循环湿热环境下碳纤维复合材料的界面性能

封彤波 肇 研 罗云烽 张佐光

(北京航空航天大学 材料科学与工程学院, 北京 100191)

摘 要: 针对CCF300/5428复合材料在循环湿热环境下的吸湿-脱湿行为和层间剪切性能进行了研究,并结合扫描电镜观察了循环湿热处理的不同阶段纤维/基体界面结合状态.研究结果表明:经过反复吸湿后,水分的初始扩散速率和饱和吸湿率增加;脱湿后水对复合材料层间剪切性能的影响大部分可以消除;复合材料吸湿后室温环境下性能下降较少,但在高温高湿环境下,复合材料的性能会显著降低.

关 键 词: 碳纤维; 复合材料; 湿热循环; 层间剪切性能

中图分类号: TQ 327.3

文献标识码: A **文 章 编 号**: 1001-5965(2010)12-1427-05

Effect of cyclic hygrothermal environment on interfacial property of CCF300/BMI composites

Feng Tongbo Zhao Yan Luo Yunfeng Zhang Zuoguang

(School of Materials Science and Engineering, Beijing University of Aeronautics and Astronautics, Beijing 100191, China)

Abstract: An experimental investigation was conducted in order to study the effect of cyclic hygrothermal environment on the interfacial property of CCF300/5428 composites. The moisture weight and interlaminar shear strength(ILSS) of CCF300/5428 specimens of each stage during three absorption-desorption cyclical processes were tested. The morphology of interface between carbon fiber and resin was characterised by applying scanning electron microscope(SEM) method. The results show that the composites exhibit higher diffusivity after suffering reabsorption steps. The reversible effects of water on ILSS of the composites can be eliminated after desorption. The ILSS of the composites degrade obviously due to high temperature, while the humidity has weak effect on the mechanical performance of the composites at room temperature.

Key words: carbon fiber; composites; cyclic hygrothermal; interlaminar shear strength(ILSS)

碳纤维/双马树脂基复合材料由于具有比强度高、抗腐蚀性好、耐冲击等一系列优异性能,被广泛应用于航空工业的高性能结构件中[1].然而,复合材料对水分非常敏感,湿度和温度等环境因素都会导致材料性能下降.经过湿热老化,材料的物理性能和力学性能都会受到明显影响[2-7].因此,研究材料在湿热老化过程中的性能变化规律显得尤为重要.

研究发现,水分对复合材料体系的影响有两种:树脂塑化以及纤维/树脂界面的破坏[8-10].当除去水分后树脂塑化得到恢复,但是在更高温度下吸湿,将会带来不可逆影响,比如树脂发生化学降解以及纤维/树脂界面的开裂.目前,研究界面性能的方法有:宏观测试方法[11]比如测试层间/面内剪切强度;微观测试方法[12-14]比如单丝拔出法、单丝断裂法,顶出法和微滴法.

作为一种典型的宏观测试方法,层间剪切强度(ILSS,Interlaminar Shear Strength)可以用来表征纤维和基体的结合情况.本文首先研究了CCF300/5428复合材料循环湿热过程的吸湿-脱湿行为,通过ILSS性能测试,探讨了循环湿热处理对CCF300/5428复合材料界面性能的影响,并

收稿日期: 2010-10-18

作者简介: 封彤波(1966—),男,河北成安人,高工,tongbo_feng@yahoo.com.cn.

且结合扫描电镜(SEM, Scanning Electron Microscope)表征了纤维/基体界面的结合状态.

1 实验与材料

1.1 原材料及试样制备

本研究中采用的双马来酰亚胺(BMI)树脂5428,由北京航空材料研究院提供,CCF300碳纤维由山东威海拓展碳纤维有限责任公司提供.单向复合板按照树脂生产厂家提供的工艺参数,采用热压罐成形工艺制备而成.

1.2 循环吸湿-脱湿处理

按照ASTM5229湿热实验标准,制备CCF300/5428复合材料试样,尺寸为60 mm×60 mm×2 mm,将试样在71 ℃真空烘箱中烘干至质量恒定,然后将其放置在71 ℃蒸馏水浸泡.将试样每隔一段时间从水浴中取出,擦干表面水分后测量试样质量.水浸时间达到14 d后,将试样放置在85 ℃烘箱中烘干,每隔一段时间测量试样质量,直到试样质量恒定.然后按照上述方法对试样进行第2次及第3次吸湿-脱湿处理,并测量吸湿-脱湿过程中试样的质量.每次测量取5个试样的平均值.最终计算出试样的吸湿率.

