

第九章 高性能复合材料



泥砖 { 泥
禾秸



钢筋混凝土 { 沙子、石子、水泥
钢筋

※ 中国现代十大建筑——国家体育场（鸟巢）



- 北京市“2008”工程建设指挥部办公室日前发布的《奥运工程科技创新百问手册》称，被称作“鸟巢”的国家体育场的钢结构施工，全部采用国产钢材。
- “鸟巢”使用的钢材材质绝大部分为Q345D和Q345GJD钢材，局部受力大部位采用了Q460E钢材。

本章内容

1. 复合材料概述
2. 复合材料的命名与分类
3. 复合材料的基体材料
4. 复合材料的增强相
5. 复合材料的主要性能与制造

学习目的

- 了解复合材料的特点；
- 掌握复合材料中基体和增强相的种类、特点和要求；
- 掌握复合材料的复合原理，包括混合法则、增韧机制和界面作用；
- 了解复合材料的成型工艺。

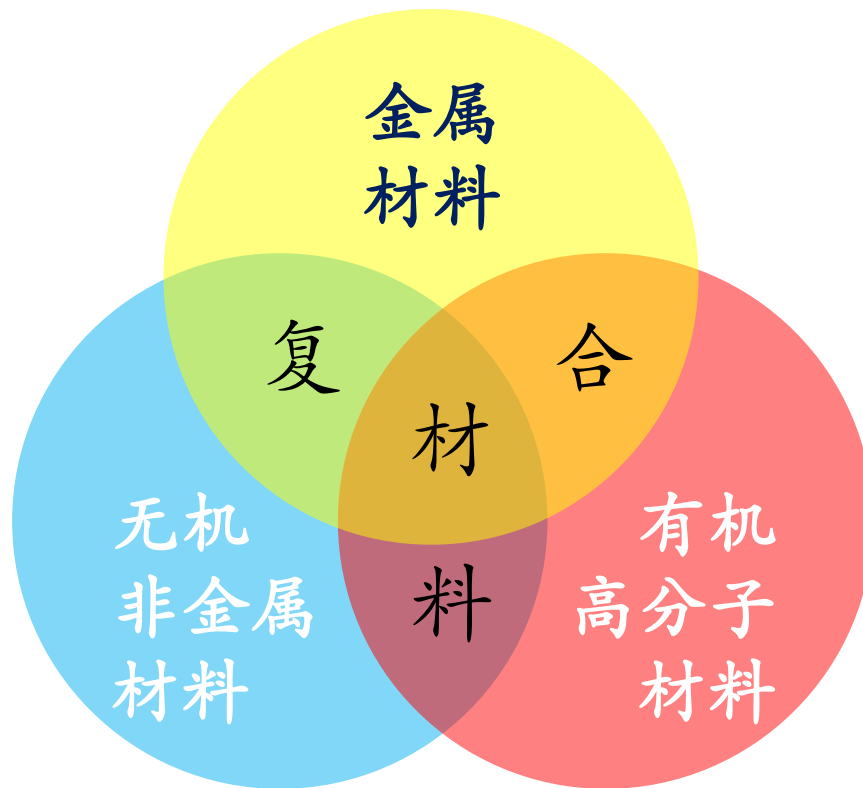
9.1 复合材料概述

- 三大材料:

- 金属
- 无机非金属
- 有机高分子

- 复合材料

- 取长补短
- 协同作用
- 产生原来单一材料本身所没有的新性能



复合材料的定义

- **国际标准化组织**：由两种或两种以上物理和化学性质不同的物质组合而成的一种**多相固体材料**。
- **基体**——一相是连续相
- **增强材料**——另一相是分散相
 - 分散相以独立的形态分布在整个连续相中，两相之间存在**相界面**。
 - 分散相可以是增强纤维，也可以是颗粒状或弥散的填料。

复合材料的特点：

- 1) 复合材料是由**两种或两种**以上不同性能的材料组元通过宏观或微观复合形成的一种新型材料，组元之间存在着明显的**界面**。
- 2) 复合材料中各组元不但**保持各自的固有特性**，而且可最大限度发挥各种材料组元的特性，并赋予**单一材料组元所不具备的优良特殊性能**。
- 3) 复合材料具有**可设计性**。可以根据使用条件要求进行设计和制造，以满足各种特殊用途，从而极大地**提高工程结构的效能**。

9.2 复合材料的命名与分类

复合材料的命名

- 强调**基体**时以**基体材料**的名称为主。如树脂基复合材料、金属基复合材料、陶瓷基复合材料等。
- 强调**增强体**时以**增强体材料**的名称为主。如玻璃纤维增强复合材料、碳纤维增强复合材料、陶瓷颗粒增强复合材料等。
- 同时强调两者时**基体与增强体材料并用**。常用来表示某一种具体的复合材料，习惯上把**增强体材料**的名称放在**前面**，**基体材料**的名称放在**后面**。

例1. 玻璃纤维增强环氧树脂复合材料：简称“玻璃纤维/环氧树脂复合材料”或“玻璃纤维/环氧”。我国把这类复合材料通称为“玻璃钢”。

例2. “碳纤维增强金属复合材料”：也可写为“碳/金属复合材料”，“金属基复合材料”，碳纤维增强复合材料。

例3. 碳纤维和碳构成的复合材料叫“碳/碳复合材料”。

例4. 国外还常用英文字母来表示，

如MMC (Metal Matrix Composite) 表示金属基复合材料；

FRP (Fiber Reinforced Plastics) 表示纤维增强塑料；

玻璃纤维/环氧则表示为GF/Epoxy, 或G/Ep(G-Ep)。

复合材料的分类

按四种方式进行分类：

1. 增强材料的形态
2. 增强纤维种类
3. 基体材料种类
4. 材料的作用

1. 按增强材料形态分类

(1) 纤维增强复合材料:

- a. 连续纤维复合材料: 作为分散相的长纤维的两个端点都位于复合材料的边界处;
- b. 非连续纤维复合材料: 短纤维、晶须无规则地分散在基体材料中。

(2) 颗粒增强复合材料:

