

航空航天结构复合材料湿热老化机理的研究

过梅丽 肇 研

(北京航空航天大学材料科学与工程学院 北京 100083)

谢 令

(航天材料及工艺研究所 北京 100076)

文 摘 通过研究 T300/5405 和 T300/NY9200 复合材料以及基体树脂 5405 和 NY9200 的浇注料在 80 水浸中的吸水动力学、红外光谱、动态力学性能和表面形态的变化,分析了复合材料的湿热老化机理。结果表明:在 80 水浸的加速湿热老化条件下,两种复合材料的老化机理主要是吸入水分对基体的塑化/溶胀作用以及因树脂与纤维湿膨胀的不匹配所产生的内应力引起的微观开裂。

关键词 湿热老化,复合材料,塑化效应,微观开裂

Study on Hygrothermal Ageing Mechanisms of Aerospace Structural Composites

Guo Meili Zhao Yan

(College of Materials Science and Engineering, Beijing University of Aeronautics and Astronautics Beijing 100083)

Xie Ling

(Aerospace Research Institute of Materials and Processing Technology Beijing 100076)

Abstract The hygrothermal ageing mechanisms of two types of composites, T300/ bismaleimide 5405 and T300/ epoxy NY9200, were analyzed by investigating the changes in water absorption kinetics, IR spectrums, dynamic mechanical properties and surface appearance of the two composites and the matrix resins used in them during water immersion at 80 . Results show that under water immersion at 80 , the main ageing mechanisms of those composites are plasticization effect of water absorbed on the matrix and micro-cracking due to the stress resulting from the mismatch of the moisture expansions between the matrix and carbon fibers.

Key words Hygrothermal ageing, Composites, Plasticization, Micro-cracking

1 引言

先进复合材料已成为航空航天飞行器结构件中的重要材料,由于聚合物基体通常存在老化问题,因此对复合材料构件不仅要估算使用寿命,还要估算老化寿命。估算老化寿命时,为缩短老化试验时间,通常采用加速老化条件;但如果加速老化条件选择不当,例如过于苛刻,则将因材料在加速老化中的机理与实际存放或使用中的老化机理不同而误导寿命

估算;为此,需对复合材料在不同条件下的老化机理有一个比较透彻的了解。

T300/5405 和 T300/NY9200 是我国航空航天飞行器结构件中的重要材料,为配合其老化寿命的估算,本文系统地研究了两种材料在湿热作用下的老化机理。

2 材料

5405 树脂(双马来酰亚胺型)、NY9200 树脂(环

收稿日期:2001-10-11

过梅丽,1941 年出生,教授,主要从事材料科学与工程的教学与研究工作

宇航材料工艺 2002 年 第 4 期

— 51 —

氧型) 以及它们的复合材料层压板 T300/5405 和 T300/NY9200; 复合材料的铺层方式为 $[0^\circ, \pm 45^\circ, 0^\circ]_{2s}$ 。

3 实验

(1) 湿热老化: 将上述材料的试样在真空烘箱中干燥至恒重, 然后浸泡在恒温水中。根据文献[1]的研究结果, 设定恒温水的温度为 80°C 。

(2) 吸湿与脱湿动力学试验: 将尺寸为 $48\text{ mm} \times 8\text{ mm} \times 2\text{ mm}$ 的树脂浇注料或复合材料试样按(1)进行湿热老化; 用电子天平(Mettler AE-260)称重跟踪试样的增重随老化时间的变化; 将已经过湿热老化的试样置于 70°C 的真空烘箱中进行脱湿, 称重跟踪试样的失重随脱湿时间的变化。

(3) 红外光谱分析: 将树脂制成厚度小于 $30\ \mu\text{m}$ 的浇注薄膜试样, 分别于老化前和老化不同时间后在 Nicolet560 型红外光谱仪上进行分析。

(4) 动态力学热分析(DMTA): 用动态力学分析仪(美国流变公司生产的 DMTA IV)测定树脂浇注料和复合材料试样在老化前与老化不同时间后的动态力学性能(如储能模量 E' 、损耗模量 E'' 等)温度谱,

取 $E' - T$ 曲线上的峰温为玻璃化转变温度 T_g 。试样尺寸为 $48\text{ mm} \times 8\text{ mm} \times 2\text{ mm}$; 形变模式为三点弯曲; 频率为 1 Hz ; 升温速率为 $5^\circ\text{C}/\text{min}$ 。

