



固体浮力材料研究前沿

应黎坪¹, 廖斌^{2,3}, 樊振宇^{1,3}, 高阳¹, 张敬杰^{2,3*}, 魏宇杰^{1,3,4*}

1. 中国科学院力学研究所, 非线性力学国家重点实验室, 北京 100190;
2. 中国科学院理化技术研究所, 光化学转换与功能材料重点实验室, 北京 100190;
3. 中国科学院大学未来技术学院, 北京 100049;
4. 中国科学院大学工程科学学院, 北京 100049

*联系人, 张敬杰, E-mail: jjzhang@mail.ipc.ac.cn; 魏宇杰, E-mail: yujie_wei@lm.imech.ac.cn

收稿日期: 2023-05-31; 接受日期: 2023-08-08; 网络出版日期: 2024-03-22

国家自然科学基金委基础科学中心项目“非线性力学的多尺度问题研究”(编号: 11988102)和中国科学院青年创新促进会(编号: 2023033)资助项目

摘要 固体浮力材料是深海开发中普遍应用的一种功能材料, 利用其密度小于海水的特点, 实现往返式深潜器的无动力上浮和海底生产系统的浮力补偿与保温. 随着海洋资源开发及科考向深海的挺进, 装备作业模式向长时间坐底、连续往返方向发展, 因此对固体浮力材料提出了更为苛刻的要求. 低密度、抗高静水压的能力以及长时间深水服役环境下的可靠性是固体浮力材料的核心目标. 文章以这三方面要素为牵引, 分类阐述了两相、三相和混杂强化浮力材料的微结构与性能之间的关系. 同时结合深远海探测装备长期服役的需求, 从物理老化、吸水和降解等方面着重论述了浮力材料在不同环境中的耐久性研究. 最后文章就浮力材料和构件设计中的问题和挑战以及固体浮力材料技术的未来发展提供了建议和讨论.

关键词 浮力材料, 复合泡沫, 静水压, 低密度, 深海开发

PACS: 81.05.Qk, 81.40.-z, 81.40.Np

1 引言

21世纪是蓝色海洋的世纪, 海洋的探索 and 开发在全球各国的政治和经济中占有很高的地位. 其中深海因其丰富的生物、矿产、石油、天然气和可燃冰等资源已成为科学探索的热点领域. 在过去的几十年里, 对深海区域的探索已使人们对板块构造、生命起源、海洋资源与环境等有了更深入的认识^[1]. 然而, 深水压力是人们探索地球上深海的首道障碍. 水深每增加10 m,

压强就增加一个大气压. 深海(>6 km)这种超600 atm的高强压力的严酷环境阻碍了人类探索的步伐, 以至于很长一段时期内, 与航空航天科技的迅猛发展相比, 海洋研究的进展是非常缓慢的^[2]. 进入新世纪以来, 尤其是“十三五”以来, 在前期基础上, 我国初步形成了以“奋斗者”号深海载人潜水器、“海斗”号全海深自主遥控水下机器人为突出代表的不同类型覆盖全海深的谱系化海洋观测探测装备, 为认知海洋提供了重要技术支持与装备平台^[3]. 然而, 在海洋领域, 依然只是实现

引用格式: 应黎坪, 廖斌, 樊振宇, 等. 固体浮力材料研究前沿. 中国科学: 物理学 力学 天文学, 2024, 54: 244601

Ying L P, Liao B, Fan Z Y, et al. Research frontier on solid buoyancy materials (in Chinese). Sci Sin-Phys Mech Astron, 2024, 54: 244601, doi: 10.1360/SSPMA-2023-0192

“能够到达”的上天、入地、下海、登极的“下海”层面, 没达到“深度认知”的深海、深地、深空、深蓝的“深海”层面^[4].

探索和开发海洋的关键是发展海洋工程装备, 而关键技术的发展和掌握则是海洋工程装备前进道路上的重中之重. 根据“十四五”规划, 我国将围绕海洋工程、海洋资源、海洋环境等领域突破一批关键核心技术, 加快建设海洋强国. 海洋观测探测装备和技术的一个重要发展趋势是大深度、长周期、全海域、多功能^[3]. 随着海洋装备谱系化和作业模式升级, 海洋环境下关键材料的布局、研发和生产直接关乎未来海洋核心装备的有无和自主可控水平^[3].

固体浮力材料是深海装备的关键材料之一, 用于往返式深潜器的无动力上浮和海底生产系统的浮力补偿与保温, 它是一种低密度、高强度的复合泡沫材料, 具有抗静水压、耐海水腐蚀、低吸水率等特性^[5,6]. 一般在深海载人潜水器结构中, 固体浮力材料质量占潜水器总质量的三分之一左右^[7], 其所布置的位置几乎遍及潜水器的全身, 不仅用于提供浮力, 还用作结构材料, 如图1所示.

随着海洋资源开发及科考向深海的挺进, 装备作业模式向长时间坐底、连续往返方向发展, 因此对固

体浮力材料提出了更为苛刻的要求. 低密度、抗高静水压的能力以及长时间深水服役环境下的可靠性是固体浮力材料的核心目标^[8]. 在高压水环境下服役的安全性是制约浮力材料应用效果的重要因素, 国内外已发生多起浮力材料开裂、吸水等情况, 导致深海装备的服役安全风险增大, 甚至断裂脱落而降低上浮能力. 面向海洋国家重大战略对深远海探测装备长期服役和谱系化的需求, 需研制低密度、高强度和长期服役高可靠性的浮力材料, 并能预测这些大型结构潜在危险, 防止结构的灾变, 保证其在服役期间的安全性.

2 固体浮力材料发展现状

固体浮力材料在海洋作业系统中起到极为关键的作用, 国外自20世纪60年代开始开展浮力材料研究, 目前, 美、日、俄等国已实现规模化、系列化生产固体浮力材料^[9], 并已在商业及军事领域得到了广泛应用, 如海底埋缆机、声学多普勒流速剖面仪平台、零浮力拖体、无人遥控潜水器、载人潜水器等^[10]. 2022年, 全球固体浮力材料市场规模为6.67亿美元, 预计到2028年, 市场规模将达到7.735亿美元, 平均年增长率为3.1%, 其市场份额主要集中在国外的商业化公司里, 主要有Trelleborg (瑞典)、Alseamar (法国)、Ron Allum Deepsea Services (澳大利亚)、Matrix (美国)、Engineered Syntactic Systems (美国)、Diab Group (瑞典)、Gurit (瑞士)、Floatex (意大利)等.

在这个领域中, 全海深载人潜水器服役用的固体浮力材料代表了几乎所有关键技术的制高点, 2012年詹姆斯·卡梅隆乘Deepsea Challenge号深潜器在马里亚纳海沟挑战者深渊下潜至10898.4 m, 并维持了3 h后返回海面, Ron Allum Deepsea Systems公司专门为此研发了新一代固体浮力材料. 2019年, 美国的TRI-TON 36000/2号双人作业型载人潜水器10个月内在五大洋最深处完成了39次潜水, Trelleborg公司为其研发了密度为 0.66 g/cm^3 的TG11500型全海深固体浮力材料, 并实现了可反复深潜的需求. 同时, 还有其他先进的全海深浮力材料, 例如: (1) Trelleborg: DS-39, 密度为 0.609 g/cm^3 , 抗静水压力强度为 137.8 MPa ; (2) Alseamar: LD10000, 密度为 0.715 g/cm^3 , 抗静水压力强度 $>145.0 \text{ MPa}$; LD12000, 密度为 0.74 g/cm^3 , 抗静水压力强度 $>185.6 \text{ MPa}$; (3) Engineered Syntactic System: HZ-

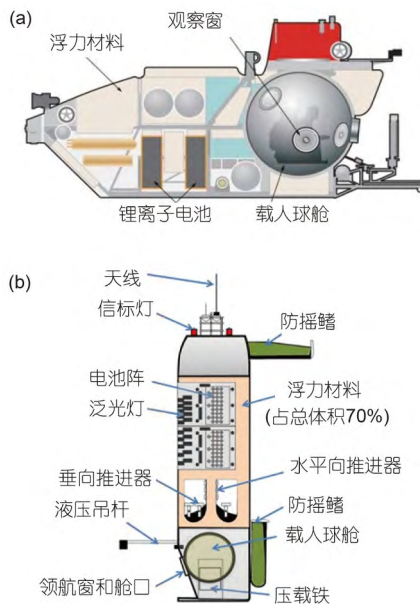


图1 (网络版彩图)大深度载人潜水器结构. (a)“阿尔文”号, (b)“深海挑战者”号

Figure 1 (Color online) Structures of deep-sea manned submersibles. (a) Alvin; (b) Deepsea Challenger.

43, 密度为 $(0.69 \pm 0.03) \text{ g/cm}^3$, 抗静水压力强度为165.0 MPa; HZ-45, 密度为 $(0.72 \pm 0.03) \text{ g/cm}^3$, 抗静水压力强度为165.0 MPa; (4) Ron Allum Deepsea Services: DR11, 密度为 $(0.69 \pm 0.01) \text{ g/cm}^3$, 抗静水压力强度为152.0 MPa.

然而, 这些高端关键技术基本上需要靠自力更生、自主创新. 相对于国外深潜技术发达的国家而言, 我国深海用固体浮力材料的起步较晚. 我国固体浮力材料的研制开始于20世纪80年代, 1984年, 哈尔滨船舶工程学院制备出了我国第一代固体浮力材料^[11], 其主要由空心玻璃微珠和环氧树脂制成, 密度为 0.55 g/cm^3 , 抗压强度为28.9 MPa, 然而, 由于当时高强中空玻璃微珠制备较困难, 价格昂贵, 因此未能实现工业化生产.

近年, 国内多家单位开展了跟踪式浮力材料研发, 并已在多种海洋装备上应用. 国内能够批量生产系列化的浮力材料的单位主要有: 中国科学院理化技术研究所(理化所)、青岛海洋化工研究院、湖北海山科技有限公司、山东中洋新材复合材料有限公司和台州中浮新材料科技股份有限公司等. 青岛海洋化工研究院目前已形成适用于零至万米全海深产品系列, 主要在水下机器人、无人(载人)深潜器、海底空间站、石油开采系统等众多领域应用, 例如成功应用于“问海1号”“北极ARV”“深潜II”水下机器人等多个深潜科管用下潜器^[12,13]. 中国船舶集团湖北海山科技有限公司制定了固体浮力材料企业标准和工艺规范以及固体浮力材料国家船舶行业标准, 其生产的系列化浮力材料广泛应用于水下机器人、自主潜航器、潜标、深海地震仪以及各类水下平台. 另外, 中国船舶重工集团第七二五研究所制备的全海深浮力材料耐静水压强度不低于150 MPa, 吸水率不高于0.2%, 有望满足全海深设备的安全使用^[14].

而对于载人潜水器服役用的全海深浮力材料, 由于需要高可靠性, 目前国内可生产并已实际应用的单位只有理化所, 其研发的具有高安全系数的全海深浮力标准块已成功应用于中国万米载人潜水器“奋斗者”号, 万米级浮力材料标准块密度分别为 0.63 和 0.68 g/cm^3 , 其中, 密度为 0.63 g/cm^3 的样块安全系数达到1.4, 密度为 0.68 g/cm^3 的样块在155 MPa压力下24 h的吸水率为0.6%^[10]. 同时理化所研制的浮力材料已经应用于国内“深海勇士”号、“海斗一号”、“悟空”

号、“思源”号、“沧海”号、“凌云”号、“曼塔”号和“开拓者”号等有人和无人潜水器, 实现了不同服役深度浮力材料谱系化研制与生产, 保障了国内潜水器的安全运行.

从图2中可以看出, 我国已基本实现了覆盖全海深应用的浮力材料的自主可控保障, 其中理化所在国内处于领先地位, 尤其是其研发的全海深固体浮力材料达到了国际先进水平. 然而, 与国际先进产品性能相比, 国内生产的固体浮力材料总体水平上仍然有较大差距, 在同等服役深度下, 材料密度普遍偏大. 此外, 与国际主流公司已形成系列标准并提供不同深海环境下海洋装备浮力材料完整的解决方案相比, 我国在这一方面差距还很大. 究其原因, 虽然我国实现了从依赖进口到部分型号国产化, 但针对这些自主可控的材料体系深海环境下的力学行为研究明显不足^[15], 制约了谱系化浮力材料向更高水平迈进.

3 固体浮力材料微结构与性能研究

固体浮力材料主要包括满足海洋应用要求的单相、两相和三相复合泡沫材料(Syntactic Foam, SF)^[16,17]. 在深海中, 固体浮力材料应具备的性能包括: 低密度($<1000 \text{ kg/m}^3$)、高强度(抗压强度1–150 MPa)、低吸水性($<3\%$)、耐腐蚀性等. 单相浮力材料主要是由化学发泡法制取, 此方法制得的浮力材料虽然拥有低密度($<0.2 \text{ g/cm}^3$), 但由于抗压强度低($<10 \text{ MPa}$)而受到限

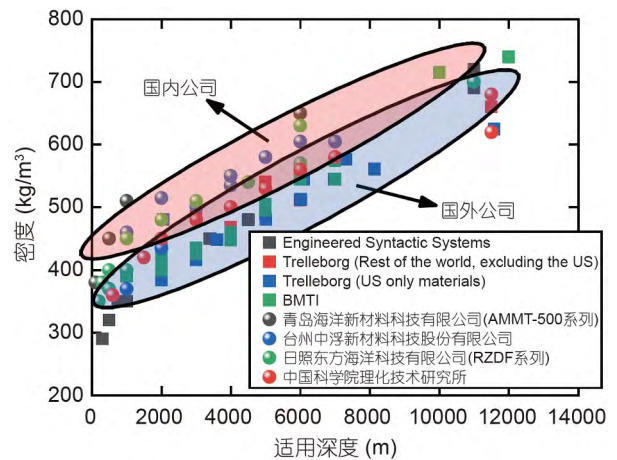


图2 (网络版彩图)国内外浮力材料性能比较
Figure 2 (Color online) Comparison of buoyancy material performance between China and other countries.

制^[18], 因此单相浮力材料很难应用于深海设备. 两相浮力材料主要是以空心玻璃微珠(Hollow Glass Microsphere, HGMS)为填料的聚合物基复合材料^[19,20], 此外由于空心聚合物微珠(Hollow Polymer Microspheres, HPMS)制备方便、价格便宜、密度较低, 也可作为理想填料. 三相浮力材料由空心玻璃微珠和聚合物基体组成, 其中还含有气态空隙或其他空心球体^[21-23]. 目前对于固体浮力材料, 被广泛应用的是两相和三相浮力材料(图3).

