

# 硼纤维/环氧复合材料界面剪切强度的测试与研究

文思维 肖加余 曾竟成 杨孚标 张昌天

(国防科技大学航天与材料工程学院,长沙 410073)

**文 摘** 设计了一种单纤维拔出试样制备方法,分析了单根硼纤维拔出特性;同时采用该方法分别测试了四种硼纤维/环氧复合材料界面剪切强度。固化剂采用异佛尔酮二胺(IPDA)的硼纤维/环氧复合材料界面剪切强度比采用二乙烯三胺(DETA)的提高了44.7%;采用液体丁腈橡胶(LNBR)改性环氧树脂的硼纤维/环氧复合材料界面剪切强度提高了97.7%~135%。

**关键词** 硼纤维,环氧树脂,界面剪切强度,单纤维拔出试验

## Interfacial Shear Strength of Boron Fiber/Epoxy Composites

Wen Siwei Xiao Jiayu Zeng Jingcheng Yang Fubiao Zhang Changtian

(College of Aerospace and Materials Engineering, National University of Defense Technology, Changsha 410073)

**Abstract** A method of preparing single fiber pull-out specimens is designed and the character of single boron fiber pull-out is analyzed. Additionally, the interfacial shear strength (IFSS) of boron fiber/epoxy ( $B_f$ /epoxy) composites is measured with this method. The IFSS of  $B_f$ /epoxy composites with isophorone-diamine (IPDA) is 44.67% higher than that of  $B_f$ /epoxy composites with diethylenetriamine (DETA); the IFSS of  $B_f$ /epoxy composites modified with liquid nitrile-butadiene rubber (LNBR) are increased by 97.74%~134.97%.

**Key words** Boron fiber, Epoxy, Interfacial shear strength, Single fiber pull-out test

### 1 前言

在复合材料界面性能中,最重要的是界面剪切强度,它已成为复合材料的一个力学性能参数和强度指标。目前,界面剪切强度的常用研究方法有单纤维拔出、临界纤维长度、纤维顶出试验和微脱粘试验等方法,其中单纤维拔出试验应用较多,但对直径较小的纤维试样制备较困难<sup>[1~4]</sup>。

硼纤维具有强度高(3.2 GPa)、模量高(400 GPa)和线胀系数较高( $4.5 \times 10^{-6}/K$ )等特点<sup>[5]</sup>。硼纤维/环氧复合材料在国外已应用于损伤铝合金结构的修复材料<sup>[6]</sup>,国内对其研究较少。

本文根据硼纤维的特点,设计了一种简单快捷的单根硼纤维拔出试样制备方法,分析了该制备方法的合理性以及单根硼纤维拔出特性。采用该方法制备了单根硼纤维拔出试样并测试分析了硼纤维/环氧复合材料的界面剪切强度。

### 2 试验

#### 2.1 材料

硼纤维:俄罗斯,纤维直径为142  $\mu\text{m}$ 。E-51环氧树脂:中国石化巴陵石油化工有限公司。二乙烯三胺(DETA):湖南汇虹试剂有限公司。异佛尔酮二胺(IPDA):美国Acros Organics公司。丙酮:长沙市分路口塑料花化工厂。液体丁腈橡胶(LNBR):日本ZEON公司。

#### 2.2 单纤维拔出试样制备

为保证单纤维拔出试验时纤维完全拔出,纤维的包埋长度是试样制备中的关键,过长的包埋长度常导致纤维在受拉过程中本身断裂而不是纤维从基体中拔出,所以包埋深度一定要小于临界纤维拔出长度<sup>[1]</sup>:

$$l_{\text{临界}} = \frac{r}{2} \quad (1)$$

式中, $\sigma$ 为纤维拉伸强度, $r$ 为纤维半径, $\tau$ 为界面剪切强度。根据式(1)和试验所用硼纤维及树脂性能

收稿日期:2006-07-17;修回日期:2006-08-03

基金项目:武器装备预研基金资助项目(51489040105KG0101)

作者简介:文思维,1974年出生,博士研究生,主要从事聚合物基复合材料的研究工作

得到  $l_{\text{临界}} = 2.27 \text{ mm}$ ,为使硼纤维被完全拔出,确定本试验的纤维包埋长度为  $1 \text{ mm}$  左右。由于在制备试样时存在误差,实际纤维包埋长度可能大于  $1 \text{ mm}$ ,但如果在拔出试验中硼纤维被完全拔出而不断裂则认为试样合格。

