

# 非连续湿热作用对 T700/TR1219B 复合材料宏观性能的影响

姚佳伟 贾紫娇 牛一凡

(中国民航大学中欧航空工程师学院,天津 300300)

**文 摘** 为研究非连续湿热作用对碳纤维环氧树脂基复合材料性能的影响,对 T700/TR1219B 试样进行了吸湿-脱湿试验,测试了其拉伸性能,并采用 SEM 观察试样侧面;通过原子力显微镜的峰值力纳米力学成像技术(PF-QNM)对树脂进行纳米压痕测试。结果表明:吸湿率从 0 变化到 1.2%,T700/TR1219B 复合材料的一次及二次吸湿行为均满足 Fick 定律;经吸湿-脱湿-再吸湿,试样的拉伸强度、弹性模量及树脂的硬度及弹性模量均呈现先上升后下降的变化趋势。

**关键词** T700/TR1219B 复合材料,非连续湿热,吸湿-脱湿,峰值力纳米力学成像技术,硬度,弹性模量

中图分类号:TB332

DOI:10.12044/j.issn.1007-2330.2017.05.004

## Effect of Discontinuous Hygrothermal on Macroscopic and Microscopic Properties of T700/TR1219B Composites

YAO Jiawei JIA Zijiao NIU Yifan

(Sino-European Institute of Aviation Engineering, Civil Aviation University of China, Tianjin 300300)

**Abstract** In order to study the effect of discontinuous hygrothermal on properties of T700/TR1219B composite, the specimens were treated with discontinuous hygrothermal treatment. The tensile test was carried out and SEM was used to observe the lateral morphology. The nano-indentation test was conducted by peak force quantitative nano-mechanics technique (PF-QNM) of atomic force microscope (AFM) to analysis the discontinuous hygrothermal effect on properties of resin. The results show that when the rate of moisture absorption varies from 0% to 1.2%, the first time and the second time moisture absorption of T700/TR1219B composite follow the Fick law. Tensile strength and elastic modulus of specimens and hardness and elastic modulus of resin increase firstly and then decrease.

**Key words** T700/TR1219B composite, Discontinuous hygrothermal, Moisture absorption and desorption, PF-QNE, Hardness, Elastic modulus

### 0 引言

碳纤维增强树脂基复合材料因其优异的性能,在民用航空领域已广泛使用<sup>[1-3]</sup>,其性能的稳定性直接影响飞机飞行安全。在飞机实际服役的过程中,复合材料构件会不可避免地暴露在各种极端环境中,例如,高温、高湿、紫外、热氧等<sup>[4]</sup>。研究已证明湿热环境会导致复合材料性能降低:A. ZAFAR 等<sup>[5]</sup>通过实

验发现吸湿后的样品与自然干态相比,弹性模量与拉伸强度均下降,且随着浸泡时间的延长,下降的程度越显著;高禹等<sup>[6]</sup>的研究表明 T700/3234 复合材料在吸湿初期弯曲及层剪强度下降明显,随后下降速率变缓,并出现小幅上升,而后继续大幅下降,通过断口形貌分析发现老化后材料界面出现了一定程度的脱粘;MAROUANI 等<sup>[7]</sup>的研究表明碳纤维增强环氧树

收稿日期:2017-02-27

基金项目:中央高校基本科研业务费(3122015Z004)

第一作者简介:姚佳伟,1988 年出生,硕士,主要研究方向为复合材料性能。E-mail:jwyao@cauc.edu.cn

脂基复合材料在湿热处理后拉伸强度和弹性模量均出现下降,失效时的应变则表现出了一定的增长,主要与树脂的塑化有关。封彤波等<sup>[8]</sup>通过对碳纤维/双马树脂基复合材料进行循环吸湿-脱湿实验,吸湿造成的纤维与基体的脱粘在脱湿后不能得到恢复,是一种不可逆破坏。

目前对于碳纤维/环氧树脂复合材料湿热性能的研究,大多采用连续湿热作用的方式。但在实际的服役过程中,材料非连续地处于湿热环境中,因而对于非连续湿热环境下材料性能的深入研究,更具实际意义;且目前的研究缺乏纳米尺度的力学性能研究。本文通过对 T700/TR1219B 复合材料进行吸湿-脱湿实验,研究了该材料的吸湿-脱湿行为,结合拉伸性能测试,SEM 侧面微观形貌及纳米压痕测试结果,研究了非连续湿热对该材料性能的影响。

