸料成本明显降低。

## 2) 开发低温固化、高温使用的树脂和预浸料

英国 ACG 公司研制了 LTM 系列树脂,如 LTM10、LTM20、LTM30 和 LTM40 等。固化温度分别为室温、 $50^{\circ}\text{C}$ 、 $60^{\circ}\text{C}$  和  $80^{\circ}\text{C}$ ,  $T_g$  分别为  $210^{\circ}\text{C}$ 、 $130^{\circ}\text{C}$ 、 $170^{\circ}\text{C}$  和  $200^{\circ}\text{C}$ ,工作温度远高于固化温度。最近,他们又推出三种性能更好的低温固化结构用预浸料 LTM45-1、LTM48-1 和 LTM49,固化温度  $65^{\circ}\text{C}$ ,可以真空成型。后两种材料的室温贮存期超过 60 天。麦道公司用这类预浸料制造成飞机机翼。Hexcel 公司研究的 M20 树脂具有  $120^{\circ}\text{C} \sim 130^{\circ}\text{C}$  固化的性质,但却保持原  $180^{\circ}\text{C}$  固化的性能。ACG 公司还开发了一系列模具用预浸料,都有低温固化、高温使用的属性,减少了能量消耗,降低了对模具的要求,降低了复合材料成本。

## 3) 开发长寿命的预浸料

Thiokol TCR 复合材料分部研制了高性能环氧树脂及其预浸料,常温下的贮存期达 1 年以上,如 K5181/UF3325-110、G7781/UF3327、C/G 混杂/UF3325-20 等。3M 公司研制的 SP377,室温条件下的贮存期为 1 年,其他性能基本不变。这类预浸料不需要低温运输和贮存,减少了预浸料的消耗和浪费及贮运成本。

## 4) 使用混杂纤维复合材料

在设计合理、性能满足使用要求的前提下,用价格低廉的玻璃纤维代替部分 CF 或芳纶制成混杂纤维复合材料,也是降低材料成本的有效途径,同时还可以收到改进制品性能、改善成型工艺、降低能耗等效果。

### 5) 采用多维编织的预制件<sup>[12]</sup>

将纤维编织或缝合成各种预制件，再直接成型最终复合材料，其优点是免去了预浸料制作过程。三维纤维预制件不仅提高了复合材料的抗损伤性能，也可以采用相对成本较低的树脂。计算机控制自动编织的预制件的制造重复性好，精度高，速度快。综合比较这类预制件制成的复合材料的刚性、抗冲击性、纤维定向性、生产效率、制造风险性和单件成本，发现缝合预制件是最好的形式。

### 3.1.3.2 降低制造成本的工艺方法

复合材料低成本技术的关键是工艺。先进复合材料传统的成型方法多采用手工铺层的热压罐工艺，这种工艺的制品质量高。缺点是预浸料按样板剪裁后一层一层铺放，手工劳动量大，工时费用高，原材料利用率低；热压罐设备投资大，固化时间长，成本高。因此，开发新的固化方法，减少手工操作，提高工艺过程的自动化水平，是当前复合材料应用研究的重点。现已经研究并开发了一系列低成本制造技术。

#### 1) 纤维束自动铺放工艺(FP)

这种工艺由纤维束缠绕衍生而来，介于缠绕和自动铺带工艺之间。系将预浸丝束或窄预浸带通过自动铺带机在几乎没有张力情况下按一定角度铺放到模具表面，铺贴辊与制件表面紧密接触以压紧铺层(图 3-2)。该工艺还可将纤维束铺放到旋转芯轴上，纤维束可以差动释放，并能切除和续加纤维，适于外形和尺寸变化很大的制件。这种工艺的优点是：能按制件形状铺放纤维束，无边角废料，节省了原材料；自动化铺放过程适于制造整体件，减少拼装零件数目，节约了制造和装配成本；纤维束可以根据需要铺设，能充分利用材料。

这种工艺既适于制造形状复杂的制件如机身蒙皮、导管，也适于制造机翼、水平安定面等大尺寸平面蒙皮；既可用于热固性树脂复合材料成型，也适于热塑性树脂基复合材料原位压实，不需要热压罐和真空袋，淘汰了昂贵的模具，减少了劳动量，材料浪费减少到最低限度。目前已有多种军用飞机复合材料采用了这种工艺，例如 V-22、F/A-18E/F、T-45、C-17 和 F-22。其中，F-22 水平尾翼框轴采用纤

维铺放工艺，减重 45 kg；V-22 用该工艺，材料浪费减少 47%，零件数减少 90%，制造工时减少 70% 以上。

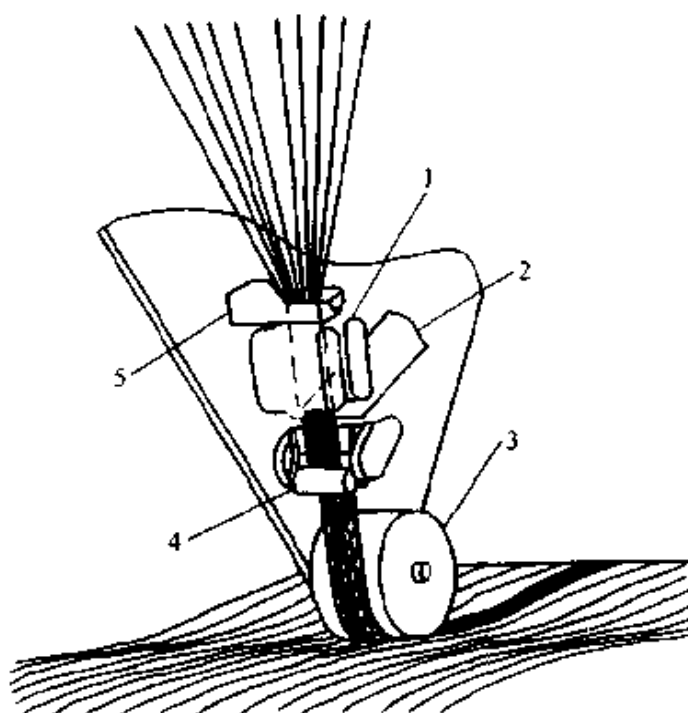


图 3-2 纤维束铺放机铺放头示意图

1—纤维束续加装置 2—剪刀 3—铺贴辊 4—加热器 5—管子

## 2) 树脂传递模塑(RTM)和树脂膜熔浸(RFI)工艺<sup>[13]</sup>

两种工艺的差别在于：RTM 是用低粘度树脂浸渍织物或预制件；而 RFI 是将树脂压制成一定厚度的薄膜，然后放入模具中，将纤维预制件放在树脂薄膜上，合模或置于真空袋中，加热使树脂膜熔化，并浸渍纤维预制件，固化后制成部件。这两种工艺都被认为是综合性能最优、有可能摆脱复合材料高成本的工艺方法。它们的共同优点是：不需要制备预浸料，材料成本降低；不用热压罐，设备投资少；可连续自动化进行生产，工时节省，手工劳动减少；采用预制件，结构零件数减少，工装模具和装配工作量减少；工艺辅助材料使用少。

RTM 是目前复合材料研究中的热点，已开发了一系列经过改造的 RTM 工艺，如辅助真空 RTM(VARTM)、低温固化 RTM(LTRTM)、自动化 RTM(ARTMIS)、热膨胀 RTM(TERTM)、连续

成型RTM(CRTM)、压差式树脂注射成型RTM(DP-RTM)等,从而进一步提高了生产速度,改善了制品质量,降低了工艺成本。首架F-22战斗机上300多个复合材料零件就是用这种工艺制造的,占全机复合材料制件的1/4,每架飞机制造成本节约25万美元。NASA兰利

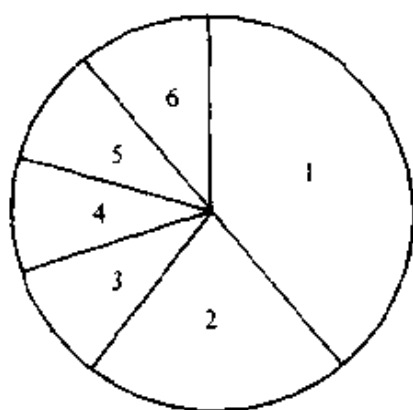


图 3-3 RTM 工艺典型成本分析

1—预制件铺放 2—模具 3—材料  
4—设备 5—剪裁预制件 6—注射树脂

研究中心用 RFI 试制了碳纤维/环氧复合材料刀条式加强筋机翼壁板,与铝壁板相比较,零件数减少,重量减轻 25%,成本比手工铺层法大大降低。道格拉斯飞机公司利用 RTM 和 RFI 工艺制造了带加强筋的壁板,成本比热压罐法降低 75%。这类工艺研究开发的重点是预成型体的制造技术和适合于 RTM 和 RFI 工艺的树脂

体系的研制,其中提高预制件制造效率是降低成本的关键。图 3-3 是 RTM 工艺典型成本分析<sup>[12]</sup>,表明自动化快速制备预制件技术仍是今后的重要课题。

### 3) 新的非热压罐固化工艺

这里主要是指微波、电子束(EB)、超声波、X 线固化方法等。目前研究最多、最有发展前景的是电子束固化工艺。它利用电子加速器产生的高能电子束引发树脂聚合或交联<sup>[13]</sup>,见图 3-4。

EB 固化研究由法国人开始。美国国防部、能源部和空军大量投资,于 1994 年由美国橡树岭国家实验室等 10 个工业组织拟定了合作研究和开发协定,目前已成功地研究了 100 种适于 EB 固化的树脂体系,并深入地进行了基础研究。该工艺的优点是:

(1) 固化温度低,能耗少,复合材料制造成本大幅度降低,仅是热压罐工艺的 1/20~1/10;

(2) 模具材质要求不高,可用木模、泡沫塑料模、树脂模等,节约了模具成本;

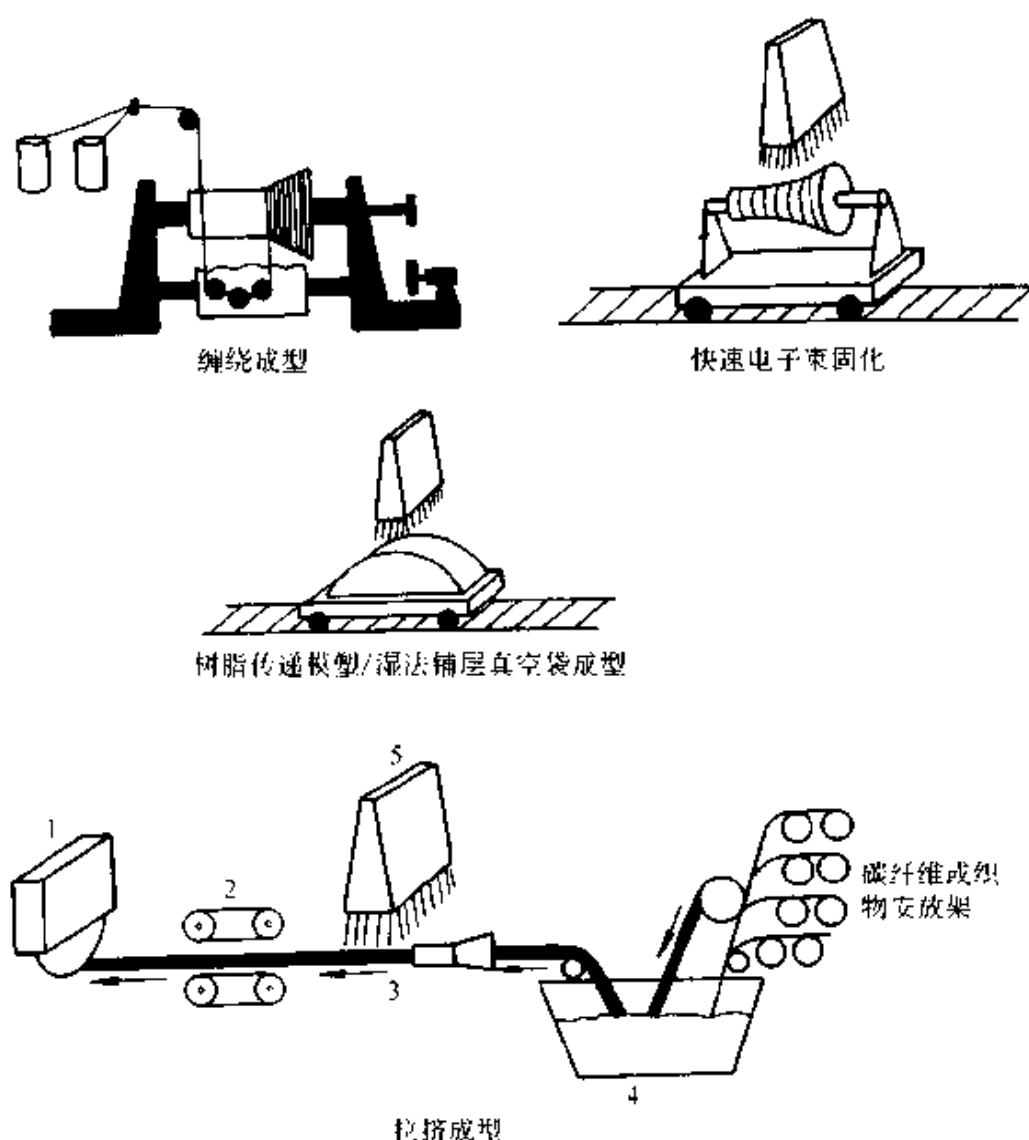


图 3-4 各种工艺方法的电子束固化示意

1—切断锯 2—牵引段 3—1/10 标准表面硬化铝模口

4—特殊配方的树脂-纤维浸渍槽 5—10 MeV 扫描电子束装置

(3) 固化过程效率高，几分钟即可完成，速度比热固化快 7 倍以上，根据制造结构的不同可节约制造成本 20%~60%；

(4) 由于室温固化，热应力小，成型时无低分子挥发物，复合材料空隙率低，也减少了环境污染；

(5) 可和 RTM、拉挤、缠绕等自动化工艺结合。

法国宇航公司拥有目前世界上惟一的一台电子束固化设备(取名为 Unipolis)。该类设备一次性投资大，目前正在研究适于 EB 固化的

新型设备。总之，该工艺技术发展很快，正在走向工程实用化，有可能成为 21 世纪广泛采用的复合材料成型方法。

#### 4) 采用工艺模拟技术

建立铺层、浸渍、固化成型等工艺过程的模型和人工智能模拟，提高自动化程度和制品的合格率，杜绝出现废品。RTM、RFI、热塑性树脂复合材料成型以及编织和粉末涂覆技术都可通过工艺模拟和优化来降低复合材料的制造成本。

#### 5) 开发一体化的整体成型技术

采用拉挤、缠绕等自动化工艺技术，固化过程实时监控技术，多维复合材料制造技术等，从不同途径降低复合材料成本。

### 3.2 热塑性片材与热塑性树脂基复合材料

#### 3.2.1 概况

##### 1) 近年国外发展情况

传统的树脂基复合材料主要指纤维增强的热固性树脂基复合材料 (FRP, 即纤维增强塑料)。80 年代中期，连续或长纤维增强的热塑性树脂基复合材料在先进国家异军突起，在汽车、能源、化工、机械等行业得到广泛的应用。其代表性产品就是玻璃纤维毡增强的热塑性树脂基复合材料 (GMT)，我国俗称其为热塑性片材。德国自 1991 年以来，FRP 的市场占有率逐年下降，而 GMT 却逐年上升。GMT 的增长速率多年保持在 20% 左右，可谓在复合材料界独领风骚，见表 3-6。

表 3-6 1991~1997 年德国 FRP、GMT 的市场占有率和年增长率 (%)

年份		1991	1992	1993	1994	1995	1996	1997
占 有 率	FRP	96.3	92.1	92.3	92.3	91.7	89.8	88.2
	GMT	3.7	7.9	7.7	7.7	8.3	10.2	11.8



(续)

年份		1991	1992	1993	1994	1995	1996	1997
增长率	FRP	-	-6	-11.1	6.9	14	-7.1	7.1
	GMT	-	11.4	-13.4	6.9	22.3	17.6	19.7

从复合材料的市场分布看,汽车行业是复合材料的主要市场,其次是电子电气行业。而从成型工艺看,片状模塑料(SMC)材料及块状模塑料(BMC)材料仍居首位。而到了1997年,德国GMT材料的产量开始接近BMC的产量。

表 3-7 1997 年德国增强型塑料的市场

市场	汽车	电子电气	工业农业	建筑	运动娱乐器材	消费器材	其他	共计
销售量(t)	61 509	53 389	38 976	30 653	6 090	6 090	6 293	203 000
占有率(%)	30.3	26.3	19.2	15.1	3.0	3.0	3.1	100.0

表 3-8 1997 年德国增强塑料成型工艺

材料	增强热固性塑料										热塑	共计
	SMC	BMC	手糊	RTM	模压	层压	缠绕	拉挤	其他	小计	GMT	
产量(t)	59 073	25 984	19 082	14 007	12 992	9 947	14 007	4 060	9 894	179 046	23 954	203 000
占有率	29.1	12.8	9.4	6.9	6.4	4.9	6.9	2.0	4.8	88.2	11.8	100.0

注:资料来源自《高科技与产业化》,1998,3:43

## 2) 市场的需求

材料与技术的变化和发展取决于市场的需求。德国复合材料市场上反映出的不同材料的兴衰自有其深刻的原因。近15年来,复合材料工业的发展呈现以下3个特点:

- (1) 追求高效、快速、低成本的制备与成型加工方法;
- (2) 要求在大批量生产中保持材料及其制品的质量稳定、可靠;

(3) 进行材料制备与加工成型过程的精密控制, 实现高度自动化。

显然, SMC、BMC、GMT 和 RTM/RIM 材料及工艺均符合上述要求, 其产品制造周期都在分钟级甚至秒级, 满足了汽车工业及电子工业这些以量为特征之一的产业的特殊要求, 因而发展迅速。

热塑性复合材料蓬勃发展的另一深刻原因在于这种材料可回收利用、熔融再成型, 缓解热固性复合材料所带来的巨大环境压力。而且热塑性材料的韧性高、损伤容限大、贮存期长, 这也对该材料的发展起到了十分积极的推动作用。

GMT 材料通常以随机分布的连续玻璃纤维铺成的纤维毡作为增强体, 有的还在厚度方向上加了针刺; 或以在基体树脂中随机分布的长度为 5 mm~50 mm 的长玻璃纤维为增强体。选用的树脂基体材料通常是改性的聚丙烯(PP)。从材料技术与材料工程的观点看, 其他种类的纤维或树脂也可以采用类似的工艺制备各种性能级别的复合材料, 同时也可派生出不同工艺的变体。

### 3) 我国 GMT 及热塑性聚合物基复合材料的发展情况

我国对复合材料领域的这一发展动向反应迅速。国家“863”计划在“八五”和“九五”期间, 适时地对 GMT 片材及连续/长纤维增强的热塑性树脂基复合材料进行了研究开发的安排, 而且已在玻璃纤维毡和 GMT 片材的制备及生产、应用等方面取得了可喜的进展, 获得了多项专利。目前, 我国从事 GMT 片材及各种连续/长纤维增强热塑性聚合物基复合材料研究开发的已有不少单位。但研究开发工作目前还很薄弱。我国自主开发的 3 种 GMT 片材的基本性能见下表。

表 3-9 我国自主开发的几种 GMT 片材的初步性能

	连续玻纤毡增强		长纤维增强
玻纤含量(%)	30	40	28
拉伸强度(MPa)	80	90	66
拉伸模量(GPa)	55	70	52
抗弯强度(MPa)	125	140	102

(续)

	连续玻纤毡增强		长纤维增强
抗弯模量(MPa)	4.5	5.5	10
冲击强度(Izod 缺口 23℃, J/m)	600	650	$6.6 \times 10^3$
热变形温度(1.82MPa,℃)	160	160	—
线热胀系数( $\times 10^{-5}$ , K $^{-1}$ )	2.7	2.7	—
模压收缩率(%)	0.2~0.3	0.2~0.3	—

注：资料来源华东理工大学和哈尔滨玻璃钢研究所。

### 3.2.2 纤维与热塑性树脂的浸渍复合

制备连续/长纤维热塑性复合材料的关键是热塑性树脂对纤维的浸渍复合。主要的工艺方法包括熔融浸渍、干法或湿法的粉末浸渍(前者也叫静电粉末浸渍,后者也称泥浆粉末浸渍)、纤维混杂浸渍、溶剂浸渍、原位聚合复合等。目前,GMT片材具有工业价值的生产方式主要包括熔融浸渍和泥浆粉末浸渍法两种<sup>[16]</sup>。

#### 1) GMT片材浸渍法工艺

该技术由美国于60年代末开发成功<sup>[17]</sup>,其工艺流程如图3-5所示。由两层预热的玻纤(GF)毡和三层PP片材经动态热压、浸渍成为GMT-PP预浸片材。到目前为止,全世界用这种方法生产GMT片材的厂家超过18家,占据大部分GMT片材的市场。

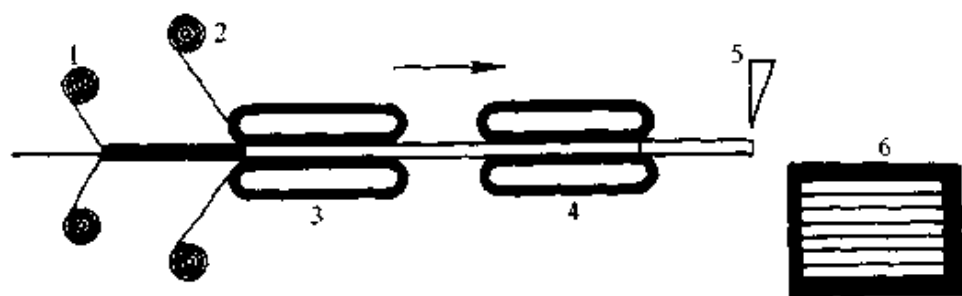


图 3-5 GMT 片材熔融浸渍法工艺示意图

1—玻璃纤维毡 2—聚丙烯薄膜或熔体 3—加热与压合  
4—冷却与压合 5—切断刀 6—预浸料片

GMT片材的连续纤维毡中存在两种尺度的孔隙。大孔隙的特征尺度在  $100\ \mu\text{m} \sim 1\ 000\ \mu\text{m}$  之间,在浸渍压力下的孔隙率约为 0.6;

而小孔隙的尺度在几个微米之间，对应的是纤维束，孔隙率仅为0.3~0.4。由于孔隙率的不同，两种尺度的渗透率相差1~2个数量级，浸渍速度因此也有数量级上的差别。就浸渍质量而言，过高的浸渍速度往往引起片材细观结构上的缺陷，如过量的气孔及纤维分布不均匀等等。因此，提高浸渍速度并浸透是技术关键。

为了兼顾生产速度和产品质量，必须有效地控制浸渍过程。遗憾的是，目前这方面的理论研究及实验方法均显得比较薄弱，用以指导生产装置设计与制造的基础数据积累也显得不够。此外，纤维毡是否经针刺加工及针刺结构也对浸渍过程有重要影响。通常针刺有利于浸渍，也有利于提高片材产品的性能，但复杂的针刺或编织结构对热塑性树脂浸渍效果的影响尚未研究。

## 2) GMT 片材的泥浆法工艺<sup>[18]</sup>

GMT 片材的泥浆法制备工艺流程如图 3-6 所示。泥浆粉末法是一种湿法工艺，也称为“泥浆抄纸工艺”，由法国于 60 年代中期开发成功<sup>[18]</sup>。此工艺是将长的或中长的玻纤与热塑性树脂粉末在水悬浮液里搅拌，分散成湿毡后脱水、烘干，再经热辊压制成片材。

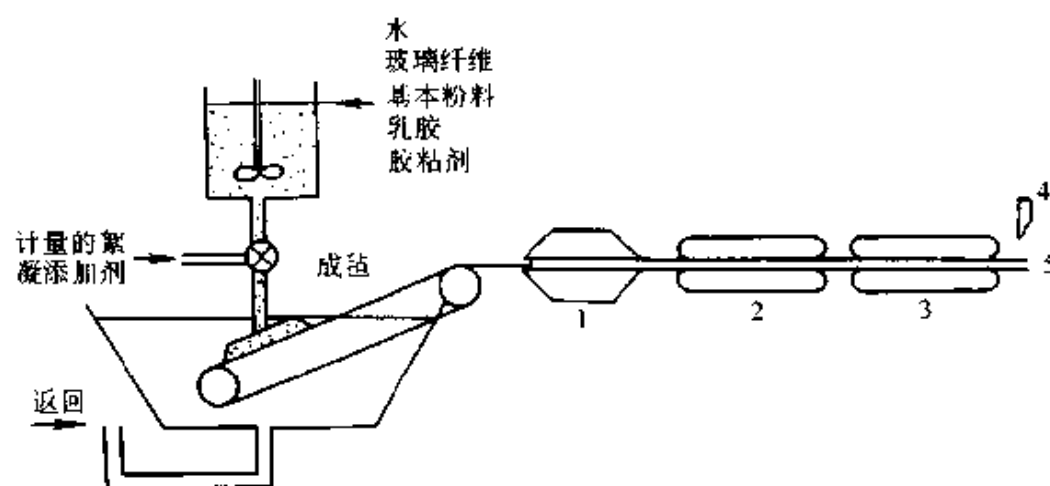


图 3-6 GMT 片材的水悬浮沉积浸渍成毡工艺示意图

1—干燥 2—加热与压合 3—冷却与压合 4—切断刀 5—预浸料片

技术关键是：表面活性剂等悬浮助剂的选择、纤维最佳长径比的选择、树脂粉末粒径及其分布的选择、悬浮浆料的浓度、粘合剂的浓度、上浆速度以及干燥工序的设置及温度控制等等。然而由于一般以

水作为悬浮剂的介质，带来水的回收处理以及片材上浆后的干燥及能耗诸多问题，同时悬浮助剂对片材长期使用性能影响尚不清楚。其次，泥浆法 GMT 片材中纤维与树脂的界面浸润与结合一般也弱于熔融浸渍制备出的片材，因此尚待研究改善。

### 3) 单向连续纤维预浸带的熔融浸渍工艺

GMT 片材中的纤维平面无规取向，与之相对应的是单向连续纤维增强的热塑性复合材料，其浸渍工艺也主要分为熔融浸渍与粉末浸渍两种方法。最早的单向纤维增强热塑性树脂的浸渍工艺类似于电缆包覆，但纤维浸渍不完全，束内纤维几乎不能接触到树脂，在以后的成型过程中还需进一步使纤维分散、浸渍，导致纤维受到较大的损伤，设备磨损严重，且纤维分散得仍不均匀。1982 年英国 ICI 公司首先利用拉挤工艺研制成单向 CF 增强 PEEK 的预浸料，Phillips 公司也以同样方法生产出类似的 CF/PPS(聚苯硫醚)预浸带。在拉挤过程中，纤维束被拉伸分散，然后熔融树脂被较大压力挤入纤维间，使纤维得到良好的分散与浸渍。连续纤维预浸带可以直接用于成型，也可以切成长粒料(10 mm 左右)用于注塑，或长度大于 7.6 cm 用于模压成型。近几年，一系列用于注塑的长纤维增强粒料已经商品化。拉挤熔融浸渍流程可以在线接枝改性，制备出性能优良的连续纤维预浸料。拉挤工艺具有使用范围广、无污染和能连续生产等特点。但由于热塑性树脂粘度较高，所以浸渍较为困难，且浸渍速度慢、效率低。熔融浸渍工艺需要解决两个方面的难题：一是要求纤维束分散良好，且纤维基本无损伤，以保证浸渍的连续化及浸渍带的力学性能；二是要求纤维束被基体充分浸渍。

### 4) 单向连续预浸带的粉末法工艺

粉末法浸渍单向连续纤维束的工艺分为干法与湿法。干法工艺采用静电技术或流化床技术，使纤维蓬松后并通过树脂粉末的流化床，然后再迅速热压合成预浸料。其优点是预浸料中纤维含量高。缺点是纤维分散比较困难，树脂粉末也难以均匀地粘附到纤维的表面，容易形成空隙；另外，还有树脂粉尘爆炸的危险。湿法浸渍工艺是将树脂

粉末和表面活性剂在浸渍室中形成水悬浮液,通过一系列辊筒使连续纤维吸附分散在悬浮液中的树脂粉末,随后经干燥再热压成型。Vodermay 等人采用此法生产预浸带的速度为 5 m/min,纤维的体积含量可达到 60%<sup>[17]</sup>。该工艺已生产了纤维增强 PEK、PEEK、PEKK、PES 等预浸料。此法要求树脂粉末磨碎至与纤维直径相当的尺寸( $<20\text{ }\mu\text{m}$ ),但要达到树脂粉末与纤维的完好浸渍,大部分的树脂粉末粒径必须小至  $0.5\text{ }\mu\text{m}\sim 2\text{ }\mu\text{m}$ 。

#### 5) 预浸料的混编纤维束工艺

混编(commingle)纤维束工艺是将热塑性树脂纤维与增强纤维混合在一起,编成织物<sup>[20]</sup>,经热压热塑性纤维熔融,并浸渍增强纤维。两种纤维混编得越均匀,在热压条件下的浸渍越完全。CF/PPS 及 CF/PEEK 的混编纤维束已经有商品供应。除混编纤维束工艺外还有共编(cowoven)织物工艺,它与混编纤维束的不同在于,在共编前增强纤维与热塑性纤维并没有混合<sup>[18]</sup>。共编织物有两种形式:一是两种纤维以各种方式共编成织物;二是纤维与聚合物膜共编成织物。由于共编织物中纤维与树脂间的结合不紧凑,最终的浸渍往往会出现富树脂区与欠树脂区。混编纤维束和共编织物的共同点是浸渍过程与制品成型过程同时,这通常需要较长的浸渍时间与较高的压力。

### 3.2.3 由片材制造成品的成型工艺

片材还只是半成品,需要根据最终制品的形状、尺寸等对片材进行切割下料,再经过适当的成型工艺获得片材的制品。热固性复合材料成型工艺的关键是控制树脂的交联固化反应(化学过程),而热塑性片材成型工艺的关键是控制片材与树脂的变形(物理过程)。

GMT 片材的纤维结构、树脂的粘弹化程度、工艺过程参数等对片材的性能与表面质量有重要影响。一般来讲,纤维的结构越复杂、纤维越长、越缠结,片材的成型性则越差。在这个意义上,玻纤毡熔融法 GMT 片材的成型性优于长纤维泥浆法的 GMT 片材。树脂的粘弹化程度(成型加工温度)、制品的结构复杂程度、制品的尺寸大小等与成型工艺的大致关系见图 3-7。

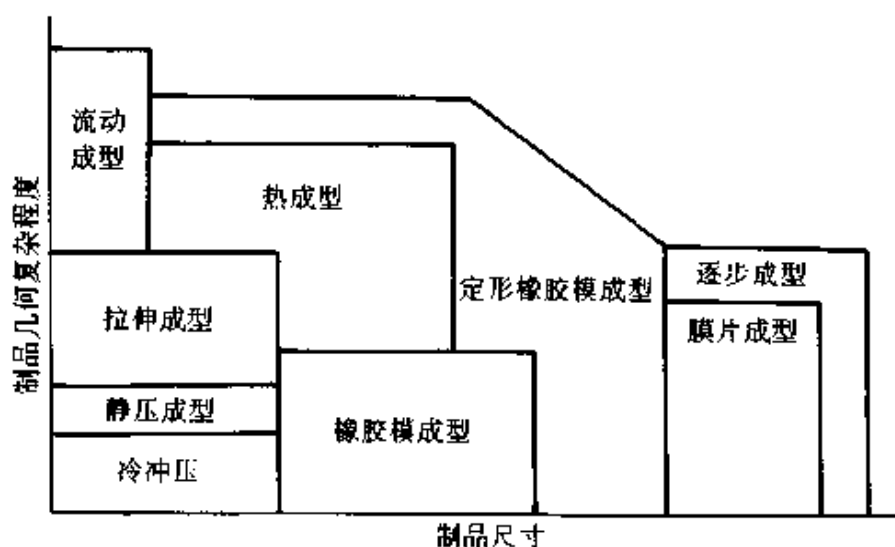


图 3-7 不同成型工艺所对应的制品尺寸范围及成型难度<sup>[19]</sup>

### 1) 热冲压成型

流动成型和拉伸成型统称为热冲压成型。一般在液压机上实现，用于中小型零件的快速成型。成型压力一般在 13 MPa~39 MPa，成型周期以秒计。热冲压成型的温度一般在玻璃化温度之上，在熔融温度之下。生产中对片材毛坯先行预热，然后将预热至一定温度的毛坯立即放入模具中合模，保压冷却成型，最后脱模取出制品。热成型原则上与热冲压成型无大区别，一般用于较大面积零件的成型，其壁厚一般等于片材的厚度。它的成型压力较小，毛坯变形度亦较小，因此可以采用复合材料或铝来制造模具。加压手段可以是真空负压或正压。如果对毛坯基本不预热而只进行冲压，称为冷冲压成型。用此法生产的制品表面质量较高，但变形度较小，仅 5%~10%，并有弹性记忆效应。更大尺寸制品的成型方法为柔韧模成型，包括静压成型、自由橡胶模成型、定形橡胶模成型以及膜片成型和逐步成型等。

不论是 GMT 片材还是其他热塑性预浸料，由于树脂的分子量高，它们的铺展性能都比热固性预浸料差，预浸料间易于滑移，很难叠层成复杂的形状。为此，一般需要加热使树脂微软化粘合，或者利用点焊使预浸料定位。相比而言，混编纤维束或共编织物及粉末预浸

料的铺展性要比熔融浸渍的预浸料好，易于铺覆成复杂的形状；但成型温度及时间应足够长，以提高纤维的浸渍度。大部分情况下，高性能热塑性预浸料叠层后需要在热压罐内进一步成型。

GMT 片材的成型加工首先要求正确的制品设计和模具设计，同时对预热工艺、合模加压程序、保压冷却程序等也有较高的控制要求。

## 2) 拉挤成型

拉挤工艺用于成型固定横截面的制品。同热固性复合材料相比，热塑性复合材料的拉挤温度较高，而出口模温必须低于成型温度，以防制品变形，而且热塑性复合材料的拉挤速度不高。

## 3) 缠绕工艺

纤维缠绕工艺经改进也可用于热塑性树脂基复合材料的成型，如 ICI 报道过用 PP、PC、PA 等混编纤维预浸料缠绕成价廉、质优的制品。该工艺最大问题是预浸料在缠绕过程中的加热及过程控制<sup>[20]</sup>。

## 4) 注塑成型

长纤维粒料(10 mm 左右)可以采用注塑成型。注塑工艺高度自动化，成型周期比较短(大约 20 s~2 min)，效率高，可以成型尺寸要求准确和形状复杂的制品。注塑成型制品的性能受纤维在制品内的含量、长度分布及取向分布的影响。研究发现，在长纤维复合材料注塑制品中，不管纤维的最初长度如何，制品内纤维的最终平均长度几乎相等，而且较长纤维(>1 mm)的含量远高于短切纤维制品中长纤维的比例。这部分长纤维对材料力学性能(特别是强度)的提高起着重要作用。模腔浇口的大小对进入模腔的纤维尺寸具有限制作用，因此，模腔的入口、流道等的尺寸要尽可能大。注塑过程中，料筒的温度也应在不使树脂降解的情况下尽可能高些，以使基体尽快熔融。为减少纤维的断裂与磨损，树脂的熔融热量应主要来自料筒的外加热，而不应来自螺杆与物料的摩擦热。较低的螺杆转速及注射背压能提高制品的力学性能，这可能是因为熔体受到的剪切力较低，纤维的磨损也就较少。另外，略高的模具温度可提高制品表面的树脂含量。



### 3.2.4 GMT 片材在汽车工业中的应用

汽车工业是 GMT 片材典型的牵头产业。以轿车前端架为例, 1984 年以前, 它一直是由十多块钢型材在线拼装焊接而成。1984 年, 法国 Pengeot 405 轿车首次选用 SMC 片材制造前端架, 开复合材料应用之先例。1987 年, 大众(VW)公司开始为其畅销的 Golf 轿车设计开发第三代车型。设计师与工程师一致认为, 前端架应实现减重与功能一体化。为此, 德国 PK 公司推出 GMT 片材和 SMC 片材供选用。经过对两种材料细致的比较, 认定 GMT 片材具有重量轻、弯曲强度大、韧性高、生产周期短、生产自动化程度高和材料可循环再生等一系列优点。

GMT 片材前端架的多功能一体化装配分三步完成: 第一步是前端车灯、风扇、散热器等共 25 个零件的离线热压安装; 第二步是前端横向构件、散热器格栅及装饰条和保险杠外套的一体化离线热压安装; 第三步是前端架与车体的在线总成。这里, 热塑性片材的可焊接装配性显示了突出的优越性, 它有效缓解了总装线在线装配的压力, 减少了总装线的投资, 使前端架的总成本下降约 10%, 而性能得到提高。

目前, GMT 片材在欧洲已全部用来制造主要轿车的各种制件, 如前端托架、坐椅骨架、仪表骨架、保险杆等。

## 3.3 熔体自发(无压)浸渗制备金属基复合材料

### 3.3.1 金属熔体自发渗入制备复合材料的基本原理及方法

金属基复合材料发展中受到的主要制约因素是加工难度高, 既要高温又要高压, 必然带来加工时间长、成本高的问题。近年发展了一种熔体自发浸渗(又称无压浸渗)的工艺, 从而找出一条有可能突破困难的缺口。

金属熔体自发渗入固体颗粒多孔预制件作为制备金属基复合材料的方法, 具有下列优点:

(1) 借助熔体与预制件接触时所受到的毛细管压力, 可获得致密、具有连续显微结构的制品;

(2) 预制件可预先制成所需的各种形状, 渗入后制品保形性好, 尺寸可精确控制, 只需经简单加工工艺便可使用;

(3) 制品为颗粒增强增韧复合材料, 具有理想的综合力学及其他性能;

(4) 整个工艺过程简单, 相对成本低廉。

#### 1) 自发渗入对熔体及增强颗粒的要求

实现自发渗入的熔体及固体颗粒的理想结合, 需满足一些条件。

(1) 金属熔体应对固体颗粒浸润。金属熔体的表面能通常为  $10^3 \text{ mJ/m}^2$  量级。若其熔体对固体的浸润角为零, 在与颗粒度为  $1 \mu\text{m}$  的粉体压成的预制件(孔隙通道约  $0.1 \mu\text{m}$ )接触时, 所受到的毛细管压力达数兆帕。这一压力足以使该熔体自发渗入并充满预制件的所有孔隙, 成为颗粒增强金属基复合材料。浸润性还能保证颗粒与基体间的牢固结合, 充分发挥颗粒增强、增韧效应。

(2) 粉体预制件应具有相互连通的渗入通道。各种市售粉体大体为氧化物、碳化物、硼化物及高熔点金属粉。除化学成分和杂质含量外, 颗粒形状、尺寸及分布也是粉体的重要参数。粉体可采用各种成型方法制成所需形状的预制件。需采取适当的工艺措施使预制件内作为渗入通道的孔隙尺寸及其分布均匀、互相连通, 熔体能均匀渗入, 达到完全致密、消除缺陷的效果。

(3) 体系组分性质需匹配。除上述熔体对固体零浸润角以外, 渗体相必须有比颗粒相低得多的熔点, 两者的化学反应或互溶行为必须对渗入过程及最后制品质量有利, 两者的热胀系数必须很好地匹配等等。据报道, 浸润性来自组分间适当的反应或互溶, 而过分的反应会破坏组分界面的稳定性, 成为不利因素。可以看出, 表征组分匹配的参量一般很难给出, 必须根据具体体系加以掌握, 以实验事实作依据。

(4) 渗入条件不宜苛刻。为保证足够的流动性, 自发渗入必须在

熔体熔点以上温度(渗入温度)完成。这一温度应与实验室和工业化条件相适应。显然渗入还需要非氧化气氛,希望在并非十分苛刻的惰性气氛和低真空条件下便可进行。

## 2) 早期的自发渗入方法

早期自发渗入的方法大体有三种。图 3-8 显示了它们的基本原理。

(1) 蘸液法。这种方法的重要特点是,熔体在毛细管压力的驱动下自下而上地渗入多孔预制件。渗入前沿呈简单几何面向前推进,预制件内气体随渗入前沿的向上推进排出预制件,这样能较有效地减少缺陷和实现致密化。但此法可能导致重力作用下制品上下渗入程度欠均匀及凝固时上下熔体补缩量不一致。

(2) 浸液法。预制件被淹没在熔体内,熔体在毛细管压力作用下从预制件周边渗入体内。与蘸液法相比,优缺点恰好相反。但此法操作简便,可实现规模生产。预制件内气体的排出受液、气表面能降低驱动,经过较复杂的步骤最终能完全排除。

(3) 上置法。渗体固块放置在支架支撑着的预制件试样上面,它们一同置于小型加热炉内,加热熔化后熔体自上而下渗入体内。这种方法可避免重力作用产生的不均匀性,但凝固补缩及渗流的可控性较差,一般在初步研究中使用。

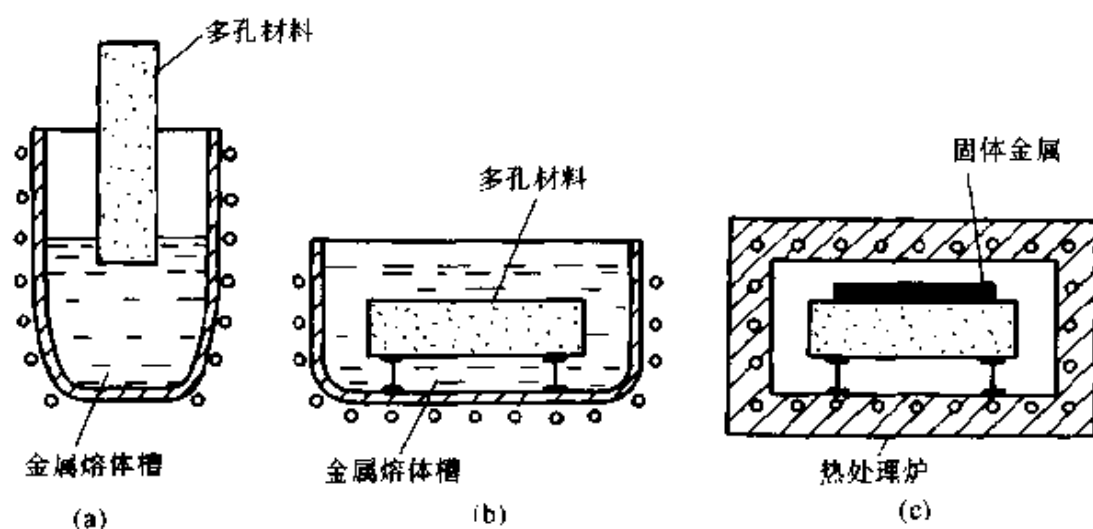


图 3-8 熔体毛细管自发渗入制备金属基复合材料示意图

(a) 蘸液法 (b) 浸液法 (c) 上置法

### 3.3.2 金属熔体对高温金属粉体预制件的自发渗入行为

认识自发渗入的行为并不困难，重要的是在实践中发现可实现自发渗入的配对体系。比较容易实现自发渗入的体系起初产生于相对低熔点延展性金属对高熔点(耐高温)金属粉体预制件的自发渗入。很早就发现金属对金属的浸润一般较易实现，但金属与金属间互溶、反应及凝固时的相变对渗入后制品品质的影响至关重要。低熔点金属熔体自发渗入高熔点金属粉体预制件成功的例子很多。表 3-10 归纳了已在实验室条件下完成的自发渗入体系(○)，及已实现工业化的自发渗入体系(●)。

表 3-10 双组分金属互渗系统<sup>[21]</sup>

骨架	渗入物																	
	铝	铍	铈	钨	钙	钴	铜	金	铁	铅	镁	锰	汞	镍	银	钠	铌	锡
铝			○	○						●						○	○	
铍	○										○							
铈	○		○	○		○	●			○			○		○		○	○
钨			○				○			○			○		○		○	○
钙		○	●							●			○				○	●
钴								○							○			
铜		○	●							●			○				○	●
金								○							○			
铁	○	○	○	○	○		●			●	○		○		○	○	○	○
铅																○		○
镁																○		○
锰			○							○					○		○	
汞	○		○	○	○		●	○		○		○	○	○	●			○
镍			○				○			○	○		●		●		○	○

(续)

骨架	渗人物																	
	铝	铈	铋	镉	钙	钴	铜	金	铁	铅	镁	锰	汞	镍	银	钠	铊	锡
钨				○						○			○		○			○
铂								○							○			
铑								○							○			
硅		○	○	○						○							○	○
银			●										○					
钽				○				○		○			○		○			○
钛	○						○										○	
碳化钛						●	○		●					●				
钨	○	○	○	○	○	○	●	○		●		○	○	●	●			
碳化钨						●	○		○					●	●			
钒							○								○			
铋			○							○						○	○	○
铈							○			○					○			

注:空心圈(○)表示实验和有潜在组合的可能;实心圈(●)表示有工业化意义的组合

金属对金属的自发渗人,较为成功的例子有 W-Cu、W-Ag、Mo-Cu 及 Mo-Ag 等等。高温金属在银熔体中有一定的溶解度,但银在高温金属中的溶解度几乎是零,加之 Cu、Ag 等均能浸润 W、Mo 这类高温金属,使得这些体系成为理想自发渗人体系。图 3-9 显示了 W-Cu 体系自发渗人制品的密度、布氏硬度和电导率是 W 含量的函数。此外用 Ag 自发渗人 W 已成功地制成火箭喷嘴喉管。表 3-11 列出了这种材料的物理和力学性能。

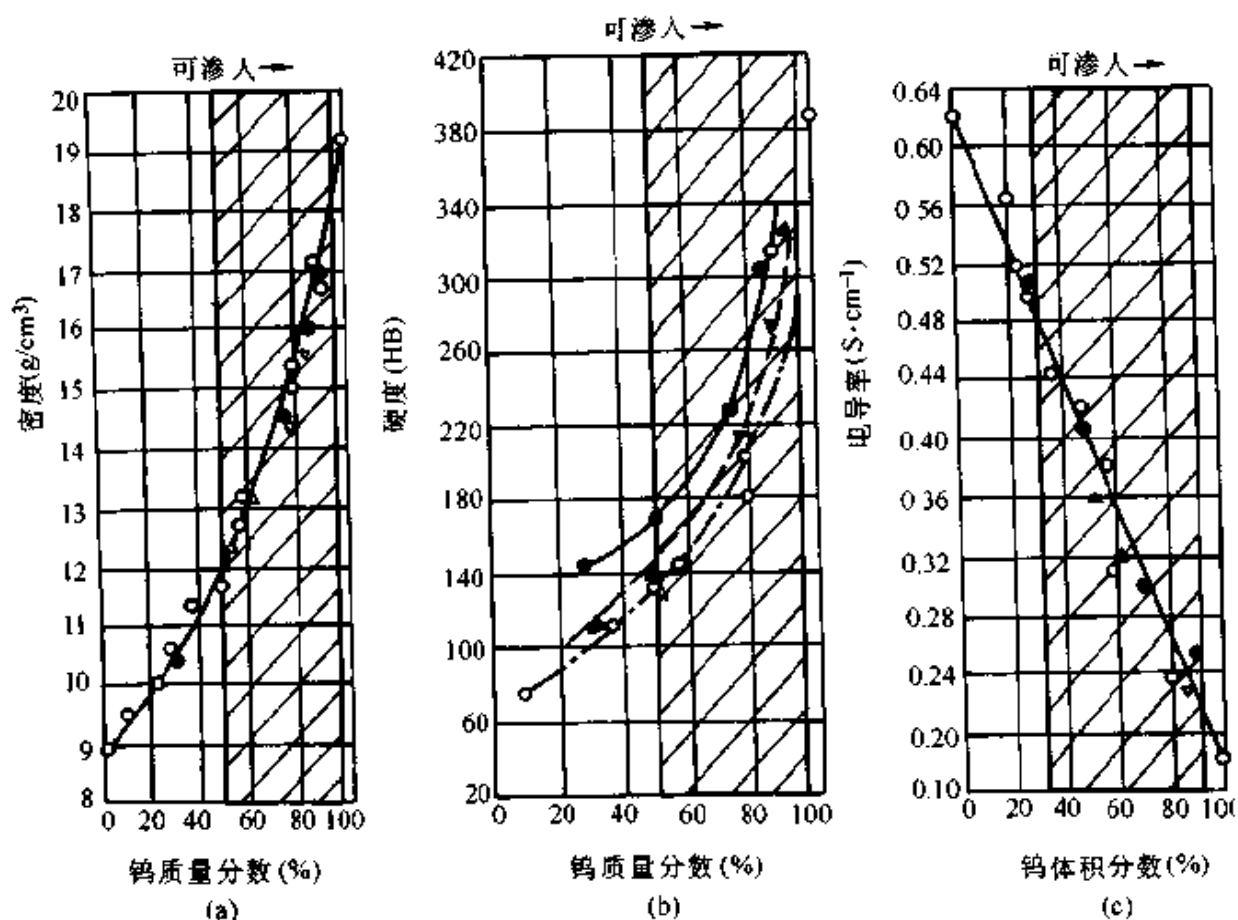


图 3-9 钨铜配对材料的组分对物理性能的影响<sup>[22]</sup>

(阴影部分为自发渗入制备, 阴影左侧为粉末冶金制备)

● 钨粉粒度 1 μm~50 μm ▲ 钨粉粒度 50 μm~100 μm

○ 钨粉粒度 100 μm~400 μm

表 3-11 银浸渗钨复合材料的物理和力学性能

(体积分数 20% Ag/80% W, 应变速率 50 mm/min)<sup>[23]</sup>

实际测试 温度(℃)	热胀系数 (10 <sup>-6</sup> /K)	热导率 (W/(m·K))	弹性模量 (GPa)	0.2%屈服 强度(MPa)	拉伸强度 (MPa)	伸长率 (%)	面积降低 (%)	剪切强度 (MPa)
25	—	—	262	—	510	0	0	294
260	1.1	206	250	—	463	0	0	247
540	2.7	138	193	308	331	9.3	11.2	140
815	3.8	108	206	—	315	2.9	3.1	155
1 095	4.7	92	197	232	243	4.0	8.0	123
1 370	6.0	80	97.2	105	135	7.0	17.5	80.6
1 650	7.6	72	74.5	71.7	80.6	7.3	18.5	46.9
1 925	9.1	62	57.2	53.8	57.9	4.7	14.7	28.3
2 215	10.3	59	38.6	40.0	42.7	5.9	19.7	15.9

硬质合金主体材料(如 WC、TiC 和  $\text{Mo}_2\text{C}$  粉体)通常以 Co、Ni 等韧性金属粉作连接剂,通过粉末冶金烧结技术制成机械配件。这些韧性连接剂也满足自发渗入熔体必须具备的条件。过渡金属及其合金熔体对耐高温碳化物的自发渗入很早就成为粉末冶金的一项技术。在大量适合自发渗入的配对结合中,以 Ni-Cr 和 Vitallium(质量含量:  $\text{C} < 0.5\%$ ,  $\text{Mn} < 0.75\%$ ,  $\text{Si} < 0.6\%$ ,  $\text{Cr} = 28\% \sim 32\%$ ,  $\text{Mo} = 5\% \sim 7\%$ , 其余 Co)为渗体自发渗入 TiC 粉体预制件最为成功。此类制品结构稳定,高温下很少变形,抗热冲击性强,已成功用于热阻材料。

用传统自发渗入法获得的复合材料,结构上的共同特点是较硬的质点分散在韧性基体中。若基体为良导体金属,这种结构极适合作电工触头材料。W、Mo、WC 和 TiC 的粉料常充当这些硬的质点,而 Ag、Cu 等则是良导体。

金属对金属、金属对金属碳化物的自发渗入一直是工程研究的重要内容。除渗入工艺的完善之外,组分间的反应和溶解的研究、凝固过程的掌握和控制、显微结构的形成过程及其与制备工艺的关系和后续热处理等都是关注的问题。

### 3.3.3 自发渗入制备陶瓷颗粒增强金属基复合材料的研究现状

受低熔点对高熔点金属自发渗入的启发,人们开始寻求金属或金属间化合物熔体对陶瓷颗粒预制件自发渗入制备复合材料的可能性。除传统反应烧结碳化硅中 Si 对  $\text{SiC} + \text{C}$  的自发渗入外,这方面成功的例子有 Al 对  $\text{B}_4\text{C}$  及 Al 对 AlN 的自发渗入。近来日本报道了  $\text{Mo}(\text{Al}, \text{Si})_2$  在达  $1950^\circ\text{C}$  高温时的自发渗入。总体看来,能产生自发渗入的金属熔体和陶瓷的理想配对结合不多。

在探索金属或金属间化合物熔体对陶瓷颗粒预制件自发渗入可能性的过程中,所遇到的主要障碍如下:

(1)常用金属与共价化合物陶瓷发生严重的化学反应。从浸润性的角度考虑,组分间的化学反应可促进浸润,因而促进自发渗入。然而当反应过于激烈,则产生对浸润有害的结果。以 Fe、Co、Ni 为例,这

二者在熔点以下便与 SiC 中的 Si 发生共晶反应生成硅化物和自由碳，可将原有组分消耗殆尽。通过热力学预测，还发现不少金属与 SiC 反应生成碳化物和自由硅，这同样也使体系失去稳定性。类似的反应在  $\text{Si}_3\text{N}_4$ 、TiC 及硼化物陶瓷中也明显存在。

(2)在有限的不发生上述反应的金属(如 Cu 和 Al)陶瓷体系中，常发现金属熔体对陶瓷颗粒的浸润性极差，使自发渗入无从谈起。如铝对碳化硅的情况即属此类。加压渗入是克服浸润性不良的有效手段。国内外不少研究人员报道了这方面的成功尝试，部分技术已用于工业生产。加压渗入只能制备简单形状的试样，而且对设备的要求较高，仅能在特殊需要的场合使用。

然而自发渗入的方便与经济性仍吸引人们不断探索。针对上述两大难点，研究工作围绕下列几方面进行。

#### 1) 通过合金化改善浸润性

陶瓷颗粒增强金属基复合材料是潜在的高比强度复合材料，通过合金化提高金属熔体对陶瓷的浸润性以实现陶瓷颗粒预制件的自发渗入，已证明是可行的。Gonzalez 通过控制气氛中的氧分压成功地实现了 Cu 对  $\text{Al}_2\text{O}_3$  预制件的自发渗入。X 射线分析表明，是氧使 Cu 熔体合金化后才发生自发渗入的。Xi 和 Yang 发现 Al-40% (质量) Si 熔体能自发渗入 SiC 预制件，其浸润性来自熔体和 SiC 的反应，产物是  $\text{Al}_4\text{SiC}_4$ 。这一反应的自由能降低较小，反应不激烈，且 C 的扩散系数小，反应只限于界面层。文献报道了 Al-Mg 合金对  $\text{Al}_2\text{O}_3$  预制件及 Al-Mg-Si 对 SiC 预制件的无压渗入研究。我国也在开展类似的研究，并已取得重要进展。必须指出，浸润性是由多种因素决定的，表面氧化层、气氛、杂质甚至表面粗糙度都可能改变浸润情况。然而合金元素改善浸润性有许多不确定因素，且重复性差。合金元素的加入使凝固变得复杂，冷却过程的相变会带来结构和性能方面的新问题。

#### 2) 陶瓷表面金属化改性

浸润是组分界面间的行为。金属与金属间一般均能浸润这一事实，启发人们尝试陶瓷表面金属化改进浸润性。有报道用化学镀在 SiC 晶须表面覆盖 Ni，用 Al-Mg、Al-Si-Mg 合金熔体在  $830^\circ\text{C} \sim 950^\circ\text{C}$ 、 $\text{N}_2$  气氛



保护下完成自发渗入。由于浸润性极好,自发渗入获得制品的致密度(95%以上)、硬度( $H_V = 100 \sim 120$ )、弹性模量(90 GPa)和强度(180 MPa~250MPa)与加压渗入的相同。我国有关实验室的研究也取得较大进展。陶瓷表面金属化改性无疑是促进自发渗入的有效方法,但金属化工艺技术要求较高,在一定程度上限制了这一技术的发展。

### 3) 金属间化合物的自发渗入

与共价化合物陶瓷反应的那些金属成为金属间化合物后,其反应的激烈程度会大大降低,可能降低到能产生较理想的浸润性而不破坏组分化学稳定性的程度。金属间化合物的熔点通常为一固定的温度,而且凝固后无相变。金属间化合物熔体流动性较好,易于渗入,其本身具有优异的力学性能,尤其是高温力学性能好。自发渗入金属间化合物制备陶瓷复合材料是有意义的探索。

与合金及陶瓷先驱体熔体或溶液对陶瓷颗粒预制件的自发渗入相比,金属间化合物熔体的渗入还处在刚刚起步阶段,但仍有些研究结果显示这一方法有较好的应用前景。潘颐所做的 Fe、Co 元素硅化物(金属间化合物)熔体在 SiC 粉末预制件中的自发渗入,与 Becher 进行的 Ni-Al 化合物熔体对 TiC 粉末预制件中的自发渗入研究,都取得了很好的结果。

#### 3.3.4 铁族硅化物自发渗入 SiC(p)预制件复合材料的制备

在研究与 Co、Ni、Fe 单质共存的 SiC 化学稳定性时发现,Co、Ni、Fe 在熔点以下即能与 SiC 中的 Si 发生共晶反应,在高温下这一反应变得非常强烈。反应产物分别是相应的硅化物和碳<sup>[24]</sup>。还发现预先熔制的 CoSi、Fe<sub>3</sub>Si、Fe<sub>5</sub>Si<sub>3</sub> 和 FeSi 熔体在 SiC 固体表面有非常好的浸润性。确切地说,在 1 500℃ 以上熔体不止是浸润而是铺展。用 CoSi、Fe<sub>3</sub>Si、Fe<sub>5</sub>Si<sub>3</sub> 和 FeSi 熔体自发渗入 SiC 粉体预制件制备相应的复合材料便自然提出了。

##### 1) 间接自发渗入法制备

在高温下与 SiC 粉体预制件直接接触时,CoSi<sup>[25]</sup>、Fe<sub>3</sub>Si、Fe<sub>5</sub>Si<sub>3</sub> 和 FeSi<sup>[26]</sup>熔体几乎在瞬间覆盖了预制件的全部表面,形成一密封层。

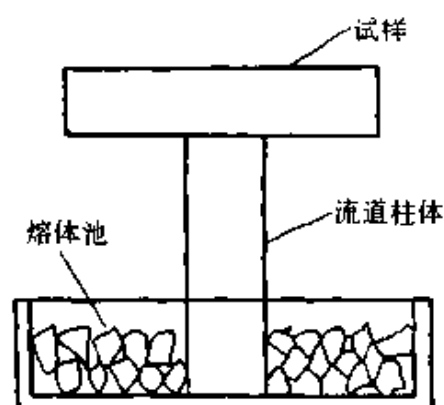


图 3-10 间接渗入法的基本原理

封存在预制件内部的气体压力使自发渗入浅进则止，这说明直接渗入不能成功地制备复合材料。实验表明，只有间接渗入才能实现理想渗入。图 3-10 表示一种间接渗入法的基本原理。待渗预制件试样放置于与试样同质的立于熔体的中间导柱上。在自发渗入进行时，熔体先覆盖导柱表面并

到达导柱与试样的间隙，然后再由下而上地渗入预制件体内。因为向试样提供的熔体量受到限制，熔体在待渗试样表面的覆盖无法发生，使得向体内的渗入占绝对主导地位。预制件包含的气相及气相反应产物被由下而上地渗入体内的熔体排出，从而获得致密无缺陷  $\text{SiC(p)}$  铁族硅化物基复合材料制品。

## 2) 渗入条件

$\text{Fe}_3\text{Si}$ 、 $\text{Fe}_5\text{Si}_3$  和  $\text{FeSi}$  的熔点分别是  $1280^\circ\text{C}$ 、 $1240^\circ\text{C}$  和  $1410^\circ\text{C}$ ，在熔点以上温度对颗粒直径为  $1\ \mu\text{m}$  的  $\text{SiC(p)}$  预制件进行自发浸渗实验。用渗入度表示渗入熔体占据预制件空隙的体积比，渗入时间均为 60 min，渗入气氛为  $0.1\ \text{MPa}$  (1 atm) 的流动氩气。三种熔体的渗入度与渗入温度的关系见图 3-11。曲线的显著特征是，三种熔体发生自

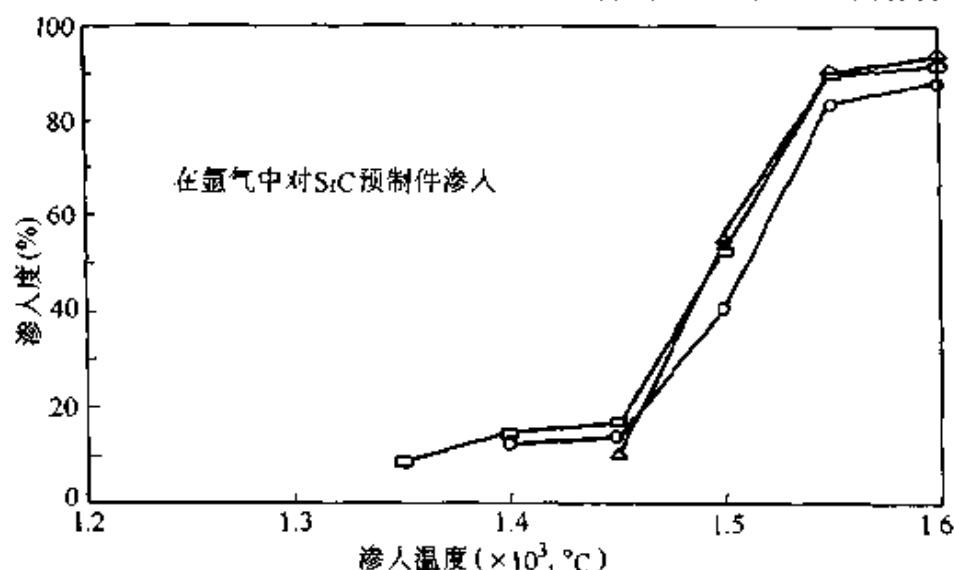


图 3-11 三种铁族硅化物基复合材料熔体的渗入度与渗入温度的关系

□  $\text{Fe}_3\text{Si}_3$  ○  $\text{Fe}_3\text{Si}$  △  $\text{FeSi}$

发渗入的温度大约都在 1 550℃，而与各自熔点无关。

由于 SiC 颗粒表层总是覆盖一层 SiO<sub>2</sub>，在还原气氛下，SiO<sub>2</sub> 和 SiC 反应生成 SiO 和 CO 的气相产物，直至 SiO<sub>2</sub> 消耗殆尽。从热力学计算可知，这一反应在 1 550℃ 时气相产物的分压总和正好达到 0.1 MPa。两者之间并非偶然巧合，说明 Fe<sub>3</sub>Si、Fe<sub>3</sub>Si<sub>3</sub> 和 FeSi 熔体的自发渗入发生在 SiC 颗粒表层 SiO<sub>2</sub> 被还原之后，熔体只对 SiC 浸润，对覆盖 SiO<sub>2</sub> 的 SiC 不浸润。CoSi 熔点较高(1 470℃)，它在流动氩气中对 SiC 的渗入必发生在 SiO<sub>2</sub> 还原温度以上。NiSi 的熔点较低(990℃)，它对 SiC 的自发渗入只发生在真空条件下，其原因也可归到 SiO<sub>2</sub> 还原上。

### 3) 渗体与 SiC 的反应

铁族硅化物熔体对 SiC 极强的浸润性也无例外地来自组分间的化学反应或反应趋势。热力学计算和实验结果表明，三种铁的硅化物与 SiC 反应生成高硅碳化物和游离碳。这些反应在不同硅化物的自发渗入过程中所产生的效果不同。对 Fe<sub>3</sub>Si，这一反应表现为组分界面处 SiC 的 Si 和 C 同时溶于基体熔体，及至冷却凝固后材料仍保持两相。由于 Si 和 C 同时溶解，Fe<sub>3</sub>Si 渗入后能导致 SiC 的液相烧结，使渗入完成后制品尺寸收缩(3%~6%)，致密化程度提高。而对其他两种高硅的硅化物，这一反应的结果是生成硅含量更高的硅化物和不被浸润的游离碳，能使界面结构破坏，显微结构不连续，无烧结发生。但 CoSi 的自发渗入反应却十分轻微，且无烧结，原有两相渗入后保持完好，致密且显微结构连续。

### 4) 力学性能

铁族硅化物熔体自发渗入 SiC(UF-15, 0.5 μm) 粉体预制件的力学性能列于表 3-12 中。

表 3-12 自发渗入法制成 SiC(UF-15, 0.5 μm)  
增强铁族硅化物复合材料相组成及力学性能

渗入物	渗入度 (%)	渗入相	显微硬度 (GPa)	抗弯强度 (MPa)	韦伯数	断裂韧性 (MPa·m <sup>1/2</sup> )
CoSi	>95	SiC、CoSi	25	500	18	7
Fe <sub>3</sub> Si	>97	SiC、Fe <sub>3</sub> Si(被 Si 和 C 饱和)，收缩	18	475	17	15

(续)

渗入物	渗入度 (%)	渗入相	显微硬度 (GPa)	抗弯强度 (MPa)	韦伯数	断裂韧性 (MPa·m <sup>1/2</sup> )
Fe <sub>3</sub> Si <sub>3</sub>	94~97	SiC、Fe <sub>3</sub> Si <sub>3</sub> 、FeSi、C	15	435	17	12
FeSi	90~96	SiC、FeSi、FeSi <sub>2</sub> 、C	17	380	12	6

注：国家自然科学基金(59672031)项目资助。

### 3.3.5 TiC 增强 Ni<sub>3</sub>Al 复合材料的无压浸渗制备

#### 1) 自发渗入的工艺

Ni<sub>3</sub>Al 熔体对 TiC 粉体预制件也显示出极强的自发渗入能力。Becher 将 Ni<sub>3</sub>Al 碎块放置在圆片形 TiC 粉体预制件上部,加热到熔点以上,出现了自发渗入,获得了致密的 TiC/Ni<sub>3</sub>Al 复合材料。国内学者将 Ni<sub>3</sub>Al 碎块放在直立圆片预制件的下部,熔体则由下而上,也成功地实现了自发渗入。图 3-12 分别是自发浸渗完成后的试样照片和渗入

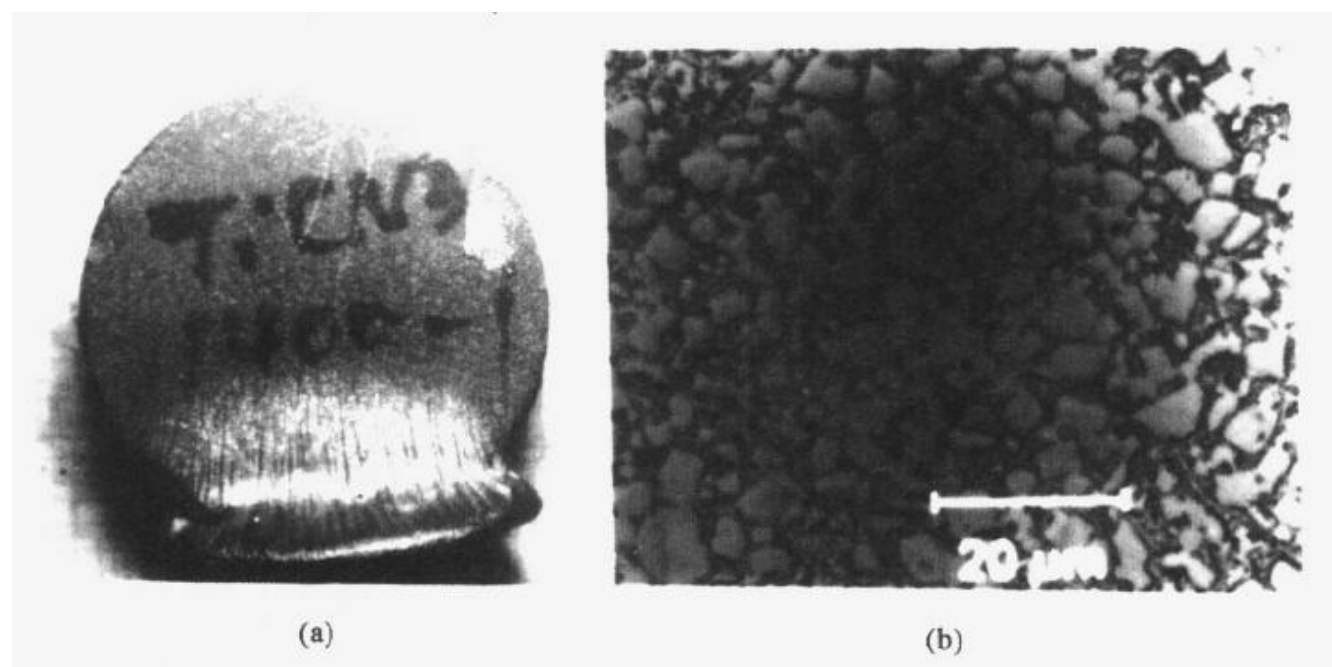


图 3-12 TiC/Ni<sub>3</sub>Al 自发浸渗试样照片和显微结构照片<sup>[27]</sup>

(a) 试样照片 (b) 显微结构照片

后复合材料显微结构照片。毛细管作用将  $\text{Ni}_3\text{Al}$  熔体吸入  $\text{TiC}$  粉体预制件形成的流线清晰可见。材料致密具有连续显微结构。 $\text{TiC}$  在  $\text{Ni}_3\text{Al}$  熔体中有一定的溶解度，这促成了  $\text{Ni}_3\text{Al}$  熔体对  $\text{TiC}$  的浸润和自发渗入，同时也导致  $\text{TiC}$  经  $\text{Ni}_3\text{Al}$  熔体的液相烧结，其烧结引起的收缩由  $\text{Ni}_3\text{Al}$  熔体的渗入量控制。图 3-13 为收缩率和最终密度与熔体  $\text{Ni}_3\text{Al}$  渗入量的关系。

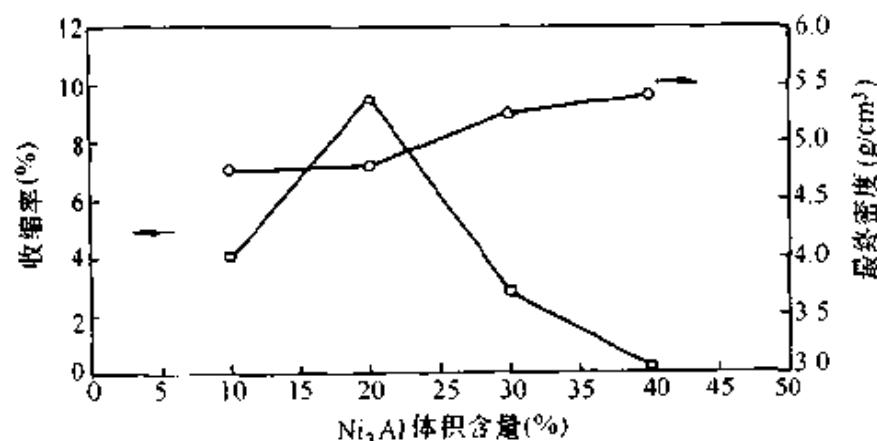


图 3-13 收缩率和最终密度与熔体  $\text{Ni}_3\text{Al}$  渗入量的关系

## 2) 自发渗入 $\text{TiC}/\text{Ni}_3\text{Al}$ 复合材料性能

不同  $\text{Ni}_3\text{Al}$  渗入量对  $\text{TiC}/\text{Ni}_3\text{Al}$  复合材料室温抗弯强度和断裂韧性的影响见图 3-14。结果表明，自发渗入获得的  $\text{TiC}/\text{Ni}_3\text{Al}$  复合材

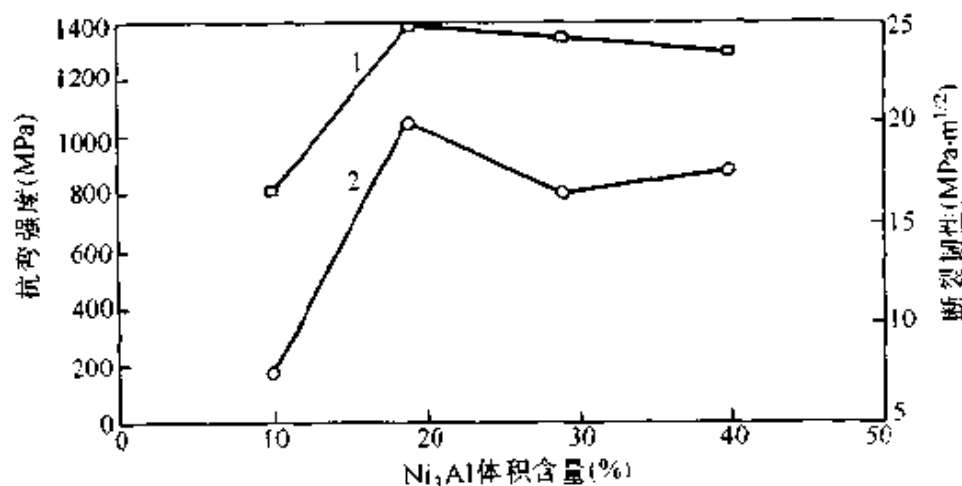


图 3-14 不同  $\text{Ni}_3\text{Al}$  渗入量对  $\text{TiC}/\text{Ni}_3\text{Al}$  复合材料室温

抗弯强度和断裂韧性的影响

1—抗弯强度 2—断裂韧性

料的室温力学性能大大高于纯  $\text{Ni}_3\text{Al}$  金属间化合物，加之其密度较  $\text{Ni}_3\text{Al}$  低， $\text{Ni}_3\text{Al}$  的高温力学性能和抗氧化、抗腐蚀性能能保持或加强，可望成为高比强度、比模量的高温结构复合材料。

Becher 曾测试了采用由上而下渗入法制成的  $\text{TiC}/\text{Ni}_3\text{Al}$  复合材料的高温力学性能，结果显示在图 3-15 中<sup>[28]</sup>。 $\text{TiC}/\text{Ni}_3\text{Al}$  复合材料的高温性能优于纯  $\text{Ni}_3\text{Al}$ 。在一定温度范围内，两者均显示抗弯强度的正温度系数特性，但  $\text{TiC}/\text{Ni}_3\text{Al}$  复合材料抗弯强度始终为纯  $\text{Ni}_3\text{Al}$  (合金 IC-50) 的两倍； $\text{TiC}/\text{Ni}_3\text{Al}$  复合材料约 1100 MPa 抗弯强度能保持到 950℃，而纯  $\text{Ni}_3\text{Al}$  (合金 IC-50) 的抗弯强度最高为 600 MPa，且只保持到 650℃。由此可见， $\text{TiC}/\text{Ni}_3\text{Al}$  复合材料可在 WC/Co (抗氧化、抗腐蚀性能差) 和纯  $\text{Ni}_3\text{Al}$  不胜任的高温和氧化腐蚀环境下使用。而且  $\text{TiC}/\text{Ni}_3\text{Al}$  复合材料密度为  $5 \text{ g/cm}^3 \sim 6 \text{ g/cm}^3$ ，小于纯  $\text{Ni}_3\text{Al}$ ，更小于很多传统粉末冶金制品。

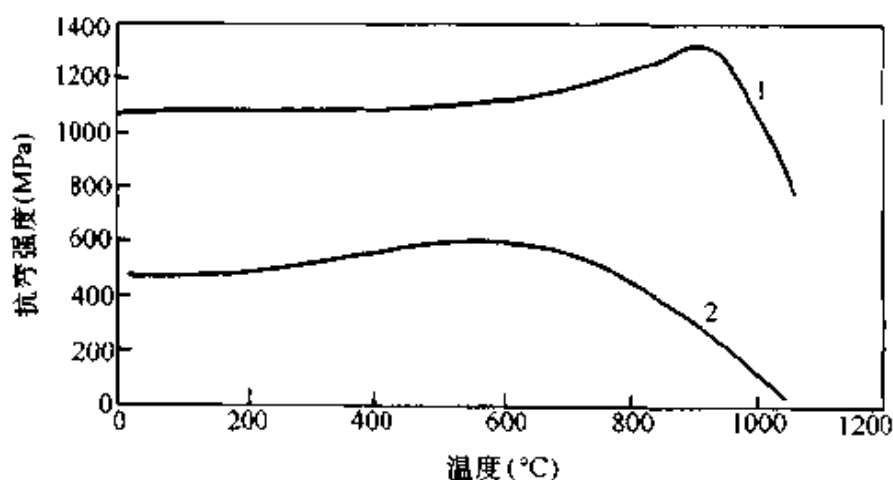


图 3-15  $\text{TiC}/\text{Ni}_3\text{Al}$  复合材料的高温四点抗弯强度  
与温度的关系<sup>[28]</sup>

1— $\text{TiC}/20\%$  (体积)  $\text{Ni}_3\text{Al}$  2— $\text{Ni}_3\text{Al}$  (合金 IC-50)

### 3.3.6 熔体自发浸渗制备金属基复合材料展望

#### 1) 发展前景

共价键陶瓷如  $\text{SiC}$ 、 $\text{Si}_3\text{N}_4$ 、 $\text{TiB}_2$ 、 $\text{ZrB}_2$  等是自身力学性能十分优

异的材料,但因为烧结困难,因此应用受到限制。粉末冶金碳化物如 TiC、WC、Cr<sub>3</sub>C<sub>2</sub>、ZrC、VC 等通常用氢还原的金属粉作原料和连接剂,用传统烧结方法制备。这些延韧性金属通常不具有好的高温力学性能及抗氧化抗腐蚀性能,因而不能在高温条件下使用。金属间化合物(如 Ni<sub>3</sub>Al、TiAl、Co<sub>3</sub>Ti 等)是近 20 年研究开发的新型金属材料,它们的高温力学性能及抗氧化抗腐蚀性能,尤其是抗弯强度随温度升高而上升的特性,极大地吸引着研究者的兴趣。但不少多晶金属间化合物有室温脆性和成型加工困难的缺点。金属间化合物溶体渗入陶瓷或碳化物颗粒预制件制备复合材料,可能是发挥组分性能优势、颗粒增强增韧,克服上述缺点的行之有效的办法。预制件的预先成型,可使这种简单经济的技术能生产形状复杂、尺寸精确、性能优越的高温结构复合材料,在 WC/Co 和纯金属间化合物不胜任的高温氧化腐蚀环境下使用。因此自发浸渗在 21 世纪将发展成制备复合材料的一项新技术,而且是极有发展前景的新技术。

## 2) 技术关键

研究开发该项技术的关键有如下几项。

(1) 发现理想的碳化物或陶瓷与金属间化合物的结合体系。这种理想结合的首要判据是金属间化合物熔体对相应固体颗粒强的浸润性及自发渗入能力,其次是各自具有优良的性能。

(2) 研究复杂形状预制件渗入工艺,用于净近成型的渗透阻挡技术及渗入温度、气氛、时间及熔体渗入路径、渗入体前沿推进的动力学。研究渗入缺陷的种类和形成机理。制备无缺陷、致密、颗粒在基体中均匀分散的复合材料制品。

(3) 研究渗入过程中组分间的相互作用,包括化学反应、溶解、烧结、新相的形成等,着重研究渗入完成后相界面的形成、形貌、结构以及它们对复合材料性能的综合效应。

(4) 研究复合材料使用条件下结构和性能的变化,尤其是高温条件下抗氧化、抗腐蚀性能及恒定引力下材料的使用寿命等。

(5) 研究自发渗入及相关结构性能机理,建立自发渗入的理论体系。

## 3.4 陶瓷基层状复合材料

### 3.4.1 陶瓷制品的仿生结构构思

陶瓷基层状复合材料(LCMCs)的许多性能比已有的陶瓷基复合材料优良,特别在增韧方面有独到之处。预计21世纪将成为重要的研究热点。

LCMC的研制源于仿生的构思。人们发现在贝壳珍珠层中,无机质霰石的含量高达99%,不到1%的有机质将不同尺寸的霰石晶片按特殊的层状结构粘结起来,形成了层状结构的复合材料,其断裂功比纯霰石高出3 000倍以上。受自然界生物材料特殊组织结构的启发,近年来人们在材料研究中引入了仿生结构的思想。在陶瓷制备中采用仿生构思来设计材料的结构,制备具有特殊结构而不是特殊组分的陶瓷基复合材料(CMCs),以期从理论上获得类似生物材料的一些特性。这样就为彻底改善陶瓷的脆性、克服脆断等陶瓷固有的弱点提供一条崭新的途径。

首先将这种思想引入陶瓷基层状复合材料设计中的是Clegg<sup>[29]</sup>。他将一些0.2 mm厚度的SiC薄片叠压起来,并采用石墨纸作为薄片的分隔材料,构成了一种具有简单层状结构的陶瓷基复合材料。这种材料的抗断裂和抗冲击性能是以前的CMCs所无法比拟的。其断裂韧性达到 $15 \text{ MPa} \cdot \text{m}^{1/2}$ ,断裂功高达 $4\,652 \text{ J/m}^2$ ,是常规SiC陶瓷材料的几十倍。自此以后,陶瓷基层状复合材料在陶瓷材料的研究中形成了热潮。Claussen等研究了 $\text{ZrO}_2$ 体系的层状结构,同样获得了较高的韧性<sup>[30]</sup>。还有人<sup>[31]</sup>对 $\text{Si}_3\text{N}_4$ 体系的层状陶瓷进行了研究,实测的断裂功可以达到 $6\,500 \text{ J/m}^2$ 以上,同时还对层状结构陶瓷材料的断裂行为方式进行了较细致的分析和描述。黄勇等人对 $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{BN}$ 陶瓷基层状复合材料进行了研究,结果表明,材料表观断裂韧性高达 $28 \text{ MPa} \cdot \text{m}^{1/2}$ ,断裂功高达 $4\,000 \text{ J/m}^2$ ,比常规的 $\text{Si}_3\text{N}_4$ 材料分别提高了数倍和数十倍<sup>[32]</sup>。人们在陶瓷基层状复合材料的研究中,已经在材料制备、断



裂行为和增韧机制、拉伸与剪切性能、抗热冲击性能等众多方面从实验到理论提出了很多观点,也从各个角度揭示了层状结构增韧的优越性,取得了很多很好的研究成果。

### 3.4.2 材料体系和制备技术

#### 3.4.2.1 材料体系

陶瓷基层状复合材料是由层片状的陶瓷结构单元和界面分隔层两部分组成。陶瓷基层状复合材料的性能主要是由这两部分各自的性能和二者界面的结合状态所决定的。陶瓷结构单元一般选用高强的结构陶瓷材料,在使用中可以承受较大的应力,并具有较好的高温力学性能。目前研究中采用较多的是 SiC、 $\text{Si}_3\text{N}_4$ 、 $\text{Al}_2\text{O}_3$  和  $\text{ZrO}_2$  等作为基体材料,此外还加少量烧结助剂以促进烧结致密化。界面分隔材料的选择与优化也十分关键<sup>[33]</sup>,正是这一层材料形成了整体材料特殊的层状结构,才使承载过程发挥设计的功效。一般来说,不同基体材料选择不同的界面分隔材料。选择原则有以下几方面。

(1)应选择具有一定强度,尤其是高温强度的材料,以保证常温下正常应用及高温下不发生太大的蠕变。

(2)界面分隔层要与结构单元具有适中的结合。既要保证它们之间不发生反应,可以很好地分隔结构单元,使材料具有宏观的结构,又要能够将结构单元适当地“粘接”而不发生分离。

(3)界面层与结构单元有合适的热膨胀系数匹配,使材料中的热应力不对材料造成破坏。

在界面分隔材料的选择中,处理好分隔材料与基体材料的结合状态和匹配状态尤为重要,这将直接影响材料宏观结构所起作用的程度。

由于基体材料不同,选择的界面材料差别也很大。目前研究较多的是:以石墨(C)作为 SiC 的夹层材料(SiC/C 陶瓷基层状复合材料);以氮化硼(BN)作为  $\text{Si}_3\text{N}_4$  的夹层材料( $\text{Si}_3\text{N}_4$ /BN 陶瓷基层状复合材料);此外对  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$ 、 $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Ni}$ 、TZP/ $\text{Al}_2\text{O}_3$ 、Ce-TZP/Ce-TZP- $\text{Al}_2\text{O}_3$  等材料体系也有一定研究。

### 3.4.2.2 制备技术

陶瓷基层状复合材料是将陶瓷基片和界面层相互交替叠层,经一定工艺烧结而成的。制备工艺中关键的两个环节是成型和烧结。成型工艺是形成层状结构的关键。成型又分为陶瓷基体片层的成型和界面层的形成两个过程。

#### 1) 陶瓷基片成型

常用的方法主要有流延法成型、轧膜成型、注浆成型等;此外,化学气相沉积(CVD)、物理化学气相沉积(PCVD)、丝网印刷等方法也可用来制备陶瓷薄片。下面简单介绍流延法成型、轧膜成型、注浆成型三种陶瓷薄片的成型工艺。

(1) 流延法成型。流延法成型是最常用的获得层状材料的制备工艺。由含有聚合物的陶瓷浆料制成薄膜片层,然后把这些片层叠在一起进行烧结,成为陶瓷基层状复合材料。该工艺优点是可以进行材料的微观结构和宏观结构设计。对于界面不相容的两种材料可以用梯度化工艺叠层连接。陶瓷基片的厚度由刮刀的高度控制。陶瓷基片一般厚度在0.05 mm~0.5 mm,这样就易于控制层状材料的结构,制备的陶瓷性能较好。流延工艺适于一定批量陶瓷薄片的制备,所制的陶瓷片很薄,因而是广泛采用的制备层状复合材料的方法。缺点是陶瓷浆料制备技术要求较高,制备成分复杂的材料较为困难。

(2) 轧膜法成型。国内利用轧膜成型和热压烧结,成功地制备了 $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{BN}$ 和 $\text{SiC(w)}-\text{Si}_3\text{N}_4/\text{BN}$ 陶瓷基层状复合材料<sup>[34]</sup>。轧膜工艺可以方便地得到均匀致密的薄片,其中的陶瓷粉体含量比注浆、流延等方法高,气孔少,而且厚度很容易控制。轧膜工艺显著的优点是通过塑性泥团来成型,因而不必如其他工艺需要形成液体料浆,从而避免了繁杂的陶瓷悬浮体的制备过程,特别是在多成分的材料体系中,极易得到高质量的陶瓷薄片生坯。但是轧膜工艺需要粗轧和精轧等多道工序,因而工艺复杂,效率低,而且所轧陶瓷片较厚,一般在100  $\mu\text{m}$ 以上。

(3) 注浆法成型。注浆法也是应用非常普遍的一种形成陶瓷薄片生坯的方法,而且还可以直接形成层状结构<sup>[35]</sup>。注浆法中的离心注

浆使用较多。但该方法需要制备陶瓷浓悬浮体,目前采用的材料体系还相当有限。相比之下,此方法对设备的要求较低且简便易行。

## 2) 界面层的制备

界面层可根据不同的陶瓷基层状复合材料体系采用不同的方法获得。当采用C或金属相作为界面层时,一般可直接选用相应的石墨纸和金属薄片。大多数陶瓷界面层可以采用流延、涂层或丝网印刷等方法获得。其中,涂层工艺常采用浸涂和喷涂法。它们都是先将界面层的组成材料分散于水或有机溶剂中,制成均匀稳定的溶液、悬浊液或溶胶,然后将坯体在液体中浸涂或将料浆均匀地喷涂在坯体上,再经过干燥或凝胶处理,便可在基体表面上得到均匀的涂层。

## 3) 复合材料的烧结工艺

复合材料的烧结工艺相对较为简单,与块体材料的烧结工艺大同小异。但由于陶瓷基层状复合材料大多是非均质材料,其烧结致密化较困难,因而常采用热压烧结法。对陶瓷片层与界面层相容性较好的材料体系,也可采用无压烧结的方法。

### 3.4.3 陶瓷基层状复合材料的结构和性能

陶瓷基层状复合材料具有独特的层状结构,正是这种层状结构使之表现出独特的力学性能。陶瓷基层状复合材料的力学性能主要表现为高韧性、高断裂功以及非脆性断裂特性。

#### 3.4.3.1 特殊的结构特征与开裂方式

从仿生结构的角度来看,人们希望获得与天然生物结构材料有相似优异性能的陶瓷基层状复合材料。结构相似性有可能导致相近的性能。研究表明,含有弱界面层的陶瓷基层状复合材料具有与贝壳珍珠层相似的结构特征和断裂行为。贝壳珍珠层的裂纹扩展方式表现为主裂纹沿着珍珠层层面之间的有机质内反复偏转,从而大大增加了裂纹扩展的路径,消耗了更多的裂纹扩展能量,大大提高了断裂韧性。研究认为,贝壳珍珠层中存在三种主要增韧机制:裂纹偏转、片层拔出和有机质的桥接<sup>[36]</sup>。

图3-16是典型的 $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{BN}$ 陶瓷基层状复合材料的显微形貌和

裂纹扩展照片<sup>[37]</sup>。可以看出，该材料表现为非常明显的层状结构，同时还表现出与贝壳珍珠层相类似的裂纹扩展行为。主裂纹在沿着试样厚度方向上扩展时，穿过  $\text{Si}_3\text{N}_4$  基体片层后遇到结合较弱的 BN 界面层，裂纹发生转向，并沿着界面层横向扩展相当长一段距离，然后再穿过下一个基体片层。陶瓷基层状复合材料就是通过裂纹在层间的反复偏折来消耗大量断裂能而达到增韧的。

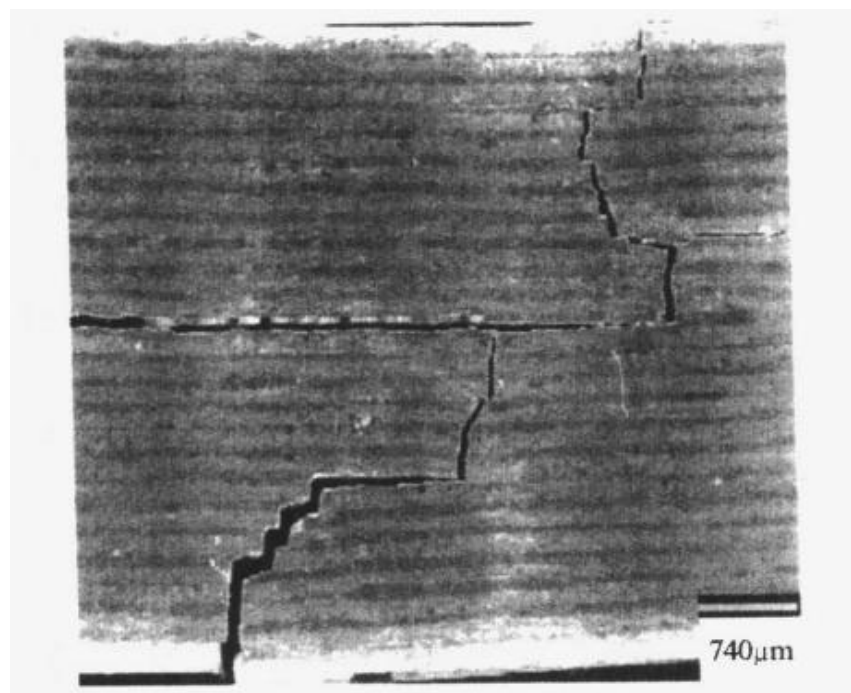


图 3-16  $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{BN}$  陶瓷基层状复合材料的裂纹扩展形貌

#### 3.4.3.2 非脆性破坏行为

为了反映层状复合材料独有的结构特征和断裂行为对韧性的贡献，目前研究人员多采用断裂韧性、裂纹扩展阻力曲线、断裂功和载荷一位移曲线来表征。使用最广泛的指标是断裂功，一般可由载荷一位移曲线下的面积求得。载荷一位移曲线能反映层状材料在变形过程中裂纹扩展的全部过程，从中可以得到复合材料结构和性能的综合信息。

图 3-17 是块体  $\text{Si}_3\text{N}_4$  陶瓷和  $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{BN}$  陶瓷基层状复合材料的载荷一位移曲线<sup>[37]</sup>。随着载荷增大，块体  $\text{Si}_3\text{N}_4$  陶瓷表现为线弹性行为，属于脆性断裂。而  $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{BN}$  陶瓷基层状复合材料在载荷很小

时表现为线弹性行为，与块体材料一样。裂纹扩展后，第一层基体片层断裂，载荷降到了一个稍低的水平。由于界面层对裂纹的偏折作用，裂纹发生横向扩展。与块体材料不同的是：陶瓷基层状复合材料一旦开裂并不表现为灾难性破坏，而仍然保持一定的承载能力。随着裂纹张开、位移的增大，载荷会再次出现一定程度的上升，直到裂纹继续扩展，同时试样的柔度增大，曲线的斜率变得平缓，材料在最终破坏时发生很大变形，远远大于脆性块体陶瓷的变形量，其变化趋势与金属的塑性变形相似。显然，这种材料断裂已经不是一种单纯脆性破坏，而表现为非脆性破坏行为。

从图 3-17 还可以看出，两种材料的断裂功相差几十倍乃至上百倍（断裂功以曲线下覆盖的面积衡量）。因而陶瓷基层状复合材料相对于块体陶瓷材料来说，在断裂过程中要消耗大量的断裂能，具有非常明显的增韧效果，其抵抗破坏的能力大为提高。

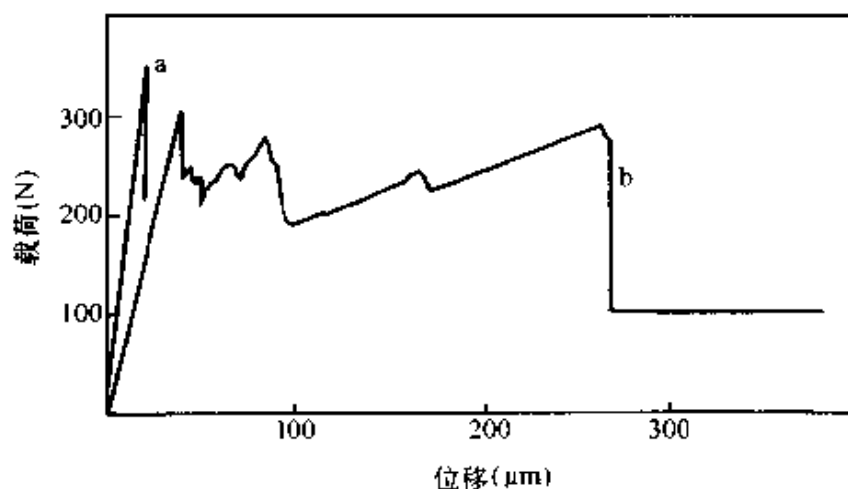


图 3-17  $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{BN}$  陶瓷基层状复合材料的载荷—位移曲线

(a 为块体  $\text{Si}_3\text{N}_4$  陶瓷，b 为  $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{BN}$  陶瓷基层状复合材料)

### 3.4.3.3 陶瓷基层状复合材料的力学性能

陶瓷基层状复合材料的力学性能主要与陶瓷基体片层、界面层以及二者之间的界面结合状态、层厚比等因素有关。提高陶瓷基层状复合材料的力学性能，必须从这几个因素来考虑。

#### 1) 界面结合状态的影响

陶瓷基层状复合材料可以通过调节弱界面层的结构和性能来改善其整体的力学性能。为了使贯穿裂纹发生偏折,需要一个足够“弱”的界面<sup>[38]</sup>,但是“弱”到什么程度,应该由一个定量值来给出作用条件。在包含Ⅰ型和Ⅱ型复合加载情况下,偏折贯穿裂纹需要满足界面层能量释放率  $G_i$  与基体能量释放率  $G_m$  之比小于 0.15。

国内研究了  $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{BN}$  陶瓷基层状复合材料界面层的结合强度对复合材料力学性能的影响<sup>[37]</sup>。通过在 BN 层中添加一定量  $\text{Al}_2\text{O}_3$  或  $\text{Si}_3\text{N}_4$  可调节界面层的结合状态,进而优化层状复合材料的力学性能。

(1)  $\text{BN}-\text{Al}_2\text{O}_3$  体系。在 BN 弱界面层中添加不同含量的  $\text{Al}_2\text{O}_3$  以得到不同结合状态的界面。图 3-18 显示了界面层 BN 中  $\text{Al}_2\text{O}_3$  含量对  $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{BN}$  陶瓷基层状复合材料力学性能的影响<sup>[37]</sup>。实验中  $\text{Si}_3\text{N}_4$  基体片层的厚度约为 0.1 mm。

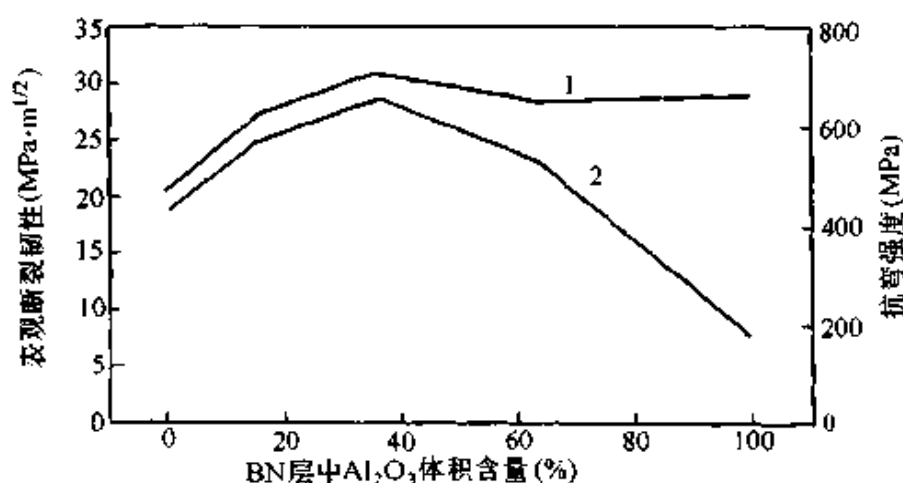


图 3-18  $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{BN}$  陶瓷基层状复合材料  
力学性能与 BN 层中  $\text{Al}_2\text{O}_3$  含量的关系  
1—抗弯强度 2—表观断裂韧性

研究结果表明,随着 BN 层中  $\text{Al}_2\text{O}_3$  含量增高,材料表观断裂韧性逐渐提高, $\text{Al}_2\text{O}_3$  含量为 36% 时达到最大值,高达  $28 \text{ MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$ 。进一步提高  $\text{Al}_2\text{O}_3$  含量,表观断裂韧性急剧降低。材料抗弯强度也有类似的变化规律。随 BN 层中  $\text{Al}_2\text{O}_3$  含量增高,强度也出现一个极值,在成分坐标轴的两端性能较低。

加入  $\text{Al}_2\text{O}_3$  的目的是提高界面层结合力。在烧结过程中, BN 层中的  $\text{Al}_2\text{O}_3$  和  $\text{Si}_3\text{N}_4$  基体片层中的  $\text{MgO}$ 、 $\text{Y}_2\text{O}_3$  等助烧剂相互扩散, 一方面可以促进基体  $\text{Si}_3\text{N}_4$  层的烧结, 另一方面在 BN 层中形成玻璃相来提高界面的结合强度。因此,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  含量越高, BN 界面层的结合力越强, 但结合力太强又不利于裂纹的扩展。所以当 BN 层中  $\text{Al}_2\text{O}_3$  含量很高时 ( $>60\%$ ), 反而使  $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{BN}$  陶瓷基层状复合材料的力学性能下降。其原因可能是因为界面结合太强, 整个层状复合材料已成为脆性的块体材料; 也可能是  $\text{Al}_2\text{O}_3$  与  $\text{Si}_3\text{N}_4$  基体之间存在较大的热失配, 导致界面层开裂<sup>[37]</sup>。所以, 只有在  $\text{Al}_2\text{O}_3$  含量适中时才能充分发挥  $\text{Al}_2\text{O}_3$  对 BN 弱界面层的调节作用。

(2)  $\text{BN-Si}_3\text{N}_4$  体系。为了得到从很弱到很强的基体片层之间界面结合力, 在 BN 层中加入了与基体相容性很好的  $\text{Si}_3\text{N}_4$ , 并考察相应的层状复合材料力学性能的变化规律。图 3-19 显示了不同的界面层成分对  $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{BN}$  陶瓷基层状复合材料力学性能的影响, 其中  $\text{Si}_3\text{N}_4$  基体片层的厚度约为  $0.1\text{ mm}$ 。如图所示, 随着 BN 层中  $\text{Si}_3\text{N}_4$  含量增高,  $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{BN}$  层状复合材料的力学性能发生显著变化, 特别是韧性急剧下降。这说明界面层的性质随着  $\text{Si}_3\text{N}_4$  的加入发生了本质改变。

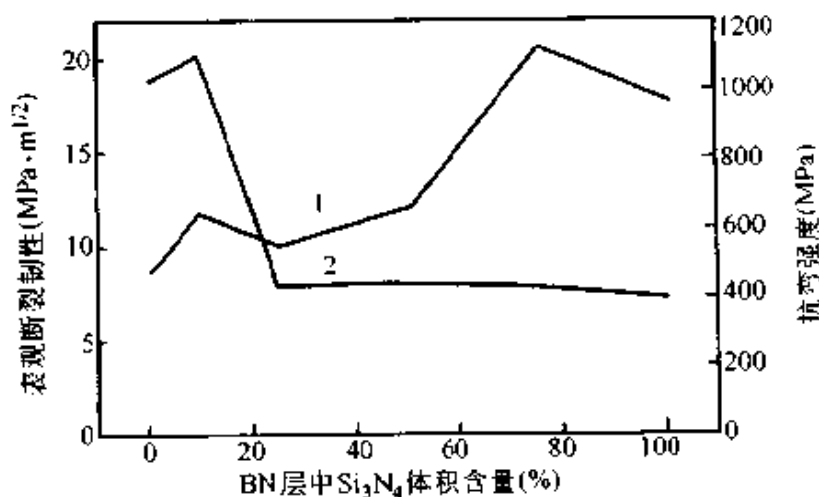


图 3-19  $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{BN}$  层状陶瓷基复合材料力学性能与 BN 层中  $\text{Si}_3\text{N}_4$  含量的关系  
1—抗弯强度 2—表观断裂韧性

从以上结果可看出, 通过改变界面层的成分, 可以明显地影响陶瓷基层状复合材料的力学性能, 而且在界面层中添加  $\text{Si}_3\text{N}_4$  与添加  $\text{Al}_2\text{O}_3$  对陶瓷基层状复合材料的强度和韧性的影响规律不同。

## 2) 陶瓷基体片层的强化

在陶瓷基层状复合材料体系中, 弱界面层主要决定了材料的断裂韧性, 而材料的强度水平主要由陶瓷基体片层决定。研究表明, 在基体  $\text{Si}_3\text{N}_4$  片层中加入一定数量的  $\text{SiC}$  晶须和  $\text{Si}_3\text{N}_4$  晶种, 在保持原有较高的断裂韧性基础上, 明显提高了复合材料的强度。实验结果如表 3-13 所示<sup>[32]</sup>。

表 3-13 添加晶须或晶种对  $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{BN}$  陶瓷基层状  
复合材料力学性能的影响

试样编号	添加物质量(%)		抗弯强度 $\sigma_t$ (MPa)	断裂韧性 $K_{IC}$ ( $\text{MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$ )
	$\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ 晶种	$\text{SiC}$ 晶须		
0	0	0	$498.37 \pm 22.72$	$15.12 \pm 1.14$
1	3	0	$850.40 \pm 72.20$	$11.37 \pm 0.75$
2	0	20	$651.47 \pm 74.94$	$23.36 \pm 2.01$
3	3	20	$709.51 \pm 89.61$	$28.90 \pm 4.14$

注: 界面层为 25%  $\text{Al}_2\text{O}_3$  + 75%  $\text{BN}$ 。

从实验结果可知, 在陶瓷基体中加入  $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$  晶种或  $\text{SiC}$  晶须, 能明显提高复合材料的强度和断裂韧性; 当二者搭配添加时, 强韧化效果更好。

在陶瓷基体中添加  $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$  晶种以后, 尽管添加量只有 3%(质量), 但在氮化硅的液相烧结过程中, 它作为晶粒成长的核心, 就足以使材料中新生成的  $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$  晶粒具有很大的长径比; 并且由于成型工艺和热压烧结的特点, 添加的  $\text{SiC}$  晶须和新生长的  $\beta$  相晶粒形成很好的二维定向排布, 明显地强化和增韧了陶瓷基体, 使材料在破坏时消耗更多的断裂能, 因而在提高复合材料强度的同时也提高了断裂韧性。同时由于  $\text{SiC}$  晶须的长径比高于  $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$  晶粒, 因而在陶瓷基体中加入晶须后, 其强韧化效果比  $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$  晶种更好。当二者结合使用时, 由于这两种增韧相在尺寸上相互搭配, 所以强化和增韧的效果更加明显。



### 3) 基体片层厚度的影响

表 3-16 列出不同基体片层厚度的  $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{BN}$  层状复合材料的力学性能。基体片层厚度减小, 复合材料单位厚度弱界面层数则增加, 提高了横向裂纹扩展的机会, 而且贯穿裂纹扩展被局限在更小的范围内, 导致材料断裂过程具有更加丰富的细节, 材料的断裂韧性得到提高。

从表 3-14 可知, 断裂韧性随基体片层厚度减小而迅速增大, 增韧数值的变化水平和量级都是通常采用的颗粒、晶须增韧方法所无法达到的, 这也说明层状结构是增韧的关键<sup>[37]</sup>。

表 3-14 基体片层厚度对  $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{BN}$  层状复合材料力学性能的影响  
(界面层成分:  $\text{BN}:\text{Al}_2\text{O}_3 = 1:0.36$ )

素坯片层厚度 (mm)	瓷体片层厚度 (mm)	弱界面数目 (层/mm)	断裂韧性 $K_{\text{IC}}$ ( $\text{MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$ )	抗弯强度 $\sigma_b$ (MPa)
0.2	0.087	8.5	$28.90 \pm 4.14$	$709.51 \pm 89.61$
0.4	0.13	6.0	$28.40 \pm 4.49$	$740.64 \pm 78.94$
0.8	0.36	3.0	$18.75 \pm 4.41$	$518.93 \pm 112.94$
1.6	0.61	1.5	$9.55 \pm 1.49$	$704.09 \pm 127.19$
3.2	1.31	0.75	$11.67 \pm 3.53$	$572.50 \pm 73.02$

### 3.4.4 陶瓷基层状复合材料的强韧化机制

#### 3.4.4.1 不同尺度多级增韧机制的协同作用

陶瓷基层状复合材料之所以具有很高的断裂韧性, 主要由于弱界面层的增韧作用。有人在报道层状  $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{BN}$  复合材料的断裂行为时, 把该材料的高韧性归结为片层结构对主裂纹的偏折和裂纹尾流区内互锁片层的桥接作用<sup>[31]</sup>。在相似结构和材料体系中, 国内学者认为层状复合材料增韧机制是, 弱界面层对裂纹的偏折、裂纹分叉和基体片层的破坏以及基体片层中增韧机制作用的综合结果<sup>[32]</sup>。在陶瓷基体中加入晶须、晶种后, 晶须或长柱状的晶粒对陶瓷基体起到强韧化作用。当裂纹扩展进入陶瓷基体时, 晶须或长柱状晶粒可通过裂纹桥接、钉扎、晶须(晶粒)拔出、裂纹偏转等机制, 进一步起到增韧作

用。图 3-20 显示了弱界面层对裂纹的偏折作用、基体片层的桥接、摩擦拔出等增韧机制。

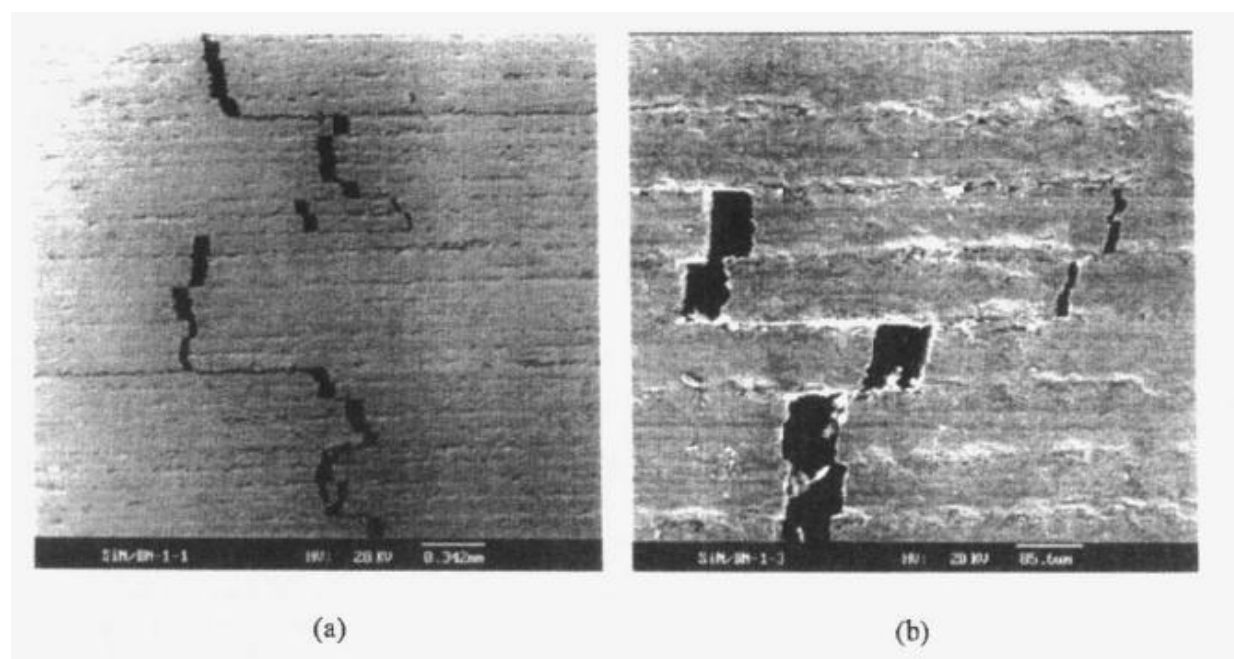


图 3-20  $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{BN}$  陶瓷基层状复合材料中的裂纹扩展形貌

(a)弱界面对裂纹的偏折机制 (b)基体片层的桥接和摩擦拔出机制

由上可知，在陶瓷基层状复合材料中存在着不同尺度上的多级增韧机制的协同增韧作用。弱界面层对裂纹的偏折作用是主要的增韧机制，其作用区的尺寸较大，称为一级增韧机制；当裂纹扩展到陶瓷基体片层时，晶须的增韧作用称为二级增韧机制，其作用区与裂纹尖端后方尾流区的尺寸相当；裂纹尖端如遇到长柱状晶粒则裂纹扩展也会受到阻碍，这种作用区比晶须还小，称为三级增韧机制。当然，如果在基体中加入其他增韧相，如  $\text{ZrO}_2$  或其他强化弥散相，则还存在着其他的增韧机制。正是这些不同尺度的多级增韧机制的协同作用，使得陶瓷基层状复合材料具有很高的断裂韧性。

#### 3.4.4.2 增韧机制的模型

除了定性地描述陶瓷基层状复合材料的增韧机制以外，人们还对增韧机制的模型进行了定量分析和研究。最初在研究层状  $\text{SiC}/\text{C}$  复合材料的力学性能时，提出了一个含有沿厚度方向扩展的贯穿裂纹的力

学模型<sup>[38]</sup>。后来对该模型又进行了部分修改,对复合材料的结构、裂纹扩展条件、断裂过程分析等方面进行了基本假设,分析了材料的断裂过程,进而建立了陶瓷基层状复合材料的断裂模型<sup>[34]</sup>。用这些力学模型可以计算断裂功、载荷一位移曲线以及层片的厚度和界面层结合状态等因素的影响。模拟计算的结果与实际实验有着较好的吻合,对材料的设计有一定的指导意义。但是,由于这些模型大多对材料的结构和受力过程进行了简化,因而模型的准确性还有待于进一步改善。比如,还应进一步考虑裂纹扩展的随机性、裂纹在横向扩展过程中层片之间的摩擦滑动、尾流区中片层的桥接等机制。

### 3.4.5 陶瓷基层状复合材料的发展方向

虽然陶瓷基层状复合材料在断裂韧性等性能方面具有非常明显的优点,但从目前的研究水平来看,仍然存在一些需要解决的问题。以下几点可能是陶瓷基层状复合材料未来的发展方向。

1) 结构设计方面更趋于仿生化、复杂化,以达到更高的综合使用性能

为了能够达到实际应用的程度,层状复合材料的力学性能还需要进一步改善。对于由弱界面层分隔的层状复合材料,其表观断裂韧性虽得以提高,但是会削弱强度、抗疲劳、高温力学性能等指标。因此,需要采用一些弥补措施,其中包括基体片层的结构设计和弱界面层的显微结构设计。例如,将目前材料设计根据使用条件进行分层次设计的方法,先把材料的各组成部分当成具有一定功能的“元件”,将“元件”组装起来就构成了具有现代意义的复合材料。因此,要综合考虑复合材料的使用条件,使其宏观结构从“均一结构”发展为“非均一结构”。弱界面层也可以采用非均一结构,即将起强度作用的相和起偏折裂纹作用的相交替排布,这样既保留了材料整体上的高韧性又能够使界面层具有足够的抗疲劳和蠕变能力。

2) 制备工艺更趋于实用化、简单化,以满足工业上大规模使用

到目前为止,陶瓷基层状复合材料的研究都局限于实验室内,其制备工艺相当复杂,因此成本高,不利于大规模生产。为了大规模使

用该复合材料，必须开发实用化、低成本、适合规模化生产的制备技术，如发展多层流延技术、特殊的涂层与叠层技术等，以期尽早将该复合材料推广到工业应用中去。

3) 开展疲劳、蠕变、耐久性等使用性能的研究，探讨其失效机理及寿命预测，为该复合材料的安全使用提供理论指导

尽管陶瓷基层状复合材料具有很高的断裂韧性和断裂功，但是由于弱界面层的引入，不仅使得材料的强度、抗疲劳等特性受到影响，而且带来了很强的各向异性，这些因素可能会降低该复合材料的使用性能。因此，必须研究该复合材料在实际使用时的失效破坏机理、抗疲劳特性，并根据其失效机理进行寿命预测，优化材料的结构设计，使其具有更好的使用性能。

4) 开展陶瓷基层状复合材料的强韧化机制及设计理论的研究

陶瓷基层状复合材料的强韧化机制还有待于进一步研究，特别是从力学模型出发，研究多种强韧化机制的协同和耦合增韧作用，定量分析各种机制的影响因素对复合材料强韧化效果的影响，建立一套陶瓷基层状复合材料的设计理论，以便根据实际使用的要求从理论上来设计和制造材料。

由于该复合材料独特的力学性能和抗破坏能力，因而可望在高温和有机械冲击下作为使用部件的表面材料，用于宇航、交通、军事、石油、化工、机械等很多领域。随着对陶瓷基层状复合材料的深入研究，该复合材料必将得到更加广泛的应用。

### 3.5 传统复合材料的发展动向与展望

复合材料的特征之一就是它的可设计性和包容性。从技术的可能性讲，它有无数的变化空间；但从需求与成本的现实性来看，它又不得不受到当时当地的可行性限制。面向 21 世纪，一方面在已有的复合材料大量研究积累的基础上，尚有许多技术储备等待进入市场，以形成新的技术经济增长点；另一方面，世界各国都不约而同地把眼光放回到现有的传统材料上，希望通过挖潜获得新的技术经济活力。目前还很难全面地评述传统复合材料在 21 世纪初的发展趋势，但以下

几个发展动向值得重视。

### 1) 结构型复合材料向兼容功能型(多功能)的方向发展

传统的复合材料追求良好的结构力学性能,而不太注重其他的物理特性和功能,但在一定的条件下对材料的制备技术进行改进,往往能够在结构复合材料的基础上引入新颖的物理功能(参见本书第4章)。

### 2) 采用非合成的天然资源制备树脂基复合材料

人类进入21世纪,为了可持续发展的目标,用非合成的天然资源生产制造材料已提上议事日程。以我国丰富的可再生植物资源如亚麻、苧麻、丝、棉等为例,天然纤维增强的热塑性树脂基复合材料,可望成为新兴的复合材料品种。下面介绍颇多可能性中的两例<sup>[39]</sup>。

(1) 亚麻纤维可作为热塑性聚合物基复合材料的增强体。在众多的植物纤维中,亚麻纤维的性能与玻璃纤维比较接近(见表3-15),它的热降解温度(TG方法)约300℃,具有较合适的热塑性加工温度条件。其他天然纤维品种也可用于增强高分子材料,因此是值得注意的,国内已开始这方面的研究。

表 3-15 玻璃纤维与亚麻纤维的几项特性比较

性能	玻璃纤维	亚麻纤维	性能	玻璃纤维	亚麻纤维
密度(g/cm <sup>3</sup> )	2.6	1.2~1.4	断裂伸长率(%)	1.9~2.1	1.3~2.8
拉伸模量(GPa)	72~73	12~26	界面粘结性	好	好
比模量(GPa·cm <sup>3</sup> /g)	27~28	10~22	磨损性能	高	低
拉伸强度(MPa)	2 000	250~400	可再生性能	差	好

(2) 热塑性改性淀粉作为复合材料基体。除增强相可以选用天然资源之外,基体材料也有可能直接选用天然材料,一种具有潜力的天然树脂材料是热塑性淀粉。这种材料的特点是,可通过配方设计在相当宽的范围内改变或调节其力学性能。有关热塑性淀粉的稳定性,它与纤维的界面粘附性等,还需要进行更深入更广泛的研究(参见本书

第 11 章)。

### 3) 多种技术融合的工艺技术

复合材料本身既是材料又是一种结构。一个重要的动向是, 通过这些预制结构的设计和制造, 可进一步发掘复合材料的潜力。典型的例子是树脂基复合材料领域的预制体编织技术、缝纫技术、针织技术、平面(二维)和立体(三维)的成型技术等。由于充分利用和借鉴了纺织领域的这些技术, 将其与液态成型技术(如 RTM 技术等)相融合, 产生出一大批新的低成本、高性能的复合材料及其技术。可以这样认为, 以单向纤维铺层为特征的复合材料层板的研究工作正在走向成熟, 而以编、缝、纺织技术为特征的研究工作正蓬勃兴起, 目前正处在这两者共存的阶段。在我国, 这种以编、缝、纺织技术为特征的复合材料的研究开发工作已经开始。

### 4) 原位复合

原位复合的成型工艺将在第 8 章中介绍, 此处仅讨论复合材料结构与性能的问题。

原位复合工艺中复合材料的增强结构不是在加工前已存在, 而是在加工过程中原位形成的。其技术特征是, 将热致液晶高分子掺入树脂基体, 使其在特定的流场和应力作用下诱导取向, 形成分散的微纤增强相, 从而对基体产生增强作用。为了控制原位生成的结构, 必须深入地理解材料的加工过程。益小苏等首先推导了一个具有广泛适用性的两相系粘度函数, 用于描述和分析具有粘度非加和关系的所有两相系的粘度与组分比的关系; 继而又建立了一个分散相的几何长径比——作为微结构形貌的一个度量——与微观流变学主要参数的函数关系, 用于描述和分析流动或工艺条件与原位生成的显微结构的关系<sup>[40]</sup>。图 3-21 就是这项研究的一个代表性结果, 说明在什么样的韦伯数( $Wb$ )和粘度比( $\lambda$ )条件下, 将会生成什么尺寸的微纤增强相。

显然, 微观流变学已为不相容两相系中一个液滴的变形与分散提供了原则性的分析。其中, 变形历程的定量解取决于一系列难以获得的实验值, 例如, 在较高温度与压力、流速环境下的相界面张力。迄

今为止，相界面张力值还不能直接由实验获得。但可以通过工艺模型，建立了一个等效的数学关系式，揭示了微观流变学参数(韦伯数)、粘度比等与微纤几何形貌的量化关系，而将相界面张力退化成一个隐变量，从而可直接由流变参数预报液滴变形后的形貌特征<sup>[40]</sup>。

此外，将原位生成的微结构弹性模量的分析计算方法用于分析显微结构的力学性能方面也进行了研究。这个模型的意义在于，原位复合增强的一个内在问题是显微增强相产生在成型过程中，并由于其尺度小及结构的一定分散度，给力学测量带来极大的困难，上述模型正好可以获得分散的原位复合增强相的弹性模量。通过这一套工艺过程的模拟与优化，建立了原位微结构与复合材料宏观结构之间的力学性能关系，可以借此来预报宏观性能，比如壁厚与刚度的关系，或牵伸率与弹性模量的关系等；又可以用来设计材料的微结构，如皮芯层厚度比等。事实上，上述工作恰恰构成了材料科学四大要素，即组成—结构—性能—工艺之间的内在量化的联系，为显微结构原位复合材料搭起了一个设计与制备的指导性技术框架。

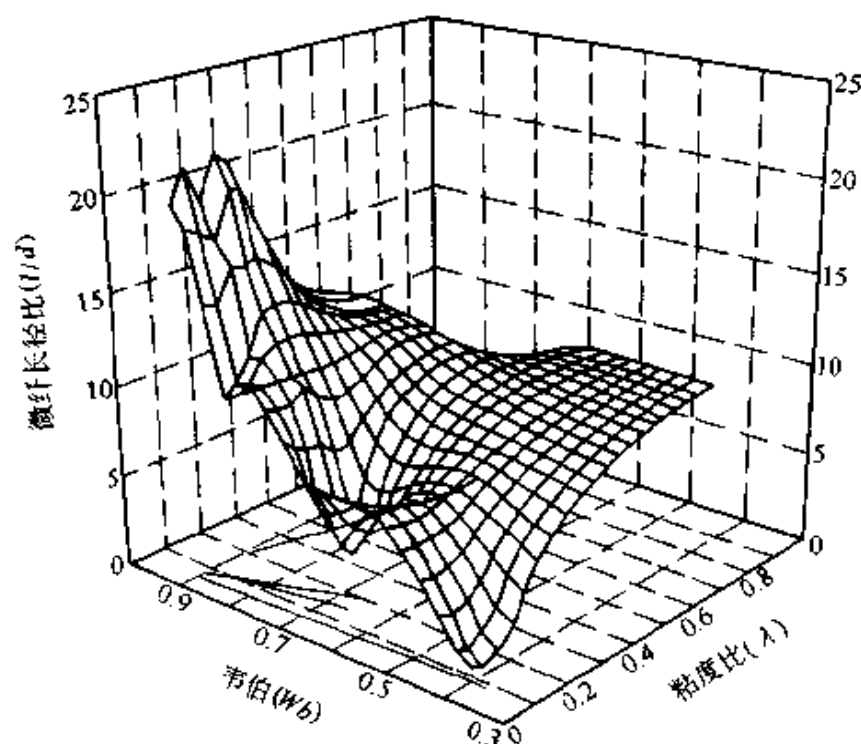


图 3-21 四批不同试样长径比( $l/d$ )与  $Wb$ 、 $\lambda$  的关系

原位复合法也适用于金属基与陶瓷基复合材料，在第8章将详细介绍。

## 参考文献

- 1 松井醇一. 高分子基複合材料. 日本複合材料学会誌. 1994, 20(1): 5
- 2 横田力男. 航空機、2010年と高分子系複合材料. 高分子, 1996, 45(1): 14
- 3 扇澤敏明. 超音速旅客機: NASA 現状. 高分子, 1996, 45(1): 13
- 4 Cytec Engineered Materials Inc. Advanced bismaleimide composites for high temperature Use. 1991
- 5 Shimp D A, Ising S J. Cyanate Esters—An emerging family of versatile composite resins. 34th International SAMPE Symposium. 1989: 222
- 6 Daniel A, John H. High temperature polyimides, chemistry and properties. Polymer Composites, 1988, 9(6): 443
- 7 今村次男, 山崎弘. 航空機械造用複合材料進展. 日本複合材料学会誌, 1995, 43(95): 213
- 8 Hergenrotter P. Composites, SAMPE Journal, 1999, 35(1,2): 30
- 9 Marvin L D. Resin transfer molding and compression molding of eight inch thick bisoxazoline-phenolic thermoset fiberglass composites. 42nd International SAMPE Symposium, 1997: 42
- 10 天岡和昭, 滝敏美. 航空機用 ACMの低コスト成形法Ⅰ—低コスト成形技術の全体動向. 日本複合材料学会誌, 1997, 23(6): 200
- 11 趙稼祥. 碳纤维市场及发展. 高技术纤维与应用, 1998, 23(5): 7
- 12 Clarke S. Engineered textile preform for RTM. SAMPE Journal, Mar/Apr 1998, (5, 6): 34
- 13 滝敏美, 天岡和昭. 航空機用 ACMの低コスト成形法Ⅲ—热可塑性樹脂複合材料の低コスト成形技術とテキスタイル技術. 日本複合材料学会誌, 1998, 24(2): 41
- 14 Gatward A P, Radvan B. Method of producing a thixotropic liquid suspending medium particularly for the forming of non-woven fibrous webs. U.K. Pat., 1129757, 1967
- 15 Frederick R, Phelan Jr, Wiset G. Analysis of transverse flow in aligned fibrous media. Composites, Part A, 1996, Vol 27A, (1): 25



- 16 Hiscock D F, Bigg D M. Long-fiber-reinforced thermoplastic matrix composites by slurry deposition. *Poly Comp*, 1989, 10: 145
- 17 Vodermay A M, Kaerger J C, Hinrichsen G. Manufacture of high performance fiber-reinforced thermoplastics by aqueous powder impregnation. *Composite Manufacturing*, 1993, 4 (3): 123
- 18 Carlsoon L A. Thermoplastic composite materials. Elsevier Science Publisher B.V., 1991
- 19 Carlile D R, Leach D C, et al. STP of ASTM Symp. On Advances in Thermoplastic Matrix Composite Materials, 1987
- 20 Hardtmann D, Bubeck K. Technical evaluation of TOWS thermoplastic composite fiber placement system, 22nd International SAMPE Technical Conference, 1990, 1 092~1 105
- 21 Kieffer R, Benesovsky F. The production and properties of novel sintered alloys (infiltrated alloys). *Berg-und Hüttenmännische Monatshefte*, 1949, 94(8,9): 284~294
- 22 Kieffer R, Hotop W. Powder metallurgy and sintered materials. Springer-Verlag Berlin, 1943: 324~326. 329
- 23 Goetzel C G, Rittenhouse J B. The influence of processing conditions on the properties of silver infiltrated tungsten. *Symposium sur la Metallurgie des Poudres*, Editions Metaux, Paris, 1964: 279~288
- 24 Pan Yi, Baptista J L. Chemical instability of silicon carbide in the presence of transition metals. *J Am Ceram Soc*, 1996, 79(8): 2 017~2 026
- 25 Pan Yi, Baptista J L. The infiltration of cobalt silicides into silicon carbide preforms. *J Europ Ceram Soc*, 1998, 18: 201~207
- 26 Pan Yi. Reaction and sintering during the infiltration of SiC silicides into silicon carbide preforms. *Advances in Ceramic-Matrix Composite V*, Ceramic Transaction ed. Bansal N P, Singh J P. 1999, 103: 39~50
- 27 Pan Yi, Sun Kewel. preparation of TiC/Ni<sub>3</sub>Al composites by upward melt infiltration. *J Mater Sci Technol*, 2000, 16(4): 378
- 28 Pluchknett K P, Becher P F, Waters S B. Flexure strength of melt-infiltrated-processed titanium carbide/nickel aluminide composites. *J Am Ceram Soc*, 1998, 81 (7): 1 839~1 844
- 29 Glegg W J, Kendall K, Alford N M. A simple way to make tough ceramics.

