复合材料学报
Acta Materiae Compositae Sinica
第 28 卷 第 5 期 10 月 2011 年
Vol. 28 No. 5 October 2011

文章编号：1000-3851(2011)05-0077-06

循环湿热环境中 CCF300/5405 复合材料的吸湿-脱湿行为

封彤波[1,2]，肇 研*[1]，罗云烽[1]，陈 达[1]，张佐光[1]
（1. 北京航空航天大学 材料科学与工程学院，北京 100191；
2. 北京航空工程技术研究中心，北京 100076）

摘 要： 研究了 CCF300 碳纤维/5405 双马树脂复合材料在 71 ℃恒温水浸循环吸湿-脱湿行为。试样经过三次饱和吸湿-脱湿过程，探讨不同循环次数 CCF300/5405 复合材料的吸湿率和水分扩散速率变化，并采用 SEM 观察纤维/基体界面变化，分析了造成循环湿热环境下复合材料体系吸湿-脱湿变化的原因。研究结果表明：CCF300/5405 复合材料的吸湿行为基本满足 Fick 第二定律，并且在水浸 14 天后达到饱和吸湿状态，饱和吸湿率约为 0.66%；材料吸湿处理后，纤维与基体间的界面遭到水分破坏，产生大量空隙和裂纹，使水分的扩散速率明显增加，饱和吸湿率略有增大，并且这种破坏不可逆。

关键词： CCF300/5405 复合材料；循环湿热老化；吸湿-脱湿行为；界面
中图分类号： TB332；TQ327.3 **文献标志码：** A

Moisture absorption and desorption behavior of CCF300/5405 composites in cyclic hygrothermal environment

FENG Tongbo[1,2], ZHAO Yan*[1], LUO Yunfeng[1], CHEN Da[1], ZHANG Zuoguang[1]
(1. School of Materials Science and Engineering, Beihang University, Beijing 100191, China;
2. Beijing Aeronautical Technology Research Center, Beijing 100076, China)

Abstract: The cyclic moisture absorption and desorption behavior of CCF300 carbon fiber/5405 bismaleimid composites immersed in 71 ℃ distilled water were investigated. After three cycles of moisture absorption - desorption process, moisture diffusion coefficient and moisture uptake of CCF300/5405 composites in different cycles were studied. Using SEM, the change mechanism of absorption behavior of composites in the hygrothermal condition was discussed. The results show that the moisture absorption behavior of CCF300/5405 composites basically conforms the Fick's second law. After 14 days of moisture absorption, the composites reach to the saturated moisture level, and saturated moisture uptake is about 0.66%. Additionally, after cycles of moisture absorption process, the interface between fiber and matrix is damaged by moisture, which leads to a large number of voids and cracks. As a result, water diffusion coefficient increases significantly and saturated moisture uptake rises slightly. Furthermore, the damage is irreversible even after the moisture desorpion.

Keywords: CCF300/5405 composites; cyclic hygrothermal aging; moisture absorption - desorption; interphase

碳纤维复合材料具有高比强度、高比模量、耐热、耐化学腐蚀、耐摩擦等一系列优异性能，因此在航空领域得到了广泛应用。复合材料应用于飞机结构不仅要承受复杂、长时间的疲劳载荷、意外冲击载荷等作用，而且还要承受温度、湿度等严苛的外部环境因素的考验。在飞行器的服役期间会经历成千上万次湿热老化过程，因此进行循环湿热老化的研究具有重要的实际意义[1-6]。

树脂基复合材料的吸湿行为通常满足 Fick 定律[7-8]，但这种模型只适用于扩散的初始阶段，而无法描述整个吸湿过程[9]。一些研究者通过 Langmuir 扩散方程来解释其原因[10]。此外，一些研究

