

# 第1章

## 复合材料概论

复合材料是通过人工合成的新型材料,保持着各组分材料的原有特性,可通过界面结合、复合理论实现高强度、高刚度、耐腐蚀、轻量化等特性。复合材料广泛应用于航空航天(如飞机机身)、汽车(轻量化部件)、风电(叶片)、建筑(加固结构)及体育器材等领域,是现代工业技术进步的关键材料之一。本章主要概述复合材料的基本概念、应用、存在的不足和发展前景。

### 1.1 物质与材料

物质是不以人的意志为转移的存在,世界是由物质组成的。材料则是人类用来制造产品的物质,显然材料是有了人类后才产生的,因此材料的发展史与人类的发展史密不可分,并且人类的发展史就是以材料为标志的,如人类发展的四大阶段:①石器时代,②青铜器时代,③铁器时代,④人工合成时代等。

### 1.2 复合材料的定义与特点

复合材料的定义有多种,一般定义为:用经过选择、含有一定数量比的两种或两种以上的组分(或组元),通过人工复合,组成多相、三维结合且各相之间有明显界面、具有特殊性能的材料。复合材料具有以下特点:

- (1) 复合材料的组分和组分间的比例均是人为选择和设计的,具有极强的可设计性;
- (2) 组分在形成复合材料后仍保持各组分固有的物理和化学特性;
- (3) 复合材料在设计合理的前提下,不仅具有各组分的优点,还可通过组分间的复合效应,产生单组分所不具备的特殊性能;
- (4) 复合材料的性能不仅取决于各组分的性能,同时还与组分间的复合效应有关;
- (5) 组分间存在着明显的界面,是一种多相材料;
- (6) 复合材料是人工制备而非天然形成,自然界中业已存在的具有复合结构的物质,则是天然进化所致。如由贝壳截面的扫描电镜(SEM)照片(图 1-1(a))可见,其显微结构为层状复合结构;同样,树木的横截面也是典型的复合结构(图 1-1(b))。

需要特别指出的是,大自然中万事万物在某种意义上讲,均可看成具有复合结构的物质,简称为复合物质,如人骨结构(图 1-2)、皮肤结构等。复合结构是大自然进化的必然选择,也是

提高性能的最佳途径。复合材料不同于大自然中具有复合结构的物质,两者的区别如同材料与物质的区别,复合结构的物质是大自然进化过程中逐渐形成的,是大自然的选择,不以人的意志为转移,包括人类自身,而复合材料则是由人设计、制备,具有复合结构的人工材料。

