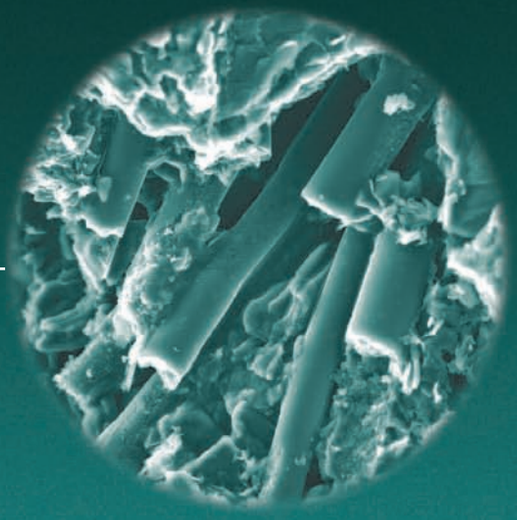
第 33 卷 第 2 期 Vol.33 No.2

ISSN 1000-3
CN 11-1801/

赠阅

复合材料学报

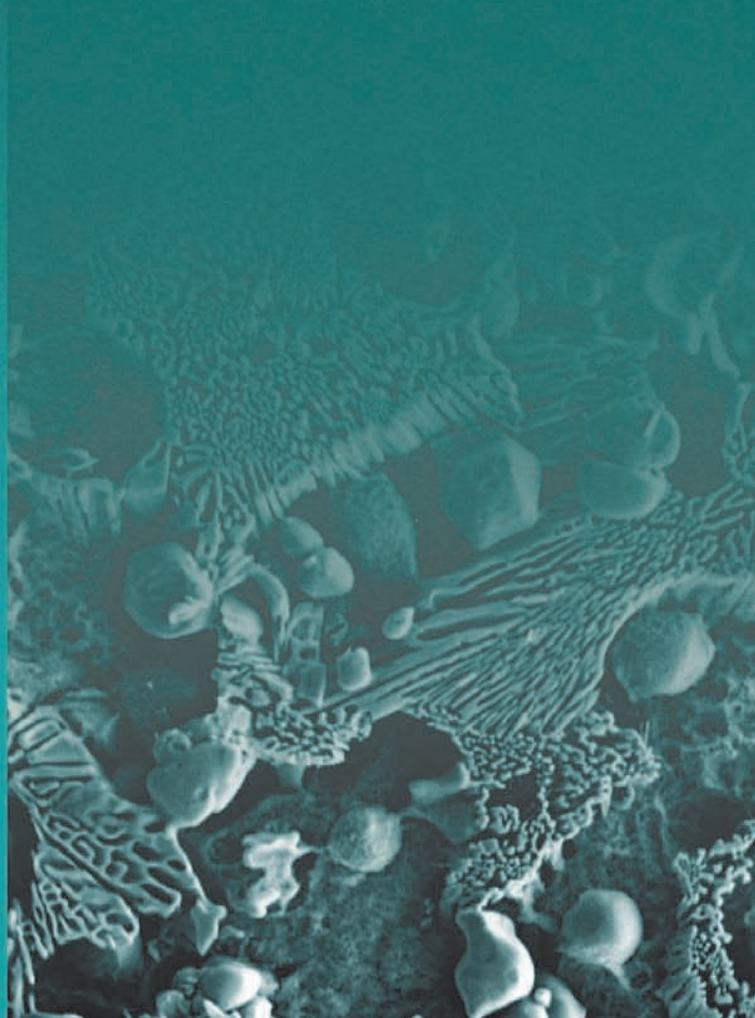


Acta Materiae Compositae Sinica

2012年中国最具国际影响力学术期刊
HII-CAJ
2008 中国精品科技期刊 OUTSTANDING S&T JOURNALS OF CHINA

2016. 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 第三十三卷 第二期 二〇一六年二月 Vol.33 No.2 2016

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）　张加余（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　吴红艳　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）

http://fhclxb.buaa.edu.cn

复合材料学报
Acta Materiae Compositae Sinica

第 33 卷 第 2 期
（月刊） 2016 年 2 月

赠阅 复合材料学报

目　　次

树脂基复合材料

标距和应变率对 Kevlar 49 单束拉伸力学性能的影响 …… 朱德举，欧云福（225）

纳米 MgO/高密度聚乙烯复合材料的性能 …… 杨晓明，王铎，田耘（234）

功能化氧化纳米石墨烯/POE-g-MAH/聚苯乙烯复合材料的制备与性能 ……
…… 周强，卞军，王刚，何飞雄，蔺海兰（240）

不同偶联剂对介孔分子筛 MCM-41 的表面修饰及对 MCM-41/环氧树脂性能的影响 ……
…… 王晓辉，徐曼，罗潘，慕坂林，谢大荣，李仰平（249）

湿热环境下 Carbon/Epoxy 复合材料层合板动态压缩性能 …… 吴以婷，葛东云，李辰（259）

碳纤维/环氧树脂复合材料制孔损伤综合评价方法 …… 温泉，郭东明，高航，赵冬（265）

水性上浆剂对碳纤维表面及碳纤维/环氧树脂复合材料界面性能的影响 ……
…… 水兴瑶，刘猛，朱曜峰，傅雅琴（273）

FRP 复合材料剩余刚度退化复合模型 …… 宗俊达，姚卫星（280）

乙炔基芳酰胺酸硅烷改进石英纤维/含硅芳炔复合材料高温界面性能 ……
…… 王林靖，扈艳红，杜磊，杨海荟（287）

碳纤维-玻璃纤维层内混杂单向增强环氧树脂复合材料拉伸性能 ……
…… 曾帅，贾智源，侯博，孙昊，李炜（297）

玻璃钢约束阻尼复合结构的阻尼特性 …… 史盼，王庆军，董文文，赵云蒙，陆义东（304）

金属基复合材料

基于静电植绒技术的尼龙 66 纤维-Q235 钢复合板的制备及其吸声性能 ……
…… 袁明，姚正军，骆心怡，姚一波（310）

新型自润滑 $YBa_2Cu_3O_7$/Cu 复合材料的制备及性能 …… 王爱琴，李敏，谢敬佩（318）

$Y_2W_3O_{12}$/Ni 复合材料的制备及热膨胀性能 …… 林小辉，李来平，梁静，郑欣，喻吉良（327）

SiC_P/Al 基复合材料在等径角挤扭变形中的界面原子扩散行为 …… 马俊林，钱陈豪，李萍，薛克敏（334）

陶瓷基复合材料

癸酸-棕榈酸/SiO_2 相变储湿复合材料的制备与表征 …… 尚建丽，张浩（341）

陶瓷添加物对 Ti_3SiC_2 基复合材料抗氧化性的影响 …… 田养利，尹洪峰，陈金学，汤云，袁蝴蝶（350）

高性能 SiBN(C) 陶瓷纤维的热稳定性能及透波性能 … 彭雨晴，牟世伟，韩克清，余木火，李爱军（358）

V_2O_5 与 Al_2O_3 复合改性 $CaSiO_3$ 陶瓷的烧结性能与微波介电性能 ……
…… 汤雨诗，马晓飞，李登豪，王焕平，雷若姗，杨清华，徐时清（366）

http://fhclxb.buaa.edu.cn

赠阅 复合材料学报

ZrC 改性 C/C-SiC 复合材料的力学和抗烧蚀性能 …… 王玲玲，嵇阿琳，崔红，闫联生，张强（373）

其　他

重组竹柱偏心受压力学性能 …… 魏洋，周梦倩，袁礼得（379）
碳/碳复合材料疲劳损伤失效试验研究 …… 朱元林，温卫东，刘礼华，张继文，蒋婷慧（386）
混杂纤维复合材料的拉伸刚度 …… 徐欢欢，古兴瑾，李晨（394）
带口盖加筋复合材料壁板剪切性能…… 郭俊，关志东，黎增山，卓越（399）
等腰梯形蜂窝芯玻璃钢夹芯板的面内压缩性能 …… 郑吉良，孙勇，彭明军（408）
复合材料波纹夹层圆柱壳设计及轴压性能 …… 冯丽娜，熊健，郑伟，杨金水，吴林志（418）

Keywords for Composites …… （430）
《复合材料学报》征稿简则 …… （封三）

期刊基本参数： CN 11－1801/TB＊1984＊m＊A4＊206＊zh＊P＊￥60.00＊1100＊26＊2016－02

编辑： 张广萌　王小辰
审校： 蔡　斐

http://fhclxb.buaa.edu.cn
http://fhclxb.buaa.edu.cn
http://fhclxb.buaa.edu.cn

Vol. 33 No. 2
Acta Materiae Compositae Sinica (Monthly) February 2016

赠阅 复合材料学报

CONTENTS

Resin Matrix Composites

Effects of gauge length and strain rate on tensile mechanical properties of Kevlar 49 single yarn ..... ZHU Deju, OU Yunfu (225)

Performance of nano-MgO/high density polyethylene composites ..... YANG Xiaoming, WANG Duo, TIAN Yun (234)

Preparation and property of functionalized nano graphene oxide/POE-g-MAH/polystyrene composites ..... ZHOU Qiang, BIAN Jun, WANG Gang, HE Feixiong, LIN Hailan (240)

Surface modification of different coupling agents on mesoporous molecular sieve MCM-41 and effects on properties of MCM-41/epoxy ..... WANG Shaohui, XU Man, LUO Pan, MU Qiulin, XIE Darong, LI Yangping (249)

Dynamic compressive properties of Carbon/Epoxy composite laminates under hygrothermal environment ..... WU Yiting, GE Dongyun, LI Chen (259)

Comprehensive evaluation method for carbon/epoxy composite hole-making damages ..... WEN Quan, GUO Dongming, GAO Hang, ZHAO Dong (265)

Effect of waterborne sizing agent on carbon fiber surface and properties of carbon fiber/epoxy composites interface ..... SHUI Xingyao, LIU Meng, ZHU Yaofeng, FU Yaqin (273)

Compound model of residual stiffness degradation for FRP composites ..... ZONG Junda, YAO Weixing (280)

High-temperature interfacial property of quartz fiber/silicon-containing arylacetylene composites with aromatic amic acid-containing alkyne-terminated silane ..... WANG Liming, HU Yanhong, DU Lei, YANG Haihui (287)

Tensile properties of unidirectional carbon fiber/glass fiber hybrid reinforced epoxy composites in layer ..... ZENG Shuai, JIA Zhiyuan, HOU Bo, SUN Hao, LI Wei (297)

Damping property of glass fiber reinforced plastics constrained layer damping composite structure ..... SHI Pan, WANG Qingjun, DONG Wenwen, ZHAO Yunmeng, LU Yidong (304)

Metal Matrix Composites

Preparation and sound absorption properties of nylon 66 fiber-Q235 steel composite plate based on electrostatic flocking technology ..... YUAN Ming, YAO Zhengjun, LUO Xinyi, YAO Yibo (310)

Preparation and properties of new self-lubricant $YBa_2Cu_3O_7$/Cu composites ..... WANG Aiqin, LI Min, XIE Jingpei (318)

Preparation and thermal expansion properties of $Y_2W_3O_{12}$/Ni composites ..... LIN Xiaohui, LI Laiping, LIANG Jing, ZHENG Xin, YU Jiliang (327)

Behavior of interfacial atom diffusion in SiC_P/Al matrix composites deformed during equal channel angular pressing and torsion ..... MA Junlin, QIAN Chenhao, LI Ping, XUE Kemin (334)

Ceramic Matrix Composites

Preparation and characterization of decanoic acid-palmitic acid/SiO_2 phase change and humidity storage composites ..... SHANG Jianli, ZHANG Hao (341)

Effects of ceramic additives on oxidation resistance of Ti_3SiC_2 matrix composites ..... TIAN Yangli, YIN Hongfeng, CHEN Jinxue, TANG Yun, YUAN Hudie (350)

http://fhclxb.buaa.edu.cn
http://fhclxb.buaa.edu.cn
http://fhclxb.buaa.edu.cn

赠阅 复合材料学报

Thermal stability and wave permeability of high performance SiBN(C) ceramic fibers ……
…… PENG Yuqing, MOU Shiwei, HAN Keqing, YU Muhuo, LI Aijun (358)
Sintering behavior and microwave dielectric properties of $CaSiO_3$ ceramics doped with V_2O_5 and Al_2O_3 ……
…… TANG Yushi, MA Xiaofei, LI Denghao, WANG Huanping, LEI Ruoshan, YANG Qinghua, XU Shiqing (366)
Mechanical and anti-ablative preformances of C/C-SiC composites modified by ZrC ……
…… WANG Lingling, JI Alin, CUI Hong, YAN Liansheng, ZHANG Qiang (373)

Others

Mechanical performance of glulam bamboo columns under eccentric loading ……
…… WEI Yang, ZHOU Mengqian, YUAN Lide (379)
Test research on fatigue damage failure of C/C composites ……
…… ZHU Yuanlin, WEN Weidong, LIU Lihua, ZHANG Jiwen, JIANG Tinghui (386)
Tensile stiffness of hybrid fiber composites …… XU Huanhuan, GU Xingjin, LI Chen (394)
Shear properties of composite stiffened panel with cover …… GUO Jun, GUAN Zhidong, LI Zengshan, ZHUO Yue (399)
In-plane compressive properties for isosceles-trapezoid honeycomb core of glass steel sandwich panel ……
…… ZHENG Jiliang, SUN Yong, PENG Mingjun (408)
Fabrication and axial compression properties of composite corrugated sandwich cylindrical shells ……
…… FENG Jima, XIONG Jian, ZHENG Wei, YANG Jinshui, WU Linzhi (418)

Keywords for Composites …… (430)

http://fhclxb.buaa.edu.cn
http://fhclxb.buaa.edu.cn
http://fhclxb.buaa.edu.cn

复合材料学报
Acta Materiae Compositae Sinica
第 33 卷 第 2 期 2016 年 2 月
Vol. 33 No. 2 February 2016
DOI：10.13801/j.cnki.fhclxb.20150520.002

赠阅 复合材料学报

标距和应变率对 Kevlar 49 单束拉伸力学性能的影响

全文下载

朱德举*，欧云福
（湖南大学 土木工程学院，长沙 410082）

摘 要： 为探究 Kevlar 49 单束的尺寸效应及应变率敏感性，首先，利用 MTS 万能试验机对不同标距(25、50、100、150、200 和 300 mm)的 Kevlar 49 单束进行了准静态(应变率为 1/600 s^{-1})拉伸测试；然后，利用 Instron 落锤冲击系统对标距为 25 mm 的试样进行了动态(应变率为 40～160 s^{-1})拉伸测试；最后，利用 Weibull 模型进行统计分析，量化了不同标距和应变率下 Kevlar 49 单束拉伸强度的随机变化程度。结果表明：Kevlar 49 单束的拉伸力学性能与标距和应变率有相关性；拉伸强度随标距的增加而减小，但随应变率的增加而增大；峰值应变和韧性均随标距和应变率的增加而减小；提取的 Weibull 参数可用于数值模拟及工程应用。

关键词： Kevlar 49；拉伸力学性能；标距；应变率；Weibull
中图分类号： TB330.1；O316 **文献标志码：** A **文章编号：** 1000-3851(2016)02-0225-09

纤维增强树脂基复合材料(Fiber Reinforced Plastic/Polymer，FRP)具有轻质、高强、热膨胀系数与混凝土相近、磁电屏蔽及耐久性好等特点。近年来，FRP 的价格大幅度降低，使其成为土木工程领域的新宠[1-3]。单向纤维增强复合材料是工程结构复合材料最基本的单元，纤维又是单向纤维增强复合材料承受拉伸载荷时的主要承载部分，因此，研究纤维的尺寸效应和动态力学性能是研究 FRP 及其增强结构在极端载荷下动力响应的基础。在地震和低速冲击载荷的作用下，建筑结构遭受的应变率通常处于中等水平(1～200 s^{-1})。但由于技术上的困难，这个范围内的力学性能数据并不充足。

Kevlar 是一种对位芳纶，因其强度高、密度低、韧性大、耐腐蚀及抗疲劳等优异性能而备受人们关注。到目前为止，已有众多学者对其力学性能进行了研究。Wagner 等[4]指出 Kevlar 29、Kevlar 49 和 Kevlar 149 纤维在应变率介于 3×10^{-4}～0.024 s^{-1} 范围内时，其破坏载荷基本不变。汪洋和夏源明[5-6]利用 MTS810 型材料试验机及旋转盘式杆杆型冲击拉伸试验装置对 Kevlar 49 纤维束进行了准静态拉伸及冲击拉伸实验研究；实验结果表明，Kevlar 49 纤维束的力学性能是与应变率相关的，在低应变率下对应变率不太敏感，而在高应变率下对应变率比较敏感。Zhu 等[7-8]研究了标距和应变率对 Kevlar 49 纤维束力学特性的影响，并进行了 Kevlar 49 织物的动态拉伸测试；发现 Kevlar 49 纤维束的拉伸强度随着标距的增加而降低，随着应变率的增加而增大；Kevlar 49 织物的拉伸强度同样随着应变率的增加而增大。Amaniampong 和 Burgoyne 等[9]的测试结果却显示 Kevlar 49 纤维束的强度受低应变率的影响效小。

笔者主要研究 Kevlar 49 单束在准静态(1/600 s^{-1})和中等应变率范围(40～160 s^{-1})内的力学响应，以获得其拉伸强度及韧性等力学性能指标，进而为从细观角度研究 FRP 在地震和低速冲击载荷作用下的动态力学性能及破坏机理提供数据支撑。

1 实验方法

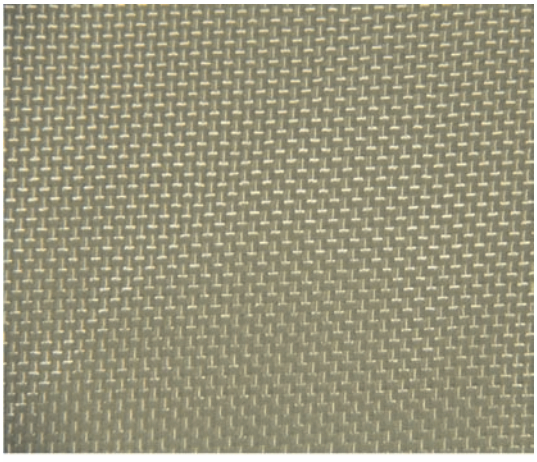
1.1 制备方法

Kevlar 49 平纹织物由纤维束编织而成，其编织结构如图 1(a)所示。织物的 SEM 照片如图 1(b)

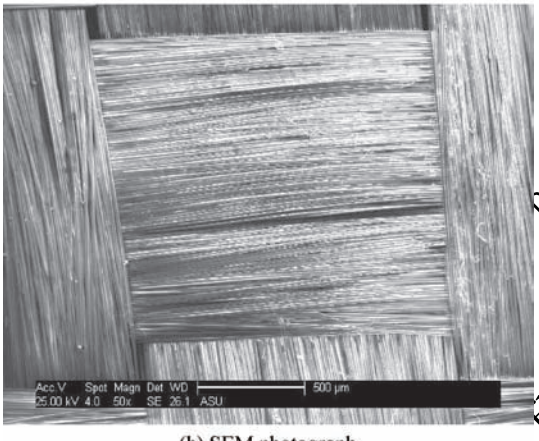
收稿日期： 2015-03-19；**录用日期：** 2015-05-05；**网络出版时间：** 2015-05-20 10:33
网络出版地址： www.cnki.net/kcms/detail/11.1801.TB.20150520.1033.002.html
基金项目： 国家“973”计划(2012CB026200)；湖南省科技计划重点项目(2014WK2026)
通讯作者： 朱德举，博士，教授，博士生导师，研究方向为高性能纤维/织物增强水泥基和树脂基复合材料、仿生材料、防弹高性能纤维布的力学特性和有限元分析、冲击和高应变率试验技术。 E-mail：dzhu@hnu.edu.cn

引用格式： *朱德举，欧云福. 标距和应变率对 Kevlar 49 单束拉伸力学性能的影响[J]. 复合材料学报，2016，33(2)：225-233.*
ZHU D J，OU Y F. Effects of gauge length and strain rate on tensile mechanical properties of Kevlar 49 single yarn[J]. Acta Materiae Compositae Sinica，2016，33(2)：225-233 (in Chinese).

http://fhclxb.buaa.edu.cn



(a) Woven structure



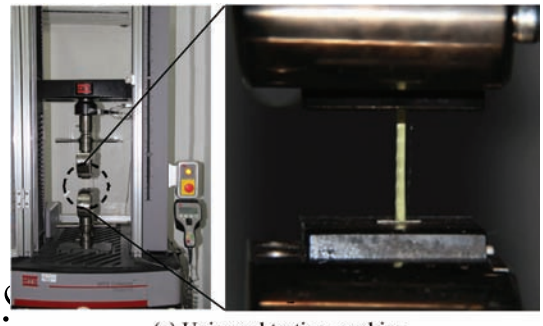
(b) SEM photograph

图 1 Kevlar 49 平纹织物的编织结构和 SEM 照片

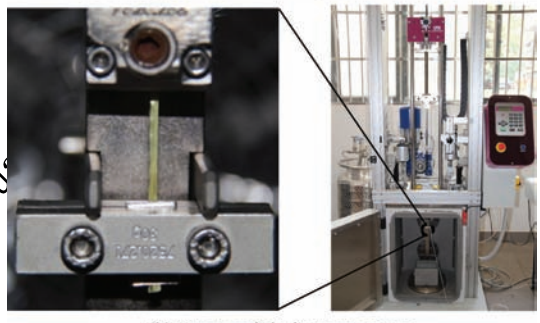
Fig. 1 Woven structure and SEM photograph of Kevlar 49 plain weave fabric

图 2 标距为 25 mm 的 Kevlar 49 单束试样

Fig. 2 Kevlar 49 single yarn sample whose gauge length is 25 mm



(a) Universal testing machine



(b) Drop-weight impact system

图 3 万能试验机和落锤冲击系统

Fig. 3 Universal testing machine and drop-weight impact system

所示。可以看出，纤维束又由成百上千根细小的单丝构成。Kevlar 49 织物的支数为 6.7×6.7 束/cm，体密度为 1.44 g·cm^{-3}，线密度为 1.656×10^{-3} g·cm^{-1}，纤维丝直径为 12 μm，每根纤维束的横截面积为 1.15×10^{-3} cm^2。纤维束的横截面积通过线密度除以体密度得到[8]。

首先，沿 Kevlar 49 纤维布经向(warp)小心抽取多根纤维束备用；接着，将 0.2 mm 厚的铝片用圆齿板压痕，并沿中间对折形成“L”型夹片；然后，涂上环氧树脂胶并按指定标距(25、50、100、150、200 和 300 mm)夹持在纤维束两侧；最后，待胶固化，去除两端多余纤维。标距为 25 mm 的 Kevlar 49 单束试样如图 2 所示。

1.2 测试仪器与方法

准静态拉伸测试采用 MTS C43.304 型微机控制电子万能试验机，如图 3(a)所示。该试验机机架的负荷量程范围为 100～30 000 N，数据采样速率最大可达 1 000 Hz，控制器分辨率为 20 bit。试验时，加载速度设定为 2.5 mm/min，采用 1 kN 的力传感器，采样频率设为 20 Hz。

动态拉伸测试采用 Instron Ceast 9340 型落锤冲击系统，如图 3(b)所示。该系统的冲击高度为 0.03～1.10 m，速度范围为 0.77～4.65 m/s，最大落锤质量为 37.5 kg，最大冲击能量为 405 J。冲击速度可自行设定，然后由落锤控制系统换算成相应的锤头下落高度。笔者根据仪器的量程，设计冲击速度分别为 1、2、3 和 4 m/s，将其除以试件的标距长度 25 mm，即可换算成应变率 40、80、120 和 160 s^{-1}。

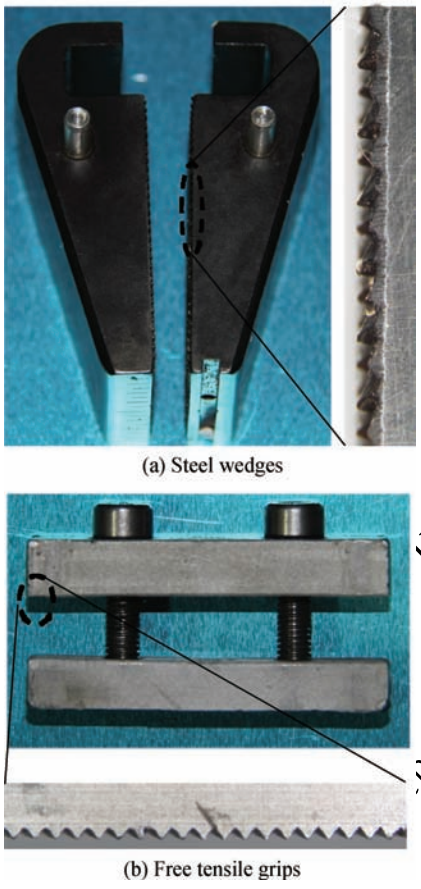
对于纤维束而言，其刚度远小于仪器加载系统的刚度。为了检验仪器的测量精度，额外采用引伸计测量试件变形，并与试验机记录的夹持端位移进

http://fhclxb.buaa.edu.cn

赠阅 复合材料学报

行对比，可知测量误差在 2%以内，因此可将夹持端的相对位移近似作为试件标距内的变形，与标距的比值即为应变值。

用于万能试验机的钢楔和校准后的适用于落锤冲击系统的自由拉伸夹具如图 4 所示。



(a) Steel wedges

(b) Free tensile grips

图 4　用于万能试验机的钢楔和校准后的适用于落锤冲击系统的自由拉伸夹具

Fig. 4　Steel wedges used in universal testing machine and calibrated free tensile grips used in drop-weight impact system

2　结果与讨论

2.1　应力-应变曲线

图 5 和图 6 分别为不同标距和不同应变率下 Kevlar 49 单束的应力-应变曲线。每组标距和应变率下都重复了 8～10 个试样，以减少随机误差的影响。从图 5 中可以看出，在静态拉伸作用下，应力-应变曲线平滑而且重复性很好；而从图 6 中可以看出，在动态拉伸作用下，曲线波动较大且相对离散。动态拉伸作用下曲线的波动主要是由试件与仪器共振引起的[10]，波动次数随应变率的增大而减小。

利用 Matlab 代码从这些应力-应变曲线中获得材料的基本力学性能参数——弹性模量、拉伸强度、峰值应变、最大应变和韧性。其中，弹性模量由应力-应变曲线的线性段斜率确定。对于准静态拉伸作用下获得的应力-应变曲线而言，纤维束绷直后，应力-应变曲线的上升段基本呈线性，所获得的弹性模量较为准确。而对于在动态拉伸作用下获得的应力-应变曲线而言，波动的影响使得弹性模量的确定十分困难，因此笔者未对这一情况下的弹性模量进行讨论。相对而言，韧性的测试结果是相对精确的，因其代表的是应力-应变曲线下的面积，表征的是单位体积的变形能。韧性可表示为

$$U_T = \int_0^{\varepsilon_f} \sigma \mathrm{d}\varepsilon \tag{1}$$

式中：σ 为应力；ε 为应变；ε_f 为最大应变。

2.2　基本力学性能

图 7 为标距对 Kevlar 49 单束弹性模量、拉伸强度、峰值应变和韧性的影响。可见，对准静态拉伸而言：总体上看随着标距的增加，弹性模量呈先增后减的趋势；而拉伸强度、峰值应变和韧性均随标距的增大而减小。具体而言，当标距介于 25～150 mm区间内时，弹性模量随标距的增加而增大；当标距介于 150～200 mm 区间内时，弹性模量随标距的增加而下降；当标距超过 200 mm 后，弹性模量已基本不再随标距的变化而变化。与之相比，当标距由 25 mm 增加到 300 mm 时，拉伸强度、峰值应变和韧性分别由原来的(2 466±106) MPa、0.020±0.001和(32.9±1.6) MPa 减小到(1 963±88) MPa、0.015±0.001 和(20.4±0.5) MPa，分别降低了 20.4%、25.5%和 38.1%。

图 8 为应变率对 Kevlar 49 单束拉伸强度、峰值应变、最大应变和韧性的影响。可见，对于动态拉伸而言，总体上看在 40～160 s^{-1}应变率范围内，拉伸强度随着应变率的增加而增大，而峰值应变、最大应变和韧性则恰好相反。具体而言，当应变率由 40 s^{-1}增加到 160 s^{-1}时，拉伸强度由最初的(2 282±96) MPa 增大到(2 764±208) MPa，增幅为 21.1%；而峰值应变、最大应变和韧性则分别由 0.043±0.004、0.053±0.008 和(58.2±7.6) MPa 减小到 0.032±0.004、0.039±0.005 和(54.4±9.9) MPa，分别降低了 24.2%、26.4%和 6.5%。

另外，图 7(b)～图 7(d)和图 8 还对各力学性能参数随标距和应变率的变化趋势进行了拟合。对

http://fhclxb.buaa.edu.cn

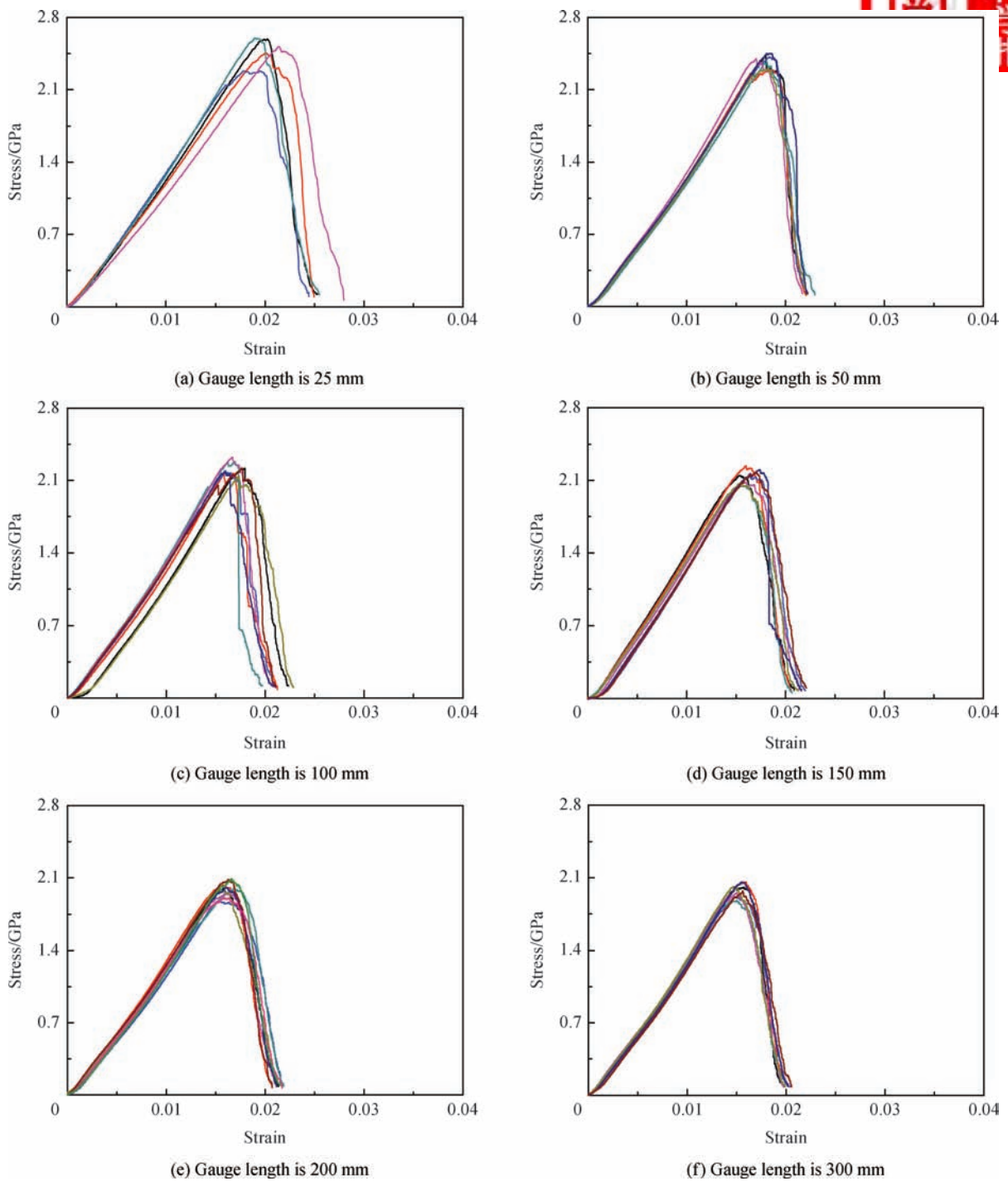


图 5　不同标距下 Kevlar 49 单束的应力-应变曲线

Fig. 5　Stress-strain curves of Kevlar 49 single yarns under different gauge lengths

准静态拉伸而言，Kevlar 49 的拉伸强度、峰值应变和韧性随标距的增加呈对数降低的趋势；在动态拉伸作用下，材料的拉伸强度随应变率的增加呈对数增加的趋势，峰值应变和最大应变均随应变率的增加呈对数降低的趋势，而韧性则随应变率的增加呈线性降低的趋势。

2.3　尺寸及应变率效应机制

单束 Kevlar 49 的拉伸强度随着标距的增加而减小，呈明显的尺寸效应。Weibull 尺寸效应统计理论[11]认为，这主要是由材料强度的随机分布引起的。沿纤维长度方向的强度是不均一的，纤维总是在最薄弱处断裂，试样越长，出现最薄弱环节的

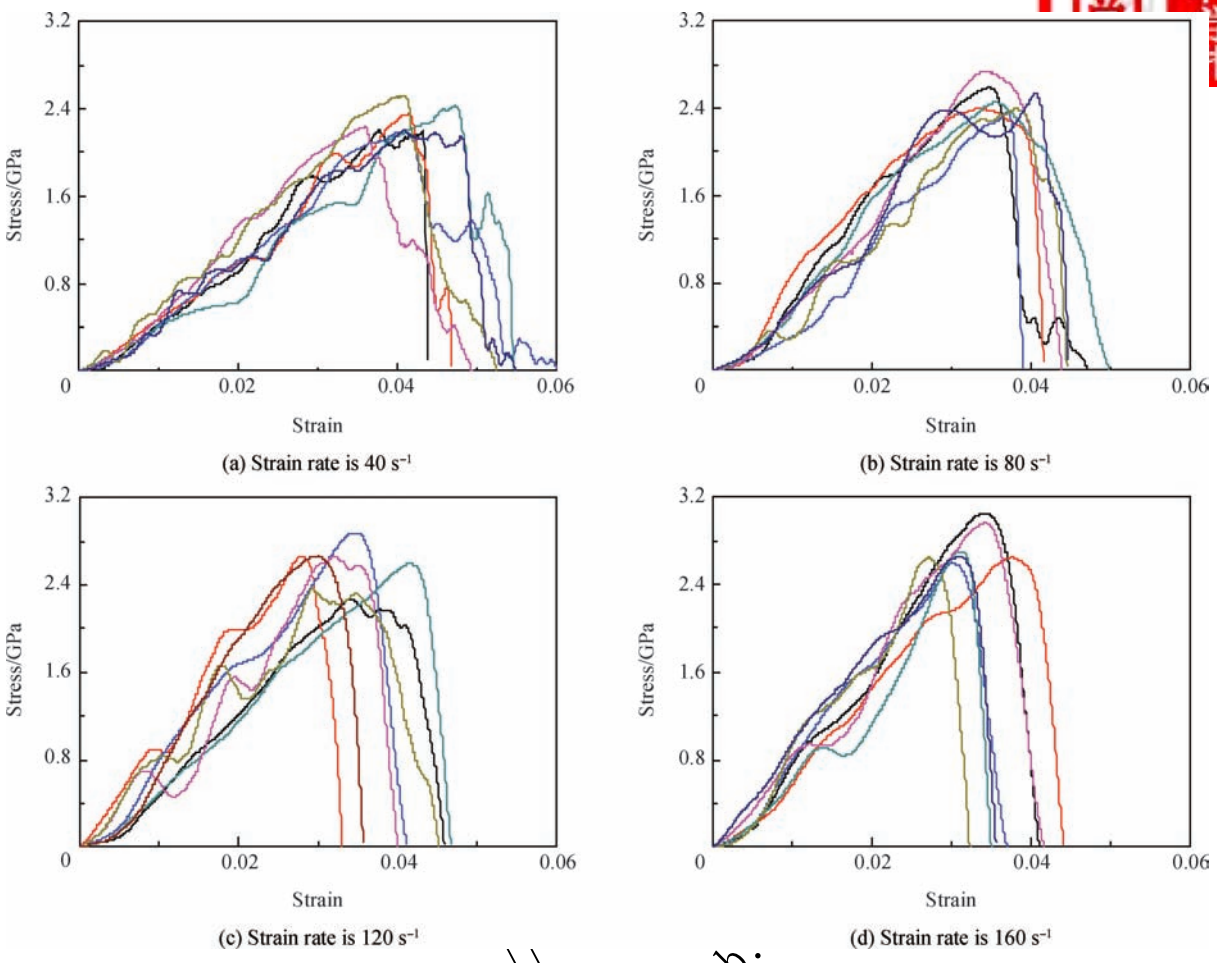


图 6　不同应变率下 Kevlar 49 单束的应力-应变曲线

Fig. 6　Stress-strain curves of Kevlar 49 single yarns under different strain rates

概率就越大，从而越容易发生断裂。但是，当标距大于 200 mm 后，纤维的拉伸强度不再随标距的上升而发生明显变化。这说明对于 Kevlar 49 单束而言，200 mm 已经接近其强度的受限临界长度，当长度超过这个临界值后，其内部包含最薄弱环节的概率极大。

从总体上看，除个别点外 Kevlar 49 单束在动态拉伸作用下的拉伸强度大多高于其在静态拉伸作用下的，并且拉伸强度随应变率的增加而增大。当应变率由 1/600 s^{-1}（准静态）增加到 160 s^{-1}（动态）后，拉伸强度由原来的（2 466±106）MPa 增长到（2 764±208）MPa，增幅为 12%。

这是因为一方面，从单丝层面来讲，Kevlar 纤维存在皮芯结构[12]，芯层的原纤取向程度低，排列不规整，而皮层的原纤取向程度较高。准静态拉伸时，尽管纤维可以发展一些黏性变形，但主要表现为取向程度较高的皮层原纤首先劈裂并逐渐向芯层扩展，进而引起芯层的断裂，皮层原纤与芯层原纤的不同步断裂影响其整体强度的发挥；而在高应变率拉伸情况下，纤维的黏性形变来不及发展，皮层原纤与芯层原纤断裂的不同时性大大减弱，冲击载荷在基本承载单元上的分布更为均匀，进而有利于充分发挥其强度。

另一方面，丝与丝之间存在摩擦作用。在拉伸载荷的作用下，构成纤维束的单丝不一定同步断裂，断裂位置也不一定平齐，因此摩擦作用一直存在。

对比图 5(a)和图 6(a)不难发现，应变率为 40 s^{-1}下的拉伸强度小于准静态情况下的结果，与预期不符。这与 2 种测量仪器的加载方式和数据采集方法有直接关系。在静态拉伸的作用下，纤维束中的纤维丝有足够的时间调整相对位置从而同步受力；但是在冲击载荷作用下，试件受力时间只有约 2 ms，纤维丝瞬间被破坏，无法同步受力，进而影

http://fhclxb.

