

碳纤维增强环氧树脂复合材料的紫外老化及寿命预测

周飞宇 时中猛 邹超 赵建平

(南京工业大学, 机械与动力工程学院江苏省极端承压装备设计与制造重点实验室, 南京 211816)

文 摘 采用热压罐成型工艺制备碳纤维增强环氧树脂基层合板(CFREL),通过人工加速老化试验方法,对层合板进行不同温度周期下的紫外老化实验,对不同温度、不同时间的试样进行力学性能测试并利用扫描电子显微镜(SEM)观察微观形貌,研究CFREL的弯曲强度及层间剪切强度随紫外老化变化的情况,根据剩余强度模型和动力学曲线模型对其进行寿命预测。结果表明,计算得出的寿命预测模型与实验结果拟合较好,可以预测不同强度保持率下CFREL在自然光下的使用寿命。

关键词 碳纤维增强环氧树脂基层合板,紫外老化,弯曲,层间剪切,寿命预测

中图分类号:TB332

DOI:10.12044/j.issn.1007-2330.2024.06.014

UV Aging and Life Prediction of Carbon Fiber Reinforced Epoxy Resin Composites

ZHOU Feiyu SHI Zhongmeng ZOU Chao ZHAO Jianping

(School of Mechanical and Power Engineering, Jiangsu Key Lab of Design and Manufacture of Extreme Pressure Equipment, Nanjing Tech University, Nanjing 211816)

Abstract The carbon fiber reinforced epoxy resin-based laminates (CFREL) were prepared using hot press tank molding process. The laminates were subjected to UV aging experiments under different temperature cycles through an artificial accelerated aging test, and the mechanical properties of the specimens were evaluated at different temperatures and times intervals and the microscopic morphology was observed by scanning electron microscope (SEM). Studying the bending strength and interlaminar shear strength of CFREL subjected to UV aging. The life prediction was based on the residual strength model and the kinetic curve model. The results show that the calculated life prediction model aligns well with the experimental results, and the service life of the CFREL under natural light can be calculated with different strength retention rates.

Key words CFREL, UV aging, Bending, Interlayer shear, Life prediction

0 引言

碳纤维复合材料应用广泛,在使用过程中会受到各种环境条件的影响,随着使用时间的增长会出现老化现象。研究表明,在受到外界因素如紫外线照射、湿度、温度和负载的影响时,复合材料的物理、化学性质和机械性能会发生变化^[1-3]。其中,太阳光的紫外辐照会导致复合材料承载能力下降,碳纤维复合材料的紫外线耐久性问题一直受到广泛的关注^[4-7]。

为探究紫外老化对碳纤维复合材料力学性能的影响,本文采用紫外加速老化实验,从碳纤维增强环氧树脂基层合板(CFREL)紫外老化后的性能退化角

度进行研究,对其紫外老化前后的进行弯曲、层间剪切力学性能测试,并利用扫描电子显微镜(SEM)观察微观形貌,运用剩余强度模型和老化动力学模型对碳纤维复合材料紫外老化后的寿命进行预测。

1 实验

1.1 原材料

纤维:T700碳纤维,日本东丽碳纤维;树脂:双酚A型环氧树脂,内部牌号Y04,山东江山纤维科技有限公司;成型工艺:热压罐成型,铺层方向为单向。固化剂:双氰胺,与树脂按10:1混合,树脂体系固化温度为90~130℃。

1.2 试验步骤

收稿日期:2022-05-23

基金项目:国家重点研发计划-公路运输用高压、大容量管束集装箱氢气储存技术(2020YFB1506100)

第一作者简介:周飞宇,1998年出生,硕士,主要从事复合材料方面的研究。E-mail:pzhzfy123@163.com

1.2.1 试样材料制备工艺

本实验采用热压罐成型工艺来制备CFREL,层压板为2 mm,0°单向,纤维质量分数为60%,制备过程如图1所示。首先考虑层压板铺层设计,将预浸料切割成所需的形状;然后进行铺层,封装在真空袋中,后置于高压釜中进行固化,等待罐内温度降至室温,确保完全泄压后打开舱口取出材料,去除毛边并编号备用;最后切割所需的试样。