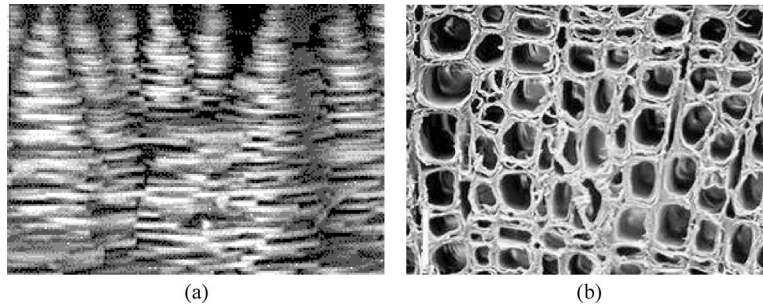


图 1-1 贝壳截面(a)和树木横截面(b)的 SEM 照片

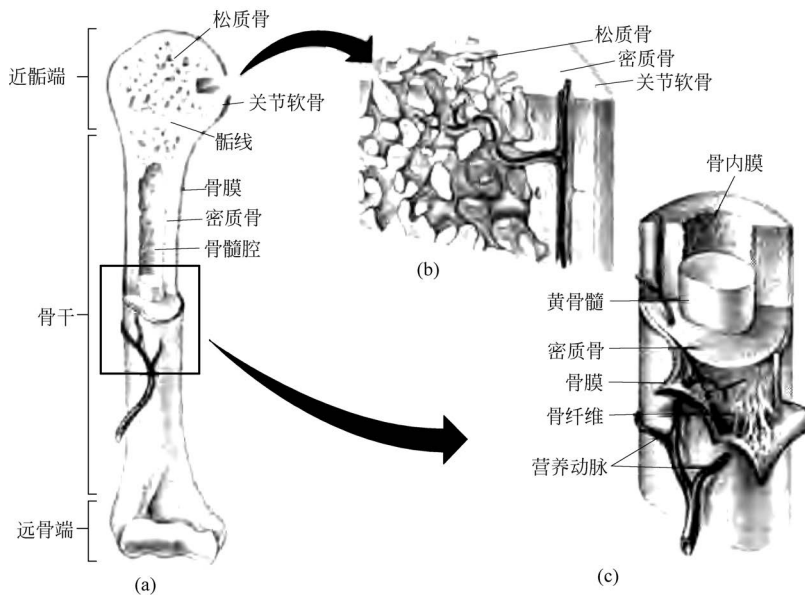


图 1-2 人体长骨结构示意图

(a) 近骺端正面解剖图; (b) 骨骺中松质骨和致密骨的三维放大图; (c) 骨干的横截面放大图

复合材料不同于合金,存在以下不同:

(1) 复合材料可具有金属特性也可具有非金属特性,而合金则以金属键为主,仅具有金属特性;

(2) 复合材料各组分之间形成明显的界面,保持各自的特性,并可在界面处发生反应形成过渡层,而合金的组元之间发生物理、化学或两者兼有的反应,是以固溶体和化合物的形式存在;

(3) 合金的热膨胀系数大,而复合材料的膨胀系数可以很小或为零,甚至负数;

(4) 从更高的层次看,合金是固溶体与化合物复合而成的复合材料。

复合材料也不同于化合物。化合物是组分间交换电子,发生化学反应的产物,结构已不同于任何组分,是单相结构体,而复合材料是多相,保持各组分的结构,当然在组分的界面可能会有反应层。

### 1.3 复合材料的组成与命名

复合材料是由不同组分结合而成的多相材料,各组分在复合材料中的存在形式通常有两种:一种是连续分布的相,常称为基体相;另一种为不连续分布的分散相。与连续相比,分散相具有某些独特的性能,会使复合材料性能显著增强,常称为增强相或增强体。复合材料的命名一般根据增强体和基体的名称来命名,通常有以下三种形式。

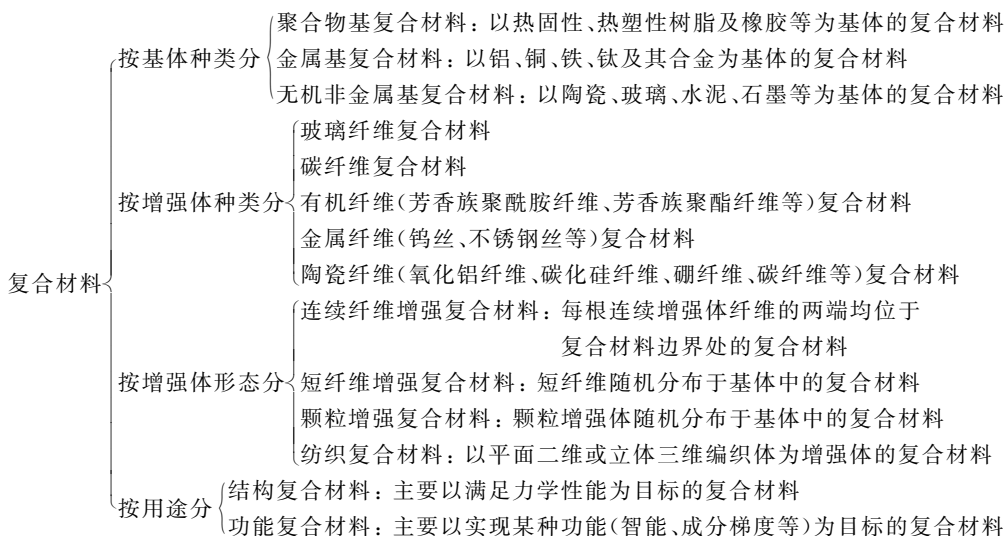
(1) 以增强体名称命名,强调增强体,如碳纤维增强复合材料、陶瓷颗粒增强复合材料、晶须增强复合材料等。

