

真空热循环对 T700/3234 复合材料疲劳性能的影响*

Effect of Vacuum Thermal Cycling on the Fatigue Property of T700/3234 Composites

沈阳航空航天大学航空航天工程学部 高禹 刘佳琦 王柏臣 于祺
 哈尔滨工业大学材料科学与工程学院 王绍权 董尚利
 中航复合材料有限责任公司 包建文



高禹

教授,工学博士,主要研究方向为空间环境因素作用下先进树脂基复合材料的损伤效应及机理、聚合物基复合材料动态力学行为及损伤机理、聚合物基复合材料低成本制备与应用技术,发表学术论文 40 余篇。

以 T700/3234 复合材料和 3234 树脂为研究对象,对其进行了真空热循环试验,并分别测试了质损率和复合材料的疲劳性能。研究表明,随真空热循环次数的增加,T700/3234 复合材料与 3234 树脂基体的质损率均呈现先迅速增加后趋于平稳的规律。真空热循环处理后的复合材料发生界面脱粘,导致复合材料的抗疲劳性能明显降低。

DOI:10.16080/j.issn1671-833x.2015.14.026

于各种领域,尤其是航空航天方面。正是由于其具有高比强度、比模量,以及抗疲劳、耐腐蚀等特点,使用碳纤维增强树脂基复合材料可降低航天器结构的全寿命成本^[1-3]。航天器服役期间,运行轨道的气体压力一般小于 10^{-5} Pa,在 10^{-5} ~ 10^{-8} Pa 之间变化^[4]。由于碳纤维/树脂基复合材料在高真空环境(10^{-5} Pa)下会产生析气和质损^[5],如果复合材料析出大量可挥发物,那么在航天器外表面与其相邻的部分就会受到污染,特别是对光学器件和热控涂层等产生不利影响。同时,航天器在近地轨服役期间反复进出地球阴影区域,其表面温度一般在 -120 ~ 120 °C 之间变化。在这种循环交变的温度场作用

下,复合材料内部会产生交变热应力和热应变,使材料受到损伤,导致其多项性能下降^[6-8],降低航天器的使用寿命。在诸多性能中,结构材料的疲劳性能对航天器的可靠性与安全性起着决定性作用。因此针对复合材料疲劳性能方面的研究^[9-10],尤其是模拟真空热循环条件下的疲劳性能的研究,对于保证航天器运行安全和延长服役时间等具有重要意义。本文研究真空热循环对单向 T700/3234 环氧复合材料疲劳性能的影响,以期多向铺层复合材料优化设计提供基础数据。

试验

1 试验材料

随着科学技术的不断发展,碳纤维增强树脂基复合材料被广泛应用

* 国家自然科学基金项目(51373102、51073094 和 51303106)和沈阳市人才专项基金项目(2012081203019)资助。

试验材料为单向 T700/3234 环氧复合材料,由中航工业北京航空材料研究院制备。试样制备前,碳纤维表面未经任何处理。T700/3234 复合材料采用热压罐成型:以 1.5~3.0℃/min 的速率升温至 110~120℃后,施加 0.4~0.5MPa 的压力,继续升温至 125℃时保温 1.0~1.5h,然后冷却至 60℃后卸模。制备的材料为单向复合材料层合板,纤维的体积分数约为 60%。同时,北京航空材料研究院还提供了 3234 树脂浇铸体,制备工艺与复合材料相同。

2 试验设备

真空热循环试验所用的设备由赛普斯天宇试验设备(成都)有限公司生产,型号为 GZKD-01,如图 1 所示。该设备由加热系统、真空系统、压缩机制冷系统、液氮制冷系统及自动控制系统组成,可模拟飞行器在轨道运行期间所经历的高真空及冷热交变循环的环境。工作室热循环温度可在 -180~200℃之间连续变化,真空度高于 2.1×10^{-3} Pa。试验过程中,试样无外加载荷,温度的循环范围为 -60~180℃,当温度到达上限(180℃)或下限(-60℃)时保温 30min,并使真空度保持在高于 10^{-3} Pa 的水平,循环周期为 3h,循环 250 次。热循环温度与时间的关系曲线如图 2 所示。

