

低温用碳/环氧复合材料性能

史汉桥 唐占文 孙建波 崔超 孙宝岗

(航天材料及工艺研究所,北京 100076)

文 摘 针对复合材料在液氮温度下的应用需求,采用 RTM 工艺制备了几种碳/环氧复合材料,评价了这几种复合材料在 80℃、室温和-196℃下的弯曲、压缩、层剪、冲击性能和室温下的 G_{IC} 、 G_{IIC} 。结果显示:随着测试温度的降低,复合材料的弯曲强度、压缩强度、冲击强度明显提高;而低温对复合材料模量的影响较小。树脂基体的韧性对复合材料的强度、模量等性能影响不大,而碳纤维种类对复合材料的强度和模量影响较大。树脂基体韧性和碳纤维种类均不改变复合材料力学性能随测试温度变化的趋势。树脂基体韧性和碳纤维种类均会影响复合材料的层间断裂韧性,其中高韧性树脂基体可更加明显地提高复合材料的层间断裂韧性;M40 级经编织物/R608-2 复合材料 G_{IC} 高达 868 J/m²、 G_{IIC} 高达 2 750 J/m²,但采用高韧性基体的复合材料 T_g 会有所降低。

关键词 低温,复合材料,环氧树脂,碳纤维,RTM

中图分类号:TB332

DOI:10.3969/j.issn.1007-2330.2016.04.006

Properties of C/E Composites for Cryogenic Application

SHI Hanqiao TANG Zhanwen SUN Jianbo CUI Chao SUN Baogang

(Aerospace Research Institute of Materials & Processing Technology, Beijing 100076)

Abstract For the application demand of composites under liquid N₂ temperature, several carbon fabric/epoxy composites have been prepared by RTM process. The flexural properties, compression strength, interlaminar shear strength, and impact strength at 80℃, RT and -196℃ have been tested. G_{IC} and G_{IIC} at RT have also been tested. Compared with room temperature, the flexural strength, compression strength and impact strength of M40-level braiding fabric/R608-1 composites under -196℃ obviously increased, while the effect of cryogenic temperature on the modulus of composites was small. The effects of resin toughness on the strength and modulus of composites were small, while the effects of carbon fiber on the strength and modulus of composites were large. In any case, toughness of resin matrix and variety of carbon fabric could not change the trend of mechanical properties vs temperature. Besides, both toughness of resin matrix and variety of carbon fabric could affect the interlaminar fracture toughness of composites. And high-toughness resin matrix could improve the interlaminar fracture toughness more obviously. The G_{IC} and G_{IIC} of M40-level braiding fabric/R608-2 composites was as high as 868 J/m² and 2 750 J/m², respectively. However, the T_g of composites with high-toughness resin matrix was relatively low.

Key words Cryogenic temperature, Composites, Epoxy, Carbon fiber, RTM

0 引言

随着低温风洞、可重复使用运载器、超导技术等低温工程技术的不断发展,RTM 成型的碳/环氧复合材料在超低温环境(-150℃以下)中的应用受到越来越多的关注^[1-3]。

常用 RTM 环氧树脂具有分子链短、黏度低的特

性,其固化后交联密度大,室温下就存在质脆、抗冲击性能差等不足。在超低温下,复合材料的环氧树脂基体由热收缩及碳纤维与树脂线胀系数差异较大而产生的内应力显著增加,极易在界面处及树脂基体中形成裂纹,导致超低温环境下环氧树脂基复合材料的韧

收稿日期:2016-06-02

作者简介:史汉桥,1983 年出生,博士,主要从事先进复合材料及其树脂体系的研究工作。E-mail: shihanqiao@126.com

宇航材料工艺 <http://www.yhclgy.com> 2016 年 第 4 期

— 25 —

性明显变差^[4-6]。因此超低温使用条件对环氧树脂基复合材料的韧性提出了更高的要求^[7]。

本文选用自制的不同韧性等级的 RTM 环氧树脂和不同种类的碳纤维织物,采用 RTM 工艺制备了不同的复合材料,通过 80℃、室温和-196℃下弯曲、压缩、层剪、冲击性能,室温下 G_{IC} 、 G_{IIC} 等性能评价对比了不同韧性等级 RTM 环氧树脂和不同种类碳纤维织物对低温复合材料力学性能的影响。

1 实验

1.1 原材料与仪器设备

M40 级经编织物、T700 经编织物、R608-1 树脂、R608-2 树脂,自制;MTS65/G 电子万能材料试验机,MTS 公司;热机械分析仪,TA Instruments 公司。