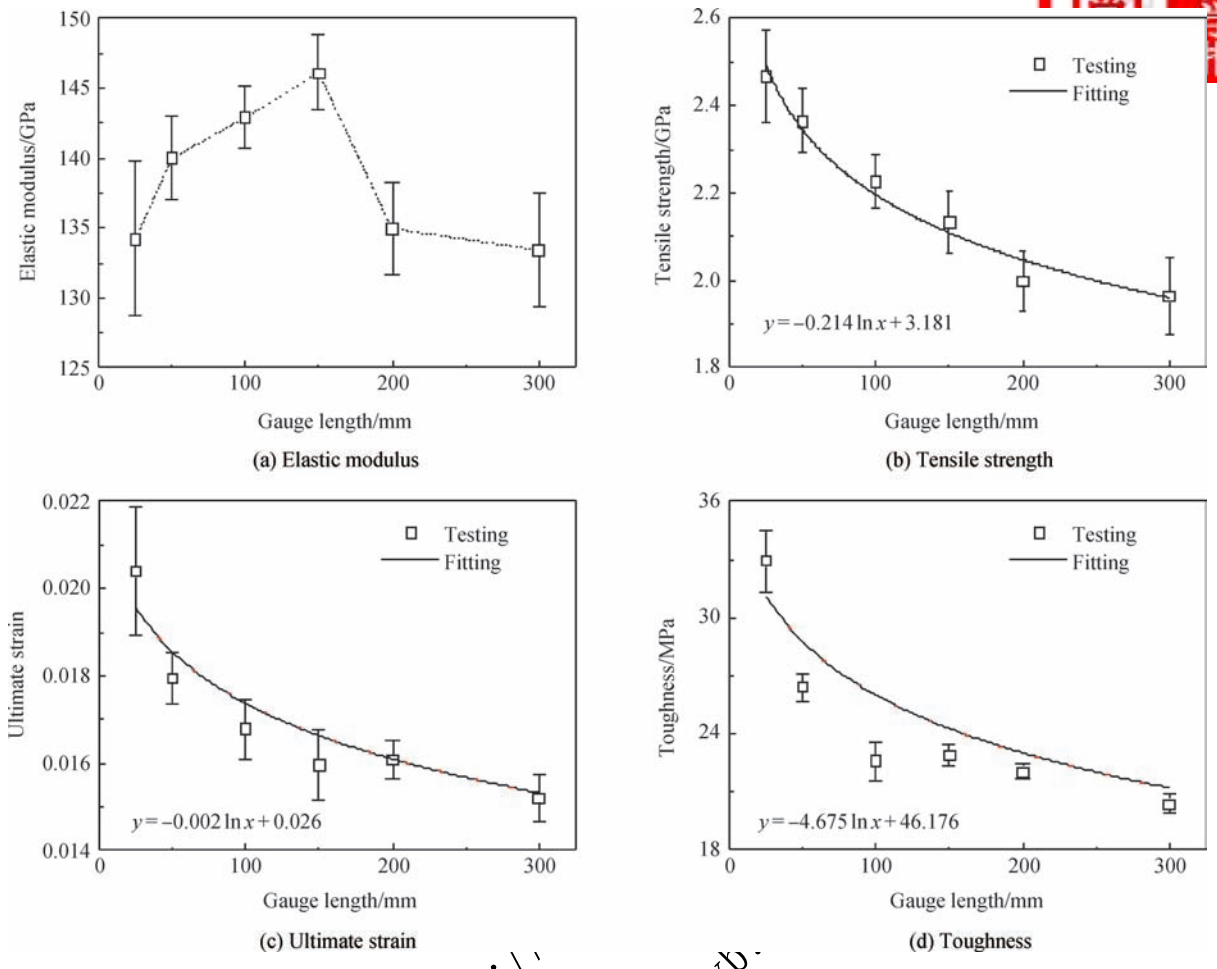


图 7　标距对 Kevlar 49 单束弹性模量、拉伸强度、峰值应变和韧性的影响

Fig. 7　Effects of gauge length on elastic modulus, tensile strength, ultimate strain and toughness of Kevlar 49 single yarn

响其强度的发挥。同时，试件中将产生应力波及反射波以到达动态应力平衡，造成上部夹持端及其连接杆(包括载荷传感器)在基频下的振动[13]，从而引起应力波动，如图 6 所示。这种现象是落锤冲击张拉测试装置的固有特性，虽然可以通过在下部夹持端或加载锤头处铺垫高阻尼橡胶片等措施降低应力波动，但这将会导致无法准确测量试件的变形，故没有采用这种方法。

2.4　拉伸强度对比

将拉伸强度数据与文献[4，6-9，14]中的数据进行了对比，图 9 为 Kevlar 49 纤维拉伸强度对比。通过对比文献[4，7，8]的数据可知，在同等应变率下，单丝的拉伸强度大于单束的，而单束的拉伸强度又大于织物的，表现出明显的尺度效应；这主要是由纤维丝、束和织物在拉伸载荷作用下的变形和破坏机不同制引起的。对比文献[4，6，9]的结果表明，在低应变率拉伸载荷的作用下，单丝和单束的强度受应变率的影响较小，而 2.2 节中和文献[6，7，9]的结果则表明，在中、高应变率的拉伸载荷作用下，纤维束和织物的拉伸强度随着应变率的增加而增大。另外，与文献[14]的结果进行对比可知，在相同的应变率下，纤维具有明显的尺寸效应，即纤维的拉伸强度随着标距的增加而减小。

3　Weibull 分析

对纤维强度的统计分析主要有正态分布、Gauss 分布、指数分布及 Weibull 分布等。以 Weibull 分布的应用最为广泛。Weibull 统计模型以弱环定理[11]为基础，假定缺陷沿纤维束长度方向随机分布。当其中最大的缺陷发生破坏时，整个试件随即失效。随着纤维束长度的增加，处于临界强度的缺陷出现的概率提高，试件更容易发生失效。

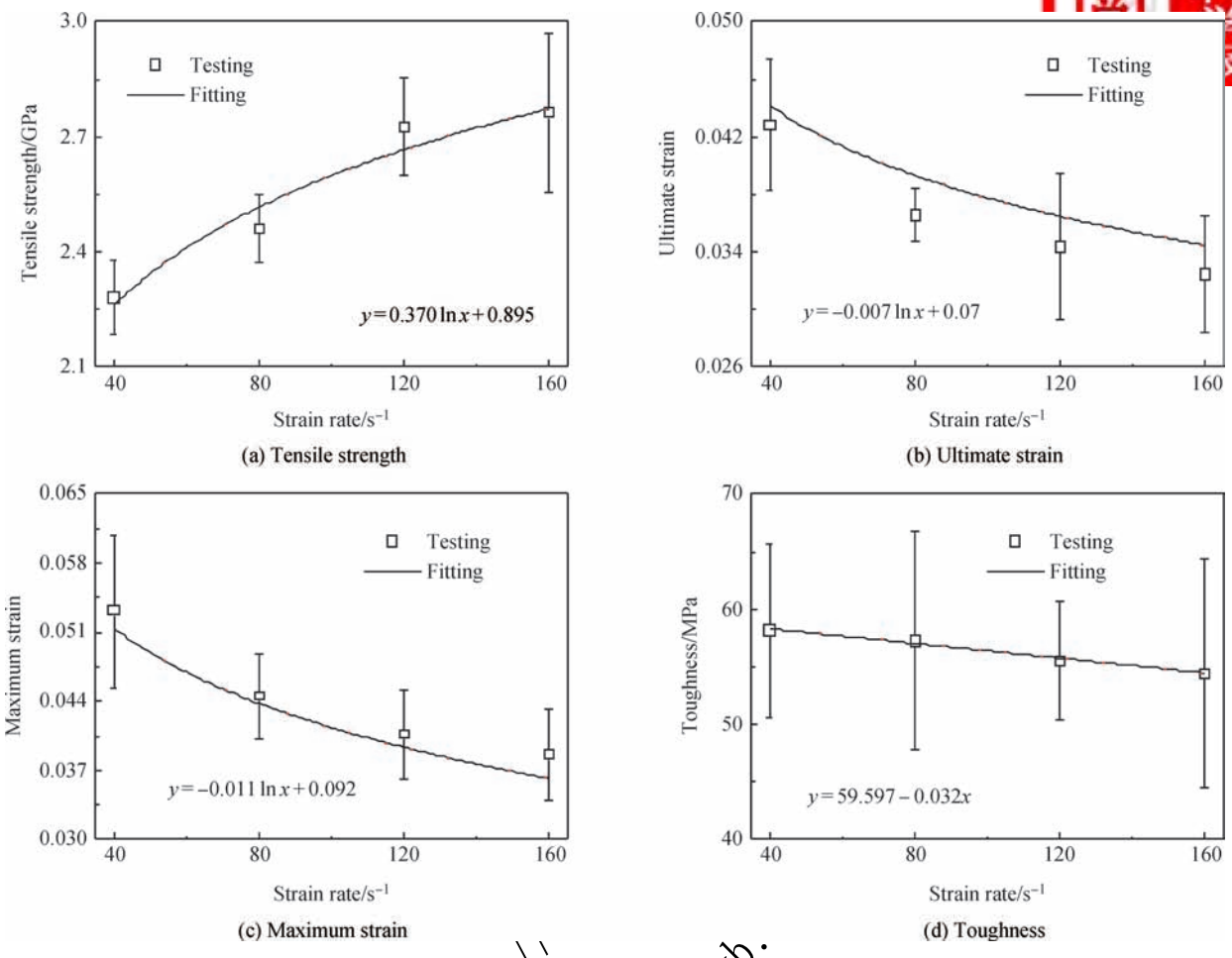


图 8　应变率对 Kevlar 49 单束拉伸强度、峰值应变、最大应变和韧性的影响

Fig. 8　Effects of strain rate on tensile strength, ultimate strain, maximum strain and toughness of Kevlar 49 single yarn

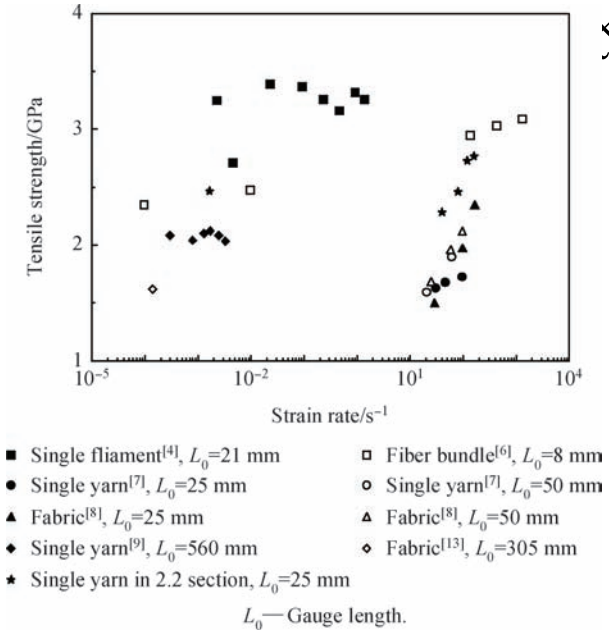


图 9　Kevlar 49 纤维拉伸强度对比

Fig. 9　Tensile strength comparison of Kevlar 49 fibers

二参数 Weibull 分布 $P(\sigma)$的基本形式为

$$P(\sigma) = 1 - \exp\left[-\left(\frac{\sigma}{\sigma_0}\right)^m\right] \tag{2}$$

式中：σ 为拉伸强度；σ_0 为尺度参数；m 为形状参数。

累积概率密度为

$$P = \frac{i}{N+1} \tag{3}$$

式中：i 为当前测试编号；N 为测试总数。

将式(3)代入式(2)并在等号两边取对数，可得回归方程：

$$Y_i = mX_i - m\ \ln\ \sigma_0 \tag{4}$$

式中：

$$Y_i = \ln\left[-\ln\left(1-\frac{i}{N+1}\right)\right] \tag{5}$$

$$X_i = \ln\ \sigma \tag{6}$$

如果概率图可以回归成一条直线，并且相关系数接近 1，则说明符合 Weibull 二参数分布；反之则不符合。由回归曲线的斜率和横截距可确定 m 和 σ_0。

http://fhclxb.

赠阅 复合材料学报

图 10(a)和图 10(b)分别为 Kevlar 49 单束在准静态拉伸和动态拉伸作用下的累积断裂概率-拉伸强度曲线。可见，随着标距的增加，累积断裂概率曲线向低应力区偏移；而随着应变率的增加，曲线朝着高应变区偏移。这再次印证了 Kevlar 49 单束拉伸强度的标距和应变率相关性，从曲线的疏密也可以辨别纤维强度的敏感标距区间和应变率区间。

表 1 和表 2 分别为 Kevlar 49 单束在不同标距和应变率下拉伸强度的 Weibull 参数。其中，尺度参数 σ_0 类似于平均强度，但又受到形状参数 m 的影响。由图 8(b)可知，当应变率由 120 s^{-1} 增长到 160 s^{-1} 后，平均拉伸强度增大，但由于 m 明显减小，导致对应的 σ_0 减小。m 表征的是数据的离散程度，m 越小，说明数据越离散，进而拉低了 σ_0 的整体水平。总的来说，准静态拉伸强度的 m 大于动态拉伸的，表明在动态拉伸作用下，Kevlar 49 单束表现出更随机的破坏分布。

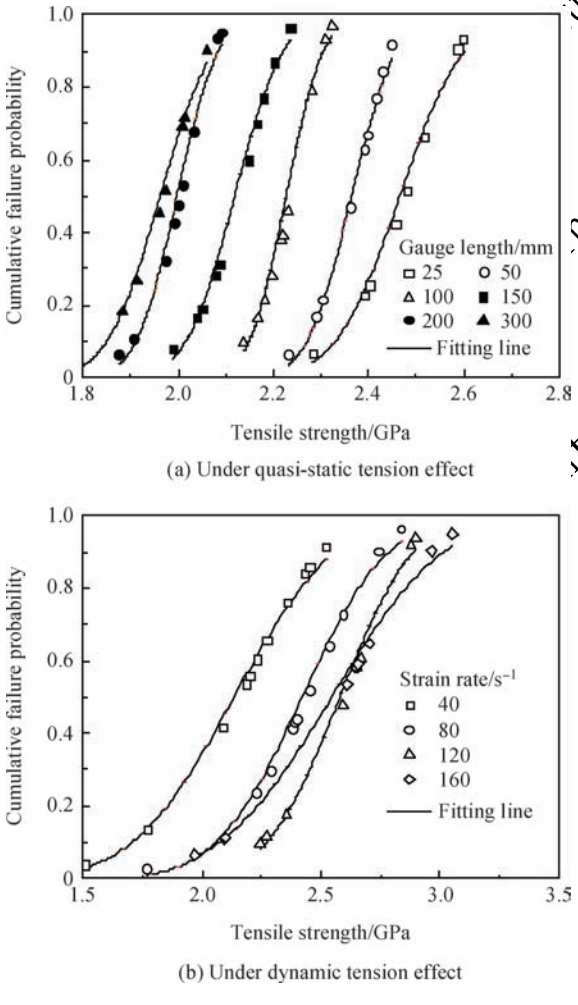


图 10　Kevlar 49 单束的累积断裂概率-拉伸强度曲线

Fig. 10　Cumulative failure probability-tensile strength curves of Kevlar 49 single yarns

表 1　Kevlar 49 单束在不同标距下拉伸强度的 Weibull 参数

Table 1　Weibull parameters for tensile strength of Kevlar 49 single yarns under different gauge lengths

Gauge length/mm	N	σ_0/MPa	m
25	8	2 486	19.2
50	9	2 382	30.3
100	10	2 218	21.9
150	9	2 149	25.4
200	10	2 024	31.4
300	10	1 985	19.4

表 2　Kevlar 49 单束在不同应变率下拉伸强度的 Weibull 参数

Table 2　Weibull parameters for tensile strength of Kevlar 49 single yarns under different strain rates

Strain rate/s^{-1}	N	σ_0/MPa	m
40	9	2 293	17.1
80	9	2 461	16.6
120	10	2 737	14.8
160	11	2 656	5.3

4　结　论

在不同标距下对 Kevlar 49 单束进行了准静态拉伸测试，还对标距为 25 mm 的试样进行了动态拉伸测试，讨论了标距和应变率对 Kevlar 49 单束力学性能参数的影响，得出以下结论。

(1) Kevlar 49 单束在标距为 25～200 mm 的范围内具有明显的尺寸效应。随着标距的增加，弹性模量呈先增后减的趋势；而拉伸强度、峰值应变和韧性随着标距的增大而减小。当标距大于 200 mm 后，纤维的拉伸强度不再随标距的增加而发生明显变化。这说明对于 Kevlar 49 单束而言，200 mm 已接近其强度受限的临界长度，当长度超过这个临界值后，其内部包含最薄弱环节的概率极大。

(2) Kevlar 49 单束的拉伸强度在应变率为 40～160 s^{-1} 的范围内具有明显的应变率相关性。拉伸强度随着应变率的增加而增大，而峰值应变和韧性的变化趋势则恰好相反。

(3) Kevlar 49 单丝的拉伸强度大于单束的，而单束的又大于织物的，体现出明显的尺度效应。这主要是由纤维丝、束和织物在拉伸载荷作用下的不同变形和破坏机制引起的。

(4) Kevlar 49 单束准静态拉伸强度的形状参

http://fcclxb.buaa.edu.cn

赠阅 复合材料学报

数大于动态拉伸的，表明在动态拉伸的作用下，Kevlar 49 单束表现出更随机的破坏分布。

参考文献：

[1] BAKIS C, BANK L C, BROWN V, et al. Fiber-reinforced polymer composites for construction-state-of-the-art review [J]. Journal of Composites for Construction, 2002, 6(2): 73-87.

[2] DAI J G, BAI Y L, TENG J. Behavior and modeling of concrete confined with FRP composites of large deformability [J]. Journal of Composites for Construction, 2011, 15(6): 963-973.

[3] FIORE V, DI BELLA G, VALENZA A. Glass-basalt/epoxy hybrid composites for marine applications[J]. Materials & Design, 2011, 32(4): 2091-2099.

[4] WAGNER H D, PHOENIX S L, SCHWARTZ P. A study of statistical variability in the strength of single aramid filaments[J]. Journal of composite Materials, 1984, 18(4): 312-338.

[5] 汪洋，夏源明. 不同应变率下 Kevlar49 纤维束拉伸力学性能的实验研究[J]. 复合材料学报，1999，16(1)：46-52.
WANG Y, XIA Y M. Experimental study on the tensile mechanical behavior of Kevlar49 fibre bundles under different strain-rates[J]. Acta Materiae Compositae Sinica, 1999, 16(1): 46-52 (in Chinese).

[6] WANG Y, XIA Y M. The effects of strain rate on the mechanical behaviour of kevlar fibre bundles: An experimental and theoretical study[J]. Composites Part A: Applied Science and Manufacturing, 1998, 29(11): 1411-1415.

[7] ZHU D, MOBASHER B, ERNI J, et al. Strain rate and gage length effects on tensile behavior of Kevlar 49 single yarn[J]. Composites Part A: Applied Science and Manufacturing, 2012, 43(11): 2021-2029.

[8] ZHU D, MOBASHER B, RAJAN S D. Dynamic tensile testing of Kevlar 49 fabrics[J]. Journal of Materials in Civil Engineering, 2010, 23(3): 230-239.

[9] AMANIAMPONG G, BURGOYNE C. Statistical variability in the strength and failure strain of aramid and polyester yarns[J]. Journal of Materials Science, 1994, 29(19): 5141-5152.

[10] ZHU D, RAJAN S, MOBASHER B, et al. Modal analysis of a servo-hydraulic high speed machine and its application to dynamic tensile testing at an intermediate strain rate[J]. Experimental Mechanics, 2011, 51(8): 1347-1363.

[11] WEIBULL W. A statistical distribution function of wide applicability[J]. Journal of Applied Mechanics, 1951, 13(1): 293-297.

[12] LI S X Y, MCGHIE A J, TANG S L. Internal structure of Kevlar® fibres by atomic force microscopy[J]. Polymer, 1993, 34(21): 4573-4575.

[13] XIAO X R. Dynamic tensile testing of plastic materials[J]. Polymer Testing, 2008, 27(2): 164-178.

[14] SHARDA J, DEENADAYALU C, MOBASHER B, et al. Modeling of multilayer composite fabrics for gas turbine engine containment systems[J]. Journal of Aerospace Engineering, 2006, 19(1): 38-45.

http://fhclxb.buaa.edu.cn

Effects of gauge length and strain rate on tensile mechanical properties of Kevlar 49 single yarn

ZHU Deju*, OU Yunfu

(Department of Civil Engineering, Hunan University, Changsha 410082, China)

Abstract: In order to investigate the size effects and strain rate sensitivity of Kevlar 49 single yarn, quasi-static (strain rate is 1/600 s^{-1}) tensile tests were conducted on Kevlar 49 single yarns with different gauge lengths (25, 50, 100, 150, 200 and 300 mm) using MTS universal testing machine firstly. Then, dynamic (strain rate is 40-60 s^{-1}) tensile tests were also conducted on samples whose gauge length is 25 mm by Instron drop-weight impact system. Finally, Weibull model was used in statistics analysis, and the degree of random variability in tensile strength of Kevlar 49 single yarns under different gauge lengths and strain rates was quantified. The results show that the tensile mechanical properties of Kevlar 49 single yarns have correlation with gauge length and strain rate. Tensile strength decreases with increasing gauge length, but increases with increasing strain rate. While ultimate strain and toughness both decrease with increasing gauge length and strain rate. The extract Weibull parameters can be used in numerical simulation and engineering application.

Keywords: Kevlar 49; tensile mechanical properties; gauge length; strain rate; Weibull

复合材料学报
Acta Materiae Compositae Sinica
第 33 卷 第 2 期 2016 年 2 月
Vol. 33 No. 2 February 2016
DOI：10.13801/j.cnki.fhclxb.20150528.002

赠阅 复合材料学报

纳米 MgO/高密度聚乙烯复合材料的性能

全下文载

杨晓明[1,*]，王铎[1]，田耘[2]
（1. 陕西理工学院 材料科学与工程学院，汉中 723000；2. 汉中职业技术学院 护理系，汉中 723000）

摘 要： 通过熔融共混法制备了纳米 MgO/高密度聚乙烯(nano-MgO/HDPE)复合材料，并对该复合材料的力学性能进行了测试，用 SEM 对 nano-MgO 在 nano-MgO/HDPE 复合材料中的分散情况进行了观测，通过紫外可见光谱研究了复合材料的紫外屏蔽性能，通过 TG 研究了复合材料的热稳定性，通过 DSC 研究了复合材料的结晶性能。结果表明：虽然 nano-MgO 的引入使 HDPE 的热分解温度有所降低，但 nano-MgO 的引入提高了 HDPE 的冲击强度、弯曲强度及紫外屏蔽性能。当 nano-MgO 含量为 2wt%时，nano-MgO/HDPE 复合材料的冲击强度比纯 HDPE 高 14%。当 nano-MgO 含量为 4wt%时，nano-MgO/HDPE 复合材料的弯曲强度比纯 HDPE 高 18%。nano-MgO 在 nano-MgO/HDPE 复合材料中的分散均匀，且 nano-MgO 的引入可以促进 HDPE 的结晶。

关键词： 高密度聚乙烯；nano-MgO；力学性能；紫外屏蔽；结晶性能
中图分类号： TB332；TQ322.2 **文献标志码：** A **文章编号：** 1000-3851(2016)02-0234-06

高密度聚乙烯(HDPE)是一种产量较大的聚合物，具有易加工、可塑性好、耐化学腐蚀和吸水性低等优点，使得 HDPE 的应用十分广泛[1-2]。HDPE 可加工成薄膜、管材、注塑制品、各种中空制品和纤维等，被广泛用于农业、电子电气、汽车、机械、包装和日用杂品等方面，然而 HDPE 的应用也受到其刚度偏低的限制。

纳米粒子是指粒径在 1～100 nm 的微粒子，与普通粒子相比，由于其比表面积大、表面能高，它具有纳米尺度效应、量子效应、表面和界面效应，以及表面活性原子多的特点等，对许多材料的性能具有明显的改善作用[3-4]。用纳米粒子对聚合物进行工程化与功能化改性，是制备高性能高分子复合材料的重要手段，研究表明纳米粒子对聚合物的力学性能有改进作用[5]。文献[6-7]表明纳米 MgO(nano-MgO)与聚合物复合后，复合物呈现出较强的微波与紫外吸收特性，可用作保护层和阻挡层。具有紫外屏蔽功能的 HDPE 耐腐蚀外壳制品在使用时，要求其具有较好的刚度和韧性，从而使该外壳不易变形、不易摔破。本文拟将 nano-MgO 加入到 HDPE 中制备具有较好刚度的紫外屏蔽性 nano-MgO/HDPE 复合材料，从而拓展 HDPE 的应用。有文献表明 nano-MgO 对聚对苯二甲酸丁二醇酯(PBT)和聚乳酸(PLA)的性能具有改进作用[8-9]，另有研究者研究了 MgO 对聚甲醛(POM)的热稳定作用和结晶成核作用[10]。nano-MgO 改性 HDPE 材料性能的研究鲜见报道，因此，本文考察了 nano-MgO 含量对 HDPE 基复合材料的力学性能和光学性能的影响，还研究了该复合材料的热稳定性和结晶特性。

1 实验材料及方法

1.1 主要原料

HDPE：5000S，熔体流动速率(MFR)为 0.92 g/10 min（190℃，2.16 kg），兰州化学工业公司；nano-MgO：平均粒径为 50 nm，纯度（含量）为 99.9%，上海谱振生物科技公司。

1.2 样品制备

将 HDPE 与 nano-MgO 按 nano-MgO 含量分别为 1wt%、2wt%、3wt%和 4wt%的比例混合均匀，用南京海思挤出设备公司生产的 SHJ-20B 型双螺杆挤出机上熔融共混挤出造粒制得 nano-

收稿日期：2015-03-19；录用日期：2015-05-18；网络出版时间：2015-05-28 10:46
网络出版地址：www.cnki.net/kcms/detail/11.1801.TB.20150528.1046.002.html
基金项目：陕西省教育厅项目(14JK1162)；陕西省科学研究项目(2014K08-18)
通讯作者：杨晓明，硕士，讲师，研究方向为高分子复合材料。 E-mail：yangxm99@126.com

引用格式： *杨晓明，王铎，田耘. 纳米 MgO/高密度聚乙烯复合材料的性能[J]. 复合材料学报，2016，32(2)：234-239. YANG X M，WANG D，TIAN Y. Performance of nano-MgO/high density polyethylene composites[J]. Acta Materiae Compositae Sinica，2016，33(2)：234-239 (in Chinese).*

http://fhclxb.buaa.edu.cn

MgO/HDPE 复合材料。共混粒料干燥后，在宁波海天塑料机械公司生产的 SHJ-20B 型注塑机上注射成标准测试用样条。

1.3 测试与表征

力学性能测试：拉伸试验按 GB/T 1040—2006[11] 进行，弯曲试验按 GB/T 9341—2008[12] 进行；冲击试验按 GB/T 1043—2008[13] 进行。拉伸试验和弯曲试验均在深圳瑞格尔仪器公司生产的 RGD-5 型电子拉力实验机上进行，冲击实验在河北承德实验机公司生产的 XJJ-5 型冲击实验机上进行。将样品热压成薄膜后，在美国 PE 公司生产的 LAMBDA35 型紫外可见光谱仪上测试其紫外-可见光谱。TG 测试的升温速度为 10 ℃/min。DSC 测试在瑞士梅特勒-托利多公司生产的 TGA-DSC1 型同步热分析仪上进行：先以20 ℃/min的升温速率升温熔融至温度达 200 ℃，恒温 5 min 以消除热历史，再以10 ℃/min 的降温速率冷却，扫描纪录 DSC 曲线；当温度降至 50℃时再以 10 ℃/min 的速率升温，扫描纪录 DSC 曲线。扫描电镜(SEM)仪器为荷兰 FEI 公司生产的 SIRION200 型 SEM，在 nano-MgO 在 HDPE 中的分散情况通过 nano-MgO/HDPE 复合材料在液氮中深冷后的脆断面的 SEM 照片观测。

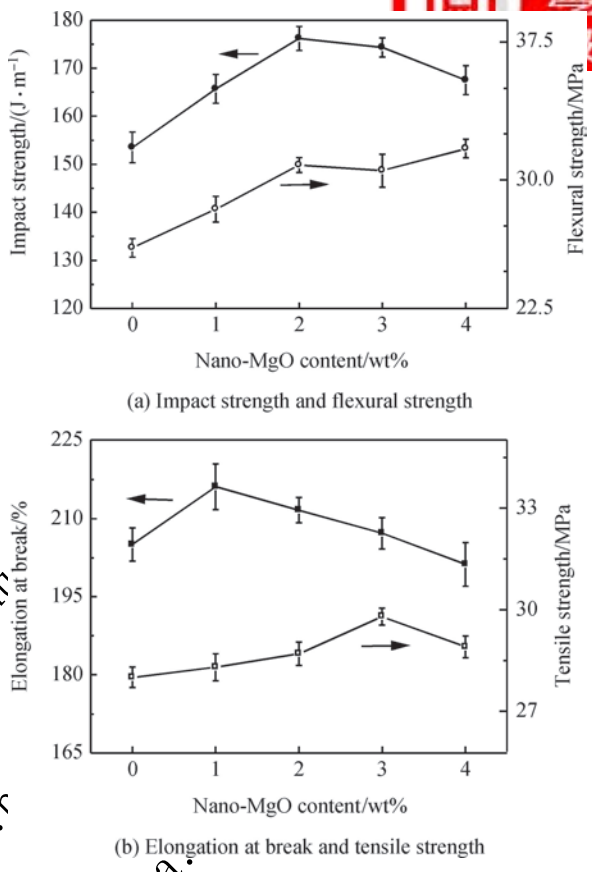


图 1 纯 HDPE 和 nano-MgO/HDPE 复合材料的力学性能

Fig. 1 Mechanical properties of pure HDPE and nano-MgO/HDPE composites

2 结果与讨论

2.1 力学性能

图 1 为纯 HDPE(nano-MgO 含量为 0)和不同 nano-MgO 含量的 nano-MgO/HDPE 复合材料的力学性能。可见，随 nano-MgO 含量的增加，nano-MgO/HDPE 复合材料的冲击强度先增加后又降低，nano-MgO 含量在 2wt%时 nano-MgO/HDPE 复合材料的冲击强度最大，比纯 HDPE 高 14%，具有较好的韧性。随 nano-MgO 含量的增加，nano-MgO/HDPE 复合材料的弯曲强度逐渐增加，nano-MgO 含量在 4wt%时 nano-MgO/HDPE 复合材料的弯曲强度比纯 HDPE 高 18%，表明 nano-MgO 的加入能提高 HDPE 材料的刚性。nano-MgO 含量在 1wt%时 nano-MgO/HDPE 复合材料的断裂伸长率最大，nano-MgO 含量继续增加，nano-MgO/HDPE 复合材料的断裂伸长率有所降低。随 nano-MgO 含量的增加，nano-MgO/HDPE 复合材料的拉伸强度略有增加，但增加不明显，表明 nano-MgO 的加入在提高 HDPE 材料拉伸强度方面效果不大。综上所述，nano-MgO 含量在 2wt%时 nano-MgO/HDPE 复合材料在韧性和刚度方面能达到较好的综合力学性能。

2.2 光学性能

图 2 为纯 HDPE 和不同 nano-MgO 含量的 nano-MgO/HDPE 复合材料的紫外-可见光谱。可见，在 400～800 nm 的可见光区，nano-MgO/HDPE 复合材料的透光率在 50%以上，复合材料呈现半透明状态，这是因为 HDPE 的结晶。可见光的透过率随 nano-MgO 含量的增加而有所降低，这一方面是由于 nano-MgO 颗粒在 nano-MgO/HDPE 复合材料中对可见光产生了一定的反射、散射和吸收，另一方面与 nano-MgO 可能促进 HDPE 结晶有关。在 200～400 nm 的近紫外光区，随着 nano-MgO 含量的增加，nano-MgO/HDPE 复合材料屏蔽紫外线的截止波长向可见光区逐渐红移，由 260 nm 增加到了 300 nm，这表明 nano-MgO 的加入提高了 nano-MgO/HDPE 复合材料的紫外屏蔽性能。

http://fhclxb.buaa.edu.cn

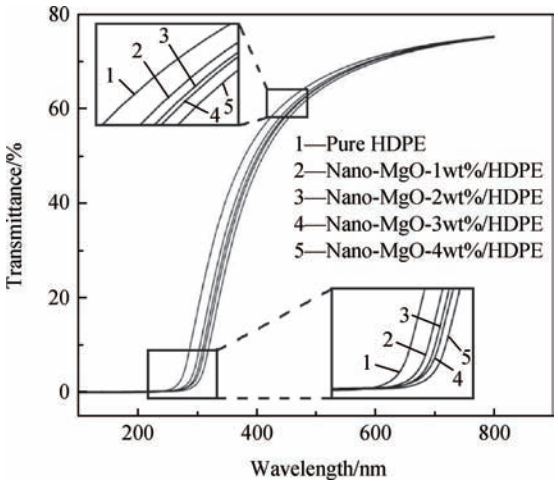


图 2　纯 HDPE 和 nano-MgO/HDPE 复合材料的紫外-可见光谱

Fig. 2　UV-Vis spectra of pure HDPE and nano-MgO/HDPE composites

2.3　热稳定性能

图 3 为纯 HDPE 和不同 nano-MgO 含量的 nano-MgO/HDPE 复合材料的 TG 曲线。可见，在热分解的前期阶段(350～480 ℃)，随 nano-MgO 含量的增加，nano-MgO/HDPE 复合材料的失重率增大。这是由于 nano-MgO/HDPE 复合材料中 nano-MgO 粒度小、比表面积大，表面吸附的小分子多，在热分解的前期阶段，加热使得表面吸附的少量水和气体小分子挥发引起失重率增大[14]，nano-MgO 增强了 nano-MgO/HDPE 复合材料对小分子的吸附性能。在热分解的后期阶段(480～600 ℃)，随 nano-MgO 含量的增加，nano-MgO/HDPE 复合材料的失重率减小，这是因为 nano-MgO/HDPE 复合材料中的 nano-MgO 并未发生热分解的缘故。但 nano-MgO 的引入，使得 nano-MgO/HDPE 复合材料的热稳定性与纯 HDPE 相比有所降低，且随 nano-MgO 含量增加，下降程度增大。分析可能归结于 2 个原因：① nano-MgO 表面吸附的小分子物质热分解；② nano-MgO 粒度小、比表面积大，表面暴露的金属镁原子多，金属镁原子对 HDPE 的催化氧化分解[15-16]。

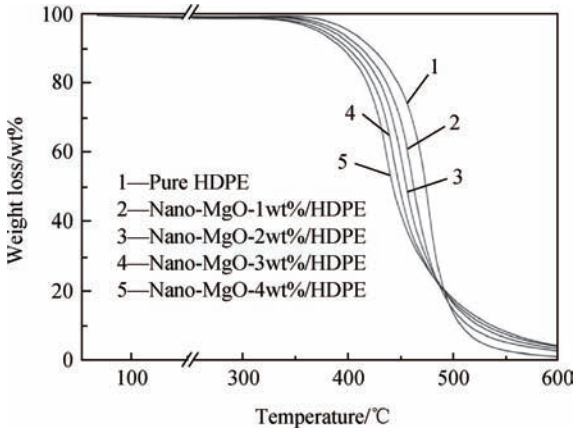


图 3　纯 HDPE 和 nano-MgO/HDPE 复合材料的 TG 曲线

Fig. 3　TG curves of pure HDPE and nano-MgO/HDPE composites

2.4　结晶和熔融行为

图 4 为通过 DSC 测量的在 10 ℃/min 降温速率和升温速率下，纯 HDPE 和 nano-MgO/HDPE 复合材料的冷却结晶和熔融曲线。可得知纯 HDPE 和 nano-MgO/HDPE 复合材料的结晶温度 T_c、熔融温度 T_m 和结晶热焓 ΔH_f，其结晶和熔融参数如表 1 所示。在图 4(a)的冷却结晶曲线中，nano-MgO/HDPE 复合材料的放热峰比纯 HDPE 宽，且随着 nano-MgO 含量的增加，其放热峰变宽。从表 1 可以看出，nano-MgO/HDPE 复合材料的结晶温度比纯 HDPE

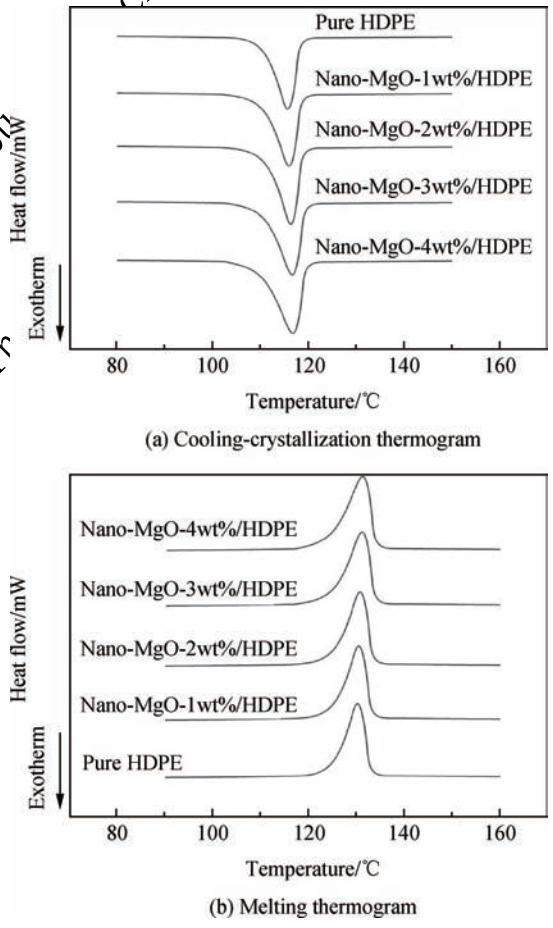


图 4　在降温速率和升温速率为 10 ℃/min 时纯 HDPE 和 nano-MgO/HDPE 复合材料的 DSC 冷却结晶和熔融曲线

Fig. 4　DSC cooling-crystallization and melting curves of pure HDPE and nano-MgO/HDPE composites with heating and cooling rate of 10 ℃/min

http://fhclxb.buaa.edu.cn

赠阅 复合材料学报

表 1 纯 HDPE 和 nano-MgO/HDPE 复合材料的结晶和熔融参数

Table 1 Crystallization and melting parameters of pure HDPE and nano-MgO/HDPE composites

Content of HDPE/wt%	Content of MgO/wt%	T_c/℃	T_m/℃	$\triangle H_f$/(J·g^{-1})	X_c/%
100	0	115.7	130.1	210.2	71.7
99	1	115.9	130.7	211.4	72.2
98	2	116.2	131.3	212.7	72.6
97	3	116.1	131.6	213.5	72.9
96	4	116.3	131.8	214.0	73.0

高，但变化不大，且随 nano-MgO 含量的增加，结晶温度升高。图 4(b)中的熔融曲线均为单一的熔融峰，与纯 HDPE 相比，nano-MgO/HDPE 复合材料的吸热峰变宽，吸热峰向右移，熔融温度 T_m 均比纯 HDPE 增大。根据 DSC 测得的结晶热焓 ΔH_f 可计算得到纯 HDPE 和 nano-MgO/HDPE 复合材料的结晶度，其计算方程为

$$X_c=(\Delta H_f/\Delta H_f^0)\times 100\% \quad (1)$$

式中：ΔH_f 为 DSC 分析得到的热焓，J/g；ΔH_f^0 为完全结晶的 PE 熔融热焓，J/g；由完全结晶的 PE 热焓(ΔH_f^0 = 293 J/g)[17-21]可计算得到纯 HDPE 和 nano-MgO/HDPE 复合材料的结晶度。从表 1 可以看出，随 nano-MgO 含量的增加，nano-MgO/HDPE 复合材料的结晶度增加，表明 nano-MgO 的加入对 HDPE 材料的结晶过程和晶粒增长有影响，nano-MgO 可促进 HDPE 结晶。这与第 2.2 节紫外-可见光谱图 2 中可见光的透过率随 nano-MgO 含量的增加而有所降低(复合材料的透明度有所降低)的结果一致。

2.5 nano-MgO 在 HDPE 中的分散情况

图 5 为 nano-MgO 含量为 1wt% 和 3wt% 的 nano-MgO/HDPE 复合材料在液氮中深冷后的脆断面的 SEM 照片。通过对 nano-MgO/HDPE 复合材料 SEM 照片的观测可以看到，nano-MgO 粒子的粒径为纳米级，未显示明显的团聚现象，nano-MgO 粒子在 HDPE 基体中的分散较为均匀。

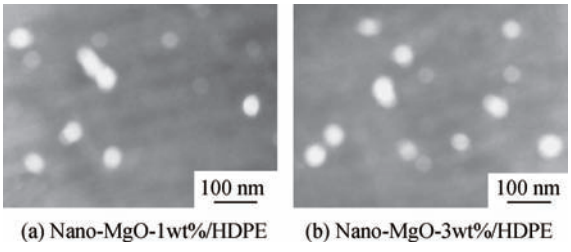


图 5 Nano-MgO/HDPE 复合材料在液氮中深冷后的脆断面的 SEM 照片

Fig. 5 SEM photographs of brittle fracture surfaces for nano-MgO/HDPE composites which cryogenic froze in liquid nitrogen

3 结 论

(1) 采用熔融共混法制备了不同 nano-MgO 质量分数的 nano-MgO/高密度聚乙烯(HDPE)复合材料，nano-MgO 颗粒在 nano-MgO/HDPE 复合材料中分散均匀。

(2) nano-MgO 含量在 2wt% 时，nano-MgO/HDPE 复合材料的冲击强度比纯 HDPE 高 14%，nano-MgO 含量在 4wt% 时 nano-MgO/HDPE 复合材料的弯曲强度比纯 HDPE 高 18%。

(3) 虽然 nano-MgO 的引入使 HDPE 的热分解温度有所降低，但 nano-MgO 的引入提高了 HDPE 的紫外屏蔽性能，且 nano-MgO 的引入对 HDPE 的结晶有促进作用。

参考文献：

[1] 陈丽，周志宇，石俊学，等. 国内外聚乙烯生产和市场现状[J]. 弹性体，2014，24(3)：80-83.
CHEN L，ZHOU Z Y，SHI J X，et al. Production and market status of polyethylene at home and abroad[J]. China Elastomerics，2014，24(3)：80-83 (in Chinese).

[2] 徐素兰，王涛. 国内高密度聚乙烯生产现状及市场分析[J]. 齐鲁石油化工，2013，41(2)：151-155.
XU S L，WANG T. Status analysis on domestic HDPE units production and market[J]. Qilu Petrochemical Technology，2013，41(2)：151-155 (in Chinese).

[3] 徐国永，王平华. 纳米技术增韧改性聚氯乙烯的研究进展[J]. 塑料科技，2004，163(5)：48-52.
XU G Y，WANG P H. Development of study on toughening-modified PVC through nano-technologies[J]. Plastics Science and Technology，2004，163(5)：48-52 (in Chinese).

[4] 朱友良，裴建云. 无机纳米粒子填充改性聚四氟乙烯复合材料的研究[J]. 塑料工业，2005，33(5)：8-11.
ZHU Y L，PEI J Y. Study on PTFE composite modified by inorganic nano-meter material[J]. China Plastics Industry，2005，33(5)：8-11 (in Chinese).

[5] 何春霞，顾红艳. 聚合物/无机纳米粒子复合材料的研究进展[J]. 合成树脂及塑料，2007，24(2)：69-77.
HE C X，GU H Y. Progress in research of polymer composites filled with inorganic nano particles[J]. China Synthetic Resin and Plastics，2007，24(2)：69-77 (in Chinese).

[6] HEO J N，KIM W S，JEONG T W，et al. Effect of MgO

http://fhclxb.buaa.edu.cn

film thickness on secondary electron emission from MgO-coated carbon nanotubes[J]. Physica B: Condensed Matter, 2002, 323(1): 174-176 (in Chinese).

[7] 李强，王麟生，王海霞，等. 纳米氧化镁的制备及其紫外屏蔽性能[J]. 应用化学，2006，23(10)：1145-1149.
LI Q, WANG L S, WANG H X, et al. Preparation of nano-sized magnesium oxide and its UV-shielding capacity[J]. Chinese Journal of Applied Chemistry, 2006, 23(10): 1145-1149 (in Chinese).

[8] 巫晓鑫，李国林，吴水珠，等. 纳米氧化镁与磷酸酯协效阻燃聚对苯二甲酸丁二醇酯的研究[J]. 塑料工业，2011，39(9)：93-96.
WU X X, LI G L, WU S Z, et al. Synergetic fire retardant effect of nano-MgO and phosphate ester for PBT[J]. China Plastics Industry, 2011, 39(9): 93-96 (in Chinese).

[9] 曹秀香，张晶，王亮，等. 改性纳米 MgO/PLLA 复合薄膜的制备及性能[J]. 复合材料学报，2014，31(6)：1452-1456.
CAO X X, ZHANG J, WANG L, et al. Preparation and properties of modified MgO nanoparticles/PLLA composite films[J]. Acta Materiae Compositae Sinica, 2014, 31(6): 1452-1456 (in Chinese).

[10] 叶林，刘晓莹，夏昌茂，等. 氧化镁对聚甲醛热稳定作用和成核作用研究[J]. 中国塑料，2004，18(4)：86-89.
YE L, LIU X Y, XIA C M, et al. Effect of MgO on thermal stability and nucleation of POM[J]. China Plastics, 2004, 18(4): 86-89 (in Chinese).

[11] 全国塑料标准化技术委员会. 塑料拉伸性能的测定：GB/T 1040—2006[S]. 北京：中国标准出版社，2006.
China National Technical Committee of Standardization for Plastics. Plastics—Determination of tensile properties: GB/T 1040—2006[S]. Beijing: Standards Press of China, 2006 (in Chinese).