浮力材料的抗水压强度(与水深有关)和密度的综合匹配是其核心的性能指标. 将材料力学性能理解为密度的函数, 可以在保证材料力学性能的前提下, 最大限度地降低材料的密度. 以密度为变量, 两相和三相的聚合物基复合泡沫材料的压缩强度的变化如图4所示. 材料的结构决定了材料的性能, 同样浮力材料的结构也决定了浮力材料的性能, 下文将主要从材料的微结构与性能之间的关系对图4做详细讨论.

3.1 两相浮力材料的研究

1964年, 由美国海军资助、伍兹霍尔海洋研究所(WHOI)制造的Alvin号开创了以空心玻璃微珠填充环氧树脂的两相复合泡沫浮力材料(Epoxy-based Syntactic Foams, ESF)作为浮力材料的深海载人潜水器的设

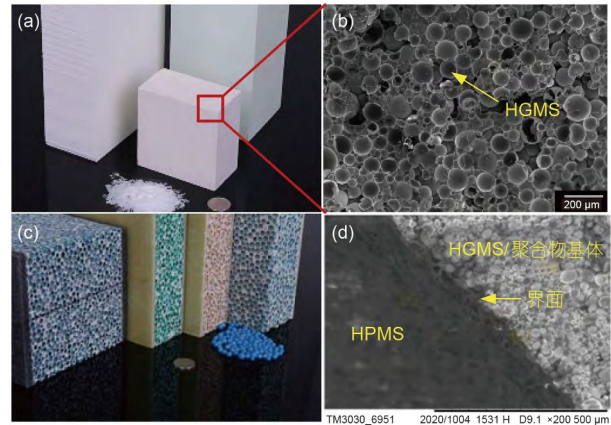


图3 (网络版彩图)两相浮力材料和三相浮力材料. 两相浮力材料(a)及其SEM图像(b); 三相浮力材料(c)及其SEM图像(d). 图片修改自文献[16]

Figure 3 (Color online) Two-phase and three-phase buoyancy materials. (a) Two-phase ESF; (b) SEM of two-phase ESF; (c) three-phase ESF; (d) SEM of three-phase ESF. The figure is modified from ref. [16].

计方法. 采用ESF作为浮力材料, 使潜水器的重量大大减轻, 体积更小, 外部流线型也更好, 截至目前, 几乎所有深潜器服役用的浮力材料都采用ESF材料, 例如, 美国的SEACLIFF (6000 m)、ALVIN (6500 m)、TRITON 36000/2 (11000 m), 俄罗斯的MIR I (6000 m)、MIR II (6000 m), 法国的NAUTILE (6000 m), 日本的SHIN-

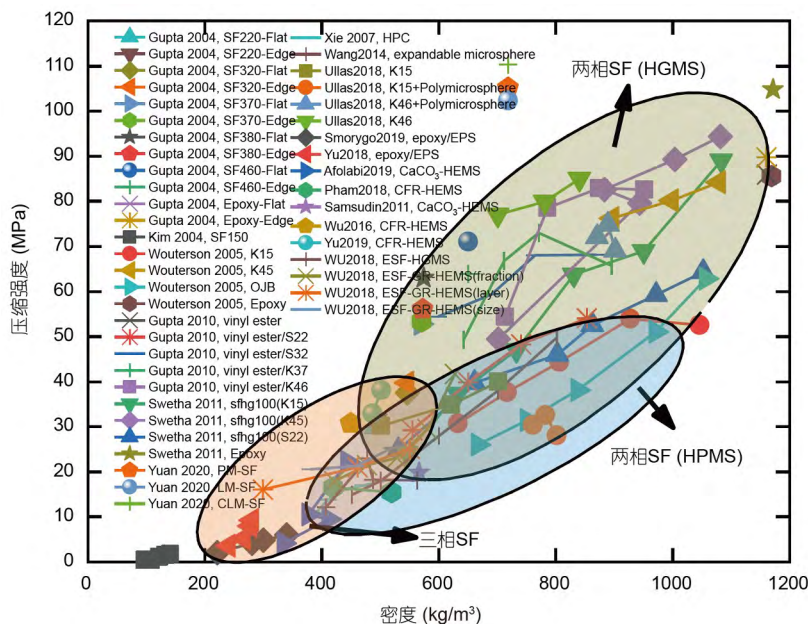


图4 (网络版彩图)聚合物基复合泡沫的抗压强度-密度关系图

Figure 4 (Color online) Relationship between compressive strength and density of polymer-based composite foam.

KAI6500 (6500 m), 中国的“蛟龙”号(7000 m)、“深海勇士”号和“奋斗者”号(11000 m)等.

(1) 浮力材料通常使用环氧树脂作为基体. 浮力材料的基体可以有陶瓷、聚合物或金属, 考虑浮力材料的使用环境, 通常选用热固性树脂作为基体^[24,25], 从表1可以看出, 由于环氧树脂(Epoxy resin, EP)有较高强度和刚度、热稳定性和环境稳定性、抗蠕变性以及较低的吸水率, 所以是浮力材料最广泛使用的聚合物基体之一^[26].

(2) 浮力材料通常使用高强空心玻璃微珠(Hollow Glass Microspheres, HGMS)作为填料. 作为一种超轻、纯白色的无机非金属材料, HGMS具有密度低、强度高、流动性好、隔热、耐腐蚀等优点, 已成为两相复合浮力材料的核心材料, 其主要成分是硼硅酸盐, 为一种微米级的球形粉体, 粒径一般在10–120 μm, 壁厚在0.5–2.0 μm, 真密度一般在0.1–0.5 g/cm³. HGMS的制备在国际上是一个技术难题, 仅被少数国家掌握, 国际上主要空心玻璃微珠的生产商包括3M, Trelleborg, AkzoNobel和Glaverbel等^[28]. 高性能产品对我国禁售, 目前大部分研究使用3M公司生产的HGMS, 3M公司的代表性样本如图5所示, HGMS大小基本在两个数量级内变化, 3M公司可以提供一系列不同强度的HGMS, 而且抗静水压强度高, 质量稳定. 在国内, 理化所王平等人^[10]通过自主研发的“软化学”法制备出了高性能HGMS, 其抗等静压强度高、粒度分布小、球形度好. 2006年12月, “软化学”法空心玻璃微珠制备技术成果通过专家鉴定达到世界先进水平, 并已打破了相关产品被国外垄断的被动局面, 提升了我国在该技术领域的地位. 部分型号空心玻璃微珠已实现技术转让落地, 包括中钢集团马鞍山矿山研究院和中科华星新材料有限公司等. 如图5所示, 理化所研制的TG系列的性能已和3M公司生产的高强系列性能基本相当, 从而实现了

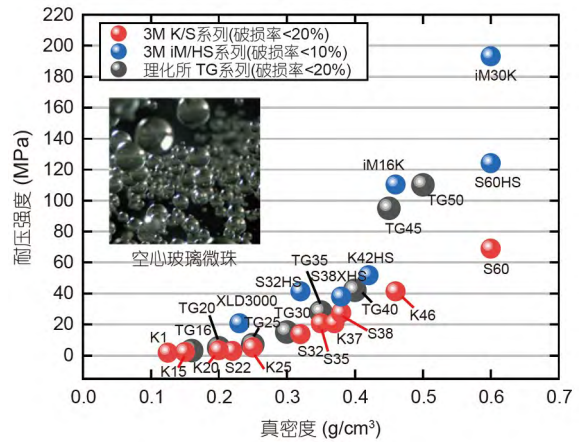


图5 (网络版彩图) 3M公司和理化所生产的空心玻璃微珠性能对比

Figure 5 (Color online) Performance comparison of HGMS produced by 3M Company and Technical Institute of Physics and Chemistry, CAS.

我国浮力材料研究的关键技术突破.

(3) 浮力材料的性能与其密度密切相关. 如图4所示, 浮力材料的抗压强度一般随着其密度的降低而减小, 而如何在满足抗压强度的同时尽可能地降低材料的密度仍是研制高性能浮力材料所需要解决的关键问题^[29].

(i) 浮力材料的强度随着HGMS含量的增加而减小. 为了使材料提供更大的净浮力, 大部分浮力材料通常会增加HGMS的含量来降低密度, 然而, 由于基体与HGMS的接触面增大, 会产生更多的缺陷, 导致材料的抗压强度降低. Zihlif等人^[30]研究发现随着HGMS体积分数的增加, ESF材料密度、弹性模量、压缩屈服应力和应变都减小. Swetha等人^[31]制备了ESF材料, 强度从105 MPa(纯树脂)线性降低到了25 MPa (60 vol%HGMS). 此外, Huang等人^[32]从细观力学着手, 通过建立ESF材料微观数值模型, 分析了不

表1 常用聚合物基体性能^[27]

Table 1 Performance of polymer matrices ^[27]

聚合物基体	密度 (g/cm ³)	抗拉强度 (MPa)	弯曲模量 (GPa)	断裂伸长率 (%)	吸水率 (% , 24 h)
不饱和聚酯	1.3–2.3	20–70	7–14	<3	0.02–1.5
酚醛树脂	1.7–2.0	50–125	8–23	<1	0.01–1.2
环氧树脂	1.1–1.4	35–140	14–30	<5	0.03–0.2
氨基树脂	1.5–2.0	35–75	7.5	<1	0.02–1.5
聚氨酯	1.0–1.1	70	4	3–6	0.02–1.5

同HGMS含量的环氧树脂基浮力材料的弹性行为. 梁希等人^[33]建立了HGMS填充的代表体元模型, 通过参数分析, 研究了HGMS体积分数、壁厚对材料屈服极限的影响.

(ii) 浮力材料的强度随着HGMS强度的增加而增加. HGMS的微结构决定了HGMS的强度, 从而在浮力材料强度方面发挥关键作用, 对于同种类型的HGMS而言, 那些含壳层较厚且直径较小的HGMS的浮力材料在压缩下可以承受更大的载荷. Wang等人^[34]分别在五个静压等级 P ($P = 10, 20, 30, 40, 50$ MPa)下处理HGMS后, 并漂浮筛选, 然后按70%的体积分数分别掺入到环氧树脂中, 制备不同等级的浮力材料, 结果表明, 随着HGMS强度的增加, 浮力材料的压缩强度从35.3 MPa提高到了49.8 MPa. Gupta等人^[35]通过选择五种尺寸相同但壁厚不同的HGMS, 并恒定HGMS体积分数制备了一系列不同密度的ESF材料, 结果表明HGMS壁厚对ESF材料的压缩性能和断裂特性等机械性能有极大影响. Ashrith等人^[36]研究了微珠壁厚对ESF材料钻孔的影响, 结果表明玻璃微珠壳层越厚, ESF材料的切削阻力越大. 此外, d'Almeida^[37]将HGMS壁厚、直径比和体积分数作为ESF材料强度的函数变量, 绘制在了图表上, 从而便于材料设计.

(iii) HGMS的选择对浮力材料杨氏模量起着重要作用. 浮力材料杨氏模量随壁厚HGMS的体积分数的增加而增大, 而随薄壁HGMS体积分数的增加而减小, HGMS材料与基质材料的模量之比定义了厚壁HGMS和薄壁HGMS之间的界限. 为了预测含HGMS的复合泡沫材料的杨氏模量, 许多学者进行了理论研究和数值分析. Porfiri等人^[38]建立了基于微分法的复合泡沫弹性预测模型, 通过实验和理论模型结果表明, 含极薄HGMS的复合泡沫的杨氏模量低于基体材料, 而含厚HGMS的复合泡沫的杨氏模量高于基体材料. Bardella等人^[39]建立了含50个HGMS随机分布的有限元模型, 并结合均质化方法推导了材料弹性模量与HGMS体积分数、各材料相属性的关系. Chen等人^[40]针对HGMS和环氧树脂组成的全海深浮力材料, 建立了体心立方晶胞细观力学模型, 并采用ANSYS有限元软件, 得到了HGMS厚度、体积分数、材料有效弹性模量和比重之间的关系, 为开发高性能全海深浮力材料提供了理论依据. Marur^[41]通过建立解析模型评价了单胞有限元法在估算复合泡沫材料有效弹性性能中的

适用性, 同时, 采用有限元方法研究了HGMS分布对弹性模量的影响, 表明杨氏模量对HGMS分布的依赖性较小. Yu等人^[42]开发了一种基于微结构的有限元仿真方法, 构建了由内聚单元模拟界面的三维立方晶胞模型, 获得的弹性模量与实验结果比较接近. Antunes等人^[43]建立了单个微珠填充的代表体模型, 通过参数灵敏度分析研究了基体和微珠的弹性模量、微珠壁厚和微珠体积分数对复合泡沫弹性模量的影响.

(iv) HGMS表面与基体之间的界面力学性能影响浮力材料性能. HGMS作为无机填料, 其表面极性与基体存在较大差别, 导致HGMS表面与基体之间的界面力学性能较差, 如图6(a)所示, HGMS表面与基体之间产生了间隙沟槽, 在载荷的作用下, 界面处易萌生微裂纹, 导致材料失效, 从而降低了浮力材料的压缩性能. 另外, 为了实现低密度, HGMS的填充率通常很高(在许多情况下体积比超过60%), 且尺寸相对较小(直径10–70 μm), 因此所制备的浮力材料中的界面量是巨大的, 从而导致界面状态对浮力材料力学性能影响较大^[44].

Zhang等人^[45]采用氨丙基三乙氧基硅烷偶联剂对HGMS的表面进行改性处理后, HGMS与环氧树脂之间形成了较为均匀的过渡层, 如图6(b)所示, 浮力材料压缩强度得到了明显提高, 当HGMS体积分数为60 vol%时, 压缩强度从62.7 MPa提高到77.3 MPa, 提高了23.33%. Yuan等人^[46]研究表明对HGMS的表面进行适当的改性, 增强微珠表面与基体树脂之间的界面黏合性, 可提高固体浮力材料的抗压强度、断裂韧性, 降低静水压力下的吸水率. 另外, Doddamani^[47]研究了粉煤灰微珠表面改性对环氧树脂复合泡沫的影响. 在弹性模量方面, 随着微珠体积分数的增加, 微珠表面未经处理的复合泡沫增加了0%–48%, 微珠表面处理

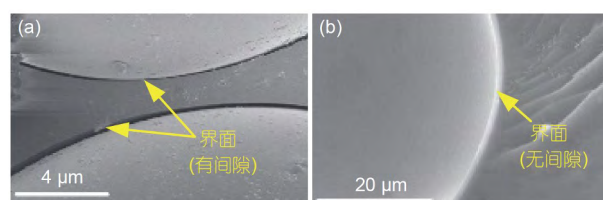


图6 (网络版彩图) HGMS与聚合物基体的界面图. 未添加(a)和添加(b)偶联剂. 图片修改自文献^[45]

Figure 6 (Color online) Interface of HGMS and polymer matrix. Without (a) and with (b) coupling agent. The figure is modified from ref. ^[45].