1.2 材料制备及测试

裁剪 7 层 M40 级经编织物铺放在平板模具上,合模后将模具加热到 50~60℃,采用 RTM 工艺将 R608-1 树脂加热到 40~50℃,注射树脂浸润纤维,树脂灌注完备后放入烘箱中加热固化,脱模制得 M40 级经编织物/R608-1 复合材料。作为对比,用 R608-2 树脂替代 R608-1 树脂,采用相同的纤维和成型工艺参数制得 M40 级经编织物/R608-2 复合材料。为与 M40 级经编织物/R608-1 复合材料作对比,用 T700 经编织物替代 M40 级经编织物,采用 R608-1 树脂和相同的成型工艺参数制得 T700 经编织物/R608-1 复合材料。

将制备的复合材料板材按相关标准加工成试样,并分别按照 GB/T1449—2005、QJ1403A—2004、JC/T773—2010、QJ1632—1989、HB7402—1996、HB7403—1996 进行复合材料试样的弯曲、压缩、层间

剪切、冲击、I 型和 II 型层间断裂韧性等测试。采用热机械分析仪对复合材料进行动态热机械分析 (DMA)。

2 结果与讨论

2.1 复合材料不同温度下的基本力学性能

M40 级经编织物/R608-1 复合材料室温、-196℃和 80℃下的力学性能如表 1 所示,随着温度的降低,M40 级经编织物/R608-1 复合材料的弯曲强度、压缩强度、冲击强度明显提高;而测试温度对复合材料模量的影响较小。在-196℃低温下,环氧树脂分子链冻结,发生收缩,纤维纵向则发生膨胀,复合材料界面摩擦增加,内聚能提高,故低温下复合材料的强度明显提高。80℃下,M40 级经编织物/R608-1 复合材料的强度、模量等未发生明显衰减,力学性能保持率较高,表明其满足 80℃的耐热性要求。

表 1 M40 级经编织物/R608-1 复合材料的力学性能

Tab.1 Mechanical properties of M40-level braiding fabric/R608-1 composites

温度 /℃	弯曲强度 /MPa	弯曲模量 /GPa	压缩强度 /MPa	层剪强度 /MPa	冲击强度 /kJ·m ⁻²
80	727	96.8	324	47.1	55.8
RT	841	90.7	318	55.3	58.9
-196	1050	87.8	566	57.8	77.7

2.2 高韧性树脂基体对复合材料力学性能的影响

R608-2 与 R608-1 的性能数据对比如表 2 所示。其中 R608-2 树脂的断裂伸长率和冲击强度明显大于 R608-1 树脂,表明其韧性更高。但是 R608-2 树脂的 T_g 比 R608-1 树脂有所降低。表 3 是 M40 级经编织物/R608-2 复合材料的力学性能。

表 2 R608-1 和 R608-2 的性能数据

Tab.2 Properties of epoxy resin R608-1 and R608-2

树脂	拉伸强度 /MPa	拉伸模量 /GPa	断裂伸长率 /%	弯曲强度 /MPa	弯曲模量 /GPa	冲击强度 /kJ·m ⁻²	T_g /℃
R608-1	86.8	3.0	6.1	134	3.1	27.5	115
R608-2	77.6	3.1	6.9	123	2.9	53.8	99

表 3 M40 级经编织物/R608-2 复合材料的力学性能

Tab.3 Mechanical properties of M40-level braiding fabric/R608-2 composites

温度	弯曲强度 /MPa	弯曲模量 /GPa	压缩强度 /MPa	层剪强度 /MPa	冲击强度 /kJ·m ⁻²
80℃	627	85.9	348	48.9	68.1
RT	754	86.7	356	54.7	55.7
-196℃	1127	82.2	442	51.9	74.6

将表 3 与表 1 对比可知,采用 R608-2 后,不同温度下的弯曲、压缩、层剪和冲击等性能均未发现明显的变化,仍然是随着温度的降低,复合材料的弯曲强度、压缩强度、冲击强度明显提高,而测试温度对复合材料模量的影响较小。说明在一定的范围内,树脂基体的韧性对复合材料的强度、模量等力学性能影响不大。

2.3 不同纤维种类对复合材料力学性能的影响

表4是T700经编织物/R608-1复合材料的力学性能。与表1对比可知,用T700经编织物代替M40级经编织物后,复合材料的弯曲、压缩、冲击强度都有明显的提高,层剪强度也有所提高,但弯曲模量降低;其力学性能随测试温度变化的趋势不变。可见增强纤维的性能对复合材料的强度和模量影响较大。

表4 T700经编织物/R608-1复合材料的力学性能

Tab.4 Mechanical properties of T700 braiding fabric/R608-1 composites

温度 /°C	弯曲强度 /MPa	弯曲模量 /GPa	压缩强度 /MPa	层剪强度 /MPa	冲击强度 /kJ·m ⁻²
80	911	70.1	647	50.1	143
RT	978	68.0	656	61.6	133
-196	1660	68.9	865	68.8	195