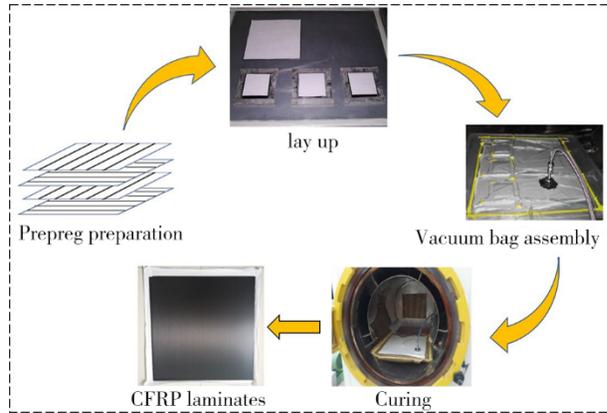


图1 CFREL制备工艺

Fig. 1 CFREL preparation process

1.2.2 紫外老化实验

采用人工室内紫外线照射加速老化试验方法,依据GB/T 14522—2008^[8]《机械工业产品用塑料、涂料、橡胶材料人工气候加速试验方法》进行紫外老化试验,以24 h为一循环周期,试样周期数为10、20、30、40、60。设置3种黑板温度(70、60、50 °C),老化方式如表1所示。试样按周期从试验箱中取出,并进行力学性能测试与微观形貌观察。实验仪器采用KW-UV3-A型紫外线老化试验仪,设置紫外线照射强度为1 W/(m²·nm)。

表1 紫外老化循环方式

Tab. 1 UV aging cycle method

序号	黑板温度/°C	辐照时间/h	冷凝时间/h
T1	50±3	24h	0
T2	60±3	24h	0
T3	70±3	24h	0

2 材料的老化性能测试

为研究紫外辐照前后CFREL力学性能的变化,测试其弯曲和层间剪切力学性能,用SEM观察微观形貌并分析其老化机理。

2.1 微观形貌测试

为了研究紫外辐照对CFREL的老化机理,本文采用日本日立公司HITACHI-X650型扫描电子显微镜对CFREL紫外辐照前后试样表面进行观察,最大放大倍数5 000。

2.2 静态力学性能测试

本文研究了紫外老化条件下CFREL的弯曲和层

间剪切力学性能变化。根据GB/T 3356—2014^[9],设计了单向弯曲试样,采用三点弯曲加载方式在INSTRON 3382电子万能材料试验机上完成弯曲试验,每组测试5个试样;根据ISO 14130^[10],采用短梁法测试CFREL的层间剪切强度,每组测试5个试样。

3 结果与讨论

3.1 SEM微观形貌分析

图2所示为70 °C下老化不同时间的试样表面SEM图,可以发现紫外老化对表层纤维具有明显的损伤作用。紫外老化前试样表面较为平滑,没有出现孔洞、裂纹等现象;紫外老化20 d后,试样表面出现较多的纤维裸露及一些孔洞和凹坑,在纤维与基体结合处产生了细小的裂纹;老化60 d后,树脂和基体都产生了非常明显的损伤,出现了多处较大面积的孔洞、裂纹,基体的裂纹开始向着内部扩展,内层的部分纤维也出现脱粘现象,同时伴随着大面积的树脂基体脱落。紫外老化使得树脂基体产生降解,纤维/基体界面强度下降,降低了复合材料的层间力学性能,复合材料的整体机械性能降低,使得老化后试样的弯曲损伤与层间剪切损伤更为严重。