[12] 全国塑料标准化技术委员会. 塑料弯曲性能的测定：GB/T 9341—2008[S]. 北京：中国标准出版社，2008.
China National Technical Committee of Standardization for Plastics. Plastics—Determination of flexural properties: GB/T 9341—2008[S]. Beijing: Standards Press of China, 2008 (in Chinese).

[13] 全国塑料标准化技术委员会. 塑料简支梁冲击性能的测定：GB/T 1043—2008[S]. 北京：中国标准出版社，2008.
China National Technical Committee of Standardization for Plastics. Plastics—Determination of charpy impact strength: GB/T 1043—2008[S]. Beijing: Standards Press of China, 2008 (in Chinese).

[14] 李传峰，钟顺和. 溶胶凝胶法合成聚酰亚胺二氧化钛杂化膜[J]. 高分子学报，2002(3)：326-330.
LI C F, ZHONG S H. Polyimide-titania hybrid membrane prepared by the sol-gel progress[J]. Acta Polymeria Sinica, 2002(3): 326-330 (in Chinese).

[15] BOGGESS R K, TAYLOR L T. Characterization of cobalt-modified polyimides[J]. Journal of Polymer Science Part A Polymer Chemistry, 1987, 25(2): 685-702.

[16] NOACK V, EYCHMULLER A. Annealing of nanometer-sized zinc oxide particles[J]. Chemistry of Materials, 2002, 14(3): 1411-1417.

[17] TIAN J H, WEI Y, ZHOU C X. Crystallization behaviors of linear and long chain branched polypropylene[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2007, 104(6): 3592-3600.

[18] MORAWIEC J, PAWLAK A, SLOUF M, et al. Preparation and properties of compatibilized LDPE/organo-modified montmorillonite nanocomposites[J]. European Polymer Journal, 2005, 41(6): 1115-1122.

[19] WEI L M, CHANG T, HUANG B T. Synthesisand characterization of polyethylene/clay-silica nano-composites: A montmorillonite/silica-hybrid-supported catalyst and in situ polymerization[J]. Journal of Polymer Science Part A Polymer Chemistry, 2004, 42(4): 941-949.

[20] AJIT R, KASINATH N, DEBORA F, et al. Maleated and non-maleated polyethylene-montmori-llonite layered silicate blown films: Creep, dispersionand crystallinity[J]. Polymer, 2005, 46(8): 7323-7333.

[21] XIE Y C, YU D M, KONG J, et al. Study on morphology, crystallization behaviors of highly filledmaleated polyethylene-layered silicate nanocomposites[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2006, 100(5): 4004-4011.

http://fhclxb.buaa.edu.cn

赠阅 复合材料学报

Performance of nano-MgO/high density polyethylene composites

YANG Xiaoming[1,*], WANG Duo[1], TIAN Yun[2]

(1. College of Material Science and Engineering, Shaanxi University of Technology, Hanzhong 723000, China;
2. Department of Nursing, Hanzhong Vocational and Technical College, Hanzhong 723000, China)

Abstract: Nano-MgO/high-density polyethylene (nano-MgO/HDPE) composites were prepared by melt blending method, and the mechanical properties of the composites were tested. The dispersity of nano-MgO in nano-MgO/HDPE composites was observed by SEM. The ultraviolet-shielding property, thermal stability and crystallization property of nano-MgO/HDPE composites were tested by ultraviolet-visible absorption spectra, TG and DSC respectively. The results show that although the addition of nano-MgO reduces the thermal decomposition temperature of HDPE, it improves the impact strength, flexural strength and ultraviolet-shielding property of HDPE. When the content of nano-MgO is 2wt%, the impact strength of nano-MgO/HDPE composite is 14% higher than that of pure HDPE. When the content of nano-MgO is 4wt%, the flexural strength of nano-MgO/HDPE composite is 18% higher than that of pure HDPE. The nano-MgO, which evenly distributed in nano-MgO/HDPE composites, promotes the crystallization of HDPE.

Keywords: high-density polyethylene; nano-MgO; mechanical property; ultraviolet-shielding; crystallization property

http://fhclxb.buaa.edu.cn
http://fhclxb.buaa.edu.cn
http://fhclxb.buaa.edu.cn

复合材料学报
Acta Materiae Compositae Sinica
第 33 卷 第 2 期 2016 年 2 月
Vol. 33 No. 2 February 2016
DOI：10.13801/j.cnki.fhclxb.20150707.003

赠阅 复合材料学报

功能化纳米氧化石墨烯/POE-g-MAH/聚苯乙烯复合材料的制备与性能

全下文载

周强，卞军*，王刚，何飞雄，莆海兰
（西华大学 材料科学与工程学院，成都 610039）

摘 要： 利用硅烷偶联剂(APTES)对氧化石墨烯(GO)进行功能化改性，在不同的试验条件下制备了 3 种硅烷偶联剂功能化 GO(APTES-g-GO)纳米填料，并经熔融共混制备了 APTES-g-GO 填充改性的聚苯乙烯(PS)复合材料。为了改善复合材料的界面作用，采用马来酸酐接枝乙烯-辛烯共聚物(POE-g-MAH)为增容剂。分别采用 FT-IR、XRD、TG、SEM 以及拉伸和冲击测试对填料和纳米 APTES-g-GO/POE-g-MAH/PS 复合材料的结构和性能进行了表征和测试。结果表明：APTES 已成功接枝于 GO 的表面上。接枝过程中，APTES 对 GO 有一定的剥离和还原作用。随着填料含量的增加，纳米 APTES-g-GO/POE-g-MAH/PS 复合材料拉伸强度和冲击强度均先上升后下降。当填料与基体质量比为 0.75%时，3 种复合材料的拉伸强度和冲击强度都达到最大值，其中纳米 AS-GO/POE-g-MAH/PS 复合材料的综合性能最好，其拉伸强度和冲击强度比 POE-g-MAH/PS 分别提高了 19%和 31%。共混过程中，APTES-g-GO 与 POE-g-MAH 之间的反应改善了纳米 APTES-g-GO/POE-g-MAH/PS 复合材料的界面相互作用。APTES-g-GO 均匀分散于复合材料中，它的加入提高了复合材料的热稳定性能。添加 AS-GO 填料的复合材料热稳定性能提高最为明显，含 0.75% AS-GO 的纳米 AS-GO/POE-g-MAH/PS 复合材料的最大失重温度比 POE-g-MAH/PS 提高了 7℃。

关键词： 聚苯乙烯；石墨烯；功能化；复合材料；热性能
中图分类号： TQ325.1+4 **文献标志码：** A **文章编号：** 1000-3851(2016)02-0240-09

聚苯乙烯(PS)是一种广泛使用的热塑性塑料，其具有高透明性、阻燃性和易于加工成型等优良性能。但 PS 硬而脆、冲击性能差和热稳定性能差等不足限制了其在某些领域的应用。为了扩展 PS 的应用范围，对 PS 的改性一直是其应用研究的主要方向。目前，广泛报道的 PS 的增韧主要是用橡胶类弹性体作为增韧剂，虽然可以改善材料的冲击性能，但同时会导致模量和玻璃化温度降低[1]。采用 PS 与普通塑料或工程塑料共混一定程度上提高了 PS 体系强度和韧性[2]，但无论是工程塑料还是普通塑料，其与 PS 的相容性都有限。在促进相容性方面已有大量的研究[3]，包括：① 用接枝、嵌段共聚物作增容剂；② 加入低分子量化合物作增容剂。刘小林等[4]通过熔融共混法制备了纳米 $CaCO_3$/乙烯-辛烯共聚物(POE)/PS 共混体系，研究表明纳米 $CaCO_3$ 和 POE 在 PS 基体中能够互相促进分散，有协同增韧作用。Guo 等[5]利用原位反应性增容技术改善不相容聚合物共混物相容性，利用无水 $AlCl_3$ 作为 Friedel-Crafts 烷基化反应的 Lewis 酸催化剂，原位生成 PS-g-POE 接枝共聚物，使 PS/POE 共混物中大分子链间的作用力增强，力学性能、流变行为和热性能得到了明显提高。

石墨烯具有优异的力学、电学和热学等性能，被认为是一种非常有前景的纳米材料，尤其是石墨烯被广泛用作聚合物的功能化改性纳米填料已经获得了广泛的研究[6-7]。近年来，由于功能化石墨烯的出现，纳米石墨烯/PS 复合材料的制备及对复合材料导电、导热、力学和流变性能的研究成为了 PS 功能化改性的主要研究方向之一[8-9]。Guo 等[10]利

收稿日期： 2015-04-03；**录用日期：** 2015-06-29；**网络出版时间：** 2015-07-07 14:48
网络出版地址： www.cnki.net/kcms/detail/11.1801.TB.20150707.1448.003.html
基金项目： 国家级大学生创新创业训练计划(201410623006)；特种材料及制备技术四川省高校重点实验室开放研究基金(szjj2015-084，szjj2015-086)；西华大学“青年学者培养计划”基金(01201404)
通讯作者： 卞军，博士，副教授，硕士生导师，研究方向为功能高分子复合材料。 E-mail：bianjun2003@163.com

引用格式： 周强，卞军，王刚，等. 功能化纳米氧化石墨烯/POE-g-MAH/聚苯乙烯复合材料的制备与性能[J]. 复合材料学报，2016，33(2)：240-248. ZHOU Q，BIAN J，WANG G，et al. Preparation and property of functionalized nano graphene oxide/POE-g-MAH/polystyrene composites[J]. Acta Materiae Compositae Sinica，2016，33(2)：240-248 (in Chinese).

http://fhclxb.buaa.edu.cn

赠阅 复合材料学报

用 Friedel-Crafts 烷基化反应原位生成了聚乙烯(PE)或氯化聚乙烯(CPE)接枝石墨烯纳米片(PE-g-GNPs 或 CPE-g-GNPs)接枝共聚物，使 HDPE/GNPs 和 CPE/GNPs 共混物的力学性能明显提高。Cao 等[11]通过点击化学得到 SEBS 接枝的氧化石墨与 PS 复合提高了复合材料的力学性能和热性能。Fang 等[12]首次通过重氮盐反应和原子转移自由基聚合(ATRP)制备了 PS 改性的石墨烯，得到共价接枝在石墨烯表面的 PS 的含量达到了 82%，玻璃化转变温度(T_g)提高了 15 ℃。

本课题组利用乙二胺功能化石墨烯(G-EDA)为纳米填料，POE-g-马来酸酐(MAH)弹性体为增韧剂，制备了 G-EDA/POE-g-MAH/PS 复合材料[13]。研究结果表明，虽然添加 G-EDA 能改善 G-EDA/POE-g-MAH/PS 复合材料的拉伸和冲击强度，但效果不明显。分析原因，可能是因为柔性乙二胺链的存在对改性力学性能的贡献不明显。鉴于此，本文采用硅烷偶联剂(APTES)为氧化石墨烯(GO)的功能性改性剂，在不同试验条件下制备 3 种硅烷偶联剂改性 GO(APTES-g-GO)。利用 APTES 上的氨基与 GO 上的环氧基团或羧基发生亲核取代反应得到 APTES-g-GO(简称 AT-GO)；APTES 在水中发生低聚反应，再与 GO 上的环氧基团或羧基发生亲核取代反应得到 APTES-g-GO(简称 PAS-GO)[14]；在甲苯溶剂中使 APTES 与 GO 之间发生脱醇反应得到 APTES-g-GO(简称 AT-GO)[15]。以期通过 APTES 的氨基、乙烷氧基和端氨基分别与 GO 上的环氧基、羧基和 POE-g-MAH 的酸酐发生亲核取代反应、脱醇反应和形成氢键作用，达到促进功能化石墨烯在基体中的分散均匀性和增强界面作用的目的，从而提高复合材料的力学性能和热学性能。本试验采用熔融共混法制备纳米 APTES-g-GO/POE-g-MAH/PS 复合材料，对比研究不同的 APTES-g-GO 纳米填料对 POE-g-MAH/PS 体系结构和性能的影响。

1 试验材料及方法

1.1 试验原料

试验采用的原料为：天然石墨粉(碳的含量＞99%，直径D=5 μm)，青岛天和石墨有限公司生产；浓硫酸、高锰酸钾、硝酸钠、过氧化氢(30%)、无水乙醇、甲苯和马来酸酐(MAH)等，由成都市科龙化工试剂厂提供；硅烷偶联剂，KH-550，由绿循化工提供；PS，GPPS-500，中国石油独子山石化公司生产；POE，DF710，新加坡三井化工公司生产。

1.2 试样制备

1.2.1 APTES-g-GO 的制备

采用 Hummers 法[16]制备 GO。APTES-g-GO 纳米填料的制备过程见图 1。

AS-GO：取 1 mL APTES 逐滴加入 1 mg/mL GO(预先超声 2 h)水溶液中，在室温下不断搅拌反应 4 h 后，抽滤并用无水乙醇充分洗涤。产物放入 60 ℃的真空干燥箱干燥 24 h。

PAS-GO：取 1 mL APTES 逐滴加入去离子水中，在 45 ℃下搅拌反应 2 h，得到低聚的 APTES 的水溶液，再加入 1 mg/mL GO(预先超声 2 h)水溶液，在室温下不断搅拌反应 4 h 后，抽滤并用无水乙醇充分洗涤。产物放入 60 ℃的真空干燥箱干燥 24 h。

AT-GO：向三口烧瓶中加入 GO 和甲苯，室温下超声 2 h，得到 1 mg/mL GO 甲苯溶液，再取 1 mL 的 APTES 逐滴加到不断搅拌的三口烧瓶中，在 130 ℃下回流反应 3 h，再升温 100 ℃反应 3 h，反应完全后抽滤，用甲苯(洗 3 次)洗去剩余的 APTES，放入 60 ℃的真空干燥箱干燥 24 h。

1.2.2 POE-g-MAH 的制备

将 5 g MAH 超声溶解在 60 mL 丙酮中，待完全溶解后与 500 g POE 混合并经自然干燥后在同向双螺杆挤出机(TSE-30A/500-11-40，南京瑞亚弗斯特高聚物装备有限公司)上进行熔融共混制备 POE-g-MAH[17]。

1.2.3 纳米 APTES-g-GO/POE-g-MAH/PS 复合材料的制备

本文固定 POE-g-MAH 与 PS 的质量比为 15/85，APTES-g-GO 纳米填料的加入量分别为 0.25%、0.50%、0.75%和 1.00%。纳米 APTES-g-GO/POE-g-MAH/PS 复合材料采用熔融共混法在 HL-200 型混炼机上制备。共混温度为 200 ℃，时间为15 min，螺杆转速为 50 r/min。所得共混物经平板硫化机热压成片材，热压温度为 200 ℃，压力为10 MPa，在 10 MPa 下冷压脱模，静置一夜。

1.3 样品测试与表征

红外光谱分析在 FTIR 仪(Tensor 27，德国 Bruker 公司)上进行。其中 GO 和 APTES-g-GO 粉末采用 KBr 压片制样。15% POE-g-MAH/PS 及复合材料为热压的片材。

http://fhclxb.buaa.edu.cn http://fhclxb.buaa.edu.cn

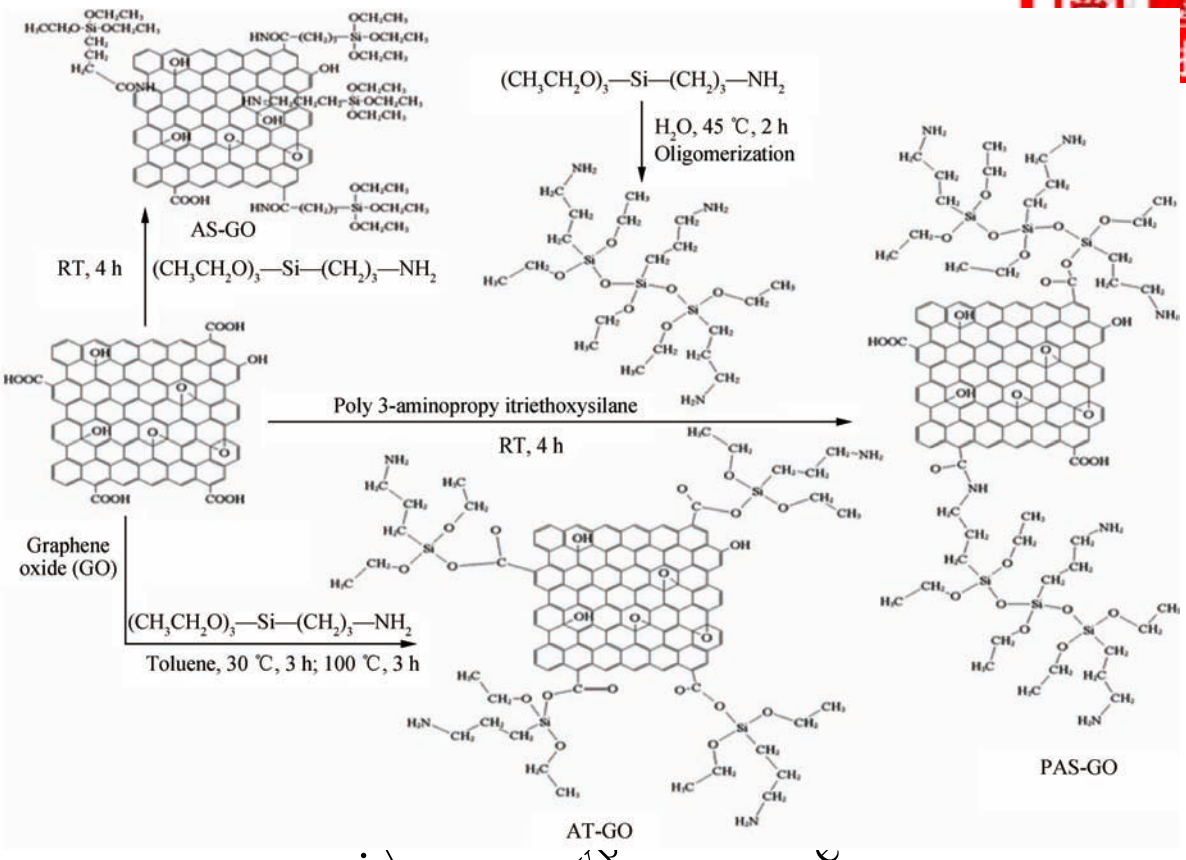


图 1 APTES-g-GO 纳米填料的制备流程示意图

Fig. 1 Schematic of synthesis route for APTES-g-GO nano-filler

XRD 分析在 D/max-1200 型衍射仪(日本理学电机公司)上进行。测试条件如下:电压为40 kV,电流为 200 mA,Cu Kα,波长 λ=0.154 nm,室温下,扫描角度为 1.5°~60°,步长为0.02 (°)/s。GO 和 APTES-g-GO 样品为粉末形式。

微观形貌测试在 SEM(JSM-6510LV,日本电子美国公司)上进行。测试样品为冲击断面,样品测试前试样表面经喷金处理。

热失重分析在同步 TG 分析仪(449F3,NETZSCH 公司)上进行。填料的测试升温速率为 10 ℃/min。15%POE-g-MAH/PS 及复合材料的测试升温速率为 20 ℃/min,测试温度范围为 50~750 ℃,Ar 气氛,样品质量为 10 mg 左右。

在电子万能(拉力)试验机(CMT6104,深圳三思纵横科技股份有限公司)上进行拉伸测试。测试在室温下进行,拉伸速度为 10 mm/min。测试标准为 GB/T 1040.1—2006[18]。每个试样测试 5 个样品并取平均值。

使用摆锤式冲击试验机(TCJ-25,吉林省泰和试验机有限公司)进行冲击测试。试样为无缺口冲击样条。测试标准为 GB/T 1043.1—2008[19]。每组试样测试 5 个样品并取平均值。

2 结果与讨论

2.1 GO 和 APTES-g-GO 及纳米 APTES-g-GO/POE-g-MAH/PS 结构

2.1.1 FTIR 分析

图 2 为 GO、APTES-g-GO、15% POE-g-MAH/PS 及纳米 APTES-g-GO/POE-g-MAH/PS 复合材料的 FTIR 谱图。对 GO 和 APTES-g-GO,在波数为3 430 cm^{-1}处的吸收峰归因于表面吸附水的羟基伸缩振动或者是氨基的伸缩振动;在波数为 1 615 cm^{-1}处的吸收峰归因于 GO 的 C═C 键伸缩振动。从 APTES-g-GO 的红外谱图中可以看到,在1 225 cm^{-1}处是 AS-GO、PAS-GO 和 AT-GO 三者共有的 C—N 伸缩振动峰,说明合成过程中发生了酰胺化或脱醇反应;而在波数为 1 045~1 119 cm^{-1}之间,APTES-g-GO 各自的峰有明显差

http://fhclxb.buaa.e

赠阅 复合材料学报

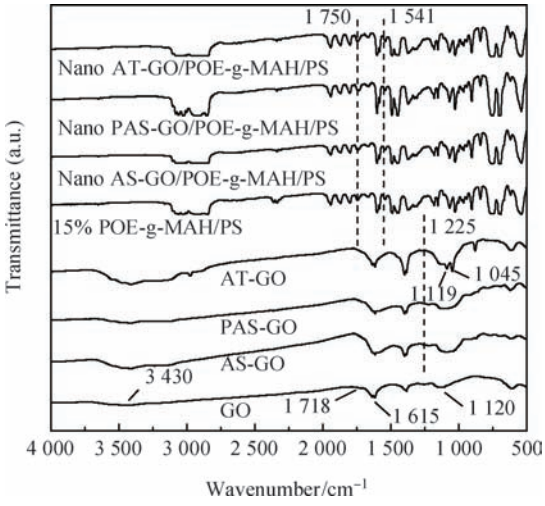


图 2 GO、APTES-g-GO、15%POE-g-MAH/PS 及纳米 APTES-g-GO/POE-g-MAH/PS 复合材料的 FTIR 谱图

Fig. 2 FTIR spectra of GO, APTES-g-GO, 15%POE-g-MAH/PS and nano APTES-g-GO/POE-g-MAH/PS composites

异。在 AT-GO 红外谱图中，1 045 cm^{-1} 和 1 119 cm^{-1} 分别是 Si—O—C 和 Si—O—Si 特征吸收峰。AS-GO 和 PAS-GO 的峰相似，但与 AT-GO 红外谱相比较，在 1 049～1 119 cm^{-1} 之间的峰明显宽化，说明原料中的 Si—O 键经过水解缩合形成了 Si—O—Si 骨架，可能有一部分形成了规整的笼型结构[20-21]。在纳米 APTES-g-GO/POE-g-MAH/PS 复合材料中，波数为 1 750 cm^{-1} 左右的特征吸收峰归于 MAH 中的C═O 伸缩振动，证明 MAH 已经成功接枝于 POE[17]。在 1 541 cm^{-1} 左右的吸收峰是亚氨基的弯曲振动和 C—N 伸缩振动峰，表明复合材料中 APTES-g-GO 或者 POE-g-MAH 与 PAS-GO(AT-GO)发生反应生成了酰胺键。

2.1.2 XRD 分析

图 3 为 GO 和不同条件下制备的 APTES-g-GO 的 XRD 谱图。GO 在 $2\theta=12.43°$处有明显的(001)衍射峰，表明在石墨烯片层之间存在含氧官能团，这是因为强酸和强氧化剂对层状结构的石墨有氧化作用。AS-GO 和 PAS-GO 的峰相似，在 $2\theta=7.60°$和 $2\theta=29.49°$都出现了较尖锐的峰。在 $2\theta=7.60°$处，对应的层间距为 1.16 nm，这是由于 APTES 或低聚的 APTES 插入 GO 层间使层间距增大所致；在 $2\theta=29.49°$处的衍射峰是 APTES 或低聚的 APTES 中的氨基对 GO 的还原所引起的，而 AT-GO 中 APTES 对石墨烯没有还原作用，导致此处没有峰出现。AT-GO 的峰在 $2\theta=11.43°$，

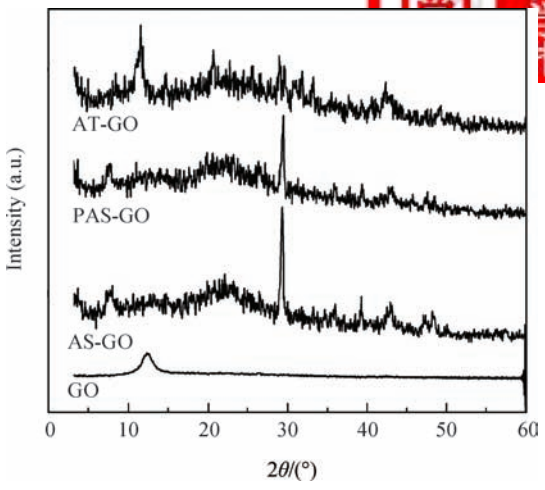


图 3 GO 和 APTES-g-GO 的 XRD 谱图

Fig. 3 XRD patterns of GO and APTES-g-GO

也是由于 APTES 插入 GO 层间使层间距增大所致。APTES-g-GO 的衍射峰都表现为宽而平缓，这是由于 APTES 分子中的烷氧基与附近的另一个烷氧基水解缩合，使得 GO 从不同的角度连接在一起，从而形成了一种无序的结构，这与红外谱图的结果是一致的。

2.1.3 热稳定性

图 4 为 GO 与 APTES-g-GO 的 TG 曲线。在温度为 100 ℃以内的失重是由于填料表面吸附有少量的小分子(如水等)被移除所引起的 GO 和 APTES-g-GO 体现出相似的失重现象。在 100～190 ℃之间的失重是由于羟基移除而引起的。200 ℃后 GO 失重明显，是由于环氧官能团和羧基被移除而引起的；而 APTES-g-GO 的失重要缓慢一些，对于 AS-GO 和 PAS-GO 而言，由于 APTES

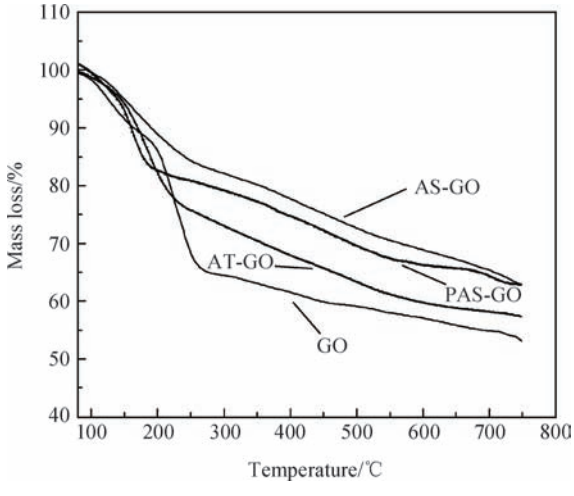


图 4 GO 和 APTES-g-GO 的 TG 曲线

Fig. 4 TG curves of GO and APTES-g-GO

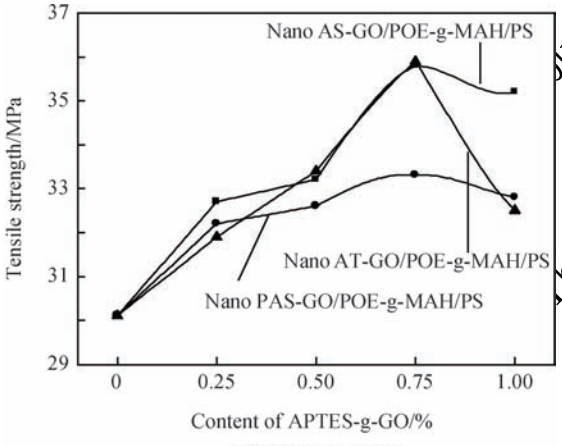
http://fhclxb.buaa.edu.cn

对 GO 有一定的还原作用，生成了稳定的碳氢键。而 AT-GO 是 APTES 脱醇与 GO 反应所生成的。TG 测试结果表明，4 种填料的热稳定性顺序为：AS-GO＞PAS-GO＞AT-GO＞GO。

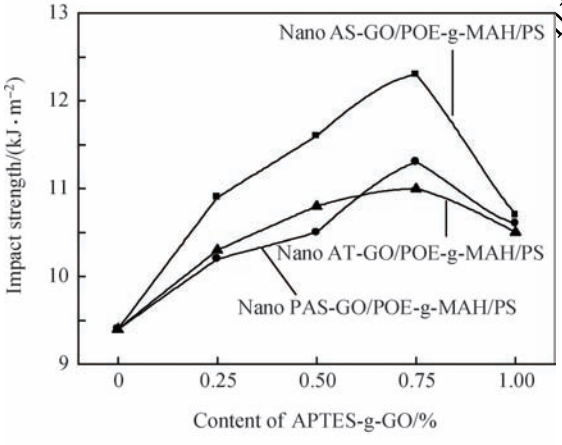
2.2　纳米 APTES-g-GO/POE-g-MAH/PS 复合材料性能

2.2.1　拉伸和冲击性能

图 5 显示了 APTES-g-GO 的含量变化对纳米 APTES-g-GO/POE-g-MAH/PS 复合材料力学性能的影响。从图 5(a)可以看出，随着填料含量的增加，其拉伸强度先上升后下降。当填料的含量为 0.75%时，3 种复合材料的拉伸强度都达到最大值。其中加入填料 AS-GO 和 AT-GO 的复合材料的拉伸强度提升最为明显，比 POE-g-MAH/PS 提高了 19%，充分表明 APTES-g-GO 对 POE-g-MAH/PS 复合材料具有明显的增强作用。当加入少量的填料时，其能够很好地分散在基体中，改善 POE-g-MAH/PS 两界面的作用；而继续增加填料时，填料团聚的几率增加，不能很好地改善填料在基体中的分散，导致复合材料的拉伸强度下降。



(a) Tensile strength



(b) Impact strength

图 5　不同 APTES-g-GO 含量下纳米 APTES-g-GO/POE-g-MAH/PS 复合材料的拉伸强度和冲击强度

Fig. 5　Tensile strength and impact strength of nano APTES-g-GO/POE-g-MAH/PS composites with different APTES-g-GO contents

从图 5(b)可以看出，随着填料含量的增加，其冲击强度先上升后下降。当填料的含量为 0.75%时，3 种复合材料的冲击强度都达到最大值。其中纳米 AS-GO/POE-g-MAH/PS 复合材料的冲击强度提高最大，比没有加入填料的 POE-g-MAH/PS 共混物提高了 31%，比纯 PS 提高了 77%。APTES-g-GO 为片状材料，本身刚性较大，其较大的长径比能有效阻止和终止银纹。APTES-g-GO 与 POE-g-MAH 同时加入对改善 PS 基体的韧性具有协同效应。但加入过多的 APTES-g-GO 易形成团聚而导致分散不均，反而形成应力集中点而使冲击性能下降。综合分析力学性能表明：APTES-g-GO 与 POE-g-MAH 对 PS 基体具有一定的协同增强和增韧作用。

2.2.2　微观形貌

图 6 为 25% POE-g-MAH/PS 和 0.75%纳米 APTES-g-GO/POE-g-MAH/PS 复合材料冲击断面的 SEM 照片。POE-g-MAH/PS 共混物属热力学不相容体系，从图 6(a)中 POE-g-MAH/PS 共混物的微观形态看，相形态呈典型的“海—岛”结构，POE-g-MAH 呈分散相，PS 呈连续相。POE-g-MAH 和 PS 两相间有明显的空隙，表面比较光滑，表明两相间的黏结力比较小，相容性比较差，冲击断面上的凹坑是由于冲击载荷下 POE-g-MAH 相从 PS 基体中脱出而形成的。加入 APTES-g-GO 后，APTES-g-GO 作为增容剂分布在 POE-g-MAH 和 PS 相界面间，改善 POE-g-MAH/PS 间的界面相互作用，导致复合材料冲击断面变得粗糙，冲击断面越粗糙，越能吸收冲击能量而抵御冲击载荷的破坏作用。此外，对比 SEM 照片发现，在 POE-g-MAH/PS 共混物中，POE-g-MAH 分散相粒子尺寸较大，而且粒径分布很宽，POE-g-MAH 粒径约为10 μm。加入填料后，纳米 APTES-g-GO/POE-g-MAH/PS 复合材料中分散相粒径减小，粒径分布变得比较均一。在共混物受到冲击作用时，均匀分散的弹性体 POE-g-MAH 颗粒能有效吸收和缓冲冲击能量，导致冲击韧性提高。

http://fhclxb.buaa.edu.cn

赠阅 复合材料学报

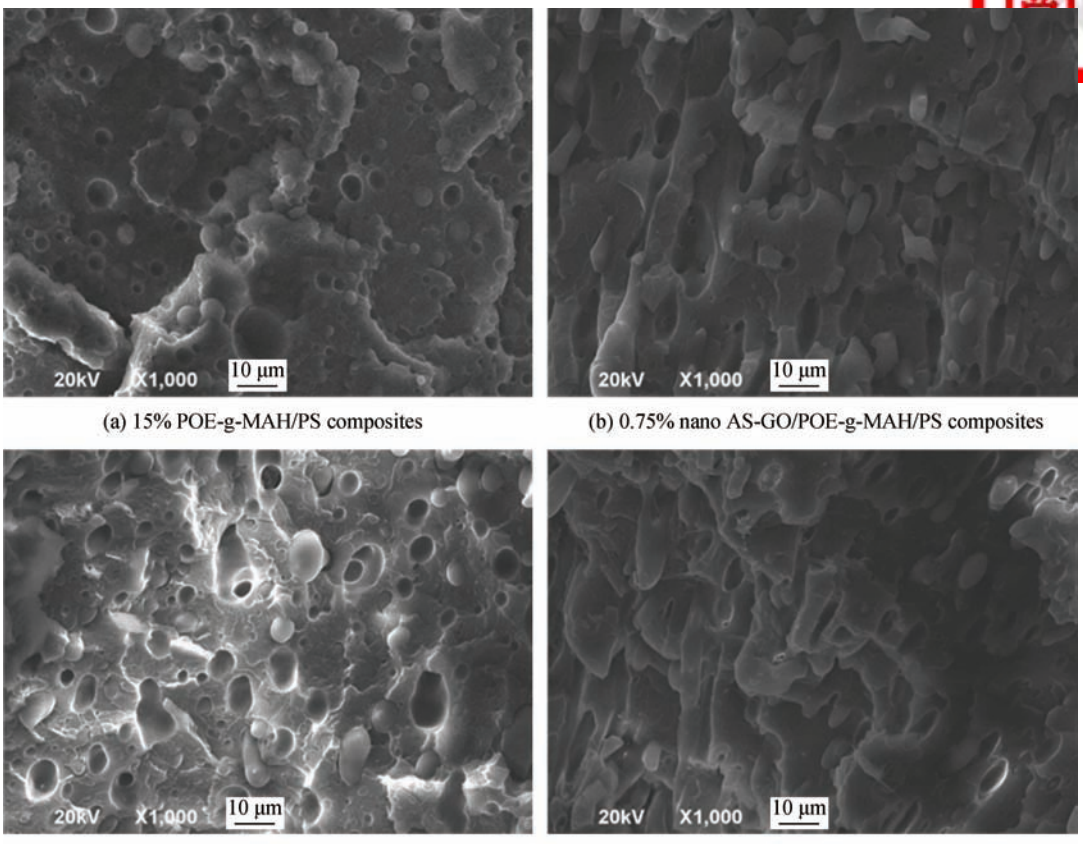


图 6　15% POE-g-MAH/PS 和 0.75%纳米 APTES-g-GO/POE-g-MAH/PS 复合材料冲击断面 SEM 照片

Fig. 6　SEM photographs of impact fracture surface for 15% POE-g-MAH/PS and 0.75% nano APTES-g-GO/POE-g-MAH/PS composites

http://fhclxb.buaa.

2.2.3　热稳定性

表 1 列出了 15% POE-g-MAH/PS 和 0.75% 纳米 APTES-g-GO/POE-g-MAH/PS 复合材料的典型热稳定性数据。

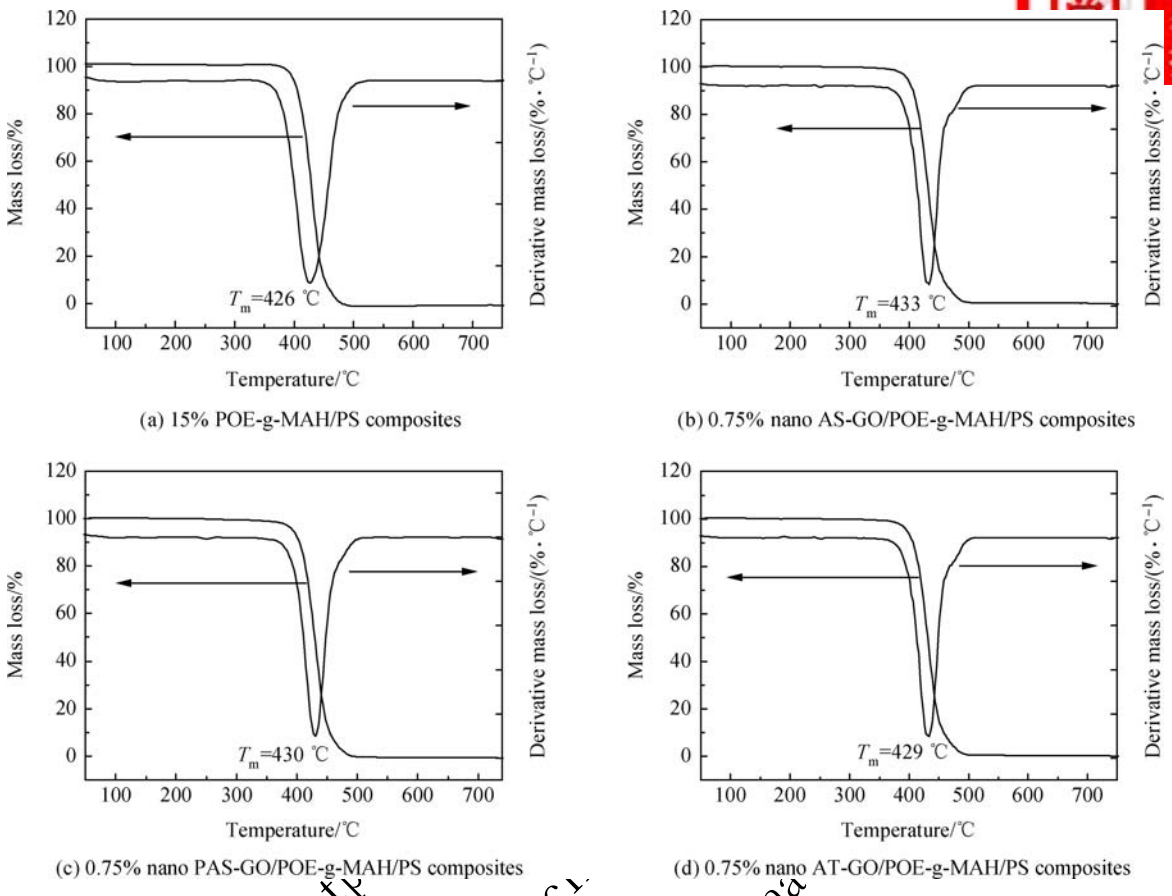
图 7 为 15% POE-g-MAH/PS 和 0.75% 纳米 APTES-g-GO/POE-g-MAH/PS 复合材料在 Ar 气氛中的 TG-DTG 曲线，峰值表示测试物达到最大分解速度时的温度。

由表 1 可以发现，APTES-g-GO 加入后能明显改善 POE-MAH/PS 的热稳定性能。当加入不同方法制备的 APTES-g-GO 到 POE-g-MAH/PS 共混物中时，共混物在各个温度下的重量损失都开始减小。与 POE-g-MAH/PS 共混物相比，加入了 APTES-g-GO 的共混物的 TG 曲线向着高温方向移动。这是由于 APTES-g-GO 与 POE-g-MAH 的化学作用改善了复合材料的界面，而 APTES-g-GO 本身为耐高温纳米填料，可以有效提高复合材料的热降解温度。加入了 APTES-g-GO 的共混物的 T_{onset} 和 T_m 比 POE-g-MAH/PS 共混物要高（T_{onset} 为初始降解温度，T_m 为达到最大分解速度时的温度）；相同质量损失（$T_{50\%}$ 和 $T_{90\%}$，其中 $T_{50\%}$ 和 $T_{90\%}$ 分别为热失重 50% 和 90%时的分解温度）所对应的降解温度都增加。其中 0.75% 纳米 AS-GO/POE-g-MAH/PS 的 T_m、$T_{50\%}$ 和 $T_{90\%}$ 比 POE-g-MAH/PS 共混物分别提高了 7 ℃、3 ℃和 7 ℃。

表 1　15% POE-g-MAH/PS 和 0.75%纳米 APTES-g-GO/POE-g-MAH/PS 复合材料的典型热稳定性数据

Table 1　Typical thermal stability data of 15% POE-g-MAH/PS and 0.75% nano APTES-g-GO/POE-g-MAH/PS composites　℃

Sample	T_{onset}	T_m	$T_{50\%}$	$T_{90\%}$
15% POE-g-MAH/PS	407	426	428	451
0.75% nano AS-GO/POE-g-MAH/PS	407	433	431	458
0.75% nano PAS-GO/POE-g-MAH/PS	409	430	430	456
0.75% nano AT-GO/POE-g-MAH/PS	408	429	429	453



(a) 15% POE-g-MAH/PS composites

(b) 0.75% nano AS-GO/POE-g-MAH/PS composites

(c) 0.75% nano PAS-GO/POE-g-MAH/PS composites

(d) 0.75% nano AT-GO/POE-g-MAH/PS composites

图 7　15% POE-g-MAH/PS 和 0.75%纳米 APTES-g-GO/POE-g-MAH/PS 复合材料的 TG-DTG 曲线

Fig. 7　TG-DTG curves of 15% POE-g-MAH/PS and 0.75% nano APTES-g-GO/POE-g-MAH/PS composites

3　结　论

(1) 利用硅烷偶联剂(ATPES)对氧化石墨烯(GO)进行功能化改性，在不同的试验条件下制备了 3 种硅烷偶联剂功能化 GO(APTES-g-GO)纳米填料。红外图谱证实 APTES 已经成功接枝到了 GO 的表面上，接枝过程中 APTES 对 GO 有一定的剥离和还原作用。

(2) 采用熔融共混法制备了纳米 APTES-g-GO/乙烯-辛烯共聚物接枝马来酸酐(POE-g-MAH)/聚苯乙烯(PS)复合材料。随着填料含量的增加，其拉伸强度和冲击强度都是先上升后下降，当填料的含量为 0.75%时，3 种复合材料的拉伸强度和冲击强度都达到最大值。其中利用 APTES 上的氨基与 GO 上的环氧基团或羧基发生亲核取代反应得到 AS-GO 的纳米 AS-GO/POE-g-MAH/PS 复合材料的综合性能最好，其拉伸强度和冲击强度比 POE-g-MAH/PS 分别提高了 19%和 31%。

(3) APTES-g-GO 的加入可以提高复合材料的热稳定性，添加 AS-GO 填料的复合材料热稳定性能提高较为明显，0.75% 纳米 AS-GO/POE-g-MAH/PS 复合材料的最大分解温度比 POE-g-MAH/PS 提高了 7 ℃。

http://fhclxb.buaa

参考文献：

[1] 姜连升，黄健. 聚苯乙烯增韧用橡胶的发展[J]. 合成橡胶工业，1994，17(5)：304-309.
JIANG L S，HUANG J. The development of rubber toughening polystyrene [J]. China Synthetic Rubber Industry，1994，17(5)：304-309 (in Chinese).