3 性能测试方法

使用 Sartorius 精密电子天平对试样进行称重。每次称量重复 3 次,取其平均值,并按下式计算 T700/3234 复合材料和 3234 树脂在真空热循环环境下的质量损失率(TML):

$$M_{\text{loss}} = \frac{M_0 - M_t}{M_0} \times 100\% \quad (1)$$

式中: M_{loss} 为试样的质量损失率,%; M_0 为试样的原始质量, g; M_t 为真空热循环后试样的质量, g。

根据纤维增强塑料层合板拉-拉疲劳性能试验方法(国标 GB/



图1 真空热循环试验设备

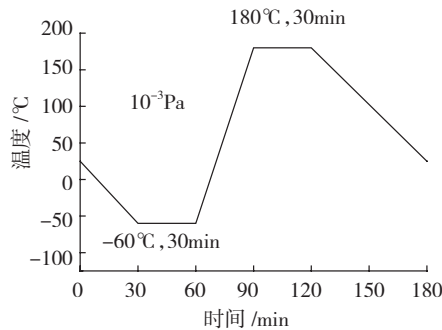


图2 真空热循环温度与时间的关系曲线

T16779-2008),利用 MTS Landmark 万能材料试验机对单向 T700/3234 复合材料进行拉-拉疲劳性能试验,本试验选取静态拉伸强度的 65% 作为最大疲劳载荷。

采用美国 TA 公司生产的 Q800 型动态力学分析仪(DMA)对 T700/3234 复合材料和 3234 树脂进行动态力学性能测试,加载模式为单悬臂梁,测试频率为 1Hz,温度范围为 20~350℃。在衰减全反射模式下使用 Spectrum100 型红外光谱仪对 3234 树脂的表面化学结构进行分析,波数范围为 650~3500 cm^{-1} ,分辨率为 4 cm^{-1} 。利用光学显微镜和原子力显微镜(AFM)对 T700/3234 复合材料和 3234 树脂表面的微观形貌进行了分析。

结果与讨论

1 质量损失

图 3 所示为 T700/3234 复合材料和 3234 树脂浇铸体质损率与真空热循环次数之间的关系曲线。可见,复合材料与树脂浇铸体的质损率具有相同的变化趋势。随真空热循环

次数的增加,复合材料与树脂的质损率呈现先迅速增加,然后趋于平缓的变化规律。材料在真空环境下的总质量损失率(TML)的大小是判断其能否作为航天材料使用的重要判据。世界各国航天机构公认的 TML 小于 1.00% 一直被作为航天器材料的淘汰标准^[1]。由图 3 可知, T700/3234 复合材料和 3234 树脂浇铸体质损率分别约为 0.31% 和 0.85%,完全符合作为航天器使用材料的要求。在真空热循环的作用下,材料所吸附的水分及材料制备时残留的微量有机溶剂会逐渐挥发导致材料发生质量损失。质损率趋于平缓时,树脂浇铸体的质损率与复合材料质损率的比值约为 2.7。复合材料的质损率要远小于环氧树脂的质损率,表明 T700/3234 复合材料中纤维的存在与界面的吸附效应使水分和有机溶剂分子更难析出。

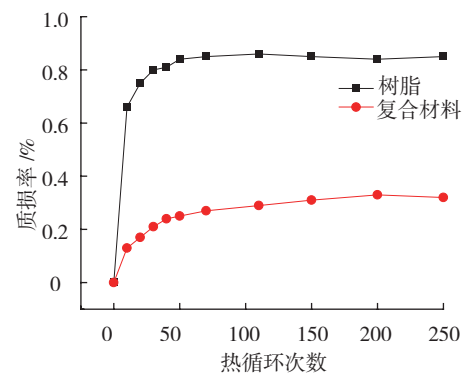


图3 T700/3234复合材料与3234树脂质量损失率曲线

2 真空热循环对 T700/3234 复合材料表面形貌及化学结构的影响

2.1 表面形貌分析

图 4 所示为经过 250 次真空热循环处理前后,1000 倍光学显微镜下的纵向试样截面对比照片。可以看到处理后树脂基体没有出现明显的微裂纹,纤维与树脂基体之间的界面也没有开裂现象,但树脂出现轻微的脱落现象,部分纤维突出。这是因为复合材料在交变温度场的作用下,产生的交变热应力和热应变使树脂

