

复合材料的动态粘弹特性

杜 灵 玄

摘要 本文介绍了动态力学参数, 结合国内情况简述了测试方法及设备, 较详尽地说明了复合材料动态粘弹特性的某些应用前景。

复合材料的粘弹特性分为动态粘弹特性和静态粘弹特性。动态粘弹特性研究复合材料的动态力学性能; 静态粘弹特性研究复合材料的蠕变性能。动态力学性能系指在正弦或其他周期性变化的应力作用下材料的特性, 包括动态弹性模量、损耗模量和力学损耗系数 $\operatorname{tg} \delta$ 。

复合材料作为结构材料应用日趋广泛, 如用于飞机尾翼、机翼、机身、直升机旋翼、舰船船身等, 其受载形式多为周期性变化的振动载荷。动态力学特性能描述接近实际使用条件下材料的力学特性。研究动态力学, 可提供设计参数, 使复合材料结构设计更为先进、合理、安全和经济。同时由于动态力学参数的温度谱和频率谱能够揭示复合材料与基体树脂体系的许多宏观性能与微观结构, 对材料的配方工艺研究、质量控制也都十分有用。

一、动态力学性能参数

弹性固体被拉伸时, 形变瞬时达平衡值, 它们将能量以位能的形式储存起来, 去掉负荷, 位能转变成动能, 材料变形完全恢复。

粘性液体(牛顿液体)被拉伸时, 形变随时间发展, 它不能象弹簧那样贮存位能, 而是将它们变形的能量全部损耗成热, 因此, 全部变形不可恢复。

高聚物是典型的粘弹性材料, 兼有弹性固体和粘性液体的性质。当它受力变形时, 部分能量成为位能储存起来, 而另一部分则成为热而耗散掉。外力去掉后, 一部分形变仍不可恢复。

对高聚物加一个正弦周期变化的应力 $\sigma(t)$

$$\sigma(t) = \sigma_0 \sin \omega t \quad (1)$$

则材料的应变响应 $\varepsilon(t)$ 也是一个相同频率的正弦函数(参看图1):

$$\varepsilon(t) = \varepsilon_0 \sin(\omega t - \delta) \quad (2)$$

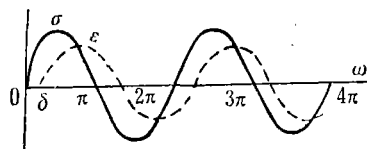


图 1 粘弹性材料对正弦力的响应

但应变比应力滞后, 用相位差 δ 表示, (1)式和(2)式中的 σ_0 、 ε_0 分别为应力、应变的峰值, ω 是角频率。应变可以分解成两个分量, 一个是与应力同相位的, 是高聚物材料弹性的反应; 另一个是比应力落后 90° 的相位差, 是粘性的反应。应力和应变的关系是通过模量 E 来表达的, 对于高聚物材料, 由于有相位差存在, 模量将是一个复数, 称复数模量 E^* 。

$$E^* = E' + iE'' \quad (3)$$

$$E' = |E^*| \cos \delta \quad (4)$$

$$E'' = |E^*| \sin \delta \quad (5)$$

$$\operatorname{tg} \delta = \frac{E''}{E'} \quad (6)$$

式中, 复数模量 E^* 的实数部分 E' 表示物体在形变过程中由于弹性形变而储存的能量, 叫储能模量(Storage modulus); 其虚数部分 E'' 表示形变过程中以热损耗的能量, 叫损耗模量(Loss modulus)。两模量之比($E''/E' = \operatorname{tg} \delta$)称力学损耗系数或损耗角正切, 在数值上等于应力与应变间的相差角之正切值(参看图2), 有时也以 Q^{-1} 表示, 习惯上也称它们为力学损耗或力学阻尼或内耗。