过的复合泡沫增加了3%–44%。而在强度方面，微珠表面未经改性处理和已改性处理的复合泡沫分别下降11%–28%和3%–8%。Nian等人^[48]分别使用扩展有限元方法建模和内聚区法建立轴对称计算模型，数值结果与实验数据吻合良好，参数研究表明，界面特性在复合泡沫的失效行为中起主要作用。

(4) 浮力材料的压缩应力-应变图的典型特征可分为三个部分^[49,50]：初始线弹性部分、应力保持几乎恒定的应力平台部分以及应力再次开始上升的致密化部分，如图7所示。

(i) 在线弹性部分，材料均匀变形，HGMS没有损伤，也没有裂缝产生。在弹性区域末端，应力达到峰值后有所下降，这是由于HGMS开始损伤破坏，并在整个后续压缩过程中持续发生。应力保持几乎恒定的区域称为应力平台，针对含有较高孔隙率的环氧树脂基浮力材料，可以持续高达50%–60%的应变。值得注意的是，应力在平台区域并不是真正恒定的，可能会显示出下降、上升或两者兼有，这些特性取决于HGMS和基体材料的相对刚度和强度、HGMS体积分数以及HGMS和基体材料之间的界面性能等。当大量HGMS被压碎并且材料充分致密时，应力再次开始增加。

(ii) 在浮力材料微结构与力学性能实验研究的推动下，许多学者从材料微结构出发，建立模型预测了浮力材料的非线性应力-应变响应。Lévesque等人^[51]构建了一个均质化理论模型来预测复合泡沫材料的力学行为，该模型理论预测结果与微结构的有限元模拟结果有良好的一致性。De Pascalis等人^[52]考虑到HGMS屈曲、基体相大变形和微观结构演化等多种效应，推导出了一个预测压力-相对体积变化的模型，该模型揭

示了宏观力学行为对复合泡沫材料微结构有强烈依赖性，包括HGMS的分布、体积分数和壳的刚度等。为了自下而上的解释、描述和预测在任意准静态加载和卸载条件下复合泡沫的应力-应变关系，Shrimali等人^[53]基于随机分布的球形HGMS和周期性晶胞RVE的有限元模拟结果的显式近似，构建了HGMS填充弹性基体的宏观非线性均质化描述模型，该模型能很好地预测HGMS填充的复合泡沫的加载-卸载滞回响应。

(5) HGMS的压碎或HGMS与基体材料之间的界面失效是含HGMS的环氧树脂基浮力材料主要的压缩失效机制。Wang等人^[34]研究表明，当HGMS强度较小时，材料的失效主要是由HGMS的破碎引起的，而当HGMS强度较大时，材料的失效主要是由环氧树脂基体界面剥离引起的。然而由于材料内部微结构的差异，在压缩荷载作用下会出现不同的失效模式，当固体浮力材料受到轴向压缩荷载时，Gupta等人^[54]观察到试样裂缝沿加载方向发展的劈裂脆性破坏；Gupta等人^[18]、Rizzi等人^[55]和Adrien等人^[56]观察到试样剪切带相对于加载方向呈45°倾角的准脆性破坏；DeRuntz和Hoffman^[57]观察到试样中垂直于加载方向的局部“薄弱层”的压碎。

(i) 在浮力材料中，HGMS壁屈曲之前可能已发生剪切破坏和破碎^[58–60]。一些学者借助计算机断层扫描和扫描电子显微镜，揭示了材料的损伤机理。Adrien等人^[56]和Lachambre等人^[61]利用X射线扫描断层方法对聚丙烯基泡沫材料和聚氨酯基泡沫材料在静水压力荷载下的压缩行为进行了研究，观察到了损伤演化的整个过程，并从抗压强度、破碎球体的比例和形貌以及损伤空间分布等方面分析了损伤机理。Huang等人^[62]通过有限元仿真和X射线显微断层扫描ESF材料在单轴压缩下的内部微观结构变化，发现微观尺度的压缩破坏过程包括HGMS的破碎和基体的塑性变形和断裂，这两种失效机制由局部应力状态和各组成相之间的应力传递决定，并控制材料应力-应变行为的不同阶段。此外，Huang等人^[32]还通过有限元模型，并结合实验验证了HGMS体积分数对ESF材料的弹性行为和破坏机理有显著影响，当HGMS含量较少时，微裂纹倾向于沿HGMS顶部和底部附近的区域扩展，从而形成纵向宏观裂纹，而当HGMS含量较高时，HGMS将更紧密地堆积，微裂纹桥接相邻的空隙，在对角线方向上形成宏观裂缝。

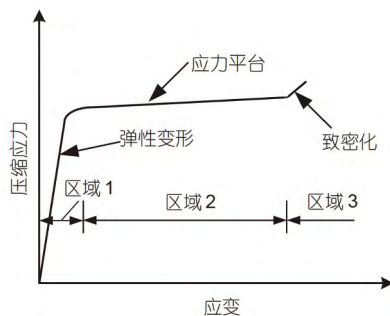


图7 含HGMS的环氧树脂基浮力材料的压缩应力-应变曲线。图片修改自文献^[49]

Figure 7 Typical stress-strain curve of epoxy resin-based buoyancy material containing HGMS. The figure is modified from ref. ^[49].

(ii) 表面涂层的存在也可能导致不同的破坏模式. Bardella等人^[63]发现在静水压力载荷下, 没有表面涂层的ESF材料表现出蜘蛛网式的破坏, 且没有明显的宏观非弹性变形, 而当有表面涂层时, 在材料黏结的界面附近发生了断裂, 并且有明显的宏观非弹性变形. 梁小杰等人^[64]研究了ESF材料在6–26 MPa静水压下的体积变形, 结果表明, 表面未被涂料包覆的ESF材料体积基本不变, 而表面被涂料包覆的ESF材料体积先保持不变后急剧缩小, 这主要是因为静水压作用下, 未被涂料包覆的ESF材料内部的内应力能得到及时释放, 体积受静水压的影响较小; 而包覆涂料的ESF材料内应力无法得到及时释放, 导致HGMS急剧破坏, 因此ESF材料体积会发生较大变化.

(iii) 浮力材料的压缩性能存在明显的率效应. Li等人^[65]研究了含70 vol%HGMS的复合泡沫在不同应变率下的压缩性能和破坏模式. 研究表明, 高应变率下的应力-应变曲线形状与准静态条件下的曲线形状相似, 而峰值应力随应变率的增加而增加, 如在3500和0.001 s⁻¹的应变率下, 峰值应力分别约为43和15 MPa. 这表明复合泡沫在动态加载下具有更高的抗断裂能力. 此外, 通过有限元应力分析和显微观察研究发现, 随着应变率的增加, 环氧树脂基质的强度增加, 在这种情况下, HGMS的破碎成为主要失效模式, 从而导致浮力材料压缩性能在宏观上有明显率效应. 卢子兴等人^[66]通过SHPB冲击实验装置对空心玻璃微球填充聚氨酯复合泡沫材料进行了动态压缩实验, 研究表明, 材料的动态力学性能主要由密度因素决定, 应变率效应只在高密度材料情况中才表现得比较明显. 同时, 作者基于所获得的应力-应变曲线, 进一步分析和讨论了复合泡沫塑料的能量吸收特性, 发现材料最佳吸能点的包络线是同一曲线.

(6) 在浮力材料的制备过程中, 由于HGMS与树脂的密度不同, 所制备的浮力材料往往密度不均, 通常浮力材料的上层密度较低, 下层密度较高^[63]. 另外, 为了实现密度和力学性能的变化, 沿试样某一方向, 通过HGMS体积分数(VF型)或半径比(RR型)的梯度可获得功能梯度复合泡沫材料(Functionally Graded Syntactic Foams, FGSFs)^[67]. 图8分别显示了VF型和RR型的原理. 需要注意的是, VF型系统具有一些缺点, 首先, 该方法限制了此类材料的密度; 其次, 由于应力沿空心微珠梯度方向分布不均匀, 可能导致结构过早断裂; 最

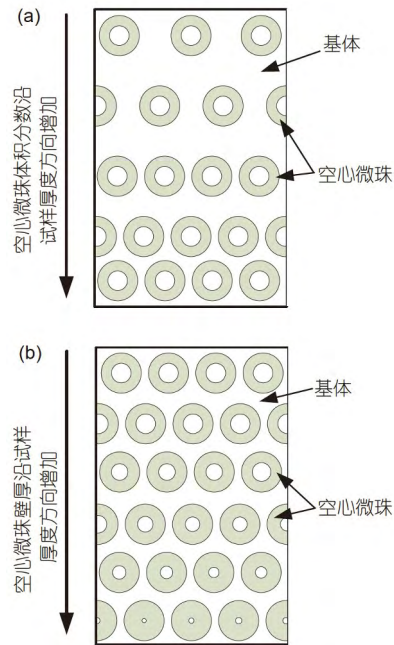


图 8 (网络版彩图)典型功能梯度复合泡沫的结构模式. (a) 调整空心微珠体积分数模式; (b) 调整半径比模式. 图片修改自文献^[67]

Figure 8 (Color online) Structural model of typical functionally graded composite foam. (a) Adjusting hollow microsphere volume fraction method; (b) adjusting radius ratio method. The figure is modified from ref. ^[67].

后, 当材料暴露于不同的温度条件下, 由于沿厚度方向的树脂浓度不同, 可能会发生局部溶胀. 此外, 对于RR型系统, 体积分数可作为控制FGSFs特性的额外变量参数.

(i) FGSFs的压缩强度和模量取决于其结构中最薄弱层的压缩强度和模量. Gupta等人^[68,69]使用四种不同的HGMS (S22, S32, S38和K46)与环氧树脂, 制备出了填充HGMS的FGSFs. 研究发现, FGSFs材料的压缩模量、强度和总能量吸收可以通过选择适合的微珠类型和体积分数进行调控. 然而, FGSFs的抗压强度和模量则与其结构中最薄弱层的强度和模量密切相关. 此外, 实验还发现, FGSFs材料的应力-应变曲线下的面积比普通复合泡沫高出300%–500%, 这表明FGSFs材料能够吸收更多的能量.

(ii) 利用HGMS与树脂基体的密度差异, 可以制备出不同密度层的功能梯度浮力材料. Higuchi等人^[70]研究了含有丙烯腈微珠梯度分布的环氧树脂基复合泡沫材料的动态力学性能, 该材料通过固化过程中环氧树

脂基体中丙烯腈微珠的漂浮现象进行密度分级, 复合泡沫材料的压缩杨氏模量可以表示为各组成相的相对密度和杨氏模量的二次函数.

(7) 空心聚合物微珠(HPMS)是一种新型空心微珠. 相较于HGMS, HPMS具有密度低、韧性好等优点. 作为一种有机空心球, HPMS与树脂基体有很好的相容性. 虽然HPMS制备的复合泡沫材料的强度无法与传统的HGMS/EP复合泡沫材料相媲美(图4), 但其密度较低、价格便宜, 在浅海区域有广阔的应用前景^[16]. 例如, Xie等人^[71]采用HPMS和环氧树脂CYD-127制备了浮力材料, 其密度为400–500 kg/m³, 强度为10–20 MPa. 此外, 可膨胀微珠是一种新型的聚合物空心微珠. 它不同于传统的化学发泡材料, 其发泡膨胀过程具有速度可控、尺寸可控的优点. 因此, 膨胀微珠可以避免膨胀过程中的不可控因素, 通过添加可膨胀微珠制备的浮力材料具有较大的密度分布和抗压强度分布. Wang等人^[72]使用可膨胀微珠和E-51/METHPA/DMP-30树脂制备了浮力材料, 其密度为450–800 kg/m³, 抗压强度为15–50 MPa, 应用范围广, 制备方法优越. Dando等人^[73]制备了一种由空心玻璃微珠和空心可膨胀微珠填充的复合泡沫材料, 通过利用热塑性微珠的可膨胀特性, 实现了0.07 g/cm³的密度超轻材料, 并且与传统的HGMS/EP复合泡沫相比, 在大应变下表现出较好的可恢复性.

综上所述, 浮力材料的性能直接受其微结构影响, 通常情况下, 随着浮力材料密度的减小, 其抗压强度也相应减小. 而浮力材料的抗压强度由聚合物基体、微珠和界面决定, 影响聚合物基体强度、微珠强度和界面性能的因素都会影响浮力材料的强度^[74].

3.2 三相浮力材料的研究

大多数固体浮力材料是基于空心微珠和环氧树脂制备的. 为了尽可能地减小材料密度, 需要增加空心微珠的含量, 然而当达到一定限度后, 继续添加空心微珠以进一步降低浮力材料的密度是不现实的, 而如果在浮力材料中加入厘米级空心大球等大尺寸轻质空心颗粒, 则可以继续降低材料的密度. 通常在浮力材料中加入一些大尺寸聚合物空心球, 从而制备出密度更低的三相浮力材料^[16], 在图4中可以发现, 三相浮力材料的密度更低, 但同时耐压强度也低, 因此通常应用于浅海领域. 例如, Engineered Syntactic Systems公司生产的

“MacroFoam”系列浮力材料, 其密度为0.29–0.39 g/cm³, 在1000 m水深内使用. Trelleborg Offshore生产的VF级环氧树脂基浮力材料结合了空心微珠和空心大球, 适用于超轻量应用, 例如, 应用在美国688级核潜艇的控制面, 但VF级只能用于1000 m内的潜水深度. 国内, 周云等人^[75]针对以深海石油钻采为应用背景的特种固体浮力材料, 使用碳纤维增强聚合物空心球、环氧树脂和空心玻璃微珠, 研发了一系列密度和强度不同的三相固体浮力材料, 其密度为0.29–0.52 g/cm³, 压缩强度为8.3–32.4 MPa, 吸水率<3%, 第三方模拟深海环境测试表明该材料各项性能指标均能满足深海石油钻采的实际应用要求. 赵忠贤等人^[76]利用自制的二氧化硅气凝胶超细粉体强化的轻质环氧树脂空心球, 制备了三相轻质浮力材料, 其密度≤0.40 g/cm³, 压缩强度为7–15 MPa, 适用于深度为700–1500 m的海域.