(2) 以基体名称命名,强调基体,如金属基复合材料、陶瓷基复合材料、聚合物基复合材料等。

(3) 以增强体和基体共同命名,两者并重,通常用于表示某一具体的复合材料,如玻璃纤维增强环氧树脂基复合材料,陶瓷颗粒  $\text{TiB}_2$  增强铝基复合材料、复相颗粒 ( $\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{TiB}_2$ ) 增强铝基复合材料等。书写格式一般为增强体在前,基体在后,两者间由“/”分开,如  $(\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{TiB}_2)/\text{Al}$ 。有时也用下标 p、w、f 分别表示增强体为颗粒、晶须、纤维的形态,如  $\text{TiB}_{2p}/\text{Al}$ 。国际上的表示符号则由其英文首字母表示,如金属基复合材料(metal matrix composites, MMCs)、聚合物基复合材料(polymer matrix composites, PMCs)、陶瓷基复合材料(ceramic matrix composites, CMCs)。

### 1.4 复合材料的分类

复合材料的分类方法有多种,通常是按基体、增强体或用途的不同进行分类。



## 1.5 复合材料的发展史

复合材料的发展史与材料的发展史相互交融、密不可分。如远古时代的篱笆墙,现在非洲原始部落仍在沿用(图 1-3)。我国的漆器、城墙砖的黏结材料等均是复合材料,特别值得一提的是春秋时期(距今约 2500 年)越王勾践的宝剑(图 1-4),宝剑的青铜合金是由铜、锡以及少量的铝、铁、镍、硫等按照严格的配比组成的。剑脊含铜较多,能使剑韧性较好,不易折断。而刃部含锡高,硬度大,使剑非常锋利。花纹处含硫高,硫化铜可以防止锈蚀,以保持花纹的艳丽。虽然是同一把剑,不同部位却有着不同金属配比的铸造工艺,这种工艺称为复合金属工艺——功能梯度。复合金属工艺在世界上很多国家直到近代才开始出现,而中国早在两千多年前的春秋时期就已经掌握了这项技术。此外,采用两次铸造技术在其刃部复合一层含锡量较高的青铜,并在锡青铜的表面涂覆一层硫化铜(含铬和镍)制成花纹,使其内柔外刚,刚柔相济,可看成最早的包层金属复合材料。1965 年,其在湖北江陵楚墓出土时仍锋利无比,寒光逼人,能轻轻划破 20 页的宣纸,着实令世人叹为观止。

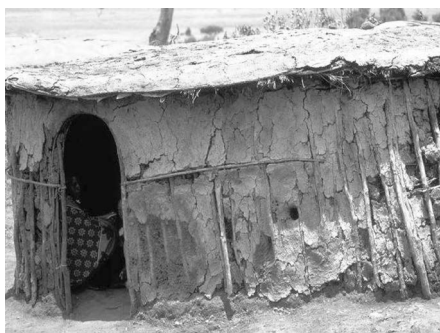


图 1-3 非洲原始部落的篱笆墙

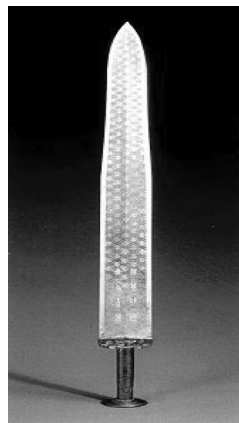


图 1-4 越王勾践的宝剑

近代的复合材料是以 1942 年制出的玻璃纤维增强塑料为起点的,随后相继开发了硼纤维、碳纤维、氧化铝纤维,同时开始对金属基复合材料展开研究。纵观复合材料的发展过程,可以将其分为四个阶段。

第一阶段:1940—1960 年,主要以玻璃纤维增强塑料复合材料为标志。

第二阶段:1960—1980 年,主要以碳纤维、Kevlar 纤维增强环氧树脂复合材料为标志,并被用于飞机、火箭的主要承力件上。

第三阶段:1980—1990 年,主要以纤维增强铝基复合材料为标志。我国以上海交通大学、东南大学等为主导研究了氧化铝纤维增强铝基复合材料,东南大学吴申庆教授将其应用于铝活塞,显著提高了活塞火力岸的耐热性能和耐磨性能,成倍延长了活塞的使用寿命,并

