

胶含量对 CF/BF 复合材料性能的影响

李卫东^{1,2} 曹海琳^{2,3} 刘毅佳⁴ 陈国荣^{2,5} 史鹏飞³

(1 哈尔滨工业大学化工学院博士后流动站,哈尔滨 150001)

(2 深圳航天科技创新研究院深圳市复合材料重点实验室,深圳 518057)

(3 哈尔滨工业大学化工学院,哈尔滨 150001)

(4 西安航天复合材料研究所,西安 710025)

(5 哈尔滨工业大学材料科学与工程学院博士后流动站,哈尔滨 150001)

文 摘 制备了碳纤维/玄武岩纤维 (CF/BF)增强酚醛树脂复合材料,研究了复合材料层合板不同胶含量对其层间剪切强度、热传导和耐烧蚀性能的影响。结果表明:CF/BF复合材料,在胶的体积分数为 35%时,复合材料经纬向层间剪切强度达到最大值 21和 20 MPa;在胶的体积分数为 39.5%处,热导率和线烧蚀率出现最低值 0.366 W/(m·K)和 87 μm/s。CF/BF混杂纤维复合材料性能符合混杂纤维复合材料性能混杂效应规律。

关键词 混杂纤维,复合材料,混杂效应,热性能,烧蚀

Effect of Resin Content on Property of CF/BF Hybrid Fiber Composite

Li Weidong^{1,2} Cao Hailin^{2,3} Liu Yijia⁴ Chen Guorong^{2,5} Shi Pengfei³

(1 Post-Doctorate Mobile Station, College of Chemical Engineering and Technology, Harbin Institute of Technology, Harbin 150001)

(2 Shenzhen Key Laboratory of Composites Material, Shenzhen Academy of Aerospace Technology, Shenzhen 518057)

(3 School of Chemical Engineering and Technology, Harbin Institute of Technology, Harbin 150001)

(4 Xi'an Aerospace Composite Materials Institute, Xi'an 710025)

(5 Post-Doctorate Mobile Station, College of Materials Science and Engineering, Harbin Institute of Technology, Harbin 150001)

Abstract Carbon fiber (CF)/basalt fiber (BF) hybrid fibers plain fabric reinforced phenolic resin composite was synthesized. The composite laminates were tested and the interlaminar shear strength, thermal properties and ablation behaviors were studied by adjusting its resin content. The testing results indicated that the CF/BF hybrid fiber reinforced composites combined the advantages of both carbon fiber and basalt fiber. When resin content is 35%, the composite performance reach extreme value: warp and weft interlayer shear strength are 21 MPa and 20 MPa. When resin content is 39.5%, thermal conductivity and linear ablation rate are 0.366 W/(m·K) and 87 μm/s respectively. The properties of new composites has complied with the rules of hybrid effect.

Key words Hybrid fiber, Composites, Hybrid effect, Thermal property, Ablation

1 引言

混杂纤维复合材料比单一纤维增强复合材料允许更精确地设计复合材料性能适应特殊的要求。近十多年来国内外许多学者对混杂纤维复合材料的“混杂效应”方面做了不少工作^[1~5]。从混杂结果来看混杂效应可分为正混杂效应和负混杂效应^[6~7]。混杂纤维复合材料具有结构的可设计性,良好的施工工艺性、性能的适应性、经济效益的显著性等优异

的综合特点,使混杂纤维复合材料广泛地应用在航空、航天、船舶、汽车、纺织、医疗、体育等领域中。

CF的强度和弹性模量高,但伸长率低且价格昂贵,而BF的价格便宜且伸长率高,具有绝热消音特性,但弹性模量较低。CF/BF混杂纤维增强酚醛树脂基复合材料两种增强材料协同作用,既保留了各自的优点又能达到性能互补,适应特殊的使用要求。

混杂纤维复合材料层板的力学性能不仅取决于

收稿日期:2009-08-24

作者简介:李卫东,1972年出生,博士,副研究员,主要从事功能材料研究工作。E-mail:liveidong@gic.ac.cn

http://www.yhclgy.com 宇航材料工艺 2010年 第1期

— 49 —

组成层合板的各单层板的力学性质,而且还与铺层形式有关^[8]。本文通过实验,制备了不同含胶量的CF/BF混杂纤维复合材料层合板,对其热性能和烧蚀性能进行了分析。

2 实验

2.1 原材料

纤维材料分别是吉林神舟CF有限公司生产的TX-3CF和四川航天玄武岩实业有限公司生产的BF,织物为吉林丰帆特种纤维有限公司织造(表1、表2),树脂基体为西安航天复合材料研究所提供的钡酚醛体系。

