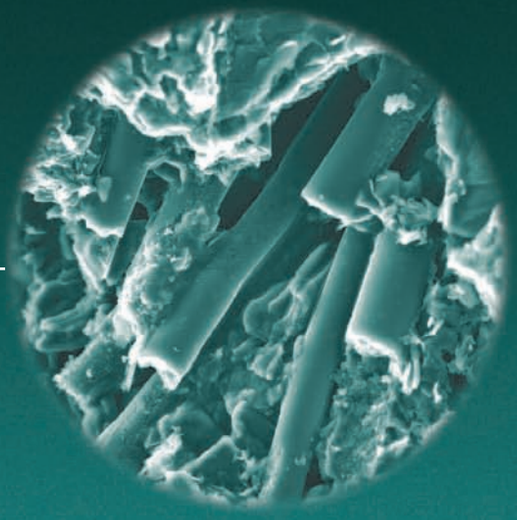
第 32 卷 第 2 期 Vol.32 No.2

ISSN 1000−3851
CN 11−1801/ TB

复合材料学报



Acta Materiae Compositae Sinica

2015. 2

北京航空航天大学
中国复合材料学会 主办

复合材料学报 Acta Materiae Compositae Sinica

第三十二卷 第二期

二〇一五年四月

Vol.32 No.2 2015

赠阅 复合材料学报

《复合材料学报》第七届编辑委员会

The 7th Editorial Board of Acta Materiae Compositae Sinica

名 誉 主 编： 杜善义（哈尔滨工业大学）

主　　编： 益小苏（北京航空材料研究院）

常务副主编： 孙丽娟（《复合材料学报》编辑部）

副 主 编：（按姓氏笔画为序）

卢子兴（北京航空航天大学）　付绍云（中国科学院）
冯庆玲（清华大学）　孙晋良（上海大学）
成来飞（西北工业大学）　陈祥宝（北京航空材料研究院）
张　荻（上海交通大学）　张佐光（北京航空航天大学）
张博明（中国复合材料学会）　肖加余（国防科学技术大学）
周　玉（哈尔滨工业大学）　章明秋（中山大学）
傅正义（武汉理工大学）

编　　委：（按姓氏笔画为序）

万怡灶　王继辉　方征平　许并社　刘　越　关志东　邢丽英
沈亚鹏　邱志平　何嘉松　吴红丽　陈　利　陈建定　陈礼清
陈浩然　张　忠　张立群　张庆茂　李忠明　李玉宝　李亚智
李嘉禄　汪　海　杨庆生　杨继萍　岳珠峰　罗瑞盈　孟松鹤
孟令辉　周储伟　赵晓鹏　胡福增　郭少云　贾成厂　顾伯洪
戴兰宏　顾轶卓　耿　林　党智敏　梁　伟　梁　军　崔　红
黄　新　矫桂琼　曹茂盛　隋　刚　曾庆敦　韩小平　韩杰才
程先华　傅仁利　解孝林　薛伟辰

国 际 编 委：（按字母顺序为序）

John W. Holmes（美国）　Paul Hogg（英国）　Ye Lin（澳大利亚）
Zhang Xiang（英国）　Zhou Li Min（香港）

赠阅 复合材料学报

复合材料学报
Acta Materiae Compositae Sinica
第 32 卷 (双月刊) 第 2 期 2015 年 4 月

目 次

碳纤维增强树脂基复合材料制孔技术研究现状与展望 …… 陈燕，葛恩德，傅玉灿，苏宏华，徐九华 (301)
复合材料在新一代大型民用飞机中的应用 …… 马立敏，张嘉振，岳广全，刘建光，薛佳 (317)
高超声速飞行器复合材料翼面结构 1 100 ℃高温环境下的热模态试验 …… 吴大方，王岳武，蒲颖，商兰，赵寿根，高镇同 (323)
碳纳米管加入方式对碳纤维/环氧树脂复合材料层间性能的影响 …… 范雨娇，顾轶卓，邓火英，蒋文革，李敏，张佐光 (332)
化学沉淀法制备 S-FeS/介孔碳复合材料及其电化学性能 …… 施再发，杨少彬，刘景东，张少铜，张诗群，吴丽坤 (341)
木粉含量对木粉-淀粉/聚乳酸复合材料性能的影响 …… 吕闪闪，曹军，谭海彦，顾继友，张彦华 (347)
基于模具预先补偿法的大幅面 CFRP 制件形状精度控制方法 …… 毕凤阳，杨波，金天国，刘文剑 (355)
纳米氧化锑锡增强聚碳酸酯的阻红外隔热性能 …… 张成，张群朝，蒋涛 (365)
进给速度对不同纤维方向 CFRP 铣削表面形貌的影响 …… 周井文，陈燕，傅玉灿，徐九华，胡安东，刘思齐 (370)
利用静电纺丝技术制备纳米黏土/聚乳酸复合纳米纤维与其表征 …… 王春红，贺文婷，王瑞 (378)
木质纤维素/纳米蒙脱土复合材料对废水中 Cu(II) 的吸附及解吸 …… 张晓涛，王喜明 (385)
三维编织玄武岩/环氧树脂复合材料在温度场下的高应变率压缩试验 …… 潘忠祥，孙宝忠 (395)
反应挤出纳米类水滑石/尼龙 6 复合材料的结构与性能 …… 李宏林，杨桂生，吴玉程 (403)
超高分子量聚乙烯纤维复合表面改性及其橡胶基复合材料的力学性能 …… 李春阳，李微微，李瑞培，徐文静，陈忠仁 (409)
磺化聚醚砜上浆剂对碳纤维/聚醚砜复合材料界面性能的影响 …… 刘杰，周秀燕，梁节英 (420)
纳米铜修饰多壁碳纳米管/石蜡相变驱动复合材料的制备及热性能 … 徐斌，楼白杨，曹小海，李晓 (427)
玻璃纤维-碳纤维混杂增强 PCBT 复合材料层合板的制备及低速冲击性能 …… 杨斌，章继峰，周利民 (435)
苎麻织物表面改性对其增强热固性聚乳酸复合材料力学及阻燃性能的影响 …… 王春红，任子龙，李姗，王瑞 (444)
Al_2O_3 颗粒镀铜对铜基粉末冶金摩擦材料 Al_2O_3-Fe-Sn-C/Cu 摩擦磨损性能的影响 …… 赵翔，郝俊杰，于潇，彭坤 (451)
Si_3N_4 原位增强 Cu 基复合材料的制备 …… 徐玉松，李鹏，靳翠平 (458)
复配偶联剂对 SiO_2/聚四氟乙烯复合材料性能的影响 …… 游媛媛，袁颖 (465)
不同物相电沉积 CNTs 对 C/SiC 复合材料力学性能的影响 …… 梅辉，王扈炜，丁辉，张楠，王月璐，白强来 (471)

复合材料学报 jcclxb.buaa.edu.cn

$SiBNC_f$/SiBNC 陶瓷复合材料抗氧化性能 …… 柯盛包，刘勇，张晨宇，王会峰，韩克清，滕翠青，余木火（477）
先驱体浸渍-裂解法制备 SiBN 纤维增强 SiBN 陶瓷基复合材料 …… 余娟丽，李森，吕毅，张天翔，赵英民（484）
长桁-翼肋连接对复合材料单加筋板压缩性能的影响 …… 周睿，关志东，黎增山，卓越，张洪峰，薛斌（491）
全复合材料桁架扭转刚度分析 …… 熊波，罗锡林，谭惠丰（501）
含初始裂纹的平流层飞艇用蒙皮薄膜撕裂行为 …… 刘龙斌，吕明云，肖厚地（508）
三维六向编织复合材料单剪搭接连接结构在拉伸载荷下的力学性能 …… 唐玉玲，周振功，泮世东，田爽（515）
改进的复合材料斜接结构胶层应力半解析法 …… 刘斌，徐绯，季哲，王毅，谢伟（526）
新型负泊松比多孔吸能盒平台区力学性能 …… 张伟，侯文彬，胡平（534）
螺栓夹持填充孔复合材料层压板层间应力分析 …… 曹勇，冯蕴雯，姚雄华（542）
传感器测试 FRP 约束混凝土轴压短柱的核心区应力 …… 彭亚萍，张颖，黄世峰（549）
不同层数的超高分子量聚乙烯纬平针织复合材料冲击损伤 …… 李翠玉，杨雪，冯亚男，罗岳文（557）
典型损伤对复合材料机翼振动特性的影响 …… 段静波，江涛，马航，施生峰，路平（565）
Z-pin 参数对复合材料 T 型接头拉脱承载能力的影响 …… 李梦佳，陈普会，孔斌，彭涛，姚正兰，邱学仕（571）
湿热环境对旋转复合材料梁摆振特性的影响 …… 蒋宝坤，张渲铃，李映辉（579）
结构化增韧层增韧 RTM 复合材料预成型体的渗透特性 …… 刘刚，张朋，李伟东，胡晓兰，包建文，益小苏（586）
天然钙镁矿物质粉填充竹木复合材料热裂解性能 …… 陈卫民，李新功，吴义强，袁光明，符彬（594）
压电弹性体中光滑顶点的正三角形孔边裂纹的反平面问题分析 …… 王玮华，郭俊宏，邢永明（601）
嵌入式共固化复合材料阻尼结构吸湿处理后的层间结合性能 …… 雒磊，梁森，张乾，梁天锡（608）
Keywords for composites …… （616）
《复合材料学报》征稿简则 …… （封三）

期刊基本参数：CN 11－1801/TB＊1984＊b＊A4＊316＊zh＊P＊￥80.00＊1100＊40＊2015－04

本期编辑：张广萌　王小辰

审校：蔡　斐

复合材料学报 bcxb.buaa.edu.cn

Vol. 32 No. 2

Acta Materiae Compositae Sinica (Bimonthly) April 2015

CONTENTS

Review and prospect of drilling technologies for carbon fiber reinforced polymer ····· CHEN Yan, GE Ende, FU Yucan, SU Honghua, XU Jiuhua (301)

Application of composites in new generation of large civil aircraft ····· MA Limin, ZHANG Jiazhen, YUE Guangquan, LIU Jianguang, XUE Jia (317)

Thermal modal test of composite wing structure in high-temperature environments up to 1 100 ℃ for hypersonic flight vehicles ····· WU Dafang, WANG Yuewu, PU Ying, SHANG Lan, ZHAO Shougen, GAO Zhentong (323)

Effect of adding method of carbon nanotube on interlaminar property of carbon fiber/epoxy composites ····· FAN Yujiao, GU Yizhuo, DENG Huoying, JIANG Wenge, LI Min, ZHANG Zuoguang (332)

Preparation of S-FeS/mesoporous carbon composites by chemical precipitation and its electrochemical properties ····· SHI Zaifa, YANG Shaobin, LIU Jingdong, ZHANG Shaotong, ZHANG Shiqun, WU Likun (341)

Effects of wood flour contents on performance of wood flour-starch-poly (lactic acid) composites ····· LYU Shanshan, CAO Jun, TAN Haiyan, GU Jiyou, ZHANG Yanhua (347)

A shape precision control method for large scale CFRP parts based on ex ante compensation method of mould ····· BI Fengyang, YANG Bo, JIN Tianguo, LIU Wenjian (355)

Infrared blocking and heat insulation performance of polycarbonate enhanced by nano antimony doped tin oxide ····· ZHANG Cheng, ZHANG Qunchao, JIANG Tao (365)

Influence of feed speed on surface morphology of CFRP with different fiber directions during milling ····· ZHOU Jingwen, CHEN Yan, FU Yucan, XU Jiuhua, HU Andong, LIU Siqi (370)

Preparation and characterization of nanoclay/polylactide composite nanofibers via electrospinning technique ····· WANG Chunhong, HE Wenting, WANG Rui (378)

Adsorption and desorption of Cu (II) in wastewater by lignocellulose/nano-montmorillonite composites ····· ZHANG Xiaotao, WANG Ximing (385)

High strain-rate compression tests on 3-D braided basalt/epoxy composites under temperature fields ····· PAN Zhongxiang, SUN Baozhong (395)

Structure and properties of nano hydrotalcite/nylon 6 composites prepared by reactive extrusion ····· LI Honglin, YANG Guisheng, WU Yucheng (403)

Compound surface modification of ultra-high molecular weight polyethylene fiber and mechanical properties of its rubber matrix composites ····· LI Chunyang, LI Weiwei, LI Ruipei, XU Wenjing, CHEN Zhongren (409)

Effects of sulfonated poly (ether sulfone) sizing agent on interfacial properties for carbon fibers/poly (ether sulfone) composites ····· LIU Jie, ZHOU Xiuyan, LIANG Jieying (420)

Preparation and thermal properties of nano copper decorated multi-walled carbon nanotubes/paraffin composites for phase-change actuation ····· XU Bin, LOU Baiyang, CAO Xiaohai, LI Xiao (427)

Preparation and low-velocity impact properties of glass fiber-carbon fiber hybrid reinforced PCBT composite laminate ····· YANG Bin, ZHANG Jifeng, ZHOU Limin (435)

Effect of surface modification on properties of mechanical and flame retardant of ramie fabrics reinforced thermosetting polylactic acid composites ····· WANG Chunhong, REN Zilong, LI Shan, WANG Rui (444)

Effects of Cu-plating for Al_2O_3 particles on friction and wear properties of Cu-based powder metallurgy friction material Al_2O_3-

复合材料学报 thclxb.buaa.edu.cn

Fe-Sn-C/Cu …… ZHAO Xiang, HAO Junjie, YU Xiao, PENG Kun (451)
Preparation of Si_3N_4 in-situ reinforced Cu matrix composites …… XU Yusong, LI Peng, JIN Cuiping (458)
Influences of compound coupling agent on properties of SiO_2/polytetrafluoroethylene composites …… YOU Yuanyuan, YUAN Ying (465)
Effect of CNTs deposited at different phases on mechanical properties of C/SiC composites …… MEI Hui, WANG Huwei, DING Hui, ZHANG Nan, WANG Yuetang, BAI Qianglai (471)
Oxidation resistance of $SiBNC_f$/SiBNC ceramic composites …… KE Shengbao, LIU Yong, ZHANG Chenyu, WANG Huifeng, HAN Keqing, TENG Cuiqing, YU Muhuo (477)
Preparation of SiBN fiber reinforced SiBN ceramic matrix composites by precursor infiltration-pyrolysis method …… YU Juanli, LI Sen, LYU Yi, ZHANG Tianxiang, ZHAO Yingmin (484)
Effects of connector between stringer and rib on compressional properties of single-stiffened composite panels …… ZHOU Rui, GUAN Zhidong, LI Zengshan, ZHUO Yue, ZHANG Hongfeng, XUE Bin (491)
Analysis of torsional stiffness of all-composite truss …… XIONG Bo, LUO Xilin, TAN Huifeng (501)
Tearing behaviors of envelope thin films used in stratospheric airships with initial cracks …… LIU Longbin, LYU Mingyun, XIAO Houdi (508)
Mechanical properties of 3D six-directional braided composites single-lap bolted joints under tensile load …… TANG Yuling, ZHOU Zhengong, PAN Shidong, TIAN Shuang (515)
Modified semi-analytical method for adhesive stress of scarf joints in composite structure …… LIU Bin, XU Fei, JI Zhe, WANG Yi, XIE Wei (526)
Mechanical properties of new negative Poisson's ratio crush box with cellular structure in plateau stage …… ZHANG Wei, HOU Wenbin, HU Ping (534)
Interlaminar stress analysis of filled-hole composite laminate with bolt clamping …… CAO Yong, FENG Yunwen, YAO Xionghua (542)
Core area stress determination of FRP confined short concrete columns under axial load by sensor …… PENG Yaping, ZHANG Ying, HUANG Shifeng (549)
Impact damage on ultrahigh molecular weight polyethylene weft knitted composites with different layers …… LI Cuiyu, YANG Xue, FENG Yanan, LUO Yuewen (557)
Influence of typical damages on composite wing vibration characteristics …… DUAN Jingbo, JIANG Tao, MA Hang, SHI Shengfeng, LU Ping (565)
Effect of Z-pin parameters on pull-off carrying capacity of composite T-joints …… LI Mengjia, CHEN Puhui, KONG Bin, PENG Tao, YAO Zhenglan, QIU Xueshi (571)
Influences of hygrothermal environment on lead-lag vibration characteristics of rotating composite beams …… JIANG Baokun, ZHANG Xuanling, LI Yinghui (579)
Permeability of toughened RTM composite preforms by structural toughening layer …… LIU Gang, ZHANG Peng, LI Weidong, HU Xiaolan, BAO Jianwen, YI Xiaosu (586)
Pyrolysis performance of bamboo-wood composites filled with Ca and Mg natural mineral powder …… CHEN Weimin, LI Xingong, WU Yiqiang, YUAN Guangming, FU Bin (594)
Anti-plane problem analysis of edge crack emanating from regular triangle hole with smooth vertices in piezoelectroelastic solids …… WANG Weihua, GUO Junhong, XING Yongming (601)
Interlaminar bonding properties of embedded co-cured composite damping structures after moisture absorption treatment … LUO Lei, LIANG Sen, ZHANG Qian, LIANG Tianxi (608)

复合材料学报 fhclxb.buaa.edu.cn

复合材料学报
Acta Materiae Compositae Sinica
第 32 卷 第 2 期 4 月 2015 年
Vol. 32 No. 2 April 2015

赠阅

DOI：10.13801/j.cnki.fhclxb.20150211.002

碳纤维增强树脂基复合材料制孔技术研究现状与展望

全下文载

陈燕*，葛恩德，傅玉灿，苏宏华，徐九华
（南京航空航天大学 机电学院，南京 210016）

摘 要： 碳纤维增强树脂基复合材料(CFRP)具有优越的物理和力学性能，已在航空制造工业中得到大量应用。在主承力结构中，CFRP 与金属材料的连接通常为机械连接。然而，CFRP 的各向异性严重影响了其制孔质量。由于 CFRP 和金属具有截然不同的材料属性，CFRP/金属叠层结构制孔技术成为飞机装配过程中的一大难题。本文首先阐述了 CFRP 及其叠层结构在切削过程中的切屑形成机制、钻削力和钻削热的研究现状；其次，剖析了钻削过程中典型加工损伤，如毛刺与撕裂、分层缺陷及孔壁表面损伤的产生原因和影响因素；然后，介绍了 CFRP 制孔刀具材料和几何结构的优化设计研究进展，并综述了螺旋铣孔、变工艺参数钻削、“以磨代钻”和振动辅助制孔等多种 CFRP 及其叠层结构加工新技术及钻削过程的仿真研究。最后，借鉴钎焊工具和超声振动技术的独特优势，提出了磨粒有序排布钎焊金刚石工具的超声振动加工构想，以达到 CFRP 及其叠层结构的精密高效制孔加工这一目的。

关键词： 碳纤维增强树脂基复合材料；叠层结构；钻削；加工缺陷；金刚石工具
中图分类号： V261.2 **文献标志码：** A **文章编号：** 1000-3851(2015)02-0301-16

碳纤维增强树脂基复合材料(CFRP)的高比强度、高比模量、耐腐蚀、耐疲劳、阻尼减震性好、破损安全性好及性能可设计等优势已被世人共识[1]。轻量化及耐久性已成为新一代飞机共同追求的目标，以 CFRP 为代表的高性能复合材料已在大型飞机结构中得到大量应用，被广泛用于飞机蒙皮壁板、机翼中间梁、机身隔框、舱门及整流罩等部位，在降低机体结构重量的同时，还能有效提高零件的疲劳寿命。当前，欧美大型飞机机体材料正从以铝合金为主过渡至以复合材料为主，50wt%复合材料用量是未来飞机的起点[2]。

复合材料的连接方式通常有机械连接、胶接和机械连接/胶接混杂连接 3 种形式[3]。由于机械连接具有良好的抗疲劳性和导电性、便于检测和拆装维护等优点，以铆钉和螺栓为代表的机械连接已成为航空制造工业中最主要的飞机复合材料结构件连接方式。机械连接所需的装配孔加工是飞机装配过程中必不可少的一环，在制孔过程中，由于操作方法不当及制孔刀具的磨损而造成的孔壁损伤时常出现，特别是对于各向异性的 CFRP，其制孔难度远高于传统金属材料的。由于复合材料在制孔过程中易产生毛刺、纤维撕裂、孔壁划伤等加工缺陷，严重影响了连接结构的强度和疲劳寿命[4-5]。近 20 年来，CFRP 制孔技术已成为飞机制造领域中的研究热点，虽然在钻削加工机制、制孔质量、制孔工艺及专用刀具方面都得到了广泛深入的研究和探索，但随着航空制造工业对装配质量要求的进一步提高，CFRP 制孔技术在试验和理论分析方面仍需要进一步深入研究[6]。作为主要的飞机结构材料，复合材料与钛合金及铝合金等金属材料的连接是不可避免的，从而组成两层或者多层复合材料/金属叠层混杂结构。为了提高叠层结构装配孔的位置精度，在加工紧固件孔时，通常采用一次性钻削复合材料/金属叠层材料的方法来替代分别钻削复合材料和金属材料的方法。然而必须面对的问题是，由于不同材料具有不同的力学性能，对于制造工艺人

复合材料学报 fhclxb.buaa.edu.cn

收稿日期： 2014-12-22；**录用日期：** 2015-01-30；**网络出版时间：** 2015-02-11 10:00
网络出版地址： www.cnki.net/kcms/detail/11.1801.TB.20150211.1000.002.html
基金项目： 国家自然科学基金(51375234)；国家商用飞机制造工程技术研究中心创新基金(SAMC12-JS-15-021)；江苏省普通高校研究生科研创新计划(CXLX12_0137)
通讯作者： 陈燕，博士，教授，研究方向为难加工材料的高效精密加工技术。 E-mail：ninaych@nuaa.edu.cn

引用格式： 陈燕，葛恩德，傅玉灿，等. 碳纤维增强树脂基复合材料制孔技术研究现状与展望[J]. 复合材料学报，2015，32(2)：301-316.
Chen Y，Ge E D，Fu Y C，et al. Review and prospect of drilling technologies for carbon fiber reinforced polymer[J]. Acta Materiae Compositae Sinica，2015，32(2)：301-316.

员来说，同时钻削不同的材料（如 CFRP 和金属的叠层材料）是非常困难的[7-8]。因此，有必要对 CFRP 及其叠层材料的钻削性能进行深入研究。伴随着国产大飞机的研制，复合材料的加工必将是一项艰巨而又意义重大的工程[9]。

本文首先对 CFRP 的切屑形成过程、钻削力和钻削热等钻削加工过程的研究现状进行综述；其次，分析钻削过程中常见的加工缺陷及其影响因素，介绍制孔刀具材料和结构优化研究进展；然后，梳理近年来 CFRP 及其叠层结构的制孔技术发展新方向；最后，提出磨粒有序排布钎焊金刚石工具的超声振动 CFRP 及其叠层结构制孔加工构想。

1 CFRP 钻削过程

复合材料既保留了原组分材料的主要特点，又通过复合效应获得了原组分材料所不具备的物理力学性能[10]。CFRP 是由碳纤维增强体和树脂基体固化而成的[11]，由于两种组成相具有截然不同的物理力学性能，在钻削加工过程中，受碳纤维和树脂基体性能的影响，CFRP 的切削机制也与传统金属材料的切削机制截然不同。为揭示 CFRP 的钻削加工机制，切屑形成机制、钻削力及钻削热等得到广泛研究。

1.1 切屑形成机制

由于 CFRP 力学性能的特殊性和内部结构的多样性，在切削过程中，材料的变形过程远比金属材料复杂得多，这不仅与刀具形状及工艺参数等传统因素有关，还受纤维和基体属性以及纤维铺层方向的直接影响。对 CFRP 切屑形成机制的研究有助于揭示加工缺陷的形成和刀具磨损过程。

在早期的研究中，切屑的形状及形成过程得到了广泛研究。Koplev 等[12]通过建立快速落刀试验装置对 CFRP 的切削过程进行试验分析，首次提出 CFRP 的切屑主要是由材料的脆性断裂形成的，而不是由塑性变形形成的，切屑主要是小段的碳纤维。Wang D H 等[13-14]通过对不同纤维铺层方向的 CFRP 层合板进行正交切削试验，探讨了纤维方向与切削方向夹角对加工表面粗糙度的影响规律。

由于 CFRP 的切屑形成过程是一个树脂基体破坏和碳纤维断裂相互交织的复杂过程，为简化 CFRP 切屑形成过程，可对纤维方向与切削方向夹角 θ 为 0°、45°、90°及 135°这 4 种典型的铺层结构进行正交切削过程分析，CFRP 正交切削加工机制如图 1 所示，当夹角为 0°时，形成的切屑主要是层间分离；当 $0°<\theta\leqslant 90°$ 时，纤维被切断而形成切屑；当 $90°<\theta<180°$ 时，纤维的弯曲和剪切交互作用使得 CFRP 加工表面呈现锯齿状形貌。对切屑形成过程中各阶段的研究可揭示切屑形成机制，并有助于对钻削力、钻削热、刀具磨损的研究以及对刀具、制孔工艺的优化。

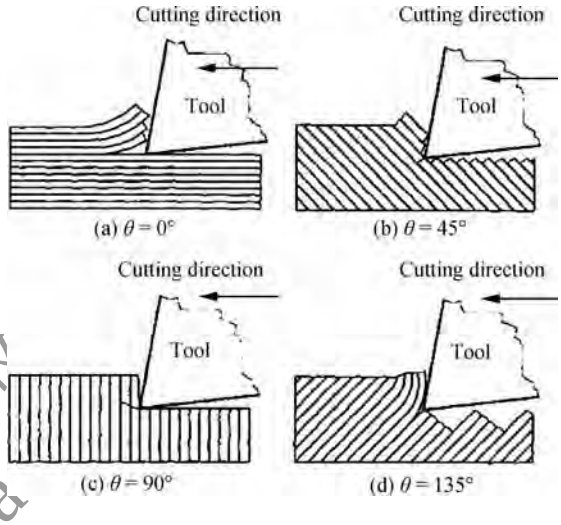


图 1 CFRP 正交切削加工机制

Fig. 1 Cutting mechanisms in orthogonal machining of CFRP

1.2 钻削力

在 CFRP 材料的钻削过程中，轴向钻削力一方面直接影响钻削热的产生、孔壁加工质量和刀具磨损程度；另一方面，其变化规律可直接反映出瞬时切削状态，有助于对钻削过程进行分析和监控。因此，轴向钻削力的研究已成为当前 CFRP 钻削研究中的重点方向。

研究表明，轴向钻削力是影响复合材料分层的主要因素，通过控制轴向钻削力可以有效减少分层缺陷。轴向钻削力主要是由钻头横刃和主切削刃在切削过程中产生的，受刀具几何结构、工件材料以及工艺参数等多种因素的影响[15]。Guo 等[16]提出了一种麻花钻加工复合材料孔时轴向力和扭矩的预测模型，该模型统筹考虑了主轴转速、进给速度、刀具直径、顶角、前角以及纤维方向等多种因素的影响，并对切削力进行了较为广泛的研究。Lazar 和 Xirouchakis[17]介绍了一种新的预测轴向力沿钻头切削刃分布规律的理论模型，通过方向余弦变化矩阵对斜角切削进行钻削力分步预测，此模型不仅简单有效，且适用于不同形状钻头的切削力分析研究。Singh 和 Sharma[18]通过试验和模拟方法建立

复合材料学报 fhclxb.buaa

赠阅 复合材料学报

了钻削力的三阶数学模型，并通过试验进行了有效验证；结果表明，钻削力对进给速度的敏感性强，通过改变进给速度可以较好地控制钻削力的变化，从而在自动钻削 CFRP 层合板的加工中有效防止分层损伤的发生。

在飞机装配过程中，通常是两层或多层结构件进行一次性钻削加工，钻头切削刃多次进出不同材料，叠层材料的钻削过程[19]如图 2 所示，这就使得钻削力在整个加工过程中发生很大波动。针对此问题，Matsumura 和 Tamura[19]提出了适用于叠层结构的钻削力预测模型，该模型的特点是考虑了刀具切削速度和切屑在螺旋槽内的流动速度，特别是对于 CFRP-钛合金的钻削加工，通过确定钛合金切屑的流出速度可以预测轴向钻削力的大小，并通过试验对预测模型进行了有效性验证。

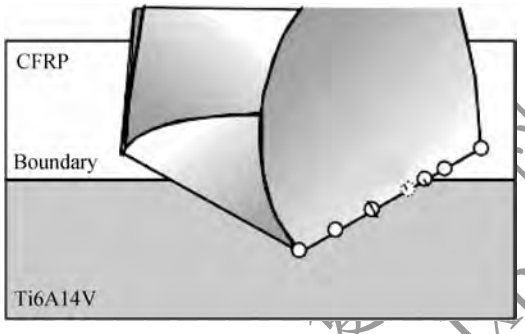


图 2　叠层材料的钻削过程[19]

Fig. 2　Drilling process of laminated materials[19]

钻削力受钻削工艺参数和钻头几何结构等多种因素的影响。为了有效降低钻削力对分层损伤的影响，降低轴向钻削力成为复合材料加工研究人员的共同目标。

1.3　钻削热

在切削过程中，工件材料与刀具之间存在剧烈的摩擦，不同的材料属性及加工条件产生的切削热也相差悬殊。由于 CFRP 中树脂基体的散热性较差，且钻削过程为半封闭加工，因此，钻削过程中产生的钻削热不易及时传出。更为重要的是，树脂基体通常对温度具有强烈的敏感性，当温度超过树脂基体的玻璃化转变温度时，材料的力学性能呈现阶梯性下降，导致结构件在加工过程中即发生材料失效。

尽管切削温度对 CFRP 性能有着重要的影响，但由于材料的特殊性能以及钻削加工中切削区域的半封闭性，传统的金属切削测温方法无法直接应用于 CFRP 钻削温度的研究，CFRP 钻削过程中切削温度的精确测量仍然是难点所在。在传统金属材料切削加工中，常用的切削温度测量方法有热电偶法、光热辐射法及金相结构法等[20]。由于材料的特殊性能，切削温度测量方法中的光热辐射法相比于其他方法可以更为方便地进行复合材料钻削的测温试验。通过利用红外热像仪对碳/环氧复合材料高速钻削加工过程进行温度场测量发现，转速越高钻削温度越高，进给量越大钻削温度越低[21]，这可能是因为钻削热主要来源于后刀面与已加工表面的摩擦。Sreejith 等[22]利用红外热像仪观察到在车削加工 CFRP 过程中，切削温度随进给速度和切削速度的增加而增大。Sakuma 和 Seto[23]在切削加工玻璃纤维增强树脂基复合材料(GFRP)的过程中也有类似发现。Yashiro 等[24]利用在刀具内部布置热电偶的方法测量切削区域的温度，结果表明切削区域的温度随着刀具转速的提高而增大；在切削速度为 25 m/min 时，切削区温度就达到了 180 ℃；在切削速度达到 50 m/min 时，切削区温度超过了玻璃化转变温度；但是在切削速度为100～300 m/min之间时，切削区温度基本不变。红外热像仪对刀具表面温度的测量也验证了这一结果。Chen[25]对 CFRP 钻削温度进行了研究，发现当切削速度过大时钻削温度增长迅速，而当进给速度非常低时钻削温度又显著增加，分析认为这是由刀具后刀面温度过高导致树脂基体发生融化甚至降解引起的。

目前，CFRP 钻削热的研究已初步开展，主要集中在切削温度的测量方法上，而在切削温度对制孔缺陷的影响方面仍鲜有报道，还未准确建立 CFRP 切削区域的温度场分布规律模型，并缺乏相应的复合材料钻削热机制研究。特别是在 CFRP/金属叠层结构中，钻削金属材料阶段产生的热量对 CFRP 材料的影响规律还需深入研究，钻削过程中切削温度的预测模型还需要进一步优化和大量试验验证。Hintze 等[26]对 CFRP 进行钻削测温时发现，纤维切削角对钻削温度影响显著，尽管树脂基体属于导热性较差的材料，但钻削热能够沿碳纤维方向有效传递，导致沿纤维方向切削区域温度较低；这一试验结果同时通过有限元仿真得到了验证，其预测钻削温度能够有效反映加工表面质量，但并没有给出具体验证结果。

2　CFRP 制孔质量

尽管复合材料已被广泛应用于当前各种飞机结

复合材料学报 bclxb.buaa.edu.cn

构中，但其制孔质量问题仍未很好地解决。制孔缺陷的存在严重阻碍了复合材料在航空航天领域中的高质量、低成本制造，因此 CFRP 制孔质量的研究得到越来越多的重视[27]。为实现高效精密 CFRP 制孔加工，研究人员对缺陷类型及其影响因素进行了广泛的研究。

2.1　毛刺与撕裂

在 CFRP 钻削加工中，孔边毛刺和撕裂是常见的加工缺陷[28]，CFRP 钻孔毛刺和撕裂[28]如图 3 所示，毛刺和撕裂通常产生于复合材料层合板上下表面的纤维铺层处。相对于毛刺缺陷而言，孔边撕裂对 CFRP 性能的影响更大，孔边撕裂不但影响装配质量，还是结构件应力集中部位。研究表明，出口部位的毛刺和撕裂缺陷远大于入口部位的[29]。为了揭示 CFRP 制孔过程中毛刺和撕裂缺陷的形成机制，温泉等[30]采用微米划痕试验研究了沿不同纤维方向切削加工时材料的破坏去除过程；理论分析和划痕试验结果表明，制孔加工时，纤维方向与刀具旋转方向成钝角的区域容易产生毛刺缺陷，成锐角的区域边缘光滑，垂直的区域容易形成撕裂缺陷。还有研究发现，钻孔出入口的撕裂形成过程由横刃作用阶段和主切削刃作用阶段两个阶段构成，其中横刃作用对撕裂的形成占主导作用，而毛刺缺陷通常出现在表层纤维“顺向”切削的孔边缘部位；孔边毛刺和撕裂的产生机制与 1.1 节中的切屑形成机制有很好的一致性，研究成果为刀具结构的优化提供了理论指导[31]。

图 3　CFRP 钻孔毛刺和撕裂[28]

Fig. 3　Burr and spalling around CFRP drilling hole[28]

2.2　分层缺陷

复合材料分层缺陷的本质是不同铺层之间的脱粘失效，CFRP 层合板的分层缺陷不但影响装配质量，还会严重降低构件的疲劳性能，分层缺陷是造成复合材料结构件报废的主要原因[32]。研究发现，在钻削过程中 CFRP 层合板的分层主要发生在孔的入口和出口附近，其破坏方式分别为入口剥离分层和出口顶出分层，钻削 CFRP 时孔出入口的分层机制[33]如图 4 所示。在钻头横刃切入材料顶部，而主切削刃尚未完全进入钻削阶段时，存在主切削刃对复合材料表面层的周向切削力，并在螺旋槽表面产生一个轴向剥离分力；在钻头旋转过程中，表层材料被掀起形成入口附近的剥离分层缺陷；当钻头即将钻出材料时，随着未切削铺层数量的减少，材料剩余刚度也随之变小，轴向推力超过层间结合强度时，出口周边的铺层之间发生脱粘现象而造成顶出分层缺陷。研究表明，出口附近的顶出分层缺陷远大于入口的剥离分层，这是由于在钻削过程中，沿钻头中心向下的轴向钻削力在入口部位对分层影响很小，而对临近出口处的铺层有着直接推力作用。

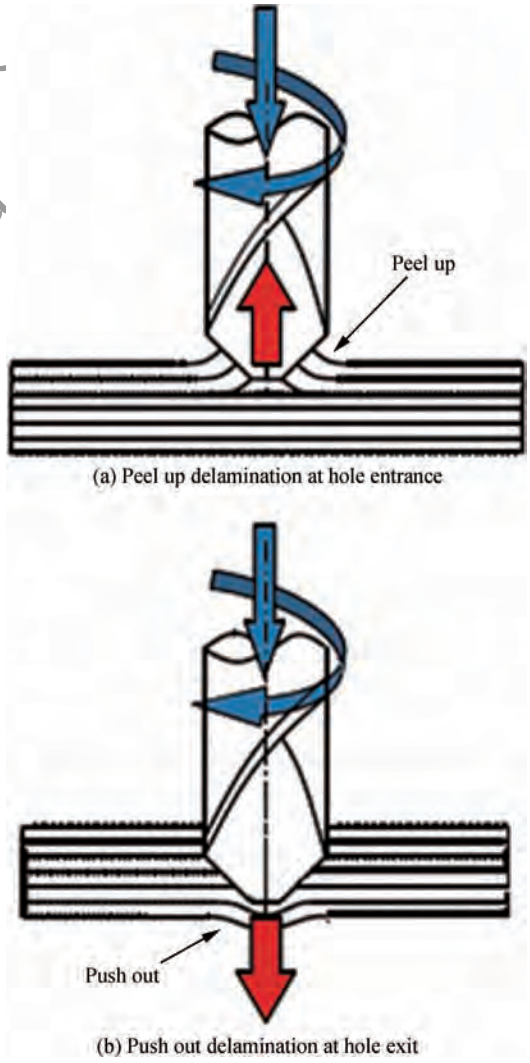


图 4　钻削 CFRP 时孔出入口的分层机制[33]

Fig. 4　Delamination mechanisms at hole entrance and exit when drilling CFRP[33]

复合材料学报 fhcxb.buaa

针对 CFRP 材料的分层缺陷，科研人员试验了多种检测方法，如采用氯化金渗透液检测法对复合材料钻孔的分层缺陷进行检测[34]。为避免材料的人为损伤，无损检测技术被大量应用于复合材料钻孔的分层检测。Karimi 等[35]采用声发射检测技术对钻孔的分层缺陷进行了研究。由于超声波检测技术操作简单且不破坏工件的结构和强度，这一技术已被广泛用于复合材料分层缺陷的检测[36]。为了便于对分层缺陷进行数值表征，通常采用分层因子 λ 对分层尺寸进行描述。分层因子被定义为[37]

$$\lambda = \frac{D_d - D_0}{D_0} \tag{1}$$

式中：D_d 为分层区域的最大尺寸；D_0 为所加工孔的名义尺寸，CFRP 钻削分层因子测量示意图[37]如图 5 所示。这种分层的表征方式简单、直观且便于测量。为了评估 CFRP 材料钻孔分层缺陷，在试验的基础上，研究人员对分层因子进行了预测。通过研究有无垫板两种情况下出口铺层的分层情况，运用叠加原理和线弹性断裂力学建立了复合材料钻孔的分层力学模型，为预测不同工艺条件下的出口分层缺陷提供了计算方法[38-40]，研究表明，预测结果与试验结果吻合较好。对 CFRP 钻孔分层缺陷的研究为刀具结构优化和新制孔工艺开发提供了依据。

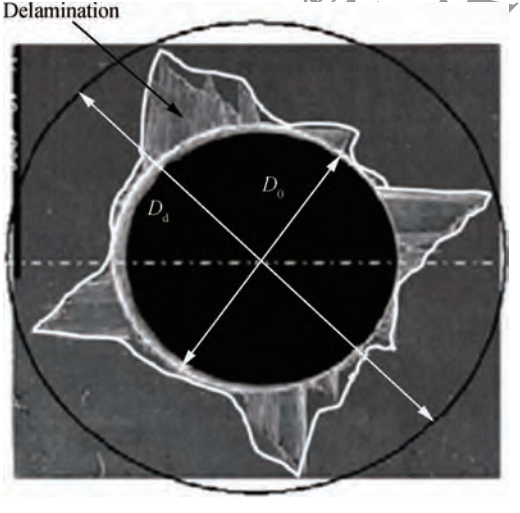


图 5　CFRP 钻削分层因子测量示意图[37]

Fig. 5　Schematic diagram of delamination factor measuring in drilling of CFRP[37]

2.3　孔壁表面损伤

复合材料孔壁表面损伤不但影响零件的装配质量、疲劳裂纹的萌生位置及扩展速率，也对交变载荷下飞机结构件的连接强度和疲劳寿命有重要影响。在钻削过程中，切削刃不同位置处的切削参数各不相同，使对孔壁表面粗糙度的分析变得复杂[41]。普通金属材料已加工表面的粗糙度可以通过公式计算得到，而复合材料由于增强体和基体材料加工性能的不同，切削加工后其表面留有各种凹凸缺陷，其表面粗糙度难以通过公式计算得到。Durão 等[42]发现 CFRP 钻削加工后的孔壁表面粗糙度的值过于分散，难以用粗糙度的值表征孔壁表面质量。相关学者对孔壁表面质量进行了试验研究，结果表明纤维增强复合材料的孔壁表面粗糙度与纤维方向密切相关[43]，随着进给量的增加，CFRP 孔壁粗糙度的值略有增加，而切削速度对粗糙度则无直接影响。Turki 等[28]对 CFRP 孔壁表面进行研究发现，加工缺陷最严重的区域出现在纤维方向与切削方向呈 45°夹角的部位，突出表现为纤维拔出和毛刺；在纤维方向与切削方向呈 90°夹角的部位，加工表面质量则明显好于其他部位。

在 CFRP/金属叠层结构的钻削加工过程中，带状金属切屑对 CFRP 已加工孔壁造成划伤是影响孔壁质量的一个重要因素[44-45]。当主轴的转速为 2 020 r/min、进给速度为 0.1 mm/rev 时，CFRP 孔中的铝合金切屑[45]如图 6 所示。金属材料切屑的形成过程与刀具结构和工艺方法之间有直接联系，通过改善金属材料的切屑形貌可以减少叠层材料的孔壁表面损伤，提高孔壁质量[46]。

孔壁表面损伤研究表明，工艺参数对孔壁表面损伤有直接影响，随着进给速度、钻头直径和轴向钻削力等的增大，撕裂缺陷变得尤为严重，但切削速度的增大反而能减小撕裂长度[31]，在选取适当进给速度的条件下，提高主轴转速可以减少孔壁表

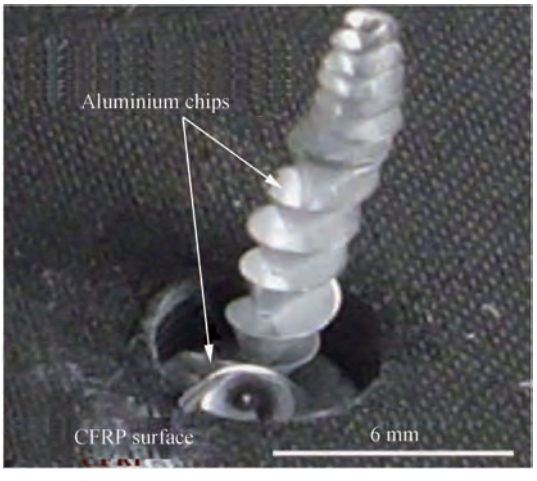


图 6　CFRP 孔中的铝合金切屑[45]

Fig. 6　Aluminium chip inside hole of CFRP[45]

复合材料学报 bcjb.buaa.edu.cn

面损伤、提高制孔质量。尽管优化工艺参数可以在一定程度上减少孔壁表面损伤、提高制孔质量，然而，由于 CFRP 及其叠层材料的特殊性能，制孔刀具结构对分层等缺陷的产生有重要的影响。因此，研究和开发适用于 CFRP 及其叠层材料制孔的专用刀具和新型制孔工艺方法是当前研究人员努力的方向。

3 CFRP 制孔刀具

制孔加工是复合材料二次加工中的重要一环，然而，碳纤维材料的高硬度、各向异性以及低层间应力等阻碍了 CFRP 制孔加工技术的发展。另外，刀具的快速磨损限制了制孔效率且增加了生产成本。优化刀具材料和几何结构，进而开发高质量、长寿命的制孔工具已成为解决 CFRP 高效精密制孔加工的关键所在。

3.1 刀具材料

早期钻削加工中，高速钢麻花钻得到大量应用。然而，由于高速钢材料硬度较低，耐磨性和耐热性较差，钻削 CFRP 时通常在加工几个孔后刀具即发生剧烈磨损。为提高刀具硬度和耐磨性，科研人员对不同材料的钻头进行了大量研究，一方面，在传统钻头表面增加涂层材料，提高耐磨性和使用寿命；另一方面，适用于 CFRP 的新型超硬材料钻头得到了进一步研究，并取得一定成果。

为研究涂层材料对 CFRP 钻削性能的影响，Wang X 等[47]对无涂层、金刚石涂层和 AlTiN 涂层硬质合金钻头进行了 CFRP 钻削试验，研究发现金刚石涂层明显降低了刀具磨损速度，而与无涂层钻头相比较，AlTiN 涂层的抗磨损效果并不明显，二者均发生快速磨损。Zitoune 等[48]对无涂层和 CrAlN/a-Si_3N_4(amorphous Si_3N_4)纳米复合涂层碳化钨钻头进行的研究表明，与无涂层钻头相比，纳米复合涂层钻头加工 CFRP 时的钻削力减小 10%～15%，并显著提高了孔壁质量。当前，对于复合材料和铝、钛等金属叠层结构件的制孔，硬质合金钻头仍是主要的加工刀具[45]。

高速钢和硬质合金钻头加工 CFRP 共有的不足之处是刀具的快速磨损和低寿命，为此研究人员探索了高耐用度的刀具。在复合材料钻削加工研究中发现，高硬度的碳纤维是造成刀具快速磨损的原因，这严重影响着 CFRP 制孔质量和效率。借鉴金属材料精加工用金刚石切削刀具的优势研制的用于加工复合材料孔的金刚石钻头近年来开始得到研究人员的重视[49]。为了表征金刚石刀具与 CFRP 的摩擦磨损性能，Mondelin 等[50]设计了一种新的摩擦磨损试验方法，测得干钻削和充分润滑条件下单晶金刚石刀具与 CFRP 的摩擦系数分别为 0.06 和 0.02，而传统刀具切削 CFRP 的摩擦系数均大于 0.15[51-52]，这表明金刚石刀具可以有效降低刀具的磨损速度。Karpat 等[53]利用聚晶金刚石钻头(PCD)钻削 CFRP，发现轴向钻削力、扭矩和出入口质量均有明显提高。Xu J Y 等[54]通过使用 PCD 刀具对 CFRP 进行钻削研究发现，磨粒磨损和黏着磨损是 PCD 刀具的主要磨损形式，相对于高速钢和硬质合金刀具，PCD 刀具的加工质量和刀具寿命都有明显提高。Masuda 等[55]对不同硬质合金晶粒和钴元素含量的刀具进行的磨损研究表明，较粗的晶粒和较低的钴元素含量会提高刀具的耐用度。然而 Teti[56]认为细晶粒的硬质合金或 PCD 刀具的前/后刀面粗糙度较低，加工表面质量较好。

陶瓷刀具因其较低的强度和对冲击的敏感性，不适合作为加工纤维增强树脂基复合材料(FRP)的刀具。立方氮化硼(CBN)刀具由于其价格与 PCD 刀具相当，但耐磨性较差，故不推荐。Ferreira 等[57]分别采用陶瓷、CBN 和 PCD 刀具对 CFRP 进行粗车和精车试验，发现陶瓷刀具和 CBN 刀具均不够理想，PCD 刀具无疑是最理想的刀具。

对于硬质合金涂层刀具，目前主要有普通涂层(如 TiAlN)和金刚石涂层等类型。Inoue 等[58]对 PCD 刀具、TiAlN 涂层刀具和高速钢刀具进行对比分析发现，TiAlN 涂层刀具的耐用度约为高速钢刀具的 7 倍。de Lacalle 等[59]研究了不同的硬质合金基体晶粒大小、钴元素含量及 TiAlN 涂层厚度后发现，采用细晶粒、钴元素含量为 6wt%且厚度为 4 μm 的 TiAlN 涂层可以达到最佳的刀具耐用度，纳米结构(TiAlN+SiC)涂层与 TiAlN 涂层相比并没有明显优势。El-Hofy 等[60]对比了类金刚石涂层刀具和 3 种不同晶粒尺寸(分别为 13.8、6.8 和 1.3 μm)的 PCD 刀具，得以下结论：由于在干切和低进给条件下会出现基体的烧伤，类金刚石涂层刀具被排除；粗晶粒 PCD 刀具在低切削速度和高进给速度加工时会出现大量的碎屑；刀具耐用度表现最好的为中等晶粒尺寸的 PCD 刀具；细晶粒 PCD 刀具加工的表面质量最好。PCD 刀具在有效延长刀具使用寿命的同时，也提高了制孔质量，PCD 刀具已成为 CFRP 钻削加工中最具潜力的刀具之一。

复合材料学报 fhclxb.buaa.edu.cn

赠阅 复合材料学报

3.2 刀具结构

通过对 CFRP 切削机制的研究发现，刀具结构对切屑形貌、切削力及切削热等均有明显影响，合理设计刀具结构不但可以提高工具耐用度，对加工高质量的 CFRP 孔也具有重要意义[61]。

近年来，针对 CFRP 钻削加工的特点，研究人员对钻头几何参数进行了重新设计和优化，在提高制孔质量的前提下有效提高了刀具耐用度[62-63]。钻尖角和螺旋升角是麻花钻的重要几何参数，对复合材料层合板的制孔质量有很大影响，因而研究者们对此进行了大量的研究和参数优化[42, 64]。李桂玉[65]通过钻削试验发现，钻尖角对切屑排出角度、切削力、毛刺及孔壁粗糙度都有较大影响；比较不同钻尖角情况下的钻削性能发现，对于硬度高、韧性差的 CFRP，应适当选取较小的钻尖角。

在钻削过程中，横刃的存在不但会使刀具快速磨损，也是造成 CFRP 孔边分层损伤的一个重要因素。研究表明，横刃作用约占轴向钻削力的 40%～60%[41]，通过优化横刃尺寸和结构，可以获得高质量的 CFRP 孔。针对麻花钻在钻削 CFRP 层合板中存在的不足，对横刃、钻尖角和螺旋升角进行优化，得到的直槽钻[66]如图 7 所示，直槽可以快速排出切屑，较小的钻尖角可以降低轴向钻削力、防止出口分层的产生，明显提高 CFRP 孔的加工质量。由于其良好的复合材料钻削加工性能，直槽钻已在飞机制造工业中得到大量应用。

针对复合材料层合板各向异性以及层间应力低的特点，研究人员开发了多种特殊结构的制孔刀具。图 8为优化后的阶梯钻[67]，顶部小直径钻削部分可以预先加工初孔，后一段大直径钻削部分则兼顾扩孔和铰孔的功能，充分利用了钻-扩-铰三位一体的制孔新思路。Marques 等[68]分析和比较了不同结构的钻头在加工过程中的钻削力及其造成的复合材料分层缺陷，结果表明阶梯钻可以明显降低钻削力，当切削速度和进给量分别选为 53 m/min 和 0.025 mm/rev 时，采用阶梯钻制孔可以防止分层的产生。基于钻铰一体加工的原理，Tsao[69]设计了钻磨复合制孔工具，阶梯套料钻[69]如图 9 所示，此类工具由前段钻削部分和后段磨削部分两部分构成，为更有效降低钻削力，对其切削部分也进行了优化，而后段的磨削部分则充分发挥磨削加工的优势，不但提高了孔壁表面的质量，并且可以避免 CFRP 孔出口分层的产生。

对制孔刀具的几何参数和形状进行优化设计不但提高了 CFRP 的制孔质量，也延长了刀具的使用寿命。但随着新一代高模量 CFRP 的研制和使用，制孔难度也不断增大。另外，大量 CFRP 和金属叠层结构[70-72]对制孔技术提出了更高的要求。

图 7 直槽钻[66]

Fig. 7 Straight flute drill[66]

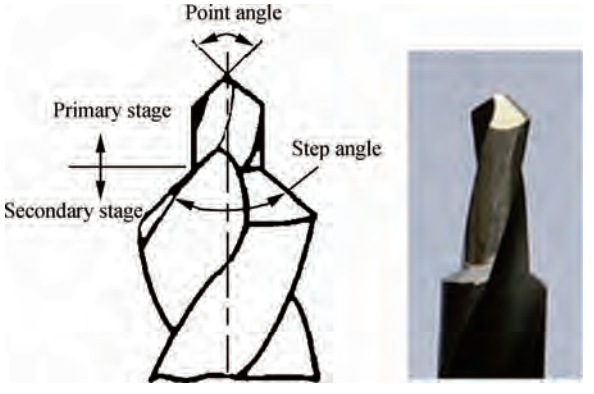


图 8 优化后的阶梯钻[67]

Fig. 8 Step drilling after optimization[67]

图 9 阶梯套料钻[69]

Fig. 9 Step-core drills[69]

复合材料学报 bcxb.buaa.edu.cn

4 CFRP 制孔技术发展新方向

早期统计表明，因制孔加工缺陷而造成的碳纤维复合材料报废数量占全部报废量的 60% 以上[73-74]。针对 CFRP 及其叠层结构制孔研究中存在的困难和不足，近几年来，研究人员在对钻削机制和制孔质量进行大量研究的基础上，设计了多种新型制孔工艺方法，通过试验、仿真以及理论分析验证了新型制孔工艺的可靠性。

4.1 螺旋铣孔技术

由于复合材料的钻削加工存在诸多缺陷和不足，在借鉴铣削加工优势的基础上，螺旋铣孔技术在复合材料制孔加工中得到初步研究。螺旋铣削制孔技术是利用传统铣削原理进行孔壁材料切削的新型制孔方法。刀具的运动轨迹由径向不连续切削和周向连续切削两个过程构成，在切削过程中，通过改变刀具中心轴与孔轴线之间的偏心距可以实现不同孔径的制孔要求。由于运动轨迹不同，造成普通钻削和螺旋铣孔的本质区别。在钻削加工过程中，钻头后刀面与复合材料已加工表面之间形成较大的接触面，是钻削热的主要产生部位，且钻尖部位的切削区为半封闭区域，钻削热不易及时传出。螺旋铣孔则与侧边铣削工艺相似，图 10 为螺旋铣孔原理图[75]，可见刀具侧边与工件材料的接触为内切式接触，刀具与工件接触面积远小于钻削接触面积，不但降低了摩擦热的产生，也使得螺旋铣孔产生的切削热可以及时传出，为了获得 CFRP 螺旋铣削过程中的切削温度，Liu 等[76]建立了随时间和空间分布的 CFRP 螺旋铣削热源数学模型，研究了加工过程中的热源轨迹及对材料的影响。比较两种制孔工艺方法可以发现，相同切削速度条件下，螺旋铣削制孔时的切削温度远小于传统钻削工艺的，由于轴向力的减小和切削机制的变化，此法可以有效避免制孔出口处的撕裂和分层现象[77]。

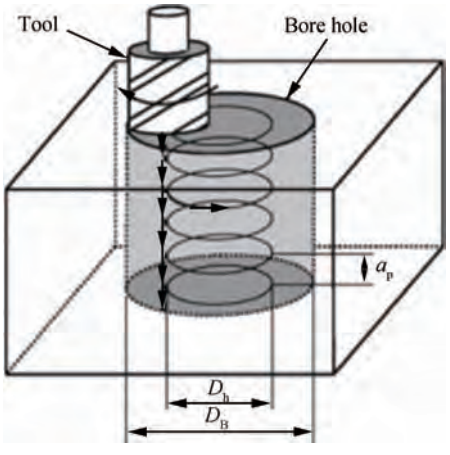


图 10 螺旋铣孔原理图[75]

Fig. 10 Schematic diagram of spiral milling hole[75]

4.2 变工艺参数钻削技术

由于复合材料和金属材料具有截然不同的材料属性，在整个叠层材料制孔过程中，恒定的工艺参数无法实现高效精密制孔加工，例如在 CFRP-钛合金叠层结构中，CFRP 切削速度和进给速度可以达到钛合金的十倍。另一方面，螺旋铣孔技术在一定程度上克服了钻削热和钻削力的问题，由于刀具尺寸和加工效率的局限性，此法不适用于叠层材料小孔制孔加工。针对飞机结构中典型的多层 CFRP-金属的叠层材料小孔加工难题，李自军等[78]提出了阶跃式多元变参数振动钻削新方法，在钻孔出入口、中间段以及不同材料贴合部位的多段钻削模型基础上，分析了贴合部位分厚切削特性、自然分屑特性和多倍分离断屑特征，以叠层材料的出入口毛刺尺寸及孔径尺寸精度等钻削质量为评价指标，进行了多元正交多项式回归优化试验；研究结果表明，阶跃式多元变参数振动技术可以提高孔的加工精度，能够较好地实现 CFRP-金属叠层结构小孔高效精密加工。

变参数钻削技术的难点在于如何准确控制不同阶段的工艺参数变换时间节点，尽管通过预先测量不同材料的厚度可以近似计算时间节点，然而飞机结构件的厚度通常是变化的，为了适应变厚度叠层材料的变参数加工，研究了一种基于声发射信号的材料识别方法[79]，结果表明，此法可以实时监控钻削过程的不同阶段，进而达到工艺参数的随动控制，实现 CFRP-金属叠层材料制孔过程中不同钻削阶段参数可控的变工艺参数钻削加工。

4.3 “以磨代钻”技术

传统的制孔加工方法主要是通过刀具切削刃切除待加工材料的方式进行的，在此过程中，需要切除孔内所有多余材料，这不仅造成刀具的大量磨损、产生大量的切屑，而且 CFRP 粉末状切屑对工作人员及设备都有很大损害。在石油开采、建筑以及石材加工中，孔的加工通常采用套芯的形式进行，无需去除待加工孔内的所有材料，而仅仅通过套筒状工具将材料加工出环状槽，即可完成孔的加工。借鉴此法，研究人员研制了电镀金刚石套料钻[80]，如图 11 所示，并将这种“以磨代钻”技术运

复合材料学报 fhcl.buaa.edu.cn

用到 CFRP 的制孔加工中。

“以磨代钻”技术完全不同于传统钻削加工，而与磨削有一定的相似性。“以磨代钻”技术在套筒状制孔工具的内、外表面上固定多颗超硬磨粒，材料去除过程主要是由多颗磨粒进行磨削实现的，每颗磨粒的运动轨迹均为螺旋线，不同位置金刚石磨粒的加工机制[81]如图 12 所示。

图 11　电镀金刚石套料钻[80]

Fig. 11　Electroplated diamond core drill[80]

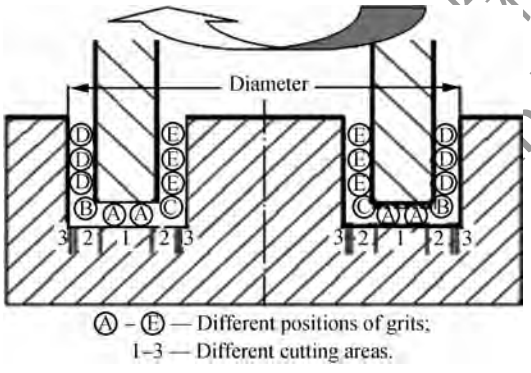


图 12　不同位置金刚石磨粒的加工机制[81]

Fig. 12　Cutting mechanisms of diamond grits at different positions[81]

Soo 等[82]利用电镀金刚石工具和 CBN 工具对 CFRP 进行磨削加工，发现电镀金刚石工具具有更优越的抗磨损性能和良好的加工质量，更适合加工 CFRP。基于加工质量和工具寿命的优越性，电镀金刚石套料钻在 CFRP 制孔加工中的应用得到重视[83]，电镀金刚石工具的“以磨代钻”技术可以实现高效、高质量的 CFRP 制孔加工[29]。

由于 CFRP 基体具有吸水性，通常需要进行干钻削加工。钻削热在半封闭的切削区域内不易及时传出成为导致制孔缺陷的一个重要原因，“以磨代钻”技术可以有效提高工具的耐磨性和出入口质量，然而磨削温度却制约其广泛应用。鲍永杰等[84]在对 CFRP 中纤维/树脂钻削热特性参数均匀化处理的基础上，采用有限差分法建立了“以磨代钻”制孔过程中的三维温度场数值模型，对电镀金刚石工具加工 CFRP 层合板的“以磨代钻”过程进行了试验和仿真研究，为进一步优化“以磨代钻”制孔工艺提供了技术参考。

4.4　振动辅助制孔技术

振动辅助制孔技术具有降低切削力、改善加工表面质量及提高加工精度等优势[85-86]，在切削加工中得到广泛研究。近年来，振动钻削已在金属和复合材料的制孔加工中得到应用[87-88]。Xu W X 等[89]设计了一种反谐振频率振动器，实现了稳定高变速的椭圆振动辅助切削 CFRP；通过切削仿真和试验研究发现，进给速度与最大震动速率比值、一个周期内的切削距离与纤维直径的比值是椭圆振动辅助切削加工的关键参数，为最大限度发挥振动切削的优势，两参数必须低于临界值；振动的引入可以显著降低切削力，减少工件表面损伤，特别是在切削方向的振动对提高加工质量的效果更加明显。

CFRP-钛合金叠层板被广泛应用于飞机结构中，但其大孔的传统制孔加工工艺路线长、质量差且刀具寿命低。针对这一问题，张德远和刘静[90]提出了超声振动套-铰-锪的新方法，并研制了适用于叠层结构超声振动制孔的装置系统及工具。在钻削复合材料/金属结构件时，为了降低复合材料出口缺陷，金属件通常需要放置于底层部位，然而，高温且锋利的带状金属材料切屑会对复合材料孔壁造成严重烧伤或划伤。为降低钻削温度并改善切屑形貌，Pecat 和 Brinksmeier[46, 91]运用振幅为 0.01～0.02 mm、频率为 125 Hz 的低频振动辅助钻削技术对 CFRP-Ti6Al4V 叠层结构件进行了试验研究，结果表明相对于传统钻削工艺，低频振动钻削使钻削温度降低了 40%，Ti6Al4V 切屑为片状，CFRP 孔壁的损伤区域和尺寸明显减小，刀具寿命则提高了 2 倍。Cong 等[92-93]采用旋转超声加工技术对 CFRP-Ti6Al4V 叠层结构孔进行了研究，图 13 为旋转超声加工原理图[93]；结果表明，旋转超声振动制孔加工可明显降低轴向切削力、扭矩和 CFRP 孔壁表面粗糙度，提高孔径尺寸精度并延长刀具使用寿命，且无出口毛刺和分层现象。在旋转超声加工技术的基础上，Liu 等[94]进行了旋转超声椭圆制孔加工研究，发现在刀具中孔冷却液的作用下可以及时排出切屑、减少刀具磨损并显著提高制孔质量。

复合材料学报 bcailiao.buaa.edu.cn

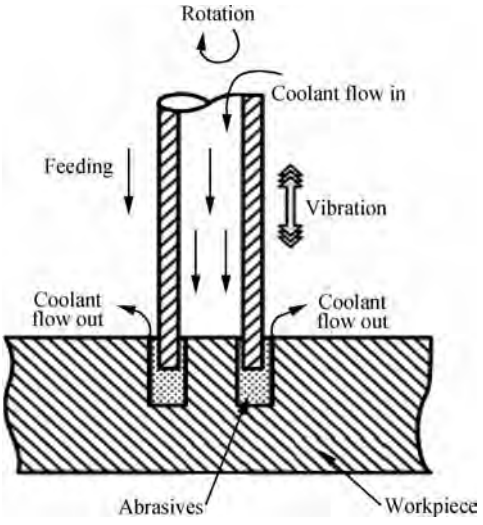


图 13　旋转超声加工原理图[93]

Fig. 13　Illustration of rotary ultrasonic machining[93]

4.5　复合材料钻削过程仿真

通过对 CFRP 层合板的制孔试验研究揭示了材料切削机制和刀具磨损机理，建立起了刀具几何形状和工艺参数等可变因素同制孔质量之间的内在联系，为 CFRP 高效精密制孔加工提供了技术指导。然而，制孔试验研究工作通常耗费大量昂贵的工件材料和特殊刀具，却仅能提供极为有限的技术资料，为建立完整的加工工艺范围和刀具寿命数据库，还需要开展更为广泛深入的研究。

近年来，复合材料切削过程的有限元仿真开始得到重视[95-96]，有限元仿真通过设定合理的 CFRP 的 4 种损伤失效模式[97-98]建立起有效的材料模型，实现切屑形成过程中的材料损伤分析。对分层损伤的数值分析与预测研究已得到广泛重视[99]。通过开展刀具与工件材料摩擦系数的研究，为数值模拟得到较为准确的模拟结果提供了条件[45]。针对传统仿真模型难以准确模拟纤维方向对纤维拔出等钻削缺陷的影响这一问题，Usui 等[100]通过对插入黏结单元和分裂结构化网格模型进行非线性大变形拉格朗日显式仿真，获得纤维方向对 CFRP 切屑形成过程和表面缺陷的影响规律，单向 CFRP 正交切削有限元仿真[100]如图 14 所示。CFRP 钻削加工的三

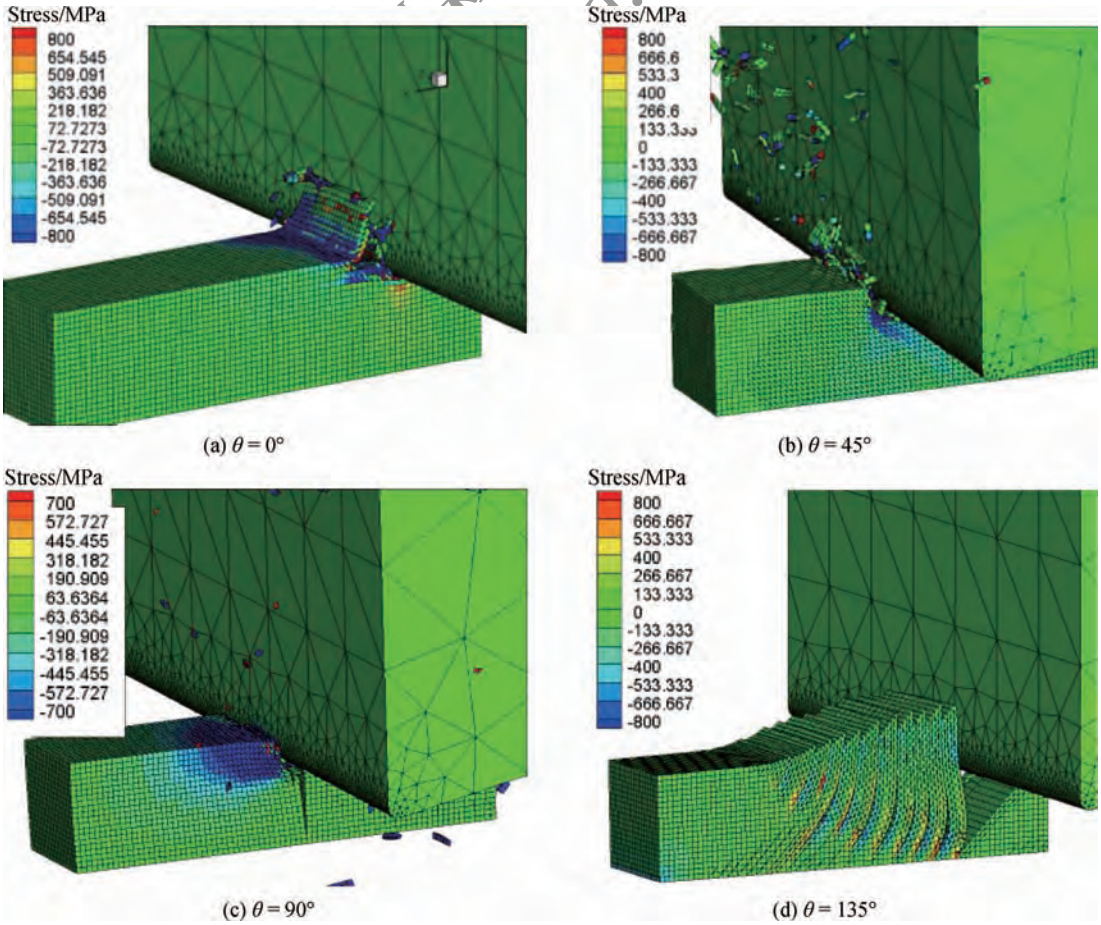


图 14　单向 CFRP 正交切削有限元仿真[100]

Fig. 14　Unidirection CFRP orthogonal cutting finite element simulation[100]

赠阅 复合材料学报

维有限元仿真已得到初步研究[101]，通过改变切削速度及进给速度等工艺参数，模拟了不同工艺条件下的轴向钻削力、扭矩、复合材料的分层和出入口缺陷；对比试验结果发现，设计合理的 CFRP 损伤模型可以得到较为准确的仿真结果。Feito 等[40]对 CFRP 钻削的复杂模型(考虑刀具旋转和轴向进给过程)和简化模型(仅考虑刀具轴向进给过程)进行有限元模拟发现，二者的结果相差很小，简单模型可以提高运算效率，适合于 CFRP 钻削过程的分层预测。Isbilir 和 Ghassemieh[102-103]对 CFRP 钻削进行了三维有限元仿真研究，钻削 CFRP 的有限元模型[103]如图 15 所示；研究实现了对钻头结构的优化设计，且避免了进行大量的钻削试验。

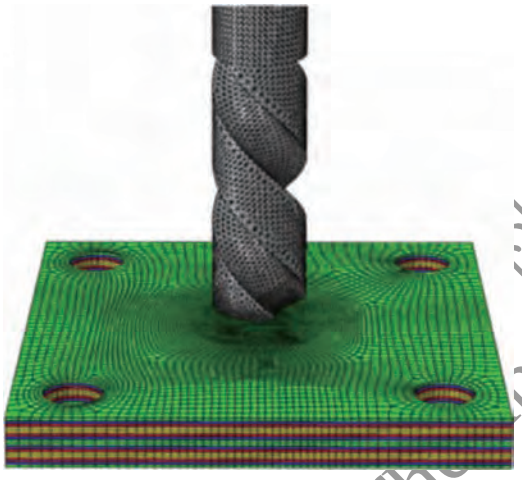


图 15　钻削 CFRP 的有限元模型[103]

Fig. 15　Finite element model for drilling CFRP[103]

相对于试验研究，钻削加工的模拟与仿真研究仍相当缺乏，特别是针对各向异性 CFRP 的制孔仿真研究刚刚起步。由于材料内部结构及力学性能的复杂性，如何建立更为准确可靠的几何和材料损伤模型仍然需要研究人员的不懈努力。另外，针对飞机典型结构件孔钻削仿真的研究还未引起足够重视，CFRP-金属叠层结构的制孔过程较单板更为复杂，在钻削热、制孔质量和刀具磨损等方面需要开展大量的模拟研究。叠层材料制孔仿真将成为复合材料加工领域的一个重要研究方向。

5　基于钎焊金刚石工具的 CFRP 制孔加工构想

当前，以 CFRP 为代表的复合材料制孔工艺仍以钻削加工为主，尽管在焊接 PCD、超硬涂层材料等新材料钻头以及优化刀具形状等方面开展了大量研究，然而，由于 CFRP 及其叠层材料的固有特性，制孔缺陷及加工精度低等问题仍无法得到很好的解决。针对钻削加工中存在的固有问题，虽然螺旋铣孔、变工艺参数钻削及振动辅助制孔等方法可以起到一定效果，但是制孔质量问题仍未完全解决。电镀金刚石工具充分发挥了金刚石硬度高和耐磨性好的优势，在提高制孔质量的同时能够有效提高工具寿命。然而，一方面，由于电镀后的磨粒排布疏密不等，无法实现有序排布；另一方面，由于金刚石磨粒出露高度小而使得容屑空间狭窄，树脂和纤维切屑容易堵塞电镀工具工作表面，从而造成制孔质量的恶化。

近年来，钎焊工具已得到深入研究并逐渐应用于各种难加工材料的加工。钎焊金刚石工具不但可以提高磨粒出露高度、增加容屑空间，还可以增加磨粒的把持力，从而防止工具在使用过程中的磨粒脱落，有效提高工具寿命。另外，钎焊金刚石工具的显著特点是可以实现磨粒的有序排布，从而达到单颗磨粒切厚可控。相对于电镀金刚石工具，钎焊金刚石工具可以提高表面加工质量，更适合 CFRP 的制孔加工。磨粒有序排布钎焊金刚石工具加工 CFRP 孔的初步试验结果表明，制孔质量和容屑空间均与单颗磨粒切厚有关，在容屑空间充足的情况下，随着单颗磨粒切厚的减小，轴向力减小，制孔质量进一步得到提高[81, 104]。钎焊金刚石套料钻[81]如图 16所示，通过对磨粒大小、排布方式以及不同工艺参数下的磨粒切削轨迹、振动频率和振幅等多因素进行优化设计，将磨粒有序排布钎焊金刚石工具与超声振动切削技术进行有机结合，可进一步提高制孔质量并延长工具寿命，为 CFRP 及其叠层材料的精密高效制孔加工提供较为可行的解决方案。

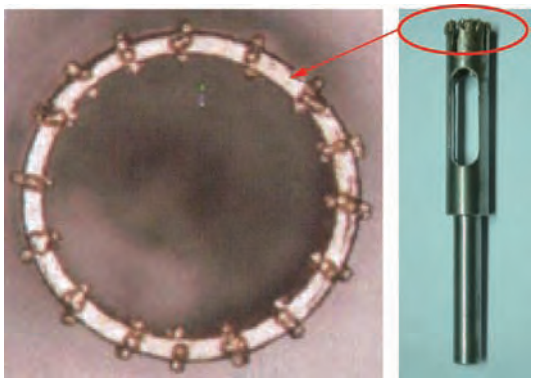


图 16　钎焊金刚石套料钻[81]

Fig. 16　Brazed diamond core drill[81]

fhclxb.buaa.edu.cn 复合材料学报

6 结束语

作为一种难加工材料，碳纤维增强树脂基复合材料(CFRP)的高质量制孔技术一直是制约其高效精密加工的一个关键因素。针对碳纤维材料的高硬、高耐磨性及层合板的各向异性，在科研人员的不懈努力下，CFRP 的切削机制被进一步揭示，对制孔过程中的加工缺陷及其产生原因也进行了深入的研究，研制了多种适用于钻削 CFRP 的新型材料和特殊结构的刀具，在有效提高制孔质量的同时，也明显延长了刀具的使用寿命。

随着新一代飞机对装配质量要求的提高，制孔技术的难度也随之增大，由于复合材料和金属材料的性能截然不同，高质量的 CFRP-金属叠层结构制孔加工是航空制造人员面临的一大技术难题。为此，螺旋铣孔、变工艺参数钻削、“以磨代钻”和振动辅助制孔等新的制孔工艺方法得到了大量的试验和仿真研究，并取得一定的有益效果。借助钎焊金刚石工具和超声振动辅助加工的独特优势，磨粒有序排布钎焊金刚石制孔工具的超声振动加工技术可以较好地解决 CFRP 及其叠层结构的精密高效制孔加工难题，为大型飞机的制造和装配提供了一项关键技术。

参考文献：

[1] Du S Y. Advanced composite materials and aerospace engineering[J]. Acta Materiae Compositae Sinica, 2007, 24(1): 1-12 (in Chinese).
杜善义. 先进复合材料与航空航天[J]. 复合材料学报, 2007, 24(1): 1-12.

[2] Cao C X. One generation of material technology, one generation of large aircraft[J]. Acta Aeronautica et Astronautica Sinica, 2008, 29(3): 701-706 (in Chinese).
曹春晓. 一代材料技术，一代大型飞机[J]. 航空学报, 2008, 29(3): 701-706.

[3] Wei J C, Jiao G Q, Jia P R, et al. The effect of interference fit size on the fatigue life of bolted joints in composite laminates[J]. Composites Part B: Engineering, 2013, 53: 62-68.

[4] Saleem M, Toubal L, Zitoune R, et al. Investigating the effect of machining processes on the mechanical behavior of composite plates with circular holes[J]. Composites Part A: Applied Science and Manufacturing, 2013, 55: 169-177.

[5] Karimi N Z, Heidary H, Ahmadi M. Residual tensile strength monitoring of drilled composite materials by acoustic emission[J]. Materials and Design, 2012, 40: 229-236.

[6] Soussia A B, Mkaddem A, Mansori M E. Rigorous treatment of dry cutting of FRP—Interface consumption concept: A review[J]. International Journal of Mechanical Sciences, 2014, 83: 1-29.

[7] Yu X J, Cao Z Q, Jiang H Y, et al. Investigation of drilling process for carbon fibre reinforced plastic (CFRP) and titanium sandwich structure [J]. Aeronautical Manufacturing Technology, 2011(3): 95-97 (in Chinese).
于晓江，曹增强，蒋红宇，等. 碳纤维复合材料与钛合金结构制孔工艺研究[J]. 航空制造技术，2011(3): 95-97.

[8] Wang X, Kwon P Y, Sturtevant C, et al. Comparative tool wear study based on drilling experiments on CFRP/Ti stack and its individual layers[J]. Wear, 2014, 317(1-2): 265-276.

[9] Du S Y, Guan Z D. Strategic considerations for development of advanced composite technology for large commercial aircraft in China[J]. Acta Materiae Compositae Sinica, 2008, 25(1): 1-10 (in Chinese).
杜善义，关志东. 我国大型客机先进复合材料技术应对策略思考[J]. 复合材料学报，2008，25(1)：1-10.

[10] Yang N B, Zhang Y N. The aircraft structure design of composites[M]. Beijing: Aviation Industry Press, 2004: 9-10 (in Chinese).
杨乃宾，章怡宁. 复合材料飞机结构设计[M]. 北京：航空工业出版社，2004：9-10.

[11] Liu D F, Tang Y J, Cong W L. A review of mechanical drilling for composite laminates[J]. Composite Structures, 2012, 94(4): 1265-1279.

[12] Koplev A, Lystrup A, Vorm T. The cutting process chips and cutting forces in machining CFRP [J]. Composites, 1983, 14(4): 371-376.

[13] Wang D H, Ramulu M, Arola D. Orthogonal cutting mechanisms of graphite/epoxy composite. Part I: Unidirectional laminate[J]. Tools Manufacture, 1995, 35(12): 1623-1638.

[14] Wang D H, Ramulu M, Arola D. Orthogonal cutting mechanisms of graphite/epoxy composite. Part II: Multi-directional laminate[J]. Tools Manufacture, 1995, 35(12): 1639-1648.

[15] Zhang H J. Study on the drilling technology of CFRP[D]. Beijing: Beihang University, 1998 (in Chinese).
张厚江. 碳纤维复合材料(CFRP)钻削加工技术的研究[D]. 北京：北京航空航天大学，1998.

[16] Guo D M, Wen Q, Gao H, et al. Prediction of the cutting forces generated in the drilling of carbon-fiber-reinforced plastic composites using a twist drill[J]. Proceeding of the Institution of Mechanical Engineers, Part B: Journal of Engineering Manufacture, 2012, 226(1): 28-42.

[17] Lazar M B, Xirouchakis P. Mechanical load distribution along the main cutting edges in drilling[J]. Journal of Materials Processing Technology, 2013, 213(2): 245-260.

[18] Singh A P, Sharma M. Modelling of thrust force during drilling of fiber reinforced plastic composites[J]. Procedia Engineering, 2013, 51: 630-636.

复合材料学报 fhclxb.buaa.edu.cn

赠阅 复合材料学报

[19] Matsumura T, Tamura S. Cutting force model in drilling of multi-layered materials[J]. Procedia CIRP, 2013, 8: 182-187.

[20] Liu Z Q, Huang C Z, Wan Y, et al. Summary of cutting temperature measurement methods[J]. Tool Engineering, 2002, 36(3): 3-6 (in Chinese).
刘战强，黄传真，万熠，等. 切削温度测量方法综述[J]. 工具技术，2002，36(3)：3-6.

[21] Zhao J S. Measuring and analyzing of drilling temperature for carbon fiber reinforced composites[J]. Aerospace Materials & Technology, 2000, 30(5): 49-52 (in Chinese).
赵建设. 碳纤维复合材料钻削温度测试与分析[J]. 宇航材料工艺，2000，30(5)：49-52.

[22] Sreejith P S, Krishnamurthy R, Malhotra S K, et al. Evaluation of PCD tool performance during machining of carbon/phenolic ablative composites[J]. Journal of Materials Processing Technology, 2000, 104(1): 53-58.

[23] Sakuma K, Seto M. Tool wear in cutting glass-fiber-reinforced-plastics: The relation between cutting temperature and tool wear[J]. Bulletin of JSME, 1981, 24: 748-755.

[24] Yashiro T, Ogawa T, Sasahara H. Temperature measurement of cutting tool and machined surface layer in milling of CFRP[J]. International Journal of Machine Tools and Manufacture, 2013, 70: 63-69.

[25] Chen W C. Some experimental investigations in the drilling of carbon fiber-reinforced plastic (CFRP) composite laminates [J]. International Journal of Machine Tools and Manufacture, 1997, 37(8): 1097-1108.

[26] Hintze W, Schiitte C, Steinbach S. Influence of the fiber cutting angle on work piece temperature in drilling of unidirectional CFRP[M]//Denkena B. New Production Technologies in Aerospace Industry. Berlin: Springer, 2013: 137-143.

[27] Li M J, Soo S L, Aspinwall D K, et al. Influence of lay-up configuration and feed rate on surface integrity when drilling carbon fiber reinforced plastic (CFRP) composites[J]. Procedia CIRP, 2014, 13: 399-404.

[28] Turki Y, Habak M, Velasco R, et al. Experimental investigation of drilling damage and stitching effects on the mechanical behavior of carbon/epoxy composites[J]. International Journal of Machine Tools & Manufacture, 2014, 87: 61-72.

[29] Bao Y J. The formation mechanism of disfigurements during drilling and the high-efficiency techniques of drilling C/E composite[D]. Dalian: Dalian University of Technology, 2010 (in Chinese).
鲍永杰. C/E复合材料制孔缺陷成因与高效制孔技术[D]. 大连：大连理工大学，2010.

[30] Wen Q, Guo D M, Gao H, et al. Burr and spalling damages formation mechanism of carbon/epoxy composites by scratching experiment[J]. Acta Materiae Compositae Sinica, 2014, 31(1): 9-17 (in Chinese).
温泉，郭东明，高航，等. 基于划痕试验的碳纤维/环氧树脂复合材料制孔毛刺与撕裂缺陷形成机制研究[J]. 复合材料学报，2014，31(1)：9-17.

[31] Zhang H J, Chen W Y, Chen D C. Investigation of the exit defects in drilling carbon fiber-reinforces plastic plates[J]. Journal of Mechanical Engineering, 2004, 40(7): 150-155 (in Chinese).
张厚江，陈五一，陈鼎昌. 碳纤维复合材料(CFRP)钻孔出口缺陷的研究[J]. 机械工程学报，2004，40(7)：150-155.

[32] Singh A P, Sharma M, Singh I. A review of modeling and control during drilling of fiber reinforced plastic composites [J]. Composites Part B: Engineering, 2013, 47: 118-125.

[33] Chen M, An Q L, Ming W W. Drilling of composite materials[M]. Beijing: National Defense Industry Press, 2013: 50-51 (in Chinese).
陈明，安庆龙，明伟伟. 复合材料制孔技术[M]. 北京：国防工业出版社，2013：50-51.

[34] Zhang H J, Chen W Y, Chen D C. Investigation on delamination defect of hole drilling of CFRP[J]. China Mechanical Engineering, 2003, 14(22): 1978-1980 (in Chinese).
张厚江，陈五一，陈鼎昌. 碳纤维复合材料钻削孔分层缺陷的研究[J]. 中国机械工程，2003，14(22)：1978-1980.

[35] Karimi N Z, Heidary H, Minak G, et al. Effect of the drilling process on the compression behavior of glass/epoxy laminates[J]. Composite Structures, 2013, 98: 59-68.

[36] Zhou Z G, Sun G K, Chen X C, et al. Quantitative characterization test of fastening hole delamination in composites with laser ultrasonics[J]. Acta Aeronautica et Astronautica Sinica, 2014, 35(8): 2348-2354 (in Chinese).
周正干，孙广开，陈秀成，等. 复合材料紧固孔分层激光超声量化表征试验[J]. 航空学报，2014，35(8)：2348-2354.

[37] Faraz A, Biermann D, Weinert K. Cutting edge rounding: An innovation tool wear criterion in drilling CFRP composite laminates[J]. International Journal of Machine Tools & Manufacture, 2009, 49(15): 1185-1196.

[38] Qi Z C, Zhang K F, Li Y, et al. Critical thrust force predicting modeling for delamination-free drilling of metal-FRP stacks[J]. Composite Structures, 2014, 107: 604-609.

[39] Durão L M P, de Moura M, Marques A T. Numerical prediction of delamination onset in carbon/epoxy composites drilling[J]. Engineering Fracture Mechanics, 2008, 75(9): 2767-2778.

[40] Feito N, López-Puente J, Santiuste C, et al. Numerical prediction of delamination in CFRP drilling[J]. Composite Structures, 2014, 108: 677-683.

[41] Khashaba U A. Drilling of polymer matrix composites: A review[J]. Journal of Composite Materials, 2013, 47(15): 1817-1832.

[42] Durão L M P, Gonçalves D J S, Tavares J M R S, et al. Drilling tool geometry evaluation for reinforced composite

复合材料学报 fhclxb.buaa.edu.cn

laminates[J]. Composite Structures, 2010, 92(7): 1545-1550.

[43] Quan Y M, Ye B Y. Machined surface texture and roughness of composites[J]. Acta Materiae Compositae Sinica, 2001, 18(4): 128-132 (in Chinese).
全燕鸣, 叶邦彦. 复合材料的切削加工表面结构与表面粗糙度[J]. 复合材料学报, 2001, 18(4): 128-132.

[44] Brinksmeier E, Janssen R. Drilling of multi-layer composite materials consisting of carbon fiber reinforced plastics (CFRP), titanium and aluminum alloys[J]. CIRP Annals-Manufacturing Technology, 2002, 51(1): 87-90.

[45] Zitoune R, Krishnaraj V, Collombet F. Study of drilling of composite material and aluminium stack[J]. Composite Structures, 2010, 92(5): 1246-1255.

[46] Pecat O, Brinksmeier E. Low damage drilling of CFRP/titanium compound materials for fastening[J]. Procedia CIRP, 2014, 13: 1-7.

[47] Wang X, Kwon P Y, Sturtevant C, et al. Tool wear of coated drills in drilling CFRP[J]. Journal of Manufacturing Processes, 2013, 15(1): 127-135.

[48] Zitoune R, Krishnaraj V, Almabouacif B S, et al. Influence of machining parameters and new nano-coated tool on drilling performance of CFRP/Aluminium sandwich[J]. Composites Part B: Engineering, 2012, 43(3): 1480-1488.

[49] Park K H, Beal A, Kim D, et al. Tool wear in drilling of composite/titanium stacks using carbide and polycrystalline diamond tools[J]. Wear, 2011, 271(11-12): 2826-2835.

[50] Mondelin A, Furet B, Rech J. Characterization of friction properties between a laminated carbon fibers reinforced polymer and a monocrystalline diamond under dry or lubricated conditions[J]. Tribology International, 2010, 43(9): 1665-1673.

[51] Rao G V G, Mahajan P, Bhatnagar N. Micro-mechanical modeling of machining of FRP composites-cutting force analysis[J]. Composites Science and Technology, 2007, 67(3-4): 579-593.

[52] Zhang L C. Cutting composites: A discussion on mechanics modelling[J]. Journal of Materials Processing Technology, 2009, 209(9): 4548-4552

[53] Karpat Y, Değer B, Bahtiyar O. Experimental evaluation of polycrystalline diamond tool geometries while drilling carbon fiber-reinforced plastics[J]. International Journal of Advanced Manufacturing Technology, 2014, 71(5-8): 1295-1307.

[54] Xu J Y, An Q L, Chen M. A comparative evaluation of polycrystalline diamond drills in drilling high-strength T800S/250F CFRP[J]. Composite Structures, 2014, 117: 71-82.

[55] Masuda M, Kuroshima Y, Chujo Y. Failure of tungsten carbide-cobalt alloy tools in machining of carbon materials[J]. Wear, 1993, 169(2): 135-140.

[56] Teti R. Machining of composite materials[J]. CIRP Annals-Manufacturing Technology, 2002, 51(2): 611-634.

[57] Ferreira J R, Coppini N L, Miranda G W A. Machining optimization in carbon fibre reinforced composite materials[J]. Journal of Materials Processing Technology, 1999, 92-93: 135-140.

[58] Inoue T, Hagino M, Matsui M, et al. Cutting characteristics of CFRP materials with end milling[J]. Key Engineering Materials, 2009, 407-408: 710-713.

[59] de Lacalle L N L, Lamikiz A, Campa F J, et al. Design and test of a multitooth tool for CFRP milling[J]. Journal of Composite Materials, 2009, 43(26): 3275-3290.

[60] El-Hofy M H, Soo S L, Aspinwall D K, et al. Factors affecting workpiece surface integrity in slotting of CFRP[J]. Procedia Engineering, 2011, 19: 94-99.

[61] SenthilKumar M, Prabukarthi A, Krishnaraj V. Study on tool wear and chip formation during drilling carbon fiber reinforced polymer (CFRP)/titanium alloy (Ti6Al4V) stacks[J]. Procedia Engineering, 2013, 64: 582-592.

[62] Karpat Y, Değer B, Bahtiyar O. Drilling thick fabric woven CFRP laminates with double point angle drills[J]. Journal of Materials Processing Technology, 2012, 212(10): 2117-2127.

[63] Hocheng H, Tsao C C. Effect of special drill bits on drilling-induced delamination of composite materials[J]. International Journal of Machine Tools & Manufacture, 2006, 46(12-13): 1403-1416.

[64] Iliescu D, Gehin D, Gutierrez M E, et al. Modeling and tool wear in drilling of CFRP[J]. International Journal of Machine Tools & Manufacture, 2010, 50(2): 204-213.

[65] Li G Y. Research on defects generation mechanism and process optimization in drilling laminated composite[D]. Jinan: Shandong University, 2011 (in Chinese).
李桂玉. 叠层复合材料钻削加工缺陷产生机理及工艺参数优化[D]. 济南: 山东大学, 2011.

[66] Fernandes M, Cook C. Drilling of carbon composites using a one shot drill bit. Part I: Fiver stage representation of drilling and factors affecting maximum force and torque[J]. International Journal of Machine Tools & Manufacture, 2006, 46(1): 70-75.

[67] Tsao C C. Prediction of thrust force of step drill in drilling composite materials by Taguchi method and radial basis function network[J]. International Journal of Advanced Manufacturing Technology, 2008, 36(1-2): 11-18.

[68] Marques A T, Durão L M, Magalhães A G, et al. Delamination analysis of carbon fibre reinforced laminates: evaluation of a special step drill[J]. Composites Science Technology, 2009, 69(14): 2376-2382.

[69] Tsao C C. Experimental study of drilling composite materials with step-core drill[J]. Materials and Design, 2008, 29(9):

复合材料学报 fcjxb.buaa.edu.cn

赠阅 复合材料学报

1740-1744.

[70] Zitoune R, Mansori M E, Krishnaraj V. Tribo-functional design of double cone drill implications in tool wear during drilling of copper mesh/CFRP/woven ply[J]. Wear, 2013, 302(1-2): 1560-1567.

[71] Poutord A, Rossi F, Poulachon G, et al. Local approach of wear in drilling Ti6Al4V/CFRP for stack modeling[J]. Procedia CIRP, 2013, 8: 315-320.

[72] Shyha I, Soo S L, Aspinwall D K, et al. Drilling of titanium/CFRP/aluminium stacks[J]. Key Engineering Materials, 2010, 447-448: 624-633.

[73] Wang Y B, Zhang Q C. Connecting structure of composites materials[M]. Beijing: National Defense Industry Press, 1992: 121-122 (in Chinese).
汪裕炳，张全纯. 复合材料的结构连接[M]. 北京：国防工业出版社，1992：121-122.

[74] Li Z Q, Fan R, Chen W Y, et al. Machining technology of fiber reinforced composite[J]. Aeronautical Manufacturing Technology, 2003(12): 34-37 (in Chinese).
李志强，樊锐，陈五一，等. 纤维增强复合材料的机械加工技术[J]. 航空制造技术，2003(12)：34-37.

[75] Denkena B, Boehnke D, Dege J H. Helical milling of CFRP-titanium layer compounds[J]. CIRP Journal of Manufacturing Science and Technology, 2008, 1(2): 64-69.

[76] Liu J, Chen G, Ji C H, et al. An investigation of workpiece temperature variation of helical milling for carbon fiber reinforced plastics (CFRP)[J]. International Journal of Machine Tools & Manufacture, 2014, 86: 89-103.

[77] Wang B, Gao H, Bi M Z, et al. Mechanism of reduction of damage during orbital drilling of C/E composites[J]. Journal of Mechanical Engineering, 2012, 48(15): 173-181 (in Chinese).
王奔，高航，毕铭智，等. C/E复合材料螺旋铣削制孔方法抑制缺陷产生的机理[J]. 机械工程学报，2012，48(15)：173-181.

[78] Li Z J, Hong M S, Wang L J, et al. Machining accuracies for step multi-element varying-parameter vibration drilling on laminated composite materials[J]. Journal of Shanghai Jiaotong University, 2002, 36(8): 1100-1103 (in Chinese).
李自军，洪迈生，王立江，等. 阶跃式多元变参数振动钻削叠层复合材料的加工精度[J]. 上海交通大学学报，2002，36(8)：1100-1103.

[79] Neugebauer R, Ben-Hanan U, Ihlenfeldt S, et al. Acoustic emission as a tool for identifying drill position in fiber-reinforced plastic and aluminum stacks[J]. International Journal of Machine Tools & Manufacture, 2012, 57: 20-26.

[80] Gao H, Wang B, Huang J L, et al. Development and application of digital machining device and equipment for large composites component [J]. Aeronautical Manufacturing Technology, 2012(18): 40-43 (in Chinese).
高航，王奔，黄均亮，等. 大型复合材料构件数字化加工工装与装置的开发与应用[J]. 航空制造技术，2012(18)：40-43.

[81] Xu J H, Mu J, Chen Y, et al. Analysis on CFRP hole making with brazed diamond core drill[J]. Journal of Nanjing University of Aeronautics & Astronautics, 2012, 44(5): 747-753 (in Chinese).
徐九华，牟娟，陈燕，等. 钎焊金刚石套料钻CFRP制孔研究[J]. 南京航空航天大学学报，2012，44(5)：747-753.

[82] Soo S L, Shyha I S, Barnett T, et al. Grinding performance and workpiece integrity when superabrasive edge routing carbon fiber reinforced plastic (CFRP) composites[J]. CIRP Annals-Manufacturing Technology, 2012, 61(1): 295-298.

[83] Bao Y J, Gao H, Li F Q. Researches on drilling CFRP (carbon fiber reinforced plastics) with diamond electroplated drill bit[J]. Diamond & Abrasives Engineering, 2009, 171(3): 38-42 (in Chinese).
鲍永杰，高航，李凤全. 电镀金刚石钻头钻削碳纤维复合材料研究[J]. 金刚石与磨料磨具工程，2009，171(3)：38-42.

[84] Bao Y J, Gao H, Ma H L, et al. Research on temperature field model during grinding-drilling of unidirectional carbon/epoxy composites[J]. Journal of Mechanical Engineering, 2012, 48(1): 169-176 (in Chinese).
鲍永杰，高航，马海龙，等. 单向C/E复合材料磨削制孔温度场模型的研究[J]. 机械工程学报，2012，48(1)：169-176.

[85] Li W, Yin J, Lv L P, et al. Study on the unseparated ultrasonic elliptical vibration cutting force[J]. Acta Aeronautica et Astronautica Sinica, 2013, 34(9): 2241-2248 (in Chinese).
李文，尹礁，吕垒平，等. 不分离型超声椭圆振动切削力特性研究[J]. 航空学报，2013，34(9)：2241-2248.

[86] Ding K, Fu Y C, Su H H, et al. Experimental studies on drilling tool load and machining quality of C/SiC composites in rotary ultrasonic machining[J]. Journal of Materials Processing Technology, 2014, 214(12): 2900-2907.

[87] Wang X, Wang L J, Tao J P. Investigation on thrust in vibration drilling of fiber-reinforced plastics[J]. Journal of Materials Processing Technology, 2004, 148(2): 239-244.

[88] Li Y, Kong L F. Influence of initial deviation in vibrating deep hole drilling on hole straightness error[J]. Journal of Mechanical Engineering, 2012, 48(13): 167-173 (in Chinese).
李言，孔令飞. 振动切削深孔加工初始偏差对孔直线度误差的影响[J]. 机械工程学报，2012，48(13)：167-173.

[89] Xu W X, Zhang L C, Wu Y B. Elliptic vibration-assisted cutting of fiber-reinforced polymer composites: Understanding the material removal mechanisms[J]. Composites Science and Technology, 2014, 92: 103-111.

[90] Zhang D Y, Liu J. Study on ultrasonic vibration precision machining technology of aircraft fastener holes[J]. China Mechanical Engineering, 2012, 23(4): 421-424 (in Chi-

复合材料学报 fhclxb.buaa.edu.cn

nese).
张德远，刘静. 飞机紧固孔超声振动精密加工技术研究[J]. 中国机械工程，2012，23(4)：421-424.

[91] Pecat O，Brinksmeier E. Tool wear analyses in low frequency vibration assisted drilling of CFRP/Ti6Al4V stack material [J]. Procedia CIRP，2014，14：142-147.

[92] Cong W L，Pei Z J，Deines T W，et al. Rotary ultrasonic machining of CFRP/Ti stacks using variable federate[J]. Composites Part B：Engineering，2013，52：303-310.

[93] Cong W L，Pei Z J，Treadwell C. Preliminary study on rotary ultrasonic machining of CFRP/Ti stacks[J]. Ultrasonics，2014，54(6)：1594-1602.

[94] Liu J，Zhang D Y，Qin L G，et al. Feasibility study of the rotary ultrasonic elliptical machining of carbon fiber reinforced plastics (CFRP)[J]. International Journal of Machine Tools & Manufacture，2012，53(1)：141-150.

[95] Santiuste C，Soldani X，Miguélez H. Machining FEM model of long fiber composites for aeronautical components[J]. Composite Structures，2010，92(3)：691-698.

[96] Iliescu D，Gehin D，Iordanoff I，et al. A discrete element method for the simulation of CFRP cutting[J]. Composites Science and Technology，2010，70(1)：73-80.

[97] Catalanotti G，Camanho P P. A semi-analytical method to predict net-tension failure of mechanically fastened joints in composite laminates[J]. Composites Science and Technology，2013，76：69-76.

[98] Lasri L，Nouari M，Mansori M E. Wear resistance and induced cutting damage of aeronautical FRP components obtained by machining[J]. Wear，2011，271(9-10)：2542-2548.

[99] Santiuste C，Olmedo A，Soldani X，et al. Delamination prediction in orthogonal machining of carbon long fiber-reinforced polymer composites[J]. Journal of Reinforced Plastics and Composites，2012，31(13)：875-885.

[100] Usui S，Wadell J，Marusich T. Finite element modeling of carbon fiber composite orthogonal cutting and drilling[J]. Procedia CIRP，2014，14：211-216.

[101] Phadnis V A，Makhdum F，Roy A，et al. Drilling in carbon/epoxy composites：experimental investigations and finite element implementation[J]. Composites Part A：Applied Science and Manufacturing，2013，47：41-51.

[102] Isbilir O，Ghassemieh E. Numerical investigation of the effects of drill geometry on drilling induced delamination of carbon fiber reinforced composites[J]. Composite Structures，2013，105：126-133.

[103] Isbilir O，Ghassemieh E. Finite element analysis of drilling of carbon fiber reinforced composites[J]. Applied Composite Materials，2012，19(3-4)：637-656.

[104] Mu J，Chen Y，Xu J H，et al. Analysis on cracking at exit of hole drilled in carbon fiber reinforced plastics laminate with brazed diamond core drill[J]. China Mechanical Engineering，2013，24(20)：2699-2704 (in Chinese).
牟娟，陈燕，徐九华，等. 钎焊套料钻钻削碳纤维增强复合材料层合板出口撕裂缺陷的成因分析[J]. 中国机械工程，2013，24(20)：2699-2704.

复合材料学报 fhclxb.buaa.edu.cn

Review and prospect of drilling technologies for carbon fiber reinforced polymer

CHEN Yan*，GE Ende，FU Yucan，SU Honghua，XU Jiuhua
(College of Mechanical and Electrical Engineering，Nanjing University of Aeronautics and Astronautics，Nanjing 210016，China)

Abstract：Due to the superior physical and mechanical properties of carbon fiber reinforced polymer (CFRP)，it has been widely applied in aviation industry. In primary load-carrying structures，the connection between CFRP and metal materials is mechanical joints usually. However，the drilling qualities are affected seriously by the anisotropy of CFRP. Drilling technology of CFRP/metal stacks has become a difficult problem in aircraft assembly process for the different properties of CFRP and metals. First，the chip formation mechanism，drilling force and drilling heat in drilling processes of CFRP and its stacks were explained. Second，the causes and influential factors of typical machining damage during drilling processes，such as burr and spalling，delamination defects and hole surface defects were analyzed. Then，the research status of optimization designs of materials and geometries of CFRP drilling tools were introduced. Various advanced process technologies of CFRP and its stacks，such as helical milling hole，varying parameter drilling，“grinding instead of drilling” and vibration assisted drilling，and simulation researches of drilling processes were reviewed. Finally，in order to realize the precise and efficient drilling processes of CFRP and its stacks，taking the unique advantages of brazed tools and ultrasonic vibration technologies，an ultrasonic vibration processing conception by brazed diamond tool with abrasive ordered arrangement was proposed.

Keywords：carbon fiber reinforced polymer；stacks；drilling；machining defect；diamond tool

复合材料学报
Acta Materiae Compositae Sinica
第 32 卷 第 2 期 4 月 2015 年
Vol. 32 No. 2 April 2015

赠阅 复合材料学报

DOI：10.13801/j.cnki.fhclxb.20150122.001

复合材料在新一代大型民用飞机中的应用

全下文载

马立敏*，张嘉振，岳广全，刘建光，薛佳
（中国商用飞机有限责任公司 北京民用飞机技术研究中心，北京 102211）

摘 要： 新一代大型民用飞机机体结构的突出特点是广泛采用复合材料。总结了复合材料在大型民用飞机中的发展，其用量已经从 1980 年整机质量的 4%上升到目前的 50%，并广泛应用于主承力结构和复杂曲面结构。以波音 787 和空客 A350 飞机为例，分析了波音和空客公司复合材料的应用情况，发现复合材料不仅减轻了飞机的结构质量，提高了飞机结构的使用寿命，降低了飞机的维护费用，而且可以增加舱内压力和空气湿度，提高民用飞机的经济性、舒适性、环保性。复合材料取代金属和非金属等常规材料制造结构件已经成为世界民机制造业的主流趋势，这对中国自主研制的大型民用飞机的市场竞争力提出了严峻的考验，为此提出了中国在研制大型民用飞机时应用复合材料应注意的一些问题。

关键词： 复合材料；民用航空；大型飞机；飞机结构；波音；空中客车
中图分类号： TB332 **文献标志码：** A **文章编号：** 1000-3851(2015)02-0317-06

先进复合材料诞生于 20 世纪 60 年代末，20 世纪 70 年代初即应用于飞机结构，40 年来先进复合材料在飞机结构上的应用已经取得了飞速的发展，在航空工业中发挥着越来越重要的作用，被广泛应用于民用飞机的各类结构[1-2]。复合材料具有比强度和比刚度高，力学性能可设计等优点，是大型民用飞机理想的结构材料，可以实现飞机结构减重 20%～30%。复合材料优异的抗疲劳性能和耐腐蚀性能不仅可以提高飞机结构的使用寿命、降低飞机的维护费用，而且可以增加舱内压力和空气湿度，提高乘客的舒适度。复合材料工艺技术的发展为实现民用飞机大部件的整体设计与整体制造提供了可能，使得飞机结构零部件的数量大大减少，提高了飞机的生产效率和可靠性[3-4]。目前采用复合材料取代金属和非金属等常规材料制造结构件已经成为世界民机制造业的主流趋势，这对中国自主研制的大型民用飞机的市场竞争力提出了严峻的考验[5-6]。为此，本文分析了国外新一代大型民用飞机中复合材料的应用情况及其发展现状和发展趋势，以期对复合材料在中国民用飞机领域的快速发展有所助益。

1 复合材料在大型民用飞机中的应用发展

复合材料呈多层次结构，其复杂程度远高于金属材料，大型结构件的整体成型和集成制造使得问题更加复杂化，因此其在大型民用飞机上的应用历经坎坷。大型民用飞机中复合材料的质量分数如图 1所示，波音 B757 和波音 B767 中复合材料占总质量的 4%；波音 B777 和空客 A340 中复合材料的质量分数上升到 11%和 14%；对于空客 A380，复合材料的质量分数为 25%；对于代表当今世界民用飞机制造技术最高水平的波音B787和空客

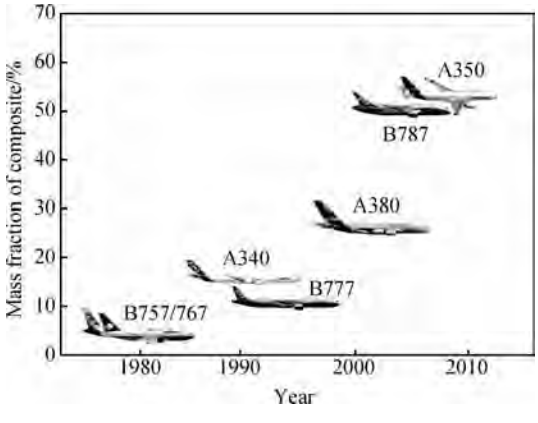


图 1 大型民用飞机中复合材料的质量分数

Fig. 1 Mass fractions of composites in large civil aircraft

收稿日期： 2014-12-22；**录用日期：** 2014-12-25；**网络出版时间：** 2015-01-22 09:47
网络出版地址： www.cnki.net/kcms/detail/11.1801.TB.20150122.0947.001.html
通讯作者： 马立敏，工程师，研究方向为民用飞机结构材料。 E-mail：malimin@comac.cc

引用格式： *马立敏，张嘉振，岳广全，等. 复合材料在新一代大型民用飞机中的应用[J]. 复合材料学报，2015，32(2)：317-322. Ma L M，Zhang J Z，Yue G Q，et al. Application of composites in new generation of large civil aircraft[J]. Acta Materiae Compositae Sinica，2015，32(2)：317-322.*

复合材料学报 fhclxb.buaa.edu.cn

A350，复合材料的质量分数高达 50%和 52%[7-9]。可以说，先进复合材料质量占飞机结构总质量的多少，在某种程度上已经成为评价该飞机技术先进程度和市场竞争力的重要指标[10-11]。

从国外的情况来看，复合材料在大型民用飞机结构中的应用主要表现为如下发展趋势。

1.1 复合材料在大型民用飞机中所占质量分数越来越大

以空中客车公司为例，复合材料占飞机结构的质量分数从 A310-300 机型的 5wt%，上升到 A380 的 25wt%，再到 A400M 的 35wt%，在 A350 飞机上这一质量分数高达 52wt%，第一次实现了复合材料的用量超过了金属材料的用量，被称为“塑料飞机”。

1.2 复合材料被大量应用于主承力结构

复合材料最初应用于飞机的舱门、整流罩、安定面等次承力结构，随着材料性能的不断提高，目前复合材料已经被广泛应用于机身机翼等主承力结构。空中客车 A380 的中央翼盒、翼肋、机身上蒙皮壁板、机身后段、机身尾段、地板梁、后承压框、垂尾等大量主承力结构都采用碳纤维复合材料。

1.3 由复合材料制造的复杂曲面结构件越来越多

复合材料在复杂曲面结构件上的应用存在一定的挑战性：(1) 受制于制造变形的问题；(2) 在铺层设计方面也具有较大的难度。大量先进制造工艺的出现使得由复合材料制造的复杂曲面结构件越来越多，如 A380 机身 19 段和球面后压力框等具有复杂曲面的大尺寸受力部件，分别采用复合材料纤维自动铺丝技术和树脂膜渗透(RFI)工艺制造。

1.4 飞机结构件的制造向整体成型和共固化方向发展

复合材料之所以在大型民用飞机中所占质量分数不断提高，甚至能够取代金属材料大量应用于飞机结构件的制造，不仅仅是因为其轻质高强的特点，更重要的是因为复合材料易于集成制造，从而可实现大型构件的整体成型。复合材料结构件的共固化和整体成型技术能够显著减少零件和紧固件的数量，缩短生产周期，减少制造和装配工时，大幅度降低生产成本。

2 复合材料对民机制造业的改变

“一代材料，一代飞机”[10]，不断创新的材料制造技术对飞机性能的提高起到了至关重要的作用。受使用条件和自然环境的制约，民用飞机对其经济性、舒适性、环保性等方面都有着十分严格的要求。复合材料能很好地满足民用飞机的设计要求，对民机制造业产生了深远的影响。

2.1 提高了民用飞机的经济性

民用飞机的成本不仅仅是飞机的购买价格，还要考虑油耗、维修成本、寿命等因素。虽然复合材料比铝合金贵得多，但是它所带来的经济效益远远超过了它的负面效应。波音 B787 复合材料整体机身省去了所有纵向蒙皮拼接件，减少了 1 500块铝合金板和 4～5 万个连接件，使机体结构更加轻盈坚固，节省了油耗和维修成本。波音 B787 的场外维修间隔时间从波音 767 的 500 h 提高到1 000 h，维修费用比波音 B777 降低了 32%，都带来了可观的经济效益。

2.2 提高了民用飞机的舒适性

舷窗是大型民用飞机最易产生疲劳损伤的地方之一，复合材料优异的抗疲劳特性为波音 B787 客舱大尺寸舷窗设计提供了可能。波音 B787 的舷窗尺寸达到 280 mm×480 mm，比空客 A330/A340 的窗口面积增大了 78%，使旅客可以拥有更大的视野。

目前大部分飞机的舱内气压相当于外界 2 400 m处的压力，而波音 B787 客舱内的气压约为大气 1 800 m 高度处的压力，为旅客提供了更加舒适的旅行享受。波音 B787 舱压的提高仅仅使机身质量增加了 70 kg。而如果使用铝合金机身，要达到这一指标，其结构质量将增加 1 t。

复合材料结构比铝合金结构具有更好的耐腐蚀性，使得波音 B787 座舱中的湿度高于现有飞机中的，从而减少了旅客因脱水带来的不适反应。此外，整体成型的复合材料机身要比用铆钉连接的铝合金机身使用更少的紧固件，表面光洁度要好得多，有效地减少了机身表面的湍流噪声，为旅客提供了一个更安静的环境。

2.3 提高了民用飞机的环保性

面对较高的燃油价格和越来越严格的污染物排放标准，复合材料飞机节能减排的优点显得尤为重要。轻便的复合材料结构件能够提高飞机的飞行效率，降低油耗。波音 B787 与同类飞机相比可以节省 20%的燃油，这当中的 8%是依靠应用复合材料而实现的。在全球关注温室气体排放的今天，优异的环保性也成为波音 B787

复合材料学报 fcclxb.buaa.edu.cn

赠阅 复合材料学报

的一大亮点。

3 复合材料在波音、空客新型飞机中的应用

3.1 波音 B787

波音 B787 飞机是波音公司最新研制的一款大型民用飞机，其复合材料使用量首次达到了 50wt%。波音 B787 机身机翼采用碳纤维层合结构，升降舵和方向舵保留了过去采用的碳纤维夹芯结构，发动机舱除受力大的发动机吊挂外均采用碳纤维夹芯结构，整流罩采用玻璃纤维夹芯结构。

波音 B787 飞机机身结构总体布局分为前机身、中机身、后机身 3 部分及 6 个筒形结构段。其制造工艺最突出的特点之一就是机体采用了整体成型的筒形结构，这对过去的壁板整合结构是个革命性的改变[12]。机身在一个直径 5.74 m(相当于机身内径)的模胎上用铺带/铺丝机将预浸料缠绕成一个筒形件，并留出窗口位置。模胎上有与长桁、大梁外形一致的槽，在缠绕前预先放置由碳纤维预浸料铺设压实而成的长桁与梁。缠绕时模胎在设备上转动，缠绕后退出模胎，将机壳与梁、长桁一同放入 23.2 m×9.1 m 的热压罐中共固化，成为一个整体的复合材料机身段，整体成型的波音 B787 复合材料机身段如图 2 所示。这些整体成型的机身段仅用少量的高锁螺钉和单面抽钉等紧固件就能完成对接总装。该方案的优点在于：(1) 大量减少了连接件，减少了结构质量和装配工时；(2) 机身的气密性以及抗疲劳性能大大提高；(3) 生产效率大幅度提高，有利于降低生产成本。

图 2 整体成型的波音 787 复合材料机身段

Fig. 2 Boeing 787 composite fuselage section of whole shaping

波音 B787 的中央翼盒、主翼蒙皮、水平尾翼、垂直尾翼以及后机身前段(第 47 段)都应用了铺带-热压罐固化工艺。后机身前段铺层数最薄处为 12 层，而最厚处接近 100 层，自动铺带机能根据设计要求自动调整不同位置的铺层厚度、角度，并能留出窗口位置。

波音 B787 的前机身段和中机身第 44、第 46 段均采用铺丝-热压罐固化工艺。波音 B787 机身自动铺丝工艺如图 3 所示。该工艺适用于复杂的曲面，铺设时没有皱折，无须作剪裁或其他处理，但是成本较高。

图 3 波音 B787 机身自动铺丝工艺

Fig. 3 Automatic fiber placement process of Boeing B787 fuselage

波音 B787 的窗框、客货舱地板、机翼前缘以及其他小部件采用模压-加热固化工艺制造。这种工艺受到尺寸的限制，仅适用于中小型产品。Hexcel 公司根据波音的要求开发了一种适合于模压成型的预浸料 HexMc，制备的模压件棱角分明，抗疲劳性能比大部分金属的好，和同体积的铝合金构件相比减重约 50wt%。

波音 B787 的襟副翼和扰流片运用了缝合-真空辅助树脂转移成型(VARTM)技术，并采用了新的注射胶料和碳纤维丝束编织的无纬布。波音 B787 的机身后压力框也采用 VARTM 技术制造。

3.2 空中客车 A380 与 A350

空客 A380 开创了大型民用飞机大量使用复合材料的先河，复合材料的用量达到 30 t，占总质量的 25wt%。采用复合材料的主要部位有中央翼盒、机翼前缘、翼肋、机翼后缘操纵面、机身上蒙皮壁板、客舱地板梁、后压力框、机身尾段、尾翼、机身机翼整流罩和起落架舱门等[13]。

A380 的中央翼盒质量约 8.8 t，其中碳纤维复合材料 5.3 t，比铝合金材料方案质量减少 1.5 t。A380 机翼前缘采用热塑性玻璃纤维材料，具有结构质量轻、制造简单及损伤容限性能好等优点。机翼中间和外侧襟翼及其滑轨整流罩、扰流板，以及副翼均采用了碳纤维复合材料。A380 的机腹整流罩采用了轻型蜂窝结构。

A380 机身蒙皮上壁板采用了 27 块 GLARE 板

复合材料学报 bcxb.buaa.edu.cn

制造，A380 飞机 GLARE 机身上壁板如图 4 所示。

图 4　A380 飞机 GLARE 机身上壁板

Fig. 4　GLARE fuselage upper skin panel of A380 aircraft

其总面积达 470 m^2[14]。GLARE 板是由铝合金薄板和玻璃纤维增强环氧聚合物复合材料铺层交替排列构成的一种纤维-金属层合板[15]。GLARE 板结合了金属材料与树脂基复合材料的优点，具有良好的拉-压疲劳性能，降低了对缺口和冲击的敏感性，可以较好地解决机身对外来物冲击的损伤容限难题[16]。

空客 A350 是迄今为止复合材料用量占全机结构质量分数最大的民用飞机，为 52wt%，超过了波音 787 复合材料的用量。A350 机身设计分前、中、后 3 段，直径为 5.89 m。长度分别为 13、18、16 m，A350 机身设计如图 5 所示。

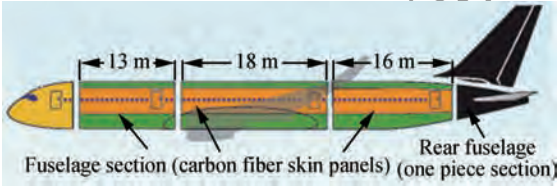


图 5　A350 机身设计

Fig. 5　Fuselage design of A350

A350 机身段不像波音 B787 那样整段缠绕而成，而是由 4 块碳纤维复合材料蒙皮壁板连接而成，即复合材料的“壁板化”结构，这种设计不需要采用大型热压罐，每块壁板的厚度及纤维铺设方向可以根据具体的载荷要求进行优化。A350 机身框由铝合金制成，由机身框把 4 块复合材料壁板连接装配成机身段，A350 复合材料机身壁板与金属框如图 6 所示。

A350 复合材料壁板结构的制造工艺相对简单，维修也比较容易，当机身结构受到严重损伤时，只需将损伤部位壁板进行更换，无需更换整个机身。但是这种结构存在着组装工作量大和连接件数量增加等缺点，而且不利于实现座舱的气密性。A350

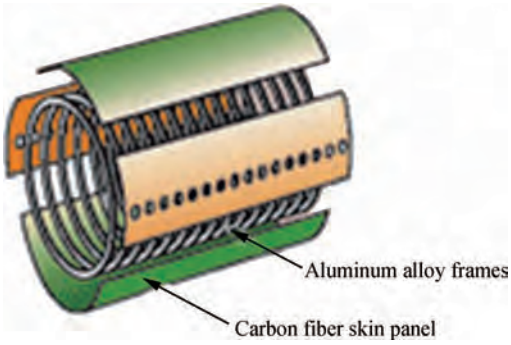


图 6　A350 复合材料机身壁板与金属框

Fig. 6　Fuselage skin panel and alloy frames of A350 composites

的机尾段是锥形筒体结构，难以和等直段一样采用壁板化的方法来制造，而是采用了整体成型技术。

4　对中国在大型民用飞机中应用复合材料的几点思考

4.1　做好技术储备、控制研发风险

尽管复合材料在飞机结构件上的大规模应用可以减轻结构质量、减少飞机全寿命费用，但是新材料、新工艺、新结构和新技术的采用势必会增加飞机研制的风险。波音 B787 在研制时机身整体成型的技术难题严重影响了飞机适航认证和交付用户的进度，5 次推迟交付时间，给波音公司带来了巨大的负面影响。因此，国产大飞机在引进新材料和新工艺的过程中应采取循序渐进的方式，设计人员在选择飞机部件材料时不仅要考虑材料的先进性，提高飞机的性能，而且还要考虑材料的技术成熟度，控制研发风险。

4.2　明确设计方案、降低研制成本

空中客车公司原来的 A350 设计方案是在 A330 设计方案的基础上修改而成，计划机体复合材料用量仅为 35wt%，远远落后于波音 B787。2005 年，在客户的抱怨和压力下，处于困境之中的空客 A350 不得不重新修改设计方案，直到 2007 年，A350 客机的最终设计方案才宣告确定。但是由于设计方案的改变以及由此带来的制造技术问题，A350 客机的研制计划不得不推迟整整 3 年，研制费用增加了 1 倍，达到 100 亿欧元。

4.3　创新制造工艺、克服技术难题

复合材料飞机结构件的整体成型是目前民机制造业的主流趋势，但是制造过程中存在着变形较大的风险，造成装配困难。数字化设计与仿真技术能很好地实现各零部件的优化设计，预测部件的变形

复合材料学报 fhclxb.buaa.edu.cn

赠阅 复合材料学报

情况。但是复合材料在计算机模拟中也存在一定的困难，主要是因为复合材料属于各向异性材料，每一层都由不同厚度的独立纤维层组成，而其中又存在不可预测的缺陷，想用计算机模拟复合材料的真实服役情况，比铝合金材料困难得多。因此，国产民用飞机在大型复合材料结构件的设计与制造方面应不断创新工艺方法、克服技术难题。

5 总 结

(1) 波音和空客公司在波音 787 和空客 A350 上大量使用复合材料的事实表明，复合材料结构不仅减轻了飞机的结构质量，而且改善了飞机的耐腐蚀性能和抗疲劳性能，降低了飞机的维护费用，大幅度提高了民用飞机的经济性、舒适性和环保性，成为现代大型客机先进性和市场竞争力的标志。

(2) 经过 40 多年的发展，国外民用飞机制造商已经积累了大量的复合材料使用经验，解决了以往应用中的瓶颈问题，新技术和新工艺的日益成熟以及自动化设备的广泛采用大大降低了复合材料的生产成本和应用风险。

(3) 当今世界大型民用飞机已经进入了复合材料时代，中国自主研制的大飞机也正积极应对挑战，在下一代国产大型民用飞机中复合材料的应用必将有突破性的进展。

参考文献：

[1] Du S Y, Guan Z D. Strategic considerations for development of advanced composite technology for large commercial aircraft in China[J]. Acta Materiae Compositae Sinica, 2008, 25(1): 1-10 (in Chinese).
杜善义，关志东. 我国大型客机先进复合材料技术应对策略思考[J]. 复合材料学报，2008，25(1)：1-10.

[2] Du S Y. Advanced composite materials and aerospace engineering[J]. Acta Materiae Compositae Sinica, 2007, 24(1): 1-12 (in Chinese).
杜善义. 先进复合材料与航空航天[J]. 复合材料学报，2007，24(1)：1-12.

[3] Williams J C, Starke E A. Progress in structural materials for aerospace systems[J]. Acta Materialia, 2003, 51(19): 5775-5799.

[4] Yang N B, Zhang Y N. Composite structural design for airplane[M]. Beijing: Aviation Industry Press, 2002: 5-8 (in Chinese).
杨乃宾，章怡宁. 复合材料飞机结构设计[M]. 北京：航空工业出版社，2002：5-8.

[5] Lan Y P, Guan Z D, Meng Q C. Evaluation method for technology maturity of composite aircraft structure[J]. Acta Materiae Compositae Sinica, 2010, 27(3): 150-154 (in Chinese).
蓝元沛，关志东，孟庆春. 复合材料飞机结构技术成熟度评价方法[J]. 复合材料学报，2010，27(3)：150-154.

[6] Yang N B. Composite structures for new generation large commercial jet[J]. Acta Aeronautica et Astronautica Sinica, 2008, 29(3): 596-604 (in Chinese).
杨乃宾. 新一代大型客机复合材料结构[J]. 航空学报，2008，29(3)：596-604.

[7] Black S. The rear pressure bulkhead for the Airbus A380 employs resin film infusion[J]. High-Performance Composites, 2003, 11(3): 45-48.

[8] Rösner H, Jockel-Miranda K. Airbus airframe new technologies and management aspects[J]. Materialwissenschaft und Werkstofftechnik, 2006, 37(9): 768-772.

[9] Zhu L, Lan Y Z, Xu Z W. Optimal design of dynamic characteristics for composite laminates and grid-structures of wing [J]. Acta Materiae Compositae Sinica, 2012, 29(5): 184-190 (in Chinese).
朱亮，蓝友泽，徐志伟. 复合材料层合板及机翼格栅结构的动态特性优化设计[J]. 复合材料学报，2012，29(5)：184-190.

[10] Cao C X. One generation of material technology, on generation of large aircraft[J]. Acta Aeronautica et Astronautica Sinica, 2008, 29(3): 701-706 (in Chinese).
曹春晓. 一代材料技术，一代大型飞机[J]. 航空学报，2008，29(3)：701-706.

[11] Xing L Y, Jiang S C, Zhou Z G. Progress of manufacturing technology development of advanced polymer matrix composites[J]. Acta Materiae Compositae Sinica, 2013, 30(2): 1-9 (in Chinese).
邢丽英，蒋诗才，周正刚. 先进树脂基复合材料制造技术进展[J]. 复合材料学报，2013，30(2)：1-9.

[12] Fan Y Q, Zhang L H. New development of extra large composite aircraft comments application technology—Advance of aircraft manufacture technology[J]. Acta Aeronautica et Astronautica Sinica, 2009, 30(3): 534-543 (in Chinese).
范玉青，张丽华. 超大型复合材料机体部件应用技术的新进展——飞机制造技术的新跨越[J]. 航空学报，2009，30(3)：534-543.

[13] Dora J, Hinrichsen J. Material and technology developments for the A380[C]// Proceedings of the 22nd International SAMPE Europe Conference. 2001: 123-134.

[14] Chen S J. Composites and airliner A380[J]. Aeronautical Manufacturing Technology, 2002(9): 27-29 (in Chinese).
陈绍杰. 复合材料与 A380 客机[J]. 航空制造技术，2002(9)：27-29.

[15] Xie C J, Tong M B, Liu F, et al. Numerical simulation of

复合材料学报 fhclxb.buaa.edu.cn

bird impact on GLARE plate[J]. Acta Materiae Compositae Sinica, 2013, 30(Suppl. 1): 212-218 (in Chinese).
谢灿军，童明波，刘富，等. GLARE 平板抗鸟撞数值模拟[J]. 复合材料学报，2013，30(增刊 1)：212-218.
[16] Zhang J K, Li Z N, Cheng X Q, et al. Application of composite integrity structure in large commercial jet[J]. Aeronautical Manufacturing Technology, 2007(9): 38-43 (in Chinese).
张纪奎，郦正能，程小全，等. 复合材料整体结构在大型民机上的应用[J]. 航空制造技术，2007(9)：38-43.

Application of composites in new generation of large civil aircraft

MA Limin*, ZHANG Jiazhen, YUE Guangquan, LIU Jianguang, XUE Jia
(Beijing Aeronautical Science & Technology Research Institute of Commercial Aircraft Corporation of China, Beijing 102211, China)

Abstract: Extensive application of composites is one of distinguished characteristics of the new generation of large civil aircraft. The development of composites in large civil aircraft was summarized. The quantity proportions of composites in aircraft reached from 4% (1980 s) to currently 50%, and composites were wildly used in primary structures and complex curved surface structures. Boeing 787 and Airbus A350 were taken as examples to illustrate the applications of composites in Boeing and Airbus companies. The usage of composites not only results in the reducing of structure quality, the improvement of the usage life of aircraft and the reducing of maintenance costs, but also benefits to the increase of the air pressure and humidity in cabin, which improves the economy, comfort, environmental-friendliness of civil aircraft. It has become a major trend in the world civil aircraft industry that composites will wildly instead of metal and non-metallic materials, and pose a challenge for self-developed large civil aircraft in China. Therefore, some suggestions about applying composites when developing large civil aircraft in China were proposed.

Keywords: composites; civil aviation; large aircraft; aircraft structure; Boeing; Airbus

复合材料学报 fhclxb.buaa.edu.cn

复合材料学报
Acta Materiae Compositae Sinica
第 32 卷 第 2 期 4 月 2015 年
Vol. 32 No. 2 April 2015

赠阅 复合材料学报

DOI：10.13801/j.cnki.fhclxb.20150105.003

高超声速飞行器复合材料翼面结构 1 100 ℃高温环境下的热模态试验

全下文载

吴大方*，王岳武，蒲颖，商兰，赵寿根，高镇同
（北京航空航天大学 航空科学与工程学院，北京 100191）

摘 要： 为了在热模态试验中获得难于测量的超过 1 000℃的高温环境下复合材料翼面结构的振动特性参数，将高温瞬态热试验系统与振动试验系统相结合，建立了可对高超声速飞行器耐高温复合材料翼面结构进行 1 100 ℃高温环境下热模态研究的热/振联合试验系统。通过自行研制的耐高温陶瓷导杆引伸装置将复合材料翼面结构上的振动信号传递至非高温区域，使用常温加速度传感器对高温环境下高超声速飞行器翼面结构上的振动信号进行数据识别；并运用时-频联合分析技术对试验数据进行分析处理，实现了在 1 100 ℃热/振复合环境下对复合材料翼面结构的模态频率、模态振型等关键振动特性参数的试验测试。研究结果为高超声速飞行器复合材料翼面结构在高温环境下的动特性分析及安全可靠性设计提供了重要依据。

关键词： 复合材料；热模态试验；高超声速飞行器；翼面结构；高温环境
中图分类号： V216.2；V216.4 **文献标志码：** A **文章编号：** 1000-3851(2015)02-0323-09

在航空航天领域，高性能复合材料的应用是重要的研究方向[1]，各种高速飞行器的关键结构件正在越来越多地采用复合材料[2]。高超声速飞行器能够以超过 5 倍声速的速度（马赫数＞5）飞行，飞行器以高马赫数飞行时由气动加热产生的热环境极为严酷。高超声速飞行器翼、舵等姿态控制结构所面临的热环境往往超过 1 000 ℃，当结构温度超过 1 000 ℃时，一般的金属材料已难胜任。对于这种超高温热环境，需要采用能够耐受更高温度的复合材料结构。另外远程高超声速飞行器在长时间的飞行过程中，翼、舵等姿态控制结构会出现持续的剧烈振动。而气动加热产生的高温使得飞行器材料和结构的弹性性能发生变化，并会引起翼、舵结构振动特性的改变，这对远程高速飞行器的颤振特性和控制特性会产生很大的影响。因此研究复合材料翼、舵结构在力-热复合环境下的模态频率等振动特性随温度的变化规律，对高超声速飞行器的安全飞行和可靠性设计具有非常重要的意义。

目前国内外已有许多研究者对由复合材料制成的航空航天结构的热振动特性进行了理论分析与数值计算。Lee 等[3]运用有限元方法，研究了处于超音速气流中的碳纤维环氧复合材料加筋板在不同温度条件下的振动性能。Jeyaraj 等[4]建立了纤维增强复合材料板的有限元模型，计算得到了复合材料板在不同温度环境下的固有频率和模态。夏巍和杨智春[5]针对飞行器壁板结构，运用能量原理和变分方法，建立了均匀温度场下复合材料壁板振动的控制方程以及相应的有限元分析模型，分析了热环境对壁板振动特性影响的机理。Brown[6]对 X-34 火箭喷管在高温环境下的固有频率和模态进行了理论分析和数值计算。Fu 等[7]针对用于航天器的纤维增强复合材料梁，建立了梁结构的动力学数学模型，对不同温度条件下复合材料梁的振动响应进行了理论分析。到目前为止，理论分析和数值模拟方面的研究比较多见[8-10]，而对复合材料结构在热/振复合环境下的振动性能试验研究鲜见报道。

通过地面试验获取结构在恶劣高温环境下的振动特性参数，对于高超声速飞行器的安全设计非常

收稿日期： 2014-11-12；**录用日期：** 2014-12-18；**网络出版时间：** 2015-01-05 08:40
网络出版地址： www.cnki.net/kcms/detail/11.1801.TB.20150105.0840.003.html
基金项目： 国家自然科学基金（11427802，11172026）；高等学校博士学科点专项科研基金（20131102110014）
通讯作者： 吴大方，博士，教授，博士生导师，研究方向为高速飞行器结构热强度及实验力学。 E-mail：wdf1950@163.com

引用格式：吴大方，王岳武，蒲颖，等. 高超声速飞行器复合材料翼面结构 1 100 ℃高温环境下的热模态试验[J]. 复合材料学报，2015，32(2)：323-331. Wu D F，Wang Y W，Pu Y，et al. Thermal modal test of composite wing structure in high-temperature environments up to 1 100 ℃ for hypersonic flight vehicles[J]. Acta Materiae Compositae Sinica，2015，32(2)：323-331.

复合材料学报 fhclxb.buaa.edu.cn

重要。但是，要在超过 1 000 ℃高温的恶劣环境条件下对飞行器翼、舵等结构的热振动参数进行实际测量，其工作难度非常大。美国国家航空航天局(NASA)德莱顿飞行器实验中心使用耐高温加速度传感器对 X-37 的 C/SiC 方向舵进行了热/振联合试验，由于受到传感器热环境测量极限的限制，实现温度仅为 482 ℃[11]。韩国国防发展局和忠南国立大学使用非接触式激光测振方法对矩形平板结构进行了热模态试验，其最高实现温度为 500 ℃[12]。为了避免热源对激光束的遮蔽，采用了单侧面加热方式，因此与实际飞行器翼面结构双面同时受热的热环境有差异。哈尔滨工业大学王应奇[13]对悬臂板进行了热/振联合试验，获得热环境温度为 300 ℃时悬臂板的固有频率。而在超过 1 000 ℃的严酷高温环境下，对高超声速飞行器复合材料翼、舵结构的热模态试验研究鲜见报道。

本文将高温瞬态热试验系统和振动试验系统相结合，建立了能够完成 1 100 ℃高温下复合材料翼面结构热模态试验研究的热/振联合试验系统。采用红外辐射加热方式对高超声速飞行器复合材料翼面结构生成可控的动态热环境，同时通过激振装置对翼面结构的非固支端实施振动激励。设计制作了专用的耐高温引伸装置，将复合材料翼面结构上的振动信号传递到高温热场之外，使得采用常温传感器获取高达 1 100 ℃热环境下翼面结构的模态频率、模态振型等重要动态特性参数成为可能。

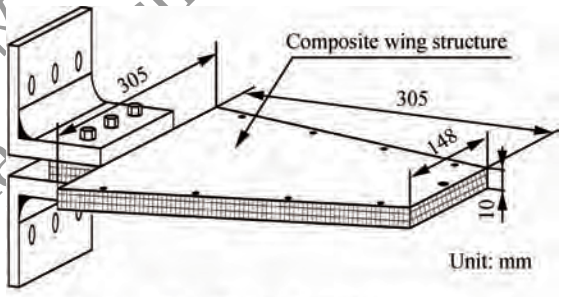
1 试验装置与方法

1.1 试验件与振动信号传递

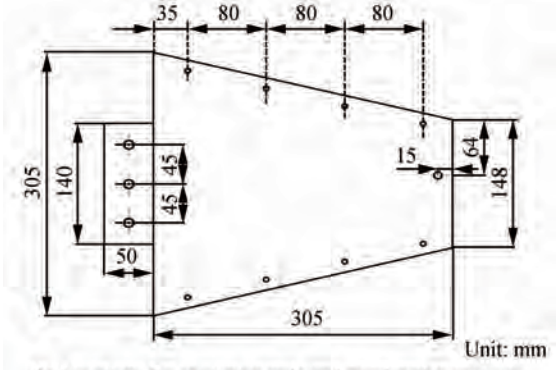
复合材料翼面结构试验件示意图如图 1 所示。材质为石英纤维增强二氧化硅复合材料(SiO_2/SiO_2)，它是一种新型的性能优良的多功能复合材料[14]。复合材料翼面结构试验件采用弯交浅联立体编织方式编制而成，立体编织的石英纤维增强二氧化硅复合材料具有强度高、耐高温、抗热震等优点。

石英纤维增强二氧化硅复合材料试验件的轴向拉伸模量为 15 GPa；轴向压缩模量为 20 GPa；轴向弯曲模量为 30 GPa；轴向泊松比为 0.13；环向拉伸模量为 10 GPa；环向压缩模量为 15 GPa；环向弯曲模量为 20 GPa；环向泊松比为 0.12。

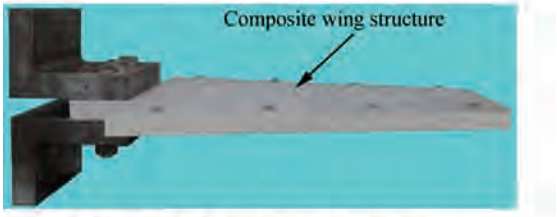
试验件形状为梯形，宽面最大尺寸为 305 mm，窄边宽度为 148 mm，翼展为 305 mm，复合材料翼面结构的厚度为 10 mm。试验件宽边的凸出部位上安装固定孔，通过螺栓与竖梁联接形成固支约束边界条件。为了在试验中获取翼面结构上的振动响应信号，在翼面结构的 4 个截面上设计有 8 个直径 5 mm 的振动信号引伸测量组件，以固定安装孔。为了对翼面结构进行振动激励，翼面结构的自由端开有一个直径 8 mm 的激励导杆安装孔，各开孔的位置分布如图 1(b)所示。激振器处于翼面结构的窄面端部的下方，由金属导杆和螺栓与翼面结构联接。激振器通过金属导杆在热场之外对翼面悬壁结构进行激励。翼面试验件外表面中部区域的上、下对称部位安装有一对温度传感器，用于结构表面温度的测控。图 1(c)为复合材料翼面结构的实物照片。



(a) Schematic and installation of composite wing structure



(b) Locations for excitation pole and acceleration sensors



(c) Photograph of composite wing structure

图 1 复合材料翼面结构试验件示意图

Fig. 1 Schematic for composite wing structure specimen

复合材料学报 fcxb.buaa.edu.cn

赠阅 复合材料学报

复合材料翼面结构试验件热/振联合试验装置示意图如图 2 所示。试验件水平放置，由一对 L 型支座固定在竖梁之上，在距离翼面试验件的上、下表面各 60 mm 处安装有密集排列的石英灯红外辐射阵列，对翼面结构的外表面进行加热，由瞬态气动热环境模拟控制系统生成时变的高温热试验环境。激振器安装在试验件窄边端部的下方，通过一根耐高温金属导杆穿过红外辐射阵列与翼面结构的端部联接，激振器可通过金属导杆在高温热场之外对翼面结构进行振动激励。由于试验温度非常高，将会达到 1 100 ℃的高温，并且加热试验时间长达 1 800 s，为了防止高温环境下金属导杆强度的大幅度降低，在金属导杆的中部区域设计安装有水冷结构，在高温试验中通过冷却水给金属导杆降温。为了对高温区域进行热隔离，红外辐射阵列的外侧安装有可耐 1 500 ℃高温的轻质陶瓷纤维隔热板，以保证附近的激振器、传感器以及供电线路的安全。

由于要在高达 1 100 ℃的热环境下对复合材料翼面结构的振动信号进行拾取，设计了由陶瓷引伸导杆和专用联接固定卡具组成的传递翼面高温振动信号的引伸装置。陶瓷引伸导杆由中空的刚玉材料制成，直径为 4 mm，它刚性好、质量轻，并可在 1 550 ℃的高温环境下稳定工作。为了获得复合材料翼面结构上的模态信息，在试验件 4 个截面的外侧部位共安装了 8 组振动信号引伸装置。它一端被固联在翼面结构上，另一端由引伸导杆延伸至陶瓷纤维隔热板的外侧，采集振动信号的加速度传感器将固定在处于常温环境中的引伸装置的冷端。由于加速度传感器被安装在热场之外，因此可以使用普通的常温加速度传感器获得难于测量的高温环境下的翼面结构上的振动信号。

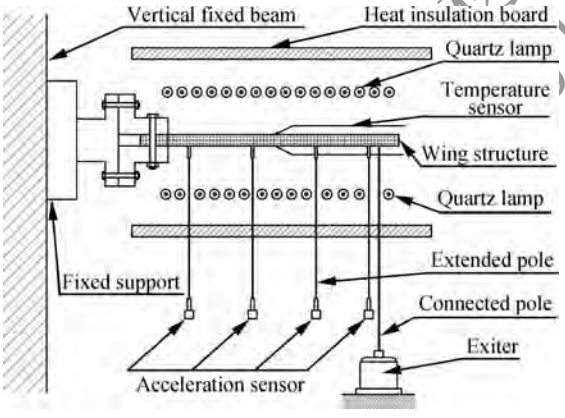


图 2　复合材料翼面结构试验件热/振联合试验装置示意图

Fig. 2　Schematic of thermal/vibration joint test setup for composite wing structure specimen

1.2　热/振联合试验系统

热/振联合试验系统的结构框图如图 3 所示，由热环境控制系统和振动激励系统两部分组成。

1.2.1　热环境控制系统

热环境控制系统是一个如图 3 左半部所示的由红外辐射加热阵列、测温传感器、信号放大及滤波器、模/数转换器、控制计算机、数/模转换器、移相触发器和电功率调节装置组成的闭环控制系统。将模糊控制和人工神经网络方法运用于热环境控制系统，使其能够按照热流或温度的动态变化对预设过程实施连续、快速、准确地非线性模拟，动态跟踪误差可小于 1%；由石英灯组成的红外辐射加热阵列能够生成高达 1 550 ℃的瞬时高温环境(逼近石英玻璃的软化温度 1 600 ℃)；热控系统还能对热冲击速率高达 210 ℃/s 的非线性时变热环境进行准确的动态模拟，瞬时热流密度可以达到 1.5 MW/m^2[15]，并且已经在大量的高速飞行器热环境试验研究中得到了实际应用[16-18]。

1.2.2　振动激励系统

振动激励系统由加速度传感器、电荷放大器、模/数转换器、控制计算机、数/模转换器、功率放大器与激振器组成，其结构框图如图3右半部所

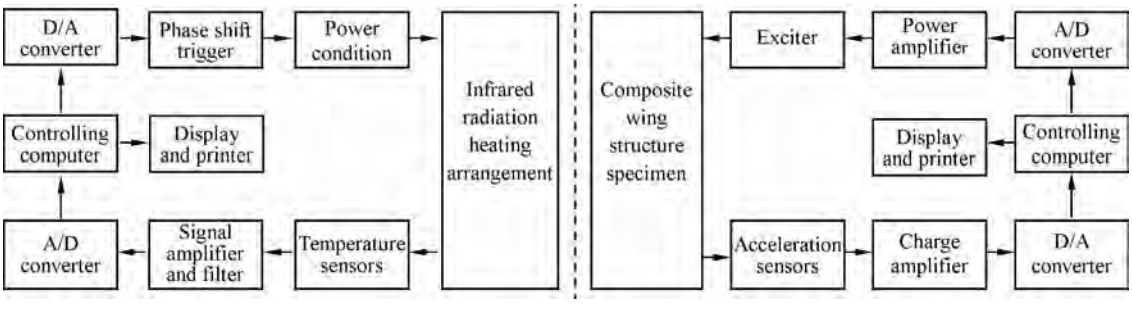


图 3　热/振联合试验系统的结构框图

Fig. 3　Structure diagram of thermal/vibration joint test system

材料学报 www.buaa.edu.cn

示。计算机根据激励条件输出激振波形，然后经过数/模转换器变换为连续的电压信号，激励信号经功率放大器放大之后，驱动激振器使翼面结构产生振动。加速度传感器采集到的翼面振动信号经过放大和模/数转换后输入到计算机中进行存储与分析处理。

1.3　热环境设置、激励信号与模态频率分析方法

对复合材料翼面构设计了 7 种不同的试验温度环境，其中最高温度为 1 100 ℃，其他试验温度分别为 200、400、600、800、900、1 000 ℃。试验时热环境控制系统于 220 s 内将复合材料翼面结构的 2 个外表面同步加热到预设的目标温度，由于要模拟远程高超声速飞行器较长时间的热环境历程，因此当试验件表面温度达到设定目标值之后，热控系统将继续保持翼面恒温长达 1 800 s，以便获得远程高超声速飞行器的翼面结构在长时间热/振复合环境下的模态频率的变化规律。

在热控系统对翼面结构进行加热的同时，由信号发生器产生随机信号，经功率放大后驱动激振器对试验件窄面自由端实施连续的振动激励。整个热/振试验过程中由计算机全程实时测量和纪录翼面结构上的各加速度传感器随时间和温度变化产生的动态响应信号。图 4 为部分随机振动激励波形。

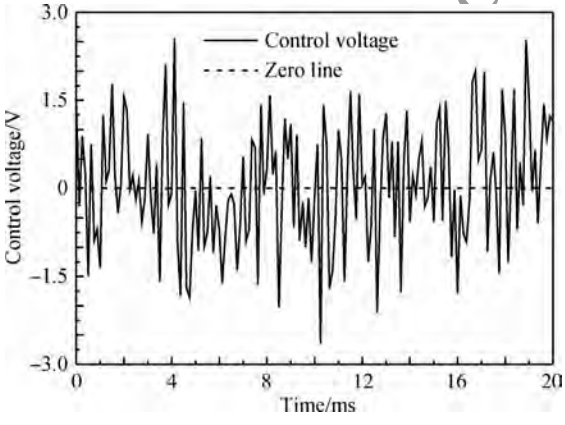


图 4　部分随机振动激励波形

Fig. 4　Some random vibration excitation waveform

热振试验结束后，根据采集到的复合材料翼面结构上的振动响应信号，采用时-频联合分析技术[19]得到与时间和温度相关的频响函数，从而获得各阶模态所对应的频率随温度变化的规律。其处理过程如下。

对激励源的振动激励信号 x 进行短时傅里叶变换(STFT)：

$$\sum_{m\to-\infty}^{m\to+\infty} x(m)g(n-m)\mathrm{e}^{-\mathrm{j}\omega m} = G_x(n,\omega) \tag{1}$$

式中：n、m 分别为第 n 和第 m 个离散数据；$x(m)$ 为离散化的振动激励信号序列；$g(n-m)$ 为时间窗口函数；ω 为角频率；$G_x(n,\omega)$ 为振动激励信号。

对获得的加速度时间历程响应信号 y 实施 STFT：

$$\sum_{m\to-\infty}^{m\to+\infty} y(m)g(n-m)\mathrm{e}^{-\mathrm{j}\omega m} = G_y(n,\omega) \tag{2}$$

式中：$y(m)$ 为离散化的加速度信号序列；$G_y(n,\omega)$ 为加速度信号。通过式(1)～式(2)由短时傅里叶变换得到的振动激励信号 $G_x(n,\omega)$ 和加速度信号 $G_y(n,\omega)$，得到结构传递函数短时傅里叶变换 $H(n,\omega)$ 的表达式：

$$H(n,\omega) = \frac{G_y(n,\omega)}{G_x(n,\omega)} \tag{3}$$

对式(3)中的 $H(n,\omega)$ 进行模态参数辨识及数据处理，即可得到模态频率随温度及时间的变化历程。

2　热模态试验结果及分析

图 5 为热环境为 200～1 100 ℃范围之内的7 种不同温度条件下，复合材料翼面结构上、下表面的预设温度与控制温度曲线。可见，在高温热/振联合试验中，复合材料翼面结构 2 个表面的控制温度曲线与预设温度曲线均有良好吻合性，特别是在温度快速上升的起始段以及进入稳态时的转折过渡段也均取得了良好的动态模拟效果。

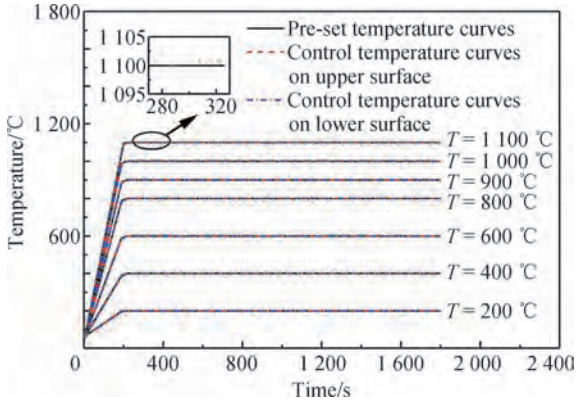


图 5　复合材料翼面结构上、下表面的预设温度与控制温度曲线

Fig. 5　Pre-set temperature and control temperature curves on upper and lower surfaces of composite wing structure

复合材料学报 fhclxb.buaa.edu.cn

赠阅 复合材料学报

表 1 记录了 1 100 ℃高温环境下复合材料翼面结构上、下表面典型时刻的预设温度和控制温度。可知，复合材料翼面结构上、下表面的控制温度与预设温度之间的相对误差小于 0.3%，说明了本热环境试验控制系统能够实现准确的动态跟踪，获得与预设温度相一致的试验模拟结果。

表 1　1 100 ℃高温环境下复合材料翼面结构上、下表面典型时刻的预设温度和控制温度

Table 1　Pre-set temperature and control temperature on upper and lower surfaces of composite wing structure in 1 100 ℃ high-temperature environments at typical moment

Parameter	Time/s									
	50	100	200	400	600	800	1 000	1 200	1 400	1 800
Pre-set temperature T_0/℃	303.9	558.8	1 094.1	1 100.0	1 100.0	1 100.0	1 100.0	1 100.0	1 100.0	1 100.0
Control temperature on upper surface T_1/℃	303.5	558.7	1 094.6	1 100.8	1 100.6	1 100.9	1 100.7	1 100.6	1 100.9	1 100.8
Relative error of T_0 and T_1/%	−0.13	−0.02	0.05	0.07	0.05	0.08	0.06	0.05	0.08	0.07
Control temperature on lower surface T_2/℃	303.3	559.7	1 093.2	1 100.9	1 100.7	1 100.5	1 101.3	1 100.7	1 100.8	1 100.9
Relative error of T_0 and T_2/%	−0.20	0.16	−0.08	0.08	0.06	0.05	0.12	0.06	0.07	0.08

图 6 为复合材料翼面结构热/振联合试验照片。

图 7 中给出了由热/振联合试验得到的 20～1 100 ℃范围内，复合材料翼面结构的一阶、二阶和三阶模态频率的动态变化曲线。由图 7(a)和图 7(c)可以看到，在升温过程中，复合材料翼面结构的一阶和三阶频率呈现下降趋势，升温速率越大，频率的变化越快，且下降的幅值也越大，这主要是由高温环境下复合材料翼面的弹性模量与结构刚度的变化所引起的。当试验件表面温度转入恒温阶段后，各阶模态频率的变化趋缓，逐渐接近一种相对比较稳定的状态。由图 7(b)可见，翼面结构在温度上升段，其二阶频率出现了上升的趋势，当翼面温度稳定之后二阶频率的变化也逐渐趋于稳定。另外由图 7(b)可以看到，复合材料翼面结构在 800 ℃以下时，其二阶频率的变化较小，而当翼面温度超过 800 ℃以后，二阶频率产生了比较明显的较大的变化，该测试结果对石英纤维增强二氧化硅复合材料翼面结构在高温下的动特性分析提供了试验依据。

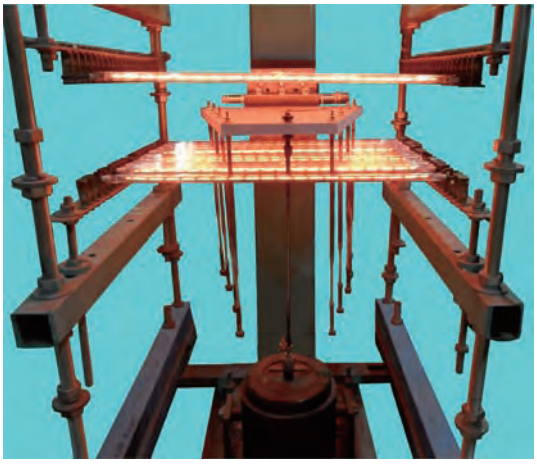


图 6　复合材料翼面结构热/振联合试验照片

Fig. 6　Photograph of thermal/vibration joint test for composite wing structure

表 2 为复合材料翼面结构的一阶、二阶和三阶

表 2　复合材料翼面结构一阶、二阶和三阶模态频率的试验值(1 800 s 时)

Table 2　Test values of first, second, third order frequencies of composite wing structure (at 1 800 s)

T/℃	Test value of frequency/Hz		
	First order	Second order	Third order
20	51.0	105.4	182.4
200	49.4	106.7	178.8
400	47.5	107.8	174.3
600	45.2	108.8	172.8
800	42.8	110.2	169.2
900	39.8	112.9	167.4
1 000	36.4	118.9	164.6
1 100	35.3	123.1	163.5

复合材料学报 fcxb.buaa.edu.cn

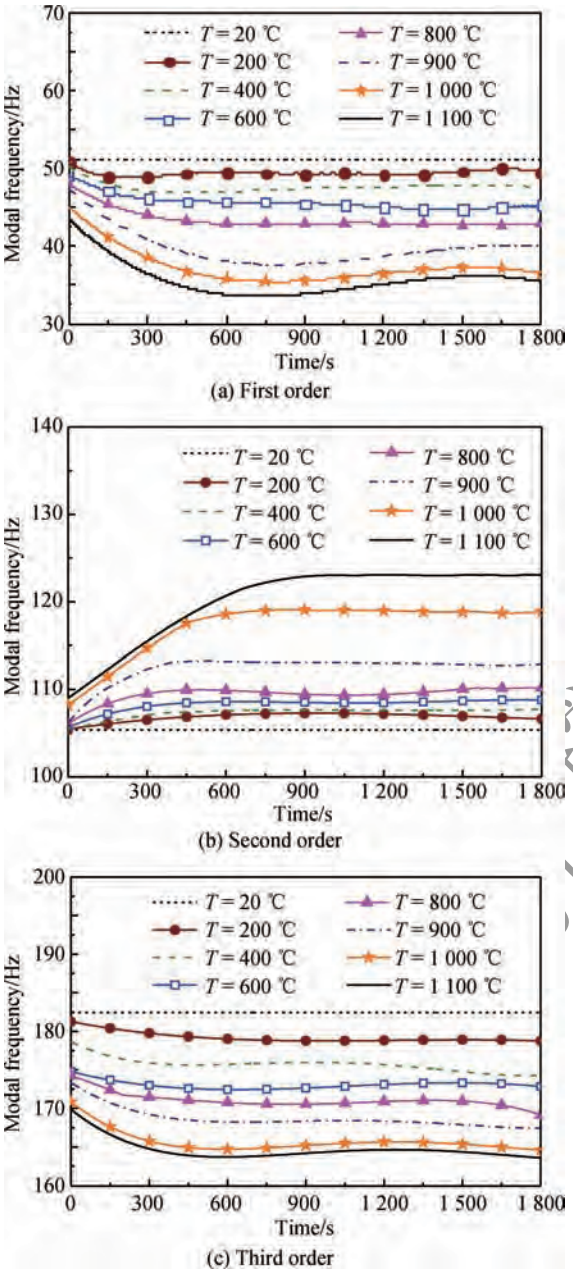


图 7　复合材料翼面结构的一阶、二阶和三阶模态频率的动态变化曲线

Fig. 7　Dynamic variation curves of first, second and third order modal frequencies of composite wing structure

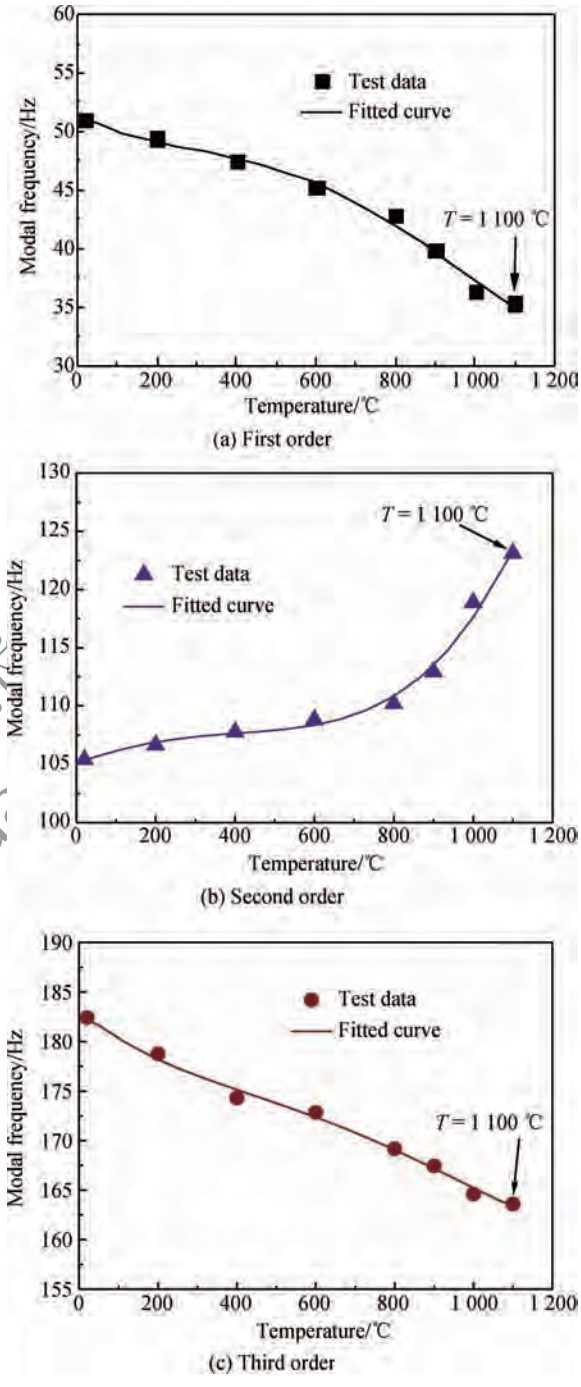


图 8　复合材料翼面结构的模态频率变化曲线(1 800 s 时)

Fig. 8　Modal frequency variation curves of composite wing structure (at 1 800 s)

模态频率的试验值(1 800 s 时)。图 8 为复合材料翼面结构的模态频率变化曲线(1 800 s 时)。由表 2 和图 8 可知，1 100 ℃ 的温度条件下(1 800 s 时)，试验件的一阶模态频率比常温下降低了 15.7 Hz，三阶固有频率降低了 18.9 Hz，而二阶模态频率升高了 17.7 Hz 。某些易产生屈曲的薄壁结构在高温下出现某阶模态频率升高的现象，在其他研究中也曾被发现过[20-21]，其原因与受热后材料的弹性性能的改变、结构内部热应力的大小与方向以及边界的固支形式等因素相关联。

对安装在翼面结构 4 个截面上的 8 只加速度传感器所获得的振动信号进行综合分析处理，得到了如图 9 所示的复合材料翼面结构在 1 100 ℃ 高温环境下的一阶、二阶和三阶模态振型，其中一阶和三阶为弯曲模态，二阶为扭转模态。通过试验获得的

赠阅 复合材料学报

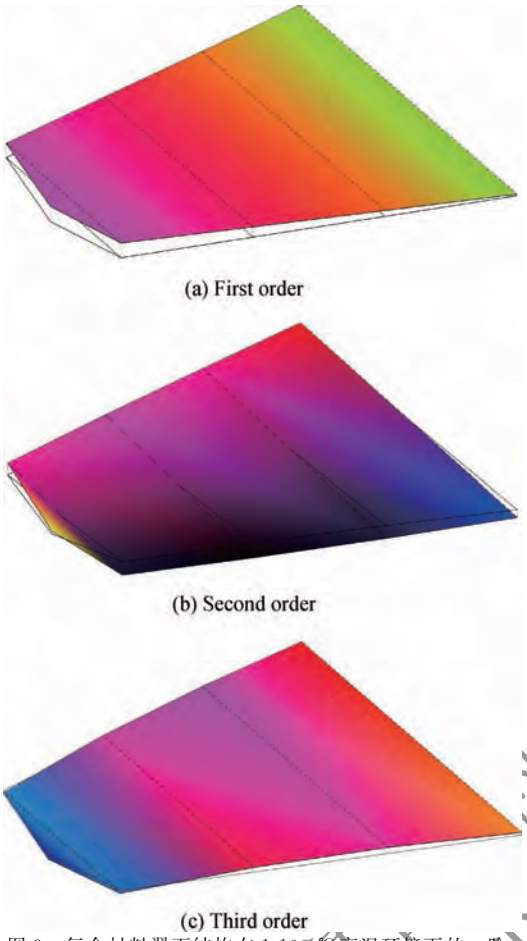


图 9　复合材料翼面结构在 1 100 ℃高温环境下的一阶、二阶和三阶模态振型

Fig. 9　First, second, third order modal vibration shape of composite wing structure in 1 100 ℃ high temperature environments

模态振型以及不同温度下复合材料翼面结构模态频率的变化数据，为高超声速飞行器复合材料翼面结构在热/振复合环境下的动特性分析提供了重要依据。

为了分析对比加装引伸杆对复合材料翼面结构模态频率的影响，分别对复合材料翼面结构在常温下有杆和无杆时的前三阶模态频率进行了测试，表 3 给出了试验结果。

通过表 3 的数据可知，由于附加质量的影响，加装引伸杆测量件后所测得的翼面结构的模态频率要比将加速度传感器直接安装在翼面上所测得模态频率要低一些。一阶频率约降低 5.9%，二阶频率降低 2.8%，三阶频率降低 4.1%。测试结果说明高温信号引伸装置对复合材料翼面结构的前三阶模态频率的影响在 6.0%以内，不是很大，在一般工程应用中可以接受，另外模态频率的变化趋势和2种方式的定量测量结果可作为数据分析或数据修正时的参考依据。

表 3　有杆和无杆时复合材料翼面结构一阶、二阶和三阶模态频率(常温下)

Table 3　First, second and third order modal frequencies of composite wing structure with/without rod (at room temperature)

Condition	Modal frequency/Hz		
	First order	Second order	Third order
With rod	51.0	105.4	182.4
Without rod	54.2	108.4	190.2
Relative error/%	5.9	2.8	4.1

3　结　论

(1) 通过设计耐高温陶瓷引伸装置将处于高温环境下的翼面结构上的振动信号导出至热场之外，实现了 1 100℃高温环境下复合材料翼面结构的热模态性能测试。

(2) 对于局部固支单层复合材料翼面结构，其一阶和三阶模态频率均随着温度的升高出现逐渐降低的现象。而结构的二阶模态频率则呈现逐渐上升的趋势。

由本热/振联合试验系统实测获得的复合材料翼面结构的热模态性能参数，为高超声速飞行器翼面结构在恶劣高温环境下的安全可靠性设计提供了参考依据。

参考文献：

[1] Tang J M. Current status and trends of advanced composites in aerospace[J]. Spacecraft Environment Engineering, 2013, 30(4): 352-359 (in Chinese).
唐见茂. 航空航天复合材料发展现状及前景[J]. 航天器环境工程, 2013, 30(4): 352-359.

[2] Du S Y. Advanced composite materials and aerospace engineering[J]. Acta Materiae Compositae Sinica, 2007, 24(1): 1-12 (in Chinese).
杜善义. 先进复合材料与航空航天[J]. 复合材料学报, 2007, 24(1): 1-12.

[3] Lee I, Lee D M, Oh L K. Supersonic flutter analysis of stiffened laminated plates subjected to thermal load[J]. Journal of Sound and Vibration, 1999, 234(1): 49-67.

[4] Jeyaraj P, Ganesan N, Chandramouli P. Vibration and acoustic response of a composite plate with inherent material damping in a thermal environment[J]. Journal of Sound and Vibration, 2009, 320(1): 322-338.

复合材料学报 fhclxb.buaa.edu.cn

[5] Xia W, Yang Z C. Vibration analysis to composite panels in thermal environment[J]. Chinese Journal of Applied Mechanics, 2005, 22(3): 359-364 (in Chinese).
夏巍, 杨智春. 热环境下复合材料壁板的热振动特性分析[J]. 应用力学学报, 2005, 22(3): 359-364.

[6] Brown A M. Temperature-dependent modal test analysis correlation of X-34 FASTRAC composite rocket nozzle[J]. Journal of Propulsion and Power, 2002, 18(2): 284-288.

[7] Fu Y M, Chen Y, Zhong J. Analysis of nonlinear dynamic response for delaminated fiber-metal laminated beam under unsteady temperature field[J]. Journal of Sound and Vibration, 2014, 333(22): 5803-5816.

[8] Yang Z C, Xia W, Zhang R L. Thermal flutter characteristics of laminated composite panels[J]. Shock and Vibration, 2010, 29(9): 18-22 (in Chinese).
杨智春, 夏巍, 张蕊丽. 层合复合材料壁板的热颤振特性分析[J]. 振动与冲击, 2010, 29(9): 18-22.

[9] Haider N A, Ali H N. Nonlinear interactions in the responses of heated annular plates[C]// 45th AIAA/ASME/ASCE/AHS/ASC Structures, Structural Dynamics & Materials Conference. Palm Springs, California: AIAA Press, 2004: 1079-1094.

[10] Malekzadeh P, Fiouz A R, Sobhrouyan M. Three-dimensional free vibration of functionally graded truncated conical shells subjected to thermal environment[J]. International Journal of Pressure Vessels and Piping, 2012, 89: 210-221.

[11] Natalie D S. High-temperature modal survey of a hot structure control surface[C]// Proceedings of the 27th International Congress of the Aeronautical Sciences. Nice, France: International Council of Aeronautical Sciences Secretariat, 2010, 3: 2091-2110.

[12] Jeon B H, Kang H W, Lee Y S. Free vibration characteristics of rectangular plate under rapid thermal loading[C]// The 9th International Congress on Thermal Stresses. Budapest: Penninger Antal, 2011.

[13] Wang Y Q. Technology research about vibration test under high temperature[D]. Harbin: Harbin Institute of Technology, 2012 (in Chinese).
王应奇. 高温环境结构振动试验技术研究[D]. 哈尔滨: 哈尔滨工业大学, 2012.

[14] Yu P Z, Zhang T, Wang X W. Flexural property testing for 2.5D SiO_2 fiber-reinforced-SiO_2 composite[J]. Aerospace Materials & Technology, 2005, 34(5): 58-61 (in Chinese).
于佩志, 张涛, 王晓薇. 2.5D 石英纤维织物增强二氧化硅基复合材料弯曲性能测试研究[J]. 宇航材料工艺, 2005, 34(5): 58-61.

[15] Wu D F, Wu S, Wang Y W, et al. High-speed and accurate non-linear calibration of temperature sensors for transient aerodynamic heating experiments[J]. Transactions of the Institute of Measurement and Control, 2014, 36(6): 845-852.

[16] Zheng L M, Wu D F, Pan B, et al. Experimental investigation and numerical simulation of heat-transfer properties of metallic honeycomb core structure up to 900 ℃[J]. Applied Thermal Engineering, 2013, 60(1): 379-386.

[17] Wu D F, Wang Y W, Pan B, et al. Experimental research on the ultimate strength of hard aluminum alloy 2017 subjected to short-time radioactive heating[J]. Materials & Design, 2012, 40: 502-509.

[18] Zheng L M, Wu D F, Zhou A F, et al. Experimental and numerical study on heat transfer characteristics of metallic honeycomb core structure in transient thermal shock environments[J]. International Journal of Thermophysics, 2014, 35(8): 1557-1576.

[19] Cohen L. Time-frequency analysis: theory and applications[M]. Bai J X, translated. Xi'an: Xi'an Jiaotong University Press, 1998: 77-93 (in Chinese).
科恩 L. 时-频分析: 理论与应用[M]. 白居宪, 译. 西安: 西安交通大学出版社, 1998: 77-93.

[20] Wu D F, Zhao S G, Pan B, et al. Research on thermal-vibration joint test for wing structure of high-speed cruise missile[J]. Acta Aeronautica et Astronautica Sinica, 2012, 33(9): 1633-1642 (in Chinese).
吴大方, 赵寿根, 潘兵, 等. 高速巡航导弹翼面结构热-振联合试验研究[J]. 航空学报, 2012, 33(9): 1633-1642.

[21] Wu Z Q, Cheng H, Zhang W, et al. Effects of thermal environment on dynamic properties of aerospace vehicle panel structure[J]. Acta Aeronautica et Astronautica Sinica, 2013, 34(2): 334-342 (in Chinese).
吴振强, 程昊, 张伟, 等. 热环境对飞行器壁板结构动特性的影响[J]. 航空学报, 2013, 34(2): 334-342.

复合材料学报 bclxb.buaa.edu.cn

赠阅 复合材料学报

Thermal modal test of composite wing structure in high-temperature environments up to 1 100 ℃ for hypersonic flight vehicles

WU Dafang*, WANG Yuewu, PU Ying, SHANG Lan, ZHAO Shougen, GAO Zhentong

(School of Aeronautic Science and Engineering, Beihang University, Beijing 100191, China)

Abstract: In order to obtain the vibration parameters of composite wing structure that are difficult to measure in high-temperature environments beyond 1 000 ℃ in thermal modal test, high-temperature transient heating test system and vibration test system were combined to establish a thermal/vibration joint test system that was able to perform research on the thermal modal of high-temperature-resistant composite wing structure subjected to high temperature up to 1 100℃ for hypersonic flight vehicles. A self-developed extension configuration of high-temperature-resistant ceramic pole was used to transfer the vibration signals of the composite wing structure to non high-temperature zone. Ordinary acceleration sensors were applied to identify the vibration signals of the composite wing structure in high-temperature environments for hypersonic flight vehicles. Test data were analyzed by using a time-frequency joint analysis technique, and then the key vibration characteristic parameters of composite wing structure (e.g. the modal frequency and modal vibration shape) in a thermal/vibration coupled environment up to 1 100 ℃ were obtained. The research results can provide an important basis for the dynamic performance analysis and safety design of composite wing structure in high-temperature environments for hypersonic flight vehicles.

Keywords: composites; thermal modal test; hypersonic flight vehicles; wing structure; high-temperature environments

复合材料学报 fhclxb.buaa.edu.cn

复合材料学报
Acta Materiae Compositae Sinica
第 32 卷 第 2 期 4 月 2015 年
Vol. 32 No. 2 April 2015

赠阅 复合材料学报

DOI：10.13801/j.cnki.fhclxb.20140722.001

碳纳米管加入方式对碳纤维/环氧树脂复合材料层间性能的影响

全下文载

范雨娇[1]，顾轶卓*[1]，邓火英[2]，蒋文革[2]，李敏[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. 航天材料及工艺研究所，北京 100076）

摘 要： 针对碳纤维/环氧树脂预浸料，对比了直接在树脂中加入碳纳米管(CNTs)后制备预浸料以及将 CNTs 喷涂在预浸料表面 2 种 CNTs 加入方式对 CNTs-碳纤维/环氧树脂复合材料层合板 I 型与 II 型层间断裂韧性及层间剪切强度的影响。通过对树脂黏度、固化反应以及玻璃化转变温度的考察，分析了 CNTs 含量对树脂性能的影响，考察了添加方法对 CNTs 长度与形态的影响。分析了 2 种 CNTs 加入方式对 CNTs-碳纤维/环氧树脂层合板断裂韧性及层间剪切强度的改善效果与作用规律。结果表明：CNTs 的加入使树脂的黏度提高，固化反应程度下降；2 种分散方法对 CNTs 的长度与形态无明显影响；直接在树脂中加入 CNTs 对 CNTs-碳纤维/环氧树脂复合材料 I 型与 II 型层间断裂韧性的提高效果低于在碳纤维/环氧树脂预浸料表面喷涂 CNTs 的方式，后者的 CNTs 利用率较高；由于 CNTs 团聚及对树脂固化反应的影响，CNTs 含量过高会使得其对 CNTs-碳纤维/环氧树脂层合板的增韧效果下降。

关键词： 复合材料；层合板；碳纳米管；碳纤维/环氧树脂预浸料；层间断裂韧性
中图分类号： TB332 **文献标志码：** A **文章编号：** 1000-3851(2015)02-0332-09

碳纤维增强树脂基复合材料层合板结构因其比强度、比模量高等优点，在汽车、船舶以及飞机制造工业中得到了广泛的应用。碳纤维增强树脂基复合材料层合板各向异性明显，其优异的物理性能和力学性能大都表现在纤维的轴向方向，例如其面内的抗拉强度与模量高，而横向及层间性能低，易发生破坏[1]。复合材料层合板的宏观破坏源于内部裂纹扩展、纤维断裂和层间开裂等微观损伤的累积[2-3]，增强复合材料的层间性能以及抗裂纹能力是提高复合材料综合性能的有效途径。

目前改善复合材料层间性能的方法包括在层间加入纳米材料、韧性夹层、晶须以及 3D 编织技术等[2,4-6]，其中碳纳米管(CNTs)作为一种具有高比强度、高比模量的材料，其存在于裂纹前缘可以通过架桥作用、CNTs 的断裂以及 CNTs 的拔出吸收能量以减缓裂纹的扩展[6]，所以 CNTs 在增强碳纤维/环氧树脂复合材料层间性能方面存在着巨大潜力，也为改善复合材料的层间导电等物理性能提供了重要途径，因而国内外许多学者在这一方面做了大量研究工作。

将 CNTs 添加到复合材料中的方法有以下几种：(1) 将 CNTs 加入到树脂基体中[6-11]：Kostopoulos 等[8]将多壁碳纳米管(MWCNTs)分散到双酚 A 树脂中制成碳纤维/环氧树脂复合材料层合板，层合板的冲击后压缩模量、压缩强度、压-压疲劳寿命均得到提高；Ashrafi 等[11]将 CNTs 通过化学键与树脂连接再通过真空灌注工艺制得碳纤维/环氧树脂复合材料层合板，其冲击后压缩强度提高了 3.5%，I 型层间断裂韧性 (G_{IC}) 提高了 13%，II 型层间断裂韧性 (G_{IIC}) 提高了 28%。(2) 直接用 CNTs 对纤维进行改性[12-14]：Thostenson 等[12]通过化学气相沉积法在碳纤维表面直接生长出碳纳米管，此方法能够有效提高界面的应力传递效率。(3) 使用 CNTs 改性预浸料表面[15-17]：Mujika

收稿日期： 2014-03-28；**录用日期：** 2014-07-01；**网络出版时间：** 2014-07-22 10:14
网络出版地址： www.cnki.net/kcms/detail/10.13801/j.cnki.fhclxb.20140722.001.html
基金项目： 国家“863”计划(2014AA032801)
通讯作者： 顾轶卓，博士，副教授，硕士生导师，研究方向为树脂基复合材料。 E-mail：benniegu@buaa.edu.cn

引用格式：范雨娇，顾轶卓，邓火英，等. 碳纳米管加入方式对碳纤维/环氧树脂复合材料层间性能的影响[J]. 复合材料学报，2015，32(2)：332-340. Fan Y J，Gu Y Z，Deng H Y，et al. Effect of adding method of carbon nanotube on interlaminar property of carbon fiber/epoxy composites[J]. Acta Materiae Compositae Sinica，2015，32(2)：332-340.

复合材料学报 bcxb.buaa.edu.cn

赠阅 复合材料学报

等[16]将功能化的 MWCNTs 分散液喷涂在预浸料表面，通过热压的方法制备 CNTs 含量为 0.1wt% 的改性碳纤维/环氧树脂复合材料，其 G_{IIC} 的初始值增加了 22%，扩展值增加了 14%。上述的方法 1 和方法 3 由于对碳纤维本体无损伤，工艺相对简单，容易实现工业化，因此受到工业界的更多重视。目前，尚缺乏不同 CNTs 添加方式对碳纤维/环氧树脂复合材料性能改善效果的对比工作，而这方面研究对于深入揭示 CNTs 对 CNTs-碳纤维/环氧树脂复合材料的增强机制，将相关技术走向应用十分重要。

本文针对碳纤维/环氧树脂预浸料，采用直接将 CNTs 分散到树脂中制备预浸料和将 CNTs 喷涂在预浸料表面 2 种途径改善碳纤维/环氧树脂复合材料的层间性能，对比了 2 种 CNTs 加入方式对 CNTs-碳纤维/环氧树脂复合材料性能的影响，包括树脂性能、CNTs 的长度与形态、复合材料成型质量、I 型与 II 型层间断裂韧性及层间剪切强度，探讨了所采用的 2 种 CNTs 改性方法的优缺点。

1 实验材料及方法

1.1 原材料与工艺

采用的原材料如下：T700SC 碳纤维/环氧树脂单向预浸料，面密度 250 g/m^2，含胶量 34wt%。碳纳米管为羧基化碳纳米管，直径 20～30 nm。CNTs 添加方式为 2 种，第 1 种采用三辊研磨的方法直接将 CNTs 分散在树脂中[18]，利用三辊转动时三根辊筒表面相互挤压及不同速度的摩擦而实现 CNTs 在树脂中的分散。然后使用热熔法制备预浸料，CNTs 的含量分别为 0.5wt%、1.0wt%、1.5wt%、2.0wt%。第 2 种方法先利用超声波产生的强大冲击力和负压吸力将 CNTs 分散在有机溶剂中，后利用高压空气将 CNTs 分散液喷涂在预浸料表面，再烘干去除溶剂，CNTs 的面密度分别为 0.38、0.75、1.50 、2.25 g/m^2。不同 CNTs-碳纤维/环氧树脂复合材料编号如表 1 所示。R-0 表示不含 CNTs 的碳纤维/环氧树脂材料。

成型工艺如下：复合材料的成型固化采用热压罐工艺，层合板铺层方式为$[0]_{24}$，层合板的尺寸为 340 mm×240 mm，在第 12 与 13 层间铺放聚四氟乙烯薄膜作为预制裂纹，制备层板后切割 G_{IC} 与 G_{IIC} 试样。碳纤维/环氧树脂复合材料固化工艺制度如图 1 所示。

表 1 不同 CNTs-碳纤维/环氧树脂复合材料编号

Table 1 Code of different CNTs-carbon fiber/epoxy composites

Code	CNTs content/wt%	Code	CNTs surface density/(g·m^{-2})
R-0.5	0.5	S-0.38	0.38
R-1.0	1.0	S-0.75	0.75
R-1.5	1.5	S-1.50	1.50
R-2.0	2.0	S-2.25	2.25

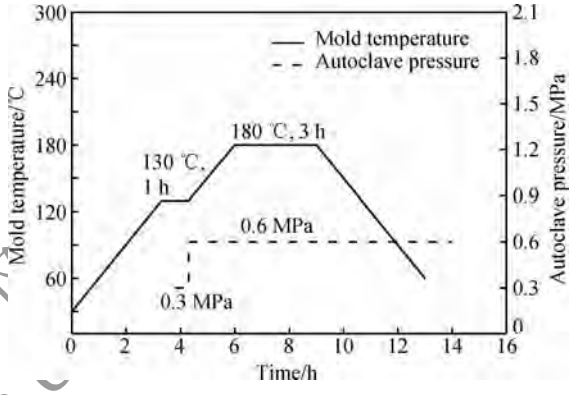


图 1 碳纤维/环氧树脂复合材料固化工艺制度

Fig. 1 Curing process cycle of carbon fiber/epoxy composites

1.2 测试与表征

树脂性能分析：树脂固化温度、固化放热及玻璃化转变温度采用 Mettler Toledo DSC-1 差示扫描量热仪进行测试，升温速率 10 ℃/min，测试温度范围 25～300 ℃，玻璃化转变温度选取玻璃化转变中点温度。树脂的流变特性采用 Bohlin Instrument 公司 Gemini 旋转流变仪进行测试，采用应力控制模式(Stress Control)，频率为 1 Hz，应力为 10 Pa，升温速率为 5 ℃/min。

层合板的性能评价：层合板内部质量分析，采用 LEICA 公司 DM4000M 金相显微镜进行观察。

G_{IC} 与 G_{IIC} 初始值分别表示张开型与滑移型裂纹产生的难易程度，加入 CNTs 的主要目的是为了改善复合材料的层间性能，所以通过 G_{IC} 与 G_{IIC} 初始值以及层间剪切强度的比较评价 2 种 CNTs 添加方式对 CNTs-碳纤维/环氧树脂层合板层间性能的改善效果。

层合板 I 型层间断裂韧性 G_{IC} 使用 Instron5565 试验机采用双悬臂梁(DCB)方法进行测试，测试标准为 ASTM D5528-01[18]，加载速率为 1 mm/min，使用修正梁理论(MBT)法进行数据处理。I 型层间断裂韧性计算公式为

复合材料学报 bcxb.buaa.edu.cn

$$G_{IC}=\frac{3p\delta}{2b(a+|\Delta|)} \tag{1}$$

式中：p 为载荷，N；δ 为加载点位移，m；b 为试样宽度，m；a 为裂纹长度，m；Δ 为 $C^{1/3}(C=\delta/p)$ 与 a 拟合的直线与 x 轴交点的截距，m。

II 型层间断裂韧性使用 Instron3382 试验机采用末端缺口弯曲(ENF)方法进行测试，测试标准为 HB 7403—96[19]，加载速率为 1 mm/min。II 型层间断裂韧性计算公式为

$$G_{IIC}=\frac{9P\delta a^2}{2W(2L^3+3a^3)}\times 10^3 \tag{2}$$

式中：P 为裂纹扩展临界载荷，N；W 为试样宽度，mm；$2L$ 为跨距，mm。

层间剪切强度使用 Instron3382 试验机按照 JC/T 773—2010[20] 标准进行测试。加载速率为 1 mm/min。层间剪切强度计算公式为

$$\tau_M=\frac{3}{4}\times\frac{F}{Wh} \tag{3}$$

式中：F 为破坏载荷或最大载荷，N；h 为试样厚度，mm。

形貌分析：预浸料中 CNTs 观察采用丙酮将不同 CNTs-碳纤维/环氧树脂预浸料(R-2.0 及 S-2.25)中树脂溶解制取 CNTs 透射电镜试样，原始 CNTs 观察使用乙醇分散后制备透射电镜试样，使用日本电子 JEOL 2100F 透射电镜进行观察。CNTs-碳纤维/环氧树脂层合板断裂形貌采用 Cam-Scan-Apollo300 型场发射电子显微镜观察。

2　结果与讨论

2.1　CNTs 对树脂性能的影响

CNTs 的加入可能会对树脂的固化行为与力学性能等造成影响[21-22]，进而影响到复合材料层合板的性能，尤其是采用在树脂中添加 CNTs 后制备预浸料的方法，CNTs 添加量多且存在于复合材料内各位置处的树脂基体中，使得分析树脂性能非常重要。图 2 为不同 CNTs 含量的 CNTs-碳纤维/环氧树脂复合材料的树脂黏度-温度曲线。由图 2(a)可以发现，在整个温度变化过程中加入 CNTs 的树脂黏度均高于未改性树脂的，并且 R-1.5 与 R-2.0 树脂的黏度值增大明显。加入 CNTs 后树脂的凝胶点向低温方向移动。由图 2(b)可知，CNTs 的加入使得树脂的低黏度平台黏度值提高，R-0、R-0.5、R-1.0、R-1.5及R-2.0树脂在130～145℃温度范

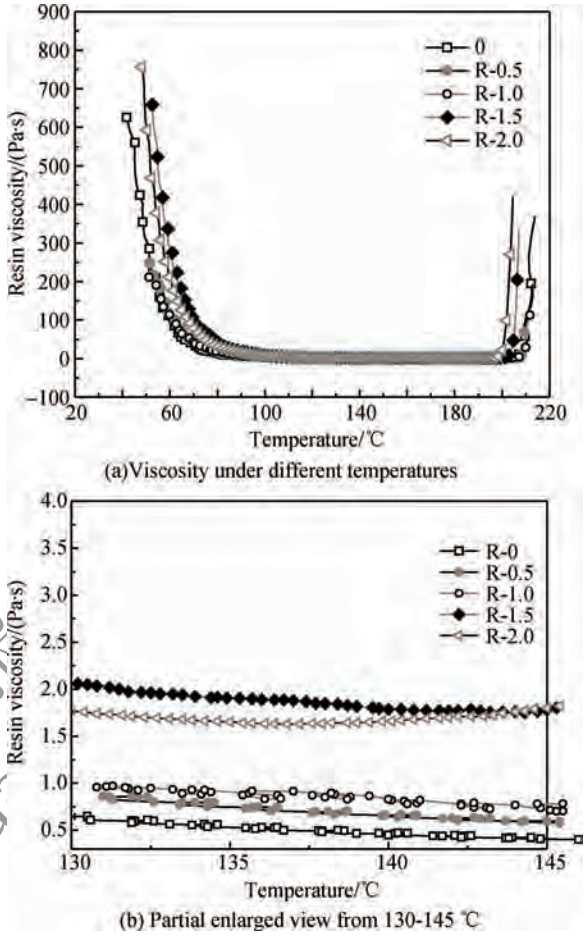


图 2　不同 CNTs 含量的 CNTs-碳纤维/环氧树脂复合材料的树脂黏度-温度曲线

Fig. 2　Resin viscosity-temperature curves of CNTs-carbon fiber/epoxy composites with different CNTs contents

围内的平均黏度分别为 0.50、0.70、0.84、1.86、1.70 Pa·s，其中 R-1.5 树脂黏度要高于 R-2.0 的树脂黏度，这可能是由于 R-2.0 树脂中 CNTs 的含量较高，出现了较多 CNTs 的团聚现象，减弱了碳纳米管对树脂的增黏效果。总体上树脂的黏度升高适中，不影响预浸料的制备和复合材料成型工艺。

表 2 为 DSC 测得的不同 CNTs 含量的 CNTs-碳纤维/环氧树脂复合材料的树脂固化温度及固化反应放热。通过对比可以发现，CNTs 的加入对树脂的固化放热峰的起始、峰值及终止温度并未造成明显影响。但是 CNTs 使得树脂的固化反应放热值下降，特别是 R-1.5 及 R-2.0 这 2 种树脂，相比于 R-0 固化放热分别下降 93 J·g^{-1}及 52 J·g^{-1}。固化反应放热的减少说明固化反应程度降低。由以上 CNTs 对树脂黏度的影响可知，CNTs 的加入使树脂的黏度升高，分子链的运动受阻，从而导致固

复合材料学报 BUAA

赠阅 复合材料学报

化反应程度下降[22]。此外，环氧树脂自催化反应是由—OH 引起的[23]，CNTs 带有—COOH 基团，可能使得固化反应的—OH 交联点数量降低，从而也会使固化程度下降。

表 2　不同 CNTs 含量的 CNTs-碳纤维/环氧树脂复合材料的树脂固化温度及固化反应放热

Table 2　Resin curing temperature and curing reaction heat of CNTs-carbon fiber/epoxy composites with different CNTs contents

Curing characteristic	R-0	R-0.5	R-1.0	R-1.5	R-2.0
Onset temperature/℃	221.7	223.9	229.0	228.6	225.6
Peak temperature/℃	272.9	273.6	274.1	275.0	275.3
Endset temperature/℃	287.0	287.8	287.5	289.0	289.4
Curing reaction heat/(J·g^{-1})	472.1	467.1	466.5	379.1	419.7

表 3 为 DSC 测试的不同 CNTs 含量的 CNTs-碳纤维/环氧树脂复合材料的树脂玻璃化转变温度(T_g)。通过对比发现，相比于未改性的 R-0 树脂，R-0.5、R-1.0、R-1.5 树脂的玻璃化转变温度变化不明显，而 R-2.0 树脂的玻璃化转变温度升高了 6.5 ℃。一方面，CNTs 的加入在一定程度上降低了树脂的固化程度，会导致树脂的玻璃化转变温度下降；另一方面，CNTs 的加入可以阻碍分子链的运动，从而提高树脂的玻璃化转变温度，但如果出现 CNTs 的团聚现象，则会因为自由体积的增大而降低玻璃化转变温度。CNTs 含量较低时，以上 2 种作用相互抵消，所以玻璃化转变温度变化不明显。CNTs 含量达到 2.0wt%时，CNTs 对分子链运动的阻碍作用更为明显，所以树脂的玻璃化转变温度升高。

表 3　不同 CNTs 含量的 CNTs-碳纤维/环氧树脂复合材料的树脂玻璃化转变温度

Table 3　Resin glass transition temperature of CNTs-carbon fiber/epoxy composites with different CNTs contents

Sample	R-0	R-0.5	R-1.0	R-1.5	R-2.0
T_g/℃	208.53	207.32	207.34	209.59	215.10

2.2　分散方法对 CNTs 形貌的影响

在 2 种 CNTs 加入方式下，CNTs 经历的混合工艺和受剪切力状态不同，因此可能会造成固化的复合材料中 CNTs 的长度以及形态存在差异，从而影响其对复合材料层合板的增韧效果。所以考察了不同分散方法下 CNTs 的长度以及形态。图 3 为不同添加方式预浸料中 CNTs 的 TEM 照片，分别为原始 CNTs、喷涂在碳纤维/环氧树脂预浸料表面的 CNTs 以及三辊法混入环氧树脂中的 CNTs。通过对比可以认为，2 种 CNTs 加入方式使用的 CNTs 分散方法并未对 CNTs 的长度以及形态造成影响，碳纳米管直径约为 20 nm，长度约为 700～800 nm。

2.3　CNTs 添加方式对 CNTs-碳纤维/环氧树脂层合板性能的影响

表 4 为制备的不同CNTs-碳纤维/环氧树脂复

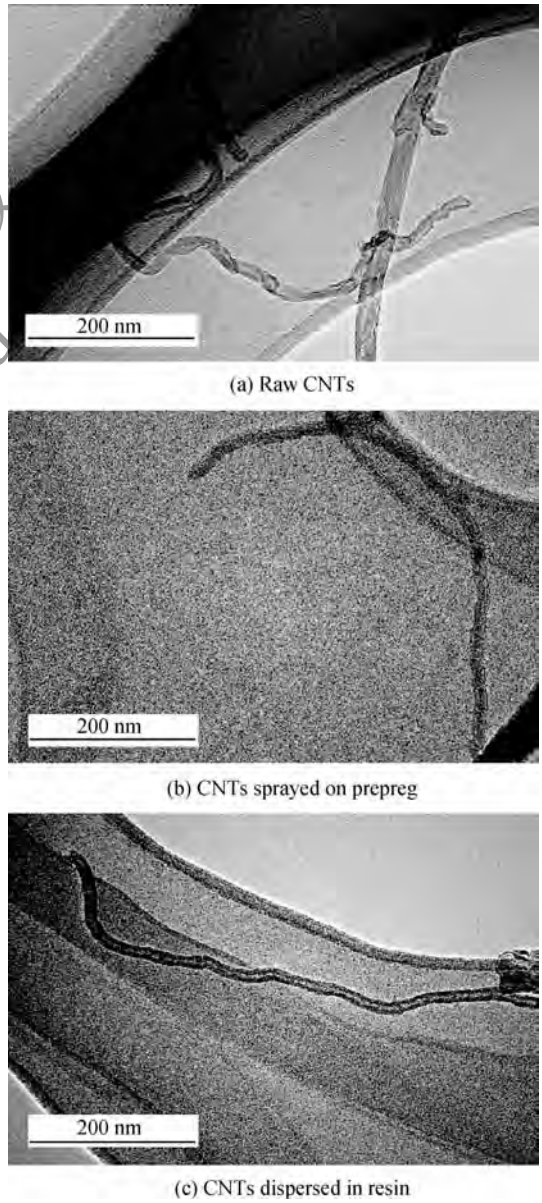


图 3　不同添加方式预浸料中 CNTs 的 TEM 照片

Fig. 3　TEM photographs of CNTs in prepregs of different adding methods

复合材料学报 BUAA

合材料层合板的厚度值。图 4 为不同 CNTs-碳纤维/环氧树脂复合材料层合板内部显微照片。通过对比可以发现，直接在树脂中加入 CNTs 以及将 CNTs 喷涂在碳纤维/环氧树脂预浸料表面 2 种 CNTs 加入方式均未对 CNTs-碳纤维/环氧树脂层合板的厚度造成明显影响。内部显微照片表明，所采用的 CNTs 改性方法对 CNTs-碳纤维/环氧树脂层合板的成型质量并未造成影响，各层合板成型质量较好。

图 5 为不同 CNTs-碳纤维/环氧树脂复合材料层合板 G_{IC} 初始值。可以发现，直接将 CNTs 分散至树脂中，R-0.5、R-1.0、R-1.5 试样 G_{IC} 初始值变化并不明显，R-2.0 试样 G_{IC} 初始值提高了 23.66%。对于直接将 CNTs 喷涂于预浸料表面的方法，通过对比可以发现，S-0.38、S-0.75、S-1.50 3 组试样的 G_{IC} 初始值相比于无 CNTs 试样都有明显提高，分别提高了 25.87%、22.57%、10.37%。S-2.25 试样的 G_{IC} 初始值无明显变化。

对于直接将 CNTs 加入至树脂中的方法，CNTs 的加入一方面影响了树脂的性能，使树脂的固化程度降低，从而对层间富树脂区抗裂纹扩展能力造成不良影响。另一方面 CNTs 可以增加裂纹扩展的路径，在较低的 CNTs 含量下，分布在裂纹前缘的有效 CNTs 的数量较少，对裂纹产生和扩展的抑制作用并不明显，因而在较低的 CNTs 含量下 CNTs-碳纤维/环氧树脂层合板 G_{IC} 初始值并无明显提高。当 CNTs 含量增大到 2wt%时才达到明显效果。

表 4　不同 CNTs-碳纤维/环氧树脂复合材料层合板的厚度值

Table 4　Thickness values of different CNTs-carbon fiber/epoxy composite laminates

Parameter	R-0	R-0.5	R-1.0	R-1.5	R-2.0	S-0.38	S-0.75	S-1.50	S-2.25
Thickness/mm	3.94	3.97	3.95	3.73	3.73	3.88	4.07	3.73	3.86
Standard deviation/mm	0.07	0.04	0.10	0.07	0.10	0.05	0.05	0.14	0.04

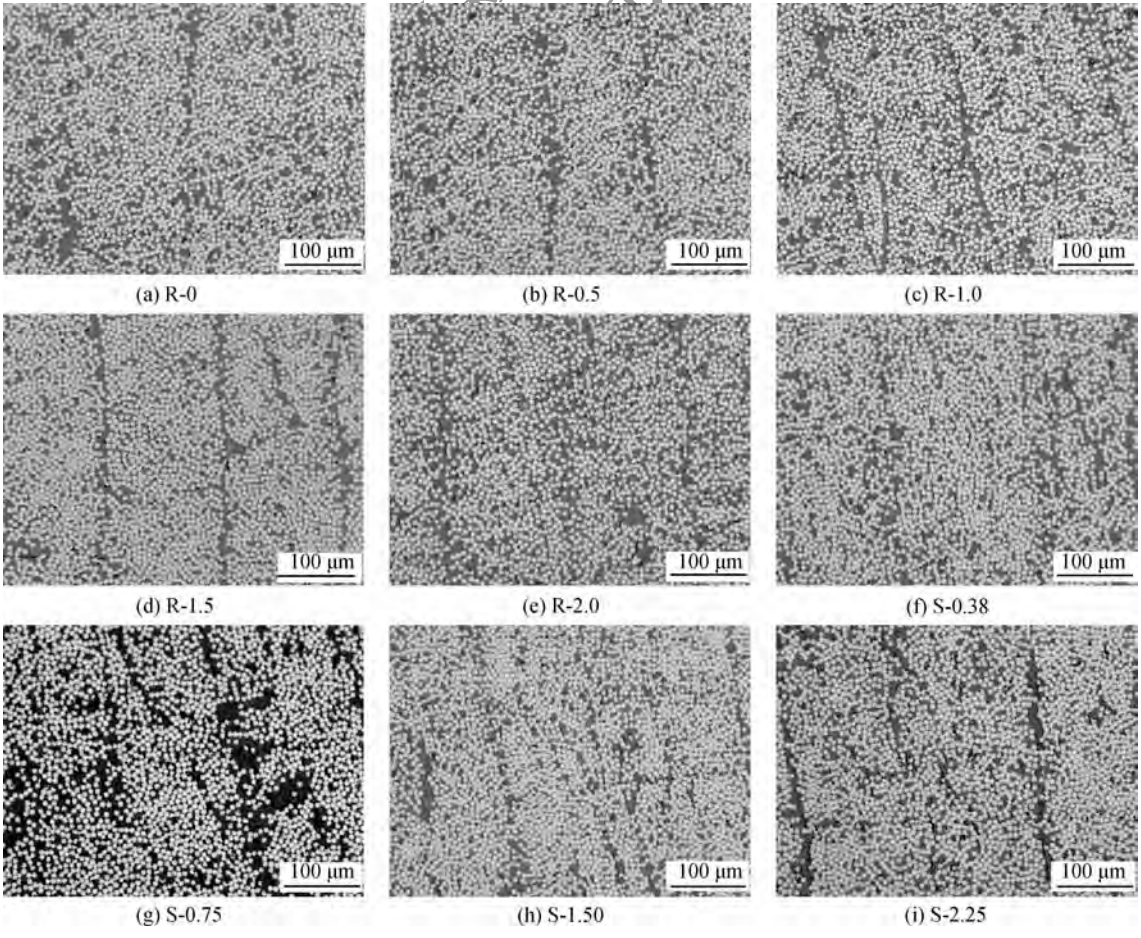


图 4　不同 CNTs-碳纤维/环氧树脂复合材料层合板内部显微照片

Fig. 4　Internal micrographs of different CNTs-carbon fiber/epoxy composite laminates

赠阅 复合材料学报

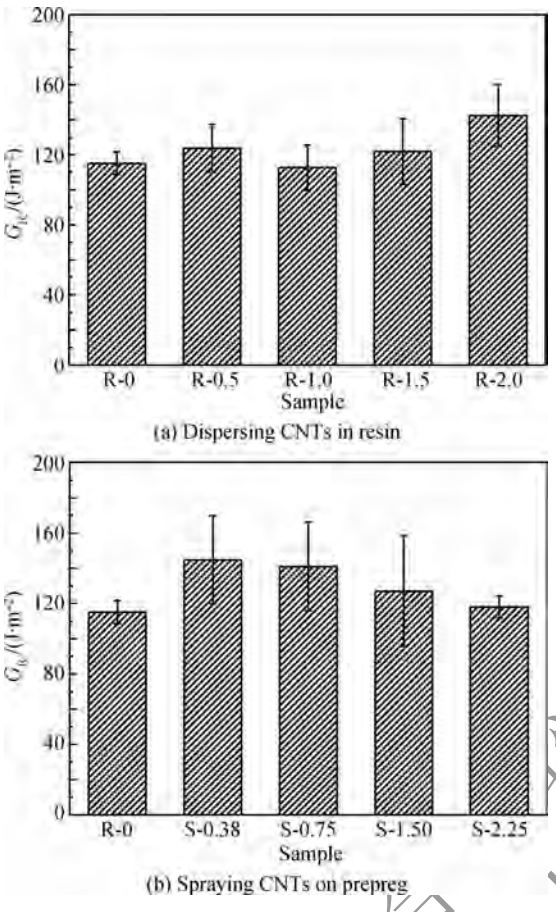


图 5　不同 CNTs-碳纤维/环氧树脂复合材料层合板 G_{IC} 初始值

Fig. 5　G_{IC} initiation values of different CNTs-carbon fiber/epoxy composite laminates

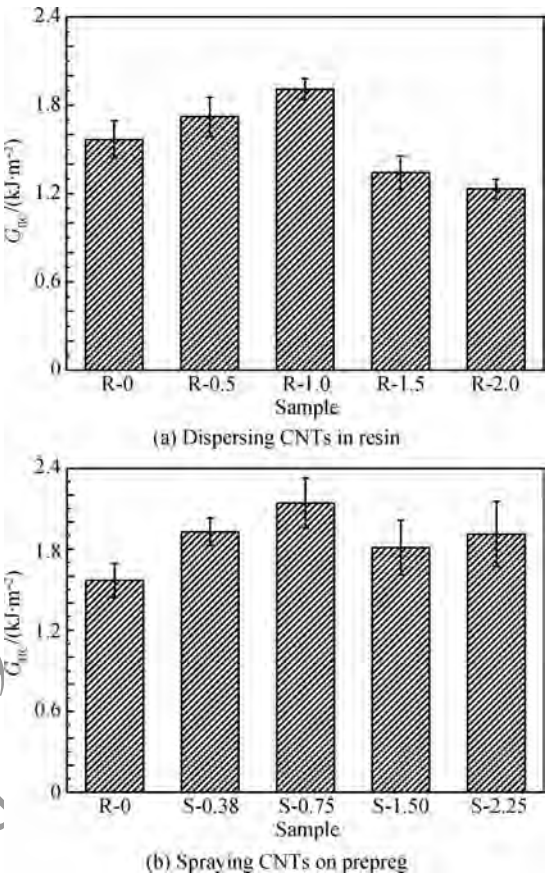


图 6　不同 CNTs-碳纤维/环氧树脂复合材料层合板 G_{IIC} 初始值

Fig. 6　G_{IIC} initiation value of different CNTs-carbon fiber/epoxy composite laminates

对于将 CNTs 直接喷涂于预浸料表面的方法，由于 CNTs 直接分布在层间区域，更加有效地增加了裂纹产生和扩展所需要的能量，对 CNTs 利用率较高，因而很低的 CNTs 含量就可以有效提高 CNTs-碳纤维/环氧树脂复合材料层合板 G_{IC} 初始值。另外，随着 CNTs 含量的增加，部分 CNTs 的团聚可能造成其抑制裂纹产生和扩展的作用减弱，并考虑到 CNTs 增多对树脂固化性能不利，因此 S-2.25 试样的 G_{IC} 初始值并无明显改善。

G_{IIC} 初始值表征滑移型裂纹产生所需要的能量。图 6 为不同 CNTs-碳纤维/环氧树脂复合材料层合板 G_{IIC} 初始值。对比可以发现，对于滑移型裂纹的产生，选用 CNTs 加入至树脂中的方法时，R-0.5 及 R-1.0 层合板的 G_{IIC} 初始值有所提升，分别增加 9.88%、21.80%，而 R-1.5 及 R-2.0 层合板的 G_{IIC} 值分别下降 14.28% 与 21.44%。选用将 CNTs喷涂在预浸料表面的方法时，S-0.38、S-0.75、S-1.50、S-2.25 层合板的 G_{IIC} 初始值分别提高 23.01%、36.56%、15.63%、21.94%。

测试 G_{IC} 时，张开型裂纹产生的难易程度与裂纹前缘的小部分区域有关，而与张开型裂纹的产生不同，滑移型裂纹产生的难易程度与错开平面的状态和性能有很大关系，由于错开平面的面积相对较大，因而 CNTs 对于 G_{IIC} 值的影响会更加明显。将 CNTs 加入到树脂中的方法，在 CNTs 含量为 0.5wt%及 1.0wt%时，CNTs 对于此种裂纹产生的抑制作用得以体现，而 CNTs 含量为 1.5wt%与 2.0wt% 2 组试样中可能存在 CNTs 的团聚，并且 CNTs 含量的增加也对树脂的固化行为造成影响，因而降低了层间富树脂区域的性能，使 G_{IIC} 初始值下降。而直接在预浸料表面喷涂 CNTs 的方法，将 CNTs 添加到层间区域，可以有效增加层间错开所需要的能量，因而其对于 G_{IIC} 初始值的提升效果明显，但随着 CNTs 含量的增大，CNTs 产生团聚也会使其对裂纹产生的抑制作用减弱，因此层间增韧

复合材料学报 fhclxb.buaa

效果减弱。

图 7 为不同 CNTs-碳纤维/环氧树脂复合材料层合板试样 G_{IC} 断裂形貌对比。图 8 为不同 CNTs-碳纤维/环氧树脂复合材料层合板试样 G_{IIC} 断裂形貌对比。通过对比可以发现，G_{IC} 与 G_{IIC} 的断裂形貌中，R-0 试样沿纤维表面形成光滑断面，而通过 CNTs 进行层间增韧的层合板断裂表面粗糙，可以观察到大量树脂不规则分布，纤维表面粘结有部分树脂，这说明 CNTs 的加入有效地增强了纤维与树脂的结合作用，提高了层间富树脂区的性能，在裂纹扩展过程中增加了裂纹扩展的路径，从而有效地提高了复合材料的层间韧性。

表 5 为 CNTs 对 CNTs-碳纤维/环氧树脂复合材料层合板层间剪切强度的影响。对比发现，层间剪切强度的变化与 G_{IC} 及 G_{IIC} 的变化趋势存在一定差异。对于将 CNTs 直接分散在树脂中的方法，CNTs 含量为 0.5wt% 与 1.0wt% 的 CNTs-碳纤维/环氧树脂层合板的层间剪切强度有所提高，但提高幅度不明显；而随着 CNTs 含量的进一步增加，其层间剪切强度下降。对于将 CNTs 喷涂在预浸料表面的方法，层间剪切强度均升高，并且 CNTs 面密度为 1.5 g/m^2 的层合板的提高效果最为明显。上述差异可能由 CNTs 对树脂固化行为的影响，以及对层间树脂含量分布的影响不同所造成。

综合上述对比可以发现，直接在树脂中加入 CNTs 以及在预浸料表面喷涂 CNTs 2 种方法均可起到改善碳纤维/环氧树脂复合材料层间性能的作用。直接在树脂中加入 CNTs 的方法由于 CNTs 分散在整个复合材料中，分布的均匀性较高，其对于层间韧性改善的稳定性较高，数据分散性较小。但其对 CNTs 的利用率较低，并且 CNTs 对树脂的固化行为影响较大。而预浸料表面喷涂 CNTs 的方法对 CNTs 的利用率较高，较低 CNTs 含量对碳纤维/环氧树脂复合材料的层间韧性可以起到明显的改善效果，并且CNTs只分布于层间区域因而对

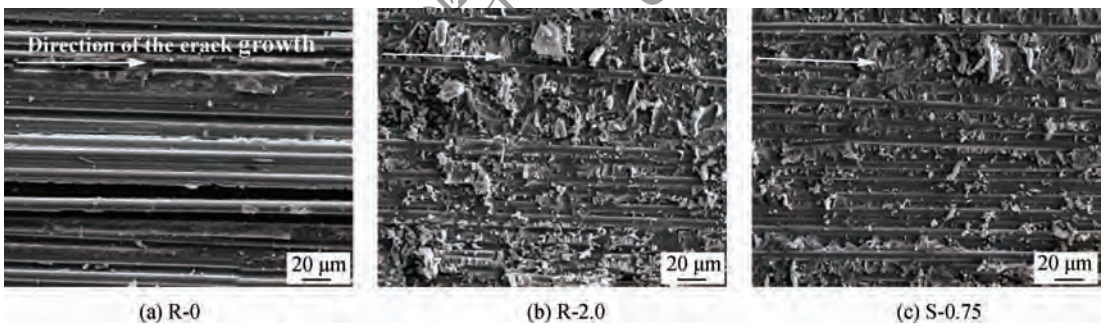


图 7　不同 CNTs-碳纤维/环氧树脂复合材料层合板试样 G_{IC} 断裂形貌对比

Fig. 7　G_{IC} fractured morphology comparison of different CNTs-carbon fiber/epoxy composite laminate samples

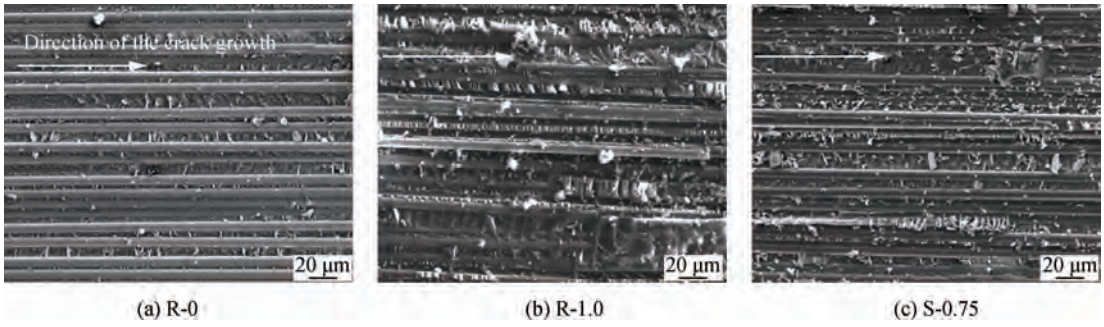


图 8　不同 CNTs-碳纤维/环氧树脂复合材料层合板试样 G_{IIC} 断裂形貌对比

Fig. 8　G_{IIC} fractured morphology comparison of different CNTs-carbon fiber/epoxy composite laminate samples

表 5　CNTs 对 CNTs-碳纤维/环氧树脂复合材料层合板层间剪切强度的影响

Table 5　Influence of CNTs on interlaminar shear strength of CNTs-carbon fiber/epoxy composite laminates

Parameter	R-0	R-0.5	R-1.0	R-1.5	R-2.0	S-0.38	S-0.75	S-1.50	S-2.25
Shear strength/MPa	95	100	97	81	83	102	103	123	106
Improving degree/%	0	5.0	2.0	−14.7	−12.4	7.3	8.5	29.3	11.3

赠阅 复合材料学报

复合材料中树脂的固化行为影响较小，但其存在着改善效果稳定性相对较差的缺点。因此从低成本和高效率角度出发，可以将直接在预浸料表面喷涂CNTs的方法进行合理优化，提高此方法对于层间韧性改善的稳定性，并针对不同性能改善的要求，优化CNTs的添加量。

3 结 论

（1）碳纳米管(CNTs)的添加量增加到一定程度后，环氧树脂固化反应程度降低，CNTs对树脂玻璃化转变温度影响不明显。直接在树脂中加入CNTs后制备预浸料以及将CNTs喷涂在预浸料表面2种CNTs加入方式使用的分散方法均未对CNTs长度及形态造成明显影响。

（2）对于Ⅰ型即张开型裂纹，直接在树脂中加入CNTs时，在较低的CNTs含量下，CNTs-碳纤维/环氧树脂层合板Ⅰ型层间断裂韧性（G_{IC}）初始值无明显提高，当CNTs含量达到2.0wt%时，G_{IC}初始值提高23.66%。将CNTs喷涂在预浸料表面时，CNTs直接分布在层间区域，较低的CNTs含量下G_{IC}初始值提高明显，CNTs面密度为0.38 g/m^{2}的层合板，G_{IC}初始值增加最大，为25.87%，但CNTs含量过高时，会由于CNTs的团聚而使得增韧效果降低。

（3）对于Ⅱ型即滑移型裂纹，直接在树脂中加入CNTs时，CNTs含量为1.0wt%时，CNTs-碳纤维/环氧树脂层合板Ⅱ型层间断裂韧性（G_{IIC}）的初始值提高最大，为21.80%；而CNTs含量过高时，由于其对树脂固化行为的影响以及CNTs的团聚作用使G_{IIC}初始值下降。将CNTs喷涂在预浸料表面时，CNTs面密度为0.75 g/m^{2}的层合板G_{IIC}初始值提高最大，为36.56%；而CNTs含量过高时，其增韧效果减弱。

（4）对于层间剪切强度，将CNTs喷涂在预浸料表面的方法有明显的增强效果，而直接在树脂中加入CNTs的方法提高不明显，甚至下降，说明了CNTs加入方式对复合材料性能影响的重要性。

参考文献：

[1] Joshi S C, Dikshit V. Enhancing interlaminar fracture characteristics of woven CFRP prepreg composites through CNT dispersion[J]. Journal of Composite Materials, 2012, 46(6): 665-675.

