

# 湿热循环对 CCF300/QY8911 复合材料界面性能的影响

On the Interfacial Properties of CCF300/QY8911  
Composite with Cyclical Hygrothermal Treatments

张利军,肇 研,罗云烽,段跃新

(北京航空航天大学 材料科学与工程学院,北京 100191)

ZHANG Li-jun,ZHAO Yan,LUO Yun-feng,DUAN Yue-xin

(School of Materials Science and Engineering,Beihang

University,Beijing 100191,China)

**摘要:** 通过对 CCF300/QY8911 复合材料试样进行循环吸湿-脱湿处理,绘制吸湿和脱湿曲线并用 Fick 第二定律进行拟合,采用层间剪切强度(ILSS)表征不同湿热条件对纤维/树脂界面性能的影响,再通过 SEM 观察试样剖面和侧面的微观形貌。结果表明:CCF300/QY8911 复合材料的吸湿和脱湿行为符合 Fick 第二定律,试样水浸(水温 71℃)14 天后达到饱和吸湿率;水对 CCF300/QY8911 复合材料纤维/树脂界面的破坏分为可逆和不可逆,脱湿处理会消除可逆破坏,使干态 ILSS 有所回复;湿热循环次数增加会进一步引起纤维/树脂界面产生不可逆破坏,使 CCF300/QY8911 复合材料 ILSS 降低,但吸湿是引起这种复合材料 ILSS 性能下降的主要因素。

**关键词:** 湿热循环;复合材料;界面性能;碳纤维

**中图分类号:** TB332 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-4381(2012)02-0025-05

**Abstract:** The specimens of CCF300/QY8911 composite are treated with cyclical moisture absorption-desorption processes. The curves of moisture absorption and desorption are drawn and are fitted in the Fick Second Law. Interfacial properties are characterized with the method of the interlaminar shear strength (ILSS), and cross-section and lateral morphologies are observed by SEM. The results indicate that the behaviors of moisture absorption and desorption of specimens are in accordance with Fick Second Law, with the moisture immersion for 14d at 71℃, the samples obtain the saturated moisture absorption contents; Absorption moisture has reversible and irreversible destructive effect on of CCF300/QY8911 composite. Reversible damage on fiber/resin interfaces can be eliminated after desorption processing, which increases the dry ILSS; the increase of hygrothermal cycles can lead to further irreversible damage on the fiber/resin interfaces and make the ILSS of CCF300/QY8911 composite decrease. However, the absorption moisture is the key factor which causes the degradation of ILSS performance.

**Key words:** cyclical hygrothermal; composite; interfacial property; carbon fiber

先进复合材料广泛应用于飞机的主、次承力结构。飞机在停放和飞行过程中,会受到外部温度、湿度的影响,随着飞机服役时间的延长,复合材料会出现不同程度的循环吸湿-脱湿现象,这会引起复合材料力学性能的变化<sup>[1,2]</sup>。

目前,在复合材料湿热方面已有部分人做了相关研究。李静<sup>[3]</sup>研究了纤维增强树脂基复合材料的吸湿扩散机理,表明复合材料的吸湿途径主要有 3 种:(1)通过纤维/基体界面;(2)通过树脂基体扩散;(3)通过复合材料中的裂纹和孔隙。郑锡涛<sup>[4]</sup>等研究了湿热对

单向复合材料层合板Ⅱ型分层特性的影响,结果表明湿热引起 T300/QY8911 复合材料层间断裂韧性降低。过梅丽和肇研等<sup>[5]</sup>对宇航用先进碳纤维/环氧树脂基复合材料的湿热老化、热氧老化机理进行了深入研究,结果表明在 80℃水浸的湿热老化条件下,T300/5405 和 T300/NY9200 复合材料的老化机理主要是复合材料吸入的水分对基体产生的塑化溶胀作用以及因树脂与纤维吸湿溶胀的不匹配所产生的内应力而引起的微观开裂。Hyung-Won Kim 等<sup>[6]</sup>研究了湿热老化对碳纤维/聚酰胺层合板微观裂纹性能的影响,研究表