[2] 刘俊华，钟明强. 聚苯乙烯共混改性研究进展[J]. 功能高分子学报，1999，12(3)：345-349.
LIU J H，ZHONG M Q. Research progress in modification of polystyrene blends[J]. Journal of Functional Polymers，1999，12(3)：345-349 (in Chinese).

[3] 苏伟梁，廖兵，黄玉惠. 高聚物共混增容技术的研究进展[J]. 高分子材料科学与工程，2001，17(5)：1-5.
SU W L，LIAO B，HUANG Y H. Research on compatibilization in polymer alloys[J]. Polymer Material Science and Engineering，2001，17(5)：1-5 (in Chinese).

[4] 刘小林，刘罡，李天明，等. PS/POE/纳米 $CaCO_3$ 复合材料

赠阅 复合材料学报

的制备与性能研究[J]. 塑料工业，2007，35(10)：18-21.
LIU X L，LIU G，LI T M，et al. Preparation and property of PS/POE/nano-meter $CaCO_3$ composite[J]. Plastic Industry，2007，35(10)：18-21 (in Chinese).

[5] GUO Z，FANG Z，TONG L，et al. Degradation and thermal properties of in situ compatibilized PS/POE blends[J]. Polymer Degradation and Stability，2007，92(4)：545-551.

[6] KUILLA T，BHADRA S，YAO D，et al. Recent advances in graphene based polymer composites[J]. Progress in Polymer Science，2010，35(11)：1350-1375.

[7] 何飞雄，卞军，蔺海兰，等. 功能化石墨烯片/PP/PP-g-MAH复合材料的制备与表征[J]. 复合材料学报，2015，32(1)：47-53.
HE F X，BIAN J，LIN H L，et al. Preparation and characterization of functionalized nano-graphene sheet/PP/PP-g-MAH composites[J]. Acta Materiae Compositae Sinica，2015，32(1)：47-53 (in Chinese).

[8] POTTS J R，DREYER D R，BIELAWSKI C W，et al. Graphene-based polymer nanocomposites[J]. Polymer，2011，52(1)：5-25.

[9] 周强，蔺海兰，何飞雄，等. 聚苯乙烯/石墨烯复合材料研究进展[J]. 中国塑料，2014，28(9)：6-11.
ZHOU Q，LIN H L，HE F X，et al. Research progress on graphene/polystyrene nanocomposites[J]. China Plastic，2014，28(9)：6-11 (in Chinese).

[10] GUO Z，RAN S，FANG Z. Promoting dispersion of graphene nanoplatelets in polyethylene and chlorinated polyethylene by Friedel-Crafts reaction[J]. Composites Science and Technology，2013，86：157-163.

[11] CAO Y，LAI Z，FENG J，et al. Graphene oxide sheets covalently functionalized with block copolymers via click chemistry as reinforcing fillers[J]. Journal of Materials Chemistry，2011，21(25)：9271-9278.

[12] FANG M，WANG K，LU H，et al. Covalent polymer functionalization of graphene nanosheets and mechanical properties of composites[J]. Journal of Materials Chemistry，2009，19(38)：7098-7105.

[13] 李丝丝，周强，谭禅，等. PS/POE/功能化石墨烯复合材料的制备和性能研究[J]. 弹性体，2014，24(6)：7-13.
LI S S，ZHOU Q，TAN C，et al. The preparation and performance of PS/POE/functionalized grapheme nanocomposites[J]. Elastomer，2014，24(6)：7-13 (in Chinese).

[14] LUO S，XU X，ZHOU G，et al. Amino siloxane oligomer-linked graphene oxide as an efficient adsorbent for removal of Pb (II) from wastewater[J]. Journal of Hazardous Materials，2014，274：145-155.

[15] LIN Y，JIN J，SONG M. Preparation and characterisation of covalent polymer functionalized graphene oxide[J]. Journal of Materials Chemistry，2011，21(10)：3455-3461.

[16] HUMMERS JR W S，OFFEMAN R E. Preparation of graphitic oxide[J]. Journal of the American Chemical Society，1958，80(6)：1339.

[17] 刘亚庆，吕孟海，肖鹏. POE与马来酸酐的反应挤出接枝[J]. 工程塑料应用，2001，29(10)：17-19.
LIU Y Q，LYU M H，XIAO P. POE with maleic anhydride grafted by reactive extrusion[J]. Engineering Plastics Application，2001，29(10)：17-19 (in Chinese).

[18] 中国石油和化学工业协会. 塑料 拉伸性能的测定 第1部分：总则：GB/T 1040.1—2006[S]. 北京：中国标准出版社，2007.
China Petroleum and Chemical Industry Association. Plastics—Determination of tensile properties—Part 1：General principles：GB/T 1040.1—2006[S]. Beijing：Standards Press of China，2007 (in Chinese).

[19] 全国塑料标准化技术委员会(SAC/TC 15). 塑料 简支梁冲击性能的测定 第1部分：非仪器化冲击试验：GB/T 1043.1—2008[S]. 北京：中国标准出版社，2009.
National Technical Committee 15 on Plastic of Standardization Administration of China(SAC/TC 15). Plastics—Determination of charpy impact properties—Part 1：Non-instrumented impact test：GB/T 1043.1—2008[S]. Beijing：Standards Press of China，2009 (in Chinese).

[20] LEE D W，DE LOS SANTOS L V，SEO J W，et al. The structure of graphite oxide：Investigation of its surface chemical groups[J]. Journal of Physical Chemistry B，2010，114(17)：5723-5728.

[21] NAIR B P，PAVITHRAN C. Bifunctionalized hybrid silica spheres by hydrolytic co-condensation of 3-aminopropyltriethoxysilae and vinyltriethoxysilane[J]. Langmuir，2010，26(2)：730-735.

http://fhclxb.buaa.edu.cn

赠阅 复合材料学报

Preparation and property of functionalized nano graphene oxide/POE-g-MAH/polystyrene composites

ZHOU Qiang, BIAN Jun*, WANG Gang, HE Feixiong, LIN Hailan
(School of Materials Science and Engineering, Xihua University, Chengdu 610039, China)

Abstract: Silane coupling agent (APTES) was used as functional monomer to modify oxidation graphene(GO) and three kinds of silane coupling agent modification of GO (APTES-g-GO) nano-fillers have been prepared firstly under different experimental conditions. Then polystyrene (PS) composites filled with APTES-g-GO were fabricated by melt blending. To improve the compatibility of the blends, maleic anhydride grafted polyolefin (POE-g-MAH) was used as a compatibilizer. The morphology and properties of nano-fillers and the resultant nano APTES-g-GO/POE-g-MAH/PS composites have been characterized in detail by means of FTIR, XRD, TG, SEM, tensile and impact tests. The results indicate that APTES was successfully grafted onto the surface of GO. APTES shows some exfoliation and reduction effects to GO. Tensile strength and impact strength of the nano APTES-g-GO/POE-g-MAH/PS composites increase firstly, followed by decreasing with increasing nano-fillers content, and reach a maximum value at the 0.75% mass ratio of nano-filler content. Among them, the nano AS-GO/POE-g-MAH/PS composites achieve the best comprehensive performance. The tensile strength and impact strength increase by 19% and 31%, respectively, compared with those of POE-g-MAH/PS. The reactions between the APTES-g-GO and POE-g-MAH take place during the blending process, which improve effectively the interfacial interactions of blending systems. APTES-g-GO disperse well in the composites. APTES-g-GO improve the thermal stability of composites, especially for the composite filled by AS-GO. The maximum thermal loss temperature of nano AS-GO/POE-g-MAH/PS composite with 0.75% mass ratio of AS-GO increases by 7 ℃ compared with that of POE-g-MAH/PS.

Keywords: polystyrene; graphene; functionalization; composites; thermal properties

http://fhclxb.buaa.edu.cn
http://fhclxb.buaa.edu.cn
http://fhclxb.buaa.edu.cn

复合材料学报
Acta Materiae Compositae Sinica
第 33 卷 第 2 期 2月 2016 年
Vol. 33 No. 2 February 2016
DOI：10.13801/j.cnki.fhclxb.20150518.006

赠阅 复合材料学报

不同偶联剂对介孔分子筛 MCM-41 的表面修饰及对 MCM-41/环氧树脂性能的影响

全下文载

王绍辉，徐曼*，罗潘，慕坂林，谢大荣，李仰平
（西安交通大学 电力设备电气绝缘国家重点实验室，西安 710049）

摘 要： 使用 2 种硅烷偶联剂(KH550 和 KH792)对介孔分子筛 MCM-41 进行表面改性，采取氮气吸附-脱附、FTIR 和 TGA 等进行表征，并采用原位聚合法制备了 MCM-41/环氧树脂复合材料，研究了偶联剂种类和 MCM-41 用量等对复合材料固化过程及性能的影响。结果表明：硅烷偶联剂可与 MCM-41 表面的硅羟基反应，在分子筛内外表面接枝上功能化基团。经表面修饰的 MCM-41 比表面积下降为原来的 1/5，KH550 在 MCM-41 表面接枝率仅为 KH792 的一半。KH550 与 MCM-41 外表面反应得更充分，KH792 对 MCM-41 孔道内壁的修饰效果更强。固化动力学结果表明：KH792 的功能化基团有伯胺和仲胺，与环氧树脂具有更高的反应活性，但不利于环氧大分子进入孔道，仅以球形粒子的形式添加在环氧树脂中。KH550 表面修饰的 MCM-41 可使环氧大分子进入孔道内形成互穿结构。KH550 表面修饰体系更多体现出 MCM-41 多孔的特征，形成了有机-无机互穿结构的复合体系，大幅度提高了储能模量和玻璃化转变温度。KH792 表面修饰体系则呈常规球形纳米粒子的特征，其储能模量和玻璃化转变温度较纯环氧树脂有所提高但幅度不大。

关键词： 硅烷偶联剂；介孔分子筛；环氧树脂；表面改性；热分析
中图分类号： TB332 **文献标志码：** A **文章编号：** 1000-3851(2016)02-249-10

在电气系统和电气设备里，电气绝缘材料对电网和设备的稳定性和可靠性具有至关重要的作用。随着特高压交直流电网的建设，相应的高压电气设备的作用变得更加重要，其制造变得越来越具有挑战性，原因之一即在于高压设备的绝缘配合。因此，研究适用于特高压交直流的电气用绝缘材料具有重要意义[1-2]。

近年来，聚合物基纳米复合材料一直是研究热点。介孔分子筛是纳米材料里的一类特殊材料，根据国际纯粹与应用化学联合会(IUPAC)定义，其是指孔道尺寸为 2～50 nm 的多孔材料[3]。在孔道内引入功能化基团，形成接枝化改性的介孔分子筛，可以构建介孔分子筛和聚合物的无机-有机互穿网络结构，从而制备出聚合物基介孔分子筛复合材料。

张莉莉等[4]研究了介孔分子筛 MCM-48 对环氧树脂性能的影响。结果表明：添加少量 MCM-48 能够起到增强增韧效果。MCM-48/环氧树脂复合材料在 1 MHz 下的介电常数及介电损耗均随 MCM-48 添加量的增加先降低后升高。王娜等[5]对比研究了纳米介孔分子筛 MCM-41/环氧树脂和纳米 SiO_2/环氧树脂复合材料。结果表明：介孔分子筛 MCM-41 能与基体形成新型网络复合结构，能够提高复合材料的拉伸强度。王娜等[6]还对比了未偶联的 MCM-41 与偶联后 MCM-41 对 MCM-41/环氧树脂复合材料的影响。结果表明：修饰后的 MCM-41 添加量为 2.5%时，拉伸强度达到最大值，比基体树脂提高了 99.2%，弹性模量提高了 110%。曹均助等[7]通过溶胶-凝胶方法合成并接枝修饰介孔材料 SBA-15，再通过热分析方法研究了介孔材料 SBA-15 和环氧树脂复合材料的固化动力学。结果表明：SBA-15 对环氧树脂固化的催化作

http://fhclxb.buaa.edu.cn

收稿日期： 2015-02-12；**录用日期：** 2015-04-29；**网络出版时间：** 2015-05-18 16:12
网络出版地址： www.cnki.net/kcms/detail/11.1801.TB.20150518.1612.006.html
基金项目： 国家自然科学基金青年基金(51207120)
通讯作者： 徐曼，博士，副教授，硕士生导师，研究方向为高分子材料性能与应用、纳米复合电介质的特性与应用。
E-mail：xumman@mail.xjtu.edu.cn

引用格式： *王绍辉，徐曼，罗潘，等. 不同偶联剂对介孔分子筛 MCM-41 的表面修饰及对 MCM-41/环氧树脂性能的影响[J]. 复合材料学报，2016，33(2)：249-258. WANG S H，XU M，LUO P，et al. Surface modification of different coupling agents on mesoporous molecular sieve MCM-41 and effects on properties of MCM-41/epoxy[J]. Acta Materiae Compositae Sinica，2016，33(2)：249-258 (in Chinese).*

用主要表现在2个方面：一方面是表面羟基基团催化作用；另一方面是其空间限制的较微弱催化作用。Lin和Wang[8]使用SBA-15和SBA-16对沸石进行表面接枝化处理，并将之添加到环氧树脂中。结果表明：沸石/环氧树脂复合材料的介电常数由纯环氧树脂的4.09降为3.74，热稳定性也得到了提高。

上述研究表明，在环氧树脂中添加介孔分子筛，利用其特殊的纳米孔效应，可以有效提高介孔分子筛/环氧树脂复合材料的力学强度。然而，这些研究主要关注的是介孔分子筛对复合材料的影响，关于偶联剂的种类对介孔分子筛粉体本身的表面修饰作用及其在复合材料里的作用，缺乏更深一步的研究。本文采用2种不同的硅烷偶联剂(KH550和KH792)，对介孔分子筛MCM-41进行表面接枝化处理，并将表面修饰后的MCM-41添加入环氧树脂中得到MCM-41/环氧树脂(MCM-41/EP)复合材料，对表面修饰前后的粉体、固化过程和复合材料的性能进行了测试。

1 实验材料与方法

1.1 实验材料

采用的实验材料为：介孔分子筛(MCM-41，美孚公司41号合成物[9])，南京先丰纳米材料科技有限公司，粒径为100～150 nm左右，比表面积≥800 m^2/g，孔径为3.5～4.0 nm；环氧树脂(WSR618双酚A型)，无锡蓝星树脂厂；固化剂(甲基六氢邻苯二甲酸酐，MeHHPA)，嘉兴市东方化工厂；促进剂(2,4,6-三(二甲胺基甲基)苯酚，DMP-30)，长沙市裕丰化玻器械有限公司；脱模剂(JD-909A)，青岛南翔工贸有限公司。

使用硅烷偶联剂KH550(γ-氨丙基三乙氧基硅烷)和KH792(N-(β-氨乙基)-γ-氨丙基三甲氧基硅烷)对介孔分子筛MCM-41表面的硅羟基进行功能化接枝处理，反应如图1所示。

1.2 实验流程

MCM-41表面接枝化改性流程如下：取2 g左右(略多些)的MCM-41，放置于表面皿，置于150 ℃的烘箱里处理24 h。精确称量2 g的MCM-41和2 g的硅烷偶联剂，加入到150 mL的无水乙醇中。使用高速分散机(IKA® RT25高速分散机)处理混合的悬浊液，5 000 r/min，30 min；使用超声波振荡器(比朗超声波细胞粉碎机)继续处理悬浊液，600 W，22 kHz，30 min。将混合均匀的悬浊液在电磁搅拌下水浴蒸发溶剂，当溶剂将要蒸干时，再次添加无水乙醇进行蒸发，重复2次。采用研钵对真空干燥后的颗粒进行研磨[10]。得到KH550改性的MCM-41(MCM-41-KH550)和KH792改性的MCM-41(MCM-41-KH792)。

MCM-41/EP复合材料的固化流程如下：称取一定量(质量分数分别为0%、0.5%、1.5%、2.5%)的表面修饰后的MCM-41，倒入150 mL丙酮，高速分散30 min，超声振荡30 min，再加入50 g在80 ℃预热的环氧树脂，使用水浴蒸干溶剂丙酮。在环氧混合液中倒入45 g的80 ℃预热的固化剂，进行30 min的真空搅拌，去除液体中的气体。在除气后的混合液中加入0.2 g促进剂，搅拌后倒入80 ℃预热的进行脱模处理的模具中。将模具和MCM-41/EP复合材料在80 ℃下保温15 min后，在120 ℃下固化6 h，然后自然冷却到室温，得到不同MCM-41添加量的MCM-41-KH550/EP和MCM-41-KH792/EP复合材料。

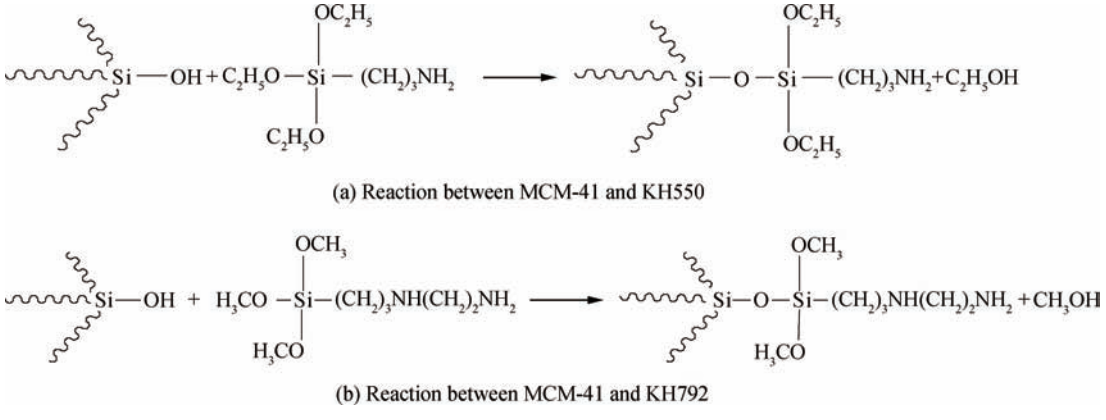


图1 MCM-41与硅烷偶联剂的反应

Fig. 1 Reactions between MCM-41 and silane coupling agents

http://fhclxb.buaa.edu.cn

1.3 测试表征方法

采用 Autosorb iQ Station 1 型物理化学吸附仪在 27 ℃氮气环境下，对表面修饰前后的 MCM-41 进行氮气吸附-脱附实验。

采用 Bruker 公司的时间分辨红外光谱仪(FT-IR)对表面修饰前后的 MCM-41 在波数范围 400～4 000 cm^{-1}内的光透过率进行测量。使用溴化钾(KBr)粉末压片方式作为测量手段。其中，KBr 作为空白材料测量基线，使用 0.01 g MCM-41 粉末和 1 g KBr 粉末作为测量材料。在红外灯下，使用玛瑙研钵将样品研磨成混合粉末后，置于不锈钢模具中，使用 30 MPa 压力压制成片，持续 30 s。每个样品在波数范围内扫描 20 次。

采用 SDTA851 型热重分析仪(TGA)对表面修饰前后的 MCM-41 和 MCM-41/EP 复合材料的热稳定性进行研究，温度范围为 30～600 ℃，升温速率为 10 ℃/min。

采用 822°型差示量热扫描仪(DSC)对 MCM-41/EP 复合材料的固化过程进行非等温法研究。其中，温度范围为 30～350 ℃，升温速率分别为 5、10、20 ℃/min，氮气气氛。

采用 JEOL-7800F 型扫描电子显微镜(SEM)对 MCM-41/EP 复合材料的脆断面进行观察，将脆断部分粘到导电胶带后喷金进行观测。

采用 DMA/SD861°研究 MCM-41/EP 复合材料的动态力学特性，试样尺寸为 20 mm×10 mm×4 mm，恒定外施频率 1 Hz，外施 5 N 的力，形变 10 μm，温度范围为 30～200 ℃，升温速率为 2 ℃/min，氮气气氛。

2 结果与讨论

2.1 MCM-41 粉体性能

图 2 为 MCM-41 表面修饰前后的氮气吸附-脱附曲线。这 3 条曲线都属于朗格缪尔(Langmuir) IV 型[11]，这说明表面修饰剂对粉体表面进行了修饰，但没有破坏 MCM-41 的介孔结构。由氮气吸附-脱附曲线可以得到 3 种粉体的比表面积和孔道直径，如表 1 所示。可以看到，经过偶联剂处理的介孔分子筛 MCM-41 的比表面积和孔道直径明显下降，其中比表面积大约下降为原来的 1/5，这说明偶联剂和介孔分子筛发生了反应，且偶联剂分子主要和 MCM-41 的内表面发生了反应。这是因为，对比 50 nm 粒径的实心 SiO_2 材料，其理论比表面积为

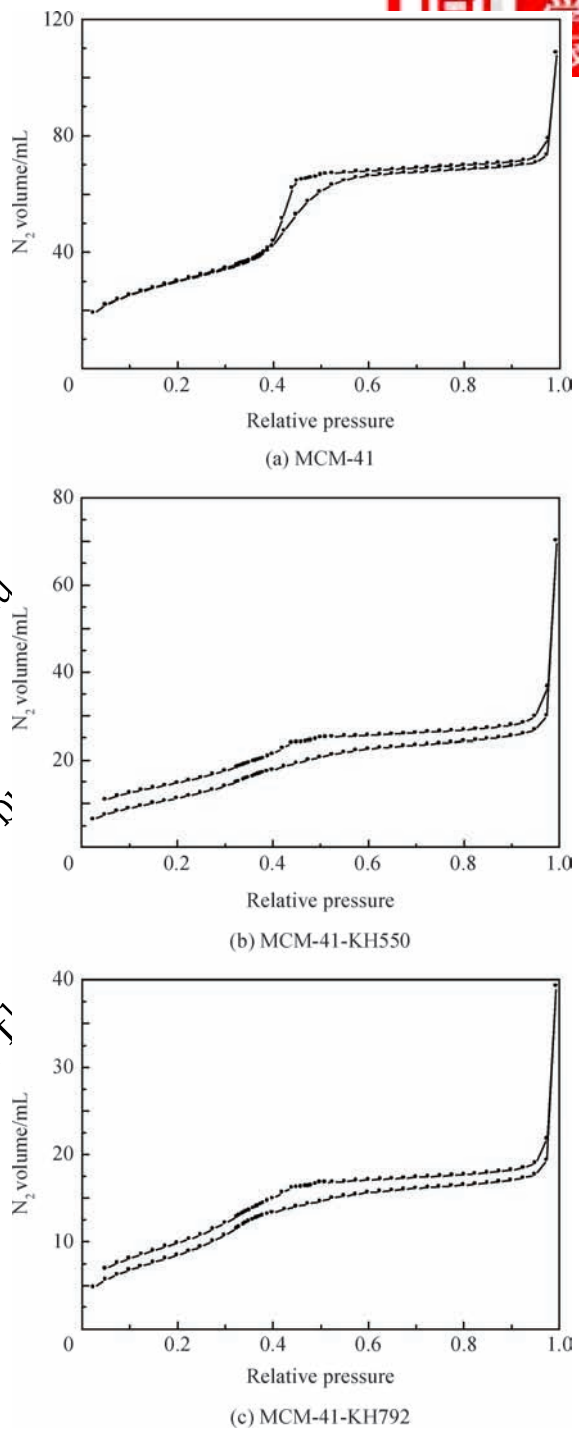


图 2 MCM-41 表面修饰前后的氮气吸附-脱附曲线

Fig. 2 N_2 adsorption-desorption curves of MCM-41 before and after surface modification

$$k = \frac{4\pi R^2 n_p}{V\rho n_p} \quad (1)$$

式中：k 为比表面积，m^2/g；R 为 SiO_2 半径，m；V 为单个 SiO_2 粒子体积，m^3；n_p 为 1 g SiO_2 中含有粒子的数量；ρ 为 SiO_2 密度，g/cm^3。

http://fhclxb.buaa.edu
http://fhclxb.b
http://f

赠阅 复合材料学报

表 1 MCM-41 的氮气吸附-脱附比表面积和孔道直径

Table 1 Specific surface areas and pore diameters of MCM-41 N_2 adsorption-desorption

Parameter	MCM-41	MCM-41-KH550	MCM-41-KH792
Specific surface area/($m^2 \cdot g^{-1}$)	1 245.1	250.2	284.6
Pore diameter/nm	3.5	3.3	2.8

假设其直径为 50 nm，密度为 2.27 g/cm^3，可以得到实心纳米颗粒的比表面积只有 53 m^2/g，因此介孔分子筛因为表面修饰消失的大部分面积，是由偶联剂分子和 MCM-41 内表面发生反应导致的。

图 3 为偶联剂 KH550 和 KH792 的分子结构。可以看到，二者的分子体积远比孔道直径要小，因此有效决定孔道内壁修饰效果的是二者的反应活性。可以看到，在 KH792 分子的烷氧基端的是甲氧基，其反应活性大于 KH550 上的乙氧基，所以前者与孔道内壁发生的反应更多。此外，KH792 分子的功能化基团分子链更长，所以 MCM-41 经其表面修饰后，孔道直径更小。

由对实心颗粒的计算可以看到，介孔分子筛的外表面面积很小，因此首先与偶联剂接触的这一部分是充分反应的，影响其表面修饰效果的主要因素是偶联剂分子之间的不同，即 KH792 具有反应活性更强的甲氧基与更长的分子链，而 KH550 具有反应活性较弱的乙氧基与较短的分子链。红外光谱可分析分子筛颗粒的表面化学结构，从而反映出表面修饰剂与分子筛的相互作用[12]。

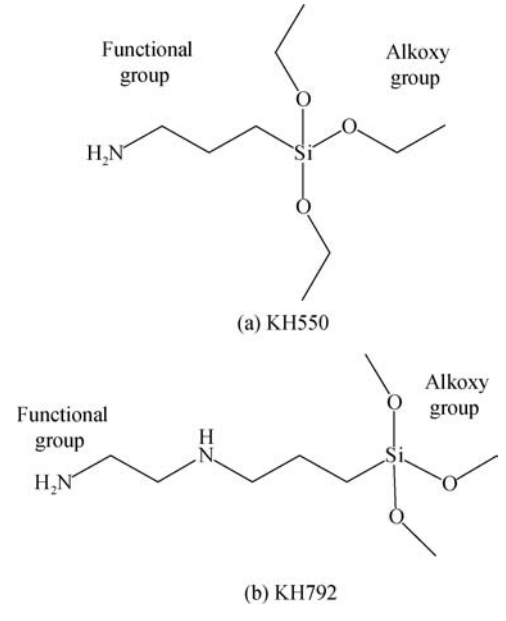


图 3 偶联剂 KH550 和 KH792 的分子结构

Fig. 3 Molecule structures of coupling agent KH550 and KH792

图 4 为 MCM-41 表面修饰前后的 FTIR 谱图。MCM-41 在 3 440 cm^{-1} 附近的吸收峰是表面羟基的特征吸收峰，经过修饰后强度大大减弱，表明 MCM-41 粉料表面羟基含量减小，但没有完全消失。这说明偶联剂与 MCM-41 的 Si—OH 发生反应。表面修饰后的 MCM-41 在 2 900 cm^{-1} 附近的吸收峰强度增加，这是因为偶联剂分子的功能化基团中含有大量—(CH_2)—基团，这些基团的引入导致了该吸收峰强度的增加，也说明了偶联剂分子和 MCM-41 发生了反应[13]。通过对比 2 种偶联剂在3 440 cm^{-1} 处的光透过率，可以看到，MCM-41-KH550 大约为 1.1%，MCM-41-KH792 大约为 2.88%。这说明在介孔分子筛的外表面上，KH550 表面修饰后残留的硅羟基较少，即 KH550 反应得更充分。

图 5 为 MCM-41 表面修饰前后的 TGA 曲线。如图 5(a)所示，MCM-41 的 TGA 曲线只有 1 个失重台阶，这是 MCM-41 脱去表面物理吸附的游离水导致的。由于 MCM-41 具有很大的比表面积、丰富的孔道结构以及表面上的羟基，因此即使提前烘干，未经处理的 MCM-41 也很容易吸附水分。

经 KH550 处理的 MCM-41 的第 1 个失重台阶主要是因为脱去在孔道内壁吸附的未经反应的 KH550，第 2 个失重台阶则是因为 MCM-41 表面连接的 KH550 分解。KH550 在烷氧基端的乙氧基反应活性较小，且其分子链较短，因此容易在孔道内壁发生物理吸附而不发生反应。发生了物理吸附的这一部分 KH550 阻止了表面修饰反应的进一步发生，而在热的作用下发生了脱离。由于偶联剂分

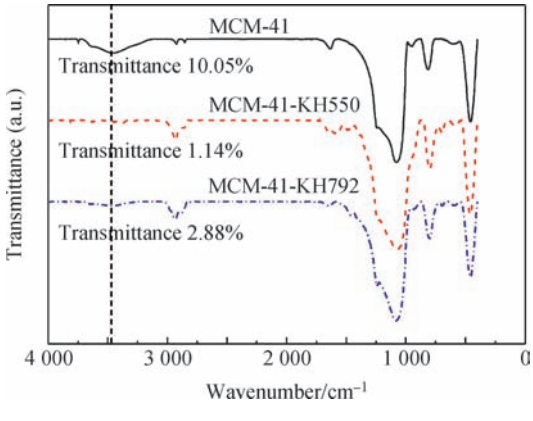


图 4 MCM-41 表面修饰前后的 FTIR 谱图

Fig. 4 FTIR spectra of MCM-41 before and after surface modification

http://fhclxb.buaa.edu.cn

赠阅 复合材料学报

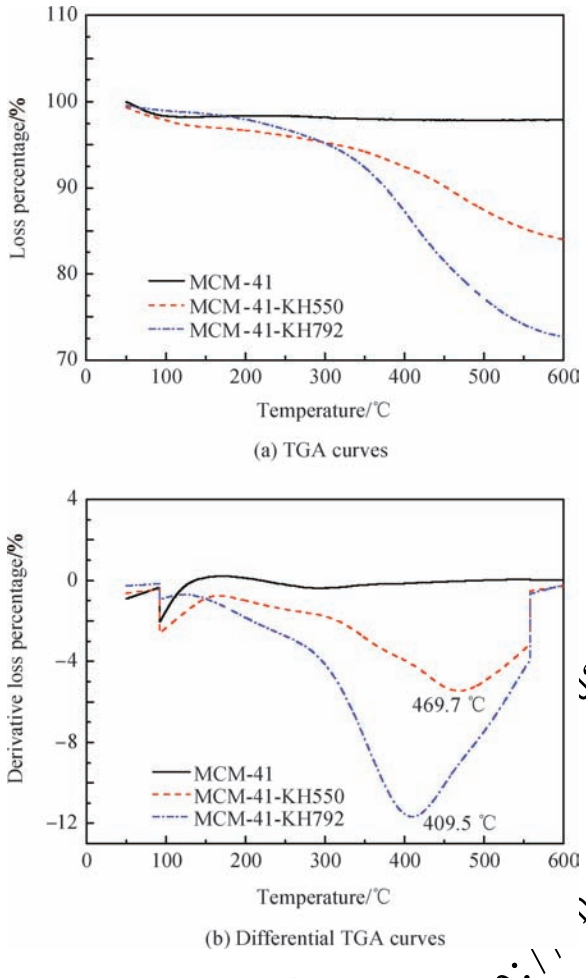


图 5　MCM-41 表面修饰前后的 TGA 曲线

Fig. 5　TGA curves of MCM-41 before and after surface modification

子的沸点只有 200 ℃，因此证实了第 1 个失重台阶是由脱去游离的偶联剂分子导致的。

如图 5(a)所示，经由 KH792 表面修饰的热重曲线只有 1 个明显的失重台阶。由于 KH792 烷氧基端的甲氧基反应活性大，且分子链长，因此其与 MCM-41 混合时，更倾向于发生表面修饰反应而不是物理吸附。

通过图 5(a)的 TGA 曲线，可以对 2 种偶联剂的接枝率进行计算[14-15]：

$$G=\frac{\left(\dfrac{W_c}{100\%-W_c}-\dfrac{W_o}{100\%-W_o}\right)N_A}{S_{sp}M_c} \tag{2}$$

式中：G 为接枝率，个/nm^2；W_o 为 MCM-41 原粉失重百分比，%；W_c 为表面修饰后 MCM-41 失重百分比，%；N_A 为阿伏伽德罗常数，个/mol；S_{sp} 为比表面积，m^2/g；M_c 为偶联剂分子量，g/mol。

通过计算可以得到，KH550 表面修饰的 MCM-41 接枝率为 0.37 个/nm^2，而 KH792 表面修饰的 MCM-41 接枝率为 0.77 个/nm^2。由于 MCM-41 外表面比表面积很小且反应是充分的，因此这里的接枝率主要反映的是偶联剂分子对于孔道内壁的修饰效果。数据证明，KH792 对孔道内壁的修饰作用更佳，可以发生更多的反应。

由图 5(b)的微分 TGA 曲线可知，在 TGA 分解速率最大的时候，即微分曲线的峰值时，其对应的温度体现了偶联剂与 MCM-41 表面接枝的热稳定性。MCM-41-KH792 在 409.5 ℃时分解最快，而 MCM-41-KH550 分解最快的点则在 469.7 ℃。这说明了 KH792 的接枝稳定性较 KH550 的接枝稳定性差。

2.2　MCM-41/EP 复合材料性能

图 6 为不同升温速率下，1.5% MCM-41-KH550/EP 复合材料固化动力学曲线。

采用 Kissinger 方程和 Crane 方程[16]对数据进行处理，可以得到固化反应动力学的 3 个参数：指前因子 A、反应活化能 E_a 和反应级数 n，MCM-41/EP 复合材料固化动力学参数如表 2 所示。

对比 KH550 和 KH792 的分子式，可以看到，KH550 在功能化基团上只有 1 个伯胺。对比 KH792 的功能化基团，有 1 个伯胺和 1 个仲胺。因此在固化过程中，KH792 体系的活性大于 KH550 的。从反应级数 n 来看，所有材料的反应级数都在 0.9 左右，说明反应的机理没有因为介孔分子筛的加入而发生改变。从活化能 E_a 上来看，它反映的是反应的难度。在 MCM-41 质量分数为 0.5%的时候，其活化能相对于纯环氧树脂有所提高，但由于

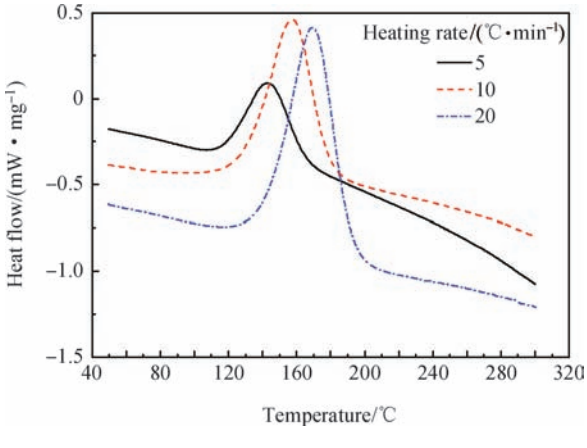


图 6　1.5% MCM-41-KH550/EP 复合材料固化动力学曲线

Fig. 6　Curing kinetics curves of 1.5% MCM-41-KH550/EP composites

http://fhclxb.buaa.edu.cn

赠阅 复合材料学报

表 2　MCM-41/EP 复合材料固化动力学参数

Table 2　Curing kinetics parameters of MCM-41/EP composites

Parameter	EP	0.5% MCM-41-KH550/EP composites	1.5% MCM-41-KH550/EP composites	2.5% MCM-41-KH550/EP composites	0.5% MCM-41-KH792/EP composites	1.5% MCM-41-KH792/EP composites	2.5% MCM-41-KH792/EP composites
ln A	75.4	89.4	102.6	82.7	91.0	87.7	86.8
E_a	20.2	24.4	28.4	22.5	24.9	24.0	23.8
n	0.913	0.925	0.935	0.920	0.927	0.925	0.924

添加的介孔分子筛质量分数较低，所以 2 种偶联剂效果相差不大。在质量分数为 1.5%的时候，由于 KH792 的反应活性较 KH550 的大，其反应难度较小，所以其活化能远比 KH550 的低。在质量分数为 2.5%的时候，由于粉体发生了团聚，因此活化能相差也不大。

从指前因子 A 来看，它反映的是发生反应分子的碰撞频率，与体系的黏度有关。在相同 MCM-41 添加量的情况下，体系的初始黏度相差不大，但是由于 KH792 体系的反应活性较大，迅速发生反应，因此其体系黏度迅速增大，导致其指前因子较小。与活化能的分析类似，在质量分数为 1.5%时，KH792 的指前因子远小于 KH550 的。

这些固化动力学的参数说明，尽管 KH792 的反应活性大，但是它会导致反应体系黏度迅速增大。这样的反应在未固化的环氧树脂和 MCM-41 混合时就已经开始，因此对于 KH792 体系，环氧大分子会在未加入固化剂的时候就开始发生反应，从而阻塞孔道，难以形成有机-无机互穿网络结构[15]。

图 7 和图 8 分别为纯环氧树脂和 MCM-41/EP 复合材料 SEM 照片。通过对脆断面的扫描电镜观察可以看到，纯环氧树脂的脆断面比较平整、光滑，裂纹走向一致沿直线扩展，是典型的脆性断裂。而

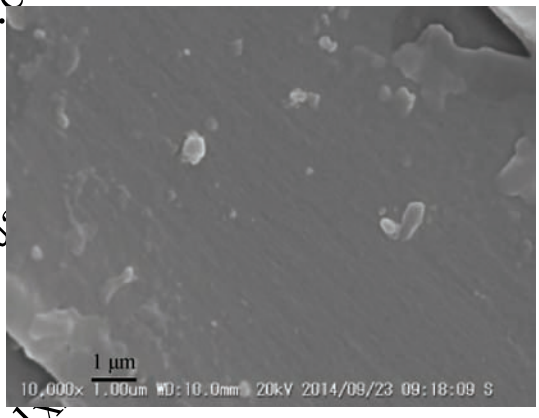


图 7　纯环氧树脂 SEM 照片

Fig. 7　SEM photograph of pure epoxy

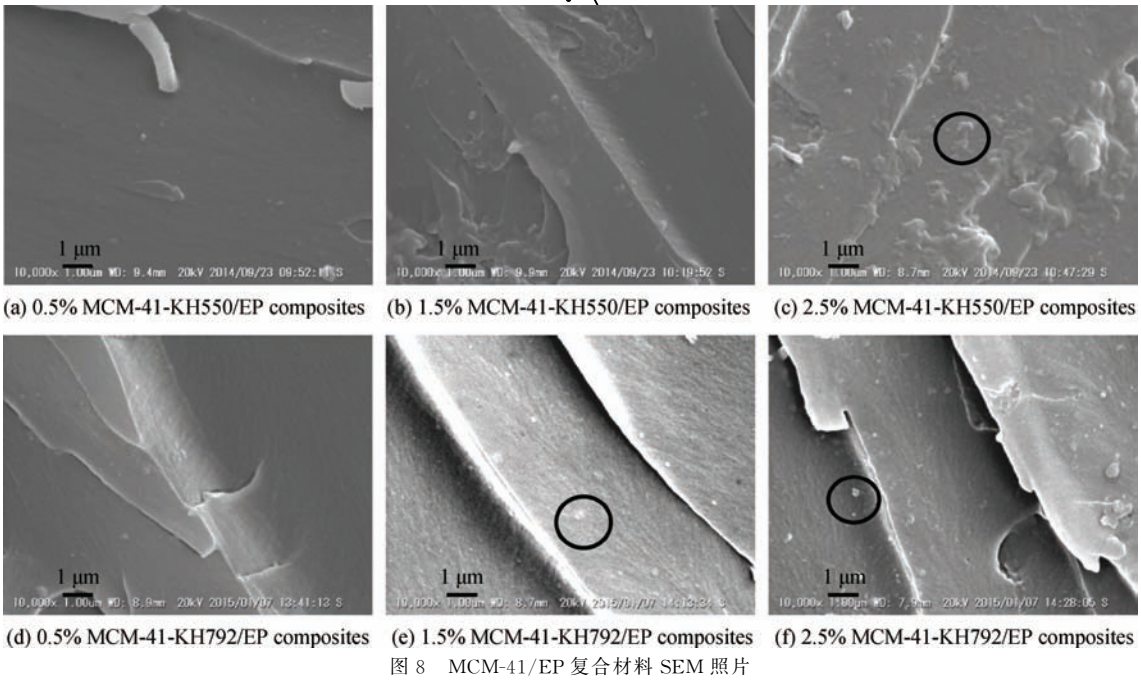


图 8　MCM-41/EP 复合材料 SEM 照片

Fig. 8　SEM photographs of MCM-41/EP composites

http://fhclxb.buaa.edu.cn

赠阅 复合材料学报

添加了 MCM-41 的复合材料的脆断面上随着填料质量分数的增加，应力条纹逐渐增加且变明显，表现出断面上逐渐出现了韧性断裂的特征。

如图 8 中圈注的区域所示，在填料质量分数较高的时候，2 种 MCM-41/EP 复合材料的脆断面上均出现了不同程度的团聚现象。对于 KH550 体系的团聚，其脆断面上团聚颗粒较大。对于 KH792 体系，其团聚颗粒较小，在脆断面上可以看到包覆了树脂的粉体颗粒。

图 9 为 MCM-41/EP 复合材料 TGA 曲线，TGA 参数如表 3 所示。可以看到，相比于纯环氧树脂，添加了 MCM-41 的复合材料起始分解温度(T_5)降低，这是因为引入了偶联剂。由于偶联剂的分解温度较环氧树脂的低，因此 MCM-41/EP 复合材料的起始分解温度降低。最大分解速率温度(T_{max})升高，说明了引入介孔分子筛后，树脂主链的分解难度增加。残炭量增加说明添加了表面修饰后的 MCM-41，MCM-41/EP 复合材料的热稳定性得到了提升。