在试样制备中,先将硼纤维裁剪成一定长度的纤维段,用丙酮清洗硼纤维表面;然后将配制好的环氧树脂体系涂在中间开孔的坐标纸上,放置硼纤维,硼纤维一端浸入环氧树脂中的长度约为  $1 \text{ mm}$ ,另一端足够长使纤维在拉伸时不致被拔出,按固化制度固化 (E-51 + IPDA: 70 /1 h + 100 /2 h; E-51 + IPDA + 10% LNBR: 80 /1 h + 120 /2 h; E-51 + DETA 和 E-51 + DETA + 10% LNBR: 70 /1 h + 100 /2 h)。试验中包埋的硼纤维被完全拔出,因此本试样制备方法确定的纤维包埋长度合理。

将制备好的试样夹持在万能试验机上,进行拔出试验,加载速度为  $0.1 \text{ mm/min}$ ,在光学显微镜下观察并测量纤维拔出长度。硼纤维/环氧复合材料界面剪切强度采用下式计算<sup>[1]</sup>:

$$\tau_{\text{pullout}} = \frac{P}{2rl} \quad (2)$$

式中, $P$ 为纤维拔出最大载荷, $r$ 为纤维半径, $l$ 为纤维拔出长度。

### 3 结果及讨论

#### 3.1 单根硼纤维拔出特性

图 1 为单根硼纤维拔出载荷—位移关系曲线。从图中可以发现,单根硼纤维拔出试验中,当载荷达到最大值后急剧下降,没有出现明显的平缓下降段。

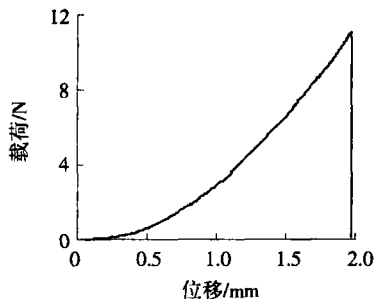


图 1 单根硼纤维拔出载荷—位移关系曲线

Fig 1 Load-Displacement curve of single boron fiber pull-out test

这主要是由于硼纤维的表面为一些边界分开的、不规则的小结节,小结节直径为  $3 \sim 7 \mu\text{m}$ 、高  $1 \sim 3 \mu\text{m}$ ,并形成深度为  $0.25 \sim 0.75 \mu\text{m}$ 的节间沟,这些小结节构成“玉米棒”结构的粗糙纤维外观形貌如图 2 所示。硼纤维/环氧复合材料中,硼纤维的线胀系数与环氧树脂的相差较大,固化后环氧树脂向硼纤维施加径向压力,填充硼纤维粗糙表面,形成与硼纤维的机械结合。当硼纤维/环氧的界面完全脱粘时,这种

机械结合被破坏,纤维开始被拔出,此时纤维与树脂基体间的摩擦力与最大拔出载荷相比很小,因此在单根硼纤维拔出载荷—位移关系曲线中没有出现明显的载荷平缓下降段。这种现象也可以从硼纤维拔出过程看出,如图 3 所示。图 3(a)是硼纤维拔出载荷达到最大值前的照片,此时硼纤维没有滑移现象。当拔出载荷达到最大值,界面在瞬间完全脱粘,拔出载荷急剧下降,继续拔出,载荷值几乎为零,纤维缓慢地被拔出[如图 3(b)所示],直到纤维被完全拔出,如图 3(c)所示。

