

# 碳纤维韧化涂层处理对复合材料性能的影响

刘建超<sup>1,2</sup> 徐璋<sup>2</sup> 张炜<sup>2</sup>

(1 西安交通大学工程力学系,西安 710049)

(2 西安航天复合材料研究所,西安 710025)

**文 摘** 选择高韧性环氧树脂作为碳纤维表面涂层处理剂,研究了碳纤维表面聚合物涂层韧化处理对其复合材料性能的影响,探讨了界面韧化的作用机理。结果表明:高韧性环氧涂层能提高单向复合材料的层剪、拉伸及冲击等性能,且处理工艺简单;涂层处理后 150 mm 复合材料压力容器强度转化率由 81% 提高到 86.4%。

**关键词** 碳纤维,涂层,界面,压力容器

## Effect of Interface Toughness on Properties of Carbon Fiber Reinforced Composites

Liu Jianchao<sup>1,2</sup> Xu Zhang<sup>2</sup> Zhang Wei<sup>2</sup>

(1 Department of Engineering Mechanics, Xi'an Jiaotong University, Xi'an 710049)

(2 Xi'an Aerospace Composites Research Institute, Xi'an 710025)

**Abstract** Epoxy resin with high toughness is chosen as a coating agent for carbon fiber. The effects of coating on composite properties and the mechanism of interface toughness are investigated. The results show that the epoxy coating with high toughness can improve the interlaminar shear, tensile and impact properties of composites. The translation rate of fiber strength of 150 mm pressure vessel by coating treatment can be improved by 81% to 86.4%.

**Key words** Carbon fiber, Coating, Interface, Pressure vessel

### 1 前言

碳纤维增强复合材料以其高比强度、高比模量、低线膨胀系数以及耐烧蚀、耐化学腐蚀等优异性能而广泛应用于航空、航天及民用器材方面,成为目前最先进的复合材料之一。由于碳纤维刚性大,作为航天结构材料的碳纤维增强热固性树脂基复合材料,其韧性较差,材料易发生脆性断裂。为了提高材料的韧性及耐疲劳、抗冲击性能,起初人们总是设法改进基体的韧性,例如在基体中添加橡胶材料,但这就使材料的模量和耐热性下降,而且对复合材料的性

能改善并不明显<sup>[1~2]</sup>。对于结构复合材料,界面的性能直接影响着复合材料的力学性能,尤其是层剪、断裂、抗冲击、抗湿热老化等。本文从界面角度入手,设计合适的界面层,通过改善界面力学性能,增加界面韧性,消除界面残余应力,缓解界面区域的应力集中,以期提高材料的综合力学性能<sup>[3~4]</sup>。聚合物涂层法是最基本的表面处理方法之一,它既包括了界面的物理、化学设计,又包括了界面的力学设计<sup>[3~5]</sup>。和其他方法相比,该方法具有设备简单、工艺过程易于控制等特点,能够应用于连续化的工业

收稿日期:2004-05-31;修回日期:2004-12-13

作者简介:刘建超,1969年出生,博士研究生,主要从事复合材料及工艺方面的研究工作

生产。

## 2 实验

### 2.1 原材料

碳纤维 HTA - P30(日本东邦公司),HR15环氧树脂基体(自行研制),材料的主要性能见表 1。涂层材料:高伸长率环氧体系,主要组分为环氧树脂 662、E - 51及混合芳香胺固化剂。

表 1 原材料的主要性能

Tab 1 Main properties of materials

原材料	/MPa	E/GPa	/%	/g·cm <sup>-3</sup>
HTA - P30	3 900	235	1.5	1.76
HR15	95.1	3.60	5.2	1.25