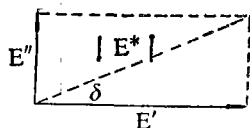


图 2 复数模量 $E^* = E' + iE''$
和内耗 $\text{tg} \delta = E''/E'$

从(6)式可看出, 当应力与应变同相时, $\delta = 0$, 则 $E'' = 0$, 没有能量的损耗。这是理想弹性体的情况。

δ 愈大, E'' 也愈大, 即能量损耗愈大。

内耗(力学损耗)的本质:

高分子链是长链结构, 它可带有不同的侧基, 或者支化、共聚、结晶, 这就使高分子的运动单元具有多重性, 这些运动单元包括大分子链、链段、链节、侧基、侧链等。

高聚物内耗的本质就是这些运动单元在应力场内的从优分布, 而将一部分弹性能以热能的形式耗散掉, 由于这种能量系消耗于分子内部的热运动上, 故称为内耗。这种运动单元的运动都对应着一定的内耗峰 $\alpha, \beta, \gamma \dots$ (参看图 3)。由于内耗反映高分子不同运动单元的运动以及主玻璃化转变以外的次级转变极为敏感, 故测量内耗对温度(或作用力频率)的依赖关系是研究高分子运动和结构的重要手段。

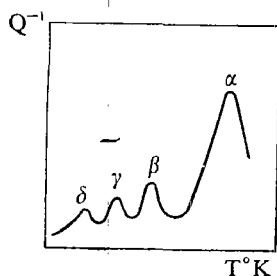


图 3 高聚物的内耗曲线

内耗在高聚物作为结构材料的应用方面有着重要意义。内耗的大小以及内耗峰出现的温度和频率都有实用意义。内耗大, 有利也有弊。为了减振, 欲将共振振幅减小到安全极限以内, 就希望结构材料有较大的内耗; 但内耗

大, 又降低构件的尺寸稳定性, 对于长期承载的结构材料不利。另外, 内耗和材料的冲击韧性也有着密切的相关性。

二、动态力学参数的影响因素

动态力学参数 E' 、 E'' 和 $\text{tg} \delta$ 是温度、作用力频率和作用力振幅的函数。在不同温度下测定的动态力学参数—温度曲线, 称为动态力学温度谱。在较宽的频率范围内测定的动态力学参数—频率曲线, 称为动态力学频率谱。温度、频率、振幅是动态力学参数的三个影响因素。因此, 当测定温度谱时, 振幅、频率必须恒定; 当测定频率谱时, 温度、振幅必须恒定。参看图 4 和图 5。

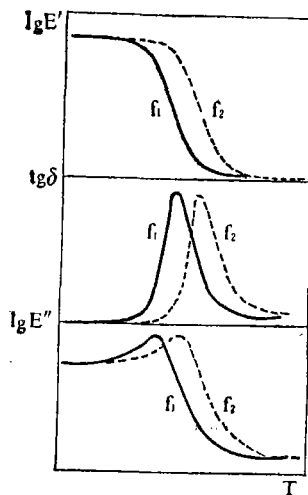


图 4 高聚物的动态粘弹性温度谱 (频率 $f_2 > f_1$)

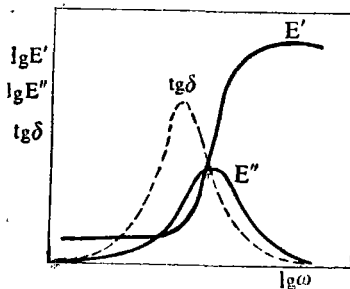


图 5 高聚物的动态粘弹性频率谱

三、复合材料动态力学性能的测定

自由振动法和共振法是测量动态力学性能的最简单方法。因而以这两种方法为原理制成的动态力学测试仪器最早被工厂实验室采用。但其缺点是测量频率随试样刚度的变化而异,而试样的刚度又随测试的温度而变化,故测量频率也随之变化。因此,无法测定动态力学频率谱,若用其测定动态力学温度谱也缺乏严密的科学定义和准确性。

