

考虑层间和界面的玻璃纤维/环氧 复合材料吸湿扩散实验和仿真

Experimental/numerical investigation of moisture
diffusion in glass/epoxy composites in consideration
of interlamination and interphase

朱礼宝¹,戴文喜²,李永清¹,朱 锡¹,朱子旭¹

(1 海军工程大学 舰船与海洋学院,武汉 430033;

2 中国舰船研究设计中心,武汉 430064)

ZHU Li-bao¹,DAI Wen-xi²,LI Yong-qing¹,ZHU Xi¹,ZHU Zi-xu¹

(1 College of Naval Architecture and Ocean Engineering,Naval

University of Engineering,Wuhan 430033,China;2 China Ship

Development and Design Center,Wuhan 430064,China)

摘要:为研究复合材料层间和界面对吸湿扩散系数的影响,开展单向玻璃纤维/环氧复合材料和纯环氧树脂的吸湿实验,获取复合材料的三维扩散系数。采用光学显微镜和原子力显微镜分别获取复合材料层间和界面的参数。依据实验结果,建立包含层间和界面的复合材料瞬态扩散与稳态扩散有限元模型。结果表明:复合材料沿纤维方向的扩散系数大于纯树脂的扩散系数,垂直于纤维的两个方向的扩散系数不相等。包含层间的有限元模型能更真实地反映复合材料的结构及其吸湿过程,层间对垂直于纤维方向的扩散起促进作用。纬纱对沿其方向扩散的促进作用明显。为拟合复合材料的三维扩散系数,需要考虑界面扩散性能的正交各向异性。

关键词: 复合材料;吸湿行为;层间;纤维/基体界面

doi: 10.11868/j.issn.1001-4381.2019.000016

中图分类号: TB332 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-4381(2019)11-00084-08

Abstract: In order to investigate the influence of the composite interlamination and interphase on the moisture absorption diffusivity, moisture absorption experiments were conducted on both unidirectional glass/epoxy composite and pure epoxy resin and the composite three dimensional diffusivities were obtained. The composite interlamination and interphase were observed by optical microscope and atomic force microscope, separately. Based on the experimental results, the composite transient diffusion finite element (FE) models and steady diffusion FE models were established, taking account of interlamination and interphase. Results show that the composite diffusivity along the fiber direction is larger than that in the direction transverse to the fiber. Diffusivities of the two directions transverse to the fiber were different. FE models with interlamination can more realistically reflect the composite structure and its moisture absorption process. Interlamination promotes diffusion in the direction transverse to fiber and warp affects the diffusivity apparently. The orthotropic interphase properties need to be considered to fit the three dimensional composite diffusivities.

Key words: composites; moisture absorption behavior; interlamination; fiber/matrix interphase

纤维增强树脂基复合材料具有高比强度、高比刚度和设计性良好等特点,广泛应用于航空航天、交通运输和海洋工程等领域。复合材料在使用过程中可能会暴露于环境载荷之下,导致性能发生弱化。其中,水分是引起复合材料性能变化的重要因素之一。对于增强

体为玻璃纤维、碳纤维等无机纤维的树脂基复合材料,纤维一般不吸收水分,吸湿主体为树脂基体和纤维/基体界面。水进入复合材料后与基体发生反应,进一步造成复合材料的可逆(如基体膨胀、塑化)或不可逆变化(如基体水解、分子链松弛、空穴,纤维基体界面脱

粘),影响复合材料的使用性能。研究复合材料的吸湿性能是评估其使用寿命的首要任务。

水进入树脂基体属于水浓度梯度驱动的扩散过程^[1],可用 Fick 模型进行描述。ASTM D5229 描述了获取复合材料吸湿扩散系数的典型方法,当层合板尺寸为 150mm×150mm×1.5mm 时,其吸湿符合一维扩散过程,可用简化的公式进行拟合。然而在许多情况下,水分从多个方向进入复合材料,需要考虑复合材料的三维扩散系数,可采用树脂封边^[2]和三维扩散方法获得^[3-4]。结果表明,对于单向复合材料,沿纤维方向的扩散系数可能为垂直纤维方向扩散系数的 2~4 倍。在材料的扩散系数研究基础上,Canal 等^[5]研究了复合材料胶结接头的吸湿行为;谭翔飞等^[6]研究了复合材料加筋壁板的吸湿行为,并提出了阶段吸湿模型。

同时,已有学者采用理论模型和有限元模型对单向复合材料的吸湿扩散系数进行了预测。Shen 等^[7]和 Halpin^[8]类比热传导过程,给出了单向复合材料横向相对等效吸湿扩散系数的表达式。研究者在 Halpin 模型的基础上建立了自洽理论模型,预测了纤维体积分数、界面和孔隙等因素对等效吸湿扩散系数的影响^[9-10];采用有限元法建立了复合材料湿扩散的稳态单胞模型,计算了纤维体积分数和温度对扩散系数的影响^[11-12]。水在复合材料中的扩散属于瞬态扩散过程,Vaddadi 等^[13]采用卡尔曼滤波和二维瞬态有限元模型相结合的方法,由复合材料的吸湿扩散曲线反推出了基体材料的吸湿扩散参数。还有研究者建立了二维瞬态扩散模型,研究了纤维/基体界面对横向吸湿扩散系数的影响^[14-15]。