收到初稿日期： 2010-10-01；**收到修改稿日期：** 2011-01-27；**网络出版时间：** 2011-05-13 10:07:00
网络出版地址： www.cnki.net/kcms/detail/11.1801.TB.20110513.1007.001.html
DOI： CNKI:11-1801/TB.20110513.1007.001
通讯作者： 肇 研，博士，教授，主要从事高分子基复合材料的研究 E-mail：jennyzhaoyan@buaa.edu.cn

者认为树脂基复合材料的吸湿过程与密度有关，因此将树脂基复合材料分为两相进行研究，并对 Fick 定律进行了修正[11]。

树脂基复合材料中如果存在水分，树脂基体的物理和化学性能都会发生明显改变。目前研究发现水分对大部分复合材料的作用机理有两种：基体塑化和纤维/基体间界面的破坏[12-13]。基体吸收水分而使 T_g 降低，发生塑化，随着水分的消除会发生可逆变化。但是提高温度，基体发生分解并且纤维/基体间界面发生破坏，使体系中产生不可逆的变化。

本文中主要研究了 CCF300 碳纤维/5405 双马树脂复合材料体系在循环湿热环境中的吸湿-脱湿行为，并结合纤维/基体界面结合状态的 SEM 照片分析其吸湿-脱湿行为的变化机制。

1　实验方法

1.1　原材料

实验采用的聚丙烯腈基碳纤维(CCF300)，由山东威海拓展碳纤维有限责任公司提供，其拉伸模量 $E=230$ GPa，拉伸强度 $\sigma=3900$ MPa，断裂伸长率为 1.70%；5405 双马来酰亚胺(5405)树脂，由北京航空材料研究院提供；复合材料试样由预浸料铺覆后，按照预浸料提供方的工艺要求采用热压罐成形工艺，纤维体积含量约为 65%。

1.2　循环吸湿-脱湿行为测定

按照 ASTM 5229 试验标准，将 CCF300/5405 复合材料试样切割成尺寸为 60 mm×60 mm×2 mm。将试样在 70 ℃真空烘箱(XMTA－7000P)中烘干至质量恒定，然后将其放置在 71 ℃去离子水中浸泡。每隔一段时间将试样从水浴中拿出，用吸水纸擦干表面水分后称取(Adventure OHAUS 分析天平)试样质量，精确到 0.1 mg。水浸时间达到 14 天后，将试样放置在 85 ℃烘箱中烘干，每隔一段时间称取试样质量，直到试样质量恒定。然后将试样进行第二次及第三次吸湿-脱湿处理，并测量吸湿-脱湿过程中试样的质量，每次测量取 5 个试样的平均值，计算出试样的吸湿率。

材料的吸湿率 M_t 定义为

$$M_t=\frac{m_t-m_d}{m_d}\times 100\% \tag{1}$$

其中：m_t 是吸湿后试样质量；m_d 是最初干态试样质量。

1.3　纤维/基体界面的 SEM 表征

试样弯曲破坏后，对试样厚度方向产生裂纹处平行于纤维和垂直于纤维方向分别进行取样并喷金处理，采用 LEO 1530 场发射扫描电镜观察试样破坏面纤维/基体的结合状态。

2　结果与讨论

2.1　长期吸湿规律

CCF300/5405 复合材料在恒温 71 ℃环境水浸过程中吸湿率 M_t 随时间变化曲线如图 1 所示。水在复合材料中的扩散满足 Fick 第二定律：

$$\frac{\partial c}{\partial t}=D\frac{\partial^2 c}{\partial^2 x} \tag{2}$$

其中：c 是扩散浓度；x 是平板厚度；t 是时间；D 是扩散系数。对上式积分处理可得到如下方程：

$$M_t=G(M_\infty-M_i)+M_i \tag{3}$$

其中：M_i 是试样初始水分含量；M_∞ 是达到饱和吸湿状态时的水分含量；G 是一个与时间有关的参数，由下式给出：

$$G=1-\frac{8}{\pi^2}\sum_{j=0}^{\infty}\frac{\exp[-(2j+1)^2\pi(\frac{Dt}{b^2})]}{(2j+1)^2} \tag{4}$$

