

湿热对玻璃纤维复合材料层合板性能的影响

屈腾腾, 张晓洁, 童俊梅, 胡 锐

(中航通飞华南飞机工业有限公司, 珠海 519040)

[摘要] 玻璃纤维复合材料由玻璃纤维和树脂组成, 具有较高的机械性能及低密度、低成本的特点。然而在飞机的使用和维护中, 复合材料的吸湿不可避免, 而且不能很好模拟。通过对 Tencate 7781 玻璃纤维复合材料试样高温吸湿处理, 分析了其吸湿扩散过程, 对比室温干态的材料性能数据, 显示复合材料力学性能和玻璃化转变温度均有不同程度的下降, 并分析了下降的原因。

关键词: 玻璃纤维; 复合材料层合板; 湿热; 吸湿; 性能

Hygrothermal Environment Influence on Properties of Glass Fiber Composite Laminate

QU Tengteng, ZHANG Xiaojie, TONG Junmei, HU Rui

(AVIC GA Hua'nan Aircraft Industry Co., Ltd., Zhuhai 519040, China)

[ABSTRACT] Glass fiber composite material is composed of glass fiber and resin, with high mechanical properties, low density, low cost characteristics. However, in the use and maintenance of aircraft, the moisture absorption of composite materials is inevitable, and can not be simulated well. This article analyzes moisture diffusion process through Tencate 7781 Glass fiber composite specimens conditioned in hygrothermal environment when effective moisture equilibrium is achieved. It indicates that mechanical property and glass transition temperature of wet composite would decline to different extent by contrasting with dry material, and the reason for descending is also analyzed preliminarily.

Keywords: Glass fiber; Composite laminate; Hygrothermal environment; Moisture; Property

DOI:10.16080/j.issn1671-833x.2017.19.101

玻璃纤维复合材料是由玻璃纤维和树脂组成, 具有较高的机械性能及低密度、低成本的特点。该材料在西锐 SR2X 系列飞机上得到广泛应用。该系列飞机设计的使用环境温度为 $-53\sim 66\text{ }^{\circ}\text{C}$, 由于在飞机使用和维护过程中, 复合材料的吸湿不可避免, 而且不能很好地用模型模拟。根据美国军用指南 MIL-STD-210 和 MIL-HDBK-17 的规定, 合理的飞机设计服役相对湿度 (RH) 上限值为 85%。试验件在 85% RH 条件下吸湿达到平衡时, 使用这个设计服务吸湿量可以避免数据外推工作。基于西锐 CP 项目 Tencate 7781 玻璃布复合材料的等效性试验, 现研究在 $21\text{ }^{\circ}\text{C}$ 和 $66\text{ }^{\circ}\text{C}$ 温度下, 经过湿热处理达到吸湿平衡后的材料性能, 并和室温干态试样性能对比, 分析变化的原因。

1 试验条件和试件吸湿处理

1.1 试验条件

1.1.1 室温干态

室温干态 (RTD): 温度 (21 ± 3) $^{\circ}\text{C}$; 制造状态的吸湿量 $\text{RH}<65\%$ 。

1.1.2 高温湿态

高温湿态 (ETW): 温度 (66 ± 3) $^{\circ}\text{C}$, 湿度 $\text{RH}=85\%\pm 5\%$ (在 $85\%\pm 5\%$ 和 (63 ± 3) $^{\circ}\text{C}$ 环境下达到平衡吸湿增重)。

开始试验之前, 将环境箱和夹具预热到规定温度; 试验件安装后加热到试验所需温度, 并用热电偶加以校验, 试件加热不超过 5min; 试验件到达试验温度 2min 后开始试验; 试验中要求试件温度应在要求温度的 $\pm 3\text{ }^{\circ}\text{C}$ 范围内。

