

湿热老化对碳纤维/环氧树脂基复合材料力学性能影响研究

Study of Hydrothermal Aging Effect on Mechanical Properties of Carbon Fiber / Epoxy Resin Composites

吕小军¹, 张琦¹, 马兆庆¹, 许俊华², 肖文萍²

(1 北京航空航天大学 材料科学与工程学院, 北京 100083;

(2 中国直升机设计研究所, 江西 景德镇 333001)

LU Xiao-jun¹, ZHANG Qi¹, MA Zhao-qing¹, XU Jun-hua², XIAO Wen-ping²

(1 School of Materials Science and Engineering, Beijing University of Aeronautics and Astronautics, Beijing 100083, China;

2 Chinese Helicopter Research and Development Institute, Jingdezhen 333001, Jiangxi, China)

摘要: 研究了 3.5% (质量分数) NaCl 溶液和去离子水两种介质分别在 30 和 80 两个温度下溶液浸泡对碳纤维增强树脂基复合材料力学性能的影响。研究发现: 浸泡使复合材料的力学性能下降, 80 下浸泡使复合材料力学性能下降更显著; 低温下介质组分对复合材料的影响不是很明显, 80 下去离子水中浸泡对复合材料的静态力学性能破坏更显著。

关键词: 碳纤维增强树脂基复合材料; 湿热老化; 腐蚀

中图分类号: TB383 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-4381(2005)11-0050-04

Abstract: In order to study the influence of solution immersion on mechanism properties of carbon fiber reinforced epoxy resin composites, 3.5% (mass fraction) NaCl and pure water solution were used to immersion solution, and the immersion temperature were 30 and 80 respectively. The results showed that the mechanical properties of carbon fiber reinforced epoxy resin composites decreased after the composites were immersed by the 3.5% NaCl and pure water solution, and the decrease of mechanical properties was more obvious in 80 temperature immersion solutions. The effect of solution contents on mechanical properties was not obvious at 30, however at 80 the decreasing of mechanical properties of carbon fiber/epoxy composites in pure water was more notable.

Key words: carbon fiber reinforced epoxy resin composites; wet/hot aging; corrosion

复合材料以其优异的力学性能在现代飞机结构部件,特别是直升机上得到了广泛的应用。尽管复合材料具有良好的耐腐蚀性能,但是最近的研究表明,复合材料并非永不发生腐蚀,温度、湿度、紫外光等都会使其力学性能降低^[1,2],其中湿热老化是复合材料的主要腐蚀失效形式^[3-6]。在水、温度及一些介质的协同作用下,复合材料会发生腐蚀,导致其力学性能指标明显下降。在高温下由于纤维与树脂基体热膨胀系数的差异,导致在界面处形成内压力;热水浸泡会引起树脂基体发生溶胀,在纤维/树脂界面处产生溶胀应力;以及水分子或其它介质离子通过界面的扩散和渗透,都会使界面脱粘,从而促进复合材料性能的降低。在湿热环境下力学性能的改变可以反映复合材料中界面粘结状况的变化。动态力学行为对复合材料内部的变

化,尤其是对纤维与树脂基体之间粘结情况的变化十分敏感^[7]。因此,可以通过复合材料吸湿率及一些力学性能的改变,推断复合材料内部受破坏及界面的粘结状况。

本工作针对南海地域的自然环境,在实验室对碳纤维增强环氧树脂基复合材料进行加速仿真腐蚀实验;研究结果显示:复合材料吸收水份,导致其静态和动态力学性能都下降。

1 实验

1.1 实验材料

3233/G814-0 编织型层合板碳纤维增强环氧树脂基复合材料试样,由北京航空材料研究院提供。

1.2 性能测试

1.2.1 浸泡增重率

- (1) 试样尺寸: 250mm 25mm 2mm。
- (2) 溶液: 浓度为 3.5% (质量分数, 下同) 的 NaCl 溶液和去离子水溶液。
- (3) 温度: 30 , 80 。
- (4) 浸泡时间: 10, 20, 30d。

用电子天平称取试样在浸泡前和不同浸泡周期中的质量, 按下式计算试样的增重率:

R(t) = (Wt - W0) / W0 * 100% (1)

