# 环境温度对碳纤维/聚醚醚酮复合材料 拉伸性能及疲劳寿命的影响

牛一凡 杨 赢 姚佳伟

(中国民航大学中欧航空工程师学院,天津 300300)

文 摘 通过拉伸实验获得碳纤维增强聚醚醚酮复合材料(CF/PEEK)拉伸性能随温度的变化关系,并利 用扫描电子显微镜观察断口形貌,研究分析了材料高温损伤机理。结果表明,随着环境温度的升高,碳纤维/ PEEK 的弹性模量与拉伸强度显著降低,在温度达到 220℃时,分别下降 89.20% 和 71.18%;断裂伸长率持续 上升,在 220℃时达到 8.84%。弹性模量与断裂伸长率在 Tg附近变化显著,主要原因是高温下纤维/树脂界面 脱粘和树脂由玻璃态转化为高弹态后拉伸性能的显著变化。借助有限元方法计算由该材料制成的驾驶舱方向 舵踏板在不同温度下的疲劳寿命,得出疲劳寿命随温度的升高而下降。在 Coffin-Manson 方程和通用斜率方程 的基础上总结得出该材料疲劳寿命与温度的关系。

关键词 聚醚醚酮,复合材料,温度,拉伸性能,疲劳寿命 中图分类号:TB332 DOI:10.3969/j.issn.1007-2330.2016.02.014

## Effect of Temperature on Tensile Properties and Fatigue Life of Carbon Fiber Reinforced Polyether-Ether-Ketone Composites

NIU Yifan YANG Ying YAO Jiawei

(Sino-European Institute of Aviation Engineering, Civil Aviation University of China, Tianjin 300300)

**Abstract** The effect of thermal behavior on tensile properties of 30% carbon fiber reinforced polyether-ether-ketone (CF/PEEK) and the damage mechanism at high temperature was investigated. The fracture morphology of tensile sample was observed with SEM. Test results show that with the increase of the temperature, the elastic modulus and the tensile strength decrease dramatically while the elongation at break rises continuously. Fiber-matrix debonding, even the failure at the fiber-matrix interphase and glass transition of the matrix is the main reason of the decrease in the tensile properties. Finite element method (FEM) was used to analyze the fatigue life of the rudder pedal made of this material in different environment temperatures. The fatigue life decreases with the increase of temperature. Based on the equation of Coffin-Manson and Manson's slopes equation, the relationship between fatigue life and temperature was built.

Key words Polyether-ether-ketone, Composite materials, Temperature, Tensile properties, Fatigue life

#### 0 引言

碳纤维增强树脂基复合材料比强度大,比模量高,疲劳寿命长,在当前航空航天领域得到广泛应用<sup>[1]</sup>。但在其服役过程中,复杂的气候环境,如高温、湿热、紫外线均会对材料的力学性能造成影响,从 而导致严重的安全隐患<sup>[2-3]</sup>。高性能热塑性树脂聚 醚醚酮(PEEK)的大分子链上含有刚性的苯环、柔顺的醚键和羰基,结构规整,具有优良的机械性能、耐化学腐蚀、耐蠕变、抗辐射、抗疲劳以及显著的热稳定性,是航空航天和军事领域的重要材料, $T_g$ 约为143℃,线胀系数为4.8×10<sup>-5</sup>/K<sup>[4-7]</sup>。碳纤维增强PEEK 复合材料克服了普通热塑性树脂弹性模量低、

收稿日期:2015-09-30

基金项目:国家自然科学基金(青年基金)资助项目(51402356);中央高校基本科研业务费专项(ZXH2012H006, Y15-29) 作者简介:牛一凡,1979年出生,博士,讲师,主要研究方向为复合材料耐久性及力学性能损伤机理。E-mail: yifan. niu@ foxmail. com

软化温度低等缺点,进一步增强了 PEEK 的力学、热、 摩擦等性能<sup>[8]</sup>。

然而在不同服役温度下的力学性能一直是其研 究的重要组成部分。近年来国内外学者对 PEEK 复 合材料高温条件下的力学性能做了初步研究,结果表 明:炭黑共混 PEEK 和 20% 碳纤维增强 PEEK 都具有 较优异的力学性能和耐高温性能,能长期在250℃的 环境下使用<sup>[9]</sup>。L.Y. LIN 等研究了 PEEK 树脂和碳 纤维增强 PEEK 复合材料的力学性能和热性能,结果 显示,与纯 PEEK 树脂相比,碳纤维增强 PEEK 复合 材料的基体硬度和弹性模量都得到了显著提升,拉伸 强度也有小幅上升,但其延展性和冲击强度有所下 降<sup>[10]</sup>。R.L. MAZUR 等研究了碳纤维增强 PEKK 复 合材料在湿热、紫外线环境下的力学性能衰退情况, 结果表明,紫外线加速了湿热环境对材料的损伤,并 在宏观上导致了材料弹性模量的下降<sup>[11]</sup>。然而针对 碳纤维/PEEK 复合材料在高温环境下的损伤机理及 疲劳寿命的研究却鲜有报道。