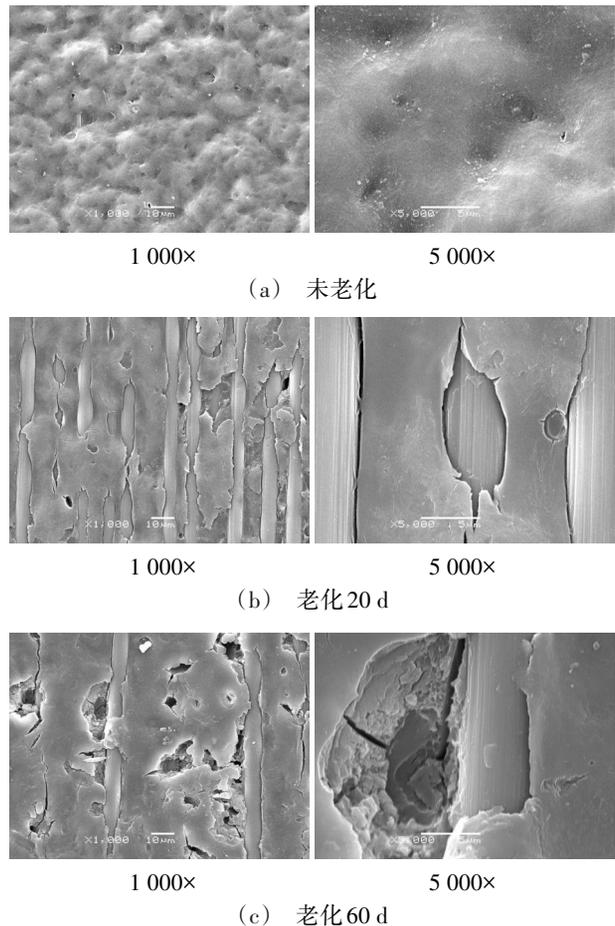


图2 70 °C下老化不同时间的试样表面SEM图

Fig. 2 Surface microscopic morphology of CFREL with different UV aging times

3.2 静态力学性能分析

3.2.1 紫外老化对CFREL弯曲性能的影响

将CFREL弯曲试样放入紫外老化箱进行老化实验,70℃紫外老化温度下的取样天数分别为10、20、30、40、50、60 d。每组测试5个试样,得到纵向弯曲应力/应变曲线与弯曲强度/模量随老化时间变化曲线如图3所示,可以看出,应力应变曲线呈现出典型

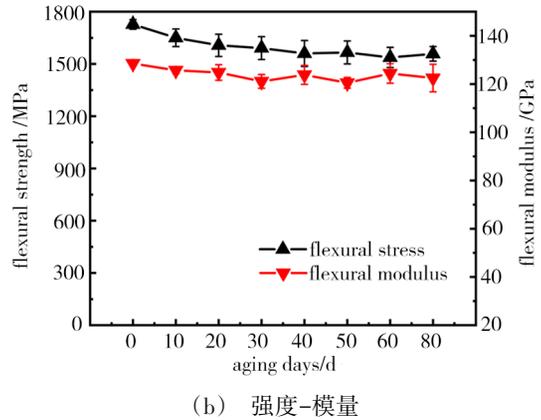
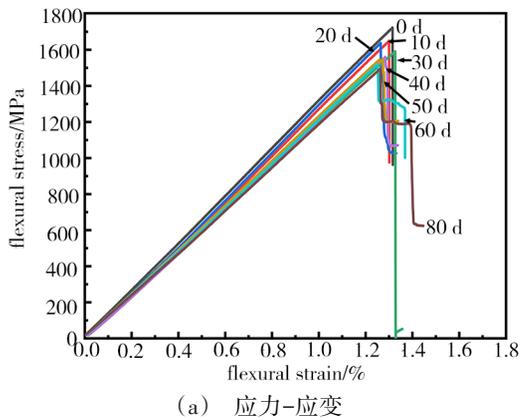


图3 弯曲性能曲线

Fig. 3 Bending performance curve

图4为不同老化温度下的纵向弯曲随着老化时间变化曲线图,紫外老化前期,弯曲性能下降较快,老化后期下降趋于平缓,总体上性能退化趋势保持一致,温度对CFREL的紫外老化起到催化作用,温度越高,损伤效果越明显。

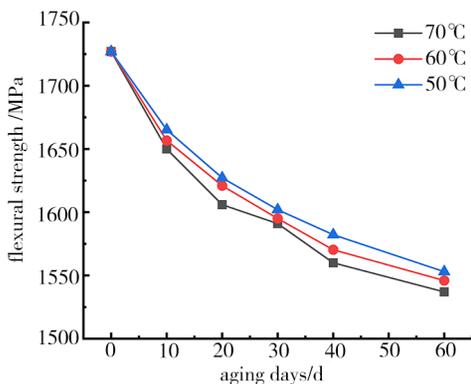
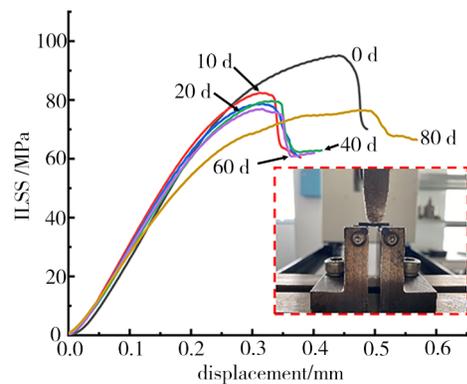


图4 不同老化温度下弯曲强度与时间的关系
Fig. 4 Flexural strength versus time at different aging temperatures