[2] Lubineau G, Rahaman A. A review of strategies for improving the degradation properties of laminated continuous-fiber/epoxy composites with carbon-based nanoreinforcements[J]. Carbon, 2012, 50(7): 2377-2395.

[3] Veedu V P, Cao A, Li X, et al. Multifunctional composites using reinforced laminae with carbon-nanotube forests[J]. Nature Materials, 2006, 5(6): 457-462.

[4] Partridge I K, Cartié D D R. Delamination resistant laminates by Z-Fiber® pinning: Part I manufacture and fracture performance[J]. Composites Part A: Applied Science and Manufacturing, 2005, 36(1): 55-64.

[5] Zhang X, Hounslow L, Grassi M. Improvement of low-velocity impact and compression-after-impact performance by z-fibre pinning[J]. Composites Science and Technology, 2006, 66(15): 2785-2794.

[6] Shen Z, Bateman S, Wu D Y, et al. The effects of carbon nanotubes on mechanical and thermal properties of woven glass fibre reinforced polyamide-6 nanocomposites[J]. Composites Science and Technology, 2009, 69(2): 239-244.

[7] Böger L, Sumfleth J, Hedemann H, et al. Improvement of fatigue life by incorporation of nanoparticles in glass fibre reinforced epoxy[J]. Composites Part A: Applied Science and Manufacturing, 2010, 41(10): 1419-1424.

[8] Kostopoulos V, Baltopoulos A, Karapappas P, et al. Impact and after-impact properties of carbon fibre reinforced composites enhanced with multi-wall carbon nanotubes[J]. Composites Science and Technology, 2010, 70(4): 553-563.

[9] Zhu L L, Gu Y Z, Sun Z J, et al. Effects of dispersing methods on the properties of low content of carbon nanotube glass fiber/epoxy resin laminates[J]. Acta Materiae Compositae Sinica, 2012, 29(5): 11-17 (in Chinese).
朱莉莉，顾轶卓，孙志杰，等. 分散方法对低含量碳纳米管玻纤/环氧层板性能的影响[J]. 复合材料学报，2012，29(5)：11-17.

[10] Zhao Y W, Gu Y Z, Li M, et al. Double vacuum assisted resin infusion molding and property of carbon nanotube - glass fiber/epoxy resin laminates[J]. Acta Materiae Compositae Sinica, 2011, 28(3): 13-19 (in Chinese).
赵艳文，顾轶卓，李敏，等. 碳纳米管-玻璃纤维/环氧层板双真空灌注工艺及性能[J]. 复合材料学报，2011，28(3)：13-19.

[11] Ashrafi B, Guan J, Mirjalili V, et al. Enhancement of mechanical performance of epoxy/carbon fiber laminate composites using single-walled carbon nanotubes[J]. Composites Science and Technology, 2011, 71(13): 1569-1578.

[12] Thostenson E T, Li W Z, Wang D Z, et al. Carbon nanotube/carbon fiber hybrid multiscale composites[J]. Journal of Applied Physics, 2002, 91(9): 6034-6037.

[13] Sager R J, Klein P J, Lagoudas D C, et al. Effect of carbon nanotubes on the interfacial shear strength of T650 carbon fiber in an epoxy matrix[J]. Composites Science and Technology, 2009, 69(7): 898-904.

复合材料学报 bcxb.buaa.edu.cn

[14] Laachachi A, Vivet A, Nouet G, et al. A chemical method to graft carbon nanotubes onto a carbon fiber[J]. Materials Letters, 2008, 62(3): 394-397.

[15] Almuhammadi K, Alfano M, Yang Y, et al. Analysis of interlaminar fracture toughness and damage mechanisms in composite laminates reinforced with sprayed multi-walled carbon nanotubes[J]. Materials & Design, 2014, 53: 921-927.

[16] Mujika F, Vargas G, Ibarretxe J, et al. Influence of the modification with MWCNT on the interlaminar fracture properties of long carbon fiber composites[J]. Composites Part B: Engineering, 2012, 43(3): 1336-1340.

[17] Williams J, Graddage N, Rahatekar S. Effects of plasma modified carbon nanotube interlaminar coating on crack propagation in glass epoxy composites[J]. Composites Part A: Applied Science and Manufacturing, 2013, 54: 173-181.

[18] American Society for Testing and Materials International. ASTM D 5528-01 Standard test method for mode I interlaminar fracture toughness of unidirectional fiber-reinforced polymer matrix composites[S]. West Conshohocken: ASTM International, 2007.

[19] China Aviation Industry Corporation. HB 7403－96 Test method for mode II interlaminar fracture toughness of carbon fiber-reinforced polymer matrix composites[S]. Beijing: China Aviation Industry Corporation, 1996.
中国航空工业总公司. HB 7403－96 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]. 北京：中国航空工业总公司，1996.

[20] Fiber Reinforced Plastic Standardization Technical Committee. JC/T 773－2010 Fibre-reinforced plastics composite-determination of apparent interlaminar shear strength by short-beam method[S]. Beijing: Standards Press of China, 2010 (in Chinese).
全国纤维增强塑料标准化技术委员会. JC/T 773－2010 纤维增强塑料短梁法测定层间剪切强度[S]. 北京：中国标准出版社，2010.

[21] He Z, Zhang X, Chen M, et al. Effect of the filler structure of carbon nanomaterials on the electrical, thermal, and rheological properties of epoxy composites[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2013, 129(6): 3366-3372.

[22] Wang A Z, Chen L, Hou W, et al. Effect of carbon nanotubes incorporation on the cure reaction of epoxy resin detected by DSC [J]. Polymer Materials Science and Engineering, 2007, 23(2): 157-160 (in Chinese).
王安之，陈龙，侯薇，等. 碳纳米管对环氧树脂固化反应和力学性能的影响[J]. 高分子材料科学与工程，2007，23(2)：157-160.

[23] Cole K C, Hechler J J, Noel D. A new approach to modeling the cure kinetics of epoxy/amine thermosetting resins. 2. Application to a typical system based on bis [4-(diglycidylamino) phenyl] methane and bis (4-aminophenyl) sulfone [J]. Macromolecules, 1991, 24(11): 3098-3110.

复合材料学报 fhclxb.buaa.edu.cn

Effect of adding method of carbon nanotube on interlaminar property of carbon fiber/epoxy composites

FAN Yujiao[1], GU Yizhuo*[1], DENG Huoying[2], JIANG Wenge[2], LI Min[1], ZHANG Zuoguang[1]

(1. School of Materials Science and Engineering, Beihang University, Beijing 100191, China;
2. Aerospace Research Institute of Materials & Processing Technology, Beijing 100076, China)

Abstract: The carbon fiber/epoxy prepregs modified by carbon nanotube (CNTs) were prepared by two methods, including directly dispersing CNTs in resin and spraying CNTs on surface of the prepregs. Mode I and mode II interlaminar fracture toughness as well as interlaminar shear strength of CNTs-carbon fiber/epoxy composite laminates fabricated by the two different prepregs were evaluated. The viscosity, curing reaction and glass transition temperature of resin were investigated to analyze the influences of CNTs content on resin properties. The length and morphology of CNTs in the two different methods were also compared. The modification effects and reaction law of adding CNTs methods on the interlaminar fracture toughness and interlaminar shear strength were discussed. The results show that the introduction of CNTs in resin causes an increase of resin viscosity and the reduction of curing reaction degree. These two methods have no significant effect on length and morphology of CNTs. For mode I, II interlaminar fracture toughness and interlaminar shear strength of CNTs-carbon fiber/epoxy composite, the improving degree from directly dispersing CNTs in resin is smaller than that from spraying CNTs on surface of carbon fiber/epoxy prepregs. The latter method has high utilization efficiency of CNTs. Moreover, high content of CNTs causes a decline of the toughening effect, resulting from CNTs aggregation and the effect of CNTs on resin curing reaction.

Keywords: composites; laminate; carbon nanotube; carbon fiber/epoxy prepreg; interlaminar fracture toughness

复合材料学报
Acta Materiae Compositae Sinica
第 32 卷 第 2 期 4 月 2015 年
Vol. 32 No. 2 April 2015

赠阅

DOI：10.13801/j.cnki.fhclxb.20140617.002

化学沉淀法制备 S-FeS/介孔碳复合材料及其电化学性能

全下文载

施再发，杨少彬，刘景东*，张少铜，张诗群，吴丽坤
（福州大学 化学学院，福州 350116）

摘 要： 为提高锂硫电池的循环性能，采用化学沉淀法制备了负载有 FeS 的介孔碳(MC)复合材料 FeS/MC，通过热复合获得了负载 S 的 MC 复合材料 S/MC 和负载 S、FeS 的 MC 复合材料 S-FeS/MC。FeS/MC 的 SEM 照片表明，FeS 可充填 MC 表面的孔洞。N_2 吸脱附等温线表明，负载 FeS 后，MC 的比表面积大幅下降，但平均孔径增大。XRD 谱图表明，当负载 FeS 的含量达到 20wt%时，出现了 Fe_3S_4 晶相。电化学性能测试结果表明：负载于 MC 中的 FeS 本身没有电化学活性，但它对多硫离子的氧化还原过程有催化作用，提高了电极的可逆性；S-FeS/MC 的二次放电比容量保持率高于 S/MC 的比容量保持率，表现出较轻的“飞梭效应”；S-FeS/MC 的二次放电比容量为 1 108.8 mA·h/g，50 次循环容量保持率为 43.7%，高于 S/MC 的容量保持率，表现出较好的循环性能。

关键词： 化学沉淀法；FeS；介孔碳；介孔材料；锂硫电池
中图分类号： TB332 **文献标志码：** A **文章编号：** 1000-3851(2015)02-0341-06

锂硫电池为最具潜力的高能可再充电池体系，以 S 完全还原为 Li_2S 计算，相应正极理论比容量达 1 675 mA·h/g，电池比能量达 2.6 kW·h/kg；此外，单质硫毒性低、储量丰富且价格低廉[1-3]。

目前，锂硫电池的循环稳定性较差、库仑效率较低，其原因是 S 为离子导电性和电子导电性都很低的物质，同时存在“飞梭效应”。S 与 Li 的反应是一个多步反应过程：(1) S 首先得电子生成 S_8^{2-}，溶于电解液中形成 S_n^{2-} 离子，此过程对应于第 1 个 2.4～2.1 V 的放电平台，放电比容量为 419 mA·h/g，约为理论比容量的 1/4，故用 S_4^{2-} 表示此阶段生成的多硫离子；(2) 多硫离子进一步还原生成 S_2^{2-} 和 Li_2S，对应 2.1 V 的放电平台，放电比容量为理论比容量的 1/2[4-6]。选择具有高比表面积的碳材料作为 S 的载体，以这一复合材料制成的锂硫电池性能有很大提高[7-9]。使用多孔碳作为 S 放电载体虽然可以在一定程度上抑制“飞梭效应”，但无法改善电池多次循环后正极结构破坏和 Li_2S 膜生成的现象，而这两个现象正是电池容量衰减的主要原因[10]。在高阶多硫离子得电子形成低阶多硫离子的过程中，锂离子必须参与以维持电荷平衡，如能在电极上复合可嵌入锂离子的物质，高阶多硫离子将可能因为锂离子的缺少而无法生成低阶多硫离子，进而抑制具有钝化性质的 Li_2S 膜生成。

FeS 是一种典型的可嵌入锂离子的硫化物，存在多种晶相结构，可负载于介孔碳(MC)上用于锂离子电池的负极[11]，其中，FeS_2 晶相更是锂一次电池的正极活性物质[12]。此外，碳复合电极材料还能充分显示出负载物良好的电化学性能[13]。如在 MC 上负载 FeS，可能会影响多硫离子参与的电化学反应过程，从而提高电池性能。本课题组在前人研究的基础上[14-16]用化学沉淀法制备了负载 FeS、S 及 S 和 FeS 的 MC 复合正极材料 FeS/MC、S/MC 和 S-FeS/MC，并对其性能进行了研究。

1 实验方法

1.1 FeS/MC 的制备

按照文献[17]的方法合成 MC，按最终生成

收稿日期： 2014-02-17；**录用日期：** 2014-05-23；**网络出版时间：** 2014-06-17 17:01
网络出版地址： www.cnki.net/kcms/doi/10.13801/j.cnki.fhclxb.20140617.002.html
基金项目： 国家基础科学人才培养基金(J1103303)
通讯作者： 刘景东，博士，副教授，硕士生导师，研究方向为固体电解质及化学电源。 E-mail：ljd@fzu.edu.cn

引用格式：施再发，杨少彬，刘景东，等. 化学沉淀法制备 S-FeS/介孔碳复合材料及其电化学性能[J]. 复合材料学报，2015，32(2)：341-346. Shi Z F，Yang S B，Liu J D，et al. Preparation of S-FeS/mesoporous carbon composites by chemical precipitation and its electrochemical properties[J]. Acta Materiae Compositae Sinica，2015，32(2)：341-346.

复合材料学报 fhclxb.buaa.edu.cn

FeS 含量分别为 10wt%、20wt%和 50wt%的量称取相应质量的铁粉和 MC。先让铁粉与过量的盐酸(分析纯，湖南衡阳凯信化工试剂有限公司)充分反应，生成绿色的 $FeCl_2$ 溶液，加入 MC 浸渍，超声波振荡 2 h。然后加入物质的量过量 20%的 Na_2S(分析纯，Aladdin 试剂上海有限公司)充分反应，超声波继续振荡 6 h。静置 24 h 后，采取离心分离的方法去除上层的清液。将得到的固体物质置于 60 ℃的鼓风干燥箱中干燥 2 h，然后转移至 60 ℃的真空干燥箱中干燥 12 h，制得 FeS 含量分别为 10wt%、20wt%和 50wt%的样品，记作 FeS/MC-1、FeS/MC-2 和 FeS/MC-3，MC 复合材料的编号及复合材料中各组分的含量如表 1 所示。

表 1　MC 复合材料的编号及复合材料中各组分的含量

Table 1　Numbers of MC composites and contents of components in composites

Number	Content
FeS/MC-1	$m(FeS):m(MC)=10:90$
FeS/MC-2	$m(FeS):m(MC)=20:80$
FeS/MC-3	$m(FeS):m(MC)=50:50$
S/MC	$m(S):m(MC)=50:50$
S-FeS/MC-1	$m(S):m(FeS):m(MC)=50:5:45$
S-FeS/MC-2	$m(S):m(FeS):m(MC)=50:25:25$

Note: m ( ) — Mass of ( ).

1.2　S-FeS/MC 及 S/MC 的制备

将获得的 FeS/MC 与 S 按表 1 中的配比混合，用玛瑙研钵研磨 2 h，充分混合均匀后装入试管中，把试管熔封。然后放入马弗炉中，于 200 ℃下保温 6 h，再于 300 ℃下保温 3 h，以完成 S 与碳材料的复合。待冷却后打破试管，得到黑色产物，记为 S-FeS/MC-1 和 S-FeS/MC-2。将 FeS/MC 换成 MC，按上述方法制备 S/MC 复合材料。

1.3　复合材料的表征

采用 HIROX SH-4000 型能谱仪对样品进行能谱分析，工作电压为 20 kV，工作电流为 110 mA。采用 X'Pert PRO 型 X 射线衍射仪测定样品的晶相，辐射源为 Cu Kα 线，波长为 0.154 18 nm，石墨单色器，工作电压为 35 kV，工作电流为 35 mA，扫描步长为 0.02°，扫描速度为 5 (°)/s，扫描范围为 5°～80°。采用 Autosorb-1-C-TDC 型全自动比表面积和孔径分布分析仪对样品进行比表面积和孔径分布的测定。

电化学性能测试中，电解液为 $LiCF_3SO_3$ 的乙二醇二甲醚和二乙二醇二甲醚(体积比为 1∶1)溶液；在充满氩气的手套箱中组装纽扣电池(CR2025)；采用 CT2001A Land 型电池测试系统对电池进行恒流充放电测试，测试充放电电压区间为 1.5～3.0 V，充放电电流为 0.1 mA，比容量数值按复合物中含有 S 的质量计算；以锂片为对电极和参比电极，采用 CHI660D 型电化学工作站进行循环伏安测试，电压扫描速度为 0.2 mV/s，扫描范围为 0.5～3.0 V。

2　结果与讨论

2.1　表面形貌及物相分析

图 1 为 MC、FeS/MC-1、S-FeS/MC-1 的 SEM 照片及 EDS 谱图。从图 1(a)中可以看出，所合成的 MC 是颗粒状的，含有丰富的孔洞，这是由模板 SiO_2 溶解导致的。由图 1(b)和图 1(c)可见，MC 颗粒表面光滑，表明有部分 FeS 填充到 MC 孔洞中；图 1(d)和图 1(e)中也有此现象，但 S-FeS/MC 中的孔洞除了 FeS 外，还有由于在 300 ℃下 S 升华为气态，进而扩散至 MC 孔洞中，冷却后沉积充填 MC 孔洞的 S。从图 1(f)和图 1(g)的 EDS 能谱图中可以看出，复合材料中 C 的含量都较大，这是测试时采用石墨导电胶作导电物质导致的；Fe 元素的含量低于 S，这是由于投料中 Na_2S 过量，同时在合成过程中有部分 S 离子被氧化为单质 S；N 元素的存在是因为制备 MC 时，使用 N_2 气氛碳化，可能有极少量 N_2 吸附在 C 表面，在后续处理中难以除去；而 O 元素的存在则是由于部分 SiO_2 模板未完全溶解。热复合 S 后，复合材料中 S 的含量增大到 18.08wt%，如图 1(g)所示。

图 2 为 MC 及 FeS/MC-1 的 N_2 吸脱附等温线及孔径分布。利用曲线的脱附分支计算得 MC 的比表面积为 1 023.6 cm^2/g，而 FeS/MC-1 的比表面积为 521.0 cm^2/g。可知在 MC 表面沉积 FeS 后，比表面积大大减小，同时其最可几孔径从 3 nm 增大到 22 nm，表明 FeS 可高效负载于 MC 中，它主要充填的是 MC 中较小的孔洞。

图 3 为 MC、FeS、FeS/MC-1 和 FeS/MC-2 的 XRD 谱图。可以看出，按第 1 节中方法合成的 FeS 含有 FeS_2 晶相，同时还含有过量 Na_2S 被氧化生成的单质 S，其组成和结构较复杂，为方便计算，仍以 FeS 表示它。在低负载量时未出现 FeS 的衍射峰，证明 FeS 均匀地负载在孔洞里。当 FeS 的负载量达 20wt%时，出现单质 S 的衍射峰，且在衍射角

复合材料学报 bcxb.buaa.edu.cn

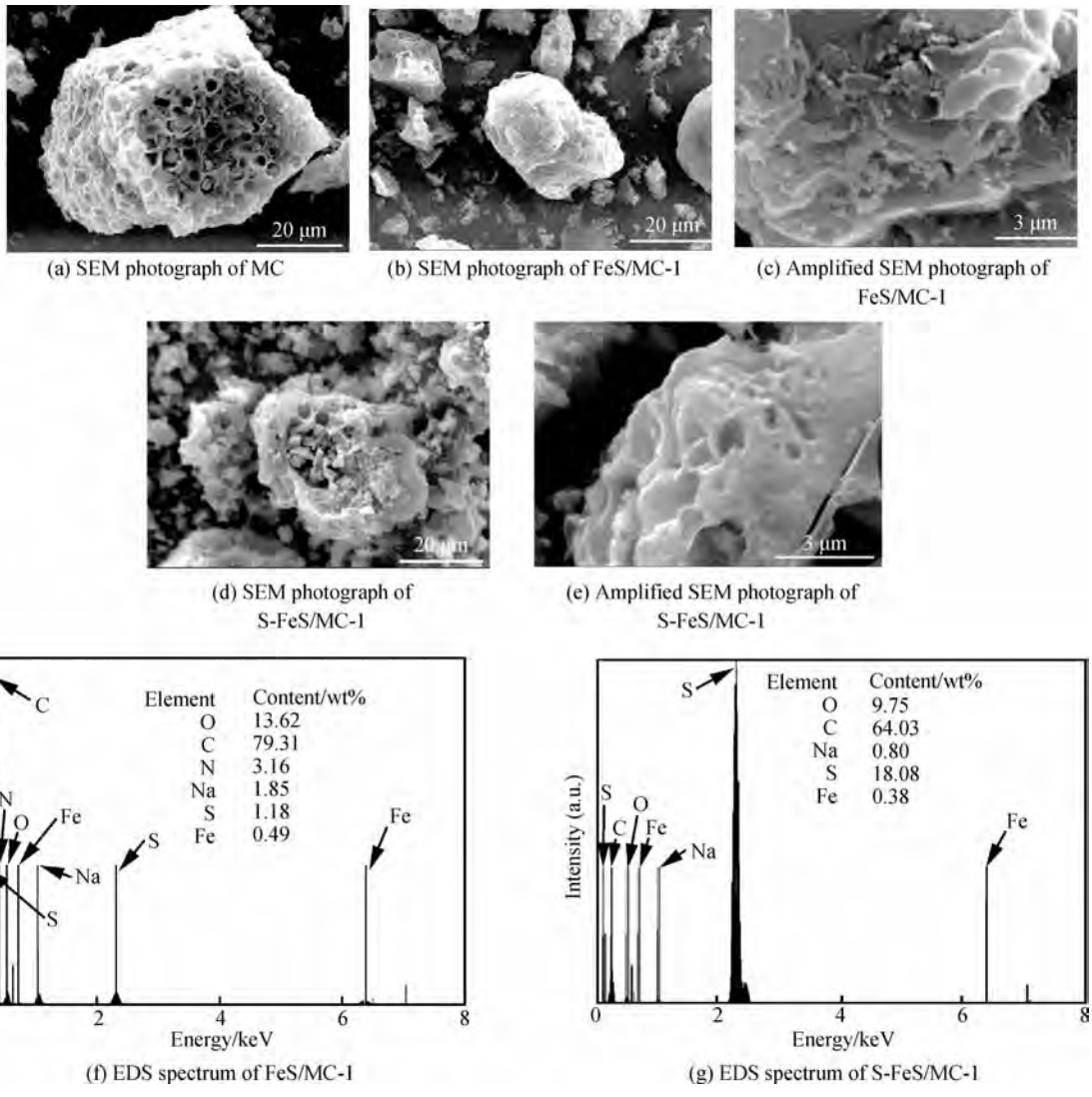


图 1　MC、FeS/MC-1、S-FeS/MC-1 的 SEM 照片及 EDS 谱图

Fig. 1　SEM photographs and EDS spectra of MC, FeS/MC-1 and S-FeS/MC-1

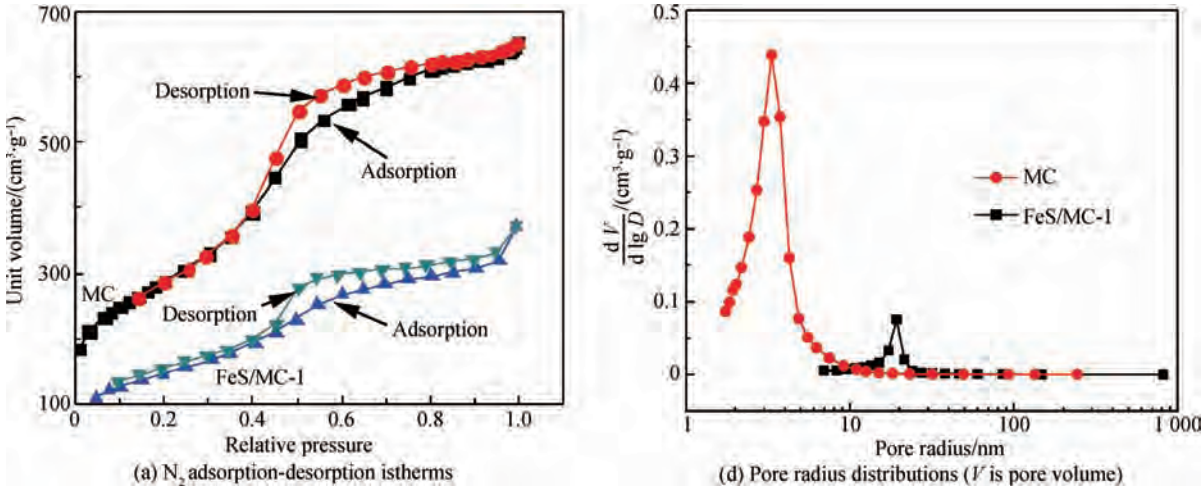


图 2　MC 及 FeS/MC-1 的 N_2 吸脱附等温线及孔径分布

Fig. 2　N_2 adsorption-desorption isotherms and pore radius distributions of MC and FeS/MC-1

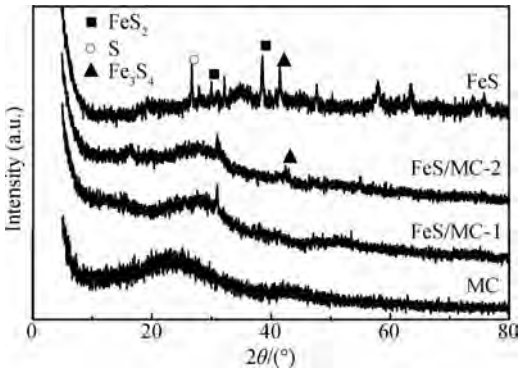


图 3　MC、FeS、FeS/MC-1 和 FeS/MC-2 的 XRD 谱图

Fig. 3　XRD patterns of MC, FeS, FeS/MC-1 and FeS/MC-2

为 42.4°处观察到另一个峰，其晶面指数 *hkl* 为(400)，该峰对应相为 Fe_3S_4，属四方晶系，JCPDS 卡片号为 65-2125。该相中 Fe 与 S 的原子个数比小于 2，故认为 FeS 有部分分解，生成的 Fe 与 FeS_2 反应，使硫铁物质的量之比减小。

2.2　电化学性能

图 4 为 FeS/MC-3、S-FeS/MC-2 和 S/MC 的循环伏安曲线。FeS/MC 的循环伏安曲线上有2.4、1.8 和 1.3 V 的还原峰及 2.7 V 的氧化峰，表现出与单质 S 在醚类电解液中相似的电化学特征[4]，而 FeS 晶相的氧化还原峰几乎观察不到，由文献[11]和文献[18]可知，FeS_2 在 2.0 V(vs Li^+/Li)处有一个氧化峰，可知在该电极体系中，只有 S 具有电化学活性，而 FeS 晶相不具有电化学活性。正向扫描 2.6～2.8 V 出现的氧化峰对应于多硫化锂和 Li_2S 氧化生成高阶多硫离子的过程。对比这 3 种

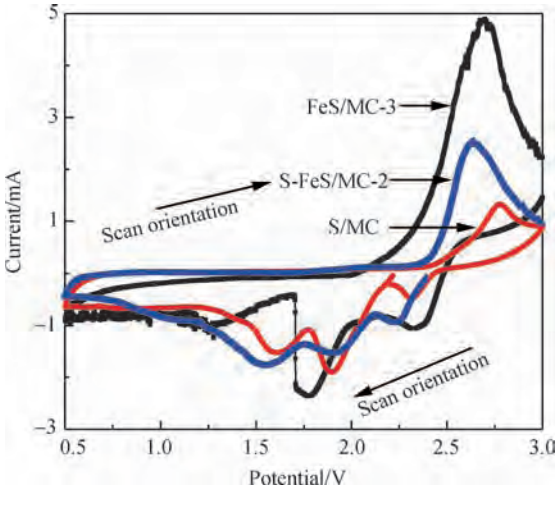


图 4　FeS/MC-3、S-FeS/MC-2 和 S/MC 的循环伏安曲线

Fig. 4　Cyclic voltammetry curves of FeS/MC-3, S-FeS/MC-2 and S/MC

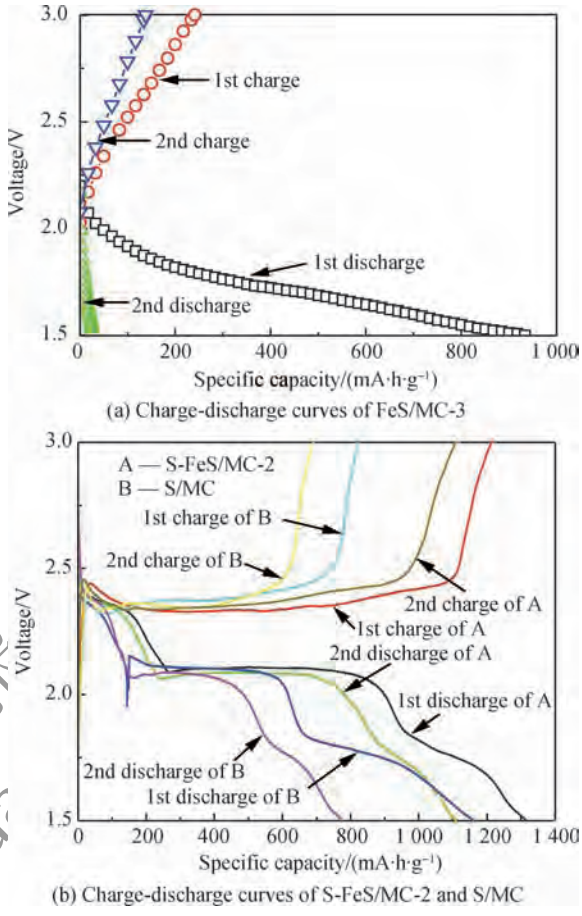


图 5　FeS/MC-3、S-FeS/MC-2 和 S/MC 的充放电曲线

Fig. 5　Charge-discharge curves of FeS/MC-3, S-FeS/MC-2 and S/MC

电极发现：负载 FeS 后氧化峰向低电位偏移且峰形较对称，这可能是由于负载的 FeS 对多硫离子的氧化具有催化作用，使电池的电化学极化程度减小，电极的可逆性增加了。

图 5 为 FeS/MC-3、S-FeS/MC-2 和 S/MC 的充放电曲线。从图 5(a)中可以看出，FeS 在首次放电时可放出较大容量，这是由 FeS 分解产生的 S 再还原产生的容量，在随后的循环中，这一容量迅速减小，证明负载于 MC 上的 FeS 没有电化学活性，这与循环伏安测试结果相一致，剩余的容量主要来自于 MC 表面的嵌锂作用。

因为存在多硫离子的溶解过程，可用二次放电比容量的保持率来衡量“飞梭效应”的轻重，比容量保持率高的则“飞梭效应”轻[13]。对比图 5(b)中 S-FeS/MC-2 与 S/MC 的充放电曲线可发现，S-FeS/MC-2 的二次放电比容量与首次放电比容量的比值为 84.2%，而 S/MC 的二次放电比容量与首次放电比容量的比值为 66.7%。由此可知 FeS 的加入

赠阅 复合材料学报

有助于吸收和驻留多硫离子，从而抑制“飞梭效应”。S-FeS/MC-2 在 2.1 V 平台的放电比容量大于 S/MC 电极在这一平台的放电比容量，而 S-FeS/MC-2 电极在 1.8～1.5 V 的放电比容量则较小，证明 FeS 与多硫离子的转化过程存在某种相互作用，FeS 表面存在的硫对电极比容量产生贡献。

图 6 为 S-FeS/MC-2 和 S/MC 的循环性能曲线。可以看出，S-FeS/MC-2 的循环性能较 S/MC 的好，二次放电比容量为 1 108.8 mA·h/g，50 周循环后放电比容量为 484.4 mA·h/g，容量保持率为 43.7%；S/MC 的二次放电比容量为 774.1 mA·h/g，50 周循环后放电比容量为 167.5 mA·h/g，容量保持率为 21.6%。可见，负载 FeS 后放电比容量保持率提高了。从以上数据可知，虽然 S-FeS/MC-2 在负载 FeS 后比表面积下降，但电极的循环性能却比 S/MC 的好，这应归因于 FeS 对多硫离子还原过程的催化作用。

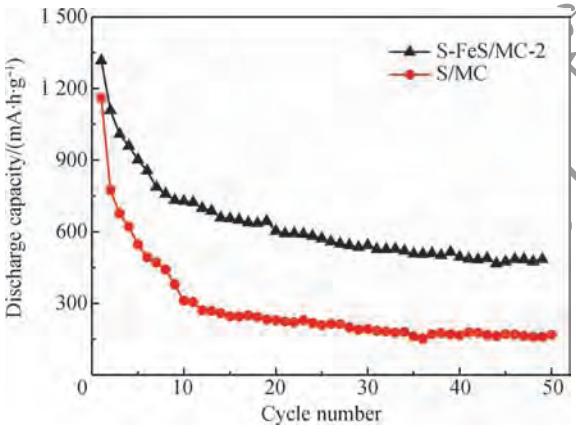


图 6 S-FeS/MC-2 和 S/MC 的循环性能曲线

Fig. 6 Cycling performance curves of S-FeS/MC-2 and S/MC

3 结 论

(1) 通过液相沉淀法可得到负载 FeS 的介孔碳(MC)复合正极材料，当 FeS 的含量小于 20wt%时，FeS 可均匀负载在 MC 中；而当 FeS 的含量高于 20wt%时，将出现 Fe_3S_4 晶相；FeS 可填充 MC 孔洞，造成 MC 比表面积下降。

(2) 负载于 MC 中的 FeS 本身没有电化学活性，但它对多硫离子的氧化还原过程有催化作用，增强了电池的可逆性；与 S/MC 复合材料相比，S-FeS/MC 复合材料的比容量和循环性能有明显提高。

参考文献：

[1] Wang W K, Yu Z B, Yuan K G, et al. Key materials of high energy lithium suifur batteries[J]. Progress in Chemistry, 2011, 23(2-3): 540-546 (in Chinese).
王维坤，余仲宝，苑克国，等. 高比能锂硫电池关键材料的研究[J]. 化学进展，2011，23(2-3)：540-546.

[2] Manthiram A, Fu Y Z, Su Y S. Challenges and prospects of lithium-sulfur batteries[J]. Accounts of Chemical Research, 2013, 46(5): 1125-1134.

[3] Scott E, Nazar L F. New approaches for high energy density lithium-sulfur battery cathodes[J]. Accounts of Chemical Research, 2013, 46(5): 1135-1143.

[4] Mikhaylik Y V, Akridge J R. Polysulfide shuttle study in the Li/S battery system[J]. Journal of the Electrochemical Society, 2004, 151(11): A1969-A1976.

[5] Akridge J R, Mikhaylik Y V, White N. Li/S fundamental chemistry and application to high-performance rechargeable batteries[J]. Solid State Ionics, 2004, 175(1-4): 243-245.

[6] Zhang S S. New insight into liquid electrolyte of rechargeable lithium/sulfur battery[J]. Electrochimica Acta, 2013, 97(5): 226-230.

[7] Ji X L, Lee K T, Nazar L F. A highly ordered nanostructured carbon-sulphur cathode for lithium-sulphur batteries [J]. Nature Materials, 2009, 8(6): 500-506.

[8] Lai C, Gao X P, Zhang B, et al. Synthesis and electrochemical performance of sulfur/highly porous carbon composites [J]. The Journal of Physical Chemistry C, 2009, 113(11): 4712-4716.

[9] Ahna W, Kim K B, Jung K N, et al. Synthesis and electrochemical properties of a sulfur-multi walled carbon nanotubes composite as a cathode material for lithiumsulfur batteries [J]. Journal of Power Sources, 2012, 202(3): 394-399.

[10] Cheon S E, Choi S S, Han J S, et al. Capacity fading mechanisms on cycling a high-capacity secondary sulfur cathode[J]. Journal of the Electrochemical Society, 2004, 151(12): A2067-A2073.

[11] Ling F, Lin Q L, Yuan B, et al. Reduced graphene oxide wrapped FeS nanocomposites for lithium-ion battery anode with improved performance[J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2013, 5(11): 5330-5335.

[12] Feng X, He X M, Pu W H, et al. FeS_2 cathode materials for lithium batteries[J]. Progress in Chemistry, 2008, 20(2-3): 396-403 (in Chinese).
冯旭，何向明，蒲薇华，等. 锂电池正极材料 FeS_2[J]. 化学进展，2008，20(2-3)：396-403.

[13] Yang Y Z, Liu W F, Guo M C, et al. Preparation and electrochemical property of MnO_2/carbon microsphere composite [J]. Acta Materiae Compositae Sinica, 2011, 28(4): 149-155 (in Chinese).
杨永珍，刘伟峰，郭明聪，等. MnO_2/CMSs 复合材料的制备及其电化学性能[J]. 复合材料学报，2011，28(4)：149-155.

[14] Liu H, Yue X, Liu J D. Effect of montmorillonite on the per-

复合材料学报 http://bcl.buaa.edu.cn

formance of mesoporous carbon/sulfur composite electrode [J]. Battery Bimonthly, 2012, 42(4): 186-188 (in Chinese).
刘慧，岳鑫，刘景东. 蒙脱石对介孔炭复合硫正极性能的影响[J]. 电池，2012，42(4)：186-188.

[15] Chen L, Liu J D, Zhang S Q. Preparation of mesoporous carbon/sulfur composite loaded with ZnS and its property for lithium-sulfur batteries[J]. Journal of Inorganic Materials, 2013, 28(10): 1127-1131 (in Chinese).
陈龙，刘景东，张诗群. 负载 ZnS 的介孔炭复合正极材料的制备及性能研究[J]. 无机材料学报，2013，28(10)：1127-1131.

[16] Liu J D, Zhang S Q, Yang S B, et al. Phosphazene groups modified sulfur composites as active cathode materials for rechargeable lithium/sulfur batteries[J]. Ionics, 2013, 19(11): 1477-1482.

[17] Yuan X, Liu Y Y, Zhou S P, et al. Synthesis of ordered mesoporous carbon and its application in aqueous macromolecular adsorption[J]. Acta Chimica Sinica, 2007, 65(17): 1814-1820 (in Chinese).
袁勋，柳玉英，禚淑萍，等. 有序介孔炭的合成及液相有机大分子吸附性能的研究[J]. 化学学报，2007，65(17)：1814-1820.

[18] Zhang D, Mai Y J, Xiang J Y, et al. FeS_2/C composite as an anode for lithium ion batteries with enhanced reversible capacity[J]. Journal of Power Sources, 2012, 217(11): 229-235.

Preparation of S-FeS/mesoporous carbon composites by chemical precipitation and its electrochemical properties

SHI Zaifa, YANG Shaobin, LIU Jingdong*, ZHANG Shaotong, ZHANG Shiqun, WU Likun
(College of Chemistry, Fuzhou University, Fuzhou 350116, China)

Abstract: In order to improve the cycle performance of lithium sulphur battery, chemical precipitation was adopted to prepare FeS immobilized mesoporous carbon (MC) composites FeS/MC. S immobilized MC composites S/MC and S-FeS immobilized composites S-FeS/MC were prepared by hot mixing. The SEM photographs show that holes on the surface of MC are filled by FeS; N_2 adsorption-desorption isotherms indicate that after the immobilization of FeS, the specific area of MC decreases greatly, while the average diameter of holes increases. XRD patterns show that when the content of immobilized FeS reaches 20wt%, Fe_3S_4 phase appears. Electrochemical test results show that although FeS immobilized in MC shows no electrochemical activity, it has catalytic effect in the redox process of polysulfides, thus enhances the reversibility of cathode. The retention rate of 2nd specific discharge capacity of S-FeS/MC is higher than that of S/MC, and shows the lighter "shuttle effect". 2nd specific discharge capacity of S-FeS/MC is 1 108.8 mA·h/g, and the capacity retention rate after 50 cycles is 43.7%, which is higher than the capacity retention of S/MC, and shows superior cycle performance.

Keywords: chemical precipitation; FeS; mesoporous carbon; mesoporous materials; lithium sulfur batteries

复合材料学报 fhclxb.buaa.edu.cn

复合材料学报
Acta Materiae Compositae Sinica
第 32 卷 第 2 期 4 月 2015 年
Vol. 32 No. 2 April 2015

赠阅

DOI：10.13801/j.cnki.fhclxb.20140509.001

木粉含量对木粉-淀粉/聚乳酸复合材料性能的影响

全下文载

吕闪闪，曹军，谭海彦，顾继友，张彦华*

（东北林业大学 材料科学与工程学院，哈尔滨 150040）

摘 要： 以杨木粉、玉米淀粉和聚乳酸(PLA)为原料，甘油为相容剂，利用熔融挤出法制备了木粉-淀粉/PLA复合材料。研究了木粉含量对复合材料界面相容性、热性能、力学性能、流变性能以及吸水率的影响。结果表明：随着木粉含量的增加，PLA与木粉之间的界面相容性下降，木粉-淀粉/PLA复合材料的热稳定性下降，储能模量、损耗模量和复数黏度逐渐增加；随着木粉含量的增加，木粉-淀粉/PLA复合材料的拉伸强度和弯曲强度呈现先增大后减小的趋势，当木粉含量为18wt%时，复合材料的拉伸强度和弯曲强度均达到最大值，最大值分别为40.65 MPa和60.91 MPa；随木粉含量的增加，复合材料的断裂伸长率由9.64%减小到5.97%，而吸水率由5.38%增大到13.43%。

关键词： 木粉；PLA；复合材料；相容性；热性能；力学性能；流变性能

中图分类号： TB332 **文献标志码：** A **文章编号：** 1000-3851(2015)02-0347-08

近年来，环境污染和资源短缺的危机愈演愈烈，在开发可替代生物降解高分子领域，聚乳酸(PLA)已经引起了众多关注[1]。PLA属于线性脂肪族聚酯，具有良好的生物相容性、生物降解性和加工性能[2]，由来源广泛的天然可再生资源制得，且其力学性能与聚苯乙烯的相当，因此成为替代传统合成聚合物的最佳选择。然而，由于PLA脆性大、价格昂贵，这限制了它的应用发展[3]。为了降低PLA的使用成本，许多学者将PLA与淀粉、木粉等天然高分子共混进行填充改性，既改善了PLA的性能，又保证了环境友好性，极具开发前景。

目前关于淀粉/PLA体系的性能研究已经有了大量的报道[4-6]，这类报道主要集中在解决PLA与淀粉之间的相容性。在淀粉与PLA的共混体系中，由于淀粉分子链结构中含有大量的羟基，分子内和分子间易形成大量氢键，具有很强的吸水性，而PLA是疏水性的，两者的界面结合力较弱，导致其相容性极差。为了改善淀粉与PLA之间的相容性，有学者先将淀粉增塑改性后再与PLA共混，Martin和Avérous首次报道了热塑性淀粉/PLA共混体系[3]，随后又有大量研究致力于改善热塑性淀粉(TPS)/PLA体系的各项性能[7-8]。木粉是另一种非常具有前景的替代传统塑料的原材料，已经被运用到很多木塑复合材料中。目前木塑复合材料的研究主要集中在聚丙烯(PP)、聚氯乙烯(PVC)和聚乙烯(PE)与木粉的共混体系上，关于PLA与木粉共混复合材料的研究并不多。将PLA与木粉共混可以提高材料的力学性能、降低材料的成本、扩大使用范围，其共混物仍具有生物可降解性，属于可降解型环保材料，这又使木粉/PLA复合体系成为研究的焦点[9-11]。根据文献[9,11]报道，木粉与PLA共混有效地提高了复合材料的力学性能，但是也存在缺陷，即木粉与PLA之间的界面结合力较差。将木粉加入PLA基体中，破坏了PLA的连续性，容易引起应力集中，影响复合材料的使用性能。

目前对PLA类降解塑料的填充改性多集中在淀粉/PLA和木粉/PLA二元复合体系中，对木粉-

收稿日期： 2014-02-17；**录用日期：** 2014-04-23；**网络出版时间：** 2014-05-09 17:04
网络出版地址： www.cnki.net/kcms/detail/10.13801/j.cnki.fhclxb.20140509.001.html
基金项目： 中央高校基本科研业务费专项(DL13CB13)；国家青年自然科学基金(31200442)
通讯作者： 张彦华，博士，副教授，研究方向为合成与天然高分子的加工利用。 E-mail：zyhnefu@163.com

引用格式：吕闪闪，曹军，谭海彦，等. 木粉含量对木粉-淀粉/聚乳酸复合材料性能的影响[J]. 复合材料学报，2015，32(2)：347-354. Lyu S S，Cao J，Tan H Y，et al. Effects of wood flour contents on performance of wood flour-starch/poly (lactic acid) composites[J]. Acta Materiae Compositae Sinica，2015，32(2)：347-354.

复合材料学报 fhclxb.buaa.edu.cn

淀粉/PLA 复合体系的研究还未发展。在保证复合体系性能能够满足应用需要的前提下，将木粉、淀粉同时加入到 PLA 中，并尽量提高木粉与淀粉的含量，可大幅降低材料的生产成本。本文主要研究了木粉含量对复合材料相容性、热性能、力学性能、流变性能以及吸水率的影响，旨在为木粉-淀粉/PLA 复合体系的加工与应用奠定一定的理论基础。

1　实验部分

1.1　原料和试剂

采用的原料和试剂为：PLA 树脂，粒状，牌号 305D，宁波环球塑料制品有限公司；玉米淀粉，工业级，长春大成玉米有限公司；杨木木粉，黑龙江省拜泉县木塑复合材料原料基地；甘油，分析纯，天津市科密欧化学试剂有限公司；蒸馏水，哈尔滨文景蒸馏水厂。

1.2　木粉-淀粉/PLA 复合材料的制备

称取 90 g 玉米淀粉(干基)和 210 g PLA 树脂，分别加入含量(玉米淀粉和 PLA 总量为 100wt%)为 6wt%、12wt%、18wt%、24wt%和 30wt%的木粉，混合均匀，再加入含量(玉米淀粉和 PLA 总量为 100wt%)为 15wt%的甘油，然后用高速混合机将混合物分散均匀，密封在密封袋中放置 18 h。

将上述混合物采用同向双螺杆挤出机(SHJ-20 型，长径比 40∶1，南京杰恩特机电有限公司)进行挤出造粒，挤出温度分别为Ⅰ区 135 ℃、Ⅱ区 150 ℃、Ⅲ区 170 ℃、Ⅳ区 170 ℃和Ⅴ区 135 ℃(从喂料口至出口)。造粒样品放置稳定 18 h 后，用单螺杆挤出机(SJ-20×25，长径比 25∶1，哈尔滨特种塑料制品有限公司)挤出成型，得到宽 10 mm、厚 2 mm 的条状试样。挤出温度分别为Ⅰ区 150 ℃、Ⅱ区 165 ℃、Ⅲ区 170 ℃和Ⅳ区 130 ℃(从喂料口至出口)。成型的矩形样条在 25 ℃、相对湿度 RH 60%的条件下放置 6 d 以使试样充分稳定，然后进行性能测试。

1.3　性能测试

采用日本理学 D/max 220 型 X-射线衍射仪(XRD)。测试条件为电压 40 kV，电流 30 mA，起始角度为 5°，终止角度为 40°，采用 0.02°的步宽逐步扫描。

采用 FEI 公司 QUANTA 200 型扫描电子显微镜(SEM)测试。将样品在液氮中脆断，断面喷金后观察断面形貌，放大倍数为 500。

采用德国 NETZSCH 公司生产的 TGA 209 F3 热分析(TG)系统，以 10 ℃/min 的升温速率从室温升至 600 ℃，氩气流量为 30 mL/min，进样量约 5 mg，对复合材料的热稳定性进行分析。

采用 CMT-5504 型万能力学试验机(深圳新三思)对木粉-淀粉/PLA 复合材料的拉伸性能和弯曲性能进行测试。抗拉性能和弯曲性能分别按照国家标准 GB/T 1040－92[12] 和 GB/T 9341－2000[13] 进行测试，每个试样测 8 次取平均值。

采用美国 TA 公司 AR2000ex 型旋转流变仪，用小振幅流变测量法研究材料的流变性能。根据 ASTM D4440-08[14]，测试温度为 180 ℃，采用 25 mm平行板夹具，板间距为 2 mm。为了确定线性黏弹性区域，首先进行应变扫描，参数设置为：频率固定 62.8 rad/s，温度 180 ℃，应变幅度 0.001%～100%；然后进行频率扫描，参数设置为：温度 180 ℃，应变幅度控制在 0.1%，频率扫描范围 0.1～628.3 rad/s。

按 GB/T 1034－2008[15] 要求，将测试样品裁成10 mm×10 mm×2 mm 大小，50 ℃下真空干燥 48 h，称重(记为 m_1)，室温(25 ℃)下将试样放入蒸馏水中浸泡 24 h，然后取出试样用滤纸拭干表面，再次称重(记为 m_2)。吸水率计算公式为

$$W = \frac{m_2 - m_1}{m_1} \times 100\%$$

2　结果与讨论

2.1　木粉含量对相容性的影响

2.1.1　结晶结构

图 1 为不同木粉含量的木粉-淀粉/PLA 复合材料的 XRD 谱图。可见，当不含木粉时，复合材料仅在 $2\theta = 21.18°$ 处出现一个较弱的热塑性淀粉的结晶衍射峰，当木粉含量达到 12wt%时仍在 $2\theta = 20° \sim 23°$ 之间出现 V-型淀粉结晶峰。这证明当木粉含量较少时，木粉的结晶衍射峰被掩盖，复合材料的结晶度较小，木粉与 PLA 之间的相互依赖性较强，即木粉与 PLA 之间的相容性较好。而当木粉含量增加到 18wt%以上时，复合材料分别在 $2\theta = 21.18°$ 和 $2\theta = 22.8°$(木粉的衍射峰[16])处出现了 2 个较强的衍射峰，在其他地方呈弥散状。同时，可以观察到 XRD 衍射峰的强度明显增强。木粉含量达到 30wt%时，衍射峰变得更尖锐。这是因为木粉中存在大量羟基，

复合材料学报 bcxb.buaa.edu.cn

赠阅 复合材料学报

当木粉含量较大时，与 PLA 之间的依赖性较差；同时，木粉含量较大时，不能在 PLA 中分散均匀，PLA 相不能较好地把填充相包裹起来，使 PLA 与木粉之间的相容性下降。

2.1.2 断面形貌

图 2 为不同木粉含量的木粉-淀粉/PLA 复合材料的断面 SEM 照片。可见，当不含木粉时，复合材料的断面形貌比较光滑，PLA基体形成的连续相很好地将淀粉颗粒包裹起来；当木粉含量较少时（6wt%），从 SEM 照片中可以看到木粉均匀地分散在 PLA 相中，没有明显的相界面。这说明木粉含量少时，PLA 与木粉的界面相容性较好。当木粉含量增大到 18wt%时，木粉粒子在 PLA 基体中的分散性变差，如图中白色圆圈内所示，可以明显地看到木粉颗粒，由于木粉过多，PLA 不能将其完全包裹，基体相与填充相之间发生了明显的相分离。随着木粉含量的增加，如图中白色圆圈内所示（24wt% 和 30wt%），表面越粗糙，断面处已经出现了明显的相界面，相分离现象更加明显，界面黏结性下降，复合材料中 PLA 与木粉的相容性变差。这是因为随着木粉含量的增加，填充粒子的表面积增多，超过了 PLA 基体的承载能力，就会使部分粒子裸露在外面，并且木粉含量越多这种现象越明显，填充相与基体相之间的相界面也变得更加明显。

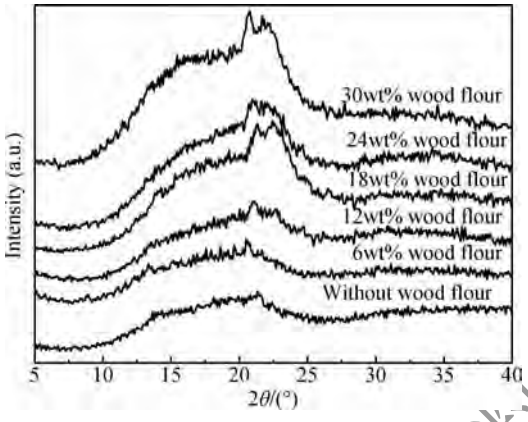


图 1 不同木粉含量的木粉-淀粉/PLA 复合材料的 XRD 谱图

Fig. 1 XRD patterns of wood flour-starch/PLA composites with different wood flour contents

2.2 木粉含量对热性能的影响

复合材料的热性能是衡量材料使用温度范围的重要指标，也反映了材料的热稳定性，因此对复合材料的热性能进行分析具有重要意义。图 3 为不同木粉含量的木粉-淀粉/PLA 复合材料的 TGA 和 DTG 曲线。可以看出，在 200 ℃以前，TGA 曲线基本相同，主要是体系中水分的损失[17]和相容剂

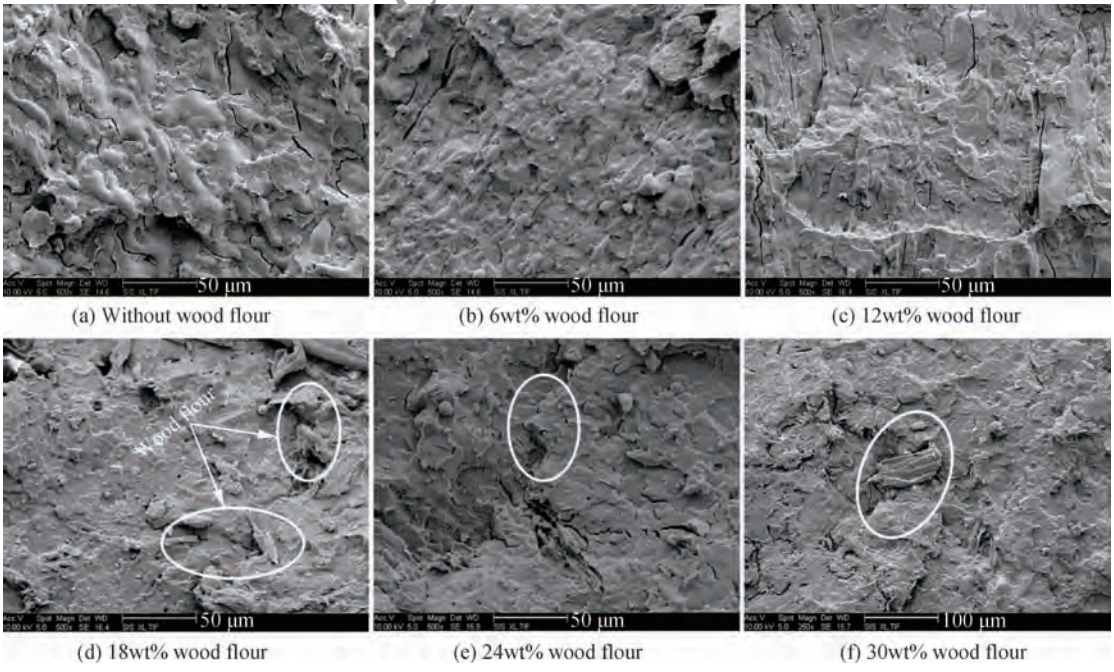


图 2 不同木粉含量的木粉-淀粉/PLA 复合材料的断面 SEM 照片

Fig. 2 SEM photographs of fracture surfaces of wood flour-starch/PLA composites with different wood flour contents

复合材料学报 clxb.buaa.edu.cn

的部分损失。随着木粉含量的增加，木粉-淀粉/PLA 复合材料的起始分解温度逐渐减小，而复合材料的热分解残留率逐渐增大。产生这种趋势的原因是 PLA 的分解温度大于木粉的分解温度，而热分解残留率小于木粉的，随着木粉的加入，PLA 在整个复合体系中所占的比例减小，因此出现了起始分解温度降低和热分解残留率增大的现象。

从 DTG 曲线中可以看出，随着木粉含量的增加，复合材料的最大热分解速率峰都逐渐向高温方向移动。当不含木粉时，2 个最大热分解速率峰分别为 310 ℃和 351 ℃；当木粉含量增加到 30wt% 时，2 个最大热分解速率峰增大到 332.3 ℃和 382.6 ℃。复合材料的最大热分解温度与材料的结晶度有关，结晶度增大，复合材料的热分解温度随之增大。由 XRD 结果可知，随着木粉含量的增加，复合材料的结晶度增加，因此最大热分解速率峰逐渐向高温方向移动。

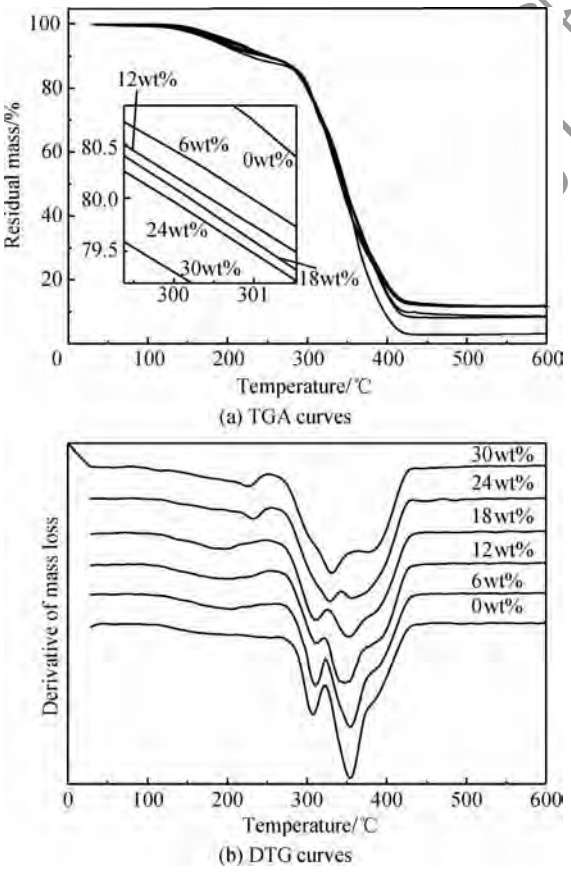


图 3　不同木粉含量的木粉-淀粉/PLA 复合材料的 TGA 和 DTG 曲线

Fig. 3　TGA and DTG curves of wood flour-starch/PLA composites with different wood flour contents

2.3　木粉含量对力学性能的影响

图 4 为不同木粉含量的木粉-淀粉/PLA 复合材料的力学性能。

从图 4(a)中可以观察到，随着木粉含量的增加，复合材料的拉伸强度和弯曲强度均呈现先增大后减小的趋势。在木粉-淀粉/PLA 复合材料中，PLA 是基体相，而淀粉和木粉均作为填充相分散在 PLA 连续相中，复合材料的强度主要由 PLA 提供。当木粉的含量较少时，对复合材料的相容性影响不大，复合材料的强度损失较小，同时由于木粉是具有一定结晶度的刚性颗粒，在一定程度上使材料的强度有所增大，两者共同影响的结果使复合材料的强度增大；还有一种可能性是木粉与淀粉分子之间形成极强的氢键，使分子间作用力增大，也减小了组分之间的相界面，抵抗外界作用的能力增强，从而使强度增大。当木粉含量达到 18wt% 时，木粉-淀粉/PLA 复合材料的拉伸强度和弯曲强度均达到最大值，分别为 40.65 MPa 和 60.91 MPa，

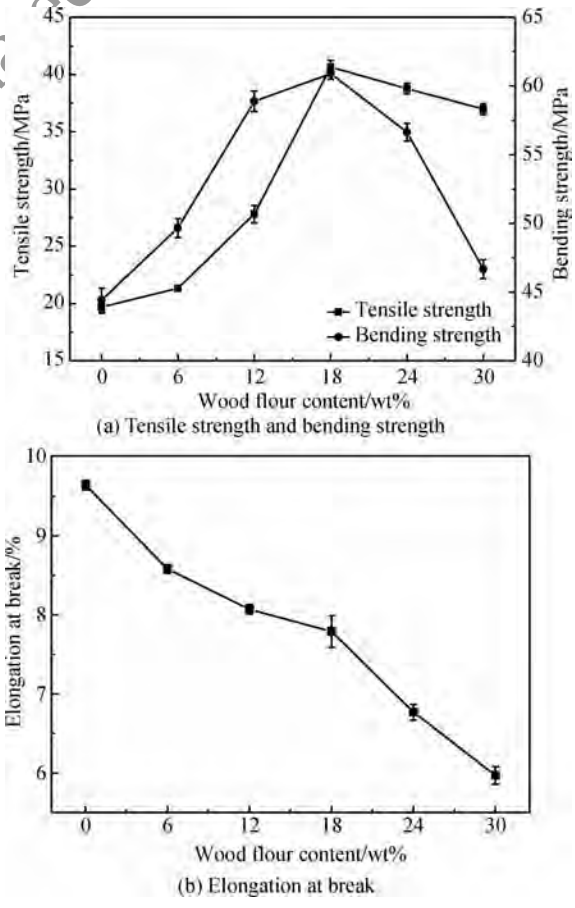


图 4　不同木粉含量的木粉-淀粉/PLA 复合材料的力学性能

Fig. 4　Mechanical properties of wood flour-starch/PLA composites with different wood flour contents

赠阅 复合材料学报

之后复合材料的拉伸强度和弯曲强度开始呈下降趋势。因为木粉含量达到一定程度后，作为填充相的固体颗粒不能均匀地分散在 PLA 基体中，容易形成团聚等现象，导致复合材料的界面相容性下降，此时界面相容性对强度的影响占主导，必然导致复合材料强度的下降。

从图 4(b)中可以明显地看到随着木粉含量的增加，复合材料的断裂伸长率逐渐下降，由 9.64% 减小到 5.97%，且下降的幅度逐渐增大。这是因为随着刚性木粉的加入，复合材料的柔韧性变差，断裂伸长率减小；当木粉的加入量较多时，复合材料的相容性进一步变差，更易形成应力集中，拉伸时容易断裂，断裂伸长率下降。

2.4 木粉含量对流变性能的影响

一般而言，都是在交变的小振幅条件下研究材料的线性黏弹行为。材料表现为线性黏弹性的应变存在临界值，当应变小于该临界值时，材料的流变性质与应变无关，表现为线性黏弹性行为；当应变超过该临界应变时，材料的模量开始表现出应力依赖性，复合材料的内部结构被破坏，这是因为在较大应变作用下基体的均一性遭到破坏，聚合物分子链发生了解缠结[18]，此时材料则表现出非线性黏弹性行为，并且模量开始下降。因此，考察材料储能模量对应变幅度的依赖性往往是表征材料黏弹性行为的第一步：用应变扫描来确定材料线性行为的范围[19]。为了确定木粉-淀粉/PLA 复合材料的线性黏弹性区域，在 180 ℃、62.8 rad/s 的条件下进行应变扫描，复合材料的储能模量 G' 与应变的关系如图 5 所示。可以看出，在较小的应变范围内，复合材料的储能模量 G' 随着应变的改变基本不变，

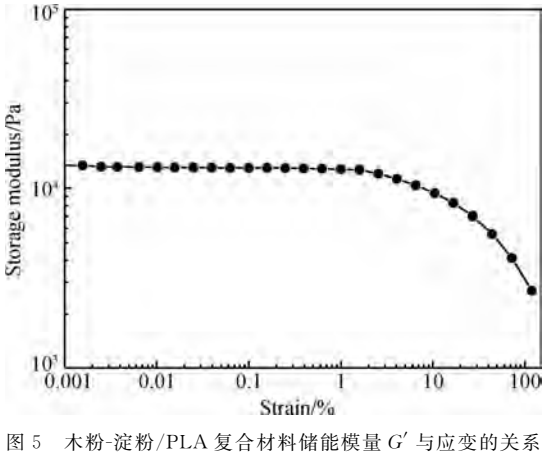


图 5 木粉-淀粉/PLA 复合材料储能模量 G' 与应变的关系

Fig. 5 Relationship between storage modulus G' and strain of wood flour-starch/PLA composites

材料表现为线性黏弹性；当应变增加到一定程度后，随着应变增加，储能模量 G' 开始呈下降趋势，表现出非线性现象。因此，选择应变为 0.1% 进行频率扫描实验。图 6 为木粉-淀粉/PLA 复合材料

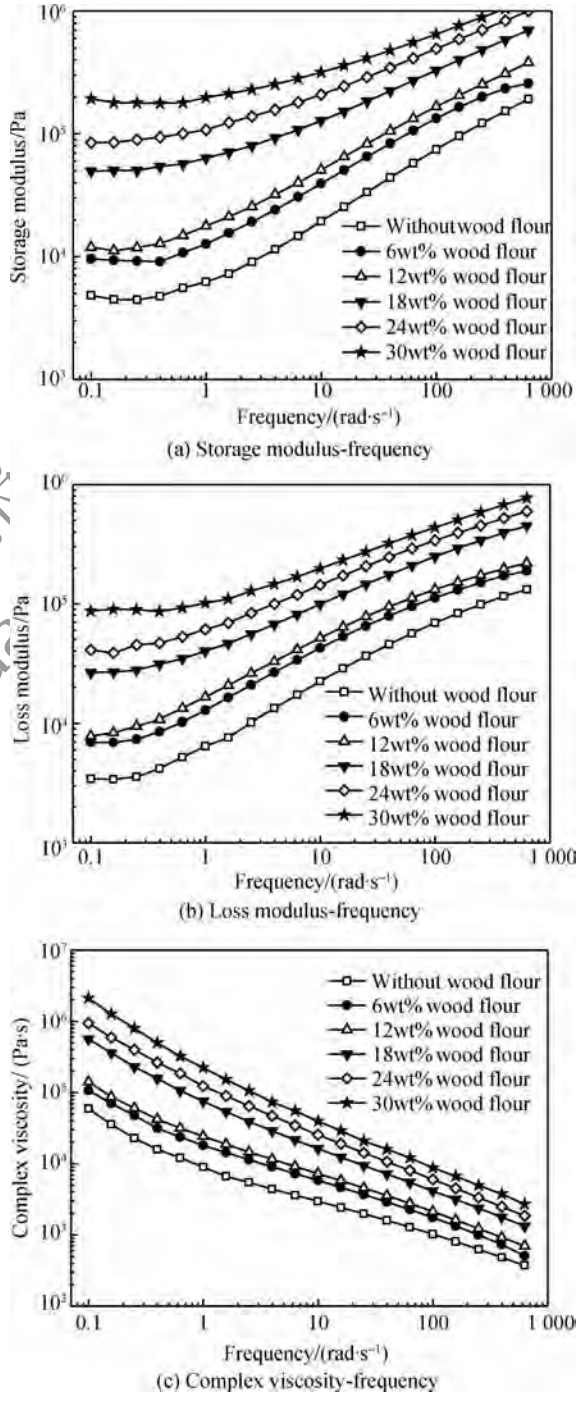


图 6 木粉-淀粉/PLA 复合材料的储能模量 G'、损耗模量 G''、复数黏度 $|\eta^*|$ 与频率的关系

Fig. 6 Relationship between storage modulus G', loss modulus G'', complex viscosity $|\eta^*|$ with frequency of wood flour-starch/PLA composites

复合材料学报 fhcxb.buaa

的储能模量 G'、损耗模量 G''、复数黏度 $|\eta^*|$ 与频率的关系。

如图 6 所示，PLA 和木粉-淀粉/PLA 复合材料均表现出了黏弹性行为，其中聚合物分子链的滑移导致了不可逆的黏性流动，而聚合物可逆的弹性形变是由分子链缠结造成的。在高频率时，样品的 G'、G'' 和 $|\eta^*|$ 曲线较为接近，而在低频区这 3 条曲线发生了明显的分离，这可能是因为在低频区对样品的作用时间较长，复合材料发生了不同程度的热降解。另外，复合材料各组分之间的不相容性所形成的不相容结构也能使 3 条曲线发生分离，与时温等效原理相违背[20]。

如图 6(a)和图 6(b)所示，木粉的加入量对储能模量 G' 和损耗模量 G'' 在低频区的影响较高频区的更为明显。在低频区，随着木粉含量的增加，G' 和 G'' 明显增加，而在高频区，所有的曲线都趋于平缓，这可能是复合材料的不相容结构或者在高频区高密度的链缠结结构只能部分松弛导致的。还可以看出，所有复合材料的 G' 和 G'' 曲线斜率均比纯淀粉/PLA 的曲线斜率低。这种储能模量的高绝对值和低斜率值是由复合材料各组分之间分子链的相互缠结造成的，说明复合材料熔体内部出现了由木粉、淀粉颗粒等形成的三维空间网络结构，从而导致体系的松弛需要较长的时间。

如图 6(a)所示，随着木粉含量的增加，复合材料的储能模量明显增大，且高于纯淀粉/PLA 的储能模量。复合材料储能模量的增加可归因于基体相在应力作用下发生轻微变形时分散相粒子的松弛。另外，固态木粉的加入在不同程度上阻碍了聚合物分子链的运动，而且随着木粉含量的增多，这种阻碍作用就会越大，最终将导致储能模量更大。

在图 6(c)中，随着木粉含量的增加，复合材料的复数黏度 $|\eta^*|$ 也依次递增。这是因为木粉的加入使材料的结晶度增加，而结晶对 PLA 分子链的运动有阻碍作用，最终使材料的流动性下降，结果表现为复合材料复数黏度的增大。另外，由于木粉中含有大量的羟基，加入到淀粉/PLA 复合体系中，能与 PLA 和淀粉分子链之间同时形成氢键，氢键的形成在一定程度上增加了分子间作用力、阻碍了分子链的自由运动，随着木粉加入量的增多，这种作用的几率也会增多，导致复数黏度 $|\eta^*|$ 更大。从图 6(c)中还可以看出，随着频率的增大，复合材料表现出了切力变稀行为。这是由于复合材料熔体在高剪切应力和速率的作用下，聚合物分子链不能同时在几个流速不同的流层中保持平衡，只能沿流动方向发生取向，流动的阻力减小，复数黏度 $|\eta^*|$ 下降。并且随着木粉含量的增加，复合材料的界面黏结力下降，链缠结所形成的三维空间网络结构更容易破坏，取向更容易发生，材料切力变稀的趋势就更加明显。

2.5 木粉含量对吸水率的影响

木粉可以吸收大量的水分，其吸水率高达 10%，甚至将木粉加入其他聚合物中也可以使复合材料吸收大量的水分[21]。另外，木粉-淀粉/PLA 复合材料中的淀粉也具有较大的吸水性，结果导致整个复合材料对水的敏感性较大。复合材料对水的敏感性使其产品的尺寸稳定性差，从而给产品的应用带来了很大的不便。因此，对不同木粉含量的木粉-淀粉/PLA 复合材料的 24 h 吸水率进行了测定，结果如图 7 所示。可见，木粉-淀粉/PLA 复合材料的吸水率随着木粉含量的增大而明显升高。木粉是亲水性的天然高分子，其分子中含有大量的羟基，当材料浸入水中时，分子链中的活性羟基能与水结合形成氢键，极易吸收水分。当木粉含量较小时，吸水率的增加量较小；不加木粉时，复合材料的吸水率为 5.38%；当木粉含量为 6wt%时，复合材料的吸水率为 5.99%，增大量只有 0.61%；而当木粉含量较大时，吸水率的增加量较大，木粉含量由 24wt%增加到 30wt%时，吸水率从 10.20%增加到 13.43%，增加量为 3.23%。因为对基体树脂进行填充改性时，填充粒子能够被基体所形成的连续相

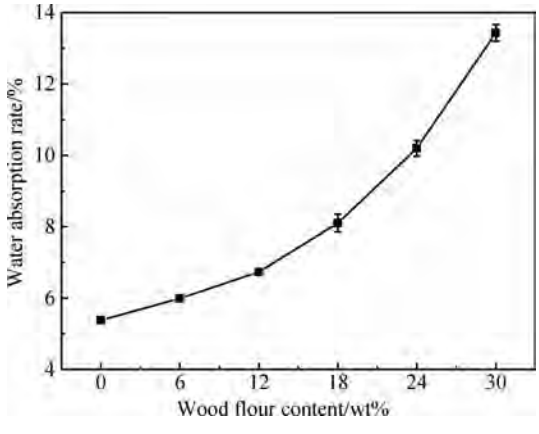


图 7 不同木粉含量的木粉-淀粉/PLA 复合材料的吸水率

Fig. 7 Water absorption rate of wood flour-starch/PLA composites with different wood flour contents

复合材料学报 fhclxb.buaa.edu.cn

赠阅 复合材料学报

包裹，PLA 基体包裹木粉-淀粉填充颗粒结构示意图如图 8 所示。在木粉-淀粉/PLA 复合材料中，已经有吸水性的淀粉颗粒作为分散相被基体树脂 PLA 包埋，再向基体中加入吸水性的木粉，增加了基体树脂包埋填充粒子的负担。所以不含木粉时，淀粉颗粒可以被 PLA 连续相很好地包裹，而 PLA 为疏水性高分子，从而使材料的吸水率不大。当木粉加入量达到一定程度时，作为分散相的填充粒子已经不能完全被 PLA 包埋，这样，大量的亲水性羟基裸露在外面与水分子接触，使吸水率增大。另外，填充相的用量越多，复合材料的相容性越差，这样分子间的相互作用力不大，更容易被水分子破坏，材料对小分子扩散的阻碍性减小，从而水分子能够更多地进入材料中，导致吸水率变化更大。

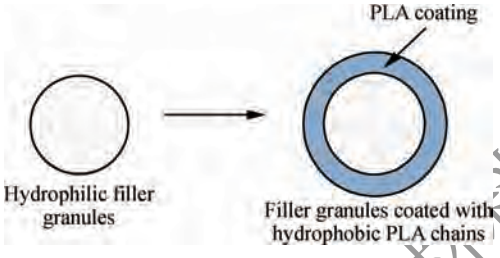


图 8　PLA 基体包裹木粉-淀粉填充颗粒结构示意图

Fig. 8　Structure schematic of PLA matrix encapsulating filler granules of wood flour-starch

3　结　论

通过熔融挤出法制备了木粉-淀粉/聚乳酸(PLA)复合材料，研究了木粉加入量对木粉-淀粉/PLA 复合材料性能的影响。

(1) XRD 和 SEM 结果表明，随木粉含量的增加，复合材料的界面相容性变差。而相容性对复合材料的热稳定性有影响，相容性变差，复合材料的热稳定性下降。

(2) 随着木粉含量的增加，木粉-淀粉/PLA 复合材料的拉伸强度和弯曲强度呈现先增大后减小的趋势，当木粉含量为 18wt% 时分别达到最大值 40.65 MPa和 60.91 MPa；断裂伸长率由 9.64% 持续减小到 5.97%；吸水率随着亲水性木粉含量的增加由 5.38% 逐渐增大到 13.43%。

(3) 木粉含量对木粉-淀粉/PLA 复合材料流变性能也有很大的影响，复合材料的储能模量、损耗模量和复数黏度随木粉含量的增加逐渐升高。

参考文献：

[1] Kozlowski M, Masirek R, Piorkowska E, et al. Biodegradable blends of poly(L-lactide) and starch[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2007, 105(1): 269-277.

[2] Zhang J F, Sun X Z. Mechanical properties of poly (lactic acid)/starch composites compatibilized by maleic anhydride [J]. Biomacromolecules, 2004, 5(4): 1446-1451.

[3] Martin O, Avérous L. Poly (lactic acid): plasticization and properties of biodegradable multiphase systems[J]. Polymer, 2001, 42(14): 6209-6219.

[4] Chen L, Qiu X Y, Deng M X, et al. The starch grafted poly (L- lactide) and the physical properties of its blending composites[J]. Polymer, 2005, 46(15): 5723-5729.

[5] Huneault M A, Li H B. Morphology and properties of compatibilized polylactide/thermoplastic starch blends[J]. Polymer, 2007, 48(1): 270-280.

[6] Chen L, Qiu X Y, Xie Z G, et al. Poly (L-lactide)/starch blends compatibilized with poly (L-lactide)-g-starch copolymer[J]. Carbohydrate Polymers, 2006, 65(1): 75-80.

[7] Wang N, Yu J G, Chang P R, et al. Influence of formamide and water on the properties of thermoplastic starch/poly (lactic acid) blends[J]. Carbohydrate Polymers, 2008, 71(1): 109-118.

[8] Yokesahachart C, Yoksan R. Effect of amphiphilic molecules on characteristics and tensile properties of thermoplastic starch and its blends with poly (lactic acid)[J]. Carbohydrate Polymers, 2011, 83(1): 22-31.

[9] Wang Y L, Qi R R, Xiong C, et al. Effects of coupling agent and interfacial modifiers on mechanical properties of poly(lactic acid) and wood flour biocomposites[J]. Iranian Polymer Journal, 2011, 20(4): 281-294.

[10] Takatani M, Ikeda K, Sakamoto K, et al. Cellulose esters as compatibilizers in wood/poly (lactic acid) composite [J]. Journal of Wood Science, 2008, 54(1): 54-61.

[11] Pilla S, Gong S Q, O'Neill E, et al. Polylactide-pine wood flour composites[J]. Polymer Engineering & Science, 2008, 48(3): 578-587.

[12] General Administration of Quality Supervision, Inspection and Quarantine of the People's Republic of China. GB/T 1040—92 Plastics—determination of tensile properties[S]. Beijing: Standards Press of China, 1992 (in Chinese).
中华人民共和国国家质量监督检验检疫总局. GB/T 1040—92 塑料拉伸性能试验方法[S]. 北京：中国标准出版社，1992.

[13] General Administration of Quality Supervision, Inspection and Quarantine of the People's Republic of China. GB/T 9341—2000 Plastics—determination of flexural properties [S]. Beijing: Standards Press of China, 2000 (in Chinese).
中华人民共和国国家质量监督检验检疫总局. GB/T 9341—2000 塑料弯曲性能试验方法[S]. 北京：中国标准出版社，2000.

[14] American Society for Testing and Materials International.

复合材料学报 fhclxb.buaa.edu.cn

ASTM D4440-08 Standard test method for plastics: dynamic mechanical properties melt rheology[S]. West Conshohocken: ASTM International, 2008.

[15] General Administration of Quality Supervision, Inspection and Quarantine of the People's Republic of China. GB/T 1034—2008 Plastics—determination of water absorption[S]. Beijing: Standards Press of China, 2008 (in Chinese).
中华人民共和国国家质量监督检验检疫总局. GB/T 1034—2008 塑料吸水性的测定[S]. 北京：中国标准出版社，2008.

[16] Liu R, Luo S, Cao J, et al. Characterization of organo-montmorillonite (OMMT) modified wood flour and properties of its composites with poly (lactic acid)[J]. Composites Part A: Applied Science and Manufacturing, 2013, 51: 33-42.

[17] Curvelo A A S, De Carvalho A J F, Agnelli J A M. Thermoplastic starch-cellulosic fibers composites: preliminary results [J]. Carbohydrate Polymers, 2001, 45(2): 183-188.

[18] Cassagnau P, Melis F. Non-linear viscoelastic behavior and modulus recovery in silica filled Polymers [J]. Polymer, 2003, 44(21): 6607-6615.

[19] Xu P X. The rheology and application of polymer [M]. Beijing: Chemical Industry Publisher, 2003: 8-11 (in Chinese).
徐配弦. 高聚物流变学及其应用[M]. 北京：化学工业出版社，2003：8-11.

[20] Kapnistos M, Hinrichs A, Vlassopoulos D, et al. Rheology of a lower critical solution temperature binary polymer blend in the homogeneous, phase-separated, and transitional regimes[J]. Macromolecules, 1996, 29(22): 7155-7163.

[21] Dányádi L, Móczó J, Pukánszky B. Effect of various surface modifications of wood flour on the properties of PP/wood composites[J]. Composites Part A: Applied Science and Manufacturing, 2010, 41(2): 199-206.

Effects of wood flour contents on performance of wood flour-starch/poly (lactic acid) composites

LYU Shanshan, CAO Jun, TAN Haiyan, GU Jiyou, ZHANG Yanhua*

(College of Material Science and Engineering, Northeast Forestry University, Harbin 150040, China)

Abstract: The wood flour-starch/poly (lactic acid) (PLA) composites were prepared by melt extrusion method with poplar wood flour, corn starch and PLA as raw material, glycerol as compatibilizer. The effect of wood flour contents on interfacial compatibility, thermal properties, mechanical properties, rheological properties and water absorption rate of composites were studied. The results show that with the increasing of wood flour contents, the interfacial compatibility between PLA and wood flour decreases, the thermal stability of wood flour-starch/PLA composites reduces, storage modulus, loss modulus and complex viscosity gradually increase. With the increasing of wood flour contents, the tensile strength and bending strength of wood flour-starch/PLA composites first increase then decrease, and reach the best values at 40.65 MPa and 60.91 MPa with 18wt% wood flour content. With the increasing of wood flour contents, the elongation at break of composites reduces gradually from 9.64% to 5.97%, and the water absorption rate increases observably from 5.38% to 13.43%.

Keywords: wood flour; PLA; composites; compatibility; thermal properties; mechanical properties; rheological properties

复合材料学报 fhclxb.buaa.edu.cn

复合材料学报
Acta Materiae Compositae Sinica
第 32 卷 第 2 期 4 月 2015 年
Vol. 32 No. 2 April 2015

赠阅 复合材料学报

DOI：10.13801/j.cnki.fhclxb.20140605.002

基于模具预先补偿法的大幅面 CFRP 制件形状精度控制方法

全下文载

毕凤阳[1,2]，杨波[1]，金天国*[1]，刘文剑[1]

（1. 哈尔滨工业大学 机电工程学院，哈尔滨 150001；2. 黑龙江工程学院 机电工程学院，哈尔滨 150050）

摘 要： 针对控制大幅面 CFRP 制件成型后的形状精度这一关键技术问题，在剪切层法预测变形的基础上提出了一种改进的剪切层变形模拟方法。改进的方法只需少量制件实验数据，通过计算应变曲线曲率确定剪切层厚度，进而较准确地预测了 CFRP 制件的翘曲变形。基于变形模拟方法建立了一种大幅面 CFRP 制件形状精度控制方法，这一方法通过将模拟获得的变形不断补偿于初始模具型面来降低最终制件的变形。通过与实验数据的对比，证明了采用控制方法可以有效提高成型制件的精度，降低变形。

关键词： 碳纤维增强树脂基复合材料；变形控制；预先补偿法；变形模拟；模具设计

中图分类号： TB332 **文献标志码：** A **文章编号：** 1000-3851(2015)02-0355-10

碳纤维增强树脂基复合材料(Carbon Fiber Reinforced Plastic，CFRP)由于其比强度和比刚度高、可设计性强、抗疲劳断裂性能好、耐腐蚀、结构尺寸稳定性好且便于大面积整体成型的独特优点，已经在航空及航天等领域广泛应用。在空客 A380 飞机中，CFRP 的用量达到 52wt%；在波音 787 飞机中，CFRP 的用量达到 45wt%，结构上可相应减重 25wt%～30wt%[1]。制造大幅面 CFRP 制件(幅面为 2～8 m，厚度为 2～20 mm)时，由于其强度大，在飞机组装时不允许对其进行强制装配，同时其形状将影响到飞机的空气动力性能，因此对其形状精度要求高，允许变形量小。热压罐成型法是 CFRP 制件的主要制造方法，其生产过程是将含有树脂和纤维的预浸料铺装在表面有制件形状的模具上，在热压罐内部热量和压力的作用下，预浸料中的树脂经过加热-液化-短程流动的物理过程和渗透-交联固化的化学历程，由固态经液态又转变为永久固态，从而完成固化。但制件与模具分离后会出现制件和模具型面形状不一致的情况，即制件在成型过程中出现了变形，如何控制大幅面 CFRP 制件成型后的形状精度是实现其高质量生产亟需解决的关键问题。

在大幅面 CFRP 制件变形方面，国内外学者主要在变形产生的原因和变形的控制方法这两个方面进行了研究。

在变形产生的原因方面，Twigg 等[2-3]借助应变片实验研究并分析了模具与复合材料的相互作用，将制件分解成接触模具和芯部两部分，分别进行变形分析，假设各层间滑动摩擦系数小于接触面滑动摩擦系数，通过建立翘曲变形量与剪切应力差、制件长度、厚度和模量之间的函数关系，来预测制件的翘曲变形；然而由于面内切应力与层合板内各层间切应力是未知的，因此很难用此模型通过有限元方法求解。模具与复合材料之间的相互作用很复杂，因此在不同的材料体系中和不同工艺条件下的作用情况都会不同。文献[4-6]利用实验研究了工艺条件和制件尺寸对相互作用导致固化变形的影响，当制件铺层及材料体系一定时，制件尺寸对相互作用导致固化变形的影响要大于固化压力的影响，而模具表面处理情况对相互作用导致固化变形的影响并不显著。

在变形的控制方法方面，Bapanapalli 和 Smith[7]、岳广全等[8]在建立数值模拟模型时，通

收稿日期： 2014-02-24；**录用日期：** 2014-04-17；**网络出版时间：** 2014-06-05 17:16
网络出版地址： www.cnki.net/kcms/doi/10.13801/j.cnki.fhclxb.20140605.002.html
基金项目： 国家“863”计划(2012AA03A202)；黑龙江省教育厅科研基金(12511441)；哈尔滨青年科技创新人才研究项目(2013RFQYJ161)
通讯作者： 金天国，博士，副教授，研究方向为复合材料数字化及计算材料工程。 E-mail：jintg@hit.edu.cn

引用格式：毕凤阳，杨波，金天国，等. 基于模具预先补偿法的大幅面 CFRP 制件形状精度控制方法[J]. 复合材料学报，2015，32(2)：355-364. Bi F Y，Yang B，Jin T G，et al. A shape precision control method for large scale CFRP parts based on ex ante compensation method of mould[J]. Acta Materiae Compositae Sinica，2015，32(2)：355-364.

复合材料学报 bhxb.buaa.edu.cn

过设置剪切层代替模具对复合材料的作用，假想在制件靠近模具的最底层有一层剪切层，该剪切层属于制件的一部分，通过改变剪切层的厚度及热膨胀系数使模拟结果接近真实的实验值，最终确定不同材料体系、固化模具及工艺压力的制件的剪切层厚度及热膨胀系数；这一方法是基于实验确定的，能够比较准确地预报由模具与复合材料相互作用导致的固化变形，但是在改变工艺压力或制件尺寸时，已经确定的剪切层参数就不能再准确地预报制件的固化变形。Madhukar 等[9-11]通过在制件树脂基体内部埋设光纤，监测在固化变形过程中制件各处的拉应力变化，通过修改加热温度-时间曲线增加恒温段并降低升降温速率，得到了不同制件内部的应力发展历程，根据应力发展历程进一步优化成型工艺制度，建立了通过优化工艺制度控制制件变形的方法；但是该方法优化后的工艺制度与厂家推荐的树脂固化工艺制度相比大幅增加了加热和保温时间，这对高耗能的热压罐成型法来说是很不经济的，因而其使用受到了限制。Capehart 等[12]通过理论推导建立了模具型面补偿优化算法，给出了通过矫正模具型面形状减小制件成型变形的计算方法，但并没有给出可实用化的模具型面生成工具。

目前，国内企业在控制制件形状精度时，主要采用修整模具型面的方法。实地调研了中航哈尔滨飞机工业集团复合材料国家工程中心和中航西安飞机工业集团工装设计研究所，两家企业的复合材料制品主要是为空客、波音和国产各型飞机生产的机翼和蒙皮等 CFRP 制件。常用的设计方法是取制件数模形状为模具型面形状，为了补偿脱模后制件的变形，不得不通过制造一系列实验模具反复调整制件变形。这种实验模具的表面形状是在制件最终需求形状的基础上，通过与部分变形量进行叠加获得的能满足精度需要的模具表面形状。这一方法需对模具型面进行大量修整，因此生产周期较长，模具费用很高。

大幅面 CFRP 制件的变形影响因素很多，有制件的热变形、树脂的固化变形以及由于模具因素引起的翘曲变形，制件最终变形是上述因素共同作用的结果，仅凭以往有限的经验很难设计出能保证制件精度的模具。企业需要一种结合制件变形预测、带有变形补偿功能的模具设计方法。文献[13]中所述的方法能够比较准确地预报由模具与复合材料相互作用导致的固化变形，但一次变形预测的结果并不能直接获得模具型面，因为如对模具型面做了调整，则制件的初始形状也会发生改变，其变形结果与在初始形状下的变形结果也有所不同，因此采用变形模拟结果指导模具设计需要一个反复迭代的过程。笔者借鉴剪切层理论提供了一种翘曲变形模拟方法，并用其模拟计算结果设计了一种带有形状补偿功能的模具型面获得方法。

1 制件翘曲变形预测方法

1.1 制件翘曲变形分析模型的建立

热压罐成型法在制件固化时，制件紧贴模具一同冷却，一同收缩，由于模具材料和制件的收缩率不同，两者的收缩相互牵制，致使内部产生剪切应力。Khoun 等[5]和岳广全等[8]均通过将布拉格光栅传感器预埋在层合板不同厚度位置这一方法，测量了预浸料在固化过程中与模具相互作用而产生的内部应力的分布情况，传感器在制件中的位置[5, 8]如图 1所示。结果显示，在制件内部的应力是沿纤维长度方向的拉应力，其数值大小在制件厚度方向分布并不均匀，拉应力由模具接触表面向制件内部呈梯度分布，应变与传感器位置 z 的关系[8]如图 2所示；当制件从模具上取出时，制件内分布的拉应力需要释放，并重新在制件内部达到平衡，原来接触模具的表面因拉应力的作用而被弹性拉长，当拉应力释放后，被拉长部分收缩，致使制件表现为相对模具向上的翘曲变形。制件翘曲变形的演化过程[14]如图 3 所示，图 4 为翘曲变形制件的照片[15]。

将热膨胀系数作为变量模拟翘曲变形，预测 CFRP制件翘曲变形的剪切层模型如图5所示，将

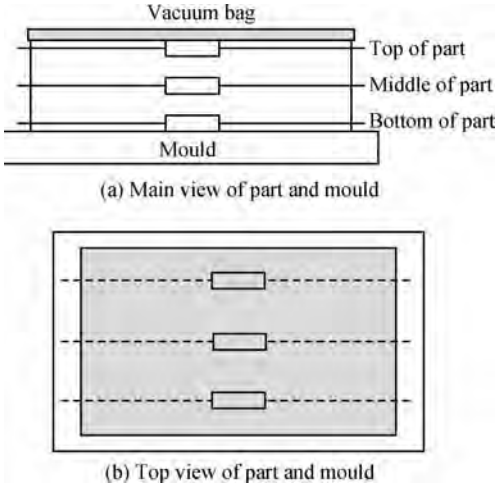


图 1 传感器在制件中的位置[5, 8]

Fig. 1 Location of sensors in part[5, 8]

复合材料学报 bcxb.buaa.edu.cn

赠阅 复合材料学报

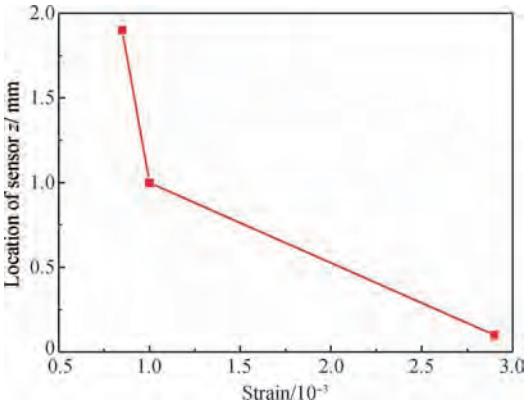


图 2　应变与传感器位置 z 的关系[8]

Fig. 2　Relationship of strain and location of sensor z[8]

层合板制件看成上下两层贴合。与模具接触的部分是拉应力主要作用部分，剪切层厚度为 t_2，其余拉应力很小的部分厚度为 t_1，系数 k 表示两部分厚度的比值。根据层合板理论，忽略横向影响因素，可将制件简化为悬臂梁。

各个单元的应变可以表示为

$$\varepsilon_i = \frac{\sigma_i}{E_i} + \alpha_i \Delta T \tag{1}$$

式中：σ_i 为单元该处的拉应力；E_i 为弹性模量；α_i 为单元热膨胀系数；ΔT 为温度差。

由于两部分完全贴合，相互无滑移，因此有

$$\frac{\partial^2 w_1}{\partial x^2} = \frac{\partial^2 w_2}{\partial x^2} = \frac{\partial^2 w}{\partial x^2} \tag{2}$$

式中：w 为制件翘曲变形量，其下标 1 代表非剪切层部分，2 代表剪切层部分。

当边界条件 $x = 0$ 时，$w(x) = w'(x) = 0$。因为 $E_1 = E_2$，所以 $w(x)$ 可以表示为

$$w(x) = A \cdot \frac{(k+1)^2}{k^2 + \dfrac{E_1}{E_2} \cdot k^3 + \dfrac{E_2}{E_1} \cdot \dfrac{1}{k} + 1 + 3(k+1)^2} \cdot x^2 \tag{3}$$

式中：$A = \dfrac{3\Delta T(\alpha_{x,1} - \alpha_{x,2})}{t}$，$\alpha_{x,j}(j = 1, 2)$ 为拉应力区域在 x 方向上的热膨胀系数；t 为制件厚度。

对于单向板或各向同性材料，有

$$w(x) = \frac{3\Delta T \Delta\alpha}{t} \cdot \frac{k}{k+1} \cdot x^2 \tag{4}$$

式中：$\Delta\alpha$ 为热膨胀系数差，$\Delta\alpha = \alpha_{x,1} - \alpha_{x,2}$。若 $k = 1$，即 $t_1 = t_2$，则 $\Delta\alpha$ 可简化表示为

$$\Delta\alpha(t, x) = \frac{4}{3\Delta T} \cdot \frac{t}{x^2} \cdot w(t, x) \tag{5}$$

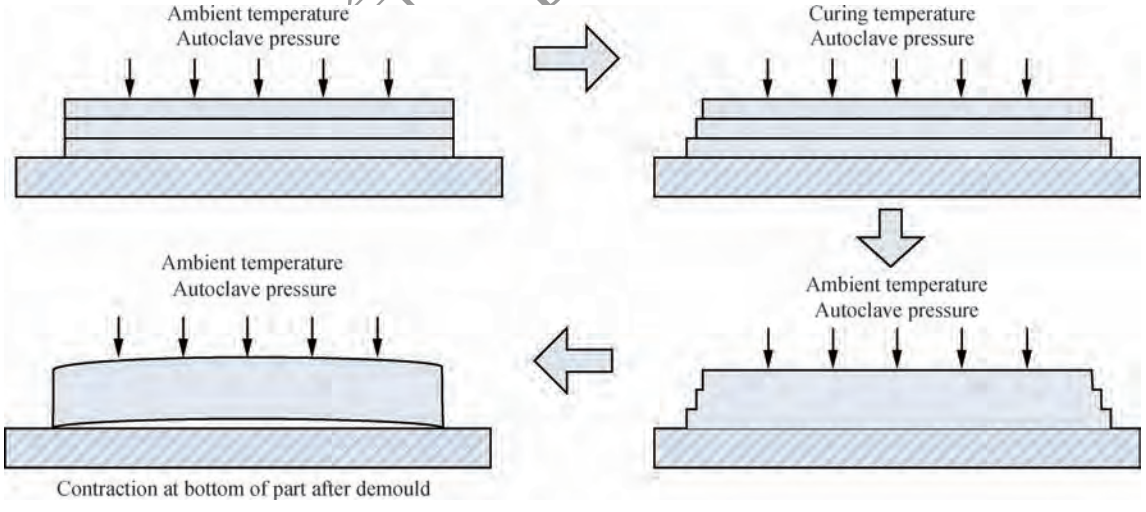


图 3　制件翘曲变形的演化过程[14]

Fig. 3　Generating process of warp deformation of parts[14]

图 4　翘曲变形制件的照片[15]

Fig. 4　Photograph of part after warp deformation[15]

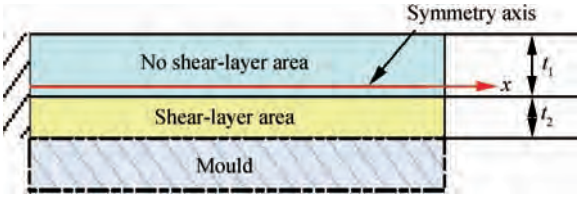


图 5　预测 CFRP 制件翘曲变形的剪切层模型

Fig. 5　Shear-layer model for warp prediction of CFRP parts

复合材料学报 buaa.edu.cn

赠阅 复合材料学报

1.2　拉应力层与无拉应力层热膨胀系数差的确定

由式(4)可知，计算制件翘曲变形需要先确定 $\Delta\alpha$，$\Delta\alpha$ 可通过式(5)，取 $t_1=t_2$，$x=l/2$ 处的翘曲变形量 $w(t,x)$ 计算获得，l 为制件长度。

由文献[4]中的实验数据可知，同一纤维/树脂体系制件的翘曲变形量主要与制件长度和制件厚度有关。通过制备一定长和厚度的标准制件，测量其翘曲变形，建立该种材料体系制件在一定长度、厚度范围内的变形试验数据点，利用最小二乘法将数据点拟合成数据曲面。进行模拟计算时，对于材料一致，尺寸在实验数据范围内的情况，采用在数据曲面上取点，或者通过对曲面拟合公式输入数值的方法获得模拟制件的 $w(t,x)$ 取值。

采用的二次曲面方程拟合表达式为

$$z=a_{20}x^2+a_{11}xy+a_{02}y^2+a_{10}x+a_{01}y+a_{00}=\sum_{m=2}^{0}\left(\sum_{i=m}^{0}a_{i(m-i)}x^iy^{m-i}\right) \tag{6}$$

式中：$a_{i(m-i)}$ 为未知量($i=0,1,\cdots,m$)，共有 $(m+1)(m+2)/2$ 个，m 为所用方程的次数。所以给定的已知数据点的数量必须大于 $(m+1)(m+2)/2$ 个，对于二次曲面方程，$m=2$，因此已知实验数据点数必须大于 6 个，才能满足实验数据点的要求。

文献[14]中 CFRP 制件所用材料为 5428/T300，CFRP 制件的长度、厚度与翘曲变形量[14]如表 1 所示，依据表 1 中数据拟合的曲面公式为

$$w=0.000\,03l^2-0.072lt+51.4t^2+0.17l-83.3t-13.7 \tag{7}$$

CFRP 制件长度、厚度与翘曲变形量的关系如图 6 所示。

为验证所拟合公式的有效性，通过式(7)计算

表 1　CFRP 制件的长度、厚度与翘曲变形量[14]

Table 1　Length, thickness and warp deformation of CFRP parts[14]

mm

Length	Thickness	Warp deformation
600	0.5	22.1
	1.0	7.3
	1.5	3.2
900	0.5	59.7
	1.0	14.2
	1.5	5.9
1 200	0.5	72.7
	1.0	27.1
	1.5	10.8

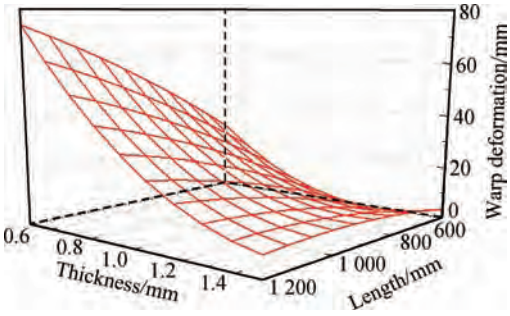


图 6　CFRP 制件长度、厚度与翘曲变形量的关系

Fig. 6　Relationship between length, thickness and warp deformation of CFRP parts

出文献[14]中长为 900 mm、宽为 100 mm、厚为 0.8 mm的制件的翘曲变形量为 29.06 mm，经测量可知该制件的翘曲变形量为 32.00 mm。与实验值相比，变形模拟值的变化趋势一致，其数值误差为 −9.2%，证明将一定范围内的实验数据拟合的翘曲变形公式用于计算实验尺寸范围内的变形量这一方法有较高的模拟精度，省去了大量的实验。

根据有限制件实验数据拟合获得的 $w(t,x)$，可通过实际制件尺寸计算出其剪切层与非剪切层间的 $\Delta\alpha$ 作为有限元计算输入值之一，模拟制件翘曲变形。

1.3　拉应力层与非拉应力层厚度比值的确定

树脂基复合材料被广泛应用于飞机大型覆盖件的制作，各制件的长度、宽度、厚度及铺层等设计值差异巨大，每个制件的投产都需要进行模具设计，而快速准确地预测制件变形是实现有效模具设计的前提之一。一般情况下，剪切层和非剪切层的厚度并不相等，即 $k\neq1$，如继续采用式(4)计算翘曲变形量，则需要剪切层与非剪切层之间的厚度比值 k。k 的大小与制件的材料、尺寸及厚度等都有关系，由于剪切层厚度往往很小(小于 1 mm)，若通过实验准确地测定 k 的大小，则需要在每毫米厚度的层合板中铺设多层光纤，实验周期和难度均较大。为实现快速设计，通过在制件不同厚度位置预埋光纤光栅传感器(如图 1 所示)，可以测量制件不同厚度位置内部的拉应力情况。光纤光栅传感器数量越多，则剪切层厚度比值的计算越为准确。试验中至少布置 3 个传感器，分别埋设在上表面、心部和紧贴模具处。拟合实验数据，获得制件内部厚度方向的拉伸应变曲线为

$$z=4.155\times10^{11}\varepsilon^{-3.87} \tag{8}$$

复合材料学报 jcjx.buaa.edu.cn

赠阅 复合材料学报

式中：ε 为拉伸应变。

在制件厚度方向上，剪切层和非剪切层的界限是应变值由小到大剧烈变化的位置，可通过拉伸应变曲线的曲率 K 的拐点确定界限位置。

拉伸应变曲线曲率公式的通用表达式为

$$K=\frac{|z''|}{(1+z'^2)^{3/2}} \tag{9}$$

将式(8)带入式(9)，解得该拉伸应变曲线的曲率公式为

$$K=\frac{7.84\times10^{12}\varepsilon^{-5.87}}{[1+(1.61\times10^{12}\varepsilon^{-4.87})^2]^{3/2}} \tag{10}$$

通过CFRP制件应变曲线的曲率判断剪切层厚度如图7所示。可以看出，当应变量小于1.5×10^{-3}时，制件内部应变随位置的变化平缓；在应变量大于1.5×10^{-3}时，制件内部应变随位置的变化显著增大；在应变量处于1.5×10^{-3}附近时，曲线曲率最大，表明此处是应变沿制件厚度方向变化的拐点。制件内部由此拐点所在位置到与模具贴合表面的部分属于剪切层部分，制件因模具膨胀而产生了拉伸效应。在剪切层中，拉伸应变通过模具与制件的贴合表面传递到制件内部，此部分材料的应变远大于制件内部的。应变量为1.5×10^{-3}时，所对应制件位置为 $z=0.23$ mm，因此 $K=0.115$。

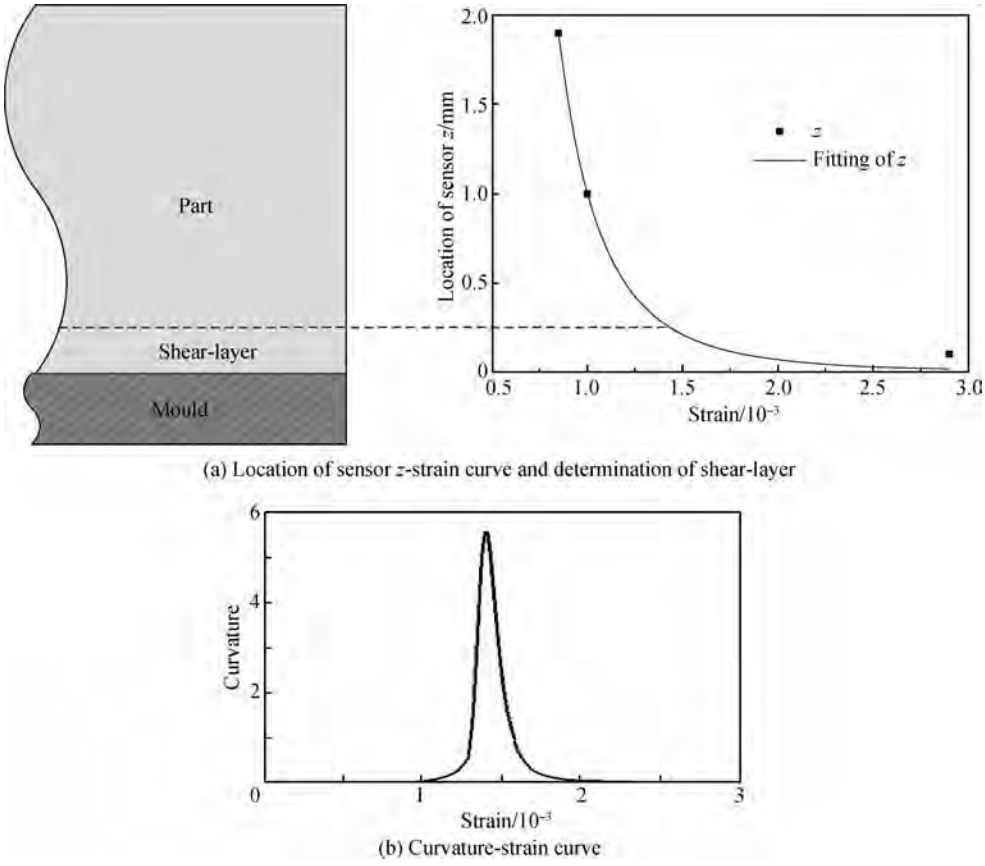


图 7　通过 CFRP 制件应变曲线的曲率判断剪切层厚度

Fig. 7　Determination of shear-layer thickness based on curvatures of CFRP part strain curve

1.4　制件翘曲变形模拟方法的验证

为验证此方法的准确性，将模拟结果与实验结果进行比较。长为 600 mm、宽为 100 mm、厚为 0.55 mm的 CFRP 制件的翘曲变形模拟结果如图 8 所示，采用 1.1 节的方法模拟可得该制件的翘曲变形为 8.9 mm，而文献[15]中同样尺寸 CFRP 制件翘曲变形的实验结果为 8.5 mm，两者相差 4.7%，显示出模拟方法具有较高的模拟精度。

2　制件变形模具预先补偿法

制件变形模具预先补偿法是指在模具上预留出制件在脱离模具后的变形，使制件在变形后获得准确形状的复合材料制件形状精度控制方法。这一方法模拟现有模具制造的试模过程，用模拟结果替代制件在试验模具表面固化的结果。

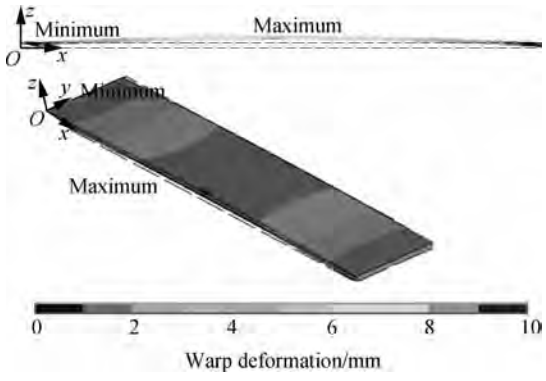


图 8　长为 600 mm、宽为 100 mm、厚为 0.55 mm 的 CFRP 制件的翘曲变形模拟结果

Fig. 8　Simulated warp deformation result of CFRP part whose length is 600 mm, width is 100 mm and thickness is 0.55 mm

这一方法的实现过程可描述为：(1) 假设预浸料固化成型前完全贴敷于模具表面，固化前形状与模具成型面形状完全一致；(2) 固化过程中制件和模具热膨胀系数的差异使制件内部产生了拉应力，拉应力由紧贴模具的表面向制件内部呈梯度分布，制件脱模后由于应力的再平衡，制件产生翘曲变形；(3) 假设制件翘曲变形量主要受制件沿纤维长度方向的尺寸和制件厚度影响，通过预测翘曲变形量，将其以一定比例反向叠加于初始模具型面，最终成型的制件经脱模变形后即可满足形状精度的要求。

制件变形状态描述及计算过程相关参数包括用离散的节点坐标表示的模具型面 $\boldsymbol{M}_S$、目标形状 $\boldsymbol{T}_F$（制件变形后希望获得形状，与制件设计形状一致）、变形模拟后制件形状 $\boldsymbol{D}_S$、变形量 $\boldsymbol{D}_I$、尺寸偏差 $\boldsymbol{D}_E$（模拟后获得的制件形状与目标形状节点位置的差值，表示还需补偿的偏差）、迭代计算次数 n 以及最大迭代计算次数设定值 n_{max}。图 9 为模具型面 $\boldsymbol{M}_S$、目标形状 $\boldsymbol{T}_F$ 和变形模拟后制件形状 $\boldsymbol{D}_S$ 的示意图。

具有补偿变形功能的模具型面的获取步骤如图 10 所示，可知，模型面的获取步骤为：

步骤 1：所成型制件外表面的形状即为所设计模具成型制件的目标形状 $\boldsymbol{T}_F$，对其进行网格划分，得到一组有序的节点及网格，记录网格编号、节点编号和节点坐标值，用一组有序节点坐标表示 $\boldsymbol{T}_F$，将 $\boldsymbol{T}_F$ 赋值给初始模具型面 $\boldsymbol{M}_{S0}$，即 $\boldsymbol{M}_{S0} = \boldsymbol{T}_F$，以 $\boldsymbol{M}_{S0}$ 的网格和节点作为输入，调用制件变形模拟子程序，模拟获得制件变形后的形状为 $\boldsymbol{D}_{S0}$，变形量为 $\boldsymbol{D}_{I0}$。

步骤 2：依次按节点顺序比较目标形状 $\boldsymbol{T}_F$ 与模拟后形状 $\boldsymbol{D}_{S0}$，$\boldsymbol{D}_{E0}(\Delta x_i, \Delta y_i, \Delta z_i)$ 表示以 $\boldsymbol{M}_{S0}$ 为模具型面所成型的制件形状与目标形状的差值。

步骤 3：模具型面调整。将 $\boldsymbol{D}_E$ 乘以一个补偿系数 α，反向叠加于初始模具型面获得新的模具型面，补偿系数 α 在保证计算收敛的过程中扮演了一个调整型面补偿幅度的角色，避免因为每次型面调整过大导致模拟结果和型面调整出现震荡而不收敛，目前还不能找到很确切的 α 取值方法。在实际使用中发现，当 $0.5 \leqslant \alpha < 1.0$ 时，在线性求解中小于20次迭代可以收敛；当$\alpha > 0.5$时收敛较慢；

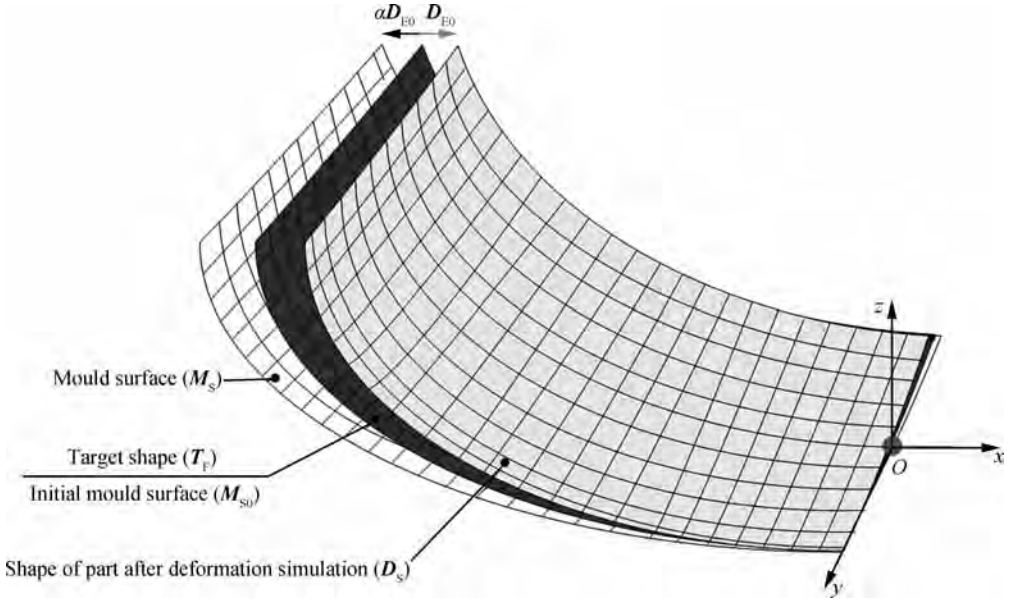


图 9　模具型面 $\boldsymbol{M}_S$、目标形状 $\boldsymbol{T}_F$ 和变形模拟后制件形状 $\boldsymbol{D}_S$ 的示意图

Fig. 9　Schematic of mould surface $\boldsymbol{M}_S$, target shape $\boldsymbol{T}_F$ and shape of part after deformation simulation $\boldsymbol{D}_S$

复合材料学报 fhclxb.buaa.edu.cn

赠阅 复合材料学报

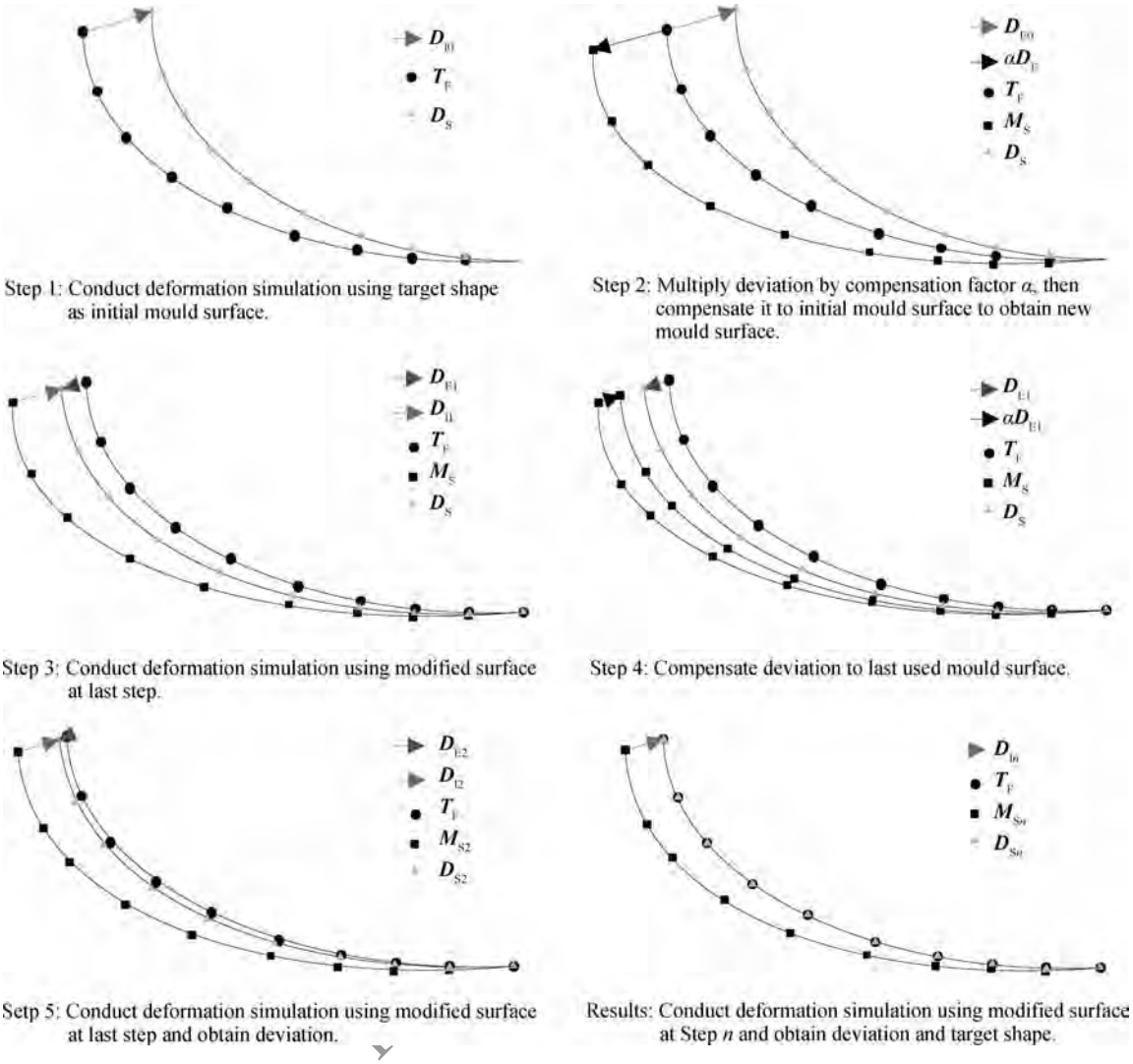


图 10　具有补偿变形功能的模具型面的获取步骤

Fig. 10　Obtainment steps of mould surface with deformation compensation function

当 $\alpha \geqslant 1.0$ 时容易发散。

步骤 4：第 n 次调整的模具型面为 $\boldsymbol{M}_{Sn}$，以其为制件轮廓模拟的制件形状为 $\boldsymbol{D}_{Sn}$，依次比较每个节点坐标值与目标形状 $\boldsymbol{T}_F$ 的尺寸偏差得 $\boldsymbol{D}_{En}(\Delta x_i, \Delta y_i, \Delta z_i)$。设制件许用偏差为 $\boldsymbol{\delta}$，如果 $\boldsymbol{D}_{En} < \boldsymbol{\delta}$，则停止模具型面调整，输出 $\boldsymbol{M}_{Sn}$。

步骤 5：若当调整模具型面次数达到最大迭代次数 n_{max} 后，仍然不能满足 $\boldsymbol{D}_{En} < \boldsymbol{\delta}$ 这一条件，则输出 $\boldsymbol{M}_{Sn}$ 及 $\boldsymbol{D}_{En}$，结束迭代计算。

具有补偿变形功能的模具型面的计算流程如图 11所示。

3　算例实现

用有限元软件 ANSYS ADPL 编写了有限元前处理和后处理程序。提交制件目标形状 $\boldsymbol{T}_F$ 作为模具初始型面 $\boldsymbol{M}_{S0}$，划分网格后，标明节点编号和坐标位置，作为节点变形前的初始位置和变形后的目标位置。调用基于 ANSYS 的制件翘曲变形模拟程序，计算得到制件变形后各节点位置和相对原位置的位移矢量 $\boldsymbol{D}_{I0}$，依次计算所有节点目标形状与模拟结果的偏差数值，并与设置的许用偏差进行对比。如有大于许用偏差的节点存在，则利用上一次型面位置的节点坐标减去调整系数与模拟变形位移矢量的乘积，作为新型面节点坐标位置；如没有大于许用偏差的节点存在，则退出迭代计算过程，将模具型面节点输出，用于拟合模具型面。若当迭代计算次数达到事先设置最大迭代次数后，仍然有超出偏差的节点存在，则输出模具型面节点及其偏差值。

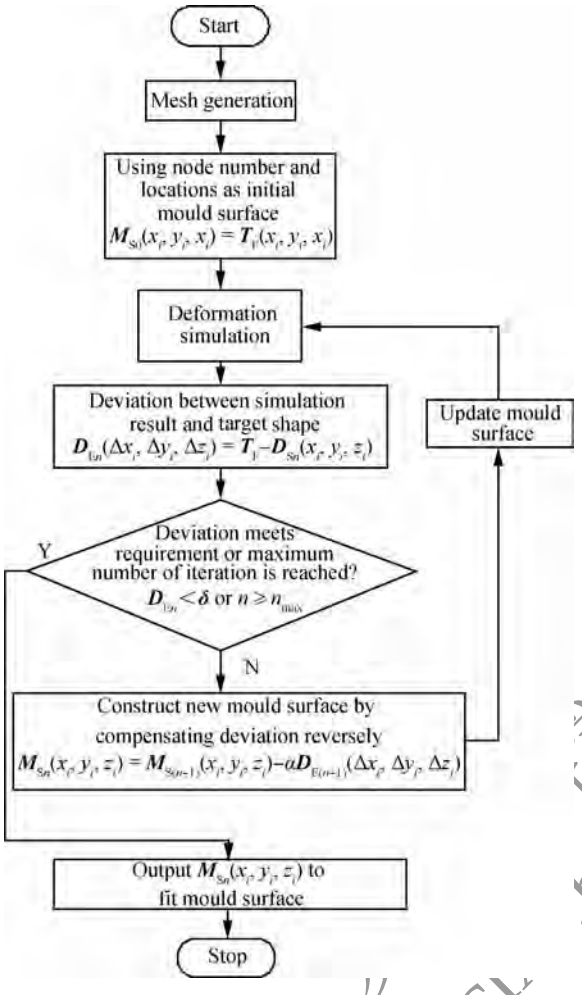


图 11　具有补偿变形功能的模具型面的计算流程

Fig. 11　Calculation process of mould surface with deformation compensation function

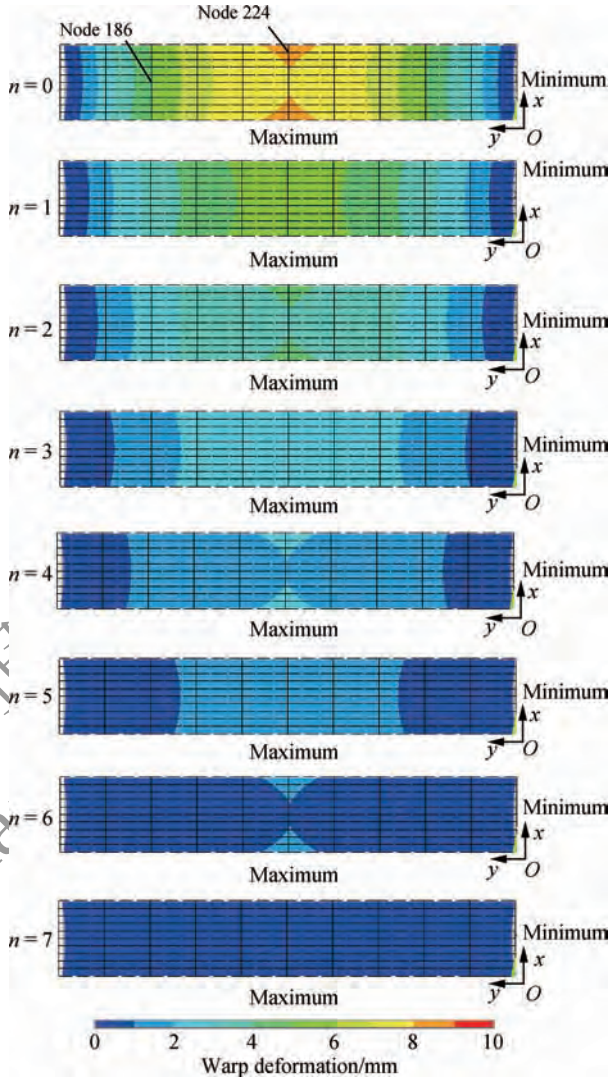


图 12　CFRP 制件的翘曲变形量与迭代次数 n 的关系

Fig. 12　Relationship between warp deformation of CFRP part and iteration time n

CFRP 制件的翘曲变形量与迭代次数 n 的关系如图 12 所示，采用 1.4 节中所述的制件，设置许用翘曲变形不大于 1 mm，调整系数 α 为 0.5。取制件型面为初始型面，制件两侧深色部分为尺寸偏差符合要求的部分，每计算一次，深色区域所占比例就扩大一部分，至第 7 次迭代计算完成，型面所有区域均为固化后形状偏差小于许用偏差的区域，迭代结果收敛。

在离散的模具表面分别取出两节点，边缘附近节点编号为 186，制件中心附近节点编号为 224，节点的初始位置也为变形模拟后该节点的目标位置。迭代计算时节点 186 和节点 224 的位置和偏差变化历程如图 13 所示。初始模拟时，模具型面节点位置未做调整。节点 186 在第 5 次迭代计算后，其模拟制件位置与目标位置的偏差减至 0.9 mm，随着继续迭代至第 7 次计算完成，偏差为 0.5 mm。节点 224 偏差为 8.9 mm，在该节点初始位置上向变形反方向移动 8.9×0.5 = 4.45 mm，再次模拟节点位置距离目标位置的偏差减小到 5.2 mm，至第 7 次调整模具型面的形状后，制件翘曲变形减至0.9 mm，符合小于 1.0 mm 的精度要求。第 7 次调整模具型面后，模具型面上所有节点的偏差都小于 1.0 mm。计算完成后，将节点拟合成模具型面，即用预先形状补偿法获得了模具型面。

图 14 为用预先补偿法获得的长为 600 mm、宽为 100 mm、厚为 0.55 mm 的 CFRP 制件所用的模具型面。图中，D 为偏差值，D_x、D_y 和 D_z 分别为 D 在 x、y 和 z 这 3 个方向上的分量。模具较目标形状有与制件变形方向相反的形状调整。

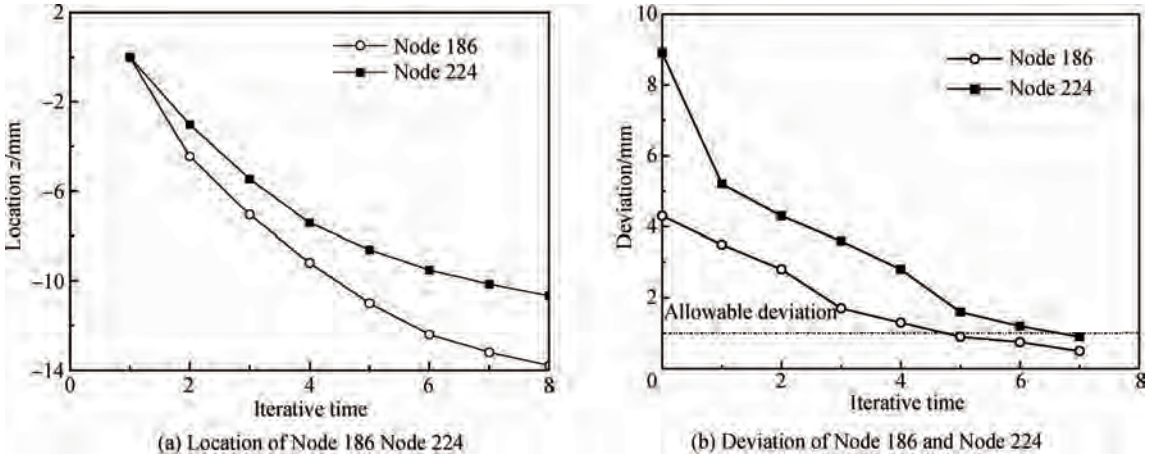


图 13　迭代计算时节点 186 和节点 224 的位置和偏差变化历程

Fig. 13　Changing processes of location and deviation of Node 186 and Node 224 in iterative calculation

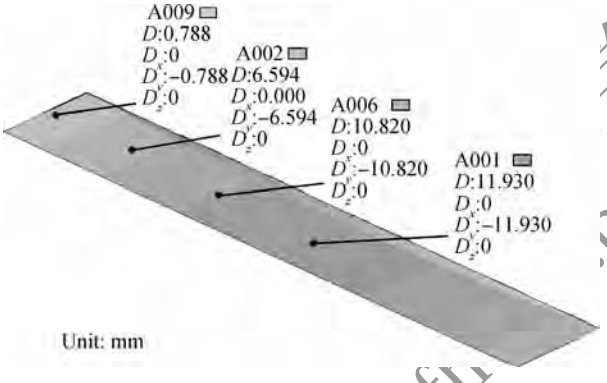


图 14　用预先补偿法获得的长为 600 mm、宽为 100 mm、厚为 0.55 mm 的 CFRP 制件所用的模具型面

Fig. 14　Mould surface of CFRP part whose length is 600 mm, width is 100 mm and thickness is 0.55 mm and obtained by ex ante compensation method

4　结　论

（1）借鉴剪切层法，利用理论分析和少量实验数据建立了大幅面碳纤维增强树脂基复合材料（CFRP）制件的制件与模具相互作用致翘曲变形数值计算方法，取得了良好的制件变形模拟精度。

（2）利用所建立的 CFRP 制件翘曲模拟方法，借鉴生产中使用的修整模具方法，采用制件变形模拟替代制件试制，提供一种新的 CFRP 制件变形控制方法，即模具预先补偿法，该方法在模具上预留出制件在脱离模具后的变形，使制件在变形后获得准确形状。

（3）建立了一种带有预先补偿制件变形功能的模具型面获取方法，综合利用制件与模具相互作用致翘曲变形的模拟结果，通过反复调整模具型面节点位置，获得了带有补偿制件翘曲变形功能的模具型面。

参考文献：

[1] Du S Y. Advanced composite materials and aerospace engineering[J]. Acta Materiae Compositae Sinica, 2007, 24(1): 1-12 (in Chinese).
杜善义. 先进复合材料与航空航天[J]. 复合材料学报, 2007, 24(1): 1-12.

[2] Twigg G, Poursartip A, Fernlund G. Tool-part interaction in composites processing. Part I: Experimental investigation and analytical model[J]. Composites Part A: Applied Science and Manufacturing, 2004, 35(1): 121-133.

[3] Twigg G, Poursartip A, Fernlund G. Tool-part interaction in composites processing. Part II: Numerical modelling[J]. Composites Part A: Applied Science and Manufacturing, 2004, 35(1): 135-141.

[4] Kaushik V, Raghavan J. Experimental study of tool-part interaction during autoclave processing of thermoset polymer composite structures[J]. Composites Part A: Applied Science and Manufacturing, 2010, 41(9): 1210-1218.

[5] Khoun L, Oliveira R, Michaud V, et al. Investigation of process-induced strains development by fibre Bragg grating sensors in resin transfer moulded composites[J]. Composites Part A: Applied Science and Manufacturing, 2011, 42(3): 274-282.

[6] Jiang T, Xu J F, Liu W P, et al. Simulation and verification of cure-induced deformation by stages for integrated composite structure[J]. Acta Materiae Compositae Sinica, 2013, 30(5): 61-66 (in Chinese).

江天，徐吉峰，刘卫平，等. 整体化复合材料结构分阶段固化变形预报方法及其实验验证[J]. 复合材料学报，2013，30(5)：61-66.

[7] Bapanapalli S K，Smith L V. A linear finite element model to predict processing-induced distortion in FRP laminates[J]. Composites Part A：Applied Science and Manufacturing，2005，36(12)：1666-1674.

[8] Yue G Q，Zhang J Z，Zhang B M. Influence of mold on cure-induced deformation of composite structure[J]. Acta Materiae Compositae Sinica，2013，30(4)：206-210 (in Chinese).
岳广全，张嘉振，张博明. 模具对复合材料构件固化变形的影响分析[J]. 复合材料学报，2013，30(4)：206-210.

[9] Madhukar M S，Genidy M S，Russell J D. A new method to reduce cure-induced stresses in thermoset polymer composites part I：Test method[J]. Journal of Composite Materials，2000，34(22)：1882-1904.

[10] Genidy M S，Madhukar M S，Russell J D. A new method to reduce cure-induced stresses in thermoset polymer composites part II：Closed loop feedback control system[J]. Journal of Composite Materials，2000，34(22)：1905-1925.

[11] Russell J D，Madhukar M S，Mohamed S G，et al. A new method to reduce cure-induced stresses in thermoset polymer composites part III：Correlating stress history to viscosity degree of cure and cure shrinkage[J]. Journal of Composite Materials，2000，34(22)：1926-1947.

[12] Capehart T W，Muhammad N，Kia H G. Compensating thermoset composite panel deformation using corrective molding[J]. Journal of Composite Materials，2007，41(14)：1675-1701.

[13] Yue G Q. Study on simulation and control method of cure-induced deformation for integrated composite panel[D]. Harbin：Harbin Institute of Technology，2010 (in Chinese).
岳广全. 整体化复合材料壁板结构固化变形模拟及控制方法研究[D]. 哈尔滨：哈尔滨工业大学，2010.

[14] Stefaniak D，Kappel E，Spröwitz T，et al. Experimental identification of process parameters inducing warpage of autoclave-processed CFRP parts[J]. Composites Part A：Applied Science and Manufacturing，2012，43(7)：1081-1091.

[15] Kappel E，Stefaniak D，Spröwitz T，et al. A semi-analytical simulation strategy and its application to warpage of autoclave-processed CFRP parts[J]. Composites Part A：Applied Science and Manufacturing，2011，42(12)：1985-1994.

A shape precision control method for large scale CFRP parts based on ex ante compensation method of mould

BI Fengyang[1,2]，YANG Bo[1]，JIN Tianguo*[1]，LIU Wenjian[1]

(1. School of Mechatronics Engineering，Harbin Institute of Technology，Harbin 150001，China；
2. School of Mechatronics Engineering，Heilongjiang Institute of Technology，Harbin 150050，China)

Abstract：Aiming at the shape precision control after the molding of large scale CFRP parts，which is one of the key technical problems，a modified shear-layer deformation simulation method was proposed based on the deformation prediction by shear-layer method. The modified method only needed a little test data，and the thickness of shear-layer could be determined by calculating the curvature of strain curve，then the warp deformation of CFRP parts could be predicted more exactly. A shape precision control method for large scale CFRP parts was developed based on the deformation simulating method above. This method could reduce the deformation of final parts by repeatedly compensating the deformation acquired by simulation to the initial mould surface. The comparison with the experimental data proved that the method above could effectively improve the accuracy and reduce the deformation of molding parts.

Keywords：carbon fiber reinforced resin matrix composites；deformation control；ex ante compensation method；deformation simulation；mould design

复合材料学报 fhclxb.buaa.edu.cn

复合材料学报
Acta Materiae Compositae Sinica
第 32 卷 第 2 期 4 月 2015 年
Vol. 32 No. 2 April 2015

赠阅 复合材料学报

DOI：10.13801/j.cnki.fhclxb.20140624.001

纳米氧化锑锡增强聚碳酸酯的阻红外隔热性能

全下文载

张成，张群朝，蒋涛*
（湖北大学 材料科学与工程学院，武汉 430062）

摘 要： 为在提高聚碳酸酯(PC)隔热性能的同时保持较高的透明度，以纳米氧化锑锡(ATO)为红外阻隔剂，采用溶胶-凝胶法制备了一系列硅烷偶联剂 KH-570 改性纳米 ATO/PC 复合材料。通过激光粒度分布仪和 SEM 研究了纳米 ATO 的粒径分布及其在 PC 基体中的分散情况，采用拉力试验机、分光光度计以及隔热效果模拟装置测定了复合材料的力学性能、透射性能和隔热效果。结果表明：硅烷改性纳米 ATO 在 PC 基体中分散均匀；复合材料的拉伸强度和冲击强度分别保持在 60.0 MPa 和 16.0 kJ·m^{-2}以上；随着纳米 ATO 质量分数的增加，纳米 ATO/PC 复合材料的阻红外隔热性能改善；当纳米 ATO 含量为 0.5wt%时，纳米 ATO/PC 复合材料的可见光透过率高于 80%，隔热效果模拟装置内外温差达 3.9 ℃。

关键词： 聚碳酸酯；纳米氧化锑锡；阻红外；隔热；透明度
中图分类号： TB324 **文献标志码：** A **文章编号：** 1000-3851(2015)02-0365-05

聚碳酸酯(PC)由于具有优异的力学性能、尺寸稳定性、耐蠕变性、耐寒阻燃和易着色等特性而被广泛应用于包装、汽车、航空航天、电子电器、建筑材料及医疗器械等领域[1-2]。同时，随着科学技术的发展，PC 的应用已向多功能化、专用化及系列化方向发展，特别是近年来光纤通讯以及各类计算机光盘、眼镜镜片、家用 CD 及 DVD 对 PC 的需求量迅速增长，对 PC 提出了新的性能要求，尤其是对其阻燃、隔热及导电等性能的要求[3-6]。这就使对 PC 的改性不能再仅仅满足于共混共聚改性，需要拓展更广的改性途径。

纳米材料的特殊性质为 PC 的改性研究提供了新的途径。近年来发展的纳米改性技术通过向材料基体中掺入纳米粉体可以使材料选择性透过可见光而吸收红外光，以此来达到透明和隔热的效果[7-10]。国内外已有关于纳米改性的机制及其应用的相关研究报道。黄宝元等[11]研究了纳米氧化锑锡(ATO)颗粒的隔热原理，指出其改性机制主要是基于纳米 ATO 对红外光线的吸收而非反射。Shieh 等[12]、Ravichandran 和 Philominathan[13]将纳米 ATO 颗粒以涂层的形式应用于玻璃基底，提高其隔热性能。美国 GE 公司在 2005 年展示了其最新的 PC 隔热透光板 Lexan，而国内在这些方面的研究则相对比较滞后。本文基于纳米 ATO 的阻红外特性，以纳米 ATO 为红外阻隔剂，采用溶胶-凝胶法制备了一系列纳米 ATO/PC 复合材料，并研究了纳米 ATO 的粒径及其在 PC 基体中的分布情况，以及纳米 ATO/PC 复合材料的力学性能、透射性能和抗红外隔热效果。

1 实验方法

1.1 试样制备

1.1.1 纳米 ATO/PC 复合材料的制备

称取 49.85 g 的 PC 溶于 150 mL 四氢呋喃中，在磁力搅拌下加热回流，以 1～3 滴/s 的速度滴加 7.5 g 浓度为 2wt%的纳米 ATO-四氢呋喃分散液。滴加完毕后，继续搅拌回流并使其凝胶熟化，脱除溶剂，于 120 ℃下干燥 2 h，即得到纳米 ATO 含量为 0.3wt%的纳米 ATO/PC 复合材料。改变 PC 的质量及 ATO 的添加量即可制得其他纳米 ATO 含量的纳米 ATO/PC 复合材料。

1.1.2 硅烷改性纳米 ATO/PC 复合材料的制备

称取 49.85 g 的 PC 溶于 150 mL 四氢呋喃中，在磁力搅拌下加热回流，以 1～3 滴/s 的速度滴加

收稿日期：2014-02-24；录用日期：2014-06-16；网络出版时间：2014-06-24 15:16
网络出版地址：www.cnki.net/kcms/detail/10.13801/j.cnki.fhclxb.20140624.001.html
通讯作者：蒋涛，教授，博士生导师，研究方向为高分子材料的合成与加工。 E-mail：jiangtao@hubu.edu.cn

引用格式：张成，张群朝，蒋涛. 纳米氧化锑锡增强聚碳酸酯的阻红外隔热性能[J]. 复合材料学报，2015，32(2)：365-369. Zhang C，Zhang Q C，Jiang T. Infrared blocking and heat insulation performance of polycarbonate enhanced by nano antimony doped tin oxide[J]. Acta Materiae Compositae Sinica，2015，32(2)：365-369.

复合材料学报 fhclxb.buaa.edu.cn

7.5 g 浓度为 2wt%的硅烷偶联剂 KH-570 改性纳米 ATO-四氢呋喃分散液。滴加完毕后，继续搅拌回流并使其凝胶熟化，脱除溶剂及水，于 120 ℃下干燥 2 h，即得到纳米 ATO 含量为 0.3wt%的硅烷改性纳米 ATO/PC 复合材料。改变 PC 的质量及硅烷偶联剂 KH-570 改性纳米 ATO 的添加量即可制得其他纳米 ATO 含量的硅烷改性纳米 ATO/PC 复合材料。

1.2 性能表征

用 HPPS 型激光粒度分布仪(英国 Malvern 公司)测定硅烷改性前后纳米 ATO 在分散剂中的粒径分布情况，同时用 JEOLJSM-6510 型扫描电子显微镜(日本电子公司)观察比较经硅烷偶联剂 KH-570改性前后的纳米 ATO 在 PC 基体中的分布情况。

按照 ASTM D256-2006 标准[14]制备缺口样条，在 JJ-20 型冲击试验机(长春智能仪器设备有限公司)上测试抗冲击强度，每组样品测 5 个值，舍去最大值和最小值，取余下测试值的平均值作为样品的抗冲击强度；按照 ASTM D638-2003 标准[15]制备哑铃样条，用 TFS-2000 万能拉力试验机(深圳三思公司)测试样品的拉伸性能及断裂伸长率，拉伸速率为 50 mm/min，室温保持在 25 ℃。

将样品制成 1 mm 厚的片材，用 Lambda950 型紫外-可见-近红外分光光度计(美国 PerkinElmer 公司)扫描 380～1 650 nm 区域光波(380～780 nm 为可见光区域，780～1 650 nm 为近红外光区域)，测试其可见光透射率和红外线阻隔情况。

将制备的纳米 ATO/PC 复合材料按统一标准制成 20 mm×20 mm×1 mm 的膜片置于隔热效果模拟装置中，在保证室温恒定及模拟太阳光源功率稳定的情况下打开模拟光源，每间隔半小时记录一次装置内外温度，得出 t 时刻装置内外温差 ΔT，待温差 ΔT 稳定后停止记录。

2 结果与讨论

2.1 纳米 ATO 的粒径分布及其在 PC 基体中的分布情况

经激光粒度分布仪测定可得硅烷改性前后纳米 ATO 在四氢呋喃溶剂中的粒径分布，如图 1 所示。可见，改性前纳米 ATO 的粒径主要集中在 400～700 nm 范围内，粒径分布较宽；而改性后纳米 ATO的粒径主要集中在60～80nm范围内，粒径分布较窄。

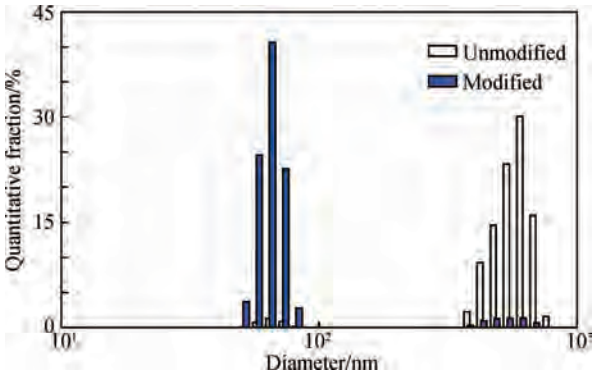


图 1 硅烷改性前后纳米 ATO 在四氢呋喃溶剂中的粒径分布

Fig. 1 Particle size distributions of nano ATO before and after silane modification in tetrahydrofuran solvent

图 2 为硅烷改性前后的纳米 ATO 在 PC 基体中的分布情况。可见，未经硅烷偶联剂改性的纳米 ATO 在 PC 基体中存在明显的团聚现象，粒径较大；而经硅烷偶联剂改性后的纳米 ATO 在 PC 基体中分布均匀，没有发生明显的团聚现象，与PC基

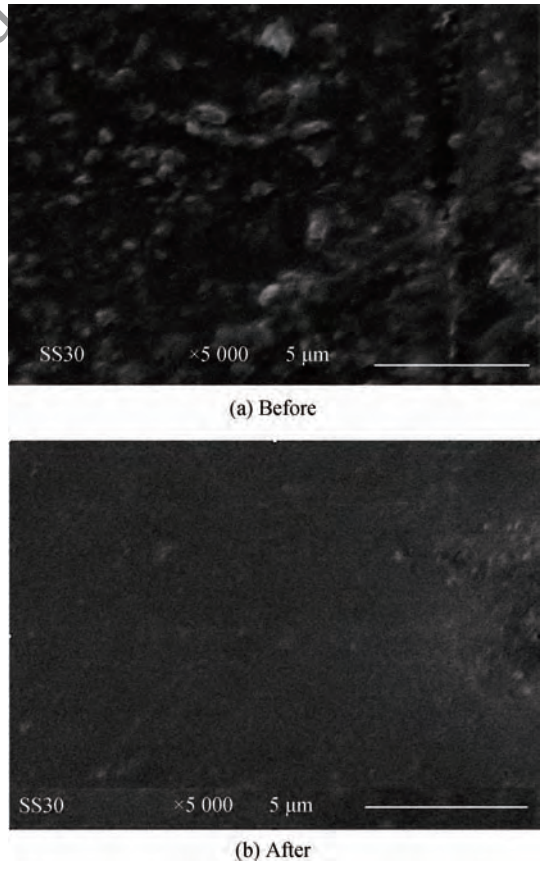


图 2 硅烷改性前后的纳米 ATO 在 PC 基体中的分布情况

Fig. 2 Distribution situation of nano ATO before and after silane modification in PC matrix

复合材料学报 fhclxb.buaa.edu.cn

赠阅 复合材料学报

体相容性好。这是因为纳米 ATO 粒子比表面积大，表面的原子价键处于不饱和状态，自由能较高，导致表面原子有较大的物化活性，未改性的纳米 ATO 粒子易于团聚和吸附。经硅烷偶联剂改性后，KH-570 分子与纳米粒子表面的活性羟基和不饱和悬空键结合，在纳米粒子表面形成单分子层化学包覆，有效地降低了纳米粒子的表面结合能，从而实现了纳米粒子的分离[16]。

2.2 硅烷改性纳米 ATO/PC 复合材料的力学性能

采用纳米 ATO 进行改性的主要目的是在保证 PC 其他方面性能（尤其是力学性能）的情况下，提高 PC 的隔热性能，因此对硅烷改性纳米 ATO/PC 复合材料的力学性能进行了测试。表 1 为不同硅烷改性纳米 ATO 含量的纳米 ATO/PC 复合材料的力学性能。可以看出，硅烷改性纳米 ATO 的加入并没有在很大程度上改变 PC 的原有性质，这是由于：(1) 硅烷改性纳米 ATO 加入量很少，没有破坏 PC 基体的原有结构；(2) 经硅烷偶联剂改性后，硅烷偶联剂水解产生的硅醇与纳米 ATO 表面的活性羟基形成弱氢键，而其长链部分又与 PC 基体的大分子链相互缠绕，硅烷偶联剂在此起到了一个“键桥”的作用，使硅烷改性纳米 ATO 可以均匀地嵌在 PC 基体中。当受外力时，纳米粒子不易与基体脱离，而且因为外力场的相互作用，在基体内产生很多微变形区，吸收大量能量。这就导致该复合材料既能较好地传递所承受的外应力，又能引发基体屈服，消耗大量冲击能[17]。

表 1 不同硅烷改性纳米 ATO 含量的纳米 ATO/PC 复合材料的力学性能

Table 1 Mechanical properties of nano ATO/PC composites with different silane modified nano ATO contents

ATO content/wt%	Elongation at break/%	Tensile strength/MPa	Elastic modulus/MPa	Impact resistance/(kJ·m^{-2})
0	25.0	62.0	1 038	18.0
0.3	24.5	61.6	1 021	17.6
0.4	24.0	61.2	1 002	17.1
0.5	23.8	61.0	1 013	16.5
0.6	23.0	61.5	993	16.3
0.7	21.0	60.0	985	16.0

复合材料学报 fhclxb.buaa.edu.cn

2.3 纳米 ATO 对透射阻隔性能的影响

图 3 为不同纳米 ATO 含量的纳米 ATO/PC 复合材料对可见光和红外光的透射率。可见，纯 PC 在可见光区域的透射率高达 90%；当纳米 ATO 的含量为 0.3wt%～0.5wt%时，纳米 ATO/PC 复合材料的透射率降低至80%左右，这说明纳米 ATO 的加入在一定程度上影响了 PC 的可见光透射率，但复合材料的可见光透射率仍维持在较高水平；当纳米 ATO 含量提升至 0.6wt%～0.7wt%时，纳米 ATO/PC 复合材料的透射率进一步降低。由粒径分析仪测试结果及 SEM 照片可知，复合材料中分散的纳米 ATO 粒径主要集中在 60～80 nm 左右，而根据 Raleigh 光散射理论，加入粒径为 30 nm以上的纳米粒子将影响材料的透射率[18]。从图 3 中还可以看出，纳米 ATO 的加入对红外光有明显的阻隔效果。这是因为可见光的入射频率高于材料中纳米粒子的振动频率，因此能发生反射，所以材料对可见光的透射率较高；而对于红外光来讲，复合材料起到了吸收反射的作用，从而实现隔热效果[19]。

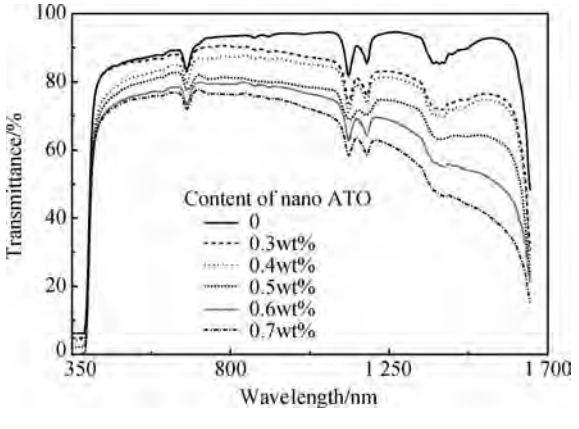


图 3 不同纳米 ATO 含量的纳米 ATO/PC 复合材料对可见光和红外光的透射率

Fig. 3 Transmittance of visible light and infrared light of nano ATO/PC composites with different contents of nano ATO

2.4 纳米 ATO/PC 复合材料的实际隔热效果

图 4 为纳米 ATO/PC 复合材料隔热效果模拟装置图。在模拟太阳光源下，不同纳米 ATO 含量的纳米 ATO/PC 复合材料膜片测试盒的 ΔT-t 曲线如图 5 所示。可以看出，纯 PC 膜片测试盒及纳米 ATO 含量分别为0.3wt%、0.4wt%、0.5wt%、

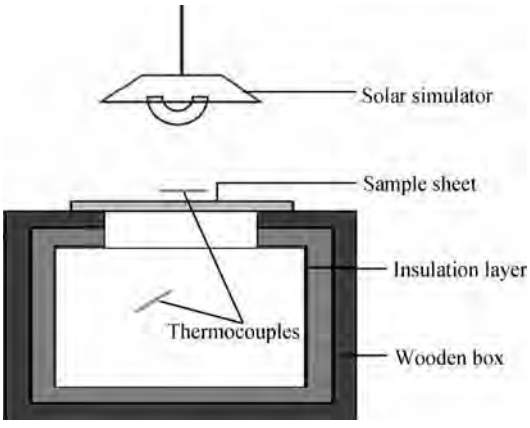


图 4　纳米 ATO/PC 复合材料隔热效果模拟装置图

Fig. 4　Setup diagram of heat insulation effect simulator of nano ATO/PC composites

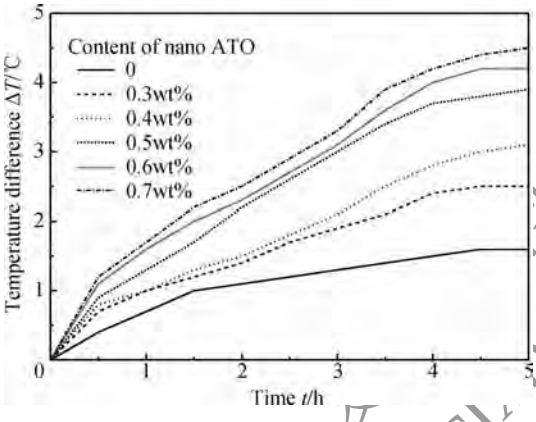


图 5　不同纳米 ATO 含量的纳米 ATO/PC 复合材料膜片测试盒的 ΔT-t 曲线

Fig. 5　ΔT-t curves of testing boxs for nano ATO/PC composite films with different contents of nano ATO

0.6wt%和 0.7wt%的纳米 ATO/PC 膜片测试盒的 ΔT 分别为1.6、2.5、3.1、3.9、4.2 和 4.5 ℃。由此可见，随着 PC 膜片中纳米 ATO 粒子含量的增加，纳米 ATO/PC 复合膜片的隔热性能逐渐增强。

3　结　论

通过溶胶-凝胶法制备出不同纳米氧化锑锡(ATO)含量的纳米 ATO/聚碳酸酯(PC)复合材料，性能测试结果表明：

(1) 经硅烷偶联剂 KH-570 改性后，纳米 ATO 的团聚现象明显减弱，平均粒径为 60～80 nm，在 PC 基体中分散均匀。

(2) 纳米 ATO 粒子具有很好的阻红外隔热能力，随着 PC 基体中纳米 ATO 粒子含量的增加，纳米 ATO/PC 复合材料的阻红外隔热能力逐渐提升，力学性能没有明显变差，但透明性却相应下降。

(3) 当改性纳米 ATO 的加入量为 0.5wt%时，可在确保 80%可见光透射率的情况下，获得尽可能高的阻红外隔热性能。

参考文献：

[1] Xu Z Y. The development prospects of polycarbonate[J]. Chemical Propellants & Polymeric Materials, 2000(4): 24-27 (in Chinese).
徐兆瑜. 聚碳酸酯的开发前景广阔[J]. 化学推进剂与高分子材料, 2000(4): 24-27.

[2] Sergiy P R, Olena V M, Lyudmila G L, et al. Antimicrobial polycarbonates for biomedical applications[J]. EPMA Journal, 2014, 5(Suppl. 1): A133.

[3] Huang J C, Chu Y P, Wei M, et al. Comparison of epoxy resins for applications in light-emitting diodes[J]. Advances in Polymer Technology, 2004, 23(4): 298-306.

[4] Li Y Q, Fu S Y, Mai Y W. Preparation and characterization of transparent ZnO/epoxy nanocomposites with high-UV shielding efficiency[J]. Polymer, 2006, 47(6): 2127-2132.

[5] Zhang T J, Yang X G, Wang Q Y, et al. In-situ synthesis of carbon black/polycarbonate conductive composites by melt-transesterification process[J]. Acta Materiae Compositae Sinica, 2013, 30(3): 63-69 (in Chinese).
张廷健, 杨先贵, 王庆印, 等. 熔融酯交换法原位合成炭黑/聚碳酸酯导电复合材料[J]. 复合材料学报, 2013, 30(3): 63-69.

[6] Song J, Zhou W J, Chen Y C, et al. Synergistic effect between polyborosiloxane and organophosphate flame retardants on polycarbonate[J]. Acta Materiae Compositae Sinica, 2012, 29(3): 65-71 (in Chinese).
宋健, 周文君, 陈友财, 等. 聚硼硅氧烷与有机磷酸酯阻燃剂复配协同阻燃聚碳酸酯[J]. 复合材料学报, 2012, 29(3): 65-71.

[7] Charis M N, Cheng H S, Aleksandra B, et al. Multicomponent antimicrobial transparent polymer coatings[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2011, 122(3): 1572-1578.

[8] Ranjbar M, Absi J, Mariaux G, et al. Crack propagation modeling on the interfaces of thermal barrier coating system with different thickness of the oxide layer and different interface morphologies[J]. Materials & Design, 2011, 32(10): 4961-4969.

[9] Kim K M, Shin S, Lee D H, et al. Influence of material properties on temperature and thermal stress of thermal barrier coating near a normal cooling hole[J]. International Journal of Heat and Mass Transfer, 2011, 54(25-26): 5192-5199.

[10] Fourmond C, Rold G D, Rousseau F, et al. Characterisation of thermal barrier coatings and ultra high temperature composites deposited in a low pressure plasma reactor[J]. Journal

fhclxb.buaa.edu.cn 复合材料学报

of the European Ceramic Society, 2011, 31(13): 2295-2302.

[11] Huang B Y, Zhong M Q, Feng J, et al. Heat-insulating mechanism of antimony tin oxide/polyurethane coating based on long time measurement[J]. Paint & Coating Industry, 2009, 39(11): 14-16 (in Chinese).
黄宝元，钟明强，冯杰，等. 基于长时间测试的 ATO/PU 涂层隔热机理研究[J]. 涂料工业，2009，39(11)：14-16.

[12] Shieh Y N, Hsieh P C, Chen C J. Fabrication of antimony doped tin oxide (ATO) films for heat insulated glass coating [J]. Advanced Materials Research, 2011, 168-170: 1670-1674.

[13] Ravichandran K, Philominathan P. Fabrication of antimony doped tin oxide (ATO) films by an inexpensive, simplified spray technique using perfume atomizer[J]. Material Letters, 2008, 62(17): 2980-2983.

[14] American Society for Testing Materials. ASTM D256-2006 Standard test methods for determining the izod pendulum impact resistance of plastics[S]. West Conshohocken: ASTM International, 2006.

[15] American Society for Testing Materials. ASTM D638-2003 Standard test method for tensile properties of plastics[S]. West Conshohocken: ASTM International, 2003.

[16] Li Y F, Lu L F. Surface modification of nanometer ATO powder[J]. New Chemical Materials, 2009, 37(7): 78-79 (in Chinese).
李彦峰，陆连法. 纳米 ATO 粉体的表面改性研究[J]. 化工新型材料，2009，37(7)：78-79.

[17] Zhou L L, Liu Y Z, Fu Z, et al. Application of Nano-ZnO to CR[J]. Special Purpose Rubber Products, 2003, 24(2): 1-4 (in Chinese).
周丽玲，刘毓真，付政，等. 纳米氧化锌在氯丁橡胶中的应用研究[J]. 特种橡胶制品，2003，24(2)：1-4.

[18] Althues H, Palkovits R, Rumplecker A, et al. Synthesis and characterization of transparent luminescent ZnS: Mn/PMMA nanocomposites[J]. Chemistry of Materials, 2006, 18(4): 1068-1072.

[19] Zhong S L, Cai B Z. Preparation and performance research of ATO/APU nano-composite transparent thermal-insulating coating[J]. China Paint, 2012, 27(2): 42-45 (in Chinese).
钟树良，蔡炳照. ATO/APU 纳米复合透明隔热涂料的制备与性能研究[J]. 中国涂料，2012，27(2)：42-45.

Infrared blocking and heat insulation performance of polycarbonate enhanced by nano antimony doped tin oxide

ZHANG Cheng, ZHANG Qunchao, JIANG Tao*

(Faculty of Materials and Engineering, Hubei University, Wuhan 430062, China)

Abstract: In order to improve the heat insulation performance of polycarbonate (PC) and maintain the high transparency at the same time, a series of silane coupling agent KH-570 modified nano antimony doped tin oxide (ATO)/PC composites were prepared by sol-gel method with infrared blocking agent of nano ATO. The particle size distribution and dispersion of nano ATO in PC matrix were investigated by laser particle size distribution analyzer and SEM. Meanwhile, tensile testing machine, spectrophotometer and insulation effect simulator were used to determine the mechanical properties, transmission properties and heat insulation performances of composites. The results show that silane modified nano ATO disperses in PC matrix uniformly. The tensile strength and impact strength maintain at 60.0 MPa and 16.0 kJ·m^{-2} or more, respectively. With the mass fraction of nano ATO increasing, the performances of infrared blocking and heat insulation enhance. When the content of nano ATO is 0.5wt%, the visible light transmittance of nano ATO/PC composites is over 80%, and the temperature difference between inside and outside of insulation effect simulator is up to 3.9 ℃.

Keywords: polycarbonate; nano antimony doped tin oxide; infrared blocking; heat insulation; transparency

复合材料学报 bcxb.buaa.edu.cn

复合材料学报
Acta Materiae Compositae Sinica
第 32 卷 第 2 期 4 月 2015 年
Vol. 32 No. 2 April 2015

赠阅

DOI：10.13801/j.cnki.fhclxb.20140603.002

进给速度对不同纤维方向 CFRP 铣削表面形貌的影响

全下文载

周井文，陈燕*，傅玉灿，徐九华，胡安东，刘思齐
（南京航空航天大学 机电学院，南京 210016）

摘 要： 采用金刚石涂层硬质合金铣刀对 0°、45°、90°、135° 4 种纤维方向的碳纤维增强复合材料(CFRP)进行了顺铣加工试验。通过对铣削力和加工表面形貌的对比，分析了纤维方向和每转进给量对加工表面质量的影响。结果表明：主切削力随着每转进给量的增大而增大，0°方向纤维受到的主切削力最大，90°方向纤维受到的主切削力最小；0°方向纤维表面破碎树脂与纤维的残留随着每转进给量的增大而增多，135°方向纤维表面树脂粘附逐渐减小；90°方向纤维表面会有大小不同的微坑，同时在样件上、下表面易产生分层缺陷，45°方向纤维表面多呈现沟槽或波浪形形貌。

关键词： 碳纤维增强复合材料；纤维方向；切削力；加工表面形貌；每转进给量
中图分类号： TB332 **文献标志码：** A **文章编号：** 1000-3851(2015)02-0370-08

碳纤维增强复合材料(Carbon Fiber Reinforced Plastics，CFRP)具有高强度、轻质、高耐腐蚀性和低热膨胀系数等优点，被广泛应用于航空航天、先进武器系统、汽车、精密仪器、电子和体育用品等[1-3]。近年来，国内外对 CFRP 的加工也开展了很多研究。Koplev 等[4]对 CFRP 进行正交切削试验，发现表面质量取决于纤维方向，并且当纤维方向与切削方向平行时比与切削方向垂直时得到更好的表面质量。Hocheng 等[5]进行了 CFRP 的铣削试验，对切屑的形成、表面粗糙度和切削力进行了观察；并对纤维分别由断裂和弯曲产生的粉末状切屑和带状切屑进行了分析。El-Hofy 等[6]在 8 ℃冷却空气下对 CFRP 进行铣削试验，发现 45°方向纤维加工表面质量最差，0°方向纤维加工表面质量最好。齐锁龙等[7]对 CFRP 进行了切削试验，同时得出了铣削的最佳工艺参数和经验方程。Pecat 等[8]用盘铣刀对 CFRP 进行了铣削试验，研究了切削速度、纤维方向等对加工性能的影响。Dold 等[9]利用 2 种不同制作方式的 PCD 刀具加工 CFRP，发现切削力与刀具磨损均与纤维方向关系巨大。Hintze 等[10]、Schulze 等[11]从理论分析和试验中都发现，在加工 CFRP 过程中刀具刃口半径是一个不可忽略的因素，它能够影响纤维的断裂形式和缺陷的形成等。Azmi 等[12]对 GFRP 进行了铣削试验，通过正交试验分析了影响粗糙度的主次因素，同时对粗糙度进行了经验公式的拟合，认为单一的粗糙度并不能完整表征表面质量。Gordon 和 Hillery[13]总结了多年来树脂基复合材料的加工研究，并逐一进行了分析。Teti[14]总结了树脂基与金属基复合材料的加工研究，对 CFRP 的研究发现，由于碳纤维与玻璃纤维和芳纶纤维相比有较高的导热性，因此适合高速加工。同时加工 CFRP 应该更加注重刀具的选择。Hintze 等[10]对 CFRP 进行了铣槽试验，分别研究了顺铣和逆铣对加工表面质量的影响，将表面缺陷产生的原因归结于纤维切削角。Wang 等[15]分别对单向和多向的 CFRP 进行铣削试验，认为切削力的大小与纤维方向有很大关系，与刀具结构和加工参数等关系不是很明显，同时发现传统的粗糙度测量不能满足要求，必须结合统计学分析。

总体而言，CFRP 由于其增强体种类、基体类

复合材料学报 bcxb.buaa.edu.cn

收稿日期： 2014-03-07；**录用日期：** 2014-05-12；**网络出版时间：** 2014-06-03 16:47
网络出版地址： www.cnki.net/kcms/detail/10.13801/j.cnki.fhclxb.20140603.002.html
基金项目： 国家自然科学基金(51375234)
通讯作者： 陈燕，博士，副教授，研究方向为难加工材料的高效精密加工技术。 E-mail：ninaych@nuaa.edu.cn

引用格式： *周井文，陈燕，傅玉灿，等. 进给速度对不同纤维方向 CFRP 铣削表面形貌的影响[J]. 复合材料学报，2014，32(2)：370-377. Zhou J W，Chen Y，Fu Y C，et al. Influence of feed speed on surface morphology of CFRP with different fiber directions during milling[J]. Acta Materiae Compositae Sinica，2014，32(2)：370-377.*

赠阅 复合材料学报

型、纤维角度、铺层方式及制造方式的不同，加之材料本身的特性使得研究其加工过程比较困难。多年来，国内外诸多学者对 CFRP 的研究为该领域的发展打下了坚实的基础，对不同方向纤维的表面加工形貌、缺陷也有具体分类，但是对于具体形貌或者缺陷随加工参数的变化规律的分析相对有限，相当多的研究仍然以表面粗糙度来评价加工表面质量。

笔者从 CFRP 顺铣加工着手，基于铣削力，研究不同纤维方向的复合材料在加工过程中的表面形貌，主要分析切削力与表面形貌随加工参数的变化规律。

1 试验材料及方法

1.1 试验材料

试验材料为 0°、45°、90°和 135°纤维角度的单向层压板，增强体为 T800 碳纤维，基体为 924C 环氧树脂，铺层数量为 32 层。单向 CFRP 层合板力学性能如表 1 所示。图 1 所示为 CFRP 纤维角度定义和加工示意图，纤维角度定义为按顺时针从纤维方向指向刀具进给方向间的角度，N 为主轴转速，f_r 为每转进给量。如图 1 所示试件受到指向其内部、垂直于进给方向的切削力 F_x 及沿刀具进给方向反向的切削力 F_y。由于在铣削加工中切削力 F_x 远大于切削力 F_y，因此定义切削力 F_x 为主切削力，主要研究主切削力 F_x 随纤维角度及进给速度的变化规律。刀具选用金刚石涂层硬质合金刀具，实物照片如图 2 所示，基体为硬质合金，直径10 mm，刃长 36 mm，齿数为 12 排齿，螺旋角为 15°。

表 1 单向 CFRP 层合板力学性能

Table 1 Mechanical properties of undirectional CFRP laminates

Property	E_{11}/GPa	E_{12}/GPa	G_{12}/GPa	ν_{12}	V_f/%
value	168	9.25	6.0	0.35	65

Notes: E_{11} — Longitudinal modulus; E_{12} — Transverse modulus; G_{12} — In-plane shear modulus; ν_{12} — Major Poisson's ratio; V_f — Fiber volume fraction.

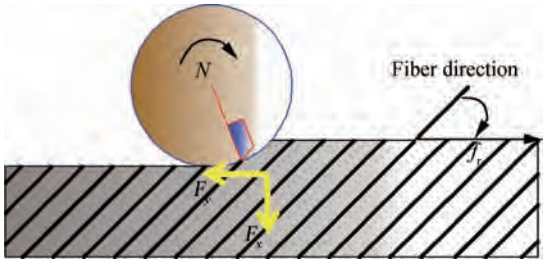


图 1 CFRP 纤维角度定义和加工示意图

Fig. 1 Definition of CFRP fiber angle and processing schematic

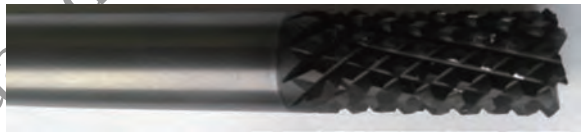


图 2 金刚石涂层硬质合金刀具实物照片

Fig. 2 Photograph of diamond coated cemented carbide tool

1.2 试验方法

试验在 DMG HSC 20 linear 超声辅助五轴精密加工中心上进行，功率为 5.5 kW，最高转速为 42 000 r/min，CFRP 顺铣试验加工检测系统和 CFRP 层合板装夹示意图如图 3 所示。铣削方式为

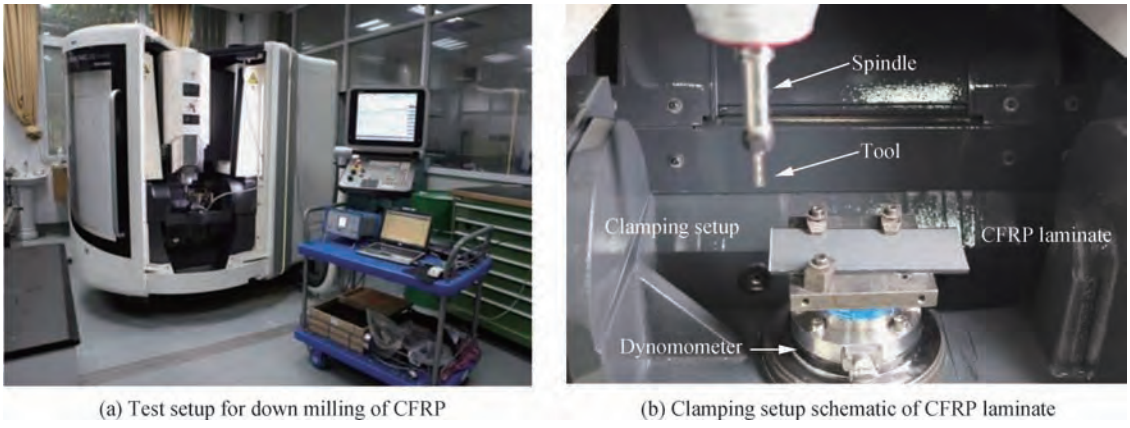


图 3 CFRP 顺铣试验加工检测系统和 CFRP 层合板装夹示意图

Fig. 3 Test setup for down milling of CFRP and clamping setup schematic of CFRP laminate

复合材料学报 fcxb.buaa.edu.cn

顺铣加工，加工时主轴转速 N 取为 8 000 r/min；每转进给量 f_r 分别取 0.1、0.2、0.3 mm/r；轴向切深 a_p 为板厚；径向切深 a_e 为 1 mm。切削液为嘉实多 Syntilo 9954 水基乳化液，浓度为 4vol%。检测内容包括铣削力测量和加工表面微观形貌观察。采用 Kistler 9265B 三向压电式测力系统（包括 Kistler 5019A 电荷放大器及 Kistler Dynoware 数据采集系统）对铣削力进行测试。采用 HitachiS-3400NⅡ型扫描电子显微镜对工件加工表面微观形貌进行观测，观测前对试样表面进行喷金处理。

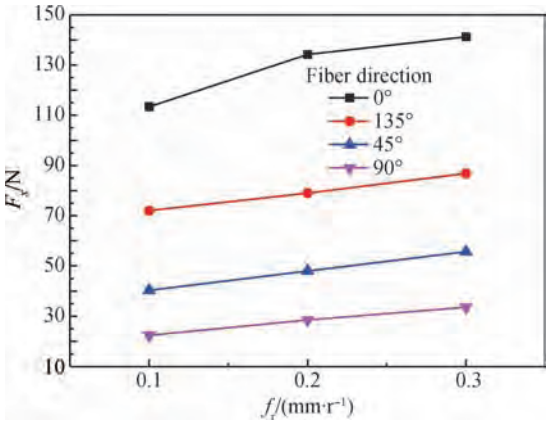


图 4　不同纤维方向 CFRP 层合板主切削力随每转进给量的变化曲线（N = 8 000 r/min）

Fig. 4　Variation curves of main cutting force of CFRP laminates with different fiber directions with feed per rotation (N=8 000 r/min)

2　结果与讨论

2.1　切削力

图 4 为不同纤维方向 CFRP 层合板主切削力随每转进给量的变化曲线（N = 8 000 r/min）。随着每转进给量的增大，每齿所切削的材料厚度逐渐增大，从而使得主切削力逐渐增大。同时可以发现 0°纤维方向主切削力最大，90°纤维方向主切削力最小，45°与 135°纤维方向主切削力居中。

图 5 所示为不同纤维方向 CFRP 层合板顺铣加工示意图。其中，F_1 为纤维破碎时的压力，F_2 为纤维弯曲应力。铣削方式均为顺铣加工，可见随着刀具逐渐切入材料，每齿切削材料的厚度不断减小。当切削 0°方向纤维时（见图 5(a)），刀具切入时纤维受到正压力作用，但是由于下层纤维的支撑作用使得纤维难以发生位移，纤维在刀尖处变形最大从而发生破碎，破碎的纤维和树脂基体沿着前刀面流出形成切屑，因此其主切削力在 4 种方向纤维中最大。135°方向纤维（见图 5(b)）同样受到刀尖的压力作用，由于左下方纤维的支撑作用而发生破碎，但由于纤维受压力方向与主切削力方向并不同向，因此主切削力稍低。

45°方向纤维与 90°方向纤维在刀具切入时均受到弯曲应力与压应力作用，纤维断裂形式均为受到弯曲应力而发生的弯曲断裂。45°方向纤维由于受弯曲应力方向指向加工表面外侧，缺少侧面纤维的支撑作用，纤维很容易发生弯曲断裂。当后续切削刃进入切削区域时实际的每齿切削量大于理论值，

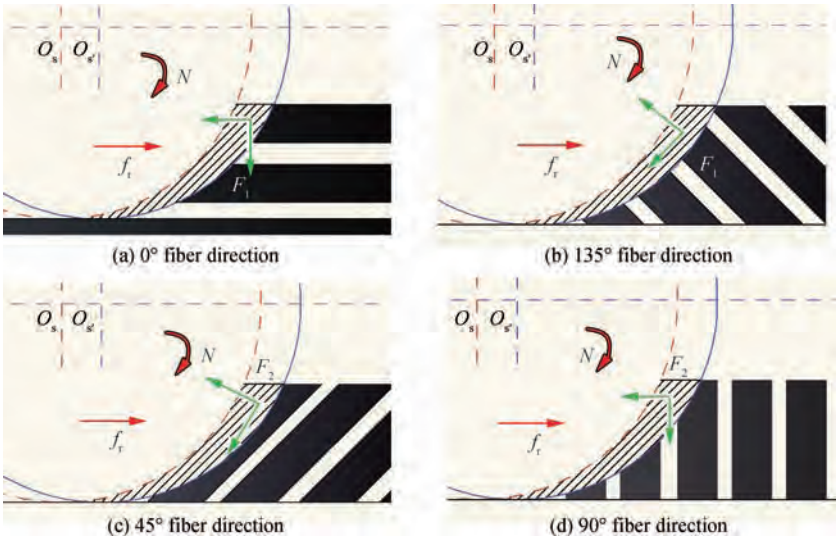


图 5　不同纤维方向 CFRP 层合板顺铣加工示意图

Fig. 5　Processing schematic of CFRP laminates with different fiber directions during down milling

复合材料学报 bcxb.buaa.edu.cn

因此造成其切削力比 90°方向纤维的大。

2.2 切削加工表面形貌

图 6 所示为 0°纤维方向不同 f_r 时 CFRP 加工表面的 SEM 照片（N = 8 000 r/min）。可见当每转进给量较低时(见图 6(a))，加工表面几乎没有树脂颗粒的粘附，碳纤维排列规整，断裂较少。同时可见层间树脂与周围碳纤维边界较为明确，树脂表面平整。在图 6(a)的局部放大图中可以观察到层间树脂断口呈现典型的脆性去除形成的河流花样，结合排列规整的碳纤维与较少的断口可以认为，当每转进给量较低时，刀具每齿切除材料量较少，纤维(树脂)非常容易发生断裂(破碎)而形成切屑被去除，材料整体受力较小。当每转进给量增大时(见图 6(b))，可以发现加工表面尽管在丙酮中经过超声清洗，但是仍然残留有较多的破碎纤维与树脂，同时破碎的树脂基体基本堆积在纤维断口前端处。分析认为每转进给量的增大使得每齿切除材料数量变大，这意味着材料受到刀具切削刃作用更加剧烈，从而导致纤维断裂增多，同时层间树脂去除形式部分从脆性断裂转为塑性去除。当每转进给量继续增大时(见图 6(c))，加工表面残留的纤维与树脂继续增多，同时层间树脂与周围纤维边界已不再明显，树脂呈现典型的塑性变形。

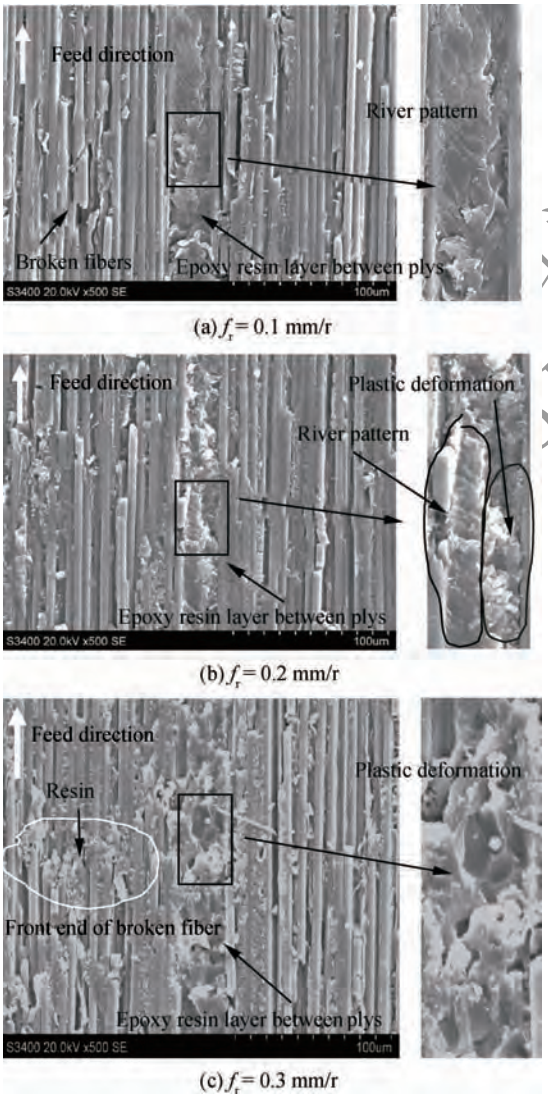


图 6 0°纤维方向不同 f_r 时 CFRP 加工表面的 SEM 照片（N = 8 000 r/min）

Fig. 6 SEM photographs of CFRP processing surface with 0° fiber direction by various f_r (N=8 000 r/min)

层间树脂的去除形式由脆性断裂向塑性变形转变的主要原因在于随着每转进给量的增大，每齿去除层间树脂的体积增大，与刀尖作用的树脂层发生破碎；但是刀尖前端的树脂在刀具切出时部分未发生破碎，而是受刃口圆弧和后刀面作用受热受力发生软化从而发生塑形变形被去除。

图 7 所示为 0°纤维方向 CFRP 顺铣表面破碎树脂颗粒堆积。加工表面纤维受刀尖的压力作用，可能发生破碎形成断口。当每转进给量增大时，破碎的纤维和树脂基体来不及随切削液离开切削区域，从而随着刀具的转动进入加工完成表面，同时受到刀尖圆弧的挤压作用粘附于加工表面由于纤维断裂而形成的凹坑上。破碎纤维与树脂受到刀具前端作用而聚集在断口前端处，形成如图 6(c)所示的形貌。

图 8 所示为 90°纤维方向 CFRP 加工表面的 SEM 照片，图 8(a)虚线标注为样件表层分层，这是由于刀具螺旋角的存在使得纤维受到轴向力作用。具体如图 9 90°纤维方向 CFRP 顺铣加工分层示意图所示，其中实线为切削刃在切削平面的展开

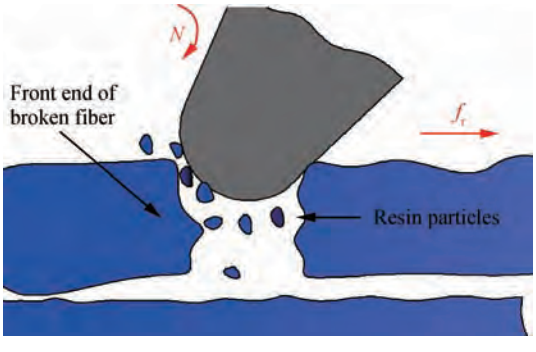


图 7 0°纤维方向 CFRP 顺铣表面破碎树脂颗粒堆积

Fig. 7 Stockpiling of broken resin particles on surface of CFRP with 0° fiber direction during down milling

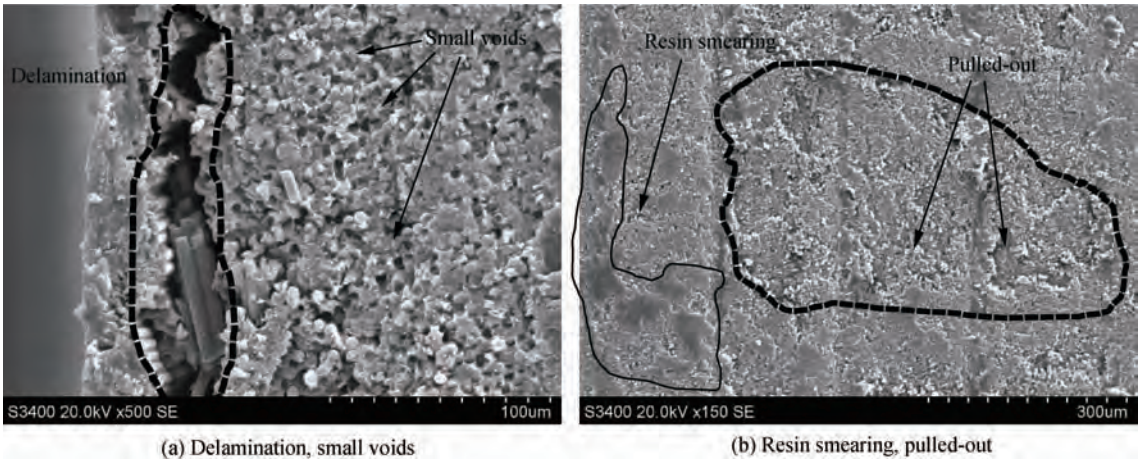


图 8　90°纤维方向 CFRP 加工表面的 SEM 照片

Fig. 8　SEM photographs of CFRP processing surface with 90° fiber direction

线，圆圈代表 90°方向纤维，刃口瞬时速度（v）指向右侧。由于刀具螺旋角为 15°，可见对于任一纤维受到刀具的作用力（F）方向总是指向右上侧。同时上表面铺层纤维由于缺少上方材料的支撑作用，因此在轴向力作用下与周围树脂基体发生脱粘，形成分层。同时这一现象在所有参数下均不同程度的出现，说明了 90°方向纤维抗分层能力较差，因此在多向带结构中不适合用来作为上表面铺层。图 8(a) 黑色箭头所示为微型空穴，浅坑直径为碳纤维直径。这是由于碳纤维发生弯折后被去除，但是包裹的树脂基体并没有同步去除，因此形成这一形貌。

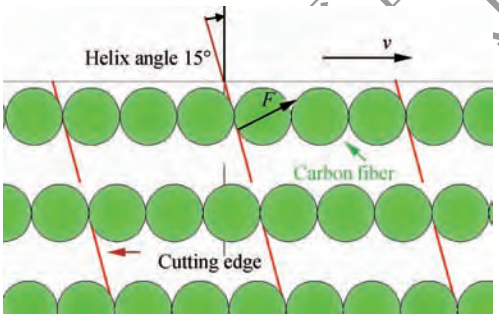


图 9　90°纤维方向 CFRP 顺铣加工分层示意图

Fig. 9　Delamination schematic of CFRP during down milling with 90° fiber direction

图 8(b) 虚线所示为浅坑，分析认为当刀具经过时，并不是所有纤维均被去除，部分未被去除的纤维在受后续切削刃作用时与其他纤维集束，整体被去除，从而形成这一浅坑。图 8(b) 黑色实线所示为树脂粘附，这是由于破碎树脂可以受热、受压变形而粘附于加工表面。

图 10 所示为 90°纤维方向不同 f_r 时 CFRP 加工表面的 SEM 照片（N = 8 000 r/min）。不难发现随着每转进给量的增大，加工表面由于纤维断裂形成的树脂微坑愈加明显，同时可以发现在低进给下（见图 10(a)）加工表面纤维出露较少，在高进给下（见图 10(c)）树脂粘附几乎消失，纤维几乎全部可见。分析认为在低进给下刀具与工件材料接触时间较长，产生热量因此增多，同时由于材料导热性很差使得切削热较难去除。破碎的树脂颗粒在热、力作用下发生软化，进而粘附在加工表面并填补了树

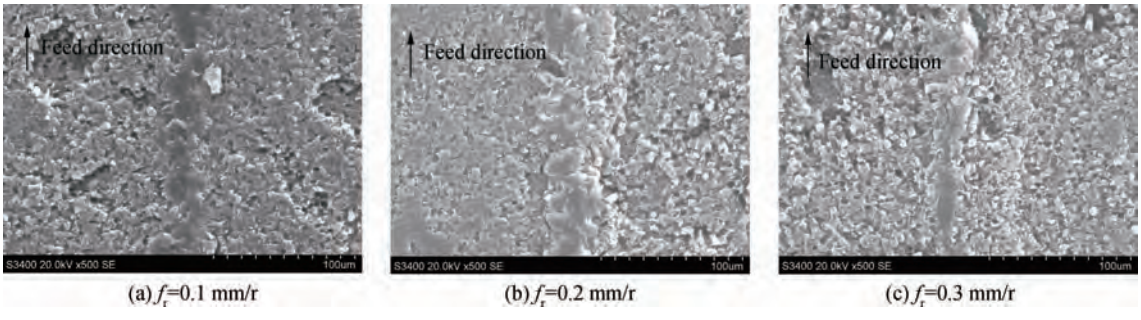


图 10　90°纤维方向不同 f_r 时 CFRP 加工表面的 SEM 照片（N = 8 000 r/min）

Fig. 10　SEM photographs of CFRP processing surface with 90° fiber direction by various f_r (N=8 000 r/min)

复合材料学报 bjuaa.edu.cn

赠阅 复合材料学报

脂微坑。当每转进给量增大时，树脂颗粒未发生软化涂覆即离开切削区域，使得原本纤维断裂形成的微坑显露出来。

图 11 所示为 135°纤维方向 CFRP 顺铣加工毛刺 SEM 照片（$N=8\ 000$ r/min，$f_r=0.1$ mm/r）。毛刺现象在所有加工参数下均有出现，分析认为铣削的非连续作用使得材料产生沿轴向的周期震颤，同时 135°方向纤维极易产生让刀现象，上、下表层的纤维偏离铺层平面形成自由端难以被切除，因而形成如图 11 所示毛刺。

图 12 所示为 135°纤维方向不同 f_r 时 CFRP 加工表面的 SEM 照片（$N=8\ 000$ r/min）。可见在低进给下（见图 12(a)）加工表面呈现明显的树脂/纤维交替出现的表面。同时纤维层高度要高于树脂层高度，因此在表面形成可见的狭长凹槽。然而随着每转进给量增大（见图 12(b)和图 12(c)），树脂/纤维的界面已经较难辨认，两相高度一致。同时在纤维表面不再是完整的树脂粘附，部分区域树脂并没有粘附，纤维末端得以暴露。根据刘新东和刘伟[16]关于不同纤维角度层合板模量的计算公式可以计算 135°纤维方向样件垂直于加工表面方向的模量，即

$$\frac{1}{E_x}=\frac{\cos^4\theta}{E_{11}}+\frac{\sin^4\theta}{E_{12}}+\cos^4\theta\,\sin^4\theta\left(\frac{1}{G_{12}}-\frac{2\nu_{12}}{E_{11}}\right) \quad (1)$$

式中：E_x 为垂直于加工表面方向的模量；θ 为纤维角度。

将表 1 中的材料参数代入式(1)，可得 $E_x=14.36$ GPa，而层间树脂由于是纯环氧树脂，其模量 E_m 一般为 3～4 GPa。可以发现层间树脂的模量低于纤维层的，因此在刀具作用下树脂层的应变要大于纤维层的应变，同时在低进给下刀具与加工表面作用时间较长，破碎的树脂基体在受热、受压后发生软化，在纤维层形成粘附。在两相应变差和树脂粘附作用下，纤维层高度要明显高于树脂层的高度，形成如图 12(a)所示形貌。在高进给下（见图 12(b)和图 12(c)），由于刀具的快速进给，破碎的树脂颗粒受刀具作用有限，未来得及粘附即被带出切削区域，因此表面部分呈现未涂覆状态，树脂层沟槽也相应减少。即使如此 135°方向纤维仍然是 4 种方向纤维中树脂粘附最严重的，这是由于加工表面受压应力作用发生回弹，这加剧了刀具后刀面与加工表面之间的作用。尽管 90°方向纤维模量为 9.25 GPa，45°方向纤维模量为 14.36 GPa。但是这 2 个方向纤维根据切削力分析其受力形式属于弯曲应力，因此树脂粘附相对较轻。

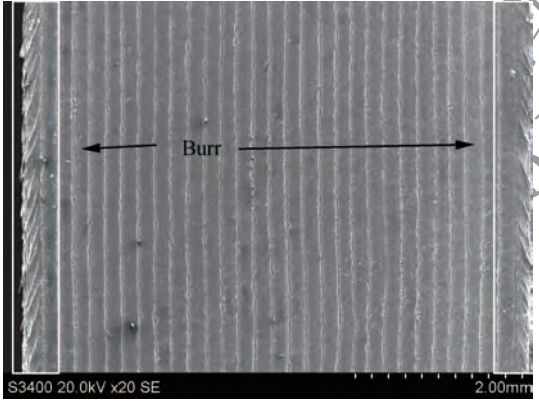


图 11　135°纤维方向 CFRP 顺铣加工毛刺 SEM 照片（$N=8\ 000$ r/min，$f_r=0.1$ mm/r）

Fig. 11　SEM photograph of burr of CFRP with 135° fiber direction during down milling ($N=8\ 000$ r/min, $f_r=0.1$ mm/r)

图 13 所示为 45°纤维方向不同 f_r 时 CFRP 加工表面的 SEM 照片（$N=8\ 000$ r/min）。根据 2.1 节关于切削力的分析，纤维断裂形式为弯曲应力导致的断裂，同时可以发现形成的凹坑是由纤维集束后断裂形成的。随着每转进给量的增大，加工表面

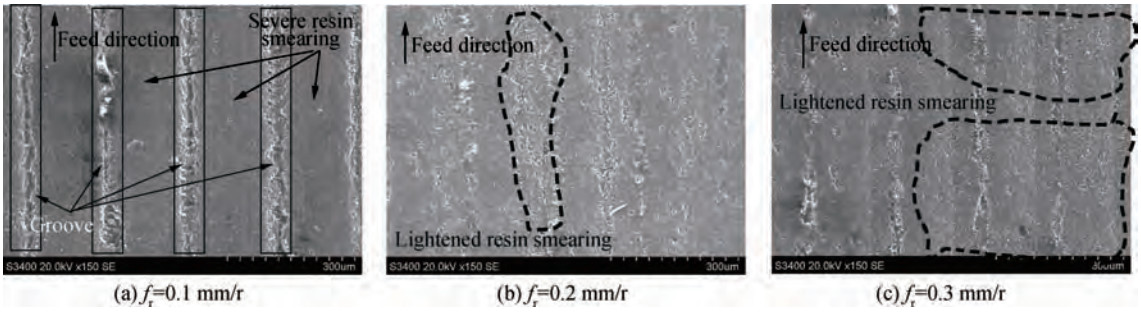
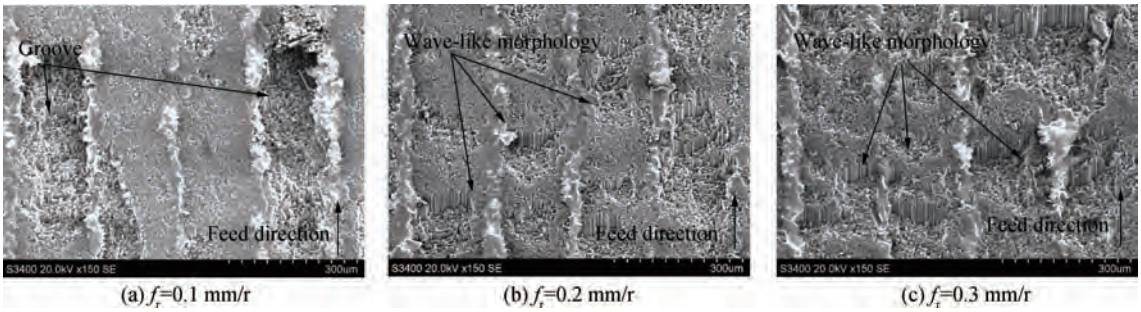


图 12　135°纤维方向不同 f_r 时 CFRP 加工表面的 SEM 照片（$N=8\ 000$ r/min）

Fig. 12　SEM photographs of CFRP processing surface with 135° fiber direction by various f_r ($N=8\ 000$ r/min)



(a) f_r=0.1 mm/r　(b) f_r=0.2 mm/r　(c) f_r=0.3 mm/r

图 13　45°纤维方向不同 f_r 时 CFRP 加工表面的 SEM 照片（N = 8 000 r/min）

Fig. 13　SEM photographs of CFRP processing surface with 45° fiber direction by various f_r (N=8 000 r/min)

形貌由沟槽转变为波浪形凹坑。分析认为每转进给量较低时(见图 13(a))每齿切除纤维数量也较少，由于纤维受力较小可能并不会发生断裂，而是发生弯曲进而受刀具后刀面作用并未被切除。但是如果纤维一旦发生断裂，后续纤维由于失去了前端纤维的支撑作用非常容易发生断裂，并且沿着进给方向，沟槽的深度不断增大(见图 13(a))，从而形成范围较大的沟槽与平整表面交替出现的形貌。当每转进给量增大时(见图 13(b)和图 13(c))，原本形成的沟槽转变为波浪形表面形貌，每转进给量的增大使得发生断裂的纤维增多，同时每齿切削的纤维数量增多，部分纤维仅仅发生弯曲并没有断裂，在后续切削刃切入时实际切削纤维数量远超过理论值，纤维集束发生弯曲断裂形成凹坑，同样可以发现沿进给方向，凹坑的深度不断增大。

3　结　论

(1) 0°、45°、90°、135° 4 种纤维方向的碳纤维增强复合材料(CFRP)顺铣加工主切削力均随每转进给量的增大而增大，基本不随刀具转速的变化而变化。其中切削力：0°纤维方向＞135°纤维方向＞45°纤维方向＞90°纤维方向。

(2) 提高 CFRP 顺铣加工每转进给量会使 0°方向纤维表面残留更多的破碎树脂基体，会减轻 135°方向纤维表面的树脂粘附，提高表面质量；90°方向纤维表面会有大小不同的微坑；45°方向纤维表面多呈现沟槽或波浪形深坑。

(3) 90°方向纤维易在上、下表面形成分层，135°方向纤维易在上、下表面形成微观毛刺。

参考文献：

[1] Zhang X H, Meng Y, Zhang W. The state of the art and trend of carbon fiber reinforced composites[J]. Fiber Composites, 2004, 24(1): 50-54 (in Chinese).
张晓虎，孟宇，张炜. 碳纤维增强复合材料技术发展现状和趋势[J]. 纤维复合材料，2004，24(1)：50-54.

[2] Zhao J X. Application of carbon composite materials for civil aviation[J]. Hi-tech Fiber & Application, 2003, 28(3): 1-4 (in Chinese).
赵稼祥. 碳纤维复合材料在民用航空上的应用[J]. 高科技纤维与应用，2003，28(3)：1-4.

[3] Fan Y Q, Zhang L H. New development of extra large composite aircraft components application technology—advance of aircraft manufacture technology[J]. Acta Aeronautica et Astronautica Sinica, 2009, 30(3): 534-543 (in Chinese).
范玉青，张丽华. 超大型复合材料机体部件应用技术的新进展——飞机制造技术的新跨越[J]. 航空学报，2009，30(3)：534-543.

[4] Koplev A, Lystrup A, Vorm T. The cutting process, chips and cutting forces in machining CFRP[J]. Composites, 1983, 14(4): 371-376.

[5] Hocheng H, Puw H Y, Huang Y. Preliminary study on milling of unidirectional carbon fiber-reinforced plastics[J]. Composites Manufacturing, 1993, 4(2): 103-108.

[6] El-Hofy M H, Soo S L, Aspinwall D K, et al. Factors affecting workpiece surface integrity in slotting of CFRP[J]. Procedia Engineering, 2011, 19: 94-99.

[7] Qi S L, Li X, Chen Z T, et al. Experimental study on CFRP workpiece boundary machining[J]. Aviation Precision Manufacturing Technology, 2010, 46(4): 42-45 (in Chinese).
齐锁龙，李勋，陈志同，等. 碳纤维复合材料切边加工试验研究[J]. 航空精密制造技术，2010，46(4)：42-45.

[8] Pecat O, Rentsch R, Brinksmeier E. Influence of milling process parameters on the surface integrity of CFRP[J]. Procedia CIRP, 2012, 1: 466-470.

[9] Dold C, Henerichs M, Bochmann L, et al. Comparison of ground and laser machined polycrystalline diamond (PCD) tools in cutting carbon fiber reinforced plastics (CFRP) for aircraft structures[J]. Procedia CIRP, 2012, 1: 178-183.

[10] Hintze W, Hartmann D, Schütte C. Occurrence and propa-

复合材料学报 fcxb.buaa.edu.cn

gation of delamination during the machining of carbon fiber reinforced plastics (CFRPs) — An experimental study[J]. Composites Science and Technology, 2011, 71(15): 1719-1726.

[11] Schulze V, Becke C, Pabst R. Specific machining forces and resultant force vectors for machining of reinforced plastics [J]. CIRP Annals-Manufacturing Technology, 2011, 60(1): 69-72.

[12] Azmi A I, Lin R J T, Bhattacharyya D. Machinability study of glass fiber-reinforced polymer composites during end milling[J]. The International Journal of Advanced Manufacturing Technology, 2013, 64(1-4): 247-261.

[13] Gordon S, Hillery M T. A review of the cutting of composite materials[J]. Proceedings of the Institution of Mechanical Engineers, Part L: Journal of Materials Design and Applications, 2003, 217(1): 35-45.

[14] Teti R. Machining of composite materials[J]. CIRP Annals-Manufacturing Technology, 2002, 51(2): 611-634.

[15] Wang D H, Ramulu M, Arola D. Orthogonal cutting mechanisms of graphite/epoxy composite. Part I: unidirectional laminate[J]. International Journal of Machine Tools and Manufacture, 1995, 35(12): 1623-1638.

[16] Liu X D, Liu W. Introduction to mechanics of composite materials[M]. Xi'an: Northwestern Polytechnical University Press, 2010: 131-132 (in Chinese).
刘新东，刘伟. 复合材料力学基础[M]. 西安：西北工业大学出版社，2010：131-132.

Influence of feed speed on surface morphology of CFRP with different fiber directions during milling

ZHOU Jingwen, CHEN Yan*, FU Yucan, XU Jiuhua, HU Andong, LIU Siqi

(College of Mechanical and Electrical Engineering, Nanjing University of Aeronautics and Astronautics, Nanjing 210016, China)

Abstract: Down milling processing test was conducted on carbon fiber reinforced plastics (CFRP) of four fiber directions (0°, 45°, 90°, 135°) by using a diamond coated cemented carbide tool. The effects of fiber direction and feed per rotation on processing surface quality were analyzed through comparing milling force and processing surface morphology. The results show that the main cutting force increases with the increase of feed per rotation. The maximal main cutting force is obtained with 0° fiber direction, while the main cutting force reaches its minimum value with 90° fiber direction. With the increase of feed per rotation, more broken resin and fiber could be left on surface of the workpiece with 0° fiber direction, while the adhesion of soften resin could be lightened on surface of the workpiece with 135° fiber direction. There are many shallow voids on surface of workpiece with 90° fiber direction, delamination of top and bottom laminate layers are observed at the same time. The finished surface of the workpiece with 45° fiber direction shows groove or wave-like surface morphology.