图 10 为 MCM-41/EP 复合材料的 DMA 曲线。其中玻璃化转变温度 T_g 可以从力学损耗 tan δ 的峰值读出[17]，DMA 参数如表 4 所示。可以看到，MCM-41/EP 复合材料的 T_g 较纯环氧树脂的有所提高。在 50 ℃时，添加了 MCM-41 的复合材料的储能模量 M' 比纯环氧树脂的高。在 T_g 之前的 120 ℃，纯环氧树脂的 M' 已经较 50 ℃下降了 1 个数量级，而添加了 MCM-41 的复合材料的 M' 虽然有所降低，但仍保持和 50 ℃下相近的数量级。这说明 MCM-41/EP 复合材料中 MCM-41 和环氧树脂之间的连接更加紧密，因而在复合材料中填料 MCM-41 周围区域材料的局部交联度上升。

对比添加了 KH550 和 KH792 偶联的 MCM-41 的 MCM-41/EP 复合材料，可以看到，MCM-41-KH550/EP 复合材料随着填料质量分数的增加，其 T_g 有明显的先升后降的变化，而 MCM-41-KH792/EP 复合材料的 T_g 则有所上升但幅度不大。

这是因为 KH550 体系在固化反应中反应活性较小，造成体系黏度上升慢，允许更多的未固化环氧树脂大分子进入孔道内部，形成了较为紧密的有机-无机互穿体系。因此，其在 T_g 之下的温度时的 M' 更高，而 T_g 也有更大提升。在 MCM-41 质量分数为 2.5%时，由于粉体发生团聚，互穿效果减弱，因此 M' 和 T_g 的值较低质量分数时低。

http://fhclxb.buaa.edu.cn

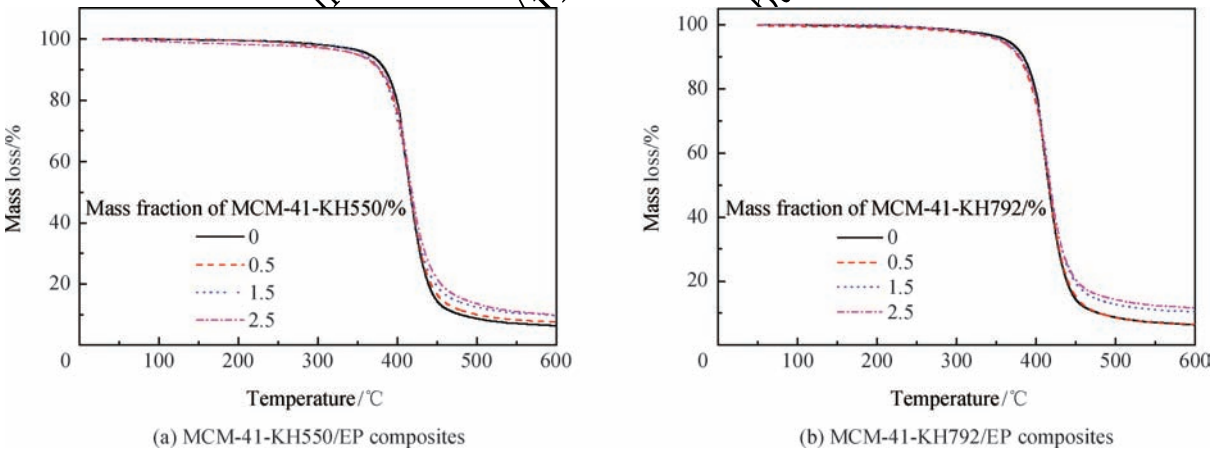


图 9　MCM-41/EP 复合材料 TGA 曲线

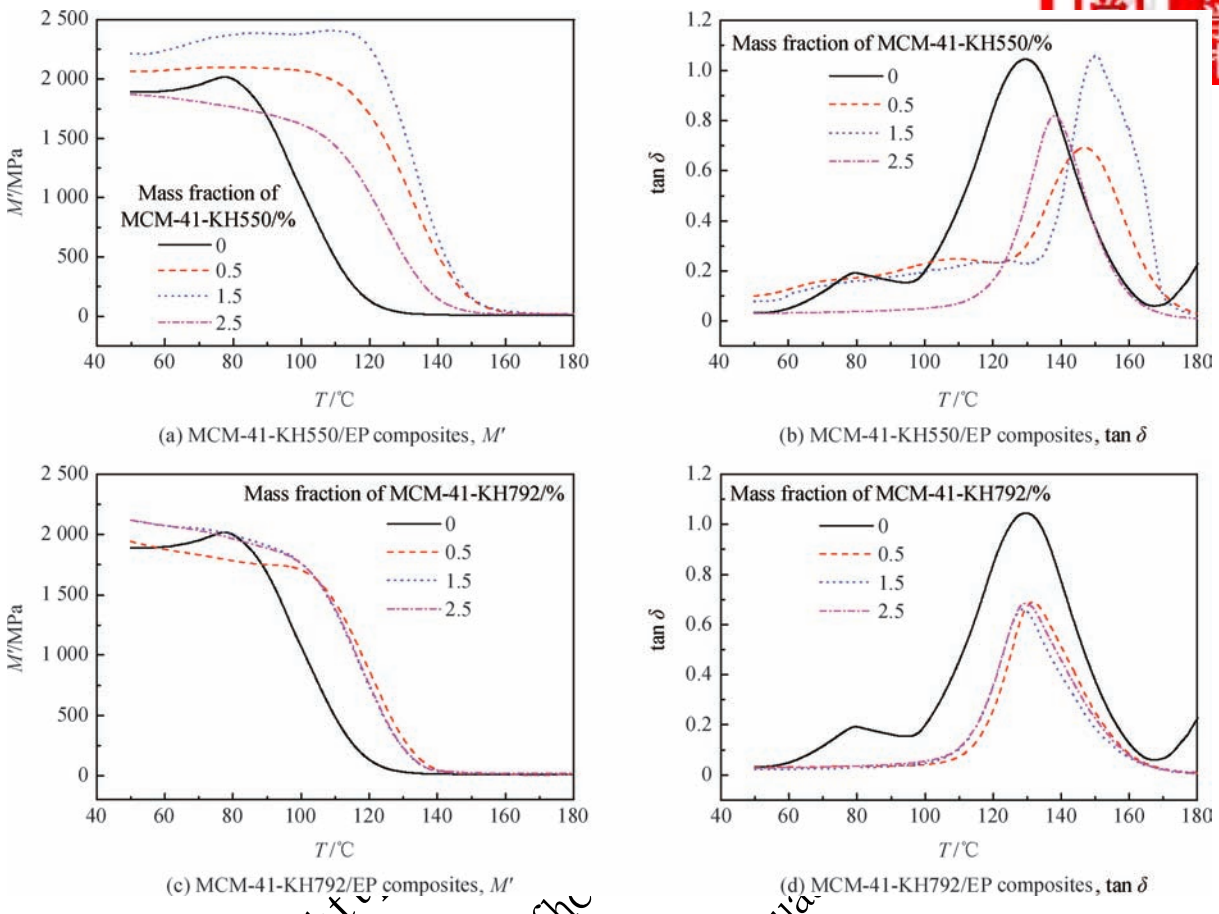
Fig. 9　TGA curves of MCM-41/EP composites

表 3　MCM-41/EP 复合材料 TGA 参数

Table 3　TGA parameters of MCM-41/EP composites

Parameter	EP	0.5% MCM-41-KH550/EP composites	1.5% MCM-41-KH550/EP composites	2.5% MCM-41-KH550/EP composites	0.5% MCM-41-KH792/EP composites	1.5% MCM-41-KH792/EP composites	2.5% MCM-41-KH792/EP composites
T_5/℃	366.0	351.1	352.7	351.4	354.7	358.5	356.2
T_{max}/℃	407.1	412.2	413.1	413.4	411.7	413.9	410.4
Residual carbon/%	6.4	7.0	8.4	7.5	7.2	9.3	11.0

Notes: T_5— Temperature when mass loss is 5%; T_{max}— Temperature when mass loss velocity is the highest.



(a) MCM-41-KH550/EP composites, M'　(b) MCM-41-KH550/EP composites, tan δ

(c) MCM-41-KH792/EP composites, M'　(d) MCM-41-KH792/EP composites, tan δ

图 10　MCM-41/EP 复合材料的 DMA 曲线

Fig. 10　DMA curves of MCM-41/EP composites

表 4　MCM-41/EP 复合材料 DMA 参数

Table 4　DMA parameters of MCM-41/EP composites

Parameter	EP	0.5% MCM-41-KH550/EP composites	1.5% MCM-41-KH550/EP composites	2.5% MCM-41-KH550/EP composites	0.5% MCM-41-KH792/EP composites	1.5% MCM-41-KH792/EP composites	2.5% MCM-41-KH792/EP composites
T_g/℃	129.5	146.8	150.1	138.1	131.6	128.8	129.6
M'/MPa(50 ℃)	1 892	2 067	2 210	1 872	1 942	2 118	2 114
M'/MPa(120 ℃)	132.5	1 705.0	2 264.0	1 038.0	870.0	739.1	707.2

对于 KH792 体系，由于多出了 1 个仲胺，造成复合体系黏度增加，所以迅速发生反应的环氧树脂封住了大部分的孔道，形成了类似于传统的实心纳米添加粒子，因此其 T_g 较纯环氧相比有升高但幅度不大[18-19]。

3　结　论

(1) KH550 和 KH792 这 2 种偶联剂均可与 MCM-41 内、外表面发生反应，使 MCM-41 的比表面积和孔径减少。其中，KH550 和 MCM-41 的外表面发生的表面修饰反应更多，KH792 和 MCM-41 的内表面发生的表面修饰反应更多。

(2) MCM-41/环氧树脂(MCM-41/EP)复合材料的固化动力学参数说明，KH792 体系的复合材料相比 KH550 体系的复合材料具有更高的反应活性，KH792 与环氧树脂大分子的反应使体系黏度增大，阻碍环氧树脂大分子进入 MCM-41 的孔道；而 KH550 体系的反应活性较低，环氧树脂大分子可进入孔道，并形成有机-无机互穿网络结构。

(3) 在采用 KH550 修饰 MCM-41 的 MCM-41/EP 复合材料中，实现了环氧树脂与 MCM-41 颗粒内外表面的化学键合，具有优良的宏观性能：

赠阅 复合材料学报

玻璃化转变温度提高 20.6 ℃，120 ℃时的储能模量提高 2 132 MPa(提高 14 倍)，最大分解速率温度提高 6.3 ℃；而 KH792 复合体系的性能与纯环氧树脂的相比变化不大，表现出球形粒子添加的效果。这些都表明，选择合适的偶联剂对分子进行修饰，使其与聚合物分子构成有机-无机互穿结构，能大幅度提高 MCM-41/EP 复合材料的性能。

参考文献：

[1] NELSON J K. Nanodielectrics-the first decade and beyond [C]// Proceedings of 2014 International Conference on Electrical Insulating Materials (ISEIM). Piscataway, NJ: IEEE Press, 2014: 1-11.

[2] 张代东，吴润. 材料科学基础[M]. 北京：北京大学出版社，2011：307.
ZHANG D D, WU R. Fundamental of materials science[M]. Beijing: Peking University Press, 2011: 307 (in Chinese).

[3] AJAYAN P M, SCHADLER L S, BRAUN P V. Nanocomposite science and technology[M]. New York: John Wiley & Sons, 2006: 122.

[4] 张莉莉，黄思共，李湘祁. 介孔 MCM-48 粉体对环氧树脂性能影响[J]. 热固性树脂，2009，24(6)：41-43.
ZHANG L L, HUANG S G, LI X Q. Effect of mesoporous MCM-48 on mechanical and dielectric properties of epoxy resin[J]. Thermosetting Resin, 2009, 24(6): 41-43 (in Chinese).

[5] 王娜，张静，戴彩云，等. 环氧树脂/纳米介孔分子筛复合材料的制备及性能研究[J]. 工程塑料应用，2006，34(5)：15-18.
WANG N, ZHANG J, DAI C Y, et al. Preparation and properties of epoxy resin nano-sized mesoporous molecular sieve nanocomposite[J]. Engineering Plastics Application, 2006, 34(5): 15-18 (in Chinese).

[6] 王娜，李明天，张军旗，等. MCM-41 填加量与偶联修饰对复合材料拉伸性能的影响[J]. 复合材料学报，2005，22(2)：27-33.
WANG N, LI M T, ZHANG J Q, et al. Effect of the content of MCM-41 and coupling modification on composite tensile properties[J]. Acta Materiae Compositae Sinica, 2005, 22(2): 27-33 (in Chinese).

[7] 曹均助，苏跃增，周持兴. 介孔材料 SBA-15/环氧树脂复合材料的制备和固化动力学[J]. 高分子材料科学与工程，2011，27(11)：133-136.
CAO J Z, SU Y Z, ZHOU C X. Synthesis of mesoporous material SBA-15/epoxy composite and cure kinetics[J]. Polymer Materials Science and Engineering, 2011, 27(11): 133-136 (in Chinese).

[8] LIN J, WANG X. Preparation, microstructure, and properties of novel low-κ brominated epoxy/mesoporous silica composites[J]. European Polymer Journal, 2008, 44(5): 1414-1427.

[9] TREWYN B G, SLOWING I I, GIRI S, et al. Synthesis and functionalization of a mesoporous silica nanoparticle based on the sol-gel process and applications in controlled release[J]. Accounts of Chemical Research, 2007, 40(9): 846-853.

[10] YANG W, YI R, YANG X, et al. Effect of particle size and dispersion on dielectric properties in ZnO/epoxy resin composites[J]. Transactions on Electrical and Electronic Materials, 2012, 13(3): 116-120.

[11] FRIEDMAN H L. Kinetics of thermal degradation of char-forming plastics from thermogravimetry. Application to a phenolic plastic[J]. Journal of Polymer Science Part C: Polymer Symposia, 1964, 6(1): 183-195.

[12] FLANIGEN E M, KHATAMI H, SZYMANSKI H A. Infrared structural studies of zeolite frameworks[M]. New York: American Chemical Society, 1971: 201-229.

[13] ABUZIED B M, HUSSEIN M A, ASIRI A M. Development and characterization of the composites based on mesoporous MCM-41 and polyethylene glycol and their properties[J]. Composites Part B: Engineering, 2014, 58: 185-192.

[14] SAVE M, GRANVORKA G, BERNARD J, et al. Atom transfer radical polymerization of styrene and methyl methacrylate from mesoporous ordered silica particles[J]. Macromolecular Rapid Communications, 2006, 27(6): 393-398.

[15] VER MEER M A, NARASIMHAN B, SHANKS B H, et al. Effect of mesoporosity on thermal and mechanical properties of polystyrene/silica composites[J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2009, 2(1): 41-47.

[16] LIU W, QIU Q, WANG J, et al. Curing kinetics and properties of epoxy resin-fluorenyl diamine systems[J]. Polymer, 2008, 49(20): 4399-4405.

[17] ZHOU Y, PERVIN F, LEWIS L, et al. Experimental study on the thermal and mechanical properties of multi-walled carbon nanotube-reinforced epoxy[J]. Materials Science and Engineering: A, 2007, 452: 657-664.

[18] SHI H, LIU F, YANG L, et al. Characterization of protective performance of epoxy reinforced with nanometer-sized TiO_2 and SiO_2[J]. Progress in Organic Coatings, 2008, 62(4): 359-368.

[19] LIN C H, FENG C C, HWANG T Y. Preparation, thermal properties, morphology, and microstructure of phosphorus-containing epoxy/SiO_2 and polyimide/SiO_2 nanocomposites[J]. European Polymer Journal, 2007, 43(3): 725-742.

http://fhclxb.buaa.edu.cn

赠阅
复合材料学报

Surface modification of different coupling agents on mesoporous molecular sieve MCM-41 and effects on properties of MCM-41/epoxy

WANG Shaohui, XU Man*, LUO Pan, MU Qiulin, XIE Darong, LI Yangping
(State Key Laboratory of Electrical Insulation and Power Equipment, Xi'an Jiaotong University, Xi'an 710049, China)

Abstract: Two kinds of silane coupling agents (KH550 and KH792) were applied to modify the surface of mesoporous molecular sieve MCM-41, and thus measurements including N_2 adsorption-desorption, FTIR and TGA etc, were employed to characterize. The MCM-41/epoxy composite was prepared by in-situ polymerization method and the influences of coupling agent kinds and MCM-41 content on curing process and properties of composite were explored. The results show that the silane coupling agent could react with silicon hydroxyl of MCM-41 surface and thus the functional group is grafted to the internal and external surface of molecular sieve. The specific surface area of surface modified MCM-41 decreases to the one fifth of neat MCM-41 and the KH550 grafting ratio on surface of MCM-41 is just half of that in KH792. The reaction between KH550 and MCM-41 external surface is more ample and KH792 has more sufficient modification effect on internal wall of MCM-41 pore channel. The curing kinetics results show higher reaction activity of KH792 containing functional groups of the primary and secondary amine but hindering the epoxy macromolecule move into pore channel and thus MCM-41 is added as spherical particle in epoxy while the epoxy macromolecule could move into KH550 surface modified MCM-41 pore channel forming the interpenetrating structure. KH550 surface modified system improves the storage modulus and glass transition temperature greatly because the character of porous effect appears and organic-inorganic interpenetrating structure composite system forms. The character of KH792 surface modified system shows the conventional spherical nano particle and thus storage modulus and glass transition temperature have slight improvement compared to pure epoxy.

Keywords: silane coupling agent; mesoporous molecular sieve; epoxy; surface modification; thermal analysis

http://fhclxb.buaa.edu.cn
http://fhclxb.buaa.edu.cn
http://fhclxb.buaa.edu.cn

复合材料学报
Acta Materiae Compositae Sinica
第 33 卷 第 2 期 2016 年 2 月
Vol. 33 No. 2 February 2016
DOI：10.13801/j.cnki.fhclxb.20150601.002

赠阅 复合材料学报

湿热环境下 Carbon/Epoxy 复合材料层合板动态压缩性能

全下文载

吴以婷，葛东云*，李辰
（清华大学 航天航空学院，北京 100084）

摘 要： 随着纤维增强复合材料的广泛应用，研究其在湿热环境下的动态力学性能具有重要的理论研究意义与工程应用价值。首先对碳纤维增强环氧树脂基(Carbon/Epoxy)复合材料层合板试件进行了湿热处理，其后采用分离式霍普金森压杆(SHPB)技术开展了干/湿态试件高应变率压缩实验并对实验结果进行分析。结果表明：材料脱(吸)湿过程呈现出两段式特点，存在二次脱(吸)水现象；Carbon/Epoxy 复合材料层合板的强度在垂直铺层方向具有显著的应变率敏感性，随着应变率从 1 500 s^{-1} 增加至 6 000 s^{-1}，其强度增加近 3 倍，与此同时应变率对其弹性模量的影响却非常微弱；此外，湿热处理有助于提升该材料的动态力学性能，经 20 d 吸湿后材料动态强度有最大 12.45%的增幅，吸湿使得材料动态强度的上升在应变率较低时比较明显。

关键词： 碳纤维增强复合材料；湿热环境；高应变率；动态压缩；分离式霍普金森压杆(SHPB)
中图分类号： TB332 **文献标志码：** A **文章编号：** 1000-3851(2016)02-0259-06

碳纤维增强环氧树脂基(Carbon/Epoxy)复合材料比强度/比刚度高、耐疲劳、耐腐蚀，具有优良的力学性能。随着复合材料被大量应用于航空航天等环境恶劣的工业领域中，冲击和湿热等环境因素对其力学性能的影响也日益显现。近年来，国内外学者开展了大量关于高应变率及湿热环境对复合材料力学性能影响的研究。

分离式霍普金森压杆(SHPB)技术被普遍应用于复合材料动态力学性能的研究[1-4]。Ei-Habak[5]研究发现当应变率在 100～1 000 s^{-1} 的范围内变化时，3 种不同基体(乙烯酯基、聚酯基和环氧基)的玻璃纤维层合材料压缩强度随应变率变化呈线性关系。王正浩等[6]的实验结果显示应变率和铺层角度均对碳纤维增强复合材料层合板的力学性能影响显著。

在湿热方面，Jedidi 等[7]发现长时间置于湿热环境下的复合材料层合板剪切性能出现剧烈下降现象，他们认为这是由于树脂基体在吸水后发生膨胀与纤维的界面黏结性遭到破坏。Wisnom 等[8]通过对处于湿热条件下的准各向同性层合板进行实验研究后发现，含湿量的增加将会导致层合板准静态力学性能有很大幅度的减弱，这主要是由于吸收水分会使得树脂基体产生胀大，破坏了界面层的结构，并且在层合板两侧的边缘部位存在着树脂富集区，会使得纤维和基体的边缘分布不均，导致受力状态发生变化。此外大量研究成果均表明吸湿后材料的力学性能会发生衰退，在一定时间内，吸湿的时间越长，材料性能衰退得越多；但随着材料的吸湿量逐渐趋于饱和，其性能衰退的速率也随之减小，当材料达到吸湿饱和后，其力学性能几乎不再随吸湿时间的增加而有明显变化[9-11]。

然而，在众多复合材料的相关研究中，学者们大多仅单纯关注应变率这一影响因素，在湿热对材料力学性能影响的研究中也多局限于静态载荷下的拉伸、弯曲以及压缩性能，涉及复合材料湿热环境下动态力学特性的研究还比较少，湿热环境对复合材料冲击特性的影响还有待进一步验证与研究。

为此，本文分别对经湿热处理的 Carbon/Ep-

收稿日期： 2015-02-27；**录用日期：** 2015-05-20；**网络出版时间：** 2015-06-01 16:37
网络出版地址： www.cnki.net/kcms/detail/11.1801.TB.20150601.1637.002.html
通讯作者： 葛东云，博士，副教授，博士生导师，研究方向为复合材料结构损伤和复合材料结构的气动弹性响应。
E-mail：gedy@tsinghua.edu.cn

引用格式： *吴以婷，葛东云，李辰. 湿热环境下 Carbon/Epoxy 复合材料层合板动态压缩性能[J]. 复合材料学报，2016，33(2)：259-264. WU Y T，GE D Y，LI C. Dynamic compressive properties of Carbon/Epoxy composite laminates under hygrothermal environment[J]. Acta Materiae Compositae Sinica，2016，33(2)：259-264 (in Chinese).*

http://fhclxb.buaa.edu.cn

增阅 复合材料学报

oxy 试件和干态试件进行不同应变率下的冲击加载以得到材料与应变率及水分吸收相关的冲击力学性能，所得结果有助于揭示湿热及高应变率对材料力学性能的影响规律。

1　实验材料及方法

1.1　实验材料及制备方法

本实验所使用 Carbon/Epoxy 复合材料层合板的铺层材料为美国氰特公司生产的 CYCOM® 977-2A-37%-3KHTA-5H-280 预浸料布和 CYCOM® 977-2-35%-12KHTS-134 预浸料单向带，单层厚度分别为 0.28 mm 和 0.134 mm，125 ℃热压固化、150 ℃后固化后共 17 个铺层，厚度为 3.9 mm，树脂质量分数为(40 ± 2.5)%。冲击试件为直径 12 mm、厚度 3.9 mm 的圆柱，沿厚度方向冲击，冲击方向垂直于铺层。所有试件均由同一块层合板上切割得到。Carbon/Epoxy 复合材料层合板铺层情况及材料性能参数如表 1 所示。

表 1　Carbon/Epoxy 复合材料层合板铺层情况及材料性能参数

Table 1　Ply sequences and material property parameters of Carbon/Epoxy composite laminates

Material	Compressive modulus warp/GPa	Compressive modulus weft/GPa	In-plane shear modulus/GPa	Poisson's ratio 0°/90°	Density/(g·cm^{-3})
M1	59.03 (RT/dry) 55.29 (70 ℃/wet)	59.6 (RT/dry) 56.7 (70 ℃/wet)	4.7	0.056	1.6
M2	119.4 (RT/dry) 115.5 (70 ℃/wet)	120.1 (RT/dry) 114.9 (70 ℃/wet)	5.13	0.3	1.6
Ply sequence	±45/0/±45/±45/0/±45/±45/0/0/±45/±45/0/±45/±45/0/±45				

Notes: M1 — 977-2A-37%-3KHTA-5H-280; M2 — 977-2-35%-12KHTS-134. Wet means 70 ℃ @ 80% RH to equilibrium; The underlined layers refer to M2 — 977-2-35%-12KHTS-134. Material parameters are provided by Cytec Industries Inc.

1.2　实验设备与测试方法

1.2.1　湿热处理

按照 HB 7401—1996[12]《树脂基复合材料层合板湿热环境吸湿实验方法》对试件进行湿热处理。首先对层合板试件进行脱湿，将试件置于 70 ℃的恒温干燥箱中进行连续烘干，使用 FA1004B 万分之一天平定期进行称量直至试件的质量损失稳定在每天不超过 0.02%。将达到工程干态的试件置于无锡名衔实验设备有限公司生产的恒温恒湿实验箱中进行吸湿，由 TEMI300 温湿度控制仪控制温度和湿度分别为 70 ℃和 80% RH。定期称量(称量前先将试件取出冷却至室温)直至试件的质量增加稳定在每天不超过 0.02%。层合板试件的吸湿量为[12]

$$W_i = \frac{G_i - G_d}{G_d} \times 100\% \tag{1}$$

式中：W_i、G_d 和 G_i 分别为试件的吸湿量、工程干态时的质量以及吸湿一定时间后的质量。

1.2.2　高应变率压缩实验

高应变率压缩实验在清华大学振动实验室的 SHPB 实验平台上进行，SHPB 示意图如图 1 所示。

SHPB 技术的基本原理是将短试件置于 2 根压杆之间，利用质量块撞击或炸药爆炸等在杆中产生

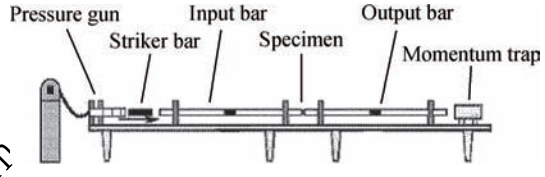


图 1　SHPB 示意图

Fig. 1　Schematic of SHPB

加速脉冲，通过压杆径向表面上的传感器对杆中应力波进行监测，利用一维应力波理论测出加在试件上的载荷，并计算试件达到动态平衡时其中的应力(σ)-应变(ε)关系[13-14]：

$$\dot{\varepsilon} = \frac{\mathrm{d}\varepsilon}{\mathrm{d}t} = \frac{C_0(\varepsilon_I - \varepsilon_R - \varepsilon_T)}{L_0} = -\frac{2C_0\varepsilon_R}{L_0} \tag{2}$$

$$\varepsilon = -\frac{2C_0}{L_0}\int_0^t \varepsilon_R(t)\,\mathrm{d}t \tag{3}$$

$$\sigma = EA_1(\varepsilon_I + \varepsilon_R + \varepsilon_T)/2A_2 = \frac{EA_1}{A_2}\varepsilon_T(t) \tag{4}$$

式中：

$$\varepsilon_I(t) + \varepsilon_R(t) = \varepsilon_T(t) \tag{5}$$

其中：ε_I、ε_R 和 ε_T 分别为入射、反射和透射脉冲；A_1、A_2、E、C_0 和 L_0 分别为压杆和试件的截面积、压杆材料的弹性模量、波在杆中的传播速度及试件长度。

http://fhclxb.buaa.edu.cn

赠阅 复合材料学报

实验中使用的入射杆和透射杆材料为硬质铝，长度为 1 450 mm，直径 φ=19 mm。打击杆的材料为优质合金钢，长度为 400 mm，直径与入射杆和透射杆的直径相同。在入射杆和透射杆上粘贴灵敏系数为 2.22 的应变片，应变片距杆与试件接触面距离为 485 mm，在杆件关于中心轴对称的两侧各粘贴 1 片，采用半桥测量方式，应变片输出电信号经 SDY2107 超动态应变仪放大后由数据卡进行收集，存入计算机等待后续处理。实验中通过调节打击杆的驱动气压，分别对经过吸湿处理的试件和干态试件进行不同应变率下的冲击实验，对 2 种吸湿状态的试件，驱动气压的范围均为 0.02～0.09 MPa，共进行 7 组不同驱动气压的实验，2 种吸湿状态在同一气压下各重复实验 3 次。实验共进行 42 组，其中湿态试件及干态试件各 21 组。

2 结果与讨论

2.1 湿热处理结果

试件脱湿过程共进行 6 d，脱湿量平均值为 0.183 5%。吸湿过程共进行 20 d，吸湿量平均值为 0.625 3%。Carbon/Epoxy 复合材料层合板试件脱湿/吸湿曲线如图 2 所示（以吸湿处理中编号为“1”的试件的脱湿和吸湿过程为例，其他试件的趋势与之相似）。可知复合材料层合板试件的脱湿和吸湿过程均呈现出两段式的特点，在脱湿（吸湿）初始阶段，试件的脱湿（吸湿）量随时间持续增加，一段时间后逐渐达到稳定状态并将保持一定时间；随着时间继续增加，层合板又开始重新脱湿（吸湿），脱湿（吸湿）量与时间之间呈现出一定的线性关系，直至达到工程干态或者吸湿饱和。

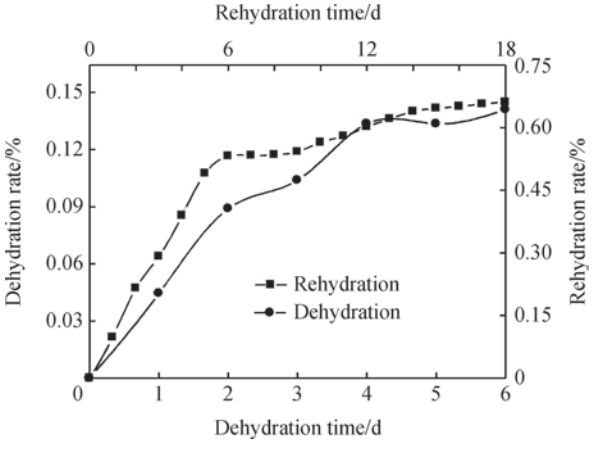


图 2 Carbon/Epoxy 复合材料层合板试件脱湿/吸湿曲线

Fig. 2 Dehydration/rehydration curves of Carbon/Epoxy composite laminate specimens

出现上述现象的主要原因可归纳为：在吸湿的第 1 阶段，水分子通过材料中的层间间隙、裂纹和孔隙等进入试件内部，这时试件层间界面的破坏程度不大，主要是基体吸湿，随着含湿量的增加，水分子的进入会越来越困难并逐渐达到饱和状态；第 2 阶段，树脂基经水分侵蚀后发生软化等化学变化，且一些亲水基团等在高温环境下与水分子产生结合，出现二次吸水现象。试件脱湿历程的分析与吸湿过程类似，仅水分流向不同。即纤维增强树脂基复合材料的吸湿/脱湿特性取决于树脂基体和纤维的性能以及它们的结合情况。

2.2 高应变率压缩实验结果

高应变率压缩实验后，试件均未出现宏观可见的裂纹、分层或体积变化，因实验条件有限，加载波多次反射对试件造成的反复加载不可避免，试件损伤情况不与实验所得的应力-应变数据直接对应，故本文不对试件内部损伤形式进行讨论。

对 42 组实验数据进行处理，图 3 为经湿热处理后，Carbon/Epoxy 复合材料层合板试件在不同应变率下的应力-应变曲线（7 组驱动气压中，气压值过高或过低所得实验结果失真，已舍去）。干态试件的应力-应变曲线趋势与之类似。可以看出，实验曲线在加载初始阶段为线性，即试件在变形初期为弹性变形；当弹性变形达到一定的应变后，随着应变继续增加，材料中的孔隙和裂纹等初始微缺陷迅速扩展，材料模量降低，应力-应变曲线斜率减小直至达到应力峰值，呈现出塑性软化的特征，称

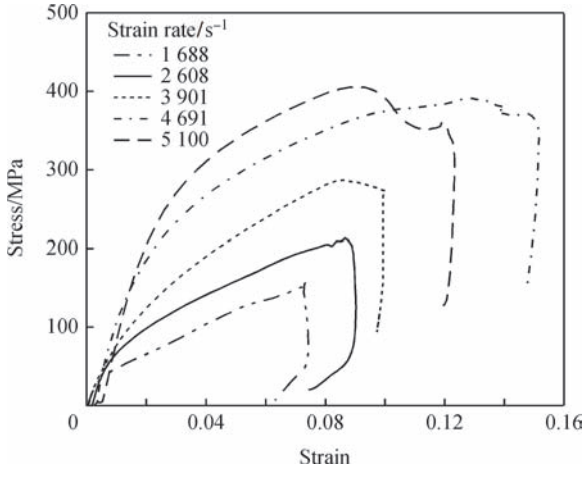


图 3 Carbon/Epoxy 复合材料层合板试件在不同应变率下的应力-应变曲线

Fig. 3 Stress-strain curves of Carbon/Epoxy composite laminate specimens under various strain rates

http://fhclxb.buaa.edu.cn http://fhclxb.buaa.edu.cn

复合材料学报 赠阅

之为复合材料的伪塑性;此后应力-应变曲线迅速下降,表明试件内部已经发生损坏,承载能力急剧衰减。

可以看到,随着应变率的上升,材料弹性变形阶段所能达到的应力及应变随之增长,但线弹性阶段的弹性模量不随应变率发生显著变化,即材料垂直铺层方向的弹性模量不具有显著的应变率敏感性。材料发生伪塑性变形后,试件对应于某一应变的应力随着应变率的上升而迅速增长,材料所能达到的应力峰值也随之增加,体现出显著的应变率硬化效应。这是因为在加载应变率较高时,试件加载时间缩短,造成材料模量降低进而失效破坏的裂纹、损伤等没有充分的时间形成与扩散,外部冲击能量主要由材料中应力的上升平衡,故材料应力-应变曲线弹性段的范围相应扩大,材料的强度亦随之上升。

值得注意的是,如应变率为 1 688 s^{-1}、2 608 s^{-1}的 2 条应力-应变曲线所示,在应变率较低时,材料并未表现出明显的屈服现象,应力一直随应变的上升而增大直至破坏;但当应变率较大(3 901、4 691、5 100 s^{-1})时,试件的应力-应变曲线在材料破坏前具有明显的屈服及应变软化特征,即峰值后的应力随应变的增加而减小;特别是在应变率为 4 691 s^{-1}、5 100 s^{-1}时,应力-应变曲线在微弱下降后又有一定幅度的回升,依次呈现出屈服、应变软化和应变强化现象,具有典型的玻璃态聚合物压缩曲线特征。

实验中试件受到垂直于铺层方向的面外冲击加载,在该方向无轴向承载的纤维,而碳纤维的横向压缩模量较低,同时由于冲击时间较短,试件变形较小,故在加载过程中外部冲击能量主要由基体承担,且纤维受横向载荷时其发生失稳屈曲、压断及由此导致的层间应力不均匀现象的概率较小,因此基体的力学特性在复合材料的承载过程中呈现得较为明显。

Ludwik-Davidenkov-Orowan (LDO)理论认为固体高聚物脆性破坏和塑性流动为 2 个互不相关的独立过程,在一定应变率下脆性破坏应力和屈服应力与温度的关系为 2 条独立的特征曲线,改变应变率则曲线的相对位置产生移动,同一材料随实验的条件不同,既可能率先发生脆性破坏现象,亦可先发生屈服现象[15]。显然,在本文的实验中,随着应变率的上升,环氧树脂基体从直接发生脆性破坏转变为先发生屈服继而由于裂纹扩展等因素破坏,这一转变反映在材料的冲击力学性能上,使不同应变率下的应力-应变曲线呈现出不同特征。

分别求出湿态试件及干态试件在不同应变率下所能达到的应力峰值,以应变率为横轴、应力峰值为纵轴作图 4,选用幂函数对实验数据进行拟合。湿态试件和干态试件的拟合方程分别为

$$\sigma = 0.603\ 89\dot{\varepsilon}^{0.747\ 04} \tag{6}$$

$$\sigma = 0.420\ 57\dot{\varepsilon}^{0.784\ 11} \tag{7}$$

如图 4 所示:随着实验中应变率的上升,材料所能达到的最大应力亦随之上升。当应变率从 1 500 s^{-1}增加到接近 6 000 s^{-1}时,湿热处理后的试件和干态试件所能达到的应力峰值均增加了近 3 倍,由此可见无论是在湿热环境下还是干态环境中,该种材料的强度均具有较高的应变率敏感性。同时,拟合曲线显示在高应变率冲击实验中,经过湿热处理的试件相较于干态试件具有更高的冲击压缩强度,垂直铺层方向的应力峰值最高有 12.45% 的增幅,该值随应变率的上升而下降,即湿热对材料冲击强度的增强随着应变率的上升而减弱。

大量研究表明水分和高温通常会使材料的力学性能发生退化[7-11],然而在 1 500～6 000 s^{-1}的高应变率下,经过湿热处理的 Carbon/Epoxy 复合材料层合板试件的冲击强度因水分吸收而相对于干态试件有所增加。这与准静态实验有很大的差异。

Woldesenbet 等[16]认为湿热环境下材料的冲击力学性能由基体塑化和纤维/基体界面退化共同决定。研究表明,基体的塑化总会导致复合材料的

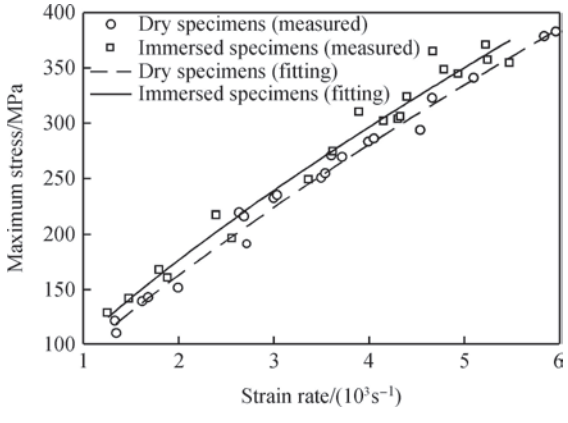


图 4　不同吸湿量 Carbon/Epoxy 复合材料层合板试件应力峰值-应变率曲线

Fig. 4　Maximum stress-strain rate curves of Carbon/Epoxy composite laminate specimens for different amount of moisture absorption

http://fhclxb.buaa.edu.cn

赠阅 复合材料学报

动态特性有明显的增加，而纤维/基体界面退化会削弱材料的力学性能，材料对水分的吸收率越高，基体的塑化越强，纤维/基体接触面的退化也越严重。

本文实验中垂直铺层方向的冲击能量主要由树脂基体吸收，因此基体的承载能力对材料的力学性能影响显著。基于 Woldesenbet 等[16]的研究成果可以推断：造成本文实验中 Carbon/Epoxy 复合材料层合板试件冲击强度因水分吸收而相对于干态试件有所增加的原因可能是在实验所给的吸湿量和温度下，对于材料垂直铺层方向的冲击力学性能，树脂基体塑化所造成的影响强于纤维/基体接触面退化的影响。

3 结 论

研究了碳纤维增强环氧树脂基(Carbon/Epoxy)复合材料层合板试件在湿热环境及高应变率下的冲击力学性能，实验结论如下。

(1) Carbon/Epoxy 复合材料层合板试件在脱湿和吸湿过程中均呈现出两段式的特点，存在二次脱(吸)水现象。

(2) Carbon/Epoxy 复合材料层合板垂直铺层方向的压缩性能具有较强的应变率敏感性。随着应变率的上升，材料变形的弹性范围扩大，弹性段所能达到的最大应力迅速上升，材料在整个变形过程中所能达到的应力峰值也相应增加。当应变率从 1 500 s^{-1}增加到近 6 000 s^{-1}时，实验达到的峰值应力增加了近 3 倍，材料抗压强度明显提高，同时逐渐呈现出典型的玻璃态聚合物压缩特征。但不同应变率下材料弹性段的弹性模量并无明显差异。

(3) 湿热处理后的试件，其垂直铺层方向的动态强度较干态试件的有最大 12.45%的增幅，即湿热处理使该种材料的冲击强度上升。这种上升在应变率较低时比较明显。

以上结论对 Carbon/Epoxy 复合材料层合板的设计及使用具有一定意义，对其他复合材料的研究也具有一定的参考价值，特别是揭示了吸湿在一定条件下能够提升材料的冲击力学性能这一事实，这与准静态下的实验结果具有重大差异。然而本文仅研究了一种吸湿量下材料力学性能的变化，未能系统提出吸湿对材料性能的影响，也未能对其影响机制进行深入探索，这一部分有待在后续工作中进一步研究。

参考文献：

[1] HOSUR M V, ALEXANDER J, VAIDYA U K, et al. High strain rate compression response of carbon/epoxy laminate composites[J]. Composite Structures, 2001, 52(3): 405-417.

[2] GILAT A, GOLDBERG R K, ROBERTS G D. Experimental study of strain-rate-dependent behavior of carbon/epoxy composite[J]. Composites Science and Technology, 2002, 62(10): 1469-1476.

[3] SHOKRIEH M M, OMIDI M J. Investigation of strain rate effects on in-plane shear properties of glass/epoxy composites [J]. Composite Structures, 2009, 91(1): 95-102.

[4] HSIAO H M, DANIEL I M. Strain rate behavior of composite materials[J]. Composites Part B: Engineering, 1998, 29(5): 521-533.

[5] EI-HABAK A M A. Compressive resistance of unidirectional GFRP under high rate of loading[J]. Journal of Composites Technology and Research, 1993, 15(4): 311-317.

[6] 王正道，赵桂平，马君峰，等. 碳/环氧树脂复合材料应变率效应的实验研究[J]. 复合材料学报，2007，24(2)：113-119.
WANG Z H, ZHAO G P, MA J F, et al. Experiment study on the strain rate behavior of carbon/epoxy composite materials[J]. Acta Materiae Compositae Sinica, 2007, 24(2): 113-119 (in Chinese).

[7] JEDIDI J, JACQUEMIN F, VAUTRIN A. Accelerated hygrothermal cyclical tests for carbon/epoxy laminates[J]. Composites Part A: Applied Science and Manufacturing, 2006, 37(4): 636-645.

[8] WISNOM M R, KHAN B, HALLETT S R. Size effects in unnotched tensile strength of unidirectional and quasi-isotropic carbon/epoxy composites[J]. Composite Structures, 2008, 84(1): 21-28.

[9] 张静，张琦，马会平，等. G827/5224 和 G803/5224 碳纤维增强环氧树脂湿热老化的研究[J]. 材料工程，2005，5(3)：16-20.
ZHANG J, ZHANG Q, MA H P, et al. Study of hydrothermal aging of carbon fiber/epoxy resin composites G827/5224 and G803/5224[J]. Equipment Environmental Engineering, 2005, 5(3): 16-20 (in Chinese).