层间是复合材料层合板的重要特征,对复合材料的性能有较大影响。但是现有研究中通常只考虑纤维和界面对复合材料扩散系数的作用,没有涉及层间的影响。针对这一问题,本工作开展了复合材料的三维吸湿实验,建立了包含复合材料层间和界面的有限元吸湿扩散模型,研究层间和界面对复合材料扩散系数的影响。

1 实验材料与方法

1.1 实验材料

实验所用单向 S 玻纤/环氧树脂复合材料由咸宁海威复合材料有限公司生产。单向 S 玻纤布型号 SWU414,玻纤密度 2.54g/cm³。纬向热熔纱起固定作用,线密度 12 tex,1.6 根/cm。基体树脂采用双酚 A 型环氧树脂,牌号 1001,固化剂为改性聚醚胺固化剂。采用真空成型法制备单向铺层的复合材料板,共

41 层,成型后板厚 14.64mm,单层厚度 3.57×10⁻¹mm。采用浇注法制成 1.8mm 厚度的环氧树脂板,其配比和固化工艺与复合材料一致。

部分研究采用树脂封边的方法制作复合材料单向吸湿试样,该方法操作简单,但无法保证树脂封边的密封性。为获得复合材料的三维扩散系数,如图 1 所示,通过数控加工中心,沿单向铺层复合材料板的 3 个方向切割出 10mm×10mm×1.5mm 的吸湿试样。定义沿单向铺层复合材料板的纤维方向为 F 方向,垂直于纤维且沿经纬为 S 方向,厚度方向为 T 方向,分别标记这 3 个方向的吸湿试样为 F 试样、S 试样和 T 试样。采用水刀将树脂浇注体切割成 10mm×10mm×1.8mm 的吸湿试样。最后用 600# 的砂纸打磨复合材料和树脂试样,以保证试样边缘平整,无毛刺。

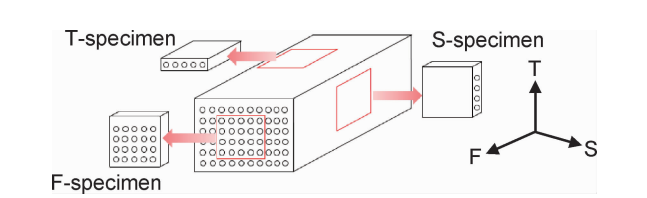


图 1 复合材料试样示意图
Fig. 1 Schematic diagram of composite samples

1.2 实验方法

1.2.1 材料观测

采用排水法,测得复合材料的密度为 1.81g/cm³。参考标准 ASTM D3171-15,采用烧蚀法测定复合材料的纤维体积分数为 46.88%,质量分数 65.74%。同时,为观测复合材料的纤维截面,需对试样进行抛光处理,过程如下^[15-16]:

(1)将试样置于硅胶模具中,配置透明树脂对试样进行浇注并室温固化。

(2)对树脂浇注试样进行打磨。首先采用 600#,1200#,1500# 的砂纸分别打磨试样,水润滑,磨盘速度 300r/min。然后将砂纸换成缎面丝绸,用 0.05μm 粒度的氧化铝抛光剂进行抛光。每次打磨后均用超声波清洗仪对试样进行清洗。

试样制作完毕后,在光学显微镜下观察复合材料的纤维分布。采用开源软件 Image J 对图像进行处理,统计复合材料的纤维体积分数及纤维直径。同时,为测量界面层的厚度,采用 Bruker Dimension IconTM 原子力显微镜对试样进行扫描,探针直径 20nm,扫描范围 5μm×5μm,扫描频率 256×256,扫描间距约 19nm。

1.2.2 吸湿实验

采用称重法测定复合材料的吸湿性能。参考标准

ASTM D5229, 首先将复合材料和纯树脂吸湿试样置于 40℃ 烘箱中去除初始水分, 直至试样质量不再变化。随后, 将吸湿试样放于装有去离子水的烧杯中, 并将烧杯放置在 50℃ 水浴锅中以加速吸湿过程, 每组重复 3 个试样。定期取出试样进行称重, 分析天平精度 0.1mg, 称重前将试样表面水分充分吸干。按式(1)计算 t 时刻水的吸收率 W_t :

$$W_t = \frac{M_t - M_0}{M_0} \times 100\% = \frac{M_{w,t}}{M_0} \times 100\% \quad (1)$$

式中: M_t 为 t 时刻试样质量; M_0 为试样初始质量; $M_{w,t}$ 为 t 时刻试样吸收的质量。试样到达饱和吸湿后, 吸收的水的质量不再随时间变化, 称作饱和吸湿量, 用 $M_{w,\infty}$ 表示, 对应的饱和吸湿率为 W_∞ 。

2 实验结果

2.1 光学显微镜及 AFM

图 2(a) 所示为处理后复合材料纤维区的典型光学显微镜图, 图中可见纤维分布随机, 纤维大小不一。随机选取 10 处纤维区, 计算得到纤维区平均纤维体积分数 $A_f = 56.73\%$ 。统计纤维直径, 得到纤维直径分布于 8~11 μm 之间的占 50% 以上。图 2(b) 包含层间区, 计算得到平均层间厚度 $t_i = 6.20 \times 10^{-2} \text{ mm}$ 。已