本文通过实验研究 30% 碳纤维增强 PEEK 在高 温环境下的拉伸性能及损伤机理,在此基础上使用有 限元软件对由该材料制成的飞机驾驶舱踏板进行分 析,结合 Coffin-Manson 方程和通用斜率方程,得到该 材料疲劳寿命与环境温度的关系,这为复合材料的构 件设计及使用安全提供理论依据。

#### 1 实验

#### 1.1 材料与设备

材料为 30vol% 碳纤维/PEEK 复合材料,由长春 吉大特塑工程研究有限公司提供。试样中心标距段 长度(50.0±0.5) mm,宽度(10.1±0.2) mm,厚度 (4.0±0.2) mm。实验主要仪器设备为 Instron 5982 万能电子材料试验机;Instron 3119 高低温环境箱,工 作温度范围为-150~300℃;Hitachi S-3400N 扫描电 子显微镜;DH-101-3BS 型鼓风干燥箱。

#### 1.2 方法与条件

将试样表面分别用无水乙醇和去离子水进行清洗,并在鼓风干燥箱中烘干至质量恒定(约24h)。 采用 ISO 527标准进行拉伸实验,温度分别为20、60、 100、140、180、220℃,拉伸实验前试样在高低温环境 箱中保温 30 min。实验采用位移控制,加载速率为1 mm/min。用扫描电子显微镜观察试样拉伸断口,试 样表面经过喷金处理,扫描电压为10 kV。

#### 2 结果与讨论

— 64 —

#### 2.1 拉伸性能分析

图 1 为碳纤维/PEEK 复合材料的弹性模量与温度的关系曲线。在 20、60、100、140、180、220 ℃时,材料弹性模量分别为 23.80、22.65、21.25、18.12、4.36

和 2.57 GPa。在 20~120℃区间内,随温度升高弹性 模量呈线性小幅降低,当温度升高到 PEEK 的 T。附近 时,弹性模量下降幅度明显增大。继续升温到180℃ 后,下降幅度再次变缓,220℃的结果较20℃时下降 了 89.20%。图 2 为碳纤维/PEEK 复合材料拉伸强 度 R<sub>m</sub>与温度的关系曲线。在 60、100、140、180、220 ℃时,材料拉伸强度较 20℃分别下降了 13.23%、 28.43%、50.39%、65.57%和71.18%。在整个实验 温度区间内,材料的拉伸强度下降幅度趋于一致,T。 附近未出现明显突变现象。随着实验温度升高,材料 弹性模量和拉伸强度降低主要可归结于以下两方面 原因:一方面是由于 PEEK 属于热塑性材料,分子中 存在大量活性基团,受热后活性基团吸收能量,运动 加剧,分子间距增大,导致材料软化,弹性模量下 降<sup>[9]</sup>:另一方面是由于树脂基体受热膨胀导致内部 热应力增大,在树脂内部产生裂纹并引发纤维和树脂 之间界面脱粘现象,削弱了基体与纤维之间的载荷传 递能力,致使材料宏观弹性模量和强度的下降。



图 1 碳纤维/PEEK 弹性模量与温度关系曲线

Elastic modulus versus temperature and the fitting curve

Fig. 1



Fig. 2 Tensile strength versus temperature and fitting curve

图 3 为碳纤维/PEEK 复合材料断裂伸长率与温度的关系曲线。可见,随实验温度升高,材料断裂伸长率总体呈上升趋势。这是由于温度升高到 T<sub>g</sub>后, PEEK 基体由玻璃态转变为高弹态,其塑性变形区间 增大,韧性增强。与弹性模量变化特点相同,在 20~ 宇航材料工艺 http://www.yhclgy.com 2016 年 第 2 期 120℃时,材料断裂伸长率小幅上升。当温度升高到 *T*。附近时,断裂伸长率上升幅度明显增大。继续升温 到180℃后,增长幅度再次放缓。



Fig. 3 Elongation at break versus temperature and the fitting curve

根据以上实验数据,使用 Boltzmann 函数建立碳 纤维/PEEK 复合材料的弹性模量、拉伸强度和断裂 伸长率与温度的关系模型,得出全温度场下拉伸性能 的变化趋势。Boltzmann 函数如式(1)所示,式中 *C* (*T*)为材料在温度*T*下的性能参数,*C*<sub>0</sub>为20℃时性能 参数,*A*<sub>1</sub>,*A*<sub>2</sub>,*T*<sub>0</sub>和 α 为拟合常数。拟合结果见表1。

$$\frac{C(T)}{C_0} = \frac{A_1 - A_2}{1 + e^{(T - T_0)/\alpha}} + A_2 + A_3 T$$
(1)