表1 纤维复丝性能

Tab 1 Properties of fibers

纤维类型	直径 / μm	密度 / g·cm ⁻³	拉伸模量 / GPa	拉伸强度 / GPa	伸长率 / %
TX-3CF	7	1.76	230	2.8	1.4
BF	9.5	2.65	96	2.4	3.2

表2 纤维织物性能

Tab 2 Properties of textiles

编织类型	编织参数 (束/25mm)	面密度 / g·m ⁻²	厚度 / mm	断裂强力 / (经纬 N)
平纹	18	319	0.30	2552/3181

2.2 主要设备与仪器

电热鼓风干燥箱:DHG-9240A型,上海一恒科学仪器有限公司;平板硫化机:XLB-D型,上海苗苗液压设备有限公司;材料万能试验机:CMT-7504型,深圳市新三思材料检测有限公司;热常数分析仪:HOTDISK-2500s型,瑞典凯戈纳斯有限公司;烧蚀性能试验机:西安航天复合材料研究所自制;扫描电子显微镜:S-4700型,日本日立公司。

2.3 试样制备

混杂复合材料结构设计,采用经向BF纬向CF混杂形式。

成型工艺:(1)预浸料制作,BF/CF织物按纤维树脂配比60/40进行配制,浸渍,80℃去除溶剂和预固化1.5h;(2)按顺序加料模压,加料温度90℃,加压时机为加完料后20~40min,102~105℃加压30MPa,135℃保温60min,175℃固化180min。升温速率0.3~0.5℃/min。解剖取试样,进行热性能和烧蚀性能测试。

2.4 性能测试

在标准环境条件和测试状态调节按GB1446—83规定进行;根据GB/T7689.5—2001标准,对BF平纹布进行断裂强力和断裂伸长的测定;按JC/T773—1996标准,采用三点短梁法对试样进行层间剪切强度测试;根据GJB323A—96标准,对层合板进行烧蚀

性能测定;按照GJB1201.1—91标准,对层合板进行热导率测定。

3 结果与讨论

3.1 混杂效应

CF/BF复合材料界面层受多种纤维的影响,界面层更不均匀,结构也更为复杂。混杂效应效果示意图见图1。当异种纤维接近并且距离达到临界界面层或临界混杂界面厚度时,两个界面层相连,在两种纤维间增添一个相邻的界面相,见图1(a);当两种纤维间只有一个界面层,即形成所谓的理想混杂界面层时,见图1(b)。临界混杂界面与混杂界面结构的不同会引起性能的差异,界面在热和烧蚀等的作用下,会造成这些物理量的传递,并出现一些特征现象。同时混杂界面是多相、多层次的,这有利于材料性能的设计,使多功能复合材料的研制成为可能^[9~10]。

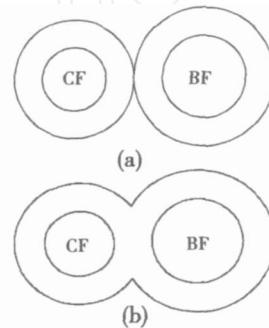


图1 混杂效应效果示意图

Fig 1 Hybrid effect schematic

3.2 剪切强度

图2为胶含量对复合材料层间剪切强度的影响,可以看到,玄武岩纤维经向层间剪切强度明显高于碳纤维纬向强度。随着酚醛树脂在复合材料中所占比例增加,混杂界面数增多,界面粘接强度增加,层间剪切强度有所上升,至胶体积分数为35%时,复合材料经纬向强度达到最大值21和20MPa;随着基体树脂在复合材料中所占比例进一步增加,混杂界面生成几率减小,破坏形式以基体剪切破坏趋势明显,层间剪切强度逐渐降低,在胶体积分数为40%时,复合材料经纬向拉伸强度达到最小值18和17MPa。