Keywords: carbon fiber reinforced plastics; fiber direction; milling force; processing surface morphology; feed per rotation

复合材料学报 bcxb.buaa.edu.cn

复合材料学报
Acta Materiae Compositae Sinica
第 32 卷 第 2 期 4 月 2015 年
Vol. 32 No. 2 April 2015

赠阅 复合材料学报

DOI：10.13801/j.cnki.fhclxb.20140505.001

利用静电纺丝技术制备纳米黏土/聚乳酸复合纳米纤维与其表征

全下文载

王春红*，贺文婷，王瑞
（天津工业大学 纺织学院，天津 300387）

摘 要： 利用静电纺丝技术制备了纳米黏土/聚乳酸(PLA)复合纳米纤维，并将该复合纳米纤维收集成无纺布薄膜，采用 SEM 和 TEM 观察了复合纳米纤维的微观形貌和结构，分别利用 XRD 和 TGA 测试了复合纳米纤维的结晶行为及热学行为，并分析了复合纳米纤维薄膜的拉伸力学性能随纳米黏土含量的变化关系。结果表明：当 PLA 含量为 10wt%、纳米黏土含量为 1wt%、$CHCl_3$ 与 DMF 体积比为 3∶1 溶剂条件下，所制备的纳米黏土/PLA 复合纳米纤维的细度和均匀性均得到改善；XRD 测试结果表明，纳米黏土成功附着在 PLA 中。TGA 和力学测试结果表明，纳米黏土/PLA 复合纳米纤维的热稳定性和力学性能相对于纯 PLA 纤维有较大幅度提高，当纳米黏土含量为 1wt%时，其初始分解温度提高了 60 ℃，拉伸强度、断裂伸长率和弹性模量分别提高了 111.3%、74.9%和 20.0%。

关键词： 静电纺丝；纳米黏土；聚乳酸；纳米纤维；力学性能
中图分类号： TB332；TQ327 **文献标志码：** A **文章编号：** 1000-3851(2015)02-0378-07

聚乳酸(PLA)是一种环境友好型聚合物，具有无毒、无刺激[1]、密度低[2]、可生物降解[3-5]、经济效益好等优势[6]。近些年来，PLA 越来越受到人们的重视，尤其在复合材料领域得到了广泛的关注[2-3, 7-8]。但 PLA 较低的热稳定性和力学性能限制了 PLA 的进一步应用和发展。

为提高 PLA 纤维性能，有研究者将纳米黏土引入 PLA 中，但大都采用模压和注塑成型的方式[2, 3, 7-9]。迄今为止，利用静电纺丝技术将纳米黏土引入 PLA 中的研究鲜有报道。

本文采用静电纺丝法，将纳米黏土引入到 PLA 中，成功制备出热稳定性好、力学性能优良的纳米黏土/PLA 复合纳米纤维，并将该复合纳米纤维收集成无纺布薄膜，该复合纤维膜可应用于复合材料领域，具有广阔的应用前景[2-3, 7-8, 10-11]。

1 实验材料与方法

1.1 材料与试剂

采用的材料与试剂为：PLA 颗粒(加拿大 Natureworks 公司)，其重均分子量(M_w)、数均分子量(M_n)、密度分别为 145 kg/mol、125 kg/mol、1.24 g/cm^3；溶剂三氯甲烷($CHCl_3$)、N，N′-二甲基甲酰胺(DMF)，分别购于飞世尔科技公司和西格玛奥瑞奇公司；纳米黏土牌号为 30B，10wt%的纳米黏土粒径小于 2 μm，50wt%的纳米黏土粒径小于6 μm，90wt%的纳米黏土粒径小于 13 μm，完全剥离情况下，纳米黏土片的直径约 150 nm，厚度约1.85 nm，与 PLA 有良好的亲和性；表面活性剂聚乙烯吡咯烷酮(PVP)(西格玛奥瑞奇公司)。

1.2 纳米黏土/PLA 复合纳米纤维的制备

为降低 $CHCl_3$ 在室温下的挥发性，选用 DMF 来溶解和分散 PLA[12-13]。将 $CHCl_3$ 与 DMF 以体积比 3∶1 混合，然后加入 PLA 颗粒，PLA 含量设定为 7wt%、10wt%、15wt%。将上述混合物置于搅拌器(美国康宁公司，PC-4200)中搅拌，转速为 1 000 r/min。随后加入纳米黏土，纳米黏土含量分别为 1wt%、2wt%、4wt%，继续搅拌，直至无凝块。PVP 为纳米黏土含量的 50wt%，采用超声波

收稿日期： 2014-03-07；**录用日期：** 2014-04-18；**网络出版时间：** 2014-05-05 17:00
网络出版地址： www.cnki.net/kcms/detail/10.13801/j.cnki.fhclxb.20140505.001.html
基金项目： 国家自然科学基金(51303131)；中国纺织工业协会科技指导性项目(2088026)
通讯作者： 王春红，博士，副教授，硕士生导师，研究方向为绿色环保功能型纤维、纺织品及纺织复合材料。 E-mail：18802231369@163.com

引用格式：王春红，贺文婷，王瑞. 利用静电纺丝技术制备纳米黏土/聚乳酸复合纳米纤维与其表征[J]. 复合材料学报，2015，32(2)：378-384. Wang C H，He W T，Wang R. Preparation and characterization of nanoclay/polylactide composite nanofibers via electrospinning technique[J]. Acta Materiae Compositae Sinica，2015，32(2)：378-384.

复合材料学报 bclxb.buaa.edu.cn

赠阅 复合材料学报

(Misonix 公司)进行超声分散。

复合纳米纤维制备装置由日本加藤公司提供。将配置好的混合物加入 10 mL 的注射器中，置于计量泵上，调节好装置后开始纺丝。纺丝过程中，溶液注射速度为 0.37 mL/h，电压为 15 kV，喷丝口与接收屏距离为 15 cm，随溶剂的挥发，在作为负极的铝箔纸上就会收集到纳米黏土/PLA 复合纳米纤维。

1.3 微观形态表征与性能测试

纺丝溶液的黏度在 VM-10A 黏度计上进行测试。

待纺丝过程稳定后，分别将纺出的复合纳米纤维接收到预先粘有导电胶的铝箔纸上，镀银(丹顿二代涂层，镀银时间为 30 s，电流为 40 mA)后用于 SEM 分析，仪器为 HITACHI 扫描电子显微镜，加速电压为 20 kV。得到的复合纤维直径范围采用 Ruartz Xone 软件进行统计和分析。

将少量复合纳米纤维接收到碳网上，在 TEM (HITACHI H-800)仪器上观察单根纳米黏土/PLA 复合纳米纤维的微观结构，加速电压为200 kV。

采用 X 射线衍射仪对纳米纤维的结晶性进行分析，采用 Cu-K 靶，加速电压为 40 kV，电流为 20 mA，扫描速度为 2 (°)/min。

采用美国 TA 公司生产的 Q500 型热重分析仪对样品进行热分析。

复合材料的力学性能测试于微拉伸试样机(KES-G1，日本凯斯加藤科技有限公司)上进行。试样尺寸为 50 mm×15 mm，传感器吨位为 10 N，拉伸速度为 6 mm/min，测试夹距为 40 mm，有效试样数量为 6 个，测试前先对每个试样用丹伟仪进行质量和厚度测试[14-15]。

2 结果与讨论

2.1 微观形态

将不同含量的纯 PLA 纳米颗粒溶于 $CHCl_3$ 与 DMF 体积比为 3∶1 的溶剂中，对其进行静电纺丝，测得的 SEM 照片和直径尺寸分布如图 1 所示。结合表 1 纯 PLA 纳米纤维的直径测试结果可以看出，PLA 含量为10 wt%时，所得纤维细，主体直径

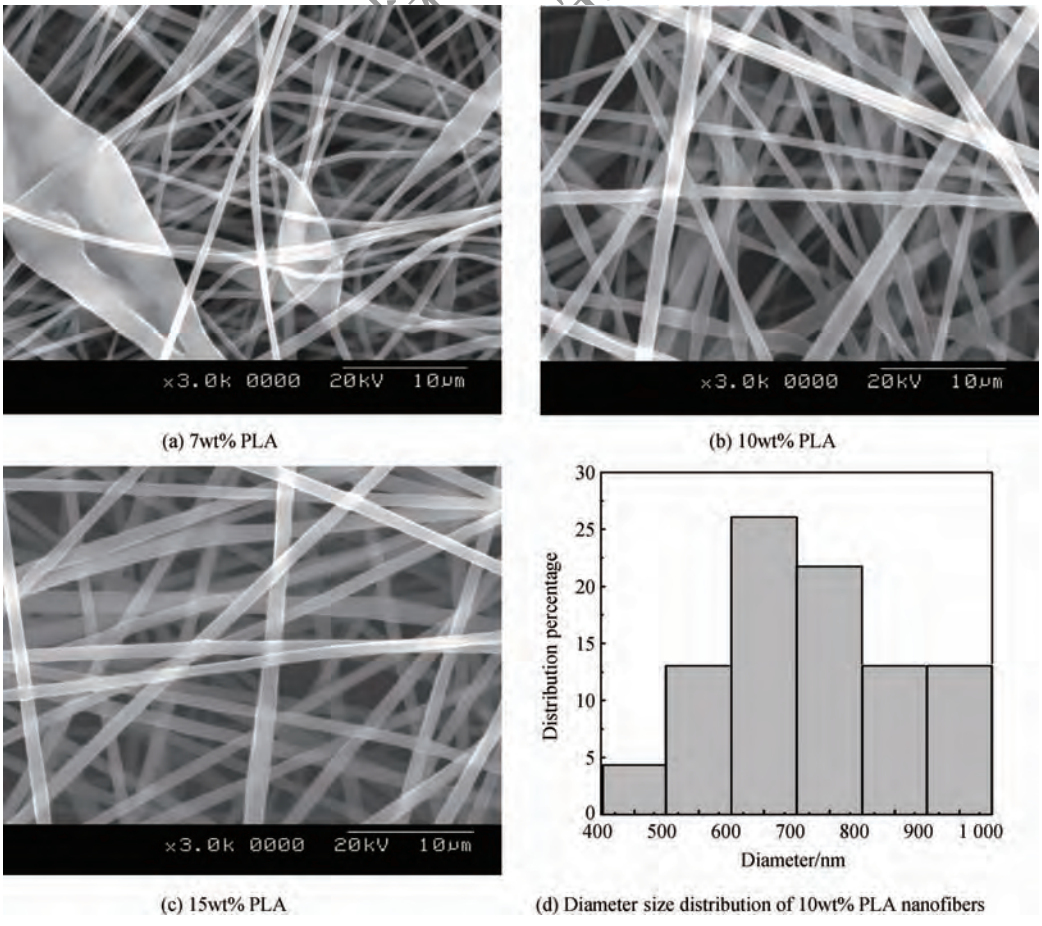


图 1 不同质量分数的纯 PLA 纳米纤维的 SEM 照片及直径尺寸分布

Fig. 1 SEM micrographs of pure PLA nanofibers with different mass fractions and diameter size distribution

表 1　纯 PLA 纳米纤维和纳米黏土/PLA 复合纳米纤维的直径测试结果

Table 1　Diameter test results for pure PLA nanofibers and nanoclay/PLA composite nanofibers

PLA content/wt%	Volume ratio of $CHCl_3$ to DMF	Nanoclay content/wt%	Solution viscosity/(mPa·s)	Mean fiber diameter/nm	Standard deviation/nm	Coefficient of variation/%
7	3∶1	0	167	542.83	131.91	24.30
10	3∶1	0	376	758.63	164.22	21.65
15	3∶1	0	1 113	1 086.05	173.82	16.00
10	5∶1	0	445	866.91	311.62	35.95
10	3∶1	1		304.34	55.91	18.37
10	3∶1	2		366.65	123.27	33.62
10	3∶1	4		350.67	137.55	39.22

为 758.63 nm，均匀度较好，没有珠状物；PLA 含量为 7wt%时，纤维均匀性较差，有珠子状局部凸起现象；PLA 含量为 15wt%时，纤维较粗，平均直径达 1 086.05 nm。由图 1(d)PLA 含量为 10wt%时的纤维直径分布图可见，在此含量下，60%的纤维直径在 500～800 nm 范围之间，纤维直径分布较集中。

将纯 PLA 纳米颗粒溶于 $CHCl_3$ 与 DMF 体积比为 5∶1 的溶剂中(含量为 10wt%)，对其进行静电纺丝，测得的 SEM 照片和直径尺寸分布如图 2 所示。与图 1(b)和图 1(d)对比可得出，$CHCl_3$ 与 DMF 体积比为 5∶1 时，纤维直径不均一，且纤维的直径分布较宽。同时在试样制备过程中观察到，聚合物溶剂从针尖到接收盘的注射很不稳定，主要原因在于 $CHCl_3$ 含量越多，注射过程越容易发生堵塞。而 $CHCl_3$ 与 DMF 体积比为 3∶1 时纤维直径分布较集中。且由表 1 可见，$CHCl_3$ 与 DMF 体积比为 3∶1 时，细度均一性最好。

图 3 为不同纳米黏土质量分数的纳米黏土/PLA 复合纳米纤维的 SEM 照片及直径尺寸分布。可见，与纯 PLA 相比，随着纳米黏土的加入，复合纳米纤维的直径急剧减小，这可能是由于纳米黏土的引入提高了纺丝溶液的导电性[16]。结合表 1 纳米黏土/PLA 复合纳米纤维的直径测试结果可知，纤维标准偏差和变异系数随纳米黏土含量增加而逐渐增大，这可能是纳米黏土在溶剂体系中分散性下降的缘故[17]。当纳米黏土含量为 1wt%时，纤维较细，且直径不匀率下降，与纯 PLA 相比，纳米黏土/PLA 复合纳米纤维的变异系数从 21.65%下降为18.37%。

图 4 为不同纳米黏土质量分数的纳米黏土/PLA 复合纳米纤维 TEM 照片。从图 4(a)中可看出，纳米黏土含量为 1wt%时，黏土在 PLA 中的分散较均匀，有利于纤维性能的提高[7, 17]；而当纳米黏土含量为 2wt%、4wt%时，纳米黏土在 PLA 中呈现分层现象。这进一步证明了纳米黏土含量选为 1wt%的合理性。

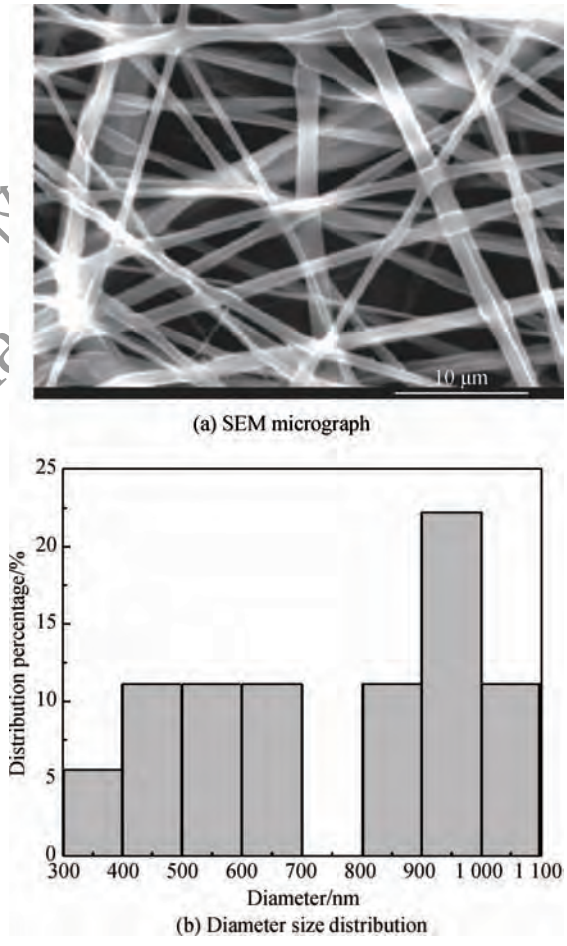


图 2　10wt%纯 PLA 纳米纤维($CHCl_3$ 与 DMF 体积比为 5∶1)的 SEM 照片及直径尺寸分布

Fig. 2　SEM micrograph of pure PLA nanofibers with 10wt% (volume ratio of $CHCl_3$ to DMF=5∶1) and diameter size distribution

复合材料学报 fcxb.buaa

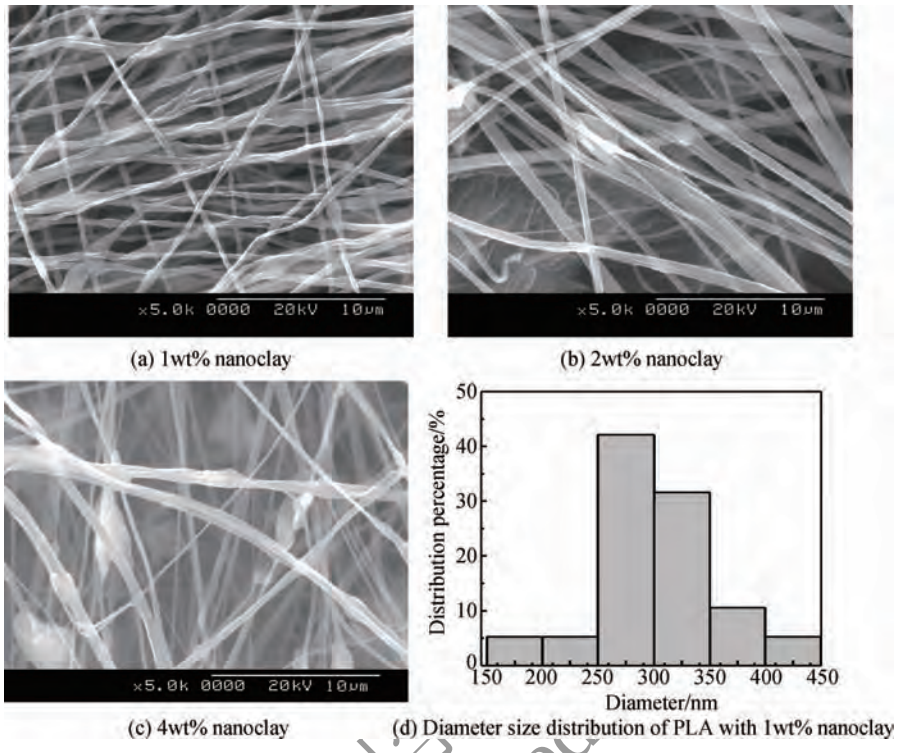


图 3　不同纳米黏土质量分数的纳米黏土/PLA 复合纳米纤维的 SEM 照片及直径尺寸分布

Fig. 3　SEM micrographs of nanoclay/PLA composite nanofibers with different mass fractions of nanoclay and diameter size distribution

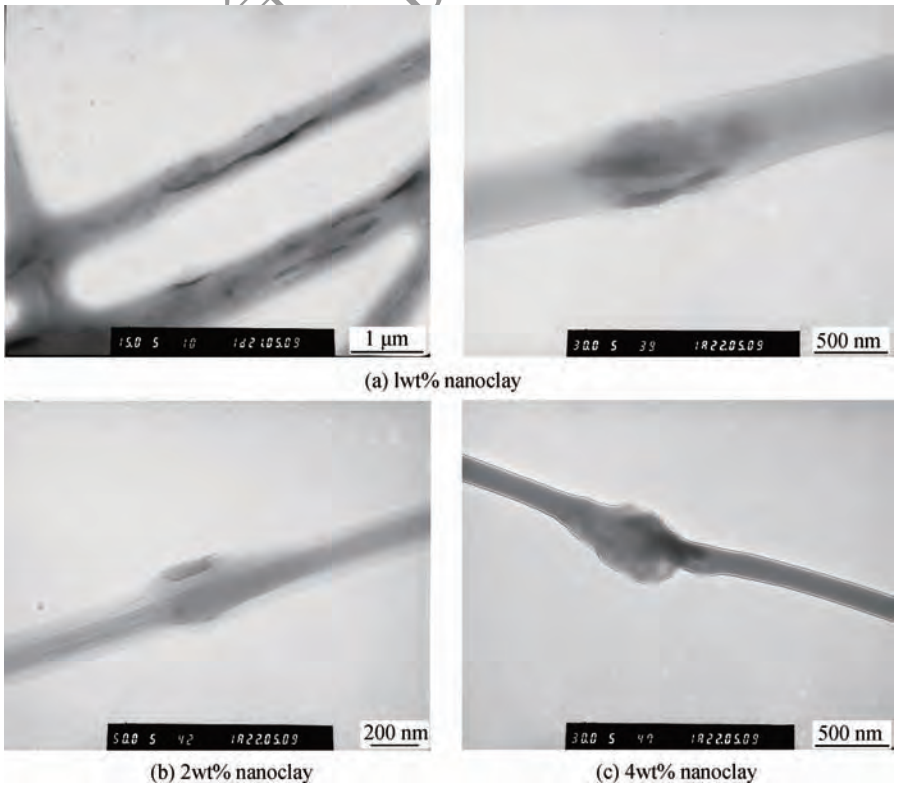


图 4　不同纳米黏土质量分数的纳米黏土/PLA 复合纳米纤维 TEM 照片

Fig. 4　TEM photographs of nanoclay/PLA composite nanofibers with different mass fractions of nanoclay

赠阅 复合材料学报

2.2　物相分析

图 5 为纯 PLA 纳米纤维、纯纳米黏土和纳米黏土含量为 1wt%、4wt%的纳米黏土/PLA 复合纳米纤维的 XRD 谱图。可以看出，在常温下，$2\theta = 16°$ 处，纯 PLA 和添加有纳米黏土的复合纳米纤维均出现较宽的衍射峰，此衍射峰主要为 PLA 的特征衍射峰；$2\theta = 19°$ 处，添加有纳米黏土的复合纳米纤维和纯纳米黏土均出现另一衍射峰，且随纳米黏土含量的增加，新衍射峰更加明显，这是纳米黏土存在的特点[18]。以上分析可以确定，通过静电纺丝已将纳米黏土成功复合到复合纳米纤维中。

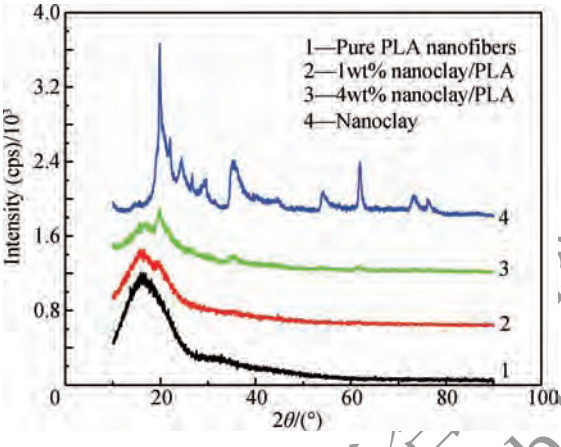


图 5　纯 PLA 纳米纤维、纯纳米黏土和纳米黏土含量为 1wt%、4wt%的纳米黏土/PLA 复合纳米纤维的 XRD 谱图

Fig. 5　XRD spectra of pure PLA nanofibers, pure nanoclay, nanoclay/PLA composite nanofibers with 1wt% and 4wt% of nanoclays

2.3　热稳定性能

图 6 为纯 PLA 纳米纤维及纳米黏土含量为 1wt%、2wt%、4wt%的纳米黏土/PLA 复合纳米纤维的 TGA 曲线。可见，复合纤维的失重大部分发生在 200～400 ℃之间，与纯 PLA 相比，复合纤维的起始分解温度提高约 60 ℃，这说明纳米黏土的存在大大提高了 PLA 的稳定性。这可能是由于纳米黏土分散于 PLA 中，限制了聚合物的热运动，阻止了热分解小分子产物的逸出，阻碍了热量传递。与此同时，纳米黏土的含量对复合纳米纤维的失重影响显著，但当纳米黏土含量超过 1wt%后，其分解速率趋于缓慢。

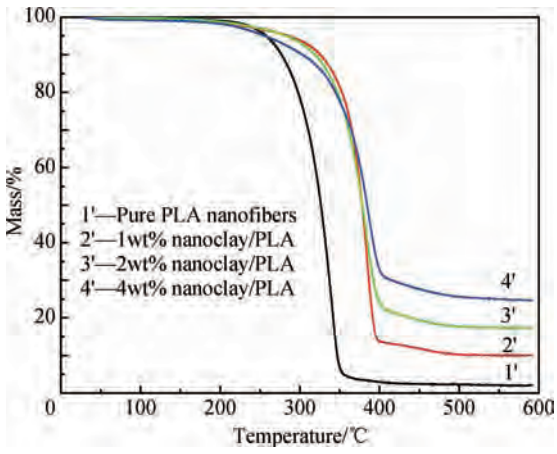


图 6　纯 PLA 纳米纤维及纳米黏土含量为 1wt%、2wt%、4wt%的纳米黏土/PLA 复合纳米纤维的 TGA 曲线

Fig. 6　TGA curves for pure PLA nanofibers, nanoclay/PLA composite nanofibers with 1wt%, 2wt% and 4wt% of nanoclays

2.4　力学性能

表 2 为纯 PLA 纳米纤维和纳米黏土/PLA 复合纳米纤维膜的力学性能。可知，加入适量的纳米黏土后，纳米黏土/PLA 复合纳米纤维膜的力学性能可大大优于纯 PLA 纳米纤维的力学性能。如纯 PLA 纳米纤维的最大拉伸强度为 12.38 MPa，而添加 1wt%和 2wt%的纳米黏土的复合纳米纤维膜的最大拉伸强度分别为 26.16 MPa 和 20.80 MPa，较前者分别提高了约 111.3%和 68.0%。纳米黏土含量为 1wt%时，纳米黏土/PLA 复合纳米纤维膜的断裂伸长率、弹性模量与纯 PLA 纳米纤维相比，分别提高了 74.9%和 20.0%。但当纳米黏土含量增加到 2wt%和 4wt%时，数值降低。这可能是因为，随着纳米黏土含量增加，纳米黏土易聚集和结块[12]，限制了表面的负载转移。这也更进一步表明，当纳米黏土含量提高时，溶剂体系需要更高的分散能力，这一点与直径测试、TEM、TGA 的结果一致。

表 2　纯 PLA 纳米纤维和纳米黏土/PLA 复合纳米纤维膜的力学性能

Table 2　Mechanical properties of pure PLA nanofibers and nanoclay/PLA composite nanofiber mats

PLA content/wt%	Nanoclay content/wt%	Ultimate tensile strength/MPa	Elongation at break/%	Elastic modulus/MPa
10	0	12.38	24.39	354.81
10	1	26.16	42.66	425.86
10	2	20.80	34.70	262.37
10	4	11.43	28.67	252.81

复合材料学报 fhclxb.buaa.edu.cn

图 7 为纯 PLA 纳米纤维及纳米黏土含量为 1wt%、2wt%、4wt%的纳米黏土/PLA 复合纳米纤维的应力-应变曲线。可以看出，纳米黏土含量为 1wt%时复合纳米纤维的体系最理想。此外，纳米黏土/PLA 复合纳米纤维有较高的初始抵抗变形能力，这可能是初始时纤维与纤维之间的凝聚力和结合力提高的缘故[14]。而后，纤维之间开始滑移，随着拉伸力进一步提高，纤维横向间的凝聚力降低。同时，在制备过程中发现，随着纳米黏土含量的增加，纳米黏土/PLA 复合纳米纤维的柔软度提高。因此，纳米黏土的加入在保持材料柔软性特点的同时，使得材料的强度明显增大。

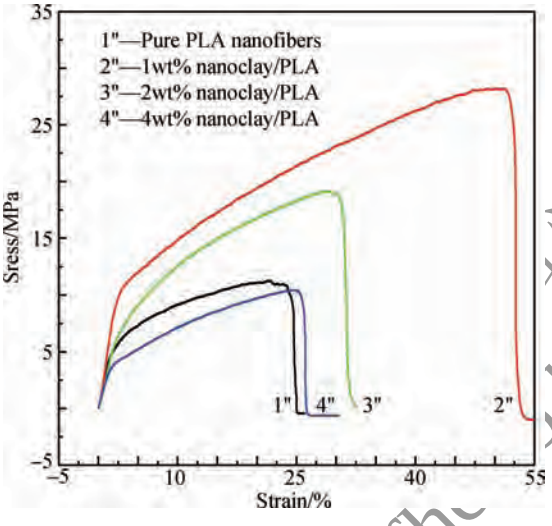


图 7 纯 PLA 纳米纤维及纳米黏土含量为 1wt%、2wt%、4wt%的纳米黏土/PLA 复合纳米纤维的应力-应变曲线

Fig. 7 Stress-strain curves of pure PLA nanofibers, nanoclay/PLA composite nanofibers with 1wt%, 2wt% and 4wt% of nanoclays

3 结 论

(1) 采用静电纺丝技术成功制备了纳米黏土/聚乳酸(PLA)复合纳米纤维。

(2) PLA 含量为 10wt%、纳米黏土含量为 1wt%、$CHCl_3$/DMF(体积比 3∶1)条件下电纺 PLA 纳米纤维直径较细，且均一性较高。

(3) 纳米黏土成功附着在 PLA 上，纳米黏土的加入显著提高了 PLA 纳米纤维的热稳定性，与纯 PLA 纳米纤维相比，加入 1wt%的纳米黏土，纳米黏土/PLA 复合纳米纤维的初始分解温度提高了约 60 ℃。

(4) 纳米黏土含量为 1wt%时，纳米黏土/PLA 复合纳米纤维的拉伸强度、断裂伸长率和弹性模量与纯 PLA 纳米纤维相比分别提高了 111.3%、74.9%和 20.0%；高于 1wt%时，纳米黏土易聚集和结块，限制了表面的负载转移，从而使材料力学性能降低。

参考文献：

[1] Shen L, Qiao F, Zhang Y Q. The mechanical properties and in vitro degradation of performance of carbon fiber reinforced hydroxyapatite/PLA composite[J]. Acta Materiae Compositae Sinica, 2007, 24(5): 61-65 (in Chinese).
沈烈，乔飞，张宇强. 炭纤维增强羟基磷灰石/聚乳酸复合生物材料的力学性能和体外降解性能[J]. 复合材料学报，2007，24(5)：61-65.

[2] Rhim J W, Hong S I, Ha C S. Tensile, water vapor barrier and antimicrobial properties of PLA/nanoclay composite films [J]. LWT-Food Science and Technology, 2009, 42(2): 612-617.

[3] Yu L, Petinakis S, Dean K. Green polymeric blends and composites from renewable resources[C]// Macromolecular Symposia. Weinheim: WILEY - VCH Verlag, 2007, 249 (1): 535-539.

[4] Wang C H, Wang R. Research on flax fiber reinforced polylactide environmental friendly composite[J]. Journal of Donghua University: English Edition, 2006, 23(5): 49-53.

[5] Wang C H, Wang R, Liu M, et al. Forming technology of flax noil fibers reinforced polylactide biodegradable composites[J]. Acta Materiae Compositae Sinica, 2008, 25(2): 63-67 (in Chinese).
王春红，王瑞，刘明，等. 亚麻落麻纤维/聚乳酸基完全可降解复合材料的成型工艺[J]. 复合材料学报，2008，25(2)：63-67.

[6] Wang R, Wang C H. Prediction of tensile strength of flax noil fibers reinforced biodegradable composite[J]. Acta Materiae Compositae Sinica, 2009, 26(1): 43-47 (in Chinese).
王瑞，王春红. 亚麻落麻纤维增强可降解复合材料的拉伸强度测试[J]. 复合材料学报，2009，26(1)：43-47.

[7] Zhou Q, Xanthos M. Nanoclay and crystallinity effects on the hydrolytic degradation of polylactides[J]. Polymer Degradation and Stability, 2008, 93(8): 1450-1459.

[8] Strange M, Plackett D, Kaasgaard M, et al. Biodegradable polymer solar cells[J]. Solar Energy Materials and Solar Cells, 2008, 92(7): 805-813.

[9] Lee S Y, Hanna M A. Preparation and characterization of tapioca starch-poly (lactic acid)-Cloisite NA^+ nanocomposite foams[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2008, 110 (4): 2337-2344.

[10] Graham K, Gogins M, Schreuder-Gibson H. Incorporation of electrospun nanofibers into functional structures[C]// International Nonwoven Technical Conference. 2003: 15-18.

[11] Mo X M, Xu C Y, Kotaki M, et al. Electrospun P (LLA-CL) nanofiber: a biomimetic extracellular matrix for smooth muscle cell and endothelial cell proliferation[J]. Biomaterials, 2004, 25(10): 1883-1890.

[12] McCullen S D, Stano K L, Stevens D R, et al. Development, optimization, and characterization of electrospun poly (lactic acid) nanofibers containing multi - walled carbon nanotubes[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2007, 105(3): 1668-1678.

[13] Masaki M, Yoshimune S, Yoshihiro Y, et al. Manufacturing and functionality of poly lactic acid nano fiber by electro-spinning[C]// Annual Meeting of the Society of Polymer Science, Japan (SPSJ). Yokohama: Society of Polymer Science. 2005, 54(1): 1967.

[14] Ayutsede J, Gandhi M, Sukigara S, et al. Regeneration of Bombyx mori silk by electrospinning. Part 3: characterization of electrospun nonwoven mat[J]. Polymer, 2005, 46(5): 1625-1634.

[15] Ali A A, Rutledge G C. Hot-pressed electrospun PAN nano fibers: An idea for flexible carbon mat[J]. Journal of Materials Processing Technology, 2009, 209(9): 4617-4620.

[16] Yu L, Cebe P. Crystal polymorphism in electrospun composite nanofibers of poly (vinylidene fluoride) with nanoclay[J]. Polymer, 2009, 50(9): 2133-2141.

[17] Lewitus D, McCarthy S, Ophir A, et al. The effect of nanoclays on the properties of PLLA-modified polymers part 1: mechanical and thermal properties[J]. Journal of Polymers and the Environment, 2006, 14(2): 171-177.

[18] Zhang S H, Dong X T, Xu S Z. The preparation and characterized of hollow TiO_2/SiO_2 composite nanofibers by electrostatic spinning[J]. Acta Materiae Compositae Sinica, 2008, 25(3): 138-143 (in Chinese).
张双虎，董相廷，徐淑芝. 静电纺丝技术制备 TiO_2/SiO_2 复合中空纳米纤维与表征[J]. 复合材料学报，2008，25(3)：138-143.

Preparation and characterization of nanoclay/polylactide composite nanofibers via electrospinning technique

WANG Chunhong*, HE Wenting, WANG Rui

(School of Textile, Tianjin Polytechnic University, Tianjin 300387, China)

Abstract: The electrospinning technique was used to produce nanoclay/polylactide (PLA) composite nanofibers, and the composite nanofibers were collected into non-woven films. SEM and TEM were used to investigate micromorphology and structure of fiber. XRD and TGA were used to investigate the crystallization and thermal properties, the relationship between the tensile mechanical properties of the composite nanofiber membranes and the contents of the nanoclay was revealed. The results reveal that the fineness and uniformity of the prepared nanoclay/PLA composite nanofibers are improved by 10wt% of PLA, 1wt% of nanoclay, solvent of $CHCl_3$ and DMF(3∶1, volume ratio). The inclusion of nanoclay in PLA is confirmed by XRD test results. TGA and mechanical test results show that the thermal stability and mechanical properties of nanoclay/PLA composite nanofibers are markedly improved than those of pure PLA. The initial temperature of heat decomposition increases by 60 ℃ by 1wt% of nanoclay, and tensile strength, elongation at break and elastic modulus increase by 111.3%, 74.9% and 20.0%, respectively.

Keywords: electrospinning; nanoclay; polylactide; nanofiber; mechanical performance

复合材料学报 bclxb.buaa.edu.cn

复合材料学报
Acta Materiae Compositae Sinica
第 32 卷 第 2 期 4 月 2015 年
Vol. 32 No. 2 April 2015

赠阅 复合材料学报

DOI：10.13801/j.cnki.fhclxb.20141021.006

木质纤维素/纳米蒙脱土复合材料对废水中 Cu (II)的吸附及解吸

全下文载

张晓涛[1]，王喜明*[2]

（1. 内蒙古农业大学 理学院，呼和浩特 010018；2. 内蒙古农业大学 材料科学与艺术设计学院，呼和浩特 010018）

摘 要： 采用木质纤维素(LNC)与纳米蒙脱土(nano-MMT)插层复合制备出的 LNC/nano-MMT 复合材料作为吸附剂，进行了模拟含铜废水中 Cu (II)的吸附和解吸实验。通过静态吸附实验，研究了含 Cu (II)溶液的初始浓度、pH 值、吸附温度和吸附时间对溶液中 Cu (II)吸附效果的影响。结果表明：最佳的吸附条件是 Cu (II) 溶液初始浓度0.03 mol·L^{-1}，pH 值 4.9，吸附温度 50 ℃，吸附时间 60 min 时，吸附容量达到最大值 322.56 mg·g^{-1}。准二级动力学模型能很好地描述其吸附过程，吸附等温线符合 Langmuir 模型。使用 HNO_3 对 LNC/nano-MMT 复合材料进行解吸再生实验。结果表明：以 0.1 mol·L^{-1}的 HNO_3 作为解吸剂，解吸温度 40 ℃，超声波解吸时间30 min时最大解吸量可达到 283.15 mg·g^{-1}。结合 XRD、SEM 和 FTIR 分析 LNC/nano-MMT 复合材料的吸附机制。吸附/解吸循环实验研究表明：LNC/nano-MMT 复合材料重复使用 4 次时吸附量仍较高，是一种优良的可循环利用的高效吸附剂。

关键词： 木质纤维素；纳米蒙脱土；复合材料；Cu (II)；吸附；解吸；废水

中图分类号： O636 **文献标志码：** A **文章编号：** 1000-3851(2015)02-0385-10

随着冶金和电子工业化步伐的不断加快，人类生存环境中含铜粉的洗涤废水、电镀废水等大量工业污染物逐渐增多，这些含铜废水的经济价值较高，但对人类健康和生存环境的严重危害也受到了世界各地的关注[1-2]。为了保护和改善人类的生存环境，科研工作者加强了治理环境污染的自净化科研工程的研究，作为环境自净化剂的木质素，其吸附性能受到了广泛的重视[3-6]。而木质素[7]又是木质纤维素(LNC)的主要成分，木质素、纤维素[8]和半纤维素 3 种高分子物质共同组成的 LNC 是一种可再生的天然高分子聚合物，广泛存在于种子植物中，因其结构中存在多种活性功能基团如酚羟基、醇羟基、羰基、甲氧基等[9]，可作为金属离子的活性吸附位点[10]，对某些重金属离子[11-12]起到了很好的吸附作用。但因 LNC 的多分散性和无定形结构，却很难作为材料应用。蒙脱土(MMT)是一种具有纳米级片层结构的硅酸盐类矿物[13-14]，但由于 MMT 在水中的膨胀性和分散悬浮性，使其吸附重金属离子后难与废水进行分离。若将 MMT 以片层形式分散到 LNC 中，进行可控化学修饰，制备出的 LNC/纳米蒙脱土(nano-MMT)复合材料兼备有机和无机材料独特的结构和优良的性能，且反应过程简便迅速，具有一定的实用价值[15]。有关 LNC/nano-MMT 吸附废水中重金属离子的研究还鲜见报道。

鉴于 LNC 和 nano-MMT 单独作为重金属废水吸附剂均存在一定的不足，本文中以 LNC 为起始物，与结构内部带有永久负电荷的 nano-MMT 进行插层复合制备 LNC/nano-MMT 复合材料，改善 LNC 的无序结构。以此 LNC/nano-MMT 复合材料为废水中 Cu (II)的吸附剂，考察了实验条件对吸附动力学和吸附等温线的影响。采用 XRD、SEM 和 FTIR 对吸附前后复合材料的结构进行了表征，深入分析了 LNC/nano-MMT 复合材料与

收稿日期： 2014-03-10；**录用日期：** 2014-09-29；**网络出版时间：** 2014-10-21 10:47
网络出版地址： www.cnki.net/kcms/detail/10.13801/j.cnki.fhclxb.20141021.006.html
基金项目： 国家林业局公益性行业科研专项经费(201104004)；内蒙古农业大学基础学科科研启动基金(JC2012004)
通讯作者： 王喜明，博士，教授，博士生导师，研究方向为木材科学，生物质能源。 E-mail：w_ximing@263.net

引用格式： 张晓涛，王喜明. 木质纤维素/纳米蒙脱土复合材料对废水中 Cu(II) 的吸附及解吸[J]. 复合材料学报，2015，32(2)：385-394.
Zhang X T，Wang X M. Adsorption and desorption of Cu (II) in wastewater by lignocellulose/nano-montmorillonite composites[J]. Acta Materiae Compositae Sinica，2015，32(2)：385-394.

复合材料学报 fhclxb.buaa.edu.cn

Cu (II)之间的吸附机制。对该 LNC/nano-MMT 复合材料的解吸再生性能进行研究，以期实现吸附剂的循环利用，为 LNC/nano-MMT 复合材料在吸附、分离等领域的实际应用进行了探索性工作。

1 实验材料及方法

1.1 实验材料

采用的实验材料为：LNC(SAM-100)，北京华多生物科技有限公司；MMT，阳离子交换容量(CEC)为 100 meq·(100 g)$^{-1}$，浙江丰虹粘土化工有限公司；无水 $CuSO_4$，上海市金山亭新化工试剂厂，分析纯；乙二胺四乙酸(EDTA)、二甲酚橙、NaOH、HNO_3、无水 CH_3COONa、CH_3COOH，天津市河东区红岩试剂厂，分析纯，直接使用。

1.2 LNC/nano-MMT 复合材料的制备

将一定量 LNC 分散于 NaOH 溶液中（1.0 g LNC 分散于 30mL NaOH 溶液）(BS210S，北京赛多利斯天平有限公司)，磁力搅拌 30 min，形成均匀的 LNC 悬浮液。将 MMT 悬浮液（1.0 g MMT 分散于 30 mL 蒸馏水）加入到三口烧瓶中，搅拌(转速 500 r/min) 0.5 h 后缓慢加入 LNC 悬浮液中，升温至 60 ℃ 搅拌 6 h，离心分离(转速 6 000 r/min)(H-2050R，长沙高新技术产业开发区湘仪离心机仪器有限公司)，产物用醋酸与水体积比为 1∶1 的溶液清洗至上层清液为中性，105 ℃下真空干燥(DHG-9254A，上海齐欣科学仪器有限公司)5 h 至恒重后研磨，过 75 μm 筛，得到 LNC/nano-MMT 复合材料。

1.3 吸附实验

准确称取 0.10 g 吸附剂，加入 50 mL 已知浓度的 Cu (II)溶液中，置于水浴恒温振荡器（转速 120 r/min，SHA-C，江苏金坛市江南仪器厂），在一定条件下达到吸附平衡后，离心分离（转速 6 000 r/min)，取上层澄清液 5 mL，加入 5 滴二甲酚橙，用 EDTA 络合滴定法[16]测定溶液中 Cu (II)的剩余浓度。在不同 Cu (II)初始浓度、pH 值、吸附时间和吸附温度下进行吸附实验，按式(1)计算吸附剂对 Cu (II)的吸附量(考虑实验误差，在相同实验条件下平行进行 3 次实验，结果取其平均值)：

$$q_{t,1}=\frac{(C_0-C_{t,1})V_1\times 63.5}{m_1} \tag{1}$$

式中：$q_{t,1}$ 为 t 时刻的吸附量，mg·g^{-1}；C_0 和 $C_{t,1}$ 分别为 Cu (II)的初始浓度和 t 时刻的剩余浓度，mol·L^{-1}；V_1 为吸附 Cu (II)溶液的体积，mL；m_1 为吸附剂质量，g。

1.4 解吸实验

准确称取 0.10 g 饱和吸附 Cu (II)的 LNC/nano-MMT 复合材料，分别加入 50 mL 的不同浓度 HNO_3 溶液，在一定温度下超声波振荡(KS-300EI，上海比朗仪器有限公司)达到解吸平衡后，离心分离解吸液，测定解吸后 Cu (II)溶液的浓度，计算 LNC/nano-MMT 复合材料的解吸量[17-18](考虑到实验误差，在相同实验条件下平行进行 3 次解吸实验，结果取其平均值)：

$$q_{t,2}=\frac{C_{t,2}V_2\times 63.5}{m_2} \tag{2}$$

式中：$q_{t,2}$ 为解吸量，mg·g^{-1}；$C_{t,2}$ 为 t 时刻解吸溶液中 Cu (II)的浓度，mol·L^{-1}；V_2 为解吸所用 Cu (II)溶液的总体积，mL；m_2 为饱和吸附 Cu (II)的 LNC/nano-MMT 复合材料用量，g。

2 结果与讨论

2.1 吸附性能

2.1.1 Cu (II)初始浓度的影响

图 1 为 Cu (II)初始浓度对 LNC/nano-MMT 复合材料吸附量的影响。吸附实验条件为：吸附剂用量 0.10 g，pH 值 4.9，吸附温度 50 ℃，吸附时间 60 min。由图 1 可以看出，随着 Cu (II)初始浓度增加，LNC/nano-MMT 复合材料对 Cu (II)的吸附量呈先增大后保持相对稳定的趋势。这是因为随 Cu (II)的浓度增加，溶液中 Cu (II)的数目增多，

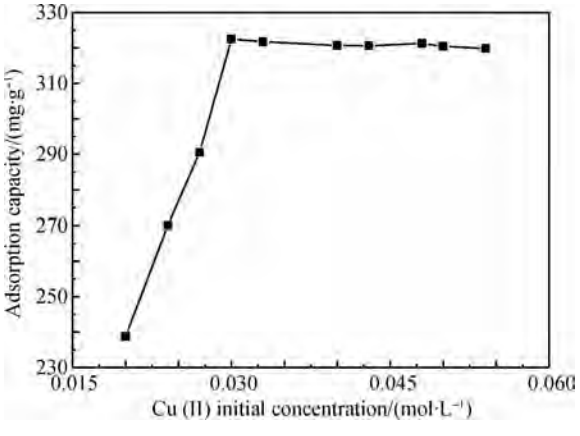


图 1 Cu (II)初始浓度对 LNC/nano-MMT 复合材料吸附量的影响

Fig. 1 Effects of Cu (II) initial concentration on adsorption capacity of LNC/nano-MMT composites

复合材料学报 fhcxb.buaa.edu.cn

赠阅 复合材料学报

与 LNC/nano-MMT 复合材料结构中的活性吸附位点相互碰撞的次数增多，吸附量增大；再继续增加 Cu (II)的浓度，有效活性吸附位点已吸附饱和，溶液吸附量保持稳定，因此，Cu (II)初始浓度以 0.030 mol·L^{-1}为宜。

2.1.2 溶液 pH 值的影响

图 2 为溶液 pH 值对 LNC/nano-MMT 复合材料吸附量的影响。吸附实验条件为：吸附剂用量 0.10 g，Cu (II)溶液初始浓度 0.03 mol·L^{-1}，吸附温度 50 ℃，吸附时间 60 min。由图 2 可以看出，随着溶液 pH 值的升高，LNC/nano-MMT 复合材料对 Cu (II)的吸附量呈现出先增大后减小的趋势，在 pH 值为 4.9 时，吸附量达到最大值 322.6 mg·g^{-1}。这是因为 pH 值较低时，溶液中 H^+浓度较大，当 Cu (II)与 LNC/nano-MMT 复合材料结构中的活性吸附位点相互接触时，H^+也会对活性点产生吸附竞争，在很大程度上抑制了 Cu (II)的吸附。pH 值为 4.9 时，H^+浓度降低，LNC/nano-MMT 复合材料活性吸附位点对 Cu (II)的络合能力达到最大。而当 pH 值高于 4.9 时，Cu (II)与碱性 pH 调节剂则易于发生络合或沉淀等现象，导致吸附能力降低[19]。由此可以确定，Cu (II)溶液最佳 pH 值为 4.9。

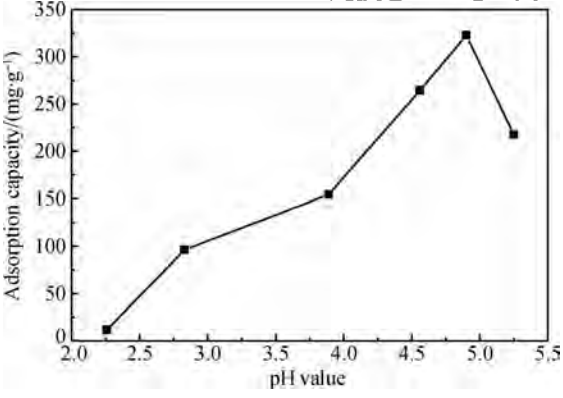


图 2 溶液 pH 值对 LNC/nano-MMT 复合材料吸附量的影响

Fig. 2 Effects of solution pH value on adsorption capacity of LNC/nano-MMT composites

2.1.3 吸附温度的影响

图 3 为吸附温度对 LNC/nano-MMT 复合材料吸附量的影响。吸附实验条件为：吸附剂用量 0.10 g，Cu (II)溶液初始浓度 0.03 mol·L^{-1}，pH 值 4.9，吸附时间 60 min。由图 3 可以看出，随着溶液温度的升高，LNC/nano-MMT 复合材料对 Cu (II)的吸附量呈先增大后减小的趋势。这是因为随着吸附温度的升高，LNC 结构中分子链间部分的氢键作用减弱，活化吸附位点的数目和吸附能力随之增强，有利于 Cu (II)与 LNC/nano-MMT 复合材料之间的吸附。继续升温，由于吸附过程是放热的，不可避免地导致吸附作用减弱，使吸附量降低。因此，吸附温度选择 50 ℃为宜。

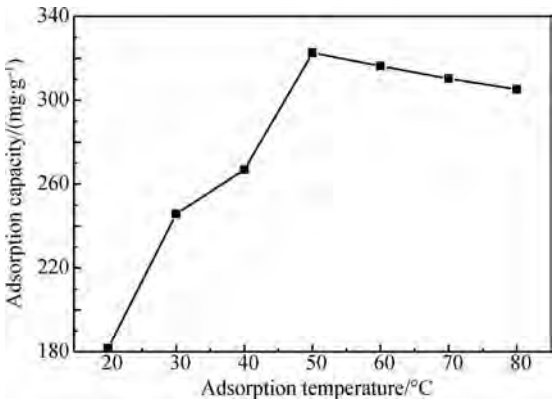


图 3 吸附温度对 LNC/nano-MMT 复合材料吸附量的影响

Fig. 3 Effects of adsorption temperature on adsorption capacity of LNC/nano-MMT composites

2.1.4 吸附时间的影响

图 4 为吸附时间对 LNC/nano-MMT 复合材料吸附量的影响。吸附实验条件为：吸附剂用量 0.10 g，Cu (II)溶液初始浓度 0.03 mol·L^{-1}，pH 值 4.9，吸附温度 50 ℃。可以看出，随着反应时间的延长，LNC/nano-MMT 复合材料对 Cu (II)的吸附量呈先快速增加后减少直到最终保持稳定的趋势。这是因为 Cu (II)首先从溶液中扩散到吸附剂表面，再扩散到吸附剂的内孔隙中，与吸附剂结构中的活性吸附位点发生络合，很快达到吸附平衡。

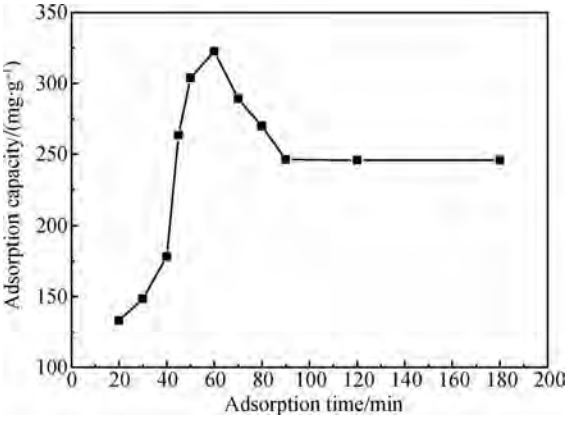


图 4 吸附时间对 LNC/nano-MMT 复合材料吸附量的影响

Fig. 4 Effects of adsorption time on adsorption capacity of LNC/nano-MMT composites

复合材料学报 fhcl.xb.buaa.edu.cn

随着吸附时间的增加，LNC/nano-MMT 复合材料的活性位点达到饱和，吸附量减少直到最终保持稳定[20]。因此，吸附时间以 60 min 为宜。

2.2　吸附动力学

图 5 为不同 Cu(II)初始浓度下吸附时间对 LNC/nano-MMT 复合材料吸附量的影响。吸附实验条件为：吸附剂用量0.10 g，pH 值 4.9，吸附温度 50 ℃，Cu (II)溶液初始浓度分别为 0.027、0.030、0.033 mol·L^{-1}。由图 5 可以看出，在开始阶段，吸附量随时间 t 的增加而显著增大，之后随着 t 的增加，吸附量的变化呈下降趋势，60 min 后吸附达到平衡，吸附量达到最大值。这是因为 Cu (II)在多孔 LNC/nano-MMT 复合材料上的吸附包括：首先 Cu (II)吸附在 LNC/nano-MMT 复合材料表层，与表层的活性基团发生反应，吸附速率加快，然后 Cu (II)沿 LNC/nano-MMT 复合材料表层孔道向内部扩散，吸附速率逐渐下降，最后达到吸附平衡。

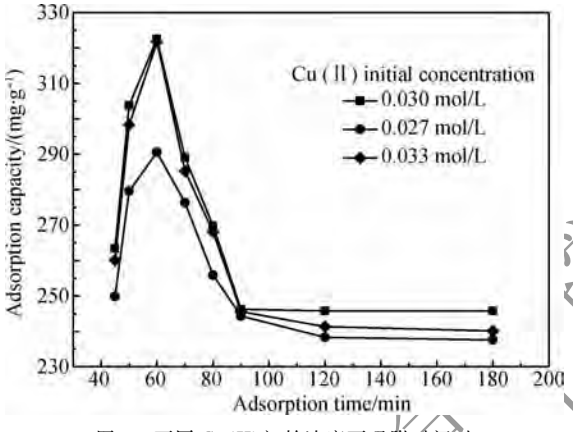


图 5　不同 Cu(II)初始浓度下吸附时间对 LNC/nano-MMT 复合材料吸附量的影响

Fig. 5　Effects of adsorption time on adsorption capacity of LNC/ano-MMT composites under different Cu(II) initial concentrations

对 LNC/nano-MMT 复合材料的吸附动力学曲线用准一级[21]和准二级[22]吸附动力学方程进行拟合：

$$\lg(q_e - q_{t,1}) = \lg q_e - \frac{k_1 t}{2.303} \tag{3}$$

$$\frac{t}{q_{t,1}} = \frac{1}{k_2 q_e^{\ 2}} + \frac{t}{q_e} \tag{4}$$

式中：q_e 为吸附平衡时的吸附量，mg·g^{-1}；k_1 为准一级方程速率常数，min^{-1}；k_2 为准二级方程速率常数，g·(mg·min^{-1})$^{-1}$。

对实验数据分别用准一级和准二级动力学方程进行线性回归拟合，并计算相关参数，LNC/nano-MMT 复合材料对 Cu(II)的吸附动力学参数如表 1 所示。表中：q_{ec} 为通过实验测得的吸附平衡时的吸附量；k 为速率常数。实验数据的准一级和准二级动力学模型方程拟合曲线如图 6 所示。LNC/nano-MMT 复合材料的吸附动力学不符合准一级动力学模型，但符合准二级动力学模型，相关系数 R^2 = 0.981 9。因此，LNC/nano-MMT 复合材料对 Cu (II)的吸附符合准二级吸附速率方程，即以化学吸附为主[23-24]。

表 1　LNC/nano-MMT 复合材料对 Cu (II)的吸附动力学参数

Table 1　Kinetic parameters for Cu (II) adsorption onto LNC/nano-MMT composites

Model	q_e/(mg·g^{-1})	q_{ec}/(mg·g^{-1})	k	Correlation coefficient (R^2)
Pseudo-first-order	322.56	162.26	0.005 5	0.451 6
Pseudo-second-order	322.56	277.78	0.000 2	0.981 9

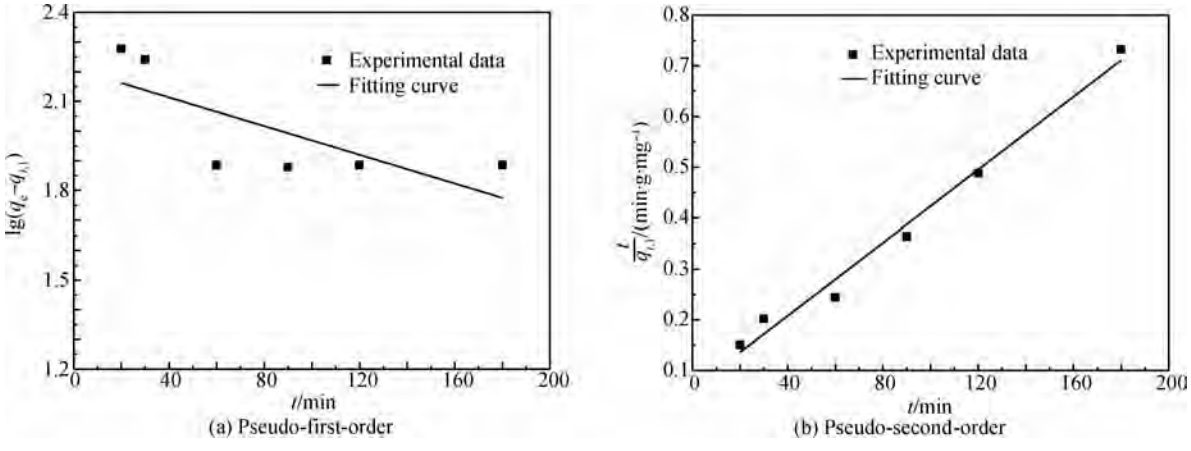


图 6　实验数据的准一级和准二级动力学模型方程拟合曲线

Fig. 6　Pseudo-first-order and pseudo-second-order kinetics model equation fitting curves of experimental data

复合材料学报 fhclxb.buaa.edu.cn

赠阅 复合材料学报

2.3 吸附等温线

图 7 为 Cu (II)初始浓度对 LNC/nano-MMT 复合材料吸附量的影响。吸附实验条件为：吸附剂用量 0.10 g，pH 值 4.9，吸附时间 60 min，吸附温度分别为 40、50、60 ℃。由图 7 可以看出，随着 Cu (II)的浓度增大，LNC/nano-MMT 复合材料对 Cu (II)的平衡吸附量增大，较低浓度时增加程度大，随浓度增加渐趋平缓。这是因为 LNC/nano-MMT 复合材料上的活性吸附位点数目是一定的，当初始浓度较小时，吸附剂有足够的活性吸附位点供 Cu (II)吸附，而随 Cu (II)浓度的增加，吸附剂表面的活性吸附位点基本被 Cu (II)覆盖，进一步吸附受限，表现出较稳定的吸附容量。实验结果表明，50 ℃时的吸附量达到最大值。

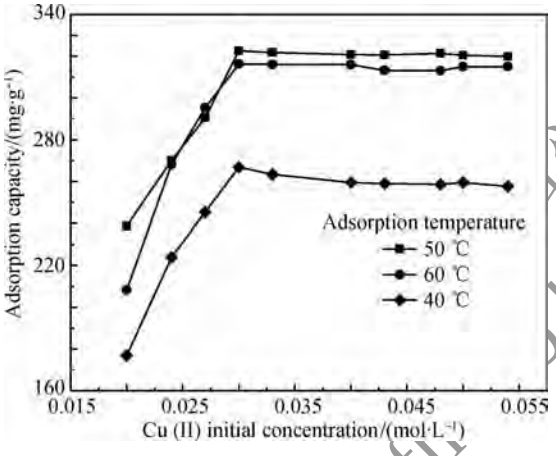


图 7 Cu (II)初始浓度对 LNC/nano-MMT 复合材料吸附量的影响

Fig. 7 Effects of Cu (II) initial concentration on adsorption capacity of LNC/nano-MMT composites

选用 Langmuir 和 Freundlich 吸附等温模型方程[25]进行拟合，并计算相关参数：

$$\frac{C_e}{q_e}=\frac{1}{bq_{max}}+\frac{C_e}{q_{max}} \tag{5}$$

$$\ln q_e=\ln k_f+\frac{1}{n}\ln C_e \tag{6}$$

式中：b 为与吸附能量有关的 Langmuir 常数，L·mg^{-1}；n、k_f 为 Freundlich 常数；C_e 为吸附平衡时溶液中剩余 Cu (II)的浓度，mol·L^{-1}；q_{max} 为单分子层饱和吸附量，mg·g^{-1}。

表 2 为 LNC/nano-MMT 复合材料对 Cu(II)的等温吸附模型及相关系数，图 8 为实验数据的 Langmuir 和 Freundlich 公式拟合曲线。对比图 8 的拟合结果可以看出，LNC/nano-MMT 复合材料对 Cu (II)的吸附更符合 Langmuir 等温吸附模型。线性相关系数 $R^2=0.992\,5$，说明吸附过程属于单分子层吸附[26]。

表 2 LNC/nano-MMT 复合材料对 Cu (II)的等温吸附模型及相关系数

Table 2 Isothermal adsorption model and correlation coefficient for Cu (II) adsorption onto LNC/nano-MMT composites

q_{max}/	Langmuir model		k_f	Freundlich model	
(mg·g^{-1})	b	R^2		n	R^2
322.56	0.000 147	0.992 5	120.04	8.285	0.329 3

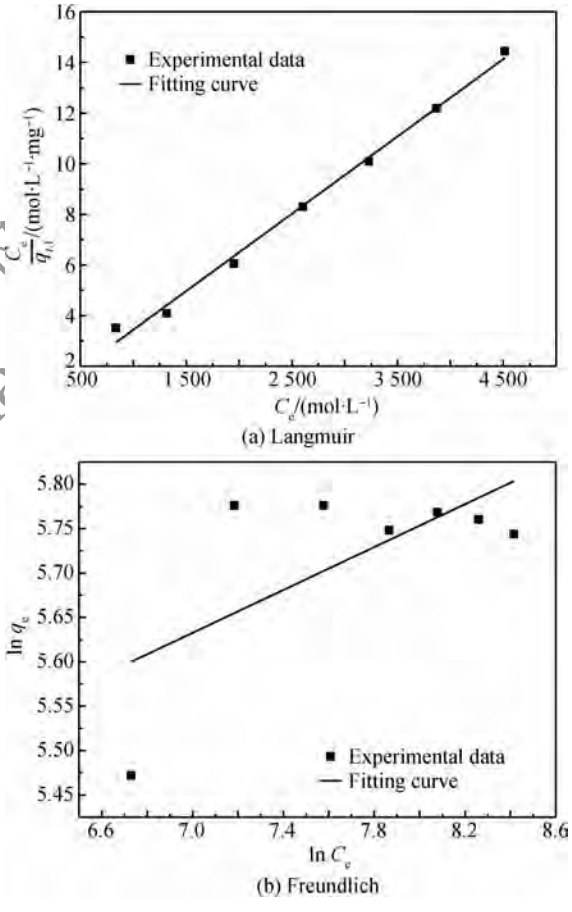


图 8 实验数据的 Langmuir 和 Freundlich 公式拟合曲线

Fig. 8 Langmuir and Freundlich equation fitting curves of experimental data

2.4 吸附机制

2.4.1 XRD 分析

图 9 为 nano-MMT 和 LNC/nano-MMT 复合材料的 XRD 谱图。可以看出，衍射角 2θ 值为5.83°时出现明显的特征衍射峰，由 Bragg 方程($2d\sin\theta=k\lambda$（d 为层间距，λ 为波长，$k=1, 2, \cdots$)) 可知，nano-MMT 片层间距 $d=1.52$ nm，具有典型的纳米材料结构特征。nano-MMT 与 LNC

复合后，该衍射角对应的特征峰强度明显减弱且几乎消失，其衍射峰并未在 $2\theta<5.83°$ 的区域出现，说明 LNC 已经破坏 nano-MMT 的晶体结构插入到 nano-MMT 的片层结构间，形成了插层-剥离型复合材料。

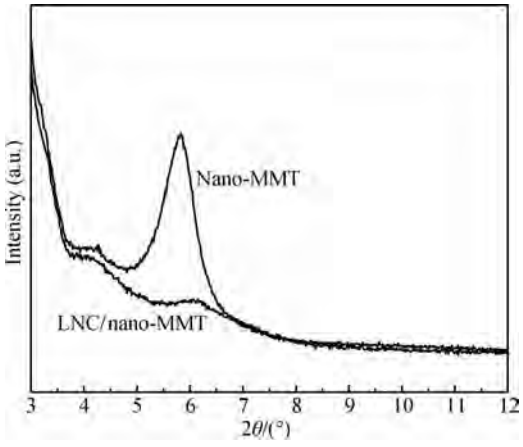


图 9　Nano-MMT 和 LNC/nano-MMT 复合材料的 XRD 谱图

Fig. 9　XRD patterns of nano-MMT and LNC/nano-MMT composites

2.4.2　形貌分析

图 10 为 LNC/nano-MMT 复合材料吸附 Cu (II)前后的 SEM 照片。可以看出，LNC/nano-MMT 复合材料（见图 10 (a)）平整的表面上出现了呈卷曲状或团状无规则的分散聚合的片层堆叠，说明 nano-MMT 和 LNC 之间发生了反应，nano-MMT 的纳米片层结构被打开并分散到 LNC 的基体中，且结构中含有许多微孔，这些微孔为吸附重金属 Cu (II)增加了接触面积；在吸附重金属 Cu (II)之后（见图 10 (b)），LNC/nano-MMT 复合材料的表面均匀包裹了 Cu (II)，片层堆叠结构不再明显，说明吸附 Cu (II)的活性位点主要存在于 LNC/nano-MMT 复合材料表面上的凸出尖端部位，Cu (II)起到了桥梁作用，将表面的相邻活性位点相互连接，从而使复合材料的表面变得光滑，表明了 Cu (II)与吸附剂之间具有较强的作用力，其吸附过程以化学吸附为主[27]。

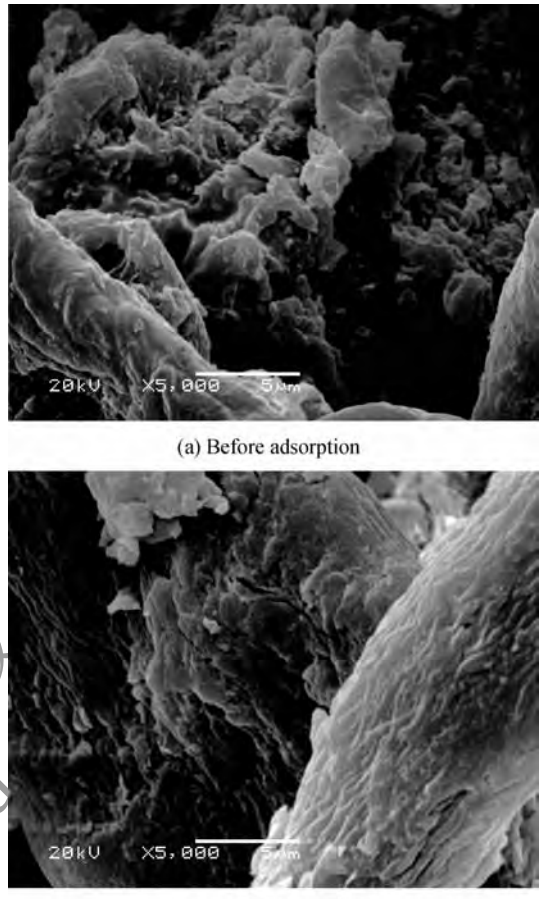


图 10　LNC/nano-MMT 复合材料吸附 Cu (II)前后的 SEM 照片

Fig. 10　SEM photographs of LNC/nano-MMT composites before and after adsorption of Cu (II)

2.4.3　FTIR 表征

图 11 为 LNC/nano-MMT 复合材料吸附及解吸 Cu (II)后的 FTIR 谱图。可以看出，3 464 cm^{-1} 处的强宽峰是分子内缔合的 O—H 伸缩振动吸收峰和醇、酚分子间相互结合氢键的特征吸收峰，吸附 Cu (II)之后向低波数方向移动至 3 410 cm^{-1}，吸收峰变窄，说明此处的部分 O—H 及相应氢键发生断裂与 Cu (II)发生了反应，解吸后漂移到 3 438 cm^{-1} 附近。2 936 cm^{-1} 处是与芳环相连的 C—H 伸缩振动吸收峰，在吸附和解吸 Cu (II)后变化不明显。1 732 cm^{-1} 处的强吸收峰是羧酸中 C=O 的不对称伸缩振动特征峰，在吸附 Cu (II)后消失，解吸 Cu (II)后该峰再次回到 1 731 cm^{-1}，只向低波数移动 1 cm^{-1}，羧基中 O—H 的弯曲振动吸收峰位于 1 401 cm^{-1} 附近，吸附 Cu (II)后峰几乎消失，解吸 Cu (II)后漂移到 1 401 cm^{-1}。1 313 cm^{-1} 处的吸收峰是酚结构中 C—O 键伸缩振动吸收峰，吸附 Cu (II)后只向高波数移动 1～2 cm^{-1}，解吸后峰值减弱到 1 313 cm^{-1} 处。1 139 cm^{-1} 处强峰是醇中的 C—O 键的伸缩振动峰，吸附 Cu (II)后漂移到高波数 1 148 cm^{-1} 附近，并且峰值减弱，解吸后在 1 136 cm^{-1} 处出现吸收峰。以上分析表明，吸附 Cu (II)后，LNC/nano-MMT 复合材料结构中部分与羟基、羧基结合的 H^+ 被 Cu (II)取代，引起相应

复合材料学报 fcxb.buaa

赠阅 复合材料学报

活性功能基团的吸收振动峰的吸收强度略有变化，吸收峰值发生漂移；解吸 Cu (II)后的吸附剂 FTIR 谱图显示与 LNC/nano-MMT 复合材料的 FTIR 谱图中各峰几乎重合，由此可知，LNC/nano-MMT 复合材料在吸附/解吸 Cu (II)后基本结构和性质保持相对稳定，是一种可以应用于循环再生的优良的吸附剂。

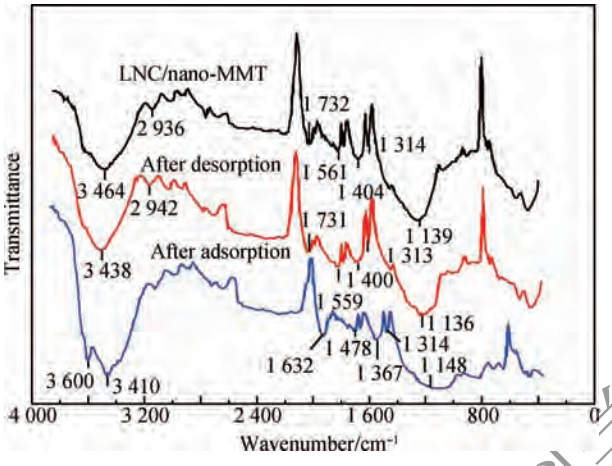


图 11 LNC/nano-MMT 复合材料吸附及解吸 Cu (II)后的 FTIR 谱图

Fig. 11 FTIR spectra of LNC/nano-MMT composites after adsorption and desorption of Cu (II)

2.5 解吸性能

2.5.1 HNO_3 浓度的影响

图 12 为 HNO_3 浓度对 LNC/nano-MMT 复合材料解吸量的影响。解吸实验条件为：复合材料用量 0.10 g，解吸温度 40 ℃，解吸时间 60 min。由图 12 可以看出，随 HNO_3 浓度的增高，LNC/nano-MMT 复合材料对 Cu (II)的解吸量呈先增大后减小的趋势。这是因为酸度增大时，溶液中的 H^+ 浓度增大，对 LNC/nano-MMT 复合材料的活性吸附位点产生竞争吸附，并与已被吸附的 Cu (II)产生离子交换作用，有利于解吸发生。但 HNO_3 浓度过高会导致溶液中 H^+ 的浓度急剧增加，与 Cu (II)的静电排斥作用增强，从而抑制 Cu (II)的解吸[28-29]。由此可得 HNO_3 溶液浓度为 0.1 mol·L^{-1} 时，LNC/nano-MMT 复合材料的解吸量最大，可达 283.15 mg·g^{-1}。

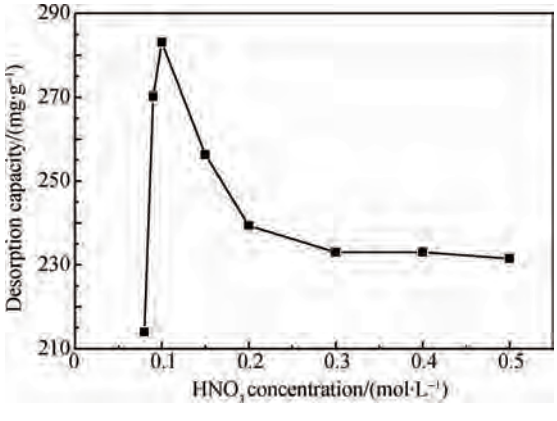


图 12 HNO_3 浓度对 LNC/nano-MMT 复合材料解吸量的影响

Fig. 12 Effects of HNO_3 concentration on desorption capacity of LNC/nano-MMT composites

2.5.2 解吸温度的影响

图 13 为解吸温度对 LNC/nano-MMT 复合材料解吸量的影响。解吸实验条件为：复合材料用量 0.10 g，HNO_3 浓度 0.1 mol/L，解吸时间 30 min。由图 13 可以看出，随着解吸温度的升高，LNC/nano-MMT 复合材料解吸 Cu (II)的能力呈先增大后减小的趋势。这是因为随温度升高，活性吸附位点的吸附能力增强，溶液中存在大量的 H^+ 与 Cu (II)相互产生竞争吸附，解吸量增加，但持续升温，活性位点吸附能力减弱，不利于解吸进行。因此，选择解吸温度为 40 ℃为宜。

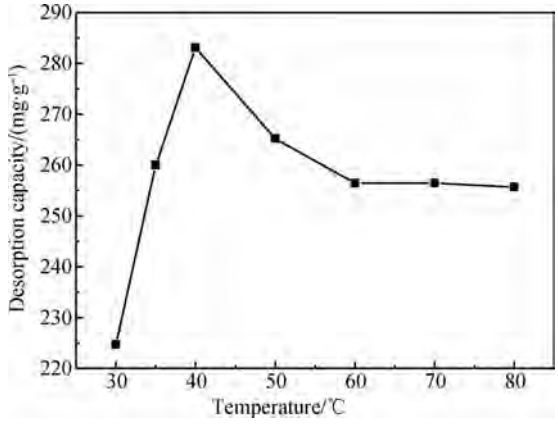


图 13 解吸温度对 LNC/nano-MMT 复合材料解吸量的影响

Fig. 13 Effects of desorption temperature on desorption capacity of LNC/nano-MMT composites

2.5.3 解吸时间的影响

图 14 为解吸时间对 LNC/nano-MMT 复合材料解吸量的影响。解吸实验条件为：饱和吸附 Cu (II)的复合材料用量 0.10 g，HNO_3 浓度 0.1 mol/L，解吸温度 40 ℃。由图 14 可以看出，随着解吸时间的延长，LNC/nano-MMT 复合材料的解吸量呈先增加后减小的趋势。这一现象与超声产生空穴的规律一致，超声反应一定时间后，溶液中空

复合材料学报 fhclxb.buaa.edu.cn

穴浓度达到饱和，由于超声空化作用产生的高温、高压和强烈的冲击波增加了吸附质的运动能量，加快了传质速度，有利于 Cu (II)从 LNC/nano-MMT 复合材料上解吸[30]。由图 14 可知，超声波解吸时间为 30 min 时，复合材料达到最大解吸量，具有一定的可再生和重复使用的潜力。

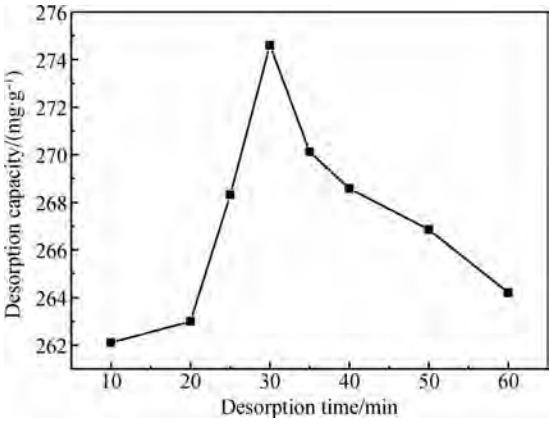


图 14　解吸时间对 LNC/nano-MMT 复合材料解吸量的影响

Fig. 14　Effects of desorption time on desorption capacity of LNC/nano-MMT composites

2.6　循环吸附和解吸

LNC/nano-MMT 复合材料对 Cu(II)的循环吸附/解吸量如表 3 所示。表中：q'_{ec}为通过实验测得的解析平衡时的吸附量。可以得出，LNC/nano-MMT 复合材料在最佳的吸附和解吸条件下可重复循环使用 4 次，每次吸附量和解吸量均可达到 309.57 mg·g^{-1}和 252.44 mg·g^{-1}以上，由此可知，LNC/nano-MMT 复合材料具有一定的可循环再生使用性能和经济价值。

表 3　LNC/nano-MMT 复合材料对 Cu (II)的循环吸附/解吸量

Table 3　Adsorption/desorption cycles for Cu (II) onto LNC/nano-MMT composites

Parameter	Recycle time				
	1	2	3	4	5
q_{ec}/(mg·g^{-1})	322.56	319.42	320.50	309.57	238.15
q'_{ec}/(mg·g^{-1})	283.15	270.20	262.53	252.44	177.06

3　结　论

(1) 木质纤维素(LNC)/纳米蒙脱土(nano-MMT)复合材料能够有效吸附溶液中的 Cu (II)离子，当 Cu (II)溶液初始浓度为 0.03 mol·L^{-1}，pH 值为 4.9，吸附时间为 60 min，吸附温度为 50 ℃时，吸附 Cu (II)达到最大饱和吸附量 322.56 mg·g^{-1}，吸附动力学和吸附等温线分别符合准二级动力学速率方程(相关系数R^2 = 0.981 9)和 Langmuir 等温线(R^2 = 0.992 5)，说明在实验范围内，吸附平衡属于单分子层的化学吸附。

(2) 饱和吸附 Cu (II)的 LNC/nano-MMT 复合材料，采用 HNO_3 作为解吸剂，最佳解吸条件是 HNO_3 浓度 0.1 mol·L^{-1}，解吸温度 40 ℃，超声波解吸时间 30 min，最大解吸量为 283.15 mg·g^{-1}。

(3) 吸附/解吸循环再生实验表明，连续进行 4 次吸附/解吸循环再生后，LNC/nano-MMT 复合材料的吸附容量仍保持相对较高。研究结果表明，LNC/nano-MMT 复合材料具有较好的再生重复使用潜力，为天然资源的高效利用提供了一些借鉴和参考。

参考文献：

[1] Demirbas A. Heavy metal adsorption onto agro-based waste materials: a review[J]. Journal of Hazardous Materials, 2008, 157(2-3): 220-229.

[2] Li L S, Yang Y Z, Jia H S, et al. Isolation and Cu^{2+} biosorption of metal-tolerant bacterium[J]. CIESC Journal, 2013, 64(9): 3381-3389 (in Chinese).
李兰松，杨永珍，贾虎生，等. 铜抗性菌株的筛选及其对Cu^{2+}的吸附性能[J]. 化工学报，2013，64(9)：3381-3389.

[3] Sud D, Mahajan G, Kaur M P. Agricultural waste material as potential adsorbent for sequestering heavy metal ions from aqueous solution-a review[J]. Bioresource Technology, 2008, 99(14): 6017-6027.

[4] Acemioglu B, Samil A, Almai M H, et al. Copper(II) removal from aqueous solution by organosolv lignin and its recovery[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2003, 89(6): 1537-1541.

[5] Gupta V K, Carrott P J M, Riberiro C M M L. Low-cost adsorbents: growing approach to wastewater treatment—a review[J]. Critical Reviews in Environmental Science and Technology, 2009, 39(10): 783-842.

[6] Sciban M, Klasnja M. Study of the adsorption of copper(II) ions from water onto wood sawdust, pulp and lignin[J]. Adsorption Science & Technology, 2004, 22(3): 195-206.

[7] Mohan D, Pittman C U, Steele P H. Single, binary and multi-component adsorption of copper and cadmium from aqueous solutions on kraft lignin-a biosorbent[J]. Journal of Colloid and Interface Science, 2006, 297(2): 489-504.

复合材料学报 fhclxb.buaa.edu.cn

赠阅 复合材料学报

[8] Liu Z X, Qu W, Miao Y G, et al. Adsorption performance of CMC polymer for heavy metal ions[J]. Journal of the Graduate School of the Chinese Academy of Sciences, 2009, 26(5): 627-632 (in Chinese).
刘作新，曲威，苗永刚，等. CMC 聚合物对重金属离子的吸附性能[J]. 中国科学院研究生学报，2009，26(5)：627-632.

[9] Hu D, Yang Q D, Liu H, et al. Research progresses of the pretreatment technology of lignocelluloses[J]. Hunan Agricultural Sciences, 2010(10): 105-108(in Chinese).
胡蝶，杨青丹，刘洪，等. 木质纤维素预处理技术研究进展[J]. 湖南农业科学，2010(10)：105-108.

[10] Guo X Y, Zhang S Z, Shan X Q. Adsorption of metal ions on lignin [J]. Journal of Hazardous Materials, 2008, 151(1): 134-142.

[11] Argun M E, Dursun S, Gur K. Adsorption of copper on modified wood (pine) materials sorption of chromium (III) and copper (II) ions on biodamaged wood and lignin [J]. Cellulose Chemistry and Technology, 2005, 39(5-6): 581-591.

[12] Babel S, Kurniawan T A. Low-cost adsorbents for heavy metals uptake from contaminated water: A review[J]. Journal of Hazardous Materials, 2003, 97(1-3): 219-243.

[13] Chen Y M, Liu B, Zhou A N, et al. Preparation, structure and properties of cetirizine hydrochloride/montmorillonite nanocomposites[J]. Acta Materiae Compositae Sinica, 2010, 27(1): 43-50 (in Chinese).
陈有梅，刘博，周安宁，等. 盐酸西替利嗪/蒙脱土纳米复合物的制备及其结构与性能[J]. 复合材料学报，2010，27(1)：43-50.

[14] Li T, Zhang Y Y, Song Z Y, et al. Preparation and characterization of Ag - montmorillonite/chitosan[J]. Acta Materiae Compositae Sinica, 2013, 30(4): 88-92 (in Chinese).
李田，张媛媛，宋智勇，等. 银基蒙脱土/壳聚糖的制备及性能[J]. 复合材料学报，2013，30(4)：88-92.

[15] Garcia-Valls R, Hatton T A. Metal ion complexation with lignin derivatives[J]. Chemical Engineering Journal, 2003, 94(2): 99-105.

[16] Kommuri M M, Krishna P, Syed R. Evaluation of the quality of colour changes of complexometric indicators in the titration of copper (II) with EDTA by tristimulus colorimetry [J]. Mikrochim Acta, 1993, 112(1-4): 63-69.

[17] Zhang J P, Jin Y L, Wang A Q. Adsorption of Pb (II) from aqueous solution by chitosan-g-poly (acrylic acid)/attapulgite/sodium humate composite hydrogels[J]. Journal of Chemical Engineering Data, 2010, 55(7): 2379-2384.

[18] Zhou Y F, Haynes R J. A comparison of inorganic solid wastes as adsorbents of heavy metal cations in aqueous solution and their capacity for desorption and regeneration[J]. Water Air and Soil Pollution, 2011, 218(1-4): 457-470.

[19] Song J J. The research on the agricultural organic waste to adsorb Cr (IV), Cu^{2+} from wastewater[D]. Changsha: Hunan University, 2011 (in Chinese).
宋娟娟. 农业有机废弃物吸附废水中 Cr (IV)，Cu^{2+} 的研究[D]. 长沙：湖南大学，2011.

[20] Tan S Z, Zhang K H, Liu Y L. Preparation and property of montmorillonite composite materials exchanged with Cu^{2+} and quaternary phosphonium cation[J]. Acta Materiae Compositae Sinica, 2006, 23(3): 82-86 (in Chinese).
谭绍早，张葵花，刘应亮. 季鳞盐-铜/蒙脱土复合材料的制备及性能[J]. 复合材料学报，2006，23(3)：82-86.

[21] Kumar K V, Favere V T. Reply to comments on 'chitosan functionalized with 2-[-bis-(pyridylmethyl) aminomethyl]-4-methyl-6-formyl-phenol: equilibrium and kinetics of copper (II) adsorption' by yuh-shan ho:discussion on pseudo second order kinetic expression[J]. Polymer, 2006, 47(6): 1772-1773.

[22] Demir H, Top A, Balkose D, et al. Dye adsorption behavior of luffa cylindrica fibers[J]. Journal of Hazardous Materials, 2008, 153(1-2): 389-394.

[23] Ding P, Huang K L, Li G Y, et al. Studies on kinetics and mechanism of chelating reaction of chitosan derivatives with Zn (II) ion[J]. Chemistry, 2006, 7(3): 503-507 (in Chinese).
丁萍，黄可龙，李桂银，等. 壳聚糖衍生物对 Zn(II)的吸附动力学及机理研究[J]. 化学通报，2006，7(3)：503-507.

[24] Ho Y S, Mckay G. Application of kinetic models to the sorption of copper(II) on to peat[J]. Adsorption Science & Technology, 2002, 20(8): 797-815.

[25] Ramakrishnan K, Namasivayam C. Zinc chloride-activated jatropha husk carbon for removal of phenol from water by adsorption: equilibrium and kinetic studies[J]. Toxicological and Environmental Chemistry, 2011, 93(6): 1111-1122.

[26] Doan H D, Lohi A, Dang V B H, et al. Removal of Zn^{2+} and Ni^{2+} by adsorption in a fixed bed of wheat straw[J]. Process Safety and Environment Protection, 2008, 86(4): 259-267.

[27] Zheng J C, Feng H M, Lam M H W, et al. Removal of Cu (II) in aqueous media by biosorption using water hyacinth roots as a biosorbent material[J]. Journal of Hazardous Materials, 2009, 171(1): 180-185.

[28] Wang B Y, Wang K. Removal of copper from acid wastewater of bioleaching by adsorption onto ramie resuidue and uptake by trichoderma viride [J]. Bioresource Technology, 2013, 136: 244-250.

[29] Lalhruaitluanga H, Jayaram K, Prasad M N V, et al. Lead (II) adsorption from aqueous solutions by raw and activated charcoals of melocanna baccifera roxburgh (bamboo)—a comparative study[J]. Journal of Hazardous Materials, 2010, 175(1-3): 311-318.

[30] Jing G H, Dong M X, Zhou Z M, et al. Effects of ultrasound on adsorption and desorption of chromium (VI) on activated

复合材料学报 fhclxb.buaa.edu.cn

carbon[J]. CIESC Journal, 2009, 60(11): 2805-2812.
荆国华, 董梅霞, 周作明, 等. 超声波对活性炭吸附/脱附 Cr (VI) 的影响[J]. 化工学报, 2009, 60(11): 2805-2812.

Adsorption and desorption of Cu (II) in wastewater by lignocellulose/nano-montmorillonite composites

ZHANG Xiaotao[1], WANG Ximing[*2]
(1. College of Science, Inner Mongolia Agricultural University, Hohhot 010018, China; 2. College of Material Science and Art Design, Inner Mongolia Agricultural University, Hohhot 010018, China)

Abstract: The lignocellulose/nano-montmorillonite (LNC/nano-MMT) composites prepared were taken as the adsorbent to research the adsorption and desorption properties of Cu (II) from copper-contained wastewater, which were synthesized by the chemical intercalation process of LNC and nano-MMT. The affecting parameters on the Cu (II) adsorption capacity by changing initial concentration of Cu (II) ion, solution pH value, adsorption temperature and adsorption time were studied in detail. The results show that the equilibrium adsorption capacity could be reached 322.56 mg·g^{-1} under the optimal condition, 0.03 mol·L^{-1} initial concentration of Cu (II) ion, 4.9 of the solution pH value, 50 ℃ of the adsorption temperature and 60 min of the adsorption time. The pseudo-second-order kinetic model could well describe the whole adsorption process, and the isotherm adsorption equilibrium is conformed to the Langmuir model. HNO_3 was used to perform desorption and regeneration experiments of LNC/nano-MMT composites. The results show that HNO_3 concentration 0.1 mol·L^{-1}, desorption temperature 40 ℃ and desorption time 30 min treated by ultrasonic wave, the satisfactory effect of desorption capacity is 283.15 mg·g^{-1}. The adsorption mechanism of LNC/nano-MMT was discussed in combination with the results of XRD, SEM and FTIR. The adsorption/desorption experiment displays that the adsorption capacity of LNC/nano-MMT is ideal for four cycles, so LNC/nano-MMT is confirmed as a high efficient adsorbent for recycling.

Keywords: lignocelluloses; nano-montmorillonite; composites; Cu (II); adsorption; desorption; wastewater

复合材料学报 fhclxb.buaa.edu.cn

复合材料学报
Acta Materiae Compositae Sinica
第 32 卷 第 2 期 4 月 2015 年
Vol. 32 No. 2 April 2015

赠阅 复合材料学报

DOI：10.13801/j.cnki.fhclxb.20140627.002

三维编织玄武岩/环氧树脂复合材料在温度场下的高应变率压缩试验

全下文载

潘忠祥，孙宝忠*

（东华大学 纺织学院，纺织面料技术教育部重点实验室，上海 201620）

摘 要： 研究了三维编织玄武岩长丝纤维束增强环氧树脂复合材料在 23、60、90、120、150、210 ℃温度场下和不同应变率范围(1 300～1 600、1 600～2 000、2 000～2 300 s^{-1})内的面外/面内冲击压缩响应特征。结果表明：试验温度高于或低于树脂玻璃化温度决定面外/面内冲击压缩的应力-应变曲线走势特征，即使试验条件(温度和气压)一致，面外冲击压缩与面内冲击压缩应力-应变曲线也存在较大差异。温度和应变率对压缩模量、峰值应力、破坏应变、比能量吸收均有不同程度影响。面外和面内压缩的破坏模式存在较大差异，受温度效应和应变率效应影响。

关键词： 三维编织复合材料；温度场；高应变率；冲击；压缩

中图分类号： TB332 **文献标志码：** A **文章编号：** 1000-3851(2015)02-0395-08

复合材料学报 fhclxb.buaa.edu.cn

与层合板复合材料相比，三维编织复合材料显著提高了层间剪切强度，在力学性能上体现为高冲击损伤容限、高冲击断裂韧性，被广泛用于抗冲击结构件设计。

常温下，Jenq 等[1-2]分别研究了二步法和四步法三维编织复合材料弹道的冲击性能。Flanagan 等[3]研究了三维编织复合材料在不同纤维种类、不同速度(200～1 100 m/s)下的失效模式。Shaker 等[4]比较了三维编织 Kevlar 增强环氧树脂复合材料在低速冲击和高速冲击 2 种冲击模式下试样破坏的初始和扩展状态。冯志海等[5]测试了三维编织复合材料在爆炸试验中的聚能冲击特性。Tang 等[6]研究了三维编织碳/环氧树脂复合材料在不同材料参数下的动态力学性能。沈怀荣[7]采用氢气炮对三维编织复合材料进行对称碰撞测试，得到了冲击应力波等参数，又以钢球冲击试验建立了冲击能量和冲击损伤区域之间的关系。Sun 等[8]测试了四步法三维编织 E 玻纤/环氧树脂复合材料在 0.001～2 800 s^{-1}应变率范围内的单轴拉伸性能，之后 Sun 和 Gu[9]又测试了三维编织复合材料在不同应变率下的压缩性能。Wan 等[10]研究了三维编织碳纤维/芳纶纤维/环氧树脂混杂复合材料的动态力学性能。杨灵敏等[11]分别测试了三维四向、三维五向、三维六向编织复合材料的低速冲击性能。

在温度场下，李嘉禄等[12]研究了室温和高温对三维五向编织/环氧树脂复合材料拉伸性能的影响。李仲平等[13]对未经炭化和经不同温度炭化处理后的三维五向碳/酚醛编织复合材料进行了纵向和横向拉伸试验。Li 等[14-15]研究了低温对 E 玻纤/环氧树脂三维编织复合材料弯曲、疲劳、压缩性能的影响。

上述研究主要集中于温度场对三维编织复合材料准静态力学性能的影响。但对于三维编织复合材料的冲击动力学响应研究较少，尤其是不同温度场下三维编织复合材料的冲击动力学响应更为少见。本文采用玄武岩纤维三维编织物和环氧树脂，通过真空辅助树脂传递模塑(VARTM)工艺制成复合材料。然后通过带有高温装置的分离式 Hopkinson 压杆测试系统，对材料进行不同温度场和不同应变率下的冲击试验，分析三维编织复合材料冲击加载

收稿日期： 2014-03-14；**录用日期：** 2014-05-14；**网络出版时间：** 2014-06-27 11:48
网络出版地址： www.cnki.net/kcms/detail/10.13801/j.cnki.fhclxb.20140627.002.html
基金项目： 中央高校基本科研专项基金(CUSF-DH-D-2014002)；上海市科学技术委员会项目(12521102400)
通讯作者： 孙宝忠，博士，教授，研究方向为纺织结构复合材料。 E-mail：sunbz@dhu.edu.cn.

引用格式：潘忠祥，孙宝忠. 三维编织玄武岩/环氧树脂复合材料在温度场下的高应变率压缩试验[J]. 复合材料学报，2015，32(2)：395-402. Pan Z X，Sun B Z. High strain-rate compression tests on 3-D braided basalt/epoxy composites under temperature fields[J]. Acta Materiae Compositae Sinica，2015，32(2)：395-402.

下的温度效应和应变率效应。

1　试验材料及方法

1.1　材料及试样

研究对象为三维编织玄武岩长丝纤维增强环氧树脂复合材料。纤维材料由上海俄金玄武岩纤维公司生产，编织用玄武岩纤维长丝束规格参数如表 1 所示。如图 1(a)所示，3D 编织物在四步法编织机上完成，排纱规律为 6×6 方形编织。三维编织物实物照片及表面编织角（α）如图 1(b)所示。

表 1　玄武岩纤维长丝束规格参数

Table 1　Specifications of basalt filament tows

Fiber diameter/ μm	Density/ (g·cm^{-3})	Linear density/ tex
7	2.65	600×2

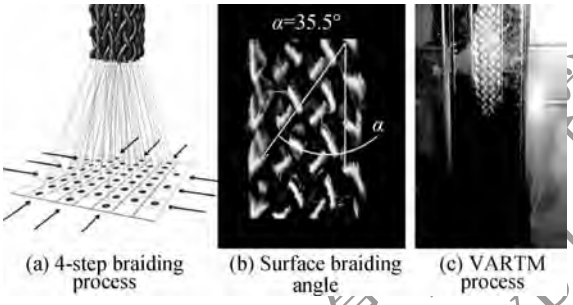


图 1　四步法 6×6 三维编织工艺示意图、三维编织物实物照片和表面编织角及 VARTM 工艺示意图

Fig. 1　Schematic of 4-step 6×6 3-D braided process, photograph of 3D braided fabric and its surface braiding angle and schematic of VARTM process

基体采用江苏常熟佳发公司生产的 JC-02A 型环氧树脂，经 DMA 测试，该树脂玻璃化转变温度约为 110 ℃。如图 1(c)所示，复合材料浸润采用 VARTM 工艺，固化条件为 90 ℃ 2 h，110 ℃ 1 h，135 ℃ 4 h。如图 2 所示，用于高应变率冲击压缩测试的试样尺寸为 7.8 mm(长)×7.8 mm(宽)×8.2 mm(高)，纤维的含量约为 69.2vol%。图 3 为三维编织复合材料面外/面内方向的定义。

1.2　试验装置

采用带有自主设计高温装置的分离式 Hopkinson 压杆测试系统，如图 4 所示。每一次冲击试验前，试样在恒定温度场环境中保温，环境温度由带有热电偶的 PID 电路实现自动温控，以保证温度稳定性，如图 5 所示。

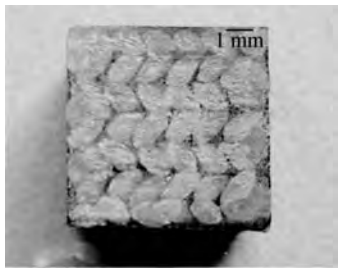


图 2　三维编织玄武岩/环氧树脂复合材料试样照片

Fig. 2　Photograph of 3-D braided basalt/epoxy composite coupon

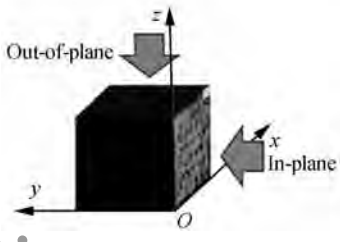


图 3　三维编织复合材料面外/面内方向的定义

Fig. 3　Definition of out-of-plane direction and in-plane direction of 3-D braided composites

图 4　加装高温装置的分离式 Hopkinson 压杆装置照片

Fig. 4　Photograph of split Hopkinson pressure bar apparatus with heating device

1.3　面外/面内冲击压缩试验

三维编织复合材料的冲击压缩加载方向包括面外方向和面内方向。面外方向：垂直于图 3 所示的 x-y 或 y-z 平面；面内方向：垂直于图 3 所示的 x-z 平面，即垂直于试样横截面。通过调节高压氮气阀获得撞击杆不同速度。撞击杆不同速度造成材料在冲击压缩过程中在不同应变率下的破坏。

反复试验表明，同一气压下，三维编织复合材料面外和面内压缩的应变率不同，且面内高于面外。为了使面外压缩和面内压缩处于相同应变率范围，需采用不同气压推动撞击杆。三维编织复合材料面外/面内冲击压缩应变率与试验气压的关系如表 2 所示。面外压缩/面内压缩的应变率范围均基

复合材料学报 bcxb.buaa.edu.cn

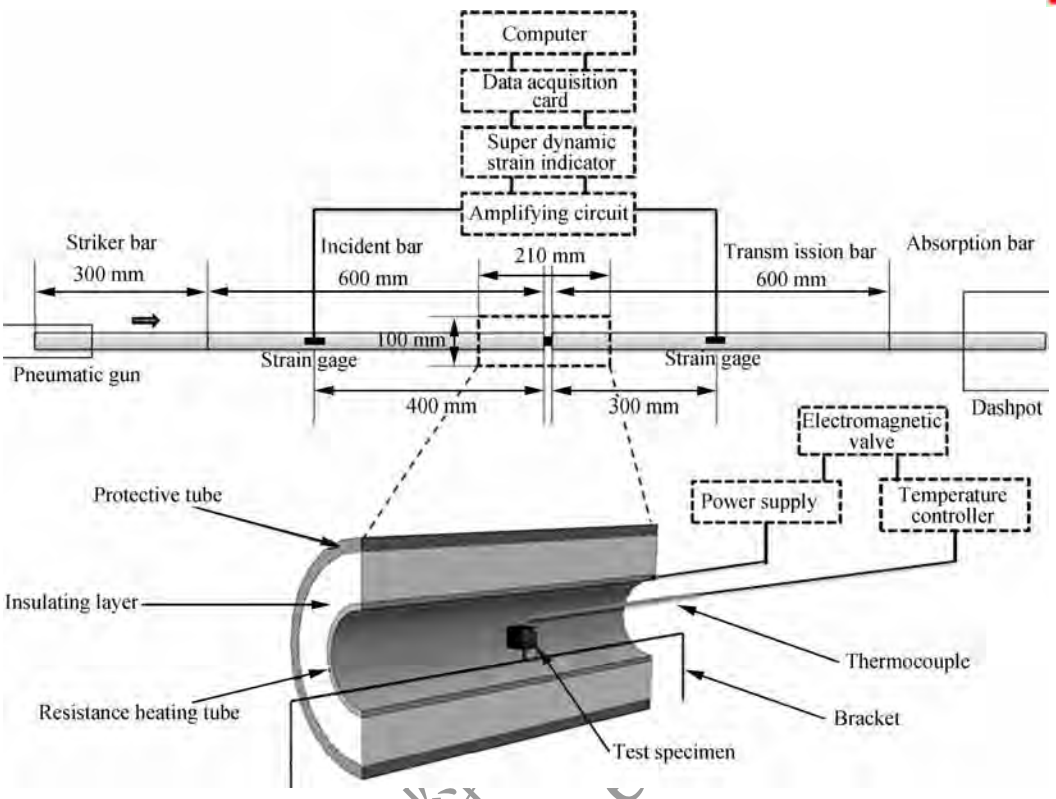


图 5　加装温控装置的 SHPB 测试示意图

Fig. 5　Schematic of SHPB testing system with heating device

表 2　三维编织复合材料面外/面内冲击压缩应变率与试验气压的关系

Table 2　Relationship between strain rates of out-of-plane/in-plane impact compression of 3-D braided composites and gas pressures of test

Strain rate range/s^{-1}	Gas pressure for out-of-plane/MPa	Gas pressure for in-plane/MPa
1 300-1 600	0.35	0.25
1 600-2 000	0.50	0.37
2 000-2 300	0.65	0.60

本形成 3 个梯度。

不论面外压缩还是面内压缩，同一气压下均进行 6 个温度点(23、60、90、120、150、210 ℃)试验，每个温度点测试 5 个试样。每次冲击试验，试样均在恒定温度中放置 20 min 以使试样内温度场与环境温度场一致(此时入射杆和透射杆均在温度装置外)。满足保温时间后，入射杆和透射杆进入温度装置，与试样接触瞬间启动触发开关，完成冲击加载。

2　结果与讨论

2.1　面外/面内方向高应变率冲击压缩响应特征

2.1.1　面外高应变率冲击压缩响应特征

在 0.35、0.50 和 0.65 MPa 气压下，三维编织玄武岩/环氧树脂复合材料在 23、60、90、120、150、210 ℃温度场环境中的面外压缩典型应力-应变曲线如图 6 所示。

面外压缩中，材料表现出弹塑性响应特征，但该弹塑性特征可分为 2 类：(1)当环境温度场(23、60、90 ℃)低于树脂玻璃化转变温度 T_g 时，应力-应变曲线初始阶段斜率较大，进入塑性阶段后，平台期明显；(2)当环境温度场(120、150、210 ℃)高于树脂玻璃化转变温度 T_g 时，应力-应变曲线初始阶段斜率明显减小，屈服点不明显，塑性阶段没有平台期，呈缓坡上升趋势。

计算可得，面外压缩模量、峰值应力、比能量吸收(峰值应力点之前曲线与横坐标轴所围图形面积)随着温度增加而减小，破坏应变随着温度增加而增加。三维编织玄武岩/环氧树脂复合材料在不同温度场环境中的面外冲击压缩力学性质特征如图 7所示：面外压缩模量和峰值应力受温度效应影响明显，破坏应变受应变率效应影响明显，比能量吸收受温度和应变率影响相当。

2.1.2　面内高应变率冲击压缩响应特征

在 0.25、0.37 和 0.60 MPa 气压下，三维编织

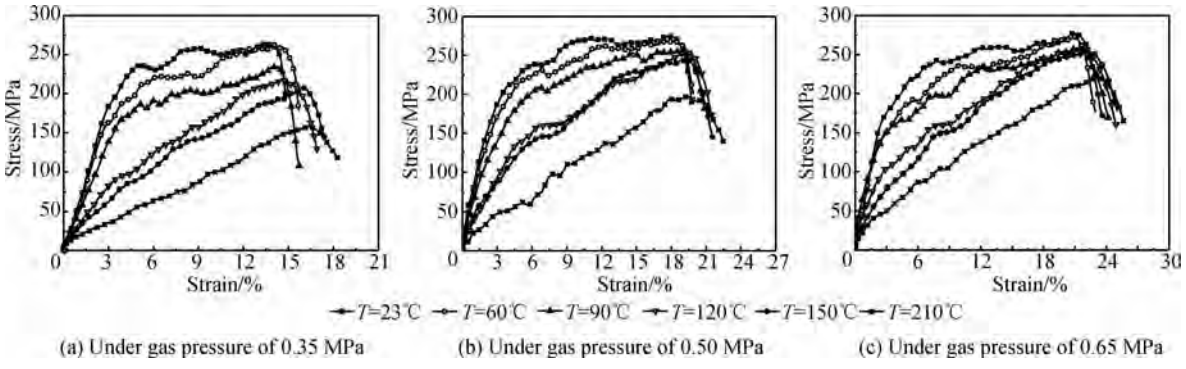


图 6　三维编织玄武岩/环氧树脂复合材料在不同温度场环境中的面外压缩典型应力-应变曲线

Fig. 6　Typical out-of-plane compression stress-strain curves of 3-D braided basalt/epoxy composites at different temperature fields

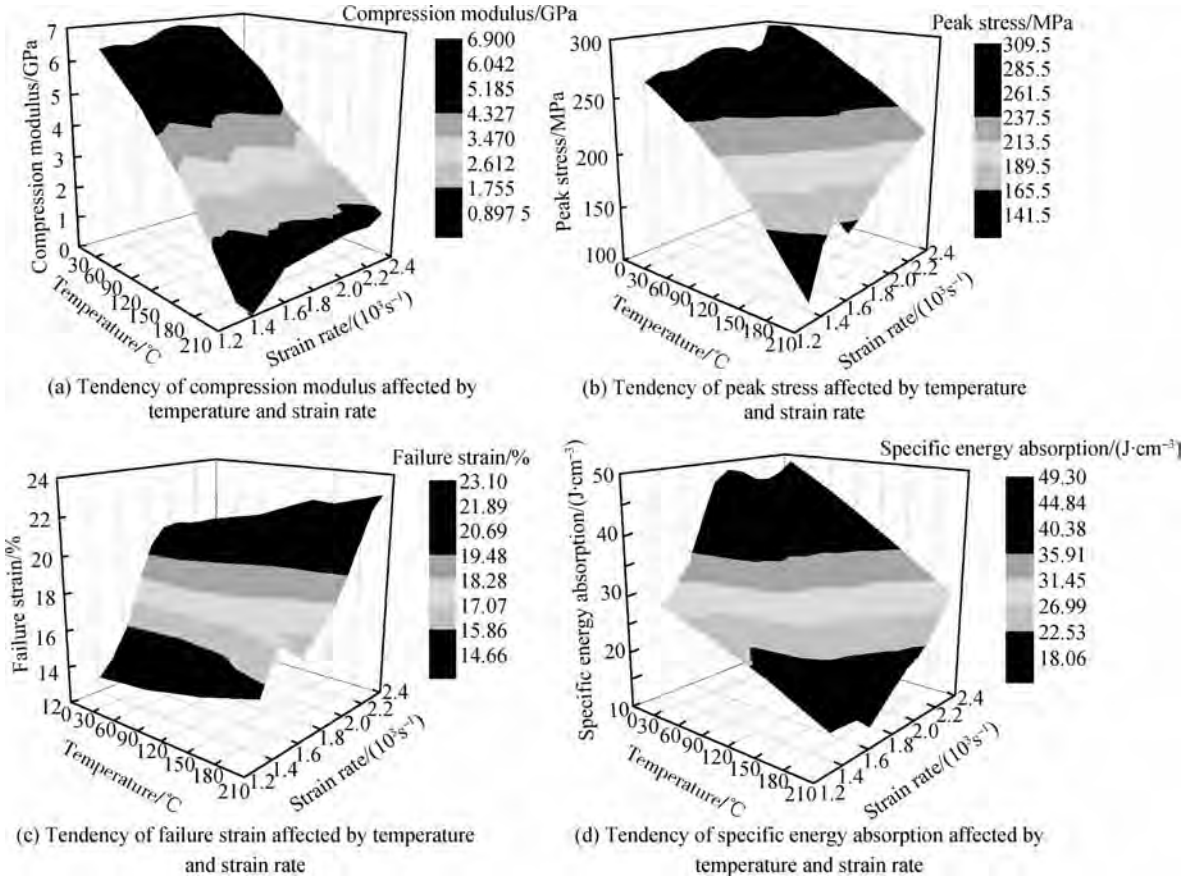


图 7　三维编织玄武岩/环氧树脂复合材料在不同温度场环境中的面外冲击压缩力学性质特征

Fig. 7　Out-of-plane impact compression mechanical characteristics of 3-D braided basalt/epoxy composites at different temperature fields

玄武岩/环氧树脂复合材料在不同温度场环境中的面内压缩典型应力-应变曲线如图 8 所示。

与面外压缩不同，面内压缩应力-应变曲线没有表现出明显弹塑性特征，但也可分为 2 类：(1)当环境温度场(23、60、90 ℃)低于树脂玻璃化转变温度 T_g 时，应力-应变曲线初始阶段斜率大，并迅速达到峰值应力和破坏应变，之后曲线经历剧烈无规则抖动；(2)当环境温度场(120、150、210 ℃)高于树脂玻璃化转变温度 T_g 时，应力-应变曲线初始阶段斜率明显减小，屈服点之后呈抖动上升趋势，最终达到峰值应力和破坏应变。

计算可得，面外压缩模量、峰值应力、比能量吸收(屈服点之前曲线与横坐标轴所围图形面积)随

着温度增加而减小，破坏应变随着温度增加而增加。三维编织玄武岩/环氧树脂复合材料在不同温度场环境中的面内冲击压缩力学性质特征如图 9 所示：面内冲击压缩模量和比能量吸收受温度效应影响明显，破坏应变受应变率效应影响明显，峰值应力受温度和应变率影响相当。

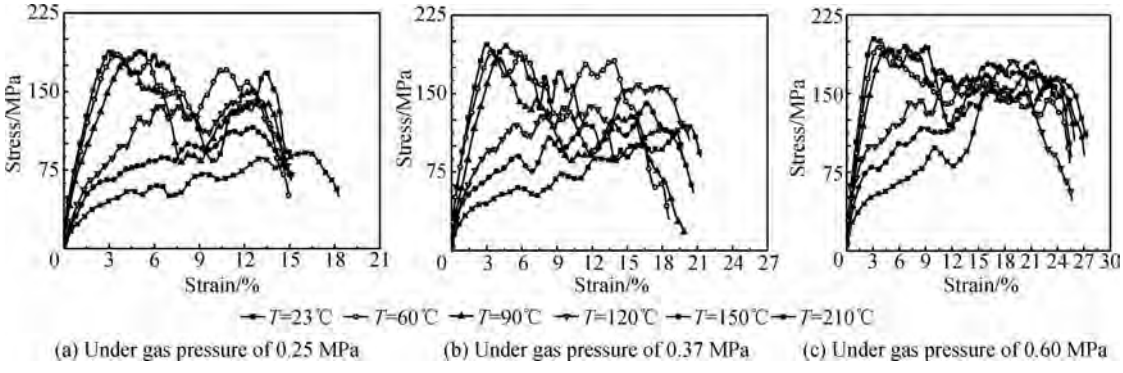


图 8　三维编织玄武岩/环氧树脂复合材料在不同温度场环境中的面内压缩典型应力-应变曲线

Fig. 8　Typical in-plane compression stress-strain curves of 3-D braided basalt/epoxy composites at different temperature fields

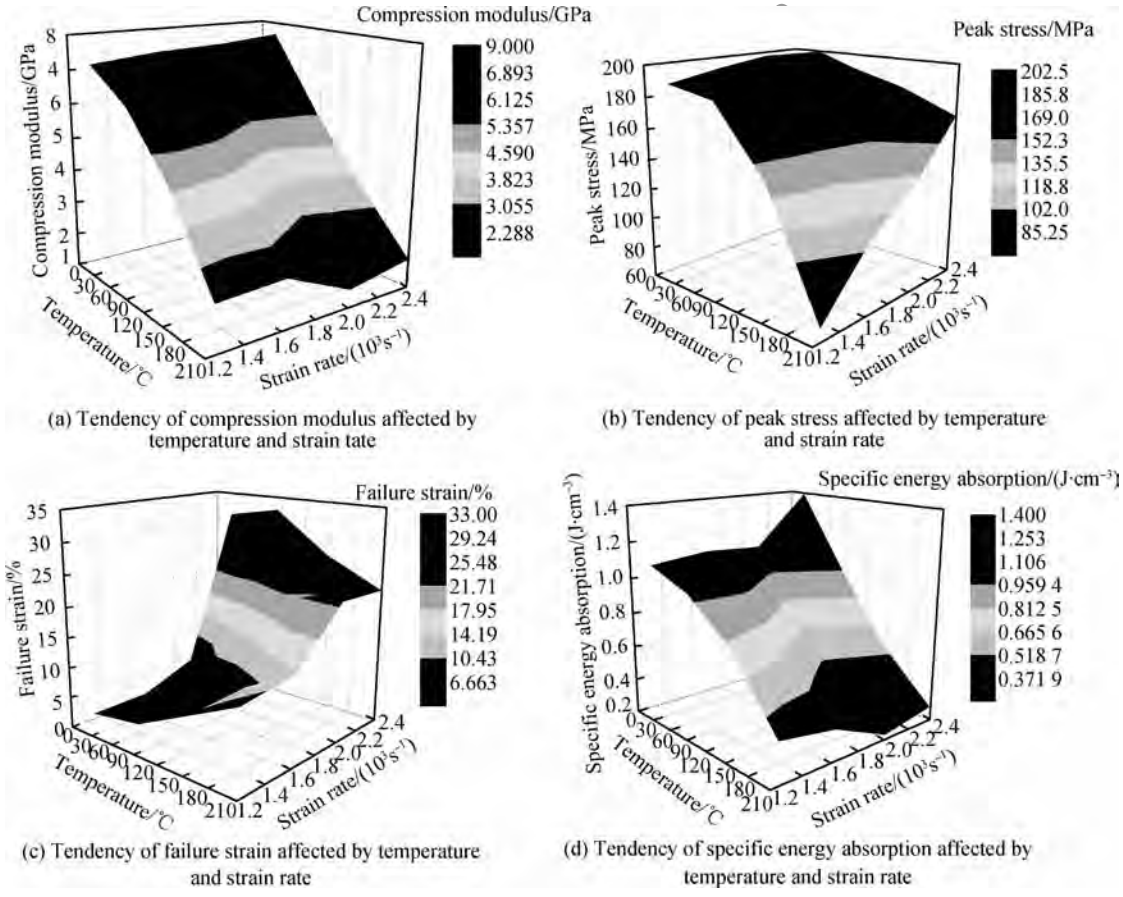


图 9　三维编织玄武岩/环氧树脂复合材料在不同温度场环境中的面内冲击压缩力学性质特征

Fig. 9　In-plane impact compression mechanical characteristics of 3-D braided basalt/epoxy composites at different temperature fields

2.2　面外/面内方向高应变率冲击压缩破坏形态

2.2.1　面外方向高应变率冲击压缩破坏形态

三维编织玄武岩/环氧树脂复合材料在不同温度场环境中的面外压缩典型破坏特征的正视图、侧视图和截面视图如图 10 所示。正视图所示平面为材料受冲击面。

在 1 300～1 600 s^{-1} 应变率范围内，从 23～210 ℃，材料横截面由正方形压缩至类似梯形，树

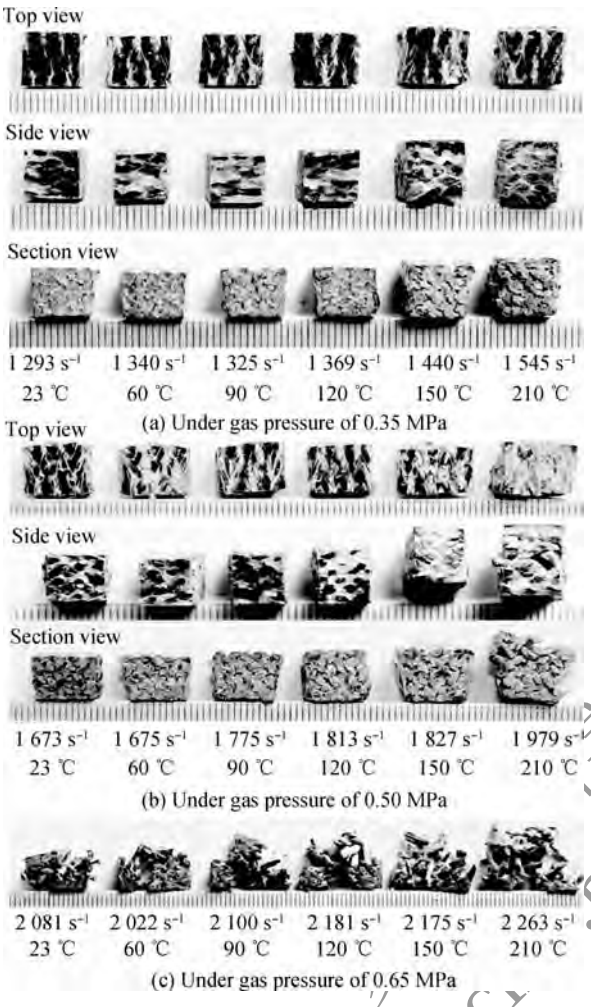


图 10　三维编织玄武岩/环氧树脂复合材料在不同温度场环境中的面外压缩典型破坏特征的正视图、侧视图和截面视图

Fig. 10　Top view, side view and section view of out-of-plane compression typical damage modes of 3-D braided basalt/epoxy composite at different temperature fields

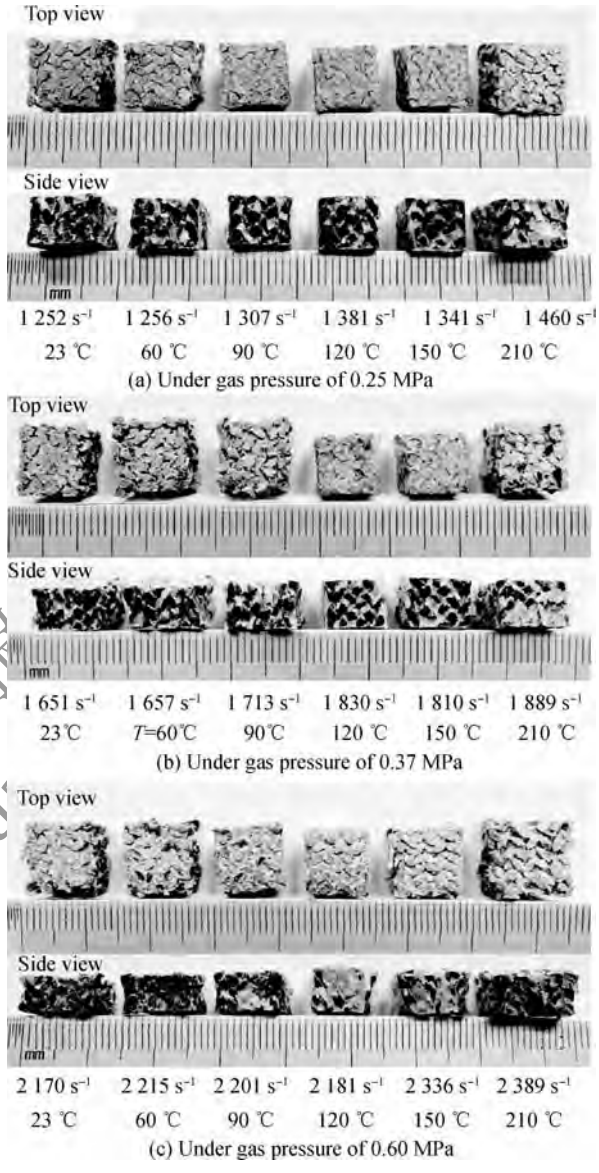


图 11　三维编织玄武岩/环氧树脂复合材料在不同温度场环境中的面内压缩典型破坏特征的正视图和侧视图

Fig. 11　Top view and side view of in-plane compression typical damage modes of 3-D braided basalt/epoxy composites at different temperature fields

脂沿编织角方向碎裂，纤维增强体受压变形但不出现剪切破坏；1 600～2 000 s^{-1}应变率范围内材料的破坏程度明显大于 1 300～1 600 s^{-1}应变率范围内的，且从截面视图可知在 150 ℃和 210 ℃时材料开始出现剪切破坏，增强体结构有松散趋势；2 000～2 300 s^{-1}范围内，从 23～210 ℃均表现彻底剪切破坏特征。

2.2.2　面内方向高应变率冲击压缩破坏形态

三维编织玄武岩/环氧树脂复合材料在不同温度场环境中的面内压缩典型破坏特征的正视图和侧视图如图 11 所示。正视图为材料受冲击的加载面。

不论温度场高低，由侧视图可知，在 1 300～2 000 s^{-1}应变率范围内，表面树脂沿编织角方向破裂，试样表面可见碎裂树脂呈泛白的网状，纹路清晰；当应变率高于 2 000 s^{-1}时，表面树脂或碎裂殆尽，或呈片状分离。

2.2.3　面外/面内方向高应变率冲击压缩破坏模式的差异及机制

对于在相同温度下的冲击试验，高应变率下材料的压缩变形更大、破坏程度更大，纤维束与树脂间的分离程度更大。这对于面外方向和面内方向的冲击压缩都适用。

不同的是，面外冲击压缩中，随着温度的增

赠阅 复合材料学报

加，破坏模式可以从压缩主导向剪切主导转变，150～210 ℃和 1 800～2 000 s^{-1}为材料从压缩破坏主导向剪切破坏主导转变的临界温度范围和应变率范围。而在面内冲击压缩中，主导破坏模式为压缩变形和破坏，不根据温度和应变率而发生转变，且值得注意的是，120 ℃和 150 ℃温度场下材料的面内压缩破坏程度均小于同等冲击气压下其他温度场(23、60、90、210 ℃)下材料的面内压缩破坏程度，这可能是由于在 120 ℃和 150 ℃温度场下树脂基体延性增强、强度劣化程度还不显著，且正好与纤维束屈曲变形同步。

面外压缩时，试样截面由方形变为矩形，且随着温度和应变率的升高，变形程度趋于严重，当破坏模式变为剪切主导以后，试样截面变得支离破碎，纤维束相互分离，即三维编织结构彻底失效；而在本文测试条件下的面内冲击压缩时，即使破坏程度大、树脂完全破碎，试样截面也始终保持方形，三维编织结构整体并没有彻底失效。导致面外与面内破坏差异的可能原因是：面外压缩时，纤维束横向直接受力，由于纤维束横向强度又远小于纵向强度，导致载荷强度大时容易出现劈裂，冲击应力波在复合材料内部传播阻碍小，便于复合材料内部剪切带的形成和发展(原理类似于单向复合材料容易出现层间剪切，表现在三维编织复合材料中为沿着编织角形成剪切带)，面外压缩破坏模式由纤维束横向强度及三维编织结构紧密程度决定；而在面内压缩时，纤维束纵向直接受力，但由于三维编织物内部纤维束均与受载方向呈一定角度，导致纤维束更易于产生屈曲失稳而不是劈裂，应力波在传播过程中不得不绕过未劈裂的纤维束，一方面导致编织物易于出现整体变形，另一方面又由于纤维束的制约而不能在复合材料内部顺利形成剪切带，面内压缩破坏模式由树脂基体及三维编织结构紧密程度决定。

3 结 论

(1) 三维编织玄武岩/环氧树脂复合材料应力-应变响应的温度场差异为：面外冲击压缩时，材料表现出弹塑性响应特征，但可根据测试温度场与树脂玻璃化温度的关系将应力-应变曲线分为 2 类。面内冲击压缩时，应力-应变曲线虽没有表现出明显弹塑性特征，但也可根据测试温度场与树脂玻璃化温度的关系分为 2 类。

(2) 三维编织玄武岩/环氧树脂复合材料力学性质的温度效应和应变率效应差异为：面外冲击压缩时，面外压缩模量和峰值应力受温度效应影响明显，破坏应变受应变率效应影响明显，比能量吸收受温度和应变率影响相当。面内冲击压缩时，面内压缩模量和比能量吸收受温度效应影响明显，破坏应变受应变率效应影响明显，峰值应力受温度和应变率影响相当。

(3) 三维编织玄武岩/环氧树脂复合材料典型破坏模式的温度效应和应变率效应差异为：面外冲击压缩时，材料破坏模式存在从压缩破坏主导向剪切破坏主导转变的临界温度范围和应变率范围。面内冲击压缩时，主导破坏模式为压缩破坏，三维编织结构没有被彻底破坏。

参考文献：

[1] Jenq S T, Mo J. Ballistic impact response for two-step braided three-dimensional textile composites[J]. AIAA Journal, 1996, 34(2): 375-384.

[2] Jenq S T, Kuo J, Sheu L T. Ballistic impact response of 3-D four-step braided glass/epoxy composites[J]. Key Engineering Materials, 1997, 141: 349-366.

[3] Flanagan M P, Zikry M A, Wall J W, et al. An experimental investigation of high velocity impact and penetration failure modes in textile composites[J]. Journal of Composite Materials, 1999, 33(12): 1080-1103.

[4] Shaker M, Ko F, Song J. Comparison of the low and high velocity impact response of Kevlar fiber-reinforced epoxy composites[J]. Journal of Composites Technology and Research, 1999, 21: 224-229.

[5] Feng Z H, Xu B, Gao W, et al. Study on the explosive impact performance of 3D braided C/E composites[J]. Aerospace Materials & Technology, 2000, 30(5): 45-48 (in Chinese).
冯志海，许斌，高文，等. 三维编织碳/环氧复合材料聚能冲击性能研究[J]. 宇航材料工艺，2000，30(5)：45-48.

[6] Tang G, Yan Y, Chen X, et al. Dynamic damage and fracture mechanism of three-dimensional braided carbon fiber/epoxy resin composites[J]. Materials & Design, 2001, 22(1): 21-25.

[7] Shen H R. Impact experiments and analysis of 3-D braided composites[J]. Journal of Institute of Command and Technology of Equipment, 2002, 13(2): 84-87 (in Chinese).
沈怀荣. 三维编织复合材料冲击实验与分析[J]. 装备指挥技术学院学报，2002，13(2)：84-87.

[8] Sun B, Liu F, Gu B. Influence of the strain rate on the uniaxial tensile behavior of 4-step 3D braided composites[J].

复合材料学报 bcxb.buaa.edu.cn

Composites Part A: Applied Science and Manufacturing, 2005, 36(11): 1477-1485.

[9] Sun B, Gu B. High strain rate behavior of 4-step 3D braided composites under compressive failure[J]. Journal of Materials Science, 2007, 42(7): 2463-2470.

[10] Wan Y Z, Lian J J, Huang Y, et al. Preparation and characterization of three dimensional braided carbon/Kevlar/epoxy hybrid composites[J]. Journal of Materials Science, 2007, 42(4): 1343-1350.

[11] Yang L M, Jiao Y N, Gao H B. Low-velocity impact experiment and analysis of 3-D braided composites[J]. Journal of Textile Research, 2009, 30(5): 63-67 (in Chinese).
杨灵敏，焦亚男，高华斌. 三维编织复合材料低速冲击试验与分析[J]. 纺织学报，2009，30(5)：63-67.

[12] Li J L, He G F, Chen G W. Effects of temperature on tensile property of three-dimension and five-direction braided/epoxy resin composites[J]. Acta Materiae Compositae Sinica, 2010, 27(6): 58-63 (in Chinese).
李嘉禄，贺桂芳，陈光伟. 温度对三维五向编织/环氧树脂复合材料拉伸性能的影响[J]. 复合材料学报，2010，27(6)：58-63.

[13] Li Z P, Lu Z X, Feng Z H, et al. Effect of high temperature carbonization on the tensile properties of integrally-braided 5D carbon/phenolic composites[J]. Acta Materiae Compositae Sinica, 2007, 24(2): 105-112 (in Chinese).
李仲平，卢子兴，冯志海，等. 高温炭化处理对三维五向碳/酚醛编织复合材料拉伸性能的影响[J]. 复合材料学报，2007，24(2)：105-112.

[14] Li D, Fang D, Zhang G, et al. Effect of temperature on bending properties and failure mechanism of three-dimensional braided composite[J]. Materials & Design, 2012, 41: 167-170.

[15] Li D, Zhao C, Ge T, et al. Experimental investigation on the compression properties and failure mechanism of 3D braided composites at room and liquid nitrogen temperature[J]. Composites Part B: Engineering, 2014, 56: 647-659.

High strain-rate compression tests on 3-D braided basalt/epoxy composites under temperature fields

PAN Zhongxiang, SUN Baozhong*

(Key Laboratory of Textile Science & Technology, Ministry of Education, College of Textiles, Donghua University, Shanghai 201620, China)

Abstract: The out-of-plane/in-plane impact compression response characteristics of 3-D braided basalt filament fiber reinforced epoxy composites under the temperature field of 23, 60, 90, 120, 150, 210 ℃ and different strain-rates (1 300-1 600, 1 600-2 000, 2 000-2 300 s^{-1}) were investigated. The results indicate that the stress-strain curve movement characteristics of out-of-plane/in-plane impact compression depend on whether the test temperatures are above or below the T_g of epoxy. Even though under the same test condition (temperature and gas pressure), there is still great difference between stress-strain curves of out-plane impact compression and in-plane impact compression. Temperature and strain rate have influence on compression modulus, peak stress, failure strain and specific energy absorption at different levels. The failure modes, affected by temperature and strain rate, differ in out-plane compression and in-plane compression.

Keywords: 3-D braided composites; temperature field; high strain rate; impact; compression

复合材料学报 bcxb.buaa.edu.cn

复合材料学报
Acta Materiae Compositae Sinica
第 32 卷 第 2 期 4 月 2015 年
Vol. 32 No. 2 April 2015

赠阅

DOI：10.13801/j.cnki.fhclxb.20140521.002

反应挤出纳米类水滑石/尼龙 6 复合材料的结构与性能

全下文载

李宏林[1,2]，杨桂生[1,3]，吴玉程*[1]

（1. 合肥工业大学 材料科学与工程学院，合肥 230009；2. 巢湖学院 化学化工与生命科学学院，合肥 238000；
3. 上海杰事杰新材料股份有限公司，上海 201109）

摘 要： 采用自制的双甲氧基苯甲酸根离子柱撑镁铝类水滑石（MgAl-HTlcs）和己内酰胺（CL）为主要原料，利用反应挤出工艺制备了纳米 MgAl-HTlcs/尼龙 6 复合材料，研究了 MgAl-HTlcs 含量对复合材料结构与性能的影响。TEM 照片显示：MgAl-HTlcs 在复合材料中呈纳米级均匀分散，当 MgAl-HTlcs 含量为 1.0wt%（占 MgAl-HTlcs 与 CL 总质量的质量分数）时出现了部分片层剥离的类水滑石。紫外光谱结果表明：与纯尼龙 6 相比，少量均匀分散的 MgAl-HTlcs 使复合材料对近紫外波长为 320～380 nm 的紫外线吸收效果明显。XRD 和 DSC 结果表明：少量均匀分散的 MgAl-HTlcs 对尼龙 6 起到了很好的异相成核剂的作用，不仅提高了其结晶温度，也增加了其结晶度。热重分析显示：部分片层剥离 MgAl-HTlcs 的存在明显提高了复合材料的热稳定性。

关键词： 反应挤出；纳米类水滑石；尼龙 6；复合材料；结构；性能

中图分类号： TB332；TB34 **文献标志码：** A **文章编号：** 1000-3851(2015)02-0403-06

利用反应挤出工艺制备尼龙 6 时，通过己内酰胺（CL）阴离子开环聚合反应可以在几分钟内以 90% ～ 95%的转化率生成高分子量的尼龙 6[1]。该工艺在 20 世纪 50 年代后期首次被提出，此后，国外对 CL 单体反应挤出生产纯尼龙 6 进行了大量的基础研究。20 世纪 90 年代，相关理论和工艺已基本成熟，并实现了一定规模的工业化生产。近年来，尼龙 6 反应挤出技术主要集中在对尼龙 6 合金及其复合材料的研究，尤其后者是增加尼龙 6 产品功能和附加值的有效手段，有望赋予该传统工艺以新的生机，也为尼龙 6 复合材料制备提供了一种新的方法。近年来，利用反应挤出制备纳米黏土/尼龙 6 复合材料的研究比较活跃。报道较多的是纳米蒙脱土/尼龙 6 复合材料的制备。Fomes 等[2]通过双螺杆熔融挤出制备了纳米蒙脱土/尼龙 6 复合材料，并讨论了其在熔融过程中的降解和变色问题。Hunter 等[3]采用反应挤出工艺制备了纳米有机蒙脱土/尼龙 6 复合材料，研究了有机蒙脱土的结构对尼龙 6 形态和性能的影响。Devaux 等[4]通过双螺杆挤出机在一定温度和螺杆转速下利用挤出工艺制备了纳米蒙脱土/尼龙 6 复合材料，研究了其结晶行为，发现蒙脱土的存在降低了复合材料的熔点，提高了其结晶温度。杨晓燕[5]采用反应挤出技术制备了蒙脱石/尼龙 6 复合材料，并采用配制 CL-蒙脱石母液的方法较好地解决了物料堵塞管道的问题。赵明[6]专门设计了适合纳米蒙脱土/尼龙 6 复合材料聚合反应的双螺杆元件组合，对不同螺杆形状产生的实验结果进行了对比，对螺杆元件形状和停留时间的关系进行了讨论。

水滑石是一类阴离子型黏土，利用其层间阴离子的可交换性制备出的新的具有特殊功能的阴离子柱撑类水滑石材料已被广泛用于生物药品[7]、催化剂[8-9]、紫外和红外吸收材料[10-12]、阻燃剂[13]等。但是，关于采用反应挤出工艺制备水滑石/尼龙 6 复合材料的报道却较少。本文采用连续反应挤出工艺通过 CL 阴离子开环原位聚合制备了纳米类水滑石/尼龙 6 复合材料，并对其结构与性能进行了系统的研究。

收稿日期： 2014-03-14；**录用日期：** 2014-05-05；**网络出版时间：** 2014-05-21 14:08
网络出版地址： www.cnki.net/kcms/detail/10.13801/j.cnki.fhclxb.20140521.002.html
通讯作者： 吴玉程，博士，教授，博士生导师，研究方向为纳米无机/有机复合材料。 E-mail：ycwu@hfut.edu.cn

引用格式： 李宏林，杨桂生，吴玉程. 反应挤出纳米类水滑石/尼龙 6 复合材料的结构与性能[J]. 复合材料学报，2015，32(2)：403-408. Li H L，Yang G S，Wu Y C. Structure and properties of nano hydrotalcite/nylon 6 composites prepared by reactive extrusion[J]. Acta Materiae Compositae Sinica，2015，32(2)：403-408.

复合材料学报 fhclxb.buaa.edu.cn

赠阅 复合材料学报

1　实验材料及方法

1.1　原材料

实验采用的原材料为：CL 和无水乙醇(CH_3CH_2O)，南京东方化学公司，分析纯；己内酰胺钠(CLNa)，德国 Brüggemann 化学公司，牌号 Bruggolen®C10，CLNa 含量 17wt%～19wt%；双甲氧基苯甲酸(PMOBA)、2,4-甲苯二异氰酸酯(TDI)，中国医药集团上海化学试剂公司，分析纯；镁铝水滑石(MgAl-LDHs)按文献[14]方法自制；双甲氧基苯甲酸根离子柱撑镁铝类水滑石(MgAl-HTcls)、蒸馏水，实验室自制。上述试剂与材料均直接使用。

1.2　MgAl-HTcls 的合成

将 MgAl-LDHs 经 450 ℃煅烧 3 h 得镁铝双金属氧化物(MgAl-LDOs)。在三口烧瓶中将一定量的 PMOBA 溶于 80vol%乙醇和 20vol%蒸馏水的混合溶液，再加入一定量的 MgAl-LDOs(PMOBA 与 MgAl-LDOs 物质的量之比为 2∶1)，N_2 保护，70 ℃下反应 6 h。用乙醇反复洗涤，最后的滤饼分散到蒸馏水中得到浓稠的水滑石淤浆。水滑石在淤浆中的含量通过实验测定。最终类水滑石产物记为 MgAl-HTcls。

1.3　纳米 MgAl-HTlcs/尼龙 6 复合材料的制备

纳米 MgAl-HTlcs/尼龙 6 复合材料主要反应挤出制备工艺如下。

(1) 取一定量自制的 MgAl-HTlcs 加入 CL 的水溶液中，N_2 保护下超声分散 2 h。用旋转蒸发仪 85 ℃下除去大部分水。140 ℃下减压蒸馏 20 min 除去微量水，加入 4wt%(占 CLNa 与 CL 总质量的质量分数)的 CLNa 真空沸腾 5 min，冷却至 90 ℃，加入 0.4wt%(占 TDI 与 CL 总质量的质量分数)的 TDI 混合均匀，作为下一步反应挤出的原料。改变水滑石含量合成了 4 批原料样品，配方如表 1 所示。

(2) 双螺杆挤出机 TE-35 的螺杆结构如图 1 所示，从喂料口处开始共有 7 区，设置温度(T)分布为 150、190、210、230、240、250、250 ℃。第 1 区为物料输送熔融区；第 2 区为充分熔融混合区，这里 4 组捏合元件可以使物料混合更加均匀；第 3 区有 1 个反向元件，可以提高物料在第 2 区的停留时间，CL 在第 2、3 区被引发，因此把第 2、3 区合称为引发阶段；第 4、5 区为链增长阶段，基本以输送为主，同时有一定程度的捏合以防止纳米填料的团聚；第 6 区为排气挥发区，用于除去未反应的 CL 单体；第 7 区为输送区。反应挤出物料经拉条切粒得产品。反应挤出时螺杆转速在 160～200 r/min 之间。

表 1　利用反应挤出制备尼龙 6 及 MgAl-HTlcs/尼龙 6 复合材料的配方

Table 1　Recipe for nylon 6 and MgAl-HTlcs/nylon 6 composites prepared by reaction extrusion

Sample	Mass/g			
	CL	MgAl-HTlcs	CLNa	TDI
Nylon 6	2 000	0	80	8
RCPH-0.5	2 000	10	80	8
RCPH-1.0	2 000	20	80	8
RCPH-1.5	2 000	30	80	8

Notes: R — Reactive extrusion; CP — Composites; H — MgAl-HTlcs; 0.5, 1.0, 1.5 — MgAl-HTlcs mass fraction.

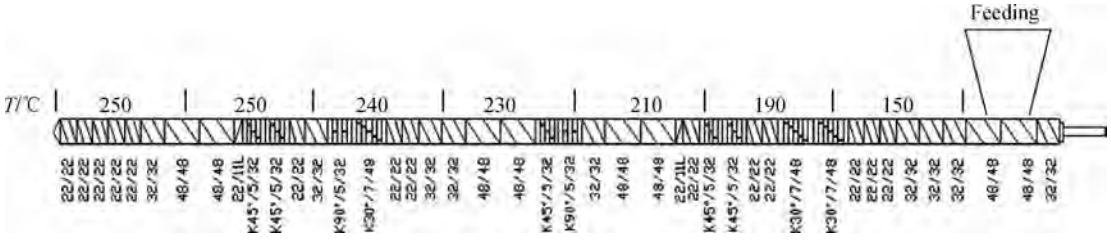


图 1　双螺杆挤出机 TE-35 的螺杆结构

Fig. 1　Screw structure of double screw extruder TE-35

1.4　测试表征方法

采用 JEM-1200EX 型场发射透射电镜观察类水滑石在复合材料中的分散情况，样品在－80 ℃的条件下超薄切片，约 70 nm 厚，转移到直径为 75 μm的碳膜铜网上，透射电镜的加速电压为 100 kV；采用 DUV-3700 型紫外可见近红外分光光度计(Shimadzu，Japan)测量样品在 240～400 nm 波长范围的吸收光谱，扫描速度为 4 (°)/min；试样粒料注塑样片经水煮、干燥、室温存放 48 h，用 Rigaku D/MaX-Ⅲ X-射线衍射仪(Rigaku，Japan)进行 XRD 分析；示差扫描量热分析(DSC)采用 NETZSCH DSC 200 PC 进行；热失重分析(TGA)

复合材料学报 fhclxb.buaa.edu.cn

赠阅 复合材料学报

在 SDT Q600（USA TA Instrument Corporation）上进行，测试氛围为空气；流变测试在 Advanced Rheometric Exnylonnsion System（ARES，Rheometrics Scientifics，USA）上进行，测试条件是平板尺寸为 25 mm，间距为 1 mm；动态频率扫描测试范围为 0.1～100 rad/s，测试温度为 230 ℃，测试氛围为氮气。

2 结果与讨论

2.1 MgAl-HTlcs 在复合材料中的分散情况

图 2 为纳米 MgAl-HTlcs/尼龙 6 复合材料 TEM 照片。可以看出，当 MgAl-HTlcs 含量为 0.5wt%和 1.0wt%时，MgAl-HTlcs 在纳米 MgAl-HTlcs/尼龙 6 复合材料中分布比较均匀，但是当 MgAl-HTlcs 含量为 1.5wt%时，MgAl-HTlcs 在纳米 MgAl-HTlcs/尼龙 6 复合材料中团聚较严重，并且在 MgAl-HTlcs 周围出现很多孔洞，原因是团聚的水滑石阻碍了 MgAl-HTlcs 周围 CL 的聚合，测试前样品经过水煮洗涤，MgAl-HTlcs 周围未聚合的 CL 被洗去后留下了这些孔洞。另外，放大照片显示，MgAl-HTlcs 含量为 1.0wt% 的纳米 MgAl-HTlcs/尼龙 6 复合材料中存在部分片层剥离的 MgAl-HTlcs，主要原因为：(1) MgAl-HTlcs 层间有机阴离子双甲氧基苯甲酸根的存在使得其层间距较大，CL 分子容易进入其中发生阴离子开环聚合，撑大了层间距；(2) 双螺杆挤出过程中的捏合作用使 CL 分子更易进入 MgAl-HTlcs 层间发生聚合，撑大了层间距。

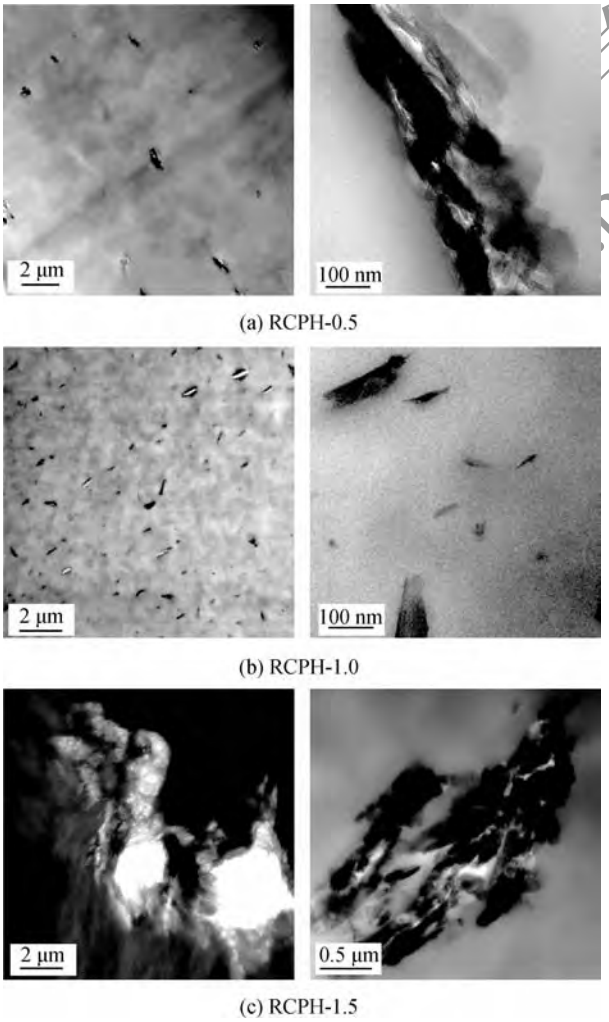


图 2 纳米 MgAl-HTlcs/尼龙 6 复合材料 TEM 照片

Fig. 2 TEM photographs of nano MgAl-HTlcs/nylon 6 composites

2.2 MgAl-HTlcs/尼龙 6 复合材料紫外吸收性能

双甲氧基苯甲酸是一种紫外吸收剂，因此 MgAl-HTlcs 具有紫外吸收功能。图 3 为纳米 MgAl-HTlcs/尼龙 6 复合材料的紫外吸收光谱。可见，在近紫外波长 310～380 nm 范围内，MgAl-HTlcs/尼龙 6 复合材料对紫外线的吸收度优于尼龙 6 的，尤其在波长 350～360 nm 范围内，尼龙 6 对紫外线的吸收度为 0.55%，而 RCPH-1.0 和 RCPH-1.5 对紫外线的吸收度最高达 0.9%，提高了将近 1 倍。在远紫外波长 240～310 nm 范围内，MgAl-HTlcs/尼龙 6 复合材料对紫外线的吸收度与尼龙 6 的相差不大。图 3 中显示 MgAl-HTlcs 主要吸收波长范围为 280～324 nm，而 MgAl-HTlcs/尼龙 6 复合材料主要吸收波长范围为 280～380 nm。MgAl-HTlcs/尼龙 6 复合材料吸收波长变宽的原因是尼龙 6 上助色团的增加加强了其对紫外线的吸收能力，产生了红移的结果[12]。

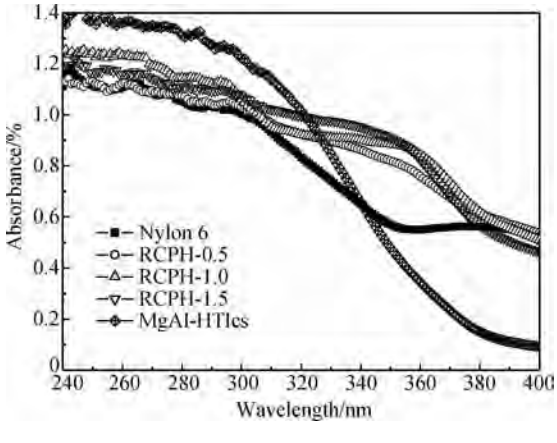


图 3 纳米 MgAl-HTlcs/尼龙 6 复合材料的紫外吸收光谱

Fig. 3 UV-Vis absorption spectra of nano MgAl-HTlcs/nylon 6 composites

赠阅 复合材料学报

2.3　纳米 MgAl-HTlcs/尼龙 6 复合材料结晶性能

图 4 为尼龙 6、MgAl-HTlcs 及纳米 MgAl-HTlcs/尼龙 6 复合材料的 XRD 谱图。在尼龙 6 和纳米 MgAl-HTlcs/尼龙 6 复合材料的衍射谱图上，均出现了 2 个典型的尼龙 6 的 α 晶型的衍射峰(其衍射角分别为 $2\theta = 20.75°$ 和 $2\theta = 24.7°$)和 1 个弱的尼龙 6 的 γ 晶型晶体衍射峰(衍射角 $2\theta = 21.25°$)。另外，在纳米 MgAl-HTlcs/尼龙 6 复合材料的衍射谱图上，还在 $2\theta = 11.43°$ 处出现了 1 个明显的衍射峰，它是 MgAl-HTlcs (009)面对应的衍射峰。可见，双螺杆反应挤出工艺中 MgAl-HTlcs 的加入对基体材料尼龙 6 的晶型影响不大。主要原因是反应挤出工艺时间较短，尼龙 6 分子链还来不及充分运动，反应就结束了。

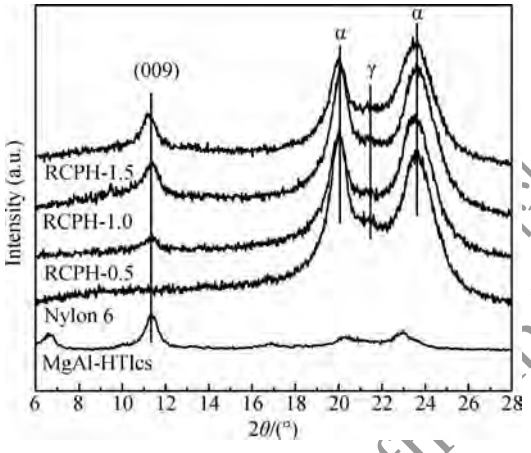


图 4　尼龙 6、MgAl-HTlcs 及纳米 MgAl-HTlcs/尼龙 6 复合材料的 XRD 谱图

Fig. 4　XRD patterns of nylon 6, MgAl-HTlcs, nano MgAl-HTlcs/nylon 6 composites

图 5 为尼龙 6 及及纳米 MgAl-HTlcs/尼龙 6 复合材料第 2 次升温和降温的 DSC 曲线。可以看出，尼龙 6 及其复合材料均出现了双重熔融峰，其中 T_{m1} 对应的是尼龙 6 的 γ 晶型的熔融温度[15-17]，T_{m2} 对应的是尼龙 6 的 α 晶型的熔融温度[15-16, 18]。可见，MgAl-HTlcs 的加入对尼龙 6 的熔点基本没有影响。DSC 的降温曲线表明，与尼龙 6 相比，纳米 MgAl-HTlcs/尼龙 6 复合材料的结晶温度提高了，说明 MgAl-HTlcs 在尼龙 6 基体中起到了很好的结晶成核作用，少量 MgAl-HTlcs 的加入就能使尼龙 6 的结晶能力有很大的提高。另外与尼龙 6 相比，纳米 MgAl-HTlcs/尼龙 6 复合材料的过冷度($\Delta T_d = T_m - T_{c,m}$[19])降低，其中 T_m 为聚合物熔点，$T_{c,m}$ 为聚合物的结晶温度。说明纳米 MgAl-

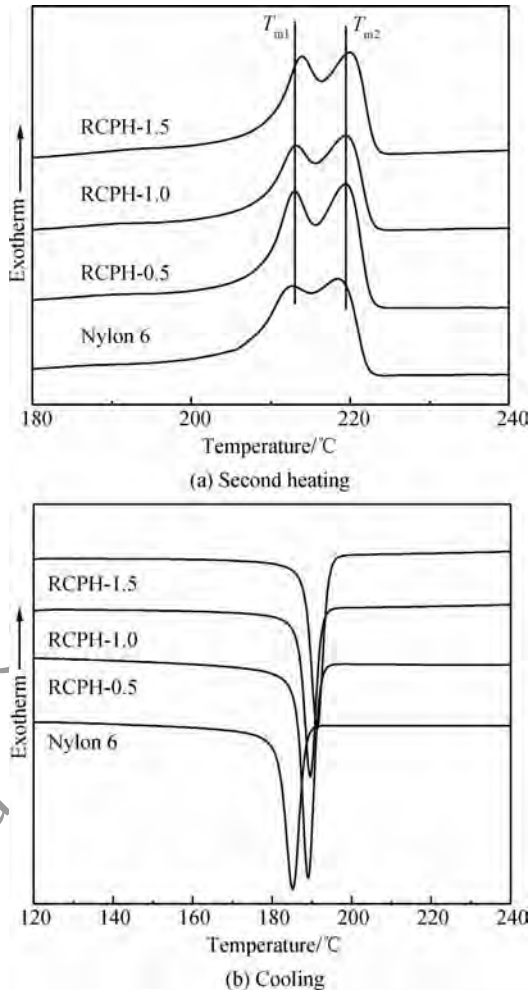


图 5　尼龙 6 及纳米 MgAl-HTlcs/尼龙 6 复合材料第 2 次升温和降温的 DSC 曲线

Fig. 5　DSC curves of nylon 6 and nano MgAl-HTlcs/nylon 6 composites in second heating and cooling

HTlcs/尼龙 6 复合材料中尼龙 6 球晶的尺寸分布更加均匀。

2.4　纳米 MgAl-HTlcs/尼龙 6 复合材料热稳定性

图 6 为尼龙 6 及纳米 MgAl-HTlcs/尼龙 6 复合材料在空气氛围下的 TGA 曲线。所有样品的失重都分为 2 个阶段，第 1 阶段为低于 300 ℃，样品的失重率均在 7wt%～8wt%之间，主要是由于样品中含有少量未反应的 CL 单体，在升温过程中这些单体逐渐挥发。第 2 阶段，250～420 ℃温度范围内的失重较快，对应的是尼龙 6 分子链的热解断裂，失重率为 50wt%时，样品尼龙 6、RCPH-0.5、RCPH-1.0 、RCPH-1.5 对应的分解温度分别为 380.6、386.8、403.5、376.8 ℃。可见，失重率为 50wt%时，复合材料 RCPH-1.0 的热分解温度比尼龙 6 的提高 23 ℃，这表明部分片层剥离 MgAl-

赠阅 复合材料学报

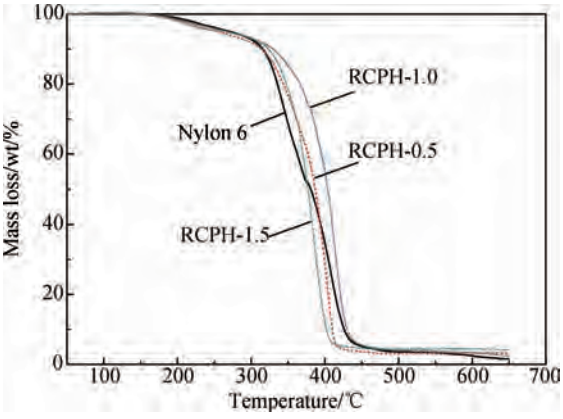


图 6　尼龙 6 及纳米 MgAl-HTlcs/尼龙 6 复合材料在空气氛围下的 TGA 曲线

Fig. 6　TGA curves of nylon 6 and nano MgAl-HTlcs/nylon 6 composites under air environment

HTlcs 的存在具有良好的阻隔效果，可提高复合材料的热稳定性。

2.5　纳米 MgAl-HTlcs/尼龙 6 复合材料流变性能

图 7 为尼龙 6 和纳米 MgAl-HTlcs/尼龙 6 复合材料在 230 ℃时的黏度随剪切频率的变化曲线。在低剪切频率下，黏度大小顺序为 RCPH-1.0＞尼龙 6＞RCPH-1.5＞RCPH-0.5，高剪切频率下黏度大小顺序为 RCPH-1.0＞尼龙 6＞RCPH-0.5＞RCPH-1.5，可见复合材料 RCPH-1.0 的黏度始终是最高的。添加纳米填料至高分子中通常会使黏度有不同程度的提高，而复合材料 RCPH-0.5 黏度远小于尼龙 6 的原因是少量水滑石的存在降低了复合材料中尼龙 6 的分子量；复合材料 RCPH-1.0 黏度远大于尼龙 6 的原因主要是部分剥离的水滑石的存在(见图 2(b))大大增加了聚合物基体和纳米填料的接触面积，这种巨大的界面大大限制了纳米填料周围尼龙 6 分子链段的运动，从而使复合材料 RCPH-1.0 黏度远大于尼龙 6 的黏度；而 RCPH-1.5黏度又远小于尼龙 6 的原因主要是 RCPH-1.5 中 CL 转化率太低，大量未反应的 CL 及小分子尼龙 6 的存在必然造成其黏度较低。

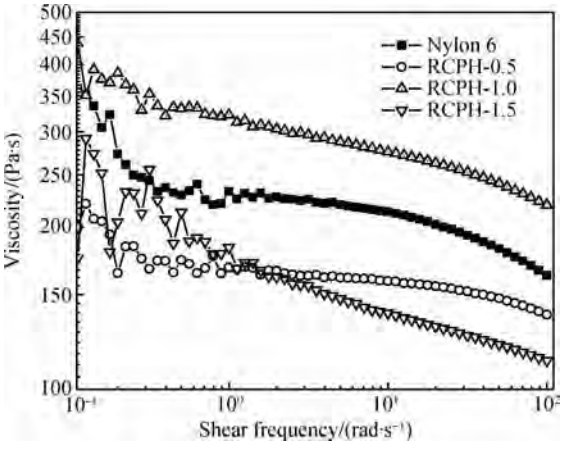


图 7　尼龙 6 和纳米 MgAl-HTlcs/尼龙 6 复合材料在 230 ℃时的黏度随剪切频率的变化曲线

Fig. 7　Variation curves of viscosity at 230 ℃ for nylon 6 and nano MgAl-HTlcs/nylon 6 composites with shear frequency

3　结　论

(1) 采用反应挤出工艺，通过己内酰胺(CL)阴离子开环原位聚合得到了双甲氧基苯甲酸根离子柱撑镁铝类水滑石(MgAl-HTlcs)在复合材料中呈纳米级均匀分散的纳米 MgAl-HTlcs/尼龙 6 复合材料。

(2) 少量均匀分散的 MgAl-HTlcs 使纳米 MgAl-HTlcs/尼龙 6 复合材料对近紫外波长为 320～380 nm 的紫外线具有明显的吸收效果。

(3) 少量均匀分散的 MgAl-HTlcs 起到了很好的异相成核剂的作用，不仅提高了尼龙 6 的结晶温度，也增加了其结晶度。

(4) 部分片层剥离 MgAl-HTlcs 的存在明显提高了纳米 MgAl-HTlcs/尼龙 6 复合材料的热稳定性。

参考文献：

[1] Kye H, White J L. Continuous polymerization of caprolactam in a modular intermeshing corotating twin screw extruder integrated with continuous melt spinning of polyamide 6 fiber: Influence of screw design and process conditions[J]. Journal of Applied Polymer Science, 1994, 52(9): 1249-1262.

[2] Fomes T D, Yoon P J, Pual D R. Polymer matrix degradation and color formation in melt processed nylon6/clay nanocomposites[J]. Polymer, 2003, 44(24): 7545-7556.

[3] Fomes T D, Yoon P J, Hunter D L, et al. Effect of organoclay structure on nylon 6 nanocomposite morphology and properties[J]. Polymer, 2002, 43(22): 5915-5933.

[4] Devaux E, Bourbigot S, Achari A E. Crystallization behavior of PA-6 clay nanocomposite hybrid[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2002, 86(10): 2416-2423.

[5] Yang X Y. Study on nylon 6/nanocomposites synthesized by reactive extrusion[D]. Nanjing: Nanjing University of Technology, 2006 (in Chinese).
杨晓燕. 反应挤出法制备尼龙 6/纳米复合材料的研究[D]. 南京：南京工业大学，2006.

[6] Zhao M. Studies on the fiber grade PA6/montmorillonite nanocomposite chip by twin screw reactive extrusion[D]. Shanghai: Donghua University, 2004 (in Chinese).

复合材料学报 bcxb.buaa.edu.cn

赵明. 双螺杆反应挤出纺丝级 PA6/蒙脱土纳米复合材料的研究[D]. 上海：东华大学，2004.

[7] Aamir I K, Li X L, Alexander J N, et al. Intercalation and controlled release of pharmaceutically active compounds from a layered double hydroxide[J]. Chemical Communications, 2001, 21(22): 2342-2343.

[8] Parida K, Das J. Mg-Al hydrotalcites: Preparation, characterisation and ketonisation of acetic acid[J]. Journal of Molecular Catalysis A: Chemical, 2000, 151(1): 185-192.

[9] Boclair J W, Braterman P S, Brister B D, et al. Physical and chemical interactions between Mg-Al layered double hydroxide and hexacyanoferrate[J]. Journal of Solid State Chemistry, 2001, 161(2): 249-258.

[10] Nakayama H, Wada N, Tsuhako M. Intercalation of amino acids and peptides into Mg-Al layered double hydroxide by reconstruction method[J]. International Journal of Pharmaceutics, 2004, 269(2): 469-478.

[11] Ma X L, Zhen J H. Synthesis, characterization and UV absorb of p-aminobenzoic acid-LDHs[J]. Acta Materiae Compositae Sinica, 2011, 28(5): 186-191 (in Chinese).
马小丽，郑建华. 对氨基苯甲酸插层镁铝水滑石的合成、表征及紫外吸收性能[J]. 复合材料学报，2011，28(5)：186-191.

[12] Lu L. Prepared and property study of pillared LDHs with organic UV absorbent[D]. Changchun: Northeast Normal University, 2007 (in Chinese).
路露. 水滑石层柱紫外吸收材料制备及性能研究[D]. 长春：东北师范大学，2007.

[13] Yang B J, Xue Z H, Wang B N, et al. Preparation and modification of layered double hydroxidesand application in polypropylene as flame retardant[J]. Acta Materiae Compositae Sinica, 2014, 31(2): 353-361 (in Chinese).
杨保俊，薛中华，王百年，等. 类水滑石的制备与改性及其在聚丙烯阻燃中的应用[J]. 复合材料学报，2014，31(2)：353-361.

[14] Yang P P, Su M P, Yang X W, et al. Synthesis of high crystallinity hydrotalcite-like compounds with urea method[J]. Chinese Journal of Inorganic Chemistry, 2003, 19(5): 485-490 (in Chinese).
杨飘萍，宿美平，杨胥微，等. 尿素法合成高结晶度类水滑石[J]. 无机化学学报，2003，19(5)：485-490.

[15] Sibilia J P, Murthy N S, Gabriel M K, et al. Nylon plastics handbook[M]. New York: Hanser Publication, 1995: 69-106.

[16] Penel-Pierron L, Depecker C, Seguela R, et al. Structural and mechanical behavior of nylon films part 1: identification and stability of the crystalline phases[J]. Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics, 2001, 39(5): 484-495.

[17] Khanna Y P, Kuhn W P. Measurement of crystalline index in nylons by DSC: complexities and recommendations[J]. Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics, 1997, 35(14): 2219-2231.

[18] Illers K H, Haberkorn H, Simak P. Untersuehungen fiber die γ-strnktur in unverstrecktem and verstrecktem 6-polyamid[J]. Makromolecular Chemistry, 1972, 158(1): 285-311.

[19] Jafari S H, Pötschke P, Stephan M, et al. Thermal behavior and morphology of polyamide 6 based multicomponent blends[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2002, 84(14): 2753-2759.

复合材料学报 fhclxb.buaa.edu.cn

Structure and properties of nano hydrotalcite/nylon 6 composites prepared by reactive extrusion

LI Honglin[1,2], YANG Guisheng[1,3], WU Yucheng*[1]

(1. School of Materials Science and Engineering, Hefei University of Technology, Hefei 230009, China; 2. College of Chemical Engineering and Life Sciences, Chao Hu University, Hefei 238000, China; 3. Shanghai Genius Advanced Materials Co. Ltd., Shanghai 201109, China)

Abstract: With the main raw meterials of self-made double methoxybenzoic acid anion pillared hydrotalcite (MgAl-HTlcs) and caprolactam(CL), nano MgAl-HTlcs/nylon 6 composites were prepared by reactive extrusion, and the effect of MgAl-HTlcs content on microstructure and properties of the composites were investigated. TEM photographs show that MgAl-HTlcs disperse uniformly in composites as nanoscale and there are part exfoliated hydrotalcite in composite with MgAl-HTlcs of 1.0wt%(mass fraction of MgAl-HTlcs, CL total quality). UV-Vis spectra show that, compared with pure nylon 6, the MgAl-HTlcs/nylon 6 composites can strongly absorb the ultraviolet rays whose wavelength is between 320-380 nm. XRD and DSC results show that a small amount of MgAl-HTlcs plays a good role in heterogeneous nucleation of nylon 6, and improves its crystallization temperature and crystallinity. Thermogravimetric analysis shows the exists of part exfoliated MgAl-HTlcs, which improves the thermal stability of composites obviously.

Keywords: reactive extrusion; nano hydrotalcite; nylon 6; composites; structure; properties

复合材料学报
Acta Materiae Compositae Sinica
第 32 卷 第 2 期 4 月 2015 年
Vol. 32 No. 2 April 2015

赠阅 复合材料学报

DOI：10.13801/j.cnki.fhclxb.20140611.003

超高分子量聚乙烯纤维复合表面改性及其橡胶基复合材料的力学性能

全下文载

李春阳，李微微*，李瑞培，徐文静，陈忠仁
（宁波大学 材料科学与化学工程学院，宁波 315211）

摘 要： 针对超高分子量聚乙烯(UHMWPE)纤维与基体之间界面结合强度低的问题，采用超声波结合铬酸溶液氧化的复合工艺对 UHMWPE 纤维进行表面处理，并将处理后的纤维加入到天然橡胶(NR)中制备短切 UHMWPE 纤维/NR 复合材料。结果表明：复合改性工艺可有效增加纤维表面粗糙度及表面含氧官能团含量，最佳改性工艺条件为：按照重铬酸钾、水及浓硫酸的质量比 7∶12∶150 配置铬酸溶液，将含有一定质量 UHMWPE 纤维的铬酸溶液放入 35 ℃的超声波清洗仪中氧化 5 min，其中超声波频率为 100 kHz。与纯 NR 样品相比，在 UHMWPE 纤维与 NR 的质量比为 0～6∶100 范围内，随着处理后短纤维含量的增加，复合材料的拉伸强度逐渐减小，最大损失量达到 50%；复合材料的硬度不断增大，最大增加量达到 96%；复合材料的撕裂强度先增大后减小，在 UHMWPE 纤维与 NR 的质量比为 5∶100 时达到最大值，最大增加量达到 49%。

关键词： 超高分子量聚乙烯纤维；超声波；铬酸溶液；复合表面改性；复合材料
中图分类号： TB332 **文献标志码：** A **文章编号：** 1000-3851(2015)02-0409-11

人类在科学技术上的进步往往与新材料的出现和应用分不开[1]，为了提高纤维性能，将纤维复合化是材料发展的必然趋势之一。短纤维/橡胶复合材料将短纤维与橡胶混合，并使之在橡胶基体中适当取向，以发挥短纤维的补强作用，从而有效结合了橡胶的柔性与纤维的刚性。在保证橡胶具有独特高弹性的同时，提高了橡胶的模量，使其具备高模量、高硬度、耐撕裂、耐切割、低生热、抗蠕变等一系列的优异性能，从而极大地拓宽了橡胶的使用范围。

超高分子量聚乙烯(UHMWPE)纤维是 20 世纪 70 年代末研制成功，并于 80 年代初进入产业化的一种高性能纤维，与碳纤维、芳纶纤维并称为当今世界三大高科技纤维，也是目前中国唯一具有国际竞争力的高性能纤维[2]。UHMWPE 纤维复合材料由于具有质轻、高强、耐腐蚀等优良的性能而被广泛应用于军事、汽车制造、船舶制造、医疗器械、体育运动器材等领域[3-5]。与通常人们选用的增强短纤维，如聚酯、芳纶、纤维素、尼龙[6-9]相比，UHMWPE 纤维的比强度更高[10]，相当于优质钢丝的 15 倍，比普通化学纤维高近 10 倍，其增强的树脂基、橡胶基复合材料得到了广泛的关注和研究。天津大学的何芳等[11-12]对三维编织 UHMWPE 纤维/碳纤维/环氧树脂复合材料的力学行为及摩擦磨损性能进行了研究。结果表明：在纤维总体积分数一定的情况下，随着碳纤维体积分数的增加，复合材料的弯曲强度、弯曲模量及压缩强度增大，而其纵向剪切强度及冲击韧性降低；复合材料的摩擦系数增大，而比磨损率降低。北京化工大学的孙亚平[13]利用 UHMWPE 纤维熔点低这一特点，在适当温度下制备了 UHMWPE 纤维填充天然橡胶(NR)复合材料。结果表明：UHMWPE 纤维在 NR 中均匀分散，二者之间的界面黏结情况较好。

为了增强 UHMWPE 纤维与基体之间的界面黏结性能，进一步拓展 UHMWPE 纤维作为复合

收稿日期： 2014-03-17；**录用日期：** 2014-05-20；**网络出版时间：** 2014-06-11 17:00
网络出版地址： www.cnki.net/kcms/detail/10.13801/j.cnki.fhclxb.20140611.003.html
基金项目： 国家自然科学基金(51203080)；浙江省教育厅科研项目(Y201222869)；宁波市自然基金(2012A610092)；宁波大学王宽诚幸福基金
通讯作者： 李微微，博士，讲师，研究方向为纤维表面改性及其复合材料。 E-mail：liweiwei@nbu.edu.cn

引用格式：李春阳，李微微，李瑞培，等. 超高分子量聚乙烯纤维复合表面改性及其橡胶基复合材料的力学性能[J]. 复合材料学报，2015，32(2)：409-419. Li C Y，Li W W，Li R P，et al. Compound surface modification of ultra-high molecular weight polyethylene fiber and mechanical properties of its rubber matrix composites[J]. Acta Materiae Compositae Sinica，2015，32(2)：409-419.

复合材料学报 fhclxb.buaa.edu.cn

赠阅 复合材料学报

材料增强相的应用范围，国内外众多研究人员使用了各种方法对 UHMWPE 纤维进行表面改性，虽然取得了一定的效果，但每种方法也存在着各自的缺点。如液相氧化法[14]处理温度过高，容易对纤维自身的力学强度造成较大损伤，且存在着严重的废液污染问题；辐射引发接枝处理法[15-16]及电晕放电处理法[17]的间歇作业很大程度上限制了其应用；等离子体处理法[18]对处理设备提出了较高的要求，工业化难度较大。

超声波是指振动频率较高的物体在介质中所产生的弹性波，其频率范围为 20 kHz～10 MHz[19]。最近研究表明[20]，空化反应主要发生在 100～1 000 kHz的中等频率范围内，因此本文设定超声波频率为 100 kHz。超声波的具体作用机制为：空化发生时，液体中会产生很高的剪切力施加于其中的物体上，刻蚀纤维表面，使表面凹凸不平，粗糙度增加；空化产生的局部高温高压环境使水被分解产生 H 和 OH 自由基，另外溶解在溶液中的 O_2 也可以发生自由基裂解反应产生 O 自由基，从而加快铬酸溶液对 UHMWPE 纤维的化学反应进程[21]。

笔者结合超声波及铬酸溶液氧化技术对 UHMWPE 纤维进行复合表面改性，利用超声波的空化作用，极大降低了单一的液相氧化处理温度，减少了纤维的力学损耗。将处理后的纤维加入到 NR 中，研究短纤维用量对 UHMWPE 纤维/NR 复合材料力学性能的影响。

1　实验材料及方法

1.1　原料

采用的原料为：UHMWPE 纤维，宁波大成新材料股份有限公司；重铬酸钾，分析纯，国药集团化学试剂有限公司；浓硫酸，分析纯，兰溪市六洞山化工试剂厂；NR，海宁市华达塑胶有限公司；氧化锌；硬脂酸；催化剂 M；催化剂 TT；防老剂 4010；防老剂 RD；硫磺。

1.2　试样制备

1.2.1　UHMWPE 纤维复合表面改性

将重铬酸钾、水及浓硫酸按照质量比 7∶12∶150 配置铬酸溶液；打开超声波清洗仪，设定加热温度及超声波频率；待超声波清洗仪达到设定的温度且稳定后，将浸有纤维的铬酸溶液放到超声波清洗仪中处理一定时间；将处理后的纤维用去离子水清洗数次，50 ℃下干燥后编号备用。

1.2.2　UHMWPE 纤维/NR 复合材料制备

将切割好的 NR 在开炼机上塑炼 15～20 min，放置 8 h 以上以消除 NR 内部的轴向应力；准备好与 NR 质量比为 0～6∶100 的原始纤维及经过复合表面改性后的短切纤维，按照实验配方进行配料，其中 NR 100wt%，氧化锌 5wt%，硬脂酸 2wt%，促进剂 M 1wt%，促进剂 TT 0.5wt%，防老剂 4010 1wt%，防老剂 RD 1.5wt%，硫磺 1wt%；打开冷却水，在开炼机上进行混炼，待橡胶包辊后加料，加料顺序依次为氧化锌、硬脂酸、防老剂 4010、防老剂 RD、催化剂 M、催化剂 TT、硫磺，最后加入 UHMWPE 短纤维；打三角包，待填料及纤维分散均匀后，调整辊矩，对纤维进行取向然后下片；将混炼好的 NR 放置一夜，消除轴向应力；根据平板硫化仪的测试结果，在平板硫化机上对胶料进行硫化。

1.3　分析测试

1.3.1　UHMWPE 纤维表面极性官能团表征

采用 Thermo Fisher 公司生产的 Nicolet 6700 型傅里叶红外光谱分析仪对原始及复合表面改性后的 UHMWPE 纤维进行测试，根据得到的红外谱图分析复合表面改性对 UHMWPE 纤维表面极性官能团的影响。

采用日本岛津公司生产的 AXIS UTLTRA-DLD 型多功能 X 射线光电子能谱定量地分析复合表面改性前后纤维表面极性官能团的变化。

1.3.2　UHMWPE 纤维及 UHMWPE 纤维/NR 复合材料表面形貌表征

采用 TM3000 型扫描电子显微镜，在电压为 15 kV 的条件下观察复合表面改性前后 UHMWPE 纤维表面形貌的变化；观察 UHMWPE 纤维/NR 复合材料的拉伸断面，确定短纤维在 NR 基体中的分散情况以及拔出时短纤维与 NR 基体之间的界面黏结情况。

1.3.3　NR 及 UHMWPE 纤维/NR 复合材料动态力学性能表征

采用法国 MetraviB 公司生产的 DMA＋1000 动态力学分析仪测量纯 NR 样品及 UHMWPE 纤维/NR 复合材料的损耗因子（tan δ）随温度的变化规律，其中频率为 10 Hz，升温速度为 5 ℃/min。

1.3.4　UHMWPE 纤维及 UHMWPE 纤维/NR 复合材料力学性能表征

采用天津市美特斯试验仪器厂生产的 WDW-

复合材料学报 fhclxb.buaa.edu.cn

赠阅 复合材料学报

20 型美特斯微机控制电子万能试验机，按照 GB/T 14344－2008 标准[22]测试复合表面改性前后 UHMWPE 纤维的拉伸强度，按照 GB/T 528－2009 标准[23]测试 UHMWPE 纤维/NR 复合材料的拉伸强度，按照 GB/T 529－2008 标准[24]测试 UHMWPE 纤维/NR 复合材料的撕裂强度，最终结果均为 5 次测量结果的平均值。

1.3.5 UHMWPE 纤维/NR 复合材料硬度表征

采用乐清市艾德堡仪器有限公司制造的 LX-A 型邵氏橡胶硬度计，按照 GB/T 531－2008 标准[25]测试 UHMWPE 纤维/NR 复合材料的硬度，最终结果为 5 次测量结果的平均值。

2 结果与讨论

2.1 氧化温度及时间对 UHMWPE 纤维力学性能的影响

表 1 为氧化温度对 UHMWPE 纤维力学性能的影响。可知，在频率为 100 kHz 的超声波的作用下，当溶液配比(重铬酸钾、水及浓硫酸质量比为 7∶12∶150)及氧化时间(5 min)相同时，随着氧化温度的升高，纤维的断裂强度降低，断裂伸长率减小，断裂模量先增大后减小，说明复合表面改性后 UHMWPE 纤维变脆变硬。与原始纤维相比，室温下，复合表面改性后纤维的断裂强度损失量小于 5%；当温度达到 40 ℃时，改性后 UHMWPE 纤维的断裂强度大幅度下降，损失量超过 12%；当温度达到 80 ℃时，改性后 UHMWPE 纤维出现断裂，强度损失量接近 50%。何洋等[14]认为处理后纤维强度的下降值不能超过原纤维的 6%～7%，否则会影响纤维增强复合材料的应用。

表 2 为氧化时间对 UHMWPE 纤维力学性能的影响。可知，在频率为 100 kHz 的超声波作用下，当溶液配比(重铬酸钾、水及浓硫酸质量比为 7∶12∶150)及氧化温度(35 ℃)相同时，随着氧化时间的延长，UHMWPE 纤维的断裂强度急剧下降，断裂伸长率减小，断裂模量先增大后减小。与原始纤维相比，当氧化时间少于 5 min 时，改性后 UHMWPE 纤维的断裂强度损失量小于 7%，当氧化时间达到 30 min 时，强度损失量超过 33%。

2.2 氧化温度及时间对 UHMWPE 纤维表面形貌的影响

图 1 为改性前后 UHMWPE 纤维的 SEM 照片。由图 1(a)可知，原始纤维表面相当光滑，只存在少量较浅的纵向凹槽，这是由于纤维在较高的熔融纺丝温度下，在超拉伸过程中表面发生轻微氧化，分子链来不及响应外界拉力而出现局部整体位移[14]；由图 1(b)可知，经复合表面改性后纤维表面粗糙度显著增加，纵向凹槽明显加深，这有利于纤维与基体之间通过机械啮合增加界面黏结强度；由图1(c)可知，由于氧化温度过高、氧化时间

复合材料学报 fhcxb.buaa.edu.cn

表 1 氧化温度对 UHMWPE 纤维力学性能的影响

Table 1 Effects of oxidation temperature on mechanical properties of UHMWPE fiber

Oxidation temperature T	Tensile strength/GPa	Loss of tensile strength/%	Elongation at break/%	Modulus at break/GPa
Untreated fiber	2.620±0.079	0	4.590±0.138	59.660±1.790
Room temperature	2.520±0.076	3.820±0.115	3.780±0.113	67.210±2.016
35 ℃	2.440±0.073	6.870±0.206	3.210±0.096	72.580±2.177
40 ℃	2.290±0.069	12.590±0.378	3.090±0.093	76.560±2.297
50 ℃	2.020±0.061	22.900±0.687	3.040±0.091	71.060±2.132
80 ℃	1.430±0.043	45.420±1.363	2.110±0.063	65.680±1.970

表 2 氧化时间对 UHMWPE 纤维力学性能的影响

Table 2 Effects of oxidation time on mechanical properties of UHMWPE fiber

Oxidation time t	Tensile strength/GPa	Loss of tensile strength/%	Elongation at break/%	Modulus at break/GPa
Untreated fiber	2.620±0.079	0	4.590±0.138	59.660±1.790
5 min	2.440±0.073	6.870±0.206	3.210±0.096	72.580±2.177
10 min	2.150±0.065	17.940±0.538	2.850±0.086	75.330±2.260
30 min	1.740±0.052	33.590±1.008	2.030±0.061	67.410±2.022
60 min	1.280±0.038	51.150±1.535	1.530±0.046	62.730±1.882

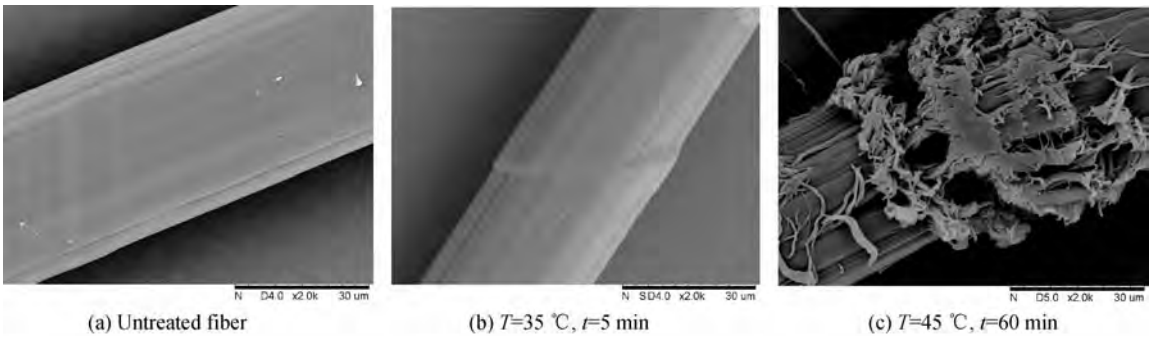


图 1　改性前后 UHMWPE 纤维的 SEM 照片

Fig. 1　SEM photographs of untreated and treated UHMWPE fiber

过长，纤维发生了严重的断裂，力学损耗将大幅度上升，达不到补强作用，失去了作为补强材料的意义。超声波结合铬酸溶液氧化对 UHMWPE 纤维进行表面改性后，纤维表面形貌发生如上变化的机制为[26]：超声波产生的振动不同于一般的机械振动，能形成锯齿形波面的周期性激波，从而发出更强的能量，因而在局部出现高温、高压等一系列特殊反应，作用在纤维的表面；由于超声波的空化作用，气泡在不断破裂时产生高温、高压，并发出强烈的冲击波和微射流，冲击纤维表面。以上两点的共同作用，除去了纤维表面的杂质及弱的界面层，促进了铬酸溶液对纤维进行表面刻蚀。

2.3　复合表面改性对 UHMWPE 纤维表面化学性质的影响

图 2 为改性前后 UHMWPE 纤维的红外谱图。可知，原始纤维在波数为 2 840～2 940 cm^{-1}范围内存在 2 个强吸收峰，属于－CH_2 的伸缩振动；波数 1 470 cm^{-1}处存在 1 个中等强度吸收峰，属于－CH_2 的变形振动；波数 720 cm^{-1}处存在 1 个强度可变吸收峰，属于－$(CH_2)_n$－的面内摇摆振动[27]，这 4 个特征峰是 UHMWPE 纤维自身所具有的碳骨架峰。此外，在波数为 3 440 cm^{-1}处，存在较弱的－OH 吸收峰；在波数为 1 630 cm^{-1}处，存在着微弱的－C＝O吸收峰，这可能是由于纤维在纺丝过程中被轻微氧化、含氧助剂没有完全洗去以及表面胶的存在。经复合表面改性后的 UHMWPE 纤维，其碳骨架峰没有明显的变化，说明复合表面改性对纤维自身的伤害较小；在波数为 3 440 cm^{-1}处的－OH 吸收峰明显加强，波数为 1 630 cm^{-1}处的－C＝O 吸收峰也有一定程度的增强，这说明复合表面改性有效地增加了 UHMWPE 纤维表面含氧官能团的含量。超声波结合铬酸溶液氧化对 UHMWPE 纤维进行表面改性后，纤维表面含氧官能团含量发生如上变化的机制为[21]：在超声波的作用下，空化产生的局部高温高压环境使水被分解产生 H 和 OH 自由基，另外溶解在溶液中的 O_2 也可以发生自由基裂解反应产生 O 自由基；空化在局部产生的高温高压提高了铬酸溶液的氧化性。以上两点的共同作用，促进了铬酸溶液对 UHMWPE 纤维的化学反应进程，提高了 UHMWPE 纤维表面含氧官能团含量。

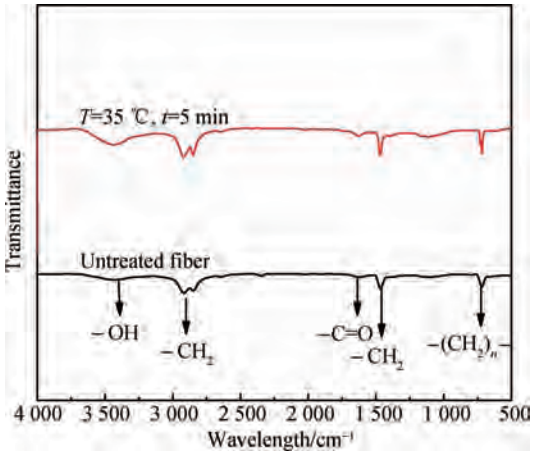


图 2　改性前后 UHMWPE 纤维的红外谱图

Fig. 2　FTIR spectra of untreated and treated UHMWPE fiber

图 3 为改性前后 UHMWPE 纤维的 X 射线光电子能谱。可知，在 285 eV 附近出现 C1s 峰，在 535 eV 附近出现 O1s 峰。根据峰高比可以求出纤维表面的氧元素与碳元素的比[O1s]/[C1s]。经复合表面改性后，UHMWPE 纤维表面的氧元素与碳元素的比值从 0.041 上升到 0.304，增加量达到了 640%。

复合材料学报 fhclxb.buaa.edu.cn

赠阅 复合材料学报

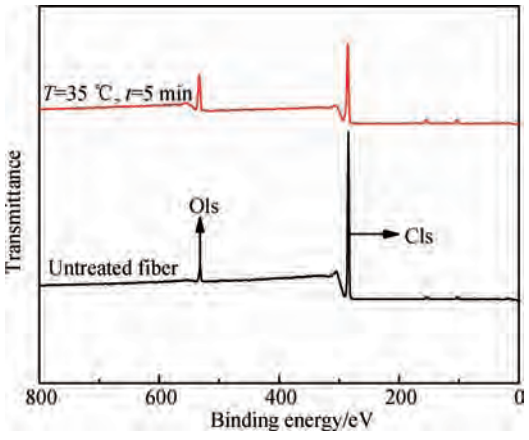


图 3　改性前后 UHMWPE 纤维的 X 射线光电子能谱

Fig. 3　X-ray photoelectron spectroscopy of untreated and treated UHMWPE fiber

综合以上分析，兼顾复合表面改性后 UHMWPE 纤维的各项性能，最佳改性工艺条件为：按照重铬酸钾、水及浓硫酸的质量比为 7∶12∶150 配置铬酸溶液，将含有一定质量纤维的铬酸溶液放入35 ℃的超声波清洗仪中氧化 5 min，其中超声波频率为 100 kHz。

2.4　UHMWPE 纤维/NR 复合材料硫化温度和硫化时间

图 4 为改性前后 UHMWPE 纤维的 DSC 曲线。可知，原始纤维从 128.85 ℃开始发生熔融，当温度达到 135.04 ℃时熔融最快，当温度达到 138.24 ℃时熔融完全；复合表面改性后的 UHMWPE 纤维在 129.18 ℃时开始发生熔融，当温度达到 135.47 ℃时熔融最快，当温度达到 138.59 ℃时熔融完全。可知，与原始纤维相比，复合表面处理后 UHMWPE 纤维的熔融温度略有提升，这可能是由于复合表面改性除去了纤维表面的非晶区和缺陷部位，提高了纤维的结晶度。由于UHMWPE纤维的

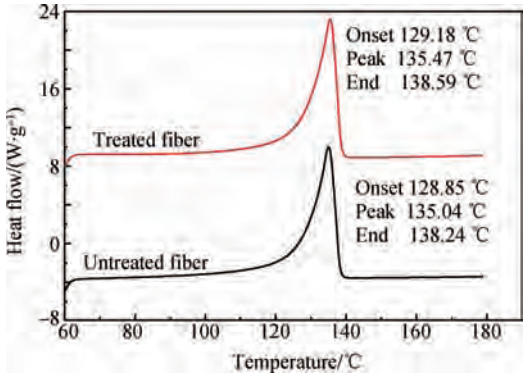


图 4　改性前后 UHMWPE 纤维的 DSC 曲线

Fig. 4　DSC curves of untreated and treated UHMWPE fiber

耐热性较差，因此硫化温度至关重要。通过对橡胶填料配方的探索，结合复合表面改性前后 UHMWPE 纤维的 DSC 曲线，最终确定硫化温度为 125 ℃。

图 5 为纯 NR 样品及 UHMWPE 纤维/NR 复合材料在硫化温度为 125 ℃时的硫化曲线，表 3 为纯 NR 样品及 UHMWPE 纤维/NR 复合材料 t_{10}、t_{90} 数值。可以看出，纯 NR 样品、添加原始纤维及复合表面改性后纤维的 UHMWPE 纤维/NR 复合材料的正硫化时间（t_{90}）分别为 35.08、37.34、38.16 min，为了保持硫化条件的一致性，便于后续的性能分析，因此确定最终的硫化时间为 40 min。

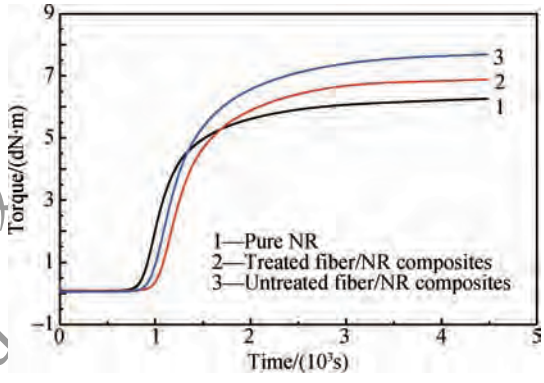


图 5　纯 NR 样品及 UHMWPE 纤维/NR 复合材料在硫化温度为 125 ℃时的硫化曲线

Fig. 5　Vulcanization curves of pure NR sample and UHMWPE fiber/NR composites at 125 ℃ vulcanization temperature

表 3　纯 NR 样品及 UHMWPE 纤维/NR 复合材料 t_{10}、t_{90} 数值

Table 3　t_{10}, t_{90} value of pure NR and UHMWPE fiber/NR composites

Sample	t_{10}/min	t_{90}/min
Pure NR	14.49	35.08
Treated fiber/NR composites	17.36	37.34
Untreated fiber/NR composites	16.26	38.16

Notes: t_{10}—Time of curing degree of 10%; t_{90}—Time of curing degree of 90%.

2.5　UHMWPE 纤维/NR 复合材料力学性能

2.5.1　拉伸强度

图 6 为 UHMWPE 纤维/NR 复合材料拉伸强度曲线。可知，同类 UHMWPE 纤维/NR 复合材料的拉伸强度都随着 UHMWPE 纤维质量分数的增加而逐渐下降，与纯 NR 样品相比，拉伸强度的最大损失量达到 50%，这是由 UHMWPE 短纤维端部应力集中引起的。UHMWPE 短纤维用量较小时，短纤维不能有效地限制基体变形，因而短纤

复合材料学报 bhzb.buaa

维端部应力集中较为明显，部分短纤维的端部往往在较小载荷下就被破坏，进而发生屈服现象，之后的载荷主要由基体所承受，直到最后试样断裂。UHMWPE 短纤维用量增加后，虽然短纤维限制基体变形的能力有所提高，但是端部薄弱点的增多所带来的负面影响更大，因而试样的拉伸强度仍呈下降趋势[28]。当添加 UHMWPE 短纤维的质量分数相同时，添加复合表面改性后 UHMWPE 纤维的 UHMWPE 纤维/NR 复合材料的拉伸强度大于添加原始纤维的 UHMWPE 纤维/NR 复合材料的拉伸强度，且质量分数较少时更为明显。与添加原始纤维的 UHMWPE 纤维/NR 复合材料的拉伸强度相比，添加复合表面改性后纤维的 UHMWPE 纤维/NR 复合材料的拉伸强度的最大增加量达到 12.5%。这是由于复合表面改性增加了 UHMWPE 纤维表面的含氧官能团含量，进而与 NR 基体形成化学键，增大了纤维与 NR 基体之间的作用力；同时通过化学刻蚀除去了纤维表面弱的界面层，增加了纤维表面的粗糙度，增大了纤维的表面积，从而增强了纤维与橡胶基体之间的机械啮合力。以上 2 个方面的共同作用在一定程度上增加了 UHMWPE 短纤维与 NR 基体之间的界面黏结性。

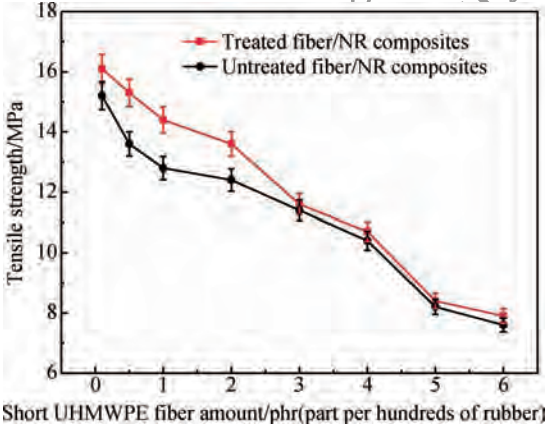


图 6　UHMWPE 纤维/NR 复合材料拉伸强度曲线

Fig. 6　Tensile strength curves of UHMWPE fiber/NR composites

图 7 为纯 NR 样品、添加 2%原始纤维的 UHMWPE 纤维/NR 复合材料及添加 2%复合表面改性后纤维的 UHMWPE 纤维/NR 复合材料的拉伸应力-应变曲线。可知，与纯 NR 样品相比，UHMWPE 纤维/NR 复合材料的 50%定伸应力、100%定伸应力、200%定伸应力、300%定伸应力均有显著增加，这是由于短纤维在 NR 基体中分散较为均匀，且短纤维的模量较大，当 NR 受力时，短纤维将对 NR 基体起到一定的限制作用，因此提高了硫化胶的定伸应力。表 4 为纯 NR 样品及 UHMWPE 纤维/NR 复合材料的定伸应力。可知，与纯 NR 样品相比，添加原始纤维的 UHMWPE 纤维/NR 复合材料的 50%定伸应力、100%定伸应力、200%定伸应力、300%定伸应力增加量依次为 140%、88%、35%、9%；添加复合表面改性后纤维的 UHMWPE 纤维/NR 复合材料的 50%定伸应力、100%定伸应力、200%定伸应力、300%定伸应力增加量依次为 195%、114%、54%、27%，可见添加复合表面改性后纤维的 UHMWPE 纤维/NR 复合材料的定伸应力均高于对应的添加原始纤维的 UHMWPE 纤维/NR 复合材料的定伸应力，这是由于复合表面改性增加了 UHMWPE 纤维与 NR 基体之间的界面黏结强度。在一般情况下，短纤维补强橡胶制品如轮胎、传送带等的形变不会很大，因此 UHMWPE 纤维/NR 复合材料在低形变下的性能更具有参考价值和实用价值。

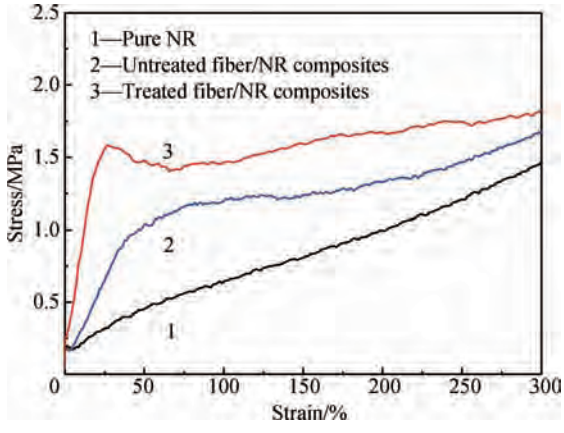


图 7　纯 NR 样品及 UHMWPE 纤维/NR 复合材料的拉伸应力-应变曲线

Fig. 7　Tensile stress-strain curves of pure NR sample and UHMWPE fiber/NR composites

表 5 为 UHMWPE 纤维与 NR 不同质量比的 UHMWPE 纤维/NR 复合材料的断裂伸长率。可知，同类 UHMWPE 纤维/NR 复合材料的断裂伸长率均随着短纤维质量分数的增加而先增大后减小，且在质量比为3∶100时达到最大值，与纯NR

复合材料学报 fcxb.buaa.edu.cn

赠阅 复合材料学报

表 4 纯 NR 样品及 UHMWPE 纤维/NR 复合材料的定伸应力

Table 4 Tensile stress at different elongations of pure NR sample and UHMWPE fiber/NR composites

Sample	Tensile stress at different elongation/MPa			
	50%	100%	200%	300%
Pure NR	0.447±0.013	0.639±0.019	0.979±0.029	1.429±0.043
Untreated fiber/NR composites	1.071±0.032	1.199±0.036	1.322±0.039	1.561±0.047
Treated fiber/NR composites	1.317±0.039	1.367±0.041	1.511±0.045	1.809±0.054

样品相比，添加原始纤维的 UHMWPE 纤维/NR 复合材料与添加复合表面改性后纤维的 UHMWPE 纤维/NR 复合材料的断裂伸长率最大增加量分别达到 17.9%和 22.9%。在低添加质量分数下，UHMWPE 纤维/NR 复合材料的断裂伸长率增加，说明 UHMWPE 纤维/NR 复合材料受力后，NR 分子在短纤维表面发生了滑移，短纤维的存在增加了 NR 基体的形变量；在高添加质量分数下，UHMWPE 纤维/NR 复合材料的断裂伸长率降低，说明由于添加 UHMWPE 质量分数过多，短纤维在 NR 基体中的分散性及与 NR 基体之间的界面黏结性变差，造成应力集中，UHMWPE 纤维/NR 复合材料受力后在缺陷部位发生断裂。当添加 UHMWPE 短纤维质量分数相同时，添加复合表面改性后纤维的 UHMWPE 纤维/NR 复合材料断裂伸长率均高于添加原始纤维的 UHMWPE 纤维/NR 复合材料的断裂伸长率，这是由于复合表面改性增加了纤维与 NR 基体之间的界面黏结强度。当 UHMWPE 纤维/NR 复合材料受力后，NR 分子在短纤维表面发生滑移时，短纤维能够更好地增加 NR 基体的形变量。

表 5 UHMWPE 纤维与 NR 不同质量比的 UHMWPE 纤维/NR 复合材料的断裂伸长率

Table 5 Elongation at break of UHMWPE fiber/NR composites with different mass ratios of UHMWPE fiber to NR

Sample	Elongation at break/%						
	0	1∶100	2∶100	3∶100	4∶100	5∶100	6∶100
Treated fiber/NR composites	672±20.16	748±22.44	788±23.64	826±24.78	710±21.30	552±16.56	509±15.27
Untreated fiber/NR composites	672±20.16	728±21.84	760±22.80	792±23.76	688±20.64	549±16.47	485±14.55

复合材料学报 fhclxb.buaa.edu.cn

2.5.2 撕裂强度

图 8 为 UHMWPE 纤维/NR 复合材料的撕裂强度曲线。可知，同类 UHMWPE 纤维/NR 复合材料的撕裂强度均随着短纤维质量分数的增加而先增大后减小，且在质量分数为 5%时达到最大值，与纯 NR 样品相比，添加原始纤维的 UHMWPE 纤维/NR 复合材料与添加复合表面改性后纤维的 UHMWPE 纤维/NR 复合材料撕裂强度最大增加量分别达到 42%和 49%。这是由于 UHMWPE 短纤维的存在阻碍了撕裂的扩展，因此在起始阶段 UHMWPE 纤维/NR 复合材料的撕裂强度不断增大；当短纤维质量分数达到 5%后，随着短纤维的继续添加，由于短纤维质量分数过大，在 NR 基体中无法均匀分散，从而形成缺陷部位，复合材料受力时发生应力集中现象，因此 UHMWPE 纤维/NR 复合材料的撕裂强度逐渐减小。当添加 UHMWPE 短纤维质量分数相同时，添加复合表面改性后纤维的 UHMWPE 纤维/NR 复合材料撕裂强度

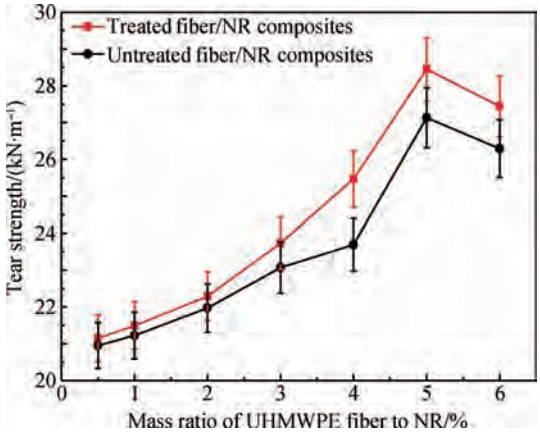


图 8 UHMWPE 纤维/NR 复合材料撕裂强度曲线

Fig. 8 Tear strength curves of UHMWPE fiber/NR composites

均高于添加原始纤维的 UHMWPE 纤维/NR 复合材料撕裂强度，这是由于决定 UHMWPE 纤维/NR 复合材料撕裂强度的关键因素是短纤维能否有效地限制 NR 基体内部裂纹的扩展，因此黏结性起

着十分重要的作用，复合表面改性增加了纤维与NR基体之间的界面黏结强度。

2.5.3 硬度

图9为UHMWPE纤维/NR复合材料的硬度曲线。可知，同类UHMWPE纤维/NR复合材料的硬度均随着短纤维质量分数的增加而不断增大，与纯NR样品相比，添加原始纤维的UHMWPE纤维/NR复合材料与添加复合表面改性后纤维的UHMWPE纤维/NR复合材料硬度最大增加量分别达到96%和94%。这是由于UHMWPE纤维的刚性大，因此纤维加入得越多，其硬度越大。同时可以看到，当添加UHMWPE短纤维质量分数相同时，添加复合表面改性后纤维的UHMWPE纤维/NR复合材料硬度与添加原始纤维的UHMWPE纤维/NR复合材料硬度相差不大，这是由于复合表面改性并未显著改变短纤维的模量，而UHMWPE纤维/NR复合材料硬度的增加主要是由于纤维的模量大于NR分子的模量，并限制了NR分子链的运动。

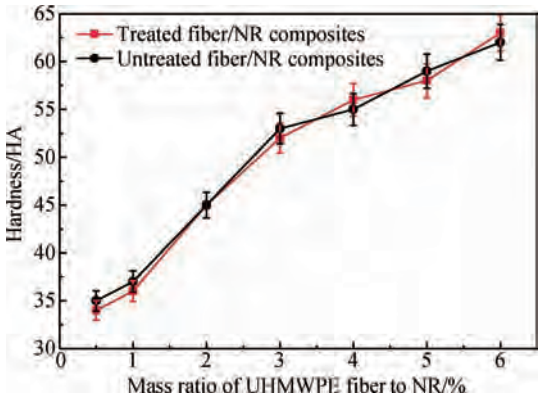


图9 UHMWPE纤维/NR复合材料的硬度曲线

Fig. 9 Hardness curves of UHMWPE fiber/NR composites

2.6 断面形貌

图10为UHMWPE纤维/NR复合材料拉伸断面的SEM照片。从图10(a)和图10(c)中可以看到，UHMWPE短纤维在NR基体中分散较为均匀，没有缠结成团现象；添加原始纤维的UHMWPE纤维/NR复合材料拉伸断面较为平整，添加复合表面改性后纤维的UHMWPE纤维/NR复合材料拉伸断面凹凸不平，说明复合表面改性后，UHMWPE纤维/NR复合材料受力时短纤维对NR基体起到了更好的限制作用。从图10(b)中可以

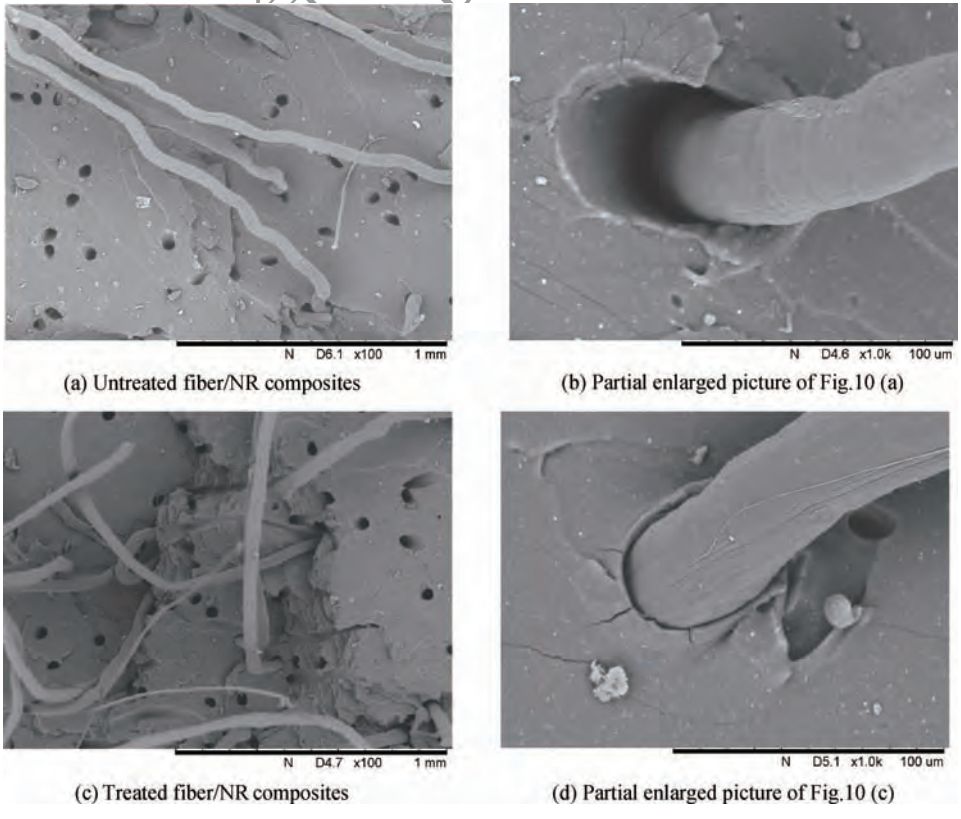


图10 UHMWPE纤维/NR复合材料拉伸断面的SEM照片

Fig. 10 SEM photographs of tensile fracture surface of UHMWPE fiber/NR composites

复合材料学报 buaa.edu.cn

赠阅 复合材料学报

看到，原始纤维与 NR 基体之间的界面黏结性差，纤维很容易从 NR 基体中拔出，孔洞呈光滑的椭圆状；从图 10(d)中可以看出，经复合表面改性后的纤维与 NR 基体之间的界面黏结性较好，纤维不易从 NR 基体中拔出，说明复合表面改性处理增强了 UHMWPE 纤维与 NR 基体之间的界面黏结性。

2.7 动态力学性能

图 11 为在一定频率(10 Hz)作用下，纯 NR 样品、添加 2%原始纤维的 UHMWPE 纤维/NR 复合材料及添加 2%复合表面改性后纤维的 UHMWPE 纤维/NR 复合材料的损耗因子 (tan δ) 曲线。可知，纯 NR 样品及 UHMWPE 纤维/NR 复合材料的损耗因子均在 −55 ℃左右出现一个峰值，且纯 NR 样品的 tan δ 峰值最大，添加原始纤维的 UHMWPE 纤维/NR 复合材料的 tan δ 峰值次之，添加复合表面改性后纤维的 UHMWPE 纤维/NR 复合材料的 tan δ 峰值最小。复合材料的 tan δ 峰值 ($\tan\delta^{c}_{max}$) 与纯 NR 基体的峰值 $\tan\delta^{m}_{max}$ 及复合材料中各组分界面黏结强度满足：

$$\tan\delta^{c}_{max} = \tan\delta^{m}_{max} - \alpha\varphi_f \quad (1)$$

式中：φ_f 为填充剂的体积分数；α 为界面黏结强度，α 越大，则可以认为界面黏结强度越好[13]。对于同类 UHMWPE 纤维/NR 复合材料体系，短纤维的

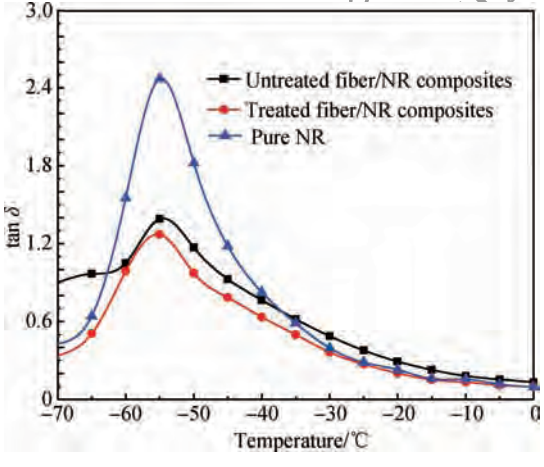


图 11 纯 NR 样品及 UHMWPE 纤维/NR 复合材料的损耗因子曲线

Fig. 11 Loss factor curves of pure NR sample and UHMWPE fiber/NR composites

添加质量分数相同时，$\tan\delta^{m}_{max}$ 与 φ_f 是相同的，根据式(1)，UHMWPE 纤维/NR 复合材料的 $\tan\delta^{c}_{max}$ 越大，则 α 越小，相应的界面黏结性就越差。动态力学测试是在弹性小形变下进行的，因此在形变量较小的前提下，由于添加复合表面改性后纤维的 UHMWPE 纤维/NR 复合材料的 tan δ 峰值小于添加原始纤维的 UHMWPE 纤维/NR 复合材料的 tan δ 峰值，因此复合表面改性后 UHMWPE 纤维与 NR 基体之间的界面黏结性要好于原始纤维与 NR 基体之间的界面黏结性。

3 结 论

(1) 采用超声波结合铬酸溶液对超高分子量聚乙烯(UHMWPE)纤维进行复合表面改性处理，有效地增加了纤维表面的粗糙度及含氧官能团含量。兼顾 UHMWPE 纤维的各项性能，确定最佳改性工艺条件为：在频率为 100 kHz 的超声波作用下，按照重铬酸钾、水及浓硫酸的质量比为 7∶12∶150 配置铬酸溶液，将含有一定质量纤维的铬酸溶液放入 35 ℃的超声波清洗仪中氧化 5 min。

(2) 超声波的作用降低了单独铬酸溶液对 UHMWPE 纤维进行表面改性的最佳氧化温度，从而降低了纤维的力学损耗及对工业条件的要求。

(3) UHMWPE 纤维与天然橡胶(NR)基体之间的界面黏结性差，随着短纤维质量分数的增加，UHMWPE 纤维/NR 复合材料的拉伸强度呈下降趋势，与纯 NR 样品的拉伸强度相比，最大损失量达 50%；复合改性工艺增加了 UHMWPE 纤维与 NR 基体之间的界面黏结性，当添加 UHMWPE 纤维质量分数相同时，添加经复合表面改性后短纤维的 UHMWPE 纤维/NR 复合材料的拉伸强度大于添加原始短纤维的 UHMWPE 纤维/NR 复合材料的拉伸强度，最大增加量达到 12.5%。与纯 NR 样品相比，UHMWPE 纤维/NR 复合材料的 50%定伸应力、100%定伸应力、200%定伸应力、300%定伸应力均有显著增加，且添加复合表面改性后纤维的 UHMWPE 纤维/NR 复合材料的定伸应力均高于对应的添加相同质量分数的原始纤维的 UHMWPE 纤维/NR 复合材料的定伸应力。

(4) 与纯 NR 样品相比，在 UHMWPE 纤维与 NR 的质量比为 0～6∶100 范围内，随着复合表面改性后短纤维质量分数的增加，复合材料的硬度不断增大，最大增加量达到 96%；复合材料的撕裂强度先增大后减小，在 UHMWPE 纤维与 NR 的质量比为 5∶100 时达到最大值，最大增加量达到 49%。

参考文献：

[1] Huang L. Polymer composites[M]. Beijing: China Light In-

复合材料学报 fhclxb.buaa.edu.cn

dustry Press, 2001: 1-4 (in Chinese).
黄丽. 聚合物复合材料[M]. 北京：中国轻工业出版社，2001：1-4.

