

# 三维混杂碳纤维/芳纶纤维增强尼龙 复合材料力学性能研究\*

张宗强<sup>1</sup> 王玉林<sup>2</sup> 万怡炆<sup>2</sup> 雷雨<sup>2</sup> 赵伟栋<sup>1</sup>

(1 航天材料及工艺研究所,北京 100076)

(2 天津大学材料科学与工程学院,天津 300072)

**摘 要** 制备了三维混杂碳纤维/芳纶纤维增强尼龙复合材料(HY/PA)并对其力学性能进行了测试。研究表明:由于芳纶纤维的加入,使碳纤维增强尼龙复合材料(CF/PA)的抗冲击性能有了显著提高, HY/PA的抗冲击强度随芳纶纤维体积分数的增大而有所提高;另外, HY/PA在改善CF/PA的横向剪切强度的同时,也改善了芳纶纤维增强尼龙复合材料(KF/PA)的纵向剪切强度;同时,混杂效应对HY/PA的弯曲性能的影响最为显著, HY/PA的弯曲强度、弯曲模量均高于任何一种单一纤维复合材料。

**关键词** 三维编织,混杂复合材料,碳纤维,芳纶纤维

## Study on Mechanical Properties of 3D-braided Carbon Fiber/kevlar Fiber Hybrid Composites

Zhang Zongqiang<sup>1</sup> Wang Yulin<sup>2</sup> Wan Yizao<sup>2</sup> Lei Yu<sup>2</sup> Zhao Weidong<sup>1</sup>

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

(2 College of Materials Science and Engineering, Tianjin University, Tianjin 300072)

**Abstract** 3D-braided carbon fiber/ Kevlar fiber hybrid composites (HY/PA) are prepared and their mechanical properties are studied. The results show that Kevlar fiber can prominently improve the impact properties of carbon fiber reinforced nylon composites (CF/PA) and the impact properties of HY/PA are increased when proportion of Kevlar fiber is increased. HY/PA can improve not only the transverse shear strength of CF/PA but also the longitudinal shear strength of KF/PA. The influence of hybrid effect on flexural properties of composites is the most distinctive. The flexural strength and flexural modulus of HY/PA are higher than both CF/PA and KF/PA.

**Key words** 3D-braid, Hybrid composite, Carbon fiber, Kevlar fiber

### 1 前言

碳纤维复合材料具有高比强度、高比模量等优点,但冲击强度低限制了它的应用范围。有几种方法可以改善碳纤维复合材料的冲击性能,包括:碳纤维的表面处理、树脂基体改性、引进厚度方向的增强(如三维编织)及与高断裂应变纤维混杂。通过将高

断裂应变的芳纶纤维与低断裂应变的碳纤维混杂制得混杂复合材料,一方面提高了碳纤维复合材料的冲击韧性,而且还能够进一步降低材料的质量,提高碳纤维复合材料的比强度、比模量。另外,三维编织复合材料由于异型件一次编织成型,纤维贯穿材料的三个方向形成整体网状结构;所以克服了传统复

收稿日期:2003-05-20;修回日期:2003-09-23

\*天津市科技计划项目(重大攻关):013 111 711;天津市自然科学基金资助:013 604 211

张宗强,1977年出生,研究生,主要从事树脂基复合材料的研究工作

合材料沿纤维横向方向刚度和强度性能较差,层间剪切强度低,易分层且冲击韧性和损伤容限低等缺点<sup>[1-5]</sup>。本文通过将碳纤维、芳纶纤维混合编织得到三维混杂织物增强尼龙(HY/PA)复合材料并对其力学性能进行了测试、研究。

