

先进复合材料 T300/5405 综合环境实验谱的研究

Synthetical Environmental Spectrum Aging of
T300/5405 Advanced Composite Material

曹 东^{1,2}, 张晓云², 陆 峰², 刘建华¹

(1 北京航空航天大学 材料科学与工程学院, 北京 100191;

2 北京航空材料研究院, 北京 100095)

CAO Dong^{1,2}, ZHANG Xiao-yun², LU Feng², LIU Jian-hua¹

(1 Materials Science and Engineering School, Beihang University, Beijing 100191,
China; 2 Beijing Institute of Aeronautical Materials, Beijing 100095, China)

摘要: 运用扫描电子电镜(SEM)、动态力学分析(DMA)和红外光谱分析(IR)技术,研究了先进复合材料 T300/5405 在四种综合环境实验模式下的吸湿性能变化、弯曲强度和剪切强度变化趋势,探讨了复合材料 T300/5405 的老化机理。研究发现:先进复合材料 T300/5405 的吸湿性能并不随循环老化方式的不同而产生明显的变化;力学性能的变化对老化方式也并不敏感。显微结构分析表明间断性的紫外辐射对复合材料造成了明显的破坏。老化方式 4 对复合材料的物理性能影响显著,复合材料的玻璃化转化温度在经过老化后有所降低。

关键词: 先进复合材料;综合环境实验谱;力学性能;动态力学分析;红外分析

doi: 10.11868/j.issn.1001-4381.2014.07.014

中图分类号: TB332 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-4381(2014)07-0073-06

Abstract: Scanning electron microscope (SEM), dynamic mechanical analysis (DMA) and infrared spectra analysis (IR) were employed to investigate the absorption properties, flexural strength and shear strength of T300/5405 advanced composite material after synthetical environmental spectrum aging. The aging mechanism of composite T300/5405 was also discussed. The results show that the absorption properties exhibit no obvious change in different synthetical aging methods; the mechanical properties of the material are not relevant to synthetical aging method as well. SEM results show that discontinued ultraviolet radiation causes damage to the composite. Synthetical aging mode 4 exhibits greatest effect on the physical properties of composites and the glass transition temperature (T_g) decreases after aging.

Key words: advanced composite material; synthetical environmental spectrum; mechanical property; dynamic mechanical analysis; infrared spectra analysis

先进复合材料具有高比强度、比刚度和可设计性强、抗腐蚀能力好等特点,在航空航天工业中得到了广泛的应用^[1,2]。然而,飞行器服役过程中往往要经受高温、低温、湿热等复杂的气候环境,容易诱发先进复合材料老化^[3,4]。复合材料老化类型包括基体的塑性变化、化学变化、应力状态的改变以及纤维和基体界面的分离等^[5-7],导致材料力学性能的下降。

Shyprykevich 和 Sneha 等^[8,9]对复合材料在各种环境下的老化失效行为进行了大量的研究,并探讨了在不同条件下的老化机理。Smith 等^[10]研究控制复合材料力学响应的因素,发现材料在卸载后发生永久

变形,损伤以微裂纹形式在材料内部分布。但是,这些研究工作很少涉及材料经受复杂高低温、湿热、辐射等循环环境后的性能变化。因此对复合材料在服役环境中的老化进行研究是十分必要的,只有掌握了复合材料的老化机制,才能对材料的使用寿命进行正确的评价,为飞机的设计、使用、维修提供理论指导。

本工作选取复合材料 T300/5405 在服役过程中经常遭受到的四种老化环境(低温、高温、湿热环境以及紫外辐射),对四种老化环境进行组合形成四种综合实验谱。通过扫描电镜观察复合材料的微观形貌,通过称重法测量材料吸湿量,测量复合材料的弯曲强度、

剪切强度和动态力学性能,通过红外辐射分析复合材料在老化实验前后的化学变化,研究复合材料在不同循环老化方式中的性能变化趋势。

1 实验

1.1 实验材料

实验中所使用的复合材料为单向铺层的 T300/5405,由北京航空材料研究院生产。试样保持原始的加工状态,在试样的切割过程中使用金刚石砂轮片低速切割,切割表面平整没有毛刺。试样表面未作抛光处理,同时试样的边缘没有进行密封处理。进行实验前的试样断面 SEM 照片见图 1。

