

碳纤维复合材料层板在准静态球头压入条件下的压入深度-压力-电阻性质

Indenter Depth-Contact Force-Resistance Relation of Polymer Based Carbon Fiber Laminates under Quasi-static Indentation Conditions

陶小乐¹, 胡永明¹, 益小苏^{1,2}

(1 浙江大学高分子科学与工程学系, 杭州 310027;

2 先进复合材料国防科技重点实验室, 北京航空材料研究院, 北京 100095)

TAO Xiao-le¹, HU Yong-ming¹, YI Xiao-su^{1,2} (1 Dept. of Polym. Sci. & Eng., Zhejiang University, Hangzhou 310027, China;

2 National Key Laboratory of Advanced Composites, BIAM, Beijing 100095, China)

摘要: 在 ASTM D6264-98 试验方法的基础上, 同步测量了碳纤维复合材料层板的压入深度-压力-电阻、以及电阻-时间关系, 确定了电极形式对这些关系的影响规律, 拓展了 ASTM D6264-98 试验方法的探测范围和探测量, 为准静态压入方法研究材料损伤创造了有利的试验条件。

关键词: 准静态压入试验; 同步电阻测量; 碳纤维复合材料层板

中图分类号: TB332, TQ342.742 文献标识码: A 文章编号: 1001-4381 (2001) 04-0019-03

Abstract: In accordance with ASTM D6264-98 test method, the indenter depth-contact force-resistance relation and the resistance-time relation of epoxy based carbon fiber laminates were simultaneously measured with respect to the variation of electrodes. The investigation explored and expanded the ASTM standard, made a simultaneous detect of concentrated indentation-induced damage of composite laminates possible.

Key words: quasi-static indentation; simultaneous resistance measurement; carbon composite laminates

碳纤维具有一定的导电能力, 这种导电能力能够保持在复合材料之中, 同时在复合材料上表现出导电性能的各向异性。文献 1 曾对单向碳纤维增强树脂基复合材料的导电性建立模型, 定量地计算了复合材料沿纤维方向和垂直于纤维方向的导电性。对于碳纤维复合材料的压阻导电现象, 主要是电阻随外压力的增加而减小的现象, 文献 [2~5] 等曾进行了系统的探索, 确认这类导电现象主要来源于压力作用下导电相在绝缘相中的重组。当时, 这些研究还仅仅是兴趣驱动, 并没有什么实用性。然而, 最近有关复合材料层板的一个新的试验方法为这些研究提供了实用的舞台。

为考察碳纤维树脂基复合材料的损伤阻抗及压入损伤历程, ASTM 于 1998 年对这类复合材料层板建议了一种准静态的点压入试验方法 ASTM D6264-98^[6], 简记为 QSI (Quasi-Static Indentation Test Method) 方法。根据这个方法, 一个金属球压头应以恒速慢压入层板, 同时记录压头的压力-位移曲线, 以

便跟踪复合材料的压入损伤历程。这种准静态压入损伤与常规的冲击损伤可能存在非常近的相似性。一个巧合是, 我们恰恰在这个标准公布的同时正在开展系统性的复合材料压阻性质的研究, 包括金属球压头在复合材料层板上的电压阻性质研究^[7], 并观察到压入过程与不同电极间电阻值的变化。这个变化显然与复合材料微结构的变化及损伤程度和损伤状态密切相关。这样, 就在按照 QSI 方法研究层板压入过程的同时, 同步、在线、实时地获得了与材料微结构有关的额外信息。本文报道这个研究结果。

1 实验方法

实验材料选自本重点实验室开发的 5228 环氧/T300 体系。层板样品由本室生产的复合材料中随机确定, 其铺层、尺寸、固化工艺等符合这两种材料的材料标准和工艺标准。准静态压入试验的装置见图 1, 它基本符合 ASTM-QSI 6264-98 的条件。QSI 方法给

出实底板（压入位移变形约束）和中心开孔底板（压入加弯曲载荷）两种夹具情况，而本工作仅就实底板的情况开展了研究。其中，半球头钢压头 $\phi 10\text{mm}$ 。加载速度 10mm/min ，卸载速度 50mm/min 。试验机提供压力与位移值。

