

碳纤维/环氧树脂层压板的孔隙问题

张阿樱^{1,2} 张东兴¹ 李地红¹ 肖海英¹ 贾 近¹

(1 哈尔滨工业大学, 哈尔滨 150001)

(2 哈尔滨学院, 哈尔滨 150086)

文 摘 总结了国内外关于碳纤维/环氧树脂层压板孔隙的形成机理、检测方法、影响因素及孔隙对复合材料力学性能的影响。结果表明,孔隙对复合材料层合板的强度和疲劳寿命有不利影响,并且孔隙对水的渗透和环境因素非常敏感,孔隙的存在促进了水分的吸收,且吸湿可导致材料强度下降。提出湿热环境下孔隙对复合材料性能影响是未来研究方向之一。

关键词 碳纤维, 复合材料, 孔隙, 力学性能

Void of Carbon Fiber Reinforced Epoxy Laminates

Zhang Aying^{1,2} Zhang Dongxing¹ Li Dihong¹ Xiao Haiying¹ Jia Jin¹

(1 Harbin Institute of Technology, Harbin 150001)

(2 Harbin University, Harbin 150086)

Abstract The voids formation mechanism, test method, influential factors and the influence of porosity on mechanical properties of the carbon fiber reinforced epoxy laminates are summarized. In general, voids decrease the static strength and cause a greater susceptibility to water penetration and environmental conditions. The experimental results prove that voids facilitate moisture absorption which may reduce mechanical properties. Some recommendations concerning the influence of porosity on composites in the hydrothermal environment are also proposed.

Key words Carbon fiber, Composites, Void, Mechanical properties

0 引言

孔隙是复合材料最常见缺陷之一,降低了材料的力学性能,研究表明孔隙率对复合材料的冲击韧性和疲劳寿命也有不利影响。孔隙可以促进复合材料吸湿,孔隙处产生的应力集中促进了微裂纹的发展,降低了界面载荷的传递^[1]。聚合物基复合材料吸湿导致基体性能改变并使界面脱胶或者产生微裂纹从而降低基体与纤维的界面性能^[2]。吸湿引起界面性能的退化,进而导致复合材料机械性能降低^[3]。因此,孔隙缺陷的存在影响了复合材料的可靠性,制约了其广泛应用。国内外很多研究机构对孔隙的检测、成因、控制及孔隙对复合材料力学性能的影响进行了大量研究。本文总结了国内外关于碳纤维/环氧树脂层压板孔隙的形成机理、检测方法、影响因素及孔隙对复合材料力学性能的影响。

1 孔隙的形成机理

1.1 孔隙的类型

孔隙一般分为延单纤孔隙(包括纤维束内孔隙)和层板间孔隙。孔隙率小于1.5%时,孔隙多为球形;孔隙率大于1.5%时,一般为多柱形,孔隙与一般纤维轴向平行。

1.2 孔隙率的检测方法

复合材料孔隙率的无损评定方法有超声声速法、超声衰减法、微波法等^[3-4],其中,超声扫描技术是目前用于碳纤维复合材料通用的无损检测技术。超声检测方法是尤为重要和有效的检测方法^[2]。可应用于引起超声衰减的缺陷,比如:孔隙、分层、层间裂缝、夹杂物、外界损伤、层压板的养护程度、富胶区或贫胶区,纤维摆放不齐及由于环境条件引起的退化^[5]。

1.3 孔隙的形貌

复合材料孔隙形态与孔隙率有密切关系^[6-7],文献^[8]发现孔隙率较小时(约1.5%)孔隙大多呈圆球形,且多集中在富树脂区域,也有少数存在于纤维层中,这些孔隙缺陷主要是由于复合材料固化过程中

所产生的挥发物造成的。孔隙率稍大时(约 2.7%)孔隙多为椭圆形,主要是由于纤维排列以及截留在复合材料内部的气体造成的。更大孔隙率时,较大尺寸的孔隙多发生在层间,主要是由于截留在复合材料内部的气体,由于层间的挤压作用,整体观察呈扁平形,而且此时层间的孔隙是孔隙缺陷的主要因素,并占主导地位。

