第2卷 第3期　　复 合 材 料 学 报　　Vol. 2 No. 3

1985年9月　　ACTA MATERIAE COMPOSITAE SINICA　　September 1985

复合材料热膨胀性能研究

华东化工学院　　謝維章　孙世清

摘　　要

本文研究了单向纤維增強复合材料的热膨胀性能。引进界面粘結系数C，利用热弹性理論推导出經C修正后的綫膨胀系数計算公式。由MOM型綜合热分析仪測量了玻璃纤維和碳纤維复合材料在不同界面情况及不同纤維体积含量时的綫膨胀系数。理論計算值与实測值相当接近，相对誤差小于10%。

一、引　言

纤维增强复合材料的开发和研究各国均为非常重视，它作为结构材料已广泛应当于宇航、航空、电讯、建筑、交通、化工等领载。对于温度变化条件下使用的结构材料，热膨胀数系不仅是材料的重要性能，而且是进行结构设计的关鍵参数。复合材料的热膨胀数系是可设计的，不仅可设计成使用所要求的膨胀数系，而且还可以设计成“零”膨胀系数或热应力平衡的构件。

根据组分材料的热膨胀系数计算复合材料热膨胀系数的公式很多，如 *Kerner*[1] 推导出了基体中填入球形颗粒复合材料膨胀数系的计算公式。如果充填粒子是棒状的，则认为 *Thombs*[2] 的公式更适合。1971年 *Manabe*[3] 推导了类似的更普遍的式子，只是形式上稍有不同。在这些公式出现以前几十年，*Turner*[4]就导出了计算多晶体、多相体热膨胀系数的公式。*Schapery*[5]采用能量法推导出适用于纤维增强复合材料线膨胀系数的计算公式。*Wang*和*Kwei*[6] 采用另一种方法预测复合材料的热膨胀系数。张汝光[7]利用同心圆柱模型导出了纤维复合材料膨胀系数的公式。*Ishikawa* 和*Tsia*[8]研究了纤维织物增强复合材料的热膨胀性能。在上面这些公式推导过程中均假设纤维和基体间界面粘结很好，未考虑界面的影响问题。然而界面对复合材料性能影响是不可忽视的，其影响程度往往可达百分之几百。

本文研究了界面对单向纤维复合材料热膨胀性能的影响。采用同心圆柱模型用热弹性分

本文1984年7月收到

析法，引进界面影响数系C，推导出了更普遍的计算公式。用MOM型综合热分析仪测量了不同界面情况、不同纤维含量的玻璃纤维和碳纤维复合材料的热膨胀数系，并与理论计算值作了分析比较。

二、計算公式推导

单向纤维复合材料最小单元典型结构如图1所示。

当复合材料未受外荷载作用只是温度改变时，其应变由热膨胀决定，而单元各组分的变形由二部份组成，即自身的热变形和相互间界面约束力的变形。当基体的膨胀系数 α_m 大于纤维的膨胀系数 α_f 时，各组分材料所受约束力的情况如图1所示。

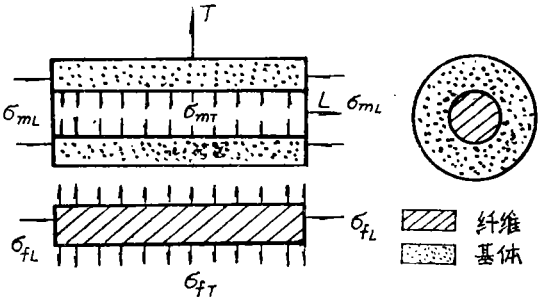

图1　单向纤維复合材料同心圓柱模型及各組分受力情况

若界面约束力和温度引起的变形在弹性限度内时，根据热弹性理论和广义虎克定律，纤维和基体的纵向及横向应变分别为：

$$\varepsilon_{fL}=\frac{\sigma_{fL}}{E_{fL}}-\nu_{fT}\left(\frac{\sigma_{fT}}{E_{fT}}\right)+\alpha_{fL}\cdot T \tag{1}$$

$$\varepsilon_{fT}=\frac{\sigma_{fT}}{E_{fT}}-\nu_{fL}\left(\frac{\sigma_{fL}}{E_{fL}}\right)+\alpha_{fT}\cdot T \tag{2}$$

$$\varepsilon_{mL}=\frac{\sigma_{mL}}{E_m}-\nu_m\left(\frac{\sigma_{mT}}{E_m}\right)+\alpha_m\cdot T \tag{3}$$

$$\varepsilon_{mT}=\frac{\sigma_{mT}}{E_m}-\nu_m\left(\frac{\sigma_{mL}}{E_m}\right)+\alpha_m\cdot T \tag{4}$$