微小颗粒状增强材料分散在基体中。

(3) 板状增强体、编织复合材料:

以平面二维或立体三维物为增强材料与基体复合而成。

2. 按增强纤维种类

- ① 玻璃纤维复合材料；
- ② 碳纤维复合材料；
- ③ 有机纤维（芳香族聚酰胺纤维、芳香族聚酯纤维、聚烯烃纤维等）复合材料；
- ④ 金属纤维（如钨丝、不锈钢丝等）复合材料；
- ⑤ 陶瓷纤维（如氧化铝纤维、碳化硅纤维等）复合材料。

混杂复合材料：

- 两种或两种以上增强体与同一基体制成的复合材料
- 可以看成是两种或多种单一纤维或颗粒复合材料的相互复合，即复合材料的“复合材料”。

3. 按基体材料分类

① 聚合物基复合材料:

以有机聚合物（热固性树脂、热塑性树脂及橡胶等）为基体；

② 金属基复合材料:

以金属（铝、镁、钛等）为基体；

③ 无机非金属基复合材料:

以陶瓷材料（也包括玻璃和水泥）为基体。

4. 按材料作用分类

- ① **结构** 复合材料：用于制造受力构件；
- ② **功能** 复合材料：具备各种特殊性能（如阻尼、导电、导磁、摩擦、屏蔽等）。

- **同质** 复合材料（增强材料和基体材料属于同种物质，如碳/碳复合材料）
- **异质** 复合材料（复合材料多属此类）

复合材料系统组合

分散相		连续相		
		金属材料	无机非金属材料	有机高分子材料
金属材料	金属纤维	纤维/金属基复合材料	钢丝/水泥复合材料	增强橡胶
	金属晶须	晶须/金属基复合材料	晶须/陶瓷基复合材料	
	金属片材			金属/塑料板
无机非金属材料	陶瓷	纤维	纤维/陶瓷基复合材料	
		晶须	晶须/陶瓷基复合材料	
		颗粒	弥散强化合金材料	粒子填充塑料
	玻璃	纤维		纤维/树脂基复合材料
		颗粒		
	碳	纤维	碳纤维/陶瓷基复合材料	碳纤维/树脂基复合材料
		炭黑		颗粒/橡胶；颗粒/树脂基
有机高分子材料	有机纤维			纤维/树脂基复合材料
	塑料	金属/塑料		
	橡胶			

9.3 复合材料的基体材料

复合材料的原材料：

- 基体材料
 - 金属材料
 - 陶瓷材料
 - 聚合物材料
- 增强材料
 - 纤维
 - 晶须
 - 颗粒

9.3.1 金属基体材料

9.3.1.1 作为结构复合材料的基体

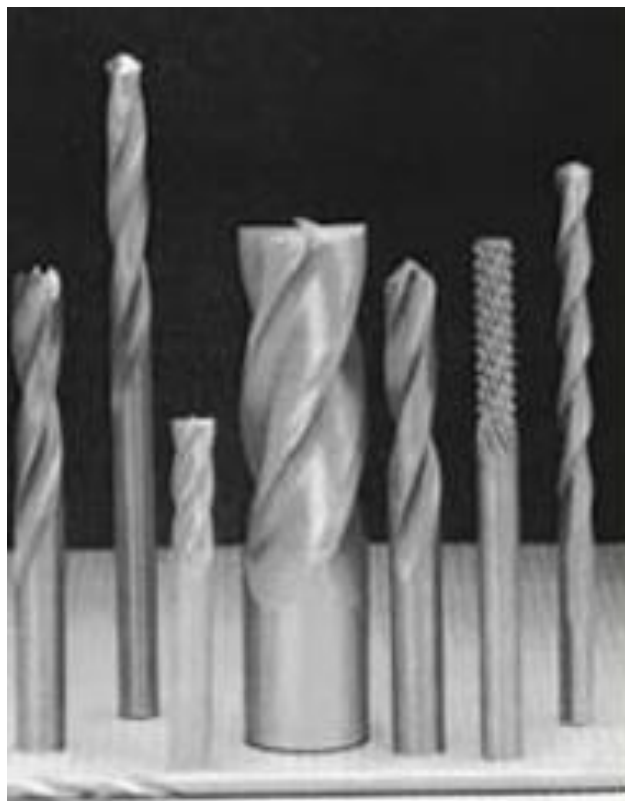
- 结构复合材料的基体大致分为轻金属基体和耐热合金基体两大类。

9.3.1.2 作为功能复合材料的基体

- 优点：具有良好的导热、导电性和良好的力学性能；
- 缺点：有热膨胀系数大、耐热弧烧蚀性差等缺点。

9.3.2 无机非金属材料（陶瓷）

- 在陶瓷基体中添加其他成分（如陶瓷粒子、纤维或晶须）可提高陶瓷的韧性。
 - **粒子增强** 虽能使陶瓷的韧性有所提高，但效果并不显著。
 - 高强度的碳化物 **晶须** 容易掺混在陶瓷基体中，增强陶瓷的作用明显。
 - **用作基体材料的陶瓷一般应具有优异的耐高温性质、与纤维或晶须之间有良好的界面相容性以及较好的工艺性能等。**



SiC晶须增强氧化铝钻头
(左图)



颗粒增强氮化硅刀具
(右下图)

采用颗粒增强氮化硅刀具
加工高硬度的高铬铸铁件
(右上图)

陶瓷基复合材料 (CMC)

9.3.3 聚合物基体材料

9.3.3.1 聚合物基体的种类

- **热固性聚合物**：分子量较小的液态或固态预聚体，经加热或加固化剂发生交联化学反应并经过凝胶化和固化阶段后，形成**不溶、不熔的三维网状高分子**。包括环氧、酚醛、双马、聚酰亚胺树脂等。
- **热塑性聚合物**：一类线形或有支链的固态高分子，**可溶可熔，可反复加工而不发生化学变化**。