## 1 实验

### 1.1 试样

纤维选用由日本东丽 Toray 公司提供的 T700 级碳纤维,拉伸强度可达 4.9 MPa。树脂由国家体育用品工程技术研究中心自主研发,为环氧体系,牌号 TR1219B。预浸料的纤维体积分数约为 60vol%,单层厚度约为 0.125 mm。

将 T700/TR1219B 预浸料按照 $[0]_{16}$ 铺层方式进行铺设,采取热压成型工艺,在 150℃ 下固化 60 min,得到复合材料层合板,切割成 200 mm×15 mm×2.1 mm 的拉伸试样。

### 1.2 方法

#### 1.2.1 吸湿-脱湿实验

将拉伸试样以水浸方式,80℃ 进行吸湿,过程中,定期取出试样称重后继续吸湿,直至吸湿率达到 1.2% 取出,此过程记为一次吸湿;取出的试样置于 80℃ 烘箱进行脱湿,定期取出称重,直至质量不再变化取出,此过程记为一次脱湿;取出的试样继续浸入水中,温度 80℃ 进行二次吸湿,直至吸湿率再次达到 1.2% 停止实验,此过程记为二次吸湿。

#### 1.2.2 拉伸性能测试

按照 ASTM D3039 标准,使用 Instron 5982 万能电子试验机对未处理,一次吸湿,一次脱湿及二次吸湿试样进行拉伸性能测试,获得强度及模量的变化趋势。

#### 1.2.3 微观形貌观察

利用 Hitachi-s-3400N 扫描电子显微镜观察试样侧面。

#### 1.2.4 表面压痕测试

峰值力纳米力学成像技术(PF-QNE)分辨率高,可以提供材料硬度及弹性模量的信息<sup>[9-11]</sup>。通过 Dimension Icon 型原子力显微镜的峰值力纳米力学成像技术(PF-QNE),对树脂进行纳米压痕测试,获得树脂硬度及弹性模量的变化趋势。

## 2 结果及分析

### 2.1 吸湿-脱湿行为

水在材料中的扩散大多符合 Fick 第二定律,根据 Fick 第二定律,在吸湿初期,吸湿率 $M_t$ 随 $t^{1/2}$ 呈线性变化, $t$ 为吸湿时间<sup>[12]</sup>。吸湿率 $M_t$ 的定义如下:

$$M_t = \frac{m_t - m_i}{m_i} \quad (1)$$

式中, $m_t$ 为吸湿  $t$  时刻后试样质量, $m_i$ 为试样初始质量。

图 1 为一次、二次吸湿实验吸湿率随 $t^{1/2}$ 的变化曲线,可以看出,吸湿率从 0 ~ 1.2%,吸湿率均随时间平方根呈线性增长关系,满足 Fick 定律;二次吸湿速率略小于一次吸湿速率,这可能是由于在一次吸湿-脱湿过程中,树脂在温度作用下发生了后固化反应,分子链交联效果增强,减慢了水分的扩散速率。由于吸湿初期主要是对水分的物理吸附,后固化作用对水分扩散的阻碍作用较为明显。

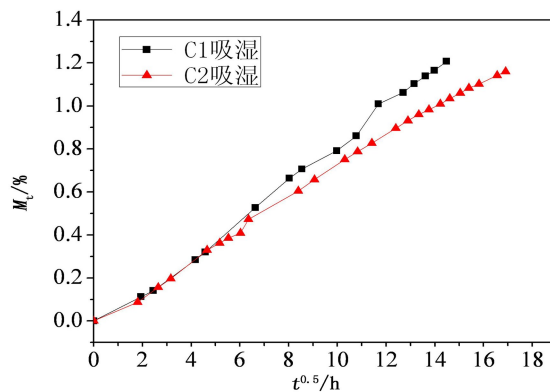


图 1 吸湿率随 $t^{1/2}$ 的变化趋势

Fig. 1 Rate of moisture absorption versus  $t^{1/2}$

### 2.2 拉伸性能分析

表 1 为吸湿-脱湿过程中试样的力学性能测试结果。可以看出,经非连续湿热处理后试样的拉伸强度及弹性模量均出现小幅增长:一次吸湿试样较未处理试样分别增长了 0.40% 和 1.12%,一次脱湿试样分别增长了 14.60% 和 6.02%,这可能是由于树脂的