明树脂基体吸水对微观裂纹的产生起着主要作用。FENG Tong-bo 等<sup>[7]</sup>对双马树脂基复合材料进行湿热老化实验,结果表明复合材料的弯曲强度随湿热老化时间的增加而降低。综合上述研究结果,一些研究者<sup>[8,9]</sup>认为湿热对纤维/树脂界面的破坏主要有以下两种形式:(1)基体纤维吸湿溶胀的不匹配性造成树脂与纤维之间产生局部剪应力,当这种剪应力大于界面黏结力时,就会引起界面脱粘破坏出现裂纹;(2)水分渗入到纤维/树脂界面的孔隙和裂纹中,会促进孔隙和裂纹的进一步增加和扩展。这两种形式产生的界面破坏是不可逆的,除去水分后不可恢复。同时也存在基体溶胀、塑化等可逆性破坏,这类破坏在复合材料脱水后可以恢复。

目前在复合材料的湿热研究中,针对国外碳纤维复合材料的研究占多数,本工作则侧重于国产碳纤维复合材料的湿热研究,且国产碳纤维用国产上浆剂包覆。本工作通过对 CCF300/QY8911 复合材料试样进行湿热循环处理,研究了该材料在不同循环条件下的吸湿-脱湿规律;同时通过测定湿态和干态下 CCF300/QY8911 复合材料的 ILSS,分析循环吸湿后复合材料的力学性能保持率,并参考 SEM 复合材料的剖面及侧面的破坏状态,深入探讨国产碳纤维双马复合材料的湿热破坏模式。

1 实验

1.1 实验原料

表面包覆国产上浆剂的碳纤维 CCF300,由山东威海拓展碳纤维有限公司提供,弹性模量  $E=230\text{GPa}$ ,抗拉强度  $\sigma=3900\text{MPa}$ ,断裂伸长率为  $1.70\%$ ;QY8911 双马来酞亚胺(BMI)树脂,由北京航空制造工程研究所提供。

1.2 试样制备

采用预浸料热压罐固化成型工艺制备单向铺层 CCF300/QY8911 复合材料( $V_F\approx 65\%$ )。固化工艺为: $130^\circ\text{C}/2\text{h}+150^\circ\text{C}/2\text{h}+180^\circ\text{C}/2\text{h}+200^\circ\text{C}/4\text{h}$ 。按照 ASTM5229 试验标准制备吸湿-脱湿实验试样,尺寸为  $60\text{mm}\times 60\text{mm}\times 2\text{mm}$ 。按照 GB/T3357—1982 试验标准制备 ILSS 试样,尺寸为  $20\text{mm}\times 6\text{mm}\times 2\text{mm}$ 。

1.3 测试与表征

吸湿-脱湿实验:以水浸(水温  $71^\circ\text{C}$ )14 天为一次循环,吸湿过程中,定期取出试样,用棉纸擦干并称重(Adventure OHAUS 分析天平,精度为  $0.1\text{mg}$ ),称完后迅速再次浸入水中。达到饱和吸湿后进行脱湿操作,取出试样并在  $85^\circ\text{C}$  烘箱(XMTA-7000P)中干燥,

定期取出称重,直到试样质量恒定。第二、三次吸湿-脱湿循环依上进行。

按照 GB/T3357—1982,室温( $25^\circ\text{C}$ )下在 Instron 5500 力学性能试验机上进行 ILSS 测试;采用扫描电镜(SEM)观察试样剖面和侧面微观形貌。

2 结果与讨论

2.1 CCF300 /QY8911 复合材料吸湿-脱湿行为

树脂基复合材料的吸湿行为大都遵循 Fick 第二定律<sup>[10,11]</sup>。根据 Fick 第二定律<sup>[12]</sup>,水透过复合材料的过程满足:

$$\frac{\partial c}{\partial t} = D \frac{\partial^2 c}{\partial x^2}$$
 (1)

式中: $c$  是扩散浓度; $x$  是平板厚度; $t$  是时间; $D$  是扩散系数。

经过吸湿后的复合材料的吸湿率满足如下方程:

$$M_t = G(M_\infty - M_i) + M_i$$
 (2)

式中: $M_i$  是试样初始水蒸气含量; $M_\infty$  是达到吸湿饱和时的水蒸气含量; $M_t$  是水浸时间  $t$  时的吸湿率; $G$  是一个与时间有关的参数,由下面的公式给出:

$$G = 1 - \frac{8}{\pi^2} \sum_{j=0}^{\infty} \frac{\exp\left[-(2j+1)^2 \pi \left(\frac{Dt}{b^2}\right)\right]}{(2j+1)^2}$$
 (3)