结合公式(3)代入试样厚度 b 可以得到 G，G 的近似表达式为

$$G=1-\exp\left[-7.3\left(\frac{Dt}{b^2}\right)^{0.75}\right] \tag{5}$$

根据公式(3)和(5)，其中试样初始水分含量 $M_i=0$，可得

$$M_t=M_\infty\left\{1-\exp\left[-7.3\left(\frac{Dt}{b^2}\right)^{0.75}\right]\right\} \tag{6}$$

在扩散初期，吸湿率 M_t 随 $\sqrt{t}/b$ 呈线性变化，扩散系数 D 可以通过吸湿曲线的初始斜率 s 计算得出

$$D=\pi\left(\frac{sb}{4M_\infty}\right)^2 \tag{7}$$

根据上述方程对实验数据进行拟合得到的拟合曲线如图 1，可以发现实验数据与 Fick 定律的拟合曲线基本一致，即该复合材料体系的吸湿过程满足 Fick 定律：开始阶段吸湿率线性增加，随着吸湿时间延长达到一个较为稳定的近似平台状部分。另外，曲线上的平台部分大致从水浸 14 天开始，由此可以认为水浸 14 天后，体系基本达到饱和吸湿状态，饱和吸湿率约为 0.66%。因此，在后续的实验

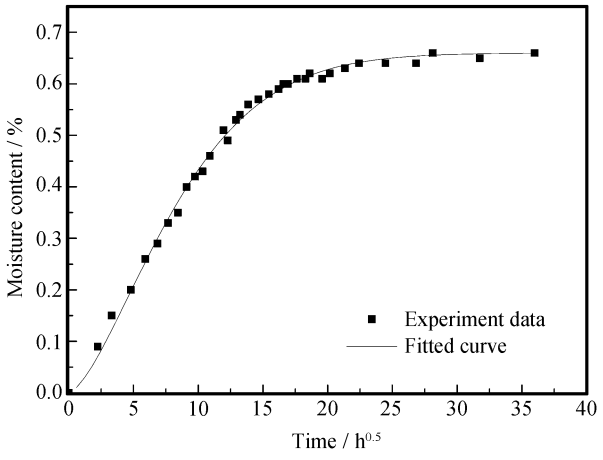


图 1 CCF300/5405 复合材料在 71 ℃水浸的吸湿曲线

Fig. 1 Moisture absorption curve of CCF300/5405 composites immersed in 71 ℃ water

中将以 14 天为周期，对试样进行循环湿热处理。

2.2 循环吸湿和脱湿规律

三次循环吸湿的实验测试数据及按 Fick 第二定律拟合的曲线如图 2 所示。可以发现，进行循环吸湿-脱湿处理后，体系吸湿行为仍然满足 Fick 定律。但是循环吸湿后，曲线初始的直线部分斜率略有增加，即水分扩散速率增加。

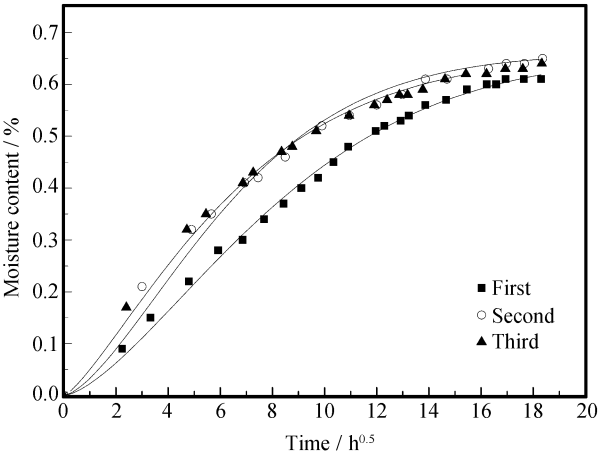


图 2 CCF300/5405 复合材料不同循环周次吸湿曲线

Fig. 2 Moisture absorption curves of CCF300/5405 composites with different times of cycles