由于复合材料不受外荷载作用，其内部平均应力为零 即 $\sigma_{cL}=0$，$\sigma_{cT}=0$，$\tau_{LT}=0$，故应满足下面条件：

$$\sigma_{CL}=\sigma_{fL}\cdot V_{fL}+\sigma_{mL}\cdot V_{mL}=0 \tag{5}$$

$$\sigma_{CT}=\sigma_{fT}=\sigma_{mT}=0 \tag{6}$$

将方程（6）代入（1）、（2）、（3）、（4）则得到：

$$\varepsilon_{fL}=\frac{\sigma_{fL}}{E_{fL}}+\alpha_{fL}\cdot T \tag{7}$$

$$\varepsilon_{fT}=-\nu_{fL}\left(\frac{\sigma_{fL}}{E_{fL}}\right)+\alpha_{fT}\cdot T \tag{8}$$

$$\varepsilon_{mL}=\frac{\sigma_{mL}}{E_m}+\alpha_m\cdot T \tag{9}$$

$$\varepsilon_{mT}=-\nu_m\left(\frac{\sigma_{mL}}{E_m}\right)+\alpha_m\cdot T \tag{10}$$

当界面粘结很好时，复合材料应变与组分应变有如下的关系：

$$\left.\begin{aligned}&\varepsilon_{cL}=\varepsilon_{fL}=\varepsilon_{mL}\\&\varepsilon_{cT}=\varepsilon_{fT}\cdot V_{fT}+\varepsilon_{mT}\cdot V_{mT}\end{aligned}\right\} \tag{11}$$

当界面粘结不很好时，界面约束力将减弱，故复合材料应变将比原来增大$\triangle\varepsilon'_L$即：

$$\varepsilon'_C=\varepsilon_{mL}=\varepsilon_{fL}+\triangle\varepsilon'_L \tag{12}$$

$$\varepsilon'_{cT}=\varepsilon_{fT}\cdot V_f+\varepsilon_{mT}\cdot V_m+\nu_{LT}\cdot\triangle\varepsilon'_L \tag{13}$$

引进界面影响系数C，以表示界面约束程度，当$C\geqslant1$时，界面粘结很好。当$C=0$时，界面粘结不好，沒有约束。一般为$0<c\leqslant1$。由于约束减弱所引起的应变可用下式表示之。

$$\triangle\varepsilon'_L=(1-c)(\alpha_m-\alpha_f)\cdot T=(1-c)\cdot\triangle\alpha\cdot T \tag{14}$$

由方程（7），（9）、（14）和条件式（12）、（5）可解得组分之间纵向约束应力为：

$$\sigma_{fL}=\frac{(\alpha_m-\alpha_{fL})\cdot E_{fL}\cdot E_m\cdot V_m\cdot T}{E_m\cdot V_m+E_{fL}\cdot V_f} \tag{15}$$

$$\sigma_{mL}=-\frac{(\alpha_m-\alpha_{fL})\cdot E_{fL}\cdot V_m\cdot E_m\cdot T}{E_mV_m+E_{fL}\cdot V_f} \tag{16}$$

将方程（7）、（14）代入（12）并考虑到$\varepsilon_{LC}=\alpha_{LC}\cdot T$和方程（5）的条件，可解得复合材料纵向热膨胀系数为：

$$\sigma_{CL}=\alpha_m-\frac{C\cdot(\alpha_m-\alpha_{fL})\cdot E_{fL}\cdot V_f}{E_m\cdot V_m+E_{fL}\cdot V_f} \tag{17}$$

将方程（8）、（10）、（14）代入（13）再利用（15）、（16）式并考虑到$\varepsilon'_{CT}=\alpha_{CT}\cdot T$，则可解得复合材料横向热膨胀系数为：

$$\alpha_{CT}=(\alpha_mV_m+\alpha_{fT}V_f)+\left[\frac{C\cdot(\nu_m\cdot E_{fL}-\nu_{fL}E_m)V_f\cdot V_m}{E_mV_m+E_{fL}V_f}+(1-C)\nu_{LT}\right](\alpha_m-\alpha_{fL}) \tag{18}$$