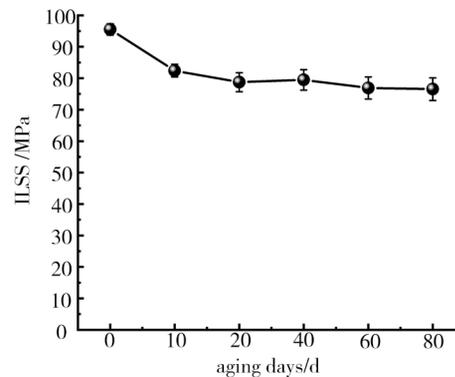
3.2.2 紫外老化对CFREL层间剪切性能的影响

将CFREL层间剪切试样放入紫外老化箱进行老化实验,70℃紫外老化温度下的取样天数分别为10、20、40、60 d。得到层间剪切应力-位移曲线与层间剪切模量随老化时间变化曲线如图5所示,可以看出,层间剪切强度老化前期下降速度较快,老化后期下降速度趋于平缓,这是由于紫外老化主要作用于试样表层,随着老化时间的增加,损伤难以继续向内部

的脆性断裂特征,弯曲强度/模量老化初期下降较快,老化后期呈现波动下降趋势,这是由于紫外辐照老化主要作用于试样表层,随着老化时间的增加,损伤难以继续向内部扩展。紫外老化80 d后弯曲强度下降10%,弯曲模量下降5%。紫外辐照导致纤维和基体粘结程度变差,是造成其弯曲力学下降的原因。



(a) 层间剪切应力-位移



(b) 层间剪切强度-老化时间

图5 层间剪切性能曲线

Fig. 5 Interlaminar shear performance curve

扩展。老化80 d后,其层间剪切强度下降20%。

图6为不同老化温度下的层间剪切强度随着老化时间变化曲线图,紫外老化前期,层间剪切强度下

降较快,老化后期下降趋于平缓,总体上性能退化趋势保持一致,温度对CFREL的紫外老化起到催化作用,温度越高,损伤效果越明显。

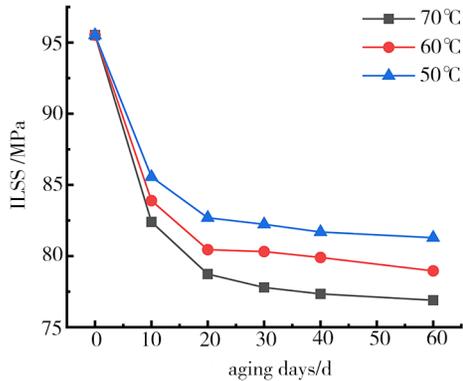


图6 不同老化温度下层间剪切强度与时间的关系
Fig. 6 Interlaminar shear strength versus time at different aging temperatures

4 碳纤维增强环氧树脂复合材料使用寿命预测

4.1 基于剩余强度模型的使用寿命预测

对于暴露于环境下无负载工况的聚合物材料,材料性能不可逆退化造成复合材料强度变化^[11],如下:

$$S = S_0 + \eta(1 - e^{-\lambda t}) - \beta \ln(1 + \theta t) \quad (1)$$

式中, S 为材料老化 t 时间后的强度; S_0 为材料初始强度; η 为材料固化程度参数; λ 为材料的外部环境参数; β 为材料抗裂纹扩展能力参数; θ 为外部环境侵蚀性参数。

将不同温度周期下弯曲强度代入公式进行拟合,拟合后的结果见表2,拟合曲线图如图7所示。

表2 弯曲剩余强度模型拟合结果

温度/°C	拟合公式	R^2
50	$S = 1727 - 86.24\ln(1 + 0.104t)$	0.997
60	$S = 1727 - 84.11\ln(1 + 0.129t)$	0.998
70	$S = 1727 - 82.56\ln(1 + 0.167t)$	0.995