对于脱湿过程，按照 Fick 第二定律，式(3)中初始水分含量取为 M_∞，脱湿结束后水分含量为 0，结合式(5)，可以得到脱湿过程水分保有率公式：

$$M_t = M_\infty \exp\left[-7.3\left(\frac{Dt}{b^2}\right)^{0.75}\right] \tag{8}$$

三次循环脱湿过程中的实验数据及按照式(8)拟合的曲线如图 3 所示。可以发现，经过循环湿热处理后脱湿曲线直线部分斜率增大，即扩散速率增加。

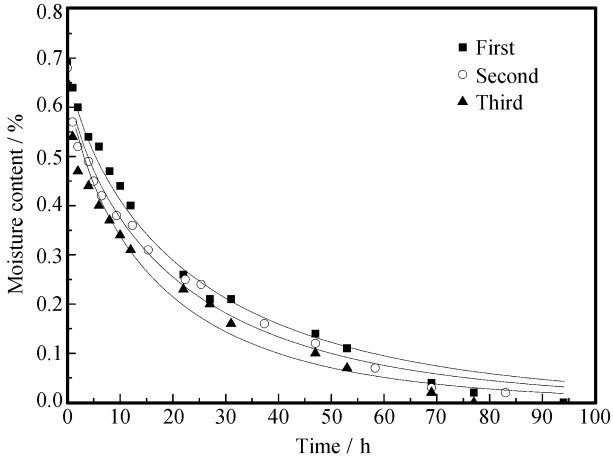


图 3 CCF300/5405 复合材料不同循环周次的脱湿曲线

Fig. 3 Moisture desorption curves of CCF300/5405 composites with different times of cycles

通过式(2)，对图 2 和图 3 中曲线的直线部分斜率进行拟合，可以计算得到三次循环吸湿及脱湿过程中水分的扩散速率 D，如表 1 所示。可以发现：吸湿过程中，第二次和第三次循环的扩散速率明显大于第一次吸湿过程，并且饱和吸湿率略有增加。这与 Apicella[14-15] 和 Wong 等[16] 研究的 5405 双马来酰亚胺树脂的循环湿热行为规律相似，即经过一次吸湿过程后，吸收水分的扩散速度变快，饱和吸湿率变大。

一些研究者认为，水分会对纤维和基体间界面造成不可逆破坏[9,17]，这使得体系内部结构中产生很多微孔和裂纹，再次吸湿过程，这些缺陷成为水分扩散的通道，使得水分扩散的更快，吸收的水分更多。另一种观点则认为树脂吸水后塑化，会影响树脂结构，使得渗透率发生改变[16]。

表 1 CCF300/5405 复合材料循环湿热过程中饱和吸湿量和水分扩散系数

Table 1 Saturated moisture uptake and moisture diffusion coefficient during cyclical hygrothermal ageing of CCF300/5405 composites

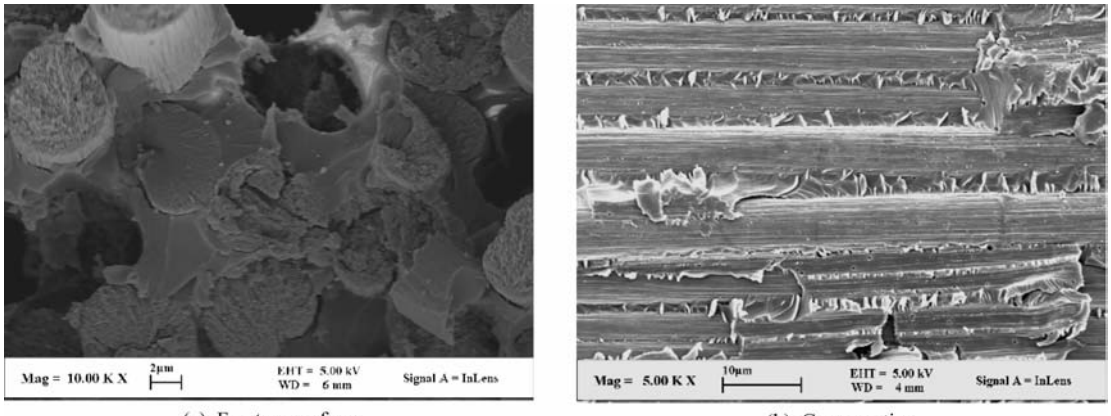
Times of cycles	Saturated moisture uptake/%	Diffusion coefficient/(10^{-6} mm^2 · s^{-1})	
		Absorption	Desorption
1st	0.66	0.95	5.13
2nd	0.67	1.97	6.34
3rd	0.69	2.12	7.71