知复合材料单层总厚度为 $t_1 = 3.57 \times 10^{-1} \text{ mm}$, 则复合材料的纤维体积分数为 $A_c = A_f(t_1 - t_i)/t_1 = 46.87\%$, 与烧蚀法所得结果基本一致, 说明光学显微镜图计算结果是正确的。

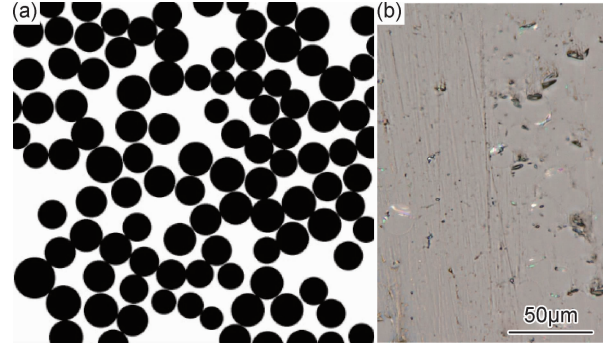


图 2 复合材料光学显微镜图 (a)纤维区;(b)层间

Fig. 2 Optical microscopic images of composites

(a) fiber area; (b) interlamination

图 3 为 AFM 模量测量模式的结果图。图 3(a) 中黄色显示为纤维, 深红色显示为基体。沿纤维中心至基体选取一条路径, 其模量分布典型结果如图 3(b) 所示, 图中可清晰分辨纤维、界面和基体 3 个区域。随机选取 10 条路径, 计算得到界面层平均厚度为 0.20 μm 。

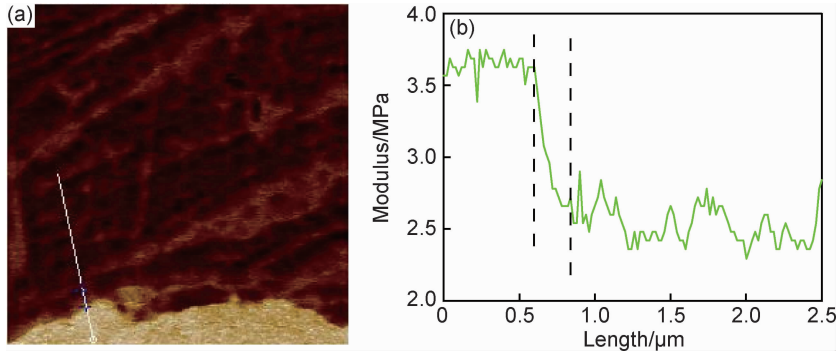


图 3 AFM 测试结果 (a)AFM 模量图;(b)典型模量分布

Fig. 3 Results of AFM tests (a)AFM modulus mode; (b)typical modulus distribution

2.2 复合材料吸湿结果

2.2.1 Fick 扩散理论

水进入纯树脂浇筑体和复合材料基体属于水浓度梯度驱动的扩散过程, 可用 Fick 模型的瞬态扩散过程进行描述。对于一维和三维吸湿状态, 其表达式分别如式(2)和式(3)所示^[17]:

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} \quad (2)$$

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D_1 \frac{\partial^2 C}{\partial x_1^2} + D_2 \frac{\partial^2 C}{\partial x_2^2} + D_3 \frac{\partial^2 C}{\partial x_3^2} \quad (3)$$

式中: C 为水分浓度, $\text{mol} \cdot \text{m}^{-3}$; D 为扩散系数, $\text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$; x 为沿扩散方向的坐标。恒温恒湿条件下一般假设 D 为定值。

对初始为干燥状态的材料, 其在一维和三维吸湿状态下吸湿量与时间的关系分别如式(4)和式(5)所示:

$$M_{w,t}/M_{w,\infty} = 1 - \frac{8}{\pi^2} \sum_{n=0}^{\infty} \frac{1}{(2n+1)^2} \exp\left[-\frac{Dt}{h} \pi^2 (2n+1)^2\right] \quad (4)$$

$$M_{w,t}/M_{w,\infty} = 1 - \left(\frac{8}{\pi^2}\right)^3 \sum_{m=0}^{\infty} \sum_{n=0}^{\infty} \sum_{p=0}^{\infty} \frac{1}{(2m+1)^2 (2n+1)^2 (2p+1)^2} \exp[-Qt]$$

(5)

其中

$$Q = \pi^2 \left[D_1 \left(\frac{2m+1}{L} \right)^2 + D_2 \left(\frac{2n+1}{l} \right)^2 + D_3 \left(\frac{2p+1}{h} \right)^2 \right]$$

(6)

式中： L, l, h 为沿扩散方向的材料尺寸。

Pierrron 提出了一个获取材料吸湿扩散系数的拟合方法，定义目标函数：

$$q = \sum_i [W_t(t_i) - W_i]^2$$

(7)