欲测量动态粘弹性的频率及温度的依赖性,应采用强迫振动非共振法为佳。近年来日本、美国已生产出以强迫振动非共振法为原理的粘弹谱仪,均带有微机控制和数据处理装置。

1. 测定短纤维、粉状物增强塑料类复合材料的粘弹谱仪

北京工业学院等单位引进了日本DDV-Ⅲ型粘弹谱仪。它能够在固定振幅和频率的条件下测量动态粘弹性的温度依赖性。使测得之温度谱具有严密的科学定义和准确性。但只能在3.5、11、35、110Hz四个频率下进行测试,不能进行频率扫描,因而无法测量动态粘弹特性的频率谱。而且由于以下两个原因使它仅适合于中等模量的短纤维、粉状物增强塑料类复合材料动态粘弹特性的测试:

(1) 载荷范围小,最大载荷为 $\pm 5\text{kg}$ 。对于长纤维增强的树脂类高模量复合材料常常因超载而无法测试;

(2) 形变方式是拉伸,对于长纤维增强的树脂类复合材料,因其高硬度、高模量而导致夹持不紧所带来的误差。

2. 测定长纤维增强树脂类复合材料的粘弹谱仪和方法

航空工业部六二一所1985年引进了美国1980年推出的当前国际上最新型的Dynastat型粘弹谱仪,并用该仪器研究了长纤维增强树脂复合材料动态粘弹特性的测试方法。

Dynastat型粘弹谱仪是既能测试动态粘弹特性,又能测试静态粘弹特性的多功能粘弹谱仪。采用微机控制,自动处理数据,自动打印测试结果,自动绘图谱。谱仪的载荷范围: $\pm 10\text{kg}$;温度范围: $-150\sim +250^\circ\text{C}$;频率范围: $0.01\sim 100\text{Hz}$ 。

(1) 原理

Dynastat型粘弹谱仪的测试原理是采用强迫非共振法,即对试样施加一个正弦交变的力,强迫试样振动,同时测量试样的力和应变的振幅及其两者的相位差。从而计算出材料的动态力学性能。

(2) 试验方法

形变方式:

采用三点弯曲形变。

试样:如图6。

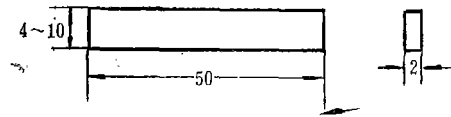


图 6

在施加动载荷之前,需加一定的预静载。

(3) 用Dynastat型粘弹谱仪和上述试验方法进行长纤维增强树脂复合材料动态粘弹特性的测试,具有以下特点:

1) 由于仪器原理系采用强迫非共振法,因而测定动态力学温度谱时,频率能够恒定,振幅也能恒定。这样测定的动态力学参数温度谱具有严密的科学定义和准确度。

2) 能够在 $0.01\sim 100\text{Hz}$ 范围内进行频率扫描,因而能够测定动态力学参数的频率谱。

3) 仪器能够自动进行时-温叠加,自动绘制出在仪器测试频率范围之外,向低、高频方向扩展后的主曲线,即根据时-温转换原理将仪器测试之温度的影响转换成等效的频率影响,则可扩展频率范围。图7为用Dynastat型粘弹谱仪自动绘制之碳纤维/树脂复合材料的内耗($\text{tg}\delta$)主曲线。其频率范围扩展为 $10^{-9}\sim 10^3\text{Hz}$ 。