另外，通过表 1 还可以发现，随着循环次数的增加，脱湿过程的扩散速率也增大。这也说明经过循环湿热处理后，体系中水分对体系造成破坏使得扩散通道增加。

下面采用 SEM 对纤维/基体的界面结合状态进行观察以研究循环湿热过程中复合材料的吸湿-脱湿行为发生变化的原因。

2.3　循环吸湿-脱湿过程中的纤维/基体界面状态

自然干态、循环吸湿后 CCF300/5405 复合材料试样破坏面的 SEM 照片分别如图 4 和图 5 所示。从图 4(a)中可以发现，自然干态试样发生层间剪切破坏时出现了少量纤维拔出的现象，但是大部分纤维/基体界面结合状态较好，未见明显裂纹，这也可以从图 4(b)中得到验证，可以看到，纤维表面粘附大量树脂，纤维/基体界面未见明显裂纹，说明干态时纤维/基体界面结合完好。图 5(a)中纤维与基体的界面间有裂纹产生，并且沿着纤维/基体界面扩展，图 5(d)中纤维上的树脂基体发生了大面积



(a) Fracture surface　(b) Cross section

图 4　CCF300/5405 复合材料自然干态 SEM 照片

Fig. 4　SEM images of original CCF300/5405 composites

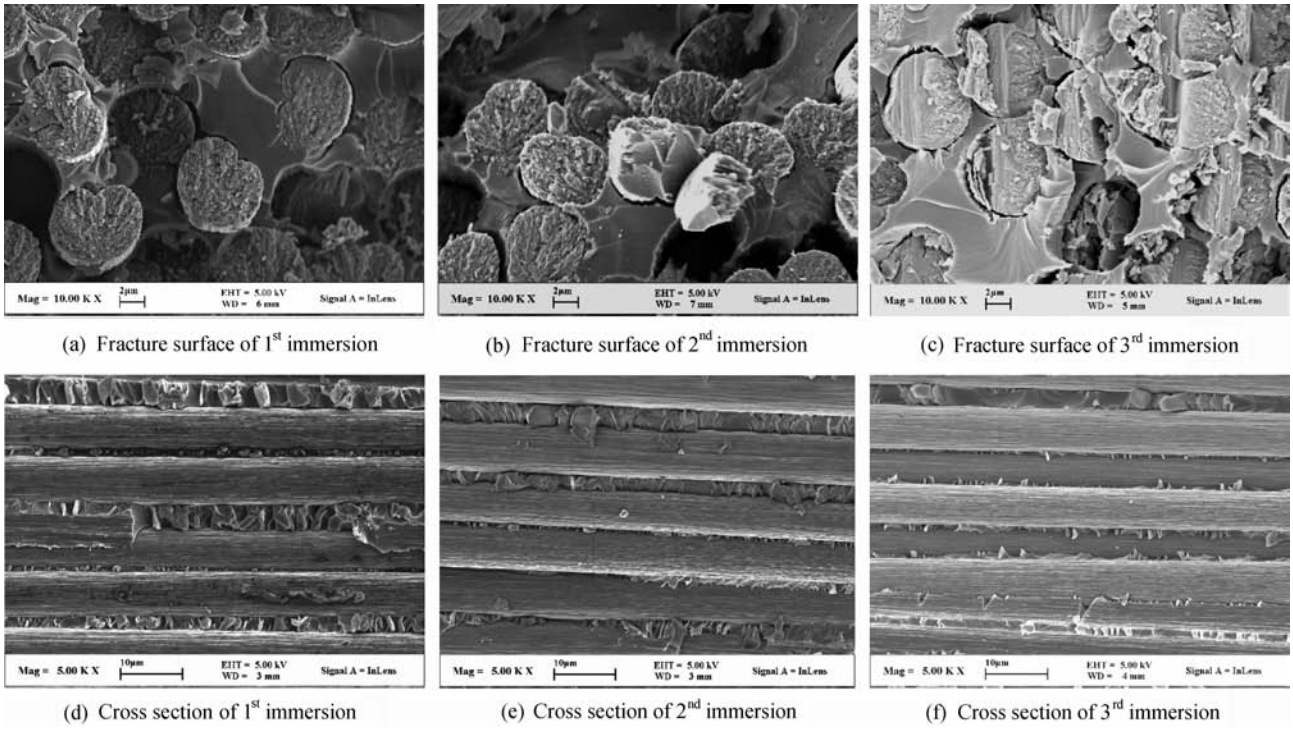


图 5　CCF300/5405 复合材料循环水浸三次的 SEM 照片

Fig. 5　SEM images of CCF300/5405 composites hygrothermally aged for three cycles