表 1 Boltzmann 函数拟合常数 Tab. 1 Fitting data of Boltzmann function

拟合常数	$E(T)/E_0$	$R_m(T)/R_{m0}$	$\varepsilon(T)/\varepsilon_0$
$A_1$	1.028	1.062	1.093
$A_2$	0.404	0.234	4.622
$A_3$	$-1.357 \times 10^{-3}$	-	-
$T_0$	154.7	111.6	158.3
α	7.579	36.62	16.80

#### 2.2 微观形貌分析

图 4 为 20 和 140℃下碳纤维/PEEK 复合材料拉 伸断口形貌 SEM 照片。图 4(a)显示,在 20℃下,整 个断裂区域显得较为平整,纤维完全包裹在基体中, 并未出现纤维拔出现象。同时,基体表面较为粗糙, 出现多处破碎,说明纤维和基体的界面结合力较强, 纤维及试样断裂形式均为脆性断裂。图4(b)显示, 由于纤维与基体线胀系数的差异,热应力导致界面出 现损伤。大量纤维从基体中拔出,纤维表面非常光 滑,未包裹树脂基体,且断口呈现参差不齐的毛刷状, 说明界面的结合力下降,纤维与基体出现明显脱粘现 象。该现象表明纤维和基体之间无法良好的传递载 荷,宏观上体现为弹性模量和拉伸强度的显著下降。 图 4(c)(d)分别为 20 和 140℃下断口树脂基体的微 观形貌。可以看出,相比于20℃,140℃下基体表面 更加光滑,这里可以理解为 PEEK 接近玻璃化转变温 度时的重熔过程。



(b) 140℃下拉伸断口



20℃下基体形貌
(d)140℃下基体形貌
图 4 20 和 140℃下碳纤维/PEEK 复合材料拉伸断口 SEM 照片
Fig. 4 Fracture morphology (SEM) at 20℃ and 140℃

#### 3 踏板模型的建立与结果分析

#### 3.1 有限元模型

通过 CATIA 三维建模软件建立驾驶舱方向舵踏 板的几何模型,导入 ABAQUS 有限元软件检查并消 除可能存在的局部缺陷。数值模拟中材料参数使用 以上实验结果,网格划分采用六面体缩减积分单元 (C3D8R)。考虑到踏板根部为应力集中区域,应力 分布复杂,应力梯度较大,因此对踏板根部网格加密, 以保证得到较为精确的计算结果(图5)。





计算不同踩踏压力下的踏板应力分布。对踏板 根部转轴处进行完全约束,踏板上表面与参考点(RP -1)建立耦合约束,在该参考点上施加压力以模拟实际服役中的踩踏动作。

#### 3.2 计算结果与讨论

图 6 为有限元计算结果应力云图,可以看出,踏 板根部拐角处应力集中程度最大。





考虑该构件的实际服役情况,对施加压力为 600 N、工作温度为 20~100℃ 的情况进行疲劳损伤模拟 和疲劳寿命分析,文献[12]指出碳纤维/PEEK 复合 材料疲劳极限为 65 MPa。图 7 为不同温度下踏板疲 劳损伤分布云图,随着工作温度的升高,踏板损伤区 域逐渐增大,第 992 号节点附近的损伤值 D 也逐渐 增大。由于疲劳寿命为损伤值倒数,即 N=1/D,可以 计算得到该材料在不同温度下的疲劳寿命。







#### 3.3 疲劳寿命与温度关系

根据疲劳损伤计算结果,计算得出不同温度下踏 板的疲劳寿命。如表2所示,随着温度的升高,方向 舵踏板的疲劳寿命显著下降。该递减趋势与碳纤维/ PEEK 复合材料在高温时的拉伸性能衰减相符。

S. S. MANSON<sup>[13]</sup>通过研究材料应变循环中的 弹性部分,提出一种通用斜率方程以计算材料疲劳失 效寿命。结合 Coffin-Manson 方程,得到公式(2)。 - 66 -

### 表 2 不同温度下踏板的疲劳寿命 Tab. 2 Fatigue life of rudder pedal

at	different	temperature
----	-----------	-------------

温度/℃	疲劳寿命/次	温度/℃	疲劳寿命/次
20	515996	70	65746
30	302847	80	22925
40	180278	90	12702
50	108578	100	6489
60	39588		

宇航材料工艺 http://www.yhclgy.com 2016 年 第2 期

$$\Delta \varepsilon_{\rm e} = A \, \frac{R_{\rm m}}{E} N_{\rm f}^{-0.12} \tag{2}$$