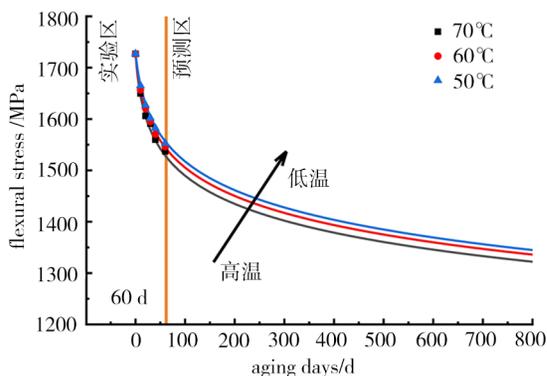


图7 弯曲剩余强度随紫外老化时间变化曲线

Fig. 7 Flexural residual strength curve with aging time

寿命预测公式在多温度周期下拟合结果较好,由此推算出当老化温度为50 °C、老化800 d时的剩余强度约为1 344 MPa。

将不同温度周期下层间剪切强度代入寿命预测公式进行拟合,结果见表3,拟合曲线如图8所示。

表3 层间剪切剩余强度模型拟合结果

Tab. 3 Fitting results of interlaminar shear residual strength model

温度/°C	拟合公式	R^2
50	$S = 95.52 - 2.35\ln(1 + 8.611t)$	0.991
60	$S = 95.52 - 2.58\ln(1 + 11.523t)$	0.989
70	$S = 95.52 - 3.068\ln(1 + 9.053t)$	0.990

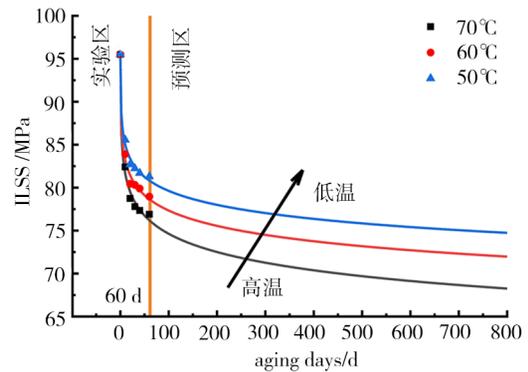


图8 层间剪切剩余强度随紫外老化时间变化曲线

Fig. 8 Interlaminar shear residual strength versus aging time curve

寿命预测公式在多温度周期下拟合结果较好,由此推算出当老化温度为50 °C、老化800 d时的剩余强度约为75 MPa。

4.2 基于动力学曲线直线化法的使用寿命预测

动力学曲线直线化法包括两个步骤。首先,按照动力学曲线经验公式表征不同老化时间下性能残余,采用最小二乘法获得实验温度下的反应速率常数 K ,将温度和反应速率常数 K 进行最小二乘拟合后得到阿伦尼乌斯模型系数,最后得到目标温度下的反应速率常数 K ,再根据动力学曲线经验公式计算目标温度下的使用寿命^[12-13]。预测方法如下所示:

$$f(p) = A \exp(-Kt) \quad (2)$$

式中, A 为待定参数; $f(p)$ 为试样强度保持率; t 为老化时间;但在很多情况下, $\ln f(p)$ 对 t 作图时并不是一条直线,于是便有修正公式的出现^[14]:

$$f(p) = A \exp(-Kt^\alpha) \quad (3)$$

常温下的反应速率常数 K , K 和 T 服从 Arrhenius 方程,如式(4)所示:

$$K = Z \exp\left(-\frac{E}{RT}\right) \quad (4)$$

式中, T 为绝对温度; Z 为阿伦尼乌斯常数; E 为活化

能;R为摩尔气体常数,取值为8.3134 J/(mol·K)。

人工加速老化和大气自然老化条件下的辐照剂量存在差异,由文献[15]得知自然光平均单日辐照量约为1.35 kJ/m²,实验所用的紫外加速老化试样箱单日辐照量约为18.8 kJ/m²,可以通过单日累计辐照能比值 β 来建立不同老化条件下的等效关系。如式(5)~式(8)所示:

$$H = 3.6It \quad (5)$$

$$Q = HS_n \quad (6)$$

$$\beta = \frac{Q}{Q_0} \quad (7)$$

$$t_0 = \beta t \quad (8)$$

式中, Q 为紫外老化累积辐照能; Q_0 为自然光辐照能; H 为辐照能; I 为辐照强度; t 为辐照时间; S 为试样面积; n 为灯管根数; t_0 为自然条件下的紫外光氧老化的寿命。

4.3 基于弯曲的寿命预测模型

采用式(3)含指数的动力学曲线经验公式进行非线性拟合,经验表明, α 是1附近的数,这里采用间隔0.1逐次逼近,通过不断缩小尝试范围和尝试间隔,以决定系数 R^2 为判定标准,拟合结果如表4所示。

表4 含指数的动力学曲线经验公式拟合相关性
Tab. 4 Correlation of empirical equation fitting for kinetic curves with indices