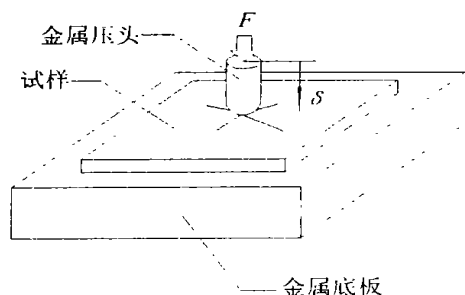


图1 准静态压入与电阻同步测量装置示意图

Fig.1 Schematic setup of quasi-static indentation test with simultaneous resistance measurement

为了在按 QSI 方法测定层板压入深度-压力的同时测定其电阻值，特在每个层板上制备了 3 个电极：

上表面电极，下表面电极和侧表面电极。为此，在 $3\text{cm} \times 3\text{cm}$ 大小的层板试样上下表面的中心位置、以及层板的侧表面，各刷涂上导电胶，分别粘上 $\phi 5\text{mm}$ 的上、下表面铜电极各一片和长度为 10mm 的侧表面铜电极一片，然后在 120°C 下固化 12 小时，再冷却备用。测试时，分别取其中的两个电极形成测量回路。读电阻值约在加压后 1min 进行，以便稳定结果。

2 结果与讨论

图 2 为在碳纤维复合材料层板上同步测到的电阻-压力-压入位移曲线，图中不同的曲线分别代表上表面-下表面电极、上表面-侧表面电极、和下表面-侧表面电极 3 种情况的测试结果。在图 2a 里，随着压入压力的增加，不同电极之间的压阻行为明显不同：下表面-侧表面电极的压阻响应最为敏感，很小的压力就引起电阻的剧烈减少，随后，电阻值基本饱和而不再变化。上表面-下表面电极间的压阻变化最平缓，电阻-压力曲线的下降斜率最小，曲线基本可以近似为一条直线。上表面-侧表面电极之间的压阻行为大约

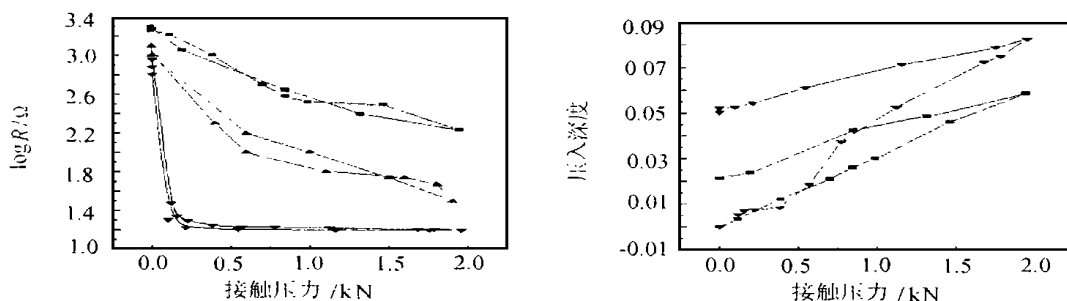


图2 单向碳纤维复合材料层板的电阻接触压力 (a) 和压入深度-接触压力曲线 (b)

Fig.2 (a) Resistance-contact force and (b) indenter depth-contact force plot for an unidirectional carbon fiber reinforced laminate under concentrated indentation

介于以上两种情况之间。

根据文献 [1] 的导电模型，所有以上 3 种沿层板厚度方向压阻的变化都源于碳纤维外表面之间在平均程度上的接触传导，不同电极之间压阻的变化反映出复合材料层板在球形压头压入时不同的局部密度变化。由于试验中复合材料层板是放在金属实底板上的，所以压入位移约束导致局部密度变化最大的地方出现在压头下不与压头接触的层板下表面。直接与压头接触的上表面虽然也发生变形，使局部密度增加，但这种变化比下表面弱。上表面-下表面电极之间的压阻变化是层板内压阻的平均度量。当最大试验压力达 2.0kN 后再卸载，所有以上 3 种情况都表现出压阻