[2] Zhao G, Zhao L, Xie X J. Technology and market development of ultra-high molecular weight polyethylene fiber[J]. Fiber Composites, 2011, 50(1): 50-56 (in Chinese).
赵刚，赵莉，谢雄军. 超高分子量聚乙烯纤维的技术与市场发展[J]. 纤维复合材料，2011，50(1)：50-56.

[3] Lin S P, Han J L, Yeh J T, et al. Composites of UHMWPE fiber reinforced PU/epoxy grafted interpenetrating polymer networks[J]. European Polymer Journal, 2007, 43(3): 996-1008.

[4] Tong J, Ma Y H, Jiang M. Effects of the wollastonite fiber modification on the sliding wear behavior of the UHMWPE composites[J]. Wear, 2003, 255(16): 734-741.

[5] Maitya J, Jacoba C, Dasa C K, et al. Direct fluorination of UHMWPE fiber and preparation of fluorinated and non-fluorinated fiber composites with LDPE matrix[J]. Polymer Testing, 2008, 27(5): 581-590.

[6] Zhang D W, Wang C S, Wei G. Effects of the quantity of short fiber used on the mixing quality of short-rubber composites materials[J]. China Rubber/Plastics Technology & Equipment, 2012, 38(1): 26-28 (in Chinese).
张德伟，汪传生，卫光. 短纤维用量对短纤维-橡胶复合材料混炼质量的影响[J]. 橡胶技术与装备，2012，38(1)：26-28.

[7] Xia Z L, Luo Z, Lou J F, et al. Complex modification of aramid fiber surface and its natural rubber composite performance[J]. Modern Chemical Industry, 2013, 33(10): 86-90 (in Chinese).
夏忠林，罗筑，娄金分，等. 芳纶纤维表面的络合改性及其天然橡胶复合材料性能的研究[J]. 现代化工，2013，33(10)：86-90.

[8] Li F Q, Chen F L, Cen L, et al. Effects of the type and amount of short fiber on the physical properties of short fibers/EPDM composite[J]. China Rubber Industry, 2011, 58(3): 163-166 (in Chinese).
李福强，陈福林，岑兰，等. 短纤维种类和用量对短纤维/EPDM复合材料物理性能的影响[J]. 橡胶工业，2011，58(3)：163-166.

[9] Wang Z L. Formulation technology of short fiber reinforced rubber[J]. Word Rubber Industry, 2001, 28(4): 49-58 (in Chinese).
王作龄. 短纤维补强橡胶配方技术[J]. 世界橡胶工业，2001，28(4)：49-58.

[10] Da W F. Present situation and development of UHMWPE [J]. Advanced Materials Industry, 2011 (9): 17-20 (in Chinese).
达巍峰. 超高分子量聚乙烯纤维产业现状与发展[J]. 新材料产业，2011 (9)：17-20.

[11] He F, Wang Y L, Wan Y Z, et al. Mechanical properties and hybrid effect of 3D braided UHMWPE fiber/carbon fiber/epoxy resin hybrid composites[J]. Acta Materiae Compositae Sinica, 2008, 25(6): 52-58 (in Chinese).
何芳，王玉林，万怡灶，等. 三维编织超高分子量聚乙烯纤维/碳纤维/环氧树脂混杂复合材料力学行为及混杂效应[J]. 复合材料学报，2008，25(6)：52-58.

[12] He F, Wang Y L, Wan Y Z, et al. Friction and wear properties of 3D braided UHMWPE fiber-carbon fiber hybrid reinforced epoxy composites[J]. Acta Materiae Compositae Sinica, 2009, 26(1): 54-58 (in Chinese) .
何芳，王玉林，万怡灶，等. 三维编织超高分子量聚乙烯纤维-碳纤维混杂增强环氧树脂复合材料摩擦磨损性能[J]. 复合材料学报，2009，26(1)：54-58.

[13] Sun Y P. The research on interfacial adhesion between short UHMWPE fiber and natural rubber[D]. Beijing: Beijing University of Chemical Technology, 2012 (in Chinese).
孙亚平. 超高分子量聚乙烯纤维填充天然橡胶复合材料的界面特性研究[D]. 北京：北京化工大学，2012.

[14] He Y, Liang G Z, Lv S H. The surface-treatment of UHMWPE fiber and the study of adhesion[J]. Materials Science and Engineering, 2004, 13(5): 528-530 (in Chinese).
何祥，梁国正，吕生华，等. 超高分子量聚乙烯纤维表面的铬酸处理及表征[J]. 材料科学与工程，2004，13(5)：528-530.

[15] Zhao J C, Liang G Z, Guo Z A, et al. Surface modification of UHMWPE fibers using enzyme as catalyst[J]. Acta Materiae Compositae Sinica, 2004, 21(4): 62-66 (in Chinese).
赵景婵，梁国正，郭治安，等. 生物酶催化 UHMWPE 纤维表面改性[J]. 复合材料学报，2004，21(4)：62-66.

[16] Sakurai K, Kondo Y, Miyazaki K, et al. Ultrahigh-molecular-weight-polyethylene-fiber. surface treament by electron-beam-irradiation-induced graft polymerization and its effect on adhesion in a styrene-butadiene rubber matrix[J]. Journal of Polymer Science Part B: Physics, 2004, 42(13): 2595-2603.

[17] Ogawa T, Mukai H, Osawa S J. Surface modification of polyethylene[J]. Journal of Applied Polymer Science, 1999, 71(2): 243.

[18] Jiang S. The study on mechanieal properties of treated ultrahigh molecular weight polyethylene fibers with argon plasma method of dielectrie barrier diseharge[D]. Shanghai: Donghua University, 2004 (in Chinese).
姜生. 介质阻挡放电氩等离子体处理超高分子量聚乙烯纤维的性能研究[D]. 上海：东华大学，2004.

[19] Du G H, Zhu Z M, Gong X Q. Fundamentals of acoustics [M]. Nanjing: Press of Nanjing University, 2001: 3 (in Chinese).
杜功焕，朱哲民，龚秀琴. 声学基础[M]. 南京：南京大学出版社，2001：3.

[20] Bai X H. Ultrasonic technology and sewage sludge and biodegradable water treatment[J]. Industrial Water Treatment,

复合材料学报 fhclxb.buaa.edu.cn

2002，20(12)：8-14 (in Chinese).
白晓慧. 超声波技术与污水污泥及难降解水处理[J]. 工业水处理，2002，20(12)：8-14.

[21] Zhang C，Zheng S Y. Effect of ultrasonic cavitation and its application[J]. Journal of Water Resources & Water Engineering，2009，20(1)：136-138 (in Chinese).
张婵，郑爽英. 超声空化效应及其应用[J]. 水资源与水工程学报，2009，20(1)：136-138.

[22] Standardization Administration of the People's Republic of China. GB/T 14344－2008 Testing method for tensile of man-made filament yarns[S]. Beijing：Standards Press of China，2008 (in Chinese).
中国国家标准化管理委员会. GB/T 14344－2008 化学纤维长丝拉伸性能试验方法[S]. 北京：国家标准出版社，2008.

[23] Standardization Administration of the People's Republic of China. GB/T 528－2009 Rubber，vulcanized or thermoplastic—Determination of stress-strain[S]. Beijing：Standards Press of China，2009 (in Chinese).
中国国家标准化管理委员会. GB/T 528－2009 硫化橡胶或热塑性橡胶拉伸应力应变性能的测定[S]. 北京：国家标准出版社，2009.

[24] Standardization Administration of the People's Republic of China. GB/T 529－2008 Rubber，vulcanized or thermoplastic—Determination of tear strength[S]. Beijing：Standards Press of China，2008 (in Chinese).
中国国家标准化管理委员会. GB/T 529－2008 硫化橡胶或热塑性橡胶撕裂强度的测定[S]. 北京：国家标准出版社，2008.

[25] Standardization Administration of the People's Republic of China. GB/T 531－2008 Rubber vulcanized or thermoplastic-Determination of indentation hardness－Part 1：Duromerer method[S]. Beijing：Standards Press of China，2008 (in Chinese).
中国国家标准化管理委员会. GB/T 531－2008 硫化橡胶或热塑性橡胶 压入硬度试验方法 第1部分：邵氏硬度计法[S]. 北京：国家标准出版社，2008.

[26] Jin J. Study on surface modification of ultra-high molecular weight polyethylene fiber by liquid reagent oxidation with ultrasonic wave treatment[D]. Shanghai：Donghua University，2010 (in Chinese).
金军. 超声下液态氧化法对超高分子量聚乙烯纤维的表面改性研究[D]. 上海：东华大学，2010.

[27] Zhu M H. Instrumental analysis[M]. Beijing：Higher Education Press，2004：300-301 (in Chinese).
朱明华. 仪器分析[M]. 北京：高等教育出版社，2004：300-301.

[28] Xu S G，Huang G J，Zhou Y H，et al. New pretreatment method of nylon short fibre and its effect on properties of UHMWPE fiber/rubber composites[J]. China Rubber Industry，2003，50(1)：5-9 (in Chinese).
许泗贵，黄国基，周彦豪，等. 锦纶短纤维的新预处理方法及其对UHMWPE纤维/橡胶复合材料性能的影响[J]. 橡胶工业，2003，50(1)：5-9.

复合材料学报 bclzb.buaa.edu.cn

Compound surface modification of ultra-high molecular weight polyethylene fiber and mechanical properties of its rubber matrix composites

LI Chunyang，LI Weiwei*，LI Ruipei，XU Wenjing，CHEN Zhongren
(Faculty of Materials Science and Chemical Engineering，Ningbo University，Ningbo 315211，China)

Abstract：Aiming at the problem of low interfacial adhesion strength between ultra-high molecular weight polyethylene (UHMWPE) fiber and matrix，ultrasonic treatment and chromic acid solution oxidation compound process were used to perform surface modifications of UHMWPE fiber，and the modified fiber was added into natural rubber (NR) to prepare short-cut UHMWPE fiber/NR composites. The results show that the compound modification process could effectively increase the roughness and oxygen-containing group contents on surface of fibers，and the optimum modification conditions are：the chromic acid etching solution is prepared by mixing potassium dichromate，distilled water，and sulfuric acid with 7∶12∶150 mass ratio，and put the chromic acid solution which is filled with a certain quality UHMWPE fiber into ultrasonic cleaning instrument to oxidize for 5 min at 35 ℃，and the ultrasonic frequency is 100 kHz. Then，the as-prepared fibers were added into NR with mass ratio ranging from 0 to 6∶100. Compared with the pure NR samples，with the increase of short fiber content，the tensile strength of composites decreases，mostly by 50%，the hardness increases，mostly by 96%，the tear strength first increases then decreases，and reaches mostly by 49% with mass ratio 5∶100 between UHMWPE fibers and NR.

Keywords：ultra-high molecular weight polyethylene fiber；ultrasonic；chromic acid solution；compound surface modification；composites

复合材料学报
Acta Materiae Compositae Sinica
第 32 卷 第 2 期 4 月 2015 年
Vol. 32 No. 2 April 2015

赠阅

DOI：10.13801/j.cnki.fhclxb.20140617.001

磺化聚醚砜上浆剂对碳纤维/聚醚砜复合材料界面性能的影响

全下文载

刘杰*，周秀燕，梁节英
（北京化工大学 有机无机国家重点实验室，北京 100029）

摘 要： 为了提高碳纤维(CFs)增强热塑性树脂聚醚砜(PES)复合材料的界面结合力，对 PES 进行磺化改性，得到磺酸基聚醚砜(SPES)制备的 CFs 上浆剂，研究了 SPES 上浆剂对 CFs/PES 复合材料界面性能的影响和上浆剂质量分数对 CFs/PES 复合材料的作用效果。结果表明：经过 SPES 上浆的纤维毛丝量降低、耐磨性提高。同时 FTIR 和 XPS 分析表明：SPES 中的—SO_3H 基团与 CFs 表面微量的活性官能团发生了化学反应，提高了增强体 CFs 与基体树脂 PES 间的黏连。当上浆剂含量为 1wt%时，CFs/PES 复合材料的层间剪切强度(ILSS)提高最显著，比未上浆改性的 CFs/PES 复合材料的提高了 24%。SEM 照片证实在此浓度下 CFs 与 PES 结合更加紧密。动态力学热分析(DMTA)结果亦证明 1wt%的 SPES 上浆剂提高了 CFs/PES 复合材料的玻璃化转变温度。

关键词： 聚醚砜；磺酸基聚醚砜；碳纤维；界面性能；上浆剂
中图分类号： TB332 **文献标志码：** A **文章编号：** 1000-3851(2015)02-0420-07

目前，碳纤维(CFs)增强热塑性树脂复合材料因为力学性能良好、成型周期短、加工过程简单以及可回收性好越来越受到关注，近年来得到了迅猛的发展。然而 CFs 表面光滑及化学惰性导致纤维与基体的不兼容以及弱的界面力，这一直是影响 CFs 增强热塑性树脂复合材料性能的主要因素之一。为了实现制备高性能 CFs 增强热塑性树脂复合材料，增强体与基体之间的界面层一直是研究的重点[1]，大量研究致力于 CFs 表面处理[2-6]和 CFs 上浆剂的探索。而上浆剂作为 CFs 复合树脂的真实界面层直接决定着两者能否成为一个承载外力的整体，进而发挥复合材料的优越特性。

根据“相似相容”原理，上浆剂成分一般选择与基体树脂化学结构相似、极性相近的物质，或者树脂本身来保证增强体和基体之间具有良好的黏合力。秉承这一原则，已经有很多关于 CFs 增强热固性树脂上浆剂的研究。Liu J 等[7]利用乙烯基酯的乳液型上浆剂使得 CFs/乙烯基酯复合材料的层间剪切强度(ILSS)提高了 21%。Yao 等[8]发现含有环氧类型分子结构的上浆剂能够较好地增强环氧树脂，但是对双马来酰亚胺没有明显效果。众多研究证实了有针对性地设计上浆剂对 CFs 复合材料界面具有很大影响。然而，目前对热塑性树脂上浆剂的研究较少。Yumitori 等[9]对比了氨基聚醚砜(PES)和溴化环氧作为 CFs 上浆剂与环氧树脂和 PES 树脂复合后的界面力学性能。Yuan 等[10]制备了有机无溶剂的聚丙烯酸纳米乳液作为 CFs 上浆剂，通过 CFs/PES 复合材料揭示范德华力在界面处起到的作用。Liu W B 等[11]发现聚苯醚酮树脂本身作为上浆剂时热稳定性更好并且对树脂有更好的兼容性。但上述针对热塑性树脂上浆剂的研究具有一定的局限性，并未深入研究 CFs 和热塑性树脂基体界面化学键合力的存在，亦远不能满足 CFs 增强热塑性树脂复合材料飞速发展的质与量的需求。

特种树脂 PES 耐高温，韧性、硬度均十分优异，且醚键的给电子性使之能溶解于极性溶剂中[12]，这极大地方便了生产加工，使其成为研究的热点。本文中采用含有活性基团的 PES 衍生物磺

收稿日期： 2014-03-31；**录用日期：** 2014-06-06；**网络出版时间：** 2014-06-17 17:01
网络出版地址： www.cnki.net/kcms/detail/10.13801/j.cnki.fhclxb.20140617.001.html
基金项目： 国家自然科学基金（51073011）
通讯作者： 刘杰，教授，博士生导师，研究方向为高性能碳纤维工程开发、基础理论与应用。 E-mail：liuj@mail.buct.edu.cn

引用格式：刘杰，周秀燕，梁节英. 磺化聚醚砜上浆剂对碳纤维/聚醚砜复合材料界面性能的影响[J]. 复合材料学报，2015，32(2)：420-426.
Liu J，Zhou X Y，Liang J Y. Effects of sulfonated poly(ether sulfone) sizing agent on interfacial properties for carbon fibers/poly(ether sulfone) composites[J]. Acta Materiae Compositae Sinica，2015，32(2)：420-426.

复合材料学报 fhclxb.buaa.edu.cn

赠阅 复合材料学报

化 PES(SPES)作为 CFs 上浆剂主剂，通过 FTIR、XPS、动态力学热分析(DMTA)等测试手段研究了化学键合力对 CFs/PES 复合材料界面的影响，解析了 CFs/PES 界面结合性能变化的原因。

1 实验材料及方法

1.1 原料

采用的原料为：聚丙烯腈(PAN)基 CFs，JT-3K，吉林炭素厂；N，N-二甲基乙酰胺(DMAc)，天津市光复精细化工研究所，分析纯；丙酮，北京现代东方精细化学品有限公司，分析纯；浓硫酸，北京益利精细化学品有限公司，分析纯；PES，长春吉大特塑工程研究有限公司，密度 ρ=1.36 g/cm^3。

1.2 SPES 的制备

采用浓硫酸(98wt%)溶解 PES 粒料，在常温下浸泡适宜时间，利用低温去离子水析出产物，得到 SPES，多次洗涤使其 pH 值为 6～8，干燥后备用。

1.3 SPES 浸胶 CFs 制备

将 JT-3K 未上浆 CFs 分别于不同质量分数的上浆剂中进行浸胶，烘干，收丝，编号，不同质量分数上浆的 CFs 编号如表 1 所示。上浆剂的溶剂为 DMAc 和丙酮混合液(二者体积比 1∶1)。

表 1 不同质量分数上浆的 CFs 编号及其上浆量

Table 1 CFs number and their sizing amount with different mass fractions of sizing agent

No.	Sizing agent mass fraction/wt%	Sizing amount/wt%
CFs-0	0	0
CFs-1	0.1	0.19
CFs-2	0.5	0.75
CFs-3	1.0	1.23
CFs-4	2.0	2.71

1.4 试样制备

将树脂 PES 配制成浓度为 17.5wt%的 DMAc-丙酮(DMAc 与丙酮质量比 1∶1)预浸渍液，通过手糊-模压成型工艺制备 CFs/PES 的预浸渍样条，置于烘箱中烘干待用。将预浸渍料单向铺于模具中，其中纤维含量为 60vol%。在 300 ℃条件下热压15 min，压力为 8 MPa[13]。

1.5 测试和表征

上浆前后 CFs 性能的变化采用毛丝量[14]、耐磨性[15]来测定。

上浆量的计算公式为

$$I=(m_1-m_0)/m_0\times 100\% \quad (1)$$

式中：m_0 为单位长度未上浆纤维质量，mg；m_1 为经过 SPES 上浆后纤维质量，mg。10 次样品的平均值为上浆量。

根据国标 GB 3357－1982[16]，采用 Instron-5567 电子万能材料试验机测定 CFs/PES 的 ILSS。采用 Nicolet 8700 型红外光谱仪扫描。得到 PES 和 SPES 官能团变化的波谱曲线。采用 ESCALAB 250 型 X 射线光电子能谱仪分析 CFs 上浆前后表面元素的化学状态变化。射线源为 Al Kα，功率为 200 W。采用 Zeiss Supra 扫描探针显微镜对复合样条的断面以及上浆前后 CFs 的单丝表面进行扫描。采用 DMTA-V 型动态机械热分析仪，测试 5 组 CFs/PES，采用三点弯曲模式，温度扫描范围为 50～400 ℃，测试频率为 1 Hz，升温速度为5 ℃/min。

2 结果与讨论

2.1 SPES 上浆前后 CFs 性能

不同质量分数上浆的 CFs 上浆量也列于表 1。可知当 SPES 上浆剂含量为 1wt%时，SPES 上浆量，即 SPES 占 CFs 的质量分数为 1.23wt%。

表 2 为未上浆与 1wt%SPES 上浆的 CFs 毛丝量和耐摩擦性能对比。其中，耐摩擦性能为一定频率下磨断纤维的摩擦次数。可知，经过 1wt% SPES 上浆后的纤维比未经处理的纤维毛丝量降低了 68%，耐磨擦性能提高了 2.4 倍。

表 2 未上浆与 1wt% SPES 上浆的 CFs 毛丝量和耐摩擦性能对比

Table 2 Comparison of fuzz amount and friction resistance performance between unsizing CFs and sizing CFs with 1wt% SPES sizing agent

Property	Unsizing	Sizing
Fuzz amount/(μg·m^{-1})	0.68	0.22
Friction resistance	482	1 148

2.2 PES 与 SPES 官能团表征

通过红外谱图可以分析出磺酸基官能团。图 1 为 PES 和 SPES 的红外谱图。在两者相同谱峰值中，1 580 cm^{-1}和 1 485 cm^{-1}代表 PES 分子链中的芳构化结构，而 1 245 cm^{-1}和 1 152 cm^{-1}分别为芳香醚基团和芳砜基团的特征峰。可看到 1 028 cm^{-1}处特征峰仅出现在磺化 PES 谱图中，此为—SO_3H 基团的对称伸缩振动峰。由—SO_3H 的特征峰可知，磺酸基团被成功引入到 PES 分子链结构中。由

复合材料学报 fcxb.buaa.edu.cn

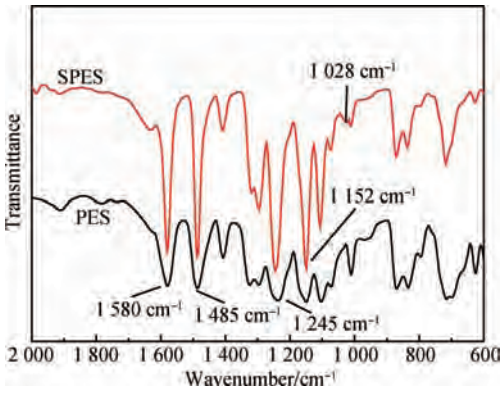


图 1　PES 和 SPES 的红外谱图

Fig. 1　FTIR spectra of PES and SPES

于 PES 的磺化反应为芳香族亲电取代反应，砜基使相邻苯环钝化而不易发生磺化反应，因此磺酸基团理论上更偏于被引入到醚基的邻位和砜基的间位[17]。

2.3　上浆 CFs 表面化学结构表征

图 2(a)为 CFs-0 和 CFs-3 的 XPS 全谱扫描。可以看出，2种CFs表面均出现明显C1s、O1s峰，

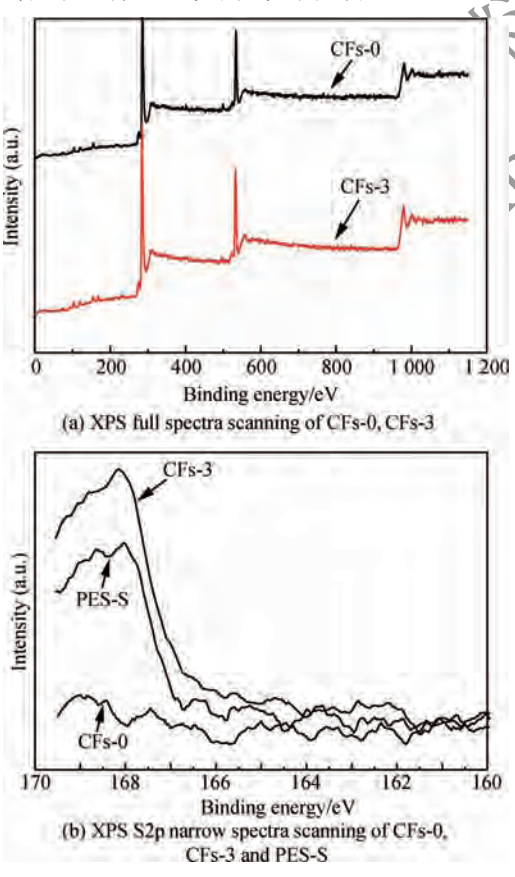


图 2　CFs-0、CFs-3 的 XPS 全谱扫描及 CFs-0、CFs-3、PES-S 的 XPS S2p窄谱扫描

Fig. 2　XPS full spectra scanning of CFs-0, CFs-3 and XPS S2p narrow spectra scanning of CFs-0, CFs-3 and PES-S

上浆前后 CFs 表面元素一致。由 S 元素窄谱扫描可以看出二者表面元素及其化学状态的区别。为了排除 PES 链结构中 Ph—SO_2—Ph 中 S 元素影响，对比样采用 1wt%浓度 PES 树脂作为 CFs 上浆剂，XPS 谱峰中记为 PES-S。图 2(b)为 CFs-0、CFs-3、PES-S 的 XPS S2p 窄谱扫描。可以看出，对比 CFs-0 样品，CFs-3 和 PES-S 出现明显S2p谱峰，证实了界面 S 元素的存在，同时在纵坐标全距相同的情况下，SPES 上浆后 S 含量要明显高于 PES 上浆的 S 含量，与红外分析中—SO_3H 基团的引入相呼应。为进一步解析其组成，通过 XPS peak 软件对 CFs-3 表面S2p窄谱扫描进行分峰拟合，Lorentzian-Gaussian 拟合峰如图 3 所示。由 S 的电子结合能可拟合出—SO_2—N—/SO_2（168.1 eV）、R—SO_2—R(167.5 eV)和—SO_2—O—(169.8 eV)相关峰，通过计算可得 CFs-3 表面S2p谱峰 3 种化学状态相对含量如表 3 所示。

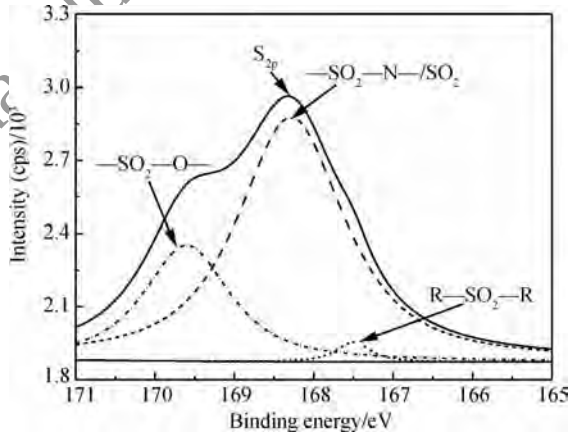


图 3　CFs-3 表面S2p的 Lorentzian-Gaussian 拟合峰

Fig. 3　Lorentzian-Gaussian fitting peaks of S2p on surface of CFs-3

表 3　CFs-3 表面S2p谱峰 3 种化学状态相对含量

Table 3　Relative percentages of three chemical states of S2p peak on surface of CFs-3

Peak	Bending energe/eV	Chemical state	Percentage
Ⅰ	167.5	R—SO_2—R	2.6
Ⅱ	169.8±0.1	—SO_2—O—	24.3
Ⅲ	168.1±0.1	—SO_2—N—/SO_2	63.1

根据文献[18]可知，CFs 表面存在羟基和氨基等相关官能团。结合 FTIR、XPS 相关数据的分析，拟合出 CFs 表面羟基/氨基和 SPES 的可能反应，如图 4 所示。此反应式揭示 CFs 表面—OH、—NH_2—(—NH—)基团和—SO_3H基团反应得到

赠阅 复合材料学报

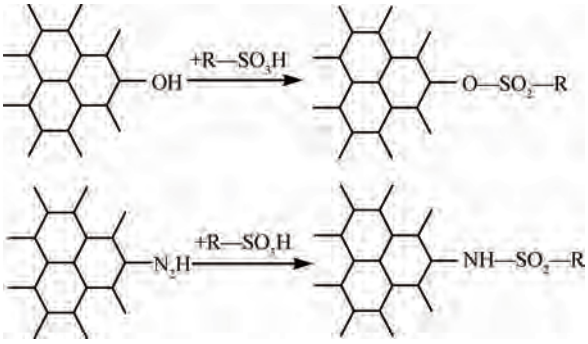


图 4　CFs 表面羟基/氨基和 SPES 的可能反应

Fig. 4　Possible reactions between hydroxyl/amino on surface of CFs and SPES

—SO_2—O—、—SO_2—N—的键合形式。

又因为 SPES 和基体 PES 有相同的链结构，彼此相似相容，让仅有几个分子厚度的上浆界面层有效地连接了 CFs 和 PES 树脂，使二者彼此结合更紧密，承担桥梁作用而有效地传递载荷。

2.4　CFs/PES 的 ILSS

表 4 为不同质量分数 SPES 上浆剂对 CFs/PES ILSS 的影响。可知，不同质量分数的 SPES 上浆剂对 CFs/PES 的 ILSS 均有一定贡献，但相对于其他 3 种上浆剂的质量分数，1wt% 的 SPES 溶液对 CFs/PES 复合材料界面性能的影响最为显著，此时 ILSS 为 80.2 MPa，比未上浆纤维复合材料提高了 24%，变异系数(CV)值亦较小。过量的上浆剂使 CFs 丝束僵硬，严重影响纤维与树脂的结合。因此只有适宜浓度的 SPES 上浆剂才能优化 CFs 复合 PES 树脂的界面，更好地将外部载荷传递到 CFs 上。相比之下，未上浆的 CFs 与 PES 复合产生较弱的连接作用，在外力作用下不能有效传递载荷，从而使界面层产生剥离而导致复合材料被破坏。而采用常规环氧树脂(6101)为上浆剂作为对比实验时，ILSS 仅为 55.2 MPa，分析原因为加工温度 300 ℃远超过此种环氧树脂的使用温度，加工过程中过高的温度导致界面环氧树脂发生分解反应，破坏了 CFs 和 PES 结合的界面，使得二者结合裂缝增多，结合能力大幅度下降。为了进一步揭示—SO_3H 基团的作用，将浓度为 1wt% 的 PES 树脂本身作为 CFs 上浆剂，可得到复合样条的 ILSS 为 66.7 MPa，与未上浆纤维复合 PES 树脂的 ILSS 相近，未有明显提高，进一步证实了改善 CFs/PES 界面性质的因素为—SO_3H 基团。

表 4　不同质量分数 SPES 上浆剂对 CFs/PES ILSS 的影响

Table 4　Effects of SPES sizing agent with different mass fractions on ILSS of CFs/PES

No.	ILSS/MPa	CV/%
CFs-0	64.6	4.64
CFs-1	72.2	1.38
CFs-2	73.9	2.89
CFs-3	80.2	1.38
CFs-4	67.1	1.88

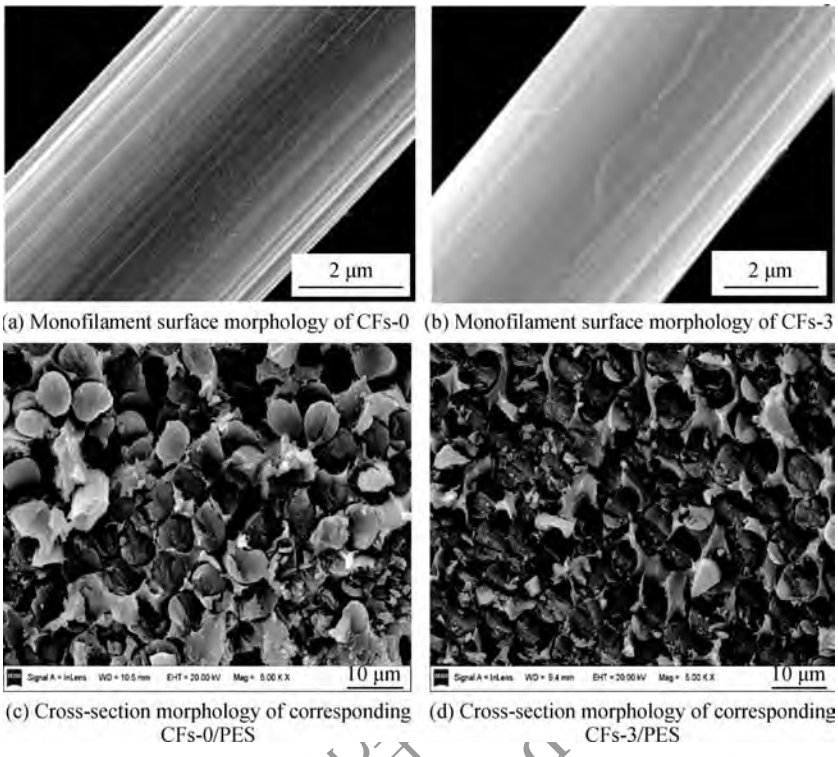
2.5　CFs 及 CFs/PES 断面形貌

图 5 为 CFs-0 和 CFs-3 单丝表面形貌及对应 CFs/PES 的 SEM 断面形貌。从单丝表面形貌中可知，上浆前后 CFs 轴向均有沟槽，对比发现 CFs-3，即上浆量为 1wt% 时，上浆后 CFs 表面浸胶较均匀，沟槽变浅，同时没有被全部掩盖，表面残存部分上浆剂成分，整体表现为趋向细腻平整。因此可知 SPES 上浆剂不仅改善 CFs 与 PES 树脂的相容性，而且起到保护纤维、减少纤维表面损伤等作用。由 CFs/PES 复合样条的断面形貌可知，未经上浆的 CFs-0 样品界面结合效果明显差于上浆后的样品 CFs-3 的，树脂与纤维之间出现脱粘状态，不能很好地结合成一个整体而传递应力。而粘合效果较好的 CFs-3 样品中，纤维与 PES 树脂几乎成为一个整体，没有明显的单丝出现，缝隙少而小，使纤维与树脂界面能够较好地传递应力，此结果从 ILSS 也可得到验证。故通过 SEM 照片可知合适浓度的 SPES 作为上浆剂在起到保护 CFs 作用的同时，对树脂和纤维的粘合性作用显著。

2.6　CFs/PES 的 DMTA

DMTA 可有效表征高分子材料的玻璃化转变温度 T_g 和次级转变。其中，储能模量-温度(E'-T)曲线上的折点、损耗模量-温度(E''-T)曲线最高峰所对应的温度以及损耗因子-温度($\tan\delta$-T)曲线第 1 个峰所对应的温度均可以表示 T_g。一般在表征结构材料的最高使用温度时，使用储能模量曲线表征，才能保证材料在使用过程中的稳定性[19-20]。由图 6(a)CFs/PES 储能模量随温度的变化曲线可知，除了 CFs-4 样品，其他经过 SPES 上浆样品的 T_g 均高于未上浆处理的 CFs-0 样品。在玻璃化转变温度转变区域，相对于其他上浆浓度，CFs-3 具有较明显的优势，其 T_g 较未上浆处理的复合样品高 25 ℃左右，因此 CFs-3 样品的稳定性最好，刚度最大。而 T_g 越高，复合材料界面的结合越牢固，界面粘结效果越好，这一结果与 ILSS 的结果相一致。

复合材料学报 fhclxb.buaa.edu.cn

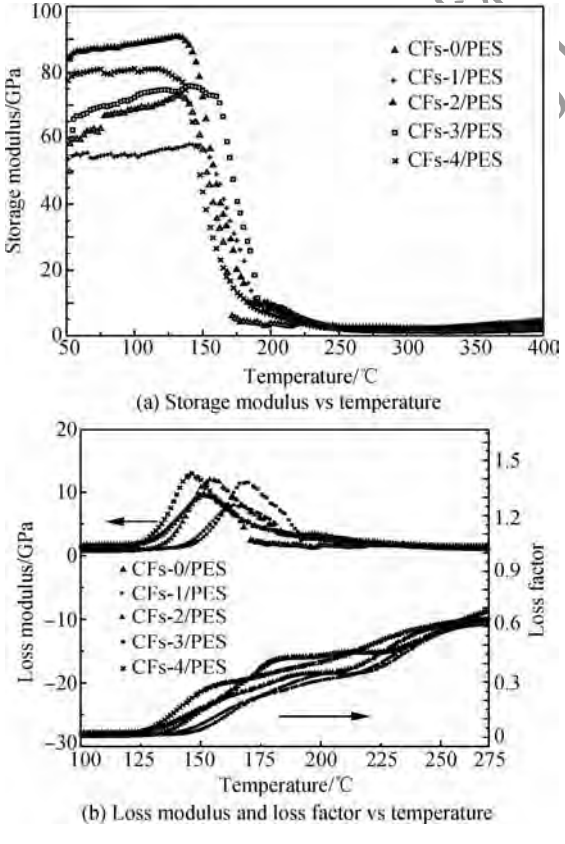


(a) Monofilament surface morphology of CFs-0 (b) Monofilament surface morphology of CFs-3

(c) Cross-section morphology of corresponding CFs-0/PES (d) Cross-section morphology of corresponding CFs-3/PES

图 5 CFs-0 和 CFs-3 单丝表面形貌及对应 CFs/PES 的 SEM 断面形貌

Fig. 5 Monofilament surface morphologies of CFs-0, CFs-3 and cross-section morphologies of corresponding CFs/PES



(a) Storage modulus vs temperature

(b) Loss modulus and loss factor vs temperature

图 6 CFs/PES 储能模量、损耗模量和损耗因子随温度的变化曲线

Fig. 6 Variation curves of storage modulus, loss modulus and loss factor for CFs/PES with temperature

图 6(b)为 CFs/PES 损耗模量和损耗因子随温度的变化曲线。由于两者曲线变化的峰对应的温度均为玻璃化转变温度，在 ISO 标准中，建议采用损耗模量峰所对应的温度为 T_g，而研究阻尼材料性能时偏重于使用 tan δ 的 T_g。故从损耗峰对应的温度可知，CFs-3 相对于 CFs-0 的 T_g 升高，损耗因子峰降低。原因是随着上浆剂的加入，CFs 表面微量的官能团和上浆剂中磺酸基发生了化学反应，界面层的结合能力增强，分子间作用力增强，分子链间距缩短。这种变化趋势与样品 ILSS 和储能模量的变化均匹配。进一步说明并佐证了 SPES 作为上浆剂时有效增强了 CFs 和 PES 的界面粘合，提高了二者结合后的热力学性能。

3 结 论

(1) 通过涂覆磺酸基聚醚砜(SPES)溶液，碳纤维(CFs)毛丝量降低 68%，耐磨性能提高 2.4 倍。同时因化学键结合作用以及与树脂成分相似使上浆剂在纤维与聚醚砜(PES)树脂之间形成了有效界面层。

(2) 通过动态力学热分析(DMTA)可知，1wt%的 SPES 上浆剂使得 CFs 增强 PES 复合材料的玻璃化转变温度(T_g)提高最多，此时的复合材料界面粘合性能最强。

赠阅 复合材料学报

（3）SPES溶液上浆剂能够有效地浸润CFs，同时在化学键作用下，较好地结合CFs和PES树脂，其复合材料的层间剪切强度(ILSS)较未上浆复合材料的提高24%。

参考文献：

[1] Morgan P. Carbon fibers and their composites[M]. Boca Raton, Florida: Taylor & Francis, 2005: 347-367.

[2] Liu J, Bai Y X, Tian Y L, et al. Effect of the process of electrochemical modification on the surface structure and properties of PAN-based carbon fibers[J]. Acta Materiae Compositae Sinica, 2012, 29(2): 16-25 (in Chinese).
刘杰，白艳霞，田宇黎，等. 电化学表面处理对碳纤维结构及性能的影响[J]. 复合材料学报，2012，29(2)：16-25.

[3] Severini F, Formaro L, Pegoraro M, et al. Chemical modification of carbon fiber surfaces[J]. Carbon, 2002, 40(5): 735-741.

[4] Liu J, Tian Y, Chen Y, et al. A surface treatment technique of electrochemical oxidation to simultaneously improve the interfacial bonding strength and the tensile strength of PAN-based carbon fibers[J]. Materials Chemistry and Physics, 2010, 122(2-3): 548-555.

[5] Zhao F, Huang Y, Liu L, et al. Formation of a carbon fiber/polyhedral oligomeric silsesquioxane/carbon nanotube hybrid reinforcement and its effect on the interfacial properties of carbon fiber/epoxy composites[J]. Carbon, 2011, 49(8): 2624-2632.

[6] Wen H C, Yang K, Ou K L, et al. Effects of ammonia plasma treatment on the surface characteristics of carbon fibers [J]. Surface and Coatings Technology, 2006, 200(10): 3166-3169.

[7] Liu J, Ge H, Chen J, et al. The preparation of emulsion type sizing agent for carbon fiber and the properties of carbon fiber/vinyl ester resin composites[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2012, 124(1): 864-872.

[8] Yao L, Li M, Wu Q, et al. Comparison of sizing effect of T700 grade carbon fiber on interfacial properties of fiber/BMI and fiber/epoxy[J]. Applied Surface Science, 2012, 263: 326-333.

[9] Yumitori S, Wang D, Jones F R. The role of sizing resins in carbon fibre-reinforced polyethersulfone (PES)[J]. Composites, 1994, 25(7): 698-705.

[10] Yuan H, Zhang S, Lu C, et al. Improved interfacial adhesion in carbon fiber/polyether sulfone composites through an organic solvent-free polyamic acid sizing[J]. Applied Surface Science, 2013, 279: 279-284.

[11] Liu W B, Zhang S, Hao L F, et al. Properties of carbon fiber sized with poly (phthalazinone ether ketone) resin[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2013, 128(6): 3702-3709.

[12] Huang R, Qi K. Characterization of polyethersulfone (PES) resin[J]. China Plastics Industry, 1993, 5: 53-57 (in Chinese).
黄锐，齐昆. 聚醚砜树脂的表征[J]. 塑料工业，1993，5：53-57.

[13] Wang J, Xu X N, Li K X, et al. The influence of preparation conditions on interface band force of fiber-reinforced polyethersulphone composites [J]. New Chemical Materials, 2011, 39(10): 128-130 (in Chinese).
王健，徐旭宁，李开喜，等. 制备工艺对单向连续碳纤维增强聚醚砜复合材料层间结合强度的影响[J]. 化工新型材料，2011，39(10)：128-130.

[14] Nishimura I. Sized carbon fiber strand, and prepreg containing the carbon fiber as reinforcing fiber and its molded product: JP Patent, JP10266076[P]. 1998-10-06.

[15] Cao X, Wen Y F, Zhang S C, et al. A heat-resistant emulsifying sizing agent for carbon fibers[J]. New Carbon Materials, 2006, 21(4): 337-342 (in Chinese).
曹霞，温月芳，张寿春，等. 耐温型炭纤维乳液上浆剂[J]. 新型炭材料，2006，21(4)：337-342.

[16] National Standards Association. GB 3357—1982 Test method for interply shear strength of unidirectional fiber reinforced plastic[S]. Beijing: Standards Press of China, 1982 (in Chinese).
国家标准局. GB 3357—1982 单向纤维增强塑料层间剪切强度试验方法[S]. 北京：中国标准出版社，1982.

[17] Guan R, Zou H, Lu D, et al. Polyethersulfone sulfonated by chlorosulfonic acid and its membrane characteristics[J]. European Polymer Journal, 2005, 41(7): 1554-1560.

[18] Liu J, Guo Y X, Liang J Y. DMTA study on electrochemical oxidation effect of carbon fibers surface[J]. Acta Materiae Compositae Sinica, 2004, 21(4): 40-44 (in Chinese).
刘杰，郭云霞，梁节英. 碳纤维电化学氧化表面处理效果的动态力学热分析研究[J]. 复合材料学报，2004，21(4)：40-44.

[19] Guo M L. The analysis of polymer and the composites for dynamic and thermodynamic[M]. Beijing: Chemical Industry Press, 2002: 32-36 (in Chinese).
过梅丽. 高聚物与复合材料的动态热力学分析[M]. 北京：化学工业出版社，2002：32-36.

[20] Liu J, Tian Y, Chen Y, et al. A surface treatment technique of electrochemical oxidation to simultaneously improve the interfacial bonding strength and the tensile strength of PAN-based carbon fibers[J]. Materials Chemistry and Physics, 2010, 122(2-3): 548-555.

复合材料学报 bclxb.buaa.edu.cn

Effects of sulfonated poly(ether sulfone) sizing agent on interfacial properties for carbon fibers/poly(ether sulfone) composites

LIU Jie*, ZHOU Xiuyan, LIANG Jieying

(State Key Laboratory of Organic-Inorganic Composites, Beijing University of Chemical Technology, Beijing 100029, China)

Abstract: With the purpose to improve the interface bonding force of carbon fibers (CFs) reinforced thermoplastic resin of poly(ether sulfone) (PES), a kind of new CFs type sizing agent called sulfonated poly(ether sulfone) (SPES) was prepared by PES sulfonated modification. The effect of SPES sizing agent and its mass fraction on interfacial properties of CFs/PES composites were studied. The results show that after sizing of SPES, the fiber fuzz amount decreases, the friction resistance is impoved, and it can also infer the chemical reaction between the group of $-SO_3H$ on the SPES sample with trace reactive functional groups on surface of CFs groups from FTIR and XPS. SPES sizing agent plays a bridge role in the interface of CFs/PES composites and creates a better bonding between them. Interlaminar shear strength (ILSS) of CFs/PES composites improves most significantly than unsizing CFs/PES composites, increased by 24% when the concentration of sizing agent is 1wt%. The SEM photographs confirm a more closely combination between CFs and PES at this concentration. Dynamic mechanical thermal analysis (DMTA) also proves that the concentration of 1wt% SPES sizing agent improves the glass transition temperature of CFs/PES composites most significantly.

Keywords: poly(ether sulfone); sulfonated poly(ether sulfone); carbon fibers; interface properties; sizing agent

复合材料学报 fhclxb.buaa.edu.cn

复合材料学报
Acta Materiae Compositae Sinica
第 32 卷 第 2 期 4 月 2015 年
Vol. 32 No. 2 April 2015

赠阅 复合材料学报

DOI：10.13801/j.cnki.fhclxb.20140723.001

纳米铜修饰多壁碳纳米管/石蜡相变驱动复合材料的制备及热性能

全下文载

徐斌，楼白杨*，曹小海，李晓
（浙江工业大学 材料科学与工程学院，杭州 310014）

摘 要： 以油胺为分散稳定剂，在石蜡中热分解甲酸铜-碳纳米管复合物前驱体，单步制备了纳米铜修饰多壁碳纳米管(Cu-MWCNTs)/石蜡复合材料。通过 XRD、TEM 和 DSC 对 Cu-MWCNTs/石蜡复合材料的物相、微观形貌及相变行为进行了表征和分析，并对其热敏性、热膨胀性和热稳定性及影响因素进行了分析研究。结果表明：纳米 Cu 原位沉积在 MWCNTs 外壁上，粒径为 2～35 nm。与纯石蜡相比，Cu-MWCNTs/石蜡复合材料的相变温度和相变潜热均明显降低。Cu-MWCNTs 含量为 0.2wt%的 Cu-MWCNTs/石蜡复合材料具有较短的升温时间，体膨胀率降低较小，且多次加热后稳定性较好，可作为此类热敏微驱动器的理想材料。

关键词： 复合材料；纳米铜；碳纳米管；石蜡；相变驱动；热分解法
中图分类号： TB333 **文献标志码：** A **文章编号：** 1000-3851(2015)02-0427-08

微机电系统(MEMS)是未来机械发展的必然趋势，微驱动器作为 MEMS 的关键器件，对 MEMS 的发展具有十分重要的意义。以石蜡为热膨胀材料的微驱动器具有驱动力和驱动位移大、易成型、价格低廉和环保等优势，可用于在微流体系统中驱动微型泵和阀，这方面获得了大量的研究[1-3]。但是石蜡的热导率很低，其较长的热响应时间降低了传热效率，限制了石蜡微驱动器的进一步发展。碳纳米管(CNTs)具有优异的热学性能，其中多壁碳纳米管(MWCNTs)和单壁碳纳米管(SWCNTs)的热导率分别约为 3 000 W/(m·K)和 2 000 W/(m·K)。将 CNTs 添加到石蜡中，形成传热性能优异、稳定性良好的纳米强化传热相变材料，已成为近年来石蜡类相变材料改性的研究热点[4]。但是，CNTs 之间以及 CNTs 与石蜡基体之间存在的接触热阻在一定程度上限制了 CNTs/石蜡复合相变材料传热性能的提高。

近来，有学者开始尝试将 CNTs 与金属或氧化物纳米颗粒复合，形成高导热纳米复合颗粒，通过中间纳米颗粒构建的传热通道，降低了 CNTs 之间的接触热阻。例如，Han 等[5]将 Al_2O_3/Fe_2O_3 复合纳米粒子与 CNTs 复合，并将其添加到聚-α-烯烃溶液中形成纳米流体。研究发现，添加剂含量为 0.2vol%的纳米流体，其室温时的热导率提高了约 21%。Jha 和 Chen 等[6-7]分别制备了纳米 Cu 修饰 CNTs 复合颗粒(Cu-CNTs)和纳米 Ag 修饰 CNTs 复合颗粒(Ag-CNTs)，将其添加到去离子水或乙二醇中形成纳米流体，并与只含 CNTs 的纳米流体的热导率进行比较。研究发现，含 Cu-CNTs 或 Ag-CNTs 纳米流体的热导率均高于只含 CNTs 纳米流体的热导率。但是，上述研究都是采用两步法，即先制备纳米金属或氧化物/CNTs 复合颗粒，然后按一定比例将其分散到溶液中形成纳米流体，这就不可避免地导致沉积在 CNTs 表面的纳米金属的氧化，降低了复合颗粒的热导率，从而影响了纳米流体热导率的进一步提高。此外，将这种纳米金属或氧化物/CNTs 复合颗粒分散到具有固-液相变特性的石蜡中，制备纳米温敏复合材料的的研究还鲜见报道。

笔者采用有机前驱体热分解法，巧妙利用熔化

收稿日期： 2014-04-04；**录用日期：** 2014-07-01；**网络出版时间：** 2014-07-23 14:50
网络出版地址： www.cnki.net/kcms/detail/10.13801/j.cnki.fhclxb.20140723.001.html
基金项目： 国家自然科学基金(51201152，51104131)
通讯作者： 楼白杨，博士，教授，研究方向为金属材料、纳米复合材料和表面工程等。 E-mail：lby00518@163.com

引用格式：徐斌，楼白杨，曹小海，等. 纳米铜修饰多壁碳纳米管/石蜡相变驱动复合材料的制备及热性能[J]. 复合材料学报，2015，32(2)：427-434. Xu B，Lou B Y，Cao X H，et al. Preparation and thermal properties of nano copper decorated multi-walled carbon nanotubes/paraffin composites for phase-change actuation[J]. Acta Materiae Compositae Sinica，2015，32(2)：427-434.

复合材料学报 fhclxb.buaa.edu.cn

石蜡作为反应溶剂和保护剂热分解甲酸铜-MWCNTs复合物，单步制备了纳米Cu修饰MWCNTs(Cu-MWCNTs)/石蜡复合材料，石蜡包覆在纳米Cu表面有效避免了纳米Cu的氧化。分析讨论了该复合材料的物相、微观形貌及相变行为，并对其热敏性、热膨胀性、热稳定性及影响因素进行了分析研究。

1　实验原料及方法

1.1　实验原料

采用的实验原料为：羧基化MWCNTs，直径20～30 nm，纯度＞95%，中国科学院成都有机化学研究所有限公司；四水合甲酸铜，分析纯，光华化学厂有限公司；高效切片石蜡，熔点60～62 ℃，上海华灵康复器械厂；油胺，分析纯，阿拉丁试剂；正己烷，分析纯，永华精细化学品公司。

1.2　Cu-MWCNTs/石蜡的制备

称取30 mg羧基化MWCNTs放置于装有去离子水的烧杯中，超声振动30 min，形成混合均匀的黑色悬浮液。然后将0.001 mol的四水合甲酸铜放置于MWCNTs悬浮液中，继续超声振动15 min，使其完全溶解，随后机械搅拌12 h，使溶液中的铜离子与MWCNTs表面的羧基发生配位反应。最后，将溶有甲酸铜和MWCNTs的悬浮液在100 ℃下加热，直至水分完全蒸发，形成$Cu(HCOO)_2$-MWCNTs复合物。

将$Cu(HCOO)_2$-MWCNTs复合物作为前驱体，与0.02 mol油胺及一定量石蜡混合后，在N_2保护下，220 ℃下加热反应2 h，所得产物即为Cu-MWCNTs/石蜡复合材料，其中Cu-MWCNTs占Cu-MWCNTs/石蜡复合材料的质量分数分别为0.2wt%、0.6wt%、5wt%。Cu-MWCNTs/石蜡复合材料制备过程示意图如图1所示。

作为对比，又制备了MWCNTs含量分别为0.2wt%和0.6wt%的MWCNTs/石蜡复合材料，Cu-MWCNTs/石蜡及MWCNTs/石蜡复合材料组分含量及其编号如表1所示。

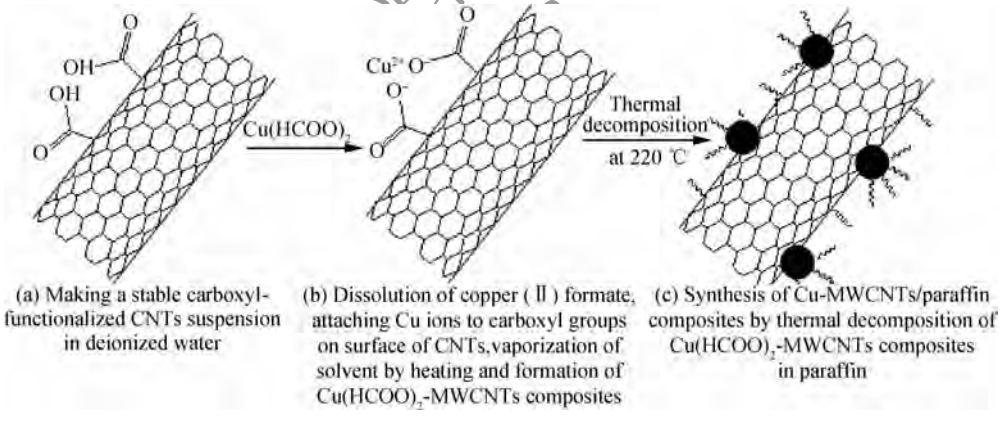


图1　Cu-MWCNTs/石蜡复合材料制备过程示意图

Fig. 1　Schematic of synthesis process of Cu-MWCNTs/paraffin composites

表1　Cu-MWCNTs/石蜡及MWCNTs/石蜡复合材料组分含量及其编号

Table1　Contents of components of Cu-MWCNTs/paraffin and MWCNTs/paraffin composites and their number

Sample	Content/wt%	
	MWCNTs	Cu-MWCNTs
MWCNTs-0.2/PW	0.2	
MWCNTs-0.6/PW	0.6	
Cu-MWCNTs-0.2/PW		0.2
Cu-MWCNTs-0.6/PW		0.6

Note: PW — Paraffin.

1.3　结构表征及性能测试

取少量热分解产物装入5 mL离心管中，加入正己烷溶解，反复离心、洗涤3～5次，经超声分散后，取适量悬浮液滴于铜网上，置于红外灯下干燥1 min后，采用高分辨透射电子显微镜(Tecnai G2 F30 荷兰FEI公司)进行拍照分析。采用X射线衍射仪(X'PERT PRO，荷兰Panalytical公司)进行复合材料的物相分析。采用差式扫描量热仪(STARe System，瑞士Mettler Toledo公司)测定复合材料的相变温度和潜热。采用热压成型工艺，把复合材料装入活塞式微驱动器原型至1.5 mL处，用自制恒温水浴加热性能测试装置[8]，测量复合材料的热敏性、热膨胀性和热稳定性。将一定温

赠阅 复合材料学报

度下复合材料从初始环境温度开始加热至相变结束所需的时间定义为热敏性。进行时间-温度测试时，数据采集时间间隔为 1 s，恒温水浴锅内的温度波动为±0.01 ℃，T 型热电偶测量精度为±0.1 ℃。将复合材料在某一特定温度下水浴加热一段时间(理论上为无限长)至复合材料整体温度与水温保持一致时的伸长量，即最大伸长量，定义为热膨胀性，用体膨胀率表示。圆柱形复合材料的体膨胀率为

$$R=\frac{V-V_0}{V_0}\times 100\%=\frac{L\cdot S-V_0\cdot S}{V_0\cdot S}\times 100\%=\frac{\Delta L}{L_0}\times 100\% \quad (1)$$

式中：V 为复合材料膨胀后的体积；V_0 为复合材料初始体积；L 为复合材料膨胀后的长度；L_0 为复合材料初始长度；S 为微驱动器原型截面积。进行温度-体膨胀率测试时，数据采集温度间隔为 2 ℃，位移传感器测量精度为±0.2%。将复合材料初次加热和第 10 次加热的熔化时间变化定义为热稳定性。

2 结果与讨论

2.1 XRD 分析

图 2 为 Cu-MWCNTs 含量为 5wt% 的 Cu-MWCNTs/石蜡复合材料的 XRD 谱图。可以看出，产物衍射峰的 2θ 角位置为 21.44°、23.83°、36.03°、40.44°，分别对应石蜡(110)、(200)、(210)、(310)晶面(JCPDF 0401995)；2θ 角位置为43.32°、50.29°、73.99°，分别对应面心立方 Cu 的(111)、(200)、(220)晶面(JCPDF 040836)。图中并未出现其他杂峰，如 CuO 或 Cu_2O，表明反应后所得产物主要由石蜡和面心立方结构的单质 Cu 组成，石蜡包覆在Cu粒表面，有效提高了其抗氧化

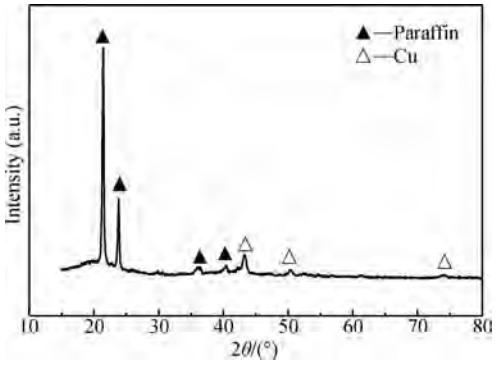


图 2 Cu-MWCNTs 含量为 5wt%的 Cu-MWCNTs/石蜡复合材料的 XRD 谱图

Fig. 2 XRD pattern of Cu-MWCNTs/paraffin composites containing 5wt% of Cu-MWCNTs

性。在谱图中没有发现 MWCNTs 的衍射峰，这是因为 MWCNTs 在石蜡中的含量极低，低于精细 XRD 的检测限[7]。

2.2 微观形貌

图 3 为 MWCNTs 和不同 Cu-MWCNT 含量的复合颗粒的 TEM 照片。由图 3(a)可见，MWCNTs 外径约为 20～25 nm，内径约为 5～8 nm。Cu-MWCNTs 含量为 0.2wt%时，可见均匀分散的纳米 Cu 沉积在 MWCNTs 表面，平均粒径约为 14 nm(见图 3(b))。HRTEM 照片显示，纳米 Cu 具有良好的结晶度和清晰的晶格条纹，晶面间距约为 0.21 nm，对应于 Cu 的(111)晶面间距(见图 3(c))。Cu-MWCNTs 含量为 0.6wt%时，沉积在 MWCNTs 表面的纳米 Cu 的平均粒径较前者的有所增大，约为 24 nm(见图 3(d)和图 3(e))。将图 3(e)进一步放大后，可见均匀分散的粒径仅为 2～3 nm的 Cu 粒沉积在 MWCNTs 表面(见图 3(f))。Cu-MWCNTs 含量为 5wt%时，部分纳米 Cu 沉积在 MWCNTs 表面，部分则散落在 MWCNTs 附近，纳米 Cu 平均粒径约为 35 nm，形状近似六边形(见图 3(g))。这是由于在试样制备过程中，经超声振动后，大粒径纳米 Cu 容易从 MWCNTs 壁上脱落[9]。将图 3(g)进一步放大后，由 HRTEM 照片可见均匀分散的粒径为 2.5～3.5 nm 的 Cu 颗粒沉积在 MWCNTs 表面(见图 3(h))。

纳米 Cu 能够原位沉积在 MWCNTs 表面，主要是由于 MWCNTs 经酸氧化处理后，在其管壁上能够形成许多羧基官能团，这些含氧官能团不仅能够提高 MWCNTs 的亲水性，而且可以作为金属纳米粒子吸附的锚定点[6]。将 MWCNTs 放置于去离子水中，MWCNTs 间的静电排斥力能够克服范德华力，从而使其形成稳定的悬浮液。超声振动能够加速铜离子在悬浮液中的分散，并促进溶液中的铜离子和 MWCNTs 壁上的羧基官能团发生配位反应，从而提高铜离子在热分解过程中的反应效率。这种方法由 Cha 等[10]首次提出，但由于是在空气中进行热分解反应，不可避免地导致纳米 Cu 的氧化，因此得到的最后产物是 Cu_2O-MWCNTs，需要将其在 H_2 中进一步还原成 Cu-MWCNTs。由于采用了石蜡作为反应溶剂和保护剂，使石蜡包覆在纳米 Cu 表面，有效避免了纳米 Cu 的氧化。但在实验中发现，当 $Cu(HCOO)_2$-MWCNTs 复合物前驱体在缺少油胺作为表面活性剂的单一石蜡体系中加

复合材料学报 cjcl.buaa.edu.cn

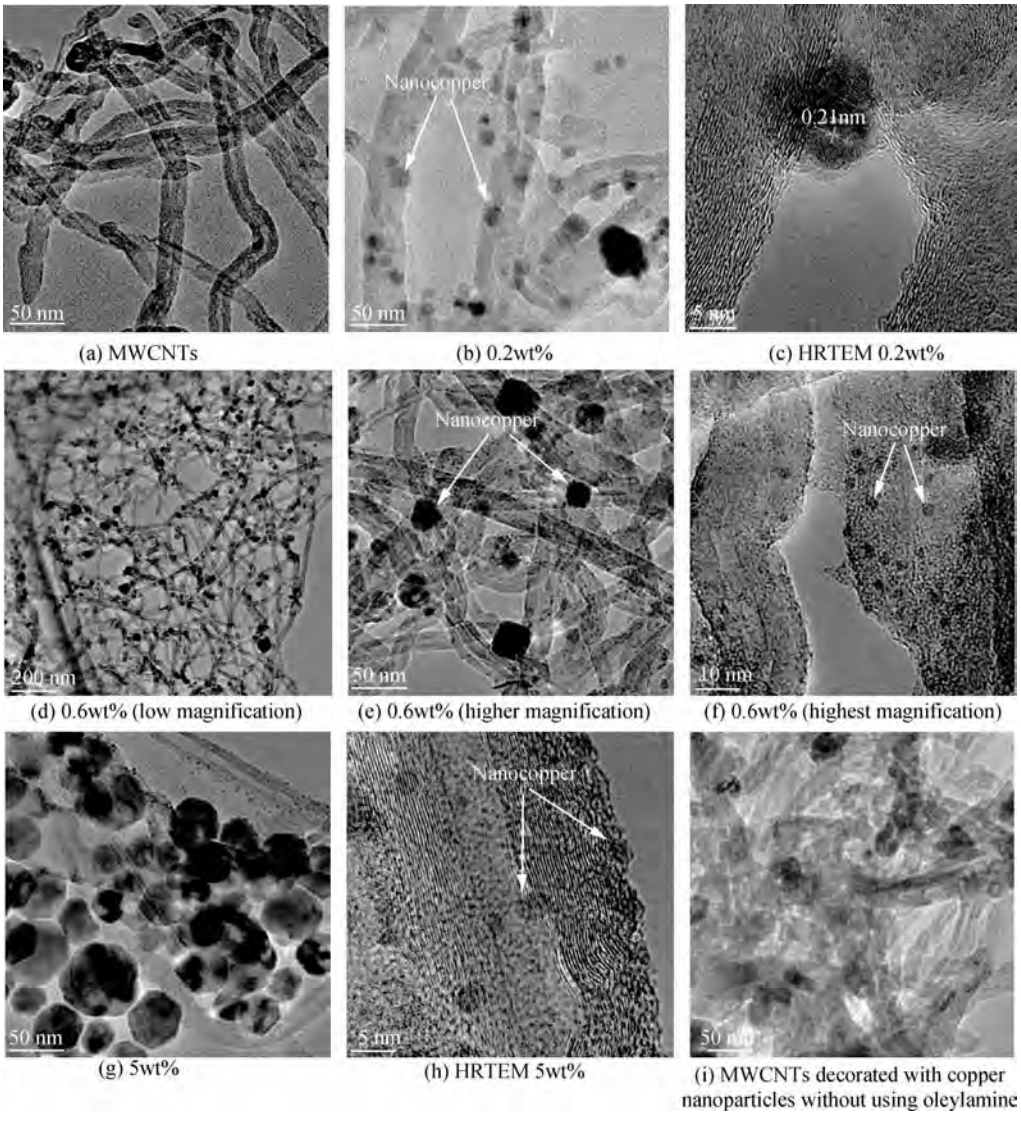


图 3　MWCNTs 和不同 Cu-MWCNTs 含量的复合颗粒的 TEM 照片

Fig. 3　TEM photographs of MWCNTs and composite particles with different contents of Cu-MWCNTs

热分解时，纳米 Cu 和 MWCNTs 间出现严重的缠绕、团聚现象(见图 3(i))，导致 Cu-MWCNTs 和石蜡出现明显的分层。这表明油胺的添加能够有效改善 Cu-MWCNTs 在石蜡中的分散性，提高纳米 Cu 在 MWCNTs 壁上的沉积率。这种分散性的提高主要是由于油胺中的氨基与 Cu 原子发生化学作用，吸附在纳米 Cu 的表面。同时，油胺中的氨基能够和 MWCNTs 表面或端口处的羧基发生相互静电作用，吸附在 MWCNTs 表面[11]。油胺分子的疏水尾链朝外，形成一层亲油性的包覆层，使 Cu-MWCNTs 能稳定分散于石蜡中。

2.3　DSC 分析

图 4 为纯石蜡、MWCNTs/石蜡、Cu-MWCNTs/石蜡复合材料的 DSC 曲线。下部曲线为升温

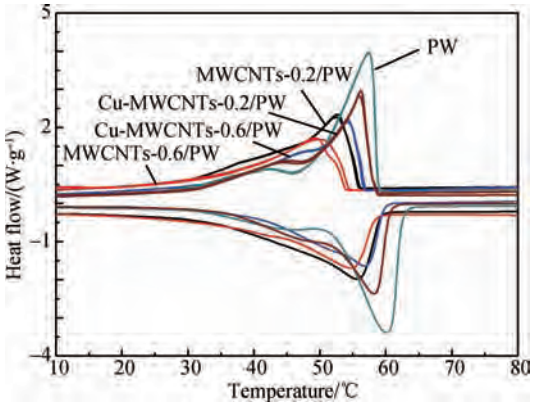


图 4　纯石蜡、MWCNTs/石蜡、Cu-MWCNTs/石蜡复合材料的 DSC 曲线

Fig. 4　DSC curves of pure paraffin, MWCNTs/paraffin and Cu-MWCNTs/paraffin composites

过程，上部曲线为降温过程。

由图 4 的 DSC 曲线所得纯石蜡、MWCNTs/石蜡和 Cu-MWCNTs/石蜡复合材料加热时的外推起始温度 T_{sm}、峰顶温度 T_{pm}、熔化潜热 ΔH_m，冷却凝固时的外推起始温度 T_{sf}、峰顶温度 T_{pf}、结晶潜热 ΔH_f，结果如表 2 所示。

表 2　纯石蜡、MWCNTs/石蜡和 Cu-MWCNTs/石蜡复合材料的相变温度和相变潜热

Table 2　Phase change temperatures and latent heat of pure paraffin, MWCNTs/paraffin and Cu-MWCNTs/paraffin composites

Sample	T_{sm}/℃	T_{pm}/℃	ΔH_m/(J·g^{-1})	T_{sf}/℃	T_{pf}/℃	ΔH_f/(J·g^{-1})
PW	51.17	59.85	190.96	58.95	57.86	191.79
MWCNTs-0.2/PW	40.48	55.41	156.54	55.96	52.96	157.89
MWCNTs-0.6/PW	38.67	53.82	122.80	54.52	50.18	122.33
Cu-MWCNTs-0.2/PW	48.70	58.02	163.80	58.15	56.35	163.86
Cu-MWCNTs-0.6/PW	42.93	56.69	134.21	56.82	54.36	132.15

由图 4 可见，MWCNTs/石蜡复合材料和 Cu-MWCNTs/石蜡复合材料的 DSC 曲线形状与纯石蜡的基本相同，升温和降温过程均存在 2 个明显的峰，其中主峰为石蜡的固-液相变峰，次峰为固-固相变峰。与纯石蜡相比，MWCNTs/石蜡复合材料和 Cu-MWCNTs/石蜡复合材料的相变温度均明显降低。Zhang 等[12]、Sarl 和 Karaipekli[13] 认为，在相变材料中添加高导热颗粒后形成的复合材料相变温度的下降，可能与相变材料和高导热颗粒间的弱吸引力有关。MWCNTs/石蜡复合材料相变温度的降低幅度明显大于 Cu-MWCNTs/石蜡复合材料的，这可能是由未经修饰的 MWCNTs 与石蜡分子的弱吸引力较经纳米 Cu 修饰的 MWCNTs 更强所致。此外，油胺的添加在一定程度上干扰了石蜡分子的有序排列，也会导致复合材料相变温度的下降。Cu-MWCNTs-0.2/PW 和 Cu-MWCNTs-0.6/PW 相变潜热的减少是由于复合材料的相变潜热全部来自于石蜡，纳米颗粒和油胺的添加导致了石蜡含量的减少[14]。

2.4　热敏性

图 5 为纯石蜡、MWCNTs/石蜡和 Cu-MWCNTs/石蜡复合材料加热时的温度-时间曲线。可见，纯石蜡在 30～50 ℃左右升温较为迅速，此阶段为固相显热吸热阶段；在 50 ℃左右开始减缓，直至 60 ℃左右，这是由于石蜡在 50～60 ℃之间发生熔化，吸收相变潜热，此阶段为相变潜热蓄热阶段；超过60 ℃后，温度迅速升高直至设定温度，此阶段为液相显热蓄热阶段。MWCNTs/石蜡复合材料和 Cu-MWCNTs/石蜡复合材料的熔化过程和纯石蜡的相似，但其相变开始和相变结束温度较纯石蜡的明显降低。其中，纯石蜡、MWCNTs-0.2/PW、MWCNTs-0.6/PW、Cu-MWCNTs-0.2/PW、Cu-MWCNTs-0.6/PW 的相变结束温度分别约为 60、56、54、58、55 ℃，这与 DSC 所得结果基本吻合。

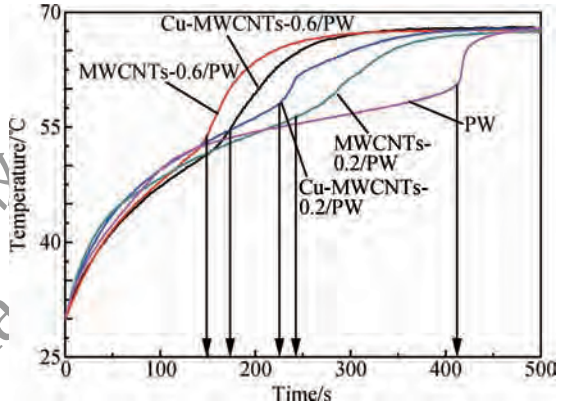


图 5　纯石蜡、MWCNTs/石蜡和 Cu-MWCNTs/石蜡复合材料加热时的温度-时间曲线

Fig. 5　Temperature-time curves of pure paraffin, MWCNTs/paraffin and Cu-MWCNTs/paraffin composites

从开始加热到基本熔化，纯石蜡、MWCNTs-0.2/PW、MWCNTs-0.6/PW、Cu-MWCNTs-0.2/PW、Cu-MWCNTs-0.6/PW 的熔化时间分别为 413、242、148、225、173 s。其中，MWCNTs-0.2/PW、MWCNTs-0.6/PW、Cu-MWCNTs-0.2/PW、Cu-MWCNTs-0.6/PW 的熔化时间比纯石蜡分别减少了 41.4%、64.2%、45.5%、58.1%，有效提高了石蜡基复合材料对环境温度的热响应速度。这主要有 2 个因素：(1) MWCNTs 和纳米 Cu 的热导率远高于石蜡的，高热导率纳米颗粒的添加改变了熔化液态石蜡的原始结构，增强了混合物内部的能量传递过程，使热导率增大。(2) 熔化液态石蜡中悬浮的纳米颗粒在布朗力等力的作用下，作无规则的行走(扩散)，纳米粒子的微运动使粒子与液态石

复合材料学报 cjcb.buaa

蜡间存在微对流，液体内部的微对流增强了纳米颗粒与液态石蜡间的能量传递过程，在宏观上表现为热导率增大。此外，Cu-MWCNTs-0.2/PW 的熔化时间明显少于 MWCNTs-0.2/PW 的，表明尽管 MWCNTs 的热导率是 Cu 的 7 倍多，但在含量均为 0.2wt%的情况下，Cu-MWCNTs 的添加更有利于提高复合材料的热导率。这主要是由于 MWCNTs 与石蜡间的界面相互作用阻碍了沿着 MWCNTs 的声子运输，通过影响声子振动的阻尼行为，增加了界面热阻[15]。

相反，Cu 本身是良好的热导体，热导率为 401 W/(m·K)，Cu 和 MWCNTs 界面更有利于声子传导，从而使 Cu-MWCNTs 与石蜡间的边界散射损耗和接触热阻能够减少[7]。因此，用纳米 Cu 修饰 MWCNTs 来降低 MWCNTs 与石蜡基体的接触热阻是一个非常有效的方法。但是，Cu-MWCNTs-0.6/PW 的熔化时间比 MWCNTs-0.6/PW 的有所增加，表明 MWCNTs-0.6/PW 的热导率要大于 Cu-MWCNTs-0.6/PW 的。这主要是由于除了考虑界面热阻的因素，复合材料热导率的提高还与所添加的纳米颗粒本身的热导率和质量分数有关，纳米颗粒的热导率和质量分数越大，复合材料热导率的增幅就越大[16]。随着纳米颗粒含量的增加，其本身的热导率大小对复合材料热导率的提高就起主要作用。MWCNTs 在 Cu-MWCNTs 中含量为 32wt%，因此 MWCNTs 在 Cu-MWCNTs-0.6/PW 中的含量仅为 0.192wt%，远小于 MWCNTs 在 MWCNTs-0.6/PW 中的含量 0.6wt%，而 MWCNTs 的热导率远高于 Cu 的，因此尽管 Cu-MWCNTs 能够减少 MWCNTs 与石蜡间的界面热阻，但其对提高 Cu-MWCNTs-0.6/PW 热导率的贡献要小于同质量分数的 MWCNTs 对提高 MWCNTs-0.6/PW 热导率的贡献。

2.5 热膨胀性

图 6 为纯石蜡、MWCNTs/石蜡和 Cu-MWCNTs/石蜡复合材料的温度-体膨胀率曲线。可见，纯石蜡、MWCNTs/石蜡复合材料和 Cu-MWCNTs/石蜡复合材料均出现了 3 个膨胀阶段，即低于熔点的固相膨胀、固-液相变膨胀和高于熔点的液相膨胀。石蜡发生固-液相变时，由于原子或分子紧密堆积的晶体结构将转变为松弛非晶态原子结构的液相，原子间距增大，导致其体膨胀率近似呈线性快速增加。从 35 ℃开始加热升温至约 57 ℃，

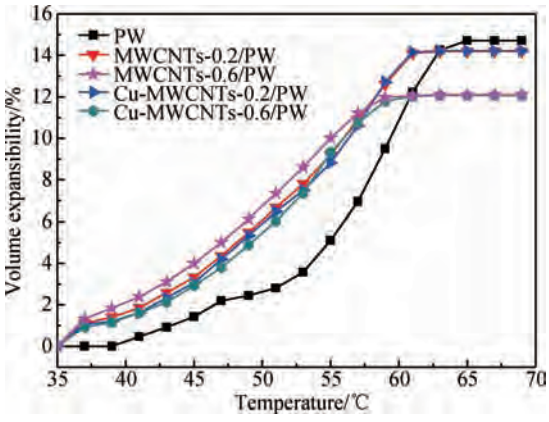


图 6 纯石蜡、MWCNTs/石蜡和 Cu-MWCNTs/石蜡复合材料的体膨胀率-温度曲线

Fig. 6 Volume expansibility-temperature curves of pure paraffin, MWCNTs/paraffin and Cu-MWCNTs/paraffin composites

MWCNTs/石蜡复合材料和 Cu-MWCNTs/石蜡复合材料的体膨胀率远高于石蜡的体膨胀率。这主要是因为石蜡基复合材料的相变温度比纯石蜡的明显减小，从而使其在加热时发生相变导致其体积膨胀提前。大于 57 ℃后，MWCNTs-0.6/PW 和 Cu-MWCNTs-0.6/PW 不再大幅膨胀，其极少量的膨胀主要来自于高于熔点的液相膨胀，而 MWCNTs-0.2/PW、Cu-MWCNTs-0.2/PW 和纯石蜡则继续膨胀，直至其在熔点附近结束。纯石蜡、MWCNTs-0.2/PW、MWCNTs-0.6/PW、Cu-MWCNTs-0.2/PW、Cu-MWCNTs-0.6/PW 最终体膨胀率分别为 14.72%、14.20%、12.10%、14.22%、12.08%。复合材料体膨胀率的下降是由于在石蜡熔点附近加热时，可忽略 Cu 和油胺的体积热膨胀，复合材料的体膨胀主要来自于石蜡相变产生的热膨胀，当 Cu 和油胺加入到石蜡中，体系中低热膨胀系数相体积分数增加，使复合体系的热膨胀系数降低。

2.6 热稳定性

在经过多次熔化和凝固循环后，MWCNTs/石蜡复合材料和 Cu-MWCNTs/石蜡复合材料必须具有一定的热稳定性，即其热性能和化学结构在经过长期循环使用后要基本保持不变。图 7 为 MWCNTs/石蜡和 Cu-MWCNTs/石蜡复合材料初次加热和第 10 次加热时的时间-温度曲线。可见，从初始环境温度开始加热到基本熔化，MWCNTs-0.2/PW、MWCNTs-0.6/PW、Cu-MWCNTs-0.6/PW 的第 10 次加热的熔化时间比初次加热时分别增加了约 11.1%、6.1%、11.2%，而 Cu-MWCNTs-

复合材料学报 fhcxb.buaa.edu.cn

赠阅 复合材料学报

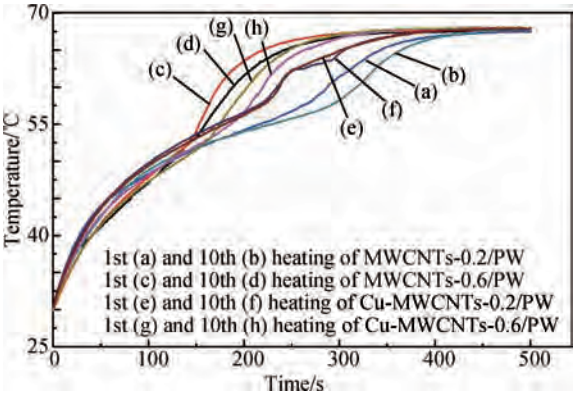


图 7 MWCNTs/石蜡和 Cu-MWCNTs/石蜡复合材料加热时的温度-时间曲线

Fig. 7 Temperature-time curves of MWCNTs/paraffin and Cu-MWCNTs/paraffin composites when heating

0.2/PW 初次加热和第 10 次加热的升温曲线基本重合，显示了良好的热稳定性。

图 8 为 MWCNTs/石蜡和 Cu-MWCNTs/石蜡复合材料加热前和第 10 次加热后的照片。可见，MWCNTs-0.2/PW、MWCNTs-0.6/PW 和 Cu-MWCNTs-0.6/PW 在第 10 次加热后，均出现了明显沉淀，但 Cu-MWCNTs-0.2/PW 加热前后并未发生明显变化。表明少量纳米Cu修饰MWCNTs较

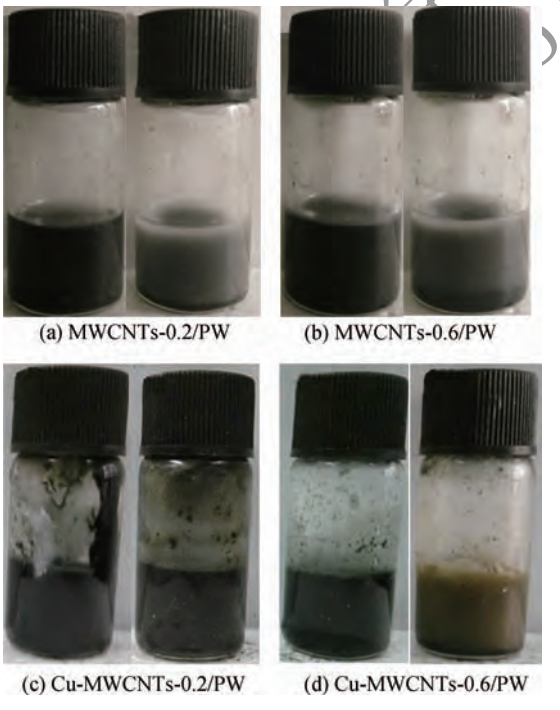


图 8 MWCNTs/石蜡和 Cu-MWCNTs/石蜡复合材料加热前(左)后(右)的照片

Fig. 8 Photographs of MWCNTs/paraffin and Cu-MWCNTs/paraffin composites before (left) and after (right) heating

原始 MWCNTs 在石蜡中具有更好的热稳定性。石蜡基复合材料的热稳定性是由纳米颗粒之间以及悬浮的纳米颗粒与液态石蜡之间的各种相互作用力和势的综合效果决定的。相对于 MWCNTs，油胺更易与金属纳米粒子产生化学吸附[11]，因此经纳米 Cu 修饰的 MWCNTs 较原始 MWCNTs 能够吸附更多的油胺，改变其表面性质，从而改变了 Cu-MWCNTs 与液态石蜡以及复合颗粒与复合颗粒之间的相互作用。当 Cu-MWCNTs 含量较低时，在油胺的作用下，作用在复合颗粒上的表面力如范德华力、双电层斥力等大于作用在复合颗粒上的包括重力在内的所有质量力，因此复合颗粒能够较均匀地稳定分散在熔化液态石蜡中。但是随着 Cu-MWCNTs 含量增加，复合颗粒中的 MWCNTs 之间容易互相纠缠在一起，形成大的团聚体，此时作用在复合颗粒上的表面力小于质量力，从而出现分层现象，导致其热稳定性下降。

根据以上分析，在综合微驱动器的热响应能力、驱动位移和稳定性等因素的基础上，Cu-MWCNTs 含量为 0.2wt% 的 Cu-MWCNTs/石蜡复合材料具有较短的升温时间，体膨胀率降低较小，且多次加热后稳定性较好，可作为此类热敏微驱动器的理想材料。

3 结 论

(1) 采用溶剂热分解法，以 $Cu(HCOO)_2$-多壁碳纳米管(MWCNTs)复合物为前驱体，石蜡为反应溶剂，油胺为分散稳定剂，单步制备了纳米 Cu 修饰 MWCNTs/石蜡复合材料。原位沉积在 MWCNTs 外壁上的纳米 Cu 粒径为 2～35 nm，石蜡包覆在纳米 Cu 表面有效避免了其氧化。

(2) 热性能结果显示，与纯石蜡相比，石蜡基复合材料的相变温度和相变潜热均明显降低。复合材料的热敏性明显提高，但其热膨胀性有所下降。Cu-MWCNTs 含量为 0.2wt% 的纳米 Cu 修饰 MWCNTs/石蜡复合材料具有较短的升温时间，体膨胀率降低较小，且多次加热后稳定性较好，可作为此类热敏微驱动器的理想材料。

参考文献：

[1] Carlen E T, Mastrangelo C H. Paraffin actuated surface micromachined valves[C]// Shimoyama I. Proceedings of the IEEE International Conference on Microelectromechanical Systems (MEMS). New York, USA: IEEE, 2000: 381-

385.

[2] Liu R L, Bonanno J. Single-use, thermally actuated paraffin valves for microfluidic applications[J]. Sensors and Actuators B, 2004, 98(2): 328-336.

[3] Svedberg M, Nikolajeff F. On the integration of flexible circuit boards with hot embossed thermoplastic structures for actuator purposes[J]. Sensors and Actuators A, 2006, 125(2): 534-47.

[4] Wang J, Xie H, Xin Z. Thermal properties of paraffin based composites containing multi-walled carbon nanotubes [J]. Thermochimica Acta, 2009, 488(1-2): 39-42.

[5] Han Z H, Yang B, Kim S H, et al. Application of hybrid sphere/carbon nanotube particles in nanofluids [J]. Nano-Technology, 2007, 18(10): 105701.

[6] Jha N, Ramaprabhu S. Synthesis and thermal conductivity of copper nanoparticle decorated multiwalled carbon nanotubes based nanofluids[J]. The Journal of Physical Chemistry C, 2008, 112(25): 9315-9319.

[7] Chen L, Xie H, Yu W. Multi-walled carbon nanotube/silver nanoparticles used for thermal transportation[J]. Journal of Materials Science, 2012, 47(14): 5590-5595.

[8] Xu B, Lou B Y, Ma Q T, et al. Preparation and thermal performance of nano-copper/paraffin phase change composites for actuation[J]. Acta Materiae Compositae Sinica, 2013, 30(2): 124-131 (in Chinese).
徐斌, 楼白杨, 麻琼彤, 等. 纳米铜/石蜡相变驱动复合材料制备及热物理性能[J]. 复合材料学报, 2013, 30(2): 124-131.

[9] Chen P, Wu X, Lin J, et al. Synthesis of Cu nanoparticles and microsized fibers by using carbon nanotubes as a template [J]. The Journal of Physical Chemistry B, 1999, 103(22): 4559-4561.

[10] Cha S I, Kim K T, Arshad S N, et al. Extraordinary strengthening effect of carbon nanotubes in metal-matrix nanocomposites processed by molecular-level mixing[J]. Advanced Materials, 2005, 17(11): 1377-1381.

[11] Tzitzios V , Georgakilas V, Oikonomou E. Synthesis and characterization of carbon nanotube/metal nanoparticle composites well dispersed in organic media[J]. Carbon, 2006, 44(5): 848-853.

[12] Zhang D, Tian S, Xiao D. Experimental study on the phase change behavior of phase change material confined in pores [J]. Solar Energy, 2007, 81(4): 653-660.

[13] Sarl A, Karaipekli A. Thermal conductivity and latent heat thermal energy storage characteristics of paraffin/expanded graphite composite as phase change material [J]. Applied Thermal Engineering, 2007, 27(8-9): 1271-1277.

[14] Sarl A, Alkan C, Karaipekli A, et al. Preparation, characterization and thermal properties of styrene maleic anhydride copolymer (SMA)/fatty acid composites as form stable phase change materials[J]. Energy Conversion and Management, 2008, 49(2): 373-380.

[15] Gojny F H, Wichmann M H G, Fiedler B, et al. Evaluation and identification of electrical and thermal conduction mechanisms in carbon nanotube/epoxy composites [J]. Polymer, 2006, 47(6): 2036-2045.

[16] Xuan Y M, Li Q. Nano fluid energy transfer theory and application [M]. Beijing: Science Press, 2010: 98-99 (in Chinese).
宣益民, 李强. 纳米流体能量传递理论与应用[M]. 北京: 科学出版社, 2010: 98-99.

赠阅 复合材料学报

复合材料学报 fhclxb.buaa.edu.cn

Preparation and thermal properties of nano copper decorated multi-walled carbon nanotubes/paraffin composites for phase-change actuation

XU Bin, LOU Baiyang*, CAO Xiaohai, LI Xiao

(College of Materials Science and Engineering, Zhejiang University of Technology, Hangzhou 310014, China)

Abstract: Nano copper decorated multi-walled carbon nanotubes(Cu-MWCNTs)/paraffin composites were synthesized by thermal decomposition of copper(II) formate-carbon nanotubes composite precursor in paraffin using oleylamine as dispersing agent. The phase structure, morphology and phase transition behavior were investigated by means of XRD, TEM and DSC. The thermal sensitivity, thermal expansion, thermal stability and their influencing factors of Cu-MWCNTs/paraffin composites were also studied. The results show that copper nanoparticles of 2-35 nm in size are attached to MWCNTs surface. The phase change temperature and latent heat of Cu-MWCNTs/paraffin composites significantly decrease as compared to that of the paraffin. It is clear that the Cu-MWCNTs/paraffin composites containing 0.2wt% of Cu-MWCNTs are desirable materials for microactuator, with short heating time, small decrease in volume expansibility and excellent thermal stability after being heated for many times.

Keywords: composites; nano copper; carbon nanotubes; paraffin; phase-change actuation; thermal decomposition method

复合材料学报
Acta Materiae Compositae Sinica
第 32 卷 第 2 期 4 月 2015 年
Vol. 32 No. 2 April 2015

赠阅 复合材料学报

DOI：10.13801/j.cnki.fhclxb.201502.004

玻璃纤维-碳纤维混杂增强 PCBT 复合材料层合板的制备及低速冲击性能

全下文载

杨斌[1]，章继峰*[1]，周利民[2]
（1. 哈尔滨工程大学 智能结构与先进复合材料实验室，哈尔滨 150001；2. 香港理工大学 机械工程系，香港）

摘 要： 采用环状对苯二甲酸丁二醇酯(CBT)预浸料，利用真空袋辅助热压工艺制备了玻璃纤维机织布-碳纤维机织布/聚环状对苯二甲酸丁二醇酯(GF-CF/PCBT)混杂复合材料层合板。利用双悬臂梁(DCB)和三点端部开口弯曲(3ENF)试验对连续纤维增强 PCBT 复合材料层合板的层间强度做出评估。同时，利用低速冲击试验结合 Abaqus/Explicit 有限元仿真重点考察了混杂纤维增强 PCBT 复合材料层合板的低速冲击性能。试验结果表明：尽管 CF/PCBT 复合材料层合板具有优异的层间性能，当冲击能量为 114.3 J 时，由于 CF 自身的脆性，CF/PCBT 复合材料层合板被完全穿透，而 GF-CF/PCBT 混杂复合材料层合板只在表面形成凹痕。与纯 CF 增强 PCBT 复合材料层合板相比，铺层形式为$[CF/GF/CF]_{2S}$的 GF-CF/PCBT 混杂复合材料层合板的抗冲击损伤能力提高 2 倍。仿真得到的云图显示，冲击引起的应力在 CF 中的分布区域要明显大于在 GF 中的分布区域。

关键词： 环状对苯二甲酸丁二醇酯；玻璃纤维；碳纤维；混杂复合材料层合板；低速冲击；有限元仿真
中图分类号： TB332 **文献标志码：** A **文章编号：** 1000-3851(2015)02-0435-09

复合材料学报 fhclxb.buaa.edu.cn

复合材料具有比强度和比模量高、可设计性强等优点，已被广泛应用于航空、航天及航海等实际工程领域中。但是，应用于这些领域的复合材料难免会遭受力学冲击，尤其是低速冲击[1]。在冲击载荷作用下，复合材料层合板内会产生目视不可检的损伤，这些损伤往往表面很小，而在内部和冲击内表面损伤严重，这些内部损伤会使复合材料结构的承载能力大幅下降，从而对结构的安全构成潜在的威胁。复合材料层合板在低速、低能冲击下的损伤破坏模式通常表现为基体开裂、基体挤压、纤维断裂、分层，因此冲击损伤使复合材料的强度和寿命大幅下降，严重影响材料的使用[2-4]。在众多的增强纤维材料中，碳纤维(CF)以其优良的性能在工程中得到了广泛的应用，不幸的是，CF 增强树脂基复合材料的脆性大，在冲击载荷下呈明显的脆性破坏模式；同时，CF 昂贵的价格也限制了其更广泛的应用。而与玻璃纤维(GF)混杂增强的树脂基复合材料可以有效改善单纯 CF 增强材料韧性差的缺陷，并且能够大幅度提高材料的经济性，因此，开展对 CF 及其混杂增强树脂基复合材料在低速冲击载荷下的响应研究很有价值。

热固性树脂具有强度高、加工黏度小、尺寸稳定性好等优点。然而，随着树脂基复合材料的广泛应用，热固性树脂也出现了很多不可避免的缺点：热固性树脂在交联固化后，形成不溶、不熔的网状结构，不能进行二次加工，产品不可回收，而且产品韧性不好，反应时有副产物产生等。自 20 世纪 80 年代以来，热塑性树脂及其复合材料引起了人们很大的兴趣，对热塑性树脂的研究取得了很大进展。与热固性树脂相比，热塑性树脂的优点是韧性好，生成物是线型聚合物，产品可以进行二次加工；缺点是加工黏度大，难以制备高填充的复合材料，而且刚性差[5]。最近，热塑性树脂环状对苯二甲酸丁二醇酯(CBT)的出现改变了热塑性树脂加工黏度大的现状。CBT 树脂是一种环状预聚物，具有大环寡聚酯结构。加热融化时，变得像水一样

收稿日期： 2014-04-11；**录用日期：** 2014-07-24；**网络出版时间：** 2014-08-29 11:15
网络出版地址： www.cnki.net/kcms/detail/11.1801.TB.20140829.1115.008.html
基金项目： 港澳台科技合作专项 (2014DFH50060)
通讯作者： 章继峰，博士，副教授，硕士生导师，研究方向为复合材料力学。 E-mail：jfzhang@hrbeu.edu.cn

引用格式：杨斌，章继峰，周利民. 玻璃纤维-碳纤维混杂增强 PCBT 复合材料层合板的制备及低速冲击性能[J]. 复合材料学报，2015，32(2)：435-443. Yang B，Zhang J F，Zhou L M. Preparation and low-velocity impact properties of glass fiber-carbon fiber hybrid reinforced PCBT composite laminate[J]. Acta Materiae Compositae Sinica，2015，32(2)：435-443.

(黏度约 0.2 Pa·s);在锡类或钛类催化剂的作用下,CBT 可以发生开环聚合反应而得到热塑性工程塑料——聚对苯二甲酸丁二醇酯(PCBT)[6]。由于 CBT 熔融后低黏度的特征,可以采用类似于传统纤维增强热固性树脂复合材料的工艺来制备其纤维增强热塑性树脂基复合材料。且 CBT 在 190～210 ℃范围内的开环聚合反应温度低于产物 PCBT 的结晶温度,聚合反应可与 PCBT 的结晶过程同时进行[7-9]。因此可以选取低于 PCBT 熔点的温度使 CBT 进行开环聚合,从而降低能耗。鉴于 CBT 树脂的优异性能,国内外很多学者对其工艺性能进行了研究。国内张翼鹏等[10]利用原位聚合法制备了连续 GF 增强 PCBT 基复合材料并对其性能做出了评价。国外 Agirregomezkorta 等[11]和 Parton 等[12]分别采用真空注射(Injection Molding)与树脂传递模塑成型(RTM)工艺制备了 GF 增强 PCBT 树脂基热塑性复合材料;Mohd 等[13]利用热压工艺也成功制备了 GF 增强 PCBT 树脂基复合材料。研究发现,由于 CBT 具有极低的熔融黏度,纤维很容易被树脂浸润,在产品制备过程中表现出优良的工艺性。

预浸料以其突出的工艺优点成为广泛应用于纤维增强复合材料设计与制造中的中间材料。然而,从现有的文献来看,很少有文献涉及到利用热塑性 CBT 树脂预浸料来制备其纤维增强树脂基复合材料的工艺方法,对该材料低速冲击性能的研究也鲜见文献报道。本文中利用 CBT 树脂的低熔体黏度优点,采用真空袋辅助热压预浸料工艺制备了 CF 增强 PCBT 树脂基复合材料,并对该材料体系在低速冲击载荷下的响应做出了评估。为了提高材料的抗冲击性能,利用上述工艺制备了 GF-CF/PCBT 层间混杂复合材料。为了进一步探究混杂效应对复合材料冲击性能的影响,采用 Abaqus/Explicit 软件对混杂复合材料进行了低速冲击数值仿真。

1 试验与仿真方法

1.1 单体及催化剂

CBT(CBT-100)树脂,购于美国 Cyclics 公司。催化剂为单丁基氯化锡氧化物($C_4H_{11}ClO_2Sn$),分子质量为 245.28,其中锡含量为 46wt%～51wt%,该催化剂是一类酯类催化剂,适用于反应温度在 210～240 ℃范围内的酯化或者缩聚反应,由上海诺泰化工有限公司提供。应该注意,为了防止水分对 CBT 树脂开环聚合反应的影响,试验前 CBT 树脂和催化剂应在 100 ℃真空干燥箱中干燥 10 h 以除去材料中的水分。PCBT 基体的基本力学参数列于表 1[14]。

表 1 PCBT 基体的基本力学参数[14]

Table 1 Basic mechanical parameters of PCBT matrix[14]

Modulus/GPa	Strength/MPa	Failure strain/%
3.32±0.21	60.32±6.08	1.71±0.21

1.2 增强纤维

采用了 3 种型号的纤维制备纤维增强 PCBT 树脂复合材料。单向 GF 型号为 EDW800,面密度为 800 g/cm^2。GF 机织布与 T300 CF 机织布分别由九鼎新材料股份有限公司与日本东丽公司提供,表 2为 GF 和 CF 机织布的宏观力学参数。同样,所有纤维材料在使用前需在 100 ℃的真空干燥箱中干燥 10 h。

表 2 GF 和 CF 机织布的宏观力学参数

Table 2 Macroscopic mechanical parameters of GF and CF woven fabric

Fiber	Density/(g·cm^{-3})	Tensile strength/MPa	Tensile modulus/GPa	Elongation at break/%
T300	1.76	3 530	230	1.5
E-glass	2.54	3 400	72.5	4.8

1.3 制备方法

为了制备 GF-CF/PCBT 混杂复合材料层合板,对纤维布进行 2 种不同的预处理:(1) 用预浸渍法制备含有 CBT 树脂的 CF 布。将浸渍槽中的 CBT 树脂加热至 190 ℃直至其完全融化;再将预先制备的 CF 布(40 mm×40 mm)缓慢匀速地通过浸渍槽以确保纤维布完全浸润;将浸渍后的 CF/CBT 预浸料室温固化,备用。值得一提的是,在这个过程中,由于 CBT 的低黏性,纤维很容易被完全浸润。(2) 制备含有催化剂的 GF 布,为了保证催化剂和 CBT 树脂在反应过程中充分接触,采用蒸发溶剂法将催化剂均匀粘附到 GF 布表面。具体过程为:将树脂含量为 0.6wt%的催化剂粉末添加到 200 mL 异丙醇中加热至 70 ℃搅拌,直至浑浊溶液变澄清;将 GF 布浸润到所制备的混合溶液中,浸泡 2 h 后在 100 ℃条件下烘干。这样混合液中的异丙醇溶液被完全蒸发去除,催化剂附着在 GF 表面。根据所制备层合板的要求,本步骤中的纤维布也可以是 CF 机织布。制备了 2 种 25 层纤维增强 PCBT 复合

复合材料学报 bcxb.buaa.edu.cn

赠阅 复合材料学报

材料层合板。对于 CF/PCBT 复合材料层合板，在纤维布铺设过程中需将表面粘有催化剂的机织布与预浸料交替铺设，这样能保证 CBT 树脂与催化剂充分接触。同样，对于铺层形式为$[CF/GF/CF]_{25}$的混杂复合材料层合板，交替铺设 GF 与 CF 更能保证材料沿厚度方向力学性能的对称性。采用真空袋辅助热压工艺制备纤维增强 PCBT 复合材料层合板，装置如图 1 所示。

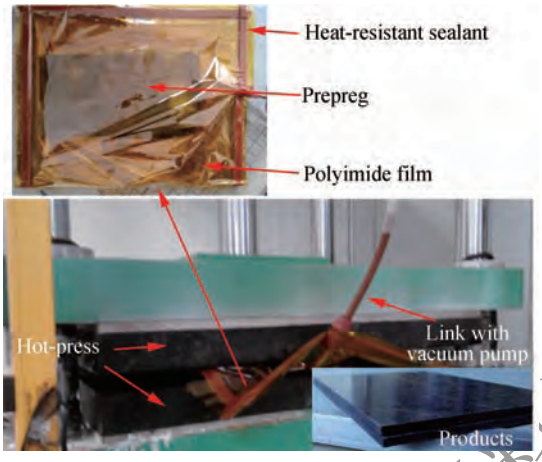


图 1　真空袋辅助热压工艺装置

Fig. 1　Installation of vacuum bag assisted hot-press processing

反应在 230 ℃的条件下进行，温度场由热压机提供，耐高温真空袋由聚酰亚胺膜（温度上限为 300 ℃）及高温密封胶制备。需要注意的是，在整个工艺工程中真空袋需始终保持真空状态以排除真空袋中的气泡；同时，热压机提供适当压力以辅助排出体系内部的气泡并挤出纤维内部多余树脂。复合材料固化温度曲线为阶梯型：230 ℃下固化 1 h，降温至190 ℃后再固化 1 h，自然冷却至室温后即可脱去真空袋，所制备层合板厚度为 4.5 mm，有效尺寸为 30 mm×30 mm，如图 1 所示。通过该方法制得的复合材料层合板的纤维含量可达 68vol%，混杂复合材料层合板中 CF 含量为 25vol%，GF 含量为 43vol%，混杂比为 37∶63。

1.4　Ⅰ型和Ⅱ型断裂韧性测定

纤维增强树脂基复合材料的层间强度是衡量复合材料宏观力学性能的重要参数，并对复合材料的抗冲击性能有很大影响。层间强度的大小与树脂基体有很大关系，因此，为了评估 PCBT 基材料的层间性能，制备了 12 层单向 GF 增强 PCBT 复合材料层合板的双悬臂梁（DCB）和三点端部开口弯曲试件（3ENF）以测定材料的Ⅰ型和Ⅱ型断裂韧性。图 2 为断裂韧性测试试样。需要指出的是，2 种试样的预裂纹长度为 25 mm，通过层合板压制前在第 6 层与第 7 层 GF 布之间铺入聚酰亚胺薄膜得到，薄膜厚度小于 0.04 mm。利用水切割设备将试样从制备的整体板上切割成指定尺寸，如图 2(a)及图 2(b)所示。力学性能测试在万能试验机（Zwick/Roell）上进行，每组试验分别测试了 5 个试样，试验参照 GB/T 2889—2012[15] 和 HB 7403—96[16] 进行，试验速度为 2 mm/min，DCB 试件一端粘贴有铰链，3ENF 试验中压头半径 5 mm，标距 90 mm。

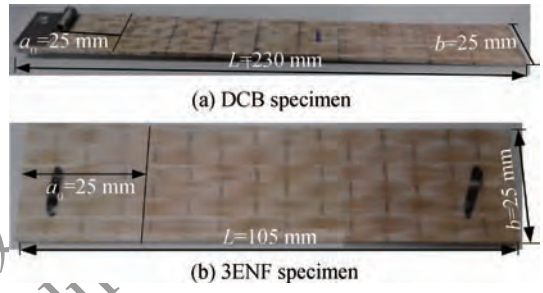


图 2　断裂韧性测试试样

Fig. 2　Specimens used in fracture toughness tests

Ⅰ型和Ⅱ型断裂韧性计算公式分别为

$$G_{\mathrm{I}c}=\frac{3P_c\delta_c}{2ba} \tag{1}$$

$$G_{\mathrm{II}c}=\frac{9a_0^2P_c\delta_c}{2b\left(\frac{3}{8}L^3+3a_0^3\right)} \tag{2}$$

式中：a_0 和 a 分别为初始预制裂纹的长度和试验中裂纹扩展的总长度；P_c 和 δ_c 分别为裂纹长度对应的载荷和总张开位移；b 和 L 分别为试样的宽度和长度。

1.5　低速冲击试验

为了模拟低能量物体对结构的冲击过程，采用 Instron/9250HV 落锤试验机对复合材料层合板进行了低速冲击试验研究。冲击试验中试件的夹持装置如图 3 所示。

试验件尺寸为 100 mm×100 mm，通过 4 个液压机夹在 2 块钢板之间，冲击部分形成了 1 个直径为 50 mm 的圆形区域。参照 HB 6739－93《碳纤维复合材料层合板冲击试验方法》[17]，落锤总质量为 9.144 5 kg，采用直径为12 mm的钢制半球形冲头，冲头轴线与板平面垂直。通过调整落锤的下落速度来控制冲击的能量，一次冲击完成后，冲头自动返回，从而确保不会发生二次冲击。针对不同的复合材料层合板选取了 3 种不同的冲击速度，分别为 3、5、7 m/s，每组试

复合材料学报 bcxb.buaa.edu.cn

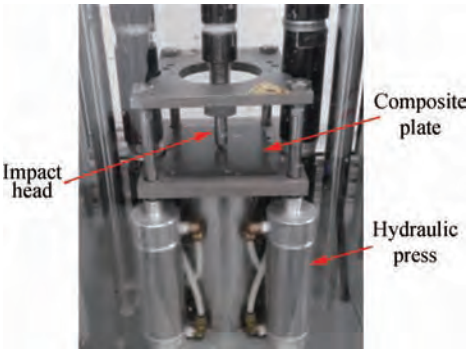


图 3　冲击试验中试件的夹持装置

Fig. 3　Installation of holder used in impact tests

验测试 5 个试件。

1.6　低速冲击有限元仿真方法

为了分析混杂复合材料层合板在冲击载荷下的损伤演变过程，利用 Abaqus 建立了用于预测复合材料层合板在低速冲击作用下损伤的三维有限元模型。同时，根据机织层合板的结构特点编写了用于判断材料失效的 VUMAT 用户子程序。仿真过程中所需要的基本材料参数由复合材料层合板的基本力学试验测定，用于仿真试验的 GF 与 CF 机织布增强 PCBT 复合材料层合板的弹性参数列于表 3，强度参数列于表 4。表 3 中，E_{11} 为经向弹性模量；E_{22} 为纬向弹性模量；E_{33} 为沿厚度方向的弹性模量；G_{12}、G_{13}、G_{23} 及 μ_{12}、μ_{13}、μ_{23} 分别为沿复合材料 12、13、23 方向对应的剪切刚度和应变。表 4 中，X_t、X_c 为经向拉伸、压缩强度；Y_t、Y_c 为纬向拉伸、压缩强度；Z_t、Z_c 为沿厚度方向拉伸、压缩强度；S_{12}、S_{13}、S_{23} 为沿复合材料 12、13、23 方向的剪切强度。在仿真失效准则选取上，考虑单元在冲击时的 3 个方向的拉压失效，具体来说是按照机织层合板的结构特点，根据式(3)～式(8)，给出单元 3 个方向的失效判定因子：

(1) 经向纤维拉压破坏

$$e_{\mathrm{ftj}}^2=\left(\frac{\sigma_{11}}{X_t}\right)^2+\left(\frac{\sigma_{12}}{S_{12}}\right)^2+\left(\frac{\sigma_{13}}{S_{13}}\right)^2\geqslant 1 \tag{3}$$

$$e_{\mathrm{fcj}}^2=\left(\frac{\sigma_{11}}{X_t}\right)^2\geqslant 1 \tag{4}$$

(2) 纬向纤维拉压破坏

$$e_{\mathrm{ftw}}^2=\left(\frac{\sigma_{11}}{Y_t}\right)^2+\left(\frac{\sigma_{12}}{S_{12}}\right)^2+\left(\frac{\sigma_{23}}{S_{23}}\right)^2\geqslant 1 \tag{5}$$

$$e_{\mathrm{fcw}}^2=\left(\frac{\sigma_{22}}{Y_t}\right)^2\geqslant 1 \tag{6}$$

(3) z 向拉压破坏

$$e_{\mathrm{dt}}^2=\left(\frac{\sigma_{33}}{Z_t}\right)^2+\left(\frac{\sigma_{23}}{S_{23}}\right)^2+\left(\frac{\sigma_{13}}{S_{13}}\right)^2\geqslant 1 \tag{7}$$

$$e_{\mathrm{dc}}^2=\left(\frac{\sigma_{23}}{S_{23}}\right)^2+\left(\frac{\sigma_{13}}{S_{13}}\right)^2\geqslant 1 \tag{8}$$

式中：e_{ft} 为纤维拉伸破坏判定因子；e_{fc} 为纤维压缩破坏判定因子；脚标 j 和 w 分别表示经向和纬向；e_{dt} 为 z 向拉伸破坏判定因子；e_{dc} 为 z 向压缩破坏判定因子。当材料每个方向的判定因子大于 1 时即认为该单元失效，单元失效后对其对应的刚度进行折减，当该单元为经向和纬向纤维同时发生拉伸破坏时就会被删除。

对于衰减刚度系数的选取，谢永刚[18]通过采用三维 Hashin 准则利用 Abaqus/Explicit 对复合材料螺栓连接进行数值模拟，发现采用 Olmedo 和 Santiuste[19]提出的三维刚度衰减方案得到的计算结果精度要比采用其他失效准则的精度高。因此，利用这一结论，将 Olmedo 和 Santiuste[19]提出的三维失效准则与材料刚度退化方案用于编写的 VUMAT 子程序中，在该方案中，不同的损伤模式对应不同的刚度退化参数：

表 3　用于仿真试验的 GF 与 CF 机织布增强 PCBT 复合材料层合板的弹性参数

Table 3　Elastic parameters of GF and CF weave fabric reinforced PCBT composite laminate used in simulation tests

Material	E_{11}/GPa	E_{22}/GPa	E_{33}/GPa	G_{12}/GPa	G_{13}/GPa	G_{23}/GPa	μ_{12}	μ_{13}	μ_{23}
GF/PCBT	20.73	20.73	10.9	1.789	1.43	1.43	0.25	0.50	0.50
CF/PCBT	55.70	55.70	15.9	3.500	1.43	1.43	0.20	0.35	0.35

表 4　用于仿真试验的 GF 与 CF 机织布增强 PCBT 复合材料层合板的强度参数

Table 4　Strength parameters of GF and CF weave fabric reinforced PCBT composite laminate used in simulation tests

MPa

Material	X_t	X_c	Y_t	Y_c	Z_t	Z_c	S_{12}	S_{13}	S_{23}
GF/PCBT	356.53	300	320.0	280	60.32	230	25	13	13
CF/PCBT	400.80	350	387.5	280	60.32	230	32	15	15

fcxb.buaa.edu.cn 复合材料学报

赠阅 复合材料学报

（1）经向纤维拉伸/压缩失效

$E'_{11}=0.14E_{11}$，$E'_{22}=0.4E_{22}$，$E'_{33}=0.4E_{33}$，

$G'_{12}=0.25G_{12}$，$G'_{13}=0.25G_{13}$，$G'_{23}=0.2G_{23}$

（2）纬向纤维拉伸/压缩失效

$E'_{22}=0.14E_{22}$，$E'_{11}=0.4E_{11}$，$E'_{33}=0.4E_{33}$，

$G'_{12}=0.25G_{12}$，$G'_{13}=0.25G_{13}$，$G'_{23}=0.2G_{23}$

（3）基体分层/压缩失效

$E'_{22}=0.4E_{22}$，$E'_{33}=0.4E_{33}$，$G'_{23}=0.2G_{23}$

为了分析 GF-CF/PCBT 混杂复合材料层合板在冲击载荷下板内的损伤演变过程，利用有限元分析软件 Abaqus/Explicit 模拟了 GF-CF/PCBT 复合材料层合板在低速冲击载荷下的响应。模拟采用以上刚度衰减理论，模型中设置冲头为刚体，层合板四边固支，复合材料层合板和冲头的单元类型为 C3D8R。仿真时，在冲头上施加垂直于板的 5 m/s 的速度。

2 结果与讨论

2.1 层间强度

纤维增强热塑性复合材料的层间强度是衡量树脂基复合材料宏观力学性能尤其是低速冲击强度的重要指标。另外，纤维增强复合材料层合板的层间断裂韧性（G_c）与断裂行为对有限元仿真中材料参数的选取也有很大影响。G_c 值反映的是裂纹扩展单位面积所耗散的能量，它通常包括 3 个方面：（1）基体断裂所需能量，由树脂的变形能力决定；（2）纤维从基体中的拔出，即界面的破坏；（3）纤维断裂。对于纤维增强 PCBT 树脂基复合材料的层间断裂测试，通过对破坏试件的观察，可以判定纤维断裂所耗散的能量相对于基体断裂和界面破坏小很多，可忽略不计。因此，断裂韧性值主要由 PCBT 基体材料的性能以及纤维基体界面所决定。

图 4 为 DCB 和 3ENF 测试得到的典型载荷-位移曲线和试件断口形貌。从图 4(a)中可以看出，Ⅰ型裂纹在拉伸载荷达到 80 N 时开始扩展，此时拉伸位移为 15.7 mm，当拉伸载荷达到最大值以后，随着拉伸位移的进一步增加，预制裂纹沿着特定路径迅速扩展，拉伸载荷逐渐减小。通过裂纹扩展曲线计算得出层合板的Ⅰ型断裂韧性为 2.1 kJ/m^2。在图 4(b)中可以计算出Ⅱ型裂纹在弯曲挠度8 mm，失效载荷 470 N 时开始扩展，其断裂韧性值为 1.23 kJ/m^2。值得一提的是，3ENF 试验中，当载荷达到最大值后，Ⅱ型裂纹突然扩展，载荷随着变形增加迅速减小，表现出明显的脆性裂纹扩展特性。

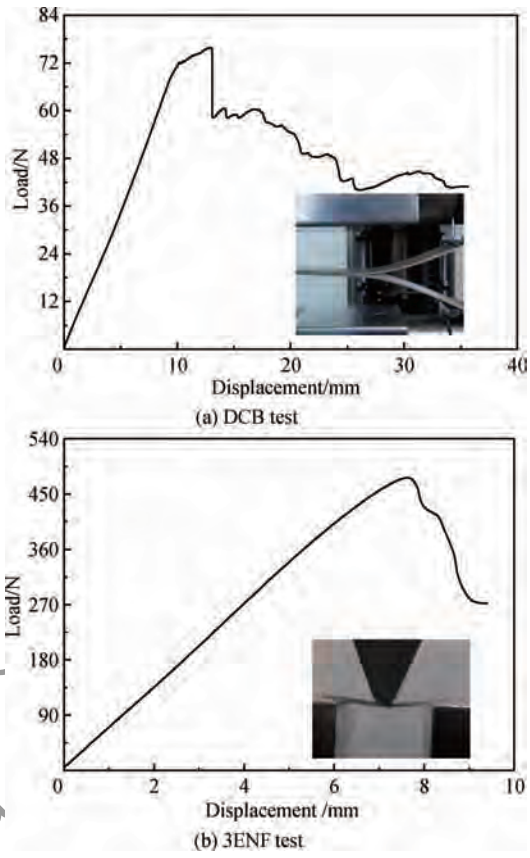


图 4 DCB 和 3ENF 测试得到的典型载荷-位移曲线和试件断口形貌

Fig. 4 Typical load-displacement curves obtained by DCB and 3ENF tests and sample fracture morphologies

表 5 中列出了试验测定的 GF/PCBT 断裂韧性值，与表 6 中列出的以聚苯硫醚（PPS）和聚醚酮（PEEK）[20-21]为基体的热塑性复合材料 AS（丙烯腈）1/PEEK、AS4/PPS 与 AS4/814（环氧树脂）复合材料的层间断裂韧性相比，GF/PCBT 复合材料的Ⅰ型断裂韧性要高于 AS1/PEEK 层合板的，而Ⅱ型断裂韧性介于 AS1/PEEK 与 AS4/PPS 之间。通过对比可以说明 PCBT 基复合材料具有很好的层间强度，这与加工工艺有很大关系：一方面是由于真空袋辅助可以及时排出材料内的空气，模压又可以进一步提高材料的密实性；另一方面归因

表 5 试验测定的 GF/PCBT 断裂韧性值

Table 5 Fracture toughness values of GF/PCBT calculated by tests

Mode	Fracture toughness/(kJ·m^{-2})	Failure load/N	Initial crack deformation/mm
Ⅰ	2.10±0.31	78.62±8.70	15.70±1.37
Ⅱ	1.23±0.10	470.62±6.79	7.90±0.29

复合材料学报 bcxb.buaa

表 6 AS1/PEEK、AS4/PPS 与 AS4/814 复合材料层间断裂韧性

Table 6 Interlaminar fracture toughness of AS1/PEEK, AS4/PPS and AS4/814 composites

Mode	Interlaminar fracture toughness/(kJ·m^{-2})		
	AS1/PEEK	AS4/PPS	AS4/814
I	1.750	0.823	0.185
II	1.763	0.524	0.160

于 CBT 树脂优异的熔融填充能力。因此，所制备的层合板的空隙率大大减小，GF-CF/PCBT 混杂复合材料层合板具有较好的层间强度。

2.2 冲击试验

图 5 为 CF/PCBT 复合材料层合板在 3 m/s 和 5 m/s 冲击速度 (V) 下的接触力-时间和能量-时间曲线。可以看出，当冲击速度为 3 m/s 时，层合板没有被穿透，而是以 6.56 kN 的最大接触载荷在层合板表面形成了凹痕。由于层合板具有较好的层间强度，材料以较小层间分层和永久塑性变形(凹痕)的形式吸收了全部冲击能量。随着冲击能量的增加，当冲击速度达到 5 m/s，冲击能量为 114.31 J 时，冲击载荷超过 CF 的承载极限，层合板在局部载荷作用下被完全穿透，并以纤维断裂、基体破坏及层间分层的形式吸收了部分能量。由图 5(b)中的能量-时间曲线可以看出，冲击速度从初始的5 m/s降为穿透后的 1.59 m/s，利用动能定律可以计算出被吸收的能量约为 102 J。可见，尽管 CF/PCBT 复合材料层合板具有较好的层间强度，但是由于 CF 增强 PCBT 复合材料层合板脆性大，其抗低速冲击强度较低，在冲击载荷下的脆性破坏模式明显。

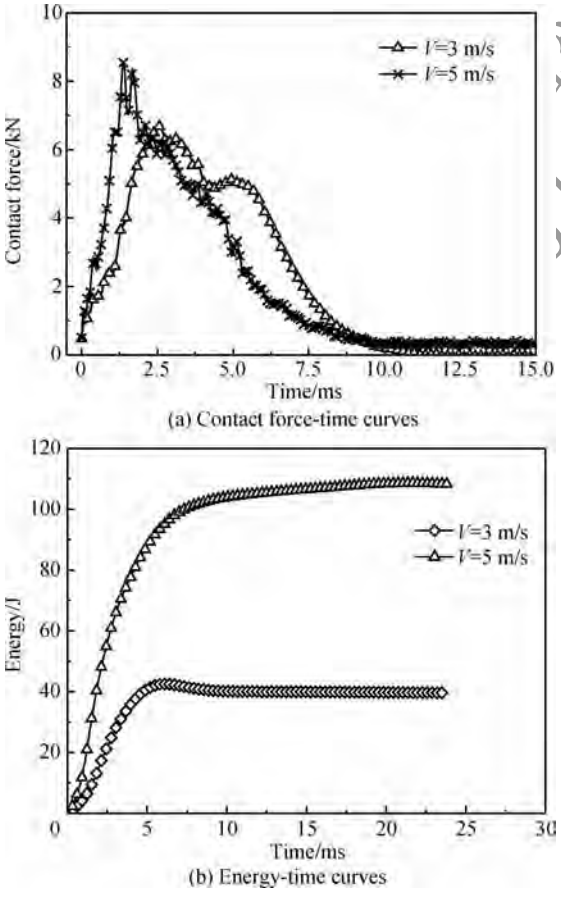


图 5 CF/PCBT 复合材料层合板在 3 m/s 和 5 m/s 冲击速度下的接触力-时间和能量-时间曲线

Fig. 5 Contact force-time and energy-time curves of CF/PCBT composite laminates under impact velocity of 3 m/s and 5 m/s

2.3 冲击性能

图 6 为 GF-CF/PCBT 混杂复合材料层合板在 5 m/s 和 7 m/s 冲击速度下的接触力-时间和能量-时间曲线。从图6(a)中可以看出，当冲击速度为

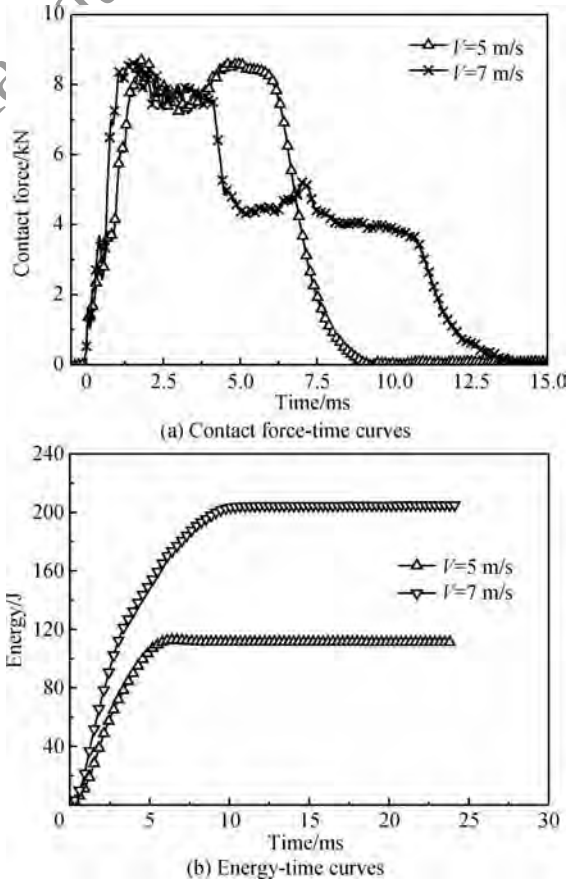


图 6 GF-CF/PCBT 混杂复合材料层合板在 5 m/s 和 7 m/s 冲击速度下的接触力-时间和能量-时间曲线

Fig. 6 Contact force-time and energy-time curves of GF-CF/PCBT hybrid composite laminates under impact velocity of 5 m/s and 7 m/s

赠阅 复合材料学报

5 m/s时，接触力曲线表现出双峰行为，这是由于在冲击接触过程中，随着冲头位移的增加，表面 CF 首先发生脆性断裂而破坏；随后，冲头接触到 GF 层，由于 GF 具有很好的抗冲击韧性，在 CF 断裂失效后 GF 并未立即断裂失效，而是继续承受载荷，宏观上表现出接触力的又一个峰值。另一方面，相对于 CF 来说，GF 具有较大的变形能力，因此，冲击载荷在二者中引起的应变不匹配，这就会在 GF 与 CF 层之间产生层间剪应力而导致材料大面积分层。由于材料具有较高的层间强度，材料以大面积分层为主要破坏模式完全吸收了 114.31 J 冲击能量。图 7 为 GF-CF/PCBT 混杂复合材料层合板在不同冲击速度下的性能。从图 7(a)中可以明显看出，混杂复合材料层合板在冲击速度为 5 m/s 时表面 CF 断裂，而内部 GF 完好，材料没有被完全穿透，抗冲击损伤能力提高。但是，当冲击速度达到 7 m/s 时，CF 和 GF 发生完全断裂失效，层合板被冲头完全穿透，通过图 7(b)可以计算出此时的最大接触力为8.5kN，破坏吸收的能量为 216.2 J。

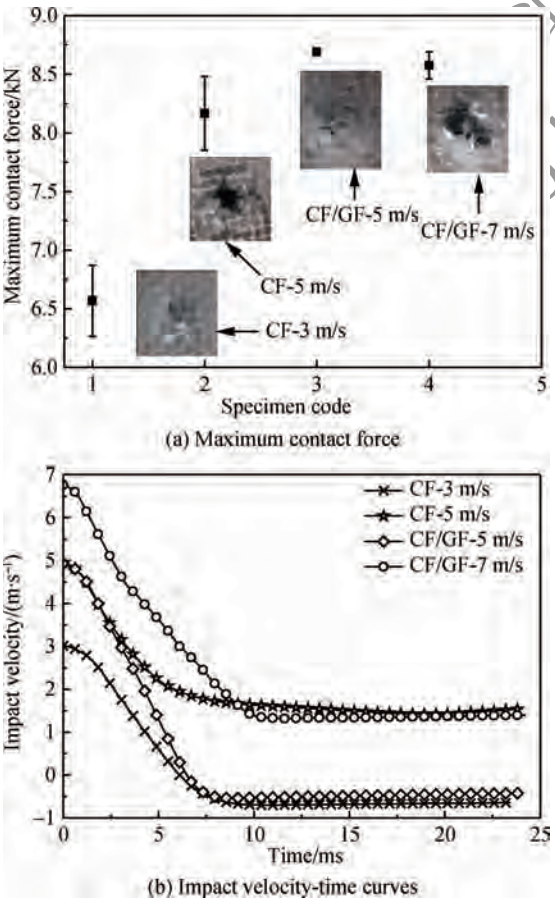


图 7 GF-CF/PCBT 混杂复合材料层合板在不同冲击速度下的性能

Fig. 7 Properties of GF-CF/PCBT hybrid composite laminates under various impact velocities

与纯 CF 机织布增强 PCBT 树脂基复合材料相比，所制备的混杂复合材料层合板的抗低速冲击性能显著提高。在承受相同的冲击条件下(能量114.31 J，冲击速度 5 m/s)，CF 增强 PCBT 复合材料层合板被穿透破坏，而 GF-CF/PCBT 混杂复合材料层合板在承受冲击后具有很好的结构完整性，吸收的冲击能量从 102 J 上升到 114.31 J，提高了 12%。另外，GF-CF/PCBT 混杂复合材料层合板在 7 m/s 的冲击速度下被穿透，所吸收的最大冲击能量为 216.2 J。可见，结构形式为$[C/G/C]_{25}$的混杂复合材料层合板的耐冲击性与 CF/PCBT 层合板的相比提高了 2 倍多。

2.4 仿真结果

图8(a)给出了低速冲击仿真中有限元模型。为

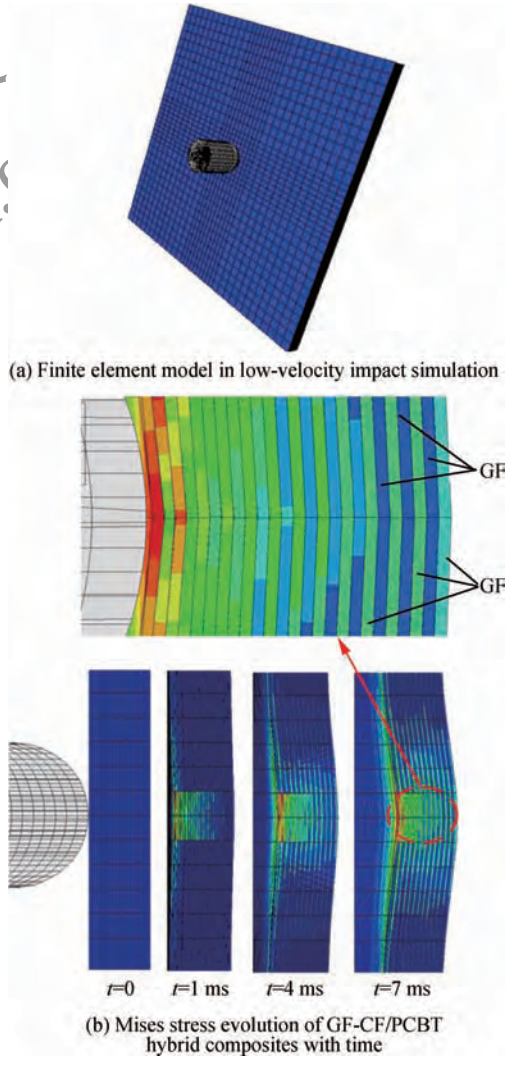


图 8 低速冲击仿真中有限元模型和 GF-CF/PCBT 混杂复合材料层合板的 Mises 应力随时间的演化

Fig. 8 Finite element model in low-velocity impact simulation and stress evolution of GF-CF/PCBT hybrid composite laminate with time

了提升计算精确度，层合板中间部分网格加密。图8(b)显示了GF-CF/PCBT混杂复合材料层合板的Mises应力随时间的演化。可以看到，随着接触时间的增加，板内应力由外向内传递，最外层CF受力严重。由于CF自身变形能力小，应力在CF中的传播速度要比在GF中大很多。从图8(b)中可见，当接触时间 $t = 7$ ms时，应力在GF中的分布区域要明显小于在CF中，这是由材料的应变不匹配造成的。

3 结 论

(1) 由于环状对苯二甲酸丁二醇酯(CBT)树脂具有良好的低黏度特性，通过真空袋辅助热压工艺，利用其开环聚合反应所制备的纤维增强聚环状对苯二甲酸丁二醇酯(PCBT)复合材料层合板具有良好的层间性能。

(2) 由于碳纤维(CF)自身脆性大，CF增强PCBT基层合板抗冲击性能差；与之相比，被完全穿透时，混杂比为37∶63的层间混杂复合材料层合板吸收的能量提高2倍。

(3) 在相同的冲击条件下，CF/PCBT层合板被完全穿透，而玻璃纤维(GF)-CF/PCBT复合材料层合板由于层间分层消耗大量冲击能量，只在材料表面出现凹槽，结构具有良好的冲击后完整性。

(4) 由Abaqus软件仿真结果可以看出，随着接触时间增加，由于材料应变不匹配，冲击在CF中形成的应力传播速度要明显大于在GF中的。

参考文献：

[1] Zhu S Q, Chai G B. Low-velocity impact response of fibre-metal laminates: Experimental and finite element analysis [J]. Composites Science and Technology, 2012, 72(15): 1793-1802.

[2] Tita V, Carvalho J D, Vandepitte D. Failure analysis of low velocity impact on thin composite laminates: Experimental and numerical approaches[J]. Composite Structures, 2008, 83(4): 413-428.

[3] Lopes C S, Seresta O, Coquet Y, et al. Low-velocity impact damage on dispersed stacking sequence laminates. Part I: Experiments[J]. Composites Science and Technology, 2009, 69(7-8): 926-936.

[4] Lopes C S, Camanho P P, Gürdal Z, et al. Low-velocity impact damage on dispersed stacking sequence laminates. Part II: Numerical simulations[J]. Composites Science and Technology, 2009, 69(7-8): 937-947.

[5] Hodge P, Colquhoun H M. Recent work on entropically-driven ring-opening polymerizations: some potential applications[J]. Polymers for Advanced Technologies, 2005, 16(2-3): 84-94.

[6] Pang K, Kotek R, Tonelli A. Review of conventional and novel polymerization processes for polyesters[J]. Progress in Polymer Science, 2006, 31(11): 1009-1037.

[7] Wunderlich B. Crystallization during polymerization[J]. Advanced Polymer Science, 1968, 5(4): 568-619.

[8] Parton H. Characterisation of the in-situ polymerisation production process for continuous fibre reinforced thermoplastics [D]. Belgiu: Katholieke Universiteit Leuven, 2006.

[9] Ishak Z A M, Shang P P, Karger K J. A modulated DSC study on the in situ polymerization of cyclic butylene terephthalate oligomers[J]. Journal of Thermal Analysis and Calorimetry, 2006, 84(3): 637-641.

[10] Zhang Y P, Yan C, Ruan C Y, et al. Preparation and properties of continuous fiber reinforced PCBT composites by in-situ polymerization[J]. Acta Materiae Compositae Sinica, 2012, 29(4): 29-35 (in Chinese).
张翼鹏，颜春，阮春寅，等. 原位聚合法制备连续玻璃纤维增强PCBT复合材料及其性能[J]. 复合材料学报，2012，29(4)：29-35.

[11] Agirregomezkorta A, Martínez A B, Sánchez-Soto M, et al. Impact behaviour of carbon fibre reinforced epoxy and non-isothermal cyclic butylene terephthalate composites manufactured by vacuum infusion[J]. Composites Part B: Engineering, 2012, 43(5): 2249-2256.

[12] Parton H, Baets J, Lipnik P, et al. Properties of poly(butylene terephthalate) polymerized from cyclic oligomers and its composites[J]. Polymer, 2005, 46(23): 9871-9880.

[13] Mohd I Z A, Leong Y W, Steeg M, et al. Mechanical properties of woven glass fabric reinforced in situ polymerized poly (butylene terephthalate) composites[J]. Composites Science and Technology, 2007, 67(3-4): 390-398.

[14] Jiang Z, Siengchin S, Zhou L M, et al. Poly (butylene terephthalate)/silica nanocomposites prepared from cyclic butylene terephthalate[J]. Composites Part A: Applied Science and Manufacturing, 2009, 40(3): 273-278.

[15] General Administration of Quality Supervision, Inspection and Quarantine of the People's Republic of China, Standardization Administration of the People's Republic of China. GB/T 2889-2012 Mode Ⅰ fracture toughness test method of fiber reinforced plastics[S]. Beijing: Standards Press of China, 2012 (in Chinese).
国家质量监督检验检疫总局，中国国家标准化管理委员会. GB/T 2889—2012 纤维增强塑料Ⅰ型裂纹测试标准[S]. 北京：中国标准出版社，2012.

[16] General Administration of Quality Supervision, Inspection and Quarantine of the People's Republic of China, Standardi-

复合材料学报 jcxb.buaa.edu.cn

赠阅 复合材料学报

zation Administration of the People's Republic of China. HB 7403—96 Mode Ⅱ fracture toughness test method of carbon fiber reinforced plastics[S]. Beijing: Standards Press of China, 1996 (in Chinese).
国家质量监督检验检疫总局，中国国家标准化管理委员会. HB 7403—96 碳纤维复合材料层合板Ⅱ型层间断裂韧性试验方法[S]. 北京：中国标准出版社，1996.

[17] General Administration of Quality Supervision, Inspection and Quarantine of the People's Republic of China, Standardization Administration of the People's Republic of China. HB 6739—93 Impact test method of carbon fiber reinforced plastics[S]. Beijing: Standards Press of China, 1993 (in Chinese).
国家质量监督检验检疫总局，中国国家标准化管理委员会. HB 6739—93 碳纤维复合材料层合板冲击试验方法[S]. 北京：中国标准出版社，1993.

[18] Xie Y G. Performance study of composite mechanically fastened joints and joint design[D]. Harbin: Harbin Engineering University, 2013 (in Chinese).
谢永刚. 复合材料机械连接性能研究及接头设计[D]. 哈尔滨：哈尔滨工程大学，2013.

[19] Olmedo Á, Santiuste C. On the prediction of bolted single-lap composite joints[J]. Composite Structures, 2012, 94(6): 2110-2117.

[20] Sela N, Ishai O. Interlaminar fracture toughness and toughen of laminated composite materials: A review[J]. Composites, 1989, 20(5): 423-435.

[21] Hao S V, Lin S, Chen J R. Hygerothermal effect on Mode II interlaminar fracture toughness of a carbon/pohyphenylene sulfide laminate[J]. Journal of Reinforced Plastic and Composite, 1992, 11(1): 3-31.

Preparation and low-velocity impact properties of glass fiber-carbon fiber hybrid reinforced PCBT composite laminate

YANG Bin[1], ZHANG Jifeng[*1], ZHOU Limin[2]

(1. Smart Structures and Advanced Composite Materials Lab, Harbin Engineering University, Harbin 150001, China;
2. Department of Mechanical Engineering, The Hong Kong Polytechnic University, Hong Kong, China)

复合材料学报 bcjzb.buaa.edu.cn

Abstract: The glass fiber woven fabric-carbon fiber woven fabric/poly(cyclic butylene terephthalate) (GF-CF/PCBT) interlaminated hybrid composite laminates were prepared by vacuum bag assisted hot-press processing from the cyclic butylene terephthalate (CBT) prepregs. Double cantilever beam (DCB) and three-point end notched flexure (3ENF) tests were adopted to estimate the interlaminar performance of the obtained continuous fiber reinforced PCBT composite laminates. Meanwhile, the response of hybrid fiber reinforced PCBT laminates under low-velocity impact was mainly investigated by the tests and Abaqus/Explicit finite element simulation, respectively. The test results show that, despite the excellent interlaminate performance of CF/PCBT composite laminates, CF/PCBT composite laminates are penetrated under the impact energy of 114.3 J due to the brittleness of CF. As a comparison, the GF-CF/PCBT interlaminated hybrid laminates form merely dent on surface. Compared with pure CF reinforced PCBT composite laminates, the impact strength of GF-CF/PCBT interlaminated hybrid laminates with the layer form $[CF/GF/CF]_{25}$ enhances significantly by 2 times. Simulation results show that stress area in CF is larger than that in GF in the resulted stress nephogram.

Keywords: cyclic butylene terephthalate; glass fiber; carbon fiber; hybrid composite laminates; low-velocity impact; finite element simulation

复合材料学报
Acta Materiae Compositae Sinica
第 32 卷 第 2 期 4 月 2015 年
Vol. 32 No. 2 April 2015

赠阅 复合材料学报

DOI：10.13801/j.cnki.fhclxb.201502.003

苎麻织物表面改性对其增强热固性聚乳酸复合材料力学及阻燃性能的影响

全下文载

王春红*，任子龙，李姗，王瑞
（天津工业大学 纺织学院，天津 300387）

摘 要： 采用碱处理、硅烷偶联剂处理、碱＋硅烷偶联剂复合处理、碱＋阻燃剂＋硅烷偶联剂复合处理对苎麻织物进行表面改性，采用模压工艺制备了苎麻织物增强热固性聚乳酸(PLA)复合材料。研究了 4 种表面改性方法对苎麻织物/PLA 复合材料弯曲性能的影响，采用 SEM 研究了苎麻纤维与 PLA 基体之间的界面结合状况。结果表明：经过 4 种表面改性处理后苎麻织物/PLA 复合材料的弯曲性能均有所提高，其中碱＋硅烷偶联剂复合处理后提高幅度最大，苎麻织物/PLA 复合材料的弯曲强度、模量分别提高了 59.5%、51.9%。碱＋阻燃剂＋硅烷偶联剂复合处理后苎麻织物/PLA 复合材料的弯曲强度、模量较未处理时分别提高了 38.0%、66.8%；且苎麻织物/PLA 复合材料 60 s 点火时间的损毁长度为 8.25 cm，达到了美国 DOT/FAA/AR-00/12 要求的标准。SEM 结果表明：改性处理后苎麻织物/PLA 复合材料中纤维与树脂之间的界面结合更好。

关键词： 苎麻织物；热固性聚乳酸；表面改性；力学性能；阻燃性能
中图分类号： TB332；TQ327.9 **文献标志码：** A **文章编号：** 1000-3851(2015)02-0444-07

复合材料学报 fhclxb.buaa.edu.cn

天然纤维增强树脂基复合材料是利用天然纤维与热固性或热塑性聚合物树脂基体复合而成的一种新型材料。与玻璃纤维及碳纤维相比，由于麻类天然纤维具有可再生性强、可自然降解、价格低廉等优点，利用其增强聚合物而形成的复合材料具有良好的环境友好性。因此，为了减少污染、保护环境，同时为了应对日益逼近的能源危机和资源约束，天然纤维及其复合材料自然成为人们研究的热点[1]。在天然麻纤维增强的树脂基复合材料中，苎麻纤维的力学性能最为突出，纤维素含量高，纤维长、强度大，其拉伸模量范围为 61.4～128.0 GPa，与玻璃纤维相当，因此苎麻纤维及其增强的树脂基复合材料正受到越来越多的关注[2-6]。

生物基热固性树脂原材料资源丰富、可再生，具有优良生物相容性和生物降解性，并且力学性能与某些热塑性塑料如聚乙烯、聚丙烯的相当，被认为是一种可替代传统石油塑料的“生物可降解塑料”，因此未来生物基树脂的发展可以减少化石资源的使用，减少成本，保护环境。由此可见，生物基热固性树脂是一个相对较新并且重要的研究领域。生物基热固性聚乳酸(PLA)是一种乳酸基的不饱和聚酯，其原材料来源于玉米，具有高的可再生成分和良好的生物降解性，具有广阔的市场前景[7]。

以可降解的环境友好型的生物基热固性 PLA 为基体，与天然的易生物降解的苎麻复合成复合材料，对解决白色污染，实现可持续发展具有极其重要的意义。然而苎麻纤维和 PLA 均属于易燃物，因此极大地限制了其在航空、电器等领域的应用[8]。同时苎麻纤维的主要成分是纤维素，这种多羟基的纤维素结构使得苎麻纤维具有很强的极性和亲水性[9]，使其与疏水的 PLA 基体间的相容性大大降低。因此，针对苎麻增强热固性 PLA 复合材料的研究主要集中于改善苎麻与 PLA 间的界面性能，以及对其进行阻燃改性[10-11]。目前，常用于改进界面性能的方法主要有 8 种：碱处理、硅烷偶联

收稿日期： 2014-05-14；**录用日期：** 2014-06-29；**网络出版时间：** 2014-08-12 13:26
网络出版地址： www.cnki.net/kcms/detail/11.1801.TB.20140812.1326.002.html
基金项目： 国家自然科学基金(51303131)
通讯作者： 王春红，博士，副教授，硕士生导师，研究方向为绿色环保功能型纤维、纺织品及纺织复合材料。 E-mail:18802231369@163.com

引用格式：王春红，任子龙，李姗，等. 苎麻织物表面改性对其增强热固性聚乳酸复合材料力学及阻燃性能的影响[J]. 复合材料学报，2015，32(2)：444-450. Wang C H，Ren Z L，Li S，et al. Effect of surface modification on properties of mechanical and flame retardant of ramie fabrics reinforced thermosetting polylactic acid composites[J]. Acta Materiae Compositae Sinica，2015，32(2)：444-450.

赠阅 复合材料学报

剂处理、乙酰化处理、苯甲酰处理、马来酸酐偶联处理、异腈酸酯处理、高锰酸处理、过氧化氢处理，其中碱处理因价廉高效而应用最广，硅烷偶联剂处理尽管成本较碱处理的高，但因在改善复合材料力学性能等方面效果显著，而被应用得越来越多。

本文以苎麻织物为增强体，以热固性 PLA 为基体，采用碱处理、硅烷偶联剂处理、碱＋硅烷偶联剂复合处理、碱＋阻燃剂＋硅烷偶联剂复合处理等方法对苎麻织物进行表面改性，探讨不同表面处理方法对苎麻增强热固性 PLA 复合材料力学性能及阻燃性能的影响。

1 实验材料及方法

1.1 实验材料

实验材料为：苎麻布，面密度为 135.1 g/m^2，湖南华升洞庭麻业有限公司；热固性 PLA，芬兰；固化剂，过氧化苯甲酰二丁酯糊，天津市合成材料厂；脱模剂，北京克拉斯化工技术有限公司；硅烷偶联剂 KH550，南京翔飞硅烷偶联剂合成厂；NaOH 颗粒，天津市风船化学试剂科技有限公司；阻燃剂 FPK8002，上海赫特国际集团；柠檬酸，天津市赢达稀贵化学试剂厂；马来酸，成都科龙化工试剂厂；次亚磷酸钠，天津市科密欧化学试剂有限公司。

1.2 试样制备

1.2.1 苎麻织物表面改性

碱处理方式为：碱浓度 1wt%、3wt%、5wt%，苎麻织物与碱液质量比 1∶20，温度 60 ℃，时间 60 min，每 10 min 搅拌一次，碱处理完毕后用温水将苎麻织物洗涤至中性，并在 80 ℃的电热鼓风干燥箱（DHG-9070A 型，上海一恒科学仪器有限公司）中烘干待用。

硅烷偶联剂处理方式为：硅烷偶联剂 KH550 的改性浓度为 3wt%，苎麻织物与硅烷偶联剂溶液质量比为 1∶20，处理温度为常温，时间为 2 h，处理后将织物取出并在 80 ℃的电热鼓风干燥箱（DHG-9070A 型，上海一恒科学仪器有限公司）中烘干待用。

碱＋硅烷偶联剂复合处理方式为：首先按照碱处理的工艺进行处理，然后再按照硅烷偶联剂处理的工艺进行处理。

碱＋阻燃剂＋硅烷偶联剂处理方式为：首先按照碱处理的工艺进行处理，然后对苎麻织物进行阻燃处理，阻燃剂质量浓度为 400 g/L，交联剂质量浓度为 40 g/L，采用的浸轧焙烘整理工艺为织物→二浸二轧（轧余率 85%）→预烘（100 ℃，2 min）→焙烘（160 ℃，3 min）→皂洗（5 g/L，45 ℃，10 min）→水洗→晾干。最后按照硅烷偶联剂处理的工艺进行处理。

改性后的苎麻织物/PLA 复合材料及其编号如表 1 所示。

表 1 改性后的苎麻织物/PLA 复合材料及其编号

Table 1 Ramie fabrics/PLA composites after modification and their number

No.	Ramie fabrics surface modification
1#	Untreatment
2#	1wt% alkali treatment
3#	3wt% silane coupling agent treatment
4#	1wt% alkali＋3wt% silane coupling agent treatment
5#	3wt% alkali＋3wt% silane coupling agent treatment
6#	1wt% alkali＋flame retardant＋3wt% silane coupling agent treatment

1.2.2 苎麻织物/PLA 复合材料制备

采用模压成型工艺在液压机（Y/TD71-45A 型，天津液压机厂）上制备苎麻织物/PLA 复合材料，苎麻布与 PLA 的体积比为 60∶40，交联剂为苯乙烯，其与 PLA 的质量比为 33∶67，固化剂的用量为 PLA 的 1wt%。将苎麻织物/PLA 预浸料先在 10 MPa压强下压制 10 min，使苎麻与 PLA 浸透均匀；随后将预浸料在压强 20 MPa、温度 90 ℃条件下压制；随后在 20 MPa 压强、115 ℃条件下压制 2 min；之后将温度升到 130 ℃并压制 30 min；保压冷却至室温后取出，最后在 140 ℃条件下进行 120 min的后固化。

1.3 性能测试与结构表征

苎麻织物/PLA 复合材料的弯曲性能按 ASTM 790-03[12] 在万能强力机（Instron 3369 型，美国 Instron 公司）上测试，样品尺寸为 60 mm × 12.5 mm × 3 mm；实验采用三点弯曲，跨距为 48 mm；加载速度为 2 mm/min。

苎麻织物/PLA 复合材料阻燃性能按 DOT/FAA/AR-00/12 Aircraft materials fire test handbook[13] 的方法在垂直燃烧测试仪（VFC 型，美国 ATLAS 公司）上进行测试，样品尺寸为305 mm × 75 mm × 3 mm，点火时间分别采用 12 s 和 60 s，燃烧气体为丙烷，火焰高度为 38 mm，点火源到试样的距离为 19 mm。

采用扫描电子显微镜（SEM，TM-1000 型，日本日立公司）观察改性处理前后的苎麻纤维及苎麻

复合材料学报 fhclxb.buaa.edu.cn

织物/PLA 复合材料的微观形貌。

2　结果与讨论

2.1　碱处理浓度对弯曲性能的影响

碱处理浓度对苎麻织物/PLA 复合材料弯曲性能的影响如图 1 所示。可以看出，碱处理后苎麻织物/PLA 复合材料的弯曲强度都有所提高，当碱浓度为 1wt%时复合材料的弯曲强度最大，可达到 97.4 MPa 左右，提高率为 10.7%。再增加碱的浓度其弯曲强度下降。

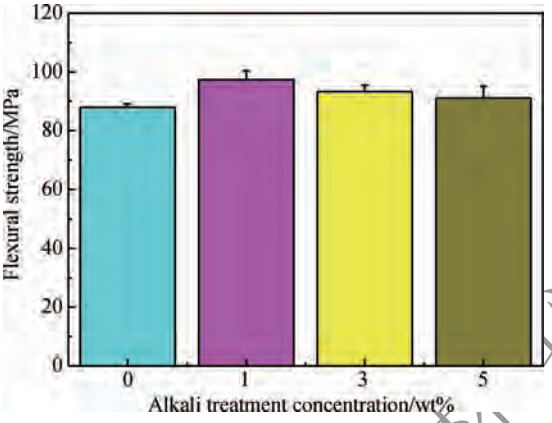


图 1　碱处理浓度对苎麻织物/PLA 复合材料弯曲强度的影响

Fig. 1　Effects of alkali treatment concentration on flexural strength of ramie fabrics/PLA composites

适当的碱处理浓度可以去除苎麻纤维表面的杂质、油脂等，使纤维表面变得更为光洁，纤维直径减小，增加纤维长径比，纤维的取向度提高，从而提高纤维的强度。碱处理时，纤维素表面的一些羟基会与碱溶液发生反应，反应过程为 Fiber—OH＋NaOH→Fiber—O^- Na^+ $-H_2O$＋(Surface impurities)，使苎麻纤维表面的羟基数目有所减少，从而降低了苎麻纤维的表面极性，疏水性提高，减少了苎麻纤维与 PLA 间的极性差异，增加了两相间的相容性和黏结强度，进而提高了苎麻织物/PLA 复合材料的弯曲性能[14-18]。碱浓度过高时，苎麻纤维表面的纤维素受到一定的损伤，此时苎麻纤维结晶区的纤维素Ⅰ会逐渐转变为无定形区的纤维素Ⅱ，导致苎麻纤维因结晶度下降而力学性能降低，进而苎麻织物/PLA 复合材料力学性能降低。

2.2　硅烷偶联剂改性对弯曲性能的影响

图 2 为 1#～5#苎麻织物/PLA 复合材料的弯曲性能。3wt%偶联剂浓度处理后苎麻织物/PLA 复合材料(3#)的弯曲强度、模量较未处理时分别提高了 48.2%、25.7%，分别为 130.5 MPa、8.6 GPa，其作用效果优于 1wt%碱浓度处理(2#)的效果，1wt%碱＋3wt%硅烷偶联剂复合处理后(4#)，苎麻织物/PLA 复合材料的弯曲性能又有了进一步的提高，苎麻织物/PLA 复合材料的弯曲强度、模量较未处理时分别提高了 59.5%、51.9%，分别为140.4 MPa、10.4 GPa。再继续增加碱处理浓度到 3wt%时(5#)，苎麻织物/PLA 复合材料的弯曲性能有所下降。

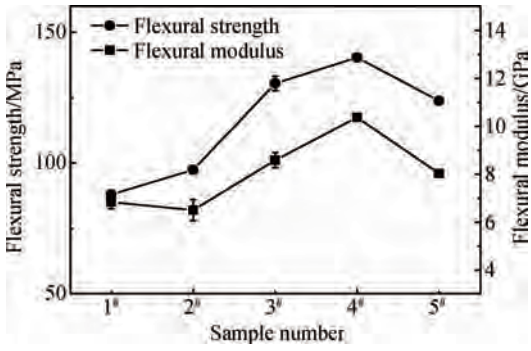


图 2　1#～5#苎麻织物/PLA 复合材料的弯曲性能

Fig. 2　Flexural properties of 1#-5# ramie fabrics/PLA composites

硅烷偶联剂是在分子中同时具有 2 种不同反应性基团的有机硅化合物，其化学结构一般可用通式 $YRSiX_3$ 来表示。硅烷偶联剂在潮湿环境下水解成硅醇，苎麻纤维表面硅醇、PLA 表面硅醇和苎麻纤维表面的羟基会在低温下形成氢键，氢键之间在一定温度下会脱水发生醚化反应，苎麻纤维表面羟基数量减少了，纤维表面的极性降低，并与 PLA 之间形成了共价键[19]。偶联剂的基团 Y 通过范德华力或化学键与 PLA 吸附，使苎麻纤维表面与 PLA 表面之间形成了共价键，这样苎麻纤维与 PLA 之间的相容性提高了。由柔顺的硅氧键组成的聚硅氧烷在两相间也形成了韧性层，当外力作用时，PLA 承受的力能够转移到苎麻纤维上，从而提高了苎麻织物/PLA 复合材料的力学性能[20-22]，这种纤维与树脂间因化学键作用形成的界面结合优于因机械锁结形成的界面结合，因此使 3wt%硅烷偶联剂改性的苎麻织物/PLA 复合材料的弯曲强度和弯曲模量比 1wt%碱处理改性的苎麻织物/PLA 复合材料的提高了 33.97%、32.05%。

相比 3wt%硅烷偶联剂处理的苎麻织物/PLA 复合材料，1wt%碱＋3wt%硅烷偶联剂处理的苎麻织物/PLA 复合材料的弯曲强度、模量进一步提

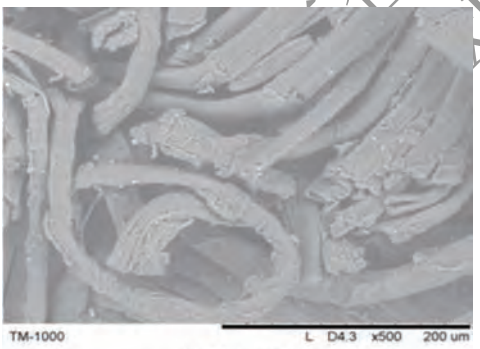
复合材料学报 fhclxb.buaa.edu.cn

赠阅 复合材料学报

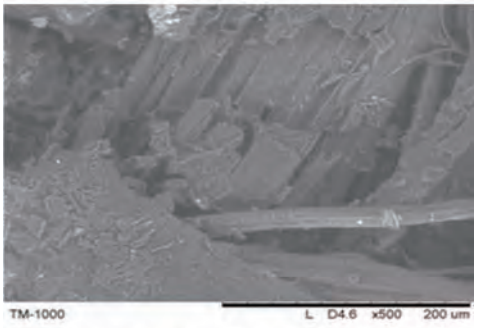
高，提高幅度分别为 7.6%、20.9%，比未处理的苎麻织物/PLA 复合材料提高了 59.5%、51.9%。这表明碱＋硅烷偶联剂复合处理兼顾了碱处理和硅烷偶联剂处理的优点，可进一步提高苎麻纤维与 PLA 之间的界面结合强度。这是因为碱处理后纤维表面的部分果胶、半纤维素等韧性成分被去除，增大了纤维表面的纤维素成分面积，进而增多了偶联过程中纤维与树脂间的化学键数量并增强了两者之间的界面结合性能。

2.3 苎麻织物/PLA 复合材料微观形貌

图 3 为苎麻织物/PLA 复合材料弯曲断面的 SEM 照片。从图 3(a)中可以看出，未处理的苎麻织物/PLA 复合材料弯曲断口处纤维之间的结合较松散，纤维从树脂中被抽拔出的长度较长，且基体的连续性遭到破坏，分层现象严重，说明未经任何改性处理的苎麻纤维与树脂之间的粘结力较低，界面性能较差。而如图 3(b)所示，1wt%碱＋3wt%硅烷偶联剂处理的苎麻织物/PLA 弯曲断口处纤维之间的结合较未处理的更为紧密，纤维从树脂中被抽拔出的长度较短，基体的连续性较好，分层现象较不明显，说明 1wt%碱＋3wt%硅烷偶联剂处理后苎麻纤维与树脂之间的界面结合性能得以提高。



(a) Untreated



(b) 1wt% alkali+3wt% silane coupling agent treatment

图 3 苎麻织物/PLA 复合材料弯曲断面的 SEM 照片

Fig. 3 SEM photographs of flexible fracture surface of ramie fabrics/PLA composites

2.4 阻燃复合处理对弯曲性能的影响

图 4 为阻燃复合处理对苎麻织物/PLA 复合材料弯曲性能的影响。可见，1wt%碱＋阻燃剂＋3wt%硅烷偶联剂复合处理后苎麻织物/PLA 复合材料的弯曲强度、模量较未处理时提高了 38.0%、66.8%，分别为 121.5 MPa、11.4 GPa，但与 1wt%碱＋3wt%硅烷偶联剂复合处理相比，1wt%碱＋阻燃剂＋3wt%硅烷偶联剂复合处理后苎麻织物/PLA 复合材料的弯曲强度降低了 13.5%，模量提高了 9.8%。

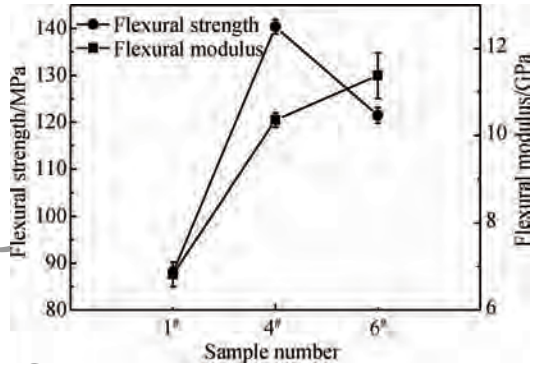


图 4 阻燃复合处理对苎麻织物/PLA 复合材料弯曲性能的影响

Fig. 4 Effects of flame retardant compound treatment on flexible properties of ramie fabrics/PLA composites

表 2 为碱＋阻燃剂＋硅烷偶联剂复合处理后苎麻织物/PLA 复合材料的燃烧性能数据。可以看出，阻燃改性苎麻织物/PLA 复合材料和阻燃改性苎麻织物/不饱和聚酯树脂(UPR)的阻燃性能都比较好，12 s 点火时间时，阻燃改性苎麻织物/PLA 和阻燃改性苎麻织物/UPR 的损毁长度均为 1 cm，60 s 点火时间时，损毁长度分别为 8.25 cm、10 cm，均无液滴滴落。然而，对于玻璃纤维/PLA 来说，虽然玻璃纤维不燃，但是 PLA 却是易燃的树脂，在阻燃测试过程中，玻璃纤维/PLA 中的 PLA 被烧尽，燃烧后只剩下了玻璃纤维骨架，说明其阻燃性能较差。综合考虑，经过碱＋阻燃剂＋硅烷偶联剂复合处理的苎麻织物/PLA 复合材料的阻燃性能较好，能满足交通运输用工程塑料对阻燃性能的要求。这是由于使用的阻燃剂 FPK8002 是含氮有机磷酸酯类化合物，阻燃改性苎麻后，阻燃剂和苎麻布表面纤维素发生交联反应，使苎麻布的阻燃性具有耐久性，再经偶联剂处理后也不会影响苎麻布的阻燃性。虽然 PLA 没有阻燃性，但是其量相对较少，当压制成苎麻织物/PLA复合材料后，

复合材料学报 Acta Materiae Compositae Sinica http://bcxb.buaa.

表 2　碱＋阻燃剂＋硅烷偶联剂复合处理后苎麻织物/PLA 复合材料的燃烧性能数据

Table 2　Combustion performance data of ramie fabrics/PLA composites treated by alkali＋flame retardant＋silane coupling agent

Material	Treatment	Ignition time 12 s			Ignition time 60 s		
		t_B/s	t_{af}/s	L_B/cm	t_B/s	t_{af}/s	L_B/cm
Ramie fabrics/unsaturated polyester resin	Alkali＋flame retardant＋silane coupling agent	No droplet falling	0	1	No droplet falling	3	10
Ramie fabrics/PLA	Alkali＋flame retardant＋silane coupling agent	No droplet falling	0	1	No droplet falling	0	8.25
Glass fiber/PLA	No	No droplet falling	312	30.5	No droplet falling	274	30.5

Notes: t_B — Burning time of droplet; t_{af} — After flame time; L_B — Burn length.

根据阻燃剂的阻燃机制可知，苎麻织物经 FPK8002 阻燃处理后，阻燃剂在燃烧过程中可分解成具有良好脱水作用的磷酸和多磷酸，会使苎麻纤维中的纤维素大分子链脱水产生水分，并且纤维也会炭化：

$$(C_6H_{10}O_5)_n \rightarrow 6nC + 5nH_2O \quad (1)$$

固体碳的量会大幅度增加，同时经阻燃处理的苎麻布生成左旋葡萄糖的裂解反应受到抑制，裂解活化能明显降低，从而使裂解温度下降，残渣量增加，即阻燃剂 FPK8002 对织物的阻燃作用机制主要为凝聚相机制。产物中可燃性气体(CO、C_2H_4、C_2H_6)减少，与此同时，阻燃剂中的含氮基团可释放出难燃性气体，稀释了空气中的氧浓度，并且磷-氮的协同作用也有利于磷阻燃剂的脱水炭化反应[23]。

3　结　论

(1) 碱处理后苎麻织物/热固性聚乳酸(PLA)复合材料的弯曲强度都有所提高，当碱浓度为 1wt%时材料的力学性能最好，苎麻织物/热固性 PLA 复合材料的弯曲强度较未处理时提高了 10.7%，可达到 97.4 MPa。继续增加碱的浓度其弯曲性能下降。

(2) 3wt%偶联剂处理后苎麻织物/热固性 PLA 复合材料的弯曲强度、模量较未处理时提高了 48.2%、25.7%，分别为 130.5 MPa、8.6 GPa；1wt%碱＋3wt%硅烷偶联剂复合处理后苎麻织物/热固性 PLA 复合材料的弯曲强度、模量较未处理时提高了 59.5%、51.9%，分别为 140.4 MPa、10.4 GPa；SEM 结果表明：碱＋硅烷偶联剂复合处理后，苎麻织物/热固性 PLA 复合材料中纤维与树脂之间的界面结合较好。

(3) 碱＋阻燃剂＋硅烷偶联剂复合处理后苎麻织物/热固性 PLA 复合材料的弯曲强度、模量较未处理时提高了 38.0%、66.8%，分别为 121.5 MPa、11.4 GPa。且此时苎麻织物/热固性 PLA 复合材料的阻燃性能为：12 s 点火时间时，苎麻织物/热固性 PLA 复合材料的损毁长度为 1 cm，60 s 点火时间时，苎麻织物/热固性 PLA 复合材料的损毁长度为 8.25 cm，且均无液滴滴落。达到了交通运输用工程塑料对材料力学和阻燃性能的要求。

参考文献：

[1] Wang Y L, Yang M G, Wang J B, et al. Present research status of ramie fiber reinforced composites[J]. Materials Review, 2008, 22(Suppl. 1): 342-345 (in Chinese).
王亚亮，杨敏鸽，王俊勃，等. 苎麻纤维增强复合材料的研究现状[J]. 材料导报，2008，22(增刊 1)：342-345.

[2] Bogoeva-Gaceva G, Avella M, Malinconico M, et al. Naturalfiber eco-composites[J]. Polymer Composites, 2007, 28(1): 98-107.

[3] Yang Q L, Lue A, Zhang L N, et al. Reinforcement of ramie fibers on regenerated cellulose films[J]. Composites Science and Technology, 2010, 70(16): 2319-2324.

[4] Paiva J C Z, Carvalhoa L H D E, Fonsecaa V M, et al. Analysis of the tensile strength of polyester/hybrid ramie - cotton fabric composites[J]. Polymer Testing, 2004, 23(2): 131-135.

[5] Zhang Y P, Zhang C A. Study on preparation and properties of ramie noil fiber reinforced thermosetting resin composite materials[J]. Fiber Reinforced Plastics/Composites, 2002(1): 13-14 (in Chinese).
张一甫，张长安. 苎麻落麻纤维增强热固性树脂复合材料的制备及性能研究[J]. 玻璃钢/复合材料，2002(1)：13-14.

[6] Lu X C, Yan H Q, Wang H Q, et al. Preparation and properties of flame retarded ramie/phenolic resin composites[J]. Acta Materiae Compositae Sinica, 2011, 28(3): 1-5 (in Chinese).
鲁小城，闫红强，王华清，等. 阻燃苎麻织物/酚醛树脂复合材料的制备及性能[J]. 复合材料学报，2011，28(3)：1-5.

[7] Oksman K, Skrifvars M, Selin J F. Natural fibres as rein-

复合材料学报 fhclxb.buaa.edu.cn

赠阅 复合材料学报

forcement in polylactic acid (PLA) composites[J]. Composites Science and Technology, 2003, 63(9): 1317-1324.

[8] Yu T, Li Y, Ren J. Preparation and properties of flame retarded short jute fiber reinforced poly(lactic acid) composites [J]. Journal of Materials Engineering, 2009(Suppl. 2): 294-297 (in Chinese).
于涛，李岩，任杰. 阻燃级黄麻短纤维/PLA复合材料的制备及性能研究[J]. 材料工程，2009(增刊2)：294-297.

[9] Bledzki A K, Gassan J. Composites reinforced with cellulose based fibres [J]. Progress in Polymer Science, 1999, 24(2): 221-274.

[10] Zhang K, Brendler E, Geissler A, et al. Synthesis and spectroscopic analysis of cellulose sulfates with regulable total degrees of substitution and sulfation patterns via ^{13}C NMR and FT Raman spectroscopy[J]. Polymer, 2011, 52(1): 26-32.

[11] Zugenmaier P. Conformation and packing of various crystalline cellulose fibers[J]. Progress in Polymer Science, 2001, 26(9): 1341-1417.

[12] American Society for Testing Materials International. ASTM 790-03 Standard test methods for flexural properties of unreinforced and reinforced plastics and electrical insulating materials[S]. West Conshohocken: ASTM International, 2009.

[13] Horner A. DOT/FAA/AR-00/12 Aircraft materials fire test handbook[M]. Washington: Federal Aviation Administration Fire Safety Section, 2000: 16-21.

[14] Lu X, Zhang M Q, Rong M Z, et al. Sisal reinforced polymer composites[J]. Acta Materiae Compositae Sinica, 2002, 19(5): 1-6 (in Chinese).
卢珣，章明秋，容敏智，等. 剑麻纤维增强聚合物基复合材料[J]. 复合材料学报，2002，19(5)：1-6.

[15] Albano C, Ichazo M, González J, et al. Effects of filler treatments on the mechanical and morphological behavior of PP+wood flour and PP+sisal fiber[J]. Materials Research Innovations, 2001, 4(5): 284-293.

[16] Xue L, Lope G T, Satyanarayan P, et al. Chemical treatments of natural fiber for use in natural fiber-reinforced composites: a review[J]. Journal of Polymers and the Environment, 2007, 15(1): 25-33.

[17] Lee S H, Wang S Q. Biodegradable polymers/bamboo fiber bio-composite with bio-based coupling agent[J]. Composites, 2006, 37(1): 80-91.

[18] Mohanty A K, Misra M, Drzal L T. Sustainable bio-composites from renewable resources: opportunities and challenges in the green materials world[J]. Journal of Polymers and the Environment, 2002, 10(1): 19-26.

[19] Liu X Y, Dai G C. Pretreatment of jute fiber and the mechanical properties of jute fiber mat reinforced polypropylene [J]. Acta Materiae Compositae Sinica, 2006, 23(5): 63-69 (in Chinese).
刘晓烨，戴干策. 黄麻纤维毡的表面处理及其增强聚丙烯复合材料的力学性能[J]. 复合材料学报，2006，23(5)：63-69.

[20] Karnani R, Krishnan M, Narayan R. Biofiber-reinforced polypropylene composites[J]. Polymer Engineering & Science, 1997, 37(2): 476-483.

[21] Raj R G, Kokta B V. Composites of silane treated cellulosic fibers and high density polyethylene[J]. Macromolecular Materials and Engineering, 1991, 189(1): 169-182.

[22] Gao C, Li M, Wang J, et al. Effect of chemical treatment and water absorption on properties of sisal fiber and its interface with resin[J]. Acta Materiae Compositae Sinica, 2013, 30(5): 21-28 (in Chinese).
高聪，李敏，王娟，等. 化学处理和吸湿水对剑麻纤维及其与树脂界面性能的影响[J]. 复合材料学报，2013，30(5)：21-28.

[23] Li G C, Shen Y, Wang L M, et al. Fire proofing/hydrophilic finish of sulfone/viscose blended abric[J]. Dyeing & Finishing, 2013(3): 5-9 (in Chinese).
李国春，沈勇，王黎明，等. 芳砜纶/粘胶混纺织物的阻燃/亲水复合整理[J]. 印染，2013(3)：5-9.

复合材料学报 bcjzb.buaa.edu.cn

赠阅 复合材料学报

Effect of surface modification on properties of mechanical and flame retardant of ramie fabrics reinforced thermosetting polylactic acid composites

WANG Chunhong*, REN Zilong, LI Shan, WANG Rui

(School of Textile, Tianjin Polytechnic University, Tianjin 300387, China)

Abstract: The surface of ramie fabrics was modified by using four sorts of methods including alkali treatment, silane coupling agent treatment, alkali + silane coupling agent treatment, alkali + flame retardant + silane coupling agent treatment. Then ramie fabrics reinforced thermosetting polylactic acid (PLA) composites were prepared by means of compression molding technology. The effects of the four surface modification methods on flexural properties of ramie fabrics/PLA composites were studied. SEM was used to describe the interface bonding condition between ramie fiber and PLA matrix. The results reveal that after treating ramie fabrics using the four surface modification methods, the flexural properties of ramie fabrics/PLA composites all increase, especially, the increase of flexural strength and modulus is the most with alkali + silane coupling agent treatment, and increases 59.5%, 51.9%, respectively. Alkali + flame retardant + silane coupling agent treatment improves the flexural strength and modulus by 38.0%, 66.8%, and the burn length is 8.25 cm when the ignition time of ramie fabrics/PLA composites is 60 s, which reaches the demand of American standard DOT/FAA/AR-00/12. The results of SEM show that a better interface adhesion occurs between fiber and resin in ramie fabrics/PLA composites after modification treatment.

Keywords: ramie fabrics; thermosetting polylactic acid; surface modification; mechanical properties; flame retardancy

复合材料学报 fhclxb.buaa.edu.cn

复合材料学报
Acta Materiae Compositae Sinica
第 32 卷 第 2 期 4 月 2015 年
Vol. 32 No. 2 April 2015

赠阅

DOI：10.13801/j.cnki.fhclxb.201502.001

Al_2O_3 颗粒镀铜对铜基粉末冶金摩擦材料 Al_2O_3-Fe-Sn-C/Cu 摩擦磨损性能的影响

全下文载

赵翔，郝俊杰*，于潇，彭坤
（北京科技大学 新材料技术研究院，北京 100083）

摘 要： 通过对陶瓷摩擦组元的表面进行化学镀铜来改善铜基粉末冶金摩擦材料中陶瓷相与基体间的结合效果，从而提高材料摩擦磨损性能。分别采用镀铜 Al_2O_3 颗粒和未镀铜 Al_2O_3 颗粒与铜粉和铁粉等经混合、压制、加压烧结制备 Al_2O_3-Fe-Sn-C/Cu 摩擦磨损试样。测试并分析了摩擦材料的微观结构、力学性能及摩擦磨损性能。结果表明：摩擦组元镀铜可使硬质颗粒与铜基体结合紧密；摩擦材料的布氏硬度增加了 12%，弹性模量提高了约 7%，摩擦系数提高了 5%～10%，线磨损量降低了 20%～50%；表面镀铜后的 Al_2O_3 颗粒不易脱落，摩擦系数稳定性提高了 13%～23%。研究结果表明，摩擦组元表面镀铜可提高材料的综合性能。

关键词： 粉末冶金；摩擦组元；化学镀铜；摩擦材料；摩擦磨损
中图分类号： TB333；TG146.1 **文献标志码：** A **文章编号：** 1000-3851(2015)02-0451-07

铜基粉末冶金摩擦材料是以铜或铜合金为基体，Al_2O_3、SiO_2 等陶瓷相为摩擦组元，石墨、铅等固体润滑剂为润滑组元，经混粉、压制、加压烧结制成的粉末冶金复合材料[1]。由于铜基粉末冶金摩擦材料具有高强度、适宜的摩擦系数、良好的耐磨性、抗粘接性和导热性，并在温差较大、潮湿、干燥等恶劣环境下仍能保证良好的摩擦系数及稳定性，在摩擦离合器件及制动器上得到广泛应用。

由于 Al_2O_3 和 SiO_2 具有密度低、强度高、弹性模量高、耐磨及耐腐蚀等优点，因此常被用作摩擦组元加入到粉末冶金摩擦材料中。在铜基粉末冶金摩擦材料中加入陶瓷相的主要目的是提高摩擦系数，起到摩擦组元的作用。Al_2O_3 和 SiO_2 在材料中的质量分数一般是 2%～10%[2-4]。目前在摩擦材料领域，对加入陶瓷相的研究多是从硬质相本身的种类、粒度、含量和形貌等方面来讨论陶瓷相对材料性能的影响[5-6]，而关于陶瓷相与基体间的结合状态对摩擦磨损性能影响的报道较少[7]。由于 Al_2O_3 和 SiO_2 的弹性模量高、强度高、与基体金属的润湿性很差，所以不可避免地造成陶瓷颗粒与基体间存在空隙或结合不紧密，从而导致界面结合强度不够、陶瓷颗粒容易脱落。脱落的陶瓷颗粒不仅在摩擦过程中起不到增磨作用，还会使摩擦系数降低。此外，在陶瓷颗粒脱落后，摩擦材料基体会与对偶件直接接触摩擦，因而磨损率大大增加。

笔者通过对 Al_2O_3 颗粒表面进行改性处理（化学镀铜）改善 Al_2O_3 与基体间的结合效果。先用 NaOH 和 HCl 将 Al_2O_3 颗粒表面的油污及杂质去除，并粗化颗粒表面，从而提高镀铜层与陶瓷颗粒的结合强度。然后在碱性镀液中施镀，在 Al_2O_3 颗粒表面包裹一层铜，从而改善摩擦材料中 Al_2O_3 颗粒与铜基体间的结合状态。将镀铜前后的 Al_2O_3 颗粒分别与铜粉和铁粉等经粉末冶金工艺制成摩擦磨损试样，进行微观结构分析及摩擦磨损性能测试。

1 实验材料及方法

1.1 实验材料

采用的实验材料为：Al_2O_3 颗粒（平均粒径为 106 μm）、盐酸（HCl 含量为 36wt%～38wt%）、$CuSO_4 \cdot 5H_2O$、乙二胺四乙酸（EDTA）、酒石酸钾

收稿日期： 2014-02-17；**录用日期：** 2014-07-29；**网络出版时间：** 2014-08-12 13:24
网络出版地址： www.cnki.net/kcms/doi/10.13801/j.cnki.fhclxb.201502.001.html
基金项目： 广东省教育部产学研结合项目（2012B091000130）
通讯作者： 郝俊杰，博士，教授，博士生导师，研究方向为功能陶瓷、超硬材料及先进粉末冶金材料。 E-mail：haojunjie@ustb.edu.cn

引用格式： 赵翔，郝俊杰，于潇，等. Al_2O_3 颗粒镀铜对铜基粉末冶金摩擦材料 Al_2O_3-Fe-Sn-C/Cu 摩擦磨损性能的影响[J]. 复合材料学报，2015，32(2)：451-457. Zhao X，Hao J J，Yu X，et al. Effects of Cu-plating for Al_2O_3 particles on friction and wear properties of Cu-based powder metallurgy friction material Al_2O_3-Fe-Sn-C/Cu[J]. Acta Materiae Compositae Sinica，2015，32(2)：451-457.

复合材料学报 nuaa.edu.cn

钠、NaOH、甲醛水溶液(甲醛含量为 37wt%～40wt%)、Cu 粉(平均粒径为 75 μm)、Fe 粉(平均粒径为 75 μm)、Sn 粉(平均粒径为 75 μm)和鳞片石墨(平均粒径为 200 μm)。

1.2　Al_2O_3 颗粒镀铜

Al_2O_3 颗粒镀铜由以下 3 个步骤组成：

(1) 清洗粗化。将 Al_2O_3 颗粒用 NaOH 溶液(10 g/L)和盐酸(0.36～0.38 g/L)依次清洗 10 min，然后用去离子水清洗至 pH=7。

(2) 施镀。镀液中各组分浓度为：c($CuSO_4 \cdot 5H_2O$)=9.8 g/L，c(EDTA)=19.6 g/L，c(酒石酸钾钠)=25.0 g/L，c(NaOH)=10.0 g/L，c(甲醛)=0.44～0.48 g/L。将清洗粗化后的 Al_2O_3 颗粒加入镀液中施镀，镀液温度为 50 ℃，施镀时间为60 min。施镀过程中不断搅拌，并用 NaOH 调节体系的 pH 值，使其维持在 12 左右。施镀完成后，用去离子水将试样清洗至 pH = 7 后烘干。

(3) 还原。将施镀的 Al_2O_3 颗粒在还原炉内进行还原，还原温度为 500 ℃。

1.3　摩擦材料的制备及微观结构与性能的检测

含镀铜 Al_2O_3 颗粒和未镀铜 Al_2O_3 颗粒的摩擦材料所用的混合、压制及烧结工艺相同。分别将镀铜或未镀铜 Al_2O_3 颗粒(7wt%)与 Cu 粉(68wt%)、Fe 粉(12wt%)、Sn 粉(5wt%)和鳞片石墨(8wt%)手工搅拌混合，制得的铜基粉末冶金摩擦材料 Al_2O_3-Fe-Sn-C/Cu 分别编号为试样 1# 和试样 2#，将粉末在沈阳科晶自动化设备有限公司生产的 SFM-11 型实验室小型 V 型混料机中混合均匀，混合时间为 10 h。然后进行压制成型，压制压力为 400 MPa。最后将成型的压坯在加压烧结炉中烧结，烧结温度为 850 ℃，保温时间为 2.5 h，热压压力为 2 MPa。铜基粉末冶金摩擦材料 Al_2O_3-Fe-Sn-C/Cu 的烧结温度曲线如图 1 所示。

在烧结好的试样上取样，采用德国蔡司公司生产的 LEO-1450 型扫描电子显微镜(配有美国 KEVEX-superdry 型能谱仪)观察材料微观结构；采用上海蔚恒测试仪器有限公司生产的 XHB-3000 型布氏硬度计检测材料硬度；采用深圳新三思材料检测有限公司生产的 CMT4150 型万能试验机检测材料的弹性模量；采用西安顺通机电应用技术研究所生产的 MM3000 型摩擦磨损试验机测试材料的摩擦磨损性能。其中 SEM 分析试样尺寸为10 mm×5 mm×5 mm，依次经 25、23、18、13 和 8 μm 砂纸打磨，然后再用抛光机抛光；摩擦磨损试样切成 25 mm×25 mm 的方形样块，对偶盘为 45# 钢。

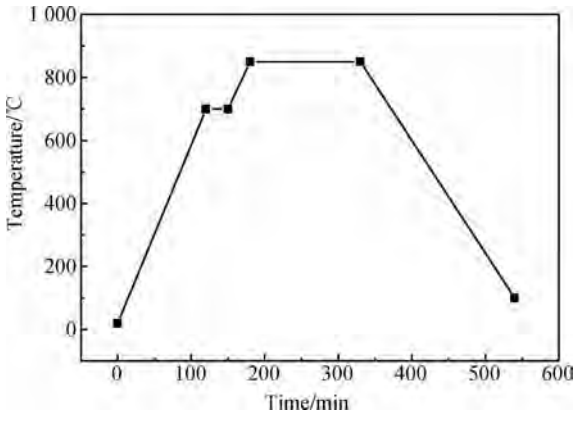


图 1　铜基粉末冶金摩擦材料 Al_2O_3-Fe-Sn-C/Cu 的烧结温度曲线

Fig. 1　Sintered temperature curve of Cu-based powder metallurgy Al_2O_3-Fe-Sn-C/Cu friction materials

2　结果与讨论

2.1　微观结构

图 2 为镀铜 Al_2O_3 颗粒的 SEM 照片及 EDS 谱图。可以看出，Al_2O_3 颗粒表面镀上了一层厚度均匀的铜膜，如图 2(c)中标注区域所示。

在铜基摩擦材料中，Al_2O_3 颗粒等硬质相的作用有：(1) 提高和稳定摩擦系数。Al_2O_3 颗粒的存在是保证材料具有一定摩擦系数的必要条件，而摩擦系数的稳定性主要受 Al_2O_3 颗粒与基体间结合牢固与否的影响。由于 Al_2O_3 颗粒与铜基体间的润湿性差，导致 Al_2O_3 颗粒与基体间的界面结合不牢固，容易存在空隙，在摩擦过程中硬质相就容易脱落，使摩擦副摩擦力降低，这样势必会造成摩擦材料的摩擦系数降低。(2) 增加耐磨性，提高摩擦材料的使用寿命。若硬质相 Al_2O_3 颗粒与基体结合不紧密，在摩擦过程中受摩擦力作用而脱落，脱落的 Al_2O_3 颗粒落入到摩擦副的摩擦面上，将会严重划伤摩擦材料和对偶盘，甚至会镶嵌进对偶盘。在高速摩擦过程中，因为脱落的 Al_2O_3 颗粒将破坏摩擦材料表面的氧化膜，致使氧化膜不断剥落，所以在摩擦材料表面很难形成一层致密的氧化膜层，从而导致材料的磨损严重。

在传统的铜基摩擦材料中，摩擦组元 Al_2O_3 颗粒是直接加入的，未进行表面改性处理。由于

复合材料学报 fcclxb.buaa.edu.cn

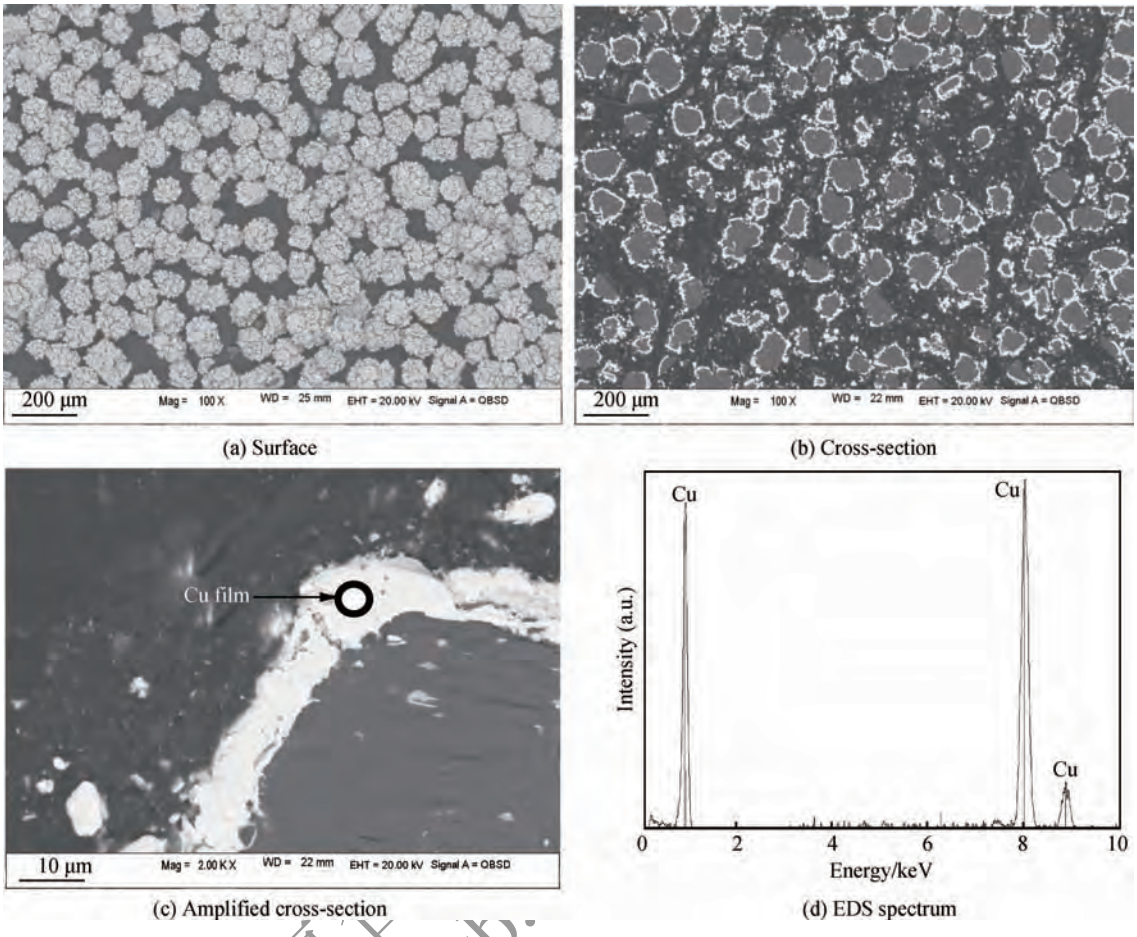


图 2　镀铜 Al_2O_3 颗粒的 SEM 照片及 EDS 谱图

Fig. 2　SEM photographs and EDS spectrum of Cu-plated Al_2O_3 particles

Al_2O_3 颗粒等硬质相与基体的弹性模量不匹配，且几乎不润湿，因此在烧结材料中不可避免地会出现硬质相与基体结合强度不够、硬质相容易脱落等问题。

铜基摩擦材料 Al_2O_3-Fe-Sn-C/Cu 试样的 SEM 照片如图 3 所示，图中：试样 1# 为镀铜试样，试样 2# 为未镀铜试样。可以看出，Al_2O_3 镀铜可有效改善铜基摩擦材料 Al_2O_3-Fe-Sn-C/Cu 中硬质相与基体的结合状态，镀铜 Al_2O_3 颗粒（试样 1#）较未镀铜 Al_2O_3 颗粒（试样 2#）与基体间的结合更为紧密。这主要是由于镀层与 Al_2O_3 颗粒之间几乎无空隙存在，烧结时，镀铜 Al_2O_3 颗粒表面的镀层与铜或铜合金基体发生互溶或互扩散，因此烧结后的 Al_2O_3 颗粒与基体间也几乎无空隙存在，使硬质相与基体间的结合更加牢固。Al_2O_3 颗粒经化学镀铜后，虽然镀铜层与 Al_2O_3 颗粒间仍然是机械结合，但在施镀之前 Al_2O_3 颗粒经过了清洗和表面粗化处理，使颗粒表面粗糙度提高，有利于镀铜层与 Al_2O_3 颗粒间机械结合强度的提高，从而提高烧结后 Al_2O_3 颗粒与基体间的结合强度。

力学性能测试结果显示，摩擦材料的硬度由未镀铜试样 2# 的 25 HB 提高到了镀铜试样 1# 的 28 HB，提高了 12%；弹性模量由 30 GPa 提高到 32 GPa，提高了约 7%，也证明了上述观点。

2.2　摩擦磨损性能

铜基摩擦材料 Al_2O_3-Fe-Sn-C/Cu 试样在不同转速下的摩擦系数、摩擦系数稳定性和线磨损量如图 4 所示。图 4 中的摩擦系数及线磨损量是指在各个转速下，单次面制动所得摩擦系数及线磨损量的平均值；摩擦系数稳定性由平均摩擦系数与最高摩擦系数的比值表征。由图 4(a)可以看出，两种材料的摩擦系数均随转动速度的提高而降低，在低转速范围内下降明显，而在高转速范围内下降平缓；在所测试的各个转速下，镀铜试样 1# 的摩擦系数均高于未镀铜试样 2# 的摩擦系数，增幅为 5%～10%；由图 4(b)还可以看出，试样 1# 的摩擦系数稳定性比试样 2# 的提高了 13%～23%。根据分子-机械啮合理论[8-9]，在摩擦过程中两摩擦面微凸体接

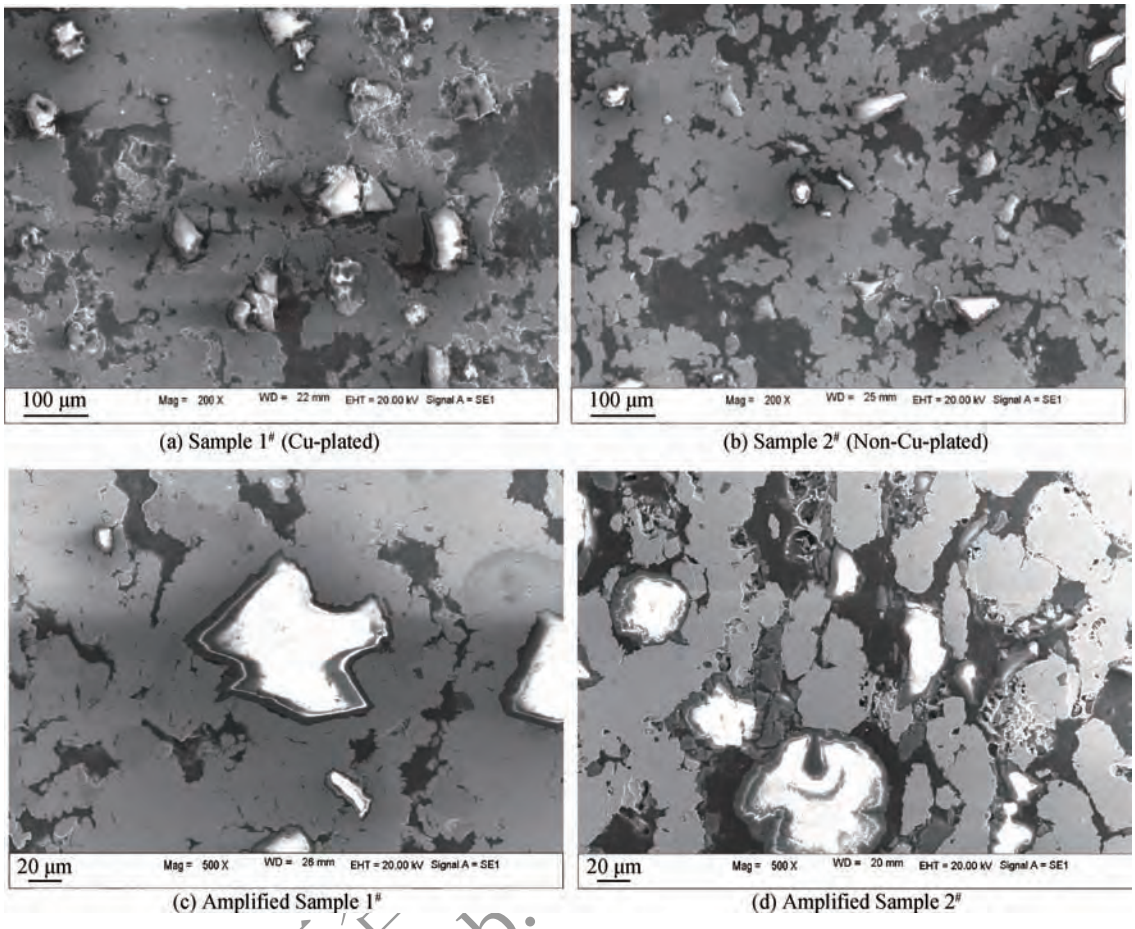
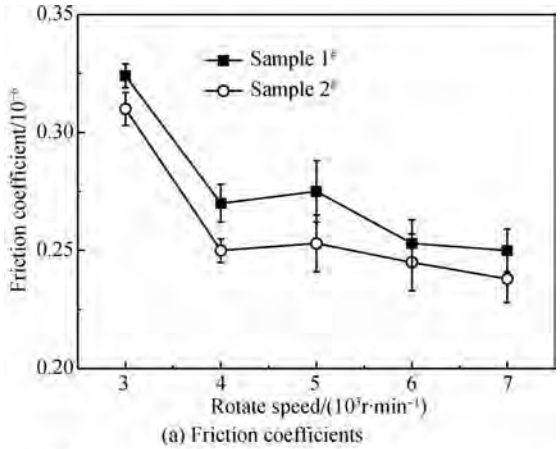


图 3 铜基摩擦材料 Al_2O_3-Fe-Sn-C/Cu 试样的 SEM 照片

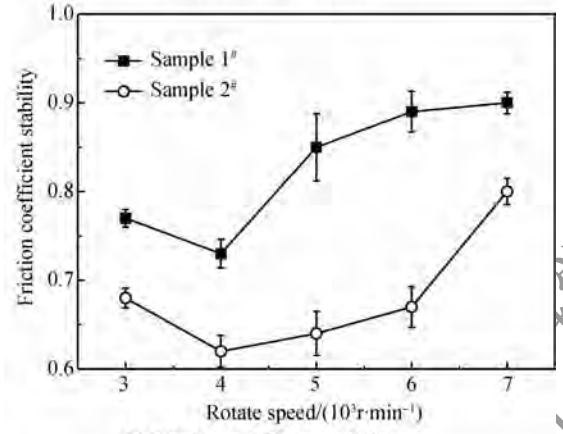
Fig. 3 SEM photographs of Cu-based friction material Al_2O_3-Fe-Sn-C/Cu samples

触并产生相对运动，发生剪切，这时产生的剪切力将成为摩擦阻力。经镀铜处理的 Al_2O_3 颗粒与基体结合紧密，低速(3 000 r/min)时在剪切力的作用下不易脱落，提高了摩擦材料与对偶盘之间的磨削作用，从而使得试样 1# 具有更高的摩擦系数；另一方面，未镀铜的 Al_2O_3 颗粒与基体结合较差，虽然摩擦材料在低速时受到剪切力较小，但是仍会造成未镀铜 Al_2O_3 颗粒的脱落现象，从而使试样 2# 的摩擦系数低于试样 1# 的。当转速由 3 000 r/min 提升至4 000 r/min时，摩擦副间的冲击作用增强，剪切力增加，使少量 Al_2O_3 颗粒受到较大的冲击作用而从基体上脱落，降低了摩擦副间的摩擦阻力，因此摩擦系数降低；另外，脱落的 Al_2O_3 颗粒很容易使两摩擦面损伤加剧，这也是造成线磨损量随着转速升高而增加(如图 4(c)所示)的原因之一。当转速大于 4 000 r/min 后，在摩擦热和摩擦应力的作用下，摩擦表面的温度不断升高，此时材料表面的物质极易与空气中的氧气和水蒸气等发生反应，在摩擦材料表面形成一层致密的氧化物薄膜[10]，Cu 基摩擦材料 Al_2O_3-Fe-Sn-C/Cu 试样经 7 000 r/min 摩擦后的 SEM 照片如图 5 所示。氧化物薄膜能阻碍材料基体及微凸体与对偶件的直接接触，从而使材料在高转速(6 000～7 000 r/min)下的摩擦系数降低缓慢，而摩擦系数稳定性提高(如图 4(b)所示)。高转速下未镀铜的 Al_2O_3 颗粒由于与基体结合不紧密，容易从基体中脱落。脱落后的颗粒或随着摩擦的进行被带出摩擦面，或留在摩擦面上破坏氧化膜的形成，并造成打滑现象，这都将降低摩擦系数和摩擦系数稳定性，因而试样 2# 的摩擦系数和摩擦系数稳定性都低于试样 1# 的。

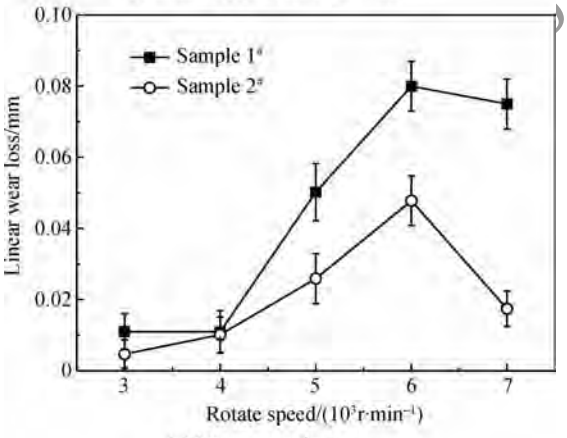
在摩擦过程中，随着摩擦速度的提高，磨损可分为 3 个阶段，分别为磨粒磨损、黏着磨损和氧化磨损，其中黏着磨损磨损量相对最大。从图 4(b)中可以看出，在低速(4 000～5 000 r/min)下两种材料摩损都较低。这是由于在低速下摩擦阻力小，只是摩擦面的微凸体相互阻碍，因而材料中的硬质相所受剪切力较小，不容易从基体中脱落，只造成轻微磨损。随着转速的增加，达6000r/min时未



(a) Friction coefficients



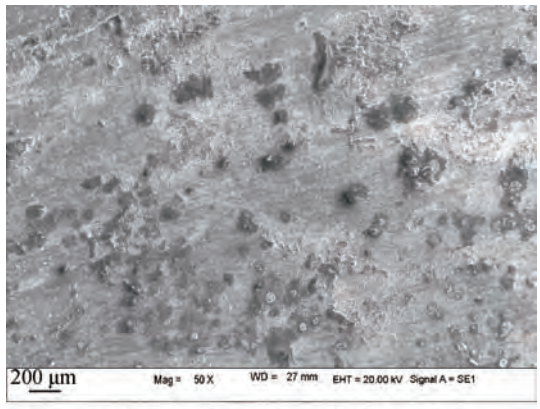
(b) Friction coefficient stabilities



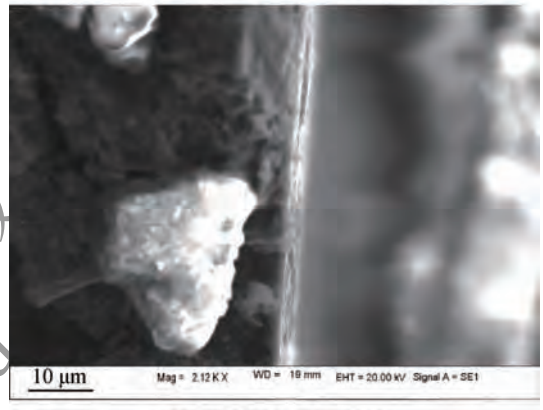
(c) Linear wear losses

图 4　铜基摩擦材料 Al_2O_3-Fe-Sn-C/Cu 试样在不同转速下的摩擦系数、摩擦系数稳定性和线磨损量

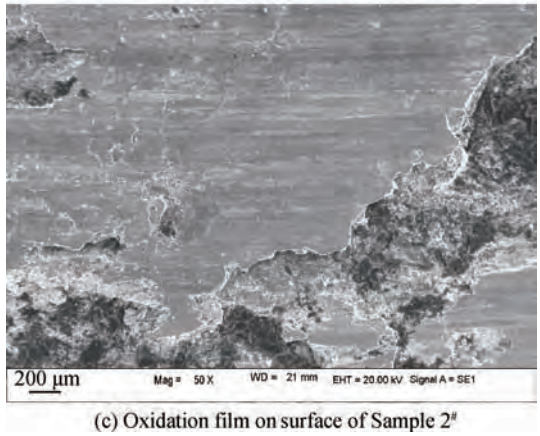
Fig. 4　Friction coefficients, friction coefficient stabilities and linear wear losses of Cu-based friction material Al_2O_3-Fe-Sn-C/Cu samples



(a) Oxidation film on surface of Sample 1#



(b) Side face of Sample 1#



(c) Oxidation film on surface of Sample 2#

图 5　Cu 基摩擦材料 Al_2O_3-Fe-Sn-C/Cu 试样经 7 000 r/min 摩擦后的 SEM 照片

Fig. 5　SEM photographs of Cu-based friction materials Al_2O_3-Fe-Sn-C/Cu samples after friction of 7 000 r/min

镀铜试样 2# 的磨损明显加剧，这是因为 Al_2O_3 颗粒与基体结合强度不够，在摩擦过程中大量脱落，使摩擦材料基体与对偶件直接接触摩擦，导致材料磨损严重。并且脱落的 Al_2O_3 颗粒对材料的划伤也成为材料磨损的原因之一。镀铜试样 1# 中 Al_2O_3 颗粒与基体结合紧密，在较大冲击力的作用下仍不易脱落，此时摩擦表面在摩擦热和摩擦应力作用下未生成氧化膜或生成的氧化膜很薄(亚状态氧化膜)，不足以对抗材料与对偶件间的摩擦力而被破坏，磨损增大但磨损量明显小于未镀铜试样 2# 的。如前所述，当转速进一步提高至 7 000 r/min 时，将会在摩擦表面形成致密且具有一定厚度

赠阅 复合材料学报

的氧化膜层，这层氧化膜对摩擦磨损起到很大作用[11-13]。对于镀铜试样 1#，由于镀铜 Al_2O_3 颗粒与基体结合紧密，能形成较厚的致密氧化膜，在摩擦过程中，这一氧化膜阻止了摩擦材料基体和微凸体与对偶件的直接接触，使磨损大大降低。而未镀铜试样 2# 虽然同样也会形成氧化膜，但是由于 Al_2O_3 颗粒较容易脱落，容易造成氧化膜的划伤，导致形成的氧化膜存在划痕、裂纹等缺陷，且其厚度受到限制。在摩擦过程中，这种带有缺陷的氧化膜极不稳定，很容易脱落，从而导致磨损量增大。与添加未镀铜 Al_2O_3 颗粒的摩擦材料相比，高转速下添加镀铜 Al_2O_3 颗粒的摩擦材料的线磨损量降低了 20%～50%。

3 结 论

（1）Al_2O_3 颗粒表面镀铜能使烧结后的铜基粉末冶金摩擦材料 Al_2O_3-Fe-Sn-C/Cu 的力学性能有所改善，布氏硬度增加了 12%，弹性模量提高了约 7%。

（2）Al_2O_3 颗粒镀铜使铜基粉末冶金摩擦材料 Al_2O_3-Fe-Sn-C/Cu 的摩擦磨损性能提高，摩擦系数提高了 5%～10%，摩擦系数稳定性提高了 13%～23%，线磨损量降低了 20%～50%。

（3）Al_2O_3 镀铜能使摩擦材料 Al_2O_3-Fe-Sn-C/Cu 在摩擦过程中，于摩擦表面形成致密的氧化膜，且不易出现脱落掉块现象。

参考文献：

[1] Fu R, Yang S F, Song B Y, et al. A study on the friction and wear properties of ceramic enhanced Cu-based composites [J]. Journal of Dalian Railway Institute, 2006, 27(4): 63-65 (in Chinese).
符蓉，杨淑芳，宋宝韫，等. 铜基陶瓷强化摩擦材料的摩擦磨损性能[J]. 大连铁道学院学报，2006，27(4)：63-65.