式中: W0 和 Wt 分别为试样的起始重量与浸泡 t 小时后的质量。

1.2.2 力学性能测试

(1) 纵横剪切实验

纵横剪切实验按 GB 3355- 1982 进行; 有 5 块平行试样。试验仪器为 BX1205AA 型电阻应变计 , HZ7 型智能数字应变仪, 力学性能试验机。

(2) 动态力学性能

玻璃化转变温度 (Tg) 的测试采用三点弯曲的变形模式, 实验频率为 1Hz, 升温速度为 5 / min, 试样尺寸为 48mm 5mm 2mm。取损耗角正切 tan 曲线峰值位置所对应的温度为玻璃化转变温度 Tg。实验仪器为 DMTA V 型动态力学热分析仪。

2 实验结果与讨论

2.1 浸泡增重试验

图 1 给出了碳纤维复合材料在 3.5% NaCl 溶液和去离子水, 分别在 30 和 80 的溶液中浸泡试样增重率随时间的变化。

由图 1 可见, 80 下两种溶液浸泡试样的增重从浸泡初期就很明显, 随浸泡时间延长, 试样的吸水增重速率增大。由图 1 还可以看出, 在去离子水中浸泡的试样, 增重率比在盐水中浸泡的增重率要大。30 下两种溶液的试样增重率虽都有所增加, 但变化不很显著, 而且两曲线差异不明显, 基本重合, 说明低温时溶液的组分对材料吸水增重率影响很小。

当温度较低时, 复合材料链段的松弛运动较慢, 水分子在基体交联网络的空穴中的跃迁运动受到限制, 导致材料吸水缓慢。随着溶液温度的升高, 水分子的能量也随之增高, 在基体交联网络中的跃迁运动越来越强烈, 导致材料吸水速度提高。在高湿度的状态下, 由于热因素的影响, 水分子与复合材料内部的小分子发生水解反应, 在材料内部造成空隙, 甚至裂纹, 这些

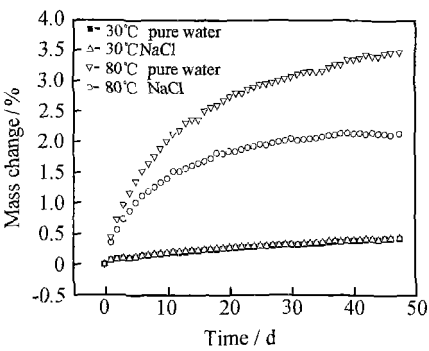


图 1 3233/G814 浸泡增重率-时间曲线
Fig. 1 The mass change rate of the 3233/G814 specimens with the immersion time

地方都有可能发生水分子的聚集, 提高材料容纳水的能力。温度越高, 材料吸水增重率越大。

相同温度下材料吸湿率的差别主要归因于浸泡溶液组分不同。相同温度去离子水与 NaCl 溶液的差别在于 NaCl 溶液中存在体积和质量都较大的离子。这些离子的存在会影响吸水速度。因为化学物质进入聚合物中的能力与其体积和质量成反比。同时, 如果把聚合物看作是半渗透性薄膜, 假设树脂不吸收盐分, 那么在试样中和试样周围由表及里便存在盐组分的浓度差异, 就会产生渗透压。这种渗透压将降低试样吸水的驱动力, 从而降低了吸水增重率。并且由于 Cl⁻ 具有的特殊性能, 很可能在复合材料表面产生特性吸附, 阻塞水分子进入复合材料内部的通道, 以致从初始阶段就阻碍了水分子向复合材料内部的扩散^[8]。

2.2 纵横剪切实验

本实验针对溶液组分、温度、时间三个要素, 研究浸泡对试样纵横剪切实力学性能的影响。实验测得试样的最大破坏载荷 (P)、剪切强度 (τ_{LT})、剪切模量值 (G_{LT}) 见表 1。

由表 1 可以看出, 浸泡使试样的最大破坏载荷、纵横剪切强度和剪切弹性模量均有不同程度的下降, 而且温度越高, 浸泡时间越长, 下降的越多。但是, 在低温 (30) 时, 同样浸泡时间试样所受的影响相对高温 (80) 来说较小。从表中还可以看出, 虽然在低温 (30) 两种溶液中最大破坏载荷、纵横剪切强度和剪切弹性模量均有下降, 但值差别不大, 而且没有表现出一定的规律性。而在高温 (80) 下, 去离子水浸泡导致试样的最大破坏载荷、纵横剪切强度和剪切弹性模量的下降要比 3.5% NaCl 浸泡大很多, 这主要是因为如上所述在去离水中复合材料吸水量更大, 对复合材料造成的破坏更明显。