- Nature, 1990, 347(10): 445~447
- 30 Claussen N. Microstructural design of zirconia-toughened ceramic(ZTC). Advances in Ceramics, Columbus, 1984: 325~351
  - 31 Liu H, Hsu M S. Fracture behavior of multilayer silicon nitride/boron nitride ceramics. J Am Ceram Soc, 1996, 79(9): 2 452
  - 32 Huang Y, Hao H Y, Chen Y L, et al. Design and preparation of silicon nitride composite with high fracture toughness and nacre structure. Acta Metall Sinica, 1996, 9(6):479
  - 33 Russo C J, Harmer M P, Chan H M, et al. Design of a laminated ceramic composite for improved strength and toughness. 93rd Annual meeting of american ceramic society, Cincinnati, 1993
  - 34 郭海. 高韧性  $\text{Si}_3\text{N}_4$  基复合材料的结构设计和制备: [博士学位论文], 北京: 清华大学材料系, 1998
  - 35 Ho S, Hillman C, Lang F F, Suo Z. Surface cracking in layers under biaxial, residual compressive stress. J Am Ceram Soc, 1995, 78(9): 2 352
  - 36 汪日志. 珍珠层及天然骨的仿生制备研究: [博士后研究报告], 北京: 清华大学材料系, 1995
  - 37 蔡胜有.  $\text{Si}_3\text{N}_4$  基层状陶瓷的仿生结构设计、制备与力学性能: [博士学位论文], 北京: 清华大学材料系, 1998
  - 38 Phillipps A J, Clegg W J, Clyne T W. Fracture behavior of ceramic laminates in bending II, comparison of modeling with experimental data. Acta Metall Mater, 1993, 41(3): 819~827
  - 39 北京航空材料研究院先进复合材料国防重点实验室简报. 1999(3)
  - 40 pan Y, Wu G Zh, Yi X-S. Vanadium sesquioxide - polymer composites: The study of electrical conductivity. J Mater Sci, 1994, 29: 5 757

## 第4章 功能复合材料

吴人洁

### 4.1 功能复合材料的设计原则

功能复合材料是指除力学性能以外还提供其他物理性能并包括部分化学和生物性能的复合材料，如有导电、超导、半导、磁性、压电、阻尼、吸声、摩擦、吸波、屏蔽、阻燃、防热等功能。功能复合材料主要由功能体一种或多种和基体组成。在单一功能体的复合材料中，功能性质由功能体提供；基体既起到粘接和赋形的作用，也会对复合材料整体的物理性能有影响。多元功能体的复合材料具有多种功能，还可能因复合效应而出现新的功能。综合性多功能复合材料将成为功能复合材料新的发展方向。可以预见，未来的功能复合材料比重将超过结构复合材料，成为复合材料发展的主流。

功能材料很难用一种物理量来衡量，需要用材料的优值进行综合评价。材料的优值是由几个物理参数组合起来对材料使用性能进行表征的量。一般单质材料很难达到高优值，但复合材料则有很多途径可以达到高优值，即按照要求调整其特有的参数，经设计来满足材料有关的物理张量组元。此外还可应用复合材料的复合效应设计、制造各种功能复合材料。其中，运用乘积效应已成功地设计出新型功能复合材料。由于功能复合材料是由两种(或两种以上)材料组分所组成的，因此功能复合材料具有很大的设计自由度。

#### 4.1.1 功能复合材料设计特点

##### 4.1.1.1 功能复合材料调整优值的途径

功能复合材料可以通过改变复合结构的因素，即复合度、联接方

---

参加本章撰写的还有胡克鳌等。

式、对称性、尺度和周期性等，大幅度定向化地调整物理张量组元的数值，找到最佳组合，获得最高优值。

### 1) 调整复合度

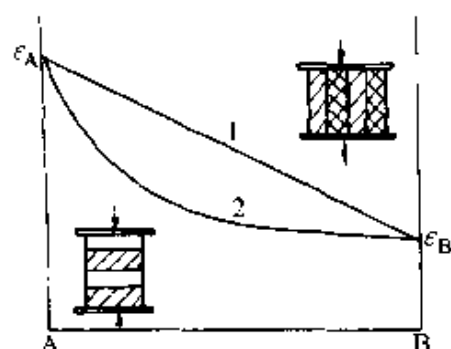


图 4-1 联接情况对不同  
体积含量材料性能的影响

1—并联 2—串联

复合度是参与复合各组分的体积(或质量)分数,  $\sum V_i = 1$  ( $V_i$  为  $i$  组分的体积分数)。由于把物理性质不同的物质复合在一起, 可以改变各组分的含量, 使复合材料的某物理参数在较大范围内任意调节。同时材料的布局结构(如两种材料并联或串联)也得到不同的变化。例如, 介电性质为  $\epsilon_A$  的 A 物质与  $\epsilon_B$  的 B 物质复合则可得到如图 4-1 所示的结果。

并联时  $\epsilon = V_A \epsilon_A + V_B \epsilon_B$

串联时  $\frac{1}{\epsilon} = \frac{V_A}{\epsilon_A} + \frac{V_B}{\epsilon_B}$

并联和串联的公式即常用的混合法则(或称混合率)。

### 2) 调整联接方式

复合材料中各组分在三维空间中互相联接的形式可任意调整。

各种材料组分具有不同的几何形状, 如颗粒状(零维, 以 0 表示)、纤维状(一维, 以 1 表示)、片膜状(二维, 以 2 表示)和网络状(三维, 以 3 表示)。可以根据需要选择不同形状的组分进行复合。例如需要功能材料是各向同性的, 可用 0-3 型(或 3-0 型), 即颗粒分散在连续介质或网络中; 如果要求具有单向性能则可用 1-3 型, 使沿纤维状功能体轴向的某性能远大于其他轴向性能; 2-2 型复合时可呈现如图 4-1 所示的并联与串联情况。图 4-2 为各种联接组合的示意图。联接方式的数目  $C_n$  与复合材料中所含组分数目  $n$  有关, 可按式计算:

$$C_n = (n+3)! / (n! \times 3!)$$

例如两组分时  $C_n = 10$ , 三组分时  $C_n = 20$ 。足以表明设计自由度很大。

### 3) 调整对称性

对称性是功能复合材料组分在空间几何布局上的特征。对材料对

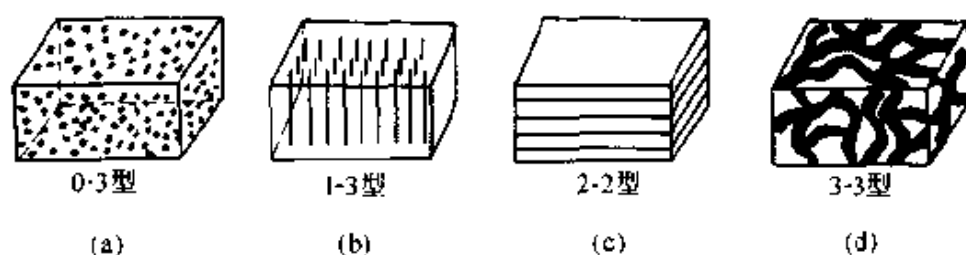


图 4-2 各种联接组合的示意图

(a)颗粒分散于基体 (b)单向纤维分散于基体 (c)片层叠合 (d)互穿网络

称性描述的方法有结晶学点群、居里群和黑白群等。不同功能复合材料的对称性须选用不同的描述方法。例如对 0-3 型复合材料，如果把球形颗粒分散在基体中可构成各向同性复合材料，其居里群表示为  $\infty \infty m$ ，其光率体为一圆球；但如果用针形颗粒并按一定的方向排列，则复合材料的对称性呈各向异性，其居里群为  $\infty / mm$ ，此时可产生双折射行为，而光率体为一旋转椭球体并属正光性；如果将片状颗粒分散在基体中则出现负光性，其他性质与针形颗粒相同。由此可知，尽管材料不变，但改变了分散相的形状并使之在空间对称性上发生变化，其光学性质就会完全不同。

#### 4) 调整尺度

当功能体尺寸从微米、亚微米减小到纳米时，原有的宏观物理性质会发生变化。这是由于物体尺寸减小时表面原子数增多引起的。当达到纳米尺度时材料的表面为主要成分，如直径为 2 nm 时，其表面的原子数将占总数的 80%，出现量子尺寸效应。另外，在原有周期性的边界条件上发生变化会使物理性质出现新的效应。因此，改变复合材料功能体的尺寸可以使复合材料物理性能发生巨大变化。由于功能体尺寸减小，特别是降到纳米量级时，它与基体之间的界面还能产生协同效应，使复合材料的电学、光学、光化学、非线性光学等出现异常的行为。

#### 5) 调整周期性

一般随机分布的复合材料是不存在周期性的，即使存在一定统计平均的近似周期关系，也不能因此而产生功能效应。然而，如果采用特殊工艺使功能体在基体内呈结构上的周期分布，并使外加作用场

(光、声、电磁波等)的波长与此周期呈一定的匹配关系,便可产生功能作用。例如,将经极化的压电陶瓷纤维按一定的周期距离排布在聚合物基体中,如果施加一定波长的交变电压于此功能复合材料上,使之成为谐振器,则会发生比单纯用压电陶瓷时大得多的振动。这是因为复合材料中的聚合物基体比陶瓷模量小得多,因此产生很大的增幅,从而出现机械放大行为。

由于工艺难度大等因素的限制,在上述五种调节方法中,一般仅用复合度和联接方式对功能复合材料的性质进行调节。尽管如此,这已为设计复合材料提供了很大的自由度。

#### 4.1.1.2 利用复合效应创造新型功能复合材料

复合效应是复合材料特有的效应,包括表 4-1 所示的内容。结构复合材料基本上通过其中的线性效应起作用,但功能复合材料不仅能通过线性效应起作用(如复合度调节作用利用加和效应和相补效应),更重要的是可利用非线性效应设计出许多新型的功能复合材料。

表 4-1 复合材料的复合效应

线性效应	非线性效应
加和效应	乘积效应
平均效应	系统效应
相补效应	诱导效应
相抵效应	共振效应

##### 1) 乘积效应的作用

乘积效应是在复合材料两组分之间产生可用乘积关系表达的协同作用。例如把两种性能可以互相转换的功能材料——热—形变材料(以  $X/Y$  表示)与另一种形变—电导材料( $Y/Z$ )复合,其效果是

$$\frac{X}{Y} \cdot \frac{Y}{Z} = \frac{X}{Z}$$

即由于两组分的协同作用得到一种新的热—电导功能复合材料。借助类似关系可以通过各种单质换能材料复合成各种各样的功能复合材料<sup>[1]</sup>。表 4-2 列出部分实例。这种耦合的协同作用之间存在一个耦合函数  $F$ , 即

$$f_A \cdot F \cdot f_B = f_C$$

式中:  $f_A$  为  $X/Y$  换能效率;  $f_B$  为  $Y/Z$  换能效率;  $f_C$  为  $X/Z$  换能

效率。 $F \rightarrow 1$  表示完全耦合，这是理想情况，实际上达不到。因为耦合还与相界面的传递效率等因素密切相关，需要深入研究。

表 4-2 部分单质换能功能材料以乘积效应取得的结果

A 相换能材料(X/Y)	B 相换能材料(Y/Z)	A-B 功能复合材料 (X/Y)(Y/Z) = X/Z	用 途
热—形变	形变—电导	热—电导	热敏电阻, PTC
磁—形变(磁致伸缩)	压力—电流(压电)	磁力—电流	磁场测量元件
光—导电	电—形变 (电致伸缩)	光—形变 (光致伸缩)	光控机械 运作元件
压力—电场	电场—发光 (场致发光)	压力—发光	压力过载指示
压力—电场	电场—磁场	压力—磁场	压磁换能器
光(短波长)—电流	电流—发光(长波长)	光(短波长)—光(长波长)	光波转变器 (紫外—红外)

## 2) 其他非线性效应

除了乘积效应外，还有系统效应、诱导效应和共振效应等，但机理尚不很清楚。从实际现象中已经发现这些效应，但还未应用到功能复合材料中。例如，彩色胶片是以红、蓝、黄三色感光材料膜组成一个系统，能显示出各种色彩，单独存在即无此作用。这是系统效应的例子。又如，相间可以通过诱导作用使一相的结构影响另一相。复合材料中存在结晶的无机增强体诱导部分结晶聚合物在界面附近产生横晶的现象，但尚未利用这种效应主动设计复合材料。共振效应是熟知的物理现象，也应该能发生作用。目前虽未对这些效应进行研究，但可以预言在不久的将来会发挥它们作用的。

## 4.1.2 功能复合材料类别及应用情况

功能复合材料的种类繁多，一般以主要的物理和化学性质及生物性质来分类。表 4-3 列出一些主要功能复合材料品种及应用情况。

表 4-3 主要功能复合材料分类、名称及应用情况

性质	复合材料品种	应用范围	组成结构实例
电 学	压电复合材料	压电传感器(柔性)	PZT 压电陶瓷粉/橡胶、塑料
	导电复合材料	按钮开关、抗腐蚀电极	炭黑导电颗粒/橡胶、塑料
	高绝缘复合材料	高压电路绝缘系	玻璃纤维/环氧树脂
	半导体复合材料	防静电地板、静电集成板	碳纤维/环氧树脂
电 学	电屏蔽复合材料	电子设备用屏蔽罩、板	镀铜纤维/环氧树脂
	透电磁波复合材料	雷达天线罩	芳纶、玻璃纤维/聚酯、有机硅树脂
	雷达隐身复合材料	军用飞机及导弹蒙皮	碳化硅、碳纤维、铁氧体粒子/环氧
	温控导电(PTC)复合材料	自控温发热体(线)	炭黑粒子/聚合物(热膨胀系数大)
磁 学	永磁复合材料	柔韧性磁体、磁门栓	永磁粉/橡胶、塑料
	软磁复合材料	变压器铁心、记录磁头、磁带	软磁铁氧体/聚合物
光 学	透光复合材料	农用温室顶板	玻纤/聚酯
	选择滤光复合材料	滤色片	补色颜料粉/透明塑料
	红外滤光复合材料	军用飞机导弹涂层	吸收红外线材料/树脂
	透 X 射线复合材料	医用 X 光检查设备床板片台	碳化硅/环氧
光 学	光致发光(荧光)复合材料	荧光显示板(屏)	荧光粉/透明塑料
	辐射屏蔽复合材料	防射线(X 光)护板	重金属粉/橡胶、塑料
	光致变色复合材料	变色眼镜、机敏窗	氧化铯、氧化锰/玻璃
声 学	吸声复合材料	隔音板	中空微球/塑料
	声纳复合材料	声纳发生与接收器	压电材料/塑料、橡胶
	抗声纳复合材料	作战舰艇用消声瓦	炭黑/橡胶
机 械 学	阻尼复合材料	机械减振器	颗粒、纤维/橡胶、塑料、金属板粘性塑料夹层
	摩擦复合材料	轴承、刹车片	碳纤维/尼龙(轴承), 芳纶、铜丝/酚醛(刹车片)
热 学	热适应复合材料	大规模集成电路封装基板	碳化硅颗粒/铝
	耐烧蚀防热复合材料	导弹头部、航天飞机前缘	碳/碳、碳纤维/酚醛
	阻燃复合材料	内装饰隔板	卤化物、水合氧化铝/塑料



(续)

性质	复合材料品种	应用范围	组成结构实例
化学	选择通过复合材料	气体分离膜	具有选择通过性材料/支持网络
生物医学	生物自吸收复合材料	医用自吸收骨钉、骨夹板	甲壳素纤维/聚乳酸、聚乳酸原位复合

### 4.1.3 功能复合材料的发展趋势

如前所述,功能复合材料具有设计自由度大的优势,又有极广泛的应用领域,发展前景是不可限量的。另一方面,功能复合材料自身又从低级形式向高级形式发展,即按功能→多功能→机敏→智能的形式逐步升级。由功能发展到多功能是复合材料独有的特点,因为首先容易实现既是功能材料又是结构材料。例如,隐身飞机蒙皮就是集隐身和结构于一体的复合材料;又如绝热、隔音、阻燃三功能墙板,甚至可与有自控发热功能的面层复合而兼有取暖功能。类似的思路非常广阔,可以自由开发。人类一直期望着材料能具有自身感知并做出反应的能力,近来已经把传感功能材料与执行功能材料通过某种基体复合在一起,并与外部信息处理系统连接,使之具有自诊断、自适应和自修复的能力,成为机敏复合材料。这种材料的研制已有实质性进展,具有实用的可能。由于机敏复合材料还达不到自决策的水平,在机敏的基础上需设法提高信息处理的水平,使之对实际情况做出最优化的决策,达到智能的水平。当然也要改善传感功能和执行功能的基础材料的灵敏度和稳定性,才有可能利用反馈作用不断调整参数使之达到优化结果。目前尚不具备足够的实现条件。

功能复合材料涉及面太宽,而篇幅有限,本章仅择取重点扼要论述,使读者对功能复合材料的概貌及作用有初步了解,从而可预见其在 21 世纪发展的趋势。

## 4.2 压电复合材料

压电材料是指材料在外力作用下产生电流,或反过来在电流作用

下产生力或形变的一种功能材料。

压电复合材料是 70 年代发展起来的一类功能复合材料。一般是由压电陶瓷和聚合物基体按照一定的联接方式、一定的体积或质量比例和一定的空间几何分布复合而成。由于这种复合材料不仅兼有组成复合材料各组分的性能,而且某些性能将得到大幅度提高。传统的压电陶瓷如 PZT(锆钛酸铅)、PT(钛酸铅)等,由于密度高、声阻抗大、性脆,不能制成大平面薄片和复杂的形状以及不易与水和人体等轻负载匹配。而压电聚合物如 PVDF(聚偏二氟乙烯)等,具有密度低、柔性好、阻抗低、易与轻质负载匹配的特点,但存在压电常数低、有强的各向异性以及极化困难等缺点。压电复合材料则克服了两者的不足,而具有强压电性、脆性低、密度和介电系数低,易制得大面积薄片以及复杂形状制品,制造工艺较简单等优点。

#### 4.2.1 压电复合材料类型及制备方法

Newnham 等人在 1978 年首先提出了压电复合材料中各相“联接方式”的概念<sup>[2]</sup>。压电复合材料的联接方式是指各相材料在空间分布上的自身连通方式,它决定着压电复合材料的电场通路和应用分布形式<sup>[3]</sup>。按照这种连通性的设计思路,目前国际上已发展了多种结构的压电复合材料。下面简单介绍一些类型及制备方法。

##### 4.2.1.1 0-3 型压电复合材料

0-3 型是最简单的一种压电复合材料,是由不连续的陶瓷颗粒(0 维)分散于三维连通的聚合体基体中形成的。它有很大的适应性,可以做成薄片、棒或线材,甚至可以模压成所需的各种复杂形状。但它较难极化且性能易受各种工艺的影响。

Gururaja 等对 0-3 型压电复合材料的极化问题、压电相的选择及制备方法进行了详述<sup>[4]</sup>。

(1) 0-3 型压电复合材料极化较难是由于压电填充相上的极化电场强度远小于外加极化电场强度。为了改善极化性能,可在复合材料中加入导电相,如少量碳、锕等物质,以提高聚合物基体的导电率;另外也可以采用提高压电陶瓷相电阻率的措施。早期曾采用  $\text{UO}_2$  掺

杂于 PT 中。1% ~ 2% 的  $\text{UO}_2$  掺杂可将 PT 的电阻率提高两个数量级，制成的复合材料耐压值达到 150 kV/cm，介电损耗只有 3%，不像在基体中加入导电相使复合材料的介电损耗增加那么大。也有研究加入第三相 Ge 的效果，证明有助于  $g_{33}$  的提高。采用电晕极化的方法也可得到很好的极化性能。升高极化温度同样有助于极化的进行。

(2) 选择压电相需要考虑的一个重要参数是材料的长径比  $c/a$ 。 $c/a$  大的压电相可以获得大的自发应变。采用的填充相体系有：PZT、 $\text{PbTiO}_2$ 、 $(\text{Pb}, \text{Bi})(\text{Ti}, \text{Fe})\text{O}_3$  等。

(3) 材料性能还与复合的制备方法有密切关系。用化学方法制备的高纯、均匀的复合材料对于改善性能有显著作用。制备 0-3 型复合材料的简单工艺流程<sup>[5]</sup>为混料→硫化(固化)→上电极→极化。

大部分 0-3 型压电复合材料采用热轧法和烧结法制得。近年来也有采用胶体工艺制备的，所得复合材料微结构相当均匀，性能也有明显改善。表 4-4 列出了一些单质压电材料与 0-3 型复合材料的性能对比。

表 4-4 单质压电材料与 0-3 型复合材料的性能对比

材 料 \ 性 能	介电常数 $K$	压电应 变常数 $d_{33}$ ( $\text{pC} \cdot \text{N}^{-1}$ )	静水压压 电系数 $g_{31}$ ( $\times 10^{-3}$ $\text{m/V}$ )	静水压电 荷系数 $d_{11}$ ( $\text{pC} \cdot \text{N}^{-1}$ )	水声品质 因子 $\mu_{11}d_{11}$ ( $\times 10^{-15}$ $\text{m}^2 \cdot \text{N}^{-1}$ )
PZT	1 800	450	2.5	40	100
PT	230	53	47	23	1 080
0-3 PZT-聚氨酯 70% (质量)	45	28	26	65	1 690
0-3 PZT-聚丙烯酸 70% (质量)	51	28	25	55	1 380
0-3 PZT-橡胶	40	60	40	15	600
0-3 PT-聚氨酯 70% (体积)	44	27	25	67	1 680
0-3 PT-聚丙烯酸 70% (体积)	54	39	30	63	1 890
0-3 PT-橡胶	40	30	100	35	3 500

#### 4.2.1.2 1-3 型压电复合材料

1-3 型压电复合材料是指由一维连通的压电相平行地排列于三维连通的聚合物中而构成的两相压电复合材料。设计该构型的初衷是考虑到聚合物相比陶瓷相柔软,可以有效传输应力,使应力的放大作用及外加整体介电常数减小,从而实现压电系数  $g_h$  的增加。由于聚合物相的高泊松比产生的内应力减小了应力放大系数,所以几乎所有 1-3 型压电复合材料的压电系数不如所期望的高。为减小泊松比,增强压电性能,通过向聚合物相加入发泡剂或玻璃球引入气孔,可使制得的复合材料的水声性能有所改善。另一种减小泊松比影响的设计是,压电陶瓷柱与周围聚合物相不直接接触,应力传输通过兼作电极的两块金属板实现。该类复合材料的  $g_{33}$  值在  $250 \text{ pC/N} \sim 400 \text{ pC/N}$  范围,水声品质因子可达到  $3 \times 10^4 \text{ m}^2/\text{N}$ 。通过横向增强的方法也可增加应力放大系数,起到减小  $g_{31}$  而不影响  $g_{33}$  的作用,从而使材料的静水压压电系数得以提高。1-3 型压电复合材料的制备方法有以下几种<sup>[6]</sup>。

##### 1) 排列-浇铸法

这是一种发展较早、至今已相对成熟的工艺方法,优点是可以灵活地安排陶瓷相的分布情况。例如在换能器件的发射区和接受区安排不同的陶瓷相和控制厚度,从而使换能器在不同区域有不同的共振频率;另外还可使换能器内的压电相体积百分比随半径呈梯度分布,从而削弱工作时所产生的边缘波。最近美国发展了一种可自动排列陶瓷棒的机器,能够使陶瓷棒沿径向和轴向自动排列,大大提高了排列精度和效率。

此方法的缺点是陶瓷棒的制备工序复杂。通过挤出法、粘结法、溶胶-凝胶拉伸工艺、活性碳纤维浸渍法制取陶瓷棒体都很复杂而费时,且棒体越细排列越难。

##### 2) 切割-浇铸法

用机械切割压电陶瓷的方法是目前应用最广泛、相对最稳定的商业化方法。但该方法不仅取决于切割机械的精度,很大程度上还决定于陶瓷相的力学性能。

##### 3) 模具浇铸成型法

这是刚兴起的一种新制备方法,可以制备出陶瓷柱大小、形状、

间距灵活的复合材料,而且制备过程简单,可沿用传统陶瓷加工工艺。采取亚微米级的陶瓷浆料即可获得  $10\text{ }\mu\text{m}$  细的棒体结构。此外,所采用的塑料模具也具有生产快速、价格低廉的特点。

#### 4) 注射法

注射法(injection)同样可获得多种大小、形状、间隔不同的棒体。该方法相对简单、快速,适宜于工业化生产,被认为是最有希望的实用化方法。缺点是模具制作非常困难,且价格昂贵。

目前,国外还有很多新工艺,如躯体法(relic process)、流延-叠层法(tape lamination)、喷射加工法(jet machining)、电介基法(dielectrophoresis)、激光或超声切割法(laser or ultrasonic cutting)、超声磨法(ultrasonic mill)、X射线深度刻蚀法(X-ray deep etching)。

### 4.2.1.3 其他类型的压电复合材料

#### 1) 3-0 型压电复合材料

这类材料中压电相是在三维方向上连通的,而基体互相之间不连通。通过热压聚乙烯颗粒和 PZT 粉末的混合物制备 3-0 型复合材料,得到低介电常数的聚合物晶粒被高介电常数的 PZT 晶界环绕的无规则结构。这种复合材料的声阻抗非常低。

另一种是月牙形 3-0 型复合材料。由该复合材料的压电陶瓷与金属帽之间的空隙呈月牙形而得名。将压电陶瓷的表面振动转换成金属帽中的弯曲扩张振动,能够克服由于  $g_{33}$  和  $g_{31}$  异号而引起的抵消,可以得到很大的  $g_h$  值。

#### 2) 3-1 型和 3-2 型压电复合材料

在这类复合材料中,压电相是三维连通的,聚合物则仅在一维或二维连通。可以采用挤出工艺先制成蜂窝状的压电陶瓷,然后回填聚合物。聚合物在极化方向连续的称为 3-1P 型。也有结构类似但极化方向垂直于挤出方向的 3-1S 型复合材料。3-2 型复合材料也能用同样方式得到。

#### 3) 3-3 型压电复合材料

3-3 型压电复合材料中两相材料在三维方向均是自连通的,但目前仅有少量研究,可分为珊瑚复合型、有机烧去型、夹心型、梯形格

式及烛光造孔型。

## 4.2.2 压电复合材料的研究进展

近年来,压电复合材料的研究主要集中在 1-3 型和 0-3 型材料上,也对其他一些联接方式的压电复合材料进行了少量研究,此外还进行了理论研究和应用研究。

### 4.2.2.1 常规压电复合材料的研究进展

1-3 型压电复合材料是目前研究较多的一种压电复合材料。由于海洋技术以及医学应用的发展,推动了大面积或小尺寸的 1-3 型压电复合材料的发展。以下介绍一些研究进展。

(1) 用 X 射线深度刻蚀照版法(deep etch X-ray photolithography)制得 PZT 棒状,然后制成 1-3 型复合材料。所得复合材料具有很好的压电性。

(2) 用于宽带声发射(AE)发射器的填充 PZT 的 1-3 型压电复合材料,采用“共振分散”设计。极化的 PZT 片用超声切割刀切割成大量不同高度的小棒条,再回填合成橡胶,所制得的 AE 发射器具有较高的敏感性和较宽的谐振频率。

(3) 研究了以 PZT 为填充相的 1-3 型压电复合材料的振动特性。发现在聚合物相,由于 PZT 的横向效应导致初始振动时有一个相位滞后。这种现象随着聚合物弹性模量的下降而变得明显。聚合物弹性模量的下降可使 PZT 相的振幅增加。

(4) 对不同陶瓷含量的 1-3 型压电复合材料,以及复合材料电子阻抗谱和材料的横向效应进行了研究。

(5) 对于 PZT/硅橡胶的 1-3 型材料,以切割方式研究了不同体积含量的 PZT 和不同棒条大小的陶瓷的影响。发现具有低弹性模量的高弹性体可提高  $g_{33}$  和抑制谐振的径向模式的振动。采用超声切割法制得的材料,其  $g_{33}$  值较激光切割法所得材料的要高。

(6) 研究了 1-3 型材料中棒条压电相的取向方式的响应特性。发现压电棒条与表面的排列角度不同,对信号有不同的响应特性。径向排列的棒条对信号更敏感。

(7) 利用电场效应将 0-3 型复合材料转变成 1-3 型结构, 即所谓的电介基效应。该材料可能在声映像和医学超声学上具有一定的优势。

尽管对 0-3 型复合材料已经研究了相当长时间, 但近年来仍有不少研究报道。研究主要集中在 0-3 型压电复合材料的薄膜化方面。

除了 0-3 型和 1-3 型压电复合材料外, 对其他结构的研究也有少量报道。如利用网状的 PZT 陶瓷埋入环氧树脂中的 3-3 型压电复合材料, 以及用石墨、压电相、结晶型聚合物制得的 0-0-3 型复合材料; 另外对 2-2 型压电复合材料, 则研究了消除其横向谐振模式的方式。

#### 4.2.2.2 理论研究及应用情况

目前对压电复合材料的理论研究相当多, 所发表的约近一半的文章涉及有关理论研究。如对含有空间定向埋入相的压电复合材料的有效电弹性性能进行了分析, 提出一个微观力学模型来估计压电复合材料的电、热和弹性性能, 并将其用于研究微观结构与性能的关系。

压电复合材料的应用涉及面较广。例如, 在电子技术方面有谐振加速计、振荡器、谐振电路、电子脉冲探测器; 在海洋工程方面有水声换能器、声纳发射与接受器; 在机械工程方面有声发射探测器、阻尼控制和超声转动装置; 在医学方面有映像诊断器, 另外也可制成气氨探测装置用于环保监测。

#### 4.2.2.3 利用横向压电效应的新型压电复合材料

常规的压电复合材料, 主要利用其纵向效应, 并且用适当方式来消除横向效应的不利影响。但是由于深水中的退极化效应, 使基于纵向压电效应的复合材料的应用受到一定的限制, 因而开发了利用材料横向效应的复合材料<sup>[7]</sup>。

表 4-5 为几种利用横向效应的压电复合材料与 PZT、PVDF 的性能对比。可以看出, 横向效应压电复合材料的水声品质因子(即压电性能优值) $d_h g_h$  高很多, 表明这是一种突破性的进展。

表 4-5 几种横向效应的压电复合材料与 PZT、PVDF 的性能对比

材 料	压电应变常数 $d_{33}$ ( $\text{pC} \cdot \text{N}^{-1}$ )	静水压电荷系数 $d_h$ ( $\text{pC} \cdot \text{N}^{-1}$ )	水声品质因子 $d_h g_h$ ( $\times 10^{-15} \text{m}^2 \cdot \text{N}^{-1}$ )
PZT-5H	593	45	68
PVDF	33	12.5	2 125
月牙形复合材料	2 500	1 000	5 000
横效应的 1-3 管状复合材料	—	9 682	1 0195
横效应的 2-2 型复合材料	—	~6 000	30 000
横效应的蜂窝状复合材料	—	~4 666	5 800

### 4.3 导电复合材料

导电复合材料是由导电材料和作为基体的绝缘材料复合得到的具有导电功能的材料。它是研究较早的功能性复合材料之一。各种常见基体的复合材料均可以制成具有导电特性的复合材料。这些基体包括聚合物、金属、陶瓷甚至水泥等，大多是与第二组分进行复合。复合方法采用物理方法、化学方法及电化学方法。物理方法是基体材料包括第二组分与导电组分进行共混，获得多相复合材料。化学方法和电化学方法是在化学反应和电化学反应过程中使多种组分复合形成复合材料，通常用于制备聚合物基导电复合材料。一般导电组分是以导电填料形式加入到复合材料中。按填料来分类，导电复合材料分为炭素系导电复合材料、金属系导电复合材料、金属氧化物系导电复合材料等。这些导电填料通常以细微粉末状、粒状、长纤维状等形态，甚至是以纳米级尺寸分散于基体材料中，组成导电复合材料。

#### 4.3.1 聚合物基导电复合材料

聚合物基导电复合材料通常是在基体聚合物中加另外一种导电聚合物或导电填料复合而成。这些基体聚合物可以是树脂，也可以是橡胶。导电聚合物通常是指分子结构本身或经过掺杂处理之后具有导电功能的共轭聚合物。其中最典型的代表是聚乙炔、聚苯胺、聚吡咯、聚对苯撑等。导电填料主要有两类：一类是抗静电剂，另一类是各种导电材料。抗静电剂大多为极性或离子型表面活性剂，分子结构中含



有亲水基团和疏水基团。由于加抗静电剂的复合材料导电性较差，所以目前普遍利用导电填料制备聚合物基导电复合材料。各种导电填料及其特点见表 4-6。

表 4-6 各种导电填料及其特点

体 系	类 别	品 种	主 要 特 点
碳 系	炭黑	乙炔炭黑 油炉法炭黑 热裂法炭黑	导电性好、纯度高、加工困难 导电性及其他性能较好 导电性差、成本低，常用作增强填料
		槽法炭黑 其他	导电性差、粒径小，可用于着色 共同问题是色彩单调
	碳纤维	聚丙烯腈(PAN)基 沥青基	导电性良好、成本高、加工困难 比 PAN 基碳纤维导电性差、成本低
	石墨	天然石墨 人造石墨	导电性随产地而异、难粉碎 导电性随生产方法而异
金 属 系	金属粉	铜、银、镍、铁、铝等	易氧化变质、银的价格昂贵
	金属氧化物	ZnO、PbO、TiO <sub>2</sub> 、SnO、 V <sub>2</sub> O <sub>5</sub> 、VO <sub>2</sub> 、Sb <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 、In <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 等	导电性较差
	金属薄片	铝箔	色彩鲜艳、导电性好
	金属纤维	铝、镍、铜、不锈钢纤维等	价格昂贵、加工困难、导电性好
其 他		镀金属玻璃纤维、玻璃微珠、云母、碳纤维等	加工时存在变质问题

为了增强树脂与填料的相容性、提高导电性，还开展了金属合金作导电填料的开发应用工作。尤其是一些可与树脂熔融共混的低熔点合金得到迅速发展，如锌-锡合金可用于聚碳酸酯、PBT、ABS 和聚丙烯；锌-铝合金适用于 PEEK。改变合金中两种金属的比例可改变熔融温度，从而适用范围更广<sup>[8]</sup>。

#### 4.3.1.1 制备方法

##### 1) 共混法

聚合物基导电复合材料的制备方法中，使用最早、最普遍的方法是共混法。按共混方式不同又可分为机械共混法、溶液共混法和共沉淀法。

(1) 机械共混法是将导电聚合物和基体聚合物或者基体聚合物和导电填料同时放入共混装置,在一定条件下适当混合。如聚吡咯-聚乙烯(聚苯乙烯)、尼龙6-铜、聚苯乙烯-炭黑、聚乙烯-炭黑等导电复合材料就是用机械共混法制备的。

(2) 溶液共混法是用导电聚合物与基体聚合物溶液或浓溶液混合或与导电粒子混合,冷却或除去溶剂成型。例如以二甲苯为溶剂,N-十八烷基取代聚苯胺与乙烯-乙酸乙烯共聚物(乙酸乙烯基含量为20%)进行溶液共混。

(3) 采用共沉淀法制备导电复合材料的比较少。在文献中曾见,聚吡咯-聚氨酯导电复合材料采用共沉淀法制备。首先用化学氧化法制备聚吡咯细小微粒分散的悬浮液,然后聚氨酯在氯仿中溶解,再用表面活性剂制备水乳液,最后将乳液与聚吡咯悬浮液混合,可得沉淀共混物。

利用共混方法制备的复合材料,导电稳定性主要取决于复合材料中“渗流途径”的变化,而渗流途径的变化则和基体聚合物的热稳定性有关。高温时效结果表明:如果时效时间低于基体聚合物的松弛时间,复合材料的导电性是稳定的;然而当时效时间足够长,在时效过程中出现基体聚合物的分子链松弛时,将导致复合材料结构重排,从而破坏复合材料内部的渗流途径,结果复合材料的导电性明显下降<sup>[9]</sup>。

## 2) 化学法<sup>[10]</sup>

利用化学法制备导电复合材料可分成以下几种。

(1) 聚合物单体和导电粒子混合后聚合成型,如聚烯烃/炭黑导电复合材料。

(2) 非导电聚合物基体上吸附可形成导电聚合物的单体,并且使之在基体上聚合,从而获得导电复合材料。这里发生的聚合反应一般是氧化聚合反应,氧化剂有  $\text{FeCl}_3$ 、 $\text{CuCl}_2$  等。这类材料有聚乙炔/聚乙烯导电复合材料、氯化聚丙烯/聚吡咯导电复合材料、三元乙丙橡胶/聚吡咯导电复合材料。

(3) 两种聚合物单体在乳胶中进行氧化聚合后生成导电复合材料,如聚苯胺/聚吡咯导电复合材料。

### 3) 电化学法

首先利用“浸渍-蒸发法”在金属电极上涂覆一薄层塑料，然后将这一电极作为工作电极放到含有单体的电解质溶液中。由于电解质溶液对基体聚合物的溶胀作用，从而单体有机会扩散到金属电极表面放电。结果从基体聚合物内部开始导电聚合物不断聚合，形成导电复合材料。这一方法已经成功地用于不同基体聚合物，如聚氯乙烯、聚乙烯醇、聚酰亚胺、聚苯乙烯等。

#### 4.3.1.2 导电机理及影响导电性能的因素

##### 1) 导电机理

聚合物基导电复合材料的导电机理十分复杂。导电机理研究相对较成熟的是聚合物/填料类的复合材料。这类复合材料的导电作用通常被认为是以两种形式实现的：①通过导电粒子之间的直接接触而产生传导；②通过导电体之间的电子跃迁，即隧道效应，产生传导。

通常，导电填料加到聚合物基体后不可能达到真正的多相均匀分布，总有部分带电粒子相互接触而形成链状导电通道，使复合材料得以导电；另一部分导电粒子则以孤立粒子或小聚集体形式分布在绝缘的聚合物基体中，基本上不参与导电。但是，由于导电粒子之间存在着内部电场，如果这些孤立粒子或小聚集体之间相距很近，中间只被很薄的聚合物层隔开，那么由于热振动而被激活的电子就能越过聚合物界面所形成的势垒而跃迁到相邻导电粒子上形成较大的隧道电流，这种现象在量子力学中被称为隧道效应；或者导电粒子间的内部电场很强时，电子将有很大的几率飞跃聚合物界面层势垒而跃迁到相邻导电粒子上，产生场致发射电流，这时聚合物界面层起着相当于内部分布电容的作用。这类复合材料的导电机构模型如图4-3。

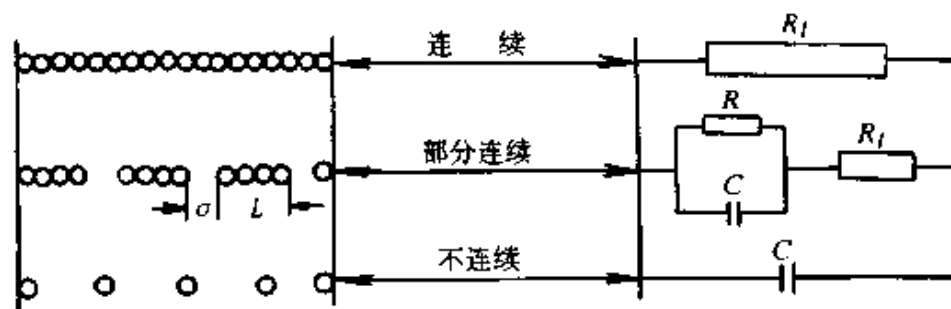


图 4-3 聚合物/填料导电复合材料导电机构模型

## 2) 影响材料导电性能的因素

(1) 导电填料种类、性质及作用的影响。不同导电填料对材料导电性能的影响是不一样的。例如炭黑的结构均一、比表面积大、表面活性基团含量少的品种,制备的复合材料导电性能较好。粒子形状对导电性也有较大影响,一般情况,絮团状粒子优于球状及片状粒子。而当球状填料与片状填料并用时的材料导电性优于单独使用任何一种填料时的导电性,这主要是由于粒子间接触面积增大所致。

此外,导电填料用量与复合材料的导电性有密切关系。大量实验证明:当复合材料中导电填料含量增加到某一临界含量时,体系电阻率急剧降低,电阻率—导电填料含量曲线上出现了一个狭窄的突变区域。在此区域内,导电填料含量的任何细微变化均会导致电阻率显著变化,这种现象称为“渗滤”。导电填料的临界含量称为“渗滤阈值”。在突变区域之后,体系电阻率随导电填料含量变化又趋平缓。

(2) 聚合物种类的影响。聚合物基导电复合材料的导电性随聚合物表面张力减小而升高。对于同一聚合物基体的导电复合材料,其导电性随聚合物粘度降低而升高;而且结晶度越低,导电性能越好。这主要是因为,聚合物粘度低,填料在基体中的分散性较好;而结晶度越小,相对集中在非晶区的填料粒子含量高,从而改善了导电性。

## 4.3.2 其他类型导电复合材料

### 4.3.2.1 层状无机物-聚合物插层导电纳米复合材料

过渡金属氧化物通常作为锂二次电池的电极材料。但是单纯氧化物因氧原子的电负性较大,使锂离子的运动受到一定限制。通过研究发现,层状过渡金属氧化物的层间如果插入聚合物分子,由于分子水平的相互反应,一方面提高了锂离子的扩散能力,另一方面保留了其用于电池电极的其他特性。氧化物片层是以一维纳米尺寸构成的,因此这种材料也常被称为纳米复合材料(参见第7章)。

插入的聚合物可以是导电聚合物(如聚苯胺、聚吡啶等),也可以是非导电聚合物(常用的有聚环氧乙烷等)。它们能提高锂离子的扩散系数,首先是因为聚合物分子插到氧化物层间,扩大了层间距;另

外,像聚苯胺一类的聚合物,其中C—N骨架极性相对较小,从而在锂离子与氧化物间起到了静电屏蔽的作用;同时,导电聚合物也有可能参加电化学氧化还原反应,增加电极的容量。

常用的过渡金属氧化物有 $\text{MoO}_3$ 、 $\text{V}_2\text{O}_5$ ;此外,层状结构的过渡金属硫化物(如 $\text{MoS}_2$ 、 $\text{TiS}_2$ 等)也被用来研制导电性纳米复合材料。这类复合材料的制备方法通常采用插层复合法,是把聚合物通过一定的方法插入到无机物片层中,形成纳米复合材料。可以利用聚合物大分子直接插层,或者聚合物单体插层后再发生聚合反应,进而形成纳米复合材料。这两种方法都在溶液介质中进行,但需要有同时适用于无机物及聚合物的溶剂,因而受到某些限制。此外,有人利用熔融插层的办法来制备纳米复合材料,目前研究的范围主要限于聚合物/粘土纳米复合材料的制备。聚合物/过渡金属氧化物和聚合物/硫化物导电纳米复合材料的制备目前还常用溶液法。

从制备方法来看,一般是把聚合物分子插入到无机物片层间,而且材料中无机物的含量高于聚合物含量,因此,这类复合材料可看做是无机物基复合材料。

目前,国外对于无机物-聚合物插层导电纳米复合材料的研究还处于初级阶段,国内已开始研究。尽管现在还达不到人们预期的效果,但为研究导电性复合材料,特别是制备锂二次电池电极提供了新的研究思路,具有明显的研究价值及研究前景。

#### 4.3.2.2 陶瓷基导电复合材料<sup>[11]</sup>

由纤维、晶须或颗粒增强的陶瓷基复合材料,由于比传统陶瓷更有韧性、更坚固,因此受到广泛重视。这种复合材料具有耐磨、耐腐蚀以及陶瓷的难熔性,再加上导电性,它在先进技术中的运用(如作为电极)潜力巨大。

根据一项开发陶瓷导电复合材料的报道,可以把陶瓷的高韧性、耐磨性和导电性结合起来。这种材料是由氧化物和非氧化物构成的复合系统,一般为 $\text{Al}_2\text{O}_3$ - $\text{ZrO}_2$ - $\text{AlN}$ - $\text{SiC}_w$ -X, X表示添加 $\text{TiB}_2$ 、 $\text{TiC}$ 、 $\text{BN}$ 。这些组分按一定组成混合后进行热压,得到的材料通过实验测量。这类材料可用作阳极材料、发热元件、传感器和断路器,以及用

于在强电流或高温条件下有好的力学性能;此外,还可作一种阳极的基材,用于如氟硼酸电解中氧的放出和氟化物的去除。此外  $\text{Mo}_2\text{Si}$  是一种高温发热体,但极易脆断,可以用  $\text{SiC}$  颗粒和晶须进行复合加以改善。

#### 4.3.2.3 水泥基导电复合材料<sup>[12]</sup>

近年来,国内外对高强度水泥基材料作了大量研究。对这类材料的电、磁、热等功能还提出了要求,如希望用于工业防静电、非金属电热元件和建筑物屏蔽电磁波等工程。详见第 5 章。

#### 4.3.2.4 金属基导电复合材料<sup>[13]</sup>

制备金属基导电复合材料的目的是,在不降低金属材料导电性的同时提高其强度和耐热性能。

铜是导电性较好的材料。为了提高铜的耐热性能,经过各种尝试和努力后发现,在铜中加入  $\text{Al}_2\text{O}_3$  粒子的弥散强化方法制造的新型复合材料,其耐热性能及强度均较高(使用温度可达  $600^\circ\text{C}$ ),而且导电性几乎没有降低,于是很快得到了应用。

另一类导电性材料铝,虽然电导率较高,但强度较低。若采用合金化方法提高强度,会使导电性下降。日本研究开发了挤压成型的方法,在挤压成型过程中将钢丝周围包覆不同厚度的铝,这样既保持了铝的导电性,又提高了材料的强度。

此外,还有在金属中加入碳纤维、硼纤维来制备导电复合材料的,目的也是为了提高耐热性能及强度。

#### 4.3.3 超导复合材料<sup>[14]</sup>

超导体已经成为现代高科技的重要内容之一。它在弱电用途(如计算机的逻辑和存储线路)及强电用途(如电动机、发电机、变压器、无接触转换开关、强磁体等)均有广阔的前景。强电用途所用的超导线材与带材基本是复合材料。因为现有的  $\text{Nb-Ti}$  和  $\text{Nb}_3\text{Sn}$  等低  $T_c$  超导体和正在研制中的氧化物高  $T_c$  超导体都是脆性材料,不能直接制成线材。因此一般都把  $\text{Cu}$  或  $\text{Ag}$  作为基体与制成细丝的超导体复合,以增强超导线材和片材的力学性能与稳定性。同时,超导体要制成细

线(直径小于  $100\text{ }\mu\text{m}$ )是为了使材料的热容足以限制其温度升高,而且超导线体又埋在导热系数高的纯铜(或银)基体中,热沉作用使超导复合线材具有很好的稳定性。另外,由于超导线材很细,载流能力有限,所以需要大量细线与导电性好的铜基体复合,成为实用的超导线(片)材。目前这种线材已大量使用,如医用核磁成像技术中就采用 Nb-Ti/Cu 复合材料浸在液氮中,又如正在设计的磁悬浮高速列车采用  $\text{Nb}_3\text{Sn}/\text{Cu}$  超导复合线材,其最大磁极化强度可达  $12\text{T}$ 。未来的热核聚变反应器中需要更强的磁场强度,估计复合超导材料可以达到所需的指标。

高  $T_c$  氧化物超导体虽然在强电方面应用尚有较大差距,但是  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}/\text{Ag}$  复合材料的研究已经在进行中。已经发现 Ag 的含量能影响铜-氧-钇-钡晶粒的尺寸,同时 Ag 将减少超导材料的孔洞而增加密度。

#### 4.3.4 应用及展望

导电复合材料是由各种材料复合而成,所以可克服单一组分材料在某些方面的弱点而综合利用各组分材料的性能,发展十分迅速。以高分子材料为例,导电性高分子材料目前在国外还处于研究阶段,而聚合物基导电复合材料已开始工业上应用,为电子工业向高、精、尖方向发展创造了良好的条件。例如,导电胶粘剂弥补了传统焊接工艺不适应的高精度集成电路的焊接与修补,具有操作简单、快速等特点。此外,聚合物基导电复合材料在抗静电领域以及电磁波屏蔽、压敏导电胶、自控温发热材料方面的应用也十分普遍。

目前对导电复合材料的研究,主要是提高导电性而降低材料成本,同时开发新的应用领域。例如,有一种特殊填料配制的导电硅橡胶与塑料填银材料相当,而成本却很低廉,被称为划时代的导电橡胶。其电阻率为  $0.5\text{ }\Omega\cdot\text{cm}$ , EMI 屏蔽效果为  $50\text{dB}$ 。另外,用石墨插层化合物和铜组成的导电复合材料,电导率为  $10^6\text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$ ,与铜本身电导率  $5.8\times 10^5\text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$  相当,而它的相对密度仅为  $4.49$ ,为铜的一半。此外,多功能也是导电复合材料的主要发展方向,如前已述及的

陶瓷导电复合材料就兼有导电与力学性能。目前,各国均把导电复合材料的研究作为重点项目,预期这类材料将有更多的应用领域。

## 4.4 磁性复合材料

它是以高分子为基体与磁性材料复合而成的一类复合材料。由于其质量轻、加工容易,并且可以根据需要进行设计等,已越来越引起人们的关注。

### 4.4.1 磁性材料的分类<sup>[16]</sup>

常用的磁性材料主要有铁磁性的软磁材料和硬(永)磁材料。软磁材料的特点是低矫顽力和高磁导率。如果能使材料的磁各相异性常数  $K$  降低,就能使矫顽力降低和磁导率增加。硬磁材料则表现在高矫顽力和高磁能积,希望  $K$  值提高。

除了上述磁性材料外,尚有铁磁材料和反(逆)铁磁材料。铁磁材料中原子磁矩取决于热运动和无序排列,不发生自发磁化现象。反铁磁材料中具有大小相等的相邻原子磁矩,呈反向排列,自发磁化,使总磁矩为零,这两种材料目前实际用途很少。

### 4.4.2 磁性复合材料种类及性质

磁性复合材料有几种组合:①无机磁性材料(包括金属和陶瓷)与聚合物基体构成的复合材料;②无机磁性材料与低熔性金属基体构成的复合材料;③有机聚合物磁性材料与聚合物基体构成的固态复合材料;④以无机磁性材料与载液构成的液态复合材料——磁流变体。其中无机磁体-聚合物基复合材料应用较多。

#### 4.4.2.1 无机磁性材料与聚合物基体复合材料

由于一般无机磁性材料,特别是陶瓷磁体需要烧结成型,因此形状复杂、精度要求高的物件的制造难度很大,而且陶瓷磁性材料性脆,容易断裂。如果以无机磁性材料的粉末或纤维与聚合物复合,则很容易加工成形状复杂的磁性物件,不仅具有韧性,甚至呈橡胶弹性状态。尽管这种磁性复合材料的磁性能低于烧结和铸造的单质磁体



(一般要低 25%~50%),但是从生产和使用角度来衡量仍有很大的优越性,足以弥补磁性能的损失。

### 1) 聚合物基磁性复合材料的组分<sup>[16]</sup>

(1) 无机磁性功能体。早期的磁粉为氧化铁( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ )和  $\text{AlNiCo}$  合金,后来发展了  $\text{Sm-Co}$  系磁体。近年来开发了新型稀土永磁材料系列,并得到很快的发展,其中包括稀土金属间化合物(如  $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_2$ 、 $\text{Nd}(\text{Fe},\text{Mn})_{12}\text{N}_2$  等)、 $\text{Th}_2\text{Mn}_{12}$  型稀土材料和各相异性  $\text{NdFeB}$ 、 $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_3$  材料以及纳米晶交换耦合材料等各种永磁材料。

(2) 聚合物基体。磁性复合材料的聚合物基体分为橡胶类、热固性树脂类和热塑性树脂类三种。橡胶类基体包括天然橡胶与合成橡胶,以后者为主。这类基体主要用于柔性磁体复合材料,特别在耐热耐寒的条件下用硅橡胶作基体是最合适的。热固性树脂一般用环氧树脂,目前添加多硫化合物对环氧树脂进行改性,提高了加工稳定性和磁性能。热塑性树脂中绝大多数均可作磁性材料基体,而且对磁性能影响不大,但对力学性能、耐热性、耐化学性等有影响。最常用的热塑性基体是尼龙 6。其他高性能热塑性聚合物如 PES、PEEK、PPS 等,虽然能提高磁性复合材料的综合性能,但由于价格高、成型困难而很少使用。另外一些通用塑料,如 PE、PVC、PMMA 等亦可使用,该类基体价格便宜且容易加工,但耐温性较差。

### 2) 成型技术

橡胶体系采用常规的混炼工艺,即将磁粉作为填料加入生胶,合并压成胶片后再模压硫化成型。热固性树脂基则用常规方法在未凝胶状态下与磁粉湿混,并模压固化成型;亦可将磁性材料(包括颗粒与纤维)制成预成型体,放入模具后用树脂传递模塑法(RTM)成型。热塑性树脂基的成型方法较多。例如用粉状树脂与磁粉混合,再模压或压延成型;也有用双螺杆挤出机挤出并切粒后再模压或注射成型;较新的方法是原位成型,即将聚合物单体在活化处理的磁粉表面上聚合,成为磁粉颗粒包裹聚合物的微球,然后按需要热压成型,这种工艺具有磁粉在聚合物基体中分散均匀的优点,目前尚在开发中。

磁粉经表面处理可以提高填充率,并使之分布均匀和增加与基体间的粘接力,同时也有助于磁粉在极化条件下取向,从而改善磁性能。表面处理方法很多,常用的方法是在磁粉表面涂硅烷偶联剂、钛酸酯偶联剂和表面活性剂等,有时也涂覆聚合物或金属及其化合物,在采用稀土系列磁粉时,表面处理能改善其抗氧化性。

### 3) 材料性能与填充磁体含量的关系

低填充量的颗粒状磁性材料填充的磁性复合材料,其相对磁导率 $\mu_r$ 与填充磁体的体积成正比,即

$$\mu_r(V) = 1 + AV$$

式中:  $A$  是依赖于磁性材料性能、形状和填充量的系数;  $V$  是磁性材料填充的体积分数。

对于球形粒子来说,  $A = 3$ , 即

$$\mu_r(V) = 1 + 3V$$

随着填充比例的增加,磁导率明显偏离线性。相对磁导率与磁性填充物的体积分数可用二次方程表示:

$$\mu_r(V) = 1 + BV^2$$

式中  $B$  为磁感应强度。

对于填充两种或两种以上不同尺寸磁粉及不同尺寸分布和形状的混杂磁性复合材料,如果其粒子形态相似而磁性能不同,其相对磁导率 $\mu_r$ 与各磁性材料体积分数 $V_i$ 的关系可表示为

$$\mu_r(V_1, V_2) = 1 + B_1 V_1^2 + B_2 V_2^2$$

#### 4.4.2.2 无机磁性材料与液态物质构成的复合材料

一般用铁磁金属的球形颗粒或铁氧体颗粒(粒径为  $0.01 \mu\text{m} \sim 10 \mu\text{m}$ )与载液物质(如硅油、煤油或合成油等稳定性好、无污染和不易燃烧的液体)复合成液态悬浮体;同时还加入一定的稳定剂来防止颗粒沉降或团聚。稳定剂的分子结构一般具有与磁性颗粒亲和或钉扎的基团,另一端是容易分散在载液中的长链基团。这样就构成了一种特殊的复合体系——磁流变体。磁流变体和电流变体的功能相似,即在

外场(前者为磁场,后者为电场)作用下能迅速改变其流变性质(表现为粘度的变化)。电流变体(ERF)要在高电压场工作,因此绝缘与防护是重要问题。磁流变体(MRF)的高磁场则容易操作,同时 MRF 的流变剪切力比 ERF 大一个量级,动力学和温度稳定性也比 ERF 好,受到机械和自控领域的重视。磁流变体在中等磁场的作用下粘度系数可增加两个数量级,在强磁场作用下则可成为无法流动类固体状态,外加磁场消除后立即恢复原状,因此具有重要的应用价值。

#### 4.4.2.3 纳米晶复合磁性材料

纳米晶复合磁性材料是近年才发展的新型高性能磁性材料。它是以纳米晶态的硬磁相和软磁相构成的复合材料。例如以  $\text{Sm}_2\text{F}_{17}\text{N}_3$  作为硬磁相,以  $\text{Fe}_{65}\text{Co}_{35}$  作为软磁相。由于掺入了部分软磁相,在成本上也可降低。

#### 4.4.3 磁性复合材料的应用

##### 1) 永磁性复合材料的应用

上述各种永磁材料与聚合物(或低熔点金属)构成的复合材料具有成型方便和有复杂精密构形的特点,目前已大量用于各种门的密封条和搭扣磁块,如常用的橡胶基磁性复合材料。各种磁性玩具等低档用品和永磁电动机、微波铁氧体器件、磁性开关、磁浮轴承和电真空器件等高技术用途也在开发之中。此外,用于信息记录的磁记录材料(磁带、软磁盘等)要求较高的剩磁和矫顽力,同时为了使材料满足记录密度高、噪声低及有高强度、柔韧性和表面光滑的要求,必须采用聚合物基永磁性复合材料。它是用超细铁氧体磁粉(使之有小的磁畴)和聚合物基体复合后再涂覆在聚酯薄膜及基片上制成。

##### 2) 软磁性复合材料的应用

软磁性材料要有低矫顽力和高导磁率,并尽量减小导磁率随频率提高而迅速下降的效应,因此要求软磁性片材厚度低而电阻率高。这正是聚合物基磁性复合材料发挥特长之处。因为聚合物基复合材料容易压延成强度好的薄片;同时聚合物基体是电绝缘材料,与导电的无机磁性材料复合后能大大提高电阻率,由于绝缘的聚合物包裹了磁体

颗粒，电涡流损耗得以大大降低。这些特点表明，用这种材料制造低频(或工频)中小型变压器铁心是最适合的，不仅效率高(铁心损耗为12 W/kg)，而且温升很低。

### 3) 吸波材料的应用

在国防科学中隐身技术很重要。隐身技术中的关键材料是吸波(雷达电磁波)材料。聚合物磁性材料特别适合作为吸波材料，这是主要的用途。吸波材料与聚合物基体构成涂料或者与其他有吸波功能的增强体(如碳纤维、碳化硅纤维)和树脂基体构成兼有吸波和结构功能的复合材料。

吸波材料的电磁性能可用复数介电常数  $\epsilon^*$  和复数磁导率  $\mu^*$  来表示，即

$$\epsilon^* = \epsilon' + i\epsilon'' = \epsilon'(1 + i\operatorname{tg}\delta_\epsilon)$$

$$\operatorname{tg}\delta_\epsilon = \epsilon''/\epsilon'$$

式中： $\epsilon' = \operatorname{Re}\epsilon$ ； $\epsilon'' = \operatorname{Im}\epsilon$ ； $\delta_\epsilon$  为损失角。

$$\mu^* = \mu' + i\mu'' = \mu'(1 + i\operatorname{tg}\delta_\mu)$$

$$\operatorname{tg}\delta_\mu = \mu''/\mu'$$

式中： $\mu' = \operatorname{Re}\mu$ ； $\mu'' = \operatorname{Im}\mu$ ； $\delta_\mu$  为损失角。

当电磁波透入材料内部，材料内部的各种吸收机制发挥作用。但是入射到材料表面上的能量能否透入材料内部，多大比例的人射波能量可以透入材料，完全取决于材料与自由空间界面上的输入波阻抗。只有当材料与波的传播空间阻抗匹配或接近匹配时，入射电磁波能量才透入材料或较多地透入材料中传播或被吸收。

在材料充满半无限空间的理想情况下，阻抗完全匹配的条件为  $\epsilon' \approx \mu'$ ，且  $\operatorname{tg}\delta_\epsilon \approx \operatorname{tg}\delta_\mu$ 。因此在保持复数介电常数和复数磁导率实部和虚部分别相等的条件下如果能增加这些参数的值，即可降低入射波的反射系数，提高材料的吸波性能。

对于聚合物材料而言，导电聚合物属电损耗型，某些金属有机聚合物则属于电磁双损耗型。一般来说，具有半导体和强磁性的材料都有利于电磁波的吸收。因此用这些材料与粘接的基体组合的复合材料

具有吸波的功能。

#### 4) 磁流变体复合材料的应用

如前所述,磁流变体是能在调节外界磁场的情况下迅速改变粘度,甚至由液态变为固态的复合材料。利用这种功能磁流变体可在机械传动以及自动化控制系统中,特别是在机敏和智能系统中用作智能阻尼执行机构的关键材料。目前已经试用于车辆的刹车、传动耦合机构中,它与原有的机械摩擦式刹车和离合器相比,传动效率大大提高,而且操纵平稳、精确。特别是正在试验中的车辆智能阻尼,可以使车辆在崎岖不平的道路上行驶时根据路况自动调节阻尼,使之不发生颠簸。类似的用途正在开发之中。

#### 5) 磁性复合材料其他潜在应用前景

除了上述已经开发和正在试用中的磁功能复合材料外,还可利用复合效应中非线性的乘积效应开发磁致伸缩复合材料、磁光复合材料以及其他与磁性能有关的功能复合材料。具体原理见本章 4.1.1.2 及表 4-2。

### 4.5 摩擦功能复合材料

摩擦功能复合材料是具有高摩擦系数或低摩擦系数的复合材料。前者称摩阻复合材料,要求复合材料既有良好的耐磨性,又有较高的摩阻性,尤其能在较高温度的环境下使用。后者称减摩复合材料,要求材料既有高耐磨性又有一定的减摩要求。

#### 4.5.1 摩阻复合材料<sup>[19-22]</sup>

有些场合高摩擦是必要的,否则机械或车辆不能及时停止运动或改变运动速度和方向。

摩阻复合材料用在各种运输工具(如汽车、火车、飞机等)及机械设备的制动器、离合器及摩擦传动装置的制动件。为了保障制动系统及摩擦传动系统可靠,对摩阻复合材料提出很高的要求:

(1) 具有足够而稳定的摩擦系数,静、动摩擦系数之差要小,摩擦系数基本不随外界变化;

- (2) 具有良好的导热性、较大的热容量和一定的高温机械强度；
- (3) 具有良好的耐磨性和抗粘着性，且不易擦伤对偶件表面，噪音、振动要小；
- (4) 原材料来源充足，制造工艺简单，造价低。

摩阻复合材料的种类很多。大体上分为金属基、聚合物基及陶瓷基复合材料三类。

#### 4.5.1.1 金属基摩阻复合材料

金属基摩阻复合材料的基体主要有铜基及铁基。在基体粉末中加入减摩剂及增摩剂，均匀混合后压制成型或加压烧结而成，是一种粉末冶金材料。金属基体是承受变形和磨损的工作面，也是摩擦热散出的主要通道，决定摩阻材料的强度、耐磨性和热稳定性。减摩剂可提高摩阻材料的抗擦伤性和耐磨性。常用的减摩剂有：低熔点金属(Pb、Bi、Sb等)、金属硫化物( $\text{MoS}_2$ 、 $\text{WS}_2$ 、CuS等)、金属磷化物、石墨、滑石粉等。增摩剂可增大摩擦系数，应具有高硬度和良好的高温稳定性。主要有金属化合物及陶瓷粉末类。

铁基摩阻复合材料的摩擦系数大、耐热性好、强度高，但易与偶件表面粘着，摩擦系数的稳定性不好。主要用于制作干摩擦下的摩擦片。铜基摩阻复合材料的摩擦系数较小，但比较稳定，且导热性好、耐磨性较高，故用于轻载的干摩擦和油润滑介质的摩擦条件。最近报道，以陶瓷颗粒与铝复合材料制成的轻质刹车部件及活塞中环槽部位等取得了良好的效果<sup>[16]</sup>。

#### 4.5.1.2 聚合物基摩阻复合材料

聚合物基摩阻复合材料一般以酚醛树脂、橡胶改性剂为基体材料，以石棉纤维、表面处理过的玻璃纤维、钢纤维及有机纤维(如芳纶)为增强材料，加入一定量改善摩擦和耐磨性能的调节剂后模压粘接成型。早期多用石棉纤维为增强材料，基体的酚醛树脂首先通过改性来增加耐热性、降低脆性及增强共混效果。一般采用腰果壳油及油脂改性酚醛树脂，也用铝酚醛，还有新酚醛树脂、呋喃树脂、三聚氰胺甲醛树脂等。此外也可在树脂中加入橡胶来降低脆性。

由于石棉材料可致癌并造成环境污染，因此无石棉增强摩阻材料

得到很大的发展。已经开发出天然纤维(如云母纤维)、玻璃纤维、钛酸钾纤维、碳纤维、芳纶及其浆粕等增强摩阻复合材料。例如用碳纤维增强腰果壳改性酚醛树脂,再辅以减摩剂和增摩剂,制成的摩阻复合材料在高温下具有良好的抗衰减和恢复性。

#### 4.5.1.3 碳基摩阻复合材料

碳基摩阻复合材料即碳纤维增强碳质基体的复合材料。它是唯一能在极高温条件下使用的摩阻复合材料,用于高速喷气式飞机的刹车片,不仅能承受高速摩擦所产生的高温,而且密度仅为 $1.7\text{ g/cm}^3 \sim 1.8\text{ g/cm}^3$ ,比其他材料轻很多。这种复合材料采用碳毡或三维编织物制成预形体,再经气相浸渗工艺渗入碳质基体而构成。目前已经规模生产并使用在军用飞机和大型客机上。

#### 4.5.2 减摩复合材料

有些场合低摩擦是必要的,可以减小摩擦力引起的能耗及摩擦热造成的材料性能恶化。

减摩复合材料一般用于重载荷、低转速,需要干摩擦或水润滑的场合。其优点是摩擦系数小、磨损率低,而且对摩的金属轴不易磨损,一般不需要润滑油脂。按摩擦类型可分为自润滑减摩复合材料及水润滑减摩复合材料。

##### 4.5.2.1 自润滑减摩复合材料<sup>[23~29]</sup>

自润滑减摩复合材料是指不用润滑油脂或流体介质润滑,材料与金属对摩时自身就有很低的摩擦系数和很好的耐磨性的复合材料。主要是一些聚合物基复合材料,如以尼龙、聚醚醚酮为基体,其中添加减摩耐磨助剂如 PTFE、石墨等,有时与增强材料并用,以提高力学性能及耐磨性。该材料能够自润滑,是由于磨损初期在对摩面上形成了一层稳定而连续的转移膜,改变了磨损的方式,减小了继续磨损的可能性。XPS 研究表明,在摩擦时产生的 PTFE 转移膜具有多层结构,且转移膜的第一层与基材(多为钢或铝)的粘接性良好,说明两者之间有化学键的作用。对于高极性聚合物如 PA、PMMA 等,转移膜受摩擦时形成自由基和相互作用的影响。

### 1) 尼龙基减摩复合材料

尼龙有优良的摩擦磨损性能，用增强材料和摩擦改性剂改性后，可得到很低的摩擦系数和很好的承载能力，是一种良好的自润滑复合材料。用玻璃纤维和聚对羟基甲酸酯填充改性的尼龙 6，在加入聚四氟乙烯、石墨或二硫化钼后，由于固体润滑剂与增强材料具有良好的协同效应，其耐摩擦磨损性能和力学性能都有很大改善。有人研究了尼龙+35%硫化铜和用 25%CF 增强的材料的摩擦磨损性能。没有纤维增强时磨损率降低是由于硫化铜软化和对摩面分散所致。加入纤维后，纤维支撑了大部分载荷，在纤维和对摩面间形成高压应力场，尼龙和硫化铜发生分解，生成的铜、硫酸酯、羧酸等可以与铁化合成硫酸亚铁和硫酸铁等，通过 S、O 与尼龙中的氢形成氢键，提高了复合材料转移膜与钢材的粘接性。转移膜覆盖了对摩面上的凹坑，从而减少了微切割作用，降低了磨损。其他分解产物如硫酸酯等也提高了转移膜之间的结合力。

### 2) 高性能聚合物基减摩复合材料

在聚酰亚胺中添加 PTFE、石墨或二硫化钼可以得到高强、耐高低温，有优良摩擦磨损性能的自润滑复合材料。

聚醚醚酮(PEEK)具有强度高、电绝缘、抗蠕变、耐化学腐蚀、抗辐射及抗磨损等优异的性能。近年来，聚醚醚酮及其复合材料的摩擦磨损性能受到国际上诸多研究者的关注，逐渐用作自润滑材料。对短切玻璃纤维和碳纤维增强聚醚醚酮复合材料的磨损性能进行了研究，发现与钢对磨时，纯聚醚醚酮的耐磨性要好于其他常用热塑性工程塑料，且其耐磨性随结晶度和分子量增大而提高。如果再加入碳纤维且其体积含量超过 10% 时，耐磨性大大提高，摩擦系数却有所降低。当加入 15% 聚四氟乙烯时，可得到很低的摩擦系数，在 5%~40% 时，比磨损率较小。该复合材料在低于聚醚醚酮玻璃化温度(约 150°C)时保持良好的摩擦磨损性能，可以用作减摩材料。如果与液晶高分子 TLCP/PEI 共混，可以得到高温下使用的减摩耐磨材料。通过等离子体处理来提高聚醚醚酮及其复合材料的粘接性，能提高摩擦性能。用氩气等离子体表面处理 PEEK 及其复合材料后，摩擦系数



和比磨耗率都有较大下降。用 SEM 研究摩擦碎片, 用 DSC 研究处理后样品的结晶度以及用 FTIR 研究热降解方式, 表明等离子体处理后, PEEK 发生了交联并提高了碳纤维增强复合材料的粘接性能, 从而提高了摩擦磨损性能。

### 3) 碳纤维作为减摩剂的复合材料

碳纤维增强复合材料具有优良的摩擦磨损性能。碳纤维是当前主要减摩剂的优选材料。系统研究了高强、高模量碳纤维增强热固性树脂和热塑性树脂的摩擦磨损性能。在与钢干摩时, 任意取向的短切纤维既减小了摩擦系数, 又降低了磨损率。纤维取向对减摩性有很大关系, 当纤维取向于对摩面的法平面方向时, 复合材料的磨损率最小。其减摩机理不同于石墨、二硫化钼等在对摩面上形成固体润滑膜, 主要有以下两种情况:

(1) 纤维露在对摩面上, 承受了部分载荷, 因此摩擦系数一般为定值, 而且磨损率减小的程度也几乎与基体无关;

(2) 纤维磨平了对摩面, 减小了局部应力。

碳纤维增强复合材料减摩性能良好的多为脆性树脂基体, 如环氧、不饱和聚酯树脂。反之, 对于韧性树脂基体来说, 碳纤维的增强降低了复合材料的韧性及伸长率, 所以耐磨性变差。

自润滑复合材料还包括复合镀层。例如在金属表面镀镍时, 用化学镀的方法将聚四氟乙烯、二硫化钼粒子连同镍一起镀成一层复合膜, 该膜具有很好的自润滑性。

#### 4.5.2.2 水润滑减摩复合材料<sup>[30-33]</sup>

水润滑减摩复合材料主要用于摩擦面有水存在的环境中, 如水冷却的热轧钢机及水中用的电机等, 一般为纤维增强热固性树脂复合材料。主要原因是热固性树脂脆性大, 在对摩面上很难形成完整的转移膜, 干摩擦时摩擦系数较大; 有水润滑时, 对摩面上形成一层水膜, 将摩擦副隔开, 同时水降低了摩擦副的表面温度, 也减小了摩擦和磨损。

英国生产的 Ferobestos 是一种广泛使用的石棉增强甲酚甲醛树脂层压材料。用它加工的滑动轴承件在水润滑下具有很高的承载能力和减摩抗磨性。由于石棉纤维有致癌问题, 同时该层压材料工艺复杂,

我国用线形苯酚甲醛树脂和棉纤维辅以减摩抗磨助剂，以通用纤维模塑料的生产工艺配制成棉纤维增强酚醛模塑料的水润滑轴承材料(FM)。它与 Ferobestos 性能的比较如表 4-7 所示。

从表 4-7 可以看出，除冲击强度外两种材料的力学强度没有明显差异。而从摩擦系数和磨痕宽度来说，FM 料的减摩抗磨性优于 Ferobestos 材料。这与棉纤维更容易被水润湿，从而在摩擦面上形成较完整的水膜有关。因此 FM 是一种优异的水润滑减摩抗磨材料。由于棉纤维耐热性差，该模塑料在热水环境中难以应用。有人以廉价的沥青基碳纤维为增强材料，以耐热性酚醛环氧树脂为基体，采用传统模塑料成型工艺，制备出既有较高耐热性又有良好减摩耐磨性的碳纤维增强环氧模塑料(CREP)<sup>[14,15]</sup>。它与 FM 材料性能比较如表 4-8 所示。

表 4-7 FM 和 Ferobestos 性能比较(试样厚度为 6.7 mm)

性能	FM	Ferobestos	性能	FM	Ferobestos
相对密度	1.42	1.64	冲击强度(kJ/mm <sup>2</sup> )	9.26	24.1
吸水性(% ,600 h)	1.76	1.39	布氏硬度 HB	280	296
马丁耐热(°C)	148	149	摩擦系数	0.136	0.157
抗压强度(MPa)	108	129	磨痕宽度(mm)	5.51	6.64
静弯强度(MPa)	84.5	104			

表 4-8 CREP 与 FM 性能比较(试样厚度为 10.0 mm)

性能	CREP	FM	性能	CREP	FM
抗弯强度(MPa)	88	89	布氏硬度 HB	450	210
弯曲模量(GPa)	66	—	马丁耐热(°C)	200	160
抗压强度(MPa)	188	165	摩擦系数	0.125	0.125
冲击强度(kJ/m <sup>2</sup> )	6	10	比磨耗率(mm <sup>3</sup> /N·m)	$5.0 \times 10^{-8}$	$9.8 \times 10^{-7}$

从表 4-8 可以看出，CREP 除冲击强度稍低外，其他性能均有所改善或相当，特别是耐热性和耐磨性明显提高，可望在热水润滑滑动轴承件上得到应用。

## 4.6 阻尼功能复合材料

随着现代科学技术的发展,对振动、冲击、噪声的控制日趋重要。例如,机械运行速度的提高要产生强烈的振动和噪声,从而会干扰自控系统、降低仪表测量精度或引起疲劳损伤甚至疲劳破坏。因此,减振降噪技术及其相关材料受到了普遍重视。

按不同原理,减振控制分为被动控制和主动控制。被动控制包括材料和结构的阻尼,通过将振动能量衰减或转化成热能、机械能等达到减振降噪目的;主动控制一般由传感器和驱动器与一个反馈回路构成,既能感知环境的变化又能通过反馈电路作出响应,减少或消除受振动结构的应力,达到抑振目的。具有阻尼作用的被动控制大致有几种:①粘贴或涂覆减振材料;②用减振合金或复合材料制造结构体;③附加机械减振器;④改变结构体刚性。阻尼减振是比较简单、有效的方法,应用很广泛。本节主要讨论被动控制中的阻尼功能复合材料。

### 4.6.1 复合材料的阻尼性能

当材料受到力的振动波作用时将消耗弹性能量。阻尼性能用来描述材料消耗的能量。材料阻尼性能的优劣可用比阻尼系数、损耗角正切( $\tan \delta$ )对数衰减比和品质因数的倒数( $Q^{-1}$ )来评价。

不同的材料阻尼性能各异。对于金属或合金材料,阻尼机理可以分为缺陷阻尼、热弹性阻尼、磁阻尼和粘性阻尼。后三种阻尼是由外部环境引起的。缺陷阻尼包括点缺陷阻尼、位错阻尼、晶界阻尼和界面阻尼。无机非金属材料中,除石墨是由于内部特殊的晶体结构而表现为高阻尼外,一般均呈现高强、高刚、低阻尼的特性。

复合材料具有单一材料没有的综合特性,如高比强度、高比刚度等。在工程应用中若要获得优良阻尼效果,材料阻尼层不但要有高损耗因子,还要有高弹性模量。模量越大,阻尼效果越好<sup>[7]</sup>。然而,随着材料阻尼的增加,其刚度总会下降。所以,要求高刚度、高阻尼的综合性能,复合材料是最佳选择。阻尼功能复合材料主要有聚合物基和金属基阻尼复合材料。

#### 4.6.1.1 聚合物基阻尼复合材料的阻尼性能<sup>[34~36]</sup>

聚合物基复合材料涉及到阻尼和模量与温度、频率相关的问题。图4-4(a)示出两种聚合物基复合材料,即尼龙纤维增强氯丁橡胶(CR)和聚酯纤维(PET)增强氯丁橡胶复合材料内耗( $\tan\delta$ )与温度的关系,图(b)示出原材料的 $\tan\delta$ 与温度的关系。

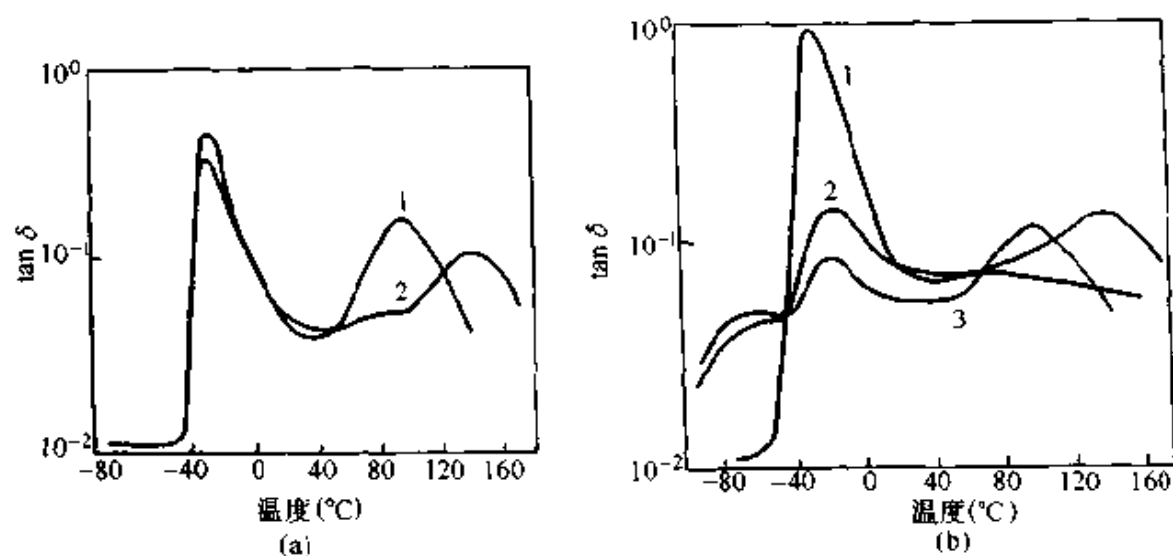


图4-4 不同复合材料和不同原材料 $\tan\delta$ 与温度的关系

(a) 不同复合材料 $\tan\delta$ 与温度的关系

(b) 不同原材料 $\tan\delta$ 与温度的关系

1—尼龙/氯丁橡胶 2—聚酯/氯丁橡胶

1—氯丁橡胶基体 2—尼龙6 3—聚酯

复合材料的阻尼行为(内耗)系由基体的贡献和相间界面的贡献构成。一般情况下增强体贡献很小,可以忽略。例如,对于平纹织物复合材料,振动能量的损耗主要体现在三个方面:一是交织纤维束在弹性变形过程中相对变形阻力的影响;二是纤维间粘滞力作用;三是聚合物基体层对振动的滞后阻尼效应。聚合物基体含量增加可以提高阻尼性能作用。若采用高阻尼聚合物作基体,对材料阻尼的提高也有明显效果。

对于高聚物,阻尼行为与振动频率、温度密切相关。图4-5为SA-3型阻尼材料的阻尼性能与频率的关系。典型聚合物的粘弹性在不同温度下分为玻璃态、高弹态(橡胶态)、粘流态。在玻璃态和橡胶态时聚合物的内耗很小,只有在玻璃化转变区,许多被冻结的链段开

始解冻而发生高弹形变时，消耗了能量，出现了内耗，即产生阻尼作用。

如果聚合物基体交联密度降低或添加适当的填料，会减少分子链段的运动阻力。当材料受到外力作用时，会有更多的分子参与构型转化，使链段内摩擦运动增加，吸收外界能量；同时，由于链段运动自由度增大，也加剧了聚合物分子与填料间的相互作用。这两种运动的作用提高了材料的力学损耗，阻尼增大。

要取得良好的阻尼效果，必须研制出在所需温度、频率范围内具有宽温域、宽频带、高内耗阻尼的材料。一般聚合物材料内耗峰的温度范围很狭窄，不能作高要求的工程阻尼材料，必须采取多种途径来拓宽材料阻尼温度，提高损耗因子值。采用纤维或粒子增强的复合材料是一种有效的方法。

#### 4.6.1.2 金属基阻尼功能复合材料<sup>[37,38]</sup>

金属基复合材料(MMC)具有密度小、强度和刚度高的特性，是发展高强度、高刚度、高阻尼而密度较小的结构与阻尼功能一体化新型材料的惟一理想选择。

事实上，多数的金属基复合材料都具有比基体合金材料稍好的阻尼性能。原因可归结为第二相的加入增加了基体中的位错密度等晶体缺陷，第二相本身有更好的阻尼性能，以及两相结合界面吸收振动能量等。但是金属基复合材料的阻尼性能仍处于较低的水平，室温时大多处在比阻尼系数小于1%的低阻尼范围，远不能适应尖端领域的应用要求。

提高或改善金属基复合材料的阻尼性能可以采用以下方法。

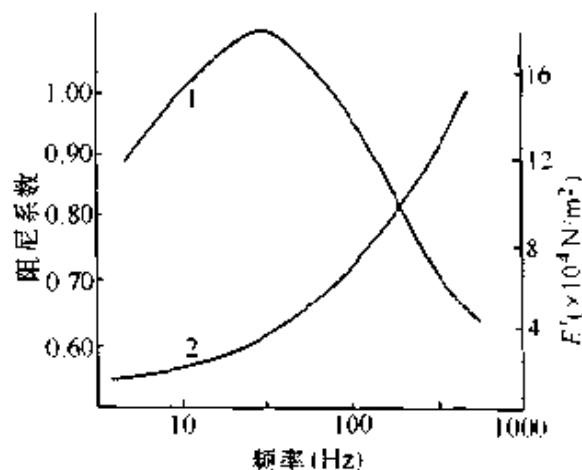


图 4-5 SA-3 型阻尼材料的阻尼性能与频率的关系

1—阻尼曲线 2—模量曲线

### 1) 用高阻尼基体金属

选择阻尼性能好的金属作为制备金属基复合材料的基体, 如 Zn-Al、Mg-Zr 等, 将它们与常用的增强剂(碳纤维、石墨纤维等)复合。此类复合材料中, 阻尼性能由基体金属提供。以 Zn-Al 合金为基体, 以石墨纤维、碳纤维、颗粒和晶须等为增强物的金属基复合材料, 由于 Zn-Al 合金的阻尼产生于两相的塑性流动, 增强物的加入不会改变这种情况, 所以此类复合材料的阻尼性能和力学性能都达到较高水平。

### 2) 用高阻尼增强物

因为纤维的弹性模量通常远大于基体和复合材料的弹性模量, 应变能主要集中在纤维上, 所以纤维对复合材料阻尼性能的贡献是主要的。采用石墨颗粒作为高阻尼增强物的作用, 是与铸铁中石墨片变形吸收振动能量的作用一样, 把片状石墨加到 Al 或其他金属基体形成的金属基复合材料中可大大提高阻尼性能。例如用 SiC 颗粒和石墨颗粒混杂的方法可以制备刚度和阻尼俱佳的复合材料。此类混杂复合材料的阻尼由石墨颗粒贡献, 刚度主要由 SiC 颗粒决定。

### 3) 设计高阻尼界面层

金属基复合材料的阻尼性能与其实际界面层的性能有关。根据界面层阻尼理论, 一定厚度的强结合界面层本身的阻尼性能对复合材料的阻尼有极大影响; 而弱结合界面层, 其内发生的微滑移对复合材料的阻尼做出更多贡献。

另外, 金属基复合材料的阻尼性能也受频率和温度的影响。

目前对金属基复合材料阻尼的研究仍处在早期阶段。多数研究结果认为, 适用于 MMC 的阻尼机制包括点缺陷弛豫、位错阻尼、晶界阻尼、热弹性阻尼和各种形式的界面阻尼, 通常只有一两种阻尼机制是主导的, 是综合了应变振幅、温度和频率的影响。多数研究者认为, 基体位错阻尼和界面阻尼是最重要的。

#### 4.6.1.3 金属与聚合物叠层阻尼功能复合材料

对于金属与聚合物叠层板的阻尼性能研究也很多。例如, 芳纶纤

维增强铝合金层压板 (ARALL) 以及维尼纶纤维增强铝合金层压板 (VIRALL) 的阻尼性能比铝板、铝合金板的阻尼性能要好。

根据阻尼消振原理, 具有夹芯阻尼层结构的阻尼性能优于单一材料结构的阻尼性能。在 VIRALL 叠层板中, 环氧树脂有很高的振动衰减损耗因子, 对维尼纶纤维/环氧树脂层 (VFRE) 的阻尼贡献较大。同时因维尼纶本身的粘弹性, 使 VFRE 层具有较高的阻尼性能。另外, 铝合金板与 VFRE 层复合, 使 VIRALL 层板的振动能向热能的转换途径增多, 如 VFRE 层的粘弹性行为、纤维与树脂的界面内摩擦、VFRE 层与 Al 层的界面作用、材料的非均匀性引起的应力变化等等。

#### 4.6.2 阻尼复合材料展望

目前, 减振材料应用的领域包括汽车、家用电器、建筑、机械和舰船等工业并正在扩大应用范围。阻尼功能复合材料在以下方面需进一步研究。

(1) 阻尼能力预报模型需完善。因为复合材料结构受组成材料及工艺等条件影响较大, 如何在模型中引入或考虑这些因素是需要研究的课题。

(2) 对界面效应的研究。不同增强相与基体相间界面对复合材料阻尼性能有很大影响, 但对此研究尚不深入。

(3) 阻尼功能复合材料的设计。根据实际要求设计出优化的阻尼材料也是今后面临的问题之一。

(4) 计算机辅助设计。计算机的应用已很普及, 但当前尚缺乏用微机系统进行高阻尼功能与高性能结构协调统一的分析。

总之, 复合材料内部阻尼受以下几方面因素影响: ①基体材料、增强材料的性能及配比; ②增强材料相的尺寸(粒径、长径比、长度等); ③增强材料的取向、铺设方式; ④增强相的表面处理方法, 从而构成不同的界面。另外, 荷载及环境因素(如循环荷载次数、加载频率和温度)也会影响阻尼。在设计时要综合考虑这些因素。

## 4.7 其他功能复合材料

### 4.7.1 热功能复合材料

热功能复合材料主要包括热适应复合材料、耐烧蚀耐热复合材料和自熄阻燃复合材料等。这类功能复合材料在某种特定场合下能起到其他材料所不能替代的作用。

#### 4.7.1.1 热适应复合材料

热适应复合材料(或称热匹配复合材料)是通过对复合材料组分的选择和含量比例的设计,而具有适合要求的热膨胀系数和热导率的一种复合材料。例如,碳化硅的热膨胀系数(CTE)为  $2.8 \times 10^{-6}/K \sim 4.9 \times 10^{-6}/K$ ,而铝的CTE为  $22.3 \times 10^{-6}/K$ 。以这两种材料进行复合并改变其体积分数则可使相应的复合材料在一定范围内变化,如图4-6所示。热导率也能以同样的方式调整。此外,如果采用一维或二维的功能体,还可以通过取向排列使复合材料出现热膨胀和热导行为的各向异性,以满足某一给定方向的要求。

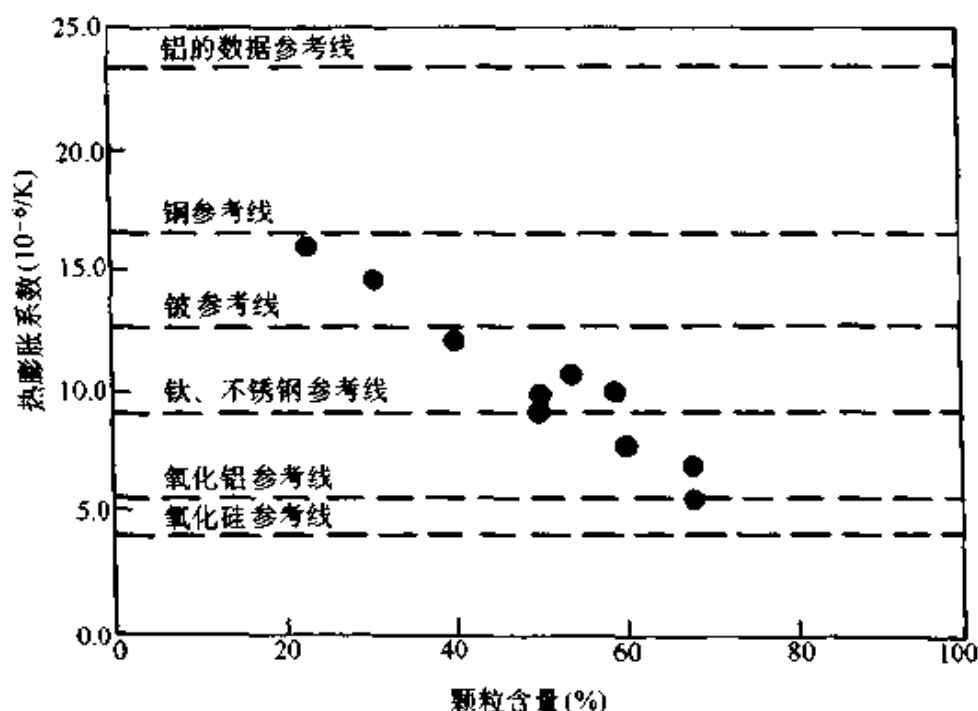


图4-6 碳化硅粒子增强铝的热膨胀系数与粒子含量的关系



热适应复合材料已在航天器、汽车和电子器件中获得应用。21世纪还会在微电子器件中起重要作用。这是因为随着信息的高速发展,大规模或超大规模集成芯片的集成度越来越大,不可避免地产生由于电功率损耗的发热,而温升导致对温度敏感的芯片失效。因此,电路外部必然需要封装材料,通过传导来散热或通过热沉作用使温度降低。虽然寻找热导率高的金属并非难事,但是对封装材料,还要求其同时满足与电路的硅片及陶瓷基片热膨胀系数相匹配的条件,避免因热失配导致芯片破裂损坏。由于相匹配条件的限制,选材的难度很大。图4-7示出各种材料的比热导率(热导率/密度)和热膨胀系数的关系<sup>[40]</sup>。图内深色带为能与硅片热膨胀系数相匹配的范围,其中的

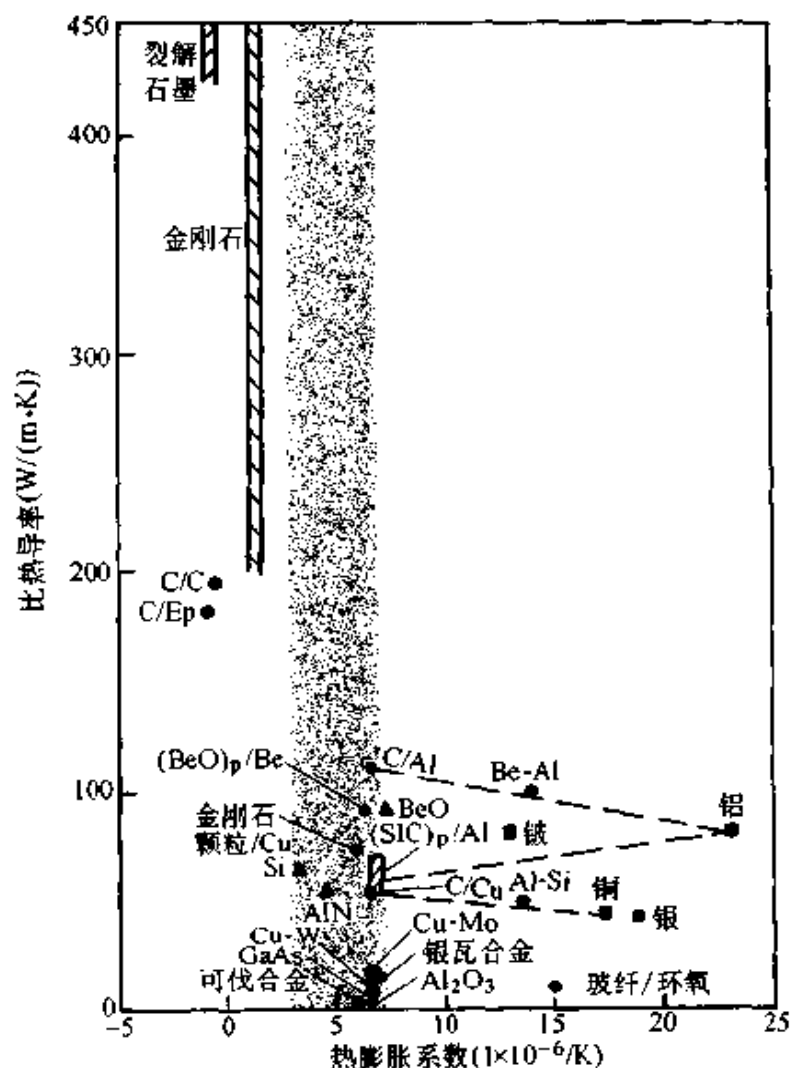


图4-7 各种材料的比热导率与热膨胀系数的关系

小方框为 SiC 颗粒增强 Al 复合材料的热适应性能区。可以看出,一些复合材料如碳纤维/铜、碳纤维/铝、金刚石颗粒/铜、氧化铍颗粒/铍和碳化硅颗粒/铝均能较好地满足要求。但从成本、工艺、密度和毒性等因素综合考虑,碳化硅颗粒应是首选对象。

#### 4.7.1.2 耐烧蚀耐热复合材料

在某些特殊情况下,要求材料能经受高热流的冲刷,以保护内部装置。在高温高压气流冲刷下,烧蚀耐热复合材料发生热解、气化、熔化、升华、辐射等作用,通过材料表面的质量迁移带走大量热量,达到耐高温的目的,从而对内部材料起到防护作用。例如导弹、飞船和航天飞机,再入大气层时都处于严重的气动加载和气动加热的环境中,温度急剧升高。飞船的返回舱和航天飞机的鼻锥最高温度分别为  $1\,800^{\circ}\text{C}$  和  $1\,650^{\circ}\text{C}$ ，“双子星座”飞船和“阿波罗”飞船的总加热量分别为  $1.49 \times 10^5 \text{ kJ/m}^2$  和  $5.06 \times 10^5 \text{ kJ/m}^2$ 。因此解决“热障”技术问题是研制导弹和航天飞行器的关键。

耐烧蚀复合材料按其作用机制可分为升华型,如碳/碳复合材料升华温度达  $3\,600^{\circ}\text{C}$ ; 熔化型(碳纤维增强石英)和碳化型(碳纤维增强酚醛树脂)。也有按密度来分类的。密度大于  $1.0 \text{ g/cm}^3$  称高密度型,如上述以碳纤维增强各种基体的复合材料; 小于此界限的称低密度型,即用中空填料(如中空玻璃珠、陶瓷珠等)与酚醛、有机硅树脂复合的材料,其密度可根据要求在  $0.2 \text{ g/cm}^3 \sim 0.7 \text{ g/cm}^3$  之间变化。

高密度耐烧蚀复合材料中目前以碳/碳复合材料的耐烧蚀性能最好,可耐受高达  $10\,000^{\circ}\text{C}$  的驻点温度,在非氧化气氛下其温度可保持到  $2\,000^{\circ}\text{C}$  以上,已成功地用在导弹鼻锥、航天飞机头锥和机翼前缘、火箭发动机喷管喉衬等部位。碳/石英复合材料用于要求较低的场合; 碳/酚醛复合材料用于烧蚀较缓和的头锥裙部。低密度耐烧蚀材料用于返回式飞船的热防护蒙皮罩上。

#### 4.7.1.3 自熄阻燃复合材料

聚合物基复合材料已大量用于建筑、车、船和客机的内装饰结构上。但是多数聚合物是可燃的,而且产生有毒烟雾,因此自熄阻燃功能是关系人身安全的重要问题。这种复合材料常作为面层,与结构型

复合材料的夹层复合在一起,火焰到此面层时难燃,由于分解降温或生成玻璃状熔融隔膜起绝热作用,仅产生少量低毒气体。自熄阻燃复合材料多用酚醛、脲醛等难燃聚合物作为基体,添加硼酸盐、水合氧化铝等无机材料作为分解吸热材料,与玻璃粉、陶土、碳酸钙等不燃填料构成。目前正在研制效率更高的阻燃复合材料,如添加能捕获聚合物燃烧所产生的自由基而使反应终止的阻燃剂等。

#### 4.7.2 光功能复合材料

光功能复合材料目前仅涉及透光功能复合材料、选择滤光复合材料、光致变色复合材料和利用非线性乘积效应以光为激发源而得到的光-电阻、光-磁等一系列复合材料。前三类复合材料已经实用。

##### 4.7.2.1 透光功能复合材料

温室栽培要求轻质、高强、透光度好的透明板,这一类功能复合材料得以发展。它是以玻璃纤维和透明聚合物复合而成的材料。透光度取决于基体本身的透光度和基体与玻璃纤维之间折光指数的匹配(要求折光指数相近)。当前以廉价的不饱和聚酯为基体的透光板产量较大,但此基体仅能和中碱玻璃纤维的折光指数相匹配,强度性能较差,且不能透过紫外线。用丙烯酸类聚合物为基体,虽然成本较高但能与无碱和中碱玻璃相匹配,且紫外线透过性能好,耐老化、耐水,耐磨性能也较好,有竞争优势。这类复合材料除大量用于温室顶板外,也可用于建筑物采光、工业防护罩、照明灯具挡板等,但要求增加阻燃的措施。

##### 4.7.2.2 选择滤光功能复合材料

这种功能复合材料是以透明的聚合物、玻璃、单晶和玻璃陶瓷为基体,并以各种带颜色的微粉均匀分散其中而成的。如果带色微粉粒度在  $5\text{ }\mu\text{m}$  以下而又能与基体相容,则可使复合材料带有微粉的颜色,它能吸收该颜色的补色,让此颜色的光波通过而起到滤光作用。另外也有用两层金属反射膜与透光介质层进行叠层复合而成的干涉式带通滤光复合材料。这些复合材料主要在光学系统中作为滤色片。

##### 4.7.2.3 光致变色复合材料

这种复合材料能在光激发下产生变色作用。光致变色主要有三个

过程：激发过程、形成色心过程和消除色心的脱色过程。

复合材料的基体一般为玻璃，加入某些氧化物复合。例如硅酸盐玻璃与 0.1%  $\text{Ce}_2\text{O}_3$  和 1%  $\text{MnO}_2$  复合，并在还原气氛下进行处理，即形成具有光致变色的复合材料。其机理为：在紫外光的激发下，首先产生  $\text{Ce}^{2+}$ ，它又激活  $\text{Mn}^{2+}$ ， $\text{Mn}^{2+}$  成为色心而使玻璃变为暗色，一旦激发光不存在时则产生可逆作用而褪色。其他氧化物如  $\text{CdO-B}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$  体系亦有同样的效应。此外卤化银微小晶体与玻璃复合也有光致变色作用，原因是晶体在光的激发下状态发生改变，形成色心。这种复合材料已大量用于制造变色眼镜。

### 4.7.3 声功能复合材料

声功能复合材料包括吸声降噪复合材料、声纳复合材料、抗声纳复合材料和声学器材用复合材料等。

吸声降噪复合材料除了材料本身具有对声波振动的高阻尼吸收的作用外，还需要一定的结构和形状配合，使声波产生相移干涉而衰减。

声纳复合材料基本上是压电功能复合材料。在水介质中能感受声波的压力而产生电流而作为声纳接受器，或对材料施加高频电流使之产生声频或超声频振动而作为声纳发送器。抗声纳复合材料是在水介质中吸收声纳波而起隐身作用的一种橡胶-填料材料，主要用于潜艇外侧。这种吸声纳效果来自材料与结构的协同作用，但由于在水介质中具有良好的吸声频带宽度，同时还承受很大的流体静压力，因此在选材和吸声纳器件的构形设计上难度较大。

声学器材用复合材料主要为扬声器(喇叭)，目前用碳纤维与纸浆复合可以制成音质优良的扬声器，用于高品质音响系统。

## 4.8 机敏复合材料与智能复合材料

### 4.8.1 机敏复合材料简介

科学技术的发展对材料提出了更高的要求。人们希望能对材料成

品和结构在使用过程中实施动态监控,并且希望材料能针对其所处环境的变化做出适当反应,从而提高材料在使用中的生存性和支持性。

70年代末80年代初,美国为了提高军用飞行器的质量可靠性、使用过程中的可生存性和可支持性,首次提出了“smart”,机敏材料一词由此产生。机敏材料是具有感知周围环境变化且能针对这种变化做出适当反应的材料,即机敏材料具有自诊断功能、自适应功能、自修复或自愈合功能<sup>[41]</sup>。

机敏材料不是一种单纯的材料,而是两种和两种以上功能材料的组合,这类材料往往以复合材料或复合结构的形式存在。机敏复合材料是机敏材料的主要成员。

同机敏材料一样,机敏复合材料也可按其对外界刺激的反应方式不同分为主动式(active)和被动式(passive)两大类。

被动式机敏复合材料对外界的刺激直接作出反应,不依赖辅助系统判断。例如,氧化锌变阻器在遭受高电压的闪电击打时电阻值会陡然下降,电流就通过氧化锌变阻器顺利到达地面,不至于引起变阻器的过热烧毁,并且这种电阻的变化是可逆的。这类材料对外界的反应建立在其结构和成分与外界影响因素之间的固有关系上,反应的程度、速度都已作决定。被动式机敏复合材料的机敏性往往对应于复合材料复合效应中的非线性作用原理,如PTC材料的电流—电压非线性变化,另外还有压电非线性、光学非线性、弹性非线性等。这种非线性现象来自材料复合产生的相乘效应、共振效应、诱导效应、系统效应等,其中应用较多的是相乘效应。

主动式机敏复合材料能由传感元件的信号判断出结构的工作状态、环境作用情况或所受刺激的历史,然后根据判断结果采取相应的措施。例如,电控汽车悬挂系统中用压电传感器来探测公路路面情况。信号经处理装置传输到执行系统,该系统主动作出反应,对车身悬挂系统进行调整,以适应不规整的路面,使汽车平稳行驶。它与被动式机敏复合材料的区别主要在于对外界刺激所作反应的可控性。机敏材料不一定仅仅接受环境的作用,而且可连续监测环境的变化,并作出预警告。主动式机敏材料是一个系统,其功能类似于人体对外界

作出的主动反应，需要有收集信息的“神经元”、分析信息的“大脑”、执行反应的“肌肉”以及联接的“神经网络”。在机敏材料中，这四个要素分别是传感器、中央处理机、执行器及通信网络。所以，主动式机敏复合材料比被动式机敏复合材料功能更好，当然从安装到使用也更复杂。图 4-8 为机敏复合材料结构示意图(虚线以内为机敏复合材料,以外为材料外部)，有以下主要组成部分。

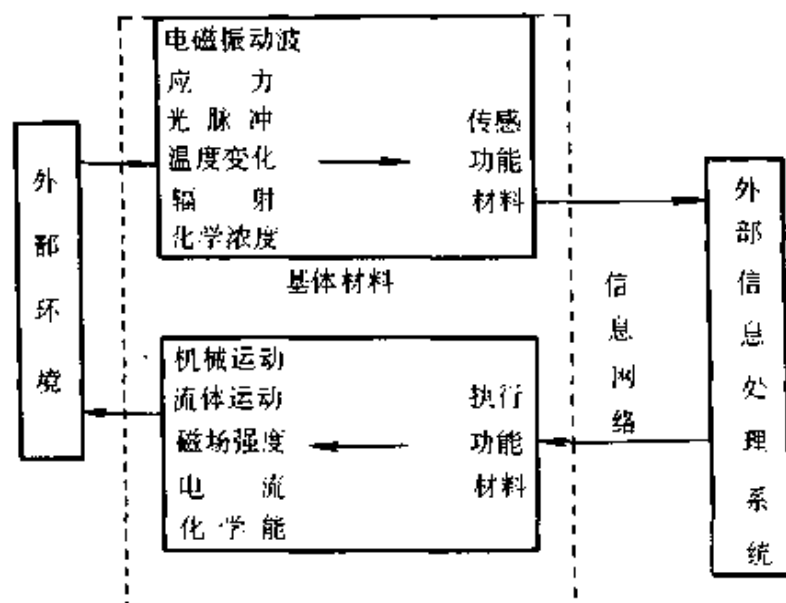


图 4-8 机敏复合材料结构示意图

### 1) 传感材料

目前常用的有压电材料(包括压电晶体、压电纤维、压电陶瓷和压电聚合物等)、光纤材料(包括光强调制型、相位干涉型、偏振型和少模型等)和微芯片等。前两种传感材料容易埋入基体进行复合，特别是光纤，不仅体积小、重量轻，而且灵敏度高、动态范围大、能抗干涉等。而芯片虽然灵敏但有布线问题，复合工艺较难，而且基体固化时的收缩会导致芯片损坏，所以只在特殊情况下使用。

### 2) 执行材料

目前可供选择的执行材料有形状记忆合金(包括 Ni-Ti、Fe-Mn-Si、Ni-Al-Mn 等体系)、场致伸缩陶瓷(包括电致伸缩和磁致伸缩)、电流变体(包括无水电流变体、复合型电流变体和单向电流变体等)和压电材料(包括压电晶片、压电纤维、压电陶瓷和压电聚合物等)。形状

记忆合金适合在低频信号下使用,而且响应慢,不宜实时控制,但形变量大且价格便宜。场致伸缩陶瓷适合于高频信号,响应快,能实时动作,但变形量小,其中电致伸缩陶瓷能耗小,磁致伸缩需要较高的功率驱动。电流变体是能在外场作用下粘度迅速可逆变化的有机高分子悬浮体系,能耗很低,响应也很快(毫秒级),价格低廉,但长期稳定性较差。压电材料中以压电陶瓷和压电聚合物较合适,但前者在高温环境中易发生相变而且滞后性大,后者不能用于高温且动作幅度小,但柔软易复合。

### 3) 信息处理系统

用专用芯片硬件能够满足机敏材料的要求。芯片以外接为宜,不必埋入基体中,以免在固化时受到损坏。

## 4.8.2 机敏复合材料的研究现状及应用

机敏复合材料的独特性能及发展潜力引起了各国的重视,大量的人力、财力、物力投入机敏复合材料的开发及应用上,尤其近10年发展更快。目前,机敏材料主要在以下领域得到开发及应用:航空航天材料及结构、混凝土材料与结构、生物材料等领域。在这些领域中,机敏复合材料具有“在位”监测功能、自动适应功能、自动修补功能。按功能不同,目前已进行研究和初步应用的机敏材料有以下几大类。

### 4.8.2.1 自诊断机敏复合材料

所谓自诊断,即材料通过自身物性的变化反映外界环境对材料的作用情况,并作出材料安全与否的判断。若处于危险状态,则发出警告,往往通过材料颜色的变化、声学 and 电学等信号的变化反映出来。这种机敏材料可用于大坝等大型建筑,也适用于飞机结构的受载安全指示。

目前自诊断复合材料主要有三类,即导电式、光纤埋置式和压电式自诊断复合材料。

#### 1) 导电式自诊断复合材料<sup>[42]</sup>

这类复合材料的增强相往往是导电纤维,或者是导电纤维和其他纤维混杂使用;基体材料主要是聚合物和水泥、混凝土、玻璃等无机材料。外界对材料的作用通过材料导电性能的变化反映出来。当材料

即将失效时,其电阻或电导有一个突变,从而达到预警目的。

在此研究领域中,用碳纤维、导电碳化硅纤维和导电聚合物作为复合材料的导电性能引入相。这些导电材料和基体材料的相容性较好,制得的复合材料具有优良的力学性能,但基体材料的性能和结构容易受到外界因素的影响。研究重点在于弄清材料的机敏性能与外界作用因素、材料本身结构变化之间的关系,解决其稳定性和准确性问题,以保证这类机敏复合材料诊断的有效性。

### 2) 光纤埋置式自诊断复合材料<sup>[42~44]</sup>

光纤在复合材料中起传感器的作用。根据不同的需要可以得到光纤温度传感器、光纤应变传感器等。它们对温度、应变等物理量进行全面、持续地监测。例如,美国曾利用接触式光纤和埋入式光纤成功地对一栋面积为 1 500 m<sup>2</sup> 的五层楼建筑进行结构振动情况、混凝土固化、缺陷定位等方面的监测。

由于光纤较粗、表面积较少,与基体材料之间不能形成良好界面,所以直接埋置于基体材料中将会影响材料的力学性能。改善光纤与基体材料之间的界面性能,用尽量少的光纤充分反映材料的变化情况,是这类材料的研究重点。研究表明,在光纤表面加涂层有助于问题的解决。

### 3) 压电式自诊断复合材料

前面已阐述过压电复合材料的制备方法和原理。压电复合材料在自诊断方面的应用类似于导电复合材料,通过力转换成电信号来反映材料的受力情况。此外,压电复合材料也具传动功能,因此可以同时实现传感和传动的功能,也就是同时具有自诊断和自适应功能。

#### 4.8.2.2 自适应或自调节机敏复合材料

自适应或自调节功能就是材料对外界的刺激作出相应反应的功能。

##### 1) 机敏形状记忆复合材料<sup>[45~48]</sup>

形状记忆复合材料是由形状记忆合金、形状记忆聚合物的纤维或颗粒与聚合物基体或金属基体复合而成。研究较多的是 Ti-Ni 形状记忆合金纤维增强复合材料。材料受热后,增强相因为马氏体相变而欲



恢复到原来形状，于是在材料内部产生应力场，加以利用可提高材料的强度。形状记忆复合材料也可以在材料的精密结合及牢固方面得到应用。

形状记忆复合材料设计和使用时需要考虑形状记忆材料与基体材料的匹配问题，如热膨胀系数、界面应力等。可以在形状记忆材料表面加涂层来改善复合材料的界面相容性。

## 2) 智能窗<sup>[49]</sup>

通过光能—电能之间转换，形成能屏蔽光线的大型透明窗口或能够显示亮度和色彩的显示屏幕，这就是智能窗。这里的光能—电能转换能力来自机敏复合材料中的  $\text{TiO}_2$ 、 $\text{WO}_3$  等光电转换功能微粒，它们分散在聚合物胶体中形成薄膜。

## 3) 机敏阻尼复合材料

用形状记忆合金和压电陶瓷传感器与树脂基体复合能制造用于阻尼的机敏复合材料。当振动波传到材料时，其中的传感单元立刻给出信号，通过外部的信息处理系统向形状记忆合金通电使之发热，温度变化必然导致形状记忆合金变形，由于周围树脂的约束使材料整体刚度发生变化，于是材料受振动波作用的模态改变起了阻尼的作用(如图4-9)。另外，电流变体也有很好的阻尼作用，特别是作为可调阻尼减振器使用时，将此材料加在汽车悬挂弹簧板内，可以根据路面情况实时调整簧板刚度和阻尼。

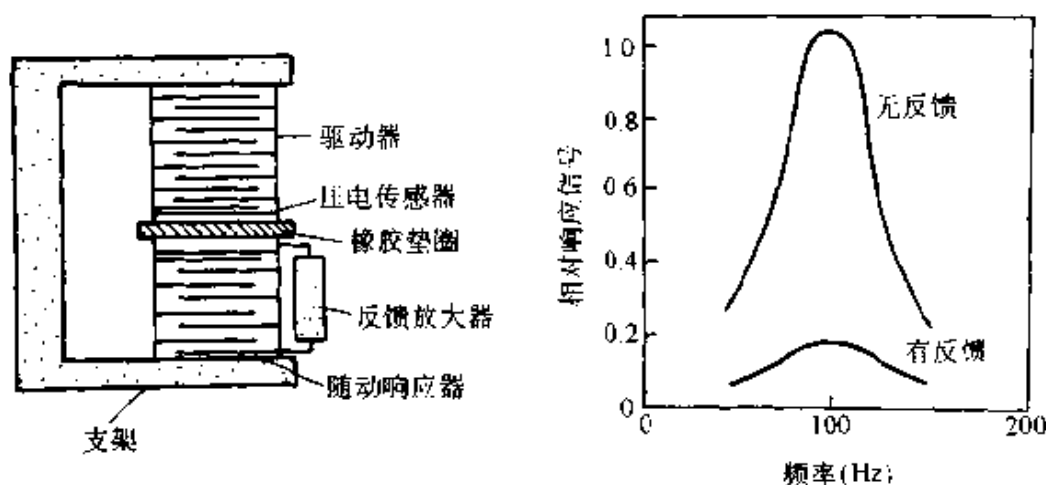


图4-9 机敏阻尼复合材料的作用

#### 4.8.2.3 自愈合或自修复机敏复合材料<sup>[50]</sup>

这类机敏复合材料也是仿生材料，其功能类似于人体组织的伤口愈合。材料受到损伤时自身迅速作出反应，在损伤部位形成保护层或自动修复。这方面的研究尚未充分开展，但其发展前景十分广阔。

研究思路有两种。一种着眼于材料内部损伤的修复。如将中空纤维埋设在复合材料中，纤维中预先灌入液态物质，当复合材料受到外力作用产生微裂纹时，纤维内的液体就释放出来并在微裂纹处固化补强。另一种着眼于材料表面的自愈合。例如钛铝合金是高温发动机用的重要高强材料，高温下氧化皮层容易裂开和脱落，在材料中加入一些物质，在表皮产生裂纹时，这些物质能及时扩散入表层的裂纹伤口内充填裂纹并逐渐隆起，形成致密的抗氧化层来保护材料的内部。

研究自愈合或自修复复合材料关键在于修补材料到达损伤点的瞬时性及修补性，所以修补材料的选择和纤维网络的布置是十分重要的，这也是目前研究的难点。

#### 4.8.2.4 智能复合材料

机敏复合材料可以看做是智能复合材料的低级形式。在机敏材料基础上增加了自决策作用的材料可视为智能复合材料。是在外部信息处理系统中增加了人工智能的软件系统，使执行材料的动作达到优化状态，即人工智能的专家系统要对信息进行分析评价，根据实时情况给出最佳控制条件，发出指令传达到执行材料使之动作。当今信息技术高度发展，想达到此目的并非难事，但是反过来应对智能复合材料中各组分性能的要求大幅度提高，同时组分的组合配合形式也极为重要。因此要实现真正的智能化还有大量工作要做。

#### 4.8.3 机敏复合材料的发展方向和前景

机敏复合材料的研究刚刚起步，但前景十分美好，具有巨大的开发潜力，也同时存在大量问题。它的发展需要综合结构材料和功能材料的优势，需要吸收微电子学及微机械工学的设计思路，并与分子生物学、仿生学同步发展。从比较成功的机敏复合材料来看，材料内部结构的纳米周期化和相变储能以及外能调谐诱导机制的发掘，将是机

敏材料发展的关键。21 世纪机敏复合材料的研究有以下几个方向。

(1) 非线性物理现象的开发。即材料复合效应的开发,尤其是共振效应、诱导效应及系统效应的开发。

(2) 机敏复合材料向智能化发展。这类材料应对环境变化有更高的灵敏度,并且作出反应。改变一项或多项性能,在高效反馈系统的作用下,其机敏性随时间的响应不断加强,具有类似于人的大脑的完善功能并能作出优化和选择的能力。

(3) 材料内部结构周期的纳米化。目前大多数机敏复合材料的机敏效应来自于材料内部的纳米尺度。尤其是电子陶瓷材料,其中许多非线性现象都来自于复合材料内部纳米尺度的特殊微区。著名物理学家 De Broglie 认为,如果材料内部周期缩小到 10 nm 以内,则电子的输送会由粒子性转变成波动性,这时就可以独立地控制振幅、波长、相位。可以预言,纳米复合材料将是智能材料设计的有效途径之一。

(4) 自执行效果诱发机制和驱动能量的存储化。机敏复合材料自适应、自修复和自诊断等功能的实现,需要信息收集机制、信息传送机制、信息反馈机制和执行机制。这些机制的实现需要能量。在能量驱动下,物质状态才能发生变化。诱发启动内能的方法有光、电、声、磁以及电磁波等。通过机电耦合来实现能量转换。人们期待不久的将来,材料内部能够储存高密度的能量,使用时一个刺激信号就能将能量调到所需部位。

## 参考文献

- 1 Suchtelen J V. Multifunction effects in composite materials. Philips Res Report, 1972, 27: 28
- 2 Newnham R E, et al. Connectivity and piezoelectric-pyroelectric composites. Mater Res Bull, 1978, 13: 525 ~ 536
- 3 张勇,等. 压电复合材料. 压电与声光, 1997, 19(2): 19
- 4 Gururaja T R, et al. Electronic ceramics(ch.2,3). New York: 1987
- 5 Newnham R E, et al. Composite piezoelectric sensors. Ferroelectric, 1984, 64: 151
- 6 Janas V E, et al. Novel processing of 1-3 piezoelectric ceramic/polymer compo

- sites for transducer applications. *J Am Ceram Soc*, 1995, T8(11): 2 945
- 7 Zhang Q M, et al. Piezoelectric tubes and tubular composites for actuator and sensor applications. *J Mater Sci*. 1993, 28: 3 962
  - 8 王宏军. 国外粉末导电填料聚合物导电复合材料近期研究开发概况. *化工进展*, 1990(6): 36
  - 9 陈祥宝. 导电聚合物复合材料发展. *工程塑料应用*, 1993, 21(4): 50
  - 10 马永梅, 谭晓明, 谢洪泉. 聚苯胺导电聚合物复合材料进展. *材料导报*, 1998, 12(4): 65
  - 11 黄钺 摘译. 导电陶瓷复合材料. *有色稀有金属国外动态*, 1997(11): 8
  - 12 叶青, 张泽南等. 掺碳纤维水泥基复合材料的物理性能研究. *混凝土与水泥制品*, 1995, (3): 43
  - 13 于春田. 金属基复合材料. 北京: 冶金工业出版社, 1995: 167
  - 14 Chawia K K. *Composite materials: Science and Engineering*. New York: Springer, 1987: 165
  - 15 郑强等. 聚合物基永磁材料研究进展. *功能材料*, 1998, 29(6): 561
  - 16 李国栋. 磁性材料, 自然科学年鉴. 上海: 上海翻译出版公司, 1987
  - 17 张茂润. 工艺参数的控制对液体磁性材料-铁磁流体性能的影响. *功能材料*, 1996, 27(4): 238~331.
  - 18 陶婉蓉, 吴叙勤, 张元民. 高性能聚合物基复合材料. 上海: 上海科技出版社, 1989
  - 19 毕静波, 杨树才, 孙希泰. 汽车摩阻材料综述. *材料导报*, 1996(6): 16
  - 20 M O 理查德逊. 聚合物工程复合材料. 北京: 国防工业出版社, 1988
  - 21 Gopal P, Dharani L R, Blum F D. Load, speed and temperature of a carbon fiber reinforced phenol friction materials. *Wear*, 1995, 181~183, 913
  - 22 隋刚, 徐定宇. 塑料摩擦材料研究进展. *工程塑料应用*, 1998, 5: 28
  - 23 Bahadur S, Gong D, Anderegg J W. Studies of worn surface and transfer film formed in sliding by Cu filled and carbon fiber reinforced nylon against a steel surface. *Wear*, 1995, 181~183, 227
  - 24 Voss H, Friedrich K. On the wear behaviors of short fiber reinforced PEEK composites. *Wear*, 1987, 116: 1
  - 25 Lu Z P, Friedrich K. On sliding friction and wear of PEEK and its composites. *Wear*, 1995, 181~183: 624
  - 26 Zhang R J, Hager A M. Study on tribological behaviors of plasma-treated PEEK

- and its composites. *Wear*, 1995, 181~183: 613
- 27 Lancaster J K. The effects of carbon fiber reinforcement on the friction and wear of polymers. *J Appl Phys*, 1968, 1(2): 549
  - 28 Giltrow J P, Lancaster J K. The role of the counterface in the friction and wear of carbon fiber reinforced thermosetting resins. *Wear*, 1970, 16: 359
  - 29 Sherwood D T. Properties and use of "FEROBESTOS". *Industrial Lubrication and Tribology*, 1970(10): 273
  - 30 邱明恒, 关绳武, 孙曼灵, 等. 棉纤维酚醛塑料作水润滑轴承材料. *工程塑料应用*, 1989, 1: 31
  - 31 杨安乐. 碳纤维增强环氧模塑料的研究. *工程塑料应用*, 1998, 3: 5
  - 32 杨安乐. 沥青基碳纤维增强环氧模塑料的摩擦磨损系数. *机械工程材料*, 1998, 6: 13
  - 33 Saunio A P. Dry sliding wear of discontinuously reinforced aluminum composites reviews and discussion. *Wear*, 1995, 189: 195
  - 34 Michio A, Toru N, Satoshi M. Dynamic moduli for the short fiber CR composites. *J Appl Poly Sci*, 1984, 29(2): 661
  - 35 姚立宁. 平纹织物复合材料的振动能. *固体力学学报*, 1995, 16(1): 70
  - 36 黄微波, 战凤昌. 聚氨酯阻尼材料动态力学性能的研究. *高分子材料科学与工程*, 1992, 8(4): 42
  - 37 张小农, 吴人洁, 张荻. 高阻尼金属基复合材料的发展途径. *材料工程*, 1997(9): 34
  - 38 张小农, 吴人洁, 张荻. 金属基复合材料的阻尼性能和机制. *机械工程材料*, 1996, 20(6): 1
  - 39 Adams R D. Damping in composites. *Mater Sci Forum*, 1993, (119~121): 3
  - 40 Zweben C. Advances in composite materials for thermal management. *JOM*, 1998, 50(7): 47
  - 41 强锡富. 传感器. 北京: 机械工业出版社, 1994
  - 42 毛起超, 赵斌元, 等. 水泥基碳纤维复合材料压敏性的研究. *复合材料学报*, 1996, 13(4): 8
  - 43 Kalamkarov A L, Liu H Q. Experimental and analytical studies of smart composite. *Composites, Part B, Volume Date*, 1998, 29B(1): 21~30
  - 44 Peter L F, et al. Performance and health monitoring of the stafford medical building using imbedded sensors. *Smart Mater Stru*, 1992, (1): 63~68