脱落。文献[9]和[17]指出热固性树脂由于水分的吸收会产生明显的溶胀。而在湿热老化过程中，碳纤维几乎不吸湿，树脂基体因为溶胀而产生的剪应力直接作用在纤维和基体的界面处，当这种剪应力大于界面粘结力时，就引起界面脱粘破坏，导致界面开裂。同时，由于水分的渗入，纤维与基体间的化学结合也会受到一定程度的破坏。界面间产生了裂纹和空隙，这些缺陷成为了水分扩散的通道，水分的扩散速率就会增加，吸收的水分也会增多。水分在裂纹处集中，会使裂纹附近的基体溶胀加剧，引起应力增加，从而更容易引起纤维和树脂的脱粘和裂纹的扩展。在这个自加速的恶性循环下，随着复合材料中水分的增加，将使其性能不断下降[9]。

从图 5(b)、5(c)、5(e)和 5(f)可以发现，无论是断面照片还是层间剖面照片，纤维与基体间界面的破坏程度相近。这是因为 14 天水浸后体系已基本达到饱和吸湿状态，水分对体系内部结构的破坏程度已经趋于最大，纤维与基体间的界面已经遭到“饱和破坏”，大部分树脂基体与纤维脱粘，这时增加循环次数，体系中缺陷不会大幅度增加。

对不同循环次数水浸过的试样进行脱湿处理后的干态试样破坏面进行 SEM 观察，如图 6 所示。比较相同循环次数下，脱湿前及脱湿后的试样 SEM 照片，可以看出，脱湿前后纤维与基体间界面的破坏程度相近。这说明脱湿之后，水分对体系内部结构造成的破坏不可逆。文献[12]指出，基体吸收水分发生溶胀和塑化是部分可逆的，经过干燥之后，基体几乎可以恢复至吸水前的性能。但是因溶胀而在界面产生的裂纹以及水分对纤维与基体化学粘结的破坏不可逆，因此在 SEM 照片中可以看到，即使脱湿之后基体与纤维间界面仍然存在裂纹，而这些裂纹成为下次吸湿过程水分的扩散通道，使得吸湿过程的扩散速率增大。

3 结 论

(1) CCF300/5405 复合材料在 71 ℃恒温水浸吸湿过程中吸湿规律基本满足 Fick 第二定律，并且在水浸 14 天后达到饱和吸湿状态，饱和吸湿率约为 0.66%。