1.2 试件的吸湿平衡处理

1.2.1 吸湿方法

需要吸湿的试件在吸湿处理前, 对试件在 (50 ± 3) $^{\circ}\text{C}$ 环境下烘干 48h, 然后再干燥器中冷却至室温, 称取试件的干态质量 W_b 。吸湿按照美国材料试验协会标准 (ASTM) ASTM D5229 要求, 将试件暴露在 (63 ± 3) $^{\circ}\text{C}$, $\text{RH}=85\%\pm 5\%$ 的环境中, 直至吸湿平衡。

1.2.2 伴随试样

受尺寸和加强片的影响, 试件不能直接用来测吸湿量, 选用大小为 $25.4\text{mm}\times 25.4\text{mm}$, 厚度与试样相同的伴随试样来测量其湿热处理过程中质量的增加值。伴随试样与进行力学试验的试样应是从同一个试验板上切

割下来的。每一种试验大板上要有 3 个伴随试样。

1.2.3 吸湿平衡条件

通过跟踪试件的吸湿质量来确定吸湿平衡状态,每一种类型的试样按照上述要求选取 3 个伴随试样进行跟踪吸湿。

试验环境箱温度 63℃、85% RH。每隔 7 ± 0.5 天,称量并记录伴随件的质量。根据 DOT/FAA-AR-03/19《美国交通部联邦航空局聚合物基复合材料体系的材料鉴定与等同性》规定,当连续两次伴随件质量的增加量不超过 0.05% 时,认为已经达到吸湿平衡,可表示为:

$$|(W_i - W_{i-1}) / W_b| < 0.0005 \quad (1)$$

式中, W_i 为第 i 次称量的试样质量; W_{i-1} 为第 $i-1$ 次称量的试样质量; W_b 为试件初始质量。

达到吸湿平衡的试样可以从环境箱取出,和湿巾一起放在密封袋中,直到进行下一步的试验。试件在密封袋中最多放置 14 天。如果不能在上述时间范围内进行试验,应将试件保存在恒温恒湿的环境箱中。

粘贴应变片在试件达到吸湿平衡之后进行。粘贴应变片时,试件暴露在大气环境中的时间不超过 2h。

2 试验设置

2.1 试验材料

试验用材料为玻璃布预浸料,牌号为 7781 BT250E-1,其树脂含量为 39%,固化单层厚度为 0.254mm,生产商为美国 Tencate 公司。

2.2 试件和试验方法

Tencate 7781 玻璃布复合材料层压板试件类型和试验方法见表 1。

每种类型的试验,室温干态和高温湿态至少测量 8 个有效数据(拉伸试样中选取 2 个测泊松比, T_g 试样选取 2 个测),并计算平均值,本文中的力学性能数据均为平均值。

根据 DOT/FAA AR 03/19 的要求,拉伸强度和模量及压缩强度和模量等纤维起主导作用的性能,需要使用名义值以减少数据离散性或使其数据保持一致。其他性能数据则不需要。

2.3 试件取样方法

根据 DOT/FAA-AR-03/19 文件要求开展试验,试件的取样和选择应基于最少 2 个独立的固化流程,以减少操作过程差异产生的影响。

2.4 试板成型工艺流程

试板成型工艺流程见图 1。由于复合材料的孔隙率会影响材料的性能,每块试板都要按照 ASTM D3171 标准测孔隙率,即通过燃烧从物理上去除基体,从而计算出孔隙体积百分比。根据西锐公司相关规范要求,试板的孔隙率不能超过 5%,超过 5% 的试板需要拒收并需要重新制作大板。

3 试验数据与讨论

3.1 湿热处理过程

湿热处理前,每块试板按照 ASTM D3171 标准测孔隙率,平均值为 0.23%,符合规范要求,不需要重新制作大板。

试件在 $(63 \pm 3)^\circ\text{C}$, $\text{RH}=85\% \pm 5\%$ 的环境中,经过大概 7 周的吸湿处理达到平衡。不同试样的吸湿曲线如图 2 所示。