上列式中符号意义为：

α_{fL}，α_{fT}——纤维的纵向和横向线膨胀系数；

α_m——基体的线膨胀系数；

E_{fL}，E_{fT}——纤维的纵向和横向杨氏模量；

E_m——基体的杨氏模量；

ν_{fL}，ν_{fT}——纤维的纵向和横向泊松比；

ν_m——基体的泊松比；

ν_{LT}——复合材料泊松比，具有如下关系：$\nu_{LT}=\nu_fV_f+\nu_mV_m$；

V_f，V_m——纤维和基体在复合材料中体积百分含量。

三、实驗介紹

1. 试样制作

为了验证前面理论公式的准确性，选用了玻璃纤维和碳纤维增强618环氧树脂复合材料作试件。玻璃纤维和碳纤维分别经石腊型浸润剂，KH—550偶联剂或液相氧化处理及未处理三种界面状况。环氧树脂用三乙烯四胺作固化剂，固化剂与树脂的配比为1:9，按不同的纤维含量做成如图2所示试件。工艺上要求所有纤维拉直相互平行，树脂固化完全，沒有气泡，并经过统一的后处理。

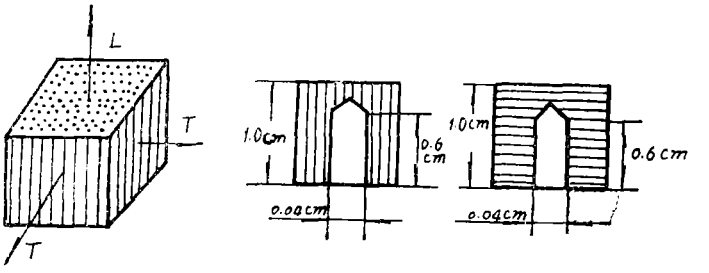

图2 测量α_L、α_T的試件

2. 热膨胀系数的测定

应用匈牙利产MOM型综合热分析仪固体膨胀测量装置测定材料的热膨胀系数。在测量前仪器需用已知α值的纯铜（99.95%）在测量温度范围内进行标定，然后在相同的灵敏度，升温速率、纸速的条件下进行测量。

3. 纤维含量的测定

将测过膨胀系数的试件，按国家标准GB2577—81测出树脂的重量百分比A_m，可由下式求出纤维的体积百分含量：

$$V_f=\frac{1}{1+\frac{A_m}{1-A_m}\cdot\frac{\rho_f}{\rho_m}},\qquad V_m=1-V_f \tag{19}$$

式中 ρ_f、ρ_m——纤维和体积的密度。

四、結果与討論

1.组分性能

(1) 纤維的性能

由于纤维的性能参数实测比较困难，现有测试设备不易测准，故引用文献[9]的数据。

(2) 基体的性能

因影响基体性能因素较多，文献报导各一，且在现有设备条件下完全有可能利用浇注体实测取得。复合材料基体种类繁多，在高分子基体中当前主要是热固性树脂，它们属于网状

结构，故可看成各向同性物质。618环氧树脂浇注体的热膨胀曲线如图3所示。由图可见在分解温度以下，热变形随温度升高而增大，α_m 为正值。在（60～80)℃之间有一个 $\alpha \doteq 0$ 的区域，这是由于树脂浇注体达到玻璃化温度 T_g 时其结构调整所造成，随后热变形与温度成直线上升，达到160℃左右，热变形开始缓慢，这是因为出现局部相变，达到热分解温度后，树脂开始碳化，体积将急剧收缩。本研究实测结果及选取的组分性能参数如表1所示。