拟合指数	R^2		
	70 °C	60 °C	50 °C
1	0.92	0.94	0.94
1.1	0.91	0.92	0.93
0.9	0.95	0.97	0.97
0.8	0.95	0.96	0.97

由表4发现,拟合指数为0.9时,其相关性最好,拟合曲线如图9所示,其动力学曲线经验公式拟合结果如表5所示。

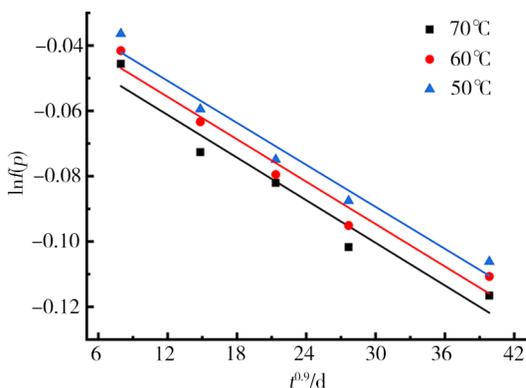


图9 指数为0.9时的弯曲强度动力学曲线拟合

Fig. 9 Bending strength kinetic curve fitting at different indices

表5 弯曲动力学曲线经验公式拟合参数

Tab. 5 Parameters for fitting the empirical equation for the bending kinetic curve

温度/K	公式	lnK	R^2
323	$y = -0.0251 - 0.00214x^{0.9}$	-6.1469	0.97
333	$y = -0.02976 - 0.00216x^{0.9}$	-6.1376	0.97
343	$y = -0.03514 - 0.00218x^{0.9}$	-6.1284	0.95

通过拟合建立 $Y=a_2+b_2X$ 线性方程,拟合指数为0.9时公式拟合结果最好,图10为其lnK随1/T变化结果,计算常温293 K下基于弯曲强度退化的反应速率常数 K ,结果如表6所示。

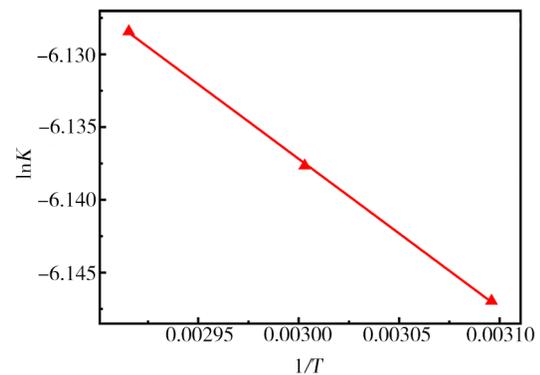


图10 拟合指数为0.9时阿伦尼乌斯公式拟合结果

Fig. 10 Fitting results of the Arrhenius formula with a fitting index of 0.9

表6 阿伦尼乌斯公式拟合参数

Tab. 6 Parameters for fitting the Arrhenius formula

公式	lnK(20°C)	R^2
$Y = -5.8295 - 102.599X$	-6.1795	0.999

利用得出的寿命预测模型,计算自然光下不同弯曲强度保持率下的CFREL的使用寿命如表7所示,在70%的强度保持率下,基于弯曲的寿命预测为10.56年。

表7 常温下的CFREL弯曲寿命预测

Tab. 7 Predicted bending life of CFREL at room temperature

$f(p)/\%$	$K_{\text{常温}}/10^{-3}$	\bar{A}	t/d	β	t_0/a
70			276.739		10.56
60	2.07	0.95401	425.197	13.93	16.23
50			607.749		23.19

4.4 基于层间剪切的寿命预测模型

由图6得知,层间剪切强度在紫外老化20 d后逐渐趋于平缓,具有良好的线性趋势,此时利用式(3)进行非线性拟合时效果不佳,故对老化后期的层间剪切强度与时间 t 进行线性拟合,以斜率作为其反应速率 K ,拟合结果如图11和表8。

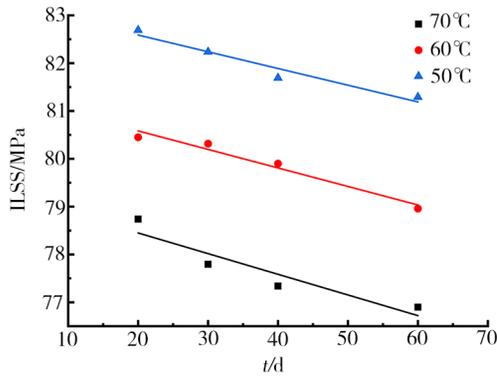


图 11 不同温度的层间剪切强度线性拟合
Fig. 11 Linear fit of interlaminar shear strength for different temperatures