## 2 材料制备及实验方法

### 2.1 原材料

碳纤维为 T300,  $\rho = 1.76 \text{ g/cm}^3$ ,  $E = 230 \text{ GPa}$ ; 芳纶纤维为 Kevlar49,  $\rho = 1.44 \text{ g/cm}^3$ ,  $E = 102 \text{ GPa}$ ; 三维混编织物, 南京玻璃纤维研究院提供; 己内酰胺单体(CL), 工业纯; 催化剂 NaOH, 分析纯; 活化剂为甲苯二异氰酸脂(TDI), 分析纯。

### 2.2 制备工艺

传统的三维编织复合材料的制备工艺是树脂传递模塑(RTM)工艺, 然而 RTM 工艺对基体要求苛刻(如粘度, 固化时间等), 使三维复合材料的基体仅限于一些低粘度的热固性聚合物。因此本文采用液态原位聚合法(即利用己内酰胺单体粘度低的特点, 以单体预先浸渍三维编织体, 然后原位聚合)制备  $C_{3D}/PA$ 、 $K_{3D}/PA$  及 HY/PA, 纤维总体积分数均为 30%, 编织角为  $16^\circ$ 。

复合材料的制备工艺: 将三维混杂维编织纤维铺入模具充分预热; 在三口瓶中熔融己内酰胺单体, 并于  $120^\circ\text{C}$  真空脱水; 加入 NaOH, 在一定温度下继续真空处理 15 min, 加入活化剂充分搅拌后即可浇入模具; 在恒定温度下保温 30 min, 冷却、脱模。

### 2.3 力学性能测试

主要对试样的弯曲强度、弯曲模量、冲击强度及剪切强度进行了测试。弯曲性能测试参照 GB9341-88, 在 LJ-5000 拉力试验机上进行; 冲击实验参照 GB1043-79, 在 UT/10/40 简支梁摆式冲击试验机进行, 试样为无缺口小试样, 跨距 50 mm; 剪切试验采用自制剪切模具进行, 试验方法与 Ket-tunen<sup>[6]</sup>的相似。

### 2.4 SEM 分析

在 XL30ESEM 型扫描电子显微镜下分别对  $C_{3D}/PA$ 、 $K_{3D}/PA$  及 HY/PA 的冲击断口进行观察。

## 3 结果与讨论

实验分别测试了  $C_{3D}/PA$ 、 $K_{3D}/PA$  及四种混杂比的 HY/PA 的力学性能, 所选试样如表 1 所示。

宇航材料工艺 2004 年 第 1 期

表 1 不同纤维比例的混杂复合材料

Tab. 1 Hybrid composites with different fiber proportions

材料	CF KF 比例	CF/ % (体积分数)
$K_{3D}/PA$	-	0
1 <sup>#</sup>	1 4	6
2 <sup>#</sup>	2 3	12
3 <sup>#</sup>	3 2	18
4 <sup>#</sup>	4 1	24
$C_{3D}/PA$	-	30

### 3.1 冲击性能

图 1 为 HY/PA 的冲击强度。由图 1 可知, 当碳纤维体积分数减少时, HY/PA 的抗冲击性能有了较大改善, 这是由于芳纶纤维对裂纹扩展的抑制作用与在弹性形变中的作用相对高于碳纤维, 能够延缓由于碳纤维断裂引起的裂纹扩展。因此 HY/PA 能够有效提高  $C_{3D}/PA$  的抗冲击强度。