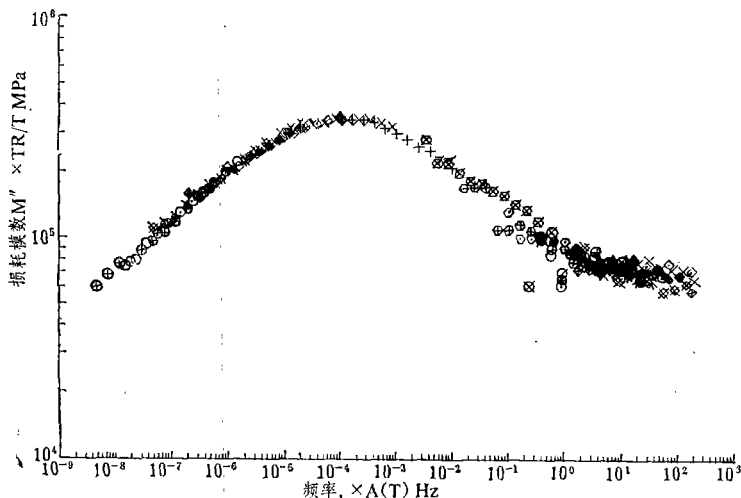


图 7 内耗主曲线 (碳纤维/树脂复合材料)

4) 形变方式采用三点弯曲, 这样就避免了高刚度复合材料试样作动态试验时常见的夹持不紧的问题, 减少因夹持不紧带来的试验误差。

5) 试样尺寸较大 ($3 \times 10 \times 50$ mm), 可用压制成的复合材料层板裁切而成, 无需打磨, 因此试样具有较好的代表性。

四、复合材料动态粘

弹特性的应用

动态粘弹特性将材料的宏观力学性能与微观结构紧密地结合起来。动态粘弹特性数据作为宏观力学数据使用时, 可提供设计参数, 用于复合材料部件的刚度、自振频率、振动与阻尼特性的设计计算; 部件的质量控制; 预浸料和部件的寿命预测, 耐热性, 耐冲击性的评定; 确定固化工艺和后处理工艺参数。用动态粘弹特性温度谱和频率谱的分析技术又可以研究复合材料基体即树脂体系的微观结构。例如树脂体系中组分间的相容性, 树脂的结晶性, 无机填料的增强作用和填充作用, 以及树脂与增强剂之间的界面性能等。其应用举例如下。

1. 提供设计参数

由储存模量 E' 可以计算部件的动刚度, 进

而计算其自振频率, 使其振动特性达到预先设计, 避开共振频率, 防止灾难性共振的发生。由于基体树脂的高内耗对于振动具有阻尼作用, 故复合材料也称自减振材料。由内耗 $\lg \delta$ 值可计算部件的阻尼特性。由 $\lg \delta$ 的温度谱可测定树脂的玻璃化转变温度 T_g , 在设计计算中 T_g 也是常用的设计参数。提供动态粘弹特性的温度谱和频率谱, 设计者就可以预算出各种温度、各种频率下部件的动态力学特性及振动特性。

2. 质量控制

由于直升飞机旋翼承受挥舞、摆振等苛刻的动态载荷, 故严格控制其动刚度和阻尼特性尤为重要。若动刚度太大, 易脆折, 降低疲劳寿命; 动刚度太小, 则易产生大的变形。因为复合材料部件的动刚度不仅与形状、铺层设计有关, 而且也与基体树脂的配方、固化工艺有关, 因此在质量控制技术标准中, 列入了动态模量验收指标, 作为每批必测的质量控制检验项目。

例如, 法国海豚飞机的“玻璃布、环氧树脂/固化剂混合物验收技术标准”中规定, 用该原材料按规定工艺制成的复合材料, 按规定方法测定其动态模量, 合格指标为 $3000 \text{ MPa} \pm 10\%$ 。又如海豚飞机桨叶蒙皮用高强碳纤维预浸料技术标准中规定, 用规定层数的层压板, 按规定方法进行动态模量测试, 验收指标用图 7 中的曲线表示 (图 8)。

3. 预浸料和部件的寿命预测

玻璃化转变温度 T_g 与固化程度有关, 仅仅有一定程度聚合的预浸料也有它的 D 阶段或寿命 (保管期) 特征的表现 T_g 。随着预浸料交联程度提高, T_g 也提高, 因此 T_g 可用来检测预浸料的寿命。