其中 W_i 为 t_i 时刻的实验值， $W_t(t_i)$ 为式(4)或式(5)在 t_i 时刻的计算值，通过求 q 的最小值得到材料的吸湿扩散系数。

2.2.2 吸湿实验结果

图 4 所示为复合材料和树脂浇注体的吸湿测试结果

果及拟合结果，图中可以看出，材料的吸湿量随时间的开方先线性增加，后基本保持不变，符合 Fick 扩散模型。复合材料的饱和吸湿率 W_c 约为 1.20% (质量分数，下同)，树脂浇注体的饱和吸湿率 W_R 约为 3.44%。已知复合材料纤维的质量分数 (m_F) 为 65.74%，可计算出复合材料的饱和吸湿率为 $W_c = W_R \times (1 - m_F) = 1.18\%$ ，与实验结果基本一致。

对复合材料和纯树脂的吸湿实验数据进行一维和三维 Fick 公式拟合，所得结果如图 4 和表 1 所示。可以看出，一维和三维 Fick 模型拟合均能较好地反应复合材料和纯树脂的吸湿过程，但三维模型拟合的吸湿扩散系数均小于一维模型结果，这是因为对于本工作所采用的试样，其尺寸不满足一维吸湿拟合的要求，试样实际为三维吸湿过程。一维吸湿拟合将 3 个方向的吸湿过程简化为一个方向，所得结果自然大于该方向原本的扩散系数值。对比复合材料与纯树脂的三维扩散系数，复合材料 F 方向值最大，为纯树脂扩散系数的 1.55 倍；S 方向值略大于纯树脂扩散系数，而 T 方向

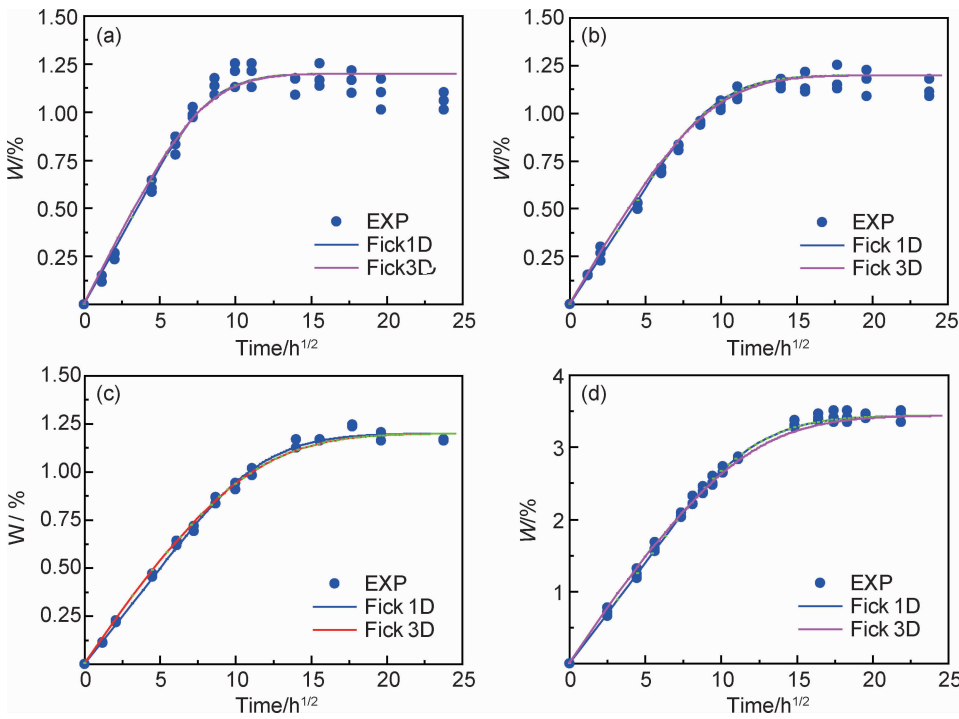


图 4 复合材料和树脂吸湿实验结果和拟合曲线 (a)F 方向;(b)S 方向;(c)T 方向;(d)纯树脂

Fig. 4 Experimental results and fit curves of composites and resin
(a)direction F;(b)direction S;(c)direction T;(d)pure resin

表 1 复合材料和树脂的一维和三维扩散系数 ($\text{mm}^2 \cdot \text{h}^{-1}$)
Table 1 Diffusivities of 1D and 3D for composites and resin ($\text{mm}^2 \cdot \text{h}^{-1}$)

Method	Neat resin	Composites		
	D_{resin}	D_F	D_S	D_T
1D equation	4.32×10^{-3}	6.16×10^{-3}	4.45×10^{-3}	2.98×10^{-3}
3D equation	3.50×10^{-3}	5.41×10^{-3}	3.58×10^{-3}	2.23×10^{-3}

向值最小，为纯树脂扩散系数的 63.7%。研究表明，在垂直于纤维方向，纤维的阻碍作用会减小扩散系数，而界面则会起到增强作用，且一般认为垂直于纤维方向的扩散系数相同^[14,18]。本工作中，复合材料垂直于纤维两个方向的扩散系数相差较大，仅用纤维阻碍及界面扩散无法解释，需要进一步研究复合材料的扩散机理。