9.3.3.2 聚合物基体的作用

- ① 把纤维粘在一起；
- ② 分配纤维间的载荷；
- ③ 保护纤维不受环境影响。

✓ 用作基体的理想材料，其原始状态应该是低粘度的液体，并能迅速变成坚固耐久的固体，足以把增强纤维粘住。

✓ 尽管纤维增强材料的作用是承受载荷，但是基体材料的力学性能会明显地影响纤维的工作方式及其效率。

- 例如，在没有基体的纤维束中大部分载荷由**最直的**纤维承受，基体使得应力较均匀地分配给**所有**纤维，这是由于基体使所有纤维经受同样的应变，应力通过剪切过程传递，这要求纤维和基体之间有**高的胶接强度**，同时要求**基体本身也具有高的剪切强度和模量**。
- 当载荷主要由纤维承受时，复合材料总的延伸率受到纤维的破坏延伸率的限制，通常为1%~1.5%。基体的主要性能是在这个应变水平下不应该裂开。
- 在纤维的垂直方向，基体的力学性能和纤维与基体之间的胶接强度控制着复合材料的物理性能。
- 由于基体比纤维弱得多，而柔性却大得多，所以在结构件设计中应**尽量避免基体直接横向受载**。

- 在高胶接强度体系（纤维间的载荷传递效率高，但断裂韧性差）与较低胶接强度体系（纤维间的载荷传递效率不高，但韧性较高）之间需要**折衷**。
- 在应力水平和方向不确定情况下使用或在纤维排列精度较低情况下制造的复合材料往往要求基体比较软。
- 在明确应力水平情况下使用和严格控制纤维排列情况下制造的先进复合材料，应通过**使用高模量和高胶接强度的基体**以更充分地发挥纤维的最大性能。

9.4 复合材料的增强相

- **增强材料（增强体、增强剂等）**——分散在基体内以改进其力学性能或某方面性能的物质
- 分类
 - 纤维及其织物（承力作用）
 - 颗粒
 - 须晶

9.4.1 纤维增强体

- 天然纤维——植物纤维（棉花、麻类）、动物纤维（丝、毛）和矿物纤维（石棉）。

强度较低

- 合成纤维

有机纤维（Kevlar、尼龙、聚乙烯纤维）

无机纤维（玻璃、碳、硼、SiC纤维）

① 聚芳酰胺纤维

轴向是强的共价键连接，横向是弱的氢键连接；

具有各向异性；可被填充；

- 特点：高强度、高模量、韧性好、稳定性好
- 应用于橡胶增强、特制轮胎、三角皮带等
- 耐热性好，可在180 °C长期工作
- 耐化性一般，不耐酸碱，易吸水（酰胺基团）。
- 常和碳纤维混杂，提高纤维复合材料的耐冲击性。
- Kevlar纤维属于自熄性材料。



Kevlar纤维



© 2006 Ziyi Xu. All Rights Reserved.



② 聚乙烯纤维

目前国际上最新的超轻、高比强度、高比模量纤维，成本也比较低。

- 通常分子量大于 10^6 ，拉伸强度为3.5 GPa，弹性模量为 11^6 GPa，延伸率为3.4%，密度为 0.97g/cm^3 。
- 具有高比强度、高比模量以及耐冲击、耐磨、自润滑、耐腐蚀、耐紫外线、耐低温、电绝缘等多种优异性能。
- 不足之处是熔点较低（约 135°C ）和高温容易蠕变。因此仅能在 100°C 以下使用。
- 可用于制做武器装甲、防弹背心、航天航空部件等

③ 玻璃纤维

由含有各种金属氧化物的硅酸盐类，经熔融后以极快的速度抽丝而成。

- 由于质地**柔软**，因此可以纺织成各种玻璃布、玻璃带等织物。
- **含碱量**高的玻璃熔融性好，易抽丝，产品成本低。
- 缺点是不**耐磨**，易**折断**，易受**机械损伤**，长期放置强度下降。
- **价格便宜**，**品种多**，适于编织各种玻璃布，作为增强材料广泛用于航空航天、建筑领域及日常用品。



无捻玻璃纤维

种类:

- 按用途

高强度纤维、低介电纤维、耐化学药品纤维、耐电腐蚀纤维、耐碱纤维;

- 按化学成分

碱玻璃纤维、中碱玻璃纤维、低碱玻璃纤维、无碱玻璃纤维;

