

湿热老化对 T700/3234 复合材料力学性能影响研究^{*}

Study on Hydrothermal Aging Effect on Mechanical Properties of T700/3234 Composites

沈阳航空航天大学航空航天工程学部 高 禹 代小杰 卢少微
中航工业北京航空材料研究院 包建文 郭杨
哈尔滨工业大学材料科学与工程学院 董尚利

[摘要] 在室温及 70℃ 条件下对单向 T700/3234 复合材料进行了湿热老化试验,分别测试了经历不同吸湿时间后材料的吸湿率、层间剪切强度和弯曲强度,并且利用扫描电镜(SEM)对力学性能试样的断口形貌进行了分析。结果表明,吸湿温度越高,饱和吸湿率越高。T700/3234 复合材料具有良好的耐湿热性能,其层间剪切强度、弯曲强度保持率分别为 69.33% 和 76.06%。吸湿使界面出现一定程度的脱粘是导致其力学性能下降的主要原因。

关键词: 碳 / 环氧复合材料 热老化 吸湿率 力学性能

[ABSTRACT] The moisture absorption rate, interlaminar shear strength and bending strength of unidirectional T700/3234 composites with different aging time through hydrothermal aging tests under room temperature and 70℃ are tested, and the fractographs of the samples are analyzed with SEM. The results indicate that the saturation moisture absorption rate increases with the improving temperature. The T700/3234 composites show good moisture resistance, and the retention of interlaminar shear strength and bending strength are 69.33% and 76.06%, respectively. Fiber-matrix de-bonding caused by moisture absorption is the main reason of the decrease in the mechanical properties.

Keywords: Carbon/epoxy composites Hydrothermal aging Moisture absorption rate Mechanical properties

随着航空技术的迅速发展,各类航空器对材料的性能要求越来越高。碳纤维增强环氧树脂基复合材料不仅具有密度小、比强度和比刚度高等特点,而且热膨胀系数小,在航空领域得到越来越广泛的应用。碳 / 环氧

复合材料在航空器上主要用做各种结构件,如机翼、前机身、尾翼、机用雷达天线罩、安定面、管道等^[1-2]。虽然复合材料具有较好的耐腐蚀性能,但是最近的研究表明,交变温度场、湿度、紫外光等都会使其力学性能降低,其中湿热老化是复合材料的主要腐蚀失效形式^[3-6]。当材料处于湿度较大的环境中时,水分就会进入材料内部,诱发物理老化,导致材料力学性能下降,因此对复合材料湿热行为的研究具有重要的意义。T700/3234 复合材料在航空航天领域具有较好的应用前景,本文对单向 T700/3234 复合材料在室温及 70℃ 湿态下的力学性能进行了研究,期望为多向铺层复合材料优化设计提供基础数据。

1 试验

1.1 试验材料

试验材料为单向 T700/3234 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,碳纤维表面未经处理。T700/3234 复合材料用压机成型:以 1.5~3.0℃ / min 的速率升温至 110~120℃,施加 0.4~0.5MPa 的压力,继续升温至 125℃ 并保温 1.0~1.5h,冷却至 60℃ 卸模。制备的复合材料为单向层板,纤维体积分数约为 60%。

1.2 性能测试方法

(1) 吸湿率。

称重 Sartorius 精密电子天平上进行,其精度为 10⁻⁵g。试验环境为在室温及 70℃ 水中浸泡,用电子天平称重吸湿前后的重量。浸泡之前试样在 120℃ 烘箱中进行了 8h 烘干处理。吸湿率按下式计算:

$$\text{吸湿率} = \frac{m - m_0}{m_0} \times 100\%$$

其中, m 和 m_0 分别是试样吸湿后和干态时的质量。

(2) 弯曲强度、层间剪切强度和断口分析。

力学性能测试在美国 INSTRON 8872 型材料试验机上进行。弯曲强度试验和层间剪切强度试验分别参照 QJ1869-1990 标准与 GB/T1446-2005 标准测试。试样断口观察在 KYKY 2008B 型扫描电子显微镜(SEM)

^{*} 国家自然科学基金资助项目(50603014、51073094)、航空科学基金项目(2011ZF54019)、辽宁省高等学校杰出青年学者成长计划项目(LJQ2011013)、辽宁省“百千万人才工程”项目(2012921043)资助。

