

T800/5228A 复合材料层间增韧改性

刘立朋 益小苏 安学锋 张明 叶宏军

(中航复合材料有限责任公司,北京 101300)

文 摘 针对 T800/5228A 复合材料体系,采用改性聚芳醚酮(PAEK)增韧膜进行层间韧化,设计 T800/5228E 材料体系。冷场发射扫描电镜显示,T800/5228E 层间具有富 5228A/富 PAEK 双连续相结构。张开(I)型与剪切(II)型韧性试验表明,相比于 T800/522A,T800/5228E 的 G_{IC} 与 G_{IIC} 数值分别提高了 68.01% 与 30.97%,破坏断面显示“钉铆”效应,大量微裂纹以及富 PAEK 相塑性变形可能主导了上述增韧效果,而张开(I)型相比于剪切(II)型破坏模式更有利于提供富 PAEK 组分塑性变形空间则可能是 G_{IC} 改善效果更佳缘由。

关键词 层间韧化,相结构,张开(I)型断裂,剪切(II)型断裂

中图分类号:TB3

DOI:10.3969/j.issn.1007-2330.2015.02.009

Interlaminar Toughness Optimizing for T800/5228A Composite

LIU Lipeng YI Xiaosu AN Xuefeng ZHANG Ming YE Hongjun

(AVIC Composite Corporation Ltd., Beijing 101300)

Abstract T800/5228A composite is toughened Interlaminately with PAEK, and FESEM. G_{IC} and G_{IIC} is tested and analyzed comparatively. FESEM show that PAEK/5228A bi-continue microstructure form in T800/5228E interlaminar, of which composite is named for the PAEK toughened T800/5228A. Data of G_{IC} and G_{IIC} increase 68.01% and 30.97% respectively, due to “hammer effect”. Crack in “z direction” and “plastic distortion” probably in subsequent FESEM research, and deformation interspace is restricted for G_{IC} characterization responsible for the low-grade toughness improvement comparative to G_{IIC} characterization.

Key words Interlaminar toughness, Phase microstructure, Mode I fracture toughness, Mode II fracture toughness

0 引言

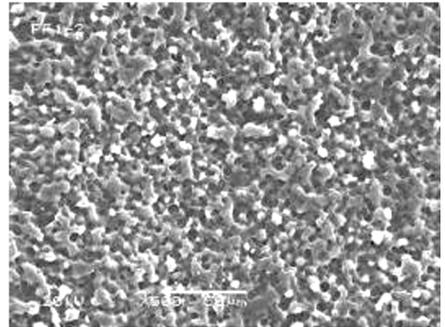
树脂基复合材料已在航空航天领域获得广泛应用^[1]。树脂基体的本征脆性决定了复合材料层合板对于低速冲击损伤的敏感性,严重制约着复合材料结构压缩设计许用值的提高,因此复合材料层合板的韧化成为复合材料研究的热点之一^[2]。增韧复合材料的方式很多^[3],通常是增韧树脂基体,而层间增韧^[4]则针对复合材料板最薄弱的层间区域“有的放矢”,以固化过程中热固/热塑共混体系反应诱导相分离为基础,重新构建了复合材料层间定域内韧性微结构,最终实现了复合材料结构整体的高韧化,正越来越受到重视^[5-6]。研究表明^[7],采用 PAEK 通过构建特定韧性相结构可以提升 5228A 树脂基体的冲击韧性。本文针对 T800/5228A 材料体系,寻求在其层间定域内引入上述 PAEK/5228A 特定韧性相结构,以实现

T800/5228A 材料层间韧性性能的优化升级。

1 试验

1.1 材料

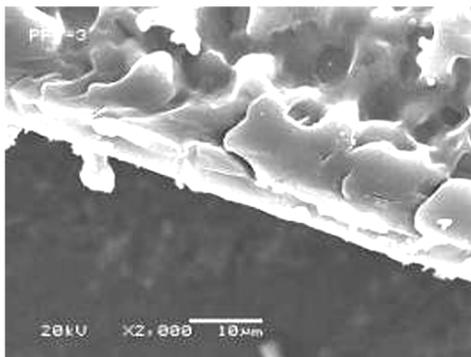
PAEK 增韧膜,面密度 15 g/m²,采用比浓黏度为 0.72 dg/L 的 PAEK 粉料,以四氢呋喃为溶剂通过流延法制备。增韧膜表面与侧视微观结构见图 1。