- 按单丝直径

粗纤维、初级纤维、中级纤维、高级纤维。

玻璃钢建筑材料用于 上海东方明珠电视塔大堂装潢



玻璃钢天线反射面

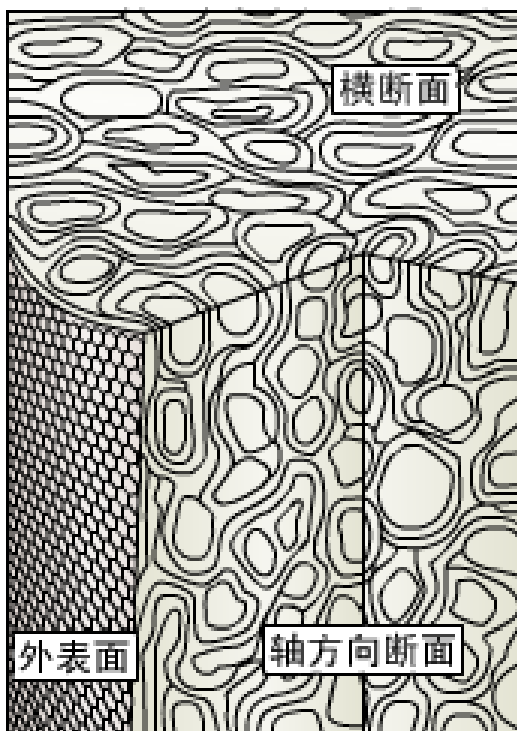


玻璃钢应用于体育用品

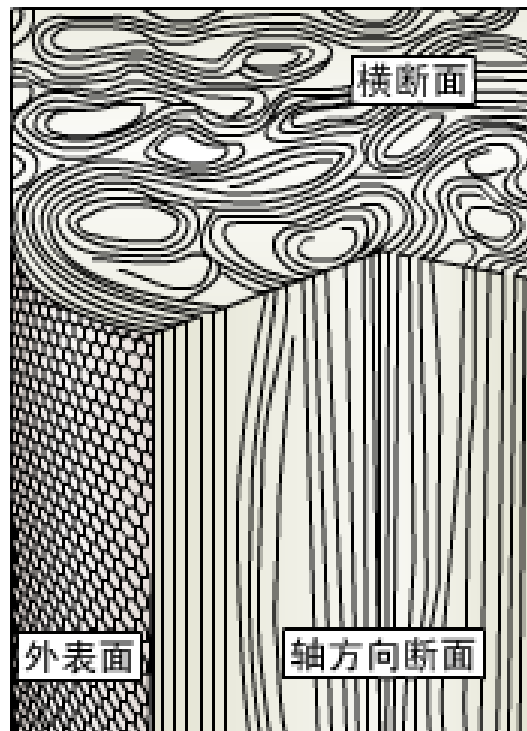
④ 碳纤维

纤维中含碳量在95%左右的碳纤维和含碳量在99%左右的石墨纤维。

- 生产碳纤维的原料主要为人造丝（粘胶纤维）、聚丙烯腈和沥青三种，其中以聚丙烯腈最为主要。
- 按力学性能可将碳纤维分成高强度碳纤维、高模量碳纤维和普通碳纤维。



普通型



高强度型

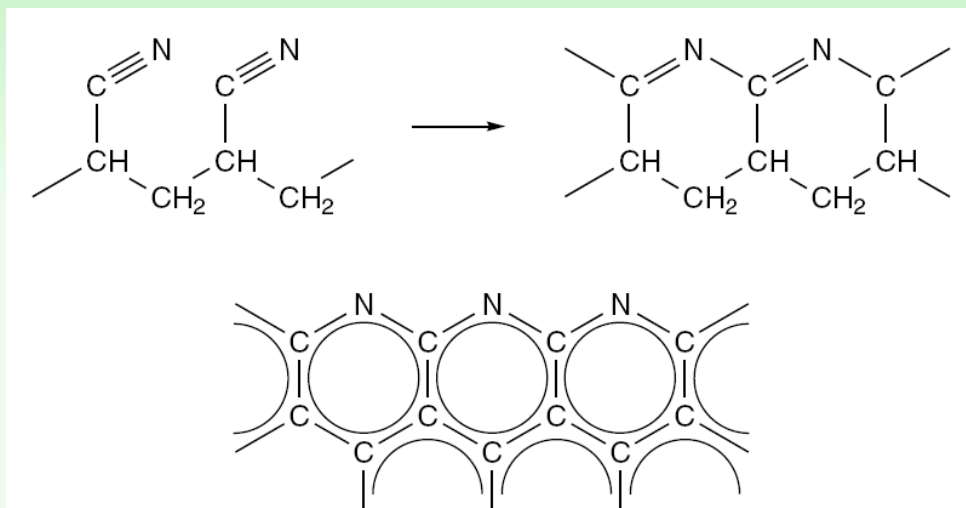


高弹性模量型

碳纤维的结构模型



碳纤维片材（复合材料） 用于建筑物补强加固



从碳纤维热解聚丙烯腈

预氧化——其中的含氧化合物催化分子间的交联，形成稳定的梯形结构；

炭化——使非碳原子借分子间交联挥发出来；

热处理——大量气体挥发后形成更多的石墨片层，强度、模量、导电性提高。

碳纤维增强聚合物基复合材料



CFRP在民用飞机中的应用



CFRP在空间站大型结构 以及太阳能电池支架中的应用

碳纤维的特点：

- 强度和模量高、密度小。
- 具有很好的耐酸性；热膨胀系数小。
- 具有很好的耐高温蠕变性能，一般在1900℃以上才呈现出永久塑性变形。
- 摩擦系数小、润滑性好、导电性高。