另外, 陶瓷空心球也已被应用于全海深固体浮力材料^[77]. 美国的“海神”号混合式潜水器上使用了无缝陶瓷空心浮球, 开创了其作为深潜浮力装备的新纪元. 上海材料研究所于2014年开始进行陶瓷空心浮球的研制^[29], 所制得的陶瓷空心浮球的密度不大于0.4 g/cm³, 并于2016年完成了11000 m全海深试验. Cui等人^[78]提出在大型浮力块中添加陶瓷空心球的新方法, 可将密度从0.7 g/cm³降低到0.64 g/cm³. 然而, 全海深固体浮力材料通常采用二相泡沫浮力材料, 在水深超过3000 m时, 含大粒径空心球(>0.95 cm)的三相浮力材料未被普遍接受, 这是由于较大的球体可能在服役时产生内爆, 流场中的势能会转化为流体冲击动能, 产生冲击波压力, 从而导致周围球体的内爆, 致使浮力系统发生灾难性故障. 为探究氮化硅陶瓷空心浮球在内爆临界状态下的失效问题, 张晓龙等人^[79]基于标准球壳模型与浮力球实物的CT扫描几何模型, 进行了有限元仿真分析, 结果表明, 结构内表面局部过大的拉应力是造成失效的主要原因, 对内表面进行预加压处理或能提高其抗内爆性能.

空心玻璃微珠和空心大球的含量、尺寸和壁厚对三相浮力材料的密度和抗压强度都会有影响. Wu等人^[80]采用环氧树脂、石墨增强空心环氧树脂球(GR-HEMS)和HGMS制备了三相ESF材料, 图9为GR-HEMS及三相ESF材料样品, 研究结果表明, 三相ESF材料的抗压强度随着HEMS体积分数的增加而降低, 随着HEMS壁厚的增加而增加. 当GR-HEMS的堆积分

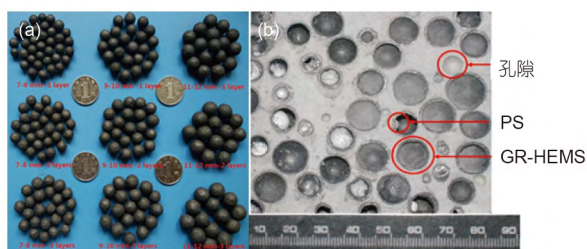


图9 (网络版彩图) GR-HEMS及GR-HEMS-HGMS样品. (a) GR-HEMS; (b) GR-HEMS-HGMS样品, 其包含了空隙、GR-HEMS和PS颗粒等. 图片修改自文献[80]

Figure 9 (Color online) GR-HEMS and GR-HEMS-HGMS samples. (a) Digital image of GR-HEMS; (b) digital image of ESF showing matrix porosity, GR-HEMS and PS particles. The figure is modified from ref. [80].

数从20%增加到100%时, 三相ESF的抗压强度从41.6 MPa降到了17.9 MPa. 当GR-HEMS的制备层数从1层增加到3层时, 三相ESF的抗压强度从16.0 MPa提高到25.2 MPa. Jiang等人^[81]采用滚球法制备了空心玻璃微珠增强环氧树脂空心球(HGMS-EHS), 并采用压缩成型法混合了HGMS-EHS、HGMS、环氧树脂、玻璃纤维(GF)和固化剂, 制备了玻璃纤维增强环氧树脂复合泡沫材料(GF-ESF), 结果表明, 通过增加HGMS-EHS的制备层数、HGMS的强度和减少HGMS-EHS的堆积分数和粒径, GF-ESF的抗压强度增大, 但密度也显著增大. 赵忠贤等人^[76]采用自制的二氧化硅凝胶超细粉体强化的轻质环氧树脂空心球(SAR-EHS), 利用真空搅拌-模压成型法混合SAR-EHS、HGMS和环氧树脂, 制备了三相ESF材料, 发现随着SAR-EHS堆积分数的增加, 三相ESF材料强度降低, 当堆积分数达到60%后强度降幅增大, 试样性能很难满足固体浮力材料的应用要求.

综上所述, 含大尺寸聚合物空心球的三相复合泡沫材料相比两相复合泡沫材料, 具有更低的密度, 但同时耐压强度也低, 适用于浅海区域. 如何在提高强度的同时降低空心大球的密度, 增强其材料的整体性能将带来设计、制造方面的挑战. 例如含高强度陶瓷空心球的三相复合泡沫材料强度高、密度低, 是理想的大深度固体浮力材料, 但陶瓷空心球可能在高压下面临内爆的问题.

3.3 浮力材料的混杂强化研究

近些年来, 随着深海探测的海深纪录不断地被刷

新, 对于空心微珠/聚合物浮力材料的性能提出了更高的要求. 因此, 人们在不断地努力研究如何提高材料的力学性能. 常用的改善材料力学性能的方法是第二相混杂强化, 即向材料中引入性能优异的增强相^[82]. 例如, 詹姆斯·卡梅隆(James Cameron)用于探测马里亚纳海沟的深海挑战者号上的浮力材料为Ron Allum Deepsea Systems公司研发的纤维增强环氧树脂基浮力材料, 该材料已被用于其他深水系统和国防应用中. Matrix公司研发了纤维增强环氧树脂基浮力材料作为AUV设备的结构材料, 取代了金属外壳, 并提供浮力. 常用的增强相有碳材料(如单壁碳纳米管、多壁碳纳米管、石墨烯薄片、石墨烯纳米薄片、炭黑、碳纳米纤维等)和纤维材料, 特别是微米级纤维(如碳纤维、玻璃纤维和聚合物纤维等).

在大多数情况下, 添加少量的碳纳米管可以显著提高浮力材料的力学性能, 并且不会明显增加材料的密度. Hadavand等人^[83]的研究表明, 仅添加0.3 wt%的多壁碳纳米管, 环氧树脂的弹性模量就能提高13.7%. 另外, Ya等人^[84]在浮力材料中添加0.3 wt%多壁碳纳米管, 当HGMS含量为40 vol%时, 材料的压缩强度由83.2 MPa提高到了98.9 MPa, 提高了18.83%. 而当HGMS含量为70 vol%时, 材料的压缩强度由47.5 MPa提高到49.2 MPa, 仅提高了3.43%. 碳纳米管/聚合物基复合材料的主要增强机理为碳纳米管在裂纹尖端附近产生桥联作用, 从而抵抗裂纹的扩展. 在裂纹尖端, 碳纳米管主要以断裂和拔出为主, 如图10(a)所示, A处显示了碳纳米管的断裂, 而在B处观察到碳纳米管的拔出现象. 然而, 碳纳米管的添加会提高混合物的黏度, 在浮力材料的制备过程中, 气孔被封闭在材料内部无法排出, 最终在材料内部形成气化缺陷, 降低了浮力材料的压缩强度和碳纳米管的增强效果, 如图10(b)所示.

Bao等人^[86]制备了多壁碳纳米管(MWCNT)增强HGMS/EP复合泡沫材料, 研究表明, 适量添加MWCNT可以增强复合泡沫材料的压缩和拉伸性能, 然而, 高黏度导致的气化缺陷会使在较高MWCNT含量下的复合泡沫材料变得更加脆. 此外, 该研究还讨论了外加冲击能量、微珠和MWCNT含量对复合泡沫板冲击响应的影响, 并基于能量原理确定了夹边板的振动方程.

He等人^[87]研究了碳纤维粉(Milled Carbon Fibres,

MCF)的含量对材料拉伸性能的影响. 当MCF:HGMS的重量比达40%时, ESF的拉伸模量从3.36 GPa增加到5.41 GPa, 断裂能从182 J/m²增加到516 J/m², 提高了183%. 增韧机制过程是裂纹偏折、脱黏、空隙生长以及纤维拉出, 如图11. 因此, 简单廉价的MCF大大提高了复合泡沫的韧性, 从而能够制备出更轻或更抗损伤的结构. Dimchev等人^[88]研究了碳纳米纤维的存在对ESF材料拉伸和压缩性能的影响, 结果表明, 与不含纳米纤维的复合泡沫相比, 添加0.25 wt%碳纳米纤维可提高拉伸模量和拉伸强度, 而压缩模量降低, 压缩强度基本保持不变.

Ullas等人^[89]制备了埃洛石纳米管(0.1 vol%–0.5 vol%)增强的环氧树脂复合泡沫材料, 当添加0.3 vol%埃洛石纳米管时, 抗压韧性和抗拉强度分别提高了约60%和30%. 另外, Dando等人^[90]将碳纳米纤维和埃洛石纳米管分别混入热塑性微珠环氧树脂复合泡沫中, 并用扫描电子显微镜来评估这些增强相在树脂中的分散情

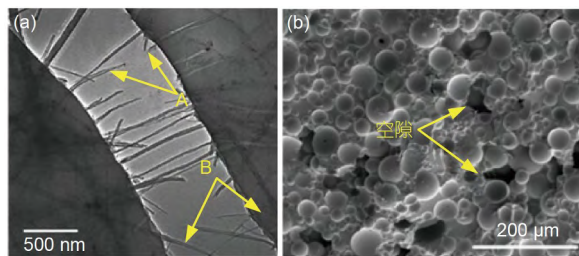


图 10 (网络版彩图)碳纳米管增强浮力材料的TEM图像. (a) 裂纹成核和扩展, 图片修改自文献[85]; (b) 材料内部形成气化缺陷, 图片修改自文献[45]

Figure 10 (Color online) TEM image of carbon nanotube reinforced buoyancy materials. (a) crack nucleation and propagation. The figure is modified from ref. [85]; (b) gasification defects formed inside the material. The figure is modified from ref. [45].

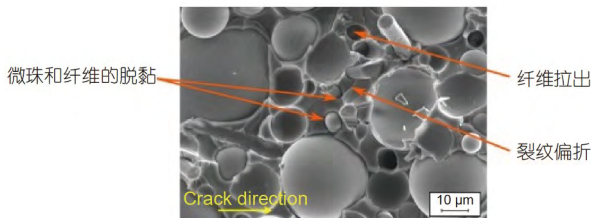


图 11 (网络版彩图) MCF增强复合泡沫材料断裂面的SEM图像. 图片修改自文献[87]

Figure 11 (Color online) SEM image of a fracture surface of MCF modified syntactic foam with labelled toughening mechanisms. The figure is modified from ref. [87].

况. 他们发现, 添加0.25 wt%的碳纳米纤维后, 复合泡沫的抗压强度和杨氏模量分别提高了180%和250%; 添加0.5 wt%的埃洛石纳米管后, 抗压强度和杨氏模量也分别提升了165%和244%. 此外, 当添加0.125 wt%的碳纳米纤维后, 其抗拉强度和杨氏模量分别增加了110%和165%; 而添加同样比例的埃洛石纳米管后, 抗拉强度和杨氏模量则分别提高了133%和173%.

Maharsia等人^[91]观察到添加纳米黏土的环氧合成泡沫的拉伸强度、断裂应变和断裂韧性增加, 杨氏模量降低. 然而, Wouterson等人^[92]研究表明在环氧树脂复合泡沫中加入2 wt%的纳米黏土, 拉伸强度降低了13.0%, 杨氏模量提高了19.5%, 拉伸强度的降低主要是由于纳米黏土层的空隙和团聚的存在, 另外研究者还加入了2 wt%的碳纤维做对比, 拉伸强度和杨氏模量分别提高了21.5%和84.0%, 表明了纳米黏土增强复合泡沫的拉伸性能远不如碳纤维增强复合泡沫. 此外, Wouterson等人^[92]还研究了断裂增韧机制, 如图12所示, 碳纤维增强复合泡沫材料的增韧机制包括纤维拉出、纤维断裂、阶梯结构、微珠脱黏和断裂微珠等, 而纳米黏土增强复合泡沫增韧机制为在裂纹扩展方向上引发的裂纹偏转和裂纹尖端前可能产生多个微裂纹等.

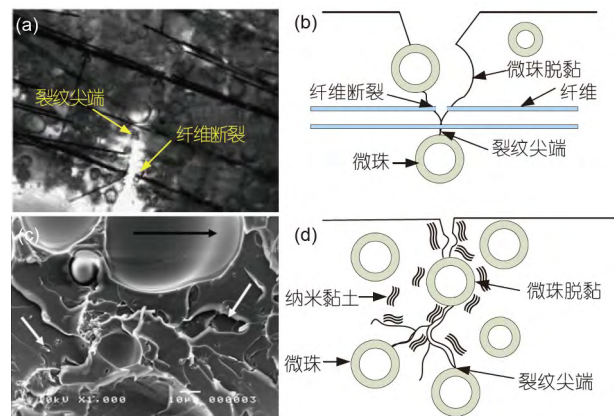


图 12 (网络版彩图)复合泡沫的增韧机制. (a), (b) 分别为纤维增强复合泡沫裂纹萌生区SEM图和裂纹扩展示意图; (c), (d) 分别为纳米黏土增强复合泡沫裂纹萌生区SEM图和裂纹扩展示意图. 图片修改自文献[92]

Figure 12 (Color online) Toughening mechanism of composite foam. (a), (b) SEM images of the crack initiation zone of the fiber-reinforced composite foam and schematic illustration of crack propagation respectively; (c), (d) SEM images of the crack initiation zone of the nanoclay reinforced composite foam and schematic illustration of crack propagation respectively. The figure is modified from ref. [92].