[10] 刘建华，曹东，张晓云，等. 树脂基复合材料 T300/5405 的吸湿性能及湿热环境对力学性能的影响[J]. 航空材料学报，2010，30(4)：75-80.
LIU J H, CAO D, ZHANG X Y, et al. Influence of hygrothermal environment on absorption and mechanical properties of advanced composite T300/5405[J]. Journal of Aeronautical Materials, 2010, 30(4): 75-80 (in Chinese).

[11] COLLINGS T A, STONE D E W. Hygrothermal effects in CFRP laminates: Strains induced by temperature and mois-

http://fhclxb.buaa.edu.cn

ture[J]. Composites, 1985, 16(4): 307-316.

[12] 朱梅庄，何润忠，郑锡涛，等. 树脂基复合材料层合板湿热环境吸湿实验方法：HB 7401—1996[S]. 北京：中国标准出版社，1996.
ZHU M Z, HE R Z, ZHENG X T, et al. Experimental method for moisture absorption of resin-base composite Laminates: HB 7401—1996[S]. Beijing: Standards Press of China, 1996 (in Chinese).

[13] KOLSKY H. An investigation of the mechanical properties of materials at very high rates of loading[J]. Proceedings of the Royal Society A—Mathematical Physical and Engineering Sciences, 1949, 62(11): 676-700.

[14] HOPKINSON B. A method of measuring the pressure produced in the detonation of high explosives or by the impact of bullets[J]. Philosophical Transactions of the Royal Society of London, Series A, Containing Papers of a Mathematical or Physical Character, 1914, 213(89): 437-456.

[15] 沃德 I M. 固体高聚物的力学性能[M]. 中国科学院化学研究所高聚物力学性能组，译. 北京：科学出版社，1980：357.
WARD I M. Mechanical properties of solid polymers[M]. China Institute of Chemistry, Mechanical Properties of Polymers Group, Translated. Beijing: Science Press, 1980: 357 (in Chinese).

[16] WOLDESENBET E, GUPTA N, VINSON J R. Determination of moisture effects on impact properties of composite materials[J]. Journal of Materials Science, 2002, 37(13): 2693-2698.

Dynamic compressive properties of Carbon/Epoxy composite laminates under hygrothermal environment

WU Yiting, GU Dongyun*, LI Chen

(School of Aerospace Engineering, Tsinghua University, Beijing 100084, China)

Abstract: With the extensive application of fiber reinforced composites, the study on its dynamic mechanical properties under hygrothermal environment is provided with theoretic research significance and practical application value. Fristly, hygrothermal treatment was performed on carbon fiber reinforced epoxy (Carbon/Epoxy) composite laminate specimen. The high strain rate compression experiment of dry/wet state specimen was performed using split hopkinson pressure bar (SHPB) technology. And the experimental results were analyzed. The results indicate that a two stages characteristic is presented in the process of dehydration/rehydration of the material, with an effect of secondary dehydration/rehydration, the strength of Carbon/Epoxy composite laminates have the strain rate sensitivity in the vertical layer direction, the strength increases nearly threefold as the strain rate increase from 1 500 s^{-1} to 6 000 s^{-1}, with an extremely slight change of the elastic modulus. Meanwhile, hygrothermal treatment can improve the dynamic mechanical performance of this kind of material. The material after 20 d moisture absorption exhibits the highest dynamical strength, up to 12.45% growth, and the rise of dynamical strength of material by moisture absorption is more obvious when the strain rate is relatively low.

Keywords: carbon fiber reinforced composites; hygrothermal environment; high strain rate; dynamic compression; split hopkinson pressure bar (SHPB)

http://fhclxb.buaa.edu.cn
http://fhclxb.buaa.edu.cn
http://fhclxb.buaa.edu.cn

复合材料学报
Acta Materiae Compositae Sinica
第 33 卷 第 2 期 2016 年 2 月
Vol. 33 No. 2 February 2016
DOI：10.13801/j.cnki.fhclxb.20151014.001

赠阅 复合材料学报

碳纤维/环氧树脂复合材料制孔损伤综合评价方法

全下文载

温泉[1]，郭东明[2]，高航[2,*]，赵冬[3]

（1. 东北大学 机械工程与自动化学院，沈阳 110819；2. 大连理工大学 精密与特种加工教育部重点实验室，大连 116024；
3. 大连华锐重工股份有限公司 通用减速机厂，大连 116013）

摘 要： 碳纤维/环氧树脂(C/E)复合材料在制孔过程中容易产生毛刺、撕裂和分层等多种加工损伤，对加工损伤进行合理有效的评价是复合材料构件经济性和可靠性的重要保证。针对现有纤维增强复合材料制孔损伤评价方法的单一性和局限性，首先，基于统计方法的相对指标法，提出了综合考虑毛刺、撕裂及分层损伤的 C/E 复合材料制孔损伤综合评价的新方法，建立了损伤因子的数学模型。随后，根据评价指标的关联性，采用刀具磨损试验确定了数学模型中的所有系数，以及判别 C/E 复合材料制孔质量合格与否的临界损伤因子值。最后，通过超声波探伤对提出的评价方法的准确性进行了验证。结果表明：采用提出的 C/E 复合材料制孔损伤综合评价方法，能够有效地反映和评价不同加工参数下的制孔质量状况。

关键词： 碳纤维/环氧树脂复合材料；制孔；质量评价；损伤；评价方法

中图分类号： TB332 **文献标志码：** A **文章编号：** 1000-3851(2016)02-0265-08

碳纤维/环氧树脂(Carbon/Epoxy，C/E)复合材料因其优异的性能，在航空航天、国防军工等高新技术领域及民用产品的研制中得到了广泛应用[1-3]。为了满足装配要求，C/E 复合材料构件上通常有众多的通孔和盲孔需要进行机械加工。据统计，在航空航天制造业中，由制孔质量问题导致的废品率高达 60%[4]，飞行器结构有 70%以上的破坏都发生在其连接部位[5]，制孔质量成为影响复合材料构件力学性能和使用寿命的关键因素[6-8]。另外，制孔加工通常是 C/E 复合材料结构件的最终加工工序，其质量问题一般无法通过后续工序进行修复。

零件的加工质量包括机械加工精度和加工表面质量 2 个方面。对于金属零件，加工质量评价指标主要指尺寸精度和表面粗糙度。对于复合材料而言，表面粗糙度对其加工质量的影响并不显著，而加工中特有的损伤是影响其加工质量的主要因素。另外，同样对于毛刺损伤，金属加工毛刺具有一定的高度和厚度，而复合材料制孔毛刺通常产生在出口处材料表层，不具有明显的突起高度。除了在形态和分布上的区别之外，复合材料加工时还会出现特有的撕裂、分层和树脂烧伤等损伤，因此，常规的金属加工损伤评价方法不适用于复合材料的损伤评价。

国内外学者尝试提出了一些纤维增强复合材料制孔损伤的评价方法。张厚江[9]采用孔出口两侧撕裂长度的平均值对其进行评价，该方法没有考虑撕裂宽度和孔径的影响。对于分层损伤，Chen[10]提出比直径法分层因子：$F_d=D_{max}/D_0$，其中：D_{max} 为分层损伤区的最大直径；D_0 为孔的名义直径。Faraz 等[11]采用比面积法计算分层因子，其表达式为 $F_d=(A_{del}-A_0)/A_0$，其中：A_{del} 为分层损伤的面积；A_0 为孔的面积。Davim 等[12]分析了分层损伤的 2 种极限形式，提出了修正的分层因子，即 $F_d=\alpha\frac{D_{max}}{D_0}+\beta\frac{A_{max}}{A_0}$，其中：$\alpha$ 为狭长分层的权重系数；β 为大面积分层的权重系数；A_{max} 为 D_{max} 所在圆的面积。该方法综合了以上 2 种分层损伤评价方法，比单纯采用比直径法或比面积法获得了更好的

收稿日期： 2015-04-13；**录用日期：** 2015-07-13；**网络出版时间：** 2015-10-14 14:33
网络出版地址： www.cnki.net/kcms/detail/11.1801.TB.20151014.1433.002.html
基金项目： 国家“973”计划(2014CB046500)；国家自然科学基金(51505074)；中央高校基本科研业务费专项资金(N140303005)
通讯作者： 高航，教授，博士生导师，研究方向为复合材料加工及超精密磨削。 E-mail：gaohang@dlut.edu.cn

引用格式： *温泉，郭东明，高航，等. 碳纤维/环氧树脂复合材料制孔损伤综合评价方法[J]. 复合材料学报，2016，33(2)：265-272. WEN Q，GUO D M，GAO H，et al. Comprehensive evaluation method for carbon/epoxy composite hole-making damages[J]. Acta Materiae Compositae Sinica，2016，33(2)：265-272 (in Chinese).*

http://fhclxb.buaa.edu.cn

评价效果。

上述方法多数是针对分层损伤的研究，都仅从单一损伤方面对孔的加工质量进行评价，然而，实际加工中产生的损伤形式较为复杂，各种损伤往往伴随产生，到目前为止，对 C/E 复合材料制孔质量的评价缺少合理有效的方法，各种形式的损伤对于制孔质量的综合影响作用尚不明确。随着应用领域对 C/E 复合材料构件装配精度和力学性能要求的不断提高，毛刺和撕裂等损伤对装配精度影响较大，不容忽视。因此，对 C/E 复合材料制孔损伤建立全面有效的表征评价方法，是 C/E 复合材料加工和应用中亟待解决的问题。

本文在分析和借鉴现有纤维增强复合材料制孔评价方法的基础上，尝试提出一种基于统计分析的 C/E 复合材料制孔损伤评价新方法，综合考虑毛刺、撕裂及分层几种损伤形式对制孔质量的影响程度，并通过试验对该评价方法的有效性进行验证。

1　制孔损伤评价方法的提出

对 C/E 复合材料制孔毛刺、撕裂、出口分层 3 种加工损伤，本文基于统计方法中的相对指标法，根据每一种加工损伤本身的性质选择各自的对比基准，将从试验中获取的数值与预期的数值进行对比，反映二者之间的差异程度，在对整体和每个个体进行分析的基础上，研究加工质量整体的变化规律。

1.1　毛刺损伤

C/E 复合材料制孔毛刺损伤是指加工后，材料表层未被完全切断的部分纤维，其方向与表层纤维的铺层方向相同。毛刺损伤会影响 C/E 复合材料的装配精度。对于长度小于 0.5 mm 的小毛刺，可以认为对孔的装配质量没有影响而忽略不计；对于长度大于 0.5 mm 的长毛刺，按照其形状不同，分别采用不同的评价指标：即宽度小于 0.1 mm 的细毛刺采用长度进行表征，宽度大于 0.1 mm 的宽毛刺则采用面积进行表征，如图 1(a)所示。引入毛刺损伤因子 k_1 来表征出口毛刺损伤对制孔质量的影响程度，则 k_1 可以表示为

$$k_1 = \alpha' \frac{\sum_{i=1}^{n} L_i}{D} + \beta' \frac{\sum_{j=1}^{m} A_j}{A} \tag{1}$$

式中：$\sum_{i=1}^{n} L_i$ 为孔周围未切断的细毛刺的长度和；$\sum_{j=1}^{m} A_j$ 为宽毛刺的面积累加；借鉴现有文献中的比直径分层因子和比面积分层因子评价方法，采用孔直径 D 作为细毛刺的对比基数，采用孔面积 A 作为宽毛刺的对比基数；α' 和 β' 为衡量细毛刺和宽毛刺对制孔质量影响程度的加权系数，令 $\alpha'+\beta'=1$。

1.2　撕裂损伤

撕裂损伤通常具有一定的宽度，如图 1(b)所示，因此，采用面积参数对其进行表征。依据制孔撕裂长度不大于孔径的 3 倍，宽度不大于 1.8 mm 的原则[5]，选择 $3D\times1.8$ 作为撕裂损伤的对比基准，可得撕裂损伤对制孔质量的影响因子为

$$k_2 = \frac{\sum_{h=1}^{l} A_h}{3D\times1.8} \tag{2}$$

式中：$\sum_{h=1}^{l} A_h$ 为孔周每一小部分撕裂面积的累加。

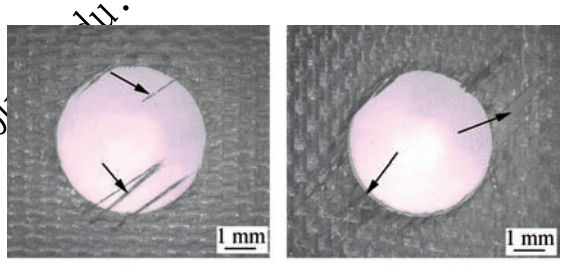


图 1　C/E 复合材料制孔毛刺与撕裂损伤

Fig. 1　Burr and spalling damages of C/E composites

1.3　出口分层损伤

C/E 复合材料制孔分层损伤，通常出现在出口侧的表面几层材料之间，损伤大小通常需要通过超声扫描等设备进行检测。在对大量 C/E 复合材料制孔后的出口形貌进行观察时，发现孔的周围经常出现部分表层纤维与基体分开，产生小幅度翘起的现象即出口分层。相对于孔内壁分层，出口分层不需要借助超声波等检测设备，易于观察和测量。因此，为了使所建立的评价方法便于在实际生产中应用，本文在建立分层损伤评价模型时，仅对出口分层进行评价。

C/E 复合材料制孔出口分层形貌及测量方法如图 2 所示。从图 2(a)可以看出，出口分层除了像孔的内壁分层一样在层与层之间扩展外，还会沿着刀具进给方向向材料外部扩展，即损伤区域具有一定的高度。然而，由于出口分层材料与整体材料之

http://fhclxb.buaa.edu.cn

赠阅 复合材料学报

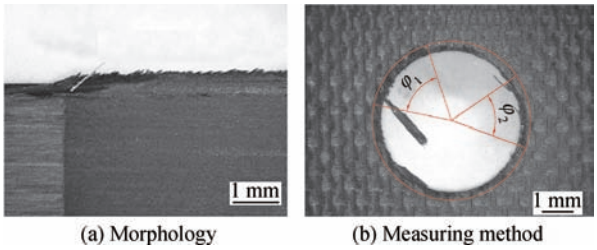


图 2　C/E 复合材料制孔出口分层形貌与测量方法

Fig. 2　Morphology and measuring method of C/E composite exit delamination

间只有微小的分离，对其进行高度测量较为困难，因此，采用分层扩展的面积作为其评价指标。出口分层并没有沿着孔周围的区域均匀扩展，而是集中分布在孔周某些圆弧形的区域内，如图 2(b)中夹角 φ_1 和 φ_2 所夹的孔边圆弧形区域所示。因此，对出口分层的评价采用其面积累加与孔的面积比来确定。具体计算时需测量纤维翘起所形成的孔周外圆的面积 A_d 以及出口分层区域所占的角度之和即 $\sum_{p=1}^{q}\varphi_p$。由此，出口分层损伤对加工质量的损伤因子为

$$k_3 = \frac{(A_d - A)\cdot\dfrac{\sum_{p=1}^{q}\varphi_p}{2\pi}}{A} \tag{3}$$

1.4　损伤综合评价方法

第 1.1 节～第 1.3 节分别对 C/E 复合材料的制孔毛刺、撕裂、分层几种单一形式的损伤进行了评价，都仅从单一方面来反映制孔质量的好坏，存在较大的偶然性和不规律性。要提出一种科学合理的 C/E 复合材料制孔损伤评价方法，就需要全面考虑制孔毛刺、撕裂及分层损伤对制孔质量的综合影响。本文在对各种损伤形式的损伤因子进行标准化处理后，采用加权求和的方法，得到综合的损伤因子。

考虑到各种类型的损伤对整体制孔质量的影响程度不同，如细小毛刺对孔质量的影响相对微小，而分层损伤的存在会使构件的力学性能显著降低，给构件的长期使用带来安全隐患。因此，在建立制孔毛刺、撕裂和分层损伤的综合数学模型时，为了体现每种损伤对整体制孔质量的影响程度不同，对各损伤因子应分别给予不同的加权系数。

综合制孔毛刺、撕裂和分层 3 种加工损伤的损伤因子 k 为

$$k = ak_1 + bk_2 + ck_3 \tag{4}$$

$$k = a\left[\alpha'\left(\frac{\sum_{i=1}^{n}L_i}{D}\right)^2 + \beta'\frac{\sum_{j=1}^{m}A_j}{A}\right] + b\frac{\sum_{k=1}^{l}A_k}{3D\times 1.8} + c\left(\frac{(A_d - A)\cdot\dfrac{\sum_{p=1}^{q}\varphi_p}{2\pi}}{A}\right) \tag{5}$$

式中：系数 a、b 和 c 分别为毛刺、撕裂和分层损伤对制孔质量影响程度的加权系数。由于只有细毛刺采用了长度比，而其他各项都为面积比，为了使各评价指标具有可公度性，将损伤因子进行标准化处理，因此，式(5)中对细毛刺的损伤因子值取平方。

2　损伤评价模型中系数的确定

损伤的产生与刀具磨损是 C/E 复合材料制孔体系中评价指标的关联性因素。在制孔过程中，刀具的磨损程度对加工质量具有极其重要的影响，加工损伤的严重程度随刀具磨损状态动态变化。在稳定磨损阶段，刀具磨损速率和加工损伤程度变化不大。随着刀具磨损量增加，切削刃变钝，不能锋利地切断纤维，导致毛刺、撕裂和分层等损伤逐渐增加。因此，制孔过程中刀具磨损量的变化规律可以反映损伤程度随制孔数量的变化规律。通过比对同组试验中刀具磨损规律和损伤因子的变化规律，可以确定出评价方法中的各个系数。

2.1　系数的确定方法

刀具磨损试验采用直径∅5 mm 的金刚石涂层刀具，C/E 复合材料板厚度为 5 mm，在主轴转速 9 000 r/min，进给速度 25 mm/min 的参数条件下，共进行了 3 次试验。利用 KEYENCE VHX-600E 超景深显微镜对试验得到的制孔出口形貌和刀具磨损量进行观测。图 3 为 C/E 复合材料的制孔出口形貌，随着制孔个数的增加，出口处毛刺的数量和程度明显增加，制孔损伤程度越来越严重。

图 4 为刀具后刀面磨损量的测量位置。如图 4 所示，采用刀具后刀面磨损量 VC 来评价试验中刀具的磨损程度。图 5 给出了 3 次磨损试验所得磨损量 VC 的平均值随制孔个数的变化曲线，可以看出随着制孔个数的增加，刀具后刀面的磨损量 VC 逐渐变大，符合刀具磨损曲线的 3 个阶段，即：在制孔个数小于 30 时，刀具的磨损量 VC 快速增加；此后磨损量 VC 变化较小，进入稳定磨损阶段；当制孔个数大于 80 之后，磨损曲线斜率增大，磨损

http://fhclxb.buaa.edu.cn
http://fhclxb.buaa.edu.cn

赠阅 复合材料学报

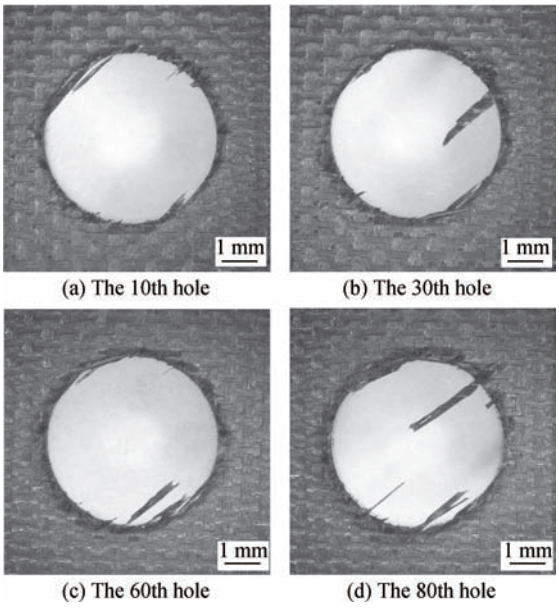


图 3　C/E 复合材料制孔出口形貌

Fig. 3　Exit morphologies of C/E composite holes

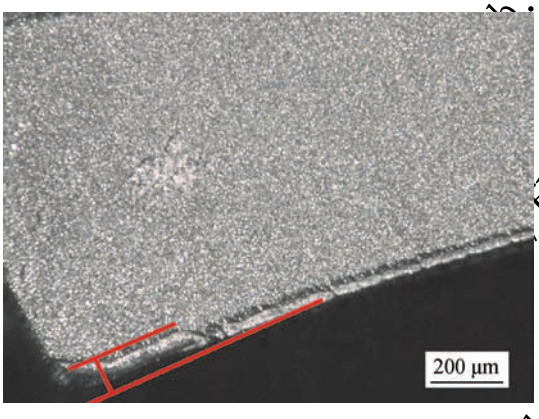


图 4　刀具后刀面磨损量的测量位置

Fig. 4　Measurement position of tool flank wear

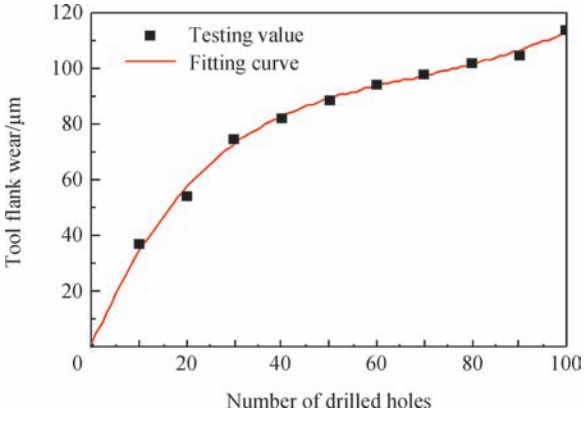


图 5　3 次磨损试验刀具后刀面磨损量 VC 平均值随制孔个数的变化

Fig. 5　Variance of tool flank wear VC average values with number of drilled holes for three times of wear tests

量 VC 超过100 μm，表明刀具进入剧烈磨损阶段。

图 6 为各单独损伤因子随制孔个数的变化。可见，毛刺与撕裂因子随制孔个数的变化没有规律性，分层因子虽有一定的规律性，但在数值上波动较大。证明 C/E 复合材料制孔时，几种损伤形式的产生存在随机性，彼此之间没有必然的联系。例如，当毛刺损伤严重时，出口分层损伤可能会较轻，任何一种损伤都很难准确代表和反映出整体的制孔质量。而目前，文献中已有的复合材料制孔损伤评价方法如平均值法[9]、比面积法[10]和比长度法[11]等，均针对单一的损伤形式进行评价。因此，本文提出全面考虑各种损伤形式的综合评价方法，希望通过几种损伤因子的求和来更准确地表征复合材料的制孔质量。

2.2　系数确定的结果与讨论

在确定评价模型式(5)中的各项系数时，由于各种类型的损伤对整体制孔质量的影响程度不同，需要根据实际情况对模型中系数的大小进行控制。例如，细毛刺由于与基体材料之间的连接部分较小，在受到轻轻的摩擦后可能会脱落；而宽毛刺因有在一定的宽度，从基体材料上脱落相对困难，对孔的装配质量影响较大，因此在确定系数时需使 $\beta'>\alpha'$，且 $\alpha'+\beta'=1$。而对于毛刺、撕裂和分层损伤的权重系数 a、b 和 c，由于出口分层对制孔质量的影响最为严重，在确定系数时，应将分层损伤的加权系数 c 取为三者中的最大值，且满足 $a+b+c=1$。

基于以上原则，采用试凑法，将 α' 的数值依次取为 0.1，0.2，0.3，0.4，令毛刺损伤权重系数 $a=0.1, 0.15, \cdots, 0.4$，撕裂损伤权重系数 b 依次取为 0.1，0.15，…，0.4，分层损伤权重系数 c 大于 a 和 b。将不同组合情况下的系数值代入损伤评价模型式(5)，绘制相应的损伤因子随制孔个数的变化曲线，并与加工中刀具后刀面磨损曲线进行对比，找出与刀具后刀面磨损曲线最接近时的一组数值。最终确定出损伤评价方法中的各系数分别为 $a=0.15$，$b=0.25$，$c=0.6$，细毛刺和宽毛刺的匹配系数 $\alpha'=0.2$，$\beta'=0.8$。

在以上系数条件下，绘制综合损伤因子 k 随制孔个数的变化趋势如图 7 所示。可见，损伤因子曲线也具有 3 个特征阶段，与刀具后刀面磨损量的变化趋势吻合得较好。

从刀具后刀面的磨损情况来看，当制孔数量达到 80 时，刀具出现了快速磨损的趋势，一般来说，此时的制孔质量较差，不适于应用。因此，以此时

http://fhclxb.buaa.edu.cn

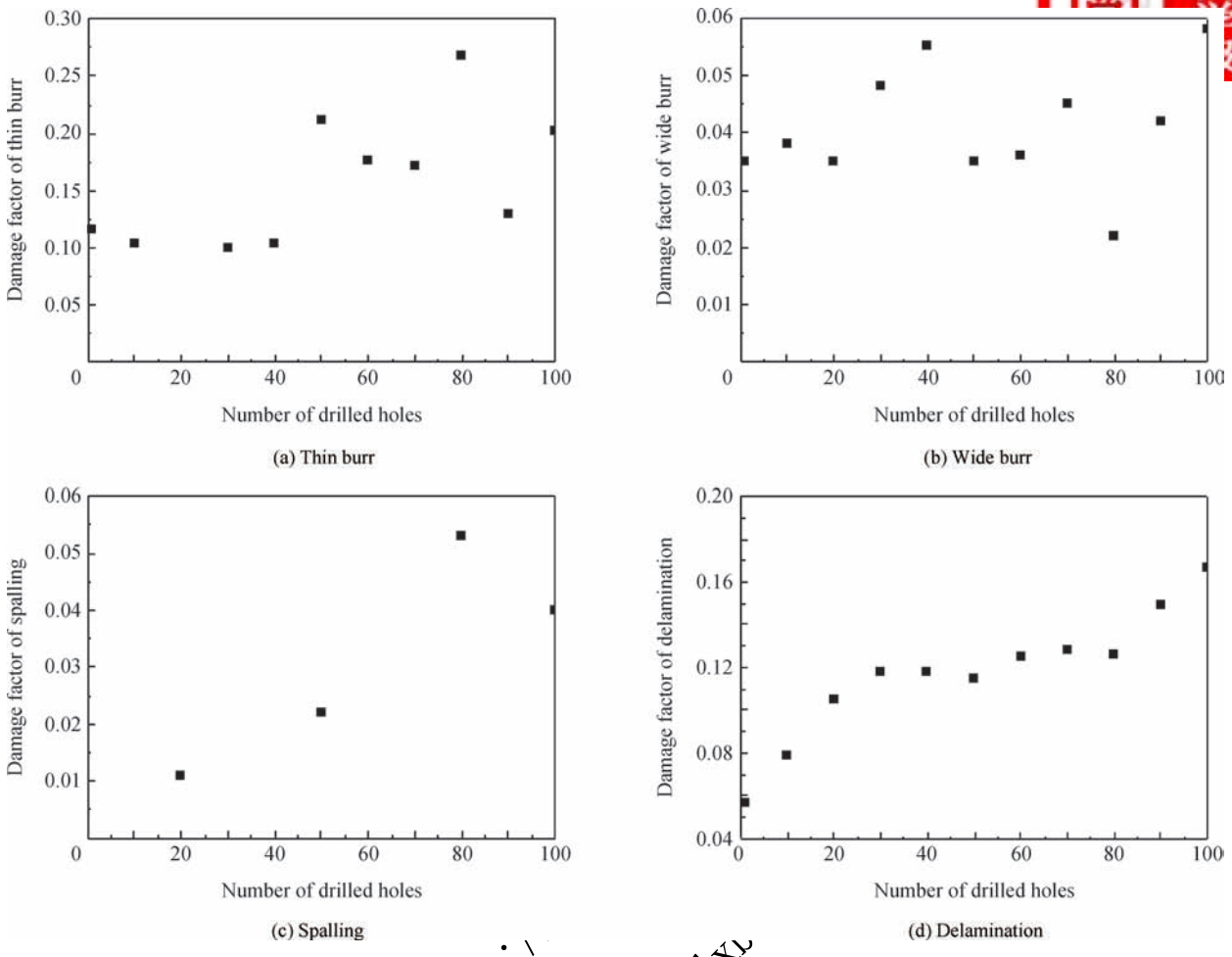


图 6　各单独损伤因子随 C/E 复合材料制孔个数的变化

Fig. 6　Variance of individual damage factor with number of drilled holes for C/E composites

的损伤因子值作为判别制孔质量合格与否的标准，即当孔的损伤因子 k 数值超过 0.097 时，认为孔的质量为不合格。

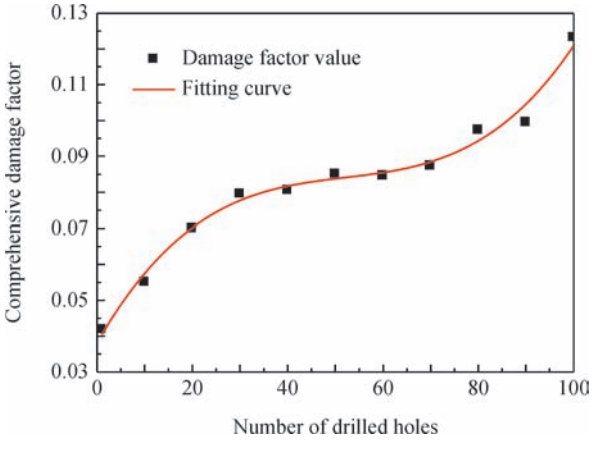


图 7　综合损伤因子 k 随 C/E 复合材料制孔个数的变化

Fig. 7　Variance of comprehensive damage factor k with number of drilled holes for C/E composites

3　损伤评价方法有效性的验证

第 1 节和第 2 节提出的 C/E 复合材料制孔损伤评价方法是否合适，其评价的有效性和可靠性如何，需要通过试验进行检验。由于目前关于 C/E 复合材料制孔质量合格与否的标准，少有公开的文献参考，因此，以孔周材料的内部是否存在损伤作为判定制孔质量合格与否的依据。文中提出的制孔损伤评价方法，是基于孔出口处易于观测的损伤，而孔周围材料内部损伤的检测需要借助无损检测设备。

采用 Olympus PANAMETRICS-NDT Model 5800 型超声 A 扫描数字探伤仪对制孔前后的复合材料板进行检测，检测结果如图 8 所示。分析超声波扫描的结果波形，可以判断出材料内部是否有分层损伤。

对于无孔基板，如图 8(a)所示，1～4 分别表示板上 4 个检测位置，声波在传递过程中没有遇到干

http://fhclxb.

赠阅 复合材料学报

扰，在材料板的底面反射后，呈衰减的正弦波形式。而对于孔周含有内部分层的检测结果，如图 8(b)所示，5～8 分别表示孔周围 4 个检测位置，在底面回波之前存在一个较强的波，说明声波在到达底面之前发生了反射，由此可以推断，此时孔周的材料内部含有分层损伤。

采用上述方法，对大量不同制孔工艺参数条件和不同刀具直径进行制孔后的 C/E 复合材料板进行了损伤评价与超声检测，以其中 30 个孔为例，统计结果见表 1。采用文中提出的损伤评价方法与超声波检测内部损伤的误差仅为一个孔，误差率为 3.3%。证明本文提出的方法能够较好地对 C/E 复合材料的制孔质量进行表征，其评价结果具有一定的可信度。

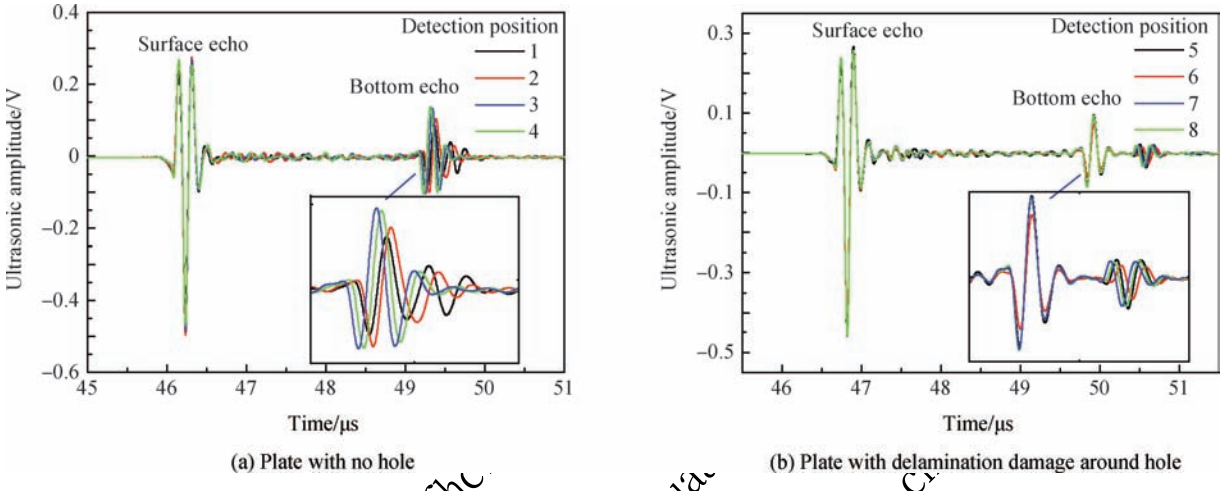
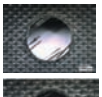
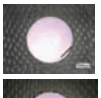
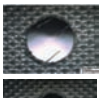
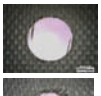
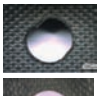
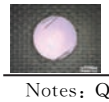


图 8　C/E 复合材料板超声 A 扫描检测结果

Fig. 8　Ultrasonic A scanning detection results of C/E composites

表 1　C/E 复合材料制孔质量评价与检测结果

Table 1　Evaluation and detection results of hole quality for C/E composites

Exit morphology	k	Evaluation	Detection	Exit morphology	k	Evaluation	Detection	Exit morphology	k	Evaluation	Detection
	0.046	Q	Q		0.052	Q	Q		0.056	Q	Q
	0.041	Q	Q		0.154	UQ	UQ		0.035	Q	Q
	0.094	Q	UQ		0.102	UQ	UQ		0.09	Q	Q
	0.042	Q	Q		0.039	Q	Q		0.004	Q	Q
	0.039	Q	Q		0.106	UQ	UQ		0.118	UQ	UQ
	0.003	Q	Q		0.087	Q	Q		0.031	Q	Q
	0.016	Q	Q		0.075	Q	Q		0.159	UQ	UQ
	0.197	UQ	UQ		0.004	Q	Q		0.035	Q	Q
	0.112	UQ	UQ		0.027	Q	Q		0.073	Q	Q
	0.058	Q	Q		0.28	UQ	UQ		0.051	Q	Q

Notes: Q — Qualified hole; UQ — Unqualified hole.

http://fhc
http://fhclxb.buaa
http://fhclxb.buaa.edu.cn

赠阅 复合材料学报

由以上分析可知，文中提出的考虑制孔毛刺、撕裂及分层损伤对 C/E 复合材料制孔质量影响的综合评价方法，相比单一形式的损伤评价方法，更加全面、科学合理，且便于应用于生产实际。另外，通过研究刀具磨损与损伤程度之间的关系，确定的评价方法中的系数和临界损伤因子值依赖于刀具类型和被加工材料类型，与加工工艺参数无关。本文仅对碳纤维/环氧树脂复合材料制孔损伤评价模型中的加权系数进行了试验确定，对于其他长纤维增强复合材料的制孔损伤，文中提出的评价方法仍然适用，但评价模型中的系数以及临界损伤因子值要重新通过试验确定。

4 结 论

(1) 针对现有纤维增强复合材料制孔损伤评价方法的单一性和局限性，综合考虑毛刺、撕裂及分层损伤对制孔质量的影响，基于统计方法的相对指标法，提出了一种科学合理的碳纤维/环氧树脂(Carbon/Epoxy，C/E)复合材料制孔损伤综合评价方法。

(2) 根据评价指标的关联性，采用刀具磨损试验，通过比对同组试验中刀具磨损规律和损伤因子的变化规律，确定了评价数学模型中的系数。在文中试验条件下，当毛刺、撕裂、分层损伤、细毛刺和宽毛刺对制孔质量影响程度的加权系数分别为 0.15、0.25、0.6、0.2 和 0.8 时，综合损伤因子 k 的变化规律与刀具后刀面磨损量的变化规律较一致，呈现与磨损曲线对应的 3 个阶段。此时，综合损伤因子 k 可以有效地反映制孔质量。

(3) 确定出临界损伤因子值为 0.097，即当损伤因子 k 大于此临界值时，刀具进入快速磨损阶段，制孔质量较差，不适于应用。超声波检测结果表明，采用综合损伤因子作为评价指标，能够有效地反映和评估不同工艺参数下的 C/E 复合材料制孔质量状况。

参考文献：

[1] 李威，郭权锋. 碳纤维复合材料在航天领域的应用[J]. 中国光学，2011，4(3)：201-212.
LI W，GUO Q F. Application of carbon fiber composites to cosmonautic fields[J]. Chinese Journal of Optics，2011，4(3)：201-212 (in Chinese).

[2] 吴良义. 先进复合材料的应用扩展：航空、航天和民用航空先进复合材料应用技术和市场预测[J]. 化工新型材料，2012，40(1)：4-9.
WU L Y. The application extend of advanced composite materials：Technology markets of ACM application in aeronautics，astronautics and civil aviation[J]. New Chemical Materials，2012，40(1)：4-9 (in Chinese).

[3] 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 technology for CFRP[J]. Acta Materiae Compositae Sinica，2015，32(2)：301-316 (in Chinese).

[4] STONE R，KRISHNAMURTHY K. A neural network thrust force controller to minimize delamination during drilling of graphite-epoxy laminates[J]. International Journal of Machine Tools and Manufacture，1996，36(9)：985-1003.

[5] 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，1992：148-149.
WANG Y B，ZHANG Q C. Connecting of composite structures[M]. Beijing：National Defence Industry Press，1992：148-149 (in Chinese).

[6] 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.
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).

[7] PERSSON E，ERIKSSON I，ZACKRISSON L. Effects of hole machining defects on strength and fatigue life of composite laminates[J]. Composites Part A：Applied Science and Manufacturing，1997，28(2)：141-151.

[8] O'HIGGINS R M，PADHI G S，MCCARTHY M A，et al. Experimental and numerical study of the open-hole tensile strength of carbon/epoxy composites[J]. Mechanics of Composite Materials，2004，40(4)：269-278.

[9] 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，1998：57.
ZHANG H J. Study on the drilling technology of CFRP[D]. Beijing：Beijing University of Aeronautics and Astronautics，1998：57 (in Chinese).

[10] 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.

[11] FARAZ A，BIERMANN D，WEINERT K. Cutting edge rounding：An innovative tool wear criterion in drilling CFRP composite laminates[J]. International Journal of Machine Tools and Manufacture，2009，49(15)：1185-1196.

[12] DAVIM J P，RUBIO J C，ABRAO A M. A novel approach based on digital image analysis to evaluate the delamination factor after drilling composite laminates[J]. Composites Science and Technology，2007，67(9)：1939-1945.

http://fhclxb.buaa.edu.cn

赠阅 复合材料学报

Comprehensive evaluation method for carbon/epoxy composite hole-making damages

WEN Quan[1], GUO Dongming[2], GAO Hang[2,*], ZHAO Dong[3]

(1. School of Mechanical Engineering and Automation, Northeastern University, Shenyang 110819, China;
2. Key Laboratory for Precision and Non-traditional Machining Technology of Ministry of Education, Dalian University of Technology, Dalian 116024, China;
3. Universal Speed Reducer Factory, Dalian Huarui Heavy Industry Group Company Limited, Dalian 116013, China)

Abstract: During the hole-making process of carbon/epoxy (C/E) composites, many kinds of processing damages are easy to appear such as burr, spalling and delamination. Reasonable and effective evaluation of processing damages is an important guarantee for the economy and reliability of the composite components. Due to the singleness and limitation of the existing evaluation method of fiber reinforced composite hole-making damages, firstly, a new and comprehensive evaluation method, which based on the relative index in statistical analysis, was proposed by overall taking consideration of burr, spalling and delamination damages and a mathematical model of damage factor was proposed. Then, according to the relevance of the evaluation indexes, all coefficients in the mathematical model and the critical value of damage factor, which decided whether composite hole-making quality is qualified, were determined through tool wear tests. At last, the precision of the proposed method was verified by ultrasonic detection. Results show that the comprehensive evaluation method of C/E composite hole-making damage proposed could effectively reflect and assess the hole-making quality under different processing parameters.