碳纤维的缺点：

- 价格昂贵，比玻璃纤维贵25倍以上
- 抗氧化能力较差，在高温下有氧存在时会生成二氧化碳。

⑤ 碳化硅纤维

生产方法：有有机合成法（烧结法）和CVD法两种。

特点：

高强度、高模量；有良好的耐化学腐蚀性、耐高温（1000℃以下可长期使用）和耐辐射性能。比碳纤维和硼纤维具有更好的高温稳定性。

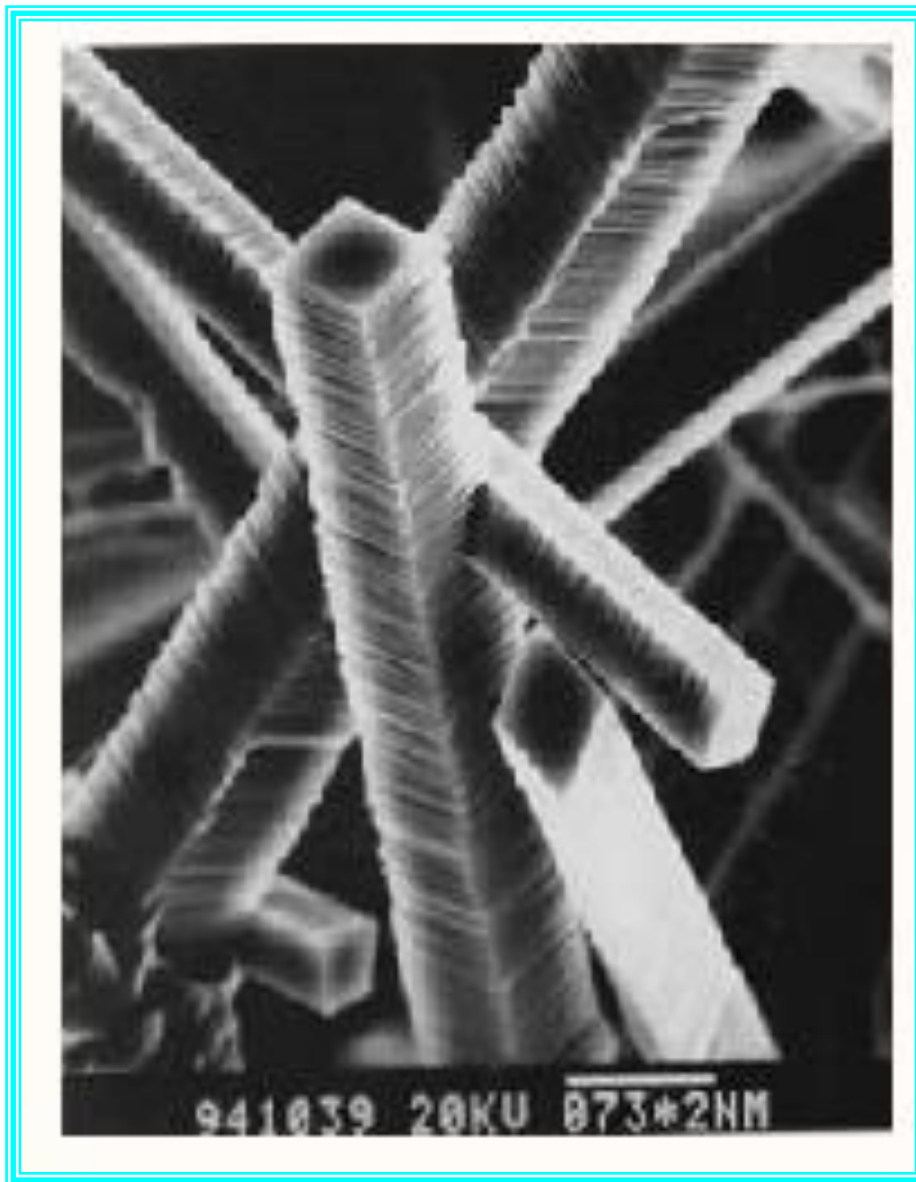
与金属相容性好，常用于金属基和陶瓷基复合材料。

应用：

- 高温传送带、过滤材料、发动机涡轮叶片等。

烧结法——以**二甲基二氯硅烷**在 N_2 的保护下与Na反应，生成**聚硅烷**，然后将低分子量物质分离，生成高分子量的聚碳硅烷，再进行纺丝加工。一般在 $200\text{ }^\circ\text{C}$ 氧化。处理后的纤维在 $1300\text{ }^\circ\text{C}$ 以上的**惰性气氛**中烧结即可得到SiC纤维。

气相法——在反应器中通入 H_2 和硅烷气，将连续通过反应器的W丝加热到 $1300\text{ }^\circ\text{C}$ ，混合气体在热W丝上发生反应，形成W芯SiC单丝。



α - 碳化硅

⑥ 硼纤维

通用的制备方法是在加热的钨丝表面通过化学反应沉积硼层。

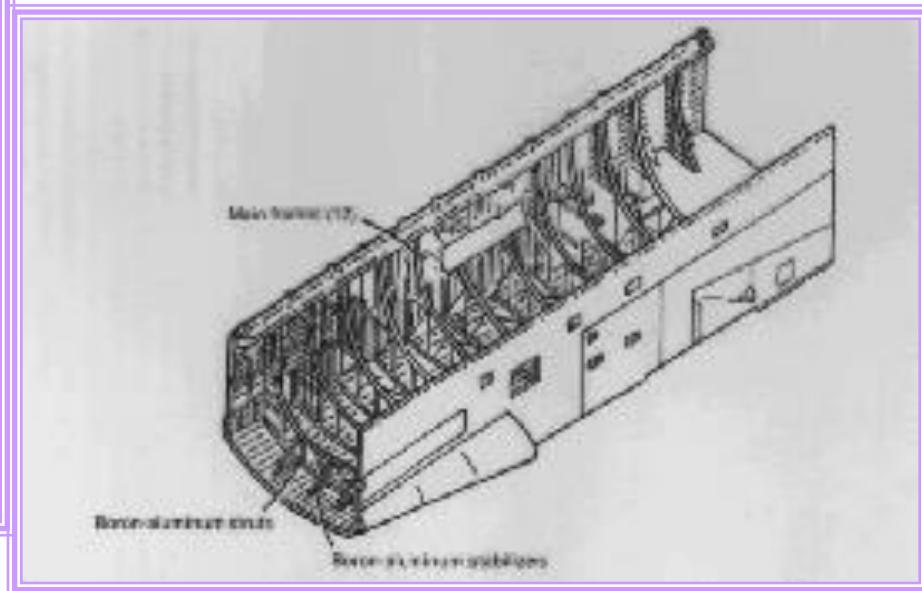
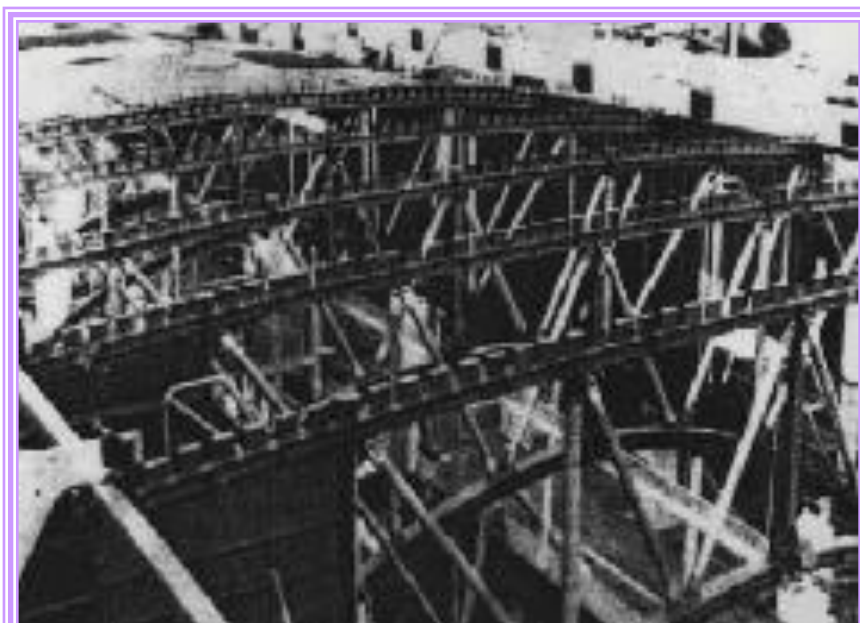
- 硼纤维的直径有100 μm 、140 μm 、200 μm 几种。