3 有限元模拟

根据实验结果可知,复合材料沿纤维方向的扩散系数大于纯树脂的扩散系数,两个垂直于纤维方向的扩散系数不一致。结合前期光学显微镜观测结果,可以推测这一现象是由纤维、界面、纬纱和层间共同导致的。对于纬纱,由于其每层数量较少,因而假设其只对沿纬纱方向的扩散系数造成影响,其他方向无影响。

为进一步研究上述因素对扩散的影响,采用有限元软件 ABAQUS 中的物质扩散模块对复合材料的吸湿过程进行模拟。物质扩散模块中,控制方程由扩散相的物质守恒定义,Fick 扩散是其中一种模式。有限元模型输入的材料属性为扩散系数 D 和溶解度 s ,边界条件为标准化浓度,定义为 $\varphi=c/s$,其中 c 为扩散相的浓度。当网格包含共享节点的不同材料时,标准化浓度在不同材料界面上是连续的。根据实验结果,有限元模型中取纤维直径 $10\mu\text{m}$,界面厚度 $0.2\mu\text{m}$,复合材料纤维体积分数 46.88% 。假设复合材料基体的性能与纯树脂性能一致,吸湿扩散系数为 $3.50\times 10^{-3}\text{mm}^2\cdot\text{h}^{-1}$,饱和吸湿率为 3.44% ;纤维的扩散系数和饱和吸湿率均为零。为简化模型,不考虑纤维与纤维相接触的情况,不建立纬纱的模型。

本工作首先建立 S 方向和 T 方向的典型二维瞬态扩散模型,以直观对比层间对扩散的影响。随后,建立复合材料三维稳态扩散胞元,量化层间、界面和纬纱对复合材料三维扩散系数的影响。

3.1 2D 瞬态模拟

3.1.1 2D 瞬态模型

如图 5 所示,对纯树脂基体,建立图 5(a)所示模型,模型尺寸 $1800\mu\text{m}\times 100\mu\text{m}$ 。对复合材料的 T 方向,建立图 5(b)所示的 Full 模型和图 5(c)所示的 Interlamination 模型,模型尺寸 $1500\mu\text{m}\times 100\mu\text{m}$ 。Full 模型不考虑层间,在区域中随机生成 896 根纤维。Interlamination 模型考虑纤维区和层间区,纤维区长 $295\mu\text{m}$,随机生成 213 根纤维,层间区长 $62\mu\text{m}$,无纤维。对复合材料的 S 方向,建立图 5(d)所示模型,模型尺寸 $1500\mu\text{m}\times 178.5\mu\text{m}$,其中纤维区宽度 $147.5\mu\text{m}$,共分布 1598 根纤维,基体区宽度 $31\mu\text{m}$,无纤维。复合材料 2D 模型不考虑界面的影响。

将上述 2D 模型设置为瞬态扩散过程,瞬态分析步中,时间积分的准确性由 DCMAX 变量控制,即每一时间步所允许的最大标准化浓度变化值。经试算,本工作中取 DCMAX 为 0.01,同时对树脂模型取 $2\mu\text{m}$ 尺寸进行网格划分,对复合材料模型取 $0.5\mu\text{m}$ 尺寸进行网格划分。在模型两侧施加单位标准化浓度,即边

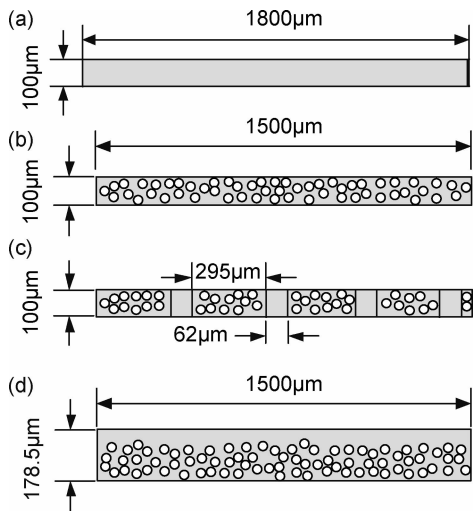


图 5 2D 有限元模型 (a)纯树脂模型;
(b)T 方向 Full 模型;(c)T 方向 Interlamination 模型;(d)S 方向模型
Fig. 5 2D finite element model (a)resin model;
(b)Full model for T direction;(c)Interlamination model for T direction;(d)S direction model

界始终保持饱和吸湿状态。

3.1.2 瞬态模型结果

图 6 所示为 2D 瞬态模型计算结果与解析结果的对比,其中解析结果为取树脂或复合材料的三维扩散系数依据式(3)计算所得。图 6(a)为树脂有限元模型模拟结果与解析结果对比,可以看出,有限元模拟结果与解析结果吻合很好,说明所采用的 2D 建模方法是正确的,可用于后续计算。

图 6(b)为 T 方向有限元模型模拟结果与解析结果对比,可以看出,Full 模型结果与解析结果较为接近,而大于 Interlamination 模型。Interlamination 模型与 Full 模型存在差距,是因为 Interlamination 模型考虑了实际纤维区的密度以及层间,而局部纤维密度的增加会使水的扩散路径更为复杂,扩散系数减小。对 Interlamination 结果进行拟合,得到扩散系数为 $1.86\times 10^{-3}\text{mm}^2\cdot\text{h}^{-1}$,小于实验值,因而需要考虑界面对扩散的促进作用。