Wang等人^[93]采用玻璃纤维网对含15 wt% HGMS的ESF材料进行了增强, 其弯曲强度和模量分别提高了近2.5倍和2倍, 而密度仅提高了9.3%。Ferreira等人^[94]研究了短纤维对ESF材料疲劳行为的影响。通过采用真空辅助树脂传递模塑技术, 将50 vol%的HGMS和纤维添加到环氧树脂中制备了ESF材料, 研究表明添加玻璃纤维仅略微提高了弯曲强度, 而添加碳纤维则有较大提高, 含0.9%碳纤维的ESF材料比未增强的ESF材料提高约30%。另外, 通过添加小比例的玻璃纤维或碳纤维, 疲劳强度提高了30%以上。

玻璃纤维增强复合泡沫的制备方法会影响其性能。Karthikeyan等人^[95]研究了含有0.9 vol%, 1.76 vol%, 2.54 vol%, 3.54 vol%和4.5 vol%玻璃纤维的纤维增强环氧合成泡沫的力学性能。其中, 含0.9 vol%, 1.76 vol%, 2.54 vol%和4.5 vol%玻璃纤维的试样的制备过程为: 在普通树脂(不含固化剂)中添加纤维, 然后添加空心微珠和固化剂制备。而含3.54 vol%玻璃纤维的试样的制备过程为: 将空心微珠添加到树脂中, 然后加入纤维和固化剂制备。结果表明: 采用第一方法处理, 弯曲强度随纤维浓度的增加而增加, 而制备工艺的改变, 使含3.54 vol%玻璃纤维的试样的弯曲强度低于其他纤维增强体系, 这主要是因为玻璃纤维无法在树脂与空心微珠混合体中充分分散开, 导致纤维聚集, 同时也引入了大量空隙。另外, 压缩模量和比压缩模量也随着体系中纤维含量的增加而增加, 但含有3.54 vol%纤维的试样的压缩模量低于其他纤维增强体系^[96]。而在另一项研究中, Karthikeyan等人^[97]观察到无纤维复合泡沫材料相较于含纤维泡沫材料展现出更高的抗压强度, 而模量值差异不大。其强度的差异与这两种复合泡沫中的空隙量有关, 同时, 纤维在复合泡沫中的不均匀分散和聚集也是影响因素之一。

Wouterson等人^[98]研究了纤维含量和纤维长度对复合泡沫的拉伸、断裂和热性能的影响, 添加3 wt%的碳纤维后, 材料的极限抗拉强度、杨氏模量和断裂韧性分别提高了40%, 115%和95%。同时, 纤维长度在3–10 mm之间的变化不会显著影响拉伸和断裂性能。Nguyen等人^[99]通过数值模拟来评估纤维和HGMS对复合泡沫弹性模量和应力分布的影响。数值结果表明在含有薄壁空心HGMS的复合材料中, 最大应力位于HGMS壁上, 但增加壁厚后, 会使最大应力的位置转移到纤维上, 该研究深入了解了HGMS壁厚在控制纤

维增强复合材料性能方面的影响。

综上所述, 混杂强化方法是研发高性能固体浮力材料的一个发展方向。向材料中引入性能优异的增强相, 在增强环氧树脂基复合材料性能方面有着较大的潜力, 而解决增强相在环氧树脂中的团聚现象是充分发挥其力学性能的关键, 这方面还有相应的发展空间。

4 固体浮力材料耐久性研究

随着海洋资源开发及科考向深海的挺进, 深海观测正从航次型科考模式向深海长期驻留型科考模式转变, 同时海洋石油天然气开采领域也亟需配备常驻型水下机器人的监控系统, 而目前缺乏能够长期在极端条件承受恒定静水压力的浮力材料, 是常驻水下装备技术的主要障碍之一。此外, 在海洋石油天然气开采中, 浮力材料不仅提供浮力, 还具有保温隔热的作用。在海洋石油天然气管道中, 通常海水温度(约1°C)与管道温度(>130°C)之间存在较大的温度梯度, 浮力材料的耐久性是需要考虑的重要问题。近年国外有多种型号产品已实现长期服役应用, 例如Trelleborg公司最新研发的型号为TG2000R和TG3000R的浮力材料用于常驻遥控水下机器人(RROV)和常驻无人无缆自主水下机器人(RAUV), 最大服役深度分别为2000, 3000 m, 在最大工作压力下服役寿命最长可达两年, 其正在研发TG-6000R型浮力材料, 有望在更深海域实现长期服役。而目前国内对大深度、长期服役的浮力材料研究滞后, 国际上对相关技术实施严格封锁和保密。

固体浮力材料的寿命很大程度取决于其所在的环境, 物理老化、吸水以及降解将是影响其寿命的重要因素。

4.1 盐水环境影响浮力材料的耐久性

Tagliavia等人^[100]研究了不同水环境对HGMS/乙烯基酯基复合泡沫材料弯曲性能的影响, 在盐水环境和去离子水环境中保持1900–4550 h, 弯曲模量分别降低了6%–30%和10%–35%。Xu等人^[101]研究了HGMS/苯乙烯形状记忆聚合物基复合泡沫材料老化后的力学性能, 室温下将其在盐水和雨水中保持90 d, 结果发现浸泡在盐水中的材料吸水率比在雨水中低, 但两种情况下吸水率均小于1%, 同时浸泡在雨水中的材料在压

缩强度和拉伸强度方面的下降幅度更大. 孙春宝等人^[102]以环氧树脂为基体、HGMS为填料制备了高强固体浮力材料, 其密度为 $0.61\text{--}0.75\text{ g/cm}^3$, 压缩强度为 $40\text{--}68.96\text{ MPa}$, 将其分别浸泡在去离子水和盐水中 800 h , 结果表明材料在去离子水中的吸水率高于盐水.

Poveda等人^[103]将含HGMS的碳纳米纤维增强复合泡沫在水环境下保持超过了六个月, 直到达到饱和状态. 图13总结了其吸水降解的总体机理. 在初始阶段, 水的吸收是通过聚合物基质和试样表面上的HGMS界面开始的. 随着时间的推移, 水分子在试样内扩散, 对HGMS-基质界面的侵蚀可能导致其部分或完全脱黏. 界面中的水分子开始降解HGMS, HGMS降解导致HGMS壁上形成鳞屑和孔隙, 从而进一步使水进入HGMS空腔. 在盐水环境中, 由于盐离子的扩散速度比水分子慢得多, 水中盐离子的存在会干扰水分子的扩散速度, 同时盐离子沉积滞留在材料空隙中, 一定程度上减缓了复合泡沫材料的老化速度. Poveda等人^[103]进一步研究发现, 由于降解导致基体模量增加和HGMS模量降低, 这两种变化基本相互抵消, 水环境并未影响复合泡沫材料的准静态压缩模量, 但使其强度降低了约30%. 另外, 无论是否处于水环境中, 根据HGMS壁厚和体积分数的不同, 在高应变率加载条件下, 其强度均相较于准静态条件提高了1.3–2.2倍.

4.2 低温环境影响浮力材料的耐久性

Shahapurkar等人^[104]对漂珠/环氧树脂复合泡沫材料在北极环境下的压缩性能进行了研究, 以评估这种材料是否适用于北极轻型勘探平台. 在该研究中, 将试样在北极环境温度(-60°C)下放置 57 d , 并记录了压缩实验结果, 图14为漂珠/环氧树脂复合材料在这一环境下的典型应力-应变曲线. 结果表明, 与室温条件下的参考样本相比, 在北极环境温度中, 漂珠表面经过改性处理和未经处理的试样的压缩模量分别降低了 $47\%\text{--}57\%$ 和 $47\%\text{--}65\%$. 此外, 漂珠表面未经改性处理的试样的抗压强度提升了 $32\%\text{--}68\%$, 而经过处理的试样的抗压强度增加了 $59\%\text{--}80\%$, 这可能是由极端低温环境使环氧树脂基体硬化导致的. 值得注意的是, 在北极条件下的压缩荷载作用下, 所有材料在峰后的响应都从渐进破坏转为了脆性破坏, 因此, 使用此类泡沫可能带来一些问题, 因为在破坏发生之前, 材料并未表现出明显的损伤迹象.

4.3 高温水环境影响浮力材料的耐久性

张遵乾等人^[105]研究了HGMS/EP复合泡沫材料在常温和高温条件下的吸水性, 在水中保持超过 350 h 后, 发现温度越高, 吸水率越高, 同时材料吸水率与HGMS的体积分数密切相关, 即HGMS体积分数越大, 材料吸水率越高, 研究人员进一步通过 60°C 酸、碱腐蚀试验

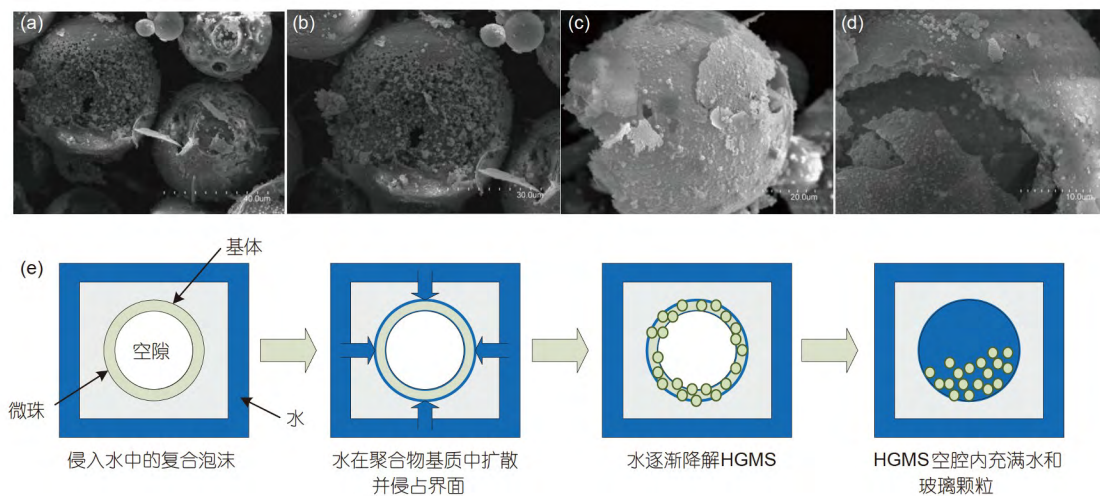


图13 (网络版彩图)复合泡沫材料吸水降解过程. (a)–(d) HGMS (壁厚 $1.29\text{ }\mu\text{m}$)的降解; (e) 材料中的水侵入过程. 图片修改自文献^[103]

Figure 13 (Color online) Mechanism of moisture absorption and degradation in syntactic foams. (a)–(d) Degradation of HGMS (wall thickness $1.29\text{ }\mu\text{m}$); (e) illustration of moisture damage sequence in syntactic foams. The figure is modified from ref. ^[103].

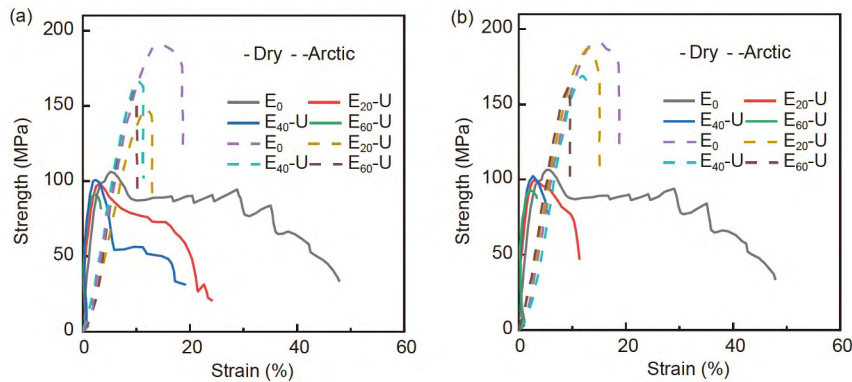


图 14 (网络版彩图)漂珠含量分别为20 vol%、40 vol%和60 vol%时,漂珠/环氧树脂复合材料的典型应力-应变曲线。(a)漂珠表面未经过改性处理;(b)漂珠表面经过改性处理。图片修改自文献[104]

Figure 14 (Color online) Representative stress-strain curves obtained in compressive testing of syntactic foams containing 20 vol%, 40 vol% and 60 vol% cenospheres. (a) Untreated and (b) treated cenospheres. The figure is modified from ref. [104].

研究发现,此种复合材料的耐碱性较强,耐酸性较差,而空心玻璃微珠填充量的增加会导致材料的耐酸、耐碱性能下降。Gupta等人^[106]研究了填充不同微珠的聚合物基复合泡沫材料的水热老化特性。结果表明,相比于未老化的样品,老化后的样品模量显著降低,其中,S22型HGMS填充的样品在低温去离子水、低温盐水、高温去离子水和高温盐水中的模量分别降低了49%,51%,65%及68%。K46型HGMS填充的样品在低温去离子水、低温盐水、高温去离子水和高温盐水中的模量分别降低了48%,64%,57%和60%。此外,低温老化后的样品峰值抗压强度无显著变化,而高温老化后的样品峰值抗压强度明显下降。其中,S22型HGMS填充的样品在高温去离子水和盐水中分别下降了36%和33%,K46型HGMS填充的样品在高温去离子水和盐水中分别下降了34%和31%。

为了评估复合泡沫材料在极端环境下的抗老化性能,Li等人^[107]对聚甲基丙烯酸甲酯(PMMA)空心聚合物微珠填充的环氧树脂基复合泡沫材料进行了水热老化实验。研究发现,在100°C NaCl (0.1 wt%)溶液中水热老化后,试样的微观结构发生了显著的变化。图15(a)–(i)显示了水热老化过程中PMMA微珠的变化和断裂面形态变化。经过800 h的水热老化后,环氧基体出现了许多空隙、裂缝、降解的微珠碎片。水热老化造成的粗糙裂缝表面反映了环氧树脂基体延性的下降。由于水热老化,复合材料内部出现了微裂纹和空隙,这加速了NaCl溶液渗透到结构中心。因此,微裂纹和空隙以及水热老化环境加剧材料的破坏,对材料的

性能构成严重威胁。

此外,Li等人^[107]研究了高温水环境下复合泡沫材料的吸水行为,如图16所示,在初始阶段,材料的吸水行为符合典型的菲克扩散定律,即吸水率曲线与时间的平方根呈线性增加的关系,该阶段水分子通过现有的微裂纹或空隙扩散,并且温度对水分子的迁移率有一定的影响,从而提高了扩散速率。在200–800 h之间,吸水率稳定在了2.46%左右,PMMA微珠的存在阻止了微裂纹的扩展,材料吸水达到饱和。然而在这个阶段之后,吸水率开始急剧增加,这是由于PMMA微珠经过一段时间的高温水热老化后出现破裂现象,使得水分子占据了PMMA微珠及其界面,同时水热老化导致环氧树脂基体的塑化和破坏,也进一步加剧了吸水。

总之,浮力材料的吸水行为可分为三类:(1)环氧树脂基体吸水部分;(2)环氧树脂基体/空心微珠界面的吸水部分;(3)由空心微珠破裂导致的吸水部分。而其发生的顺序取决于浮力材料中每一材料相在水环境中的耐久性。针对这种耦合机制,Lefebvre等人^[108]建立了吸水模型(Water Uptake Model, WU Model)来估计浮力材料的长期吸水行为,如图17所示,每一种机制都有不同的方程控制,验证结果表明无论浮力材料的几何形状和老化条件如何,该模型都能很好地再现实验结果。通过该吸水模型,能够预测出受水环境影响的“牺牲”厚度,为长期服役的浮力材料设计提供了重要依据。

