

湿热环境下复合材料层板拉-压性能

Tensile and Compress Property of Composite Laminate in Hygrothermal Environment

许 良¹, 费昺强¹, 马少华¹, 回 丽^{1,2}, 黄国栋¹

(1 沈阳航空航天大学 机电工程学院, 沈阳 110136; 2 沈阳航空航天大学 航空制造工艺数字化国防重点学科实验室, 沈阳 110136)

XU Liang¹, FEI Bing-qiang¹, MA Shao-hua¹, HUI Li^{1,2}, HUANG Guo-dong¹

(1 School of Mechatronics Engineering, Shenyang Aerospace University, Shenyang 110136, China; 2 Key Laboratory of Fundamental Science for National Defense of Aeronautical Digital Manufacturing Process, Shenyang Aerospace University, Shenyang 110136, China)

摘要: 通过对碳纤维环氧复合材料试样进行不同湿热环境下的拉伸和压缩实验, 分析其吸湿特性、拉压力学性能、破坏后断口形貌以及动态力学性能, 探讨湿热对该复合材料的拉伸和压缩性能的影响。结果表明: 碳纤维环氧复合材料的吸湿过程满足 Fick 定律, 饱和吸湿率约为 0.86%。吸湿后材料表面变得光滑, 有少量纤维拔出和树脂破坏发生, 但吸湿后没有发生化学反应和新物质生成。吸湿后在 130℃ 下, 复合材料的拉伸性能保持率为 96%, 而压缩性能保持率仅为 69%。吸湿后玻璃化转变温度比干态时下降了 33℃。

关键词: 碳纤维环氧复合材料; 湿热环境; 拉伸和压缩强度; 吸湿量; 破坏模式; 动态力学性能

doi: 10.11868/j.issn.1001-4381.2016.000632

中图分类号: TB332 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-4381(2018)03-0124-07

Abstract: The tensile and compressive tests on woven carbon fiber epoxy resin composite specimens in different hygrothermal environments were carried out. The moisture absorption, tensile and compressive properties, fracture morphology and dynamic mechanical properties were analyzed. The influence of hygrothermal environments on tensile and compressive properties was investigated. The results show that the absorption process of carbon fiber epoxy composites satisfies Fick's law, and its saturated moisture absorption rate is about 0.86%. After moisture absorption, the surface of specimens becomes smooth, the phenomenon of few fibers pull-out and resin damage occurs, but no chemical reaction and no new substances is generated. After moisture absorption at 130℃, the retention rate of tensile properties is 96%, but the retention rate of compression properties is only 69%. The glass transition temperature of composite laminates after moisture absorption decreases by 33℃ compared with that in dry state.

Key words: carbon fiber epoxy resin composite; hygrothermal environment; tensile and compress strength; moisture absorption; failure mode; dynamic mechanical property

碳纤维环氧复合材料具有质量轻、比强度和模量高, 以及良好的耐腐蚀和抗疲劳性能, 因此在航空、海事、交通等多个领域被广泛应用^[1-5]。然而复合材料在使用过程中受环境的影响较大, 湿和热是导致其性能下降的主要因素。在长期的湿热因素作用下, 材料的力学性能和耐热性能显著降低, 甚至失效, 影响其使用寿命^[6-10]。目前, 在湿热环境对复合材料力学性能的影响方面已有部分学者做了相关研究。展全伟等^[11]

通过室温和湿热环境下孔板复合材料的压缩实验, 对湿热环境下开孔复合材料层板的力学性能进行了研究。刘建华等^[12]对不同湿热环境中单向铺层复合材料的力学性能进行了研究, 结果表明, 温湿度的提高会促进水分的吸收, 湿热环境会降低弯曲和剪切强度, 并且湿度对力学性能的影响较大。卢子兴等^[13]对水煮、71℃水浸、71℃相对湿度 85% 的 3 种不同湿热条件下的试样进行吸湿规律和层间剪切力学性能的研究。结

果发现,湿热环境越恶劣,吸湿过程越短。吸湿前后的层间剪切强度对比发现吸水量对其有显著影响。Costa 等^[14]研究了含孔隙的不同类型的增强纤维和树脂基体的复合材料在湿热环境中对层间剪切强度和压缩强度的影响。Mohan 等^[15]研究了 I 型和 II 型断裂韧性受吸湿的影响。结果表明,吸湿会使其二者都降低,但 II 型断裂韧性下降得更明显。然而在众多的力学性能当中,人们对复合材料层板在湿热环境中拉伸和压缩对比性能的研究相对较少,复合材料应用在实际工程的承力结构中时,不可避免地会承受拉伸和压缩载荷,因此,对复合材料在湿热环境中的拉伸和压缩性能进行对比研究可以为相关结构件的应用提供重要依据。