在德国马勒公司得到推广应用。

第四阶段：1990 年至今，以多功能复合材料为主，如智能复合材料、功能梯度复合材料等。

以上四个阶段的发展模式如图 1-5 所示。

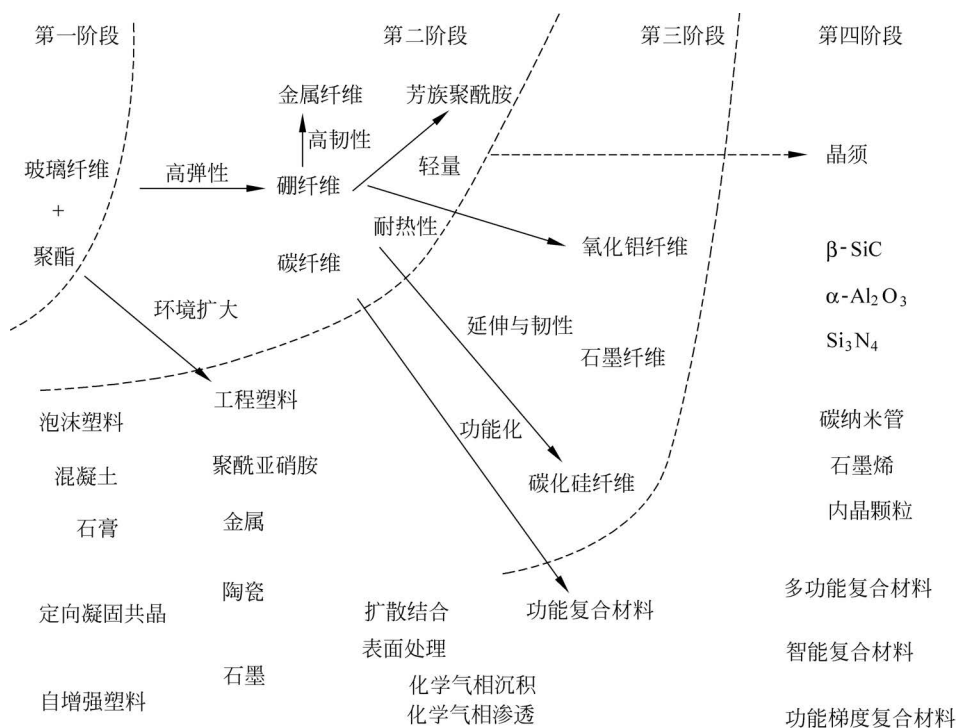


图 1-5 复合材料四个阶段的发展模式

## 1.6 复合材料的应用

随着科技的日新月异，复合材料的制备方法不断创新，各种新型复合材料也随之层出不穷，复合材料的应用更是无处不在，不仅在导弹、火箭、卫星、飞船等高科技工业中，而且在航空、汽车、电子、船舶、建筑、桥梁、机械、医疗、体育等各领域均有广泛应用。图 1-6 为复合材料的应用举例。其中美国的隐身艇是使用碳纤维复合材料一次成型制造的，在整体制造成型过程中不用焊接，更无需铆接。

ZPM 公司制造的水上机器人(图 1-7)，是主要基于 Arovex<sup>TM</sup> 型碳纳米管增强碳纤维预浸料制成的一款轻型复合材料船只，可用于近海环境实时监测、资源探测、海洋灾害预警和防治等多种用途。空客 A350 上使用复合材料的比例已达 52%(图 1-8)。最新资料表明，美国波音公司将使客机使用复合材料的比例提高到 80%，复合材料可以像布料一样进行裁剪组装(图 1-9)，复合材料在航空领域的应用前景十分广阔！