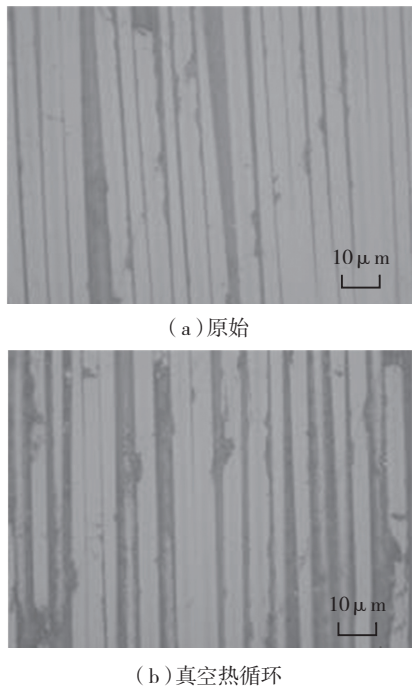


图4 真空热循环前后纵向试样的光学显微镜照片

出现微裂纹。当其表面损伤累积到一定程度时,就会出现树脂基体脱落现象。

图5所示为T700/3234复合材料经过250次真空热循环后横向、纵向试样的AFM照片。由横向截面AFM图(图5(a))可以清楚地看出材料表面有部分树脂被挤出,出现纤维向内凹的现象;而纵向截面(图5(b))的表面出现部分树脂脱落现象以及界面脱粘现象。以上原因可以归结为纤维与树脂的线膨胀系数相差约一个数量级,在循环温度条件下纤维和树脂出现明显的热错配效应。

2.2 红外谱图分析

图6所示为真空热循环前后3234树脂的红外光谱图,其中 2921cm^{-1} ($-\text{CH}_2-$ 中C-H伸缩振动)、 1030cm^{-1} (脂肪酰C-O-C的伸缩振动)、 1608cm^{-1} 、 1584cm^{-1} 、 1505cm^{-1} 、 823cm^{-1} (苯环吸收)等波数的吸收峰强度变化不明显,这说明在真空热循环条件下苯环等官能团未被破坏。但是, 1648cm^{-1} (酰胺中C=O伸缩振动)和 915cm^{-1} (环氧基吸收)的吸

收峰强度都有不同程度的变弱,这表明在热的作用下,部分环氧基发生开环聚合,导致树脂基体产生了后固化。

3 真空热循环对T700/3234复合材料动态力学性能的影响

真空热循环处理前后3234树脂的储能模量和 $\tan\delta$ 温度谱如图7所示,其处理前后玻璃化转变温度 T_g 的数值分别为 158.1°C 和 162.6°C 。可以看出经过250次真空热循环后,3234树脂的储能模量基本不变,玻璃化转变温度 T_g 和损耗因子略有升高,表明3234树脂在交变温度场中高温的作用下交联密度增加,树脂整体的分子量分布变窄,这与对红外谱图的分析结果一致。

图8所示为T700/3234复合材料经过250次真空热循环处理前后的储能模量和 $\tan\delta$ 温度谱,可以看出与相同条件下的树脂浇铸体不同,真空热循环处理后T700/3234复合材料的玻璃化转变温度 T_g 较原始态降低了约 11°C 。 90° 复合材料试样的 $\tan\delta$ 峰是树脂基体发生玻璃化转变与复合材料界面粘结程度的综合反映。由图7可知,经过250次真空热循环处理后基体树脂的交联密度升高导致其 $\tan\delta$ 峰向高温方向移动,同时由于交变温度场的作用使复合材料发生界面脱粘现象(图5),导致 $\tan\delta$ 峰向低温方向移动。两者综合作用的结果使 $\tan\delta$ 峰相对原始态向低温方向移动。由图8还可以看到经历真空热循环之后复合材料的室温储能模量较原始态高,表明树脂基体在温度场的作用下部分分子链之间发生交联,同时真空的析气效应使得材料内部空隙减小,韧性减弱,刚度增加。