联合公式(2)并进行近似处理,得  $G$  公式如下:

$$G = 1 - \exp\left[-7.3 \left(\frac{Dt}{b^2}\right)^{0.75}\right]$$
 (4)

试样吸湿初始水蒸气  $M_i=0$ ,合并公式(2)和(4)得:

$$M_t = M_\infty \left\{1 - \exp\left[-7.3 \left(\frac{Dt}{b^2}\right)^{0.75}\right]\right\}$$
 (5)

在扩散的初期,吸湿率  $M_t$  随  $t^{1/2}$  呈线性变化,扩散系数  $D$  可以通过吸湿曲线的初始斜率  $s$  计算<sup>[13,14]</sup>:

$$D = \pi \left(\frac{s b}{4M_\infty}\right)^2$$
 (6)

通过初始实验点的线性拟合求出初始斜率  $s$  并代入公式(6),即可求出扩散系数  $D$ 。表 1 所示为不同循环次数试样的初始扩散系数  $D$  的变化以及达到饱和吸湿时的吸湿含量  $M_\infty$ 。根据表 1 可以看出随着湿热

表 1 各次循环试样的吸湿扩散系数和饱和吸湿率

Table 1 The moisture absorption diffusivity and saturated moisture content of each cycle

Cycle	The diffusivity $D$ of absorption( $10^{-6}/\text{mm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ )	Saturated moisture content $M_\infty/\%$
1 <sup>st</sup>	1.29	1.08
2 <sup>nd</sup>	1.88	1.30
3 <sup>rd</sup>	1.98	1.37

循环次数的增加,试样的扩散系数  $D$  和饱和吸湿量也相应增加。

再将扩散速率  $D$ 、试样厚度  $b$ 、饱和吸湿时水蒸气含量  $M_\infty$  代入公式(5),即可求出  $M_t$  与时间  $t^{1/2}$  的函数关系。以  $M_t-t^{1/2}$  作图,用公式(5)对实验点进行 Fick 第二定律曲线拟合,图 1 反映了各次湿热循环试样的吸湿率与  $t^{1/2}$  的关系。

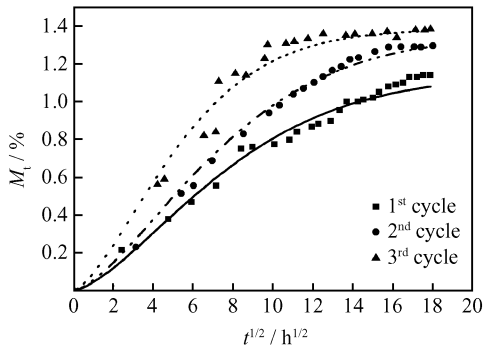


图 1 吸湿过程各次循环吸湿率  $M_t$  与  $t^{1/2}$  之间的关系  
Fig. 1 The percentage moisture absorption content  $M_t$  of each cycle with  $t^{1/2}$  during moisture absorption

由图 1 可见,在吸湿过程中各次循环实验点的变化规律与 Fick 第二定律拟合的曲线基本相符,相关系数分别为 0.9706, 0.9918, 0.9403,说明 CCF300/QY8911 复合材料的吸湿行为符合 Fick 第二定律;各次循环在水浸时间  $t^{1/2}$  为  $18h^{1/2}$  左右(约为 14 天)后达到饱和吸湿率。在相同  $t^{1/2}$  时,第一次、第二次和第三次循环的吸湿率依次增加;同时第三次循环的吸湿增长率明显要比第一次和第二次循环快。说明随着湿热循环次数的增加 CCF300/QY8911 复合材料的吸湿量和吸湿速率会相应增加。这可能是由于试样吸湿后纤维/树脂界面产生了孔隙和裂纹,随着循环次数增加孔隙和裂纹进一步增加和扩展,为下一次吸湿提供了新的空间和路径,从而使吸湿速率和吸湿量增加。

反之,在脱湿过程中初始水分含量为  $M_\infty$ ,脱湿结束后水分含量接近为 0,结合公式(2)和(4),可以得到脱湿过程吸湿率公式:

$$M_t = M_\infty \exp \left[ -7.3 \left( \frac{Dt}{b^2} \right)^{0.75} \right] \quad (7)$$