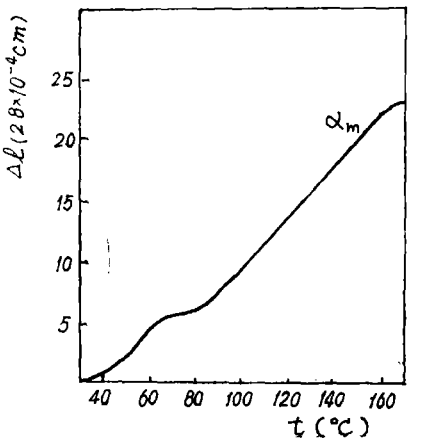

图 3　618环氧树脂浇注体热膨胀曲綫

表1　　组分材料性能

材料 \ 性能		弹性模量（kgf/mm^2）	热膨胀系数（1/℃）
纤維	碳纤維	$E_{fL}=1.8\sim2.27\times10^4$ $E_{fT}=2.27\times10^3$ $\nu_{fLT}=0.42$，$\nu_{fTL}=0.30$	$\alpha_{fL}=-1.5\times10^{-6}$ $\alpha_{fT}=2.7\times10^{-5}$
纤維	玻璃纤維	$E_f=7.0\times10^3$ $\nu_f=0.22$	$\alpha_f=5.0\times10^{-6}$
基体	E—618氧树脂	$E_m=3.5\times10^2$ $\alpha_m=0.38$	$\alpha_m=5.6\times10^{-5}$

2. 复合材料热膨胀性能

单向纤维复合材料的热膨胀性能和其他性能一样是各向异性，典型的玻璃纤维复合材料和碳纤维复合材料热膨胀曲线如图4所示。因$\alpha_f<\alpha_m$，故其纵向α_{CL}为最小，横向α_{CT}为最大。

纤维复合材料的热膨胀性能除与纤维取向有关外还与温度、纤维体积含量、界面情况有关，这种关系从方程式（17）、（18）可知。表2和表3给出了两种复合材料线膨胀系数的实测值和理论计算值数

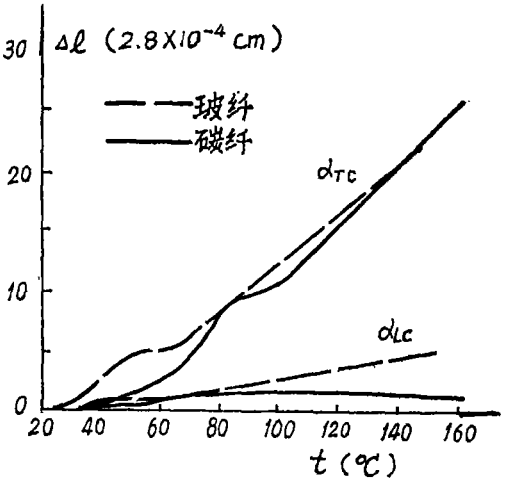

图 4　单向复合材料热膨胀曲綫

据。图5和图6表示玻璃纤维及碳纤维复合材料线膨胀系数随纤维体积含量变化关系。图中实线表示由方程（17）、（18）的计算值，计算时取$C=0.9$，虚线表示实测值，经数学分析求得计算值和实验值平均相对误差为：玻纤复合材料$\overline{\triangle\alpha}_{CL}=-6.6\%$，$\overline{\triangle\alpha}_{CT}=+3.5\%$。碳纤复合材料$\overline{\triangle\alpha}_{CL}=-4.1\%$，$\overline{\triangle\alpha}_{CT}=+2.8\%$。两种材料均证明纵向误差为正值横向误差为负值。

表2　　玻纤/环氧复合材料热膨胀系数值

序号		1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
$V_f(\%)$		0.0	5.0	9.0	13.0	16.6	29.6	38.5	45.0	55.0	65.0	85.0	100
理論值	α_{CL} $(\times10^{-6}℃^{-1})$	56.0	32.4	25.6	21.6	19.2	14.9	13.5	12.7	11.8	11.3	10.5	10.1
	α_{CT} $(\times10^{-6}℃^{-1})$	56.0	64.5	64.7	63.5	62.4	54.2	49.2	44.5	37.6	30.6	19.7	9.8
实测值	α_{CL} $(\times10^{-6}℃^{-1})$	56.0	34.0	24.9	20.2	18.2	15.5	12.9	10.9	9.5	/	/	/
	α_{CT} $(\times10^{-6}℃^{-1})$	56.0	65.1	67.4	64.6	63.2	56.7	52.3	45.7	40.1	/	/	/
誤差	$\triangle\alpha_{CL}(\%)$	0.0	+4.7	-2.8	-7.9	-5.5	+3.9	-4.6	-16.5	-24.2	/	/	/
	$\triangle\alpha_{CT}(\%)$	0.0	+0.9	+4.2	+1.7	+1.3	+4.6	+6.3	+2.7	+6.6	/	/	/