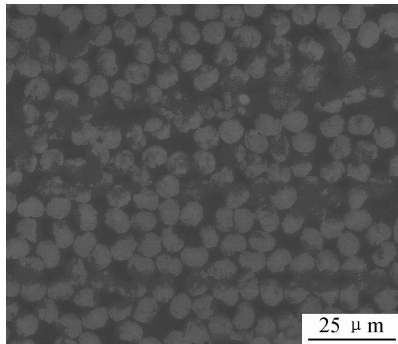


图 1 复合材料试样老化前的 SEM 照片

Fig. 1 SEM image of composite sample before aging

吸湿试样和弯曲试样的尺寸是 $85\text{mm} \times 12.5\text{mm} \times 2\text{mm}$;剪切试样的尺寸是 $20\text{mm} \times 6\text{mm} \times 2\text{mm}$ 。

1.2 预处理

将试样置于 70°C 的烘箱中进行烘干处理,成为工程干态,即试样的脱湿速率稳定在每天质量损失不大于 0.02% 。

预处理后取出部分试样进行力学性能实验,得到初始的力学性能。

1.3 实验方法及条件

每天测量吸湿试样的质量变化。使用 METTLER TOLEDO 分析天平;精度 0.5mg 。吸湿试样每组 5 个,通过测量质量的变化可以得到实验过程的吸湿量,计算方法如下。

$$M_t = \frac{W_w - W_d}{W_d} \times 100\% \quad (1)$$

式中: M_t 为吸湿量($\%$); W_w 为 t 时刻试样的质量(g); W_d 为原始试样的质量(g)。

在实验过程中定期取出部分试样测量弯曲性能和剪切性能。在力学性能实验采用了 Instron 力学性能实验机。剪切强度采用 JC/T773—1982 标准,弯曲强

度采用 GB/T3356—1999 标准。实验过程中将试样从介质中取出后擦拭干净并立即进行力学性能测试。试样从取出到力学实验结束不超过 30min。

1.4 循环老化方式

在循环老化过程中对试样选用了不同的老化方式,用以验证其对性能的影响。

飞机在使用过程中都要经过高温、低温、紫外辐射和地面停靠时的湿热状态的影响。在实验室模拟过程中将高温设定为飞机在飞行过程中可能经受的最高温 130°C ;将低温设定为最低温 -55°C ;紫外辐射的辐射强度为 0.68 W/m^2 ,波长为 340nm ,连续照射;停靠时的湿热状态的加速实验设定为 80°C , $85\%\text{RH}$ 。国内飞机的飞行频率较低,起降次数每年平均约 90 次,因此设定循环周期为 90。

老化方式 1: $130^\circ\text{C} \times 1\text{h} + (-55^\circ\text{C}) \times 1\text{h} + 80^\circ\text{C}$, $85\%\text{RH} \times 10\text{h}$,共 90 个老化循环,并在实验结束后增加了 90h 的紫外辐射。

老化方式 2: $130^\circ\text{C} \times 1\text{h} + 80^\circ\text{C}$, $85\%\text{RH} \times 10\text{h}$,共 90 个老化循环,在实验结束后增加了 90h 的紫外辐射。

老化方式 3: $130^\circ\text{C} \times 1\text{h} + \text{紫外} \times 1\text{h} + 80^\circ\text{C}$, $85\%\text{RH} \times 10\text{h}$,共 90 个循环。

老化方式 4: $130^\circ\text{C} \times 1\text{h} + (-55^\circ\text{C}) \times 1\text{h} + \text{紫外} \times 1\text{h} + 80^\circ\text{C}$, $85\%\text{RH} \times 10\text{h}$,共 90 个循环。

2 结果和讨论

2.1 吸湿情况分析

T300/5405 在四种老化方式过程中的吸湿量曲线变化见图 2。可以看到,吸湿量曲线在迅速达到约 0.4% 后均处于平台阶段,老化方式 1 和 2 的数据变化较为平缓,并缓慢增加;而老化方式 3 和 4 的数据变化较为剧烈,但是也是处于缓慢增加的趋势。因此可以看出低温环境的增加对实验的整体结果并没有显著的影响。比较紫外辐射在循环中的作用发现,增加 1h 的紫外辐射对复合材料的吸湿量并没有明显的影响。