表 1 溶液浸泡对复合材料静态力学性能的影响

Table 1 Influence of solution immersion on the mechanical property of composites

| Experimental conditions | P/N | b_{LT}/MPa | G_{LT}/MPa | Experimental condition | P/N | b_{LT}/MPa | G_{LT}/MPa |
|-------------------------|-------|--------------|--------------|------------------------|-------|--------------|--------------|
| Blank specimens | 10097 | 93.4252 | 4.490e+ 3 | Blank specimen | 10097 | 93.4252 | 4.490e+ 3 |
| 30 NaCl 10 days | 9390 | 88.3722 | 3.977e+ 3 | 30 pure water 10 days | 9590 | 89.1373 | 4.056e+ 3 |
| 30 NaCl 20 days | 9550 | 88.1347 | 4.843e+ 3 | 30 pure water 20 days | 9830 | 91.5721 | 3.713e+ 3 |
| 30 NaCl 30 days | 9272 | 86.8431 | 3.843e+ 3 | 30 pure water 30 days | 9832 | 92.2759 | 4.083e+ 3 |
| 80 NaCl 10 days | 8790 | 80.0522 | 3.522e+ 3 | 80 pure water 10 days | 7872 | 70.8504 | 3.357e+ 3 |
| 80 NaCl 20 days | 7794 | 69.9449 | 3.536e+ 3 | 80 pure water 20 days | 7165 | 63.7742 | 3.183e+ 3 |
| 80 NaCl 30 days | 7434 | 68.6759 | 3.603e+ 3 | 80 pure water 30 days | 7366 | 67.4402 | 3.174e+ 3 |

对于最大破坏载荷、纵横剪切强度和剪切弹性模量的下降,由图 2 显示,试样断裂后,纤维表面的数值脱落,说明浸泡后树脂跟纤维脱粘,导致基体与纤维之间界面的结合力降低。界面结合力降低可能有两个原因:一是树脂基体吸水溶胀,使界面处产生内应力,进而产生裂纹,导致界面结合力下降;二是渗入到界面处的水使界面发生水解,导致界面结合力降低。温度越高,水的扩散率越大,时间越长,基体吸水及渗入界面的水越多,因而界面结合力的下降也就越大^[9]。

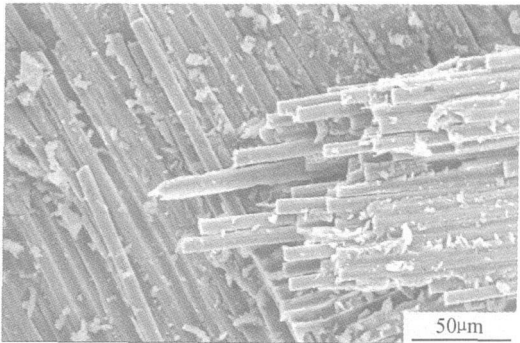


图 2 复合材料去离子水 80 浸泡 30 天后的断面扫描电镜图

Fig. 2 SEM photograph of the fracture surface of composites immersed in 80 pure water for 30 days

由图 1 看出温度越高,吸水速率越快,吸水量越大。在 30 时两溶液中试样的增重率曲线几乎重合,而且增重不是很明显,而在 80 下浸泡的试样,两条曲线均显示较大的吸水率,而且在去离子水中的试样的吸水率要比浸泡在 3.5% NaCl 溶液中的大,吸水量也多。相应的从表 1 中也可以更明显地看到,在 30 时两种溶液的最大破坏载荷、纵横剪切强度和剪切弹性模量下降不仅相差不多,而且变化的规律性也不强;而在高温(80)下,浸泡在去离子水中的试样的最大破坏载荷、纵横剪切强度和剪切弹性模量的下降要比浸泡在 3.5% NaCl 中的大很多。这正好相互印证了温度越高,材料吸收水份越大,对材料的静态力学性能影响越大,下降越明显。

2.3 动态力学性能实验

如果材料在湿热老化中发生了交联密度的变化或物理老化,则应该从其玻璃化转变温度和模量的变化得到证实。表 2 为在去离子水和 3.5% NaCl 溶液中,温度分别为 30 和 80 条件下,浸泡对复合材料的动态力学性能的影响。