的可逆性，3 条曲线基本都沿原路返回起点，无迟滞现象。

对比压阻的可逆性变化，压入位移-压力的行为则有所不同，两个典型的试验结果见图 2b。这个结果与 ASTM-QSI 标准中给出的图例曲线完全一致，它们都显示，一个加载-卸载周期结束后，层板上记录到残余变形，层板表面也存在肉眼可见的点压入损伤，说明试验选择的最大压力已超过层板的损伤极限而造成永久损伤。这也说明，球头压入造成的碳纤维相互接触在卸载后虽然已经分开，但基体树脂（甚至纤维的）损伤已不可恢复。

图示的典型曲线分别选自一个上表面-下表面电

极和一个下表面-侧表面电极的试验结果, 按说, 压入位移-压力曲线应与电极无关, 它们应该一致, 但由于压入试验选点的随机性, 测试数据还是比较分散, 但其趋势一致, 数据误差可以量化。

从以上的电阻-压力-压入位移试验结果可以想到, 如果将压阻与压入变形 (或压力) 及压入损伤进行定量标定, 则可能确定对应损伤初始值的那个接触电阻值, 从而可能通过测阻达到确定损伤阈值的目的。

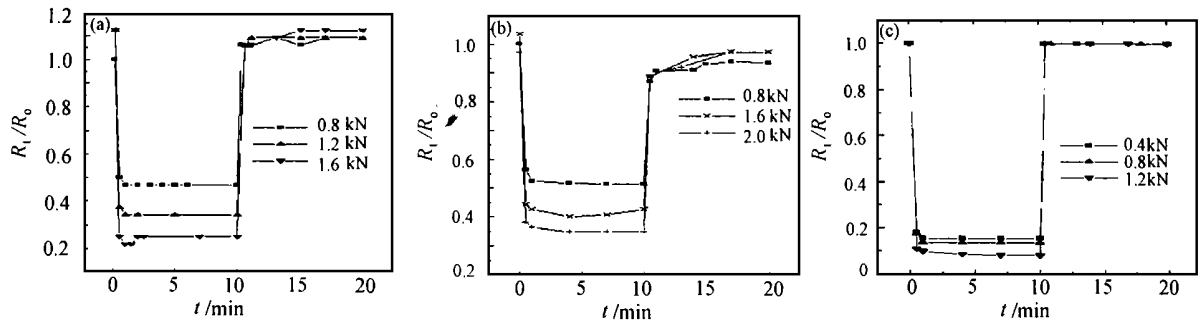


图3 相对电阻-时间曲线 (a) 上下表面电阻; (b) 上侧表面电阻; (c) 侧底表面电阻

Fig. 3 Relative resistance change in against time under different concentrated indentation loadings

的瞬时电阻响应, 其中下表面-侧表面电极表现出最大的电阻降, 这与图2的结果一致。在各自3个压力值的保压阶段, 所有3种电极条件的阻值都没有太大的变化, 说明在恒压力下的碳纤维接触保持稳定。但在卸载阶段, 不同电极条件却表现出不同的时间响应。其中, 图3b的上表面-侧表面电极形式对应的恢复时间最长, 而图3c的下表面-侧表面电极对应的电阻恢复时间最短, 图3a的电极形式大约为它们的平均。这说明, 作用在层板上表面的压力及其压入损伤使碳纤维脱离接触变得困难, 而在材料也许尚无损伤能“弹性”恢复时, 这种恢复基本是即时的。由此启示, 通过测量在不同压入水平下的电阻-时间曲线, 也许可以定量标定层板的表面损伤及其分层, 这显然对层板压入损伤的表征是非常有意义的。事实上, 利用非电量电测的方法可以同步的测量多种有意义的材料物理性能参数, 我们曾就此申报了两项国家发明专利^[8, 9]。本文述及的方法可以认为是这两个专利申报内容的延伸。