(a) 表面结构

收稿日期:2015-02-28

作者简介:刘立朋,1981 年出生,硕士,主要从事结构及功能复合材料研究。E-mail:llpmail@126.com



(b) 侧视结构

图1 PAEK增韧膜表面与侧视微观结构

Fig.1 Microstructure of surface and cross section for PAEK

T800/5228A 材料,碳纤维面密度 133 g/m²,树脂质量分数 32%; T800/5228E 材料,各层间均插入 PAEK 增韧膜的 T800/5228A 改性材料体系,碳纤维面密度 133 g/m²,树脂质量含量 32%,自制。

1.2 仪器与设备

S-4800 型高分辨冷场发射扫描电镜(FESEM),日本日立公司; INSTRON8803 电液伺服动静万能试验机,美国英斯特朗公司。

1.3 表征与性能测试

1.3.1 微观结构分析

选取部分试样剖面,抛光并超声波清洗 12 h,之后 60℃ 真空处理 12 h,最后喷金 60 s。部分需确认相结构试样喷金前在 THF 中刻蚀 48 h,刻蚀目的为清洗富 PAEK 相。最后将上述试样放置于 FESEM 中进

行观察。

1.3.2 张开(I)型断裂韧性试验

依据 HB7402—1996^[8],采用以图 2(a)所示方式夹持试样铰链端头,施加拉伸载荷,观察裂纹扩展长度,利用微机系统记录挠度—载荷曲线,利用公式(1)计算得到 G_{IC} 数据。

张开(I)型断裂韧性计算公式如下:

$$G_{IC} = \frac{mp\delta_e}{2aw} \quad (1)$$

式中, m 为单个试样的柔度曲线拟合系数, p 为裂纹扩展临界载荷, δ_e 为对应于 p 加载点位移, a 为有效裂纹长度, w 为试样宽度。

1.3.3 剪切(II)型断裂韧性试验

依据 HB7403—1996^[9],利用微机系统记录挠度—载荷曲线,利用公式(2)计算得到 G_{IIc} 数据。

剪切(II)型断裂韧性计算公式如下:

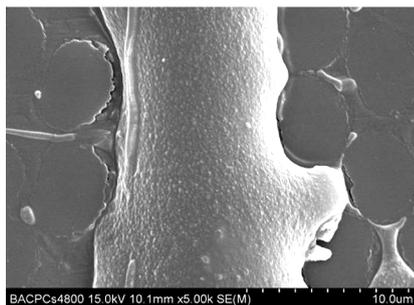
$$G_{IIc} = \frac{9p\delta a^2}{2W(2L^3 + 3a^3)} \quad (2)$$

式中, p 为裂纹扩展临界载荷, δ 为对应于 p 受载点挠度, a 为有效裂纹长度, w 为试样宽度, $2L$ 为跨距。

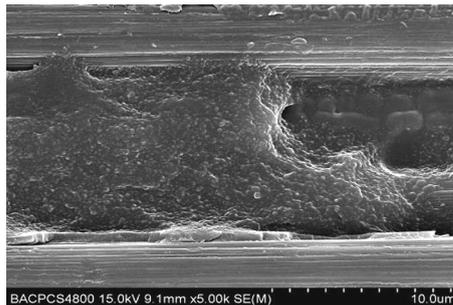
2 结果与分析

2.1 T800/5228E 层间定域微结构

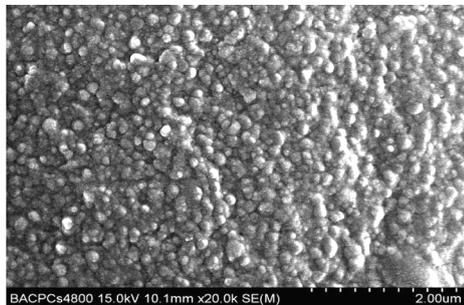
图 2 给出了 T800/5228E 层间定域的 FESEM 照片,采用 THF 刻蚀为清洗富 PAEK 相,确认层间定域相结构形貌。