Keywords: carbon/epoxy composites; hole-making; quality evaluation; damage; evaluation method

http://fhclxb.buaa.edu.cn
http://fhclxb.buaa.edu.cn
http://fhclxb.buaa.edu.cn

复合材料学报
Acta Materiae Compositae Sinica
第 33 卷 第 2 期 2月 2016 年
Vol. 33 No. 2 February 2016
DOI：10.13801/j.cnki.fhclxb.20150616.002

赠阅 复合材料学报

水性上浆剂对碳纤维表面及碳纤维/环氧树脂复合材料界面性能的影响

全下文载

水兴瑶，刘猛，朱曜峰，傅雅琴*
（浙江理工大学 先进纺织材料与制备技术教育部重点实验室，杭州 310018）

摘 要： 以 4,4'-亚甲基双(异氰酸苯酯)(MDI)为扩链剂，将 Triton X-100(TX-100)引入到双酚 A 二缩水甘油醚(DGEBA)中，设计合成水性碳纤维上浆剂(DGEBA-MDI-TX-100)，并利用合成的水性上浆剂对碳纤维表面进行改性。在此基础上，以环氧树脂为基体，制备碳纤维/环氧树脂复合材料，研究了水性上浆剂改性碳纤维对碳纤维表面性能及其复合材料界面性能的影响。结果表明：与未经处理的碳纤维相比，经过上浆剂改性后的碳纤维润湿性能得到了较大的提高，与环氧树脂的接触角下降了 9.1%；与环氧树脂复合后制备的复合材料的界面剪切强度提高了 64.7%。

关键词： 碳纤维；水性上浆剂；表面改性；界面剪切强度；复合材料
中图分类号： TB332；TQ327.3 **文献标志码：** A **文章编号：** 1000-3851(2016)02-0273-07

碳纤维(CF)具有比重轻、模量高、导电、导热及膨胀系数小等突出优点[1-2]，被广泛应用于航天、航空、汽车、电子、机械、化工及轻纺等领域[3-4]，但碳纤维单独应用场合较少，绝大部分以复合材料的形式使用，其中，碳纤维增强树脂基复合材料是其主要品种之一。

由于碳纤维是由有机纤维在惰性气氛中经高温碳化而成的，碳纤维表面的活性基团较少，表面呈惰性，与树脂基体的结合性能较差[5-7]，从而影响复合材料的使用性能。为此，通常需要利用上浆剂对碳纤维表面进行改性处理[8]。一方面，利用上浆剂中的活性官能团促进碳纤维与树脂基体之间的结合[9]；另一方面，可以减少碳纤维在加工过程中由于反复摩擦而产生的毛丝现象。近年来，以水为溶剂或为分散剂的水性上浆剂由于对环境无污染、在生产中能耗低等优点而日益受到了人们的重视[10-14]。本课题组在前期通过对表面活性剂曲拉通 X-100(Triton X-100，TX-100)进行改性，得到了使纳米碳管在水中具有良好分散性的分散剂[15]。

为此，本研究在前期分散剂研究的基础上，以 4,4'-亚甲基双(异氰酸苯酯)(MDI)为扩链剂，将水溶性的 TX-100 引入到环氧树脂中常见的双酚 A 二缩水甘油醚(DGEBA)中，合成水性碳纤维上浆剂，并利用合成的上浆剂对碳纤维进行表面处理，期望通过上浆剂在碳纤维的表面引入环氧基团。在此基础上，以环氧树脂为基体，制备碳纤维/环氧树脂(CF/EP)复合材料；研究水性碳纤维上浆剂处理对碳纤维表面性能及其复合材料界面性能的影响。

1 实验材料及方法

1.1 原材料

实验原材料为聚丙烯腈碳纤维(T300B，直径 6.5 μm)，日本东丽集团，实验时，先用丙酮超声清洗 3 h 后用无水乙醇清洗数次，放置于 60 ℃的烘箱中烘干(命名为 Cleaned CF)；DGEBA，东京化成工业株式会社；MDI，上海阿拉丁试剂；曲拉通-100(TX-100)，上海阿拉丁试剂；E51(618)环氧树脂、低分子 650 聚酰胺固化剂和 660A 环氧树脂活性稀释剂，杭州五会港胶粘剂有限公司；聚乙二醇 200，天津科密欧化学试剂有限公司。

1.2 水性碳纤维上浆剂 DGEBA-MDI-TX-100 的合成

DGEBA(3.720 g，8 mmol)加入三角锥瓶中，

收稿日期：2015-04-13；录用日期：2015-06-09；网络出版时间：2015-06-16 13:45
网络出版地址：www.cnki.net/kcms/detail/11.1801.TB.20150616.1345.002.html
基金项目：国家自然科学基金(51473147)
通讯作者：傅雅琴，博士，教授，博士生导师，研究方向为纺织复合材料及复合技术。 E-mail：fyq01@zstu.edu.cn

引用格式： 水兴瑶，刘猛，朱曜峰，等. 水性上浆剂对碳纤维表面及碳纤维/环氧树脂复合材料界面性能的影响[J]. 复合材料学报，2016，33(2)：273-279. SHUI X Y，LIU M，ZHU Y F，et al. Effect of waterborne sizing agent on carbon fiber surface and properties of carbon fiber/epoxy composites interface[J]. Acta Materiae Compositae Sinica，2016，33(2)：273-279 (in Chinese).

http://fhclxb.buaa.edu.cn

复合材料学报 赠阅

在 70 ℃下，真空度在－0.08 MPa 下搅拌 30 min 除去水分。冷却至室温下加入 MDI(1.250 g，5 mmol)，在氮气保护下 70 ℃反应 8 h，加入 TX-100(3.900 g，6 mmol)70 ℃反应 16 h。合成水性碳纤维上浆剂 DGEBA-MDI-TX-100，合成路线如图 1 所示。

1.3　碳纤维的表面改性

将实验合成的 DGEBA-MDI-TX-100 溶于 100 mL的水中，高速搅拌 30 min 后，将丙酮清洗后的碳纤维束浸润在改性剂溶液中 3 min，然后慢速提拉，放置阴凉处自然晾干(命名为 Modified CF)。

1.4　碳纤维/环氧树脂复合材料的制备

将环氧树脂、低分子 650 聚酰胺固化剂和 660A 环氧树脂活性稀释剂按照 10∶7∶1 质量比混合均匀，放置于真空烘箱中除去气泡，缓慢地浇注在事先固定碳纤维的模具中，再将其置于 70 ℃下固化 3 h 得到碳纤维/环氧树脂复合材料，脱模后，将其在液氮中脆断，在显微镜下，观察复合材料的脆断面形貌。其中用于界面剪切强度(Interfacial Shear Stress，IFSS)的测试的试样为单纤维复合材料。为了比较，也制备了碳纤维复合材料。另外，为了满足临界断裂长度法测试的要求，在环氧树脂基体中加入了与稀释剂相同量的低分子量的聚乙二醇 200。

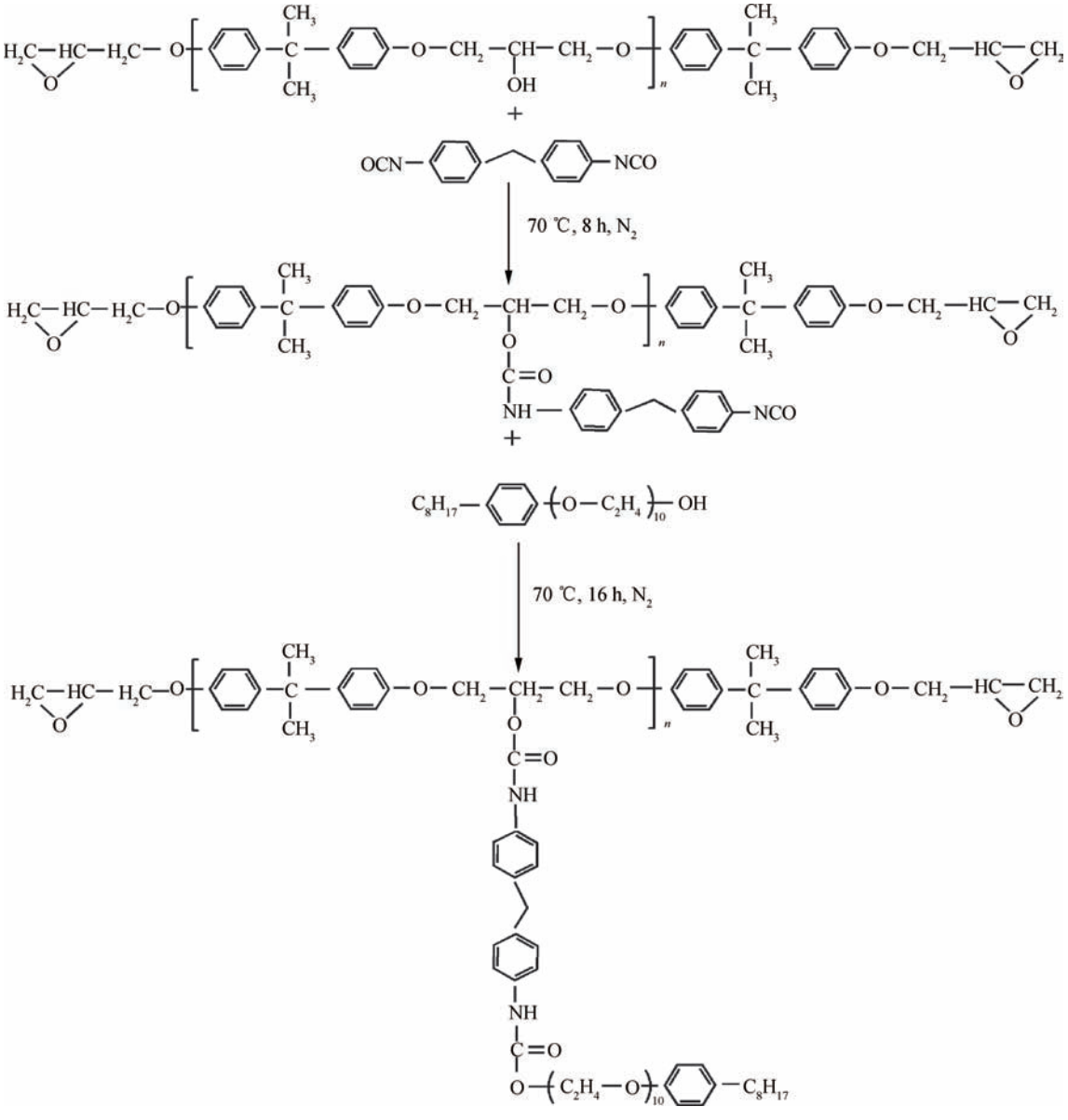


图 1　DGEBA-MDI-TX-100 的合成路线

Fig. 1　Synthesis path of DGEBA-MDI-TX-100

赠阅 复合材料学报

1.5 性能表征

采用美国热电公司的 Nicolet32 5700 型傅里叶变换红外(FTIR)谱图对合成的改性剂和 DGEBA 进行分析；利用德国 ZEISS，ULTRA55 型场发射电子显微镜(FE-SEM)对改性前后碳纤维表面形貌进行观察和能谱分析。使用 E51(618)环氧树脂和 660A 环氧树脂活性稀释剂按照质量比 10∶1 配比，喷涂在碳纤维表面，放置在 70 ℃烘箱中固化 24 h 后，用 Leica DM2700P 型偏光显微镜测量改性剂处理前后碳纤维表面的环氧树脂液滴的形态，并观察单纤维复合材料中单丝在拉伸过程中的断裂情况测量断裂长度，样本容量为 5，求平均值。

2 结果与讨论

2.1 DGEBA-MDI-TX-100 的基团分析

图 2 为 DGEBA 和实验合成的 DGEBA-MDI-TX-100 的 FTIR 谱图。DGEBA-MDI-TX-100 在 1 730.10 cm^{-1}和 1 535.70 cm^{-1}处分别为 C=O 的伸缩振动峰和 N—H 的吸收振动峰。DGEBA 在这 2 处未出峰。说明 MDI 中的异氰酸基团与 DGEBA 中的羟基或者 TX-100 中的羟基发生的接枝反应。而在 915 cm^{-1}左右 DGEBA 和 DGEBA-MDI-TX-100 都有出峰，此处为环氧基团的伸缩振动吸收峰，说明反应过程中环氧基团未发生反应。

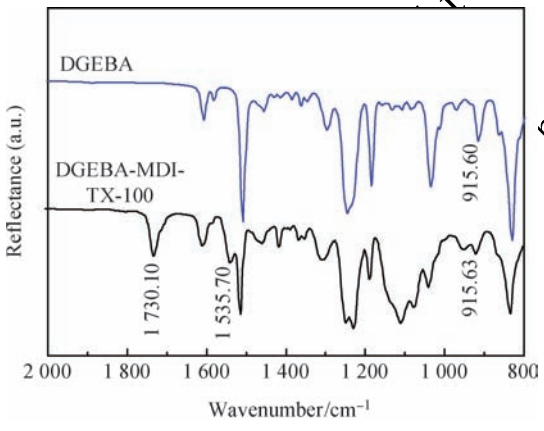


图 2 DGEBA 和 DGEBA-MDI-TX-100 的 FTIR 谱图

Fig. 2 FTIR spectra of DGEBA and DGEBA-MDI-TX-100

2.2 碳纤维表面的元素

图 3 为不同处理方式的碳纤维的表面 EDS。可以看出，无论是 CF，还是 Cleaned CF，表面含有 90%左右的 C 元素和 10%左右 O 元素，CF 中 O 与 C 的质量比为 0.108，Cleaned CF 中 O 与 C 的质量比为 0.114，O 与 C 的质量比较低，表明碳纤维表面的含氧基团均比较少。一般碳纤维在出厂时都有经过上浆剂处理，但与 CF 相比，Cleaned CF 中的 C、O 含量并未有明显变化，可能由于碳纤维的放置时间过长或者出厂时上浆剂的含量过低导致。从图 3(c) 中可以看出，Modified CF 中 O 与 C 质量比达到了 0.226，较改性前有了较大的提高，说明 Modified CF 含氧基团的数量有了明显增加，且还

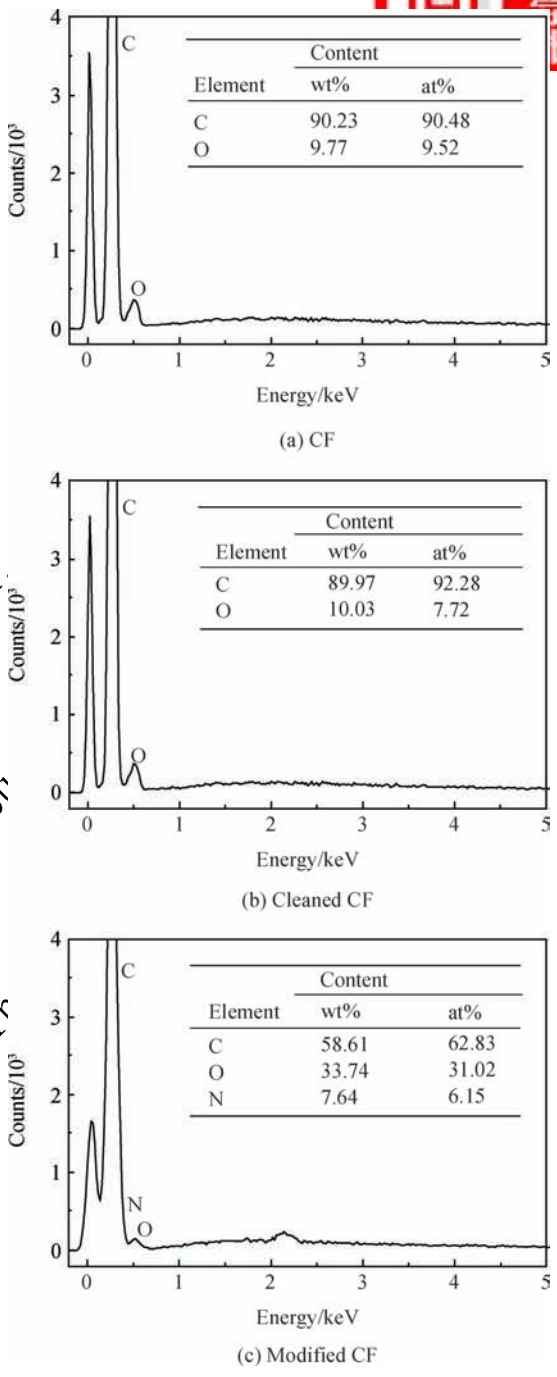


图 3 碳纤维的表面 EDS

Fig. 3 EDS of carbon fiber surface

http://fhclxb.buaa.edu.cn

存在一定数量的氮元素。

2.3 碳纤维表面的形貌

图 4 为碳纤维表面的 SEM 照片。可以看出，与经过丙酮清洗的碳纤维相比，经过水性上浆剂改性处理后，碳纤维表面形貌出现了明显的变化，上浆剂包覆在碳纤维的表面，一方面对碳纤维的原始沟壑起到填补和修复作用，另一方面，涂层中的微小颗粒，起到增加表面粗糙度的作用。且涂层没有出现开裂脱落等现象，说明水性上浆剂和碳纤维结合比较牢固。

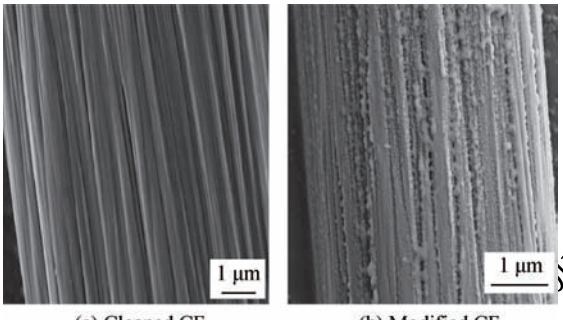


图 4 碳纤维表面的 SEM 照片

Fig. 4 SEM photographs of carbon fiber surfaces

2.4 碳纤维与环氧树脂浸润性

纤维与树脂的浸润性越好，复合材料的界面性能越好。纤维与树脂的浸润性可以用接触角来表征。接触角越小，液滴在纤维表面越容易铺展，表示纤维与环氧树脂的浸润性越好。反之，接触角越大，液滴在纤维表面越不容易铺展，浸润性越差。图 5 为水性上浆剂改性前后，在碳纤维上的环氧树脂的液滴固化后的形态。可以看出，环氧液滴在碳纤维表面呈纺锥型，与 Cleaned CF 相比，Modified CF 上的环氧液滴大小分布较均匀，液滴大小明显减小。

利用液滴法[16]来测量碳纤维和环氧树脂的接触角。液滴法是指直接测量液滴在纤维上的接触角。液滴在单丝表面并不像在平面上呈现出圆弧形，不能简单地从平面角度测量得出接触角[17]。碳纤维单丝与环氧树脂液滴接触角简化计算模型如图 6 所示，通过测量液滴在纤维上的纤维半径 R、液滴的高度 T、液滴的宽度 L 可计算得到接触角 θ[18-20]，相关计算公式为

$$\overline{L} = 2(\alpha \mathrm{F}(\varphi, k) + n\mathrm{E}(\varphi, k)) \tag{1}$$

$$\alpha = \frac{n\cos\theta - 1}{n - \cos\theta} \tag{2}$$

式中：$\mathrm{F}(\varphi, k)$ 为第 1 类不完全椭圆积分的勒让德形式；$\mathrm{E}(\varphi, k)$ 为第 2 类不完全椭圆积分的勒让德形式；$\overline{L} = L/R$；$n = T/R$。

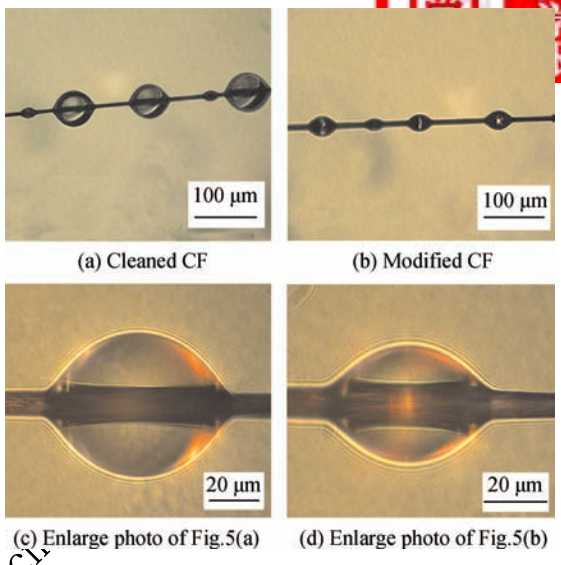


图 5 改性前后碳纤维表面上的环氧液滴固化后的形态

Fig. 5 Shape of cured epoxy droplets on carbon fiber surface before and after modification

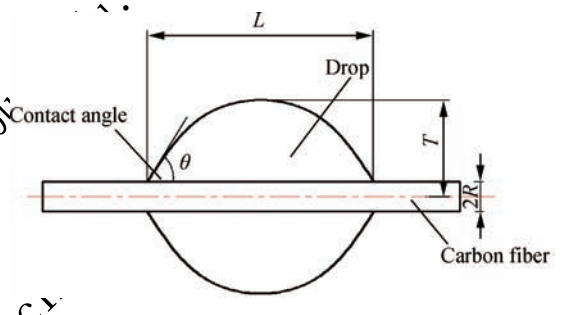


图 6 碳纤维与环氧树脂接触角简化计算模型

Fig. 6 Simplified calculation model of contact angle between carbon fiber and epoxy resin

根据式(1)和式(2)计算接触角，样本容量为 5，求得接触角的平均值。计算结果表明，改性前的碳纤维与环氧树脂的接触角为 61.4°，改性后的碳纤维的接触角为 55.8°，接触角下降 9.1%。说明环氧树脂在改性后的碳纤维表面更容易铺展。这可能由于 Modified CF 的表面的活性基团增多，与环氧树脂的结合力更强。显示 Modified CF 与环氧树脂有更好的浸润性。

2.5 碳纤维与环氧树脂界面剪切强度

碳纤维的界面剪切强度，可以由单丝的复合材料在拉伸状态下的断裂饱和度来测量。根据 Kelly Tyson 等式求出界面剪切强度为

$$\tau = k\frac{\sigma_{\mathrm{f}} d}{\overline{l}} \tag{3}$$

http://fhclxb.buaa.edu.cn

赠阅 复合材料学报

式中：$k=0.375$，为常数；σ_f 为纤维在临界长度下的强度值；d 为纤维的直径；$\bar{l}$ 为纤维的平均断裂长度。

图 7 为水性浆料改性前后的碳纤维单丝，在环氧基体中拉伸状态下达到临界断裂强度的偏光显微镜(Polarizing Microscope，PLM)下的照片。可以看出，经过改性剂处理后的碳纤维单丝在环氧基体中纤维的平均断裂长度减小。改性前的纤维断裂处较为平整，没有连续断裂情况。改性后的碳纤维单丝出现多处单丝断裂并与基体发生连续脱离，在断裂处周围出现毛鳞结构。说明在拉伸过程由于纤维与树脂基体界面结合力较牢，与基体脱离时断裂不全部发生在界面上。计算得到的界面剪切强度(Interfical Shear Strength，IFSS)如表 1 所示。可以看出，Modified CF 的界面剪切强度为 19.6 MPa，比 Cleaned CF 的界面剪切强度的 11.9 MPa 提高了 64.7%。而 CF(已有商业化的上浆剂)的界面剪切强度为 16.1 MPa，小于本实验合成的上浆剂处理碳纤维制备的复合材料的界面强度。显示了实验合成的上浆剂对碳纤维具有良好的上浆性能。

另外，从表 1 中还可以看出，3 个试样的界面的剪切强度均较低，这可能是为了增加基体的伸长度，在试样制备时，在环氧树脂中加入了低分子量的聚乙二醇造成的。

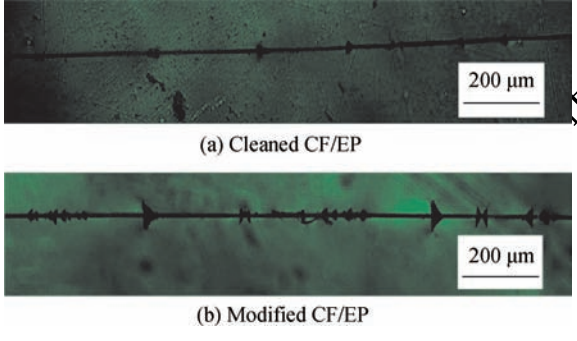


图 7　碳纤维在环氧基体中达到临界断裂强度的 PLM 照片

Fig. 7　PLM photographs of carbon fiber in epoxy matrix at critical breaking strength

表 1　碳纤维/环氧树脂复合材料的 IFSS

Table 1　IFSS of carbon fiber/epoxy composites

Sample	σ_f/GPa	$\bar{l}$ /μm	IFSS/MPa
CF/EP	3.0	454.6	16.1
Cleaned CF/EP	2.4	491.6	11.9
Modified CF/EP	3.0	373.3	19.6

Notes：σ_f —Tensile strength of single carbon；$\bar{l}$ —Average fragment.

2.6　碳纤维/环氧树脂复合材料的断面形貌

图 8 为改性前后碳纤维/环氧树脂复合材料断裂面的断面形貌，Cleaned CF 与基体产生明显的脱粘现象，纤维被拔出基体，出现孔洞，纤维与基体的界面结合力较差。Modified CF 断面没有明显的拔出现象，纤维与基体几乎在一个平面上，纤维与基体的结合性较好，说明 Modified CF 与环氧树脂的界面结合性能有明显的改善。

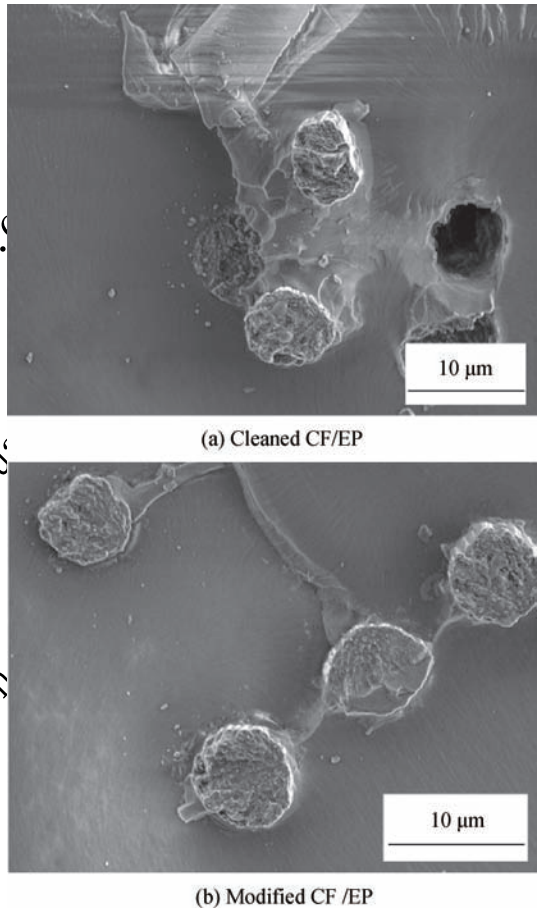


图 8　改性前后碳纤维/环氧树脂复合材料的断面形貌

Fig. 8　Cross-section morphology of carbon fiber/epoxy composites before and after modification

改性剂增强纤维与树脂的界面性能可能由于改性剂粒子很好地填补了碳纤维表面的凹槽，使纤维的强度有所提高。另外，改性剂粒子的活性基团增加了碳纤维与树脂基体的作用，又因为改性剂由环氧树脂改性得到，碳纤维表面的改性剂涂层与环氧树脂具有较好的亲和性。

3　结　论

(1) 以 4,4'-亚甲基双(异氰酸苯酯)(MDI)为

复合材料学报 赠阅

扩链剂，将 Triton X-100(TX-100)引入到双酚 A 二缩水甘油醚(DGEBA)中，合成的水性碳纤维上浆剂 DGEBA-MDI-TX-100 是由 MDI 中的异氰酸基团与 DGEBA 中的羟基发生反应，再在支链上接枝 TX-100 得到。

(2) 利用合成的水性上浆剂处理碳纤维，可以明显增加碳纤维表面的含氧基团，减小碳纤维表面与环氧树脂的接触角，增加环氧树脂对碳纤维的浸润性能。

(3) 水性上浆剂可以较好地覆盖在碳纤维的表面，形成的涂层没有出现脱落和开裂现象。Modified CF 与环氧树脂的界面剪切强度提高 64.7%，表明经过实验合成的水性碳纤维上浆剂可以有效改善碳纤维与环氧树脂的界面结合性能。

参考文献：

[1] 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.
DU S Y. Advanced composite materials andaerospace engineering[J]. Acta Materiae Compositae Sinica, 2007, 24(1): 1-12 (in Chinese).

[2] ARGON A S, COHEN R E. Toughen ability of polymers [J]. Polymer, 2003, 44(19): 6013-6032.

[3] 王天玉, 黄玉东, 曹正华. 甲基丙烯酰氧基倍半硅氧烷改性碳纤维/聚芳基乙炔复合材料界面性能[J]. 复合材料学报, 2008, 25(5): 45-50.
WANG T Y, HUANG Y D, CAO Z H. Interfacial properties of methacryl silsesquioxane modified carbon fiber/polyarylacetylene composites [J]. Acta Materiae Compositae Sinica, 2008, 25(5): 45-50 (in Chinese).

[4] 岑浩, 杨洪斌, 傅雅琴. 硅溶胶改性碳纤维对碳纤维/环氧树脂复合材料界面性能影响[J]. 复合材料学报, 2012, 29(6): 1-3.
CEN H, YANG H B, FU Y Q. Effect of surface modification by silia sol on interfacial properties of carbon fiber/epoxy composite[J]. Acta Materiae Compositae Sinica, 2012, 29(6): 1-3 (in Chinese).

[5] XU Z, HUANG Y, ZHANG C, et al. Effect of γ-ray irradiation grafting on the carbon fibers and interfacial adhesion of epoxy composites[J]. Composites Science and Technology, 2007, 67(15): 3261-3270.

[6] PARK S J, KIM B J. Roles of acidic functional groups of carbon fiber surfaces in enhancing interfacial adhesion behavior [J]. Materials Science and Engineering: A, 2005, 408(1): 269-273.

[7] MA K, WANG B, CHEN P, et al. Plasma treatment of carbon fibers: Non-equilibrium dynamic adsorption and its effect on the mechanical properties of RTM fabricated composites [J]. Applied Surface Science, 2011, 257(9): 3824-3830.

[8] 杨洪斌, 王靖, 吴惠敏, 等. 硅溶胶改性处理对碳纤维/环氧树脂复合材料拉伸性能的影响[J]. 材料研究学报, 2013, 27(1): 112-117.
YANG H B, WANG J, WU H M, et al. Effect of silica sol modification on the tensile property of carbon fiber composites[J]. Chinese Journal of materials Research, 2013, 27(1): 112-117 (in Chinese).

[9] ZHANG X, FAN X, YAN C, et al. Interfacial microstructure and properties of carbon fiber composites modified with graphene oxide[J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2012, 4(3): 1543-1552.

[10] 李金亮, 田艳红, 张学军. 碳纤维上胶剂丙烯酸酯环氧复合乳液及应用[J]. 复合材料学报, 2014, 31(2): 518-524.
LI J L, TIAN Y H, ZHANG X J. Acrylic ester-epoxy composite emulsion as carbon fiber sizing agent and application [J]. Acta Materiae Compositae Sinica, 2014, 31(2): 518-524 (in Chinese).

[11] MIMURA K, ITO H. Characteristics of epoxy resin cured with in situ polymerized curing agent[J]. Polymer, 2002, 43(26): 7559-7566.

[12] REN H, SUN J, WU B, et al. Synthesis and characterization of a novel epoxy resin containing naphthyl/dicyclopentadiene moieties and its cured polymer[J]. Polymer, 2006, 47(25): 8309-8316.

[13] ZHONG R L, HUANG Y D, SU D, et al. Influence of sizing molecular weight on the properties of carbon fibers and its composites[J]. Materials & Design, 2012, 34: 249-254.

[14] ZHANG Z Y, HUANG Y H, LIAO B. Studies on particle size of waterborne emulsions derived from epoxy resin[J]. European Polymer Journal, 2001, 37(6): 1207-1211.

[15] DONG Y, WANG R, LI S, et al. Use of TX100-dangled epoxy as a reactive noncovalent dispersant of vapor-grown carbon nanofibers in an aqueous solution[J]. Journal of Colloid and Interface Science, 2013, 391: 8-15.

[16] REN P G, LIANG G Z, ZHANG Z P. Influence of epoxy sizing of carbon-fiber on the properties of carbon fiber/cyanate ester composites[J]. Polymer Composites, 2006, 27(5): 591-598.

[17] MINOR F W, SCHWARTZ A M, WULKOW E A, et al. The migration of liquids in textile assemblies part II: The wicking of liquids in yams[J]. Textile Research Journal, 1959, 29(12): 931-939.

[18] GOREN S L. The shape of a thread of liquid undergoing break-up[J]. Journal of Colloid Science, 1964, 19(1): 81-86.

[19] CARROLL B J. The accurate measurement of contact angle, phase contact areas, drop volume, and Laplace excess pressure in drop-on-fiber systems[J]. Journal of Colloid and In-

http://fhclxb.buaa.edu.cn

赠阅 复合材料学报

terface Science, 1976, 57(3): 488-495.

[20] YAMAKI J I, KATAYAMA Y. New method of determining contact angle between monofilament and liquid[J]. Journal of Applied Polymer Science, 1975, 19(10): 2897-2909.

Effect of waterborne sizing agent on carbon fiber surface and properties of carbon fiber/epoxy composites interface

SHUI Xingyao, LIU Meng, ZHU Yaofeng, FU Yaqin*

(Key Laboratory of Advanced Textile Materials and Manufacturing Technology, Ministry of Education, Zhejiang Sci-Tech University, Hangzhou 310018, China)

Abstract: Waterborne sizing (DGEBA-MDI-TX100) of carbon fiber was designed and synthesized by using 4,4'-diphenylmethane diisocyanate (MDI) as chain extender and grafting the Triton X-100 (TX-100) on diglycidyl ether of bisphenol A (DGEBA). The carbon fiber surface was modified by the synthesized waterborne sizing, based on which carbon/epoxy composites were prepared by using epoxy resin as the matrix. The effects of waterborne sizing agent modified on carbon fiber surface properties and the interfacial properties of carbon fiber/epoxy resin composites were investigated. The results show that compared to the unmodified carbon fiber, wetting performance of carbon fiber has been greatly improved after modified by the sizing agents, the contact angle of modified carbon fiber and epoxy resin declined by 9.1%, and the interface shear strength of modified carbon fiber/epoxy resin composite material increases by 64.7%.

Keywords: carbon fibers; waterborne sizing; surface treatment; interface shear strength; composites

http://fhclxb.buaa.edu.cn
http://fhclxb.buaa.edu.cn
http://fhclxb.buaa.edu.cn

复合材料学报
Acta Materiae Compositae Sinica
第 33 卷 第 2 期 2016 年 2 月
Vol. 33 No. 2 February 2016
DOI：10.13801/j.cnki.fhclxb.20150522.002

赠阅 复合材料学报

FRP 复合材料剩余刚度退化复合模型

全文下载

宗俊达[1]，姚卫星[2,*]
（1. 南京航空航天大学 飞行器先进设计技术国防重点学科实验室，南京 210016；
2. 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）

摘 要： 为建立剩余刚度与材料损伤量及剩余寿命的关系，将纤维增强树脂复合材料(FRP)层合板在拉-拉疲劳载荷作用下的失效模式划分为纤维间破坏、纤维随机断裂与分层 3 种类型，分析不同失效模式与剩余刚度退化量的定量关系，提出一个集成各失效模式影响的剩余刚度退化复合模型。该模型适用于占寿命绝大多数比例的Ⅰ、Ⅱ阶段，避免了Ⅲ阶段刚度降不确定性的影响。剩余刚度退化曲线按时间尺度归一化，消除了试件个体分散性影响，分散性显著降低。对 4 种 E-glass/Epoxy 玻璃纤维复合材料层压板与 3 种 AS-4/聚醚醚酮(PEEK)碳纤维复合材料层压板的疲劳试验结果进行了统计分析，表明本文模型适于精确描述复合材料的剩余刚度下降规律。

关键词： 复合材料；层合板；疲劳；剩余刚度；失效模式
中图分类号： TB332 **文献标志码：** A **文章编号：** 1000-3851(2016)02-0280-07

纤维增强树脂复合材料(FRP)在高性能结构中比例越来越高，结构承载水平的提高和长服役寿命的要求使得复合材料结构的疲劳问题逐渐暴露。复合材料结构疲劳损伤状态的评估与剩余寿命的预判已成为一个研究热点。

与金属材料不同，复合材料结构在疲劳载荷作用下，其剩余刚度随着疲劳循环次数的增加连续单调下降，研究者普遍认识到剩余刚度可作为材料损伤的一种宏观唯象度量[1-5]。建立刚度与材料损伤量及寿命的关系，一方面避开了复合材料内部复杂的疲劳损伤机制，降低了复合材料疲劳问题研究的难度；另一方面刚度很容易通过无损测试获得，它可以全程跟踪，实现结构的在线健康监测。

国内外学者[6-8]提出了许多刚度退化模型来描述复合材料的损伤累积。Tserpes 等[9]认为碳纤维复合材料准各向同性层合板的剩余刚度与加载寿命比近似保持线性关系。Echtermeyer 等[10]的疲劳试验研究得到拉伸模量 E 可用载荷循环数 n 的对数函数形式描述。吴富强[11]考虑剩余刚度在整个寿命区间内的演化历程，提出了一种双参数演化模型。Liwang 和 Han[7,12]考虑复合材料高分子聚合物的黏弹性特性，得到疲劳模量 $F(n)$ 关于载荷循环数 n 的双参数幂函数模型。Yang 等[8,13]认为纤维增强型复合材料的剩余刚度下降率是加载次数的幂函数，建立了具有统计意义的刚度退化模型。Van Paepegem 和 Degrieck[14]针对不同载荷形式提出了一种适用于织布复合材料的剩余刚度退化模型，并成功应用于有限元算法中。程光旭等[15]区分了应变松弛与材料实质性损伤对刚度的影响，建立了 2 阶段损伤力学模型。Van Paepegem 和 Degrieck[16]对应损伤的起始和扩展过程将刚度损伤扩展率分解为 2 个独立的子式之和，以描述损伤在加载初期的快速积累和寿命末期的加速演化。Ramakrishnan 和 Jayaraman[17]针对脆性基体复合材料单向板提出了一个同时考虑基体裂纹、纤维断裂、界面脱胶等损伤模式影响的剩余刚度退化模型。Shirazi 和 Varvani-Farahani[18]在文献[17]的研究基础上对模型作了深度修改，综合考虑循环应力峰值、平均应力、偏轴角度以及界面结合强度的影响，将适用范围推广到单向板偏轴拉伸情况。

收稿日期： 2015-02-27；**录用日期：** 2015-05-07；**网络出版时间：** 2015-05-22 08:30
网络出版地址： www.cnki.net/kcms/detail/11.1801.TB.20150522.0830.002.html
基金项目： 国家自然科学基金(11202098)；教育部长江学者创新团队项目(IRT0968)；江苏高校优势学科建设工程
通讯作者： 姚卫星，博士，教授，博士生导师，研究方向为飞行器综合设计和结构设计理论。 E-mail：wxyao@nuaa.edu.cn

引用格式： *宗俊达，姚卫星. FRP 复合材料剩余刚度退化复合模型[J]. 复合材料学报，2016，33(2)：280-286. ZONG J D，YAO W X. Compound model of residual stiffness degradation for FRP composites[J]. Acta Materiae Compositae Sinica，2016，33(2)：280-286 (in Chinese).*

http://fhclxb.buaa.edu.cn

赠阅 复合材料学报

本文基于复合材料不同疲劳损伤模式与刚度衰减量的对应关系，结合工程中预测剩余寿命的实际需求以“突然死亡”发生之前的寿命阶段为适用范围，提出了一个定量考虑不同损伤机制影响的剩余刚度退化复合模型。

1 剩余刚度退化复合模型

在疲劳载荷作用下，复合材料的损伤机制非常复杂[19-20]，包括基体裂纹、纤维/基体界面脱胶、分层及纤维断裂等多种损伤模式。不同损伤模式的萌生、扩展、耦合、转化共同导致了材料刚度性能的退化，其演化历程大体可以分为 3 个阶段[19, 21]，复合材料疲劳损伤机制及刚度退化规律如图 1 所示。图中：E_{rc}为失效前的临界剩余刚度；N_f 为Ⅱ阶段末期的寿命值。在疲劳寿命早期(Ⅰ阶段)，损伤主要表现为基体弥散型开裂，裂纹的张开和滑移造成了刚度的显著下降。但此时裂纹仅限于各单层内，没有层间裂纹相互作用。该阶段所占寿命比例一般小于 20%，以裂纹达到饱和状态为结束标志，也就是所谓的特征损伤状态(CDS)[22]。Ⅱ阶段占据了疲劳寿命的大部分，主导损伤类型包括基体/纤维界面脱胶、分层及纤维随机断裂，层内与层间的损伤耦合发展。这一阶段损伤扩展受到纤维抑制作用的影响较大，剩余刚度表现为缓慢线性下降。Ⅲ阶段为临近失效的阶段，各类损伤模式加速耦合，损伤局部集中演化，最终出现纤维大规模断裂，导致层合板失效，期间剩余刚度快速下降。这一阶段所占寿命比例非常小，层合板表现出“突然死亡”特征。

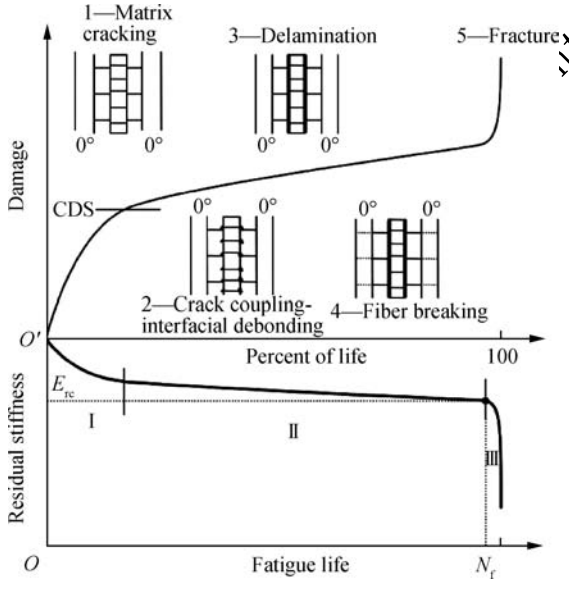


图 1 复合材料疲劳损伤机制及刚度退化规律

Fig. 1 Fatigue damage mechanism and stiffness degradation rule of composites

定义归一化疲劳刚度损伤量：

$$D = \frac{E_0 - E_r}{E_0 - E_{rc}} \tag{1}$$

式中：E_0 为初始刚度；E_r 为剩余刚度。由式(1)可知，随着循环数的增加，刚度损伤量 D 将从 0 扩展至 1。

笔者通过试验发现，不同于Ⅰ、Ⅱ阶段，相同材料的不同试件在Ⅲ阶段的刚度降具有显著的不确定性特征。究其原因：一方面，结构的失效由剩余强度与应力峰值的关系决定，寿命末期材料的剩余强度主要取决于各轴向纤维危险截面处的剩余承载能力，虽然纤维的微小损伤并不会造成刚度明显下降，但一旦失效卸载将对剩余刚度产生很大影响，Ⅲ阶段集中反映了纤维损伤分散性造成的影响；另一方面结构失效前的损伤往往表现为局部集中演化，损伤分布不再均匀，而监测点不能保证总是处于最危险截面，监测结果一致性较差。基于上述原因，计入Ⅲ阶段的剩余刚度信息对损伤的准确评估造成了阻碍。由于Ⅲ阶段所占寿命比例很小且材料性能退化严重，不妨定义Ⅱ阶段末期的寿命值即为全局寿命 N_f，E_{rc}也重新定义为Ⅱ阶段末期的剩余刚度值，如图 1 所示。基于相同的考虑，Lee D J 等[23]和 Schulte 等[24]也作出了类似假设。这样避开Ⅲ阶段不利因素影响的剩余刚度曲线在寿命的全阶段都具有较好的一致性，有较高的工程应用价值：

$$D = D(\text{Ⅰ} \cup \text{Ⅱ}) \tag{2}$$

对于同种层合板，在相同疲劳载荷作用下不同试件的剩余刚度及疲劳寿命均可能存在较大的分散性，以加载次数作为自变量研究剩余刚度退化往往不能取得理想的效果。但正如前文分析所示，复合材料的损伤演化表现出很强的阶段性规律：虽然在疲劳过程中损伤演化机制很复杂，但在损伤累积的每个阶段，出现不同损伤类型的过程相同，主导损伤模式固定，各损伤类型占总损伤的比例稳定，不同阶段的损伤与刚度降之间存在定量关系。这说明，对不同的试件个体来说，一次循环造成的损伤绝对量是不同的，但在相对尺度上是基本相同的。因此将不同试件的剩余刚度退化曲线按时间尺度归一化，以寿命比为自变量消除试件的个体差异后，

http://fhclxb.buaa.edu.cn

新的刚度退化曲线分散性大大降低，表现出共同的损伤发展规律。由此，刚度损伤量 D 可表示为寿命比 n/N 的函数：

$$D = D\left(\frac{n}{N}\right) \tag{3}$$

FRP 复合材料作为一个整体，组分主要包括增强纤维、树脂基体及纤维-基体界面。纤维的模量和强度都较大，基本控制着复合材料的力学性能；基体的主要作用为支持和固定纤维，通过纤维-基体界面以受剪形式承受和传递载荷，与纤维相互协调实现性能互补。纤维、基体及界面的性质和功能的差别使得它们受到损伤的形式不同，对整个结构刚度的组成和损伤的贡献都不一样。Knops[25] 据此将损伤形式划分为纤维间破坏、纤维断裂及分层 3 类。基体开裂和界面脱胶同属纤维间破坏形式，尽管基体本身对刚度的贡献较小，但纤维间破坏严重损耗了基体的承载能力，能造成刚度的显著下降；纤维虽然提供了层合板主要的刚度，但在Ⅲ阶段出现集中加速断裂之前的绝大部分寿命区间内，其损伤表现为稳定的极少量的纤维随机断裂，并不会对刚度产生大的影响；分层的影响因铺层而异，对于常用的正交和准各向同性层合板，分层损伤在寿命Ⅰ、Ⅱ阶段并不严重，且损伤扩展稳定。不妨将纤维随机断裂与分层造成的刚度下降量作为一个整体进行研究。那么在交变载荷作用下，材料主要存在 2 部分损伤：纤维间破坏和纤维随机断裂及分层。这 2 部分损伤从一开始就同时存在，只是在不同的损伤阶段交替起主导作用。因此，将总体损伤分解为 2 个损伤分量之和是合理的，刚度损伤量的表达式可进一步演化为

$$D = D^{\mathrm{I}}\left(\frac{n}{N}\right) + D^{\mathrm{II}}\left(\frac{n}{N}\right) \tag{4}$$