4 真空热循环对T700/3234复合材料疲劳性能的影响

在疲劳试验过程中复合材料的损伤过程主要分为3个阶段:第一阶段一般小于总寿命的20%,这是疲劳

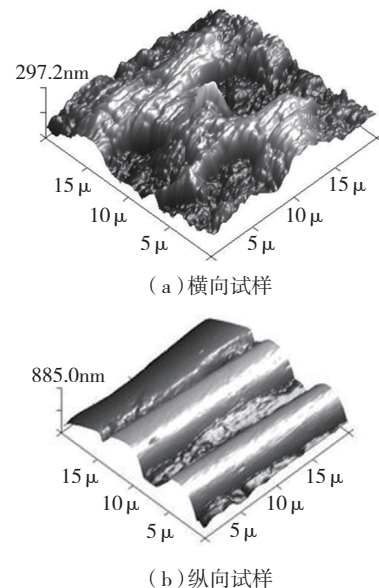


图5 真空热循环后T700/3234复合材料的AFM照片

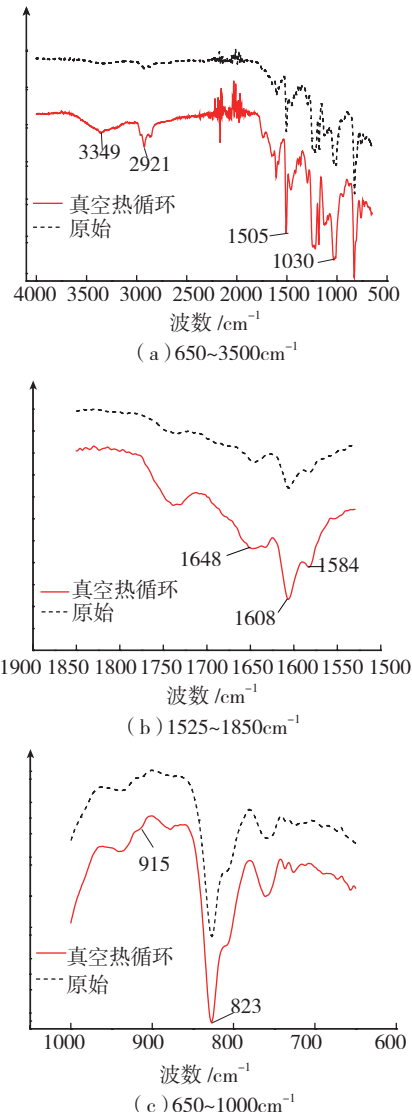


图6 真空热循环前后3234树脂的红外光谱图

损伤的起始阶段,其主要的损伤为基体开裂;第二阶段则主要表现为剩余刚度呈线性缓慢下降,这是疲劳寿命中最长的一部分,其主要损伤为基体与纤维的界面发生脱粘现象;第三阶段中刚度呈迅速下降趋势,这是疲劳过程中临近失效的阶段,其主要损伤为纤维断裂。

姚卫星等^[12]提出了剩余刚度退化模型公式,如下:

$$\frac{E_0 - E(n)}{E_0 - E(N)} = f\left(\frac{n}{N}\right) = 1 - \frac{1 - (n/N)^u}{(1 - n/N)^v}, \quad (2)$$

式中, E_0 为初始刚度; $E(n)$ 为剩余刚度; $E(N)$ 为材料寿命达到 N 时的剩余刚度; u, v 为模型参数。

式(2)变换成归一化的数学表达式如下:

$$\frac{E(n)}{E_0} = 1 - \left(1 - \frac{E(N)}{E_0}\right) \left(1 - \frac{1 - (n/N)^u}{(1 - n/N)^v}\right). \quad (3)$$

拉-拉疲劳试验中,载荷差值与位移差值之比的变化可反映材料刚度变化的趋势^[9]。由式(3)拟合得到真空热循环处理前后 T700/3234 复合材料在 65% 静态拉伸强度应力水平下的刚度变化曲线,如图 9 所示。

总体来看,图 9 所示的刚度退化曲线满足前人所概括的复合材料疲劳损伤演化的 3 个阶段。可以看出,试验数据与理论值接近,误差较低,真空热循环老化后复合材料的刚度退化速率明显比原始态试样快,说明真空热循环对材料产生了一定的损伤。在疲劳试验过程中其主要破坏形式为界面脱粘,所以其层间剪切强度的变化直接反映了材料的疲劳性能变化。尽管真空热循环处理后基体的交联密度升高,刚度增大,但由于其对复合材料的界面造成损伤,层间剪切强度降低,施加在纤维上的力