从图 2 中可以看出,随着复合材料外表面吸湿趋向

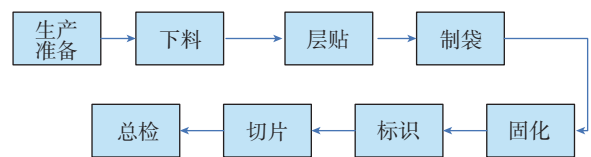


图1 试板成型工艺流程
Fig.1 Panel fabrication process

表1 试件类型和试验方法

序号	试验类型	铺层	试验方法	备注
1	0° 拉伸(强度和模量)	$[(0/90)_3]_s$ 12 层	ASTM D3039	厚度 3.175mm 的 G10 板作为加强片
2	0° 压缩(强度)	$[(0/90)_3]_s$ 12 层	ASTM D695	厚度 3.175mm 的 G10 板作为加强片
3	0° 压缩(模量)	$[(0/90)_3]_s$ 12 层	ASTM D695	不带加强片
4	面内剪切(强度和模量)	$[(0/90)_7]_r$ 15 层	ASTM D5379	不带加强片
5	层间剪切(强度)	$[(0/90)_3]_s$ 14 层	ASTM D2344	不带加强片
6	玻璃化转变温度(T_g)	$[(0/90)_3]_s$ 12 层	ASTM D7028	从拉伸试验大板中切取

平衡,质量增加随时间变化的斜率持续减小。最后,随着材料的内部达到平衡状态,其后的重量差别趋向于零,趋向的斜率几乎平行于时间轴。Tencate 7781 玻璃布复合材料层压板吸湿过程应近似服从于 FICK 第二扩散定律,但由于本次试验是每隔 7 天称重一次,而非在早期间隔几 h 称一次,因此图 2 中不能体现出 FICK 扩散定律中早期质量时间之间的线性关系。

3.2 室温干态和高温湿态试件力学性能

按照上文要求,室温干态试件与高温湿态试件分别在常温环境中与高温环境中进行试验。试验结果见表 2 所示。

从表 2 中可以看出,玻璃纤维复合材料经过湿热平衡处理后,力学性能发生下降,破坏模式也发生了改变。

以拉伸试验为例,室温干态和高温湿态试件的破坏模式如图 3 所示。室温干态破坏模式为 LIT,高温湿态试件变为 LAT。

由于试样端头加强片处受夹具的夹持,在承受拉伸负荷时,应力比较集中。玻璃纤维作为脆性材料,在断

裂过程中缺乏塑性流变特性,集中的应力不易缓和释放,因而只得以裂纹迅速传播和扩展来形成新表面,使集中的应力得以消除,导致断裂。

湿热处理时,拉伸试样带加强片,采用聚乙烯薄膜将加强片区域与浸润环境隔离,避免高温高湿环境影响胶黏剂强度而导致试验时加强片脱落。试样中间部分吸湿,端头未吸湿。基体树脂吸湿后膨胀,严重影响基体的连续性,当有外力作用时,裂纹优先从树脂膨胀处扩展,从而引起材料内部脱粘,基体的塑化和界面的脱粘会削弱基体对纤维的支撑,造成纤维-基体间应力传递的下降,因而吸湿部分材料强度低于未吸湿的夹持部分,再加上夹具的夹持应力传递,试样最终断裂在加强片与试样粘接的端头齐平线部分。

此外,通过检查断裂的各种模式,如图 4 所示。可以发现复合材料在原始状态下发生的断裂均是不集中于某个部位的,而吸湿平衡后的材料断裂部位是很集中的。这也说明是因为树脂膨胀的差异而引起材料各层