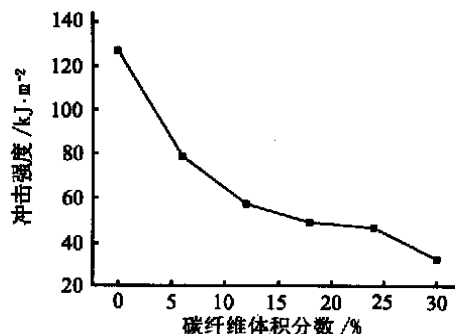


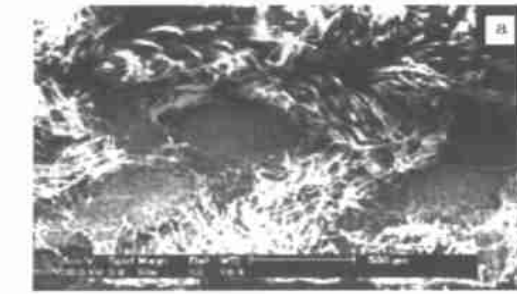
图 1 HY/PA 的冲击强度

Fig. 1 The impact strength of HY/PA

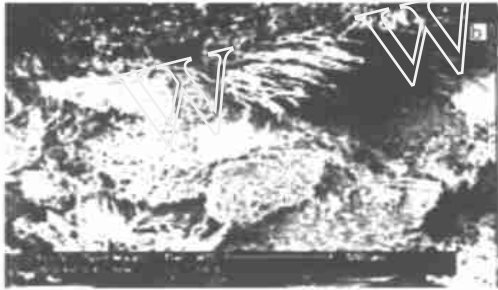
为研究混杂纤维复合材料微观破坏形式, 对其中两种典型材料(1<sup>#</sup> HY/PA、4<sup>#</sup> HY/PA)的冲击破坏断口形貌进行了 SEM 观察。

由图 2 可以看出, 碳纤维与芳纶纤维交替编织, 从而能够相互协调, 共同改善基体性能。由于两种纤维性能不同, 因此不同混杂比的 HY/PA 将表现出不同的特性。图 2(a) 中芳纶纤维比例较高, 其性能占主导地位。由于芳纶纤维性韧、耐冲击以及其特有的纤维结构使得芳纶纤维体积分数较高的 HY/PA 冲击强度高于芳纶纤维体积分数低的 HY/PA。 $K_{3D}/PA$  的冲击韧性比  $C_{3D}/PA$  好, 在受冲击过程中可以弯折成  $90^\circ$  而不出现明显的纤维断裂<sup>[7]</sup>。通过碳纤维和芳纶纤维的混杂互补, HY/PA 有较好冲击

韧性。



(a) 1# HY/PA 50 ×



(b) 4# HY/PA 50 ×

图2 混杂复合材料冲击断口扫描照片

Fig.2 SEM photos of impact fracture surfaces of hybrid composites

### 3.2 剪切性能

HY/PA 的剪切强度如图3所示。从图3HY/PA 的剪切性能数据对比中可知, HY/PA 的横向剪切强度随碳纤维体积分数的增大而降低;纵向剪切强度则随碳纤维体积分数增大而增大,且在18%时出现最大值。

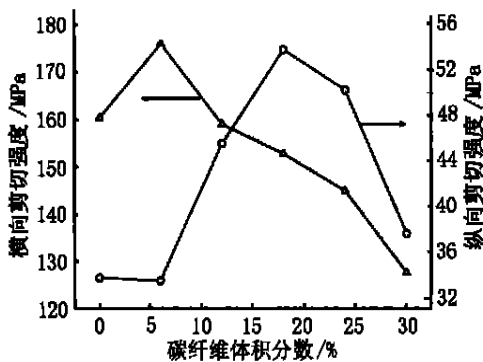


图3 HY/PA 的剪切强度

Fig.3 The shear strength of HY/PA

这是由于芳纶纤维断裂伸长率高于碳纤维,属

韧性结构。在承受复杂应力时表现出良好的性能,其横向剪切强度高于脆性的碳纤维复合材料。因此,当芳纶纤维占主要地位时 HY/PA 的横向剪切性能高于芳纶纤维含量较少的 HY/PA;但由于芳纶纤维的皮芯结构在剪应力作用下极易被撕裂,因此其纵向剪切强度比同体积分数碳纤维复合材料相比稍低。因此碳纤维含量较高的 HY/PA 的纵向剪切性能高于碳纤维体积分数低的 HY/PA。