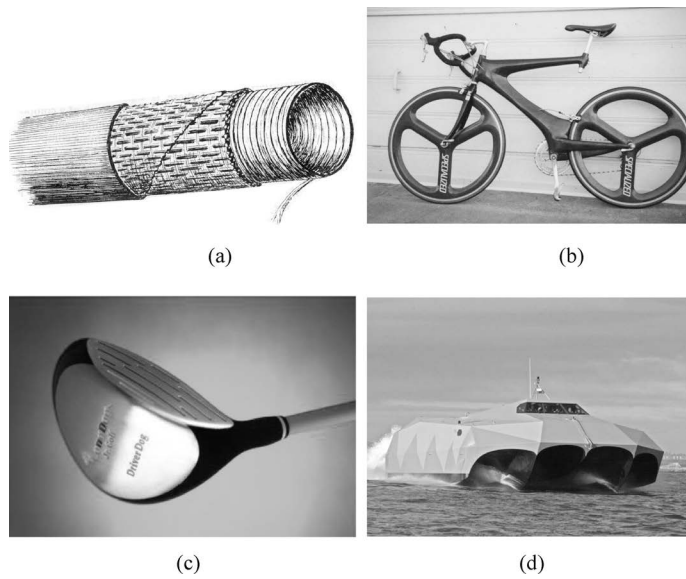


图 1-6 复合材料应用举例

(a) 碳纤维撑杆; (b) 碳纤维自行车; (c) 碳纤维高尔夫击球头; (d) 碳纤维隐身艇



图 1-7 水上机器人

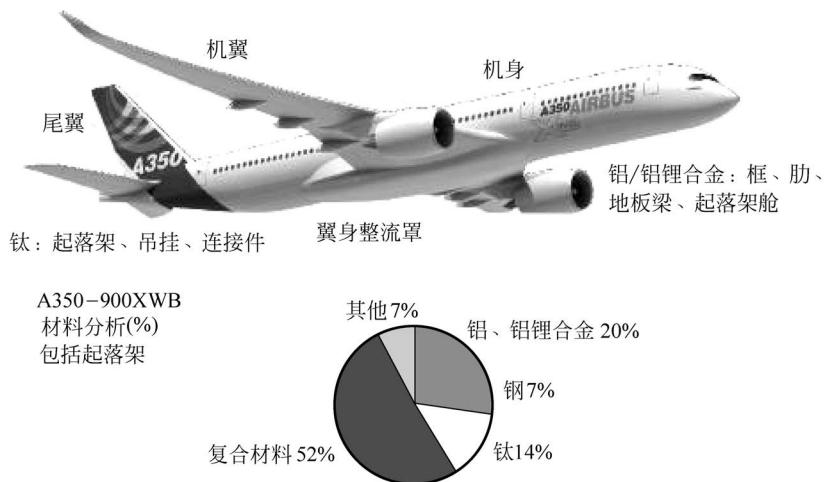


图 1-8 A350 飞机的材料比例

江苏恒神股份有限公司(江苏镇江丹阳航空产业园)生产的航空复合材料、碳纤维 T800 等,年产量达千吨级(图 1-10)。该公司的其他复合材料、预浸料,已经应用于国产大飞机 C919 及 CRJ929。T800 可广泛应用于航空、航天、高铁、赛车、海洋工程等广泛的领域。尤其是作战飞机,高强低密度的航空复合材料的运用,意味着具有更大的载弹量和航程。美国五代机的航空复合材料的运用比例已达空重的 20% 以上,我国的 J20 仅有 8% 左右。此外 T1000、T1200 等也将走出实验室,进入应用行列。



图 1-9 裁剪中的航空复合材料



图 1-10 碳纤维 T800 生产线

## 1.7 复合材料的发展方向

### 1. 功能复合材料

过去的复合材料主要集中在结构应用,目前,充分利用复合材料设计自由度大的特点,已拓展到功能复合材料领域,具体如下。

(1) 电功能: 导电、超导、绝缘、吸波(电磁波)、半导体、电屏蔽或透过电磁波、压电与电致伸缩等;

(2) 磁功能: 永磁、软磁、磁屏蔽和磁致伸缩等;

(3) 光功能: 透光、选择滤光、光致变色、光致发光、抗激光、X 射线屏蔽和透 X 射线等;

(4) 声功能: 吸声、声呐、抗声呐等;

(5) 热功能: 导热、绝热与隔热、耐烧蚀、阻燃、热辐射等;

(6) 机械功能: 阻尼减振、自润滑、耐磨、密封、防弹装甲等;

(7) 化学功能: 选样吸附和分离、抗腐蚀等。

功能复合材料的研究成果与应用已与结构复合材料并驾齐驱,同放异彩!