3 结论

参照ASTM-QSI方法, 在金属实底板的试验条件下同步测量碳纤维复合材料层板的电阻-压入深度-压力关系, 我们发现, 下表面-侧表面电极的压力-电阻

从图2的结果看, 环氧树脂基碳纤维复合材料似乎具有一种类“弹性”(无迟滞)的接触电阻效应, 压入导致纤维相互接触, 卸载时电接触即时脱离, 而且这种接触与脱离看上去与树脂基体无直接联系, 其实并不然。图3所示为与图2相同的3种不同电极条件下测到的电阻-时间曲线, 其中图3a为上表面-下表面电极, 3b上表面-侧表面电极, 3c为下表面-侧表面电极。

在阶跃加载条件下, 所有3种情况都表现出相同

响应最敏感, 很小的压力可以导致很大的电阻降; 电阻-时间响应最迅速, 基本无时间滞后地恢复。上表面-侧表面电极的压力-电阻响应较平缓, 电阻-时间响应最缓慢, 表现出最长的时间滞后效应。上表面-下表面电极的压力-电阻响应最平缓, 电阻-时间响应表现出上面两种情况的中间态。

电阻的压力响应和时间响应的机制是复合材料中的碳纤维在平均程度上的表面接触, 它与复合材料的树脂含量、碳纤维的表面电性质、纤维间树脂的压变形能力及其损伤等有关。本工作的意义在于通过标定压入深度-压力-电阻的定量关系, 有可能找出对应损伤阈值的电阻值以及压入深度值, 从而为在线跟踪损伤的产生与发展提供新方法。

参考文献

- [1] 沈烈, 益小苏. 一个单向碳纤维增强树脂基复合材料导电结构模型[J]. 复合材料学报, 1998, 15: 66-70.
- [2] 宋义虎, 郑强, 潘颐, 益小苏. 单轴压力对高密度聚乙烯/碳黑导电复合材料电阻特性的影响[J]. 高等学校化学学报, 2000, 21(3): 475-478.
- [3] X ZHANG, Y PAN, Q Zheng and Xiao-Su YI. Time dependence of piezoresistance for the conductor-filled polymer composites [J]. J. Polym. Sci.: Part B: Polym. Phys., 2000, 38: 2739-2749.
- [4] Zheng Q, Song Y, and Yi Xiao-Su. Piezoresistive Properties of

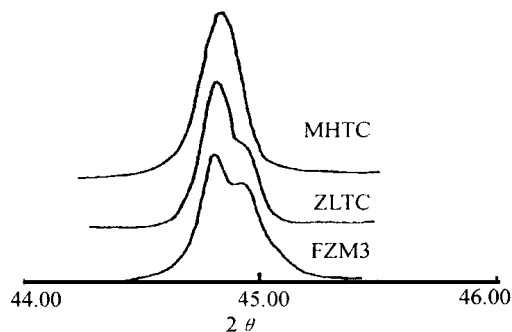


图4 ZLTC、MHTC 和 FZM3 陶瓷在 $2\theta=45^\circ$ 附近的 (200) XRD 图谱

Fig. 4 The XRD patterns at near $2\theta=45^\circ$ for ZLTC, MHTC and FZM3 ceramics

加, 又由于共价键具有一定的方向性, 使得 Zn^{2+} 和 Mg^{2+} 的互扩散受到限制, 减少了两相形成单相固溶体的倾向。因而在此两个系统中选择高、低温相容易获得两相共存的复相陶瓷。此外, 由于控制了适宜的动力学条件如起始组元的粉体活性、B 位离子的摩尔浓度梯度大小、烧结温度等抑制或减小了两相间的固溶反应, 保证了两相共存。

2.3 复相陶瓷提高温度稳定性的新机制

文献^[1,3]认为, 复相陶瓷提高介电温度稳定性的原因是由于共存两相具有不同介电温度特性的相互补偿所致, 我们认为复相陶瓷提高介电温度稳定性不仅与复相陶瓷的宏观组分的不均匀有关, 而且更重要的是还与居里温度区内极性微区和第二相 (顺电相) 所占的体积以及极性微区转向难易程度有关。也就是说, 与第二相在复相陶瓷中的作用有关。