表 8 层间剪切强度线性拟合参数
Tab. 8 Linear fitting parameters for interlaminar shear strength

温度/K	公式	lnK	R ²
323	$S = 80.2871 - 0.03496t$	-3.1417	0.95
333	$S = 81.3585 - 0.03873t$	-3.2511	0.97
343	$S = 79.31429 - 0.04321t$	-3.3536	0.88

如表 8 所示, 温度越高, 斜率越大, 反应速率越快。图 12 为层间剪切强度 lnK 随 1/T 变化结果, 通过拟合建立 $Y=a_2+b_2X$ 线性方程, 计算常温 273 K 下基于弯曲强度退化的反应速率常数 K, 结果如表 9 所示。

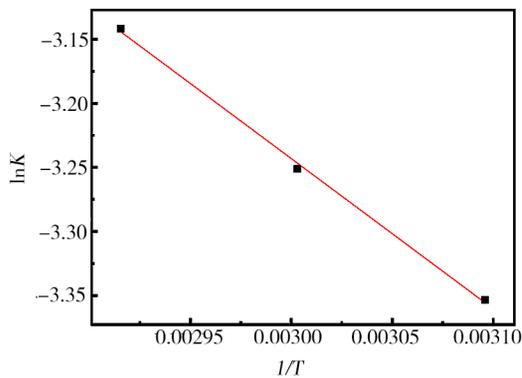


图 12 层间剪切阿伦尼乌斯公式拟合
Fig. 12 Interlaminar shear Arrhenius formula fit

表 9 阿伦尼乌斯公式拟合参数
Tab. 9 Parameters for fitting the Arrhenius formula

公式	lnK(20°C)	R ²
$Y=0.275-1172.89X$	-3.728	0.997

利用得出的寿命预测模型, 计算出不同层间剪切强度保持率下 CFREL 在自然光下的使用寿命如表 10 所示, 在 70% 的强度保持率下, 基于层间剪切强度的寿命预测为 22.53 年。

表 10 常温下的 CFREL 层间剪切寿命预测
Tab. 10 Predicted interlaminar shear life of CFREL at room temperature

$f(p)/\%$	$K_{\text{常温}}$	\bar{A}	t/d	β	t_0/a
70			590.373		22.53
60	0.0241	80.3	951.581	13.93	36.31
50			1338.73		51.09

5 结论

本文对制备的碳纤维增强环氧树脂基层合板试样进行紫外老化试验, 研究紫外老化对其弯曲性能和层间剪切性能的影响, 并基于剩余强度模型和动力学曲线直线化法两种寿命预测方法建立紫外老化情况下碳纤维增强树脂复合材料的寿命预测模型, 主要结论如下。

(1) 由 SEM 图可以看出紫外老化对表层纤维具有明显的损伤作用, 紫外老化使纤维/基体界面强度下降, 因此降低了复合材料的力学性能, 老化后试样的力学损伤更为严重, 老化温度越高, 时间越长, 损伤效果越明显。

(2) CFREL 的弯曲强度和层间剪切强度老化初期下降较快, 后期下降趋于平缓, 这是因为紫外老化主要作用于试样表层, 随着老化时间的增加, 损伤难以继续向内部扩展。总体上性能退化趋势保持一致, 老化温度越高, 损伤效果越明显。

(3) 基于剩余强度模型和老化动力学直线法建立的寿命预测模型拟合情况较好, 可以计算不同强度保持率下 CFREL 在自然光下的寿命, 为紫外辐照环境下碳纤维增强环氧树脂复合材料的服役可靠性评估提供一定的理论参考。

参考文献

- [1] SHI Z M, ZOU C, ZHOU F Y, et al. Analysis of the mechanical properties and damage mechanism of carbon fiber/epoxy composites under UV aging [J]. Materials, 2022, 15(8).
- [2] 冯志海, 李俊宁, 左小彪, 等. 航天复合材料研究进展[J]. 宇航材料工艺, 2021, 51(4): 23-28.
- FENG Z H, LI J N, ZUO X B, et al. Progress of composite materials for aerospace applications [J]. Aerospace Material Technology, 2021, 51(4): 23-28.
- [3] 过梅丽, 肇研, 谢令. 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, 32(4): 51-54.
- GUO M L, ZHAO Y, XIE L. Study on hygrothermal ageing mechanisms of aerospace structural composites [J]. Aerospace Material Technology, 2002, 32(4): 51-54.
- [4] 徐鹤, 吴亮, 高月, 等. 玻璃纤维复合材料及其复合构件的台阶孔加工技术[J]. 宇航材料工艺, 2018, 48(5): 83-87.