硼纤维的特点

- 硼纤维具有**很高的弹性模量和强度**，但其性能受沉积条件和纤维直径的影响，硼纤维的密度为2.4~2.65 g/cm^3 ，拉伸强度为3.2~5.2 GPa，弹性模量为350~400 GPa。
- 耐高温性较低，200℃可长期使用。

硼纤维的缺点

- 工艺复杂，不易大量生产，其价格昂贵。
- 由于钨丝的密度大，硼纤维的密度也大。
- 目前已研究用碳纤维代替钨丝，以降低成本和密度，结果表明，碳心硼纤维比钨丝硼纤维强度下降5%，但成本降低25%。
- 硼纤维在常温为较惰性物质，但在高温下易与金属反应，因此需在表面沉积SiC层，称之为Bosic纤维。
- 硼纤维主要用于聚合物基和金属基复合材料。



硼纤维增强铝基复合材料用于航天飞机主舱体支柱

9.4.2 晶须增强体

- 晶须：具有一定长径比（一般大于10）和截面积小于 $52 \times 10^{-5} \text{ cm}^2$ 的**单晶纤维材料**。
- 具有实用价值的晶须直径约为 $1 \sim 10 \mu\text{m}$ ，长度与直径比在 $5 \sim 1000$ 之间。
- 晶须是**含缺陷很少的单晶**短纤维，其拉伸强度接近其纯晶体的**理论强度**。

晶须的特点：

高强度（直径小、缺陷少、单晶）

延伸率和弹性模量高

不易疲劳

昂贵

应用：

空间和尖端技术；

牙齿、骨骼、机翼、高强离心机

分类:

- 金属晶须 (如Ni、Fe、Cu、Si、Ag、Ti、Cd等)
- 氧化物晶须 (如MgO、ZnO、BeO、Al₂O₃、TiO₂、Y₂O₃、Cr₂O₃等)
- 陶瓷晶须 (如碳化物晶须SiC、TiC、ZrC、WC、B₄C)
- 氮化物晶须 (如TiB₂、ZrB₂、TaB₂、CrB、NbB₂等)
- 无机盐类晶须 (如K₂Ti₆O₁₃和Al₁₈B₄O₃₃)。

晶须的制备方法:

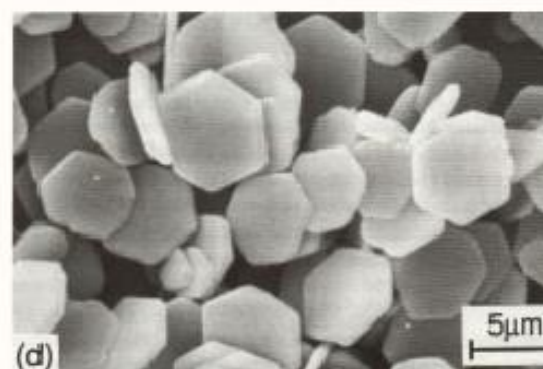
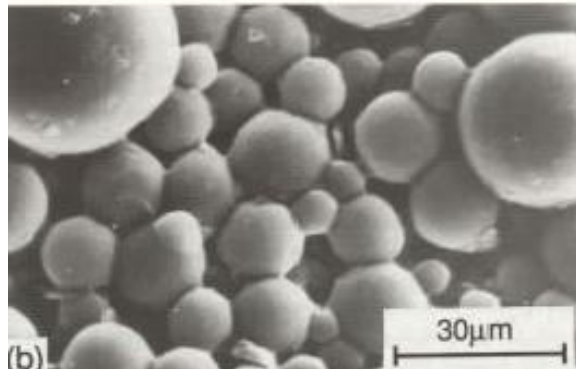
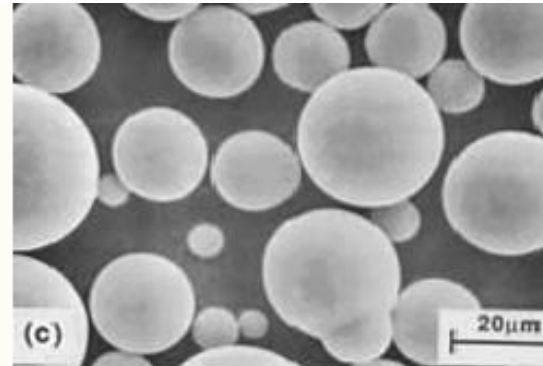
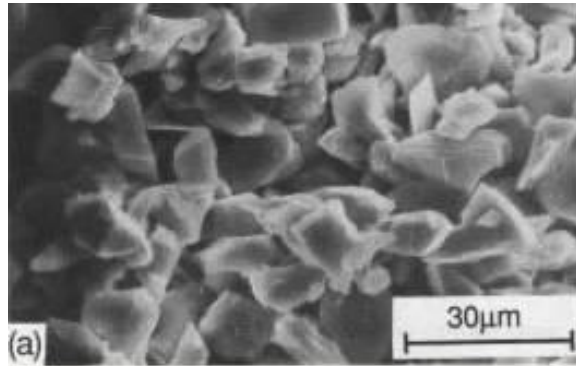
- 化学气相沉积 (CVD) 法
- 溶胶—凝胶法
- 气液固 (VLS) 法
- 液相生长法
- 固相生长法
- 原位生长法

9.4.3 颗粒增强体

- 颗粒增强体：用以改善基体材料性能的颗粒状材料 一般小于 $10\text{ }\mu\text{m}$
- 颗粒增强体的特点是选材方便，可根据不同的性能要求选用不同的颗粒增强体。
- 颗粒增强体成本低，易于批量生产。
- 填充、提高材料耐磨、耐热、强度、模量和韧性等综合性能。