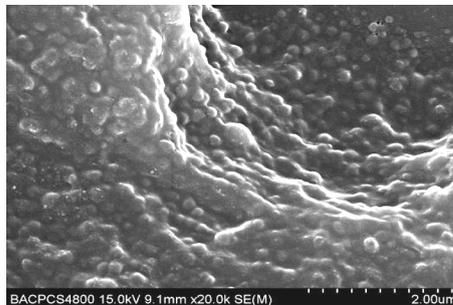
(a) 未刻蚀 5 000×



(b) THF 刻蚀 5 000×



(c) 未刻蚀 20 000×



(d) THF 刻蚀 20 000×

图2 T800/5228E 层间定域相结构 FESEM 图

Fig.2 Microstructure of T800/5228E interlaminar

图 2(a) 显示, T800/5228E 层间宽度在 12 ~ 15

μm, 较 PAEK 增韧膜 10 μm 的原始尺度稍大, 表明

T800/5228E 层间并非单一 PAEK 相。高倍率图 2(c) 显示, T800/5228E 层间由颗粒相结构所组成。图 2(b) 与图 2(d) 显示, 经 THF 刻蚀后, T800/5228E 层间区域虽然整体得以保持, 但局部出现溃散, 说明层间区域仍以双连续结构主导, 但局部已开始相反转。对富 5228A 颗粒统计分析, 其尺度约在 130 ~ 290 nm, 亦较前期研究中富 5228A 颗粒相的尺度(300 ~ 800 nm) 稍低^[7]。这可能是因为, T800/5228E 层间宽度在 12 ~ 15 μm , 按理论计算 PAEK 含量应当在 200 ~ 500 phr, 较前期研究中 0 ~ 50 phr 体系的 PAEK 含量要大。TP 含量

越高, TS 颗粒相尺度越小, 这与 TP/TS 共混体系热反应诱导的基本理论也是相符合的^[10]。

2.2 张开(I)型断裂韧性结果与分析

图 3 为 T800/5228A 与 T800/5228E 试样张开(I)型断裂韧性试验曲线, 两种试样数量均为 6 个, 其中 T800/5228A 试样依次编号为 Specimen- G_{IC} -A₁ ~ Specimen- G_{IC} -A₆, T800/5228E 试样依次编号为 Specimen- G_{IC} -E₁ ~ Specimen- G_{IC} -E₆, 单个试样均涉及 5 次加/卸载过程。解析图 3 中试验曲线, 获得单个试样 G_{IC} 数值, 列入图 4。