在复合材料中,随孔隙率的增大,其孔隙平均直径也逐渐增大^[9]。试验结果表明^[10],在碳纤维复合材料中孔隙大多发生在层间,而且会沿层间发展,孔隙的面积和长度都会随孔隙率的增加而增加。孔隙率越大孔隙的宽长比越小,形状越细;而孔隙率越小孔隙的宽长比则越大,形状更加接近圆形,而且分布比较分散。

1.4 孔隙形貌的检测方法

超声检测只能表征孔隙率的分布,不能表征孔隙的大小、尺寸和形状等信息。所测得到的衰减系数是检测区域的平均值,辅助显微镜分析以便得到有关孔隙的形状、大小和分布等方面的信息^[6]。因而,一些研究^[8,11-12]利用超声衰减的原理,运用超声 C 扫描来定性分析,确定缺陷的位置并标示,通过切割试样并剖光后,再解剖试样在光学显微镜或透射电镜下观察断面来确定缺陷的尺寸,一般只能得到缺陷的长度和宽度两维的形貌特征,深度方向不能测。而应用激光扫描共焦显微镜在不需喷涂的情况下就能直接观察到深度方向的缺陷形貌,文献^[13]通过超声扫描检测缺陷的类型并通过激光扫描共焦显微镜分析缺陷的三维形貌。

1.5 孔隙形成原因

产生孔隙的原因有:树脂与纤维浸润性差,空气难以挤压出去;树脂中的低分子组分在加工过程中的挥发,此外,复合材料固化过程中树脂的化学反应中也存在挥发物;成型工艺不合理。孔隙率和分布与树脂的类型、黏度、组分、固化温度、压力及时间有关^[2]。

对于热压工艺而言,孔隙的主要来源是在制作预浸料层板过程中引入的夹杂空气和因受热析出挥发组分。盛磊^[14]介绍了复合材料中孔隙的形成和成长主要是由于固化过程中挥发性气体的滞留,当滞留气体的蒸气压力超过树脂流体的内压时(即 $p_{\text{气孔}} > p_{\text{树脂流体}}$)就会形成孔隙并长大,当树脂黏度骤增、出现凝胶时,孔隙就被封在了树脂中。挥发性气体的来源有:树脂中或浸渍纤维用的有机溶剂;预浸料存放过程中从环境大气中吸收的水份;固化过程中释放出的挥发性低分子物;由于固化模具配合间隙或真空袋泄漏等漏进去的空气等。

1.6 孔隙形成的相关研究

Springer 与 Kardos 分别从机械夹杂形成气泡和经典成核理论分析了复合材料热压成型时孔隙的形成过程,并为环氧树脂体系内扩散控制的气泡生长和溶解过程建立了模型^[15-18]。Springer 对机械夹杂作用形成气泡做了定量的描述^[15]。Kardos 认为树脂中溶解的吸湿水是形成孔隙的主要原因,当树脂压力低于树脂中气泡的内压时,溶解在树脂中的水通过扩散作用进入气泡使其生长,直到树脂发生凝胶,气泡才被固定下来形成孔隙^[16]。Kardos 等人^[17-18]对含有一定水分预浸料在成型过程中孔隙形成条件进行分析。两个模型的差别只在于气泡形成的方式,但是并未考虑工艺条件和纤维分布方式对孔隙形成的影响^[19]。

Olivier^[20]指出定义临界缺陷尺寸必须考虑孔隙的尺寸、形状、分布及复合材料性质。张佐光等人^[21]研究了热压成型碳纤维环氧树脂层板孔隙的形成机制和工艺控制方法。由试验可知降低树脂凝胶温度有利于孔隙缺陷的消除;且随成型压力的增大孔隙率降低,在成型压力临界应力点附近孔隙率没有发生突变,但是当成型压力较小时,孔隙率明显增加;铺层方式对孔隙的形成影响较小。