由表 2 可以看出,随着吸湿率的提高,材料的 T_g 、室温模量与高温模量下降。低温(30)下在两种溶液中浸泡后,材料的 T_g 、室温和高温模量比空白试样都略有下降,但溶液介质成分的影响不明显,而且随浸泡时间的延长, T_g 、室温和高温模量的变化并没有表现出一定的规律性,说明在低温下溶液浸泡时间对该复合材料玻璃化转变温度和模量的影响不显著。在高温(80)下, T_g 、室温和高温模量下降明显,但溶液介质成分的影响也不明显,而且随着浸泡时间的延长,也没有表现出一定的规律性。高温下,复合材料吸水速率快,吸水量大,对复合材料树脂基体增塑效应越明显,因此,在 80 下 T_g 和 E 降低比在 30 下显著。介质成分影响不显著说明溶液对复合材料产生增塑效应的主要是水分子,溶液中其他介质影响不大;随着浸泡时间的延长, T_g 和 E 的下降没有表现出规律性,可能是由于浸泡时间间隔短,复合材料吸水没有达到饱和。

图 3 和图 4 可以清楚显示储能模量 E 与 T_g 在两种溶液和两种温度下的变化,损耗角正切 $\tan \delta$ 曲线峰值位置所对应的温度为玻璃化转变温度 T_g ,较平滑且室温与高温模量差距较大的为存储模量曲线。但由图 4 显示在 80 浸泡时,该复合材料 T_g 曲线出现两个峰值,而在 30 下 T_g 曲线只有一个峰值。在高温下出现两个峰值可能有两个方面的原因:溶液水分渗透进入复合材料内部,使高分子基体塑化, T_g 降低,但在玻璃化转变温度曲线测量时,试验仪器内的温度逐渐升高,致使复合材料内吸收的水分蒸发,使高分子基体的性能有所恢复, T_g 曲线中的第二个峰值是材料性能

恢复后的 T_g ; 第二个原因可能是由于实验浸泡的时间较短, 当复合材料吸收水分时, 水分优先进入树脂主体而不是界面区的树脂网络内, 由于界面处分子链的活动性差, 界面区内树脂的吸湿量低于主体树脂, 复合材料吸湿没有达到饱和, 水的优先进入使不同区域内分

子链的活动能力差别增大, 当差别至一定程度时, 只使复合材料表面基体材料塑化, 复合材料内部的性能没有变化^[13], 因此在 DMTA 图上出现两个独立的 T_g 峰。在低温 30 时, 由于吸收水分少, 对 T_g 影响不显著, 因此只有一个峰值。

表 2 溶液浸泡对复合材料动态力学性能的影响

Table 1 Influence of solution immersion on the dynamic mechanical property of composites

| Experimental condition | $T_g/$ | $E / 10^9$ | | Experimental condition | $T_g/$ | $E / 10^9$ | |
|------------------------|--------|------------------|-------|------------------------|--------|------------------|-------|
| | | Room temperature | 240 | | | Room temperature | 240 |
| Blank specimens | 145.64 | 12.45 | 0.618 | Blank specimens | 145.64 | 12.45 | 0.618 |
| 30 NaCl 10 days | 139.0 | 10.18 | 0.578 | 30 pure water 10 days | 130.68 | 10.88 | 0.551 |
| 30 NaCl 20 days | 139.04 | 10.4 | 0.501 | 30 pure water 20 days | 135.7 | 10.53 | 0.544 |
| 30 NaCl 30 days | 137.64 | 11.19 | 0.601 | 30 pure water 30 days | 133.49 | 12.01 | 0.611 |
| 80 NaCl 10 days | 123.15 | 9.216 | 0.476 | 80 pure water 10 days | 120.95 | 9.432 | 0.497 |
| 80 NaCl 20 days | 119.0 | 9.191 | 0.445 | 80 pure water 20 days | 117.72 | 8.683 | 0.432 |
| 80 NaCl 30 days | 118.46 | 8.824 | 0.474 | 80 pure water 30 days | 118.23 | 9.095 | 0.484 |