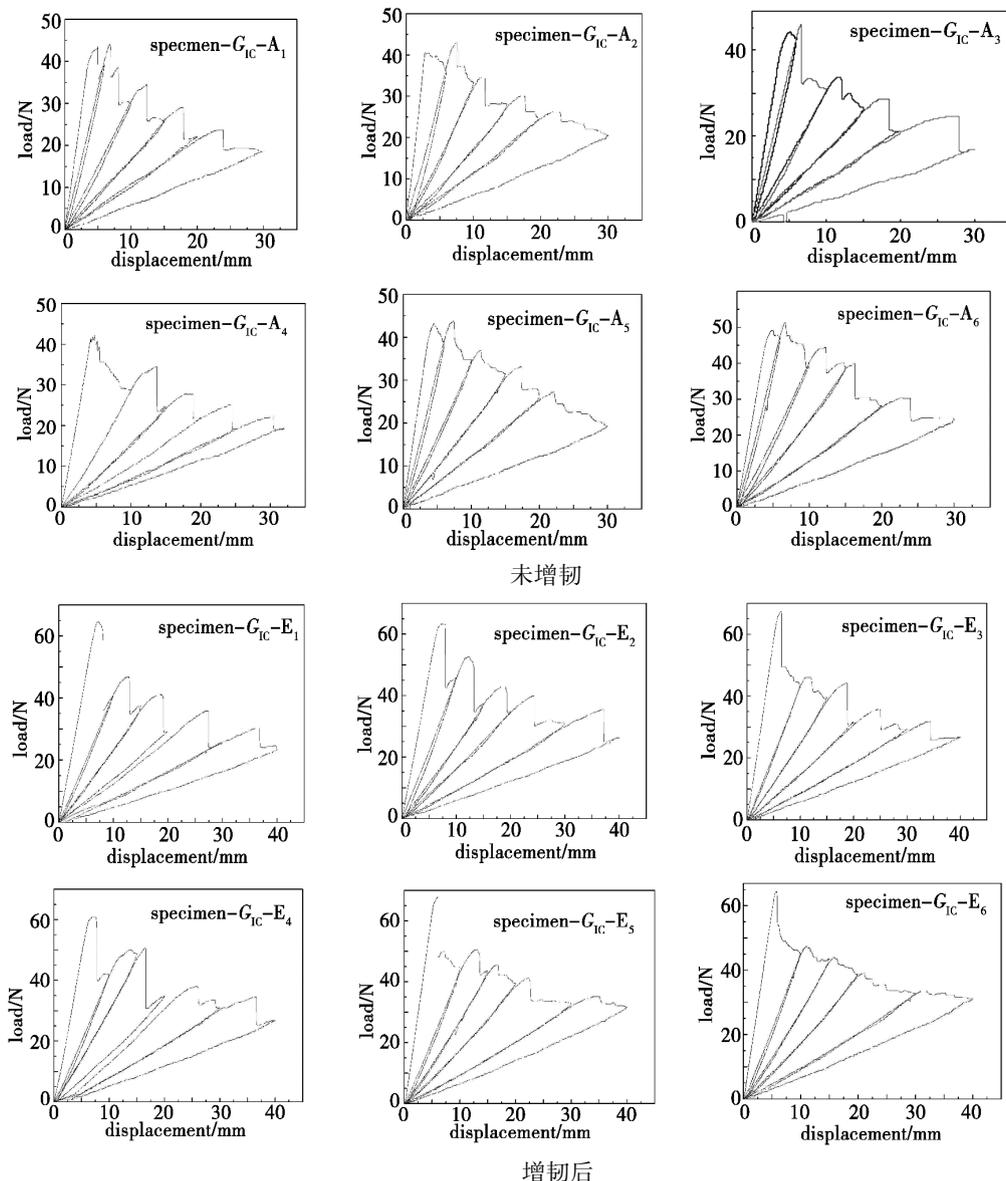


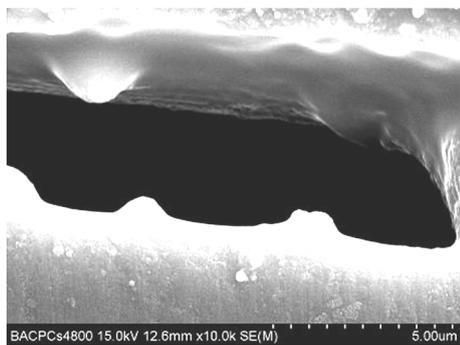
图 3 张开(I)型断裂试验曲线

Fig. 3 Experimental curves of mode I fracture toughness test for toughened and untoughened composites

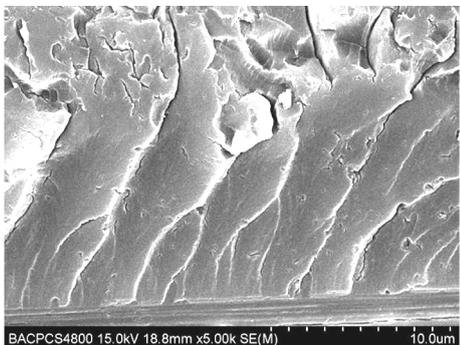
图 4 显示, T800/5228A 试样的 G_{IC} 为 231.24 ~ 391.81 J/m^2 , 而 T800/5228E 试样的 G_{IC} 为 408.75 ~ 614.39 J/m^2 , 后者更高。以图 4 中数据计算 G_{IC} 平均值, 则 T800/5228E 的 G_{IC} 平均值为 514.92 J/m^2 , T800/5228A 的 G_{IC} 平均值为 306.49 J/m^2 , 前者比后者高

68.01%。这说明, 层间引入 PAEK/5228A 微结构可有效提高 T800/5228A 的张开(I)型断裂韧性。图 5 为 T800/5228A 与 T800/5228E 试样张开(I)型裂纹扩展路径侧视与扩展断面正视的 FESEM 照片。对比图 5(a) 与图 5(b) 可知, 两种试样的裂纹扩展路径截然不