### 3.3 弯曲性能

图4为 HY/PA 及 K<sub>3D</sub>/PA、C<sub>3D</sub>/PA 弯曲性能曲线。由图4可知:四种混杂纤维复合材料的弯曲强度和模量均高于单一纤维增强的复合材料。混杂纤维复合材料随着碳纤维体积分数的提高,材料的弯曲强度、模量均有所提高,达到一峰值即碳纤维含量为18%后又有所下降。

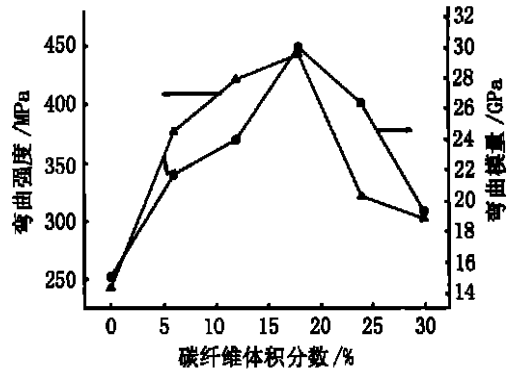


图4 HY/PA 的弯曲性能

Fig.4 The flexural properties of HY/PA

碳纤维的强度和模量均高于芳纶纤维,因此 C<sub>3D</sub>/PA 弯曲强度和模量高于 K<sub>3D</sub>/PA。HY/PA 内部碳纤维、芳纶纤维协调动作,共同起到增强材料强度和模量的作用。这种协调作用的结果并不是简单的数学相加,或者按照 CF/KF 的比例来改变材料的强度和模量,而是使材料的弯曲性能有了进一步提高。这种混杂纤维复合材料的某些性能偏离混合定律的结果称为混杂效应,其中向增加的方向发展的偏离称为正效应<sup>[8]</sup>。

三维混杂复合材料的混合定律(以 x 方向为例)<sup>[1,9]</sup>:

$$\begin{cases} C_x = f V_{f,x} + m V_m \\ E_{C,x} = E_f V_{f,x} + E_m V_m \end{cases} \quad (1)$$

其中:

$$\begin{cases} f = cV_C + kV_K \\ E_f = E_C V_C + E_K V_K \end{cases} \quad (2)$$

式中,  $c_x$ 、 $E_{C_x}$ 为混杂复合材料在  $x$  向的弯曲强度、弯曲模量;  $V_{f_x}$ 为混编纤维在  $x$  向的体积分数;  $V_C$ 、 $V_K$ 为混编织物中碳纤维、芳纶纤维的相对体积分数; 下标  $f$  代表纤维,  $m$  代表基体,  $C$  代表碳纤维,  $K$  代表芳纶纤维。

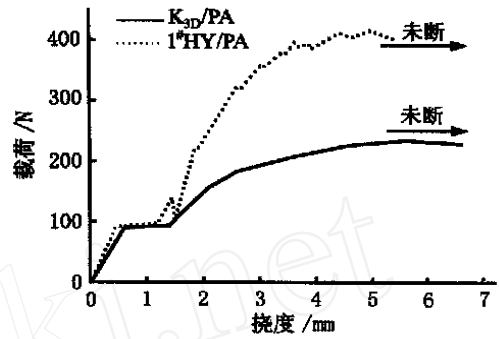
根据上述混合定律 HY/PA 的弯曲性能应介于  $K_{3D}/PA$  与  $C_{3D}/PA$  的弯曲性能之间, 但由图 4 可知其弯曲性能高于混合定律的计算结果, 即表现为正混杂效应现象。引起混杂效应的因素较多, 包括组分材料结构与性能、混杂结构因素(纤维混杂比、纤维分散度与界面粘结状况)及混杂界面, 其中混杂界面被认为是引起混杂效应的主要因素。混杂界面(本文中为碳纤维与芳纶纤维之间的界面)与单一纤维复合材料界面层不同, 为更加不均匀过渡, 并以多相、多层次方式存在使混杂纤维复合材料具有一些特异现象, 呈现出不同影响的结构。为研究混杂效应对 HY/PA 弯曲性能的影响, 实验还测试了  $C_{3D}/PA$ 、 $K_{3D}/PA$  及 HY/PA 的弯曲载荷—挠度曲线, 见图 5。