- 45 Berman J B, White S R. Theoretical modelling of residual and transformational stress on SMA composites. *Smart Mater Stru*, 1996, 5(6): 731~743
- 46 Wei Z G, Tang C Y, Lee W B, et al. Preparation of a smart composite material with TiN/Cu shape memory particulates in aluminum matrix. *Mater Lett*, 1997, 32 (5, 6): 313~317
- 47 王震, 吴建生, 等. 形状记忆合金丝增强复合材料的热机特性——智能复合材料研究. *复合材料学报*, 1997, 14(4): 52~56
- 48 Hamada K, Lee J H, Mizauchi K, et al. Thermo-Mechanical behaviors of TiNi shape memory alloy fiber reinforced 606/aluminum matrix composite. *Metall Mater Trans A*, 1998, 29A(3A): 1127~1135
- 49 李卫华, 等.  $\text{CeO}_2\text{-TiO}_2$  复合纳米晶多孔膜的光电化学行为. *应用化学*, 1998, 15(4): 17~20
- 50 李建保, 黄勇, 等. 国家自然科学基金'95 智能材料研讨会论文集, 1~5

## 第5章 水泥基复合材料

吴科如

水泥基复合材料是由水硬性凝胶材料与水发生水化、硬化后形成的硬化水泥浆体作为基材，与各种无机、金属、有机材料所组成。长期以来，由硅酸盐水泥、水、砂和石组成的普通混凝土是在建筑领域中最广泛使用的水泥基复合材料。随着我国城市现代化、农村城镇化以及开发海洋和地下空间等的发展，普通混凝土的性能远不能满足现代建筑对它所提出的要求。因此，各国在改善混凝土的性能、开发其功能等方面进行了大量的研究工作，水泥基复合材料取得了重大的进展。

### 5.1 高性能混凝土

水泥基复合材料中应用量最多的是混凝土。由于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，不仅要求混凝土具有高的强度，而且还要求混凝土具有高的弹性模量、高密实度、低渗透性、高耐化学腐蚀性、高耐久性和便于施工。在1990年首次提出高性能混凝土(High Performance Concrete, HPC)这个名词。

综合各国学者的意见，可以认为，高性能混凝土技术特性在于高密实性。因此，它应具有高抗渗性(高耐久性的关键性能)，高体积稳定性(低干缩、低徐变、低温度应变率和高弹性模量)，适当的高抗压强度，良好的施工性(高流动性、高粘聚性、自密实)。应当指出，虽然高性能混凝土是由高强混凝土发展而来，但不能将它们混为一谈。因为混凝土的性能既包括力学性能，也包括非力学性能。高强混凝土虽然

有很高的强度，但不能满足高性能混凝土拥有的非力学性能。高性能混凝土比高强混凝土具有更有利于工程长期安全使用与施工的优异性能，它将比高强混凝土有更广阔的应用前景。

### 5.1.1 工艺原理与配制技术<sup>[1]</sup>

#### 1) 工艺原理

混凝土可视为由硬化水泥浆体与集料组成的两相复合材料。集料是非连续相，而水泥浆体是集料的胶结材料。高性能混凝土不仅要具备高的强度，而且应具备高密实性和高体积稳定性。这些性能都取决于胶结材料与集料之比和该两相材料各自的质量。通常情况下，干燥的级配良好的粗、细集料混合体的空隙率约为 21%~22%，要配制密实的混凝土，这些空隙就需由胶结材料填充。但考虑到施工工作性的需要，水泥浆体积至少应占 25%，若使强度、工作性和体积稳定性能达到最佳的均衡，水泥浆体积以 35% 为宜。

在配制高性能混凝土时必须掺加活性细掺合料，它可起到增宽粒径范围的作用。由于活性细掺合料具有相当的火山灰活性，从而提高了混凝土的密实性，这样对提高强度及后期强度十分有利；同时有些活性细掺合料还具有减水效果，可减少混凝土的用水量或有利于改善混凝土的工作性。配制时应将水灰比与基材密实度两个要素结合起来考虑。有的学者建议，在设计高性能混凝土配合比时，宜采用水灰比和水胶比（水/水泥 + 活性细掺合料）两个参数来控制并表征高性能混凝土的性能，水灰比与水胶比对高性能混凝土各有用途和意义。

配制高性能混凝土时必须掺高效减水剂，否则不可能具有合适的工作性。高效减水剂有四类：磺化萘甲醛缩合物、磺化三聚氰胺甲醛缩合物、聚羧酸盐以及改性木质磺酸盐等。在配制高性能混凝土时高效减水剂与水泥的相容性很重要。因为在水灰比低、水泥颗粒间距小的条件下，能进入溶液的离子数量也少。对水泥而言，影响水泥与高效减水剂相容性的重要因素是其中铝酸三钙( $C_3A$ )与铁铝酸四钙( $C_4AF$ )的含量、 $C_3A$  的反应能力、硫酸钙的含量和水泥中硫酸钙最终的形态（二水石膏、半水石膏或硬石膏）。对高效减水剂而言，重要因素为分



子链的长度、磺化基团在链上的位置、配位离子的类型和残余硫酸量。从流变学角度考虑,配制高性能混凝土所用水泥中  $C_3A$  含量应低、水泥细度不宜过细。理想的高效减水剂,其分子链应较长,在分子链上磺酸基团应在甲醛和萘磺酸盐缩合物钠盐的  $\beta$  位上。

集料尤其是粗集料的品质,对高性能混凝土的性能有较大的影响。其中最主要的是集料的强度和它与硬化水泥浆体界面的粘结力。粗集料的颗粒强度、针片状颗粒含量及含泥量往往控制了高性能混凝土的强度,而粗集料最大粒径也同集料与硬化水泥浆体界面粘结力的强弱有密切关系。因此,用于高性能混凝土的粗集料粒径不宜过大。在配制 60 MPa~100 MPa 的高性能混凝土时,粗集料最大粒径可取 20 mm 左右;配制 100 MPa 以上的高性能混凝土,粗集料最大粒径不宜大于 10 mm~12 mm。

概括起来,配制高性能混凝土的要点是:

- (1) 须掺入与所用水泥具有相容性的高效减水剂,以降低水灰比;
- (2) 须掺入一定量活性的细掺合料,如硅灰、磨细矿渣、优质粉煤灰等;
- (3) 选用合适的集料,特别是粗集料。

目前所见到的技术文献,尚未能提供可进行高性能混凝土配合比设计的具体方法,只能按照工程结构设计与施工的要求进行试配,并按优化的配合比做一些必要的较长期的验证试验。

### 5.1.2 微观结构和特性

#### 1) 高性能混凝土在微观结构方面的特点<sup>[1]</sup>

(1) 由于存在大量未水化的水泥颗粒,浆体所占比例降低。这些未水化水泥颗粒是硬化混凝土中的微集料。

(2) 浆体的总孔隙率小。

(3) 孔径尺寸较小,仅最小的孔为水饱和。

(4) 浆体-集料界面与浆体本体无明显区别,消除了普通混凝土中传统的薄弱区。

(5) 游离氧化钙含量低。

(6) 自生收缩造成混凝土内部产生自应力状态,致使集料受到强有力的约束。

## 2) 高性能混凝土的特性<sup>[2]</sup>

(1) 有自密实性。高性能混凝土配制技术的特点之一是新拌混凝土中的自由水含量低,但变形性能(流动性,以坍落度表示)好,抗离析性高,从而使其填充性优异。如果坍落度损失问题在配合比设计时未预先考虑,则这种优异性能仅能维持很短时间,为了使其保持比较长的时间,可加入适量的缓凝剂。

(2) 体积稳定性好。高性能混凝土的高体积稳定性表现为具有高弹性模量、低收缩与低徐变、低温度变形。普通强度混凝土的弹性模量为 20 GPa~25 GPa,而采用适宜材料与配合比的高性能混凝土的弹性模量可达 40 GPa~45 GPa。采用高弹性模量、高强度的粗集料并降低混凝土中水泥浆体的含量,选用合理配合比所配制的高性能混凝土,其 90 天龄期的干缩值可低于 0.04%。

(3) 高性能混凝土的强度高,其抗压强度已有可能超过 200 MPa。在目前工艺情况下,28 天平均强度介于 100 MPa~120 MPa 的高性能混凝土已在工程中应用。高性能混凝土抗拉强度与抗压强度之比要较高强混凝土有明显增加。高性能混凝土的早期强度发展较快,而后期强度的增长率却低于普通强度混凝土。

(4) 由于高性能混凝土的水灰比较低,会较早地终止水化反应,因此水化热总量相应降低。

(5) 实验研究中所观察到的高性能混凝土的收缩特性,可归结为:①在较长的持续期后,高性能混凝土的总收缩应变量与其强度成反比;②高性能混凝土的早期收缩率,随着早期强度的提高而增大;③相对湿度和环境温度仍然是影响高性能混凝土收缩性能的两个主要因素。

(6) 高性能混凝土的徐变变形显著低于普通混凝土。从总体上看,与普通强度混凝土相比,高性能混凝土徐变的主要区别为:①高性能混凝土的徐变总量(基本徐变与干燥徐变之和)显著减少;②在徐变总量中,干燥徐变值比普通强度混凝土降低更为显著,而基本徐变

仅略有降低。干燥徐变与基本徐变的比值则随着混凝土强度的提高而降低。

(7) 实验表明,高性能混凝土的  $\text{Cl}^-$  渗透率明显低于普通混凝土。

(8) 高性能混凝土具有较高的密实性和抗渗性,抗化学腐蚀性能显著优于普通强度混凝土。

(9) 高性能混凝土在高温作用下会产生爆裂、剥落。由于这种混凝土有高密度度,自由水不易很快地从毛细孔中排出,高温时其内部形成的蒸气压力几乎达到饱和蒸气压力。在  $300^{\circ}\text{C}$  温度下,蒸气压力可达到  $8\text{ MPa}$ ,而在  $350^{\circ}\text{C}$  温度下高达  $17\text{ MPa}$ ,这样的内部压力可使混凝土中产生  $5\text{ MPa}$  的拉伸应力,从而导致混凝土发生爆炸性剥蚀和脱落。为克服此缺陷,可使高性能与高强混凝土中形成一些外加孔,使蒸气压在达到限值前得以释放。建立外加孔的方法是在混凝土中掺入一种在混凝土硬化后能溶解或高温下能熔融、挥发的纤维状化学制品。

### 5.1.3 高性能混凝土的工程应用

在国外工程上应用高性能混凝土也还处于初期发展阶段。表 5-1 列出两处所用高性能混凝土的组成材料、用量与力学性能<sup>[1]</sup>。

表 5-1 高性能混凝土的组成材料、用量与力学性能举例

工程 组分及强度	加拿大多伦多 Scotia 广场大厦	美国西雅图 Two Union 广场大厦
水( $\text{kg}/\text{m}^3$ )	145	130
水泥( $\text{kg}/\text{m}^3$ )	315	513
矿渣( $\text{kg}/\text{m}^3$ )	137	—
硅灰( $\text{kg}/\text{m}^3$ )	36	43
水胶比	0.3	0.24
粗集料( $\text{kg}/\text{m}^3$ )	1 130	1 080
细集料( $\text{kg}/\text{m}^3$ )	745	685
减水剂( $\text{mL}/\text{m}^3$ )	900	—
高效减水剂( $\text{L}/\text{m}^3$ )	5.9	15.7
抗压强度( $\text{MPa}$ )		
28 天	83	119
91 天	93	145

## 5.2 纤维增强水泥基复合材料

水泥、水、细的(或粗细混合)集料形成的混合物为基体,以各种有机、无机或金属的不连续短切纤维为增强体组成的材料被称为纤维增强水泥基复合材料,也称为纤维增强混凝土。普通混凝土往往在受

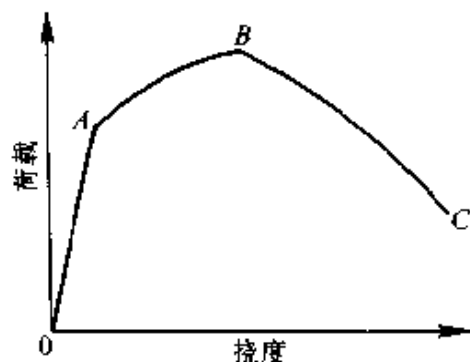


图 5-1 纤维增强水泥基  
复合材料受弯时典型的  
荷载—挠度曲线

荷载之前已含有大量微裂缝,在不断增加的外力作用下,这些微裂缝迅速扩展并形成宏观裂缝,最终导致材料破坏。当普通混凝土中加入适量的纤维之后,材料的行为会发生变化。图 5-1 为纤维增强水泥基复合材料受弯时典型的荷载—挠度曲线。荷载达到 A 点时基材开始开裂,通常此值大约与未加纤维的基材发生开裂的应力相等。在开裂的截面上,基材已不再能承受荷载,全部荷载将由桥连着裂缝的

纤维承担。如果纤维的强度和数量恰当,随着荷载的进一步增加,纤维将通过其与基材的粘结力将增加的荷载传递给基材。若粘结应力不超过纤维与基材的粘结强度,基材中又会产生新的微裂缝(线段 AB),最大荷载(B 点)与纤维的强度、数量及几何形状有关。随后由于纤维局部脱粘的积累,导致纤维拔出或纤维的破坏,材料的承载力逐渐下降(线段 BC)。通过纤维增强使水泥基复合材料的性能得到改善的程度,除了与基材性能有关之外还与纤维的特性和加入量有关。

由于加工工艺的原因,长期以来短切纤维被小掺量(体积掺量小于 2%)地应用于增强水泥基材料(最大骨料粒径达 20 mm)。大量研究表明,在普通水泥基材料中加入小掺量纤维,对复合材料强度的改善并不十分明显。由于纤维主要通过桥接宏观裂缝并减少其扩展来影响峰荷后基材的拉伸软化响应,因此能大大提高其抗裂性能和改善其开裂后的行为。与此相关,材料的最大拉伸和弯曲破坏应变、断裂韧性、断裂能和抗冲击能力均有明显提高。

为了同时提高断裂能(韧性)、抗拉强度和极限应变能力,近几年

来各国在利用高强度和高弹性模量的纤维、增加水泥基材料中纤维掺入的体积分数、改善基材的性能等方面进行了大量的研究,开发了各种性能优异的纤维增强水泥浆复合材料。

### 5.2.1 超细颗粒致密体系基材和密实化增强混凝土

#### 5.2.1.1 超细颗粒均匀分布致密体系

Aalborg 波特兰水泥公司研制出一种新型的水泥基材,称为超细颗粒均匀分布致密体系,简称 DSP<sup>[3]</sup>。DSP 胶结料是由波特兰水泥、硅粉和超塑化剂组成。典型的 DSP 胶结料含有水泥重量 10%~50% 的硅粉,1%~4%(固体重)的超塑化剂(表面活性剂),其水固(水泥+硅粉)比为 0.12~0.22。该胶结料可以与集料和纤维结合成为复合材料。

硅粉是硅铁和硅钢工业的副产品。自 20 世纪 50 年代起,它就被用来提高混凝土的性能。其颗粒是球形的,尺寸范围为  $0.005\ \mu\text{m}\sim 0.5\ \mu\text{m}$ ,平均直径为  $0.1\ \mu\text{m}$ 。该粒径比水泥颗粒( $0.5\ \mu\text{m}\sim 100\ \mu\text{m}$ )低两个数量级。因此硅粉可充当水泥颗粒间理想的微填充料。而且,由于硅粉是无定形硅,它将与水泥孔隙中碱性的水化产物的离子发生化学反应。DSP 胶结料由在水泥颗粒间均匀分布的超细硅粉所组成。为了达到最大密实度,用超塑化剂来分散絮凝的水泥和硅粉颗粒,有利于它们在拌和及成型时相对滑移(图 5-2),这样可以降低用水量而不

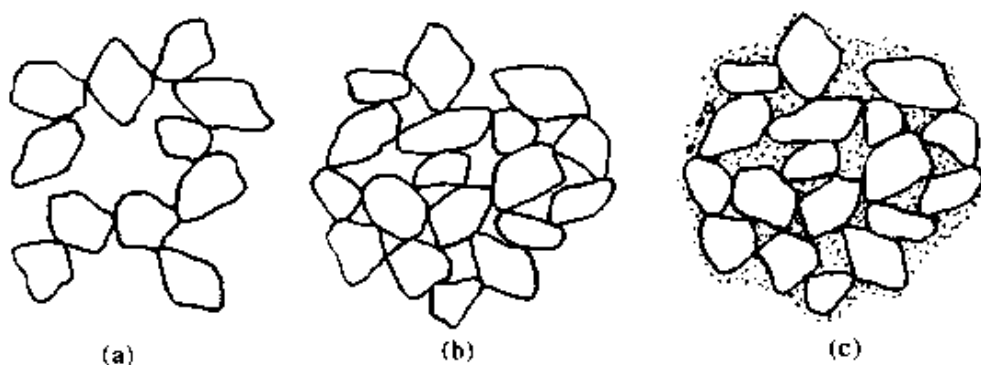


图 5-2 超塑化剂和硅粉对水泥浆体结构的影响

- (a) 普通水泥浆体的絮凝现象 (b) 加入超塑化剂促使部分解凝  
(c) DSP 浆体中因硅粉填充孔隙而导致密实堆聚

影响拌和物的工作性。

硅粉除了填充水泥颗粒间的空隙并与碱性孔溶液中的离子起反应外,由于能阻塞水泥颗粒之间的毛细管道,还可降低内部液体的迁移速率。因此 DSP 胶结料和以它为基材的复合材料(砂浆、混凝土)具有非常高的内部粘聚力,使其在新鲜状态下的抗泌水性能大大提高。这类材料特别适合于水下浇注和用于挤压、碾压工艺。基于同样的理由, DSP 材料通常比普通水泥浆更耐久。由于毛细管被阻塞,氯离子的扩散显著降低。研究发现, DSP 材料中氯离子的扩散系数至少比普通水泥浆体低一个数量级。此外,即使温度低至  $-35^{\circ}\text{C}$ ,也未发现 DSP 材料中存有可结冰的水。在非常苛刻的冻融实验中, DSP 材料试件可持续 9 个月;而采用超塑化剂、水灰比为 0.25 的高质量混凝土试件在 2 周内即出现破坏。

对于以 DSP 材料为基材的复合材料,如果采用普通集料,其抗压强度为 130 MPa;如果采用坚硬的集料(如煅烧铁矾石),则其抗压强度可达 270 MPa(见图 5-3)。但是 DSP 材料是相当脆的,而且强度越高脆性越大,其脆性远远高于普通水泥浆体。通过纤维增强, DSP 基材的韧性和延性可显著提高。

#### 5.2.1.2 密实化增强混凝土

DSP 基材中掺入钢纤维的复合材料称为密实化增强混凝土 (CRC)<sup>[4]</sup>。在 DSP 水泥基材料中掺入体积分数 4%~6% 的钢纤维已具有应变硬化行为,达到密实化效果。图 5-4 为密实化增强混凝土四点弯曲实验时典型的荷载—跨中位移曲线,图中  $V_f$  为钢纤维的体积分数。

该实验的复合材料配合比:粗石英砂(直径 4 mm)为 44.6%; DSP 胶结料为 49.6% (水泥 47.6%,硅粉 16.1%,水 33.7%,超塑化剂 2.6%);钢纤维(6 mm×0.15 mm)为 3%~6%。

由图 5-5 可知,由于 DSP 基材微观结构很密实,从而增大了纤维与周围基材的接触面积。这一观点已经通过将光钢筋分别从 DSP 水泥砂浆和普通水泥砂浆中拔出的对比实验得到证实(钢筋直径 6 mm,埋入深度 60 mm)。其拔出载荷增加了近 5 倍。事实上,掺有体积比

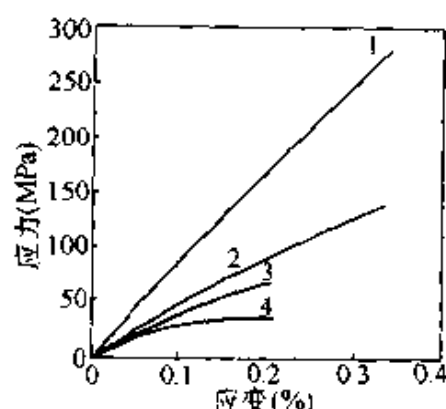


图 5-3 普通混凝土和 DSP 基混凝土的应力—应变图

- 1—高强 DSP(含有 4 mm 煅烧的铁矾石)  
2—普通 DSP(含有 16 mm 花岗岩碎块)  
3—高强混凝土 4—普通混凝土

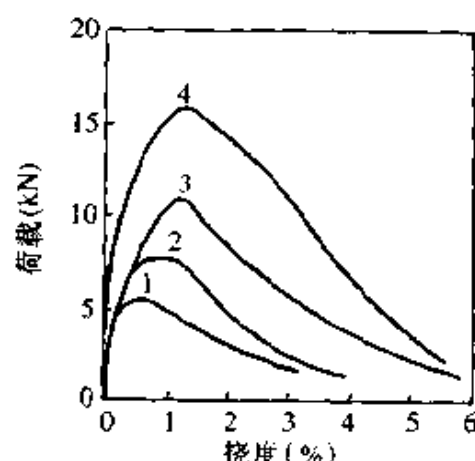


图 5-4 含钢纤维 DSP 材料  
四点弯曲实验的典型  
荷载—跨中位移曲线

- 1— $V_f$  为 3% 2— $V_f$  为 6%  
3— $V_f$  为 9% 4— $V_f$  为 12%



图 5-5 纤维与基材接触面示意图

(a) 纤维与普通水泥基的接触面积较小

(b) 掺入硅灰后纤维与 DSP 水泥基的接触面积较大

6% (质量比 20%)、长 6 mm、直径 0.15 mm 钢纤维的 CRC 的极限拉伸应变, 已接近软钢的屈服应变值。因此可以在其中配置大量普通钢筋, 即使在钢筋出现屈服的荷载作用下, CRC 也可能不会开裂。曾报道了加入占横截面面积为 23% 的普通钢筋的 CRC 受弯曲构件使用情况。其弯曲强度比普通钢筋混凝土高一个数量级, 接近于钢结构。图 5-6 显示 CRC 梁的弯曲应力—应变图。应说明的是, 即使如此大的应变, 在 CRC 梁中仍未见表面裂缝。图中 CRC 试验梁的配比和配筋: 石英砂(颗粒直径 4 mm)为 44.6%; DSP 胶结料为 49.6% (水泥 47.6%, 硅粉 16.1%, 水 33.7%, 超塑化剂 2.6%); 钢纤维(6 mm × 0.15 mm) 5.8%; 纵向钢筋为 5 根异型钢筋, 每根直径 8 mm; 纵向

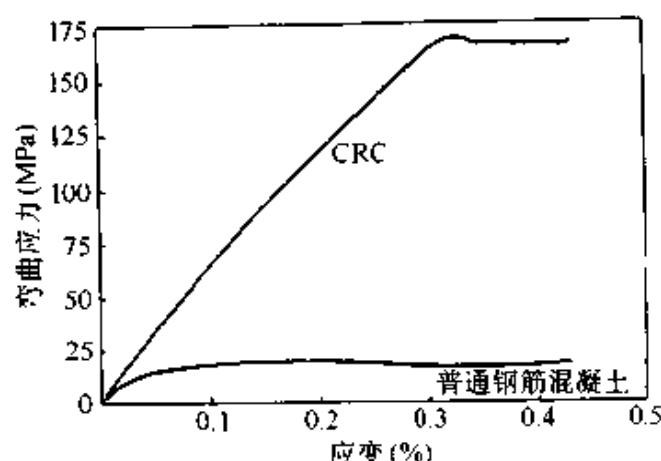


图 5-6 CRC 配筋梁三点弯曲实验的弯曲应力—应变曲线

钢筋约占横截面积的 10% ( $\rho \approx 0.1$ )。实验时, 记录荷载—位移曲线 (最大荷载 31 kN), 再根据弹性梁理论计算应力和应变。普通钢筋混凝土梁的应力—应变曲线仅作相对数量级的比较。

### 5.2.1.3 高延性活性细粒混凝土

加拿大和法国最近研制成功了抗压强度达 200 MPa~800 MPa、断裂能达  $1.2 \text{ kJ/m}^2 \sim 40 \text{ kJ/m}^2$  的活性细粒混凝土 (RPC)<sup>[5,6]</sup>, 是在改善水泥基材性能的基础上再加入一定量钢纤维。具体做法是:

- (1) 用尺寸小于  $600 \mu\text{m}$  的磨细石英代替普通混凝土中的粗集料和传统的砂以及掺加尺寸比水泥颗粒小的硅粉末, 改善均质性;
- (2) 优化颗粒级配及在凝结前和凝结过程中对新鲜混凝土施加压力等, 增加密实度;
- (3) 凝结后通过热处理来改善混凝土的微结构;
- (4) 通过加入钢纤维使混凝土具有延性行为。

按前三种要求操作也可配制出高强度的水泥砂浆, 但其韧性并不比普通砂浆好。加入钢纤维则不但提高了抗拉强度, 而且保证了所要求的韧性。

RPC 关键在于保证原料的组成, 使均质性和密实度得以保证, 成型方法则可供选择。

典型的 RPC200 和 RPC800 的主要力学性能分别列于表 5-2、表 5-3。较低的抗压强度 (170 MPa) 是在室温下养护 28 天的材料, 高的强度 (230 MPa) 是在大气温度下养护 2 天后进行热养护的材料。抗



弯强度和断裂能与纤维掺量有关。RPC200 的最大的抗弯应力(50 MPa)为初裂应力(25 MPa)的 2 倍,在最大应力处的挠度约为初裂处的 10 倍。RPC200 断裂能为  $30 \text{ kJ/m}^2$ ,而普通砂浆为  $0.11 \text{ kJ/m}^2$ ,故 RPC 具有很大的弯曲应变和很好的延性行为。

在 RPC800 中除了以长度 3 mm 的钢纤维代替长度 12 mm 的钢纤维外,其他组分与 RPC200 相同。试件脱模后进行  $250^\circ\text{C} \sim 400^\circ\text{C}$  的热处理,凝结前和凝结过程中对其施加 50 MPa 的压力。RPC 的断裂能为  $1.2 \text{ kJ/m}^2 \sim 20 \text{ kJ/m}^2$ ,比普通混凝土高出 10 余倍。若用钢粉代替石英砂可使抗压强度达 800 MPa。

表 5-2 活性细粒混凝土  
RPC200 的力学性能

力学性能	数 据
圆柱体抗压强度(MPa)	170~230
抗弯强度(MPa)	30~60
断裂能( $\text{kJ/m}^2$ )	20~40
杨氏模量(GPa)	54~60
破坏应变( $\text{mm}^{-1}$ )	$5 \times 10^{-3} \sim 7 \times 10^{-3}$

表 5-3 活性细粒混凝土  
RPC800 的力学性能

力学性能	数 据
抗压强度	
硅质集料(MPa)	490~680
钢质集料(MPa)	650~810
抗弯强度(MPa)	45~141
断裂能( $\text{kJ/m}^2$ )	1.2~20
杨氏模量(GPa)	65~75

目前,低抗压强度的 RPC 主要用于结构构件制作。高抗压强度的 RPC 已用于制作钢绞线预应力锚头,用它制作的防护板具有很优异的抵抗炮弹冲击的性能。

#### 5.2.1.4 高掺量纤维增强水泥基复合材料

提高水泥基材料抗拉强度并显著提高其拉伸应变能力的一种可行方法是掺加足够高掺量的纤维。为此,开发了一些特别的材料加工工艺,制得了高性能的水泥基复合材料。

##### 1) 注浆纤维混凝土

注浆纤维混凝土(SIFCON)<sup>[7,8]</sup>是一种用特殊工艺制作的高掺量(2%~25%)钢纤维增强水泥基复合材料。具体制作工艺是:先将纤维撒入模板中或撒在基底上面,根据设计要求,或在基底上将纤维堆到预先确定的高度或在模板中全部或部分填充纤维;铺放好纤维之

后,将低粘度的水泥浆注入或泵入纤维床中,使其渗入纤维之间的空间。低粘度的水泥浆通常由水泥、粉煤灰和砂组成。具体的配合比应通过实验确定,以保证水泥浆充分填充纤维之间的空间。该复合材料的抗压强度为 124 MPa,破坏应变达 0.45 mm/mm,受压时表现出了相当优良的力学性能,其强度和断裂韧性较大,甚至出现了应变硬化行为。

## 2) 挤压纤维增强水泥基复合材料<sup>[9,10]</sup>

美国最近利用挤压技术发展了一种大体积掺量(2%~8%)不连续纤维增强水泥基复合材料。利用这种技术通过模具挤压可得到不同尺寸和形状的产品。挤压纤维增强水泥基复合材料是由水泥和体积掺量达 4% 的微细纤维(碳纤维、PVA 纤维、纤维素、聚丙烯纤维和钢纤维等)制造而成。为了顺利完成整个过程,需要利用特定的技术并掺加有机或无机的添加剂以调整水泥浆体的流变性能。将挤压技术引进水泥基复合材料产品制造的优点是,材料成型于高剪切和高压缩荷载下,能获得与用连续纤维技术相当的抗拉和抗弯强度,具有较好的韧性和弯曲性能。挤压的不含纤维的基材的拉伸应力—应变曲线表明,它具有典型的脆性行为,平均抗拉强度 3.4 MPa,弹性模量为 2.76 GPa。挤压的 PVA 纤维增强水泥基复合材料的抗拉强度在纤维掺量为 4% 时可达 7.0 MPa,纤维掺量为 2% 时达 5.0 MPa,并且当应变约为 1% 时表现应变硬化行为。这种复合材料的抗弯强度可达 28 MPa 并表现出高强度、高韧性的特点。

## 5.2.2 经设计的水泥基复合材料<sup>[11~13]</sup>

一般用不连续短切纤维增强的水泥基复合材料在纤维掺量较低(<2%)时,其性能的改善还不够显著。近几年发展的在水泥基材料中掺入高体积分数纤维的技术虽然能赋予它优良的性能,但需要特殊的加工方法,而且往往只能用于制作预制构件,因而妨碍了它的推广使用。基于上述原因,美国最近致力于开发一类新型纤维增强水泥基复合材料。他们根据微观力学原理,通过有意识剪裁微观参数(基材的韧性、纤维与基材界面的粘结强度、纤维的长度和临界体积分数),

设计制作出了具有特色的材料，命名为经设计的水泥基复合材料(ECC)。此种材料有下述优点：①便于加工制作，可以预制和现场应用，不需要特殊的加工设备，同时只需掺入中等体积分数(2%及更低)的纤维，以保证便于加工制作及降低造价和重量；②各向同性，并在整体结构受多轴荷载条件下无薄弱面，以及高性能，强度、延性、断裂韧性明显提高，并表现出假应变硬化行为。

这种材料可以用各种纤维制作，包括有机纤维、耐碱玻璃纤维、钢纤维和碳纤维。使用的基体材料主要是水泥和砂浆。到目前为止，大多数的研究是选用高弹性模量的聚乙烯纤维和水泥基材。典型的材料配合比列于表 5-4，纤维的性质列于表 5-5，其掺入量为 2%。为了比较，还列出了典型的含 1% 钢纤维的普通钢纤维混凝土(FRC)的资料。

表 5-4 ECC 和 FRC 的配合比

材料	水泥	硅粉	超塑化剂	水/水泥	集料 FA/CA
ECC	1.0	0.10~0.20	0.01~0.03	0.30~0.32	—
FRC	1.0	—	—	0.45	1.73/1.73

表 5-5 聚乙烯纤维尺寸和性能

直径( $\mu\text{m}$ )	长度(mm)	弹性模量(GPa)	强度(MPa)	密度( $\text{g}/\text{cm}^3$ )
38	12.7	120	2 700	0.98

ECC 加工制作过程如下：聚乙烯纤维(一般是束状)拌和之前用压缩空气分散 1 min 左右并按配比称量。水泥注入配有行星式旋转叶片的三速拌和机中，当拌和机开动后，将硅粉慢慢加到水泥中，然后将水和超塑化剂一起加入。水和超塑化剂全部加完，水泥浆体均匀之后，再将已分散的纤维手工缓慢加到混合物中。总的拌和时间为 15 min~30 min。拌和好的物料放在模型中，在高频(150 Hz)振动下成型。成型后用塑料薄膜覆盖并在室温下硬化 1 天后脱模，此后在水中养护 28 天。

ECC 的力学性能列于表 5-6。为了比较，还列出了典型的含 1% 钢纤维的普通钢纤维混凝土的相关性能。结果表明：这种纤维体

积含量 2% 的水泥基复合材料已表现出很大范围的应变硬化行为, 其应变能力达 6%; 抗压强度已在典型的高强度混凝土强度的范围内 (约 68.5 MPa); 断裂能比普通纤维增强混凝土大几倍 (约 27 kJ/m<sup>2</sup>); 在弯曲和剪切荷载下, ECC 梁在峰值荷载前和峰值荷载后都表现出很大范围的延性行为。

表 5-6 ECC 和 FRC 的性能

性 能 材 料	拉伸				压缩		刚度	弯曲	断裂
	初裂 强度 (MPa)	初裂 应变 (%)	破坏 强度 (MPa)	破坏 应变 (%)	强度 (MPa)	应变 (%)	弹性 模量 (GPa)	破坏 模量 (MPa)	断裂能 (kJ/m <sup>2</sup> )
ECC	2.5	0.021	4.6	5.6	68.5	0.67	22	12.5	27
FRC	4.3	0.035	4.3	0.035	55	0.48	32.5	10.9	4.9

由于加工制作工艺简单, ECC 可用于预制构件或现场施工。对于要求结构为延性、能吸收能量和在高应变条件下可控制裂缝宽度的场合, ECC 可望得到广泛应用。

### 5.3 聚合物水泥基复合材料

在水泥基材料中加入有机聚合物已有较长的历史, 先后出现了聚合物水泥混凝土和聚合物浸渍混凝土。这类材料具有较好的力学性能, 主要原因是聚合物在水泥基体中有增塑、增韧、填孔和固化作用。由于成本较高和水泥基体与聚合物之间的整体复合不够完善, 发展受到限制。

80 年代初出现了一类新型的聚合物水泥基复合材料, 称为无宏观缺陷水泥 (MDF 水泥)。用这种材料制成了世界上第一根水泥弹簧<sup>[14]</sup>, 引起了很大的震动, 被认为是对水泥基材料研究开发的重大突破。这种材料由波特兰水泥或高铝水泥和水溶性大分子量聚合物 (如 PVA, HPMC 等) 组成。其中聚合物起着流变辅助剂、减小内部颗粒间摩擦系数和与水化产物起反应的作用, 它防止了水泥颗粒的絮凝, 提高了低水胶比下拌和物的粘性, 因此可以允许用强烈的高速剪

切拌和工艺(如双辊研磨)而不会引入气穴现象。制备方法如下:将水泥、PVA 和水(质量比为 100:7:11)的混合物置于星形搅拌机中预拌成潮湿的团粒状混合物,再将其装入双辊研磨机中在常温下以非常大的剪切速率( $\approx 100 \text{ s}^{-1}$ )混炼 30 s,这样得到了具有可塑性的混合物,其屈服应力很低,就像真正的塑性材料(类似油灰);这种塑性混合物在研磨中被压制成柔软的薄片,然后将柔软薄片在  $80^\circ\text{C}$  和适当压力(5 MPa)条件下养护 10 min,再用层压方法排走夹杂的空气,最终产品完成。最后,为了充分发展强度,须在  $80^\circ\text{C}$  条件下干养护 25 h。

MDF 水泥最显著的特点是孔径小(无大于  $15 \mu\text{m}$  的孔)、孔隙率比较低(一般在 1% 以下)和强度高。其抗压强度大于 500 MPa,抗折强度为 250 MPa,弹性模量为 50 GPa,断裂韧性为  $3 \text{ MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$ ,密度为  $2400 \text{ kg}\cdot\text{m}^{-3}$ ,热膨胀系数为  $10^{-6}\text{K}^{-1}$ 。

近几年对 MDF 水泥中有机高聚物的作用进行了更深入的研究,发现排除大孔仅是导致 MDF 水泥高强度的因素之一,这种材料应该称为聚合物水泥基复合材料。

MDF 浆体的形成与发展过程分为三个阶段<sup>[15,16]</sup>。在阶段 I,混合物中存在水泥颗粒的聚集体和高聚物,随着混炼过程的进行,水泥颗粒聚集体被打碎,水泥颗粒散布在高聚物之中。在阶段 II,逐渐形成均匀的、粘弹性的和能够流动的浆体。继续混炼,进入阶段 III,高聚物链分解成带自由官能团的活性低聚物,它们能够和铝酸钙水化物结合形成界面层,活性低聚物向本体聚合物内迁移导致周围聚合物基体的交联和硬化。最终形成的结构是水泥颗粒被界面层包围,界面层是聚合物和水泥水化物相互交联穿插的结构,外部则是由高聚物组成的基体。

这种材料的最大不足是具有明显的湿敏性,在高湿度环境下力学性能大幅度下降。如将其置于水中 7 天,抗弯强度仅为原始强度的 30% 左右,再次烘干后强度能部分恢复,但不能达到原始值。

有学者认为 MDF 水泥湿敏性的原因在于:水溶性聚合物吸收水分后软化;材料表面的水泥颗粒水化脱落;未水化水泥颗粒重新水化,导致材料界面层破坏;聚合物在水泥水化产生的高碱度环境中发生

降解反应<sup>[17]</sup>。显然聚合物的水溶性是导致 MDF 水泥湿敏性的主要原因。

从导致 MDF 水泥湿敏性的根源分析, 采用非水溶性聚合物制作 MDF 水泥是改善其湿敏性的最好方法。日本首先作了这方面的尝试<sup>[18~20]</sup>, 以高铝水泥、酚醛树脂单体及塑化剂为主要原料, 制成了 MDF 水泥。该材料最显著的特点是在加工过程中不需要加入水分, 水泥水化反应所需的水分仅由酚醛树脂单体在缩聚过程中释放出来的水分子提供。这种材料内部不含有水溶性聚合物相, 从根本上解决了以 PVA 或 PAM 制得的 MDF 水泥的湿敏性问题, 其耐水性得以极大提高。预计对这类材料的研究和应用将会引起更广泛的重视。其典型配合比如表 5-7 所示。

表 5-7 酚醛树脂-高铝水泥的 MDF 水泥配合比

组 分	质量比例	质量含量(%)
高铝水泥	100.00	79.8
酚醛树脂	13.06	10.4
甲醇	8.24	6.6
正甲氧甲基 6-尼龙	1.70	1.4
甘油	2.30	1.8

酚醛树脂是用溶于甲醇的甲阶酚醛树脂单体缩聚形成。甲阶酚醛树脂单体的性能列于表 5-8。其中, 正甲氧甲基 6-尼龙用于增加材料

表 5-8 甲阶酚醛树脂单体的性能

性 能	数 据
粘度(cP, 25℃)	340
相对密度(25℃)	1.09
不挥发性物质比例(%, 135℃)	61.3
凝胶时间(min, 150℃)	3.8
分子量	6 319

的塑性, 甘油用作塑化剂。

这种材料的搅拌和混炼用的设备、方法与传统的 MDF 材料一样。根据材料的目标性能, 可以选择不同的热压处理程序。如采用

200℃、18 h 可得抗弯强度达 120 MPa 的材料。如果在混炼后还进行了 80℃ 和 6 MPa 的热压处理, 抗弯强度可提高一倍。为获得最高抗弯强度, 升温速度要慢, 且在 65℃ 或稍高温下保持 30 min 以上。

酚醛树脂-高铝水泥 MDF 材料与传统 MDF 材料的重要区别是, 在材料制备过程中没有外加入水分。水泥水化所需的水分来自酚醛树脂单体缩聚释放出的水分。示差扫描量热法(DSC)和热重量分析(TG)的测量结果表明, 在 162℃ 左右观测到尖锐的吸热峰, 对应于缩聚反应的发生; 在 130℃ ~ 200℃ 之间发生明显的质量损失, 对应的是水分的释放。因此, 在材料制备过程中, 须将其加热超过 162℃, 以使酚醛树脂单体发生缩聚反应, 并释放水分。

混合物在热压作用下, 其中的酚醛树脂单体发生缩聚, 形成酚醛树脂网络, 而高铝水泥发生水化反应, 在水泥颗粒附近形成水化产物, 二者同时形成, 相互连接交叉。

研究表明, 在水泥颗粒周围充满了酚醛树脂。电子探针显微分析发现, 在酚醛树脂中存在钙和铝的成分。表 5-9 列出酚醛树脂-高铝水泥 MDF 材料的一些典型性能

表 5-9 酚醛树脂-高铝水泥 MDF 材料的典型性能

性 能	数 据
抗弯强度(MPa)	120 ~ 220
弯曲弹性模量(GPa)	32 ~ 45
抗压强度(MPa)	300
临界应力强度因子(MPa·m <sup>1/2</sup> )	1.8
密度(g/cm <sup>3</sup> )	约 2.2(视酚醛加入量而定)
热膨胀率(10 <sup>-6</sup> /K)	17.8
热导率(W/(m·K))	0.8
直流电阻率(Ω·m)	10 <sup>15</sup> ~ 10 <sup>16</sup>

酚醛树脂-高铝水泥 MDF 材料在室外气候条件下和 20℃ 水中一年时间, 弹性模量没有变化, 抗弯强度仅有很小的降低, 基本上克服了湿敏性问题。

日本已进行了酚醛树脂-高铝水泥 MDF 材料在多种领域应用的尝

试, 用其制备用于注模机器中的热绝缘片、代替铝材制作轻质蜂窝热绝缘板及太阳能小汽车外壳等。

## 5.4 水泥基功能复合材料和智能复合材料

### 5.4.1 水泥基功能复合材料

随着人类社会的高度发展, 现代建筑对水泥基复合材料提出了新的挑战, 要求水泥基复合材料不仅要承重, 还应具有声、光、电、磁、热等功能, 以适应多功能和智能建筑的需要。

#### 5.4.1.1 水泥基导电复合材料<sup>[21]</sup>

水泥基导电复合材料的研制可追溯到 20 世纪 60 年代, 进入 90 年代水泥基导电复合材料的研究更为广泛。

硬化水泥浆体本身是不导电的, 制备水泥基导电复合材料的方法是在水泥基材料中掺入各种导电组分。目前常用的导电组分基本分三类: 聚合物类、碳类和金属类。最常用的是碳类和金属类。碳类导电组分包括石墨、碳纤维及炭黑, 金属类材料则有金属微粉末、金属纤维、金属片、金属网等。

导电组分的种类、性质、形状、尺寸、掺量, 与水泥浆基体的相容性以及材料的复合方法等因素, 都会影响水泥基导电复合材料的导电特性。实验表明: 导电组分的掺量存在一个临界值, 当导电组分的掺量超过该临界值时复合材料的电导率急剧增大。可以用电导渗流理论解释。当碳纤维的掺量小于临界值时碳纤维在空间呈随机分布, 但相互之间尚未接触, 因此导电率很低。掺量增大, 逐渐形成了纤维的聚集团簇, 团簇内纤维彼此连接, 但团簇间仍是彼此断开的。只有当碳纤维掺量大于临界值时全部团簇才能形成渗流网络, 使导电率急剧上升。

纤维状的导电组分如碳纤维或金属纤维不仅可以使水泥基复合材料具有良好的导电性, 还能够改善水泥基材料的力学性能, 增加其延性。因此可以选择合适的导电组分、掺量和复合方法, 生产出既满足需要又经济的水泥基导电复合材料。



水泥基导电复合材料的应用领域主要有：工业防静电结构，公路路面和机场跑道等处化雪除冰，钢筋混凝土结构中钢筋的阴极保护，住宅及养殖场的电热结构等。此外，用高铝水泥和石墨、碳纤维等耐高温导电组分，可以制备出耐高温的水泥基导电复合材料，用作新型发热源。

#### 5.4.1.2 水泥基磁性复合材料<sup>[22]</sup>

采用特殊工艺将可磁化粒子混入水泥基材料可制备水泥基磁性复合材料。可磁化粒子有铁氧体（如钡铁氧体  $\text{BaO} \cdot 6\text{Fe}_2\text{O}_3$  和锶铁氧体  $\text{SrO} \cdot 6\text{Fe}_2\text{O}_3$ ）和稀土类磁性材料〔如  $\text{SmCo}_5$ 、 $\text{Sm}_2(\text{Co}, \text{Fe}, \text{Cu}, \text{Mn})_{17}$ 〕。水泥基磁性复合材料的磁性性能主要取决于其中可磁化粒子定向排列的有序化程度。可磁化粒子排列的定向度越高，则材料的磁性越好。可磁化粒子的定向化是采用制备过程中施加强磁场的方法实现的。总之，水泥基磁性复合材料的磁性性能要受可磁化粒子的性质、掺量、水泥品种及制备工艺影响。

从目前的研究结果看，水泥基铁氧体类磁性复合材料应用前景较好。这类材料中掺入的是钡铁氧体和锶铁氧体的磁粉，平均粒径以  $1\mu\text{m} \sim 1.5\mu\text{m}$  为宜，掺加质量在  $10\% \sim 60\%$ 。这类磁性材料具有价格低、易加工成型、保磁性强、强度高等优点。

#### 5.4.1.3 能够屏蔽磁场的水泥基复合材料<sup>[23]</sup>

地下电力传输线和变压器、开关等电力设施可以产生强磁场，对人的健康有负面影响。20 世纪 80 年代后期，美国一些卫生组织开始了对磁场屏蔽技术的研究。为了使路面和建筑物具有屏蔽磁场的功能，一般采用在混凝土中加入钢丝网的方法。钢丝网可以有效屏蔽磁场，但却严重影响了混凝土的施工。国外通过在混凝土中掺加曲别针形的钢丝网来达到屏蔽磁场的目的。由于曲别针是分散的互不相连的个体，不会明显影响新拌混凝土的工作性及混凝土的施工；同时，曲别针具有相互连接的倾向，在混凝土搅拌和浇筑过程中，可以形成由曲别针连接的屏蔽磁场的金属网。研究表明，在混凝土中掺入 5%（体积）的钢质曲别针（曲别针长 3.18 cm、宽 0.64 cm、钢丝直径 0.79 mm）即获得足以和钢丝网（钢丝直径 0.6 mm、钢丝网孔间距为

5.64 mm)混凝土相媲美的磁场屏蔽效果。磁场屏蔽测试方法是,在被测物的一侧由通电线圈产生磁场,在另一侧由另外一个线圈产生感应电流,以感应电流的电压比较磁场屏蔽的效果。

#### 5.4.1.4 具有屏蔽电磁波功能的水泥基复合材料<sup>[24,25]</sup>

随着电子信息时代的到来,各种电器电子设备的数量爆炸式地增长,电磁泄漏问题越来越严重,而且电磁泄漏场的频率分布极宽,从超低频(ELF)到毫米波,它可能干扰正常的通信和导航,甚至危害人体健康,因此电磁污染是影响城市化可持续发展的灾害之一。另一方面,使馆、军事基地等保密机关以及银行和商业部门的计算机数据有可能通过无线电波渠道而泄露。

水泥基材料本身既不能反射也不能吸收电磁波,若掺入功能性组分则具有屏蔽电磁波的功能。

现在研制的电磁波屏蔽水泥基复合材料大都是通过吸收电磁波来实现屏蔽功能的。掺加的功能组分一般为导电粉末(如碳、石墨、铝、铜或镍等)、纤维(如碳、铝、钢或铜、锌等)或絮片(石墨、锌、铝或镍等)。日本还采用铁氧体粉末或碳纤维毡作为吸收电磁波的功能组分,制作的幕墙对电磁波的吸收达90%以上,而且幕墙壁薄质轻,已在东京和广岛等地的5幢高楼上成功应用。日本还开发了具有优异电磁波吸收功能的带微螺旋的碳纤维。

国外将长度100  $\mu\text{m}$ 以上、直径0.1  $\mu\text{m}$ 的碳纤维掺入水泥基材料制备的复合材料,通过反射电磁波的方式实现了屏蔽电磁波的功能。该种复合材料不仅能够用于屏蔽电磁波,还能用于近年发展起来的智能交通系统导航。过去一般采用磁性导航系统,昂贵且可靠性不高。掺碳纤维水泥基复合材料,在掺量仅为0.5%(体积)条件下,对1 GHz的电磁波的反射率高于透射率29 dB,而且强度、延性均很好。采用这种材料和电磁波发射、反射及接收技术来实现智能交通系统的汽车导航具有成本低、可靠性和准确性高、耐久性好等优点。

#### 5.4.1.5 高性能水泥基的功能复合材料

一系列新型高性能水泥基材料在最近十多年里相继问世,如MDF水泥、DSP材料、RPC、ECC等等。它们具有的卓越性能为拓

展水泥基功能复合材料的应用提供了新的领域。

例如将石墨引入 MDF 水泥材料中, 就具有屏蔽电磁波(吸收电磁波)的功能<sup>[26]</sup>。石墨的掺量小于临界值18%(体积)时, 复合材料的电磁屏蔽效率为0; 石墨掺量高于18%(体积)时, 在200 MHz~1 600 MHz 的范围内具有10 dB~40 dB 的屏蔽效果。屏蔽效果随聚合物的含量增加而下降。还发现石墨掺量为18%时复合材料的电阻发生陡降。因而认为, MDF 中的石墨在体积掺量足够大时(>18%), 形成的导电链和导电网络是产生电磁屏蔽效应的原因。而聚合物为绝缘体, 包裹在石墨和水泥颗粒表面, 破坏导电网络, 增加电阻, 从而使电磁屏蔽效果下降。

高性能水泥基功能复合材料可以做成精细的制品, 其应用也不再仅是建筑材料, 而可以用于制作机械工业、航空工业的模具和工具以及用作电子封装材料、底板材料、传感器材料等等。

#### 5.4.2 水泥基智能和机敏复合材料

在各类建筑向智能化发展的背景下, 人们愈加重视水泥基复合材料向智能化方向发展, 以使智能建筑更加简洁、可靠和高效。因此, 水泥基智能复合材料是智能材料科学的重要研究和应用领域。智能材料具有感知、辨识、优化和控制驱动等多种功能。而机敏材料是智能材料的简化形式, 一般只具有感知或驱动等一二种功能。以目前的科技水平, 制备完善的水泥基智能复合材料还相当困难和难以实现, 但在开发水泥基机敏复合材料方面已进行了一些研究。

##### 5.4.2.1 材料应力、应变和损伤自检测水泥基复合材料<sup>[27~29]</sup>

钟端玲等人首先发现, 将一定形状、尺寸和掺量的短切碳纤维掺入水泥基材料中, 可以使材料具有自感知内部应力、应变和损伤程度的功能。通过对材料的宏观行为和微观结构变化进行观测, 发现水泥基复合材料的电阻变化与其内部结构变化是相对应的。如电阻率的可逆变化对应于可逆的弹性变形, 而电阻率的不可逆变化对应于非弹性变形和断裂, 其测量范围很大。而且这种水泥基复合材料可以敏感有效地监测拉、弯、压等工况及静态和动态荷载作用下材料的内部情

况。当在水泥净浆中掺加0.5%(体积)的碳纤维时,它作为应变传感器的灵敏度远远高于一般的电阻应变片。

在疲劳试验中还发现,无论是在拉伸或是压缩状态下,水泥基复合材料的体积电阻率会随疲劳次数发生不可逆的降低。因此,可以应用这一现象对水泥基材料的疲劳损伤进行监测。

如果对碳纤维在掺入之前做适当的表面处理(如臭氧处理),可以有效提高水泥基复合材料对应变变化感应的稳定性和重复性,提高材料机敏功能的耐久性和耐疲劳性。

#### 5.4.2.2 温度自测水泥基复合材料<sup>[30]</sup>

研究发现,将长5 mm的PAN基短切碳纤维掺入水泥基材料中,材料会产生热电效应(Seebeck效应)。试件的制备方法:首先将碳纤维、水和分散剂(纤维素和氯仿的化合物)等一起制成碳纤维的分散水溶液,然后加入水泥(水和水泥之比均为0.3),搅拌,浇模振动成型,24 h后脱模,在空气中养护。水泥可采用425或525矿渣硅酸盐水泥。

研究报告,在最高温度为70℃、最大温差为50℃的范围内,温差电动势 $E$ 与温差 $\Delta t$ 之间具有良好稳定的线性关系,如图5-7所示。随养护龄期延长,温差电动势趋于稳定。

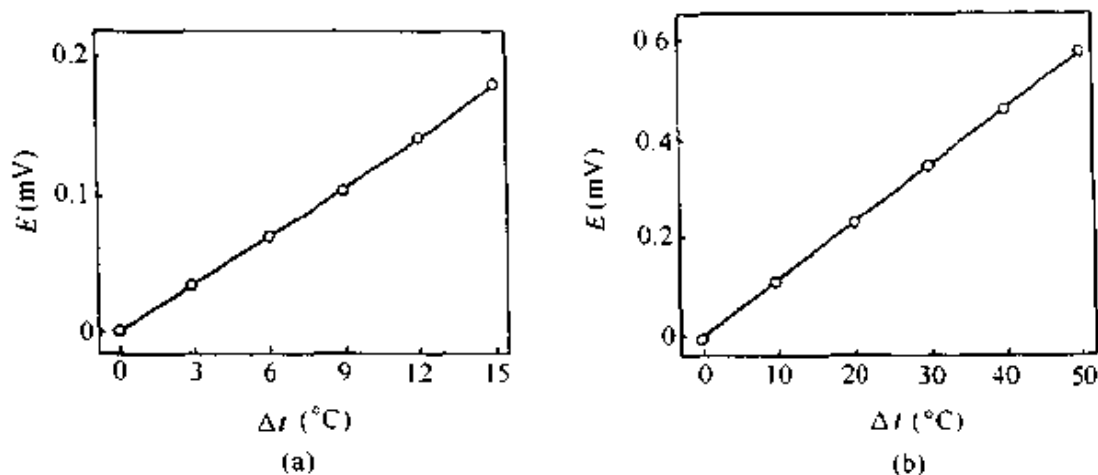


图 5-7 水泥基复合材料温差电动势与温差关系

(a) 温差为 15℃ (b) 温差为 50℃

当水泥净浆中掺入的碳纤维比例为每克水泥约 10 mg 时,其温差

电动势有极大值, 为  $18 \mu\text{V/K}$ , 相当于铜/康铜热电偶温差电动势的  $1/2$ , 敏感性较高。可以利用这种材料实现对建筑物内部和周围环境温度变化的实时监控。此外, 基于水泥基复合材料的热电效应还有可能利用太阳能和室内外温差为建筑物提供电能。如果进一步能够使水泥基复合材料具有 Seebeck 效应的逆效应——Peltier 效应, 那么就可开发水泥基制冷制热功能的复合材料, 为智能型建筑物提供具有驱动功能的材料。

#### 5.4.2.3 自动调节环境湿度的水泥基复合材料<sup>[31]</sup>

有些建筑物对室内的温度和湿度有严格要求, 如各类展览馆、博物馆及美术馆等。为实现稳定的温度和湿度控制, 往往需要许多温度和湿度传感器、控制系统及复杂的布线等, 成本和使用维持的费用都较高。日本研制的自动调节环境湿度的水泥基复合材料, 自身即可探测室内环境湿度, 并根据需求进行调控, 基本上具有传感、反馈和控制等功能, 可以认为是智能水泥基复合材料的雏形。使水泥基复合材料具有自动调节环境湿度功能的关键组分是沸石粉。作用机理是: 沸石中的硅钙酸盐有  $0.3 \text{ nm} \sim 0.9 \text{ nm}$  的孔隙, 这些孔隙能对水分、 $\text{NO}_x$  和  $\text{SO}_x$  气体进行选择性的吸附。通过选择沸石种类(天然的沸石有 40 多种)可以制备符合实际需要的自动调节环境湿度水泥基复合材料。它具有如下特点: 优先吸附水分; 水蒸气压力低的地方, 其吸湿容量大; 吸放湿与温度相关, 温度上升时放湿, 温度下降时吸湿。这种材料已成功用于多家美术馆的室内墙壁, 效果非常好, 如日本月黑雅叙园美术馆、成天山法房美术馆和东京摄影美术馆等。

#### 5.4.2.4 仿生自愈伤水泥基复合材料<sup>[32,33]</sup>

一些生物组织, 如树干和动物的骨骼在受到伤害之后自动分泌出某种物质, 形成愈伤组织, 使受到创伤的部位得到愈合。受这些现象的启发, 一些学者将内含粘结剂的空心玻璃纤维或胶囊掺入水泥基材料中。一旦水泥基复合材料在外力作用下发生开裂, 空心玻璃纤维或胶囊就会破裂而释放粘结剂, 粘结剂流向开裂处, 使之重新粘结起来, 起到愈伤的作用, 如图 5-8 所示。

表 5-10 为水泥基自愈合复合材料愈合效果测试结果。表中 A、

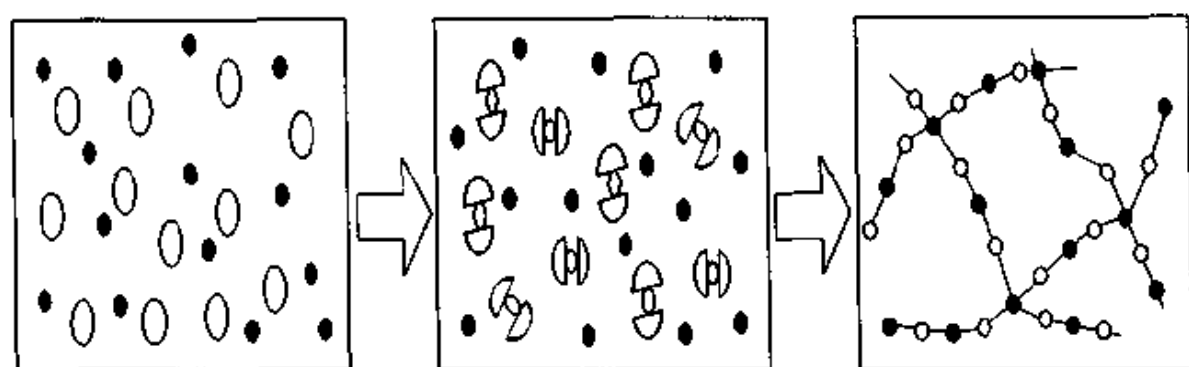


图 5-8 仿生自愈伤水泥基复合材料作用机理示意图

B、C、D、E 等试件中掺有内含粘结剂的脆性纤维。Control 1、2、3 为对比材料(纤维中无粘结剂)。采用三点弯曲法进行实验,两次加载相隔一个星期。可以看出,含有粘结剂的试件,第二次实验最大荷载基本上大于第一次实验最大荷载 10% 以上,而不含有粘结剂试件的第二次实验最大荷载基本上小于第一次实验最大荷载(仅 Control 3 例外)。

表 5-10 水泥基自愈伤水泥基复合材料实验结果

试件	弯 曲 实 验			
	第一次实验 最大荷载(kN)	第二次实验 最大荷载(kN)	最大荷载增量	
			(kN)	(%)
A	0.748 4	0.884 5	0.136 1	18.2
B	0.771 1	0.952 6	0.181 4	23.5
C	0.805 1	1.029 7	0.224 5	27.9
D	0.895 9	0.988 8	0.093 0	10.4
E	0.789 3	0.766 6	-0.022 7	-2.9
Control 1	0.780 2	0.671 3	-0.108 9	-14.0
Control 2	0.793 8	0.698 5	-0.095 3	-12.0
Control 3	0.766 6	1.066 0	0.299 4	39.1

选择不同种类和性能的粘结剂可以制备适用于不同场合的水泥基

复合材料。如刚度较小的粘结剂可以起吸振作用,用于减轻地震、风害对建筑物的损坏比较合适;刚度较大的粘结剂可以有效恢复结构的刚度和强度。粘结剂的固化时间对控制结构在受到损伤时的变形也是非常关键的。

#### 5.4.2.5 仿生自生水泥基复合材料<sup>[34]</sup>

美国根据动物骨骼的结构和形成机理,尝试仿生水泥基复合材料的制备。基体材料为磷酸钙水泥(含有聚合物单体),其中加入多孔的编织纤维网,在水泥水化和硬化过程中多孔纤维释放出聚合物和聚合反应引发剂,与单体聚合成高聚物,聚合反应留下的水分参与水泥水化。因此,在纤维网的表面形成大量有机、无机物质,它们互相穿插粘结,最终形成的复合材料是与动物骨骼结构相似的无机、有机相结合的复合材料,具有优异的强度及延性等。在材料使用过程中如果发生损伤,多孔有机纤维会释放高聚物愈合损伤,具有与骨骼相似的自愈伤机能。

### 参考文献

- 1 Malier Y. High performance concrete—from materials to structure. London: E & FN SPON, 1992
- 2 Wittmann F H, Schwesinger P. 高性能混凝土——材料特性与设计, 冯乃谦等译. 北京: 中国铁道出版社, 1998
- 3 Bache H H. Densified cement/ultrafine particle-based materials. Proceeding of 2nd International Conference on Superplasticizers in Concrete, Ottawa Canada, 1981: 1~39
- 4 Bache H H. Compact reinforced composites, basic principles. CBL Report No 41. Aalborg Portland, 1987
- 5 Richard P, Cheyrezy M. Reactive powder concrete with high ductility and 200~800MPa compressive strength. Proceedings of V M Malhotra Symposium on Concrete Technology: Past and Future. Detroit, 1994: 507~518
- 6 Richard P, Cheyrezy M. Composition of reactive powder concrete. Cement and Concrete Research, 1995, 25(7): 1 501~1 511
- 7 Schneider B. Development of SIFCON through applications. Proceedings of Inter-

national RILEM/ACI workshop. Stuttgart, 1992: 177~194

- 8 Naaman A E. SIFCON: Tailored properties for structural performance. Proceedings of International RILEM/ACI workshop. Stuttgart, 1992: 18~38
- 9 Shao Y X, Marikunte S, Shah S P. Extruded fiber reinforced composites. Concrete International, 1996, 18(4): 48~52
- 10 Aguado A, Gettu R, Shah S P. Concrete technology—New trends, Industrial applications. London: E & FN SPON, 1995
- 11 Li V C. From micromechanics to structural engineering—the design of cementitious composites for civil engineering applications. ASCE Journal of Structural Mechanics and Earthquake Engineering, 1993, 10(2): 37~48
- 12 Maalej M, Li V C. Flexural/tensile strength ratio in engineered cementitious composites. ASCE Journal of Materials in Civil Engineering, 1994, 6(4): 513~528
- 13 Li V C, et al. Matrix design for pseudo strain-hardening fiber reinforced cementitious composites. Materials and Structures, 1995, 28(183): 586~595
- 14 Birchall J D, et al. Flexural strength and porosity of cement. Nature, 1981, 289: 388~390
- 15 Gulgun M A, et al. Evolution of mechano-chemistry and microstructure of a calcium aluminate-polymer composite: Part I. Mixing time effects. Journal of Materials Research, 1995, 10(7): 1746~1755
- 16 Tan L S, et al. Evolution of mechano-chemistry and microstructure of a calcium aluminate-polymer composite: Part II. Mixing rate effects. Journal of Materials Research, 1996, 11(7): 1739~1747
- 17 Young J F. Organo-cement composite(MDF cements): Current Status. Proceeding of MAETA Workshop on High Flexural Polymer-Cement Composites, Sakata Japan, 1996: 1~12
- 18 Hasegawa M, et al. High strength phenol resin-cement composite Part 1: Chemistry. Proceeding of MAETA Workshop on High Flexural Polymer-Cement Composites, Sakata, Japan, 1996: 13~22
- 19 Kabayashi T, et al. High strength phenol resin-cement composite Part 2: Durability. Proceeding of MAETA Workshop on High Flexural Polymer-Cement Composites, Sakata, Japan, 1996: 23~34
- 20 Pushpalal G K D, et al. High strength phenol resin-cement composite Part 3: Applications. Proceeding of MAETA Workshop on High Flexural Polymer-Ce-



ment Composites, Sakata, Japan, 1996: 35~48

- 21 王秀峰, 王永兰, 金志浩. 碳纤维增强水泥基复合材料的电导性能及其应用. 复合材料学报, 1998, 15(3): 75~80
- 22 叶青, 胡国君. 水泥基复合功能材料的研究与开发. 材料科学与工程, 1995, 13(2): 62~65
- 23 Shi Z Q, Chung D D L. Concrete for magnetic shielding. Cement and Concrete Research, 1995, 25(5): 939~944
- 24 Chiou J M, et al. Electromagnetic interface shielding by carbon fibre reinforced cement. Composites, 1989, 20(4): 379~381
- 25 Fu X, Chung D D L. Radio-wave-reflecting concrete for the lateral guidance in automatic highways. Cement and Concrete Research, 1998, 28(6): 795~801
- 26 张跃, 肖纪美, 等. 石墨-MDF 水泥基复合材料屏蔽电磁波性能. 材料研究学报, 1995, 9(3): 284~288
- 27 Chen P W, Chung D D L. Carbon fiber reinforced concrete as an intrinsically smart concrete for damage assessment during dynamic loading. Journal of Ceramics society, 1995, 78(3): 816~818
- 28 Fu X, Chung D D L. Self-monitoring of fatigue damage in carbon fiber reinforced cement. Cement and Concrete Research, 1996, 26(1): 15~20
- 29 Fu X, et al. Improving the strain-sensing ability of carbon fiber reinforced cement by ozone treatment of the fibers. Cement and Concrete Research, 1998, 28(2): 183~187
- 30 孙明清等. 碳纤维水泥基复合材料的 Seebeck 效应. 材料研究学报, 1998, 12(1): 329~331
- 31 Sagae A, et al. Humidity controlling concrete material. Concrete Journal, 1998, 36(1): 37~40
- 32 Hiraishi H, et al. Smart structure system. Concrete Journal, 1998, 36(1): 11~12
- 33 Dry C. Two intelligent materials both of which are self-forming and self-repairing, one also self sense and recycles. Proceeding of Third International Conference on Intelligent Materials, Lyon France, 1996: 164~171
- 34 Dry C. Smart earthquake resistant materials (using time released adhesives for damping, stiffening and deflection control). Proceeding of Third International Conference on Intelligent Materials, Lyon France, 1996: 958~967

## 第6章 仿生复合材料

周本濂

### 6.1 材料仿生探索的提出

20 世纪 70 年代以来, 先进复合材料研究一直处于材料科学和技术的前沿, 并将大量应用于未来的不同领域。可以预言, 在 20 世纪末和 21 世纪初, 先进复合材料将作为最重要的结构材料之一来发展。由于结构多样和工艺复杂, 复合材料的设计在实践上十分困难。人们知道, 自然界的生物材料具有复合结构, 经过亿、万年自然选择与进化, 形成了大量天然合理的结构与形态。所有这些均可作为人们进行材料仿生研究时的参考。

仿生概念古已有之, 比较系统的现代仿生研究, 从 60 年代开始逐步活跃起来。材料仿生研究则相对较晚, 英文起初用 Bionics, 是 Bi(o) + (electr)onics 的组合词, 重点着眼于电子系统。90 年代初出现 Biomimetics, 意为模仿生物, 但人们往往狭义地理解 “mimetic” 的含义而认为材料仿生应该尽可能接近模仿生物材料的结构和性质, 有时出现一些不必要的争议。近年来国外出现 “Bio-inspired” 一词, 意为 “受生物启发” 而研制的材料或进行的过程。因其含义较广, 争议较少, 似更贴切, 因而渐为材料界所接受。但中文习惯提倡精炼, 名称不宜过长。好在辞源对 “仿” 的解释为 “相似、模拟、大体相像”, 意为神似。而 “仿生” 二字本身就是广义的, 涵盖了受生物启发的内容, 因而一般情况下采用此二字似更符合中文的习惯。

狭义的仿生已在本丛书的《生物医用材料》分册中阐述, 本书将着重讨论广义仿生, 即受生物启发而进行材料的仿生设计、制备与处理。

近年来材料仿生研究正逐渐受到重视。本文将简要介绍当前国际上在材料仿生研究方面的一些结果和动向,并以较大篇幅介绍中国近年来在材料仿生设计、制备与处理方面的一些新进展。

中国的材料仿生探索是从分析复合材料中一些疑难问题开始的。这些疑难问题可归结为如下几个<sup>[1]</sup>。

(1) 连续纤维的脆性和界面设计的困难。绝大多数增强用高强和高模连续纤维均呈脆性,特别是碳和陶瓷纤维(如碳纤维、 $\text{SiC}$ 、 $\text{Si}_3\text{N}_4$ 和 $\text{Al}_2\text{O}_3$ )更是如此。其断裂韧性  $K_{\text{IC}}$  仅为  $2 \text{ MPa}\cdot\text{m}^{1/2} \sim 5 \text{ MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$ , 同时纤维的表面处理尚不能满足优化界面的要求。

(2) 纤维易由基体拔出导致增强失效。短纤维增强复合材料的成型性和可加工性是这类材料的优点,但其性能往往因短纤维的脱粘和拔出效应而降低。

(3) 晶须的长径比不易选择。一大类高强和高刚度的单晶陶瓷晶须已经发展成功,但其长径比的选择并非易事,过大的长径比将导致在基体中产生大于临界尺寸的裂纹,过小则其对基体的增强效应降低。

(4) 寻求陶瓷基复合材料增韧方法时遇到困难。陶瓷因具备一系列优良性能而在人类发展史上起过非常重要的作用,但其最大的弱点是脆性大。由于结构和工艺复杂,寻求陶瓷基复合材料增韧途径十分困难。

(5) 寻找复合材料损伤性能的恢复方法和内部裂纹的愈合方法。复合材料特别是金属基复合材料的高强度和高刚度将使其成为未来重要的结构材料,但在载荷下常常产生内部损伤或裂纹,而这些损伤或裂纹的恢复和愈合方法不易找到。

复合材料仿生研究正是针对上述困难而开展的。

## 6.2 通过仿生分析探索生物材料的优良特性

生物材料的优良特性为复合材料设计展示了诱人的前景<sup>[1]</sup>。

几乎地球上的所有生物材料都是复合材料,其中一些具有高强度和高模量,即使是由陶瓷为主组成的,其断裂韧性亦不低。与其他材

料相比,生物材料的最显著特点是具有自我调节功能,就是说,作为有生命的器官,生物材料能够一定程度地调节自身的物理和力学性质,以适应周围环境。再者,一些生物材料具有自适应和自愈合能力。因此,如何从材料科学的观点研究生物材料的结构和功能特点,并用以设计和制造先进复合材料,是当前面临的重大课题。

### 1) 生物材料的复合特性

生存下来的生物,其结构大都符合环境要求,并成功地达到了优化水平。组成单元的层次结构在植物界和动物界均甚普遍。植物细胞和动物骨骼均可视作生物材料的增强“纤维”;木材的宏观结构是由树皮、边材和芯材组成的复合材料,而微观结构由许多功能不同的细胞构成。在木材超细结构中的细胞壁可以看作多层的复合柱体,每层中微纤丝的升角均不相同,对木材的力学性能影响甚大。

木材和竹材的组元是一些先进的复合材料。在有关的所有因素中,纤维的体积分数、纤维壁厚以及微纤丝中的取向角与这种生物材料的刚度和强度关系最为密切。

### 2) 生物材料的功能适应性

无论是从形态学的观点还是从力学的观点来看,生物材料都是十分复杂的。这种复杂性是长期自然选择的结果,是由功能适应性所决定的。一个器官对其功能的适应性只能由实践进化而来,而自然进化的趋向是用最少的材料来承担最大的外力。作为动物承载系统的主要部分,骨骼将承担任何外来载荷。即使骨的外形不规则且内部组织分布不均匀,但骨可将高密度和高质量的物质置于高应力区。

由于树木具有负的向地性,通常生长挺直,一旦树木倾斜,偏离了正常位置,便会在高应力区产生特殊结构,使树干重新恢复正常位置。这无疑说明树木具有某种反馈功能和自我调节的能力。

竹子在纵向每隔约 10 cm 处有一竹节,这对其刚度与稳定性至关重要,特别是对长径比甚大的主干。实验表明,带竹节的枝干,其抗劈强度和横纹拉伸强度较不带竹节的枝干有所增加。实验还观察到,竹节尤其是横隔壁可以增加竹子的结构刚度,犹如复合材料中的加强件。由于竹节中维管束的方向与竹的纵向不平行,因此,其拉伸强度

略有降低，但因节中的组织胀大，故承载总面积增加，这样就保证了竹子在受到外力时不至破坏。

### 3) 生物材料的创伤愈合

生物有机体的显著特点之一是具有再生机能，受到损伤破坏以后机体能自行修补创伤。图 6-1 所示为骨的自愈合过程。骨折后断裂处的血管破裂，血液由血管的撕裂处流出，形成以裂口为中心的血肿，继而成为血凝块，称为破裂凝块，并初步将裂口连接，见图 6-1(a)。接着形成由新生骨组织组成的骨痂，位于裂口区内和周围，见图 6-1(b)。骨折发生后，裂口附近的骨内膜和骨外膜开始增生和加厚，成骨细胞大量生长而制造出新的骨组织，称为骨痂。与此同时，裂口内的纤维骨痂逐渐变成软骨，进一步增生而形成中间骨痂，然后中间骨痂和内外骨痂合并，在成骨细胞和破骨细胞的共同作用下将原始骨痂逐渐改造成正常骨，见图 6-1(c)。

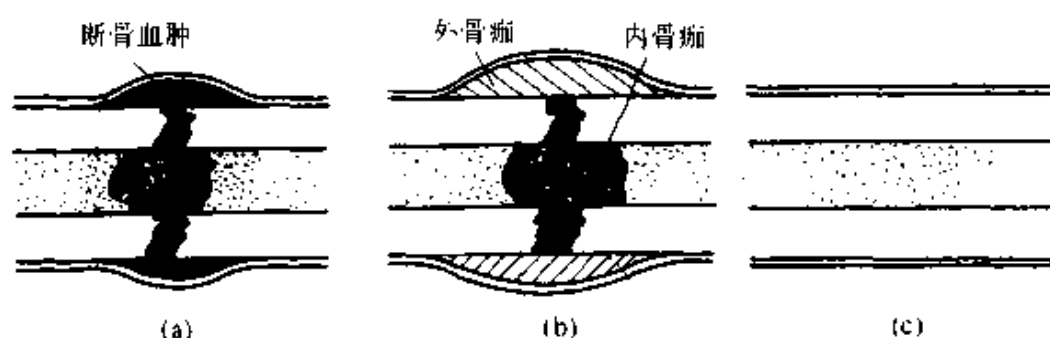


图 6-1 断骨的修复

(a) 裂口血肿的形成 (b) 内外骨痂的形成 (c) 骨痂的改造

## 6.3 复合材料的仿生设计、制备和处理

### 6.3.1 当前材料仿生研究的一些新动向

#### 1) 对于材料仿生研究内容的理解

1998 年 11 月在夏威夷召开的“服务于 21 世纪社会的美国 and 亚太材料研究、技术和教育研讨会”上，生物材料分会提出以下观点：通常定义的生物材料(biomaterials)系指人体修补材料，这属于狭义的定义。广义的定义应包括三类材料，即：①生物改进(bio-improve-

ment)材料;②分子生物(biomolecules)材料;③受生物启发(bio-inspired)的材料。未来对于材料的需求将包括:①人体修补材料;②源于生物的材料,包括人造蜘蛛丝等;③受生物启发的材料与过程。第③项内容指出:未来的研究领域应包括生物传感器、生物芯片和复合结构。最终目标应能预测损伤(如微裂纹),而且能恢复(逆转)损伤(reverse the damage),并因而能延长材料的使用寿命。

## 2) 材料的结构仿生

从不同层次进行材料的结构仿生已经进行到比较深的层次,较宏观的层次已有多项报道,近年来在生物矿化和分子组装方面又有新的进展。我国一些高等学校已做了很好的工作,试举数例如下。

李恒德、崔福斋等对人骨的微结构和微观力学性能进行了一系列研究,包括胎儿、儿童和成人骨的结构、性能及损伤观察与分析<sup>[5]</sup>。对于天然象牙的各向异性特点也进行了研究,在此基础上研制了生物相容性良好的羟基磷灰石涂层及生物活性涂层,进而设计并制备了羟基磷灰石/胶原纳米复合材料和  $\text{Al}_2\text{O}_3$ /纤维增强树脂层状仿生复合材料,材料的韧性等性能显著提高。此外他们还在生物矿化等方面开展了工作。

还有学者以氮化硅为主制成了仿生珍珠层陶瓷<sup>[6]</sup>,其断裂韧性高达  $28.9 \text{ MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$ ,抗弯强度达  $700 \text{ MPa}$  左右。

1998年8月在美国 New Hampshire 召开的 Gorden 会议上,专就生物矿化等问题进行了研讨,在仿生方面探讨了通过仿生自组装过程制备有机/无机复合材料的问题。

## 3) 材料的功能仿生<sup>[7]</sup>

生物材料的结构功能一体化体现得十分完美,但为叙述方便,暂将结构与功能分开讨论。功能仿生体现在生物传感器、生物芯片和化学—力学一体化功能等。尤其值得指出的是,智能材料发展的理想途径应该通过仿生研究进行。

Thompson 专就 500 年前 Leonardo da Vinci 的预言进行了评论<sup>[7]</sup>。预言提出:“也许人类永不可能超过自然界的设计。”不过 Thompson 认为,在 21 世纪的前夕,也许人们正在一步步地趋近于研制出像自

自然界那样具备更为新奇特特征的材料。机敏材料或智能材料就属于先进材料研究前沿的这类仿生材料。

#### 4) 材料的过程仿生

人们早已注意到,生物体能在温和的自然环境下合成与制造出通常人们需要在高温、高压等条件下才能合成的材料。例如,蜘蛛能在常温的水溶液中把可溶性蛋白质变成不溶性蛋白纤维束,强度很高;鲍鱼能利用简单的白垩( $\text{CaCO}_3$ )产生超硬的外壳<sup>[8]</sup>,等等。

人们受此启发而进行的过程仿生制备过程已经取得很大进展。人造蜘蛛丝已可用来制备防弹衣。然而,更为广义的“过程仿生”,似乎更具有魅力。生命过程的最大特点是能够通过新陈代谢进行自恢复、自修复和自我更新。从物理学的角度来看,生命体或生物材料是一个开放体系,具有耗散结构,能够通过从外界补充能量和物质,通过自组织而再生,因而寿命可比无补充时成千倍地延长。工程材料则主要在制备阶段形成开放体系,而在使用阶段,当其承受载荷和遭受损伤时也是一种形式的开放。但是人们很少着眼于内部结构和性能的回复和更新。例如,往往大力研究裂纹的萌生与扩展,却很少注意研究其缩小与消灭。在这方面人们可以从生命过程得到较大的启发,从另一条路来设计和改进材料,显著延长其使用寿命而进行所谓的“仿生处理”,从而使材料得到性能恢复和损伤愈合。一些初步的探索说明,这方面可发掘的潜力很大<sup>[9]</sup>。

国外关于材料愈合的研究已经有很多事例,这方面已在另文中做了较全面的介绍<sup>[10]</sup>。此外,还有一系列文献报道关于裂纹愈合的问题<sup>[11,12]</sup>,已取得较好的效果。不足之处是,大多通过较长时间的加热来实现,这将损害其他性能,例如引起晶粒长大等。

国内在这方面也有一些事例。例如,已实现了大型钢件中较大裂纹的修复<sup>[13]</sup>,虽然机理尚未深入阐明,但其实际效果已引起生产单位的重视。在电致塑性方面的工作也很值得借鉴<sup>[14]</sup>。

以下各节将简要介绍我国近年来在材料仿生研究方面的一些新的进展,包括材料的仿生设计、制备与处理。这些工作是在仿生探索的基础上发展起来的。

## 6.3.2 复合材料的仿生设计

### 6.3.2.1 复合材料最差界面的仿生设计

通常情况下, 复合材料界面的强结合可以实现应力的理想传递, 从而提高材料强度, 但使其韧性降低; 弱结合可阻止裂纹扩展而改善韧性, 但不利于应力传递。于是人们克服种种困难试图寻求一种最佳的界面结合状态, 以同时满足强度和韧性的要求。但是最佳界面结合是不稳定的, 在载荷作用下将会偏离最佳点而变坏。仿生界面设计则利用仿骨的哑铃型增强体或仿树根的分形树型增强体, 通过基体和增大了的端头之间的压缩传递应力而对界面情况不提出特殊的要求。或者说, 在此情况下的应力传递对界面状态不敏感, 即使界面设计很差, 也能满足要求而得到优良的性能, 因此称之为“最差”界面结合, 以别于上述的“最佳”界面结合<sup>[15]</sup>。关于仿动物骨骼的哑铃型增强体和仿树根的分形树结构型增强体与基体间的应力传递, 强度和韧性计算及其初步实验验证已有多次报道<sup>[15~18]</sup>, 在此不另详述。以下简要介绍其后关于哑铃型增强体的一些新的计算结果<sup>[19]</sup>。

短纤维增强复合材料的力学行为中, 载荷从基体向纤维的传递效率决定了复合材料的承载能力, 也就是说, 界面的强弱决定了短纤维的增强效果。文献 [16] 采用理想粘接界面模型, 文献 [17] 采用非理想粘接界面模型, 计算了金属基复合材料的有效弹性模量, 并初步分析了弱界面条件下哑铃状短纤维比平直短纤维增强效果好的原因。但是尚不能计算各种界面条件下的差异, 分析方法受到局限。

近来采用有限元方法分析不同界面条件下哑铃状短纤维材料模型和平直短纤维材料模型的极限强度, 从而给出两种材料模型增强效果的比较, 可供材料设计与制备时参考。分析中沿界面划出一薄层界面单元, 用界面强度进行失效判断, 从而计算界面性能的影响。数值计算中将材料看作理想弹性塑性体, 采用增量加载, 增加每一步载荷中用 Mises 屈服准则判断单元的状态, 从而较真实地模拟了模型的承载过程。

由弹性理论可知, 轴对称条件下极坐标表示的几何方程为



$$\left. \begin{aligned} \epsilon_r &= \frac{\partial u_r}{\partial r} \\ \epsilon_{rz} &= \frac{1}{2} \left( \frac{\partial u_z}{\partial r} + \frac{\partial u_r}{\partial z} \right) \\ \epsilon_\theta &= \frac{u_r}{r} \\ \epsilon_z &= \frac{\partial u_z}{\partial z} \end{aligned} \right\} \quad (6-1)$$

式中： $\epsilon_r$  为径向正应变； $\epsilon_z$  为轴向正应变； $\epsilon_{rz}$  为径向与轴向间的切应变； $\epsilon_\theta$  为周向正应变； $u_r$  为径向位移； $u_z$  为轴向位移； $r$  为径向坐标； $z$  为轴向坐标。

物理方程为

$$\sigma_{ij} = C_{ijkl} \epsilon_{kl} \quad (6-2)$$

式中： $\sigma_{ij}$  为应力张量； $\epsilon_{kl}$  为应变张量； $C_{ijkl}$  为刚度矩阵。

而控制方程可写为

$$\int_V \delta \epsilon_{ij} \sigma_{ij} dV = \int_V \delta u_i P_{oi} dV + \int_A \delta u_i q_{oi} dA \quad (6-3)$$

式中： $V$  为体积； $A$  为表面积； $P_{oi}$ 、 $q_{oi}$  分别为集中载荷和分布载荷。

将上述方程进行等参元离散，并采用增量法求解， $m+1$  载荷步下求解位移增量的公式为

$$\Delta a = (K_L + K_S)^{-1} (R - R_S) \quad (6-4)$$

其中  $K_L$  等的定义如下：

$$\left. \begin{aligned} K_L &= \int_{A_0} B^T D_1 B r dA \\ K_S &= \int_{A_0} G^T M G r dA \\ R &= \int_{S_0} N^T q_0 r dS + R_{jz} \\ R_S &= \int_{A_0} B^T S r dA \end{aligned} \right\} \quad (6-5)$$

式中： $\Delta a$  为位移增量； $S$  为  $m$  时刻的应力矢量； $q_0$ 、 $R_{jz}$ 、 $R$  分别为  $m+1$  时刻的均布载荷、集中载荷及载荷矢量； $D_T$  为单元的切变刚度矩阵。单元  $B$ 、 $G$ 、 $M$  矩阵等的表达式可参阅文献 [20]。

采用增量法求解时， $m+1$  时刻单元的位移、应力、应变可用  $m$  时刻的相应值表示：

$$\begin{aligned} a_{m+1} &= a_m + \Delta a \\ S_{m+1} &= S_m + \Delta S_m = S_m + D_T \cdot B \cdot \Delta a \\ E_{m+1} &= E_m + \Delta E_m = E_m + B \cdot \Delta a \end{aligned} \quad (6-6)$$

式中： $S$  为应力矢量； $E$  为应变矢量。

由此得到了轴对称条件下求解增量的有限元基本公式。以其计算了哑铃型纤维和平直纤维增强情况与界面结合强度的关系，结果示于图 6-2。

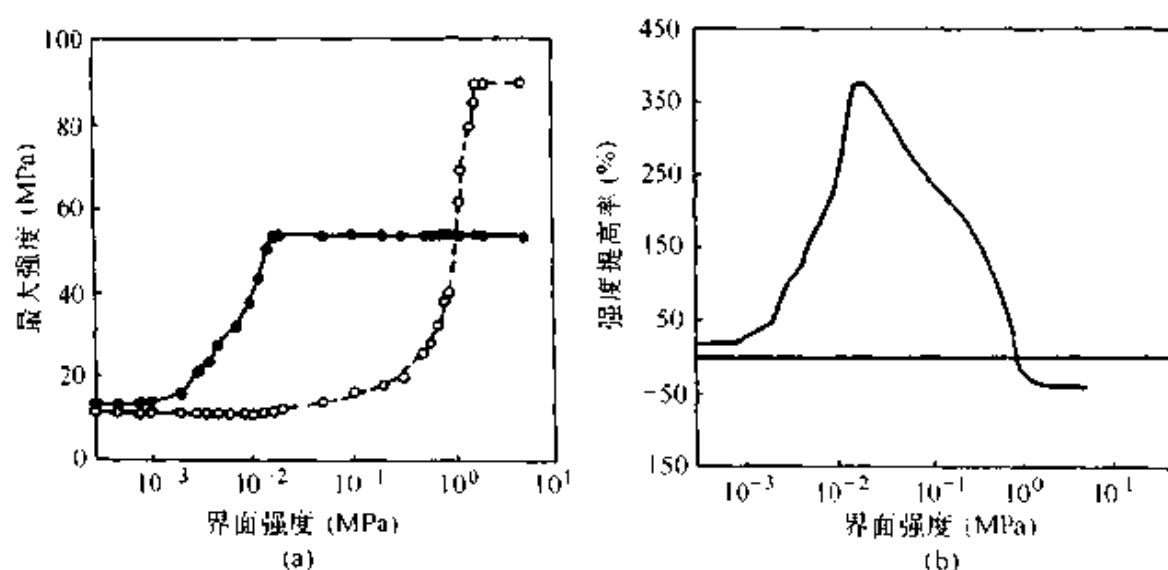


图 6-2 哑铃状纤维和平直纤维增强情况与界面强度的关系<sup>[19]</sup>

(a) 增强效果 (b) 强度提高率

• — 哑铃    ° — 平直

### 6.3.2.2 分形树状纤维和晶须的增强与增韧效应<sup>[21]</sup>

可以定量地研究关于分形树结构型纤维从基体中拔出情况的近似理论，这一模型来自模仿土壤中的树根和草根，正像为了加固河岸和堤坝而栽树、种草一样。在实验研究人造分形树结构型纤维时，观测

到纤维拔出的力和能量随分叉角变大而增高。这一理论用于指导实验是成功的。由其可以推知，以这种类型的纤维增强的复合材料比平直纤维增强复合材料的强度和断裂韧性均高。而文献指出，平直纤维增强复合材料的强度和断裂韧性不可能同时提高<sup>[22]</sup>。因此该项研究对于指导纤维的设计十分重要。

### 1) 分形树结构模型

分形模型由 Mandelbrot 提出，具有无限自相似性。自相似性表示，经膨胀和收缩后的新系统与原系统有相同的结构，每一部分可以由相似比从总体得到，即

$$\alpha(M) = 1/M^{1/D} \quad (6-7)$$

或

$$D = \lg(M)/\lg(1/\alpha) \quad (6-8)$$

式中： $M$  表示生成子数目； $\alpha$  表示相似比； $D$  表示分形维数。在分形树结构中，分叉级数是无穷的，但在分叉纤维模型中无此必要，取一级或两级分叉纤维模型更为实际。

### 2) 纤维的拔出力 and 拔出能

归一化载荷  $P$  定义为

$$P = (P_{\max})_{\Phi} / (P_{\max})_{\Phi=0} \quad (6-9)$$

式中： $\Phi$  为半分叉角。当  $\Phi=0$  时，对周长为  $S_1$ 、嵌入长度为  $L$  和切变强度为  $\tau_s$  的平直纤维来说，最大纤维拔出力假设为  $P_{\max 0}$ ，并等于  $S_1 L \tau_s$ ，则平直纤维以一定角度  $\Phi$  自基体拔出时的拔出力就为  $P_{\max 0} \exp(f\Phi)$ 。 $f$  为缓冲摩擦系数。因此，一级分叉纤维最大拔出力

$$P_{\max 1} = S_1 L \tau_s / 2 + S_2 L \tau_s \exp(f\Phi) \quad (6-10)$$

即

$$P_{\max 1} / P_{\max 0} = 0.5 + S_2 \exp(f\Phi) / S_1 \quad (6-11)$$

式中： $S_1$  和  $S_2$  分别为纤维主干和分支的周长。

二级分叉纤维的拔出模型如图 6-3 所示。其相应表达式

$$P_{\max 2} / P_{\max 0} = 0.33 + 0.48 \exp(f\Phi) + 0.59 \exp(2f\Phi) \quad (6-12)$$

一级分叉纤维的拔出能  $W_{\text{pol}}$  与平直纤维拔出能  $W_{\text{po0}}$  之比，可由下式算出：

$$W_{po1}/W_{po0} = 0.75 + 0.5S_2 \exp(f\Phi)/S_1 \quad (6-13)$$

二级分叉纤维拔出能比值

$$W_{po2}/W_{po0} = 0.56 + 0.48 \exp(f\Phi) + 0.19 \exp(2f\Phi) \quad (6-14)$$

### 3) 实验研究

研究所使用的钢单丝直径为 0.28 mm。首先用焊锡将钢单丝按预先设计的结构焊接而得到模型纤维，将纤维以预定的分叉角固定在模子中，最后将环氧树脂倒入模中并抹平自由表面。对一级分叉纤维：分叉角  $2\Phi$  为  $30^\circ$ 、 $60^\circ$ 、 $90^\circ$  和  $120^\circ$ ；两级分叉纤维  $2\Phi$  为  $30^\circ$ 、 $60^\circ$  和  $90^\circ$ 。同时也准备了无分叉试样。对每一  $2\Phi$  角和无分叉模型都有 8 个试样，所有纤维嵌入基体中的长度均为 20 mm。

纤维的归一化拔出功 ( $W_{po1}/W_{po0}$  和  $W_{po2}/W_{po0}$ ) 与  $2\Phi$  的关系及与实验数据的比较，示于图 6-4。理论与实验结果都表明，具有分叉结构的纤维拔出力和拔出功均随分叉角的增加而增加，且大于无分叉纤维。

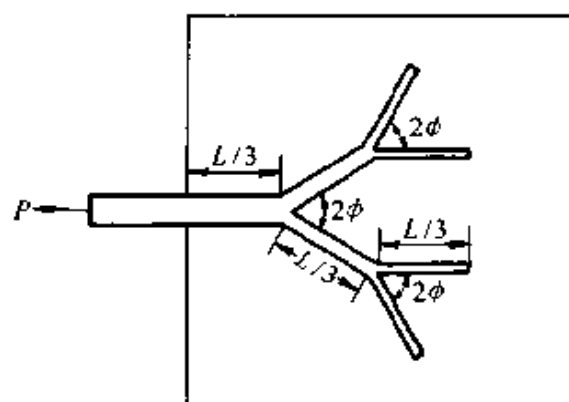


图 6-3 二级分叉纤维拔出模型<sup>[18,21]</sup>

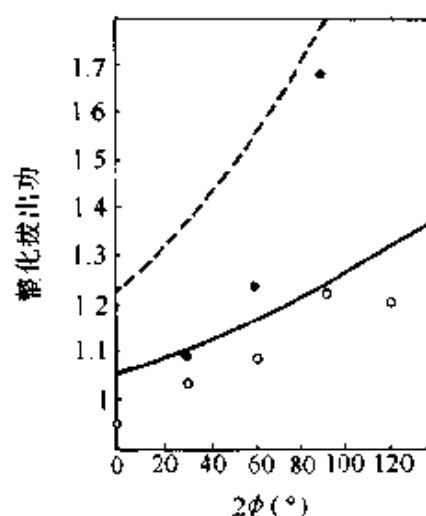


图 6-4 归一化拔出能随分叉角  $2\Phi$  变化的指数拟合曲线(实线和虚线)与实验数据(○和●)对比<sup>[18,21]</sup>

实线和○为一级分叉纤维

虚线和●为二级分叉纤维

纤维对复合材料断裂功的贡献为纤维拔出能的平均值，于是纤维的拔出能越大，纤维对复合材料断裂韧性的贡献越大。而纤维的分叉

可增加纤维的拔出力 and 拔出能，因此分形树结构的纤维可以提高复合材料的断裂韧性。

对“土壤中分叉根”仿生模型的理论 and 实验研究显示，复合材料的韧性可由改变纤维结构来改善。

### 6.3.2.3 仿生螺旋的增韧作用

很多陶瓷纤维既强且刚，特别是那些用来作为复合材料增强体的纤维，但其主要缺点是伸长率和断裂韧性低。

人们知道竹材表层(竹青)的高强和高韧主要是由于竹纤维的优越性能所致。竹材由维管束和薄壁细胞组成，而维管束包括筛管和韧皮纤维。实际上，韧皮纤维承担了绝大部分载荷。图 6-5 所示为竹纤维的精细结构<sup>[23,24]</sup>，包含若干厚薄相间的层，每层中的微纤丝以不同夹角分布。通常在厚层中纤维与轴的夹角为  $3^{\circ} \sim 10^{\circ}$ ，而薄层为  $30^{\circ} \sim 45^{\circ}$ 。不同层间界面内夹角逐渐变化，这意味着可以避免几何的和物理的突变，因而相邻层间的结合大为改善。

根据以上分析，纤维增强复合材料增强体的仿生模型见图 6-6 (a)。传统的纤维增强复合材料，纤维通常成束出现，见图 6-6 (b)。仿生模型改进之处表现在三个方面：空心柱、纤维螺旋分布、多层结构。

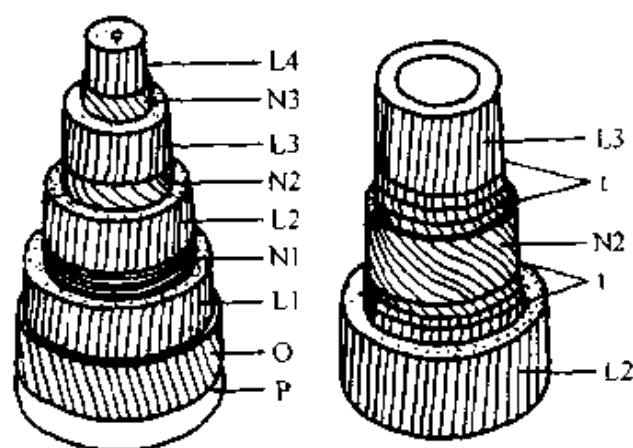


图 6-5 竹纤维的精细结构<sup>[23,24]</sup>

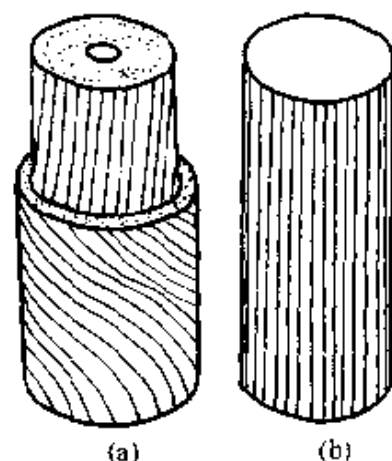


图 6-6 纤维增强复合材料的仿生模型和传统复合材料中一束纤维的模型<sup>[24]</sup>

由解析计算可知, 增加外层厚度能使正向刚度少量降低, 但切向

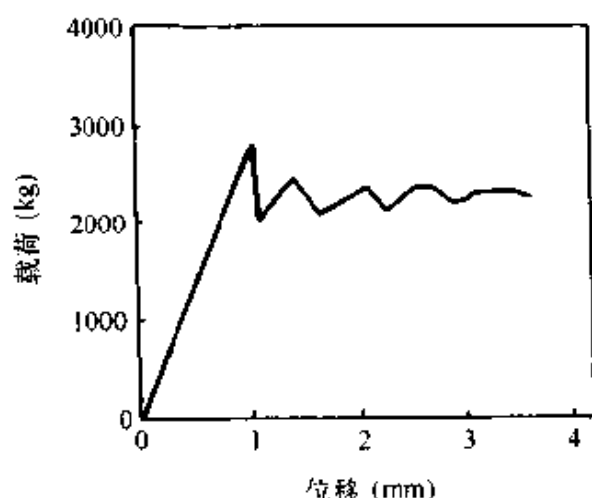


图 6-7 非对称缠绕双螺旋  
纤维的压缩曲线<sup>[24]</sup>

刚度则大幅度提高。换言之, 可以说明为什么天然植物纤维经过数百万年的进化需要形成这种多层的复杂结构。在此基础上人们进行了实验验证。将玻璃纤维以不同夹角进行分层非对称缠绕, 并以环氧树脂粘结制成试样, 然后进行压缩实验, 得到压缩变形曲线, 如图 6-7 所示。由图可见, 仿生缠绕试样的强度虽降低约 38%, 但其压缩率却大为改善, 这对寻求脆性陶瓷纤维的韧

化途径是很有启发的<sup>[24]</sup>。

#### 6.3.2.4 仿生愈合与自愈合抗氧化

##### 1) 生物体的损伤自愈合<sup>[25]</sup>

自然界中生物的一个重要特征是对环境的适应性。再生就是生物适应性的重要特征之一。动植物受伤后, 在其受伤部位形成愈伤组织, 在分泌激素的刺激下愈伤组织内细胞加速分裂, 形成新的愈合组织而达到自愈合和自修复。自愈合是生物在长期进化过程中形成的一种自我保护、自我恢复的方式, 是对外界损伤的敏感响应。

##### 2) 材料的仿生自愈合<sup>[26,27]</sup>

以模仿自然界天然材料的优异性能为目的的材料仿生研究主要分为两类: 一类是通过研究生物材料结构特征和作用行为, 模仿它的构造, 开发新材料; 另一类是对生物材料/结构的响应机能的模仿, 称为机敏或智能材料。至今, 人类所发明和采用的非生物制造过程与大自然的鬼斧神工相比, 尚存在着难以逾越的差距。正因为生物材料精细而巧妙的结构特征, 才给人们显示了仿生材料学的广阔前景。材料在空气中不可避免地要发生氧化反应, 氧化也是自然损伤的一种。然而常温下一些氧化反应自由能小于零的物质, 如碳化硅、碳化硼等,

它们之所以能够稳定存在，是因为表面生成了致密的氧化物保护膜，阻挡了氧的输入，实现了“自愈合”抗氧化。

### 3) 陶瓷/碳复合材料的自愈合抗氧化<sup>[27]</sup>

多层涂层、梯度涂层虽然可以做到消除热应力引起的裂纹，但是当涂层受到外界机械损伤后，很容易失去防氧化的功能。自愈合抗氧化是为克服表面防护的上述缺点而提出的以实现碳材料整体抗氧化为目的的方法，见图 6-8。当陶瓷/碳复合材料处于高温氧化性环境中时，表面的碳首先氧化，形成由陶瓷颗粒组成的脱碳层；脱碳层中的陶瓷颗粒同时不断氧化，一方面消耗向材料内部扩散的氧气，另一方面体积增大或熔融浸润整个材料表面，使氧气的扩散系数逐渐减小。碳材料的自愈合抗氧化，就是通过弥散在基体中的非氧化物陶瓷颗粒

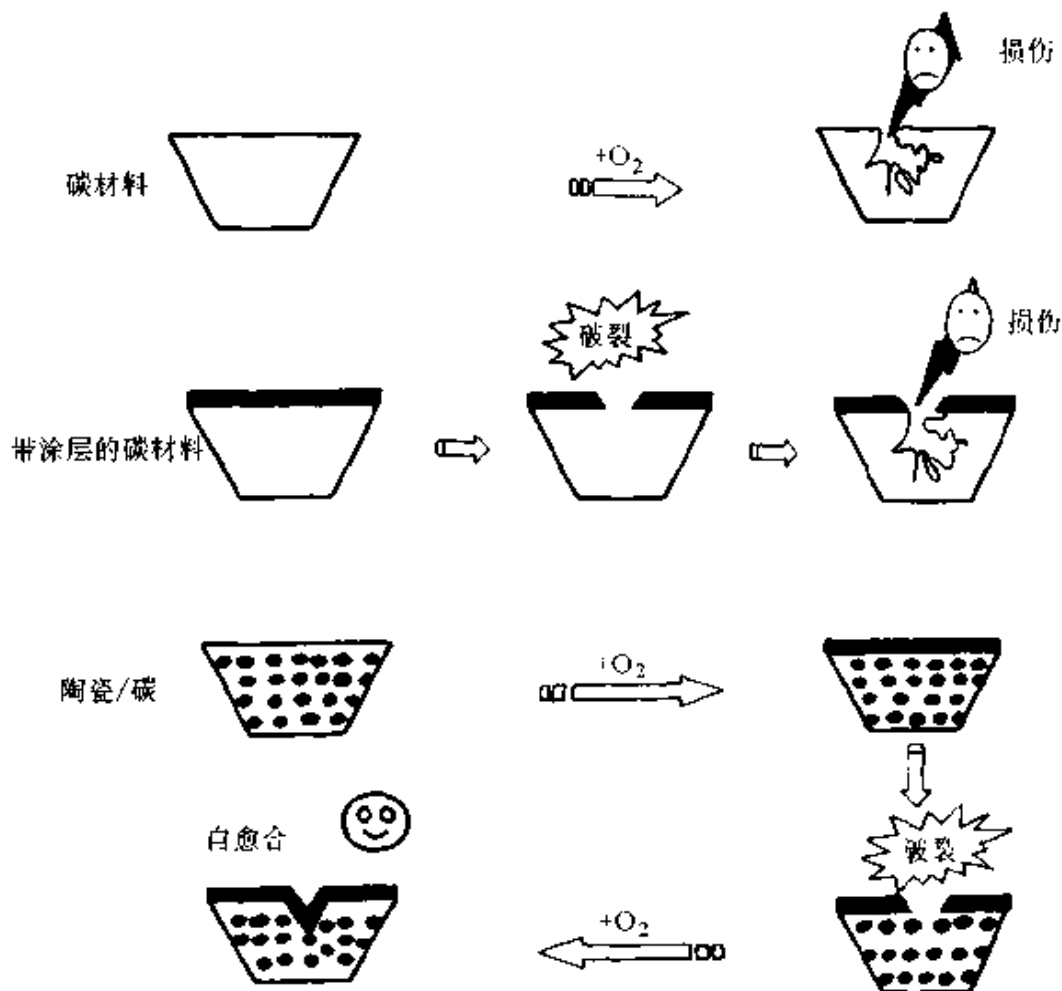


图 6-8 三种碳材料氧化过程示意图<sup>[27]</sup>

氧化成膜来实现的。在高温氧化环境下，氧气通过陶瓷颗粒边界和空隙向碳材料内部快速输运，继而减慢为通过致密玻璃层作分子扩散，这一过程被称做碳材料的自愈合抗氧化。非氧化物的组分、组成及粒度的选择极其重要。碳化硼和碳化硅是常用的陶瓷组分， $B_4C$  氧化后生成  $B_2O_3$ ，在  $550^\circ\text{C}$  以上呈液态，能够很好地润湿并覆盖在碳材料的表面，起到防氧化涂层的作用。 $B_2O_3$  保护膜的缺点是在  $1000^\circ\text{C}$  以上特别是有水蒸气存在时，容易生成硼酸而大量挥发。加入碳化硅，在  $1100^\circ\text{C}$  以上氧化生成  $SiO_2$ ，可以提高碳材料高温抗氧化的性能，它能够与  $B_2O_3$  生成复相陶瓷，防止  $B_2O_3$  的过度蒸发。

自愈合抗氧化是对碳材料抗氧化的最高要求，然而到目前为止，还没有找到能够满足从中温到高温均实现自愈合抗氧化的陶瓷组分。 $B_4C$ - $SiC$  无疑是最好的组合。但该材料的缺点是，在  $900^\circ\text{C} \sim 1100^\circ\text{C}$  间因  $B_2O_3$  的蒸发及  $SiO_2$  仍呈固态而在生成的玻璃相中存在大量气孔，故在此温度范围内容易产生较大的失重。有人添加第三相陶瓷组分，如  $TiC$ 、 $HfC$ 、 $TaC$  等，但是效果不太明显。

碳材料自愈合抗氧化的方法一般只适用于陶瓷/碳复合材料制品，因此不如涂层法的适用范围广。

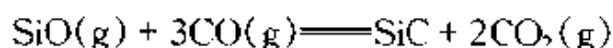
### 6.3.3 复合材料仿生制备的新途径探索

#### 6.3.3.1 仿骨哑铃状碳化硅晶须的制备和增塑效应<sup>[28,29]</sup>

##### 1) 仿生 $SiC$ 晶须的制备

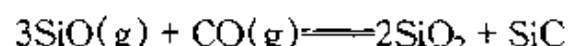
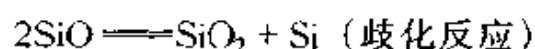
仿生  $SiC$  晶须由直杆状晶须和念珠状小球组成，其生成机理如下。

首先生成平直的  $SiC$  晶须，反应方程为



然后在平直的晶须上生成  $SiO_x$  ( $1 < x < 2$ ) 物质，可能是由  $SiO_2$ 、 $SiO$  和  $Si$  等组成的。 $SiO_x$  物质不断沉积长大，最终形成了念珠状小球。微区衍射表明，小球是非晶态的，生成于  $SiC$  晶须的层错位置。反应方程可能是





这些反应的发生可能与实验中气氛的波动和变化有关。

## 2) 仿生 SiC 晶须增强 PVC(聚氯乙烯)的实验结果

用相同质量分数制备外购平直晶须和自制仿生碳化硅晶须增强的 PVC 薄片, 同时制备空白 PVC 试样做对比, 初步实验结果见表 6-1。

表 6-1 PVC 和碳化硅晶须增强 PVC 的拉伸性能

样 品	拉伸强度 (MPa)	伸长率 (%)
PVC 片	25.9	—
外购平直晶须增强 PVC 片	50.3	8
仿生碳化硅晶须增强 PVC 片	31.5	35.8

注: 数据由中国科学院金属研究所提供(白朔, 博士学位论文, 1998)。

表中数值为平均值。伸长率的计算中没有排除系统误差(如拉伸仪的空隙、滑移等)。

上述结果说明, 以晶须为增强体可以提高 PVC 的强度, 而且仿生 SiC 晶须还可以提高 PVC 的塑性。

这种晶须性能甚好, 只是目前收得率太低, 且成本较高。

### 6.3.3.2 用气相生长法制备树根状仿生碳纤维

采用气相生长法在陶瓷基板上生长了碳纤维。以苯为碳源, 铁为催化剂, 氢为载气, 可按以下步骤进行: 先将质量分数为 0.005 的  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$  水溶液洒在基板上并干燥; 进而将基板加热至使  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$  分解为  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  在 873 K 被氢还原为铁作为催化剂; 然后在 1473 K 使碳纤维在有催化剂的基板上逐步合成, 再以 SEM(扫描电镜)和 TEM(透射电镜)观察碳纤维的形貌。

制备出的仿树根状气相生长碳纤维和仿草根形网状碳纤维见图 6-9<sup>[30]</sup>。

### 6.3.3.3 分形树状氧化锌晶须的制备<sup>[31]</sup>

氧化锌晶须形似草根, 又像麦芒, 其制备收得量明显高于哑铃型碳化硅晶须, 而且价格不高。制备过程简述如下。

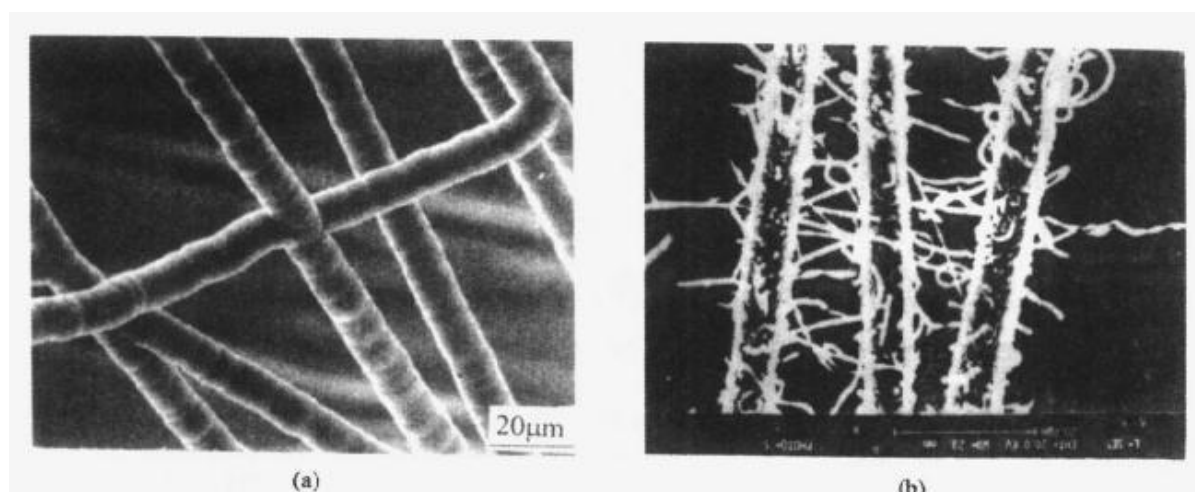


图 6-9 仿生分形树型增强体<sup>[30]</sup>

(a) 仿树根形气相生长碳纤维 (b) 仿草根形网状碳纤维

可将锌粉在水中研磨，然后沉淀、烘干，经灼烧制成样品。锌粉粒径愈小产出率愈高，所得晶须形态愈好。另外最好以分子筛处理，在高温经气—液—固反应，先行成核，长大而成粗晶须，再进一步长大，经过晶须尖端凝聚液滴的过程，在凝滴消失后晶须将进一步长大，成为四脚晶须形，见图 6-10。

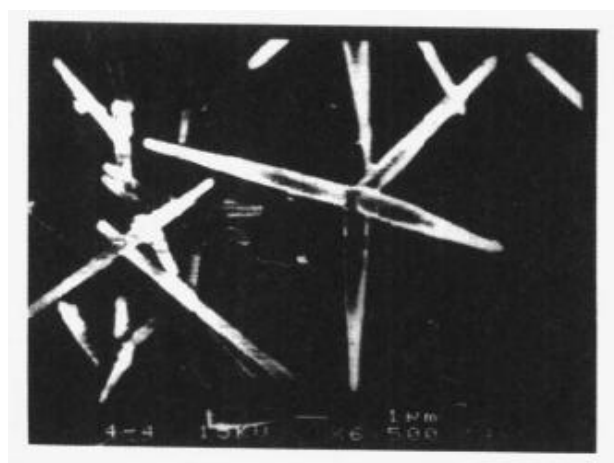


图 6-10 氧化锌四脚晶须的形貌<sup>[31]</sup>

#### 6.3.3.4 碳纤维螺旋束的增韧效应和反向非对称仿生碳纤维螺旋的制备新方法<sup>[32,33]</sup>

##### 1) 仿生螺旋纤维增强复合材料

按照图 6-11 所示将碳纤维分别制成螺旋纤维束与平直纤维束<sup>[32]</sup>。采用传统的用预浸片手工铺叠工艺制备平直纤维复合材料。

预浸片的工艺如图 6-12 所示。成型条件为：压力 0.3 MPa ~ 0.5 MPa，在 120℃ 下保温 2 h。制备螺旋纤维复合材料时，可将螺旋纤维直接放在模具中，然后浇入环氧树脂胶液，半固化后加压成型即可。成型条件同上。

图 6-13 为平直纤维和螺旋纤维复合材料的显微组织，可以看出环氧树脂均完全浸渗在纤维间隙。从微观上看，纤维表现出随机分布特征；从宏观上看，

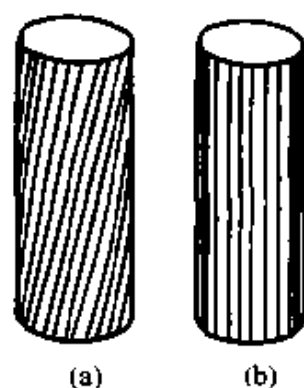


图 6-11 纤维束结构示意图<sup>[32]</sup>  
(a) 螺旋纤维 (b) 平直纤维

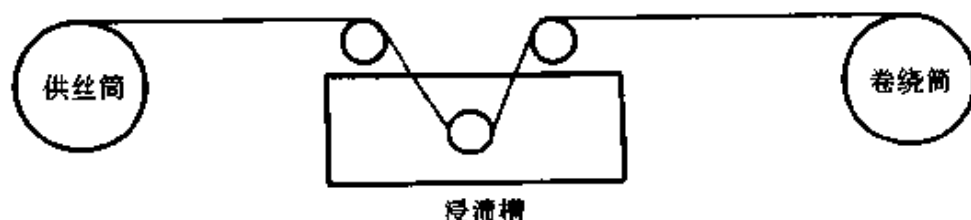


图 6-12 预浸片制备工艺流程<sup>[32]</sup>

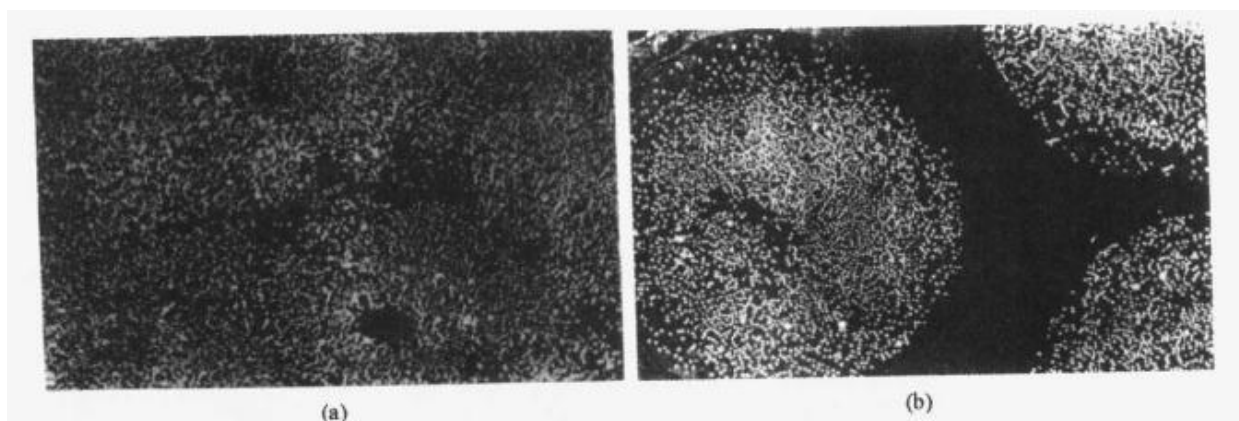


图 6-13 不同纤维状态下复合材料的显微组织<sup>[32]</sup>  
(a) 平直纤维 (b) 螺旋纤维

平直纤维分布较为均匀，螺旋纤维则呈束状分布。值得注意的是，平直纤维的体积分数较难控制，一般在 0.35~0.65 之间变动。而螺旋纤维由于直径较粗，体积分数较易控制，可在 0.1~0.3 之间变动，这样有利于以最少的纤维用量满足不同的使用要求。采用某些特殊方法甚至可在同一试样不同区域内得到不同的纤维含量，这为进一步模

仿竹中增强体(维管束)的力学优化分布提供了可能<sup>[2]</sup>。

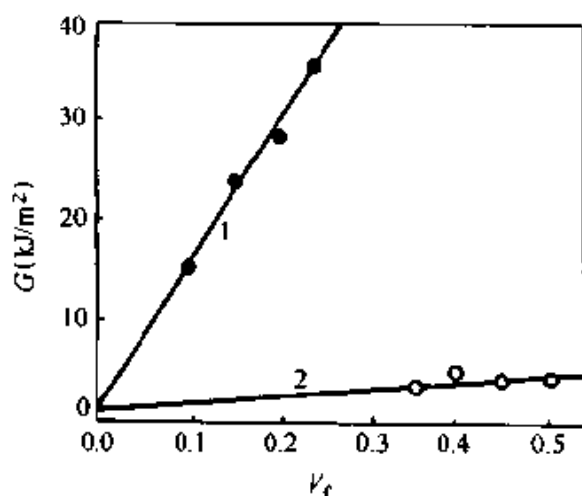


图 6-14 复合材料冲击韧性( $G$ )和纤维体积分数( $V_f$ )关系曲线<sup>[32]</sup>

1—螺旋纤维 2—平直纤维

图 6-14 为复合材料冲击韧性( $G$ )随纤维体积分数( $V_f$ )变化的关系曲线。纤维分布状态不同,相应复合材料中纤维含量也不同,因此不宜比较冲击韧性的绝对值。但是,从该图明显看出,螺旋纤维复合材料的冲击韧性远高于平直纤维的冲击韧性。

冲击性能的差异也反映在冲击断口上。对于平直纤维复合材料来说,其冲击断口上纤维基本无脱粘,为脆性断裂(图 6-15),表现出典型的强界面结合特征。

对于螺旋纤维复合材料来说,尽管螺旋纤维内纤维单丝仍无脱粘,但螺旋纤维作为一个整体则有明显的脱粘现象(图 6-16)。分析认为,纤维加捻增加了纤维间的抱合力,使螺旋纤维受力时表现出整体特征。与平直纤维复合材料相比,螺旋纤维复合材料中除了存在纤维单丝/基体界面外,还存在纤维束/基体界面。由于纤维束直径远超过纤维单丝直径,即使在强界面结合下,后一种界面也会脱粘。因此,复合材料的冲击韧性(包括纤维束弹性应变能)增大,故冲击韧性

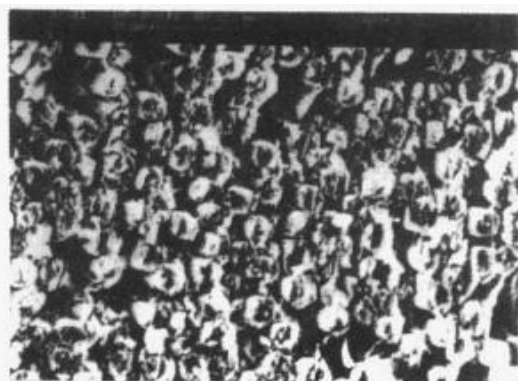


图 6-15 平直纤维复合材料的冲击断口<sup>[32]</sup>

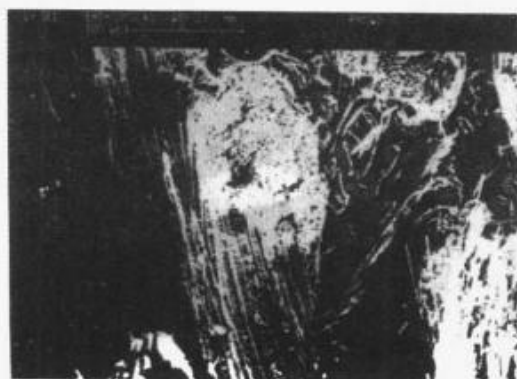


图 6-16 螺旋纤维复合材料的冲击断口<sup>[32]</sup>

大幅度提高。

采用螺旋纤维作为复合增强相时，纤维方向与外加应力方向不平行，复合材料弯曲强度降低 20% 左右，但考虑到大幅度提高了断裂韧性，弯曲强度的降低还是值得的。另外，采取一定方法可以补偿强度的降低。

## 2) 反向非对称仿生碳纤维螺旋的制备新方法<sup>[33]</sup>

国内外皆有制备螺旋状碳纤维方法的报道，但制备过程均很复杂，且耗时、价高。而采用大电流脉冲定型方法，仅用 1 ms 脉冲处理，即可将纤维定型成为螺旋，而且可以返直。

纤维材料选用 PAN 基 T300 型碳纤维，每束纤维含单丝约 3 000 根，单丝直径为  $6\ \mu\text{m}\sim 8\ \mu\text{m}$ 。

根据仿竹双螺旋模型，设计了内、外层纤维分别处理后缠绕的工艺方法。对于内层螺旋纤维，采用加捻技术并经一定的电流脉冲处理定型；对于外层螺旋纤维，利用缠绕工艺再经一定的电流脉冲处理定型，然后把外层螺旋纤维缠绕到加捻的纤维上。这样就制得了双螺旋纤维。

图 6-17 为实验制得的加捻单螺旋纤维和反向缠绕的螺旋纤维作

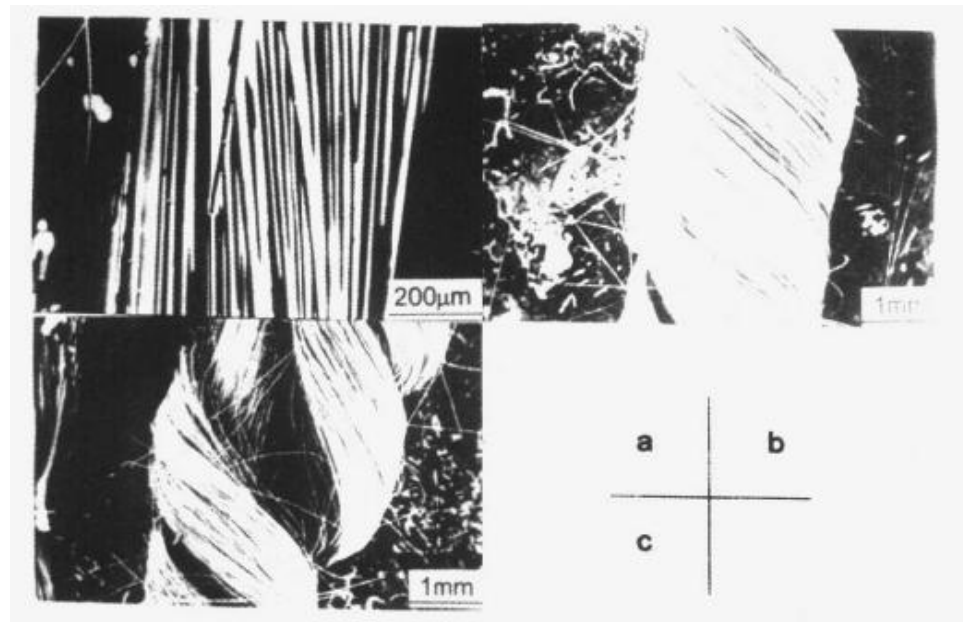


图 6-17 三种类型螺旋碳纤维的结构形貌<sup>[33]</sup>

(a) 加捻纤维 (b) 缠绕纤维 (c) 双螺旋纤维

为增强体用的双螺旋纤维的形貌特征。从图可以看出,用脉冲电流法制备的螺旋纤维和模型结构具有相似的特征。①内层厚,螺旋升角较小,约为 $10^{\circ}$ ;②外层薄,升角较大,约为 $30^{\circ}\sim 40^{\circ}$ ;③内外层螺旋反向。不同的是,模型结构是空心的,实验制备的增强体是实心螺旋纤维。但仍基本反映出模型中螺旋纤维排列的特征,可作为增强体单元增强复合材料。

对于平直纤维、螺旋(加捻)纤维以及双螺旋纤维增强的 PMMA 树脂复合丝材,进行了拉伸性能实验。拉伸强度和伸长率如表 6-2 所示。

表 6-2 平直碳纤维与螺旋碳纤维的拉伸性能<sup>[33]</sup>

形态	平直	单螺旋	双螺旋
拉伸强度(MPa)	3 056	2 648	1 908
伸长率(%)	1.52	2.4	>20

#### 6.3.3.5 自愈合抗氧化陶瓷/碳复合材料的制备<sup>[34]</sup>

碳材料的自愈合抗氧化是通过弥散在基体中的非氧化物陶瓷颗粒氧化成膜来实现的。如何选择合适的非氧化物的组分、组成及粒度,使之在氧化气氛中能够生成粘度适中、相互湿润并对氧的扩散系数小的均匀、连续、牢固的玻璃相薄膜,是实现碳材料自愈合抗氧化的第一指标。高温环境下,氧气由通过陶瓷颗粒边界和空隙向碳材料内部快速输运,转变为通过致密玻璃相向材料内部分子扩散的过程,也就是碳材料实现自愈合的过程。材料设计中,要求这一过程在典型气氛中经历的时间越短越好。愈合周期的长短也是重要的指标。以 SiC、B<sub>4</sub>C 微米级颗粒为主陶瓷相,以 SiC、Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 纳米粉为添加组分,制备了一系列陶瓷/碳复合材料,并研究了它们在 873 K~1 573 K 的氧气流中的氧化行为。陶瓷/碳复合材料抗氧化自愈合过程的示意图见图 6-18。