刚性颗粒增强体

- 具有**高强度、高模量、耐热、耐磨、耐高温**的陶瓷和石墨等非金属材料
- 如碳化硅、氧化铝、氮化硅、碳化钛、碳化硼、石墨、细金刚石等。



- 颗粒增强体以很细的粉末（一般在10 μm 以下）加入到金属基和陶瓷基中起提高耐磨、耐热、强度、模量和韧性的作用
- 在Al合金中加入体积为30%，粒径为0.3 μm 的 Al_2O_3 颗粒，材料在300 $^{\circ}\text{C}$ 时的拉伸强度仍可达220 MPa，并且所加入的颗粒越细，复合材料的硬度和强度越高。
- 在 Si_3N_4 陶瓷中加入体积为20%的TiC颗粒，可使其韧性提高5%。

延展性颗粒增强体

- 主要为金属颗粒，加入到陶瓷基体和玻璃陶瓷基体中增强其韧性。
- 如 Al_2O_3 中加入Al，WC中加入Co等。
- 金属颗粒的加入使材料的韧性显著提高，但高温力学性能会有所下降。

9.5 复合材料主要性能与制造

9.5.1 聚合物基复合材料 (PMC)

9.5.1.1 PMC的主要性能

- 1) 比强度、比模量大
- 2) 耐疲劳性能好 纤维与基体的界面可阻止裂纹扩展
- 3) 减振性好 自振频率高, 界面具有吸振能力
- 4) 过载安全性好
- 5) 具有多种功能性 耐腐蚀、摩擦性、电绝缘性、耐腐蚀性、特殊的光、电、磁性等。

缺点: 耐高温性、耐老化性、强度的一致性有待于提高。

聚合物基复合材料的性能在纤维与树脂体系确定后，主要决定于成型工艺。

• 成型工艺包括两方面

- 成型，即将预浸料按产品的要求，铺置成一定的形状，一般就是产品的形状
- 固化，即使已铺置成一定形状的叠层预浸料，在温度、时间和压力等因素影响下使形状固定下来，并能达到预计的性能要求