### 2.2 试样制备及性能测试

#### 2.2.1 浇铸体的制备及性能测试

在一定温度下将树脂基体混合均匀,进行脱泡处理后倒入模具中,按确定的制度进行固化;浇铸体的拉伸性能按照 GB 2568—81进行测试。

#### 2.2.2 涂层处理剂的配制

按不同的配比要求称量混合环氧树脂(662, E - 51)和固化剂,在一定温度下进行预反应后迅速溶于丙酮中(树脂的质量分数为 5%)。

#### 2.2.3 碳纤维涂层处理、试样制作和性能测试

碳纤维的涂层处理及强力环的成型工艺如图 1 所示。

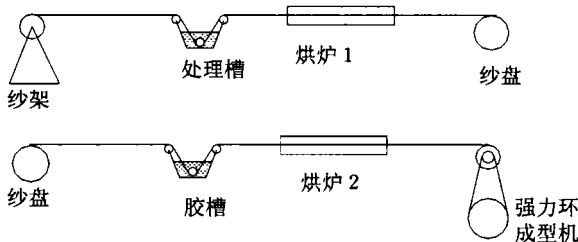


图 1 涂层处理及强力环成型过程示意图

Fig 1 Sketch map of coating process

第一步,碳纤维通过涂层处理槽后进入烘干炉去除溶剂,然后收盘;第二步,处理后的碳纤维经过胶槽进行浸胶、烘干、缠绕强力环。强力环的含胶量

控制在(32 ±3)% (质量分数)。缠绕好的强力环在室温放置 3~5 d后进行固化,脱模后对试样进行加工。强力环的拉伸强度、模量测试按 GB 1458—88进行,层间剪切强度测试按 GB 1461—88进行。

碳纤维复合材料冲击试样的制作采用预浸胶带手工铺层、模压的方法进行制作,试样的加工及性能测试按照 GB 1451—83进行。

### 2.3 150 mm 小容器的制作

150 mm 小容器采用干法缠绕成型。纤维的表面处理和预浸胶带的制作同时进行,浸好的胶带在立式缠绕机上进行缠绕,容器固化脱模后进行水压爆破,测定容器的爆破压强。

## 3 结果与讨论

### 3.1 涂层材料对碳纤维复合材料性能的影响

选择高韧性环氧树脂作为纤维表面处理剂,它和纤维及树脂基体均具有良好的相容性。由于界面是一个微观的过渡层,对其性能还没有统一的表征方法<sup>[5-7]</sup>,本文采用涂层材料浇铸体力学性能来间接表征界面的性能。在环氧树脂基体中,固化剂的用量是影响环氧树脂力学性能的主要因素,通过调整处理剂中固化剂的用量来改变涂层材料的力学性能。表 2 是不同用量处理剂的涂层材料浇铸体力学性能及涂层处理后碳纤维强力环的力学性能。

表 2 涂层材料的浇铸体力学性能及强力环层剪强度

Tab 2 Mechanical properties of cast resin system and NOL rings

涂层材料	固化剂用量 /%	浇铸体力学性能			强力环剪切强度 /MPa
		/MPa	E/GPa	/%	
E51 - 3	33	57	3.4	15	90.3
E51 - 2	24	40	3.0	22	60.4
E51 - 1	17	14	<1.0	>50	58.2
E51 - 0	0	-	-	-	85.9

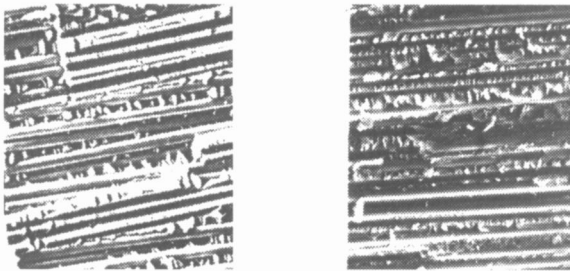
从表 2 可以看出,涂层材料中固化剂用量较低时(E51 - 2、E51 - 1),强力环的剪切强度明显低于 E51 - 3 及不加固化剂时的。这可以从涂层材料的力学性能及固化剂的扩散机理等方面来解释。