2.4 低温复合材料的层间断裂韧性

由图1可知,采用韧性更好的环氧树脂基体后,复合材料的 G_{IC} 明显提高;而用T700经编织物代替M40级经编织物后,复合材料的 G_{IC} 也有明显提高,但提高幅度小于改用韧性更好的树脂基体。

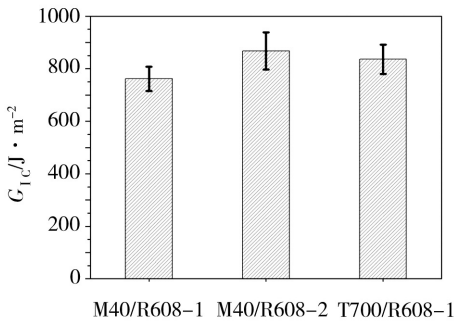


图1 不同复合材料的 G_{IC}

Fig.1 G_{IC} of different composites

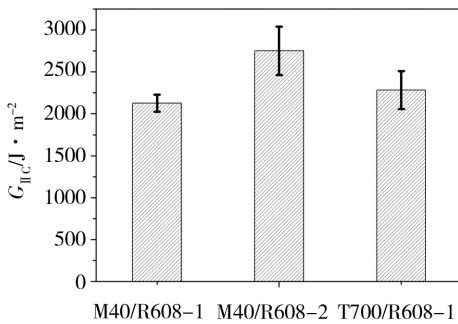


图2 不同复合材料的 G_{IIc}

Fig.2 G_{IIc} of different composites

由图2可见, G_{IIc} 的变化趋势与 G_{IC} 类似。改用韧性更好的树脂基体后,复合材料的 G_{IIc} 提高明显;

而用T700经编织物代替M40级经编织物后,复合材料的 G_{IIc} 提高幅度较小。

由此可见,树脂基体和增强纤维均会影响复合材料的层间断裂韧性。在该复合材料体系中,树脂基体可以对复合材料的层间断裂韧性的提高产生更加明显的作用。

2.5 低温复合材料的耐热性

低温使用的复合材料往往还需要满足一定的耐热性。分析影响低温复合材料耐热性的因素有利于优化制备出满足使用要求的低温复合材料。图3~图5分别是M40级经编织物/R608-1、M40级经编织物/R608-2、T700经编织物/R608-1三种复合材料的DMA测试曲线。

由图可知,按储能模量计算,M40级经编织物/R608-1复合材料的 T_g 为117°C,M40级经编织物/R608-2复合材料的 T_g 为87°C,T700经编织物/R608-1复合材料的 T_g 为117°C。由此可见,复合材料的 T_g 主要由其树脂基体所决定,采用韧性更高的树脂基体时复合材料的耐热性相对较低。

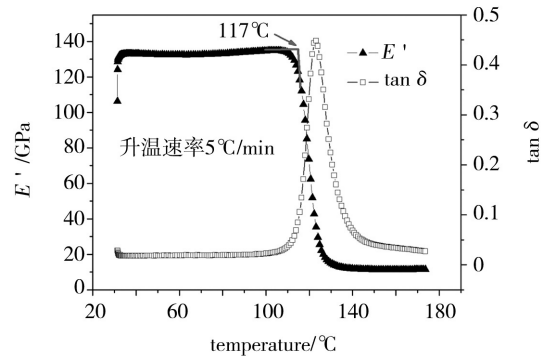


图3 M40级经编织物/R608-1复合材料的DMA曲线

Fig.3 DMA curves of the M40-level braiding fabric/R608-1 composites

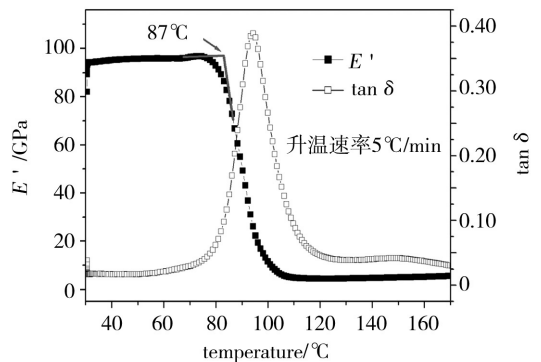


图4 M40级经编织物/R608-2复合材料的DMA曲线

Fig.4 DMA curves of the M40-level braiding fabric/R608-2 composites

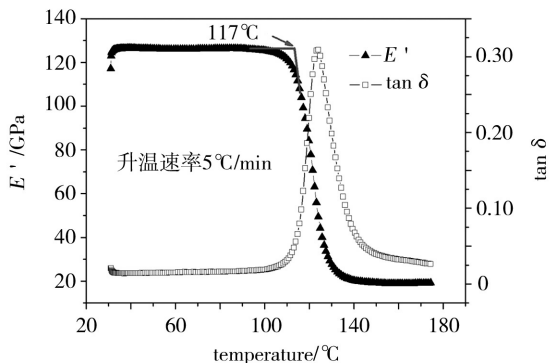


图5 T700 经编织物/R608-1 复合材料的 DMA 曲线
Fig.5 DMA curves of the T700 braiding fabric/R608-1 composites