材料的吸湿率 M_t 定义为

$$M_t = \frac{w_t - w_d}{w_d} \times 100\% \tag{1}$$

式中,w_t 是吸湿后试样质量;w_d 是干燥态试样质量.

1.3 层间剪切强度ILSS测试

循环湿热处理过程中试样的ILSS按照ASTM D2344在Insrtron 5500力学性能试验机进行,试样尺寸为20 mm×6 mm×2 mm,每个测试值为5个试样的平均值.

1.4 纤维/基体界面的SEM表征

纤维/基体的结合状态采用LEO 1530场发射扫描电镜对层间剪切强度测试破坏的试样分别在平行于纤维和垂直于纤维方向进行观察.

2 结果与讨论

2.1 循环吸湿-脱湿行为研究

大部分情况下,水分吸收过程满足Fick第2定律[15]:

$$\frac{\partial c}{\partial t} = D\frac{\partial^2 c}{\partial^2 x} \tag{2}$$

式中,c 是扩散浓度;x 是平板厚度;t 是时间;D 是扩散系数.

由上式可以计算出,试样的水分含量 M_t 与时间 t 的关系,如式(3):

$$M_t = G(M_\infty - M_i) + M_i \tag{3}$$

式中,M_i 是试样初始水蒸气含量;M_∞ 是达到吸湿饱和时的水蒸气含量;G 是一个与时间有关的参数,由式(4)给出:

$$G = 1 - \frac{8}{\pi^2}\sum_{j=0}^{\infty}\frac{\exp\left[-(2j+1)^2\pi\left(\frac{Dt}{b^2}\right)\right]}{(2j+1)^2} \tag{4}$$

联合式(3),结合试样厚度 b 可以得到 G,此处 G 可以通过以下方程近似算出:

$$G = 1 - \exp\left[-7.3\left(\frac{Dt}{b^2}\right)^{0.75}\right] \tag{5}$$

根据式(3)和式(5),其中试样初始水分含量 $M_i = 0$,可得:

$$M_t = M_\infty\left\{1 - \exp\left[-7.3\left(\frac{Dt}{b^2}\right)^{0.75}\right]\right\} \tag{6}$$

根据Fick定律[15-19],在扩散的初期吸湿率 M_t 随 $\sqrt{t}/b$ 线性变化,扩散系数 D 可以通过吸湿曲线的初始斜率 s 计算出来:

$$D = \pi(sb/4M_\infty)^2 \tag{7}$$

CCF300/5428体系经历不同循环湿热次数时吸湿率与时间的平方根关系如图1所示.根据由Fick定律推导的式(6)拟合曲线,由图1可以发现,实验数据与拟合曲线符合较好,3次循环吸湿过程拟合曲线的相关系数 R 分别为0.993 8, 0.989 6, 0.987 9,都接近于1,说明该复合材料体系的吸湿过程满足Fick定律.另外,由图1可以发现第2,3次循环吸湿过程水分的扩散速率增加,饱和吸湿量变大.湿热环境会引起复合材料体系中的树脂和纤维/基体间界面发生变化,这种变化可以分为2种:可逆和不可逆的[3].树脂的溶胀和塑化会在体系脱湿后得到恢复,然而基体的开裂和界面上的破坏(如微孔和裂纹)是不可逆的.不可逆破坏对材料体系性能的影响是永久的,不会因为脱湿而发生恢复.因此再次吸湿过程,这些不可逆缺陷在体系中成为水分扩散的通道,使得水分扩散得更快,扩散系数增加[3,5].

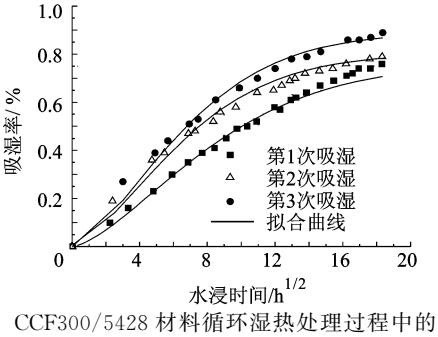


图1 CCF300/5428材料循环湿热处理过程中的吸湿曲线

扩散系数 D 的计算结果如表 1 所示. 可以看出,第 2 次和第 3 次吸湿过程的扩散系数大于第 1 次吸湿过程. 这说明了在初次吸湿过程中,水分对复合材料体系造成了不可逆破坏. 文献[10,12,20－23]研究了纯树脂的循环湿热行为,本实验结果表明与他们的研究结果相似. 另外,第 2 次和第 3 次吸湿过程的扩散系数相近,这是因为纤维/基体界面的破坏达到了饱和,进行下次循环吸湿过程,界面的破坏不会增加.