### 2. 多功能复合材料

充分运用复合材料的多相性,发展多功能复合材料,甚至功能与结构复合的新型复合材料,如隐身飞机的蒙皮采用了吸收电磁波的功能复合材料,而其本身又是高性能的结构复合材料。多功能复合是复合材料发展的方向之一。

### 3. 机敏复合材料

机敏复合材料是指具有传感功能的材料与具有执行功能的材料通过某种基体复合在一起的功能复合材料。当连接外部信息处理系统时,可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,从而构成机敏复合材料系统。机敏复合材料可实现自诊断、自适应和自修复,广泛应用于航空、航天、建筑、交通、水利、卫生、海洋等领域。

#### 4. 智能复合材料

智能复合材料是在机敏复合材料的基础上增加了人工智能系统,对传感信息进行分析、决策,并指挥执行材料做出相应的优化动作。显然,智能材料对传感材料和执行材料的灵敏度、精确度和响应速度均提出了更高的要求,智能复合材料是功能复合材料发展的最高境界。

#### 5. 纳米复合材料

纳米复合材料是复合材料的研究热点之一,包括有机-无机纳米复合材料和无机-无机纳米复合材料两大类。有机-无机纳米复合材料又分为三种:①共价键型,采用凝胶溶胶法制备,无机组分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,有机组分以高分子单体引入网络,原位聚合形成;②配位键型,将功能无机盐溶于带配合基团的有机单体中,使之形成配位键,然后进行聚合形成纳米复合材料;③离子型,通过对无机层状物插层制得,层状硅酸盐的片层之间表面带负电,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,从而形成纳米复合材料。无机-无机纳米复合材料一般采用原位反应法制得,如通过原位反应在陶瓷基或金属基体中反应产生无机纳米颗粒,制备无机-无机纳米复合材料。

#### 6. 仿生复合材料

依靠大自然的进化,万事万物基本是复合结构的物质,且结构非常合理,可以认为是最佳选择,这也是复合材料研究的重要参考对象。如图 1-1(a)中的贝壳,是由无机成分与有机质成分呈层状交替叠层而成,具有很高的强度和韧性。竹子的结构也是一种典型的复合结构,表层为箨青,纤维外密内疏,并呈正反螺旋分布。

#### 7. 分级结构复合材料

分级结构(hierarchical structure)尚无统一的确切定义,一般指不同尺度或不同形态的多相物质相对有序排列所形成的结构(图 1-11)。该结构常见于大自然中,如蜘蛛网(图 1-12)、竹子、树木等,目前分级结构已被用于制备生物材料、高分子材料和陶瓷材料。分级结构复合材料本质上也是一种仿生复合材料。

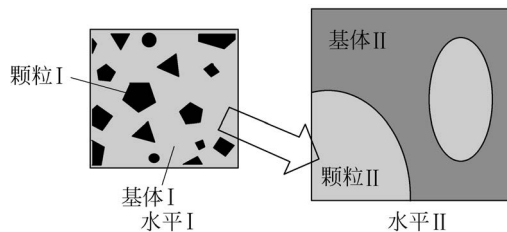


图 1-11 分级结构示意图

如何组建分级结构,形成新型结构复合材料是复合材料研究的最新方向。

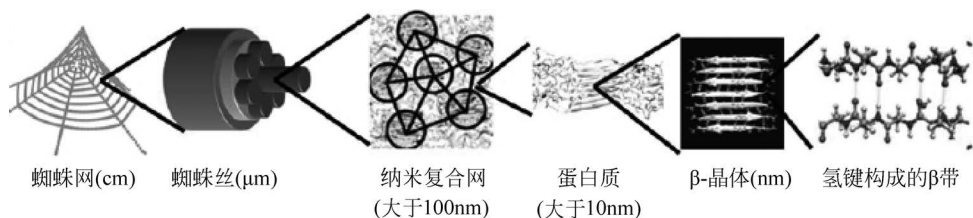


图 1-12 蜘蛛网的分级结构示意图

## 8. 遗态复合材料

遗态复合材料是利用大自然的生物、植物自身独特的结构和形态,通过结构和形态的遗传、化学组分的变异处理,制备保持自然界生物精细形貌和结构的新型复合材料。不同于仿生复合材料和分级结构复合材料,遗态复合材料是沿用生物、植物自然界进化的结构构建复合材料,即保留了原始结构。而分级结构复合材料是仿照大自然中具有的不同尺度的独特结构而制备的复合材料,结构与大自然中的分级结构相似。