(5) 扫描电镜观察(SEM): 用扫描电镜(JEOL 公司的生产的 JSM-5800 型)观察复合材料老化前后的表面形貌。

4 结果与讨论

图 1 给出了 5405 树脂浇注料和 T300/5405 复合材料试样在湿热老化中的吸湿动力学曲线。由图 1(a)可见, 水分在树脂浇注料中的扩散符合 Fick 定律^[2,3]: 在初始阶段, 材料中的湿含量与吸湿时间的平方根成正比, 最后吸湿量达到平衡, 即饱和。NY9200 树脂浇注料也表现出同样的吸湿行为。从吸湿动力学曲线计算得到 5405 和 NY9200 树脂浇注料在 80°C 水浸中的饱和湿含量分别 3.33% 和 3.34% 。而在两种复合材料中, 虽然初始阶段材料的湿含量也与吸湿时间的平方根成正比, 但在湿含量达到第一平台后, 又出现了一个新的台阶[如图 1(b)所示]。表明在后阶段, 水分在复合材料中的扩散已偏离了 Fick 行为^[3-5]。

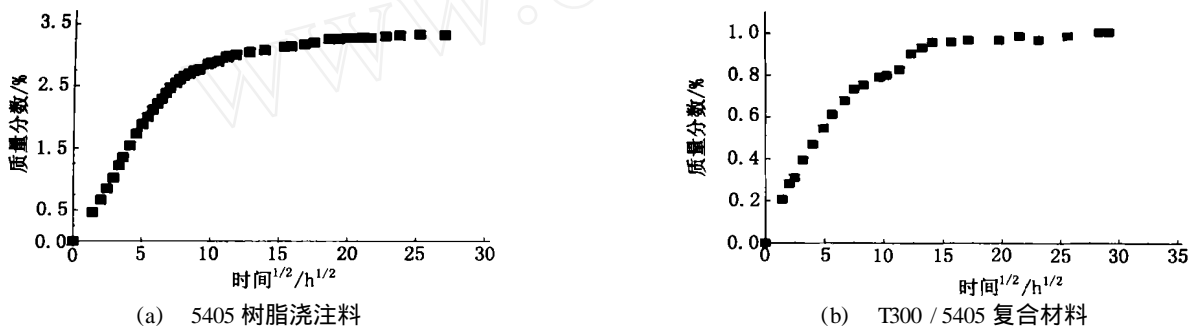


图 1 5405 树脂浇注料和 T300/5405 复合材料的吸湿动力学曲线

Fig. 1 Hygroscopic kinetics of 5405 casting resin and T300/5405 composite

从表面上看, 复合材料的湿含量比树脂浇注料的低, 例如, T300/5405 在第一平台的湿含量和最终的饱和湿含量分别为 0.83% 与 1.00% , T300/NY9200 的相应值分别为 0.95% 与 1.1% 。但根据复合材料中的纤维含量, 可以算出第一平台对应的湿含量正好等于该复合材料中基体树脂的饱和湿含量, 而第二台阶所对应的新增水分实际上是额外的。考虑到复合材料中的碳纤维并不吸湿, 因此推测额外湿含量可能被包含在复合材料中除基体树脂以外

的其它部位, 如湿热老化中新产生的微裂纹中, 即在湿热老化的后阶段, 水分进入复合材料的途径已由纯浓度梯度扩散变成包括沿缺陷的流动和毛细流动等而进入的多种方式。与老化前复合材料试样的表面形态相比[见图 2(a)], SEM 观察直接证实了复合材料在湿热老化中产生新微裂纹, 从老化试样表面更容易观察到层板内部的微裂纹[见图 2(b)]。此外, 还发现在老化试样表面存在一些树脂已脱落从而露出了内部纤维的微区[图 2(c)], 说明老化中基