在各次湿热循环的脱湿过程中,测定脱湿时间  $t$  的吸湿率  $M_t$ ,并按照公式(7)进行拟合,得到各次循环的脱湿曲线,如图 2 所示。

由图 2 可知,各次循环在脱湿过程的实验点变化规律与 Fick 第二定律拟合的曲线十分吻合,相关系数分别为 0.9772, 0.9811 和 0.9961,说明试样的循环脱湿行为同样符合 Fick 第二定律。

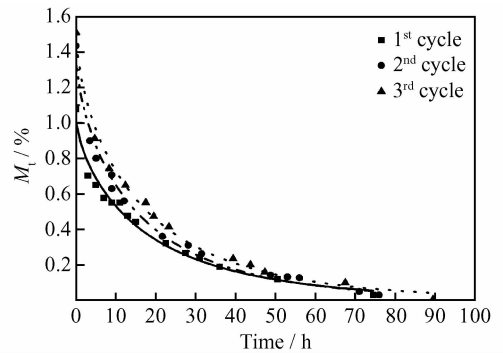


图 2 脱湿过程各次循环的吸湿率  $M_t$  与  $t$  的关系  
Fig. 2 The percentage moisture absorption content  $M_t$  of each cycle with  $t$  during moisture desorption

## 2.2 湿热环境对 CCF300/QY8911 复合材料 ILSS 的影响

### 2.2.1 脱湿对试样 ILSS 的影响

分别对各组试样进行不同条件的湿热处理,按照 GB/T3357—1982 测试  $A_0$ ,  $7_1$  湿态/干态以及  $14_1$  湿态/干态试样的 ILSS,结果如图 3 所示。(注: $A_0$  表示没有进行湿热处理即自然干态,  $7_1$  表示以水浸 7 天为周期的第一次湿热循环,  $14_2$  表示以水浸 14 天为周期的第二次湿热循环,依此类推。)

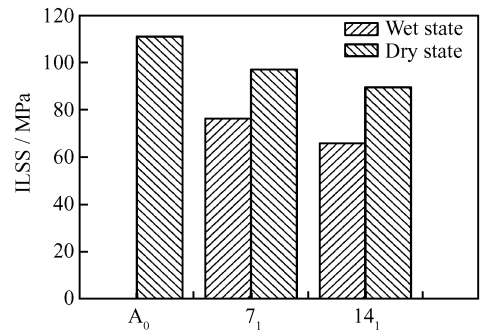


图 3 不同水浸时间下干态/湿态的 ILSS  
Fig. 3 The value of wet and dry ISLL with different water immersion time

从图 3 可知,自然干态  $A_0$  的 ILSS 最大(约为 110MPa),  $7_1$  和  $14_1$  湿态的 ILSS 保持率分别为 70% 和 60%,说明试样吸湿后会引引起 ILSS 的较大下降;而  $7_1$  和  $14_1$  干态下的 ILSS 保持率分别为 88% 和 81%,说明试样经脱湿去水后 ILSS 有所回复但仍小于  $A_0$  的 ILSS。表明水分对 CCF300/QY8911 复合材料的界面破坏存在两种形式:可逆性(如基体的溶胀和塑化)和不可逆性(如纤维/树脂界面产生新的微裂纹或孔隙和旧裂纹的扩展等)。湿态下,试样吸湿同时存在可逆和不可逆破坏,所以湿态 ILSS 有较大下降,脱湿去水后可逆性破坏被消除而使 ILSS 回复,但水对纤