上进行,加速电压为 20kV。

2 结果与讨论

2.1 T700/3234 复合材料的吸湿率

图 1 为 T700/3234 复合材料室温及 70℃ 的吸湿率曲线。由图 1 可知,室温情况下 T700/3234 复合材料的吸湿率随着时间的增加基本不变,试样在水中浸泡 240h 后试样的重量变化很小,最大的吸湿率为 0.0198%。表明水分子在室温情况下很难渗透到复合材料内部,树脂与纤维界面在室温湿态下结合较好,同时在室温条件下树脂基体的溶胀不明显,导致材料在室温下的耐湿性非常好。在室温条件下吸湿率数值出现波动的原因是由于每次试样从浸泡的水中取出称重时,试样表面的水分清除程度不完全一样导致吸湿率数据出现偏差,使图 1 所示的室温吸湿率曲线呈波浪状。

70℃ 浸泡条件下,吸湿率随着时间的增加而增大,基本呈线性增长,经过 160h 后吸湿率逐渐趋于平缓,饱和吸湿率约为 1.2%。由图 1 可知,70℃ 浸泡条件下最大吸湿率约为室温条件下的 58 倍。这表明温度对水分子在材料中的扩散影响很大。温度升高,水分子运动加快,树脂基体内能够运动的链段数量增加,导致其吸湿量迅速增加,吸湿速率较大。

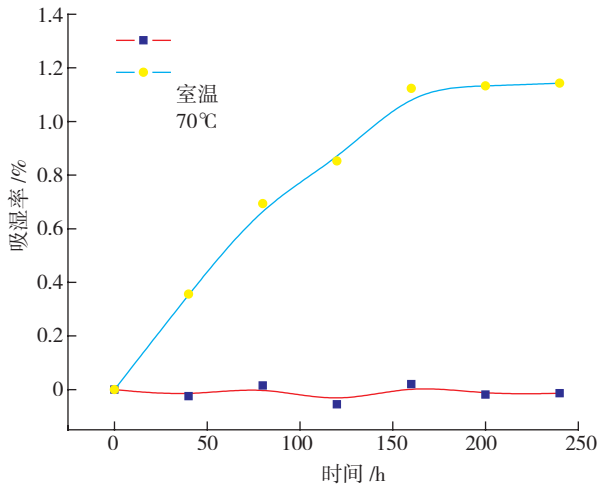


图1 T700/3234复合材料室温及70℃的吸湿率曲线

Fig.1 Moisture absorption rate curve for T700/3234 composites under room temperature and 70°C

2.2 湿热对 T700/3234 复合材料力学性能的影响

图 2 为不同吸湿温度下 T700/3234 复合材料层间剪切强度与吸湿时间的关系曲线。由图可知,室温下层间剪切强度在吸湿初期有一微小上升,然后缓慢降低,70℃ 湿热状态时的层间剪切强度在实验初始阶段时下降较为明显,吸湿 120h 后下降速率减缓,且有微弱的上升,随后层间剪切强度又呈线性下降。室温下层间

剪切强度微小上升可能是由于试样本身尺寸的偏差导致,由于在室温下吸湿量比较小,故其强度下降较为缓慢。70℃ 下的层间剪切强度较室温下降明显,由于高温下的吸湿量要大于室温下的,高温时水分子的扩散,使基体材料溶胀增塑,基体与纤维界面粘附度降低,故而剪切性能降低。结合 2 种不同湿热环境的层间剪切强度曲线图可以看出,层间剪切强度随吸湿率的增加而下降。图 2 中 70℃ 下的层间剪切强度明显要低于室温下的层间剪切强度,室温下的层间剪切强度的保持率为 85.33%,而 70℃ 湿热环境下的保持率为 69.33%,因此,在湿热环境下温度越高层间剪切强度越低。