目前尚缺乏高压水环境对浮力材料耐久性影响的

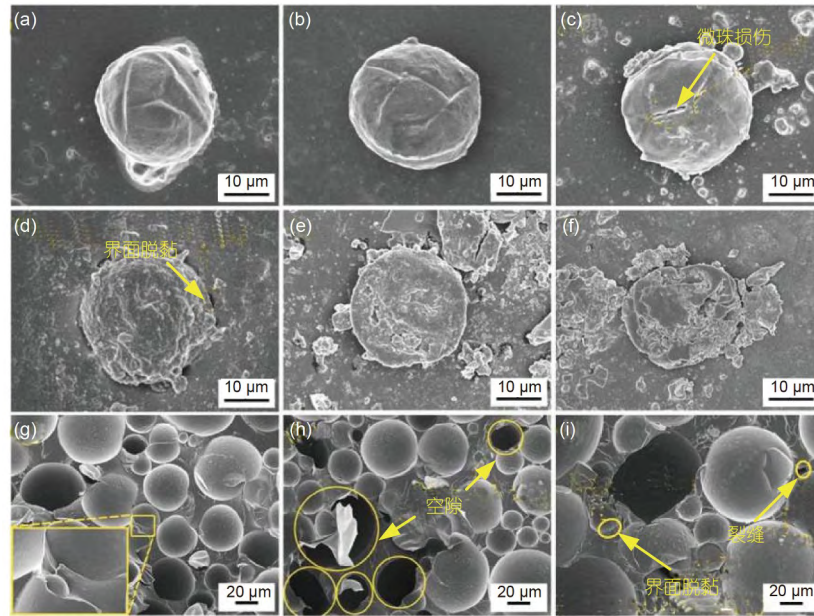


图 15 (网络版彩图)水热老化过程中中空聚合物微珠和环氧树脂形貌的变化. (a), (b) 水热老化的初始阶段; (c) 微珠损伤; (d) 界面脱离; (e), (f) 微珠降解; (g) 未老化试样的断裂表面; (h) 水热老化过程中的基质空隙和微珠脱离; (i) 1000 h 水热老化后试样的断裂表面. 图片修改自文献[107]

Figure 15 (Color online) Changes in morphology of hollow polymeric microsphere and epoxy resin during hydrothermal aging. (a), (b) The initial stages of hydrothermal aging; (c) microsphere damage; (d) interface debonding; (e), (f) microsphere degradation; (g) fracture surface of unaged specimen; (h) voids and microsphere shedding in matrix during hydrothermal aging; (i) fracture surface of specimen after 1000 h hydrothermal aging. The figure is modified from ref. [107].

系统研究, 尤其是使材料强度接近极限的长期极端高压水环境. 一些研究人员对环氧树脂基体和环氧树脂基复合泡沫材料进行了初步的研究, 高新华等人^[109]利用环氧树脂TDE-85分别与聚酰胺固化剂651和长链聚酰胺固化剂T403制备了树脂基体样片, 并采用了深海模拟设备研究了高静水压力对其吸水率的影响. 研究表明, 两种树脂基体样片都经历了快速吸水阶段、缓慢吸水阶段和吸水平衡阶段, 同时水分子的大量进入会导致树脂基体发生水解等不可逆破坏. 陈晨阳等人^[110]分别以二氨基二苯基甲烷固化剂和甲基四氢苯酐固化剂制备了树脂基体样品, 并在45 MPa静水压力下保压70 d, 研究表明, 45 MPa静水压力环境下其吸水速率高于常压下环境, 高静水压力促进了水分子的吸收, 此外研究者还以HGMS为填料, 制备了环氧树脂基固体浮力材料, 45 MPa静水压力下保压15 d, 吸水率为0.42%–0.97%, 其抗压强度下降了1%–6%, 同时证明了添加偶联剂可以增加固体浮力材料的可靠性. 陈晨阳等人^[111]综述了国内外环氧树脂及HGMS/环氧树脂浮力材料的吸水性研究进展, 表明了环氧树脂

中的极性基团和自由体积以及环氧树脂和HGMS界面间的间隙是造成吸水的主要原因, 因此可以预测长期极端高压水环境将对浮力材料的寿命产生消极影响, 应当更多关注此环境下材料性能的变化.

5 固体浮力材料研究的挑战与展望

近年来, 随着海洋装备谱系化和作业模式升级, 作为其关键技术之一的浮力材料及构件向长寿命、大尺寸、定制化、轻量化方向发展, 然而, 目前深海固体浮力材料基础研究缺失, 很多规律尚未被揭示, 这严重影响着我国海洋装备的设计和服役安全性. 鉴于固体浮力材料在实际应用中的重要性, 本文对浮力材料进行了综述, 希望对固体浮力材料的设计开发及应用提供参考和借鉴.

(1) 固体浮力材料的材料设计. 对于固体浮力材料的设计规范, 在中国船级社最新版的规范中, 载人潜器用固体浮力材料的安全系数要求为1.5^[112], 然而, 这个安全系数是否足够或过度保守需要进一步研究^[78]. 此

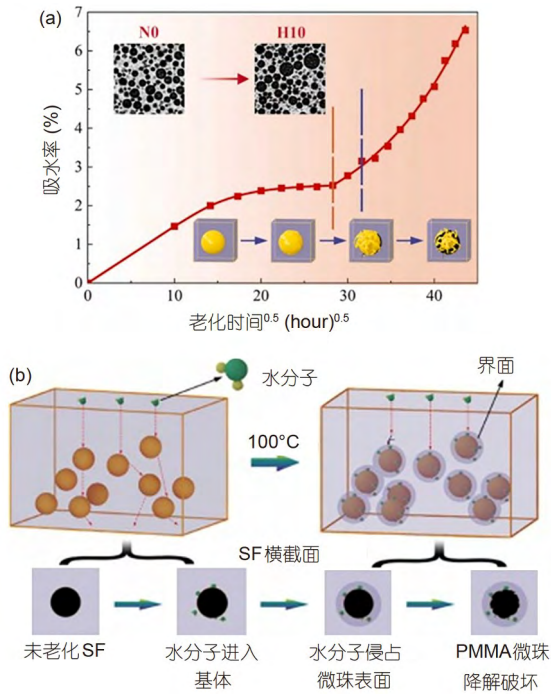


图 16 (网络版彩图)复合泡沫材料在100°C NaCl溶液中的吸水及其材料内部降解过程. (a) 吸水率曲线、显示材料内部变化的CT平面图(左上角)和微球降解过程(右下角); (b) 水分子在浮力材料中的扩散过程. 图片修改自文献[107]

Figure 16 (Color online) Water absorption and internal changes of composite foam materials in 100°C NaCl solution. (a) Water absorption rate curve and its internal changes scanning 3D CT plan (top left corner) and degradation diagram of microspheres (bottom right corner); (b) diffusion process of water molecules in buoyancy materials. The figure is modified from ref. [107].

外,国内多家单位开展了跟踪式浮力材料研发,已在多种深海装备上应用,但由于深海环境下的性能及演化规律研究滞后,材料的短期性能及适用性指标的制定多参考国外产品标准,难以高效、有针对性地设计和选材.

(2) 固体浮力材料的构件设计. 深潜用固体浮力材料通常是结构性的,需要处理比静水压力更复杂的载荷,需要对应变进行更详细的分析以设计合适的浮力材料. 然而,当前浮力模块整体宏观结构方面的研究几乎是一片空白. 在构件结构设计中,仅仅依靠安全系数的概念,而不考虑材料层面和构件层面的不利因素,仍然会导致严重的问题. 例如,理化所等单位研究发现在浮力材料构件的连接面、复杂机加工和安装承力部位等由于应力集中存在开裂、脱落等问题. 在实际深潜应用中,美国的“海神”号混合式潜水器在全深

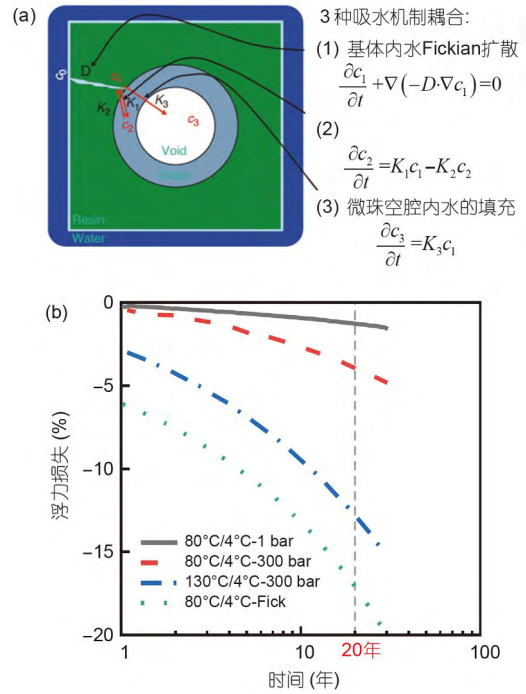


图 17 (网络版彩图)吸水模型及其预测. (a) WU模型耦合吸水物理机制; (b) 不同条件下SF老化过程中的浮力损失预测. 图片修改自文献[108]

Figure 17 (Color online) WU model and its prediction. (a) Coupled physical mechanisms of water uptake described by the WU model; (b) percent buoyancy losses during ageing modelled for several water uptake models and conditions. The figure is modified from ref. [108].

海工作时因浮力材料内爆丢失^[113]. 中国的“蛟龙”号载人潜水器在大洋第35航次科考中,浮力材料开始出现损伤断裂问题,修复完成后在后续航次该问题再次出现,如图18所示,研究分析表明,“蛟龙”号浮力材料的损伤破坏主要表现为三种形式:剪切型损伤、拉压型损伤和预埋件的松动^[114,115].

在高压水环境下浮力模块服役期间的安全性是深海设备的重中之重,然而,由于材料/结构制造复杂,材料本身可能包含各种制造缺陷、材料的非均质性(包括标准块内部的非均质性以及不同标准块之间的非均质性)和标准块切割加工过程存在的误差,这些不利因素会对构件的性能产生什么影响?如何量化分析?这需要开展深入研究.同时,如何通过优化粘接方式和结构形式等方法改善构件内部的应力分布状态,是亟待解决的问题.

(3) 长寿命固体浮力材料的研发及其寿命预测. 随着海洋资源开发及科考向深海的挺进,装备的作业模

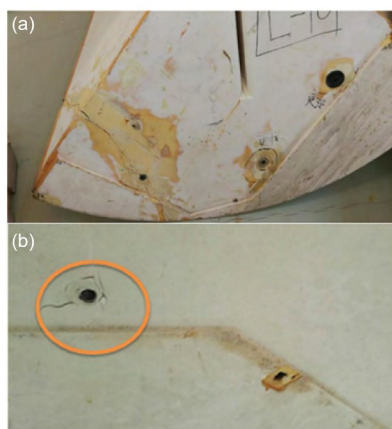


图 18 (网络版彩图) “蛟龙”号载人潜水器浮力材料的损伤破坏。(a) 剪切型损伤; (b) 拉压型损伤。图片修改自文献[114]
Figure 18 (Color online) Damage of buoyancy materials of the “Jiaolong” manned submersible. (a) Shear-type damage; (b) tensile-compressive type damage. The figure is modified from ref. [114].

式向长时间坐底、连续往返方向发展,对浮力材料提出了更为苛刻的要求,然而浮力材料的寿命很大程度上取决于其所受的循环压力载荷和长期压力载荷。这里出现了一个关键问题:在深海高压水环境下,浮力材料能否连续循环应用、能否在一年内承受下降和上升数百次的高压力差变化、能否在一个深度驻留数年或更长时间而不出现破坏。因此,为了评估固体浮力材料的长期行为,需要建立描述这种材料行为的力学模型,该模型必须包括蠕变行为和损伤行为,同时必须确定损伤与吸水动力学之间的关系,以便正确评估功能特性的演变。然而,针对这些材料体系深海环境下的力学行为研究明显不足,长期服役的稳定性和寿命暂无有效的判定方法。

通过总结前面所涉及的前沿问题,结合国家深远海发展对浮力材料及构件高质化制造与评价的需求,梳理出以下几方面的发展机遇供相关领域的工程与科研人员参考。

参考文献

- 1 Jamieson A. The Hadal Zone: Life in the Deepest Oceans. Cambridge: Cambridge University Press, 2015
- 2 Zhang Y, Liu X M, Lei X Q, et al. New structural design of spherical pressure hull for deep-sea submersibles: A multilayer and pressure redistribution approach (in Chinese). Chin J Theor Appl Mech, 2017, 49: 1231–1242 [张吟, 刘小明, 雷现奇, 等. 基于分层分压结构的新型潜水器耐压壳结构设计. 力学学报, 2017, 49: 1231–1242]
- 3 Yang R, Ma Y J, Cheng S J. Perspective on key materials for marine observation and exploration platform (in Chinese). Bull Chin Acad Sci, 2022, 37: 881–887 [杨锐, 马英杰, 程世婧. 海洋观测探测平台关键材料发展与展望. 中国科学院院刊, 2022, 37: 881–887]

(1) 先进浮力材料的设计与制造原理研究. 浮力材料密度的进一步减小不仅可以减轻结构整体重量,而且还可以增加仪器设备的有效载荷,但其存在的密度-强度之间的竞争关系决定了不同深度下对应的安全系数。因此根据不同海域特征,不同工程需求,开发并形成高安全系数,不同性价比且经济适用的谱系化浮力材料是该领域需要解决的关键问题之一。加强深海环境下浮力材料的化学组成和多尺度结构协同效应研究,探索其性能稳定性的影响规律,可为深海服役用浮力材料的研发提供技术支撑。

(2) 大尺寸浮力构件的设计与制造原理研究. 由于目前的技术尚无法大尺寸一体化制造浮力构件,只能由大量浮力标准块经过切割、粘接等加工而成,因此浮力构件的设计需考虑其制造工艺带来的各种影响。为了解决这一问题,结合材料学、力学、加工工艺等学科知识,通过多学科交叉融合的方法,深入探究深海环境下的浮力构件微观、细观到宏观的多尺度损伤及破坏机制,并探索一体化制造浮力构件的技术,降低构件内部的粘接弱面数量,提高构件的制造精度和力学特性的一致性,同时考虑构件的材料性质、外部载荷、结构形式等因素,建立起大尺寸浮力构件的设计与制造原理,可以有效提高浮力构件的性能,并为设计高性能的新型浮力构件提供理论支持。