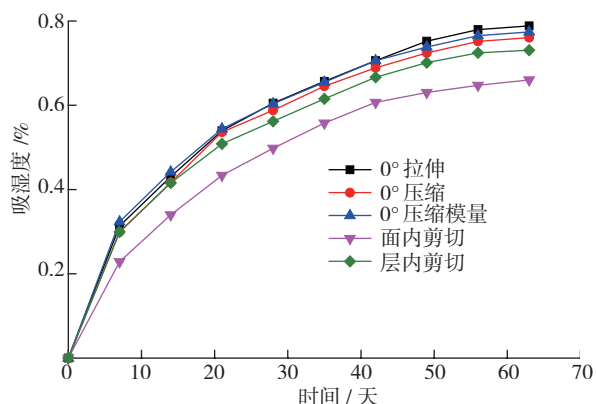


图2 复合材料吸湿过程

Fig.2 Moisture absorption process for composites

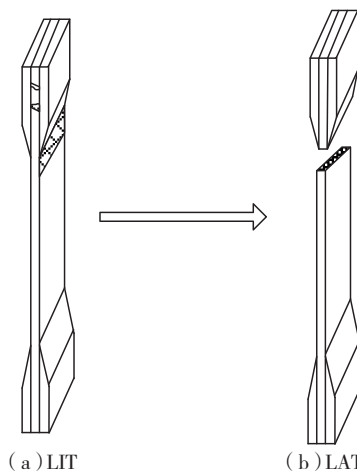


图3 室温干态和高温湿态拉伸试件的破坏模式

Fig.3 RTD and ETW tension specimen failure mode

表2 室温干态和高温湿态试件力学性能数据

试验类型及参数		室温干态		高温湿态		下降比例 /%
		数值	破坏模式	数值	破坏模式	
0° 拉伸	强度 /MPa	378.04	LIT	292.34	LAT	22.7
	模量 /GPa	26.2	N/A	23.7	N/A	9.5
	泊松比	0.126	N/A	0.107	N/A	15.1
0° 压缩	强度 /MPa	433.34	大部分 HAM, 少量 BAM	358.94	以 BGM, HAM 为主, 个别 HAT	17.2
	模量 /GPa	24.82	N/A	23.51	N/A	5.3
面内剪切	强度 /MPa	120.45	剪切破坏	88.32	剪切破坏	26.7
	模量 /GPa	3.17	N/A	2.83	N/A	10.9
层间剪切	强度 /MPa	56.67	IS	39.84	IS	29.7

间的大量脱粘。

由于玻璃纤维复合材料是以层结构为基础的,而其层间的结合力相对于纤维强度较为薄弱,湿热处理时,水分子更容易在层间进行扩散。此外,树脂吸水膨胀也造成层间分层和基体开裂,因而面内剪切和短梁剪切性能下降的程度更多。

总体而言,在玻璃纤维增强树脂基复合材料中,玻璃纤维起到增强作用,而树脂基体则使复合材料成型为一承载外力的整体,并通过界面传递载荷于玻璃纤维。湿热处理后树脂吸水,一方面使得增强体与基体的相容性不好、界面不完整,应力的传递面仅为增强体总面积的一部分,导致层间剪切、面内剪切强度降低;另一方面严重影响基体的连续性,使玻纤复合材料发生不可逆的机械老化,如基体开裂、层间分层、纤维断裂、界面脱粘等,因此材料力学拉伸压缩性能降低了很多,同时造成破坏模式的改变。

3.3 室温干态和高温湿态试件的玻璃化转变温度

玻璃化转变温度 T_g , 是非晶态聚合物从高弹态向玻璃态转变时的温度。采用 ASTM D7028 试验方法,以动态热机械分析(DMA)方式,通过三点弯曲的方式加载测量 T_g 。从拉伸试验大板中取试样(干态和 85% RH 环境平衡吸湿试件各 2 个)做 T_g 。试验结果见图 5 和图 6。

材料达到 T_g 值时,模量会有明显的降低。ASTM D7028 是采用动态热机械分析的方式进行,给试样上加固定频率和加热速率,测量试样模量随温度的变化,规定模量开始明显降低时的温度(曲线作切线)为试样的 T_g 值。