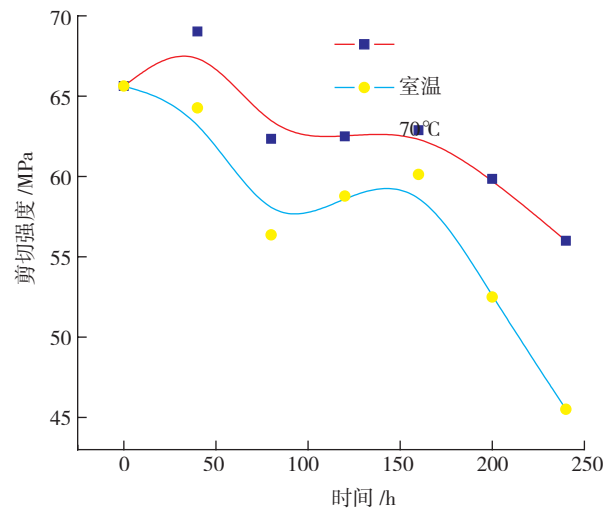


图2 不同吸湿温度下T700/3234复合材料层间剪切强度与吸湿时间的关系曲线

Fig.2 Interlayer shear strength vs moisture absorption time curves of T700/3234 composites under different temperatures

图 3 为不同吸湿温度下 T700/3234 复合材料弯曲强度与吸湿时间的关系曲线。室温吸湿对 T700/3234 复合材料的弯曲强度影响不是很大,经过 240h 老化后弯曲强度保持率达到 94.69%。70℃ 吸湿环境下弯曲强度比室温吸湿环境下降的多,弯曲强度在吸湿初期降低较快,老化时间在 80~120h 之间时下降速度减缓,之后又以较快速度降低,这一变化规律与层间剪切强度基本一致。由于水分扩散进入到复合材料中使树脂基体发生溶胀,基体增塑,随着浸泡时间的延长水分扩散到纤维与树脂基体的界面,致使界面脱粘,削弱了基体与纤维之间的载荷的传递,从而导致材料的层间剪切强度和弯曲强度下降。

当吸湿老化时间达到 100h 左右时,出现弯曲强度下降速率有所减缓,甚至有微略上升的趋势,导致这一现象的产生可能是由于此时树脂在水分的作用下发生水解,生成酰胺基和羧酸基,在碳纤维表面形成氢键,使得纤维与树脂界面粘结加强,故出现图 3 中的弯曲强度

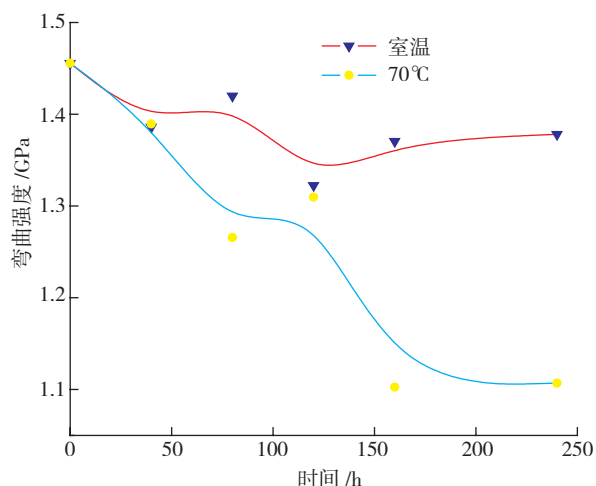


图3 不同吸湿温度下T700/3234复合材料弯曲强度与吸湿时间的关系曲线

Fig.3 Bending strength vs moisture absorption time curves of T700/3234 composites under different temperatures

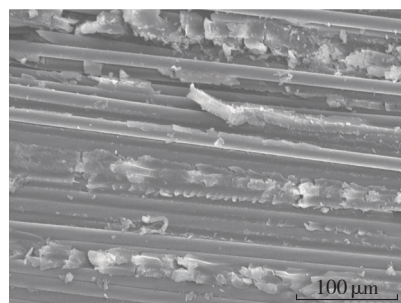
下降速度减缓。

2.3 断口扫描分析

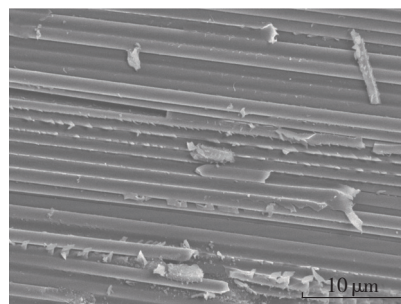
复合材料吸湿对其本身最主要的影响就是侵蚀界面,破坏纤维和基体的相互作用。湿热条件造成复合材料力学性能降低的主要原因包括:水分子使基体树脂发生化学降解,分子量下降;水分子的进入降低了材料内部大分子间的作用力;水分子使纤维与树脂的界面粘接强度降低,导致界面脱粘^[7]。