对于高温相来说, 当温度在它的 T_m 以下时, 随着温度的降低, 极性微区的体积逐渐增大, 顺电相体积减小, 极性微区间的相互作用增大, 极性微区转向困难, 使得 P_s 减小, 因此介电常数大幅度降低。对于低温相来说, 当温度在它的 T_m 以上时, 完全处于顺电相区, 随着温度的升高, 它的介电常数也大幅度降低。但对于复相陶瓷来说, 在居里温区内, 由于低温相 (第二相) 处于顺电态, 分隔和减弱了高温相中极性微区之间的静电场和弹性场的耦合作用, 改变了原来高温相单独存在时的状态, 减小了极性微区的体积, 使极性微区重新激活, 又易转向, 增大了 P_s , 故提高了复相陶瓷的介电温度稳定性。

3 结论

(1) 以 PZN 基和 PMN 基粉体作为起始组元, 采用两相混合烧结法、控制适宜的烧结动力学烧条件, 获得了两相共存的复相陶瓷。实验证明可以用键价理

论来设计复相陶瓷;

(2) 复相陶瓷的室温介电常数高达 5377(1kHz), 其介电温谱在 $-15 \sim +90$ 温度范围内相当平坦, 大幅度提高了介电温度稳定性;

(3) 复相陶瓷提高介电温度稳定性的机制是由于处于顺电态的低温相分隔和减弱了高温相中极性微区间的静电场和弹性场的耦合作用, 使之反转定向更容易所致。

参考文献

- [1] S Nomura, K Uchino. *ferroelectrics*. 1982, 41: 117-132.
- [2] H Takahara, K Kiuchi, *Adv Ceram Mater*. 1986, 1 (4): 340-349.
- [3] O Furukawa, M Harata, M Imai. *J Mater Sci*, 1991, 126: 5838-5842.
- [4] J L Ruan, Z L Gui. *J Mater Sci Lett*, 1997, 16: 1020-1022.
- [5] 李振荣, 王晓莉, 张良莹等人. *硅酸盐学报*, 1999, 27 (2): 202-207.
- [6] N Wakiya, K Shinozaki, *J Am Ceram Soc*. 1997, 80 (12): 3217-3220.
- [7] 杨祖培. 西北工业大学博士论文, 1999, 12.
- [8] 杨祖培, 屈绍波, 高峰等. *材料研究学报*, 2000, 14: 165-169.

基金项目: 陕西省自然科学基金资助项目 (2000C03)

收稿日期: 2000-04-13; 修订日期: 2000-12-12

作者简介: 杨祖培 (1964-), 女, 浙江湖州人, 陕西师范大学化学系副教授, 西北工业大学博士后, 主要从事新型功能陶瓷材料的研究, 联系地址: 陕西师范大学化学系 (710062)。

本文编辑: 解宏

* * * * *

(上接第 21 页)

- HDPE/ Graphite Composites [J]. *J Mater Sci, Letters*, 1999, 18 (1): 35-37.
- [5] 宋义虎, 郑强, 益小苏. 高密度聚乙烯/石墨半导体复合物的压阻特性 [J]. *复合材料学报*, 1999, 16 (2): 46-51.
 - [6] ASTM Designation: D 6264-98. Standard Test Method for Measuring the Damage Resistance of a Fiber-Reinforced Polymer-Matrix Composite to a Concentrated Quasi-Static Indentation Force [S]. 1998.
 - [7] 陶小乐. 复合材料在压力与温度作用下的电阻响应以及加热带自发热的工程计算 [D]. 浙江大学硕士论文, 1998.
 - [8] 益小苏, 王炳喜. 复合材料阻-容-温度-压力的同步在线测定方法 [P]. 申请日: 96.05.31, 公告日: 97.02.12.
 - [9] 益小苏, 廖建伟, 宋义虎. 测试导电材料结构的电学测试方法 [P]. 申请日: 98.12.25, 公告日: 99.09.15.

收稿日期: 2001-02-09;

作者简介: 陶小乐 (1974-), 女, 硕士, 复合材料研究方向, 联系地址: 浙江大学高分子科学与工程学系 (310027)。

本文编辑: 解宏