本工作将国产碳纤维环氧复合材料吸湿饱和,观

察其吸湿前后的形貌变化。采用红外光谱分析来鉴定吸湿前后复合材料内部官能团变化,并对其进行不同环境下的拉伸和压缩实验,探讨拉伸和压缩性能受湿热环境影响的变化规律。

1 实验材料与方法

选用国产编织碳纤维/环氧树脂基复合材料为实验对象,纤维面积质量为 216.6g/m²,预浸料基体体积含量为 35.2%,预浸料挥发物体积含量为 0.262%,树脂基体为 BA9916-II,采用热压罐工艺制备,单层厚度为 0.23mm。拉伸和压缩试样铺层方式均为 [(0/90)]_{5s},试样尺寸分别为 250mm×25mm×2.3mm 和 140mm×12mm×2.3mm,如图 1 所示。

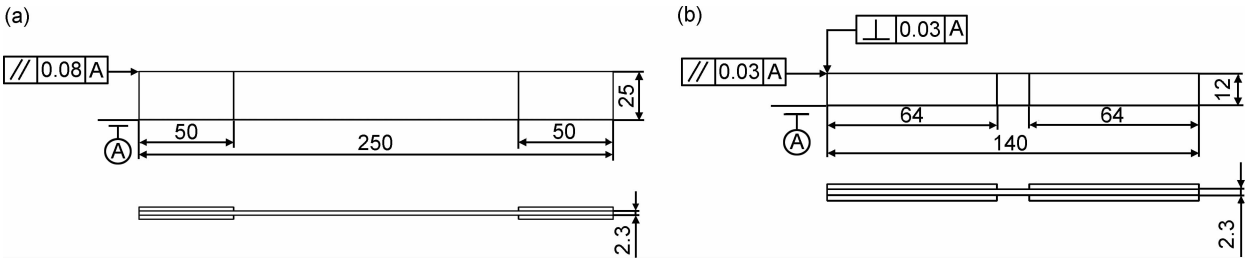


图 1 拉伸试样(a)和压缩试样(b)尺寸图
Fig. 1 Dimension diagrams of tensile sample(a) and compression sample(b)

实验开始前,先把试样放在 85℃ 的烘干箱内烘干至工程干态,然后参照 ASTM D 5229-2014 标准将试样放入 71℃、相对湿度为 85% 的恒温恒湿箱内进行吸湿,在吸湿饱和后用 SEM 观察吸湿前后试样表面形貌变化。分别参照 ASTM D3039/3039M-2014 标准和 ASTM D6641/6641M-2014 标准在 INSTRON 5982 电子万能试验机上进行拉伸和压缩实验,实验环境分别为 23℃ 干态,70℃ 湿态,90℃ 湿态,110℃ 湿态,130℃ 湿态,测试结果取 6 个试样的平均值。红外光谱分析采用 KBr 压片法在 SPECTRUM 100 型傅里叶变换红外光谱仪上进行;在 Q800 型动态力学热分析仪上参照 ASTM D7028/7028 M-2007 标准进行 DMA 测试,加载模式采用单悬臂梁加载,试样尺寸为 35mm×12mm×4mm,频率为 1Hz,升温速率为 5℃/min。

2 结果与分析

2.1 吸湿行为分析

复合材料的吸湿率曲线如图 2 所示。可以看出,水分在该复合材料中的扩散满足 Fick 定律^[16]。吸湿开始阶段曲线的斜率较大,复合材料的吸湿速率 M_t

很快与时间的平方根 $t^{1/2}$ 呈线性关系,吸湿一段时间后,曲线斜率变小,逐渐趋于平稳,达到吸湿平衡,平衡吸湿率约为 0.86%。这主要是因为复合材料自身存在微裂纹和孔隙等缺陷,在湿热环境共同作用下,开始吸湿时水分扩散速率很快,随着时间的延长,吸湿速率逐渐变小并达到饱和。根据 Fick 第二定律^[17],可以求出扩散系数 D 为 $2.42 \times 10^{-3} \text{ mm}^2/\text{h}$ 。

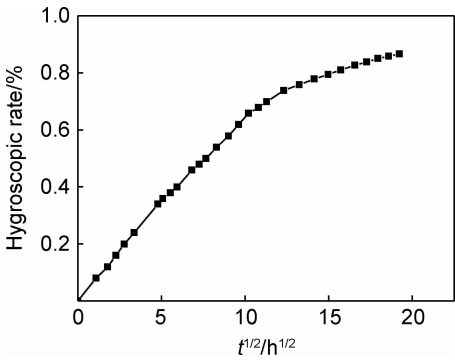


图 2 复合材料的吸湿率曲线
Fig. 2 Moisture absorption rate curve of composites

2.2 吸湿前后形貌变化

采用 SEM 观察复合材料吸湿前后表面形貌变

化,如图 3 所示。可以看出,未吸湿的干态试样纤维表面的树脂较多,无基体破坏和纤维拔出;吸湿后树脂遭到破坏,纤维表面变得光滑,并有少量纤维拔出。这主要是由于复合材料在吸湿过程中以基体吸湿为主,碳