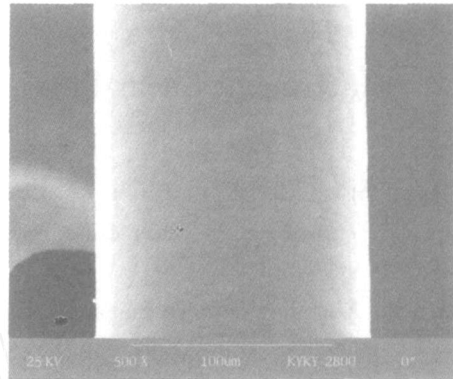
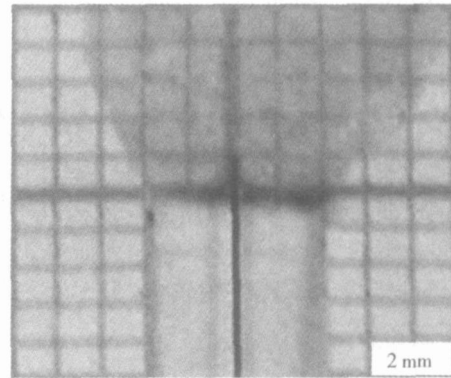
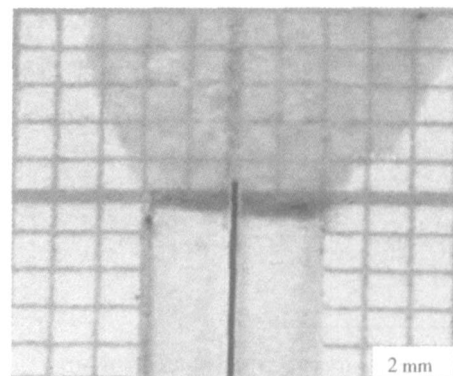


图 2 硼纤维表面 SEM 形貌

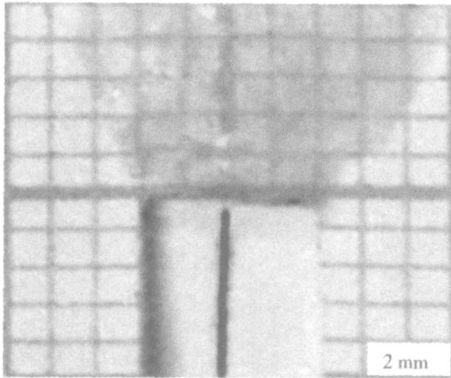
Fig 2 SEM morphology of boron fiber surface



(a) 硼纤维未被拔出



(b) 硼纤维部分拔出



(c) 硼纤维被完全拔出

图 3 单根硼纤维拔出过程细节

Fig 3 Pull-out process of single boron fiber

为采用有限元法分析单根硼纤维拔出试验界面脱粘前界面的剪切应力分布情况,假设界面粘接完好无缺陷,树脂基体材料为各向同性材料,硼纤维为横观各向同性材料。硼纤维和树脂基体均采用 Brick 8node 等参元,考虑到对称性,取试样的四分之一进行分析。单根硼纤维拔出试验界面脱粘前界面剪应力分布情况如图 4 所示,发现在纤维包埋起始部位和纤维包埋端部存在剪应力极值。

结合有限元分析结果和文献 [1],硼纤维与环氧树脂间界面破坏过程为:纤维在承受拉伸载荷被拔出过程中,纤维与树脂基体的界面不是在载荷值达到最大值时突然脱粘,而是当载荷达到一定值时,由于纤维包埋起始部位和纤维包埋端部存在剪应力极值,因此在这两个部位的界面将首先产生裂纹。随载荷增大,界面裂纹将向纤维包埋中间部位扩展,载荷由未脱粘的纤维包埋中间部分和脱粘部分的摩擦力承担,直到界面因完全脱粘而破坏,纤维被拔出。

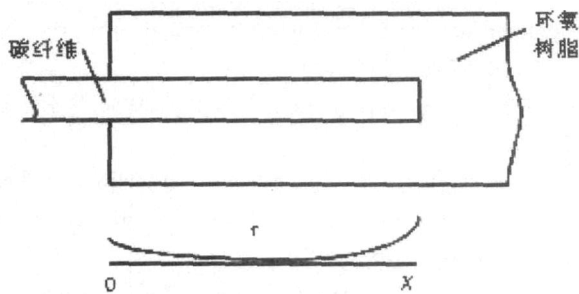


图 4 单纤维拔出试验界面脱粘前剪应力分布

Fig 4 Interfacial shear stress distribution before debond in single boron fiber pull-out test

从界面裂纹产生过程可以发现,由公式 (2) 得出的值是界面剪切应力的平均值,而不是其最大值。由文献 [7] 可知界面剪切应力的最大值是平均界面剪切应力的 4~5 倍。但是由于在实验中,纤维与基体间未脱粘界面实际面积很难精确测量,因此本文采用