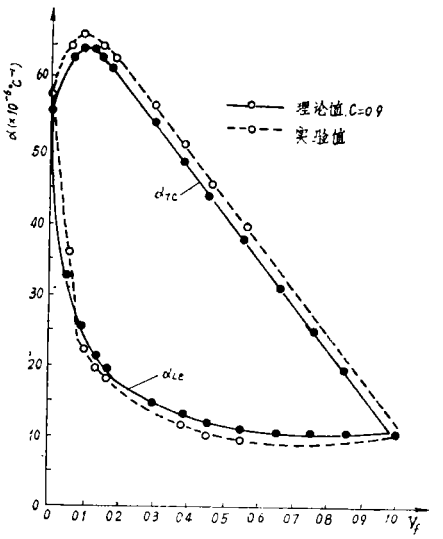

图5　单向玻纤复合材料$\alpha\sim V_f$关系曲綫

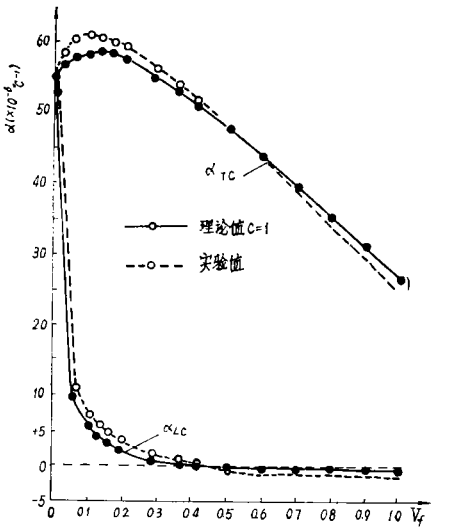

图6　单向碳纤复合材料$\alpha\sim V_f$关系曲綫

3. 界面情况对纤维复合材料热膨胀性能影响

将纤维经过（1）石腊型浸润剂处理，使界面粘结不好；（2）未处理，纤维表面干净粘结强度一般；（3）玻纤用KH—550偶联剂处理，碳纤用热硝酸氧化处理，造成较强的界面粘结。用单絲模型拔脱试验测得玻纤与环氧树脂在以上三种界面情况的界面剪切强度为：$\bar{\tau}_1=60.5kgf/cm^2$；$\bar{\tau}_2=108.7kgf/cm^2$；$\bar{\tau}_3=276.6kgf/cm^2$。在相同纤维含量不同界

表3　　碳纤/环氧复合材料热膨胀系数值

序　号		1	2	3	4	5
$V_f(\%)$		0.0	6.0	10.1	12.0	14.5
理論值	α_{CL} $(\times10^{-6}℃^{-1})$	56.0	9.6	5.5	4.3	3.1
	α_{CT} $(\times10^{-6}℃^{-1})$	56.0	57.5	57.4	57.9	57.5
实測值	α_{CL} $(\times10^{-6}℃^{-1})$	56.0	10.3	6.0	4.6	3.2
	α_{CT} $(\times10^{-6}℃^{-1})$	56.0	60.4	61.9	61.1	60.6
誤差	$\Delta\alpha_{CL}(\%)$	0.0	+6.7	+8.3	+6.5	+3.1
	$\Delta\alpha_{CT}(\%)$	0.0	+4.8	+7.3	+5.2	+5.1

序　号		6	7	8	9	10	11	12	13
$V_f(\%)$		18.8	28.0	35.0	40.3	50.3	60.0	80.0	100
理論值	α_{CL} $(\times10^{-6}℃^{-1})$	2.1	0.70	0.1	-0.2	-0.63	-0.92	-1.3	-1.5
	α_{CT} $(\times10^{-6}℃^{-1})$	56.7	54.5	52.4	50.7	47.1	43.3	35.3	27.0
实測值	α_{CL} $(\times10^{-6}℃^{-1})$	1.9	0.63	0.08	-0.17	-0.66	/	/	/
	α_{CT} $(\times10^{-6}℃^{-1})$	58.0	56.0	54.1	52.7	45.0	/	/	/
誤差	$\Delta\alpha_{CL}(\%)$	-10.5	-12.9	-25.0	-17.6	+4.5	/	/	/
	$\Delta\alpha_{CT}(\%)$	+2.2	+2.7	+3.9	+3.8	-9.5	/	/	/