2.2 力学性能分析

T300/5405 在老化过程中力学性能的变化见图 3。在老化方式 1 和 2 中剪切性能的变化在综合实验的前 20 天之内变化较大,其中没有低温老化的实验下降得尤其明显,达到了将近 50% ,增加了低温老化的实验下降较少,但也基本上下降了近 20% ,说明低温在实验的起始阶段对性能的影响较大。实验进行到 20 天后,剪切性能上升到和初始性能持平的水平,并

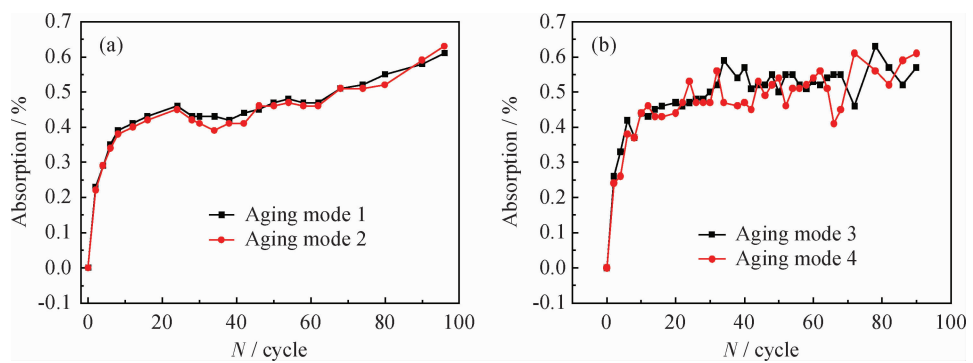


图 2 T300/5405 循环老化过程的吸湿量变化曲线 (a)老化方式 1 和 2;(b)老化方式 3 和 4

Fig. 2 The absorption curves of T300/5405 in the cycle aging (a)aging mode 1 and 2;(b)aging mode 3 and 4

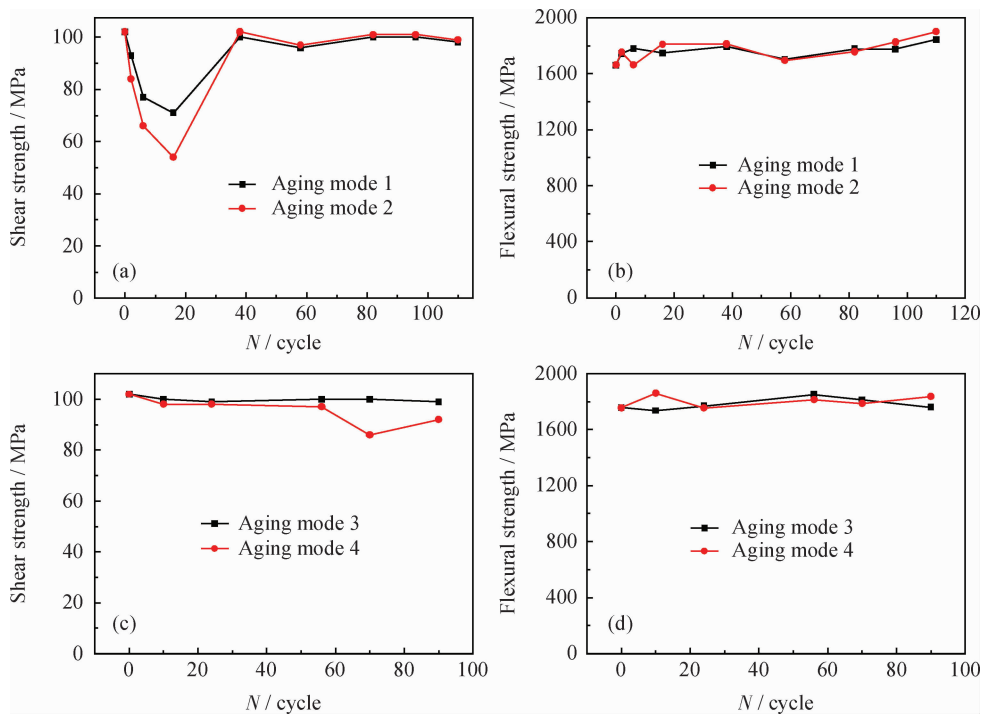


图 3 T300/5405 在循环老化过程中力学性能的变化曲线 (a)在老化方式 1 和 2 条件下的剪切强度;(b)在老化方式 1 和 2 条件下的弯曲强度;(c)在老化方式 3 和 4 条件下的剪切强度;(d)在老化方式 3 和 4 条件下的弯曲强度