2 孔隙的影响因素

2.1 层压板生产方式的影响

在热压罐成型过程中,提高固化压力可以有效降低复合材料层合板内的孔隙率,但是并不能完全消除孔隙。刘玲等人^[12]通过控制固化压力来生产不同孔隙水平的层压板,认为孔隙率对性能的影响只受孔隙含量、分布、尺寸和形状等的影响,而与产生方式没有直接联系。

2.2 树脂体系的影响

盛磊^[14]指出热固性树脂体系的化学组成极大的影响挥发份的量、树脂流动性和反应动力学性能等。许多缩合型体系,如酚醛树脂和聚酰亚胺树脂等复合材料制件中,孔隙和疏松很难消除;所以一般应尽量选用加成型的固化体系,如环氧、双马来酰亚胺树脂体系等。

2.3 制作工艺的影响

复合材料内部的孔隙形态与孔隙率、复合材料制作工艺有密切关系^[7,9,22]。对于不同工艺制造的碳纤维复合材料,超声衰减系数与频率、超声衰减斜率与孔隙率都近似成正比关系;当然,对于不同工艺制作的材料,超声衰减系数和其衰减斜率的大小是不同的^[23]。

热压罐工艺下各种层板的平均孔隙率也基本在 1.5% 以下,但孔隙容易靠近层板表面富集,说明在吸

胶工艺下真空压力对孔隙的分布有重要影响。热压罐工艺的纤维分布均匀性和纤维密实程度均高于热压机工艺,平均纤维体积分数最大差值达5%,说明加压方式和加压均匀性对成型过程有重要影响^[24]。

2.4 树脂流动的影响

树脂的流动是排除层板中多余树脂以及被卷裹的气体,获得预期的纤维体积分数和层板厚度的主要机理。因此,在树脂凝胶之前,保持树脂的流动性,设计合理的温度和压力制度是非常必要的^[25]。

3 孔隙率对复合材料力学性能的影响

3.1 对静力学性能的影响

试验证明:当孔隙率低于某个临界值时,孔隙率对碳纤维复合材料的层间剪切强度、弯曲强度和拉伸强度无明显影响^[5-6]。有些研究指出,引起材料力学性能下降的临界孔隙率是1%~4%^[26]。

Judd 和 Wright^[2]指出孔隙率在0~4%时,每增加1%,层间剪切强度大约降低7%。Michelle^[6]通过对碳纤维环氧树脂和碳纤维双马来亚胺树脂层压板的研究指出,当孔隙率超过0.9%时,层间剪切强度开始下降。孔隙主要分布在纤维束之间和层间界面处。并且孔隙率越高,孔隙的尺寸越大,并显著降低了层合板中层间界面的面积。当材料受力时,易沿层间破坏,这也是层间剪切强度对孔隙相对敏感的原因。另外孔隙处是应力集中区,承载能力弱,当受力时,孔隙扩大形成长裂纹,从而遭到破坏。

Michael^[27]指出随着孔隙率的增加,强度和模量均下降。孔隙率对层间剪切强度、弯曲强度、弯曲模量的影响非常大;拉伸强度随着孔隙率的增加下降的相对慢一些;拉伸模量受孔隙率影响较小。

Olivier^[20]指出即使两种具有相同孔隙率的层压板(在同一养护周期运用不同的预浸方法和制造方式),它们也表现出完全不同的力学行为。力学性能随孔隙率的增加而下降的具体数值不同,表现为孔隙率对力学性能的影响离散性大。由于包含大量可变因素,孔隙对复合材料层压板力学性能的影响是个很复杂的问题。这些因素包含:孔隙的形状、尺寸、位置;纤维、基体和界面的力学性能;静态或者动态的荷载。

Chambers^[28]认为相对于孔隙率和孔隙长宽比,孔隙尺寸、分布对力学性能的影响更大些。并发现大的孔隙($>0.03 \text{ mm}^2$)对力学性能有不利影响,这归因于孔隙对层间富胶区的裂纹扩展的产生影响。