[2] Fedorchenko H M. Friction material[M]. Xu R Z, et al, translated. Beijing: Metallurgical Industry Press, 1983: 127-139 (in Chinese).
费多尔钦科. 现代摩擦材料[M]. 徐润泽，等，译. 北京：冶金工业出版社，1983：127-139.

[3] Kovalchenko A M, Fushchich O I, Danyluk S. The tribological properties and mechanism of wear of Cu-based sintered powder materials containing molybdenum disulfide and molybdenum diselenite under unlubricated sliding against copper [J]. Wear, 2012, 290-291(30): 106-123.

[4] Tu J P, Yang Y Z, Wang L Y, et al. Tribological properties of carbon-nanotube-reinforced copper composites[J]. Tribology Letters, 2001, 10(4): 225-228.

[5] Sarmadi H, Kokabi A H, Reihani S M S. Friction and wear performance of copper-graphite surface composites fabricated by friction stir processing (FSP)[J]. Wear, 2013, 304(1-2): 1-12.

[6] Eriksson M, Jacobson S. Tribological surface of organic brake pads[J]. Tribology International, 2000, 33(11): 817-827.

[7] Shao H S, Qu J X. Friction and wear[M]. Beijing: Machinery Industry Press, 1988: 120-122 (in Chinese).
邵荷生，曲敬信. 摩擦与磨损[M]. 北京：机械工业出版社，1988：120-122.

[8] Moustafa S F, El-Badry S A, Sanad A M, et al. Friction and wear of copper-graphite composites made with Cu-coated and uncoated graphite powders[J]. Wear, 2002, 253(7-8): 699-710.

[9] Korkut M H. Effect of particulate reinforcement on wear behaviour of aluminium matrix composites[J]. Materials Science and Technology, 2004, 20(1): 73-81.

[10] Yao P P, Xiong X, Li S P, et al. Friction and wear behavior and mechanism of Fe and SiO_2 in Cu-based P/M friction material[J]. Tribology, 2006, 26(5): 478-483 (in Chinese).
姚萍屏，熊翔，李世鹏，等. Fe 及 SiO_2 对铜基刹车材料摩擦磨损性能的影响机制[J]. 摩擦学学报，2006，26(5)：478-483.

[11] Singh M, Mondal D P. Effect of sillimanite particle reinforcement on dry sliding wear behaviour of aluminium alloy composite[J]. Materials Science and Technology, 2003, 19(3): 303-312.

[12] Berthier Y, Descartes S. The role and effects of the third body in the wheel-rail interaction[J]. Fatigue & Fracture of Engineering Materials & Structures, 2004, 27(5): 423-436.

[13] Kim S H, Lee S W. Wear and friction behavior of self-lubricating alumina-zirconia-fluoride composites fabricated by the PECS technique[J]. Ceramics International, 2014, 40(1): 779-790.

复合材料学报 fhclxb.buaa.edu.cn

赠阅 复合材料学报

Effects of Cu-plating for Al_2O_3 particles on friction and wear properties of Cu-based powder metallurgy friction material Al_2O_3-Fe-Sn-C/Cu

ZHAO Xiang, HAO Junjie*, YU Xiao, PENG Kun

(Institute for Advanced Materials and Technology, University of Science and Technology Beijing, Beijing 100083, China)

Abstract: The surface of ceramic friction component was copper plated chemically to improve the combination situation between ceramic phase and matrix of the copper-based powder metallurgy friction materials, thus the friction and wear properties of the materials were improved. Cu-plated Al_2O_3 particles and non-Cu-plated Al_2O_3 particles were adopted respectively, friction and wear specimens of Al_2O_3-Fe-Sn-C/Cu were fabricated by mixing, pressing and pressure sintering with copper powder, iron powder and so on. The microstructures, mechanical properties, friction and wear properties of friction materials were measured and analyzed. Results show that the copper-plating of friction components makes the combination between hard particles and copper matrix tight. The Brinell hardness of friction material is improved by 12%, the elastic modulus is improved by about 7%, the friction coefficient is increased by 5%-10%, and the linear wear loss is reduced by 20%-50%. In addition, Al_2O_3 particles plated with copper on the surface are difficult to fall off, and the friction coefficient stability is increased by 13%-23%. Therefore, the overall performance of the materials can be improved by copper-plating on the surface of friction component.

Keywords: powder metallurgy; friction component; chemical copper plating; friction materials; friction and wear

复合材料学报 fhclxb.buaa.edu.cn

复合材料学报
Acta Materiae Compositae Sinica
第 32 卷 第 2 期 4 月 2015 年
Vol. 32 No. 2 April 2015

赠阅 复合材料学报

DOI：10.13801/j.cnki.fhclxb.20140418.001

Si_3N_4 原位增强 Cu 基复合材料的制备

全下文载

徐玉松*，李鹏，靳翠平
（江苏科技大学 材料科学与工程学院，镇江 212003）

摘 要： 采用感应炉熔炼及水雾化工艺制得了 Cu-Si 合金粉末，经 N_2、H_2 混合气体选择氮化和真空放电等离子烧结(SPS)成型，制备得到了 Si_3N_4 原位增强 Cu 基复合材料(Si_3N_4/Cu)，利用萃取法研究了选择性氮化产物及其晶体结构。结果表明：复合粉末中 N 含量随氮化温度的升高和氮化时间的延长而增大。在 1 000 ℃下氮化，持续时间大于 60 h 时，粉末中的 N 含量明显提高；Cu 的衍射峰出现整体向大角度方向的明显偏移，同时晶格常数变小，表明 Si 从 Cu 基体中脱溶，与 N 反应生成 Si_3N_4；Si_3N_4/Cu 复合材料的增强体以 β-Si_3N_4 为主；随着氮化温度的升高和氮化时间的延长，Si_3N_4/Cu 复合材料的电导率和硬度逐步提高。

关键词： 复合材料；Cu 基；原位增强；Si_3N_4；制备
中图分类号： TB331 **文献标志码：** A **文章编号：** 1000-3851(2015)02-0458-07

Cu 基复合材料强度高、导电性和导热性与纯铜相近，具有良好的抗电弧浸蚀和抗磨损能力，是一种具有广阔应用前景的新材料，由于其在力学性能、摩擦磨损性能等方面都有不同程度的改善，从而成为金属基功能复合材料研究的热点之一。随着航空航天、机械及电子工业的发展，对这类具有高导电、高导热和高强度特性的复合材料的需求越来越迫切[1-3]。

目前 Cu 基复合材料所采用的增强体主要为氧化物、碳化物及硼化物等陶瓷颗粒，如 Al_2O_3、SiC[4]、Cr_2O_3[5]、TiB_2[6]、SiO_2、AlN[7]、TiN[8]等，而对其他种类陶瓷颗粒增强体的研究和应用较少。氮化物陶瓷颗粒 Si_3N_4 作为新型陶瓷材料，其特点是机械强度高，硬度接近于刚玉，有自润滑性，耐磨。采用氮化硅颗粒对 Cu 进行增强，可以有效改善 Cu 的机械强度尤其是高温强度，从而提高复合材料的使用温度，同时不会显著降低其导热性和导电性能。而且，Si_3N_4 的加入显著降低了复合材料的密度，因而可以减少在实际应用过程中的元器件质量，有利于节约资源，近年来引起了人们的广泛关注。

在复合材料的制备方法中，原位生成法可以有效地改善复相材料中显微结构的不均匀性，改善第二相与基体的物理化学相容性，提高材料的热稳定性，是目前最活跃的研究领域[9]。本文借鉴原位渗氮方法制备 TiN/Cu 复合材料的工艺原理[10]，采用 Cu-Si 合金选择性氮化的工艺制备 Si_3N_4/Cu 复合材料，并对其性能进行研究，以期发现 Cu-Si 选择性氮化过程的规律，旨在拓展氮化硅类陶瓷颗粒增强体在 Cu 基复合材料中的应用。

1 实验材料及方法

1.1 原料制备

采用的原料为电解纯铜片(纯度＞99.95%)和金属硅，称取一定质量的纯铜片和金属硅使得 Si_3N_4 的含量为 5vol%。使用专业水雾化制粉设备，首先将纯铜片、金属硅和覆盖剂在中频感应炉中加热到 1 150～1 200 ℃进行熔炼(Ar 作为保护气)，采用含 5vol% $Na_2B_4O_7$ 的石墨粉作熔炼覆盖剂，然后迅速将 Cu 液倾入预热过的漏包中，让金属液流通过环孔式喷嘴进行水雾化。雾化所得粉末直接收集到盛有水的雾化筒中，经过脱水器脱水后再进行真空干燥，筛分后加入干燥剂封装保存。最后选择粒度为 100 目的合金粉末进行研究。Cu-Si 合金粉末化学成分如表 1 所示，Cu-Si 合金粉末 SEM 照片如图 1 所示[11]。

收稿日期： 2014-01-02；**录用日期：** 2014-04-03；**网络出版时间：** 2014-04-18 09:33
网络出版地址： www.cnki.net/kcms/detail/10.13801/j.cnki.fhclxb.20140418.001.html
通讯作者： 徐玉松，教授，硕士生导师，研究方向为金属基复合材料及特种铸造工艺。 E-mail：xys7251@163.com

引用格式： 徐玉松，李鹏，靳翠平. Si_3N_4 原位增强 Cu 基复合材料的制备[J]. 复合材料学报，2015，32(2)：458-464. Xu Y S，Li P，Jin C P. Preparation of Si_3N_4 in-situ reinforced Cu matrix composites[J]. Acta Materiae Compositae Sinica，2014，32(2)：458-464.

复合材料学报 fhclxb.buaa.edu.cn

赠阅 复合材料学报

表 1　Cu-Si 合金粉末化学成分

Table 1　Chemical composition of Cu-Si alloy powder

wt%

Element	Cu	Si	Zn	Fe	Else
Content	98.48	1.35	0.078	0.016	0.076

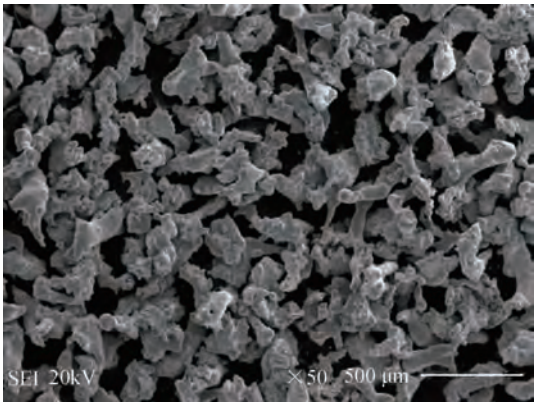


图 1　Cu-Si 合金粉末 SEM 照片[11]

Fig. 1　SEM photograph of Cu-Si alloy powder[11]

1.2　实验方法

首先测定 Cu-Si 合金粉末的化学成分，再对合金粉末进行 TG 热重分析，参数为：N_2 气体流速 200 mL·min^{-1}，从室温升至 1 100 ℃，升温速率 20 ℃·min^{-1}。Cu-Si 合金粉末的选择性氮化采用自制管式炉，如图 2 所示。氮化采用 95vol%N_2+5vol%H_2 混合气体。氮化过程如下：称取一定量的粉末，平铺在陶瓷方舟内，放置于反应炉膛中，炉膛两端用橡胶塞塞紧，然后打开气体开关，流量保持为 200 mL·min^{-1}，吹扫 1 h 以将空气排尽；吹扫完毕之后以 15 ℃·min^{-1}的升温速率从室温加热到 500 ℃，还原 1 h 以去除多余的氧；还原之后再以 7 ℃·min^{-1}的升温速率继续升温到氮化温度为 800～1 000 ℃，气体流量保持在 200 mL·min^{-1}，按实验设定好的氮化时间进行氮化；氮化完成后试样随炉冷却至室温，在降温过程中，气体流量保持不变；冷却到室温之后，取出试样。所得粉末在 800 ℃、烧结时间 1 h、45 MPa 压力条件下经真空放电等离子烧结(SPS)成型，烧结后得到尺寸为∅15 mm×10 mm 的圆柱状烧结试样[11]。

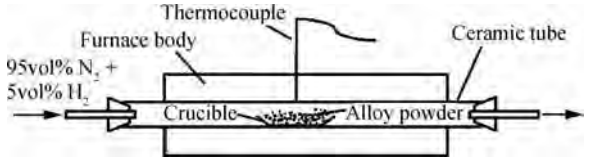


图 2　自制管式炉

Fig. 2　Home-made tube furnace

采用德国斯派克分析仪器公司的 SPECTROMAXx 型直读光谱仪进行成分分析；采用瑞士 METTLER TOLEDO 的 TG/DSC1 热重分析仪进行热重分析；采用日本岛津公司的 XRD-6000 型 X 射线衍射仪测定物相组成；采用日本 JEOL 公司的 JSM-6510LA 型扫描电子显微镜观察表面形貌；采用美国 LECO 公司的 TCH600 型 ONH 联合分析仪测定氮化后粉末的 N 含量；采用厦门市第二电子仪器厂的 FQR-7501 型涡流导电仪测试成型试样电导率；采用上海精密仪器仪表有限公司的 HV-30Z/LCD 型维氏硬度计测试硬度，负荷 53.9 N，保压 15 s，多次测量求平均值。

2　结果与讨论

2.1　N-Si-O 体系的热力学分析

在氮化过程中，在微量 O 存在的情况下，N-Si-O 体系[12-13]中有实际意义的凝聚相是 Si、Si_3N_4、Si_2N_2O 与 SiO_2。在高温，有 N_2 存在的条件下，体系中可能发生的反应及 ΔG^0（温度为 T 时标准压强下的吉布斯自由能）与 T 的关系为

$$Si(s)+O_2(g)=SiO_2(s) \tag{1}$$

$$\Delta G_1^0 = -904\ 760+173.38T$$

$$3Si(s)+2N_2(g)=Si_3N_4(s) \tag{2}$$

$$\Delta G_2^0 = -722\ 836+315.01T$$

$$2Si(s)+N_2(g)+\frac{1}{2}O_2(g)=Si_2N_2O(s) \tag{3}$$

$$\Delta G_3^0 = -850\ 571+230.57T$$

$$3Si_2N_2O(s)+N_2(g)=2Si_3N_4(s)+\frac{3}{2}O_2(g) \tag{4}$$

$$\Delta G_4^0 = 1\ 106\ 047-61.7T$$

$$\frac{4}{3}SiO_2(s)+\frac{2}{3}N_2(g)=\frac{2}{3}Si_2N_2O(s)+O_2(g) \tag{5}$$

$$\Delta G_5^0 = 627\ 233-69.8T$$

根据吉布斯自由焓的变化：

$$\Delta G=\Delta G^0+2.303RT\lg Q_P \tag{6}$$

式中：R 为气体常数；Q_P 为分压熵。令 $\Delta G=0$，则有

$$\lg Q_P=-\Delta G^0/(2.303RT) \tag{7}$$

反应(1)的分压熵为

$$Q_P=(P_{O_2}/P^0)^{-1} \tag{8}$$

式中：P_{O_2} 为 O_2 气体压力；P^0 为标态压力，若 P^0 =101.325 kPa，则有

$$\lg(P_{O_2}/P^0)=-47\ 253T+9.05 \tag{9}$$

同理，推导出 $\lg(P/P^0)$-T 的关系，计算出

复合材料学报 bclxb.buaa.edu.cn

950 ℃(1 223 K)下 $\lg(P/P^0)$ 的值，如表 2 所示。表中：P_{N_2} 为 N_2 气体压力。

表 2　Si-N-O 系气体分压公式和 950 ℃下 $\lg(P/P^0)$ 的值

Table 2　Gas partial pressure equation in Si-N-O system and value of $\lg(P/P^0)$ at 950 ℃

$\lg(P/P^0)$-T	$\lg(P/P^0)$
$\lg(P_{O_2}/P^0)=-47\ 253/T+9.05$	−29.59
$\lg(P_{N_2}/P^0)=-18\ 876/T+8.23$	−7.20
$\lg(P_{N_2}/P^0)+\frac{1}{2}\lg(P_{O_2}/P^0)=-44\ 423/T+12.04$	−24.28
$\lg(P_{N_2}/P^0)-\frac{3}{2}\lg(P_{O_2}/P^0)=57\ 765/T-3.22$	44.01
$\frac{2}{3}\lg(P_{N_2}/P^0)-\lg(P_{O_2}/P^0)=32\ 758/T-3.65$	23.13

由表 2 中的关系式及数据绘制 Si-N-O 系在 950 ℃下的气压二元平衡相图，如图 3 所示。由此确定合成时体系中物质的存在条件。在 950 ℃下，$P_{N_2}=101.325$ kPa，即 $\lg(P_{N_2}/P^0)=0$ 时，若要得到 Si_3N_4，需满足 N_2 中的 O_2 分压 $\lg(P_{O_2}/P^0)\leqslant-29$，即 $P_{O_2}/P^0\leqslant10^{-29}$，$P_{O_2}\leqslant10^{-30}$ MPa。为有效控制 O 分压，采用 95vol%N_2+5vol%H_2 混合气体作为氮源，一方面保证 N_2 的纯度，同时 H_2 能起到还原多余 O 的作用。

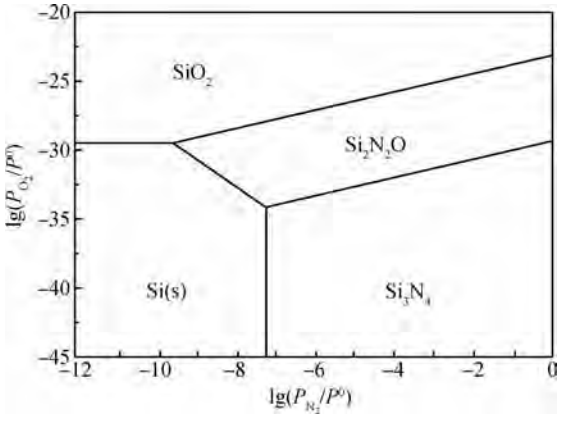


图 3　Si-N-O 系在 950 ℃下的气压二元平衡相图

Fig. 3　Pressure binary equilibrium phase diagram of Si-N-O system at 950 ℃

2.2　Cu-Si 选择性氮化的理论分析

选择性氮化是 N 原子通过热扩散由合金表面进入内部与基体中的溶质 Si 发生反应，而不与 Cu 反应的过程。对 Cu-Si 合金选择性氮化进行分析：

(1) 对于 Cu-Si 合金，N 在室温与高温条件下均不与 Cu 发生反应，而与 Si 在高温条件下就能够反应生成 Si_3N_4，即为选择性氮化。这一点对于原位生成弥散相 Si_3N_4 非常有利，避免了 N 分压控制的问题，简化了复合材料的制备。

(2) N 在 Cu 中的扩散系数 D_N 远大于 Si 在 Cu 中的扩散系数 D_{Si}。氮原子的原子半径为 0.07 nm，而 Si 的原子半径较大，为 0.117 nm，N 原子在 Cu 中比在 Si 中更容易扩散。

(3) 渗氮温度应小于铜的熔点 1 083 ℃。Si 在 N_2 气氛中 600 ℃以上就可生成 Si_3N_4，温度越高反应越明显。为使渗氮时 Si 能够与 N_2 反应生成 Si_3N_4，同时考虑渗氮效率，选择渗氮温度为 800～1 000 ℃。

(4) N 在 Cu 中要有一定的固溶度。液态与固态下 N 在 Cu 中固溶度不高，氮化开始时仅在 Cu-Si 合金表面生成一层 Si_3N_4 膜，制备 Si_3N_4/Cu 复合材料需要较长的氮化时间，本文研究的氮化时间为 10～90 h。

2.3　Cu-Si 选择性氮化参数的选择

图 4 为 Cu-Si 合金粉末的热重分析。可以看出，在温度低于 600 ℃时，粉末试样的质量基本不变。当温度升至 800～1000 ℃后，质量增长迅速，因为 N 在室温和高温条件下均不与 Cu 发生反应，而与 Si 之间就能够反应生成 Si_3N_4，说明 N_2 与 Si 发生了化学反应，随温度继续升高，反应速率明显提高。由于 Cu 的熔点为 1 083 ℃，所以综合考虑，渗氮温度不宜超过 Cu 的熔点。选择温度范围为 800～1 000 ℃。

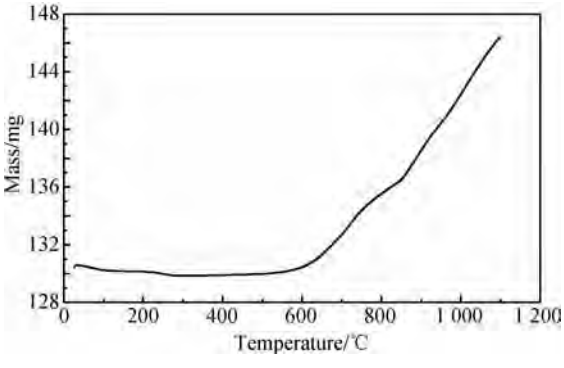


图 4　Cu-Si 合金粉末的热重分析

Fig. 4　Thermal gravimetric analysis of Cu-Si alloy powder

2.4　氮化后合金粉末 N 含量分析

图 5(a)为固定氮化时间为 10 h，在不同温度下氮化后粉末中的 N 含量。合金粉末中 N 含量随着

复合材料学报 fhclxb.buaa.edu.cn

赠阅 复合材料学报

温度的上升而呈直线上升，在 1 000 ℃时达到最高。选择氮化温度为 1 000 ℃，采用不同氮化时间氮化，氮化时间范围为 10～90 h，得到如图 5（b）所示的 N 含量曲线。在温度一定的条件下，随着氮化时间的延长，合金粉末中 N 含量呈上升趋势，且可以发现在氮化时间分别为 60 h 和 90 h 时，N 含量有明显提高，说明氮化时间的延长可以提高氮化的程度。

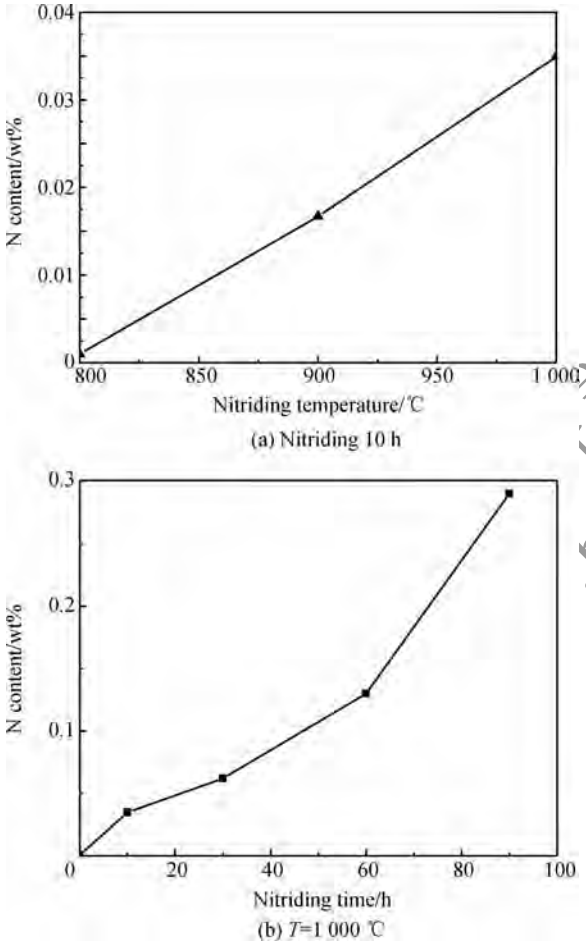


图 5　氮化后 Cu-Si 合金中 N 含量变化曲线

Fig. 5　Variation curves of N content in Cu-Si alloy after nitriding

2.5　氮化后粉末 SEM 分析

图 6 为 950 ℃下氮化 30 h 前后 Cu-Si 合金粉末的 SEM 照片。可以看出，Cu-Si 合金粉末颗粒尺寸主要分布在 100 μm 以下，水雾化得到的粉末颗粒形状各异，类球形较少，多数为层片状和小颗粒的聚集体，出现颗粒团聚的现象。其中细小颗粒附着于尺寸较大的颗粒表面，整个体系分散较均匀，这也是水雾化制粉的明显优点。这种类球形及不规则形状的颗粒之间容易咬合，适用于粉末冶金。图6（b）

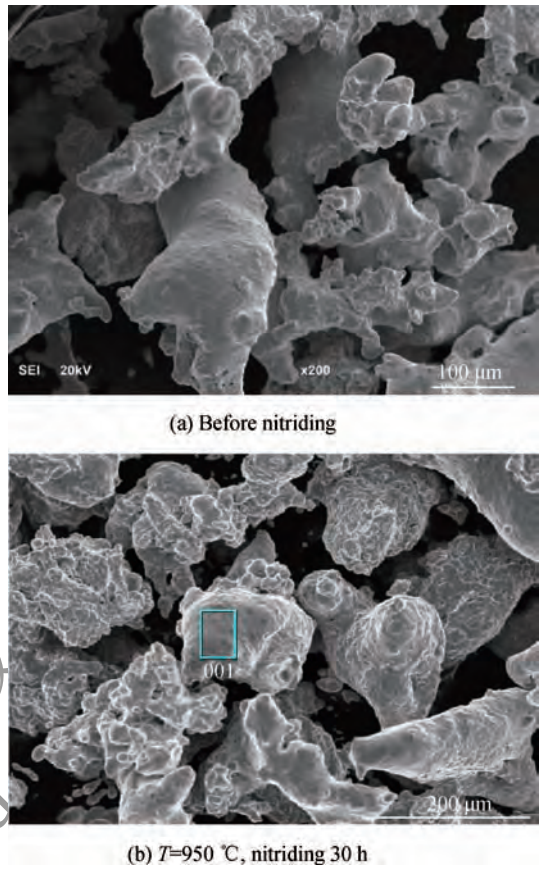


图 6　950 ℃下氮化 30 h 前后 Cu-Si 合金粉末的 SEM 照片

Fig. 6　SEM photographs of Cu-Si alloy powder before and after nitriding 30 h at 950 ℃

为经过 950 ℃下氮化 30 h 后的粉末颗粒形貌，其中的颗粒较图 6(a)中颗粒的尺寸差别不大，但团聚现象更加明显，这是由于氮化反应的温度高，在高温下经过较长时间的氮化处理后，合金粉末出现大量的烧结团聚，这样的粉末对后续压制及烧结会有影响。取图中区域 001 进行 EDS 分析，测得其中的 N 含量为 1.29wt%，可见经过高温氮化，N 元素已进入合金粉末中。

2.6　氮化后粉末的物相分析

图 7 为 950 ℃下氮化 30 h 前后 Cu-Si 合金粉末的 XRD 谱图。Cu-Si 合金粉末组织为 α-Cu 相，并未出现铜硅金属间化合物的衍射峰。通过对图 7(a)中衍射峰的分析可知，Cu 的衍射峰向小角度方向偏移，说明 Si 已经固溶到 Cu 中形成了固溶体，造成点阵畸变。Cu 是面心立方结构，四面体和八面体间隙分别为 0.028 75 nm 和 0.052 91 nm，而 Si 的原子半径为 0.117 nm，Si 只能以置换的方式固溶于Cu中。通过Jade软件分析可知，Cu-Si粉末晶格常数 0.361 73 nm，与纯 Cu(0.361 49 nm)的

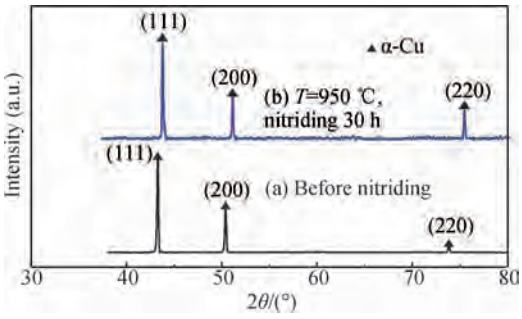


图 7　950 ℃下氮化 30 h 前后 Cu-Si 合金粉末的 XRD 谱图

Fig. 7　XRD patterns of Cu-Si alloy powder before and after nitriding 30 h at 950 ℃

晶格常数相比略有变化，说明 Cu-Si 合金的固溶相已经生成。

在氮化前后，晶格常数的变化可以作为 Si 脱溶生成新物质的证据[14]。经过高温氮化过程之后，图 7(b)中 Cu 的衍射峰出现整体向大角度方向的明显偏移，Cu 的晶格常数由 0.361 73 nm 减小到 0.359 86 nm，这表明固溶态的 Si 首先从 Cu 基体中脱溶，结合 ONH 联合测试仪和 EDS 检测到的 N 元素，$[Si]_{Cu}$和$[N]_{Cu}$生成 Si_3N_4，Cu-Si 合金粉被选择性氮化为 Si_3N_4/Cu 复合粉末。由于 Si_3N_4 含量过低，因而谱图中未发现 Si_3N_4 的衍射峰。

为了进一步了解增强相的相结构，需要对材料进行 XRD 分析。由于增强相的体积分数较小，需要将增强相在不改变数量和结构的前提下富集起来。Si 和 Si_3N_4 在常温下化学稳定性好，不与硝酸发生反应，因此将在高温下充分氮化后的复合粉末用稀硝酸溶液萃取富集增强相。Si_3N_4/Cu 粉末萃取物的 XRD 谱图如图 8 所示。分析可知，萃取物中 Si_3N_4 主要为 β-Si_3N_4，其次是 α-Si_3N_4，另外还有微量的 Si_2N_2O。这是由于在较高的反应温度下，Si 的氮化反应主要生成的是 β 相 Si_3N_4。作为增强相，β-Si_3N_4 在高温下的稳定性和可靠性更好，可使材料的性能更加稳定。

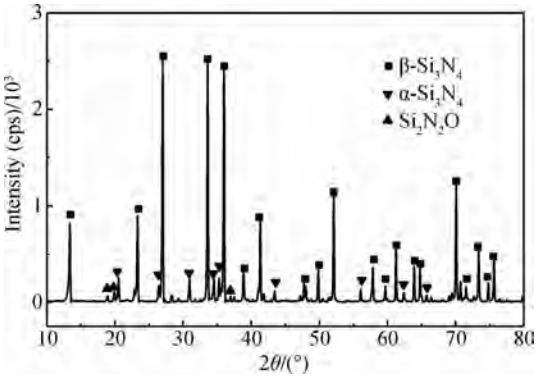


图 8　Si_3N_4/Cu 粉末萃取物的 XRD 谱图

Fig. 8　XRD pattern of extracted sample of Si_3N_4/Cu powder

2.7　选择性氮化时间和温度对电导率的影响

图 9 为 Si_3N_4/Cu 电导率随氮化温度和氮化时间的变化曲线。氮化后 Cu-Si 合金的电导率有一定的提高，这主要是由于 Cu-Si 选择性氮化处理对电阻具有双重作用[15]：(1)析出的 Si_3N_4 质点本身对电子的散射使电导率降低；(2)Si_3N_4 的合成消耗了 Cu 基体中固溶的 Si 元素，大的晶格畸变得到缓解，对电子的散射作用减少使电导率提高。(2)的作用要大于(1)的作用，因而材料的电导率将随着第 2 相的数量增多而增大。

随着氮化时间的延长，即生成的第 2 相 Si_3N_4 数量的增多，材料的电导率有所提高。在氮化时间相同时，电导率随着氮化温度的升高而增大，可以表明氮化温度越高，Si 的选择性氮化进程越明显。同时，在高温氮化过程中，随着氮化温度的升高和氮化时间的延长，个别晶粒发生再结晶软化，晶粒的再结晶和长大也会使电导率提高。1 000 ℃下氮化 90 h 后试样的致密度为 99.49%，相对于原始合金粉末烧结得到的试样，电导率提升了 2.94 倍。

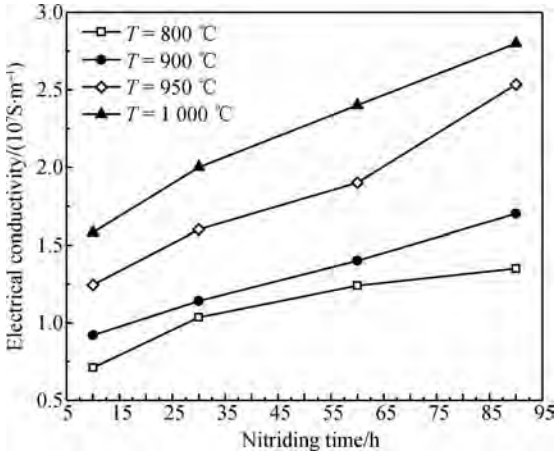


图 9　Si_3N_4/Cu 电导率随氮化温度和氮化时间的变化曲线

Fig. 9　Variation curves of electrical conductivity of Si_3N_4/Cu with nitriding temperature and nitriding time

2.8　选择性氮化时间和温度对硬度的影响

图 10 为 Si_3N_4/Cu 硬度随氮化温度和氮化时间的变化曲线。选择性氮化后材料的硬度明显升高。当反应时间一定时，硬度随反应温度的升高而增大，这是由于第 2 相生成数量增多从而强化了材料。反应后 Si_3N_4 从基体中析出，弥散分布的 Si_3N_4 粒子细小、坚硬且稳定性较好，根据 Orowan 强化机制，在变形过程中，由于弥散强化相 Si_3N_4

复合材料学报 fcxb.buaa.edu.cn

赠阅 复合材料学报

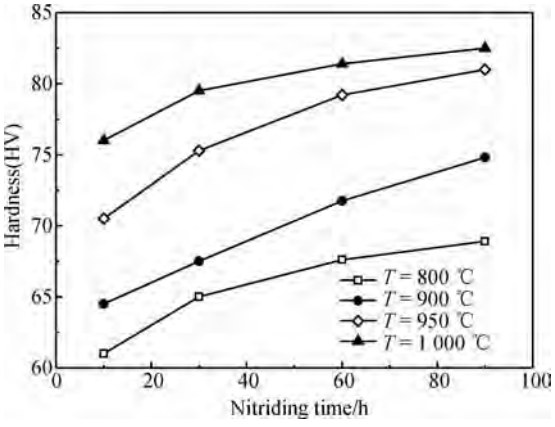


图 10 Si_3N_4/Cu 硬度随氮化温度和氮化时间的变化曲线

Fig. 10 Variation curves of hardness of Si_3N_4/Cu with nitriding temperature and nitriding time

颗粒硬度高，对基体金属表现为惰性或不溶性，移动的位错与其相遇时，受到阻挡并发生弯曲，随着外力的增大，在 Si_3N_4 粒子周围形成了位错环。此时位错线绕过时，既要克服粒子的阻碍，又要克服粒子周围的位错环对位错源的反应应力，故需要增大外力做功，从而 Cu 基体得到了强化，硬度升高[16]。

当反应温度在 900 ℃以下时，硬度随着氮化时间延长而增大；但在 950 ℃以上的高温下反应时，反应后期硬度增大比较缓慢。这是由于一方面随着氮化的进行，N 的扩散速度变慢，扩散变成了反应的限制环节，导致氮化反应变得比较缓慢，Si_3N_4 的生成速率相应受到限制；另一方面，在高温时，随着氮化时间的延长，部分晶粒发生再结晶，同时部分 Si_3N_4 粒子长大，不利于材料硬度的提高。1 000 ℃下氮化 90 h 后，硬度达到 82.5 HV。因此，氮化时间不宜过长。为进一步改善材料的性能，可以采取特殊的氮化方法（如离子氮化法）提高合金粉末的氮化反应速率。

3 结 论

（1）对感应炉熔炼和水雾化制得的 Cu-Si 合金粉末进行选择性氮化，粉末中 N 含量随着氮化温度的升高和氮化时间的延长而增大。在 1 000 ℃下，氮化 60～90 h 时氮化效果最为明显。

（2）经选择性氮化之后，粉末中 Cu 的衍射峰出现明显偏移，其晶格常数变小，表明 Si 从 Cu 基体中脱溶，在固溶体内与 N 反应生成 Si_3N_4，Cu-Si 合金粉被氮化为 Si_3N_4/Cu 复合粉末。

（3）对氮化后的粉末在 800 ℃，烧结时间 1 h 和 45 MPa 压力条件下进行真空烧结成型。结果表明，随着氮化温度的升高和氮化时间的延长，Si_3N_4/Cu 复合材料的电导率和硬度逐步上升。在 1 000 ℃下，氮化 90 h 条件下的电导率较合金粉末的电导率提升了 2.94 倍，硬度达到 82.5 HV。

参考文献：

[1] Zhang H X, Hu S B, Tu J P. Development of Cu-based composites reinforced by particles[J]. Materials Science and Technology, 2005, 13(4): 357-360 (in Chinese).
张红霞，胡树兵，涂江平. 颗粒增强铜基复合材料的研究进展[J]. 材料科学与工艺，2005，13(4)：357-360.

[2] Han C S, Guo T M, Nan X L, et al. New research progress in Cu-based composites[J]. Materials Review, 2012, 26(19): 90-94 (in Chinese).
韩昌松，郭铁明，南雪丽，等. 铜基复合材料的研究新进展[J]. 材料导报，2012，26(19)：90-94.

[3] Zhang Y Y, Li Y G, Tian Y. The latest development of copper-based composite materials with high wear resistance and electrical conductivity[J]. Rare Metals and Cemented Carbides, 2011, 39(3): 48-53 (in Chinese).
张颖异，李运刚，田颖. 高导电高耐磨铜基复合材料的研究进展[J]. 稀有金属与硬质合金，2011，39(3)：48-53.

[4] Li S S, Wang H L, Liu R Y, et al. Effect of different processes on SiC/Cu composites interface bonding[J]. Rare Metal Materials and Engineering, 2007, 36(Suppl. 1): 689-691 (in Chinese).
黎寿山，王海龙，刘瑞瑜，等. 不同工艺对 SiC/Cu 复合材料界面结合的影响[J]. 稀有金属材料与工程，2007，36(增刊1)：689-691.

[5] Zhang D H, Zhang L F. Study on Cr_2O_3 dispersion strengthened Cu-based composite prepared by internal oxidation[J]. China Foundry Machinery & Technology, 2010(3): 16-18 (in Chinese).
张大华，张来福. 内氧化法制备 Cr_2O_3 弥散强化铜基复合材料的研究[J]. 中国铸造装备与技术，2010(3)：16-18.

[6] Li Z, Guo M X, Cheng J Y, et al. Cu-TiB_2 composites with high-strength and high-conductivity manufactured by in-situ methods[J]. Heat Treatment of Metals, 2006, 31(5): 59-63 (in Chinese).
李周，郭明星，程建奕，等. 原位复合法制备高强高导 Cu-TiB_2 复合材料[J]. 金属热处理，2006，31(5)：59-63.

[7] Tian S G, Zhang L T, Wang G H, et al. Internal oxidation of AlN particles reinforced Cu-base composites[J]. Journal of Materials Engineering, 2000(10): 25-28 (in Chinese).
田素贵，张禄廷，王桂华，等. AlN 颗粒增强 Cu 基复合材料内氧化的研究[J]. 材料工程，2000(10)：25-28.

[8] Liu D B, Cui C X. Study on the fabrication and properties of

复合材料学报 fcxb.buaa.edu.cn

TiN particles reinforced copper matrix composites[J]. Rare Material, 2004, 28(5): 856-861 (in Chinese).
刘德宝，崔春翔. TiN 颗粒增强铜基复合材料的制备及性能研究[J]. 稀有金属，2004，28(5)：856-861.

[9] Wang N Y, Tu J P, Yang Y Z, et al. Preparation and microstructure of nanoscale TiB_2/Cu in-situ composites[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2002,12(1): 151-154 (in Chinese).
王耐艳，涂江平，杨友志，等. 原位反应纳米 TiB_2/Cu 复合材料的制备和微结构[J]. 中国有色金属学报，2002,12(1)：151-154.

[10] Liu D B, Chen M F, Shen R Z, et al. Study on fabrication and properties of TiN_P/Cu composites by means of in situ nitridation process[J]. Transactions of Materials and Heat Treatment, 2008, 29(6): 9-13 (in Chinese).
刘德宝，陈民芳，沈荣臻，等. TiN_P/Cu 复合材料的原位渗氮法制备及性能研究[J]. 材料热处理学报，2008，29(6)：9-13.

[11] Xu Y S, Li P, Jin C P. Selective nitriding process of Cu-Si alloy powder[C]// Collection of Academic Conference Papers of Metallurgical Reaction Engineering Countrywide. 2013: 344-352 (in Chinese).
徐玉松，李鹏，靳翠平. Cu-Si 合金粉末选择性氮化工艺研究[C]// 全国冶金反应工程学学术会议论文集. 2013：344-352.

[12] Liu S Z. The research of preparation and properties of Si_3N_4 [D]. Tianjin: Tianjin University, 2007 (in Chinese).
刘松喆. Si_3N_4 复相粉体的制备与特性研究[D]. 天津：天津大学，2007.

[13] Liu S Z, Ji H M, Liang H, et al. Preparation of Si_3N_4 powders by the direct nitridation of silicon[J]. Rare Metal Materials and Engineering, 2008, 37(Suppl. 1): 378-381 (in Chinese).
刘松喆，季惠明，梁辉，等. 直接氮化法制备 Si_3N_4 粉体过程研究[J]. 稀有金属材料与工程，2008，37(增刊 1)：378-381.

[14] Shen Y T, Cui C X, Xu Y J, et al. Characterization of internal oxides and their volume fraction of an internally oxidized Cu-Al alloy[J]. Corrosion Science and Protection Technology, 2001, 13(4): 192-194 (in Chinese).
申玉田，崔春翔，徐艳姬，等. Cu-Al 合金内氧化产物及其体积分数的测定[J]. 腐蚀科学与防护技术，2001，13(4)：192-194.

[15] Cheng J Y, Ao X W, Yu F X, et al. Effect of internal oxidation process parameters of Cu-Al alloy on its properties[J]. Journal of Materials Engineering, 2010(7): 29-33 (in Chinese).
程建奕，敖学文，余方新，等. Cu-Al 合金内氧化工艺参数对性能影响的研究[J]. 材料工程，2010(7)：29-33.

[16] Li S L, Song K X, Guo X H, et al. Effect of preparation techniques on microstructures and properties of Al_2O_3/Cu composites[J]. Special Casting & Nonferrous Alloys, 2013, 33(3): 272-275 (in Chinese).
李韶林，宋克兴，国秀花，等. 制备方法对 Al_2O_3/Cu 复合材料组织和性能的影响[J]. 特种铸造及有色合金，2013，33(3)：272-275.

Preparation of Si_3N_4 in-situ reinforced Cu matrix composites

XU Yusong*, LI Peng, JIN Cuiping
(School of Materials Science and Engineering, Jiangsu University of Science and Technology, Zhenjiang 212003, China)

Abstract: Cu-Si alloy powder was prepared by induction furnace melting and water atomization process, and the Si_3N_4 in-situ reinforced Cu matrix composites (Si_3N_4/Cu) were prepared after gas mixture of N_2 and H_2 selective nitriding and vacuum spark plasma sintering (SPS) forming. The selective nitriding product and its crystalline structure were investigated by extraction method. Results show that nitrogen content of composite powder rises with the increase of nitriding temperature and extension of nitriding time. The nitrogen content significantly increases after nitriding for more than 60 h under 1 000 ℃. Overall diffraction peaks of Cu apparently move to the big angle, and the lattice constant decreases at the same time, which suggest that Si exsolves from Cu matrix to form Si_3N_4 while reacts with N. The reinforcement in Si_3N_4/Cu composites is mainly β-Si_3N_4. With nitriding temperature and time increasing, the electrical conductivity and hardness of Si_3N_4/Cu composites gradually increase.

Keywords: composites; Cu matrix; in-situ reinforcement; Si_3N_4; preparation

复合材料学报 fhclxb.buaa.edu.cn

复合材料学报
Acta Materiae Compositae Sinica
第 32 卷 第 2 期 4 月 2015 年
Vol. 32 No. 2 April 2015

赠阅

DOI：10.13801/j.cnki.fhclxb.20140509.002

复配偶联剂对 SiO_2/聚四氟乙烯复合材料性能的影响

全下文载

游媛媛，袁颖*
（电子科技大学 微电子与固体电子学院，成都 610054）

摘 要： 制备了不同组分配比的氨丙基三乙氧基硅烷(KH550)-苯基三甲氧基硅烷(Z6124)复配偶联剂(KH550-Z6124)改性 SiO_2/聚四氟乙烯(PTFE)复合材料，系统地研究了 KH550-Z6124 组分配比对复合材料介电性能、吸水率和导热性能的影响。采用 Lichtenecker 模型计算了 SiO_2/PTFE 复合材料的介电常数和介电损耗理论值，并与实验值进行对比。结果表明：当 KH550、Z6124 的含量(以 SiO_2 的质量为基准)分别为 0.3wt%和 1.7wt%时，KH550-Z6124 改性 SiO_2/PTFE 复合材料的介电损耗由 Z6124 改性 SiO_2/PTFE 复合材料的 1.7×10^{-3} 降低至 1.0×10^{-3}，吸水率由 0.082 6wt%降低至 0.020 3wt%，导热率提高 66%；SEM 形貌分析发现 KH550-Z6124 改性 SiO_2 颗粒在 PTFE 基体中均匀分散，界面连接更紧密；KH550-Z6124 改性 SiO_2/PTFE 复合材料的介电常数和介电损耗实验值更接近其理论值。

关键词： 复合材料；SiO_2；聚四氟乙烯；偶联剂；介电损耗
中图分类号： TB332 **文献标志码：** A **文章编号：** 1000-3851(2015)02-0465-06

卫星通信、无线宽带网络的发展推动电子设备向高速与高频化方向发展。诸如卫星系统、汽车雷达以及移动终端设备等都必须采用高频电路设计，而最终这些电路都有赖于高频基板才能得以实现。因聚四氟乙烯(PTFE)具有优异的微波性能，其介电常数为 2.0～2.2，介电损耗为 2×10^{-4}～3×10^{-4}，耐温性优良，非常适于高频微波电路。但是如何进行 PTFE 与表面性能差异较大的无机陶瓷填料的有效混合，获得高频下低介电损耗的微波复合介质材料一直是微波复合基板材料研究的难点之一[1-4]。

SiO_2 是亲水性的，未经处理填充至憎水性的 PTFE 中时，由于在 SiO_2 与 PTFE 界面上很难形成化学键，导致两相相容性极差，因此选用合适的偶联剂有助于聚合物与 SiO_2 之间的黏结效果[5-6]。一方面，目前已经有大量的关于不同含量苯基三甲氧基硅烷(Z6124)改性 SiO_2/PTFE 复合材料的报道，但这一复合材料的介电损耗和介电常数实验值与理论值还有差距[7-8]；另一方面，对使用两种偶联剂进行复配改性 SiO_2 的报道还很少。

笔者以不同组分配比的氨丙基三乙氧基硅烷(KH550)-Z6124 复配偶联剂(KH550-Z6124)改性 SiO_2 颗粒填充 PTFE，制备 KH550-Z6124 改性 SiO_2(57wt%)/PTFE(43wt%)复合材料，并讨论 KH550-Z6124 组分配比对复合材料的密度、吸水率、热性能、介电性能和微观形貌的影响，以期制备出性能更加优异的微波复合介质材料。

1 实验原料及方法

1.1 实验原料

实验原料为粒径 20 μm 的无定形熔融 SiO_2 颗粒及美国杜邦公司提供的 PTFE(59.2wt%)分散乳液(TE-3865C)，SiO_2 和 PTFE 的性能参数如表 1 所示。复配偶联剂选用 KH550 和 Z6124。设 KH550

表 1 SiO_2 和 PTFE 的性能参数

Table 1 Property parameters of SiO_2 and PTFE

Property	SiO_2	PTFE
Density/(g·cm^{-3})	2.3	2.2
Dielectric constant	4.0	2.1
Dielectric loss/10^{-3}	2.5	0.3
Thermal expansion coefficient/(10^{-6} K^{-1})	0.5	109
Thermal conductivity/(W·m^{-1}·K^{-1})	1.4	0.2
Elasticity modulus/GPa	70	0.28

收稿日期： 2014-03-03；**录用日期：** 2014-04-23；**网络出版时间：** 2014-05-09 17:04
网络出版地址： www.cnki.net/kcms/doi/10.13801/j.cnki.fhclxb.20140509.002.html
基金项目： 中央高校基本科研业务费专项资金(ZYGX2012J035)
通讯作者： 袁颖，博士，副教授，研究方向为电子陶瓷与元器件的研究。 E-mail：yingyuan@uestc.edu.cn

引用格式：游媛媛，袁颖. 复配偶联剂对 SiO_2/聚四氟乙烯复合材料性能的影响[J]. 复合材料学报，2015，32(2)：465-470. You Y Y，Yuan Y. Influences of compound coupling agent on properties of SiO_2/polytetrafluoroethylene composites[J]. Acta Materiae Compositae Sinica，2015，32(2)：465-470.

复合材料学报 fhclxb.buaa.edu.cn

的含量(以 SiO_2 的质量为基准)为 $x(0 \leqslant x < 2wt\%)$,则 Z6124 的含量(同样以 SiO_2 的质量为基准)取为 $2wt\% - x$,以这一配比配置 KH550-Z6124,制备 KH550-Z6124 改性 SiO_2/PTFE 复合材料。

1.2 制备方法

制备 KH550-Z6124 改性 SiO_2/PTFE 复合材料的关键是提高界面相容性和分散均匀性,从而有效降低材料的各向异性。用万分之一的天平称取一定量的 SiO_2 和 KH550-Z6124,加入适量的无水乙醇(分析纯),在高速搅拌机中超声混合 1 h 后,放入烘箱进行干燥固化处理。然后将改性后的 SiO_2 加入一定比例的 PTFE 乳液中,在高速搅拌机中超声混合 3 h 后烘干。再将烘干的样品粉碎后,用液压机压制成规格为 30 mm×20 mm×1 mm、50 mm×4 mm×3 mm 和∅20 mm×1 mm 的方片、长条和圆片试样。最后把预成型的样品以 360 ℃为最高烧结温度进行热压烧结,得到测试样品。方片试样用于测试复合介质材料的微波性能(介电常数和介电损耗),长条试样用于测试复合介质材料的吸水率,圆片试样用于测试复合介质材料的导热系数。

1.3 性能测试及表征

采用 AND-GF300D 型精密密度仪进行密度测试,密度仪根据阿基米德排水法原理设计而成,分辨率高达 1/60 000;采用 Agilent Technologies E8363A 型微波网络分析仪,以带状线谐振法测定复合介质材料基片在高频下的微波介电性能;吸水率测试为在 50 ℃的去离子水中浸泡 48 h,采用精度为万分之一的天平称取质量,计算复合材料试样的吸水率;采用 NETZSCHLAF447 型导热系数测试仪,以闪光法测试复合材料试样的导热性能;采用 JEOLJSM-649 型扫描电子显微镜(SEM)观察复合材料烧结后样品断面的微观形貌。

2 结果与讨论

2.1 组分配比对复合材料密度的影响

密度通常与材料本身性质、填料粒径大小、KH550 的含量、表面处理状态及成型工艺等都有关系。图 1 为 KH550 的含量 x 对 KH550-Z6124 改性 SiO_2/PTFE 复合材料密度的影响。可见,当 $x = 0$ 时,Z6124 改性 SiO_2/PTFE 复合材料的密度为 2.206 g/cm^3;随着 x 的增加,KH550-Z6124 改性 SiO_2/PTFE 复合材料的密度有所提高;当 $x =$ 0.3wt% 时,密度提高至 2.276 g/cm^3;此后,随着 x 的进一步增大,密度有所下降。

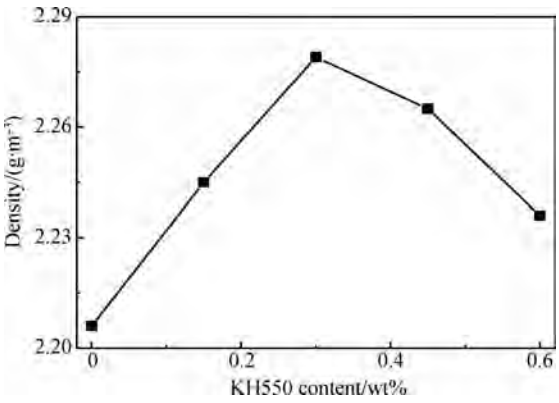


图 1 KH550 的含量对 KH550-Z6124 改性 SiO_2/PTFE 复合材料密度的影响

Fig. 1 Effect of KH550 content on density of KH550-Z6124 modified SiO_2/PTFE composites

KH550-Z6124 中含有 KH550 的氨基官能团和 Z6124 的苯环结构,氨基官能团为亲水基团,而苯环结构为亲油基团,在一定的组分配比下,KH550-Z6124 可达到亲水/亲油值平衡,从而发生协同效应;此外,根据配位键理论,PTFE 中的氟原子(F^-)电负性很大,可能易与 KH550 中氨基表面电负性很小的氢原子(H^+)形成氢键;同时,PTFE 有机分子是螺旋形扭曲的锯齿结构,Z6124 含有的有机芳香族苯环是二维六元环结构,在热运动条件下易发生缠绕[9]。这三方面共同作用强化了陶瓷填料 SiO_2 与 PTFE 基体的界面黏结,提高了复合材料界面相容性和分散均匀性,导致结构空隙减少,材料密度提高。

2.2 组分配比对微波介电性能的影响

10 GHz 频率下,KH550 的含量对 KH550-Z6124 改性 SiO_2/PTFE 复合材料微波介电性能的影响如图 2 所示。可见,材料的介电常数随着 x 的增大呈先增加再降低的趋势,这一趋势与复合材料密度的变化趋势一致。复合材料的介电性能通常依赖于材料结构、结晶度、界面连接形态或添加剂性质[10],介电常数的增加可能是由偶联剂的桥梁作用连接了 SiO_2 和 PTFE,改善了两者的界面相容性,导致材料的致密度提高引起的[10]。当 $x = 0$ 时,Z6124 改性 SiO_2/PTFE 复合材料的介电常数为 2.81,介电损耗为 1.7×10^{-3};当 $x = 0.3wt\%$ 时,KH550-Z6124 改性 SiO_2/PTFE 复合材料的介电常数提高至2.95,介电损耗降低至 1.0×10^{-3}。

复合材料学报 fhcxb.buaa.edu.cn

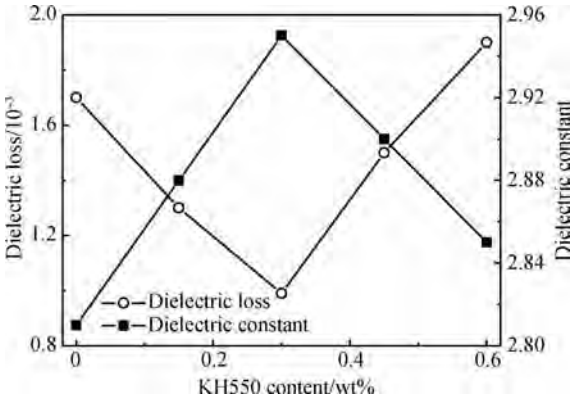


图 2　KH550 的含量对 KH550-Z6124 改性 SiO_2/PTFE 复合材料微波介电性能的影响

Fig. 2　Effects of KH550 content on microwave dielectric properties of KH550-Z6124 modified SiO_2/PTFE composites

这一现象与两种偶联剂发生的协同效应密不可分，KH550-Z6124 改善了 SiO_2 和 PTFE 的界面相容性，导致介电常数升高，介电损耗降低。

2.3　组分配比对吸水率的影响

图 3 为 KH550 的含量对 KH550-Z6124 改性 SiO_2/PTFE 复合材料吸水率的影响，可以看出，当 $x=0$ 时，Z6124 改性 SiO_2/PTFE 复合材料的吸水率为0.082 6wt%；当 $x=0.3$wt% 时，KH550-Z6124 改性 SiO_2/PTFE 复合材料的吸水率降至0.020 3wt%。这是因为 SiO_2/PTFE 复合材料的吸水率主要由体系中亲水性的颗粒填料和孔隙率决定，其中气孔率是最主要的影响因素[11]。KH550-Z6124 中的氨基基团和苯环结构相辅相成，改善了 SiO_2 与 PTFE 之间的界面相容性，导致复合材料的致密度提高，空隙率减小，吸水率相应降低。

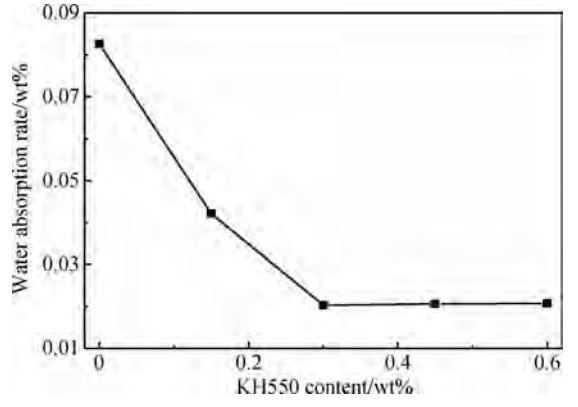


图 3　KH550 的含量对 KH550-Z6124 改性 SiO_2/PTFE 复合材料吸水率的影响

Fig. 3　Effects of KH550 content on water absorption rate of KH550-Z6124 modified SiO_2/PTFE composites

2.4　组分配比对热性能的影响

图 4 为 KH550 的含量对 KH550-Z6124 改性 SiO_2/PTFE 复合材料导热率和热扩散系数的影响。可见，随着 x 的增加，复合材料的导热率和热扩散系数都呈增长趋势，导热率由 $x=0$ 时的 0.444 增加至 0.736，提高了 66%；热扩散系数由 0.211 增加至 0.392，提高了 22%。这可能是因为导热网链是热流的主要通道，对于确定填充量的同一填充体系，导热网链结构的存在能使体系的热导率迅速增加[12-13]。纯 PTFE 的导热系数仅有 0.2 W·(m·K)$^{-1}$，散热性能不佳；SiO_2 虽然具有较高导热系数(1.4 W·(m·K)$^{-1}$)，但由于 SiO_2 和 PTFE 两相间的界面易夹杂空气，SiO_2 与 PTFE 基体接触不良，产生界面热阻，会影响导热网链，导致导热率的下降。KH550-Z6124 能改善填料与树脂之间的界面相容性，减少界面间的空隙，提高材料致密度，从而降低界面阻隔对导热网链的影响，导致 KH550-Z6124 改性 SiO_2/PTFE 复合材料的导热率和热扩散系数有所提高。

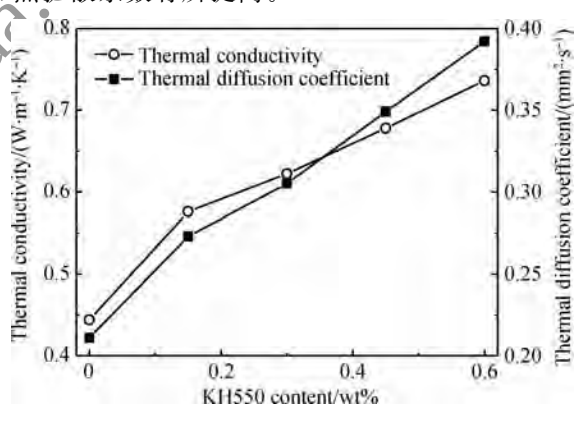


图 4　KH550 的含量对 KH550-Z6124 改性 SiO_2/PTFE 复合材料导热率和热扩散系数的影响

Fig. 4　Effects of KH550 content on thermal conductivity and thermal diffusion coefficient of KH550-Z6124 modified SiO_2/PTFE composites

2.5　组分配比对微观形貌的影响

图 5 为 KH550 的含量对 KH550-Z6124 改性 SiO_2/PTFE 复合材料断面形貌的影响。由 SEM 照片可知，当 $x=0$ 时，Z6124 改性 SiO_2 与 PTFE 之间存在明显的空隙，致密度低且有 SiO_2 团聚现象；当 $x=0.3$wt% 时，KH550-Z6124 改性 SiO_2/PTFE 复合材料中 SiO_2 与 PTFE 界面之间的空隙消失，且 SiO_2 分散均匀，因此复合材料的密度、介电性能、吸水率及热性能发生了相应的变化；当 $x=$

复合材料学报 nhcl.buaa.edu.cn

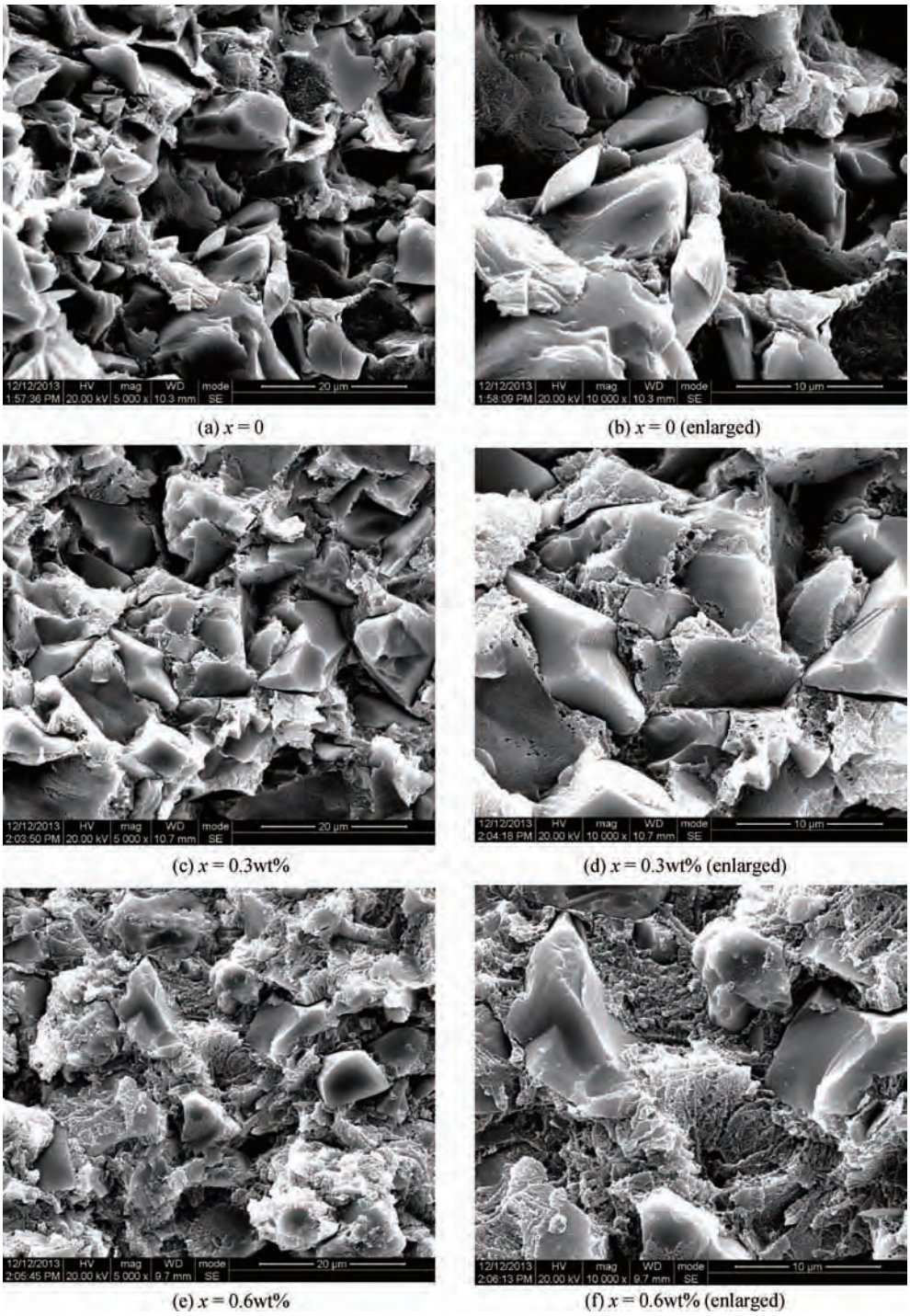


图 5　KH550 的含量对 KH550-Z6124 改性 SiO_2/PTFE 复合材料截面形貌的影响

Fig. 5　Effects of KH550 content on cross-sectional morphologies of KH550-Z6124 modified SiO_2/PTFE composites

0.6wt%时，PTFE 基体的形貌发生了变化，这可能是因为过多的氨基基团与氟原子发生了化学键合，影响了 PTFE 的结晶结构。

2.6　SiO_2 填充量对介电性能的影响

复合材料的介电常数和损耗的理论预测模型包括常用的 Lichtenecker 对数法则模型、Maxwell-Wagner 模型和 Jayasundere-Smith 模型，其中，Lichtenecker 对数法则模型是最主要的多相掺杂理论计算模型，与其他理论模型相比，这一模型的吻合度更高[14-16]。Lichtenecker 对数法则为

$$\begin{cases}\ln \varepsilon = \alpha \ln \varepsilon_1 + (1-\alpha)\ln \varepsilon_2 \\ \ln \tan \delta = \alpha \ln \tan \delta_1 + (1-\alpha)\tan \delta_2\end{cases} \tag{1}$$

赠阅 复合材料学报

式中：ε、ε_1 和 ε_2 分别为复合材料、SiO_2 和 PTFE 的介电常数；tan δ、tan δ_1 和 tan δ_2 分别为复合材料、SiO_2 和 PTFE 的介电损耗；α 为 PTFE 的体积分数。

PTFE 和 SiO_2 的密度分别为 2.2 g/cm^3 和 2.3 g/cm^3，α 可用 SiO_2 的质量分数求得：

$$\alpha = \frac{w_1/2.3}{w_1/2.3 + w_2/2.2} \tag{2}$$

式中：w_1 和 w_2 分别为 SiO_2 和 PTFE 的质量分数。

由式(1)和式(2)可以模拟计算出 SiO_2/PTFE 复合材料的理论介电常数和介电损耗。分别计算出当 $x = 0$ 和 $x = 0.3$wt% 时，不同 SiO_2 含量的 Z6124 改性 SiO_2/PTFE 复合材料和 KH550-Z6124 改性 SiO_2/PTFE 复合材料的介电常数及介电损耗，并将计算得到的 Lichtenecker 理论值与实验值进行比较。

图 6 为不同 SiO_2 含量的 SiO_2/PTFE 复合材料的介电常数及介电损耗。可见，当 SiO_2 的含量为 55wt%时，继续增加 SiO_2 的含量会使复合材料的介电损耗急剧增加。这是因为当 SiO_2 的含量过高时，PTFE 对 SiO_2 的包覆难度增加，界面处易产生空隙，复合材料的致密度降低。与 Z6124 改性 SiO_2/PTFE 复合材料相比，KH550-Z6124 改性 SiO_2/PTFE 复合材料的介电损耗实验值明显降低，介电常数实验值有所提高，更接近于理论值。这是因为 KH550-Z6124 改性 SiO_2/PTFE 复合材料由于界面相容性更好，结构更致密。

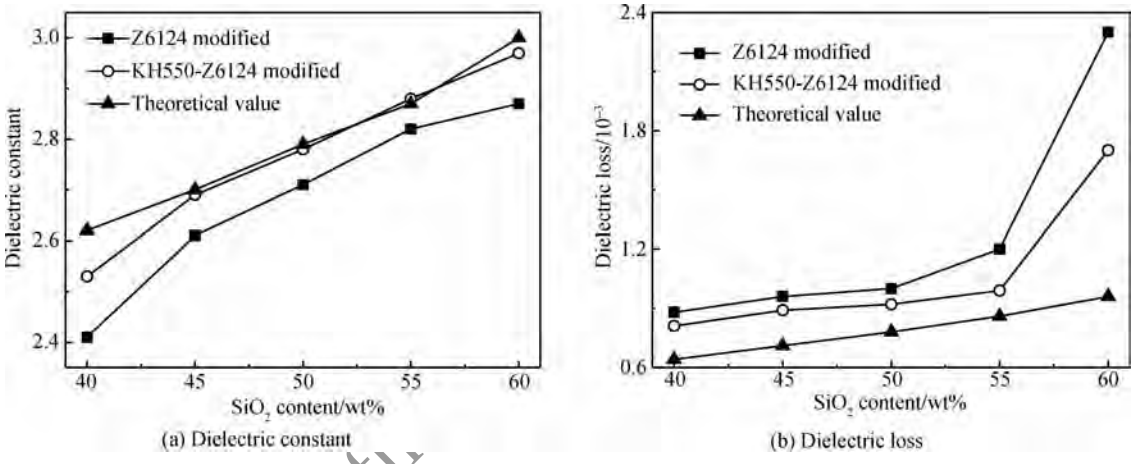


图 6 不同 SiO_2 含量的 SiO_2/PTFE 复合材料的介电常数及介电损耗

Fig. 6 Dielectric constant and dielectric loss of SiO_2/PTFE composites with different SiO_2 contents

3 结 论

(1) 采用氨丙基三乙氧基硅烷(KH550)-苯基三甲氧基硅烷(Z6124)复配偶联剂(KH550-Z6124)制备了以熔融 SiO_2 为填料、聚四氟乙烯(PTFE)为基体的微波复合基板材料。

(2) KH550 和 Z6124 之间发生的协同效应提高了 SiO_2/PTFE 复合材料的界面相容性，导致界面空隙减少，致密度提高，SiO_2 颗粒分散均匀。

(3) 当 KH550 和 Z6124 的含量(以 SiO_2 的质量为基准)分别为 0.3wt%和1.7wt%时，KH550-Z6124 改性 SiO_2/PTFE 复合材料的密度和介电常数分别由 Z6124 改性 SiO_2/PTFE 复合材料的 2.206 g/cm^3 和 2.81 提高至 2.276 g/cm^3 和 2.95，介电损耗和吸水率由 1.7×10^{-3} 和 0.082 6wt%降低至1.0×10^{-3} 和 0.020 3wt%，导热性能也显著提高。

参考文献：

[1] Huang L, Yang R, Guo J J, et al. Friction and ware properties of PTFE-based composites filled with micro and nanometer SiO_2 particles[J]. Acta Materiae Compositae Sinica, 2004, 21(4): 82-86 (in Chinese).
黄丽，杨儒，郭江江，等. 微米和纳米 SiO_2 改性聚四氟乙烯的摩擦磨损性能[J]. 复合材料学报，2004，21(4)：82-86.

[2] Zhu J J. Development of PTFE based on microwave laminates [J]. Moden Radar, 2009, 31(8): 1-4 (in Chinese).
朱建军. 聚四氟乙烯微波复合介质板的研制[J]. 现代雷达，2009，31(8)：1-4.

[3] Yan X Y, Yuan Y, Zhang S R. Fabrication and thermal expansion behavior of SiO_2-TiO_2 ceramic filled PTFE composites[J]. Acta Materiae Compositae Sinica, 2013, 30(6): 108-113 (in Chinese).
闫翔宇，袁颖，张树人. SiO_2-TiO_2/聚四氟乙烯复合材料的制备及热膨胀性能[J]. 复合材料学报，2013，30(6)：108-

113.

[4] Zhou H Q, Liu M, Ling Z D, et al. The research of PTFE/ceramic composite material composition and dielectric properties[C]// Proceedings of 2003 Composite Science, Technology and Engineering Academic Symposium Materials of Jiangsu Province. Nanjing: [s. n.], 2003: 153-156 (in Chinese).
周洪庆, 刘敏, 凌志达, 等. PTFE/陶瓷复合材料组成与介电性能研究[C]// 2003 年江苏省复合材料科学技术与工程学术研讨会论文集. 南京: [s. n.], 2003: 153-156.

[5] Chen Y C, Lin H C, Lee Y D. The effects of filler content and size on the properties of PTFE/SiO_2 composites[J]. Journal of Polymer Research, 2003, 10(4): 247-258.

[6] Niino H, Yabe A. Surface modification and metallization of fluorocarbon polymers by excimer laser processing[J]. Applied Physics Letters, 1993, 63(25): 3527-3529.

[7] James N K, Jacob K S, Murali K P, et al. $Ba(Mg_{1/3}Ta_{2/3})O_3$ filled PTFE composites for microwave su-bstrate applications[J]. Materials Chemistry and Physics, 2010, 122(2-3): 507-511.

[8] Chen Y C, Lin H C, Lee Y D. The effects of phenyltrimethoxysilane coupling agents on the properties of PTFE/silica composites[J]. Journal of Polymer Research, 2003, 11(1): 1-7.

[9] Hu F T, Yang Z R. Manufacturing and tensile strength of glass microballoon reinforced PTFE composite[J]. China Plastics Industry, 2007, 35(11): 49-52 (in Chinese).
胡福田, 杨卓如. 空心玻璃微珠增强聚四氟乙烯复合材料的制备及拉伸强度的研究[J]. 塑料工业, 2007, 35(11): 49-52.

[10] Martins S A, Dias F W, Nunes L S, et al. Mechanical characterization of silica reinforced-PTFE matrix composites[J]. Procedia Engineering, 2011, 10: 2651-2656.

[11] Rao R, Balasubramanian N, Chanda M. Moisture absorption phenomenon in permeable fiber polymer composites[J]. Applied Polymer Science, 1981, 26(12): 4069-4079.

[12] Harada M, Okamoto N, Ochi M. Fracture toughness and fracture mechanism of liquid-crystalline epoxy resins with different polydomain structures[J]. Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics, 2010, 48(22): 2337-2345.

[13] Cheng G D, Liu S T. Prediction of thermal conductivity of unidirectional fiber reinforced composites[J]. Acta Materiae Compositae Sinica, 1996, 13(1): 78-85 (in Chinese).
程耿东, 刘书田. 单向纤维复合材料导热性预测[J]. 复合材料学报, 1996, 13(1): 78-85.

[14] Anjana P S, Sebastian M T, Suma M N, et al. Low dielectric loss PTFE/CeO_2 ceramic composites for microwave substrate applications[J]. International Journal of Applied Ceramic Technology, 2008, 5(4): 325-333.

[15] Rajesh S, Murali K P, Rajani K V, et al. $SrTiO_3$-filled PTFE composite laminates for microwave substrate applications[J]. International Journal of Applied Ceramic Technology, 2009, 6(5): 553-561.

[16] Wu K T, Yuan Y, Zhang S R. The properties of low loss $ZrTi_2O_6$ filled PTFE composites substrates[J]. Acta Materiae Compositae Sinica, 2013, 30(6): 76-80 (in Chinese).
吴开拓, 袁颖, 张树人. 低损耗 $ZrTi_2O_6$ 填充 PTFE 复合基板性能[J]. 复合材料学报, 2013, 30(6): 76-80.

复合材料学报 fhclxb.buaa.edu.cn

Influences of compound coupling agent on properties of SiO_2/polytetrafluoroethylene composites

YOU Yuanyuan, YUAN Ying*

(School of Microelectronics and Solid-State Electronics, University of Electronic Science and Technology of China, Chengdu 610054, China)

Abstract: Aminopropyltriethoxysilane (KH550)-phenyltrimethoxysilan (Z6124) compound coupling agents with different components mixing ratios modified SiO_2/polytetrafluoroethylene (PTFE) composites were prepared, and the effects of mixing ratios of KH550-Z6124 components on the dielectric properties, water absorption rate and heat conduction properties were investigated systematically. Lichtenecker model was adopted to calculate the theoretical values of dielectric constant and dielectric loss of SiO_2/PTFE composites, and the theoretical values were compared with the experimental values. The research results show that when the mass ratios of KH550 and Z6124 to SiO_2 are 0.3wt% and 1.7wt%, the dielectric loss of KH550-Z6124 modified SiO_2/PTFE composites reduces from 1.7×10^{-3} (Z6124 modified SiO_2/PTFE composites) to 1.0×10^{-3}, the water absorption rate reduces from 0.082 6wt% to 0.020 3wt% and thermal conductivity increases by 66%. The SEM microstructure analysis show that KH550-Z6124 modified SiO_2 particles disperse uniformly in PTFE matrix, and the interface connection is stronger. The experimental values of dielectric constant and dielectric loss of KH550-Z6124 modified SiO_2/PTFE composites are more closer to the theoretical values.

Keywords: composites; SiO_2; polytetrafluoroethylene; coupling agent; dielectric loss

复合材料学报
Acta Materiae Compositae Sinica
第 32 卷 第 2 期 4 月 2015 年
Vol. 32 No. 2 April 2015

赠阅

DOI：10.13801/j.cnki.fhclxb.20140616.002

不同物相电沉积 CNTs 对 C/SiC 复合材料力学性能的影响

全下文载

梅辉*，王扈炜，丁辉，张楠，王月璐，白强来
（西北工业大学 材料学院，西安 710072）

摘 要： 采用电沉积法与化学气相渗透(CVI)法将碳纳米管(CNTs)分别引入到碳纤维表面和 SiC 基体中，制得了不同物相电沉积 CNTs 的 C/SiC 复合材料(CNTs-C)/SiC 和 C/(CNTs-SiC)。研究了 CNTs 沉积物相对 C/SiC 复合材料力学性能的影响，分析了不同 CNTs 沉积物相的 C/SiC 复合材料的拉伸强度及断裂机制。结果表明：相较于未加 CNTs 的 C/SiC 复合材料，CNTs 沉积到碳纤维表面的(CNTs-C)/SiC 复合材料的拉伸强度提高了 67.3%，断裂功提高了 107.2%；而将 CNTs 引入到 SiC 基体中的 C/(CNTs-SiC)复合材料的断裂功有所降低，拉伸强度也仅提高了 6.9%，CNTs 没有表现出明显的增强增韧效果；C/(CNTs-SiC)复合材料与传统的 C/SiC 复合材料有相似的断裂形貌特征，断裂拔出机制类似，主要为纤维增强增韧，CNTs 的作用不明显。

关键词： 碳纳米管；电沉积；C/SiC；复合材料；微观结构；力学性能
中图分类号： TB332 **文献标志码：** A **文章编号：** 1000-3851(2015)02-0471-06

C/SiC 复合材料具有较高的比强度、比刚度以及耐高温、耐腐蚀等优点，因此，已经被越来越广泛地应用于航空、航天等高温领域[1-3]。SiC 陶瓷材料是一种脆性材料，具有很强的缺陷敏感性，人们通过向陶瓷材料中加入增强相来提高材料裂纹扩展的阻力，以提高断裂韧性，国内外有很多将碳纳米管(CNTs)作为增强相强化复合材料的报道。Thostenson 等[4]采用反应烧结法在 1 400 ℃下制备了 CNTs/SiC 复合材料，发现 CNTs 的加入使 CNTs/SiC 的电学性能得到了改善，力学性能变化不大；由于 CNTs 的分散性差，且在复合材料中的体积分数较低，单纯 CNTs 的增强效果不理想。Yu 等[5]通过浸渗溶液和先驱体转化法(PIP)制备了(CNTs-C)/SiC 复合材料，发现少量加入 CNTs 即可使复合材料的弯曲强度及断裂韧性都增加约 25%，室温下热导率增加约 30%。Song 等[6]在碳纤维上原位自生成 CNTs，然后通过化学气相渗透(CVI)法制备了(CNTs-C)/C 复合材料，发现 CNTs 的引入使复合材料的面外、面内压缩强度及层间剪切强度分别增加了 275%、138%和 206%。Sun 等[7]利用催化剂在 SiC_f 上自生 CNTs 后，通过 PIP 制备了(CNTs-SiC)/SiC 复合材料，发现复合材料的弯曲强度、弯曲模量和断裂韧性分别增加了 16.90%、94.25%和 106.33%。

然而，由于复合材料由多个组分复合而成，将 CNTs 引入到不同组分中可能对复合材料的影响不同。本文采用电沉积法和 CVI 法获得了不同 CNTs 沉积物相的 C/SiC 复合材料，研究了 CNTs 增强 C/SiC 复合材料的力学性能和微观结构，以及不同 CNTs 沉积物相导致复合材料力学性能和微观结构差异的原因。

1 实验方法

实验选用 3 组 1k 单束碳纤维(T-300 型，日本 Tory 公司提供)。第 1 组纤维采用化学气相渗透法(CVI)沉积热解碳(PyC)界面，界面厚度为 100～200 nm；第 2 组纤维先采用电沉积法沉积 CNTs(直径为 8～15 nm，长度小于等于 50 μm，中科院成都

收稿日期： 2014-03-25；**录用日期：** 2014-05-23；**网络出版时间：** 2014-06-16 11:32
网络出版地址： www.cnki.net/kcms/doi/10.13801/j.cnki.fhclxb.20140616.002.html
基金项目： 国家自然科学基金(51272210，50902112)；国家级大学生创新创业训练计划(201310699014)
通讯作者： 梅辉，博士，教授，研究方向为复合材料强韧性。 E-mail：meihui@nwpu.edu.cn

引用格式：梅辉，王扈炜，丁辉，等. 不同物相电沉积 CNTs 对 C/SiC 复合材料力学性能的影响[J]. 复合材料学报，2015，32(2)：471-476.
Mei H，Wang H W，Ding H，et al. Effect of CNTs deposited at different phases on mechanical properties of C/SiC composites[J]. Acta Materiae Compositae Sinica，2015，32(2)：471-476.

复合材料学报 fhclxb.buaa.edu.cn

赠阅 复合材料学报

有机化学有限公司提供)，CNTs 溶液的浓度为 0.05wt%，沉积电压为 15 V，沉积时间为 8 min，再用 CVI 法沉积 PyC 界面，界面厚度为 100～200 nm；第 3 组纤维先用 CVI 法沉积 PyC 界面，界面厚度为 100～200 nm，再用电沉积法沉积 CNTs。之后对 3 种试样在真空条件下进行 1 800 ℃高温热处理，处理时间为 2 h。最后采用 CVI 法沉积 1 炉次 SiC 基体，沉积时间为 80 h，分别获得 C/SiC、(CNTs-C)/SiC 和 C/(CNTs-SiC)复合材料。

表 1 为 CNTs 增强 C/SiC 复合材料的制备工艺。CVI 法沉积 PyC 和 SiC 的工艺参数分别为：在温度 $T=800$ ℃，压力 $P=0.2$ kPa，Ar 气流量 $v_{Ar}=250$ mL/min，丙烯流量 $v_{C_3H_6}=25$ mL/min 的条件下沉积 40 h 获得 PyC 界面；在甲基三氯硅烷与氢气体积比 $V_{CH_3SiCl_3}:V_{H_2}=1:10$，$T=1\,000$ ℃，$v_{Ar}=300$ mL/min，氢气流量 $v_{H_2}=200$ mL/min 的条件下沉积 80 h 获得 SiC 基体。

表 1　CNTs 增强 C/SiC 复合材料的制备工艺

Table 1　Fabrication processes of CNTs reinforced C/SiC composites

Composite	Fabrication process
C/SiC	C fiber→PyC deposition→SiC deposition
(CNTs-C)/SiC	C fiber→CNTs deposition→PyC deposition→SiC deposition
C/(CNTs-SiC)	C fiber→PyC deposition→CNTs deposition→SiC deposition

参考美国 ASTM D3379-75 标准[8]，采用 Instron 3345 型纤维束拉伸试验机进行拉伸试验，拉伸标距为 50 mm，加载速度为 0.2 mm/min。每种试样测试数量约 15～20 根。单束纤维横截面积运用称重法测得[9]。

采用扫描电镜(S-2700 型，日本日立公司)观察材料的微观结构和断口形貌。

2　结果与讨论

2.1　拉伸强度和断裂功

图 1 为不同物相电沉积 CNTs 前后 C/SiC 复合材料试样的平均拉伸强度。可见，未引入 CNTs 的 C/SiC 复合材料的拉伸强度为 217 MPa；当 CNTs 沉积到碳纤维表面时，制得的(CNTs-C)/SiC 复合材料的拉伸强度为 363 MPa，相比于 C/SiC 复合材料的提高了 67.3%；而在基体中引入 CNTs 之后，制得的 C/(CNTs-SiC)复合材料的拉伸强度为 232 MPa，仅提升了 6.9%。由此可见，沉积在碳纤维表面的 CNTs 能有效提高复合材料的拉伸强度，而引入到 SiC 基体中的 CNTs 对复合材料拉伸强度的作用不明显。

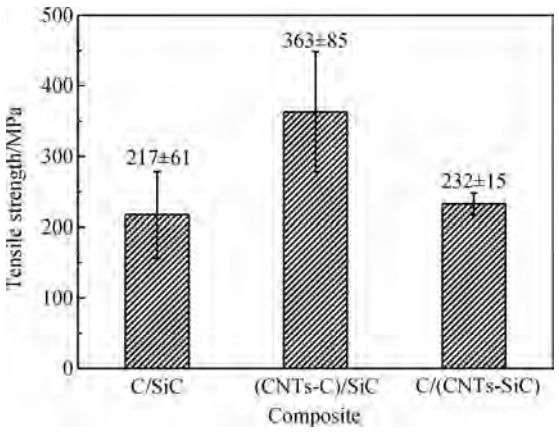


图 1　不同物相电沉积 CNTs 前后 C/SiC 复合材料试样的平均拉伸强度

Fig. 1　Average tensile strength of C/SiC composite samples before and after CNTs deposited at different phases

图 2 为不同物相电沉积 CNTs 前后 C/SiC 复合材料试样的拉伸应力-应变曲线。可以看出，试样均呈现脆性断裂特征，CNTs 的引入使 C/SiC 复合材料的最大拉伸载荷提高，同时，(CNTs-C)/SiC 复合材料经历了应力应变线性增加、波动上升以及应变在达到最高值后迅速下降这 3 个阶段，相较于未经 CNTs 强化的 C/SiC 复合材料，(CNTs-C)/SiC 复合材料的韧性提高，断裂方式向韧性断裂过渡。然而，C/(CNTs-SiC)复合材料却表现出典型的脆性断裂特征，这种断裂方式表明将 CNTs 引入到C/SiC复合材料基体中时，CNTs对复合材

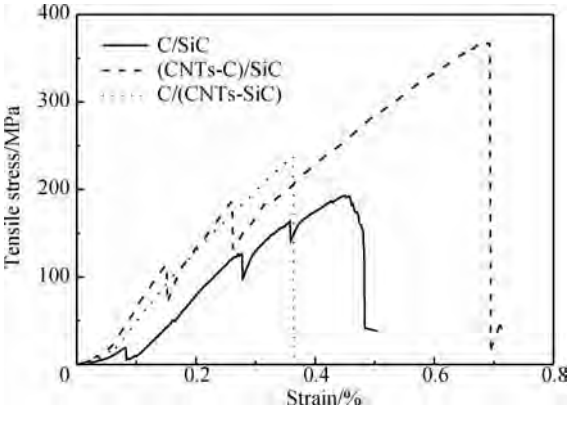


图 2　不同物相电沉积 CNTs 前后 C/SiC 复合材料试样的拉伸应力-应变曲线

Fig. 2　Tensile stress-strain curves of C/SiC composite samples before and after CNTs deposited at different phases

复合材料学报 bcjxb.buaa.edu.cn

赠阅 复合材料学报

料韧性的提高没有明显的促进作用。

断裂功由可应力-应变曲线和横轴所围成的面积计算而得，用以表征材料的韧性。图 3 为不同物相电沉积 CNTs 前后 C/SiC 复合材料试样的平均断裂功。可以看出，未引入 CNTs 的 C/SiC 复合材料的平均断裂功为 614 kJ/m^3，而将 CNTs 沉积到纤维表面时，(CNTs-C)/SiC 复合材料的断裂功为 1 272 kJ/m^3，相比于未引入 CNTs 的 C/SiC 复合材料，断裂功提高了 107.2%；而将 CNTs 引入到基体中时，C/(CNTs-SiC)复合材料的断裂功却有所下降，仅为 486 kJ/m^3。由此可见，将 CNTs 引入到碳纤维表面极大地提高了复合材料的韧性，而将 CNTs 引入到基体中则会降低复合材料的断裂韧性。

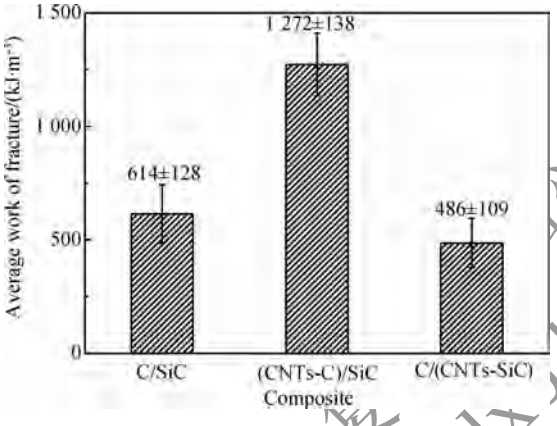


图 3　不同物相电沉积 CNTs 前后 C/SiC 复合材料试样的平均断裂功

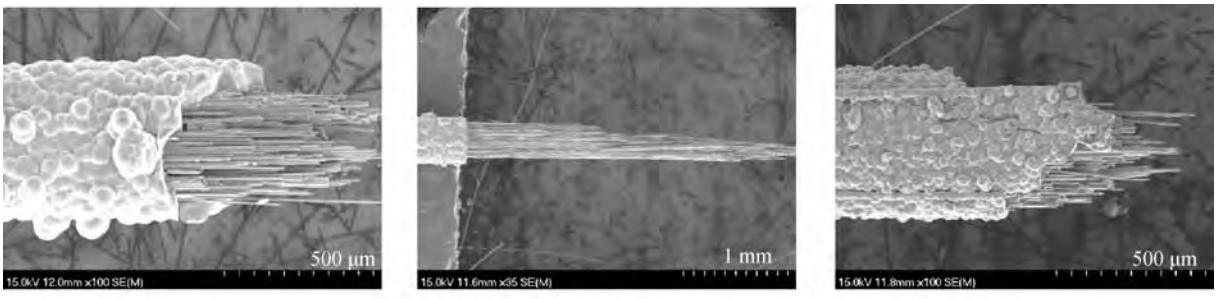
Fig. 3　Average work of fracture of C/SiC composite samples before and after CNTs deposited at different phases

2.2　微观形貌分析

图 4 为不同物相电沉积 CNTs 前后 C/SiC 复合材料试样的断口形貌。可见，3 种试样的断口均有明显的纤维拔出，具有韧性断口的特征。由图 4(b)可以看出，CNTs 沉积在碳纤维表面上的复合材料试样纤维束拔出长度最长，达到几个毫米，纤维的强度得到有效发挥，材料在断裂过程中消耗能量最多，韧性最好；图 4(a)和图 4(c)中的纤维束拔出长度基本相当，说明将 CNTs 引入到 SiC 基体中未能有效延长材料中纤维拔出的长度，因此复合材料性能提高不明显，这与拉伸测试结果相符。因此，较之于未引入 CNTs 的 C/SiC 复合材料，(CNTs-C)/SiC 复合材料在拉伸强度和断裂功上都有大幅度提高。

图 5 为 CNTs 在(CNTs-C)/SiC 复合材料中的形貌。从图 5(a)中可以看出，CNTs 在碳纤维表面沉积均匀，并且纤维束间的 CNTs 渗透也较为良好。由图 5(b)可见，碳纤维与 PyC 未完全剥离，碳纤维、CNTs 和 PyC 界面层的各组分结合良好，说明沉积在碳纤维表面的 CNTs 可以有效改善碳纤维与 PyC 组分之间结合强度，使纤维的轴向性能得到有效发挥，碳纤维拔出长度明显增长，材料的强度和韧性明显提高。

文献[10]研究了碳纤维的表面状态和表面结构对所沉积 PyC 形貌及界面结合状态的影响，发现在 CVI 过程中，碳纤维表面沉积 PyC 界面的实质是碳源气体进入预制体孔隙后，在碳纤维表面热解析出的过程。对于未在表面沉积 CNTs 的碳纤维试样，CVI 过程中碳源气体在纤维表面的活性点发生热解，沿碳纤维轴沉积出 PyC，由于碳纤维表面微晶取向度较低，形成了表面光滑的 PyC 界面。而当碳纤维表面沉积 CNTs 后，碳源气体除了可以在碳纤维表面的活性点发生热解析出外，还能以垂直纤维轴向的 CNTs 为形核点发生沉积，即 CNTs 的存在能诱导 CVI 过程中 PyC 的沉积[11-12]。因此，碳纤维上 CNTs 的存在使 PyC 沿碳纤维轴向的二维沉积转变为三维立体沉积，形成了粗糙的 PyC 界面层。与此同时，在沉积过程中 PyC 以 CNTs 为核心，围绕 CNTs 形成许多同心圆，结构类似于一个巨大的多壁 CNTs，CNTs 在 PyC 沉积过程中“自



(a) C/SiC　(b) (CNTs-C)/SiC　(c) C/(CNTs-SiC)

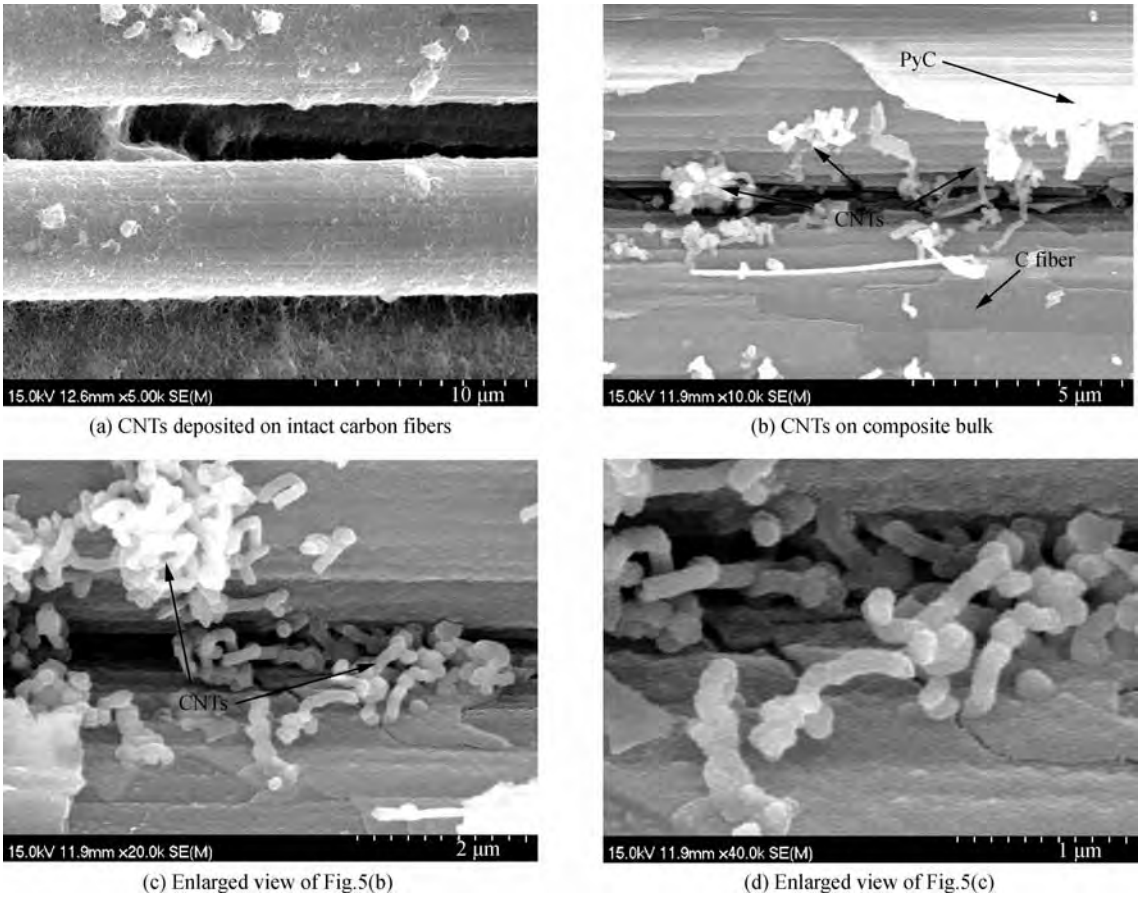
图 4　不同物相电沉积 CNTs 前后 C/SiC 复合材料试样的断口形貌

Fig. 4　Fracture morphologies of C/SiC composite samples before and after CNTs deposited at different phases

复合材料学报 fhclxb.buaa.edu.cn

增粗"[13-14]，形成了与 CVI 过程之前不同的微观形貌，如图 5(c)和图 5(d)所示。

图 6 为 C/(CNTs-SiC)复合材料的微观结构及 CNT 的拔出形貌。由图 6(a)可以看出，碳纤维与 PyC 界面的剥离与传统 C/SiC 复合材料的断裂形貌相似，这表明两种复合材料在纤维拔出断裂过程中可能存在相似的拔出机制。材料的增韧主要为纤维增韧，CNTs 的作用不明显。此外，由图 6(b)还可以看出，CNTs 的失效机制为断裂、拔出机制，对提高 C/SiC 复合材料的强韧性有一定作用[15]。

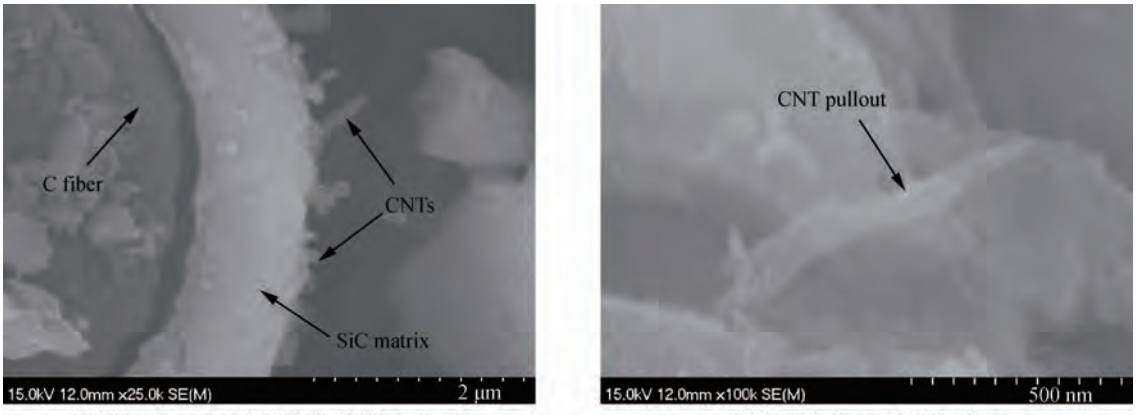


(a) CNTs deposited on intact carbon fibers　(b) CNTs on composite bulk

(c) Enlarged view of Fig.5(b)　(d) Enlarged view of Fig.5(c)

图 5　CNTs 在(CNTs-C)/SiC 复合材料中的形貌

Fig. 5　Morphologies of CNTs in (CNTs-C)/SiC composites



(a) Microstructure of C/(CNTs-SiC) composite　(b) Morphology of CNT pullout

图 6　C/(CNTs-SiC)复合材料的微观结构及 CNT 的拔出形貌

Fig. 6　Microstructure of C/(CNTs-SiC) composite and morphology of CNT pullout

赠阅 复合材料学报

3 结 论

（1）运用电沉积法将碳纳米管（CNTs）分别引入到碳纤维表面和 SiC 基体中，并通过化学气相渗透法制备了不同 CNTs 沉积物相的 C/SiC 复合材料。

（2）拉伸性能测试表明 CNTs 的加入能够改善 C/SiC 复合材料的强韧性。相较于将 CNTs 引入到 SiC 基体中，将 CNTs 沉积到碳纤维表面时复合材料强韧性的提高更加明显。CNTs 沉积到碳纤维表面时，(CNTs-C)/SiC 复合材料的拉伸强度和断裂功分别为 363 MPa 和 1 272 kJ/m^3，分别提高了 67.3%和 107.2%；而将 CNTs 引入到 SiC 基体内时，C/(CNTs-SiC)复合材料的拉伸强度和断裂功并没有得到明显的提高。其原因为将 CNTs 沉积到碳纤维表面时，CNTs 改善了碳纤维与热解碳（PyC）界面的结合强度，因而碳纤维的轴向拉伸性能得到有效发挥，复合材料的强韧性明显提高。

（3）微观结构分析表明 CNTs 改善了碳纤维与 PyC 间的界面结合，碳纤维的强度得到有效发挥，从而提高了 C/SiC 复合材料的强韧性。而沉积在 SiC 基体中的 CNTs 并没有表现出理想的增强增韧效果。

参考文献：

[1] Zhang L T, Cheng L F. Discussion on strategies of sustainable development of continuous fiber reinforced ceramic matrix composites[J]. Acta Materiae Compositae Sinica, 2007, 24(2): 1-6 (in Chinese).
张立同，成来飞. 连续纤维增韧陶瓷基复合材料可持续发展战略探讨[J]. 复合材料学报，2007，24(2)：1-6.

[2] He X B, Yang H, Zhang C R. Review of continuous fiber reinforced ceramic matrix composites[J]. Materials Science & Engineering, 2002, 20(2): 274-278 (in Chinese).
何新波，杨辉，张长瑞. 连续纤维增强陶瓷基复合材料概述[J]. 材料科学与工程，2002，20(2)：274-278.

[3] Zou W, Zhang K, Zhang L T. Application of ceramic matrix composite to rocket motor[J]. Journal of Solid Rocket Technology, 2000, 23(2): 60-64 (in Chinese).
邹武，张康，张立同. 陶瓷基复合材料在火箭发动机上的应用[J]. 固体火箭技术，2000，23(2)：60-64.

[4] Thostenson E T, Karandikar P G, Chou T W. Fabrication and characterization of reaction bonded silicon carbide/carbon nanotube composites[J]. Journal of Physics D-Applied Physics, 2005, 38(21): 3962-3965.

[5] Yu H J, Zhou X G, Zhang W, et al. Properties of carbon nano-tubes-C_f/SiC composite by precursor infiltration and pyrolysis process[J]. Materials and Design, 2011, 32(6): 3516-3520.

[6] Song Q, Li K Z, Li H L, et al. Grafting straight carbon nanotubes radially onto carbon fibers and their effect on the mechanical properties of carbon/carbon composites[J]. Carbon, 2012, 50(10): 3943-3960.

[7] Sun K, Yu J S, Zhang C R, et al. In situ growth carbon nanotube reinforced SiC_f/SiC composite[J]. Materials Letter, 2012, 66(1): 92-95.

[8] American Society for Testing and Materials. ASTM D3379-75 Standard test method for tensile strength and young's modulus for high-modulus single-filament materials[S]. West Conshohocken: ASTM International, 1989.

[9] Wang Y Q. Preform architectures and mechanical properties of C/SiC composites fabricated by chemical vapor infiltration [D]. Xi'an: Northwestern Polytechnical University, 2009 (in Chinese).
王毅强. CVI-C/SiC 复合材料预制体结构与力学性能[D]. 西安：西北工业大学，2009.

[10] Xiong J, Zou Z Q, Tang Z H, et al. Effect of carrier gas on the microstructure of CVI pyrocarbon in C/C composite[J]. Acta Materiae Compositae Sinica, 2004, 21(6): 87-92 (in Chinese).
熊杰，邹志强，汤中华，等. 载气对 C/C 复合材料 CVI 热解炭显微结构的影响[J]. 复合材料学报，2004，21(6)：87-92.

[11] Chen J, Xiong X, Xiao P. The effect of carbon nanotube growing on carbon fibers on the microstructure of the pyrolytic carbon and the thermal conductivity of carbon/carbon composites[J]. Materials Chemistry and Physics, 2009, 116 (4): 57-61.

[12] Wen S Q, Li K Z, Song Q. Influence of in-situ grown carbon nanotubes on carbon fiber on the flexural properties of C/C composites[J]. Acta Materiae Compositae Sinica, 2013, 30 (6): 7-13 (in Chinese).
文诗琦，李克智，宋强. 碳纤维上原位生长碳纳米管对 C/C 复合材料弯曲性能的影响[J]. 复合材料学报，2013，30(6)：7-13.

[13] Allouche H, Monthioux M. Chemical vapor deposition of pyrolytic carbon on carbon nanotubes. Part 1: Synthesis and morphology[J]. Carbon, 2003, 41(5): 2897-2912.

[14] Allouche H, Monthioux M. Chemical vapor deposition of pyrolytic carbon on carbon nanotubes. Part 2: Texture and structure[J]. Carbon, 2005, 43(6): 1265-1278.

[15] Wu H Q, Ding G F, Wang Y C, et al. Interfacial characteristic and reinforcement mechanism of the carbon nanotube/zinc composite[J]. Acta Materiae Compositae Sinica, 2007, 24(4): 88-94 (in Chinese).
吴惠箐，丁桂甫，王裕超，等. 锌基碳纳米管复合材料的界面特性及增强机理[J]. 复合材料学报，2007，24(4)：88-94.

复合材料学报 fhclxb.buaa.edu.cn

Effect of CNTs deposited at different phases on mechanical properties of C/SiC composites

MEI Hui*, WANG Huwei, DING Hui, ZHANG Nan, WANG Yuetang, BAI Qianglai
(School of Materials Science and Engineering, Northwestern Polytechnical University, Xi'an 710072, China)

Abstract: Carbon nanotubes (CNTs) were introduced into carbon fiber surface and SiC matrix through electrodeposition and chemical vapor infiltration (CVI) method. Then the C/SiC composites (CNTs-C)/SiC and C/(CNTs-SiC) with CNTs deposited at different phases were obtained. The effects of CNTs deposition phases on the mechanical properties of C/SiC composites were investigated. The tensile strength and fracture mechanisms of C/SiC composites with CNTs deposited at different phases were studied. The results show that compared with C/SiC composite without the addition of CNTs, the tensile strength of (CNTs-C)/SiC composites with CNTs deposited on the surface of carbon fibers increases by 67.3%, and the work of fracture increases by 107.2%. However, the work of fracture of C/(CNTs-SiC) composites which introducing CNTs into the SiC matrix decreases, and the tensile strength only increases by 6.9%, the CNTs does not show significant strengthening and toughening effects. C/(CNTs-SiC) composites have the similar fracture morphology characteristics of traditional C/SiC composites, and both of them have the similar fracture and pullout mechanisms, mostly for carbon fiber strengthening and toughening, and CNTs does not play a significant role.

Keywords: carbon nanotubes; electrodeposition; C/SiC; composites; microstructures; mechanical properties

复合材料学报
fhclxb.buaa.edu.cn

复合材料学报
Acta Materiae Compositae Sinica
第 32 卷 第 2 期 4 月 2015 年
Vol. 32 No. 2 April 2015

赠阅 复合材料学报

DOI：10.13801/j.cnki.fhclxb.20140704.001

$SiBNC_f$/SiBNC 陶瓷复合材料抗氧化性能

全下文载

柯盛包，刘勇，张晨宇，王会峰，韩克清，滕翠青，余木火*
（东华大学 材料学院，纤维材料改性国家重点实验室，上海 201620）

摘 要： 以聚硼硅氮烷(PBSZ)为前驱体，SiBNC 纤维($SiBNC_f$)为增强纤维，采用前驱体聚合物裂解转化与热压烧结技术相结合的方法制备了 $SiBNC_f$/SiBNC 陶瓷复合材料。在 800～1 500 ℃空气气氛下非等温氧化 1～3 h，研究了 $SiBNC_f$/SiBNC 的氧化演变机制及氧化动力学行为。采用 SEM、XRD 研究了 $SiBNC_f$/SiBNC 陶瓷复合材料氧化实验前后的微观形貌、物相，采用阿基米德体积排水法和三点弯曲测试法分析了复合材料的密度、孔隙率及力学性能。结果表明：$SiBNC_f$/SiBNC 陶瓷复合材料具有优异的抗氧化性能和高温稳定性，生成的氧化膜能有效阻隔氧气的进入，并且有效填补了 $SiBNC_f$/SiBNC 复合材料的裂纹及孔洞缺陷，具有高温自愈合行为。$SiBNC_f$/SiBNC 复合材料氧化后密度提高，这能大幅度提高其三点弯曲强度，当密度从 1.67 g/cm^3 提高到 1.86 g/cm^{3}时，气孔率下降 41%，弯曲强度从 7.51 MPa 提高到 26.54 MPa。

关键词： SiBNC；陶瓷复合材料；抗氧化性；自愈合性；纤维增强
中图分类号： TB332 **文献标志码：** A **文章编号：** 1000-3851(2015)02-0477-07

连续纤维增强陶瓷基复合材料能够最大限度抑制陶瓷缺陷的体积效应，从根本上克服陶瓷脆性大和可靠性差的弱点，具有对裂纹不敏感，不发生灾难性失效的类似金属的断裂行为，被认为是最有发展前途的高温陶瓷基复合材料(CMCs)之一[1-5]。随着近年来航空航天技术的快速发展和跨越式进步，对超高温陶瓷复合材料的性能提出了更高的要求。其中，抗氧化性能是 CMCs 在航空航天超高温氧化环境下服役的重要性能指标[6]。超高温陶瓷材料的氧化问题成为发展航空发动机和超音速飞机的一个瓶颈，阻碍了飞行器向更高速度、更长寿命方向发展。因此，提高超高温陶瓷材料的抗氧化性一直是材料研究者们关注的热点[7-8]。

目前，世界航空航天领域比较集中研究和开发的 CMCs 有碳纤维/碳化硅(C_f/SiC)、碳化硅纤维(SiC_f)/SiC、C_f/Si_3N_4、C_f/Al_2O_3、玻璃纤维/二氧化硅(SiO_{2f}/SiO_2)等复合材料[9]。材料在高温和氧化环境下，要经受强烈的热应力，并要承受水汽、氧和燃烧固体颗粒的侵蚀，属于非氧化物的硼化物、碳化物陶瓷容易发生氧化而失效。而目前采用的纤维增强相，如 C_f、SiC_f 和 SiO_2 纤维均不能很好地满足高性能航空结构部件研制的要求。

无定形 SiBNC 陶瓷具有高温稳定性好、抗氧化性能强、抗结晶温度高、热膨胀系数小等优异特性[10]，其力学性能和抗结晶性能均比 SiNC、SiC、SiO_2 高很多，成为 CMCs 中最佳的基体材料。而对于 SiBNC 纤维($SiBNC_f$)，在 20 世纪 90 年代由 Baldus 等[11]利用熔融纺丝法首次制备成功，一直是当前高性能陶瓷纤维领域研究的热点。$SiBNC_f$ 综合了 Si_3N_4 和 BN 纤维的优点，即使在高温下其结构和力学性能也基本保持不变，能够在 1 900 ℃下保持无定形态，具有很好的高温稳定性和抗氧化性能[12]。但目前，国内对 $SiBNC_f$/SiBNC 陶瓷复合材料的研究报道比较少见。

本文对 $SiBNC_f$/SIBNC 陶瓷基复合材料的非等温抗氧化行为进行了研究，详细分析了 $SiBNC_f$/SiBNC 复合材料抗氧化的演变机制及氧化动力学行为；重点研究了材料的氧化自愈合行为，并对材料的结晶性能进行分析；同时进一步研究了材料氧化前后的密度、气孔率和弯曲强度的变化。

收稿日期： 2014-04-11；**录用日期：** 2014-06-18；**网络出版时间：** 2014-07-04 16:06
网络出版地址： www.cnki.net/kcms/detail/10.13801/j.cnki.fhclxb.20140704.001.html
基金项目： 国家自然科学基金 (90916025)；上海市科委基础研究重点项目(14JC1400100)；中央高校基本科研业务费专项资金(14D110626)
通讯作者： 余木火，博士，教授，博士生导师，研究方向为纤维增强复合材料。 E-mail：yumuhuo@dhu.edu.cn

引用格式：柯盛包，刘勇，张晨宇，等. $SiBNC_f$/SiBNC 陶瓷复合材料抗氧化性能[J]. 复合材料学报，2015，32(2)：477-483. Ke S B，Liu Y，Zhang C Y，et al. Oxidation resistance of $SiBNC_f$/SiBNC ceramic composites[J]. Acta Materiae Compositae Sinica，2015，32(2)：477-483.

复合材料学报 fhclxb.buaa.edu.cn

赠阅 复合材料学报

1　实验方法

1.1　SiBNC$_f$/SiBNC 复合材料的制备

采用东华大学自制的 SiBNC$_f$ 和聚硼硅氮烷(PBSZ)为主要原料，利用前驱体聚合物转化和热压烧结技术相结合的方法制备 SiBNC$_f$/SiBNC 复合材料，纤维含量为 30vol%。制备过程分为 3 个阶段：(1) PBSZ 前驱体溶解于甲苯溶液中，然后转移到管式炉中预交联处理 120 min，经过研磨和 60 μm的网筛得到交联度为 70%～85%的前驱体粉末，整个过程由 N_2 气氛进行保护；(2) 定型阶段，将制备得到的前驱体粉末和 SiBNC$_f$ 在磨具中铺层，220 ℃下在自制的热压设备中热压 2 h 脱模；(3) 裂解陶瓷化阶段，将成型的 SiBNC$_f$/SiBNC 复合材料放到 N_2 氛围保护的管式炉中，经过高温裂解并致密化后得到 SiBNC$_f$/SiBNC 陶瓷基复合材料。

1.2　结构与性能表征

SiBNC$_f$/SiBNC 复合材料的高温非等温氧化失重实验在高温炉中进行，SiBNC$_f$/SiBNC 复合材料的质量称重在高精度分析天平中进行(METTLER TOLEDO，ME104E)。非等温氧化实验过程如下：从 800 ℃开始，样品在一个温度点保温 1、2、3 h 后，迅速从氧化炉中取出样品在空气中冷却后称重，与此同时将氧化炉的温度提高 100 ℃，然后将样品重新放入氧化炉中继续氧化 1、2、3 h，直至氧化温度提高到 1 500 ℃后，样品总共完成 8 次 1、2、3 h 的氧化。以样品的氧化失重率来评价样品的抗氧化性能，其计算公式为

$$L_s = \frac{m_0 - m_1}{m_0} \times 100\% \tag{1}$$

式中：m_0 为试样氧化前的质量；m_1 为试样氧化一定时间后的质量。

采用场发射扫描电镜(FESEM，SU8010)对氧化实验前后 SiBNC$_f$/SiBNC 复合材料的微观形貌进行分析；采用德国 Bruker ADVANCED 型 XRD 分析氧化后 SiBNC$_f$/SiBNC 复合材料的结晶情况。

SiBNC$_f$/SiBNC 复合材料氧化后的密度及孔隙率采用阿基米德排水法测量，将氧化后的试样在空气中称重记为 m_2，然后将试样放在蒸馏水中煮沸 1 h，浸泡 5 h，直到没有气泡为止，则物体饱和吸收水后在空气中的质量是 m_3，试样经饱和吸水后吊在水中的质量是 m_4，密度(ρ)和孔隙率(η_P)计算公式分别为

$$\rho = \frac{m_2 \rho_{H_2O}}{m_3 - m_4} \tag{2}$$

$$\eta_P = \frac{m_3 - m_2}{m_3 - m_4} \times 100\% \tag{3}$$

同样条件下测试 5 个试样，每个试样测试 3 次，求平均值。

SiBNC$_f$/SiBNC 复合材料氧化前后的抗弯强度在 WDW-100 型电子万能试验机上进行测试，试样尺寸为 30 mm×6 mm×3 mm(长×宽×厚)，采用三点弯曲法，跨距为 16 mm，加载速度为 0.5 mm/min。弯曲强度的计算公式为

$$\sigma_c = \frac{3PS}{2BH^2} \tag{4}$$

式中：P 为测试时最大外加载荷，N；S 为跨距，mm；B 为试样宽度，mm；H 为试样高度，mm。试样的性能数据均取测试试样有效数据的平均值。

2　结果与讨论

2.1　抗氧化行为

图 1 为 SiBNC$_f$/SiBNC 复合材料在 800～1 500 ℃下非等温氧化 1～3 h 后的非等温氧化动力学曲线。其中，t 为非等温氧化时间。可以将氧化实验分为 3 个阶段：低温段(800～900 ℃)、中温段(900～1 200 ℃)和高温段(1 200～1 500 ℃)。

SiBNC$_f$/SiBNC 复合材料氧化过程反应方程式为

$$2C + O_2 \rightarrow 2CO \tag{5}$$

$$C + O_2 \rightarrow CO_2 \tag{6}$$

$$B_4C + 4O_2 \rightarrow 2B_2O_3 + CO_2 \tag{7}$$

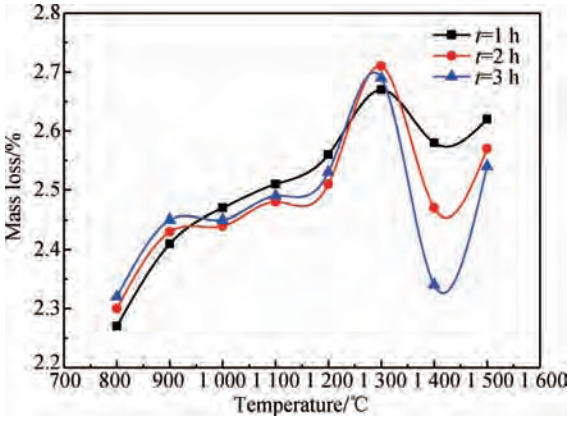


图 1　SiBNC$_f$/SiBNC 复合材料在 800～1 500 ℃下非等温氧化 1～3 h 后的非等温氧化动力学曲线

Fig. 1　Non-isothermal oxidation kinetics curves of SiBNC$_f$/SiBNC composites under 800-1 500 ℃ after non-isothermal oxidation of 1-3 h

复合材料学报 fhclxb.buaa.edu.cn

赠阅 复合材料学报

$$SiC(s)+2O_2(g)\rightarrow SiO_2(s)+CO_2(g) \quad (8)$$

$$Si_3N_4(s)+0.75O_2(g)\rightarrow 1.5Si_2N_2O(s)+0.5N_2(g) \quad (9)$$

$$SiO_2+xB_2O_3\rightarrow SiO_2\cdot xB_2O_3 \quad (10)$$

可见，当 800～1 000 ℃时氧化失重率达到 2.4wt%～2.5wt%，分析原因是此时 SiBNC$_f$/SiBNC 复合材料表面未形成有效的氧化保护膜，基体空隙和裂纹为氧气提供了贯穿通道，主要表现为 SiBNC$_f$/SiBNC 复合材料基体中自由碳的氧化反应（见式(5)、式(6)），同时 B_4C 被氧化生成 B_2O_3（见式(7)）。SiBNC$_f$/SiBNC 复合材料在中温段的失重率呈现先减缓后加快的现象，温度为 900～1 000 ℃时，随着氧化时间的增加，SiBNC$_f$/SiBNC 复合材料质量几乎没有损失，原因是 B_2O_3 对 SiBNC$_f$/SiBNC 复合材料起到了氧化保护层作用。而在 1 000～1 300 ℃温度范围内，SiBNC$_f$/SiBNC 复合材料失重率持续加快，这是因为当温度超过 1 000 ℃时，B_2O_3 开始挥发，从而导致氧化保护层的破坏，SiBNC$_f$/SiBNC 复合材料失去氧化保护而失重明显。随着 B_2O_3 的进一步挥发，SiC、Si_3N_4 在空气中被氧化（见式(8)、式(9)），而且在 B_2O_3 同时存在的情况下，2 种氧化物会发生反应，生成计量比不定的硼硅酸盐玻璃 $SiO_2\cdot xB_2O_3$（见式(10)），生成硼硅酸盐玻璃的同时又可以抑制 B_2O_3 的挥发[13]，最终导致在 1 300～1 400 ℃高温段 SiBNC$_f$/SiBNC 复合材料出现增重现象。随着氧化处理温度继续升高至 1 400～1 500 ℃，由于硼硅酸盐玻璃具有流动性导致氧化内层暴露在空气中，同时伴随 B_2O_3 和 SiO_2 的挥发，SiBNC$_f$/SiBNC 复合材料再次出现失重，但是此阶段失重率较小，约为 0.1wt%～0.2wt%。1 500 ℃氧化实验后，SiBNC 复合材料的总体失重率为 2.54wt%～2.62wt%，表明制备的 SiBNC$_f$/SiBNC 复合材料在 1 500 ℃下具有良好的抗氧化性能。

2.2 氧化动力学

对于 SiBNC$_f$/SiBNC 复合材料，在其氧化失重率小于 65wt%时，失重与氧化时间成正比[14-15]：

$$\frac{m_0-m_1}{m_0}=kt \quad (11)$$

由于反应速率常数与活化能的关系符合阿伦尼乌斯方程，SiBNC$_f$/SiBNC 复合材料氧化失重满足

$$\ln\left(\frac{m_0-m_1}{m_0}\right)=-\frac{E_a}{RT}+\ln A+\ln t \quad (12)$$

式中：A 为指前因子；E_a 为氧化反应活化能，J/mol；T 为绝对温度，K；R 为气体常数。固定氧化时间为 60 min，取 SiBNC$_f$/SiBNC 复合材料在不同温度（800～1 200 ℃）下氧化 1 h 的失重数据，由直线的斜率可得碳纤维氧化反应的活化能，SiBNC$_f$/SiBNC 复合材料 800～1 200 ℃氧化 Arrhenius 曲线如图 2 所示。其中，E_1 为 800～1 000 ℃时的氧化活化能；E_2 为 1 000～1 200 ℃时的氧化活化能。可见，Arrhenius 曲线并不是一条直线，拐点出现在 900～1 000 ℃之间。1 000℃后氧化活化能的降低说明此时氧化膜的形成提高了 SiBNC$_f$/SiBNC 复合材料的抗氧化性能。

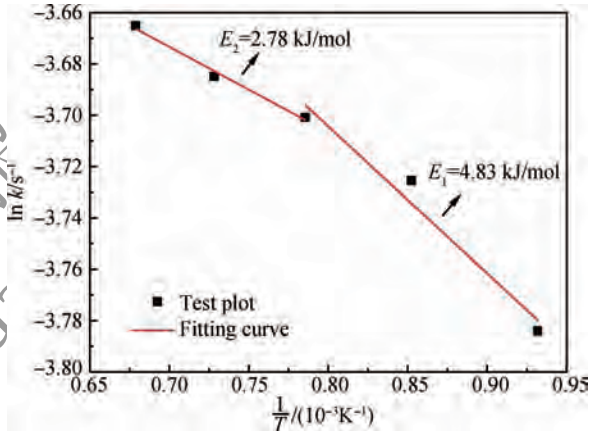


图 2 SiBNC$_f$/SiBNC 复合材料 800～1 200 ℃氧化 Arrhenius 曲线

Fig. 2 Arrhenius curve of oxidation of SiBNC$_f$/SiBNC composites during 800-1 200 ℃

2.3 微观结构

图 3 为氧化前及不同温度下氧化 2 h 后 SiBNC$_f$/SiBNC 复合材料的微观形貌。可见，实验前 SiBNC$_f$/SiBNC 复合材料表面存在部分裂纹，但经过氧化实验后，SiBNC$_f$/SiBNC 复合材料表面的裂纹和孔隙被填充，裂纹得到一定程度的修复，SiBNC$_f$/SiBNC 复合材料体现出高温自愈合行为。进一步分析裂纹修复的原因：图 3 (b)主要是由于高温氧化过程中 B_2O_3 的流动和挥发使 SiBNC$_f$/SiBNC 复合材料达到部分自愈合，同时 B_2O_3 氧化保护膜的生成增强了 SiBNC$_f$/SiBNC 复合材料的抗氧化性能；图 3 (c)所示 SiBNC$_f$/SiBNC 复合材料发生的自愈合现象是因为 SiO_2、SiO_2 和 B_2O_3 生成的硼硅酸盐对复合材料孔洞和裂纹的愈合作用，在此温度下由于 B_2O_3 的挥发而导致其流动性变差，SiO_2 和硼硅酸盐对复合材料的自愈合占主导作用；

复合材料学报 fhclxb.buaa

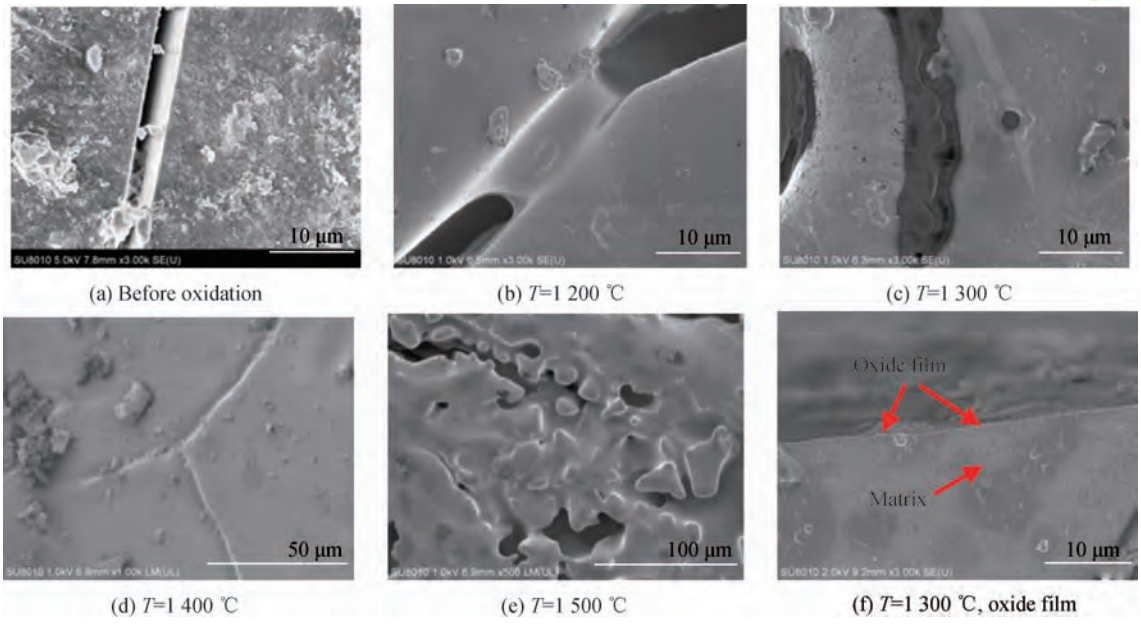


图 3　氧化前及不同温度下氧化 2 h 后 $SiBNC_f/SiBNC$ 复合材料的微观形貌

Fig. 3　Micro morphologies of $SiBNC_f/SiBNC$ composites before and after oxidation under different temperatures for 2 h

由图 3 (d)可以看到裂纹的完全愈合，这是因为 SiO_2 流动性增强可以对复合材料微裂纹进一步填补，同时大量生成的硼硅酸盐抑制了 B_2O_3 的挥发，与图 1 中此温度下出现的氧化增重现象相符合；图 3 (e)则显示随着温度的进一步升高，$SiBNC_f/SiBNC$ 复合材料表面呈现凹凸现象，原因是 SiO_2 的挥发。

2.4　结晶性能

图 4 为氧化前及不同温度下氧化 3 h 后 $SiBNC_f/SiBNC$ 复合材料的 XRD 谱图。可见，氧化前，$SiBNC_f/SiBNC$ 复合材料只在 $2\theta = 22.5°$ 处出现一个宽峰，为无定形硅化物。

当 $SiBNC_f/SiBNC$ 复合材料在 1 400 ℃下处理 3 h 后，出现了 SiO_2 的结晶峰。SiO_2 结晶峰的形成可以表示为

$$SiC(s)+2O_2(g)\rightarrow SiO_2(s)+CO_2(g) \tag{13}$$

SiO_2 的结晶峰强度在 1 500 ℃下氧化 3 h 后有所减弱，这是因为 B_2O_3 和 SiO_2 反应生成硼硅酸盐玻璃[16-17]。而 $2\theta = 42°$ 处的 BN 峰强度很弱，说明 $SiBNC_f/SiBNC$ 复合材料内部依然保持良好的无定形态。XRD 衍射谱图说明 $SiBNC_f/SiBNC$ 复合材料在 1 500 ℃下结晶主要形成氧化层。氧化层对 $SiBNC_f/SiBNC$ 复合材料内部可以起到防护作用，展现了 $SiBNC_f/SiBNC$ 复合材料良好的抗结晶性能。

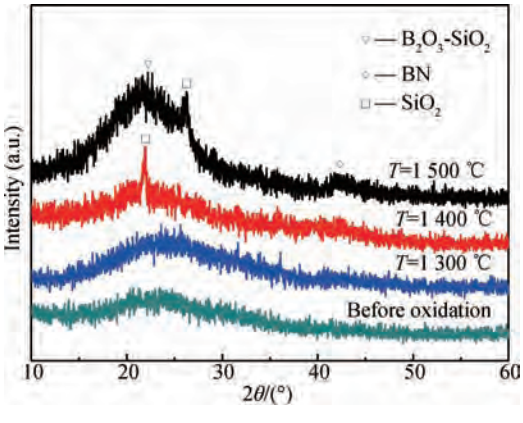


图 4　氧化前及不同温度下氧化 3 h 后 $SiBNC_f/SiBNC$ 复合材料的 XRD 谱图

Fig. 4　XRD patterns of $SiBNC_f/SiBNC$ composites before and after oxidation under different temperatures for 3 h

2.5　密度及孔隙率

图 5 为氧化温度对 $SiBNC_f/SiBNC$ 复合材料密度及孔隙率的影响

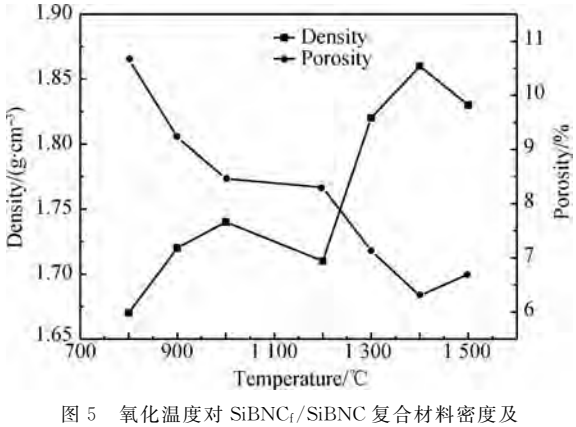


图 5　氧化温度对 $SiBNC_f/SiBNC$ 复合材料密度及孔隙率的影响

Fig. 5　Effects of oxidation temperature on density and porosity of $SiBNC_f/SiBNC$ composites

复合材料学报 fhclxb.buaa.edu.cn

赠阅 复合材料学报

度及孔隙率的影响。可见，经过氧化实验后，$SiBNC_f$/SiBNC 复合材料的密度得到不同程度的提高，气孔率下降，表明在非等温氧化过程中，$SiBNC_f$/SiBNC 复合材料内部和表面的孔隙、裂纹得到愈合，结构不断致密化。其中，当氧化温度为 1 200 ℃和 1 500 ℃时，$SiBNC_f$/SiBNC 复合材料的密度稍有下降，而气孔率在 1 200 ℃时基本不变，1 500 ℃时稍有上升，推测分别为 B_2O_3 和 SiO_2 的挥发所导致。当氧化温度为 1 400 ℃时，$SiBNC_f$/SiBNC 复合材料的密度达到最大，从未氧化处理时的 1.67 g/cm^3 提高到 1.86 g/cm^3，此时气孔率下降了 41%。

2.6 力学性能

图 6 为氧化温度对 $SiBNC_f$/SiBNC 复合材料弯曲强度的影响。可见，经过非等温氧化实验后，$SiBNC_f$/SiBNC 复合材料的抗弯强度提高幅度达 253%，而在 1 500 ℃下氧化处理后，$SiBNC_f$/SiBNC 复合材料的抗弯强度相比于 1 400 ℃时下降了 20%，这是由于 1 500 ℃下 B_2O_3 和 SiO_2 的剧烈挥发导致材料的孔隙率增大，密度下降。但此时 $SiBNC_f$/SiBNC 复合材料的抗弯强度仍比氧化处理前高 230%。对于纤维增强陶瓷基复合材料，其强度性能在理论上遵从混合规则，当纤维类型、体积分数和基体种类相同时，复合材料强度随陶瓷基体体积分数增加而提高，也可以认为随复合材料密度

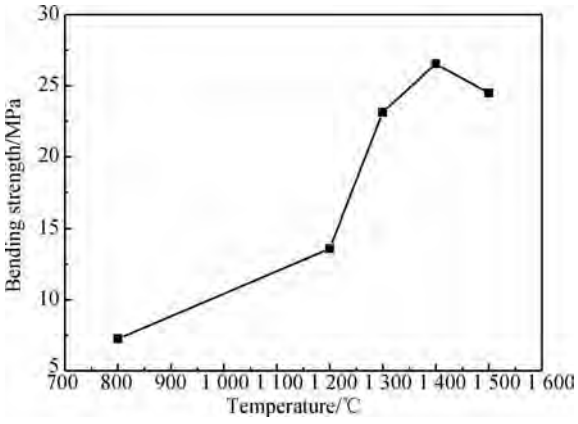


图 6 氧化温度对 $SiBNC_f$/SiBNC 复合材料弯曲强度的影响

Fig. 6 Effects of oxidation temperature on bending strength of $SiBNC_f$/SiBNC composites

增加而提高[18]。另外，在纤维增强复合材料中，要使基体发挥承受载荷、传递载荷的作用，则要求基体与纤维的界面结合强度适当，且基体相要连续。由于 $SiBNC_f$/SiBNC 复合材料裂解过程中小分子的挥发，$SiBNC_f$/SiBNC 复合材料纤维/基体界面不连续，产生较多缺陷，界面结合状态不好，如图 7(a)和图 7(b)所示，不能有效地发挥传递载荷的作用，从而使纤维的增强作用不能充分发挥，降低了 $SiBNC_f$/SiBNC 复合材料强度。随着 $SiBNC_f$/SiBNC 复合材料裂纹在氧化过程中的愈合，复合材料的密度逐渐提高，基体相对数量逐渐增加，同时

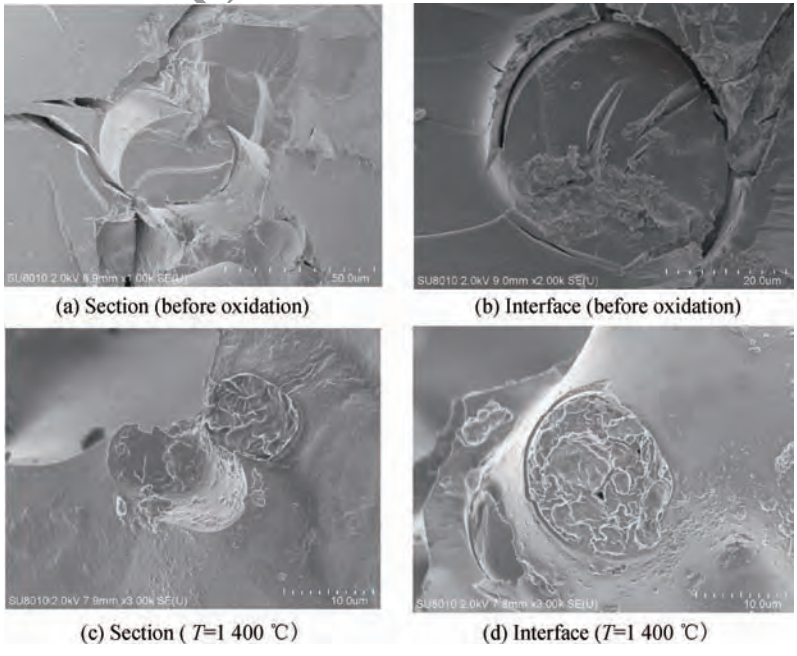


图 7 氧化前后 $SiBNC_f$/SiBNC 复合材料断面 SEM 照片

Fig. 7 SEM photographs of fracture surface of $SiBNC_f$/SiBNC composites before and after oxidation

复合材料学报 fcxb.buaa.edu.cn

$SiBNC_f$/SiBNC 复合材料基体的连续程度增加，其传载、承载的能力不断增强，基体与纤维界面性能得到改善，如图 7(c)和图 7(d)所示，因此 $SiBNC_f$/SiBNC 复合材料的弯曲强度得到提高[19]。

3 结 论

(1) SiBNC 纤维($SiBNC_f$)/SiBNC 复合材料在 800～1 500 ℃下抗氧化保护膜的生成使 $SiBNC_f$/SiBNC 复合材料在 1 500 ℃下具有优异的抗氧化性能，通过氧化动力学研究发现在 1 000～1 200 ℃温度范围内复合材料具有较低的氧化活化能。

(2) 氧化后，$SiBNC_f$/SiBNC 复合材料内部呈现完全无定形态，抗结晶性能良好。

(3) 高温氧化环境下，生成的 B_2O_3、SiO_2 和硼硅酸盐可以对 $SiBNC_f$/SiBNC 复合材料的裂纹和孔洞进行填补和修复，体现了高温下的自愈合行为。

(4) $SiBNC_f$/SiBNC 复合材料氧化后密度提高，这能大幅度提高其三点弯曲强度，在 800～1 500 ℃下的空气氛围中氧化后，$SiBNC_f$/SiBNC 复合材料的密度从 1.67 g/cm^3 提高到 1.86 g/cm^3，气孔率下降 41%，弯曲强度从 7.51 MPa 提高到 26.54 MPa。

参考文献：

[1] Boitier G, Darzens S, Chermant J L, et al. Microstructural investigation of interfaces in CMCs[J]. Composites Part A: Applied Science and Manufacturing, 2002, 33(10): 1467-1470.

[2] Lamouroux F, Bouillon E, Cavalier J C, et al. An improved long life duration CMC for jet aircraft engine applications[J]. High Temperature Ceramic Matrix Composites, 2001: 783-788.

[3] Lee K N, Fox D, Eldridge J, et al. Upper temperature limit of environmental barrier coatings based on mullite and BSAS [J]. Journal of the American Ceramic Society, 2003, 86(8): 1299-1306.

[4] Ohnabe H, Masaki S, Onozuka M, et al. Potential application of ceramic matrix composites to aero-engine components [J]. Composites Part A: Applied Science and Manufacturing, 1999, 30(4): 489-496.

[5] Zhang L T, Cheng L F. Discussion on strategies of sustainable development of continuous fiber reinforced ceramic matrix composites[J]. Acta Materiae Compositae Sinica, 2007, 24(2): 2-6 (in Chinese).
张力同，成来飞. 连续纤维增韧陶瓷基复合材料可持续发展战略探讨[J]. 复合材料学报，2007，24(2)：2-6.

[6] Opeka M M, Talmy I G, Zaykoski J A. Oxidation-based materials selection for 2 000 ℃ + hypersonic aerosurfaces: theoretical considerations and historical experience[J]. Journal of Materials Science, 2004, 39 (19): 5887-5904.

[7] Liu D L, Jin Y Z, Deng J G. Oxidation resistance of ultra-high temperature ceramics[J]. Journal of Ceramics, 2010, 31 (1): 152-157 (in Chinese).
刘东亮，金永中，邓建国. 超高温陶瓷材料的抗氧化性[J]. 陶瓷学报，2010，31(1)：152-157.

[8] Li W. Research progress on carbon fibrous reinforced oxidization-resistant composite[J]. Acta Materiae Compositae Sinica, 2013, 30(Suppl. 1): 290-292 (in Chinese).
李炜. 碳纤维增强抗氧化复合材料研究进展[J]. 复合材料学报，2013，30(增刊 1)：290-292.

[9] Liang C H. Application of fiber reinforced ceramic matrix composite materials in aircraft engines abroad[J]. Aeronautical Manufacturing Technology, 2006, 6(3): 40-45 (in Chinese).
梁春华. 纤维增强陶瓷基复合材料在国外航空发动机上的应用[J]. 航空制造技术，2006，6(3)：40-45.

[10] Luo L J, Ge M, Zhang W G. Pyrolysis synthesis of Si-B-C-N ceramics and their thermal stability[J]. Ceramics International, 2013, 39(7): 7903-7909.

[11] Baldus H P, Wagner O, Jansen M. Synthesis of advanced ceramics in the systems Si-BN and Si-BNC employing novel precursor compounds[C] // MRS Proceedings. San Francisco: Cambridge University Press, 1992, 271: 821.

[12] Duan L, Zhang C R, Bin L, et al. Mechanical properties of unidirectional SiBN fiber reinforced boron nitride matrix composites[J]. Materials Letters, 2012, 68: 222-224.

[13] Li S W. Microstructural evolution of the self-healing continuous fiber ceramic composites under simulated environment [D]. Xiamen: Xia Men University, 2008 (in Chinese).
李思维. 纤维增韧自愈合碳化硅陶瓷基复合材料的高温模拟环境微结构演变[D]. 厦门：厦门大学，2008.

[14] Zuo X Z, Zhang L T, Liu Y S, et al. Oxidation resistance of two dimensional C/SiC composite coated with Si-B-C ceramic [J]. Acta Materiae Compositae Sinica, 2013, 30(3): 101-106 (in Chinese).
左新章，张立同，刘永胜，等. Si-B-C 陶瓷涂敷 2D C/SiC 复合材料的抗氧化性能[J]. 复合材料学报，2013，30(3)：101-106.

[15] Guo W M, Xiao H N, Tian R Y A. Kinetic model and mechanisms of oxidation of 2D-C/C composite[J]. Acta Materiae Compositae Sinica, 2007, 24(1): 46-52 (in Chinese).
郭伟明，肖汉宁，田荣一安. 2D-2C/C 复合材料氧化动力学模型及其氧化机理[J]. 复合材料学报，2007，24(1)：46-52.

[16] Muralidharan M N, Pramanik N C, Abraham P A, et al. Crystallization and oxidation resistance properties of boron modified silicon oxycarbides derived from polymeric precur-

复合材料学报 bclxb.buaa.edu.cn

sors by sol-gel method[J]. Materials Letters, 2008, 62(17): 2547-2550.

[17] Li J Q. Study on preparation and reaction mechanism of SiBON materials[D]. Jinan: Shan Dong University, 2012 (in Chinese).
李建权. SiBON 材料制备技术及反应机理研究[D]. 济南：山东大学，2012.

[18] Hao Y K, Xiao J Y. High performance composite materials [M]. Beijing: Chemical Industry Press, 2004: 100-102 (in Chinese).
郝元恺，肖加余. 高性能复合材料学[M]. 北京：化学工业出版社，2004：100-102.

[19] Fang Z Y, Cao F, Zhang C R, et al. Progress on high temperature nitride based ceramic wavetransparent materials[J]. Materials Review, 2011, 25(7): 54-57 (in Chinese).
方震宇，曹峰，张长瑞，等. 氮化物陶瓷系高温透波材料的研究进展[J]. 材料导报，2011，25(7)：54-57.

Oxidation resistance of $SiBNC_f$/SiBNC ceramic composites

KE Shengbao, LIU Yong, ZHANG Chenyu, WANG Huifeng, HAN Keqing, TENG Cuiqing, YU Muhuo*

(State Key Laboratory for Modification of Chemical Fibers and Polymer Materials, College of Materials Science and Engineering, Donghua University, Shanghai 201620, China)

Abstract: Using N-methylpolyborosilazane (PBSZ) as precursor, SiBNC fiber ($SiBNC_f$) as reinforcement fiber, $SiBNC_f$/SiBNC ceramic composites were fabricated by precursor polymer pyrolysis conversion and hot-press sintering method. The evolution of oxidation mechanism and kinetics of oxidation behavior of $SiBNC_f$/SiBNC composites were investigated by non-isothermal oxidation tests under 800-1 500 ℃ for 1-3 h in air. The morphology and phase of $SiBNC_f$/SiBNC ceramic composites before and after oxidation resistance were analyzed by means of SEM and XRD. The density, porosity and mechanical properties of composites were tested by Archimedes drainage volume method and three point bending test method. The results show that $SiBNC_f$/SiBNC ceramic composites possess of outstanding oxidation resistance and high temperature stability. The prepared oxidation film can effectively block the entry of oxygen, and effectively fill the crack in $SiBNC_f$/SiBNC composites and hole defect. The $SiBNC_f$/SiBNC composites possess of high temperature self healing performance. The density of $SiBNC_f$/SiBNC composites can be improved after oxidation, which can enhance the three point bending strength largely. As the density increase from 1.67 g/cm^3 to 1.86 g/cm^3, porosity decreases by 41%, bending strength inceases from 7.51 MPa to 26.54 MPa.

Keywords: SiBNC; ceramic composites; anti-oxidation; self healing; fiber reinforcement

复合材料学报 fhclxb.buaa.edu.cn

复合材料学报
Acta Materiae Compositae Sinica
第 32 卷 第 2 期 4 月 2015 年
Vol. 32 No. 2 April 2015

赠阅 复合材料学报

DOI：10.13801/j.cnki.fhclxb.20140704.002

先驱体浸渍-裂解法制备 SiBN 纤维增强 SiBN 陶瓷基复合材料

全下文载

余娟丽*[1]，李森[2]，吕毅[1]，张天翔[1]，赵英民[1]

（1. 航天特种材料及工艺技术研究所，北京 100074；2. 中国科学院 力学研究所，高温气体动力学国家重点实验室，北京 100190）

摘 要： 连续纤维增强氮化物陶瓷基复合材料是耐高温透波材料的主要发展方向，纤维是目前制约耐高温透波复合材料发展的关键，而 SiBN 陶瓷纤维是一种兼具耐高温、透波、承载的新型陶瓷纤维。以聚硅氮烷为陶瓷先驱体，以 SiBN 连续陶瓷纤维为增强体，采用先驱体浸渍-裂解法制备了 SiBN 陶瓷纤维增强 SiBN 陶瓷基复合材料，研究了复合材料的热膨胀特性、力学性能、断裂模式以及微观结构。结果表明：SiBN 陶瓷纤维增强 SiBN 陶瓷基复合材料呈现明显的脆性断裂特征，复合材料的弯曲强度和拉伸强度分别为 88.52 MPa 和 6.6 MPa，纤维的力学性能仍有待于提高。

关键词： SiBN 纤维；先驱体；陶瓷基复合材料；浸渍；裂解

中图分类号： TB332 **文献标志码：** A **文章编号：** 1000-3851(2015)02-0484-07

连续纤维增强陶瓷基透波复合材料具有优异的力学性能、良好的介电性能以及突出的耐高温性能，可实现承载、透波及防热一体化，是目前制备高马赫数导弹天线罩的主要材料体系之一[1]。随着超高速、中远程精确制导导弹的发展，纤维成为了制约高温透波复合材料发展的关键因素[2-3]。石英纤维是国内最主要的用于中高马赫数导弹天线罩的透波增强纤维，但由于石英纤维在高温下会发生析晶而导致复合材料力学性能恶化，因而迫切需要研发新型的耐高温透波陶瓷纤维[1]。目前，最有望得到应用的耐高温陶瓷透波纤维包括 Si_3N_4 纤维、BN 纤维和 SiBN 纤维。

Si_3N_4 纤维和 BN 纤维单独作为耐高温陶瓷基透波复合材料的增强纤维时，都有其各自的缺点。Si_3N_4 纤维具有较高的力学性能，但介电常数偏高；BN 纤维具有优异的介电性能和耐高温性能，但力学性能较差。目前通过先驱体转化法，有望制备一种兼具 Si_3N_4 纤维和 BN 纤维优点的 SiBN 陶瓷纤维。SiBN 陶瓷纤维是近几年发展起来的一种特殊的新型耐高温陶瓷纤维，该纤维除具有更加优异的耐温性能外，还可在纤维制备过程中通过调节 SiBN 陶瓷纤维中的原子比调节纤维的力学性能和介电性能，SiBN 纤维集透波性、耐高温性、抗氧化性以及介电性能可调等优点于一身，可取代石英纤维用于耐高温陶瓷基透波复合材料的制备，在新型高速精导武器和高超声速飞行器等领域具有广泛的应用前景。

国防科学技术大学的王小宙[3]对 SiBN 透波陶瓷纤维的制备进行了研究，所制得的 SiBN 陶瓷纤维为无定形态，其中碳含量仅为 0.1wt%，室温下的介电常数和介电损耗分别为 3.6 和 0.001。目前，连续 SiBN 陶瓷纤维正处于研发阶段，其性能有待于进一步改善，同时该纤维的生产量极其有限。尽管如此，其独特的耐高温和透波性能使该纤维在新型高速精导武器和高超声速飞行器等领域的应用倍受关注。笔者开展了先驱体浸渍-裂解法制备 SiBN 纤维增强 SiBN 陶瓷基复合材料的前瞻性工作，为开发新型高速精导武器和高超声速飞行器等领域的耐高温和透波材料奠定实验基础。

先驱体转化法又称先驱体浸渍-裂解法或聚合物浸渍-裂解法，先驱体转化法制备陶瓷材料是将有机

复合材料学报 fhclxb.buaa.edu.cn

收稿日期： 2014-04-14；**录用日期：** 2014-05-24；**网络出版时间：** 2014-07-04 16:06
网络出版地址： www.cnki.net/kcms/doi/10.13801/j.cnki.fhclxb.20140704.002.html
基金项目： 国家自然科学基金面上项目(51376189)
通讯作者： 余娟丽，博士，高级工程师，研究方向为陶瓷基透波材料及轻质陶瓷材料。 E-mail：yujuanlli@126.com

引用格式：余娟丽，李森，吕毅，等. 先驱体浸渍-裂解法制备 SiBN 纤维增强 SiBN 陶瓷基复合材料[J]. 复合材料学报，2015，32(2)：484-490. Yu J L，Li S，Lyu Y，et al. Preparation of SiBN fiber reinforced SiBN ceramic matrix composites by precursor infiltration-pyrolysis method[J]. Acta Materiae Compositae Sinica，2015，32(2)：484-490.

赠阅 复合材料学报

先驱体转化为无机陶瓷的一种方法。本文以聚硅硼氮烷为 SiBN 陶瓷先驱体，以 SiBN 连续纤维为增强体，利用先驱体浸渍-裂解法制备 SiBN 纤维增强 SiBN 陶瓷基复合材料，并对复合材料的热膨胀特性、力学性能和微观结构进行了测试与表征。

1 实验原料与方法

1.1 实验原料

聚硅硼氮烷由中科院化学所提供，采用共胺解工艺制成，为淡黄色固体。聚硅硼氮烷可溶于有机溶剂甲苯和苯，实验中所使用的苯为分析纯试剂。SiBN 纤维由国防科技大学新型陶瓷纤维及其复合材料国防科技重点实验室提供，SiBN 纤维织物由天津工业大学纺织学院编织。图 1 为 SiBN 纤维及纤维织物。

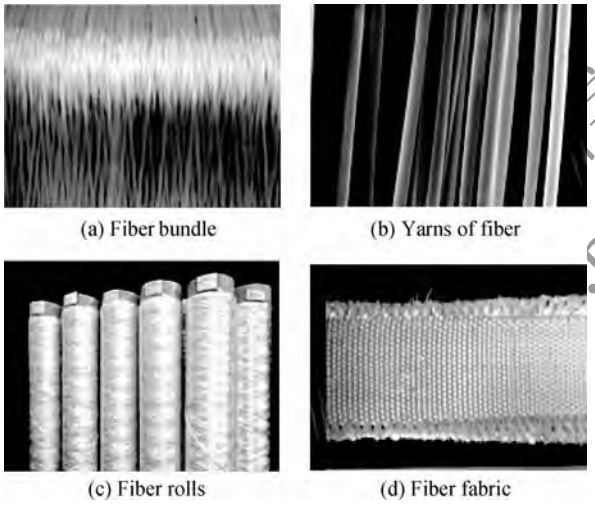


图 1 SiBN 纤维及纤维织物

Fig. 1 SiBN fibers and fiber fabric

1.2 SiBN 纤维增强 SiBN 复合材料的制备

以聚硅硼氮烷为 SiBN 陶瓷先驱体，SiBN 连续纤维为增强体，利用先驱体浸渍-裂解法制备 SiBN 纤维增强 SiBN 陶瓷基复合材料。先驱体浸渍-裂解法制备 SiBN 纤维增强 SiBN 陶瓷基复合材料的工艺过程如图 2 所示。工艺过程包括纤维织物的编织、先驱体浸渍液的制备及其对纤维织物的浸渍、先驱体在纤维织物中的原位交联固化、先驱体高温裂解和重复先驱体浸渍-裂解的材料致密化这 5 个过程。

实验中，首先用丙酮反复浸泡清洗 SiBN 纤维织物，洗掉可能附着的杂质体(主要是有机胶)，然后干燥备用。接着将 SiBN 纤维织物置于真空密闭装置中抽真空，使先驱体聚硅硼氮烷的苯溶液充分浸渍 SiBN 纤维织物，再彻底干燥除去溶剂苯；然后将纤维

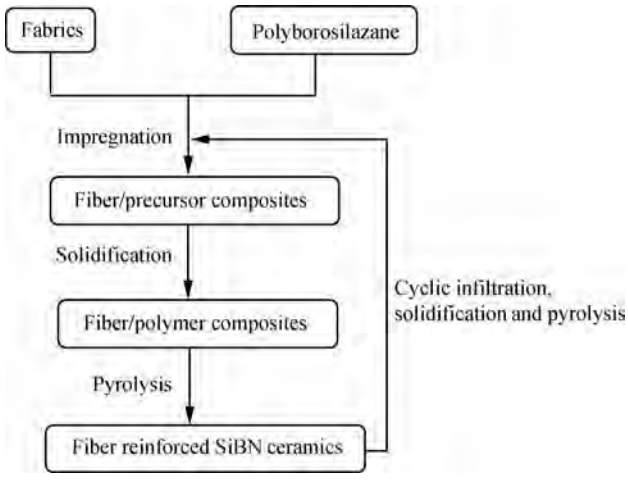


图 2 先驱体浸渍-裂解法制备 SiBN 纤维增强 SiBN 陶瓷基复合材料的工艺过程

Fig. 2 Technological process of precursor impregnation-pyrolysis method for preparation of SiBN fiber reinforced SiBN ceramic matrix composites

浸渍板置于密闭容器中，在一定氮气压力下升温至 300～400 ℃保温 1 h，使纤维织物中浸渍的聚硅硼氮烷充分交联固化；最后将经交联固化处理的纤维织物置于管式炉中进行高温裂解，高温裂解气氛为高纯氨气(99.999%)，升温速率为 3 ℃/min，升至 600 或 900 ℃后保温 1 h，自然冷却降温，得到 SiBN 纤维增强 SiBN 陶瓷基复合材料。由于裂解过程中小分子逸出形成气孔及基体裂解引起收缩，因此，使用该工艺制备材料时需多次实施浸渍-裂解过程才能实现材料的致密化[4-7]。笔者制备的 SiBN 纤维增强 SiBN 陶瓷基复合材料经聚硅硼氮烷先驱体的苯溶液重复浸渍-裂解过程的次数为 6 次。

1.3 样品的表征

采用热失重法分析材料的陶瓷产率。利用 TC600 型氧氮分析仪(美国力可公司)对 SiBN 纤维进行元素分析。利用 S-2700 型扫描电子显微镜(SEM)观察样品表面和断口形貌；利用 WDW3020 型电子万能实验机测试样品的三点弯曲强度以及弹性模量，跨距为 30 mm，跨高比不小于 10，加载速率为 0.5 mm/min，取 7 根试样的平均强度值作为实验结果。利用 IPT04105C 型工业 CT 无损检测仪对复合材料样品进行无损检测。

2 结果与讨论

2.1 材料形貌及裂解产物

图 3 为 SiBN 纤维增强 SiBN 陶瓷基复合材料

赠阅 复合材料学报

的形貌。表 1 为 900 ℃氨气气氛下聚硅硼氮烷先驱体的裂解产物。可见，聚硅硼氮烷先驱体在 900 ℃氨气气氛下裂解的陶瓷产率不小于 60wt%，产物密度为 2.39 g/cm^3，经元素分析其经验化学式为 $Si_{1.2}B_{1.24}N_{2.83}C_{0.022}O_{0.41}$，裂解产物中含有微量杂质(碳和氧)，主要成分为 SiBN。因此，复合材料基体的主要成分为 SiBN。

图 4 为 900 ℃氨气气氛下聚硅硼氮烷先驱体裂解产物的 XRD 谱图。结合表 1 分析可知，聚硅硼氮烷先驱体的裂解产物主要为无定形态无机物 SiBN。

表 1　900 ℃氨气气氛下聚硅硼氮烷先驱体的裂解产物

Table 1　Pyrolysis productions of polyborosilazane precursor under 900 ℃ ammonia atmosphere

Ceramic yield/wt%	Production content/wt%				Density/(g·cm^{-3})
	Si	B	C	O	
61.2	33.7	13.4	0.3	13.0	2.39

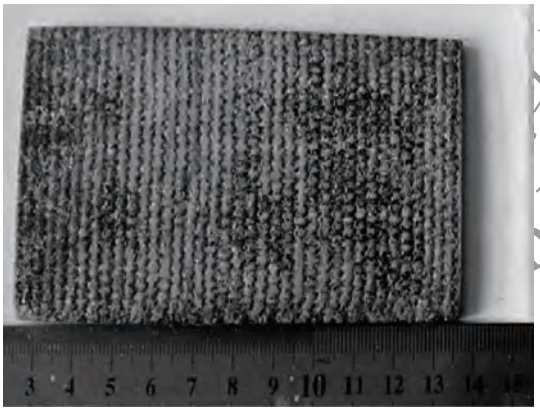


图 3　SiBN 纤维增强 SiBN 陶瓷基复合材料的形貌

Fig. 3　Morphology of SiBN fiber reinforced SiBN ceramic matrix composites

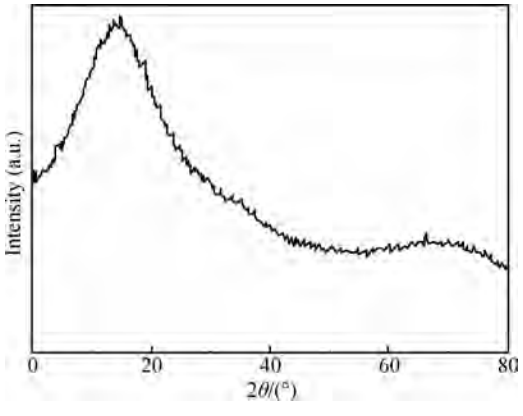


图 4　900 ℃氨气气氛下聚硅硼氮烷先驱体裂解产物的 XRD 谱图

Fig. 4　XRD pattern of pyrolysis productions of polyborosilazane precursor under 900 ℃ ammonia atmosphere

2.2　热膨胀系数

图 5 为 SiBN 纤维增强 SiBN 陶瓷基复合材料的热膨胀系数，基准温度为 24.9 ℃，L_0 为试样初始长度，dL 为试样在升温过程中的长度变化量。可见，SiBN 纤维增强 SiBN 陶瓷基复合材料的热膨胀系数最小为 0.15×10^{-6} K^{-1}。在室温到 200 ℃范围内，SiBN 纤维增强 SiBN 陶瓷基复合材料的热膨胀系数变化较小，基本呈直线。引起这一现象的原因为：由于先驱体浸渍-裂解工艺的特点，受浸渍和裂解收缩的影响，在材料中不可避免地会留下部分孔隙和微裂纹，而孔隙和微裂纹在复合材料受热初始阶段会吸收一部分膨胀量；在 200～800 ℃范围内，SiBN 纤维增强 SiBN 陶瓷基复合材料的平均热膨胀系数逐渐增大，变化与绝大多数材料的实验结果相一致，这是由于热膨胀系数与材料的热振动密切相关，随着温度的升高，材料热振动增强，从而导致热膨胀系数增加；在 800 ℃以上的较高温度阶段，随着温度升高，复合材料的热膨胀系数降低较快，且热膨胀系数与温度几乎呈线性关系；当温度升高到 944 ℃时，热膨胀系数降为负值，说明 SiBN 纤维增强 SiBN 陶瓷基复合材料发生了收缩，这是因为 900 ℃高温裂解的复合材料样品基本为无定形态(如图 4 所示)，高温时易发生熔融收缩现象。

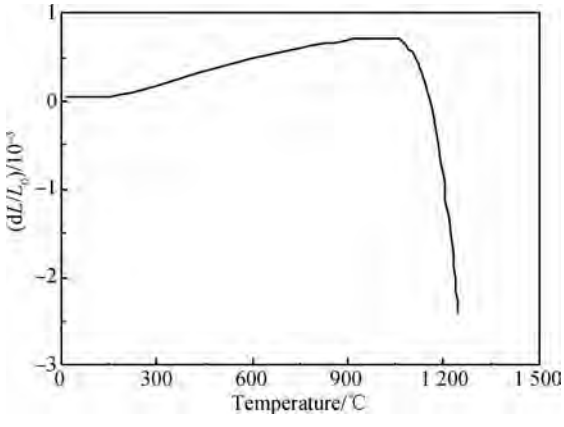


图 5　SiBN 纤维增强 SiBN 陶瓷基复合材料的热膨胀系数

Fig. 5　Thermal expansion coefficient of SiBN fiber reinforced SiBN ceramic matrix composites

2.3　力学性能及断裂模式

表 2 为 SiBN 纤维增强 SiBN 陶瓷基复合材料的力学性能。由结果分析可见：常温下，材料经向、纬向的弯曲强度值相差不大，纬向值略高于径向值；当测试温度为 1 250 ℃时，复合材料的纬向弯曲强度值(61.98 MPa)明显高于经向弯曲强度值

赠阅 复合材料学报

表 2 SiBN 纤维增强 SiBN 陶瓷基复合材料的力学性能

Table 2 Mechanical properties of SiBN fiber reinforced SiBN ceramic matrix composites

Temperature/℃	Direction	Bending strength/MPa	Elastic modulus/MPa
25	Warp	54.84±0.2	27.59±0.3
	Weft	62.84±0.2	31.10±0.3
1 250	Warp	27.11±0.2	7.47±0.3
	Weft	61.98±0.2	14.64±0.3

(27.11 MPa)；与常温结果比较，经向、纬向弯曲强度和弹性模量值均较常温时有所降低，且经向弯曲强度值降低较为明显，由常温时的 54.84 MPa 降为 27.11 MPa。

表 3 为 SiBN 纤维增强 SiBN 陶瓷基复合材料与石英纤维增强陶瓷基复合材料的性能对比。可见，SiBN 纤维增强 SiBN 陶瓷基复合材料及石英纤维增强 SiBN 陶瓷基复合材料的密度分别为 1.48 g/cm^3 和 1.42 g/cm^3，弯曲强度分别为 88.52 MPa 和 106.42 MPa，拉伸强度分别为 6.6 MPa和30.2 MPa。虽然密度很接近，但两者的力学性能有明显的差距。

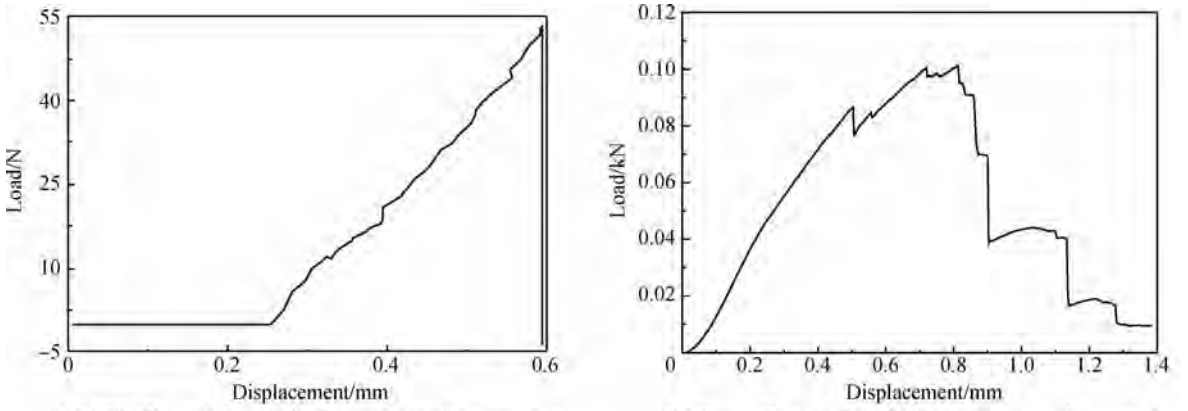
由表 3 可知，石英纤维增强 SiBN 陶瓷基复合材料的力学性能优于 SiBN 纤维增强 SiBN 陶瓷基复合材料的。然而，由纤维耐温特性可知，石英纤维在高温下(大于 900 ℃时)易析晶[1]，明显限制了复合材料的制备温度及其高温性能[8-9]，而 SiBN 纤维在 1 800 ℃的非氧化气氛和 1 500 ℃的空气中能长时间 100%地保持常温时的强度[10-11]，这一特性可大幅提高复合材料的制备温度及其高温性能。

图 6 为 SiBN 纤维增强 SiBN 陶瓷基复合材料和石英纤维增强 SiBN 陶瓷基复合材料的载荷-位移曲线。两复合材料的基体相同(均为 SiBN)，增强纤维分别为 SiBN 纤维和石英纤维。由图 6(a)可以看出，随着位移的增加，载荷基本呈线性变化，直至最大载荷处出现突然下降，SiBN 纤维增强 SiBN 陶瓷基复合材料的断裂模式呈现明显的脆性断裂特征；由图 6(b)可以看出，石英纤维增强 SiBN 陶瓷基复合材料具有类似金属的断裂行为，呈金属断裂行为的石英纤维增强的 SiBN 复合材料对裂纹不敏感，加载过程中不会发生灾难性损毁。可见，纤维对复合材料性能影响显著，造成 SiBN 纤维增强 SiBN 陶瓷基复合材料和石英纤维增强 SiBN 陶瓷基复合材料力学性能差距的原因可能是所使用的 SiBN 纤维性能还有待进一步提高。

表 3 SiBN 纤维增强 SiBN 陶瓷基复合材料与石英纤维增强陶瓷基复合材料的性能对比

Table 3 Performance comparison of SiBN fiber reinforced SiBN ceramic matrix composites and quartz fiber reinforced ceramic matrix composites

Composite	Density/(g·cm^{-3})	Bending strength/MPa	Tensile strength/MPa	Elastic modulus/GPa
SiBN fiber reinforced SiBN ceramic matrix composites	1.48	88.52±0.3	6.6±0.3	20.03±0.3
Quartz fiber reinforced SiBN ceramic matrix composites	1.42	106.42±0.3	30.2±0.3	13.31±0.3
Quartz fiber reinforced SiO_2 ceramic matrix composites	1.56	72.84±0.3	53.2±0.3	22.29±0.3



(a) SiBN fiber reinforced SiBN ceramic matrix composites (b) Quartz fiber reinforced SiBN ceramic matrix composites

图 6 SiBN 纤维增强 SiBN 陶瓷基复合材料和石英纤维增强 SiBN 陶瓷基复合材料的载荷-位移曲线

Fig. 6 Load-displacement curves of SiBN fiber reinforced SiBN ceramic matrix composites and quartz fiber reinforced SiBN ceramic matrix composites

复合材料学报 fcclxb.buaa.edu.cn

赠阅 复合材料学报

2.4 微观结构

图 7 和图 8 分别为 SiBN 纤维增强 SiBN 陶瓷基复合材料断面的 SEM 照片以及复合材料的显微 CT 结果。由图 7(a)及图 8 可知，复合材料的结构不够致密，结构内部存在较多裂纹以及明显的孔隙；从图7(b)和图7(c)中可以看出，样品断面平整，纤维与基体界面清晰可见，单丝纤维之间充满陶瓷基体，无纤维拔出，几乎不存在空隙；由图 7(c)可以看出，断口大致呈阶梯状，但是起伏平缓，所有纤维断面几乎在同一个平面上，呈

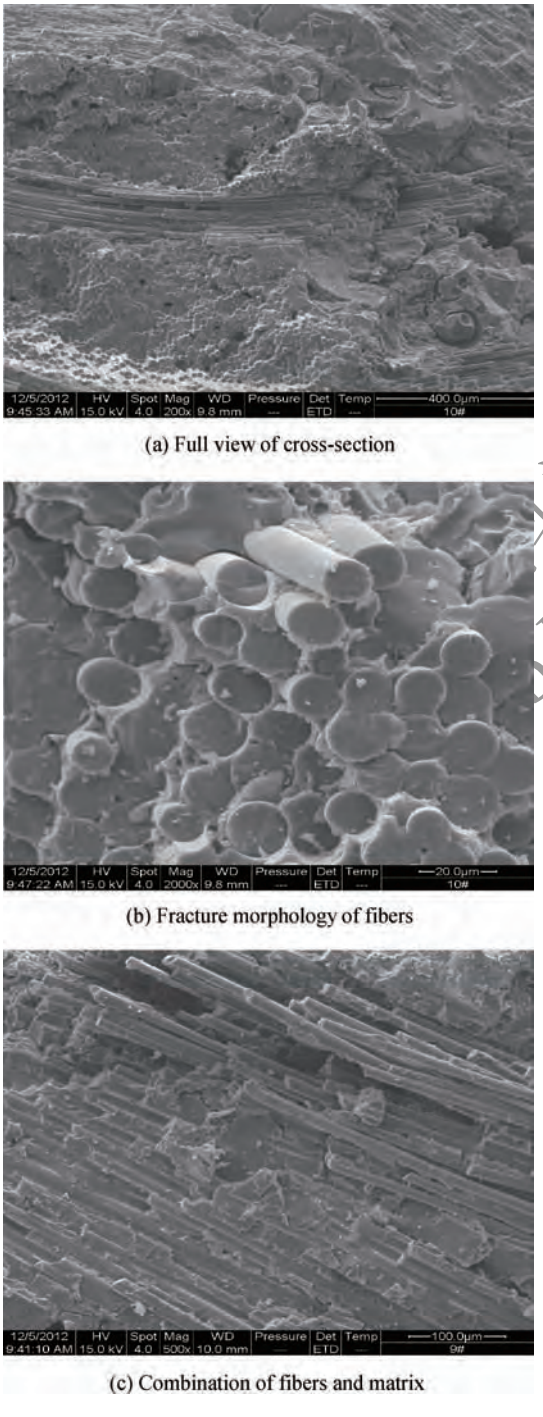


图 7 SiBN 纤维增强 SiBN 陶瓷基复合材料断面的 SEM 照片

Fig. 7 Cross-sectional SEM photographs of SiBN fiber reinforced SiBN ceramic matrix composites

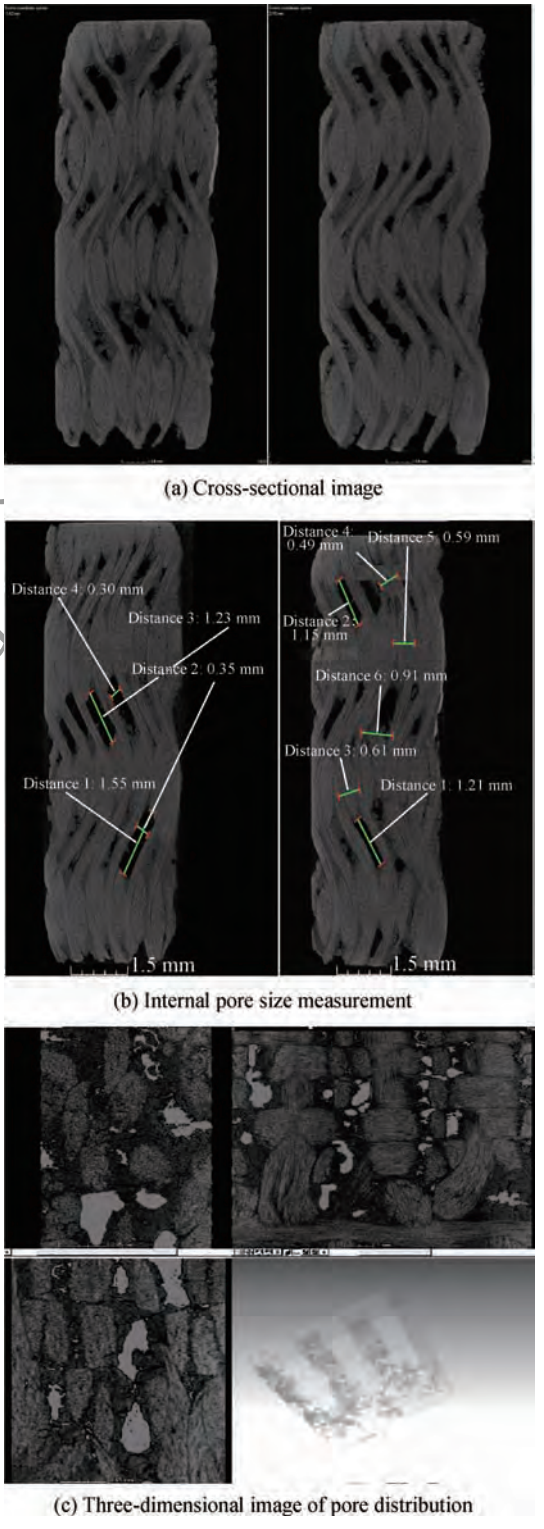


图 8 SiBN 纤维增强 SiBN 陶瓷基复合材料的显微 CT 结果

Fig. 8 Micro-CT results of SiBN fiber reinforced SiBN ceramic matrix composites

赠阅 复合材料学报

现脆性断裂的特征，这与其载荷-位移曲线的特征相符。

对于先驱体转化法制备陶瓷基复合材料而言，除纤维的影响外，致密度与界面也是影响材料性能的两个关键因素[12-13]。对于本研究体系，纤维与基体之间不可避免地存在一定的界面化学反应，导致界面结合较强。纤维与基体界面结合过强容易造成纤维受损，且基体内部裂纹扩展至界面时，不能产生裂纹的转向和分支，而是顺着裂纹扩展方向穿过纤维断裂，致使纤维增强作用无法发挥，发生脆性断裂，从而降低复合材料的力学性能。

综合以上分析可知，目前导致 SiBN 纤维增强复合材料性能较差的原因除了 SiBN 纤维本身性能有待改善外，基体与纤维之间的界面反应导致基体与纤维之间的结合力过强也是其主要原因之一。但纤维增强材料界面结合也不宜过弱，否则载荷不能有效地从基体传递给纤维。因此，界面问题成为了先驱体转化法制备连续纤维增强陶瓷基复合材料的核心问题与研究热点，下一步工作的重点之一是对复合材料的界面进行优化设计，对纤维表面进行处理，调整界面结合力从而制备高性能复合材料。

3 结 论

利用先驱体浸渍-裂解法制备了 SiBN 纤维增强 SiBN 陶瓷基复合材料，研究发现：

(1) 聚硅硼氮烷先驱体于 900 ℃氨气气氛下的裂解产物主要为无定形态无机物 SiBN。

(2) 常温下，SiBN 纤维增强 SiBN 陶瓷基复合材料经向、纬向的弯曲强度值相差不大，纬向值略高于经向值；当测试温度为 1 250 ℃时，经向、纬向的弯曲强度和弹性模量值均较常温时有所降低，且经向弯曲强度值的降低较为明显，由常温(25 ℃)时的 54.84 MPa 降低至 27.11 MPa。

(3) 由于连续 SiBN 陶瓷纤维正处于研发阶段，纤维力学性能有待改善，导致 SiBN 纤维增强 SiBN 陶瓷基复合材料呈现明显的脆性断裂特征。

(4) SiBN 纤维增强 SiBN 陶瓷基复合材料的弯曲强度和拉伸强度分别为 88.52 MPa 和 6.6 MPa。

参考文献：

[1] Zou C R, Zhang C R, Xiao Y D, et al. Progress and prospect of high performance wave-transparent ceramic fibers[J]. Bulletin of the Chinese Ceramics Society, 2013, 32(2): 274-279 (in Chinese).
邹春荣，张长瑞，肖永栋，等. 高性能透波陶瓷纤维的研究现状和展望[J]. 硅酸盐通报，2013，32(2)：274-279.

[2] Wang D, Liu Y S, Cheng L F, et al. Nitride high temperature radome material and its application progress[J]. Aeronautical Manufacturing Technology, 2008(3): 70-73 (in Chinese).
王东，刘永胜，成来飞，等. 氮化物高温透波材料及其应用研究进展[J]. 航空制造技术，2008(3)：70-73.

[3] Wang X Z. Preparation of SiBN using waves of ceramic fiber [D]. Hunan: National University of Defense Technology, 2008 (in Chinese).
王小宙. SiBN 透波陶瓷纤维的制备[D]. 湖南：国防科学技术大学，2008.

[4] Nakano K, Kamiya A, Nishino Y, et al. Fabrication and characterization of three-dimensional carbon fiber reinforced silicon carbide and silicon nitride composites[J]. Journal of the American Ceramic Society, 1995, 78(10): 2811-2814.

[5] Haug T, Knale H, Ehrmann U. Processing, properties and structure development of polymer-derived fiber-reinforced SiC [J]. Journal of the American Ceramic Society, 1989, 72(2): 104-110.

[6] Sheppard L M. Progress in composites processing[J]. American Ceramic Society Bulletin, 1990, 69(4): 666-673.

[7] Boisvert R P, Diefendorf R J. Polymeric precursor SiC matrix composites[J]. Ceramic Engineering and Science Proceedings, 2009, 9(7-8): 873-880.

[8] Li B, Zhang C R, Cao F, et al. Effects of curing atmospheric pressure on properties of silica fibre reinforced silicon-boron nitride matrix composites derived from precursor infiltration and pyrolysis[J]. Materials Science and Technology, 2007, 22(2): 81-84.

[9] Qi G J, Zhang C R, Hu H F, et al. Preparation of three-dimensional silica fiber reinforced silicon nitride composites using perhydropolysilazane as precursor[J]. Materials Letters, 2005, 59(26): 3256-3258

[10] Jansen M, Jaschke B, Jaschke T. Amorphous multinary ceramics in the Si-B-N-C system[J]. High Performance Non-Oxide Ceramics I: Structure Bond, 2002, 101(2): 137-191.

[11] Peng Y Q, Han K Q, Zhao X, et al. Research progress of novel high-temperature nitride ceramic fiber[J]. Synthetic Fiber Industry, 2011, 34(4): 39-43 (in Chinese).
彭雨晴，韩克清，赵曦，等. 新型耐高温氮化物陶瓷纤维研究进展[J]. 合成纤维工业，2011，34(4)：39-43.

[12] Suzuki K, Kume S, Nakano K. Fabrication of three-dimensional carbon fiber-reinforced Si_3N_4 composites by infiltration of slurry and organosilicon polymer[J]. Journal of the Ceramic Society of Japan, 1998, 106(3): 364-368 (in Japanese).
鈴木一孝，粂正市，中野喜久男. スラリー及び有機ケイ素

复合材料学报 fhclxb.buaa.edu.cn

ポリマーの含浸による3次元炭素繊維強化 Si_3N_4 基複合材料の作製[J]. 日本セラミックス協会学術論文誌, 1998, 106(3): 346-348.

[13] Hwang L R, Fergus J W, Chen H P, et al. Interface compatibility in ceramic-matrix composites[J]. Composites Science and Technology, 1996, 56(12): 1341-1348.

Preparation of SiBN fiber reinforced SiBN ceramic matrix composites by precursor infiltration-pyrolysis method

YU Juanli*[1], LI Sen[2], LYU Yi[1], ZHANG Tianxiang[1], ZHAO Yingmin[1]

(1. Research Institute of Aerospace Special Materials and Technology, Beijing 100074, China; 2. State Key Laboratory of High Temperature Gas Dynamics, Institute of Mechanics, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100190, China)

Abstract: Continuous fiber-reinforced nitride ceramic matrix composites are the main development direction of high-temperature wave-transparent materials, fiber is the pivotal issue which restrict the development of high-temperature wave-transparent composite materials, and SiBN ceramic fibers are a new kind of ceramic fibers which have excellent performances of high temperature resistance, wave transmission and mechanics. Polyborosilazane was used as ceramic precursor, and SiBN continuous fiber was used as reinforcement, SiBN fiber reinforced SiBN ceramic matrix composites were prepared by precursor infiltration-pyrolysis method. The thermal expansion properties, mechanical properties, fracture modes and microstructures of SiBN fiber reinforced SiBN ceramic matrix composites were investigated, and the preparation of new high-temperature wave-transparent ceramic matrix composites by precursor infiltration-pyrolysis was explored. The results show that the SiBN fiber reinforced SiBN ceramic matrix composites exhibits distinct brittle fracture characteristic, the bending strength and tensile strength of the composites are 88.52 MPa and 6.6 MPa respectively, which means the mechanical properties of the fiber still needs to be improved.

Keywords: SiBN fiber; precursor; ceramic matrix composites; infiltration; pyrolysis

复合材料学报 fhclxb.buaa.edu.cn

复合材料学报
Acta Materiae Compositae Sinica
第 32 卷 第 2 期 4 月 2015 年
Vol. 32 No. 2 April 2015

赠阅

DOI：10.13801/j.cnki.fhclxb.20140616.004

长桁-翼肋连接对复合材料单加筋板压缩性能的影响

全下文载

周睿[1]，关志东*[1]，黎增山[1]，卓越[1]，张洪峰[2]，薛斌[2]
（1. 北京航空航天大学 航空科学与工程学院，北京 100191；2. 上海飞机设计研究院，上海 201210）

摘 要： 采用试验和有限元方法研究了复合材料含翼肋单加筋板试验件的压缩性能，试验件包括带有长桁-翼肋连接和不含长桁-翼肋连接 2 种类型。试验和数值计算研究结果表明：与不含长桁-翼肋连接的试验件相比，带有长桁-翼肋连接的试验件具有较高的刚度和较高的临界屈曲失稳载荷，在后屈曲承载过程中具有较小的形变和较小的最终破坏载荷。试验件的最终破坏模式总是长桁与蒙皮间的界面脱粘，这表明长桁-翼肋连接对加筋板试验件的最终破坏模式无影响。在复合材料翼面结构设计中，需要综合考虑长桁-翼肋连接对加筋板初始临界失稳载荷、后屈曲变形和结构承载能力等方面的影响。

关键词： 复合材料；加筋板；连接；屈曲和后屈曲；有限元方法
中图分类号： TB330.1 **文献标志码：** A **文章编号：** 1000-3851(2015)02-0491-10

随着航空结构减重及使用效率要求的提高，复合材料加筋板被越来越广泛地应用于航空结构中。当承受轴向压力时，复合材料加筋板在局部失稳后仍具有较强的后屈曲承载能力，充分利用这一特性可以大幅提高结构的承载效率[1-3]。

为确定复合材料加筋板临界屈曲载荷及其后屈曲承载特点，国内外学者做了大量研究工作。Flazon 和 Koundouros 等[4-5]通过对复合材料加筋板进行轴压试验，指出复合材料加筋板节点线与反节点线处产生很大弯矩，这是影响后屈曲承载能力的薄弱环节。孔斌等[6]研究了复合材料加筋板在轴压下的后屈曲传载机制，进一步指出 M_y 力矩是反节点线位置失效的主要诱因。刘从玉等[7]对复合材料加筋板屈曲及后屈曲能力进行了考虑脱粘的数值分析，通过有限元计算验证了脱粘是导致加筋板破坏的重要因素。已有的研究工作[8-11]大多以加筋板为研究对象，而在实际结构中加筋板往往与横向支撑结构(框或肋)一起使用，而横向支撑结构往往对加筋板压缩力学性能有重要影响。因此开展横向支撑对加筋板压缩性能影响的研究具有重要工程应用价值。目前，对于复合材料加筋板横向支撑特别是长桁-翼肋连接对加筋板压缩性能的影响研究工作开展极少，相关研究鲜见报道。

本文以含翼肋单加筋板的压缩试验为基础，结合有限元模拟研究了长桁-翼肋连接对加筋板结构在轴向压载下的屈曲失稳载荷、后屈曲变形、后屈曲承载能力等压缩性能的影响。

1 试验对象及方法

1.1 试验对象

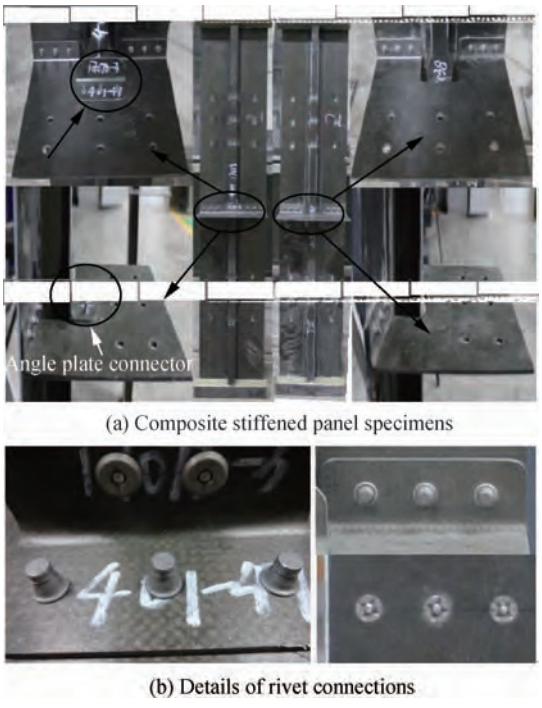
复合材料加筋板为单加筋结构形式，构型为工型的筋条与蒙皮通过共固化工艺粘接，加筋板与模拟翼肋的复合材料肋弯边通过铆钉连接。图 1(a)所示为试验所用两类复合材料加筋板试验件。带有长桁-翼肋连接的试验件通过角片连接长桁与翼肋，连接角片由复合材料制成，通过铆钉与筋条和肋弯边分别连接。图 1(b)为铆钉连接细节。

复合材料加筋板采用 T800 级高温固化的中模高强碳纤维增韧环氧树脂单向带铺叠。肋弯边和连接角片采用平纹织物铺叠。表 1 为试验委托方提供的单向带、平纹织物材料属性实测结果及加筋板筋条与蒙皮之间的界面参数。其中单向带、平纹织物材料属性参数包括 0°方向模量 E_{11}、90°方向模量 E_{22}、剪切模量 G_{12}、泊松比 ν_{12}、0°方向拉伸强度

收稿日期：2014-03-03；录用日期：2014-05-14；网络出版时间：2014-06-16 11:33
网络出版地址：www.cnki.net/kcms/detail/10.13801/j.cnki.fhclxb.20140616.004.html
通讯作者：关志东，博士，教授，博士生导师，研究方向为复合材料结构设计、复合材料力学。 E-mail：D5062010@163.com

引用格式：周睿，关志东，黎增山，等. 长桁-翼肋连接对复合材料单加筋板压缩性能的影响[J]. 复合材料学报，2015，32(2)：491-500. Zhou R，Guan Z D，Li Z S，et al. Effects of connector between stringer and rib on compressional properties of single-stiffened composite panels[J]. Acta Materiae Compositae Sinica，2015，32(2)：491-500.