维/树脂界面产生的不可逆破坏会一直存在,所以干态 ILSS 均低于  $A_0$  的 ILSS。

进一步采用 SEM 观察试样剖面和侧面的微观形貌,结果如图 4 所示。

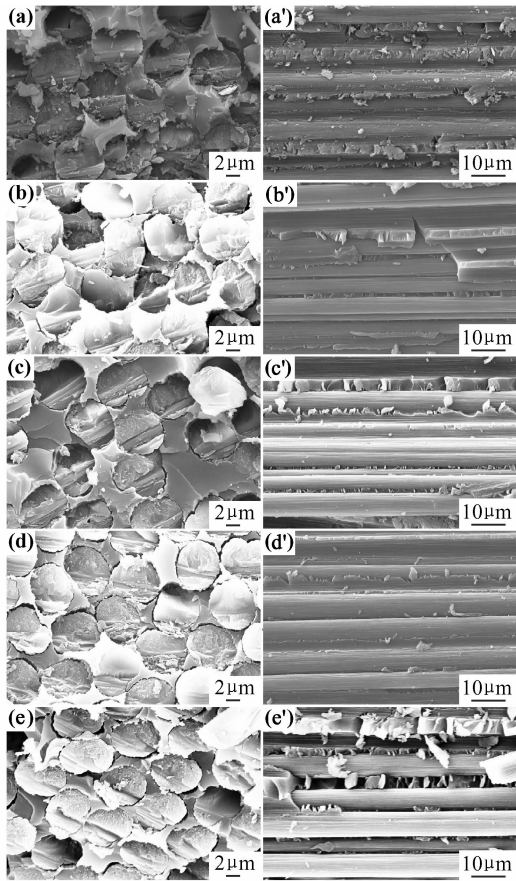


图 4 试样剖面(左图)和侧面(右图)微观形貌 (a)和 (a')  $A_0$ ; (b)和(b')  $7_1$  湿态; (c)和(c')  $7_1$  干态; (d)和(d')  $14_1$  湿态; (e)和(e')  $14_1$  干态

Fig. 4 The cross-section (left) and lateral (right) morphology of samples (a) and (a') original dry state; (b) and (b')  $7_1$  wet state; (c) and (c')  $7_1$  dry state; (d) and (d')  $14_1$  wet state; (e) and (e')  $14_1$  dry state

由图 4 可以看到,自然干态  $A_0$  树脂与纤维黏结十分好,(a)显示纤维/树脂界面上没有明显的孔隙和裂纹,(a')显示纤维基本被树脂包覆;(b)显示纤维/树脂界面出现少量孔隙和裂纹,而(b')中树脂与纤维出现轻度脱粘现象;在(c)和(c')中也出现与(b)和(b')类似的纤维/树脂界面破坏现象。表明干态下水对纤维/树脂界面的破坏仍然存在,同样(d)和(d')、(e)和(e')也是如此,甚至其纤维/树脂界面脱粘情况比  $7_1$  更加严重,进一步验证了前面 ILSS 实验得出的结论。

### 2.2.2 湿热循环次数对 ILSS 的影响

分别对各组试样进行不同条件的湿热处理,得到  $A_0$ ,  $7_1$ ,  $7_2$ ,  $7_3$  和  $14_1$ ,  $14_2$ ,  $14_3$  的试样,再按照 GB/T3357—

1982 测试各组试样的 ILSS,结果如图 5 所示。

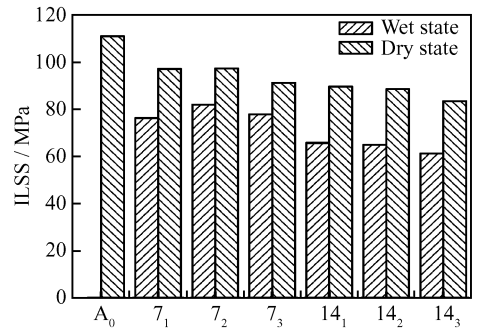


图 5 各次循环湿态/干态试样的 ILSS

Fig. 5 The value of wet and dry samples' ISLL with each cycle

从图 5 可知,比较干态的 ILSS,可以发现 7 天循环和 14 天循环中, $7_1$  和  $7_2$ 、 $14_1$  和  $14_2$  的 ILSS 保持率相近,说明前两次湿热循环水对纤维/树脂界面的不可逆破坏程度相近。但到第三次湿热循环时干态 ILSS 出现较大变化, $7_3$  的 ILSS 保持率从  $7_1$  和  $7_2$  ILSS 保持率的 88% 降到 82%,  $14_3$  的 ILSS 保持率也由  $14_1$  和  $14_2$  的 81% 降到 75%。这表明湿热循环次数增加能进一步引起纤维/树脂界面不可逆破坏,验证了 2.1 中根据循环吸湿曲线分析得到的结论。