同, T800/5228A 的裂纹扩展路径光滑平直, 而 T800/5228E 的裂纹扩展路径呈典型的波浪线结构。进一步观察分析, T800/5228E 的波浪线型裂纹扩展路径周边遍布球相颗粒, 由前文可知此球状颗粒为富 5228A 相。波浪线型裂纹扩展路径可能是富 5228A 相颗粒在裂纹扩展中起到“钉铆”作用所致^[10], 裂纹前缘需克服富 5228A 相颗粒阻碍, 绕过富 5228A 相颗粒而沿富 PAEK 相/富 5228A 相扩展所致。以上试验结果表明, T800/5228E 层间扩展路径呈波浪线型而非平直光滑线型, 扩展路径相对 T800/5228A 更长; 同时, T800/5228E 层间裂纹在富 PAEK 相内扩展, 而富 PAEK 相相对 5228A 相具有更高的塑性变形能力。两者共同作用可能是 T800/5228E 具有更高 G_{IC} 性能的缘故。



(a) T800/5228A 裂纹扩展路径侧视图



(c) T800/5228A 裂纹扩展路径俯视图

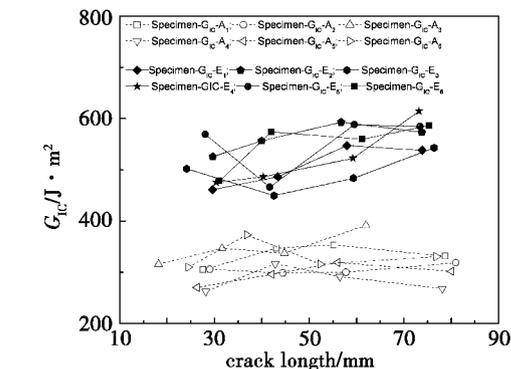
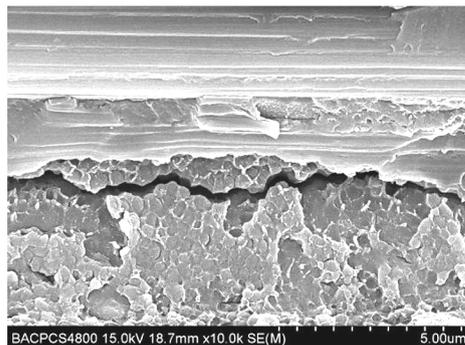
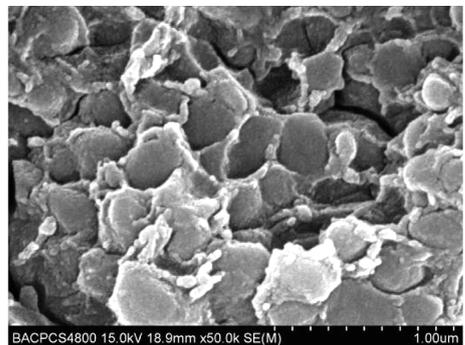


图 4 张开(I)型断裂韧性试验单次加/卸载 G_{IC} 数据组图
Fig.4 Experimental data of a single loading and unloading cycle in mode I fracture toughness test for toughened and untoughened composites



(b) T800/5228E 裂纹扩展路径侧视图



(d) T800/5228E 裂纹扩展路径俯视图

图 5 张开(I)型扩展路径 FESEM 照片

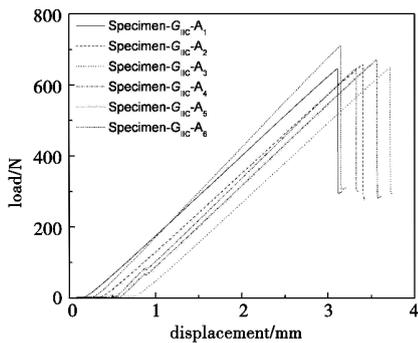
Fig.5 Crack propagation path of mode I fracture toughness test for toughened and untoughened composites