#### 6.3.3.6 制备内生复合材料的熔铸-原位反应技术<sup>[35]</sup>

将原材料粉末加入金属熔体中,利用粉末元素间的放热反应,在

金属熔体中直接反应生成所需的增强相，可制备一系列颗粒增强的金属基复合材料。

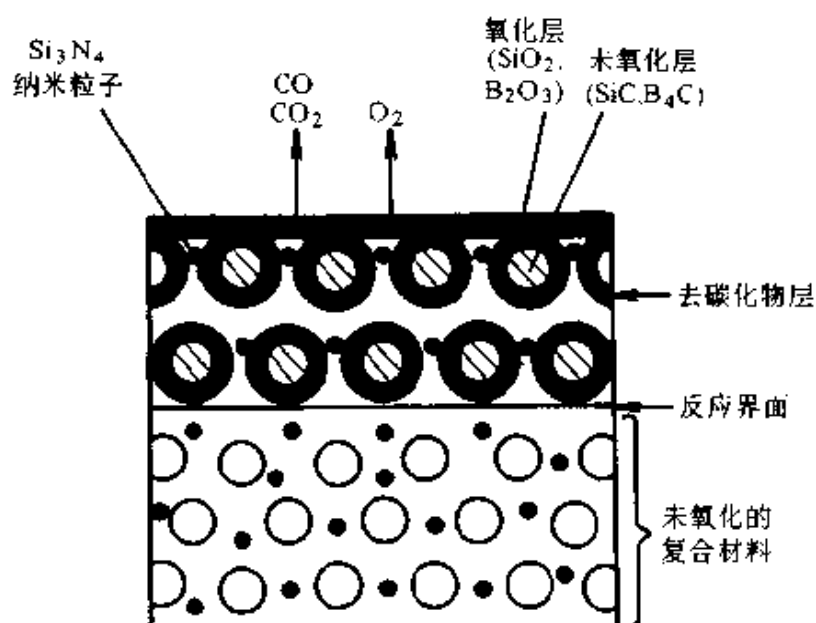


图 6-18 陶瓷/碳复合材料抗氧化自愈合过程示意图<sup>[34]</sup>

往金属熔体中直接加入粉末虽然工艺最为简单，但增强体数量难以控制，尤其当粉末与金属熔体润湿性不良时，如为了生成 TiC，将 Ti、C 粉末加入 Al 熔体之中，C 粉难以混入熔体时情况更为严重。为了解决这一难题，人们将元素粉末预先压制成药块，然后压入铝熔体之中，待其反应生成所需增强相后再辅以机械搅拌，成功地制备出 TiC/Al、TiB<sub>2</sub>/Al 复合材料<sup>[35]</sup>。这种利用粉末预压块压入金属熔体之中内生所需增强相的技术，称为熔铸-原位反应技术 (Melt In-situ Reaction Processing，简称 MIRP)。本节叙述的各类复合材料均是利用 MIRP 技术制备的。

实验采用的元素粉末为 Al(98%，<75 μm)、Ti(97%，<50 μm)、B(95%，<10 μm) 和 C(99%，<75 μm)。其中 B 为非晶硼粉，C 为石墨。

利用 MIRP 技术制备复合材料的过程如图 6-19 所示。将 Ti-C-Al 或 Ti-B-Al 元素粉末分别按名义成分为化学计量比的 TiC + Al(质量分数 0~35%) 和 TiB<sub>2</sub> + Al(5%~80%) 进行配料，然后在混粉机上干混

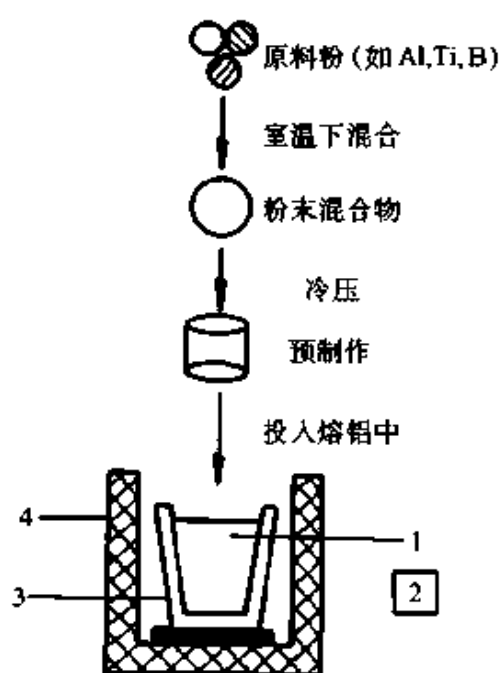


图 6-19 MIRP 技术制备复合材料的过 程示意图<sup>[35]</sup>

1—熔化铝 2—温度控制器  
3—石墨坩埚 4—炉体

10 h, 再将混合粉在 100 T 液压式压力机上压制成  $\phi 15 \text{ mm} \times 20 \text{ mm}$  的预制块备用。用电阻炉熔配一定量的工业纯铝或 Al-Si 和 Al-Cu 类合金, 并过热至一定温度(过热度为  $100^\circ\text{C} - 250^\circ\text{C}$ )。用石墨钟罩将压制好的预制块压入铝或铝合金熔体中。反应生成增强相后降温至  $750^\circ\text{C}$  进行充分搅拌, 再用  $\text{C}_2\text{Cl}_6$  和  $\text{Na}_2\text{SiF}_6$  进行精炼处理(对含 Si 质量大于 6% 的 Al-Si 合金还需用  $\text{NaF} + \text{NaCl} + \text{KCl}$  三元变质剂进行变质)。熔体温度为  $720^\circ\text{C}$  左右时浇入模型(砂型、金属模、压铸模)中, 即得到  $\text{TiC}/\text{Al}$  或  $\text{TiB}_2/\text{Al}$  复合材料。上述混粉、熔炼、反应、搅拌和浇注过程均在大气中进行。

图 6-20 是 C 与 Ti 的质量比为 1/1、Al 含量为 5.0% (质量) 的预制块在  $900^\circ\text{C}$  的铝熔体中反应生成的两种  $\text{Al}_2\text{O}_3$  晶须形貌。从图 6-20 (a) 看出,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  晶须上长着许多小圆球; 而图 6-20 (b) 表明部分  $\text{Al}_2\text{O}_3$  晶须长成了串珠状。

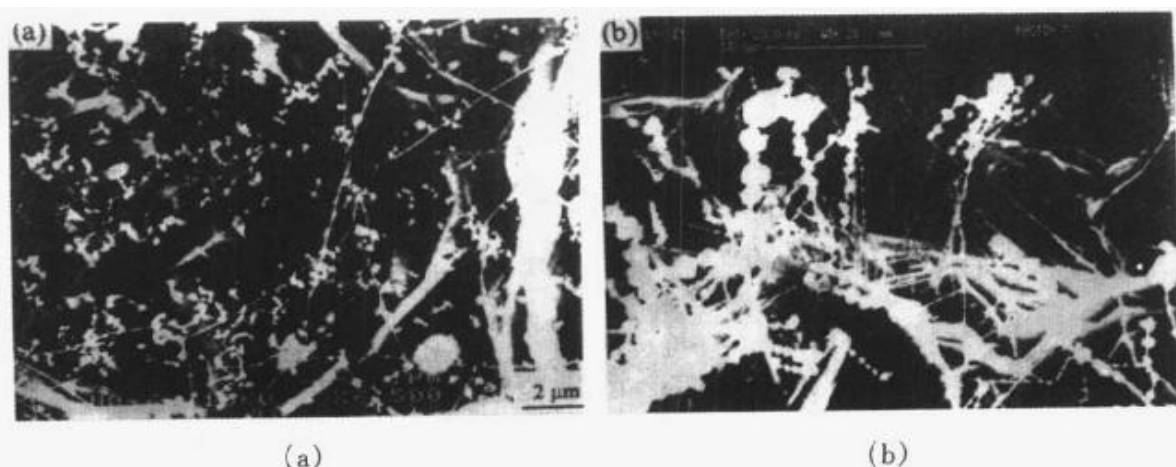


图 6-20  $900^\circ\text{C}$  铝熔体中生成的  $\text{Al}_2\text{O}_3$  晶须形貌<sup>[35]</sup>



在反应块表面还观察到 Al-O 枝晶的形成, 如图 6-21 所示。



图 6-21 反应块表面的 Al-O 枝晶<sup>[35]</sup>

#### 6.3.4 材料改性和恢复的非平衡仿生处理可能性

##### 6.3.4.1 瞬态激光作用下的弛豫过程<sup>[36]</sup>

在超短脉冲激光作用下, 固体中将引发一系列瞬态过程, 除了输运过程外, 一些平衡性质也因此显示出非平衡的特征。通过各类微观粒子的碰撞和散射, 能量和动量分布将逐渐趋于平衡, 这就是固体中发生的一类弛豫过程。

一维点阵的非谐振动可以表达为

$$m \frac{d^2 u_n}{dt^2} = 2c[(u_{n+1} - u_n) - (u_n - u_{n-1})] - 3g[(u_{n+1} - u_n)^2 - (u_n - u_{n-1})^2] \quad (6-15)$$

式中:  $m$  为粒子质量;  $t$  为时间;  $u_n$  为第  $n$  个粒子的位移;  $c$  为一阶劲度系数;  $g$  为二阶劲度系数。经解析计算得此非线性差分微分方程的解为

$$u_n(t) = P \left[ i \left( \frac{18gu_0}{m} \right)^{1/2} \left( \frac{T}{T_0} \right)^{1/6} a^{3/2} t + \phi \right] \times u_0 \left( \frac{T}{T_0} \right)^{1/3} \left( n^3 + \frac{n}{2} \right) a^3 + \frac{nc}{3g} \quad (6-16)$$

式中： $a$  为点阵常数； $T_0$ 、 $T$  为温度； $u_0$ 、 $\phi$  均为常数； $P[\lambda t + \phi]$  形式的函数为 Weierstrass 椭圆函数。作统计平均得知，点阵的动态热膨胀特征时间  $\tau_N$  与点阵的长度成正比。

“热点”中局域声子的非平衡热过程，以非线性 Boltzmann 方程表达为<sup>[36]</sup>

$$\left[ \frac{\partial}{\partial t} + \mathbf{v}_j \cdot \nabla \right] n_j(\mathbf{k}, r, t) = -(4\omega_j)^{-1} [ \Pi_{jj, \mathbf{k}}^{>}(\omega_j, r, t) \cdot n_j(\mathbf{k}, r, t) - \Pi_{jj, -\mathbf{k}}^{<}(\omega_j, r, t)(1 + n_j(\mathbf{k}, r, t)) ] \quad (6-17)$$

式中： $n_j(\mathbf{k}, r, t)$  为  $r$  处  $t$  时具有波矢  $\mathbf{k}$  的声子的分布函数； $\mathbf{v}_j$  为声子速度； $\omega_j$  为声子频率； $\Pi_{jj, \mathbf{k}}^{>}$  和  $\Pi_{jj, -\mathbf{k}}^{<}$  为声子的自能函数。如仅考虑三声子过程，经推导可知，分布函数  $n_j(\mathbf{k}, r, t)$  适合非线性 Schrödinger 方程。其标准解的主项为

$$\phi^{(1)}(\xi, \tau) = \left( \frac{-2\gamma}{\rho} \right)^{\frac{1}{2}} \text{sech} \left[ \left( -\frac{\gamma}{\beta} \right)^{\frac{1}{2}} \xi \right] \exp(-i\gamma\tau) \quad (6-18)$$

“热点”中声子分布为孤子状波包，其传播所需特征时间的计算值与实验观测值符合甚好。已知物质的热膨胀量与其中的平均热振动能成正比，于是可以认为，动态热膨胀量亦与激光所激发的声子能量成正比。因此，依赖于时间的微观声子分布演变成热膨胀的宏观时变过程。

铝箔 20  $\mu\text{m}$  厚的非平衡动态膨胀实验曲线见图 6-22 和图 6-23。

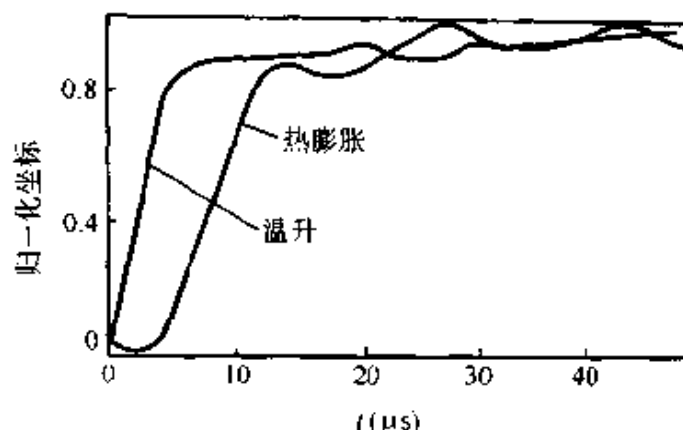


图 6-22 金属箔在脉冲激光加热下的  
温升和热膨胀动态过程<sup>[37]</sup>

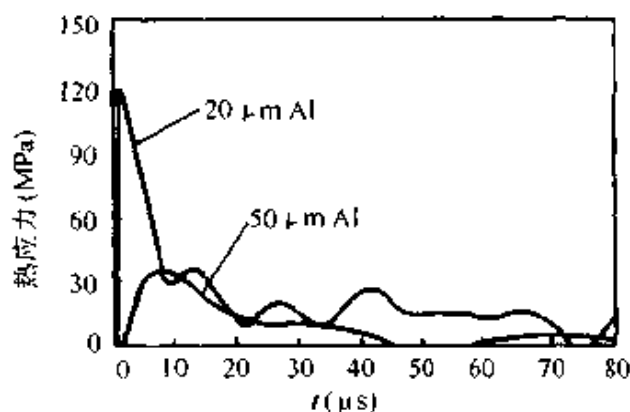


图 6-23 脉冲激光加热下金属箔中的压力变化过程<sup>[38]</sup>

由图 6-23 可知,瞬态加热下固体中将产生瞬态高压。这一高压在各种材料的动态膨胀中均存在,可用来对材料进行改性、恢复和损伤愈合。

#### 6.3.4.2 开放体系中的耗散结构和自组织过程<sup>[39,40]</sup>

耗散结构理论指出:一个远离平衡的开放系统通过不断与外界交换物质和能量,在外界条件变化达到一定阈值时,能从原来的无序状态变成时间、空间和功能的有序状态。这种非平衡条件下新的有序结构称为“耗散结构”。

从耗散结构和自组织过程的观点来看种种非平衡高新技术可知,它们的共同特点都体现了开放体系在远离平衡态时的自组织过程。从这样一个统一的观点来看问题,就有可能在材料制备和处理的研究中探索出更多的十分有效的新途径。

体系在微小扰动下动态参量的变化情况见图 6-24<sup>[39,40]</sup>。在特殊约束值  $\lambda_c$  以上,体系因微小扰动而离开不稳定的定态,进入新的稳定态——耗散结构。

曲线 a,  $\lambda < \lambda_c$ , 为稳定态;曲线 b 为不稳定态;曲线 c,  $\lambda > \lambda_c$ , 为新的稳定态。

#### 6.3.4.3 生命过程的启示<sup>[41]</sup>

仿生材料学的形态仿生已经取得进展,过程仿生亦应予以重视。

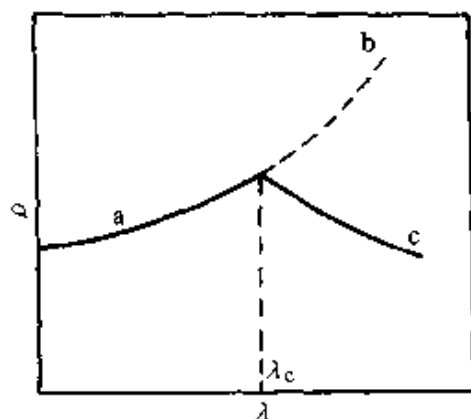


图 6-24 体系在微小扰动下动态参量的变化

动植物通过摄取营养而生存，在运动中消耗、补充和发育，都体现了耗散结构的自组织过程。疲劳与休息、损伤与愈合都表现出开放体系自我调节的种种特征。作者在进行复合材料仿生探索工作中曾尝试过材料损伤的愈合处理。如果与生命过程作类比，就好像人们受了伤才去住院。其实为什么不在受到损伤之前就采取措施呢，未雨绸缪岂不更好。试想一个人假如不餐不饮，也不休息，还要不断劳动，恐怕很难生存一个星期。但是当其遵从定时进食、及时休息的生活规律，寿命就可以数千倍地延长。工程材料虽无生命可言，但如将其设置成开放体系，当其中的微观缺陷还没有聚集到产生裂纹时就输入能量，给以及时处理，有可能出现人们预想不到的结果。如果说材料损伤的过程意味着失效，则其恢复的过程将导致复效。对箔状试样已经尝试了激光加热；对于块体金属材料，大电流脉冲是比较理想的选择。

#### 6.3.4.4 高密度电脉冲对材料寿命影响的机制<sup>[42]</sup>

根据生物机体损伤愈合模式和金属材料疲劳中的结构转变特性，通过研究脉冲电流与材料细观非均匀组织的相互作用机制，找到了实现材料机能恢复的一种可能途径。

疲劳裂纹的产生是大量位错产生和塞积的结果。从结构演化观点来看，材料疲劳过程是在一种均匀结构中产生和长大另一种结构的过程。这种新结构产生和长大的动力是外加载荷。材料的失效相当于这种结构的线度  $d$  长大到临界尺寸  $d_0$ ，材料疲劳总寿命相当于新相线度  $d$  从 0 长大到  $d_0$  所需要的时间  $\tau$ 。

假定新相呈球形， $t$  时刻对应的线度为  $d_t$ ，理想材料的电导率为  $\sigma_0$ ，新相的电导率为  $\sigma_m$ ，当材料中有电流通过时，新相的形成使电流密度由原来的均匀分布  $j_0$  变为

$$j = \begin{cases} j_0(1 + 2\xi) & (r < d_t) \\ j_0\left(1 - \frac{d_t^3}{r^3}\xi\right) + j_0 \frac{d_t^3}{r^3}\xi \cos\theta \hat{r} & (r > d_t) \end{cases} \quad (6-19)$$

而  $\xi = (\sigma_m - \sigma_0) / (\sigma_m + 2\sigma_0)$

忽略由于新相生长而引起的电动力学感应，则电流的存在使系统的自由能改变。

于是新相的形成使带电材料的自由能改变  $\Delta G$ ，其大小为

$$\Delta G = \frac{\mu}{8\pi} \iint \frac{j_0(r) \cdot j_0(r') - j(r) \cdot j(r')}{|r - r'|} dv dv' \quad (6-20)$$

式中： $v$  为相体积； $\mu$  为介质磁导率。在所研究的温度范围内  $\mu = \mu_0$ ， $\mu_0$  为自由空间磁导率。将式(6-19)代入式(6-20)得

$$\Delta G = \frac{4\pi}{3} k_1 j_0^2 d^3 \quad (6-21)$$

将这一结果代入新相的成核率和长大速率表达式中，可以解释电脉冲作用下驻留滑移带的变化过程。

材料的电导率具有强烈的结构敏感性。当金属材料内部发生微小的结构转变时，脉冲电流将迅速阻止并消除这种转变。这与生物体损伤自愈合机制非常相似，因而使用电脉冲可以实现金属材料的仿生机能恢复。

#### 6.3.4.5 材料性能改进和恢复的可能新途径<sup>[41,43]</sup>

受到生命过程启发，在材料受载荷而损伤未达危险限度前输入瞬时脉冲能量，这样既不损坏正常结构，又可使损伤部位重组而恢复，或可使材料的性能，正常者改进，损伤者恢复。对此进行了一些初步实验，举例如下。

##### 1) 冷加工铝箔伸长率的改善<sup>[44]</sup>

原材料为防锈铝 LF21 (Al-1.0~1.1 Mn) 商用多晶箔材。为便于比较，初始状态有常规完全退火和加工硬化两种。利用电容器放电向铝箔施加电脉冲，铝箔的厚度选为 0.052 mm。

用岛津拉伸试验机测定脉冲处理前后材料的拉伸应力—应变曲线，用光学显微镜观察晶粒度，扫描电镜观察拉伸断口，透射电镜观察位错及析出相等精细结构。

图 6-25 为电脉冲处理前后铝箔的强度与伸长率。可以看出，对于完全退火状态的材料，电脉冲处理可同时提高其强度和伸长率一倍左右，体现出电脉冲处理的独特之处；对于加工硬化状态材料，脉冲

处理后强度降低一半左右，但伸长率由原来的 0.5% 提高到 21%，该值远超过同样厚度铝箔（包括高纯铝）目前所能达到的最高伸长率。

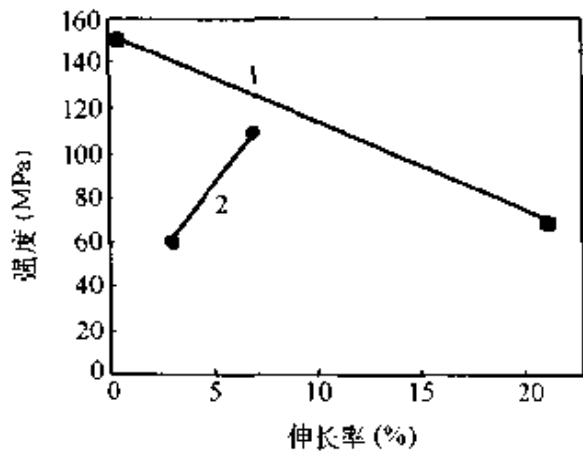


图 6-25 电脉冲对铝箔性能的影响<sup>[44]</sup>  
1—加工硬化状态 2—完全退火状态

## 2) 低碳钢疲劳恢复的可能途径<sup>[45]</sup>

当材料经过一段疲劳实验后，内部将产生一定数量的微观缺陷而使其微观结构处于紊乱的非稳状态。如果此时输入适当的能量，可促使其恢复到较完整的稳定状态。大电流脉冲可以作为瞬态输入能量的一种方式。调整材料微观结构，以实现其疲劳性能的改善。实验用材为含 C 0.13% 的低

碳钢；试样分为四组，每组 3~4 个试样，以比较其疲劳寿命。结果示于表 6-3。

表 6-3 四组碳钢试样的疲劳寿命<sup>[45]</sup>

编组序号	实验过程	疲劳寿命(周)
I (3) <sup>①</sup>	FT <sup>②</sup>	398 800
II (3)	EPT <sup>③</sup> —FT	482 200
III (4)	FT250 000 次—休息—再次 FT	659 900
IV (3)	FT250 000 次—EPT—再次 FT 2 500 000 次—EPT—再次 FT	>5 044 600

①试样数；②疲劳实验；③电脉冲处理。

由表 6-3 可见，前三组试样的疲劳寿命比较接近，同组试样寿命值波动在测试允许的分散范围内。数据表明，预先电脉冲处理和过程中卸载休息对低碳钢的疲劳寿命均无明显影响。第 IV 组试样，即实验一定周期后进行大电流脉冲处理，可使其疲劳寿命较前三组提高一个数量级仍未断裂。

### 3) 黄铜抗腐蚀性能的改善<sup>[46]</sup>

冷加工 H62 黄铜经电脉冲处理并与退火试样对比的结果见表 6-4。处理后抗腐能力显著增加, 伸长率成倍增长, 体现出某种超塑性的特征。

表 6-4 冷加工 H62 黄铜经电脉冲(EP)处理和退火处理后的性能<sup>[46]</sup>

性能 \ 状态	原始态	退火处理	EP 处理	退火 + EP
相对强度(%)	1	-4.99	-4.81	-6.22
相对伸长率(%)	1	+20.3	+140	+112.06
应力腐蚀致断时间(天)	71	77	92	109
预应变 50% 后相对强度(%)	1	—	-4.98	—
预应变 50% 后伸长率(%)	9.03		27.51	

### 4) 45 钢淬火马氏体的改性<sup>[47]</sup>

将 45 钢制成  $45\text{ mm} \times 2.5\text{ mm} \times 0.2\text{ mm}$  的拉伸试样进行  $840^\circ\text{C}$  水淬, 再经  $600^\circ\text{C}$  回火和大电流脉冲处理, 所得性能见表 6-5。

表 6-5 45 钢经淬火, 再经回火和电脉冲处理后的性能<sup>[47]</sup>

性 能	淬 火	回 火	电脉冲处理
裂纹长度(mm)	0.80	0.75	0.70
强度 $\sigma_c$ (MPa)	110	460	550
伸长率(%)	0.2	4.0	4.5
最大拉伸强度(MPa)	162	657	764
$K_{IC}$ ( $\text{MPa} \cdot \text{m}^{1/2}$ )	9.5	36.8	40.9
显微硬度(HV)	766(HRC = 62)	237(HRC = 22)	645(HRC = 57)
内应力(MPa)	960	40	440

金相显微镜下观察到淬火后试样中出现淬火裂纹, 经电脉冲处理

后裂纹部分愈合，余者钝化，周围发生结构变化，整个基体仍为马氏体组织形态。

#### 6.3.4.6 金属中脉冲电流的愈合效应<sup>[48]</sup>

设金属材料中某处有一损伤，由计算得知，在电流作用下损伤部分将远离热平衡，于是损伤将力图使其已畸变的结构趋于平衡，但过程很慢。然而实验证明，脉冲电流能大大加速结构的弛豫过程。计算进而表明，在电脉冲作用下损伤处的原子将损失一部分自由能，因而当电流密度超过一临界值时，系统的总自由能将为负值，也就是说，此时损伤将被愈合。

图 6-26 所示为一级相变理论所述的新相生长过程受脉冲能量的影响。其中  $V$  与  $\Omega$  为动力学势垒和热势垒，下标 0 与 f 表示正常相变和应力诱导、c 表示电流诱导。

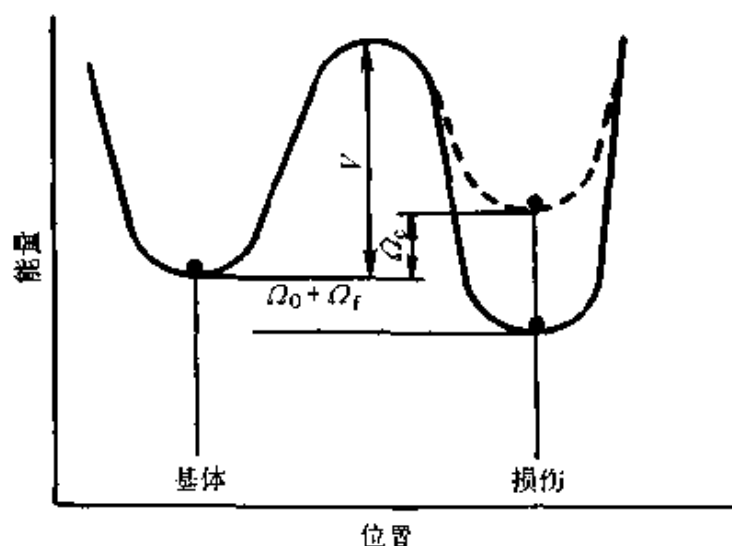


图 6-26 一级相变理论所述的新相生长过程受脉冲能量的影响<sup>[48]</sup>

## 6.4 改性生物材料的实用化尝试

### 1) 大块改性竹增强铝复合板的制备与性能测定

改性竹增强铝复合板(BARALL)已制成大板，简介如下。

工业用较大尺寸竹/铝复合板的静态力学性能，包括拉伸、压缩和弯曲性能。将大小尺寸试样的结果进行对比，见表 6-6，可以看出大块材料中缺陷对力学性能的影响较大<sup>[49]</sup>。



表 6-6 小尺寸和大尺寸竹/铝复合板的力学性能

力学性能	小尺寸复合板	大尺寸复合板
拉伸强度(MPa)	369.8	146.5
拉伸模量(GPa)	—	17.4
压缩强度(MPa)	107.1	78.5
压缩模量(GPa)	—	16.0
弯曲强度(MPa)	247.2	164.8
弯曲模量(GPa)	25.4	23.6

此外还测定了竹/铝复合板的动态冲击性能。结果见图 6-27<sup>[50]</sup>。

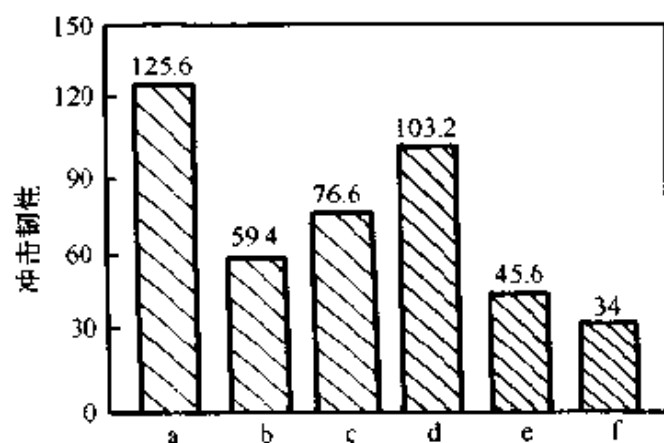


图 6-27 各类试样的冲击韧性<sup>[50]</sup>

a 常规竹 b 改性竹 c 改性竹/铝 d (改性竹+玻璃布)/铝  
e 竹纤维复合材料 f 竹席复合材料

对比结果可知, 改性竹强度增高而韧性下降, 但铝板使其韧性提高。统观动、静性能, 改性竹/铝复合板的综合性能均有改善。

## 2) 改性竹夹层板用于大型集装箱的可能性

由于木材资源日益匮乏, 加之保护人类生存环境的需要, 世界大型集装箱用的高档木质胶合板来源日益困难。人们转向以竹代木, 但一般竹板性能不够理想, 改性竹则可以满足需要。粗略估算, 价格比较合理。初步数据见表 6-7。

表 6-7 改性竹夹层板主要性能

性 能	数 据
夹层板密度( $\text{g}/\text{cm}^3$ )	0.87
静态弯曲强度(MPa)	0°大于 110 90°大于 60
静态弯曲模量(GPa)	0°大于 14 90°大于 8

注:数据由中国科学院金属研究所提供。

### 3) 隔音防振阻尼夹层板在 SFQ6720 型旅游客车上的初步应用

根据汽车防振降噪的需要,在研制 BARALL 复合板的基础上开发了一种隔音防振胶合板。用高塑性阻尼材料夹于胶合板之间,在保证复合板力学性能的基础上,显著改善了隔音防振性能,用于中置发动机 SFQ6720 型旅游客车上。经 3 万公里现场试车,一次通过考核,现已批量生产,并正在进一步改进综合性能。

## 6.5 材料仿生研究的方法论问题与新途径探索

### 6.5.1 关于仿生研究的方法论问题

前已述及,我们所进行的是广义的仿生,而不是狭义的模仿,更着重从生物学的规律里寻求解决问题的新途径,求其神似,而非仅形似。从方法论的角度可以归纳为以下几点。

#### 1) 观察现象、接受概念和获取灵感

带着复合材料研究中的难题,到生物界和生物学资料中去观察现象,进行类比,接受概念,并从直接、间接的方面获取灵感,启发思维。因为生物界的现实是经过亿万年选择进化形成的,因而也是天然合理的。

#### 2) 发掘规律、提出模型并定量计算

自然界的很多现象已经过生物学家的观察整理,形成了大量资料,但大多从生物学的角度观察问题。当人们从材料科学的角度

去探讨时,会发现一些对复合材料研究有用的规律,在此基础上提出的模型和定量计算结果,对复合材料设计有指导作用。

### 3) 评估计算结果、进行实验验证

计算结果是否符合材料研究的要求还要经过评估和验证。除了结合材料特点进行分析对比外,还可用计算机模拟进行虚拟演示,更需用简化的实验进行验证,才能考核这些模型和计算是否现实合理。

### 4) 进行复合结构设计、改进材料性能和提出新的设想

在对模型和计算结果进行实验验证的基础上即可着手材料复合结构的工程设计,并设法将其制备出来,通过测试和评价再提出新的设想。

### 5) 进一步研究仿生模拟并寻求解决问题的更好办法

如果在进行了上述的步骤以后,所得复合材料仍不十分理想,则可再开始一个新的循环,以期从更深一层次或从一个新的角度去探讨解决问题的更好办法。由以上章节介绍的实例看来,这一仿生探索的方法是行之有效的。

## 6.5.2 材料仿生研究的新途径探索

在取得初步进展的基础上,有必要进一步探索材料仿生研究的新途径,现提出以下几点设想供读者参考。

### 1) 功能结构一体化仿生

多功能化和功能结构一体化是当今材料发展的重要特征。这在生物材料上体现得近乎完美。对其进行分析效仿要比人们凭空想象或从头试起更为合理。功能结构一体化发展到一定阶段,就是机敏材料或智能材料。

### 2) 仿生温和制备

前面介绍的一些制备方法,基本上仍是通过现有的工程制备途径实现仿生设计的模型,还不是真正意义上的仿生制备。生物体能在常温、常压下通过分子组装、模板成型等途径,一边承载一边组装而实现所谓的温和条件下的制备。这不仅节约资源而且不污染环境,国内外已有一些初步成功的实例,值得人们进一步尝试。

### 3) 计算机模拟和智能化制备仿生

计算机模拟和智能化制备已在材料界兴起,但大多从物理、化学、冶金、化工、机械和自动化等角度着眼,很少从生物学汲取营养。其实生物材料的遗传基因和新陈代谢过程中蕴藏着大量值得人们效法的规律,可供人们在进行材料的计算机模拟和智能化制备中参考。

### 4) 在使用中进行智能化改性和再生

现代的工程材料基本上都是在生产线上或现场制造,出厂后使用,至多是增补维修,还很少有人设计出能在使用中进行智能化改性和再生的材料。关于这一点,可以从自然界的生命体中获取灵感和提炼模型。

在仿生分析和设计的基础上,已经找到一些行之有效的材料仿生制备新途径,可供人们在制备材料时参考。这些途径只是告知人们一些制备的新方法,并不能全面符合发展实用材料的要求。有些方法改善了部分性能,却未顾及其他,有些虽使较多性能改善,但提高了制备成本,因此还需要进一步努力寻求更加经济而全面的制备新方法。在研究材料的仿生愈合时,曾受生命过程的启发,初步看到了材料仿生恢复处理的可能性。如能将材料设置成开放体系,在其使用过程中对微小缺陷防微杜渐,未雨绸缪,参照生命过程有关概念输入能量或物质,就有可能花较低代价使材料性能显著改善,使用寿命大为延长,并起到少用矿藏、保护环境的作用,或可为复合材料研究找到一条更具生命力的新途径。

## 参考文献

- 1 Zhou B L. The biomimetic study of composite materials. JOM, 1994, 2: 57
- 2 Zhou B L, Shi C X. On the bionic design of composite materials, C-MRS Intern. '90, Frontiers of Materials Research/Electronic and Optical Materials. Kong M, Huang L, ed. Amsterdam, Netherlands, Elsevier Science Publishers B. V., 1991: 137
- 3 周本濂. 复合材料的仿生设计与制备. '94 秋季中国材料研讨会论文集, 第 IV 卷, 第二分册. 北京: 化学工业出版社, 1995: 191

- 4 Sellinger A, Weiss P M, Nguyen A, et al. Continuous self-assembly of organic-inorganic nanocomposite coatings that mimic nacre. *Nature*, 1998, 394(6690): 256
- 5 Cui F Z, Wen H B, Li H D, et al. Anisotropic indentation morphology and hardness of natural ivory. *Materials Science and Engineering*, 1994, 2: 87
- 6 陈亚丽, 黄勇, 郝赫男, 等. 仿珍珠层氮化硅陶瓷的设计与制备. '96 中国材料研讨会论文集, III—1 卷. 北京: 化学工业出版社, 1997, 252
- 7 Thompson B S. Biomimetic materials: Was Leonardo Mistaken I. *SAMPE Journal*, 1996, 32: 31
- 8 Jackson A P, Vincent J F V, Turner R. The mechanical design of nacre. *Proc R Soc B*, 234, 1988, 415
- 9 Zhou B L. Improvement of mechanical properties of materials by biomimetic treatment. *Key Eng Mat*, 1998, (145~149): 765
- 10 王玉庆, 周本濂. 国外对材料自愈合的研究. 材料自恢复、自愈合学术研讨会, 北京, 1997
- 11 Anon. Crack Healing, An innovative approach for improving the reliability of ceramics. *Materials Technology*, 1997, 12(1): 10
- 12 Yutaka O, Nakagawa Z E, Hamano K. Crack healing and bending strength of aluminum titanate ceramics at high temperature. *J Am Ceram Soc*, 1988, 71(5): 232
- 13 韩静涛, 赵钢, 曹起骧. 20MnMo 钢内裂纹修复规律的研究. *中国科学(E)*, 1997, 1(27): 23
- 14 腾功清, 晃月盛, 赖祖涵, 等.  $\text{Fe}_{78}\text{B}_{13}\text{Si}_9$  非晶合金纳米晶化的新方法. *科学通报*, 1994(39): 947
- 15 Zhou B L. The biomimetic design of worst bonding interface for ceramic matrix composites. *Composites Engineering*, 1995, 5(10~11): 1261
- 16 田晓滨, 赵晓鹏, 周本濂, 等. 短纤维增强复合材料的仿生模型 I, 哑铃状短纤维增强复合材料的应力分析. *金属学报*, 1994, (4): B180
- 17 赵晓鹏, 田晓滨, 周本濂, 等. 短纤维增强复合材料的仿生模型 II, 弱结合界面的强度理论. *金属学报*, 1994, (4): B187
- 18 Fu S Y, Zhou B L, Lung C W. On the pull-out of fibers with fractal tree structure and the inference of strength and fracture toughness of composites. *Smart Mater Struct*, 1992(4): 180
- 19 孙雪坤, 秦荣山, 周本濂, 等. 界面性能对哑铃状短纤维增强复合材料增

- 强效果的影响. 金属学报, 1997(33): 781
- 20 徐次达, 华伯洁. 固体力学有限元理论—方法及程序. 北京: 水利电力出版社, 1983
- 21 周本濂. 复合材料的仿生研究. 物理杂志, 1995, 10(24): 577
- 22 Helfet J L, Hurris B. Fracture toughness of composites reinforced with discontinuous fibres. J Mater Sci, 1972(7): 494
- 23 Wai N N, Nanko H, Marakami. A morphological study on the behavior of bamboo pulp fibers in the heating process. Wood Sci Technol, 1985(19): 211
- 24 李世红, 曾其蕴, 周本濂, 等. 仿生螺旋各向异性增强组元的研究. '94 秋季中国材料研讨会, No21~26
- 25 肖永亮. 金属基复合材料的仿生愈合探索及纳米 SiCp/Al 与微米 SiCp/Al MMC 对比研究: [学位论文]. 沈阳: 中国科学院金属研究所, 1996
- 26 Vincent J. Materials Technology from Nature. Metals and Materials, 1990, 6(1): 7
- 27 张伟刚. 自愈合抗氧化陶瓷/碳复合材料的制备及其氧化机理的研究: [学位论文]. 沈阳: 中国科学院金属研究所, 1998
- 28 贾贤, 成会明, 周本濂, 等. 关于制备仿生哑铃形碳化硅晶须的探索. '94 秋季中国材料研讨会, No.21, p15
- 29 白朔, 成会明, 周本濂, 等. 仿生哑铃形碳化硅晶须的制备及形貌观察. 第三届全国新型炭材料学术研讨会论文(庐山), 1997, 417
- 30 Cheng H M, Zheng G B, Shen Z H, et al. Preparation of vapor grown biomimetic carbon fibers with fractal-root structure. The 22 nd Biennial Conference on Carbon, The University of California at San Diego, 1995: 306
- 31 陈尔凡. 功能性油水两亲高聚物与四脚状晶须增强体及其复合材料的研究: [学位论文]. 沈阳: 中国科学院金属研究所, 1999
- 32 Zhang K, Wang Y Q, Zhou B L. Biomimetic study on helical fiber composite. J Mat Sci Tech, 1998, 14: 29
- 33 沈以赴, 郭晓楠, 周本濂, 等. 单电流脉冲作用下的碳纤维石墨化. 航空学报, 1998, 19(5): 628
- 34 张伟刚, 成会明, 周本濂, 等. 纳米陶瓷/炭复合材料自愈合抗氧化行为. '96 中国材料研讨会论文集, III—1 卷. 北京: 化学工业出版社, 1997, 257
- 35 Yang B, Wang Y Q, Zhou B L, et al. Investigation on the formation mechanism of titanium carbide prepared by in situ reaction in molten aluminum. Acta Metall

Sinica, 1997, 10: 485

- 36 Zhou B L, He G H, Guo J D, et al. The microscopic nonequilibrium process in solids under transient heating. *International Journal of Thermophysics*, 1997, 18 (2): 481
- 37 Tang D W, Zhou B L, He G H, et al. Dynamic thermal expansion under transient laser-pulse heating. *Appl Phys Lett*, 1991, 59: 3113
- 38 Tang D W, Zhou B L, He G H, et al. Thermal stress relaxation behavior in thin films under transient laser-pulse heating. *J Appl Phys*, 1993, 73: 3749
- 39 湛星华, 沈小峰. 普利高津与耗散结构理论. 西安: 陕西科技出版社, 1982
- 40 欧阳容百. 远离平衡问题及其描述的理论和方法概述. *物理学进展*, 1987, (7): 313
- 41 周本濂. 材料制备中的非平衡过程. *材料研究学报*, 1997, 11(6): 576
- 42 秦荣山, 肖永亮, 周本濂. 金属材料仿生机能恢复探索—电脉冲作用下的愈合机制. '96—MRS 会议论文集, 北京: 化学工业出版社, 1996, 328
- 43 周本濂, 王玉庆, 师昌绪, 等. 材料的仿生愈合与恢复. 材料自愈合、自恢复学术研讨会, 北京, 1997
- 44 张坤. 纤维复合材料仿生制备新途径及金属材料的电脉冲改性: [博士后出站报告]. 沈阳: 中国科学院金属研究所, 1997
- 45 沈以赴, 周本濂, 何冠虎, 等. 材料疲劳恢复新途径探索 I—低碳钢疲劳寿命的延长. *材料研究学报*, 1996, 10(2): 165
- 46 郭晓楠, 何冠虎, 周本濂, 等. 高密度单脉冲电流对 H62 铜带力学性能的影响. *材料研究学报*, 1999(13): 73
- 47 周亦霄. 脉冲电流作用下钢中裂纹愈合的实验观察和机理探讨: [硕士学位论文]. 沈阳: 中国科学院金属研究所, 1999
- 48 Qin R S, He C H, Zhou B L. A healing model for metallic materials—theoretical study. *Biomimetics*, 1996, (4): 121
- 49 Sui G X, Yu T X, Kim J K, et al. Static mechanical behavior of bamboo/aluminum composites for application in industrial structures. *Key Eng Mat*, 1998, (145~149): 781
- 50 Li S H, Zhou B L, Tang Z T, et al. Reformed bamboo and reformed bamboo/aluminum composite part II: Impact properties. *J Mater Sci Letters*, 1996, 15 (2): 129

## 第7章 纳米复合材料

江东亮 漆宗能

### 7.1 概述

纳米材料是指尺度为 1 nm~100 nm 的超微粒经压制、烧结或溅射而成的凝聚态固体。它具有断裂强度高、韧性好、耐高温等特性。自从德国 Gleiter 等发展了惰性气体凝聚法<sup>[1]</sup>, 即在高真空超纯条件下将超微金属粉末的制备和成型结合在一起原位压制成固体材料, 并对其性能和结构进行研究以来, 世界各国先后对这种新型纳米材料给予极大关注。近年来更是对纳米材料的结构与性能及应用前景进行了广泛而深入的研究。据美国资料显示, 纳米结构材料在美国市场将从 1996 年的 4 130 万美元增至 2001 年的 14 860 万美元, 年增长速率将超过 29%。纳米材料已成为当前材料科学和凝聚态物理领域中的研究热点, 被视为“21 世纪最有前途的材料”, 其中就包括纳米复合材料<sup>[2]</sup>。

纳米复合材料(nanocomposites)是指分散相尺度至少有一维小于 100 nm 的复合材料。从基体与分散相的粒径大小关系, 复合可分为微米—微米、微米—纳米、纳米—纳米的复合<sup>[2]</sup>。

根据 Hall-Petch 方程, 材料的屈服强度与晶粒尺寸平方根成反比。这表明, 随晶粒的细化材料强度将显著增加。此外, 大体积的界面区将提供足够的晶界滑移机会, 导致形变增加。纳米晶陶瓷因巨大的表面能, 其烧结温度可大幅下降。如用纳米  $ZrO_2$  细粉制备陶瓷比用常规微米级粉制备时烧结温度降低 400℃ 左右, 即从 1 600℃ 下降到 1 200℃ 左右即可烧结致密化。由于纳米分散相有大的表面积和强的界面相互作用, 纳米复合材料表现出不同于一般宏观复合材料的力



学、热学、电学、磁学和光学性能，还可能具有原组分不具备的特殊性能和功能，为设计制备高性能、多功能新材料提供了新的机遇。

纳米复合材料涉及的范围广泛，它包括纳米陶瓷复合材料、纳米金属复合材料、纳米磁性复合材料、纳米催化复合材料、纳米半导体复合材料等。

纳米复合材料制备科学在当前纳米材料科学研究中占有极重要的地位，新的制备技术研究与纳米材料的结构和性能之间存在着密切关系。纳米复合材料的合成与制备技术包括作为原材料的粉体及纳米薄膜材料的制备，以及纳米复合材料的成型方法。本章侧重介绍纳米粉体的合成、无机的纳米-微米和纳米-纳米复合材料、无机-有机纳米复合材料的制备、结构与性能等内容。

## 7.2 纳米粉体的合成

纳米粉体<sup>①</sup>的制备方法大致分为物理和化学两大类<sup>[3]</sup>。

### 7.2.1 纳米粉体的物理制备方法

#### 7.2.1.1 惰性气体冷凝法制备纳米粉体

惰性气体冷凝法是制备清洁界面纳米粉的主要方法之一，是由德国 Gleiter 和美国 Siegel 等人发展起来的。该方法主要是将装有待蒸发物质的容器抽至  $10^{-6}$  Pa 高真空后，充填入惰性气体，然后加热蒸发源，使物质蒸发成雾状原子，随惰性气体流冷凝到冷凝器上，将聚集的纳米尺度粒子刮下、收集，即得到纳米粉体。用此粉体最后在较高压力下（1 GPa~5 GPa）压实，即得到固体纳米材料。一般可获得大于 70%~90% 理论密度的固体材料。如果采用多个蒸发源，可同时得到复合粉体或化合物粉体。颗粒尺寸可以通过蒸发速率和凝聚气的压力来进行调控，图 7-1 是该法的示意图。

#### 7.2.1.2 高能机械球磨法制造纳米粉体

这是一种完全依赖机械能使大晶粒经球磨变成纳米晶来制备单质

---

① 纳米粉可以是晶态也可以是非晶态。

纳米粉的方法。同时还可以通过颗粒间湿相反应直接合成金属间化合物、金属-碳化物和金属-硫化物、金属-碳化物的复合纳米晶及Ⅲ-V族半导体和金属-氧化物复合纳米晶。目前已成功制备出Ni基、Fe基合金纳米晶。整个工艺还可通入气氛和引入外部磁场来调控，因而这一技术得到极快的发展。

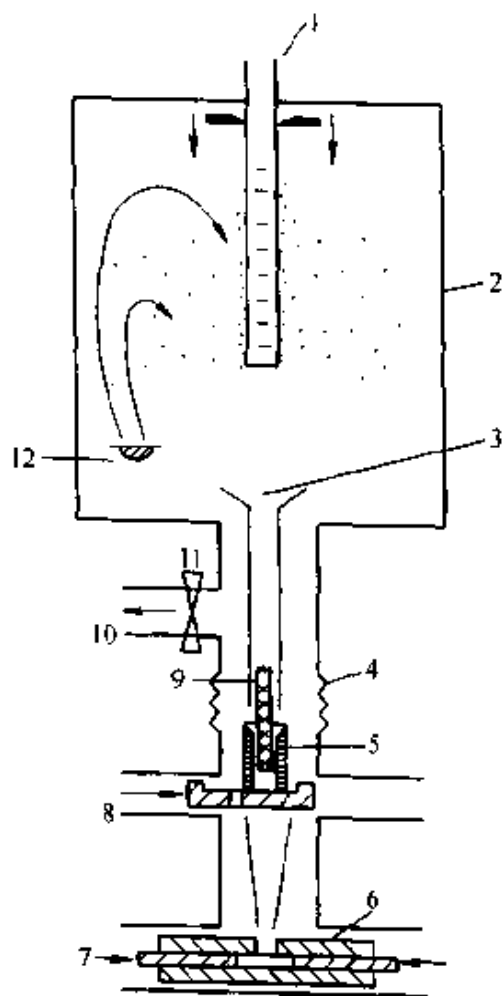


图 7-1 气相凝聚法制备纳米材料的示意图

1—旋转全质收集管(液氮) 2—超高真空室 3—漏斗 4—波纹管 5—座套 6—套筒  
7—活塞 8—移动器 9—固定活塞 10—接真空泵 11—阀门 12—待蒸发物质及容器

纳米晶形成机理研究认为，高能球磨是一个颗粒循环剪切变形的过程。在球磨过程中，大晶粒内部不断产生晶格缺陷，致使颗粒中大角度晶界重新组合，颗粒尺寸下降数量级为  $10^3 \sim 10^5$ ，进入纳米晶范围。尽管机械合金化可以得到合金纳米晶或复合纳米晶，且工艺简单，制粉效率高，但有局限性。例如，容易带进杂质，而且此法只比

较适合于金属材料。

### 7.2.1.3 其他制备方法

其他方法如电子束蒸发法<sup>[3]</sup>、激光剥离法<sup>[4]</sup>、DC 或 RF 溅射法<sup>[5]</sup>等, 这些方法主要用来制备纳米薄膜, 也被用来生产纳米金属和陶瓷。以上方法的细节请参阅相关文献。

## 7.2.2 纳米粉体的化学制备方法

### 7.2.2.1 湿化学法制备纳米粉体

湿化学法较简单, 易于规模生产, 特别适合于制备纳米氧化物粉体。主要有共沉淀法、乳浊液法、水热法等。以氧化锆为例, 在含有可溶性阴离子的盐溶液中, 通过加入适当的沉淀剂( $\text{OH}^-$ 、 $\text{CO}_3^{2-}$ 、 $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ 、 $\text{SO}_4^{2-}$ )使之形成不溶性的沉淀, 经过多次洗涤, 再将沉淀物进行热分解, 即可获得氧化物纳米粉体。但此法往往易得到硬团聚体, 会对以后的制备工艺特别是致密烧结带来困难。研究表明, 可通过控制沉淀中反应物的浓度、pH 值以及冷冻干燥技术来避免形成硬团聚, 以获得颗粒分布范围窄、大小为 15 nm~25 nm 的超细纳米粉。

### 7.2.2.2 水热法

主要利用水热沉淀和水热氧化反应合成纳米粉。通过这两种反应可得到金属氧化物或复合氧化物 ( $\text{ZrO}_2$ 、 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{ZrO}_2\text{-Y}_2\text{O}_3$ 、 $\text{BaTiO}_3$  等) 在水中的悬浮液, 得到的纳米晶尺寸一般在 10 nm~100 nm 范围内。此外还用高压水热处理使氢氧化物进行相变, 通过控制高压釜中的压力和温度, 以获得形状规则的超细纳米粉<sup>[6]</sup>, 颗粒尺寸为 10 nm~15 nm。

### 7.2.2.3 冰冻干燥法

采用冰冻干燥硝酸盐溶液制备纳米晶  $\text{BaTiO}_3$ <sup>[9]</sup>。首先快速冰冻钡和铁的硝酸盐溶液, 随后在低温下挥发溶剂, 得到冰冻干燥的硝酸盐前驱体, 然后热处理得到  $\text{BaTiO}_3$ 。X 射线放射测定发现, 温度在 600℃ 以上, 经 10 min 热处理, 得到纯  $\text{BaTiO}_3$ 。用 TEM 可观察到均匀、粒度为 10 nm~15 nm 的稳定立方相纳米晶体。

#### 7.2.2.4 微乳液法

微乳液一般是由表面活性剂、助表面活性剂、油和水组成的透明、热力学稳定的各向同性体系。其中含有表面活性剂和助表面活性剂组成的单分子层所包裹而形成的微乳液滴状物，称之为微反应器。在此微反应器内的物质可以透过单分子层外壁进行扩散活动。因此，如果将两种需要进行反应的组分分别溶于两种组成完全相同的微乳液中，并在适当的条件进行混合，则这两个组分可分别透过外壁相互进入另一个微反应器发生反应。由于它受到外壁的限制，因此生成纳米级微乳液滴尺寸的纳米颗粒。通常所用的表面活性剂为非离子型的烷基苯酚聚氧乙烯醚等或离子型的碱金属皂活性剂。据报道，用醇盐化合物、油和水形成微乳液制备出无团聚的钛酸钡立方纳米晶，用X射线法测定的线宽来计算其尺寸为  $6\text{ nm} \sim 17\text{ nm}^{[10]}$ 。由于乳液中微液滴的大小决定钛酸钡的尺寸，同时液滴大小仅受表面活性剂分子的亲水性部分的尺寸所控制，因此使纳米晶颗粒粒径分布较窄。这正是此方法的特点。

#### 7.2.3 化学气相法

化学气相法是利用高温裂解原理，采用直流等离子、微波等离子或激光作热源，使前驱体发生分解，反应成核并长大成纳米粉体。此法与传统的湿化学法不同，它更适合于制备纳米非氧化物粉体。该法的优点是能获得粒径均匀、尺寸可控以及小于  $50\text{ nm}$  的超细粉末。粉末可以是晶态也可以是非晶态。缺点是原料价格较高，且对设备要求高。用该方法可将二甲基二氯硅烷-氢系统或六甲基二硅胺烷(HMDS)作为前驱体来制备  $\text{SiC}$  粉体。根据所用载体不同，还可以分别合成  $\text{SiC}_x\text{N}_y$ 、 $\text{SiO}_2$ 、 $\text{Si}_3\text{N}_4$  以及  $\text{SiC}/\text{Si}_3\text{N}_4$  复相粉体。获得的粉体平均粒径为  $3\text{ nm}$ 。对于非晶态纳米粉，还可通过晶化处理来获得纳米晶。应用化学气相法时，反应气体的浓度、温度、反应物在热停留的时间以及冷却速率等，均可影响到最终纳米粉体的结构、粒度和团聚情况。因此低浓度、短停留时间和快速冷却是化学气相法制备无团聚纳米粉体的关键。

据报道,采用直流等离子分解反应以及在亚音速喷嘴膨胀下淬冷的热气流,已制备具有狭窄尺寸分布的纳米晶 SiC 和 SiC 粉,平均晶粒大约 10 nm 或更细<sup>[8]</sup>。

另据报道,国外发展了微波等离子法来合成纳米晶陶瓷粉末<sup>[9]</sup>。用该法在 70 Pa 压力下合成了少量 TiN 和 TiO<sub>2</sub> 纳米晶,以及采用 915 MHz 微波等离子放电连续合成氧化物和氮化物粉末,当压力为 5 kPa~10 kPa 和频率较低时有较高的生产率。微波等离子法还适用于制备多相复合纳米粉末和涂层纳米材料。另一优点是一般不形成硬团聚,而且制得的粒径在 10 nm 以下。

#### 7.2.4 纳米粉体的表征方法

纳米粉体的化学组成通常采用 X 射线荧光光谱法(XRFS)和耦合等离子体原子吸收光谱(ICP-AES)法来进行主、次成分的分析。采用原子激发光谱(AES)或原子吸收光谱来分析原料和制备过程中引入的杂质含量。用透射电子显微镜和激光离心沉降法来测定粉体的形貌大小和分布范围。还可用 X 射线小角散射法来测定粉料(2 nm~200 nm)的颗粒度及分布范围。用化学碘吸附法、BET 法来测定粉体的比表面积(比表面大小也是衡量粉末活性的重要指标)。用高分辨电镜进行结构测定和表征其形貌尺度以及团聚情况。

纳米晶材料的结构可以用 X 射线衍射、穆斯堡尔谱(Mossbauer 谱)、EXAFS(扩展 X 射线吸收精细结构)、正电子淹没等手段进行研究。研究表明,纳米晶材料的界面部分既非远程有序的晶态结构又非近程无序的非晶态结构,而是一种类似气体的结构。这一结论分别用正电子淹没、穆斯堡尔谱等的研究结果得到支持。

### 7.3 纳米固体材料和纳米-纳米复合材料

用纳米粉末制备纳米固体材料或纳米复合材料,最终显微结构中晶粒仍要保持在纳米尺度是十分困难的。由于纳米粉末的巨大活性,在烧结过程中晶界扩散非常快,既有利于达到高致密又极易发生晶粒快速生长,所以将微结构控制在纳米量级,始终是材料科学研究的主

主要内容之一。

通过添加剂或第二相来抑止晶粒生长和采用快速烧结工艺是目前研究的两大主要途径。前者的典型例子是，在  $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{SiC}$  纳米复合材料系统中，当 SiC 加入量达到一定体积分数时，可阻止  $\text{Si}_3\text{N}_4$  成核、生长而形成纳米-纳米复合材料。后者的作用是，设法在烧结过程中尽量降低烧结温度，缩短烧结时间，加快冷却速度等。其中比较有效的是采用微波烧结、放电等离子烧结 (SPS)、燃烧合成等技术。

这些方法的共同特点是可瞬时加热到所需高温。SPS 还可借助压力驱动，使致密化加速而不使晶粒迅速长大。而燃烧合成则借助反应放热，在瞬间完成致密化。例如用微波烧结技术对  $\text{ZrO}_2$  纳米粉体进行烧结，最终可达 98% 以上理论密度，晶粒尺度在 100 nm ~ 200 nm。缺点是较难获得大而均匀的样品。目前 SPS 技术受到广泛注意，尽管对其机理认识还有重大分歧。图 7-2 是 SPS 装置的示意图，以  $\text{Al}_2\text{O}_3$  陶瓷为例，在 1450℃ 用 SPS 烧结的材料比用常规工艺烧结的材料，强度要高出一倍以上，可达 800 MPa 以上，显微硬度  $H_v = 18.5 \text{ GPa}$ 。

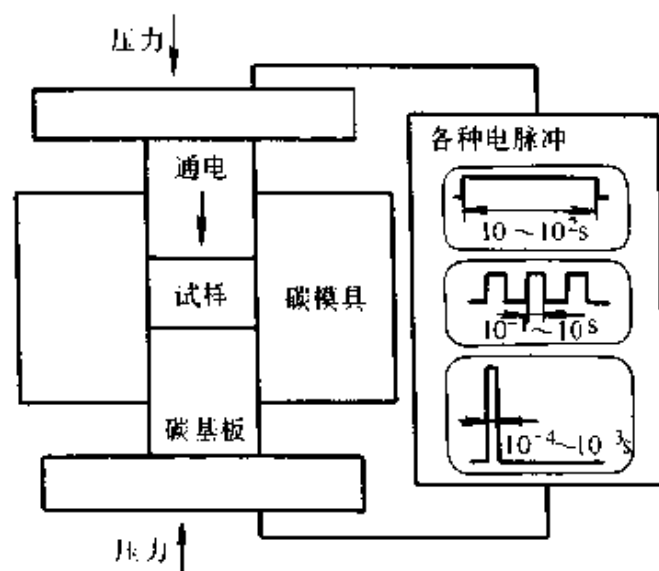


图 7-2 放电等离子体烧结 (SPS) 装置

纳米-纳米复合材料成型工艺来源于纳米固体材料的工艺，两者间存在密切的联系。下面介绍若干重要的纳米固体材料和纳米-纳米复合材料以及所采用的不同制备工艺。

### 7.3.1 纳米固体材料的制备

#### 7.3.1.1 直接高压合成 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 和 $\text{SiO}_2$ 纳米材料

为了避免烧结过程中晶粒生长,最近 Gallas<sup>[11]</sup>等采用超高压技术将纳米陶瓷粉直接压成高密度陶瓷材料,获得坚硬、无裂纹的透明  $\text{SiO}_2$  凝胶型纳米材料和半透明  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  纳米材料。 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  纳米材料的相对密度大于 90%,而  $\text{SiO}_2$  纳米材料相对密度大于 80%。用溶胶-凝胶法生产的  $\text{SiO}_2$  粉含有较高气孔,经高压压制,其块材体积明显下降,当用 4.5 GPa 压力时,体积下降达 64%,其块体材料的平均维氏硬度为  $(42 \pm 0.2)\text{GPa}$ 。

图 7-3 是  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  块体密度与施加压力之间的变化规律。 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  的维氏硬度为 5.7 GPa (采用 50 g 负荷),屈服强度估计可达 2.6 GPa。这是首次表明陶瓷可以在无热处理条件下,用高压直接得到  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  块体材料。这种高压和室温条件相结合的工艺可能有助于有机物质和无机基体之间的结合。此外还可避免由于温度变化引起的材料相变。

#### 7.3.1.2 制备纳米 SiC 陶瓷

Mitomo 等用平均粒径为 90 nm 的 SiC 粉为起始原料,加适当的添加剂  $\text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{Y}_2\text{O}_3$  和  $\text{CaO}$ ,在 1750℃ 热压可获得致密纳米 SiC 陶瓷。这种液相低温烧结的纳米陶瓷的平均晶粒尺寸为 110 nm,几乎没有明显的晶粒生长<sup>[12]</sup>。该材料在 1700℃ 时出现超塑性变形,这一温度是文献中发表的最低温度。

图 7-4 是纳米 SiC 陶瓷和用亚微米粉制得的一般 SiC 陶瓷之间应力-应变关系曲线的比较。曲线 2 出现超塑性是细晶和稳定的显微结构所导致的。

#### 7.3.1.3 制备纳米 $\text{TiO}_2$ 陶瓷

$\text{TiO}_2$  是迄今纳米陶瓷中研究最多的材料之一。Siegel 等用气相凝聚法以及随后的原位压实来制备超细纳米  $\text{TiO}_2$  材料,其平均晶粒尺寸为 30 nm<sup>[13]</sup>。也可在 500℃ 下等温烧结后再退火 23 h 来改善性能。

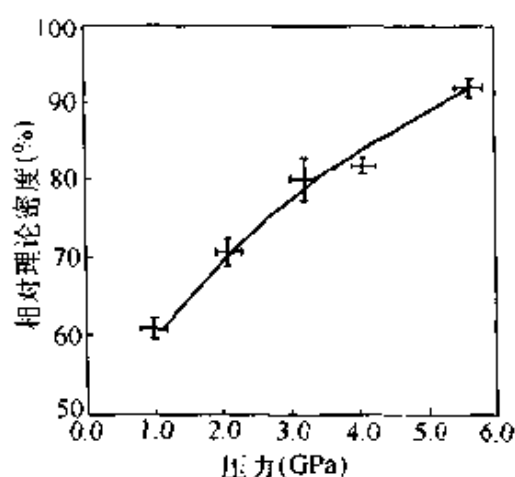


图 7-3  $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  的理论密度与压力关系

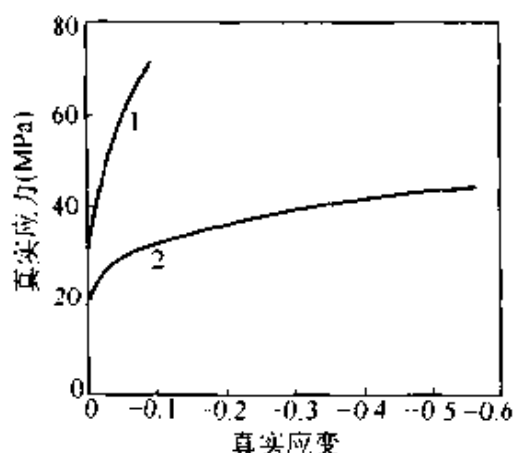


图 7-4 纳米陶瓷与亚微米陶瓷应力—应变关系比较

1—参比物(应变速率为  $1 \times 10^{-5}$  mm/s)

2—纳米陶瓷(应变速率为  $5 \times 10^{-4}$  mm/s)

为了获得更致密的结构可在  $900^\circ\text{C}$  烧结 14 h, 其密度超过理论密度的 90%, 但晶粒增大较快。

#### 7.3.1.4 制备纳米晶 $\text{ZrO}_3$ -3% $\text{Y}_2\text{O}_3$

用混合硝酸盐经化学沉淀法得到的无定形或晶形  $\text{ZrO}_3$ -3% (质量)  $\text{Y}_2\text{O}_3$  粉末, 冷压后在空气中于  $1\ 100^\circ\text{C} \sim 1\ 300^\circ\text{C}$  范围内烧结 2 h~6 h, 最后在  $1\ 150^\circ\text{C} \sim 1\ 350^\circ\text{C}$  范围、氩气压力为 150 MPa 之下, 在等静压下烧结 2 h~3 h, 获得完全致密的  $\text{ZrO}_3$ -3%  $\text{Y}_2\text{O}_3$ , 其晶粒尺寸为  $22\ \text{nm} \sim 45\ \text{nm}$ <sup>[14]</sup>。

### 7.3.2 纳米复合材料的制备

#### 7.3.2.1 $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{TiN}$ 纳米复合材料<sup>[15]</sup>

该体系可用高能球磨法制备复合纳米粉体。原料粉末为高纯  $\text{Si}_3\text{N}_4$  粉、 $\text{Y}_2\text{O}_3$  粉、 $\text{Al}_2\text{O}_3$  粉和 Ti 粉, 按所希望的组成进行配比, 然后用高能行星式球磨机在球磨比为 20:17 并在室温下球磨, 得到复合粉体(在石墨模中用 SPS 系统进行烧结)。

分别用 SEM、XRD 和 TEMM 对粉体和烧结体进行表征。烧结条件是  $1\ 300^\circ\text{C} \sim 1\ 600^\circ\text{C}$   $\text{N}_2$  气氛下 30 MPa 压力保持 1 min~5 min。



研究表明, 球磨后粉末的 XRD 随着钛含量以及球磨时间增加, Ti 峰逐步消失而 TiN 峰出现, Si 的晶粒尺寸也相应下降。图 7-5 是复合材料的致密化行为。为了在 1450℃ 以下得到完全致密的烧结体, 用含 33% (质量) 的 Ti 粉在 1400℃ 下进行烧结,  $\text{Si}_3\text{N}_4$  的晶粒尺寸是 20 nm~30 nm, 而弥散粒子 TiN 为 50 nm~100 nm, 得到纳米复合材料。TiN 作用机制还不十分清楚, 可能是起钉扎作用, 阻止了  $\text{Si}_3\text{N}_4$  晶粒的生长。对此复合材料可采用压缩负荷方法来观察其超塑性变形, 并用晶粒尺寸为 1  $\mu\text{m}$  的常规  $\text{Si}_3\text{N}_4$  材料作比较 (实验是在 1300℃、1.01 kPa、 $\text{N}_2$  气氛下进行)。图 7-6 是应力—应变曲线比较, 纳米晶复合材料塑性变形达到 0.4, 而常规方法得到的  $\text{Si}_3\text{N}_4$  几乎未发现任何塑性变形现象。

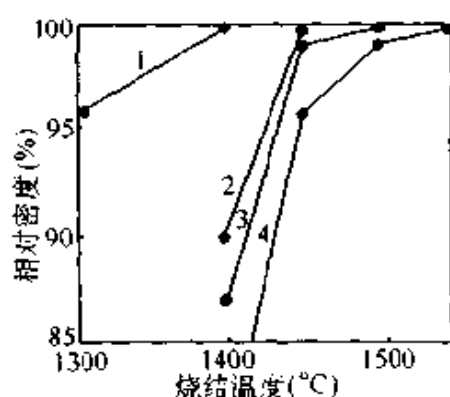


图 7-5 复合粉末的致密化行为  
1—含钛 33% (质量) 2—20%  
3—10% 4—不含钛的  $\text{Si}_3\text{N}_4$  材料

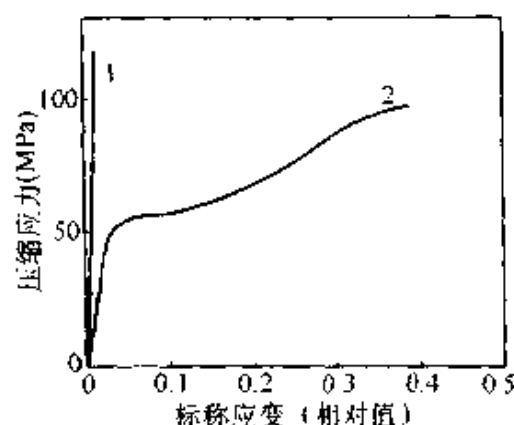


图 7-6 纳米晶和一般  $\text{Si}_3\text{N}_4$  在  
1300℃ 时压缩行为的比较  
1—常规  $\text{Si}_3\text{N}_4$  材料  
2—纳米晶的  $\text{Si}_3\text{N}_4$  材料

### 7.3.2.2 $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{ZrO}_2$ 纳米复合材料

Bhaduri 等采用自动引燃 (auto ignition) 技术来合成  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{ZrO}_2$  纳米复合材料<sup>[16]</sup>。此法又称为燃烧合成。由于氧化剂和燃料分解产物之间发生反应放热而产生高温, 特别适合于氧化物生产。此外, 该法特点是在反应过程中产生大量气体, 体系快速冷却导致晶体成核但无晶粒生长, 得到的产物是非常细的粒子及易粉碎的团聚体。该法不仅可生产单相固溶体复合材料还可制备均匀复杂的复合氧化物复合材

料，特别是能制备纳米-纳米复合材料。具体过程举例如下。

采用硝酸铝和硝酸锆作为氧化剂，尿素作为燃料，按  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -10% (体积)  $\text{ZrO}_2$  的组成来合成。用水将它们混合成浆料置于  $450^\circ\text{C} \sim 600^\circ\text{C}$  炉子中，浆料熔化后点燃。整个燃烧过程可在数分钟内完成。得到的泡沫状物质经粉碎获得粉末，再在  $1200^\circ\text{C}$ 、 $1300^\circ\text{C}$ 、 $1500^\circ\text{C}$  下保温 2 h 热处理得到粉体。此过程中要经常观察晶粒生长的情况并加以控制。复合材料成型操作中，可将粉体用 200 MPa 干压，再在 495 MPa 下冷等静压成素坯，预烧结是在  $1200^\circ\text{C}$ ，保温 2 h，然后喷涂 BN 再用 Pyrex 玻璃包封后进行热等静压，烧结温度为  $1200^\circ\text{C}$ ，保温 1 h，压力为 247 MPa 的 Ar 气压。材料经 XRD 分析证实，主要是  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  和  $t\text{-ZrO}_2$  二相共存；TEM 观察到  $\text{ZrO}_2$  粒子均匀分布于  $\text{Al}_2\text{O}_3$  基体中， $\text{Al}_2\text{O}_3$  的晶粒尺寸平均为 35 nm，而  $\text{ZrO}_2$  是 30 nm。力学性能测定表明，纳米-纳米复合材料的平均硬度为 4.45 GPa，约为普通工艺得到的微米材料的 1/4。这种相对低的硬度表明，在压痕测试负荷下细晶粒可能发生晶界滑移。这种低硬度可以使材料的韧性增加，其平均断裂韧性为  $8.38 \text{ MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$  (压痕法测定的负荷为 20 kg)，也表明了该材料抵抗断裂的能力。用常规工艺制备同样组分<sup>[20]</sup>的材料，韧性值为  $6.73 \text{ MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$ 。这种纳米-纳米复合材料的增韧机制还有待进一步探讨。

用 Sol-Gel 工艺也可制备  $\text{TiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  纳米复合材料。研究表明， $\text{TiO}_2$  的紫外光谱中带宽在 300 nm~380 nm 范围内发生位移，称为量子尺寸效应。此外，用核磁共振谱研究从 2.5% 到 25% Ti/Al 原子比之间各组成中结构没有发生明显变化。

## 7.4 纳米-微米复合材料

70 年代能源危机以来，各国致力于开发适用于高效率热机的耐高温结构新材料。目前大量研究集中在以氧化物和非氧化物陶瓷为代表的高性能陶瓷上。经过二十多年的努力，由于工艺改进和控制显微结构使均匀性提高，因而材料的力学性能才获得相当大的提高。但是仍存在着不少致命弱点：例如由于慢裂纹扩展造成高温力学性能退

化；又如氧化物材料的韧性和强度、抗高温蠕变和疲劳等性能较差，使其应用受到相当大的限制。为了解决这类问题，试图通过引入第二相(粒子、板晶、晶须和纤维)来增强基体。例如通过 SiC 粒子或晶须来补强  $\text{Si}_3\text{N}_4$ ，使其高温断裂行为和韧性均有显著提高，但其强度则有所下降。对氧化物的研究表明，将  $\text{ZrO}_2$  弥散于  $\text{Al}_2\text{O}_3$  基体中 (ZTA)，由于应力诱导相变而使断裂韧性和强度明显改善<sup>[17]</sup>。但是这种复合材料在较低的温度下，性能随温度增加而迅速退化。随着纳米粉体在 80 年代中期快速崛起，使这类纳米复合材料进一步发展具有可能性。

#### 7.4.1 纳米-微米复合材料的制备

纳米-微米复合材料可细分为晶内型纳米复合材料和晶界型纳米复合材料两大类。但是实际制备中往往二者兼而有之，很难获得单纯一种纳米粒子相处于晶内的纳米-微米复合材料，或者纳米粒子相处于晶界上的纳米-微米复合材料。详见结构示意图 7-7。纳米-微米陶瓷复合材料研究主要从改善力学性能角度出发，通过纳米粒子加入和均匀分散在微米粒子基体中，阻止基体粒子在烧结

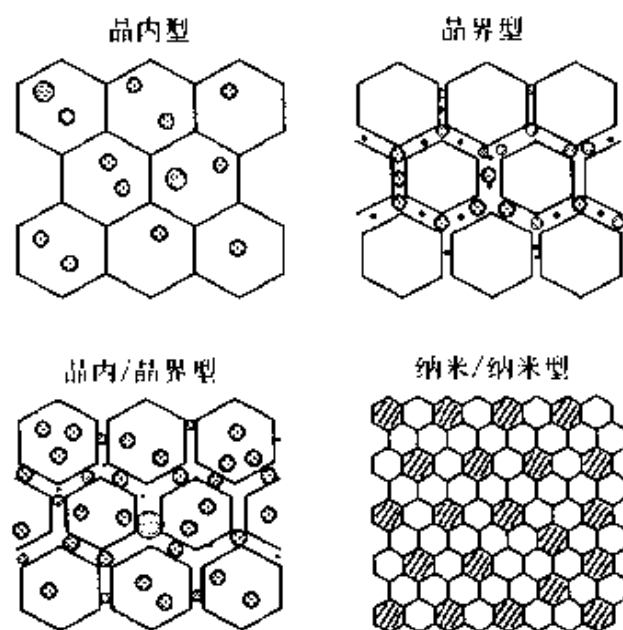


图 7-7 陶瓷纳米复合材料分类

过程中晶粒生长，以获得具有微晶结构的致密材料，使强度、硬度、韧性等力学性能得到显著提高。此类研究的代表是日本的 Niihara，他通过改进工艺得到相应的微结构，从而使力学性能大幅度改善<sup>[18]</sup>。

陶瓷纳米-微米复合材料首次试制成功是用化学气相沉积 (CVD) 法，获得了  $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{TiN}$  系统的复合材料，即接近 5 nm TiN 粒子或须晶状的弥散相分布于  $\text{Si}_3\text{N}_4$  作为基体的微米晶粒中或处于晶界上。此

法缺点是很难制备大的和复杂形状的部件，且价格贵。Niihara 等成功研究了  $\text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{MgO}$  和三种基体的莫来石纳米-微米复合陶瓷材料。所选择的起始粉料应能在纳米量级内相互之间均匀分散，弥散相与基体间无反应发生，且在烧结过程中能抑止基体晶粒生长等。这些均是制备纳米-微米复合材料的基本条件。制备的工艺条件和控制大都保密。图 7-8 是一般纳米复合材料的制备工艺流程图。

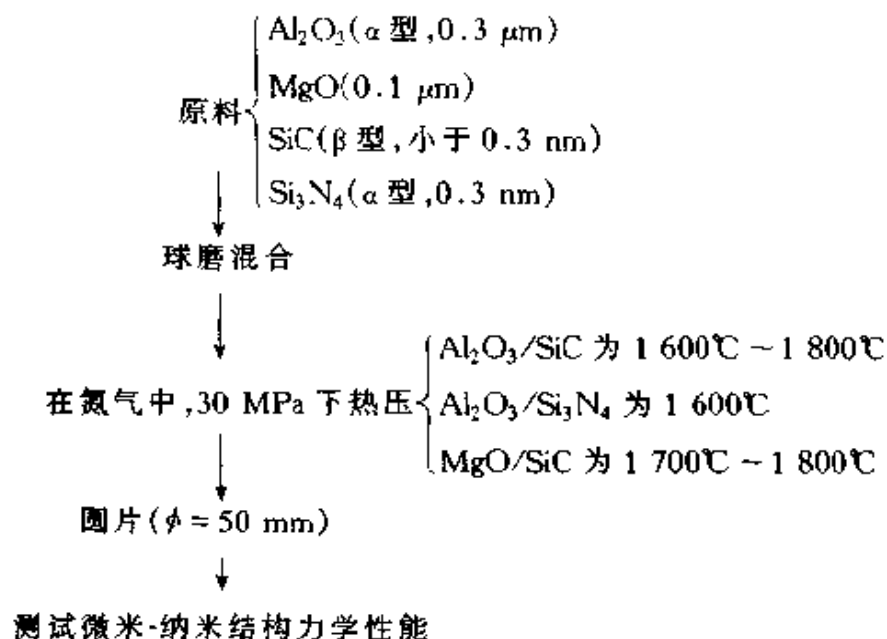


图 7-8 纳米复合材料的制备工艺

#### 7.4.2 纳米-微米复合材料的性能

有关纳米-微米复合材料的性能列于表 7-1 中。纳米-微米复合材料在韧性和强度上比原基体单相材料均有较大幅度改善。对  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiC}$  系统来说，纳米复合材料的强度比单相氧化铝的强度提高了 3~4 倍。 $\text{SiC}$  粒子添加量一般在 5% (体积)。关于增强机理有各种解释，Niihara 等认为基体晶粒细化而使临界裂纹尺寸大幅度下降，首先临界裂纹尺寸从纯  $\text{Al}_2\text{O}_3$  的  $23\ \mu\text{m}$  降到纳米复合材料的  $6\ \mu\text{m}$ ，再通过细化可进一步下降到  $3\ \mu\text{m}$ ；另一原因是环绕着  $\text{SiC}$  粒子形成压缩应力，造成微裂纹增韧。由于上述原因， $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiC}$  纳米-微米复合材料的强度得到大幅度改善。另外由于晶粒内存在硬  $\text{SiC}$  粒子，造成位错钉扎和塞积，形成亚晶界。这种  $\text{Al}_2\text{O}_3$  基体内的亚晶界退火

后, 由于  $\text{Al}_2\text{O}_3$  与  $\text{SiC}$  热失配而进一步扩展, 使抗断裂强度再次提高。也有的研究认为, 增强机理是由于加工诱导表面产生压缩应力所致,  $\text{SiC}$  粒子的加入并不影响本体材料的韧性, 但退火可能起到双重作用, 既愈合表面缺陷同时又削弱了表面压缩应力<sup>[19]</sup>。近期又提出, 粒子存在使裂纹尖端桥联是纳米陶瓷复合材料的主要增强机理<sup>[20]</sup>。

表 7-1 陶瓷纳米复合材料力学性能改进

复合体系	韧性 ( $\text{MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$ )	强度 (MPa)	最高工作温度 ( $^{\circ}\text{C}$ )
$\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiC}$	3.5→4.8	350→1 520	800→1 200
$\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Si}_3\text{N}_4$	3.5→4.7	350→850	800→1 300
$\text{MgO}/\text{SiC}$	1.2→4.5	340→700	600→1 400
$\text{Si}_3\text{N}_4/\text{SiC}$	4.5→7.5	850→1 550	1 200→1 400

$\text{MgO}/\text{SiC}$  纳米复合材料的高温强度可保持到  $1\ 400^{\circ}\text{C}$ , 见图 7-9。对于非氧化物如  $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{SiC}$  纳米复合材料, 发现  $\text{Si}_3\text{N}_4$  晶粒形貌强烈受到  $\text{SiC}$  粒子弥散的影响, 并取决于  $\text{SiC}$  纳米含量(体积分数), 与单质  $\text{Si}_3\text{N}_4$  相比, 在同样条件下, 纳米复合材料分布更均匀并由均质长柱状晶体构成。此外当  $\text{SiC}$  含量超过 25% (体积) 时, 随  $\text{SiC}$  含量增加,  $\text{Si}_3\text{N}_4$  柱状晶减少, 而等轴、细化  $\text{Si}_3\text{N}_4$  晶粒得到发展。这种晶

粒形貌变化将直接影响材料的力学性能。断裂韧性随  $\text{SiC}$  含量增加而改善, 当  $\text{SiC}$  含量在 25% (体积) 时, 强度和韧性达到最大值。由于  $\text{SiC}$  与  $\text{Si}_3\text{N}_4$  间是由强键结合, 慢裂纹( $\text{Si}_3\text{N}_4$  晶界相软化造成慢裂纹)生长速度减慢, 从而使该纳米-微米复合材料的强度在  $1\ 500^{\circ}\text{C}$  时仍达到 900 MPa, 这是十分诱人的结果。

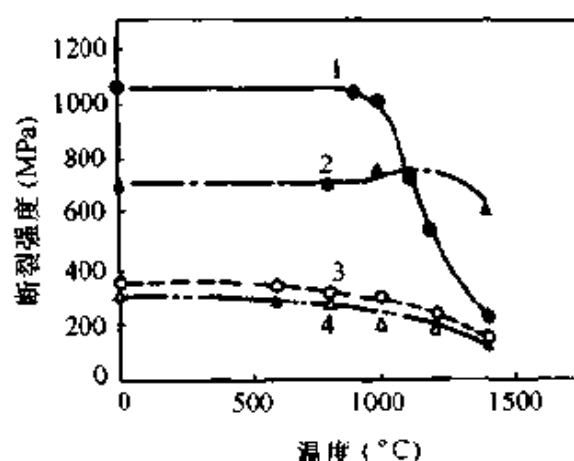


图 7-9  $\text{Al}_2\text{O}_3/5\%$  (体积)  $\text{SiC}$  和  $\text{MgO}/30\%\text{SiC}$  纳米复合材料的断裂强度和温度的关系  
1— $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiC}$  2— $\text{MgO}/\text{SiC}$   
3— $\text{Al}_2\text{O}_3$  4— $\text{MgO}$

Stearn<sup>[21]</sup>等还从不同工艺与显微结构变化来研究  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiC}$  纳米复合材料, 用  $0.15\ \mu\text{m}$  的  $\text{SiC}$  细粉以常规工艺和无压烧结技术达到致密和均匀微结构。 $\text{SiC}$  粒子强烈抑制了  $\text{Al}_2\text{O}_3$  晶粒的生长。此外结构均匀性还与选用分散剂有关, 例如用甲醇比用己烷好。对  $\text{Al}_2\text{O}_3$  块体材料和复合材料在长时间高温下退火与晶粒生长的关系比较表明, 即使在  $1700^\circ\text{C}$ 、 $\text{N}_2$  气流下退火 24 h, 复合材料仍能保持晶粒尺寸不变 (约  $4.5\ \mu\text{m}$ ), 而强度从  $\text{Al}_2\text{O}_3$  块体的 560 MPa 增加到复合材料的 760 MPa (四点弯曲), 经  $1300^\circ\text{C}$  2h 热处理, 样品强度增加到 1 000 MPa。

Ohji 等研究了  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiC}$  纳米复合材料的界面与抗蠕变性能<sup>[22]</sup>。对纯的多晶  $\text{Al}_2\text{O}_3$  来说, 在  $1200^\circ\text{C}$  左右出现蠕变变形, 主要是由于晶界扩散造成晶界滑移。而当  $\text{SiC}$  粒子存在于晶粒间, 将对晶界扩散产生明显阻滞作用。 $\text{SiC}$  与  $\text{Al}_2\text{O}_3$  间的界面结合强度远高于  $\text{Al}_2\text{O}_3$  与  $\text{Al}_2\text{O}_3$  间界面强度, 也起到阻止在界面上空位成核并使空位消失在界面上。由于这种机理使纳米-微米复合材料的抗蠕变性能明显改善。

## 7.5 溶胶-凝胶法制备有机-无机纳米复合材料

最先制得的纳米复合材料是上述无机纳米复合材料。近年来, 人们用适当的方法将有机物与无机物复合, 得到了接近分子尺度上复合的有机聚合物-无机物复合材料。在复合层次上, 它与传统的有机聚合物基复合材料不同, 并由此带来一些独特的性能。目前, 这种材料被称为有机-无机纳米复合材料或称为有机-无机杂化材料。显然后者只强调了材料的化学成分。

有机-无机纳米复合材料的制备方法常用的有: 溶胶-凝胶(sol-gel)法、插层复合(intercalation)法和原位复合(in-situ)法等。这些方法的划分并不具有严格的意义, 因为许多复合反应首先是客体先嵌入到主体中去, 然后再发生 sol-gel 反应或 in-situ 反应。溶胶-凝胶法、原位复合法以其发生的主要反应为标准, 插层法特指未发生化学反应的复合。

有机-无机纳米复合材料因其兼具有有机物和无机物的优点, 并且

在力学、光学、电学、磁学和生物学等方面赋予材料许多优异的性能, 所以正在成为材料科学研究的热点之一。

### 7.5.1 溶胶-凝胶法的基本原理

溶胶-凝胶法是一种新兴起的制备陶瓷、玻璃等无机材料的湿化学方法。此方法的出现最早可追溯到上世纪中叶, 可是直到 20 世纪 70 年代, Levene 与 Dislich 分别独立地使用溶胶-凝胶法制备出了用传统方法无法得到的多组分玻璃陶瓷之后, 此法才引起了人们的重视。随后又利用溶胶-凝胶法成功制备出纳米超细粉、多孔固体、纤维、涂层和功能薄膜等新材料<sup>[23]</sup>。

溶胶-凝胶法以金属有机化合物(主要是金属醇盐)和部分无机盐为先驱体, 首先将先驱体溶于溶剂(水或有机溶剂)形成均匀的溶液, 接着溶质在溶液中发生水解(或醇解), 水解产物缩合聚集成粒径为 1 nm 左右的溶胶粒子(sol), 溶胶粒子进一步聚集生长形成凝胶(gel)。因此也有文献称溶胶-凝胶法为 SSG 法, 即溶液-溶胶-凝胶法。概括而言, 溶胶-凝胶法的基本原理可以用三个阶段来表述<sup>[24]</sup>:

- (1) 单体(即先驱体)经水解、缩合生成溶胶粒子(初生粒子, 粒径为 2 nm 左右);
- (2) 溶胶粒子聚集生长(次生粒子, 粒径为 6 nm 左右);
- (3) 长大的粒子(次生粒子)相互连接成链, 进而在整个液体介质中扩展成三维网络结构, 形成凝胶。

凝胶的结构主要取决于水解反应速率和缩合反应速率。影响速率的因素包括: 催化剂的性质和浓度(即电解质的性质和 pH 值)、反应的温度和压力、溶剂的性质、先驱物的性质、 $R$  值(水的摩尔数/先驱物的摩尔数)等。

对这些影响因素的研究表明, 在水与醇盐(如正硅酸四乙酯 TEOS)混合时, 水解反应和缩合反应几乎同时进行。溶胶颗粒的尺寸大小和颗粒间的交联(如密度)依赖于 pH 值和  $R$  值( $n_{\text{H}_2\text{O}}/n_{\text{TEOS}}$ ); 溶液中存在  $\text{H}_3\text{O}^+$  会增加水解反应的速率; 而  $\text{OH}^-$  的存在, 则会增大缩合反应的速率, 而且随着离子浓度的增加而增加。通常, 在酸性

条件下，硅酸单体的慢缩聚反应将形成直线形、分枝少的硅氧键，最后得到弱交联、低密度网络凝胶；而在碱性条件下，硅酸单体水解后迅速缩合成高度支化、相对致密的胶体颗粒。

## 7.5.2 溶胶-凝胶的工艺过程

先驱体经水解、缩合生成溶胶，溶胶转化成凝胶，凝胶经陈化、干燥、热处理(烧结)等不同工艺处理，就得到不同形式的材料。图7-10是典型的溶胶-凝胶工艺流程图。

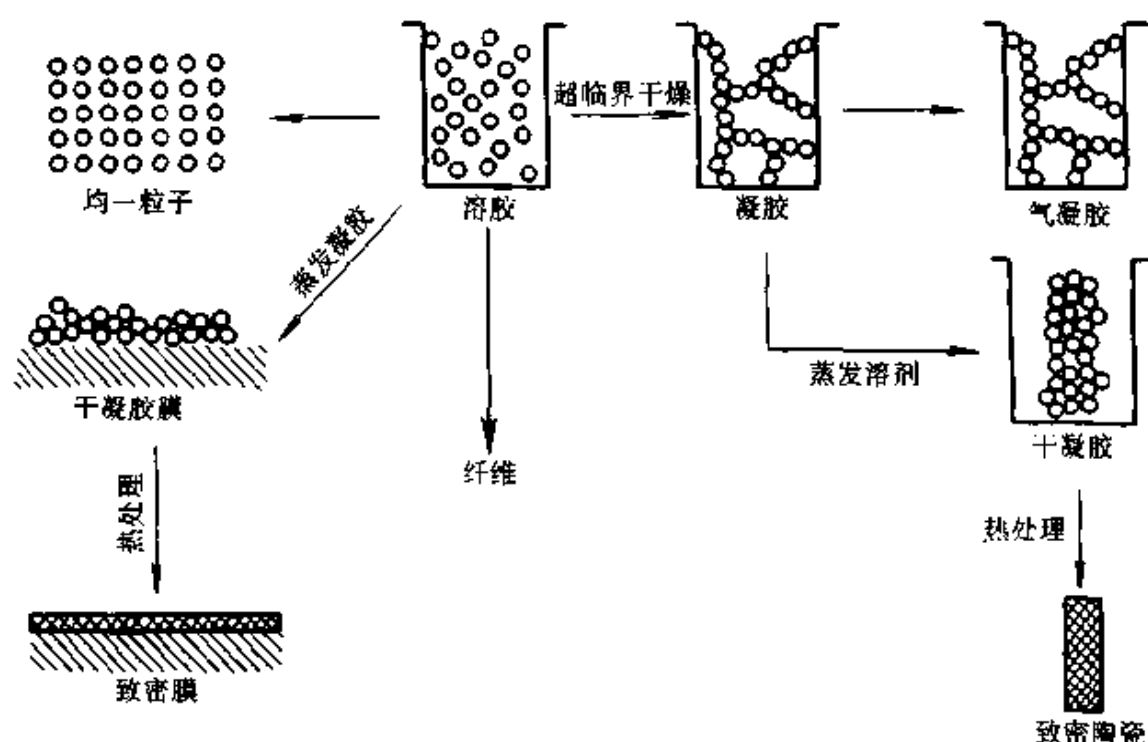


图 7-10 典型的溶胶-凝胶工艺流程图

凝胶的陈化、干燥和烧结(热处理)是溶胶-凝胶工艺过程中比较重要的步骤，直接影响产品的性能与应用。

### 1) 凝胶的陈化

溶胶-凝胶体系达到凝胶点以后，就进入凝胶的陈化(aging)期。在陈化期内，由于水解-缩合反应(主要是缩合反应)的延续，凝胶的强度继续增大，同时也引起凝胶网络的收缩。此外，在陈化期内，凝胶的溶解与再沉淀会引起凝胶网孔的变大，并导致体系内液-液、固-液、固-固相的分离。这些变化对后续的干燥和烧结会产生很大的影响。



## 2) 凝胶的干燥

凝胶的干燥是指湿凝胶内的液体(溶剂)通过蒸发排出凝胶体外的过程。干燥过程大致分为三个阶段。首先,凝胶网孔内的液体在凝胶表面直接蒸发,蒸发留下的孔隙通过凝胶的自发收缩来消除,凝胶体的外表面保留气-液界面。其次,当凝胶的强度大到不能收缩后,液体沿网孔向凝胶体内回流,空气进入遗留空隙。尽管空气进入空隙,空隙内壁上的液体膜仍能使内部液体流向外部,从而保持液体在凝胶外部持续蒸发。第三阶段,当凝胶内的液体不能直接流向外部后,液体在内部蒸发,再向外部扩散,继续维持干燥过程。凝胶在干燥过程中,由于毛细管作用,会产生很大的收缩应力,如果蒸发速率控制不当,极易引起凝胶体变形或龟裂。

## 3) 凝胶的烧结

凝胶的烧结(sintering)过程也就是进行热处理的过程,实质上是由多孔材料的界面能驱动的致密化过程。烧结时,材料通过流动或扩散来消除体系内的空隙,减小固-气界面,实现致密化。与传统的烧结法相比,由于凝胶存在巨大的内表面,其很高的界面驱动力使得凝胶的烧结可在格外低的温度下进行。这也是溶胶-凝胶法制备陶瓷材料的优势之一。

溶胶-凝胶法有许多突出的优点,如较高的纯度和均匀度,较低的反应温度,可以控制材料的超微结构。溶胶-凝胶工艺从溶液反应开始,易于加工成型,可以制备出各种形状的材料,包括块状、圆棒状、空心管状、纤维、薄膜和涂层等。尤其在薄膜和涂层制备方面显示出独特的优越性,与其他制备工艺(如蒸发、溅射等)相比,溶胶-凝胶工艺不需任何真空条件和过高的温度,而且可以在大面积或任意形状的基体上制得薄膜或涂层。

溶胶-凝胶法制备的各种材料可以广泛用于光学、电子、机械、热学、敏感器、催化剂,以及生物、医学等许多领域<sup>[25,26]</sup>。

## 7.5.3 制备有机-无机纳米复合材料

溶胶-凝胶法不仅可以在较低的温度下制备均匀透明的无机氧化

物薄膜，而且可以制备没有相分离的杂化玻璃-有机-无机纳米复合材料。通过改变配方和工艺过程，可按预先设计的折射率、孔径等参数制备多种功能的无机纳米复合材料。由于溶胶-凝胶法的起始物质与有机聚合物具有较好的相溶性，因此可用溶胶-凝胶法制备有机-无机纳米复合材料(OINC)。尽管使用溶胶-凝胶法制备 OINC 只有十多年的历史，由于此法在制备上的优越性，目前已成为国内外研究的热门课题<sup>[29]</sup>。

### 1) 有机改性硅酸盐

有机改性硅酸盐(ormosils)在 80 年代中期制成。它们是由有机-无机单体经过溶胶-凝胶过程聚合形成的一类有机-无机纳米复合材料，也称有机-无机硅氧烷材料。这些单体的结构式及官能度如图 7-11 所示。图中， $f$  代表烷氧基的数目(即官能度)， $n$  代表取代基的数目。对于单官能度硅醇盐单体( $f=1, n=3$ )，由于分子中只有一个反应点，因此不能形成聚合链；二官能度单体表现出“桥键”作用，可聚合成线形分子；三官能度单体具有交联作用，在聚合网络中可以形成分支；至于四官能度单体，则可形成完全的网络结构。

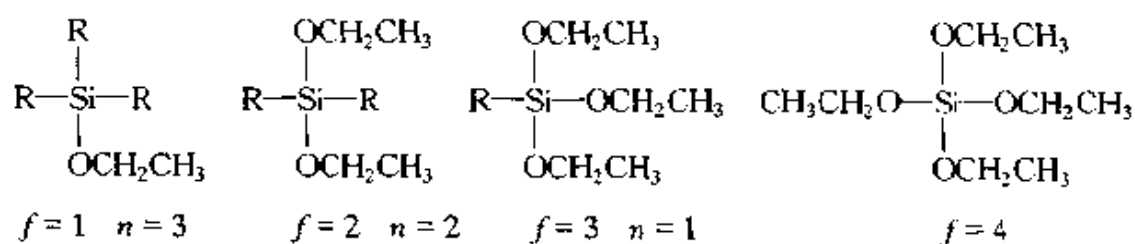


图 7-11 常用有机改性硅醇盐单体的结构示意图

传统的玻璃需要 1 000℃ 以上的高温处理后才能得到致密的二氧化硅网络，而通过溶胶-凝胶法制备有机改性玻璃，在相对低的温度下就可形成硅氧网络。将不同官能度的硅醇盐先驱体混合后，再进行溶胶-凝胶过程，由于低官能度先驱体的影响，缩聚反应将受到不同程度的限制。在有机改性硅醇盐单体中，取代基“R—”可以是甲基、乙烯基、苯基及其他有机功能团。图 7-12 是有机改性硅酸盐单体的溶胶-凝胶聚合示意图。

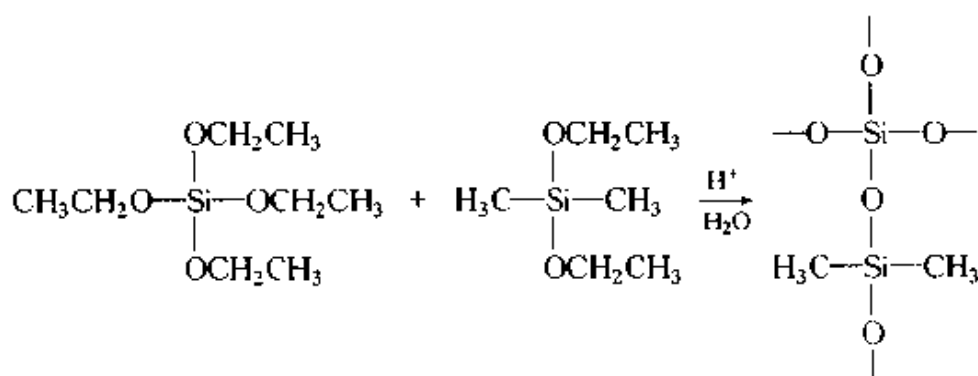
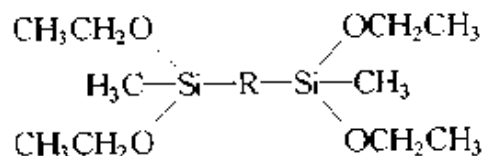


图 7-12 有机改性硅醇盐单体溶胶-凝胶聚合示意图

从它们的聚合过程来看，取代基的种类、数目和体积大小将直接影响凝胶网络孔径的变化。因此选择不同的取代基就能控制凝胶网络的孔径。此外，由于网孔内存在有机基团，使得有机改性硅酸盐网络具有独特的物理和化学性质。

Mackenzie<sup>[28]</sup>等人对以 TEOS/PDMS (聚二甲基硅氧烷) 为先驱体的 Ormosils 的力学性质进行了研究。实验结果表明，其力学性质取决于 PDMS 的含量。一般来说，随着 PDMS 含量的升高，材料的硬度、拉伸强度、弹性模量和脆性下降，而韧性和伸长率增加。当 PDMS 的含量超过 35% 时，材料表现出橡胶的特性。这种橡胶的改性硅酸盐材料在高温下比普通商用橡胶更稳定，特别是添加纳米 SiO<sub>2</sub> 后高温性能更稳定。由于具有这些特殊的力学和热学性质及较低的密度，这种橡胶改性硅酸盐材料可望在高温环境中得到应用。此外，这种结实的改性硅酸盐材料还可用作有机塑料的保护涂层。图 7-13 是 TEOS/PDMS 类橡胶改性硅酸盐结构的平面示意图。

除上述的有机改性硅醇盐单体外，还有一种半倍型有机改性硅醇盐单体对制备规定孔径的溶胶-凝胶玻璃也很有效。半倍型有机改性硅酸盐单体的一般结构如下图。其中的有机取代基“R—”作为隔离基团把两个二官能度或三官能度硅醇盐单体连接在一起。



隔离基可以是甲基、苯基或其他有机基团。在溶胶-凝胶过程

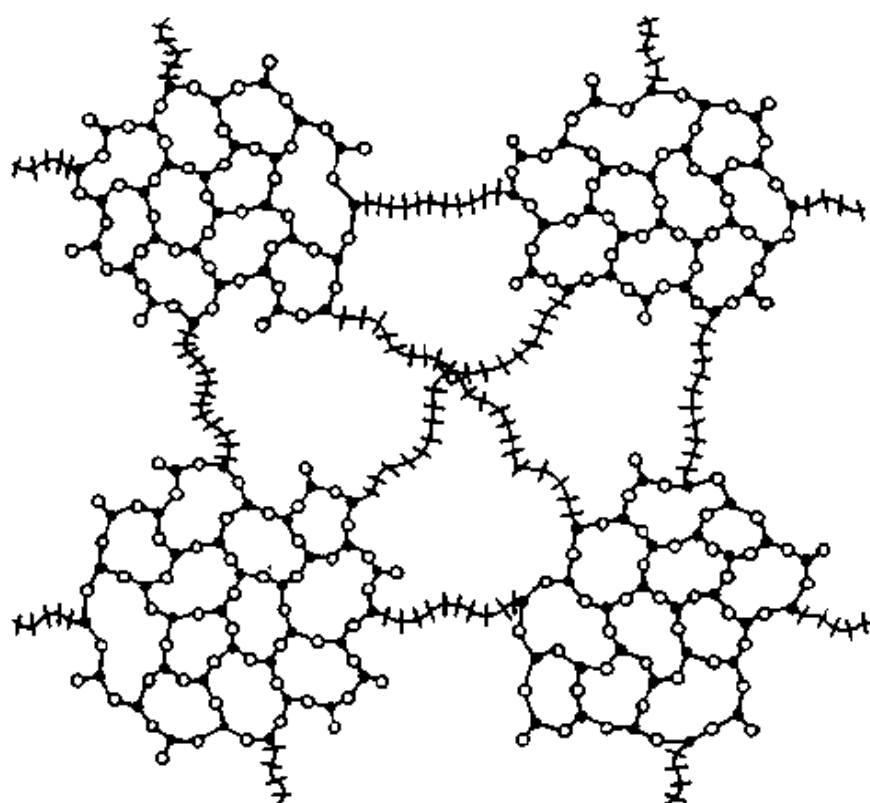


图 7-13 TEOS/PDMS 橡胶改性硅酸盐结构的平面示意图

• 表示  $\text{Si}^{4+}$      $\circ$  表示  $\text{O}^{2-}$      $\text{---}\text{---}\text{---}$  表示 PDMS

中，隔离基能够起到控制网络孔隙的作用；同时，不同隔离基的特有性质将有利于特定气体和液体在网络中渗透；另外，通过臭氧分解隔离基，能够调节网络的孔隙率，使其达到规定的要求(见图 7-14)。

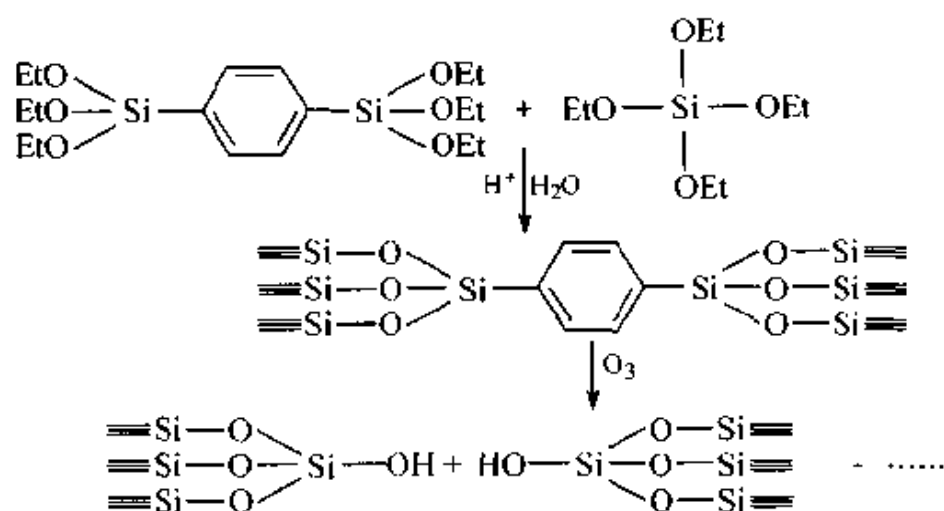


图 7-14 半倍型有机改性硅醇盐单体的水解聚合及隔离基团的氧化示意图

## 2) 缔合型 OINC

使用溶胶-凝胶法制备缔合型 OINC 最为简便。在这类 OINC 材料中, 有机聚合物与无机网络之间虽然不存在直接共价键的作用, 但两相之间通过氢键和缔合/偶合平衡相互作用, 使两相体系表现出与存在共价键时相似的特性。如聚烷基噁唑啉与二氧化硅无机网络能够形成很强的氢键作用, 使两相达到“分子水平”的复合。

在凝胶体系中, 两相之间在形成氢键后, 会产生缔合/偶合平衡。这种氢键基团与无机共价网络之间发生的动态平衡, 能够产生—C—O—Si—键 (见图 7-15)。

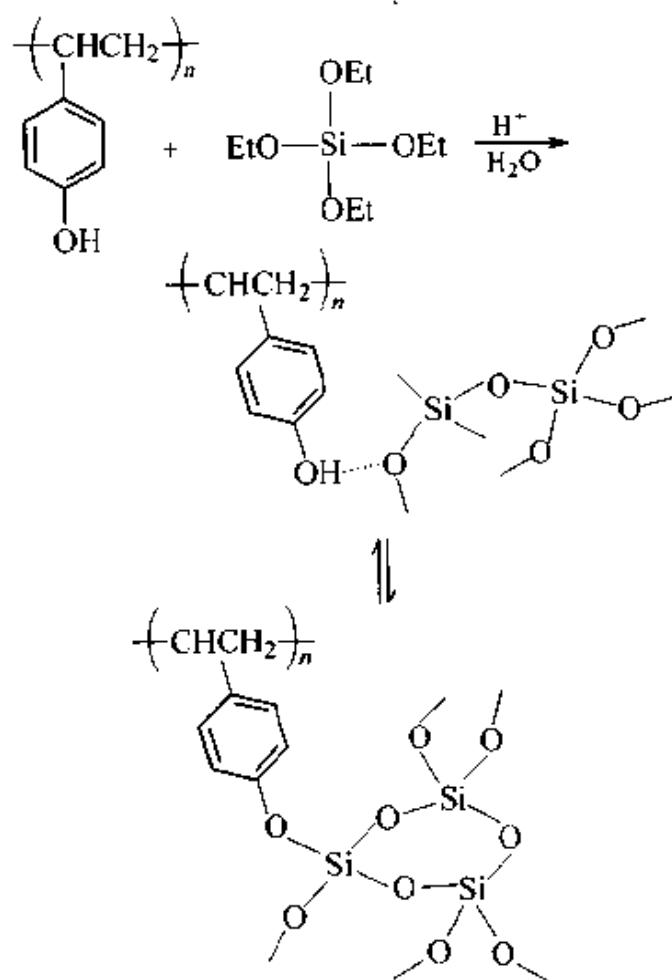


图 7-15 缔合型 OINC 中的缔合/偶合

有许多高分子化合物都含有能够形成氢键的有机基团, 如各种聚酯、聚碳酸酯、聚丙烯酸酯、聚胺酯等都可用来制备该类 OINC。已

见报道的有聚烷基噁唑、聚乙烯醇、聚醋酸乙烯、聚甲基丙烯酸甲酯、聚乙烯吡啶烷酮、聚二甲基丙烯酰胺、聚碳酸酯、聚脲、聚乙烯基吡啶、聚丙烯睛、纤维素衍生物、聚磷睛、聚丙烯酰胺,甚至还有蛋白质和酶等生物大分子等。

### 3) 共价型 OINC

制备过程中,如果在所用聚合物的侧基或主链末端引入像三甲氧基硅基等能与无机组分形成共价键的基团,就能赋予 OINC 具有两相共价交联的优点,明显增强 OINC 的弹性模量和拉伸强度。引入  $(\text{RO})_3\text{Si}-$  基团的方法有:①用甲基丙烯酸 3-(三甲氧基硅基)丙酯与乙烯基单体共聚;②用三乙氧基氢硅烷与端烯基和侧链烯基聚合物进行氢硅化加成;③用(3-氨基丙基)三乙氧基硅烷终止某些单体的阳离子聚合物;④用(3-异氰酸酯基)丙基三甲氧基硅烷与侧基或末端含氨基或羟基的聚合物进行反应等。

例如,用上述方法制备的  $\gamma$ -缩水甘油丙基醚三甲氧基硅烷作为溶胶-凝胶过程的先驱体与双酚 A 共聚合,可以制备出光滑、柔韧和耐磨、耐腐蚀的共价型 OINC<sup>[29]</sup>。

### 4) 互穿型有机-无机网络(IPOIN)

由于上述两类 OINC 的制备受到预形成聚合物溶解性的限制,同时溶胶干燥过程中有收缩,所以近来发展了加入交联单体使交联聚合物和金属醇盐的水解同步进行,以形成有机-无机同步互穿网络的方法。这种材料具有如下优点:①聚合物具有交联结构,减少了凝胶的收缩;②对一些完全不溶的聚合物可以原位生成而均匀地嵌入无机网络之中;③具有较大的均匀性和较小的微区尺寸。

Novak<sup>[30]</sup>报道了5,6-二羟甲基-7-氧降冰片-2-烯的水相开环原位聚合与 $\text{Si}(\text{OR})_4$ 的水解-缩合同时进行,制得了性能优异的 IPOIN。

### 5) 两相间具有共价键的 IPOIN

通过在两相间引入共价键,即可将上述 IPOIN 转化为具有共价键的 IPOIN 材料。Novak 报道了使用 5-(三甲氧基硅基)双环2,2,1 庚烯-2 作为相的交联剂,制得了两相间具有共价键的 IPOIN 材料<sup>[31]</sup>。Ikuko<sup>[32]</sup>等人以 TEOS 为先驱体,通过溶胶-凝胶法将其贯穿到乙基

纤维素中得到有机-无机杂化材料,此材料具有特殊的介电性能。此外,有文献报道以苯乙烯、马来酸酐和 $\gamma$ -缩水甘油丙基醚三甲氧基硅烷(一种三官能的改性硅酸盐单体)为原料,制得两相间有共价键的IPOIN。这种共聚新材料透明且不溶于丙酮,具有优良的耐热性能和力学性能<sup>[33]</sup>。

#### 6) 无收缩的溶胶-凝胶 OINC

上述5种OINC都存在干燥收缩的问题。Novak为了解决这一难题做了大量独创性研究。他合成了一系列带有可聚合的烷氧基的正硅酸酯代替常见的正硅酸乙酯和甲酯。在溶胶-凝胶过程中,用计量的水和相应的醇作共溶剂,水解和缩合可放出4分子可聚合的醇,在适当催化剂的作用下,作为共溶剂的醇和释放出的醇都聚合了,无需挥发,从而避免了干燥时收缩过大。此外,还用偏硅醇钠水解制得的聚硅酸与聚合醇反应,合成了具有可聚合烷氧基的可溶性聚硅酸酯,这些聚硅酸酯与乙烯基单体共聚,可制得高二氧化硅含量的OINC<sup>[34]</sup>。

### 7.5.4 溶胶-凝胶法制备的 OINC 的结构特征与性能

溶胶-凝胶法制备的OINC中,无机和有机组分相互掺混成紧密的新形态。尽管各组分相分离的程度可以变化较大,但其微区的大小均在纳米尺寸的范围内,有些微区尺寸可以减小到“分子复合”的水平,这是其最大的结构特点。这样紧密混合或相互贯穿和小的微区尺寸的存在,使得这些OINC通常是高度透明的。这一性质使它们能在传统复合材料的界限之外应用。

在OINC中,聚合物贯穿于二氧化硅等无机网络中,分子链和链段的自由运动受到程度不同的限制,特别是当两组分之间有较强的相互作用时,聚合物的 $T_g$ 显著提高;当达到真正的分子水平复合时, $T_g$ 会消失<sup>[35]</sup>。OINC的软化温度、热分解温度等均比纯聚合物有较大提高。

非收缩的IPOIN的力学性能表明,它们的性质既不像纯聚合物,又不像陶瓷或玻璃。典型的陶瓷在应变值很小时即发生脆性破坏,韧

性很小。然而,当 IPOIN 中的二氧化硅含量高达 50%,仍能适应 40% 甚至更高的应变,有些 OINC 的韧性甚至比纯聚合物还高。

### 7.5.5 OINC 的应用及展望

使用溶胶-凝胶法制备 OINC 至今已有十余年历史,人们用此法制成了各种杂化材料。这些材料潜在的应用主要表现在以下两方面。

(1) 改性无机玻璃、陶瓷或其他氧化物材料。当聚合物量少时,可以改善无机玻璃的性能,在光纤、波导材料、非线性光学材料、抗冲击安全玻璃、低密高强材料、无机粘合剂等方面有潜在的应用前景。如果无机组分是  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 、 $\text{SnO}_2$ 、 $\text{V}_2\text{O}_5$ 、 $\text{La}_2\text{O}_3$ 、 $\text{WO}_3$ 、 $\text{MoO}_3$  等或其他功能陶瓷时,形成的 OINC 对制备高透明性的易加工成型的磁性、导电、超导和光致变色材料极具重要意义。

(2) 改性有机高聚物。当无机组分量少时,可以改善有机聚合物的韧性、强度、模量,提高粘合性能等,这为聚合物材料的高性能化提供了一条崭新的途径。目前用它制备的耐刮涂层已实用化。

尽管目前使用溶胶-凝胶法制备的各种 OINC,真正实用化的只有耐刮涂层一种,但作为制备 OINC 的有效手段之一,以下几个方面仍将是今后一段时期内的研究热点。

(1) 溶胶-凝胶过程对 OINC 的性质有重大影响。对于它所形成的基质特性与掺杂物功能性质的相关性基础理论方面的研究,可以对杂化材料的合成起指导作用。

(2) 目前制备 OINC 的聚合物,大多局限于少数几种与二氧化硅相溶性好的可溶性均聚物。较少有人研究使用共聚物、与二氧化硅相溶性欠佳的聚合物,特别是用像 PS、PP、PE、PVC、天然橡胶(NR)、丁腈橡胶(NBR)和丁苯橡胶(SBR)等大品种聚合物来制备 OINC;也较少有人研究热固性聚合物的 OINC。如果能将上述大品种聚合物或环氧树脂、酚醛树脂等热固性聚合物制成高性能的 OINC,对通用树脂的高性能化及热固性树脂的增韧新途径将具有很大的现实意义。

(3) 用于制造 OINC 的功能聚合物报道不多。如果能将具有离子



交换、导电、液晶、非线性光学效应的聚合物或具有生物活性的聚合物制成 OINC, 对于改善功能高分子材料的加工性, 开发其应用直至器件化将具有很大意义。

(4) 溶胶-凝胶法制备 OINC 的最大缺点是, 在凝胶的干燥过程中由于溶剂、小分子醇和水的挥发, 材料内部产生了收缩应力, 致使材料脆裂, 很难获得大面积或较厚的 OINC。虽然已有“非收缩”的 OINC 的报道, 但可聚合的正硅酸酯或聚硅酸酯不易制备, 实际应用价值不大。如何采取有效措施减少和消除凝胶的收缩是今后 OINC 研究不可忽视的课题<sup>[36]</sup>。

(5) 涂层和膜材料的制备始终是研究的活跃领域。各种反射涂层、抗反射涂层、抗雾涂层、抗灰尘涂层等功能涂层以及分离膜的制备, 均具有实用意义。

(6) 光功能 OINC 是材料和信息科学中一个重要领域。光致变色材料可望用于信息存储, 光学波导可用于光学, 掺杂灵敏荧光分子的粉末可用于传感器, 掺杂液晶的凝胶玻璃可用于电子光学, 电致变色可用于智能窗口。这些材料的开发, 对于信息时代的发展将起到积极的推动作用。

(7) 生物催化剂、生物传感器的制备, 对于生物活性组分的利用具有重要作用。

总之, 溶胶-凝胶法制备的 OINC 材料已显示了它的优异特性和巨大潜力, 但它仍是一个刚刚发展起来还需进一步研究的领域。相信在 21 世纪, 将会有越来越多用溶胶-凝胶法制备的 OINC 步入实际应用领域。

## 7.6 插层复合法制备有机-无机纳米复合材料

### 7.6.1 原理和分类

插层复合法是制备聚合物/层状硅酸盐(PLS)纳米复合材料的方法。首先将单体或聚合物插入经插层剂处理的层状硅酸盐片层之间, 进而破坏硅酸盐的片层结构, 使其剥离成厚为 1 nm、面积为 100 nm

$\times 100\text{ nm}$  的层状硅酸盐基本单元，并均匀分散在聚合物基体中，以实现高分子与粘土类层状硅酸盐在纳米尺度上的复合。

按照复合的过程，插层复合法可分为两大类。

(1) 插层聚合 (intercalation polymerization)。先将聚合物单体分散、插层进入层状硅酸盐片层中，然后原位聚合，利用聚合时放出的大量热量克服硅酸盐片层间的库仑力，使其剥离 (exfoliate)，从而使硅酸盐片层与聚合物基体以纳米尺度相复合。

(2) 聚合物插层 (polymer intercalation)。将聚合物熔体或溶液与层状硅酸盐混合，利用力化学或热力学作用使层状硅酸盐剥离成纳米尺度的片层并均匀分散在聚合物基体中<sup>[37]</sup>。插层复合法制备 PLS 纳米复合材料的流程示意图 7-16。

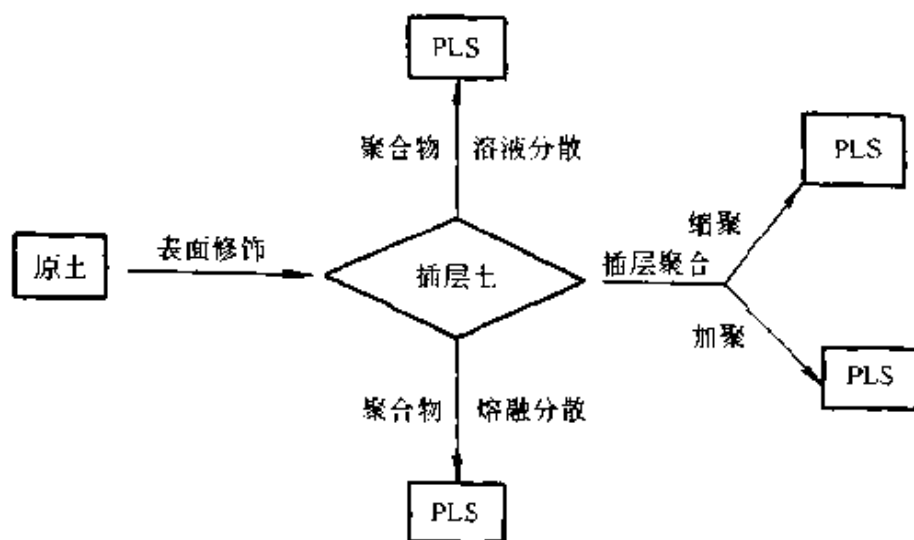


图 7-16 插层复合法制备 PLS 纳米复合材料的流程示意图

按照聚合反应类型的不同，插层聚合可以分为插层缩聚和插层加聚两种。聚合物插层又可分为聚合物溶液插层和聚合物熔融插层两种。聚合物溶液插层是聚合物大分子链在溶液中借助溶剂而插层进入蒙脱土的硅酸盐片层间，然后再挥发除去溶剂。这种方式需要合适的溶剂来同时溶解聚合物和分散粘土，而且大量的溶剂不易回收，对环境不利。聚合物熔融插层是将聚合物加热到其软化温度以上，在静止条件或剪切力作用下直接插层进入蒙脱土的硅酸盐片层间<sup>[38]</sup>。插层复合方法分类的示意参见图 7-17。

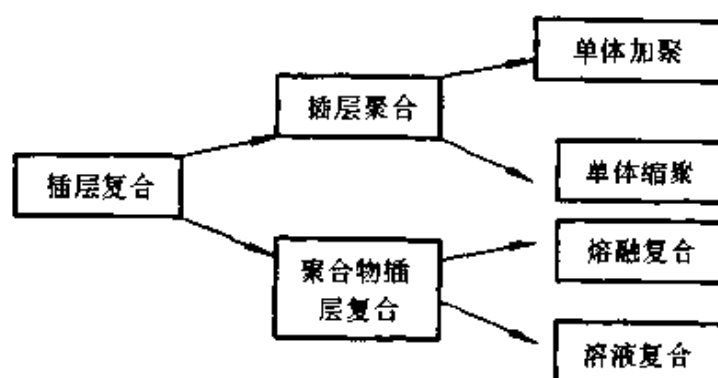


图 7-17 插层复合方法示意图

### 7.6.2 层状硅酸盐

一些典型的层状硅酸盐粘土矿物的化学组成列于表 7-2。目前研究较多并具有实际应用前景的层状硅酸盐是 2:1 型粘土矿物。其基本结构单元是由一片铝氧八面体夹在两片硅氧四面体之间靠共用氧原子而形成的层状结构, 如图 7-18 所示蒙脱土(MMT)的结构<sup>[39]</sup>(图中  $a$ 、 $b$ 、 $c$  表示晶轴,  $d$  表示晶间距离)。每个结构单元的尺度为厚 1 nm、长×宽为 100 nm×100 nm 的片层, 层间有可交换性阳离子, 如  $\text{Na}^+$ 、 $\text{Ca}^{2+}$ 、 $\text{Mg}^{2+}$  等, 它们可与无机金属离子、有机阳离子型表面活性剂和阳离子染料等进行阳离子交换进入粘土层间。通过离子交换作用导致层状硅酸盐层间距增加, 由不到 1 nm 增加到 1 nm 以上, 甚至几纳米。在适当的聚合条件下, 单体在片层之间聚合可能使层间距进一步增大, 甚至解离成单层, 使粘土以 1 nm 厚的片层均匀分散于聚合物基体中。

表 7-2 一些重要的层状硅酸盐粘土矿物

层状硅酸盐	分子式
蒙脱土	$\text{Na}_x(\text{Al}_{2-x}\text{Mg}_x)(\text{Si}_4\text{O}_{10})(\text{OH}) \cdot m\text{H}_2\text{O}$
滑石	$\text{Ca}_{x/2}\text{Mg}_2(\text{Al}_x\text{Si}_{4-x}\text{O}_{10})(\text{OH})_2 \cdot m\text{H}_2\text{O}$
锂蒙脱土	$\text{Na}_x(\text{Mg}_{3-x}\text{Li}_x)(\text{Si}_4\text{O}_{10})(\text{OH})_2 \cdot m\text{H}_2\text{O}$
沸石	$(\text{Na}, \text{Ca})_{x/2}(\text{Mg}_{3-x}\text{Li}_x)(\text{Si}_4\text{O}_{10})(\text{OH}, \text{F}) \cdot m\text{H}_2\text{O}$
蛭石	$(\text{Na}, \text{Ca})_{x/2}(\text{Mg}_3)(\text{Al}_x\text{Si}_{4-x}\text{O}_{10})(\text{OH})_2 \cdot m\text{H}_2\text{O}$

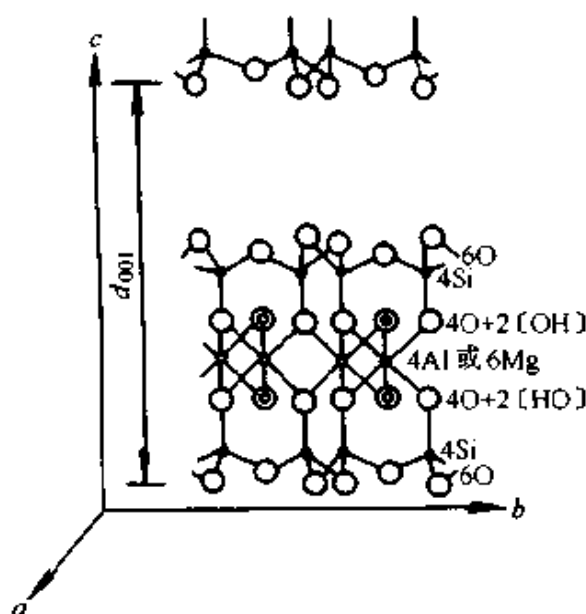


图 7-18 蒙脱土的理想晶体结构示意图

○表示 O    ⊙表示 OH    ◯表示 Al    •表示 Si

### 7.6.3 层状硅酸盐的表面修饰

在制备 PLS 纳米复合材料时，常采用有机阳离子(插层剂)进行离子交换而使层间距增大，并改善层间微环境，使粘土内外表面由亲水转变为疏水，降低硅酸盐表面能，以有利于单体或聚合物插入粘土层间形成 PLS 纳米复合材料<sup>[40]</sup>。因此，层状硅酸盐的表面修饰是制备 PLS 纳米复合材料的关键步骤之一。插层剂的选择必须符合以下几个条件。