比较湿态 ILSS,  $7_1$ ,  $7_2$  和  $7_3$  的湿态 ILSS 保持率分别为 70%, 74% 和 70%;  $14_1$ ,  $14_2$  和  $14_3$  的湿态 ILSS 保持率分别为 60%, 59% 和 55%。从中可以发现吸湿 7 天对使试样 ILSS 下降达 30%, 而吸湿 14 天则使试样 ILSS 进一步下降 10% 左右,相反各次循环在相同吸湿周期的 ILSS 变化则要小得多,湿态 ILSS 变化不超过 5%;干态 ILSS 变化也只有 6% 左右。表明吸湿是 CCF300/QY8911 复合材料 ILSS 性能下降的主要因素,循环次数增加引起的不可逆破坏只占一小部分。

采用 SEM 对经 ILSS 测试的  $7_2$  和  $7_3$ ,  $14_2$  和  $14_3$  湿态/干态试样进行微观形貌观察,如图 6,7 所示。 $A_0$ ,  $7_1$ ,  $14_1$  SEM 照片见图 4。

由图 6,7 可见, $7_2$  和  $7_3$  湿态/干态纤维表面和树脂的黏结状况均比  $14_2$  和  $14_3$  好,例如  $7_2$  纤维被树脂包覆的程度均比  $14_2$  要高,同时  $7_2$  纤维/树脂界面上的孔隙和裂纹也比  $14_2$  少且小,同样  $7_3$  湿态/干态的界面性能也分别比  $14_3$  要好,这与试样吸湿 7 天的 ILSS 均大于吸湿 14 天的 ILSS 相符;对比图 7 中  $7_2$  和  $7_3$ ,  $14_2$  和  $14_3$  的照片可以看到,第三次循环试样树脂/纤维的界面破坏程度要比第二次循环严重,虽然  $14_2$  纤维表面与树脂已经严重脱粘,但  $14_3$  纤维脱粘程度

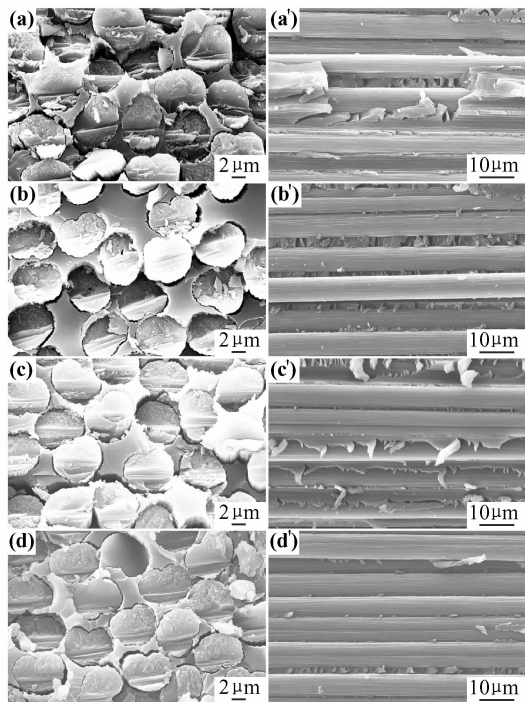


图6  $7_2$  和  $14_2$ ,  $7_3$  和  $14_3$  湿态微观形貌 (a)和 (a')  $7_2$ ; (b)和 (b')  $14_2$ ; (c)和 (c')  $7_3$ ; (d)和 (d')  $14_3$

Fig. 6 The morphology of wet samples (a)  $7_2$  and (a')  $7_2$ ; (b) and (b')  $14_2$ ; (c) and (c')  $7_3$ ; (d) and (d')  $14_3$

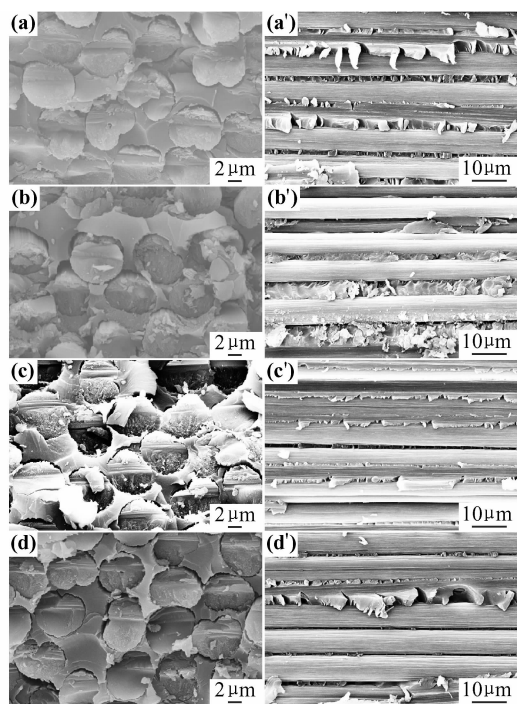


图7  $7_2$  和  $14_2$ ,  $7_3$  和  $14_3$  干态微观形貌 (a)和 (a')  $7_2$ ; (b)和 (b')  $14_2$ ; (c)和 (c')  $7_3$ ; (d)和 (d')  $14_3$