同时, 图 5(c) 与图 5(d) 对比结果显示, T800/5228E 与 T800/5228A 裂纹扩展断面迥异。T800/5228A 裂纹扩展断面以河流纹为主, 而 T800/5228E 扩展断面沟壑纵横, 富 5228A 相颗粒与其被拔出所遗留的凹坑随处可见, 富 PAEK 相一定程度上还发生了垂直于裂纹扩展断面(z 向)的延伸变形。富 PAEK 相向扩展断面外的延伸变形, 可能是具有相当塑性的富 PAEK 相在拉应力作用下发生了撕裂变形所致。富 PAEK 相撕裂变形扩展了裂尖前缘的力学响应范围, 加重了富 PAEK 相与富 5228A 相的变形失配程度, 进一步扩展了裂纹扩展的能耗, 并最终提升了张开(I)型断裂韧性性能。

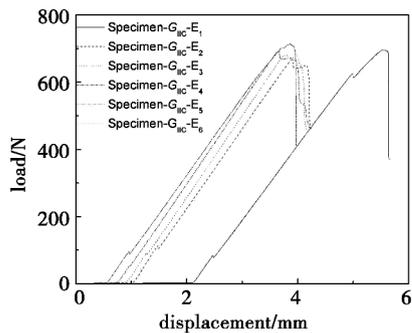
2.3 剪切(II)型断裂韧性试验

图 6 为 T800/5228A 与 T800/5228E 试样的剪切(II)型试验曲线。每种试样数量均为 6 个, 其编号分别依次 Specimen- G_{IIc} -A₁ ~ Specimen- G_{IIc} -A₆ 与 Specimen- G_{IIc} -E₁ ~ Specimen- G_{IIc} -E₆。由图 6 可知, 剪切(II)型试验曲线均包括了线形稳步上升、骤降两个阶段, 其与张开(I)型试验曲线相比要简单很多, 这与剪切(II)型试验只有一次失效破坏过程相关。其中, 剪切(II)型试验曲线在上升阶段的载荷—位移关系对应了试样失效破坏前的力学响应, 而曲线骤降阶段则对应了后破坏失效时的力学响应, 由于试样破坏发生的时间极短, 加载速度因跟不上试样失效破坏速度, 所以载

荷—位移曲线表现为骤降形式。



(a) T800/5228A



(b) T800/5228E

图6 剪切(II)型断裂韧性试验曲线组图

Fig. 6 Experimental curves of mode II fracture toughness test for toughened and untoughened composites

表1 为解析图6中试验曲线后得到的剪切(II)型试验裂纹临界扩展载荷 p 、相应位移 δ 以及 G_{IIc} 等数据。

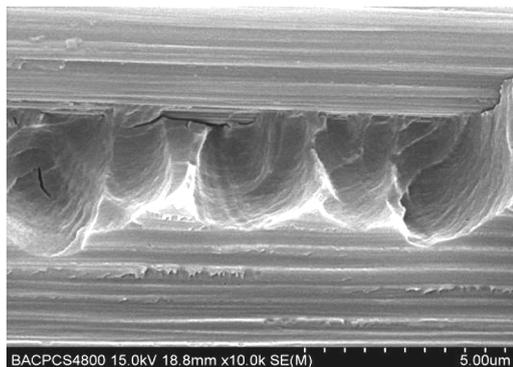
表1 剪切(II)型断裂韧性试验参数

Tab.1 Experimental data of mode II fracture toughness test for toughened and untoughened composites

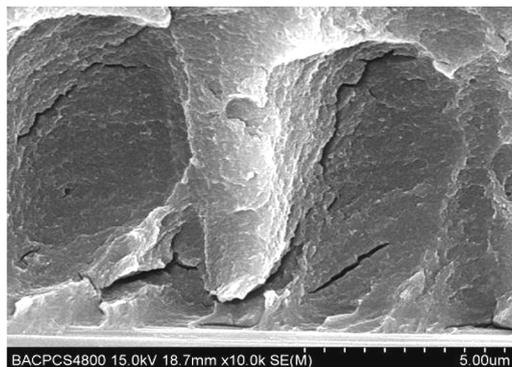
材料体系	p/N	δ/mm	$G_{IIc}/J \cdot m^{-2}$
T800/5228A	654.01	2.94	717.87
T800/5228E	745.76	3.14	998.34

从表1可以看出,与T800/5228A相比,T800/5228E试样的剪切(II)型断裂韧性试验参数 p 、 δ 、 G_{IIc} 数值均有提高。 p 值增长幅度为14.03%; δ 值增长幅度为6.8%; G_{IIc} 值增长幅度为39.07%。这说明,T800/5228E因富PAEK相引入,剪切(II)型断裂韧性性能也有明显改善。