(1) 容易进入层状硅酸盐晶片(001)面间的纳米空间，并能显著增大粘土晶片间层间距。

(2) 插层剂分子应与聚合物单体或高分子链具有较强的物理或化学作用，以利于单体或聚合物插层反应的进行，并且可以增强粘土片层与聚合物两相间的界面粘结，有助于提高复合材料的性能。从分子设计的观点来看，插层剂有机阳离子的分子结构应与单体及其聚合物相容，可具有参与聚合的基团，这样聚合物基体能够通过离子键同硅酸盐片层相连接，大大提高聚合物与层状硅酸盐间的界面相互作用。

(3) 价廉易得，最好是现有的工业品。常用的插层剂有烷基铵

盐、季铵盐、吡啶类衍生物和其他阳离子型表面活性剂等。

以烷基氨基酸对粘土的表面修饰为例。图 7-19 为不同碳链长度的  $\omega$ -氨基酸盐上碳原子数与粘土层间距离的关系。粘土层间距离随着粘土层中的氨基酸碳原子数的增加而增加。图 7-20 为其模型示意图。当  $\omega$ -氨基酸  $[\text{H}_2\text{H}(\text{CH}_2)_{n-1}\text{COOH}]$  的碳原子数  $n \leq 8$  时，膨胀剂与粘土片层方向平行排列； $n \geq 11$ ，膨胀剂与粘土片层方向以一定角度倾斜排列。

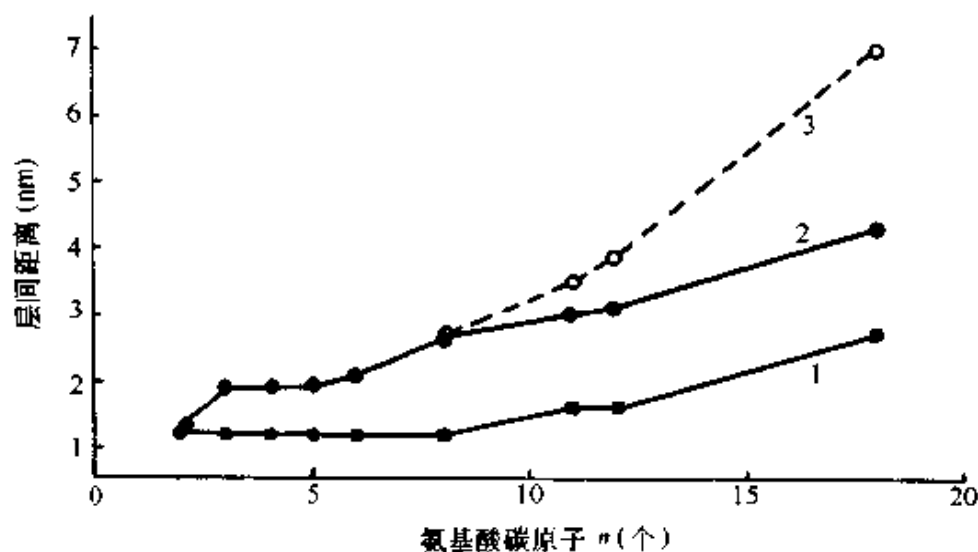


图 7-19 有机化蒙脱土的层间距与氨基酸碳原子数之间的关系

1— $\omega$ -氨基酸/粘土(有机土) 2— $\epsilon$ -己内酰胺/有机土, 25°C

3— $\epsilon$ -己内酰胺/有机土, 100°C

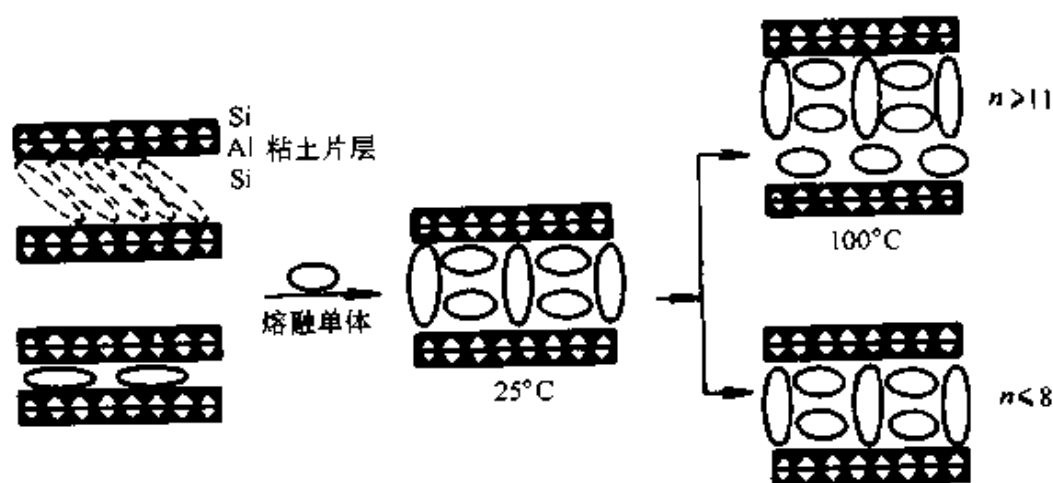


图 7-20 粘土经有机化处理的膨胀过程

表示  $\omega$ -烷基氨基酸 表示己内酰胺单体

在 100℃ 时, 己内酰胺单体(熔点 70℃)以熔融状态浸入粘土片层中间, 层间距离明显增加。可看到, 在  $n < 11$  时粘土片层距离变化基本一致; 而在  $n > 11$  时高温下粘土层间距离明显增加, 表明膨胀剂通过离子交换作用插入到硅酸盐片层中, 并与粘土片层方向垂直取向。因此, 具有较长脂肪链的烷基氨基酸膨胀剂有利于粘土片层的撑开及离子交换作用的进行。

#### 7.6.4 插层复合的热力学分析

聚合物对有机土的插层及其层间膨胀过程是否能进行, 取决于该过程中自由能的变化( $\Delta G$ )是否小于零, 若  $\Delta G < 0$ , 则此过程能自发进行。对于等温过程

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S$$

要使  $\Delta G < 0$ , 则需

$$\Delta H < T\Delta S$$

满足上式的条件有如下二类过程的三种方式:

$$\text{放热过程} \quad \Delta H < 0, \text{ 且 } \Delta S > 0 \quad (\text{a})$$

$$\Delta H < T\Delta S < 0 \quad (\text{b})$$

$$\text{吸热过程} \quad 0 < \Delta H < T\Delta S \quad (\text{c})$$

其中的焓变  $\Delta H$  主要由单体或聚合物分子与有机土之间相互作用的强弱程度以及单体在层间聚合所产生的焓变所决定; 而熵变  $\Delta S$  则与溶剂分子、单体分子和聚合物分子的约束状态以及单体在层间聚合所产生的熵变有关。只有综合分析聚合物/层状硅酸盐纳米复合材料制备过程中的焓变和熵变以及外界条件的影响, 才能对某一特定的材料选择最佳制备方法和最有利的实施途径。

从制备方法来看, 聚合物/层状硅酸盐纳米复合材料的制备可分为单体插层原位聚合与大分子直接插层; 从实施途径来说, 有溶液法和熔体法。它们互相组合成四种具体制备过程: 大分子熔体直接插层; 大分子溶液直接插层; 单体熔体插层原位本体聚合; 单体溶液插层原位溶液聚合。下面对四个典型过程逐一进行具体的热力学分析。

### 1) 大分子熔体直接插层

起始状态是聚合物熔体和有机土，终态为高分子链插入粘土片层间形成的纳米复合材料。由于部分高分子链从自由状态的无规线团构象成为受限于层间准二维空间的受限链构象，熵变  $\Delta S < 0$ ，链柔顺性越大  $\Delta S$  越负。从上述分析可知，要使此过程自发进行，应按放热过程(b)进行，即  $\Delta H < T\Delta S < 0$ 。由此可知大分子熔体直接插层是受焓变控制的。高分子链与有机土之间的相互作用程度是决定插层成功与否的关键，它必须强于两个组分自身的内聚作用，并能补偿插层过程中熵的损失。另外，温度升高不利于插层过程，所以尽量选择在仅略高于聚合物软化点的温度下制备聚合物/层状硅酸盐纳米复合材料。例如，对十六烷基铵盐交换过的有机土进行大分子熔体直接插层，成功地制备出不同聚合物基的(尼龙 6，层状硅酸盐和聚丙烯/层状硅酸盐)纳米复合材料<sup>[40-42]</sup>。

### 2) 大分子溶液直接插层

大分子溶液直接插层过程分为两个步骤：溶剂分子插层和高分子对插层溶剂分子的置换。对于溶剂分子插层过程，部分溶剂分子从自由状态变为层间受约束状态，熵变  $\Delta S_1 < 0$ ，所以有机土的溶剂化热  $\Delta H_1$  是决定溶剂分子插层步骤的关键，若  $\Delta H_1 < T\Delta S_1 < 0$  成立，则溶剂分子插层可自发进行。在 高分子对插层溶剂分子的置换过程中，由于高分子链受限损失的构象熵小于溶剂分子解约束获得的熵，所以熵变  $\Delta S_2 > 0$ ，只有满足放热过程  $\Delta H_2 < 0$  或吸热过程  $0 < \Delta H_2 < T\Delta S_2$  这两种条件之一，高分子插层才会自发进行。高分子的溶剂选择应考虑对有机阳离子溶剂化作用适当。太弱不利于溶剂分子插层步骤；太强得不到高分子插层产物。温度升高有利于高分子插层而不利于溶剂分子插层，所以最好在溶剂分子插层步骤选择较低温度，而在高分子插层步骤选择较高温度并同时把溶剂蒸发出去。例如，选择氯仿作溶剂，成功地将聚二甲基硅氧烷插入到经十六烷基胺盐交换过的有机土片层间。第一步先在高温下将有机土分散在氯仿中，然后将聚二甲基硅氧烷溶于该分散体系中，并升温到 60℃ 左右，边蒸发回收氯仿边进行高分子插层，溶剂蒸发完，插层完毕，得到非常均匀的

PLS 纳米复合材料<sup>[43]</sup>。

### 3) 单体熔体插层原位本体聚合

单体熔体插层原位本体聚合过程可分为两个步骤：单体熔体插层和原位本体聚合。对于单体熔体插层步骤的热力学分析，与上述大分子溶液直接插层中溶剂分子插层的热力学分析一样。而对于原位本体聚合反应，因  $\Delta S < 0$ ，所以  $\Delta H < 0$ ，并满足  $\Delta H < T\Delta S < 0$ ，在等温等压下，该聚合反应释放出的自由能以有用功的形式反抗有机土片层间的吸引力而作功，使层间距大幅度增加而形成剥离型纳米复合材料。温度升高既不利于单体插层又不利于聚合反应。己内酰胺单体对经质子化己内酰胺交换过的有机土插层，然后熔体缩聚，可以成功地制备出剥离型强极性尼龙 6/粘土纳米复合材料<sup>[44]</sup>。

### 4) 单体溶液插层原位溶液聚合

单体溶液插层原位溶液聚合也可分为两个步骤：溶剂分子和单体分子插层；原位溶液聚合。溶剂分子和单体分子插层过程的热力学分析，上面已分别进行了讨论。溶剂的作用就是通过对层间有机阳离子和单体二者的溶剂化作用，使单体插入层间，所以溶剂的选择至关重要。它要求自身能插层且与单体的溶剂化作用要大于与有机阳离子的溶剂化作用，它还应是聚合反应生成的高分子的溶剂。至于第二步原位溶液聚合反应的热力学分析，与上述原位本体聚合的分析相似，只是溶剂的存在使聚合反应放出的热量迅速散失，而起不到促进层间膨胀的作用，所以一般难以得到剥离型纳米复合材料。

## 7.6.5 插层复合的动力学分析

Giannelis 等用原位 XRD 和 TEM 对聚苯乙烯熔体插层有机化层状硅酸盐过程的动力学进行了系统研究，计算了不同温度和聚苯乙烯分子量的插层速率以及混杂材料形成的活化能。认为聚合物熔体插层分两步进行：聚合物分子链扩散进入初级粒子(primary particles)聚集体和扩散进入硅酸盐层间域。而熔体插层的控速步骤在于高分子链扩散进入初级粒子的质量传递过程。在此基础上，提出了聚合物熔体插层的平均场(mean-field)模型<sup>[45]</sup>，建立了选择相容的聚合物-有机化层



状硅酸盐粘土体系的一般原则：聚合物的极化度越大或亲水性越强，有机化层状硅酸盐的功能化基团越短，越有利于减小插层剂烷基链与聚合物之间的不利相互作用，即越有利于插层。实验结果表明，PS/蒙脱土纳米复合材料形成的活化能与纯聚合物熔体的分子链扩散活化能相近，高分子链在硅酸盐片层间的扩散行为至少与其在本体熔体中相当，因此复合材料在加工成型后就已经形成，可利用与常规聚合物相同的工艺条件如挤出进行加工，不需要额外的热处理时间。

#### 7.6.6 聚合物/层状硅酸盐纳米复合物的结构与性能

聚合物/层状硅酸盐(PLS)纳米复合材料是近十年迅速发展起来的新的交叉科学。由于聚合物纳米复合材料具有常规聚合物复合材料所没有的结构、形态，以及较常规聚合物复合材料更优异的物理力学性能，耐热性和气体、液体阻隔性能等，因而显示出重要的科学意义和应用前景。

从结构的观点来看，PLS 纳米复合材料包括插层型(intercalated)和剥离型(exfoliated)纳米复合材料两种类型，其结构示意图见图 7-21。图中粗直线代表层状硅酸盐基本结构单元(晶片)的横切面，弯曲的细线代表高分子链。由图可知，插层型 PLS 纳米复合材料(图 a)中层状硅酸盐在近程仍保留其层状有序结构(一般 10 至 20 层)，而远程是无序的。剥离型 PLS 纳米复合材料(图 b)中层状硅酸盐有序结构皆被破坏。因此二者在性能上有很大差异。

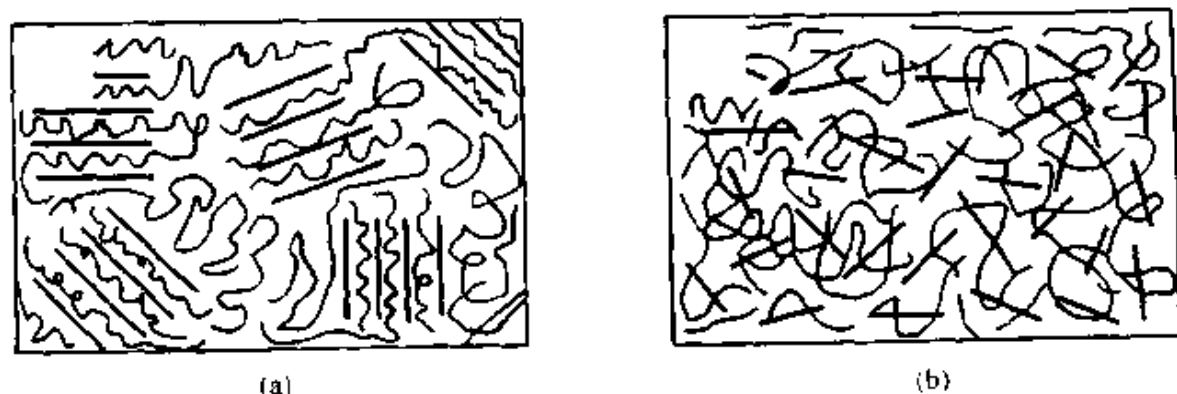


图 7-21 PLS 纳米复合材料结构示意图

(a) 插层型 (b) 剥离型

在插层型 PLS 纳米复合材料中, 聚合物插层进入硅酸盐片层间, 蒙脱土的片层间距虽有扩大, 但片层仍然具有一定的有序性。在剥离型纳米复合材料中, 蒙脱土的硅酸盐片层完全被聚合物打乱, 无规分散在聚合物基体中的是一片一片的硅酸盐单元片层, 此时蒙脱土片层与聚合物实现了纳米尺度上的均匀混合。由于高分子链输运特性在层间的受限空间与层外自由空间有很大差异, 因此插层型 PLS 纳米复合材料可作为各向异性的功能材料, 而剥离型 PLS 纳米复合材料具有很强的增强效应, 是理想的强韧型材料。

PLS 纳米复合材料本身的结构特点为高分子凝聚态物理问题中受限链和聚合物刷子形态提供了基本模型。插层型 PLS 纳米复合材料是聚合物链高度受限于二维空间的理想模型, 这种复合材料中硅酸盐片层间距( $d$ )远小于高分子的末端距( $R$ ), 即  $d \ll R$ 。在插层型 PLS 纳米复合材料这样一个理想的模型系统中, 可以用普通的研究分析手段(如用 DSC、NMR、粘弹谱等)来探索高分子在受限环境中的动态行为。而剥离型纳米复合材料则是高分子链末端连接在硅酸盐片层表面上的聚合物刷子。所以对这两类纳米复合材料结构以及静态、动态行为的深入研究, 有可能对受限链的动态行为、聚合物刷子的链构象行为, 进而对两亲型嵌段共聚物和近晶型液晶的微观相变行为的研究起到新的推动作用。

PLS 纳米复合材料具有与一般的填充复合物不同的微观结构, 主要表现在粘土的硅酸盐片层间距的变化上。可以用 X 射线衍射(XRD)、透射电镜(TEM)等来表征这种层间距的变化。由于高分子链与粘土片层间阳离子及片层表面的相互作用而引起的高分子链行为的变化, 可以用示差扫描量热法(DSC)、热失重分析(TGA)、红外光谱(FTIR)、固体核磁共振(NMR)等来表征。下面以 XRD 和固体核磁为例具体说明。

粘土中整齐有序的硅酸盐片层在 XRD 谱图中会出现对应的衍射峰, 根据(001)面衍射角, 用 Bragg 方程  $2d\sin\theta = \lambda$  ( $d$  是硅酸盐片层之间的平均距离,  $\theta$  是半衍射角,  $\lambda$  为入射 X 射线的波长)可以计算出粘土片层间距的变化。

图 7-22 给出了用乳液聚合法所得到的 PS/粘土纳米复合材料的 XRD 结构<sup>[46]</sup>。从图中可以看出，经插层聚合后，有机土的(001)面衍射峰消失，在聚苯乙烯纳米复合材料中仅存在聚苯乙烯的无规宽漫射峰。这表明，原有的有序结构被破坏，粘土片层被充分剥离并分散在聚合物基体中，因此在 XRD 图上表现为无尖锐的有序粘土片层的衍射峰，说明形成了剥离型 PLS 纳米复合材料。

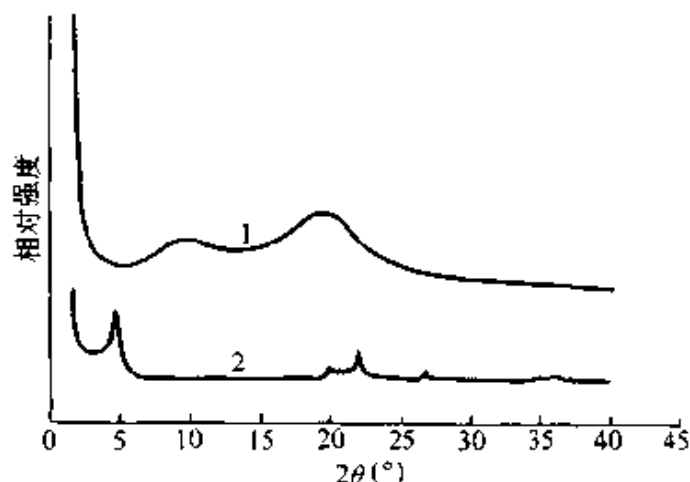


图 7-22 PS/粘土纳米复合材料的 XRD 示意图

1—PS/蒙脱土纳米复合材料 2—有机土

一般来说，化学位移随原子核有效电荷密度的增加而增大，而有效电荷密度又是离子键强度的体现，因此固体核磁可用来研究 PLS 纳米复合材料中离子键的强度。表 7-3 采用氨基乙酸和己二胺分别为成键尼龙和非键尼龙的模型化合物，对尼龙 6/粘土纳米复合材料的<sup>15</sup>N 固体核磁的研究结果列于表中<sup>[47]</sup>。可以看出，在钠蒙脱土插层复合物中，<sup>15</sup>N 的化学位移大于云母、滑石和锂蒙脱土等的复合物。说明钠蒙脱土插层复合物中氮原子电荷密度大于云母、滑石和锂蒙脱土等插层复合物，即离子键强度大于后者，其复合材料的界面结合强，因而具有优异的物理力学性能。

作为结构材料，PLS 纳米复合材料的物理力学性能与常规聚合物基复合材料相比，具有如下优点。

(1) 比传统的聚合物填充体系质量轻，只需质量分数很少的填料即具有很高的强度、韧性及阻隔性能。而常规纤维、矿物填充的复合

表 7-3  $^{15}\text{N}$ -NMR 化学位移

化合物	化学位移( $10^{-6}$ )
$\text{Cl}^- \text{NH}_3^+ \text{CH}_2\text{COOH}$	15.6
钠蒙脱土 $^- \text{NH}_3^+ \text{CH}_2\text{COOH}$	11.2
$\text{NH}_2\text{CH}_2\text{COOH}$	10.9
云母 $^- \text{NH}_3^+ \text{CH}_2\text{COOH}$	9.4
滑石 $^- \text{NH}_3^+ \text{CH}_2\text{COOH}$	8.4
锂蒙脱土 $^- \text{NH}_3^+ \text{CH}_2\text{COOH}$	8.3
己二胺	7.0
$\text{NH}_4\text{NO}_3$	0.0

材料需要高得多的填充量，且各项性能指标还不能兼顾。

(2) PLS 纳米复合材料具有优良的热稳定性及尺寸稳定性。

(3) 力学性能有望优于纤维增强聚合物体系，因为层状硅酸盐可以在二维方向上起到增强作用，无需特殊的层压处理。

(4) PLS 纳米复合材料膜因硅酸盐片层平面取向，因此有优异的阻隔性能，有可能取代聚合物金属箔复合，且容易回收。

日本最早报道了 PLS 混杂材料的优异物理力学性能。表 7-4 列出了我国所制备的尼龙 6/蒙脱土纳米复合材料(nc-PA6)与尼龙 6 的力学性能比较<sup>[47,48]</sup>。可以看出，蒙脱土含量仅为 5% (质量) 的 nc-PA6 的拉伸强度及模量较 PA6 有较大的提高，热变形温度提高了一倍以上。

表 7-4 nc-PA6 与 PA6 性能比较

性 能	PA6	nc-PA6
特性粘度 ( $\text{cm}^3/\text{g}$ , $25^\circ\text{C}$ )	2.0~3.0	2.4~3.2
熔点( $^\circ\text{C}$ )	215~225	213~223
断裂伸长率(%)	30	10~20
拉伸强度(MPa)	75~85	95~105
热变形温度( $^\circ\text{C}$ , 1.85 MPa)	65	135~160
抗弯强度(MPa)	115	130~160
弯曲模量(GPa)	3.0	3.5~4.5
Izod 缺口冲击强度(J/m)	40	35~60

结晶 PET/Clay 纳米复合材料(nc-PET)与聚对苯二甲酸乙二醇酯(PET)的性能比较<sup>[49,50]</sup>列于表 7-5。可以看出, PET/Clay 纳米复合材料将 PET 的热变形温度提高近 20℃。由于纳米尺度的硅酸盐片层有强烈成核作用, 使 nc-PET 的结晶速率比纯 PET 树脂提高了 4~5 倍(见表 7-6), 扩大了聚酯工程塑料的工业应用范围。

表 7-5 nc-PET 与 PET 的性能比较

性 能	PET	nc-PET
特性粘度 (cm <sup>3</sup> /g, 25℃)	0.55~0.65	0.55~0.70
熔点(℃)	259~261	257~262
热变形温度(℃, 1.85 MPa)	76~85	100~120
热分解温度(℃, 失重 2.5%)	410~415	410~430
拉伸模量(MPa)	70	75~80
断裂伸长率(%)	15	7~11
抗弯强度(MPa)	108	100~120
弯曲模量(MPa)	1 700	3 600
Izod 缺口冲击强度(J/m)	35~42	25~30

表 7-6 PET/粘土纳米复合材料的等温结晶行为

蒙脱土含量(%, 质量)	结晶焓 $\Delta H_c$ (J/g)	熔点 $T_c$ (℃)	半结晶时间 $T_{1/2}$ (min)
0	50.0	194.0	1.80
1.0	43.5	195.6	0.72
3.0	44.0	197.2	0.80
5.0	45.2	200.5	0.60

国内有报道<sup>[51]</sup>, 含 8.1%(质量)蒙脱土的硅橡胶/蒙脱土纳米复合材料的拉伸强度和断裂伸长率分别为硅橡胶的 4 倍和 2 倍, 力学性能相当于或超过目前使用的价格昂贵的白炭黑填充硅橡胶; 另外, 耐热性能和热稳定性得到了提高, 热分解温度为 433℃, 也高于硅橡胶(381℃)。还报道了<sup>[52]</sup>制备剥离型聚苯乙烯/粘土纳米复合材料, 在 XRD 图上仅有聚苯乙烯的无规漫射峰, 未出现粘土原有层状结构的尖锐衍射峰; 并发现其熔融挤出样品表现出明显的偏光双折射现象, XRD 图上除聚苯乙烯的无规漫射峰外, 于小角方向出现一系列层状

结构尖锐衍射峰, 且 DSC 图上也出现异常。有关其形成机理正在研究之中。

### 7.6.7 插层复合法制备功能性纳米复合材料

将功能性高分子或具有功能性基团的单体引入蒙脱土的层间, 可以制备功能性 PLS 纳米复合材料。国内学者用插层聚合的方法将聚苯胺分子链嵌入层状蒙脱土的片层之中, 从而得到一种高电导率的聚苯胺/蒙脱土(PAn/MMT)混杂纳米复合物<sup>[53]</sup>。X 射线衍射结果(见图 7-23)表明, 经插层聚合后, 蒙脱土的(001)面衍射角向小角方向移

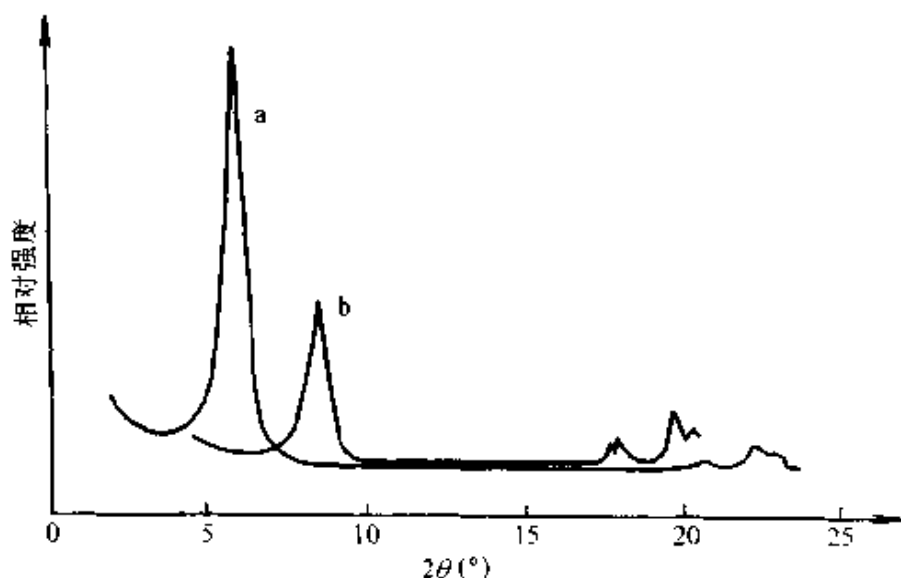


图 7-23 聚苯胺/粘土纳米复合材料的 XRD 示意图

a—PAn/蒙脱土纳米复合材料,  $d_{001} = 1.48 \text{ nm}$  b—钠·蒙脱土,  $d_{001} = 0.96 \text{ nm}$

动, 片层间距显著扩大, 由钠蒙脱土的  $0.96 \text{ nm}$  增大到  $1.48 \text{ nm}$ , 说明聚苯胺插层确实进入片层中间, 形成了插层型 PLS 纳米复合材料。结合傅里叶红外以及定性和定量的电子光谱分析等手段对产物进行研究, 结果表明, 90% 以上聚苯胺的分子链以伸展的单分子链构象被插入蒙脱土的片层中间。该构象在苯胺通常的化学聚合中是不可能生成的。由于在硅酸盐片层间伸展的聚苯胺链具有良好的共轭性, 当聚苯胺的含量不足 10% 时, 该纳米复合物的室温电导率已达  $10^{-3} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1} \sim 10^{-2} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$ 。

## 参考文献

- 1 Mindy N R, Thomas A. The nanostructured materials industry. *Am Ceram Soc Bull.* 1997, 76(6):51
- 2 严东生. 纳米材料的合成与制备. *无机材料学报*, 1995, 10(1):1~6
- 3 Gunther B, Kumpmann. Ultrafine oxide powders prepared by inert gas evaporation. *Nanostructured Materials*, 1992, 1(1):27~30
- 4 Laihing K, Cheng P Y, Ducan M. Ultraviolet photolysis in a laser vaporization cluster source: Synthesis of novel mixed-metal clusters. *J Phys Chem*, 1987, 91(26):6521~6525
- 5 Morse M D. Clusters of transition - metal atoms. *Chem Rev.* 1986, 86: 1049
- 6 Xu Y P, Cuo J K, Xiao-xian, et al. Preparation of weakly agglomerate nanometer  $ZrO_2$  (3mol%  $Y_2O_3$ ). *J Euro Ceram Soc.* 1993, 11: 157~160
- 7 Mchale J M, McIntyre P C, Sickafus K E. Nanocrystalline  $BaTiO_3$  from freeze-dried nitrate solutions. *J Mater Res.* 1996, 11(5): 1199
- 8 Rao N, Micheel B, Hansen D, et al. Synthesis of nanophase silicon, carbon, and silicon carbide powders using a plasma expansion process. *J Mater Res.* 1995, 10(8): 2073
- 9 Mehta P, Singh A K, Kingon A I. Nonthermal microwave plasma synthesis of crystalline titanium oxide & titanium nitride nanoparticles. *Mater Res Soc Symp Proc.* 1992, 249: 153~158
- 10 Beck C, Harll W, Hempelmanr R. Size-controlled synthesis of nanocrystalline  $BaTiO_3$  by a sol-gel type hydrolysis in microemulsion-provided nanoreactors. *J Mater Res.* 1998, 13(11): 3174
- 11 Gallas M R, Rasa A R, Costa T H, et al. High pressure compaction of nanosize ceramic powders. *J Mater Res.* 1977, 12(3): 764
- 12 Mitomo M, Kim Y W, Hideki H. Fabrication of silicon carbide nanoceramics. *J Mater Res.* 1996, 11(7): 1601
- 13 Siegel R W, Ramasamy S, Hahn H, et al. Synthesis, characterization, and properties of nanophase  $TiO_2$ . *J Mater Res.* 1988, 3(6): 1367
- 14 Chaim R, Hefetz M. Fabrication of dense nanocrystalline  $ZrO_2$ -3 mol%

- $\text{Y}_2\text{O}_3$  by hot-isostatic pressing. *J Mater Res*, 1998, 13 (7): 1875
- 15 Matsuura T, Yamakawa A. Nanocrystalline silicon nitride composite with nano-size particles of titanium nitride. 6th Int Symp Ceramic Materials and Components for Engine, 1997: 882
  - 16 Bhaduri S, Bhadur S B, Zhou E. Auto ignition synthesis and consolidation of  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$  nano/nano composite powders. *J Mater Res*, 1998, 13 (1): 156
  - 17 Lange F F. Transformation toughening, part 4: Fabrication toughness and strength of  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$  composites. *J Mater Sci*, 1982, 17: 247
  - 18 Niihara K. New design concept of structural ceramics - ceramic nanocomposites. *J Ceram Soc, Japan*, 1991, 99 (10): 974
  - 19 Junhong Zhao, Stearns L C, Haemer M P, et al. Mechanical behavior of alumina-silicon carbide 'nanocomposites'. *J Am Ceram Soc*, 1993, 76(2): 503
  - 20 Ohji T, Jeong Y K, Choa Y H, et al. Strengthening and toughening mechanisms of ceramic nanocomposites. *J Am Ceram Soc*, 1998, 81 (6): 1453
  - 21 Stearn L C, Zhao J H, Harner M P. Processing and microstructure development in  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiC}$  nanocomposites. *J Euro Ceram Soc*, 1992, 10 (6): 473
  - 22 Ohji T, Hirano T, Nakahira A, et al. Particle/Matrix interface and its role in creep inhibition in alumina/silicon carbide nanocomposites. *J Am Ceram Soc*, 1996, 79 (1): 35
  - 23 Paul Calvert. Rough guide to the nanoworld. *Nature*, 1996, 383 (26): 300
  - 24 Brinker C J, George W. Scherer, *Sol-Gel Science*. 1989, 11 ~ 13
  - 25 Sandra Dire, Laurence Bois, Florence Babonneau, et al. Spectroscopic characterization on mixed siloxane oxide systems. *Polymer Preprints*, 1991, 32 (2): 501
  - 26 Uhlmann D R, Teowee G. Current state and future prospects. *J Sol-Gel Science and Technology*, 1998, 13 (1): 153
  - 27 Sorek Y, Reisfeld R, et al. Light amplification in a dye-doped glass planar waveguide. *Appl Phys Lett*, 1995, 66 (10): 1169
  - 28 Mackenzie J, Huang Q, et al. Mechanical properties of ormosils. *J Sol-Gel Sci and Tech*, 1996, 7 (3): 151
  - 29 Christine J T Landry, Bradley K Coltrain, Jeffrey A. Wesson. In situ poly-



- merization of tetraethoxysilane in polymers: chemical nature of the interactions. *Polymer*, 1992, 33 (7): 1496
- 30 Novak B M, Robert H G. Catalytic organometallic chemistry in water: the aqueous ring-opening metathesis polymerization of 7-oxanorbornene derivatives. *J Am Chem Soc*, 1988, 110: 7542
- 31 Novak B M. Hybrid nanocomposite materials-between inorganic glasses and organic polymers. *Advanced Materials*, 1993, 5(6): 422
- 32 Ikuko Y, Katayama S. Synthesis of inorganic-organic hybrids by incorporation of inorganic components into organic polymer using metal alkoxides. *J Sol-Gel Sci and Tech*, 1996, 6 (2): 151~154
- 33 Zongming G, et al. Preparation of styrene-maleic anhydride copolymer/Si-O network nanocomposites by the sol-gel process. *Polym Inter*, 1996, 40(3): 187
- 34 Novak B M, Caroline D. "Invers" organic-inorganic composite materials: free radical routes into nonshrinking sol-gel composites. *Polymer Preprints*, 1991, 32 (2): 512
- 35 中條善樹. 有機-無機高分子ハイブッド高分子加工, 1993, 42: 2
- 36 章永化, 龔克成. Sol-Gel 法制备有机/无机纳米复合材料的进展. *高分子材料科学与工程*, 1997, 13 (4): 14~19
- 37 Usuki A, Kojima Y, Kawasumi M. Synthesis of nylon 6-clay hybrid. *J Mater Res*, 1993, 8 (5): 1179
- 38 陈光明, 李强, 漆宗能, 等. 聚合物/层状硅酸盐纳米复合材料研究进展. *高分子学报*, 1999, 4: 135
- 39 Van Olphen H. *An Introduction to Clay Colloid Chemistry*. New York: Wiley, 1977
- 40 Giannelis E P. Polymer layered silicate nanocomposites. *Adv Mater*, 1996, 8 (1): 29
- 41 Liu Limin, Qi Zongneng, Zhu Xiaoguang. Studies on nylon 6/clay nanocomposites by melt-intercalation process. *J Appl Polym Sci*, 1999, 71: 1133
- 42 Wang Shengjie, Long Chengfen, Wang Xinyu, et al. Synthesis and properties of silicone rubber/organomontmorillonite hybrid nanocomposites. *J Appl Polym Sci*, 1998, 69: 1557

- 43 王胜杰, 李强, 漆宗能, 等. 硅橡胶/蒙脱土复合材料的制备、结构与性能. 高分子学报, 1998, 2: 149
- 44 赵竹第, 李强, 漆宗能, 等. 尼龙 6/蒙脱土纳米复合材料的制备、结构与力学性能的研究. 高分子学报, 1997, 5: 519
- 45 Vaia R A, Giannelis E P. Polymer melt intercalation in organically-modified layered silicates: model predictions and experiments. *Macromolecules*, 1997, 30 (25): 8000
- 46 漆宗能, 马永梅, 陈光明. 一种聚苯乙烯/粘土纳米复合材料及其制备方法. 中国专利, 98103038.6
- 47 Usuki A, Koiwai A, Kojima Y, et al. Interaction of nylon 6-clay surface and mechanical properties of nylon 6-clay hybrid. *J Appl Polym Sci*, 1995, 55: 119
- 48 漆宗能, 李强, 赵竹第, 等. 一种聚酰胺/粘土纳米复合材料及其制备方法, CN 1138593A, 1996
- 49 Ke Yangchuan, Long Chengfen, Qi Zongneng. Crystallization properties and crystal and nanoscale morphology of PET-clay nanocomposites. *J Appl Polym Sci*, 1999, 71: 1139
- 50 漆宗能, 柯扬船, 李强, 等. 一种聚对苯二甲酸/层状硅酸盐纳米复合材料及其制备方法. (N1187506A, 1998). 中国专利, 97104055.9, 1997
- 51 漆宗能, 王胜杰, 李强, 等. 硅橡胶/蒙脱土插层复合材料及其制备方法, CN1163288A, 1997
- 52 Ma Yongmei, Chen Guangming, Qi Zongneng, et al. Preparation and characterization of polystyrene/MMT nanocomposite. *Preprints of Second East Asian Polymer Conference*, 1999: 200
- 53 Wu Qiuju, Xue Zhijian, Qi Zongneng, et al. Synthesis and characterization of pan/clay nanocomposite with extended chain conformation of polyaniline. *Polymer*, 2000, 41: 2029

## 第8章 材料复合新技术

张联盟

### 8.1 概述

众所周知,任何材料所表现出的性质除组成之外,特别依赖于它们的组织结构。这种结构包括原子、分子水平的微观结构,包括纳米、亚微米级别的亚微观结构,包括晶粒、基体与介于相层次的显微结构,还包括肉眼可视的宏观结构。与其他材料相比,复合材料的物相之间有更加明显并呈规律变化的几何排列与空间织构属性。因此,复合材料具有更加广泛的结构可设计性,与之相应,其结构形成过程和结构控制方法也更加复杂。要得到具有指定性能和与之相应的组织结构的复合材料,复合手段和制备技术的创新与发展至关重要。从某种意义上讲,这种制备新技术的发展水平在很大程度上制约着复合材料的功能发挥,同时制约着复合材料在更广阔领域、更关键场合的应用。换言之,没有先进的制备技术,新一代复合材料的出现将是不可能的。近年来,复合材料制备新技术的发展很迅速。这些新技术有的是从传统技术上发展起来的,有的是源于新概念、新思路,有的则是得益于大自然的启发。尽管它们基于不同原理,从不同结构层次出发,但都各具特色,在新一代复合材料的制备中发挥了重要作用。例如,以在材料合成过程中于基体中产生弥散相且与母体有良好相容性、无重复污染为特点的原位(in-situ)复合技术;以自放热、自洁净和高活性、亚稳结构产物为特点的自蔓延复合技术(self-propagating synthesis);以组分、结构及性能渐变为特点的梯度复合技术;以携带电荷基体通过交替的静电引力来形成层状高密度、纳米级均匀分散材料为特点的分子自组装技术;以及依靠分子识别现象进行有序堆积

而形成超分子结构的超分子复合技术等等。

## 8.2 原位复合技术

### 8.2.1 原位复合技术的产生和发展

#### 1) 原位复合的基本概念<sup>[1~3]</sup>

原位复合来源于原位结晶(in-situ crystallization)和原位聚合(in-situ polymerization)的概念。材料中的第二相或复合材料中的增强相生成于材料的形成过程中,即不是在材料制备之前就有,而是在材料制备过程中原位就地产生。原位生成的可以是金属、陶瓷或高分子等物相,它们能以颗粒、晶须、晶板或微纤等显微组织形式存在于基体中。原位复合的原理是:根据材料设计的要求选择适当的反应剂(气相、液相或固相),在适合的温度下借助于基材之间的物理化学反应,原位生成分布均匀的第二相(或称增强相)。

由于这些原位生成的第二相与基体间的界面无杂质污染,两者之间有理想的原位匹配,能显著改善材料中两相界面的结合状况,使材料具有优良的热力学稳定性;其次,原位复合省去了第二相的预合成,简化了工艺,降低了原材料成本;另外,原位复合还能够实现材料的特殊显微结构设计并获得特殊性能,同时避免因传统工艺制备材料时可能遇到的第二相分散不均匀,界面结合不牢固以及因物理、化学反应使组成物相丧失预设计性能等不足的问题。

#### 2) 产生和发展

1987年,美国的Kiss首次将“原位结晶”的概念引入到各向同性聚合物和热致性液晶聚合物共混物中,并冠以“原位复合材料”,来描述由热致性液晶聚合物微纤增强的热塑性树脂共混物<sup>[1]</sup>。在这里起增强作用的增强剂本身也是热塑性的。由于热致性液晶聚合物本身的特性以及随之而来的在材料加工和性能等方面的诸多优点,因此产生了原位复合这一材料制备的新技术。

早期原位复合的对象主要集中在含液晶聚合物的共混体系。随着原位复合技术的发展,其应用已拓宽到了金属基和陶瓷基材料中。如

利用液、固之间的化学反应原位生成金属基复合材料(MMCp)的放热分散(XD)原位复合技术<sup>[4]</sup>,由 Newkirk 等提出的直接氧化法(DI-MOX)和无压金属浸润法(PRIMEX)原位复合技术<sup>[5]</sup>,由 Koczak 等发明的气-液合成(VLS)原位复合技术<sup>[6]</sup>以及由 Hirai 等倡导的化学气相沉积(CVD)原位复合技术<sup>[7]</sup>等,得到了各种具有优异性能的金属基、陶瓷基精细复合材料。由于原位复合材料表现出优异性能,原位复合技术得到了飞快发展。近年来又相继出现了反应喷射沉积成型、反应机械合金化、自蔓延高温合成、熔体浸渍等原位复合技术。由于原位复合技术基本上能克服其他工艺通常出现的一系列问题,如克服基体与第二相或与增强体浸润不良,界面反应产生脆性层,第二相或增强相分布不均匀,特别是微小的(亚微米级和纳米级)第二相或增强体极难进行复合问题等,因此作为一种突破性新的复合方法而受到普遍重视。近年来已开发出许多原位复合体系及其相关制备技术,有些已得到实际应用。

## 8.2.2 几种原位复合技术

### 8.2.2.1 金属基原位复合技术

#### 1) 放热分散技术

放热分散技术是由美国于 1987 年开发的一项利用放热反应在金属或金属间化合物基体中原位分散金属间化合物、陶瓷颗粒或晶须的原位复合技术。其原理是,把含有反应剂元素的合金粉末混合均匀或把反应剂元素与基体金属或合金以粉末态混合均匀,将混合物加热到基体金属或合金的熔点以上的温度,这时反应剂元素在熔体中发生放热化学反应,生成合金或陶瓷粒子。该工艺的实质是以熔体为介质,通过组元间的扩散反应生成合金或陶瓷粒子。最先用于制备  $\text{TiB}_2$  增强的 Ti、 $\text{Ti}_3\text{Al}$  和  $\text{TiAl}$  混合物基体。美国还采用 XD 技术得到的  $\gamma$ -钛铝化合物通过熔模铸造工艺做成有关零部件,如透平叶片、透平增压器和其他旋转部件,其密度较小,可减小上述部件的离心力。

该技术具有很多优点:①增强相的种类多,包括硼化物、碳化物、硅化物;②增强相粒子的体积百分比可以通过控制反应剂的比例

和含量加以控制；③增强相粒子的大小可以通过调节加热温度控制，据报道，生成的粒子粒径在  $0.1\ \mu\text{m} \sim 2\ \mu\text{m}$  之间，明显小于其他铸造态和粉末冶金复合材料中的增强相粒子的粒径；④可以制备各种 MMCp 和 IMCp(金属间化合物基复合材料)；⑤由于反应是在熔融状态下进行的，可以进一步近终形成型。

## 2) 无压金属浸润技术

无压金属浸润技术是由美国发明的。其实质是，利用非氧化气氛，把增强相陶瓷颗粒预压坯浸在 Al 或 Al 合金熔体中，在大气压力下使熔体在预压坯中浸透。浸透程度和速度与熔体成分、温度及气氛的组成有关。Mg 含量高时即使在较低温度下也浸透得很快、很好；Fe 等第三组元也对浸透性有影响。对 Al-10% Mg/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 系的研究表明，在 800℃ 下保温 4h，气氛为 100% Ar 时不浸透；为 10% N<sub>2</sub> + 90% Ar 时部分浸透；而 N<sub>2</sub> ≥ 25% 时则完全浸透，升高处理温度时有 AlN 粒子生成，不过 N<sub>2</sub> 压力越高，则 AlN 粒子的量越少。

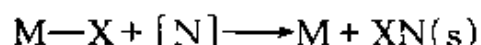
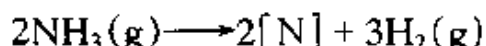
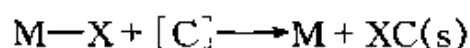
该技术的优点是：①可以制备各种大小部件；②强化相的体积百分比可达 60%；③强化相种类较多，有 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、AlN、SiC、MgO 等粒子；④原料成本低，工艺简单，可近终形成型。

由于 PRIMEX 技术中把增强相粒子冷压成坯，金属或合金熔体在其中依靠毛细管力的作用进行渗透而形成复合材料，因此要求压坯的材质必须能够在金属或合金中湿润，且具有高温热力学稳定性。用 PRIMEX 技术已开发出一系列产品进入市场，目前正向宇航材料、涡轮机叶片材料和热交换机材料方向发展。本书第 3 章已作了介绍。

## 3) 气-液合成技术

气-液合成技术是由 Koczak 等发明的专利技术。其原理是，将含碳或含氮惰性气体通入到高温金属熔体中，利用气体分解生成的碳或氮与合金中的 Ti 发生快速化学反应，生成热力学稳定的微细 TiC 或 TiN 粒子。反应原理可由下面两个方程说明。





式中：M、X 分别表示金属基体的不反应部分与可反应部分。

在该技术中使用的载体惰性气体为 Ar，含碳气体一般用 CH<sub>4</sub>，也可以采用 C<sub>2</sub>H<sub>6</sub> 或 CCl<sub>4</sub>；含氮气体一般采用 N<sub>2</sub> 或 NH<sub>3</sub>。不同的气体需要不同的分解温度，但都能在 1 200℃ ~ 1 400℃ 充分分解。反应中分解出的碳存在于 Ar/H<sub>2</sub> 气泡中，C 和金属的反应发生在气泡的界面上，并受 C 在气泡中的扩散速度、Ti 在液体中的扩散速度及气泡在熔体内存在的时间共同控制。使用 VLS 技术可以制备 Al、Cu、Ni 基 MMCp 以及金属间化合物如 Al<sub>3</sub>Ti、NiTi 等 IMCp。增强相粒子除了 TiC、TiN 外，还可以生成 SiC、AlN 以及其他过渡金属的化合物。目前用此技术已成功地制备出了 Al/AlN、Al/TiN、Al-Si/SiC、Cu/TiC、Ni/TiC 以及 Al/HfC、TaC、NbC 的 MMCp。

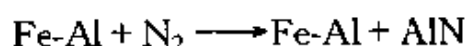
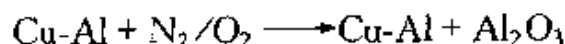
该技术的优点是：①生成粒子的速度快、表面洁净、粒度细 (0.1 μm ~ 2 μm)；②工艺连续性好；③反应后的熔体可进一步近终成型；④成本低。不足之处是增强相的种类有限，体积分数不够高，需要的处理温度很高，某些增强相易偏析。

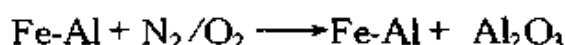
#### 4) 反应喷射沉积成型技术

把用于制备近终成型快速凝固制品的喷射沉积成型技术和反应合成陶瓷相粒子的技术结合起来，就形成了这种新的喷射沉积成型技术<sup>[8]</sup>。

在喷射沉积过程中，金属液流被雾化成粒径很小的液滴，它们具有很大的体表面积，同时又具有一定的高温，这就为喷射沉积过程中的化学反应提供了驱动力。借助于液滴飞行过程中与雾化气体之间的化学反应，或在基体上沉积凝固过程中与外加剂粒子之间的化学反应，生成粒度细小、分散均匀的增强相陶瓷粒子或金属间化合物粒子。反应模式有三种。

(1) 气氛与合金液滴之间的气、液化学反应，例如





在该模式中气、液界面上的反应速度及反应时间是决定增强相粒子粒径和数量的控制因素。

(2) 将含有反应剂元素的合金液混合并雾化，或将含有反应剂元素的合金液在雾化时共喷冲撞混合，从而发生液、液的化学反应。Cu/TiB<sub>2</sub> MMCp 的制备就是这方面的典型例子，即



(3) 液滴和外加反应剂粒子之间的固、液化学反应：



冷却速率可以控制生成粒子的粒径和数量。

Lawley<sup>[8]</sup>等用 N<sub>2</sub> 和 O<sub>2</sub> 的混合气体雾化 Fe-2% Al 合金，得到了含有细小弥散的 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 析出相粒子的沉积坯；在雾化 Fe-Ti 合金时，注入 Fe-C 合金粒子，通过 Ti 和 C 之间的反应，得到了粒度在 0.5 μm 以下的 TiC 和 Fe<sub>2</sub>Ti 粒子；采用 N<sub>2</sub> 和 O<sub>2</sub> 混合气体作为雾化介质，对 Ni-Al-C-Y 合金进行喷射沉积，得到了 Ni<sub>3</sub>Al 中均匀弥散分布的细小 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 和 Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 粒子的复合材料坯。

反应喷射沉积成型技术的优点是：①可近终形成型；②可在复合材料中获得分散的大体积分数增强相粒子；③在液-固模式的反应中有大量的反应热产生，有利于反应过程的进行并达到节能目的；④原料成本低，工艺简单；⑤不会产生熔铸法中陶瓷相粒子成渣上浮现象；⑥粒子分布均匀，且粒径可控制。

### 5) 反应机械合金化技术

机械合金化技术(MA)是制备新材料的有效手段之一。近年来的研究表明，机械合金化过程还可以诱发在常温或低温下难以进行的固-固、固-液、固-气多相化学反应。

在金属或合金粉末的机械合金化过程中，粉末颗粒因强制塑性变形，产生了应力与应变，颗粒内出现大量的缺陷，显著降低了元素的激活能；颗粒间不断冷焊、断裂、组织细化，达到纳米级，形成大量的扩散偶或反应偶，且扩散距离大大缩短；粉末系统内引入了大量的应力、应变、缺陷、纳米晶界、相界，这种混合系统具有高达每摩尔



十几千焦的储能。这样,在机械合金化过程中,球与粉碰撞的瞬间所造成的界面温升不仅可以促进该处扩散的迅速进行,形成过饱和固熔体,而且还可以诱发组元间的化学反应。利用机械合金化过程中诱发的各种化学反应制备出复合粉末,再经固相成型、热加工处理而制备成所需材料的这种技术称为反应机械合金化技术(RMA)<sup>[9]</sup>。利用RMA不仅可制备系列高熔点金属化合物,如TiC、ZrC、TfC、NbC、Cr<sub>3</sub>C<sub>2</sub>、MoC、FeW<sub>3</sub>C、Ni<sub>3</sub>C、Al<sub>4</sub>C<sub>3</sub>、TiN、FeN等,还可以有效地用于MMCp的制备。例如通过RMA制备出高温强度性能、抗热冲击性能和抗高温蠕变性能(500℃)优异的弥散增强铝和铝硅的MMCp,这种材料已成功地用在一些高温部件上;以铝粉和石墨粉为原料,利用RMA制备出的Al/Al<sub>4</sub>C<sub>3</sub>(体积分数4%C),常温下的抗拉强度 $\sigma_b$ 达400 MPa,压缩变形量 $\delta$ 为2%~5%,维氏硬度 $H_v$ 为1.4 GPa,高温强度比商用锻铝要高;用RMA制备Al-Fe-Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Al<sub>4</sub>C<sub>3</sub>MMCp中的弥散相粒子尺寸为30 nm左右,这种MMCp在450℃下具有优异的抗高温蠕变性能和显微组织稳定性。此外,利用RMA还制备出了一系列纳米复合材料,如Ni/SiC、TiC、WC或TiN、Ni<sub>3</sub>Al/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、Cu/TiN、Cu/ZrN、Fe/TiN等,晶粒尺寸都在10 nm左右<sup>[10]</sup>。

反应机械合金化技术的优点是:①增强相粒子是在常温或低温化学反应过程中生成的,其表面洁净、尺寸细小(<100 nm)、分散均匀;②在机械合金化过程中形成的过饱和固熔体在随后的热加工过程中会脱熔分解,生成弥散细小的金属化合物粒子;③粉末系统储能很高,有利于降低其致密化温度。

#### 8.2.2.2 陶瓷基原位复合技术

##### 1) 原位热压技术

该技术是根据设计的原位反应,将反应物混合或与某种基体原料混合并通过热压,使组成物相在热压过程中原位生成。

该技术最典型的例子是Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>和SiC陶瓷中 $\beta$ -Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>和 $\alpha$ -SiC长柱状晶的原位生长。在Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>陶瓷中加入稀土氧化物,如Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、

$\text{La}_2\text{O}_3$ 、 $\text{CeO}_2$ 、 $\text{Sc}_2\text{O}_3$  等, 采用适当的工艺即可获得分布均匀、发育良好的原位自生长  $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$  柱状晶。对 SiC 陶瓷, Padture<sup>[11]</sup> 采用的工艺是在原料  $\beta\text{-SiC}$  中加入 0.5% (体积)  $\alpha\text{-SiC}$  作晶种, 以  $\text{Y}_2\text{O}_3$  和  $\text{Al}_2\text{O}_3$  为助烧剂, 在 1900℃ 常压液相烧结 0.5 h, 然后在 2000℃ 热处理 3 h, 完成  $\beta\text{-SiC} \rightarrow \alpha\text{-SiC}$  相变, 同时实现晶粒生长, 最终获得的 SiC 为厚约 3  $\mu\text{m}$ 、长约 25  $\mu\text{m}$  的长柱状晶体, 并且有 20% (体积) 的钇铝尖晶石 (YAG) 晶界相。这些柱状晶在裂纹扩展过程中起偏转和桥联作用, 使材料具有较高的韧性和强度。

原位热压技术的优点是: ①省去第二相或增强相预合成步骤; ②可获得颗粒细小、分布均匀的第二相或增韧增强相, 甚至纳米复合材料; ③原位可生成晶须和板晶; ④改善两相界面结合状况; ⑤某些原位反应物可以成为过渡助烧剂。

## 2) 化学气相沉积技术

化学气相沉积技术是利用各种源气体与载体气体间的化学反应, 在基体上以片或薄层的形式进行固相沉积。通过对 CVD 条件, 包括反应源温度、载体气体流量、反应系统总压力、基板温度等的调节, 可以获得片状或薄层状的纳米晶弥散的精细复合材料。由 CVD 制备的原位复合材料中, 分散相的颗粒尺寸可由几纳米到几十纳米。它们以球形、盘状、棒状、纤维状、薄层状和叠层状存在于基体中<sup>[12]</sup>。Hirai 等<sup>[7]</sup> 利用 CVD 技术已成功制备出  $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{TiC}$ 、 $\text{SiC}/\text{TiC}$ 、 $\text{BN}/\text{TiN}$ 、 $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{TiN}$  等纳米复合材料。

## 3) 定向金属氧化技术<sup>[5]</sup>

定向金属氧化技术的实质是利用氧化性气氛与基体金属之间的反应制备陶瓷基复合材料 (CMC)。工艺路线有两种。

第一种是把陶瓷粒子或晶须等增强相冷压成坯, 将压坯放入 Al 熔液中, 在 900℃ ~ 1400℃ 温度下, Al 液在压坯中浸透的同时和含氧气氛反应生成  $\text{Al}_2\text{O}_3$ 。定向金属氧化过程的示意图如图 8-1 所示。图(a)中: 样品为 Al, 反应为  $2\text{Al} + 3/2\text{O}_2 \rightarrow \text{Al}_2\text{O}_3$ , 产物为  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Al}$  复合材料。图(b)中: 样品为 SiC 填充料, 反应为  $2\text{Al} + 3/2\text{O}_2 \rightarrow \text{Al}_2\text{O}_3$ ,



图 8-1 定向金属氧化过程示意图

产物为  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Al}/\text{SiC}$  复合材料。

$\text{Al}_2\text{O}_3$  生成机理可由不稳定晶界模型说明。开始时在 Al 熔液表面生成一层  $\text{Al}_2\text{O}_3$  多晶膜，假定其晶界能为  $\gamma_B$ ， $\text{Al}_2\text{O}_3$ /熔体的界面能为  $\gamma_{SL}$ ， $\text{Al}_2\text{O}_3$ /气氛的界面能为  $\gamma_{SV}$ 。若  $\gamma_{SL} < \gamma_{SV}$  且  $\gamma_B/\gamma_{SL} < 2$ ，则  $\text{Al}_2\text{O}_3$  膜的稳定性就被破坏，熔体就可以在压坯内的空隙中进行浸透，这种新鲜的 Al 熔体表面有利于氧化的进行。在 Al 熔体中加入 Mg、Si 等元素可以促进渗透及氧化生长的进行，Mg 的加入量一般以 3%~4% 为佳，而 Si 的加入量以 5% 为佳。

对材料结构的研究表明，材料中含有空间连续分布的  $\text{Al}_2\text{O}_3$  网，此网无晶界相，由尺寸为纳米级的晶体构成，其形状不规则。材料中的 Al 也是连续的。 $\text{Al}_2\text{O}_3$  的生长方向与 Al 液面垂直。用该技术制备的  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{TiC}$  (体积分数为 50%~70%) CMC 中保持 10%~20% Al 时韧性提高，并表现出很好的耐磨性。

第二种工艺路线是把陶瓷粒子和 Al 粉混合均匀后进行粉浆浇注成型，在 20℃~90℃ 下干燥处理后，在 850℃~1450℃ 下进行氧化处理，Al 熔化后在陶瓷粒子间隙中浸透并氧化生长。该工艺可以制备出孔隙均匀分布的多孔陶瓷材料，如  $\text{Al}_2\text{O}_3$  弥散的 CMC 在 600℃ 下的热膨胀率为 0，据此可推断出它具有优异的低热膨胀性能。

金属直接氧化法 (DIMOX) 技术的优点是：① 产品成本低，因为原料是价格便宜的 Al，氧化气氛用空气，加热炉可以用普通电炉；②  $\text{Al}_2\text{O}_3$  是在压坯中生长的，压坯的尺寸变化在 10% 以下，后续加工

简单；③可以制成形状复杂的产品，且可以制备较大型复合材料部件；④调节工艺可以在制品中保留一定量的 Al，从而提高制品的韧性；⑤改变反应气氛和合金系可以进行其他组合。复合材料见表 8-1。

表 8-1 DIMOX 技术制备的复合材料

母 相	增强材料
$\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Al}$	$\text{Al}_2\text{O}_3$ 、SiC、 $\text{BaTiO}_3$
$\text{AlN}/\text{Al}$	$\text{AlN}$ 、 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{B}_4\text{C}$ 、 $\text{TiB}_2$
$\text{ZrN}/\text{Zr}$	$\text{ZrN}$ 、 $\text{ZrB}_2$
$\text{TiN}/\text{Ti}$	$\text{TiN}$ 、 $\text{TiB}_2$ 、 $\text{Al}_2\text{O}_3$

#### 4) 熔体浸渍技术

熔体浸渍是指在高温下金属熔体依靠毛细管作用向多孔预形体内渗透，它包括非反应的和反应的熔体浸渍两种。非反应的熔体一般对预形体的润湿性不好而难达到液相烧结的目的，但也有成功的实例<sup>[13]</sup>。反应性的熔体则通常可满足润湿的需要，且可以节能(比一般烧结温度低)，材料(通常为金属陶瓷)的性能可调控，如  $\text{B}_4\text{C}-\text{Al}$  系统<sup>[14]</sup>。Travitzky 等用 Al、Al-Si-Mg 合金、 $\text{Ti}_3\text{Al}$  金属间化合物及 Si 等浸渍反应结合成  $\text{Si}_3\text{N}_4$  (RBSN)，使材料的力学性能明显提高<sup>[15]</sup>。用 Si 熔体浸渍碳预形体制备的 Si/SiC 复合材料是最早利用熔体浸渍技术的成功实例。Whitehead 等用 Si 熔体浸渍  $\text{SiC} + \text{C}$  预形体获得了反应结合的 SiC(RBSC)<sup>[16]</sup>。若预形体采用 C 纤维，如纤维束、毡等，则 Si 熔体浸渍后生成的 SiC 将保持纤维形状<sup>[17]</sup>。

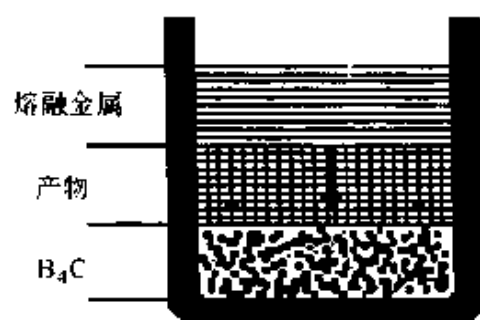


图 8-2 定向反应制备板晶增强陶瓷复合材料过程示意图

$\text{ZrB}_2$  具有板晶形貌<sup>[18]</sup>，材料的性能可根据残余金属 Zr 含量来控制。

近几年来，熔体浸渍技术又有了新的发展，美国在 DIMOX 技术的基础上，利用高温下金属 Zr 熔体与  $\text{B}_4\text{C}$  预形体之间的定向反应，制备出了  $\text{ZrB}_2/\text{ZrC}/\text{Zr}$  复合材料，其工艺原理如图 8-2 所示。将 Zr 金属熔入  $\text{B}_4\text{C}$ ，其反应为  $(2.2+x)\text{Zr} + 0.6\text{B}_4\text{C} \rightarrow 1.2\text{ZrB}_2 + \text{ZrC}_{0.6} + x\text{Zr}$ ，产物为  $\text{ZrB}_2/\text{ZrC}_{0.6}/\text{Zr}$  复合材料。复合材料中

当 Zr 体积分数为 3%~12% 时,材料的性能为:抗弯强度 800 MPa~900 MPa,断裂韧性为  $15 \text{ MPa} \cdot \text{m}^{1/2}$ ,杨氏模量为 350 GPa~400 GPa,热膨胀系数为  $7 \times 10^{-6}/\text{K}$ 。这种复合材料已在工程上得到应用。采用同样的方法也可以制备出  $\text{TiB}_2/\text{TiC}/\text{Ti}$  复合材料<sup>[19]</sup>以及  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Al}(\text{Si})$  复合材料<sup>[20]</sup>。

熔体浸渍技术的优点是:①工艺简单、产品成本低;②烧结温度低;③增强相具有多种形状,如颗粒、晶须、纤维或板晶;④材料的性能可根据残余金属相含量来控制;⑤能形成定向或互相穿插、连续的结构。

### 5) 反应结合技术

反应结合技术(RB)是通过化学反应和固相烧结制备陶瓷基复合材料的技术。最成功实例是反应结合  $\text{Si}_3\text{N}_4$  (RBSN)<sup>[21]</sup>,即在  $\text{N}_2$  气氛中硅粉预形体在一定升温速率条件下原位氮化而获得 RBSN,它具有 15%~20% 的气孔率。若在 Si 预形体中加入 C 或 SiC,氮化后即可获得  $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{SiC}$  复合材料。

反应结合技术的优点是:①增强相粒子的体积分数可以通过控制反应剂的比例和含量加以控制;②可获得晶粒细小、显微结构均匀和高致密度的复合材料;③收缩率小,甚至达到零收缩率,可近终成型;④材料的强度高。

## 8.2.2.3 聚合物基原位复合技术

### 1) 熔融共混技术

如前所述,熔融共混技术是 1987 年 Kiss 首次将原位复合概念引入到材料制备中的一种技术。该技术的实质是,通过热致液晶聚合物(TLCP)和热塑性树脂共混物进行挤塑、注塑等,在熔融共混加工过程中,使刚性棒状分子的 TLCP 沿受力方向取向排列,在热塑性树脂基体中原位形成足够长径比的微纤。这些微纤由于直径小、比表面积大,易于与基体相接触,可均匀地包络在基体中形成骨架,起到承受应力和应力分散的作用,从而达到增强基体的目的。

TLCP 微纤的形成,主要由 TLCP 分散相聚合物在熔体中受到加工流动场的作用发生的形变、凝聚、破裂与回缩等过程控制。这几个

过程对 TLCP 微纤的形成有不同的作用。由含 TLCP 的共混物熔体在进出挤塑机模口的 TLCP 分散相形态可发现, 只要两个组分的熔体粘度和粘度比有利于 TLCP 成纤, 剪切流动就可以使 TLCP 小滴发生变形而形成微纤。在微纤结构上, 分散相的凝聚过程起着重要作用, TLCP 的微纤与小滴在模口的会聚段和毛细管中发生凝聚, 形成了长径比更大、体积更大的微纤, 促进了微纤的发展。TLCP 分子链的刚性使已形成的微纤在挤塑机模头毛细管中能保持一段时间(如 60 s)而无明显的松弛回缩与破裂, 使微纤得以保留在挤塑、拉伸或注塑制品中。

TLCP 在树脂熔体中的成纤受几个加工参数的影响, 如粘度比和加工温度。TLCP 分散相的形变需要大的粘性力, 因此 TLCP 对基体的粘度比是控制其在树脂基体中形成微纤的决定因素。不过粘度比的影响与 TLCP 的浓度有关。在 TLCP 浓度低时, 远远小于 1 的粘度比就能使 TLCP 明显地形成微纤; 在 TLCP 微纤浓度高时, 粘度比就不必很小。挤塑温度对 TLCP 相在共混物中的形态也有明显影响, 挤塑温度高有助于 TLCP 微滴凝聚而形成成长的微纤。需注意的是, TLCP 浓度的影响与其对基体的粘度比密切相关。粘度比低有助于 TLCP 相在低浓度时形成微纤, 但也容易使 TLCP 相成为连续相。此外, 共混物的组分比、相容性等对成纤都有明显影响。

TLCP 与结晶性聚合物熔融共混时, 在基体树脂中形成的微纤还能作为成核剂, 诱导基体树脂在微纤表面成核、生成、形成横晶。横晶的形成有利于界面处应力的传递、分散, 也有利于共混体系整体强度的提高。此外, 有些液晶聚合物与某些树脂基体进行熔融共混时, 还可能产生官能团之间的反应, 增加相间的相互作用与粘接, 如用对羟苯(甲)醛与聚对苯二甲酸乙二醇酯, 即 PHB/PET 液晶聚合物与 PBT(聚苯并噻唑)进行熔融共混时, 两组分间就发生酯交换反应<sup>[22]</sup>。到目前为止, 几乎所有的热致液晶聚合物商品都能与几乎所有的热塑性树脂采用熔融共混技术制备原位复合材料。

熔融共混技术的优点是: ①制备工艺简单; ②增强相种类多; ③由于增强相微纤是在加工过程中产生的, 其表面洁净, 分散均匀; ④

微纤不仅起到增加剂的作用,还能起到加工助剂和促进树脂基体结晶的作用;⑤可以近终形成型,制备形状复杂的产品。

该技术不足之处是成纤因素受到多方面牵制,如分子结构、组分含量、两组分相容性以及共混方法、流动方式等,所以含热致液晶聚合物微纤在原位复合材料中的增强效果不明显。

## 2) 溶液共沉淀技术

溶液共沉淀技术是在树脂基体中通过共溶液、共沉淀均匀分散聚合物微纤的技术。所以不像熔融共混体系那样在加工过程产生微纤,如聚对苯二甲酰对二苯胺(PPTA)和聚苯并咪唑(PBZ)树脂通过溶液共沉淀的方法形成直径 10 nm~30 nm 的微纤分散于树脂基体中<sup>[23]</sup>。同时溶液共沉淀方法解决了熔融共混技术中不相容两聚合物不能成纤的问题。如用溶液共沉淀技术制备液晶聚合物 PHB/PET 与 PBT 的共混物时,发现液晶聚合物不仅能形成微纤,而且液晶聚合物的含量对树脂的结晶温度和结晶度都有影响,其中含 30%~50% 液晶聚合物可提高 PBT 的结晶度<sup>[24]</sup>。另外通过溶液共沉淀技术制备 Nylon 类聚合物与含长柔性间隔基液晶聚合物的共混物时,DSC(示差扫描量热法)检测到两聚合物发生相当程度的化学反应<sup>[22]</sup>。

溶液共沉淀技术的优点是:①增强相微纤生成于共沉淀过程中,微纤表面洁净,分散均匀;②微纤直径仅为纳米级;③微纤不仅起增强作用,还促进树脂基体的结晶;④适用于不相容两聚合物体系。该技术的不足之处是,制备过程较难控制,所以目前仅局限于实验室制备。

## 3) 原位聚合技术

原位聚合技术很早就用来制备聚合物基复合材料。该技术的实质是利用聚合物单体在外力作用下,如氧化、电、热、光、辐射等,原位产生聚合或共聚,使得某一种聚合物或其他物质均匀分散在聚合物基体中,起到对复合材料改性的作用。这种原位聚合弥补了机械共混方法制备聚合物基复合材料难以使分散相或增强相分布均匀以及界面结构不稳定的不足,已成为聚复合基复合材料的主要制备技术。

例如,以聚氯乙烯(PVC)为基体材料<sup>[25]</sup>,吸附一定量的苯胺单

体(ANI)后,通过氧化剂使 ANI 在 PVC 中发生原位化学氧化聚合反应,制备出电导率高达  $0.233\text{ S/cm}$  的聚苯胺/聚氯乙烯(PANI/PVC)复合材料。研究发现:单体用量、氧化剂种类及反应工艺条件对复合材料性能有影响,PANI 在 PVC 中分散得非常均匀,而且 PANI 较少含量即能形成导电通路。

利用聚丙烯微孔膜作为基材<sup>[26]</sup>,以含有引发剂和交联剂的单体丙烯酸丁酯渗入微孔膜,并使单体在聚丙烯微孔膜中就地聚合交联,从而形成聚丙烯/聚丙烯酸丁酯互穿网络。由于基材中存在较大孔隙率的网络孔隙,保证了第二组分形成连续相,并与聚丙烯相互穿,从而使复合膜的力学延展性有一定程度改进。

Kojima 等利用层状硅酸盐层间先嵌入  $\epsilon$ -己内酰胺,再以  $\epsilon$ -己内酰胺和 6-氨基己酸(催化剂)与层间  $\epsilon$ -己内酰胺进行原位聚合反应,使硅酸盐层( $1\text{ nm}$  厚)均匀分散在聚合物基体中<sup>[27]</sup>。尽管原位聚合的聚合物是基质相,但聚合物单体的聚合导致了硅酸盐层增强相的均匀分散,从而提高了聚合物基复合材料应变模量、强度、热变形温度,改善了材料的抗大气和溶剂浸蚀的能力。详见第 7 章。

原位聚合技术的优点是:①制备工艺简单;②能制备较多体系的复合材料;③第二相或增强相种类多,体积分数高;④第二相或增强相表面洁净,分散均匀;⑤可以制备金属、陶瓷或聚合物第二相或增强相的聚合物基复合材料。

#### 8.2.2.4 其他原位复合技术

等离子体强化气液固三相反应技术也有较多的研究<sup>[6]</sup>。如用高温等离子体将增强相粒子注入到合金熔体中,或将等离子反应性气体注入到合金熔体中,使之发生化学反应,以制备出性能优异的 MMCp,如  $\text{AlN}$ 、 $\text{Al}_2\text{O}_3$  或  $\text{SiC}$  增强的 Al 基 MMCp,  $\text{TiC}$  或  $\text{TiN}$  增强的 Ni、Cr、Ti 基 MMCp、碳、氮、氧、硼化物强化  $\text{TiAl}$ 、 $\text{Ti}_3\text{Al}$ 、 $\text{MoSi}_2$  的 IMCp 和其他一些陶瓷基复合材料(CMC)。

Sugahara 等利用聚丙烯腈-蒙脱土插层化合物作为先驱体,通过碳热还原方法,制备出  $\beta$ -Sialon、 $\text{AlN}$  和  $\text{SiC}$  增强莫来石和尖晶石基的复合材料<sup>[28]</sup>。 $\beta$ -Sialon、 $\text{AlN}$  和  $\text{SiC}$  增强颗粒是在高温  $\text{N}_2$  气氛下,



插层中的聚丙烯腈碳化并与蒙脱土中的 Al、Si 化学反应生成的。我国开发了真空热压反应法<sup>[29]</sup>，成功制备出了原位生长  $\text{TiB}_2$  增强 Al 基的复合材料。生成的  $\text{TiB}_2$  具有亚微米尺寸，基本无点阵缺陷，这种复合材料具有高的室温强度和模量及良好的高温性能。

此外，物理气相沉积法、Sol-Gel 法、水热法、部分晶化法、晶界反应、热分解以及反应等离子体喷射沉积成型技术等都属于原位复合技术的范畴

综上所述，原位复合已成为材料或复合材料制备的一种新技术，得到了迅速发展，同时也促进其他学科的发展。不过目前的原位复合工艺还有待进一步完善和改进，复合过程中的热力学、动力学机理，微观增强相生成机理，界面结构及强度，弥散强化机制等都有待系统地深入研究。虽然制备出的一些复合材料在某些方面的性能还不够优秀，稳定性不够高，但作为一种材料复合新技术，由于其技术上和经济上的优势，它的研究具有重大的应用价值和学术价值。

### 8.3 自蔓延复合技术

自蔓延复合技术是在自蔓延高温合成的基础上发展起来的一种新的复合技术，主要用于制备各种金属-金属、金属-陶瓷、陶瓷-陶瓷系复合粉末和块体复合材料。自蔓延高温合成(SHS)是利用配合的原料自身的燃烧反应放出的热量使化学反应过程自发地持续进行，进而获得具有指定成分和结构产物的一种新型材料合成手段<sup>[30]</sup>。与传统的材料合成相比，它具有如下特点：①工艺设备简单、工艺周期短、生产效率高；②能耗低、物耗低；③合成过程中极高的温度可对产物进行自纯化，同时，极快的升温 and 降温速率可获得非平衡结构的产物，因此产物质量良好。

#### 8.3.1 自蔓延复合技术的形成与发展

燃烧合成无机材料，如铝热反应和镁热反应早就被研究和利用。但是最早发现自反应现象的 Goldschmidt 以及后来研究这一现象的 Fonzen-Diacon 和 Booth 等均未重视这一反应过程，因而错过了提出自

蔓延高温合成概念的机会<sup>[31,32]</sup>。直到 1967 年,俄罗斯科学家 Merzhanov 等在研究 Ti 和 B 混合压实燃烧时发现固-固燃烧以自蔓延的方式进行,认识到这是科学上的一大发现,称这一现象为“自蔓延高温合成”,从而首次完整地提出了自蔓延高温合成的概念。

自蔓延高温合成的概念一经提出,科学家们就认识到这一简单工艺有巨大的潜力和应用前景,对其深入的研究随之展开。目前,全世界已有上百个国家和地区的四百多个研究机构从事自蔓延高温合成的基础研究与技术开发。研究内容包括 SHS 过程基础研究、SHS 复合技术和 SHS 材料的结构、性能与应用;研究的材料体系几乎包括了所有的无机材料和部分有机高分子材料。表 8-2 为用 SHS 方法合成的材料举例。

表 8-2 SHS 合成的材料

材料类别	具体物质与材料举例
硼化物	CrB, HfB, NbB <sub>2</sub> , TaB <sub>2</sub> , TiB <sub>2</sub> , LaB <sub>6</sub> , MoB <sub>2</sub>
碳化物	TiC, ZrC, HfC, NbC, SiC, Cr <sub>3</sub> C <sub>2</sub> , B <sub>4</sub> C, WC
硫族化合物	MoS <sub>2</sub> , TaSe <sub>2</sub> , NbS <sub>2</sub> , WSe <sub>2</sub>
氢化物	TiH <sub>2</sub> , ZrH <sub>2</sub> , NbH <sub>2</sub>
金属间化合物	NiAl, FeAl, TiAl, TiNi, CoNi, CuAl
氧化物	ZrO <sub>2</sub> , SiO <sub>2</sub> , Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , Bi <sub>4</sub> Ti <sub>3</sub> O <sub>12</sub> , LiNbO <sub>3</sub> , BaNb <sub>2</sub> O <sub>6</sub> , YBa <sub>2</sub> Cu <sub>3</sub> O <sub>7-x</sub>
固溶体	TiC-TiN, NbC-NbN, TaC-TaN
氮化物	TiN, ZrN, BN, AlN, Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub> , TaN
硅化物	MoSi <sub>2</sub> , TaSi <sub>2</sub> , Ti <sub>5</sub> Si <sub>3</sub> , ZrSi <sub>2</sub>
复合材料	TiC/TiB <sub>2</sub> , TiB <sub>2</sub> /Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , TiC/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , B <sub>4</sub> C/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , TiC/Ni(Mo), WC/Co, Cr <sub>3</sub> C <sub>2</sub> /Ni(Mo), TiB <sub>2</sub> /Al, TiC/Ni <sub>3</sub> Al, TiB <sub>2</sub> /NiAl

自蔓延高温合成技术经过三十多年的发展,已取得了显著的进步。特别是它与传统工业技术相结合,在材料制备领域已形成了具有

独特优势的自蔓延合成与复合技术系统。该系统包括 SHS 粉末技术、SHS 致密化技术、SHS 冶金技术、SHS 气相传质涂层技术和 SHS 焊接技术等，并且仍在不断深入发展之中。

### 8.3.2 几种自蔓延复合技术

#### 8.3.2.1 SHS 粉末技术

粉末材料的自蔓延高温合成<sup>[33]</sup>是 SHS 最早研究的方向，也是最具生命力的研究方向。利用 SHS 可以制备从最简单的二元化合物到具有极端复杂结构的超导体材料粉末。根据 SHS 反应的模式，人们将 SHS 材料合成技术分为两种，即常规 SHS 技术和热爆 SHS 技术。

##### 1) 常规 SHS 技术

常规 SHS 技术是用瞬间的高温脉冲来局部点燃反应混合物压坯坯体，随后燃烧波以蔓延的形式传播而合成目的产物。这一模式又称为“蔓延”反应模式，其反应示意如图 8-3。这一技术适用于具有较高放热量的材料体系，例如  $\text{TiC-TiB}_2$ 、 $\text{TiC-SiC}$ 、 $\text{TiB}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-SiC}$  等体系。其特点是设备简单、能耗低、工艺过程快。

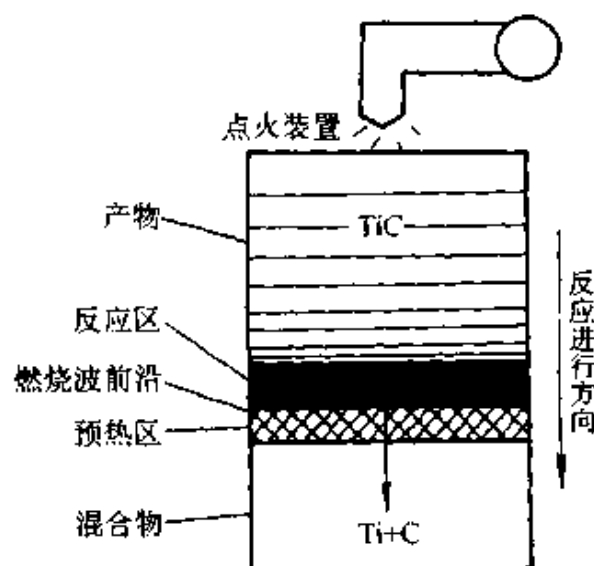


图 8-3 常规 SHS 反应模式示意图

##### 2) 热爆 SHS 技术

热爆 SHS 技术是将反应混合物压坯整体同时快速加热，使合成

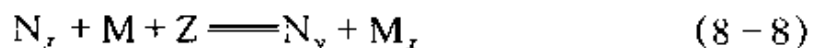
反应在整个坯体内同时发生。这一模式亦称“热爆炸”或“整体”模式。对于弱放热反应体系以及含有较多不参与反应添加相的材料体系来讲，常规 SHS 技术已不适用，必须采用热爆 SHS 技术来进行材料合成。采用这一技术已制备出的材料主要有各种金属间化合物、含有较多金属相的金属陶瓷复合材料以及具有低放热量的陶瓷复合材料。

在热爆 SHS 技术中，预热温度和冷却速度的高低直接影响合成材料的相组织和显微结构，是要求控制的主要参数。如用 Ti 和 Ni 来合成 TiNi 金属间化合物时，采用一端点燃的蔓延方式时合成的材料以  $Ti_2Ni$  和  $TiNi_3$  为主，随预热温度的提高 TiNi 增多，当达到热爆温度(1 050℃)后，就得到纯 TiNi 铸态样品，可直接进行冷加工。冷却速度慢时在 TiNi 基体上出现富 Ti 的  $Ti_2Ni$  相，而快冷样品中则不出现第二相。

### 3) SHS 还原合成技术

在上述两类技术中有一类特殊的材料体系，整个 SHS 反应可以看做两步进行，第一步是还原反应，第二步是目的产物的合成。由于这类反应的特殊性和应用价值，因此人们又将 SHS 还原合成技术单独列为一类。

SHS 还原合成技术的原理用下面的反应式来表示：



式中： $N_x$  为氧化物、卤化物等；M 为金属还原剂（Mg、Al、Ca 等）；Z 为非金属或非金属化合物； $N_y$  为合成产品； $M_x$  为金属还原剂化合物。

这一技术具有如下优点：①扩大了材料合成所用的原材料来源；②降低了合成产物的成本；③可以实现以往单体元素不能合成的化合物；④可以制备一系列复合化合物，如  $TiC-Al_2O_3$ 、 $TiB_2-Al_2O_3$  等。

以  $B_4C$  的合成为例，由于  $C + 4B \rightarrow B_4C$  的化学反应热低，单相  $B_4C$  难以制备。若采用 SHS 还原合成技术，将  $B_2O_3$ 、Al、C 按比例混合、压坯，快速加热至 1 000℃ 以上，利用  $2B_2O_3 + 4Al + C \rightarrow B_4C + 2Al_2O_3$  的反应，就可以顺利地制备出  $B_4C$  及其复合材料。

利用这一技术已合成的材料体系有硼化物复合材料( $TiB_2/Al_2O_3$ 、

TiB<sub>2</sub>/TiC)、碳化物复合材料(TiC/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、Cr<sub>3</sub>C<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、B<sub>4</sub>C/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)、硅化物复合材料(MoSi<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、MoSi<sub>2</sub>/SiC)以及氮化物复合材料(TiN/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、BN/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)。

SHS 技术合成复合粉末成分的调整可以通过外加添加物的方式来实现。例如,制备 TiC/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 复合粉末时,如按反应式  $3\text{TiO}_2 + 3\text{C} + 4\text{Al} \rightarrow 3\text{TiC} + 2\text{Al}_2\text{O}_3$  配比,则可得到 TiC-53%(质量)Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 复合粉末;在反应混合物料中添加14.6%(质量)的 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 粉末则可将复合粉末成分调整为 TiC-60%(质量)Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>。反之,若需要增加 TiC 含量则应在反应混合物中添加 TiC。

#### 8.3.2.2 SHS 密实化技术

一般而言,普通的 SHS 技术只能获得疏松多孔的材料或粉末,若要制备密实材料必须发展各种材料的合成与致密同时进行的一体化技术<sup>[34]</sup>。有关的技术归纳起来有三种。

##### 1) 液相密实化技术

这一方法是利用高放热反应的热量使反应温度超过合成产物的熔点,从而使最终产物全部或部分熔融,最后得到密实化产物。其产物可以是熔炼在一起的复合物,也可以是通过产物的不同特性(如密度)而分离开的单一化合物。例如 Cr<sub>3</sub>C<sub>2</sub> 的制备,它是利用反应  $3\text{Cr}_2\text{O}_3 + 6\text{Al} + 4\text{C} \xrightarrow{\quad} 2\text{Cr}_3\text{C}_2 + 3\text{Al}_2\text{O}_3$  的高放热使最终产物全部处于液态,利用 Cr<sub>3</sub>C<sub>2</sub> 和 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 的密度明显不同又不相溶的特点,通过离心分离就可制得致密 Cr<sub>3</sub>C<sub>2</sub>,其微观硬度高于用烧结方法得到的样品。但是,这一技术仅适用于高放热体系,且材料的组成与结构难以控制。

##### 2) SHS 粉末烧结致密化技术

这一方法首先是采用 SHS 方法合成粉料,再通过成型、烧结来得到致密块体材料。SHS 合成粉料的方法前已述及,随后的成型、烧结方法很多,与一般的粉末冶金和陶瓷烧结完全相同,这里不再赘述。采用这一技术可以实现材料的密实化,但丧失了 SHS 技术的优越性。

##### 3) SHS 结合压力密实化技术

这一技术的原理是利用 SHS 反应刚刚完成,合成材料处于红热、

软化状态时对其施加外部压力而实现材料的致密化。根据加压的方式可分为气压法、液压法、锻压法、机械加压法等。

(1) SHS 气压密实化技术是将 SHS 反应置于高压气氛中，当 SHS 反应结束后，利用环境压力使材料致密化，其装置示意如图 8-4。这一技术的不足在于，气氛高压的作用导致 SHS 反应产生的大量挥发性气体难以排出，材料内部残余孔隙增多，材料致密度小于 95%。

(2) SHS 液压密实化技术如图 8-5 所示的液体等静压 SHS 装置示意图。将反应物置于特殊的包套 10 内，放置在高压液体介质 7 中，当 SHS 反应结束后，材料在介质的高压作用下自动密实。这一技术存在着与气压密实技术类似原因造成的材料致密度不高、残余孔隙多的问题；另外，只适合于制备小试件，实用性差，设备复杂，投资大。

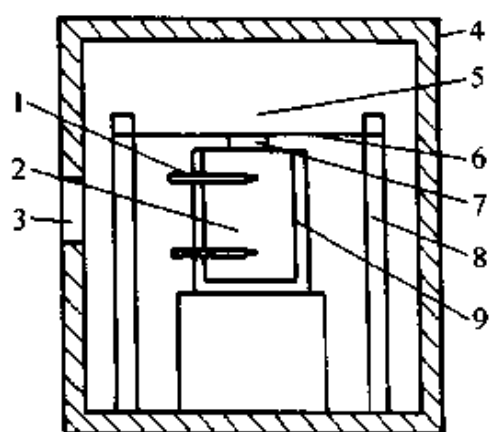


图 8-4 SHS 气压装置示意图

1—热电偶 2—反应物 3—观察孔  
4—气压室 5—气体 6—碳加热器  
7—燃烧剂 8—多孔容器 9—反应物容器

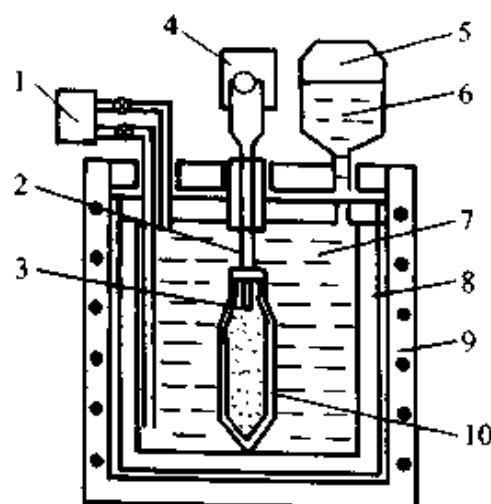


图 8-5 SHS 液体等静压装置示意图

1—泵 2—电线 3—燃烧器 4—电源  
5—气体 6—贮存器 7—液体  
8—高压容器室 9—加热设备 10—金属包套

(3) SHS 锻压密实化技术是利用锻压重锤自动下落提供高冲击能使材料致密化。该技术制备的材料存在宏观裂纹和缺陷结构，尽管能获得致密度大于 95% 的材料，但材料性能不能达到最佳。

(4) SHS 机械加压密实化技术可根据机械加压的方式不同分为多种类型，如弹簧机械加压、燃烧合成热压、液压传动的快速加

压等。

通过弹簧机械加压装置进行 SHS 时，由于受弹簧压力的限制不可能制备出大尺寸的试件。

燃烧合成热压法是目前国内采用最多的方法。对样品整体加热引发燃烧合成反应后，立即施以高压来实现材料致密化。这类实验主要在热压炉内进行，实际是燃烧合成热压过程，不存在自蔓延过程。这一工艺需要消耗大量外部能量，在一定程度上丧失了 SHS 优越性；另外受石墨模具耐压值的限制，不能施加高压，材料致密度不高。

在 SHS 密实化技术中较为成功的是液压快速加压技术（简称 SHS/QP）。这一技术的装置示意图 8-6。它的压力系统采用液压

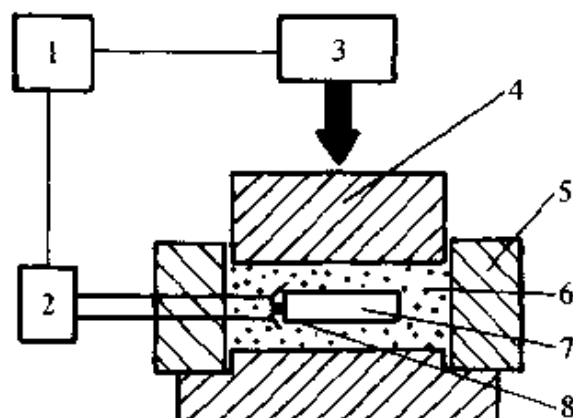


图 8-6 SHS/QP 系统示意图

1—计算机 2—电源 3—液压系统 4—压头  
5—模 6—砂 7—反应物坯料 8—燃烧器

工作方式，坯料 7 置于专用模具 5 中，模具与坯料 7 之间由河砂隔开。河砂的作用是保护模具、传递压力和排放杂质气体。反应混合物在电脉冲和点火剂的作用下被引燃，在封闭的模具中快速蔓延，燃烧结束后立即对合成样品施加高压，在高温下保温一定时间后就得到密实材料。整个 SHS/QP 过程——从点火、燃烧合成、施加压力、保压到卸载均由计算机程序控制。

在 SHS/QP 技术中，施压滞后时间、压力大小和保压时间对材料的结构和性能有重要影响，是主要控制参数。一般而言，压力越大材料的致密度越高，保压时间达到一定值后对材料的致密度影响不

大，施压滞后时间是影响材料结构与强度性能的关键因素。施压滞后时间是指 SHS 过程结束到压制过程开始时的时间间隔。对具有高放热量的材料体系来说，施压滞后时间有一最佳值；但对一般放热量高的反应体系，需要有一定的施压滞后时间。因为在高放热体系中合成反应温度高，产生大量挥发性气体，如果立即施压会隔断气体排放通道，形成闭气孔；如滞后时间过长，样品冷却形成初期结构而难以压制致密。对一般放热体系，合成反应温度不太高，冷却过程快，因而施压滞后时间越短越好。

另外，爆炸冲击加压法、脉冲电磁力加压法等加压方法和热挤、轧制等方法都可实现材料的密实化，详细内容可参考本节所列文献。

### 8.3.2.3 SHS 冶金技术

SHS 冶金技术是利用 SHS 反应得到熔体，再利用传统冶金工艺对熔体进行加工的一种技术。这里主要介绍 SHS 铸造技术，它是将 SHS 与传统的铸造工艺相结合而发展起来的一种新型 SHS 复合技术。

图 8-7 是 SHS 熔铸工艺示意图。利用它来进行陶瓷与金属的复合可以有效地克服传统铸造工艺中的颗粒表面污染、氧化问题，具有“原位”复合的特点。由这一方法制备的复合材料表现出了优异的性能。例如，制得的  $\text{Ni}_3\text{Al}/\text{TiC}$  复合材料的高温弯曲强度和室温断裂韧性分别达到了 526 MPa 和  $56.2 \text{ MPa} \cdot \text{m}^{1/2}$ ，明显高于其他方法制备的同一材料。采用这一方法制备复合材料时，需注意熔铸温度的控制。熔铸温度对材料结构和力学性质有非常重要的影响。因此，对不同的材料体系要选择适宜的熔铸温度。

图 8-8 是另一种铸造工艺——离心铸造工艺的示意图。它是利用 SHS 过程中极高的燃烧温度使合成产物处于熔融状态，利用合成产物的密度不同，在强大的离心力作用下使合成产物分离，从而在管道内壁形成牢固的复合层。如图所示，在高速旋转的钢管内进行  $\text{Fe}_2\text{O}_3 + 2\text{Al} \longrightarrow \text{Al}_2\text{O}_3 + 2\text{Fe}$  的高放热反应，使  $\text{Al}_2\text{O}_3$  和 Fe 均处于熔融状态，在强大的离心力作用下钢管内壁形成了牢固的  $\text{Al}_2\text{O}_3$  涂层<sup>[35]</sup>。这一技术中影响涂层质量的主要因素有离心力大小、反应速度以及添加剂的种类。



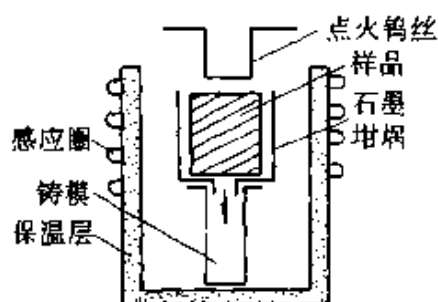


图 8-7 自蔓延—熔铸过程示意图

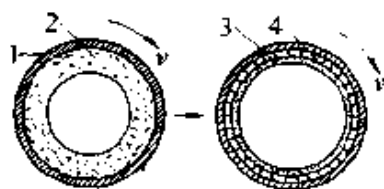


图 8-8 离心复合原理示意图

1—钢管 2—铝热剂 3— $\text{Al}_2\text{O}_3$  陶瓷 4—Fe 层

#### 8.3.2.4 SHS 气相传质涂层技术

这一技术是通过气相传输反应在金属、陶瓷或石墨等的表面形成金属、陶瓷以及金属/陶瓷复合涂层。将反应物料和被涂层材料置于 SHS 反应腔内，在反应中引入气相传输介质，当 SHS 发生后，气相传输介质与高温产物反应形成挥发性化合物，在被涂层物表面沉积或再次发生化学反应而形成涂层。不同的气体载体可以传输不同的物质，如氢可以传输碳，卤素气体可以传输金属。利用这一技术对小试件和复杂形状样品进行涂层，具有其他技术无法比拟的优势。例如，利用  $\text{Cr}_2\text{O}_3 + \text{Al} + \text{碳黑} + \text{气体载体}$ ，就可以对碳钢进行碳-铬复合涂层。在钢工件的表面形成的复合涂层组织为 Cr、Al 在  $\alpha\text{-Fe}$  中的固溶体及  $\text{Cr}_7\text{C}_3$ 、 $\text{Cr}_{23}\text{C}_6$  和  $\text{Al}_2\text{O}_3$  硬质相。

#### 8.3.2.5 SHS 焊接技术

当在两个部件的界面上发生 SHS 反应时，通过高温反应就可形成牢固的接合，从而实现材料的焊接。采用这一技术已实现了镍基耐热合金、石墨、钢、钛、陶瓷之间的焊接。

### 8.3.3 自蔓延复合技术中的结构控制方法

在材料的自蔓延高温合成过程中，合成反应一经引发便会自动地以极高的速度进行，并在瞬间完成。如何通过对反应的过程进行控制，进而有效地控制合成材料的结构，一直是自蔓延高温合成技术的研究课题。人们已发展了一些方法，除前面的说明外，这里再简单介绍其他的结构

控制方法。图 8-9 为自蔓延高温合成控制方法示意图。

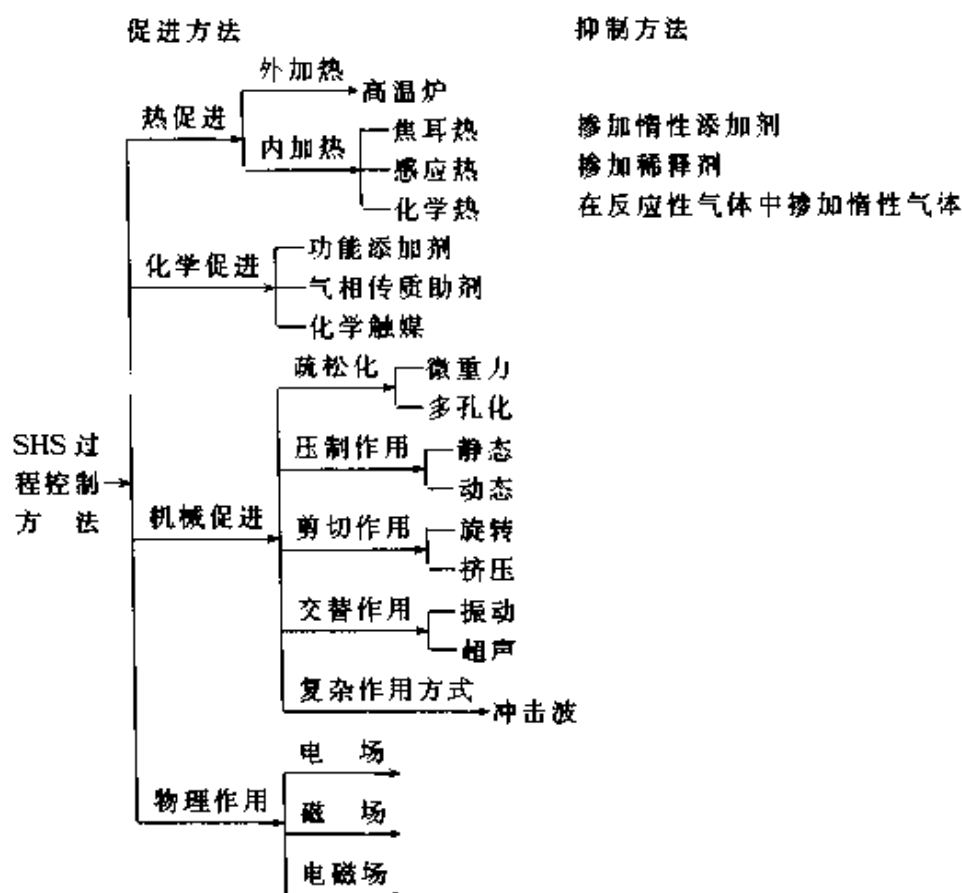


图 8-9 SHS 技术中的过程控制方法

SHS 控制包括 SHS 促进和抑制两方面的内容。促进 SHS 过程的方法主要是通过物理或化学的方式来进行，抑制 SHS 过程的方法主要是添加稀释剂来实现。

在 SHS 促进方法中，热促进能使 SHS 过程速度加快，提高反应温度能提高合成材料的致密度，对某些体系还会提高合成转化率，控制中间过渡相含量。如对于大尺寸的材料样品采用多端点火 SHS 技术，即在试样的不同方向上安装多个点火装置，同时引燃合成反应。一方面可以提高 SHS 过程速度和缩短燃烧时间，另一方面可避免因一端点火导致点火端和燃烧终止端温差过大而造成材料结构不均匀的弊端。

机械控制手段主要用来控制合成材料的致密度或孔隙率。如何提

高材料的致密度在 SHS 致密化技术中已有介绍, 这里讨论如何来制备多孔材料。SHS 材料的孔隙率受重力场的影响很大, 通过控制重力场强度就可以得到不同孔隙率的多孔材料。这是制备多孔过滤器和催化剂载体材料的有效方法。例如, 在零重力的情况下, SHS 技术可以制出孔隙率高达96%(体积)的TiC陶瓷。

电磁场对 SHS 材料的结构影响也很大, 通过控制电场强度可以实现对合成材料结构的控制。例如, AlN/SiC 复合材料在电场作用下组分相互扩散形成固溶体, 并且随电场强度的增加固溶体进一步均匀化。另外, 电场的存在不仅加快 SHS 过程, 而且可以制备出普通 SHS 工艺不能合成的材料, 如在电场存在下, 可以顺利制备出 $(1-x)\text{MoSi}_2/x\text{SiC}$  复合材料,  $x$  在 0~1 之间可调。利用电场的 SHS 工艺已发展为电场辅助 SHS 工艺<sup>[36]</sup>, 成为一种重要的 SHS 技术。

添加稀释剂作为抑制 SHS 过程的主要方法已成为控制复合材料结构的重要手段。一般稀释剂应当不参与 SHS 过程, 可以是合成反应的最终产物, 也可以是惰性添加相或者是过量的反应物等。稀释剂在不同的合成材料体系中对材料结构的影响不尽相同, 但对反应过程都起缓和作用。例如, 在金属/陶瓷复合材料的自蔓延高温合成中, 掺加稀释剂可有效地降低陶瓷相的晶粒尺寸, 细化材料组织。原因是掺加稀释剂可降低合成过程的温度, 晶粒快速生长时间缩短, 同时稀释剂的存在抑制了陶瓷相晶坯的相互聚集长大。在 Ti+B 的混合料中掺加金属 Al, 随 Al 掺加量的增加,  $\text{TiB}_2$  晶粒尺寸减小, 当 Al 含量达到80%(体积)时,  $\text{TiB}_2$  晶粒约为  $0.44\text{ }\mu\text{m}$ 。而在固-气反应体系中, 适量的稀释剂可以明显提高转化率。在金属-氮气 SHS 合成标准计量的氮化物时<sup>[37]</sup>, 稀释剂是必不可少的, 如无稀释剂, 最终合成产物仅部分氮化, 得不到标准计量的氮化物。这是因为反应中燃烧温度高, 使合成体系部分熔融, 而氮气的传输方式为渗透传输, 由于熔融体的阻挡使反应区氮源不足, 合成产物缺氮。加入稀释剂能有效降低合成过程的温度, 从而提高合成转化率。

## 8.4 梯度复合技术

### 8.4.1 梯度功能材料的产生与发展

1986 年首先由日本新野正之与平井敏雄等人提出梯度功能材料的概念<sup>[38]</sup>。当时的背景是美国的国家空间计划(NASP)出台。其中具有代表性的就是研制新一代的航天飞机(亦称宇宙往返机)。要求该航天飞机能够载人往返于地球与宇宙之间并且能反复使用。与之相关的技术难点很多,最大的难点在于,包括航天飞机的机体和推进系统在内的超耐热、抗氧化材料。这是因为一方面这种航天飞机不同于火箭的飞行,它必须在大气层内以超音速进行较长时间飞行。空气的摩擦作用将导致机体温升接近 2 000 K,为了保证正常飞行,需要对液氢燃料进行强制冷却。另一方面,燃烧冲压式发动机的燃烧内壁要面对接近 2 000 K 以上的燃烧气体温度和每平米数兆瓦的热束流,壁面要耐超高温,壁内必须强制冷却。因此,迫切需要研制出一种新材料以满足上述要求。要求材料的一侧能承受 2 000 K 以上的超高温、氧化环境负荷,另一侧则有足够的强度并能承受极低温流体(液氢、液氧等)的冷却;与此同时,材料整体还必须能承受因两侧近乎 1 000 K 的温差所产生的巨大热应力。显然,这种材料没有现成的,一时间研制这种材料成为当时各科技先进国家的竞争热点。

新野正之等人提出了梯度功能材料的概念,如图 8-10 所示。在面对高温氧化环境的一侧使用陶瓷类结构材料,以赋予材料耐热、抗氧化特性;在需要强制冷却的一侧使用金属材料,以赋予材料高热传导率和足够的机械强度;再通过结构控制技术使两侧的组分、结构、性能呈连续或准连续的变化,用以积极地缓和热应力。在这种材料结构模式引导下,十多年来热应力缓和型梯度材料的研究取得了很大进展。今天,梯度的概念不再仅限于热应力缓和功能。随着研究的深入,梯度材料的应用领域越来越广泛,如高效率热电变换型梯度材料、生物活性梯度材料、光学过滤梯度材料、波阻抗连续变化型梯度

材料以及电学结构、磁学结构、植物结构梯度功能材料等等。可以预见，梯度材料在 21 世纪的科技发展中将发挥越来越重要的作用。

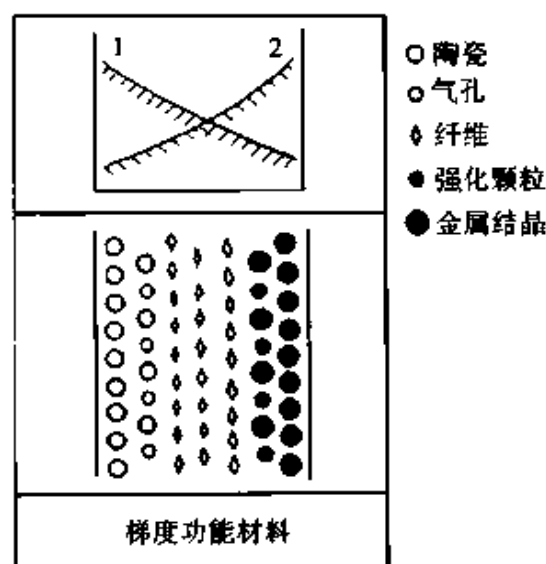


图 8-10 梯度功能材料的概念图

1—耐热性、抗氧化性 2—导热性、力学性能

#### 8.4.2 梯度材料的显微结构特征与研究任务

图 8-11 是梯度材料的断面照片。它既具有单一的 A 相、B 相的组织形貌；又有分别以 A 或 B 为基和以 B 或 A 为分散相的弥散型复合组织形貌，还有如图所示的渗流结构形貌。这种多重组织的同在是梯度材料的显微结构特征，是一种理想模式。如前所述，这是为了同时发挥 A、B 两相各自的长处，又使从 A 到 B 的过渡满足因物性和温

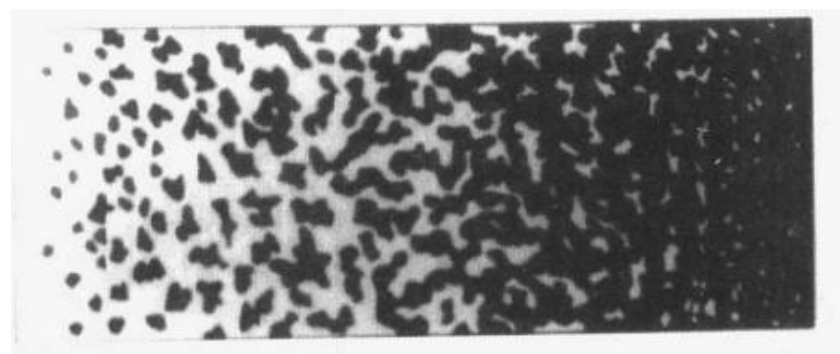


图 8-11 梯度材料中典型的组织结构特征

度不匹配所引起的材料内部热应力达到最小。概括地讲,热应力缓和型梯度材料的研究内容可以分为梯度材料设计、梯度材料制备与结构控制、梯度材料特性评价三个基本要素;也可以视为三个基本要素的正过程或者逆过程,三者相互联系,不可分割。下面以热应力缓和型梯度材料为例来讨论。

(1) 梯度材料设计包括两个重要的方面,一是构成梯度材料的物系设计,另一个则是热应力缓和结构设计。物系设计主要是考虑所选出的性质要与目标环境(温度、气氛、强度等)相适应;此外还要充分注意所选材料间的物理及化学相容性,包括热膨胀率相差不能太大,两相尽可能有较好的润湿特性和材料制备条件的同一性(两相的烧结特性、同时致密化条件等)。热应力缓和结构设计是追求在选定物系前提下梯度材料的热应力最为适宜。这种最适条件一方面要考虑材料在制备过程中的残余应力,同时还要考虑材料在使用条件(温度梯度、热冲击等)下的响应热应力,只有同时满足环境要求和热应力最适的设计才是一个完整的设计。由上可见,梯度材料的可设计性很强,要得到正确的设计结果必须经过多次设计与优化的过程。

(2) 通过材料制备工艺和结构控制手段实现设计目标,是梯度材料研究三要素中的核心。实现梯度材料的组分和结构渐变的手段很多,如果按原料的状态(气相、固相、液相)分类,可分为 15 种方法,如表 8-3 所示。但是最常用的有化学气相沉积法(CVD 法)、物理气相沉积法(PVD 法)、颗粒排列法、薄膜叠层法、等离子熔射法、电解法和自蔓延加压合成法等。

(3) 梯度材料研究的第三个环节是梯度材料的特性评价。不同类型的梯度材料需要评价其不同的特性,例如热应力缓和型梯度材料主要评价它的隔热性能和耐循环热冲击性能,而热电变换型梯度材料则主要评价其综合热电变换效率。由于梯度材料不同于传统的均质复合材料,其评价方法不能沿用传统方法。在梯度材料特性评价方面,尽管有不少研究结果,而且有些已达到共识,但是因为梯度材料本身历史很短,所以其特性评价技术和方法仍在发展中。

表 8-3 梯度复合的各种方法<sup>[39]</sup>

原料体系	方法类别	方法
气 相	化学法	化学气相沉积法
	物理法	物理气相沉积法 溅射法 分子束外延法 离子注入法
液相(熔体)	化学法	电镀法 氧化还原反应法
	物理法	熔射法 共晶反应法 熔体凝固法
固 相	化学法	热分解法 涂层法
	物理法	烧结法 部分结晶法 扩散法

### 8.4.3 梯度复合技术与结构控制方法

#### 8.4.3.1 化学气相沉积技术

化学气相沉积(CVD)技术在材料的合成方面具有很多优点：它可以在远低于物质的熔点温度下合成材料，能得到高纯度、致密的产物；可以通过调整原料气体的流量、温度等来控制材料组分、结构状态；另外，它与烧结法和 PVD 方法等相比，还有不需粘结剂、助燃剂，成膜速度快，可以对体积大、形状复杂的基体进行快速表面镀层等特点。所以，此法从很早就被用来进行材料表面处理，例如金属表面的改性(渗碳、渗硅)，合成具有折射率梯度变化的光导纤维等等。

用于制备梯度材料的 CVD 装置与一般的 CVD 装置是相同的，主要由原料导入系统、反应腔体、排气系统、废气处理和加热系统、测温及控制系统构成。但是在制备梯度材料时，原料导入系统和反应腔体是最重要的。原料导入系统的核心是调整原料气体与载体气体的流量和它们的混合比。如果用液体作原料，则是通过控制水浴或油浴的

温度来调整液体的蒸气压，并由载体气体导入反应腔。反应腔体的任务是通过加热基板，使各反应气体在基板上反应沉积，形成目的物质。反应腔体有两种，一种是通过发热体对基板加热的热壁式，另一种是直接加热基板而反应腔体温度不上升的冷壁式。前者适于在形状复杂的基体上镀层而且沉积速度很快，缺点是易在壁上沉积物质。后者则适于小规模试验以及原料气体间存在相互反应的情况。

图 8-12 是用于合成热应力缓和型 SiC/C 系梯度材料的 CVD 装置示意图<sup>[40]</sup>。原料系统为  $\text{SiCl}_4\text{-CH}_4\text{-H}_2$ ，将液体  $\text{SiCl}_4$  作为硅源置于  $20^\circ\text{C}$  的恒温容器 5 中，通过  $\text{H}_2$  载气将  $\text{SiCl}_4$  蒸气从下方带入反应炉 8 内。采用高频诱导方式使石墨发热体温度迅速上升，置于发热体中的石墨基板 12 就得到加热。利用程序器使导入的各种反应源气体的流量和混合比连续变化，反应炉内的总压力通过压力传感器控制装置 10 使之保持一定。图 8-13 是具有热力缓和最佳效果的 SiC/C 系梯度材料中 SiC 含量与 SiC/C 梯度膜厚之间的定量关系。与之相应的 CVD 合成工艺条件见表 8-4。要注意合成 SiC/C 系梯度材料时，原料气体组成比是按时间不断变化的，所以，梯度层厚度的增长速度与

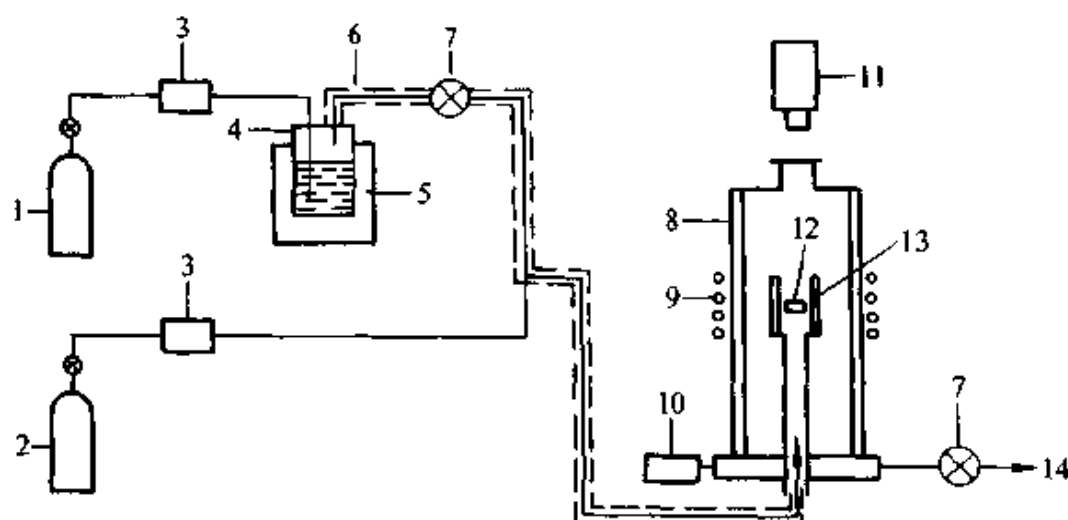


图 8-12 合成梯度材料用 CVD 装置示意图

- 1— $\text{H}_2$  载体气体 2— $\text{CH}_4$  气体 3—流量计 4— $\text{SiCl}_4$  容器 5—恒温槽  
6—带式加热器 7—压力调整器 8—水冷式反应炉 9—工作线圈  
10—压力传感器 11—光学高温计 12—基板 13—加热体 14—排气泵



其中的碳含量并不呈线性关系。按表 8-4 所示的条件,即使  $\text{SiCl}_4\text{-CH}_4\text{-H}_2$  物系在 1 773 K、13 kPa 的总压条件下,可以得到具有设计组成的 SiC/C 系梯度材料。

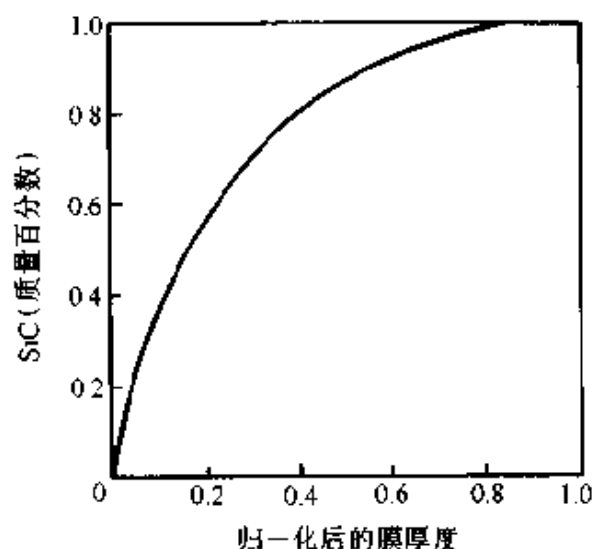


图 8-13 SiC/C 系 FGM 最佳组成分布的计算结果

表 8-4 SiC/C 系 FGM 的 CVD 合成条件

合成工艺参数	数 值	合成工艺参数	数 值
合成温度 $T(\text{K})$	1 673~1 773	气体流量 ( $10^{-6}\text{m}^3\cdot\text{s}^{-1}$ )	$\text{SiCl}_4$ 0→1.7 $\text{CH}_4$ 6.7→1.3 $\text{H}_2$ 0→5.0
炉内压力 $p(\text{kPa})$	6.5~13	合成时间 $t(\text{ks})$	9

#### 8.4.3.2 物理气相沉积技术

PVD 技术的显著特点是:通过物理方法如直接加热或者用离子束、电子束、等离子体等能量束来激发固体,使之蒸发,蒸发的物质以原子或分子状态,或直接在基板上沉积或与反应性气体相互作用,并且在基板上沉积。PVD 技术的优点是,物系的可选择面宽,原则上可以合成各种金属和包括氧化物、氮化物、碳化物在内的陶瓷以及金属/陶瓷的复合物。产物纯度高、组成控制精度高,但成厚膜很困

难。按对反应原料的激发方式可以把 PVD 分为十多种，但最常用的仍是直接加热式的真空蒸发方法和靠离子束轰击靶的溅射法。无论使用何种方法，在制备梯度膜时，都必须通过对溅射(或蒸发)速度、蒸发物质(特别是合金或混合物)的组成、基板温度、反应性气体的导入流量等进行精密控制，才能实现膜的组成与设计一致的要求。图 8-14 是利用中空阴极放电来实现梯度成膜的装置示意图。首先将反应腔内抽真空，达到  $10^{-4}$  Pa 后导入氩气，当压力为  $10^{-1}$  Pa ~  $10^0$  Pa 时，中空钨电极 3 与如图所示的水冷铜坩埚 4 间发生高频放电，在钨电极与金属坩埚间形成 Ar 等离子体，装在坩埚中的原料固体发生熔融、蒸发，蒸发物飞向被加热的基板 7 与反应性气体相互作用并在基板上生成沉积膜。严格控制固体物质的蒸发量、反应性气体的导入量和比例、系统总压和各物系的分压等，就可以得到指定变化组成的梯度薄膜。图 8-15 是利用该成膜装置在铜基板上得到的 Ti/TiC 系梯度薄膜(厚  $10\text{ }\mu\text{m}$ )的膜组成变化分析结果(横坐标厚度指 Cu 基

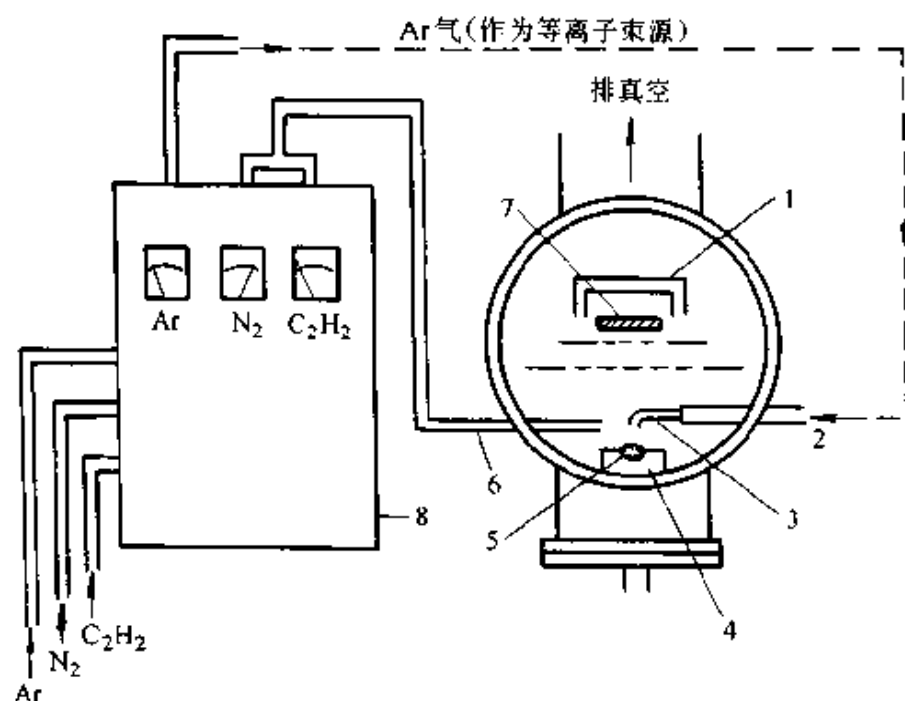


图 8-14 中空阴极放电式 PVD 装置示意图

- 1—试料加热体 2—Ar 气导入口 3—中空钨阴极 4—水冷铜坩埚  
5—蒸发金属 6—反应气体导管 7—蒸镀基板 8—流量自动调整器

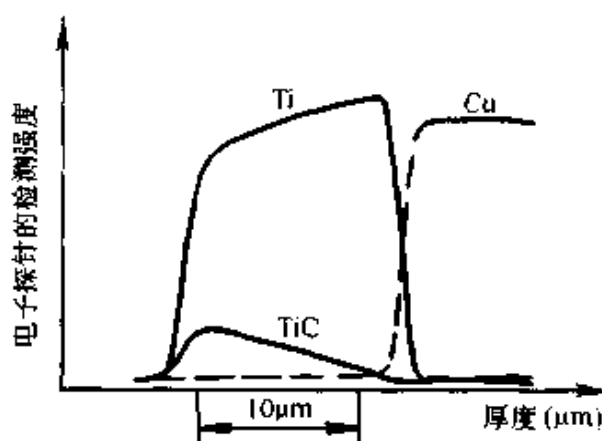


图 8-15 Ti/TiC 沿厚度方向的组成分布

板和沉积膜的厚度): 在 Cu 基板表面首先生成金属 Ti, 而后随着  $C_2H_2$  的导入和流量的增加, TiC 开始形成并且生成量逐渐增加, 最后在膜外表面形成纯 TiC。电子探针对膜断面的横向线扫描的结果还表明, 梯度膜中从金属 Ti 到陶瓷 TiC 的组成是连续变化的。

#### 8.4.3.3 颗粒排列技术

颗粒排列技术是指将各种原料粉末及其增强材料, 包括金属粉末、陶瓷粉末、有机物粉末及晶须、纤维等按不同比例进行混合、填充再经压实到烧结的整个工艺过程。它是集粉末冶金、陶瓷工学、粉体工学等于一体的一项综合技术。因此, 它既与上述各技术领域密切相关, 又因为不是制备单一材料, 而是将不同性状、不同组成、不同烧结特性的复杂混合体在同一条件制成符合设计要求的梯度材料, 所以又具有很大的特殊性, 存在着许多技术要点。颗粒排列法制备梯度材料时主要经历以下四个程序。

##### 1) 物系及粉末选择

以用于超耐热环境的热应力缓和型梯度材料为例。所选择的物系必须要满足热环境的要求, 一般是选择耐高温、抗氧化陶瓷以及与之相匹配的金属。例如用于磁流体发电的燃烧通道材料选择  $MgO$  ( $Fe_2O_3$  微量)/Ni 物系(它们的烧结特性和热膨胀物性匹配); 用于超耐热防护材料选择  $SiC/C$  物系(它们的烧结特性和组织的相容性匹配);

用于可控热核聚变炉第一壁材料选择  $\text{TiC}(\text{Cr}_3\text{C}_2 \text{ 微量})/\text{Ni}_3\text{Al-Ni}$  物系(它们的表面润湿性、烧结特性、热膨胀特性匹配)等等。物系决定之后,与之对应的原料粉末选择十分重要。粉末选择主要考虑颗粒度大小、级配与分布、流动特性以及粘结剂和烧结助剂等,因为它们都会影响梯度材料的填充、排列及烧结致密特性。例如,在用喷射方法对 PSZ/不锈钢物系进行颗粒连续排列时,要求原料粉末非常微细,可以在溶液中形成稳定的悬浊液;使  $\text{TiC}/\text{Ni}_3\text{Al}$  物系在同一烧结条件下整体致密时,要求在微细的纯  $\text{TiC}$  颗粒中掺入微量粒度更细的  $\text{Cr}_3\text{C}_2$ ,以促进  $\text{TiC}$  在低温下烧结而达到致密的目的<sup>[41,42]</sup>。因此,要针对梯度材料成型工艺及烧结工艺的要求合理、科学地选择粉末。