复合材料学报 bcjb.buaa.edu.cn



(a) Composite stiffened panel specimens

(b) Details of rivet connections

图 1　复合材料加筋板试验件示意图及铆钉连接细节

Fig. 1　Schematic of composite stiffened panel specimens and details of rivet connections

X^T、0°方向压缩强度 X^C、90°方向拉伸强度 Y^T、90°方向压缩强度 Y^C、剪切强度 S_{12}；界面参数包括界面材料法向刚度 K_{nn}、切向刚度 K_{tt} 和 K_{ss}、法向正应力 t_n^0、切向剪应力 t_t^0 和 t_s^0、法向临界能量释放率 G_n^c、切向临界能量释放率 G_s^c 和 G_t^c。其中界面参数并非实测，是试验委托方根据文献[12]，结合试验件筋条与蒙皮共固化粘接工艺给出的经验参数。

复合材料加筋板试验件尺寸如图 2 所示，不同区域的铺层方式均按表 2 给出。为保证试验过程中

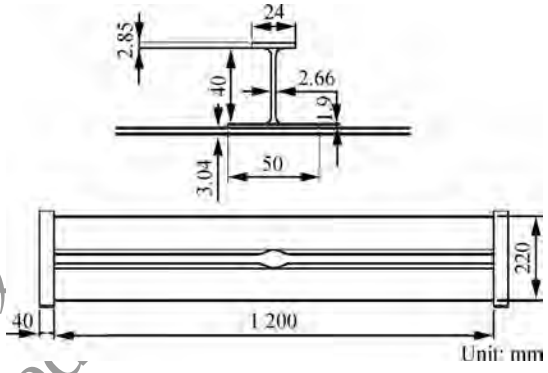


图 2　复合材料加筋板试验件尺寸

Fig. 2　Dimensions of composite stiffened panel specimen

复合材料学报 fhclxb.buaa.edu

表 1　单向带、平纹织物材料属性实测结果及加筋板筋条与蒙皮之间的界面参数

Table 1　Test results of material properties of unidirectional tape, plain fabric and interface parameters between strip of stiffened panels and skin

Plain fabric	E_{11}/GPa	E_{22}/GPa	G_{12}/GPa	ν_{12}	
	45	45	3.86	0.042	
	X^T/MPa	X^C/MPa	Y^T/MPa	Y^C/MPa	S_{12}/MPa
	597.6	496	597.6	496	160
Unidirectional tape	E_{11}/GPa	E_{22}/GPa	G_{12}/GPa	ν_{12}	
	145	7.7	4.5	0.323	
	X^T/MPa	X^C/MPa	Y^T/MPa	Y^C/MPa	S_{12}/MPa
	2 700	1 400	75	350	132
Interface	$K_{nn}=K_{tt}=K_{ss}$	t_n^0/MPa	$t_t^0=t_s^0$/MPa	G_n^c/(N·mm^{-1})	$G_s^c=G_t^c$/(N·mm^{-1})
	106	80	90	0.3	0.8

表 2　复合材料加筋板试验件不同区域的铺层方式

Table 2　Ply sequences of composite stiffened panel specimens in different regions

Region	Ply sequence
Top layup of stiffener	[45/0/−45/90/0/45/0/−45/−45/45/0/90/−45/0/45]
Web plate layup	[45/0/−45/90/0/45/−45/−45/45/0/90/−45/0/45]
Bottom layup of stiffener	[0/0/0/−45/45/0/90/−45/0/45]
Skin layup	$[45/90/-45/0/90/45/-45/0]_s$
Rib layup	$[45/90/-45/0/90/45/-45/0]_s$
Angle plate layup	$[45/90/-45/0/90/45/-45/0]_s$

端部加载均匀，并避免端部压溃问题，在试验件端部设置有金属盒并进行灌封处理。

1.2 试验条件

采用如图 3 所示压缩试验夹持系统模拟翼肋约束边界条件。试验件与试验机压盘之间设计10 mm厚的等强梁，提供均匀受载的边界条件。试验在济南时代试金公司生产的 WDW-200E 型电子万能试验机上完成，固定加载速度为 1 mm/min，同步采集表面测点的应变数据及试验件压缩位移。

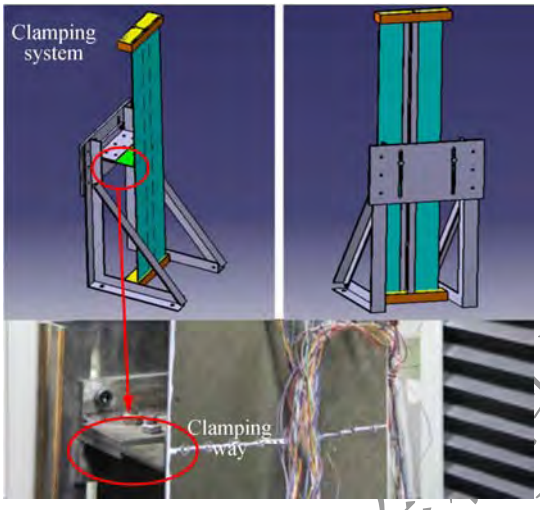


图 3 复合材料加筋板压缩试验夹持系统

Fig. 3 Clamping system used in compressional tests on composite stiffened panels

试验件损坏后，使用美国 Petroleum Analyzer 公司生产的超声 C 扫描设备对损坏试验件壁板与筋条脱粘的典型区域进行有效监测。

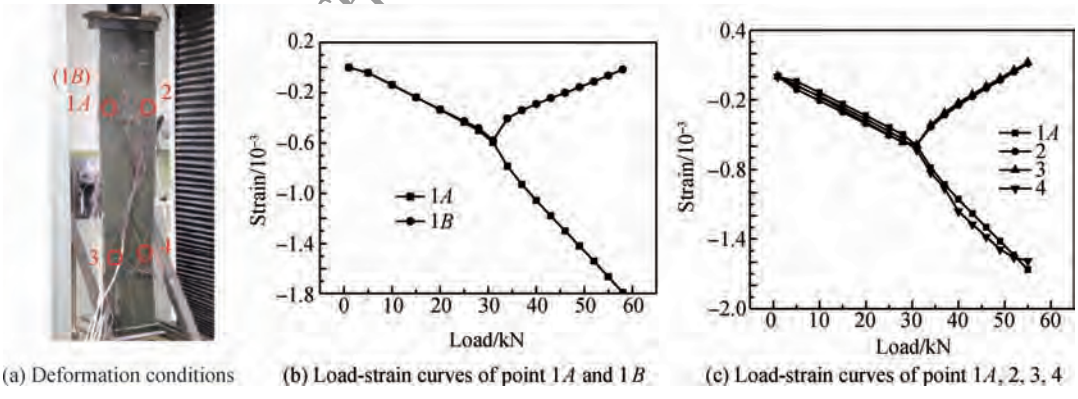
2 试验结果与分析

2.1 稳定性

图 4 所示为无长桁-翼肋连接复合材料加筋板试验件受轴向压缩载荷失稳后的变形情况及加载过程中典型位置的载荷-应变曲线。从图 4(b)中可以看出，压缩载荷达到临界失稳载荷后，试验件发生失稳，蒙皮前后表面相同位置处应变测量值发生显著分岔，并向相反的趋势扩展。图 4(c)的结果表明，以中间的肋弯边约束为分界，上下 2 部分试验件变形具有反对称特点。试验结果显示 2 种构型试验件的失稳模态均为一阶失稳模态，试验件上下 2 个试验段各包含 1 个失稳半波。图 4(b)曲线的分岔点所对应载荷即为试验件的失稳载荷。不同构型复合材料加筋板失稳载荷及失稳模态的试验和计算结果如表 3 所示。试验结果表明，长桁与翼肋间的角片连接对试验件失稳模态没有显著影响，但对临界失稳载荷有一定影响，带有角片连接的试验件具有更高的临界失稳载荷。

2.2 后屈曲承载及破坏特性

图 5 为 2 种构型复合材料加筋板试验件试验



(a) Deformation conditions (b) Load-strain curves of point 1*A* and 1*B* (c) Load-strain curves of point 1*A*, 2, 3, 4

图 4 无长桁-翼肋连接复合材料加筋板试验件受轴向压缩载荷失稳后的变形情况及加载过程中典型位置的载荷-应变曲线

Fig. 4 Deformation conditions and load-strain curves at typical positions in loading process of composite stiffened panel specimens without connector between stringer and rib after axial compressional load buckling

表 3 不同构型复合材料加筋板失稳载荷及失稳模态的试验和计算结果

Table 3 Test and calculation results of buckling load and buckling mode of different types of composite stiffened panels

Specimen type	Test		Calculation		Error/%
	Buckling mode/wave	Buckling load/kN	Buckling mode/wave	Buckling load/kN	
With angle plate connector	1	35.30	1	35.59	0.84
Without angle plate connector	1	31.30	1	31.18	0.37

复合材料学报 hclxb.buaa.edu.cn

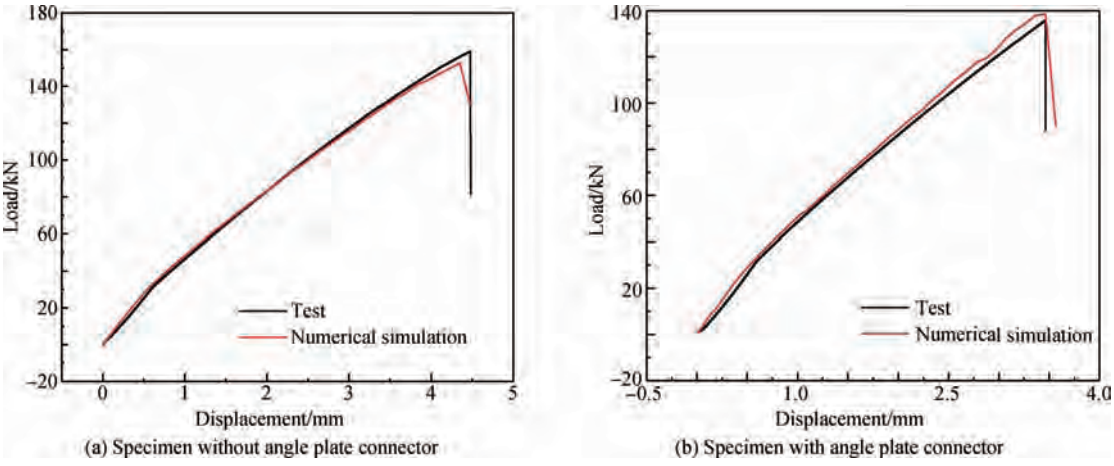


图 5　2 种构型复合材料加筋板试验件试验与数值模拟的载荷-位移曲线

Fig. 5　Test and numerical simulating load-displacement curves of two types of composite stiffened panel specimens

与数值模拟的载荷-位移曲线。曲线存在拐点，即为试验件屈曲失稳点。屈曲发生后，曲线斜率明显降低，试验件刚度下降。在后屈曲加载过程中，随载荷增加，试验件形变加剧，直至加载至破坏前，试验件始终保持一阶失稳模态，并未发生模态跳转。破坏时，由肋弯边隔开的 2 个试验段，1 段发生可见的蒙皮与筋条完全脱粘，蒙皮发生较大的弯曲变形，另 1 段形变回复，试验与数值模拟所得复合材料加筋板长桁-蒙皮界面脱粘破坏模式如图 6 所示。直至破坏前，试验件均没有发生任何异常响动，表明筋条与蒙皮的大范围脱粘发生在破坏瞬间，脱粘并非渐进过程。

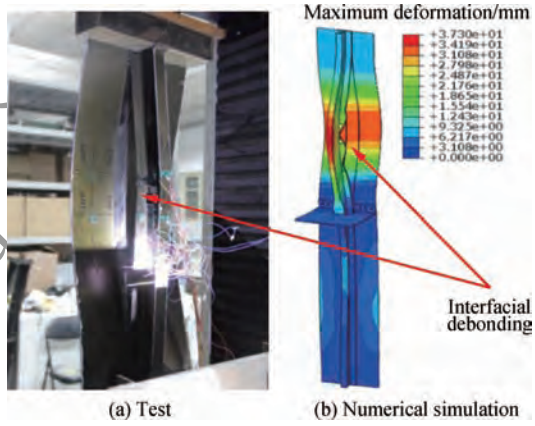


图 6　试验与数值模拟所得复合材料加筋板长桁-蒙皮界面脱粘破坏模式

Fig. 6　Failure modes of interfacial debonding between stringer and skin of test and numerical simulation of composite stiffened panels

2 种构型试验件后屈曲特性存在一定差异。图 7 对比了 2 种构型复合材料加筋板试验件的变形情况及同一位置处的载荷-应变曲线。可以看出，无长桁-翼肋连接的试验件具有更大的压缩应变，表明该型试验件在后屈曲加载过程中具有更大的扭转导致的蒙皮面外变形，试验件刚度尤其是扭转刚度较低。

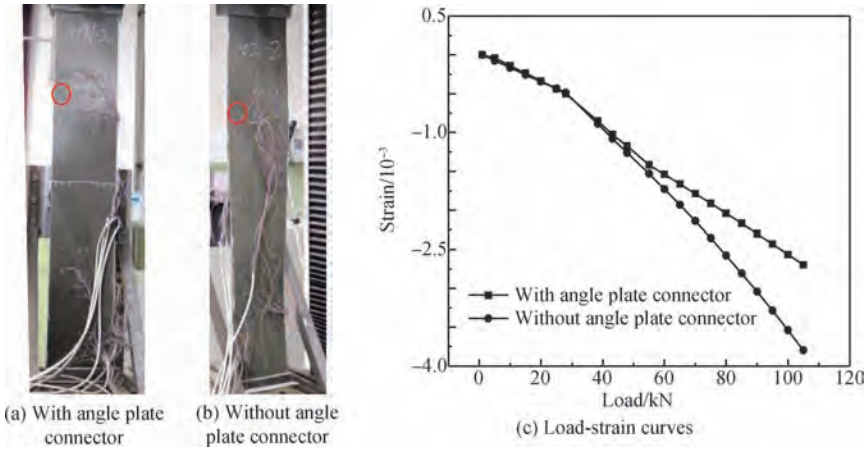


图 7　2 种构型复合材料加筋板试验件的变形情况及同一位置处的载荷-应变曲线

Fig. 7　Deformation conditions and load-displacement curves at the same position of two types of composite stiffened panel specimens

赠阅 复合材料学报

表 4 为复合材料加筋板最终破坏载荷的试验与数值计算结果。结果表明，带长桁-翼肋连接的试验件的最终破坏载荷，即后屈曲承载极限载荷较低。

表 4　复合材料加筋板最终破坏载荷的试验与数值计算结果

Table 4　Test and numerical calculation results of ultimate failure load of composite stiffened panels

Specimen type	Test ultimate failure load/kN	Calculation ultimate failure load/kN	Error/%
With angle plate connector	137.18	138.61	1.03
Without angle plate connector	158.93	152.65	3.90

综上所述，长桁-翼肋连接造成 2 种构型试验件在屈曲及后屈曲特性方面都存在一定差异，为进一步研究长桁-翼肋连接对含翼肋加筋板压缩特性的影响，进行了有限元分析。

3　有限元数值模拟

3.1　有限元模型

使用有限元软件 ABAQUS 对加筋板在压缩载荷下的屈曲及后屈曲问题进行数值模拟。有限元模型主要分为加筋板、肋弯边、连接角片 3 部分，各部分尺寸与铺层方式与试验件实测尺寸及实际铺层方式一致。复合材料加筋板有限元模型及模型截面示意图如图 8 所示。

肋弯边、连接角片以及加筋板的筋条与蒙皮部分均采用连续壳单元(SC8R)模拟，可以真实反映上述各部分厚度方向的几何尺寸。肋弯边和连接角片的材料属性为平纹织物，加筋板的筋条和蒙皮部分材料属性为单向带，模型中织物和单向带材料参数均按照试验委托方提供的原始数据给出。采用胶层单元(COH3D8)模拟加筋板蒙皮与筋条间的界面，胶层区域长宽与筋条下缘长宽相等，厚度为 0.001 mm。胶层单元参数按试验委托方提供的界面参数给出。为模拟肋弯边与加筋板、肋弯边与连接角片、加筋板与连接角片之间的铆钉连接，根据试验件上连接位置的几何尺寸在有限元模型中建立了铆钉孔，并采用实体单元(C3D8R)模拟连接铆钉。肋弯边与加筋板之间接触面、连接角片与加筋板筋条及肋弯边之间接触面、铆钉与铆钉孔之间接触面等为有限元模型中存在的一系列接触面，各接触面接触属性均采用 ABAQUS 软件自带的通用接触。

与试验件对应，建立了带长桁-翼肋连接和无长桁-翼肋连接 2 种构型的有限元模型。带长桁-翼肋连接模型包括加筋板、肋弯边、连接角片、铆钉等部分，模型含有连续壳单元 17 640 个、胶层单元 160 个、实体单元 16 904 个。无长桁-翼肋连接模型包括加筋板、肋弯边、铆钉等部分，模型含有连续壳单元 13 966 个、胶层单元 160 个、实体单元 9 096个。

模型边界条件为：模型两端 40 mm 长度段与特征点耦合，以模拟灌封金属盒的影响；模型加载端以及肋弯边节点仅放开加载方向自由度，另一端施加固支约束。

3.2　复合材料损伤模型

使用二维 Hashin 准则作为复合材料层内损伤判据，将单向带复合材料层内失效分为纤维失效和基体失效，主要包括以下几种失效模式：

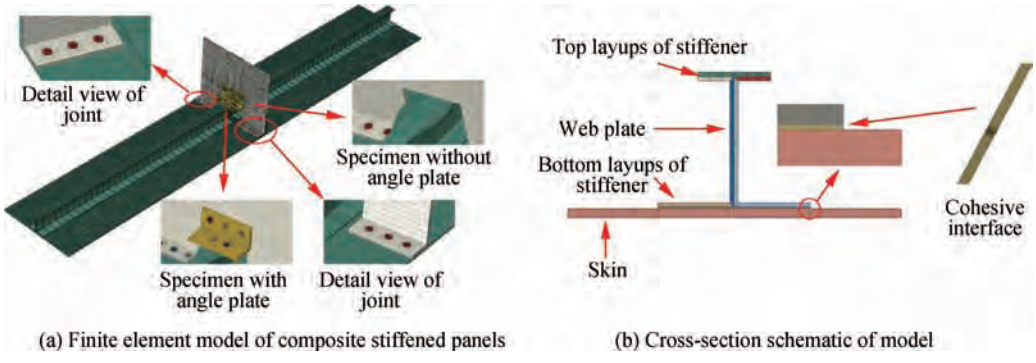


图 8　复合材料加筋板有限元模型及模型截面示意图

Fig. 8　Finite element model of composite stiffened panels and cross-section schematic of model

复合材料学报 fcxb.buaa.edu.cn

纤维拉伸：

$$\left(\frac{\sigma_{11}}{X^{T}}\right)^{2}+\alpha\left(\frac{\tau_{12}}{S^{L}}\right)^{2}\geqslant 1 \tag{1}$$

纤维压缩：

$$\left(\frac{\sigma_{11}}{X^{C}}\right)^{2}\geqslant 1 \tag{2}$$

基体拉伸：

$$\left(\frac{\sigma_{22}}{Y^{T}}\right)^{2}+\left(\frac{\tau_{12}}{S^{L}}\right)^{2}\geqslant 1 \tag{3}$$

基体压缩：

$$\left(\frac{\sigma_{22}}{2S^{T}}\right)^{2}+\left[\left(\frac{Y^{C}}{2S^{T}}\right)^{2}-1\right]\frac{\sigma_{22}}{Y^{C}}+\left(\frac{\tau_{12}}{S^{L}}\right)^{2}\geqslant 1 \tag{4}$$

式中：α 为剪切对纤维拉伸破坏的贡献因子；S^{T}、S^{L} 分别轴向剪切和横向剪切强度；σ_{11}、σ_{22} 为正应力；τ_{12} 为切应力。当 σ_{11}、σ_{22}、τ_{12} 满足(1)～式(4)失效判定条件时，认为复合材料出现对应损伤。

起始损伤发生后，材料进入损伤演化阶段，刚度逐渐下降，直到刚度为 0，代表损伤区域完全破坏。复合材料双线性损伤演化模型如图 9 所示。其中当量应力 σ_{eq}^{0} 为某一损伤起始的临界应力；当量位移 δ_{eq}^{0} 为某一损伤起始发生时的位移；δ_{eq}^{t} 为该损伤模式完全破坏时的位移；阴影部分面积等于临界损伤能量 G^{C}。

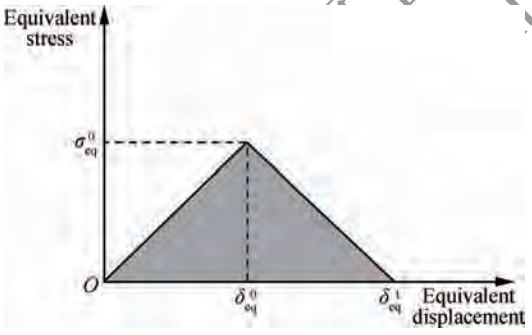


图 9　复合材料双线性损伤演化模型

Fig. 9　Bilinear damage evolution model of composites

3.3　胶层单元损伤模型

本文模型中对脱粘损伤起始和扩展现象的模拟通过界面胶层单元实现。胶层单元使用基于连续损伤力学的牵引力-相对位移关系，本构模型为图 10 所示线弹性-线性软化模型，作用是连接可能发生分层的 2 个相邻复合材料铺层界面。图中：t^{0} 为胶层材料破坏强度；δ^{0} 为胶层损伤起始发生时的位移；δ^{f} 为胶层完全破坏时的位移；K 为胶层材料刚度；D 为胶层材料刚度折减系数。图 10 中材料初始刚度和折减后刚度以斜率形式体现，分别为 K_1 和 K_2，其中 $K_1=K$，

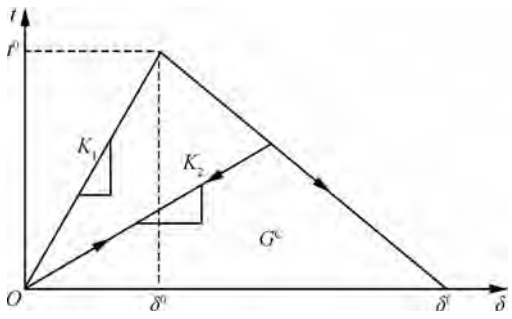


图 10　胶层材料线弹性-线性软化本构模型

Fig. 10　Linear elastic-linear softening constitutive model of cohesive material

$K_2=(1-D)/K$。

单元允许有 3 个方向的作用力 t_n、t_s 和 t_t。各作用力定义为

$$\begin{bmatrix}t_n\\t_s\\t_t\end{bmatrix}=\begin{bmatrix}K_{nn}&&\\&K_{ss}&\\&&K_{tt}\end{bmatrix}\begin{bmatrix}\varepsilon_n\\\varepsilon_s\\\varepsilon_t\end{bmatrix} \tag{5}$$

式中：$K_{ii}(i=n,s,t)$ 为对应应力的刚度；ε_i 为对应应变，$\varepsilon_i=\delta_i/T_0$，$\delta_i$ 为胶层单元各节点对 3 个方向上的相对位移，T_0 为胶层厚度。

使用二次应力准则判定胶层单元损伤的起始：

$$\left(\frac{\langle t_n\rangle}{t_n^{0}}\right)^{2}+\left(\frac{t_s}{t_s^{0}}\right)^{2}+\left(\frac{t_t}{t_t^{0}}\right)^{2}=1 \tag{6}$$

式中：$t_i^{0}(i=n,s,t)$ 为胶层在 3 个方向上的强度；麦考林符号$\langle\cdot\rangle$表示单纯的压缩状态不引起胶层损伤。判定损伤出现后，用式(7)和式(8)对胶层刚度进行折减：

$$\begin{cases}K_{nn}=(1-D)K_{nn}^{0}\\K_{ss}=(1-D)K_{ss}^{0}\\K_{tt}=(1-D)K_{tt}^{0}\end{cases} \tag{7}$$

其中：

$$D=\begin{cases}0 & \delta<\delta^{0}\\\dfrac{\delta^{\max}(\delta-\delta^{0})}{\delta(\delta^{\max}-\delta^{0})} & \delta^{0}<\delta<\delta^{\max}\\1 & \delta^{\max}<\delta\end{cases} \tag{8}$$

式中：K_{nn}^{0}、K_{ss}^{0}、K_{tt}^{0} 为胶层在 3 个方向上的初始刚度。采用基于能量的 BK-Law 混合模式线性刚度衰减模型[13]模拟胶层单元的最终破坏：

$$G_{equiv}=G_n^{c}+(G_s^{c}-G_n^{c})\left(\frac{G_s+G_t}{G_n+G_s+G_t}\right)^{\eta} \tag{9}$$

式中：G_{equiv} 为等效临界应变能释放率；η 为材料参数，取值 1.45；G_i^{c} 为临界能量释放率，各界面参数均采用试验委托方提供的原始数据。

复合材料学报 b.buaa.edu.cn

赠阅 复合材料学报

3.4 几何初始扰动

通常情况下，实际结构都含有多种多样的几何缺陷如局部丢层、边界条件变动等。在本文的加筋板后屈曲分析问题中，初始几何缺陷为结构屈曲。通常情况下，试验件几何缺陷很难在计算模型中得到准确反映[14]。为了在后屈曲分析时引入等效缺陷，根据目前国内外学者的做法[15]，分 2 步进行分析。第 1 步进行特征值线性屈曲分析，采用 ABAQUS 自带的线性摄动分析算法，获得各阶屈曲模态对应的失稳载荷以及各阶屈曲模态下有限元模型每个节点的相对位移。第 2 步选择合适的屈曲模态，提取该模态对应的有限元模型所有节点相对位移作为等效几何缺陷。通过 Imperfection 语句修改模型的 inp 文件将等效缺陷引入后屈曲分析中。后屈曲非线性分析采用动态显示算法，通过使用质量放大和双精度分析方法降低动态显示算法引起的动态效应。上述方法中，引入等效几何缺陷时合理选择屈曲模态以及确定合适的扰动幅值非常关键。模态选择通常依赖于试验结果，本文中的屈曲分析获得的一阶模态与试验结果相同，且试验件在整个后屈曲阶段始终保持一阶模态，未发生模态跳转。因此后屈曲分析中引入一阶失稳模态节点位移。扰动幅值的选择直接影响模态引入的效果：幅值过小不足以对模型产生影响，幅值过大则使模型在计算之初就具有较大的变形，影响模型承载能力。本文经试算，最终确定扰动幅值为 10^{-2} 量级。

4 计算与试验结果对比分析

计算所得载荷-位移曲线如图 5 所示，与试验结果吻合良好。如表 3 和表 4 所示，计算所得失稳载荷与试验值相比误差最大不超过 0.84%，所得破坏载荷与试验值相比误差最大不超过 3.90%。由图 6 试验与数值模拟所得破坏形式可见，计算结果较准确地模拟了屈曲失稳、后屈曲历程和最终破坏模式，可以通过计算结果与试验结果对比进一步分析长桁-翼肋连接对结构屈曲及后屈曲特性的影响。

4.1 长桁-翼肋连接对结构屈曲特性及后屈曲变形的影响

屈曲发生后，试验件形变特点较复杂。鉴于长桁-翼肋连接直接约束试验件的变形，从试验件变形特点入手，研究连接件对试验件屈曲特性的影响。

图 11 为复合材料加筋板压缩试验载荷-应变曲线与数值计算屈曲分析结果。将试验件按图 8(b)截面所示的 4 个区域：筋条上缘、筋条腹板、筋条下缘、蒙皮进行划分。通过对比加载过程中采集的应变数据特点与计算所得的屈曲分析结果，分析 4 个区域的变形特点。描述变形的坐标系参考图 11，以筋条长度方向为 x 轴，蒙皮宽度方向为 y 轴，蒙皮厚度方向为 z 轴。由图 11 可以归纳蒙皮区域变形特点：蒙皮产生较大变形的 z 方向和 $-z$ 方向失稳半波。相邻失稳半波方向相反导致蒙皮发生扭转并带动筋条下缘产生 z 方向和 $-z$ 方向的变形。

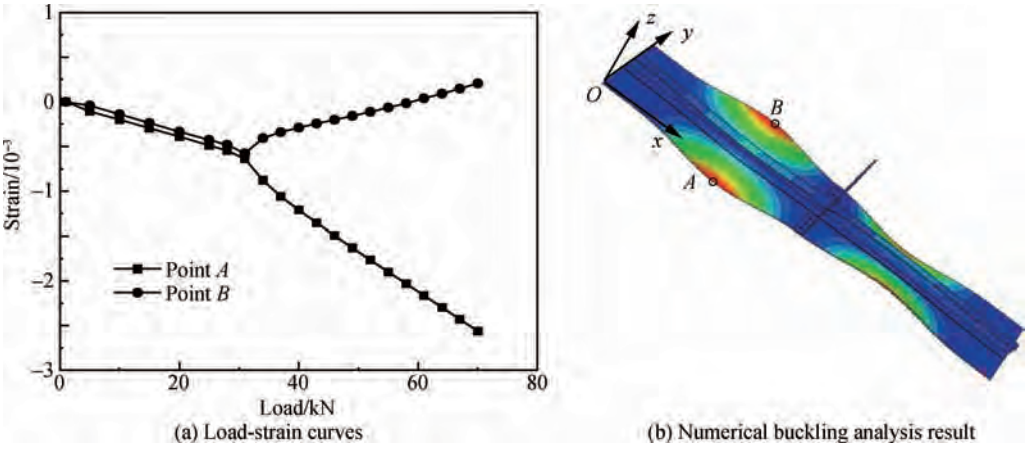


图 11 复合材料加筋板压缩试验载荷-应变曲线与数值计算屈曲分析结果

Fig. 11 Load-strain curves and numerical buckling analysis result of composite stiffened panel

复合材料学报 fcxb.buaa.edu.cn

图 12 为复合材料加筋板筋条变形数值分析结果及对应位置处的载荷-应变曲线。筋条下缘带动腹板扭转使腹板近上缘条区域发生扭转，腹板变形进一步带动筋条上缘发生 $-y$ 和 $+y$ 方向的弯曲变形，变形特点与蒙皮和筋条下缘均不同。数值分析结果与 C、D、E、F 4 点对应的载荷-应变曲线反映的变形特点对应良好。

图 13 为长桁-翼肋连接对复合材料加筋板压缩载荷下变形的约束效果。可以看出，长桁-翼肋连接约束了试验件中部的扭转变形，从一定程度上抑制了筋条的变形，进一步抑制了蒙皮的变形，使该型试验件有更大的刚度。较大的刚度延缓了失稳的发生，导致带有长桁-翼肋约束的试验件失稳载荷略高，在后屈曲承载过程中变形量更小。

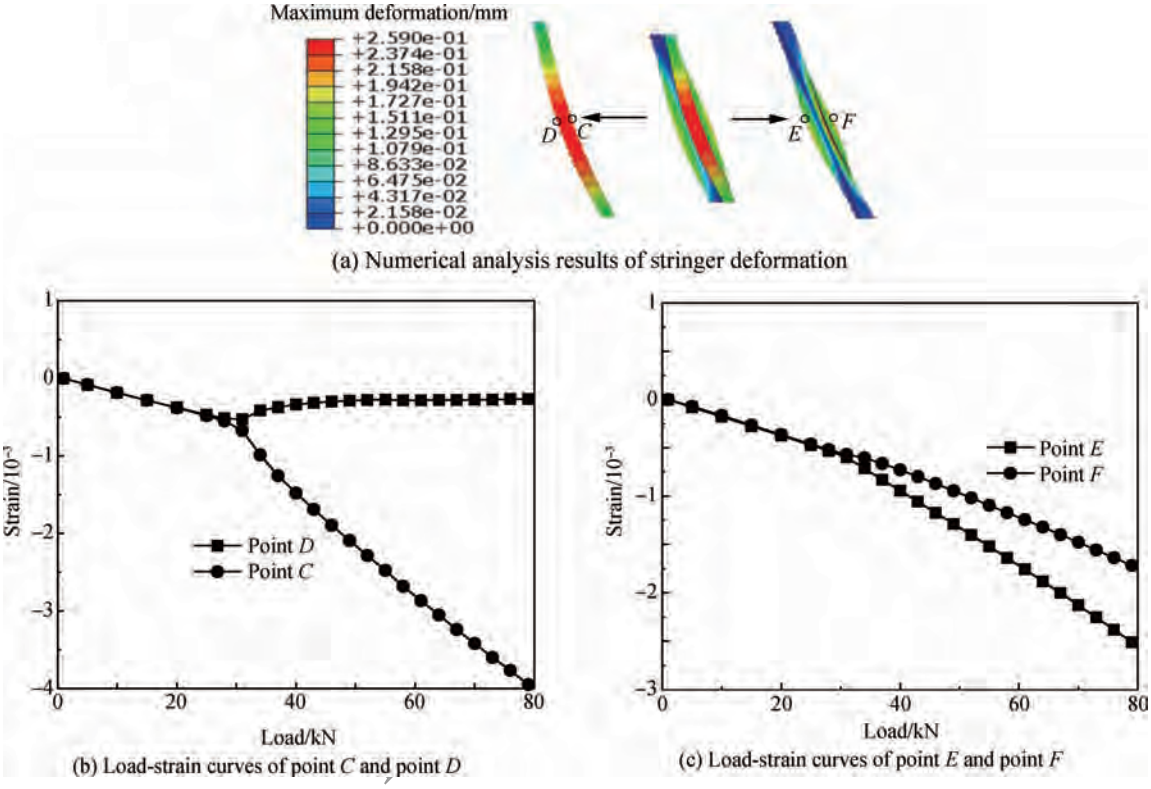


图 12　复合材料加筋板筋条变形数值分析结果及对应位置处的载荷-应变曲线

Fig. 12　Numerical analysis results of stringer deformation and load-strain curves at corresponding positions of composite stiffened panels

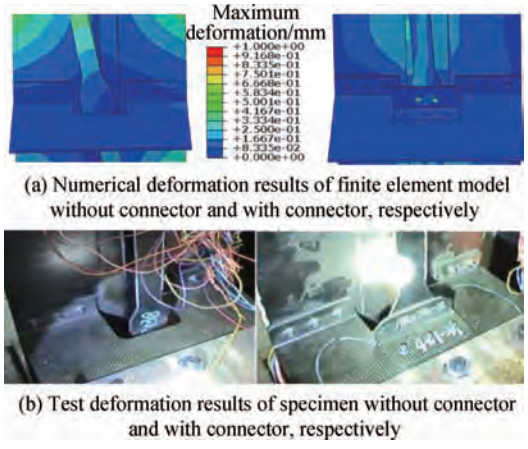


图 13　长桁-翼肋连接对复合材料加筋板压缩载荷下变形的约束效果

Fig. 13　Constraint effects of connector between stringer and rib on deformation of composite stiffened panels under compressional load

4.2　长桁-翼肋连接对后屈曲承载能力的影响

复合材料加筋板结构在压缩载荷作用下发生屈曲失稳时，结构上会出现一定数量的失稳半波，对应产生一定数量的波峰和波谷。加筋板上处于波峰或波谷处的点具有最大的离面位移，这类点称为反节点，反节点连成的线称为反节点线。与之对应，加筋板上离面位移为 0 的点称为节点，节点连成的线称为节点线。

后屈曲状态的加筋板结构由于弯曲或扭转，在节点线或反节点线处发生初始失效，壁板反节点线处产生很大的弯矩，对筋条与蒙皮间的胶接界面产生很大的剥离应力。为研究 2 种构型试验件后屈曲承载能力的差异，在有限元计算模型中关注了破坏的起始位置和胶层单元脱粘情况，不同压缩载荷下复合材料加筋板筋条-蒙皮界面脱粘起始与扩展过

程的数值计算结果如图 14 所示。图中给出了试验件的反节点线位置，SDEG 为 Overall Scalar Stiffness Degradation 缩写，以色阶形式反映胶层单元损伤程度。2 种模型脱粘起始发生载荷均为最终破坏载荷的 97%，包含长桁-翼肋连接的模型破坏起始载荷值较小。可以看出，模型首先在反节点线位置发生小范围脱粘，进而损伤迅速扩展，表明反节点线位置为最先发生失效的位置。

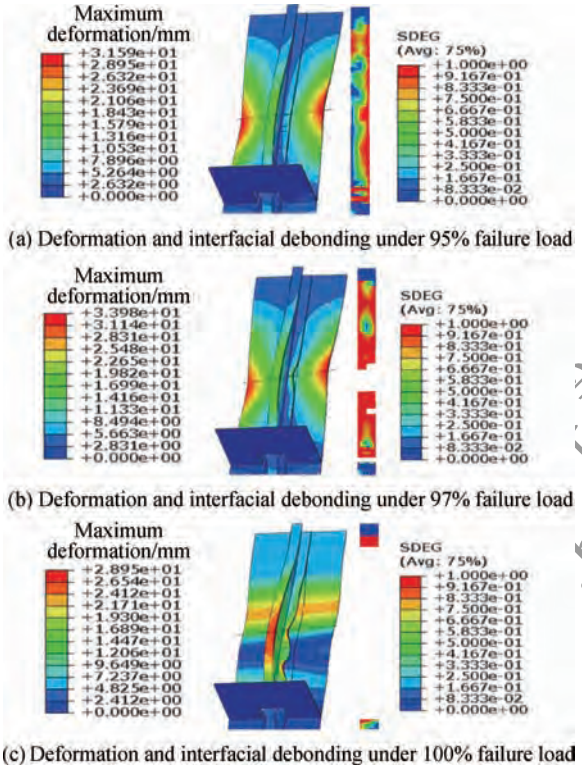


图 14　不同压缩载荷下复合材料加筋板筋条-蒙皮界面脱粘起始与扩展过程的数值计算结果

Fig. 14　Numerical results of initiation and extension progress of interfacial debonding between stringer and skin of composite stiffened panels under different compressional loads

对于反节点线位置，M_y 是导致失效发生的主要诱因[6]，图 15 为 2 种构型复合材料加筋板反节点线位置破坏前 M_y 力矩输出，压缩载荷分别为 134.4、148.07 kN。可以看出，在较低压缩载荷下的含长桁-翼肋连接形式试验件沿反节点线 M_y 力矩水平已经超过较高压缩载荷下的无连接件形式试验件的，连接件的影响使试验件破坏提前发生。

对试验后的 2 种构型试验件中部节点线处的脱粘情况进行了超声波 C 扫描。扫描结果显示，含长桁-翼肋连接的试验件在中部节点线处脱粘范围更大，结合图 13 所示连接件对试验件节点线处自由

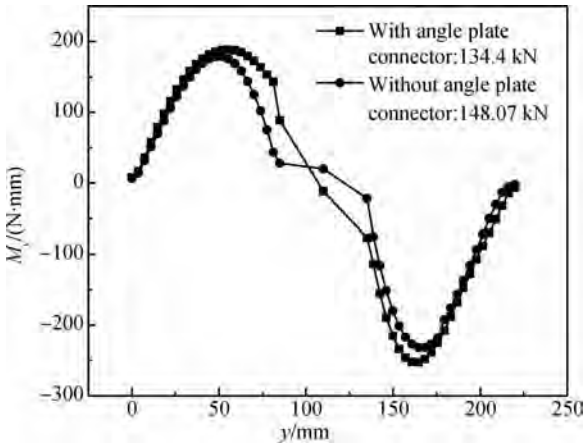


图 15　2 种构型复合材料加筋板反节点线位置破坏前 M_y 力矩输出

Fig. 15　M_y moment output on anti-nodal line of two types of composite stiffened panels before failure

变形的抑制，表明长桁-翼肋连接对节点线处筋条与蒙皮的胶接界面应力状态带来了不利影响，是导致该型试验件破坏载荷较小的因素之一。

5　结　论

通过试验和有限元方法，分析了加筋板-翼肋连接结构在轴压载荷下的屈曲和后屈曲特性及长桁-翼肋连接对试验件屈曲特性和后屈曲承载能力的影响。

（1）对于本文中带翼肋加筋板，长桁-翼肋连接不会影响其失稳模态，但会提高加筋板的扭转刚度及屈曲失稳临界载荷。

（2）长桁-翼肋连接能够抑制试验件后屈曲变形，对于维持飞机结构气动外形有积极意义。

（3）反节点线是结构失效发生的起始位置，筋条与蒙皮界面脱粘是导致试验件后屈曲承载能力丧失的主要因素，长桁-翼肋连接对筋条与蒙皮的胶接界面产生不利影响，使脱粘的起始更早，脱粘扩展范围更大，后屈曲承载能力较低。

参考文献：

[1] Pedro B D, Dinar C. Post-buckling behaviour and strength of cold-formed steel lipped channel columns experiencing distortional/global interaction [J]. Computers and Structures, 2011, 89(3-4): 422-434.

[2] Stevens K A, Ricci R, Davies G A O. Buckling and post-buckling of composite structures[J]. Composites, 1995, 26(3): 189-199.

[3] Zimmermann R, Klein H, Kling A. Buckling and post-buck-

北京航空航天大学学报 buaa.edu.cn

ling of stringer-stiffened fiber composite curved panels-test and computations[J]. Composite Structures, 2006, 73(2): 150-161.

[4] Flazon B G, Stevens K A, Davies G O. Post-buckling behavior of a blade-stiffened composite panel loaded in uniaxial compression[J]. Composites Part A: Applied Science and Manufacturing, 2000, 31(5): 459-468.

[5] Koundouros M. In-plane compressive behavior of stiffened thin-skinned composite panels with a stress concentrator [D]. London: Imperial College London, 2005.

[6] Kong B, Ye Q, Chen P H, et al. Post-buckling load transfer mechanisms of an integrated composite panel under uniaxial compression[J]. Acta Materiae Compositae Sinica, 2010, 27(5): 142-149 (in Chinese).
孔斌, 叶强, 陈普会, 等. 复合材料整体加筋板轴压后屈曲的传载机制[J]. 复合材料学报, 2010, 27(5): 142-149.

[7] Liu C Y, Xu X W, Chen K. Buckling, post-buckling and collapse analysis of stiffened composite panels with debonding damage[J]. Acta Materiae Compositae Sinica, 2010, 27(6): 158-166 (in Chinese).
刘从玉, 许希武, 陈康. 考虑脱粘的复合材料加筋板屈曲后屈曲及承载能力数值分析[J]. 复合材料学报, 2010, 27(6): 158-166.

[8] Yap J W H, Scott L M, Thomson R S, et al. The analysis of skin-to-stiffener debonding in composite aerospace structures [J]. Composite Structures, 2002, 57(1-4): 425-435.

[9] Orifici A C, Thomson R S, Degenhardt R, et al. Degradation investigation in a post-buckling composite stiffened fuselage panel[J]. Composite Structures, 2008, 82(2): 217-224.

[10] Orifici A C, Thomson R S, Herszberg I, et al. An analysis methodology for failure in post-buckling skin-stiffener interfaces[J]. Composite Structures, 2008, 86(1-3): 186-193.

[11] Orifici A C, Thomson R S, Alberdi I O Z, et al. Compression and post-buckling damage growth and collapse analysis of flat composite stiffened panels[J]. Composites Science and Technology, 2008, 68(15-16): 3150-3160.

[12] Turon A, Davila C G, Camanho P P, et al. An engineering solution for mesh size effects in the simulation of delamination using cohesive zone models[J]. Engineering Fracture Mechanics, 2007, 74(10): 1665-1682.

[13] Benzeggagh M L, Kenane M. Measurement of mixed-mode delamination fracture toughness of unidirectional glass/epoxy composites with mixed-mode bending apparatus[J]. Composites Science and Technology, 1996, 56(4): 439-449.

[14] Dai F L, Shen G L, Xie H M. Mechanics of experiment [M]. Beijing: Tsinghua University Press, 2010: 390-411 (in Chinese).
戴福隆, 沈观林, 谢惠民. 实验力学[M]. 北京: 清华大学出版社, 2010: 390-411.

[15] Degenhardt R, Kling A, Rohwer K, et al. Design and analysis of stiffened composite panels including post-buckling and collapse[J]. Computers & Structures, 2008, 86(9): 919-929.

复合材料学报 bclxb.buaa.edu.cn

Effects of connector between stringer and rib on compressional properties of single-stiffened composite panels

ZHOU Rui[1], GUAN Zhidong[*1], LI Zengshan[1], ZHUO Yue[1], ZHANG Hongfeng[2], XUE Bin[2]
(1. School of Aeronautics Science and Engineering, Beihang University, Beijing 100191, China;
2. Shanghai Aircraft Design and Research Institute, Shanghai 201210, China)

Abstract: The compressional properties of composite single-stiffened panel specimens with rib were investigated through tests and finite element methods. Specimens with and without connector between stringer and rib were investigated. Test and numerical results reflect that specimens with connector between stringer and rib have higher rigidity, higher critical buckling loads, smaller deformation quantities in the post-buckling loading progress and smaller ultimate failure loads than specimen without connector. The ultimate failure mode of the specimen is always the interfacial debonding between stringer and panel, which reflects that the connector between stringer and rib has no effects on the final failure mode of the stiffened panel specimen. In the designing of composite airfoil structure, effects of connector between stringer and rib on the initial critical buckling load, post-buckling deformation and carrying capacity of the structure should be considered.

Keywords: composites; stiffened panel; connector; buckling and post-buckling; finite element method

复合材料学报
Acta Materiae Compositae Sinica
第 32 卷 第 2 期 4 月 2015 年
Vol. 32 No. 2 April 2015

赠阅

DOI：10.13801/j.cnki.fhclxb.20140627.003

全复合材料桁架扭转刚度分析

全下文载

熊波，罗锡林，谭惠丰*
（哈尔滨工业大学 复合材料与结构研究所，哈尔滨 150080）

摘 要： 为了解决全复合材料桁架扭转刚度缺少实验外有效表征手段的问题，首先，基于均匀化思想，依据单胞剪切刚度相等原则，将全复合材料桁架等效为闭口薄壁梁，推导其等效扭转刚度；然后提出位移转换法并测量桁架转角，对全复合材料桁架扭转刚度进行了实验研究；最后，在梁单元桁架模型中嵌入精细化接头模型，对全复合材料桁架扭转刚度进行了仿真分析。结果表明：等效及仿真结果与实验值基本吻合，等效分析方法能够有效预测全复合材料桁架的扭转刚度，桁架仿真模型具有一定的工程实用性；实验方案可靠，所提出的位移转换法能够解决小转角测量相对误差较大的问题。

关键词： 复合材料桁架；扭转刚度；均匀化等效；扭转实验；有限元
中图分类号： TB330.1 **文献标志码：** A **文章编号：** 1000-3851(2015)02-0501-07

树脂基碳纤维复合材料具有轻质高强、性能可设计及环境适应性好等诸多优势[1]。桁架式结构是一种高效结构形式，具体构形可根据使用要求灵活调整。桁架中杆件主要承受轴向力作用，纤维为轴向的复合材料杆件与这一受力特点相适应，可充分利用材料性能，有利于实现结构的轻量化[2-3]。目前，复合材料桁架在航空航天等领域已有大量应用。由于接头几何构型及载荷作用复杂，杆件多由金属连接。相对于复合材料连接，金属连接会在不同程度上降低连接强度及连接处的热稳定性，并且增加连接附加重量。采用复合材料连接，制备全复合材料桁架是解决上述问题的合理途径[4]。目前，已有通过模压工艺制备复合材料接头或直接通过整体成型工艺制备全复合材料桁架的方法[5]。

目前，对复合材料桁架力学性能的研究主要集中在弯曲、轴压和动态特性方面，针对扭转工况的研究较少。鞠苏等[4]对整体成型全复合材料桁架进行了三点弯曲实验，并采用梁单元进行了弯曲仿真分析。Pfeil 等[6]对复合材料桁架进行了弯曲测试，并由此揭示了其弯曲失效机制为局部杆件屈曲。张亮泉[7]基于静力弹塑性理论，借助有限元软件对复合材料网架结构静力及抗震性能进行了仿真分析。Bai 和 Yang[3]对一种新型复合材料网架接头进行了静力破坏实验及有限元模拟。陶国权等[8]通过自然脉动试验研究了复合材料桁架的振动特性。熊波[5]和杨娜娜[9]采用实体单元建模，分别模拟了两种构型的全复合材料桁架的扭转性能，但是缺少对实验结果的验证。Weaver 和 Jensen[10]测试了全复合材料桁架 Isotruss 的扭转刚度。Li 等[11]为预报金字塔型复合材料夹芯点阵结构的扭转刚度，基于均匀化思想，将桁架单胞等效为所在空间的均质各向同性块体，并利用实验和数值仿真结果验证了该等效方法的有效性。Abbès 和 Guo[12]同样基于均匀化思想，将复合材料波纹夹芯板扭转刚度等效为梁在两方向上扭转刚度的叠加。

从目前的研究现状来看，制备工艺上存在的离散性以及接头的复杂性导致实验测试是研究复合材料桁架力学性能的重要手段，均匀化思想在复合材料夹芯板扭转刚度分析中得到应用；除实验测试之外，针对全复合材料桁架扭转刚度的表征方法还很欠缺。非对称桁架弯曲失效时加载面会发生转动，并且桁架实际载荷通常是多种基本载荷形式的叠加，扭转作为一种基本载荷工况，需要深入研究。本文的研究对象为典型正三角形截面狭长构型全复合材料桁架。首先，为简化理论求解过程，基于均匀化思想推导全复合材料桁架的等效扭转刚度；然

收稿日期： 2014-03-03；**录用日期：** 2014-05-26；**网络出版时间：** 2014-06-27 11:50
网络出版地址： www.cnki.net/kcms/doi/10.13801/j.cnki.fhclxb.20140627.003.html
基金项目： 教育部新世纪优秀人才支持计划(NCET-08-0150)
通讯作者： 谭惠丰，博士，教授，博士生导师，研究方向为柔性复合材料及空间大型展开结构。 E-mail：tanhf@hit.edu.cn

引用格式： 熊波，罗锡林，谭惠丰. 全复合材料桁架扭转刚度分析[J]. 复合材料学报，2015，32(2)：501-507. Xiong B，Luo X L，Tan H F. Analysis of torsional stiffness of all-composite truss[J]. Acta Materiae Compositae Sinica，2015，32(2)：501-507.

复合材料学报 fhclxb.buaa.edu.cn

后，设计扭转实验方案，开展全复合材料桁架扭转刚度实验研究；最后，针对实验条件进行仿真分析，并对比分析相关结果，明晰全复合材料桁架扭转刚度预测方法。

1　等效扭转刚度表达式的推导

从理论上求解桁架扭转刚度是结构力学范畴的超静定问题，可直接采用结构力学位移法或力法进行求解。求解的主要工作是建立并求解庞大的线性方程组，扭转刚度计算过程比较繁琐，节点连接杆件较多时，这一问题更加突出。同时，该方法的通用性较差，结构形式或尺寸发生变动时，即需要重新建立和求解新的线性方程组。从计算效率来看，该方法具有一定的局限性。

为简化全复合材料桁架扭转刚度理论求解过程，受文献[11]和文献[13]中均匀化等效方法的启发，以桁架单节上完整的一片为单胞，依据剪切刚度相等原则，将该片桁架等效为相同尺寸的均质各向同性薄板，从而将桁架扭转问题转化为闭口薄壁截面梁的扭转问题。图 1 为全复合材料桁架扭转刚度等效过程示意图。桁架片周期性沿桁架纵轴中心对称分布，对于沿桁架纵轴施加的扭矩，所有桁架片发挥相同的抵抗作用，因此可选取任一桁架片作为均匀化等效的代表性单胞。

沿桁架纵轴施加扭矩时，各桁架片主要受剪切力的作用，以自身剪切刚度抵抗变形，因此可将剪切刚度相等作为等效原则。图 2 为全复合材料桁架

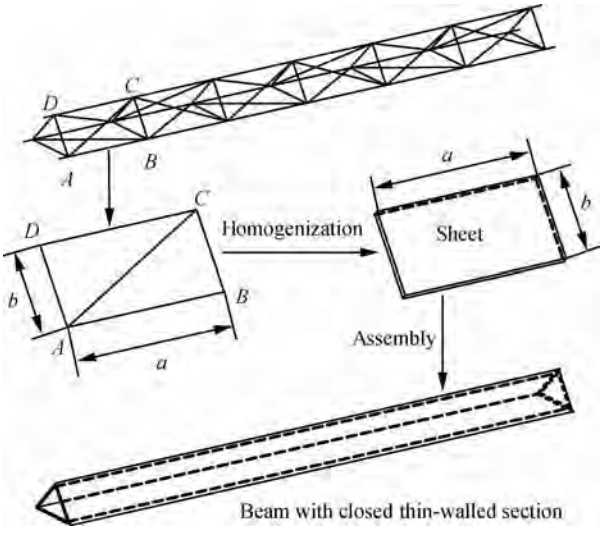


图 1　全复合材料桁架扭转刚度等效过程示意图

Fig. 1　Schematic of torsional stiffness equivalent process of all-composite truss

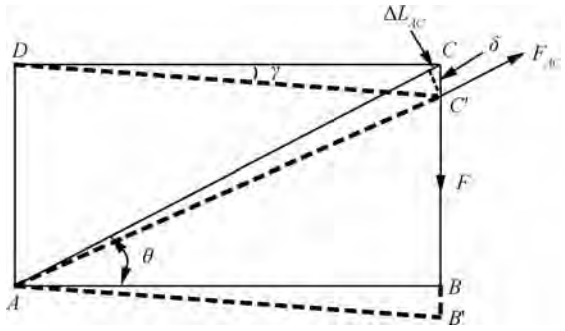


图 2　全复合材料桁架单胞在剪切作用下的几何变形及受力示意图

Fig. 2　Schematic of geometrical deformation and bearing force of all-composite truss single cell under shearing effect

单胞在剪切作用下的几何变形及受力示意图，对作为单胞的桁架片施加剪切力 F，使其发生微小剪切变形 γ。

由于剪切变形微小，由图 2 可得以下几何关系方程：

$$\gamma \approx \tan\gamma = \frac{\delta}{a} \tag{1}$$

$$L_{AC} = \frac{a}{\cos\theta} \tag{2}$$

$$\Delta L_{AC} \approx \delta \cdot \sin\theta \tag{3}$$

式中：L_{AC} 为斜杆 AC 的长度；ΔL_{AC} 为斜杆 AC 长度的变化量；a 为桁架单胞的长度(与等价薄板的长度相同，见图 1)；δ 为 AC 与 AC' 的夹角；θ 为 AC 与 AB 的夹角。

不考虑杆 AB 和杆 DC 上的剪切力，图 2 中的力平衡方程为

$$F_{AC} \cdot \sin\theta = F \tag{4}$$

式中：F_{AC} 为斜杆 AC 的杆端反力。

斜杆 AC 的物理方程为

$$\frac{\Delta L_{AC}}{L_{AC}} = \frac{F_{AC}}{E_{AC}} \tag{5}$$

式中：E_{AC} 为斜杆 AC 的轴向拉压刚度。

因此，可将式(5)写为

$$F_{AC} = \frac{E_{AC} \cdot \Delta L_{AC}}{L_{AC}} \tag{6}$$

将式(2)和式(3)代入式(6)，得：

$$F_{AC} = \frac{E_{AC}\delta \sin\theta \cos\theta}{a} \tag{7}$$

将式(7)代入式(4)，得：

$$F = \frac{E_{AC}\delta \sin^2\theta \cos\theta}{a} \tag{8}$$

桁架片的剪切刚度为 F/γ，将式(1)和式(8)代入后，可得：

复合材料学报 fhclxb.buaa.edu.cn

赠阅 复合材料学报

$$F/\gamma = E_{AC}\sin^2\theta\cos\theta \tag{9}$$

等效薄板与桁架片剪切刚度相等，因此

$$Gbt = E_{AC}\sin^2\theta\cos\theta \tag{10}$$

即：

$$Gt = \frac{E_{AC}\sin^2\theta\cos\theta}{b} \tag{11}$$

式中：G 为剪切模量；b 为等效薄板的宽度（与桁架片的宽度相同，见图 1）；t 为厚度。

文献[14]指出，闭口薄壁截面梁沿梁轴向扭转刚度为

$$\frac{T}{\varphi'} = \frac{4GA_0^2t}{s} \tag{12}$$

式中：T 为扭矩；φ' 为单位长度扭转角；A_0 为薄壁中线所围面积；s 为薄壁中线全长。

由式(11)、式(12)及等效梁几何尺寸可求得等效梁轴向扭转刚度为

$$\frac{T}{\varphi'} = \frac{E_{AC}b^2\sin^2\theta\cos\theta}{4} \tag{13}$$

式(13)即为全复合材料桁架等效扭转刚度的表达式。

2 扭转刚度的实验研究

复合材料结构制备工艺的离散性导致成型桁架（特别是连接处）的性能与设计值存在一定的差异，通过实验手段研究其扭转性能就显得尤为重要。实验用正三角形截面狭长构型全复合材料桁架如图 3 所示，杆件为碳纤维拉挤空心圆管，通过缠绕湿纤维束后加压固化实现连接[15]，成型后杆件根部间具有碳纤维增强区。实验桁架单节长度为 0.5 m，共 6 节，截面边长为 260 mm，弦杆和腹杆外径分别为 20 mm 和 16 mm，壁厚分别为 2.25 mm 和 2.00 mm。

全复合材料桁架扭转刚度实验方案如图 4 所示。固定桁架一端，在加载臂上悬挂重物，通过轴承系统的传递实现桁架另一端扭转载荷的施加，由百分表记录桁架两端转动位移，并转换为转角。

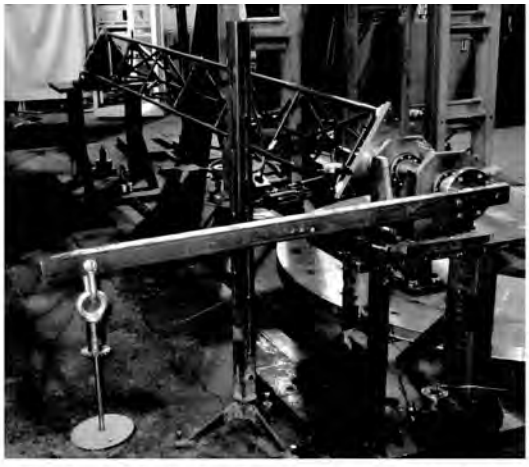
图 3 实验用正三角形截面狭长构型全复合材料桁架

Fig. 3 Experimental long and narrow structural all-composite truss with equilateral triangle cross-section

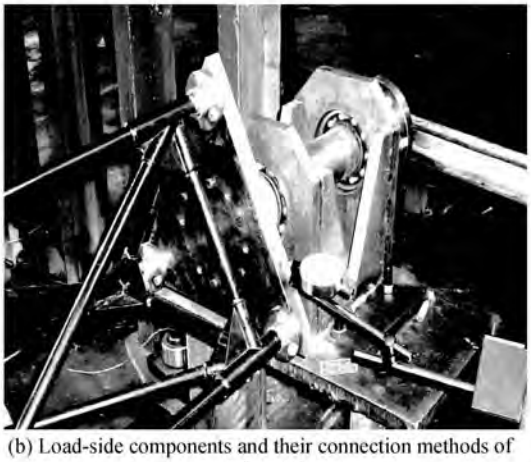
图 4 全复合材料桁架扭转刚度实验方案

Fig. 4 Experimental scheme for all-composite truss torsional stiffness

全复合材料桁架扭转刚度实验装置与实验桁架加载端组件及其连接方式如图 5 所示。由图 5(a)可知，该装置主要由两个固定底座、试件支撑座、两个三角连接板、加载臂、重物、两个百分表、扭转轴支撑座、扭转轴及滚动轴承等部件组成。桁架



(a) Experimental device for all-composite truss torsional stiffness



(b) Load-side components and their connection methods of experimental truss

图 5 全复合材料桁架扭转刚度实验装置与实验桁架加载端组件及其连接方式

Fig. 5 Experimental device for all-composite truss torsional stiffness and load-side components and their connection methods of experimental truss

复合材料学报 fhcl.buaa

两端均通过法兰与正三角形连接板固定，一端连接板与试件支撑座固定，另一端连接板与扭转轴连接，而扭转轴的另一端则与加载臂连接。扭转轴自身通过滚动轴承安装在扭转轴支撑座上，因此在加载臂自由端悬挂重物就能使扭转轴转动，从而实现对桁架端部施加扭矩。加载端组件及其连接方式如图 5(b)所示。

装置调平并固定后才能进行实验，逐级加载并记录百分表读值，加载范围为 0～250 N·m，每级载荷增量为 10 N·m，实验完成后，计算桁架扭转刚度：

$$\frac{T}{\varphi'}=\frac{TL}{\theta_a-\theta_b} \tag{14}$$

式中：L 为实验桁架长度；θ_a 为加载端连接板转角；θ_b 为固定端连接板转角。

实验时桁架转角很小，如何高精度地测量桁架转角是实验方案设计的关键。实验需要针对小转角的高精度测量方法，为此，提出了一种位移转换的转角测量方法。该方法依赖于百分表和正三角形连接板，加载前百分表测头接触连接板侧面，测头水平指向连接板中心，且平行于连接板正面，二者位置关系如图 5(b)所示，图 6 为全复合材料桁架加载端连接板转动时相关几何量示意图。以加载端连接板为例，考虑到转角很小，转动时有

$$\theta_a=\arccos\frac{\sqrt{3}l_a}{6\eta_a+2l_a} \tag{15}$$

同理，对于固定端连接板，有

$$\theta_b=\arccos\frac{\sqrt{3}l_b}{6\eta_b+2l_b} \tag{16}$$

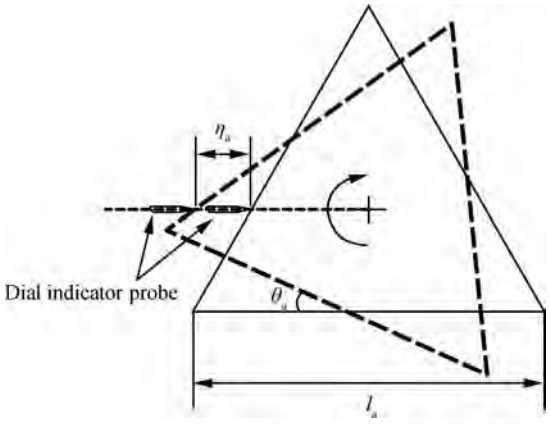


图 6　全复合材料桁架加载端连接板转动时相关几何量示意图

Fig. 6　Schematic of related geometric variables when load-side connection plate of all-composite truss rotating

式中：η_a 和 η_b 分别为加载端和固定端百分表读值；l_a 和 l_b 分别为加载端和固定端连接板边长。

连接板经金属机械加工制得，几何精度及被测面平整度均较高，此外百分表位移测量精度也较高，因此通过位移转换测量小转角的方法也具有较高精度。

3　仿真分析及结果讨论

3.1　仿真分析

在 ABAQUS 有限元软件平台上开展实验桁架扭转刚度的仿真分析。二次空间梁单元 B32 有 3 个节点，每个节点均具有 3 个方向的平动和转动自由度，并且可计算横向剪切应变，可用来模拟杆件。由于接头形状及受力情况均比较复杂，为考虑接头对桁架扭转刚度的增强作用，对接头作精细化建模。接头由薄壁圆管及增强薄片组成，可采用二次四边形减缩积分厚壳单元 S8R 对其进行模拟，相对实体单元而言，壳单元计算成本更小；该部分厚度与跨度比值也比较适合采用厚壳单元计算，同时 S8R 可考虑复合材料铺层的横向剪切变形。创建接头各部分的局部坐标系，然后基于各自的局部坐标系，利用 ABAQUS 铺层功能定义接头各部分材料的属性。单个接头被划分为 3 195 个单元，桁架杆件共被划分为 4 268 个单元，杆件两端的单元划分密度大于杆件中间的单元划分密度。接头和杆件模型之间采用完全连接形式，将接头各圆管端部设置为刚性域，绑定杆件端节点与所在位置刚性域，使二者所有的自由度在变形过程中均保持一致。接头各圆管内径与相应杆件的外径相匹配，厚度均为 2.0 mm，增强薄片厚度为 1.0 mm。由于弦杆插入并贯穿接头，接头主管建模厚度为自身厚度与弦杆壁厚之和。接头制备工艺参照文献[15]，薄壳由 T700-12K 碳纤维/环氧树脂单向预浸料按照[45/−45]铺放 4 层制得，纤维束缠绕层简化为 90°单向层，阴模合拢前受压面铺放 1 层 T700-3K 平纹织物预浸料，合模后经加压固化成型接头。杆件则为 T700-12K 碳纤维/环氧树脂单向复合材料，纤维体积分数与 T700-12K 碳纤维/环氧树脂单向预浸料的纤维体积分数基本一致，仿真时取相同的材料参数。实验桁架原材料由哈尔滨玻璃钢研究院提供，T700-12K 碳纤维/环氧树脂单向复合材料的力学性能如表 1 所示，T700-3K 碳纤维/环氧树脂复合材料平纹织物的力学性能如表 2 所示。

复合材料学报 fhclxb.buaa.edu.cn

表 1 T700-12K 碳纤维/环氧树脂单向复合材料的力学性能

Table 1 Mechanical properties of T700-12K carbon fiber/epoxy resin composites

Parameter	Elastic modulus/GPa			Frictional coefficient			Shear modulus/GPa		
	E_1	E_2	E_3	μ_{12}	μ_{13}	μ_{23}	G_{12}	G_{13}	G_{23}
Value	134	9.42	9.42	0.28	0.28	0.34	6.5	6.5	3.4

表 2 T700-3K 碳纤维/环氧树脂复合材料平纹织物的力学性能

Table 2 Mechanical properties of T700-3K carbon fiber/epoxy resin composite plain weave fabrics

Parameter	E_1/GPa	E_2/GPa	μ_{12}	G_{12}/GPa	Density ρ/(kg·m^{-3})
Value	66	66	0.04	4.1	1 500

实验桁架两端均与连接板连接，加载时可认为端部内并未发生相对位移，加载端也不发生沿桁架轴向的位移。因此，模拟时约束桁架模型一端节点的所有自由度，将另一端设置为刚性域，并固定其沿桁架轴向位移，扭矩载荷作用在此刚性域上。几何非线性求解扭矩-转角曲线，并依据该曲线得到桁架扭转刚度。图 7 为全复合材料桁架于 250 N·m 载荷下的转角仿真云图。

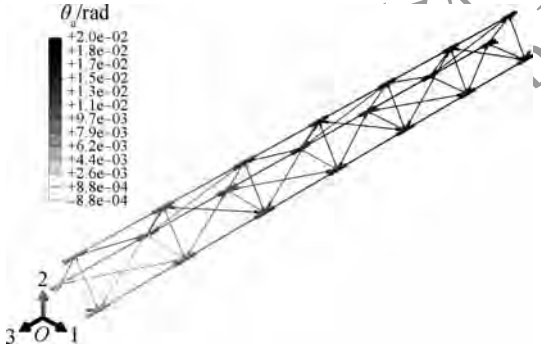


图 7 全复合材料桁架于 250 N·m 载荷下的转角仿真云图

Fig. 7 Simulative nephogram of rotation angle of all-composite truss under 250 N·m load

3.2 结果讨论

依据实验桁架几何尺寸和材料参数，由式(13)计算得到全复合材料桁架等效扭转刚度为 3.81×10^4 N·m^2，刚度仿真结果为 3.75×10^4 N·m^2。图 8 为全复合材料桁架扭转刚度的实验、等效及仿真结果，可见实验数据点呈高度线性，由最小二乘法拟合得到桁架扭转刚度为 4.31×10^4 N·m^2。桁架扭转刚度的仿真分析结果和等效计算结果分别比实验值小 12.9%和 11.6%，仿真结果比等效计算结果小 1.6%。

全复合材料桁架扭转刚度实验值大于等效和仿真结果，这主要是桁架制备工艺不稳定及实验误差导致的。成型桁架杆件截面尺寸与设计值有偏差，杆件壁厚偏大，并且接头用料较多，增加了接头刚度；引起实验误差的原因包括轴承系统存在静摩擦力及加载力臂转动后依然按照初始力臂长度计算扭矩等，这些因素均会增大实测扭转刚度值。等效计算与仿真分析过程不包含这些误差因素，它们所得结果的一致性较高，从这一点也可以看出制备工艺和实验误差是实测结果偏大的主要原因。值得注意的是，与仿真分析相比，等效计算没有考虑接头的作用，这会在一定程度上降低扭转刚度结果，但是将均匀化等效得到的正三角形薄壁截面杆按照一般闭口薄壁截面杆的轴向扭转刚度公式进行计算又会导致扭转刚度结果增大，这两种作用会在一定程度上相互抵消。此外，仿真过程存在的误差也是产生上述差异的部分原因。

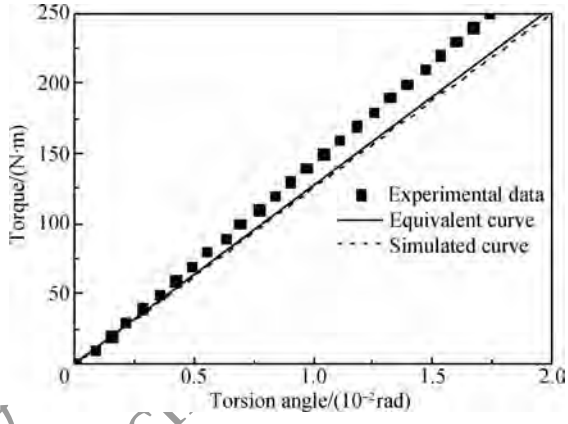


图 8 全复合材料桁架扭转刚度的实验、等效及仿真结果

Fig. 8 All-composite truss torsional stiffness results from experiment, equivalence and simulation

从图 8 中还可以看到，实验时桁架扭转角度很小，最大转角不足 1°，因此所设计的转角测量装置及方法是具有较高精度的。从实验数据的离散性及与等效计算、仿真分析结果的对比来看，所设计的全复合材料桁架扭转实验装置及方法是可靠的。仿真及等效计算结果偏低，以此为设计值则设计趋于保守，不能充分发挥结构效率，但能保证设计值具有一定的安全裕度。同时，疏密网格结合的仿真建

模方法具有较高的计算效率，对复杂复合材料结构的分析也更具有适应性。总体上来看，等效计算及仿真结果与实验值基本一致，针对全复合材料桁架扭转刚度的预报，二者均具有重要的实用价值。从方法角度来看，在等效计算过程中，改进等效均匀结构的扭转刚度计算方法能在桁架仿真分析中进一步减小仿真误差，进一步提高各自的分析精度。但是这两种方法目前还很难考虑到桁架制备工艺上的缺陷，提高桁架成型工艺的稳定性才能使分析结果与实验结果保持更高程度的一致性。

4 结 论

(1) 基于均匀化思想，依据单胞剪切刚度相等原则，将全复合材料桁架等效为闭口薄壁梁的等效方法能够有效预测全复合材料桁架的扭转刚度。

(2) 选择梁单元模拟桁架杆件，利用壳单元对接头进行精细化建模，并通过绑定约束建立连接关系，所得到的仿真结果具有一定的工程参考价值，该建模方法可推广应用于更复杂的大型全复合材料桁架中。

(3) 所设计的全复合材料桁架扭转刚度实验装置及方法能够得到可靠的数据，特别是针对小转角测量所提出的位移转换法具有较高的精度。

参考文献：

[1] Du S Y. Advanced composite materials and aerospace engineering[J]. Acta Materiae Compositae Sinica, 2007, 24(1): 1-12 (in Chinese).
杜善义. 先进复合材料与航空航天[J]. 复合材料学报, 2007, 24(1): 1-12.

[2] Ju S, Shenoi R A, Jiang D Z, et al. Multi-parameter optimization of lightweight composite triangular truss structure based on response surface methodology[J]. Composite Structures, 2013, 97: 107-116.

[3] Bai Y, Yang X. Novel joint for assembly of all-composite space truss structures: conceptual design and preliminary study[J]. Journal of Composites for Construction, 2013, 17(1): 130-138.

[4] Ju S, Jiang D Z, Du G, et al. Fabrication and flexural characteristics of ultra-lightweight integral composite truss structure[J]. Acta Materiae Compositae Sinica, 2009, 26(3): 172-177 (in Chinese).
鞠苏, 江大志, 杜刚, 等. 超轻质全复合材料桁架结构的制备及弯曲特性[J]. 复合材料学报, 2009, 26(3): 172-177.

[5] Xiong B. Load-carrying properties analysis of triangular cross-section composite truss of long and narrow configuration[D]. Harbin: Harbin Institute of Technology, 2012 (in Chinese).
熊波. 三角截面狭长构型复合材料桁架承载性能分析[D]. 哈尔滨：哈尔滨工业大学, 2012.

[6] Pfeil M S, Teixeira A, Battista R C. Experimental tests on GFRP truss modules for dismountable bridges[J]. Composite Structures, 2009, 89(1): 70-76.

[7] Zhang L Q. Study on static properties and earthquake resistance ability for CFRP double-layer grids[D]. Harbin: Harbin Institute of Technology, 2009 (in Chinese).
张亮泉. CFRP 网架结构静力与抗震性能研究[D]. 哈尔滨：哈尔滨工业大学, 2009.

[8] Tao G Q, Wei Y C, Lv M Y, et al. Model tests and properties analysis on truss structure of large scale carbon fiber[J]. Journal of Beijing University of Aeronautics and Astronautics, 2011, 37(3): 316-319 (in Chinese).
陶国权, 卫宇晨, 吕明云, 等. 大型碳纤维桁架结构模态试验及特性[J]. 北京航空航天大学学报, 2011, 37(3): 316-319.

[9] Yang N N. Mechanical properties analysis of composite truss structure[D]. Harbin: Harbin Institute of Technology, 2004 (in Chinese).
杨娜娜. 复合材料桁架结构的力学性能分析[D]. 哈尔滨：哈尔滨工业大学, 2004.

[10] Weaver T J, Jensen D W. Mechanical characterization of a graphite/epoxy isotruss[J]. Journal of Aerospace Engineering, 2000, 13(1): 23-35.

[11] Li M, Wu L Z, Ma L, et al. Torsion of carbon fiber composite pyramidal core sandwich plates[J]. Composite Structures, 2011, 93(9): 2358-2367.

[12] Abbès B, Guo Y Q. Analytic homogenization for torsion of orthotropic sandwich plates: Application to corrugated cardboard[J]. Composite Structures, 2010, 92(3): 699-706.

[13] Xu G N. Calculation of torsional inertia moment for space trusses[J]. Journal of Taiyuan Heavy Machinery Institute, 1984(1): 43-54 (in Chinese).
徐格宁. 空间桁架扭转惯性矩的计算[J]. 太原重型机械学院学报, 1984(1): 43-54.

[14] Sun X F, Fang X S, Guan L T. Mechanics of materials(I)[M]. 5th edition. Beijing: Higher Education Press, 2009: 83-89 (in Chinese).
孙训方, 方孝淑, 关来泰. 材料力学(I)[M]. 5 版. 北京：高等教育出版社, 2009: 83-89.

[15] Tan H F, Xiong B, Luo X L. Rods connection method for resin based carbon fiber composite truss: Chinese Patent, 201210570322.0[P]. 2013-04-10 (in Chinese).
谭惠丰, 熊波, 罗锡林. 树脂基碳纤维复合材料桁架杆件连接方法：中国, 201210570322.0[P]. 2013-04-10.

复合材料学报 fhclxb.buaa.edu.cn

赠阅 复合材料学报

Analysis of torsional stiffness of all-composite truss

XIONG Bo, LUO Xilin, TAN Huifeng*

(Center for Composite Materials and Structures, Harbin Institute of Technology, Harbin 150080, China)

Abstract: To solve the problem of the lack of effective all-composite truss torsional stiffness characterization method except for experiment, based on the homogenization concept and according to the principle of equal single cell shear stiffness, the all-composite truss was equivalent to closed thin-walled beam to deduce their equivalent torsional stiffness firstly. Then the displacement conversion method was proposed and the torsional angles of truss were measured, and an experimental investigation on all-composite truss torsional stiffness was conducted. The fine joint models were embedded into truss model of beam elements to simulate and analyze the all-composite truss torsional stiffness finally. The results show that equivalent and simulative results agree with experimental values basically, which indicates that the equivalent analysis method can predict all-composite truss torsional stiffness effectively, and the truss simulation model has certain engineering practicability. Moreover, the experimental scheme is reliable, and the proposed displacement conversion method can solve the problem of larger relative errors of small angle measurement.

Keywords: composite truss; torsional stiffness; equivalent homogenization; torsional experiment; finite element method

复合材料学报 fhclxb.buaa.edu.cn

复合材料学报
Acta Materiae Compositae Sinica
第 32 卷 第 2 期 4 月 2015 年
Vol. 32 No. 2 April 2015

赠阅 复合材料学报

DOI：10.13801/j.cnki.fhclxb.20140603.001

含初始裂纹的平流层飞艇用蒙皮薄膜撕裂行为

全下文载

刘龙斌，吕明云*，肖厚地
（北京航空航天大学 航空科学与工程学院，北京 100191）

摘 要： 为了研究含初始裂纹蒙皮薄膜的抗撕裂行为，选用 Kevlar 纤维增强的具有预制初始裂纹切口（PIC）的平流层飞艇用蒙皮薄膜，采用弹塑性断裂力学平面应力分析方法，考虑经纬向纱束之间的滑移摩擦效应，分析了薄膜裂纹尖端的撕裂强度与变形形式，建立了裂纹尖端撕裂物理模型和基于摩擦效应修正的等差法拉伸变形计算模型，获得了裂纹尖端应力集中区的应力分布。为验证计算模型的合理性，分别对 PIC 长度为 10、20、30 及 40 mm的试样进行了撕裂强度试验。结果表明：当 PIC 宽度比率不超过 0.50 时，模型计算值与试验值的误差小于 4.12%；与改进的应力强度因子法相比，所建计算模型具有更高的计算精度，为平流层飞艇蒙皮撕裂强度的设计提供了一种有效的方法。

关键词： 层压结构；撕裂行为；平流层飞艇；计算模型；断裂韧性
中图分类号： V214.8 **文献标志码：** A **文章编号：** 1000-3851(2015)02-0508-07

近年来，平流层飞艇由于具有在高空侦察、通信中继和空间探索等诸多领域的应用优势，成为军民用研究的热点[1]。飞艇蒙皮材料在平流层交变高低温、高超压、紫外辐射及臭氧腐蚀等恶劣工况下，由于动态冲击载荷和原始缺陷容易发生超压撕裂损伤破坏，因而含初始裂纹切口（PIC）的蒙皮材料撕裂力学性能受到重点关注[2]。

Maekawa 等[3]研究了高性能 Vectran 纤维增强的高空气球薄膜材料撕裂特性，采用断裂力学理论描述撕裂阻力以及裂纹切口敏感性。王兆希等[4]针对浮空器蒙皮材料的撕裂性能进行了试验研究和数值分析，通过不同切口宽度的撕裂试验发现蒙皮撕裂呈现典型的脆性断裂特征，并以断裂应变作为判断材料失效的准则，建立了裂纹临界扩展模型并开展了数值仿真。Liu 和 Jia[5]针对飞艇设计准则建立了蒙皮撕裂裂纹扩展强力的经验公式，并提出了典型的双轴向拉伸加载试验和仿真方法。李斌太等[6]对高性能聚对苯撑苯并双噁唑纤维蒙皮材料进行了力学性能测试，发现蒙皮材料断裂强力主要取决于纤维种类和增强织物结构，且蒙皮材料的撕破强力除了与使用的纤维种类有关之外，纤维纱线细度越大，蒙皮材料撕破强力越高。

Zhong 等[7]及温泉等[8]基于裂纹应变能量法研究了棉织物的裂纹扩展机制，并建立了裂纹应变能函数模型，通过舌形法和中心裂纹撕裂扩展试验获得了裂纹撕裂能与织物中纤维纱束力学特性之间的关系及织物结构的强度破坏准则。Kang 等[9]通过柔性织物复合材料的单轴拉伸试验研究了编织型蒙皮材料的微观力学特性，发现单边切口（SEN）拉伸薄膜材料的撕裂破坏与裂纹尖端的纱束承力密切相关。汪黎明等[10]和 Liu 等[11]进一步研究了平纹编织型机织物，发现单侧裂纹的机织物撕裂破坏与裂纹尖端应力密切相关，并结合几何织物本身的特征参数研究了纱束强力、承载方式、经纬向纱线密度及编织方式等对裂纹尖端最大破断强度的影响规律。

然而，针对高性能纤维增强型的柔性高空飞艇蒙皮薄膜，初始裂纹尖端在承载过程中会形成撕裂应力三角区，相对于普通机织物，纱束之间滑移变形很小，需考虑经向承载纤维应力的承载特性及织物纱束变形特征；蒙皮材料的基体强度低，其整体行为主要由薄膜中 Kevlar 编织纤维层决定，裂纹尖端应力三角区纤维丝的断裂强力直接影响飞艇蒙

复合材料学报 fhclxb.buaa.edu.cn

收稿日期： 2014-03-14；**录用日期：** 2014-04-24；**网络出版时间：** 2014-06-03 16:47
网络出版地址： www.cnki.net/kcms/doi/10.13801/j.cnki.fhclxb.20140603.001.html
基金项目： 航空科学基金（2012ZA51009）；北京航空航天大学博士研究生创新基金（YWF-14-YJSY-020）；北京航空航天大学“蓝天新秀”基金（YWF-13-T-RSC-071）
通讯作者： 吕明云，博士，研究员，博士生导师，研究方向为平流层浮空器总体设计。 E-mail：lv503@buaa.edu.cn

引用格式：刘龙斌，吕明云，肖厚地. 含初始裂纹的平流层飞艇用蒙皮薄膜撕裂行为[J]. 复合材料学报，2015，32(2)：508-514. Liu L B，Lyu M Y，Xiao H D. Tearing behaviors of envelope thin films used in stratospheric airships with initial cracks[J]. Acta Materiae Compositae Sinica，2015，32(2)：508-514.

皮材料的撕裂强度，同时还需进一步考虑经纬向纱束之间摩擦效应对撕裂强度的影响。笔者主要研究SEN模式下蒙皮材料的撕裂行为、裂纹尖端经纬线纱束的变形以及纱束之间的摩擦特性对含有PIC的飞艇蒙皮材料撕裂强度的影响机制，为蒙皮材料的强度设计、裂纹止裂以及撕裂强度预测等提供理论指导方法。

1 试验材料及方法

1.1 平流层飞艇蒙皮材料与试样

平流层飞艇蒙皮材料为多层薄膜层压材料[11]，试样材料为高强力聚芳脂Kevlar纤维增强的热塑性聚氨酯薄膜材料，薄膜材料的照片如图1(a)所示，薄膜厚度为0.16 mm，内部由9层功能膜层经胶黏贴合而成，薄膜材料的内层结构如图1(b)所示。其中纤维编织层的经纬纱束采用平纹编制，薄膜材料的物理及几何参数如表1所示。由于纤维丝为高强轻质纤维材料，弹性模量远大于其余各向功能膜层，因此在进行受力分析时，薄膜材料中的纤维层承担加载过程中绝大部分的载荷[2, 12]。

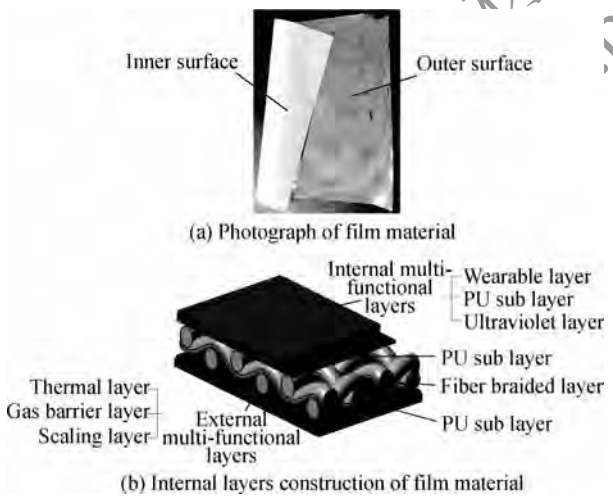


图1 薄膜材料的照片及内层结构

Fig. 1 Photograph and internal layers construction of film material

表1 薄膜材料的物理及几何参数

Table 1 Physical and geometrical parameters of film material

Parameter	Value
Thickness/mm	0.16
Fiber spacing/(root · cm^{-1})	10×10
Fiber density/tex	220
Surface density/(g · m^{-2})	130

根据ASTM D1004-09纤维增强型薄膜片测试标准[13]分别裁剪PIC长度为10、20、30和40 mm的标准试样，蒙皮试样几何尺寸及人工裁剪蒙皮试样照片如图2所示，每种试样各3件，PIC方向为纬线方向，在裂纹区的经向纱束被切断。试样编号“DC-10”中，“10”表示PIC长度L_a为10 mm。

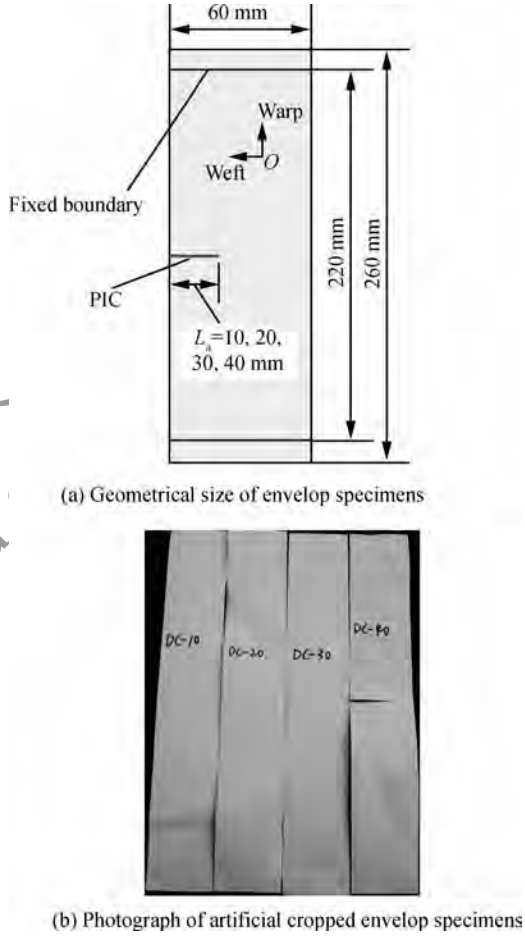


图2 蒙皮试样几何尺寸及人工裁剪蒙皮试样照片

Fig. 2 Geometrical size of envelop specimens and photograph of artificial cropped envelop specimens

1.2 试验方法

所有试样均采用小量程拉伸试验台进行数据测试，考虑飞艇蒙皮材料厚度小、表面为柔性且易滑动，试样安装卡头采用专用的平行齿槽夹板，样件端头均匀受力。加载方式为等应变匀速增加位移方式，速度为5 mm/min。安装端头的高精度位移传感器和拉力传感器实时自动记录载荷和变形情况，试验均在室温、干燥的环境中进行，相对湿度为50%，测试时取3次测试值的平均。图3为PIC蒙皮试样撕裂试验示意图。

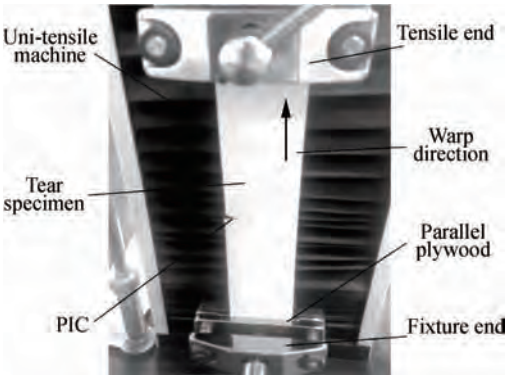


图 3　PIC 蒙皮试样撕裂试验示意图

Fig. 3　Tearing test schematic of PIC envelope specimens

2　理论模型分析与撕裂强度计算

根据相关文献中织物撕裂的分析模型[9-14]可知，织物材料撕裂应力强度与纤维纱束的极限强力相关。笔者在进一步研究纤维纱束强力与材料撕裂强度关系的基础上，同时考虑了交织点处的经纬向纱束之间的滑移摩擦作用。对于 SEN 蒙皮试样，在单轴拉伸裂纹扩展过程中，由于试样中除纤维承载层外的其余功能膜层均为各向同性材料，在加载过程中受力很小，因此在拉伸撕裂模型中不考虑各功能膜层的承载强力，而考虑经纬向纱束之间的滑移摩擦力，SEN 蒙皮试样的单轴拉伸撕裂模型如图 4 所示。

对于平纹编织的纤维承载层，在沿着经向单轴拉伸过程中，裂纹沿着纬向扩展。在 PIC 尖端，随着拉伸载荷的增加，裂纹尖端第 1 根经向纱束受力最大，并开始伸长；随着拉伸载荷的增加，相邻的下一根经向纱束继续被拉长，形成近似直线受力三角形，并沿着裂纹方向延伸，直至第 N 根经向纱束承受拉伸应力。由于已经形成裂纹区（长度为 L_a）的应力通过纬向纱束的剪应力作用传递至裂纹受力三角区（即裂纹尖端区域，长度为 L_b）的经向纱束，从而导致三角区经向纱束出现应力集中现象，并且沿裂纹扩展方向逐渐减弱。由于纬向纱束的柔性特性，在裂纹尖端三角区的最前端，纬向纱束不再承受多余裂纹区的剪切阻力，因而对应经向纱束的应力集中可以被忽略。因此对于非裂纹区（即经纬向纱束伸长稳定区，长度为 L_c），纬向纱束几乎不传递剪切应力，经向纱束同步拉伸伸长，应变相等，拉伸应力可认为与外载荷拉伸应力相等[5]。

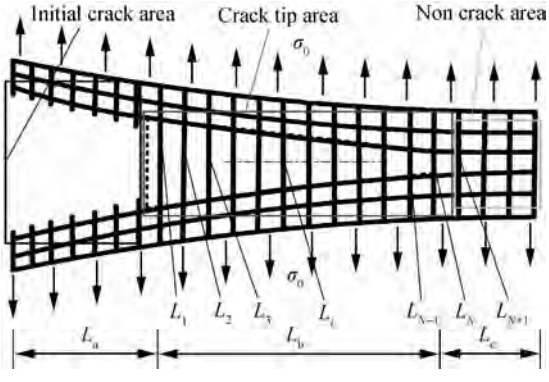


图 4　SEN 蒙皮试样的单轴拉伸撕裂模型

Fig. 4　Uniaxial tensile tearing model of SEN envelop specimens

在撕裂裂纹尖端的经向纱束受力三角区中，纱束共同承受拉伸应力，其中三角区的第 1 根纱束伸长率最大，因而受力最大，其他各经向纱束的伸长率及受力均逐渐降低。随着外载荷的继续增加，构成受力三角区的第 1 根经向纱束拉伸断裂，此时所对应的拉伸载荷即为材料的撕裂强度。断裂后出现应力松弛现象，直到第 2 根经向纱束受力状态转化为第 1 根经向纱束断裂前的受力状态。如此反复，经向纱束相继连续断裂，直至试样完全撕裂破坏。

根据所建裂纹尖端撕裂承载物理模型，对于裂纹尖端区域，由平纹编织特性[11]可知，受力三角区中经向纱束根数为

$$N = L_b / M_T \tag{1}$$

式中：M_T 为经向纱束编织间隔密度（1 mm/根）。N 取整数，第 $N+1$ 根经向纱束应力为 σ_{N+1}，并假设等于非裂纹区的应力 σ_0。因为在非裂纹区经向纱束同步伸长，其纱束横截面积几乎不改变。裂纹尖端受力三角区第 1 根经向纱束编号为 1，其伸长长度为 L_1，其余按相同规律依次编号为 L_i，直至三角区尖端的经向纱束 L_{N+1}。

经纬向纱束均为各向同性材料，各纱束的弹性模量 E_i 相同，均为 E，由本构关系知：

$$\sigma_i = E_i \cdot \varepsilon_i = E \cdot \varepsilon_i \tag{2}$$

$$\varepsilon_i = \frac{\Delta L_i}{L_0} = \frac{L_i - L_0}{L_0} \tag{3}$$

式中：σ_i 和 ε_i 分别为编号为 i 的经向纱束的拉伸应力和拉伸伸长率；ΔL_i 为编号为 i 的经向纱束的拉伸伸长量；L_0 为纱束初始状态下的长度（220 mm）。设 $\Delta L_i'$ 为相邻经向纱束的伸长变形差量，为了简化假设各纱束伸长量按照等差法规律增长，则 $\Delta L_i' = \Delta L$，对应的应力差量 $\Delta\sigma$ 也相等，因此有

复合材料学报 fhclxb.buaa.edu.cn

$$\Delta L_{(i+1)} - \Delta L_i = \Delta L_i' = \Delta L \tag{4}$$

结合式(2)～式(4)，可得：

$$\sigma_{i+1} - \sigma_i = E\varepsilon_{i+1} - E\varepsilon_i = E\Delta L/L_0 = \Delta\sigma = \frac{\sigma_{N+1} - \sigma_1}{N} = \frac{\sigma_0 - \sigma_1}{N} \tag{5}$$

$$\sigma_i = \frac{(N+1) - i}{N}\sigma_1 + \frac{i-1}{N}\sigma_0 \tag{6}$$

考虑到在撕裂受力三角区域纱束交织点处，经纬向纱束之间由于拉伸挤压滑移效应存在滑移摩擦阻力作用，需要对经向纱束受力三角区等差法拉伸变形模型进行进一步的修正，以接近材料撕裂的真实状态。图 5 为经纬向纱束交织点滑移摩擦阻力分析模型，其中经纬向纱束以平纹编织方式交织，设经向纱束编织角为 θ，其对应的拉伸载荷(经向纱束拉力)为 T_i，纱束间相互挤压产生的滑移摩擦力为 $F_{\mu i}$。

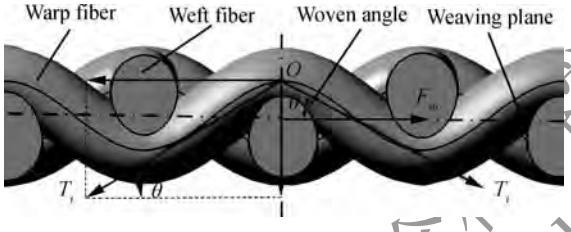


图 5 经纬向纱束交织点滑移摩擦阻力分析模型

Fig. 5 Sliding friction resistance analysis model of warp and weft at intertwined point

可知

$$F_{\mu i} = 2\mu T_i \sin\theta \tag{7}$$

式中：μ 为纱束之间挤压滑移摩擦系数。由裂纹区域经向所有纤维纱束受力载荷平衡得：

$$F_O = \sum_{L_a} T_i + \sum_{L_b}(T_i + F_{\mu i}) + \sum_{L_c} T_i \tag{8}$$

$$\int_{L_a+L_b+L_c} \sigma t\,\mathrm{d}L = \int_{L_a} \sigma t\,\mathrm{d}L + (2\mu\sin\theta + 1)\int_{L_b} \sigma t\,\mathrm{d}L + \int_{L_c} \sigma t\,\mathrm{d}L \tag{9}$$

式中：F_O 为试样外部拉伸载荷；σ 为对应的裂纹区域的承载拉伸应力；t 为材料厚度，根据上述理论分析可得：

$$\sigma_0 t(L_a + L_b + L_c) = 0 + (2\mu\sin\theta + 1)\sum_{i=1}^{N}\sigma_i S_{fi} + \sigma_0 t L_c \tag{10}$$

式中：S_{fi} 为编号为 i 的经向纱束的横截面积。由于各根经向纱束的横截面积相等，设 $S_f = S_{fi}$。根据经向纱束承载平衡方程和式(6)，可建立裂纹尖端第 1 根经向纱束与外载荷拉伸应力之间的联系：

$$\frac{1}{2}(\sigma_1 - \sigma_0)(2\mu\sin\theta + 1)(N+1)S_f = \sigma_0(L_a + L_b)t \tag{11}$$

将式(1)带入式(11)可得：

$$\sigma_1 = \frac{2\sigma_0(L_a + L_b)t\,M_T + \sigma_0(2\mu\sin\theta + 1)(L_b + M_T)S_f}{(2\mu\sin\theta + 1)(L_b + M_T)S_f} \tag{12}$$

由物理关系可知，只需测得单根经向纱束的断裂强力值，根据所建模型方程即可计算蒙皮试样的撕裂强度值。

对于单根纱束而言，经向纱束为各向同性材料，各纱束的断裂强度 σ_{1C} 或断裂伸长率相同。根据最大应力判断准则，选取裂纹尖端受力三角区第 1 根纱束断裂时对应外载荷的应力值 σ_{0C} 作为试样的撕裂强度，带入式(11)有

$$\sigma_{0C} = \frac{\sigma_{1C}(2\mu\sin\theta + 1)(L_b + M_T)S_f}{2(L_a + L_b)tM_T + (2\mu\sin\theta + 1)(L_b + M_T)S_f} \tag{13}$$

采用材料力学最大应力判断准则，即当 $\sigma_0 < \sigma_{0C}$ 时，试样不会被撕裂破坏，蒙皮材料承载是应力安全的。

蒙皮材料拉伸撕裂破坏表现出材料纱束断裂特征，采用断裂力学中典型的应力强度因子(SIF)法，结合测试试验数据对比验证所建计算模型的准确性和优越性。

基于线弹性断裂力学理论，由于经向承力纱束的拉伸变形和纬向纱束的剪切应力作用，且撕裂裂纹尖端的应力集中区的长度并非一阶小量，因此采用改进的 Griffith 裂纹扩展应力强度因子 K_I[14]：

$$K_I = Y(L_a)\sigma_0\sqrt{\pi(L_a + L_b)} \tag{14}$$

$$Y(L_a) = 1.12 - 0.231\frac{L_a + L_b}{W} + 10.55\left(\frac{L_a + L_b}{W}\right)^2 - 21.72\left(\frac{L_a + L_b}{W}\right)^3 + 30.95\left(\frac{L_a + L_b}{W}\right)^4 \tag{15}$$

式中：$Y(L_a)$ 为 SEN 蒙皮试样的形状因子；W 为试样的纬向宽度(60 mm)。试样在拉伸加载过程中逐级断裂，接近线性变化，选用最大载荷[5, 14]计算断裂应力强度因子 K_{IC}，因此断裂韧性为

$$K_{IC} = Y(L_a)\sigma_{0C}\sqrt{\pi(L_a + L_b)} \tag{16}$$

复合材料学报 fhclxb.buaa.edu.cn

由于同种材料的 K_{IC} 值相同，因此不同 PIC 长度的蒙皮试样撕裂强度可表示为

$$\sigma_{0C}=\frac{K_{IC}}{Y(L_a)\sqrt{\pi(L_a+L_b)}} \tag{17}$$

3　结果与讨论

对于模型中所需确定的经向纱束断裂强力，采用典型的单轴拉伸强度测试方法，根据 GB/T 3916—1997 标准[15]进行测试，测得单根纱束的平均断裂强度为 81.635 MPa。

对于不同 PIC 长度的试样，从试验现象和试验曲线这两个方面对其进行分析。图 6 为撕裂 SEN 蒙皮试样的照片。在经向纱束出现断裂之前，随着拉伸载荷的增加，裂纹尖端受力纱束逐渐伸长，载荷与应变几乎呈线性关系。随着裂纹尖端纱束的逐步伸长，受力三角区逐步沿着初始裂纹扩展，上一级纱束通过纬向纱束的剪切力牵引相邻的下一级纱束伸长，当载荷增加至极限载荷时，试样开始撕裂破坏。

图 6　撕裂 SEN 蒙皮试样的照片

Fig. 6　Photograph of teared SEN envelope specimen

当构成受力三角形的第 1 根经向纱束变形至其断裂伸长率时，此经向纱束将发生断裂，对应的拉伸载荷即为材料的撕裂强度，蒙皮将出现局部破坏而影响承载特性[16]。断裂后会出现应力松弛现象，随后第 2 根经向纱束的受力状态立刻转化为第 1 根经向纱束断裂前的受力状态，如此反复，经向纱束相继连续破断，应力出现锯齿形波动现象，直至试样完全撕裂，图 7 为 SEN 蒙皮试样单轴拉伸载荷-位移曲线，其中轴向拉伸载荷的波动证明了上述结论。

从工程应用和试验的角度来说，蒙皮材料中纱束出现脆性断裂时，同时承载的纱束数目减少，裂纹尖端应力集中瞬间增大，导致蒙皮会快速撕裂爆破，其实质为承力纱束因应力集中系数太大而相继快速断裂。因此选取第 1 根纱束发生断裂时的载荷值表征试样的撕裂强度，如图 7 中箭头所示。表 2 为不同 PIC 长度 SEN 蒙皮试样的参数、撕裂强度试验值与计算值。

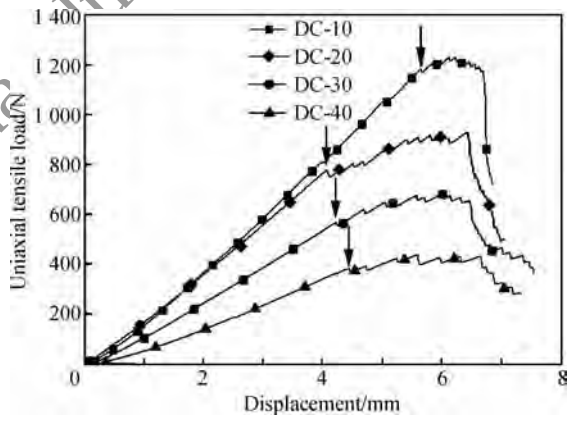


图 7　SEN 蒙皮试样单轴拉伸载荷-位移曲线

Fig. 7　Uniaxial tensile load-displacement curves of SEN envelope specimens

表 2　不同 PIC 长度 SEN 蒙皮试样的参数、撕裂强度试验值与计算值

Table 2　Parameters, test values and computational values of tearing strength of SEN envelope specimens with different PIC lengths

Parameter	Specimen			
	DC-10	DC-20	DC-30	DC-40
Initial crack L_a/mm	10	20	30	40
PIC width ratio (L_a/W)	0.17	0.33	0.50	0.67
Crack tip length L_b/mm	9.55	10.50	11.00	10.70
Cross-section area/mm^2	9.60	9.60	9.60	9.60
Tearing load/N	1 058.212	778.208	569.568	393.218
Test tearing strength/MPa	110.230	81.063	59.330	40.960
Tearing strength calculated by model/MPa	108.975	83.491	61.773	45.293
Deviation of model/%	1.14	2.99	4.12	10.58
Tearing strength calculated by improved SIF method/MPa	110.226	76.414	52.864	33.413
Deviation of improved SIF method/%	0	5.74	10.89	18.43

复合材料学报 nclxb.buaa.edu.cn

赠阅 复合材料学报

可见，采用改进 SIF 法计算不同 PIC 长度的蒙皮试样撕裂强度时，除 PIC 长度为 10 mm 时其计算误差均大于上述撕裂强度模型的。当将撕裂强度模型应用于计算 PIC 宽度比率小于 0.50 的飞艇蒙皮材料撕裂强度时，上述模型具有较高的撕裂强度计算精度；当 PIC 宽度比率大于 0.50 时，材料撕裂将引起大范围塑性拉伸变形，上述模型和改进 SIF 法的计算误差均变大，这是因为 PIC 宽度比率较大时，蒙皮材料的撕裂强力迅速降低，抵抗撕裂的经向纱束数量减少，基体及其他各功能膜层的承载效应开始显现，而所建模型忽略了其他强度较小的功能膜层，因此当 PIC 宽度比率为 0.66 时产生了约 10.58%的误差，但所建模型相对于改进 SIF 法仍具有更好的计算精度。而基于断裂力学的改进 SIF 法只适用于 PIC 宽度比率较小的情况，对于 PIC 宽度比率超过 0.33 的情况不再适用，这是因为 SIF 法只适用于连续介质的小裂纹尖端附近小范围内的强度分析，当 PIC 长度远远小于试样纬向宽度时这一方法才能有效[14]，对于纬向非连续的织物结构，此方法偏差较大。可见，针对 Kevlar 纤维增强的平纹编织平流层飞艇蒙皮材料的撕裂强度分析，所建撕裂强度计算模型相对于 SIF 法具有更好的计算精度及更大的适用范围，满足飞艇蒙皮材料在工程使用上对撕裂强度理论预估的要求。

4 结 论

(1) 提出了一种用于计算飞艇蒙皮材料拉伸撕裂强度的模型，模型考虑了纱束之间的摩擦效应，从细观上分析了初始裂纹切口(PIC)蒙皮材料纱束的承载模式，重点关注裂纹尖端受力三角区的应力模式及纱束摩擦阻力的作用，建立了摩擦修正的等差变形三角区模型。

(2) 针对 4 种 PIC 长度(10、20、30 和40 mm)的蒙皮试样开展了撕裂试验，测试了试样的撕裂强度，并将计算值与试验值进行比较。发现此模型适用于对 PIC 宽度比率小于 0.50 的试样进行撕裂强度分析。

(3) 与断裂力学中的应力强度因子法相比，所建物理模型具有更大的使用范围。PIC 宽度比率小于 0.50 时，利用模型求得的撕裂强度的最大预测误差不超过4.12%。

参考文献：

[1] Li L L, Guo W M, He J F. Current situation and development of foreign near space airship[J]. Armament Automation, 2008, 27(2): 32-35 (in Chinese).
李利良，郭伟民，何家芳. 国外近空间飞艇的现状与发展[J]. 武器装备自动化，2008，27(2)：32-35.

[2] Bai J B, Xiong J J, Cheng X. Tear resistance of orthogonal Kevlar PWF-reinforced TPU film[J]. Chinese Journal of Aeronautics, 2011, 24(1): 113-118.

[3] Maekawa S, Shibasaki K, Kurose T, et al. Tear propagation of a high performance airship envelope material[J]. Journal of Aircraft, 2008, 45(5): 1546-1554.

[4] Wang Z X, Dou B F, Pang X Z. Fracture properties of flexible composites from aerostat[J]. Acta Matetiae Compositae Sinica, 2011, 28(2): 211-216 (in Chinese).
王兆希，窦宝峰，逄型召. 平流层浮空器用柔性复合材料的断裂性能[J]. 复合材料学报，2011，28(2)：211-216.

[5] Liu D X, Jia Z. Study on tear propagation of fabric laminate in biaxial stress[J]. Advanced Materials Research, 2011, 217-218: 147-151.

[6] Li B T, Xing L Y, Zhou Z G, et al. Study on mechanical properties of high performance envelope materials[J]. Materials Engineering, 2010(12): 1-5 (in Chinese).
李斌太，邢丽英，周正刚，等. 高性能蒙皮材料力学性能研究[J]. 材料工程，2010(12)：1-5.

[7] Zhong W, Pan N, Lukas D. Stochastic modelling of tear behavior of coated fabrics[J]. Modelling and Simulation in Materials Science and Engineering, 2004, 12(2): 293-309.

[8] Wen Q, Guo D M, Gao H, et al. Study on burr and stalling formation mechanism of carbon/epoxy composites by scratching experiment[J]. Acta Materiae Compositae Sinica, 2014, 31(1): 9-17 (in Chinese).
温泉，郭东明，高航，等. 基于划痕试验的碳纤维/环氧树脂复合材料制孔毛刺与撕裂缺陷形成机制研究[J]. 复合材料学报，2014，31(1)：9-17.

[9] Kang W, Suh Y, Woo K. Mechanical property characterization of film-fabric laminates for stratospheric airship envelope [J]. Composite Structures, 2006, 75(1): 151-155.

[10] Wang L M, Gao C P, Li L. Study on mechanism of woven fabric tearing[J]. Journal of Qingdao University, 2001, 16 (1): 29-32 (in Chinese).
汪黎明，高传平，李立. 机织物撕裂破坏机理的研究[J]. 青岛大学学报，2001，16(1)：29-32.

[11] Liu L B, Lv M Y, Xiao H D. Tear strength characteristics of laminated envelope composites based on single edge notched film experiment[J]. Engineering Fracture Mechanics, 2014, 127: 21-30.

[12] Gu Z M. Research of stratospheric airships skin material[J]. Spacecraft Recovery & Remote Sensing, 2007, 28(1): 62-66 (in Chinese).
顾正铭. 平流层飞艇蒙皮材料的研究[J]. 航天返回与遥感，2007，28(1)：62-66.

复合材料学报 fhclxb.buaa.edu.cn

[13] American Society for Testing and Materials. ASTM D1004-09 Standard test method for tear resistance of plastic film and sheeting[S]. West Conshohocken: ASTM International, 2009.

[14] Lai Z H. Fracture mechanics[M]. Beijing: Metallurgical Industry Press, 1990: 102-135 (in Chinese).
赖祖涵. 断裂力学原理[M]. 北京: 冶金工业出版社, 1990: 102-135.

[15] China Standardization Institute of Textile Association. GB/T 3916—1997 Textiles — Yarns from packages — Determination of single-end breaking force and elongation at break[S]. Beijing: Standards Press of China, 1997 (in Chinese).
中国纺织总会标准化研究所. GB/T 3916—1997 纺织品 卷装纱 单根纱束断裂强力和断裂伸长率测定[S]. 北京: 中国标准出版社, 1997.

[16] Tan H F, Liu Y X, Liu Y Y, et al. Research progress and requirement analysis of envelope materials for near space airship[J]. Acta Materiae Compositae Sinica, 2012, 29(6): 1-7 (in Chinese).
谭惠丰, 刘羽熙, 刘玉燕, 等. 临近空间飞艇蒙皮材料研究进展和需求分析[J]. 复合材料学报, 2012, 29(6): 1-7.

Tearing behaviors of envelope thin films used in stratospheric airships with initial cracks

LIU Longbin, LYU Mingyun*, XIAO Houdi

(School of Aeronautic Science and Engineering, Beihang University, Beijing 100191, China)

Abstract: In order to investigate the anti-tearing behaviors of envelop thin films with initial cracks, Kevlar fabric reinforced envelope thin films used in stratospheric airships with prefabricated initial crack (PIC) were chosen and the plane stress analysis method of elastic-plastic fracture mechanics was adopted. Considering the effects of slipping friction between warp and weft, the tearing strength and deformation modes of film crack tips were analyzed. Physical model of crack tip tearing and arithmetical tensile deformation computational model based on friction effects were established. The stress distribution of stress concentration area among crack tip was obtained. In order to verify the rationality of the computational model above, specimens with PIC length of 10, 20, 30 and 40 mm were tested to obtain the tearing strength, respectively. Results show that when PIC width ratio does not exceed 0.50, the deviation between calculated values of models and testing values is lower than 4.12%. Compared with the improved stress intensity factor theory, the computational model established above is more accurate, which provides an effective approach for the tearing strength design of stratospheric airship envelope.

Keywords: layered structure; tearing behavior; stratospheric airship; computational model; fracture toughness

复合材料学报 bcxb.buaa.edu.cn

复合材料学报
Acta Materiae Compositae Sinica
第 32 卷 第 2 期 4 月 2015 年
Vol. 32 No. 2 April 2015

赠阅 复合材料学报

DOI：10.13801/j.cnki.fhclxb.20140627.005

三维六向编织复合材料单剪搭接连接结构在拉伸载荷下的力学性能

全下文载

唐玉玲[1,2]，周振功*[1]，泮世东[1]，田爽[1]

（1. 哈尔滨工业大学 复合材料与结构研究所，哈尔滨 150080；2. 黑龙江工程学院 机电工程学院，哈尔滨 150050）

摘 要： 通过试验测试与数值模拟相结合的方法对三维六向编织复合材料的螺栓连接性能进行了研究。首先，通过拉伸试验对不同侧向约束螺接方式连接件的连接强度进行了测试。测试结果表明：单搭连接结构的二次弯曲现象明显，连接强度与侧向约束有一定的关系，使用垫片可有效提高连接强度，螺栓拧紧力矩增加对连接强度影响不大；连接结构的破坏模式包括挤压破坏和拉伸破坏，在孔径较小时其主导破坏模式是挤压破坏。随后，基于测试中发现的破坏模式，建立了基于点应力准则的分析模型，并使用升温法实现螺栓拧紧力矩的施加。通过数值结果与试验结果的比较验证了分析模型的可靠性。最后，利用得到验证的分析模型，分析了单搭连接的二次弯曲现象，获得了侧向约束面积、螺栓拧紧力矩及连接平板厚度对单搭单螺栓连接结构力学性能的影响规律。分析结果表明：当侧向约束应力增加时，连接强度表现为先增加后降低的规律。

关键词： 复合材料；螺栓连接；编织；二次弯曲；强度分析

中图分类号： TB332 **文献标志码：** A **文章编号：** 1000-3851(2015)02-0515-11

碳纤维编织复合材料以其出色的力学性能（高比强度、高比模量）而被广泛关注并应用于航空、航天领域[1]。随着材料制备工艺的发展，由三维整体编织工艺发展而来的三维编织复合材料具有良好的整体性，较好地克服了传统层板的层间剪切强度低、抗冲击性能差、断裂韧性差等弱点[2]。常见的三维织物结构有三维四向、三维五向编织复合材料。三维六向编织复合材料是由三维四向编织复合材料发展而来，除了具有 4 组倾斜分布的编织纱外，还沿材料纵向（编织成型方向）行成第 5 向纱，同时沿与成型方向的垂直方向形成第 6 向纱。其复合材料的抗张性能好，空间各主方向性能更接近各向同性。针对编织复合材料的研究尚处于对材料基本力学性能的研究阶段[2]。文献[3]对三维六向编织复合材料力学性能进行了试验研究，得到了三维六向编织复合材料在拉伸和压缩下的破坏模式和失效机制。文献[4]建立了三维六向编织复合材料的单胞模型，预报了三维六向编织复合材料的弹性常数，得到了编织角和纤维体积分数与弹性性能的关系，发现加入面内纬纱可有效提高面内的力学性能。然而，针对三维六向编织复合材料连接结构的研究尚不多见。

连接是复合材料应用在大型结构中的重要环节。国内外学者对复合材料连接结构做了很多的研究工作，但多是针对复合材料层板连接结构的性能研究，主要通过试验[5-7]、数值[5,8-9]或理论[1,10]方法研究不同的几何参数[5-6]（板宽、端距、孔径和板厚）、材料[8]（纤维类型和含量、基体类型、层板铺层方向及顺序、金属与复合材料复合层板）、紧固件[1]（凸头和沉头、预紧力、间隙）和载荷因素[7]（静载、动载或疲劳载荷、载荷方向）等对连接性能及破坏模式的影响。对三维六向编织复合材料连接结构力学性能进行研究的文献尚不多见，加之受三维六向编织复合材料结构的限制，板厚一般大于 5 mm，加载过程中存在明显的二次弯曲（SB）现象[8]，对这类编织材料厚板连接结构力学性能的研

复合材料学报 fhclxb.buaa.edu.cn

收稿日期： 2014-03-14；**录用日期：** 2014-05-29；**网络出版时间：** 2014-06-27 17:28
网络出版地址： www.cnki.net/kcms/detail/10.13801/j.cnki.fhclxb.20140627.005.html
基金项目： 国家自然科学基金（11272105）；黑龙江工程学院青年科学基金（2013QJ07）
通讯作者： 周振功，博士，教授，博士生导师，研究方向为复合材料及其结构的研究与设计。 E-mail：zhouzhg@hit.edu.cn

引用格式：唐玉玲，周振功，泮世东，等. 三维六向编织复合材料单剪搭接连接结构在拉伸载荷下的力学性能[J]. 复合材料学报，2015，32(2)：515-525. Tang Y L，Zhou Z G，Pan S D，et al. Mechanical properties of 3D six-directional braided composites single-lap bolted joints under tensile load[J]. Acta Materiae Compositae Sinica，2015，32(2)：515-525.

赠阅 复合材料学报

究就更不多见。

笔者对三维六向 T700/TDE86 编织复合材料单搭单螺栓连接的力学性能展开试验及数值方面的研究。首先通过试验获得不同连接参数下(约束面积和预紧力)三维六向编织复合材料的连接强度和结构的破坏模式;然后建立有效的数值模型,讨论不同因素(预紧力、板厚、载荷大小及方向)对连接结构的二次弯曲现象及承载能力的影响,同时分析侧向约束对连接强度的影响。研究结果可为三维六向 T700/TDE86 编织复合材料连接结构设计提供一定的参考依据。

1　拉伸试验

1.1　测试材料与连接结构

螺栓连接结构的强度不仅与结构的几何参数、紧固件类型、间隙、预紧力等有关,也与复合材料本身增强体结构形式、纤维体积分数、材料方向等各项结构参数有关。本文测试侧向约束(包括约束面积和预紧力)对三维六向编织复合材料连接强度及破坏模式的影响。测试的三维六向编织复合材料(由天津工业大学复合材料研究所提供)细观结构如图 1 所示,平板沿编织成型方向(即试件加载方向)的纤维含量为 40.3vol%(编织纱和五向纱体积分数之和),垂直于编织成型方向(即试件宽度方向)的纤维含量为 15vol%(编织纱和六向纱体积分数之和)。挤压试验件按照成型方向进行切割,采用水切割机完成切割,测试试件几何尺寸如图 2 所示。图中:D 为开孔直径,mm。复合材料板两侧分别粘接铝板作为加强片,厚度分别为6 mm和 1 mm,以防止加载过程中夹持区发生破坏,并保证轴向加载(见图 2)。连接螺栓为 8.8 级高强螺栓。

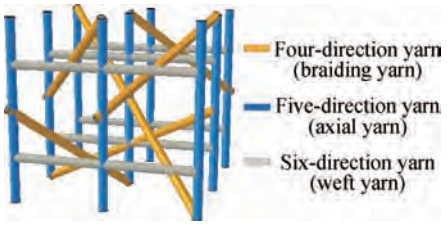


图 1　三维六向编织复合材料细观结构

Fig. 1　Mesoscopic structure of 3D six-directional braided composites

1.2　试验过程

为了测试垫片及预紧力对三维六向编织复合材料连接强度的影响,共设计了 3 种试验工况:(1)无垫片,螺栓施加预紧力 5 N·m;(2) 有垫片,螺栓施加预紧力 5 N·m;(3) 有垫片,螺栓施加预紧力 10 N·m,每种工况测试 4 组,见表 1。连接强度试验参考 ASTM D5961[11] 测试标准执行。采用 INSTRON5569(量程 50 kN)试验机进行测试,测试在室温干燥条件下进行,温度变化小于±3 ℃,湿度变化小于±3%,加载速率为 0.5 mm/min。采用数显扭矩扳手 CNB20(量程 20 N·m,精度等级±1%)施加预紧力。连接件表面粘贴应变片,拉伸过程中使用动静态应变仪(TST3827,中国)在拉伸测试过程中采集试件表面应变。拉伸至连接失效,利用水切割将破坏平面切开,采用 OLYMPUS (SZX12)体式显微镜(日本)观察试件破坏模式。

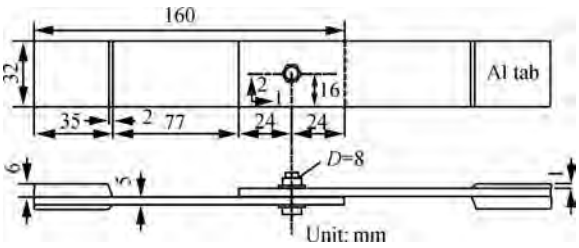


图 2　三维六向编织复合材料连接强度测试试件几何尺寸

Fig. 2　Geometry of 3D six-directional braided composite sample when testing joint strength

表 1　三维六向编织复合材料的连接强度测试试件

Table 1　Joint strength test sample of 3D six-directional braided composites

Sample	Washer	Torque/(N·m)	Number of tests
NW-T_5	No	5	4
WW-T_5	Yes	5	4
WW-T_10	Yes	10	4

1.3　试验结果

1.3.1　破坏模式

复合材料机械连接板的破坏模式一般有单一型和组合型 2 种。单一型破坏模式包括:板的拉伸破坏、剪切破坏、挤压破坏、撕裂破坏、劈裂破坏,如图 3 所示[1]。组合型破坏指 2 种及 2 种以上单一型破坏模式同时发生的情况。一般单排连接设计中,应尽可能使连接发生与挤压破坏有关的组合破坏模式,以保证连接具有较高的安全性和连接效率[1]。图 4 为典型三维六向编织复合材料试件破坏形貌。可观察到试件均为挤压破坏,钉孔附近可观察到由压应力引起的破坏。为了进一步观察试件破坏的局部情况,采用 OLYMPUS (SZX12)体式显微镜(日

复合材料学报 bcxb.buaa.edu.cn

本)将典型试件的破坏形貌局部放大拍照，如图 5 所示。图 5(e)可观察到明显的二次弯曲，且螺栓头陷入板内。将螺栓去除，图 5(d)和图 5(f)为板外侧(粘贴应变片一侧)和内侧(两板接触面)螺栓附近的破坏形貌，可以观察到垫片位置处有明显压痕，挤压区域和拉伸区域均有破坏，破坏模式为挤压破坏和拉伸破坏。图 5(a)～图 5(c)为图 5(d)和图 5(f)中破坏位置处局部放大照片，可观察到在板外侧挤压区内纤维断裂且被挤出和基体开裂，这些破坏主要是螺栓挤压引起的纤维屈曲最终断裂。在板的内侧发生大量的纤维断裂和基体开裂，且开裂方向与加载方向垂直，沿净截面积最小的位置开裂，内侧纤维在受载过程中因弯曲受拉，因此纤维断裂的程度要比外侧严重。开孔附近有明显应力集中现象，导致沿开孔处的横截面发生贯穿截面的基体裂纹，可观察到明显的拉伸破坏。

为了进一步比较挤压破坏和拉伸破坏程度及破坏平面内部纤维和基体的破坏模式，采用水切割沿挤压面与拉伸面 2 个相互垂直的平面将试件切开，切割面和破坏形貌如图6(a)所示，图6(b)为拉伸面，在拉伸面的开孔边缘处可观察到少量基体开裂，无明显的纤维断裂。图 6(c)为挤压面破坏形貌，图 6(d)为挤压面破坏位置的局部放大图像，可观察到挤压面外侧纤维沿受压方向发生屈曲及内侧

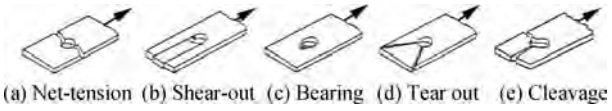


图 3　单一型破坏模式[1]

Fig. 3　Single failure modes[1]

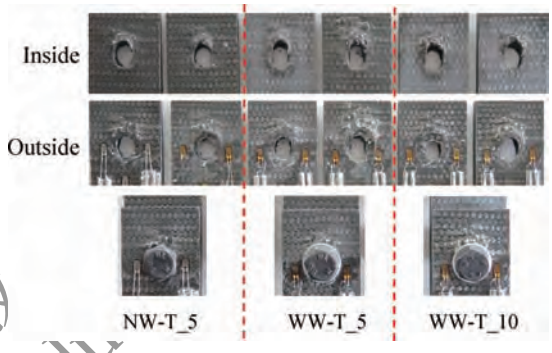


图 4　典型三维六向编织复合材料试件破坏形貌

Fig. 4　Typical failure morphologies of 3D six-directional braided composite sample

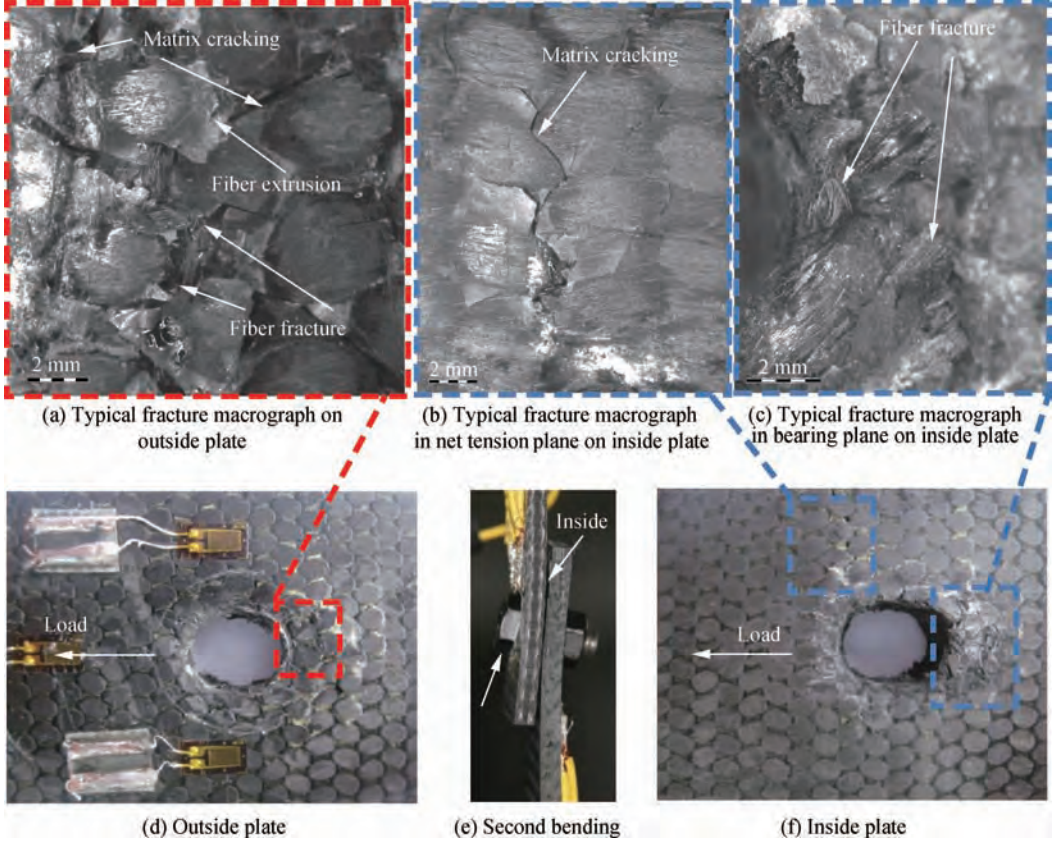


图 5　典型三维六向编织复合材料试件局部破坏模式

Fig. 5　Local failure modes of typical 3D six-directional braided composite sample

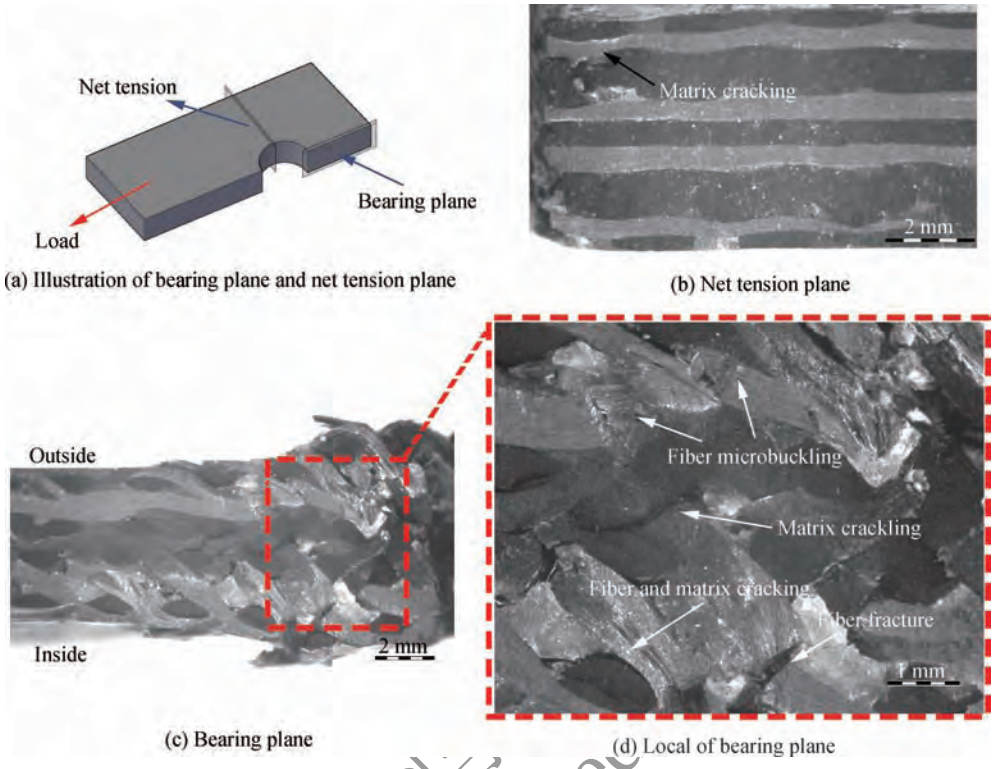


图 6　三维六向编织复合材料连接平面破坏形貌

Fig. 6　Plane failure morphologies for 3D six-directional braided composites bolted joint

大量的纤维由拉应力引起的断裂，同时在挤压面内可观察到大量的切应力引起的基体裂纹。因此测试的三维六向编织复合材料连接的破坏，是由压应力引起的纤维屈曲和剪切引起的基体裂纹累积形成挤压区域内大范围的纤维基体失效，最终导致连接结构的失效。

1.3.2　载荷-位移曲线

为了分析三维六向编织复合材料连接破坏过程中强度和刚度的变化规律，由试验获得典型的螺栓连接的载荷-位移曲线如图7所示。定义连接的初始挤压破坏载荷为载荷-位移曲线上第 1 个斜率突变点所对应的载荷值，极限挤压破坏载荷为失效前的最大载荷。将曲线分为 3 个阶段：滑移阶段(I)；挤压阶段(II)；损伤阶段(III)。滑移阶段为加载初期，螺栓与孔壁尚没有完全接触；随着载荷的增加，进入第 II 阶段挤压阶段，此时螺栓与孔壁紧密接触并传递载荷，该阶段内直线的斜率为挤压刚度；当载荷进一步增加，材料开始出现损伤，此时进入第 III 阶段，该阶段内刚度有明显下降，直至最终失效。

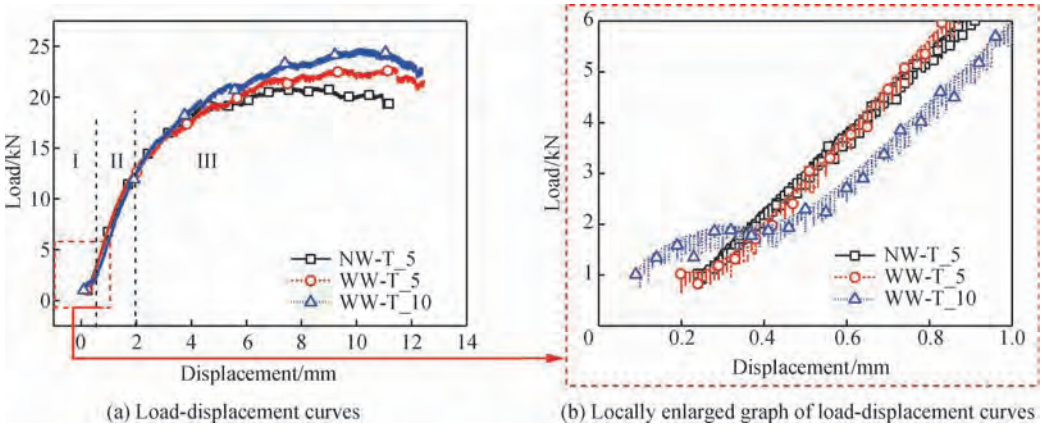


图 7　三维六向编织复合材料螺栓连接载荷-位移曲线

Fig. 7　Load-displacement curves of bolted joints in 3D six-directional braided composites

赠阅 复合材料学报

图 7(a)中 3 种工况下的载荷-位移曲线均显示出明显的非线性特性。3 种工况下的最初挤压破坏时挤压刚度和初始挤压破坏载荷相差不大，表明是否使用垫片与预紧力的大小对材料初始破坏载荷的影响很小。极限挤压破坏载荷从大到小依次为 WW-T_10、WW-T_5、NW-T_5，表明极限挤压强度与侧向约束有关。图 7(b)为图 7(a)的载荷-位移曲线第 1 阶段滑移阶段的局部放大，注意到初始部分的曲线，是否使用垫片对载荷-位移曲线影响不大，而预紧力为 10 N·m 时，曲线不同于另外 2 种情况，曲线有明显上凸，这主要是由侧向约束力增加所致，因此预紧力可明显提高滑移阶段的刚度。

表 2 为三维六向编织复合材料螺栓连接试验结果。表中的挤压应力/强度为

$$\sigma^i = P_i/(Dt) \qquad i = \text{bro, bru} \tag{1}$$

式中：σ^{bro} 为挤压破坏发生时刻的挤压应力，MPa；P_{bro} 为初始挤压破坏载荷，N；σ^{bru} 为极限挤压强度，MPa；P_{bru} 为极限破坏载荷，是连接结构失效前的最大载荷，N；D 为开孔直径，mm；t 为测试试件厚度，mm。

表 2 结果显示，比较初始挤压破坏载荷，以 WW-T_5 为基准，NW-T_5 较其提高 3.24%，WW-T_10 较其提高 6.32%，由此可知是否使用垫片和预紧力大小(5 N·m、10 N·m)对初始挤压破坏载荷影响不大。比较三者的极限破坏载荷，同样以 WW-T_5 为基准，NW-T_5 较其降低 13%，WW-T_10 较其降低 1%，表明垫片可有效提高连接的极限载荷，而预紧力对极限载荷影响不大。

表 2　三维六向编织复合材料螺栓连接试验结果

Table 2　Test results of 3D six-directional braided composite bolted joints

Sample	P_{bro}/N	σ^{bro}/MPa	P_{bru}/N	σ^{bru}/MPa
NW-T_5-1	12 400	310	20 991	525
NW-T_5-2	9 840	246	21 466	537
NW-T_5-3	10 670	267	20 752	519
NW-T_5-4	11 560	289	21 753	544
Average	11 120	278	21 240	531
WW-T_5-1	10 100	253	22 936	573
WW-T_5-2	11 010	275	24 143	604
WW-T_5-3	12 120	303	25 010	625
WW-T_5-4	9 810	245	23 893	597
Average	10 760	269	23 996	600
WW-T_10-1	10 100	253	22 626	566
WW-T_10-2	12 700	318	24 864	622
WW-T_10-3	10 950	274	23 148	579
WW-T_10-4	12 020	301	24 406	610
Average	11 440	286	23 761	594

2　数值模拟

2.1　数值模型

根据试验得到的破坏模式和极限载荷，采用 ABAQUS 有限元软件建立基于点应力准则的连接破坏模型，并采用升温法施加预紧力，对三维六向编织复合材料的连接进行数值模拟。对比试验数据和试验现象，验证有限元计算的有效性后，进而进行更广泛的参数讨论，对二次弯曲现象展开分析，并分析侧向约束对三维六向编织复合材料连接强度的影响。

考虑到结构的宏观尺寸与细观编织结构尺寸数量级相差较大，建立宏观的结构模型，假设复合材料为宏观均匀，且具有正交各向异性，其材料常数如表 3 所示(由天津工业大学复合材料研究所提供)。其中：E_i 为弹性模量；G_{ij} 为剪切模量；ν_{ij} 为泊松比($i = 1,2,3$；$j = 1,2,3$)；X_{T}、X_{C} 分别为 1 方向的拉伸强度和压缩强度；ρ 为材料密度。采用三维实体建模，三维六向编织复合材料螺栓连接的有限元模型如图 8 所示，实体单元为 C3D20R。考虑了螺栓、垫片与复合材料板之间的接触，螺栓与孔壁之间紧密接触无间隙。部件间的接触选用有限滑移模型，将金属材料部件的面选为主面，将复合材料板与螺栓接触区域的网格进行细化。参照文献[5]将摩擦系数定为 0.2。边界条件为一端固支，即在 U_1、U_2、U_3 3 个方向的位移均设为零；一端施加 U_1 方向的位移载荷(见图 8)。

采用点应力准则(PSC)预报螺栓连接的破坏应力[12]。PSC 是由 Whitney 和 Nuismer[13] 基于无缺口强度(σ_0)和特征尺寸(d_0)提出的两参数模型。当距开孔边缘 d_0 处的点达到无缺口强度时，认为材料发生破坏，文献[13]中给出了点应力准则的

表 3　三维六向编织复合材料参数

Table 3　Parameters of 3D six-directional braided composites

E_1/GPa	E_2/GPa	E_3/GPa	G_{12}/GPa	G_{13}/GPa	G_{23}/GPa	ν_{12}	ν_{13}	ν_{23}	X_{T}/MPa	X_{C}/MPa	ρ/(g·cm^{-3})
68.877	28.545	9.661	9.013	8.893	4.547	0.185	0.103	0.356	984	205	1.54

复合材料学报 bcxb.buaa.edu.cn

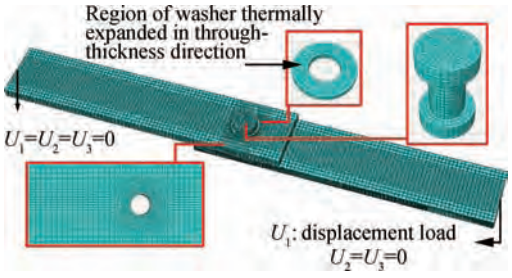


图 8　三维六向编织复合材料螺栓连接的有限元模型

Fig. 8　Finite element model of 3D six-directional braided composites bolted joints

计算公式：

$$\sigma_x\left(\frac{D}{2}+d_0,0\right)=\sigma_0 \tag{2}$$

式中：σ_x 为试件开孔处横截面的应力。这里的特征尺寸参考文献[14]给出的方法，通过数值模拟计算出 d_0。三维六向编织复合材料特征尺寸示意图如图 9 所示，该方法定义拉伸特征尺寸 d_{0t} 为在拉伸失效载荷的作用下，距离开孔边缘一定长度的点在应力达到含缺陷试样强度时，该点到开孔边缘的距离。压缩特征尺寸 d_{0c} 定义为在压缩失效载荷的作用下，距离开孔边缘一定长度的点在应力达到含缺陷试样强度时，该点到开孔边缘的距离。据此模拟出拉伸特征长度为 0.5 mm，压缩特征长度为 0.8 mm。

采用升温法施加螺栓预紧力。当垫片升温后，沿板厚方向的膨胀会对螺栓产生轴向的拉应力，从而完成预紧力的施加。

螺栓扭转力矩为

$$T=KdP_0 \tag{3}$$

式中：K 为拧紧力矩系数，对于金属螺栓，一般条件下取0.2，润滑良好时取0.11～0.12；d为螺栓直径；P_0 为螺栓预紧拉力。

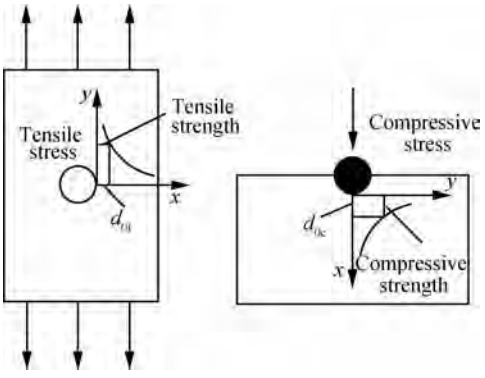


图 9　三维六向编织复合材料特征尺寸示意图

Fig. 9　Schematic of characteristic size of 3D six-directional braided composites

螺栓横截面拉伸正应力为

$$\sigma_{\max}=\frac{P_0}{\pi d^2/4}=\frac{4T}{Kd\pi d^2}=\frac{20T}{\pi d^3} \tag{4}$$

根据数值计算调整垫片升高的温度，使螺栓轴向拉应力达到预紧力要求。

2.2　数值模型的有效性

建立了 2 种标准将数值计算结果与试验结果进行对比，以确定数值模型的有效性：(1) 结构破坏载荷；(2) 应变随载荷的变化曲线。

经过模拟分析，在图 10(a)中给出了破坏载荷的试验值和数值计算结果对比值，可以发现数值计算结果略大于试验值(误差小于 5%)，这是由于破坏准则没有考虑到材料的初始缺陷和不均匀性，较试验值保守。图 10(b)给出了典型试件中应变片的粘贴位置(G_1 和 G_2 分别代表 2 个应变片)及测得应变曲线的试验值和数值结果的对比。可以发现在

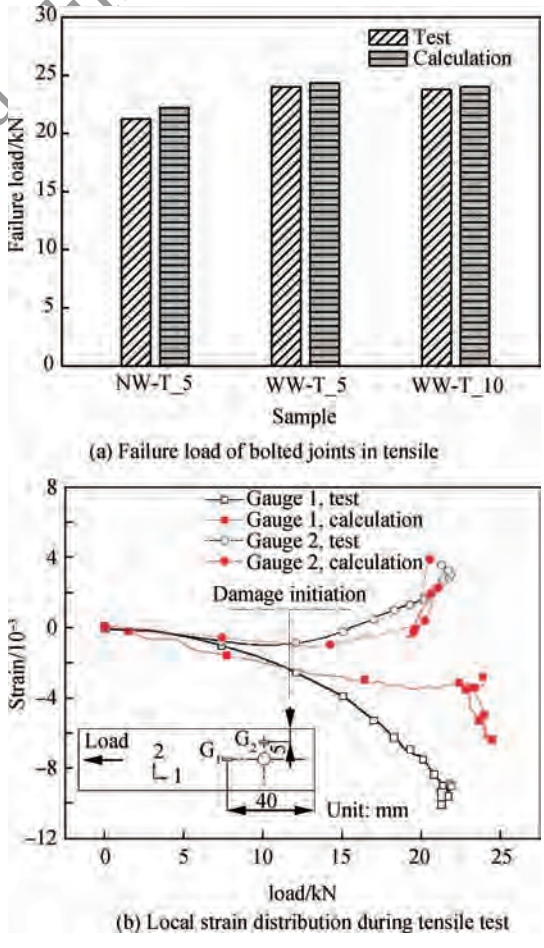


图 10　三维六向编织复合材料螺栓连接试验与数值对比

Fig. 10　Comparison between test and calculation in 3D six-directional braided composite bolted joints

复合材料学报 fhclxb.buaa.edu.cn

赠阅 复合材料学报

11 kN 前数值模拟位置 1、2 的应变值与应变片测得的应变值吻合较好，当载荷超过 11 kN 后应变误差较大。这主要是因为 11 kN 为初始破坏发生时刻对应载荷，当材料完好时数值模拟能很好地模拟连接螺栓附近的应变变化；由于数值计算没有考虑材料的渐进损伤，因此当材料发生损伤后数值计算值与试验测得的应变值有较大的偏差。由以上对数值结果和试验结果的对比得出结论，该数值模型能较好地模拟三维六向编织复合材料连接的破坏。

3 讨 论

3.1 二次弯曲

单搭连接结构因弯曲变形的存在，应力为板厚方向的函数，会发生面外变形，通常称之为二次弯曲。厚板单搭连接中，SB 现象更为明显，SB 的发生会对连接结构的强度和刚度造成一定影响，因此有必要对连接结构的 SB 进行深入的讨论。SB 的发生通常与搭接区域的面积大小、连接结构的板厚和紧固件个数及直径等因素有关。

SB 通常与测量点的位置和加载大小有关，AGARD(Advisory Group for Aerospace Research and Development)给出了 SB 的参考测点[8]。图 11 为 SB 效应分析中的坐标系。但由于 AGARD 测点在两板搭接区两板接触面上，通过试验粘贴应变片测得该点应变具有一定困难，因此利用数值模型对 SB 效应展开讨论。这里分析预紧力、板厚、载荷大小及载荷方向对面外位移 U_3 的影响，以此反映其对 SB 的影响，预紧力、板厚、载荷大小及方向对 SB 的影响如图 12 所示。考察复合材料板面上($z=0$)不同路径 $y=0$、$y=4$、$y=6$、$y=8$ 上各点沿 z 轴方向位移 U_3 的变化情况，其中 $y=8$、$z=0$ 为 AGARD 测点所在路径。图 12(a)为标准连接结构上面外位移变化曲线，结构标准工况为：扭转力矩为 $T=5$ N·m，板厚 $t=5$ mm，施加拉伸载荷。图

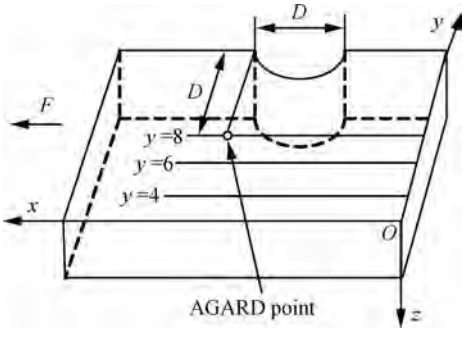


图 11 SB 效应分析中的坐标系

Fig. 11 Coordinate system used for SB effect analysis

中实线、虚线和点划线分别表示不同的加载值，以最终失效载荷为基准值，对连接结构分别施加最终失效载荷的 60%(实线)、80%(虚线)、100%(点划线)。图 12(a)中结果显示，随载荷的增大，SB 效应成倍增大，3 种载荷作用下位移曲线在 $x\in(20,28)$ 区间内交汇，这一位置刚好为螺栓所在区域，距孔较近的路径上 SB 效应明显，这表明在 y 方向上也有一定的 SB 效应。图 12(a)和图 12(b)为施加不同的预紧力($T=5$ N·m 和 $T=10$ N·m)时 U_3 的分布情况，图中结果表明，预紧力在 5～10 N·m范围内对 SB 影响并不大，且距孔较近的路径上 SB 明显。进而考察板厚对 SB 的影响(见图 12(a)、图 12(c)、图 12(d)中结果)，分别取 $t=2$、5 和 8 mm 3 种不同厚度的板，从结果中可以发现当 $t=5$ mm 时 SB 最大，这说明当板厚由薄到厚的增加过程中，先是由于板厚带来的弯矩引起结构弯曲，弯曲效应随板厚增加而增加；当板厚达到一定厚度时，横截面积的增加使弯曲刚度增加，其作用与板厚增加带来的弯矩相抵消，弯曲变形减小。最后，讨论加载方向对 SB 的影响。图 12(e)为压缩载荷下的面外位移曲线，与图 12(a)拉伸载荷作用下的曲线相比，位移路径对面外位移影响很小，曲线开口方向发生变化。

注意到，在拉伸/压缩载荷作用下会发生不同方向的 SB，这是由载荷方向改变后引起力偶方向改变造成的。在拉伸载荷下，挤压接触面积因弯曲增大而使挤压强度提高，同时也会因弯曲引起的拉伸应力使拉伸强度降低。然而，在压缩载荷作用下，在保证结构不会因压缩发生屈曲的条件下，弯曲会减小挤压面积，在一定程度上降低压缩强度[8]，三维六向编织复合材料螺栓连接 SB 与孔边变形和接触面积的关系如图 13 所示。

3.2 侧向约束

连接性能不仅与 SB 有关，还受侧向约束参数的影响。研究表明，侧向约束可有效提高层板的连接强度[1,7]。为了考察侧向约束对三维六向编织复合材料连接性能的影响，为结构设计提供有效的数据参考，采用数值方法对三维六向编织复合材料螺栓连接的侧向约束进行讨论。通常情况下侧向约束与螺栓的拧紧力矩与垫片面积有关，下文将讨论螺栓拧紧力矩与约束面积这 2 个因素对连接破坏载荷的影响。

首先，将三维六向编织复合材料螺栓连接垫片

复合材料学报 jcxb.buaa.edu.cn

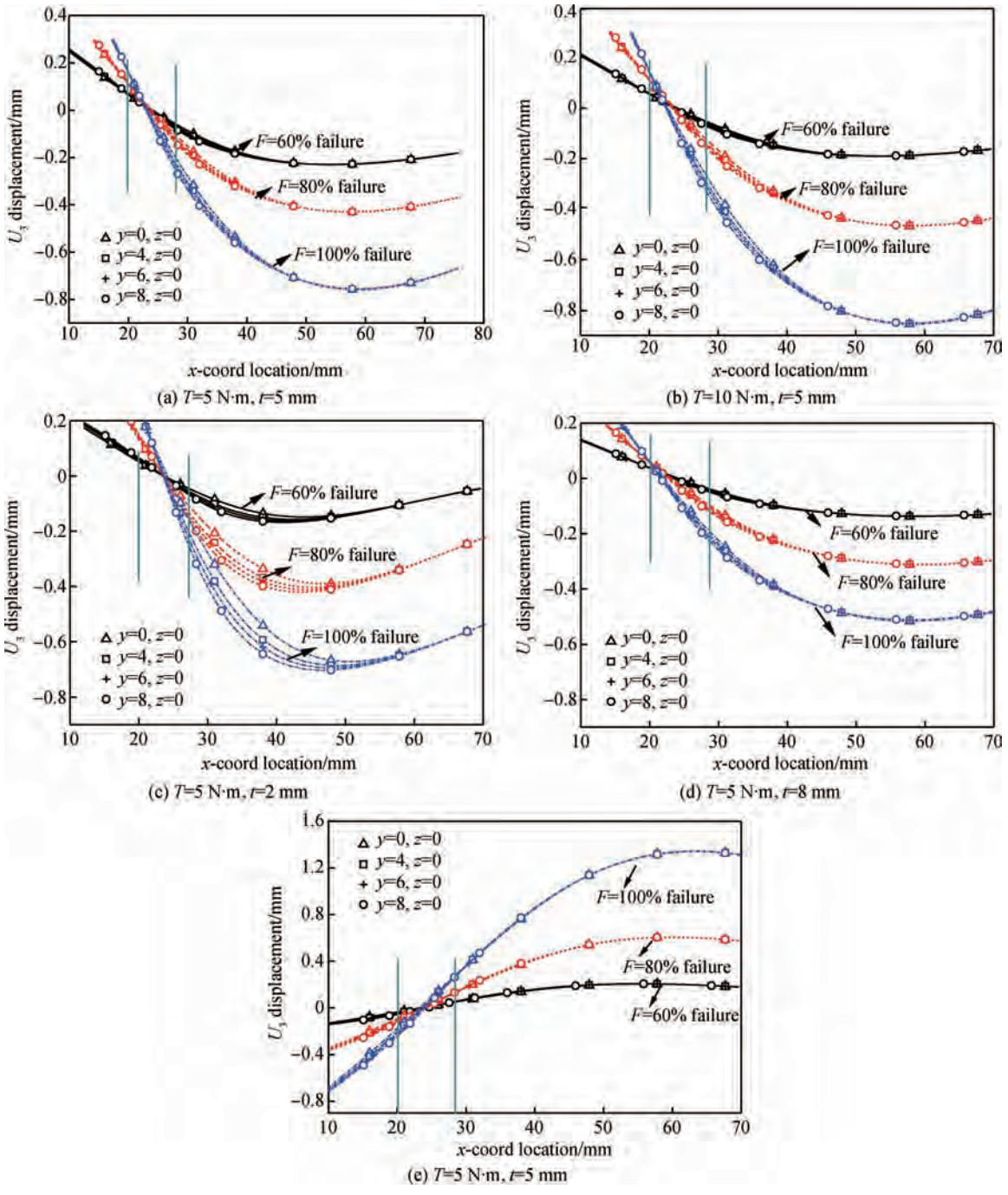


图 12　预紧力、板厚、载荷大小及方向对 SB 的影响

Fig. 12　Effects of pre-tightening force, plate thickness, load and load direction on SB

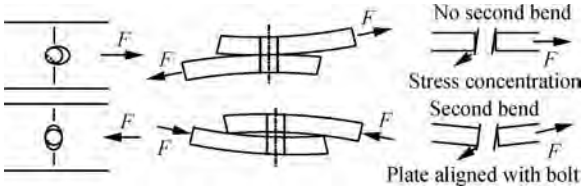


图 13　三维六向编织复合材料螺栓连接 SB 与孔边变形和接触面积的关系

Fig. 13　Relationship between SB, hole deformation and contact area in 3D six-directional braided composite bolted joints

面积固定，改变螺栓拧紧力矩，观察拧紧力矩对三维六向编织复合材料连接结构破坏载荷的影响，其结果如图 14(a)所示，从结果中可以发现连接结构的破坏载荷随着拧紧力矩的增加，呈先上升后下降的趋势，在 2 N·m 位置附近破坏载荷达到最大值，破坏载荷最大值与最小值相差仅 2.2%，也就是三维六向编织复合材料连接强度对拧紧力矩并不敏感，这与试验结果一致。这主要是因为三维六向

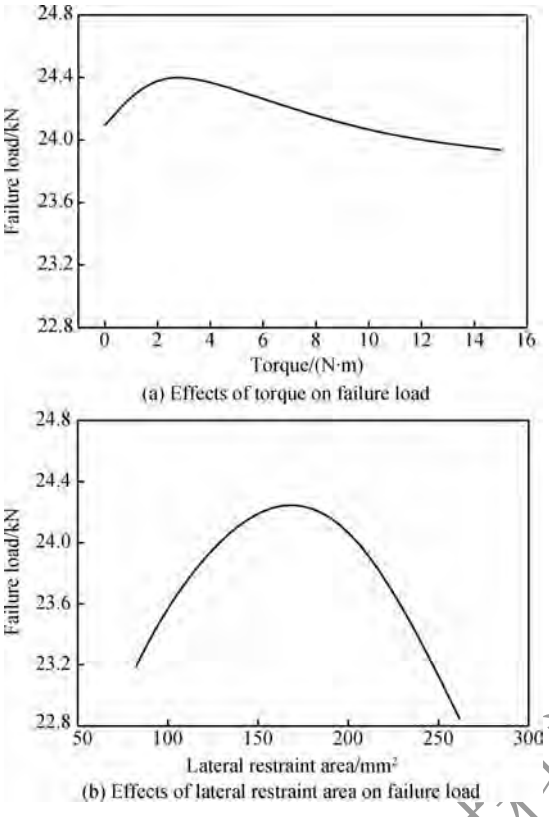


图 14　侧向约束对三维六向编织复合材料连接结构破坏载荷的影响

Fig. 14　Effects of lateral restraint on failure load in 3D six-directional braided composite joints

编织复合材料自身具有较高的层间强度，因此侧向约束对其连接强度贡献并不显著。而过大的侧向约束可能带来纤维的损伤，从而降低连接结构的整体性能。

随后，固定三维六向编织复合材料螺栓连接螺栓拧紧力矩，改变垫片面积，分析侧向约束面积对连接结构破坏载荷的影响，其结果如图 14(b)所示。从结果中可以发现：当连接约束面积增加时，连接的破坏载荷先增加后降低，破坏载荷变化幅值为 6.27%，虽然侧向约束面积较预紧力对三维六向编织复合材料连接强度有一定的影响，但其影响也不显著，这与试验结果也是一致的。说明垫片的使用可提高连接强度，但继续增加垫片面积对连接性能没有提高反而降低。其原因有二，当螺栓拧紧力矩不变，垫片面积增加时，一方面增加的面积降低了侧向约束应力；另一方面增加的垫片面积如果超出孔边挤压变形较大区域时，降低了垫片的有效侧向约束。

3.3　失效机制

为了进一步分析连接的破坏机制，分析孔边及破坏平面应力。图 15 为 $F = 12$ kN 时三维六向编织复合材料螺栓连接应力 σ_{11} 分布图。如图 15(b)中所示，孔周应力为厚度方向的函数，由于弯曲效应的影响，最大拉应力 $\sigma_{11}^{t\max}$ 发生在两板接触面上拉

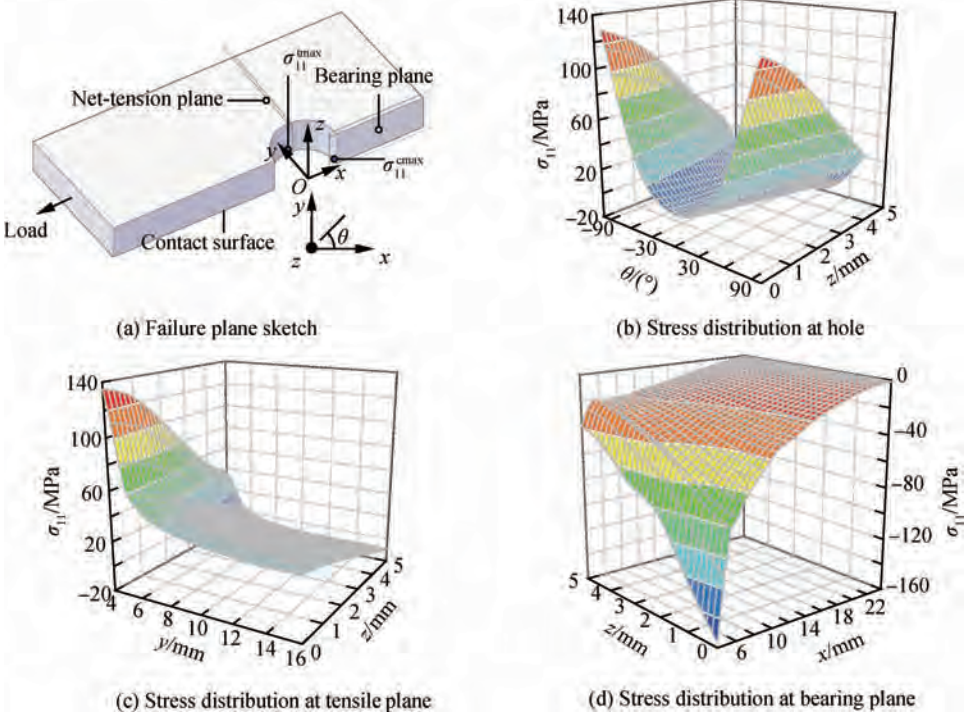


图 15　$F = 12$ kN 时三维六向编织复合材料螺栓连接应力 σ_{11} 分布

Fig. 15　σ_{11} stress distribution at $F = 12$ kN load level of 3D six-directional braided composite bolted joints

复合材料学报 fhclxb.buaa.edu.cn

伸面与孔周交点处，最大压应力 σ_{11}^{cmax} 发生在挤压面与孔周交点处，最大压应力值高于拉应力。因此三维六向编织复合材料连接结构最初的损伤发生在挤压区域，由压应力引起最初的损伤：基体开裂和纤维屈曲断裂。当载荷进一步增加时，板的弯曲增大使孔壁与螺栓接触面积增大，挤压应力降低，而此时拉伸区域的拉应力继续增大引起基体开裂和纤维断裂失效。

适当施加侧向约束力，为钉载方向的纤维(五向纱)提供了一定的约束，从而提高了局部受压方向纤维的稳定性，在一定程度上提高了整体连接结构的强度。然而，当侧向约束应力过大时，会造成连接挤压区域内四向纱受压屈曲。三维六向编织复合材料连接破坏机制如图 16 所示，而四向纱对钉载方向的纤维(五向纱)有一定的约束作用，五向纱方向纤维的约束会有一部分因四向纱的屈曲而被释放，最终降低钉载方向受压纤维(五向纱)的稳定性，导致整体连接强度的降低。

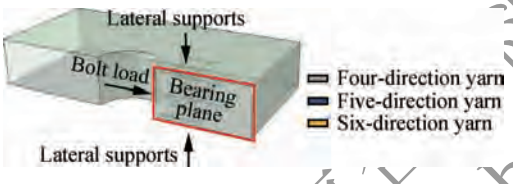


图 16　三维六向编织复合材料连接破坏机制

Fig. 16　Failure mechanism of 3D six-directional braided composite joints

4　结　论

对三维六向 T700/TDE86 编织复合材料连接结构在拉伸载荷下进行了试验和数值研究，连接结构采用 5 mm 厚复合材料板材，单搭连接。测试了 3 种侧向约束类型的连接性能：(1) 无垫片，螺栓施加预紧力 5 N·m；(2) 有垫片，螺栓施加预紧力 5 N·m；(3) 有垫片，螺栓施加预紧力 10 N·m。

(1) 3 种侧向约束下，破坏模式均为挤压破坏，挤压面可观察到由压应力引起的大量纤维屈曲、纤维断裂和基体开裂。拉伸面有少量的纤维断裂，在断面上可观察到少量纤维损伤。侧向约束对挤压破坏载荷影响不明显。

(2) 建立了基于点应力准则的三维六向编织复合材料连接结构数值分析模型，并采用升温法实现螺栓预紧力的施加。数值计算获得的破坏载荷与实验所测的结果吻合较好；同时模拟计算了螺栓附近区域的应变值，在结构发生损伤前模拟计算的应变值与试验所测的结果吻合也较好。

(3) 数值分析结果表明：预紧力对二次弯曲(SB)影响不明显，在一定范围内增加板厚会增加 SB，SB 可有效提高连接在拉伸载荷下的挤压强度。当侧向约束应力较小时，侧向约束很好地提高了受压区纤维的稳定性，整体结构强度增大；当侧向约束过大时，侧向约束使厚度方向纤维受压屈曲，释放了受压区纤维的约束，降低了其稳定性和整体连接结构的强度。

参考文献：

[1] Thoppul S D, Finegan J, Gibson R F. Mechanics of mechanically fastened joints in polymer-matrix composite structures-a review[J]. Composites Science and Technology, 2009, 69(3): 301-329.

[2] Zhang C, Xu X W, Mao J C. Progressive damage simulation and strength prediction of 3D braided composites[J]. Acta Materiae Compositae Sinica, 2011, 28(2): 222-229 (in Chinese).
张超，许希武，毛见春. 三维编织复合材料渐进损伤模拟及强度预报[J]. 复合材料学报，2011，28(2)：222-229.

[3] Xu K, Xu X W, Wang H. Experimental investigation of the mechanical properties of 3D 6 directional braided composites [J]. Acta Materiae Compositae Sinica, 2006, 22(6): 869-872 (in Chinese).
徐焜，许希武，汪海. 三维六向编织复合材料力学性能的实验研究[J]. 复合材料学报，2006，22(6)：869-872.

[4] Li D S, Lu Z X, Chen L, et al. Theoretical prediction of the elastic properties of three-dimensional and six-directional braided composites[J]. Acta Materiae Compositae Sinica, 2006, 23(4): 112-118 (in Chinese).
李典森，卢子兴，陈利，等. 三维六向编织复合材料弹性性能理论预测[J]. 复合材料学报，2006，23(4)：112-118.

[5] Li G D, Wu X F, Zhang C R, et al. Theoretical simulation and experimental verification of C-SiC joints[J]. Materials and Design, 2014, 53: 1071-1076.

[6] Cooper C, Lbvey G J. Effects of joint geometry and bolt torque on the structural performance of single bolt tension joints in pultruded GRP sheet material[J]. Composite Structures, 1995, 32(1): 217-226

[7] Egan B, McCarthy C T, McCarthy M A, et al. Static and high-rate loading of single and multi-bolt carbon-epoxy aircraft fuselage joints[J]. Composites Part A: Applied Science and Manufacturing, 2013, 53: 97-108.

[8] Ekh J, Schön J. Effect of secondary bending on strength prediction of composite, single shear lap joints[J]. Composites Science and Technology, 2005, 65(6): 953-965.

[9] Kolks G, Tserpes K I. Efficient progressive damage modeling of hybrid composite/titanium bolted joints[J]. Composites

赠阅 复合材料学报
录用稿件，非最终出版稿
fhclxb.buaa.edu.cn

Part A: Applied Science and Manufacturing, 2014, 56: 51-63.

[10] Catalanotti G, Camanho P P. A semi-analytical method to predict net-tension failure of mechanically fastened joints in composite laminates[J]. Composites Science and Technology, 2013, 76: 69-76.

[11] American Society for Testing and Materials International. ASTM D5961 Standard test method for bearing response of polymer matrix composite laminates[S]. West Conshohocken, PA: ASTM International, 2003.

[12] Tang Y L, Pan S D, Zhou Z G, et al. Mechanical properties analysis of 3D C/C braided composite opening structures under static tension[J]. Acta Materiae Compositae Sinica, 2013, 30(3): 87-92 (in Chinese).
唐玉玲，洋世东，周振功，等. 含孔和切口 C/C 编织复合材料静态拉伸下的力学性能[J]. 复合材料学报，2013，30(3)：87-92.

[13] Whitney J M, Nuismer R J. Stress fracture criteria for laminated composites containing stress concentrations[J]. Journal of Composite Materials, 1974, 8(3): 253-265.

[14] Kweon J H, Ahn H S, Choi J H. A new method to determine the characteristic lengths of composite joints without testing[J]. Composite Structures, 2004, 66(1): 305-315.

Mechanical properties of 3D six-directional braided composites single-lap bolted joints under tensile load

TANG Yuling[1,2], ZHOU Zhengong[*1], PAN Shidong[1], TIAN Shuang[1]

(1. Center for Composite Materials and Structures, Harbin Institute of Technology, Harbin 150080, China;
2. College of Mechanical and Electrical Engineering, Heilongjiang Institute of Technology, Harbin 150050, China)

Abstract: The properties of 3D six-directional braided composite bolted joint structure were investigated by the test and numerical simulation. First, the joint strength of bolted joint structure with different lateral restraint was tested by tensile test. The test results show that the second bend phenomenon of the single-lap joint structure is obvious, there is a certain relationship between joint strength and lateral restraint. The joint strength can be effectively improved by using the gasket. The increase of tightening torque of bolted has little effect on joint strength. The failure modes of joint structure include bearing failure and tensile failure. The dominant failure mode is bearing failure when the aperture is small. Then based on the failure mode which was found in test, the analytical model was established basing on the point stress criteria, and the tightening torque was applied to the bolted joints by using temperature rising method. The reliability analysis model can be verified by comparing the numerical results with the test results. Finally, the verified analytical model was used to analyze the second bend phenomenon of single-lap bolted joint structures. The effects of lateral restraint area, tightening torque of bolted joints and the plate thickness on mechanical properties of single-lap bolted joint structures were obtained. The results indicate the joint strength first increases and then decreases with the increase of lateral restraint stress.

Keywords: composites; bolted joints; braided; second bending; strength analysis

复合材料学报 jcclxb.buaa.edu.cn

复合材料学报
Acta Materiae Compositae Sinica
第 32 卷 第 2 期 4 月 2015 年
Vol. 32 No. 2 April 2015

赠阅 复合材料学报

DOI：10.13801/j.cnki.fhclxb.20140718.002

改进的复合材料斜接结构胶层应力半解析法

全下文载

刘斌，徐绯*，季哲，王毅，谢伟
（西北工业大学 航空学院，西安 710072）

摘 要： 引入微分概念和复合材料铺层刚度分配原则，形成一种改进的求解复合材料斜面对接结构胶层应力的半解析方法 MAM(Modified semi-Analytical Method)。首先，针对铺层角度及铺层数不一致的情况，采用有限元法(FEM)平面应变模型对 MAM 进行验证；然后，分别用平均剪应力法、FEM 及 MAM 预测了复合材料斜接结构的承载能力并与试验值进行对比；最后，利用 MAM 分析工程应用问题，考虑了被粘结体刚度不匹配及胶层厚度的变化。研究结果表明：MAM 适于设计复合材料斜接结构；采用 MAM 能得到胶层应力的尖峰值，且应力分布与 FEM 计算一致。

关键词： MAM；斜接；胶接；胶层应力；尖峰值
中图分类号： TB330.1 **文献标志码：** A **文章编号：** 1000-3851(2015)02-0526-08

复合材料被大量用于飞行器结构[1]，在制造、运输和使用过程中易出现各类损伤，修理问题已成为制约复合材料在飞行器结构上进一步扩大应用的主要因素之一。

复合材料层合板挖补结构及其简化斜接结构分析方法一般可分为解析法、半解析法和有限元法。解析法和半解析法的研究开展较早，Li 等[2]采用基于 Hamilton 体系的无网格方法建立了复合材料层合板阶梯修补三维半解析法。Hart-Smith[3]借助于连续体力学和数值算法首先提出了斜接与阶梯修补的二维分析模型。Harman 和 Wang[4]最新推导出斜接角度变化的控制方程，并利用有限差分法求解，得出胶层的剪应力分布。但 Harman 和 Wang[4]所给的被粘结楔形体截面的轴向刚度是基于复合材料截面弹性模量平均折算方法计算得出，未体现复合材料每层刚度的突变且沿斜接面不对称，可能导致某些 0°层对接处胶层的剪应力峰值偏小及不对称。

近年来，为计算这种胶层应力峰值，许多学者致力于有限元和试验研究，同时为降低胶层最大剪应力对修补参数也做了一些优化研究。在有限元方面，2004 年，Odi 和 Friend[5]运用改进的 2D 平面应力模型模拟了复合材料层合板斜接问题。2006 年，Gunnion 和 Herszberg[6]采用 3D-有限元方法(FEM)对斜接胶层应力分布进行了分析。2010 年，Pinto 等[7]运用 Abaqus 对 0°和 90°交替铺层碳环氧复合材料斜接结构进行模拟。在试验方面，2008 年，Wang 和 Gunnion[8]运用改进的设计方法，采用弹-塑性 FEM 模型及 3 组试验进行验证(包括金属与复合材料粘接及铺层错接)。2009 年，Breitzman 等[9]采用 3D-FEM 及试验方法分别对斜接复合材料结构进行研究。在优化研究方面，Wang 和 Gunnion[10]针对双轴面内载荷作用，依据等应力设计准则，对补片的形状进行了优化设计。2012 年，Neilson 等[11]建立 2D 模型，应用遗传算法和 3 种约束条件对斜接复合材料铺层角度进行优化。在国内，2013 年，程小全课题组[12]对碳纤维增强复合材料层合板楔形修补结构进行拉伸试验并用电镜进行细节拍照，通过黏聚区模型进行有限元模拟。关志东等[13]对层合板楔形修补结构的拉伸性能进行了试验研究，为修理设计提供指导。

综上可知，复合材料斜接修补结构胶层应力尖峰值的影响不可忽视。笔者基于 Harman 和 Wang[4]的方法，引入微分概念和复合材料铺层刚

复合材料学报 fhclxb.buaa.edu.cn

收稿日期： 2014-03-28；**录用日期：** 2014-06-17；**网络出版时间：** 2014-07-18 13:03
网络出版地址： www.cnki.net/kcms/detail/10.13801/j.cnki.fhclxb.20140718.002.html
基金项目： 111 计划(B07050)；西北工业大学基础研究基金(JC20110201)
通讯作者： 徐绯，博士，教授，博士生导师，研究方向为计算力学、断裂与冲击动力学及复合材料等。 E-mail：xufei@nwpu.edu.cn

引用格式： 刘斌，徐绯，季哲，等. 改进的复合材料斜接结构胶层应力半解析法[J]. 复合材料学报，2015，32(2)：526-533. Liu B，Xu F，Ji Z，et al. Modified semi-analytical method for adhesive stress of scarf joints in composite structure[J]. Acta Materiae Compositae Sinica，2015，32(2)：526-533.

赠阅 复合材料学报

度分配原则，形成用于求解复合材料斜接结构胶层应力的改进方法。

1 理论方法、公式推导及求解

复合材料层合板挖补结构及其简化斜接结构如图 1 所示。复合材料层合板斜接结构如图 2 所示。其中，A、B 为被粘结体，C 为胶层；胶层总厚为 t_C；任意截面的高度为 $h(x)$。坐标系：x 为加载方向或 0°纤维方向；y 为层合板厚度方向；z 向为复合材料单层面内 90°纤维方向；T_0 为外载荷；α 为斜接角。

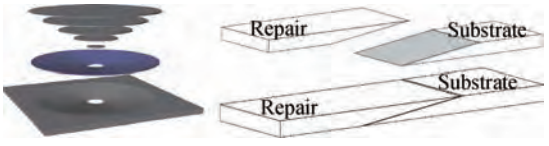


图 1 复合材料层合板挖补结构及其简化斜接结构

Fig. 1 Scarf repair and simplified scarf joint of composite laminates

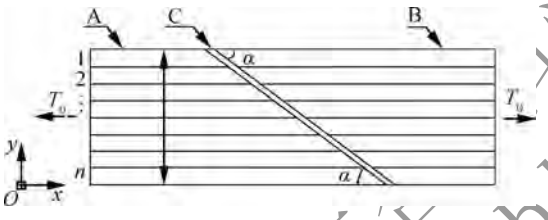


图 2 复合材料层合板斜接结构

Fig. 2 Scarf joint of composite laminates

假设为平面应变问题，即 z 方向的应变 $\varepsilon_z = 0$；对于较薄的板，由于 y 向应力远小于 x 向应力，因此 y 向应力 $\sigma_y = 0$[4]，但 y 向应变 $\varepsilon_y \neq 0$；斜接角 α 保持不变；由于沿厚度方向铺层角度的变化，使弹性模量 E、泊松比 ν 沿 y 方向变化。

1.1 楔形体力平衡

建立 x、y 向楔形体力平衡方程，如图 3 所示。

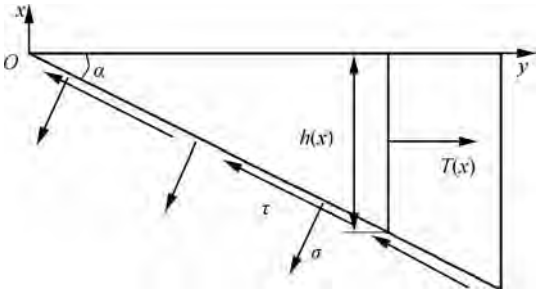


图 3 x、y 向楔形体力平衡方程

Fig. 3 Equilibrium equation of forces on scarf in x, y direction

y 向力平衡方程为

$$\tau(x)\sin\alpha = \sigma(x)\cos\alpha \tag{1}$$

x 向力平衡方程为

$$\begin{aligned} T(x) &= \int_0^x (\tau(x)\cos\alpha + \sigma(x)\sin\alpha)\mathrm{d}x \\ &= \int_0^x (\cos\alpha + \sin\alpha\tan\alpha)\tau(x)\mathrm{d}x \\ &= \int_0^x \frac{1}{\cos\alpha}\tau(x)\mathrm{d}x \end{aligned} \tag{2}$$

式中：τ 为胶层剪应力；σ 为剥离应力；$T(x)$ 为截面 x 处的载荷总和。

1.2 胶层变形

图 4 为复合材料层合板斜接结构中胶层 C 的位移平衡。将胶层坐标系的变形分解到整体坐标系 xOy 中，位移以 x、y 方向为正向，则有胶层 C 的 x 和 y 方向上的变形量 Δu_{xC}、Δu_{yC} 与 τ 和 σ 在 x 与 y 上产生的变形 $\Delta u_{x\tau}$、$\Delta u_{x\sigma}$ 和 $\Delta u_{y\tau}$、$\Delta u_{y\sigma}$ 的关系：

$$\begin{cases} \Delta u_{xC} = \Delta u_{x\tau} + \Delta u_{x\sigma} \\ \Delta u_{yC} = \Delta u_{y\tau} + \Delta u_{y\sigma} \end{cases} \tag{3}$$

其中：

$$\begin{aligned} \Delta u_{xC} &= \Delta u_\tau\cos\alpha + \Delta u_\sigma\sin\alpha \\ &= \frac{t_C}{G_C}\tau(x)\cos\alpha + \frac{t_C}{E_C}\sigma(x)\sin\alpha \end{aligned} \tag{4}$$

$$\begin{aligned} \Delta u_{yC} &= -\Delta u_\tau\sin\alpha + \Delta u_\sigma\cos\alpha \\ &= -\frac{t_C}{G_C}\tau(x)\sin\alpha + \frac{t_C}{E_C}\sigma(x)\cos\alpha \end{aligned} \tag{5}$$

式中：E_C 和 G_C 分别为胶层的弹性模量及剪切模量。

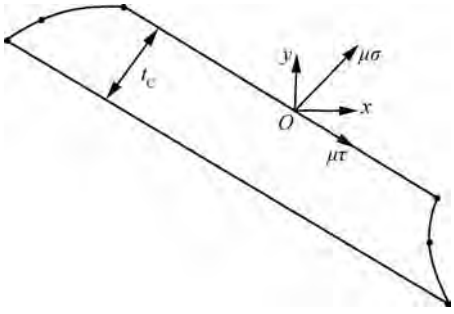


图 4 复合材料层合板斜接结构中胶层 C 的位移平衡

Fig. 4 Equilibrium of displacement on adhesive C of scarf joint of composite laminate

1.3 楔形体与胶层位移协调

Harman 和 Wang[4] 利用 x 处胶层上、下 2 个截面的载荷 $T(x)$ 和 $(T_0 - T(x))$ 除以截面长度分别得到 2 个截面的平均应力，截面的刚度是按平均折算所得，但是其不能体现每层刚度的突变情况，改进如下：

基于微元和刚度分配的复合材料斜接结构如图 5 所示，这里将 x 处截面平均应力改为此处附近微元上的局部应力，按照刚度分配原则，即

复合材料学报 mclxb.buaa.edu.cn

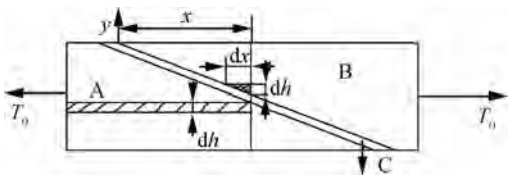


图 5　基于微元和刚度分配的复合材料斜接结构

Fig. 5　Scarf joint of composite based on differential and stiffness allocation

将 x 处 A 与 B 被粘结体两个截面上的 $(T_0-T(x))$ 和 $T(x)$ 分别进行刚度分配，得到微元 dh 上的力，再除以微元高度 dh 即可得 x 方向的应力：

$$\sigma_{x\mathrm{A}}(x)=\frac{T(x)}{\mathrm{d}x\tan\alpha}\frac{\int_{x-\mathrm{d}x}^{x}E_{x\mathrm{A}}(x)\mathrm{d}x}{\int_{0}^{x}E_{x\mathrm{A}}(x)\mathrm{d}x} \tag{6}$$

$$\sigma_{x\mathrm{B}}(x)=\frac{T_0-T(x)}{\mathrm{d}x\tan\alpha}\frac{\int_{x}^{x+\mathrm{d}x}E_{x\mathrm{B}}(x)\mathrm{d}x}{\int_{x}^{L}E_{x\mathrm{B}}(x)\mathrm{d}x} \tag{7}$$

式中：$E_{x\mathrm{A}}(x)$ 和 $E_{x\mathrm{B}}(x)$ 分别为 A 和 B 在 x 处截面载荷；L 为胶接面沿 x 向总长。

根据广义胡克定律可知：

$$\varepsilon_x=\frac{\sigma_x}{E_x}-\left(\frac{\sigma_z}{E_z}\mu_{zx}+\frac{\sigma_y}{E_y}\mu_{yx}\right) \tag{8}$$

$$\varepsilon_y=\frac{\sigma_y}{E_y}-\left(\frac{\sigma_x}{E_x}\mu_{xy}+\frac{\sigma_z}{E_z}\mu_{zy}\right) \tag{9}$$

$$\varepsilon_z=\frac{\sigma_z}{E_z}-\left(\frac{\sigma_x}{E_x}\mu_{xz}+\frac{\sigma_y}{E_y}\mu_{yz}\right) \tag{10}$$

平面应变假设 $\varepsilon_z=0$，式(10)变为

$$\frac{\sigma_z}{E_z}=\left(\frac{\sigma_x}{E_x}\mu_{xz}+\frac{\sigma_y}{E_y}\mu_{yz}\right) \tag{11}$$

将式(11)代入式(8)中并考虑材料属性的变化可得：

$$\varepsilon_x(x)=\frac{\sigma_x(x)}{E_x(x)}-\frac{\sigma_y(x)}{E_y(x)}\mu_{yx}(x)-\left(\frac{\sigma_x(x)}{E_x(x)}\mu_{xz}(x)+\frac{\sigma_y(x)}{E_y(x)}\mu_{yz}(x)\right)\mu_{zx}(x) \tag{12}$$

将 $\sigma_y=0$ 代入式(12)，可得：

$$\varepsilon_x(x)=\frac{\sigma_x(x)}{E_x(x)}(1-\mu_{xz}(x)\mu_{zx}(x)) \tag{13}$$

被粘结体 A 和 B 在同一截面 x 方向的变形差即为胶层 C 在 x 方向的位移，即

$$\Delta u_{x\mathrm{A}}-\Delta u_{x\mathrm{B}}=\Delta u_{x\mathrm{C}} \tag{14}$$

对式(14)两边 x 进行求导得到应变关系式：

$$\varepsilon_{x\mathrm{A}}-\varepsilon_{x\mathrm{B}}=\varepsilon_{x\mathrm{C}} \tag{15}$$

将式(6)代入式(13)，得到 $\varepsilon_{x\mathrm{A}}$：

$$\varepsilon_{x\mathrm{A}}=\frac{1-\mu_{xz\mathrm{A}}(x)\mu_{zx\mathrm{A}}(x)}{E_{x\mathrm{A}}(x)h(x)}T(x)\frac{\int_{x-\mathrm{d}x}^{x}E_{x\mathrm{A}}(x)\mathrm{d}x}{\int_{0}^{x}E_{x\mathrm{A}}(x)\mathrm{d}x} \tag{16}$$

同理，将式(7)代入式(13)，可得 $\varepsilon_{x\mathrm{B}}$：

$$\varepsilon_{x\mathrm{B}}=\frac{1-\mu_{xz\mathrm{B}}(x)\mu_{zx\mathrm{B}}(x)}{E_{x\mathrm{B}}(x)(H_0-h(x))}\cdot(T_0-T(x))\frac{\int_{x}^{x+\mathrm{d}x}E_{x\mathrm{B}}(x)\mathrm{d}x}{\int_{x}^{L}E_{x\mathrm{B}}(x)\mathrm{d}x} \tag{17}$$

式中：H_0 为模型沿 y 向的总厚度。

先将式(1)代入式(4)，然后对 x 进行求导，可得 $\varepsilon_{x\mathrm{C}}$：

$$\varepsilon_{x\mathrm{C}}=t_{\mathrm{C}}\left(\frac{1}{G_{\mathrm{C}}}+\frac{\tan^2\alpha}{E_{\mathrm{C}}}\right)\tau'(x)\cos\alpha \tag{18}$$

将式(16)～式(18)代入式(15)，得到：

$$\frac{1-\mu_{xz\mathrm{A}}(x)\mu_{zx\mathrm{A}}(x)}{E_{x\mathrm{A}}(x)h(x)}T(x)\frac{\int_{x-\mathrm{d}x}^{x}E_{x\mathrm{A}}(x)\mathrm{d}x}{\int_{0}^{x}E_{x\mathrm{A}}(x)\mathrm{d}x}-\frac{1-\mu_{xz\mathrm{B}}(x)\mu_{zx\mathrm{B}}(x)}{E_{x\mathrm{B}}(x)(H_0-h(x))}(T_0-T(x))\cdot\frac{\int_{x}^{x+\mathrm{d}x}E_{x\mathrm{B}}(x)\mathrm{d}x}{\int_{x}^{L}E_{x\mathrm{B}}(x)\mathrm{d}x}=t_{\mathrm{C}}\left(\frac{1}{G_{\mathrm{C}}}+\frac{\tan^2\alpha}{E_{\mathrm{C}}}\right)\tau'(x)\cos\alpha \tag{19}$$

分别对式(2)求一次及二次导数可得：

$$T'(x)=\frac{1}{\cos\alpha}\tau(x) \tag{20}$$

$$T''(x)=\frac{1}{\cos\alpha}\tau'(x) \tag{21}$$

那么，将式(21)代入式(19)并变换即可得到改进的控制微分方程：

$$T(x)''-\frac{1+\tan^2\alpha}{t_{\mathrm{C}}\left(\frac{1}{G_{\mathrm{C}}}+\frac{\tan^2\alpha}{E_{\mathrm{C}}}\right)}\left\{\frac{1-\mu_{xz\mathrm{A}}(x)\mu_{zx\mathrm{A}}(x)}{E_{x\mathrm{A}}(x)\mathrm{d}x\tan\alpha}\cdot\frac{\int_{x-\mathrm{d}x}^{x}E_{x\mathrm{A}}(x)\mathrm{d}x}{\int_{0}^{x}E_{x\mathrm{A}}(x)\mathrm{d}x}+\frac{1-\mu_{xz\mathrm{B}}(x)\mu_{zx\mathrm{B}}(x)}{E_{x\mathrm{B}}(x)\mathrm{d}x\tan\alpha}\frac{\int_{x}^{x+\mathrm{d}x}E_{x\mathrm{B}}(x)\mathrm{d}x}{\int_{x}^{L}E_{x\mathrm{B}}(x)\mathrm{d}x}\right\}\cdot T(x)+\frac{1-\mu_{xz\mathrm{B}}(x)\mu_{zx\mathrm{B}}(x)}{E_{x\mathrm{B}}(x)\mathrm{d}x\tan\alpha\,t_{\mathrm{C}}\cos^2\alpha\left(\frac{1}{G_{\mathrm{C}}}+\frac{\tan^2\alpha}{E_{\mathrm{C}}}\right)}\cdot\frac{\int_{x}^{x+\mathrm{d}x}E_{x\mathrm{B}}(x)\mathrm{d}x}{\int_{x}^{L}E_{x\mathrm{B}}(x)\mathrm{d}x}T_0=0 \tag{22}$$

复合材料学报 fhclxb.buaa.edu.cn

赠阅 复合材料学报

式(22)也可写成如下形式：

$$T(x)'' + q(x)T(x) = r(x) \tag{23}$$

其中：

$$q(x) = -\frac{1+\tan^2\alpha}{t_C\left(\frac{1}{G_C}+\frac{\tan^2\alpha}{E_C}\right)}\left\{\frac{1-\mu_{xzA}(x)\mu_{zxA}(x)}{E_{xA}(x)\mathrm{d}x\ \tan\alpha}\cdot\frac{\int_{x-\mathrm{d}x}^{x}E_{xA}(x)\mathrm{d}x}{\int_{0}^{x}E_{xA}(x)\mathrm{d}x}+\frac{1-\mu_{xzB}(x)\mu_{zxB}(x)}{E_{xB}(x)\mathrm{d}x\ \tan\alpha}\cdot\frac{\int_{x}^{x+\mathrm{d}x}E_{xB}(x)\mathrm{d}x}{\int_{x}^{L}E_{xB}(x)\mathrm{d}x}\right\}$$

$$r(x) = \frac{\mu_{xzB}(x)\mu_{zxB}(x)-1}{E_{xB}(x)\mathrm{d}x\ \tan\alpha\ t_C\cos^2\alpha\left(\frac{1}{G_C}+\frac{\tan^2\alpha}{E_C}\right)}\cdot\frac{\int_{x}^{x+\mathrm{d}x}E_{xB}(x)\mathrm{d}x}{\int_{x}^{L}E_{xB}(x)\mathrm{d}x}T_0$$

当 $x=0$ 时，$T(0)=0$；当 $x=L$ 时，$T(L)=T_0$。

1.4 方程求解

这里采用有限差分法求解微分方程式(23)。为避开 $x=0$ 处方程奇异点，适当取接近 0 的正值作为计算初始值，如 $x(0)=0.01$。求出 $T(x)$ 后，可根据式(20)求得胶层的剪应力 $\tau(x)$。

2 算例验证

2.1 算例 1——MAM、FEM(2D 平面应变有限元模型)与文献[4]模型对比验证

选用文献[4]模型：斜接角度 5°，总厚 3 mm，共 21 层，铺层[45/−45/90/0/0/0/45/0/0/−45/90]$_s$。单向带属性：3 个方向的弹性模量 $E_1=162$ GPa，$E_2=16.2$ GPa，$E_3=16.2$ GPa，泊松比 $\nu=0.3$，剪切模量 $G=7.2$ GPa；胶厚 0.2 mm，胶层弹性模量 $E=1\,150$ MPa，胶层泊松比 $\nu'=0.3$，胶层剪切模量 $G'=442.3$ MPa。斜接结构平均剪应力为

$$\tau_{av} = \frac{1}{2}\sigma_x\sin(2\alpha) \tag{24}$$

因此，用 τ/τ_{av} 来研究 FEM 和 MAM(Modified semi-Analytical Method)具体数值的变化。图 6 为 FEM 计算的复合材料斜接结构中胶层剪应力分布，可发现胶层的应力集中现象。图 7(a)给出了复合材料斜接结构中胶层应力取值点，复合材料斜接结构中 21 层胶层剪应力如图 8 所示，由图 8 可知：

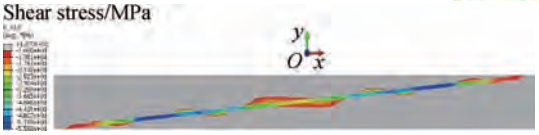


图 6 FEM 计算的复合材料斜接结构中胶层剪应力分布

Fig. 6 Shear stress distribution of adhesive of composite scarf joint calculated by FEM

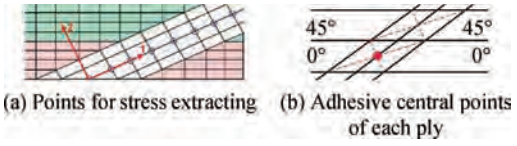


图 7 复合材料斜接结构中胶层应力取值点及各铺层对接处胶层中点

Fig. 7 Points for adhesive stress extracting and adhesive central points of each ply in composite scarf joints

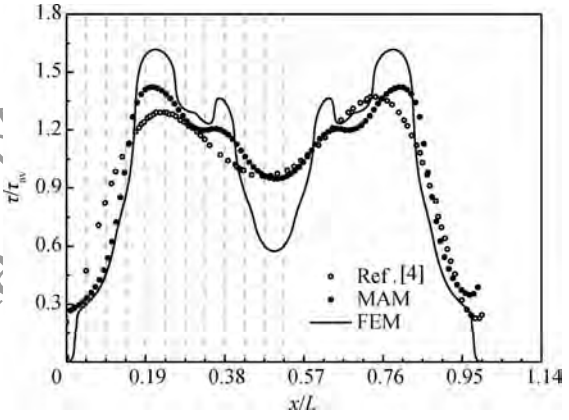


图 8 复合材料斜接结构中 21 层胶层剪应力

Fig. 8 Adhesive shear stress of 21 plies in composite scarf joints

(1) MAM 计算的胶层剪应力分布与 FEM 结果一致。(2) 文献[4]的结果相对 $x/L=0.5$ 处不对称，且不能反映 2 个 0°层(第 8、9 层)的应力峰值现象，而 MAM 解决了这 2 个问题。(3) 0°层对应的胶层剪应力最大，且出现在 0°连续铺设最多处。图 7(b)给出各铺层对接处胶层中点，用于比较各层 MAM 与 FEM 的误差。由表 1 复合材料斜接结构中各铺层中点处胶层剪应力 τ/τ_{av} 可知，2～9 层胶层剪应力较大，MAM 计算误差小，剪应力水平较低的铺层误差大。

2.2 算例 2——不同铺层对比

图 9 为[45/0]$_{2s}$、[90/0]$_{2s}$、[45/0/−45/90]$_{2s}$ 铺层 FEM 和 MAM 计算的复合材料斜接结构中剪应力。表 2～表 4 分别为[45/0]$_{2s}$、[90/0]$_{2s}$、[45/0/−45/90]$_{2s}$各铺层中点处胶层剪应力。

图 9 的计算结果表明：(1) 0°层剪应力仍然最大，且若连续铺设的 0°铺层数相同则最大剪应力出现在外侧的 0°层上。(2) [45/0]$_{2s}$与[90/0]$_{2s}$的胶

复合材料学报 fhclxb.buaa

层剪应力分布规律一致，但后者最大剪应力增大，说明铺层角度影响胶层剪应力。由表 1(21 层)、表 4(16 层)以及表 2、表 3(8 层)可知，铺层数越多，MAM 与 FEM 结果的误差越小。

表 1　复合材料斜接结构中各铺层中点处胶层剪应力 τ/τ_{av}

Table 1　Adhesive shear stress τ/τ_{av} in composite scarf joints at center point of each ply

Pl y angle/(°)	Sequence	FEM	MAM	Error/%
45	1	0.21	0.29	38.0
−45	2	0.35	0.39	11.4
90	3	0.66	0.71	7.6
0	4	1.36	1.35	−1.0
0	5	1.60	1.44	−10.0
0	6	1.45	1.33	−12.0
45	7	1.27	1.21	−4.7
0	8	1.29	1.21	−6.2
0	9	1.18	1.15	−2.5
−45	10	0.75	1.00	−33.3
90	11	0.58	0.93	60.3

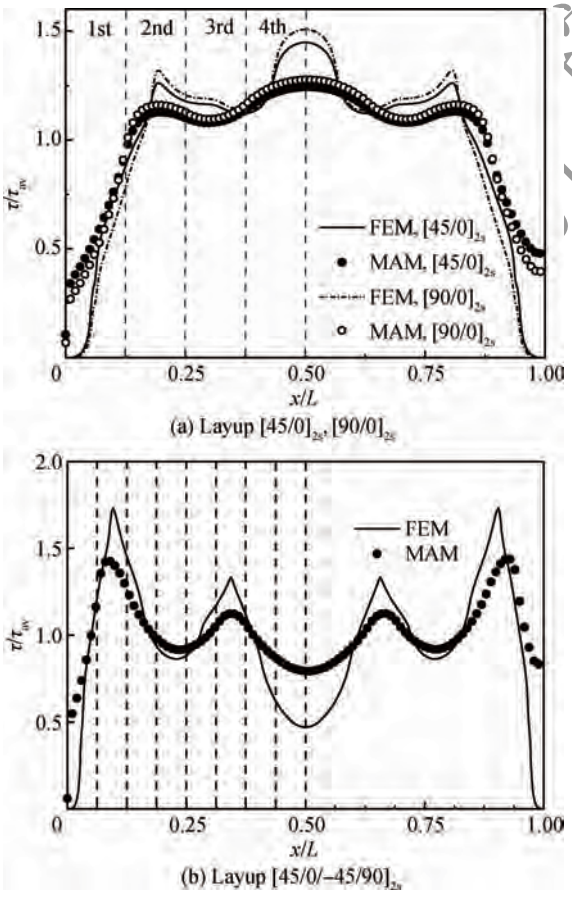


图 9　$[45/0]_{2s}$、$[90/0]_{2s}$、$[45/0/-45/90]_{2s}$铺层 FEM 和 MAM 计算的复合材料斜接结构中剪应力

Fig. 9　Shear stress of layup $[45/0]_{2s}$, $[90/0]_{2s}$, $[45/0/-45/90]_{2s}$ calculated by FEM and MAM in composite scarf joints

表 2　$[45/0]_{2s}$各铺层中点处胶层剪应力

Table 2　Adhesive shear stress at central points in $[45/0]_{2s}$ each ply

Ply angle/(°)	Sequence	FEM	MAM	Error/%
45	1	0.38	0.51	34.2
0	2	1.24	1.14	−8.0
45	3	1.15	1.09	−5.2
0	4	1.44	1.26	−18.0

表 3　$[90/0]_{2s}$各铺层中点处胶层剪应力

Table 3　Adhesive shear stress at central points in $[90/0]_{2s}$ each ply

Ply angle/(°)	Sequence	FEM	MAM	Error/%
90	1	0.28	0.48	71.4
0	2	1.31	1.17	−10.7
90	3	1.18	1.11	−5.9
0	4	1.50	1.29	−14.0

表 4　$[45/0/-45/90]_{2s}$各铺层中点处胶层剪应力

Table 4　Adhesive shear stress at central points in $[45/0/-45/90]_{2s}$ each ply

Ply angle/(°)	Sequence	FEM	MAM	Error/%
45	1	0.48	0.73	52.1
0	2	1.71	1.44	−15.8
−45	3	1.14	1.09	−4.4
90	4	0.86	0.91	5.8
45	5	1.01	0.97	−3.9
0	6	1.32	1.14	−13.6
−45	7	0.85	0.93	9.4
90	8	0.48	0.78	62.5

2.3　算例 3——MAM 与文献[14]结果对比验证

选取文献[14]模型：层合板厚度 3.2 mm；$\alpha=5°$；复合材料为 Cycom T300/970；铺层为$[45/90/-45/0]_{2s}$；胶层为 Cytec FM73，厚 0.38 mm，剪切强度为 32 MPa。

用 MAM、FEM 及平均剪应力法分别计算剪应力，并与文献[14]结果对比。采用 MAM 估算时，当胶层最大剪应力与胶的剪切强度相等时，对应的外载即 MAM 估算的结构承载能力。FEM 与 MAM 估算方法相同，胶层最大剪应力取图 7(a)中胶层中点剪应力最大值。平均剪应力法中，将剪切强度代入式(24)，求得应力，乘以截面积得平均剪应力法的承载能力。

由表 5 复合材料斜接结构承载能力对比可知，平均法预测的承载能力比试验值大 17.9%，设计偏危险；MAM 结果较试验值偏保守，误差为−25.0%；FEM 结果较试验值偏保守，误差为−28.5%。因此，

赠阅　复合材料学报

赠阅 复合材料学报

表 5　复合材料斜接结构承载能力对比

Table 5　Comparison of structure load capacity of composite scarf joint

Method	Ultimate load/kN	Error/%
Average method	117.8	17.9
MAM	74.9	−25.0
2D-FEM	71.4	−28.5
Test[14]	99.9	

3 种方法中 MAM 预测的承载能力更接近试验值，验证了 MAM 的合理性。

3　MAM 工程应用

3.1　刚度不匹配——改变刚度比 $E_A:E_B$

在制作补片时，补片每层材料铺设角度会有一定偏差，产生刚度不匹配。因此，选取 2.1 节算例，改变刚度比 $E_A:E_B$ (0.7、0.8、1.0)研究补片与母材刚度的不匹配。通过 MAM 计算与文献[4]结果进行比较，图 10 为不同 $E_A:E_B$ 值时 MAM 计算的复合材料斜接结构中胶层剪应力。可知：(1) 刚度不匹配会使得胶层剪应力分布不对称。(2) $E_A:E_B=1.0$ 时，$\tau_{max}/\tau_{av}=1.35$；$E_A:E_B=0.8$ 时，$\tau_{max}/\tau_{av}=1.53$；$E_A:E_B=0.7$ 时，$\tau_{max}/\tau_{av}=1.65$，说明刚度不匹配使应力集中更明显。(3) MAM 用于计算刚度不匹配问题较文献[4]结果更接近 FEM 结果。

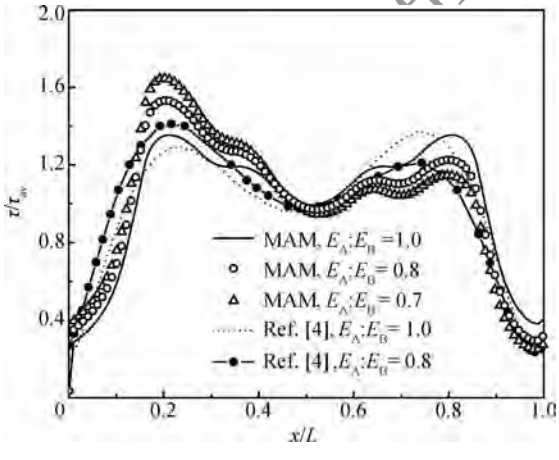


图 10　不同 $E_A:E_B$ 值时 MAM 计算的复合材料斜接结构中胶层剪应力

Fig. 10　Adhesive shear stress calculated by MAM in composite scarf joints under different $E_A:E_B$ values

3.2　复合材料错接

在复合材料斜接修补过程中，补片铺层与母材铺层有时会沿层合板厚度方向错位。基于 2.1 节算例，为得到 A 与 B(见图 5)沿厚度方向的错位情形，通过改变 B 的铺层角度，使 B 相对 A 沿厚度方向整体移动 1、2、3 层，下面用胶填充，复合材料斜接结构补片与母材错接示意图如图 11 所示。由图 12 复合材料斜接结构错接 1、2、3 层 MAM 计算的胶层剪应力表明，错接使胶层剪应力值整体增加且分布不对称，τ_{max}/τ_{av} 由完好对接的 1.35 增大至 1.39(错接 1 层)、1.45(错接 2 层)和 1.54(错接 3 层)。

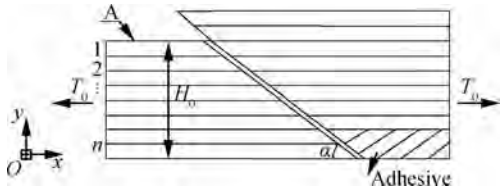


图 11　复合材料斜接结构补片与母材错接示意图

Fig. 11　Schematic of mismatch of patch and parent components in composite scarf joints

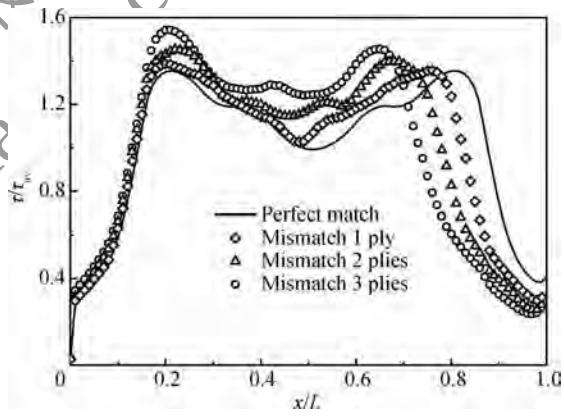


图 12　复合材料斜接结构错接 1、2、3 层 MAM 计算的胶层剪应力

Fig. 12　Adhesive shear stress of mismatch 1, 2, 3 plies calculated by MAM in composite scarf joints

3.3　胶层厚度变化

复合材料斜接修补中胶层厚度不能保证沿斜面一致，会有局部变化。因此基于 2.1 节算例研究 3 种厚度情况：

(1) 胶层原始厚度 $t_C=0.2$ mm；

(2) $t_1=t_C+0.1x/L$；

(3) $t_2=t_C+0.1\sin(10\pi x/L)$

复合材料斜接修补中胶层厚度沿斜接方向变化曲线如图 13 所示。图 14 复合材料斜接修补中胶层厚度对胶层剪应力的影响表明：胶层厚度呈线性变化时，胶层剪应力峰值不对称，且 τ_{max}/τ_{av} 由 1.35 降为1.23；胶层厚度呈正弦关系变化时，胶层剪应力无明显变化。

复合材料学报 cjcxb.buaa.edu.cn

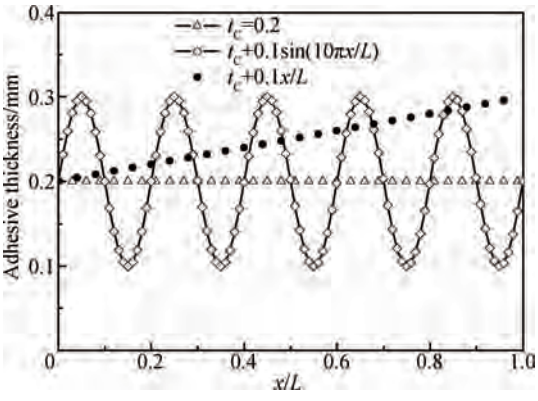


图 13　复合材料斜接修补中胶层厚度沿斜接方向变化曲线

Fig. 13　Variation curves of adhesive thickness along scarf direction in composite scarf joints

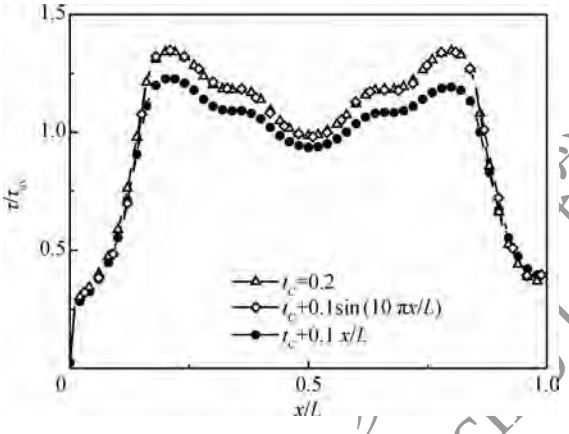


图 14　复合材料斜接修补中胶层厚度对胶层剪应力的影响

Fig. 14　Effects of adhesive thickness on adhesive shear stress in composite scarf joints

4　结　论

(1) 采用改进的半解析方法(Modified semi-Analytical Method，MAM)可得到复合材料斜接结构胶层应力尖峰值，与有限元法(FEM)计算结果一致。MAM 较文献[4]方法有所改善——胶层剪应力对称、可得到所有 0°层胶层的应力峰值，与 FEM 结果相比误差减小。在 MAM、平均剪应力法和 FEM 3 种方法中，MAM 估计保守且更接近试验值，平均剪应力法估算最危险，FEM 预测结果较 MAM 偏保守。

(2) 0°层胶层剪应力最大；最大剪应力在 0°层连续铺设最多处；若连续铺设的 0°层比例一致则最大剪应力出现在靠外的 0°层上；铺层数越多 MAM 与 FEM 结果的误差越小。

(3) MAM 程序简单，误差可控，较 FEM 建模和计算省时，易计算刚度不匹配、错接及胶层厚度变化的工程问题。用 MAM 估计复合材料斜接结构母材与补片刚度不匹配时，胶层剪应力增大 13%(刚度比 0.8)及 22%(刚度比 0.7)。错接 3 层时最大剪应力增大 14%。当胶层厚度沿斜接面呈线性由 0.2 mm 到 0.3 mm 变化时，胶层剪应力的分布略微不对称，最大剪应力下降 9%。

参考文献：

[1] Du S Y. Advanced composite materials and aerospace engineering[J]. Acta Materiae Compositae Sinica, 2007, 24(1): 1-12 (in Chinese).
杜善义. 先进复合材料与航空航天[J]. 复合材料学报, 2007, 24(1): 1-12.

[2] Li D H, Qing G H, Liu Y H. A three-dimentionalsemi-analytical model for the composite laminated plates with a stepped lap repair[J]. Comopsite Structures, 2011, 93(7): 1673-1682.

[3] Hart-Smith L J. Adhesive-bonded scarf and stepped-lap joints, NASA CR-112237[R]. Washington: NASA, 1973.

[4] Harman A B, Wang C H. Improved design methods for scarf repairs to highly strained composite aircraft structure[J]. Composite Structures, 2006, 75(1): 132-144.

[5] Odi R A, Friend C M. An improved 2D model for bonded composite joint [J]. International Journal of Adhesives, 2004, 24(5): 389-405.

[6] Gunnion A J, Herszberg I. Parametric study of scarf joints in composite structures[J]. Composite Structures, 2006, 75(1): 364-376.

[7] Pinto A M G, Campilho R D S G, de Moura M F S F, et al. Numerical evaluation of three-dimentionalal scarf repairs in carbon-epoxy structures[J]. International Journal of Adhesion & Adhesives, 2010, 30(5): 329-337.

[8] Wang C H, Gunnion A J. On the design methodology of scarf repairs to composite laminates[J]. Composites Science and Technology, 2008, 68(1): 35-46.

[9] Breitzman T D, Iarve E V, Cook B M, et al. Optimization of a composite scarf repair patch under tensile loading[J]. Composites Part A: Applied Science and Manufacturing, 2009, 40(12): 1921-1930.

[10] Wang C H, Gunnion A J. Optimum shapes of scarf repairs [J]. Composites Part A: Applied Science and Manufacturing, 2009, 40(9): 1407-1418.

[11] Neilson S V, Orifici A C, Wang C H. Investigation into optimised composite scarf repairs with practical constrains[C]// 28th International Congress of the Areonautical Sciences. Sydney: [s. n.], 2012.

[12] Cheng X Q, Yasir B, Hu R W, et al. Study of failure mech-

bcxb.buaa.edu.cn 复合材料学报

anisms in scarf repaired CFRP laminates[J]. International Journal of Adhesion & Adhesives, 2013, 41: 177-185.

[13] Guan Z D, Liu S, Guo X, et al. Tensile behavior of scarfing repaired laminates with half-depth damage[J]. Acta Materiae Compositae Sinica, 2013, 30(2): 144-151 (in Chinese).
关志东，刘遂，郭霞，等. 含半穿透损伤层合板挖补修理后的拉伸性能[J]. 复合材料学报，2013,30(2)：144-151.

[14] Herszberg I, Feih S, Gunnion A J, et al. Impact damage tolerance of tension loaded bonded scarf repairs to CFRP laminates[C]// 16th International Conference on Composite Materials. Kyoto: [s. n.], 2007.

Modified semi-analytical method for adhesive stress of scarf joints in composite structure

LIU Bin, XU Fei*, JI Zhe, WANG Yi, XIE Wei

(School of Aeronautics, Northwestern Polytechnical University, Xi'an 710072, China)

Abstract: Modified semi-analytical method (MAM) was created by applying the concept of differential and rule of composite ply stiffness distribution, which can be used to predict adhesive stress for scarf joints in composite structure. Firstly, validation of MAM was studied through the models of different ply angles and number of plies with finite element method (FEM) 2D plane strain. Then, the load carrying capacity of the composite scarf joints was predicted with average shear stress method, FEM and MAM. At last, MAM was used for analyzing engineering applications which concerned scarf joints with dissimilar modulus of adherends and variation of adhesive thickness. The comparison of results of these methods with the test values demonstrates that MAM is appropriate for designing scarf joints in composite structures, and the peak value of adhesive stress can be obtained with MAM and stress distribution is in accord with FEM calculation.

Keywords: MAM; scarf joints; adhesion; adhesive stress; peak value

复合材料学报 fhclxb.buaa.edu.cn

复合材料学报
Acta Materiae Compositae Sinica
第 32 卷 第 2 期 4 月 2015 年
Vol. 32 No. 2 April 2015

赠阅 复合材料学报

DOI：10.13801/j.cnki.fhclxb.20140616.003

新型负泊松比多孔吸能盒平台区力学性能

全下文载

张伟，侯文彬，胡平*
（大连理工大学 运载工程与力学学部，工业装备结构分析国家重点实验室，大连 116024）

摘 要： 提出了一种具有负泊松比效应的汽车前纵梁吸能盒(NPRC)结构，通过对元胞平台区的失效模式和平台应力的分析，研究了此结构在失效时的力学性能，即等效弹性模量和平台应力在面内加载过程中均能得到一定程度的增强，表现出较好的能量吸收能力。根据 NPRC 元胞在平台区的力学模型，分别建立了发生弹性屈曲和塑性塌陷时的临界应力公式，得出塑性塌陷是该结构的主要失效模式。通过 Matlab 程序建立了 NPRC 元胞的参数化有限元模型，研究了元胞几何参数与平台应力的关系，即元胞的平台应力与长度系数和元胞夹角呈反比，与厚度系数呈正比。通过 NPRC 结构 3×3 样件的面内轴向准静态压缩实验验证了有限元分析结果，实验结果表明：NPRC 样件等效负泊松比为－11.97，产生密实化现象，平台应力的峰值随着应变的增加逐渐增大，这对提高能量吸收性能具有重要的研究意义。

关键词： 负泊松比；吸能盒；多孔结构；平台应力；塑性塌陷
中图分类号： TB330.1 **文献标志码：** A **文章编号：** 1000-3851(2015)02-0534-08

吸能盒作为汽车前纵梁的重要组成部分，在中低速碰撞中起着主要作用，其拓扑结构和性能成为众多学者的研究对象[1-2]。针对传统吸能盒的缺点，多孔复合结构因其具有优秀的碰撞性能而被越来越多地应用于吸能盒的制造中，凭借轻量化和高吸能比的优点，能够有效地提高车身的耐撞性能[3-5]。

以蜂窝结构作为典型代表的传统多孔复合结构，具有较高的面内、面外刚度和较好的能量吸能能力。对于多孔结构来说，平台应力是评价能量吸收性能的重要指标。在对多孔结构性能的研究中，通常的做法是将其假设为连续介质并通过宏观弹性本构方程来描述其应力平台区的等效应力与等效应变的关系[6]。Gibson 和 Ashby 的研究证明了具备优异能量吸收能力的多孔结构应具备平台应力高、持续时间长、平台应力稳定等特点[7]。刘颖和张新春研究了元胞拓扑结构与平台应力的关系，将对多孔结构能量吸收特性的评价转化为了对元胞临界压应力的评价[8]。

传统的蜂窝多孔结构普遍存在峰值应力高、平台应力波动大、持续时间短等缺点，针对这些不足，笔者提出了一种新型负泊松比多孔吸能盒(NPRC)，在具备普通多孔结构能量耗散系数高的特点的同时，还具有负泊松比和平台应力增强的特点。当 NPRC 结构在承载的时候，结构的等效泊松比小于 0，产生颈缩和密实化现象。并随着载荷的增大，元胞的等效弹性模量能够得到一定程度的增强，产生较高的平台应力，实现了同时具备低刚度和高平台应力。并且随着密实化现象的发生，NPRC 元胞的夹角逐层减小，平台应力逐层增大。因此 NPRC 结构能够在较小的峰值应力下，实现稳定增强的平台应力，能量吸收能力得到了一定程度的提高。

为了描述 NPRC 元胞作为能量吸收装置的性能，笔者对这种新型结构元胞的平台应力进行了分析。在对拓扑结构和变形原理分析的基础上，建立了力学和有限元模型，研究了平台应力与元胞几何参数的内在关系，通过样件的准静态压缩实验，验证了 NPRC 结构的力学性能。

1 NPRC 结构

NPRC 是一种由具备负泊松比性质的元胞组成

收稿日期： 2014-03-28；**录用日期：** 2014-05-18；**网络出版时间：** 2014-06-16 11:32
网络出版地址： www.cnki.net/kcms/detail/10.13801/j.cnki.fhclxb.20140616.003.html
基金项目： 国家自然科学基金（11272077）；辽宁省“百千万人才工程”（2010921057）
通讯作者： 胡平，博士，教授，博士生导师，研究方向为车身结构和优化。 E-mail：zhungw@gmail.com

引用格式：张伟，侯文彬，胡平. 新型负泊松比多孔吸能盒平台区力学性能[J]. 复合材料学报，2015，32(2)：534-541. Zhang W，Hou W B，Hu P. Mechanical properties of new negative Poisson's ratio crush box with cellular structure in plateau stage[J]. Acta Materiae Compositae Sinica，2015，32(2)：534-541.