纤维基本不吸湿,树脂在吸湿后发生膨胀,会在纤维与基体界面间产生 1 个剪应力,当这个剪应力大于纤维和基体界面的结合力时,就会造成界面破坏,最终使材料的力学性能下降。

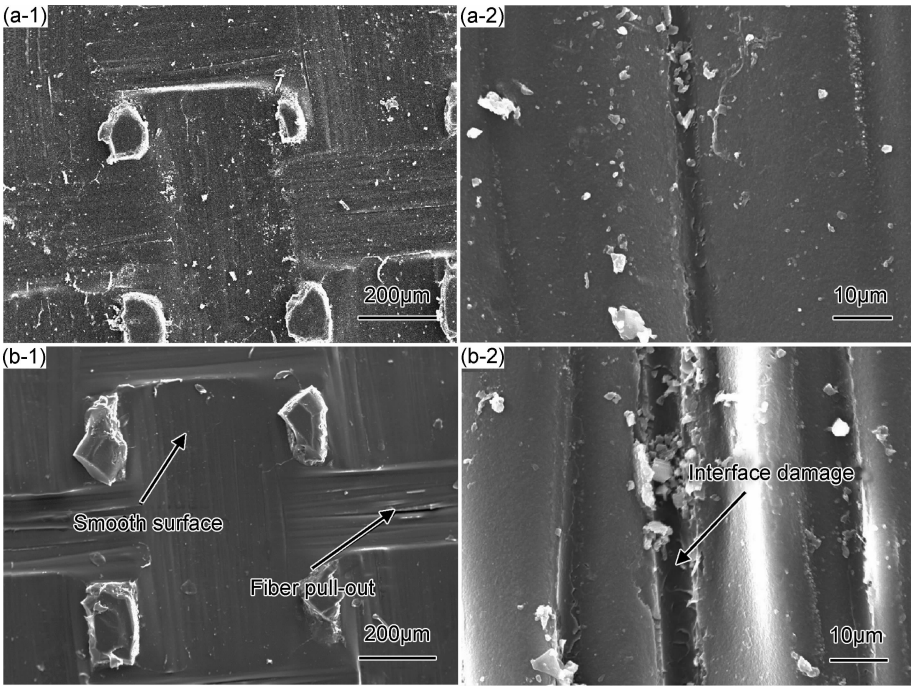


图 3 复合材料的表面形貌 (a)干态;(b)湿态;(1)低倍;(2)高倍
Fig. 3 Surface morphologies of composites (a)dry;(b)wet;(1)low magnification;(2)high magnification

2.3 吸湿前后红外光谱分析

由于不同分子的组成和结构对应不同的红外吸收光谱,因此可以通过分析每种分子所特有的红外吸收光谱来对该复合材料吸湿前后内部分子的组成和结构进行分析和鉴定。将吸湿前后的复合材料制备成标准试

样,采用 SPECTRUM 100 型傅里叶变换红外光谱仪对其进行测试,结果如图 4 所示。可以发现,未吸湿干态试样与吸湿饱和后的湿态试样的红外吸收光谱图的峰位完全一致,并且没有峰位的增加和减少,说明复合材料吸湿后没有新物质生成,也没有发生化学变化。