对于脱湿过程,按照式(3),初始水分含量取为 M_∞,脱湿结束后水分含量为 0,结合式(5),可以得到脱湿过程水分保有率公式:

$$M_t = M_\infty \exp\left[-7.3\left(\frac{Dt}{b^2}\right)^{0.75}\right] \tag{8}$$

CCF300/5428 体系 3 次循环湿热处理过程的脱湿曲线如图 2 所示. 可以发现,根据式(8)拟合的曲线与实验数据相近,3 次循环脱湿过程拟合曲线的相关系数 R 分别为 0.993 9,0.997 7,0.995 3,都接近于 1,说明该体系脱湿过程符合 Fick 定律. 另外,不同循环次数的脱湿过程的扩散系数 D 大小相近,这验证了上文的推论:在经过第 1 次 14 d 湿热处理后,体系界面的破坏已经接近饱和. 因此可以推断,不同次数循环湿热条件下,试样体系中界面的破坏程度相似,并且因界面上微孔和裂纹的产生而吸收的水分相近.

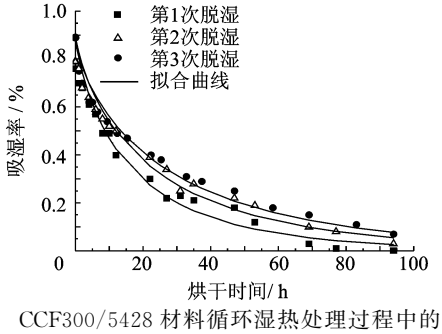


图 2　CCF300/5428 材料循环湿热处理过程中的脱湿曲线

表 1　循环湿热过程中不同阶段的水分扩散系数

循环次数	吸湿过程扩散系数/ $(10^{-6}(mm^2\cdot s^{-1})^{-1})$	脱湿过程扩散系数/ $(10^{-6}(mm^2\cdot s^{-1})^{-1})$
第 1 次	0.996	4.961
第 2 次	1.501	4.729
第 3 次	1.546	5.162

2.2　湿热循环对层间剪切强度的影响

2.2.1 吸湿过程 ILSS 规律研究

试样在 71 ℃水浴中分别浸泡 7 d,14 d 和 42 d,在 25 ℃下测试试样的层间剪切强度 ILSS,实验结果如图 3 所示,其中 A_0 是试样在自然干态下的 ILSS 值.

由图 3 可以看出,试样水浸 7 d 和自然干态

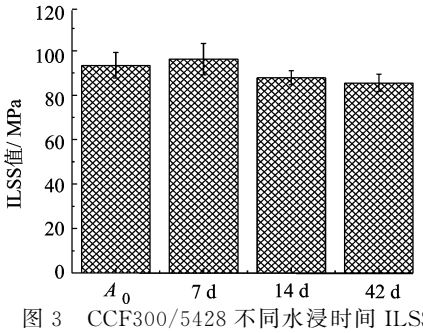


图 3　CCF300/5428 不同水浸时间 ILSS 值

的 ILSS 值相差不大,说明水浸 7 d 后纤维和基体间的界面还没有遭到明显的破坏. 水浸 14 d 和 42 d 后的 ILSS 值相近,并且都小于自然干态和水浸 7 d后 ILSS 值. 这是因为,水分进入复合材料体系,界面会遭到不可逆的破坏,当水浸时间达到 14 d,体系已经接近饱和吸湿状态,水分对界面破坏也已经达到最大. 因此水浸 14 d 和 42 d 后 ILSS 值大小相近.

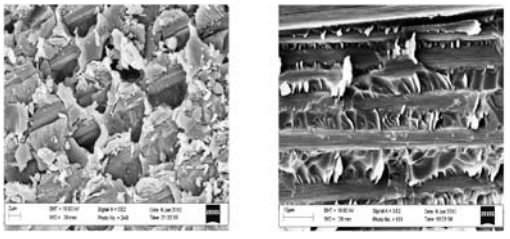
自然干态、水浸 7 d,14 d和 42 d 后 CCF300/5428 体系试样的破坏面的微观形貌 SEM 照片如图 4 所示. 可以看出,自然干态试样界面结合好,并且界面上的微孔和裂纹少. 水浸 7 d 后,纤维与基体结合较好,界面上出现少许微孔和裂纹. 而水浸 14 d 和 42 d 后,在断面照片中可以看到,试样界面上出现很多裂纹,并且裂纹尺寸大,这与 ILSS 测试结果相符.