从图 5 和 6 中可以看出,室温干态试件的 T_g 平均值为 103.5℃,高温湿态试件 T_g 平均值为 92.0℃。试件湿热处理后,如上述分析,水分子渗透使树脂溶胀、塑化、降解,界面粘结强度下降,再加上高温条件下纤维和基体之间原有的热膨胀系数的差异,造成玻纤复合材料模量下降,在加载固定频率载荷时 T_g 降低了 11%。这表明高温湿态的玻璃纤维复合材料最高使用温度降低了 11%。

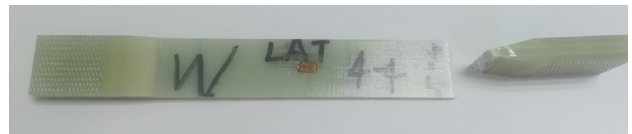
4 结论

(1) Tencate 7781 玻璃布复合材料层压板吸湿过程近似服从 FICK 第二扩散定律,随着材料外表面吸湿趋向平衡,质量增加随时间变化的斜率持续减小。但是,由于本次试验吸湿称重间隔固定且较长,因此不能体现出 FICK 扩散定律中早期质量时间之间的线性关系。

(2) 高温湿态试样在吸湿过程中发生不可逆的机械老化,如基体开裂、层间分层、纤维断裂、界面脱粘等,相对于室温干态试样,材料力学性能具有不同程度的下降,其中强度值下降了 20%~30%,模量下降了 10% 左



(a) 室温干态拉伸试件破坏模式



(b) 高温湿态拉伸试件破坏模式

图4 两种状态下拉伸试件的破坏模式
Fig.4 Specimen failure mode in two kinds of conditions

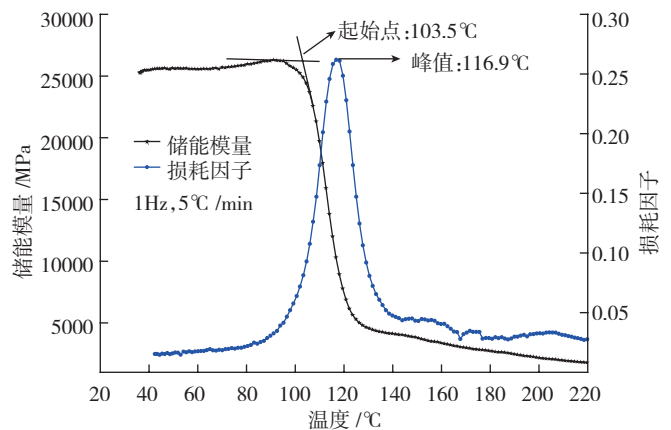


图5 干态试样DMA曲线
Fig.5 Dry DMA Plot

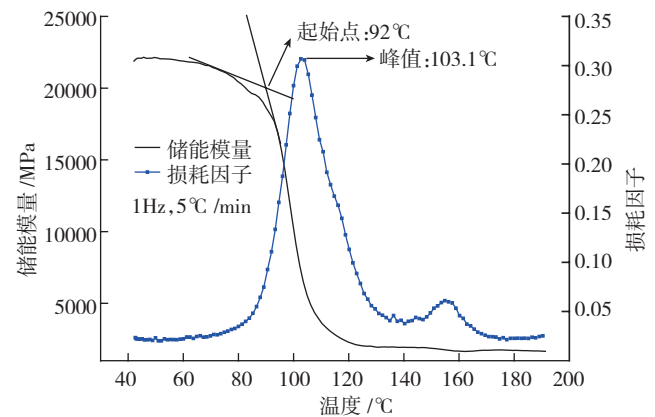


图6 湿态试样DMA曲线
Fig.6 Wet DMA Plot

右,破坏模式也发生了改变。

(3) 高温湿态试样相对于室温干态试样,弹性模量降低,造成材料 T_g 值下降,降低了 11%,即最高使用温度降低了 10% 左右。

(4) 虽然 Tencate 7781 玻璃布复合材料所模拟的环境(66℃,85% RH)不一定会在飞机的服役环境中发生,

(下转第109页)