3 结论

(1) 随着温度从 60°C 降低到 -196°C, 复合材料的弯曲强度、压缩强度、冲击强度明显提高; 而低温对复合材料模量的影响较小。

(2) 在一定范围内, 树脂基体的韧性对复合材料的强度、模量等影响不大。而增强碳纤维种类对复合材料的强度和模量影响较大。树脂基体韧性和碳纤维种类不改变复合材料力学性能随测试温度变化的趋势。

(3) 树脂基体韧性和碳纤维种类均会影响复合材料的层间断裂韧性, 其中树脂基体韧性对复合材料

层间断裂韧性的提高效果更明显。

(4) 复合材料的 T_g 主要由其树脂基体所决定, 采用韧性更高的树脂基体时, 复合材料的耐热性相对较低。

参考文献

- [1] YANG G, Fu S Y, YANG J P. Preparation and mechanical properties of modified epoxy resins with flexible diamines[J]. Polymer, 2007, 48: 302-310.
- [2] 刘康, 汪荣顺, 石玉美等. 纤维增强聚合物基复合材料的低温性能[J]. 低温工程, 2006(5): 35-44.
- [3] 赵伟栋, 张宗强, 耿东兵等. 低温聚合物基复合材料研究进展[J]. 宇航材料工艺, 2003, 33(5): 21-25.
- [4] YANG J P, CHEN Z K, YANG G, et al. Simultaneous improvements in the cryogenic tensile strength, ductility and impact strength of epoxy resins by a hyperbranched polymer[J]. Polymer, 2008, 49: 3168-3175.
- [5] 初增泽, 黄鹏程. 环氧树脂的超低温增韧研究[J]. 热固性树脂, 2004, 19(3): 1-4.
- [6] 尚呈元, 王翔, 王钧. 柔性侧链改性环氧树脂的低温增韧研究[J]. 武汉理工大学学报, 2009, 31(19): 41-44.
- [7] WONG D Y, Lin L, MCGRAIL P T, et al. Improved fracture toughness of carbon fibre/epoxy composite laminates using dissolvable thermoplastic fibres[J]. Composites: Part A, 2010, 41: 759-767.

(上接第 12 页)

[39] PEDERSEN H, CHUBAROV M, HGBERG H, et al. On the effect of water and oxygen in chemical vapor deposition of boron nitride[J]. Thin Solid Films, 2012, 520(18): 5889-5893.

[40] MATSUDA T. Stability to moisture for chemically vapour-deposited boron nitride[J]. Journal of Materials Science, 1989, 24(24): 2353-2357.

[41] HOU X, YU Z, CHEN Z, et al. The reaction mechanism and kinetics of α -BN powder in wet air at 1273 K[J]. Journal of the American Ceramic Society, 2013, 96(6): 1877-1882.

[42] CHENG Y, YIN X, LIU Y, et al. BN coatings prepared by low pressure chemical vapor deposition using boron trichloride-ammonia-hydrogen-argon mixture gases[J]. Surface and Coatings Technology, 2010, 204(16/17): 2797-2802.

[43] CHOLET V, VANDENBULCKE L, ROUAN J P, et al. Characterization of boron nitride films deposited from BCl_3 -

NH_3-H_2 mixtures in chemical vapour infiltration conditions[J]. Journal of Materials Science, 1994, 29(6): 1417-1435.

[44] MA X, YIN X, CAO X, et al. Effect of heat treatment on the mechanical properties of $SiC_f/BN/SiC$ fabricated by CVI[J]. Ceramics International, 2016, 42(2): 3652-3658.

[45] GALLET S L, REBILLAT F, GUETTE A, et al. Influence of a multilayered matrix on the lifetime of $SiC_f/BN/SiC$ minicomposites[J]. Journal of Materials Science, 2004, 39(6): 2089-2097.

[46] UDAYAKUMAR A, GANESH A S, RAJA S, et al. Effect of intermediate heat treatment on mechanical properties of SiC_f/SiC composites with BN interphase prepared by ICVI[J]. Journal of the European Ceramic Society, 2011, 31(6): 1145-1153.