2.2.2　脱湿对 CCF300/5428 体系 ILSS 的影响

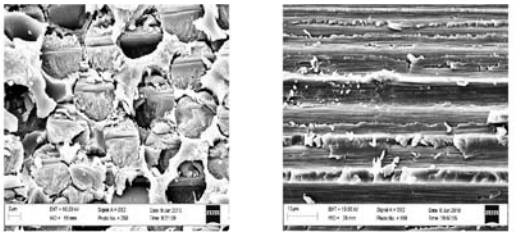
为研究脱湿过程对 ILSS 值的影响,分别以 7 d和 14 d 为周期进行循环湿热处理,在 25 ℃下测试试样的 ILSS,结果如图 5 所示. 符号 7_1 表示以7 d为周期,进行了 1 次循环水浸处理. 类似地,符号 7_2 代表以 7 d 为周期,进行了 2 次循环水浸处理,其他符号代表的意义依此类推. 另外,湿态试样是指水浸处理后未进行烘干的试样. 例如 7_2 所代表的湿态试样处理过程如下:第 1 次水浸 7 d 后进行干燥处理,然后再水浸 7 d,而 7_2 干态试样处理过程如下:第 1 次水浸 7 d 后进行干燥处理,然后再次水浸 7 d 并干燥,最终得到 7_2 干态试样.

由图 5 可以看出,以 7 d 或 14 d 为周期的循环湿热处理不同次数后,烘干试样的 ILSS 值都要大于湿态试样的 ILSS 值. 这是因为烘干过程,水分引起的可逆破坏得到了恢复,脱湿消除了可逆破坏对 ILSS 值的影响. 另外,干态试样的 ILSS 值几乎恢复到自然干态水平. 在脱湿过程之后,只有不可逆破坏仍然留在材料体系中,因此可以说明水分对 CCF300/5428 体系界面粘合的破坏程度小. 水浸 7 d 和 14 d 后进行烘干,得到的干态

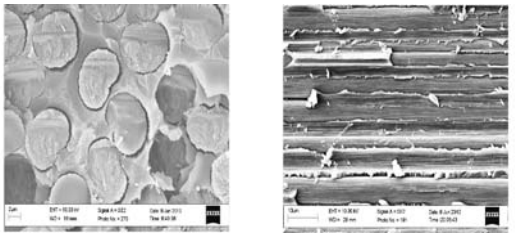
SEM照片如图6所示.与图4b、图4c所示的湿态试样相比,可以发现干态和湿态的微观形貌相近.水浸14 d后,界面的破坏仍然不是很大,大部分树脂仍然与纤维粘结在一起,所以通过SEM观察7 d和14 d界面破坏状态相近.另一方面,水分引起的可逆破坏对ILSS的降低有着重要作用.



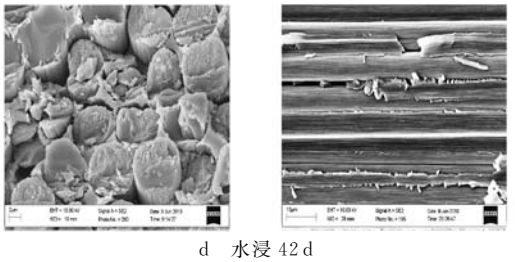
a 自然干态



b 水浸7 d



c 水浸14 d



d 水浸42 d

图4 CCF300/5428材料水浸不同时间后破坏试样的SEM照片

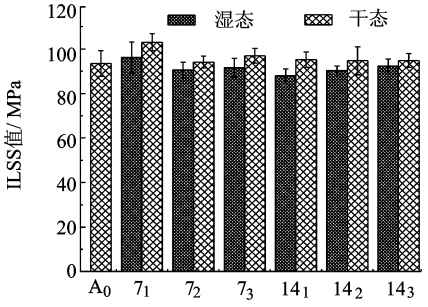
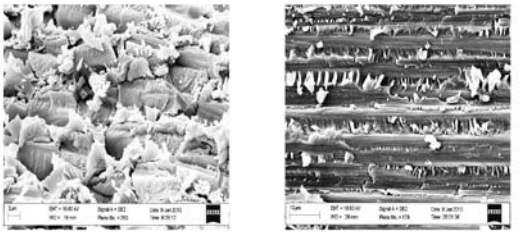