(2) 材料进行三次循环吸湿过程，由于纤维/基体的界面发生破坏造成水分的扩散速率明显增加，饱和吸湿率略有增大。

(3) 水分进入复合材料内部，基体溶胀和界面化学粘结破坏使得界面遭到破坏，吸湿后纤维与基

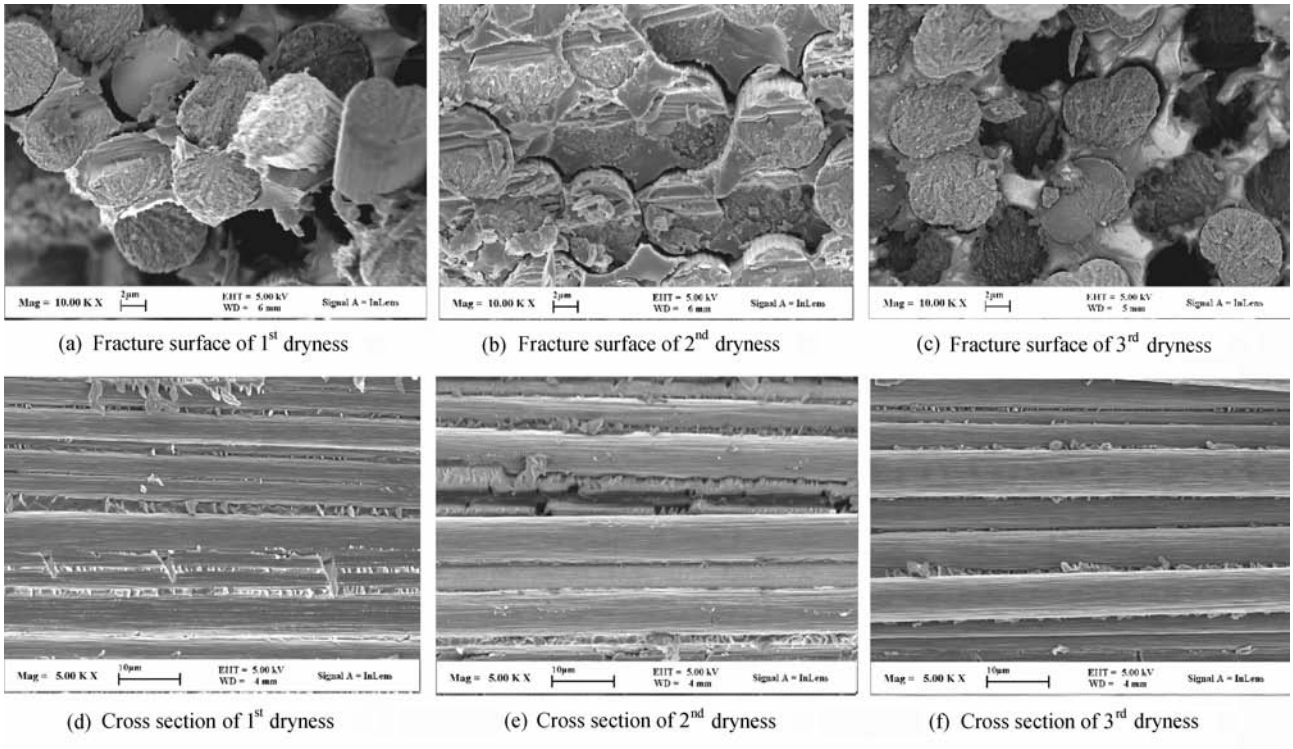


图 6 CCF300/5405 复合材料循环水浸三次脱湿后的 SEM 照片

Fig. 6 SEM images of dried CCF300/5405 composites after being hygrothermally aged for three cycles

体间产生大量空隙和裂纹，并且这种破坏不会在脱湿之后恢复，即纤维/基体界面破坏不可逆。

参考文献：

[1] Wan Y Z, Wang Y L, Huang Y, He B M, Han K Y. Hygrothermal aging behaviour of VARTMed three-dimensional braided carbon-epoxy composites under external stresses [J]. Composites Part A: Applied Science and Manufacturing, 2005, 36(8): 1102-1109.