另外, 也可以将预浸料、玻璃钢、复合材料经过一定的温度、湿度条件处理或自然老化

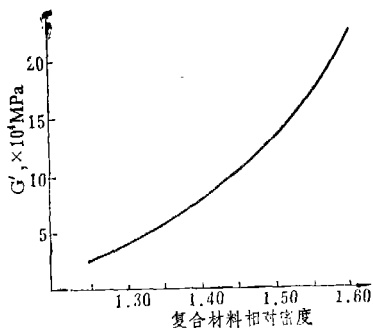


图 8 复合材料的动态模量质量控制曲线(示意图)

后, 测量其 T_g 的变化, 以预测寿命。

复合材料在重复应力作用下, 阻尼会明显增加, 而且当内部有微观构象的变化, 但还未出现裂纹前, 阻尼会有变化, 利用这些可以研究部件的寿命。

4. 作为耐热性和耐冲击性的表征

高聚物材料的耐热性主要用两个指标来表征, 一是分解温度, 另一个是软化温度。对于结构材料而言, 在高温下保持一定的刚度、强度、形状稳定是十分重要的。

玻璃化温度 T_g 是表明材料变软, 刚度明显下降的温度, 因此 T_g 为塑料使用的上限温度, 即高聚物链段开始运动的温度。 T_g 把高聚物的结构-分子运动-性能彼此联系起来。用 T_g 表征高聚物的耐热性比马丁耐热更为科学、准确。

高聚物材料的冲击韧性与其动态粘弹特性温度谱中低温内耗峰的面积有关, 通过共聚或共混可以改变高聚物材料内耗峰的面积。因而测定内耗峰的面积可以半定量地表征材料的冲击韧性。用于基体树脂配方研究很方便。

5. 研究复合材料的固化工艺和后处理工艺

复合材料的力学性能除取决于基体树脂和纤维的类型、含量、二者的相互作用外, 也取决于复合体系的固化工艺条件。固化过程是复合材料生产工艺中最关键的部分。人们对于高温下使用的复合材料, 尤其关注其固化工艺和后处理工艺, 因为它对高温性能有明显的影响。

热固性树脂的固化历程十分复杂, 最后的固化阶段, 很大程度上决定产品的最佳性能。

将树脂附在惰性芯棒上, 可用粘弹谱仪监测固化历程。由 $\text{tg}\delta$ - T 曲线上每个峰对应的温度可以测得软化温度 T_s , 凝胶化温度 T_{ge} , 硬化温度 T_h 。当改变树脂类型、固化剂类型、含量、升温速度时, 表征固化过程体系流变学的三个特征温度 T_s 、 T_{ge} 、 T_h 也随着移动。

由于复合材料体系的模量增长正比于树脂基体的交联密度的增加, 因此可以从 E' - T 曲线观察树脂固化规律, 确定固化程度。又因为 T_g 与交联密度成正比地增长, 内耗峰变宽、变平坦, 也表征交联度增大, 故也可以由内耗峰的位置、形状来判断基体树脂的交联密度即固化程度。

有些复合材料制件须先进行加压预固化, 然后对半固化产品再进行常压高温后处理。粘弹谱仪可用于后处理温度、时间的探索。例如将一块在 150°C 烘箱的真空加压带内预固化 3 小时的半固化复合材料, 用粘弹谱仪在 160°C 和 200°C 测定恒温动态粘弹特性随时间变化的曲线, 动态模量、内耗曲线表明高温后处理比低温后处理时材料的补充固化反应进行得较为剧烈。而且经历一段时间后, 动态模量和内耗值不再变化, 表明再延长时间也无效了。