## 1.8 复合材料研究存在的问题

### 1. 界面结构研究

界面是影响复合材料性能的最重要问题,因此,对界面组织结构的研究成了复合材料研究的重要组成部分,还应在以下几方面展开研究:界面结构表征方法的完善,界面改性、界面应力研究,功能复合材料中的界面功能传递行为研究等。

### 2. 可靠性研究

可靠性问题是制约复合材料发展的关键问题。发展一种新型复合材料有时不是短时间内可实现的,比如美国波音公司的客机舵杆使用的是 SiC 增强的铝基复合材料,在使用多年后出现增强体与基体界面分离的现象,这将给飞机安全带来重大的隐患。2012年,伦敦夏季奥运会撑竿跳高选手使用的复合材料撑竿发生了断裂(图 1-13),严重威胁到了运动员的生命安全。因此,复合材料作为结构材料中的重要一支,其可靠性需要深入研究,长时间跟踪观察,只有通过不断改进方案、优化设计,进一步完善界面结构,方能开发出安全可靠的复合材料。



图 1-13 断裂的撑竿

### 3. 复合材料的设计与制备方法研究

随着科技的进步,尤其是计算机技术的发展,新的设计、优化方法不断出现与完善,如虚拟设计、计算机模拟等,更为复杂的复合材料可通过虚拟设计和计算机模拟来实现和完成。

#### 4. 复合材料的综合处理与再生研究

复合材料的综合处理与再生是复合材料能否持续发展的重要一环,废弃复合材料如何才能像合金那样回炉重熔是摆在复合材料工作者面前的重要课题,是一项十分艰巨的任务。

当前我国处在重要的发展机遇期,各行各业都在迅速发展,复合材料也不例外,尽管存在诸多困难,但已取得了不小进展。

我国自主制备的阻燃玻璃纤维/环氧、玻璃纤维/酚醛复合材料,已成功应用于运-20飞机(图 1-14)的厨舱隔板、地板等部位。此外,研究人员还创新性地通过分子结构设计、合成和配方组合优化等技术手段,发明了一种兼具绿色阻燃、低烟低毒和低热释放功能的新型预浸料复合材料,其综合性能达到了空客、波音公司选用的顶尖舱内复合材料水平,已成功应用于运-20飞机的舱内壁板和天花板等部位。我国首款自主研发的全复合材料轻型公务机也已下线(图 1-15),机体全部采用了碳纤维复合材料,显著改善了性能指标。



图 1-14 运-20 飞机



图 1-15 我国首架全复合材料轻型公务机

## 1.9 复合材料的发展前景

我国专家陈祥宝发明新型潜伏性固化剂,室温下跟环氧树脂反应非常缓慢,但在  $60\sim 80^{\circ}\text{C}$  时能迅速与环氧树脂发生化学反应,再通过控制固化剂在环氧树脂中的溶解性和形态,将固化剂制成在室温状态下不溶于环氧树脂的颗粒,这样使固化剂与树脂反应的接触面较小,但温升至  $60^{\circ}\text{C}$  时,固化剂颗粒熔化,扩大了反应面积,使复合材料迅速固化。低温固化高性能复合材料,解决了复合材料成本过高的问题,而且还具有与中温、高温固化复合材料一样高的性能。

中国科学院王奇等创造性地采用低温等离子体技术成功制备出分散性良好的石墨烯铂纳米复合材料。相关成果已发表在《应用物理快报》上。石墨烯铂纳米复合材料可以提高燃料电池的反应效率,在航天、航空、能源、环境等领域有着极为广阔的应用前景。然而传统化学手段制备的石墨烯贵金属复合材料需要用化学试剂来还原制备贵金属单质,比如铂、金等。并且使用表面活性剂提高纳米金属颗粒的分散性,会影响材料本身的性质,且制备过程冗长、带来环境污染问题。在一个自制的电感耦合等离子体放电装置里,预先放置氧化石墨烯和氯铂酸的混合物,然后通入氩气等离子体直接作用在混合物上,氧化石墨烯被迅速转变为石墨烯,同时氯铂酸被还原为铂单质,一步便制得石墨烯-铂纳米复合物,这种方法快速、便捷、环境友好,避免了使用化学还原剂,为制备石墨烯贵金属颗粒开辟了新的思路和方法。同