层间剪切强度主要取决于基体和界面的性能,破坏主要是由于基体剪切破坏、纤维断裂和复合界面脱粘引起的。玄武岩纤维、碳纤维织物增强酚醛树脂基复合材料层间剪切断面形貌见图3。可以看出,玄武岩纤维层合板的破坏断面比较平齐,有少部分纤维被拔出,拔出的纤维表面还附着有一定量的基体树脂,这表明玄武岩纤维与基体树脂间界面粘接强度高;碳纤维部分的破坏断面纤维束参差不齐,大量的纤维拔出,这种现象说明纤维首先发生碳纤维与基体脱

粘,然后断裂拔出。由于复合材料中两种纤维混杂效应的存在,断口形貌同时具有玄武岩纤维增强复合材料和碳纤维增强复合材料的破坏特征。

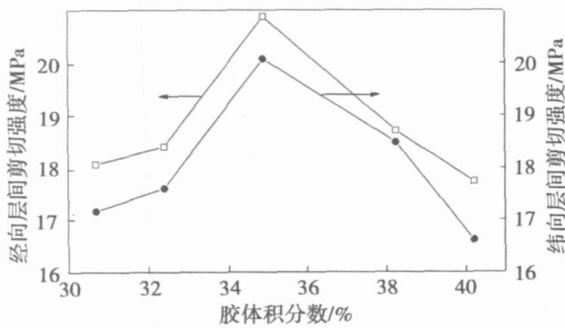
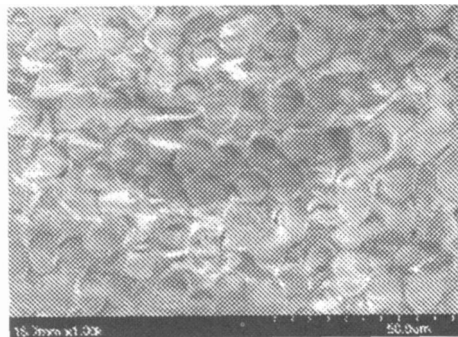
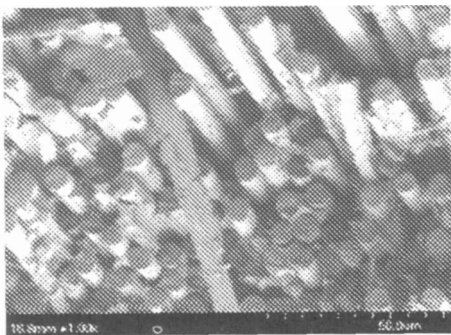


图 2 胶含量对层间剪切强度的影响

Fig 2 Effect of resin content on interlaminar shear strength



(a) 玄武岩纤维层合板



(b) 碳纤维层合板

图 3 层间剪切试样破坏断口 SEM 照片

Fig 3 SEM image of interlaminar shear fracture

3.3 导热性能

BF和酚醛树脂基体都是热的不良导体,而CF属热导体。复合材料层合板的导热率受到纤维和基体材料本身热性能影响,各组分在体系中的存在状态和相互作用以及彼此间界面层的性质也影响到导热率的高低。BF/CF复合材料属各向异性材料,导热率测试时热流垂直于纤维织物铺设方向,热阻较大。热流从复合材料表面向内部传递,经过的路径有以下几种:连续的基体、基体与BF束丝的复合体系、基体与CF束丝的复合体系以及基体与CF和BF的复合

体系。热流通过这几条通路的传递速率差别很大,每个组成部分的分子因振动频率不同,能量传递依赖的相邻分子间的碰撞几率也不一样,在基体与BF束丝的复合体系中传递最慢,而在树脂与CF束丝的复合体系中传递最快,在其他两种途径中的传递速率介于这两种之间,测试得到的热导率是热流通过以上四种途径传递速率的平均值,因此,热流的传播途径对热导率有很大影响。不同胶含量复合材料的热导率见图4,数值介于CF酚醛复合材料 $0.80 \text{ W}/(\text{m}\cdot\text{K})$ 和BF酚醛复合材料 $0.30 \text{ W}/(\text{m}\cdot\text{K})$ 之间。随着胶含量的增加,复合材料热导率呈先降低后增加的趋势。胶体积分数为31.7%~39.5%,复合材料结构中混杂纤维间的理想混杂界面层向临界混杂界面相转变,对热流传递的阻滞作用逐渐上升,并且上升幅度较因体系中具有绝热功能的BF[热导率 $35 \text{ mW}/(\text{m}\cdot\text{K})$]比例减少而导致的热传递速率增加的程度占优,复合材料的热导率在胶体积分数为39.5%处出现最低值 $366 \text{ W}/(\text{m}\cdot\text{K})$ 。胶含量继续增加,体系中相应的BF所占比例进一步降低,由此引起的热传递速率增加的优势明显,同时混杂纤维间的相邻界面相增多也会引起热流传递速率有所增加,热导率升高。