## 2) 热应力缓和最佳组成分布设计

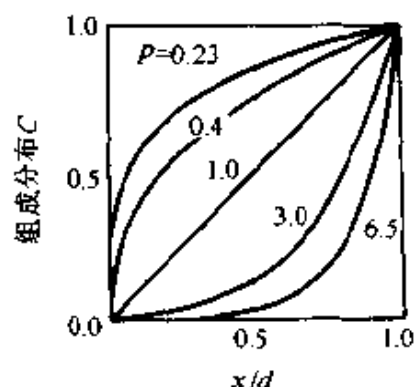


图 8-16 梯度材料组成分布关系图

前已述及,梯度材料中间层的缓慢过渡是为了缓和两侧不同物质所引起的热应力。研究表明,的确存在着某一组成分布形式使梯度材料内部的热应力达到最适。通用的有限元分析方法及数值解析法都可以从理论上确定这一分布形式。对于 A、B 二相构成的板状或者筒状梯度材料的组成分布形式,一般用下式表示(参见图 8-16):

$$C = \left( \frac{x}{d} \right)^p \quad (8-1)$$

式中:  $C$  是 A 组分含量沿厚度方向的分布,  $d$  是梯度层的总厚度,  $x$  是任意梯度层的坐标,  $p$  是分布指数。

由式(8-1)知,若  $0 < p < 1$ ,则分布曲线上凹;  $p > 1$  则分布曲线下凸;当  $p = 1$  时,组成呈直线分布。

关于热应力缓和结构的设计与优化已有很多研究成果,这里不赘述,但通过计算得到的设计结果却是梯度材料制备所要求的。

### 3) 颗粒排列工艺<sup>[43]</sup>

颗粒排列法分为干式和湿式两种。干式颗粒排列在组成控制上准确方便, 容易上手, 但只能做到组成梯度呈台阶式变化。湿式颗粒排列主要指悬浊液的喷射颗粒排列, 组分可实现连续变化, 结构精细, 但组分控制难度大, 重复性差。在干式颗粒排列中根据不同烧结法又可分为两种工艺: 一是热压烧结, 二是常压烧结和热等静压烧结。这两种干式排列及整个工艺见图 8-17。两种方法的原料混合、填充操作都相同。只是热压烧结时是将颗粒直接排列在石墨模具内, 排列好之后直接热压成材料; 另一种路线则是在金属模具内进行颗粒排列并预压成型, 之后分别进行真空封装和冷等静压成型(CIP), 最后进行烧结或经热等静压(HIP)再常压烧结。图 8-18 是湿式颗粒排列装置示意。如图所示, 由

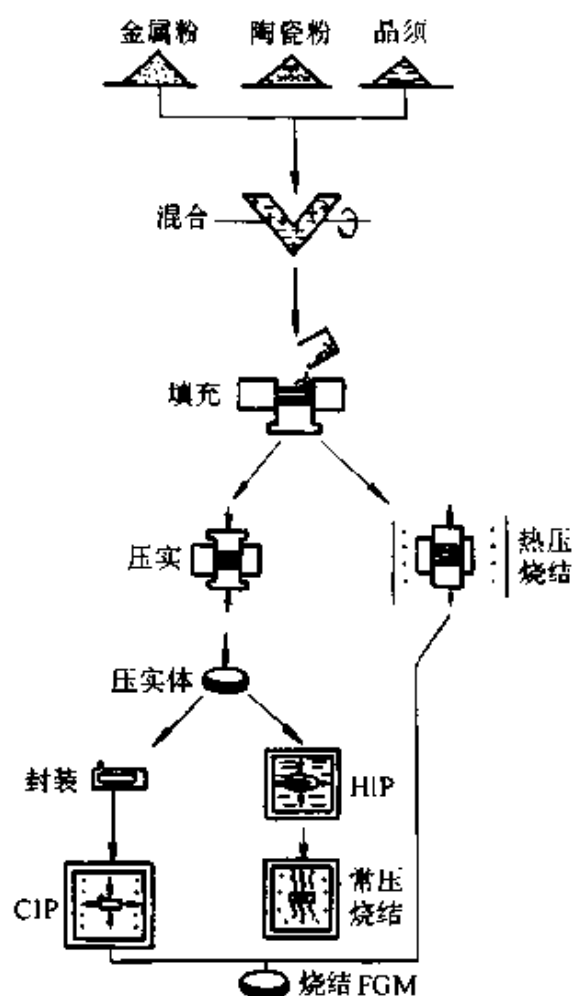


图 8-17 梯度功能材料的颗粒排列法制备工艺

计算机控制的给料程序控制微型泵 8 动作, 分别定量向混合器内注入各原料的悬浊液, 在可以调温、控温的颗粒排列腔体内进行组成连续分布的排列(腔体内的温度调节与控制是为了使溶剂在颗粒排列的同时被蒸发除去, 试样下部的加热器 4 用于颗粒排列体的干燥)。在进行颗粒湿式排列时, 为保证悬浮液的形成、梯度组织形成的精度以及可观的排列速度, 合理选择原料粒度是关键。表 8-5 是 PSZ/不锈钢体系用上述装置排列时颗粒的相关参数。

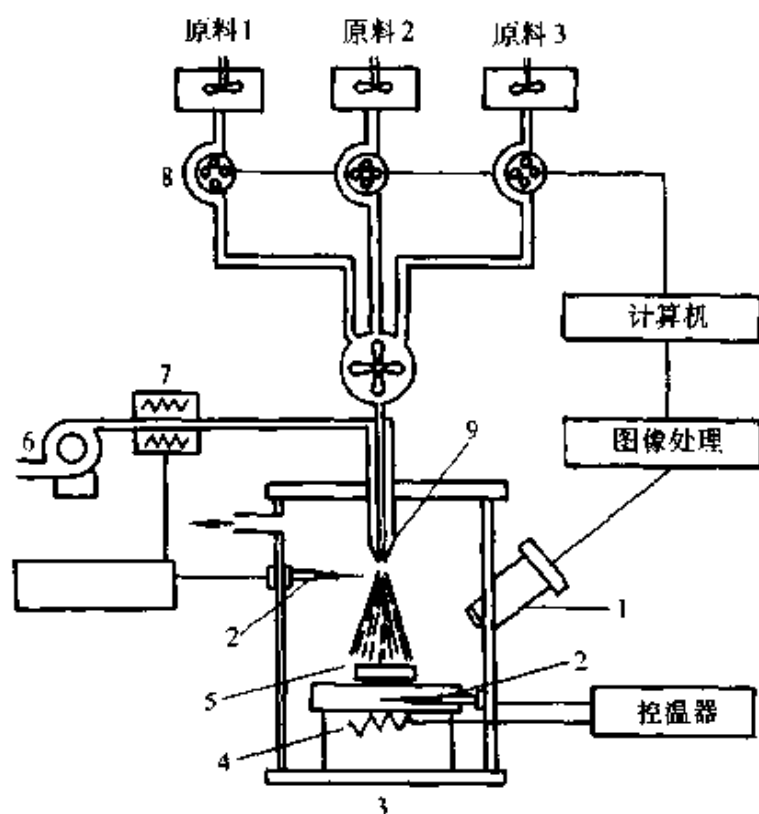


图 8-18 湿式颗粒排列装置示意图

1—相机 2—温度传感器 3—积层腔 4—加热器  
5—样品 6—鼓风机 7—加热器 8—罗茨泵 9—喷头

表 8-5 湿式颗粒排列的相关参数

相关参数	数 值
堆积速度	约 $7 \mu\text{m}/\text{min}$
梯度组织控制精度范围	$0.1 \mu\text{m} \sim 0.3 \mu\text{m}$ (相当于混合悬浊液二次粒子尺寸, 原料粉末为 $0.05 \mu\text{m} \sim 0.1 \mu\text{m}$ ) 几微米—几十微米 (原料粉末为几微米—十几微米)
梯度层厚度	$100 \mu\text{m} \sim 1 \text{ mm}$ (使用超微粉、几微米的粉末) $1 \text{ mm} \sim 10 \text{ mm}$ (使用几微米—几十微米的粉末)
梯度层形成时间	$30 \text{ min} \sim 150 \text{ min}$

#### 4) 烧结与结构控制

梯度材料的烧结是一个重要环节。由于梯度成型坯体在烧结时无外力约束，常压烧结极易产生翘曲、开裂(上、下、侧面)。因此，除必须保证整体致密外，其烧结行为的调整与控制非常关键。烧结行为的调整与控制内容包括：①烧结开始温度要一致；②升温过程中烧结收缩速度要协调；③各梯度层的总烧结收缩量要平衡。例如，在常压烧结PSZ(含摩尔分数为3%  $Y_2O_3$  的预合金粉)/Mo系梯度材料时，不同原料粉末的使用效果就完全不同。图8-19是使用不同原料时烧结平衡情况的比较。当陶瓷相使用  $ZrO_2$  和  $Y_2O_3$  的混合粉时，各梯度层的

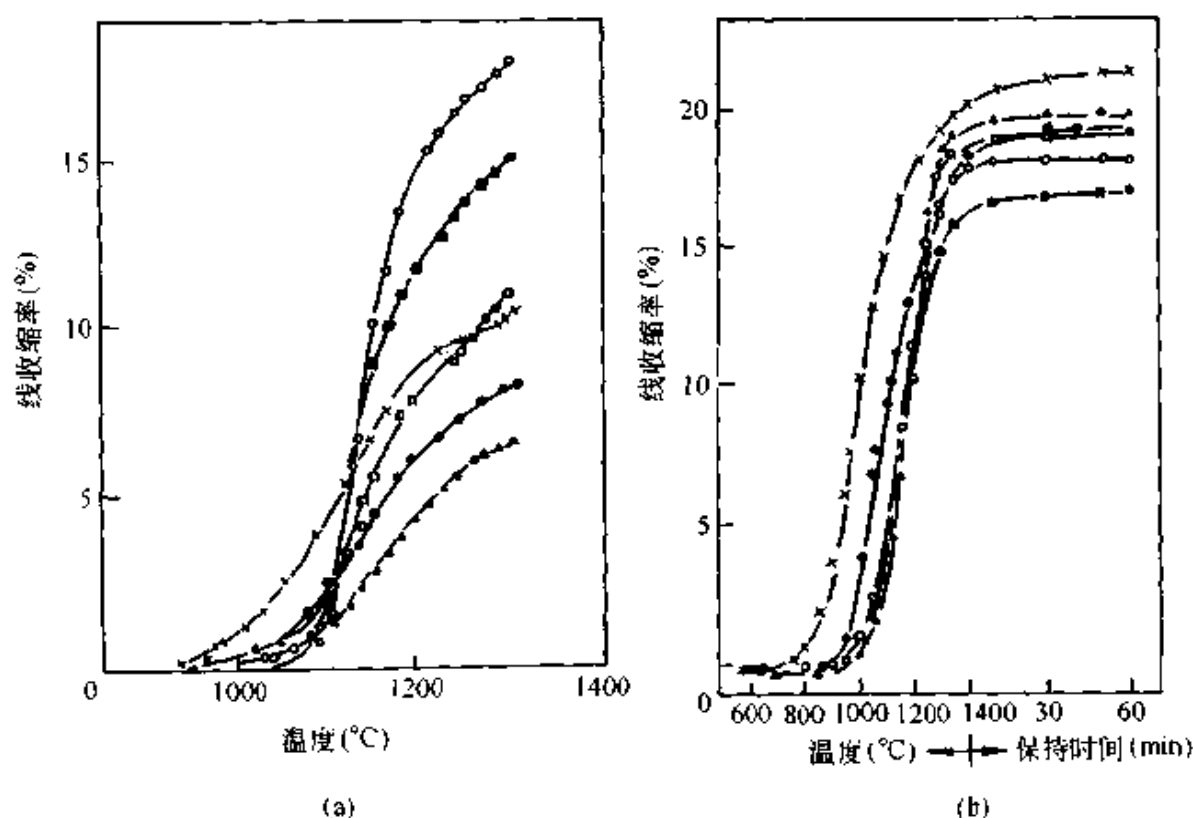


图 8-19 氧化锆-钼混合粉末的烧结行为及不同粉末状态的影响

(a) 使用  $ZrO_2$ - $Y_2O_3$  混合粉

○  $ZrO_2$       ●  $ZrO_2$ /Mo = 40/60  
 ■  $ZrO_2$ /Mo = 80/20    ▲  $ZrO_2$ /Mo = 20/80  
 □  $ZrO_2$ /Mo = 60/40    × Mo

(b) 使用 PSZ 合金粉

× Mo      ○ Mo-60% PSZ  
 ● Mo-20% PSZ    □ Mo-80% PSZ  
 □ Mo-40% PSZ    ▲ PSZ

开始收缩温度、烧结收缩速度以及总的线收缩率相互差别很大，如图

(a)所示,得不到健全的梯度材料。而使用PSZ时,上述三者均比较平衡,如图(b)所示,就得到了无宏观缺陷的PSZ/Mo系梯度材料。对于加压烧结来说,形变问题要小一些,但因为金属与陶瓷熔点差别很大,烧结温度也不同,所以要在同一条件下既保证金属相不熔流损失又要使陶瓷相致密,非常困难。这种情况下通常使用的方法有两种:①用超微细的活性陶瓷粉;②引入微量添加剂。在进行TiC/Ni<sub>3</sub>Al系梯度材料制备时,由于TiC的烧结温度在2 073 K左右,1 573 K时根本不可能致密;但是在TiC粉末中引入极少量微细的Cr<sub>3</sub>C<sub>2</sub>之后,在1 573 K时就得到了整体致密的TiC/Ni<sub>3</sub>Al系梯度材料<sup>[44]</sup>。关于梯度材料的烧结还有一些特殊手段,例如,激光温度梯度烧结、放电等离子热压烧结等等,这里不再介绍。

#### 8.4.3.4 自蔓延快速加压(SHS/QP)梯度复合技术

用自蔓延技术制备具有块体特性的梯度材料时,由于物相的组成、熔点、烧结致密化温度都相对试样位置呈梯度变化,所以必须配合以特殊的加压技术,尤其是加压的时机和加压速度。

用SHS+QP制备梯度材料时,前面的一些程序,如粉末选取与准备,添加剂的引入、混合、预成型,梯度组成的填充等,基本上与颗粒排列技术类同,不同之处在于烧结与加压。当填充的梯度粉体层被点火反应时,标志烧结开始,随后反应体系经历一个迅速升温阶段,烧结迅速进行,在适当时机快速加压,加压之后仍然有继续烧结的过程。加压操作中最大的难点在于加压的时机。加压过早,或者反应不完全或者发生液相(如金属相)流失;加压过晚,则材料不能致密,尤其是高熔点相(如陶瓷相)。一般,SHS反应的传播速度被定义为燃烧温度的函数,而支配燃烧温度的参数又有很多,诸如目的产物的生成焓和比热,原料粉的粒径、粒度分布和混合状态,预成型体密度和燃烧反应时的环境温度、气氛及压力等等。也就是说,影响SHS反应传播速度的因素很复杂,理想的情况是以燃烧波到达反应物终边界处的温度为监控参数,当感知这一参数时立即加压。但是,反应温度太高,往往超过2 273 K,很难检测到燃烧波到达终边界时的温度。因此,多以点火燃烧反应开始后的某一时间为监控参数。这样虽然方便,然而这一时间的确定却很困难,必须通过系列试验,即



对各组成比的混合物料进行反复点火、加压和显微结构观察才能最终确定。图 8-20 是用强磁场加压设备制备  $\text{TiB}_2/\text{Cu}$  系梯度材料的例子。预备实验的结果显示,当点火反应后 130 s 时加压是最佳的。利用图 8-20 所示的设备,在 130 s、120 MPa 下得到了以 Ti、Cu、B 粉为出发原料的致密的  $\text{TiB}_2/\text{Cu}$  系梯度材料。

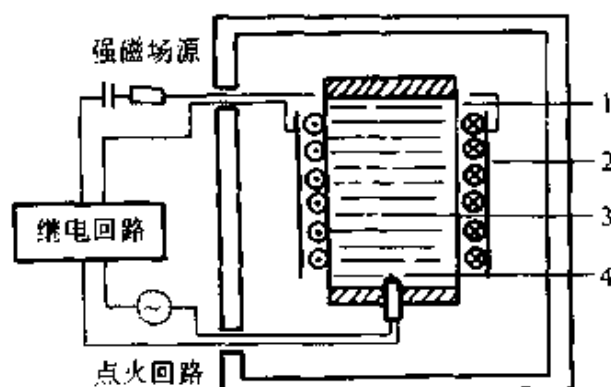


图 8-20 强磁场加压设备示意图

1—金属筒 2—螺线管线圈 3—原料粉 4—点火电极

#### 8.4.3.5 电解析出复合技术

电解析出(电镀)是将作为基体的电极浸入含有金属离子的电解质溶液中,通过电解使金属离子在阴极上还原析出的一种传统技术。电解质溶液可以是水溶液或熔融盐。将该方法用于制备梯度材料也是很有特色的。从原理上讲,通过有规律地改变电解液浓度和通电电流密度等参数可以使析出物的组成、性质沿析出物的厚度方向连续地变化,形成梯度结构。不仅实现不同金属间的组成、结构梯度,而且还可形成金属或合金向陶瓷过渡的连续变化组织。

以水溶液电解质为介质的电解析出技术应用比较多,特别是表面处理(耐蚀、耐磨、表面润滑、功能镀层等)行业。当用它来制备梯度镀层时,最重要的是如何在基体表面实现组分的变化。电解质中粒子的析出率遵循 Guglielmi 公式:

$$c/\alpha = ke^{l\eta}(c+m) \quad (8-12)$$

式中:  $\alpha$  是粒子析出率;  $c$  是电解液中的粒子浓度;  $\eta$  是过电压;  $k$ 、 $l$ 、 $m$  是由金属及电解液中粒子种类、复合方式所决定的常数。

由式(8-12)可知,粒子的析出率是电解液中粒子浓度以及电流密度(电流密度直接与过电压相关)的函数。无论是金属还是金属化合物

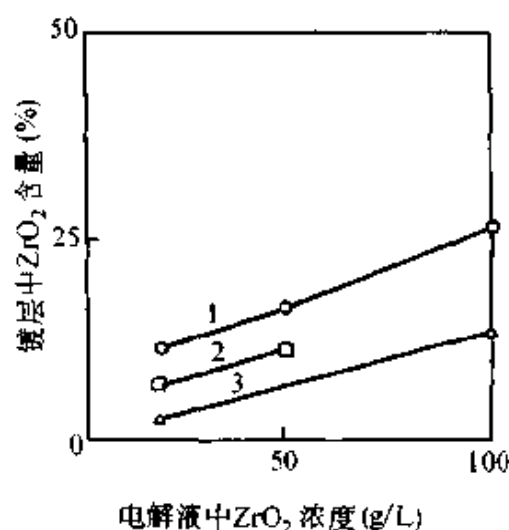


图 8-21 电镀条件与  $ZrO_2$  析出率关系

1—1 A/dm<sup>2</sup> 2—3 A/dm<sup>2</sup> 3—5 A/dm<sup>2</sup>

物都可以利用式(8-12),通过控制  $c$  和  $\eta$  两个参数,得到梯度组成结构。表 8-6 是用电解析出技术合成  $Ni/ZrO_2$  镀层时的电解液成分和电镀条件。电解液  $ZrO_2$  浓度从 0 ~ 100 g/L, 电流密度从 1 A/dm<sup>2</sup> ~ 5 A/dm<sup>2</sup> 变化(使用流动槽,阴极和电镀液间的相对速度为 1 m/s),就得到了如图 8-21 所示的  $ZrO_2$  的析出率与电镀液中  $ZrO_2$  浓度及电流密度间的关系。由图可知,电镀液中  $ZrO_2$

的浓度越高,电流密度越低, $ZrO_2$  析出越快。

表 8-6  $Ni/ZrO_2$  梯度层的溶液成分与电解条件

电解质 溶液成分	氨基磷酸镍(g/L)	500
	硼酸(g/L)	30
电 镀 条 件	浴温(℃)	50
	pH	3.5
	$ZrO_2$ 粒径( $\mu m$ )	1~2
	电流密度(A/dm <sup>2</sup> )	1~5
	$ZrO_2$ 浓度(g/L)	0~100

以熔融电解液为介质的电解析出技术,多用于金属表面的耐热金属化合物镀层。通常耐热金属化合物对电化学比较迟钝,除铬之外,其他耐热金属如钼、钨等几乎不能在水电解质溶液中析出,必须在熔融电解质的高温下才行。另外,高温下还可以得到致密电镀层,所以,在这种特殊场合就使用电熔融电解技术。随之而来的是对设备条件的(包括材料质量和控制技术等)要求更高。

#### 8.4.3.6 等离子熔射复合技术<sup>[45]</sup>

等离子熔射制备梯度涂层膜,从设备特点和成膜的性能考虑有两种主要方法:一是常压双枪式等离子熔射,另一是减压等离子熔射。

等离子熔射是利用各种等离子体(如 Ar、H<sub>2</sub>、N<sub>2</sub> 等)的发生来获得高温,使物料(金属、陶瓷等)在从等离子枪内射出并通过等离子焰时被熔融或部分熔融(有极少部分气化),最终在基体上成膜的一种表面保护加工技术。在等离子熔射技术中,等离子枪分单枪式和双枪式。单枪式是将涂层用的粉末(一般为混合粉末)同时从一个枪口喷出,经过等离子焰之后射向基体。但是,不同的粉末(如金属粉和陶瓷粉)有不同的密度、形状、大小及不同的熔融温度和条件等,当用同一个等离子枪熔射时,会产生金属与陶瓷的层分离,形成三明治状的夹层结构,得不到理想的梯度组织。因此,在用等离子熔射技术制备梯度涂层时,多采用双枪式等离子熔射设备,见图 8-22 的示意图( $L$  为熔

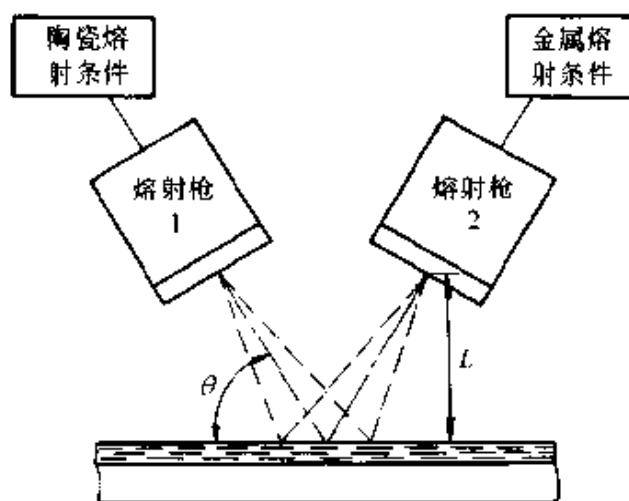


图 8-22 双枪式等离子熔射原理图

射距离,  $\theta$  为熔射角度)。熔射枪 1、2 对称于基体的面法线, 并与基体成相同高度和角度, 置于基体上方。对于不同物质的粉料以及同种物质但性状不同的粉末, 可以分别通过枪的控制系统(包括功率、气体流量、等离子体类型)实现最佳状态的熔射成膜, 而膜的梯度组成则由调整两个枪的相对送粉量及它们各自的送粉速度来实现。在利用双枪

式等离子设备进行熔射梯度涂层时，注意两个枪的中心轴线要严格交汇于被涂基体表面的中心。另外，由于两个枪同时交汇熔射，会产生两束等离子焰温度场、流速场的干涉，进而导致不同喷射粒子间的碰撞，使喷射粒子原来的飞行路径发生偏移，最后影响到喷涂质量和组成分布。研究结果表明，对于不同物系的双枪熔射，可以通过调整各枪的工作电流、气体流量，找到最佳的熔射条件，避免不同粒子间的相互影响，实现两枪的独自熔射。

常压熔射技术的缺点是，在大气中熔射时会发生不同程度的氧化以及涂层组织的致密度不高等问题。对于一些有高品质要求的涂层，例如航天、航空领域中的引擎零部件的超合金涂层，要求涂层既不氧化又有很高致密度时，一般使用减压等离子体熔射法。减压等离子体熔射技术的特点是，涂层在抽空减压腔内进行，可以很大程度上避免氧化。但是由于设备复杂及控制难度方面的原因，减压等离子熔射多采用单枪方式。这种情况下，主要是依靠送粉器以及调整不同粉末在入口部位和在等离子焰中的滞留时间来获得理想的梯度涂层。所以，用于减压等离子涂层的熔射设备必须配备专用、高控制精度的送粉器；对原料粉末的粒度大小、粒度分布及流动性能等都有较严格的要求；另外，送粉角度和速度、熔射腔体的内压以及基板的温度等都要精确控制。

还有一些梯度复合方法，如薄膜叠层法、共沉降法、离心成型法和纤维排列法等也在梯度材料的制备技术中发挥着重要作用，可参看本章参考文献。

## 8.5 其他复合新技术

除了上述复合新技术以外，还有仿生技术、凝胶浇注技术(gel-casting)、微波合成与烧结技术、分子自组装技术和超分子复合技术等等，这里不再一一赘述。下面简单地介绍获得“有序高级结构分子聚集体”的复合新技术，即分子自组装技术和超分子复合技术。

### 8.5.1 分子自组装技术

分子自组装(self-assembling of molecule)技术是通过有机物或聚合物分子以一定的结合方式在特定的基片上自行组装而获得具有特殊性能材料的技术。有机物分子或聚合物分子与基片之间以及这些分子之间的作用力,可以是化学键、氢键或静电引力。巧妙地利用这种作用力在一定条件下能得到单层、双层或多层自组装薄膜材料。

80年代初开始了分子自组装薄膜材料的研究。近几年来,靠静电引力结合的多层自组装材料引起了人们极大的关注。美国 Claus 等人以单晶硅、石英、光学玻璃等为基片,用合适的交联剂使基片的一个面带正电荷,然后将基片交替置于带不同电价的聚合物水溶液中,通过静电引力使聚合物分子逐层组装起来。若将无机纳米粒子分散在其中一种聚合物中,就可获得均匀分散的有机-无机自组装材料。其制备过程如图 8-23 所示。

用此技术制备自组装薄膜材料具有如下优点:

- (1) 由于材料是以分子尺寸逐层组装而成,故材料的厚度可精确控制到分子尺寸,这是其他任何方法都无法实现的。
- (2) 无机纳米粒子在材料中可以呈高密度的均匀分散状态。
- (3) 静电吸引过程是一个非常快的过程,若选择合适的条件,每组装一层所需要的时间不超过 10 s。
- (4) 组装材料与基体结合非常牢固,甚至超过基体材料自身。
- (5) 设备简单,操作方便,成本低。

Claus 等人用(N-2-胺己基-3-胺丙基)三甲基硅烷使其基片硅烷化而带正电,选用聚酰胺酸盐(带负电荷)和氯化聚二烯丙基甲基胺(带正电荷)作为自组装的聚合物,使  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  纳米粒子高度分散并稳定存在于后者之中,采用图 8-23 所示的方法即制成聚合物/ $\text{Fe}_3\text{O}_4$  纳米粒子自组装薄膜材料<sup>[46,47]</sup>。用类似的方法,他们还制成了聚合物/ $\text{TiO}_2$  纳米粒子自组装材料。这些材料在信息储存、磁流体、磁分离以及光学器件等方面具有重要的潜在应用前景。

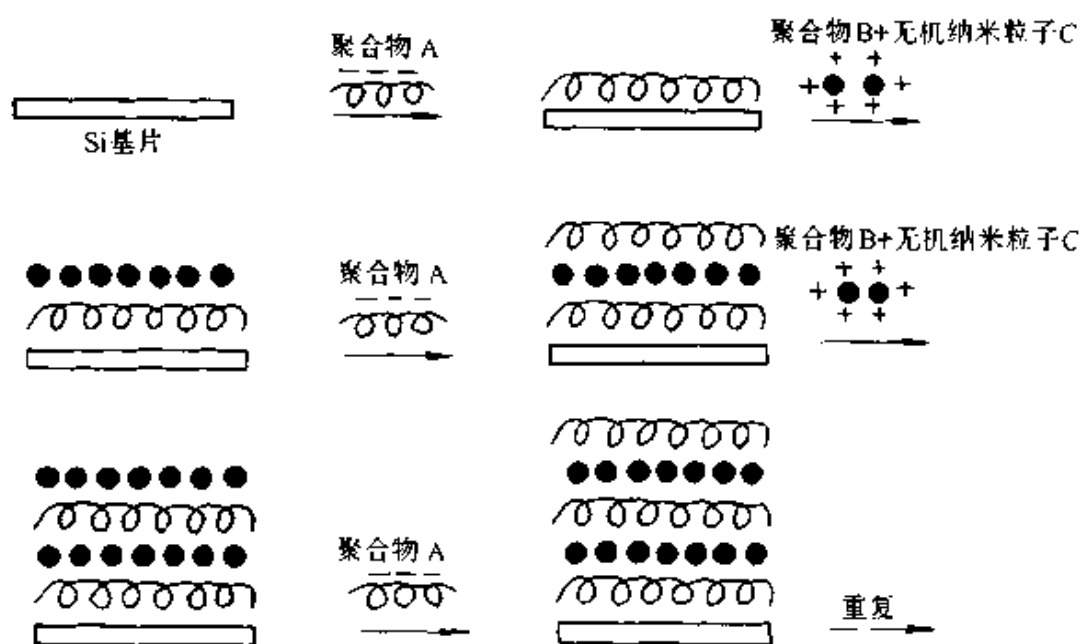


图 8-23 自组装材料制备过程示意图

### 8.5.2 超分子复合技术

最近 10 年功能超分子材料引起了人们极大的关注<sup>[48~50]</sup>。超分子主要由有机物分子构成或由有机物分子与无机物分子(原子或离子)共同构成。其形成的主要作用是靠氢键、芳香族化合物的  $\pi$  电子共轭, 甚至共价键。由于分子识别并进行有序的堆积而形成超分子, 从而可引起材料的电性能、光性能和其他许多性能的显著变化。

超分子材料制备的原理与自组装方法类似, 关键在选择合适的超分子构筑作用对和介质。例如, 酞菁或冠醚酞菁可于极性有机溶剂介质中在其轴向与含有孤对电子的氧原子或  $O^{2-}$  离子形成轴向配位键, 从而形成沿轴向排列的超分子结构。

由于这种结构的形成, 改变了超分子化合物的导电性能, 并使其电导在室温下随环境气体的浓度变化而发生有规律的变化, 因而可以作为传感器中的敏感材料。

## 参考文献

- 1 Kiss G. In situ composites; blends of isotropic polymers and thermotropic liquid crystalline polymers. *Polym Eng Sci*, 1987(27): 410
- 2 Joseph J R, et al. Growth morphology and reinforcement potential of low molecular weight crystals in amorphous polymeric matrices. *J Appl Polym Sci*, 1968, 12: 1151
- 3 Kiss G, et al. In situ polymerization in binary polymer/monomer mixtures: A novel route to polymeric composites. *J Appl Polym Sci*, 1981(26):2265
- 4 Whittenberger J D, et al. Estimation of crack closure stresses for in situ toughened silicon nitride with 8% scandia. *J Mater Sci*, 1990(25):35
- 5 Newkirk M S, Urhart A W, Zwicker H R, et al. Formation of lanxide ceramic composite materials. *J Mater Res*, 1986,1(1): 81
- 6 Koczak M, Premkumar M K. Emerging technologicis for the in-situ production of MMCs. *J Met*, 1993.(1):44
- 7 Hirai T, Goto T. Tailoring multiphase and composite ceramics. edited by Tressler R E, et al. Plenum Publishing Corp, 1986, 165
- 8 Lawley A, Apelian D. Spray forming of metal matrix composite. *Proc 2nd Int Conf. on Spray Forming*, Swansea, U. K., 1993, 267
- 9 Arzt E, Schulta L. New materials by mechanical alloying techniques. *Calw-Hirsau (FRG)*, 1989, 134
- 10 Choi S R, et al. Elevated temperature slow plastic deformation of NiAl-TiB<sub>2</sub> particulate composites at 1200 and 1300K. *J Am Ceram Soc*, 1992,75(6): 1508
- 11 Padture N P. In situtoughened silicon carbide. *J Am Ceram Soc*, 1994, 77(2): 519
- 12 Wang Y, et al. Thermodynamics for the preparation of SiC-C nano-composites by chemical vapour deposition. *J Mater Sci*, 1990, 25: 4607
- 13 Hillig W B. Making ceramic composites by melt infiltration. *Am Ceram Soc Bull*, 1994, 73(4): 56
- 14 Halverson D C ,et al. Processing and microstructural characterization of B<sub>4</sub>C-Al cermets. *Ceram Eng Sci Proc*, 1985, 6: 736
- 15 Travitzky N A , Claussen N. Microstructure and properties of metal infiltrated RBSN composites. *J Eur Ceram Soc*, 1992, 9: 61

- 16 Whitehead A J, Page T F. Fabrication and characterization of some novel reaction bonded silicon carbide materials. *J Mater Sci*, 1992, 27: 839
- 17 Hillig W B, et al. Application of fiber-reinforced polymer to rotating superconducting. *Am Ceram Soc Bull*, 1975, 54(12): 1054
- 18 Breval E, Johnson W B. Microstructure of platelet-reinforced ceramics prepared by the directed reaction of zirconium with boron carbide. *J Am Ceram Soc*, 1992, 75(8): 2139
- 19 Lee S K, Kim D H, Kim C H. Fabrication of  $\text{TiB}_2/\text{TiC}$  composites by the directional reaction of titanium with boron carbide. *J Mater Sci*, 1994, 29: 4125
- 20 Breslin M C, et al. Alumina/aluminum co-continuous ceramic composite materials produced by solid/liquid displacement reactions: processing kinetics and microstructures. *Ceram Eng Sci Proc*, 1994, (15): 104
- 21 Washburn M E, Coblenz W S. Reaction-formed ceramics. *Ceram Bull*, 1988, 67(2): 356
- 22 Paci M, et al. Compatibility of blends of poly(butylene terephthalate) and liquid crystal polymers: A DSC study. *Thermochim Acta*, 1988, 137(1): 105
- 23 Powlikowski G T, Dutta D, Weiss R A. Molecular composites and self-reinforced liquid crystalline polymer blends. *Annu Rev Mater Sci*, 1991, 21: 159
- 24 Shin S B, Chung I J. Speculation of interfacial adhesion and mechanical properties of blends of PBT and thermotropic polyester with flexible spacer groups. *Polym Eng Sci*, 1990, 30(1): 13
- 25 曾幸荣, 等. PANI/PVC 原位复合材料的制备及性能. *高分子材料科学与工程*, 1996, 12(5): 53
- 26 罗筱烈, 等. 新型聚合物互穿网络 PP/PnBA 的合成与表征. *高等学校化学学报*, 1994, 15(10): 1553
- 27 Kojima Y, Usuki A, et al. Synthesis of nylon 6-clay hybrid by montmorillonite intercalated with  $\epsilon$ -caprolactam. *J Polym Sci, Part A: Polym Chem*, 1993, 31: 983
- 28 Sugahara Y, Kuroda C, Kato C. The carbothermal reduction process of a montmorillonite-polyacrylonitrile intercalation compound. *J Mater Sci*, 1988, 23: 3572
- 29 马宗义, 毕敬, 等. 原位生长  $\text{TiB}_2$  增强 Al 复合材料的研究. *金属学报*, 1992, 28(29): B419



- 30 Merzhanov A G. History of new development in SHS. *J Mater Pro Tech*, 1996, 56: 440
- 31 Goldschmidt H. Process for producing higher temperature. *Z Electrochem.*, 1898, 4: 494
- 32 Merzhanov A G. Self-propagating high temperatures synthesis: twenty years of search and finding. In: *Combustion and Plasma*. edited by Munir Z A. New York: VCH Publisher, 1990
- 33 Millberg L S. The synthesis of ceramic powders. *J Met*, 1987, (8): 9
- 34 傅正义, 王皓, 王为民. 采用 SHS/QP 技术制备  $\text{TiC-xNi}$  金属陶瓷. *复合材料学报*, 1997, 14(2): 56
- 35 Odawara O. Metal-ceramic composite pipes produced by a centrifugal-thermit process. *Combustion and Plasma*, edited by Munir Z A, Holt J B. New York: VCH Publisher, 1990, 179
- 36 Kidin N I, Filimonov I A. A SHS process in an external electric field. *Inter J of SHS*, 1992, 1(4): 513
- 37 Jiang G J, Zhuang H R, Li W L, et al. Mechanisms of the combustion synthesis of aluminum nitride in high pressure nitrogen atmosphere(2). *J Mater Syn & Proc*, 1997, 7(1): 1
- 38 新野正之, 平井敏雄, 渡边龙三. 倾斜机能材料. *日本復合材料学会誌*, 1987, 13: 257
- 39 平井敏雄, 佐佐木真. 相分布制御. *セラミックス*, 1989, 24(10): 925
- 40 川奇亮, 渡边龙三. 倾斜组成制御した多层中间をもつ金属/セラミックス接合体にちける熱応力の有限要素解析. *日本金属学会誌*, 1987, 51: 525
- 41 张联盟, 唐新峰, 陈福义, 等.  $\text{MgO/Ni}$  系梯度功能材料的设计与制备. *硅酸盐学报*, 1993, 21(5): 406
- 42 张联盟, 涂溶, 袁润章.  $\text{Ni}_3\text{Al}$  对  $\text{TiC}$  的润湿性及  $\text{Mo}$  添加的影响. *复合材料学报*, 1995, 12(4): 22
- 43 川奇亮, 渡边龙三. 円盤状焼結傾斜機能材料の設計と作製. *粉体および粉末冶金*, 1990, 37: 253
- 44 Zhang L M, et al. Properties of  $\text{TiC-Ni}_3\text{Al}$  composites and structural optimization. *Materials Sci & Eng*, 1995, A203/1-2: 272
- 45 末踏科学技术协会编. 倾斜机能材料. 新日本印刷, 1993
- 46 Hou Z Z, Abbott N L, et al. Electroless gold as a substrate for self-assembled

- monolayers. *Langmuir*, 1998, 14: 3287
- 47 Liu Y, Wang A, Claus R O. Layer-by-layer electrostatic self-assembly of nanoscale  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  particles and polyimide precursor on silicon and silica surface. *App Phys Lett*, 1997, 71(16): 2265
  - 48 Whitesides G M, Mathias J P, et al. Molecular self-assembly and nanotechnology: A chemical strategy for the synthesis of nanostructures. *Science*, 1991, A203: 272
  - 49 Liu Y, Claus R O. Strong enhancement of optical absorbance from ionic self-assembled multilayer thin films of nanocluster Pt and polymer dye. *J App Phys*, 1999, 85(1): 1
  - 50 Cornelius F, et al. Functional supramolecular materials: Self-assembly of phthalocyanines and porphyrazines. *Chem Commun*, 1996, 2385

## 第9章 复合材料可靠性与无损评价

张佐光

### 9.1 复合材料可靠性问题

可靠性问题是当今人们很关心的问题。可靠性问题的提出,可以追溯到第二次世界大战。当时电子仪器特别是电子管不良,事故频出,影响了作战而提出来的。从1950年起就开始了提高电子仪器可靠性技术的研究。随着航空、航天、原子能、海洋等技术的大规模发展,对系统的可靠性问题更为重视。可靠性问题不仅在军用装备领域重要,而且在民用品领域同样重要。从60年代开始,美、日在民用品上就很重视可靠性问题。在21世纪科学技术会以更快速度发展,复合材料的作用将显得更加突出,要使复合材料得到更广泛的应用,其低成本的可靠性是一个需要解决的重要问题。

#### 9.1.1 可靠度描述

所谓可靠性,是指系统或者部件在给定的使用期间,在给定的环境条件下,能够顺利地完 成原设计性能的概率(或为能够正常工作的能力)。用概率作为定量尺度表达可靠性时,这个概率就称为可靠度<sup>[1]</sup>。

复合材料由于其材料、工艺、结构特点所定,它既是一种材料,也是一种结构。若把复合材料看成一种结构,如对称层压板(航空航天用复合材料常见的一种层压结构),这类层压板可简化为均质的各向异性板,其可靠度可由功能参数干涉理论的一般表达式给出<sup>[2]</sup>,即

$$R = P\{L < S\} \quad (9-1)$$

式中：\$R\$ 为可靠度，表示层压结构处于正常工作状态的概率；\$P\$ 为概率；\$L\$ 为广义应力，表示层压结构在工作过程中所受到的各种作用，如气动载荷、环境影响等；\$S\$ 为广义强度，表示层压结构在工作过程中抵抗上述广义应力而保持正常工作的能力。

因为 \$L\$、\$S\$ 都是随机变量，且认为是连续的，所以都各有其概率密度分布函数 \$f\_L\$ 和 \$f\_S\$。故可靠度 \$R\$ 又可写为

$$R = \int_{-\infty}^{\infty} f_L(L) \left[ \int_L^{\infty} f_S(S) dS \right] dL \quad (9-2)$$

另外，对于复合材料层压板结构来说，如果能推算出在结构上的载荷和结构强度分布，即分布形式、平均值和标准偏差等值，便可推算出该结构的可靠性数值。假如其结构强度与载荷分布在任何情况下都是正态分布（这是一种最简单的情况），并令 \$(\mu\_1, \sigma\_1)\$、\$(\mu\_2, \sigma\_2)\$ 分别为它的平均值和标准差，以强度与载荷的两种正态分布差的分布作为平均值 \$(\mu\_1 - \mu\_2)\$、方差 \$(\sigma\_1^2 + \sigma\_2^2)\$ 的正态分布，求出比载荷小的强度的概率，用 1 减去它所得到的值即为该结构可靠度的值。即结构可靠度 \$R\$ 可从下式求出：

$$R = 1 - \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \int_{k_r}^{\infty} e^{-\frac{t^2}{2}} dt \quad (9-3)$$

$$k_r = \frac{\mu_1 - \mu_2}{\sqrt{\sigma_1^2 + \sigma_2^2}} \quad (9-4)$$

式中 \$t\$ 为时间。

对于用作飞机构件的复合材料来说，可靠性要求则更高。如果将复合材料或其构件在所规定的环境条件下、规定的时间内丧失规定功能的概率用 \$F\$ 表示，则复合材料或其构件的可靠度又可表示为

$$R = 1 - F$$

复合材料的许用应力则表示为<sup>[3]</sup>

$$\text{许用应力} = \text{材料平均强度} - K \times \text{标准差}$$

式中 \$K\$ 为标准差单位系数。

如果材料可靠度要求固定，则 \$K\$ 为定值。材料的许用应力不仅取

决于材料的平均强度,而且取决于强度的分散性。一般可知复合材料性能的分散性比金属材料大,则标准差大,材料的许用应力小。假如飞机部件的设计要求材料的可靠度为 0.999 99,则  $K$  为 4.26,见表 9-1。假定材料强度的离散系数为 0.15,则材料的许用应力只有 0.34。此许用应力只有材料平均强度的 34%。由此可见,材料性能的分散性与合理的使用材料存在着尖锐的矛盾。有效控制和提高材料的质量是关系到复合材料发展与应用及优越性发挥的关键。

表 9-1 材料可靠度  $R$  与标准差单位系数  $K$  的关系

$K$	0	1.0	1.23	1.65	2.0	2.33	3.0
$F$	0.50	0.16	0.10	0.05	0.023	0.01	0.001 3
$R$	0.50	0.84	0.90	0.95	0.977	0.99	0.998 7
$K$	3.09	3.72	4.0	4.26	4.75	5.0	5.20
$F$	0.001	0.000 1	0.000 03	0.000 01	0.000 001	0.000 000 3	0.000 000 1
$R$	0.999 9	0.999 9	0.999 97	0.999 99	0.999 999	0.999 999 7	0.999 999 9

### 9.1.2 复合材料可靠性控制的复杂性

与其他材料相比,提高复合材料可靠性的难度和复杂性显而易见,这是复合材料自身特点所决定的。可以从三个方面简单分析。

#### 1) 组分材料的多重性

复合材料是由增强体与基体构成,除了增强体与基体的相对含量和结合情况对复合材料的性能有影响外,增强体与基体本身的性能对复合材料更有直接影响。特别是树脂基复合材料,其基体由树脂、固化剂、增韧剂和其他添加剂组成,它们之间相对含量及自身的性能对复合材料也会产生直接的影响。而树脂又是合成得到的,合成树脂原料的性质及配比等对复合材料性能会有影响。因此要提高复合材料的可靠性,必须从构成复合材料的组元材料的质量控制开始。

#### 2) 材料—结构工艺的同步性

复合材料特别是树脂基复合材料,往往在材料成型的同时产品结构也成型。工艺过程中的每一步,如配胶工艺、预浸工艺、铺贴工艺、封装工艺、固化工艺等,都会直接影响复合材料的产品性能。金

属基复合材料也是如此，在制备过程中，增强纤维在金属基体中的分布状况和纤维与金属基体的浸润情况等都是在影响复合材料性能的工艺性因素。因此，要提高复合材料的可靠性，控制好复合材料成型工艺质量是至关重要的。

### 3) 材料结构的可设计性

复合材料的可设计性是复合材料的重要特点之一，也是复合材料结构优化的关键。对于连续纤维增强的复合材料来说，它的结构特征和力学特征都可能具有各向异性的性质。因此根据复合材料构件所使用的状态与环境条件，可设计出最佳的结构形式和选择最佳的承载方式。要实现合理设计或优化设计，提高复合材料结构的可靠性，掌握合理的设计和分析方法，积累必不可少的基础数据是非常重要的。

复合材料可靠性包括材料可靠性和结构可靠性两大部分。前者是后者的基础。本章重点是从材料工艺的角度，对如何提高复合材料可靠性问题作简要叙述。

## 9.1.3 复合材料可靠性存在的问题

要致力于提高复合材料的可靠性，首先应该了解复合材料可靠性存在的问题。从目前来看，复合材料可靠性存在下列几个问题。

### 1) 材料特性知识的缺乏

对复合材料许多特性，目前仍然没有完整的理论系统能完全合理地给予解释和预测。许多情况还是依靠实验摸索的经验性方式，一方面由于复合材料毕竟是一类相对新的材料，另一方面也是由复合材料本身的复杂性(多组分、多相的非均质)所决定。尽管计算机在复合材料的性能预测中起到一定的作用，但因缺少基础性数据，这种预测的准确性是有限的。由于缺乏对复合材料特性的系统了解，以至很难从理论上对其可靠性给出准确的评价。

### 2) 材料性能的分散性

原材料性能的不均一会导致复合材料性能的分散。由于复合材料组分复杂，工业化生产难免给材料的性能带来不均性。复合材料由于其本身“复合”的特征，其性能不仅与各组分材料有关，而且在很大程度

上还有赖于各组分材料的复合情况。有时即使采用完全相同性能的原材料和制备工艺,两次所得的复合材料的性能也会表现出很大差异。

### 3) 制备工艺的不稳定性

目前在很多情况下,复合材料的制备还不能实现大规模机械化和自动化生产,仍采取手工操作,重复性差,使得复合材料性能的分散性加大。

### 4) 试验方法的不完善

复合材料作为一类新材料,某些性能仍没有合适的方法、标准来检测或判定。在已建立的方法标准中,试件的性能还很难反映复合材料实际构件的性能。通过标准化的无损检测来客观地评价复合材料的可靠性,依然有许多工作要做。

### 5) 统计数据不足

复合材料与传统的金属材料相比,各种性能的统计数据远远不足。尽管有不少学者为了研究复合材料的性能变化规律,从材料的角度按照标准的方法测试出很多性能,建立了不少数据库,但是这些数据多数为典型值,对于满足可靠性要求的统计数据可能不确切。特别是对于实际结构的复合材料来说,载荷、环境、形状尺寸以及表面状态等往往并不相同,更要求有充分的统计数据。

### 6) 对复合材料性能随时间变化的规律和知识掌握不够

材料的可靠性应是在给定的使用期间顺利完成原设计性能的概率。复合材料的性能随时间都会发生变化。特别是热塑性树脂基复合材料,其基体的时间效应与温度效应极为敏感。许多研究者在这方面进行了大量工作,但仍有不少机理性的问题尚未解决。另外,复合材料在各种环境条件下随时间的推移所积累的性能数据还很有限,这也是复合材料可靠性评价存在的一个重要问题

### 7) 其他问题

例如,从试件获得的特性用于实际构件的修正方法问题;材料性能的分析方法与综合评价问题;材料的优化应用问题;材料失效的合理判据问题;新材料的信息与数据更为不足的问题等。

因此,要提高复合材料的可靠性,就必须加强试验,加强研究,

以不断地解决上述问题。实际上，复合材料的可靠性包括三大方面的内容：①复合材料的性能稳定性，包括组分材料的性能均一性和复合工艺对性能分散性的影响；②复合材料的耐久性，包括复合材料在湿热等环境条件下的使用寿命；③复合材料在突发(异常)状态下的许用值(或称容限值)。这里包括无损检测与合理评价。

## 9.2 从组分材料入手提高复合材料可靠性

本节主要讨论组分材料对复合材料性能稳定性的影响。因为复合材料的性能稳定性直接关系到复合材料的可靠性。

### 9.2.1 复合材料性能的分散性

从力学性能来看，通常情况下，复合材料性能的分散性远大于金属材料。同时普遍认为，复合材料性能数据的概率分布形式是双参数 Weibull 分布。用概率密度函数形式给出的双参数 Weibull 分布为

$$f(x, \alpha, \beta) = \frac{\alpha}{\beta} \left(\frac{x}{\beta}\right)^{\alpha-1} e^{-(x/\beta)^\alpha} \quad (9-5)$$

式中： $x$  为随机变量； $\alpha$  为形状参数； $\beta$  为尺度参数（或特征值）。而分布母体的平均值  $\mu$ 、标准差  $\sigma$  和变异系数  $C.V$  可用  $\alpha$ 、 $\beta$  表示，即

$$\mu = \beta \Gamma\left(\frac{\alpha+1}{\alpha}\right) \quad (9-6)$$

$$\sigma = \beta \sqrt{\Gamma\left(\frac{\alpha+2}{\alpha}\right) - \Gamma^2\left(\frac{\alpha+1}{\alpha}\right)} \quad (9-7)$$

$$C.V = \frac{\beta \sqrt{\Gamma\left(\frac{\alpha+2}{\alpha}\right) - \Gamma^2\left(\frac{\alpha+1}{\alpha}\right)}}{\Gamma\left(\frac{\alpha+1}{\alpha}\right)} \quad (9-8)$$

其中  $\Gamma(x) = \int_0^\infty e^{-t} t^{(x-1)} dt$

式中： $\Gamma(x)$  为伽玛函数。形状参数  $\alpha$  是一个非常重要的参数，它反映了复合材料数据分布的分散性。组分材料、复合工艺与试验环境等各种因素对复合材料性能分散性的影响也都是通过  $\alpha$  值来体现。 $\alpha$  值



越大,意味着分散性越小。

### 9.2.2 纤维拉伸强度的分散性

对结构复合材料而言,纤维是主要的承载者,纤维的质量将直接影响复合材料力学性能的稳定性,乃至影响复合材料的可靠性。纤维的质量主要是指纤维直径的均匀性和所含缺陷的概率,以及批次的重复性和纤维表面状态的同一性。这些质量问题通常是由纤维丝束强度的分散性反映出来。纤维拉伸强度的分布与纤维和所浸树脂体系的种类以及试件的测试长度等有关<sup>[4]</sup>。

#### 1) 试件的测试长度对丝束强度分布的影响

不同测试长度的 648MEA 环氧树脂/碳纤维复合丝强度概率分布参数见表 9-2。

表 9-2 不同测试长度的 648MEA/T-300 型碳纤维复合丝强度分布参数

统计参数 \ 测试长度 (mm)	200	130	95	60
正态分布平均值	1 945	2 337	2 374	2 401
正态分布标准差	456	348	532	429
Weibull 分布形状参数	4.77	6.65	3.77	5.39
Weibull 分布尺度参数	2 039	2 489	2 513	2 589

随着试件测试长度减小,正态分布平均值增加,Weibull 分布尺度参数也递增,但正态分布标准差和 Weibull 分布形状参数的变化没有明显的规律性。因此当将纤维统计性能用于复合材料性能分析时,应注意其使用条件。

#### 2) 丝束拉伸强度的统计分析

采用柯尔莫哥洛夫检验法及逐点比较法,定量比较浸渍三种不同树脂体系的碳纤维复合丝束拉伸强度分布  $F(x)$  与由线性回归得出的丝束强度 Weibull 分布  $W(x)$  和正态分布  $G(x)$  的偏离。统计量

$$D_n = \max |F(x_i) - W(x_i)| \quad (9-9)$$

$$i = 1 \sim 70$$

或

$$D_n = \max_{i=1 \sim 70} |F(x_i) - G(x_i)| \quad (9-10)$$

若某实验的统计量  $D > D_n$ ，则接受用  $W(x)$  或  $G(x)$  对  $F(x)$  的描述，反之则不能用  $G(x)$  或  $W(x)$  对  $F(x)$  描述。柯尔莫哥洛夫检验表明，在 95% 置信度下正态分布和 Weibull 分布均可用来描述浸胶丝束的强度分布。但更精确的逐点比较表明， $W(x)$  和  $G(x)$  与  $F(x)$  的偏离程度是不同的。表 9-3 示出各种树脂基体的复合丝束拉伸强度概率分布特征。

表 9-3 浸胶复合丝束拉伸强度概率分布特征

纤维	标距长度 (mm)	基体树脂牌号		
		648MEA	LWR	QY8911
SCF 上海碳纤维	130	W	W	W
	200	W	W	W(G)
T300 碳纤维	130	G	G(W)	W(G)
	200	W(G)	W	W
Kevlar49 芳纶	130	G	G	W
	200	G	G	W
S2 玻璃纤维	130	G	G	G(W)
	200	G	G	W

注：此表由北京航空航天大学提供。W 表示用 Weibull 分布描述更精确；G 表示用正态分布描述更精确。

### 9.2.3 基体对复合材料性能稳定性的影响

基体在复合材料中的主要作用是粘接纤维、支撑纤维、传递载荷。复合材料的层间剪切性能、横向性能、耐温和耐湿性能和断裂韧性等几乎都取决于基体。而复合材料的电性能、耐腐蚀性能与破坏模

式等受基体的直接影响也很大。复合材料的界面也是复合材料中重要的部分之一。基体能否很好地浸润纤维、粘接纤维,以形成良好的界面结构,除了对上述复合材料的性能影响外,还对复合材料的其他重要力学性能几乎都有影响。提高复合材料的可靠性从组分材料入手,应控制以下参数:①纤维的均匀性,包括单丝间的直径均匀性和一根单丝不同长度上的直径均匀性,以及纤维内部组成与结构的均匀性;②纤维的缺陷分布,包括纤维的表面与内部缺陷的情况和束内所有单丝的损伤程度;③纤维表面状态,包括经表面处理后的污染情况;④基体各组分的质量参数稳定性与重复性;⑤基体各组分的配合和配比的正确性;⑥树脂体系的有效期,包括胶液的适用期和预浸料的使用期等。

### 9.3 从控制工艺质量入手提高复合材料可靠性

复合材料突出的特点是材料成型的同时构件也即成型。因此成型工艺将直接影响到复合材料构件的性能。所以,复合材料及其构件的可靠性与其制备工艺质量直接相关。复合材料的种类不同,制备工艺也不尽相同。本节主要以树脂基复合材料为例,讨论其成型工艺对复合材料性能的影响。

#### 9.3.1 影响复合材料性能的工艺因素及形成的缺陷

这里所指的工艺因素主要是指复合工艺因素。复合材料性能的不稳定性除了来自组分材料质量的波动外,很大程度上是由于复合工艺不当而导致的复合材料缺陷所造成的。

##### 1) 缺陷的形式

对预浸料热压成型的复合材料而言,其主要缺陷归纳为下面几种。

(1) 气泡,是复合材料中常见的一种缺陷。它由三方面原因造成:①树脂体系中含有可挥发的物质;②在铺层时带入气体;③有些树脂体系在固化反应中放出气体,如酚醛树脂体系等。研究结果表明,当孔隙率超过2%时,复合材料的静强度下降可达40%。由于这

种气泡缺陷出现的数量和分布随机性很大，难以掌握其规律性，因此增大了复合材料性能的分散性。

(2) 脱粘，是指树脂基体从增强纤维表面脱开的现象，是树脂基体与纤维粘接不牢所造成的。纤维对树脂的吸附性差，或树脂对纤维的浸润性差，纤维表面被污染或纤维表面处理效果差等，都是“脱粘”缺陷产生的原因。

(3) 分层，是指复合材料铺层之间分离的现象。脱粘和分层是复合材料中较为严重的缺陷，对复合材料的许多性能影响非常大。

(4) 杂质，是被无意地掺杂在复合材料中的夹杂、粗尘埃等一类异物。当复合材料承载时，会在这种异物处产生应力集中或裂纹源，从而影响复合材料的力学性能。这种杂质的存在还严重影响复合材料的电性能，使复合材料电性能的分散性增大。

(5) 树脂的偏差，是由于固化工艺控制不当而出现富树脂和贫树脂的现象。如果树脂含量的偏差过大，对复合材料性能影响会非常明显。

(6) 纤维的偏差，主要是指由于铺贴工艺和固化工艺所引起纤维未能按设计要求排列的现象。这种随机的“偏差”现象，直接造成复合材料性能的波动。

(7) 疏松，是由于固化工艺不当而造成复合材料不密实的一种缺陷，对复合材料性能的影响也很大。

(8) 其他缺陷，指针孔、固化不均匀、树脂和纤维界面不佳等缺陷。这些也是造成复合材料性能分散的重要因素。

## 2) 形成缺陷的工艺因素与对其控制

上述缺陷的出现主要源于成型工艺和固化工艺不当。控制工艺过程中造成缺陷的工艺因素，保证工艺质量，是提高复合材料可靠性的关键。

(1) 胶液配制问题。如果各组分称量不准或配制次序不当，或组分间混合不均匀，或胶液超过适用期均会直接影响固化物性能。

(2) 预浸料制备过程中的纤维张力、胶液浓度、浸胶速度是影响预浸料质量的重要参数。应严格控制预浸料的单位面积的纤维含量、

厚度、树脂含量、挥发物含量、使用期等。

(3) 铺层问题, 应该严格按设计的铺层角度、层数与铺层次序在洁净的场所进行铺层, 否则容易出现纤维铺层错误和夹渣现象。

(4) 温度的影响, 主要表现在三个方面, 即①固化温度的高低; ②温度分布是否均匀; ③升温速率是否适当。

(5) 压力的影响, 主要表现在压力的大小和加压时机。

(6) 时间的影响, 主要表现在恒温恒压时间的长短。固化温度一定, 固化时间若太短, 则会导致欠固化。另外升温速率和加压时机都反映了时间的影响。

实际上, 如果后加工工艺不妥也会引起复合材料不少缺陷。如在加工过程中, 由工具或尖锐物体对复合材料造成表面划伤或凹陷等, 也会导致复合材料性能下降。因此, 上述工艺因素必须严格控制, 保证其重复性。

### 9.3.2 固化工艺实时监控

所谓固化工艺实时监控, 是指在复合材料固化过程中, 实现对树脂体系的固化反应过程的现场跟踪, 并以此获得最佳的加压条件与固化温度, 从而保证工艺质量的一种技术。它可有效地避免复合材料富树脂与贫树脂、欠固化与过固化和固化不均匀等缺陷的出现, 从而提高复合材料质量的可靠性。换言之, 固化工艺实时监控是工艺上提高复合材料可靠性的重要措施之一。

固化工艺实时监控的基本原理是, 利用特制的传感器并把它放置在被固化的复合材料铺层中, 通过传感器测出固化过程中树脂体系某些性能的变化情况, 如温度、粘度、模量、官能团浓度及电性能等, 并把这些性能的变化情况转换成数字信号输入到计算机, 与固化模型不断地比较, 两者之差作为输入信号输入到执行单元, 以此来控制和调节固化温度与固化压力等工艺参数。这样形成的“智能”回路可实现对固化过程连续自动控制, 以保证复合材料的质量。因所用传感器不同, 而有热电偶传感监控法、介电传感监控法和光纤传感监控法等。目前工程上用得比较多的是动态介电监控法, 但光纤传感监控法

发展很快。

### 1) 动态介电监控法

动态介电监控的工作原理是利用特制电极作为传感器, 将其放置在待固化的复合材料的上下表面(透射式)或复合材料中不同部位(反射式), 测量复合材料在固化过程中因粘度变化而引起的介电性能变化。复合材料中的树脂体系在外加交变电场下进行固化反应时, 偶极矩取向排列将引起树脂体系的介电常数的变化, 极性基团旋转运动时的滞后将引起损耗角正切等的变化。这些变化实际上反映了树脂固化体系发生交联反应时粘度变化的特征, 是温度的函数。根据所测量的电性能变化的数据, 来选择合适的加压时间, 调节或控制固化温度。这样可有效保证复合材料及其构件压制密实、纤维含量合理、空隙含量最低。

### 2) 光纤传感监控法<sup>[5~7]</sup>

光纤传感监控的工作原理是利用特制的光导纤维作传感器, 剥掉一小段(3 cm~6 cm)包覆层, 并埋置在待固化的复合材料或其构件中以传递信号。用傅里叶转换红外光谱仪作光源向光导纤维输入波长为 $2.5\ \mu\text{m}\sim 50\ \mu\text{m}$ 的中红外光波, 红外光在纤维中以一定的角度靠包覆层的反射作用向前传播。当光传到包覆层被剥去的那一小段时, 起反射作用的不再是包覆层, 而是与光纤维接触的待固化复合材料, 这样便把复合材料在固化过程中所出现的变化随红外光波传递出来, 经信号转换后输入到傅里叶转换红外光谱仪中。红外光谱仪的测量结果是复合材料中材料化学成分官能团的红外吸收特征峰的定性定量分析图谱。固化中, 树脂体系中可反应的官能团的浓度发生变化, 这种变化与固化度有关。对于环氧树脂体系而言, 其交联反应的官能团是环氧基团, 通过测量树脂体系中的环氧基团浓度可以判定复合材料的固化度, 以此来控制加压时机和固化温度。光纤传感监控受其他因素影响较小, 准确可靠, 可实现较精确的工艺质量控制, 为了提高传感功能和降低成本, 目前又发展了多模光纤传感监控技术。

以上简要介绍了固化过程的监控技术。在复合材料的制备过程

中,固化是最重要的一环,固化过程往往是封闭的,只能通过固化工艺参数来控制。因此,凝胶点的测试、加压时机的选择和固化温度的确定是固化工艺中的三个关键参数。采用固化过程的实时监控,便能够实现凝胶点的精确测试、加压时机的准确选择和固化温度的正确确定。许多研究与应用表明,采用固化过程实时监控技术,可以大大降低固化物的空隙含量,最大限度减少固化不均匀、固化不当、树脂偏差等缺陷,降低复合材料性能的分散性,从而提高复合材料的可靠性。

### 9.3.3 RTM 工艺对复合材料质量可靠性的影响

为了降低复合材料成本,克服由于层间剪切引起的复合材料可靠性问题,近几年发展了液体成型(Liquid Composite Molding, LCM)织物复合材料<sup>[8~12]</sup>。RTM (Resin Transfer Molding)是 LCM 工艺织物复合材料中具有代表性并有很好的应用前景的一种先进复合材料成型工艺技术。它适于中批量制备薄壳状、复杂、整体性好、表面光洁、尺寸精度高的复合材料构件。因此以其作为实例来进行质量可靠性的分析。

#### 9.3.3.1 RTM 工艺过程与复合材料的质量可靠性

RTM 工艺过程是,先将预成型体铺放在模具中,再闭合模具,通过预留的注射口将带压树脂在一定的温度下注射到模腔中,而后树脂在流动中完成对纤维预成型体的浸润与渗透,当树脂充满模腔之后再维持一定的压力,在另一温度条件下固化成型,最后启模取出制件。RTM 的工艺过程决定了 RTM 织物复合材料性能主要受织物预成型体特性、树脂特性、注射压力、模具温度等的影响与制约。

##### 1) 织物预成型体特性对质量可靠性的影响

RTM 复合材料纤维预成型体的制备与铺放存在着波动性较大的因素。在该工艺中预成型体一般只是平面织物的干态组合,未经浸润,平面织物在制备时可能会发生纤维弯曲或屈曲、拉伸变形而形成皱折及空气流道,当然也会损伤纤维。前两种情形还可进一步导致形成 RTM 复合材料的局部富树脂区,同时极有可能因为空气流道的存

在形成气泡或干斑缺陷。

近来发展的三维编织和缝编复合材料增强技术,有效地提高了复合材料 Z 向的性能稳定性。但是在缝编时如果工艺不当,容易造成缝制过紧或损伤纤维,出现局部低渗透率的贫树脂区域,导致弯曲强度波动,从而影响复合材料质量。

## 2) 树脂基体特性对工艺过程质量控制的影响

当前国内外 RTM 工艺普遍采用的树脂体系有双马来酰亚胺、酚醛树脂、高性能环氧树脂等,其他树脂体系还有不饱和聚酯树脂、乙烯基树脂等。树脂的选择主要由目标复合材料的性能要求来决定,而从工艺角度考虑却是着重研究树脂体系特性对工艺过程质量控制的影响。

树脂体系特性在 RTM 工艺中主要是指低粘度特性、低挥发特性、低收缩率特性和高反应活性。但是当前常用的高性能树脂体系难以满足 RTM 工艺的要求。因此 RTM 工艺的研究很大部分内容就是探讨高性能、低成本、低粘度树脂体系的合成与配置。同时高性能树脂体系对温度的依赖性使得 RTM 工艺的温度控制要求更严格。

另外一方面,高性能树脂体系的粘度如果对温度敏感性弱,则其高的粘度值无法通过简易的加温手段进行调节降低,这对 RTM 工艺的注射设备及模具制备又提出了高的要求。要使树脂充模阶段在远比凝胶时间短的时间内完成,就必须提高注射压力。注射压力太高,模具受内压太大,会造成复合材料构件质量的可控制性降低。树脂体系的粘度特性对温度的依赖性在某种程度及场合下是矛盾的。例如,当控温方便时,希望树脂粘度对温度敏感性弱,相反情况下希望敏感性弱。

## 3) 注射压力对复合材料质量的影响

RTM 区别于其他注射成型工艺的一个特性是注射压力较小。但当树脂粘度无法通过其他工艺手段降低时,为保证在一定时间内完成充模过程就必须加大注射压力。注射压力大,不仅会造成对织物预成型体的冲刷,使织物纤维变形,而且织物的浸润也不理想,容易造成纤维内部的浸胶不充分,影响构件质量的可靠性。注射压力的增大客观上增加模具制造的困难,对模具材料及密封性提出了更高的要求。



密封性的高要求必然增加工艺生产的操作难度,密封性不好,无疑会增加复合材料构件质量的不稳定性。如果模具材料容易变形,构件的尺寸精度会因此降低,随之复合材料构件在使用场合下的质量可靠性也降低。注射压力也不能太小,否则不仅延长工艺时间,而且增加气体排放困难,使气体有更多机会溶解在树脂胶液中,同样会降低复合材料质量。

#### 4) 模具结构对复合材料质量的影响

在选定的压力水平下模具的模腔尺寸必须保持不变,否则复合材料件的形状和尺寸精度无法保证,所以模具材料要仔细选择。值得强调的是,模具的注口及排气孔的设定对于 RTM 工艺来说十分重要。如果注口及排气孔设置不当,极有可能在复合材料构件中形成气泡或干斑之类的缺陷。

### 9.3.3.2 提高 RTM 复合材料质量控制能力的计算机仿真

90 年代中期至今已逐步形成了一些稳定的 RTM 模拟软件,如美国 Delaware 大学的 LIMS 软件系统<sup>[13]</sup>、加拿大魁北克聚合物力学工程应用研究中心的 RTMFLOT 软件系统<sup>[14]</sup>等。RTM 计算模拟的发展经历了一个从 1D 模拟到 2D、2.5D 乃至 3D 的模拟过程。国际上很多大学和科研机构在 RTM 模拟方面做了很多研究与开发工作<sup>[15~19]</sup>。RTM 模拟对 RTM 复合材料质量控制能力的增强,主要体现在如下几个方面。

#### 1) 对填充时间的预测及模腔内压力场分布的预测

RTM 复合材料成型工艺要求充模过程在  $1/3 \sim 1/2$  的树脂凝胶时间内完成,对充模时间要求较为苛刻。目前有不少模拟软件能够预测充模过程,而且模拟精度较高。同时各软件一般都能够计算出各个时刻模腔内的压力分布场。模拟时间的预测,可以为树脂粘度、注射压力及充模过程模腔内温度的选择提供参考及评价依据,进一步优化这几个工艺参数,可以较好地保证 RTM 的充模过程在树脂粘度相对较低的范围内进行。掌握工艺过程中压力场可能的演变情况,对合模压力及模具材料的选择都具有极好的参考意义。压力场的预测,对工艺生产人员预测可能的注射情形及注射结果帮助也很大,可以增加工艺

过程的质量可控制性。

## 2) 对 RTM 复合材料制件的质量缺陷的预测与消除

RTM 成型工艺主要在闭合模具中完成, 操作者无法观测及预测工艺过程的进展情况, 无法根据过程现象调节及优化工艺参数。只能根据最终复合材料构件的情况, 进行经验性的分析来调整工艺参数。由于控制质量稳定性的能力较差, 容易导致气泡及干斑缺陷的形成。依靠 RTM 工艺的仿真模拟可以预测树脂流动充模过程中流动前峰的情况, 以及预测在初步设置的工艺条件下缺陷可能形成的位置。这样可以在计算机上反复更改相关可调节的工艺参数(如注口及排气孔位置等)直到缺陷消除。事实证明靠经验来确定的排气孔并不是最后的填充口, 由此导致了干斑的出现。

## 3) 传感技术与计算机技术的结合对提高 RTM 工艺质量控制能力的作用

不少学者<sup>[9,12]</sup>利用传感元件(热电偶等)结合计算机技术, 通过分析利用温度场数据及压力场数据得到最佳的充模时间、最低的充模浸润温度、放热时间及最大的放热温度, 从而调节与控制影响构件质量的工艺参数。压力数据不仅能够提供模具的合模压力与材料的选择, 而且能够分析树脂状态的变化及展示树脂固化过程。应该指出, 放热前的压力数据能够帮助选择最佳充模时间而不必考虑树脂已经开始固化。

可以预见, 计算机辅助制造及设计(CAD/CAM)也将如同计算机的数据处理与仿真控制功能一样, 在 RTM 工艺过程的质量控制方面做出更大的贡献。

## 9.4 环境条件下的可靠性评价

复合材料与其他工程材料一样, 都是在一定的环境条件下使用。常见的环境条件包括湿度、温度、腐蚀性介质、紫外线辐射、载荷等。对于航天器用复合材料来说, 其环境条件更为复杂, 如低温交变、粒子云冲刷等。一种环境条件或多种环境条件的作用均会导致复

合材料的性能变化。这种性能变化主要是受环境因素的影响,使基体、纤维或纤维-基体界面发生变化或破坏所引起的。如载荷、应力腐蚀作用下将使聚合物基复合材料的纤维-基体界面受到破坏,导致复合材料的强度和刚度下降。因此开展复合材料在环境条件下的可靠性评价,对于合理、有效地使用复合材料是很有必要的。

#### 9.4.1 湿热条件对复合材料性能的影响<sup>[19~25]</sup>

树脂基复合材料常常在大气中使用,水分与湿度的作用会使复合材料的力学性能明显下降。湿热环境对复合材料性能的影响主要是通过树脂基体、增强纤维以及树脂-纤维粘接界面的不同程度的破坏而引起的。树脂吸湿后会引引起体积膨胀、玻璃化转变温度下降、热膨胀系数提高,从而会导致剪切强度下降。水分通过界面还会进入纤维,引起纤维断裂。碳纤维的抗湿热性好,玻璃纤维次之,芳纶较差。环境对 Kevlar49 性能的影响见表 9-4。

表 9-4 环境对 Kevlar49 性能的影响<sup>[26]</sup>

环 境 状 态		影 响 程 度
热环境	100℃	拉伸强度, 3 170 MPa
	200℃	拉伸强度, 2 720 MPa
燃油环境	JP-4 中 200 h	强度损失, 45 %
灼日光作用	200 h	强度损失, 34 %
	500 h	强度损失, 46 %

长时间的湿热环境作用会引起复合材料老化,老化意味着复合材料性能大幅度下降。温度、湿度作用和受老化的时间不同,对复合材料性能的影响程度也不相同。因此湿热环境条件下复合材料质量可靠性评价是很难的。表 9-5、表 9-6 分别列出了两种高性能复合材料在不同湿热条件下的性能数据及其变化情况<sup>[2]</sup>。表中的数据对了解树脂基复合材料在环境条件下的质量可靠性是有帮助的。

表 9-5 T300/5222 单向层压板在干湿态不同温度下典型的力学性能

温度 (℃)	状 态	$X_L$ (MPa)	$E_{11}$ (GPa)	$\nu_L$	$Y_L$ (MPa)	$E_{21}$ (GPa)	$X_c$ (MPa)	$E_{1c}$ (GPa)	$Y_c$ (MPa)	$E_{2c}$ (GPa)	$S$ (MPa)	$G_{12}$ (GPa)
-55	干 $\bar{X}$	1 220	134		29.0	10.4	1 408	126			112.6	5.6
	态 $C_v(\%)$	12.8	4.8		21	2.9	4.9	1.7			4.6	16.9
	湿 $\bar{X}$	1 420	133				1 335*	124*	283*	10.0*		
	态 $C_v(\%)$	6.8	7.9				2.6	1.7	10.9	5.3		
室温	干 $\bar{X}$	1 580	136	0.28	47.1	9.8	1 410	134	193.9	10.7	93.1	5.1
	态 $C_v(\%)$	7.9	3.8	4.6	21	4.8	3.3	8.1	10.5	9.8	2.5	3.7
	湿 $\bar{X}$	1 414	135	0.31	37.3	8.4	1 238	132	199.4	9.7	92.6	5.3
	态 $C_v(\%)$	9.5	2.7	5.8	9.8	2.7	5.5	3.6	3.6	2.6	5.0	1.3
30	干 $\bar{X}$	1 625	135	0.31	37.4	8.6	1 175	142	207	9.6	72.2	4.6
	态 $C_v(\%)$	12.1	3.7	3.6	12.0	4.5	8.7	5.3	7.1	2.1	2.3	3.6
	湿 $\bar{X}$	1 668	133	0.32	30.3	7.3	1 106	139	179.0	8.4	77.6	3.6
	态 $C_v(\%)$	7.9	3.5	6.0	14	2.7	8.9	5.6	12.9	2.5	6.1	4.2
120	干 $\bar{X}$	1 438	136	0.30	37.2	8.0	1 144	126	182.4	8.9	71.0	4.1
	态 $C_v(\%)$	5.7	4.2	9.2	10.6	2.0	5.1	5.0	3.8	4.8	7.1	6.9
	湿 $\bar{X}$	1 463	111	0.30	15.39	5.5	1 022	126	141.9	8.2	68.4	2.8
	态 $C_v(\%)$	7.6	3.0	5.0	10.8	5.9	4.6	4.4	8.3	4.7	4.0	4.0
130	干 $\bar{X}$	1 424	136	0.30	14.5	7.8	1 146	131	176.0	9.2	70.5	3.9
	态 $C_v(\%)$	4.3	3.5	4.0	23	2.8	4.4	4.6	10.2	5.8	3.5	3.2
	湿 $\bar{X}$	1 574	138	0.37	11.4	4.9	919	121	123.6	6.3	66.6	2.7
	态 $C_v(\%)$	8.6	4.2	8.2	16	3.4	19	6.2	8.7	7.8	3.6	3.7

注:1. T300 为高强碳纤维,5222 是胺类固化的多官能团环氧树脂;

2.  $X_L$  为纵向拉伸强度,  $E_{11}$  为纵向拉伸模量,  $\nu_L$  为主泊松比,  $Y_L$  为横向拉伸强度,  $E_{21}$  为横向拉伸模量,  $X_c$  为纵向压缩强度,  $E_{1c}$  为纵向压缩模量,  $Y_c$  为横向压缩强度,  $E_{2c}$  为横向压缩模量,  $S$  为纵横剪切强度,  $G_{12}$  为纵横剪切模量;

3. “实验条件”  $V_f = 65 \pm 3\%$ , 孔隙率  $\leq 1\%$ , 吸湿量  $1\% \sim 1.1\%$ , 试样数为 5 个 (\* 表示不足 5 个),  $\bar{X}$  代表典型值, 即测试平均值。

表 9-6 T300/5405 单向层压板热老化性能

老 化 性 能		老 化 时 间(h)			
		0	310	607	1 000
短梁剪切强度 $\tau_b$ (RT)	平均值 (MPa)	96.8	90.0	88.4	93.1
	$C_v$ (%)	6.1	4.2	4.0	5.2
$\tau_b$ (130℃)	平均值 (MPa)	81.2	82.2	81.5	84.9
	$C_v$ (%)	1.4	2.3	6.1	2.1
弯曲强度 $\sigma_b$ (RT)	平均值 (MPa)	1 770	1 764	1 876	1 865
	$C_v$ (%)	3.2	1.7	4.0	1.9
$\sigma_b$ (130℃)	平均值 (MPa)	1 300	1 323	1 396	1 437
	$C_v$ (%)	2.6	2.4	3.5	3.0
纵横剪切强度 $S$ (RT)	平均值 (MPa)	113.6	108.2	104.5	97.2
	$C_v$ (%)	1.2	1.5	6.4	2.4
$S$ (130℃)	平均值 (MPa)	96.3	102.6	103	99
	$C_v$ (%)	4.3	1.1	1.5	1.4
纵横剪切模量 $G_{12}$ (RT)	平均值 (GPa)	4.75	4.51	4.60	4.57
	$C_v$ (%)	1.4	1.7	2.0	1.1
$G_{12}$ (130℃)	平均值 (GPa)	3.1	3.8	4.0	4.1
	$C_v$ (%)	5.1	1.6	2.7	2.7

注:1. T300 为碳纤维,5404 为韧性改性的双马树脂;

2. 热老化是在烘箱中 150℃ 的空气环境中进行的。

#### 9.4.2 腐蚀性介质对复合材料性能的影响

复合材料在腐蚀性介质作用下,性能受到较大影响,主要是通过树脂基体、增强纤维和它们的界面侵蚀破坏而表现出来。

##### 1) 腐蚀介质对树脂基体的影响<sup>[26]</sup>

有两种作用原理:一是腐蚀介质扩散或经吸收而进入树脂基体内部,导致树脂基体性能改变,这种过程称为物理腐蚀;另一种是腐蚀介质与树脂基体发生化学反应,如降解或生成新的化合物等,从而改变树脂基体原来的性质,这种过程称为化学腐蚀。硝酸、浓硫酸等强氧化性腐蚀介质和强碱对大多数树脂基体都有较严重的腐蚀作用。表

9-7 列出了酸、碱对常用树脂基体的腐蚀情况。

表 9-7 酸、碱对树脂基体的腐蚀作用

树脂类型 介 质	酚醛基体	不饱和聚酯基体	胺固化环氧基体	酸酐固化环氧基体
弱 酸	轻腐蚀	轻腐蚀	不腐蚀	不腐蚀
强 酸	侵 蚀	侵 蚀	侵 蚀	轻腐蚀
弱 碱	轻腐蚀	轻腐蚀	不腐蚀	轻腐蚀
强 碱	分 解	分 解	轻腐蚀	侵 蚀

## 2) 腐蚀介质对增强纤维的影响

腐蚀介质侵入复合材料内部与纤维作用有三条途径：一是通过工艺过程中形成的气泡及应力破坏而形成的通道；二是树脂基体内的杂质遇腐蚀介质后溶解产生渗透压进而形成微裂纹，使介质渗入；三是介质沿界面渗入。腐蚀介质的侵入将对纤维造成影响，会使纤维与基体界面的粘接劣化。

## 3) 腐蚀介质对复合材料界面的影响

腐蚀介质侵入界面后，一是产生聚集，使树脂溶胀，导致界面承受横向拉应力；二是从界面析出可溶性物质，在局部区域形成浓度差，从而产生渗透压；三是腐蚀介质与界面物质发生化学反应，破坏化学结构，导致界面脱粘。

另外应力腐蚀和生物腐蚀，均会对复合材料在使用状态下性能的可靠性造成影响。为了提高复合材料的性能稳定性，必须有效地控制对复合材料的腐蚀。

## 9.4.3 冲击载荷对复合材料可靠性的影响

复合材料及其构件在制造和使用环境中常常会受到一些外来物的冲击，如石子、工具（如扳手）、冰雹等。被这些外来物冲击后，复合材料的性能下降多少，能否满足原设计要求，这就涉及到复合材料受冲击后的可靠性评价问题。复合材料受冲击后，根据受冲击的能量和冲击物体的形状不同，出现树脂-纤维界面脱粘，树脂基体开裂、分层乃至纤维断裂，会不同程度地影响复合材料的性能。特别是碳纤维复合材料对冲击很敏感，有时冲击后虽没有目视的损伤痕迹，但压

缩强度可能降低达 40%。为了评价复合材料的抗冲击损伤能力,一般采用冲击后的压缩强度作为评价指标参数。因为复合材料受冲击后所造成的损伤,对压缩性能影响最大。

## 9.5 复合材料的无损检测方法

无损检测是通过现代测试技术,不破坏材料或构件而检测出影响质量的缺陷的方法。复合材料的无损检测是以复合材料中的缺陷引起材料物理化学性能的差异或变化为理论基础的。

如何确保复合材料构件使用的安全可靠是决定复合材料能否得到广泛应用的关键。控制生产工艺参数、进行批次破坏性抽验、实行全面的无损检测是对材料质量控制的三种主要方法。复合材料的工艺不稳定性、质量离散大的特点导致采用控制生产工艺参数、进行批次破坏性抽验的方法均不可能完全控制复合材料构件的质量可靠性。对复合材料构件进行有效的无损检测是控制复合材料构件质量可靠性的最直接、最有效方法。因此,国内外均十分重视开展复合材料无损检测技术的研究与应用工作。复合材料的无损检测技术研究已成为复合材料应用研究领域中的一个重要分支<sup>[3,27~32]</sup>。

复合材料无损检测方法很多,以下仅简要介绍已广泛应用于实际产品检测和部分应用前景较好的复合材料无损检测方法。

### 9.5.1 通用超声波检测法

超声波检测法是广泛用于材料探伤的一种常用方法,也是最早用于复合材料无损评价的方法之一。它主要是利用复合材料本身或其缺陷的声学性质对超声波传播的影响,来检测材料内部的缺陷。根据具体的测定方法不同,超声波检测有超声脉冲反射法、超声脉冲透射法、超声共振法、超声多次反射法、超声相位分析法、超声声谱分析法等,其中以前两种使用最广泛。

#### 1) 超声脉冲反射法

此法的基本原理是,超声波在复合材料内部传播过程中遇到材料内部缺陷时,由于缺陷的声阻抗与材料的声阻抗不同,超声波在缺陷

处被反射(或散射),而出现缺陷波信号。缺陷波是在信号发射波和端头反射波之间出现的,根据超声反射信号幅度,可检测材料内部缺陷。此法能够检测出复合材料中的裂纹、脱粘、孔隙、分层等缺陷,但存在检测盲区。

## 2) 超声脉冲透射法

该方法原理与超声脉冲反射法基本相同,由于超声波在缺陷处被反射或散射,造成超声穿透信号的能量衰减。而后根据超声穿透信号幅度检测材料的内部缺陷。这种方法对复合材料中贫胶、疏松等缺陷的检测效果良好。

近年来随着计算机技术的发展,全自动复合材料超声脉冲反射、超声脉冲穿透检测系统实现了对复合材料构件的自动检测和对检测结果的B扫描显示与C扫描显示。同时由于复合材料对超声信号的衰减系数远高于金属材料对超声信号的衰减系数,开发高能量超声发射系统,有利于提高超声脉冲反射法与穿透法对复合材料缺陷的测试精度。

要实现用超声波对材料进行无损检测,需通过超声波探伤仪来完成。目前超声波探伤仪种类很多,分类方法也不相同。通常按检测缺陷大体可分为A型显示、B型显示和C型显示。A型显示又称A扫描,它是根据脉冲反射法中的缺陷反射波来反映缺陷,能看到由于缺陷造成的波形。B型显示也称B扫描,特点是在萤光屏上能显示出沿探头发射脉冲方向剖开缺陷图形。C型显示则称C扫描,它能显示缺陷的平面图形,是有效检测复合材料缺陷常用的一种。

## 9.5.2 超声技术的新方法

随着科学技术的进步,超声波无损检测技术也在不断发展。非常适用于复合材料缺陷检测的超声波无损检测新技术不断地开发出来,其测试精度和准确度更高,测试范围更大,并能进行数字化控制与分析。例如直接成像的超声全息照像探伤技术,不用传统的超声信号幅度作为判伤参数,而通过测量超声信号的传播速度或用信号处理方法分析超声信号从而检测复合材料缺陷的技术等。另外,最近美国空军研究实验室(AFRL)无损检测部门,介绍了正在研究的关于无损检测



方面的三个项目<sup>[33]</sup>，也可以从一个侧面了解到复合材料超声波无损检测技术的研究与发展，其内容如下。

### 1) 扫描超声显微镜技术

内置高精度超声扫描显微镜体系(HIPSAM)的扫描超声显微镜，已被成功地应用于复合材料特性的研究。这套系统是实验室型的，其探测空间距离可小至  $1\ \mu\text{m}$ ，操作频率可达 200 MHz。超声显微镜的基本原理是，利用宽  $10\ \mu\text{m}\sim 20\ \mu\text{m}$ 、深  $20\ \mu\text{m}$  的表面超声波束的传播行为，探测到在物体中声波传送特性(衰减和速度)的改变，将此信号显示在计算机控制的 C 扫描显示器上(平面图形)。利用该技术能够实时监测像金属基复合材料开孔制件在循环应力作用下逐渐破坏的过程。它主要用于研究材料的基本破坏机理和材料对所处应力及环境的反应，在监测复合材料过程中可获得有关图像。

### 2) 激光超声技术

以激光为基础的超声(LBU)技术可使材料的超声检测头完全不接触到试样。LBU 技术已被证明可用来测量厚度在  $30\ \text{nm}\sim 2\ \mu\text{m}$  的涂层。LBU 技术较独特，它能够很容易地引入声脉冲，即使表面形状为圆形，声脉冲也能沿着与表面垂直的方向传播，实现对设备的精确定位。不像传统的超声波间歇振荡器为了得到的数据和在设定时所施加的增量相同，需要复杂的定位程序。正是这种能使用在曲面上的特点，美国空军建立了大规模的激光超声检测站，用来检测组装前后的飞机部件。

### 3) 超声自动扫描器技术

该技术现已可用来研究并验证多种复合材料结构的完整性，如飞机制件、赛车的底盘、土木地基、赛艇壳以及类似的复合材料构件，并可检测构件的几何特性、构件在制造过程中产生的脱粘以及使用过程中的损伤等。

## 9.5.3 其他检测方法

### 1) X 射线检测法

利用 X 射线检测复合材料的质量是一种常用的方法。它又分为

照相法、电离检测法、X射线荧光屏观察法和电视观察法，常用的是照相法。

X射线无损检测方法对复合材料内的金属夹杂物、垂直于材料表面的裂纹具有极高的检测灵敏度和可靠性，对疏松、树脂集聚和纤维集聚等也有一定的检测能力。该方法还可检测小厚度复合材料铺层的纤维曲折等缺陷。

## 2) X射线 CT 成像检测法

X射线 CT 成像无损检测技术是由 X 射线检测技术与 CT 成像技术相结合形成的。目前，此项检测技术已应用于三向编织复合材料和编织穿刺等复合材料的无损检测，能够准确检测出复合材料中的金属夹杂、纤维断裂、浸胶不足等缺陷。

## 3) 声发射检测法

声发射检测方法的基本原理是，在对被检测的构件施加载荷的过程中，构件内的应力造成其原有缺陷的扩展或原质量不良区的新缺陷产生，原有缺陷扩展及新缺陷产生的同时均产生声信号。根据声信号的分析，定性评价复合材料构件的整体质量水平，检测构件质量的薄弱区。

近年来，该方法在增加接收通道等部件的基础上，采用信号分析技术对声发射信号进行更全面的分析，并与缺陷类型相对应（如分层型缺陷扩展、纤维断裂、树脂基体裂纹、树脂基体与纤维的脱粘等），实现对复合材料构件整体质量的更准确评价。

声发射检测技术仅应用于复合材料承力结构构件的无损检测，对单个缺陷的检测准确性较低。

## 4) 激光全息(散斑)无损检测法

激光全息(散斑)无损检测方法的基本原理是，对被检测构件施加一定载荷后(力载荷或热载荷)，构件表面的位移变化与材料内部是否存在分层性缺陷及构件的应力分布有关，内部存在分层性缺陷及应力集中区的位移量大于其他区域的位移量。目前开发的激光散斑仪克服了该方法对检测场地的暗室要求与减震要求，从而可应用于现场产品的无损检测。虽然该方法对复合材料内部宏观缺陷的检测能力与可靠性均低于超声波检测法，但可全面检测复合材料构件承载状况下的应

力分布情况，所获得的检测数据量远高于目前普遍采用的在构件部分点用电测方法获得的数据量。

#### 5) 涡流检测法

涡流检测法通过测量阻抗的变化可得到试样内部的信息，如导电率、导磁率和缺陷等。但是这种方法只适于能导电的复合材料，即对 CFRP 是适用的，而对 GFRP 与 KFRP 不适用。尽管 CFRP 中树脂不导电，但因碳纤维导电，由于工艺原因可能使碳纤维存在交叉、搭接等而造成通道，因此从 CFRP 整体来看还是导电的。这种检测法可检测出 CFRP 的纤维含量与缺陷。由于需要标准试样对照，应用受到一定的限制。

#### 6) 光纤传感检测法

光纤传感检测法是一种最有前途的方法。它的原理是：固化前将光纤预放置在复合材料中，根据振动等对输出信号造成的影响，可以检测复合材料构件的固化均匀度；利用同一根光纤还可监测复合材料在服役期间发生脱层、开裂等损伤情况。此技术对复合材料构件在使用中的质量可靠性评价十分有用，属智能监测技术，目前还在发展中。

除了上述无损检测方法外，还有其他一些方法，如外观检查法、热线检测法、微波检测法、 $\beta$ 射线背散射法、电晕放电检测法、浸渍探伤法，并且发展了脉冲视频热像法、磁共振成像法等。

## 9.6 复合材料质量评价与监控

复合材料质量的客观评价与有效控制对提高复合材料的可靠性至关重要。主要通过三个方面来实现：一是原材料质量稳定性和复合材料制备过程的工艺质量的监控；二是对复合材料进行抽样破坏性检测；三是用无损检测技术对复合材料及其构件进行质量评价。

### 9.6.1 原材料质量控制

如前所述，原材料质量的稳定性会直接影响到复合材料质量的稳定性，因此，对原材料指标的控制十分必要，尤其是航空航天用复合

材料，这种控制格外重要。树脂基复合材料的原材料控制主要是对树脂体系各组分和增强纤维进行复验。

### 1) 树脂体系的复验

树脂体系中最主要的复验对象是树脂和固化剂。以环氧树脂体系为例，环氧树脂的环氧值(环氧基含量或环氧当量)和分子量及其分布等是复验的重要指标。复验的方法可以采取通常的测试方法，视其测试值是否在所要求的范围之内，若超出规定的范围，则不可采用。对高要求的先进复合材料树脂体系来说，也可以采用“指纹”图谱的方法，通过单组分的“指纹”图谱分析和树脂体系在不同固化阶段的“指纹”图谱分析，验证来料是否合格。因为对树脂体系的复验重点是化学特性，所以常采用高压液相色谱法(HPLC)、凝胶渗透色谱法(GPC)、傅里叶转换红外光谱法(FTIR)、差示扫描量热法(DSC)和动态力学分析法(DMA)等。

### 2) 增强纤维的复验

纤维的复验主要是力学性能复验和表面状态的复验。因为丝束强度比单丝强度更接近实际，所以经常要对纤维的丝束强度进行测试。目前常用的几种纤维在拉伸应力作用下基本都是脆性破坏，拉伸应力—应变曲线几乎是一条直线。因此只要测出纤维的丝束拉伸强度及其分布，根据其应力应变曲线则纤维的拉伸断裂应力及其分布也随之而知。纤维丝束强度的复验，不仅要测其平均值，而且还应测其强度的分布(分散性)情况。前文已谈到丝束强度与测试方法和所浸的树脂体系等均有关系，所以复验条件应该相同。对于织物增强体的强度复验，应按标准进行，尚未建立标准的则每次应采用一致的方法。

## 9.6.2 制备过程的质量控制

如果说原材料的质量控制是复合材料质量可靠性的根本，那么制备过程的质量控制则是复合材料质量可靠性的关键。复合材料的成型工艺方法很多，每一种方法制备复合材料的过程也不相同，因而制备过程中对复合材料质量影响的因素也不相同。为了保证制备过程的质量，有两条是不可少的：①建立严格合理的工艺规范或标准；②由取

得上岗资格的人员操作。现以先进碳纤维复合材料当前常采用的预浸料热压成型法为例,介绍其复合工艺的质量控制。

### 1) 预浸料质量控制

预浸料作为一种中间材料而言,其控制的参数除了树脂含量外,还有单层厚度、单位面积质量、挥发物含量、粘性、流动性、外观质量和使用期等。对高品质的复合材料来说,预浸料树脂含量的波动范围应不大于 $\pm 3\%$ ,挥发物含量应小于 $2\%$ 。为了进一步检验预浸料质量,可按照推荐的固化程序将预浸料压制成单向复合材料层压板,测其常温力学性能,各项静态力学性能值应具有 $95\%$ 的置信度和 $90\%$ 的可靠性。另外还可以通过预浸料树脂固化体系的红外光谱图来判定预浸料是否合格。

### 2) 成型工艺质量控制

这里所说的成型工艺,主要是指模具、预浸料下料、剪裁、铺敷、工艺组合过程和工作环境状况。模具质量的控制在于模具的表面质量、收缩率和在固化条件作用下保证复合材料构件表观质量合格。下料裁剪要注意纤维的方向和角度。铺层的质量控制十分重要,一般应先制定铺层顺序图或采取逐层记录法,应特别注意:①铺层次序和铺层角度不要弄错;②铺层时切勿夹入其他杂物;③铺层中应尽量赶出夹入的空气,使铺层间密实;④铺层过程要最大限度避免对预浸料的损伤和污染;⑤对大构件来说,要注意使垂直于纤维方向的铺层间拼接良好。工作环境的控制主要是指预浸料存放环境和铺层工作环境的温度、湿度、化学污染和灰尘的控制。如果对这些环境参数不加控制,不仅影响预浸料的质量,而且影响复合材料成型后的质量。对于制备飞机等高要求的复合材料构件的工作环境要求特殊<sup>[2]</sup>:温度为 $23\pm 2^{\circ}\text{C}$ 、相对湿度为 $45\%\sim 55\%$ ,尘埃度为大于 $5\mu\text{m}$ 的悬浮颗粒 $\leq 88$ 粒/L。另外铺层组之间的组合、铺层与加强件的组合、面板与芯材的组合以及固化前铺层的预制件与辅助材料的封装组合等组合工艺的质量控制也很重要。

### 3) 固化工艺质量控制

固化工艺是复合材料成型工艺中最重要的一环。在固化过程中,

铺敷好的复合材料预制件将发生物理和化学变化。树脂体系从可流动的状态转变为不可流动的状态,形状完全固定下来,这是物理变化过程;树脂体系从线形结构通过交联反应转变成网状的体形结构,这是化学变化过程。固化过程控制不好,对复合材料质量影响很大。复合材料中的大部分缺陷(气泡、富树脂、贫树脂、过固化、欠固化等)的产生和不少指标参数(纤维含量、空隙率、固化度、密度、使用温度等)都与固化工艺相关。固化工艺参数通常是指温度、压力、时间。在实际中需要控制的两个最重要的参数是加压点(或凝胶点)和固化温度。这两个参数的确定可以采用 DSC、DTA、DMA、FTIR 等方法。实现固化过程的监控,是目前提高合理化工艺质量和复合材料质量的有效办法。

#### 4) 后续加工工艺质量控制

复合材料构件的后续加工包括修边、切削、钻孔、打磨和连接。后续加工中最容易造成的损伤是分层、开裂、翘曲、纤维断裂等,因此要求后续加工的切削刀具应锋利。对于芳纶复合材料与超高分子量聚乙烯纤维复合材料的切削必须采用特殊的刀具。

### 9.6.3 复合材料质量的评价

复合材料的质量评价是复合材料可靠性的重要依据。评价可分为抽样式破坏性测试评价和全部非破坏性检测评价(即无损评价)。

#### 1) 抽样式破坏性测试

所谓抽样式破坏性测试是指将复合材料或其构件进行一定规律的抽检或者是通过构件的随炉件进行测试。测试的项目根据设计要求而定。对结构用复合材料,主要是测试拉伸、压缩、剪切的强度和模量、泊松比等。这些基本力学性能可以直观地评价复合材料质量的分散性。当前在航空航天领域很重视复合材料抗损伤能力的破坏性测试。常测试的项目有开孔拉伸强度、开孔压缩强度、冲击后压缩强度、 $G_{IC}$ 、 $G_{IIC}$ 与  $G_C$  等,这些性能对评价复合材料质量有实际意义。

#### 2) 无损评价

所谓无损评价(NDE)是利用无损检测(NDT)方法对复合材料及

其构件进行非破坏性测试后，从而对复合材料质量进行评价。无损评价的基础是无损检测方法和缺陷的判定标准。不同的无损检测方法可检测出的缺陷类型不同。表 9-8 给出了常用几种无损检测方法对缺陷的检测效果。

表 9-8 不同无损检测方法的测试效果

缺陷类型 检测方法	气泡	分层	裂纹	脱粘	富胶与 贫胶	夹杂	纤维不齐	疏松	厚度不均
超声波法	○	○	○	○	○	○		○	○
X 射线法	○	○	○	○	○	○	○		○
声发射法	○	○	○				○	○	
涡流法			○				○	○	
激光全息法		○		○	○				
光纤维法		○	○	○					
红外线法	○	○	○	○		○		○	
脉冲视频热像法	○	○	○	○		○			

作为飞机用复合材料的质量普遍要求高，但所用部位不同，对质量的要求不尽相同。如麦道飞机公司根据复合材料构件的应用部位和结构类型，将构件分为 A、B、C 三个质量等级<sup>[2]</sup>。每个质量等级对复合材料中的缺陷允许程度不同，见表 9-9，表中  $Z = (x + y)/2$ 。其单个缺陷的评定方法如图 9-1 所示。对于分布性的片状缺陷的评定见图 9-2 与表 9-10。

表 9-9 不同质量等级的 Z 值

质量等级	Z 值 (mm)
A	9.5
B	12.5
C	19.05

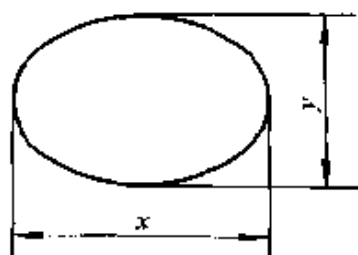


图 9-1 单个缺陷的评定方法

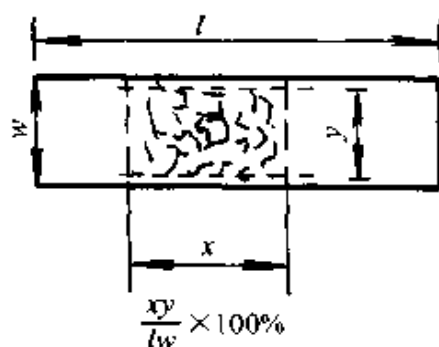


图 9-2 片状缺陷的评定方法

表 9-10 不同片状缺陷的允许值

质量等级	零件长宽比 $l/w > 10$ (最大缺陷面积 $64.5\text{cm}^2$ )	$l/w < 10$ (最大缺陷面积 $64.5\text{cm}^2$ )
A	10% 或 $6.45\text{cm}^2$	10% 或 $15.5\text{cm}^2$
B	15% 或 $9.67\text{cm}^2$	15% 或 $23.2\text{cm}^2$
C	25% 或 $16.125\text{cm}^2$	25% 或 $38.7\text{cm}^2$

注：缺陷面积与最大缺陷面积之比按式  $\frac{xy}{lw} \times 100\%$ 。

随着带有光纤传感器等智能复合材料的研究与开发，复合材料构件在使用(服役)中的质量评价与控制将成为现实。

目前，对具有智能结构复合材料的研究，取得了较大进展。智能结构复合材料因具有损伤的传感功能和自修复功能，对控制复合材料在使用中的质量可靠性意义重大。一旦智能结构复合材料用于实际，那么复合材料在使用中的可靠性将得到根本性提高。

## 参考文献

- 1 赵集森编译. 复合材料. 北京：国防工业出版社，1979
- 2 沈真主编. 复合材料飞机结构耐久性/损伤容限设计指南. 北京：航空工业出版社，1995
- 3 宋焕成，张佐光. 混杂纤维复合材料. 北京：北京航空航天大学出版社，1989
- 4 梁志勇，张佐光，宋焕成. 浸胶丝束拉伸强度统计分布研究. 航空学报，1992，13(10)：567～570



- 5 Doyle C, et al. Detecting impact damage in a composite material with an optical fiber vibration sensors. *Smart Materials and Structures*, 1998, 7 (4): 543~549
- 6 Crosby P A, et al. In situ cure monitoring of epoxy resins using optical fiber sensors. *Smart Materials and Structures*, 1996, 5 (4): 415~428
- 7 Martin A R, et al. Impact damage detection in filament wound tubes using embedded optical fiber sensors. *Smart Materials and Structures*, 1997, 6 (4): 470
- 8 Diallo M L, et al. Experimental analysis and simulation of flow through multi-layer fiber reinforcements in liquid composite molding. *Polymer Composites*, 1998, 19 (3): 246~256
- 9 Pollae K M, Advani S G. Numerical simulation of unsaturated flow in woven preforms during the resin transfer molding process. *Polymer Composites* 1998, 19 (1): 71~80
- 10 Kerang H J, et al. Analysis of an injection/compression liquid composite molding process. *Polymer Composites*, 1998, 19 (4): 487~496
- 11 Sherd J, Senf M, et al. Determination of corner and edge permeability in resin transfer molding. *Polymer Composites*, 1998, 19 (1): 96~105
- 12 Kendall K N, et al. Characterization of the resin transfer molding process. *Composites Manufacturing*, 1992, 3 (4): 235~249
- 13 Cheng C Y, Houring L W, et al. Numerical simulation for the transverse impregnation in resin transfer molding. *Journal of Reinforced Plastic and Composites*, 1998, 17 (2): 165
- 14 Gauvin R, et al. Permeability measurement and flow simulation through fiber reinforcement. *Polymer Composites*, 1996, 17 (1): 149~158
- 15 Raymond G, Francois T. Key issues in numerical simulation for liquid composite molding process. *Polymer Composites*, 1998, 19 (3): 233~241
- 16 Chen Y F, et al. Prediction of filling time and vent location for resin transfer molding. *Composite Materials*, 1997, 31 (11): 1141~1161
- 17 Song Y, et al. Applications of front tracking to the simulation of resin transfer molding. *Computers & mathematics with applications*, 1997, 33 (9): 47~60
- 18 Chang Y C, et al. Study on void formation in resins and composites. *Polymer Engineering and Science*, 1998, 38 (5): 809~818
- 19 Papham W P, et al. Absorption of water in polyimide resins and composites. *Journal of Applied Polymer Science*, 1995, 57 (2): 133~137

- 20 Rao R, et al. Moisture diffusion behavior of T300-914C laminates. *Journal of Reinforced Plastics and Composites*, 1995, 14 (5): 513
- 21 Zhou J, et al. Effect of a water environment on anomalous absorption behavior on Graphite/Epoxy. *Composites Science and Technology*, 1995, 53 (1): 57 ~ 64
- 22 Selzer R. Influence of water up-take on interlaminar fracture properties of carbon fiber-reinforced polymer composites. *Journal of Materials Science*, 1995, 30 (2): 334 ~ 338
- 23 Furrow K W, et al. Environmental effects on stitched RTM textile composites. *Journal of Reinforced Plastics and Composites*, 1996, 15 (4): 378
- 24 Adams R D, et al. Dynamic properties of fiber-reinforced polymers exposed to hot. *Composites Science and Technology*, 1996, 56 (8): 977 ~ 997
- 25 Selzer R, et al. Mechanical properties and failure behavior of carbon fiber-reinforced polymer composites under the influence of moisture. *Composites Part A*, 1997, 28 (6): 595 ~ 604
- 26 陈绍杰主编. 复合材料设计手册. 北京: 航空工业出版社, 1990
- 27 Manohar R K, et al. Preliminary characterization of thermal diffusivity for carbon-carbon composites through pulsed video thermal imaging. *Journal of Testing and Evaluation*, 1996, 24 (5): 275 ~ 278
- 28 Ando T, et al. Quality evaluation of graphites and carbon/carbon composites during production of JT-60U plasma facing material. *Journal of Nuclear Materials*, 1992, 194 ~ 195 (pt B): 1423 ~ 1427
- 29 John F R. Large-scale processing machinery for fabrication of composites hulls and superstructure. *Journal of Ship Production*, 1991, 7 (8): 220 ~ 226
- 30 Babu J, et al. Model based control of void and product thickness during autoclave curing of carbon/epoxy composites laminates. *Journal of Composite Materials*, 1995, 29 (8): 1000 ~ 1024
- 31 Don J R, et al. Commercial implantation of NASA-developed ultrasonic imaging methods via technology transfer. *Materials Evaluation*, 1996, (11): 1 305
- 32 Robert E G, et al. Practical application of nondestructive materials characterization. *JOM*, 1992, (10): 12 ~ 16
- 33 Buynak C, et al. Air force research laboratory program for nondestructive testing of composite materials. 43rd International SAMPE Symposium, May 31 ~ June 4, 1998: 1 724

## 第 10 章 复合材料界面和界面优化设计

张志谦 张国立

21 世纪对材料的要求是多样化的,复合材料的研制开发将有很大进展,而复合材料整体性能的优劣与复合材料界面结构和性能关系密切。本章将向读者介绍聚合物基复合材料界面和金属基复合材料界面,以及对界面的优化设计。

### 10.1 复合材料界面的概念

复合材料是由两种或两种以上不同物理、化学性质的以微观或宏观的形式复合而组成的多相材料。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的、与基体有明显差别的新相——界面相(界面层)。它是增强相和基体相连接的“纽带”,也是应力及其他信息传递的桥梁。界面是复合材料极为重要的微结构,其结构与性能直接影响复合材料的性能。复合材料中的增强体不论是微纤、晶须、颗粒还是纤维,与基体在成型过程中将会发生程度不同的相互作用和界面反应,形成各种结构的界面。因此,深入研究界面的形成过程、界面层性质、界面粘合、应力传递行为对宏观力学性能的影响规律,从而有效进行控制,是获取高性能复合材料的关键。

对于以聚合物为基的复合材料,尽管涉及的化学反应比较复杂,但关于界面性能的要求还是比较明确的,即高的粘结强度(有效地把载荷传递给纤维)和对环境破坏的良好抵抗力。对于以金属为基体的复合材料(MMC),通常需要适中的粘结界面,但界面处的塑性行为也

---

参加本章撰写的还有黄玉东。

可能是有益的，还要控制组元之间在成型时或在高温工作条件下的化学反应，而且控制组元间化学反应要比避免环境破坏更重要。

随着对界面研究不断深入，发现界面效应与增强体及基体(聚合物、金属)两相材料之间的润湿、吸附、相容等热力学问题有关，与两相材料本身的结构、形态以及物理、化学等性质有关，与界面形成过程中所诱导发生的界面附加的应力有关，还与复合材料成型加工过程中两相材料相互作用和界面反应程度有密切的关系。复合材料界面结构极为复杂，所以国内外学者围绕增强体表面性质、形态、表面改性及表征以及增强体与基体的相互作用、界面反应、界面表征等方面来探索界面微结构、性能与复合材料综合性能的关系，从而进行复合材料界面优化设计。

## **10.2 聚合物基复合材料界面及改性方法**

聚合物基复合材料是由增强体(纤维、织物、颗粒、微纤等)与基体(热固性或热塑性树脂)，通过复合而组成的材料。

### **10.2.1 改善聚合物基复合材料的原则**

通过复合材料界面形成过程、界面层性质、界面粘合、应力传递行为等对复合材料细观及宏观力学性能的影响，认识到改善聚合物基复合材料有以下原则。

#### **10.2.1.1 改善树脂基体对增强材料的浸润程度**

聚合物基复合材料分为热塑性聚合物基复合材料和热固性聚合物基复合材料。前者的成型有两个阶段：一是热塑性聚合物基体的熔体和增强材料之间的接触和润湿；二是复合后体系冷却凝固定型。由于热塑性聚合物熔体的粘度很高，很难通过纤维束中单根纤维间的狭小缝隙而浸渗到所有的单根纤维表面。为了增加高粘度熔体对纤维束的浸润，可采取延长浸渍时间、增大体系压力、降低熔体粘度以及改变增强材料织物结构等措施。

热固性聚合物基复合材料的成型工艺方法与前者不同，聚合物基体树脂粘度低，又可溶解在溶剂中，有利于聚合物基体对增强材料的浸润。工艺上常采用预先形成预浸料(干法、湿法)的办法，以提高聚

合物基体对增强体的浸润程度。

无论是热塑性还是热固性聚合物基复合材料,也无论采取什么样的方式形成界面结合,其先决条件是聚合物基体对增强材料要充分浸润,使界面不出现空隙和缺陷。因为界面不完整会导致界面应力集中及传递载荷的能力降低,从而影响复合材料力学性能。

#### 10.2.1.2 适度的界面粘结

增强体与聚合物基体之间形成较好的界面粘结,才能保证应力从基体传递到增强材料,充分发挥数以万计单根纤维同时承受外力的作用。界面粘结强度不仅与界面的形成过程有关,还取决于界面粘结形式。其中一种是物理的机械结合,即通过等离子体刻蚀或化学腐蚀使增强体表面凸凹不平,聚合物基体扩散嵌入到增强体表面的凹坑、缝隙和微孔中,增强材料则“锚固”在聚合物基体中。另一种是化学结合,即基体与增强体之间形成化学键。可以设法使增强体表面带有极性基团,使之与基体间产生化学键或其他相互作用力(如氢键)。

界面粘结好坏直接影响增强体与基体之间的应力传递效果,从而影响复合材料的宏观力学性能。界面粘结太弱,复合材料在应力作用下容易发生界面脱粘破坏,纤维不能充分发挥增强作用。若对增强材料表面采用适当改性处理,不但可以提高复合材料的层间剪切强度,而且拉伸强度及模量也会得到改善。但同时会导致材料冲击韧性下降,因为在聚合物基复合材料中,冲击能量的耗散是通过增强材料与基体之间界面脱粘、纤维拔出、增强材料与基体之间的摩擦运动及界面层可塑性形变来实现的。若界面粘结太强,在应力作用下,材料破坏过程中正在增长的裂纹容易扩散到界面,直接冲击增强材料而呈现脆性破坏。如果适当调整界面粘结强度,使增强材料的裂纹沿着界面扩展,形成曲折的路径,耗散较多的能量,则能提高复合材料的韧性。因此,不能为提高复合材料的拉伸或抗弯强度而片面提高复合材料的界面粘结强度,要从复合材料的综合力学性能出发,根据具体要求设计适度的界面粘结,即进行界面优化设计。

#### 10.2.1.3 减少复合材料成型中形成的残余应力

增强材料与基体之间热导率、热膨胀系数、弹性模量、泊松比等

均不同，在复合材料成型过程中，界面处形成热应力。这种热应力在成型过程中如果得不到松弛，将成为界面残余应力而保持下来。界面残余应力的存在会使界面传递应力的能力下降，最终导致复合材料力学性能下降。

若在增强纤维与基体之间引入一层可产生形变的界面层，界面层在应力的作用下可以吸收导致微裂纹增长的能量，抑制微裂纹尖端扩展。这种容易发生形变的界面层能有效地松弛复合材料中的界面残余应力。

#### 10.2.1.4 调节界面内应力、减缓应力集中

由于界面能传递外载荷的应力，复合材料中的纤维才得以发挥其增强作用。纤维和基体之间的应力传递主要依赖于界面的剪切应力；界面传递应力能力的大小取决于界面粘结情况。复合材料在受到外加载荷时，产生的应力在复合材料中的分布是不均匀的。界面某些结合较强的部位常集聚比平均应力高得多的应力。界面的不完整性和缺陷也会引起界面的应力集中。界面应力的集中首先会引起应力集中点的破坏，形成新的裂纹，并引起新的应力集中，从而使界面传递应力的能力下降。同理，如在两相间引入容易形变的柔性界面层，则可使集中于界面处的应力得到分散，使应力均匀地传递。另外，当结晶性热塑性聚合物为基体时，在成型过程中纤维表面对结晶性聚合物将产生界面结晶成核效应；同时，界面附近的聚合物分子链由于界面结合以及纤维与聚合物物理性质的差异而产生一定程度的取向，容易在纤维表面形成横晶，造成纤维与基体间结构的不均匀性，并出现内应力，从而影响复合材料力学性能。通过控制复合材料成型过程中的冷却历程及对材料进行适当的热处理，可以消除或减弱由于出现横晶所引起的内应力，并有效地提高复合材料的剪切屈服强度，避免复合材料力学性能降低。

总之，复合材料在成型过程中，界面的形成、作用及破坏是一个极为复杂的问题。界面优化和界面作用的控制与成型工艺方法有密切关系，必须考虑经济性、可操作性和有效性，对不同的聚合物基复合材料有针对性地进行界面优化设计。

## 10.2.2 几种聚合物基复合材料的形式及改善界面的途径

### 10.2.2.1 原位复合材料界面及刚性粒子增韧聚合物体系界面

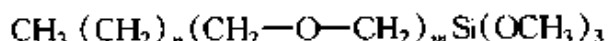
#### 1) 原位复合材料界面

液晶高分子(LCP)原位复合材料已在第3章述及。如果在热塑性聚合物基体加入两性相容剂(增容剂),则能使液晶微纤与其基体间形成结合良好的界面。例如液晶高分子与聚酰胺(尼龙)的复合材料加入了两性相容剂,能够使液晶微纤和尼龙基体反应生成一种接枝共聚物。它成为相间的界面。两性相容剂的作用不但降低了界面张力,而且优化了界面粘结性能,使之在剪切流动区内达到剪应力与相容作用的动态平衡。这种粘结力的提高改善了有效应力传递。

#### 2) 刚性粒子增韧聚合物体系界面

根据上述原则,聚合物对刚性粒子要具有良好的浸润性,才有利于提高刚性粒子在聚合物熔体中的分散速度和分散质量;其次,要具备适宜的界面粘附强度,而且希望聚合物基体与刚性粒子界面层具有一定厚度和形变能力,当受外应力作用时,界面层自身可以形变和诱导基体产生形变,以耗散有效断裂能。

为改变刚性粒子增韧聚合物体系界面层的性质,有人针对PP/高岭土复合体系的特点,合成了一种带有柔性分子链的界面改性剂<sup>[1]</sup>,结构式如下:



此界面改性剂对PP/高岭土复合材料冲击强度的影响如图10-1所示。高岭土表面未经改性剂处理时,构成的PP/高岭土复合材料的冲击强度随高岭土含量的增加而下降(图中曲线1);高岭土表面经处理后,此复合材料的冲击强度随高岭土含量的增加而升高(图中曲线2)。这说明带柔性分子链的界面改性剂对PP/高岭土复合材料具有显著的增韧效果。

研究硬粒子增韧环氧体系界面时,发现改性环氧(DGEBA)体系的模量和屈服强度未受影响,但断裂能与体系中的交联剂(二乙烯基苯,即DVB)有密切关系,如图10-2所示。

DVB摩尔含量为0.5%时，断裂能可达 $960 \text{ J/m}^2$ 。显微图像表明，该体系增韧机理是先产生塑性形变而后脱粘。当粒子尺寸、界面强度足够大时，增韧机理表现为断裂屏蔽作用和跨桥作用，此时断裂韧性随界面强度的增加而增加。

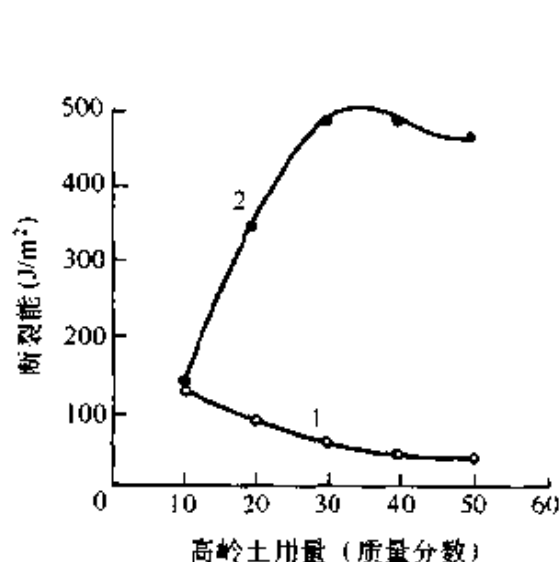


图 10-1 冲击强度(缺口)  
与高岭土用量的关系  
1—表面未经改性剂处理  
2—表面经改性剂处理

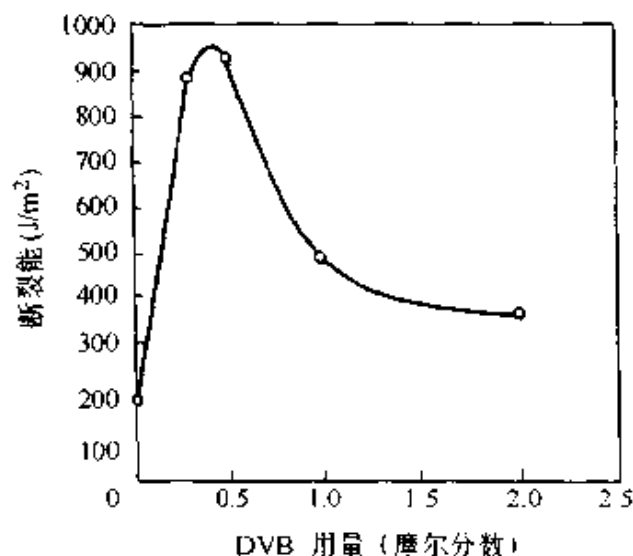


图 10-2 体系中交联剂  
用量对断裂能的影响

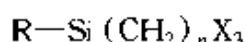
### 10.2.2.2 纤维增强复合材料界面

纤维增强聚合物基复合材料中起承载作用的主要是纤维。为了充分发挥纤维的承载能力，减少纤维和基体性质差异和成型时温度效应对纤维-基体界面的影响，需要对界面进行改善处理。下面列举一些处理方法。

#### 1) 纤维表面偶联剂改性

玻璃纤维是复合材料中用量最大的增强体。为了改善它与聚合物基体间界面的粘接性，一般均用硅烷偶联剂处理。实践表明此方法是十分有效的，已经在工业规模的生产中使用。

硅烷偶联剂的结构通式为

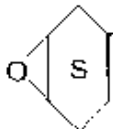


式中：R 为有机官能团，针对所用的聚合物基体而定；X 是可水解的基团，通常为 $-\text{Cl}$ 、 $-\text{O}(\text{OCH}_3)$ 、 $-\text{OR}$  或  $-\text{N}(\text{CH}_3)_2$  等，用何种基

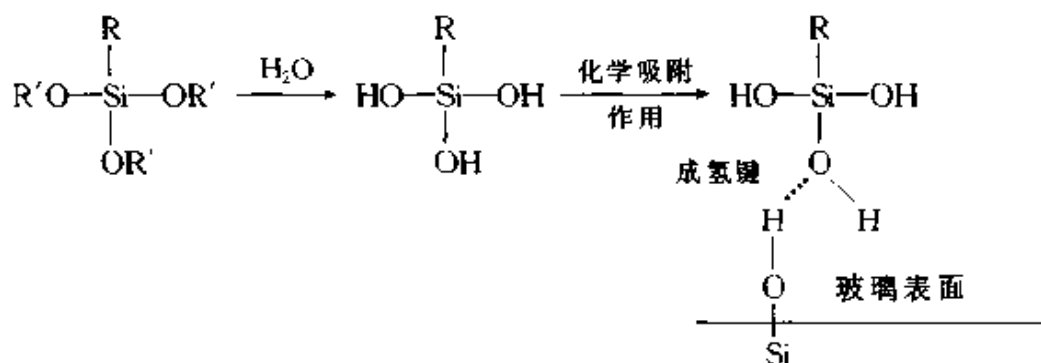


团对偶联作用无关； $n=0\sim 3$ 。表 10-1 示出几种商品偶联剂及其所适用的聚合物基体<sup>[2]</sup>。偶联剂用水或有机溶剂溶解后涂在玻璃纤维表面上，也可以直接加到聚合物基体中靠偶联剂分子迁移到玻璃纤维表面上，但此方法效果较差。

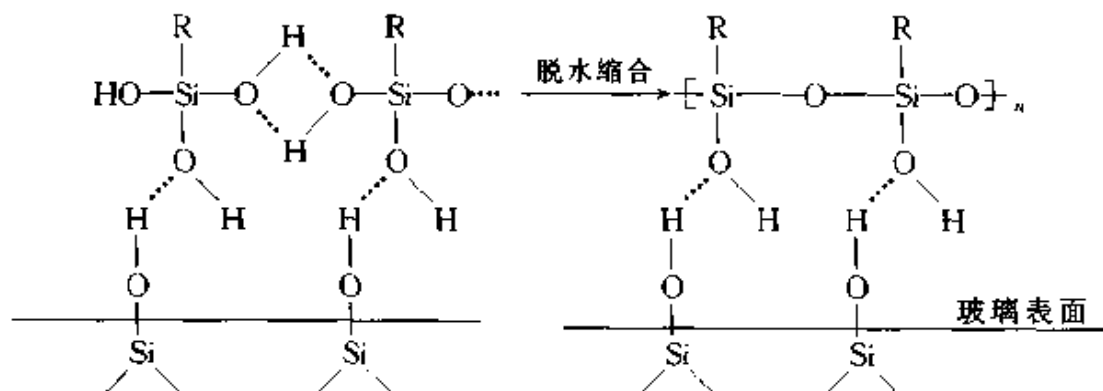
表 10-1 各类硅烷偶联剂及其应用对象

牌号、结构与名称	高聚物体系		
	热固性	热塑性	橡胶
A-151 $\text{CH}_2=\text{CHSi}-(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$ 乙烯基三乙氧基硅烷	不饱和聚酯	聚乙烯	SBR
A-172 $\text{CH}_2=\text{CHSi}(\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_3)_3$ 乙烯基三(β-甲氧乙氧基硅烷)		聚丙烯 PVC	EPM EPDM
A-1100 KH-550 $\text{H}_2\text{N}(\text{CH}_2)_3\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$ γ-氨基丙基三乙氧基硅烷	环氧树脂 酚醛树脂 密胺树脂	聚碳酸酯、尼龙、聚乙烯、聚砒、PVC、聚丙烯、PMMA、聚丁酸乙烯酯	聚硫 聚氨酯
A-186, Y-4086, KBM-303  $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$ β-(3,4 环氧基环己基)乙基三甲氧基硅烷	不饱和聚酯	聚苯乙烯  聚乙烯	聚硫
A-187, Y-4087, Z-6040 KBM-403, KH-560 $\text{CH}_2\text{CHCHO}(\text{CH}_2)_3\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$ γ-(2,3 环氧丙氧基)丙基三甲氧基硅烷	环氧树脂	聚丙烯 PMMA ABS SAN	聚氨酯
Y-4351 $\text{ClCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$ γ-氯丙基三甲氧基硅烷	环氧树脂	聚苯乙烯	
KH-580 $\text{HS}(\text{CH}_2)_3\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$ 硫醇丙基三乙氧基硅烷	酚醛树脂 环氧树脂	聚苯乙烯 聚砒、PVC	聚硫、EPDM 聚氨酯等

硅烷偶联剂的偶联机理如下所示：



偶联剂分子与玻璃表面上的羟基成氢键结合，也有人认为可进一步脱水成化学键。此外，在玻璃纤维表面上相邻的偶联剂分子也可能发生氢键结合，并经脱水成高分子膜<sup>[2]</sup>，如下所示：



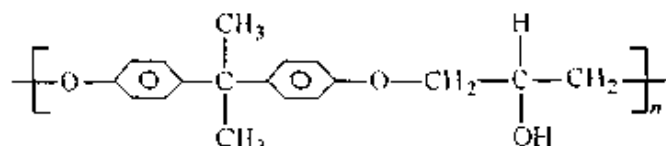
使用硅烷偶联剂能明显改善玻璃纤维增强复合材料的力学性能，特别是在湿态下的性能。表 10-2 示出使用硅烷偶联剂后几种复合材料的弯曲性能。

表 10-2 应用偶联剂后几种复合材料抗弯强度的变化

聚合物基体	处理情况	抗弯强度(MPa)				
		干态	提高(%)	湿态	提高(%)	保留率(%)
环氧树脂	未	515	—	373	—	72
	A-151 偶联剂	567	10.0	525	40.1	93
不饱和聚酯	未	392	—	244	—	62
	乙烯基三氯硅烷	504	29.0	413	69.5	82
酚醛树脂	未	224	—	140	—	62.5
	Nol-24 偶联剂	630	181.0	616	340.0	98.0