Fig. 7 The morphology of wet samples (a) and (a')  $7_2$ ; (b) and (b')  $14_2$ ; (c) and (c')  $7_3$ ; (d) and (d')  $14_3$

合材料 ILSS 性能进一步下降相符。

### 3 结论

(1) 运用 Fick 第二定律对各次湿热循环的实验点进行拟合, 发现 CCF300/QY8911 复合材料的吸湿和脱湿行为均符合 Fick 第二定律; 该复合材料在  $71^\circ\text{C}$  水中浸泡 14 天后达到饱和吸湿率; 随着循环次数的增加, CCF300/QY8911 复合材料的饱和吸湿量和吸湿速率会有所增加。

(2) 对比分析浸水 7 天和 14 天后试样湿态/干态的 ILSS 及其表面微观形貌的结果, 表明水对 CCF300/QY8911 复合材料的破坏分为可逆和不可逆, 脱湿处理能消除吸湿基体溶胀、塑化等可逆破坏, 使该复合材料的 ILSS 有所回复, 但水对纤维/树脂界面引起的不可逆破坏(孔隙、裂纹的增加和扩展等)会一直存在, 所以干态 ILSS 又低于  $A_0$  的 ILSS。

(3) 对比分析各次湿热循环试样的湿态/干态 ILSS 及其表面微观形貌的结果, 表明湿热循环次数增加会进一步引起纤维/树脂界面发生不可逆破坏, 使 CCF300/QY8911 复合材料 ILSS 降低。

### 参考文献

- [1] 吕新颖, 江龙, 闫亮. 碳纤维湿热性能研究进展 [J]. 玻璃钢/复合材料, 2009, (3): 76—80.
- [2] 丁东, 肇研, 罗云烽. 上浆剂对碳纤维增强双马树脂基复合材料力学性能的影响 [J]. 材料工程, 2009, (S2): 200—203.
- [3] 李静. 纤维增强树脂基复合材料的吸湿性和湿变形 [J]. 航天返回与遥感, 2010, 31(2): 69—74.
- [4] 郑锡涛, 李野. 湿热对单向复合材料层合板 II 型分层特性的影响 [J]. 航空学报, 1998, 19(1): 107—110.
- [5] 过梅丽, 肇研, 谢令. 航空航天结构复合材料湿热老化机理的研究 [J]. 宇航材料工艺, 2001, (4): 51—54.
- [6] KIM H Y, GRAYSON M A, NAIRN J A. The effect of hygrothermal aging on the microcracking properties of some carbon fiber/polyimide [J]. Advanced Composite Letters, 1995, 4(5): 185—188.
- [7] FENG T B, ZHAO Y, LUO Y F. The effect of sizing on mechanical properties of CF/BMI composites under hygrothermal condition [C]. Edinburgh, ICCM—17, 2009.
- [8] 封彤波, 肇研, 罗云烽. 不同上浆剂的国产碳纤维复合材料湿热性能研究 [J]. 材料工程, 2009, (10): 36—40.
- [9] XU Z R, ASHBEE K H G. Photoelastic study of the durability of interfacial bonding of carbon fiber-epoxy resin composite [J]. Journal of Material Science, 1994, 29(2): 394—403.
- [10] 陈新文, 许凤和. T300/5405 复合材料的吸水特性研究 [J]. 材料工程, 1999, (5): 6—8.
- [11] BAO L R, ALBERT F Y, CHARLES Y. Moisture absorption and hygrothermal aging in a bismaleimide resin [J]. Polymer, 2001, (42): 7327—7333.

(下转第 49 页)

更加严重, 很多纤维表面的树脂完全脱落, 纤维完全暴露出来, 这与湿热循环次数增加 CCF300/QY8911 复