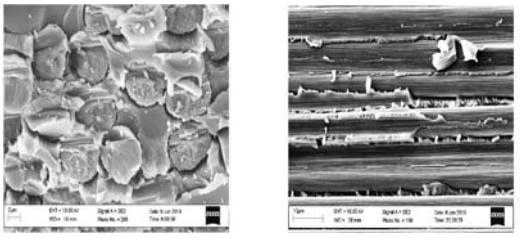
图5 CCF300/5428材料循环湿热处理后的ILSS值

2.2.3 高温对CCF300/5428体系ILSS的影响

经过相同的循环湿热处理后,分别在25 ℃和150 ℃测试试样ILSS值,结果如图7所示.



a 水浸7 d干态



b 水浸14 d干态

图6 CCF300/5428材料水浸不同时间后烘干试样的SEM照片

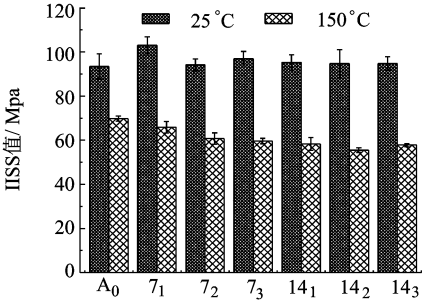


图7 不同测试温度下CCF300/5428材料循环湿热处理后的ILSS值

由图7可以看出:当测试温度为150 ℃时试样的ILSS值明显下降;在室温测试时,干态试样的ILSS值恢复到自然干态水平,而在150 ℃测试时干态试样的ILSS值恢复到自然干态的80%水平.一些研究者研究了复合材料高温下力学性能的降低[24].他们发现高温下,层间剪切强度有所下降,并认为高温引起的热应力会破坏体系结构,使得体系内部缺陷扩展[25].文献[26]的研究发现,高温潮湿的环境会引起体系内部不可逆破坏,如树脂的化学降解以及界面的破坏.因此,高温以及高湿度对CCF300/5428复合材料体系的力学性能有着重要影响,而两种因素的共同作用对体系性能造成的影响将会更加严重.

3 结 论

本文通过对CCF300/5428复合材料在循环湿热环境下的层间剪切性能研究发现:①CCF300/5428复合材料体系在71 ℃水浸14 d后达到饱和吸湿状态,此时界面的破坏达到最大;②复合材料再次吸湿过程,水分的扩散系数和饱和

吸湿量略微增大；③CCF300/5428 复合材料体系吸湿后 ILSS 值降低，烘干之后 ILSS 值有所回升. 高温条件下体系 ILSS 值明显下降，而室温下水分对材料的机械性能影响较小；④高温和高湿度对 CCF300/5428 复合材料体系的力学性能有着重要作用，这两种因素的共同作用对体系性能造成的影响将会更加严重.

参考文献（References）

[1] Kumar S B, Sridhar I, Sivashanker S. Influence of humid environment on the performance of high strength structural carbon fiber composites[J]. Materials Science and Engineering A, 2008, 498(1): 174－178

[2] Mercier J, Bunsell A, Castaing P, et al. Characterisation and modelling of aging of composites[J]. Composites A, 2008, 39(2): 428－438

[3] Wan Y Z, Wang Y L, Huang Y, et al. Hygrothermal aging behaviour of VARTMed three-dimensional braided carbon-epoxy composites under external stresses[J]. Composites A, 2005, 36(8): 1102－1109

[4] Biro D A, Pleizer G, Deslandes Y. Application of the microbond technique: effects of hydrothermal exposure on carbon-fiber/epoxy interfaces[J]. Composites Science and Technology, 1993, 46 (3): 293－301

[5] Zhou J, Lucas J P. The effects of a water environment on anomalous absorption behavior in graphite/epoxy composites [J]. Composites Science and Technology, 1995, 53(1): 57－64

[6] Imaz J J, Rodrigurz J L, Rubio A, et al. Hydrothemal environment influence on water diffusion and mechanical behaviour of carbon fibre/epoxy laminates[J]. Materials Science Letters, 1991, 10(11): 662－665

[7] Selzer R, Friedrich K. Mechanical properties and failure behaviour of carbon fibre-reinforced polymer composites under the influence of moisture[J]. Composites A, 1997, 28(6): 595－604