(3) 性能演化与寿命评估的原理与准则研究. 当前浮力材料能否长期在高静水压力下常驻是一个受高度关注的问题,也是水下装备技术发展的主要障碍之一。关键在于研究固体浮力材料长期稳定性的影响机制及其在复杂载荷环境下微缺陷的产生模式、诱因与演化规律,着力解决深海极端环境下固体浮力材料的吸水、蠕变和降解问题,此外,循环静水压对浮力材料的疲劳损伤机制和其寿命预测同样是必须解决的问题。从而,依据材料性能制订科学合理的检修和维护方案,以确保浮力构件的安全运行。

- 4 Li S Z, Suo Y H, Zhu J J, et al. Advance and frontier of the research on trench system (in Chinese). *Sci Sin Terrae*, 2020, 50: 1874–1892 [李三忠, 索艳慧, 朱俊江, 等. 海沟系统研究的进展与前沿. 中国科学: 地球科学, 2020, 50: 1874–1892]
- 5 Gao A, Hu M H, Wang Y Z, et al. Research status of high-strength deep-sea buoyancy materials (in Chinese). *Mater Rep*, 2016, 30: 80–83 [高昂, 胡明皓, 王勇智, 等. 深海高强浮力材料的研究现状. 材料导报, 2016, 30: 80–83]
- 6 Li D L, Chen J, Ding J L, et al. Design and application of solid buoyancy materials in deep-sea equipment (in Chinese). *Digital Ocean Underwater Warfare*, 2018, 1: 45–48 [李东梁, 陈江, 丁建龙, 等. 固体浮力材料在深海装备中的设计应用. 数字海洋与水下攻防, 2018, 1: 45–48]
- 7 Zhao J H, Liu T, Ma L B, et al. Fabrication and installation for buoyancy modules in deep-sea human occupied vehicle (HOV) (in Chinese). *Shipbuild China*, 2008, 49: 113–123 [赵俊海, 刘涛, 马利斌, 等. 大深度载人潜水器浮力块的加工和安装. 中国造船, 2008, 49: 113–123]
- 8 Shi L L, Li R, Hu Y L. Research progress in the hollow glass microsphere/epoxy resin based solid buoyancy materials in China (in Chinese). *Chem Adhes*, 2020, 42: 137–139 [史利利, 李瑞, 胡永玲. 国内空心玻璃微珠/环氧树脂基固体浮力材料研究进展. 化学与粘合, 2020, 42: 137–139]
- 9 Chen X, Zhou Y, Lu W. *Solid Buoyancy Material* (in Chinese). Beijing: Chemical Industry Press, 2011 [陈先, 周媛, 卢伟. 固体浮力材料. 北京: 化学工业出版社, 2011]
- 10 Wang P, Yan K Q, Pan S L, et al. Research development on solid buoyancy material for deep-sea application (in Chinese). *J Eng Stud*, 2016, 8: 223–229 [王平, 严开祺, 潘顺龙, 等. 深水固体浮力材料研究进展. 工程研究-跨学科视野中的工程, 2016, 8: 223–229]
- 11 Cheng P, Wang Y C. Research on improving property of buoyant material (in Chinese). *J Harbin Eng Univ*, 1993, 4: 64–69 [程鹏, 王元超. 提高浮力材料性能的研究. 哈尔滨船舶工程学院学报, 1993, 4: 64–69]
- 12 Liu Z, Zhai X K, Liang X J, et al. Preparation and properties of ultra low density full ocean depth solid buoyancy material (in Chinese). *New Chem Mater*, 2023, 51: 105–107 [刘志, 翟晓康, 梁小杰, 等. 超低密度全海深固体浮力材料的制备及性能研究. 化工新型材料, 2023, 51: 105–107]
- 13 Liang X J, Liang Z X, Zhou Y, et al. Properties of syntactic foams under full ocean depth (in Chinese). *Thermo Resin*, 2016, 31: 38–41 [梁小杰, 梁忠旭, 周媛, 等. 全海深浮力材料性能分析. 热固性树脂, 2016, 31: 38–41]
- 14 Wang Y P, Yang D J, Ma Z C, et al. Study on and preparation of full ocean depth buoyancy materials (in Chinese). *Dev Appl Mater*, 2021, 36: 57–61 [王跃平, 杨东杰, 马志超, 等. 全海深浮力材料的研究与制备. 材料开发与应用, 2021, 36: 57–61]
- 15 Gao B, Wang J Z, Cui W C. Research status and development trend of solid buoyancy materials (in Chinese). *Shipbuild China*, 2022, 63: 226–240 [高博, 王景泽, 崔维成. 固体浮力材料研究现状与发展趋势. 中国造船, 2022, 63: 226–240]
- 16 Wu X, Gao Y, Wang Y, et al. Recent developments on epoxy-based syntactic foams for deep sea exploration. *J Mater Sci*, 2021, 56: 2037–2076
- 17 Wang Y, Duan J K, Gao Y, et al. Review of epoxy-based buoyancy material for deep sea equipment (in Chinese). *China Plast Ind*, 2020, 48: 1–4, 10 [王瑛, 段景宽, 高缘, 等. 深海装备用环氧基复合浮力材料综述. 塑料工业, 2020, 48: 1–4, 10]
- 18 Gupta N, Ye R, Porfiri M. Comparison of tensile and compressive characteristics of vinyl ester/glass microballoon syntactic foams. *Compos Part B-Eng*, 2010, 41: 236–245
- 19 Zhang L, Ma J. Effect of coupling agent on mechanical properties of hollow carbon microsphere/phenolic resin syntactic foam. *Compos Sci Tech*, 2010, 70: 1265–1271
- 20 Islam M M, Kim H S. Sandwich composites made of syntactic foam core and paper skin: Manufacturing and mechanical behavior. *Jnl Sandw Struct Mater*, 2012, 14: 111–127
- 21 Narkis M, Kenig S, Puterman M. Three-phase syntactic foams. *Polym Compos*, 1984, 5: 159–165
- 22 Yu M, Zhu P, Ma Y. Effects of particle clustering on the tensile properties and failure mechanisms of hollow spheres filled syntactic foams: A numerical investigation by microstructure based modeling. *Mater Des*, 2013, 47: 80–89
- 23 Peroni L, Scapin M, Avalle M, et al. Dynamic mechanical behavior of syntactic iron foams with glass microspheres. *Mater Sci Eng-A*, 2012, 552: 364–375
- 24 Salleh Z, Islam M M, Ku H. Study on compressive properties of syntactic foams for marine applications. *JMC*, 2014, 2: 21–27
- 25 Afolabi L O, Ariff Z M, Hashim S F S, et al. Syntactic foams formulations, production techniques, and industry applications: A review. *J Mater Res Tech*, 2020, 9: 10698–10718
- 26 Li G, John M. A crumb rubber modified syntactic foam. *Mater Sci Eng-A*, 2008, 474: 390–399
- 27 Biron M. 4-detailed accounts of thermoset resins for molding and composite matrices. In: Biron M, ed. *Thermosets and Composites*. 2nd ed.

- Oxford: William Andrew Publishing, 2014
- 28 Zhang J F, Wang N, Liu F, et al. Research progress on preparation technology and application of hollow glass microspheres (in Chinese). *China Powder Sci Technol*, 2023, 29: 10–18 [张建峰, 王宁, 刘峰, 等. 空心玻璃微珠制备技术及应用研究进展. *中国粉体技术*, 2023, 29: 10–18]
 - 29 He C G, Zhang P Z, Guo F Q, et al. Development review of full ocean depth buoyancy material (in Chinese). *Mater Mech Eng*, 2017, 41: 14–18 [何成贵, 张培志, 郭方全, 等. 全海深浮力材料发展综述. *机械工程材料*, 2017, 41: 14–18]
 - 30 Zihlif A M, Ragosta G. Yielding and fracture toughness of glass microballoon-filled epoxy composites. *Polym Polym Compos*, 2001, 9: 345–350
 - 31 Swetha C, Kumar R. Quasi-static uni-axial compression behaviour of hollow glass microspheres/epoxy based syntactic foams. *Mater Des*, 2011, 32: 4152–4163
 - 32 Huang R, Li P. Elastic behaviour and failure mechanism in epoxy syntactic foams: The effect of glass microballoon volume fractions. *Compos Part B-Eng*, 2015, 78: 401–408
 - 33 Liang X, Li H J, Yu W, et al. Elastoplastic simulation of hollow particle filled composites (in Chinese). *Chin J Solid Mech*, 2013, 34: 73–82 [梁希, 李慧剑, 余为, 等. 空心颗粒填充复合材料弹塑性力学行为模拟. *固体力学学报*, 2013, 34: 73–82]
 - 34 Wang P, Zhong S, Yan K, et al. Influence of a batch of hollow glass microspheres with different strength grades on the compression strength of syntactic foam. *Compos Sci Tech*, 2022, 223: 109442
 - 35 Gupta N, Woldesenbet E. Microballoon wall thickness effects on properties of syntactic foams. *J Cell Plasts*, 2004, 40: 461–480
 - 36 Ashrith H S, Doddamani M, Gaitonde V. Effect of wall thickness and cutting parameters on drilling of glass microballoon/epoxy syntactic foam composites. *Compos Struct*, 2019, 211: 318–336
 - 37 d'Almeida J. An analysis of the effect of the diameters of glass microspheres on the mechanical behavior of glass-microsphere/epoxy-matrix composites. *Compos Sci Tech*, 1999, 59: 2087–2091
 - 38 Porfiri M, Gupta N. Effect of volume fraction and wall thickness on the elastic properties of hollow particle filled composites. *Compos Part B-Eng*, 2009, 40: 166–173
 - 39 Bardella L, Sfreddo A, Ventura C, et al. A critical evaluation of micromechanical models for syntactic foams. *Mech Mater*, 2012, 50: 53–69
 - 40 Chen L, Wang F, Cui W C, et al. Effective elastic modulus characteristics of buoyancy materials of full-ocean-depth manned submersible. *J Ship Mech*, 2019, 23: 1486–1499
 - 41 Marur P R. Numerical estimation of effective elastic moduli of syntactic foams. *Finite Elem Anal Des*, 2010, 46: 1001–1007
 - 42 Yu M, Zhu P, Ma Y. Global sensitivity analysis for the elastic properties of hollow spheres filled syntactic foams using high dimensional model representation method. *Comput Mater Sci*, 2012, 61: 89–98
 - 43 Antunes F V, Ferreira J A M, Capela C. Numerical modelling of the Young's modulus of syntactic foams. *Finite Elem Anal Des*, 2011, 47: 78–84
 - 44 Koopman M, Chawla K K, Carlisle K B, et al. Microstructural failure modes in three-phase glass syntactic foams. *J Mater Sci*, 2006, 41: 4009–4014
 - 45 Zhang X, Ya B, Huang B, et al. Study on preparation and properties of carbon nanotubes/hollow glass microspheres/epoxy syntactic foam. *J Polym Eng*, 2017, 37: 93–98
 - 46 Yuan J, An Z, Zhang J. Effects of hollow microsphere surface property on the mechanical performance of high strength syntactic foams. *Compos Sci Tech*, 2020, 199: 108309
 - 47 Doddamani M. Effect of surface treatment on quasi-static compression and dynamic mechanical analysis of syntactic foams. *Compos Part B-Eng*, 2019, 165: 365–378
 - 48 Nian G, Shan Y, Xu Q, et al. Failure analysis of syntactic foams: A computational model with cohesive law and XFEM. *Compos Part B-Eng*, 2016, 89: 18–26
 - 49 Pinisetty D, Shunmugasamy V C, Gupta N. *Hollow Glass Microspheres for Plastics, Elastomers, and Adhesives Compounds*. New York: William Andrew Publishing, 2015. 147–174
 - 50 Jayavardhan M L, Doddamani M. Quasi-static compressive response of compression molded glass microballoon/HDPE syntactic foam. *Compos Part B-Eng*, 2018, 149: 165–177
 - 51 Lévesque M, Derrien K, Mishnaevski Jr. L, et al. A micromechanical model for nonlinear viscoelastic particle reinforced polymeric composite materials—Undamaged state. *Compos Part A-Appl Sci Manuf*, 2004, 35: 905–913