## 2) 在纤维上涂覆界面层

(1) 涂覆高聚物形成可塑层。将聚合物涂覆在 CF 表面上形成一层可塑层, 以消除界面残余应力。例如将热塑性聚合物 PHE 作为涂覆剂涂在 CF 表面上, 可提高复合材料的层间剪切强度<sup>[2]</sup>。PHE 结构为



据认为这是由两方面原因造成的。其一, 羟基与环氧基偶联反应形成醚键, 以及与 CF 表面上的羧基偶联形成酯键, 使界面上化学键的比例增加; 其二, 提供了一层能消除部分内应力的可塑层。

(2) 形成不收缩界面层。据报道<sup>[3]</sup>, 若将聚合时体积膨胀的单体(NSOC)和环氧树脂共聚物(CCVC)涂于 GF 表面上, 形成固化不收缩界面层, 可大大消除树脂固化时因体积收缩而导致界面上产生的残余应力, 使 GF/EPOXY(环氧)复合材料力学性能进一步提高。

据报道已合成了一种膨胀单体——3,3,9,9-四甲基 1,5,7,11-四氧杂螺十一烷(TMSOC)<sup>[7]</sup>。将 TMSOC 加入到环氧树脂基体中, 当复合材料成型时, TMSOC 阳离子开环聚合引起体积膨胀, 聚合膨胀率随 TMSOC 含量增加而增加, 含量为 15% 时膨胀率为 4.2%。随着 TMSOC 含量的增加, 复合材料的层间剪切强度(ILSS)和冲击韧性都提高。所以 TMSOC 对消除复合材料因纤维和基体热膨胀系数差异较大而在界面处产生的热应力, 以及对消除树脂基体固化后产生的界面收缩应力是非常有效的。另外, TMSOC 与环氧树脂共聚, 在较刚性的链段中加入了柔性链段, 使树脂固化后形变能力增加。随着复合材料界面区域残余应力的降低, 使微裂纹数量下降, 基体和纤维产生的残余应力减少, 材料在受冲击载荷时会吸收更大的冲击能。

### 10.2.2.3 增强体表面改性

增强体表面由于表面能低、化学惰性、表面被污染以及存在弱边界层, 因而影响了基体树脂的湿润性和粘结性。所以须对其进行表面改性, 以改变增强体表面化学组成, 并增加表面能或改变晶态及表面形貌, 此外还须除去表面污物等措施, 从而提高基体对增强体表面的

湿润和粘结等性能。对增强体进行连续化表面改性的方法有：等离子体改性、电化学改性、光化学改性、辐照改性、超声改性及臭氧氧化等。这些改性方法一般只引起 $1\ \mu\text{m}\sim 100\ \mu\text{m}$ 表面层的物理或化学变化，不影响其整体性质。现将各种改性方法分述如下。

### 1) 等离子体对增强体表面的改性

等离子体对增强体表面改性是近年来发展比较快的方法，操作简便、无环境污染，而且被改性的表面只在 $5\ \text{nm}\sim 10\ \text{nm}$ 薄层起物理变化或化学变化，而不影响增强体的性能。在减压下气体的电容耦合放电所激发的等离子体具有高的本体温度和低的体系温度。高的本体温度有利于改变纤维表面结构，可进行接枝，还可利用非聚合体气体的等离子体进行表面改性。

国内已进行了空气冷等离子体连续化处理碳纤维表面的研究，效果比较显著，尤其是接枝改性效果更显著<sup>[5]</sup>。还进行了氧等离子体对超高分子量聚乙烯纤维(UHMW-PE)表面处理的研究<sup>[6]</sup>。

经氧等离子体处理的 UHMW-PE 纤维与环氧树脂界面粘结强度显著提高。处理后的纤维表面上各种含氧基团与树脂间形成化学键合和纤维表面的刻蚀坑形成的机械嵌合效应，使破坏不是发生在界面上，而是发生在纤维内部。

### 2) 电化学改性

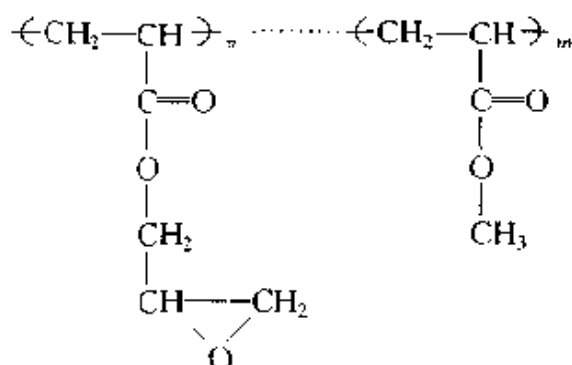
电化学改性包括电解氧化(阳极氧化)处理和电聚合改性。阳极氧化主要用于碳纤维，在第2章已有介绍。研究表明，不同电解质处理后的碳纤维表面化学组成很复杂<sup>[7]</sup>。以 $\text{NH}_4\text{HCO}_3$ 为电解质，可以在碳纤维表面上引入能增加界面化学键的含氮基团，并减少CF表面的氧化程度。不少研究都证明氨化后的纤维能提高复合材料层间剪切强度。

有研究报道了电解质类型及工艺条件对复合材料力学性能的影响<sup>[8]</sup>，效果显著，可使复合材料的 ILSS 提高 70%，拉伸强度提高 6.2%。但是，复合材料受冲击时，断裂功和裂纹扩展功有所降低。

用电聚合法在石墨纤维表面聚合一层不同性质的高聚物界面层，该界面层的厚度、模量对复合材料性能有影响。通过电场在纤维表面

引发单体聚合，形成柔性界面层，从而松弛了界面应力，使复合材料断裂韧性增加。

有人采用 CF 表面电聚合涂层的方法<sup>[9]</sup>，不但使 CF/EPOXY 复合材料 ILSS 大幅度提高，而且也明显改善冲击强度。在实验中以 CF 为工作电极，铂金片为对应电极，在电场作用下将丙烯酸缩水甘油酯(GA)和丙烯酸甲酯(MA)单体放在  $H_2SO_4$  水溶液中，使之聚合在 CF 表面上，形成如下结构：



该种电聚合物是柔韧性的无规共聚物，能吸收冲击能，有防止裂纹扩展的作用。在共聚物大分子侧链上有环氧基，有与基体环氧树脂相同的结构，可在 CF 表面和树脂基体之间形成强有力的界面可塑层，使复合材料的 ILSS 明显改善。电聚合涂层对复合材料性能的影响如表 10-3 所示。

表 10-3 连续法电引发聚合涂层对复合材料力学性能的影响

单 体	聚合时间 (s)	ILSS (MPa)	冲击强度 (kJ/m <sup>2</sup> )
空 白	0	73.76	78.6
GA/MA=1/3.8	10	87.39	97.8

注：CF 为上海炭素厂生产。

经电聚合处理后，CF(AS-4)的拉伸强度和模量分别由 2.02 GPa 和 183 GPa 提高到 2.40 GPa 和 199 GPa。这是由于电聚合物填补了 CF 表面的孔洞、沟槽等缺陷，并形成“抛锚”效应。

### 3) 辐照改性

高能射线( $\gamma$  射线、高能电子束、X 射线等)辐照方法对增强材料

进行处理, 具有许多优点: ①可在任意温度条件下进行; ②射线能量高、穿透能力强、处理增强材料比较均匀; ③不需要引发剂便可使基体与增强材料发生反应; ④可批量进行改性处理。最初辐照被用来交联电线电缆、热收缩材料及材料的改性。近来采用  $\text{Co}^{60}\gamma$  射线对芳酰胺类(APMOC)纤维进行了辐照改性<sup>[10]</sup>, 试图通过  $\gamma$  射线作用使纤维的本体发生交联, 减少微纤化; 同时使表面活化, 以提高 APMOC 纤维本体强度和其复合材料的界面强度。大量实验证明, 以  $\text{N}_2$  作为辐照气氛在  $7.0\text{kGy/h}$  辐照剂量率下, 辐照剂量为  $500\text{kGy}$  时, 束丝拉伸强度提高  $8.1\%$ 、ILSS 提高  $4.5\%$ 。

#### 4) 光化学改性

90 年代发展起来的聚丙烯(PP)为基体的玻璃纤维毡增强的热塑性复合材料 GMT/PP 发展很快(详见第 3 章), 其中 GF 与 PP 的界面结合问题是影响制品性能的关键。PP 是半结晶非极性聚合物, 分子链上无反应活性的极性基团, 界面属于弱的物理结合, 在外力作用下将会导致界面脱粘, 影响 GMT/PP 的宏观力学性能。鉴于 PP 表面接枝共聚是固体聚合物表面改性主要方法之一, 因此采用此方法来改善 GMT/PP。虽然接枝方法较多, 但 PP 表面光引发接枝共聚具有许多优点: ①反应开始与结束由光源控制, 容易操作; ②所需光源的能量相对较低, 接枝光反应只在光照部位发生, 短时间内不会造成降解; ③光引发接枝反应可在较低温度下进行, 工艺简单; ④可直接光照产生引发活性中心, 也可用光敏剂或光引发剂产生引发活性中心。例如, 二苯甲酮(BP)为光敏剂, 顺丁烯二酸酐(MAH)为接枝单体, PP 颗粒( $\phi 100\ \mu\text{m}$ )表面在紫外光辐照下发生接枝共聚反应, 接枝率可达到  $1.0\%$  左右。接枝 PP 对 GMT/PP 复合材料力学性能的影响如表 10-4 所示<sup>[11]</sup>。

GMT/PP 复合材料力学性能的提高, 说明了接枝到 PP 大分子链上的 MAH 基团与 GF 表面的硅羟基发生了界面化学反应, 实现了 GF 和 PP 基体间的化学键合, 使界面粘接强度增大, 改变了物理结合的界面状态, 应力传递和纤维承载效率提高, 赋予材料较高的强度和刚度, 宏观上表现为 GMT/PP 复合材料弯曲强度和模量提高。

表 10-4 固相光接枝 PP 含量对 GMT/PP 复合材料力学性能的影响

接枝 PP 含量(质量百分数)	ILSS (MPa)	抗弯强度 (MPa)	弯曲模量 (GPa)
0	3.10	41.8	2.81
3	4.10	76.1	5.31
6	5.91	80.9	6.30
9	5.92	86.8	7.67
12	5.40	110.4	8.92
15	5.30	109.5	8.97

注: GF 含量 40%, PP 接枝率 0.6%。

### 5) 超声波表面改性

国外研究报道了在浸渍纤维带的过程中,对胶液和预浸带进行超声处理<sup>[12]</sup>,效果较好。复合材料拉伸模量和强度增长 4%~15%;层间剪切强度和模量增长 4%~7%。

国内学者<sup>[13]</sup>也用超声波对 APMOC 纤维/环氧复合材料力学性能的影响进行了较系统的研究。结果表明,超声作用使材料的力学性能提高。原因是超声波作用于浸胶后的纤维,在树脂中产生“空化效应”。即树脂受到超声波交变声场的作用,在声波的负压相内树脂受到拉应力,其中微小的气泡随着该拉应力增长而长大,在相继而来的声波正压相内,这些空穴或气泡将被压缩,超过一定强度的超声波使它们以极高的速度崩溃,产生空化效应。同时,超声波的负压相可以产生强大的抽吸作用,除去纤维表面吸附的杂质及氧化物,使其表面能提高,APMOC 纤维与树脂间界面粘结性能因此得以改善;并且随着超声波振幅的增加,超声波的作用能量增加,空化效应的除气作用和抽吸作用增强。因此,复合材料的层间剪切强度和拉伸强度随着振幅的增加而增加。但是当超声波振幅过高,超声波能量增大到足以产生气蚀作用时,不但不能减少树脂浸渍纤维过程中产生的气泡,反而由于超声波对树脂的微扰引入了更多气泡,使 APMOC/EPOXY 的 ILSS 和拉伸强度降低。因此,当振幅为 44  $\mu\text{m}$  时,复合材料的 ILSS 和拉伸强度分别比未处理的样品提高 11.2% 和 7%。

### 6) 臭氧氧化法

臭氧是强氧化剂，在高温下分解出的活性氧原子能与 CF 表面的不饱和碳原子发生化学反应。只有将臭氧吸附到 CF 表面才能发生反应。吸附可使 CF 保持较高的温度，促使臭氧分解，一直保持活性，有利于化学反应的进行。此外还采用电脉冲辅助臭氧氧化法对 CF 进行表面处理<sup>[14]</sup>。

处理炉内的臭氧分解速度与温度有关，随温度的升高分解加快，约 150℃ 时分解率达 100%。CF 经臭氧氧化处理后表面含氧量增加，CF/EPOXY 复合材料的拉伸强度的离散系数小。层间剪切强度由 60 MPa 提高到 85 MPa。

### 10.2.3 混杂纤维复合材料的界面

混杂复合材料是由两种或两种以上增强体混杂增强单一或多元混杂基体的复合材料。因此，混杂纤维复合材料界面层不同于单一纤维复合材料。由于受多种纤维的影响，界面层更不均匀，界面层结构更为复杂，见图 10-3。

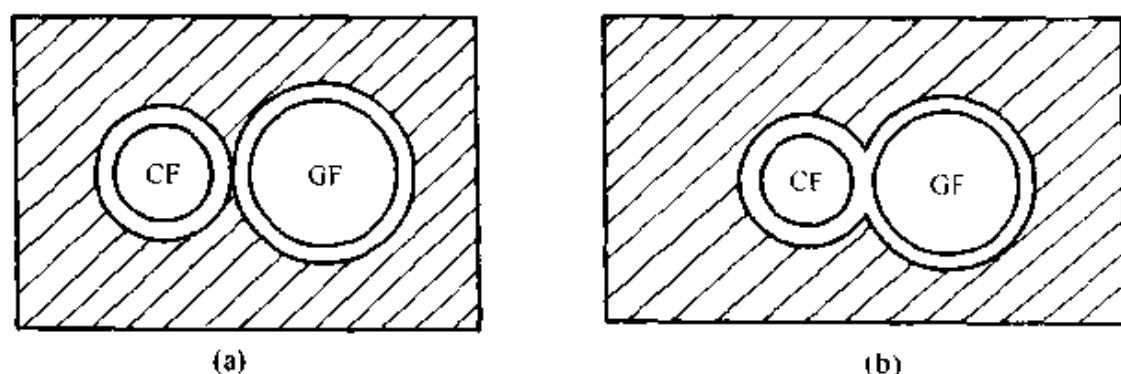


图 10-3 混杂界面示意图

(a) 临界状态，界面层连接 (b) 界面层连接最佳状态，形成完整混杂界面

从图可知，当异种纤维接近并且距离达到临界界面层或临界混杂界面厚度时，两个界面层相连，使两种异性纤维间又增添一个相邻的界面相。当两种纤维间只有一个界面层，即形成所谓的理想混杂界面层时，简称为混杂界面，见图(b)。混杂界面中缺陷存活率最低，裂纹源数目最少，基体微观开裂的应变值将得到最大程度的提高，抑制



裂纹扩展能力也最强，能造成低伸长率纤维时出现多次断裂现象。临界混杂界面与混杂界面本身结构不同会引起性能的差异，界面在力、声、光、热、电波等的作用下，会造成这些物理量的传递、折射、反射等，并相应引出一些特征现象。同时混杂界面存在多相、多层次将会有利于性能上的可设计性以及提供研制多功能复合材料的可能性。

### 10.3 金属基复合材料界面

金属基复合材料的基体一般是金属合金，合金既含有不同化学性质的组成元素和不同的相，同时又具有较高的熔化温度。因此，此种复合材料的制备需在接近或超过金属基体熔点的高温下进行。金属基体与增强体在高温复合时易发生不同程度的界面反应；金属基体在冷却、凝固、热处理过程中还会发生元素偏聚、扩散、固溶、相变等。这些均使金属基复合材料界面区的结构十分复杂。界面区的组成、结构明显不同于基体和增强体，受到金属基体成分、增强体类型、复合工艺参数等多种因素的影响。

在金属基复合材料界面区出现材料物理性质(如弹性模量、热膨胀系数、导热率、热力学参数)和化学性质等的不连续性，使增强体与基体金属形成了热力学不平衡的体系<sup>[15]</sup>。因此，界面的结构和性能对金属基复合材料中应力和应变的分布，导热、导电及热膨胀性能，载荷传递，断裂过程都起着决定性作用。针对不同类型的金属基复合材料，深入研究界面精细结构、界面反应规律、界面微结构及性能对复合材料各种性能的影响，界面结构和性能的优化与控制途径，以及界面结构性能的稳定性等，是金属基复合材料发展中的重要内容。

金属基复合材料的界面结合方式与聚合物基复合材料有所不同，其界面结合基本上可分为四类。①化学结合。它是金属基体与增强体两相之间发生界面反应所形成的结合，由化学键提供结合力。②物理结合。它是由两相间原子中电子的交互作用的行为，即以范德华力来结合。③扩散结合。某些复合体系的基体与增强体虽无界面反应但可发生原子的相互扩散作用，此作用也能提供一定的结合力。④机械结合。由于某些增强体表面粗糙，当与熔融的金属基体浸渍而凝固后，

出现机械的锚合作用所提供的结合力。一般情况下,金属基复合材料是以界面的化学结合为主,有时也有两种或两种以上界面结合方式并存的现象。

### 10.3.1 金属基复合材料界面结构及界面反应

金属基复合材料界面是指金属基体与增强体之间因化学成分和物理、化学性质明显不同,构成彼此结合并能起传递载荷作用的微小区域。界面微区的厚度可以从一个原子层厚到几个微米。由于金属基体与增强体的类型、组分、晶体结构、化学物理性质有巨大差别,以及在高温制备过程中有元素的扩散、偏聚、相互反应等,从而形成复杂的界面结构。界面区包含了基体与增强体的接触连接面,基体与增强体相互作用生成的反应产物和析出相,增强体的表面涂层作用区,元素的扩散和偏聚层,近界面的高密度位错区等。

界面微区结构和特性对金属基复合材料的各种宏观性能起着关键作用。清晰地认识界面微区、微结构、界面相组成、界面反应生成相、界面微区的元素分布、界面结构和基体相、增强体相结构的关系等,无疑对指导制备和应用金属基复合材料具有重要意义。

国内学者利用高分辨电镜、分析电镜、能量损失谱仪、光电子能谱仪等现代材料分析手段,对金属基复合材料界面微结构表征进行了大量的研究工作。对一些重要的复合材料,如碳(石墨)/铝、碳(石墨)/镁、硼/铝、碳化硅/铝、碳化硅/钛、钨/铜、钨/超合金等金属基复合材料界面结构进行了深入研究,并已取得了重要进展。这些复合材料的界面微结构,界面结构与组分、制备工艺的关系已基本清楚<sup>[16,17]</sup>。

金属基复合材料界面中的典型结构有以下几种。

#### 10.3.1.1 有界面反应产物的界面微结构

多数金属基复合材料在制备过程中发生不同程度的界面反应。轻微的界面反应能有效地改善金属基体与增强体的浸润和结合,是有利的;严重界面反应将造成增强体的损伤和形成脆性界面相等,十分有害。界面反应通常是在局部区域中发生的,形成粒状、棒状、片状的

反应产物，而不是同时在增强体和基体相接触的界面上发生层状物。只有严重的界面反应才可能形成界面反应层。

碳(石墨)/铝复合材料是研究发展最早的性能优异的复合材料之一。碳(石墨)纤维的密度小( $1.8 \text{ g/cm}^3 \sim 2.1 \text{ g/cm}^3$ )、强度高( $3\,500 \text{ MPa} \sim 7\,000 \text{ MPa}$ )、模量高( $250 \text{ GPa} \sim 910 \text{ GPa}$ )、导热性好、热膨胀系数接近于零。用它来增强铝、镁组成的复合材料，综合性能优异。但是碳(石墨)纤维与铝基体在  $500^\circ\text{C}$  以上会发生界面反应。有效地控制界面反应十分重要。碳/铝复合材料典型界面微结构如图 10-4 所示。当制备工艺参数控制合适时，界面反应轻微，界面形成少量细小的  $\text{Al}_4\text{C}_3$  反应物，如图(a)所示。制备时温度过高、冷却速度过慢将发生严重的界面反应，形成大量条块状  $\text{Al}_4\text{C}_3$  反应产物，如图(b)所示<sup>[18]</sup>。

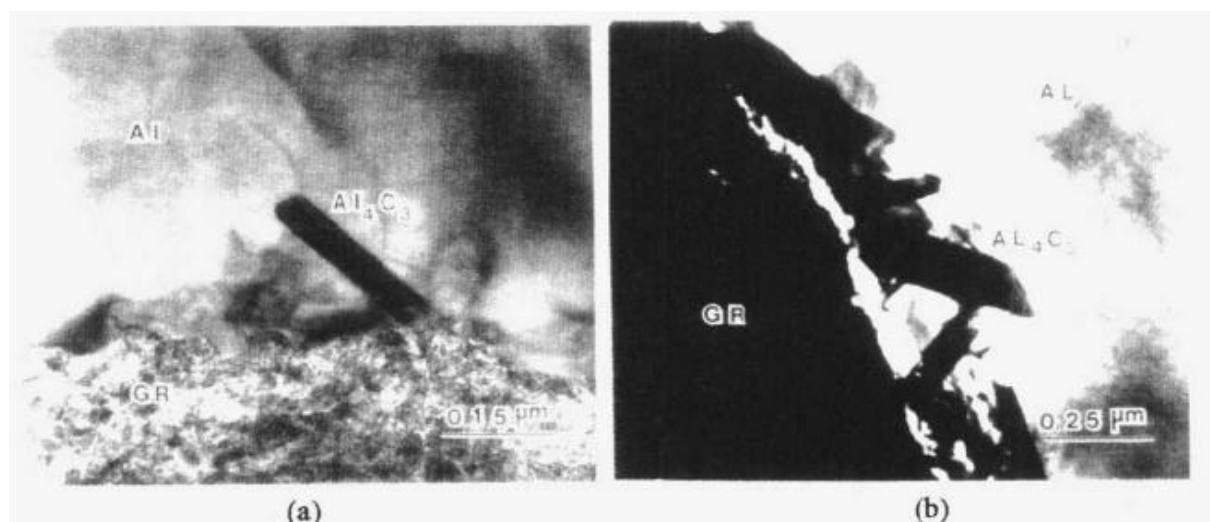


图 10-4 碳/铝复合材料典型界面微结构图

(a)快速冷却( $23^\circ\text{C}/\text{min}$ ) (b)慢速冷却( $6.5^\circ\text{C}/\text{min}$ )

碳(石墨)/铝、碳(石墨)/镁、氧化铝/镁、硼/铝、碳化硅/铝、碳化硅/钛、硼酸铝/铝等一些主要类型的金属基复合材料，都存在界面反应的问题。它们的界面结构中一般都有界面反应产物。

#### 10.3.1.2 有元素偏聚和析出相的界面微结构

金属基复合材料的基体常选用金属合金，很少选用纯金属。基体合金中含有各种合金元素，用以强化基体合金。有些合金元素能与基体金属生成金属化合物析出相，如铝合金中加入铜、镁、锌等元素会

生成细小的  $\text{Al}_2\text{Cu}$ 、 $\text{Al}_2\text{CuMg}$ 、 $\text{Al}_2\text{MgZn}$  等时效强化相。由于增强体表面吸附作用，基体金属中合金元素在增强体的表面富集，为在界面区生成析出相创造了有利条件。在碳纤维增强铝或镁复合材料中均可发现界面上有  $\text{Al}_2\text{Cu}$ 、 $\text{Mg}_{17}\text{Al}_{12}$  化合物析出相存在。图 10-5 为碳/镁复合材料界面析出物形貌，可清晰看到界面上条状和块状的  $\text{Mg}_{17}\text{Al}_{12}$  析出相。

### 10.3.1.3 增强体与基体直接进行原子结合的界面结构

由于金属基复合材料组成体系和制备方法的特点，多数金属基复合材料的界面结构比较复杂，存在不同类型的界面结构，即界面不同的区域存在增强体与基体直接原子结合的清透、平直界面结构，有界面反应产物的界面结构，也有析出物的界面结构等。只有少数金属基复合材料(主要是自生增强体金属基复合材料)才有完全无反应产物或析出相的界面结构。增强体和基体直接原子结合的界面结构，如  $\text{TiB}_2/\text{NiAl}$  自生复合材料。图 10-6 所示为  $\text{TiB}_2/\text{NiAl}$  原位复合材料的界面高分辨电子显微镜图。 $\text{TiB}_2$  与  $\text{NiAl}$  的界面为直接原子结合，界面平直，无中间相存在<sup>[19]</sup>。

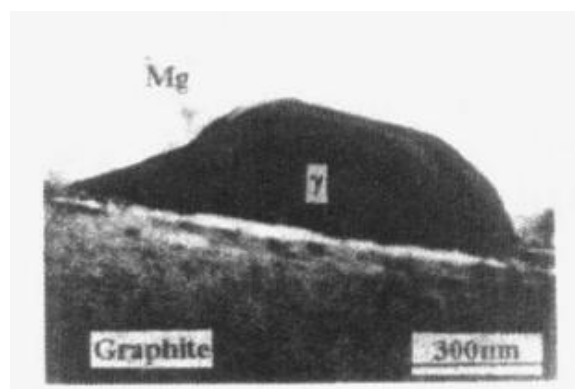


图 10-5 碳/铝(含镁)复合材料  
界面析出物形貌

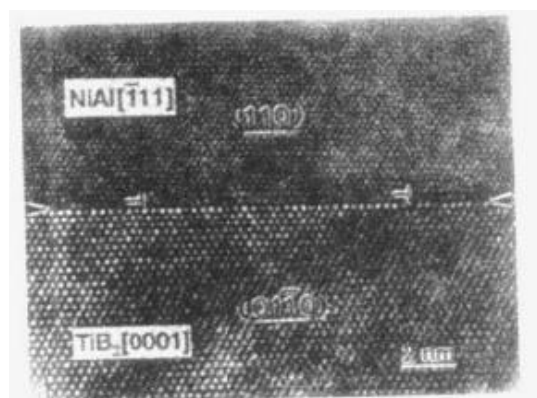


图 10-6  $\text{TiB}_2/\text{NiAl}$  原位  
复合材料 HRTM

在大多数金属基复合材料中既存在大量的直接原子结合的界面结构，又存在反应产物等其他类型的界面结构。

### 10.3.1.4 其他类型的界面结构

金属基复合材料基体合金中不同合金元素在高温制备过程中会发生元素的扩散、吸附和偏聚，在界面微区形成合金元素浓度梯度层。

元素浓度梯度的厚度、浓度梯度的大小与元素的性质、加热过程的温度和时间有密切关系。如用电子能量耗损谱测定经加热处理的碳化钛颗粒增强钛合金复合材料中的碳化钛颗粒表面,发现存在明显的碳浓度梯度。碳浓度梯度层的厚度与加热温度有关。经 800℃ 加热 1 h,碳化钛颗粒中碳浓度由 50% 降低到 38%,其梯度层的厚度约为 1 000 nm;而经 1 000℃ 加热 1 h,其梯度层厚为 1 500 nm<sup>[17]</sup>。

金属基体与增强体的强度、模量、热膨胀系数有差别,在高温冷却时还会产生热应力,在界面区产生大量位错。位错密度与金属基复合材料体系及增强体的形状有密切关系,见图 10-7。

由于金属基复合材料体系和制备过程的特点,有时同时存在反应结合、物理结合、扩散结合的界面结构,对界面微结构起决定作用,并对宏观性能有明显影响。

#### 10.3.1.5 金属基复合材料的界面反应

如前所述,金属基复合材料制备过程中会发生不同程度的界面反应,形成复杂的界面结构。这是金属基复合材料研制、应用和发展的重要障碍,也是金属基复合材料所特有的问题。金属基复合材料的制备方法有:液态金属压力浸渗、液态金属挤压和铸造、液态金属搅拌、真空吸铸等液态法,还有热等静压、高温热压、粉末冶金等固态法。这些方法均需在超过金属熔点或接近熔点的高温下进行,因此基体合金和增强体不可避免地发生不同程度的界面反应及元素扩散作用。界面反应和反应的程度决定了界面结构和特性,主要行为有:

(1) 增强了金属基体与增强体界面结合强度。界面结合强度随界面反应强弱的程度而改变,强界面反应将造成强界面结合。同时界面结合强度对复合材料内残余应力、应力分布、断裂过程均产生极重要的影响,直接影响复合材料的性能。

(2) 产生脆性的界面反应产物。界面反应结果一般形成脆性金属化合物,如  $Al_4C_3$ 、 $AlB_2$ 、 $AlB_{12}$ 、 $MgAl_2O$  等。界面反应物在增强体表面上呈块状、棒状、针状、片状,严重反应时则在纤维颗粒等增强体表面形成围绕纤维的脆性层<sup>[20]</sup>。

(3) 造成增强体损伤和改变基体成分。图 10-8 示出严重的界面

反应后高性能石墨纤维被侵蚀的表面形貌，同时反应还可能改变基体的成分，如碳化硅与铝液反应使铝合金中的硅含量明显升高。

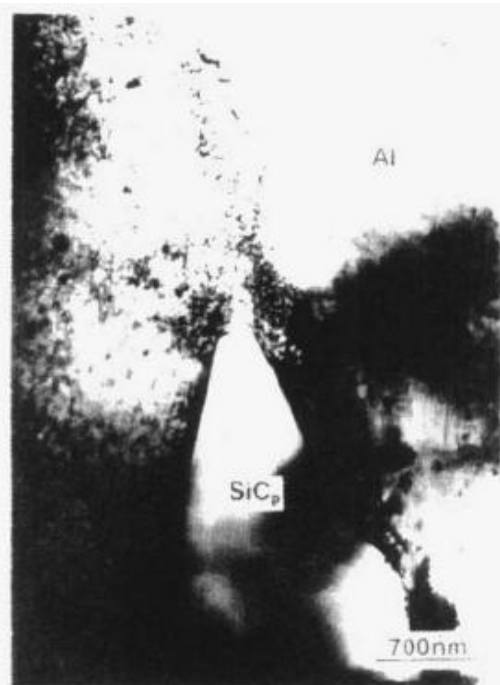


图 10-7 碳化硅颗粒增强铝基复合材料界面处的高密度位错区



图 10-8 严重界面反应后高性能石墨纤维被侵蚀的表面形貌

除界面反应外，在高温和冷却过程中界面区还可能发生元素偏聚和析出相。例如在界面区析出  $\text{CuAl}_2$ 、 $\text{Mg}_{17}\text{Al}_{12}$  等新相。所析出的脆性相有时将相邻的增强体连接在一起，形成脆性连接，导致脆性断裂。

综上所述，可以将界面反应程度分为三类。

第一类为弱界面反应。它有利于金属基体与增强体的浸润、复合和形成最佳界面结合。由于这类界面反应轻微，所以无纤维等增强体损伤和无性能下降，无大量界面反应产物。界面结合强度适中，能有效传递载荷和阻止裂纹向纤维内部扩散。界面能起到调节复合材料内部应力分布的重要作用，因此希望发生这类界面反应。

第二类为中等程度界面反应。它会产生界面反应产物，但没有损伤纤维等增强体的作用，同时增强体性能无明显下降，而界面结合则明显增加。由于界面结合较强，在载荷作用下不发生因界面脱粘使裂纹向纤维内部扩展而出现的脆性破坏。界面反应的结果会造成纤维增

强金属的低应力破坏。应控制制备过程工艺参数，避免这类界面反应。

第三类为强界面反应。有大量界面反应产物，形成聚集的脆性相和界面反应产物脆性层，造成纤维等增强体严重损伤，强度下降，同时形成强界面结合。复合材料的性能急剧下降，甚至低于没有增强的金属基体的性能。造成这种情况的工艺方法不可能制成有用的金属基复合材料零件。

界面反应程度主要取决于金属基复合材料组分的性质、工艺方法和参数。随着温度的升高，金属基体和增强体的化学活性均迅速增高。温度越高和停留时间越长，反应的可能性越大，反应程度越严重。因此在制备过程中，严格控制制备温度和高温下的停留时间是制备高性能复合材料的关键。

由以上分析可知，制备高性能金属基复合材料时，界面反应程度必须控制到形成合适的界面结合强度。

一些学者在计算界面层对力学性能影响时，提出了不同界面反应层厚度对金属基复合材料强度的影响。实际上界面反应往往发生在局部的区域，反应产物分布在增强体表面，将明显提高界面的结合强度，并足以使复合材料发生脆性破坏。所以用反应层厚度并不能说明力学性能的情况。

### 10.3.2 金属基复合材料界面对性能的影响

在金属基复合材料中，界面结构和性能是影响基体和增强体性能充分发挥，形成最佳综合性能的关键因素。

不同类型和用途的金属基复合材料界面的作用和最佳界面结构性能有很大差别。如连续纤维增强金属基复合材料和非连续增强金属基复合材料的最佳界面结合强度就有很大的差别。

对于连续纤维增强金属基复合材料，增强纤维均具有很高的强度和模量，纤维强度比基体合金强度要高几倍甚至高一个量级，纤维是主要承载体。因此要求界面能起到有效传递载荷、调节复合材料内的应力分布、阻止裂纹扩展、充分发挥增强纤维性能的作用，使复合材

料具有最好的综合性能。界面结构和性能要具备以上要求，界面结合强度必须适中，过弱不能有效传递载荷，过强会引起脆性断裂，纤维作用不能发挥。图 10-9 是纤维增强复合材料的断裂模型。当复合材料中某一根纤维发生断裂产生的裂纹到达相邻纤维的表面时，裂纹尖端的应力作用在界面上。如果界面结合适中，则纤维和基体在界面处脱粘，裂纹沿界面发展，钝化了裂纹尖端，当主裂纹越过纤维继续向前扩展时，纤维成“桥接”现象，如图 10-9(a) 所示。当界面结合很强时，界面处不发生脱粘，裂纹继续发展穿过纤维，造成脆断，如图 10-9(b) 所示。



图 10-9 纤维增强脆性基体复合材料的微观断裂模型

(a) 纤维“桥接”示意 (b) 裂纹穿过纤维，造成脆断示意

颗粒、晶须等非连续增强金属基复合材料，基体是主要承载体，增强体的分布基本上是随机的，因此就要求有足够强的界面结合，才能发挥增强效果。

### 10.3.2.1 连续纤维增强金属基复合材料的低应力破坏

大量研究发现，连续纤维增强金属基复合材料存在低应力破坏现象。即在制备过程中纤维没有受损伤，纤维强度没有变化，但复合材料的抗拉强度远低于理论计算值，纤维的性能和增强作用没有充分发挥<sup>[21]</sup>。例如，碳纤维增强铝基复合材料，在纤维没有受损伤并保持原有强度的情况下，抗拉强度下降 26%。

导致低应力破坏的主要原因是，500℃ 加热处理所发生的界面反应使铝基体界面结合增强，强界面结合使界面失去调节应力分布、阻



止裂纹扩展的作用；裂纹尖端的应力使纤维断裂，造成脆性断裂。解决的办法是：通过适当冷热循环处理松弛和改善界面结合，可改善低应力破坏现象。M40/LD2 复合材料经冷热循环处理以后，由于碳纤维与铝基体的热膨胀系数相差较大，在循环过程中界面处产生热应力交变变化，松弛和改善了界面结合，经 10 次热循环以后，减弱了强的界面结合，使材料抗拉强度比循环处理前提高了 25%~40%，比较充分地发挥了纤维的增强作用，使实测抗拉强度接近混合率估计值 (ROM)，证明了界面结合强度对断裂过程的影响。

导致低应力破坏的另一重要原因是，纤维在基体中分布不均匀，特别是某些纤维相互接触，使复合材料内部应力分布不均匀。当纤维接触时，在拉伸状态中特别容易造成应力集中，一根纤维断裂，会使相互接触的纤维发生连锁状断裂，裂纹迅速扩展并导致断裂，造成复合材料低应力破坏。

纤维与基体之间存在脆性界面相也是复合材料低应力破坏的原因之一。一般在受载时，界面反应形成的脆性化合物和合金中析出的金属间化合物，首先断裂形成裂纹流或在增强体之间形成脆性连接，引起低应力破坏。

#### 10.3.2.2 界面对金属基复合材料力学性能的影响

关于界面的结构与性能对力学性能的影响机制前面已经介绍，下面讨论对力学性能具体的影响。

界面结合强度对复合材料的弯曲、拉伸、冲击和疲劳等性能有明显影响。界面结合适中的 C/Al 复合材料的弯曲压缩载荷高，是弱界面结合的 2~3 倍，材料的弯曲刚度也大大提高。

弯曲破坏分为材料下层的拉伸破坏区和上层的压缩破坏区。在拉伸破坏区内出现基体和纤维之间脱粘以及纤维轻微拔出现象；在压缩区具有明显的纤维受压崩断现象。可见界面结合适中，纤维不但发挥了拉伸增强作用，还充分发挥了压缩强度和刚度。由于纤维的压缩强度和刚度比其拉伸强度和刚度更大，因此对提高弯曲性能更为有利。强界面结合的复合材料弯曲性能最差，受载状态下在边缘处一旦产生裂纹，便迅速穿过界面扩展，造成材料脆性弯曲破坏。

界面结合强度对复合材料的冲击性能影响较大。纤维从基体中拔出，纤维与基体脱粘后，不同位移造成的相对摩擦都会吸收冲击能量，并且界面结合还影响纤维和基体的变形能力。

实验发现，三种典型的复合材料冲击断裂过程如图 10-10 所示。  
①弱界面结合的复合材料，虽然具有较大的冲击能量，但其冲击载荷值比较低，刚性很差，整体抗冲击性能差。  
②适中界面结合的复合材料，冲击能量和最大冲击载荷都比较大。冲击能量具有韧性破坏特征。界面既能有效传递载荷，使纤维充分发挥高强、高模作用，提高抗冲击能力；又能使纤维和基体脱粘，使纤维产生大量拔出和相互摩擦，提高塑性能量吸收。  
③强界面结合复合材料明显呈脆性破坏特征，冲击性能差<sup>[22]</sup>。

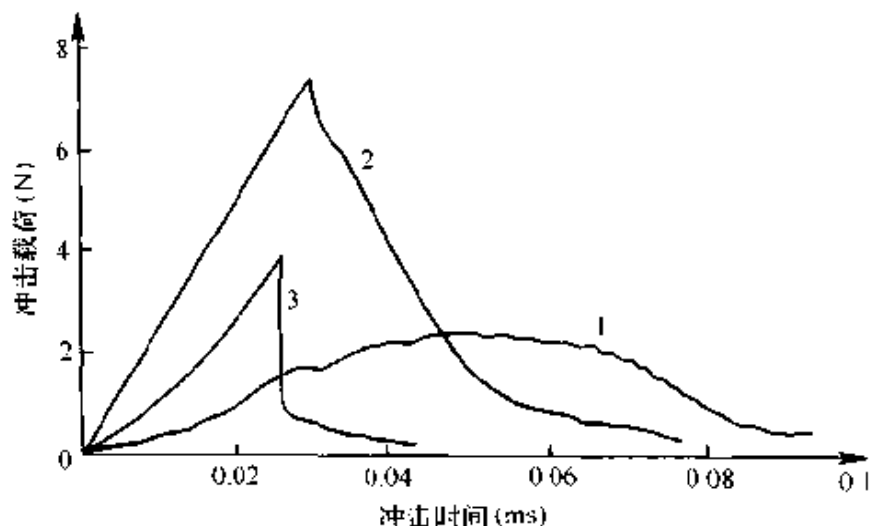


图 10-10 三种复合材料的典型冲击载荷—时间关系曲线

1—弱界面结合 2—适中界面结合 3—强界面结合

界面区存在脆性析出相对复合材料的性能也有明显影响。复合材料通常用铝合金作为基体合金，而铝合金中的时效强化相在复合材料制备中于界面处析出，甚至在两根纤维之间析出，形成连接两根纤维的脆性相，更易使复合材料发生脆性断裂。如高强铝合金中的  $\text{CuAl}_2$  相在界面区形成就十分有害。

### 10.3.2.3 界面对金属基复合材料内微区域性能的影响<sup>[23]</sup>

界面结构和性能对复合材料内微区域特别是近界面微区域的性能有明显影响。由于金属基体和增强体的物理性能及化学性质等有很大

差别,通过界面将其结合在一起,会产生性能的不连续性和不稳定性。强度、模量、热膨胀系数、热导率的差别会引起残余应力和应变,形成高位错密度区等。界面特性对复合材料内性能的不均匀分布有很大的影响。

复合材料内,特别是近界面微区,明显存在性能的不均匀性分布。利用超显微硬度在扫描电镜中对复合材料界面区域和基体区域的硬度分布进行测定,发现复合材料内存在微区超显微硬度分布的不均匀性,硬度的分布有一定规律,界面结构和性能对其有明显影响。超显微硬度值在界面区明显升高,越接近界面硬度值越高,并与界面结合强度和界面微结构有密切关系。当采用冷热循环处理,界面结合松弛后,近界面微区的超微硬度值与基体的硬度值趋于一致。

### 10.3.3 金属基复合材料界面优化及界面反应控制的途径

金属基复合材料制备过程中如何改善金属基体与增强体的浸润性,控制界面反应,形成最佳的界面结构,是金属基复合材料生产、应用的关键。界面优化的目标是,形成能有效传递载荷、调节应力分布、阻止裂纹扩展的稳定的界面结构。解决途径主要有,纤维等增强体的表面涂层处理、金属基体合金化及制备工艺方法和参数控制。

#### 10.3.3.1 纤维等增强体的表面涂层处理

纤维表面改性及涂层处理可以有效地改善浸润性和阻止严重的界面反应。国内外学者进行了大量的研究。选用化学镀或电镀在增强体表面镀铜、镀镍,选用化学气相沉积法在纤维表面涂覆 Ti-B、SiC、B<sub>4</sub>C、TiC 等涂层以及 C/SiC、C/SiC/Si 复合涂层,选用溶胶凝胶法在纤维等增强体表面涂覆 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、SiO<sub>2</sub>、SiC、Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 等陶瓷涂层。涂层厚度一般在几十纳米到 1 微米,有明显改善浸润性和阻止界面反应的作用,其中效果较好的有 Ti-B、SiC、B<sub>4</sub>C、C/SiC 等涂层。特别是用化学气相沉积法,控制其工艺过程能获得界面结构最佳的梯度复合涂层。如 Textron 公司生产的带有 C、Si、SiC 复合梯度涂层的碳化硅纤维、SCS-2、SCS-6 等,可制备出高性能的金属基复合材料。

### 10.3.3.2 金属基体合金化

在液态金属中加入适当的合金元素改善金属液体与增强体的浸润性，阻止有害的界面反应，形成稳定的界面结构，是一种有效、经济的优化界面及控制界面反应的方法。现有的金属基体合金多数是选用现有的金属合金。

金属基复合材料增强机制与金属合金的强化机制不同，金属合金中加入合金元素主要起固溶强化和时效强化金属基体相的作用。如铝合金中加入 Cu、Mg、Zn、Si 等元素，经固溶时效处理，在铝合金中生成细小的时效强化相  $\text{Al}_2\text{Cu}$  ( $\theta$  相)  $\text{Mg}_2\text{Si}$  ( $\beta$  相)  $\text{MgZn}_2$  ( $\eta$  相)， $\text{Al}_2\text{CuMg}$  (S 相)， $\text{Al}_2\text{MgZn}_3$  (T 相) 等金属间化合物，有效地起到时效强化铝基体相的作用，提高了铝合金的强度。

对金属基复合材料，特别是连续纤维增强金属基复合材料，纤维是主要承载体，金属基体主要起固结纤维和传递载荷的作用。金属基体组分选择不在于强化基体相和提高基体金属的强度，而应着眼于获得最佳的界面结构和具有良好塑性的合适的基体性能，使纤维的性能和增强作用得以充分发挥。因此金属基复合材料中，应尽量避免选择易参与界面反应生成界面脆性相、造成强界面结合的合金元素。如铝基复合材料基体中的 Cu 元素易在界面产生偏聚，形成  $\text{CuAl}_2$  脆性相，严重时  $\text{CuAl}_2$  脆性相将纤维“桥接”在一起，造成复合材料低应力脆性断裂。针对金属基复合材料最佳界面结构的要求，选择加入少量能抑制界面反应，提高界面稳定性和改善增强体与金属基体浸润性的元素。例如在铝合金基体中加入少量的 Ti、Zr、Mg 等元素，对抑制碳纤维和铝基体的反应，形成良好界面结构，获得高性能复合材料有明显作用。

在相同制备方法和工艺条件下，含有 0.34% Ti 的铝基体与 P55 石墨纤维反应轻微，在界面上很少看到  $\text{Al}_4\text{C}_3$  反应产物，抗拉强度为 789 MPa。而纯铝基体界面上有大量反应产物  $\text{Al}_4\text{C}_3$ ，抗拉强度只有 366 MPa，仅为前者的一半。此结果表明，加入少量 Ti 在抑制界面反应和形成合适的界面结构上效果明显，方法简单易行。

合金元素的加入对界面稳定性有明显效果。例如在铝合金中加入

0.5%Zr, 可明显提高界面稳定性和抑制高温下的界面反应, 使复合材料在较高的温度下仍能保持高的力学性能。表 10-5 所示为在铝中加入 0.1%~0.5%Zr 的复合材料在 400℃、600℃ 加热保温的拉伸强度。

表 10-5 不同合金元素含量对碳/铝复合材料拉伸性能影响

	抗拉强度 (MPa)		
	室温	400℃、1h	600℃、1h
纯 Al	1 155.4	1 014.3	748.7
Al+0.1%Zr	1 095.6	1 032.1	862.4
Al+0.5%Zr	1 224	1 232.8	1 102.5

由表可见, 加入 0.5%Zr 可以有效阻止高温下碳和铝反应, 形成稳定的界面, 600℃ 加热 1h, 抗拉强度与纯铝基体复合材料的室温强度相近, 显示出明显的效果。

总之, 在基体金属中加入少量的合金元素, 并应用相应的制备工艺是一种经济有效、简单可行的优化界面结构和控制界面反应的途径。

### 10.3.3.3 优化制备工艺方法和参数

金属基复合材料界面反应程度主要取决于制备方法和工艺参数。因此优化制备工艺方法和严格控制工艺参数是优化界面结构和控制界面反应最重要的途径。由于高温下金属基体和增强体元素的化学活性均迅速增加, 温度越高反应越激烈, 在高温下停留时间越长反应越严重, 因此在制备工艺方法和工艺参数的选择上首先考虑制备温度、高温停留时间和冷却速度。在确保复合完好的情况下, 制备温度尽可能低, 复合过程和复合后在高温下保持时间尽可能短, 在界面反应温度区冷却尽可能快, 低于反应温度后冷却速度应减小, 以免造成大的残余应力, 影响材料性能。其他工艺参数如压力、气氛等也不可忽视, 需综合考虑。

金属基复合材料的界面优化和界面反应的控制途径与制备方法有紧密联系, 因此必须考虑方法的经济性、可操作性和有效性, 对不同

类型的金属基复合材料要有针对性地选择界面优化和控制界面反应的途径。

## 10.4 复合材料界面表征

为了认识界面的作用,了解界面结构对材料整体性能的影响,本节讨论对界面形态和界面层结构的表征、对界面强度的表征,以及对界面残余应力的表征。

### 10.4.1 界面形态及界面层结构的表征

#### 10.4.1.1 表征界面形态

如前所述,复合材料界面是具有一定厚度的界面层。界面层厚度与形态受增强体表面性质与基体材料的组成和性质影响,在一定程度上也受成型工艺方法及成型工艺参数的影响。界面的不同形态是界面微结构变化的反映。通过对界面形态的研究能更直观了解复合材料界面性质与宏观力学性能的关系。国内学者<sup>[24]</sup>通过计算机图像处理技术研究了聚合物基复合材料的界面形态,图像直观地反映了不同界面形态,又相对测量出界面层厚度,并与复合材料界面性能建立了联系,如表 10-6 所示。通过对 TEM 照片进行图像处理,界面层次更清晰,得到更直观的界面信息。

表 10-6 界面层厚度与 CF/PMR-15 的界面剪切强度关系

碳纤维表面处理条件	界面层相对厚度 (nm)	ILSS (MPa)
未处理	2.0~3.0	41.4~42.7
空气等离子体处理	4.1~5.0	91.0~94.2
接枝 NA 酸酐	6.0~8.0	100.5~101.7

#### 10.4.1.2 表征界面层结构

国内学者用 CF/PEEK 复合材料为模型体系<sup>[25]</sup>,用 Raman 光谱方法表征了界面层结构。对涂有 5 nm 厚 PEEK 的碳纤维的研究表明,该体系只有在熔融后才出现明显的 PEEK 谱带(如  $1\,167.0\text{ cm}^{-1}$ 、 $1\,225.9\text{ cm}^{-1}$ ),并且碳纤维 Raman 频移在约  $1\,360\text{ cm}^{-1}$  附近的

Raman 谱及芳环伸缩振动信号(约  $1585\text{ cm}^{-1}$  附近)亦有明显变化。进一步用 Raman 光谱考查 CF/PEEK 复合材料,例如增多扫描次数或改变激光波长等,可以研究碳纤维/线型聚合物界面近程结构这一长期未能解决的问题。

## 10.4.2 界面结合强度的表征

如前所述,纤维与基体间界面结合强度对复合材料力学性能具有重要影响,因此界面强度的定量表征一直是复合材料研究领域十分活跃的课题。

### 10.4.2.1 复合材料界面强度原位测定法

1985 年 Tse 首次报道了用微脱粘法测定玻璃纤维复合材料界面剪切强度<sup>[26]</sup>。此后有用类似方法测量碳纤维复合材料界面剪切强度的报道。国内有学者发展了上述测量技术<sup>[27]</sup>。将分步加载变成由微机控制的弹性变形体作爬行式连续均匀自动加载模式,可随时由微机显示加载荷形式,自动分析界面微脱粘载荷。

#### 1) 界面微脱粘法测界面剪切强度

界面强度微脱粘测试用的是图 10-12 所示的仪器。原理是在显微镜下用金刚石探针对复合材料中选定的单根纤维端部施加轴向载荷(图 10-11),使这根纤维端部在一定深度内与周围基体脱粘;记录发生脱粘时

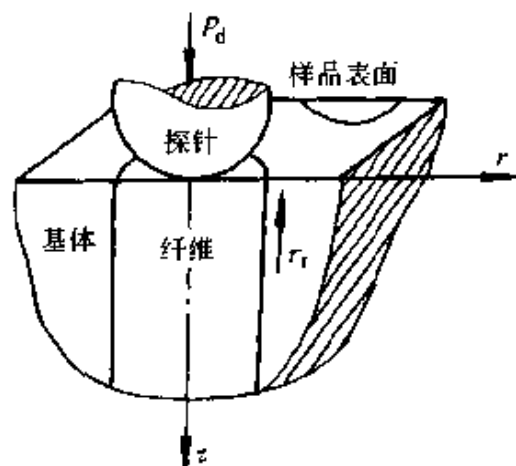


图 10-11 微脱粘方法测试原理

的压力  $p_d$ , 建立以该纤维中心为对称轴的纤维、基体、复合材料的微观力学模型;进行有限元分析并输入纤维、基体及复合材料的弹性参数和纤维直径、基体厚度及微脱粘力,计算出无限靠近纤维周围表面的基体中最大剪切应力  $\tau_r$ ,此即为纤维与基体间界面剪切强度。复合材料界面强度测定仪如图 10-12 所示。测试结果列于表 10-7、表 10-8。

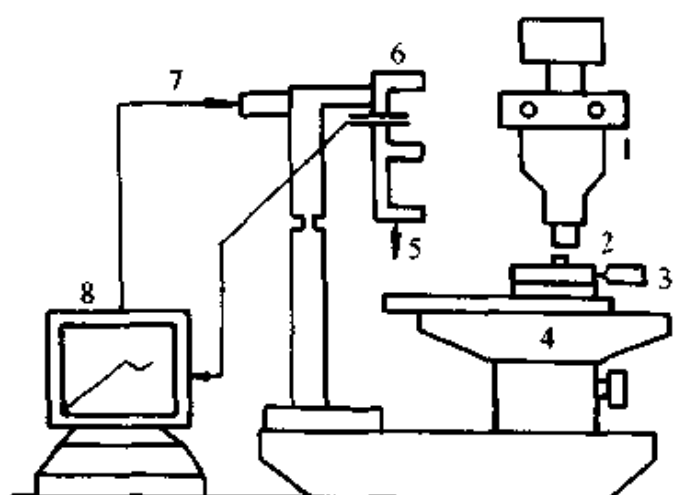


图 10-12 复合材料界面强度原位测试仪

1—显微镜 2—样品 3—纵横微分筒 4—精密导轨  
5—探针 6—传感器 7—自动加载系统 8—微机

表 10-7 CF/PMR-15 复合材料的性能

碳纤维表面状态	界面剪切强度 (MPa)	层间剪切强度 (MPa)
未处理	43.5	50.1
等离子体处理	54.3	62.7
等离子体接枝	121.3	106.0

表 10-8 SiC/Al 复合材料界面结合强度

试验编号	测试次数	平均顶出 载荷(N)	样品平均 厚度( $\mu\text{m}$ )	界面结合 强度(MPa)	离散系数 (%)
1—5NO	9	0.523	180	68.51	4.0
2—1NA	12	0.662	180	86.72	5.6
3—5NT	9	0.654	180	85.67	7.8

## 2) 顶出法测界面剪切强度

国内首先提出了 C/C 复合材料中同时存在单纤维界面和束纤维界面两种不同层次的界面结构<sup>[28]</sup>。这两种界面通过协同作用,共同决定了 C/C 复合材料的整体性能。因此建立了顶出法原位测试仪,用以评价 C/C 复合材料单纤维界面和束纤维界面的剪切强度,并编制了相应的数据采集软件、图像处理软件,可实时记录顶出过程中的



载荷和位移变化，还能实时观察纤维束的顶出过程。由顶出实验得到最大顶出力值，通过计算可得到不同界面的剪切强度。

单纤维和束纤维顶出界面强度原位测试仪的基本结构如图 10-13 所示。顶出试样的厚度是影响测试结果的重要因素。试样太厚会导致纤维破坏或根本顶不出来；试样太薄则制样困难。所以试样的厚薄将直接影响界面受力行为。Kallas 等人对 SiC/Al 体系进行测试<sup>[29]</sup>，通过有限元分析，证明薄试样的界面最大径向受力载荷出现在试样底部附近，并观察到薄试样在拉应力作用下从底部开始产生径向裂纹，因此合理的试样厚度是顶出实验的关键。实验得出的单纤维顶出和束纤维顶出试样厚度的影响如表 10-9、表 10-10 所示。

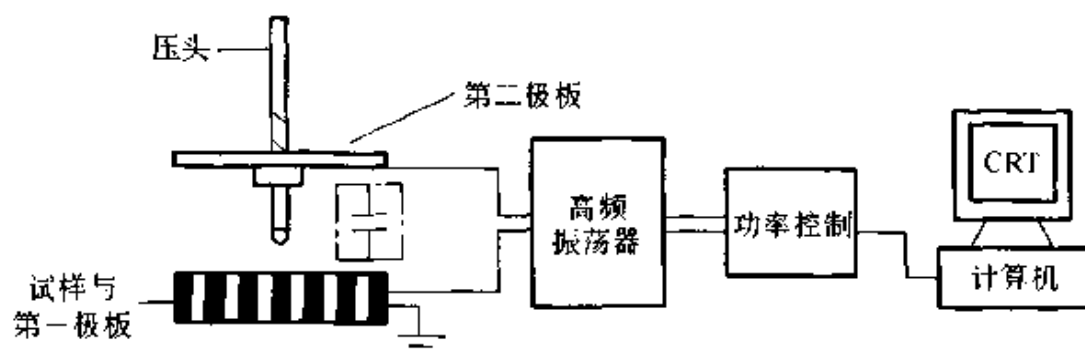


图 10-13 纤维位移测试原理

表 10-9 试样厚度对束纤维顶出测试结果的影响

试样厚度(mm)	>2.00	1.50	1.23	0.99	0.67	0.49	<0.49
束纤维顶出力(N)	顶不出	33.50	27.90	22.50	15.50	11.80	制样困难
IFSS (MPa)	-	10.35	10.49	10.52	10.68	11.13	-

注：丝束平均直径 0.688 mm。

表 10-10 试样厚度对单纤维顶出测试结果的影响

试样厚度( $\mu\text{m}$ )	189	166	156	138	98	77
单纤维顶出力(mN)	55.9	53.9	51.3	49.0	37.93	34.3
IFSS (MPa)	13.45	14.77	14.95	16.15	17.61	20.27

注：纤维平均直径 7  $\mu\text{m}$ 。

图 10-13 所示仪器具有测试精度高、操作方便的特点，能得到不同层次的界面剪切强度，为 C/C 复合材料的研究提供了一种新的界面微观力学表征技术。

#### 10.4.2.2 声显微技术

声显微法是近年发展起来的一种新技术，关键设备是声学显微镜<sup>[30]</sup>。它的优点是不仅可以观测光学不透明材料的表面、亚表面的状态和性质，而且可以观测材料内部的结构和性质。国内采用德国生产的高分辨力声学显微镜，研究了 SiC/陶瓷复合材料界面行为<sup>[31]</sup>。试样中的一种 SiC 纤维表面经过特殊处理，另一种 SiC 纤维未作任何处理。声耦合介质为水，工作频率为 2.2 GHz。实验装置如图 10-14 所示。研究表明，表面经过处理的 SiC/陶瓷复合材料，SiC 纤维表面与基体结合牢固，复合材料冷却过程中发生了平稳缓慢的晶化过程，纤维内部和周围出现了周期性的某种力学不均匀性，相当于声显微照片中的明暗相间的同心圆环形图案。这种明暗差别反映了材料的声衰减性能不同，说明材料的致密性有周期性的环形不均匀。

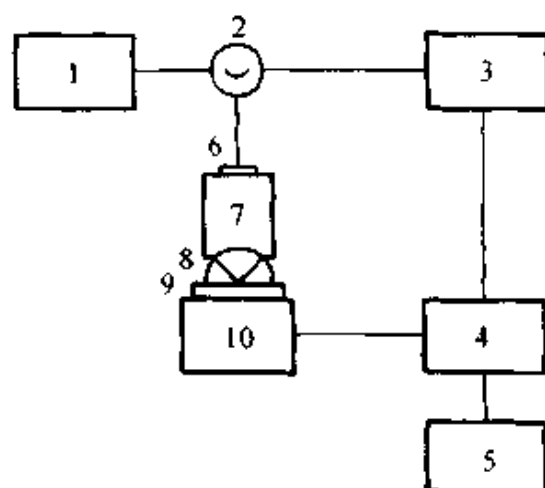


图 10-14 声显微实验装置示意

1—脉冲发射电路 2—环行器 3—接收放大电路 4—计算机 5—显示器  
6—压电换能器 7—声透镜 8—耦合剂 9—样品 10—扫描平台

#### 10.4.2.3 单纤维拔出测试法(SFPOT)

该方法是增强纤维表面改性效果和评价复合材料界面质量的重要手段。样品制备是关键技术<sup>[32]</sup>，特别是埋置深度一定要小于  $r\sigma/2\tau$

( $\sigma$  为纤维的拉伸强度,  $r$  为纤维的半径,  $\tau$  为界面剪切强度)。直径较大的玻璃纤维和芳纶纤维, 埋置深度为 0.5 mm 左右; 直径较小的碳纤维, 埋置深度小于 0.1 mm。国外一直在探求样品制备的简易方法, 但操作十分复杂<sup>[33]</sup>。黄玉东等人建立了 SF POT 系统<sup>[34]</sup>(图 10-15), 实现了单纤维拔出表征 CFRP 界面强度。测试结果如表 10-11 所示。

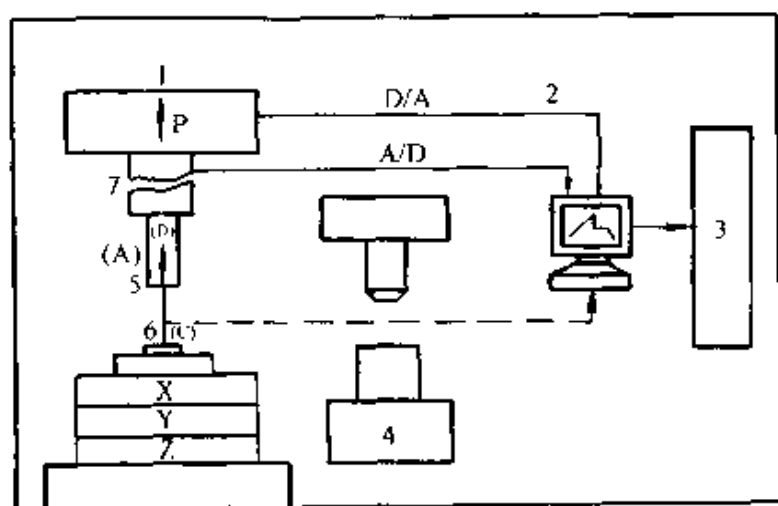


图 10-15 SF POT 系统示意图

1—自动加载系统 2—微机 3—IFSS 输出  
4—显微观测系统 5、6—纤维树脂 7—变形测定器

表 10-11 CF/环氧复合材料界面剪切强度

界面性能	等离子体处理时间(min)			
	0	10	15	20
IFSS(MPa)	31.2 (101)	43.8 (133)	58.5 (78)	57.0 (82)
	47.8 (6)	60.2 (6)	84.6 (6)	73.5 (6)

注：等离子体处理功率为 300 W，真空度为 133.3 Pa；括号内的数字为测试次数。

从测试结果看出，IFSS 与 CF 表面等离子体处理时间存在明显的对应关系。该系统为评价 CFRP 界面质量和增强纤维表面处理效果提供了有效手段。

#### 10.4.2.4 声发射(AE)技术

近年来成功地将声发射技术运用于单纤维复合材料界面剪切强度实验，测定纤维的临界断裂长度。以往用显微镜通过光学测量确定纤

纤维的断裂位置很麻烦,不仅费时且误差较大,试样还必须透明,因此对不透明的聚合物基、金属基和陶瓷基复合材料就无能为力。近来<sup>[35]</sup>用 AE3000 系统声发射仪确定含有单纤维聚合物基复合材料试样的纤维断裂位置,以了解纤维断裂段的长度分布,根据细观力学模型计算纤维和基体间的界面剪切强度  $\tau$ ,即

$$\tau = K \frac{d\sigma}{2L} \quad (10-1)$$

式中:  $L$  为实际测出的最小断裂长度平均值;  $\sigma$  为纤维断裂强度;  $d$  为纤维的直径;  $K=0.75$ 。

用声发射测得 5 个试件纤维的平均最小断裂长度  $L$  为 5.60 mm,  $d=10\text{ }\mu\text{m}$ ,  $\sigma=2.8\text{ GPa}$ 。由式(10-1)计算得到  $\tau=1.875\text{ MPa}$ 。

采用声发射技术还测定了 SiC 纤维铝基复合材料的界面强度。通过实验可准确测定纤维断裂总次数和纤维多次断裂数及断裂纤维的长度,结合力学实验可测定纤维和金属基体的界面强度和纤维的断裂强度。

#### 10.4.2.5 在扫描电镜下进行动态加载观察微观断裂过程

在静态条件下研究复合材料界面状态比较深入,研究方法也比较多,但在动态条件下难以准确揭示复合材料在受力条件下的微观断裂过程。利用备有拉伸装置的 SEM 直接观察和跟踪界面在受力过程中裂纹的萌发、扩展、断裂的全过程,可研究复合材料在受力条件下断裂过程及界面不同状态对复合材料断裂历程的影响,以进一步改进复合材料成型工艺和复合材料界面设计。国内学者<sup>[36]</sup>利用备有拉伸装置的 S-550 型 SEM 对 CF/PMR-15 复合材料进行了在动态拉伸过程中界面受力行为的研究。如图 10-16 所示,CF 表面未处理时,材料界面结合较弱,裂纹起源于界面,见图(a);而接枝 NA 酸酐的 CF/PMR-15 复合材料,界面结合较强,CF 的断裂引发基体开裂,见图(b)。

#### 10.4.2.6 扭辫分析表征界面效应

扭辫分析(TBA)支撑体辫子的表面对被测物是活性的,可形成界面键,有界面效应,即界面键束缚高分子链段运动,从而导致主转变

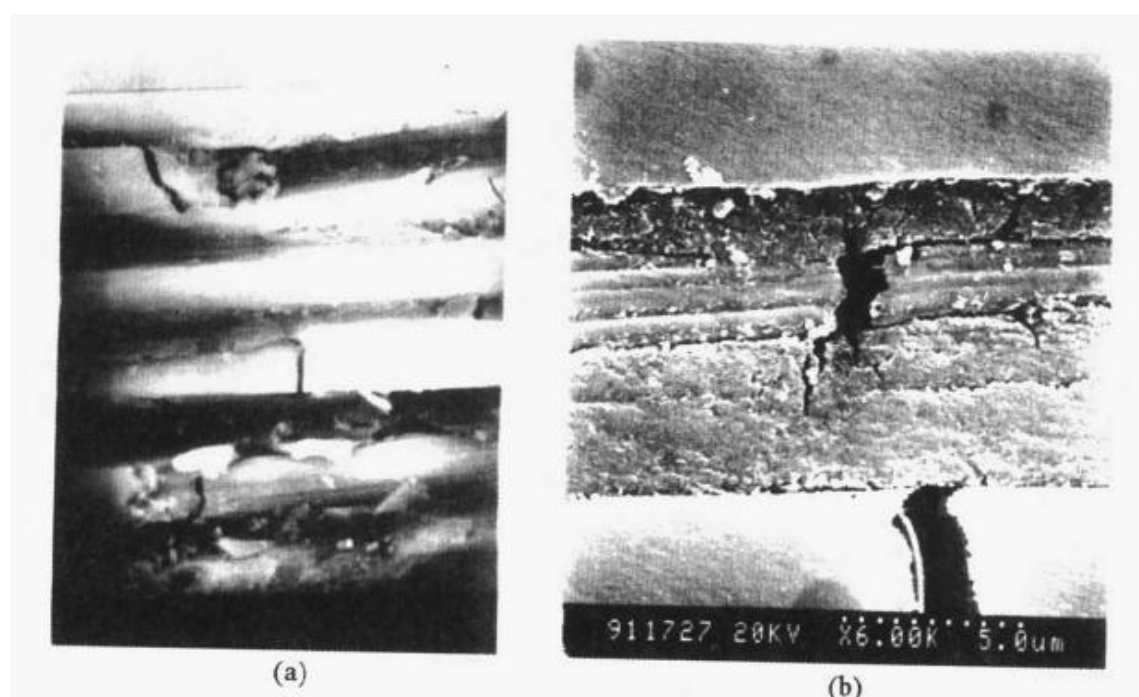


图 10-16 CF/PMR-15 0°动态拉伸 SEM 照片

(a) CF 未经处理 (b) 接枝 NA 酸酐

峰峰位向高温侧位移。据报道，国内学者在环氧固化物附载于 GF、CF、KF 三类不同表面状态的辫子上，测得的  $T_g$  各不相同，随表面的活性增大而增高<sup>[37]</sup>。环氧/KF 辫子复合试样  $T_g$  为 120℃，环氧/GF 辫子复合试样  $T_g$  为 125℃，环氧/CF 辫子复合试样  $T_g$  为 132℃，而环氧浇注体热机械分析仪测得  $T_g$  为 115℃。表明支撑体存在的  $T_g$  均比无支撑体存在的要高。这是由于复合试样辫子的表面对环氧树脂是活性的，存在着界面效应，故影响 TBA 的结果。不同辫子表面活性是不同的，CF 表面存在—COOH 和—OH 基，对环氧活性较大，形成较多的界面键，故界面效应较强，较大地束缚了环氧固化物主链的运动，因此  $T_g$  上升。国外研究填料增强聚合物复合材料动态力学性能时，发现填料和聚合物间的界面效应，导致热机谱图主转变峰高温一侧出现一个肩膀峰<sup>[38]</sup>。这个肩峰为界面峰。Gillham 用惰性的三醋酸纤维素纤维编成辫子的热机械谱图<sup>[39]</sup>，各种转变峰峰位与其他低频方法测得的结果是一致的。表明只要辫子对聚合物是惰性的，仅起到支撑体的作用，虽然二者间有界面，但不会产生界面效应而影响扭辫分析结果。

#### 10.4.2.7 宏观测试技术(宏观实验方法)

该方法以复合材料宏观性能来评价纤维与基体界面的应力状态。宏观实验方法有四种，如图 10-17 所示。试样的制备及测试过程都比较简单，均可在常用万能拉力试验机上进行测试，不过需要配置专用夹持工具。这些均是复合材料界面强度比较敏感的实验。每种实验都是界面、基体和纤维共同受力情况下在最薄弱环节首先破坏的复合材料宏观实验。得到的强度也与纤维、基体的体积含量和分布及其性质、复合材料中孔隙及缺陷的数量与分布有关。研究表明：孔隙率每增加 1%，短梁剪切强度下降 7%；横向拉伸强度对孔隙率及缺陷则更加敏感。所以宏观实验对复合材料界面性能的相对比较无法得出独立的界面强度值。

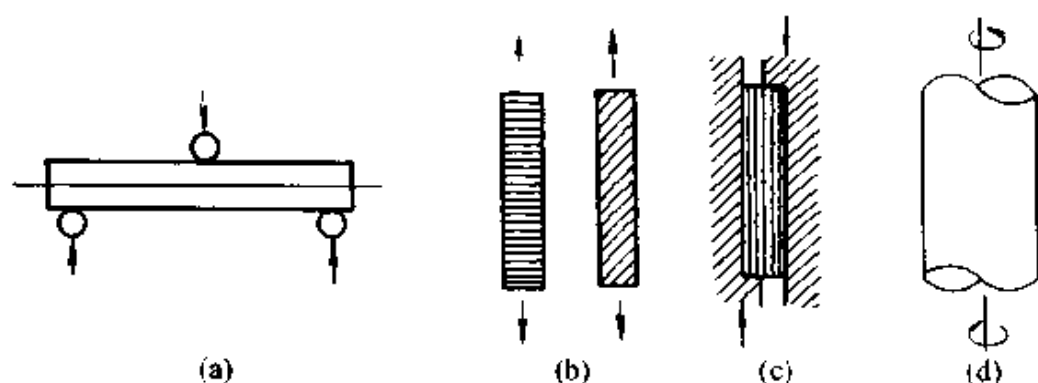


图 10-17 宏观实验方法

(a)层间剪切(短梁剪切) (b)横向(或偏轴)拉伸 (c)导槽剪切 (d)圆筒扭转

#### 10.4.3 衍射法对界面残余应力的表征

界面残余应力的表征是比较困难的，这是因为界面相很薄，而且基体也有透明不透明之分。测量复合材料中残余应力的方法主要有 X 射线衍射法和中子衍射法。两种方法的测试原理相同，只是中子的穿透深度较 X 射线深，可用来测量深层应力。由于参与反射的区域较大，中子衍射法测得的结果是一很大区域内的应力平均值。因受到中子源的限制，中子衍射法还不能普及。由于射线的穿透能力有限，X 射线衍射法仅能测定试样表面的残余应力。

鉴于上述两种方法的局限性，国内外学者开始采用同步辐射连续

X射线能量色散法<sup>[40]</sup>和会聚束电子衍射法来测定复合材料界面附近的应力和应变变化。前者的特点是：①X射线强度高，约为普通X射线的 $10^5$ 倍左右；②X射线的波长在 $1 \times 10^{-11} \text{m} \sim 4 \times 10^{-8} \text{m}$ 范围内连续。因此该方法兼有较好的穿透性和对残余应变梯度的高空间分辨率，可测量界面附近急剧变化的残余应力。此外用激光 Raman 光谱法测量界面层相邻纤维的振动频率，根据纤维标定确定界面层的残余应力。目前应用最广的仍是传统的X射线衍射法。

#### 10.4.4 增强体表面性能的特征

纤维表面直接关系到形成复合材料的界面，有必要对它进行表征。

##### 10.4.4.1 X光电子能谱对增强材料表面性质的表征

光电子能谱(XPS)是研究固态材料表面结构与性能最先进的技术之一，尤其是对增强材料表面改性前后材料表面的组成、结构及性能的变化以及表面改性机理的研究提供了科学的手段。用XPS研究了CF表面化学改性后表面性能的变化和粘结性能的关系如表10-12所示。

表 10-12 XPS 分析与 CF 表面性能的关系

氧化时间 (min)	XPS 分析 O/C	CF 表面化学基团		浸润性 <sup>①</sup> (°)	ILSS (MPa)
		-COOH ( $\mu\text{N}$ )	-OH ( $\mu\text{N}$ )		
0	4.5	37	1	61	60.3
5	18.1	80	3	57	62.2
10	20.0	81	26	53	61.1
15	25.0	85	31	52	63.6

① 浸润性用CF对六氢苯二甲酸环氧树脂的接触角大小来表征。

CF表面经化学氧化处理后粘结强度提高了，主要是增加了羧基和羟基，使O/C比增加，改善了对环氧树脂的浸润性和化学反应性。

##### 10.4.4.2 扫描隧道显微镜对增强材料表面性质的表征

虽然高分辨电子显微镜(HREM)可以观测到亚微米结构，但是制样困难，得不到实际空间像。而扫描隧道显微镜(STM)可以深入到纳米尺度甚至原子结构<sup>[41]</sup>，能得到实际空间的真实像，同时制样简单，不破坏样品，可在大气条件下直接观测，但仅限于导电的试样。

有人采用 STM 观察 PAN 基 CF 表面处理前后结构的变化。观察所用仪器及条件是：在 CSPM930a 型仪器上进行，用电化学腐蚀成的钨针尖产生设定的隧道电流为  $2.0\text{ nA} \sim 3.0\text{ nA}$ ，隧道电压设定在  $100\text{ nV} \sim 300\text{ nV}$ <sup>[42]</sup>。观察发现，CF 由表面轴向排列的并具有径向隆起的带状细纤维组成，粗糙不平，细纤维表面由小晶粒组成。用电化学方法腐蚀约  $10\text{ nm}$  厚的表面层，细纤维仍呈螺旋结构，可见表面和内部的细结构是一致的。

#### 10.4.4.3 表面力显微镜对复合材料界面的表征

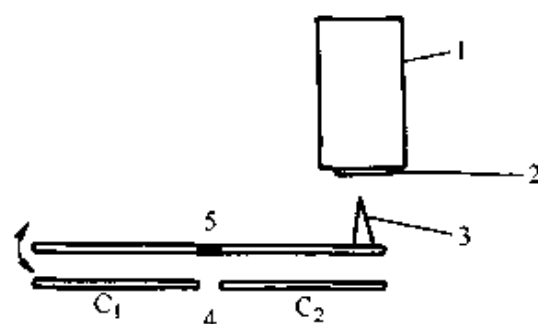


图 10-18 IFM 测试示意图

1—XYZ 位移压电操纵器 2—试样  
3—探针 4—差示电容基片 5—扭力棒

表面力显微镜 (IFM) 即扫描探测显微镜，是新近问世的复合材料界面微观力学性能测试仪。该仪器采用自平衡差示电容测力的方法 (图 10-18)，解决了 IFM 测试的关键。IFM 可直接测试两种材料的亚接触和接触间的力的信息。国外利用 IFM 研究了 GF/Epoxy 复合材料界面力的分布。该方法具有较大的应用前景，为界面粘结和界面化学性质对复合材料界面微观力学性能的影响提供了独特的信息。

### 10.5 复合材料界面设计优化的系统工程

由于复合材料界面重要性和复杂性，因此对界面进行优化设计已成为当前广为关注的问题。然而具体实施尚有一定的难度，有待逐步攻克。界面涉及原材料的选择、工艺方法和参数的设定、使用环境和条件的作用等诸多问题，以及这些条件的彼此相互交叉影响。可以考虑采用系统工程的方法加以解决，但迄今尚未见有关报道。图 10-19 给出的有关复合材料界面设计的系统工程框图作为示例。从图中可以看出，首先要充分了解复合材料中涉及界面的结构和对性能的要求，然后由模拟件入手进行各种界面行为的考察。在此基础上决定界面层的应有结构与性质，由此制备复合材料试件，测试各有关性能并



与原定要求进行对比, 根据结果考虑进一步改善的措施。最后在进入实际工件制造时, 还要针对其工艺现实性、经济性等方面进行综合评价。

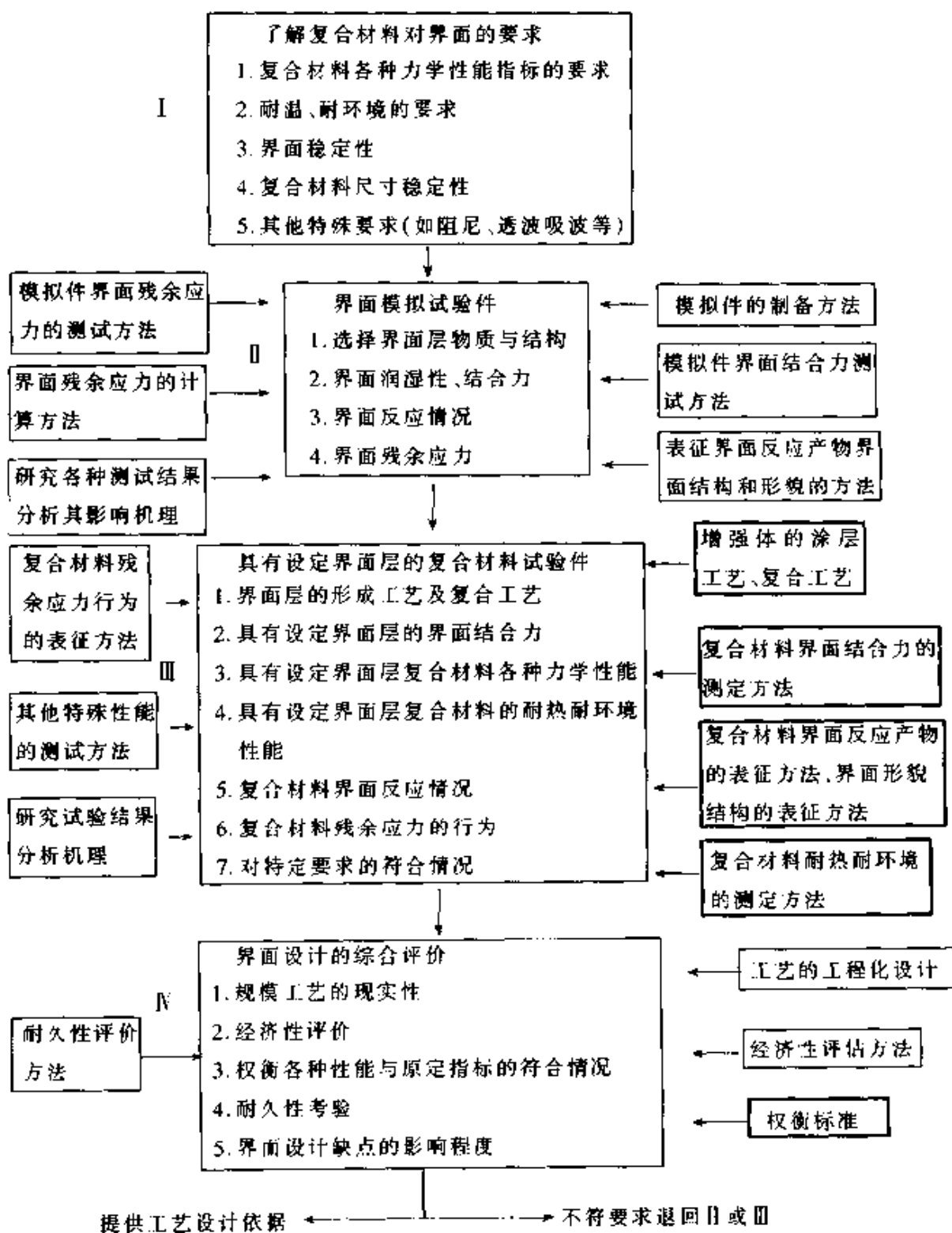


图 10-19 复合材料界面设计的系统工程图

价,才能正式付之实施。图 10-19 可能有考虑不周全之处,仅供参考借鉴。随着复合材料各种基础数据的积累,以及计算机技术的进步,可以预料在不远的将来定能实现便捷的计算机辅助界面优化设计。

## 参考文献

- 1 欧玉春,方晓萍,冯宇鹏.聚丙烯混杂复合体系的界面和力学性能.高分子学报,1997(1):31
- 2 吴人洁,等.高聚物界面与表面.北京:科学出版社,1998
- 3 Wu R J, Zhou Z Q. The principles of interfaces design behaviors of GFRP using CCVC as interfacial layer, in controlled interphase in composites. Proceedings of ICCI-III, 1990, 377
- 4 Chang J, Bell J P, Josepin R. Effects of a controlled modules interlayer upon the properties of graphite/epoxy composite. SAMPE Quarterly, 1978, 18: 39
- 5 张志谦,张德庆,魏月贞.碳纤维的冷等离子体连续表面接枝工艺及其复合材料的研究.宇航材料工艺,1991,(2):41
- 6 袁超廷,高尚林,牟其伍.超高分子量聚乙烯纤维的等离子体表面处理.材料科学进展,1992,6(5):427
- 7 Kozowski C, Sherwood P M A. X-Ray photoelectron spectroscopic studies of carbon fiber surface VI: Electrochemical treatment in ammonium salt electrolytes. Carbon, 1986, 24(3): 357
- 8 李寅,王彦,魏月贞.连续阳极氧化处理碳纤维的研究.宇航材料工艺,1993(6):28
- 9 张复盛,胡卢广.碳纤维表面的电聚合改性.复合材料学报,1997,14(2):12
- 10 邱军,张志谦,黄玉东. $\gamma$ 射线辐照 APMOC 纤维对 AFRP 层间剪切强度的影响.材料科学与工艺,1999,3:48
- 11 顾辉,张志谦,魏月贞.聚丙烯粉料表面的紫外光和射线辐照接枝.高技术通讯,1997,7(11):11
- 12 Колосов А Е, т.д Пропитка Волокнистых Наполнителей Полимерными Связующими. Механика Композитных Материалов. 1987(5): 878; 1988(3): 490; 1988(4): 651; 1989(1): 96; 1989(4): 724

- 13 刘丽,黄玉东,张志谦. 复合材料学报,1999,(1):67
- 14 李润民,贺福. 南京大学学报,1995,31:191
- 15 Metcalfe E. Composite Materials, Interface in Metal Matrix Composites. New York:Academic Press,1974
- 16 梅志,顾明远,吴人洁. 电子能量损失谱及其在复合材料界面研究中的应用. 宇航材料工艺,1996,6:39
- 17 Mingyuan Gu, Jiang W, Zhang G. Quantitative analysis of interfacial chemistry in TiC/Ti composite using electron-energy loss spectroscopy. Metallurgical and Materials Transactions A,1995,26A(7): 1595
- 18 Li Q, Zhang G D, Cornie J A. Microstructure of the interface and interfiber regions in P-55 reinforced aluminum alloys manufactured by pressure infiltration. Controlled Interphase Structures(ICCI-3), edited by H Ishida. New York: Elsevier Science Publishing Co, Iwcc, 1990, 131
- 19 Dai J Y, HREM study of  $TiB_2/NiAl$  interfaces in a  $NiAl-TiB_2$  in-situ composite. Materials Letters, 1994, 20: 23
- 20 Chawla K. Interface in metal matrix composites. Composite Interfaces, 1997, 4 (5): 287
- 21 Zhang G D, Chen R. Effects of interfacial bonding strength on the mechanical Properties of metal matrix composites. Composite Interfaces, 1993, 1(4): 337
- 22 Zhang G D, Chen R, Wu R J. Structure on the impact property of carbon fiber reinforced aluminum composites with different interface bonding. Proceedings of MRS Int. Conference on Adv Mater, Japan, 1988, 5~7
- 23 张国定,陈煜,刘澄. 金属基复合材料微压力学性能的不均匀现象. 材料研究学报,1997,11(1): 21
- 24 郭子海,程浩川,张志谦. CF/PMR15 复合材料界面微观分析与材料性能的研究. 复合材料学报,1993,10(1): 35
- 25 李铁骑,张明秋,曾汉民. 用 Raman 光谱研究纤维复合材料. 复合材料学报,1997,14(2): 1
- 26 Tse M K. Effect of interfacial strength on composite properties. SAMPE Journal, 1985, 7(8): 11
- 27 黄玉东,魏月贞,张志谦,等. 复合材料界面强度微脱粘测定技术的研究. 宇航学报,1994,15(3): 30
- 28 孙文训,黄玉东,张志谦. 复合材料界面科学. 哈尔滨: 哈尔滨工业大学

出版社, 1997

- 29 Kallas M N, Koss D A, Hann HT, et al. Interfacial stress state present in a "Thin Slice" fiber push-out test. *J Mater Sci*, 1992, 27(14): 3821
- 30 Lseki T, et al, Interfacial reactions between SiC and Al during joining. *J Mater Sci*, 1984, 19: 1692
- 31 张谦琳, 尹宏, 胡建恺, 等. SiC/陶瓷复合材料界面行为的声显微学研究. *材料工程*, 1994, (8): 69
- 32 黄玉东, 刘立洵, 张志谦, 等. 碳纤维复合材料界面强度的表征. *高技术通讯*, 1992, 2(1): 7
- 33 Piggott M R, Andison D J. *Reinforced Plastics*, 1987, 6: 290
- 34 黄玉东, 孙文训, 张志谦, 等. 单纤维拔出方法表征 CFRP 界面强度的研究. *高技术通讯*, 1995, 5(12): 34
- 35 蒋咏秋, 叶林, 吴键, 等. 聚合物基复合材料界面剪切强度的测试. *材料科学进展*, 1990, 4(6): 550
- 36 张志谦, 周春华, 魏月贞. 动态拉伸中树脂基复合材料界面受力行为的研究. *高技术通讯*, 1991, 1(11): 18
- 37 笕有仙, 孙幕瑾. 扭辫分析与界面效应. *复合材料界面科学*. 哈尔滨: 哈尔滨工业大学出版社, 1997
- 38 Lipato Y S, Babich B V, Rosovitsky V F, et al. On shift and resolution of relaxation maxima in two-phase polymeric systems. *J Appl Polym Sci*, 1980, 25(2): 1029
- 39 Gillham J K. AD-734005
- 40 Kuntz T A, Wadley H N G, Black D R. Residual strain gradient determination in metal matrix composites by synchrotron X-Ray energy dispersive diffraction. *Metal Trans*, 1993, 24A(5): 1117
- 41 Donnet J B, Qin R Y. Study of carbon fiber surfaces by scanning tunnelling microscopy, part I: Carbon fibers from different precursors and after various heat treatment temperature. *Carbon*, 1992, 30(5): 787
- 42 时东霞, 等. 聚丙烯腈基碳纤维的扫描隧道显微镜研究. *材料研究学报*, 1997, 11(3): 305

# 第 11 章 复合材料与环境

吴人洁

## 11.1 环境对材料的要求

### 11.1.1 地球生态环境恶化<sup>[1]</sup>

材料既是人类得以发展的主要支柱，又是造成环境污染的主要根源之一。面对 21 世纪，复合材料要健康地发展，势必应考虑它与环境的关系，即用有利于环境的标准来衡量。

当前地球上生态环境不断恶化，主要原因有三。首先是人口爆炸式地增长。当前人口以每秒 3 人的速率增加，而且以几何级数发展。据估计，到下世纪中将突破 100 亿，而且发展中国家的人口要占 80%。这会导致砍伐森林、填没湖泊而破坏生态平衡，使气候异常和增加二氧化碳的排放量等。其次是工业革命之后人类对物质文明的追求到了与地球不能协调的地步。工业化生产所需的一次性矿物能源要靠地球供给，且以大量排放二氧化碳及其他有害气体的形式反馈给地球环境。同时在制造每件产品的同时还要遗弃大量液、固废，造成水源和地面的污染。第三，人类的意识与概念也起了推波助澜的作用。随着文明进步，人类所需的奢侈品和消耗品极度增长，甚至连耐用品的淘汰更新速度也飞速加快。例如每天消耗大量的包装材料；家电用品不适当的自动化甚至智能化，实际上利用率却极低；电脑的更新速度更是惊人，大量可资利用的个人电脑转眼成了废品。如此等等，反映出人的思想概念与环境的不协调性，消费者盲目追求生活享受而制造者只顾生产效益是根本的思想根源。

以上总和造成二氧化碳排放量每年以 7 亿吨~14 亿吨的速度增

加,从而导致温室效应、酸雨和大陆干旱化。此外一些含氟化合物的排放(如致冷剂和气雾剂)破坏了臭氧层,使紫外辐射也损害生态环境。

### 11.1.2 环境要求的材料

为了减轻材料生产对环境造成的污染与破坏,90年代初兴起一门新学科——环境材料(ecomaterials)。它是环境科学与材料科学的交叉学科,主要研究材料的全过程与环境的相互作用,评价其影响程度及后果并设法加以改善或限制,最有意义的是研究开发能与环境协调的新材料或称之为绿色材料。这些就是环境对材料的要求。

#### 11.1.2.1 材料生产制造中三废排放量的控制

##### 1) 进行可持续发展的评价<sup>[2]</sup>

要控制某种材料的三废排放量必须先对其作出定量评价。21世纪将会结合 ISO—1400 标准,采用生态周期评价或环境负荷评价(LCA)方法来对各种材料作出合理的判断,内容包括资源与能源的消耗和三废排放量。可以发现不同的材料对环境增加的负担是不同的,例如生产一吨铝对环境造成的负担是生产一吨钢或塑料的10倍以上。当然评价也要结合实际条件和需求来确定其边界条件,例如资源的贮量、环境吸收的容量以及耐用性等等。在评价的基础上还要制定可持续发展的原则,从总体平衡的高度来判定某种材料是否可持续发展。

##### 2) 废物排放量的降低与治理

作出正确评估后,还需根据材料生产与使用的客观实际作出处理的决策。例如某些材料(如铝和水泥)尽管对环境压力很大,但因为需要而不能中断生产,这就需要努力改进工艺,以减少排放量,同时对排放的废物要妥善治理,以降低对环境的危害。

#### 11.1.2.2 材料的再生和回收

再生是指使用后的物件仍以材料的形式进行再加工成为制品。例如,废塑料件可以在一定的温度和压力下利用材料的塑性流动,模塑成另外形状的制件。回收则是把原废品进行分解处理,获得部分原材料及一定的能量。例如某些热固性聚合物无法通过热塑加工方式制造产品,只能采用热裂解的方式将其分解成燃气、燃油和残渣,并回收

一些热能。这就给材料提出一个可再生或可回收的要求,成为评价材料优劣的标准之一。

#### 11.1.2.3 发展用于治理环境的材料

目前用于治理废气、废水的材料从形态来区分,有粒状、纤维状、膜状材料等。粒状及纤维状材料主要依靠其选择吸附功能和催化反应功能起作用,膜状材料则用其选择透过功能。

##### 1) 颗粒状吸附和催化材料

用活性炭吸附气体和液体中某些杂质已经有悠久的历史。该种材料效率低且易饱和、会结团,造成通路阻塞,其他一些功能无机材料也有类似的缺点,所以用量逐步减低。有催化作用的粒状材料目前仍有应用,如处理汽车废气的铂系催化体系。

##### 2) 纤维状吸附材料<sup>[3]</sup>

用于环境治理的纤维状吸附材料包括活性碳纤维、离子交换纤维和螯合纤维等。活性碳纤维吸附容量比活性炭大几十倍,且因它带有一定官能团,具有选择吸附功能,同时在达到饱和时容易脱附还原,已成功地应用于废水、废气的治理中。离子交换纤维是利用离子交换作用产生吸附效能,它具有交换速度快、再生能力强、流体阻力小等特点,是新一代的净化材料。螯合纤维由于带有螯合基团,对含金属离子废水有优越的吸附性能,不仅有净化作用且能回收资源。

##### 3) 膜状选择分离材料<sup>[4]</sup>

膜的形式有板膜和中空纤维膜。按其功能分,则有离子交换膜、反渗透膜和气体分离膜、液膜等。主要用在工业废气、废液中回收和富集含量低的金属、有机物和某些气体,也能起到一定的净化效能。

#### 11.1.2.4 制造与环境相容的材料

能与环境相容的材料即绿色材料,这是环境对材料的根本要求。所有的天然材料如木、竹、麻等都是符合环境要求的。它们制成的器具在遗弃后,能在自然环境中降解而不对环境造成污染或损害。然而这些材料在性能上常常不如加工形成的材料。因此需制造一些能在自然中降解,降解后的产物又对环境无害的绿色材料,而且其性能又能满足要求。

### 1) 生物降解材料

目前正在研究以淀粉、蛋白质、纤维素等天然原料改性制成食品包装袋、农用薄膜、一次性容器等消耗品,使废弃物填埋后能被生物降解和被土壤吸收,不致污染环境。

### 2) 无毒副作用的耐久性材料

天然石质材料虽不易被自然降解,但无毒副作用污染环境,而且经久耐用。因此人工制造用于长期留存物的材料也符合环境的要求。部分无机非金属材料能满足此条件,但应综合考虑在制造过程中排放污染及实际需求情况和使用年限等因素的平衡问题,作出合理的判断。

### 3) 能循环使用的材料

如果材料能反复使用多次,而且回收率和性能降低率较好,加工耗能又不大,也应属于环境能接受的材料。在此前提下,部分有机聚合物也能满足要求。然而目前这类材料品种大都不易分拣,经常与金属材料结合在一起,难以分离,需要制定适当的措施加以解决。还必须指出,再生不是无限度的。

## 11.1.3 复合材料与环境关系评价

以上环境对材料的要求可以用来审视复合材料。现有复合材料一味追求性能指标,忽略了复合材料与环境协调和有利的原则。因此带来不易回收和制造中污染环境的问题,并且由于多组分复合加大了分离回收的困难,容易产生复合材料不利于环境而属可持续发展范围的看法。

### 1) 复合材料当前存在的问题

当前各种复合材料品种在选择原材料和在结构设计上都存在问题,造成复合材料再生和回收的困难。

(1) 选择原材料方面的问题。在聚合基复合材料中大量使用热固性树脂作为基体以保证其力学和耐温性能。这类树脂一经固化即成交联结构,无法塑性流动而不能进行二次加工成型。如酚醛树脂甚至不容易像其他热固性树脂那样可以燃烧来回收热量。其他如某些金属基复合材料在重熔再生或熔融回收过程中易发生两相界面反应或与周围介质起化学反应,形成大量废渣甚至完全丧失使用的价值,白白耗费了能源。



(2) 设计思想带来的问题。在复合材料的设计中常常考虑整体集成,以消除一些连接件、紧固件和配合件等,可以提高制作复杂制件的效率。这样虽然能节约能量消耗,对环境有利,但是集成会使拆卸困难;又由于在制件中预埋了一些其他材料(如金属)的零件而难以分离。复合材料是以异质、异性、异形材料组合而成的材料。设计时若缺乏重视环境的意识,在设计中未考虑如何有利于环境,必然会导致回收与再生的困难。怎样使工程有效与易于分离回收两者的矛盾得到统一,这是对设计提出的新课题。

2) 在肯定复合材料具有对环境友善本质的前提下,使复合材料与环境友善的措施

要求正在应用中的复合材料品种减少对环境的冲击,还要寻找和设计能从根本上解决与环境相容的复合材料新品种。因此需要:①研究解决现有复合材料各主要品种的回收与再生;②进一步提高复合材料节能效果;③研究耐久性、无害的复合材料;④综合利用各种废弃物,通过复合构成可利用的材料;⑤发展量小而效益巨大的功能复合材料;⑥研究和开发新的绿色复合材料。

下面将详细介绍以上提到的内容。

## 11.2 复合材料的回收与再生

### 11.2.1 复合材料的再生

近年来各种复合材料的再生问题逐步受到重视,不仅在实验室进行研究,提出许多措施,而且工业界已经开始行动。例如德国汽车工业界与主要的化学工业公司联合起来认真对待复合材料的再生问题,包括如何拆卸、分离原构件中的不同材料,形成材料从制造到再生的闭环系统,以达到再生率为30%的初步指标。但是由于原设计中欠缺环境意识,目前的再生水平尚处于较低的水平。

#### 11.2.1.1 热塑性聚合物基复合材料的再生

由于热塑性聚合物可以经加热发生塑性流动,具备再加工利用的基本条件,所以热塑性聚合物基复合材料可以再生。但是其中的增强

体在再生过程中尺寸逐步减少,性能递减,如图 11-1 所示<sup>[5]</sup>。为了避免增强体的破坏,也尝试采用溶剂分离法。

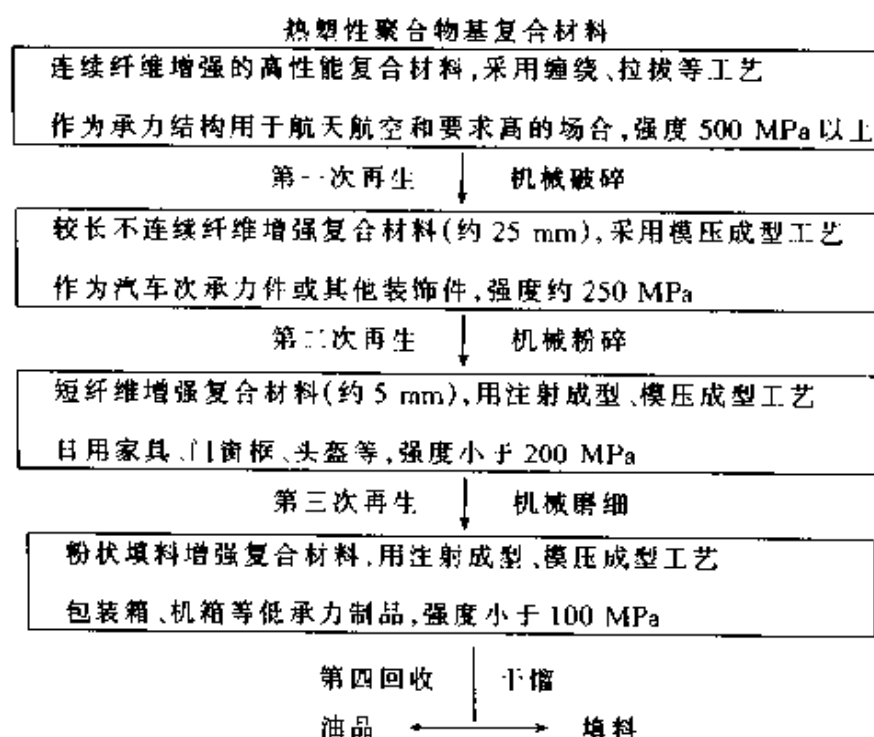


图 11-1 热塑性聚合物基复合材料的再生流程示意图

### 1) 破碎方法及其影响

热塑性聚合物基复合材料制件在再生处理中首先破碎成适当尺寸的碎料。目前采用两种通用设备,即切磨机和锤磨机。用切磨机破碎时由于剪切力较大,破碎后的碎料尺寸小、纤维短但比较均匀。用锤磨机破碎时由于剪切力小,碎片大而纤维较长且保留束状。选择时要与下一步塑性加工方法结合考虑。若直接用碎料模压,则用后一种方法比较有利;如果采用挤出或注射成型,前一种碎料更为合适。

### 2) 塑性成型方法及其对材料性能的影响

塑性成型有注射模塑成型、挤出模塑成型和直接模压成型三种方法。前两种成型通常要经过机械混炼、挤出、造粒的过程,然后用注射和模压成型方法制成工件。在这些过程中不可避免地使聚合物分子量降解和纤维进一步粉碎,纤维和基体的界面结合状态也会受到影响,这些都是不利于制品性能的因素。但是在最后一道工序中(如注射成型),纤维由于流变场的作用产生一定的取向,有时反而对力学

性能有所补偿。另外为了调节纤维和基体的体积比例(对注射、挤出成型而言,30%左右较为合适),有时也添加一些聚合物基体材料。为了改善界面结合状态还需加一些偶联剂。直接模压方法的工艺最为简便,但由于破碎料的流动性和纤维分布很不均匀(经常出现纤维集聚和富树脂区),所以性能较差,而且仅适用形状简单的制件。

下面以玻璃纤维增强聚对苯二甲酸二丁酯(PBT)为例来讨论。纤维体积分数为35%,分别加入Z6032、Z6040两种硅烷偶联剂,用上述三种不同加工方法制成再生复合材料,力学性能见表11-1<sup>[6]</sup>。

表 11-1 三种加工方法对再生复合材料力学性能的影响

材 料	加工方法	抗拉强度 (MPa)	拉伸模量 (GPa)	伸长率 (%)	冲击强度 (J/m)
原始复合材料		103.0	9.0	2.1	700.0
再生复合材料	注射成型	112.2	10.0	1.5	93.7
再生复合材料(加 Z6032)		113.9	10.2	1.5	85.0
再生复合材料(加 Z6064)		131.9	10.2	1.8	115.2
再生复合材料	挤出成型	88.8	11.2	1.1	109.0
再生复合材料(加 Z6032)		83.9	11.4	1.3	112.1
再生复合材料(加 Z6040)		97.2	12.0	1.3	105.9
再生复合材料	直接模压	54.5	6.6	1.2	202.1
再生复合材料(加 Z6032)		50.0	6.0	1.1	243.1
再生复合材料(加 Z6040)		57.4	6.3	1.2	208.3

由上表可以看出,注射成型的再生复合材料强度和模量反而比原始复合材料高。因为在注射过程中,纤维在熔体流变作用下的取向度比原始材料高,同时增强体分布更趋于均匀,这是提高强度与模量的因素。但是也明显看出,由于在各道加工工序中纤维一再被切短,界面结合也可能受到不同程度的破坏,致使复合材料提供韧性所特有的界面脱粘功、纤维拔出功和纤维滑动摩擦功大大削弱,材料的冲击强度由原来的700 J/m下降到250 J/m以下,同时断裂伸长率也大幅降低。使用合适偶联剂(如Z6040)有一定的改善,但无法根本弥补增强

体切短而使性能降低的损失。采用挤出成型工艺，由于其流变取向作用不大，并未能起到改善材料某些力学性能的作用，同样也由于上述原因使冲击韧性降低。某些合适偶联剂能对性能有所改善。至于采用直接模压工艺，由于纤维的无规取向和分布不均使材料强度和模量明显降低，相反的是因为只经过一道破碎工序，增强纤维仍保留一定长度，所以冲击性能下降幅度相对较小。偶联剂的作用对于这种工艺的作用是不明显的。因此得出的结论是：由于三种不同的再生加工方式直接影响了纤维的长度、取向和分布以及界面结合情况，所以力学性能出现明显的差别，因此应根据实际要求选择合适的加工工艺。

### 3) 纤维含量对不同再生次数的复合材料性能的影响

复合材料中的纤维含量对复合材料经过不同的再生次数后所具有的性能影响是不同的。例如碳纤维增强聚醚酮(CF/PEEK)在纤维含量分别为10%和30%时，经过1~10次再生，其力学性能的变化如表11-2所示<sup>[7]</sup>。

表 11-2 CF/PEEK 在不同碳纤维(CF)含量时经 1~10 次再生后的力学性能

材 料	再生次数	拉伸强度 (MPa)	拉伸模量 (GPa)	断裂伸长率 (%)
CF/PEEK (10%CF)	1	130	6.2	3.2
	3	113	5.3	3.4
	5	107	5.1	3.3
	10	101	4.9	3.5
CF/PEEK (30%CF)	1	211	12.1	2.4
	3	178	10.3	2.7
	5	160	9.7	2.9
	10	138	8.5	3.4

由上表可以看出，当 CF/PEEK 在纤维含量低时(10%)，其抗拉强度的下降速率比含量较高时(30%)缓慢。因为纤维含量高时在相邻纤维之间容易彼此摩擦而发生断裂，所以每次再生过程中不断增加断裂的短纤维。但是随着再生次数的增多，这种行为并不呈线性增加，可能是因为纤维短于某临界尺寸就不发生摩擦断裂。

### 11.2.1.2 低熔点金属基复合材料的再生

金属基复合材料各品种中只有非连续增强类(即颗粒、短纤维和晶须增强)才具备再生的可能。金属基体若是低熔点金属(如铅)更有利于再生。目前生产量最大并具有发展前景的是碳化硅或氧化铝颗粒增强铝基复合材料。本节主要对它们进行论述。

#### 1) 金属基复合材料再生方法及过程对材料性能的影响

金属可以加热熔融且其熔体粘度较小,另外,金属基体本身就具有一定强度,并不单纯依靠增强体的传递作用承受载荷。根据这些特点,可以将复合材料制件重熔来进行再生。但是重熔过程中必须防止和控制金属基体与增强体之间发生界面反应和基体本身组织及成分发生变化。在重熔前应对复合材料体系作出分析和判断。现举两种典型的复合体系了解重熔过程中组成与性能的变化。

(1) 氧化铝颗粒(20%)增强 6061 铝合金复合材料。氧化铝不与铝及其合金组分中的 Si 反应,但与合金中 Mg 反应生成的尖晶石( $MgAl_2O_4$ )存在于界面上,由于量较少还构不成明显的影响。经多次重熔再生后,合金组成的变化不大。其力学性能如表 11-3 所示<sup>[8]</sup>。由表可见,重熔后对其性能影响很小,所以该体系是比较适合再生的。

(2) 碳化硅颗粒增强 ZL101 和 LY12 铝合金复合材料<sup>[9]</sup>。ZL101 系铝硅类合金的含硅量较高(6.0%~8.0%)。在重熔后的凝固阶段

表 11-3 6061/ $Al_2O_3$ (20%)颗粒增强复合材料经重熔与挤出成型后的  
室温拉伸力学性能(四次测试平均值)

材 料	拉伸强度 (MPa)		屈服强度 (MPa)		伸长率 (%)		弹性模量 (GPa)	
	轴向	横向	轴向	横向	轴向	横向	轴向	横向
原始	372	—	352	—	4.0	—	97.2	—
第一次再生	362	359	325	321	3.7	4.0	100	102
第二次再生	367	358	328	319	3.5	4.0	100	97.2
第三次再生	361	356	325	317	3.7	5.0	96.5	97.7
第四次再生	363	364	329	331	4.5	4.3	95.8	94.5

会析出 Si 相，随同凝固时固、液界面对增强体的推移作用，分布在铝的  $\alpha$  相的晶界上。虽然在高温下会发生  $4\text{Al} + 3\text{SiC} \rightarrow \text{Al}_4\text{C}_3 + 3\text{Si}$  的反应，但因为合金液中 Si 浓度较高，扼制了上述反应的进行，从而避免在界面上因生成过多的  $\text{Al}_4\text{C}_3$  脆性相而影响复合材料强度。相反，LY12 合金中含硅较少 ( $\leq 0.5\%$ )，无法抑制  $\text{Al}_4\text{C}_3$  的产生，因此脆性相在承载时成为裂纹源，材料在低应力下易发生断裂，即强度下降。图 11-2 示出 SiC 颗粒增强 ZL101 和 LY12 铝合金在不同重熔再生时间下强度的变化情况。显然 SiCp/ZL101 复合材料对再生是较合适的，其强度略有降低；而 SiCp/LY12 复合材料在 2 h 的高温处理下，强度损失了 25%。

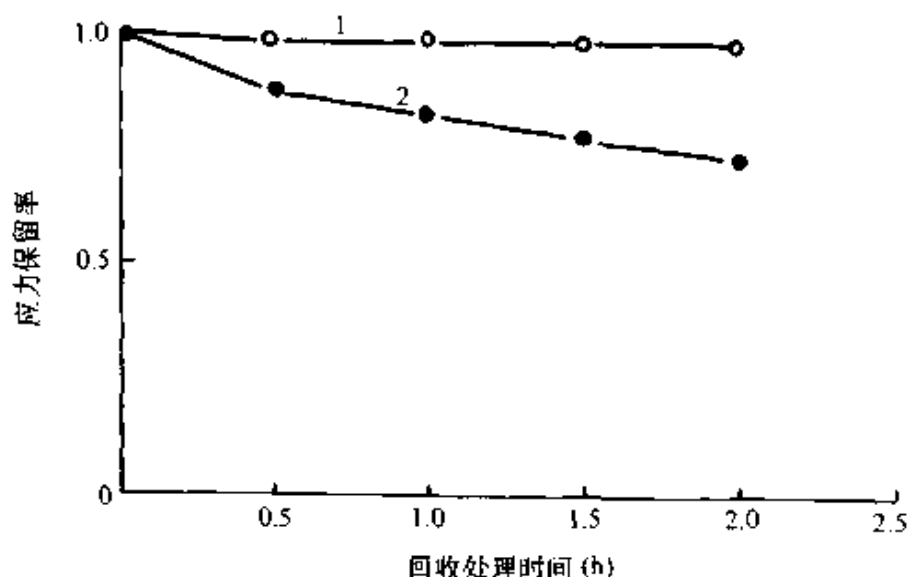


图 11-2 两种 SiCp/Al 复合材料重熔时间对应力保留率的影响

1—SiCp/ZL101 2—SiCp/LY12

## 2) 铝基复合材料重熔再生过程中影响力学性能的因素

由上面的结果可以看出，铝基复合材料在重熔再生过程中，主要发生了界面反应才导致力学性能的降低(其他金属基复合材料基本上具有同样的规律)。所以关键在于防止反复重熔再生过程中界面反应不断进行。下列因素对界面反应有明显影响。

(1) 合金元素的选择。对于 SiC 颗粒增强铝体系，Si 含量高有利于阻止界面反应。对其他复合材料体系，合金中的某些元素也能集聚在界面上起到扼制界面反应的作用。目前已用一些简便的新方法来研

究每次重熔后复合材料微结构发生变化的规律。如用扫描液态 X 射线谱<sup>[10]</sup>和高温示差扫描量热仪<sup>[11]</sup>来测定反复进行重熔的每次结果,可以得到界面反应的信息。

(2) 增强体的选择。选用不易与基体发生反应的增强体(如  $\text{Al}_2\text{O}_3$  与 Al 合金体系)也是有效防止界面反应的措施。增强体含量多则有严重的界面反应,对性能的影响更明显。研究表明,有时界面反应对开始的几次重熔影响大,以后则逐渐趋于平缓。

(3) 温度和时间的选择。高重熔温度和长时间处理将导致界面反应趋于严重。

### 11.2.2 复合材料的回收

最简单的回收方式是将聚合物基复合材料焚烧,以回收热能。这种方法虽然经济但物质损失太大,且能排出大量  $\text{CO}_2$  和其他有害气体污染环境,因此必须对回收对象权衡利弊。

#### 11.2.2.1 热固性聚合物基复合材料的回收

热固性聚合物基复合材料目前产量最大,其废品主要有三种来源:生产过程中的边角料,特别是尚未完全固化的预浸边角料;使用后的废弃物;不合规格的废品。回收方法有机械回收和化学回收。

##### 1) 机械回收

机械回收是先把待回收物粉碎成为  $100\text{ mm}^2$  左右的碎片(化学回收同样需要),然后用不同的机械设备制成粒料或粉末。这些粒料或粉末可作为复合材料的填料,达到回收的目的。

粉碎机械的类型及作用原理如表 11-4 所示。粉碎得到的粒子粒径不等,一般在  $13\text{ }\mu\text{m}\sim 40\text{ }\mu\text{m}$ ,其中以喷气磨机较细<sup>[12]</sup>。回收的复合材料细粒密度比  $\text{CaCO}_3$  填料小 30% 左右,是取代  $\text{CaCO}_3$  填料的佳品。实验证明,回收粒子作为填料,在 15% 含量以下对复合材料性能影响不大。以 SMC 碎粒回填到 SMC 原材料中压制出的复合材料的力学性能见表 11-5。可知添加回收料后力学性能没有明显降低。

表 11-4 粉碎机械的类型及作用原理

粉碎机类型	粉碎原理
滚筒式压轧机	压力粉碎
高速滚压机	冲击力 + 压力粉碎
气流冲击型——冲击压碎式	冲击力 + 研磨作用
空气流分离型——冲击磨碎式	冲击力 + 研磨作用
球磨机	冲击力 + 研磨作用
喷气磨机	粉碎粒子间研磨
气流冲击型	冲击板冲击 + 粒子研磨
冲击平板型	
切割机	剪切力
碎石机	平面间压力压碎

表 11-5 在 SMC 原料中添加回收粒料后的力学性能

材 料	浸渍性能	密度 (g/cm <sup>3</sup> )	抗弯强度 (MPa)	弯曲模量 (GPa)
未加回收填料	良好	1.8	187	1.02
加入 5% 回收填料	良好	1.77	182	1.03
加入 10% 回收填料	良好	1.74	184	1.00
加入 15% 回收填料	良好	1.72	181	0.98
加入 20% 回收填料	良好	1.69	170	0.88

## 2) 化学回收

初步破碎的热固性聚合物基复合材料可以通过化学方法分解成为气态、液态和固态物质，分别进行回收。化学方法通常有热裂解法、反相气化法和催化裂解法等。

(1) 热裂解法可以得到低分子量的烷烃、烯烃和 CO、H<sub>2</sub> 等气体以及类似原油的液体，固体残渣为破碎的纤维、填料和焦炭。裂解开始需要引入天然气或丙烷作为加热反应器的燃料，一旦有气体裂解产物即可切换，将产物改作燃料。据报道，这种工艺在经济上是可取



的，其裂解的液态产物组分与石油相近但价格较便宜，可作为燃油使用。固体残留物经过粉碎筛选作为填料使用，其成本并不比直接机械粉碎高，而且增强效果良好。图 11-3 为热裂解流程示意图<sup>[13]</sup>。该流程既适用于热固性基体复合材料，也能用于热塑性基体复合材料。

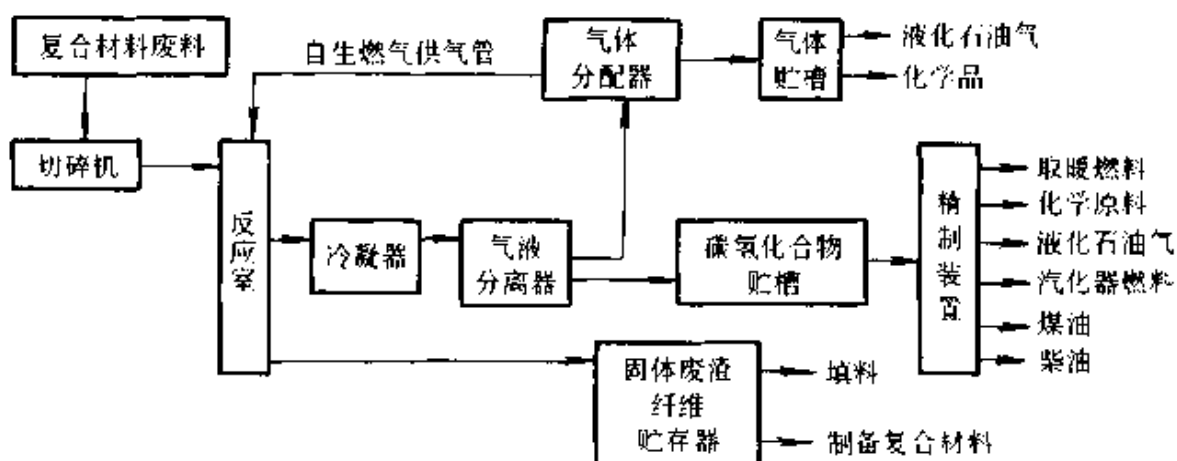


图 11-3 聚合物基复合材料的回收装置及产物

(2) 反相氧化法也称气化法，是一种氧化分解的方法。在氧的作用下复合材料中的聚合物基体分解为低分子碳氢化合物和 CO 与 H<sub>2</sub>，使之与增强体分离。此法对碳纤维增强环氧体系最为有效。它除回收燃油和燃气外，还较好地回收了纤维。纤维的结构并未破坏，仅在表面上残留了 10% 的树脂，用来制造新的块状模塑料及增强水泥，均得到满意的效果。如果将复合材料碎片用水浸湿则有助于提高回收效率。因为水使氧气流的短路通道堵塞，提高氧化效率，同时水还有催化氧化的作用。图 11-4 为反相气化的回收装置<sup>[14]</sup>。其中的氧气源亦可用空气代替，但反应温度应适当提高，时间也需延长。

(3) 催化解聚法是利用催化剂将聚合物降解成气态或液态分子，从而易与增强体分离，得到的碳氢低分子则经过分离或精馏，成为各种化学原料或燃料。例如，碳纤维增强环氧复合材料碎片与解聚催化剂混合置入解聚反应室，在 200℃ 下反应 5 min 即可使环氧变成粘稠状液体。用抽滤法与增强体分离，增强体可以再使用<sup>[15]</sup>。

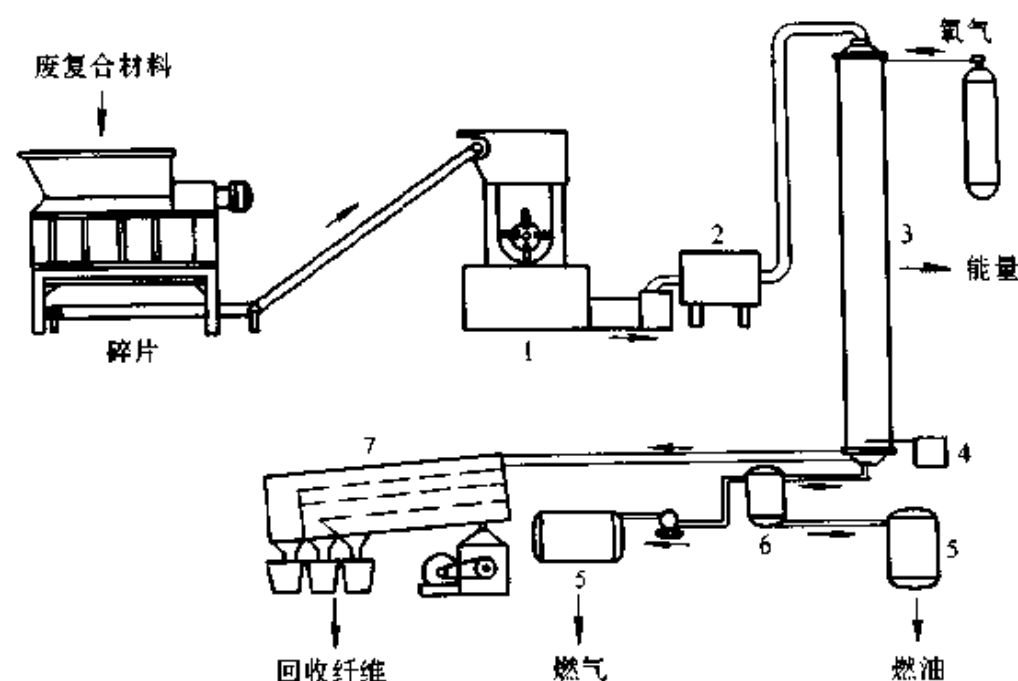


图 11-4 聚合物基复合材料的反相气化装置

1—锤式粉碎机 2—吸水装置 3—反向气化反应器  
4—点火系统 5—贮罐 6—冷凝器 7—纤维分选器

### 11.2.2.2 热塑性聚合物基复合材料的回收

热塑性聚合物基复合材料除了热压再生处理外，也可以用上述热裂解法、反相气化法或催化解聚法来回收增强体、填料、化学品或燃料，但要权衡经济性和实际效果。热塑性聚合物基体能被溶剂溶解，因而可采用溶剂回收的方法<sup>[16]</sup>。

溶剂法的流程如图 11-5 所示。这种方法可以比较完整地得到增

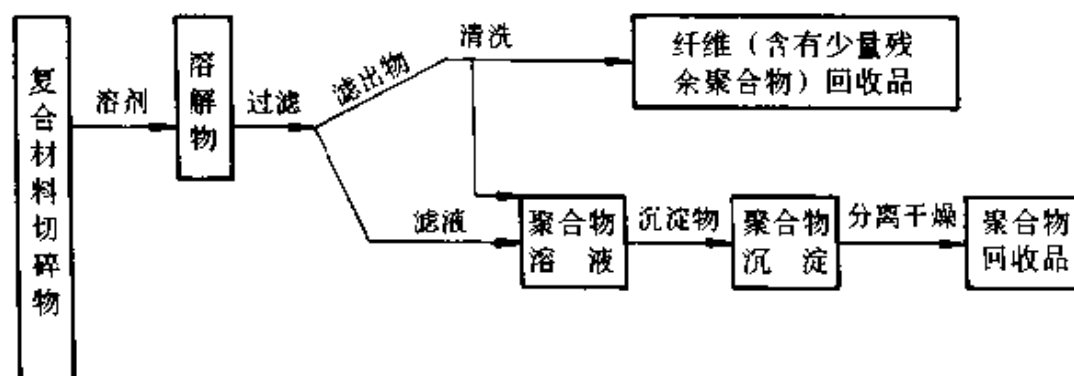


图 11-5 溶剂法回收流程图

强体和聚合物。例如,芳酰胺纤维增强乙烯-甲基丙烯酸共聚物在120℃下溶于二甲苯和丁醇混合溶剂中,经过滤分离,又经清洗后得到增强体。增强体表面如果仍保留少量聚合物,则有利于再次复合时与基体的界面结合而提高性能;反之清洗过于干净则效果变差。滤液及清洗液合并后加入沉淀剂甲醇,使聚合物沉淀下来,经分离干燥后即得到聚合物粉体。由于经过溶解、沉淀等工序,聚合物结构与性能有一定变化,但仍可使用。这种方法均适用于其他热塑性聚合物基体的复合材料体系,但必须有适当的溶剂和沉淀剂,同时应综合考虑溶剂与沉淀剂的分离与回收。

#### 11.2.2.3 金属基复合材料的回收

金属基复合材料的回收同其制备工艺、界面反应情况与结合效果以及增强体与基体间物理性质(如密度、熔点等)的差别密切相关。主要回收方法有熔融盐处理法、电磁分离法和化学溶解分离法等。

##### 1) 熔融盐处理法<sup>[17]</sup>

金属基复合材料中的无机非金属增强体通过加熔融无机盐而形成渣,通过排渣可将熔融的金属分离回收。例如晶须(SiCw)增强6061铝合金复合材料,用NaF、Li和KF等无机盐均能使SiCw进入盐渣。其中以NaF10%的效果较好。熔盐处理法的流程见图11-6。

##### 2) 电磁分离法<sup>[18]</sup>

对处于熔融状态下复合材料基体施加一单方向的电磁场,因增强体和基体对磁场的作用极性不同,两者产生相对方向的运动,从而分离。一般增强体沉在底部,然后除去。

##### 3) 化学溶解法

将复合材料置入强酸或强碱中,金属基体溶解而与增强体分离,通过化学方法使金属盐从溶液中析出,过滤干燥后,或以化学原料形式回收,或者经还原而成金属。

以上方法各有利弊,对各种复合体系的作用也不同,应根据具体情况而定。然而电磁分离法从原理上看是较合理的,值得深入研究。当前金属基复合材料用量尚不大,随着用量的增大以及冶金技术的进步,将能开发出更有效的方法。

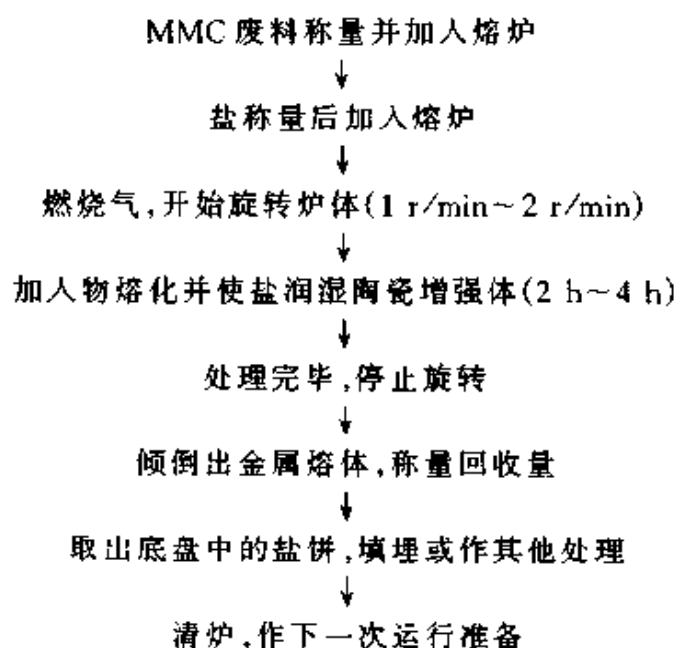


图 11-6 熔融盐处理法流程

### 11.2.3 复合材料在制备过程中的节能作用

消耗能量同样对环境造成污染, 应在材料制成工件的过程中节约能量。复合材料有整体成型、净形和近终形成型及一些快速成型的方法, 可以在加工过程中节约能量。整体成型能免去连接材料所消耗的能量, 净形成型则可减少边角废料, 而快速成型更是直接节省能源。