公式 (2) 计算硼纤维/环氧树脂材料界面剪切应力,以此分析硼纤维/环氧树脂材料的界面性能。

### 3.2 硼纤维/环氧树脂材料的界面剪切强度

硼纤维/环氧树脂材料界面剪切强度值见表 1。表 1 中界面剪切强度数据均为 15 个试样测试数据的平均值,测试值的标准方差为 1.26~2.19 MPa,离散系数为 6.00%~12.1%。王零森从实验数据推导出了界面剪切强度与纤维半径  $r$  的关系为<sup>[8]</sup>:

$$\tau = A r^{-k} \quad (3)$$

式中,  $A$  为与纤维和基体性质有关的常数,  $k$  为经验值。式 (3) 表明界面剪切强度随纤维半径增大呈指数降低,本文所用的硼纤维半径较大,测得的界面剪切强度在 10.4~29.8 MPa 之间,与王零森采用式 (3) 计算的范围一致<sup>[8]</sup>。

表 1 硼纤维/环氧树脂材料的界面剪切强度

Tab 1 Interfacial shear strength of B<sub>f</sub>/epoxy composites

材料体系	界面剪切强度 /MPa	标准方差 /MPa	离散系数 %
B <sub>f</sub> / (E - 51 + DETA)	10.4	1.26	12.1
B <sub>f</sub> / (E - 51 + DETA + 10% LNBR)	24.5	2.19	8.95
B <sub>f</sub> / (E - 51 + IPDA)	15.1	1.53	10.2
B <sub>f</sub> / (E - 51 + IPDA + 10% LNBR)	29.8	1.79	6.00

从表 1 中发现,固化剂采用 IPDA 的硼纤维/环氧树脂材料界面剪切强度比采用 DETA 的提高了 44.7%;采用 LNBR 改性环氧树脂的硼纤维/环氧树脂材料界面剪切强度比未改性的提高了 97.7%~135%。采用 IPDA 固化环氧树脂,使环氧树脂的粘接性能提高,从而提高了硼纤维/环氧树脂材料的界面剪切强度。对于采用 LNBR 改性的 E - 51 环氧树脂体系,橡胶相在环氧树脂中呈“海岛”状结构,当硼纤维/环氧树脂材料界面中的裂纹扩展到这种结构时,橡胶粒子发生塑性变形使裂纹产生分岔或弯曲,吸收破坏能,延缓开裂;另外 LNBR 中的 -CN 基也使环氧树脂的粘接性能提高。

不同环氧树脂体系的单根硼纤维拔出 SEM 形貌如图 5 所示。当基体材料为 E - 51 + DETA 时 [图 5 (a)],硼纤维拔出后表面光滑,没有树脂碎片,而且树脂基体与纤维间存在明显的裂纹,界面层表现出脆性破坏特性,树脂基体与硼纤维的粘接较弱。基体材料为 E - 51 + IPDA 时 [图 5 (c)],拔出的硼纤维表面有少量的树脂碎片,硼纤维与树脂基体粘结较好,且韧性基体耗散了更多的破坏能。基体材料为 E - 51 + DETA + 10% LNBR [图 5 (b)] 和 E - 51 + IPDA + 10% LNBR [图 5 (d)] 时,硼纤维拔出后纤维表面都残留树脂碎片,树脂基体与纤维间没有明显的裂纹;后者与前者相比残留的树脂碎片形状较小数量较多。