- 52 De Pascalis R, David Abrahams I, Parnell W J. Predicting the pressure-volume curve of an elastic microsphere composite. *J Mech Phys Solids*, 2013, 61: 1106–1123
- 53 Shrimali B, Parnell W J, Lopez-Pamies O. A simple explicit model constructed from a homogenization solution for the large-strain mechanical response of elastomeric syntactic foams. *Int J Non-Linear Mech*, 2020, 126: 103548
- 54 Gupta N, Woldesenbet E, Mensah P. Compression properties of syntactic foams: Effect of cenosphere radius ratio and specimen aspect ratio. *Compos Part A-Appl Sci Manuf*, 2004, 35: 103–111
- 55 Rizzi E, Papa E, Corigliano A. Mechanical behavior of a syntactic foam: Experiments and modeling. *Int J Solids Struct*, 2000, 37: 5773–5794
- 56 Adrien J, Maire E, Gimenez N, et al. Experimental study of the compression behaviour of syntactic foams by *in situ* X-ray tomography. *Acta Mater*, 2007, 55: 1667–1679
- 57 DeRuntz Jr. J A, Hoffman O. The static strength of syntactic foams. *J Appl Mech*, 1969, 36: 551–557
- 58 Shams A, Porfiri M. Axisymmetric static and dynamic buckling of hollow microspheres. *Int J Non-Linear Mech*, 2014, 61: 19–31
- 59 Shams A, Aureli M, Porfiri M. Nonlinear buckling of a spherical shell embedded in an elastic medium with imperfect interface. *Int J Solids Struct*, 2013, 50: 2310–2327
- 60 Shams A, Panteghini A, Bardella L, et al. A micromechanical model to study failure of polymer-glass syntactic foams at high strain rates. *Comput Mater Sci*, 2017, 135: 189–204
- 61 Lachambre J, Maire E, Adrien J, et al. *In situ* observation of syntactic foams under hydrostatic pressure using X-ray tomography. *Acta Mater*, 2013, 61: 4035–4043
- 62 Huang R, Li P, Liu T. X-ray microtomography and finite element modelling of compressive failure mechanism in cenosphere epoxy syntactic foams. *Compo Struct*, 2016, 140: 157–165
- 63 Bardella L, Perini G, Panteghini A, et al. Failure of glass-microballoons/thermoset-matrix syntactic foams subject to hydrostatic loading. *Eur J Mech-A Solids*, 2018, 70: 58–74
- 64 Liang X J, Liang N N, Wang Q Y, et al. Study on syntactic foam with hydrostatic pressure property (in Chinese). *New Chem Mater*, 2020, 48: 188–190 [梁小杰, 梁宁宁, 王庆颖, 等. 浮力材料的静水压性能研究. *化工新型材料*, 2020, 48: 188–190]
- 65 Li P, Petrinic N, Siviour C R, et al. Strain rate dependent compressive properties of glass microballoon epoxy syntactic foams. *Mater Sci Eng-A*, 2009, 515: 19–25
- 66 Lu Z X, Yuan Y L. Investigation into the energy absorption and failure characteristics of syntactic foams at high strain rates (in Chinese). *Acta Mater Compos Sin*, 2002, 19: 114–117 [卢子兴, 袁应龙. 高应变率加载下复合泡沫塑料的吸能特性及失效机理研究. *复合材料学报*, 2002, 19: 114–117]
- 67 Chittineni K, Woldesenbet E. Characterization of integrated functionally gradient syntactic foams. *J Eng Mater Tech*, 2010, 132: 011005
- 68 Gupta N, Ricci W. Comparison of compressive properties of layered syntactic foams having gradient in microballoon volume fraction and wall thickness. *Mater Sci Eng-A*, 2006, 427: 331–342
- 69 Gupta N. A functionally graded syntactic foam material for high energy absorption under compression. *Mater Lett*, 2007, 61: 979–982
- 70 Higuchi M, Adachi T. *Mechanics and Model-based Control of Advanced Engineering Systems*. Vienna: Springer, 2014. 171–179
- 71 Xie W, Yan H, Mei Q, et al. Compressive and fracture properties of syntactic foam filled with hollow plastic bead (HPC). *J Wuhan Univ Technol*, 2007, 22: 499–501
- 72 Wang L, Yang X, Zhang J, et al. The compressive properties of expandable microspheres/epoxy foams. *Compos Part B-Eng*, 2014, 56: 724–732
- 73 Dando K R, Cross W M, Robinson M J, et al. Production and characterization of epoxy syntactic foams highly loaded with thermoplastic microballoons. *J Cell Plasts*, 2018, 54: 499–514
- 74 Li L, Yu L M, Li C C, et al. Solid buoyancy material and research status on its properties (in Chinese). *Mater Rep*, 2012, 26: 66–69 [李乐, 于良民, 李昌诚, 等. 固体浮力材料及其性能研究现状. *材料导报*, 2012, 26: 66–69]
- 75 Zhou Y, Wang D S, Wang L P, et al. Study on fabrication and application of three phase solid buoyancy material (in Chinese). *J Funct Mater*, 2017, 48: 10165–10168 [周云, 王东胜, 王莉萍, 等. 三相固体浮力材料的制备与应用研究. *功能材料*, 2017, 48: 10165–10168]
- 76 Zhao Z X, Ding X B, Gao Y, et al. Preparation and characterization of three-phase lightweight composite foam buoyancy materials (in Chinese). *Plast Sci Technol*, 2019, 47: 53–58 [赵忠贤, 丁晓波, 高缘, 等. 三相轻质复合泡沫浮力材料的制备及性能研究. *塑料科技*, 2019, 47: 53–58]
- 77 Jiang B, Blugan G, Sturzenegger P, et al. Ceramic spheres—A novel solution to deep sea buoyancy modules. *Materials*, 2016, 9: 529
- 78 Cui W C, Guo J, Pan B B. A preliminary study on the buoyancy materials for the use in full ocean depth manned submersibles. *J Ship Mech*,

- 2018, 22: 736–757
- 79 Zhang X L, Feng M L, Zhao M, et al. Failure of silicon nitride ceramic flotation spheres in critical state of implosion (in Chinese). *The Ocean Eng*, 2020, 38: 70–76 [张晓龙, 冯森林, 赵敏, 等. 氮化硅陶瓷空心浮力球在内爆临界状态下的失效分析. *海洋工程*, 2020, 38: 70–76]
- 80 Wu X, Tang B, Yu J, et al. Preparation and investigation of epoxy syntactic foam (epoxy/graphite reinforced hollow epoxy macrosphere/hollow glass microsphere composite). *Fibers Polym*, 2018, 19: 170–187
- 81 Jiang T, Wu X, Gao Y, et al. Fabrication and mechanical performance of glass fiber reinforced, three-phase, epoxy syntactic foam. *ChemistrySelect*, 2022, 7: e202103556
- 82 Ren S E, Wang Y N, Yang C. Research progress of syntactic foams used in solid buoyance material (in Chinese). *J Mater Eng*, 2022, 50: 86–96 [任素娥, 王雅娜, 杨程. 固体浮力材料用复合泡沫的研究进展. *材料工程*, 2022, 50: 86–96]
- 83 Hadavand B S, Javid K M, Gharagozlou M. Mechanical properties of multi-walled carbon nanotube/epoxy polysulfide nanocomposite. *Mater Des*, 2013, 50: 62–67
- 84 Ya B, Zhou B, Yin S, et al. Effect of ultrasonication on the properties of multi-walled carbon nanotubes/hollow glass microspheres/epoxy syntactic foam. *J Wuhan Univ Technol-Mat Sci Edit*, 2017, 32: 709–712
- 85 Qian D, Dickey E C, Andrews R, et al. Load transfer and deformation mechanisms in carbon nanotube-polystyrene composites. *Appl Phys Lett*, 2000, 76: 2868–2870
- 86 Bao F, Wang J, Wang J, et al. Static and impact responses of syntactic foam composites reinforced by multi-walled carbon nanotubes. *J Mater Res Tech*, 2020, 9: 12391–12403
- 87 He S, Carolan D, Fergusson A, et al. Toughening epoxy syntactic foams with milled carbon fibres: Mechanical properties and toughening mechanisms. *Mater Des*, 2019, 169: 107654
- 88 Dimchev M, Caeti R, Gupta N. Effect of carbon nanofibers on tensile and compressive characteristics of hollow particle filled composites. *Mater Des*, 2010, 31: 1332–1337
- 89 Ullas A V, Jaiswal B. Halloysite nanotubes reinforced epoxy-glass microballoons syntactic foams. *Compos Commun*, 2020, 21: 100407
- 90 Dando K R, Salem D R. The effect of nano-additive reinforcements on thermoplastic microballoon epoxy syntactic foam mechanical properties. *J Compos Mater*, 2018, 52: 971–980
- 91 Maharsia R R, Jerro H D. Enhancing tensile strength and toughness in syntactic foams through nanoclay reinforcement. *Mater Sci Eng-A*, 2007, 454-455: 416–422
- 92 Wouterson E M, Boey F Y C, Wong S C, et al. Nano-toughening versus micro-toughening of polymer syntactic foams. *Compos Sci Tech*, 2007, 67: 2924–2933
- 93 Wang L, Zhang J, Yang X, et al. Flexural properties of epoxy syntactic foams reinforced by fiberglass mesh and/or short glass fiber. *Mater Des*, 2014, 55: 929–936
- 94 Ferreira J A M, Salviano K, Costa J D, et al. Fatigue behaviour in hybrid hollow microspheres/fibre reinforced composites. *J Mater Sci*, 2010, 45: 3547–3553
- 95 Karthikeyan C S, Sankaran S, Kishore S. Flexural behaviour of fibre-reinforced syntactic foams. *Macromol Mater Eng*, 2005, 290: 60–65
- 96 Karthikeyan C S, Sankaran S, Kishore S. Elastic behaviour of plain and fibre-reinforced syntactic foams under compression. *Mater Lett*, 2004, 58: 995–999
- 97 Karthikeyan C S, Sankaran S. Comparison of compressive properties of fiber-free and fiber-bearing syntactic foams. *J Reinf Plasts Compos*, 2000, 19: 732–742
- 98 Wouterson E M, Boey F Y C, Hu X, et al. Effect of fiber reinforcement on the tensile, fracture and thermal properties of syntactic foam. *Polymer*, 2007, 48: 3183–3191
- 99 Nguyen N Q, Gupta N. Analyzing the effect of fiber reinforcement on properties of syntactic foams. *Mater Sci Eng-A*, 2010, 527: 6422–6428
- 100 Tagliavia G, Porfiri M, Gupta N. Influence of moisture absorption on flexural properties of syntactic foams. *Compos Part B-Eng*, 2012, 43: 115–123
- 101 Xu T, Li G. Durability of shape memory polymer based syntactic foam under accelerated hydrolytic ageing. *Mater Sci Eng-A*, 2011, 528: 7444–7450
- 102 Sun C B, Xing Y, Wang Q F. High-strength deep-sea buoyancy material made of polymer filled with hollow glass micro-beads (in Chinese). *J Univ Sci Technol B*, 2006, 6: 554–558 [孙春宝, 邢奕, 王启锋. 空心玻璃微珠填充聚合物合成深海高强浮力材料. *北京科技大学学报*, 2006,

6: 554–558]

- 103 Poveda R L, Dorogokupets G, Gupta N. Carbon nanofiber reinforced syntactic foams: Degradation mechanism for long term moisture exposure and residual compressive properties. *Polym Degrad Stab*, 2013, 98: 2041–2053
- 104 Shahapurkar K, Garcia C D, Doddamani M, et al. Compressive behavior of cenosphere/epoxy syntactic foams in arctic conditions. *Compos Part B-Eng*, 2018, 135: 253–262
- 105 Zhang Z Q, Li H J, Liang X, et al. Effect of immersion corrosion on mechanical properties of HGB/EP composites (in Chinese). *J Yanshan Univ*, 2011, 35: 440–444 [张遵乾, 李慧剑, 梁希, 等. 浸泡腐蚀对HGB/EP复合材料力学性能的影响. 燕山大学学报, 2011, 35: 440–444]
- 106 Gupta N, Woldesenbet E. Hygrothermal studies on syntactic foams and compressive strength determination. *Compos Struct*, 2003, 61: 311–320
- 107 Li L, Dai X, Li Y, et al. Physicochemical, mechanical and electrical properties of epoxy-based syntactic foam under thermal and hydrothermal aging conditions. *Mater Today Commun*, 2022, 33: 104717
- 108 Lefebvre X, Sauvante-Moynot X, Choqueuse D, et al. Durability of syntactic foams for deep offshore insulation: Modelling of water uptake under representative ageing conditions in order to predict the evolution of buoyancy and thermal conductivity. *Oil Gas Sci Tech-Rev IFP*, 2009, 64: 165–178
- 109 Gao X H, Liu W, Wang P, et al. Studies on water absorbing mechanism of epoxy resin in deep sea (in Chinese). *China Coat*, 2013, 28: 25–29 [高新华, 刘伟, 王鹏, 等. 深海环境下环氧树脂吸水机理研究. 中国涂料, 2013, 28: 25–29]
- 110 Chen C Y, Li X H, Ma Y Q, et al. Water absorption and compressibility of solid buoyancy materials based on epoxy resins (in Chinese). *Phys Test Chem Anal (Part A: Phys Test)*, 2018, 54: 390–394, 397 [陈晨阳, 李仙会, 马颖琦, 等. 环氧树脂基固体浮力材料的吸水性及压缩性. 理化检验(物理分册), 2018, 54: 390–394, 397]
- 111 Chen C Y, Li X H, Ma Y Q, et al. Research progress on water absorption of epoxy resin and epoxy resin based solid buoyancy materials (in Chinese). *Phys Test Chem Anal (Part A: Phys Test)*, 2018, 54: 157–161 [陈晨阳, 李仙会, 马颖琦, 等. 环氧树脂及环氧树脂基固体浮力材料吸水性研究进展. 理化检验(物理分册), 2018, 54: 157–161]
- 112 China Classification Society (CCS). Rules for the Classification and Construction of Diving Systems and Submersibles (in Chinese). Beijing: China Communication Press, 2018 [中国船级社. 潜水系统与潜水器建造与入级规范. 北京: 人民交通出版社, 2018]
- 113 Cressey D. Ocean-diving robot Nereus will not be replaced. *Nature*, 2015, 528: 176–177
- 114 Zhao Q X, Zhang Y, Ding Z J, et al. Research on damage mechanism of buoyancy materials for deep sea manned submersibles (in Chinese). *J Huazhong Univ Sci Technol (Nat Sci Ed)*, 2020, 48: 104–108 [赵庆新, 张奕, 丁忠军, 等. 深海载人潜水器浮力材料损伤机理研究. 华中科技大学学报(自然科学版), 2020, 48: 104–108]
- 115 Zhang Y, Ding Z, Wang Y, et al. Determining the damage mechanisms for buoyancy materials of deep-sea manned submersibles. *J Coast Res*, 2019, 35: 996–1002

Research frontier on solid buoyancy materials

YING LiPing¹, LIAO Bin^{2,3}, FAN ZhenYu^{1,3}, GAO Yang¹,
ZHANG JingJie^{2,3*} & WEI YuJie^{1,3,4*}

¹ State Key Laboratory of Nonlinear Mechanics (LNM), Institute of Mechanics, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100190, China;

² Key Laboratory of Photochemical Conversion and Optoelectronic Materials, Technical Institute of Physics and Chemistry, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100190, China;

³ School of Future Technology, University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China;

⁴ School of Engineering Sciences, University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China

*Corresponding authors (ZHANG JingJie, email: jjzhang@mail.ipc.ac.cn; WEI YuJie, email: yujie_wei@lnm.imech.ac.cn)

Solid buoyancy materials are ubiquitous functional materials employed in deep-sea exploration and development. By capitalizing on their lower density compared to seawater, these materials facilitate the unpowered ascent of round-trip deep-sea submersibles and provide buoyancy compensation and thermal insulation for seabed production systems. As marine resource exploitation and scientific research ventures further into deeper seas, the operational modes of equipment are evolving toward enduring bottom placements and continuous round trips, thus presenting increasingly stringent demands for solid buoyancy materials. These materials should have the following basic characteristics: low density, resistance to high hydrostatic pressure, and reliable performance under long-term deep-sea conditions. Guided by these crucial factors, herein, the relationships between the microstructure and performance of two-phase, three-phase, and hybrid-reinforced buoyancy materials are categorized and elaborated. In addition, aligning with the long-term service requirements of deep-sea exploration equipment, durability studies of buoyancy materials under varying conditions are emphasized, particularly in terms of physical aging, water absorption, and degradation. Finally, suggestions and discussions regarding the design challenges of solid buoyancy materials and their components are presented, along with prospective developments in the technology for solid buoyancy materials.

buoyancy materials, composite foams, hydrostatic pressure, low density, deep-sea development

PACS: 81.05.Qk, 81.40.-z, 81.40.Np

doi: [10.1360/SSPMA-2023-0192](https://doi.org/10.1360/SSPMA-2023-0192)