当环氧涂层材料中不加固化剂时,处理过的碳纤维和树脂基体复合后,基体中的固化剂会向涂层中扩散,从而保证了界面层的强度及韧性等力学性

能,表现为较高的剪切强度。

当在涂层处理液中加入固化剂后,涂层经过烘干炉去掉溶剂的过程中,处理剂中的环氧树脂会和固化剂发生交联反应,初步形成网络结构,之后在和树脂基体复合和固化过程中,由于涂层中交联网络的存在,基体中的固化剂将很难向界面中扩散<sup>[3]</sup>,使基体和界面成为相对独立的两相。故可用涂层材料的力学性能来间接表征界面相的力学性能。从表2浇铸体的力学性能可以看出,涂层材料中固化剂的加入量应保证涂层材料具有较好的综合力学性能。在本试验条件下,固化剂的加入量以33%为宜。图2是不同涂层处理的强力环剪切破坏断面口形貌,可以看出,当涂层的强度较低时(E51-1),纤维表面附着的树脂基体较少,表现为界面破坏形式。

对比表1及表2中树脂基体HR15及涂层E51-3浇铸体的力学性能,可以看出:E51-3涂层在兼顾强度的同时,具有较高的韧性。经E51-3涂层处理后,复合材料剪切破坏主要表现为树脂基体的本体破坏。从上面的实验数据及分析可以看出,聚合物涂层不但要有良好的韧性,同时要有较高的强度。



(a) E-51涂层处理 (b) E-53涂层处理  
图2 强力环剪切破坏断面口形貌 318×

Fig 2 SEM photographs of NOL rings fractured by shear

### 3.2 涂层韧化处理对复合材料力学性能的影响

碳纤维通过E51-3涂层材料处理后,分别制作复合材料强力环及冲击试样。强力环的拉伸强度和剪切强度见表3;树脂基体、涂层材料的浇铸体及涂层处理后的复合材料冲击性能见表4。

从表3可以看出,E51-3涂层处理后强力环的剪切强度由原来的81.9 MPa提高到了90.3 MPa,提高了10%,强力环的拉伸强度由原来的1600

MPa提高到1870 MPa,提高了17%。由表4可以看出,碳纤维表面经涂层处理后,复合材料冲击强度由22.3 J/cm<sup>2</sup>提高到25.8 J/cm<sup>2</sup>。

表3 涂层处理后的强力环力学性能

Tab 3 Mechanical properties of NOL rings after coating

试样	MPa		MPa	
	E51-3	空白样	E51-3	空白样
1	93.1	79.7	1870	1570
2	89.8	78.2	1750	1570
3	94.4	82.9	1990	1660
4	89.6	84.1	1880	-
5	84.4	84.1	1870	-
平均值	90.3	81.9	1870	1600

表4 浇铸体及复合材料的冲击强度

Tab 4 Impact strength of cast resin system and composites

材 料	冲击强度 /J·cm <sup>-2</sup>
HR15浇铸体	1.93
E51-3浇铸体	5.50
E51-3处理后的单向复合材料	25.8
未处理的单向复合材料	22.3

碳纤维复合材料具有较高的强度及模量,但材料的韧性较差,特别是由于碳纤维和树脂基体的模量差异较大,在界面区域会出现严重的应力集中,导致界面破坏。本实验采用的E51-3韧性涂层材料的冲击韧性及伸长率是HR15基体的近3倍,界面的韧性明显大于基体材料。通过E51-3涂层处理后复合材料形成了一层韧化界面层,它能够均衡载荷,缓解应力集中,从而降低复合材料的固化应力及裂纹尖端的应力集中,体现为剪切强度及拉伸强度的提高。当复合材料承受冲击载荷时,由于界面韧化的作用,界面应力集中减小,裂纹尖端被钝化,从而吸收更多的能量,体现为冲击强度的提高。

### 3.3 韧化处理对纤维缠绕压力容器性能的影响<sup>[8-9]</sup>

复合材料压力容器最主要的两项性能指标是纤维强度转化率(K)和容器特性系数(PV/W<sub>c</sub>)。碳纤维经韧性涂层E51-3处理后,进行了150 mm复合材料容器的成型及性能测试,性能见表5。