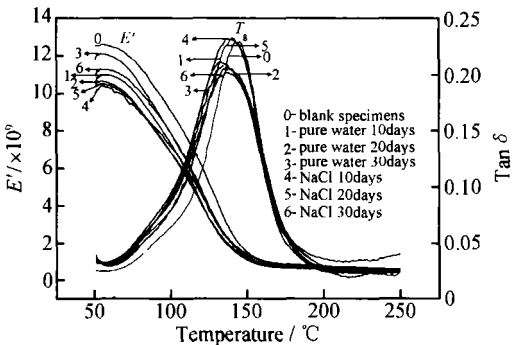


图 3 两种溶液在 30 浸泡后试样的 T_g 和 E 曲线
Fig. 3 T_g and E curves of specimens in two immersion solutions at 30

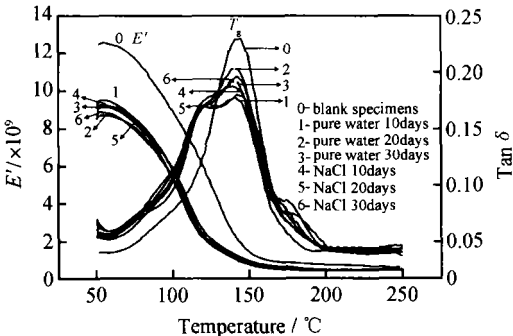


图 4 两种溶液在 80 浸泡后试样的 T_g 和 E 曲线
Fig. 4 T_g and E curves of specimens in two immersion solutions at 80

另由图 3 与图 4 显示可看出, 经过两种溶液不同温度浸泡后, T_g 峰变宽, 80 浸泡后的 T_g 峰比 30 浸泡后的 T_g 峰宽, 反映了链段运动的分散性, 说明浸泡后由于水分子的塑化作用使复合材料链段运动过程变长^[10]。

由动态力学性能实验看出, 水分子的进入对复合

材料主要产生增塑效应^[11]; 而且在湿热老化期间, 后固化与物理老化均不明显, 如果有, 也被水的塑化作用所掩盖了^[12]。水的塑化作用致使复合材料的玻璃化转变温度和模量下降明显。对增塑效应使玻璃化转变温度下降的原因作如下推测: 水渗入到树脂基体中, 使高分子链之间的距离增大, 从而减小了链段间的作用力, 使链段的运动变得相对容易, 而且温度越高, 树脂基体链段的松弛运动越快, 因而使玻璃化转变温度降低。

3 结论

- (1) 浸泡使复合材料增重, 而且温度越高, 试样的吸水增重速率越大。在去离子水中浸泡试样的增重率比在盐水中浸泡增重率要大。30 两种溶液中增重率变化不是很明显。
- (2) 浸泡使复合材料的静态力学性能下降, 温度越高, 浸泡时间越长, 湿含量越高, 静态力学性能下降越明显。
- (3) 湿热环境使复合材料的模量降低, 玻璃化转变温度下降。而且温度越高, 随湿含量的增加, T_g 下降越明显, 介质成分对 T_g 影响不显著。
- (4) 初步通过加速湿热老化, 在短期内获得复合材料层压板的湿含量-力学性能- T_g 的关系, 为估算出复合材料层压板的日历寿命打好基础。

参考文献

[1] 李晓骏, 许凤和, 陈新文. 先进聚合物基复合材料的热氧老化研究 (下转第 57 页)

很明显该泵滑靴原封油带尺寸 值 1. 106~ 1 159 太大。从表 1 得出其合理值应为 $D_1= 19. 2, D_2= 14. 3$ (改进后取值), $= 1. 0\sim 1. 05$ 与国外一致。

计算还得出:

(1) 未改进前 $W= 4160N$, 改进后 $W= 4594N$, 单只滑靴的油膜承载能力提高 $434N$, 那么 9 只滑靴的油膜承载力提高 $434N \times 9= 3906N$ 。

(2) 未改进前 $= 1. 047$, 改进后 $= 0. 973$ 。可见未改进前封油带尺寸不合理, > 1 油膜稳定性差, 属半干磨半润滑状态, 滑靴寿命不长。改进后 $= 0. 973$, 唇口建立起完整的油膜, 属全润滑状态。

(3) 改进后节流孔尺寸为: $l= 1. 1, d= 1. 101$ 。所得油膜厚度 $= 0. 8$ 满足边界条件。实际考虑到适当增大回油量可将大量热量排泄出去, 故实际取 $d= 1. 2$ 。