[2] Biro D A, Pleizer G, Deslandes Y. Application of the microbond technique: Effects of hygrothermal exposure on carbon-fiber/epoxy interfaces [J]. Composites Science and Technology, 1993, 46(3): 293-301.

[3] 赵稼祥. 世界碳纤维现状与进展 [J]. 玻璃钢/复合材料, 2003(2): 40-43.
Zhao Jiaxiang. Present status and progress of carbon fiber in the world [J]. Fiber Reinforced Plastics/Composites, 2003(2): 40-43.

[4] 王茂章, 贺　福. 碳纤维的制造、性质及其应用 [M]. 北京: 科学出版社, 1984: 1-2.

[5] Zhou J, Lucas J P. The effects of a water environment on anomalous absorption behavior in graphite/epoxy composites [J]. Composites Science and Technology, 1995, 53(1): 57-64.

[6] 彭　雷, 张建宇, 鲍　蕊. 湿热、紫外环境对 T300/QY8911 复合材料孔板静力性能的影响 [J]. 复合材料学报, 2009, 26(3): 18-23.
Peng Lei, Zhang Jianyu, Bao Rui. Effect of hygrothermal and ultraviolet conditions on static properties of T300/QY8911 laminated composites containing an open hole [J]. Acta Materiae Compositae Sinica, 2009, 26(3): 18-23.

[7] Theocaris P S, Papanicolaou G C, Kontou E A. Interrelation between moisture absorption, mechanical behavior and extent of the boundary interphase in particulate composites [J]. Journal of Applied Polymer Science, 1983, 28(10): 3145-3153.

[8] Akbar Sohaib, Zhang Tao, et al. Moisture diffusion in carbon/epoxy composite and the effect of cyclic hygrothermal fluctuations: Characterization by dynamic mechanical analysis (DMA) and interlaminar shear strength (ILSS) [J]. Adhesion, 2008, 84(7): 590.

[9] 过梅丽, 肇　研. 航空航天结构复合材料湿热老化机理的研究 [J]. 宇航材料工艺, 2002(4): 51-54.
Guo Meili, Zhao Yan. Study on hygrothermal ageing mechanisms of aerospace structural composites [J]. Aerospace Materials & Technology, 2002(4): 51-54.

[10] Bonniau P, Bunsell A R. A comparative study of water absorption theories applied to glass epoxy composites [J]. Composite Materials, 1981, 15(3): 272-293.

[11] Jacobs P M, Jones E R. Diffusion of moisture into two-phase polymers, Part Ⅱ: Styrenated polyester resins [J]. Journal of Materials Science, 1989, 24(7): 2343-2347.

[12] Selzer R, Friedrich K. Mechanical properties and failure behaviour of carbon fibre-reinforced polymer composites under the influence of moisture [J]. Composites A, 1997, 28(6): 595-604.

[13] George S C, Thomas S. Transport phenomena through polymeric systems [J]. Progress in Polymer Science, 2001, 26(6): 985-1017.

[14] Apicella A, Nicolais L. Hygrothermal history dependence of equilibrium moisture sorption in epoxy resins [J]. Polymer, 1981, 22(8): 1064-1067.

[15] Sarti G C, Apicella A. Non-equilibrium glassy properties and their relevance in Case Ⅱ transport kinetics [J]. Polymer, 1980, 21(9): 1031-1036.

[16] Wong T C, Broutman L J. Moisture diffusion in eposy resins Part Ⅰ: Non-Fickian sorption processes [J]. Polymer Engineering and Science, 1985, 25(9): 521-528.

[17] Jedidi J, Jacquemin F, Vautrin A, et al. Design of accelerated hygrothermal cycles on polymer matrix composites in the case of a supersonic aircraft [J]. Composites Structure, 2005, 68(4): 429-437.