3.2 对疲劳性能的影响

复合材料的疲劳涉及许多变量,包括许多材料特性的变化(如纤维/树脂基体、铺层、吸湿量)以及特定的疲劳变量(平均和交变应力、变化应力的特性

等)。Bryan^[29]指出缺陷可以是一个疲劳损伤源,在循环载荷作用下加速疲劳裂纹的扩展。此外,复合材料层合板内部初始缺陷和结构上的随机性导致复合材料的疲劳寿命和强度具有较大的分散性。通常孔隙率越高,抗疲劳能力越低,对水的渗透和大气的的作用越敏感,强度波动也越大^[30]。

Almeida^[5]对 $[0/90]_{12}$ 碳纤维/环氧层压板进行了四点弯曲试验,结果表明,3%的孔隙率对静态强度没有影响,但却可以使疲劳寿命显著下降。

Chambers^[28]研究了孔隙对单向碳纤维复合材料静态弯曲强度及弯曲疲劳强度的影响。在裂纹的萌生和扩展阶段,孔隙率增加导致弯曲强度和弯曲疲劳下降。当孔隙率低于2%时,孔隙率对弯曲疲劳没有明显负面影响;但是当孔隙率高于2%时,随着孔隙率的增长,弯曲疲劳下降。通过分析疲劳损伤的扩展证明了主要的损伤机制是位于层压板中间位置的分层。当孔隙位于分层发生的层间位置时不利于疲劳寿命。

Bureau 和 Denault^[31]对玻璃纤维/聚丙烯复合材料的弯曲疲劳进行了研究,研究结果表明:不同的孔隙率仅使S-N曲线产生了一个移动而没有改变它们斜度,这意味着疲劳寿命随着孔隙率的增加而下降。

4 结语

目前复合材料孔隙的研究大多集中于常温环境下孔隙对复合材料性能的影响,湿热环境下孔隙对复合材料力学性能的研究相对较少。由于湿热环境是复合材料最为敏感的环境条件之一,湿热老化是复合材料的主要腐蚀形式。孔隙对复合材料层合板的强度和疲劳寿命有不利影响,并且孔隙对水的渗透和环境因素非常敏感,孔隙的存在促进了水分的吸收,且吸湿可导致材料强度下降。因此,湿热环境下孔隙对复合材料力学性能的影响是需要深入研究的方向之一。

参考文献

- [1] Michelle Leali Costa, Mirabel Cerqueira Rezende, Sergio Frascino, et al. Strength of hygrothermally conditioned polymer composites with voids[J]. Journal of Composites Materials, 2002, 39(21):1943-1961
- [2] Judd N C W, Wriqh W W. Void and their effects on the mechanical properties of composites[J]. SAMPE Journal, 1978 (Jan/Feb):10-14
- [3] 克劳特克洛默 J. 超声检测技术[M]. 广州:广东科技出版社,1984
- [4] 李家伟,陈积懋. 无损检测手册[M]. 北京:机械工业出版社,2002
- [5] Almeida S F M, Nogueira Neto Z S. Effects of voids content on the strength of composite laminates[J]. Composite Struct-
<http://www.yhclgy.com> 宇航材料工艺 2011年 第3期

[6] Michelle Leali Costa, Sergio Frascino M Dealmeida, Mirel Cerqueira Rezende. The influence of porosity on the interlaminar shear strength of carbon epoxy and carbon bismaleimide fabric laminates[J]. Composites Science and Technology, 2001, 61(14):2101-2108

[7] Mouritz A P. Ultrasonic and interlaminar properties of highly porosity composites [J]. Journal of Composite Materials, 2000, 34(3):218-239