Fig. 3 The mechanical properties of T300/5405 in the cycle aging (a)the shear strength in aging mode 1 and 2;(b)the flexural strength in aging mode 1 and 2;(c)the shear strength in aging mode 3 and 4;(d)the flexural strength in aging mode 3 and 4

保持不变,说明长时间的老化对性能的影响不明显。弯曲性能的变化和剪切性能相反,强度和初始强度相比有所提高,并在整个实验过程中基本上保持不变,表明这样的老化对弯曲性能影响不大。老化最后进行了 90h 的紫外辐射,辐射后剪切和弯曲性能均没有发生变化。在老化方式 3 和 4 中,力学性能的变化平缓,并没有出现和老化方式 1 和 2 中那样的剧烈变化,数值和初始强度基本上持平,复合材料的性能没有降低。

复合材料的力学性能主要取决于纤维和树脂基体所承担的载荷,所以复合材料中纤维和基体之间黏结

状态十分重要^[3]。在单向铺层的纤维增强复合材料中,其层间和沿着纤维/基体界面处是结合较薄弱的层面。水分在复合材料内部扩散,必然会在树脂和纤维之间产生内应力,如果内应力足够大,就是必导致界面脱粘和开裂,材料内部微裂纹的增加无疑又会进一步促进水分子在材料中的扩散和渗透。界面上因为内应力而产生的脱粘和开裂会使复合材料的力学性能下降。而在综合环境实验谱模式下,水分向基体内的扩散并不是连续的,是不停的处于吸湿、干燥的状态中,因此吸湿量要少于单一的湿热状态,而且对力学性能的影响较少。

2.3 红外分析

红外光谱是反映物质分子内部振动能级跃迁的特征谱带。由于高分子材料中不同的化学键或官能基团具有不同的振动频率,因而在红外光谱中表现出不同频率特征的吸收峰。红外光谱图,其横坐标表示吸收

峰的位置、纵坐标表示透过率。对已知样品,可通过化学成分的分析来研究材料结构与性能的相互关系。复合材料经过不同的综合老化后,经由红外光谱分析可以确定在老化过程中是否发生化学变化,产生了新的基团。综合老化后对试样进行的红外分析见图 4。