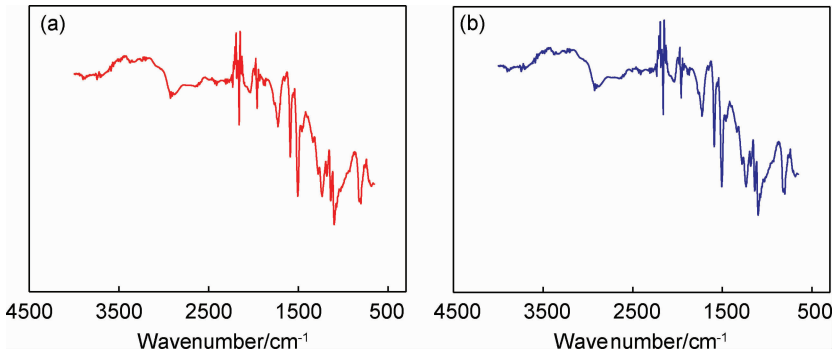


图 4 复合材料的 FTIR 光谱图 (a)干态;(b)湿态
Fig. 4 FTIR spectra of composites (a)dry;(b)wet

2.4 拉-压力学性能分析

不同实验环境测试后的拉伸和压缩强度如图 5 所示。可以发现,以纤维为主的拉伸性能受湿热环境的影响

影响不大,但以基体为主的压缩性能受湿热环境的影响较为显著。23℃下未吸湿干态试样的拉伸和压缩强度与吸湿后的湿态试样相比更稳定些,在湿热环境下

拉伸和压缩强度的分散性较大,随着湿热程度的提高,拉伸强度略微增加后缓慢下降,但下降的程度不明显,而随着湿热程度的提高压缩强度降低得较为显著。在 130℃ 湿态下试样的拉伸强度相对于 23℃ 干态下的保持率约为 96%,而压缩强度的保持率仅为 69%。这是由于,复合材料的拉伸性能主要取决于纤维的拉伸性能,在湿热老化过程中,水分对材料的塑化作用和热对材料的自由体积收缩效应并存,而湿热老化对纤维的影响很小,热的作用又使基体自由体积收缩,致使拉伸

强度在 70℃ 时略有增加而后缓慢下降。压缩强度随湿热程度的提高显著下降,这与基体的高温性能有关。复合材料在吸湿时,水分子通过材料本身存在的微裂纹等缺陷,透过试件表面进入到材料内部,造成树脂基体的溶胀和塑化,使基体强度降低,从而导致压缩强度降低。同时水分的进入还会使纤维与基体间界面发生水解,降低界面的黏结力,造成界面失效。在 90℃ 后试样的压缩强度下降幅度变大,这是因为吸湿严重降低了树脂基体的性能,吸湿后的复合材料在使用过程中超过某

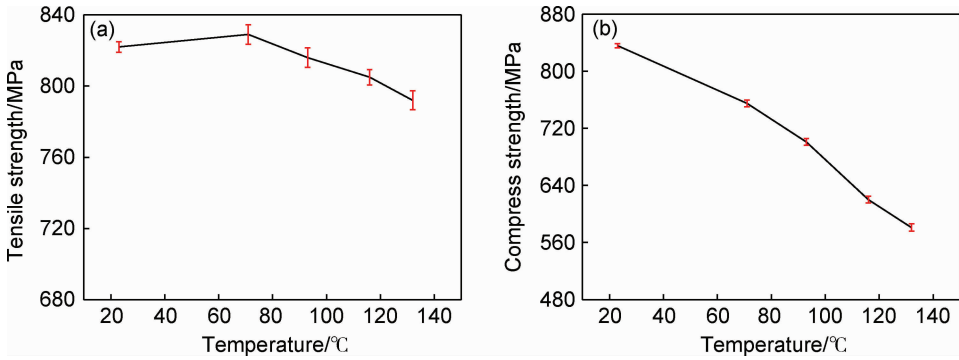


图 5 强度和温度的关系 (a)拉伸强度;(b)压缩强度
Fig. 5 Relationship between strength and temperature (a)tensile strength;(b)compress strength

一温度时其力学性能会显著下降^[18]。

2.5 断口形貌分析

利用体式显微镜对破坏后的断口形貌进行观察,如图 6 所示。可以看出,在 23℃ 干态时,界面结合性能较好,拉伸断口表现为以纤维基体断裂为主的脆性

断裂,断面较为平整,有极少量的纤维拔出;压缩断口呈现出楔形,纤维发生微屈曲变形,可见轻微分层和基体开裂。在 90℃ 湿态时,拉伸断口变得不再整齐,有较多纤维拔出;压缩失效模式为剪切屈曲失效,有少量树脂脱落,出现纤维断裂和基体界面开裂;随着实验温