复合材料学报 fhclxb.buaa.edu.cn

赠阅 复合材料学报

的复合结构。图 1 为典型的 NPRC 结构，由蒙皮和芯体 2 部分组成。其中芯体由元胞在 3 个方向上重复排列组成，元胞的结构如图 1 中局部放大图所示。蒙皮的作用是将力均匀地加载到每一个元胞，并通过螺栓与防撞梁固定在一起。由于吸能盒只受到垂直于蒙皮的载荷，芯体成为了主要的承载结构，并且芯体中每一组元胞呈十字分布，因此吸能盒的宏观性能由元胞的面内性能所决定。通过优化元胞的排列方式、数量以及几何尺寸，NPRC 结构能够满足复杂的承载要求，其具备负泊松比和平台应力增强的性质，能够有效地提高吸能盒的性能。

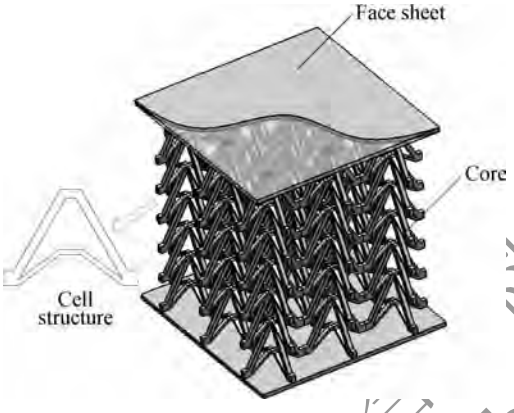


图 1　典型 NPRC 结构

Fig. 1　Typical NPRC structure

图 2 为 NPRC 结构变形示意图。当 NPRC 结构受到垂直于蒙皮的载荷时，短胞壁和长胞壁分别受到拉伸、弯曲和压缩、弯曲载荷。如图 2 所示，NPRC 结构在 2 个方向上都产生压缩应变，根据泊松比的定义，NPRC 结构的等效泊松比小于 0。图 3 为 NPRC 结构的准静态压缩应力-应变曲线。可分为 3 个阶段：弹性变形区、平台区和密实区。在弹性变形区，主要以胞壁的弹性弯曲变形为主。在平台区，主要以胞壁的弹塑性屈曲和塑性塌陷变形为主。得益于 NPRC 结构的负泊松比和平台应力增强效应[9]，平台应力随应变的增大而逐渐升高。同时由于 NPRC 结构是对称均匀分布的，平台应力呈现出更好的稳定性。如图 3 所示，3 条曲线代表具有不同相对密度的 NPRC 结构，其中 $\rho_1 > \rho_2 > \rho_3$。ε_1、ε_2 和 ε_3 分别为 3 种结构吸收完相同能量时的应变，σ_1、σ_2 和 σ_3 为此时对应的最大应力。比较 ρ_1 和 ρ_2 2 条曲线，在吸收完相等的能量 W 以后，平台应力较低的结构的峰值应力较高。比较 ρ_2 和 ρ_3 2 条曲线，虽然 ρ_3 结构的密度较低，但是由于负泊松比效应的存在，ρ_3 结构的平台应力更高，并且由于相对密度和结构刚度较低，它的应力平台区的长度最大，在峰值应力较小的情况下完成了能量的吸收。由以上分析可知，平台应力在能量吸收过程中起着至关重要的作用，因此研究元胞的拓扑结构和几何参数与元胞临界压应力的关系有着重要意义。

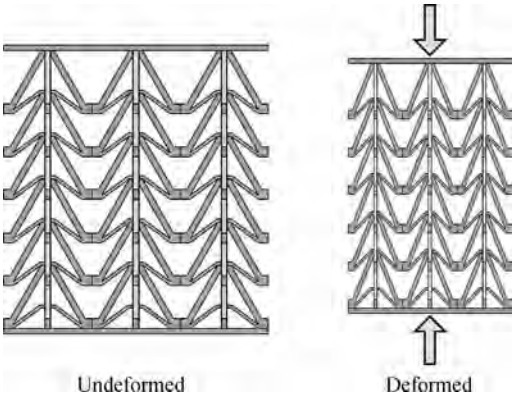


图 2　NPRC 结构变形示意图

Fig. 2　Deformation schematic of NPRC structure

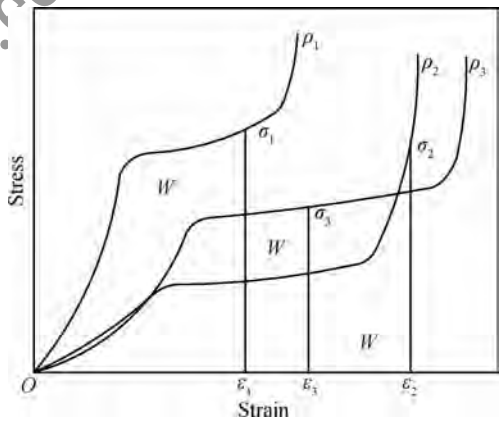


图 3　NPRC 结构的准静态压缩应力-应变曲线

Fig. 3　Stress-strain curves of NPRC structure under quasi static compression

2　NPRC 元胞力学模型

由于每组元胞呈十字形分布，因此 NPRC 结构的性能主要由元胞的面内等效性能决定，如图 4 所示为 NPRC 元胞面内轴向受压力学模型。其中，σ 为广义应力；L 和 M 分别为元胞长、短胞壁的长度；H 为元胞的高度；$N = \beta L$，为元胞水平胞壁的长度，β 被定义为长度系数；ϕ 和 θ 分别为元胞长、短胞壁与元胞轴线的夹角；T_L 和 T_M 分别为元胞长、短胞壁的厚度，$T_L = \alpha L$，$T_M = \alpha M$，α 被定义为厚度系数；b 为元胞的厚度；P_L、P_M 为长、短胞壁的载荷；N_L、N_M 分别为长、短胞壁对应的水平胞壁长度，$N_L = N_M = \beta L$。值得注意的是，为了满足

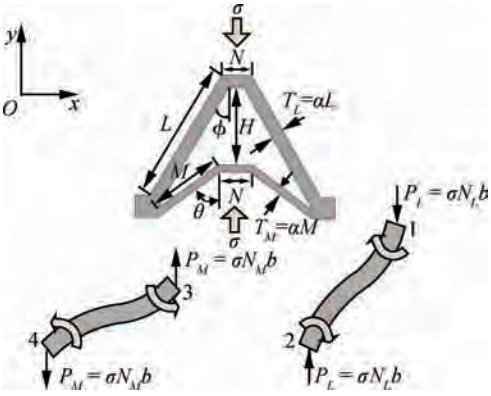


图 4　NPRC 元胞面内轴向受压力学模型

Fig. 4　Mechanical model of NPRC cell under in-plane axial compression

NPRC 结构的要求，θ 角一定大于 ϕ 角，且当元胞长、短胞壁长度及 ϕ 角为定值时，H 和 θ 角也同时被确定。

2.1　线弹性变形

NPRC 元胞在失效之前经历了线弹性变形区和平台区。为了评价 NPRC 元胞线弹性区的力学性能，提出了等效弹性模量和等效泊松比这 2 个重要的参数。在线弹性区，NPRC 元胞的等效泊松比小于 0，从而产生了受压-收缩的现象。等效弹性模量和等效泊松比可以被定义为[10]

$$E^{\cdot}=\frac{HKE\alpha^3}{2K^2\beta\sin^2\phi+(K+K^2)\sin^3\phi} \tag{1}$$

$$\nu^{\cdot}=-\left[\left(H-\frac{H}{KL}\right)\sin\phi\cos\phi+\left(\beta H-\frac{\beta H}{L}\right)\cos\phi-\frac{H^2}{L}\sin\phi-\frac{\beta H^2}{L}\right]\Big/\left[\left(L+\frac{L}{K}\right)\sin^3\phi+\left(3\beta L+\frac{\beta L}{K}\right)\sin^2\phi+2\beta^2 L\sin\phi\right] \tag{2}$$

式中：E 为元胞所用材料的弹性模量。并设 $K=\frac{M}{L}$，因此有 $\sin\theta=\frac{1}{K}\sin\phi$，并且根据几何关系可以得到 $L\cos\phi-M\cos\theta=H$。

根据式(2)的推导过程，NPRC 元胞在水平和垂直 2 个方向均产生压缩应变，因此其等效泊松比小于 0，能够产生负泊松比效应。

2.2　弹性屈曲

在元胞的轴向压缩过程中，平台的产生主要由弹性屈曲和塑性塌陷引起[11]。在元胞的力学模型中，长胞壁和短胞壁分别受压和受拉，因此结构弹性屈曲的极限载荷由长胞壁的极限载荷来决定。而长胞壁可以抽象成为一端约束，一端受压的梁，其载荷超过欧拉屈曲载荷时就会发生弹性屈曲[12]，因此有

$$P_{\text{crit}}=\frac{n^2\pi^2E_sI}{L^2} \tag{3}$$

式中：P_{crit} 为压杆的欧拉极限载荷；n 为描述约束端约束情况的系数，取值范围为 0.5～2.0，当约束端能够自由旋转时，n 的取值为 0.5，当约束端约束所有自由度时，n 的取值为 2.0[13]；E_s 为元胞材料的弹性模量；$I=\frac{b(\alpha L)^3}{12}$，为长胞壁截面的惯性矩。

根据元胞结构的几何分析，长胞壁的载荷在梁轴线方向的分力为

$$P_y=\sigma\beta Lb\cos\phi \tag{4}$$

当 $P_y=P_{\text{crit}}$ 时发生弹性屈曲，因此发生弹性屈曲的极限应力可以表达为

$$\sigma_{\text{el}}=\frac{n^2\pi^2\alpha^3E_s}{12\beta\cos\phi} \tag{5}$$

2.3　塑性塌陷

当元胞孔壁的弹性屈曲极限载荷比较高时，压缩应力-应变曲线的平台区由塑性塌陷所引起。因此当元胞胞壁的弯矩达到完全塑性铰时，此时的极限应力对应着平台区的平台应力。将长、短胞壁分别作为研究对象，在广义应力 σ 的作用下，它们的载荷分别为

$$P_L=\sigma N_L b \tag{6}$$

$$P_M=\sigma N_M b \tag{7}$$

根据几何关系，$N_L=N_M=\beta L$，因此 1、2 和 3、4 两组塑性铰点旋转 φ 时所做的塑性功可分别表达为

$$W_L=2\times\frac{1}{2}\varphi\sigma\beta L^2b\sin\phi \tag{8}$$

$$W_M=2\times\frac{1}{2}\varphi\sigma\beta L^2b\sin\theta \tag{9}$$

而孔壁弯曲所做的塑性功可以表达为

$$W_{PL}=2\times\frac{1}{4}\sigma_{ys}bt_L^2 \tag{10}$$

$$W_{PM}=2\times\frac{1}{4}\sigma_{ys}bt_M^2 \tag{11}$$

式中：W_{PL} 和 W_{PM} 分别为长、短胞壁弯曲所做的塑性功；σ_{ys} 为元胞所用材料的屈服极限；t_L 和 t_M 分别为长、短胞壁的厚度。当塑性功达到胞壁完全屈服所做的塑性功时，形成完全塑性铰，因此长、短胞壁的临界应力可以表达为

复合材料学报 fhclxb.buaa.edu.cn

赠阅 复合材料学报

$$\sigma_L = \frac{\sigma_{ys}\alpha^2}{2\beta \sin \phi} \tag{12}$$

$$\sigma_M = \frac{\sigma_{ys}\alpha^2 \sin \phi}{2\beta \sin^2 \theta} \tag{13}$$

根据几何分析过程可以得到 $\sin \phi < \sin \theta$，因此 $\sigma_L > \sigma_M$。所以发生塑性塌陷时，元胞的极限载荷由短胞壁产生塑性铰时的临界应力所决定，即 $\sigma_{pl} = \sigma_M$，其中 σ_{pl} 为元胞发生塑性塌陷时的极限应力。根据几何条件，式(13)可以化简为

$$\sigma_{pl} = \frac{\sigma_{ys}\alpha^2 M^2}{2\beta L^2 \sin \phi} \tag{14}$$

比较弹性屈曲和塑性塌陷时的元胞极限应力可知，弹性屈曲在某些情况下可以先于塑性坍塌发生，因此在满足式(15)确定的临界值时，弹性屈曲能够导致塑性塌陷：

$$\sigma_{el} = \sigma_{pl} \tag{15}$$

将式(5)和式(14)带入式(15)得到

$$\alpha = \frac{6 \cos \phi \sin \phi \sigma_{ys}}{n^2 \pi^2 \sin^2 \theta E_s} \tag{16}$$

对于标准的负泊松比元胞有：$\phi = 30°$，$\theta = 60°$，$n = 1$，带入式(16)可以得到

$$\alpha \approx \frac{\sigma_{ys}}{E_s} \tag{17}$$

对于金属材料或者聚合物，σ_{ys}/E_s 的数量级为 10^{-3} 和 10^{-2}，因此胞壁相对厚度的数量级需要小于 10^{-2} 才能满足发生弹性屈曲的条件。而典型的负泊松比元胞相对厚度取值范围为 0.05～0.30，因此塑性塌陷是负泊松比结构的唯一失效形式。

根据塑性塌陷的分析过程，NPRC 元胞的临界应力与长度系数和元胞夹角呈反比，与厚度系数呈正比。对于单个元胞，其发生屈曲时的平台应力就是临界压应力。当由元胞组成的 NPRC 结构面内受压时，其平台应力由每一层元胞的临界压应力所决定，并且随着应变的不断增大，负泊松比效应逐渐增强，元胞夹角减小，NPRC 结构的平台应力能够得到一定程度的提高。

3 NPRC 结构仿真和分析

图 5 为 NPRC 元胞面内轴向受压时的有限元模型。通过一段由 Matlab 编写的程序来实现元胞结构的参数化建模，并调用 Abaqus 求解器来进行计算。其中长胞壁长度为 30 mm，短胞壁长度为 16 mm，元胞厚度为 2 mm，长度系数 β 取值范围为0.1～0.6，厚度系数α取值范围为0.05～0.30，

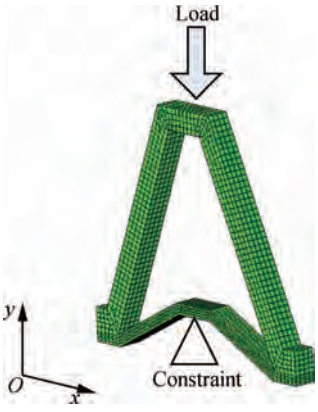


图 5 NPRC 元胞面内轴向受压时的有限元模型

Fig. 5 Finite element model of NPRC cell under in-plane axial compression

元胞夹角 ϕ 取值范围为 10°～35°，通过 α、β、ϕ 的不断变化，实现元胞拓扑结构的变化。有限元模型的网格大小满足精度的收敛要求，并选择丙烯腈-丁二烯-苯乙烯(ABS)工程塑料作为材料模型。在水平胞壁上分别施加沿 y 轴的载荷和约束，并在元胞的两端施加沿 x 轴的对称约束。

根据有限元的计算结果，NPRC 元胞参数与平台应力的关系如图 6 所示。图 6(a)中长度系数 β 的取值为 0.1，其中 3 条曲线分别代表厚度系数 α 为 0.1、0.2、0.3 时平台应力与元胞夹角的关系，随着元胞夹角 ϕ 的减小，元胞的平台应力不断升高，并且当夹角较小时，平台应力的升高幅度较高。图 6(b)中长度系数 β 的取值为 0.1，3 条曲线分别代表元胞夹角为 10°、20°、30°时平台应力与厚度系数的关系。随着厚度系数 α 的增大，平台应力不断升高。当厚度系数 α 超过 0.1 时，平台应力与厚度系数 α 呈线性关系。图 6(c)中厚度系数 α 取值为 0.1，也可以得到相似的结论，即平台应力与长度系数呈反比关系，并且当长度系数较小时平台应力的下降率较大。根据几何分析可知，元胞密度与元胞夹角 ϕ 和厚度系数 α 呈正比关系，与长度系数 β 呈反比关系。因此可以得到这样的结论，即元胞的平台应力与元胞密度呈正比关系。如图 6(d)所示为元胞平台应力与泊松比的关系，图中曲线分别代表不同厚度系数，即 0.10、0.15、0.20、0.25、0.30、0.35。随着泊松比绝对值的增大，元胞平台应力逐渐升高，即当元胞发生密实化效应的时候，平台应力能够得到增强，并且当厚度系数 α 较大时，平台应力的升高率更高。

复合材料学报 jcclxb.buaa.edu.cn

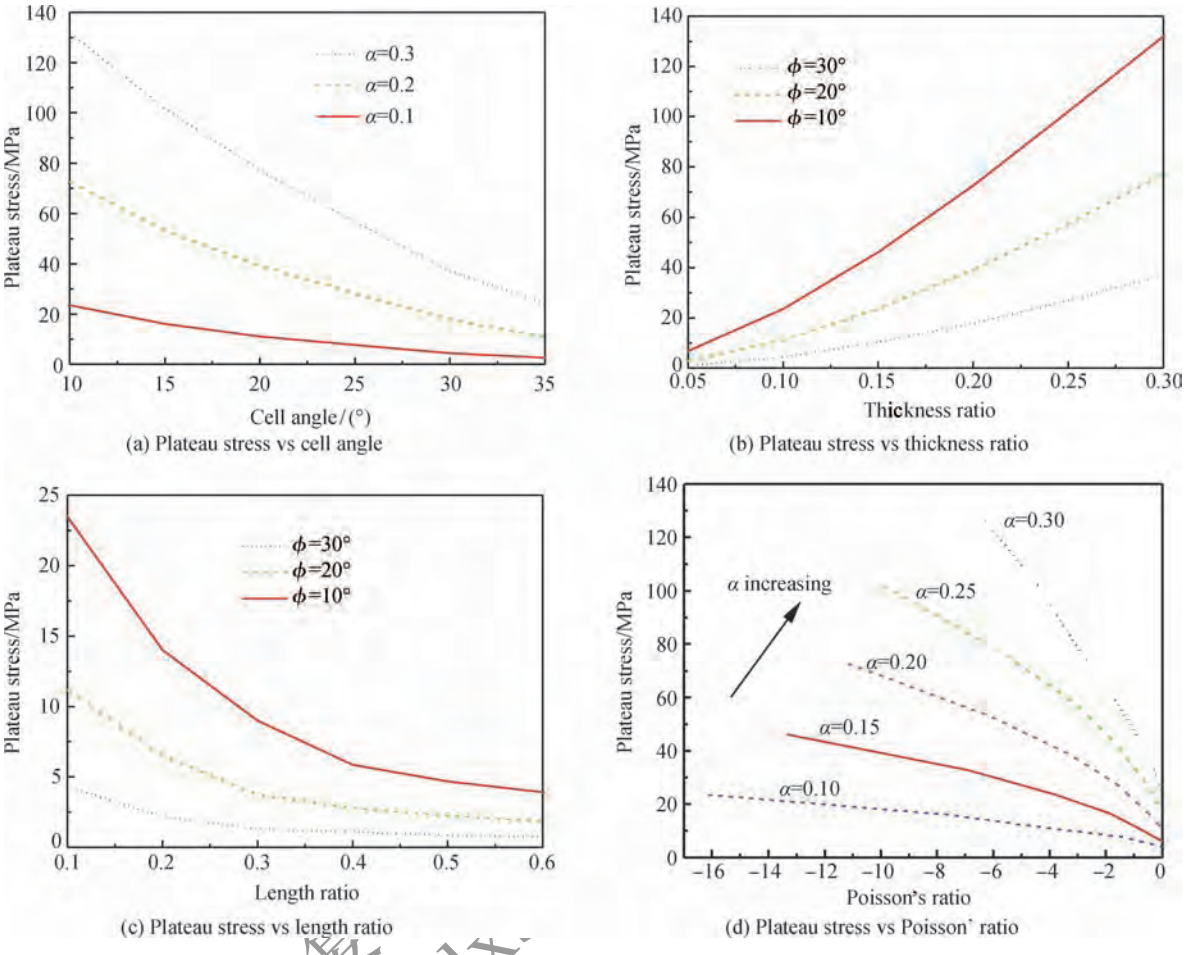


图 6　NPRC 元胞参数与平台应力的关系

Fig. 6　Relationship between NPRC cell parameters and plateau stress

图 7 为 NPRC 元胞平台应力、等效弹性模量和单位体积吸收能量与应变的关系。图中结构 A 和结构 B 的元胞夹角 ϕ 分别为 15°和 27°，厚度系数 α 分别为 0.1 和 0.2，长度系数 β 均为 0.1，因此结构 A 的相对密度小于结构 B 的相对密度。如图 7(a)所示，当应变等于 0.06 时，2 种结构的元胞先后进入平台区，结构 A 的平台应力大于结构 B 的平台应力。如图 7(b)所示，等效弹性模量表征 2 种结构的刚度，结构 A 的初始等效弹性模量小于结构 B 的，随着应变的不断增加，结构 A 的等效弹性模量超过结构 B 的，并在屈服之前始终大于结构 B 的，在应变等于 0.03 时，结构 A 的等效弹性模量达到峰值。如图 7(c)所示，将应力对应变积分可以得到元胞单位体积吸收的能量，当应变小于 0.03 时，结构 A 单位体积吸收的能量小于结构 B 的，当应变大于 0.03 时，结构 A 单位体积吸收的能量超过结构 B 的，并且增加的幅度大于结构 B 的。综上所述，具备负泊松比效应的元胞在加载过程中刚度能够得到增强，因此质量和相对密度较低的元胞结构能够获得更高的平台应力和能量吸收能力。

4　实验验证

图 8 为 NPRC 结构 3×3 样件准静态压缩实验装置图和样件实物图。样件几何参数的取值如下：元胞夹角 ϕ 为 25°，厚度系数 α 为 0.1，长度系数 β 为 0.1，长胞壁长度为 30 mm，短胞壁长度为 16 mm，样件宽度为 2 mm。在加载过程中，试验台的加载速度为 1 mm/min，来模拟准静态加载过程。

图 9 所示为根据有限元仿真和实验结果绘制的 NPRC 结构 3×3 样件应力-应变曲线。在进入平台区后，有限元和实验结果均有 2 个波峰，并且第 2 个波峰应力大于第1个波峰应力，这也验证了第

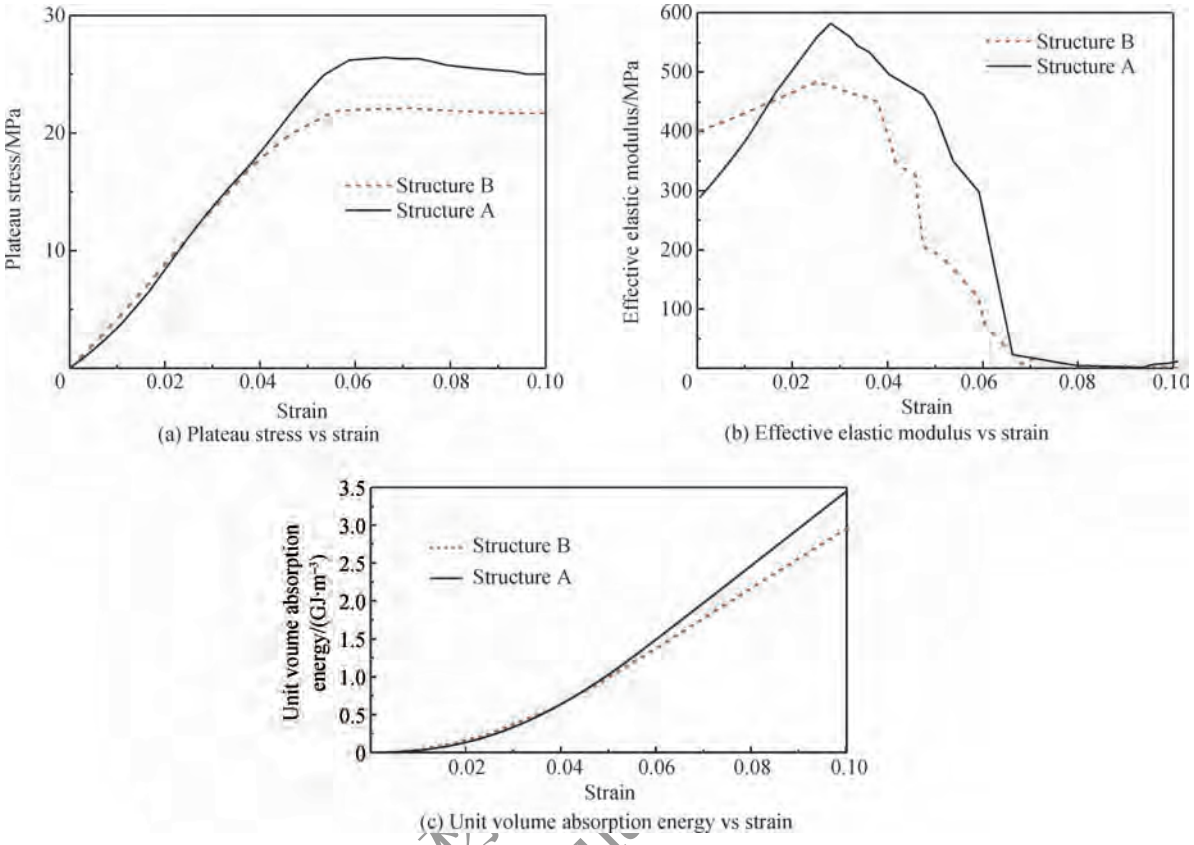


图 7　NPRC 元胞平台应力、等效弹性模量和单位体积吸收能量与应变的关系

Fig. 7　Relationship between NPRC cell plateau stress, effective elastic modulus, unit volume absorption energy and strain

图 8　NPRC 结构 3×3 样件准静态压缩实验装置图和样件实物图

Fig. 8　Quasi static compression experiment installation schematic and sample physical schematic of NPRC structure 3×3 sample

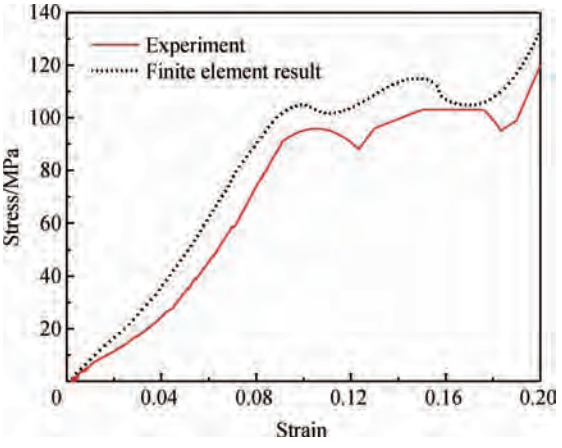


图 9　NPRC 结构 3×3 样件应力-应变曲线

Fig. 9　Stress-strain curves of NPRC structure 3×3 sample

2、3节力学模型和有限元仿真的结果，即结构的平台应力能够得到一定程度的提高。如表 1 所示为根据有限元仿真和实验结果计算的 NPRC 结构 3×3 样件平台应力。值得注意的是，实验结果的应力值小于仿真结果，并且实验曲线在平台区不够平滑，出现比较尖锐的波谷。这是因为样件在制备的过程中存在初始缺陷，因此实验结果与仿真结果存在着一定的偏差，但曲线的总体趋势相同，满足分析的要求。

表 1 NPRC 结构 3×3 样件平台应力

Table 1 Plateau stress of NPRC structure 3×3 sample

Position	Plateau stress/MPa	
	FEA	Experiment
First peak	105.28	95.34
Average value of first cycle	101.76	92.38
Second peak	115.97	108.45
Average value of second cycle	109.12	98.32

Note: FEA—Finite element analysis.

5 结 论

(1) 对新型负泊松比多孔吸能盒(NPRC)元胞力学模型的分析表明，结构的失效是由胞壁的塑性塌陷所引起。有限元模型分析结果表明，元胞的平台应力与长度系数和元胞夹角呈反比，与厚度系数呈正比。

(2) NPRC 结构在面内轴向受压时，具备负泊松比和刚度增强效应，产生颈缩和密实化现象，随着元胞夹角的减小，元胞的刚度增大，产生更高的平台应力，并随着每层元胞的逐渐失效，平台应力逐渐增大。

(3) 由 NPRC 结构组成的吸能盒具备优异的能量吸收性能，这得益于负泊松比和平台应力增强效应，相对密度和质量较低的结构能够实现更优的性能，这对车身性能的提高具有重要意义。

参考文献:

[1] Sun C Z, Cao G J, Wang G Y. Structural optimization of car bumper crush box for improving low-speed crush performance [J]. Automotive Engineering, 2010(12): 1093-1096 (in Chinese).
孙成智，曹广军，王光耀. 为提高低速碰撞性能的轿车保险杠吸能盒结构优化[J]. 汽车工程，2010(12)：1093-1096.

[2] Mi L, Wei X K, Wan X M, et al. A research on the impact energy-absorbing capacity of the aluminum alloy energy-absorbing box of the bumper[J]. Journal of Chongqing Institute of Technology (Natural Science), 2012(6): 1-7 (in Chinese).
米林，魏显坤，万鑫铭，等. 铝合金保险杠吸能盒碰撞吸能特性[J]. 重庆理工大学学报(自然科学)，2012(6)：1-7.

[3] Brenda L, Carlos S, Sonia S, et al. Modelling of composite sandwich structures with honeycomb core subjected to high-velocity impact[J]. Composite Structures, 2010, 92(9): 2090-2096.

[4] Zarei H R, Kröger M. Optimization of the foam-filled aluminum tubes for crush box application[J]. Thin-Walled Structure, 2008, 46(2): 214-221.

[5] Cricrì G, Perrella M, Calì C. Honeycomb failure processes under in-plane loading[J]. Composites Part B: Engineering, 2013, 45(1): 1079-1090.

[6] Liu P S. Analyses of buckling failure mode for porous materials under compression[J]. Acta Physica Sinica, 2010, 59(12): 8801-8806 (in Chinese).
刘培生. 多孔材料在压缩载荷作用下的屈曲失效模式分析[J]. 物理学报，2010，59(12)：8801-8806.

[7] Gibson L J, Ashby M F. Cellular solids-structure and properties[M]. Cambridge: Cambridge Press, 1997: 101.

[8] Liu Y, Zhang X C. Influence of cell micro-topology on the in-plane dynamic properties of honeycombs[J]. Explosion and Shock Waves, 2008, 28(6): 494-502 (in Chinese).
刘颖，张新春. 胞元微拓扑结构对蜂窝材料面内冲击性能的影响[J]. 爆炸与冲击，2008，28(6)：494-502.

[9] Ma Z. Three-dimensional auxetic structures and applications thereof, US Patent: 7910193B2[P]. 2011-03-22.

[10] Zhang W, Ma Z D, Hu P. Mechanical properties of a cellular vehicle body structure with negative Poisson's ratio and enhanced strength[J]. Journal of Reinforced Plastics and Composites, 2014, 33(4): 342-349.

[11] Niu B, Wang B, Xu S L. Effective mechanical properties of orthotropic Kagome honeycomb materials[J]. Acta Mechanica Solida Sinica, 2009, 30(6): 600-608 (in Chinese).
牛斌，王博，徐胜利. 正交各向异性 Kagome 蜂窝材料宏观等效力学性能[J]. 固体力学学报，2009，30(6)：600-608.

[12] Chen Q, Pugno N M. In-plane elastic buckling of hierarchical honeycomb materials[J]. European Journal of Mechanics-A/Solids, 2012, 34: 120-129.

[13] Zhang T L, Ding Y L, Jin H B. Stability problem of honeycomb sandwich structure based on finite element method[J]. Acta Materiae Compositae Sinica, 2012, 29(3): 184-190 (in Chinese).
张铁亮，丁运亮，金海波. 基于有限元法的蜂窝夹层结构稳定性研究[J]. 复合材料学报，2012，29(3)：184-190.

复合材料学报 fhclxb.buaa.edu.cn

赠阅 复合材料学报

Mechanical properties of new negative Poisson's ratio crush box with cellular structure in plateau stage

ZHANG Wei, HOU Wenbin, HU Ping*

(State Key Laboratory of Structural Analysis for Industrial Equipment, Faculty of Vehicle Engineering and Mechanics, Dalian University of Technology, Dalian 116024, China)

Abstract: New negative Poisson's ratio crush box (NPRC) structure of vehicle front frame was presented. By studying the failure mode and plateau stress in plateau stage of cell, the mechanical properties of failure were discussed. It can be concluded that the NPRC structure shows better energy absorption capability than usual cellular structure with enhanced equivalent elastic modulus and plateau stress under in-plane loading. With mechanical analytical model of NPRC cell in plateau stage, the critical stress equations of elastic buckling and plastic collapse were developed, the conclusion that plastic collapse is the main failure mode of the structure is also presented. The parametric finite element model of NPRC cell by Matlab software was used to study the relationship between geometric parameters and plateau stress, which indicates that the plateau stress of cell is inversely proportional to length ratio and cell angle and in proportion to thickness ratio. And in-plane axial quasi static compressive experiment using 3×3 NPRC sample was carried out to verify finite element analysis results. The results conclude that the NPRC sample has equivalent negative Poisson's ratio (−11.97). The NPRC sample appears densification of cell and peak value of plateau stress increases with the increase of strain, which provides theoretical significance for improving energy absorption performance.

Keywords: negative Poisson's ratio; crush box; cellular structure; plateau stress; plastic collapse

复合材料学报 fhclxb.buaa.edu.cn

复合材料学报
Acta Materiae Compositae Sinica
第 32 卷 第 2 期 4 月 2015 年
Vol. 32 No. 2 April 2015

赠阅

DOI：10.13801/j.cnki.fhclxb.20140718.003

螺栓夹持填充孔复合材料层压板层间应力分析

全下文载

曹勇[1]，冯蕴雯*[1]，姚雄华[2]
（1. 西北工业大学 航空学院，西安 710072；2. 中国航空工业集团公司 第一飞机设计研究院，西安 710089）

摘 要： 为了研究含螺栓复合材料层压板连接接头的层间应力分布规律，提出了采用填充孔形式和虚拟界面层方法求解层间应力，并建立了三维有限元模型对受面内压缩载荷的螺栓夹持填充孔层压板进行分析。结果表明：层压板层间应力集中不仅发生在孔边，还会在螺栓头边缘附近出现，且夹持力越大螺栓头边缘附近的层间应力集中越严重；合理的螺栓夹持力能改善孔边应力状态，提高孔边抵抗分层的能力，但无法改善螺栓头边缘附近的层间剪切应力集中状态。因此，在进行含螺栓夹持的层压板机械连接结构孔边层间强度设计时，也要考虑螺栓头边缘的层间剪切应力集中问题，以提高复合材料结构的安全性。

关键词： 复合材料层压板；层间应力；填充孔压缩；螺栓夹持力；分层失效
中图分类号： TB330.1 **文献标志码：** A **文章编号：** 1000-3851(2015)02-0542-07

层间应力是造成复合材料层压板分层失效的主要因素，特别是容易出现应力集中的层压板孔边附近分层现象更为明显[1]。层压板机械连接中连接孔的引入破坏了材料的连续性，会对结构承载能力造成一定影响[2]。因此，准确把握螺栓连接孔周边层间应力的分布规律，对层压板层间强度设计具有重要指导意义。

填充孔层压板结构考虑了开孔层压板处的螺栓约束，主要用于复合材料飞机结构强度许用值设计。填充孔结构形式相对简单，包含了螺栓夹持方式、孔轴配合间隙和紧固件形式等机械连接要素，因此也可将其作为层压板机械连接的简化结构，用于分析层压板机械连接的强度影响参数[3-4]。复合材料连接结构中广泛采用机械连接，螺栓不同的法向夹持状态会显著影响复合材料连接结构的起裂载荷[5]，这说明夹持力对螺栓连接接头层间应力造成了重要影响，因此提出了采用填充孔试样研究含螺栓夹持层压板接头的层间应力分布规律，进而可对层压板机械连接分层失效形式及位置进行预测。

目前，复杂边界条件的层间应力计算，主要采用数值模拟的方法求解[6-7]。采用传统厚壳元可直接输出层间应力，但这种基于一阶剪切变形理论的计算方法在求解复杂应力集中区域的层间应力时无法达到合理精度[8]。采用准三维有限元模型[9]和常规界面层法[10]可以通过所定义的层间界面得到层间应力；但这类方法主要针对无孔或开孔层压板设计，当螺栓夹持作用存在时，此类方法要考虑界面层上下的接触，增加了计算规模且会引起计算收敛问题。为得到层间应力在螺栓夹持区的完整分布，本文中将模拟裂纹扩展常用的内聚力模型结合到界面元之中，通过所定义的虚拟界面层获得连接区层间应力的分布形式。

笔者考虑填充螺栓夹持力对层压板层间应力的影响，提出了采用填充孔形式和虚拟界面层的方法研究含螺栓层压板结构夹持区层间应力的分布规律，得到了螺栓夹持层压板孔边、螺栓头覆盖边缘层间应力分布规律及影响关系，可为复合材料机械连接结构层间强度设计、孔边加强结构布局及紧固件类型选择提供方法与理论依据。

1 填充孔层压板层间应力计算方法

基于经典层压板理论的层间应力计算方法，在自由边和应力集中区域，其理论假设前提已不成立，应力计算精度也无法满足工程需要。对于螺栓

收稿日期： 2014-04-08；**录用日期：** 2014-06-25；**网络出版时间：** 2014-07-18 13:04
网络出版地址： www.cnki.net/kcms/detail/10.13801/j.cnki.fhclxb.20140718.003.html
通讯作者： 冯蕴雯，博士，教授，博士生导师，研究方向为飞机复合材料结构设计与分析、结构可靠性。
E-mail：fengyunwen@nwpu.edu.cn

引用格式： *曹勇，冯蕴雯，姚雄华. 螺栓夹持填充孔复合材料层压板层间应力分析[J]. 复合材料学报，2015，32(2)：542-548. Cao Y，Feng Y W，Yao X H. Interlaminar stress analysis of filled-hole composite laminate with bolt clamping[J]. Acta Materiae Compositae Sinica，2015，32(2)：542-548.*

复合材料学报 bcxb.buaa.edu.cn

赠阅 复合材料学报

夹持的填充孔结构，在面内、面外载荷下，可能出现多处应力集中区域，因此通过在复合材料单层之间引入虚拟界面胶层的方法获得层间正应力 σ_z 和层间剪切应力 τ_{xz}、τ_{yz} 在夹持区的分布形式。

界面胶层模型基于相邻层压板单层之间力和位移关系的软化本构定律[11]（Softening Constitutive Law）描述，设胶层模型中 ε_n 为层间法向应变；ε_s、ε_t 为切向剪应变，则

$$\varepsilon_n = \frac{\delta_n}{T_0},\ \varepsilon_s = \frac{\delta_s}{T_0},\ \varepsilon_t = \frac{\delta_t}{T_0} \tag{1}$$

式中：T_0 为所定义胶层单元厚度；δ_i（i = n，s，t）为胶层单元在 3 个方向上的变形。

因虚拟界面单元只考虑面外力，其弹性本构方程定义为

$$\boldsymbol{t} = \begin{bmatrix} t_n \\ t_s \\ t_t \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} K_{nn} & & \\ & K_{ss} & \\ & & K_{tt} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} \varepsilon_n \\ \varepsilon_s \\ \varepsilon_t \end{bmatrix} = \boldsymbol{K\varepsilon} \tag{2}$$

式中：t_n 为法向正应力；t_s、t_t 为 2 个方向上的层间剪切应力；K_{ii}（i = n，s，t）为对应 3 个方向上的应力刚度系数。

基于力和位移关系的界面单元刚度的计算公式，可假设为杆的变形公式来理解，则材料刚度为

$$K = \frac{E/T}{T_0} \tag{3}$$

式中：E 为层压板单层厚度方向上的弹性参数；T 为界面层的几何厚度。

由式(3)可知，所采用的零厚度虚拟界面层在厚度方向上的刚度较大，不会对层压板本身弹性性能造成影响，且虚拟界面胶层解决了内聚力模型求解层间应力单元划分的厚度问题，没有破坏层压板模型原有的物理机制，可以较为方便地求解螺栓夹持和外载作用下的层压板层间应力。

2 填充孔层压板层间应力求解算例

受面内压缩载荷的螺栓夹持填充孔复合材料层压板试件构型如图 1 所示，为突出螺栓夹持作用，综合文献[12]试验标准及文献[4]研究填充孔层压板压缩试件造型，模型紧固件不包含垫圈。

2.1 层间应力求解流程

为得到螺栓夹持力作用下夹持区层间应力的分布规律，填充螺栓夹持力选取的原则满足 3 种条件：(1) 填充螺栓提供轻微孔边约束；(2) 填充螺栓提供孔边约束；(3) 填充螺栓提供过渡和较大孔边约束。

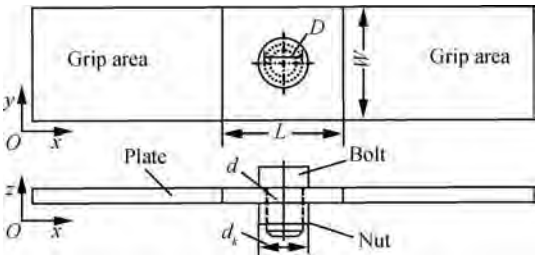


图 1 受面内压缩载荷的螺栓夹持填充孔复合材料层压板试件构型

Fig. 1 Configuration of filled-hole composite laminate specimen with bolt clamping under in-plane compression load

分别在填充螺栓上施加 10、800、2 000、6 000 N 4 种夹持力，代表“轻微-过渡-正常-较大”4 种工况。

为对比不同铺层顺序的层压板连接区层间应力的分布规律，层压板铺层顺序采用文献[4]所设计铺层，顺序为[0_2°,45°,90°,−45°,0°,45°,0°,−45°,0°]$_s$，用[10/4/4/2]表示，代表材料主方向上铺 10 层 0°层、4 层 45°层、4 层−45°层、2 层 90°层。在有限元求解过程中，分别在面内 x 向和 y 向施加压缩载荷，沿 x 向加载时与材料主方向一致，沿 y 向加载则代表一种完全相反铺层的层压板，即[2/4/4/10]，代表层压板中包含 2 层 0°层、4 层 45°层、4 层−45°层、10 层 90°层，然后对比 2 种情况下的层间应力分布，求解流程如图 2 所示。

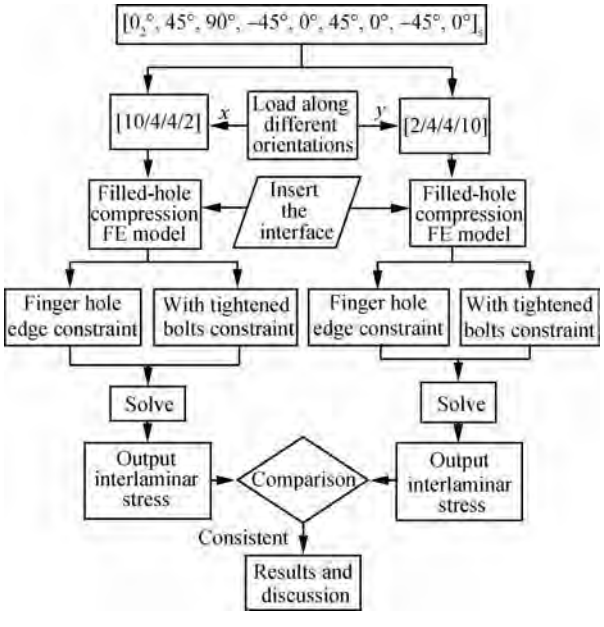


图 2 螺栓夹持填充孔复合材料层压板层间应力求解流程

Fig. 2 Interlaminar stress calculation flow chart of filled-hole composite laminate with bolt clamping

复合材料学报 fhclxb.buaa.edu.cn

赠阅 复合材料学报

2.2　有限元模型

基于商用有限元软件 Abaqus 6.12 建立三维有限元模型对填充孔结构进行分析，在复合材料单层之间引入几何厚度为 0 的虚拟界面层单元，用于输出层间应力云图和特定位置层间节点应力，螺栓采用 8 节点六面体线性减缩积分单元，层压板单层采用 8 节点连续壳减缩积分单元，界面胶层采用 8 节点 3 维胶层单元。

如图 1 所示，模型主要尺寸、配合间隙及加载方式按 ASTM 试验标准[12]确定，取 $L = W = 32$ mm、螺杆直径 $d = 6.35$ mm、层压板孔直径 $D = 6.35$ mm。模型螺母与螺栓头关于层压板中面对称，取直径 $d_k = 11.3$ mm。螺栓、螺母均为 TC4 钛合金，弹性模量为 109 GPa，泊松比为0.34；界面胶层性能依据文献[13]选取，层压板单层厚度 $t = 0.25$ mm，单层板材料弹性性能参数如表 1 所示。

表 1　单层板材料弹性性能参数

Table 1　Elastic property parameters of lamina material

Property	Value
Longitudinal modulus, E_1/GPa	181
Transverse modulus, E_2/GPa	10.3
Transverse modulus, E_3/GPa	10.3
In-plane shear modulus, G_{12}/GPa	7.17
Transverse shear modulus, G_{13}/GPa	7.17
Transverse shear modulus, G_{23}/GPa	4.13
Poisson's ratio, $\nu_{12} = \nu_{13}$	0.28
Poisson's ratio, ν_{23}	0.51

螺栓头、螺母与层压板之间为金属与复合材料之间的摩擦接触，摩擦系数为 0.3[14]；螺栓与孔之间有摩擦接触，摩擦系数为 0.1。在层压板两端施加压缩载荷，取压缩面载荷为 100 N/mm^2。为提高计算效率，对螺栓接触区域进行网格细化，填充孔压缩有限元分析网格模型如图 3 所示。

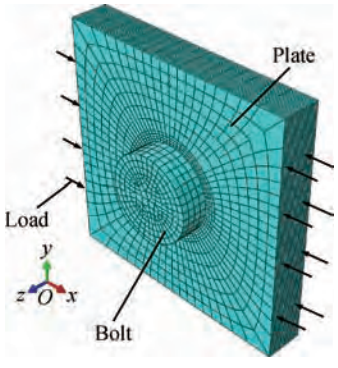


图 3　填充孔压缩有限元分析网格模型

Fig. 3　Filled-hole compression finite element analysis meshed model

3　求解结果分析

3.1　夹持区层间应力分布规律

因 0°/0°界面层可以进一步减弱界面层本身对层间应力的影响，从而主要考虑夹持力的影响，所以选择 0°/0°层为主要研究对象。

图 4 为夹持力分别为 10、800、2 000、6 000 N 时，[10/4/4/2]铺层层压板 0°/0°界面层间应力分布。通过分析可以得出：

(1) 在螺栓提供轻微孔边约束时，层间应力主要集中在孔边周围区域，出现自由边效应；夹持力为 10 N 时(见图 4(a_1)～图 4(a_3))，层间应力 σ_z、τ_{xz}、τ_{yz} 主要集中在孔边(Ⅰ位置)一定宽度区域，在远离孔边的区域趋近于 0(τ_{xz} 还会受到沿 x 方向的压缩载荷影响，孔边分布区域较广)。

(2) 当螺栓能提供一定孔边约束时，除在孔边出现层间应力集中外，还会在层压板内部的螺栓头边缘附近出现层间应力集中，且夹持力越大层间应力向螺栓头边缘附近集中程度越明显。当夹持力为 800、2 000、6 000 N 时，螺栓头的边缘(Ⅱ位置)附近也出现了一定的层间应力集中现象，并在远离孔边方向应力趋于 0。

为说明这种现象，在孔边 45°沿径向输出层间应力，[10/4/4/2] 铺层层压板 0°/0°界面孔边 45°沿径向层间应力分布曲线如图 5 所示，横坐标为径向位置，纵坐标为层间应力。可以看出，从孔边到所标记的“Ⅱ位置”左右层间应力分布相对平缓，在Ⅱ位置附近曲线先增大到一个极值，然后在远离孔边的内部减小趋向于 0。

(3) 对于螺栓头边缘附近的层间应力集中，层间剪切应力和层间正应力未出现在同一个圆周位置，层间正应力最大值位于螺栓头边缘的正下方，层间剪切应力位于螺栓头边缘外侧。

由图 4 和图 5 中螺栓头边缘(Ⅱ位置)和应力集中位置对比可以看出，层间正应力 σ_z 最大值位于距离孔边 2.479 mm 处(见图 5(a))，基本位于螺栓头覆盖区边缘(根据孔轴配合关系可知，螺栓头边缘距离孔边 2.475 mm)；层间剪切应力 τ_{xz}、τ_{yz} 的最大值位于距离孔边 2.784 mm 的Ⅲ位置(见图 5(b)和图 5(c))，可知层间剪切应力集中位置位于螺栓头边缘外侧约 0.3 mm 处，此处所对应的层间正应力相对较小，这点对层间强度十分不利。

复合材料学报 fhclxb.buaa.edu.cn

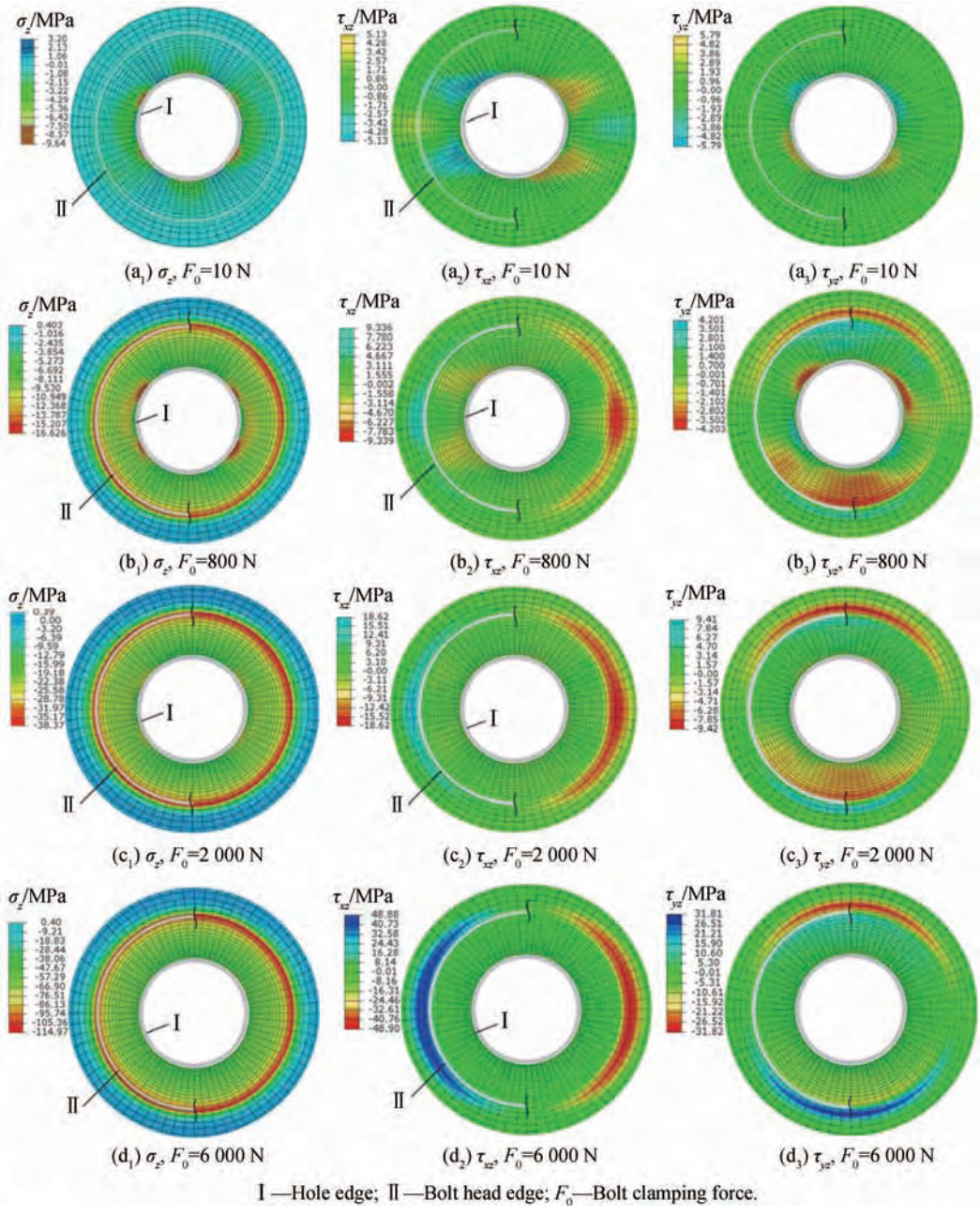


图 4　夹持力分别为 10、800、2 000、6 000N 时[10/4/4/2]铺层层压板 0°/0°界面层间应力分布

Fig. 4　Interlaminar stress distribution of [10/4/4/2] lay-up laminate 0°/0° interface with bolt-clamping force 10, 800, 2 000, 6 000 N, respectively

(4) 合理的螺栓夹持力提供的孔边约束能改善孔边应力集中状态，从而提高层压板孔边抵抗分层的能力，但夹持力无法改善螺栓头边缘附近的层间剪切应力集中状态。图 6 为[10/4/4/2] 铺层层压板 0°/0°界面孔边层间应力分布。在夹持力增加的过程中，层间剪切应力 τ_{xz}、τ_{yz} 取值整体出现“先减小后增大”的过程。如图 6(b)和图 6(c)在孔边 40°位置，依次增大的 4 种夹持力对应 τ_{xz} 的绝对值分别为 3.27、1.68、0.38、4.15 MPa，τ_{yz} 的绝对值分别为 3.46、1.89、0.36、4.26 MPa，说明存在一个合适的夹持力使孔边层间强度最优；然而在层间剪切应力集中的“Ⅲ位置”(见图 5)，在夹持力变化的过程中，层间剪切应力持续增加，并没有出现孔边位置类似的“最优”层间剪切应力分布趋势。

以上分析结论，也可以从[2/4/4/10]试样相同厚度位置处层间应力的分布情况得出。

3.2　夹持区层间应力集中现象

尽管初始的分层主要发生在螺栓填充结构内

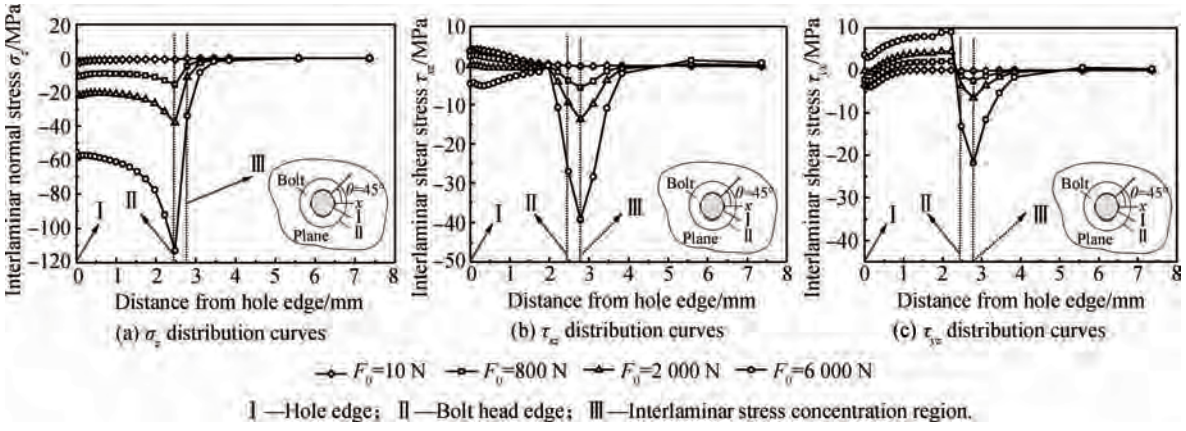


图 5 [10/4/4/2] 铺层层压板 0°/0°界面孔边 45°沿径向层间应力分布曲线

Fig. 5 Interlaminar stress distribution curves of [10/4/4/2] lay-up laminate 0°/0° interface hole edge along radial-direction 45°

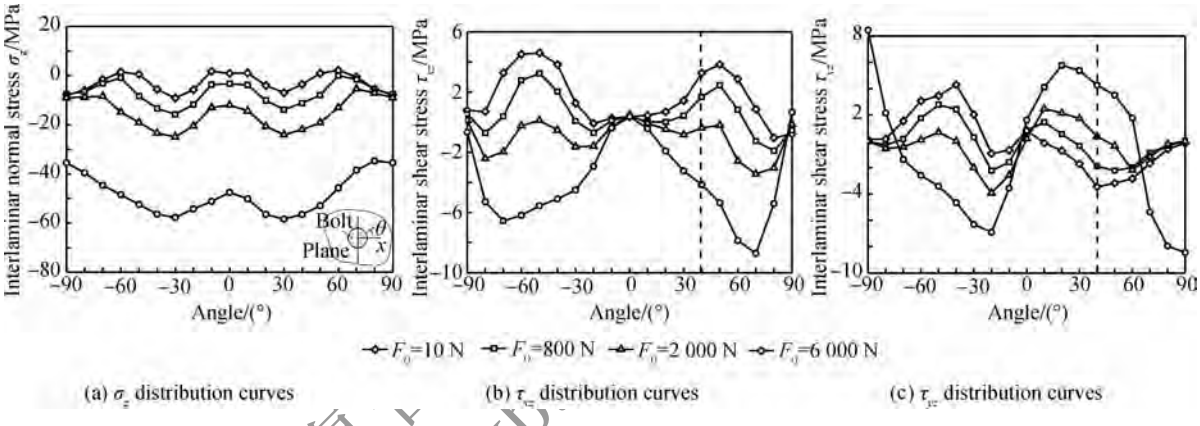


图 6 [10/4/4/2] 铺层层压板 0°/0°界面孔边层间应力分布

Fig. 6 Interlaminar stress distribution of [10/4/4/2] lay-up laminate 0°/0° interface hole edge

部，试验中不方便直接观测[6]，但可以根据填充孔层压板受压时的最终分层失效情况进行分析，图 7 为复合材料层合板不同孔边约束条件下填充孔压缩分层位置对比[4]，可以看出：

(1)在螺栓提供未拧紧的孔边约束情况下(见图7(a))，分层主要位于连接孔轴线周围位置，可以推测分层初始发生在连接孔“自由边”附近，这与 3.1 节中的结论“螺栓提供轻微孔边约束时，层间应力主要集中在孔边周围区域”相符。

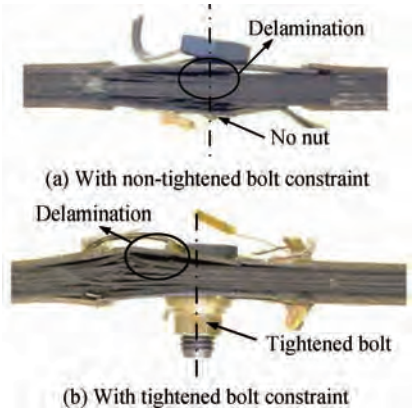


图 7 复合材料层合板不同孔边约束条件下填充孔压缩分层位置对比[4]

Fig. 7 Comparison of delamination position of filled-hole compression with different hole edge constraint conditions for composite laminates[4]

(2) 提供孔边约束情况下(见图 7(b))分层位置发生了偏移，分层发生于螺栓头边缘外侧，根据 3.1 节结论“螺栓头边缘外侧也是层间剪切应力集中的位置”，这说明最终失效情况与分析得到的层间剪切应力集中位置存在一定一致性。

出现以上现象的可能原因是：

(1) 对于含螺栓夹持层压板结构，面内压缩载荷作用下螺栓夹持复合材料层压板变形如图 8 所示，由于螺栓夹持使层压板法向产生变形，螺栓头边缘(Ⅱ位置)内外两侧的应力分布必然不同，从而导致螺栓头边缘层间应力的集中。

(2) 由于夹持力和外载荷对层压板的作用，层压板要保持单层间的变形协调，必然会产生明显的法向正应力和剪应力[7]。如图 8 所示，螺栓头边缘(Ⅱ位置)内部为螺栓夹持法向变形区(A)，远离螺

赠阅 复合材料学报

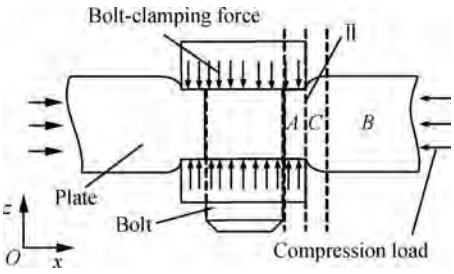


图 8　面内压缩载荷作用下螺栓夹持复合材料层压板变形

Fig. 8　Composite laminate deformation under in-plane compression load with bolt clamping

栓孔的外侧为压缩外载作用下的正常变形区（*B*），2 个区域之间必然出现一个变形过渡区（*C*），过渡区为层间变形协调的主要发生位置，所以在此区域出现了明显的层间剪切应力集中现象。

本文中所得层间应力分布现象，与经典层压板理论所描述层间应力“自由边”效应存在一致性，但也存在明显区别。当填充螺栓提供轻微孔边约束时，层间应力分布与开孔“自由边效应”一致，但当填充螺栓提供夹持约束时，在层压板内部也出现了一定的层间应力集中现象，这点与开孔层间应力“自由边”描述有所差异。

将以上分析方法与结论推广到含螺栓夹持的复合材料层压板机械搭接结构中，也会出现类似的层间应力集中现象，进而可以为层压板机械连接结构布局提供一定建议，例如，选择合理的孔边加厚区域增加连接区强度；选择合适材料、形式和尺寸的紧固件改善螺栓头、螺母边缘的应力集中状态等。

4　结　论

（1）夹持力的存在改变了螺栓孔周边的应力状态，除在层压板孔边出现“自由边效应”外，还会在层压板内部的螺栓头覆盖边缘附近出现层间应力集中。其中，层间正应力主要集中在螺栓头边缘圆周；层间剪切应力主要集中在螺栓头边缘远离孔的外侧约 0.3 mm 处圆周位置，而此位置对应的层间正应力相对较小，对层间强度极为不利。

（2）合理的螺栓夹持力能改善层压板孔边应力状态，提高孔边抵抗分层的能力，但夹持力无法改善螺栓头边缘附近的层间剪切应力集中状态。因此在复合材料层压板机械连接层间强度设计时，除考虑孔边层间应力的“自由边效应”外，也要考虑孔边以外位置的层间应力集中现象，使接头设计更为合理，以提高复合材料结构的安全性。

参考文献：

[1] Esquej R, Castejon L, Lizaranzu M, et al. A new finite element approach applied to the free edge effect on composite materials[J]. Composite Structures, 2013, 98: 121-129.

[2] McCarthy M A, McCarthy C T, Lawlor V P, et al. Three-dimensional finite element analysis of single-bolt, single-lap composite bolted joints: Part I—model development and validation[J]. Composite Structures, 2005, 71(2): 150-158.

[3] Thoppul S D, Finegan J, Gibson R F. Mechanics of mechanically fastened joints in polymer-matrix composite structures—A review[J]. Composites Science and Technology, 2009, 69(3-4): 301-329.

[4] Castanie B, Creze S, Barrau J J, et al. Experimental analysis of failures in filled hole compression tests of carbon/epoxy laminate[J]. Composite Structures, 2010, 92(5): 1192-1199.

[5] Zhong X D, Chen P H. Combined joint design and analysis at stringer run-outs in stiffened composite panels[J]. Acta Materiae Compositae Sinica, 2013, 30(6): 197-202 (in Chinese).
钟小丹，陈普会. 复合材料加筋壁板长桁终止端混合连接设计分析[J]. 复合材料学报，2013，30(6)：197-202.

[6] Guo S W, Zhang Y C, Song E P, et al. Interlaminar stress analysis of carbon fiber-reinforced laminated plate with a hole [J]. Acta Materiae Compositae Sinica, 2011, 28(5): 228-233 (in Chinese).
郭绍伟，张永存，宋恩鹏，等. 开孔碳纤维层合板层间应力分析[J]. 复合材料学报，2011，28(5)：228-233.

[7] Chen L M, Yang B N. Mechanical analysis for composite materials[M]. Beijing: China Science and Technology Press, 2006: 148-188 (in Chinese).
陈烈民，杨宝宁. 复合材料的力学分析[M]. 北京：中国科学技术出版社，2006：148-188.

[8] Fagiano C, Abdalla M M, Kassapoglou C, et al. Interlaminar stress recovery for three- dimensional finite elements[J]. Composites Science and Technology, 2010, 70(3): 530-538.

[9] Li Y Z, Guo X B, Huang Z Y. 3D stress analysis of composite laminate based on a kind of interfacial element[J]. Acta Materiae Compositae Sinica, 2009, 26(3): 207-212 (in Chinese).
李亚智，郭晓波，黄志远. 基于组合单元的层压复合材料三维应力分析[J]. 复合材料学报，2009，26(3)：207-212.

[10] Dakshina M C M, Reddy J N. Recovery of interlaminar stresses and strain energy release rates in composite laminates[J]. Finite Elements in Analysis and Design, 1999, 33(1): 1-27.

[11] Turon A, Davila C G, Camanho P P, et al. An engineering solution for mesh size effects in the simulation of delamination using cohesive zone models[J]. Engineering Fracture Me-

复合材料学报 fcxb.buaa.edu.cn

chanics, 2007, 74(10): 1665-1682.

[12] American Society for Testing Materials International. D6742/D6742M-12 Standard practice for filled-hole tension and compression testing of polymer matrix composite laminates[S]. West Conshohocken: ASTM International, 2012.

[13] Kou J F. The analysis of glue bonding failure for laminated composite[D]. Xi'an: Northwestern Polytechnical University, 2010 (in Chinese).
寇剑锋. 复合材料层合板胶接结构破坏分析[D]. 西安: 西北工业大学, 2010.

[14] Mccarthy C T, Mccarthy M A, Stanley W F, et al. Experiences with modeling friction in composite bolted joints[J]. Journal of Composite Materials, 2005, 39(21): 1881-1908.

Interlaminar stress analysis of filled-hole composite laminate with bolt clamping

CAO Yong[1], FENG Yunwen*[1], YAO Xionghua[2]

(1. College of Aeronautics, Northwestern Polytechnical University, Xi'an 710072, China; 2. The First Aircraft Institute, Aviation Industry Corporation of China, Xi'an 710089, China)

Abstract: Filled-hole form and virtual interlaminar boundary method were proposed to solve interlaminar stress to study interlaminar stress distribution law of composite laminates connector with bolts, and three-dimensional finite element model was established for analyzing the filled-hole laminate with bolt clamping under in-plane compression load. The results show that interlaminar stress concentration of laminates occurs not only at the hole edge, but also in the vicinity of bolt head edge, and the greater bolt-clamping force, the more serious interlaminar stress concentration near the bolt head edge. A reasonable bolt-clamping force can improve the stress state of hole edge, and enhance the ability to resist delamination of hole edge, but can not change the interlaminar shear stress concentration state near the bolt head edge. Therefore, to improve the safety of composite structures, the interlaminar shear stress concentration problems near the bolt head edge should be considered in the laminate mechanical joint interlaminar strength design of hole edge with bolt clamping.

Keywords: composite laminates; interlaminar stress; filled-hole compression; bolt-clamping force; delamination failure

复合材料学报 fhclxb.buaa.edu.cn

复合材料学报
Acta Materiae Compositae Sinica
第 32 卷 第 2 期 4 月 2015 年
Vol. 32 No. 2 April 2015

赠阅

DOI：10.13801/j.cnki.fhclxb.20140725.005

传感器测试 FRP 约束混凝土轴压短柱的核心区应力

全下文载

彭亚萍*[1]，张颖[2]，黄世峰[3]

（1. 上海应用技术学院 城市建设与安全工程学院，上海 201418；2. 山东大卫国际建筑设计有限公司，济南 250002；
3. 济南大学 土木建筑学院，济南 250022）

摘 要： 提出了一种使用水泥基压电陶瓷传感器测试混凝土轴压短柱应力的新方法。将压电传感器埋入混凝土矩形短柱核心区，测试了纤维增强复合材料约束前后混凝土短柱的轴向动态疲劳载荷，建立了传感器输出信号与混凝土短柱核心区应力之间的数值模型，并将理论计算应力值与由模型推导出的应力值进行对比。结果表明：模型推导应力值与理论计算应力值基本吻合，验证了使用压电传感器测试动态载荷作用下混凝土短柱应力这一新方法的可行性。

关键词： 纤维增强复合材料；约束；混凝土短柱；应力；水泥基压电陶瓷传感器

中图分类号： TB332；TB381；TU375.3 **文献标志码：** A **文章编号：** 1000-3851(2015)02-0549-08

目前，国内外许多研究者对纤维增强复合材料(FRP)约束圆形截面混凝土柱的轴压承载力做了大量研究工作，并通过力学分析推导出了其承载力计算公式[1-6]。而对于矩形截面的 FRP 约束混凝土短柱，由于混凝土体积膨胀的作用，在 4 个侧面与 4 个角部会形成非均匀的 FRP 约束应力，使得 FRP 侧向约束机制复杂化，其承载力计算变得比较复杂。得到比较准确的 FRP 约束作用与混凝土轴压矩形短柱核心区的应力分布状态和实际应力(强度)之间的关系模型是解决混凝土矩形短柱应力计算问题的关键所在。为了得到 FRP 约束矩形混凝土轴压短柱核心区的应力或强度大小，许多学者均以试验研究为基础，借助经典三轴理论进行回归和推导，但 FRP 约束作用机制的不同和方柱本身的受力特征使得这些方法存在明显的局限性。

水泥基压电陶瓷传感器[7-10]与混凝土之间具有良好的相容性，其作用类似于智能骨料，可以埋置于混凝土内部任意位置，感受所在位置的混凝土真实受力状态。笔者将水泥基压电陶瓷传感器埋入混凝土短柱核心区后进行动态轴压试验，建立传感器信号强度与混凝土应力之间的数值关系，从而测得 FRP 约束混凝土轴压矩形短柱核心区的应力。

1 试件的制备及测试

1.1 试件的制备

制作了 6 根混凝土矩形短柱，试件尺寸均为 150 mm×150 mm×550 mm，选用的混凝土强度等级为 C30，实测同条件养护下混凝土立方体的抗压强度平均值为 36.5 N/mm^2。浇注混凝土前，预先在混凝土柱的核心区(柱半高处的截面形心位置)埋置水泥基压电陶瓷传感器，其高度方向与短柱的高度方向平行；FRP 采用 Sika 公司生产的碳纤维增强复合材料(CFRP)及其配套黏结剂进行加固，CFRP 的性能如表 1 所示。FRP 采用分条环向缠绕包裹形式，柱两端纤维条宽为 100 mm，中间每间距50 mm布置 1 条宽为 50 mm 的纤维条，铺设 2 层，搭接长度为 150 mm。约束前先将矩形短柱进行倒角处理，约束过程中严格按照 FRP 片材施工要求粘贴纤维，并在混凝土短柱中部的FRP表面粘

表 1 CFRP 的性能

Table 1 Properties of CFRP

Parameter	Value
Tensile strength/MPa	3 450
Elastic modulus/GPa	234.5
Ultimate tensile rate/%	1.5
Thickness/mm	0.13

收稿日期： 2014-04-11；**录用日期：** 2014-07-11；**网络出版时间：** 2014-07-25 11:10
网络出版地址： www.cnki.net/kcms/doi/10.13801/j.cnki.fhclxb.20140725.005.html
基金项目： 国家自然科学基金(51072069，51172097)；山东省自然科学基金(ZR2012EEL25)
通讯作者： 彭亚萍，博士，教授，硕士生导师，研究方向为混凝土结构抗震加固。 E-mail：pengyp@sit.edu.cn

引用格式： 彭亚萍，张颖，黄世峰. 传感器测试 FRP 约束混凝土轴压短柱的核心区应力[J]. 复合材料学报，2015，32(2)：549-556. Peng Y P，Zhang Y，Huang S F. Core area stress determination of FRP confined short concrete columns under axial load by sensor[J]. Acta Materiae Compositae Sinica，2015，32(2)：549-556.

复合材料学报 bcxb.buaa.edu.cn

贴应变片。FRP 约束前后的混凝土短柱试件如图 1 所示。

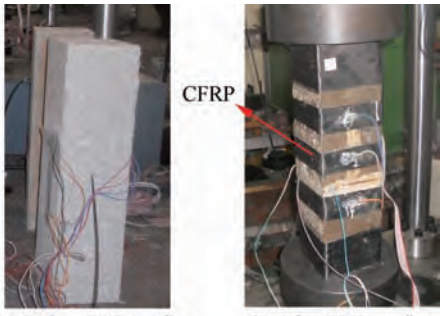


图 1　FRP 约束前后的混凝土短柱试件

Fig. 1　Short concrete column specimens before and after FRP confine

1.2　试验装置、载荷工况及测试内容

试验加载及测量系统由 500 kN 的电液伺服动态疲劳试验机（PMS-500 型，济南东测公司）、D5923 型动态应变仪、电脑及控制软件等组成。

图 2 为轴向动态疲劳载荷试验的循环载荷曲线。试验中由电液伺服疲劳试验机向试件施加不同频率的正弦波形轴压疲劳载荷，载荷形式 A# 的最大载荷 N_{max} 为 295 kN，最小载荷 N_{min} 为 178 kN；载荷形式 B# 的 $N_{max}=443$ kN，$N_{min}=267$ kN。载荷下限模拟永久载荷，变化部分模拟可变载荷。改变输入载荷的频率，按 1 Hz→3 Hz→5 Hz 的顺序变化，每个频率加载 2～3 min。对 FRP 加固前后的试件分别进行轴向动态疲劳载荷试验。

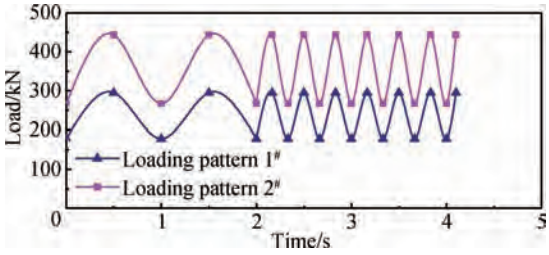


图 2　轴向动态疲劳载荷试验的循环载荷曲线

Fig. 2　Cyclic loading curves of axial dynamic fatigue load test

测试内容包括动态疲劳载荷下传感器的响应信号及 FRP 应变。在动态载荷的激励下，传感器产生高阻抗的电荷型信号，由电荷放大器转换为低阻抗的电压型信号，经 D5923 型动态应变仪采集，同步采集 FRP 应变。

2　试验结果与分析

2.1　传感器响应

表 2 为不同情况下未约束混凝土短柱试件的传感器信号峰值。由于 6 个试件在 2 种载荷形式、3 种加载频率条件下得到的载荷-时间曲线和传感器

复合材料学报 fclxb.buaa.edu.cn

表 2　不同情况下未约束混凝土短柱试件的传感器信号峰值

Table 2　Sensor signal peak values of short concrete column specimens before confine under different conditions

Specimen number	Loading pattern	Frequency/Hz	Sensor signal peak value/V	
			Maximum	Minimum
1#	A#	1	41.981 9	−39.896 6
		3	42.708 2	−40.992 0
		5	43.552 3	−42.559 4
	B#	1	62.865 2	−59.734 6
		3	63.598 0	−61.928 1
		5	66.628 8	−63.163 1
2#	A#	1	22.144 4	−18.365 9
		3	22.573 8	−19.867 0
		5	23.064 8	−20.331 9
	B#	1	37.019 6	−34.390 4
		3	39.718 9	−36.687 1
		5	42.273 8	−39.511 1
3#	A#	1	40.293 5	−33.390 4
		3	40.703 4	−34.895 8
		5	40.273 8	−35.937 9
	B#	1	49.632 9	−43.891 3
		3	49.889 3	−44.333 2
		5	51.382 6	−45.204 6

续表

Specimen number	Loading pattern	Frequency/Hz	Sensor signal peak value/V	
			Maximum	Minimum
4#	A#	1	41.076 9	−39.246 5
		3	41.738 9	−40.726 5
		5	43.039 2	−42.798 4
	B#	1	63.243 2	−61.400 5
		3	66.072 3	−63.781 0
		5	69.386 5	−67.270 8
5#	A#	1	2.845 3	−6.059 0
		3	2.831 3	−0.514 5
		5	2.938 7	−3.643 7
	B#	1	5.867 5	−2.352 4
		3	6.269 8	−2.765 6
		5	6.784 2	−3.232 6
6#	A#	1	49.542 2	−46.777 0
		3	49.831 9	−48.455 8
		5	52.349 6	−50.530 9
	B#	1	78.366 8	−76.525 7
		3	81.639 7	−79.697 7
		5	85.288 8	−81.883 8

信号强度-时间曲线基本一致，只给出了未约束混凝土短柱试件 1# 在载荷形式 A#、1 Hz 加载频率条件下的载荷-时间曲线及传感器信号强度-时间曲线，如图 3 所示。可见二者均为标准的正弦波形，曲线不失真。

从图 3 中还可以看出，试件的载荷-时间曲线和传感器信号强度-时间曲线的波形形状、振动规律、振动起始时间及到达峰值的时间基本一致，呈较明显的一一对应关系，说明水泥基压电陶瓷传感器可以在混凝土短柱承载轴向动态载荷的情况下同步输出相应的传感器信号强度。此外，图 3(a)中曲线峰值都是正值，而图 3(b)中曲线峰值正负变化，说明传感器测试的是载荷动态变化部分引起的混凝土应力变化量。

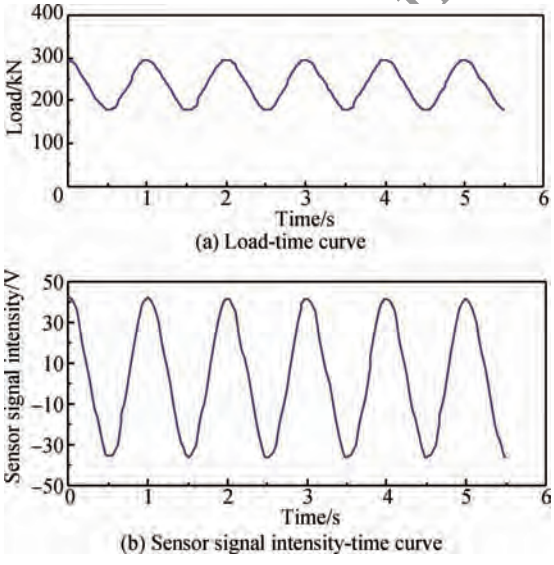


图 3 未约束混凝土短柱试件 1# 在载荷形式 A#、1 Hz 加载频率条件下的载荷-时间曲线及传感器信号强度-时间曲线

Fig. 3 Load-time curve and sensor signal intensity-time curve of short concrete column Specimen 1# before confine under condition of Loading pattern A#, 1 Hz loading frequency

2.2 载荷-传感器信号强度关系

传感器的线性度是保证传感器准确测量的重要性能。图 4 为 FRP 约束前后的混凝土短柱试件 1# 在载荷形式 A#、1 Hz 加载频率条件下的传感器信号强度-载荷曲线。可以看出，曲线上的各点基本沿直线运动，水泥基压电陶瓷传感器输出信号和试验输入载荷值存在明显的线性关系，说明水泥基压电陶瓷传感器可以准确反映混凝土内部的应力变化。

3 数值模型的建立

由于输出传感器信号强度和输入载荷间存在明显的线性关系，加固前混凝土轴压短柱核心区应力为

$$\sigma = N/A \tag{1}$$

式中：N 为轴力；A 为横截面积。由于传感器直接感受动载荷态变化部分引起的混凝土应力变化，将载荷形式 A# 的载荷值 236.5 kN 定为平衡位置，幅

复合材料学报 fhclxb.buaa.edu.cn

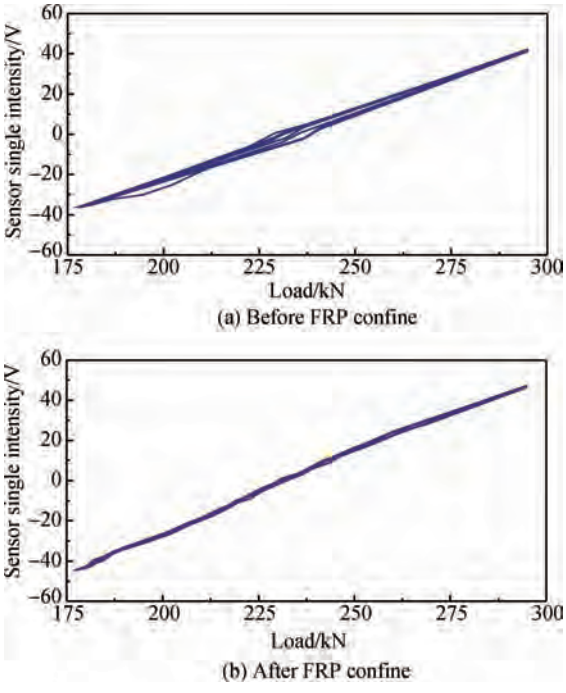


图 4　FRP 约束前后的混凝土短柱试件 1# 在载荷形式 A#、1 Hz 加载频率条件下的传感器信号强度-载荷曲线

Fig. 4　Sensor signal intensity-load curves of short concrete column Specimen 1# before and after FRP confine under condition of Loading pattern A#, 1 Hz loading frequency

值为 58.5 kN，由式(1)求得幅值处的应力为 2.60 N/mm^2；将载荷形式 B# 的载荷值 355 kN 定为平衡位置，幅值为 88 kN，由式(1)求得幅值处的应力值为 3.911 N/mm^2。

分析表 2 中的数据可知，加载频率对传感器的输出略有影响，结合上述传感器信号强度-载荷曲线以及传感器信号强度峰值数据，综合考虑载荷工况和加载频率对试验结果的影响，通过归纳分析拟合出传感器信号强度与应力之间对应关系的数值计算模型为

$$\sigma = \frac{u}{15\,800 + 300(f-1)} \tag{2}$$

式中：u 为传感器信号强度，mV；f 为加载频率，Hz。

由于试验数据有限，式(2)仅适用于低频振动，对于高频振动还需深入开展相关研究。

4　模型有效性验证

4.1　模型推导应力值

从每个 FRP 约束混凝土短柱试件的载荷试验所得数据中，随机选出一组传感器信号强度计算混凝土短柱的模型推导应力值。将传感器信号强度代入式(2)即可得到混凝土的动态应力值。由于计算得到的应力值是载荷动态变化部分引起的混凝土短柱核心区应力变化量，所以将载荷形式 A# 平衡位置处的载荷值 236.5 kN 及载荷形式 B# 平衡位置处的载荷值 355 kN 分别对应的传感器信号强度代入式(2)，求出两种载荷形式下的静态应力值分别为 8.61 N/mm^2 和 15.31 N/mm^2。将动态应力值和静态应力值相加即可得到 FRP 约束混凝土短柱试件的模型推导应力值，如表 3 所示。

表 3　FRP 约束混凝土短柱试件的模型推导应力值

Table 3　Stress values of FRP confined short concrete column specimens derived by model

Specimen number	Loading pattern	Frequency/Hz	Stress/(N·mm^{-2})	
			Dynamic	Derived
1#	A#	1	−0.67	7.94
		3	−0.09	8.52
		5	−1.67	6.94
	B#	1	1.87	17.18
		3	−1.54	13.78
		5	−0.06	15.25
2#	A#	1	0.30	8.91
		3	−0.02	8.59
		5	0.07	8.68
	B#	1	−0.03	15.28
		3	0.01	15.33
		5	−0.22	15.09
3#	A#	1	−0.68	7.93
		3	0.08	8.70
		5	−1.65	6.97
	B#	1	1.68	16.99
		3	−1.52	13.79
		5	−0.01	15.31
4#	A#	1	2.03	10.64
		3	−1.83	6.78
		5	1.17	9.78
	B#	1	3.61	18.92
		3	−0.17	15.14
		5	−2.27	13.05
5#	A#	1	0.10	8.71
		3	0.07	8.68
		5	0.07	8.68
	B#	1	−0.17	15.14
		3	0.26	15.57
		5	−0.22	15.10
6#	A#	1	0.54	9.15
		3	2.36	10.97
		5	−2.56	6.05
	B#	1	2.15	17.46
		3	3.16	18.48
		5	1.15	16.47

复合材料学报 bhclxb.buaa.edu.cn

赠阅 复合材料学报

4.2 理论计算应力值

4.2.1 基于载荷的理论计算应力值

基于文献[4]中根据 FRP 约束混凝土理论将矩形截面分为强约束区(3 轴应力)和弱约束区(2 轴应力)的思路，推导出了 FRP 约束矩形轴压短柱核心区混凝土三轴受压强度(最大应力)：

$$f_{3c}=\frac{N_u-0.5A'_{c2}f_c}{A'_{c3}+0.5A'_{c2}} \tag{3}$$

式中：f_c 为混凝土棱柱体单轴抗压强度，N/mm^2；N_u 为 FRP 约束混凝土短柱所能承受的最大载荷(承载能力)，N；A'_{c3} 和 A'_{c2} 分别为条带间距为 s_f 的 FRP 约束轴压短柱相对最弱截面的强、弱约束区面积，mm^2。通过式(3)中 FRP 约束混凝土短柱承受的轴向压力与核心区应力之间的对应关系可求出短柱在各级载荷作用下核心区应力的理论值。

由于试验过程中对试件施加的载荷与传感器信号强度线性相关，因此可得到同一时间点的传感器信号强度和载荷，将表 3 中传感器信号强度对应的载荷代入式(3)中，即可得到基于载荷的理论计算应力值。表 4 为 FRP 约束混凝土短柱试件基于载荷的理论计算应力值与模型推导应力值的对比。

表 4 FRP 约束混凝土短柱试件基于载荷的理论计算应力值与模型推导应力值的对比

Table 4 Comparison between calculated theoretical stress values based on loading and stress values derived by model of FRP confined short concrete column specimens

Specimen number	Loading pattern	Frequency/Hz	Stress/(N·mm^{-2})		Error/%
			Theoretical	Derived	
1#	A#	1	8.60	7.94	−7.63
		3	9.58	8.52	12.35
		5	6.72	6.94	3.23
	B#	1	19.57	17.18	−12.23
		3	13.70	13.78	0.55
		5	16.47	15.25	−7.42
2#	A#	1	10.37	8.91	−14.10
		3	9.71	8.59	−11.52
		5	9.90	8.68	−12.32
	B#	1	16.50	15.28	−7.73
		3	16.63	15.33	−7.79
		5	15.99	15.09	−5.63
3#	A#	1	9.01	7.93	−11.95
		3	9.85	8.70	−11.63
		5	7.90	6.97	−11.80
	B#	1	18.37	16.99	−7.51
		3	14.90	13.79	−7.47
		5	16.58	15.31	−7.66
4#	A#	1	12.17	10.64	−12.61
		3	7.70	6.78	−11.96
		5	11.18	9.78	−12.50
	B#	1	20.51	18.92	−7.74
		3	16.39	15.14	−7.65
		5	13.94	13.05	−6.41
5#	A#	1	10.90	8.71	−20.08
		3	11.19	8.68	−22.42
		5	11.56	8.68	−24.88
	B#	1	12.21	15.14	24.02
		3	19.43	15.57	−19.88
		5	13.86	15.10	8.97
6#	A#	1	10.34	9.15	−11.52
		3	12.44	10.97	−11.79
		5	7.03	6.05	−13.97
	B#	1	18.76	17.46	−6.95
		3	19.79	18.48	−6.60
		5	17.76	16.47	−7.24

复合材料学报 fhclxb.buaa.edu.cn

赠阅 复合材料学报

4.2.2　基于应变的理论计算应力值

采用文献[3]提出的 FRP 约束混凝土方柱的承载力计算方法(极值法)计算强约束区混凝土的强度：

$$f_{cc}=\varphi\left[1+2.34\beta\left(\frac{\sigma_f}{\omega f_c}\right)\right]f_c \tag{4}$$

式中：

$\sigma_f=E_f\times\varepsilon_f$

$\omega=b/2t$

其中：β为等效应力系数；φ为调整系数；b为柱截面宽度，mm；t为FRP厚度，mm；σ_f为FRP应力，N/mm^2；E_f为FRP弹性模量，N/mm^2；ε_f为FRP应变。

选用包裹在混凝土短柱中部的 FRP 应变进行计算，应变由 FRP 约束混凝土短柱动态载荷试验得到。由于在测试传感器信号强度的同时也测量了FRP 应变，因此可得到同一时间点的传感器信号强度和应变，将表 3 中传感器信号强度对应的应变代入式(4)中，即可得到基于应变的理论计算应力值。表 5 为 FRP 约束混凝土短柱试件基于应变的理论计算应力值与模型推导应力值的对比。

表 5　FRP 约束混凝土短柱试件基于应变的理论计算应力值与模型推导应力值的对比

Table 5　Comparison between calculated theoretical stress values based on strain and stress values derived by model of FRP confined short concrete column specimens reinforced by FRP

Specimen number	Loading pattern	Frequency/Hz	Strain/10^{-6}	Stress/(N·mm^{-2})		Error/%
				Theoretical	Derived	
1#	A#	1	135.11	8.29	7.94	−4.19
		3	146.99	8.38	8.52	1.64
		5	109.40	8.08	6.94	−14.14
	B#	1	306.21	15.96	17.18	7.66
		3	225.35	14.89	13.78	−7.48
		5	267.38	15.45	15.25	−12.76
2#	A#	1	159.75	8.48	8.91	5.03
		3	147.52	8.39	8.59	2.43
		5	158.25	8.43	8.68	2.94
	B#	1	270.57	15.49	15.28	−1.35
		3	271.63	15.50	15.33	−1.12
		5	261.52	15.37	15.09	1.82
3#	A#	1	150.35	8.41	7.93	−5.69
		3	148.05	8.39	8.70	3.69
		5	108.16	8.07	6.97	−13.66
	B#	1	296.99	15.84	16.99	7.28
		3	251.95	15.24	13.79	−9.54
		5	270.04	15.48	15.31	−1.11
4#	A#	1	192.55	8.74	10.64	21.67
		3	122.16	8.18	6.78	−17.20
		5	173.76	8.60	9.78	13.78
	B#	1	324.65	16.20	18.92	16.78
		3	264.54	15.40	15.14	−1.75
		5	231.21	14.97	13.05	−12.83
5#	A#	1	174.11	8.60	8.71	1.30
		3	172.87	8.59	8.68	1.07
		5	170.74	8.57	8.68	1.27
	B#	1	270.39	15.49	15.14	−2.24
		3	274.65	15.54	15.57	0.18
		5	282.09	15.64	15.10	−3.46
6#	A#	1	163.48	8.51	9.15	7.48
		3	192.20	8.74	10.97	25.49
		5	106.03	8.06	6.05	−24.90
	B#	1	313.12	16.05	17.46	8.79
		3	334.75	16.33	18.48	13.14
		5	295.04	15.81	16.47	4.17

复合材料学报 fhclxb.buaa.edu.cn

赠阅 复合材料学报

4.3 模型推导应力值与理论计算应力值的比较

由表 4 和表 5 数据可知，模型推导应力值与基于应力(应变)的理论计算应力值之间的误差最大为 −24.88%(25.49%)，最小为 0.55%(0.18%)。总体看来，应力理论计算值与模型推导应力值的吻合程度较好，证明了传感器测试混凝土轴压短柱核心区应力的方法精度较高，通过数值计算模型得到的计算结果可信，验证了水泥基压电陶瓷传感器测量动态载荷作用下混凝土内部应力这一新技术是可行的。

5 结 论

(1) 水泥基压电陶瓷传感器输出的信号强度和试验输入的载荷值存在明显的线性对应关系。

(2) 未约束混凝土短柱试验结果显示加载频率影响传感器的输出结果，但变化不大。依据试验结果建立了传感器信号强度与混凝土短柱应力之间的数值计算模型，该数值计算模型的适用范围有限。

(3) 通过纤维增强复合材料约束混凝土短柱试件的循环轴压试验得到了模型推导应力值与理论计算应力值，二者吻合程度较好，验证了水泥基压电陶瓷传感器测量轴向动态载荷作用下混凝土内部应力这一新技术的可行性。

复合材料学报 fhclxb.buaa.edu.cn

参考文献：

[1] Restrepoi J L, de Vino B. Enhancement of the axial load carrying capacity of reinforced concrete columns by means of fiberglass-epoxy jackets[C]// Proceeding of the 2nd Internal Conference on Advanced Composite Materials in Bridges and Structures. Montreal, Canada: Canadian Society for Civil Engineering, 1996: 547-553.

[2] Pan J L, Jin X N, Wang F L, et al. Behavior of short reinforced concrete columns wrapped with FRP under axial compression[J]. Journal of Harbin University of Civil Engineering and Architecture, 2002, 35(3): 14-19 (in Chinese).
潘景龙，金熙男，王凤来，等. 钢筋混凝土轴压短柱包裹纤维材料后的承载性能研究[J]. 哈尔滨建筑大学学报，2002，35(3)：14-19.

[3] Lu Y Y, Shi J Y, Zhao G F. Study of axial bearing capacity of square concrete columns confined with carbon fiber reinforced plastic[J]. Engineering Mechanics, 2004, 21(4): 22-27 (in Chinese).
卢亦焱，史健勇，赵国藩. 碳纤维布约束轴心受压混凝土方形柱承载力计算研究[J]. 工程力学，2004，21(4)：22-27.

[4] Peng Y P, Liu Z X, Ma M. Analysis of axial compressive bearing capacity of square concrete columns confined with striped FRP[J]. Journal of Wuhan University of Technology, 2010, 32(3): 24-28 (in Chinese).
彭亚萍，刘增夕，马明. 条带式 FRP 约束混凝土方柱的轴压承载力分析[J]. 武汉理工大学学报，2010，32(3)：24-28.

[5] Yang Z G, Li X X. Calculation of the ultimate capacity of the concrete colum strengthened with FRP[J]. Journal of Shandong University of Technology, 2009, 23(6): 61-65 (in Chinese).
杨志刚，李晓霞. FRP 加固轴压混凝土矩形截面柱的承载力计算[J]. 山东理工大学学报，2009，23(6)：61-65.

[6] Guo Z H. Theory of reinforced concrete[M]. Beijing: Tsinghua University Press, 1999: 178-188 (in Chinese).
过镇海. 钢筋混凝土原理[M]. 北京：清华大学出版社，1999：178-188.

[7] Huang S F, Chang J, Qin L. Properties of 1-3 cement based piezoelectric composite sensor[J]. Acta Materiae Compositae Sinica, 2008, 25(1): 112-118 (in Chinese).
黄世峰，常钧，秦磊. 1-3 型水泥基压电复合材料传感器的性能[J]. 复合材料学报，2008，25(1)：112-118.

[8] Huang S F, Ye Z M, Wang S D. Fabrication and properties of 1-3 cement based piezoelectric composites[J]. Acta Materiae Compositae Sinica, 2007, 24(2): 122-126 (in Chinese).
黄世峰，叶正茂，王守德. 1-3 型水泥基压电复合材料的制备及性能[J]. 复合材料学报，2007，24(2)：122-126.

[9] Huang S F, Guo L L, Liu Y M, et al. Fabrication and properties of 1-3 polymer modified cement piezoelectric composites [J]. Acta Materiae Compositae Sinica, 2009, 26(6): 133-137 (in Chinese).
黄世峰，郭丽丽，刘亚妹，等. 1-3 型聚合物改性水泥基压电复合材料的制备及其性能[J]. 复合材料学报，2009，26(6)：133-137.

[10] Yang X M, Li Z J. Application of cement-based piezoelectric sensing system to concrete structure[J]. Journal of Earthquake Engineering and Engineering Vibration, 2012, 32(5): 111-118 (in Chinese).
杨晓明，李宗津. 水泥基压电传感系统在混凝土结构动态监测中的应用[J]. 地震工程与工程振动，2012，32(5)：111-118.

赠阅 复合材料学报

Core area stress determination of FRP confined short concrete columns under axial load by sensor

PENG Yaping*[1], ZHANG Ying[2], HUANG Shifeng[3]

(1. College of Urban Construction and Safety Engineering, Shanghai Institute of Technology, Shanghai 201418, China; 2. Shandong David International Architectural Design Ltd, Jinan 250002, China; 3. School of Civil Engineering and Architecture, University of Jinan, Jinan 250022, China)

Abstract: A new method for the stress determination of short concrete columns under axial load by using cement-based piezoelectric ceramic sensors was proposed. The piezoelectric sensors were embedded into the core area of concrete rectangular short columns. Axial dynamic fatigue load of short concrete columns before and after the confine of fiber reinforced polymer was determinated. The numerical model between output signals of sensors and core area stress of short concrete concretes was established, and the calculated theoretical stress values were contrasted with the stress values derived by model. The results show that the stress values derived by model tallies with the calculated theoretical stress values basically. Then the feasibility of this new method, which the stress of short concrete columns under dynamic load effect is measured by piezoelectric sensors, is verified.

Keywords: fiber reinforced polymer; confine; short concrete columns; stress; cement-based piezoelectric ceramic sensor

复合材料学报 fhclxb.buaa.edu.cn

复合材料学报
Acta Materiae Compositae Sinica
第 32 卷 第 2 期 4 月 2015 年
Vol. 32 No. 2 April 2015

赠阅 复合材料学报

DOI：10.13801/j.cnki.fhclxb.20140722.003

不同层数的超高分子量聚乙烯纬平针织复合材料冲击损伤

全下文载

李翠玉*[1,2]，杨雪[1]，冯亚男[1]，罗岳文[1]

（1. 天津工业大学 纺织学院，天津 300387；2. 天津工业大学 先进纺织复合材料教育部重点实验室，天津 300387）

摘 要： 研究了不同层数超高分子量聚乙烯(UHMWPE)纤维/环氧树脂纬平针织复合材料的冲击性能，并讨论了其冲击损伤模式。复合材料板分别为 4、6、8 层纬平针织结构，采用真空辅助树脂传递模塑(VARTM)工艺层合而成，以不同的冲击能量(10～55 J)冲击复合材料板直至层合板被穿透，得到冲击能量与吸收能量关系图以及接触力-挠度曲线。分析了不同冲击能量下，复合材料中织物的损伤形式和破坏过程。研究结果表明：在 3 种针织结构复合材料中，8 层纬平针织结构承受载荷的能力最强，6 层纬平针织结构次之，4 层纬平针织结构最差；随着冲击能量的增加，3 种试样的冲击挠度均增大；基体开裂、纤维断裂是试样被渗透时有效的损伤模式，基体和纤维断裂是试样被穿孔时有效的损伤模式。

关键词： 纬平针织结构；复合材料；VARTM；冲击性能；损伤形式

中图分类号： TB332 **文献标志码：** A **文章编号：** 1000-3851(2015)02-0557-08

利用机织物、针织物、编织物以及非织造布等纺织品作为增强材料与基体结合所形成的复合材料称为纺织结构复合材料，具有层结构的纺织复合材料层合板是抗冲击损伤的主要结构形式[1-3]。在纺织结构复合材料研究中，纬编针织复合材料层板的应用较晚，但是由于其本身特有的一些优良力学性能，如抗冲击性能好、能量吸收性能优良等，使得纬编针织复合材料越来越受到人们的重视。然而，在低速冲击载荷下，纬编针织复合材料层板容易出现分层的现象，如果继续使用，会因层板的部分损伤而造成整体的结构失稳，这威胁到使用时的安全问题。因此，纺织复合材料层合板的冲击性能一直是研究者的重点研究对象[4-8]。

近年来，学者们[9-12]开始研究针织复合材料层合板的冲击响应，其中 Aktaş 等[9]利用分离式霍普金森压杆研究了 1D、2D 和 3D 混杂 8 层机织针织结构复合材料的冲击性能及冲击后行为。结果表明：随着冲击能量（I）的增加，冲击装置和试样间的接触载荷增大，而冲击后剩余压缩强度(CAI)降低。Aktaş 等[10]研究了机织针织物的铺层序列对玻璃/树脂混杂复合材料冲击及冲击后响应的影响，并用有限元分析(FEA)验证了里外层均为针织物时的抗冲击性能最好。学者们研究了 3 种纬编针织结构形式[10-12]，即米兰诺、1＋1 罗纹和平针。研究结果表明，针织结构和结构参数的改变会影响复合材料的耐损伤性和损伤容限，总线圈密度较高的针织结构具有较好的结构完整性、耐损伤性及较高的损伤阻抗。

Sugie 等[11]用落锤式冲击试验装置研究了玻璃纤维/碳纤维混杂多轴向经编针织结构(MWK)复合材料的冲击性能。Aktaş 等[12]基于材料拉伸和压缩性能，对纬编针织结构增强复合材料的冲击及冲击后压缩性能进行了研究。并有学者采用不同的冲头质量[13-16]、冲击能量[15-18]和冲头形状[19-22]研究了复合材料层合板的冲击响应。

纺织复合材料层合板的结构也是表征其力学性能的关键指标，研究者已经研究了纤维体积含量、层合板的厚度、纤维取向和板材的尺寸对复合材料

收稿日期： 2014-04-11；**录用日期：** 2014-07-03；**网络出版时间：** 2014-07-22 10:15
网络出版地址： www.cnki.net/kcms/detail/10.13801/j.cnki.fhclxb.20140722.003.html
基金项目： 国家自然科学基金(51403154，51303128)；天津市应用基础与前沿技术研究计划(13JCYBJC16800)
通讯作者： 李翠玉，副教授，硕士生导师，研究方向为纺织复合材料。 E-mail：lcytju@gmail.com

引用格式： *李翠玉，杨雪，冯亚男，等. 不同层数的超高分子量聚乙烯纬平针织复合材料冲击损伤[J]. 复合材料学报，2015，32(2)：557-564. Li C Y，Yang X，Feng Y N，et al. Impact damage on ultrahigh molecular weight polyethylene weft knitted composites with different layers[J]. Acta Materiae Compositae Sinica，2015，32(2)：557-564.*

复合材料学报 fhclxb.buaa.edu.cn

冲击性能的影响。本文旨在研究不同层数的纬平针织结构对复合材料冲击性能的影响，结合试样的外观损伤形态来分析冲击损伤，为抗冲击用超高分子量聚乙烯(UHMWPE)纤维纬编针织复合材料层合板中针织物结构的制备与层数的选择提供参考依据。

1　实验材料的制备及其冲击性能测试

1.1　实验材料

实验材料为 UHMWPE 长丝，表 1 为长丝的性能参数。基体为无色低黏度的 GCC-135 环氧树脂和蓝色 GCC-137 固化剂。

1.2　针织用 UHMWPE 纱线的准备

为满足针织用纱的要求，需对 UHMWPE 长丝进行再处理，特别是需要进行抗静电、增加捻度等处理。UHMWPE 纱线分步骤改造而成：使用意大利 CORCHI ICL-1 型络筒机(教学用)对长丝进行退绕，使用 $DST_{W\text{-}01}$ 型数字式小样并捻联合机对退绕的长丝加捻(见图 1)，加捻后所得纱线实际线密度为 67 tex。为保证纬编织造过程的顺利进行，将锭子上的纱线通过络筒机卷绕到锥形筒子上。

1.3　纬平结构针织物的制备

使用 LXC-252SC 龙星电脑横机进行织造，机号为 12E，表 2 和表 3 分别为纬平针织物的上机及下机工艺参数。

(a) CORCHIICL-1Winder　(b) $DST_{W\text{-}01}$ Twsting machine

图 1　实验所用的络筒机与并捻机

Fig. 1　Winder and twisting machine used in this experiment

表 1　UHMWPE 长丝性能参数

Table 1　Property parameters of UHMWPE filaments

Linear density/tex	Strength/MPa	Modulus/MPa	Elongation/%	Mass/kg
69.67	34.04	1 361	2.97	1.86

表 2　纬平针织物的上机工艺参数

Table 2　Process parameters on machine of weft plain knitted fabrics

Stitch depth	Tension/N	Head speed/(m·s^{-1})
90	25	0.4

表 3　纬平针织物的下机工艺参数

Table 3　Processing parameters off machine of weft plain knitted fabrics

Thickness/mm	Course density/(course·(5 cm)$^{-1}$)	Wale density/(wale·(5 cm)$^{-1}$)	Total density/(loops·(25 cm)$^{-2}$)	Knit weight/(g·m^{-2})	Diameter/mm	Under-full coefficient
0.76	46.66	26.70	1 245.84	208.13	0.295	25.24

1.4　针织复合材料的制备

采用对称铺层结构，以$[0/90]_s$的铺层方式分别叠加 4、6、8 层纬平结构针织物，例如 6 层的铺层方式为[0/90/0/90/0/90]，设计厚度分别为 3.0、4.5、6.0 mm。采用真空铺助树脂传递模塑(VARTM)作为复合成型工艺，图 2 为 VARTM 工艺流程图，树脂和固化剂的质量比为 100∶30，所有试样的树脂含量均为(25±2) wt%，室温固化 24 h，制得不同厚度的复合材料，复合材料层板的纤维含量为(34±2) vol%，在复合成型过程中，部分树脂会粘附在模具上，残留在注射管里等原因使得树脂含量与纤维体积含量有一定的误差。

1.5　冲击性能测试

试验试样分别为 4、6、8 层纬平针织复合材料，低速冲击试验按照 ASTM D7136-2007《纤维增强聚合物基复合材料落锤式冲击性能标准试验方法》[23]进行，试样尺寸为 150 mm×100 mm，纬平针织复合材料冲击试样整体与局部图如图 3 所示。使用上海英特朗公司产的 Instron 9250HV 冲击试验机，图 4 为冲击实验支持夹具。

在室温条件下，以不同的冲击能量对试样进行冲击。冲头是一个直径为 12.5 mm 的半球状落锤，冲击器连接一个最大承载能力为 22.4 kN 的力传感器。总的冲击质量(包括冲头、力传感器和十字

复合材料学报 fhclxb.buaa.edu.cn

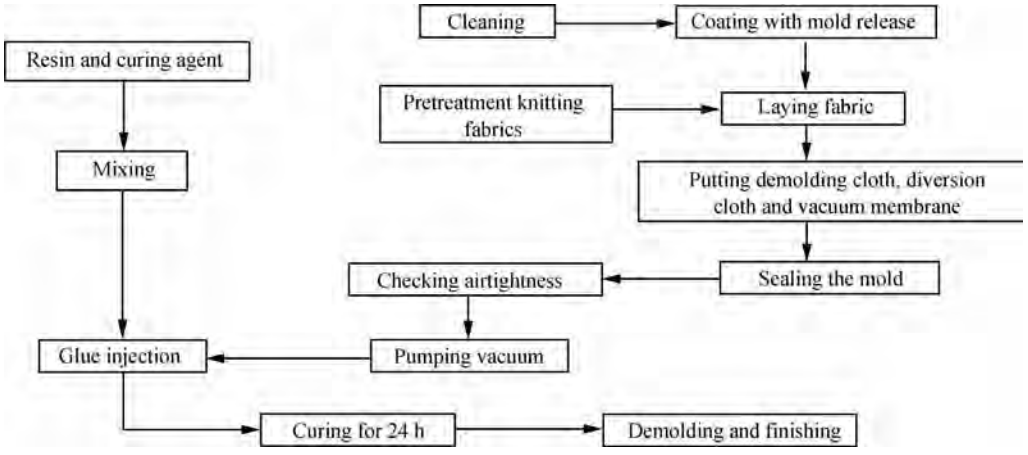


图 2　VARTM 工艺流程图

Fig. 2　Flowchart of VARTM process

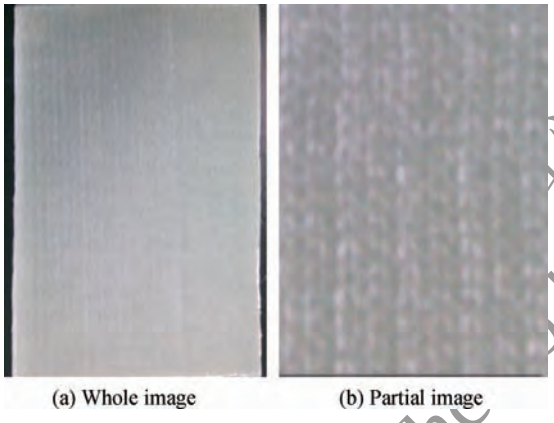


图 3　纬平针织复合材料冲击试样整体与局部图

Fig. 3　Whole and partial images of impact specimen of weft plain knitted fabric composites

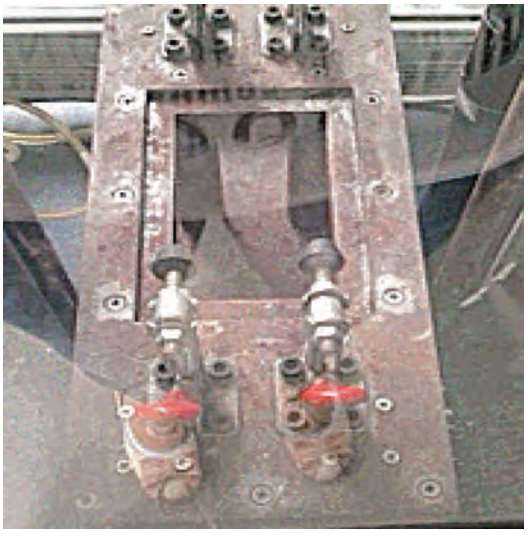


图 4　冲击实验支持夹具

Fig. 4　Impact test support fixture

头）为 5.027 kg。试件由气动夹具固定，相同试样在不同的冲击能量下分别测试 5 块，实验结果取 5 个试样的平均值，所有试样均保证不发生二次冲击。不同层数纬平针织复合材料的冲击能量水平如表 4 所示。

表 4　不同层数纬平针织复合材料的冲击能量水平

Table 4　Impact energy levels for each weft plain knitted fabric composites of different layers

Layer	Impact energy/J
4	10，15，20，25，30
6	15，25，35，40，45
8	15，25，35，45，55

2　结果与讨论

2.1　冲击试验结果与分析

通过对冲击试样的分析发现，冲击试样表现为 3 种趋势[19]：反弹、渗透和穿孔（或变形、变形但未穿透、穿透）。冲击试验中，冲头以一定的能量冲击试样，当接触到试样时，冲头被反弹回来，此时接触载荷为零，因此当冲击能量不够大时会出现反弹的现象；冲击试样时，内部发生变形即冲击载荷渗透到试样内部为渗透；穿透是在冲击能量足够大的前提下，以致试样出现穿孔，穿透后，接触载荷几乎始终保持恒定，此时试样和冲头间仍有少部分载荷存在。

根据冲击表现趋势，选择具有代表性的冲击能量作图。图 5(a)～图 5(c)分别为 4 层（冲击能量 10、15、30 J）、6 层（冲击能量 15、25、45 J）、8 层（冲击能量 15、35、55 J）纬平针织复合材料在不同冲击能量下的接触力-时间曲线。可以观察到，曲

线表现为3种总体趋势：当试样产生渗透现象前，接触力的总趋势是随着时间的增加而增大；之后接触力开始下降；待试样被穿透后，接触力几乎保持恒定。在相同的冲击能量下，3种试样的接触时间不同，随着复合材料层数的增加，接触时间总的趋势为减少，显而易见，这与纬编针织复合材料的层合数有关，随着复合材料层合数的增加其强度也在增加。

图6(a)～图6(c)分别为4、6、8层纬平针织复合材料在不同冲击能量下的接触力-挠度曲线。可以观察到，所有曲线都是封闭式的。接触力随着层数的增加而增大，接触力较小时，复合材料层板接触力出现小幅度的波动，这是由于损伤刚开始产生并扩展使层板的刚度发生变化；当接触力达到最高峰后猛然下降，此时应力重新分布，板继续承受接触力，直至冲头离开。3种(4、6、8层)纬编针织复合材料分别在30、45、55 J的冲击能量下发生穿孔。相同冲击能量下，层合数越少，挠度越大。

图7为在5种不同冲击能量(见表4)下，4、6、8层纬平针织复合材料最大接触力-冲击能量与接触总时间-冲击能量曲线。

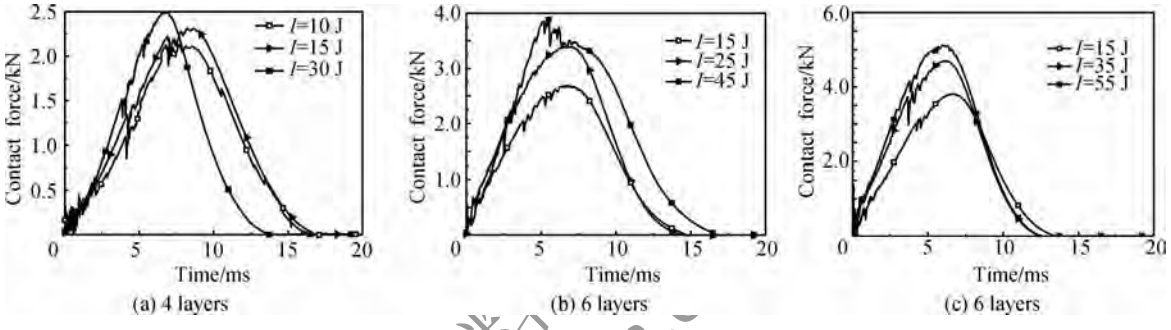


图5　4、6、8层纬平针织复合材料在不同冲击能量下的接触力-时间曲线

Fig. 5　Contact force-time curves for four, six and eight layers weft plain knitted composites under various impact energies

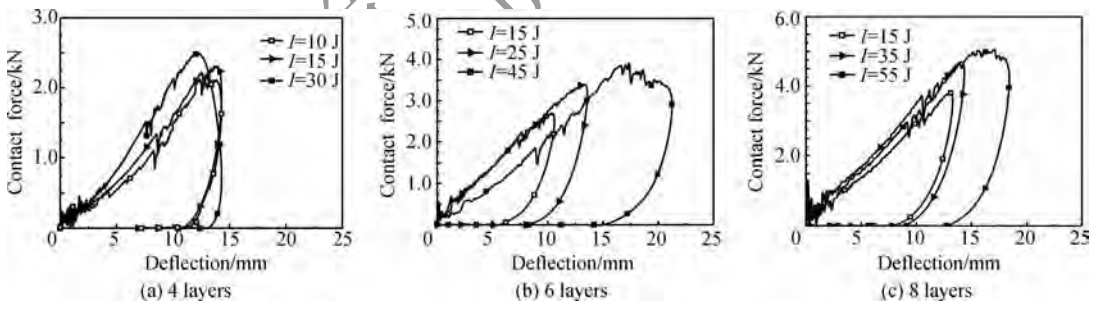


图6　4、6、8层纬平针织复合材料在不同冲击能量下的接触力-挠度曲线

Fig. 6　Contact force-deflection curves for four, six and eight layers weft plain knitted composites under various impact energies

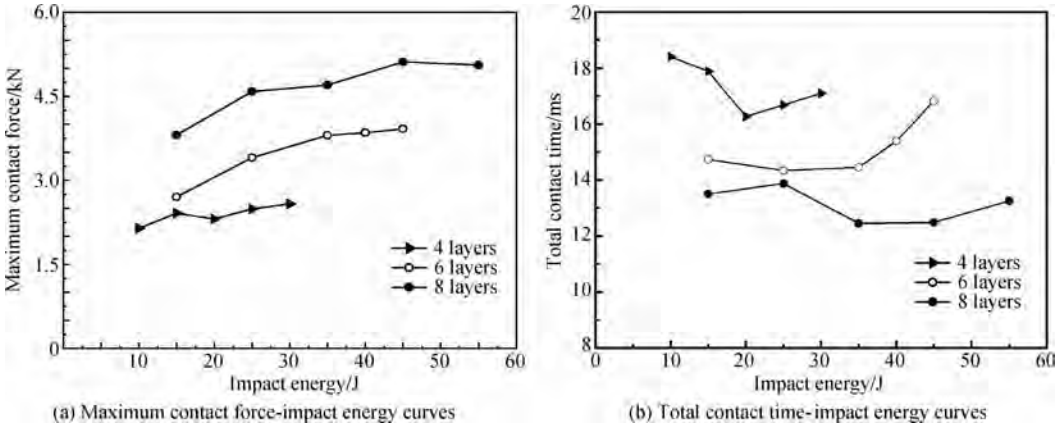


图7　4、6、8层纬平针织复合材料的最大接触力-冲击能量和接触总时间-冲击能量曲线

Fig. 7　Maximum contact force-impact energy and total contact time-impact energy curves for four, six and eight layers weft plain knitted composites

赠阅 复合材料学报

由图 7(a)可以观察到，对于针织复合材料的最大接触力-冲击能量的关系曲线，曲线可以分为 2 个区域，第 1 个区域是复合材料发生反弹和渗透的时期，此时最大接触力迅速增大，这是由于试样受到冲击时发生脱层和基体开裂、破坏，随着冲击能量的增加，纤维也开始出现断裂，因而最大接触力持续增大；第 2 区域是试样发生穿孔时期(其中 4 层纬平针织复合材料试样发生穿孔，6 层和 8 层纬平针织复合材料试样均未发生穿孔)，最大接触力有下降的趋势，这是由于穿孔导致试样发生严重性破坏。8 层纬平针织复合材料试样的最大接触力最高，而 4 层纬平针织复合材料试样的最大接触力最低。

图 7(b) 为 3 种针织复合材料试样的接触总时间-冲击能量的关系曲线。综合考虑图 7(a)和图 7(b)，可以观察到，试样的最大接触力越低，其接触时间越长，反之，具有较高最大接触力试样的接触时间比较短，例如 8 层纬平针织复合材料试样的最大接触力最高，但其接触总时间最少。除 6 层纬平针织复合材料试样外，其他 2 种试样达到穿孔能量阈值时，接触时间几乎没变，6 层纬平针织复合材料试样的不同之处是由于在较大冲击能量下，冲头迅速穿透织物。

图 8 为 4、6、8 层纬平针织复合材料最大挠度-冲击能量和永久挠度-冲击能量曲线。结合两曲线综合考虑，随着冲击能量的增大，最大挠度和永久挠度均增大。

图 9 为 4、6、8 层纬平针织复合材料能量分析图。接触力-挠度曲线下的面积即为冲击试样吸收的能量。图中虚线代表相同的能量水平线，即该线表示冲头具有的冲击能量和试样吸收的能量是等效的。实线和虚线的第 1 交点和第 2 交点分别等价于渗透和穿孔发生时的能量水平。在每 1 个冲击能量的实线和虚线之间的间隙等于冲击器保持恒定的能量，这种能量称为过剩能量。过剩能量越高意味着针织复合材料所吸收的能量越少。从图 9 中还可以看出，对于 4 层试样，在冲击能量为 15 J 时的过剩能量最大，为 0.9 J；对于 6 层试样，在冲击能量为 25 J 时的过剩能量最大，为 0.8 J；对于 8 层试样，在冲击能量为 35 J 时的过剩能量最大，为0.6 J。

2.2 冲击试样损伤机制分析

当复合材料受到外来物质撞击时，材料会出现一些损伤，包括基体开裂、纤维断裂、边缘脱层和分层等。这些破坏模式取决于冲击物本身的参数(如形状和冲击质量)、冲击能量以及复合材料板的结构参数。

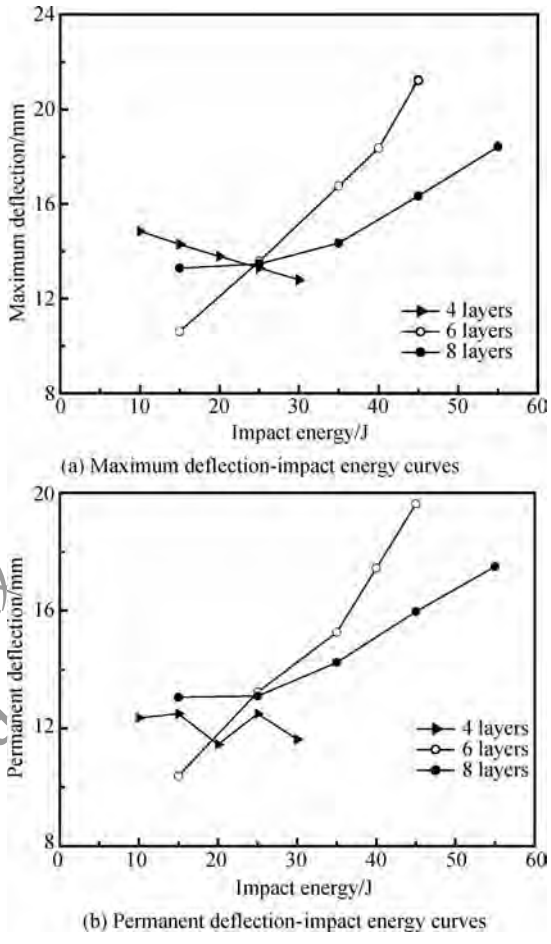


图 8 4、6、8 层纬平针织复合材料最大挠度-冲击能量和永久挠度-冲击能量曲线

Fig. 8 Maximum deflection-impact energy and permanent deflection-impact energy curves for four, six and eight layers weft plain knitted composites

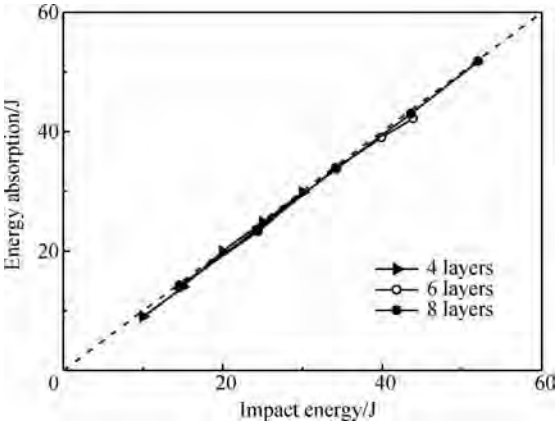


图 9 4、6、8 层纬平针织复合材料能量分析图

Fig. 9 Energy analyzing images for four, six and eight layers weft plain knitted composites

复合材料学报 bcxb.buaa

试验采用目视检测方法，它是评价损伤检测的一种重要的标准方法。图 10～图 12 分别给出了 4、6、8 层纬平针织复合材料在不同冲击能量下的冲击损伤图，描述了针织复合材料试样 3 个阶段，即反弹(图 10(a)、图 11(a)、图 12(a))、渗透(图 10(b)、图 11(b)、图 12(b))和穿孔(图 10(c)、图 11(c)、图 12(c))。

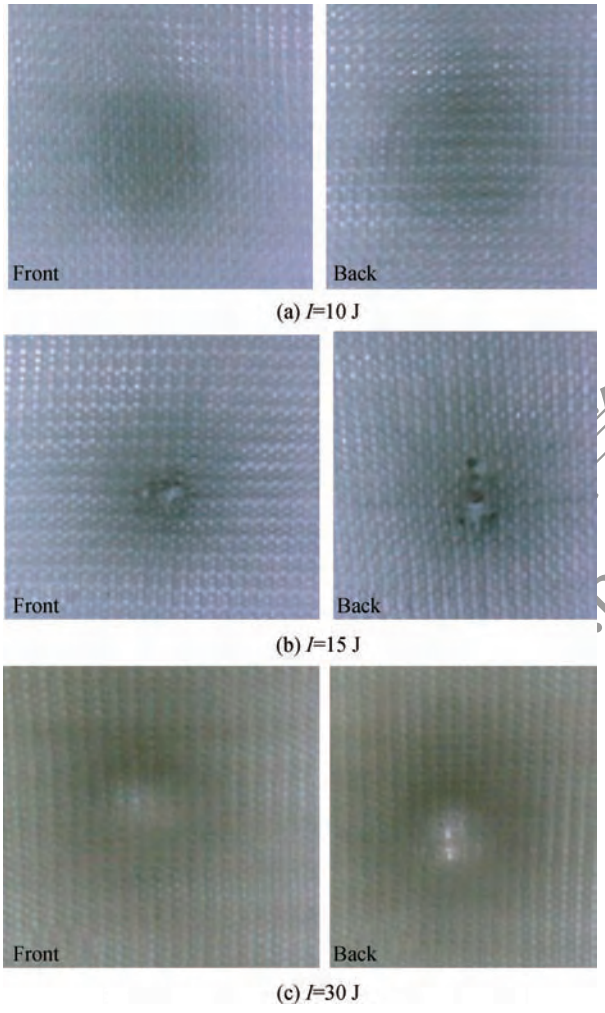


图 10　4 层纬平针织复合材料在 10、15、30 J 冲击能量下的冲击损伤图

Fig. 10　Impact damage images of four layers weft plain knitted composites under impact energy of 10, 15, 30 J

对于 4 层纬平损伤试样，当冲击能量为 10 J 时，损伤表现为反弹，正反面并无明显损伤，这是因为针织物线圈的作用抑制了裂纹的产生，如图 10(a)所示；图 10(b)试样正面有明显的凹坑，由于层板的刚度发生变化，再增大冲击能量，试样将被穿透，如图 10(c) 所示。

由图 11(a)可知，当冲击能量为 15 J 时，试样发生反弹，复合材料基体破裂。当冲击能量为 25 J 时，试样发生渗透，复合材料的基体开裂，且纤维部分断裂；当冲击能量为 45 J 时，试样被穿透，复合材料的纤维断裂。

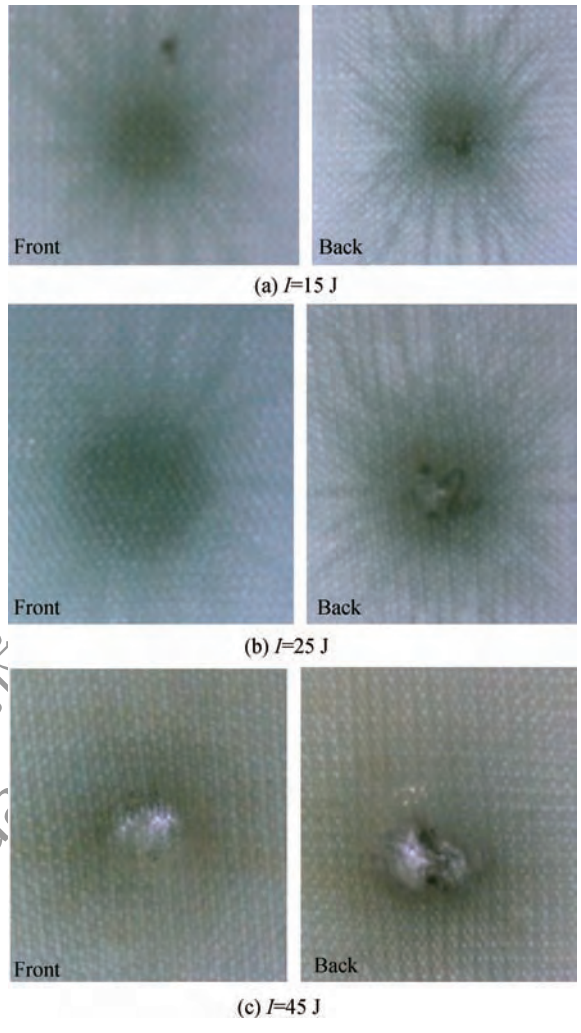


图 11　6 层纬平针织复合材料在 15、25、45 J 冲击能量下的冲击损伤图

Fig. 11　Impact damage images of six layers weft plain knitted composites under impact energy of 15, 25, 45 J

对于 8 层损伤试样，冲击能量为 15 J 时，试样发生反弹，如图 12(a)所示；且在冲击能量为 25 J 时，试样开始有渗透的迹象；冲击能量为 35 J 时，试样发生渗透，在冲击能量为 45 J 时，试样的损伤程度较大；冲击能量为 55 J 时，试样有明显的孔洞。

由图 10～图 12 可知，4、6、8 层纬平针织复合材料的反弹能量阈值应分别低于 10、15、15 J，复合材料试样表面出现损伤痕迹；4、6、8 层纬平针织复合材料的渗透能量阈值应分别低于 15、25、35 J，试样的基体开裂、纤维分裂是有效的损伤模式，即在渗透能量下，由于试样的中心面偏离导致基体裂

赠阅 复合材料学报

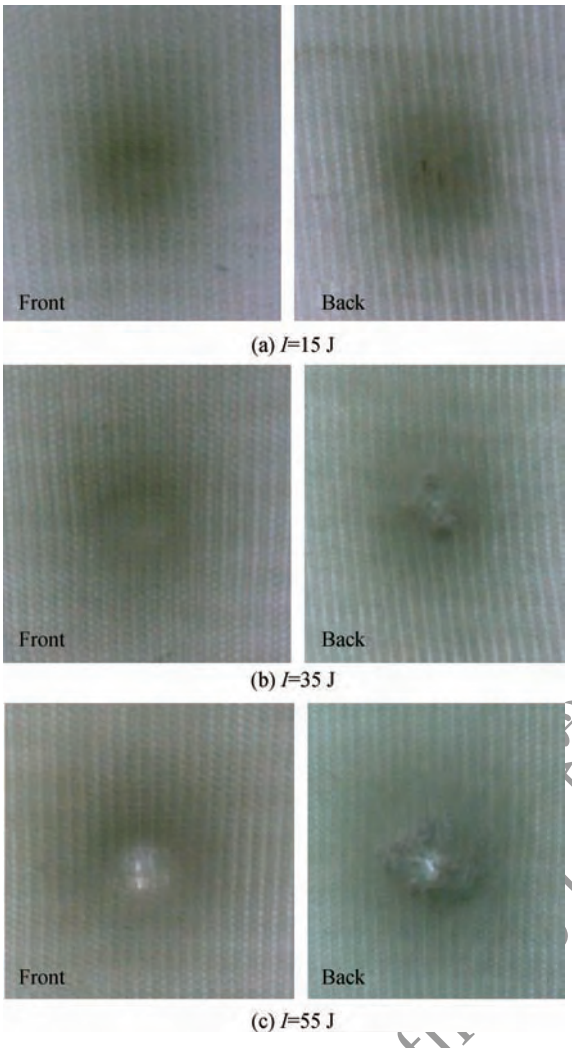


图 12　8 层纬平针织复合材料在 15、35、55 J 冲击能量下的冲击损伤图

Fig. 12　Impact damage images of eight layers weft plain knitted composites under impact energy of 15, 35, 55 J

开、部分纤维断裂；4、6、8 层纬平针织复合材料的穿孔能量阈值应分别低于 30、45、55 J，除以上损伤模式外，纤维断裂是其有效的破坏模式。

3　结　论

（1）在不同的冲击能量水平下，4、6、8 层复合材料层板表现为 3 种趋势，即反弹、渗透和穿孔。

（2）在 4、6、8 层 3 种针织结构复合材料中，接触力表现为先增大后减小，最后保持恒定的趋势；8 层纬平结构承受载荷的能力最强，6 层纬平结构次之，4 层纬平结构最差；随着冲击能量的增加，3 种试样的冲击挠度均增大。

（3）基体开裂、部分纤维断裂是试样被渗透时有效的损伤模式，纤维断裂是试样被穿孔时有效的损伤模式。

参考文献：

[1] Lomov S V, Verpoest I. The method of cells and the mechanical properties of textile composites [J]. Composite Structures, 2011, 93(4): 1290-1299.

[2] Malik M H, Arif A F M, Al-Sulaiman F A, et al. Impact resistance of composite laminate flat plates —A parametric sensitivity analysis approach[J]. Composite Structures, 2013, 102: 138-147.

[3] Kamala K V, Rajadurai A, Nageswara R B. Residual strength of laminated composites after impact[J]. Journal of Composite Materials, 2011, 45(9): 1031-1043.

[4] Feng Y N, Li C Y. Materials and structure of weft knitted composites [J]. Technical Textiles, 2013, 31(10): 5-8 (in Chinese).
冯亚男，李翠玉. 纬编针织复合材料的原料及结构[J]. 产业用纺织品，2013，31(10)：5-8.

[5] Zhu L T. Strain rate effect on mechanical behaviors of fibers and ballistic impact damage mechanisms of knitted composites [D]. Shanghai: Donghua University, 2010 (in Chinese).
竺铝涛. 纤维力学性质应变率效应和针织复合材料弹道冲击破坏机理[D]. 上海：东华大学，2010.

[6] Hu D M. Transverse impact damage and behavior characterization of 3D multistructured knitted composites under impulsive loading [D]. Shanghai: Donghua University, 2009 (in Chinese).
胡东梅. 三维多重混杂针织结构复合材料横向冲击破坏和性质表征[D]. 上海：东华大学，2009.

[7] Ma P B, Jiang G M, Gao Z, et al. Advances in impact tensile properties of 3D textile structural composites[J]. Advances in Mechanics, 2013, 43(3): 329-357 (in Chinese).
马丕波，蒋高明，高哲，等. 纺织结构复合材料冲击拉伸研究进展[J]. 力学进展，2013，43(3)：329-357.

[8] Mathivanan N R, Jerald J. Experimental investigation of low-velocity impact characteristics of woven glass fiber epoxy matrix composite laminates of EP3 grade[J]. Materials & Design, 2010, 31(9): 4553-4560.

[9] Aktaş M, Balcioglu H E, Aktaş A, et al. Impact and post impact behavior of layer fabric composites [J]. Composite Structures, 2012, 94(9): 2809-2818.

[10] Aktaş A, Aktaş M, Turan F. The effect of stacking sequence on the impact and post-impact behavior of woven/knit fabric glass/epoxy hybrid composites[J]. Composite Structures, 2013, 103: 119-135.

[11] Sugie T, Nakai A, Hamada H. Effect of CF/GF fibre hybrid on impact properties of multi-axial warp knitted fabric composite materials[J]. Composites Part A: Applied Science and Manufacturing, 2009, 40(12): 1982-1990.

[12] Aktaş A, Tercan M, Aktaş M, et al. Investigation of knit-

ting architecture on the impact behavior of glass/epoxy composites[J]. Composites Part B: Engineering, 2013, 46: 81-90.

[13] Wu T, Cao H J, Qian K, et al. Preparation and bending property of T-type braided composites[J]. Materials Review, 2012, 26(19): 410-413 (in Chinese).
吴涛, 曹海建, 钱坤, 等. T型编织复合材料的制备及弯曲性能研究[J]. 材料导报, 2012, 26(19): 410-413.

[14] Yi P Y, Li Z, Chen X H, et al. Optimizing damage reisistance of composite under low-velocity impact based on the application of solid-shell coupling model[J]. Acta Materiae Compositae Sinica, 2011, 30(3): 191-197 (in Chinese).
伊鹏跃, 李真, 陈秀华, 等. 基于实体-壳耦合模型的复合材料层压板冲击损伤阻抗优化[J]. 复合材料学报, 2011, 30(3): 191-197.

[15] Abounaim M, Diestel O, Cherif C. High performance thermoplastic composite from flat knitted multi-layer textile preform using hybrid yarn[J]. Composites Science and Technology, 2011, 71(4): 511-519.

[16] Xu Y H, Yuan X L. Bending properties of co-woven-knitted basalt fiber fabric reinforced composites[J]. Journal of Textile Research, 2013, 34(1): 36-39 (in Chinese).
徐艳华, 袁新林. 玄武岩纤维机织针织复合织物增强复合材料的弯曲性能[J]. 纺织学报, 2013, 34(1): 36-39.

[17] Si Z Q, Li J, Hu H, et al. Research on mechanical properties of multiple knit structure composites[J]. Knitting Industry, 2010(1): 15-18 (in Chinese).
司昭群, 李俊, 胡红, 等. 多重针织结构复合材料力学性能研究[J]. 针织工业, 2010(1): 15-18.

[18] Tao L J, Lin F L, Yin X H, et al. Preparation and study on weft knitted fabric reinforced composites[J]. Journal of Wuhan University of Science and Engineering, 2010, 23(4): 4-7 (in Chinese).
陶丽军, 林凤玲, 殷肖海, 等. 纬编针织增强复合材料的制备与研究[J]. 武汉科技学院学报, 2010, 23(4): 4-7.

[19] Han S, Duan Y X, Li C, et al. Bending properties of non-crimp stitched carbon fabric reinforced composites of different knit patterns[J]. Acta Materiae Compositae Sinica, 2011, 28(5): 52-57 (in Chinese).
韩帅, 段跃新, 李超, 等. 不同针织结构经编碳纤维复合材料弯曲性能[J]. 复合材料学报, 2011, 28(5): 52-57.

[20] Abounaim M D, Cherif C. Flat-knitted innovative three-dimensional spacer fabrics: A competitive solution for lightweight composite applications[J]. Textile Research Journal, 2012, 82(3): 288-298.

[21] Mao C J, Xu X W, Zheng D. Experimental investigation of stitched laminates subjected to low-velocity impact and compression after impact[J]. Acta Materiae Compositae Sinica, 2012, 29(2): 160-166 (in Chinese).
毛春见, 许希武, 郑达. 缝合复合材料层板低速冲击及冲击后压缩实验研究[J]. 复合材料学报, 2012, 29(2): 160-166.

[22] Demircan O, Kosui T, Ashibe S, et al. Effect of stitch and biaxial yarn types on tensile, bending, and impact properties of biaxial weft-knitted composites[J]. Advanced Composite Materials, 2014, 23(3): 239-260.

[23] American Society for Testing and Materials International. ASTM D7136-2007 Standard test method for measuring the damage resistance of a fiber reinforced polymer matrix composite to a drop-weight impact event[S]. West Conshohocken: ASTM International, 2007.

复合材料学报 fhclxb.buaa.edu.cn

Impact damage on ultrahigh molecular weight polyethylene weft knitted composites with different layers

LI Cuiyu*[1,2], YANG Xue[1], FENG Yanan[1], LUO Yuewen[1]

(1. Institute of Textile, Tianjin Polytechnic University, Tianjin 300387, China; 2. Key Laboratory of Advanced Textile Composites, Ministry of Education, Tianjin Polytechnic University, Tianjin 300387, China)

Abstract: The impact properties of ultra-high molecular weight polyethylene (UHMWPE) fiber/epoxy weft plain knitted composites by vacuum assisted resin transfer molding (VARTM) process were investigated by considering impact energy and absorbtion energy profile diagram and the related contact force - deflection curves. The composites consisting of 4, 6, 8 layers weft plain knitted structure were subjected to different impact energies (10-55 J). The damage modes and damage processes of fabrics under varied impact energies were also discussed. Results show that the maximum contact force is observed in 8 layers weft plain knitted structure, followed by 6 layers weft plain knitted structure, and the minimum contact force is observed in 4 layers weft plain knitted structure; the impact deflection of three knitted composites is increased by increasing the impact energy; the effective damage modes for penetration are matrix cracking and fiber splitting, matrix and fiber breakage is the effective damage mode in the case of perforation.

Keywords: weft plain knitted structure; composites; VARTM; impact properties; damage mode

复合材料学报
Acta Materiae Compositae Sinica
第 32 卷 第 2 期 4 月 2015 年
Vol. 32 No. 2 April 2015

赠阅

DOI：10.13801/j.cnki.fhclxb.20140722.002

典型损伤对复合材料机翼振动特性的影响

全下文载

段静波*[1]，江涛[1]，马航[1]，施生峰[2]，路平[1]

（1. 军械工程学院 无人机工程系，石家庄 050003；2. 福建省军区装备部，福州 350003）

摘 要： 利用大型商用软件 MSC.Patran 建立了某型无人机复合材料机翼的有限元模型。在机翼中分别模拟了蒙皮分层、蒙皮与翼梁翼肋脱粘以及翼梁裂纹这 3 种典型损伤，通过与无损伤复合材料机翼固有振动频率进行比较，分析了损伤位置和大小对机翼振动特性的影响。结果表明：3 种典型损伤一般不会引起机翼各阶振动模态的改变，但会使各阶振动频率发生变化；对各阶振动频率的影响既与损伤位置有关，也与主承力结构的损伤程度有关；蒙皮分层和翼梁裂纹出现在机翼根部时对机翼振动频率的影响最明显。

关键词： 无人机；复合材料；机翼；典型损伤；振动特性

中图分类号： TB330.1 **文献标志码：** A **文章编号：** 1000-3851(2015)02-0565-06

复合材料(如碳纤维复合材料和玻璃纤维复合材料等)以其重量轻、高比强度、高比刚度、优异的抗疲劳特性和损伤容限特性等一系列优点[1]，在无人机承力结构中应用越来越广泛。

无人机在研制、运输和服役过程中，机翼的结构安全性受到很多因素的影响。譬如，无人机在回收过程中，机翼可能会与树枝或地面发生碰撞而产生损伤；无人机在执行侦察任务过程中，可能还会受到子弹和炮弹等的攻击。这些损伤不仅会降低机翼静强度，还会改变机翼振动特性，进而影响升力系统的动态特性和全机的振动响应，最终影响无人机的飞行安全。为此，需采用损伤容限设计，把规定使用期内的损伤增长控制在一定范围内，以确保无人机结构安全。

近年来，国内外学者都对复合材料的损伤容限进行了深入的理论及试验研究[2]。目前，关于复合材料层合板振动特性的研究成果较多[3-8]，但对于复合材料工程结构中损伤容限方面的研究工作相对较少。笔者对复合材料机翼结构的损伤容限进行了分析，在直升机复合材料旋翼桨叶损伤容限分析方法[9-10]的基础上，结合无人机机翼自身特征，研究了蒙皮分层、蒙皮与翼梁翼肋脱粘及翼梁裂纹这 3 种典型损伤对复合材料机翼结构振动特性的影响，为复合材料机翼损伤容限的分析与设计提供依据。

1 机翼有限元模型

1.1 机翼外形与结构

某中型无人机机翼为上单翼、双梁式结构。机翼共分为 5 段：中翼，左、右中外翼以及左、右外翼。以右翼为例进行说明，中翼由上板件、下板件、前翼梁、后翼梁和 4 根翼肋(1#～4#肋)构成；中外翼由上板件、下板件、前翼梁、后翼梁和 10 根翼肋(1#～10#肋)构成；外翼由前梁组件、后梁组件、4 根翼肋(1#～4#肋)、前缘木条和后缘木条等构成。

1.2 模型建立与损伤模拟

基于 MSC.Patran 商用有限元平台，建立无人机复合材料机翼有限元模型。综合考虑机翼结构复杂程度和计算结果的精度，机翼的上下板件、前后翼梁和翼肋的模型网格主要采用四边形单元，只在曲率较大的过渡部分和连接螺栓部分分别采用三角形单元和六面体单元[9]。机翼的有限元模型如图 1(a)所示，模型共设置了 17 363 个单元和 16 520 个节点；翼梁和翼肋的有限元模型如图 1(b)所示。

在进行模态分析之前，先给模型施加无人机平稳飞行时的升力，机翼根部采用固支约束，并进行

收稿日期： 2014-04-11；**录用日期：** 2014-07-03；**网络出版时间：** 2014-07-22 10:15
网络出版地址： www.cnki.net/kcms/doi/10.13801/j.cnki.fhclxb.20140722.002.html
基金项目： 国家级项目
通讯作者： 段静波，博士，讲师，研究方向为无人机结构设计及强度分析。 E-mail：duanjingbo@nudt.edu.cn

引用格式：段静波，江涛，马航，等. 典型损伤对某复合材料机翼振动特性的影响[J]. 复合材料学报，2015，32(2)：565-570. Duan J B, Jiang T, Ma H, et al. Influence of typical damages on composite wing vibration characteristics[J]. Acta Materiae Compositae Sinica, 2015, 32(2): 565-570.

复合材料学报 bcxb.buaa.edu.cn

静力分析，然后再将静力分析结果作为模态分析的预应力。

无人机机翼在使用中可能产生蒙皮分层、蒙皮与翼梁翼肋脱粘以及翼梁裂纹等损伤。在机翼有限元模型中，通过分离蒙皮上下节点模拟蒙皮分层，分离翼梁与蒙皮连接节点模拟蒙皮与翼梁翼肋脱粘，分离翼梁单元连接处节点模拟翼梁裂纹。图 2 为无人机机翼典型损伤示意图。

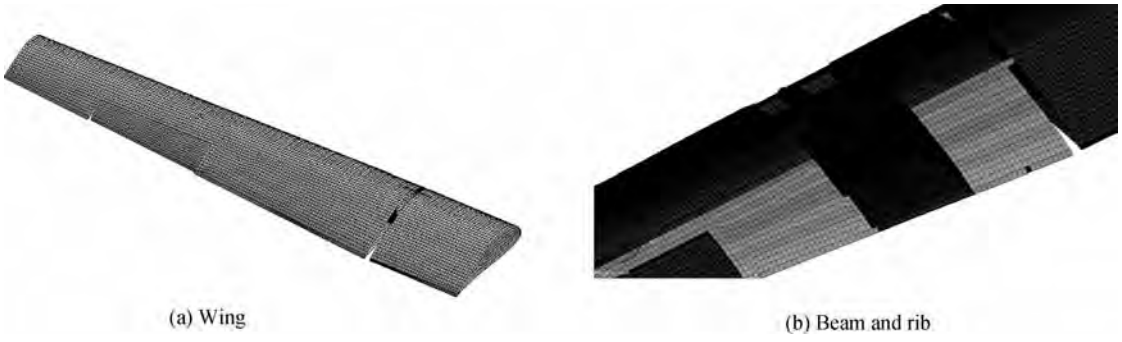


图 1　无人机机翼、翼梁和翼肋的有限元模型

Fig. 1　Finite element model of wing, beam and rib of unmanned aerial vehicle

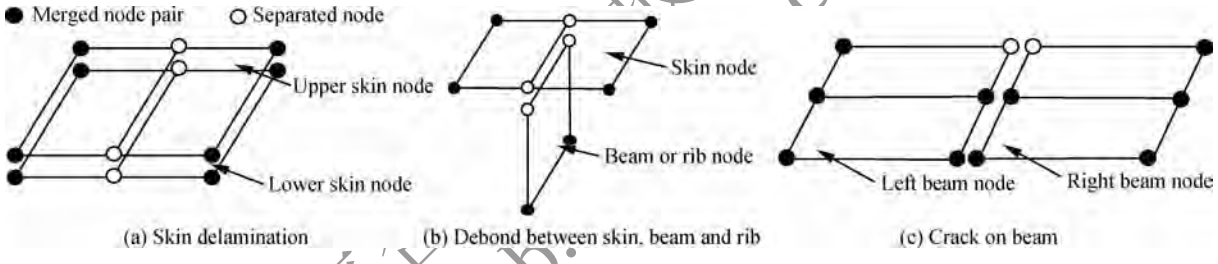


图 2　无人机机翼典型损伤示意图

Fig. 2　Illustration of typical damages of unmanned aerial vehicle wing

1.3　机翼材料

机翼的承力结构主要以复合材料为主。其中，翼梁采用预浸料经热压灌高温高压成型，有效地减轻了机翼质量；板件为环氧碳纤维夹芯结构，主要由碳纤维单向布外蒙皮、玻璃布内外蒙皮、Nomex 蜂窝夹芯和环氧树脂制成；翼肋采用带翻边的薄板铝合金翼肋，肋上冲有减轻孔。无人机中翼和中外翼均以 HD03/EW-100B 和 HD03/T300 复合材料制成，无人机中翼及中外翼复合材料翼梁的铺层方式如表1所示；表2为无人机外翼材料及其力学性

表 1　无人机中翼及中外翼复合材料翼梁的铺层方式

Table 1　Ply sequences of middle wing and mid-external wing of unmanned aerial vehicle

Component	Number	Ply sequence
Web of middle wing		$[45°/-45°/45°/0°/-45°/0°/45°/90°]_s$
Flange of middle wing	0#-2#	$[45°/45°/0°/0°/-45°/0°/0°/0°/45°/0°/0°/0°/-45°/45°/0°/-45°/0°/45°/90°]_s$
	2#-3#	$[45°/45°/0°/-45°/0°/0°/45°/0°/0°/0°/-45°/45°/0°/-45°/0°/45°/90°]_s$
	3#-4#	$[45°/45°/0°/-45°/0°/0°/45°/0°/0°/-45°/45°/0°/-45°/0°/45°/90°]_s$
Web of mid-external wing	1#-6#	$[45°/45°/-45°/0°/45°/90°]_s$
	6#-8#	$[45°/45°/0°/45°/90°]_s$
	8#-10#	$[45°/45°/45°/90°]_s$
Flange of mid-external wing	1#-4#	$[45°/-45°/0°/0°/0°/45°/0°/0°/0°/45°/-45°/0°/45°/90°]_s$
	4#-6#	$[45°/-45°/0°/0°/45°/0°/0°/0°/45°/-45°/0°/45°/90°]_s$
	6#-8#	$[45°/-45°/0°/0°/45°/0°/0°/45°/-45°/0°/45°/90°]_s$
	8#-10#	$[45°/-45°/0°/0°/45°/0°/45°/45°/90°]_s$

赠阅 复合材料学报

表 2 无人机外翼材料及其力学性能参数

Table 2 Materials and their mechanical property parameters of external wing of unmanned aerial vehicle

Material	Density/(kg·m^{-3})	Elastic modulus/GPa	Poisson's ratio	Remark
Aluminum alloy	2 810	68.5	0.33	Ribs in middle wing and mid-external wing
T300	1 610	$E_1=135$, $E_2=8.8$, $G_{12}=4.5$	0.33	Carbon fiber sheet
Corrugated paper	72	2.5	0.30	Nomex honeycomb sandwich
EW-100B	2 540	$E_1=21.4$, $E_2=9.4$, $G_{12}=4.3$	0.15	Woven glass fabric
Paulownia wood	260	4.319	0.23	Ribs and spars in outer wings
30CrMnSiNi2A steel	7 900	200	0.30	Linking bolt

Notes: E_1 — Elastic modulus along fiber direction; E_2 — Elastic modulus perpendicular to fiber direction; G_{12} — Shearing modulus of elasticity.

能参数，无人机外翼以桐木等材料制成。

2 蒙皮分层的影响

为研究复合材料机翼结构损伤前后振动特性的变化情况，首先计算无损条件下机翼结构的振动特性。可知，1 阶模态为 1 阶弯曲振动，2 阶模态为 1 阶摆振弯曲振动，3 阶模态为 2 阶弯曲振动，4 阶模态为 1 阶挥舞弯曲振动，5 阶模态为 1 阶弯扭振动。经过分析可得无人机机翼无损情况下各阶振动频率，如表 3 所示。

表 3 无人机机翼无损情况下各阶振动频率

Table 3 Vibration frequencies of each order for undamaged wing of unmanned aerial vehicle

Hz

Phase mode	Natural frequency	Inherent frequency
1st bend	7.793 5	8.196 2
1st sway	30.917 1	
2nd bend	34.878 3	36.281 2
1st twist	74.961 0	
1st crankle	98.114 6	

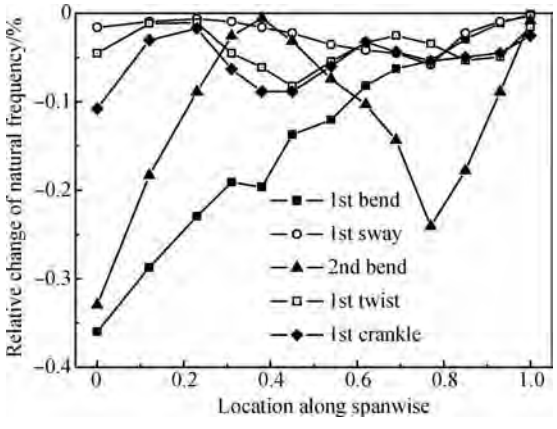


图 3 无人机机翼蒙皮分层位置沿展向变化对固有频率相对变化量的影响

Fig. 3 Influence of skin delamination location changing along spanwise on relative change of natural frequency of unmanned aerial vehicle wing

2.1 展向位置的影响

以无人机机翼上蒙皮为对象，沿展向分别在相邻两肋之间模拟尺寸为 80 mm×190 mm 的分层损伤，研究蒙皮损伤位置对机翼振动特性的影响。

结果显示，蒙皮分层位置沿展向变化时，振动模态与无损伤情况的相比没有发生变化。图 3 为无人机机翼蒙皮分层位置沿展向变化对固有频率相对变化量的影响。可见，机翼根部损伤对振动特性的影响相对较大，弯曲频率对位置变化较为敏感，说明蒙皮损伤主要引起的是弯曲刚度的弱化。

2.2 弦向位置的影响

进一步研究蒙皮分层位置在中外翼 7# 肋处沿机翼弦向变化时对机翼振动特性的影响，分层损伤尺寸为 100 mm×116 mm。结果显示，蒙皮分层位置沿弦向变化时，振动模态与无损伤情况的相比没有发生变化。图 4 为无人机机翼蒙皮分层位置沿弦向变化对固有频率相对变化量的影响。可以看出，弯曲频率对位置变化仍然较为敏感，当蒙皮分层在

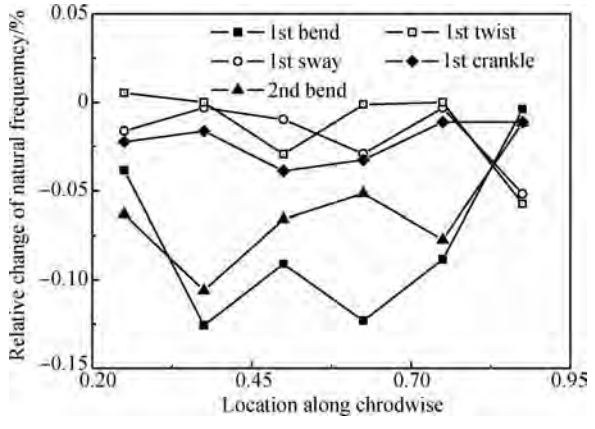


图 4 无人机机翼蒙皮分层位置沿弦向变化对固有频率相对变化量的影响

Fig. 4 Influence of skin delamination location changing along chrodwise on relative change of natural frequency of unmanned aerial vehicle wing

复合材料学报 fhclxb.buaa.edu.cn

机翼前缘和机翼后缘处时，弯曲频率变化相对较小；在机翼弦向中间位置时，弯曲频率变化相对较大。总的来说，弦向位置的蒙皮分层对机翼频率变化影响不明显。

2.3 分层尺寸的影响

以根部前缘处蒙皮为研究对象，模拟不同尺寸的分层损伤，研究蒙皮分层尺寸对机翼振动特性的影响。分层损伤尺寸分别为 120 mm×140 mm、150 mm×160 mm、160 mm×190 mm、180 mm×210 mm、190 mm×240 mm 以及 220 mm×270 mm。结果显示，蒙皮分层尺寸变化时，振动模态与无损伤情况的相比没有发生变化。图 5 为无人机机翼蒙皮分层尺寸对固有频率相对变化量的影响。可以看出，随着蒙皮分层尺寸的增大，各阶振动频率均有不同程度的下降；其中，弯曲频率与扭转频率下降幅度较大，这说明机翼根部蒙皮分层对机翼弯曲刚度及扭转刚度的弱化有一定影响。

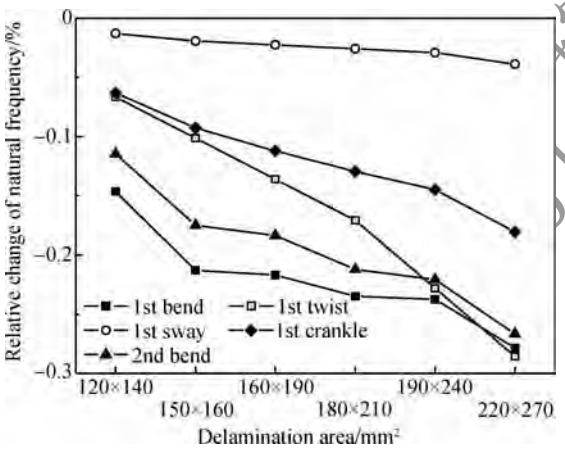


图 5 无人机机翼蒙皮分层尺寸对固有频率相对变化量的影响

Fig. 5 Influence of skin delamination size on relative change of natural frequency of unmanned aerial vehicle wing

3 蒙皮与翼梁翼肋脱粘的影响

选取中翼 2# 肋和中外翼 7# 肋蒙皮与翼梁翼肋的粘接处为研究对象，模拟不同尺寸的上蒙皮和下蒙皮与翼梁翼肋的脱粘损伤，研究脱粘尺寸对机翼振动特性的影响。中翼 2# 肋处的脱粘尺寸分别为 40 mm×55 mm、52 mm×81 mm、75 mm×108 mm和 110 mm×162 mm；中外翼 7# 肋处的脱粘尺寸分别为 100 mm×120 mm、120 mm×140 mm、160 mm×180 mm、200 mm×220 mm、260 mm×280 mm和330 mm×320 mm。结果显示，脱粘尺寸发生变化时，振动模态与无损伤情况的相比没有发生变化。图 6(a)和图 6(b)分别为中翼 2# 肋和中外翼 7# 肋处脱粘尺寸对固有频率相对变化量的影响。可见，各阶振动频率均随脱粘尺寸的增大而减小，且脱粘尺寸对扭转频率的影响比较明显，这主要是因为脱粘导致机翼内部盒状结构被破坏，承受剪切变形的能力下降。

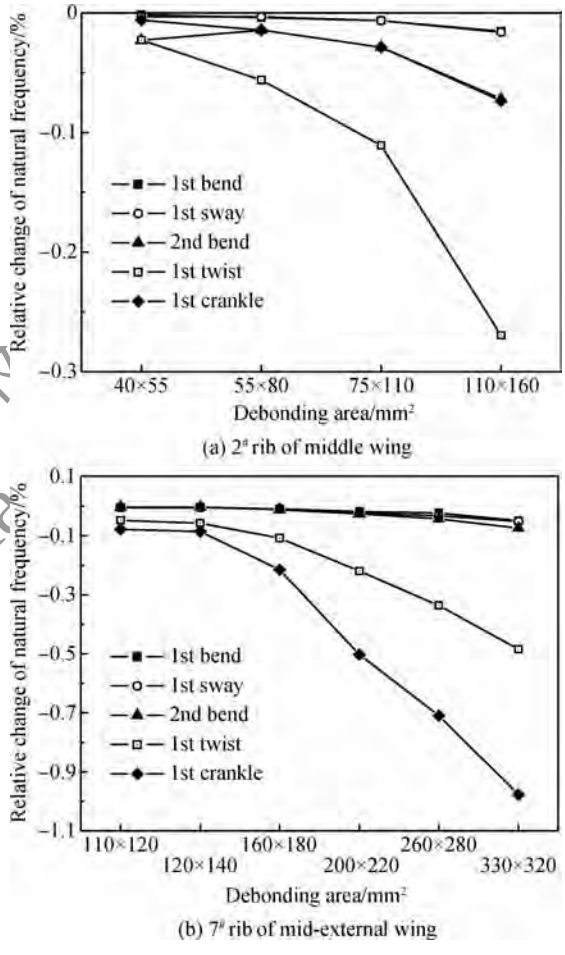


图 6 无人机机翼蒙皮与翼梁翼肋脱粘尺寸对固有频率相对变化量的影响

Fig. 6 Influence of skin debonding size of beam and rib on relative change of natural frequency of unmanned aerial vehicle wing

4 翼梁裂纹的影响

在翼梁上沿展向模拟裂纹损伤，裂纹损伤尺寸为 52 mm×81 mm，研究翼梁裂纹位置对机翼振动特性的影响。结果显示，当裂纹位置发生变化时，振动模态与无损伤情况的相比没有发生变化。图 7 为无人机机翼翼梁裂纹位置沿展向变化对固有频率相对变化量的影响。可以看出，翼梁根部裂纹对频率的影响最为显著，随着损伤位置向梢部移动，各阶频率的变化量均减小。

赠阅 复合材料学报

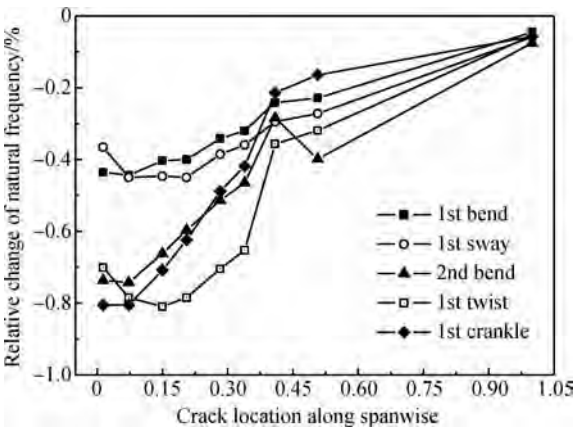


图 7　无人机机翼翼梁裂纹位置沿展向变化对固有频率相对变化量的影响

Fig. 7　Influence of beam crack location changing along spanwise on relative change of natural frequency of unmanned aerial vehicle wing

5　结　论

（1）无人机机翼蒙皮分层、蒙皮与翼梁翼肋脱粘以及翼梁裂纹等典型损伤一般不会引起机翼振动模态的改变，但会使振动频率发生变化。

（2）无人机机翼蒙皮分层和翼梁裂纹对机翼振动频率影响最明显的位置均为机翼根部。

（3）无人机机翼蒙皮与翼梁翼肋脱粘损伤对弯曲振动频率影响最大，翼梁裂纹损伤对摆弯和弯曲振动频率影响较大。

参考文献：

[1] Shi Q H, Cao Z H. Key technology of composites design and manufacturing for UAV[J]. Aeronautical Manufacturing Technology, 2010(24): 40-43 (in Chinese).
石庆华，曹正华. 无人机复合材料设计/制造关键技术[J]. 航空制造技术，2010(24)：40-43.

[2] Li S S, Xing L G, Ding H L, et al. Research on damage tolerance design optimization in aircraft structure preliminary design optimization[J]. Advances in Aeronautical Science and Engineering, 2011, 2(1): 78-83 (in Chinese).
李珊山，邢灵格，丁惠梁，等. 飞机结构初步设计优化中的损伤容限优化方法研究[J]. 航空工程进展，2011，2(1)：78-83.

[3] Wang F, Wang J, Cheng X Q. Studies on vibration performance of composite laminates with damage[J]. Failure Analysis and Prevention, 2008, 3(4): 12-17 (in Chinese).
王飞，王军，程小全. 含损伤复合材料层合板振动特性研究[J]. 失效分析与预防，2008，3(4)：12-17.

[4] Ji G X, Li J Y, Chen H R. Effect of multiple delaminations on free vibration characteristic for composite laminates[J]. Acta Materiae Compositae Sinica, 2007, 24(4): 161-165 (in Chinese).
吉桂秀，李娇颜，陈浩然. 多分层对复合材料层合板自振特性的影响[J]. 复合材料学报，2007，24(4)：161-165.

[5] Feng Z Y, Li D H, Xu J X, et al. Free vibration characteristic of plain woven fabric laminates with multiple delaminations[J]. Acta Materiae Compositae Sinica, 2009, 26(4): 186-190 (in Chinese).
冯振宇，李顶河，徐建新，等. 含多分层损伤平面编织层合板的振动特性[J]. 复合材料学报，2009，26(4)：186-190.

[6] Saravanos D A, Hopkins D A. Effects of delaminations on the damped dynamic characteristics of composite laminates [J]. Journal of Sound and Vibration, 1996, 192(5): 977-993.

[7] Zhu J F, Gu Y, Tong L Y. Formulation of reference surface element and its applications in dynamic analysis of delaminated composite beams[J]. Composite Structures, 2005, 68(4): 481-490.

[8] Hsien Y L, Jin H H, Chien C M. Vibration analysis of angle-ply laminated composite plates with an embedded piezoceramic layer[J]. Ferroelectrics and Frequency Control, 2003, 50(9): 1084-1099.

[9] Wang J, Feng G X, Cheng X Q, et al. Influence of perforation damage position on composite blade vibration characteristics[J]. Acta Materiae Compositae Sinica, 2011, 28(1): 143-150 (in Chinese).
王军，冯国旭，程小全，等. 穿孔损伤位置对复合材料桨叶振动特性的影响[J]. 复合材料学报，2011，28(1)：143-150.

[10] Feng G X, Wang J, Cheng X Q, et al. Influence of perforation damage size and direction on composite blade vibration characteristics[J]. Acta Materiae Compositae Sinica, 2011, 28(1): 151-155 (in Chinese).
冯国旭，王军，程小全，等. 穿孔损伤大小和方向对复合材料桨叶振动特性的影响[J]. 2011，28(1)：151-155.

复合材料学报 fhclxb.buaa.edu.cn

Influence of typical damages on composite wing vibration characteristics

DUAN Jingbo*[1], JIANG Tao[1], MA Hang[1], SHI Shengfeng[2], LU Ping[1]
(1. Department of Unmanned Aerial Vehicles Engineering, Ordnance Engineering College, Shijiazhuang 050003, China;
2. Armament Department of Fujian Provincial Military Command, Fuzhou 350003, China)

Abstract: Finite element model of composite wing on unmanned aerial vehicle of a particular type was established based on large-scale commercial software MSC. Patran. Three typical damages including skin delamination, debond between skin, beam and rib and crack on the beam were simulated in the wing. The effects of location and size of damage on vibration performance of wing were analyzed through comparing with the natural vibration frequency of undamaged wing. The results show that the three typical damages cannot induce the change of vibration modals of each order generally, but affect the vibration frequencies of each order. The effects on vibration frequencies of each order are not only concerned with the damage location, but also with the damage degree of major load-carrying structures. When skin delamination or crack on the beam appears in the root segment of the wing, the influence on the vibration frequency of wing is most obvious.

Keywords: unmanned aerial vehicle; composites; wing; typical damage; vibration characteristic

复合材料学报
fhclxb.buaa.edu.cn

复合材料学报
Acta Materiae Compositae Sinica
第 32 卷 第 2 期 4 月 2015 年
Vol. 32 No. 2 April 2015

赠阅

DOI：10.13801/j.cnki.fhclxb.201502.002

Z-pin 参数对复合材料 T 型接头拉脱承载能力的影响

全下文载

李梦佳[1]，陈普会*[1]，孔斌[2]，彭涛[2]，姚正兰[2]，邱学仕[2]
(1. 南京航空航天大学 机械结构力学及控制国家重点实验室，南京 210016；2. 成都飞机设计研究所，成都 610091)

摘 要： 利用二维平面应变模型对 Z-pin 增强 T 型接头试样进行失效分析，采用内聚力模型模拟界面的破坏情况，通过在分层的上下界面加入非线性弹簧元模拟 Z-pin 的增强作用，非线性弹簧元的力学性能(桥联律)由细观力学方法获得，数值结果与试验值吻合较好。在已验证有限元方法的基础上，研究了 Z-pin 直径、密度及植入角度等对 T 型接头拉脱承载能力的影响。结果表明：Z-pin 增强可显著提高 T 型接头的拉脱承载能力，与未 Z-pin 增强的 T 型接头相比，Z-pin 增强明显延缓了掉载；T 型接头的拉脱承载能力随 Z-pin 直径和密度的增加而增大，随植入角度的增大而减小；在所研究的角度范围内，当植入角度为 60°时，T 型接头的拉脱承载能力最好；Z-pin 直径和密度对拉脱承载能力的影响远比植入角度的影响显著。

关键词： 复合材料；T 型接头；Z-pin；非线性弹簧；桥联律
中图分类号： V214.8；TB332 **文献标志码：** A **文章编号：** 1000-3851(2015)02-0571-08

复合材料结构整体化设计技术是实现结构低成本、高性能的有效途径。T 型接头就是一种应用于现代飞机结构的典型复合材料整体化结构形式，蒙皮与缘条之间的脱胶是 T 型接头的典型失效模式，通过 Z-pin 等增强技术能够显著提高蒙皮与缘条的界面性能。

近年来学术界对该技术进行了一系列的研究[1-6]。对于 Z 向增强复合材料结构的分析和研究，学者们提出了不同的方法。Jain 和 Mai[7] 采用解析计算方法以数学表达式直观地反映了 Z 向增强参数与界面摩擦系数对 II 型分层破坏的影响。但解析方法较为繁琐，求解时存在复杂的数学问题，而有限元方法则较为直观、简便。采用有限元方法(FEM)模拟 Z-pin 时，为了建模方便并考虑到理解的直观性以及计算的收敛性，通常假设 Z-pin 的连接只作用于产生分层的上下界面。Grassi 和 Zhang[2] 在双悬臂梁模型中，将 Z-pin 模拟成只连接上下悬臂梁胶接界面的非线性界面元，发现当脱胶扩展至 Z-pin 布置区域后，Z-pin 能有效地抑制脱胶。Freels[8] 通过试验证明了 Z-pin 能有效抑制界面分层并提高 T 型接头的拉脱承载能力。叶强[9] 根据缝线/Z-pin 拉脱过程的细观模型确定其桥联律，提出了综合模拟缝线/Z-pin 桥联作用与分层扩展的分区黏聚区模型，并用该模型对缝合层合板的混合模式弯曲试验进行了仿真。郝继军等[10] 通过试验研究了 Z-pin 植入参数对 X-Cor 夹层复合材料力学性能的影响。此外，近几年来，张向阳等[11] 研究了 Z-pin 点阵分布对层合板面内压缩性能的影响；张涛涛等[12] 研究了 Z-pin 植入对二维机织复合材料层合板力学性能的影响；单杭英等[13] 通过试验和有限元的方法测定了 X-Cor 夹层结构的剪切模量；段友社等[14] 研究了各种 Z 向增强泡沫夹芯复合材料的冲击损伤及冲击后的压缩性能；郑锡涛等[15] 通过试验研究了 Z-pin 增强复合材料层合板的断裂韧性。

以往的研究者们更多地关注于 Z-pin 增强机制的研究和 Z-pin 对层合板力学性能影响的研究，而极少涉及 Z-pin 增强参数对 T 型接头承载能力影响的系统性研究，开展参数化分析工作对 T 型接头的设计具有重要的应用价值。笔者对拉伸载荷下的 T 型接头进行了建模与分析，采用与内聚力单元类似的黏性行为模型模拟界面的脱胶，采用基于细观力学方法[9] 的非线性弹簧元模拟 Z-pin 的增强机制。

收稿日期： 2014-04-14；**录用日期：** 2014-07-11；**网络出版时间：** 2014-08-14 10:40
网络出版地址： www.cnki.net/kcms/doi/10.13801/j.cnki.fhclxb.201502.002.html
基金项目： 江苏高校优势学科建设工程
通讯作者： 陈普会，博士，教授，博士生导师，研究方向为复合材料结构设计。 E-mail：phchen@nuaa.edu.cn

引用格式：李梦佳，陈普会，孔斌，等. Z-pin 参数对复合材料 T 型接头拉脱承载能力的影响[J]. 复合材料学报，2015，32(2)：571-578. Li M J，Chen P H，Kong B，et al. Effect of Z-pin parameters on pull-off carrying capacity of composite T-joints[J]. Acta Materiae Compositae Sinica，2015，32(2)：571-578.

复合材料学报 fhclxb.buaa.edu.cn

通过 FEM 结果与试验值的比较证明分析方法的可行性。在此基础上，对 Z-pin 的植入参数进行参数化分析，研究不同 Z-pin 参数对 T 型接头拉脱承载能力的影响，总结增强规律。研究结果对 T 型接头的 Z-pin 增强设计具有一定的指导意义。

1　试验对象及试验方法

T 型接头试验件的几何构型如图 1 所示，基准模型结构由子层 1#、子层 2#、子层 3# 及 R 区填充物等组成。结构关于接头立筋轴线对称，子层 2# 和子层 3# 也关于立筋轴线对称。子层 1# 的铺层坐标系如图 1 中俯视图所示；子层 2# 和子层 3# 的铺层坐标系如图 1 中右视图所示。模型的宽度 W 为 60 mm，根部圆角半径 R 为 5 mm，缘条宽度 F 为 25 mm，单层厚度为 0.2 mm。

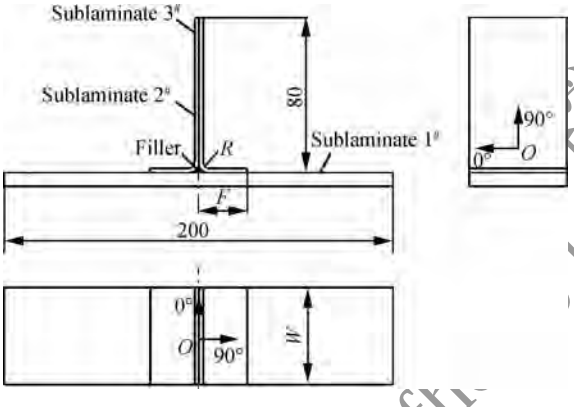


图 1　T 型接头试验件的几何构型

Fig. 1　Geometrical configuration of T-joint specimen

Z-pin 设计参数包括 Z-pin 密度、直径 Φ 和植入角度 θ（θ 取 60°、70°和 90°），其中植入角度为 Z-pin 与缘条平面的夹角。Z-pin 的参数定义如图 2 所示，其中最内侧 Z-pin 距离立筋轴线的距离为 D；Z-pin 的列距为 S，列数为 N，行距为 L，行数为 M。由于工程上关注的是 Z-pin 的数量而不是 Z-pin 总截面积的大小，因此采用不同的行数、列数（或行距、列距）表征不同的 Z-pin 密度大小。

基准模型中，T 型接头的铺层顺序如表 1 所示，结构采用 T700/QY8911-IV 复合材料。R 区填充物的材料也为 T700/QY8911-IV 复合材料，纤维方向与 T 型结构宽度方向（即 0° 方向）平行。T700/QY8911-IV 复合材料的力学性能如表 2 所示。Z-pin 材料为 T300/NHZP-1 复合材料，其中 T300 为纤维束材料，NHZP-1 是南京航空航天大学自行研发的 Z-pin 双马树脂[16]，Z-pin 的力学性能如表 3 所示。

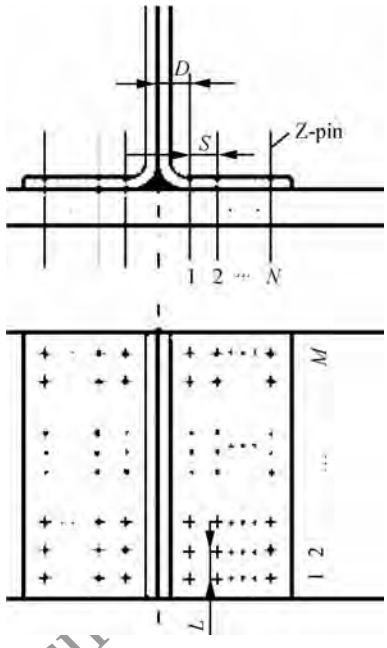


图 2　Z-pin 的参数定义

Fig. 2　Parameter definitions of Z-pin

表 1　T 型接头的铺层顺序

Table 1　Stacking sequences of T-joints

Number of sublaminate	Stacking sequence
1#	$[45/0/-45/90/0/45/0/-45/0/45/0/-45/90/0/45/0/-45/0]_s$
2# and 3#	$[45/-45/0/45/-45/90/45/-45/0]_s$

表 2　T700/QY8911-IV 复合材料的力学性能

Table 2　Mechanical properties of T700/QY8911-IV composites

Parameter	E_{11}/GPa	E_{22}/GPa	ν_{12}	G_{12}/GPa
Value	121	9.93	0.321	5.75

Notes: E_{11} and E_{22} — Elastic modulus; ν_{12} — Poisson's ratio; G_{12} — Shear modulus.

表 3　Z-pin 的力学性能

Table 3　Mechanical properties of Z-pin

Parameter	Tensile strength/GPa	Tensile modulus/GPa
Value	3.54	231

试验研究在中国飞机强度研究所进行。拉脱试验的加载方式如图 3 所示，试验件为简支支持，在立筋上施加位移载荷。

2　有限元方法与参数化分析

2.1　有限元方法及其试验验证

由于试验件在拉脱载荷下的破坏模式主要为 I

赠阅 复合材料学报

图 3　拉脱试验的加载方式

Fig. 3　Loading method of pull-off tests

型与 II 型的混合模式，III 型所占比例很小，为了便于参数化分析，采用二维平面应变模型模拟试验。T 型接头拉脱试验的二维有限元模型如图 4 所示，根据夹具夹持位置，将立筋高度取为 45 mm，

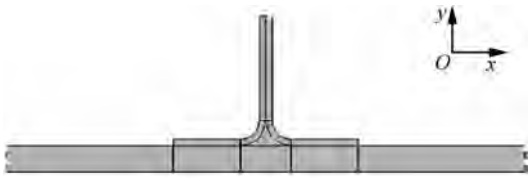


图 4　T 型接头拉脱试验的二维有限元模型

Fig. 4　2D finite element model of T-joint pull-off test

约束蒙皮端部总体坐标下 y 方向的位移，在立筋端部施加位移载荷。

采用与内聚单元类似的黏性行为模拟界面的脱胶，黏性行为参数定义如表 4 所示。在 R 区与蒙皮界面、R 区与缘条界面、缘条与蒙皮界面以及两侧腹板间的界面上均可能发生破坏，因此在这些界面位置均设置黏性行为，黏性行为定义如图 5 所示。

表 4　黏性行为参数定义

Table 4　Parameter definitions of cohesive behavior

Parameter	Modulus/GPa			Strength/MPa			Energy release rate/(N·mm^{-1})		
	K_{nn}	K_{ss}	K_{tt}	N	S_1	S_2	G_{IC}	G_{IIC}	G_{IIIC}
Value	1 000	1 000	1 000	8.6	22.1	22.1	0.3	0.665	0.665

Notes: K_{nn} — Normal stiffness of interface; K_{ss} & K_{tt} — Shear stiffness of interface; N — Normal strength; S_1 & S_2 — Shear strength; G_{IC} — Normal fracture energy; G_{IIC} and G_{IIIC} — Shear fracture energy

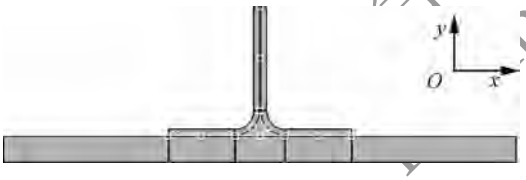


图 5　黏性行为定义

Fig. 5　Definition of cohesive behavior

有限元模拟 Z-pin 时，在 Z-pin 中心线位置的上下界面的相应上下节点处加 2 对非线性弹簧，其中 x 方向的弹簧模拟 Z-pin 抑制界面剪开的桥联作用，y 方向的弹簧模拟 Z-pin 抑制界面张开的桥联作用。非线性弹簧的力学性能通过细观力学方法[9]计算得到。

采用文献[17]及文献[18]中的九钉拉脱试验和剪切试验结果对 Z-pin 的 y 向和 x 向桥联力的细观力学计算方法进行验证。细观力学方法预测的破坏载荷与试验值如表 5 所示，可见误差很小，采用细观力学方法能较准确地预测 Z-pin 的桥联性能。

图 6 为细观力学方法预测的直径 ϕ 为 0.3 mm 和 0.5 mm 的 Z-pin 桥联率。界面完全脱胶后，Z-pin 桥联力达到最大值，继而 Z-pin 被缓慢拔出，桥联力逐渐减为 0。

表 5　细观力学方法预测的破坏载荷与试验值

Table 5　Failure loads predicted by micromechanics and testing values

Test type	Failure load/N		Error/%
	Predicted	Testing	
Pull-off	806.6	777.2	3.80
Shear	128.3	133.5	−3.90

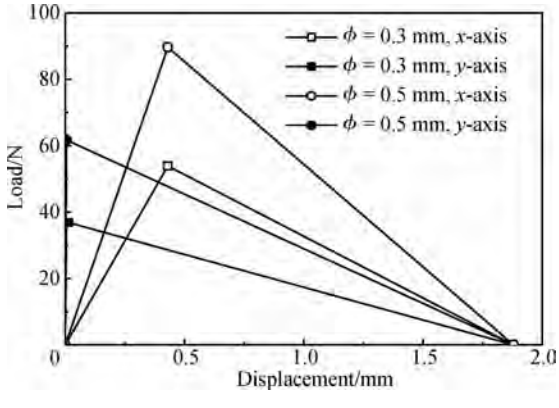


图 6　细观力学方法预测的直径 ϕ 为 0.3 mm 和 0.5 mm 的 Z-pin 桥联率

Fig. 6　Bridging laws of Z-pin with diameters ϕ of 0.3 mm and 0.5 mm predicted by micromechanics

图 7 为 FEM 预测的 T 型接头界面失效机制，其中 CSDMG 为黏性行为界面刚度退化程度的表征参数，CSDMG 为 0 表示界面是完好的，CSDMG 为 1 表示界面已完全破坏。结果显示，在拉伸载荷作用下，损伤首先出现在缘条与 R 区的界面，如图 7(a)所示；继续加载至结构掉载，缘条与蒙皮间的损伤已大面积扩展，如图 7(b)所示；最终破坏时缘条与蒙皮分离，Z-pin 被拔起，立筋相互分离，如图 7(c)所示。Z-pin 不会改变结构的破坏模式，有限元预测的失效机制与试验观察基本一致。

制备了不同 Z-pin 增强方案的 T 型接头试样，每种 Z-pin 增强方案均制备 5 个试样。试样中 Z-pin 的行距均为 5 mm，植入角均为 90°。Z-pin 增强方案编号及增强参数如表 6 所示。

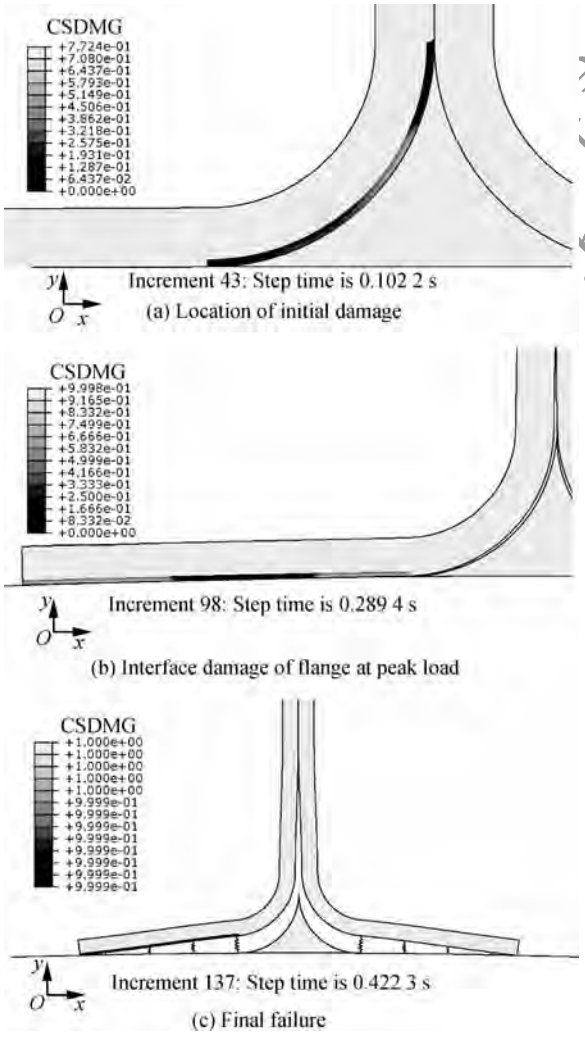


图 7　FEM 预测的 T 型接头界面失效机制

Fig. 7　Interface failure mechanisms of T-joint predicted by FEM

表 6　Z-pin 增强方案编号及增强参数

Table 6　Number of Z-pin reinforcement schemes and reinforcement parameters

Scheme number	Reinforcement parameter			
	S/mm	N	ϕ/mm	D/mm
0#	Unreinforced			
1#	7	3	0.3	7
2#	5	4	0.3	7
3#	5	4	0.5	7
4#	5	3	0.3	9

Notes: ϕ — Diameter of Z-pin; D — Distance between innermost Z-pin and axis of web; S — Column spacing; N — Number of columns.

不同 Z-pin 增强方案的 T 型接头试样的 FEM 预测载荷-位移曲线如图 8 所示。由于在结构掉载前，分层损伤已经扩展至 Z-pin 布置的界面，故 Z-pin 增强能有效提高结构载荷位移-曲线的首次掉载点。继续加载时，Z-pin 的作用得到充分发挥，在提高结构承载能力的同时也使 T 型接头在较大的加载位移下仍保持较高的承载能力。而未增强 T 型接头在达到最大承载能力后迅速掉载，承载性能较差。

图 9 为增强方案 3# 的 FEM 预测载荷-位移曲线与试验结果，由于同一增强方案有 5 个试样，所以能得到 5 条试验曲线。可见，试验曲线与预测曲线吻合较好，说明结合细观力学的 FEM 能够较好地模拟实际结构中 Z-pin 的作用。

取 5 个试样测试值的平均值作为破坏载荷的试验结果。表 7 为拉脱载荷下不同 Z-pin 增强方案的 T 型接头试样的 FEM 预测破坏载荷与试验值，可见预测结果与试验结果吻合较好。计算与试验结果

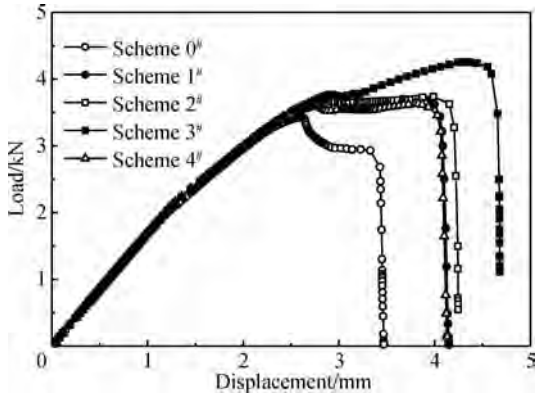


图 8　不同 Z-pin 增强方案的 T 型接头试样的 FEM 预测载荷-位移曲线

Fig. 8　FEM predicted load-displacement curves of T-joint specimens of different Z-pin reinforcement schemes

赠阅 复合材料学报

赠阅 复合材料学报

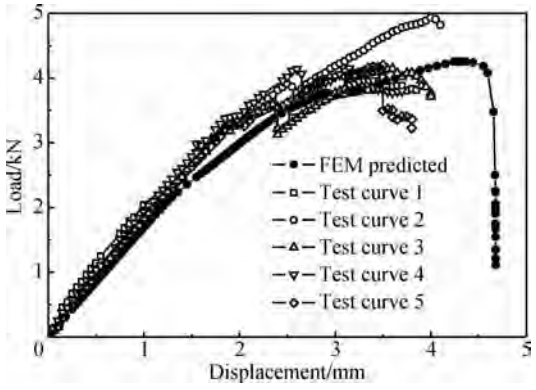


图 9　增强方案 3# 的 FEM 预测载荷-位移曲线与试验结果

Fig. 9　Load-displacement curves predicted by FEM and testing results of reinforcement Scheme 3#

表 7　拉脱载荷下不同 Z-pin 增强方案的 T 型接头试样的 FEM 预测破坏载荷与试验值

Table 7　FEM predicted failure loads and testing values of T-joint specimens with different Z-pin reinforcement schemes under pull-off load

Scheme number	Failure load/kN	
	Predicted	Testing
0#	3.42	3.40
1#	3.72	3.82
2#	3.74	3.79
3#	4.25	4.23
4#	3.64	3.56

均表明 Z-pin 能明显提高结构的拉脱承载能力。此外，$D = 7$ mm 的试样承载能力值高于 $D = 9$ mm 的，可见首列 Z-pin 的位置对于 Z-pin 增强效果影响很大，首列 Z-pin 应尽量靠近立筋布置。这是因为损伤起始于 R 区与缘条的界面，随后向缘条与蒙皮界面扩展，Z-pin 布置越靠近立筋，止裂效果越好。

2.2　Z-pin 的参数化分析

选择常用的 3 种 Z-pin 直径 ϕ（0.3、0.5 及 0.8 mm），根据最小 Z-pin 间距不小于 1.5 mm 的工艺原则，对于每种 Z-pin 直径分析了 4 种 Z-pin 密度的情况；但当 Z-pin 行距、列距为1.5 mm时，对直径为 0.8 mm 的 Z-pin 来说已经过密，故不再增大其密度。植入角度 θ 不同时，直径为 0.8 mm 的 Z-pin 桥联律如图 10 所示。桥联力与 Z-pin 和层合板间的接触面积成正比，即与 Z-pin 直径成正比[17]，故不再给出另外两种直径的 Z-pin 桥联律曲线。

分别对 Z-pin 直径 ϕ 为 0.3、0.5 mm，行距 L 和列距 S 均为 1.5、3.0、4.0 和 5.0 mm，Z-pin 直径 ϕ 为 0.8 mm，行距 L 和列距 S 均为 3.0、4.0 和 5.0 mm 的试样进行承载能力模拟，FEM 模拟试样编号及其 Z-pin 参数如表 8 所示。

Z-pin 参数化分析结果如图 11 所示。可见，接

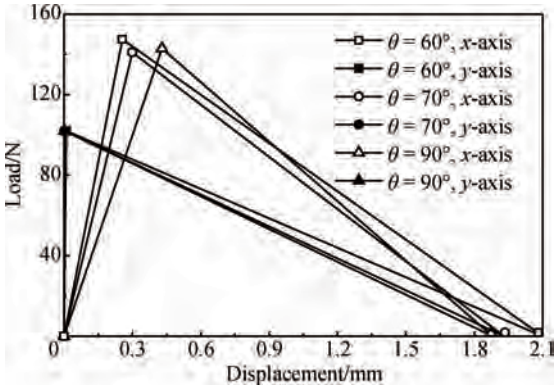


图 10　直径为 0.8 mm 的 Z-pin 桥联律

Fig. 10　Bridging laws of Z-pin with diameter of 0.8 mm

表 8　FEM 模拟试样编号及其 Z-pin 参数

Table8　Number of FEM simulated specimens and their Z-pin parameters

Specimen number	Diameter ϕ/mm	$L(=S)$/mm
01#	0.3	1.5
02#		3.0
03#		4.0
04#		5.0
05#	0.5	1.5
06#		3.0
07#		4.0
08#		5.0
09#	0.8	3.0
10#		4.0
11#		5.0

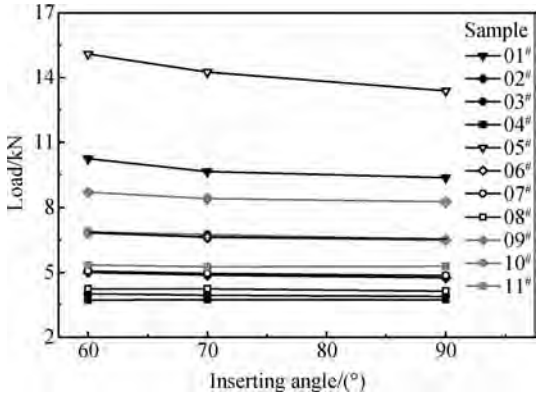


图 11　Z-pin 参数化分析结果

Fig. 11　Results of parametric analysis of Z-pin

复合材料学报 fhclxb.buaa.edu.cn

头的拉脱承载能力随 Z-pin 直径与植入密度的增大而增大，且影响较为显著。在所研究的 Z-pin 植入角度变化范围内，植入角度越小，拉脱承载能力越高，但总体看来影响较小。由桥联律曲线可知，这是由于植入角度越小，Z-pin 的拉脱历程越缓慢；同时，在相同的变形量下，Z-pin 提供的 x 向桥联力随着植入角度的减小而增大，故植入角度越小，增强效果越好。但是 y 向桥联力是 Z-pin 抑制界面脱开的主要因素，而不同植入角度情况下的 y 向桥联力几乎没有差别，故植入角度对 T 型接头拉脱承载能力的影响较小。

将试样 02# 和试样 07#、试样 06# 和试样 10# 的 Z-pin 参数与增强效果分别进行比较。试样 02# 和试样 07#、试样 06# 和试样 10# 的增强效果相当，但试样 02# 和试样 06# 的 Z-pin 数量分别是试样 07# 和试样 10# 的 1.52 倍，增加了工时和制造成本。尽管试样 02# 和试样 06# 的 Z-pin 植入面积大约为试样 07# 和试样 10# 的 1/2，但由于 Z-pin 直径、行距和列距都在可接受的范围内，试样 07# 和试样 10# 的 Z-pin 参数较为合理。故从工时和制造成本考虑，当植入密度不大（$L=S>1.5$ mm）时，增大 Z-pin 直径的设计方案优于增大 Z-pin 密度的设计方案。

2.3　Z-pin 布置区域的参数化分析

由于行距和列距均为 1.5 mm 时，Z-pin 的布置过密，因此只在靠近立筋的区域、缘条端部和中部区域布置 5 列 Z-pin 以研究 Z-pin 布置区域对结构承载能力的影响。Z-pin 布置区域如图 12 所示。

采用 FEM 对承载能力进行预测，Z-pin 布置区域对 T 型接头拉脱承载能力的影响表 9 所示，对于两种直径的 Z-pin，只在靠近立筋的位置布置 5 列 Z-pin 的接头拉脱承载能力比全尺寸布置时的分别降低了 12.0%和 5.8%，可见在靠近立筋的位置布置 Z-pin 的效率较高。Z-pin 布置位置越远离立筋，结构承载能力的降低越显著。故建议当Z-pin布置较密时，选择只在靠近损伤起始位置的局部区域布置 Z-pin，从而在最大限度地降低对层合板面内性能的影响以及制造成本的同时，达到较好的增强效果。

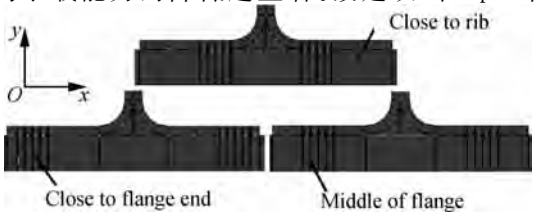


图 12　Z-pin 布置区域

Fig. 12　Arrangement regions of Z-pin

表 9　Z-pin 布置区域对 T 型接头拉脱承载能力的影响

Table 9　Effect of arrangement regions of Z-pin on pull-off carrying capacity of T-joints

Arrangement region of Z-pin	ϕ/mm	Load/kN
Full size	0.3	9.360
	0.5	13.380
Close to rib	0.3	8.238
	0.5	12.600
Middle of flange	0.3	6.300
	0.5	9.596
Close to flange end	0.3	4.200
	0.5	6.479

3　结　论

对 Z-pin 增强进行了详细的参数化建模与分析，研究了 Z-pin 直径、密度及植入角度等参数对 T 型接头拉脱承载能力的影响，得到以下结论：

（1）首列 Z-pin 的位置应尽量靠近立筋，若远离立筋，则增强效果明显减弱。

（2）T 型接头的拉脱承载能力随 Z-pin 直径和密度的增大而增大，且 Z-pin 直径和密度对 T 型接头的拉脱承载能力影响显著。

（3）Z-pin 植入角度越小，T 型接头的拉脱承载能力越高，但影响不明显。出于工艺考虑，建议 Z-pin 植入角度选用 90°。

（4）从工时和制造成本的角度考虑，增大 Z-pin 直径的效果优于增大 Z-pin 密度的。

（5）Z-pin 植入较密时，可通过只在靠近立筋的局部区域布置几列 Z-pin 的方式来进行优化。

参考文献：

[1] Dantuluri V, Maiti S, Philippe H, et al. Cohesive modeling of delamination in Z-pin reinforced composite laminates[J]. Composites Science and Technology, 2007, 67(3-4): 616-631.

[2] Grassi M, Zhang X. Finite element analyses of mode I interlaminar delamination in z-fiber reinforced composite laminates [J]. Composites Science and Technology, 2003, 63(12): 1815-1832.

[3] Cartie D D R, Troulis M, Partridge I K. Delamination of Z-pinned carbon fiber reinforced laminates[J]. Composites

复合材料学报 bhclxb.buaa.edu.cn

赠阅 复合材料学报

Science and Technology, 2006, 66(6): 855-861.

[4] Ratcliffe J G. Discrete spring model for predicting delamination growth in Z-fiber reinforced DCB specimens, NASA/TM-2004-213019[R]. Hampton: NASA, 2004.

[5] Allegri G, Zhang X. On the delamination and debond suppression in structural joints by Z-fibre pinning[J]. Composites Part A: Applied Science and Manufacturing, 2007, 38(4): 1107-1115.

[6] Cartie D D R, Dell G, Poulin E. 3D reinforcement of stiffener-to-skin T-joints by Z-pinning and tufting[J]. Engineering Fracture Mechanics, 2006, 73(16): 2532-2540.

[7] Jain L K, Mai Y W. Determination of mode II delamination toughness of stitched laminated composites[J]. Composites Science and Technology, 1995, 55(3): 241-253.

[8] Freels J K. Modeling fracture in Z-pinned composite co-cured laminates using smeared properties and cohesive elements in DYNA3D[D]. Ohio: Air University, 2006.

[9] Ye Q. Research on cohesive zone model of laminated composites and its applications[D]. Nanjing: Nanjing University of Aeronautics and Astronautics, 2012 (in Chinese).
叶强. 层合复合材料的粘聚区模型及其应用研究[D]. 南京：南京航空航天大学，2012.

[10] Hao J J, Zhang Z G, Zhang L, et al. Effects of Z-pin inserting parameters on X-cor sandwich mechanical property[J]. Acta Aeronautica et Astronautica Sinica, 2008, 29(3): 119-124 (in Chinese).
郝继军，张佐光，张蕾，等. Z-pin 植入参数对 X-cor 夹层复合材料力学性能的影响[J]. 航空学报，2008，29(3)：119-124.

[11] Zhang X Y, Li Y, Chu Q Y, et al. Influence of Z-pins insertion pattern on in-plane compression properties of laminates [J]. Acta Aeronautica et Astronautica Sinica, 2014, 35(1): 195-202 (in Chinese).
张向阳，李勇，褚奇奕，等. Z-pin 点阵分布对层合板面内压缩性能的影响[J]. 航空学报，2014，35(1)：195-202.

[12] Zhang T T, Zhou H, Shi W H, et al. Numerical simulation of the Z-pin inserting effect on mechanical properties of 2D woven composite laminate[J]. Acta Materiae Composite Sinica, 2014, 31(2): 295-303 (in Chinese).
张涛涛，周洪，史文华，等. Z-pin 植入对二维机织复合材料层合板力学性能影响的数值模拟[J]. 复合材料学报，2014，31(2)：295-303.

[13] Shan H Y, Xiao J, Li N, et al. Experiment and analysis on shear modulus of X-cor sandwich[J]. Journal of Materials Engineering, 2014(5): 59-65 (in Chinese).
单杭英，肖军，李宁，等. X-cor 夹层结构的剪切模量实验与分析[J]. 材料工程，2014(5)：59-65.

[14] Duan Y S, Guo S L, Wu G, et al. Impact damage characteristics and post-impact compressive properties of Z-reinforcement foam core sandwich composite[J]. Acta Materiae Composite Sinica, 2012, 29(2): 180-185 (in Chinese).
段友社，郭书良，吴刚，等. Z 向增强泡沫夹芯复合材料冲击损伤及冲击后压缩性能[J]. 复合材料学报，2012，29(2)：180-185.

[15] Zheng X T, Li Z J, Yang F. Experimental investigation on the fracture toughness of Z-pins reinforced composite laminates[J]. Acta Materiae Composite Sinica, 2010, 27(4): 180-188 (in Chinese).
郑锡涛，李泽江，杨帆. Z-pin 增强复合材料层合板断裂韧性试验研究[J]. 复合材料学报，2010，27(4)：180-188.

[16] Duan M F, Li N, Zheng Y Y, et al. Manufacturing processes of K-cor sandwich structure[J]. Aerospace Materials and Technology, 2012(5): 21-25 (in Chinese).
段沐枫，李宁，郑莹莹，等. K-cor 夹层结构制备工艺[J]. 宇航材料工艺，2012(5)：21-25.

[17] Wang P. Technical and mechanical properties of the Z-pin reinforced composite [D]. Nanjing: Nanjing University of Aeronautics and Astronautics, 2011 (in Chinese).
王鹏. 复合材料 Z-pin 增强技术及力学性能研究[D]. 南京：南京航空航天大学，2011.

[18] Cartie D D R, Cox B N, Fleck N A. Mechanisms of crack bridging by composite and metallic rods[J]. Composite Part A: Applied Science and Manufacturing, 2004, 35(11): 1325-1336.

复合材料学报 fhclxb.buaa.edu.cn

赠阅 复合材料学报

Effect of Z-pin parameters on pull-off carrying capacity of composite T-joints

LI Mengjia[1], CHEN Puhui*[1], KONG Bin[2], PENG Tao[2], YAO Zhenglan[2], QIU Xueshi[2]
(1. State Key Laboratory of Mechanics and Control of Mechanical Structures, Nanjing University of Aeronautics and Astronautics, Nanjing 210016, China; 2. Chengdu Aircraft Design and Research Institute, Chengdu 610091, China)

Abstract: Two-dimensional plane strain models were used to analyze the failure of Z-pin reinforced T-joint specimens. The cohesive zone model was used to simulate the interface failure, and the reinforcement effect of Z-pin was simulated by the inserting of nonlinear springs into the upper and lower interfaces of delamination. The mechanical properties (bridging law) of nonlinear spring were obtained by micromechanical approach. The numerical results agree well with the testing values. Based on the verified finite element method, the effects of the diameter, density and inserting angle et al of Z-pin on the pull-off carrying capacity of T-joints were studied. Results show that Z-pin reinforcement can effectively improve the pull-off carrying capacity of T-joints and delay the decrease of the load after peak loading significantly compared to the T-joints before Z-pin reinforcement. The pull-off carrying capacity of T-joint increases as the diameter and density of Z-pin increase and decreases as the inserting angle of Z-pin increases. In the angle range investigated, the pull-off carrying capacity of T-joints reaches the best when the inserting angle is 60°. The effect of diameter and density of Z-pin on pull-off carrying capacity is much more significant than that of inserting angle.