后固化反应;二次吸湿试样与一次吸湿试样拉伸强度与弹性模量数值相似,但二次吸湿试样较一次脱湿试样分别下降了 12.17% 和 4.62%,二次吸湿导致了该材料性能的降低,可以看出,虽然后固化反应使一次吸湿及一次脱湿试样的力学性能增大,但水分对材料的破坏作用一直在累积,二次吸湿后性能出现了较大幅度的下降。

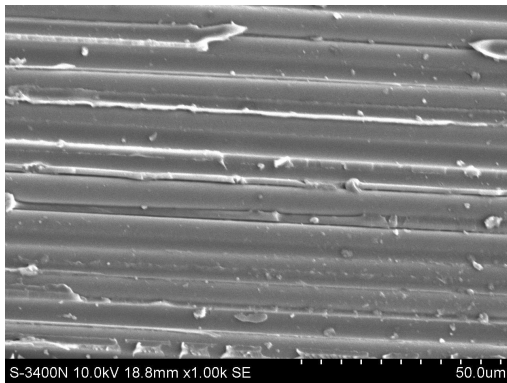
表 1 拉伸强度与弹性模量测试结果

Tab.1 Results of tensile strength and elastic modulus

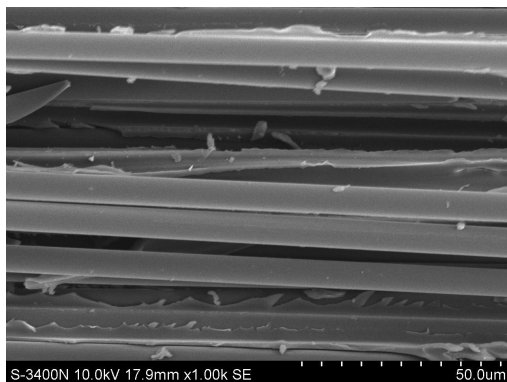
试样状态	$\sigma_t$ /MPa	$E_t$ /GPa
未处理	1338.0	124.6
一次吸湿	1343.3	126.0
一次脱湿	1533.3	132.1
二次吸湿	1346.7	126.0

### 2.3 试样侧面微观形貌分析

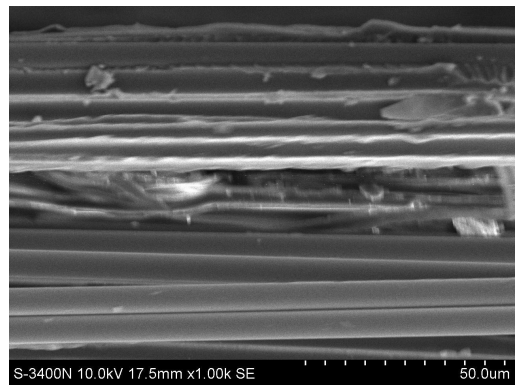
试样的微观形貌如图 2 所示。可以发现,纤维与树脂的粘结状态较好,只有在少数部分有裸露的纤维[图 2(a)];虽然在一些区域树脂与纤维的粘结状态仍然较好,但在一些纤维的表面树脂出现了一定程度的脱落,暴露出了裸露的纤维[图 2(b)];纤维与基体之间出现了沿界面方向扩展的裂纹,表明虽然试样表现出宏观力学性能的增加,但是水分仍然造成了材料内部的损伤[图 2(c)]。



(a) 未处理



(b) 一次吸湿



(c) 一次脱湿

图 2 试样侧面微观形貌

Fig.2 lateral morphology of specimens

### 2.3 压痕测试结果分析

表 2 为吸湿-脱湿过程中硬度及弹性模量测试结果。

表 2 硬度及树脂弹性模量测试结果

Tab.2 Results of hardness and elastic modulus

试样状态	$H$ /MPa	$E$ /GPa
未处理	219.620	2.192
一次吸湿	276.396	3.223
一次脱湿	312.894	3.867
二次吸湿	305.335	3.206

硬度与弹性模量的变化趋势与试样拉伸强度与弹性模量的趋势相似:一次吸湿试样与未处理试样相比,硬度与弹性模量增长显著,分别增加 25.6% 和 47.0%;脱湿后继续增大,分别增加 42.5% 和 76.4%;二次吸湿试样较一次脱湿试样数值降低,分别降低 2.4% 和 17.1%,且与一次吸湿试样数值相近。