图4为湿热老化前后T700/3234复合材料层间剪切断口的SEM照片。由图4(a)可知,T700/3234复合材料老化前纤维表面有大量基体附着,表明纤维与基体界面的粘结情况良好,所以此时的层间剪切强度比较高。湿热老化后水份渗入材料内,使纤维与基体界面粘附度降低,故层间剪切强度降低。图4(b)和图4(c)分别为室温与70°C老化160h的断口SEM照片,由图可知,两者纤维表面树脂基体的附着量均明显比湿热老化之前少,纤维表面比较干净。70°C老化后的基体附着量明显小于室温下的,表明70°C老化后的界面粘结性能更差,这就是70°C老化后的层间剪切强度低于室温老化的主要原因。

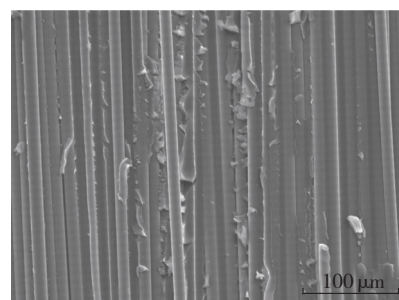
图5所示为湿热老化前后T700/3234复合材料弯曲试样断口的SEM照片。图5(a)为原始态试样的弯曲试样断口形貌图,可以看到纤维断面处有大量的树脂覆盖,说明纤维和树脂之间的界面结合力较强,故原始态试样的弯曲强度较高。图5(b)为室温下经过240h老化的弯曲试样断口形貌图,断口上大部分的纤维与树脂粘附较好(如图5(b)中位置2所示),极少地方出现纤维与基体的界面破坏(如图5(b)中位置1所示),这是在室温老化下的弯曲强度比较高的主要原因。图5(c)



(a) 湿热老化前



(b) 室温湿热老化 160h



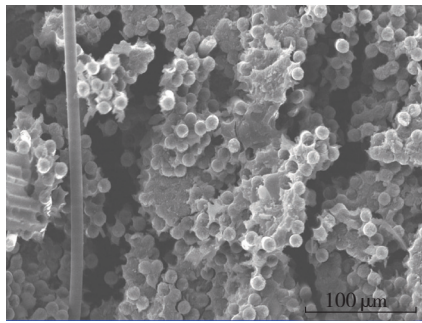
(c) 70°C 湿热老化 160h

图4 湿热老化前后T700/3234复合材料层间剪切试样断口的SEM照片

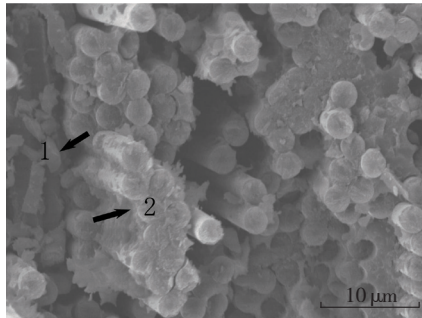
Fig.4 SEM micrographs of T700/3234 composites interlayer shear cross sections (original and after moisture absorption) 为70°C下经过240h老化的弯曲试样断口形貌图,图中可见大量纤维从基体中拔出,纤维表面光洁,断口呈现参差不齐的毛刷状,说明界面的结合力下降,纤维与基体出现脱粘现象,导致其宏观力学性能下降。综上可知,T700/3234复合材料在湿热环境作用下力学性能降低主要是由于吸湿导致材料中纤维与树脂之间的界面结合力变弱,界面出现脱粘。

3 结论

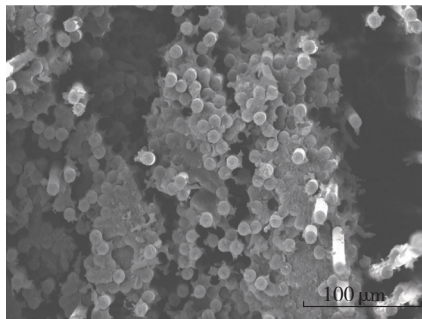
(1) T700/3234复合材料吸湿有一定的饱和度,且饱和吸湿率受温度影响,温度越高饱和吸湿率越高;(2) 70°C湿热环境下T700/3234复合材料的层间剪切强度、弯曲强度保持率分别为69.33%和76.06%,表明T700/3234复合材料具有良好的耐湿热性;(3) T700/3234复合材料层剪和弯曲断口分析表明,吸湿使