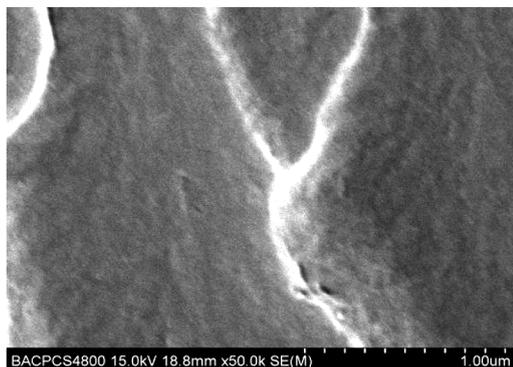
图7给出了两种试样剪切(II)型断裂试验破坏断面的FESEM图片。



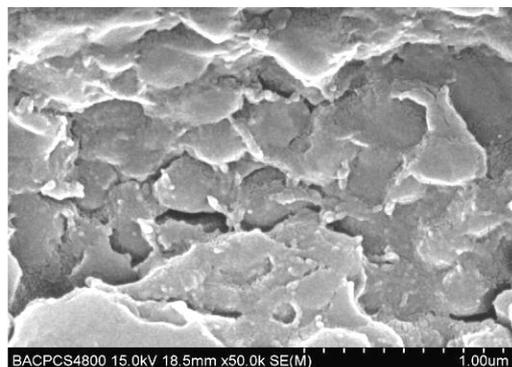
(a) T800/5228A 10 000x



(b) T800/5228E 10 000x



(c) T800/5228A 50 000x



(d) T800/5228E 50 000x

图7 剪切(II)型扩展断面FESEM照片

Fig. 7 Microstructure of crack fracture surface in Mode II fracture toughness test for toughened and untoughened composites

低倍率FESEM照片对比发现,两种试样的剪切(II)型断裂扩展断面均呈现“韧窝”状结构,相差不大。剪切(II)型断裂破坏试样为单一铺层结构,相邻铺层之间纤维相互交错,界面界限不太明显,界面

在剪切应力状态下,可能是介于碳纤维之间树脂裂纹扩展受到碳纤维限制,因而两者的扩展断面均表现为“韧窝”状。然而,更高倍率的图7(c)与图7(d)对比后发现,T800/5228A“韧窝”内零星分布河流状裂纹

扩展路径,而 T800/5228E“韧窝”内则遍布富 PAEK 相/富 5228A 相双连续结构,大量微裂纹交错。T800/5228E“韧窝”内微裂纹产生于富 PAEK 相与富 5228A 相变形失配,这预示着富 PAEK 相可能发生了一定程度的塑性变形。T800/5228E“韧窝”内众多微裂纹的产生以及富 PAEK 相塑性变形共同扩展裂纹能耗, G_{IIC} 因此而升高。

联系前文张开(I)型断裂韧性试样破坏断面形貌,其中富 PAEK 相塑性变形相当明显,而剪切(II)型破坏富 PAEK 相塑性变形程度却要小很多,这可能是剪切(II)型破坏无法象张开(I)型破坏那样可以提供足够撕裂变形空间所致。因变形空间限制,富 PAEK 相的塑性撕裂变形程度更小,这可能恰好为剪切(II)型 G_{IIC} 性能改善效果(39.07%)要低于 G_{IC} (68.01%)做出了注释。

虽然 T800/5228E 试样在剪切(II)型破坏时,塑性变形程度因空间限制受到影响,但相当程度的塑性变形的实质存在或许仍可通过其临界失效模式可窥一斑。T800/5228A 与 T800/5228E 试样剪切(II)型临界失效曲线细节对比见图 8。

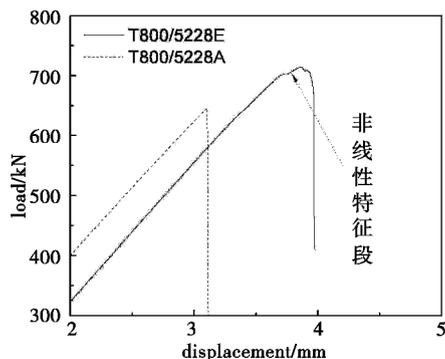


图 8 剪切(II)型临界失效破坏曲线细节

Fig. 8 Detail character of critical failure curves in mode II fracture toughness test for toughened and untoughened composites