9.5.1.2 预浸料/预混料的制备

预浸料——定向排列的连续纤维浸渍树脂后所形成的厚度均匀的薄片状半成品。

预混料——不连续纤维浸渍树脂或预树脂混合后所形成的较厚的片状、团状、粒状半成品以及注射模塑料。

1) 预浸料的制备

如热固性纤维增强塑料预浸料可采用轮鼓缠绕法

2) 预混料的制备

团状模塑料的制造可采用捏合法

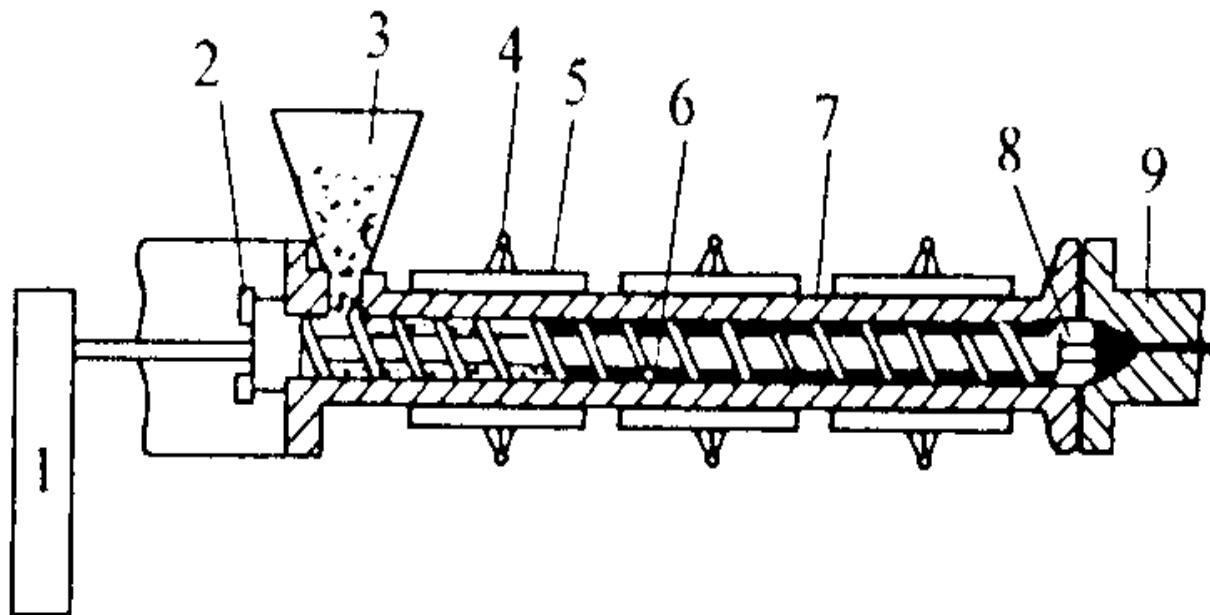
玻璃毡增强热塑性塑料的制造可采用熔融浸渍法

注射模塑料的制造可采用挤出法

9.5.1.3 PMC成型工艺简介

1. 手糊工艺
2. 模压成型工艺
3. 喷射成型工艺
4. 挤出成型工艺
5. 树脂传递成型工艺

颗粒增强的复合材料大多采用混炼、螺杆挤出法预制成半成品，再采用注射、压塑等加工得成品。



挤出成型示意图

1-转动机构；2-止推轴承；3-料斗；4-冷却系统；
5-加热器；6-螺杆；7-机筒；8-滤板；9-机头孔型

9.5.2 金属基复合材料

9.5.2.1 金属基复合材料主要性能特点

比强度、比模量高、高温使用性能好。良好的导热、导电性、耐磨性、低热膨胀系数、良好的尺寸稳定性。

二. 金属基复合材料典型代表

1、铝基复合材料

开发最早、应用最广泛，品种很齐全。

在航空航天工业中可代替昂贵的钛合金零件；在汽车工业中可代替钢铁，节约能源。

2、钛基复合材料

比强度、比刚度高、抗氧化性和高温力学性能好。

可代替镍基耐热合金。

3、镁基复合材料

石墨纤维增强镁基复合材料是一种尺寸稳定性很好的宇宙空间材料。

4、高温合金基复合材料

难熔金属丝增强型； W Cr等

定向凝固共晶复合材料——又称原位自增强型，选用合适的共晶成分高温合金，在定向凝固条件下使共晶两相以层片或纤维状增强相与基体相按单向凝固方向同时有规则的排列生长。

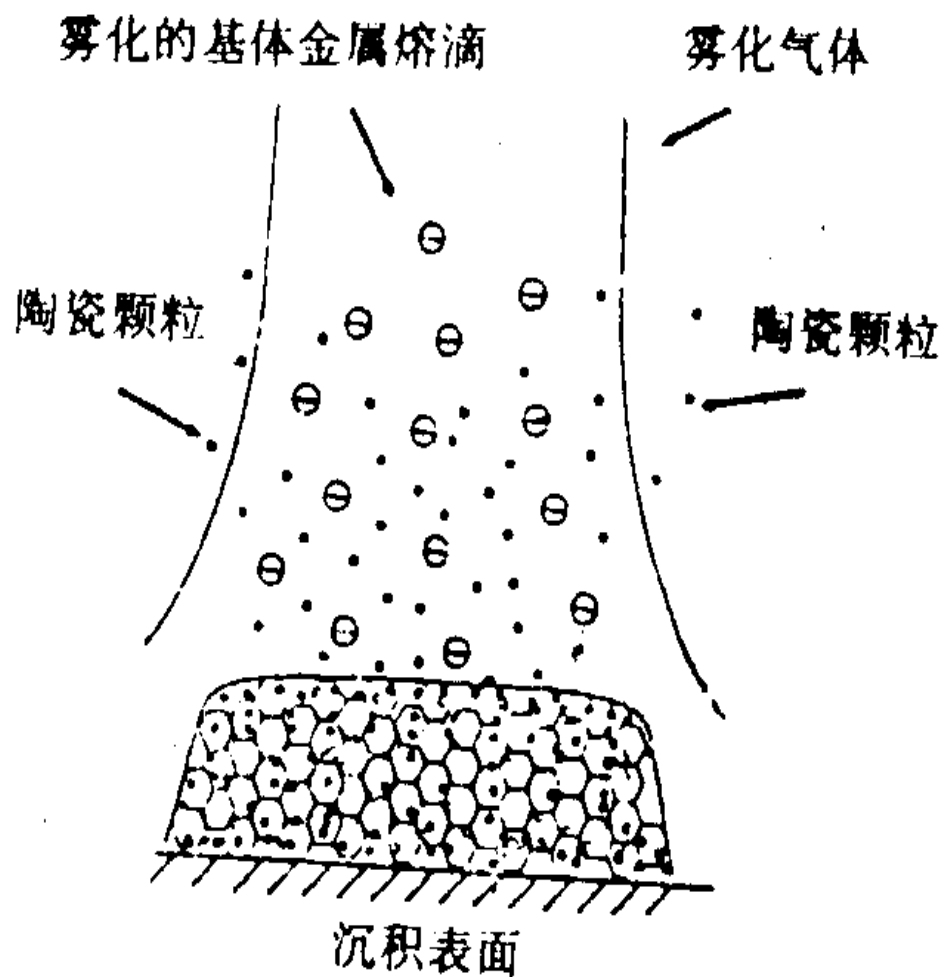
三. 金属基复合材料制造方法

• 根据各种方法的基本特点把金属基复合材料的制备工艺分为四大类：

- ① 固态法；
- ② 液态法；
- ③ 喷射与喷涂沉积法；
- ④ 原位复合法。

常用的金属基复合材料制备工艺

制备方法	适用增强材料的类型	典型金属基复合材料
扩散结合	连续纤维	B_f/Al ; C_f/Al ; Borsic/Ti
粉末冶金 (HIP、CIP)	连续、短纤维、颗粒、晶须	SiC_f/Al ; SiC_w/Al ; SiC_p/Al
压铸	连续、短纤维、颗粒、晶须	$Al_2O_3_f/Al$; SiC_p/Al ; SiC_w/Al ; Cr/Al
半固态复合铸造	颗粒	SiC_p/Al ; $Al_2O_3_p/Al$
喷射沉积	颗粒	SiC_p/Al
原位复合	连续纤维、晶须	NbC_f/Ni TiC_p/Al



雾化金属液滴与颗粒共沉积示意图

1. 固态法

扩散结合——在一定温度的压力下，把新鲜清洁表面的基体和增强相材料，通过表面原子的互相扩散而连接在一起。

粉末冶金——以基体和增强相的粉末作为原料，经过成形和烧结，制造金属复合材料及制品的工艺技术。

2. 液态法

包括压铸、半固态复合铸造、液态渗透、搅拌法、无压渗透法

3. 喷涂与喷射沉积

喷涂沉积——以等离子体或电弧加热金属基体和增强相的粉末，通过喷涂气体喷涂到沉积板。

喷射沉积——将金属基体熔炼后，经压力雾化，然后沉积在基板上。

4. 原位复合法

共晶合金定向凝固法、直接金属氧化法、反应生成法

四、MMC界面化学结合

界面处的结合状态影响材料整体的性能。

界面可发生扩散和化学反应，生成新的化合物层，可增强其强度。

9.5.3 陶瓷基复合材料

9.5.3.1 陶瓷基复合材料的主要性能

- ✓ 强度高、硬度大、耐高温、抗氧化、耐腐蚀、热膨胀小等。
- ✓ 增强的主要目的是增韧
- ✓ 如 碳纤维增强SiC

9.5.3.2 陶瓷基复合材料制备工艺方法

- 1、粉末冶金法
- 2、浆体法
- 3、反应烧结法
- 4、液态浸渍法

为获得最佳界面结合强度，应尽量避免界面化学反应或降低反应的程度和范围。

本章小结

本章重点掌握内容

- 掌握复合材料中基体和增强相的种类、特点和要求
- 掌握复合材料的复合原理



本章基本了解内容

- 了解复合材料的特点
- 了解复合材料的成型工艺