面情况下，其热膨胀曲线如图 7 和 8 图所示。根据图中热膨胀曲线，求得其直线段的平均线膨胀系数，如表4和表5所示。从表 4 和表 5 数据可知，界面对复合材料热膨胀系数有很大影

表4　　不同界面状态对玻纤复合材料热膨胀系数影响($V_f=13\%$)

界面处理 / 数值 / 项目	纤維未处理 $g-L(T)-2$	含腊浸潤剂处理 $g-L(T)-1$	影响率 (%)	KH-550处理 $g-L(T)-3$	影响率 (%)
$\tau(kgf/cm^2)$	108.7	60.5	-44.3	276.6	+154.4
$\alpha_{CL}\left(\times10^{-6}\frac{1}{℃}\right)$	21.6	49.6	+129.6	12.4	-42.6
$\alpha_{CT}\left(\times10^{-6}\frac{1}{℃}\right)$	64.6	81.8	+26.6	42.4	-34.4

响，而且对纵向的影响大于对横向的影响。

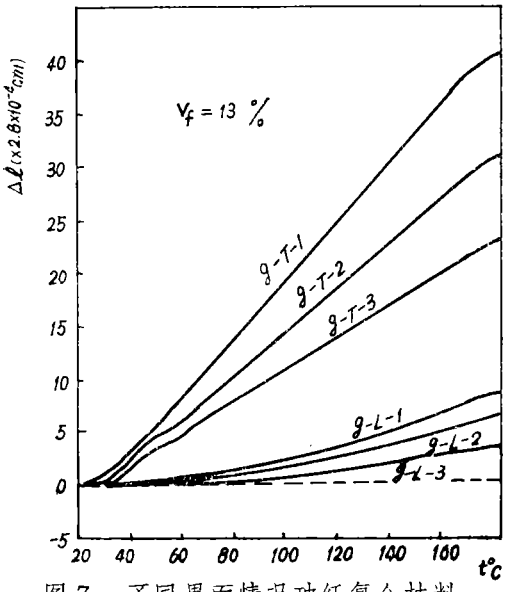

图 7　不同界面情况玻纤复合材料热膨胀曲线

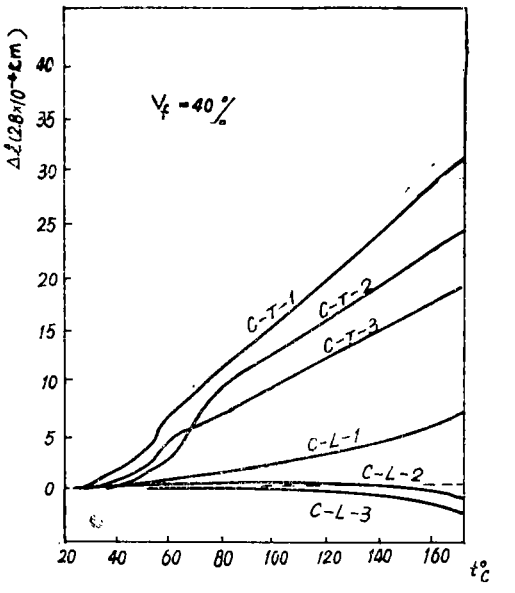

图 8　不同界面情况碳纤复合材料热膨胀曲线

表5　　不同界面状态对碳纤复合材料热膨胀系数影响(V_f=40%)

界面处理 / 数值 / 项目	纤維未处理 $C-L(T)-2$	含腊浸潤剂处理 $C-L(T)-1$	影响率 (%)	液相氧化处理 $C-L(T)-3$	影响率 (%)
$\alpha_{CL}\left(\times10^{-6}\frac{1}{℃}\right)$	-0.17	7.4	+344	-0.62	-265
$\alpha_{CT}\left(\times10^{-6}\frac{1}{℃}\right)$	51.6	64.0	+24.0	40.6	-21.3

为了进一步了解界面粘结强度对复合材料热膨胀系数的影响，根据方程（17）、（18）利用不同的C值求得不同纤维含量时α_{CL}、α_{CT}值变化关系如图 9 和图10所示。