由图 5(a) 可知, 尽管 1# HY/PA 中碳纤维仅占总纤维体积分数的 20%, 但其抗弯曲能力比  $K_{3D}/PA$  有了显著改善。同时, 其弯曲曲线仍与  $K_{3D}/PA$  相似, 呈现明显的延性变形; 另外, 混杂复合材料弯曲曲线呈现出多级断裂形式。这是由于试样在承受载荷时, 碳纤维延伸率低, 所以先断裂。当碳纤维断裂后, 载荷传给芳纶纤维, 即碳纤维与芳纶纤维交替承受载荷或形式更为复杂。

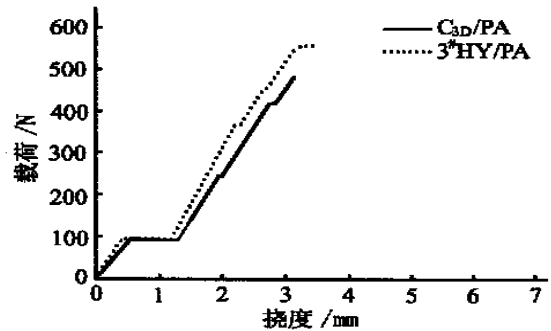
图 5(b) 为  $C_{3D}/PA$  与 3# HY/PA 的载荷—挠度曲线。图中混杂复合材料位于  $C_{3D}/PA$  曲线之上, 尽管芳纶纤维强度低于碳纤维, 但 3# HY/PA 弯曲强度仍高于  $C_{3D}/PA$ , 这就是混杂效应产生的结果。3# HY/PA 中碳纤维体积含量较大, 少量芳纶纤维的加入并未彻底改变其脆性的本质, 曲线达到最大载荷后即发生突然断裂, 弯曲曲线与  $C_{3D}/PA$  相似。目前对混杂复合材料的混杂效应的机理还很难作出全面

宇航材料工艺 2004 年 第 1 期

而确切的解释。



(a)  $K_{3D}/PA$  与 1# HY/PA 的曲线



(b)  $C_{3D}/PA$  与 3# HY/PA 的曲线

图 5 复合材料的弯曲载荷—挠度曲线

Fig. 5 Flexural load and deflection curves of 3D-braided composites

#### 4 结论

(1) 芳纶纤维的加入, 使 CF/PA 的抗冲击性能有了显著提高, HY/PA 的抗冲击强度随芳纶纤维体积分数的增大而有所提高; HY/PA 在改善 CF/PA 的横向剪切强度的同时, 也改善了 KF/PA 的纵向剪切强度。

(2) 混杂效应对 HY/PA 的弯曲性能的影响最为显著, HY/PA 的弯曲强度、弯曲模量均高于任一单一纤维复合材料, 且 HY/PA 的弯曲破坏呈明显的多级断裂形式。

#### 参考文献

- 1 张佐光, 宋焕成. 混杂纤维复合材料. 北京: 北京航空航天大学出版社, 1989: 184
- 2 张佐光, 宋焕成. 碳纤维混杂复合材料研究与应用状况. 新型碳材料, 1991; (3): 48
- 3 张大兴, 张佐光. CF/GF/CF/KF 混杂纤维复合材料混杂效应实验与分析. 新型碳材料, 1997; 12(3): 46

(下转第 46 页)