体本身以及基体与纤维间的粘结性都遭到了削弱。

称重试验表明,湿热老化树脂和复合材料试样经脱湿重新干燥后的质量均比湿热老化前有所减

少,如图3所示,说明基体树脂经水浸湿热老化后也有少许物质被沥出。NY9200 浇注薄膜和 T300/NY9200 也表现出同样的行为。

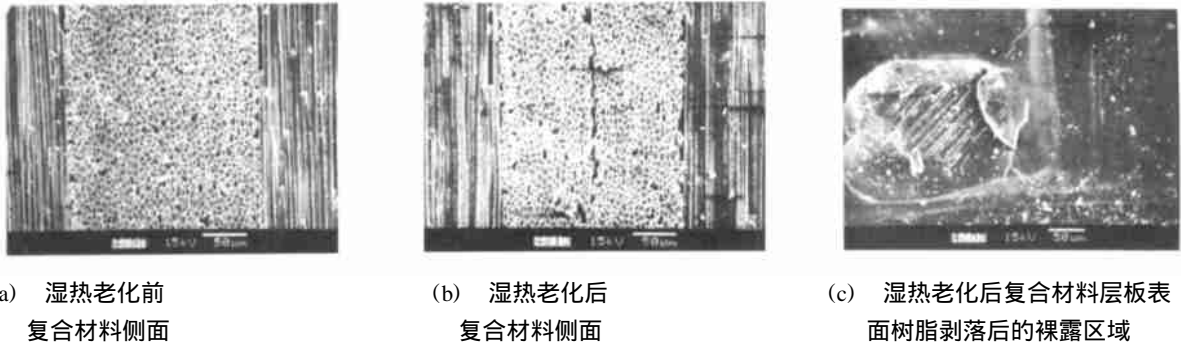


图2 T300/5405 复合材料的表面形貌

Fig. 2 The SEM photomicrographs of T300/5405 composite

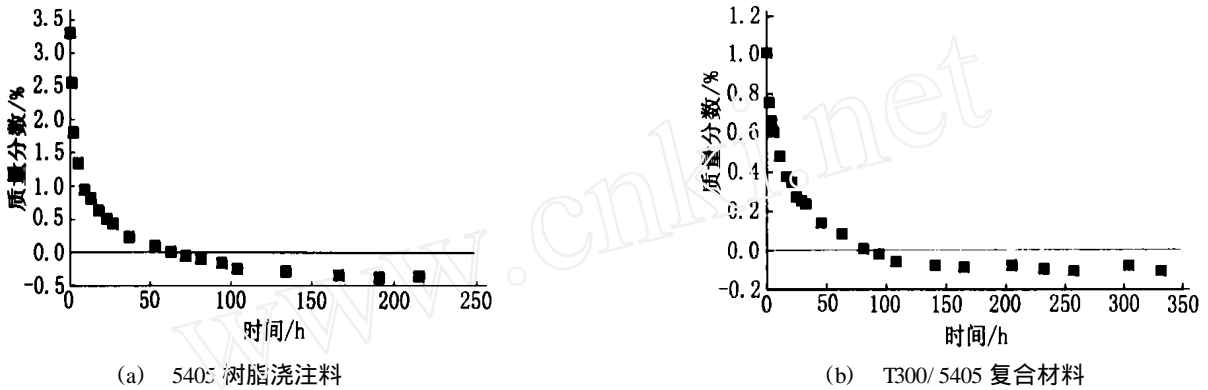


图3 5405 树脂浇注料和 T300/5405 的脱湿动力学曲线

Fig. 3 Dehydration kinetics of 5405 casting resin and T300/5405 composite

红外分析表明,5405 和 NY9200 树脂浇注薄膜试样在湿热老化前后,红外光谱图上特征峰的位置与相对峰高均无明显变化,也未发现老化试样的谱图中出现任何新峰。特别是将湿热老化试样重新烘干后,所得红外图谱与老化前的完全一样,说明在湿热老化中两种树脂浇注料均未发生不可逆的化学反应。关于上述湿热老化中沥出的少许物质,假定是树脂体系中未反应的低分子物质。由于它们与复合材料中基体树脂的化学结构基本相同,它们的析出可能在红外光谱上得不到明显反映。

图4给出了 T300/5405 复合材料老化前后的一组动态力学性能温度谱。由图中 $E''-T$ 曲线可见,湿热老化前,这种材料的 T_g 为 202,而在老化后,在较低温度下增加了一个新的转变峰,对应的峰温