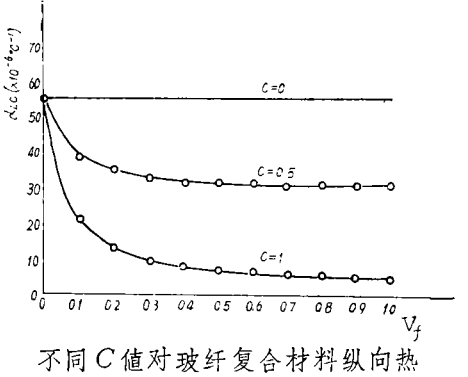

图 9　不同C值对玻纤复合材料纵向热膨胀系数影响

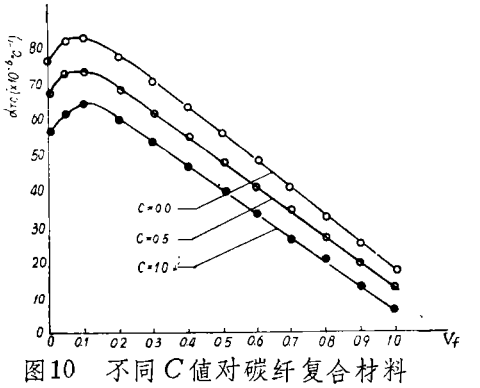

图10　不同C值对碳纤复合材料横向热膨胀系数影响

五、結　論

(1) 纤维复合材料既是材料，更重要的又是结构，故它的热膨胀性能与其它性能一样可以通过数学分析方法计算。由方程（17）、（18）计算纤维复合材料的纵向和横向线膨胀系数，精度较高，与实测值的平均相对偏差不大于10%，故具有工程实用意义，并更普遍地反映了复合材料热膨胀性能。

(2) 界面状态对纤维复合材料的热膨胀性能是个不可忽视的影响因素，故在进行纤维复合材料设计时，界面因素必须考虑。

(3) 界面粘结好坏，对纤维复合材料纵向膨胀系数的影响远大于横向。这和界面对纤维复合材料其他力学性能的影响正好相反。

致谢：参加本文工作的还有金少华、金德斌两同志，此外还得到张元民副教授的指导，在此谨致谢意。

参 考 文 献

[1] E. H. Kerner, Proceeding of Physical Society, B69, 808(1956).

[2] J. P. Thomas, U. S. Department, Commerce Report AD 287826, (1960).

[3] S. Manabe, R. Murakam, M. Takayanag, and S. Vemura, Internationals Journal of Polymeric Metarials, 1, 47(1971).

[4] P. S. Turner, Journal of Research of the National Bureau of Standards Vol 37, P.239(1946), RP 1745.

[5] R. A. Schapery, Journal of Composite Materials 2, 380(1968).

[6] T. T. Wang and T. K. Kwei, Journal of Polymer Science, A-27, 889(1969).

[7] 张汝光，《玻璃鋼》，上海玻璃鋼研究所，No. 3, 1979.

[8] T. Ishikawa aud Tsai-wei Chan, Journal of Composite Meterials, Vol. 17 (1983).

[9] T. Ishikawa, Ibid, Vol.12 (1978).

0.7 σ_b or more. And the curves of load-deformation are straight lines up to $0.5\sigma_b$, then the loads keep increasing and fluctuating until the failure of specimens.

THE EFFECT OF KH-560 AGENT ON THE CURING OF GLASS/EPOXY COMPOSITES

Sun Mujin, Wu Yisheng and Zhang Qizhong

Institute of Chemistry, Academia Sinica, Beijing, China

(Received March 1985)

Abstract

The effect of R-Glycidoxypl trime thoxysilane (KH-560) surface treatment agent on the curing process of glass-fibre/epoxy composite has been studied by means of torsional braid technology. When both sizing and preblending mdthods of surface treatment are used to add KH-560 into composite, the curing rate decreases and the reaction activation energy increased.

THERMAL EXPANSION PROPERTIES OF COMPOSITES

Xie Weizhang and Sun Shiqing

East China Institute of Chemical Technology, Shanghai, China

(Received July 1984)

(Revised April 1985)

Abstract

The thermal expansion properties of unidirectional fiber reinforced composites were studied in this paper. The interface adhesive coefficient C was introduced and the thermal elastic theory was used to derive the equatien calculating the revised linear expansion coefficient. The linear expansion coefficients of both glass and carbon fiber reinforced composites had been measurred by thermal analysis method under different interface conditions and different fiber contents. The calculated values coincided with the measured values and the deviations were only less than 10%.