[8] 刘继忠, 蒋志峰, 华志恒. 含孔隙形态分布特征的孔隙率超声衰减测试建模[J]. 航空材料学报, 2006, 26(2):67-71

[9] 周晓军, 莫锦秋, 游红武. 碳纤维复合材料分布孔隙率的超声衰减检测方法[J]. 复合材料学报, 1997, 14(3):107-114

[10] 华志恒, 周晓军, 刘继忠. 碳纤维复合材料(CFRP)孔隙的形态特征[J]. 复合材料学报, 2005, 22(6):103-107

[11] 杨辰龙, 周晓军. 碳纤维复合材料孔隙率便携式超声无损检测系统研制[J]. 传感技术学报, 2007, 20(6):1283-1285

[12] 刘玲, 路明坤, 张博明, 等. 孔隙率对碳纤维复合材料超声衰减系数和力学性能的影响[J]. 复合材料学报, 2004(10):116-121

[13] 何方成, 史亦韦. 树脂基复合材料孔隙率超声表征技术研究[J]. 航空材料学报, 2006, 26(3):355-356

[14] 盛磊. 纤维复合材料中孔隙的起因评述[J]. 航天返回与遥感, 1996, 17(2):42-53

[15] Springer G S. A model of the curing process of epoxy matrix composites[C]//Eds Hayashi T, et al. Progress in Science and Engineering of Composites. Japan, Society for Composites Materials, 1982, 1(1):23-25

[16] Kardos J L, Dudukovic M P, Dave R. Void growth and resin transport during the processing of thermosetting matrix composites[J]. Advances in Polymer Science, 1986, 80:101-123

[17] Kardos J L, Dave R. Voids in composites. Proceeding ASME; The Manufacturing Science of composites[J]. New York: ASME, 1988, 4:41-48

[18] Kardos J L, Dudukovic M P, Mckague E L, et al. Void formation and transport during composite laminate processing: An initial model framework[S]. Composites Materials; Quality Assurance and Processing, Philadelphia: ASTM, 1983:96-109

[19] 李宏运译. 先进复合材料制造技术[M]. 北京: 化学工业出版社, 2004

[20] Olivier P, Cottu J P, Ferret B. Effects of cure cycle pressure and voids on some mechanical properties of carbon/epoxy laminates[J]. Composites, 1995, 26(7):509-515

[21] 常文, 张佐光, 顾轶卓, 等. 热压成型环氧复合材料层板孔隙缺陷可控性[C]. 大型飞机关键技术高层论坛暨中国航空学会2007年学术年会论文集, 2007:1-6

[22] Khoroshun L P, Shikula E N. Influence of porosity on the non-linear deformation of granular materials[J]. International Journal of Non-linear Mechanics, 2003, 38(9):1443-1449

[23] 蒋志峰, 吴瑞明, 吴作伦. 碳纤维复合材料孔隙含量超声反射波频域建模测试研究[J]. 中国机械工程, 2008(6):691-694

[24] 顾轶卓, 张佐光, 李敏, 等. 复合材料变厚层板热压成型缺陷类型与成因实验研究[J]. 传感技术学报, 2008, 25(2):1283-1285

[25] 李艳霞, 张佐光, 李敏, 等. 复合材料等厚层板热压成型中树脂流动过程数值模拟[J]. 复合材料学报, 2008, 25(2):47-51

[26] Jeong H, Hsu D K. Experimental analysis of porosity-induced ultrasonic attenuation and velocity change in carbon composites[J]. Ultrasonics, 1995, 33(3):195-203

[27] Michael R Wisnom, Tom Reynolds, et al. Reduction in interlaminar shear strength by discrete and distributed voids [J]. Composites Science and Technology, 1996, 56(1):93-101

[28] Chambers A R, Earl J S, Squires C A, et al. The effect of voids on the flexural fatigue performance of unidirectional carbon fibre composites developed for wind turbine applications [J]. International Journal of Fatigue, 2006, 28(10):1389-1398

[29] Bryan Harris. 工程复合材料[M]. 北京: 化学工业出版社, 2004

[30] 罗辑, 向媛. RMS系列特种复合材料的工艺剖析[J]. 成飞情报, 2001(4):6-13

[31] Bureau M N, Denault J. Fatigue resistance of continuous glass fiber/polypropylene composites: consolidation dependence[J]. Composites Science and Technology, 2004, 64(12):1785-1794

(编辑 任涛)