图 6(c)为 S 方向有限元模型模拟结果与解析结果对比,对有限元结果进行拟合,得到扩散系数为 $2.64\times 10^{-3}\text{mm}^2\cdot\text{h}^{-1}$,大于 T 方向两个模型,说明沿层间方向对扩散系数的增加效果明显。而有限元结果远小于实验值,根据前述分析,需要考虑界面和纬纱对扩散的促进作用。

3.2 3D 稳态胞元模拟

3.2.1 3D 稳态胞元

复合材料的扩散系数可通过其微观结构的均匀一致化获得^[4]。如图 7 所示,建立纯树脂、复合材料纤维

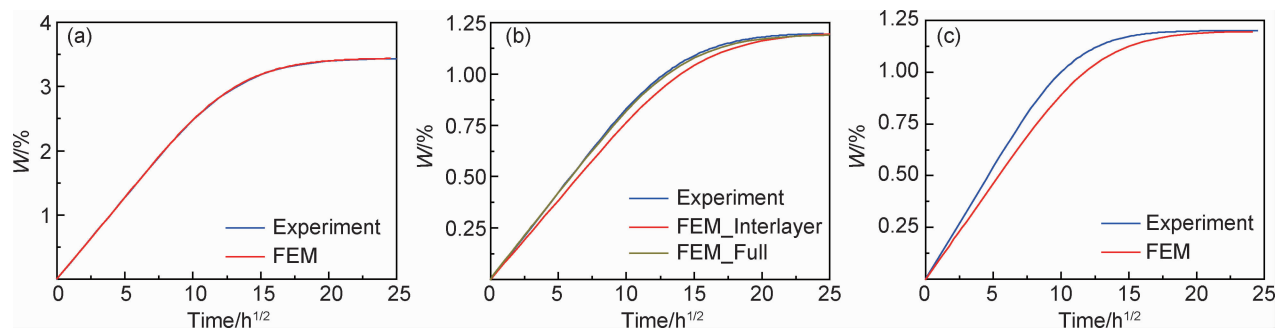


图 6 2D 有限元结果和实验结果 (a) 纯树脂; (b) T 方向; (c) S 方向

Fig. 6 Results of 2D finite element model and experiment

(a) pure resin; (b) T direction; (c) S direction

区和复合材料单层的 3D 稳态胞元, 胞元 x 方向和 z 方向尺寸均为 $100\mu\text{m}$, y 方向尺寸分别为 $100, 295, 357\mu\text{m}$ 。在复合材料纤维区胞元中随机生成 213 根纤维。复合材料单层胞元分为上、下层间区和中部纤维区, 层间区长 $31\mu\text{m}$, 纤维区长 $295\mu\text{m}$, 其纤维数量与分布和复合材料纤维区胞元一致。根据文献[19], 单胞模型中纤维数量超过 30 根时模型有较好的代表性, 本模型满足要求。将胞元模型设置为稳态扩散过程。经分析, 对纯树脂胞元取 $4\mu\text{m}$ 网格尺寸进行网格划分, 对复合材料胞元的纤维区、层间区分别取 $0.5\mu\text{m}$ 和 $2\mu\text{m}$ 尺寸进行网格划分, 单元类型 DC3D8。为保证胞元的连续性, 需对胞元施加周期性边界条件, 如式(8):

$$c|_{\gamma_+} = c|_{\gamma_-} + c^s \quad (8)$$

式中: γ_+, γ_- 表示相对的两个面; s 表示 x, y, z 3 个方向; c^s 为该方向的浓度梯度。为方便等效扩散系数的计算, 设模型 3 个方向均为单位浓度梯度, 并将位于坐标原点的顶点浓度设置为零。编写 Python 脚本对模型施加上述周期性边界条件。胞元 3 个方向的扩散系数如式(9)所示:

$$D_s = \frac{1}{\omega} \int J_s d\omega \quad (9)$$

式中: ω 为胞元基体的体积; J 表示扩散通量。

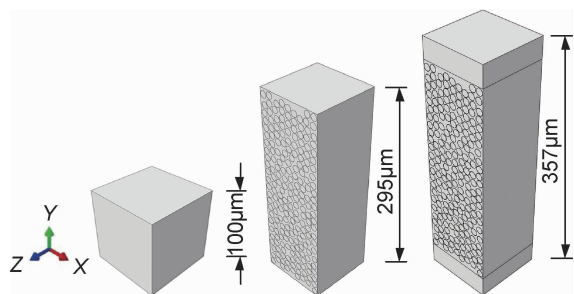


图 7 3D 有限元模型示意图

Fig. 7 Schematic diagram of 3D finite element model

3.2.2 3D 稳态模型结果

3D 稳态模型计算结果与三维扩散实验值对比如表 2 所示, 其中复合材料模型结果为取 10 个随机纤维分布计算的平均值。对于纯树脂胞元, 其计算结果与实验值一致, 说明采用三维胞元模型计算材料等效扩散系数是可行的。在不考虑界面的情况下(不建立界面层结构, 但界面扩散系数与基体扩散系数的比值 D_i/D_m 仍计为 1), 对于纤维区胞元, S 方向和 T 方向扩散系数分别为 $1.68 \times 10^{-3} \text{mm}^2 \cdot \text{h}^{-1}$ 和 $1.67 \times 10^{-3} \text{mm}^2 \cdot \text{h}^{-1}$ 。对于层间胞元, S 方向的扩散系数为 $2.53 \times 10^{-3} \text{mm}^2 \cdot \text{h}^{-1}$, 较纤维区胞元增加了 50.6%; T 方向扩散系数为 $1.89 \times 10^{-3} \text{mm}^2 \cdot \text{h}^{-1}$, 较纤维区胞元增加了 13.2%。沿层间(S)方向的扩散系数增加更明显, 是因为所增加的基体区域在 S 方向无纤维阻碍作用, 而在 T 方向始终受到纤维的影响。同时, 对比层间瞬态模型和稳态层间胞元, 两种模型所得结果基本一致, 差异为纤维分布不同所致。对于 F 方向, 不管有无层间, 其扩散系数均为 $3.50 \times 10^{-3} \text{mm}^2 \cdot \text{h}^{-1}$, 这是因为 F 方向不存在纤维阻碍作用, 实际为一维扩散过程, 所得结果为材料本身性能的反映。

考虑界面对扩散的增强作用, 首先假设界面是各向同性的。复合材料 T 方向只有界面起扩散增强作用, 经计算, 当 D_i/D_m 等于 2.1 时, 对于纤维区胞元, S 方向和 T 方向扩散系数分别为 $1.98 \times 10^{-3} \text{mm}^2 \cdot \text{h}^{-1}$ 和 $1.97 \times 10^{-3} \text{mm}^2 \cdot \text{h}^{-1}$, 说明界面对无层间纤维区的扩散增强作用是相同的; 对于层间胞元, T 方向扩散系数与实验值一致, 因而可认为界面在该方向提供了 $0.34 \times 10^{-3} \text{mm}^2 \cdot \text{h}^{-1}$ 的扩散作用, 占该方向扩散系数的 15.2%。此时 S 方向的扩散系数为 $2.79 \times 10^{-3} \text{mm}^2 \cdot \text{h}^{-1}$, 小于实验值的 $3.58 \times 10^{-3} \text{mm}^2 \cdot \text{h}^{-1}$ 。前述分析可知, 纬纱同样提供了 S 方向的扩散促进作用, 因此可认为纬纱增加了剩余 $0.79 \times 10^{-3} \text{mm}^2 \cdot \text{h}^{-1}$ 的扩散作用, 占 S 方向扩散系数的 22.1%。

S 方向和 T 方向的扩散系数均与实验值相吻合时,F 方向扩散系数为 $3.79 \times 10^{-3} \text{ mm}^2 \cdot \text{h}^{-1}$,远小于该方向的实验值。研究表明,界面对扩散系数的作用沿纤维方向大于垂直纤维方向,因此需要考虑界面扩散系数的正交各向异性^[4]。计算可得,当沿纤维方向

D_i/D_m 的比值为 8.5,垂直于纤维方向的比值为 2.1 时,F 方向的扩散系数与实验值一致,而 S 方向和 T 方向的扩散系数保持不变。此时界面提供了 $1.90 \times 10^{-3} \text{ mm}^2 \cdot \text{h}^{-1}$ 的扩散作用,占该方向扩散系数的 29.9%。

表 2 3D 有限元模型结果
Table 2 Results of the 3D finite element model

Model	Type	D_i/D_m	$D_S/(\text{mm}^2 \cdot \text{h}^{-1})$	$D_T/(\text{mm}^2 \cdot \text{h}^{-1})$	$D_F/(\text{mm}^2 \cdot \text{h}^{-1})$
Resin	Experiment	—	3.50×10^{-3}	3.50×10^{-3}	3.50×10^{-3}
	FEM	—	3.50×10^{-3}	3.50×10^{-3}	3.50×10^{-3}
Composite fiber area	Non interphase	1	1.68×10^{-3}	1.67×10^{-3}	3.50×10^{-3}
	Isotropic interphase	2.1	1.98×10^{-3}	1.97×10^{-3}	3.79×10^{-3}
Composite layer	Experiment	—	3.58×10^{-3}	2.23×10^{-3}	5.41×10^{-3}
	Non interphase	1	2.53×10^{-3}	1.89×10^{-3}	3.50×10^{-3}
	Isotropic interphase	2.1	2.79×10^{-3}	2.23×10^{-3}	3.79×10^{-3}
	Orthotropic interphase+ warp	$x; 2.1; y; 2.1; z; 8.5$	3.58×10^{-3}	2.23×10^{-3}	5.41×10^{-3}

4 结论

(1)单向玻璃纤维/环氧复合材料垂直于纤维的两个方向的扩散系数不相等,这是纤维、层间、界面和纬纱的综合作用造成的。

(2)提出的包含层间的有限元模型能较好地反应复合材料的实际结构和吸湿过程。层间对复合材料垂直于纤维方向的扩散起促进作用,且沿层间方向的促进作用大于垂直于层间方向。

(3)纬纱对沿其方向的扩散促进作用较大。有限元模型中忽略了对垂直于纬纱方向扩散的影响,后续研究应改进。

(4)为拟合单向复合材料的三维扩散系数,需要考虑界面沿纤维方向大于垂直纤维方向的扩散系数。

参考文献

[1] BOND D A. Moisture diffusion in a fiber-reinforced composite part I non-Fickian transport and the effect of fiber spatial distribution [J]. Journal of Composite Materials,2005,39(23):2113-2141.