[8] Wang C, Wang J, Su T, Determination of water diffusion coefficients and dynamics in adhesive/carbon fiber-reinforced phenolic resin composite joints[J]. Adhesion, 2007, 83(3): 255－265

[9] Favre J P, Interfacial phenomena in composite materials [C]//Jones F R. Proceedings of the international conference. Sheffield UK: Butterworths, 1989: 7－12

[10] Apicella A, Nicolais L. Hygrothermal history dependence of equilibrium moisture sorption in epoxy resins[J]. Polymer, 1981, 22(8): 1064－1067

[11] 黄玉东，魏月贞. 复合材料界面研究现状(下)[J]. 纤维复合材料，1994(2): 5－8
Huang Yudong, Wei Yuezhen. Current research status of composites interphase[J]. Fiber Composites, 1994(2): 5－8 (in Chinese)

[12] Sarti G C, Apicella A. Non-equilibrium glassy properties and their relevance in case II transport kinetics[J]. Polymer, 1980, 21(9): 1031－1036

[13] 王恒武，王继辉，朱京杨. 纤维增强树脂基复合材料界面粘结强度测试方法探讨[J]. 玻璃钢/复合材料，2003(3): 42－45
Wang Hengwu, Wang Jihui, Zhu Jingyang. Discussion on measurement methods of interfacial adhesion strength of fiber reinforced polymer composites[J]. FRP/CM, 2003(3): 42－45(in Chinese)

[14] Choi N, Park J. Fiber/matrix interfacial shear strength measured by a quasi-disk microbond specimen[J]. Composites Science and Technology, 2009, 69(10): 1615－1622

[15] Maggana G, Pissis P. Water sorption and diffusion studies in an epoxy resin system[J]. Polymer Science Part B: Polymer Physics, 1999, 37(11): 1170－1182

[16] 郑路，常新龙，赵峰. 湿热环境中符合材料吸湿性研究[J]. 纤维复合材料，2007(2): 37－39
Zheng Lu, Chang Xinlong, Zhao Feng. Research on moisture absorption of composites in the hydrothermal environment [J]. Fiber Composites, 2007(2): 37－39(in Chinese)

[17] 李静. 纤维增强树脂基复合材料的吸湿性和湿变形[J]. 航天返回与遥感，2010(2): 69－71
Li Jing. Moisture absorption and soaking deformation of fiber reinforced resin composites[J]. Spacecraft Recovery & Remote Sensing, 2010(2): 69－71(in Chinese)

[18] 过梅丽，肇研. 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 Meili, Zhao Yan. Study on hyrothermal ageing mechanisms of aerospace structural composites [J]. Aerospace Materials & Technology, 2002(4): 51－54(in Chinese)

[19] Shen C H. Moisture absorption and sesorption of composite materials[J]. Composite Materials, 1976, 10(1): 2－20

[20] Apicella A, Nicolais L. Effect of thermal history on water sorption, elastic properties and the glass transition of epoxy resins [J]. Polymer, 1979, 20(9): 1143－1148

[21] Wong T C, Broutman L J. Moisture diffusion in epoxy resins part I: non-fickian sorption processes[J]. Polymer Engineering Science, 1985, 25(9): 521－528

[22] Connelly R W, McCoy N R, Hopfenberg H B, et al. The effect of sorbed penetrants on the aging of previously dilated glassy polymer powders I lower alcohol and water sorption in poly(methyl methacrylate) [J]. Applied Polymer Science, 1987, 34(2): 703－719

[23] Stewart M E, Hopfenberg H B, McCoy N R. The effect of sorbed penetrants on the aging of previously dilated glassy polymer powders II: n-propane sorption in polystyrene[J]. Applied Polymer Science, 1987, 34(2): 721－735

[24] Zainuddin S, Hosur M V, Zhou Y. Durability study of neat/nanophased GFRP composites subjected to different environmental conditioning[J]. Materials Science and Engineering A, 2010, 527(13/14): 3091－3099

[25] Ray B C. Temperature effect during humid ageing on interfaces of glass and carbon fibers reinforced epoxy composites [J]. Colloid and Interface Science, 2006, 298(1): 111－117

[26] Akbar S, Zhang T. Moisture diffusion in carbon/epoxy composite and the effect of cyclic hygrothermal fluctuations: characterization by dynamic mechanical analysis (DMA) and interlaminar shear strength (ILSS) [J]. Adhesion, 2008, 84(7): 585－600

（编　辑：张　嵘）