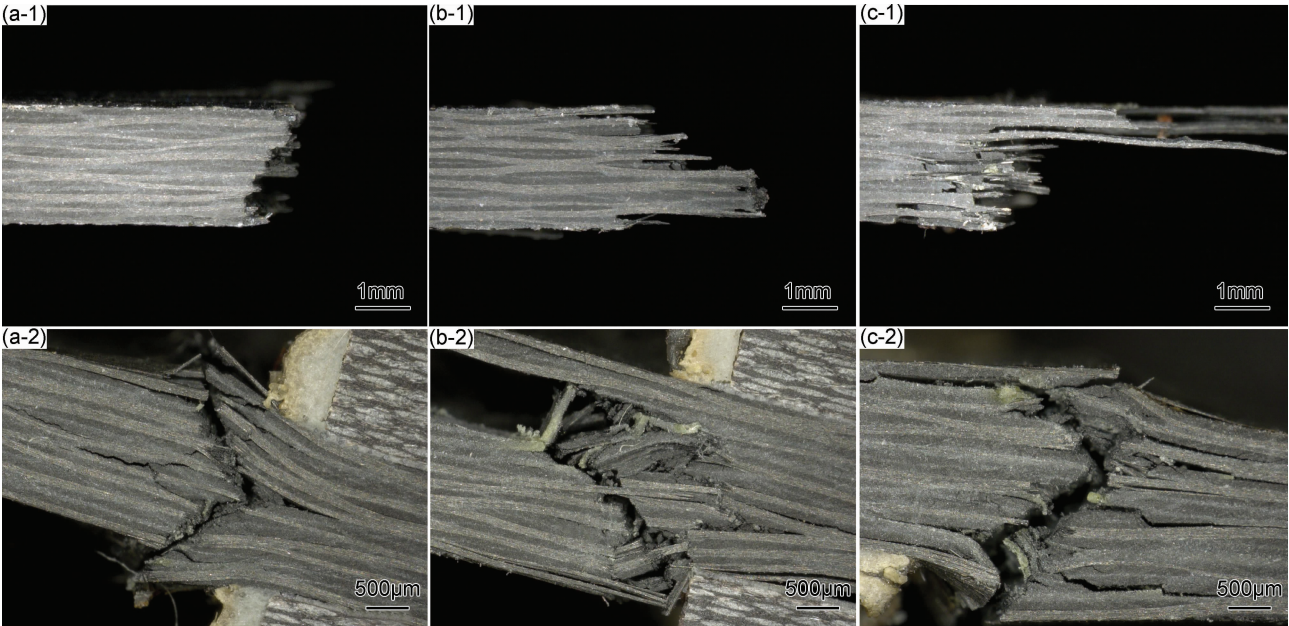


图 6 不同温度下干态和湿态的拉伸(1)和压缩(2)断口形貌 (a)23℃ 干态;(b)90℃ 湿态;(c)130℃ 湿态
Fig. 6 Morphologies of dry and wet tensile(1) and compress(2) fracture at different temperatures
(a)23℃ dry;(b)90℃ wet;(c)130℃ wet

度的不断提高,在 130℃湿态时,拉伸破坏出现部分界面失效,有块状纤维拔出,层间出现裂纹,其界面结合强度变弱;压缩试样的断口出现严重的分层和纤维断裂,并呈现出楔形断口形貌。这主要是由于吸湿过程中,水分对树脂基体的溶胀和塑化作用,使树脂基体的性能下降,复合材料内部产生一些新的微裂纹和孔隙,并且使原有的缺陷继续扩展;另外,由于水分进入复合材料层合板的界面层而产生内应力,使层间黏结力降低,严重时界面发生水解,树脂和纤维脱粘,纤维受压后产生屈曲变形的抗性变小,因此导致了压缩强度的大幅度下降。

2.6 动态力学性能分析

纤维增强复合材料吸湿前后频率为 1Hz 的 DMA 曲线如图 7 所示。从图 7(a)中可以看出,干态试样的损耗因子玻璃化转变温度 $T_i(\tan\delta)$ 为 199℃,当使用时的环境温度不高于 199℃时,复合材料表现为玻璃固态,具有一定的力学强度。当温度高于玻璃化转变温度时,表现为高弹态,内部官能团开始变得活跃,从而使材料发生软化,失去使用性能。研究表明^[19],复

合材料在使用过程中的温度达到玻璃化转变温度时,基本上从玻璃态转变为高弹态,此时材料的模量已经下降到了最低点,对于应用在实际工程中承力结构上的复合材料来说,已经不能满足工程的需求,因此不能用损耗因子值来衡量复合材料的耐湿热性能,而 DMA 图谱中储能模量开始明显下降时所对应的温度可以认为是在承力条件下的极限使用温度。从图 7(a)中可以看出,干态时材料的储能模量在温度大于 165℃时开始下降,在这个温度下材料不能长期使用。从图 7(b)中可以发现,吸湿后复合材料的损耗因子值为 191℃,比干态时下降了 8℃,而极限耐热温度大约为 132℃,比干态时下降了 33℃。这主要是因为复合材料吸湿后,水分进入材料体系内部,使基体发生溶胀和塑化,降低了纤维与基体间界面性能,导致其玻璃化转变温度和极限耐热温度下降。吸湿后复合材料使用时超过某一温度,其力学性能显著下降并不可逆,这个温度叫做最高使用温度。HB 7618—2013 指出,复合材料的最高使用温度为损耗因子值减去 1 个温度裕度,环氧树脂基体复合材料一般为 30℃,因此吸湿后复合材料