XU H, WU L, GAO Y, et al. Processing technology for

stepped holes of glass fiber composites and components [J]. Aerospace Material Technology, 2018,48(5): 83-87.

[5] 双超, 刘璐璐, 赵振华, 等. 湿热老化后碳纤维复合材料层间剪切强度实验方法对比研究[J]. 航空材料学报, 2017,37(5): 90-98.

SHUANG C, LIU L L, ZHAO Z H, et al. Comparison study on interlaminar shear strength testing methods of CFRP under hygrothermal aging conditions [J]. Journal of Aeronautical Materials, 2017,37(5): 90-98.

[6] 许良, 费昂强, 马少华, 等. 湿热环境下复合材料层板拉-压性能[J]. 材料工程, 2018,46(3): 124-130.

XU L, FEI B Q, MA S H, et al. Tensile and compress property of composite laminate in hygrothermal environment [J]. Journal of Materials Engineering, 2018,46(3): 124-130.

[7] 石增强. 芳纶纤维/环氧树脂的湿热老化[J]. 宇航材料工艺, 2008,36(5): 1-3.

SHI Z Q. Hygrothermal aging of aramid fibre/epoxy resin composite material [J]. Aerospace Material Technology, 2008, 36(5): 1-3.

[8] 中国电器科学研究院. 机械工业产品用塑料、涂料、橡胶材料人工气候老化试验方法-荧光紫外灯[S]. GB/T14522-2008.

China Electric Institute. Artificial weathering test method for plastics, coating and rubber materials used for machinery industrial products—Fluorescent UV lamps [S]. GB/T14522-2008.

[9] 中国飞机强度研究所, 中国航空工业集团公司北京航空材料研究院, 航天材料及工艺研究所. 定向纤维增强聚合物基复合材料弯曲性能试验方法[S]. GB/T3356-2014.

Aircraft Strength Research Institute of China, Aecc Beijing Institute of Aeronautical Materials, Aerospace Research Institute

of Materials & Processing Technology. Test method for flexural properties of orientational fiber reinforced polymer matrix composite materials [S]. GB/T3356-2014.

[10] ASSOCIATION J S. Fibre-reinforced plastic composites: determination of apparent interlaminar shear strength by short-beam method [S]. ISO 1413.

[11] 栗晓飞, 张琦, 项民. 实验室模拟加速腐蚀与自然大气腐蚀的相关性[J]. 北京航空航天大学学报, 2010,36(7): 867-870.

LI X F, ZHANG Q, XIANG M. Relativity between simulated and accelerated corrosion and natural environment corrosion [J]. Journal of Beijing University of Aeronautics and Astronautics, 2010,36(7): 867-870.

[12] WANG Y, LAN H Q, MENG T. Lifetime prediction of natural gas polyethylene pipes with internal pressures [J]. Engineering Failure Analysis, 2019,95: 154-163.

[13] 游海军, 张保岗, 刘晓, 等. 丁腈橡胶热氧老化性能研究及寿命预测[J]. 弹性体, 2015,25(05): 60-64.

YOU H J, ZHANG B G, LIU X, et al. Effect of thermal oxidation aging on properties of nitrile rubber and life prediction [J]. China Elastomers, 2015,25(05): 60-64.

[14] 李咏今. 橡胶老化性能变化或寿命预测的计算方法[J]. 合成橡胶工业, 1989(3): 205-209.

LI Y J. The calculation methods for predicting the aging property change of life-period of rubber [J]. China Synthetic Rubber Industry, 1989(3): 205-209.

[15] 赵兴民, 赵建平, 燕集中. 高密度聚乙烯管材光氧化性能及寿命预测[J]. 中国塑料, 2021,35(6): 33-39.

ZHAO X M, ZHAO J P, YAN J Z. Photo-oxidation aging performance and life prediction for high-density polyethylene pipe[J]. China Plastics, 2021,35(6): 33-39.