从表 5 可以看出:涂层处理后环向纤维强度达到 3 368 MPa,纤维强度转化率为 86.4%,相对于未处理的容器纤维强度转化率有所提高。涂层处理应用于压力容器上的主要机理有两点:一是改善剪切载荷的传递,提高了压力容器上的纤维强度转化率;二是改变了材料的破坏模式,由于韧性涂层的作用,使容器封头部位的应力集中减小,表现为容器筒身段破坏的模式。

表 5 150 mm 复合材料容器性能

Fig 5 Performances of 150 mm composite pressure vessels

试样	爆破压力 /MPa	纤维发挥强度 /MPa	K/%	$\frac{PV}{W_c}$ /km	破坏形式
1	21.5	3 317	85.1	33.8	筒身
2	21.0	3 240	83.7	33.0	筒身
3	23.0	3 548	91.0	35.1	筒身
平均值	21.8	3 368	86.4	33.9	筒身
未处理(3发)	20.5	3 159	81	33.9	封头

#### 4 结论

(1) 经过 E51-3 环氧涂层处理后,复合材料的拉伸强度提高了 17%,层间剪切强度提高了 10%,冲击强度提高了 13%。

(2) 通过界面韧化处理,150 mm 小容器碳纤

维的强度转化率由 81%提高到 86.4%。

#### 参考文献

- 1 孙慕瑾.界面层的性能对复合材料韧性及抗湿热性能的影响.见:中国复合材料学会树脂基复合材料专业委员会第二届全国界面工程研讨会论文集,天津,1991:180~183
- 2 洗杏娟.复合材料界面的力学行为.见:周履等.复合材料及其结构的力学进展,华南理工大学出版社,1991:261~289
- 3 刘凤荣,苏波.复合材料界面层设计.见:中国复合材料学会树脂基复合材料专业委员会第二届全国界面工程研讨会论文集,天津,1991:152~157
- 4 伍章健.复合材料界面和界面力学.应用基础与工程科学学报,1995;3(3):302~312
- 5 Sanadi A R, Piggott M R. Interfacial effects in carbon-epoxy, Part I J. Mater Sci, 1985; 20: 421~430
- 6 张志谦,黄玉东,李寅等.树脂基复合材料界面及界面表征.材料科学与工艺,1995;3(1):1~5
- 7 黄玉东,魏月贞.复合材料界面研究现状(中).纤维复合材料,1994;1(1):1~7
- 8 Mumford N A et al Matrix/fiber interface effects on kevlar pressure vessel performance AIAA-82-1069
- 9 张淑慧,张炜,曾金芳.提高芳纶纤维强度转化率的研究.宇航材料工艺,2003;33(6):35~38

(编辑 吴坚)

## 电路模拟新型吸波材料

本成果采用黏胶基活性碳毡制备一系列单层电路模拟吸波材料。黏胶碳纤维的横截面不规则,异型截面的碳纤维对电磁波有良好的衰减吸收性能;经活化的碳纤维表面多微孔,碳纤维表面粗糙度增加,对电磁波形成漫反射;材料价廉易得。

在环氧树脂中加入固化剂(低分子量聚酰胺),搅拌均匀、脱泡,浇注到半溢式模具中,模具中预置碳毡电路屏,平铺于模具中。在材料表面及模具底部各加一层 S 玻璃纤维布。将浇注好的模具上模、封好,然后在 60、100 MPa 固化 2 h,制得 180 mm × 180 mm × 4 mm 板状样品。

采用反射率弓形测试法进行反射衰减测试表明:黏胶基活性碳毡对电磁波具有很好的衰减作用,制成的单层电路模拟吸波材料可在 8~18 GHz 达到 -10 dB 以下的反射衰减。

(天津大学材料学院,天津 300072)

·李连清·