纳米压痕测试结果说明了在吸湿-脱湿过程中树脂本身的变化:吸湿初期水分对树脂造成的不可逆破坏较少,树脂的后固化效应大于水分的破坏作用,导致树脂的性能提升;脱湿后,后固化效应继续增强,且水分导致的可逆破坏得到恢复,使得树脂的性能进一步增强;再次吸湿后,树脂已固化到较稳定状态,水分的破坏作用开始体现。

湿热环境对复合材料性能的影响主要有两个方面:一方面是对组成复合材料的组分材料本身的影响,另一方面是对纤维/树脂界面的影响<sup>[13-14]</sup>。结合吸湿-脱湿行为,拉伸测试、微观形貌及纳米压痕

测试结果,可以看出,一次吸湿及一次脱湿后树脂硬度及弹性模量的增幅远远大于宏观力学性能的增幅,且微观结构出现了裂纹,说明:后固化使树脂本身的性能显著增强,但水分破坏了界面,降低了纤维与树脂的粘结,导致试样整体的性能增强较少;二次吸湿后各性能均出现降低,说明水分对材料的破坏作用开始体现,同时继续破坏界面。

### 3 结论

(1)吸湿率从0~1.2% T700/TR1219B的吸湿行为满足 Fick 定律;二次吸湿的速率略小于一次吸湿速率,这可能是由于树脂在温度作用下发生了后固化反应;

(2)水分使纤维/树脂界面的粘结遭到破坏,出现了脱粘与裂纹;

(3)试样的拉伸强度和弹性模量及树脂的硬度及弹性模量均呈现先上升后下降的变化趋势,由于后固化作用使一次吸湿及一次脱湿后组分材料本身的性能增强,但水分的破坏作用一直在累积,二次吸湿后性能出现了较大幅度的下降。

### 参考文献

[1] 沈军,谢怀勤. 航空用复合材料的研究与应用进展[J]. 玻璃钢/复合材料,2006(5):48-54.

[2] SPRENGER S. Fiber-reinforced composites based on epoxy resins modified with elastomers and surface-modified silica nanoparticles [J]. Journal of Materials Science, 2014, 49(6): 2391-2402.

[3] 赵云峰. 先进纤维增强树脂基复合材料在航空航天工业中的应用[J]. 军民两用技术与产品,2010,01:4-6

[4] 谢可勇,李晖,孙岩,等. 湿热老化对纤维增强树脂基复合材料性能的影响及其机理[J]. 机械工程材料,2014(8):1-5.

[5] ZAFAR A, BERTOCCO F, Schjø dt-Thomsen J, et al. Investigation of the long term effects of moisture on carbon fibre and epoxy matrix composites[J]. Composites Science & Technology, 2012, 72(72): 656-666.

[6] 高禹,代小杰,卢少微,等. 湿热老化对 T700/3234 复合材料力学性能影响研究[J]. 航空制造技术, 2013(4):65-68.

[7] MAROUANI S, CURTIL L, HAMELIN P. Ageing of carbon/epoxy and carbon/vinylester composites used in the reinforcement and/or the repair of civil engineering structures [J]. Composites Part B Engineering, 2012, 43(4): 2020-2030.

[8] 封彤波,肇研,罗云烽,等. 循环湿热环境下碳纤维复合材料的界面性能[J]. 北京航空航天大学学报, 2010, 36(12):1427-1431.

[9] OLIVER W C, PHARR G M. An improved technique for determining hardness and elastic modulus using load and displacement sensing indentation experiments [J]. Materials Research, 1992, 7(6):1564-1583.

[10] OLIVER W C, PHARR G M. Measurement of hardness and elastic modulus by instrumented indentation: Advances in understanding and refinements to methodology[J]. MaterRes, 2004, 19(1):3-20

[11] 高雪玉. 基于纳米压痕技术的碳纤维增强复合材料原位力学性能测试[D]. 北京工业大学,2012.

[12] GUERMAZI N, TARJEM A B, KSOURI I. On the durability of FRP composites for aircraft structures in hygrothermal conditioning [J]. Composites Part B Engineering, 2015, 85(2016):294-304.

[13] 谢可勇,李晖,孙岩,等. 湿热老化对纤维增强树脂基复合材料性能的影响及其机理[J]. 机械工程材料, 2014(8):1-5.

[14] 宋文娟. 玻纤增强环氧树脂复合材料耐海水腐蚀行为与寿命预测[D]. 哈尔滨工业大学,2014.