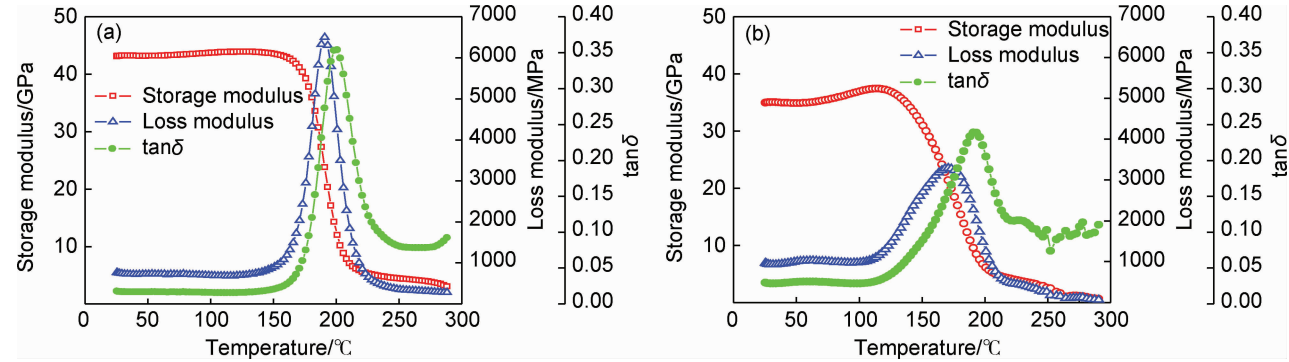


图 7 干态(a)和湿态(b)的 DMA 曲线
Fig. 7 DMA curves of dry(a) and wet(b)

的最高使用温度为 102℃。

2.7 纤维和基体状态分析

采用 SEM 观察不同测试环境下复合材料的拉伸和压缩断口,如图 8 所示。可以看出,室温干态时,拉伸断口中与拉伸方向垂直的纤维树脂界面层分离,沿拉伸方向的纤维垂直自身截面断裂,断口较为整齐,纤维表面覆盖大量树脂,这说明纤维与树脂间的黏结较好。压缩断口比较粗糙,在断面上散落大量树脂碎片,较多纤维发生折断,在压力和剪切力的共同作用下纤维产生屈曲变形。在 90℃湿态时,拉伸断口纤维表面树脂发生脱落,沿拉伸方向有少量纤维拔出。压缩断面纤维表面附着的树脂较少,纤维与基体界面脱粘,少量纤维被压断。随着实验温度的提高,在 130℃湿态

时,拉伸断口变得参差不齐,沿拉伸方向有纤维块状拔出;压缩断口的纤维表面变得比较光滑,断口上散落少量的树脂碎片,并且颗粒变大。这是因为复合材料吸湿后造成基体的溶胀和塑化,以及内部官能团水解,使基体的塑性和柔性增加。同时,水分子浸入纤维和基体界面,由于纤维和树脂吸湿不平衡,会在界面处产生一定的内应力,导致压缩强度降低。