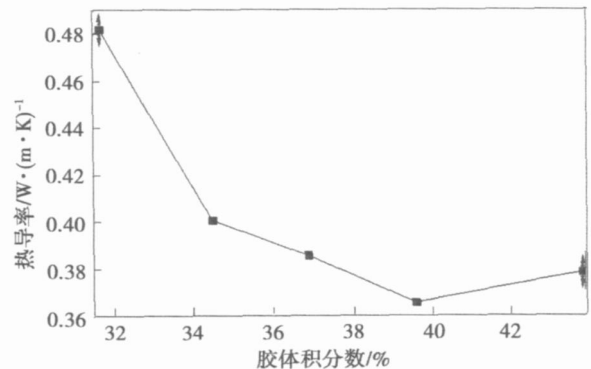


图 4 胶含量对复合材料热导率的影响

Fig 4 Effect of resin content on thermal conductivity of composite

3.4 烧蚀性能

不同胶含量CF/BF混杂纤维复合材料的线烧蚀率见图5,数值介于CF酚醛复合材料($40 \mu\text{m}/\text{s}$)和BF酚醛复合材料($170 \mu\text{m}/\text{s}$)之间。复合材料的导热能力对烧蚀性能有直接影响,热导率高则热流容易扩散到内层,诱发复合材料各组分发生物理和化学消耗能量的反应;反之则迟滞热流进一步扩散的阻力较大,线烧蚀率降低。与热导率变化趋势相同,随着胶含量的增加,线烧蚀率呈先降低后增加,线烧蚀率在胶体积分数为39.5%处出现最低值 $87 \mu\text{m}/\text{s}$ 。

BF经硅酸盐类玄武岩矿石熔融漏板拉丝制得,呈非晶态,其主要成分是 SiO_2 和 Al_2O_3 等,这些化合物的吸热熔体有很高黏度,熔融形成的“液态膜”

或“珠”顺气流方向沿表面运动,有一定的抵抗高速气流冲刷的能力,高温热流冲刷下在烧蚀中心留下明显的烧蚀凹坑,见图 6(a),由于表面张力作用,流动液珠在气流冲刷下向烧蚀中心区四周流淌聚集成不规则球状物,见图 6(b),BF吸热熔融后还会蒸发,其蒸发潜热为以升华为主要吸热方式的 CF的平均升华热的 1/3。CF直接由固态气化升华,带走大部分向内传递的能量。CF材料吸热气化升华后,形成扩散系数很大的低分子气体,使附面层内产生“热阻塞效应”,减少了向复合材料基体内部的传导热,升华后的材料表面形成了温度很高的炭化层,炭化层利用碳具有辐射系数高的特点再向外辐射散热。酚醛树脂吸热裂解、炭化和升华,形成蜂窝状炭化层,见图 6(c),经过酚醛树脂基体的热能一部分被升华的 C_6 以下小分子以及热气流机械剥蚀产生的碎片带走,另一部分沿着炭化层本身及其之间的孔隙向内传递。