#### 11.2.3.1 复合材料的整体成型

##### 1) 接触法整体成型

接触法(又称手糊法)是用人工在模具上铺设纤维织物或毡等增强体, 将液态热固性树脂刷涂在每层增强体上, 直到所需尺寸<sup>[19]</sup>。后来又发展了喷射成型, 以及用预浸布(即增强体浸渍树脂后的两维半干材料)铺设后以真空袋、压力袋和热压罐成型的工艺。手糊法与喷射法系接触压力成型, 其余均为低压成型。接触法适用于大型、复杂工件的整体成型, 而且可按设计要求实现局部强化, 造价低廉, 可室温固化; 但也存在质量不易控制、力学性能较差和劳动强度大并需保护的缺点。目前可用此工艺整体制造中小船艇(30 m 左右)的船体。

## 2) 缠绕法整体成型<sup>[19]</sup>

缠绕成型中的行车式设备适合制造整体大型工件,而且可以原地成型。缠绕大型工件的芯模用木材拼装搭建,或用金属骨架支撑,覆以其他材料的板材,以便在复合材料工件固化定型后拆卸再用。缠绕的增强纤维纱或带在浸渍树脂后(或用预浸纱或带),按设计要求通过供纱行车环绕芯模的恒速运动并配合排纱头位置的动态控制,在芯模上进行缠绕。缠绕花样由电脑进行程序控制,精度很高。此工艺的效率比人工铺设高 7~9 倍,成本也低 60%,同时力学性能很高且质量稳定,但是设备投资较大。目前该工艺及设备均已成熟,正不断开辟新的应用领域。大型贮气罐、大直径管道、液体贮罐、轻便列车的车厢、巨型发电机椎壳与衬环等均采用缠绕法整体成型。各种工件不仅力学性能满足要求而且有很好的耐腐蚀性。例如,美国曾用钢质地下石油贮罐,10 年后即因腐蚀而报废,而复合材料缠绕罐使用 25 年仍完好如初。现在美国加油站 90% 均采用此种油罐<sup>[20]</sup>。据预测,在 21 世纪,缠绕成型的复合材料在基础设施如桥梁、码头、污水处理系统、石油平台柱体等应用中均有很大的发展潜力。

## 3) 纤维(轨迹)铺设法成型

根据人工铺设的原理,最近又开发了纤维铺设设备。方法是按设计的轨迹进行机械铺设,在铺完一条后即自动切断纤维束带进行另一条轨迹的铺设。机械运行由电脑控制,精确度很高<sup>[21]</sup>。目前,波音飞机制造公司等均已采用此设备来制造某些型号飞机的机身、机翼等部件。预计在 21 世纪将会扩大到一般工业用大型构件的制造上,可以提高效率和可靠性。

### 11.2.3.2 净形或近终形成型

净形或近终形成型是指复合材料通过制备工艺直接得到最终产品或接近最终产品的坯料,不需要或仅需稍微作一些切削后的加工方法。这样可以少产生切屑和节约加工能耗。成型工艺中的片状模塑料压制成型、树脂传递模塑成型和增强型反应注射成型等符合生产净形或近终形制品的要求,而且加工周期短、性能好、效率高、成本相对

低, 得到工业界的欢迎, 已应用于生产自动化较高的批量生产线上。

### 1) 片状模塑料(SMC)成型<sup>[19]</sup>

SMC是用热固性不饱和聚酯树脂、增稠剂、引发剂、交联剂、低收缩添加剂、填料、内脱模剂、色料等的液态混合物浸渍短切玻璃纤维粗纱或毡制成的片状原材料, 并在两面贴上聚乙烯膜防粘。加工时只需按制品的形状剪裁(边角料可以回收利用), 撕去防粘膜, 放入模具进行压制。SMC的特点在于制品质量稳定性好、操作便利且受外界环境因素的影响小, 适合于表面光滑的薄壁制件, 特别是生产效率高、成型周期短、成本低、易于实现自动化和不污染作业环境等优点, 更促使该工艺迅速发展。但是由于压制所需的压力高, 模具造价昂贵, 所以仅用于大批量定型产品。此外, 针对热塑性聚合物也有一种片状模塑料(GMT), 它是用热塑性聚合物熔体浸渍玻璃毡制成的, 可以冲压成型, 在汽车工业中已经广泛使用(参见第3章)。

### 2) 树脂传递法(RTM)成型<sup>[22]</sup>

RTM是近10年发展最快的工艺, 受到广泛重视。与SMC工艺相比, 它不仅同样具有生产周期短、制品质量好、能耗低、污染小等优点, 而且由于加工压力低, 不需昂贵模具(一般仅用铝模或塑料模), 从而大大降低了投资成本, 适合多品种小批量的制品。特别是纤维三维编织和穿刺增强体的发展, 采用RTM技术最为合适。因此复合材料制品的力学性能大为提高, 基本上解决了复合材料层间剪切强度低的通病。RTM的工艺方法是先将增强体的预成型件放入模具内, 同时将热固性树脂与固化剂分别由储罐中抽出并送入混合器混匀, 然后用泵把混合好的树脂液压入模具进行浸渍并加热, 复合的制件基本固定即可开模取出, 移至后固化炉彻底固化, 模具则立即用于下个制品的成型。在此基础上最近又开发了真空辅助树脂传递法成型(VARTM)技术(预制件在抽空的条件下被树脂充分浸渍), 从而进一步提高了制品的质量。

### 3) 增强型反应注射成型<sup>[19]</sup>

在聚合物反应注射成型(RIM)基础上发展的增强型反应注射成型

(RRIM)和结构反应注射成型 (SRIM)，是新的复合材料成型技术，实现了快速净形成型。RRIM是在参与反应的原材料组分中加入短增强纤维，而 SRIM 则在模具中预先放入预成型体来构成复合材料。这两种工艺原理与 RIM 相同，原材料组分系不同的聚合物单体(RRIM 需加入 20  $\mu\text{m}$  以下经磨碎或切碎的纤维)，将参与反应的单体用计量泵送入混合器混合后经柱塞泵压入模具(SRIM 则内有预制件)。混合的单体组分通过碰撞活化而聚合成复合材料。RIM 系列的成型方法在 21 世纪还要发展，目前已经显示出不少优点，如模具的生产成本低、制件质量好，特别是表面性能优良且尺寸稳定性高，SRIM 的力学性能类似 RIM，可以达到较高要求。由于对两种单体组分有一定的要求，即要求单体在室温下稳定、流动性好、能发生快速放热聚合反应并在反应中不产生副产物等，因此限制了它的适用范围。现在已经应用的体系有聚氨酯、尼龙、聚酯等热塑性聚合物。热固性的环氧亦可应用，但另一反应组分是固化剂。这种工艺虽然还不够成熟，但未来前景是乐观的。

### 11.2.3.3 新型高效固化工艺

复合材料加工过程中固化工序耗能最大，因此发展快速高效固化方法是节约能源的重要措施。尽管已经研究了多种固化促进剂，或采用低温固化的工艺，但效果或对制品性能的影响还不能令人满意。最新发展的两种固化方式，即微波固化和电子束固化技术，能够高效快速地对热固性树脂基复合材料进行固化成型。

#### 1) 微波加工技术<sup>[23]</sup>

微波能使极性分子随高频电场方向的变化而运动，分子运动导致内摩擦而产生热量。这种热量和常规的外加热方式有显著差别。首先，微波处理能使物体瞬时整体加热且容易控制，而常规加热是依靠热对流、传导、辐射由外向内加热物体，由于加热速度慢并向环境散热，因而造成很大损失。同时，微波加热的整体效应有效地降低因受热不均而导致材料固化后存在的残余应力。微波处理可用于加工热塑性聚合物基复合材料。例如，用单体浸渍增强体后，用微波可加速聚

合成复合材料；也可用于已经浸渍聚合物基体的预浸料，使之迅速加热熔融，以便进一步塑性加工成型。微波处理的主要缺点是需要选择能够吸收微波的原材料(如用碳纤维或碳化硅纤维作为增强体)，才能产生加热的效果；另外目前受设备尺寸的限制，尚无法加工大型工件。

## 2) 电子束固化技术<sup>[24]</sup>

由电子加速器产生的电子束具有很高的能量，能用来引发复合材料中作为基体的热塑性聚合物单体发生聚合反应，或使热固性树脂发生交联固化。电子束是用束斑扫描来运作的，可以在一般环境下对大型构件进行整体固化。它具有高效率、低能耗的优点，而且被固化的工件内残余应力很小；在同一构件中不同基体的构件也能瞬时一同固化，虽然设备的初始投资较大，但是以后的效益将是十分明显的。目前已被航空工业用于复合材料构件的固化工序。电子束固化的主要缺点是仅适合壁厚不大的工件，因为电子束穿透能力有限，同时能量也会随深度而衰减，因此对厚件达不到引发固化的作用。随着技术的进步，将会推出具有高穿透力且体积紧凑的电子束源装置。

以上各种工艺均是在 21 世纪将得到发展的技术，随着研究的进行定会不断完善，为节约复合材料加工能耗起到明显的作用。

## 11.3 废弃物构成的复合材料

在人类的生活圈内，每时每刻都在不断地把自然界贮存的资源变成能量、材料、制品，以满足人类生活和一些活动(甚至战争)的需求；另一方面又利用太阳能和生物过程获取食物。与此同时遗弃了大量的气、液、固态废物，对环境造成压力。在环境问题日益受到重视的今天，有必要研究何种废弃物还有利用的价值，以及如何利用。按照不同的渠道列举出如图 11-7 的主要废物种类。由图可知，有些能够直接回收或再生，有些能够作为肥料或经燃烧转换成能量；也有相当一部分废料较难找到利用的途径，一般采用填埋的方式来处理，然而填埋要花费可观的能量(如挖坑和回填土)，又占用土地并造成污染。若将这部分废物制成复合材料，便是解决污染问题的最好途径之一。



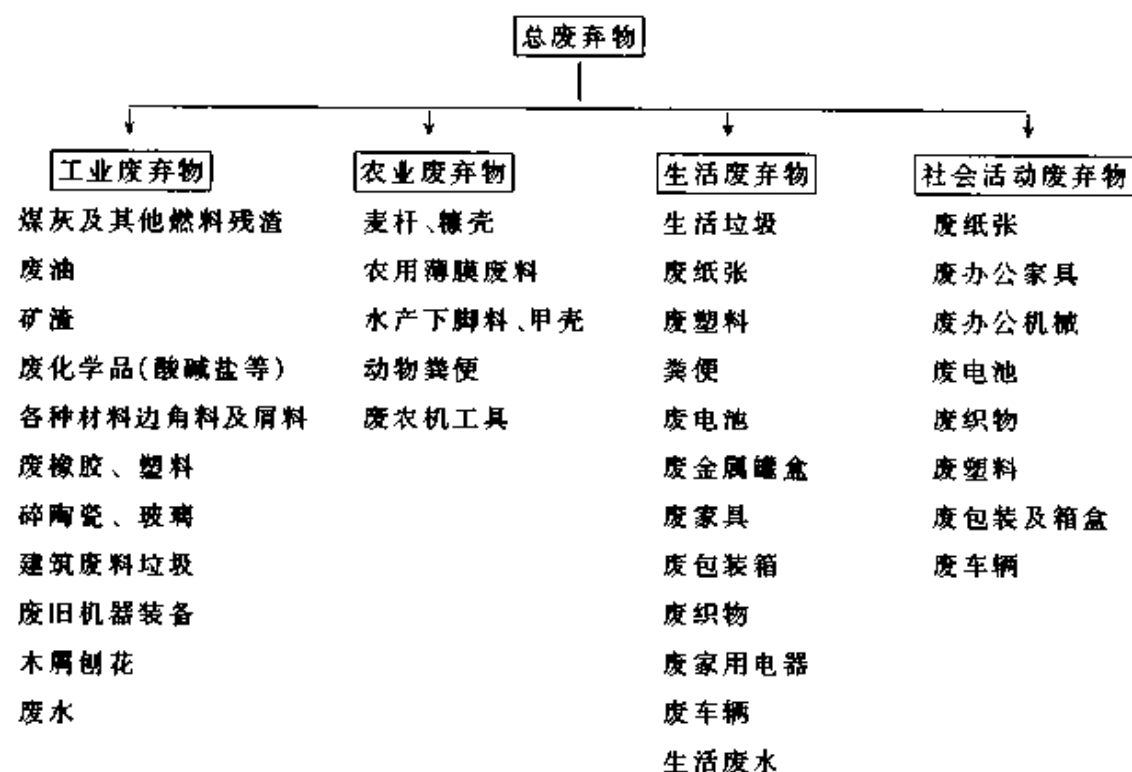


图 11-7 各种废弃物分类

### 11.3.1 处理废弃物的前期技术

在废弃物进行回收、再生或与其他材料复合加工前，需要若干前期处理工作。例如破碎或拆卸解体、材料分选、清洗去污等；同时还需要对分选出的材料进行结构、组分分析检测，因为在长期使用中受自然环境的作用发生降解老化，特别是有毒或放射性物质与废弃物接触后残留于材料之中。

#### 1) 破碎或拆卸解体

针对各种不同处理对象的形态、性质，最好设计不同的专用设备或在常规定型设备上改造，否则达不到最佳效果。例如农用塑料薄膜是废弃的较大品种，它经常夹裹一些石块、泥土，若切碎刀具硬度不高时极易磨损，同时薄膜经常包缠在轴上，以及摩擦发热而导致的塑性流动阻碍轴承转动等等。需要有相应的设计来防止上述情况的发生。

## 2) 分选分级技术

经过破碎或解体的材料必须按照材料的类别进行分选，有时需对同一类材料的几何形状、尺寸大小进行分级处理。这是一项繁琐而复杂的工作，甚至需要系列设备来综合进行。可以利用各种材料的密度差异而在一定的介质中进行浮选；也可以通过外加变化的磁场作用产生电涡流，材料随着作用力的差异实现分选，其原理如图 11-8 所示<sup>[1]</sup>。另外，不同材料的电导率不同，受外磁场感应的电涡流也各异，可加以利用，使之沿着旋转方向甩出不同的距离。其他还可利用物理性质的差异进行摩擦振动分选。分级方法有悬浮分级、筛分和离心抛出分级等方法。

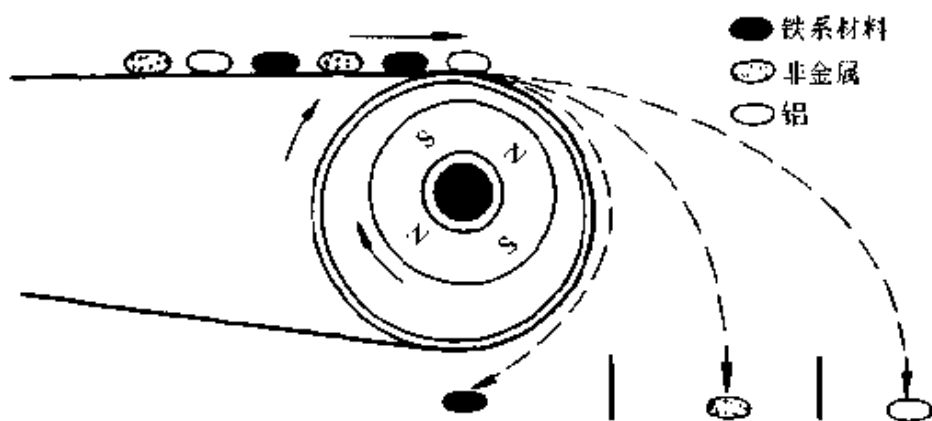


图 11-8 电涡流分选法原理示意图

## 3) 清洗除污处理

清洗去污虽然原理简单但也需要庞大的设备装置，而且根据清洗对象不同，应设计多种清洗槽，如除油污、泥沙以及其他沾染物，对废液和废水还必须设净化处理装置。对于表面有涂料或已沾染有毒物的废物，在清洗时要特别对待。最后，清洗后的废弃物必须干燥处理。

## 4) 废弃物的分析检验

各种制品长期使用后，材料的结构和组分会发生变异。如塑料老化降解，高分子结构会产生支化或交联；金属的表面氧化和内部合金组分的偏析。如果不加以分析检验及了解其变异程度而配合适当的措施，则不能保证再次加工的制品性能稳定。因此需要用有效的物理与化学方法加以表征，所采用的手段也依对象和要求来进行选择。

### 11.3.2 利用固体废弃物构成复合材料

某些固体废弃物自身不具备成型的条件，如粉煤灰、矿渣、麦秆等，但可以与一些废弃物如废塑料或其他廉价原材料如水泥、石膏等以构成复合材料的形式来成型。具体分类可按增强体的类别来区分，例如矿渣复合材料、粉煤灰复合材料等等。习惯上仍沿用以基体区分复合材料的方式来分类，即聚合物基、无机非金属基和金属基废弃物复合材料等。其中以聚合物基复合材料较为成熟，无机非金属基复合材料则由于来源丰富，具有广阔的发展前景。

#### 1) 聚合物基废弃物复合材料

废弃的塑料目前正以惊人的速度增长。生活中用的包装材料和一次性用具、农业中的塑料地膜和塑料大篷用膜，使用量越来越大，而且使用周期很短，造成大量废弃物。虽然可以进行燃烧来回收热量，但如果加工成复合材料则有较大的效益。塑料品种很多，需要分检归类，特别是混杂的废塑料比较难处理。目前仅局限量大而单一的废塑料才采用与其他固体废弃物复合的方式来处理。

(1) 颗粒增强热塑性塑料废弃物中的颗粒填料包括矿渣、炉渣、粉煤灰、木屑等，废塑料则来源于农用塑料膜、食品包装袋等聚烯烃类高分子。必须指出，混有聚氯乙烯的混杂废塑料由于在加热塑化时容易分解，产生有毒、有腐蚀性的气体，不利于环境保护且会腐蚀设备，需要分检出去。复合工艺中采用滚筒炼胶机，在加热的条件下，将塑料与颗粒填料及有关助剂进行混合、压片，冷却后切成小块送入模具进行模压成型；亦可用双螺杆挤出机。然而非常适合此种原材料工业化加工成型的设备尚不具备。此外，针对不同废弃物还需配合相应的偶联剂等助剂，否则会影响效果。目前用这类复合材料已成功地制出窰井盖与圈、建筑用模板等制品，显示出很好的经济效益和社会效益<sup>[25]</sup>。

(2) 废棉纱线或合成纤维废丝增强废塑料。棉纺厂及合成纤维厂有一定量废丝和废纱产生，可以作为增强体使用。先决条件是纤维增强体的熔点必须比所用基体材料高一定值，否则成型时会导致增强体

损伤或失效。据报道,废棉线(增强体)与废的结晶性脂肪族聚酯废纤维(基体)切短后,直接投入通用注射模塑机内(不用造粒)即可成型<sup>[26]</sup>。该体系中棉纤维分解温度为 300℃ 左右,聚酯熔点为 115℃,可在 200℃ 上下范围内加工。结果表明,在棉线含量为 35%(质量)时强度比原基体材料高 80%,模量则增长 5 倍,而且该材料还可以多次再生,三次再生后力学性能变化不大。

## 2) 无机非金属基废弃物复合材料

无机非金属废弃物如粉煤灰、矿渣、煤矸石、炉渣等数量都很可观。目前已有不少利用的方法,如作为填料和基体材料。例如,粉煤灰加一定量聚乙烯醇和高铝水泥等添加剂即成为无微观缺陷(MDF)水泥材料。以这种水泥为基体与各种纤维状废弃物(如各种麦秆)复合,则可成为具有一定强度的建筑材料。如果废弃物部分是氧化物则能在高温处理下成为玻璃体,然后作为基体与尚未熔融的其他硬质组分构成复合材料,这也是一种廉价建筑材料。但是,首先要了解废弃物的化学组成,经过适当配比设计才能达到预期的目标。

必须指出,无机非金属基废弃物复合材料虽然选择性很宽,但要取得满意的结果一定要有配方设计,选择合适的添加剂以满足成型反应的条件,另外还要求有适当的工艺和工艺参数,这样才能形成有良好界面结合的复合材料,达到较高的性能水平。这一整套过程是复杂的,需要精心设计和严格操作。同时也要对能源消耗、工序时间综合考虑,才能最终判定这种利用废弃物的途径是否合理及有经济效益。

## 3) 金属基废弃物复合材料

绝大多数金属废弃物都采用直接再生和回收的途径,也有少量金属废弃物需要通过复合的方式来利用。例如,当前消耗量相当大的铝制易拉罐极薄,在粉碎和重熔中极易氧化而损失。目前有报道,可以用这种铝废料与碎玻璃通过特殊的配方与工艺制成各种不同性能的铝/玻璃复合材料。它既有较好的硬度也有一定的韧性,充分体现韧性好的铝材与硬度高的玻璃组合的优势,可以满足某些应用要求,既创造了很好的效益,也为这类复合材料指出了发展方向。

## 11.4 发展与环境友善的“绿色复合材料”的途径

地球系统有自己的生态协调规律,即生长与降解腐坏的循环。这一循环基本上维持平衡。自从人类社会创造发展了许多先进材料,其中绝大多数不能依靠自然环境较快地转变为其他形式被环境吸收,成了占据地面、地下(填埋)、水下的垃圾,污染了环境。另一方面,目前保存在的生物材料经过在自然环境中不断进化,都以复合结构形式来提高其力学性能和适应性。这些材料的主要组分为蛋白质、聚糖(纤维素、木质素、甲壳素、淀粉等)、生物无机材料(羟基磷灰石等)以及天然树脂(松香等),经过复合形成竹木、贝壳、骨骼、牙齿、犄角等,有一定力学性能,而且能在自然环境中降解进入良性循环。由此给人们以启示:为了获得有较好力学性能又能进行自然循环的“绿色材料”,应当选择能在自然环境下受光及生物作用而降解的增强体和基体材料组成复合材料。

### 11.4.1 可降解的各种聚合物基体与增强体的复合材料

严格地说,所有聚合物都可以进行降解,这取决于施加的条件。此处所指是合成聚合物在温和自然条件下发生的降解,即在日光作用下(特别是紫外线)聚合物较快地裂解成小分子或碎片,或在微生物或酶的作用下聚合物变成 $\text{CO}_2$ 、 $\text{CH}_4$ 或转换成微生物细胞组成及一些副产品;此外聚合物亦可以通过昆虫、食草类动物作为食物进行消化、吸收和排泄,降解的产物进入土壤再被植物根系吸收。当然降解也包括自然氧化和水解等化学反应,但最终是希望完全进入循环而不要残留任何不利于环境的产物。

#### 11.4.1.1 能光降解的合成聚合物复合材料

由于基体和增强体都来自聚合物,因此仅需要讨论聚合物原材料。光降解聚合物有较长的历史,已有一定的产品,如农膜和包装材料。从原则上和技术上完全可能制成增强体或作为基体构成复合材料,但目前尚无报道。光降解聚合物基本上有两种:一是在聚合物中添加各种光敏剂,如芳香族或脂肪族羰基化合物(二苯甲酮及其衍生

物)、过渡金属有机酸盐(硬脂酸铁)、过渡金属络合物和二硫代氨基甲酸盐等<sup>[27]</sup>;另一种是含羰基的光敏单体与一般聚合物单体共聚,如以乙烯基甲基酮作为光敏单体与烯烃类单体共聚,成为能迅速光降解的聚乙烯、聚丙烯、聚砜、聚酯和聚酰胺等聚合物<sup>[28]</sup>。然而光降解的方法至今仍有争议,因为光降解后仅有小部分裂解成碳氢小分子化合物被土壤吸收或进入大气而参加自然循环圈,大部分崩解成粉末或碎片散落各处,如果不能进一步被生物降解或转化,将出现严重的二次污染,贻害无穷。目前正致力于开发光-生物降解聚合物。据报道,以金属螯合物为光敏剂的聚合物,光降解碎片可以进一步生物降解,并已有代表性产品<sup>[28]</sup>。

出自同一观点,首先要解决构成复合材料的聚合物原材料。目前研究较多的是聚乳酸(PLA)及其与乙二醇酸的共聚物、聚羟基乙酸(PGA)和聚羟基丁酸酯(PHB)。此外,也研究聚己内酯(PCL),目前正致力于解决由于分子量太低而性能差的缺点。以上几种合成聚合物均能很好地被生物降解并转化吸收。现分述如下。

#### 1) 聚乳酸及其共聚物构成的复合材料

PLA系由乳酸分子通过羟基和羧基在一定条件下脱水缩合而成,可分为聚L-乳酸(PLLA)和聚DL-乳酸(PDLLA)。PLLA晶体的有序性比PDLLA高,两种材料均能在动物体的组织液内降解,但是PDLLA比PLLA的降解要快<sup>[29]</sup>。聚L-乳酸能够纺成纤维用作人体伤口缝合线。该纤维也可以与同一聚合物基体构成自增强型复合材料。聚乳酸可以与乙二醇酸进行共聚得到聚乳酸羟基乙酸(PLGA)。据报道,用PLGA为基体、生物胶质微球为增强体构成的生物降解型复合材料,可用作骨再生支撑材料<sup>[30]</sup>。这一类材料由于价格高仅适合作医用材料。

#### 2) 聚羟基乙酸及其复合材料

PGA是一种力学性能较好的生物降解材料,可以纺成纤维作缝合线。PGA也可以制成自增强复合材料,其起始弯曲强度可达370 MPa,而且有很好的剪切强度<sup>[31]</sup>。但动物体内的实验发现,由于降解速度过快,因而应用受到限制。此外,用PGA与PLLA共聚可制

成自增强的 PGA/PLLA 复合材料,但弯曲强度和降解行为均不如自增强 PGA。目前这种复合材料已制成骨钉产品,因降解速度过快,尚有待改进。

### 3) 聚羟基丁酸酯热塑性材料

PHB 是用真氧产碱菌种对糖发酵而得到的产物,熔融温度为 180℃ 左右。它是能完全生物降解的热塑性塑料<sup>[32]</sup>,因此可以作为基体与各种可生物降解的合成纤维或天然纤维(棉、麻、蚕丝及其他植物纤维)构成生物降解型复合材料。然而 PHB 的结晶度太高难以加工成型,一般制成共聚物使用。

#### 11.4.1.2 能生物降解的改性天然聚合物及其复合材料

天然聚合物一般均能生物降解,但为了改善力学性能及加工性能需要进行一定的改性,从而对其生物降解行为可能有一定影响,需要控制。天然聚合物中以淀粉的贮量最大,据估计各种植物含淀粉的总量每年可产生 5 000 亿吨,是非常巨大的可再生资源。造纸工业中的废弃物木质素,估计每年达 5 亿吨,也是非常可观的。此外在自然界还有一种氨基多糖聚合物——甲壳素,其存量也很大。它原来是从甲壳类动物的外壳中找到的,后来发现也存在于昆虫外壳和某些植物中,并且在有机酸和抗生素与酶的酿造工业的副产品中含量也很高。目前正在研究这些丰富资源应用的可能性,其中包括经过化学改性制成塑料,再用作复合材料的基体与增强体。

##### 1) 淀粉基热塑性塑料

早期的研究是在通用合成聚合物塑料中(如聚乙烯)添加 15% 左右的淀粉,或使淀粉与合成高分子共聚制成生物可降解塑料,但最终发现降解的仅是淀粉而残留了合成塑料碎片。因此目前已致力于研究全淀粉基塑料以及淀粉与其他可降解聚合物(如 PLA)共混的塑料。一种方法是使含水的淀粉在压力和热的作用下解聚成可塑性材料,或添加某些生物分解剂以达到可塑成型的目的<sup>[33]</sup>。目前已有商品出售,并有专用的加工设备。另一种方法是以淀粉与 PLA 共混,吹塑成膜,该膜在较短的时间内能分解成水和 CO<sub>2</sub>。这些材料均可以制成复合材料,作为大量消耗的一次性容器使用<sup>[34]</sup>。

## 2) 甲壳素衍生物的利用

要将甲壳素制成材料必须化学改性为其衍生物,才能改善力学性能以满足材料的要求。例如,将甲壳素经过甲酰/乙酰混合酰化,并在N,N-二甲基乙酰胺/氯化锂混合溶剂中溶解,溶液即可纺丝成纤维,强度达3 cN/dtex,已用于伤口缝线<sup>[35]</sup>。由于甲壳素的熔点接近分解温度,不能作为塑料使用,目前正致力于采取接枝、共聚的方法降低熔点,以作为热塑性基体制成自吸收复合材料。最新研究表明,用甲壳素纤维增强PLA的复合材料在动物体内的降解速度比PLA自增强复合材料慢很多,表明更适合制造可吸收型植入材料供骨科医疗使用。

## 3) 木质素改性作为热固性树脂

木质素化学改性后可制成酚醛、脲醛和环氧等热固性树脂,作复合材料基体。木质素是生物降解物质,尽管制成了热固性树脂,但仍有可降解的基本结构,因而有可能成为生物降解复合材料,但还需要进行研究。这样,可使造纸工业的污染物变为可资利用的材料,有利环境<sup>[36]</sup>。正在研究中的木质素-淀粉共聚物已证实为生物降解的天然聚合物材料。

### 11.4.1.3 用仿生方法制造性能优异的复合材料

生物圈内不少材料是复合材料或可作复合材料的增强体或基体,它们具有合理的结构布局和优异的性能。例如,蜘蛛丝是一种蛋白质基的纤维,强度很高,目前已在分析它的化学组成以进行仿制,如果能够成功,将是一种能生物降解的增强纤维。此外,某些昆虫和植物能分泌出粘性很强的胶液,可借鉴来合成能降解的基体材料。

### 11.4.2 仿生物陶瓷基体的复合材料

自然界的一些生物陶瓷类复合材料如贝壳、骨骼等能在自然环境中被消化与吸收。其主要成分为磷灰石系列。按照化学配比的磷灰石为 $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ 。天然的生物羟基磷灰石含钙的比例较少,称为亏钙磷灰石。由于生物体的钙是尚无法模拟的复杂生物过程的产物,因此目前只能从合成反应硬化型磷灰石水泥以类似水泥的水合作用的



方法来增加钙含量。其过程为磷灰石水泥( $\text{CaO-P}_2\text{O}_5$ 系)微粒与水发生反应在粒子表面上生长一层磷灰石微晶,最终微晶融合而硬化。据报道,目前已能制造生物降解型(含磷)玻璃纤维<sup>[37]</sup>。因此理应能够把这种纤维与磷灰石水泥进行复合,形成生物可降解无机复合材料。

随着环境问题的日趋严重,复合材料未来的发展应该从过去主要追求提高性能,转移到既能满足性能指标又能符合环境要求的可持续发展的轨道上。这主要包括尽量使复合材料易于回收、再生,同时充分开发各种废弃物以及未充分利用的资源,通过制成复合材料来优化互补作用,从而达到提高性能且变废成材的目的。要彻底解决材料能够真正进入生态系统协调的循环圈,还要分析研究天然复合材料的组分与结构,通过仿效来设计、研制能自然降解回归生物循环的复合材料。这样,人类既能使用先进的材料来提高物质文明水平,又不用顾虑对环境加重压力。然而要实现这一目标需要付出艰苦的劳动和坚持不懈的努力。这些都应列为21世纪中重点研究课题。

## 参考文献

- 1 山本良一著. 环境材料. 王天民译. 北京: 化学工业出版社, 1997
- 2 左铁镞, 等. 国外环境材料的研究进展及发展动向. 材料导报, 1997, 11(3): 1
- 3 曾汉民, 等. 环境功能材料及其在环境治理和资源回收中的应用. 高科技纤维与应用, 1997, (5,6): 2
- 4 曾汉民. 聚合物膜分离材料. 高技术新材料要览, 北京: 中国科学技术出版社, 1993
- 5 Kemmoski K, et al. Closed loop material recycling for fiber reinforced thermoplastic composites. Progress in Advanced Materials and Mechanics (Edited by Wang T), Beijing: Peking University Press, 1996, 115
- 6 Chu J, et al. Recyclability of a continuous E-glass fiber reinforced polycarbonate composite. Polym Com, 1996, 17(4): 523, 556
- 7 Sarasua J R, et al. Effects of thermal history on mechanical behavior of PEEK and its short fiber composites. Polym Com, 1996, 17(3): 468
- 8 Schuster D M, et al. The recycling and reclamation of metal matrix compo-

sites. JOM, 1993 (5): 26

- 9 Sekine H, et al. Combined microstructure strengthening analysis of SiC/Al metal matrix composites. Composites, 1995, 26: 183
- 10 Fan T X, et al. The liquid metal X-PAY diffraction study on the SiCp/Al composite. Journal of Materials Science Letter, 1998, 17: 1877
- 11 Wu R J. Study on the affect of silicon on reactivity between SiC particles and aluminum matrix alloys under remelting and recycling. Ext Abs of The First Asian-Australasian Conference on Composite Materials (ACCM-1), Osaka: Kuroki Pub, Co, 1998, P.530
- 12 Maschiro N, et al. Recycling technology of FRP molded parts. SAE Tech Paper, 950833, 1995
- 13 Allred R E. Recycling process for scrap composites and prepregs. SAMPE J, 1996, 32 (5): 46
- 14 Unser F J. Advanced composites recycling. SAMPE J, 1996, 32 (5): 52
- 15 Kinstle J F, et al. Chemical intermediates from scrap polymers via hydrolysis. Polymer Priprints, 1983, 24 (2): 844
- 16 Poulakis J G, et al. Technique for coating aramid fibers by recycling of aramid-based thermoplastic composites. J Thermoplast Com Mat, 1995, 8: 410
- 17 Inone T, et al. Recovery of aluminum from aluminum matrix composites by molten salt process. Light Metals, 1996 (3): 183
- 18 Vives C. Elaboration of metal matrix composites from thixotropic alloy slurries using a new magneto hydrodynamic caster. Metallurgical Transactions B, 1993 (6): 493
- 19 刘雄亚, 等. 复合材料工艺及设备. 武汉: 武汉工业大学出版社, 1997
- 20 沈坤元. 复合材料应用于基础结构. 玻璃钢, 1997, (3): 25
- 21 Benjamin P W. The fiber placement path toward affordability. SAMPE J, 1998, 34 (5): 10
- 22 Krenkel W, et al. RTM Processing of high performance composites. Ext Abs of ICCM-11, Woodhead Pub Ltd, 1997, P.262
- 23 Kitano T, et al. Microwave processing of polymer composites. Ext Abs of The First Asian-Australasian Conference on Composite Materials (ACCM-1), Osaka: Kurok Pub Co, 1998, 217
- 24 Crasto S A. Electron beam cure of composites for aerospace structures. Ext Abs of

ICCM - 11, Queensland: Woodhead Pub Ltd, 1997, 291

- 25 昆明理工大学资源化研究所. 废弃物复合材料的现状和发展. 再生资源研究, 1995 (4): 39
- 26 Kimura T, et al. Tensile properties of fiber reinforced biodegradable plastics using waste of cotton fiber as reinforcements. J Thermoplas Comp Mat, 1997: 573
- 27 Giland D. Plastic that self destruct. Chem Tech, 1985, 15: 299
- 28 Guillet J E. Polymer and Ecological Problems. New York: Plenum Press., 1993
- 29 Kulkarni R K, et al. Polylactic acid for surgical implants. Arch Surg, 1996, 93: 839
- 30 Thomson R C, et al. A novel biodegradable poly(lactic-co-glycolic acid) foam for bone regeneration. Mater Res Soc Sympo Proceedings, 1994, 331: 33
- 31 陈长春, 等. 自增强可吸收性骨修复生物材料的研究. 生物医学工程杂志, 1998, 15 (1): 79
- 32 Westlake R P. The contribution of biodegradable thermoplastic to the recycling issue. Kautschuk and Gummi Kunststoffe, 1987, 40: 203
- 33 Stepto RFT, et al. Injection moulding of nature hydrocopic polymer with water. Chimie, 1987, 41 (3): 78
- 34 Bichler C, et al. Processing of thermoplastic starch/PCL polymer Alloy. Bio Engineering, 1993, 9 (6): 9
- 35 陈长春, 等. 甲壳素的酰基化改性及其在生物材料上的应用. 功能高分子学报, 1997, 10 (2): 276
- 36 赵斌元, 等. 可持续发展的资源——木质素. 材料导报, 1999, 13 (1): 51
- 37 Lowry K J. Polycaprolactone/Glass bioabsorbable implant in a rabbit humerus fracture model. J Biomed Mater Res, 1997, 36: 536

## 第 12 章 复合材料设计的新途径

杜善义 吴林志

### 12.1 复合材料的可设计性

复合材料设计是一个复杂的系统性问题，它涉及环境载荷、设计要求、材料选材、成型方法及工艺过程、力学分析、检验测试、维护与修补、安全性、可靠性及成本等诸多因素。因此，在对复合材料及结构进行设计时，应抓住主要因素，综合系统地考虑以上各种问题。复合材料及结构的设计必须遵循客观规律，因此它是一门科学。但在给定的条件及要求下，这种设计具有很大的灵活性，有许多因素是可变的，有发挥创造才能的广阔天地，因此它也是一门艺术。在复合材料及结构设计时，减轻重量与降低成本既是矛盾的又是统一的。对于航空、航天、船舶、汽车及其他大型结构，减轻结构自重可带来巨大的经济效益，但为此付出的代价往往是很高的，这需要在设计时加以权衡。通常，复合材料及结构的刚度和强度是设计中需要重点考虑的因素。对于前一个问题，已有较成熟的理论和方法，而对于后一个问题，目前仍有许多悬而未决的疑难问题需要解决。除了材料的刚度和强度外，复合材料的制造工艺也应在设计时加以考虑。由于复合材料的成型工艺过程较复杂，影响材料性能的因素很多，因此生产出来的产品质量不稳定，可靠性差。这些都给复合材料及结构的设计带来不少困难和问题，也影响了复合材料及结构的广泛应用。因此应采用先进的成型工艺方法，消除不利因素，确保产品的质量。

设计复合材料及结构时，必须进行系统的实验工作，了解并掌握复合材料及结构在静载荷、动载荷、疲劳载荷及冲击载荷作用下，在

不同使用环境(室温、高温、低温、湿热、辐射和腐蚀等)下的各种重要性能数据,建立不同材料体系性能的完整数据库,为材料的设计工作提供科学依据。随着计算机技术的迅速发展,材料的设计和制造已可以在计算机上以虚拟的形式实现。这样做的主要优点在于:①可节省大量的人力、物力和财力;②缩短设计和研制周期;③可考虑每一设计参数对复合材料及结构性能的影响;④在计算机上可对虚拟设计及制造的产品进行评价,优化设计方案和成型工艺方法及过程。

### 12.1.1 复合材料的宏观、细观和微观结构特征

为了叙述方便起见,首先引入两个概念——夹杂及本征应变。这里所说的夹杂是一个广义概念,它可以包括短纤维、晶须、颗粒、相变粒子、微空洞及微裂纹等。所谓本征应变实际上就是夹杂内的非弹性应变,如热失配应变、相变应变、塑性应变及残余应变等。

从复合材料的宏观、细观和微观结构角度来看,可将复合材料分为单向连续纤维增强复合材料、含夹杂复合材料、层状复合材料、蜂窝夹心板壳、编织复合材料和功能梯度复合材料,如图12-1所示。

单向连续纤维增强复合材料具有比较简单的细观结构形式,因此对其力学特性及性能的研究工作较多也较成熟,如沿纤维方向的混合律公式可以较精确地预报复合材料的刚度。许多复合材料均可归结为含夹杂材料,对其进行力学性能的研究是目前细观力学的热点问题之一。对于这一类复合材料,其有效刚度的研究已很成熟,然而强度问题仍有困难。层状复合材料及蜂窝夹心结构也是目前使用及研究较多的结构。可用一些有效的数值方法对其进行力学特性的分析。编织复合材料具有比较优良的整体性能,主要原因在于编织结构克服了层板结构的层间问题,使材料及几何参数不会出现突变。在避免材料及几何参数出现不连续性方面,功能梯度复合材料更迈进了一步。由于采用了物理及力学性能连续变化的先进制造工艺,因此功能梯度复合材料除了具有特殊的功能(如防热、抗辐射等)外,其结构特性也更优良。然而,这种材料的非均匀性也给分析和设计工作带来了困难。

本章重点介绍含夹杂复合材料、单向连续纤维增强复合材料以及

复合材料层合板。

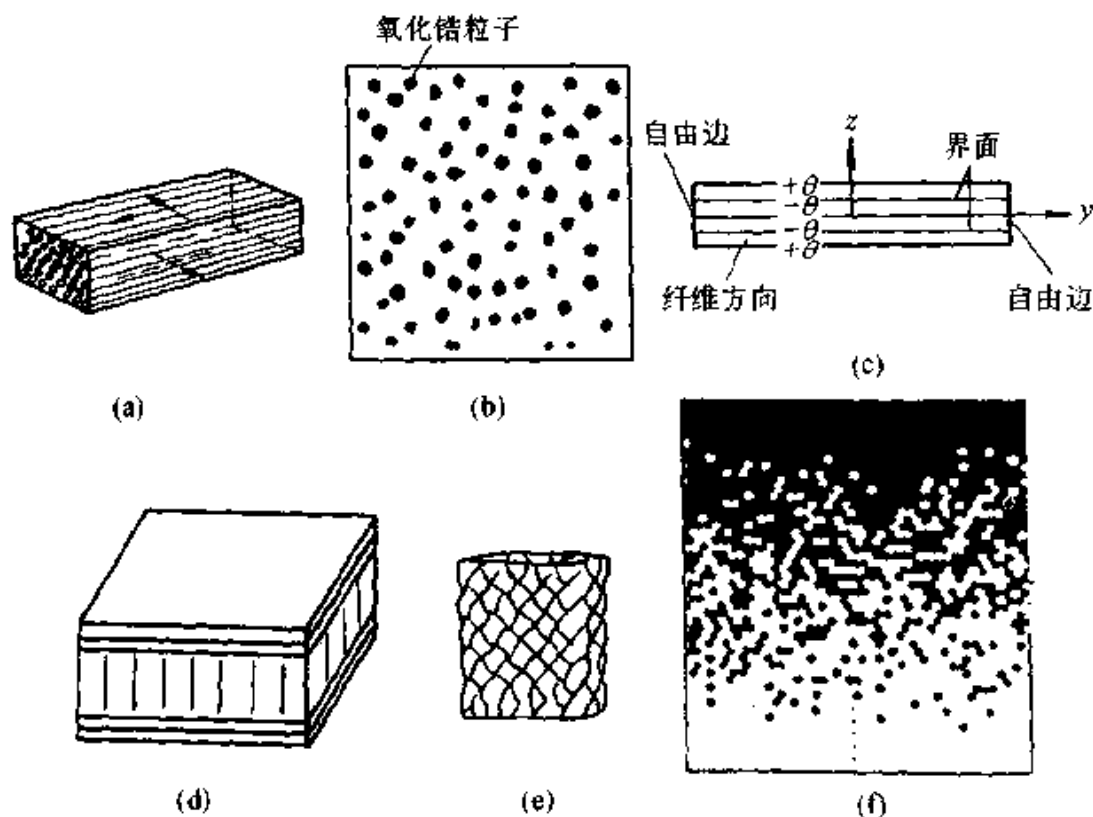


图 12-1 典型复合材料结构

- (a) 单向纤维增强复合材料 (b) 含夹杂复合材料 (c) 层状复合材料  
(d) 蜂窝夹心复合材料 (e) 编织复合材料 (f) 功能梯度复合材料

### 12.1.2 复合材料的可设计性

复合材料在弹性常数、热膨胀系数和材料强度等方面具有明显的各向异性性质。复合材料的各向异性虽使分析工作复杂化，但也给复合材料的设计提供了一个契机。人们可以根据不同方向上对材料刚度和强度的特殊要求来设计复合材料及结构，以满足工程实际中的特殊需要。复合材料的不均匀性也是其显著的特点。这种不均匀性对复合材料宏观刚度的影响并不太明显，然而对其强度的影响特别显著，主要原因在于材料的强度过分依赖于局部特性。这一点在复合材料的设计中应特别注意。有些复合材料的拉压弹性模量及强度并不相同，且是非线性的。对复合材料进行分析时，需首先判断材料内部的拉压特性，并结合不同的强度准则对其进行分析。此外，复合材料的几何非

线性及物理非线性也是要特殊考虑的。

复合材料的可设计性是它超过传统材料的最显著优点之一。复合材料具有不同层次上的宏、细、微观结构，如复合材料层合板中的纤维及纤维与基体的界面可视为微观结构，单层板可作为细观结构，而层合板作为宏观结构，因此可采用细观力学理论和/或数值分析手段对其进行设计。设计的复合材料可以在给定方向上具有所需要的刚度、强度及其他性能，而各向同性材料则不具有这样的可设计性，通常在不是最大需要的方向上也具有过剩的强度和刚度。

### 12.1.3 复合材料结构设计面临的问题

工程结构设计原则由静态设计向动态设计过渡。在复合材料结构的设计中，许多问题都与结构的动态性能有关，因此应对复合材料结构进行动态分析。例如，结构的动态力学性能分析、动态响应分析，以及各种自激振动的产生和控制等。

工程结构发生的力学、热学以及电磁学等现象往往是瞬态过程。因此，应以瞬态波动力学的观点去设计复合材料结构。结构的动态响应与其静态问题有着本质的差别。利用弹性动力学理论对瞬态动应力数值分析，可以发现结构的动应力集中系数与静应力集中系数不同。例如，含圆形孔洞的弹性体动应力集中系数可达到静应力集中系数的1.15倍。

许多工程结构承受的载荷是随机性的，在机械设备的频繁启动中其承受的载荷是动态的。研究在交变动态载荷下，基于载荷谱来设计一个安全可靠的结构是现代工程结构设计的特点。现代工业的发展，必须考虑交变载荷作用下的疲劳强度、寿命等问题。

线性结构系统设计向非线性结构系统设计的方向发展，如工程板壳结构承载时的大位移、大变形等产生的非线性力学问题。基于有限元等方法的数值分析在机械结构的应力分析中的广泛应用，大大提高了机械结构的设计水平。

现在已从研究定型结构转向开发研制智能结构、自适应结构。加工对象由金属材料开始转向复合材料、功能材料、智能材料。对新型

复合材料结构的分析研究、控制必须使用计算机技术。

研究的系统由简单结构系统拓展到复杂系统,如流固耦合、气固耦合、机械运动与热学现象或电磁现象耦合系统。

材料和结构强度分析要充分考虑复合材料的特殊性,不仅要考虑复杂应力状态,更要注意到材料的各向异性和非均匀性,以及从材料到结构的尺寸和形状变化对使用性能的影响,因此必须修正原有强度理论或探索新的理论。

既要研究宏观大型工业结构也要研究细观和微观结构。力学与材料科学相结合从宏观到细微观的各个层次研究材料的力学性能,是现代力学发展的特点。对结构疲劳损伤及高温蠕变损伤进行研究,需要用到损伤力学的知识,常规的做法是对材料做大量的宏观与细观定量实验观测,工作量很大。计算机的发展使得人们可以用数值模拟方法分析材料损伤演化过程,预测材料及结构的变形、破坏和使用寿命等。

## 12.2 复合材料设计的基本思想

复合材料的出现与发展为材料及结构设计者提供了前所未有的好时机。设计者可以根据外部环境的变化与要求来设计具有不同特性与性能的复合材料,以满足工程实际对高性能复合材料及结构的要求。这种可设计的灵活性再加上复合材料优良的特性(高比强、高比模等)使复合材料在不同应用领域竞争中成为特别受欢迎的候选材料。目前,复合材料的应用已从航空、航天及国防扩展到汽车及其他领域。另一方面,复合材料的成本高于传统材料,这在一定意义上限制了它的应用。因此,只有降低成本才可扩大它的应用,而材料的优化设计是降低成本的关键之一。

复合材料设计是将组分材料性能及复合材料细微观结构同时考虑,以获得人们所期望的材料及结构特性。与传统材料设计不同,复合材料设计是一个复杂的设计问题,它涉及多个设计变量的优化及多层次设计选择。复合材料设计问题要求确定增强体的几何特征(连续纤维、颗粒等)、基体材料、增强材料和增强体的细观结构以及增强体



的体积分数。这样，对于给定的特性及性能规范，要想通过对上述设计变量进行系统的优化是一件比较复杂的事。有时，复合材料设计依赖于有经验的设计者借助于已有的理论模型加以判断。

材料设计的传统方法是借助于设计手册<sup>[1]</sup>，通过对候选材料实行“炒菜法”来完成的。近十几年来，以来自有经验设计者的启发式推理过程的设计工具——专家系统已经被很好地发展，并用于处理复合材料设计中的一些问题。启发式的方法在简单的材料设计研究中是非常方便的。然而，它仅能处理一些特殊问题。

数值优化技术对材料设计提供了一种可行的替代方法。这种方法可对复合材料及结构的一般性问题进行优化设计。例如，对复合材料层合板进行设计，为使其强度达到要求，可利用有限元法并结合适当的强度准则及本构模型对其进行材料及结构参数的优化；对复合材料壳体进行设计，为使其稳定性达到要求，可利用有限元法并结合相应的失稳模式及准则对其进行系统优化。一般来说，复合材料及结构设计大体上可分为以下步骤(图 12-2)。首先，确定复合材料及结构所承受的外部环境载荷，如机械载荷、热载荷及潮湿环境等。第二步，根据所承受的环境载荷选择合适的组分材料，包括组分材料种类及几

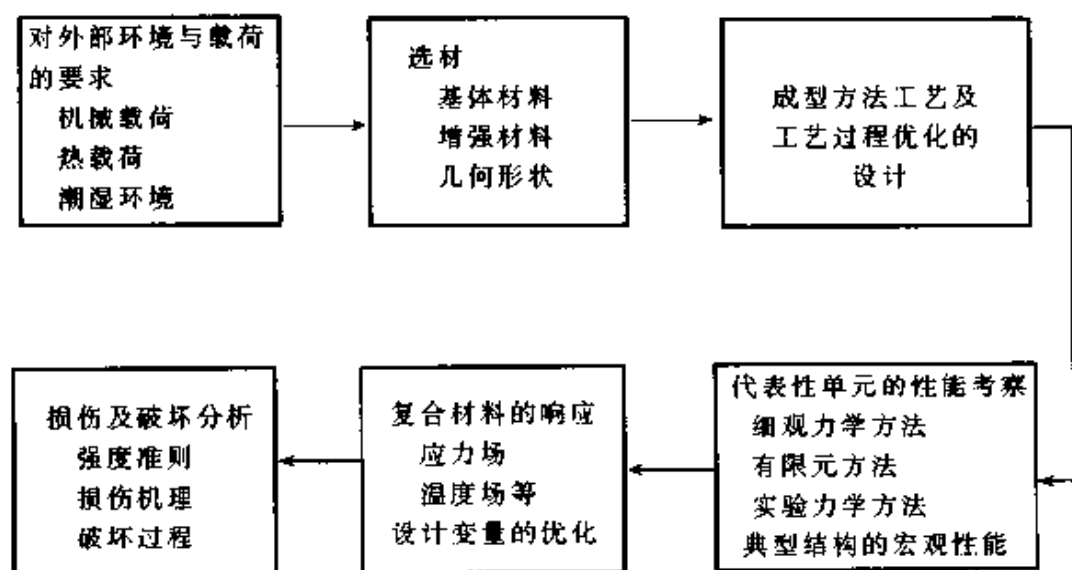


图 12-2 复合材料设计的基本步骤

何特征,这部分工作是基于人们对已有材料体系基本性能的了解和掌握。第三步,选择合适的制造方法及工艺条件,必要时需对工艺过程进行优化。第四步,利用细观力学理论或有限元分析方法或现代实验测量技术,确定复合材料代表性单元的平均性能与组分材料及细微观结构之间的定量关系,进而确定复合材料梁、板、壳等宏观结构的综合性能。第五步,对应于所有外部环境载荷和各种设计参数变化范围,分析复合材料内部的响应,如变形及应力场、温度场、振动频率等。最后是复合材料及结构的损伤演化及破坏过程分析,主要是利用损伤力学、强度理论、断裂力学等手段。上面六部分是复合材料及结构设计中的基本步骤。

### 12.2.1 复合材料的设计条件

#### 1) 结构所提出的要求

为了使结构满足使用要求,必须确保结构能够有效地抵抗外部环境载荷的作用。对于在动载荷及反复加载情况下产生的结构疲劳,以及在定载荷和变载荷作用下产生的蠕变,必须保证结构应有的可靠性及寿命。除机械载荷外,在特殊环境条件下使用的结构,如浸泡在酸溶液中或在高温下使用的结构,还必须保证它的耐久性。通常,复合材料结构的强度与刚度是两个主要要求,并且常是并存的。

#### 2) 性能及结构重量

结构的性能与结构重量的比值是衡量材料优劣的一个重要指标。在运输机械和飞行器结构(如车辆、汽车、船舶、飞机、火箭等)中,若结构自身的重量轻,则运输及运载的效率就高,这一点在航空及航天领域内显得非常重要。

#### 3) 环境载荷

一般在设计结构系统时,应该明确该结构所处的环境条件。通常的环境条件包括:

- (1) 机械条件,如振动、冲击、噪声、加速度等;
- (2) 物理条件,如压力、温度、湿度等;
- (3) 气象条件,如风雨、雷电、冰雪、日光等;

(4) 大气条件, 如放射线、盐雾、风沙等。

上述条件既与结构的强度和刚度有关, 也与材料的腐蚀、磨损、变质等有关。

#### 4) 可靠性、安全性和经济性

对于飞机、火箭或人造卫星等航空航天器, 减轻结构重量、提高有效载荷是设计者追求的永恒主题。复合材料的高比强和高比模正适合这种要求。实际上, 当它的结构重量每减少 1 千克时, 其整体重量将减少数千克到 100 千克。这个倍数为增量系数。因此, 材料的选择和获得必要的最大限度的安全性的方法对经济贡献很大。除了在航空、航天领域应用外, 复合材料及结构已被成功地应用于船舶、汽车、建筑等行业中。对一个结构, 可靠性和经济性必须同时考虑, 此外还要考虑可修复性和可回收性。对于一些复合材料, 如果在设计和工艺过程中进行优化, 上述目标是可以达到的。

### 12.2.2 复合材料的选材和成型工艺

在实际应用中, 复合材料中基本组分材料的选择应该遵循以下两条重要原则:

- (1) 材料的选择应该满足复合材料设计中所提出的要求;
- (2) 材料的选择应满足特定的规范。

选材会影响整个材料设计过程的每个部分。这是因为, 一个真正具有创造性的设计, 不考虑所用的材料和制造方法是很难取得成功的。过去常把选材归入材料设计过程的后期阶段, 原因是在大多数设计中创新部分很少。以前, 材料设计的理论基础很不完善, 而且还有许多未知的因素, 这说明设计者主要依靠前人的经验进行设计。由于计算机技术的迅速发展, 在设计过程中就可以采用更为完善和合理的理论模型。这就使设计者更有信心使用新的材料设计思想或将材料在接近失效极限的范围内使用, 设计的安全系数越来越小。

可供设计者选择的材料种类很多, 相应的性能范围也很广。问题的关键在于, 虽然一种材料被选用主要因为在全部性能要求中, 它能突出地满足对某种性能的要求, 但是也还具备一些其他辅助的性能。

通常，设计中所要求的性能并不一定很多，但要求严格的综合性能则要取决于给定的用途。表 12-1 列出了一般材料的力学性能、化学性能和物理性能以及相应的主要用途。除了上述两条原则外，材料的成本也是选材过程中需要考虑的。为了便于比较成本，有时也将成本并到材料的性能参数中。例如，表达式  $P_m \rho / \sigma_{YS}$  反映了承受拉伸载荷的零件的情况。其中  $P_m$  为单位质量的成本， $\sigma_{YS}$  为材料的屈服强度， $\rho$  为材料的密度。该式给出了单位长度棒材的成本，其截面足以承受单位载荷。

表 12-1 材料性能分类及主要用途

分 类	典型性能	主 要 用 途
力学性能	强 度 韧 度 刚 度	机械装置，承载结构
化学性能	抗氧化性 抗腐蚀性	化工设备，动力装置，船舶结构， 户外结构
物理性能	密 度	航空和航天，外层空间，往复式 和转动式机械
	导热性	动力传输
	导电性 磁 性	仪器制造，电动机械，电子器件

为了说明复合材料的选材过程，这里以空间飞行器复合材料及结构的选材为例。对于飞行器用复合材料，关键的设计要求是结构应具有高的比强度和比刚度；此外，还要考虑太空中的恶劣环境载荷，如热辐射、空气动力学载荷等。因此，在选材时，必须认真仔细地评价材料设计要求，以保证飞行器结构具有优良的热防护及较高的结构强度和刚度。表 12-2 总结了飞行器服役期间先进复合材料及结构应具有的特性。从表中可知，除了常规的力学性能外还包含其他一些性

能，如热膨胀系数、比热、激光硬化等。

表 12-2 材料选择时需考虑的特性

静态特性	疲劳特性	断裂特性	热特性	制造方法	不利环境
纵向强度	常幅载荷	断裂韧性	热膨胀系数	工艺特性	潮湿
横向强度	变幅载荷	缺陷增长特性	热传导系数	连接技术	温度
剪切强度	载荷谱		比热	无损检测方法	激光硬化
杨氏模量				质量保证	核硬化
泊松比					

对于飞行器复合材料结构，选材的影响因素包括以下方面。

(1) 可提供的数据库。通常，一个完整的材料数据库包括材料的设计、分析、工艺和力学性能。目前已有的材料数据库还不够完善，尚缺少由被测试试样所提供的必要“信息”。

(2) 按需求提供的材料。材料的质量及特性不仅与工艺条件有关，也与时间和一些不确定的因素有关。

(3) 复合材料的成本。高成本是限制先进复合材料大规模应用的主要障碍。随着原材料成本的降低及制造自动化程度的提高，先进复合材料的高成本问题将会得到解决<sup>[4]</sup>。

(4) 制造的难易程度，可靠性、安全性，检测的难易性和高比强、高比模。

复合材料的成型工艺很多，已在第 1 章作了简介，并在第 3 章、第 11 章分别介绍了新的成型工艺和有利于环境的工艺方法，此处不再赘述。

### 12.2.3 复合材料的一体化设计——材料—工艺—设计

复合材料与传统材料相比有许多不同的特点，最明显的是性能的各向异性和可设计性。在传统材料的设计中，均质材料可以用少数几个性能参数表示，较少考虑材料的结构与制造工艺问题，设计与材料具有一定意义上的相对独立性。但复合材料的性能往往与结构及工艺有很强的依赖关系，可以根据设计的要求使受力方向具有很高的强度或刚度，是一种可设计的材料。因此在产品设计的同时进行材料

结构设计,并选择合适的工艺方法。材料—工艺—设计三者必须形成一个有机的整体,形成一体化。

统计资料表明,在产品的设计阶段尽早考虑产品结构生命周期内所有的影响因素,建立完整统一的产品结构信息模型,将工艺、制造、材料、质量、维修等要求体现在早期设计中。通过设计中各个环节的密切配合,避免在制造和使用过程中出现问题而引起不必要的返工,这样可以在较短的时间内以较少的投资获得高质量的产品。例如,美国研制 F414 发动机时,就采用了集成的设计制造一体化技术,在研制全新的单晶低压涡轮叶片时,使原来的研制周期从 44 周缩短为 22 周。另外在研制先进战斗机(ATF)所用推重比为 10 的 F119-PW-100 新一代发动机时,采用了一体化产品研制技术,使性能、可靠性、维修性、可制造性及成本等多项指标都达到了最佳的效果。在对现代复合材料结构进行设计的同时也应对其性能进行适当的评价,以判明产品结构是否达到人们所期望的指标。复合材料的材料—设计—制造—评价一体化技术是 21 世纪发展的趋势,它可以有效地促进产品结构的高度集成化,并保证产品的高效及高可靠性。

#### 12.2.4 复合材料及其结构的软设计

目前软科学理论发展异常迅猛,已渗透到各个科学领域,出现了许多新学科,如工程软设计理论<sup>[6]</sup>、结构软设计理论<sup>[7]</sup>等,计算机模糊控制也早已起步。据资料报道,日本、美国已经开始了机械设计软科学理论的研究。近年已有学者进行了复合材料可靠度方面的研究,并取得了很多成果。虽然他们并未意识到“可靠度”就是软科学理论的一个分支,但足以说明复合材料对软科学理论的需要。复合材料软科学理论虽然已经起步,但只是对个别问题进行了研究,目前还很不完善。

复合材料及其结构软设计,就是利用软科学理论、手段来进行复合材料设计。例如,以复合材料最大拉应力准则  $\sigma \leq 1\,000\text{ MPa}$  作为设计基准进行材料及结构设计时,有很大缺陷。首先,  $\sigma = 999\text{ MPa}$  与  $\sigma = 1\,001\text{ MPa}$  无实质性差别,但根据准则,前者是允许的,后者

是不允许的。实际上，这里的允许概念是相对的、模糊的，不是绝对的。把模糊集合人为地规定成有明确边界的普通集合，就造成了矛盾，这个矛盾只有用软科学手段才能解决。其次，材料及结构在使用中会有很多随机性因素，确定性判据忽略了这些随机性因素，不能说明结构在使用期间的可靠性。目前，软科学手段已在一些领域得到有效应用。复合材料科学也将向软化方向发展，其原因大致有以下几点。

(1) 软科学方法可以克服传统设计中的缺陷。强度允许范围具有模糊性和随机性。如果某一个次要构件的应力稍大于许用应力，只要总的方案可行，仍可采用。按以往的设计方法，尤其是计算机计算时，任何约束条件若被轻微破坏，整个方案即被否决。因此有可能错过非常优秀的设计方案，甚至最适用方案。这个矛盾只有用软科学手段来解决。

(2) 复合材料及其结构自身有不确定因素。一般来说，复合材料性能受以下诸方面的影响：组分材料的性能，增强体的尺寸、体积分数及分布，界面形态，成型工艺等。这些影响因素存在较大程度的未确知性、模糊性。此外，由于认识的局限性，人为地造成了许多不确定因素。这需要软科学手段来解决。

(3) 复合材料及其结构使用工况有不确定因素。由于使用过程中环境载荷的不确定性，使得复合材料结构所承受的载荷及其响应很难用数据或函数关系准确地表示出来，具有随机性、模糊性和未确知性，也需要用软科学手段解决。

### 12.3 复合材料的宏观、细观及微观设计

复合材料具有特定的细观结构形式，对其进行细观力学的研究是目前行之有效的手段之一。但是由于复合材料损伤和破坏过程的多层次性和相互关联性，目前还不能有效地描述其复杂的损伤演化过程和断裂行为。因此，应结合现代先进的实验测试技术，从更细微的层次上探索和发现复合材料损伤和破坏的新规律。同时，针对新型复合材料既是结构又具功能的特点，应借助计算机辅助设计从材料的细观设

计出发,实现复合材料的材料—结构—设计的一体化,更好地利用复合材料的潜在能力。这不仅在工程应用中具有重要的指导意义,而且对材料与力学学科的发展具有促进作用。

在弥散增强和颗粒增强的复合材料中,主要是基体承受载荷;而在纤维增强的复合材料中承载的是纤维。因此需要根据增强体及基体材料的不同,采用不同的理论及分析方法进行研究。此外应就复合材料的基本力学及物理性能进行分析,特别是在复合材料的刚度与强度方面给予重点考虑,因为复合材料的这两个指标是材料与结构设计时要特殊考虑的。

### 12.3.1 细观力学的研究内容及方法

复合材料细观力学的核心任务是建立复合材料结构在一定工况下的响应规律,为复合材料的优化设计、性能评价提供必要的理论依据和手段。为此需要了解复合材料的宏观性能同其组分材料性能及细观结构之间的定量关系;揭示不同的材料组合具有不同宏观性能的内在机制;并回答诸如为什么该种复合材料具有如此高的强度、刚度及断裂韧性等问题。它主要的研究背景还在于根据工程需要选取合适的组分材料,设计最优的复合材料结构。对于传统的单相材料,可以针对不同的材料测得宏观性能,并列表以供选择。对于复合材料来说,其组分材料、含量及细微观结构等参数稍有变化将导致复合材料宏观性能变化。因此,试图通过实验测得所有材料组合的性能是既不现实也不可能的。从这一角度来看,复合材料细观力学有明确的工程应用背景,是复合材料发展的重要理论基础<sup>[8]</sup>。

除了预报复合材料有效性能的细观力学体系较为完善外,复合材料的强度及断裂韧性等性能预报的细观力学方法相当广泛,还未形成完备的理论体系。在建立正确的细观力学模型时,应遵循如下原则:首先应针对所研究的材料进行大量的定性或半定量的宏观性能及细观机制实验工作,以保证对材料在环境载荷作用下的响应有一清晰的认识,并搞清楚不同的组分材料及细观结构在材料响应中所起的作用;在此基础上,建立预报材料宏观性能的细观力学模型。应该注意的



是,组分材料的性能,如纤维的强度往往具有较大的统计分散性。正是由于这种分散性导致了材料破坏过程十分复杂,已经断裂的纤维无疑会影响到尚未断裂纤维的完整性,这种相互作用是复合材料细观强度模型的复杂所在。如果能够考虑到组分材料的性能和细观结构的随机性以及它们之间的破坏相关性,建立这一耗散结构的统计模型,相信可以正确预报材料的宏观性能,揭示复合材料细观结构的演化规律。

### 12.3.2 复合材料的细观力学及宏观力学分析

图 12-1 展示了具有不同细、微观结构形式的典型复合材料构件。对这些复合材料进行研究,需采用不同的分析方法和理论。对短纤维或颗粒增强复合材料的有效刚度确定,可采用等效夹杂理论或自洽理论;对复合材料层合板的宏观刚度确定,可采用经典层合板理论;对多向编织复合材料的整体刚度确定,可采用细观计算力学方法。一般来说,从复合材料宏、细、微观结构的特征尺度来看,目前的分析手段主要有两种:细观力学分析方法和宏观力学分析方法。细观力学分析的目的是建立起复合材料细、微观结构参数及各组分材料特性与复合材料宏观性能的定量关系。宏观力学分析方法是将复合材料均匀化,然后将其作为一个整体进行宏观分析,研究它们的宏观平均应力场、动态响应等。对于一些简单的细、微观结构及宏观几何形状,可采用细观力学的方法确定复合材料的宏观弹性模量、强度、热膨胀系数及介电常数等,以作为复合材料宏观分析的基本参数。对于复杂的细、微观结构和宏观几何形状,利用现代实验技术测出复合材料的宏观响应参数,为复合材料宏观力学分析提供必要的输入参数。例如,在分析层合板结构力学响应之前,需要通过细观力学方法或实验测量技术首先确定单层板的基本性能参数;然后,利用经典层合板理论或有限元分析手段来研究复合材料层合板的宏观力学性能。通常,以均匀化的宏观性能为基础的力学理论,就是复合材料宏观力学。复合材料宏观力学的理论基础是建立在实验、数值计算及理论分析基础上的。

### 12.3.3 复合材料细、微观设计

#### 12.3.3.1 复合材料有效弹性模量

有关复合材料特性的研究,最早可追溯到 Maxwell (1873) 和 Rayleigh (1892) 对含球夹杂复合材料有效电传导系数的计算。但是在这一领域所做的开拓性工作应归功于 Eshelby<sup>[9]</sup>、Hill<sup>[10]</sup>、Budiansky<sup>[11]</sup>、Hashin 和 Shtrikman<sup>[12]</sup> 等人。目前,有关复合材料有效特性的研究方法很多,下面仅就这一领域内的代表性工作进行分析。另外,由于复合材料多种特性(如弹性与热膨胀性质、热传导与电传导性质等)在数学上的相似性,因此在对复合材料力学性能分析的同时,也对其他特性给予了关注。

所谓有效特性就是复合材料在宏观上表现的整体特性。一般情况下,它依赖于复合材料的所有细、微观结构参数和每一相材料的物理特性。对其求解只能在一些近似假定下进行。当然,对于一些极其理想的特殊情况,复合材料有效特性的解析解是可以求出的<sup>[13]</sup>。

复合材料有效弹性模量  $G^*$  和柔度  $S^*$  可写成

$$\begin{aligned}\bar{\sigma}_{ij} &= G_{ijkl}^* \bar{\epsilon}_{kl} \\ \bar{\epsilon}_{ij} &= S_{ijkl}^* \bar{\sigma}_{kl}\end{aligned}\quad (12-1)$$

式中:  $\bar{\sigma}_{ij}$  和  $\bar{\epsilon}_{ij}$  分别为复合材料体内的平均应力场和应变场。根据此定义,下面对含夹杂复合材料的有效特性及其上下限分别进行研究。

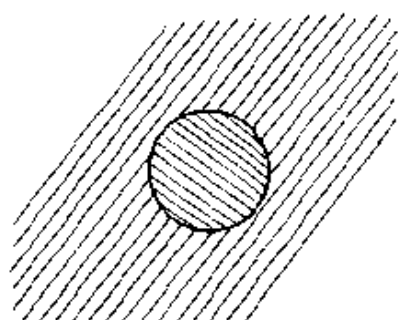


图 12-3 自洽模型

图 12-3 自洽模型

#### 1) 自洽理论

自洽理论的思想最初是由 Bruggeman<sup>[14]</sup> 在研究热传导问题时引入的,当时称为有效介质法。后来一些研究者采用这一方法研究了多晶体的弹性性能。而真正将自洽理论用于复合材料有效弹性模量求解的是 Hill<sup>[10]</sup> 和 Budiansky<sup>[11]</sup>。实际上,自洽理论的基本思想很简单。如图 12-3 所示,自洽模型是由夹杂与有效介质构成的,而夹杂周围有效介质的弹性常数恰好就是复

合材料的弹性常数。利用这一模型, Hill<sup>[10]</sup>证明了含夹杂复合材料有效体积模量和剪切模量是在 Hashin 和 Shtrikman<sup>[12]</sup>的上下限之间, 而 Budiansky<sup>[11]</sup>根据 Eshelby<sup>[9]</sup>的结果导出了含球夹杂多相复合材料的有效体积模量、剪切模量和泊松比的三个耦合方程, 即

$$\left. \begin{aligned} \frac{1}{K^*} &= \frac{1}{K_N} + \sum_{i=1}^{N-1} \left( 1 - \frac{K_i}{K_N} \right) \frac{V_i}{K^* + \alpha^* (K_i - K^*)} \\ \frac{1}{G^*} &= \frac{1}{G_N} + \sum_{i=1}^{N-1} \left( 1 - \frac{G_i}{G_N} \right) \frac{V_i}{G^* + \beta^* (G_i - G^*)} \\ \nu^* &= \frac{3K^* - 2G^*}{6K^* + 2G^*} \end{aligned} \right\} \quad (12-2)$$

其中

$$\alpha^* = \frac{1 + \nu^*}{3(1 - \nu^*)}, \quad \beta^* = \frac{2(4 - 5\nu^*)}{15(1 - \nu^*)} \quad (12-3)$$

在式(12-2)和式(12-3)中:  $K^*$ 、 $G^*$ 和 $\nu^*$ 分别表示复合材料的有效体积模量、剪切模量和泊松比;  $K_i$ 、 $G_i$ 和 $V_i$ 分别表示第 $i$ 相材料的体积模量、剪切模量和体积分数;  $N$ 为相数。这时, 复合材料表现为宏观各向同性。

与文献[10]、[11]不同的是, Chou<sup>[15]</sup>计算了单向短纤维增强复合材料的有效弹性模量, 而 Wu<sup>[16]</sup>研究的是椭球夹杂随机取向的复合材料。在 Chou 的研究中, 短纤维被简化成椭球, 而复合材料在宏观上可作为宏观各向同性的。实际上, 将短纤维作为椭球处理是很不合理的。前者表面为分片光滑的, 后者却是光滑的。这在数学处理上存在质的差别。

由于自洽模型仅考虑了单夹杂与周围有效介质的作用, 因而当夹杂体积分数或裂纹密度较大时, 这一模型预报的有效弹性模量则过高(硬夹杂)或过低(软夹杂)。为了克服这一弱点, Kerner<sup>[17]</sup>提出了广义自洽模型, 但在求解含球夹杂复合材料的有效体积模量和剪切模量时作了不必要的假定。后来, Smith<sup>[18]</sup>针对这一问题给出了正确的有效剪切模量。

广义自洽模型是由夹杂、基体壳和有效介质构成的, 如图 12-4



图 12-4 广义自洽模型

所示。夹杂体积与基体壳外边界所围成的体积比恰好是复合材料的夹杂体积分数。与自洽模型一样，图 12-4 中有效介质的弹性模量与复合材料的相同。采用这一模型，Christensen 和 Lo<sup>[19]</sup> 分别计算了含球夹杂和单向圆柱夹杂复合材料的有效剪切模量。与自洽模型相比，广义自洽模型似乎要合理一些。主要原因有两点：①由于广义自洽模型考虑了夹杂、基体壳和有效介质间的相互作用，因而使得每一相的比重处于平衡；②广义自洽模型放宽了相之间的界面约束。应该指出的是，自洽模型比广义自洽模型在实际使用中具有更大的灵活性。

## 2) 微分法

微分法最初也是由 Bruggeman<sup>[14]</sup> 的工作发展起来的。后来，Roscoe<sup>[20]</sup> 发展了这一方法，并用以研究悬浮体问题。与自洽理论不同，微分法很难用几何模型来描述。但可以给出一个定性的描述，即复合材料的有效弹性模量是随夹杂的增减而变化的。下面给出 Mclaughlin<sup>[21]</sup> 对微分法的数学描述，即

$$\left. \begin{aligned} \frac{dC^*}{dV} &= (C - C^*)A^*/(1 - V), C^*|_{V=0} = C_0 \\ \frac{dS^*}{dV} &= (S - S^*)B^*/(1 - V), B^*|_{V=0} = B_0 \end{aligned} \right\} \quad (12-4)$$

式中： $C^*$  和  $S^*$  分别为复合材料的有效弹性模量和柔度； $C(C_0)$  和  $B(B_0)$  分别为夹杂(基体)的弹性模量和柔度；而  $V$  是夹杂的体积分数。另外，式(12-4)中的  $A^*$  和  $B^*$  可由自洽模型或其他方法来确定。

## 3) Eshelby-Mori-Tanaka 法

对于单向短纤维增强复合材料，Taya 和 Mura<sup>[22]</sup> 研究了在纤维方向的应力场作用下纤维端部出现扁平裂纹时的宏观弹性性能和强度问题。针对扁平裂纹在基体中扩展但没触及邻近的纤维以及扁平裂纹

由周围的纤维阻止扩展两种情况，Taya 和 Mura 根据 Eshelby<sup>[9]</sup> 等效夹杂法和 Mori-Tanaka<sup>[23]</sup> 的后应力分析法，计算了复合材料的有效纵向杨氏模量<sup>[23]</sup>。同样，Zhao 和 Weng 也采用这两种方法对纤维条 (ribbon) 增强复合材料的有效弹性模量进行了研究<sup>[24]</sup>。有关自治理论、微分法和 Mori-Tanaka 法的比较可参见文献<sup>[25]</sup>。

#### 4) 相关函数积分法

对于含夹杂复合材料的有效弹性模量，当夹杂的体积分数较小时，目前的理论还是能满足实际要求的；但当夹杂的体积分数较大时，由于传统理论没有充分考虑复合材料的细观结构特征，因而它们不能很好地预报复合材料的有效弹性模量。为此，我国学者在考虑夹杂的形状、几何尺寸和分布的情况下，导出了复合材料有效弹性模量的表达式<sup>[26]</sup>，即

$$C^* = C_0 + \sum_{i=1}^n C_{1i} E_i(C_{1\alpha}, V_\alpha, F_{\alpha\beta}) \cdot I - A_0 \sum_{i=1}^n C_{1i} E_i(C_{1\alpha}, V_\alpha, F_{\alpha\beta}) \quad (12-5)$$

式中： $C^*$  和  $C_0$  分别为复合材料的有效弹性模量和基体的弹性模量； $C_{1i}$  ( $C_{1\alpha}$ ) 是第  $i$  ( $\alpha$ ) 个夹杂与基体的弹性模量之差； $A_0$  是相应于基体材料的 Eshelby 张量； $I$  是四阶单位张量； $V_\alpha$  为第  $\alpha$  个夹杂的体积分数； $n$  是夹杂的数目； $F_{\alpha\beta}$  是与夹杂相互影响函数有关的积分； $E_i(C_{1\alpha}, V_\alpha, F_{\alpha\beta})$  是  $C_{1\alpha}$ 、 $V_\alpha$  和  $F_{\alpha\beta}$  的函数。由式(12-5)可以看出，复合材料的有效弹性模量和夹杂与基体的弹性常数、夹杂的体积分数、夹杂的形状、尺寸及分布有关。

利用式(12-5)，国内学者计算了球夹杂周期(立方)排列时复合材料的有效弹性模量<sup>[27]</sup>。从图 12-5 中

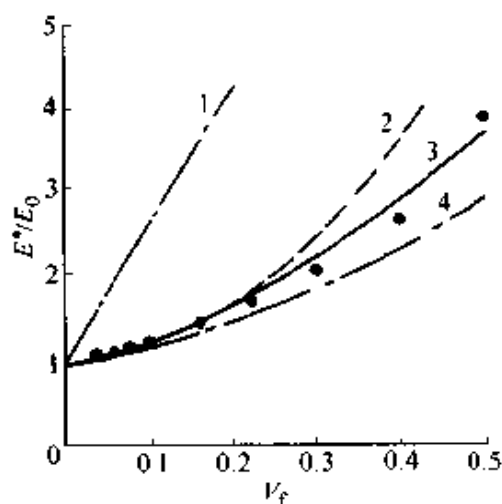


图 12-5 有效杨氏模量与球夹杂体积分数的关系  
1,4—文献[12]的上下限  
2—自治模型  
3—相关函数积分法  
• 实验

可以发现,当夹杂体积分分数较大时(如 0.5),相关函数积分法(实线)所给出的结果与实验数据点仍很接近,但自洽模型(虚线)的结果却偏差较大。

与前文相似, Wu 等<sup>[28]</sup>针对单向圆柱夹杂周期排列情况计算了有效弹性模量,并将相应结果与 Halpin-Tsai<sup>[29]</sup>的理论进行了比较(见图 12-6 和图 12-7),结果发现两者能很好符合。对于二维平面问题, Wu 等<sup>[30]</sup>得到了一个与式(12-5)相似的结果。利用这一结果,计算了圆孔周期排列时有效弹性模量的衰减情况,结果再一次验证了式(12-5)的有效性。

在图 12-6 和图 12-7 中,  $l/d$  表示圆柱夹杂的纵横比。当  $l/d$  趋于无穷时,圆柱夹杂退化为连续长纤维,这时相应的结果可化为单

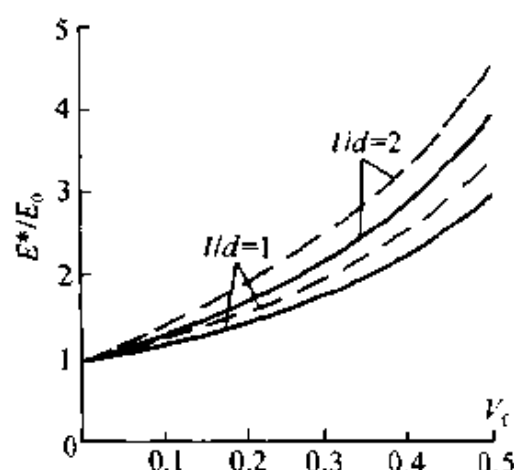


图 12-6  $l/d = 1$  和 2 时有效

纵向杨氏模量的比较

实线表示文献[28]的结果

虚线表示文献[29]的结果

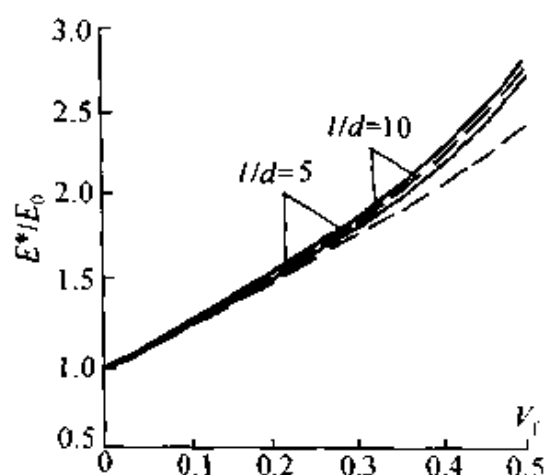


图 12-7  $l/d = 5$  和 10 时有效横

向杨氏模量的比较

实线表示文献[28]的结果

虚线表示文献[29]的结果

向连续纤维增强复合材料的有效弹性常数。已有的工作显示,纤维方向的有效杨氏模量和泊松比可以近似简化为

$$\left. \begin{aligned} E_1 &= E_f V_f + E_m V_m \\ \nu_{12} &= \nu_f V_f + \nu_m V_m \end{aligned} \right\} \quad (12-6)$$

式中:  $E_f$  和  $E_m$  分别为纤维与基体的杨氏模量;  $\nu_f$  和  $\nu_m$  分别为纤维与基体的泊松比;  $V_f$  和  $V_m$  分别为纤维与基体的体积分数。对于具

有其他细微观结构的复合材料,可以采用上述理论或其他的方法确定相应的有效弹性模量。如采用经典层合板理论确定层合板的拉伸刚度、耦合刚度和弯曲刚度;使用细观计算力学方法计算多向编织复合材料的平均刚度等。

从上述的理论分析及计算可以看出,影响复合材料有效弹性常数的因素可分为两类。一类为复合材料中每一组分材料的弹性性能,如夹杂和基体的杨氏模量和泊松比。另一类为复合材料的细微观几何参数——夹杂的形状、几何尺寸以及在基体中的分布。因此,在对复合材料进行设计时应充分考虑上述两类因素。

### 12.3.3.2 复合材料的强度

复合材料的强度一直是人们关注的热点问题之一。由于强度问题很复杂,如复合材料的强度与组分材料的基本特性(延性还是脆性)、细微观结构、损伤机理及演化形式、失效模式、加载路径等因素有关,因而这一领域内的研究进展非常缓慢。下面,仅对一些典型复合材料结构的强度问题进行讨论。

#### 1) 单向连续纤维增强复合材料的拉伸

单向纤维增强复合材料随外部载荷的增加,其变形基本分为四个阶段。纤维和基体的弹性变形;纤维继续弹性变形但基体出现塑性变形;纤维与基体都出现塑性变形;纤维断裂,继而复合材料断裂。上述四个阶段的存在与否取决于纤维与基体相对的脆性或韧性。脆性纤维可能不出现第3阶段变形,而脆性基体可能不存在第2或第3阶段。

Kelly 和 Davies<sup>[31]</sup>给出一种简单模型。在模型中,假定所有纤维具有相同的强度,并且纤维的变形控制着材料的破坏,即假定纤维比基体脆。图 12-8 所示的纤维与基体的应力—应变曲线,对于确定复合材料强度是有用的。当单向连续纤维增强复合材料沿纤维方向拉伸时,假定纤维与基体间界面结合完好,并且二者具有相同的拉伸应变,这时复合材料的极限强度

$$\sigma_{c,max} = \sigma_{f,max} V_f + (\sigma_m)_{\epsilon_{f,max}} (1 - V_f) \quad (12-7)$$

式中:  $\sigma_{f,max}$  为纤维的最大拉伸应力;  $(\sigma_m)_{\epsilon_{f,max}}$  是基体应变等于纤维最

大拉伸应变时的基体应力； $V_f$  是纤维的体积分数。应该说明的是，上述由纤维控制复合材料破坏的强度公式是在纤维体积分数大于某一特征值的条件下得到的。

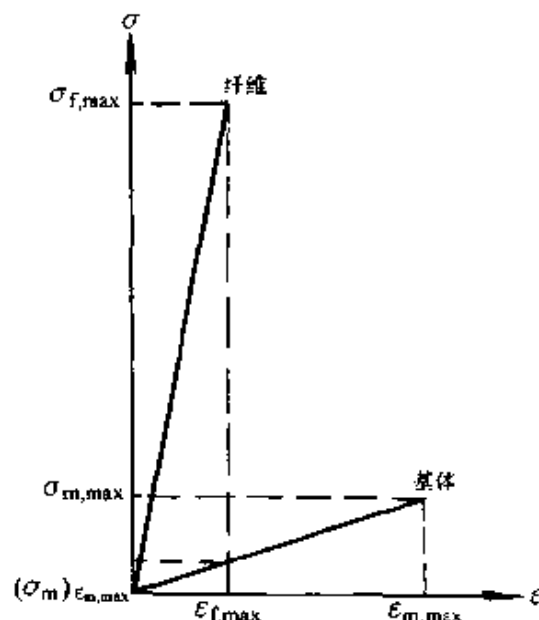


图 12-8 纤维和基体的应力—应变示意图

式(12-7)是在所有纤维具有相同强度值的条件下得到的。实际上，纤维的强度不可能完全相同，通常它们符合某种分布形式，如 Weibull 分布或正态分布等。由于纤维的强度具有一定的分散性，许多较弱的纤维在载荷较低，甚至在加工过程中就已经断裂。这样，由于应力集中的影响，断裂点周围的纤维将承担较大的载荷。如果能够正确地确定断裂点附近纤维所承受的载荷，就能正确地确定材料的损伤演化过程，并进而预报复合材料的

强度。无疑这是一个十分复杂的力学问题。Rosen<sup>[32]</sup>根据 Gucer 和 Gurland<sup>[33]</sup>的最弱环模型提出了纤维与基体间界面剪力传递的有效特征长度和载荷均匀分担模型。该理论认为，当复合材料中的某根纤维断裂后，它周围的纤维将平均承担外部载荷。使用 Rosen 模型预报的复合材料强度值明显高于实验数据。由于在断裂纤维附近处存在着应力集中影响，因此载荷均匀分担模型具有一定的局限性。为此，许多学者提出了局部载荷分担模型<sup>[34,35]</sup>。

## 2) 单向连续纤维增强复合材料的压缩

纤维增强复合材料受压时出现光弹性应力图上的周期条纹，它能显示复合材料的破坏形式。Rosen 提出了细观弹性失稳模式<sup>[36]</sup>。通常纤维屈曲的形式有两种：纤维对称于纤维间的中线形成的“横向”型屈曲或“拉伸”型屈曲；纤维反对称于纤维间的中线形成的“剪切”型屈曲，如图 12-9 所示。采用能量法及设定的变形场，可确定



两种屈曲形式所对应的屈曲临界载荷。它们可表示为

$$\left. \begin{aligned} \sigma_{c, \max} &= 2 V_f \sqrt{\frac{V_f E_m E_f}{3(1 - V_f)}} && \text{(拉伸型)} \\ \sigma_{c, \max} &= \frac{G_m}{1 - V_f} && \text{(剪切型)} \end{aligned} \right\} \quad (12-8)$$

式中： $\sigma_{c, \max}$  为复合材料的临界应力； $V_f$  为纤维的体积分数； $E_f$  和  $E_m$  分别是纤维与基体的杨氏模量； $G_m$  为基体的剪切模量。对于玻璃/环氧复合材料，由式(12-8)所给出的计算结果显示，在一个较宽的纤维体积含量范围内，剪切模型有最低的复合材料强度。但是

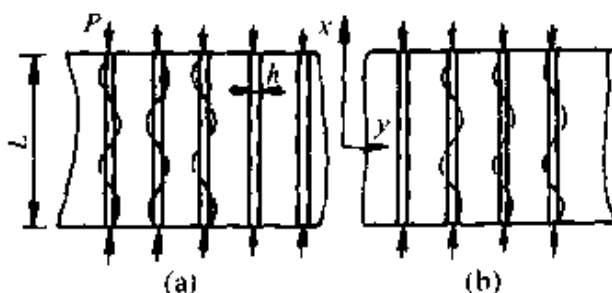


图 12-9 纤维屈曲的横向  
(或拉伸)模型和剪切模型  
(a) “拉伸”型 (b) “剪切”型

在纤维体积分数较小时，复合材料的破坏由横向或拉伸型屈曲控制。实际上，由式(12-8)所给出的复合材料强度明显高于实际复合材料的强度。因此，Dow 将基体材料的非线性特征引入到分析中，得到了改善的结果<sup>[37]</sup>。Lager 和 June 对两种不同基体的硼/环氧复合材料，通过弱化基体材料得到了与实验结果较为相符的计算结果<sup>[38]</sup>。Davis 对硼/环氧圆管试件的实验表明，在精心控制的实验条件下，能得到与 Rosen 公式相一致的失稳临界应力<sup>[39]</sup>。

尽管存在上述支持或基本支持 Rosen 模型的实验数据，但也有一大批实验结果对细观弹性失稳理论提出了疑问及修正。例如 Piggott 和 Harris 对碳纤维、玻璃纤维和 Kevlar49 纤维增强聚酯做了系统的压缩实验，以考察压缩破坏模式与纤维体积分数之间的关系<sup>[40]</sup>。他们发现，当纤维从稀疏分布过渡到较密时( $0.05 < V_f < 0.3$ )，压缩强度上升，破坏模式由层间开裂型(细观失稳型)过渡到纤维破坏型。若  $V_f$  继续增加，则压缩强度下降，破坏模式转为折曲型。

### 3) 单向短纤维复合材料的强度

短纤维复合材料由于纤维的不连续性以及尺寸、分布等随机性影

响, 应力分布十分复杂。这也决定了短纤维复合材料具有比连续纤维复合材料低得多的强度特性。关于短纤维增强复合材料的强度问题, 目前主要存在两种解决途径。一种是首先找出载荷沿纤维方向的分布, 并计算得到相应的平均值, 进而采用混合律的方法得到短纤维复合材料的强度。这种方法简便, 得到的结果也比较简单, 但由于没考虑到应力集中的影响, 预报的结果较实验值偏高。另一种方法比较详细地描述材料随机细微观结构, 并进而求出最大应力集中值。在此基础上, 引入细观强度准则, 导出复合材料的宏观强度。

对于单向短纤维增强复合材料, 问题相对比较简单。Kelly 和 Tyson<sup>[41]</sup>、Kelly 和 Davis<sup>[31]</sup>、Kelly<sup>[42]</sup>、Hale 和 Kelly<sup>[43]</sup> 关于混合律模型做了大量工作, 得到了类似于式(12-7)的结果。实际上, 短纤维增强复合材料的强度与短纤维的长度也存在着一定的联系。短纤维的长度不同, 其破坏机理也不同。如图 12-10 所示, 当纤维很短时(图 a), 裂纹总是在纤维端部萌生, 然后裂纹绕过周围纤维而导致复合材料的断裂, 这一过程并不导致纤维的断裂。很显然, 纤维并未起到真正的增强作用。当纤维较长时(图 b), 纤维端部的微裂纹将导致周围纤维断裂, 进而导致复合材料破坏。为了反映短纤维长度及应力

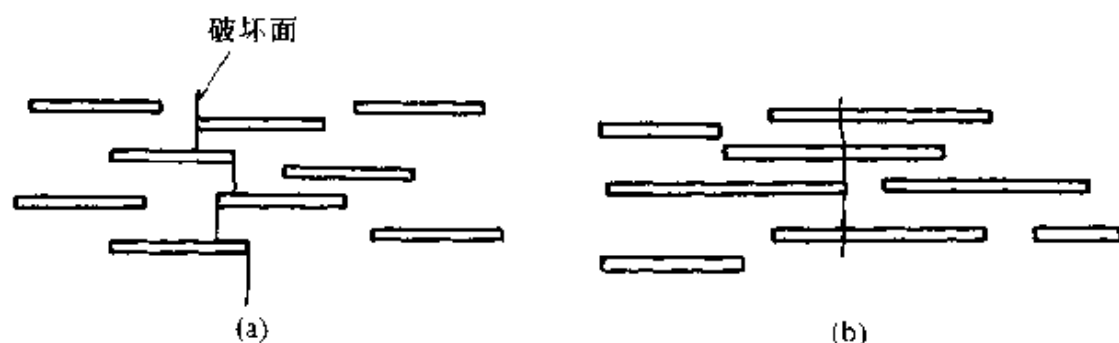


图 12-10 两种短纤维复合材料破坏模式

(a) 纤维较短但长度均一 (b) 纤维长度不一致

集中的影响, 有人将复合材料的拉伸强度公式修改为

$$\sigma_{cu} = V_f \sigma_{fu} / K + (1 - V_f) \sigma'_{mu} \quad (12-9)$$

式中:  $\sigma_{cu}$  和  $\sigma_{fu}$  分别表示复合材料的拉伸强度及纤维的拉伸强度;  $\sigma'_{mu}$  为对应于复合材料破坏应变时基体所承担的应力;  $V_f$  是纤维的

体积分数； $K$  为最大应力集中因子。

当复合材料中纤维具有随机分布时，复合材料的宏观强度与单向纤维增强复合材料有较大的不同。简便的处理方法是采用  $C_{0x}$ <sup>[44]</sup>、Bowyer 及 Bader<sup>[45]</sup> 等人引入的纤维方位因子  $C_0$  概念，即用  $C_0$  乘上纤维所承担的平均载荷，其中  $0 < C_0 < 1$ 。当  $C_0 = 1$  时，纤维是沿某一方向单向分布的。 $C_0$  可以通过引入纤维方位角分布的概念进行计算，并且发现在较小应变的条件下， $C_0$  与外加应变及纤维长度无关。这样，混合律公式可以写成

$$\sigma_{cu} = V_f \sigma_{fu} F(l_c/\bar{l}) C_0 + (1 - V_f) \sigma'_{mu} \quad (12-10)$$

式中： $F(l_c/\bar{l})$  是纤维平均长度与纤维临界长度比值的函数。除了上述的研究工作外，还存在着一些其他的研究方法，如 Fukuda 和 Chou<sup>[46]</sup> 用于预报随机短纤维复合材料概率强度的理论。

近年来，由于出现了研究金属基复合材料的高潮，晶须或颗粒增强复合材料的强度性能越来越受到人们的重视。除了上述基于纤维所承担的平均载荷建立的强度模型外，人们还通过研究位错的运动以及增强相对位错的钉固作用来建立正确的强度预报模型。值得说明的是，随着新材料的出现，其破坏机理也将与前面所述材料的破坏机理不同，因此建立模型所必须考虑的因素也不尽相同。预报结果与可靠的实验值相符的模型才是设计者所选择使用的惟一标准。

#### 12.3.4 复合材料结构设计

复合材料结构设计涉及到结构形状、所受环境载荷、边界条件及初始条件、连接情况、结构的功能和特点、承载能力和破坏机理与准则、可靠性及安全性、材料的选择及其性能数据库、成本等一系列问题。一般来说，要想设计出性能优良的复合材料结构或产品，需要多方面的知识和经验，做多方面权衡和比较。应弄清楚所设计的复合材料结构是刚度控制的还是强度控制的；是一次使用、多次使用还是长期使用的；环境条件如何；有没有湿热问题和老化问题；会不会产生蠕变、松弛和疲劳问题；是静力还是动力问题以及结构破坏的后果如何等。要正确安排结构部件的大小及形式，多采用整体部件以减少连

接。要考虑设计方案与制造工艺间的协同。此外，应搞清楚材料成本、加工费用和维修问题，先进技术和先进工艺的实施问题，数值模拟、实验测试同设计工作的结合问题，采用复合材料结构的性能和效益问题等。下面就复合材料结构设计中的几个主要问题进行论述。

### 1) 强度规范

复合材料的强度理论是一个非常复杂的问题。尽管人们在这一领域内已经做了一些开拓性的研究工作，但距解决一般的实际问题还相差甚远。目前，复合材料的强度理论已有数十种之多<sup>[2,3]</sup>，新的准则还在不断出现，各有优点和缺点，但都不够完善和成熟，需要在现有强度理论的基础上加以改进，使之更为合理和精确，并具有较大的理论价值和应用价值。

建立复合材料结构强度规范的目的，就是要避免过于追求性能最佳(高比强、高比刚等)、成本最低而给结构带来可能的失效问题。为了确保必要的强度和安全性，在结构设计中需确立复合材料结构强度的最低基准。通常要求的强度基准是：① 在使用载荷作用下不发生有害的变形；② 在设计载荷作用下不发生破坏；③ 对于疲劳结构件应具有安全性，并确保一定的使用寿命。一般采用的做法是利用有限元数值分析方法。这种强度的最低基准和确立方法是随结构的不同而不同。

### 2) 使用载荷、设计载荷和安全系数

加载形式及环境因素对复合材料结构设计的关系非常密切。静载还是动载、载荷的大小和分布以及时间因素、支撑条件和变形约束等，会产生各种力学问题。例如应力与变形场分析、稳定(屈曲)、颤振、动力响应、断裂、疲劳、损伤、蠕变、松弛等，它涉及到复合材料力学和复合材料结构力学。对于受压、受弯和受剪切及其联合作用的复合材料结构件，有时会产生静力的、动力的、粘弹性的、弹塑性的和非线性的屈曲问题。因此，确定复合材料结构的受载情况及力学响应是进行复合材料结构设计必不可少的主要环节。下面简要介绍使用载荷、设计载荷和安全系数的概念。

使用载荷：结构在实际使用中受到的最大载荷称为使用载荷。

设计载荷：使用载荷乘以安全系数称为设计载荷。

安全系数：结构在使用中，有可能出现目前的知识和技术还未掌握的附加载荷、材料自身的缺陷、理论不完善、制造工艺精度不高和工艺规范不严格等问题。为了确保结构的安全，设计强度应该比计算强度富裕一些，这个设计强度和计算强度的比值称为安全系数。

除了上面的载荷外，环境条件也是重要的设计条件。为适用于恶劣的高温状态、化学溶液环境、放射性环境、真空环境等条件，应同时考虑环境载荷的问题。

### 3) 材料的选择方法

实际上，影响复合材料及结构设计的所有因素都是相互关联的。人们无法确定每一设计程序的先后顺序。对于复合材料的选材，也是这样的。首先，需对不同材料体系的基本特性有所了解。借助精确的实验技术或数值分析方法或先进的理论知识，可对复合后的材料特性进行评价，反过来为复合材料的选材提供理论上的依据。一般来说，材料的比较和选择标准根据用途而变化，不外是物性、成型工艺、可加工性、成本等几个方面，至于哪一个最重要应视具体结构而定。

### 4) 基本结构形式

夹层结构可使结构刚度大和重量轻，因而有利于提高屈曲载荷与固有频率，减小变形，有利于隔音和减振；而且有了光滑的表面就有良好的空气动力性能。夹层结构适用于承受分布载荷而不适用于集中载荷。采用加筋的结构形式就可承受集中载荷。通常，筋条的位置影响复合材料的整体和局部性能。

复合材料的加筋结构也是一种结构效能比较高的常用结构形式。由于筋条的存在，可以明显提高结构的整体刚度和局部刚度。在结构重量给定的前提下，采用大而稀的筋条能明显提高结构的整体刚度，但其局部刚度较低；采用小而密的筋条，可显著提高结构的局部刚度，但整体刚度较低；两者折中的设计方案，则可同时适当提高和照顾整体和局部刚度。与夹层结构相比，在同样重量要求下，加筋结构刚度要差一些，表面光滑的程度也较差。另外，加筋结构的局部和整体应力、变形、稳定性和振动问题也比夹层结构复杂，需对其进行认

真的分析和研究。

多层板壳是复合材料组合梁、夹层板壳和加筋板壳的组成部分。弯曲刚度要求较低的结构，例如以传递单向或双向面内拉力为主的板壳结构，采用多层板壳即可。对于同时受弯曲和面内受压、受剪可能产生屈曲破坏的可能，以采用夹层结构或加筋结构为好。对于很薄的多层板壳，会产生大挠度变形和非线性屈曲问题。由于板壳很薄，层间剪应力引起的脱层问题就显得不那么重要了。而对于较厚的多层板壳，层间破坏是引起复合材料结构失效的主要原因之一。沿厚度方向的剪切变形影响也变得更加重要。

随着现代航空、航天等高科技领域的不断发展，对结构材料的性能要求不断提高。经过研究与比较，发现传统层合复合材料虽然是理想的轻质高强材料，而且在航空、航天领域已大量应用，但作为结构材料，它在剪切强度、损伤容限、抗冲击性、断裂韧性等方面均有致命的弱点，其应用受到很大限制。多向编织复合材料由于纤维之间的相互联结，显示出很强的整体性，从而克服了层合复合材料的一些弱点。一般来说，三维编织复合材料具有一系列优点，例如提高了剪切强度、断裂韧性和损伤容限，也提高了抗冲击特性等。因此，这种结构多用于导弹弹头、火箭发动机喉衬、装甲车辆、火炮构件、穿甲弹、空间结构等。

由于设计者主要是根据复合材料及其结构的设计规范来进行结构设计的，这些设计规范规定得相当详细，现在所能见到的美英等国的设计规范就是如此。所以设计规范制订的是否合理、先进，关系重大。在制订设计规范时，需要进行多方面的分析和研究，并把最新的研究成果反映进去。另一方面，即使是最详细的设计规范，也不可能包罗万象，因为实际问题 and 具体条件是千变万化的，设计者需根据实际情况灵活应用。

### 5) 结构制造方法

在设计复合材料结构时，成型工艺和制造方法是两个极其重要的问题。实际上，在材料成型的同时也就制成了复合材料结构整体，这

是复合材料结构特别是纤维增强塑料结构的特征。这一点在以纤维增强塑料一次成型和连续成型场合更为明显。其他复合材料多少也有与它共同之处。由面板和加强材料相结合的一次成型构件，无论是面板还是加强材料，纤维和树脂都应均匀分布。如果难于一次成型的话，只好分别制出面板和加强材料，然后用胶接或螺栓连接方法将它们组合。

#### 6) 结构的疲劳与蠕变

在动态循环载荷作用下引起的破坏称为疲劳破坏；在一定载荷长期作用下所导致的破坏为蠕变破坏。通常， $10^7$  次循环载荷下材料的持久极限，对金属来说约为拉伸强度的 50%~60%，对于玻璃钢约为拉伸强度的 20%~40%，碳、硼纤维复合材料为 60%~80%。在玻璃纤维增强塑料中取 20%~30% 就是安全的。

实际上，结构往往是在比这个持久极限高的循环应力下工作的，因此疲劳破坏时循环次数减少了。纤维缠绕耐压结构，必须是能承受工业上所要求的多次交变内压的结构或像火箭那样只需耐数次交变载荷的结构。后者可归入所谓低周疲劳的范围内。

#### 7) 连接问题

复合材料结构设计中的连接问题非常重要。纤维增强复合材料主要是依靠纤维来承载的，切断的纤维只有通过基体和界面以剪切力的形式来传递载荷。因为复合材料的剪切强度远比金属材料的剪切强度低，因此接头都比较笨重，可靠性也较差。针对不同的情况，可采用机械连接、胶接或二者的组合。板材薄且载荷小时，以胶接为好；板件厚且载荷大时，以机械连接为好；介于其间的情况，宜采用胶接和机械连接，可发挥两种连接方式的优点并克服其缺点。

## 12.4 复合材料及其结构的虚拟设计

### 12.4.1 虚拟技术的基本概念及特点

50 年代以前，对大型宏观结构主要是在物理模型上进行仿真实

验,如船体比例模型在水槽内的模拟实验。模型仿真的方法就是利用相似理论将实际结构模型化后做实验,按相似准则找出各参数之间的函数关系,进而为工程结构设计提供合理的参考数据。相似性原理是几何学相似概念的推广,属线性范畴,其应用范围具有一定的局限性。复合材料及其结构有关的许多特性及性能都是非线性的,如含夹杂复合材料的宏观弹性模量与夹杂的体积分数的关系是非线性的,因此仅仅靠比例模型是无法给出实际复合材料及其结构的性能。通常,复合材料结构具有很强的尺寸效应,需结合先进的实验技术和数值分析方法对其进行认真的研究。

现代工业的高速发展对产品结构的性能和可靠性提出了越来越高的要求。60年代以后,出现了利用计算机技术的柔性制造系统(FMS)。80年代初,随着计算机仿真技术、信息处理技术的发展,出现了以信息集成为核心的计算机集成制造系统(CIMS)。90年代出现了许多与计算机技术相关的新概念,如虚拟制造(VM)、虚拟型号设计(VTP)、虚拟企业(VE)、虚拟现实(VR)。计算机虚拟技术可以在抽象的数学模型上进行反复的仿真实验,大大降低研制开发费用、缩短研制周期。特别是能解决实验中难以解决的问题,避免危险实验对生命财产的危害。例如美国波音777客机的研制,从整机设计、制造、各部件性能的测试、组装都是通过虚拟技术实现的。

#### 12.4.2 复合材料分析(数学)模型的建立

模型是仿真的基础,数学模型是数学仿真的基础。现代计算机技术的进步,使数学仿真在仿真技术中占有特殊重要的地位。它的灵活、方便和通用性,是其他仿真方法无法与之比拟的。

数学模型是在特定的建模目的支配和假设条件约束下,关于真实系统的科学抽象和映射,如图12-11所示。例如,在薄板的经典层合板理论中,经常假定垂直于中面的法线在变形后仍保持直线并垂直中面,以及法线的长度不变。对于小挠度变形的情况,上述假定不仅给问题求解带来了方便,而且所得到的结果也具有一定的精度。用科



学抽象的方法建立数学模型是对实际系统的近似描述，它不可能是无

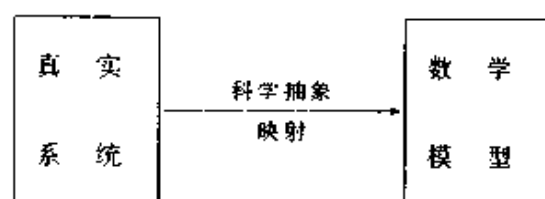


图 12-11 数学模型与真实系统的关系

所不包的，也不可能是完全精确的。这就是说，数学模型相对于实际系统而言已经是简化了。即使如此，人们在建立起数学模型之后，仍然觉得它很复杂，尤其是对于比较复杂的问题，因此不得不有意将它简化。实践表明，对于特定的问题来说，决定其特征的各个参量并不是同等重要的，关键在于抓住问题的主要矛盾，才能更好地揭示问题的本质。

复合材料分析(数学)模型是一个广义概念，它包含一系列与复合材料及其结构性能有关的问题，例如复合材料及其结构的力学性能分析模型(强度、刚度、损伤容限、断裂韧性、稳定性等)、材料选材规范、成型工艺方法(成型方法、工艺控制、工艺过程优化等)、连接问题等。目前，有些特殊问题已基本得到解决，如复合材料的刚度问题。然而，绝大多数问题目前还没有得到满意的解答，如复合材料的强度问题、可靠性问题等。这些问题在某种程度上限制了虚拟设计技术更为广泛的应用。比较明智的做法是，复合材料虚拟设计与基本性能的研究齐头并进，随时吸收理论、数值分析及实验工作中的最新成果，为复合材料虚拟设计提供坚实、可靠的基础。

### 12.4.3 复合材料的虚拟设计

#### 12.4.3.1 复合材料的虚拟技术

对于复合材料的设计，由于其自身的特点，计算机仿真比较适用有效。计算机仿真虚拟技术，就是在计算机上实现复合材料的设计、制造、功能测试和优化设计等本质过程。计算机数值模拟方法与实验方法相比具有许多优点。

(1) 可以研究任何一个设计参量单独变化时对复合材料及其结构性能的影响,如材料常数、宏细微观结构的几何参数、边界条件、初始条件等的变化对复合材料结构的强度、刚度、稳定性、可靠性等的影响。它不像模型实验那样要求实验时各物理量在满足相似性原理的情况下才能将实测结果近似地应用到实际结构上。

(2) 由于避免了大量的复合材料及其结构的制造过程和重复性实验,因此计算机仿真技术可节约大量的研究经费及人力、物力等。

(3) 由于复合材料及其结构的设计、制造、性能优化及性能测试都可在计算机上完成,因此虚拟设计技术可缩短新型复合材料的研制周期。

(4) 可处理数学上无法求解或现有条件无法实现的过程。

建立数学模型后进行虚拟实验,通过计算机仿真找到最佳方案,而让物理模型实验作为校核用。例如,美国在研究 200℃ 以上温度的宇航材料时,复合材料的粘结剂、结构形式、实验测试等都是通过在地面模拟实验和计算机仿真完成的。

复合材料的设计包括功能设计、结构设计和工艺设计等三个部分。功能设计是指复合材料的性能满足使用条件的设计;结构设计是指由承载条件和工作环境确定结构的形状和尺寸,以确保结构具有足够的使用寿命和可靠性;工艺设计是指满足性能与结构要求的成型方法,并做到制造成本低廉。计算成本时,不仅应考虑材料的成本,还应计及工序成本和维修费用。在复合材料的设计阶段,要求对设计的合理性和可靠性加以评价。同时在结构服役前,也希望对复合材料的工作状况,如对结构的静态和动态性能,进行预测。

#### 12.4.3.2 复合材料结构的虚拟技术

计算机虚拟实验的研究是为复合材料结构设计做数据准备的。复合材料结构设计是基于各局部结构分析的再创造过程,即在保证各部分结构之间互相配合的情况下,根据复合材料结构性能、可靠性、安全性及维修性的要求,甚至是更多目标函数的要求,对材料和结构形式进行设计方案的优化和参数的设计。复合材料结构设计一般包括以

下研究内容。

(1) 根据功率、流量等要求确定复合材料结构的尺寸。

(2) 根据空间位置、运动方向等要求确定结构的布置。

(3) 由环境定出对材料的要求,如抗腐蚀、抗辐射、隔热、隔音等。

(4) 根据多目标函数和约束条件的要求,对主体功能和辅助功能载体进行优化设计。

(5) 将各局部结构组合成总体结构,分析各功能载体对总体结构的影响和作用。对整体结构系统进行技术经济分析和评价。必要时对结构修改,重新进行方案设计,以得到全局优化设计。

复合材料结构设计是利用已掌握的知识和方法,在保证结构具有足够的强度和刚度情况下,尽量降低材料的消耗量,提高产品的功能,最后以计算机数值迭代过程确定工程结构设计的最优方案。复合材料的性能除了与纤维和基体的种类、体积含量有关外,还与复合材料的细微观结构参数密切相关。因此可根据结构的使用情况及外部环境,选择适当的匹配参数以满足对结构设计的要求。数值模拟能根据仿真结果修改宏观结构布局、改变调度控制策略,从而修改不合理的设计方案,提高设计水平,保证产品质量<sup>[49]</sup>。

#### 12.4.3.3 复合材料及其结构的虚拟设计及智能制造系统

复合材料一体化制造系统是根据材料设计、结构设计、工艺及可靠性评价平行发展的概念。图 12-12 显示了复合材料一体化制造系统的流程框图。从这个图中清楚地看到,复合材料及其结构一体化制造需经过复合材料及其结构的基本测试、材料及结构的设计、材料选择、外载分析、初步外形设计、有限元分析、优化设计、破坏与失效判断、成型及工艺过程优化以及试样制作等一系列步骤。它们之间是相互关联、相互影响的,因此需将复合材料及其结构的一体化制造过程作为一个系统工程加以认真仔细地研究,不可轻视某一环节的作用。

为了说明复合材料虚拟设计及制造系统对实际制造系统的作用,

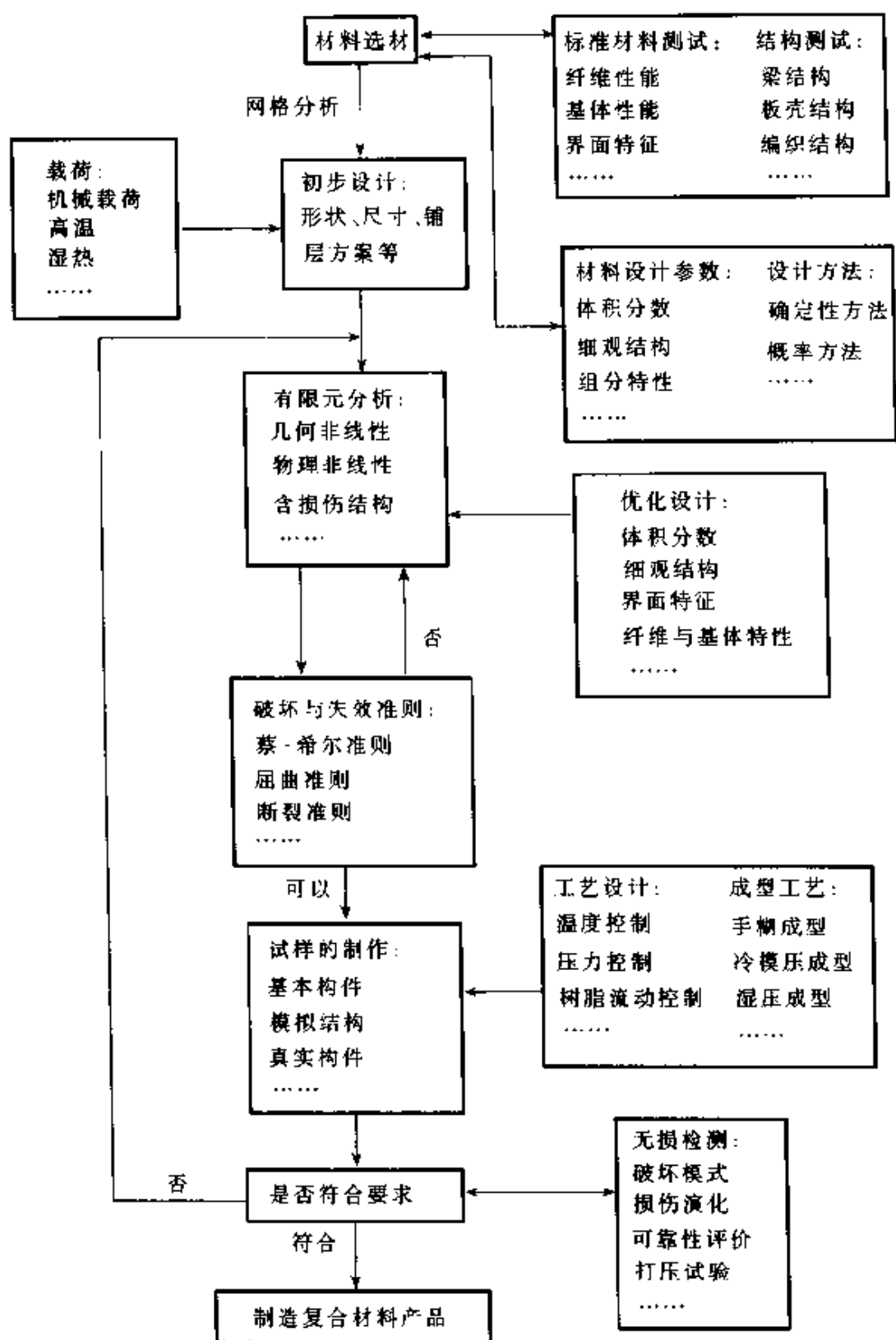


图 12-12 复合材料及其结构的虚拟设计及制造

首先介绍实际制造系统与虚拟制造系统的概念。一般来说,复合材料实际制造系统是由实际物理系统、实际信息系统和实际控制系统三部分组成。实际物理系统包括所有物质实体,如材料、设备、模具、控制器等;实际信息系统包括信息处理与决策,如信息传递、设计等。实际信息系统可以通过媒介与实际控制系统和实际物理系统交换信息。虚拟制造系统是由虚拟物理系统、虚拟信息系统和虚拟控制系统组成。

复合材料智能制造系统是由虚拟制造系统和实际制造系统组成,如图 12-13 所示。虚拟物理系统可以根据所需要的产品、现存设备

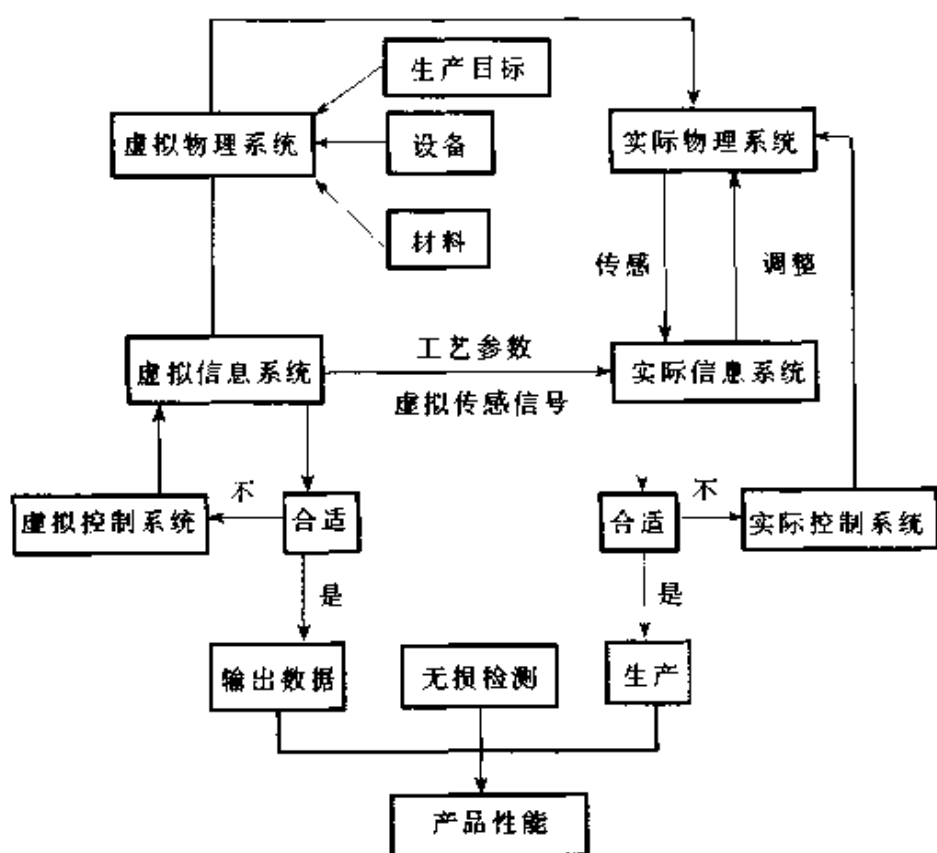


图 12-13 复合材料智能制造系统

和材料形成,而实际物理系统由选择的设备、材料(包括它们的组分)和输入到虚拟信息系统中的初始工艺参数确定。实际工艺参数由来自于虚拟物理系统的信息输出所调整的虚拟信息系统和虚拟控制系统确定。虚拟传感信号和虚拟产品性能也是由虚拟信息系统和虚拟控制系统所提供的。实际产品工艺依赖于实际工艺参数。实际物理系统的传感信号被输入到实际信息系统,然后实际信息系统通过与虚拟传感信

号的在线比较, 确定适当地调整工艺参数。通过无损评价, 产品最后的性能及指标可被确定下来。

## 参考文献

- 1 Schwartz, M M. Composite Materials Handbook. New York: McGraw-Hill, 1984
- 2 Allen R H, Bose A. A hybrid knowledge-based system for preliminary composite materials design. Raghavan R, Cokonis T J, eds. Proceedings of ASME International Computers in Engineering Conference. New York:1987, p. 51 ~ 57
- 3 Sticklen J, Kamel A, Hawley M, et al. An artificial intelligent-based design tool for thin film composite materials. J Applied Artificial Intelligence, 1992, 6:382 ~ 390
- 4 Lee J A, Mykkanen D L. Metal and Polymer Matrix Composites. Noyes Data Corporation, 1987
- 5 黄文虎, 杜善义, 等. 复合材料与现代机械结构设计. 1999/2000 中国科学技术前沿. 北京: 高等教育出版社, 2000
- 6 王光远. 工程软设计理论. 北京: 科学出版社, 1992
- 7 王光远. 结构软设计理论. 哈尔滨建筑工程学院, 1987
- 8 杜善义, 王彪. 复合材料细观力学. 北京: 科学出版社, 1988
- 9 Eshelby J D. The determination of the elastic field of an ellipsoidal inclusion and related problems. Proceedings of the Royal Society, London, 1957, A241:376 ~ 396
- 10 Hill R. A self-consistent mechanics of composite materials. J Mech Phys Solids, 1965, 13:213 ~ 222
- 11 Budiansky B. On the elastic moduli of some heterogeneous materials. J Mech Phys Solids, 1965, 13:223 ~ 227
- 12 Hashin Z, Shtrikman S. A variational approach to the elastic behavior of multiphase materials. J Mech Phys Solids, 1963, 11:119 ~ 134
- 13 Hashin Z, Shtrikman S. The elastic moduli of heterogeneous materials. J Appl Mech, 1962, 29:143 ~ 150
- 14 Bruggeman D A G. Berechnung verschiedener physikalischer konstanten von heterogenen substanzen. I. Dielektrizitaetskonstanten und Leitfaehigkeiten der Mischkoerper aus isotropen Substanzen. Annalen der Physik, 1935, 24:636 ~ 679
- 15 Chou T W, Nomura S, Taya M. A self-consistent approach to the elastic stiffness

- of short-fiber composites. *J Comp Mater*, 1980, 14:178~188
- 16 Wu T T. The effect of inclusion shape on the elastic moduli of a two-phase material. *Int J Solids & Struct*, 1966, 2:1~8
  - 17 Kerner E H. The elastic and thermal-elastic properties of composite media. *Proc Phys Soc*, 1956, B69:807~808
  - 18 Smith J C. Correction and extension of Van Der Poel's method for calculating the shear modulus of a particulate composite. *J Research of the National Bureau of Standards*, 1974, 78A:355~362
  - 19 Christensen R M, Lo K H. Solution for effective shear properties in three phase sphere and cylinder models. *J Mech Phys Solids*, 1979, 27:315~330
  - 20 Roscoe A N. The viscosity of suspensions of rigid spheres. *British Journal of Applied Physics*, 1952, 3:267~269
  - 21 McLaughlin R. A study of the differential scheme for composite materials. *Int J Eng Sci*, 1977, 15:237~244
  - 22 Taya M, Mura T. On stiffness and strength of an aligned short-fiber reinforced composite containing fiber-end cracks under uniaxial applied stress. *J Appl Mech*, 1981, 48:361~367
  - 23 Mori T, Tanaka, K. Average stress in matrix and average elastic energy of materials with misfitting inclusions. *Acta Metallurgica*, 1973, 21:571~574
  - 24 Zhao Y H, Weng G J. Effective elastic moduli of ribbon-reinforced composites. *J Appl Mech*, 1990, 57:158~167
  - 25 Christensen R M. A critical evaluation for a class of micromechanics models. *J Mech Phys Solids*, 1990, 38:379~404
  - 26 吴林志. 含夹杂和分布裂纹弹性介质的细观理论:[博士论文], 哈尔滨工业大学, 1992
  - 27 杜善义, 吴林志. 含球夹杂复合材料的力学性能分析. *复合材料学报*, 1994, 11(1): 105~111
  - 28 Wu L Z, Meng S H, Du S Y. The overall response of composite materials with inclusions. *Int J Solids & Struct*, 1997, 34:3021~3039
  - 29 Halpin J C, Tsai S W. Environmental factors in composite materials design. AFML, TR67~423, 1967
  - 30 Wu L Z, Du S Y, Qu W. Overall properties of composites with inclusions in plane problems. The 3rd IURMS Int Conf on Adv Mater, Sept 1993, Japan

- 31 Kelly A, Davies G J. The principles of the fiber reinforcement of metals. *Met Rev*, 1965; 1 ~ 77
- 32 Rosen B W. Tensile failure of fibrous composites. *AIAA Journal*, 1964, 2:1985
- 33 Gucer D E, Gurland J. Comparison of the statistics of two fracture modes. *J Mech Phys Solids*, 1962, 10:365
- 34 Zweben C. Tensile failure of fiber composites. *AIAA Journal*, 1968, 6:2325
- 35 范赋群, 曾庆教. 单向纤维增强复合材料的随机扩大临界核理论. *中国科学, A 辑*, 1994, 24(2)
- 36 Rosen B W. Fiber Composite Materials. *Am Soc Metals Seminar*, Chapter 3, Am Soc Metals, 1965
- 37 Dow N F, Rosen B W. Evaluations of filament-reinforced composites for aerospace structural applications. *NASA QB-207*, April, 1965
- 38 Lager J R, June R R. Compressive strength of Boron/Epoxy composites. *J Comp Mater*, 1969, 3:48~56
- 39 Davis J G, Jr. Compressive instability and strength of uniaxial filament-reinforced epoxy tubes. *NASA TN D5697*, 1970
- 40 Piggott M R, Harris B. Compression strength of carbon, glass and Kevlar-49 fiber reinforced polyester resins. *J Mater Sci*, 1980, 15: 2523
- 41 Kelly A, Tyson W R. Fiber strengthened materials, *High Strength Materials*. Zackay V F ed. J Wiley and Sons, Inc, 1965:578
- 42 Kelly A. Reinforcement of structural materials by long strong fibers. *Met Trans*, 1971, 3:2313
- 43 Hale D K, Kelly A. Strength of fibrous composite materials, *Annual review of materials science*. Huggins R A, ed. Annual Review, Inc, Palo Alto, California, 1972
- 44 Cox H L. The elasticity and strength of paper and other fibrous materials. *Brit J Appl Phys*, 1952: 3
- 45 Bowyer W H, Bader M G. On the reinforcement of thermoplastics by imperfectly aligned discontinuous fibers. *J Mat Sci*, 1972, 7:1315
- 46 Fukuda H, Chou T W. A probabilistic theory for the strength of short-fiber composites and variable fiber length and orientation. *J Mat Sci*, 1982, 17:1003
- 47 斯普里特 J A. 计算机辅助建模和仿真. 北京:科学出版社, 1991