3 结论

(1) 国产碳纤维环氧复合材料的吸湿过程满足 Fick 定律,饱和吸湿率约为 0.86%。吸湿前的试样纤维与树脂基体间黏结较好,表面包裹大量树脂;吸湿后

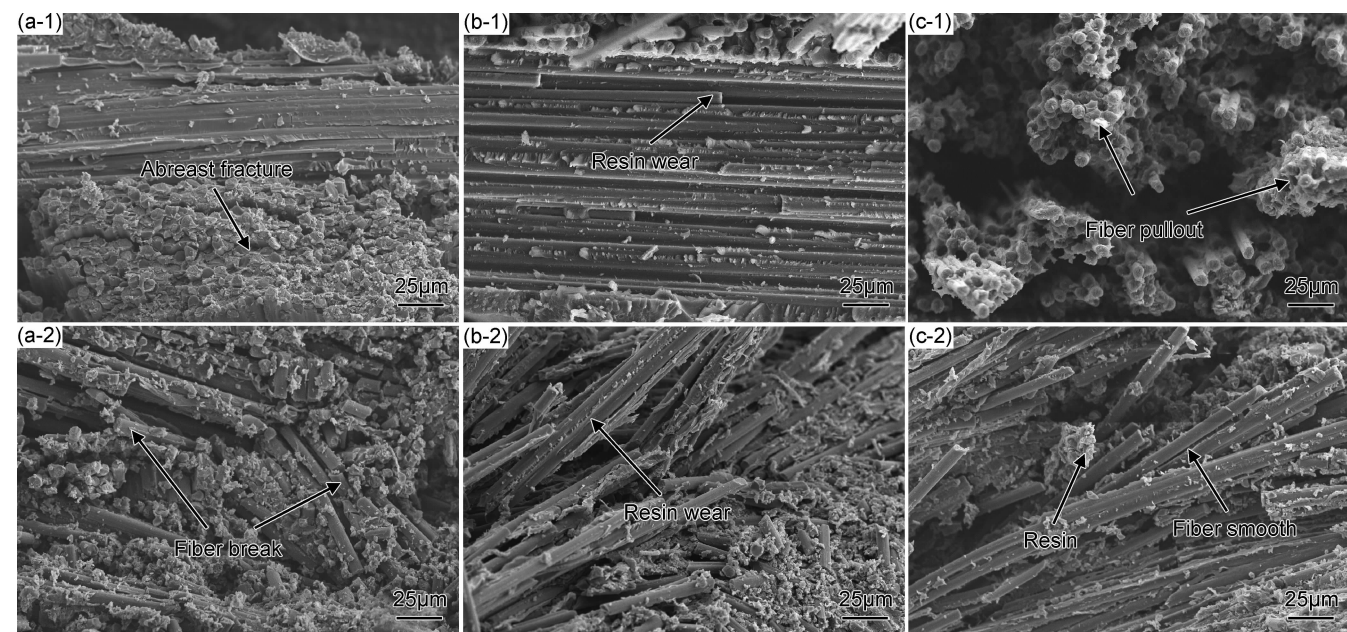


图 8 干态和湿态断口的微观形貌 (a)23℃干态;(b)90℃湿态;(c)130℃湿态;(1)拉伸;(2)压缩

Fig. 8 Morphologies of dry and wet (a)23℃ dry;(b)90℃ wet;(c)130℃ wet;(1)tensile;(2)compress

没有发生化学反应,没有新物质生成,试样树脂脱落,纤维表面变得较为光滑,并产生了界面破坏。

(2)湿热环境对以基体为主的压缩性能影响较为显著,但是对以纤维为主的拉伸性能的影响很小。在 130℃湿态下,试样拉伸强度的保持率为 96%,而压缩强度的保持率仅为 69%。可见吸湿会使复合材料的树脂基体性能下降。

(3)干态试样的拉伸断口较平齐,有少量纤维拔出,破坏模式主要为脆性断裂。压缩断口比较粗糙,纤维被压断发生屈曲变形,树脂被压碎,形成阶梯状破坏形貌;吸湿后,随着温度的升高,出现树脂脱落和纤维基体开裂的现象,拉伸断口有纤维块状拔出,压缩断口破坏模式主要为界面失效。

(4)复合材料干态时的玻璃化转变温度为 199℃,极限耐热温度为 165℃,吸湿后玻璃化转变温度下降了 8℃,而极限耐热温度下降了 33℃。应用在实际承力结构中时,用 DMA 图谱中储能模量明显下降时所对应的温度来衡量复合材料的耐湿热性能是比较准确的。

参考文献

[1] 张阿樱,张东兴,李地红,等. 碳纤维/环氧树脂层压板疲劳性能研究进展[J]. 玻璃钢/复合材料,2010(6):70-74.
ZHANG A Y,ZHANG D X,LI D H,et al. Advances of study on fatigue properties of carbon fiber reinforced epoxy laminates[J]. Fiber Reinforced Plastics/Composites,2010(6):70-74.

[2] REZAEI F,YUNUS R,IBRAHIM N A. Effect of fiber length on thermo-mechanical properties of short carbon fiber reinforced pol-

ypropylene composites[J]. Materials & Design,2009,30(2):260-263.

[3] SANTIUSTE C, SANCHEZ-SAEZ S, BARBERO E. Residual flexural strength after low velocity impact in glass/polyester composite beams[J]. Composite Structures,2010,92(21):25-30.

[4] 蔡登安,周光明,王新峰,等. 双向玻纤织物复合材料双轴拉伸载荷下的力学行为[J]. 材料工程,2014(5):73-77.
CAI D A,ZHOU G M,WANG X F,et al. Mechanical behavior of bidirectional glass fiber fabric composites subjected to biaxial tensile loading[J]. Journal of Materials Engineering,2014(5):73-77.

[5] 回丽,王勇刚,许良,等. 考虑水浸温度影响的复合材料吸湿动力学模型[J]. 材料工程,2016,44(11):83-87.
HUI L,WANG Y G,XU L,et al. Moisture absorption model of composites considering water temperature effect[J]. Journal of Materials Engineering,2016,44(11):83-87.

[6] 张晓云,曹东,陆峰,等. T700/5224 复合材料在湿热环境和化学介质中的老化行为[J]. 材料工程,2016,44(4):82-88.
ZHANG X Y,CAO D,LU F,et al. Aging behavior of T700/5224 composite in hygrothermal environment and chemical media[J]. Journal of Materials Engineering,2016,44(4):82-88.