料的性能及其影响因素将随后报道。

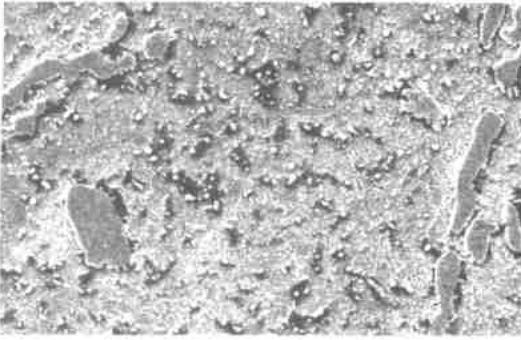


图8 Ti-Zr-Si合金硅化物转变组织,时效960 min,1500×  
Fig. 8 Silicide transformation in Ti-Zr-Si alloy at 960 min of aging

#### 4 结论

(1) 硅锆质量比为1:2的Ti-Zr-Si合金,铸造组织为 $\alpha$ -Ti、晶界由块状 $\alpha$ -Ti和条状的 $\beta$ -3型硅化物组成。

(2) Ti-Zr-Si合金经过850/480 min的时效处理, $\beta$ -3型硅化物转变为 $\beta$ -1型硅化物。

(3) 尺寸细小、分布均匀的 $\beta$ -1型硅化物使制备Ti/(Ti,Zr)<sub>2</sub>Si复合材料成为可能。

#### 参考文献

1 张力. 高技术时代的钛合金材料技术发展战略及对

策剖析. 金属学报,1997;33(1):85

2 Whang S H, Lu Y Z, Kim Y W. Microstructures and age hardening of rapidly quenched Ti-Zr-Si alloys. Journal of Materials Science Letters, 1985; (4): 883~887

3 Salpador N H, Flower H M. Phase equilibria and transformation in a Ti-Zr-Si system. Metallurgical and Materials Transactions A, 1995; 26A(2): 243~257

4 Yang C Y, Zee R H, Lin Y X et al. Effects of boron and heat treatment of structure of dual phase Ti-TiC. Mater. Sci., 1991; 26(14): 3853~3851

5 罗锴,梁振峰. 颗粒增强钛基复合材料的研究进展. 金属学报, 2002; 38: 500~504

6 曾泉浦,王彰默,毛小南等. 颗粒强化钛基复合材料的研究. 稀有金属材料与工程, 1991; 20(6): 33

7 Stanley Abkowitz et al. Particulate-reinforced titanium alloy composite. Industrial Heating, 1993; 60(9): 32

8 Jiang J Q, Lim T S, Kim Y J et al. In situ formation of TiC-(Ti-6Al-4V) composite. Mater. Sci. Tech., 1996; 12(4): 362

9 Fan Z, Niu H J et al. Microstructure and mechanical properties of in situ Ti/TiB MMCs produced by a blended elemental powder metallurgy method. Key Engineering Materials, 1997; 127~131: 423

10 Kaufman L, Nesor H. Modelling of phase equilibria in Ti alloys. In: Jaffee R I, Burte H M eds. Titanium science and technology, New York: Plenum Press, 1973: 773

(编辑 马晓艳)

(上接第41页)

4 李岩,蔡忠龙,过梅丽等. 超高分子量聚乙烯纤维-碳纤维混杂复合材料冲击性能的研究. 复合材料学报, 1997; 14(2): 23

5 杨桂,敖大新,张志勇. 编织结构复合材料制作、工艺及工业实践. 北京: 科学出版社, 1999: 53

6 Kettunen J, Makela E A, Miettinen H et al. Mechanical properties and strength retention of carbon fibre-reinforced liquid crystalline polymer (LCP/CF) composite: An experimental study on

rabbits. Biomaterials, 1998; 19(14): 1219

7 张宗强. 三维编织纤维增强铸型尼龙复合材料力学性能研究. 天津大学硕士学位论文, 2003

8 Harte A M, Fleck N A. Deformation and failure mechanisms of braided composite tubes in compression and torsion. Acta mater., 2000; (48): 1259

9 何春霞. 三维 Kevlar/尼龙复合材料力学性能研究. 宇航材料工艺, 1996; 26(4): 20

(编辑 任涛)