用 T_g 表示,如图中所示的 164 或 148,同时 T_g 峰降低。

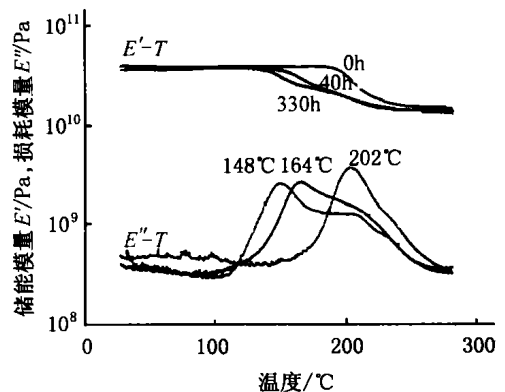


图4 T300/5405 老化前后的 DMTA 温度谱

Fig. 4 The DMTA of T300/5405 composite before and after aging

研究表明,老化时间越长,则 T_g 越低。随着复合材料的吸湿量趋于饱和, T_g 也趋于恒定值,约 140, 即比 T_g 降低了约 50。另一方面,由图中 $E-T$ 曲线可见,湿热老化对复合材料的玻璃态模量(温度低于 T_g 的平台模量)和“高弹态模量”(高于 T_g 的平台模量,虽然对热固性树脂或复合材料来说,在该温度范围内实际上并不具有典型的高弹性)影响不大^[6]。对 T300/NY9200 进行的 DMTA 分析也得到同样趋势。

复合材料在湿热老化过程中可能发生的化学、物理变化包括后固化、热分解或水解、增塑和物理变化(自由体积收缩)等^[7,8]。红外光谱分析已排除了两种基体树脂在 80 湿热老化中有明显的化学反应。DMTA 分析中观察到两种树脂和它们的复合材料在 80 湿热老化中玻璃态模量和“高弹态模量”基本不变的事实,进一步证明后固化与物理变化即使存在,其程度也很有限,甚至可忽略。然而,从 T_g 的出现与不断下降,可以断定材料中吸入的水分对基体树脂产生了塑化和/或溶胀作用。考虑到复合材料中的碳纤维是不吸湿的,则吸湿的树脂与不吸湿的纤维之间必然存在湿膨胀的明显差别。基体的极性越高,吸湿量越大,则纤维与基体湿膨胀间的不匹配性就越明显。这种不匹配必然在纤维/基体界面上产生内应力,如果内应力足够高,就势必导致界面脱粘与开裂^[2],如果塑化/溶胀的树脂和弱化的界面粘结发生在复合材料表面附近时,就可能致微量树脂的脱落。局部表面暴露出纤维以及材料内部微裂纹的增加无疑又会进一步促进水分在材料中的扩散与渗透。如此恶性循环,正是湿热老化后阶段出现非 Fick 扩散行为的根本原因。

虽然,塑化/溶胀以及因湿膨胀系数不匹配而产生的界面脱粘与开裂,其性质均属物理变化,而且研究表明,当将湿热老化试样重新干燥后,它们的 DMTA 温度谱也几乎能完全恢复到与老化前的相同。但值得指出的是,虽然微裂纹的增加对材料模量的影响不大,但预期对材料的强度可能有明显影响;因

此决不能因为湿热老化机理的物理性而忽视它们对材料的劣化作用。这一点,在系统研究材料的力学性能随湿热老化时间的变化中已得到了证实,有关内容将在另文中发表。

5 结论

T300/5405 和 T300/NY9200 两种复合材料在 80 水浸的加速湿热老化中,主要的老化机理是吸湿对基体的塑化/溶胀作用以及纤维/基体湿膨胀不匹配所产生的界面应力造成的微观开裂,但无明显的化学变化。80 水浸比存放老化条件更苛刻,且二者老化机理本质基本一致;因此 80 水浸这一加速湿热老化条件适用于快速估算这两种复合材料的寿命。

参考文献

- 1 过梅丽,肇研,许凤和,陈新文,李晓骏. 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 增刊,:62~65
- 2 Wolf E G. Polymer matrix composites: moisture effects and dimensional stability, international encyclopedia of composites. In: Lee Stuart M ed. VCH Publishers, Inc. New York, 1990: 279~323
- 3 Adams R D, Singh M M. The dynamic properties of fiber reinforced polymers exposed to hot, wet conditions. Composites Science and Technology, 1996; 56: 977~997
- 4 Zhou J, Lucas J P. The effects of a water environment on anomalous absorption behavior in graphite/epoxy composites. Composites Science and Technology, 1995; 53: 57~64
- 5 Papham W P, Brown R A, Salin I M, Seferis J C. Absorption of water in polyimide resins and composites. Journal of Applied Polymer Science, 1995; 57: 133~137
- 6 蓝立文主编. 高分子物理. 西北工业大学出版社, 1993: 77, 78
- 7 Struik L C E. Physical aging in amorphous polymers and other materials, Elsevier, Amsterdam, 1978: 1, 2
- 8 Morgan R L. In: Lee S M ed. Aging of polymer matrix fibrous composites, international encyclopedia of composites, VCH Publishers, Inc. New York, 1990: 15~26

(编辑 任涛)