5 措施和效果

(1) 重新设计滑靴和柱塞结构: 包括封油带、节流、球头、球窝、裙部等等。

(2) 滑靴采用锰黄铜材料制造, 采用适当的去应力稳定组织措施。

(3) 为防止耐磨片因滑靴高速运转, 摩擦产生大量高温导致耐磨片大变形而咬死滑靴, 耐磨片结构需作相应调整。

(4) 后盖中置入垫片, 减少轴承间的摩擦。

采取上述措施后, 经实验, 产品一跃试过 750h, 使产品最终满足主机要求的寿命指标要求。

6 总结

滑靴失效的主要原因在于原结构设计不合理, 支承系数 > 1 很致命, 这时摩擦处于半干半湿状态, 高速运转的滑靴与耐磨片之间的摩擦产生大量的热量, 由于小孔直径小、热量未被及时带走, 使摩擦副内的温度非常高, 导致耐磨片(薄壁构件)产生大变形吃掉滑靴与耐磨片之间的间隙, 从而导致滑靴被限位咬死。这种情况下无论使用多好的材料, 寿命都不很长。滑靴失效的其次原因就是可能存在预裂纹, 对材料进行固溶时效是预防发生疲劳断裂的有效措施之一。

参考文献

[1] 郭卫东. 斜盘式轴向柱塞泵计算机辅助设计研究[D]. 北京: 北京航空航天大学, 1995.
[2] 余祖耀. 水液压泵中的静压支承设计方法的理论研究[J]. 机械工程师, 2002, 12(3): 27~ 29.
[3] 盛敬超. 液压流体力学[M]. 北京: 机械工业出版社, 1980.

收稿日期: 2004-11-23; 修订日期: 2005-08-20
作者简介: 王志斌(1970-), 男, 高工, 博士, 联系地址: 北京航空航天大学汽车工程技术中心(100083)。

(上接第 53 页)

[J]. 材料工程, 1999, (12): 19~ 22.
[2] 过梅丽, 肇研, 许凤和, 等. 先进聚合物基复合材料的老化研究- 热氧老化[J]. 航空学报, 2000, 21(4): 62~ 65.
[3] BHAVESH G. KUMAR, RAMAN P SING, TOSHIO NAKA-MURA. Degradation of Carbon Fiber-reinforced Epoxy Composites by Ultraviolet Radiation and Condensation[J]. Journal of Composite Materials, 2002, 36(24): 2713~ 2733.
[4] SELZER R, FRIEDRICH K. Influence of water uptake on interlaminar fracture properties of carbon fibre-reinforced polymer composites [J]. Journal of Materials Science, 1995, 30: 334~ 338.
[5] SELZER R, FRIEDRICH K. Mechanical properties and failure behaviour of carbon fibre reinforced polymer composites under the influence of moisture [J]. Composites, 1997, 28A: 595~ 604.
[6] 李晓骏, 陈新文. 复合材料加速老化条件下的力学性能研究[J]. 航空材料学报, 2003, 23(增刊), 286.
[7] NIELSEN L E, Mechanical Properties of Polymers and Composites[M]. New York: Marcel Dekker, Inc, 1974.
[8] GRANT T S, BRADLEY W L. *In-situ* observations in SEM of

degradation of graphite/ epoxy composite materials due to seawater immersion[J]. Journal of Composite Materials, 1995, 29 (7): 852~ 867.
[9] 蓝立文, 金永方. 纤维增强复合材料界面研究(五)[J]. 复合材料学报, 1986, 3(4): 35~ 43.
[10] 王山根, 何铭. 复合材料的动态力学参量与使用性能的关系[J]. 材料工程, 1996, (6): 17~ 19.
[11] MCKAGUE L . Advanced composite materials- environmental Effects[M]. Philadelphia: American Society for Testing and Materials, 1978. 193~ 204.
[12] 过梅丽. 高聚物与复合材料的动态力学热分析[M]. 北京: 化学工业出版社, 2002.
[13] 王莉莉, 杨小平, 于运花, 等. 湿热环境对抽油杆 CF/VE 拉挤复合材料的影响[J]. 复合材料学报, 2004, 21(3): 131~ 136.

基金项目: 航空科技基金资助项目(04A51011)
收稿日期: 2005-03-10; 修订日期: 2005-09-08
作者简介: 吕小军(1977-), 男, 博士研究生, 从事复合材料失效分析工作, 联系地址: 北京航空航天大学材料学院 103 教研室(100083)。