Keywords: composites; T-joint; Z-pin; nonlinear spring; bridging law

复合材料学报 fhclxb.buaa.edu.cn

复合材料学报
Acta Materiae Compositae Sinica
第32卷 第1期 2月 2015年
Vol. 32 No. 2 April 2015

DOI：10.13801/j.cnki.fhclxb.20140702.004

湿热环境对旋转复合材料梁摆振特性的影响

蒋宝坤，张渲铃，李映辉*
（西南交通大学 力学与工程学院，成都 610031）

摘 要： 首先，基于复合材料在湿热环境下的本构关系推导了旋转复合材料梁轴力和弯矩的表达式，分析了温度和湿度对轴力和弯矩的影响，然后，基于d'Alembert原理建立了旋转复合材料梁摆振控制方程，并应用Galerkin法进行求解，分析了温度和湿度对旋转复合材料梁刚度的影响，最后，通过数值模拟讨论了湿热环境对旋转复合材料梁摆振动力学特性的影响。结果表明：湿热环境对旋转复合材料梁的摆振频率和模态影响显著，摆振频率随湿热环境加剧而降低，热膨胀效应对摆振频率的影响大于材料性能变化对其的影响，湿热环境与旋转的联合作用使模态的节点位置发生明显偏移。

关键词： 湿热环境；旋转；复合材料梁；Galerkin法；摆振特性
中图分类号： TB332 **文献标志码：** A **文章编号：** 1000-3851(2015)02-0579-07

旋转复合材料梁结构在工程中有广泛应用，直升机旋翼、涡轮叶片、风机叶片、各种冷却扇及操作机械臂等都是重要的应用实例[1]。该类结构的振动形式有垂直于旋转面的弯振、旋转面内的摆振及扭振。

前人关于旋转效应、湿热效应及纤维方向角等因素对旋转复合材料梁挥舞及摆振特性的影响已作了大量研究。Lee S H等[2]用假设模态法研究了旋转对称复合材料梁的弯振，讨论了角速度、轮毂半径及纤维方向角等对模态特征的影响；Mcgee和Chu[3]建立了具有几何非线性特征的旋转复合叶片动力学模型，分析了细长比、弦长比、厚度比、变厚度分布和叶片预扭角等对挥舞特性的影响；Chandiramani等[4]基于高阶剪切变形公式建立了复合材料梁自由振动力学模型，讨论了几何非线性、横向剪切刚度、离心力和科氏力等对挥舞特性的影响；Lee S Y等[5]研究了有弹性约束旋转弯曲梁的自由摆振，讨论了弯曲弧度、转速、轮毂半径及约束对摆振频率和稳定性的影响；Turhan和Bulut[6]研究了旋转梁的非线性摆振特性，采用摄动法给出了问题的幅频响应方程；Oh等[7]考虑了弯-摆振和横向剪切耦合，建立了旋转复合薄壁梁动力学模型，讨论了预扭角、安装角、材料铺层方式和轮毂半径等对挥舞特性的影响；Huang等[8]研究了高转速下欧拉梁的挥舞、弯-摆耦合和轴向振动的动力学特性；Rao和Sinha[9]研究了湿热环境下多向复合材料板的自由振动特性和瞬态响应；Naidu和Sinha[10]用有限元法分析了湿热环境下复合材料壳的非线性自由振动；杨加明等[11]基于Reddy高阶剪切变形理论，考虑大变形，建立了湿热环境下多层复合材料梁非线性振动方程；Patel等[12]以高阶理论为基础，研究了湿热效应对复合材料层合板动力学特性的影响。

然而，这些研究多为探索湿热效应或旋转效应对复合材料结构影响的研究，探索湿热及旋转效应联合作用对复合材料梁摆振特性影响的研究极少。因此，笔者基于复合材料在湿热环境下的本构关系推导了旋转复合材料梁轴力和弯矩的表达式，分析了湿度和温度对复合材料梁轴力和弯矩的影响。然后基于d'Alembert原理给出了旋转复合材料梁摆振控制方程，并应用Galerkin法进行求解，分析了温度、湿度对旋转复合材料梁刚度的影响。最后通过数值模拟讨论了湿热环境对旋转复合材料梁摆振动力学特性的影响。

收稿日期： 2014-02-17；**录用日期：** 2014-04-08；**网络出版时间：** 2014-07-02 10:56
网络出版地址： www.cnki.net/kcms/doi/10.13801/j.cnki.fhclxb.20140702.004.html
基金项目： 国家自然科学基金(11372257)；四川省青年科技创新研究团队资助计划(2013TD0004)
通讯作者： 李映辉，博士，教授，博士生导师，研究方向为结构振动与控制。 E-mail：yhli2007@sina.com

引用格式：蒋宝坤，张渲铃，李映辉. 湿热环境对旋转复合材料梁摆振特性的影响[J]. 复合材料学报，2015，32(2)：579-585. Jiang B K，Zhang X L，Li Y H. Influences of hygrothermal environment on lead-lag vibration characteristics of rotating composite beams[J]. Acta Materiae Compositae Sinica，2015，32(2)：579-585

复合材料学报 bcl.buaa.edu.cn

赠阅 复合材料学报

1　运动方程的建立

1.1　旋转复合材料梁模型

图 1 为 n 层旋转复合材料梁模型，梁长为 L，宽为 b，各单层关于厚度方向中性面对称。梁固定端与半径为 R 的刚性轮毂连接，并绕转轴以角速度 Ω 在 xOy 平面内转动。

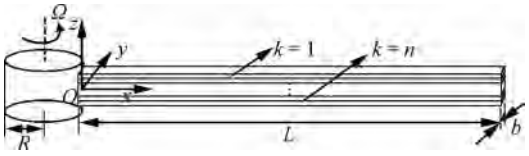


图 1　n 层旋转复合材料梁模型

Fig. 1　Model of rotating composite beam with n layers

1.2　考虑湿热效应的单层材料本构关系

湿热环境下单层材料本构关系[13]为

$$\boldsymbol{\sigma}=\bar{\boldsymbol{Q}}(\boldsymbol{\varepsilon}-\boldsymbol{\varepsilon}_{\mathrm{T}}-\boldsymbol{\varepsilon}_{\mathrm{H}}) \tag{1}$$

式中：$\boldsymbol{\sigma}=[\sigma_x\quad\sigma_y\quad\tau_{xy}]^{\mathrm{T}}$ 和 $\boldsymbol{\varepsilon}=[\varepsilon_x\quad\varepsilon_y\quad\gamma_{xy}]^{\mathrm{T}}$ 分别为应力张量和应变张量；$\boldsymbol{\varepsilon}_{\mathrm{T}}=[\varepsilon_{\mathrm{T},x}\quad\varepsilon_{\mathrm{T},y}\quad\gamma_{\mathrm{T},xy}]^{\mathrm{T}}$ 和 $\boldsymbol{\varepsilon}_{\mathrm{H}}=[\varepsilon_{\mathrm{H},x}\quad\varepsilon_{\mathrm{H},y}\quad\gamma_{\mathrm{H},xy}]^{\mathrm{T}}$ 分别为热应变张量和湿应变张量；$\bar{\boldsymbol{Q}}$ 为各单层材料的刚度阵，其元素为

$$\begin{cases}\bar{Q}_{11}=2(Q_{12}+2Q_{66})\sin^2\theta\cos^2\theta+Q_{22}\sin^4\theta+\\ \qquad Q_{11}\cos^4\theta\\ \bar{Q}_{12}=(Q_{11}+Q_{22}-4Q_{66})\sin^2\theta\cos^2\theta+\\ \qquad Q_{12}(\sin^4\theta+\cos^4\theta)\\ \bar{Q}_{22}=2(Q_{12}+2Q_{66})\sin^2\theta\cos^2\theta+Q_{11}\sin^4\theta+\\ \qquad Q_{22}\cos^4\theta\\ \bar{Q}_{16}=(Q_{11}-Q_{12}-2Q_{66})\sin\theta\cos^3\theta+\\ \qquad (Q_{12}-Q_{22}+2Q_{66})\sin^3\theta\cos\theta\\ \bar{Q}_{26}=(Q_{11}-Q_{12}-2Q_{66})\sin^3\theta\cos\theta+\\ \qquad (Q_{12}-Q_{22}+2Q_{66})\sin\theta\cos^3\theta\\ \bar{Q}_{66}=Q_{66}(\sin^4\theta+\cos^4\theta)+(Q_{11}+Q_{22}-\\ \qquad 2Q_{12}-2Q_{66})\sin^2\theta\cos^2\theta\end{cases} \tag{2}$$

式中：

$$\begin{cases}Q_{11}=E_1/(1-\nu_{12}\nu_{21})\\ Q_{12}=\nu_{21}E_2/(1-\nu_{12}\nu_{21})\\ Q_{22}=E_2/(1-\nu_{12}\nu_{21})\\ Q_{66}=G_{12}\end{cases}$$

其中：E_1 和 E_2 为主方向的弹性模量；G_{12} 为剪切模量；ν_{12} 和 ν_{21} 为相应方向的泊松比；θ 为纤维方向角，即梁轴向与纤维方向的夹角。

式(1)中的热应变张量和湿应变张量可表示为

$$\begin{cases}\boldsymbol{\varepsilon}_{\mathrm{T}}=\boldsymbol{\alpha}\Delta T\\ \boldsymbol{\varepsilon}_{\mathrm{H}}=\boldsymbol{\beta}\Delta C\end{cases} \tag{3}$$

式中：$\boldsymbol{\alpha}=[\alpha_x\quad\alpha_y\quad\alpha_{xy}]^{\mathrm{T}}$，其中 α_x 和 α_y 为 x 和 y 方向上的热膨胀系数，α_{xy} 为 xOy 平面内的热膨胀系数；$\boldsymbol{\beta}=[\beta_x\quad\beta_y\quad\beta_{xy}]^{\mathrm{T}}$，其中 β_x 和 β_y 为 x 和 y 方向上的湿膨胀系数，β_{xy} 为 xOy 平面内的湿膨胀系数；ΔT 为温度变化值；ΔC 为吸水浓度，定义为材料吸湿后增加的质量与干燥状态下的质量之比。任意方向与主方向的热胀系数、湿胀系数关系为

$$\begin{cases}\boldsymbol{\alpha}=\boldsymbol{T}^{\mathrm{T}}\boldsymbol{\alpha}_{12}\\ \boldsymbol{\beta}=\boldsymbol{T}^{\mathrm{T}}\boldsymbol{\beta}_{12}\end{cases} \tag{4}$$

式中：$\boldsymbol{\alpha}_{12}=[\alpha_1\quad\alpha_2\quad0]^{\mathrm{T}}$，其中 α_1 和 α_2 分别为平行纤维方向和垂直纤维方向的热膨胀系数；$\boldsymbol{\beta}_{12}=[\beta_1\quad\beta_2\quad0]^{\mathrm{T}}$，其中 β_1 和 β_2 分别为平行纤维方向和垂直纤维方向的湿膨胀系数；$\boldsymbol{T}^{\mathrm{T}}$ 为坐标变换矩阵。由式(1)～式(4)可得：

$$\boldsymbol{\sigma}=\bar{\boldsymbol{Q}}(\boldsymbol{\varepsilon}-\Delta T\boldsymbol{\alpha}-\Delta C\boldsymbol{\beta}) \tag{5}$$

式(5)与一般复合材料单层本构关系不同的是可以将温度和湿度效应产生的应力考虑在内。

1.3　内力计算方程

截面内力为

$$\begin{aligned}\boldsymbol{N}&=\int_{-t/2}^{t/2}\boldsymbol{\sigma}\,b\,\mathrm{d}z\\ &=\sum_{k=1}^{n}\int_{z_{k-1}}^{z_k}\bar{\boldsymbol{Q}}_k(\boldsymbol{\varepsilon}-\Delta T\boldsymbol{\alpha}_k-\Delta C\boldsymbol{\beta}_k)b\,\mathrm{d}z\end{aligned} \tag{6}$$

式中：t 为梁的厚度；$\boldsymbol{N}=[N_x\quad N_y\quad N_{xy}]^{\mathrm{T}}$，其中 N_x 和 N_y 为 x 和 y 方向上的内力，N_{xy} 为 xOy 面内力；z_k 和 z_{k-1} 为第 k 层和第 $k-1$ 层厚度方向的坐标；$\bar{\boldsymbol{Q}}_k$ 为第 k 层材料的刚度阵；$\boldsymbol{\alpha}_k$ 和 $\boldsymbol{\beta}_k$ 为分别为第 k 层的热膨胀系数和湿膨胀系数。基于 Kirchhoff 假定[13]，有如下几何关系：

$$\boldsymbol{\varepsilon}=\boldsymbol{\varepsilon}_0+y\boldsymbol{K} \tag{7}$$

式中：$\boldsymbol{\varepsilon}_0=[\varepsilon_{0,x}\quad\varepsilon_{0,y}\quad\gamma_{0,xy}]^{\mathrm{T}}$ 为复合材料梁中面应变；$\boldsymbol{K}=[K_x\quad K_y\quad K_{xy}]^{\mathrm{T}}$，其中 K_x 和 K_y 为中面挠曲率，K_{xy} 为中面扭曲率。将式(7)代入式(6)可得：

$$\boldsymbol{N}=b(\boldsymbol{A}\boldsymbol{\varepsilon}_0+\boldsymbol{B}\boldsymbol{K}-\boldsymbol{N}_{\mathrm{T}}-\boldsymbol{N}_{\mathrm{H}}) \tag{8}$$

式中：$\boldsymbol{A}$ 为拉伸刚度；$\boldsymbol{B}$ 为拉-弯耦合刚度；$\boldsymbol{N}_{\mathrm{T}}$ 和 $\boldsymbol{N}_{\mathrm{H}}$ 分别为热内力和湿内力。

设梁不可伸长，有

$$u_{,x}\approx v_{,x}^2/2 \tag{9}$$

式中：u 为轴向位移变量；v 为摆振方向位移变量；$(\,)_{,x}$ 表示 $(\,)$ 对 x 的 1 阶偏导数，x 的个数代表偏导数的阶数。由式(6)～式(8)可得湿热环境下复合材料梁轴向内力为

复合材料学报 fhclxb.buaa.edu.cn

赠阅 复合材料学报

$$N_x = b\left[A_{11}\left(\frac{1}{2}v_{,x}^2 + yv_{,xx}\right) - B_{11}v_{,xx} - \Delta TC_{\mathrm{T}}^{(\mathrm{N})} - \Delta CC_{\mathrm{C}}^{(\mathrm{N})}\right] \tag{10}$$

式中：

$$\begin{cases} C_{\mathrm{T}}^{(\mathrm{N})} = \sum_{k=1}^{n}\left\{\left[\bar{Q}_{11}(\alpha_1\cos^2\theta+\alpha_2\sin^2\theta) + \bar{Q}_{12}(\alpha_1\sin^2\theta+\alpha_2\cos^2\theta) + 2\bar{Q}_{16}(\alpha_1-\alpha_2)\sin\theta\cos\theta\right]_k(z_k-z_{k-1})\right\} \\ C_{\mathrm{C}}^{(\mathrm{N})} = \sum_{k=1}^{n}\left\{\left[\bar{Q}_{11}(\beta_1\cos^2\theta+\beta_2\sin^2\theta) + \bar{Q}_{12}(\beta_1\sin^2\theta+\beta_2\cos^2\theta) + 2\bar{Q}_{16}(\beta_1-\beta_2)\sin\theta\cos\theta\right]_k(z_k-z_{k-1})\right\} \end{cases}$$

其中：A_{11} 为拉伸刚度；B_{11} 为拉-弯耦合刚度；$[]_k$ 代表第 k 层。

旋转效应引起的离心力和科氏力分别为

$$P_0 = \int_x^L \bar{\rho}\bar{A}(R+x)\Omega^2\,\mathrm{d}x = mb\Omega^2\left[R(L-x)+\frac{1}{2}(L^2-x^2)\right] \tag{11}$$

$$F_{\mathrm{C}} = 2\Omega\bar{\rho}\bar{A}\frac{\partial v}{\partial t} = 2mb\Omega v_{,t} \tag{12}$$

式中：$\bar{\rho} = \sum_{k=1}^{n}\rho_k h_k \Big/ \sum_{k=1}^{n} h_k$ 为平均密度，其中 ρ_k 为第 k 层材料的密度，$h_k = z_k - z_{k-1}$ 为第 k 层材料的厚度；$\bar{A} = b\sum_{k=1}^{n} h_k$ 为截面的面积；$m = \sum_{k=1}^{n}\rho_k h_k$。综合式(9)和式(11)～式(12)得旋转复合材料梁截面轴力为

$$N = N_x + P_0 + F_{\mathrm{C}} = b\left[A_{11}\left(\frac{1}{2}v_{,x}^2 + yv_{,xx}\right) - B_{11}v_{,xx} - \Delta TC_T^{(\mathrm{N})} - \Delta CC_C^{(\mathrm{N})} + \frac{1}{2}m\Omega^2(L^2-x^2) + mR\Omega^2(L-x) + 2m\Omega v_{,t}\right] \tag{13}$$

摆振时绕 z 轴弯矩为

$$M_z = \int_{-t/2}^{t/2}\int_{-b/2}^{b/2}\sigma_x y\,\mathrm{d}y\,\mathrm{d}z = -\frac{b^3}{12}A_{11}v_{,xx} \tag{14}$$

由式(14)可知，摆振时，温度和湿度效应均不产生绕 z 轴弯矩。

1.4 振动控制方程及边界条件

基于 d'Alembert 原理，可得复合材料梁摆振方程为

$$\frac{\partial^2 M_z}{\partial x^2} + \frac{\partial(Nv_{,x})}{\partial x} - mb\frac{\partial^2 v}{\partial t^2} = 0 \tag{15}$$

将式(13)～式(14)代入式(15)，忽略非线性，可得：

$$\frac{b^2A_{11}v_{,xxxx}}{12} - \left[m\Omega^2R(L-x) + \frac{1}{2}m\Omega^2(L^2-x^2) - \Delta TC_T^{(\mathrm{N})} - \Delta CC_C^{(\mathrm{N})}\right]v_{,xx} + m\Omega^2(R+x)v_{,x} + mv_{,tt} = 0 \tag{16}$$

旋转复合材料梁边界条件可表示为

$$\begin{cases} v(x,t)\big|_{x=0} = 0 \\ v_{,x}(x,t)\big|_{x=0} = 0 \\ v_{,xx}(x,t)\big|_{x=L} = 0 \\ v_{,xxx}(x,t)\big|_{x=L} = 0 \end{cases} \tag{17}$$

式中：$v(x,t) = \sum_{i=1}^{G}\varphi_i(x)q_i(t)$，其中 $\varphi_i(x)$ 为满足边界条件的一组线性无关试函数，$q_i(t)$ 为广义坐标，G 为模态阶数。

2 方程解法

基于Galerkin法，将 $v(x,t)$ 代入式(16)，等式两端同乘以 $\varphi_j(x)$ 并沿梁长 L 进行积分，得：

$$\boldsymbol{M}\ddot{\boldsymbol{q}} + \boldsymbol{K}\boldsymbol{q} = \boldsymbol{0} \tag{18}$$

式中：$\boldsymbol{M}$ 为质量阵；$\boldsymbol{K}$ 为刚度阵；$\boldsymbol{q}$ 为式(18)的解。各分项表达式为

$$\boldsymbol{M} = [m_{ij}]_{G\times G}$$

$$\boldsymbol{K} = (\Delta TC_{\mathrm{T}}^{(\mathrm{N})} + \Delta CC_{\mathrm{C}}^{(\mathrm{N})})\boldsymbol{K}^{(2)} + m\Omega^2(\boldsymbol{K}^{(6)} - \boldsymbol{K}^{(5)}) - mR\Omega^2\boldsymbol{K}^{(3)} + b^2A_{11}\boldsymbol{K}^{(4)}/12$$

$$\boldsymbol{K}^{(q)} = [k_{ij}^{(q)}]_{G\times G}$$

$$m_{ij} = m\int_0^L \varphi_i(x)\varphi_j(x)\,\mathrm{d}x$$

$$k_{ij}^{(2)} = \int_0^L \varphi_i''(x)\varphi_j(x)\,\mathrm{d}x$$

$$k_{ij}^{(3)} = \int_0^L (L-x)\varphi_i''(x)\varphi_j(x)\,\mathrm{d}x$$

$$k_{ij}^{(4)} = \int_0^L \varphi_i''''(x)\varphi_j(x)\,\mathrm{d}x$$

$$k_{ij}^{(5)} = \frac{1}{2}\int_0^L (L^2-x^2)\varphi_i''(x)\varphi_j(x)\,\mathrm{d}x$$

$$k_{ij}^{(6)} = \int_0^L (R+x)\varphi_i'(x)\varphi_j(x)\,\mathrm{d}x$$

$$i, j = 1, 2, \cdots, G;\ q = 2, 3, \cdots, 6$$

其中 $(\Delta TC_{\mathrm{T}}^{(\mathrm{N})} + \Delta CC_{\mathrm{C}}^{(\mathrm{N})})\boldsymbol{K}^{(2)}$ 由湿热效应引起，

复合材料学报 fhclxb.buaa.edu.cn

$m\Omega^2(\boldsymbol{K}^{(6)}-\boldsymbol{K}^{(5)})$ 由旋转效应产生，$mR\Omega^2\boldsymbol{K}^{(3)}$ 由轮毂半径和旋转效应联合作用引起，$b^2A_{11}\boldsymbol{K}^{(4)}/12$ 为拉伸刚度。

假设：

$$\boldsymbol{q}=\boldsymbol{Q}e^{i\omega t'} \tag{19}$$

式中：$\boldsymbol{Q}$ 为广义模态；ω 为频率；t' 为时间。

将式(19)代入式(18)，有

$$(\boldsymbol{K}-\omega^2\boldsymbol{M})\boldsymbol{Q}=\boldsymbol{0} \tag{20}$$

式中：$(\boldsymbol{K}-\omega^2\boldsymbol{M})$ 为系统的特征矩阵，由此矩阵的特征行列式可求得湿热环境下旋转复合材料梁各阶摆振频率。

3　数值计算与讨论

算例中复合材料梁模型均对称铺设，石墨/环氧(AS/3501)复合材料弹性模量随吸水浓度和温度的变化[11]如表 1 所示，可见 E_1 不随吸水浓度和温度的变化而变化，E_2 随湿热环境加剧而降低，G_{12} 随温度升高而降低。复合材料梁的几何参数如表 2 所示，AS/3501 复合材料的密度为 1 600 kg/m^3。

表 1　石墨/环氧(AS/3501)复合材料弹性模量随吸水浓度和温度的变化[11]

Table 1　Variation of elastic modulus of graphite/epoxy (AS/3501) composites versus moisture concentration and temperature[11]

Elastic modulus/GPa	Moisture concentration ΔC/wt%					Temperature T/℃				
	0	0.25	0.50	0.75	1.00	25	50	75	100	125
E_1	130	130	130	130	130	130	130	130	130	130
E_2	9.5	9.5	9.5	9.5	9.5	9.5	8.5	8.0	7.5	7.0
G_{12}	6.00	6.00	6.00	6.00	6.00	6.00	6.00	5.50	5.00	4.75

Notes: $\alpha_1=-0.3\times10^{-6}$℃$^{-1}$, $\alpha_2=28.1\times10^{-6}$℃$^{-1}$; $\beta_1=0$, $\beta_2=0.44\times10^{-6}$.

表 2　复合材料梁的几何参数

Table 2　Geometric parameters of composite beam

Length/m	Width/m	Thickness/m
10	0.03	0.01

3.1　方法有效性验证

取悬臂梁模态函数 $\varphi_i(x)$ 为试函数：

$$\varphi_i(x)=\cosh(k_ix)-\cos(k_ix)-r_i[\sinh(k_ix)-\sin(k_ix)] \tag{21}$$

式中：$r_i=\dfrac{\sinh(k_iL)-\sin(k_iL)}{\cosh(k_iL)+\cos(k_iL)}(i\geqslant1)$，其中 k_iL 为频率方程 $\cosh(k_iL)\cos(k_iL)=-1$ 的根。

计算 $\Delta T=25$ ℃，$\Delta C=1.0$wt% 时梁的摆振频率，并与有限元结果作对比，说明本文 $\varphi_i(x)$ 取法及其阶数的合理性。当模态阶数 G 取 32 时，各阶摆振频率均收敛为稳定值。$G=32$ 时，复合材料梁在不同角速度下的前 4 阶摆振频率数值解(Present)与有限元解(FEM)的对比如表 3 所示。可见，各阶摆振频率的数值解与有限元解最大误差为 1.5%，表明 $\varphi_i(x)$ 的取法和模态阶数合理。计算中若无特别声明，均取 $G=32$，$R=0.2$ m，复合材料参数和复合材料梁几何参数按表 1 和表 2 取值，复合材料的铺层方式均为$[-45/45]_s$。

表 3　复合材料梁在不同角速度下的前 4 阶摆振频率数值解(Present)与有限元解(FEM)的对比

Table 3　Comparison of numerical solution (Present) and finite element solution (FEM) of first four order lead-lag vibration frequencies of composite beams under different angular velocities

Angular velocity Ω/(rad·s^{-1})	Lead-lag frequency/Hz							
	1st mode		2nd mode		3rd mode		4th mode	
	Present	FEM	Present	FEM	Present	FEM	Present	FEM
0	0.422 9	0.423 4	2.650 3	2.655 3	7.420 3	7.445 5	14.539 0	14.633 5
10	1.004 7	1.008 0	3.342 9	3.358 3	8.096 5	8.152 4	15.614 6	15.742 6
20	1.871 0	1.880 2	5.139 3	5.177 8	9.850 4	9.943 0	18.469 4	18.715 0
40	3.669 7	3.694 3	10.343 3	10.438 5	14.931 0	15.111 7	27.024 5	27.421 8

Notes: $\Delta T=25$ ℃, $\Delta C=1.0$wt%.

3.2　湿度对摆振频率的影响

当 $\Delta T=0$、$\Omega=1$ rad/s 时，复合材料梁摆振频率随吸水浓度 ΔC 的变化如图 2 所示。可以看出，当 ΔC 介于 0～1.0wt% 范围内时，各阶摆振频率均随吸水浓度增大而降低，这是因为吸水使材料力学性能降低，复合材料梁刚度变弱致使摆振频率减小。但总的来说，湿度对摆振频率的影响较小。

复合材料学报 fhclxb.buaa.edu.cn

赠阅 复合材料学报

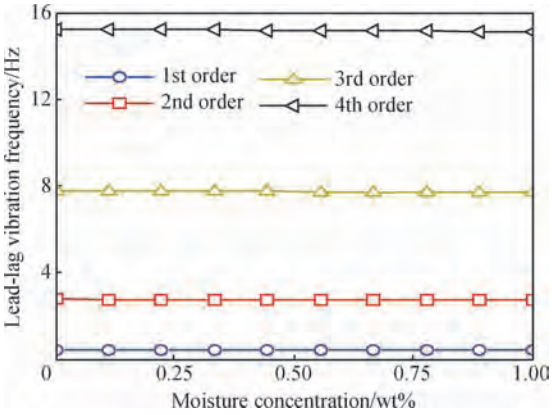


图 2　复合材料梁摆振频率随吸水浓度 ΔC 的变化（$\Delta T=0$，$\Omega=1$ rad/s）

Fig. 2　Variations of lead-lag vibration frequencies of composite beams versus moisture concentration ΔC ($\Delta T=0$, $\Omega=1$ rad/s)

3.3　温度对摆振频率的影响

当 $\Delta C=0$、$\Omega=10$ rad/s 时，复合材料梁摆振频率随温度变化值 ΔT 的变化如图 3 所示。可见，温度对低阶摆振频率的影响较小，对高阶频率的影响较大，各阶摆振频率均随温度的升高而降低。这是因为在温度升高时，材料力学性能降低，结构刚度降低，导致结构摆振频率降低。温度的升高，除了能使材料的弹性模量降低外，还会导致结构产生热膨胀。

当 ΔT 为 0 或 100 ℃、$\Delta C=0$、$\Omega=10$ rad/s、不考虑热膨胀时，材料性能随温度的变化对复合材料梁第 4 阶摆振频率的影响如图 4 所示。可见，温度升高使结构的摆振频率降低，正好与温度升高材料性能降低，使结构刚度变弱从而使结构频率减小的趋势相符。但在给定的温度范围内，材料性能变化对结构摆振频率的影响并不大。

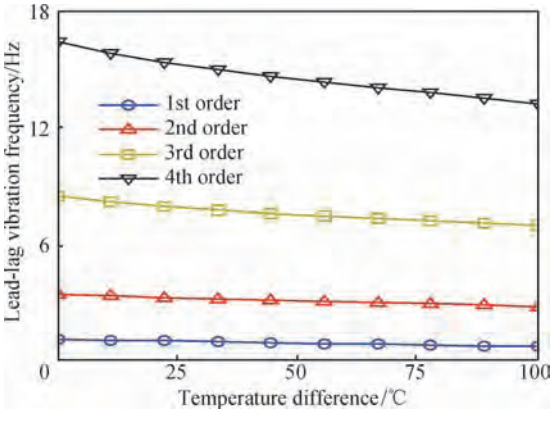


图 3　复合材料梁摆振频率随温度变化值 ΔT 的变化（$\Delta C=0$，$\Omega=10$ rad/s）

Fig. 3　Variations of lead-lag vibration frequencies of composite beams versus temperature difference ΔT ($\Delta C=0$, $\Omega=10$ rad/s)

当 ΔT 为 0 或 100 ℃、$\Delta C=0$、$\Omega=10$ rad/s、不考虑材料性能随温度的变化时，热膨胀对复合材料梁第 4 阶摆振频率的影响如图 5 所示。可见，摆振频率随温度的升高而降低，并且热膨胀对结构摆振频率的影响比材料性能变化对其的影响更明显。

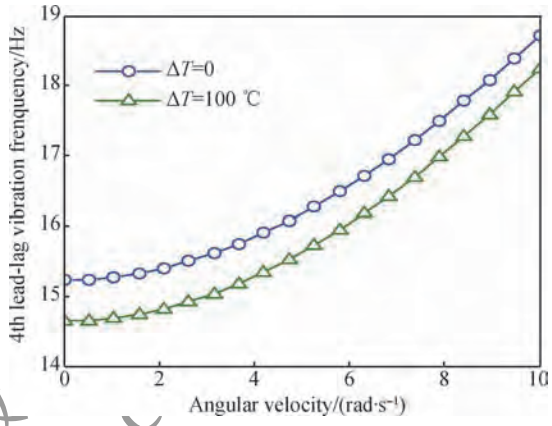


图 4　材料性能随温度的变化对复合材料梁第 4 阶摆振频率的影响（$\Delta C=0$，$\Omega=10$ rad/s）

Fig. 4　Effects of material property change caused by temperature on 4th order lead-lag vibration frequencies of composite beams ($\Delta C=0$, $\Omega=10$ rad/s)

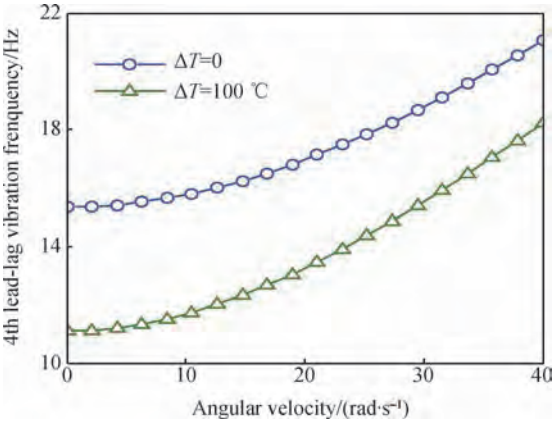


图 5　热膨胀对复合材料梁第 4 阶摆振频率的影响（$\Delta C=0$，$\Omega=10$ rad/s）

Fig. 5　Effects of thermal expansion on 4th order lead-lag vibration frequencies of composite beams ($\Delta C=0$, $\Omega=10$ rad/s)

综合图 4 和图 5 可知，摆振频率随温度的升高而降低是由材料性能变化和热膨胀效应的联合作用引起的。

3.4　湿热-转动联合效应对摆振频率和模态的影响

图 6 为湿热-转动联合效应对复合材料梁第 1 阶和第 2 阶摆振频率的影响。可见，不同湿热条件下的同阶摆振频率差异明显，湿热条件越剧烈，摆

复合材料学报 bcjxb.buaa.edu.c

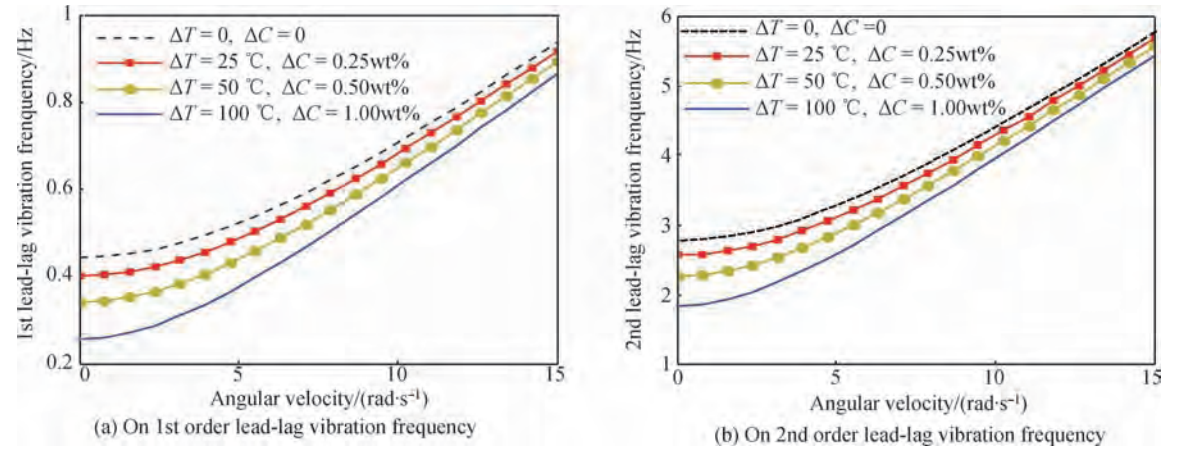


图 6　湿热-转动联合效应对复合材料梁第 1 阶和第 2 阶摆振频率的影响

Fig. 6　Effect of humidity-temperature combined influence on 1st order and 2nd order lead-lag vibration frequencies of composite beams

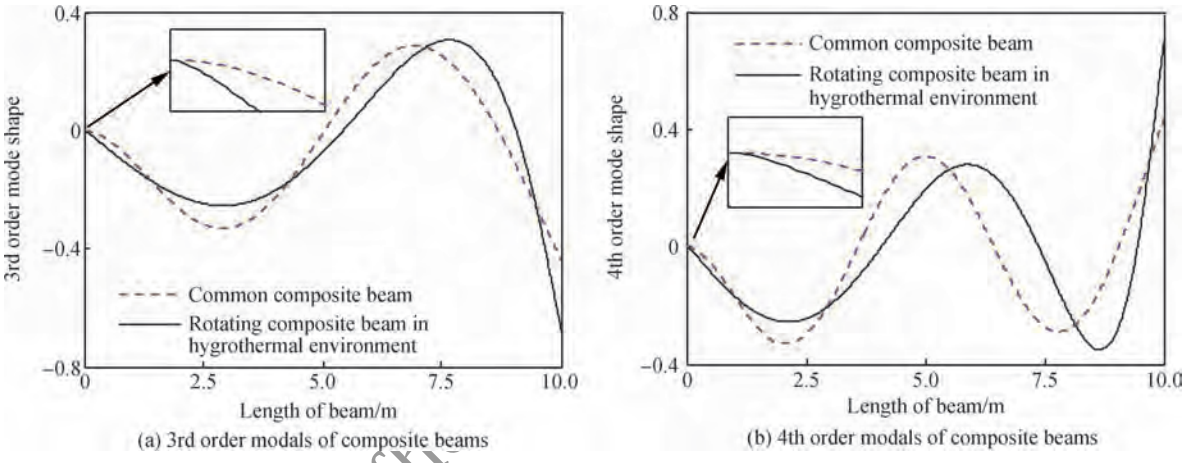


图 7　湿热-转动联合效应下与无湿热、无转动条件下复合材料梁第 3 阶和第 4 阶模态振型的对比

(R = 0.5 m, Ω = 20 rad/s, ΔT = 50 ℃, ΔC = 1.0wt%)

Fig. 7　Comparison of mode shapes of 3rd order and 4th order modals of composite beams under humidity-temperature combined influence and non-humidity-temperature, non-rotation condition (R = 0.5 m, Ω = 20 rad/s, ΔT = 50 ℃, ΔC = 1.0wt%)

振频率越低。此外，各阶摆振频率均随转速的增大而增大，湿热环境对摆振频率的影响将随转速的增大而逐渐减弱。

湿热与转动效应均会引起复合材料梁刚度的变化，从而改变其模态。R = 0.5 m 时，湿热-转动联合效应下与无湿热、无转动条件下复合材料梁第 3 阶和第 4 阶模态振型的对比如图 7 所示。可见，湿热-转动联合效应对第 3 阶和第 4 阶模态均有显著影响，且使模态的节点位置发生明显偏移。

4　结　论

(1) 摆振时，温度和湿度效应将分别产生热轴力和湿轴力，但不产生绕 z 轴弯矩。

(2) 在一定湿度和温度范围内，石墨/环氧树脂复合材料梁的摆振频率随湿度和温度条件的加剧而降低。

(3) 湿热联合作用对旋转复合材料梁各阶摆振频率影响显著，不同的湿热组合影响效果不同。

(4) 湿热与转动联合作用将改变旋转复合材料梁模态的节点位置。

参考文献：

[1] Zhang S S, Zhuang Z. Composite materials and viscoelasticity mechanics[M]. Beijing: China Machine Press, 2011: 152-164 (in Chinese).
张少实，庄茁. 复合材料与粘弹性力学[M]. 北京：机械工业出版社，2011：152-164.

[2] Lee S H, Shin S H, Yoo H H. Flapwise bending vibration

analysis of rotating composite cantilever beams[J]. KSME International Journal, 2004, 18(2): 240-245.

[3] Mcgee D G, Chu H R. Three-dimensional vibration analysis of rotating laminated composite blades[J]. ASME Journal of Engineering for Gas Turbines and Power, 1994, 116(3): 663-671.

[4] Chandiramani N K, Librescu L, Shete C D. On the free vibration of rotating composite beams using a higher order shear formulation[J]. Aerospace Science and Technology, 2002, 6(8): 545-561.

[5] Lee S Y, Sheu J J, Lin S M. In-plane vibrational analysis of rotating curved beam with elastically restrained root[J]. Journal of Sound and Vibration, 2008, 315(4-5): 1086-1102.

[6] Turhan Ö, Bulut G. On nonlinear vibrations of a rotating beam[J]. Journal of Sound and Vibration, 2009, 322(1-2): 314-335.

[7] Oh S Y, Song O, Livrescu L. Effects of pretwist and presetting on coupled bending vibrations of rotating thin-walled composite beams[J]. International Journal of Solids and Structure, 2003, 40(5): 1203-1224.

[8] Huang C L, Lin W Y, Hsiao K M. Free vibration analysis of rotating Euler beams at high angular velocity[J]. Computers and Structures, 2010, 88(17-18): 991-1001.

[9] Rao V V S, Sinha P K. Dynamic response of multidirectional composites in hygrothermal environments[J]. Composite Structures, 2004, 64(3-4): 329-338.

[10] Naidu N V, Sinha P K. Nonlinear free vibration analysis of laminated composite shells in hygrothermal environments[J]. Composite Structures, 2007, 77(4): 475-483.

[11] Yang J M, Sun L X, Wu L J, et al. Geometrically nonlinear analysis of laminated composite plates under hygrothermal environments[J]. Engineering Mechanics, 2005, 22(5): 59-63 (in Chinese).
杨加明，孙良新，吴丽娟，等. 湿热环境下复合材料层合板的几何非线性分析[J]. 工程力学，2005，22(5)：59-63.

[12] Patel B P, Ganapathi M, Makhecha D P. Hygrothermal effects on the structural behaviour of thick composite laminates using higher-order theory[J]. Composite Structures, 2002, 56(1): 25-34.

[13] Shen G L, Hu G K. Mechanics of composite materials[M]. Beijing: Tsinghua University Press, 2006: 132-143. (in Chinese)
沈观林，胡更开. 复合材料力学[M]. 北京：清华大学出版社，2006：132-143.

Influences of hygrothermal environment on lead-lag vibration characteristics of rotating composite beams

JIANG Baokun, ZHANG Xuanling, LI Yinghui*

(School of Mechanics and Engineering, Southwest Jiaotong University, Chengdu 610031, China)

Abstract: First, the expressions of axial force and bending moment for the rotating composite beams were deduced based on the constitutive relations of composites under hygrothermal environment. The influences of temperature and humidity on axial force and bending moment were analyzed. Then, the d'Alembert principle was employed to establish the lead-lag vibration governing equation for the rotating composite beams. The temperature and humidity effects on the stiffness of rotating composite beams were investigated after solving the equation by Galerkin method. Finally, the effects of hygrothermal environment on lead-lag vibration dynamic characteristics of rotating composite beams were analyzed by numerical simulation. The results show that hygrothermal environment affects lead-lag vibration frequency and modal of rotating composites beams conspicuously. Lead-lag vibration frequency decreases when the hygrothermal environment exacerbates. The effect of thermal expansion on lead-lag vibration frequency is more obvious than that of material properties variations. The combined effect of hygrothermal environment and rotating result in the obvious locational excursion of modal nodes.

Keywords: hygrothermal environment; rotating; composite beam; Galerkin method; lead-lag vibration characteristics

复合材料学报 fhclxb.buaa.edu.cn

复合材料学报
Acta Materiae Compositae Sinica
第 32 卷 第 2 期 4 月 2015 年
Vol. 32 No. 2 April 2015

赠阅 复合材料学报

DOI：10.13801/j.cnki.fhclxb.20140604.004

结构化增韧层增韧 RTM 复合材料预成型体的渗透特性

全下文载

刘刚*[1]，张朋[1]，李伟东[1]，胡晓兰[2]，包建文[1]，益小苏[1]
（1. 中航工业复合材料技术中心 北京航空材料研究院，先进复合材料重点实验室，北京 100095；
2. 厦门大学 材料学院，厦门 361005）

摘 要： 选用尼龙无纺布（Polyamide Nonwoven Fabric，PNF）作为结构化增韧层，研究了增韧层的引入对纤维预成型体在树脂传递模塑成型（RTM）工艺过程中渗透特性的影响。结果表明：在径向非饱和流动模式下，层间增韧预成型体沿纤维方向的渗透率为 $5.2\times10^{-12}m^2$，略低于非增韧预成型体的 $7.1\times10^{-12}m^2$，而沿垂直于纤维方向的渗透率为 $2.3\times10^{-12}m^2$，略高于非增韧预成型体的 $1.6\times10^{-12}m^2$。此外，层间增韧预成型体的单向饱和流动渗透率为 $2.6\times10^{-12}m^2$，较非增韧预成型体的 $1.9\times10^{-11}m^2$ 下降了约 1 个数量级，z 向饱和流动渗透率较非增韧预成型体的 $1.3\times10^{-13}m^2$ 下降至 $2.5\times10^{-14}m^2$，同样下降了约 1 个数量级。对复合材料层间微观形貌的分析结果表明：造成预成型体渗透率下降的主要原因首先是 PNF 引入至层间之后将阻碍层间树脂的快速流动，同时增韧层将使层内纤维含量明显升高，由 55.3vol%上升到 63.7vol%。

关键词： RTM；尼龙无纺布；复合材料；层间增韧；渗透率
中图分类号： TB332 **文献标志码：** A **文章编号：** 1000-3851(2015)02-0586-08

以树脂转移模塑（RTM）工艺为代表的液态成型技术是当前国际先进复合材料低成本制造技术领域研究与发展的主流。RTM 成型技术的关键是需要一个低黏度的专用树脂，为满足这一特性，RTM 树脂的分子量一般较小，导致树脂固化后较脆。此外航空用高性能树脂要求具有较高的结构性能及耐温等级，因此树脂基体的交联密度较高，同样增加了其脆性。由此，RTM 复合材料的层间韧性较差，使其抗冲击损伤能力较差。但对于航空复合材料而言，韧性尤其是层间韧性决定着复合材料的损伤容限，而损伤容限直接关系到复合材料的设计许用值，直接影响飞机结构的减重效率。因此，RTM 技术中树脂低黏度与复合材料高韧性的矛盾，是国内外复合材料技术研究关注的焦点[1]。

传统的“原位”增韧方法会大大增加树脂基体的黏度[2-6]，对于 RTM 工艺来说，这与其所追求的树脂低黏度和良好的流动性显然是矛盾的。

“离位（Ex-situ）”增韧技术是近年来发展的一种全新的复合材料增韧技术，其核心是将基体树脂的主组分与增韧组分分离，将增韧效果定域在对复合材料韧性贡献最大的层间位置，从而最大限度地获得增韧效果[7]。前期的研究结果表明[8-11]，“离位”增韧技术可以有效地解决 RTM 工艺过程中树脂低黏度与复合材料高韧性之间的矛盾，大幅度提升 RTM 复合材料的层间性能。但是，利用“离位”增韧技术仍然需要克服高分子-高分子复相或多相系复杂、复相材料相变的材料化学限制、精确控制热反应诱导失稳分相动力学等困难[12-15]。

事实上，无论是传统的“原位”增韧方法或“离位”增韧方法，其通过反应诱导相分离形成的热固-热塑双连续结构是实现复合材料韧性提高的根本原因[2, 5-6, 16]，而非反应诱导相分离的热固-热塑体系则往往被忽略。如果能够在复合材料的层间形成一种非反应诱导相分离的热固-热塑双连续结构，将

收稿日期： 2014-02-17；**录用日期：** 2014-05-09；**网络出版时间：** 2014-06-04 08:47
网络出版地址： www.cnki.net/kcms/detail/10.13801/j.cnki.fhclxb.20140604.004.html
基金项目： 国家自然科学基金(51203144)
通讯作者： 刘刚，博士，高级工程师，研究方向为树脂基复合材料。 E-mail：liugang@iccas.ac.cn

引用格式： *刘刚，张朋，李伟东，等. 结构化增韧层增韧 RTM 复合材料预成型体的渗透特性 [J]. 复合材料学报，2015，32(2)：586-593. Liu G，Zhang P，Li W D，et al. Permeability of toughened RTM composite preforms by structural toughening layer[J]. Acta Materiae Compositae Sinica，2015，32(2)：586-593.*

复合材料学报 fhclxb.buaa.edu.cn

赠阅 复合材料学报

很可能同样能够实现复合材料层间韧性的提升。课题组在前期的研究工作中，选择了一种与树脂基体不发生反应诱导相分离的韧性高分子材料(尼龙)作为增韧剂，将其预制成具有高孔隙率的连续纤维无纺布结构作为结构化增韧层，从“离位”增韧的思想出发对 RTM 复合材料进行了层间增韧改性，通过尼龙无纺布与层间树脂相互贯穿形成的非反应诱导相分离的双连续结构，能够有效地阻碍层间裂纹的扩展，从而大幅度提高复合材料的层间韧性，对复合材料的抗低速冲击损伤性能起到了显著的作用[17]。

但是，一种增韧技术是否可行，除去考察其增韧效果以外，还应关注其工艺可实现性，而 RTM 工艺中代表其工艺性的关键参数为渗透率 K，K 是纤维材料的固有属性，它描述了织物或纤维预成型体对树脂流动的阻碍作用，是微观材料物理性能与宏观产品质量的桥梁与纽带[18-21]。

近年来，大量国外学者相继对渗透率的测试方法、不同织物的结构、不同试验流体等方面进行了深入的研究[22-25]。同时，国内学者在渗透率研究方面也取得了较为显著的成果。如采用单向饱和流动法对纤维层厚度方向的饱和渗透率进行了测定[26]，考察了玻璃纤维单向织物、碳纤维单向织物、碳纤维平纹织物的纤维体积分数随压力的变化规律。采用单向玻璃纤维织物，利用 Darcy 定律测定了不同铺层方式下织物的渗透率，研究了铺层方式对织物渗透率的影响，证明铺层方式改变时织物的渗透率大小和主轴方向发生改变，其关系符合椭圆的叠加原理[27]。在 Kozeny-Carman 公式的基础上建立了单向预成型体纵向渗透率的统计模型[28]，克服了以往渗透率模型不能反映预成型体渗透特性极限情况的缺点。

综上所述，对于预成型体渗透率方面的研究，国内外学者针对纤维种类、织物类型、铺层方式、树脂流动浸润模式、渗透率模拟计算等方面开展了大量的研究工作，但对于纤维铺层之间附载增韧剂、定型剂等功能组分的预成型体渗透特性的研究以及功能组分引入层间后对 RTM 工艺性能影响的相关报道较少。因此，笔者讨论了采用尼龙无纺布层间增韧前、后预成型体在 RTM 工艺过程中径向非饱和流动渗透率、单向饱和流动渗透率以及 z 向饱和流动渗透率等渗透特性参数的变化，并对复合材料层合板内部的微观形貌进行分析，以验证这种增韧方法的工艺可行性。

1 实验材料及方法

1.1 原材料

采用的原材料为：中温 RTM 环氧树脂，3266，北京航空材料研究院；国产单向无纬碳纤维织物，U3160，面密度(160±7) g/m^2，威海拓展纤维有限公司；尼龙无纺布(Polyamide Nonwoven Fabric，PNF)，面密度约 20 g/m^2，北京航空材料研究院；等代流体、玉米糖浆水溶液，北京航空材料研究院。

1.2 渗透率测试

通过调节玉米糖浆水溶液浓度来得到与树脂注射黏度相当的等代流体，等代流体的黏度约为 0.08 Pa·s。采用 RP-1 型 RTM 流动在线监测系统(北京航空材料研究院)，通过调节模腔厚度来调控纤维预成型体的体积分数，在增韧预成型体中，每层碳纤维织物之间均铺覆尼龙无纺布增韧层。为描述方便，后文统一用“树脂”来指代等代流体。

首先，通过监测不同时刻“树脂”流动前沿的位置，计算获得径向非饱和流动渗透率，径向非饱和流动渗透率测试用纤维预成型体包括非增韧预成型体(NT-preform)和增韧预成型体(IT-preform)，2 种预成型体的铺层方式均为$[0°]_{12}$，不同的是增韧预成型体中，在每 2 层碳纤维织物之间均预铺覆 1 层尼龙无纺布增韧层，2 种预成型体的目标控制厚度均为 2 mm，纤维含量(V_f)均为(55±3)vol%。

其次，通过监测达到稳态流动后不同压力下“树脂”的流量与压力差的关系，根据一维 Darcy 定律分别计算不同预成型体单向及 z 向饱和流动渗透率[29-31]：

$$K=\frac{\mu L}{A}\cdot\frac{Q}{\Delta P} \tag{1}$$

式中：K 为流体的面内渗透率，m^2；μ 为流体的黏度，Pa·s；L 为试样沿流动方向的长度即预成型体的厚度，m；A 为垂直于流体流动方向的截面积，m^2；Q 为单位时间内流体的体积流量，m^3/s；ΔP 为压力差，MPa。

单向及 z 向饱和流动渗透率测试用纤维预成型体也包括 NT-preform 和 IT-preform，2 种预成型体的铺层方式均为准各向同性铺层$[45°/0°/-45°/90°]_{2s}$，不同的是增韧预成型体中，在每 2 层碳纤维织物之间均预铺覆 1 层尼龙无纺布增韧层，2 种预

复合材料学报 bcxb.buaa.edu.cn

赠阅 复合材料学报

成型体的目标控制厚度均为 2.68 mm，纤维含量均为(55±3)vol%。

1.3　实验材料的制备

PNF 增韧前后 U3160/3266 复合材料的铺层方式如表 1 所示，在每层碳纤维之间均铺覆 PNF 增韧层。完成纤维和增韧层的铺覆后，在保证模具温度达到 40～45 ℃后，将 3266 环氧树脂以 0.1 MPa 压力压入闭合模具，完成充模。然后按照 80 ℃恒温 4 h，120 ℃恒温 12 h 的固化工艺进行固化，固化反应结束后冷却至室温，脱模，得到 PNF 层间增韧改性的 U3160-PNF/3266 复合材料。以同样的方法制备未增韧的 U3160/3266 复合材料作为对比体系。

表 1　PNF 增韧前后 U3160/3266 复合材料的铺层方式

Table 1　Ply sequence of U3160/3266 composites before and after toughing by PNF

Test	Stacking sequence	V_f/vol%
Interlaminar morphology analysis	$[0°]_{12}$	55±3
SEM analysis	$[45°/0°/-45°/90°]_{4s}$	55±3

1.4　微观结构分析

复合材料试样经表面喷金处理，在 QUANTA 600 扫描电镜(美国 FEI 公司)下观察其微观结构，同时采用 LEICA DMRME 金相显微镜(德国莱卡仪器公司)对所制备的复合材料层合板进行金相显微分析。

2　结果与讨论

2.1　径向非饱和流动渗透率

纤维预成型体渗透率 K 是增强材料的固有特性，即预成型体能够被树脂浸润的性能，是液态成型工艺的重要工艺参数，直接影响树脂对预成型体的流动浸润过程和效果。并且，K 具有方向性，在预成型体的三维方向上各不相同，可以分为面内渗透率和厚度方向(ᶻ向)渗透率[29]。

常见的面内渗透率的测定方法有 2 种，径向非饱和流动法和单向饱和流动法。径向非饱和流动法是通过透明上模，观察和记录注射口在中心时树脂在恒定流速或恒定压力下对预成型体的浸润过程，然后将所记录的树脂流动前缘位置以及压力降等代入 Darcy 定律，从而求得渗透率[30-33]。而单向饱和流动法就是测定恒定流速的树脂在已充分浸润的预成型体内的一维流动压力降，然后利用 Darcy 定律计算渗透率。

除去树脂沿预成型体面内的流动浸润之外，在真正的 RTM 工艺过程中，同时存在树脂在预成型体ᶻ向的流动和浸润，因此ᶻ向渗透率[34-36]同样不能够被忽略，尤其对于厚壁结构制件而言，树脂沿厚度方向的流动也是决定其对预成型体浸润效果的关键因素之一。因此除了对预成型体的径向非饱和流动渗透率及单向饱和流动渗透率进行测试分析以外，还对预成型体的ᶻ向饱和流动渗透率进行了测试。

径向非饱和流动实验中，“树脂”对预成型体的浸渍时间为 557 s 时，非增韧与层间增韧预成型体径向非饱和流动前锋如图 1 所示。对比 PNF 层间增韧预成型体及非增韧预成型体中同一时刻“树脂”的流动前锋形状不难发现，增韧预成型体中“树脂”沿纤维方向和垂直于纤维方向流动距离的差异小于非增韧预成型体中的，并且增韧预成型体中“树脂”沿纤维方向的流动距离小于非增韧预成型体中的，而垂直于纤维方向的流动则略快于非增韧预成型体中的。对于径向非饱和流动实验中的预成型体，其铺层方式为$[0°]_{12}$，全部为单向铺层，一般来说，在单向纤维织物预成型体中，“树脂”沿纤维方向的流动速度要远大于沿垂直于纤维方向的流动速度，因此在非增韧预成型体中，所观察到的“树脂”沿纤维方向的流动距离远大于沿垂直于纤维方向的流动距离(见图 1(a))。

而对增韧预成型体而言，所选用的层间增韧层为 PNF，为一种具有近乎各向同性的高孔隙率的微观结构[17]，但层间增韧层的存在使得原本应沿纤维方向快速流动的“树脂”受到一定的阻碍，而对垂直于纤维方向的树脂流动却起到了一定的促进作用，因而缩小了增韧预成型体中“树脂”沿纤维方向和垂直于纤维方向流动距离的差异(见图 1(b))。

非增韧与层间增韧预成型体径向非饱和流动渗透率如图 2 所示。在径向非饱和流动模式下，增韧预成型体沿纤维方向的渗透率(K_{xx})为 5.2×10^{-12} m²，低于非增韧预成型体的 7.1×10^{-12} m²，而沿垂直于纤维方向的渗透率(K_{yy})为 2.3×10^{-12} m²，高于非增韧预成型体的 1.6×10^{-12} m²。不同方向上预成型体渗透率的测试结果，也进一步验证了层间 PNF 增韧层对“树脂”沿垂直于纤维方向流动的

复合材料学报 fhclxb.buaa.edu.cn

赠阅 复合材料学报

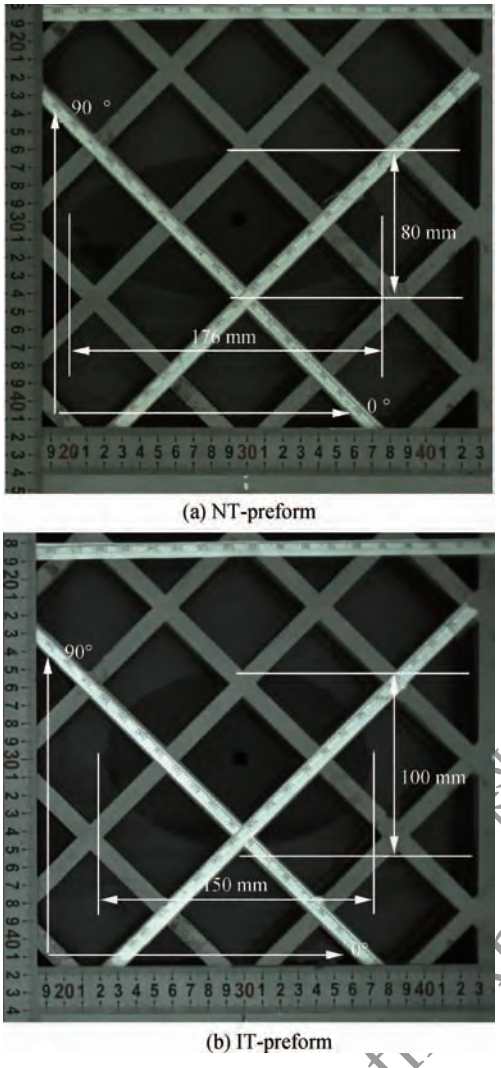


图 1　非增韧与层间增韧预成型体径向非饱和流动前锋(557 s)

Fig. 1　Radial unsaturated flow fronts of NT-preform and IT-preform (557 s)

促进作用。

2.2　单向饱和流动及 z 向饱和流动渗透率

当然，对于径向非饱和流动实验而言，“树脂”的注射方式为中心点注射方式，而在实际的 RTM 工艺中，为增加注射效率更多采用的是线注射或面注射的方式。因此，径向非饱和流动实验中观察到的增韧与非增韧预成型体中“树脂”流动前锋及渗透率的变化，尚不能完全代表增韧前后预成型体渗透特性的变化规律。所以，进一步研究了增韧前后预成型体的单向饱和流动渗透率。

图 3 为层间增韧对预成型体单向和 z 向饱和流动渗透率的影响。如图 3(a)所示非增韧预成型体的单向饱和流动渗透率为 $1.9\times10^{-11}\,m^2$，而增韧预成型体单向饱和流动渗透率降至 $2.6\times10^{-12}\,m^2$，下降了约 1 个数量级。与单向饱和流动渗透率变化趋势相同的是，如图 3(b)所示，层间增韧预成型体的 z 向饱和流动渗透率较非增韧预成型体的 $1.3\times10^{-13}\,m^2$ 下降至 $2.5\times10^{-14}\,m^2$，同样下降了约 1 个数量级。

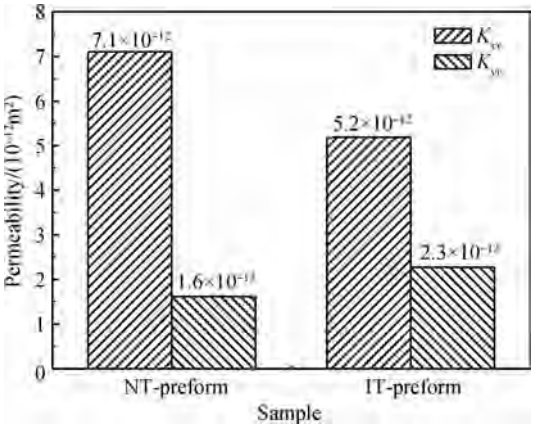


图 2　非增韧与层间增韧预成型体径向非饱和流动渗透率

Fig. 2　Radial unsaturated flow permeability of NT-preform and IT-preform

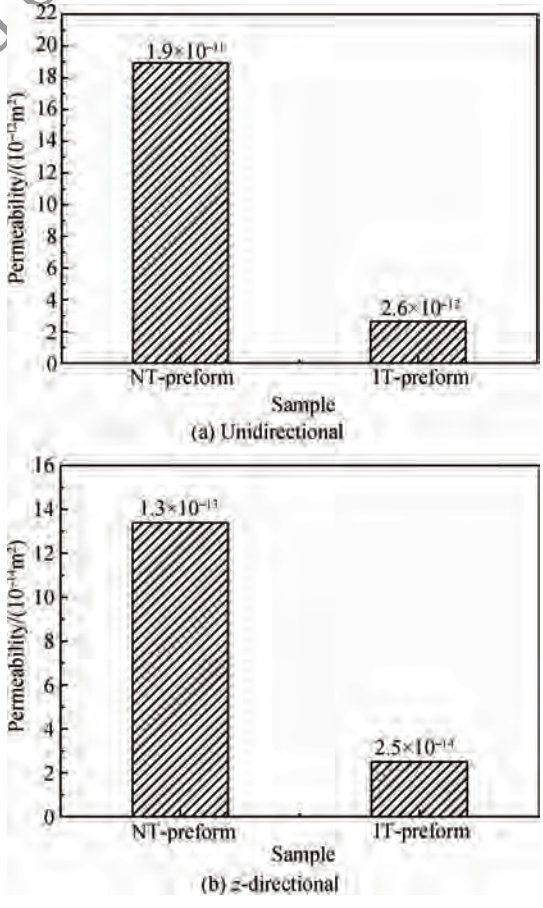


图 3　层间增韧对预成型体单向和 z 向饱和流动渗透率的影响

Fig. 3　Effects of interlaminar toughening on unidirectional and z-directional saturated flow permeability of preforms

2.3 预成型体渗透特性对层间形貌的影响

在研究了增韧前后预成型体径向非饱和流动渗透率、单向饱和流动渗透率及 z 向饱和流动渗透率的变化规律之后。采用 RTM 工艺，分别制备了 PNF 层间增韧与非增韧复合材料层合板，以期通过对复合材料层间形貌的分析来讨论预成型体渗透特性变化的内在原因，图 4 和图 5 分别为非增韧和层间增韧 U3160/3266 复合材料层间形貌及层内纤维形貌光学显微照片。结合增韧与非增韧复合材料层间形貌的分析，认为预成型体增韧前后渗透率变化的原因可能包含以下几个方面：(1) 复合材料层间部位的纤维含量一般要低于层内的纤维含量，因

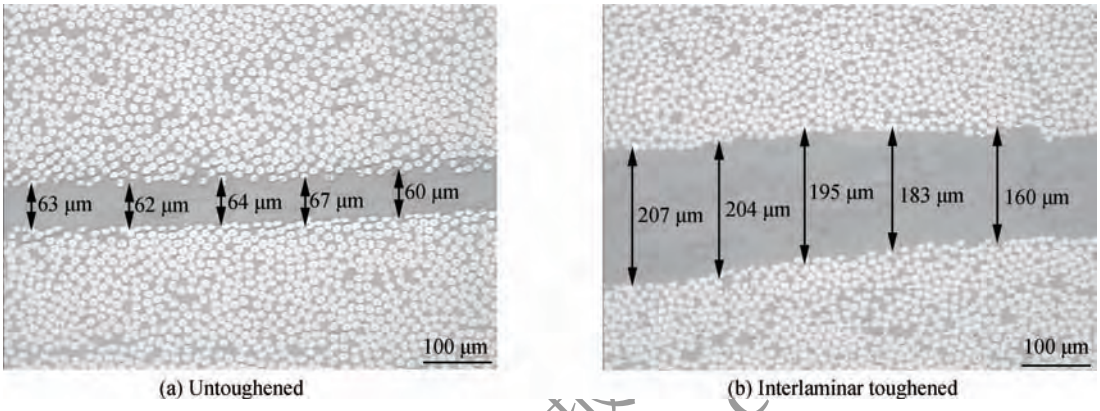


图 4 非增韧和层间增韧 U3160/3266 复合材料层间形貌光学显微照片

Fig. 4 Optical microscopic photographs of interlayer morphology in untoughened and interlaminar toughened U3160/3266 composites

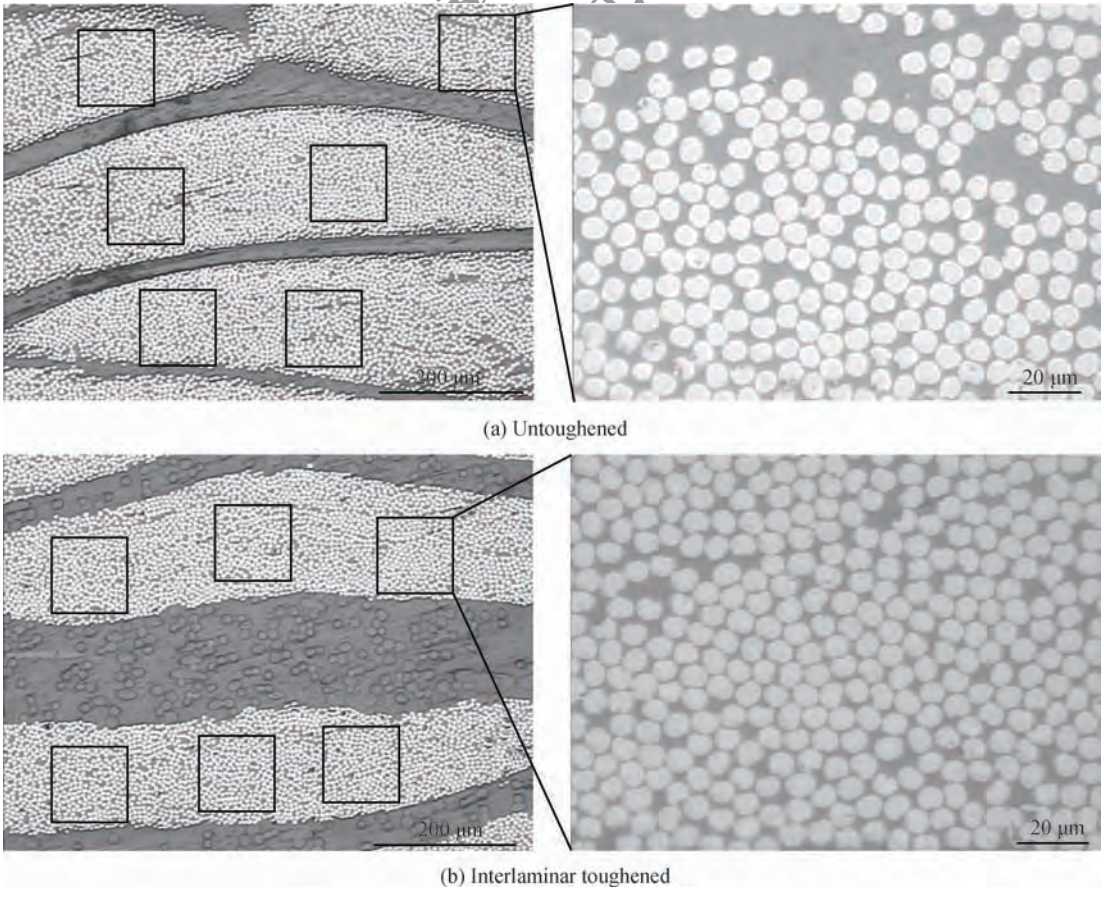


图 5 非增韧和层间增韧 U3160/3266 复合材料层内纤维形貌光学显微照片

Fig. 5 Optical microscopic photographs of fiber morphology in untoughened and interlaminar toughened U3160/3266 composites

赠阅 复合材料学报

此层间部位一般为树脂的快速流动区域。而将 PNF 引入到复合材料层间部位，虽然 PNF 具有高孔隙率的结构特点，但其对树脂在层间流动的阻碍作用依然存在，势必将降低树脂在层间部位的流动能力。(2) 非增韧复合材料的层间间距平均约为 63 μm(见图 4(a))，而将 PNF 引入到复合材料的层间部位后，其层间厚度增加至平均约为190 μm (见图 4(b))，但制备的增韧与非增韧复合材料层合板的名义厚度一致，如此 PNF 层间增韧复合材料的层内纤维含量势必将进一步提高，对增韧前后的复合材料层合板进行金相显微观察发现，非增韧复合材料层合板层内纤维的压实程度(见图 5(a))要远低于增韧复合材料层合板内的(见图 5(b))。增韧与非增韧复合材料层合板层内的纤维含量分别为约63.7vol%和约 55.3vol%(图 5 中 6 个所选区域纤维含量的平均值)。而高纤维含量则意味着预成型体渗透率将随之下降。综合这 2 个因素，PNF 层间增韧预成型体的单向及 z 向饱和流动渗透率较非增韧预成型体的出现较大的下降。但即使如此，在制备层间增韧复合材料层合板时，通过调控 RTM 工艺过程中的注射压力、树脂流速等工艺参数，依然可以得到内部质量较好的复合材料层合板，由 PNF 层间增韧的复合材料层合板的光学显微照片、层间微观形貌分析及图 6 U3160-PNF/3266 复合材料断口 SEM 照片可以看出，层合板的束内及层间部位几乎未出现孔隙、分层等缺陷，这也在一定程度上证明了这种增韧方式的工艺可行性，同时也观察到了由尼龙无纺布与层间树脂相互贯穿而形成的“非反应诱导相分离”的双连续结构[17](见图 6)。

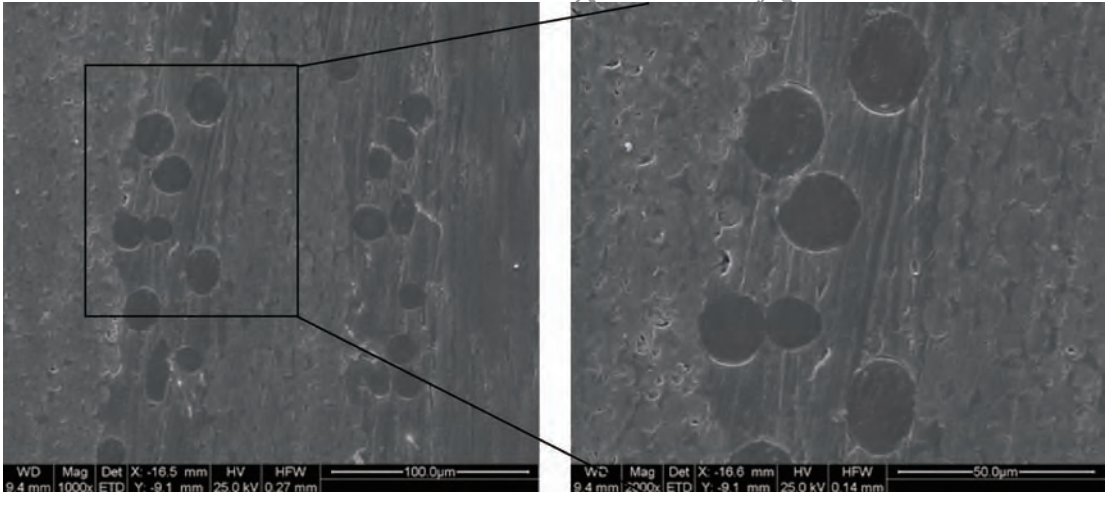


图 6　U3160-PNF/3266 复合材料断口 SEM 照片

Fig. 6　SEM photographs of fracture of U3160-PNF/3266 composites

3　结　论

(1) 在径向非饱和流动方式下，尼龙无纺布(Polyamide Nonwoven Fabric，PNF)结构化增韧层的引入会降低“树脂”沿纤维方向的流动，但会对“树脂”沿垂直纤维方向的流动有一定促进作用。增韧预成型体沿纤维方向的渗透率为$5.2\times10^{-12}\,m^2$，低于非增韧预成型体的 $7.1\times10^{-12}\,m^2$，而沿垂直于纤维方向的渗透率为 $2.3\times10^{-12}\,m^2$，略高于非增韧预成型体的 $1.6\times10^{-12}\,m^2$。

(2) 在单向饱和流动及 z 向饱和流动方式下，PNF 层间增韧层的引入会明显降低纤维预成型体的渗透特性，增韧预成型体的单向饱和流动渗透率降低至 $2.6\times10^{-12}\,m^2$，z 向饱和流动渗透率降低至 $2.5\times10^{-14}\,m^2$。

(3) 增韧预成型体渗透特性下降的主要原因是 PNF 层间增韧层的引入使得层间树脂的快速流动受到了阻碍，同时使层内的纤维含量上升。但层间微观形貌分析结果表明，通过优化工艺参数可以得到内部质量较好的增韧复合材料层合板，在一定程度上说明了这种增韧技术的工艺可行性。

参考文献：

[1] Yi X S. Research and development of advanced composites technology[M]. Beijing: National Defense Industry Press, 2006:1-2 (in Chinese).
益小苏. 先进复合材料技术研究与发展[M]. 北京：国防工业出版社，2006:1-2.

[2] Inoue T. Reaction-induced phase decomposition in polymer blends[J]. Progress in Polymer Science, 1995, 20(1):119-153.

[3] Huang Y, Hunston D L, Anthony J K, et al. Mechanisms of toughening thermoset resins[J]. Advances in Chemistry, 1993, 233(1):405-425.

[4] Thouless M D, Du J, Yee A F. Mechanics of toughening brittle polymers[J]. ACS Symposium Series, 2000, 759(5):71-85.

[5] Pearson R A. Toughening epoxies using rigid thermoplastic particles[J]. Advances in Chemistry, 1993, 233(17):405-425.

[6] Hedrick J C, Patel N M, McGrath J E. Toughening of epoxy resin networks with functionalized engineering thermoplastics [J]. Advances in Chemistry, 1993, 233(11):293-304.

[7] Yi X S, An X F, Tang B M, et al. Toughening composite material lamination board and method for making same:Chinese Patent, 200610099381.9[P]. 2010-08-04 (in Chinese).
益小苏, 安学锋, 唐邦铭, 等. 一种增韧的复合材料层合板及其制备方法:中国, 200610099381.9[P]. 2010-08-04.

[8] Yi X S, An X F, Tang B M, et al. A method to increase the toughness of laminated composites: Chinese Patent, 01100981.0[P]. 2001-03-26 (in Chinese).
益小苏, 安学峰, 唐邦铭, 等. 一种提高层状复合材料韧性的方法:中国, 01100981.0[P]. 2001-03-26.

[9] An X F, Tang B M, Yi X S, et al. Toughness improvement of carbon laminates by periodic interleaving thin films[J]. Journal of Materials Science Letters, 2002, 21(22):1763-1765.

[10] Yi X S, An X F, Tang B M, et al. Ex-situ formation of periodic interlayer structure to improve significantly the impact damage resistance of carbon laminates[J]. Advance Engineering Materials, 2003, 5(10):729-732.

[11] Long W, Xu Y H, Yi X S, et al. Preliminary study on resin transfer molding of highly-toughened graphite laminates by ex-situ method[J]. Journal of Materials Science, 2004, 39(6):2263-2266.

[12] Cheng Q F, Fang Z P, Yi X S, et al. "Ex Situ" concept for toughening the RTMable BMI matrix composites, part I: Improving the interlaminar fracture toughness [J]. Journal of Applied Polymer Science, 2008, 109(3):1625-1634.

[13] Cheng Q F, Fang Z P, Yi X S, et al. Ex-situ concept for toughening the RTMable BMI matrix composites, part II: Improving the compression after impact[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2008, 108(4):2211-2217.

[14] Cheng Q F, Fang Z P, Xu Y H, et al. Morphological and spatial effects on toughness and impact damage resistance of PAEK-toughened BMI and graphite fiber composite laminates [J]. Chinese Journal of Aeronautics, 2009, 22(1):87-96.

[15] Cheng Q F, Fang Z P, Xu Y H, et al. Improvement of the impact damage resistance of BMI/graphite laminates by the ex-situ method[J]. High Performance Polymers, 2006, 18(6):907-917.

[16] Zhang M, An X F, Tang B M, et al. Phase structure of a toughened epoxy system[J]. Acta Materiae Compositae Sinica, 2007, 24(1):13-17 (in Chinese).
张明, 安学峰, 唐邦铭, 等. 增韧环氧树脂相结构[J]. 复合材料学报, 2007, 24(1):13-17.

[17] Zhang P, Liu G, Hu X L, et al. Properties of toughened RTM composites by structural toughening layer[J]. Acta Materiae Compositae Sinica, 2012, 29(4):1-9 (in Chinese).
张朋, 刘刚, 胡晓兰, 等. 结构化增韧层增韧 RTM 复合材料性能[J]. 复合材料学报, 2012, 29(4):1-9.

[18] Lee D H, Lee W, Kang M K. Analysis and minimization of void formation during resin transfer molding process[J]. Composites Science and Technology, 2006, 66(16):3281-3289.

[19] Drapier S, Monattea J, Elbouazzaoui O, et al. Characterization of transient through-thickness permeabilities of non crimp new concept (NC2) multiaxial fabrics[J]. Composites Part A: Applied Science and Manufacturing, 2005, 36(7):877-892.

[20] Markicevic B, Papathanasiou T D. An explicit physics-based model for the transverse permeability of multi-material dual porosity fibrous media[J]. Transport in Porous Media, 2003, 53(3):265-280.

[21] Ngo N D, Tamma K K. Computational developments for simulation based design: multi-scale physics and flow/thermal/cure/stress modeling, analysis, and validation for advanced manufacturing of composites with complex microstructures [J]. Archives of Computational Methods in Engineering, 2003, 10(1-2):3-206.

[22] Pierre F, Dominique G, Francois T. Concurrent methods for permeability measurement in resin transfer molding[J]. Polymer Composites, 1996, 17(1):149-157.

[23] Standtfeld H C, Erninger M, Bickerton S, et al. An experimental method to continuously measure permeability of fiber preform as a function of fiber volume fraction[J]. Journal of Reinforcement Plastics and Composites, 2002, 21(10):879-899.

[24] Gebart B R, Lidstom P. Measurement of inplane permeability of anisotropic fiber reinforcements[J]. Polymer Composites, 1996, 17(1):43-52.

[25] Amico S, Lekakon C. An experimental study of the permeability and capillary pressure in resin transfer moulding[J]. Composites Science and Technology, 2001, 61(13):1945-1959.

[26] Jian K K, Zhang Z G, Gu Y Z, et al. Experimental research of saturated permeability with different fiber stacking states [J]. Acta Materiae Compositae Sinica, 2006, 23(1):32-36

复合材料学报 fhclxb.buaa.edu.cn

赠阅 复合材料学报

(in Chinese).
简抗抗，张佐光，顾轶卓，等. 不同纤维堆积状态下饱和渗透率实验研究[J]. 复合材料学报，2006，23(1)：32-36.

[27] Chen P，Li H Y，Chen X B. Effect of layers on permeability [J]. Acta Materiae Compositae Sinica，2001，18(1)：30-33 (in Chinese).
陈萍，李宏运，陈祥宝. 铺层方式对织物渗透率的影响[J]. 复合材料学报，2001，18(1)：30-33.

[28] Chen P，Duan Y X，Liang Z Y. Research on the statistical model for the longitudinal permeability of preform[J]. Acta Materiae Compositae Sinica，2004，21(2)：105-110 (in Chinese).
陈鹏，段跃新，梁志勇. 预成型体纵向渗透率统计模型[J]. 复合材料学报，2004，21(2)：105-110.

[29] Kruckenberg T，Paton R. Resin transfer moulding for aerospace structures[M]. Li H Y，translated. Beijing：Aviation Industry Press，2009：116-142 (in Chinese).
克鲁肯巴赫 T，佩顿 P. 航空航天复合材料结构件树脂传递模塑成形技术[M]. 李宏运，译. 北京：航空工业出版社，2009：116-142.

[30] Rudd C D，Long A C，Kendall K N，et al. Liquid composite molding technology[M]. Wang J H，translated. Beijing：Chemical Industry Press，2004：205-235 (in Chinese).
拉德 C D，朗 A C，肯德尔 K N，等. 复合材料液体模塑成型技术[M]. 王继辉，译. 北京：化学工业出版社，2004：205-235.

[31] Morren G，Bossuyt S，Sol H. 2D permeability tensor identification of fibrous reinforcements for RTM using an inverse method[J]. Composites Part A：Applied Science and Manufacturing，2008，39(9)：1530-1536.

[32] Weitzenböck J R，Shenoi R A，Wilson P A. Radial flow permeability measurement. Part A：Theory[J]. Composites Part A：Applied Science and Manufacturing，1999，30(6)：781-796.

[33] Weitzenböck J R，Shenoi R A，Wilson P A. Radial flow permeability measurement. Part B：Application[J]. Composites Part A：Applied Science and Manufacturing，1999，30(6)：797-813.

[34] Lee D H，Lee W，Kang M K. Analysis and minimization of void formation during resin transfer molding process[J]. Composites Science and Technology，2006，66(16)：3281-3289.

[35] Drapier S，Monattea J，Elbouazzaoui O，et al. Characterization of transient through-thickness permeabilities of non crimp new concept (NC2) multiaxial fabrics[J]. Composites Part A：Applied Science and Manufacturing，2005，36(7)：877-892.

[36] Merotte J，Simacek P，Advani S G. Resin flow analysis with fiber preform deformation in through thickness direction during compression resin transfer molding[J]. Composites Part A：Applied Science and Manufacturing，2010，41(7)：881-887.

复合材料学报 fhclxb.buaa.edu.cn

Permeability of toughened RTM composite preforms by structural toughening layer

LIU Gang*[1]，ZHANG Peng[1]，LI Weidong[1]，HU Xiaolan[2]，BAO Jianwen[1]，YI Xiaosu[1]
(1. National Key Laboratory of Advanced Composites，Beijing Institute of Aeronautical Materials，Aviation Industry Corporation of China Composites Center，Beijing 100095，China；2. College of Materials，Xiamen University，Xiamen 361005，China)

Abstract：The nylon nonwoven fabric (Polyamide Nonwoven Fabric，PNF) was selected as structural toughening layer to investigate its effect on the permeability of fiber preforms during resin transfer molding (RTM) process. Results show that under unsaturated radial flow pattern，the permeability of the interlaminar toughened preform along the direction of fiber (5.2×10^{-12} m^2) is lower than that of the untoughened preform (7.1×10^{-12} m^2). On the contrary，the permeability of the toughened preform perpendicular to the fiber direction (2.3×10^{-12} m^2) is higher than that of the untoughened preform (1.6×10^{-12} m^2). Moreover，the unidirectional saturated flow permeability of interlaminar toughened preform is 2.6×10^{-12} m^2，which is much lower than that of untoughened preform (1.9×10^{-11} m^2)，decreased by an order of magnitude. The z-directional saturated permeability also dramatically decreases from 1.3×10^{-13} m^2 (untoughened preform) to 2.5×10^{-14} m^2，decreased by an order of magnitude. The interlaminar morphology analysis results reveal that the decrease of the permeability of preform mainly results from the inhibition of rapid flow of resin，introduced by PNF as structural layers and the increment of interlaminar fiber contents rising from 55.3vol% to 63.7vol%.

Keywords：RTM；nylon nonwoven fabric；composites；interlaminar toughening；permeabiliy

复合材料学报
Acta Materiae Compositae Sinica
第 32 卷 第 2 期 4 月 2015 年
Vol. 32 No. 2 April 2015

赠阅

DOI：10.13801/j.cnki.fhclxb.20140529.001

天然钙镁矿物质粉填充竹木复合材料热裂解性能

全下文载

陈卫民[1,2]，李新功*[1]，吴义强[1]，袁光明[1]，符彬[1]
（1. 中南林业科技大学 材料科学与工程学院，长沙 410004；2. 南京林业大学 材料科学与工程学院，南京 210037）

摘 要： 制备了不同天然钙镁矿物质粉填充量的竹木复合材料，采用热重(TG)分析、裂解-气相色谱-质谱联用(PY-GC/MS)、Li Chung-Hsiung 积分法与 Malek 法研究了天然钙镁矿物质粉填充竹木复合材料的热裂解性能及热裂解动力学，并建立了天然钙镁矿物质粉填充竹木复合材料的热裂解模型。结果表明：天然钙镁矿物质粉热裂解时能够吸收周围的热量，产生的自由基抑制剂和难热裂解的 CaO 与 MgO 都能够抑制竹木复合材料的热裂解；裂解产物中，CO、CO_2 及单苯环类芳香族化合物的含量与未填充竹木复合材料的相比均有所降低，脂肪族化合物含量有所增加。未填充竹木复合材料的热裂解反应模式为随机核化，每个粒子有 1 个核；天然钙镁矿物质粉填充竹木复合材料的热裂解反应模式为相界反应、球形对称。

关键词： 天然矿物质粉；竹木复合材料；热裂解；热裂解动力学；热裂解模型
中图分类号： TB332 **文献标志码：** A **文章编号：** 1000-3851(2015)02-0594-07

传统的刨花板与纤维板在生产过程中破坏了木材的天然纹理，影响了原材料的材性，竹质人造板具有难胶合、难加工以及原材料利用率低等缺点[1]。将竹束和木束按不同配比复合后制备的竹木复合材料比模量高、比强度大，不仅能够在很大程度上保持原材料的纹理方向，充分发挥竹木的各自优点，而且可以降低生产成本，增加速生木材附加值[2]。竹木复合材料可广泛用于家具、地板及建材等行业中，而这些领域要求产品不仅具有良好的物理力学性能，而且具有很好的耐热裂解性能。竹木复合材料作为一种生物质复合材料，其热裂解表现为竹材、木材、胶黏剂与各种添加剂等多种物质的混合热裂解，伴随有极其复杂的物理化学过程。许多国内外研究工作者对竹材和木材等生物质内的主要成分(纤维素、半纤维素及木质素)进行了生物质单组分的热裂解研究[3]，但对竹木复合材料整体的热裂解研究却鲜有报道。近年来，中国火灾事故频发，造成严重的人员伤亡和财产损失，因此，开展竹木复合材料耐高温热裂解性能的研究意义重大。

天然钙镁矿物质粉无毒性、无腐蚀性且价廉易得，将少量的天然钙镁矿物质粉填充在竹木复合材料中能够堵塞竹木复合材料内部吸水和游离甲醛释放的通道，改善其物理力学性能和环保性能[4-5]。同时，天然钙镁矿物质粉具有难热裂解性，火灾温度一般在 800～1 000 ℃，最高时可达到1 200～1 500 ℃，天然钙镁矿物质粉在 750～850 ℃时便开始分解并产生不燃性气体与热稳定性高的化合物，填充在竹木复合材料中可以抑制其热裂解反应。近年来，关于天然钙镁矿物质粉填充材料的研究报道主要集中在其对材料物理力学性能的影响上，而对天然钙镁矿物质粉填充后材料热裂解性能及热裂解动力学影响的研究鲜有报道，因此本文以竹束和木束为主要原料，采用酚醛树脂胶黏剂，制备了天然钙镁矿物质粉填充竹木复合材料，研究了天然钙镁矿物质粉填充竹木复合材料的热裂解性能及热裂解动力学。

1 实验材料及方法

1.1 实验材料

采用的实验材料有：

毛竹竹束。湖南益阳桃花江竹业有限公司提供，毛竹竹龄为 4～5 年，胸径为 60～80 mm，竹壁厚为 3～5 mm，竹束由毛竹经疏解制得，长为

收稿日期： 2014-02-17；**录用日期：** 2014-04-04；**网络出版时间：** 2014-05-29 10:08
网络出版地址： www.cnki.net/kcms/doi/10.13801/j.cnki.fhclxb.20140529.001.html
基金项目： 国家自然科学基金(31370569)；国家林业公益性行业科研重大专项(201204702)；湖南省科技重大专项(2011FJ1006)
通讯作者： 李新功，博士，教授，研究方向为植物基复合材料。 E-mail：lxgwood@163.com

引用格式： 陈卫民，李新功，吴义强，等. 天然钙镁矿物质粉填充竹木复合材料热裂解性能[J]. 复合材料学报，2015，32(2)：594-600. Chen W M，Li X G，Wu Y Q，et al. Pyrolysis performance of bamboo-wood composites filled with Ca and Mg natural mineral powder[J]. Acta Materiae Compositae Sinica，2015，32(2)：594-600.

复合材料学报 fhclxb.buaa.edu.cn

赠阅 复合材料学报

400 mm，厚为 3～4 mm，含水率为 12wt%左右。

桉木束。湖南益阳桃花江竹业有限公司提供，由桉木经疏解制得，长为 400 mm，厚为 2～3 mm，含水率为 12wt%左右。

水溶性酚醛树脂胶黏剂(PF)。湖南益阳桃花江竹业有限公司提供，外观为棕红色液体，固体含量为 51.2wt%，黏度(20 ℃)为 280～360 mPa·s，pH 值为 10.53。

天然钙镁矿物质粉。粒径为 5～50 μm，主要成分包括 $CaCO_3$、CaO、$MgCO_3$ 和 MgO 等。

1.2 竹木复合材料的制备

将固体含量为 25wt%的水溶性酚醛树脂胶黏剂与天然钙镁矿物质粉按照 90∶10、80∶20 和 70∶30的质量比混合并搅拌均匀，然后再将质量比为 60∶40 的竹束与桉木束浸没于搅拌均匀的、含有天然钙镁矿物质粉的酚醛树脂胶中，浸泡 10 min 后取出，晾干至没有成滴胶液滴出时移入干燥箱内，在 60 ℃下干燥 3 h。干燥好的竹束和木束按照“竹束层-木束层-竹束层”的组坯方式纵向均匀组坯后送入热压机热压成型[6]。热压温度为 150 ℃，热压时间为 1.5 min/mm，板材厚度由厚度规控制。热压结束后，通过冷凝水将压板温度降至 50 ℃后卸板。板材设计密度为 1.1 g/cm^3，规格为 400 mm×250 mm×16 mm。制得的天然矿物质粉填充竹木复合材料依次编号为试样 1#、试样 2#和试样 3#。将用不含天然钙镁矿物质粉的胶黏剂以同样工艺制备的未填充竹木复合材料编号为试样 0#。竹木复合材料试样编号如表 1 所示。

表 1 竹木复合材料试样编号

Table 1 Number of bamboo-wood composites

Number	Composite
0#	Unfilled
1#	10 wt% mineral powder filled
2#	20 wt% mineral powder filled
3#	30 wt% mineral powder filled

1.3 热重分析

采用德国 NETZSCH 公司的 STA449C 型热天平对试样同时进行热重(TG)及差示扫描量热(DSC)分析。实验使用 Al_2O_3 坩埚，称取 10～15 mg样品粉末，测试实验温度范围为 40～1 000 ℃，在天然钙镁矿物质粉添加量的研究中采用的升温速率 β 为 10 ℃/min，在天然钙镁矿物质粉填充竹木复合材料热裂解动力学的研究中采用的 β 分别为 10、20 和 30 ℃/min，全程采用高纯 N_2 为保护气，流速为 40 mL/min。

1.4 裂解-气相色谱-质谱联用分析

所用仪器及色谱柱为日本 Frontier 公司的 PY-2020iD 型双击式纵型微型炉裂解器(PY)、美国 Agilent 公司的 6890N/5973I 型气质联用仪(GC/MS)及 DB-17MS 型石英毛细管气相色谱柱，载气为 N_2。称取 0.5 mg 能通过 0.074 μm 筛网的样品，热裂解温度为 900 ℃。

GC 分析采用一级程序升温，初温为 40 ℃，恒温时间为 5 min；以 3 ℃/min 的升温速度升到 240 ℃后，恒温 8 min；然后，柱温再回到 40 ℃。进样口温度为 260 ℃，载气流量为 1.0 mL/min，不分流进样。

质谱电离源的电子能量为 70 eV，离子源温度为 230 ℃，扫描模式为 m/z，扫描范围为 40～550 ℃。利用仪器配套的分析软件、NIST02 质谱库，人工分析产物的组成并鉴定结构。

1.5 热裂解动力学分析

首先，采用动力学方程模拟竹木复合材料的失重现象：

$$d\alpha/dt = k \cdot f(\alpha) \tag{1}$$

式中：α 为转化率；t 为时间；k 为速率常数；$f(\alpha)$ 为转化率 α 的函数，其函数形式取决于反应类型与反应机制。转化率为

$$\alpha = (m_0 - m)/(m_0 - m_\infty) \tag{2}$$

式中：m_0 为样品初始质量，mg；m 为 t 时刻样品的质量，mg；m_∞ 为样品残余质量，mg。速率常数 k 符合 Arrhenius 定律：

$$k = A\exp\frac{-E}{RT} \tag{3}$$

式中：A 为频率因子，s^{-1}；E 为反应活化能，kJ·mol^{-1}；R 为气体常数，J·(mol·K)$^{-1}$；T 为热力学温度，K。将升温速率 $\beta = dT/dt$ 代入式(1)可得：

$$\frac{d\alpha}{f(\alpha)} = \frac{A}{\beta}\exp\frac{-E\,dT}{RT} \tag{4}$$

然后，采用积分方法进行动力学分析。由 Coats-Redfern 方程[7]可得：

$$\int_0^\alpha \frac{d\alpha}{f(\alpha)} = G(\alpha) = \frac{ART^2}{E\beta}\exp\frac{-E}{RT} \tag{5}$$

再由 Li Chung-Hsiung 积分法，将式(5)两边取对数，则有

$$\ln\frac{G(\alpha)}{T^2} = \ln\frac{AR}{\beta E} - \frac{E}{RT} \tag{6}$$

复合材料学报 fcxb.buaa.edu.cn

以 $\ln\frac{G(\alpha)}{T^2}$ 为纵坐标，$1/T$ 为横坐标，用 Origin 软件对图形进行线性回归分析，得出一条直线，其斜率为 $-E/R$，截距为 $\ln[AR/(\beta E)]$，由此可求出竹木复合材料热裂解的反应活化能 E 与频率因子 A[8]。

9 种常用的热裂解动力学模型如表 2 所示，将实验所得热重数据结合式(1)～式(6)，带入表 2 中 9 种常见的热裂解动力学模型中，根据求出的相关系数和标准偏差，结合 Malek 法选取最佳热裂解模型。Malek 法的热裂解理论曲线函数为

$$y(\alpha)=\frac{f(\alpha)G(\alpha)}{f(0.5)G(0.5)} \tag{7}$$

热裂解实验曲线函数为

$$y(\alpha)=\left(\frac{T}{T_{0.5}}\right)^2\frac{\mathrm{d}\alpha/\mathrm{d}t}{(\mathrm{d}\alpha/\mathrm{d}t)_{0.5}} \tag{8}$$

式中：$T_{0.5}$ 和 $(\mathrm{d}\alpha/\mathrm{d}t)_{0.5}$ 为 $\alpha=0.5$ 时，对应的 T 与 $\mathrm{d}\alpha/\mathrm{d}t$ 的值。作出 $y(\alpha)$-α 的理论曲线与实验曲线群，与实验曲线最为接近的那条理论曲线所对应的模型函数最为合理[9]。

表 2　9 种常用的热裂解动力学模型

Table 2　Nine kinds of commonly used pyrolysis kinetics models

Model	$G(\alpha)$	Symbol
1D diffusion	α^2	D_1
2D diffusion (Valensi equation)	$(1-\alpha)\ln(1-\alpha)+\alpha$	D_2
3D diffusion (cyclinder, Ginstling-Brounshtein equation)	$[1-(1-\alpha)^{1/3}]^2$	D_3
3D diffusion (sphere, Jander equation)	$(1-2\alpha/3)-(1-\alpha)^{2/3}$	D_4
Nucleation and nuclei growth (Avrami-Erofeev equation, $n=1$)	$-\ln(1-\alpha)$	F_1
Nucleation and nuclei growth (Avrami-Erofeev equation, $n=2$)	$[-\ln(1-\alpha)]^{1/2}$	A_2
Nucleation and nuclei growth (Avrami-Erofeev equation, $n=3$)	$[-\ln(1-\alpha)]^{1/3}$	A_3
2D phase boundary reaction	$1-(1-\alpha)^{1/2}$	R_2
3D phase boundary reaction	$1-(1-\alpha)^{1/3}$	R_3

Note: n — Dimension.

2　结果与讨论

2.1　矿物质粉填充量对热裂解性能的影响

图 1 为不同天然钙镁矿物质粉填充量的竹木复合材料的 TG 及 DTG 曲线。可见，试样 0# 的热失重过程经历了失去自由水、热裂解以及焦炭的最后热分解这 3 个阶段[9]，而天然钙镁矿物质粉填充竹木复合材料的热失重过程经历了失去自由水、热裂解、天然钙镁矿物质粉热裂解及焦炭的最后热分解这 4 个阶段，处于 50～132 ℃范围内的 DTG“肩状峰”是失去自由水与高聚物解聚的峰，204～441 ℃范围内的 DTG 峰为纤维素、半纤维素与木质素的混合热裂解峰[10]，630～780 ℃范围内的 DTG 峰是天然钙镁矿物质粉热裂解峰，纯天然钙镁矿物质粉

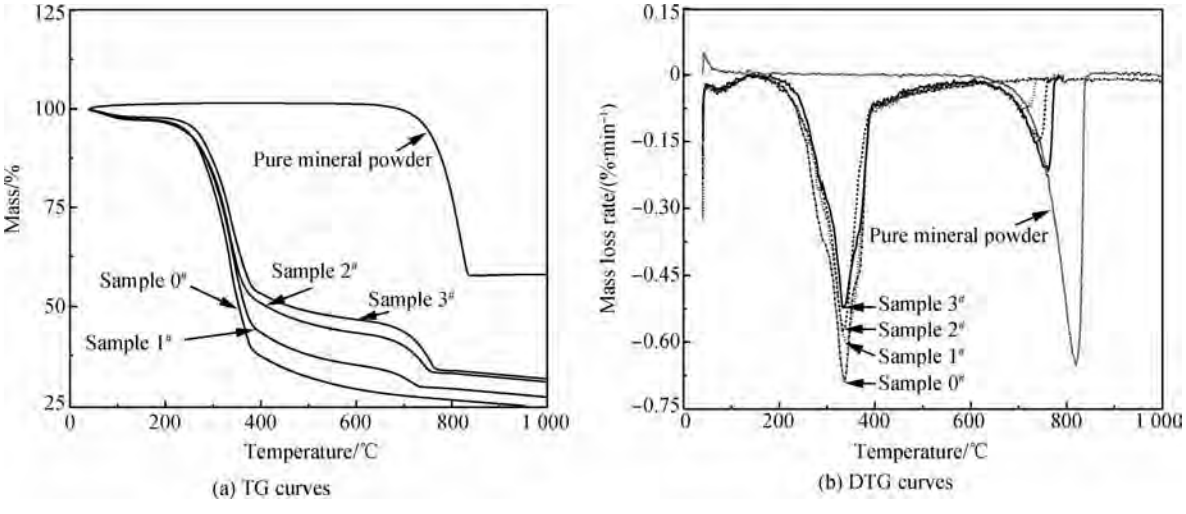


图 1　不同天然钙镁矿物质粉填充量的竹木复合材料的 TG 及 DTG 曲线

Fig. 1　TG and DTG curves of bamboo-wood composites with different filling contents of Ca and Mg natural mineral powder

复合材料学报 fhcxb.buaa.edu.cn

赠阅 复合材料学报

的热裂解只有 1 个热裂解阶段。随着天然钙镁矿物质粉填充量的增大，天然钙镁矿物质粉填充竹木复合材料在 204～441 ℃范围内的 DTG 峰值逐渐降低，这说明天然钙镁矿物质粉能够抑制竹木复合材料的热裂解；天然钙镁矿物质粉填充竹木复合材料在 630～780 ℃范围内的 DTG 峰值温度向高温侧移动，说明天然钙镁矿物质粉的填充量越大，竹木复合材料在 630～780 ℃范围内越难热裂解。这是因为天然钙镁矿物质粉本身属于难热裂解物质，高温分解时产生的 CaO 与 MgO 属于更难裂解的稳定化合物，填充在竹木复合材料中，能够起到抑制热裂解的作用，天然钙镁矿物质粉的主要成分 $CaCO_3$ 和 $MgCO_3$ 在高温下的分解属于吸热反应，会吸收周围的热量，从而降低周围的温度，产生的高活性自由基抑制剂可以阻断热裂解过程中的链式反应，抑制竹木复合材料的热裂解反应。900 ℃时，天然钙镁矿物质粉填充竹木复合材料的残余质量（除去热裂解后天然钙镁矿物质粉的质量）均较未填充竹木复合材料的有所增加，说明天然钙镁矿物质粉具有抑制热裂解的作用。

2.2 矿物质粉填充对热裂解机制的影响

竹木复合材料的热裂解产物主要包括 CO、CO_2 等小分子无机气体，大量的醇、醛、酸、酯和酮等脂肪族化合物，芳香族化合物以及它们的衍生物。其中，CO 在有氧环境下主要来自连接木质素次单元的醚键断裂以及挥发分的二次裂解，CO_2 主要来自纤维素、半纤维素以及木质素中一些含氧官能团的脱除及裂解碎片的裂化和重整等二次反应，纤维素、半纤维素及木质素的热裂解都伴随有醇、醛、酸、酯和酮等脂肪族化合物的产生，苯类及酚类芳香族化合物主要来自以苯丙烷为主体的木质素热裂解[11-12]。

图 2 为试样 0# 与试样 1# 的总离子流谱图。可以看出，试样 1# 的总离子流谱图各峰面积大小在保留时间 t_i（i = 1，2，…，5）为 12.32、12.88、14.12、15.59 和 18.95 min 处发生了明显的变化，说明天然钙镁矿物质粉对竹木复合材料热裂解产物中各组分的含量有影响。

表 3 为 900 ℃时试样 0# 与试样 1# 热裂解产物中各组分的含量。可以看出，试样 1# 于 900 ℃下裂解产生的 CO 和 CO_2 的含量较试样 0# 的降低了 7.18wt%，说明天然钙镁矿物质粉具有抑制 CO 和 CO_2 气体产生的作用，这是因为天然钙镁矿物质粉在高温下抑制了竹木复合材料一部分含氧官能团的脱除。试样 1# 热裂解产生的单苯环类芳香族化合物（苯类与苯酚类）含量较试样 0# 的低，这是因为试样 1# 中木质素内所含的氢和氧元素主要以 CO_2 和 H_2O 的形式失去，即催化木质素在高温时主要朝着炭化反应方向进行。竹木复合材料的木质素在高温下各种键发生断裂，生成自由基，发生聚合以及环化反应，进而生成单苯环类芳香族化合物，而且天然钙镁矿物质粉在高温下分解产生的自由基抑制剂能够阻断木质素热裂解过程中的链式反应，从而抑制了木质素的热裂解[13-15]，生物质热裂解的残炭量绝大部分来自于木质素[16-17]，这也是导致试样 1# 的 TG 曲线在 900 ℃时的残重高于试样 0# 的原因。此外，试样 1# 热裂解产物中 CO_2 的含量与试样 0# 的相比反而降低，且检测不到 H_2O 气体的存在，但脂肪族化合物在热裂解产物中的含量与试样 0# 的相比却明显升高，这可能是因为小分子碳氢化合物、CO_2 与 H_2O 在 900 ℃的高温下发生了一系列的重组反应，生成了脂肪族化合物[18]。

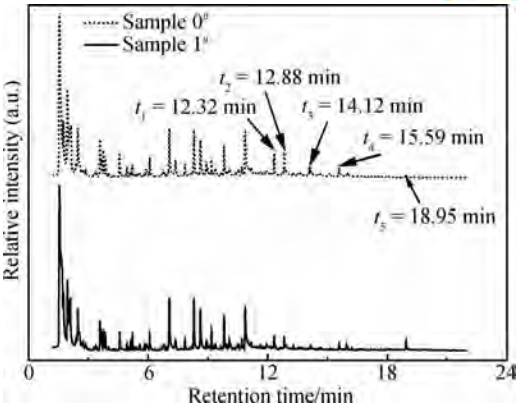


图 2 试样 0# 与试样 1# 的总离子流谱图

Fig. 2 Total ion chromatogram of Sample 0# and Sample 1#

表 3 900 ℃时试样 0# 与试样 1# 热裂解产物中各组分的含量

Table 3 Contents of components in pyrolysis products of Sample 0# and Sample 1# at 900 ℃

Component	Content/wt%	
	Sample 0#	Sample 1#
CO and CO_2	24.12	16.94
Aliphatic compounds	40.86	50.74
Heterocyclic compounds	1.87	1.59
Benzene aromatic compounds	11.76	10.61
Phenolic aromatic compounds	20.36	16.96
Other compounds	1.03	3.16

2.3 矿物质粉填充竹木复合材料的热裂解动力学

图 3 为不同升温速率 β 下试样 1# 的 TG 与

复合材料学报 fhcxb.buaa.edu.cn

DTG 曲线。可见，随着升温速率的增加，试样 1# 在 217～409 ℃和 651～780 ℃范围内的 DTG 峰值温度向高温侧移动，说明升温速率的提高不利于天然钙镁矿物质粉填充竹木复合材料的热裂解反应。这是因为虽然升温速率的提高使得竹木复合材料内各组分达到热裂解所需最低温度的时间缩短，但是由于竹木复合材料试样的平均温度与炉膛的温差以及试件外部与内部的温差变大，竹木复合材料试样的内部温度较外部温度低，导致内部的热裂解气体来不及扩散。此外，竹木复合材料试样内部的传热滞后效应会影响到内部组分的热裂解反应。随着升温速率的提高，试样 1# 热裂解的各个主要 DTG 峰均向高温侧轻微移动，主反应温度区间增大。这是因为升温速率 β 越高，样品达到相同的温度所需的反应时间越短，从而反应程度越低。

图 4 为 β = 10 ℃/min 时不同温度区间内试样 0# 与试样 1# 的热裂解 $y(\alpha)$-α 曲线。可见，试样 0# 在 192.11～396.99 ℃这一主要热裂解温度区间内的实验曲线与 F_1 模型预测曲线最为接近，热裂解反应模式为随机核化，每个粒子有 1 个核。试样 1# 在 181.32～398.98 ℃与 643.88～751.31 ℃这两个主要热裂解阶段的实验曲线均与 R_3 模型预测的曲线最为接近，因此

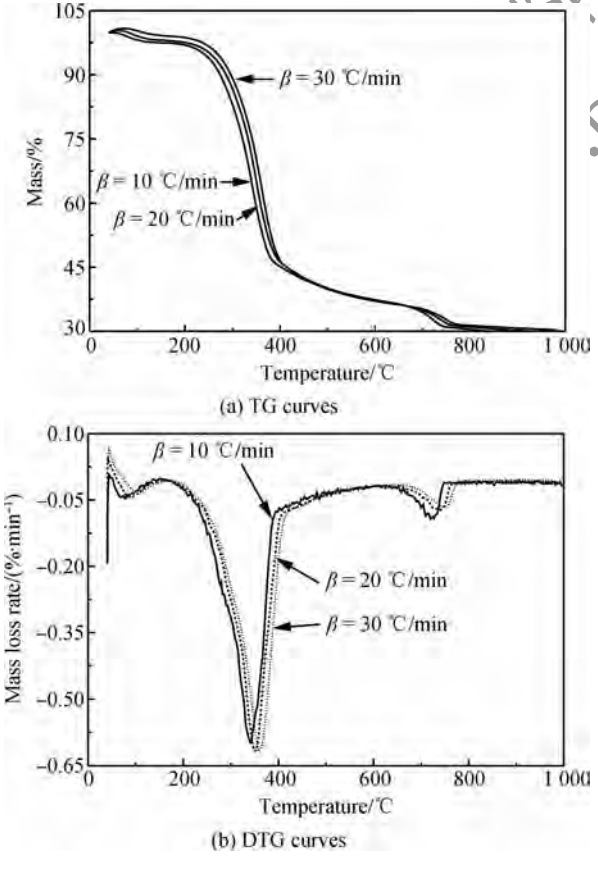


图 3　不同升温速率 β 下试样 1# 的 TG 及 DTG 曲线

Fig. 3　TG and DTG curves of Sample 1# at different heating rate β

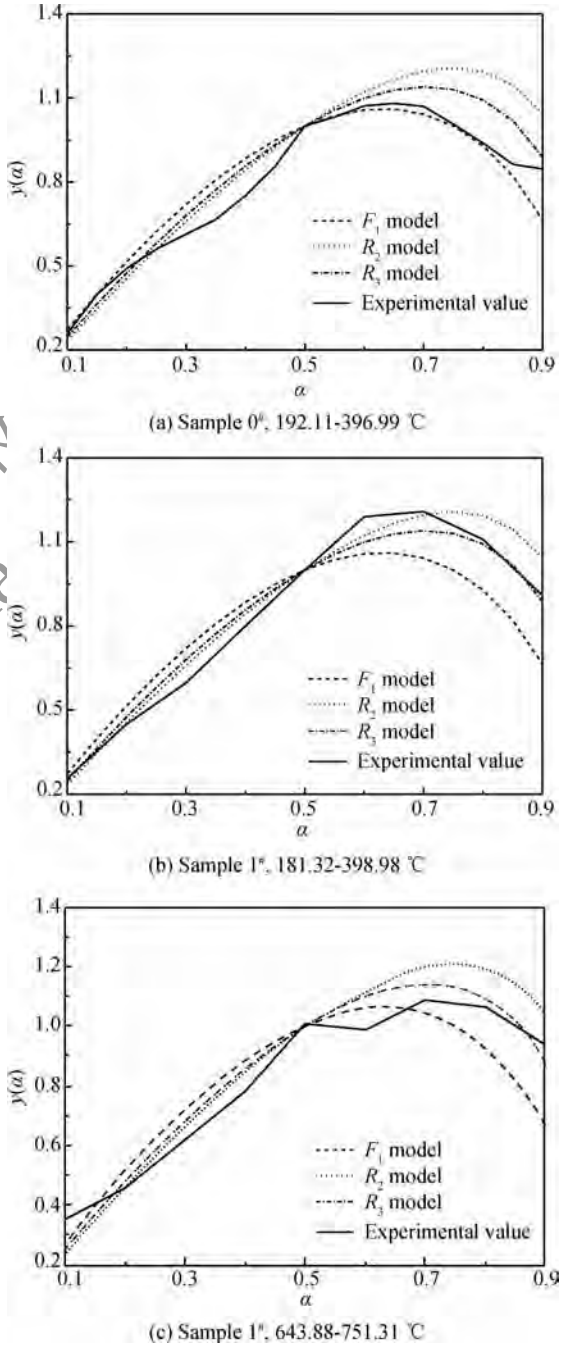


图 4　β = 10 ℃/min 时不同温度区间内试样 0# 与试样 1# 的热裂解 $y(\alpha)$-α 曲线

Fig. 4　Pyrolysis $y(\alpha)$-α curves of Sample 0# and Sample 1# in different temperature ranges when β = 10 ℃/min

赠阅 复合材料学报

天然钙镁矿物质粉填充竹木复合材料热裂解主要阶段的热裂解反应模式为相界反应、球形对称，这也证实了天然钙镁矿物质粉填充对竹木复合材料的热裂解反应存在影响。

表 4 为不同温度区间内试样 0# 与试样 1# 的热动力学参数。可知，试样 1# 生物质热裂解段的反应活化能 E 与未填充竹木复合材料的相比有所增加，说明天然钙镁矿物质粉填充能够抑制竹木复合材料生物质的热裂解反应，使复合材料发生热裂解反应时需要更多的活化能。试样 1# 在天然钙镁矿物质粉热裂解段的 E 与其生物质热裂解段的 E 相比明显提高，说明天然钙镁矿物质粉填充竹木复合材料中的天然钙镁矿物质粉热裂解比生物质热裂解困难得多。

表 4　不同温度区间内试样 0# 与试样 1# 的热动力学参数

Table 4　Thermal dynamic parameters of Sample 0# and Sample 1# in different temperature ranges

Sample	Pyrolysis stage	$G(\alpha)$	β/(℃ · min^{-1})	Temperature range/℃	Fitting formula	E/(kJ · mol^{-1})	R
0#	Whole	$-\ln(1-\alpha)$	10	192-397	$y=-0.16+8.74x$	86.43	0.99
			20	204-408	$y=0.61+8.44x$	82.44	0.99
			30	206-418	$y=0.67+8.56x$	80.84	0.98
1#	1st stage	$1-(1-\alpha)^{1/3}$	10	181-399	$y=-4.27+10.40x$	72.67	0.98
			20	175-412	$y=-3.12+9.92x$	70.21	0.99
			30	188-427	$y=-2.53+9.72x$	71.15	0.98
	2nd stage	$1-(1-\alpha)^{1/3}$	10	644-751	$y=-24.76+39.43x$	327.86	0.96
			20	661-773	$y=-22.26+37.65x$	312.99	0.96
			30	671-786	$y=-21.53+37.35x$	310.55	0.98

3　结　论

（1）天然钙镁矿物质粉中的主要成分 $CaCO_3$ 与 $MgCO_3$ 及其热裂解产物 CaO 与 MgO 均属于难裂解的稳定化合物，$CaCO_3$ 与 $MgCO_3$ 在高温下的分解属于吸热反应，吸收周围的热量，降低周围的温度，产生的自由基抑制剂也能够阻止竹木复合材料热裂解时的链式反应，这些都能够抑制竹木复合材料热裂解反应的进行。天然钙镁矿物质粉填充处理能够增加竹木复合材料燃烧后的残余质量，具有抑制燃烧、催化成炭的作用。

（2）天然钙镁矿物质粉填充能够抑制竹木复合材料热裂解时有毒烟气的产生，900 ℃下 10 wt% 天然钙镁矿物质粉的填充能够降低热裂解产物中单苯环类芳香族化合物的含量，在天然钙镁矿物质粉的催化下，竹木复合材料中的木质素主要发生炭化反应。

（3）未填充竹木复合材料的热裂解反应模式为随机核化，每个粒子有 1 个核；10 wt% 天然钙镁矿物质粉填充竹木复合材料的热裂解反应模式为相界反应、球形对称。

（4）天然钙镁矿物质粉填充竹木复合材料生物质热裂解段的反应活化能与未填充竹木复合材料的相比有所增加，天然钙镁矿物质粉对竹木复合材料生物质各组分的热裂解具有抑制作用。

参考文献：

[1] Nugroho N, Ando N. Development of structural composite products made from bamboo I: fundamental properties of bamboo zephyr board[J]. Journal of Wood Science, 2000, 46(1): 68-74.

[2] Ahmad M, Kamke F A. Analysis of Calcutta bamboo for structural composite materials: physical and mechanical properties[J]. Wood Science and Technology, 2005, 39(6): 448-459.

[3] Yao Y, Wang S R. Kinetic research of Lignin pyrolysis by TGA-FTIR analysis[J]. Journal of Combustion Science and Technology, 2007, 13(1): 50-54 (in Chinese).
姚燕，王树荣. 基于热红联用分析的木质素热裂解动力学研究[J]. 燃烧科学与技术，2007，13(1)：50-54.

[4] Hajallgol M R, Howard J B, Longwell J P. Products composition and kinetics for rapid pyrolys is of cellulose[J]. Industrial and Engineering Chemistry Process Design and Development, 1982, 21(3): 457-465.

[5] Raveendran K, Ganesh A, Khilar K C. Pyrolysis characteristics of biomass and biomass components[J]. Fuel, 1996, 75(8): 987-998.

[6] Gu D L. The key process and property research of wood-bamboo scrimber[D]. Nanjing: Nanjing Forestry University, 2008 (in Chinese).
顾东兰. 木竹重组材关键工艺及性能研究[D]. 南京：南京林业大学，2008.

复合材料学报 bhcxb.buaa.edu.cn

[7] Qrtega A. Some successes and failures of the methods based on several experiments[J]. Thermochimica Acta, 1996, 284(2): 379-387.

[8] Koga N, Tanaka H. Conventional kinetic analysis of the thermogravimetric curves for the thermal decomposition of a solid[J]. Thermochimica Acta, 1991, 183(l): 125-136.

[9] Li X G, Zheng X, Wu Y Q. Interface control of bamboo fibers/polylactic acid composites[J]. Acta Materiae Compositae Sinica, 2012, 29(4): 94-98 (in Chinese).
李新功, 郑霞, 吴义强. 竹纤维/聚乳酸复合材料界面调控[J]. 复合材料学报, 2012, 29(4): 94-98.

[10] Coast A W, Redfern J P. Kinetic parameters from thermogravimetric data[J]. Nature, 1964, 201(4): 68-69.

[11] Wen L H, Wang S R, Luo Z Y. Multicomponent kinetic model of biomass pyrolysis[J]. Journal of Zhejiang University: Engineering Science Edition, 2005, 39(2): 247-251 (in Chinese).
文丽华, 王树荣, 骆仲泱. 生物质的多组分热裂解动力学模型[J]. 浙江大学学报: 工学版, 2005, 39(2): 247-251.

[12] Li S, Hart J L, Banyasz J, et al. Real time evolved gas analysis by FTIR method: an experimental study of cellulose pyrolysis[J]. Fuel, 2001, 80(12): 1809-1817.

[13] Shafizadeh F, Lai Y Z, Cintyre C R. Thermal degradation of 6-chloro cellulose and cellulose-zinc chloride mixture[J]. Journal of Applied Polymer Science, 1978, 22(5): 1183-1193.

[14] Chen L, Wang Q W, Sui S J. Effects of boron compounds and phosphates on pyrolysis products of lignin by PY-GC-MS method[J]. Journal of Northeast Forestry University, 2007, 12(35): 37-39 (in Chinese).
陈琳, 王清文, 隋淑娟. Py-GC/MS法研究硼及磷化合物对木质素热裂解产物的影响[J]. 东北林业大学学报, 2007, 12(35): 37-39.

[15] Wang G, Li A M, Li J F. Devolatilization of PLA investigated by TG/FT-IR PY-GC/MS analysis[J]. Journal of Chemical Engineering of Chinese Universities, 2009, 23(6): 957-960 (in Chinese).
王刚, 李爱民, 李建丰. 基于TG/FT-IR, PY-GC/MS的聚乳酸塑料热降解研究[J]. 高校化学工程学报, 2009, 23(6): 957-960.

[16] Maschio G, Koufopanos C, Lucchess A. Pyrolysis, a promising route for biomass utilization[J]. Bioresource Technology, 1992, 42(3): 219-231.

[17] Koufopanos C A, Maschio G, Lucchess A. Kinetic modeling of the pyrolysis of biomass and biomass components[J]. Canadian Journal of Chemical Engineering, 1989, 67(1): 75-84.

[18] Sharma R K, Wooten J B, Baliga V L. Characterization of chars from pyrolysis of lignin[J]. Fuel, 2004, 83(11): 1469-1482.

复合材料学报 fhclxb.buaa.edu.cn

Pyrolysis performance of bamboo-wood composites filled with Ca and Mg natural mineral powder

CHEN Weimin[1,2], LI Xingong*[1], WU Yiqiang[1], YUAN Guangming[1], FU Bin[1]

(1. School of Materials Science and Engineering, Central South University of Forestry and Technology, Changsha 410004, China; 2. College of Materials Science and Engineering, Nanjing Forestry University, Nanjing 210037, China)

Abstract: Bamboo-wood composites with different filling content of Ca and Mg natural mineral powder were prepared, and the thermal pyrolysis performances and pyrolysis kinetics of bamboo-wood composites filled with Ca and Mg natural mineral powder were investigated by thermal gravity (TG) analysis, pyrolysis-gas chromatography-mass spectrometry (PY-GC/MS), Li Chung-Hsiung integral method and Malek method. Then the pyrolysis model of bamboo-wood composites filled with Ca and Mg natural mineral powder was built. The results show that when the pyrolysis of natural mineral powder occurs, the heat around will be adsorbed. Then the pyrolysis of bamboo-wood composites is inhibited by the products of natural mineral powder pyrolysis, such as free radicals inhibitor as well as CaO and MgO which are difficult to pyrolysis. The contents of CO, CO_2 and single benzodiazepines aromatic compounds in pyrolysis products decrease compared with those of unfilled bamboo-wood composites, while the content of aliphatic compounds increases. The pyrolysis reaction model of unfilled bamboo-wood composites is random nucleation, each particle has one nuclear, while the pyrolysis reaction model of bamboo-wood composites filled with Ca and Mg natural mineral powder is phase boundary reaction and spherical symmetry.

Keywords: natural mineral powder; bamboo-wood composites; pyrolysis; pyrolysis kinetics; pyrolysis model

复合材料学报
Acta Materiae Compositae Sinica
第 32 卷 第 2 期 4 月 2015 年
Vol. 32 No. 2 April 2015

赠阅 复合材料学报

DOI：10.13801/j.cnki.fhclxb.20140616.001

压电弹性体中光滑顶点的正三角形孔边裂纹的反平面问题分析

全下文载

王玮华，郭俊宏*，邢永明
（内蒙古工业大学 理学院，力学系，呼和浩特 010051）

摘 要： 通过构造新的保角映射，利用复变函数的方法，研究了含光滑顶点的正三角形孔边裂纹的横观各向同性的压电弹性体的反平面问题。在电可穿透和电不可穿透裂纹、孔周及裂纹面为自由表面的假设下，充分利用 Cauchy 积分公式和复变函数方法，得到了裂纹尖端的场强度因子和能量释放率的表达式。数值算例显示了在不同边界条件下裂纹的几何尺寸、机电载荷对能量释放率和机械应变能释放率的影响规律。结果表明：在电可通和电不可通边界条件下，裂纹长度和三角形边长的增加会导致能量释放率增加，机械载荷则总是促进裂纹的扩展。在电不可通边界条件下电位移可以促进或抑制裂纹的扩展，而在电可通边界条件下电位移对裂纹扩展没有影响。

关键词： 压电材料；光滑顶点的正三角形孔；孔边裂纹；复变函数法；保角映射
中图分类号： TB330.1 **文献标志码：** A **文章编号：** 1000-3851(2015)02-0601-07

压电材料是一种能实现机械能和电能之间相互转化的机敏材料，由于其具有良好的机电耦合特性，被广泛应用于电子工业和电子机械业。对于它的缺陷(如裂纹、孔洞、夹杂等)的研究已经引起了许多学者的关注，并取得了许多研究成果。Zhang 和 Tong[1] 利用复势函数表示应力场和电场，分析了电可通边界条件下 III 型裂纹问题；Wang 和 Gao[2] 通过引入合适的保角映射函数，利用复变函数方法对圆孔边裂纹的压电弹性体反平面问题进行了研究，得到裂纹尖端的场强度因子和能量释放率的解析解；Guo 等[3-4] 研究了压电弹性体中椭圆孔孔边非对称裂纹在电可通和电不可通边界条件下的反平面问题；宋天舒和李冬[5] 采用 Green 函数法研究了界面上含圆孔边界径向有限长裂纹的 2 个半无限压电材料对 SH 波的散射，讨论了材料的物理和几何参数以及外加力电场对裂纹尖端动态应力强度因子的影响；Guo 等[6] 利用复变函数方法和保角映射函数，研究了在反平面剪应力和面内载荷作用下狭长压电体中半无限裂纹的断裂问题；Lu 等[7] 利用复变函数方法及保角映射技术，研究了在反平面剪切应力作用下狭长压电体中双半无限共线裂纹的断裂问题；王永健和高存法[8] 利用复变函数的方法，对含有菱形孔孔边裂纹的横观各向同性压电弹性体的反平面问题进行了研究，由于孔洞情况复杂，保角变换函数无法得到其解析的表达式，只能借助于数值的保角变换方法；袁泽帅等[9] 通过构造新保角映射，利用 Stroh 公式研究了远场受反平面剪应力和面内电载荷共同作用下无限大压电复合材料中幂函数型曲线裂纹的断裂行为；冯中华和刘官厅[10] 利用复变函数知识、半逆解法及待定系数法，研究了压电复合材料的共线周期性裂纹问题。在纯弹性材料中，郭怀民[11] 利用复变方法，通过保角映射研究了纯弹性材料中三角形孔口的问题。但是，关于三角形孔边带裂纹的问题，由于其复杂性和数学上的难度，无论是在经典弹性材料还是在压电材料中均鲜见相关报道。在工程压电智能材料结构中，由于三角形孔边极易萌生裂纹，因此研究压电材料中三角形孔边裂纹具有重要的意义。

复合材料学报 fhclxb.buaa.edu.cn

收稿日期： 2014-02-24；**录用日期：** 2014-05-20；**网络出版时间：** 2014-06-16 11:31
网络出版地址： www.cnki.net/kcms/detail/10.13801/j.cnki.fhclxb.20140616.001.html
基金项目： 国家自然科学基金(11262012)；高等学校博士学科点专项科研基金(20101102110016)；内蒙古工业大学科学研究项目(ZD201219)
通讯作者： 郭俊宏，博士，讲师，硕士生导师，研究方向为新型材料断裂力学。 E-mail：jhguo@imut.edu.cn

引用格式： *王玮华，郭俊宏，邢永明. 压电弹性体中光滑顶点的正三角形孔边裂纹的反平面问题分析[J]. 复合材料学报，2015，32(2)：601-607. Wang W H，Guo J H，Xing Y M. Anti-plane problem analysis of edge crack emanating from regular triangle hole with smooth vertices in piezoelectroelastic solids[J]. Acta Materiae Compositae Sinica，2015，32(2)：601-607.*

赠阅 复合材料学报

笔者通过构造数值保角变换函数，利用复变函数方法，结合柯西积分，导出光滑顶点的正三角形孔边裂纹问题的复势函数、裂尖场强度因子和能量释放率的表达式。

1　基本方程

压电材料的基本方程包括平衡方程、梯度方程和本构方程。本构方程在压电理论中通常称作压电方程。它们描述了应力、应变、电位移和电场之间的相互作用关系。

针对横观各向同性压电弹性体，假设其极化方向沿着 x_3 轴。x_1-x_2 平面为各向同性面，则压电方程可以写成

$$\begin{cases}\sigma_{ij} = c_{ijkl}s_{kl} - e_{lij}E_l \\ D_i = e_{ikl}s_{kl} + \varepsilon_{il}E_l\end{cases} \tag{1}$$

在小变形假设下，梯度方程为

$$\begin{cases}s_{ij} = (u_{i,j} + u_{j,i})/2 \\ E_i = -\phi_{,i}\end{cases} \tag{2}$$

平衡方程为

$$\begin{cases}\sigma_{ij,j} = 0 \\ D_{i,i} = 0\end{cases} \tag{3}$$

式中：重复指标表示求和；下标中逗号表示求偏导数；c_{ijkl}、e_{lij}、ε_{il} 分别为材料的弹性常数、压电常数、介电常数；σ_{ij}、s_{kl}、D_i、E_l、u_i、ϕ 分别为应力、应变、电位移、电场强度、弹性位移、电势。

对于二维反平面问题，面外的位移和面内的电场都只是坐标 x_1 和 x_2 的函数，所有的物理量仅依赖于反平面位移 $u_3(x_1,x_2)$ 和面内电势 $\phi(x_1,x_2)$ 即有

$$\begin{cases}u_1 = u_2 = 0 \\ u_3 = u_3(x_1,x_2) \\ \phi = \phi(x_1,x_2)\end{cases} \tag{4}$$

将式(4)代入式(1)，得：

$$\begin{cases}\sigma_{31} = c_{44}\dfrac{\partial u_3}{\partial x_1} + e_{15}\dfrac{\partial \phi}{\partial x_1} \\ \sigma_{32} = c_{44}\dfrac{\partial u_3}{\partial x_2} + e_{15}\dfrac{\partial \phi}{\partial x_2} \\ D_1 = e_{15}\dfrac{\partial u_3}{\partial x_1} - \varepsilon_{11}\dfrac{\partial \phi}{\partial x_1} \\ D_2 = e_{15}\dfrac{\partial u_3}{\partial x_2} - \varepsilon_{11}\dfrac{\partial \phi}{\partial x_2}\end{cases} \tag{5}$$

式(5)通解可用广义应力函数 $\boldsymbol{\varphi}$ 和广义位移 $\boldsymbol{u}$ 表示[12]：

$$\boldsymbol{u} = [u_3,\varphi]^{\mathrm{T}} = \boldsymbol{A}\boldsymbol{f}(z) + \overline{\boldsymbol{A}\boldsymbol{f}(z)}$$
$$\boldsymbol{\varphi} = \boldsymbol{B}\boldsymbol{f}(z) + \overline{\boldsymbol{B}\boldsymbol{f}(z)} \quad (z = x_1 + \mathrm{i}x_2) \tag{6}$$

式中：$\boldsymbol{f}(z)$ 为待定复势函数；$\boldsymbol{A}$ 和 $\boldsymbol{B}$ 为与材料常数相关的常数矩阵，即

$$\begin{cases}\boldsymbol{A} = \boldsymbol{I} \\ \boldsymbol{B} = \mathrm{i}\boldsymbol{B}_0 = \mathrm{i}\begin{bmatrix}c_{44} & e_{15} \\ e_{15} & -\varepsilon_{11}\end{bmatrix}\end{cases} \tag{7}$$

式中：$\boldsymbol{I}$ 为 2×2 的单位矩阵。

对式(7)中的 $\boldsymbol{A}$ 和 $\boldsymbol{B}$ 进行标准化，可满足：

$$\begin{bmatrix}\boldsymbol{B}^{\mathrm{T}} & \boldsymbol{A}^{\mathrm{T}} \\ \overline{\boldsymbol{B}}^{\mathrm{T}} & \overline{\boldsymbol{A}}^{\mathrm{T}}\end{bmatrix}\begin{bmatrix}\boldsymbol{A} & \overline{\boldsymbol{A}} \\ \boldsymbol{B} & \overline{\boldsymbol{B}}\end{bmatrix} = \begin{bmatrix}\boldsymbol{I} & \boldsymbol{0} \\ \boldsymbol{0} & \boldsymbol{I}\end{bmatrix} \tag{8}$$

式(8)为后面的求解带来了极大的方便。

2　压电弹性体中光滑顶点的正三角形孔边裂纹

2.1　问题描述

考虑一无限大横观各向同性的压电弹性体，其内部含一光滑顶点的正三角形孔，且孔边有沿 x_1 轴，长度为 L 的裂纹，假设含光滑顶点的正三角形孔边裂纹的压电体在远场受均匀反平面剪应力和面内电荷的共同作用，如图 1 所示。图中：a 为正三角形的边长。

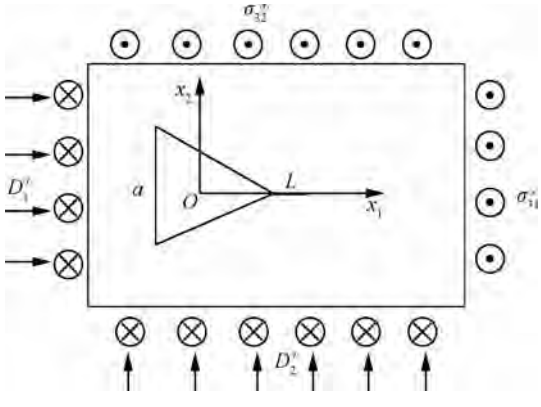


图 1　压电材料中光滑顶点的正三角形孔边裂纹

Fig. 1　Edge crack emanating from regular triangle hole with smooth vertices in piezoelectric materials

2.2　映射函数

含有正三角形孔洞的无限大平面到单位圆外部的映射函数[13]为

$$z = \omega(\zeta) = R\left(\zeta - \frac{1}{3}\zeta^{-2} + \frac{1}{45}\zeta^{-5}\right) \tag{9}$$

式中：R 为与三角形边长相关的常数，通过点的对应关系求得 $R = 0.838a$。需要说明的是，此映射

复合材料学报 bcxb.buaa.edu.cn

函数对应的是光滑顶点的正三角，并非严格的正三角形。式(9)将物理平面上的正三角形孔洞所在区域映射到数学平面 ζ 平面上，利用式(9)通过一系列保角变换(如图 2 所示)可将图 1 所示的正三角形孔边裂纹外部映射到单位圆内部，得到数值映射函数为

$$z=\omega(\zeta)=R\left[\mu(\zeta)-\frac{1}{3}\mu(\zeta)^{-2}+\frac{1}{45}\mu(\zeta)^{-5}\right] \tag{10}$$

其中含圆孔边单裂纹的无限大体到单位圆到内部的映射函数为[14]

$$\mu(\zeta)=\frac{1}{4\zeta}\left[\varepsilon(1+\zeta)^2+(1-\zeta)^2+\sqrt{(\varepsilon^2-1)(1+\zeta)^4+2(\varepsilon+1)(1-\zeta^2)^2}\right] \tag{11}$$

ε 为一正的实参数：

$$\varepsilon=\frac{(1+l)+(1+l)^{-1}}{2} \tag{12}$$

l 为 z 平面上裂纹的长度，由式(13)确定：

$$L+\frac{\sqrt{3}}{3}a=R\left[(1+l)-\frac{1}{3}(1+l)^{-2}+\frac{1}{45}(1+l)^{-5}\right] \tag{13}$$

如图 2 所示，映射函数式(9)把 z 平面上的点 A、B、C、D、E、F 分别映到 z_1 平面上的点 A'、B'、C'、D'、E'、F'，映射函数式(11)再将 z_1 平面上的点 A'、B'、C'、D'、E'、F' 分别映到 ζ 平面上的点 A''、B''、C''、D''、E''、F''。由于映射函数式(9)是一个近似的映射函数，故三角形顶点 C 和 E 的对应点有较小的误差。映射函数式(9)右端所取项数越多，误差越小。

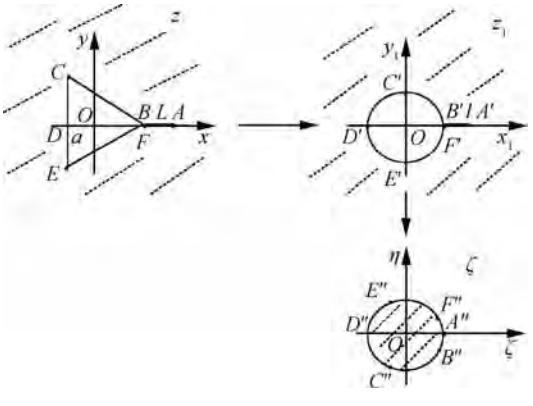


图 2　保角变换示意图

Fig. 2　Schematic of conformal mapping

将式(9)进行洛朗级数展开，得到前 3 项的系数为

$$\begin{cases} b_{-1}=R\left(\dfrac{\varepsilon+1}{2}-\dfrac{2}{\varepsilon+1}\right) \\ b_0=R(\varepsilon-1) \\ b_1=R\dfrac{\varepsilon+1}{2} \end{cases} \tag{14}$$

势函数向量具有如下形式[12, 15]：

$$\boldsymbol{f}(z)=\boldsymbol{c}^{\infty}z+\boldsymbol{f}_0(z) \tag{15}$$

式中：$\boldsymbol{c}^{\infty}$ 为与远场载荷条件有关的复常向量；$\boldsymbol{f}_0(z)$ 为未知的复函数向量，在无穷远处取值为零，即 $\boldsymbol{f}_0(\infty)=\boldsymbol{0}$。

对式(6)两端关于 x_1 求导，有

$$\begin{cases} \boldsymbol{u}_{,1}=\boldsymbol{A}\boldsymbol{F}(z)+\overline{\boldsymbol{A}\boldsymbol{F}(z)} \\ \boldsymbol{\varphi}_{,1}=\boldsymbol{B}\boldsymbol{F}(z)+\overline{\boldsymbol{B}\boldsymbol{F}(z)} \end{cases} \tag{16}$$

式中：$\boldsymbol{F}(z)=\mathrm{d}\boldsymbol{f}(z)/\mathrm{d}z$。

将式(15)代入式(16)，再令 $z\to\infty$ 有

$$\begin{cases} \boldsymbol{u}_{,1}^{\infty}=\boldsymbol{A}\boldsymbol{c}^{\infty}+\overline{\boldsymbol{A}\boldsymbol{c}^{\infty}} \\ \boldsymbol{\varphi}_{,1}^{\infty}=\boldsymbol{B}\boldsymbol{c}^{\infty}+\overline{\boldsymbol{B}\boldsymbol{c}^{\infty}} \end{cases} \tag{17}$$

其中：

$$\begin{cases} \boldsymbol{\varphi}_{,1}^{\infty}=[\sigma_{32}^{\infty},\ D_2^{\infty}]^{\mathrm{T}} \\ \boldsymbol{u}_{,1}^{\infty}=[s_{31}^{\infty},E_1^{\infty}]^{\mathrm{T}} \end{cases} \tag{18}$$

光滑顶点的正三角形孔边及其裂纹面上的力电边界条件可表示为

$$\boldsymbol{B}\boldsymbol{f}(z)+\overline{\boldsymbol{B}\boldsymbol{f}(z)}=\int_s \boldsymbol{t}_s\mathrm{d}s,\ \boldsymbol{t}_s=[t_3,-D_{\mathrm{n}}]^{\mathrm{T}} \tag{19}$$

式中：t_3 和 D_{n} 代表沿内边界所受的反平面剪切应力和法向电位移。对于电不可穿透裂纹，其表面法向位移为零，对于应力自由边界，其边界处的应力分量为零，式(19)可化为

$$\boldsymbol{B}\boldsymbol{f}(z)+\overline{\boldsymbol{B}\boldsymbol{f}(z)}=\boldsymbol{0} \tag{20}$$

将式(15)代入式(20)得：

$$\boldsymbol{B}\boldsymbol{f}_0(z)+\overline{\boldsymbol{B}\boldsymbol{f}_0(z)}=-(\boldsymbol{B}\boldsymbol{c}^{\infty}z+\overline{\boldsymbol{B}\boldsymbol{c}^{\infty}z}) \tag{21}$$

利用保角映射 $z=\omega(\zeta)$，式(21)在 ζ 平面上变为

$$\boldsymbol{B}\boldsymbol{f}_0(\sigma)+\overline{\boldsymbol{B}\boldsymbol{f}_0(\sigma)}=-[\boldsymbol{B}\boldsymbol{c}^{\infty}\omega(\sigma)+\overline{\boldsymbol{B}\boldsymbol{c}^{\infty}\omega(\sigma)}] \tag{22}$$

式中：$\sigma=\mathrm{e}^{\mathrm{i}\theta}$ 为单位圆周上的点，θ 为单位圆周上的角度，且定义 $\boldsymbol{f}_0(\sigma)=\boldsymbol{f}_0(\omega(\sigma))$。

将 $\bar{\sigma}=\dfrac{1}{\sigma}$ 代入式(11)，得 $\overline{\mu(\sigma)}=\mu(\sigma)$。又根据式(10)得到 $\overline{\omega(\sigma)}=\omega(\sigma)$，故式(22)变为

$$\boldsymbol{B}\boldsymbol{f}_0(\sigma)+\overline{\boldsymbol{B}\boldsymbol{f}_0(\sigma)}=-(\boldsymbol{B}\boldsymbol{c}^{\infty}+\overline{\boldsymbol{B}\boldsymbol{c}^{\infty}})\omega(\sigma) \tag{23}$$

又由式(17)，式(23)变为

$$\boldsymbol{B}\boldsymbol{f}_0(\sigma)+\overline{\boldsymbol{B}\boldsymbol{f}_0(\sigma)}=-\boldsymbol{\varphi}_{,1}^{\infty}\omega(\sigma) \tag{24}$$

对式(24)两端同乘以 $\dfrac{1}{2\pi\mathrm{i}}\displaystyle\int_{\tau}\frac{\mathrm{d}\sigma}{\sigma-\zeta}$，并进行积

复合材料学报 cjcxb.buaa.edu.cn

分，有

$$\frac{1}{2\pi \mathrm{i}}\int_{\tau}\frac{\boldsymbol{B}\boldsymbol{f}_0(\sigma)}{\sigma-\zeta}\mathrm{d}\sigma+\frac{1}{2\pi \mathrm{i}}\int_{\tau}\frac{\overline{\boldsymbol{B}\boldsymbol{f}_0(\sigma)}}{\sigma-\zeta}\mathrm{d}\sigma=-\boldsymbol{\varphi}_{,1}^{\infty}\frac{1}{2\pi \mathrm{i}}\int_{\tau}\frac{\omega(\sigma)}{\sigma-\zeta}\mathrm{d}\sigma\quad(|\zeta|<1)\tag{25}$$

式中：$\boldsymbol{f}_0(\zeta)$ 为在单位圆内解析函数的边界值，$\omega(\zeta)$ 除 $\zeta=0$ 外在单位圆内是解析的。根据柯西积分公式，对 $|\zeta|<1$ 内任一点 ζ，有

$$\boldsymbol{B}\boldsymbol{f}_0(\zeta)=-\boldsymbol{\varphi}_{,1}^{\infty}\frac{1}{2\pi \mathrm{i}}\int_{\tau}\frac{\omega(\sigma)}{\sigma-\zeta}\mathrm{d}\sigma\quad(|\zeta|<1)\tag{26}$$

设 $\omega(\sigma)=b_{-1}\dfrac{1}{\sigma}+b_0+b_1\sigma$，根据留数定理，式(26)中右端的积分可写成

$$\frac{1}{2\pi \mathrm{i}}\int_{\tau}\frac{\omega(\sigma)}{\sigma-\zeta}\mathrm{d}\sigma=\omega(\zeta)-\frac{b_{-1}}{\zeta}\tag{27}$$

将式(27)代入式(26)并对两端关于 ζ 求导，可得：

$$\boldsymbol{B}\boldsymbol{F}_0(\zeta)=-\boldsymbol{\varphi}_{,1}^{\infty}\left[\omega'(\zeta)+\frac{b_{-1}}{\zeta^2}\right]\tag{28}$$

式中：$\boldsymbol{F}_0(\zeta)=\mathrm{d}\boldsymbol{f}_0(\zeta)/\mathrm{d}\zeta$，且

$$\omega'(\zeta)=b_1-\frac{1}{\zeta^2}b_{-1}=R\left[\frac{\varepsilon+1}{2}-\frac{1}{\zeta^2}\left(\frac{\varepsilon+1}{2}-\frac{2}{\varepsilon+1}\right)\right]\tag{29}$$

3　场强度因子

定义场强度因子为

$$\boldsymbol{\kappa}_{\mathrm{imp}}=[k_\sigma,k_D]^{\mathrm{T}}=\lim_{z\to z_1}\sqrt{2\pi(z-z_1)}\boldsymbol{\varphi}_{,1}\tag{30}$$

式中：$z_1=\dfrac{\sqrt{3}}{3}a+L$；$k_\sigma$ 和 k_D 分别为电不可通边界条件下裂纹尖端的应力强度因子和电位移强度因子。

将式(16)代入式(30)得：

$$\boldsymbol{\kappa}_{\mathrm{imp}}=[k_\sigma,k_D]^{\mathrm{T}}=2\lim_{z\to z_1}\sqrt{2\pi(z-z_1)}\boldsymbol{B}\boldsymbol{F}_0(z)\tag{31}$$

式(31)考虑了 $\boldsymbol{B}\boldsymbol{F}_0(z)$ 沿 x_1 轴是实函数。

在 ζ 平面上，场强度因子式(31)化为

$$\boldsymbol{\kappa}_{\mathrm{imp}}=2\sqrt{2\pi}\lim_{\zeta\to 1}\sqrt{\omega(\zeta)-\omega(1)}\frac{\boldsymbol{B}\boldsymbol{F}_0(\zeta)}{\omega'(\zeta)}\tag{32}$$

式中：$\zeta=1$ 是 z 平面上右裂纹尖端点 $z_1=\dfrac{\sqrt{3}}{3}a+L$ 在 ζ 平面上对应的点。利用洛必达法则将式(32)化简为

$$\boldsymbol{\kappa}_{\mathrm{imp}}=2\sqrt{\pi}\lim_{\zeta\to 1}\frac{\boldsymbol{B}\boldsymbol{F}_0(\zeta)}{\sqrt{\omega''(\zeta)}}\tag{33}$$

将式(28)代入式(33)并注意到式(18)，可得到电不可通边界条件下裂纹尖端的场强度因子表达式为

$$\boldsymbol{\kappa}_{\mathrm{imp}}=2\sqrt{\pi}\frac{b_1}{\sqrt{\omega''(1)}}[\sigma_{32}^{\infty},D_2^{\infty}]^{\mathrm{T}}\tag{34}$$

将场强度因子无量纲化，将式(34)除以 $\sqrt{\pi L'}[\sigma_{32}^{\infty},D_2^{\infty}]^{\mathrm{T}}$，得到等效场强度因子：

$$K=\frac{2b_1}{\sqrt{L'\omega''(1)}}\tag{35}$$

式中：L' 为等效裂纹长度，$L'=\left(\dfrac{\sqrt{3}}{2}a+L\right)/2$。

对于电可通边界条件情况件下，场强度因子表达式可表示为

$$\boldsymbol{\kappa}_{\mathrm{per}}=[k'_\sigma,k'_D]^{\mathrm{T}}=\frac{2\sqrt{\pi}b_1}{\sqrt{\omega''(1)}}[\sigma_{32}^{\infty},D_2^{\infty}-D_2^0]^{\mathrm{T}}\tag{36}$$

式中：k'_σ 和 k'_D 分别为电可通边界条件下裂纹尖端的应力强度因子和电位移强度因子；D_2^0 为裂纹内部的电位移分量，即 $D_2^0=D_2^{\infty}-\dfrac{e_{15}}{c_{44}}\sigma_{32}^{\infty}$，结合式(35)，式(36)可进一步表示为

$$k'_\sigma=\sqrt{\pi L'}\sigma_{32}^{\infty}K\tag{37}$$

$$k'_D=\frac{e_{15}}{c_{44}}\sqrt{\pi L'}\sigma_{32}^{\infty}K\tag{38}$$

式(37)和式(38)表明，对于电可通裂纹，应力强度因子仅与施加的机械载荷有关，而电位移强度因子还受压电效应的影响。

4　能量释放率

对于电不可通裂纹，总能量释放率与 J 积分是等价的，可以表示为

$$J=\frac{k_\sigma k_{\mathrm{s}}-k_D k_{\mathrm{E}}}{2}\tag{39}$$

式中：k_{s} 和 k_{E} 分别为应变强度因子和电场强度因子，利用式(1)可得到如下关系式：

$$\begin{cases}k_\sigma=c_{44}k_{\mathrm{s}}-e_{15}k_{\mathrm{E}}\\ k_D=e_{15}k_{\mathrm{s}}+\varepsilon_{11}k_{\mathrm{E}}\end{cases}\tag{40}$$

如果应力强度因子 k_σ 和电位移强度 k_D 由式(34)得到，则应变强度因子 k_{s} 和电场强度因子 k_{E} 可由式(41)决定：

$$\begin{cases}k_{\mathrm{s}}=\dfrac{c_{44}k_D+\varepsilon_{11}k_\sigma}{e_{15}^2+\varepsilon_{11}c_{44}}\\ k_{\mathrm{E}}=\dfrac{c_{44}k_D-e_{15}k_\sigma}{e_{15}^2+\varepsilon_{11}c_{44}}\end{cases}\tag{41}$$

将式(34)、式(38)代入式(36)，得到裂纹尖端总能量释放率的表达式为

复合材料学报 fhclxb.buaa.edu.cn

赠阅 复合材料学报

$$J=\frac{\pi LK^2}{2(e_{15}^2+\varepsilon_{11}c_{44})}[\varepsilon_{11}(\sigma_{32}^{\infty})^2+2e_{15}\sigma_{32}^{\infty}D_2^{\infty}-c_{44}(D_2^{\infty})^2] \tag{42}$$

为了对比不同断裂准则下的结果，也考虑了断裂准则中的机械应变能释放率，其计算公式为

$$G_{\mathrm{m}}=\frac{k_{\sigma}k_{\mathrm{s}}}{2} \tag{43}$$

将式(34)和式(41)代入式(43)，得到机械应变能释放率的解析表达式为

$$G_{\mathrm{m}}=\frac{\pi LK^2[\varepsilon_{11}(\sigma_{32}^{\infty})^2+e_{15}\sigma_{32}^{\infty}D_2^{\infty}]}{2(e_{15}^2+\varepsilon_{11}c_{44})} \tag{44}$$

对于电可通裂纹，能量释放率与机械应变能释放率是完全等价的，其表达式为

$$G=\frac{\pi L'K^2}{2c_{44}}(\sigma_{32}^{\infty})^2 \tag{45}$$

需要指出的是，在图 1 所示的机械载荷下，如果裂纹位于三角形的其他 2 个顶点处，场强度因子表达式式(34)和式(36)以及能量释放率表达式式(42)和式(45)不再成立。

5 数值算例

以常用的压电材料 PZT-5H 为例，讨论裂纹构型的几何参数和机电载荷对能量释放率的影响。其中弹性常数 $c_{44}=3.53\times10^{10}$ N/m^2，压电常数 $e_{15}=17.0$ C/m^2，介电常数 $\varepsilon_{11}=1.51\times10^{-8}$ C/(V·m)，临界能量释放率 $J_{\mathrm{cr}}=5.0$ N/m。图 3 给出了在机电载荷作用下，电可通及电不可通边界条件下裂纹长度与三角形边长的比值 L/a 对光滑顶点的正三角形孔边裂纹能量释放率的影响。可知，在相同的边界条件下，当三角形边长固定时，能量释放率随着裂纹长度的增加而增加，同时，当裂纹长度相同、三角形边长较大时，能量释放率也较大。在不同的电边界条件下，当三角形边长固定时，电可通边界条件下的能量释放率要大于电不可通边界条件下的能量释放率。由文献[2-4]可知，对于圆孔边和椭圆孔边裂纹问题，其能量释放率也随着裂纹长度的增加而增加，这一点与三角形孔边裂纹有类似的变化规律。但三角形孔口尺寸的变化对裂纹扩展的贡献更大。

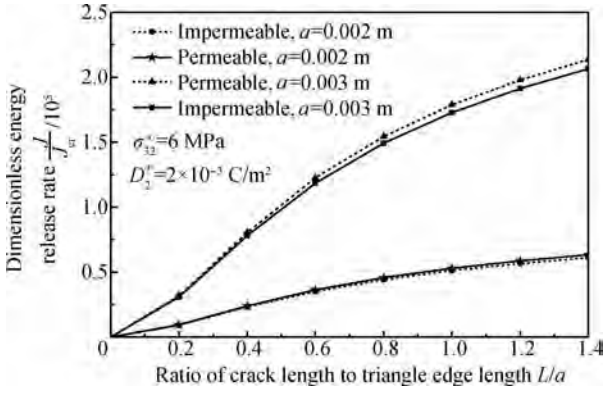


图 3 电可通和电不可通边界条件下裂纹长度与三角形边长的比值 L/a 对光滑顶点的正三角形孔边裂纹能量释放率的影响

Fig. 3 Effects of ratio of crack length to triangle edge length L/a on energy release rates of edge crack emanating from regular triangle hole with smooth vertices under electrically permeable and impermeable boundaries

图 4(a)和图 4(b)分别给出了正三角形孔边裂纹的几何形状一定($a=0.003$ m、$L=0.003$ m 和 0.004 2 m)时，电可通和电不可通边界条件下机械载荷和电位移对光滑顶点的正三角形孔边裂纹能量释放率的影响。由图 4(a)可知，在相同的边界条件下，在给定机电载荷和 $D_2^{\infty}=2\times10^{-3}$ C/m^2 作用下，

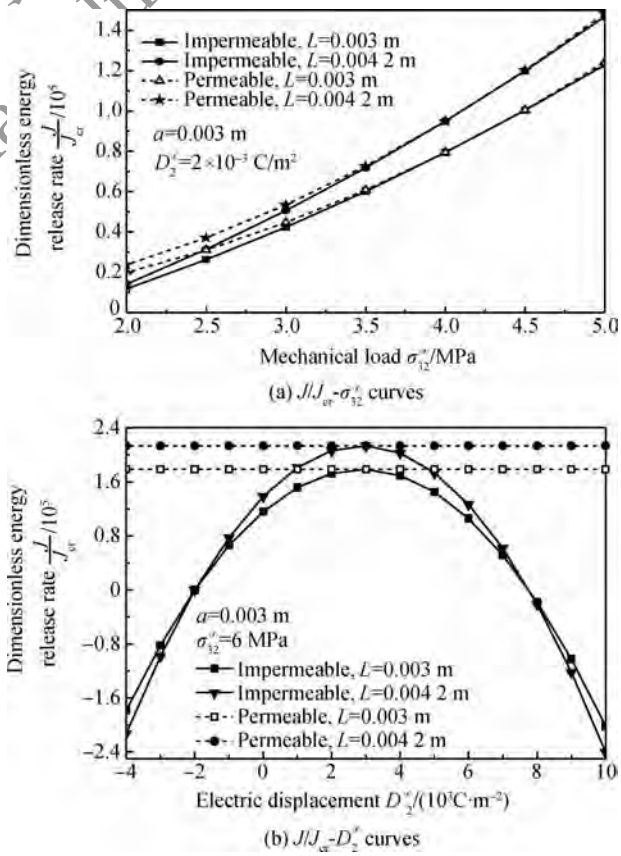


图 4 电可通和电不可通边界条件下机械载荷和电位移对光滑顶点的正三角形孔边裂纹的能量释放率的影响

Fig. 4 Effects of mechanical load and electric displacement on energy release rates of edge crack emanating from regular triangle hole with smooth vertices under electrically permeable and impermeable boundaries

复合材料学报 bhcxb.buaa.edu.cn

能量释放率随着机械载荷的增加而增加，这说明机械载荷始终导致裂纹扩展，并且在相同机械载荷下裂纹长度较大时能量释放率也较大。在不同的边界条件下，当裂纹长度固定时，电可通边界条件下的能量释放率大于电不可通边界条件下的能量释放率。

由图 4(b)可知，在电可通边界条件下，电位移对能量释放率没有影响。在电不可通边界条件下，在给定机械载荷时，能量释放率随着电位移的增加先增加后减小，呈抛物线形状。随着负电场绝对值的增加，能量释放率逐渐降低，而随着正电场的增加，能量释放率先增大后减小。可见，在电不可通边界条件下给定机械载荷作用时，负电场始终抑制裂纹的扩展，而正电场可以促进裂纹扩展也可以抑制裂纹扩展，这与电场强度和外加机械载荷的大小有关。而在电可通边界条件下，能量释放率始终为定值，裂纹长度较大的能量释放率值也较大。图 5 显示了在电可通及电不可通边界条件下电位移对光滑顶点的正三角形孔边裂纹机械应变能释放率的影响。取 G_{cr} = 5.0 N/m 为临界机械应变能释放率。可以看出，在电不可通边界条件下，随着电位移的增加，机械应变能释放率在不断增加，可见，正电场始终促进裂纹的扩展，而负电场始终抑制裂纹的扩展。而在电可通边界条件下，机械应变能释放率始终为定值，裂纹长度较大则机械应变能释放率的值也较大。

通过与已有文献[2-4]的结果对比可知，椭圆孔边带双不等长裂纹的能量释放率随着机械载荷的增加而增加；圆孔边带单裂纹和椭圆孔边带双不等长裂纹的能量释放率都随着电位移的增加先增加后减小，呈抛物线形状。这些变化规律均与三角形孔边裂纹所呈现的趋势类似，由此可检验本文结果的正确性。

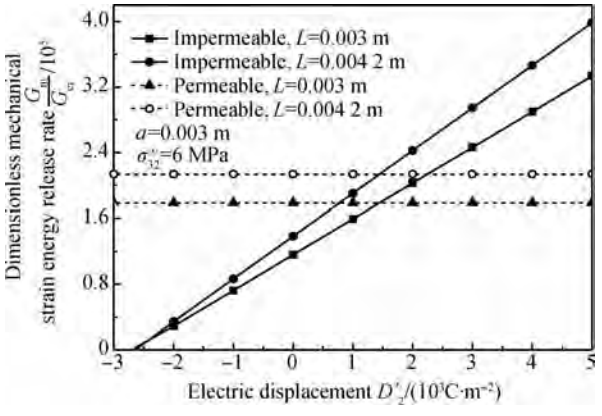


图 5　电可通及电不可通边界条件下电位移对光滑顶点的正三角形孔边裂纹机械应变能释放率的影响

Fig. 5　Effects of electric displacement on mechanical strain energy release rates of edge crack emanating from regular triangle hole with smooth vertices under electrically permeable and impermeable boundaries

6　结　论

(1) 在给定的机电载荷作用下，相同边界条件下当三角形孔口边长固定时，能量释放率随着裂纹长度的增加而增加，同时，当裂纹长度相同时，能量释放率随着三角形边长的增大而增大。不同边界条件下，当三角形边长固定时，电可通边界条件下的能量释放率要大于电不可通边界条件下的能量释放率。

(2) 在给定的电载荷作用下，相同边界条件下，当光滑顶点的正三角形孔边裂纹的几何形状一定时，能量释放率随着机械载荷的增加而增加。在不同的边界条件下，当裂纹长度固定时，电可通边界条件下的能量释放率大于电不可通边界条件下的能量释放率。

(3) 在电不可通边界条件下，当光滑顶点的正三角形孔边裂纹的几何形状一定时，在给定的机械载荷作用下，能量释放率随着电位移的增加先增加后减小。在电可通边界条件下，电位移对能量释放率没有影响，能量释放率始终为定值，裂纹长度较大的能量释放率的值也较大。

(4) 在电不可通边界条件下，当光滑顶点的正三角形孔边裂纹的几何形状一定时，在给定的机械载荷作用下，随着电位移的增加，机械应变能释放率不断增加。在电可通边界条件下，电位移对机械应变能释放率无影响，机械应变能释放率始终为定值，裂纹长度较大的机械应变能释放率的值也较大。

参考文献：

[1] Zhang T Y, Tong P. Fracture mechanics for mode-III crack in a piezoelectric material[J]. International Journal of Solids and Structures, 1996, 33(3): 343-359.

[2] Wang Y J, Gao C F. The mode-III cracks originating from the edge of a circular hole in a piezoelectric solid[J]. International Journal of Solids and Structures, 2008, 45(16): 4590-4599.

[3] Guo J H, Lu Z X, Han H T, et al. Exact solutions for anti-plane problem of two asymmetrical edge cracks emanating

复合材料学报 bcxb.buaa.edu.cn

赠阅 复合材料学报

from an elliptical hole in a piezoelectric material[J]. International Journal of Solids and Structures, 2009, 46(21): 3799-3809.

[4] Guo J H, Lu Z X, Han H T, et al. The behavior of two non-symmetrical permeable cracks emanating from an elliptical hole in a piezoelectric solid[J]. European Journal of Mechanics-A/Solids, 2010, 29(4): 654-663.

[5] Song T S, Li D. Dynamic stress intensity factor for interfacial cracks of mood III on a circular cavity in piezoelectric bimaterials[J]. Chinese Journal of Theoretical and Applied Mechanics, 2010, 42(6): 1219-1224 (in Chinese).
宋天舒，李冬. 压电体中孔边 III 型界面裂纹的动应力强度因子[J]. 力学学报，2010，42(6)：1219-1224.

[6] Guo J H, Liu P, Lu Z X, et al. Anti-plane analysis of a semi-infinite crack in a piezoelectric strip[J]. Applied Mathematics and Mechanics, 2011, 32(5): 75-82.

[7] Lu Z X, Liu P, Guo J H. Exact solution of two semi-infinite collinear cracks in piezoelectric strip[J]. Applied Mathematics and Mechanics, 2011, 32(11):1399-1406.

[8] Wang Y J, Gao C F. The anti-plane solution for the edge cracks originating from a rhombus hole in the piezoelectric materials[D]. Nanjing: Nanjing University of Aeronautics and Astronantics, 2012 (in Chinese).
王永健，高存法. 含菱形孔孔边裂纹压电弹性体的反平面问题[D]. 南京：南京航空航天大学，2012.

[9] Yuan Z S, Guo J H, Lu Z X. Anti-plane analysis of power function curved cracks in piezoelectric composites[J]. Acta Materiae Compositae Sinica, 2012, 29(1): 136-143 (in Chinese).
袁泽帅，郭俊宏，卢子兴. 压电复合材料中幂函数型曲线裂纹的反平面问题[J]. 复合材料学报，2012，29(1)：136-143.

[10] Feng Z H, Liu G T. Electroelastic field analysis for the plane problem of piezoelectric composite material with collinear periodic cracks[J]. Acta Materiae Compositae Sinica, 2012, 29(2): 199-204(in Chinese).
冯中华，刘官厅. 压电复合材料的共线周期性裂纹平面问题的电弹性场分析[J]. 复合材料学报，2012，29(2)：199-204.

[11] Guo H M. Analytic solutions for a finite plane with an equilateral triangle hole[J]. Yinshan Academic Journal: Naturalium, 2009, 23(1):9-11(in Chinese).
郭怀民. 带正三角形孔口的平面弹性问题的解析解[J]. 阴山学刊：自然科学版，2009，23(1)：9-11.

[12] Zhang T Y, Gao C F. Fracture behaviors of piezoelectric materials [J]. Theoretical and Applied Fracture Mechanics, 2004, 41(1-3): 339-379.

[13] Muskhelishvili N I. Some basic problems of mathematical theory of elasticity[M]. Groningen: Noordhoff, 1963.

[14] Guo J H, Liu G T. Stress analysis of the problem about a circular hole with asymmetry collinear cracks[J]. Journal of Inner Mongolia Normal University, 2007, 36(4): 418-422(in Chinese)
郭俊宏，刘官厅. 具有不对称共线裂纹的圆形孔口问题的应力分析[J]. 内蒙古师范大学学报，2007，36(4)：418-422.

[15] Sosa H. Plane problems in piezoelectric media with defects [J]. International Journal of Solids and Structures, 1991, 28(4): 491-505.

复合材料学报 fhclxb.buaa.edu.cn

Anti-plane problem analysis of edge crack emanating from regular triangle hole with smooth vertices in piezoelectroelastic solids

WANG Weihua, GUO Junhong*, XING Yongming

(Department of Mechanics, School of Science, Inner Mongolia University of Technology, Hohhot 010051, China)

Abstract: By constructing new conformal mapping and using complex variable function method, anti-plane problem of isotropic piezoelectroelastic solids containing regular triangle hole with smooth vertices which emanates edge crack was studied. Under the assumption that the surfaces of the crack and hole were electrically permeable and electrically impermeable, respectively, and their surfaces are free traction, combined with Cauchy integral and complex variable function method, the expressions of the field intensity factors and the energy release rates near crack tip were obtained. The numerical examples were conducted to show the influences of the geometrical parameters of crack and applied mechanical loads on energy release rate and mechanical strain energy release rate under different boundary conditions. The results show that, under the electrically permeable and impermeable boundaries, the increases of the length of crack and the size of triangle hole lead to the increase of the energy release rate. The mechanical loads always promote crack growth. Under the electrically impermeable boundary the electric displacements may promote or retard the crack growth, but the electric displacements have no effect on the crack growth under the electrically permeable boundary.

Keywords: piezoelectric materials; regular triangle hole with smooth vertices; edge crack; complex variable function method; conformal mapping

复合材料学报
Acta Materiae Compositae Sinica
第 32 卷 第 2 期 4 月 2015 年
Vol. 32 No. 2 April 2015

赠阅 复合材料学报

DOI：10.13801/j.cnki.fhclxb.20140627.001

嵌入式共固化复合材料阻尼结构吸湿处理后的层间结合性能

全下文载

雒磊[1]，梁森*[1]，张乾[1]，梁天锡[2]

（1. 青岛理工大学 机械工程学院，青岛 266033；2. 中国工程物理研究院，绵阳 621900）

摘 要： 采用压片工艺和刷涂工艺制备了碳纤维/双马来酰亚胺（T300/QY8911）嵌入式共固化复合材料阻尼结构（ECCDS）试件。对 T300/QY8911 复合材料阻尼结构试件的吸湿特性进行了研究，获得了吸湿率与阻尼层厚度的关系；对两种工艺制备的复合材料吸湿处理后的层间结合性能进行了研究，分析了阻尼层厚度与层间最大剪切应力的关系。结果表明：含穿孔黏弹性阻尼层的 ECCDS 能明显提高吸湿处理后的层间结合性能，为 ECCDS 的理论设计和应用研究奠定了基础。

关键词： 嵌入式共固化阻尼复合材料；吸湿特性；剪切性能；穿孔阻尼结构；树脂钉

中图分类号： TB332 **文献标志码：** A **文章编号：** 1000-3851(2015)02-0608-08

嵌入式共固化复合材料阻尼结构（ECCDS，Embedded Co-cured Composite Damping Structure）是一种通过共固化工艺将黏弹性阻尼层嵌入到复合材料中的新结构。与传统的阻尼形式相比，该结构具有减震性能好、不易脱落、耐疲劳及抗老化等优点，在全天候飞行器及高速列车等高科技领域中具有广阔的应用前景[1-3]。因此，这种新型复合材料阻尼结构一经提出很快就成为了研究的热点[4-5]。

当前，对 ECCDS 的研究主要集中在黏弹性阻尼层的制备和共固化工艺，以及在实验基础上对 ECCDS 结构及其动力学特性[6-18]和层间力学性能[19-20]的研究上，但上述这些工作都是在自然环境下进行的，要使该结构应用于全天候超高速的运载器和飞行器，这一结构就必须能承受高温高湿等严苛环境因素的考验。

为此，笔者对嵌入式高温共固化碳纤维/双马来酰亚胺（T300/QY8911）复合材料的吸湿特性及吸湿处理后的层间结合力学性能进行了相关研究，并分析了实验结果，为 ECCDS 穿孔黏弹性阻尼层的理论设计及应用研究提供了参考。

1 试件的制备与性能测试

1.1 试件的制备与实验方法

1.1.1 连续 ECCDS 试件的制备

根据文献[19]确定黏弹性材料的组分，通过压片工艺和刷涂工艺制备不同阻尼层厚度的 ECCDS 试件，T300/QY8911 复合材料 ECCDS 试件的编号及阻尼层厚度如表 1 所示。试件上、下黏弹性材料蒙皮的厚度均为 1 mm。

表 1 T300/QY8911 复合材料 ECCDS 试件的编号及阻尼层厚度

Table 1 Number and damping layer thickness of T300/QY8911 composite ECCDS specimens

mm

Process	Number	Damping layer thickness
Pressed-film	A_1	0.10
	A_2	0.20
	A_3	0.50
	A_4	0.70
	C_1	0.20
Brush coating	B_1	0.05
	B_2	0.10
	B_3	0.20
	B_4	0.30

收稿日期： 2014-03-03；**录用日期：** 2014-05-26；**网络出版时间：** 2014-06-27 11:47
网络出版地址： www.cnki.net/kcms/doi/10.13801/j.cnki.fhclxb.20140627.001.html
基金项目： 国家自然科学基金（51375248）；中国工程物理研究院“仪表板的设计与开发”项目（B2-20130-0439）
通讯作者： 梁森，教授，博士生导师，研究方向为复合材料力学。 E-mail：liangsen98@mailst.xjtu.edu.cn

引用格式：雒磊，梁森，张乾，等. 嵌入式共固化复合材料阻尼结构吸湿处理后的层间结合性能[J]. 复合材料学报，2015，32(2)：608-615.
Luo L，Liang S，Zhang Q，et al. Interlaminar bonding properties of embedded co-cured composite damping structures after moisture absorption treatment[J]. Acta Materiae Compositae Sinica，2015，32(2)：608-615.

复合材料学报 fhclxb@buaa.edu.cn

赠阅 复合材料学报

1.1.2 穿孔 ECCDS 试件的制备

图 1 为穿孔 ECCDS 试件示意图。穿孔阻尼结构是通过在阻尼层上穿孔，在共固化工艺中允许树脂穿过阻尼层孔而贯通整个结构形成“树脂钉”，因此穿孔 ECCDS 能在几乎不降低整个系统刚度的情况下提高结构的阻尼。根据文献[19]确定黏弹性材料的组分，通过压片工艺制备上、下黏弹性材料蒙皮厚度均为 1 mm、阻尼层厚度为 0.20 mm 的穿孔 ECCDS 试件，编号为 C_1。

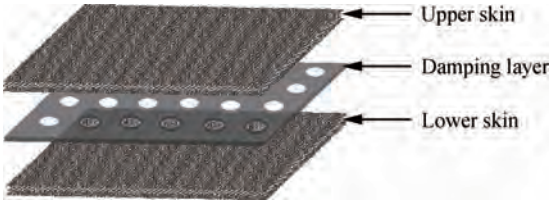


图 1 穿孔 ECCDS 试件示意图

Fig. 1 Schematic of damping ECCDS specimen

1.2 吸湿特性实验

根据 HB7401-96《树脂基复合材料层合板湿热环境吸湿试验方法》[21] 进行实验。将复合材料板制成尺寸为 50 mm×50 mm 的试件，ECCDS 吸湿试件的照片如图 2 所示。将试件于 70 ℃下烘干，使其达到工程干态后称重，然后再投入 78～80 ℃的蒸馏水中浸泡，相隔一段时间后取样称重，计算 ECCDS 试件的吸湿率。

图 2 ECCDS 吸湿试件的照片

Fig. 2 Photographs of ECCDS moisture absorption specimens

1.3 ECCDS 层间力学性能测试

为了研究吸湿处理前后各 ECCDS 试件的阻尼薄膜与复合材料基体层间的结合性能，制备出各 ECCDS试件的双切口剪切试验件，其中阻尼层分别由压片及刷涂工艺制备。ECCDS 双切口剪切试件的照片及尺寸如图 3 所示。

剪切实验是在台湾高铁检测仪器有限公司制造的 GT-TCS-2000 型拉伸实验机上进行的，拉伸速率为 50 mm/min，每种 ECCDS 试件均为 4 个，取测试结果的平均值作为评估各试件剪切性能的依据。

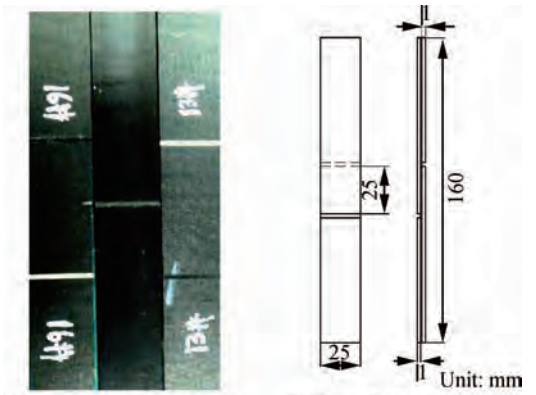


图 3 ECCDS 双切口剪切试件的照片及尺寸

Fig. 3 Photograph and size of ECCDS double incision shear specimens

2 结果与讨论

2.1 吸湿特性实验结果与吸湿机制

2.1.1 吸湿特性实验结果

ECCDS 试件的吸湿曲线如图 4 所示，其中图 4

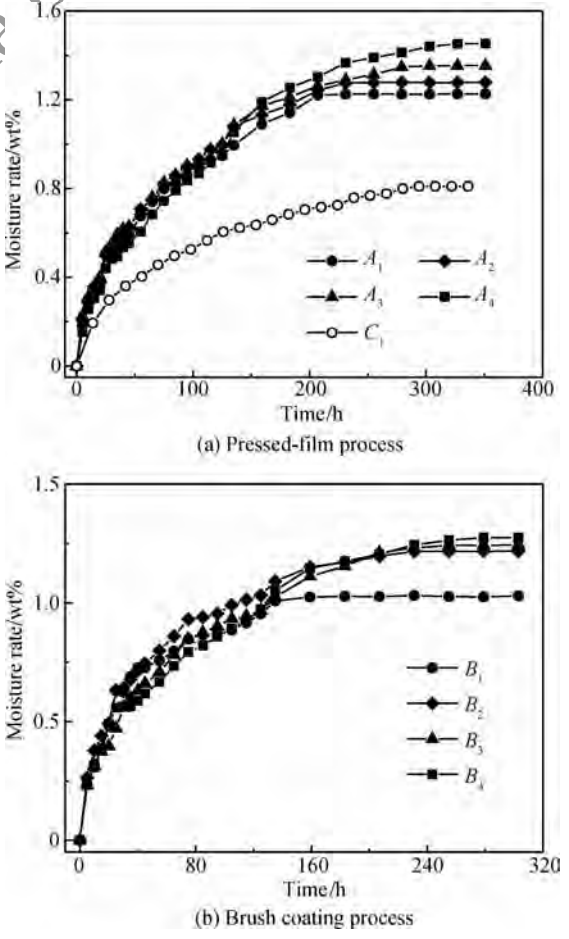


图 4 ECCDS 试件的吸湿曲线

Fig. 4 Moisture absorption curves of ECCDS specimens

复合材料学报 fhclxb.buaa.edu.cn

(a)和图 4(b)分别为压片工艺和刷涂工艺制备的 ECCDS试件的吸湿率。由图 4 可知，试件在试验初期的吸湿速率较大，随着时间的增加吸湿速率变化缓慢，最后达到吸湿饱和状态。

图 5 为 ECCDS 阻尼层厚度对饱和吸湿时间和饱和吸湿率的影响。可以看出，不同阻尼层厚度的 ECCDS试件达到吸湿饱和所用的时间及达到饱和时的吸湿率不同；随着阻尼层厚度的增加，达到吸湿饱和所需的时间也在增加；对于阻尼层厚度相同的试件，刷涂工艺制备的 ECCDS 试件的饱和吸湿时间大于压片工艺制备的 ECCDS 试件的，压片工艺制备的 ECCDS 试件的饱和吸湿率大于刷涂工艺制备的 ECCDS 试件的；穿孔 ECCDS 试件的饱和吸湿率为 0.81wt%，与相同厚度的连续 ECCDS 试件相比，穿孔 ECCDS 试件达到吸湿平衡时的吸湿率小得多。

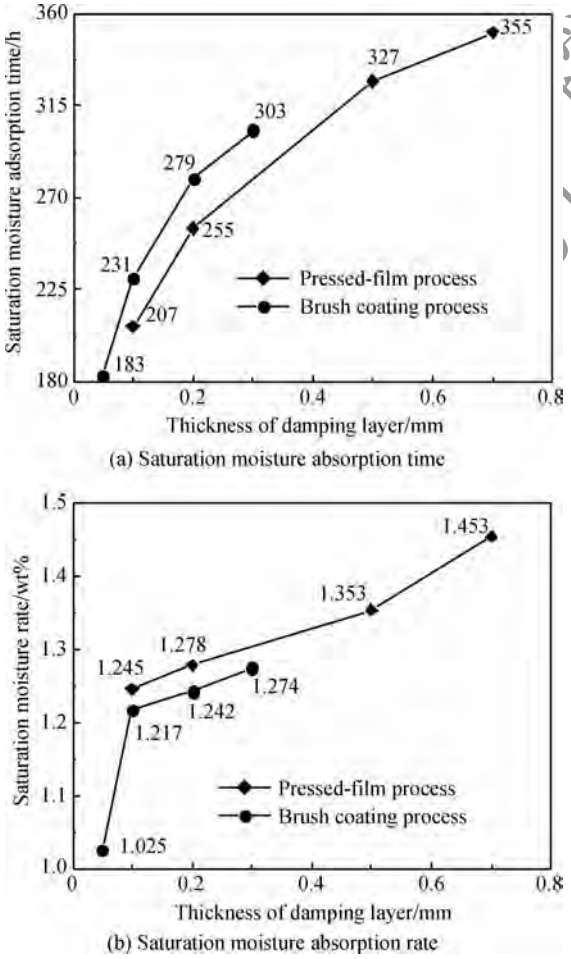


图 5　ECCDS 阻尼层厚度对饱和吸湿时间和饱和吸湿率的影响

Fig. 5　Effect of ECCDS damping layer thickness on saturation moisture absorption time and saturation moisture absorption rate

2.1.2　吸湿机制

造成 2.1.1 节中实验结果的原因有两点：(1) ECCDS 试件中 T300/QY8911 复合材料本身具有一定的吸湿溶胀性；(2) 复合材料与阻尼层之间形成的互穿网络(IPN)结构在水中也具有一定的溶胀性。由于 ECCDS 试件在水中的溶胀为有限溶胀，其蒙皮和 IPN 结构在水中的溶胀会使其质量有限度地增加。对于 IPN 结构来说，交联度越高溶胀能力越低。由文献[19]可知，随着阻尼层厚度的增加，ECCDS 试件的交联度降低，因此 ECCDS 试件的饱和吸湿率随阻尼层厚度的增加而增大；而刷涂工艺制备的 ECCDS 试件的层间交联度比压片工艺制备的 ECCDS 试件的高，因此刷涂工艺制备的 ECCDS 试件的吸湿率会低于压片工艺制备的 ECCDS 试件的；在穿孔 ECCDS 试件中，由于不仅有交联键的层间结合形式，还有贯穿阻尼层的“树脂钉”，这大大增加了层间结合能力，从而使其溶胀能力受到极大限制，所以穿孔 ECCDS 试件的吸湿率最低。

2.2　剪切应力分析及剪切失效机制

2.2.1　剪切应力分析

图 6 为吸湿处理前[19]后 ECCDS 试件的最大剪切应力变化曲线。吸湿处理后 ECDDS 试件的最大剪切应力如表 2 所示。

由图 6 和表 2 可知，吸湿处理前后 ECCDS 试件随着阻尼层厚度的增加层间结合强度有所降低，这与常规环境下的变化趋势一致；相同阻尼层厚度的 ECCDS 试件在吸湿处理后的最大剪切应力小于常规环境下的最大剪切应力，且随着阻尼层厚度的增加，吸湿处理前后的最大剪切应力的差值增大；在阻尼层厚度相同时，刷涂工艺制备的 ECCDS 试件的最大剪切应力大于压片工艺制备的 ECCDS 试件的；吸湿处理前穿孔ECCDS试件的最大剪切应

表 2　吸湿处理后 ECCDS 试件的最大剪切应力

Table 2　Maximum shear stress of ECCDS specimens after moisture absorption treatment

Number	Maximum shear stress/GPa	Multiple of maximum stress of C_1 to this specimen
A_1	5.577	1.58
A_2	3.847	2.29
B_1	7.004	1.25
B_2	6.187	1.43
B_3	3.913	2.26
C_1	8.825	1.00

学报 buaa.edu.cn

力为 11.188 GPa，吸湿处理后穿孔 ECCDS 试件的最大剪切应力较吸湿处理前有一定程度的下降，但吸湿处理后，穿孔 ECCDS 试件的最大剪切应力仍远大于连续 ECCDS 试件的，其最大剪切应力分别是相同阻尼层厚度的刷涂工艺和压片工艺制备的 ECCDS 试件最大剪切应力的 2.26 倍和 2.29 倍。

2.2.2 剪切失效机制

图 7 和图 8 分别为吸湿处理前后刷涂工艺和压片工艺制备的 ECCDS 试件横截面的 SEM 照片。由图 7 和图 8 可知：刷涂工艺制备的 ECCDS 试件在吸湿处理前，层间几乎没有缝隙；在吸湿处理后，试件的结合面上出现了一些小孔洞。压片工艺制备的 ECCDS 试件在吸湿处理前，层间有相对明显的界面；吸湿处理后，试件内出现了较多大孔洞。因此，刷涂工艺制备的 ECCDS 试件的层间结合性能的下降程度普遍低于压片工艺制备的 ECCDS 试件的。

图 9 为穿孔 ECCDS 试件吸湿处理前后横截面的 SEM 照片。对比图 9(a)和图 9(b)可知，吸湿处理前的复合材料层和“树脂钉”部位几乎没有孔洞，而吸湿处理后两部位都不同程度地出现了孔洞。

图 10(a)、图 10(b)和图 10(c)分别为吸湿处理后，刷涂和压片工艺制备的 ECCDS 试件及穿孔 ECCDS 试件阻尼薄膜的剪切破坏面。可知，吸湿处理后，刷涂工艺制备的 ECCDS 试件的剪切破坏面比较粗糙，且剪切破坏是在阻尼层内发生的；压片工艺制备的 ECCDS 试件的剪切破坏面比较光滑，破坏发生在阻尼层和复合材料的界面上；穿孔 ECCDS 试件无穿孔部位的破坏发生在阻尼层和复合材料的界面上，有穿孔部位的破坏为树脂的断裂，在穿孔 ECCDS 试件的破坏界面上有明显的“树脂钉”断面。

图 11 为 ECCDS 试件吸湿处理前后复合材料

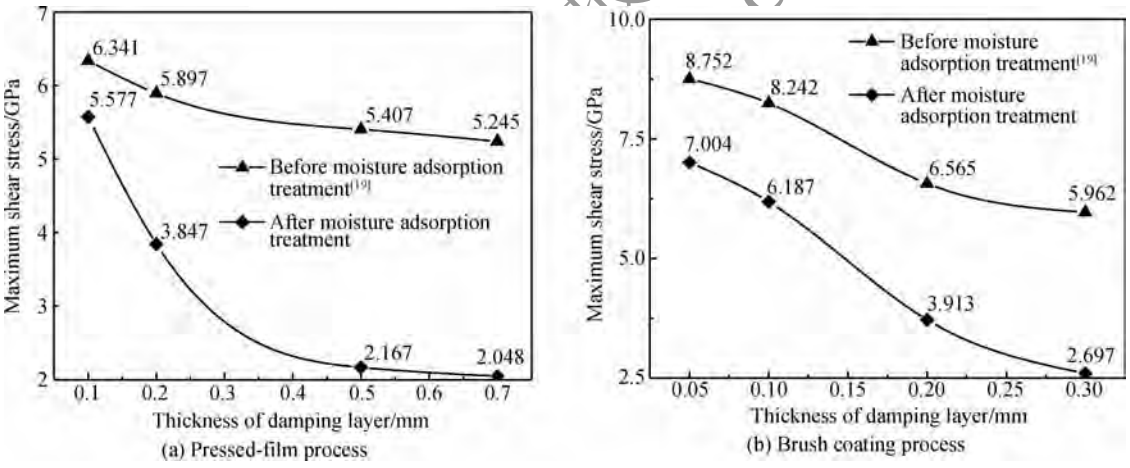


图 6 吸湿处理前[19]后 ECCDS 试件的最大剪切应力变化曲线

Fig. 6 Maximum shear stress changing curves of ECCDS specimens before[19] and after moisture absorption treatment

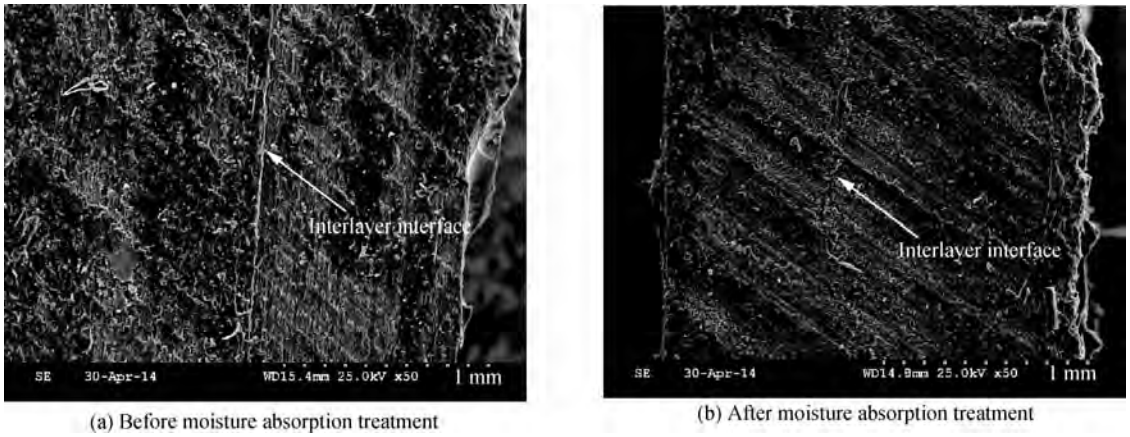
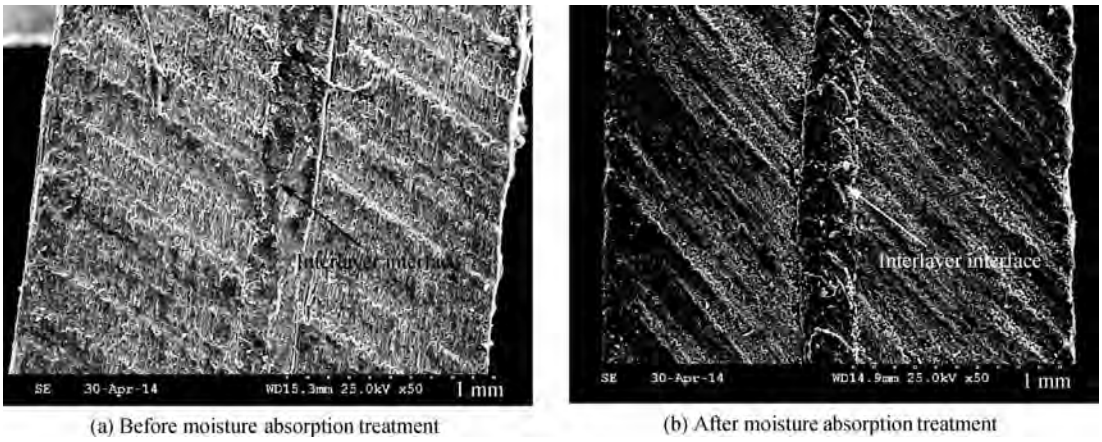


图 7 吸湿处理前后刷涂工艺制备的 ECCDS 试件横截面的 SEM 照片

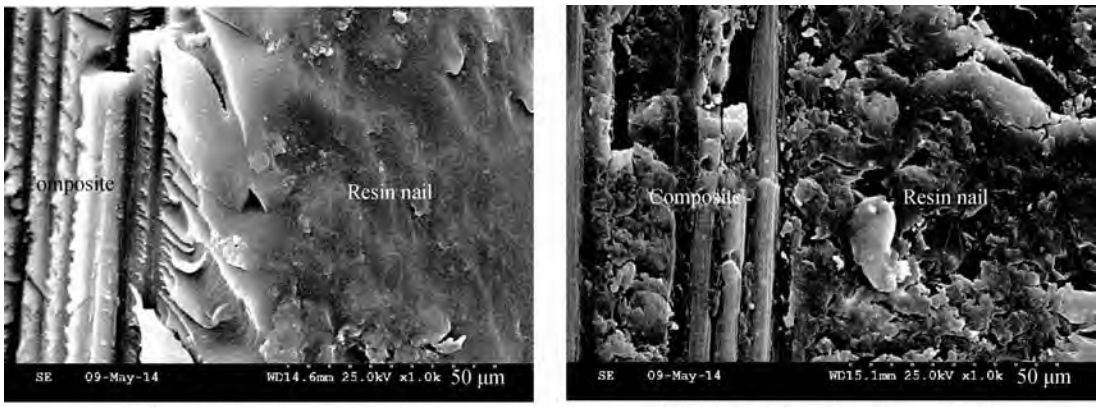
Fig. 7 Cross-sectional SEM photographs of brush coating process prepared ECCDS specimens before and after moisture absorption treatment



(a) Before moisture absorption treatment (b) After moisture absorption treatment

图 8 压片工艺制备的 ECCDS 试件吸湿处理前后横截面的 SEM 照片

Fig. 8 Cross-sectional SEM photographs of pressed-film process prepared ECCDS specimens before and after moisture absorption treatment



(a) Before moisture absorption treatment (b) After moisture absorption treatment

图 9 穿孔 ECCDS 试件吸湿处理前后横截面的 SEM 照片

Fig. 9 Cross-sectional SEM photographs of perforated ECCDS specimens before and after moisture absorption treatment

(a) Brush coating process (b) Pressed-film process (c) Perforated damping process

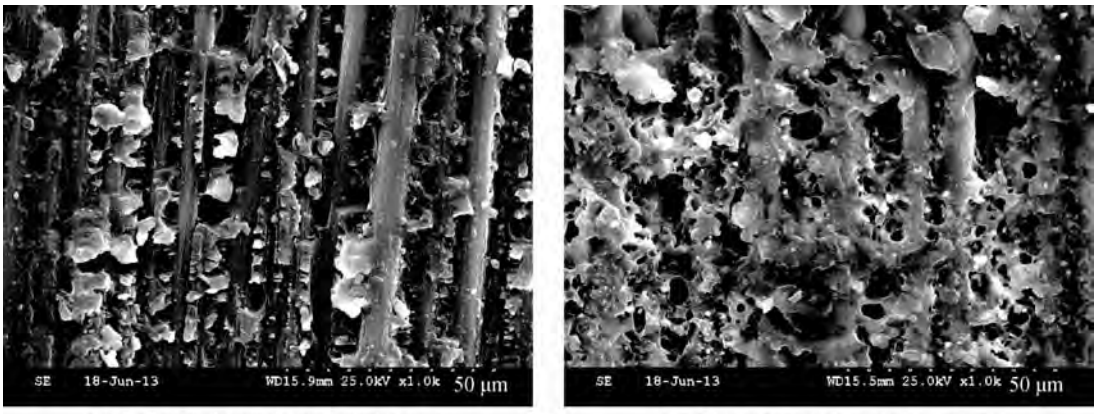
图 10 吸湿处理后的 ECCDS 试件阻尼薄膜的剪切破坏面

Fig. 10 Shear damage surfaces of ECCDS specimens after moisture adsorption treatment

部分的 SEM 照片。对比图 11(a)和图 11(b)可知，吸湿处理后复合材料中出现了很多孔洞，尤其是在碳纤维与树脂结合处。这是因为吸湿处理后，水分子扩散进入到复合材料中，使得 ECCDS 出现“发泡”现象，从而在碳纤维与树脂结合处形成了像多孔材料一样的孔洞。

吸湿处理后 ECCDS 试件的剪切失效机制包括两个方面：一方面是孔洞的出现减少了阻尼层与复合材料之间的实际结合面积，降低了层间的剪切应力；另一方面，由于共固化使 ECCDS 在黏弹性阻尼层表面与复合材料基体界面形成了 IPN 结构，导致 ECCDS 在层间形成很强的结合力，然而 IPN 结构具有一定的溶胀性，在吸湿处理后该特性使水分子扩散到 IPN 结构的大分子之间，削弱了大分子间的

赠阅 复合材料学报



(a) Before moisture absorption treatment (b) After moisture absorption treatment

图 11 ECCDS 试件吸湿处理前后复合材料部分的 SEM 照片

Fig. 11 SEM photographs of composite parts of ECCDS specimens before and after moisture absorption treatment

相互作用力，因此吸湿处理后 ECCDS 试件的层间结合性能会有不同程度的下降。

由吸湿特性可知，随着阻尼层厚度的增加吸湿率也在增加。由于黏弹性材料对水的吸湿率比较低，而复合材料达到饱和时的吸湿率几乎是一个定值，因此吸湿率增加部分的水分子大都扩散到 IPN 结构的大分子间，削弱了阻尼层与复合材料间的作用力，随着阻尼层变厚，吸湿率也在不同程度地增大，导致阻尼层与复合材料间作用力的削弱程度增加。因此，随着阻尼层厚度的增加，吸湿处理前后 ECCDS 试件最大剪切应力的差值也在增加。

对于穿孔 ECCDS 试件，其层间结合力不仅依靠交联键的连接，贯穿在整个结构中的“树脂钉”也起到了重要的连接作用。吸湿处理后，由于水分子的扩散，“树脂钉”上出现一些孔洞，降低了树脂钉的剪切性能，因此穿孔 ECCDS 试件湿热处理后的层间结合力也有所下降。但是贯穿在整个结构中的“树脂钉”的连接作用仍然很强，因此穿孔 ECCDS 试件在吸湿处理后的最大剪切应力远远大于连续 ECCDS 试件的最大剪切应力。

3 结 论

(1) 在具有相同阻尼层厚度的嵌入式共固化复合材料阻尼结构(ECCDS)试件中，压片工艺制备的 ECCDS 试件达到吸湿平衡时的吸湿率大于刷涂工艺制备的 ECCDS 试件达到吸湿平衡时的吸湿率。

(2) 随着阻尼层厚度的增加，不论是压片工艺还是刷涂工艺制备的 ECCDS 试件，达到吸湿平衡的吸湿率均增大，所需的吸湿平衡时间均延长。

(3) 吸湿处理后 ECCDS 试件的最大层间剪切应力小于吸湿处理前 ECCDS 试件的，压片工艺制备的 ECCDS 试件的最大剪切应力小于具有同等阻尼层厚度的刷涂工艺制备的 ECCDS 试件的。吸湿处理后，ECCDS 试件的最大剪切应力随着阻尼层厚度的增加而降低。

(4) 在阻尼层厚度相同的情况下，吸湿处理后，穿孔 ECCDS 试件的层间结合强度明显高于刷涂工艺和压片工艺制备的 ECCDS 试件的层间结合强度，穿孔 ECCDS 试件的最大剪切应力分别是具有相同阻尼层厚度的刷涂工艺和压片工艺制备的 ECCDS 试件最大剪切应力的 2.26 倍和 2.29 倍。

复合材料学报 fcclxb.buaa.edu.cn

参考文献：

[1] Du S Y. Advanced composite materials and aerospace engineering[J]. Acta Materiae Compositae Sinica, 2007, 24(1): 1-12 (in Chinese).
杜善义. 先进复合材料与航空航天[J]. 复合材料学报, 2007, 24(1): 1-12.

[2] Zhang S H, Cheng H L. Development of research on damping of fiber reinforced composite－a review[J]. Journal of Aeronautical Materials, 2002, 22(1): 58-62 (in Chinese).
张少辉, 陈花玲. 国外纤维增强树脂基复合材料阻尼研究综述[J]. 航空材料学报, 2002, 22(1): 58-62.

[3] Soutis C. Fiber reinforced composites in aircraft construction [J]. Progress Aerospace Sciences, 2005, 41(2): 143-151.

[4] Napolitano K L, Kosmatka J B. Co-cured extension-twist coupled damped composite strut[J]. Journal of Composite Materials, 1998, 32(21): 1914-1932.

[5] Maly J R, Johnson C D. Cocured viscoelastic composites[C] //1996 Symposium on Smart Structures and Materials. Bellingham: Society of Photo-Optical Instrumentation Engineers, 1996: 365-376.

[6] Liang S, Xiu Y Y, Wang H. A research on sound insulation characteristics and processing of the embedded and co-cured composite damping structures[J]. Journal of Composite Materials, 2013, 47(9): 1169-1177.

[7] Liang S, Liang L, Mi P. New development of the embedded and co-cured composite damping structures[J]. Chinese Journal of Applied Mechanics, 2010, 27(4): 767-771 (in Chinese).
梁森, 梁磊, 米鹏. 嵌入式共固化复合材料阻尼结构的新进展[J]. 应用力学学报, 2010, 27(4): 767-771.

[8] Rotz C A, Barrett D J. Cocured damping layers in composite structures[J]. Advanced Materials Affordable Processes, 1991, 23: 352-363.

[9] Li X, Liang S, Wu N J, et al. Investigation on damping characteristics of the embedded co-cured composite damping structures[J]. Science Technology and Engineering, 2010, 10(6): 1510-1513 (in Chinese).
李烜, 梁森, 吴宁晶, 等. 嵌入式共固化复合材料阻尼结构阻尼性能的实验研究[J]. 科学技术与工程, 2010, 10(6): 1510-1513.

[10] Li X, Liang S, Wu N J, et al. Experimental study on sound insulation characteristics of embedded co-cured composite damping structures[J]. Noise and Vibration Control, 2010, 30(5): 91-94 (in Chinese).
李烜, 梁森, 吴宁晶, 等. 嵌入式共固化复合材料阻尼结构隔声性能实验研究[J]. 噪声与振动控制, 2010, 30(5): 91-94.

[11] Wang H, Liang S, Wang C S. Dynamic property analysis of the embedded co-cured perforated damping layer composite structure[J]. Acta Materiae Compositae Sinica, 2013, 27(4): 23-28 (in Chinese).
王辉, 梁森, 王常松. 嵌入式共固化穿孔阻尼层复合材料结构动力学性能研究[J]. 复合材料学报, 2013, 27(4): 23-28.

[12] Olcott D D, Rotz C A, Barrett D J. Improved damping in composite tubes through stress coupling and co-cured damping layers[J]. Society for the Advancement of Material and Process Engineering, 1991(1): 373-387.

[13] Liang S, Wang H, Xiu Y Y. Composite structural optimization for an embedded co-cured perforated damping layer based on genetic algorithm[J]. Journal of Vibration and Shock, 2013, 32(11): 51-55 (in Chinese).
梁森, 王辉, 修瑶瑶. 基于遗传算法的嵌入式共固化穿孔阻尼层复合材料结构优化[J]. 振动与冲击, 2013, 32(11): 51-55.

[14] Liang S, Liang K Y, Luo L, et al. Study on low-velocity impact of embedded and co-cured composite damping panels with numerical simulation method[J]. Composite Structures, 2014, 107: 1-10.

[15] Huang C K. Study on co-cured composite panels with blade-shaped stiffeners[J]. Composites Part A: Applied Science and Manufacturing, 2003, 34(5): 403-410.

[16] Liang S, Wang H, Zhang Z S. Investigation on the dynamics performance of the embedded high-temperature co-cured composite damping structures[J]. Journal of Vibration and Shock, 2013, 32(20): 102-107 (in Chinese).
梁森, 王辉, 张忠胜. 嵌入式高温共固化复合材料阻尼结构动力学性能实验研究[J]. 振动与冲击, 2013, 32(20): 102-107.

[17] Mi P, Liang S, Zhang Y X. Numerical simulation on performance of embedded and co-cured composite damping structure under low velocity impact[J]. Journal of Vibration and Shock, 2012, 31(14): 98-101 (in Chinese).
米鹏, 梁森, 张义霞. 嵌入式共固化复合材料阻尼结构低速冲击性能的数值模拟[J]. 振动与冲击, 2012, 31(14): 98-101.

[18] Mi P, Liang S. A research on loss factor of embedded and co-cured composite damping structure[J]. Emerging Materials and Mechanics Applications, 2012, 487: 593-597.

[19] Zhang Z S, Liang S. Interlaminar bonding property of embedded high-temperature co-cured composite damping structure[J]. Acta Materiae Compositae Sinica, 2013, 30(4): 185-191 (in Chinese).
张忠胜, 梁森. 嵌入式高温共固化复合材料阻尼结构层间结合性能[J]. 复合材料学报, 2013, 30(4): 185-191.

[20] Zhang Z S, Liang S. Manufacturing process and interlaminar bonding property of embedded medium-temperature co-cured composite material damping structure[J]. Acta Aeronautica et Astronautica Sinica, 2012, 33(5): 43-48 (in Chinese).
张忠胜, 梁森. 嵌入式中温共固化复合材料阻尼结构制备工艺及层间结合性能[J]. 航空学报, 2012, 33(5): 43-48.

[21] Aviation Industry Corporation of China. HB7401-96 Test method for moisture absorption of resin matrix composite laminates in hygrothermal environment[S]. Beijing: Aviation Industry Corporation of China, 1996 (in Chinese).
中国航空工业总公司. HB7401-96 树脂基复合材料层合板湿热环境吸湿试验方法[S]. 北京: 中国航空工业总公司, 1996.

复合材料学报 bclxb.buaa.edu.cn

赠阅 复合材料学报

Interlaminar bonding properties of embedded co-cured composite damping structures after moisture absorption treatment

LUO Lei[1], LIANG Sen*[1], ZHANG Qian[1], LIANG Tianxi[2]

(1. School of Mechanical Engineering, Qingdao Technological University, Qingdao 266033, China;
2. China Academy of Engineering Physics, Mianyang 621900, China)

Abstract: The carbon fiber/bismaleimide (T300/QY8911) embedded co-cured composite damping structure (ECCDS) specimens were manufactured by pressed-film process and brush coating process. The moisture absorption properties of T300/QY8911 composite damping structure specimens were studied, and the relationship between moisture absorption rate and the thickness of damping layer was obtained. The interlayer bonding properties of moisture absorption treated composites made by the two processes above were investigated, and the relationship between the thickness of damping layer and the maximum interlamination shear stress was analyzed. Results show that the ECCDS with perforated viscous-elastic damping layer can increase the interlaminar bonding properties after moisture absorption treatment, and provide a foundation for the theoretical design and application research of ECCDS.

Keywords: embedded co-cured damping composites; moisture absorption behavior; shear property; perforated damping structure; resin nail

复合材料学报 fhclxb.buaa.edu.cn

KEYWORDS FOR COMPOSITES

A: MATERIAL

aramid fibre
carbon fibre
carbon-carbon composites
ceramic fibre
ceramic-matrix composites
discontinuous reinforcement
fabrics/textiles
fibres
foams
glass fibres
glasses
honeycomb
hybrid
intermetallics
lamina/ply
laminates
layered structures
metal-matrix composites
moulding compounds
nano-structures
particle-reinforcement
plates
polymer(textile)fibre
polymer-matrix composites (PMCs)
preform
prepreg
recycling
resins
smart materials
strand
tape
thermoplastic resin
thermosetting resin
thin films
tow
3-dimensional reinforcement
wood
yarn

B: PROPERTY

adhesion
anisotropy
buckling
chemical properties
corrosion
creep
cure behaviour
damage tolerance
debonding
defects
delamination
directional orientation
elasticity
electrical properties
embrittlement
environmental degradation
fatigue
fibre/matrix bond
fracture
fracture toughness
fragmentation
hardness
high-temperature properties
impact behaviour
interface/interphase
internal friction/damping
magnetic properties
mechanical properties
microstructure
optical properties/techniques
physical properties
plastic deformation
porosity
residual/internal stress
rheological properties
strength
stress concentrations
stress relaxation
stress transfer
surface properties
thermal properties
thermomechanical
transverse cracking
vibration
wear

C: ANALYSIS

analytical modelling
computational modelling
damage mechanics
finite element analysis(FEA)
laminate mechanics
micro-mechanics
numerical analysis
statistical properties/methods

D: TESTING

acoustic emission
chemical analysis
electron microscopy
fractography
mechanical testing
non-destructive testingoptical microscopy
physical methods of analysis
process monitoring
radiography
surface analysis
thermal analysis
ultrasonics

E: MANUFACTURING/PROCESSING

assembly
autoclave
automation
braiding
casting
chemical vapour deposition (CVD)
compression mouldingconsolidation
cure
cutting
extrusion
fibre conversion processes
filament winding
forging
forming
heat treatment
injection moulding
isostatic processing
joints/joining
knitting
lay-up(manual/automated)
liquid metal infiltration
machining
melt-spinning
moulding compounds
powder processing
preform
prepreg
pultrusion
recycling
resin film infiltration(RFI)
resin flow
resin transfer moulding (RTM)
sintering
slip casting
stitching
surface treatments
tape
thermal analysis
thermoplastic resin
thermosetting resin
tooling
tow
weaving

(from *Composites Part A*)

复合材料学报 bhclxb.buaa.edu.cn

赠阅 复合材料学报

《复合材料学报》征稿简则

1 征稿范围

本刊主要刊载复合材料基础研究和应用研究方面具有创新性、高水平和具有重要意义的原始性研究学术论文，以及由该领域专家亲自撰写的反映本学科最新发展状况的文献综述和信息性文章。

刊载范围：纤维、颗粒或晶须等增强体增强聚合物基、金属基、陶瓷基等复合材料及其复合薄膜或复合涂层材料（包括：结构、功能、生物骨结构、电子、建筑等复合材料）的制备、性能、设计等。

2 投稿要求和注意事项

（1）**网络远程投稿**，请登录：http://fhclxb.buaa.edu.cn。

（2）来稿应观点明确，论据充分，数据可靠，层次分明，文理通顺，文字精炼。对于缺乏创新的实验报告、计算报告以及一般综述性稿件（研究生开题报告），本刊不予刊登。

（3）文题、作者姓名（一般不超过6人）、作者单位及所在城市和邮编、摘要、关键词及正文中的图表题均需**中英文对照**（文章作者及单位一旦确定，不得随意增减或调整）。

（4）论文题目应简洁、准确，不宜使用缩略词；中英文摘要内容应包括研究目的、方法及研究结果和结论（不含或减少研究背景信息，英文摘要撰写具体要求请参见本刊网站“Ei文摘要求”）；**中英文摘要应一致**；字数：中文摘要一般200～300字左右，英文摘要300～400词。中、英文关键词个数为5～8个（英文关键词请参考本刊网站“Keywords for Composites”）。

（5）来稿请务必做到清稿定稿。公式应通篇分别编号；文中量、单位及符号的使用应符合国际标准和国家标准，**非许用单位，务请换算成许用单位**。注意容易混淆的外文字母的文种、大小写、正斜体及上下角标的正确书写。文中外国人名、术语统一为英文，不宜采用中文译法。

（6）**文中只附必要的图或表，图表内容不能重复**，并应注意文一图/文一表的一致性（如：曲线变化趋势、数据、符号等）。**图题、表题应有中英文对照**。表格应采用三线表形式（可加横辅线），图、表内文字以英文表述。

（7）**原稿中的插图不得使用扫描图或下载的图文件**。曲线插图请提供计算机软件绘制的黑白（或灰度）插图文件，照片（仪器摄制后数据直接存盘）反差适中，层次分明，清晰度高。

（8）结论以（1）、（2）、（3）……形式列出重要研究结果结论（包括重要结果数据）。

（9）参考文献只择最主要的列入（一般应不少于10条），未公开发表的资料请勿引用。参考文献应按文中出现的先后顺序编排，其注录格式采用顺序编码制（[1]，[2]…）。**中文参考文献，请在该条下附英译项**。参考文献格式请见本刊网站“参考文献著录格式”或近期学报参考文献格式。

（10）文稿中引用他人研究成果时，务请按《著作权法》有关规定指明原作者姓名，文题及来源，在参考文献中写明，否则由此引发的责任由投稿人自负。

（11）论文如果获得有关研究基金或课题资助，需提供基金名称及编号；注明通讯作者的姓名，职称，研究方向，电话，传真及E-mail地址。上述信息注于第1页的脚注处。

（12）稿件具体格式、体例请参考近期出版的**《复合材料学报》**。

3 投稿约定

（1）原稿必须是在中外文正式刊物上未发表的论文。本刊严禁一稿多投、重复内容多次投稿及不同文种重复投稿。一旦发现上述情况，稿件将按退稿处理，作者本人的稿件今后将不被录用。

（2）稿件审稿结果在三个月内通知作者，在此其间，作者不得将稿件投往他处。个别稿件可能送审时间较长，如果作者决定改投他刊或撤回，请通知编辑部后，再进行处理。

（3）在稿件的修改过程中，若超过稿件修改时限30日，编辑部将以作者返回修改稿日期作为投稿日期。

（4）文责自负，编辑部有权对稿件做技术性、文字性修改，在征得作者同意后可以进行有关内容的修改。

（5）论文发表后，版权即属于编辑部所有（包括上网的版权）。

（6）作者需交纳审稿费和发表费；期刊出版后，赠寄当期**《复合材料学报》**1册，单行本10份。

赠阅 复合材料学报

欢迎订阅《复合材料学报》

《复合材料学报》(双月刊)是中国复合材料领域的基础性、学术性科技期刊;主要刊载复合材料基础研究和应用研究方面具有创造性、高水平和有重要意义的最新研究成果的论文,以及由该领域专家亲自撰写的反映本学科最新发展状况的文献综述和信息性文章;所刊载的研究成果对科学研究具有参考价值,对生产实践具有指导作用。

《复合材料学报》的学术影响力和办刊质量不断提高,2008 年被评选为**"中国精品科技期刊"**,2009 年度入选**"百种中国杰出学术期刊"**,2012 年入选**"中国最具国际影响力学术期刊"**(TOP5%,共 175 种学术期刊)。目前,本刊已有 3 篇论文入选**"中国百篇最具影响国内学术论文"**。《复合材料学报》是美国工程索引《Ei》的核心检索收录刊;也是美国化学文摘《CA》、俄罗斯文摘杂志《AJ》、美国应用力学评论《Appl. Mech. Rev.》(《AMR》)、剑桥科学文摘(工程类)《CSA2》等国际检索系统用刊。

《复合材料学报》国内外公开发行,邮发代号:80-413
刊号:ISSN 1000-3851; CN 11-1801/TB
每期定价 80 元,全年定价 480 元

复合材料学报

Fuhe Cailiao Xuebao 双月刊,1984 年创刊
第 32 卷 第 2 期 2015 年 4 月出版

Acta Materiae Compositae Sinica

Bimonthly, Started in 1984
Vol. 32 No. 2 April 2015

主管单位:工业和信息化部
主办单位:北京航空航天大学
中国复合材料学会
主　　编:益小苏
学术编辑:**复合材料学报** 编辑部
北京海淀区学院路 37 号,100191
电　话:(010) 82316907(5973)
编辑出版:北航文化传媒集团
网　　址:http://fhclxb.buaa.edu.cn
印　　刷:北京科信印刷有限公司
发　　行:北京报刊发行局
发行范围:国内外公开发行

Administrated by Ministry of Industry and Information Technology of the People's Republic of China
Sponsored by Beihang University (BUAA)
Chinese Society for Composite Materials
Chief Editor: Prof. Yi Xiaosu
Academically Edited by Editorial Office of
Acta Materiae Compositae Sinica
37 Xueyuan Road, Haidian District, Beijing 100191, China
Tel: 0086-10-82316907(5973)
Edited and Published by BUAA Culture Media Group Ltd.
http://fhclxb.buaa.edu.cn
Printed by Beijing Kexin Printing Co., Ltd
Distributed by Beijing Bureau for Distribution of Newspapers and Journals

刊　　号:ISSN 1000-3851(国际标准刊号) / CN 11-1801/TB(国内统一刊号)

国内定价:80.00 元　　**邮发代号**:80-413