由此可见,环氧树脂采用 IPDA 固化后与硼纤维粘结较强,界面结合较好;环氧树脂采用 LNBR 改性后与

硼纤维的粘结性能得到提高。

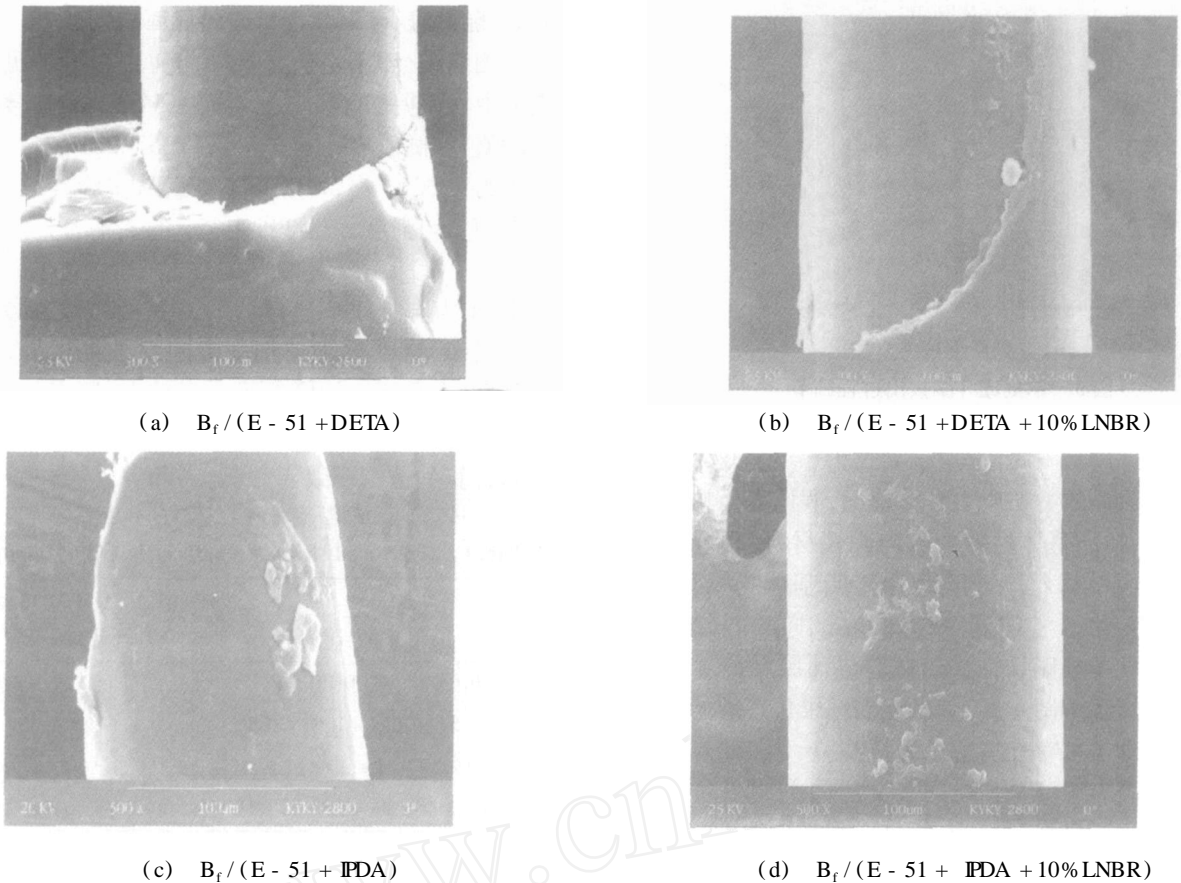


图 5 单根硼纤维拔出后的 SEM 形貌

Fig 5 SEM morphology of single boron fiber after pull out

#### 4 结论

(1)单纤维拔出试验界面脱粘前,纤维包埋起始端部界面存在应力集中现象,界面裂纹首先在此处产生并扩展。

(2)LNBR 改性环氧树脂固化剂采用 IPDA 的硼纤维/环氧复合材料界面剪切强度为 29.8 MPa。

(3)固化剂采用 IPDA 的硼纤维/环氧复合材料界面剪切强度比采用 DETA 的提高了 44.7%;采用 LNBR 改性环氧树脂的硼纤维/环氧复合材料界面剪切强度比未改性的提高了 97.7%~135%。

#### 参考文献

- 1 Piggott M R. Why interface testing by single-fibre methods can be misleading *Composites Science and Technology*, 1997; 57: 965~974
- 2 Koichi G. The role of interfacial debonding in increasing the strength and reliability of unidirectional fibrous composites *Composites Science and Technology*, 1999; 59: 1 871~1 879
- 3 Zeng Q D, Ling L, Wang Z L. Statistical strength of uni-

directional composites and the effect of the interfacial shear strength *Composites Science and Technology*, 1996; 56: 1 191~1 200

4 Piggott M R. Why the fibre/polymer interface can appear to be stronger than the polymer matrix *Composites Science and Technology*, 1997; 57: 853~857

5 陈祥宝主编. 聚合物基复合材料手册. 北京, 化学工业出版社, 2004

6 Jones R, Molent L. Application of constitutive modelling and advanced repair technology to F111C aircraft *Composite Structures*, 2004; 66: 145~157

7 Pisanova E, Zhandarov S, Ahmad I. Three techniques of interfacial bond strength estimation from direct observation of crack initiation and propagation in polymer-fibre systems *Composites*, 2001; 32: 435~443

8 王零森, 罗雄, 陈熙等. 复合材料的界面强度及测定方法. *材料研究学报*, 1994; 8(4): 372~377

(编辑 李洪泉)