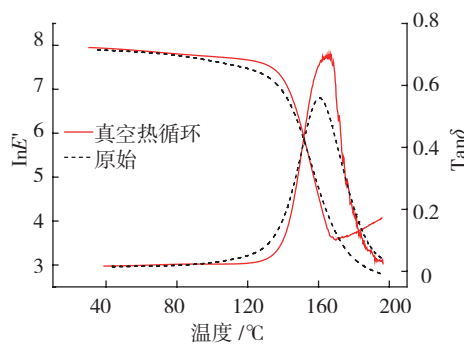


图7 真空热循环前后3234树脂储能模量和tanδ温度谱

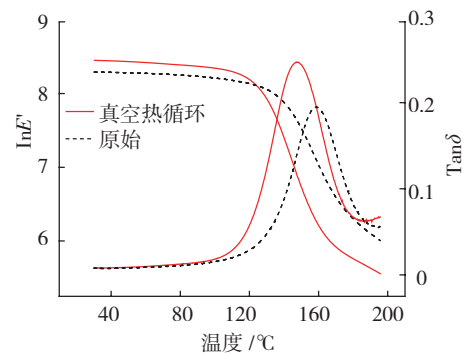


图8 真空热循环前后T700/3234复合材料储能模量和tanδ温度谱

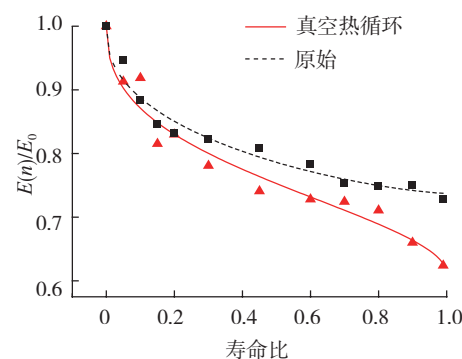


图9 真空热循环前后T700/3234复合材料在65%应力水平下的刚度衰减曲线

不能有效传递到基体上,因此复合材料疲劳损伤扩展的速度和程度进一步加大。所以, T700/3234 复合材料经真空热循环处理后刚度退化速率增大并且退化幅度变大,抗疲劳性能明显降低。

结论

(1) 随着真空热循环次数的增加, T700/3234 复合材料与 3234 树脂的质损率具有相同的变化趋势,均呈现先快速增加后逐渐趋于平稳的

变化趋势。(2) 真空热循环后 3234 树脂发生后固化,树脂基体的交联密度增加, T700/3234 复合材料基体与纤维的界面发生脱粘。(3) 真空热循环处理后 T700/3234 复合材料刚度衰减的速率和幅度明显大于未经处理的原始态,其抗疲劳性能明显下降。

参考文献

- [1] 肖少伯,刘志雄. 卫星结构轻型化与复合材料应用. 宇航材料工艺, 1993(4):1-4.
- [2] 徐巍巍. 碳纤维复合材料在高新技术领域中的应用. 国外丝绸, 2005(5):21-23.
- [3] 益小苏,张明,安学锋,等. 先进航空树脂基复合材料研究与应用进展. 工程塑料应用, 2009, 37(10):72-76.
- [4] Firas A, Jin B M, Michael G, et al. Surface molecular degradation of selected high performance polymer composites under low earth orbit environmental conditions. Polymer Degradation and Stability, 2011, 96(7):1301-1309.
- [5] Dauphin J. Materials in space: working in a vacuum. Vacuum, 1982, 32(10/11): 669.
- [6] 朱光武,李保权. 空间环境对航天器的影响及其对策研究. 上海航天, 2002(4):1-16.
- [7] Gao Y, Dong S L, He S, et al. Characterization on stress distribution and thermal expansion behavior for M40J/AG-80 composites experienced vacuum thermo-cycling. Journal of Reinforced Plastics and Composites, 2006, 25(16): 1647-1657.
- [8] George P E, Dursch H W. Low earth orbit effects on organic composites flown on the long duration exposure facility. Journal of Advanced Materials, 1994, 25(3):10-19.
- [9] 王军,程小全,张纪奎,等. T700 复合材料层合板拉-拉疲劳性能. 航空材料学报, 2012, 32(3):85-90.
- [10] 孙益军,林智育. 含分层损伤复合材料层板压缩分层疲劳扩展研究. 航空制造技术, 2015(9):77-81.
- [11] 高禹,李志君,杨德庄,等. 真空热循环对单向 M40J/5228A 复合材料质损率和线膨胀系数的影响. 复合材料学报, 2004, 21(6): 108-113.
- [12] 姚卫星,宗俊达,廉伟. 监测复合材料结构剩余疲劳寿命的剩余刚度方法. 南京航空航天大学学报, 2012, 44(5):677-682.

(责编 叶枫)