[2] CHILALI A,ASSARAR M,ZOUARI W,et al. Effect of geometric dimensions and fibre orientation on 3D moisture diffusion in flax fibre reinforced thermoplastic and thermosetting composites [J]. Composites: Part A,2017,95:75-86.

[3] JIANG X,KOLSTEIN H,BIJLAARD F,et al. Effects of hygro-thermal aging on glass-fibre reinforced polymer laminates and adhesive of FRP composite bridge; Moisture diffusion characteristics [J]. Composites: Part A,2014,57(1):49-58.

[4] ROCHA I B,RAIJMAEKERS S, Van Der MEER F P,et al. Combined experimental/numerical investigation of directional moisture diffusion in glass/epoxy composites[J]. Composites Science and Technology,2017,151:16-24.

[5] CANAL L P,MICHAUD V. Micro-scale modeling of water diffusion in adhesive composite joints [J]. Composite Structures,2014,111:340-348.

[6] 谭翔飞,谭鹏达,何宇廷,等. 航空碳纤维增强树脂基复合材料加筋壁板吸湿行为[J]. 材料工程,2018,46(12):61-69.

[6] TAN X F,TAN P D,HE Y T,et al. Moisture behavior of aeronautic carbon fiber reinforced resin composite stiffened panel[J]. Journal of Materials Engineering,2018,46(12):61-69.

[7] SHEN C H,SPRINGER G S. Moisture absorption and desorption of composite materials[J]. Journal of Composite Materials,1976,10(1):2-20.

[8] HALPIN J C. Primer on composite materials analysis[M]. 2 Ed. Florida:CRC Press,1992:162.

[9] GUERIBIZ D,RAHMANI M,JACQUEMIN F,et al. Homogenization of moisture diffusing behavior of composite materials with impermeable or permeable fibers-application to porous composite materials[J]. Journal of Composite Materials,2009,43(12):1391-1408.

[10] 周灿,周储伟,何乾强. 考虑纤维/基体界面相的复合材料湿扩散模型[J]. 复合材料学报,2014,31(4):1091-1097.

[10] ZHOU C,ZHOU C W,HE Q Q. Moisture diffusion model of composites considering fiber/matrix inter-phase[J]. Acta Materialiae Compositae Sinica,2014,31(4):1091-1097.

[11] WHITCOMB J,TANG X. Micromechanics of moisture diffusion in composites with impermeable fibers[J]. Journal of Composite Materials,2002,36(9):1093-1101.

[12] 杨建江,杨庆生. 纤维聚合物复合材料的有效湿扩散系数[J]. 复合材料学报,2010,27(4):147-151.

[12] YANG J J,YANG Q S. Effective moisture diffusion coefficient of fiber polymer-matrix composite[J]. Acta Materialiae Compositae Sinica,2010,27(4):147-151.

[13] VADDADI P,NAKAMURA T,SINGH R P,et al. Inverse analysis for transient moisture diffusion through fiber-reinforced composites[J]. Acta Materialia,2003,51(1):177-193.

[14] JOLIFF Y,BELEC L,CHAILAN J F. Modified water diffusion kinetics in an unidirectional glass/fibre composite due to the interphase area: experimental, analytical and numerical approach [J]. Composite Structures,2013,97(2):296-303.

[15] MENG M,RIZVI M J,LE H R,et al. Multi-scale modelling of moisture diffusion coupled with stress distribution in CFRP laminated composites[J]. Composite Structures,2016,138:295-304.

[16] HAYES B S,GAMMON L M. Optical microscopy of fiber reinforced composites[M]. Materials Park, Ohio: ASM International, 2010.

[17] CRANK J. The mathematics of diffusion[M]. 2 Ed. London: Clarendon Press,1975:47-51.

[18] GAGANI A, FAN Y, MULIANA A, et al. Micromechanical modeling of anisotropic water diffusion in glass fiber epoxy reinforced composites[J]. Journal of Composite Materials,2018,52(17):2321-2335.

[19] YANG L,YAN Y, LIU Y,et al. Microscopic failure mechanisms of fiber-reinforced polymer composites under transverse tension and compression[J]. Composites Science & Technology,2012,72(15):1818-1825.

基金项目:省部级基金(3020301020205)

收稿日期:2019-01-06;修订日期:2019-07-22

通讯作者:李永清(1976—),男,副教授,博士,主要从事船用复合材料研究,联系地址:湖北省武汉市硚口区解放大道 717 号海军工程大学舰船与海洋学院(430033),E-mail:liyongqing@126.com

(本文责编:解 宏)