[7] 冯宇,何宇廷,安涛,等. 湿热环境对航空复合材料加筋板压缩屈曲和后屈曲性能的影响[J]. 材料工程,2015,43(5):81-88.
FENG Y,HE Y T,AN T,et al. Influence of hygrothermal environment on compressive buckling and post-buckling performance of aero composite stiffened panel[J]. Journal of Materials Engineering,2015,43(5):81-88.

[8] 刘卫丹,陈俊林,李阳,等. 国产 800 级碳纤维表面状态及其复合材料界面性能[J]. 材料工程,2016,44(10):88-93.
LIU W D,CHEN J L,LI Y,et al. Surface state of domestic 800-grade carbon fibers and interface property of composites[J]. Journal of Materials Engineering,2016,44(10):88-93.

[9] 马少华,王勇刚,回丽,等. 湿热环境对碳纤维环氧树脂复合材料

- 弯曲性能的影响[J]. 材料工程, 2016, 44(2): 81-87.
- MA S H, WANG Y G, HUI L, et al. Influence of hygrothermal environment on flexural property of carbon fiber epoxy composite [J]. Journal of Materials Engineering, 2016, 44(2): 81-87.
- [10] REZGANI L, BOUIADJRA B B, BELHOUAR M, et al. Effect of composite hygrothermal aging on the SIF variation in bonded composite repair of aircraft structures[J]. Journal of Reinforced Plastics and Composites, 2010, 29(16): 3631-3636.
- [11] 展全伟, 范学领, 孙秦, 等. 复合材料孔板在湿热环境下的力学性能研究[J]. 固体火箭技术, 2011, 34(6): 764-767.
- ZHAN Q W, FAN X L, SUN Q, et al. Effects of hygrothermal environment on static properties of laminated composites with a circular open hole [J]. Journal of Solid Rocket Technology, 2011, 34(6): 764-767.
- [12] 刘建华, 曹东, 张晓云, 等. 树脂基复合材料 T300/5405 的吸湿性能及湿热环境对力学性能的影响[J]. 航空材料学报, 2010, 30(4): 75-80.
- LIU J H, CAO D, ZHANG X Y, et al. Influence of hygrothermal environment on absorption and mechanical properties of advanced composite T300/5405 [J]. Journal of Aeronautical Materials, 2010, 30(4): 75-80.
- [13] 卢子兴, 冯志海. 编织复合材料拉伸力学性能的研究[J]. 复合材料学报, 1999, 16(3): 129-134.
- LU Z X, FENG Z H. Studies on tensile properties of braided structural composite materials [J]. Acta Materiae Compositae Sinica, 1999, 16(3): 129-134.
- [14] COSTA M L, REZENDE M C, ALMEIDA S F M. Strength of hygrothermally conditioned polymer composites with voids [J]. Journal of Composite Materials, 2005, 39(21): 1943-1961.
- [15] MOHAN J, IVANKOVIĆA, MURPHY N. Effect of prepreg storage humidity on the mixed-mode fracture toughness of a co-cured composite joint [J]. Composites Part A, 2013, 45: 23-34.
- [16] 张利军, 肇研, 罗云峰, 等. 湿热循环对 CCF300/QY8911 复合材料界面性能的影响[J]. 材料工程, 2012(2): 25-29.
- ZHANG L J, ZHAO Y, LUO Y F, et al. On the interfacial properties of CCF300/QY8911 composite with cyclical hygrothermal treatments [J]. Journal of Materials Engineering, 2012(2): 25-29.
- [17] 范金娟, 程小全, 陶春虎. 聚合物基复合材料构件失效分析基础 [M]. 北京: 国防工业出版社, 2011: 115-143.
- FAN J J, CHENG X Q, TAO C H. Failure analysis basics for polymer matrix composite components [M]. Beijing: National Defence Industry Press, 2011: 115-143.
- [18] 陈平, 刘胜平. 环氧树脂 [M]. 北京: 化学工业出版社, 1999: 176-184.
- CHEN P, LIU S P. Epoxy resin [M]. Beijing: Chemical Industry Press, 1999: 176-184.
- [19] 包建文, 陈祥宝. 5284/T300 复合材料湿热性能研究 [J]. 宇航材料工艺, 2000, 30(4): 37-40.
- BAO J W, CHEN X B. Study on hygrothermal properties of 5284/T300 composites [J]. Aerospace Materials & Technology, 2000, 30(4): 37-40.
-
- 基金项目:** 辽宁省教育厅项目资助 (L201611)
- 收稿日期:** 2016-05-23; **修订日期:** 2017-06-29
- 通讯作者:** 许良 (1965—), 男, 博士, 副教授, 主要从事航空材料与结构强度方面的研究, 联系地址: 辽宁省沈阳市道义南大街 37 号沈阳航空航天大学机电工程学院 (110136), E-mail: simxu@126.com
- (本文责编: 王 晶)