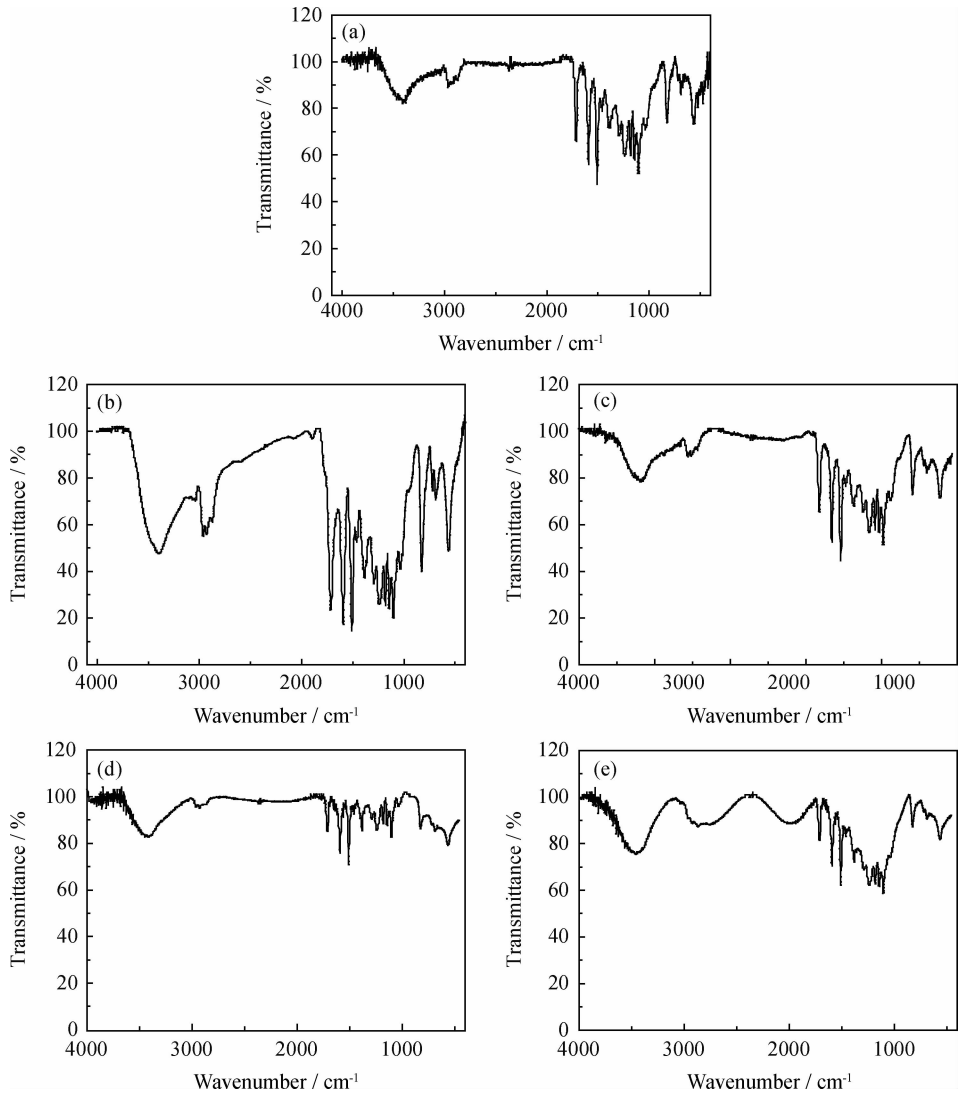


图 4 T300/5405 综合老化后红外分析 (a)原始试样;(b)老化方式 1;(c)老化方式 2;(d)老化方式 3;(e)老化方式 4
Fig. 4 The infrared ray analysis of T300/5405 after the cycle aging (a)original composites;
(b)aging mode 1;(c)aging mode 2;(d)aging mode 3;(e)aging mode 4

如图 4 所示,经过老化方式 1 之后 T300/5405 的红外谱图和原始状态相比,各峰值均有较大的增加,其中波数为 3400cm^{-1} 的 O 键和 2800cm^{-1} 的 C—O 键的强度大为增加,而且在 550cm^{-1} 出现较大的峰值,说明这种老化方式对树脂基复合材料有一定的影响。而经过老化方式 2 的复合材料的红外谱图和原始谱图相比没有明显的变化。对比老化方式 1 和 2 的实验步骤,可以看到两者之间的主要区别就在于老化方式 1 中增加 -55°C 的低温过程,这说明在高低温冲击过程中复合材

料的内部分子键发生了变化。老化方式 3 和原始谱图相比各峰值变化较小,尤其是 1000cm^{-1} 到 1800cm^{-1} 之间的峰值强度较低,说明苯环破坏较为严重。而老化方式 4 的红外谱图显示相对于原始试样其苯环也遭到了大量的破坏,同时在 2000cm^{-1} 和 2800cm^{-1} 出现很大的波峰,说明 C—H 键的大量破坏。老化方式 3 和 4 在实验步骤上的主要区别是老化方式 4 中有一 -55°C 的低温老化过程,这说明高低温冲击过程对材料的破坏是十分明显的。另外老化方式 1 和 2 将紫外辐射放在循环老

化之后,连续进行 90h 的辐射老化,而老化方式 3 和 4 是将紫外辐射老化放在循环过程中,每次 1h,共 90 个循环,虽然紫外辐射的时间相同,但是从谱图上来看,间断性的循环紫外辐射对材料的破坏更加明显一些,这是由湿热、高温、低温的共同破坏造成的。