(a) 湿热老化前



(b) 室温湿热老化 240h



(c) 70℃湿热老化 240h

图5 湿热老化前后T700/3234复合材料弯曲试样断口的SEM照片
Fig.5 SEM micrographs of T700/3234 composites bending fractures (original and after moisture absorption)

纤维和基体之间的界面出现一定程度的脱粘,导致其力学性能下降。

参考文献

[1] 李成功,傅恒志,于翹. 航空航天材料. 北京:国防工业出版社,2002:123-185.
[2] Akay M, Spratt G R, Meenan B. The effects of long-term exposure to high temperatures on the ILSS and impact performance of carbon fibre reinforced bismaleimide. *Composites Science and Technology*, 2003, 63: 1053-1059.
[3] 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.
[4] 过梅丽,肇研,许凤和,等. 先进聚合物基复合材料的老化研究— I 热氧老化. *航空学报*, 2000, 21(4):62-65.

[5] 张立鹏,沈真. 复合材料吸湿试验的若干问题. *航空制造技术*, 2009 (增刊):85-88.
[6] 李敏,张宝艳. 5428/T700 复合材料的耐湿热性能. *纤维复合材料*, 2006 (1): 4.
[7] 肖迎红,汪信,陆路德,等. 玻纤增强热塑性聚酯复合材料湿热老化性能. *工程塑料应用*, 2001, 29 (9): 35-37.

(责编 深蓝)

(上接第 64 页)

参考文献

[1] Li W Y, Yu M, Li J L, et al. Explicit finite element analysis of the plunge stage of tool in friction stir welding. *Materials Science Forum*, 2009, 620-622: 233-236.
[2] Hamiltona C, Dymekb S, Sommers A. A thermal model of friction stir welding in aluminum alloys. *International Journal of Machine Tools & Manufacture*, 2008, 48: 1120-1130.
[3] Buffa G, Fratini L, Shivpuri R. Finite element studies on friction stir welding processes of tailored blanks. *Computers and Structures*, 2008, 86: 181-189.
[4] Zhang H W, Zhang Z. Numerical modeling of friction stir welding processes by using rate-dependent constitutive model. *Journal of Materials Science and Technology*, 2007, 23: 73-80.
[5] Xu S, Deng X, Reynolds A P, et al. Finite element simulation of material flow in friction stir welding. *Sci Technol Weld Joining*, 2001(6): 191-193.
[6] 王希靖,韩晓辉,郭瑞杰. 搅拌摩擦焊接过程温度场数值模拟. *焊接学报*, 2005, 26(12): 17-20.
[7] Zhang Z, Zhang H W. Numerical studies on the effect of transverse speed in friction stir welding. *Materials and Design*, 2009, 30: 900-907.
[8] Frigaard O. A process model for friction stir welding of age hardening aluminum alloy. *Metallurgical and Materials Transactions A*, 2001, 32 (5): 1189-1190.
[9] Schmidt H, Hattel J, Wert J. A local model for the thermo-mechanical conditions in friction stir welding. *Modelling and Simulation in Materials Science and Engineering*, 2005, 13(1): 77-93.
[10] Kim D, Badarinarayan H, Kim H J, et al. Numerical simulation of friction stir butt welding process for AA5083-H18 sheets. *European Journal of Mechanics A/Solids*, 2010, 29: 204-215.
[11] Shindo D J, Rivera A R, Murr L E. Shape optimization for tool wear in the friction - stir welding of cast Al359-20%SiC MMC. *Journal of Materials Science*, 2002, 37(10): 4999-5005.
[12] Prado R A, Murr L E, Shindo D J, et al. Tool wear in the friction stir welding of aluminum alloy 6061 + 20 %Al₂O₃: a preliminary study. *Scripta Materialia*, 2001, 45: 75-80.
[13] Khandkar M Z H, Khan J A, Reynolds A P. Prediction of temperature distribution and thermal history during friction stir welding: input torque based model. *Science and Technology of Welding and Joining*, 2003, 8(3): 165-173.
[14] Chao Y, Qi X. Thermal and thermo-mechanical modeling of friction stir welding of aluminum alloy 6001-T6. *Journal of Materials Processing and Manufacturing Science*, 1998, 7(10): 215-233.

(责编 深蓝)