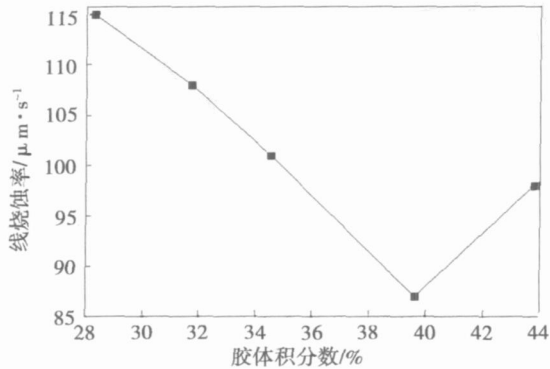
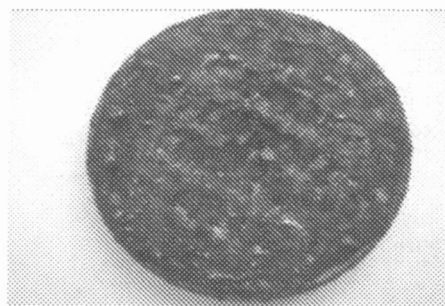
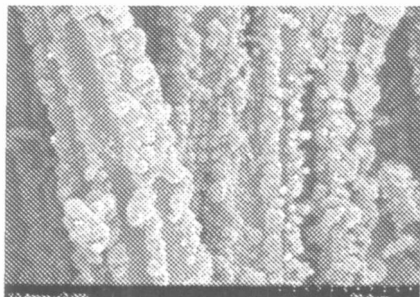


图 5 胶含量对复合材料烧蚀性能的影响

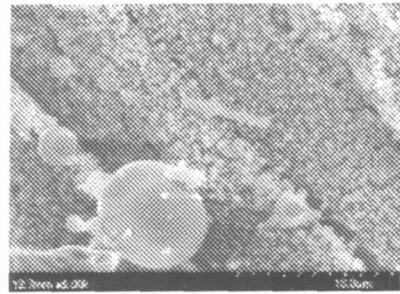
Fig 5 Effect of resin content on ablation of composite



(a) 试样



(b) 烧蚀面 2 000 ×



(c) 烧蚀面 5 000 ×

图 6 CF/BF 复合材料烧蚀界面

Fig 6 Morphology of ablation interface of CF/BF composite

4 结论

(1) 随着酚醛树脂在复合材料中所占比例增加,混杂界面数增多,层间剪切强度有所上升,至胶体积分数为 35% 时,复合材料经、纬向强度达到最大值 21 和 20 MPa; 胶含量进一步增加,破坏形式以基体剪切破坏趋势明显,层间剪切强度逐渐降低。

(2) CF/BF 增强酚醛树脂复合材料的热导率和线烧蚀率在胶体积分数为 39.5% 处分别出现最低值 $0.366 \text{ W}/(\text{m}\cdot\text{K})$ 和 $87 \mu\text{m}/\text{s}$, 其导热性能介于单一 BF 和 CF 复合材料之间。

参考文献

- 1 Wu J S, Yu D, Chan C M et al Effect of fiber pretreatment condition on the interfacial strength and mechanical properties of wood fiber/PP composites Journal of Applied Polymer Science, 2000; 7(76): 1 000 ~ 1 010
- 2 Wang X, Hu B, Feng Y et al Low velocity impact properties of 3D woven basalt/aramid hybrid composites Composites Science and Technology, 2008; 68(2): 444 ~ 450
- 3 徐新生, 郑永峰. FRP 筋力学性能试验研究及混杂效应分析. 建筑材料学报, 2007; 10(6): 705 ~ 710
- 4 王成启, 吴科如. 不同几何尺寸纤维混杂混凝土的混杂效应. 建筑材料学报, 2005; 8(3): 250 ~ 255
- 5 Michael Bannister Challenges for composite into the next millennium—reinforcement perspective Composite Part A: Applied Science and Manufacturing, 2001; 7(32): 901 ~ 910
- 6 Amin, Salehi, Khojin et al Temperature effects on Kevlar/hybrid and carbon fiber composite sandwiches under impact loading Composite Structures, 2007; 78(2): 197 ~ 206
- 7 Mouritz A P, Gellert E, Burchill P et al Review of advanced composite structures for naval ship and submarine Composite Structures, 2001; 53: 21 ~ 26
- 8 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. 新型炭材料, 1997; 12(3): 46 ~ 51
- 9 宋焕成, 张佐光. 混杂纤维复合材料. 北京: 北京航空航天大学出版社, 1989: 368 ~ 387
- 10 Jae W han Cho, Jun Sik Choi, Young Sang Yoon Electro-mechanical behavior of hybrid carbon/glass fiber composites with tension and bending Journal of Applied Polymer Science, 2002; 83: 2 447 ~ 2 453

(编辑 吴坚)