2.4 动态力学分析 DMA

T300/5405 老化方式 3 和 4 的 DMA 分析见图 5。

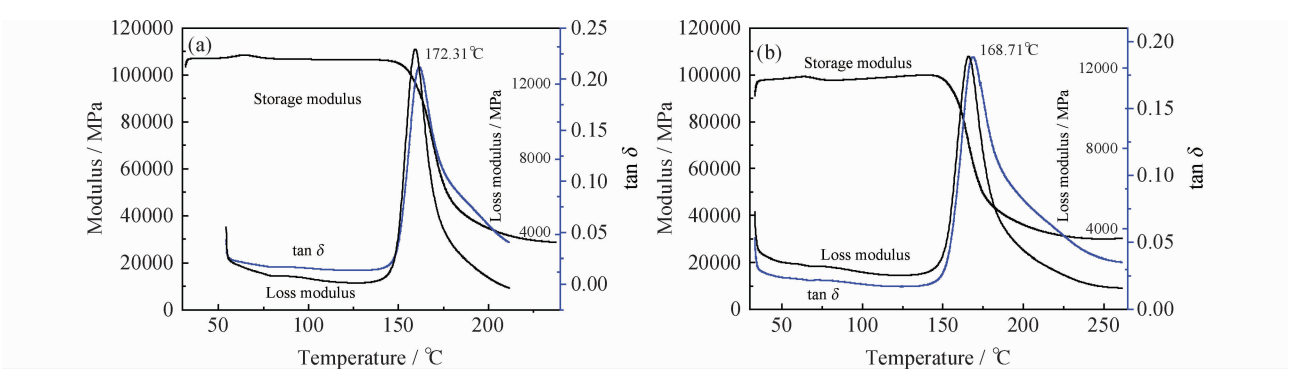


图 5 T300/5405 综合老化 DMA 分析 (a)老化方式 3;(b)老化方式 4
Fig. 5 DMA of T300/5405 after cycle aging (a)aging mode 3;(b)aging mode 4

2.5 SEM 分析

图 6 所示为 T300/5405 在经过 4 种老化方式后的 SEM 照片。可以看出,在经过循环老化后,在某些纤维的周围出现裂纹。树脂基体会吸收水分,而纤维是不吸水的,因此在两者之间存在明显的湿膨胀差异,产生内应力。在循环老化过程中,复合材料不断经受

复合材料 T300/5405 在老化之前的原始 T_g 是 180°C ,在经过综合老化之后,其 T_g 发生变化。其中老化方式 3 中的 T_g 值是 172.31°C ,老化方式 4 的 T_g 值是 168.71°C 。两者相对于原始 T_g 均有所下降,而老化方式 4 下降得更多,对照红外谱图的分析可以看出,老化方式 4 对材料的破坏更大一些,对材料的物理性能的影响更大。

高温、低温、湿热以及紫外辐射的影响,所以复合材料不仅因为吸湿而产生内应力,在高低温冲击和紫外辐射的过程中引起树脂基体内部基团的变化,也会对内应力的的大小产生影响。内应力的增加必然导致纤维和树脂基体的脱粘和开裂,而内部裂纹的增加又会促进水分在复合材料中的扩散。因此这种破坏是一种自加

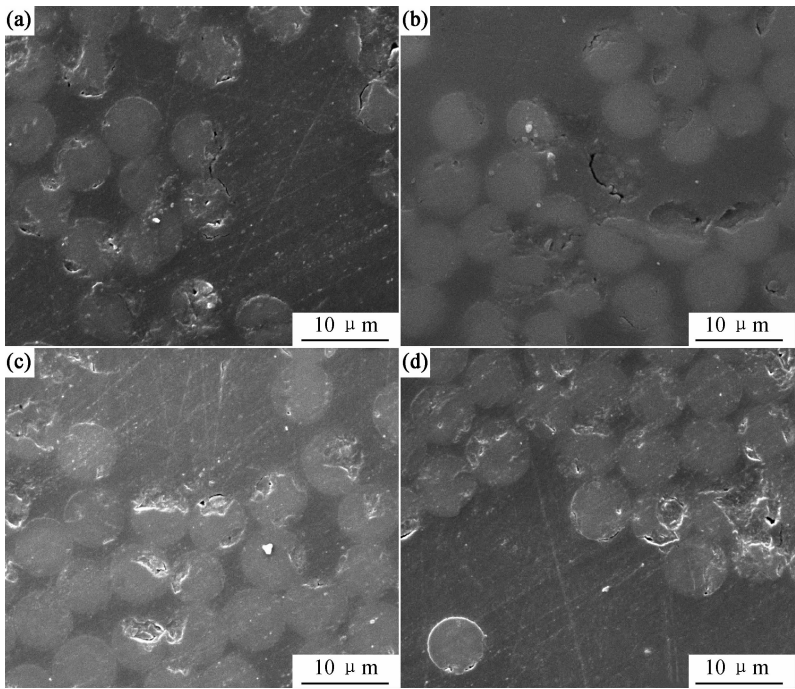


图 6 T300/5405 在循环老化过程后的 SEM 照片 (a)老化方式 1;(b)老化方式 2;(c)老化方式 3;(d)老化方式 4
Fig. 6 SEM images of T300/5405 in the cycle aging (a)aging mode 1;(b)aging mode 2;(c)aging mode 3;(d)aging mode 4