当对比分析图 8 中剪切(II)型试样的临界失效曲线细节时发现,两种试样在裂纹扩展失效模式方面可能存在着差异。T800/5228A 试样在达到其临界失效载荷值前线性上升,待到临界失效载荷值时力学响应载荷骤降,这表明此试样的剪切(II)型失效模式是瞬时失稳,说明层间树脂失效具有典型的脆性破坏特征。与此不同的是,T800/5228E 试样在临近失效载荷前存在有非线性特征曲线区间,这可能是其富 PAEK 相发生了塑性变形^[11],延缓了裂纹失稳扩展速度,影响到整个剪切(II)型试样的失效模式,从而剪切(II)型试样的位移-载荷力学相应曲线表现出塑性变形的破坏特征。

3 结论

针对 T800/5228A 材料,采用 PAEK 薄膜进行层

间增韧,对比增韧前后 T800/5228A 与 T800/5228E 材料体系的层间微观相结构、张开(I)型断裂韧性以及剪切(II)型断裂韧性试验结果,并进行分析研究,得到结论如下:

(1) T800/5228E 层间定域形成了富 PAEK 相/富 5228A 树脂相双连续相结构。

(2) 与 T800/5228A 相比,T800/5228E 的 G_{IC} 数值提高 68.01%, G_{IIC} 数值提高 30.97%。

(3) 层间断裂韧性机理分析可知,T800/5228E 因层间富 PAEK/富 5228A 双连续相结构形成,在张开(I)型断裂与剪切(II)型断裂破坏时,会产生“钉铆”效应、微裂纹以及富 PAEK 相撕裂变形,这可能是 T800/5228E 层间韧性更高的主要缘因。

参考文献

- [1] Odagiri N, Kishi H, Nakae H. T800H/3900-2 toughened epoxy prepreg system: Toughening concept and mechanism [C]. Proc. of the 6th Conf. of the American Society for Composites C, New York: America Society for Composite, 1991: 43-52
- [2] Groleau M R, Shi Y B, Yee A F, et al. Mode I fracture of composites interlayered with nylon particles [J]. Composite Science and Technology, 1996, 56(11): 1223-1240
- [3] Sue H J, Jones R E, Garcia-Meitin E I. Fracture behaviour of toughened composites under mode I delamination [J]. Journal of Materials Science, 1993, 28: 6381-6391
- [4] Li Gang, Li Peng, Zhang Chen, et al. Inhomogeneous toughening of carbon fiber/epoxy composite using electrospun polysulfone nanofibrous membranes by in situ phase separation [J]. Composites Science and Technology, 2008, 68: 987-994
- [5] Cheng Qunfeng, Fang Zhengping, Yi Xiaosu, et al. “Ex-situ” concept for toughening the RTM able BMI matrix composites, part I: Improving the interlaminar fracture toughness [J]. Journal of Applied Polymer Science, 2008, 109: 1625-1634
- [6] Cheng Qunfeng, Fang Zhengping, Xu Yahong, et al. Improvement of the impact damage resistance of BMI/graphite laminates by the Ex-Situ method [J]. High Performance Polymers, 2006, 18: 907-917
- [7] 刘立朋,等. 改性聚芳醚酮增韧环氧树脂性能研究 [J]. 热固性树脂, 2013, 24(3): 24-28
- [8] 碳纤维复合材料层合板 I 型层间断裂韧性 G_{IC} 试验方法[S]. HB7402-96
- [9] 碳纤维复合材料层合板 II 型层间断裂韧性 G_{IIC} 试验方法[S]. HB7403-96
- [10] T Inoue. Reaction induced phase decomposition in polymer blends [J]. Progress in Polymer Science, 1995, 20: 119
- [11] 高峰, 矫桂琼, 宁荣昌, 等. 层间颗粒增韧复合材料层压板的 II 型层间断裂韧性 [J]. 西北工业大学学报, 2005, 23: 184-188

(编辑 吴坚)