上述试样冷至室温后, 测其动态力学温度谱, 并与未经后处理试样的动态粘弹特性温度谱相比可见, 经 200°C 后处理的试样比经 160°C 后处理之试样的 T_g 提高了约 40°C 。在 210°C 时, 前者动态模量为室温时的 79.0%。而后者仅保留 62.7%。未经后处理者, 从 70°C 起, 动态模量就急剧下降, 到 160°C 时, 只剩 46.5%。

当然, 最佳固化、后处理工艺参数, 应统观常温、高温力学性能以及材料的厚度、生产效率等而确定。

6. 研究高聚物和增强体的界面性能

为了增加高聚物和增强体的结合力, 最常用的方法是用偶联剂处理增强体。偶联剂起联结玻璃纤维和聚合物之间界面的作用。用动态

粘弹特性温度谱能判断复合材料基体树脂界面特性的好坏,图9表明偶联剂对玻璃纤维增强塑料内耗的影响。

样品1,2,3分别为不含偶联剂和含有偶联剂B、A的纤维增强塑料,表1中增强因子是表示复合材料的破坏强度与其纯高聚物基体破坏

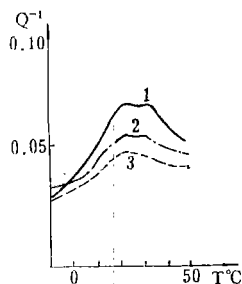


图9 偶联剂对纤维增强塑料内耗的影响

强度的比值。比较表1和图9可见,界面特性愈好(即表征宏观力学强度的增强因子愈高),玻璃化转变峰及附加峰愈低,而未加偶联剂的样品,由于界面特性最差,玻璃化转变峰和附加峰最高。

表1 偶联剂对复合材料增强因子的影响

样 品	组 成	增强因子
1	不含偶联剂	0.8
2	加入偶联剂B	1.7
3	加入偶联剂A及助剂K	2.6

7. 研究填料的增强作用和填充作用

由复合材料的动态粘弹特性温度谱可研究填料究竟起增量(填充)作用,还是起增强作用。例如,碳纤维/环氧复合材料在玻璃化转变前后模量相差一半,而二氧化硅填充的环氧树脂在玻璃化温度前后动态模量差一千倍,说明二氧化硅只起填充作用。

8. 研究高聚物的相容性

为了改善复合材料基体树脂的性能,常常在树脂中混入另一种树脂或橡胶。如果两种高聚物是共混,则形成两相体系,其动态粘弹特

性温度谱将呈现两个主玻璃化转变,它们的 T_{g1} 、 T_{g2} 几乎与组分1、组分2各自的 T_g 相等,如图10。

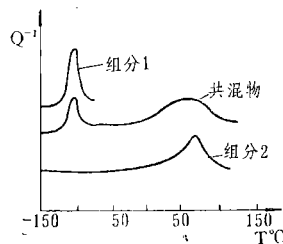


图10 树脂与橡胶共混物的内耗温度谱

若两组分之间能够在一定程度上相互混溶,即微观上分相,而宏观上均匀分布的多相体系,则称为高聚物“合金”。这时,其内耗温度谱应出现单一的损耗峰,而且 T_g 处在纯组分1与组分2各自的 T_g 之间。如果内耗峰比较宽,则表征两种聚合物虽然相溶,但溶解性比较差。

(参考文献从略)

× × × ×

气体雾化法制成的快速凝固 高温合金和钛粉末的生产与特性

气体雾化法已发展成生产航天高技术用高质量快速凝固粉末的一种手段。本文讨论了制造这些粉末的生产和研制技术,介绍了气体雾化粉末快速凝固显微组织的特征,并和普通的凝固材料做了比较,表明工具钢的特点是碳化物很细,分布均匀,且无宏观偏析。高温合金显示出快速凝固的枝晶二次臂距小。本文还阐述了气体雾化法在钛合金中的独特应用,特别强调含有强化质点的亚晶粒弥散相合金,还介绍了用气体雾化法生产的高级金属间材料,如 Ti_3Al 。

(卢忠发译自《Metal Powder Report》
1986. July)