式中, $\Delta \varepsilon_e$ 为弹性应变幅;A为材料性能系数; $R_m$ 和 E分别为拉伸强度和弹性模量,二者与温度的关系方程已由实验结果拟合得出。因此,根据以上数据,通过

指数函数拟合系数A与温度T的关系,如公式(3)所示。

$$A = 1.726 + 1.247 e^{-T/50.66}$$
(3)

将公式(3)结果代入方程(2),最终得出恒定疲劳载荷下,疲劳寿命 N<sub>f</sub>与温度 T 的关系(4):

$$N_{\rm f} = \left\{ 1.892 \times (1.726 + 1.247 \,\mathrm{e}^{-T/50.66}) \left[ \frac{0.828/(1 + \mathrm{e}^{(T-111.6)/36.62}) + 0.234}{0.624/(1 + \mathrm{e}^{(T-154.7)/7.579}) + 0.404 - T/736.9} \right] \right\}^{8.33}$$
(4)

运用式(4),可以得出碳纤维/PEEK 复合材料在 20~100℃下的疲劳寿命,获得该材料疲劳寿命与温 度的关系曲线,如图8所示。





#### 4 结论

(1)服役温度对碳纤维/PEEK 复合材料拉伸性 能影响显著。当环境温度在 T<sub>g</sub>附近时,弹性模量显 著下降。在温度达到 220℃时,弹性模量和拉伸强度 分别下降 89.20% 和 71.18%。

(2)在环境温度跨越 T<sub>g</sub>后, PEEK 基体呈现高弹态, 韧性增加, 导致碳纤维/PEEK 复合材料断裂伸长率大幅上升。

(3)SEM 照片显示,20℃时拉伸断口较为平整, 未出现纤维拔出现象;140℃时出现大量纤维拔出现 象,纤维与基体界面粘结力下降,从而导致材料拉伸 性能显著降低。

(4)采用数值模拟方法,结合实验数据,获得碳 纤维/PEEK 复合材料在不同环境温度下的疲劳性 能,修正 Manson 通用斜率方程,得出该材料疲劳寿命 与环境温度关系曲线,为工程应用提供理论指导。

#### 参考文献

[1] 中国航空材料手册编辑委员会. 中国航空材料手册 (第五卷) [M]. 北京:中国标准出版社,1988:321-322.

[2] SANDI G M, Gary D R, Justin L B, et al. Effects of

hydrothermal cycling on the chemical, thermal, and mechanical properties of 862/W epoxy resin [J]. High Performance Polymers, 2012, 24(6): 470-477.

[3] ALDAJAH S, AL-OMARI A, BIDDAH A. Accelerated weathering effects on the mechanical and surface properties of CFRP composites [J]. Materials & Design, 2009, 30: 833-837.

[4] 崔小明. 特种工程塑料聚醚醚酮的开发与应用 [J]. 工程塑料应用,2004,32(10):63-65.

[5] HARSHA A P, TEWARI U S. Two-body and threebody abrasive wear behaviour of polyaryletherketone composites[J]. Polymer Testing, 2003, 22: 403-408.

[6] VU KHANH T, DENAULT J. Processing structure property relations in PEEK/carbon composites made from comingled fabric and prepreg [J]. Journal of Thermoplastic Composite Materials, 1991, 4:363–376.

[7] ZAFAR A, BERTOCCO F, SCHJODT-THOMSEN J, et al. Investigation of the long term effects of moisture on carbon fiber and epoxy matrix composites [J]. Composite Science and Technology, 2012,72:656-666.

[8] 林有希,高成辉.碳纤维增强聚醚醚酮复合材料的 研究及应用 [J]. 塑料工业,2005,33(10):5-8.

[9] 代晓瑛, 雷兴平.环控系统高温管路用聚醚醚酮的应用性能研究[J]. 塑料工业, 2013, 41(11):100-103.

[10] LIN L Y, TLATLIK H, GRALLA R, et al. Mechanical and thermal behaviours of polyetheretherketone-based multiscale composites [J]. Journal of Composite Materials, 2013, 47 (17):2087-2096.

[11] MAZUR R L, OLIVEIRA P C, REZENDE M C, et al. Environmental effects on viscoelastic behavior of carbon fiber/ PEKK thermoplastic composites [J]. Journal of Reinforced Plastics and Composites, 2014, 33(8):749-757.

[12] 魏建锋,郑修麟. 聚醚醚酮基复合材料的疲劳寿命 表达式及累积疲劳损伤预测[J]. 材料工程,1997,12:13-17.

[13] MANSON S S. Fatigue: a complex subject-some simple approximations [J]. Experimental Mechanics, 1965, 5(7): 193-226.

— 67 —