速的恶性循环^[9,11,12]。

3 结论

(1)四种老化方式的不同对复合材料的吸湿量没有明显的影响。

(2)老化方式 1 和 2 中低温对复合材料剪切性能在短时间内影响较大,但是长时间的老化对性能的影响不明显。循环老化对弯曲性能影响不大。辐射对剪切和弯曲性能均没有影响。在老化方式 3 和 4 中,力学性能的变化平缓,数值和初始强度基本上持平,复合材料的性能没有降低。

(3)在高低温冲击过程中复合材料的内部分子键发生了变化。间断性的循环紫外辐射对材料的破坏更加明显一些,这是由湿热、高温、低温的共同破坏造成的。

(4)四种方式中,老化方式 4 对材料的破坏更大一些,对材料的物理性能的影响最大。

参考文献

- [1] 包建文,陈祥宝.发动机用耐高温聚酰亚胺树脂基复合材料的研究进展[J].航空材料学报,2012,32(6):1-13.
BAO J W, CHEN X B. Advance in high temperature polyimide resin matrix composites for aeroengine[J]. Journal of Aeronautical Materials, 2012, 32(6):1-13.
- [2] 梁春华,李晓欣.先进材料在战斗机发动机上的应用与研究趋势[J].航空材料学报,2012,32(6):32-36.
LIANG C H, LI X X. Application and development trend of advanced materials for fighter engine [J]. Journal of Aeronautical Materials, 2012, 32(6):32-36.
- [3] HARRIS B. 工程复合材料 [M]. 2 版. 陈祥宝,张宝艳,译. 北京:化学工业出版社,2004.
- [4] 郑锡涛,李野,刘海燕,等.湿热谱老化对复合材料层压板强度的影响[J].航空学报,1998,19(4):462-465.
ZHENG X T, LI Y, LIU H Y, et al. Effects of wet/hot spectrum

aging on strength of composite laminates[J]. Acta Aeronautica et Astronautica Sinica, 1998,19(4):462-465.

- [5] TANG X D, WHITCOMB J D, LI Y M, et al. Micromechanics modeling of moisture diffusion in woven composites[J]. Composites Science and Technology, 2005, 65: 817-826.
- [6] TOUNSI A, AMARA K H, ADDA-BEDIA E A. Analysis of transverse cracking and stiffness loss in cross-ply laminates with hygrothermal conditions [J]. Computational Materials Science, 2005,32:167-174.
- [7] NAIDU N V S, SINHA P K. Nonlinear finite element analysis of laminated composite shells in hygrothermal environments [J]. Composite Structures, 2005, 69: 387-395.
- [8] SHYPRYKEVICH P, WOLTER W. Effects of extreme aircraft storage and flight environments on graphite/epoxy[C]//Composites for extreme environments. PA: American Society for Testing and Materials, 1982. 118-134.
- [9] SNEHA R P, SCOTT W C. Durability of a graphite/epoxy woven composite under combined hygrothermal conditions[J]. International Journal of Fatigue, 2000, 22: 809-820.
- [10] SMITH L V, WEITSMAN Y J. The fatigue response of polymer composite[J]. Int J Fract, 1996, 82: 31-42.
- [11] 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,2002,(4):51-54.
GUO M L, ZHAO Y, XIE L. Study on hydrothermal ageing mechanisms of aerospace structural composites[J]. Aerospace Materials & Technology, 2002,(4): 51-54.
- [12] PATEL S R, CASE S W. Durability of hydrothermally aged graphite/epoxy woven composite under combined hydrothermal conditions[J]. International Journal of Fatigue, 2002, 24: 1295-1301.

收稿日期:2012-05-11;修订日期:2014-02-10

通讯作者:刘建华(1957-),男,教授,博导,长期从事电化学、材料物理与化学、材料腐蚀与防护、隐身材料等方面的研究,联系地址:北京航空航天大学材料科学与工程学院 103 教研室(100191),E-mail:liujh@buaa.edu.cn