式中：$D^{\mathrm{I}}\left(\frac{n}{N}\right)$ 为纤维间破坏造成的损伤分量；$D^{\mathrm{II}}\left(\frac{n}{N}\right)$ 为纤维随机断裂和分层造成的损伤分量。

1.1　纤维间破坏损伤描述

纤维间破坏主要表现为基体中的弥散型裂纹。Ogin 等[26] 认为横向基体裂纹密度与层合板纵向刚度下降量之间存在线性关系：

$$E_{\mathrm{r}} = E_0(1 - c\delta) \tag{5}$$

式中：δ 为基体裂纹密度；c 为试验常数。Tong[27]、Wharmby 等[28] 的试验结果表明，层合板中横向层的基体裂纹密度 δ 与寿命比 n/N 之间的关系可用单参数幂函数进行描述：

$$\delta = \delta^*\left[1 - \left(1 - \frac{n}{N}\right)^{\alpha}\right] \tag{6}$$

式中：δ^* 为失效时的临界裂纹密度；α 为与材料和载荷都相关的试验常数。由此，得到基体裂纹引起的层合板刚度损伤量服从

$$D^{\mathrm{I}} = D_{\mathrm{c}}^{\mathrm{I}}\left[1 - \left(1 - \frac{n}{N}\right)^{\alpha}\right] \tag{7}$$

式中：$D_{\mathrm{c}}^{\mathrm{I}}$ 为直至失效时由基体裂纹引起的损伤分量。从式(7)可以看出，纤维间破坏造成的刚度损伤在初始阶段扩展较快，同时损伤扩展速率也下降得较快，这与试验数据是完全吻合的。

1.2　纤维随机断裂和分层损伤描述

和纤维间破坏不同，纤维随机断裂和分层在损伤累积过程中不存在明显的损伤减速过程。在纤维间破坏影响较小的整个Ⅱ阶段，这 2 种损伤主导了刚度的下降。Brøndsted 等[29-30] 研究了玻璃纤维复合材料在块谱与随机谱疲劳载荷作用下的损伤累积响应，认为在Ⅱ阶段，剩余刚度与载荷循环数服从线性关系：

$$E_{\mathrm{r}}/E_1 = An + B \tag{8}$$

式中：E_1 为初始循环刚度；A、B 为试验常数。单向板的试验结果也得到了相同结论[31]，由于单向板在交变载荷作用下不会出现横向基体裂纹，排除了该损伤模式影响，剩余刚度从一开始就表现出线性衰退规律。由此，本文提出由纤维随机断裂和轻微分层引起的刚度损伤满足

$$D^{\mathrm{II}} = D_{\mathrm{c}}^{\mathrm{II}}\frac{n}{N} \tag{9}$$

式中：$D_{\mathrm{c}}^{\mathrm{II}}$ 为直至失效时由该混合损伤模式引起的损伤分量。

1.3　总体损伤描述

将式(7)、式(9)代入式(4)，得到了归一化的剩余刚度损伤模型：

$$D = D_{\mathrm{c}}^{\mathrm{I}}\left[1 - \left(1 - \frac{n}{N}\right)^{\alpha}\right] + D_{\mathrm{c}}^{\mathrm{II}}\frac{n}{N} \tag{10}$$

将 $n=N$ 代入式(10)可得

$$D = D_{\mathrm{c}}^{\mathrm{I}} + D_{\mathrm{c}}^{\mathrm{II}} \tag{11}$$

由归一化疲劳刚度损伤量 D 的定义可知，当 $n=N$ 时，$D=1$，因此有

$$D_{\mathrm{c}}^{\mathrm{I}} + D_{\mathrm{c}}^{\mathrm{II}} = 1 \tag{12}$$

http://fhclxb.buaa.edu.cn
http://fhclxb.buaa.edu.cn

赠阅 复合材料学报

将式(12)代入式(10)得

$$D = q\left[1-\left(1-\frac{n}{N}\right)^{\alpha}\right]+(1-q)\frac{n}{N} \tag{13}$$

式中：q 为依赖于材料性能和加载条件的损伤比例系数，可通过试验采用最小二乘法拟合得到。q 值越大，说明在最终的损伤构成中，由纤维间破坏造成的损伤越大，反之亦然。将式(13)代入式(1)，由此可以得到剩余刚度退化模型最终表达式为

$$\frac{E_r}{E_0} = 1-\left(1-\frac{E_{rc}}{E_0}\right)\left\{q\left[1-\left(1-\frac{n}{N}\right)^{\alpha}\right]+(1-q)\frac{n}{N}\right\} \tag{14}$$

临界剩余刚度与初始刚度之比 E_{rc}/E_0 的取值与材料组分性能和铺层方式均有关系，可通过试验获得。层合板的初始刚度值是各子层板刚度性能按铺层比例的平均结果，反映了层合板的铺层信息：初始刚度值越大，由纤维性能主控的 0°层及小角度铺层比例越高；反之，则由基体性能主控的 90°层及大角度铺层含量越高。因此对于相同的材料体系，仅铺层方式发生改变时，E_{rc}/E_0 为

$$\frac{E_{rc}}{E_0} = c_1 E_0 + c_2 \tag{15}$$

式中：c_1 和 c_2 为仅与材料体系相关的常数，$c_1>0$。

2 模型验证

采用文献[32]所提供 E-glass/Epoxy 玻璃纤维复合材料层压板疲劳试验数据及文献[33-34]所提供 AS-4/聚醚醚酮(PEEK)碳纤维复合材料层压板疲劳试验数据验证本文模型对不同类型复合材料疲劳研究的适用性。

2.1 E-glass/Epoxy 层压板

文献[33]对 4 种工程中常见铺层形式的 E-glass/Epoxy 层压板(铺层顺序：(a)$[45/-45/-45/45]_s$、(b)$[45/0_2/-45]_s$、(c)$[45/0/-45/90]_s$、(d)$[0/90/90/0]_s$)进行了多种载荷水平下的常幅拉拉疲劳试验，得到了不同层压板的剩余刚度退化数据，其典型试验结果被用来检验本文提出的剩余刚度退化模型。

试验加载频率为 10 Hz，应力比 $\sigma_{min}/\sigma_{max}=0$，$\sigma_{min}$ 为最小应力，σ_{max} 为最大应力。(a)、(b)、(c)、(d)层压板各取 1 件，对应载荷应力水平 σ_{max}/S_0 (S_0 为静拉伸强度)分别为 0.50、0.65、0.65、0.70。首先，利用本文提出的模型对(a)、(b)、(c)层压板的试验数据进行拟合，验证模型对不同铺层 E-glass/Epoxy 层压板的适用性，同时记录不同层压板的初始刚度值 E_0 与临界剩余刚度比值 E_{rc}/E_0。然后，根据式(15)计算得到(d)板的临界剩余刚度比值$(E_{rc}/E_0)_d$，利用该层压板前 20% 寿命的剩余刚度信息，采用最小二乘法思想对模型参数作出估计，从而实现对全寿命阶段剩余刚度值的预测。

E-glass/Epoxy 层压板初始刚度和临界剩余刚度比见表 1。模型参数及式(14)与试验点的拟合优度 R^2 在表 2 中给出。图 2 为 E-glass/Epoxy 层压板剩余刚度试验值及模型曲线。可以看出，本文模型对于不同铺层、不同载荷水平下的 E-glass/Epoxy 层压板都有很好的适用性：(a)、(b)、(c)层压板的模型曲线与剩余刚度试验值高度吻合，拟合优度 R^2 均在 0.994 以上；(d)层压板由前 20% 寿命试验数据预测所得刚度退化模型曲线与试验值吻合良好，拟合优度 R^2 达到 0.959 4。

表 1 E-glass/Epoxy 层压板初始刚度和临界剩余刚度比

Table 1 Initial stiffness and critical residual stiffness ratio of E-glass/Epoxy laminates

Number	Stacking sequence	E_0/GPa	$\frac{E_{rc}}{E_0}$/%
(a)	$[45/-45/-45/45]_s$	13.33	59.15
(b)	$[45/0_2/-45]_s$	27.36	88.61
(c)	$[45/0/-45/90]_s$	17.58	65.38

Notes: E_0— Initial stiffness; E_{rc}— Critical residual stiffness.

表 2 E-glass/Epoxy 层压板模型参数和拟合优度

Table 2 Model parameters and goodness of fit for E-glass/Epoxy laminates

Number	Stacking sequence	q	α	c_1	c_2	R^2
(a)	$[45/-45/-45/45]_s$	0.23	10.57	0.021 5	0.293 2	0.998 8
(b)	$[45/0_2/-45]_s$	0.32	16.59			0.996 7
(c)	$[45/0/-45/90]_s$	0.54	69.29			0.994 7
(d)	$[0/90/90/0]_s$	0.802 9	160.4			0.959 4

http://fhclxb.buaa.edu.cn

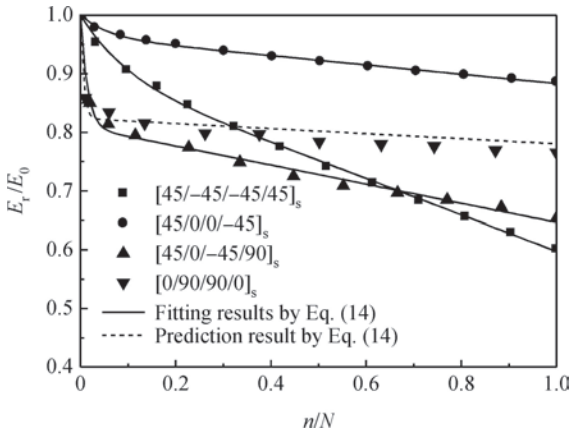


图 2 E-glass/Epoxy 层压板剩余刚度试验值及模型曲线

Fig. 2 Residual stiffness test values and model curves for E-glass/Epoxy laminates

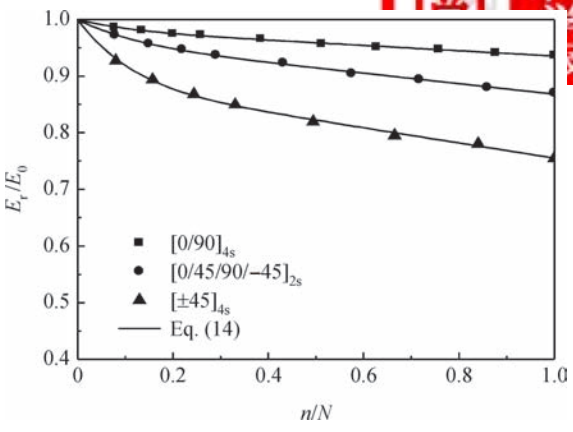


图 3 AS-4/PEEK 层压板剩余刚度试验值及模型曲线

Fig. 3 Residual stiffness test values and model curves for AS-4/PEEK laminates

2.2 AS-4/PEEK 层压板

Lee C H 和 Jen[33-34]对 3 种工程中常见铺层形式的 AS-4/PEEK 碳纤维复合材料层压板(铺层顺序:(e)$[0/90]_{4s}$、(f)$[0/45/90/-45]_{2s}$、(g)$[\pm45]_{4s}$)在不同应力水平、应力比和加载频率条件下进行了大量常幅拉-拉疲劳试验,得到了不同层压板的剩余刚度退化数据,其典型试验结果被用来检验本文提出的剩余刚度退化模型。

AS-4/PEEK 层压板疲劳加载条件见表 3。剩余刚度模型参数及式(14)与试验点的拟合优度 R^2 在表 4 中给出。图 3 为 AS-4/PEEK 层压板剩余刚度试验值及模型曲线。可以看出,本文模型对于不同铺层、不同加载条件下的 AS-4/PEEK 层压板都有很好的适用性,模型曲线与剩余刚度试验值高度吻合,拟合优度 R^2 均在 0.997 以上。

表 3 AS-4/PEEK 层压板疲劳加载条件

Table 3 Fatigue loading conditions of AS-4/PEEK laminates

Stacking sequence	Stress level σ_{max}/S_0	Stress ratio $\sigma_{min}/\sigma_{max}$	Loading frequency f/Hz
$[0/90]_{4s}$	0.66	0.2	5
$[0/45/90/-45]_{2s}$	0.70	0.2	25
$[\pm45]_{4s}$	0.34	0.2	5

表 4 AS-4/PEEK 层压板剩余刚度模型参数和拟合优度

Table 4 Residual stiffness model parameters and goodness of fit for AS-4/PEEK laminates

Stacking sequence	q	α	R^2
$[0/90]_{4s}$	0.27	8.87	0.997 0
$[0/45/90/-45]_{2s}$	0.30	8.24	0.998 6
$[\pm45]_{4s}$	0.45	8.90	0.998 4

3 结 论

(1) 根据纤维增强树脂复合材料(FRP)疲劳损伤发展历程,定量考虑了纤维间破坏、纤维随机断裂与分层等不同损伤机制对剩余刚度的复合影响,提出了一个新的剩余刚度退化复合模型。

(2) 4 种 E-glass/Epoxy 玻璃纤维复合材料层压板与 3 种 AS-4/聚醚醚酮(PEEK)碳纤维复合材料层压板的试验结果与模型预测结果吻合得很好,表明本模型适于精确描述复合材料剩余刚度下降规律,对于疲劳损伤状态评估与剩余寿命预判具有工程应用价值。

参考文献:

[1] HASHIN Z. Analysis of stiffness reduction of cracked cross-ply laminates[J]. Engineering Fracture Mechanics, 1986, 25(5): 771-778.

[2] DEGRIECK J, VAN PAEPEGEM W. Fatigue damage modeling of fibre-reinforced composite materials: Review[J]. Applied Mechanics Reviews, 2001, 54(4): 279-300.

[3] TAHERI-BEHROOZ F, SHOKRIEH M M, LESSARD L B. Residual stiffness in cross-ply laminates subjected to cyclic loading[J]. Composite Structures, 2008, 85(3): 205-212.

[4] 翟洪军, 姚卫星. 纤维增强树脂基复合材料的疲劳剩余刚度研究进展[J]. 力学进展, 2002, 32(1): 69-80.
ZHAI H J, YAO W X. A survey on stiffness reduction models of fiber reinforced plastics under cyclic loading[J]. Advances in Mechanics, 2002, 32(1): 69-80 (in Chinese).

[5] VASSILOPOULOS A P, KELLER T. Fatigue of fiber-reinforced composites[M]. London: Springer Science & Business Media, 2011: 16-130.

[6] 姚卫星, 宗俊达, 廉伟. 监测复合材料结构剩余疲劳寿命的

http://fhclxb.buaa.edu.cn

赠阅 复合材料学报

剩余刚度方法[J]. 南京航空航天大学学报，2012，44(5)：677-682.
YAO W X，ZONG J D，LIAN W. Residual stiffness method for monitoring life of composite laminates[J]. Journal of Nanjing University of Aeronautics & Astronautics，2012，44(5)：677-682 (in Chinese).

[7] HWANG W，HAN K S. Cumulative damage models and multi-stress fatigue life prediction[J]. Journal of Composite Materials，1986，20(2)：125-153.

[8] YANG J N，JONES D L，YANG S H，et al. A stiffness degradation model for graphite/epoxy laminates[J]. Journal of Composite Materials，1990，24(7)：753-769.

[9] TSERPES K I，PAPANIKOS P，LABEAS G，et al. Fatigue damage accumulation and residual strength assessment of CFRP laminates[J]. Composite Structures，2004，63(2)：219-230.

[10] ECHTERMEYER A T，ENGH B，BUENE L. Lifetime and Young's modulus changes of glass/phenolic and glass/polyester composites under fatigue[J]. Composites，1995，26(1)：10-16.

[11] 吴富强. 纤维增强复合材料寿命预测与疲劳性能衰减研究[D]. 南京：南京航空航天大学，2008.
WU F Q. Research on life prediction and fatigue property degradation of the fibre-reinforced plastics[D]. Nanjing：Nanjing University of Aeronautics and Astronautics，2008 (in Chinese).

[12] HWANG W，HAN K S. Fatigue of composites—Fatigue modulus concept and life prediction[J]. Journal of Composite Materials，1986，20(2)：154-165.

[13] YANG J N，LEE L J，SHEU D Y. Modulus reduction and fatigue damage of matrix dominated composite laminates[J]. Composite Structures，1992，21(2)：91-100.

[14] VAN PAEPEGEM W，DEGRIECK J. Experimental set-up for and numerical modelling of bending fatigue experiments on plain woven glass/epoxy composites[J]. Composite Structures，2001，51(1)：1-8.

[15] 程光旭，韦玮，李光哲. 复合材料疲劳损伤演化的两阶段模型[J]. 机械工程材料，2000，24(5)：1-4.
CHENG G X，WEI W，LI G Z. A general two stage model for accumulation of fatigue damage in composite materials[J]. Materials for Mechanical Engineering，2000，24(5)：1-4 (in Chinese).

[16] VAN PAEPEGEM W，DEGRIECK J. A new coupled approach of residual stiffness and strength for fatigue of fibre-reinforced composites[J]. International Journal of Fatigue，2002，24(7)：747-762.

[17] RAMAKRISHNAN V，JAYARAMAN N. Mechanistically based fatigue-damage evolution model for brittle matrix fibre-reinforced composites[J]. Journal of Materials Science，1993，28(20)：5592-5602.

[18] SHIRAZI A，VARVANI-FARAHANI A. A stiffness degradation based fatigue damage model for FRP composites of (0/θ) laminate systems[J]. Applied Composite Materials，2010，17(2)：137-150.

[19] TALREJA R. Fatigue of composite materials[M]. Lancaster，PA.：Technomic，1987：3-22.

[20] WICAKSONO S，CHAI G B. A review of advances in fatigue and life prediction of fiber-reinforced composites[J]. Proceedings of the Institution of Mechanical Engineers，Part L：Journal of Materials Design and Applications，2013，227(3)：179-195.

[21] REIFSNIDER K L，HENNEKE E G，STINCHCOMB W W，et al. Damage mechanics and NDE of composite laminates[M]// HERAKOVICH Z H T. Mechanics of Composite Materials：Recent Advances. New York：Pergamon，1983：399-420.

[22] HIGHSMITH A L，REIFSNIDER K L. Stiffness-reduction mechanisms in composite laminates[J]. Damage in Composite Materials，1982，775：103-117.

[23] LEE H L，FU K E，YANG J N. Prediction of fatigue damage and life for composite laminates under service loading spectra[J]. Composites Science and Technology，1996，56(6)：635-648.

[24] SCHULTE K，OSWACK H，TRAUTMANN H，et al. Estimation of the durability of composite materials by means of stiffness reduction under variable loading conditions[C]// 1st European Conference on Composite Materials. Bordeaux：[s. n.]，1985：51-56.

[25] KNOPS M. Analysis of failure in fiber polymer laminates：the theory of Alfred Puck[M]. New York：Springer，2008：7-18.

[26] OGIN S L，SMITH P A，BEAUMONT P W R. Matrix cracking and stiffness reduction during the fatigue of a $(0/90)_s$ GFRP laminate[J]. Composites Science and Technology，1985，22(1)：23-31.

[27] TONG J. Characteristics of fatigue crack growth in GFRP laminates[J]. International Journal of Fatigue，2002，24(2-4)：291-297.

[28] WHARMBY A W，ELLYIN F，WOLODKO J D. Observations on damage development in fibre reinforced polymer laminates under cyclic loading[J]. International Journal of Fatigue，2003，25(5)：437-446.

[29] BRØNDSTED P，ANDERSEN S I，LILHOLT H. Fatigue damage accumulation and lifetime prediction of GFRP materials under block loading and stochastic loading[C]// 18th Risø International Symposium on Materials Science. Roskilde：Risø International Laboratory，1997：269-278.

[30] BRØNDSTED P，LILHOLT H，ANDERSEN S I. Fatigue damage prediction by measurements of the stiffness degradation in polymer matrix composites[C]// 8th International

http://fhclxb.buaa.edu.cn

Spring Meeting of ICFC. Paris: La Société Francaise de Métallurgie et de Matériaux, 1997: 370-377.

[31] DHARAN C. Fatigue failure mechanisms in a unidirectionally reinforced composite material[J]. ASTM Special Technical Publication, 1975(569): 171-188.

[32] 杨忠清. 玻璃纤维增强树脂基复合材料疲劳行为研究[D]. 南京: 南京航空航天大学, 2008.
YANG Z Q. Research on fatigue behavior of glass fiber reinforced polymer composites[D]. Nanjing: Nanjing University of Aeronautics and Astronautics, 2008 (in Chinese).

[33] LEE C H, JEN M H R. Fatigue response and modelling of variable stress amplitude and frequency in AS-4/PEEK composite laminates, Part 1: Experiments[J]. Journal of Composite Materials, 2000, 34(11): 906-929.

[34] LEE C H, JEN M H R. Fatigue response and modelling of variable stress amplitude and frequency in AS-4/PEEK composite laminates, Part 2: Analysis and formulation[J]. Journal of Composite Materials, 2000, 34(11): 930-953.

Compound model of residual stiffness degradation for FRP composites

ZONG Junda[1], YAO Weixing[2,*]

(1. Key Laboratory of Fundamental Science for National Defense-Advanced Design Technology of Flight Vehicle, Nanjing University of Aeronautics and Astronautics, Nanjing 210016, China;
2. State Key Laboratory of Mechanics and Control of Mechanical Structures, Nanjing University of Aeronautics and Astronautics, Nanjing 210016, China)

Abstract: In order to establish the relationship between residual stiffness, material damage quantity and residual life, failure modes of fiber-reinforced polymer (FRP) laminates under tension-tension fatigue load effect are divided into three types: inter fiber fracture, fiber random fracture and delamination. Based on the analysis of quantitative relationship between different failure modes and residual stiffness degradation quantity, a compound model of residual stiffness degradation, integrated each failure mode's influence, was put forward. This model is applicable to stage Ⅰ and Ⅱ, which occupy most of the life, avoids the influence of stiffness reduction uncertainty in stage Ⅲ. Normalization of residual stiffness degradation curve by time scale, eliminates individual specimens' dispersion effect, significantly reduces the dispersion. Statistical analysis was conducted for fatigue test results of four kinds of E-glass/Epoxy glass fiber composite laminates and three kinds of AS4/polyether-ether-ketone (PEEK) carbon fiber composite laminates, which shows that the proposed model is suitable for an accurate description of the residual stiffness decline law of composites.

Keywords: composites; laminate; fatigue; residual stiffness; failure modes

http://fhclxb.buaa.edu.cn
http://fhclxb.buaa.edu.cn
http://fhclxb.buaa.edu.cn

复合材料学报
Acta Materiae Compositae Sinica
第 33 卷 第 2 期 2月 2016 年
Vol. 33 No. 2 February 2016
DOI：10.13801/j.cnki.fhclxb.20150511.001

赠阅 复合材料学报

乙炔基芳酰胺酸硅烷改进石英纤维/含硅芳炔复合材料高温界面性能

全文下载

王林靖，扈艳红*，杜磊，杨海荟
（华东理工大学 材料科学与工程学院，特种功能高分子材料及相关技术教育部重点实验室，上海 200237）

摘 要： 运用自主设计合成的含有端炔和芳酰胺酸结构的硅烷偶联剂(CA-K)改善石英纤维(QF)/含硅芳炔(PSA)复合材料的高温界面黏结性能。FTIR、DSC 以及 TGA 跟踪分析表明：CA-K 在 PSA 固化时同步发生热闭环，形成耐热的酰亚胺环结构，CA-K 同时参与 PSA 的固化；XPS 分析推断出 CA-K 与纤维发生化学键合；CA-K 处理后 QF/PSA 复合材料的界面黏结强度增加，常温下层间剪切强度(ILSS)和弯曲强度分别较未处理时提高了 34.7%和 40.4%，在 250 ℃时 ILSS 和弯曲强度的保留率分别达到 82.5%和 54.9%，而 500 ℃时 ILSS 和弯曲强度保留率为 85.1%和 64.2%。

关键词： 石英纤维；含硅芳炔；乙炔基芳酰胺酸硅烷；酰胺环；高温界面增强
中图分类号： TB332；TQ342 **文献标志码：** A **文章编号：** 1000-3851(2016)02-0287-10

2002 年以来，华东理工大学[1-2]研究合成了一系列含有不同主链结构的含硅芳炔(PSA)树脂，它们具有优异的耐热性能，作为一种新型的耐高温、耐烧蚀材料，在航空航天领域有广泛的应用前景[3-5]。

然而由于 PSA 树脂本身分子结构的刚性，与增强纤维不能很好地复合，影响到材料最终的力学性能。梁秀华等[6]设计合成了不同官能团的硅烷偶联剂对石英纤维(QF)进行表面处理，最终得到的石英纤维/含硅芳炔(QF/PSA)复合材料的常温力学性能有了明显的改善，但其在高温时的力学强度损失较大。市售 QF 表面的上浆剂也主要是耐热等级不高的环氧树脂及胺类固化促进剂。因此迫切需要设计研究耐高温的偶联剂，扩展 QF/PSA 复合材料在高温领域的应用。

聚酰亚胺是目前耐热等级最高的有机聚合物，主要因其结构中含有高热稳定的酰亚胺环[7]。由于酰亚胺环上羰基的诱导效应，使酰亚胺环具有较强的极性。故设想将酰亚胺环结构单元引入硅烷偶联剂中，在提高硅烷偶联剂耐高温性能的同时，也增加树脂的极性。针对 PSA 树脂基复合材料的耐热问题，在前期工作[6]的基础上，研究团队运用化学桥接理论设计合成了一种含有酰胺酸和端炔结构的硅烷偶联剂(CA-K)，不仅含有可以参与 PSA 树脂固化的端炔基以及能够增强与 QF 黏结的硅氧烷基团，还在分子结构中引入芳酰亚胺环提高偶联剂在高温下的稳定性。

本文考察了 CA-K 在 QF/PSA 复合材料体系中的反应，探究了 CA-K 的加入对 QF 与 PSA 界面的影响，分析了复合体系的耐热性能，测试了 CA-K 对 QF/PSA 复合材料常温和高温力学性能的影响，表征了不同处理条件对 QF/PSA 复合材料界面黏结的影响，推理了 CA-K 的作用机制。

1 实验材料及方法

1.1 实验原料

采用的实验原料为：偏苯酸酐(A-1，纯度＞98%)、(3-氨丙基)三乙氧基硅烷(KH-550，98%)，阿达马斯试剂有限公司；苯乙炔衍生物(A-2，98%)；二氯甲烷(DCM，分析纯)，上海化学试剂有限公司；三乙胺(TEA，分析纯)、1,4-二氧六环(分析纯)、丙酮(分析纯)、甲酰胺(分析纯)，上海凌峰

收稿日期：2015-03-06；录用日期：2015-04-29；网络出版时间：2015-05-11 08:35
网络出版地址：www.cnki.net/kcms/detail/11.1801.TB.20150511.0835.001.html
基金项目：特种功能高分子材料及相关技术教育部重点实验室(B 类)开放基金上海市重点学科(B502)
通讯作者：扈艳红，博士，副研究员，硕士生导师，研究方向为树脂基复合材料表界面改性。 E-mail：huyhxy@ecust.edu.cn

引用格式： *王林靖，扈艳红，杜磊，等. 乙炔基芳酰胺酸硅烷改进石英纤维/含硅芳炔复合材料高温界面性能[J]. 复合材料学报，2016，33(2)：287-296. WANG L J，HU Y H，DU L，et al. High-temperature interfacial property of quartz fiber/silicon-containing arylacetylene composites with aromatic amic acid-containing alkyne-terminated silane[J]. Acta Materiae Compositae Sinica，2016，33(2)：287-296 (in Chinese).*

http://fhclxb.buaa.edu.cn

赠阅 复合材料学报

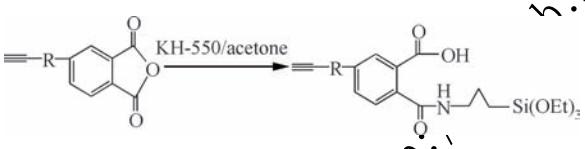
化学试剂有限公司；四氢呋喃(THF，分析纯)，上海泰坦科技股份有限公司；PSA，实验室自制；QF织布，湖北菲利华石英玻璃纤维股份有限公司。

1.2 CA-K 的合成

实验装置严格除水除氧，氮气气氛保护，冰浴降温之后在 250 mL 四口烧瓶中一次加入 100 mL DCM、A-1、与 A-1 等物质的量的 A-2 的 DCM 溶液以及过量 10%的 TEA，常温反应 8 h 后抽滤并使用 DCM、去离子水洗涤，1,4-二氧六环重结晶，得到酸酐中间体 A-3。

装置干燥氮气保护后在 50 mL 三口烧瓶中加入 25 mL 丙酮、A-3 和与 A-3 等物质的量的 KH-550，常温反应 3 h 后除去丙酮得到浅黄的固体粉末终产物 CA-K。

使用 FTIR 以及 H-NMR 表征了 CA-K 的结构，主要官能团的确认得到了目标化合物。反应方程式为



(1)

1.3 QF 的表面处理

将相对于纤维 0.5wt%、1.0wt%、1.5wt%、2.0wt%、2.5wt%、3.0wt%的 CA-K 溶解于一定量的 THF 中，滴加少量醋酸调节 pH 值至弱酸性，密封浸渍 QF 0.5 h 后取出，溶剂自然挥发待用。其中部分纤维布由 2.0wt%的 CA-K 浸渍处理后取出，经超声除去未作用的 CA-K，然后放入真空干燥箱干燥2 h。将充分干燥的样品在 150 ℃下热处理2 h，留待 XPS 分析。

1.4 QF/PSA 复合材料的制备

配制 PSA 固含量为 35%的 THF 溶液，浸渍预处理过后的 QF，真空干燥 2 h 抽除脱泡，模压成型制备 QF/PSA 复合材料。固化工艺为模具 170 ℃预热→试样进模→预热 1/3 凝胶时间→2/3 凝胶时间加压至 2 MPa→保压 2 h→升温至 210 ℃保压 2 h→升温至 250 ℃保压 4 h→自然冷却，卸压脱模。成型设备为 XLB-D350×350×1 型平板硫化仪(上海齐才液压器械有限公司)。考虑到模压过程中会有小分子放出，在加压过程中多次泄压放出小分子气体。成型后 QF/PSA 复合材料树脂含量为(30±2)wt%。

1.5 CA-K 与 PSA、QF 相互作用及耐热性表征

采用美国 Nicolet 公司的 Thermo Nexus 670 型傅里叶变换红外吸收光谱仪(FTIR)分析 CA-K 以及添加了 20wt% CA-K 的 PSA 树脂在固化过程中结构的变化。采用美国 TA 公司的 TAQ2000 型差示扫描量热仪(DSC)分析 CA-K、纯 PSA 树脂以及 20wt% CA-K+PSA 混合树脂体系在升温过程中的吸放热状况及 CA-K 与 PSA 在固化进程中的相互作用。

采用美国 TA 公司的 SDTQ600 型热失重分析仪(TGA)分析 CA-K 的添加对混合树脂体系耐热性的影响。

采用美国 PHI 5000C ESCA System 型 X 射线光电子能谱仪分析不同处理方法处理后 QF 表面元素组成及键合状况的变化。并采用 XPS Peak4.1 软件进行分峰拟合。

采用长春机械科学研究院有限公司 CCSS-44100 型电子万能试验机，按照 JC/T 773—1982[8] 标准进行层间剪切强度测试，按照 GB/T 9341—2000[9] 标准进行弯曲强度测试。分析改性前后 QF/PSA 复合材料常温、250 ℃、500 ℃时的界面性能。

采用日本日立公司 S-4800 型场发射扫描电子显微镜(SEM)分析层间剪切测试后的样条断面形貌。

2 结果与讨论

2.1 CA-K 与 PSA 相互作用及耐热性表征结果

2.1.1 固化过程中的热焓变化

图 1 为 CA-K、20wt% CA-K+PSA 及 PSA 的

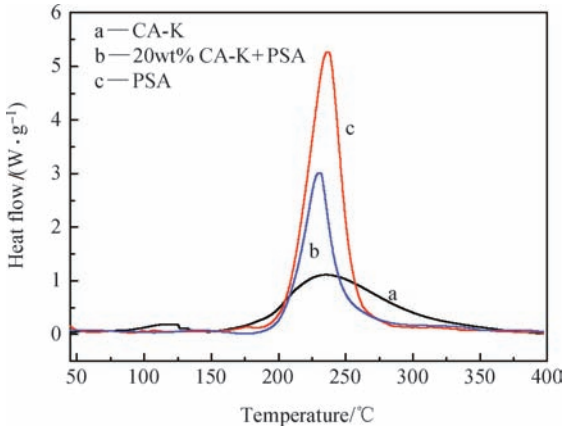


图 1 CA-K、20wt% CA-K+PSA 及 PSA 的 DSC 曲线

Fig. 1 DSC curves of CA-K, 20wt% CA-K+PSA and PSA

http://fhclxb.buaa.edu.cn

赠阅 复合材料学报

DSC 曲线。由曲线 a 可见，CA-K 首先在 80～150 ℃之间出现 1 个明显的放热峰，应为酰胺酸发生热闭环反应，生成了酰亚胺环[10]，同时伴随有硅醇的缩聚反应[11]。在 180～300 ℃之间又出现 1 个较大的放热峰，应为 CA-K 结构中的端炔发生交联固化反应[12]。

由曲线 b 和曲线 c 可见，PSA 树脂的起始固化温度为 204.97 ℃，放热峰温度为 236.67 ℃，热焓为 678.3 J/g；CA-K 中端炔官能团交联起始温度为 185.13 ℃，放热峰温度为 236.13 ℃，热焓为 337.3 J/g；混合树脂在图 1 中显示的起始固化温度为 205.59 ℃，与纯 PSA 树脂的起始温度基本一致，但放热峰温度在 229.98 ℃，介于 2 种反应体系之间，而热焓为 373.6 J/g，更接近于 CA-K 的热焓值。上述现象表明，CA-K 的加入并不会对 PSA 的起始固化温度和固化工艺造成影响，但混合树脂反应热焓值明显小于 CA-K 与 PSA 按比例混合的简单加和(617.36 J/g)；关联放热峰温度的变化均说明 CA-K 与 PSA 之间不是简单的共混，而是发生了相互作用。

2.1.2 固化过程中的结构变化

图 2 为 CA-K 及 20wt% CA-K＋PSA 树脂体系固化进程 FTIR 谱图。由图 2(a)可以观察到 170 ℃ 处理 2 h 后—C≡CH 峰的衰减，这与 DSC 热反应曲线一致，端炔发生固化反应；在 1 770 cm^{-1} 和 1 720cm^{-1} 处可以观察到酰亚胺环双羰基的对称不对称伸缩振动峰的出现，说明 CA-K 同时发生热闭环反应；此外 2 900 cm^{-1} 附近来自 CA-K 烷氧基的 C—H 伸缩振动峰随着温度的升高不断减弱，而 1 100 cm^{-1} 附近的—Si—O—Si—吸收峰明显增强，说明在固化过程中 CA-K 偶联剂另一官能团也发生自聚反应。

图 2(b)与纯 PSA 固化一致[13]，可以看出 170 ℃、0.5 h 固化刚开始时 3 300 cm^{-1} 附近—C≡CH 峰还很明显，但随着固化时间的延长，—C≡CH 峰逐渐减弱，当 170 ℃处理 2 h 后该峰明显衰减，并随着温度升高进一步变弱，主要因端炔的固化反应，但不能区分出是来自 CA-K 还是 PSA 的端炔，表明它们可以相互反应；结合图 2(a)发现，将 CA-K 混入树脂中，在 1 770 cm^{-1} 和 1 720cm^{-1} 处同样出现酰亚胺环双羰基的对称和不对称伸缩振动峰，说明在固化过程中 CA-K 同时发生热闭环反应，该过程并不会受端炔交联的影响。1 100 cm^{-1} 附近的—Si—O—Si—吸收峰依然会有所加强，说明升温过程中混合树脂体系中的 CA-K 在参与 PSA 固化的过程中依然会发生自聚，并形成交联互穿网络的结构。

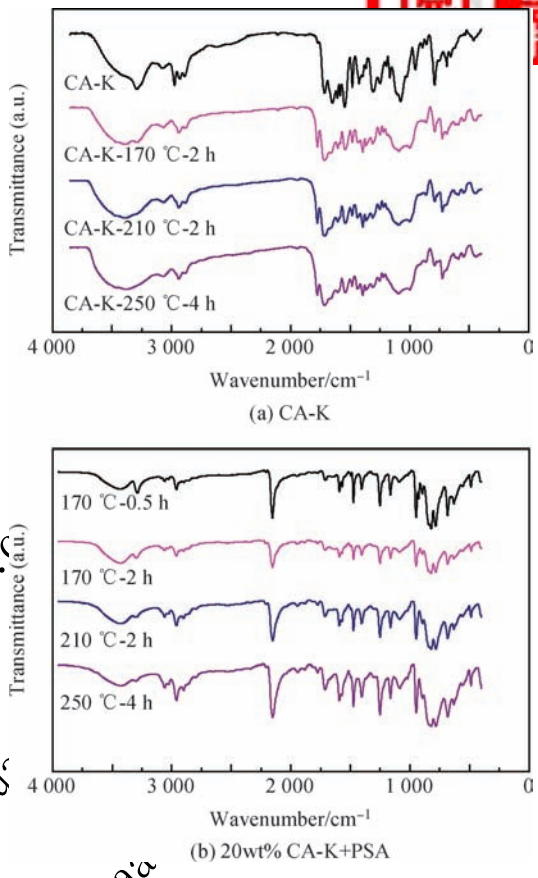


图 2 CA-K 及 20wt% CA-K＋PSA 树脂体系固化进程 FTIR 谱图

Fig.2 FTIR spectra of CA-K and 20wt% CA-K＋PSA resin system at curing steps

2.2 CA-K 与 PSA 树脂耐热性变化

图 3 为固化后 CA-K、PSA 及 20wt% CA-K＋PSA 树脂体系 TGA 曲线。可以看到，对于纯 CA-K 固化体系，440 ℃下的失重率仅为 5%，表明它本身分子结构中的官能团具有较好的热稳定性，当温度继续升高，部分较弱的键发生断裂，失重集中在 450～600 ℃之间。而 PSA 固化树脂耐热性能良好，T_{d5} 为 607 ℃，到 1 000 ℃时失重仅为 8.8%。加入 20wt% CA-K 之后，固化的混合体系失重曲线与纯 PSA 树脂的非常相似，虽然失重率相对于纯固化树脂略有上升，T_{d5} 为 560 ℃，到 1 000 ℃时的失重率为 15.3%。这主要是由于添加的 CA-K 失重率较大使得混合树脂整体的失重率上升，但若

http://fhclxb.buaa.edu.cn

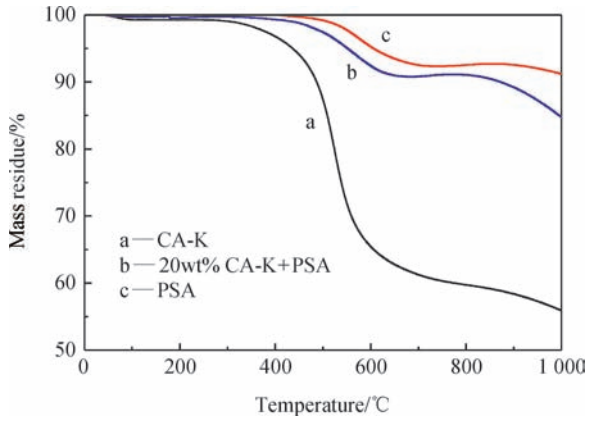


图 3　固化后 CA-K、PSA 及 20wt% CA-K+PSA 树脂体系 TGA 曲线

Fig. 3　TGA curves of CA-K, PSA and 20wt% CA-K+PSA resin system after curing

将其失重率与单纯 CA-K 与 PSA 树脂按照比例简单加和的失重率数值进行对比，结果如图 4 所示。可以看出，加入 CA-K 之后，在 450 ℃之后混合体系失重率是小于单纯的失重加和的，而这一温度区间正是 CA-K 开始明显失重的区间。

理论失重的计算公式为

$$m_{ml}=0.8m_{mlc\text{-}PSA}+0.2m_{mlc\text{-}CA\text{-}K}$$

式中：m_{ml}为总的失重质量；$m_{mlc\text{-}PSA}$为固化 PSA 的失重质量；$m_{mlc\text{-}CA\text{-}K}$为固化 CA-K 的失重质量。与 2.1 节中 DSC 数据和 FTIR 谱图分析结果一致，进一步证明 CA-K 与 PSA 在固化过程中发生了相互作用，来自不同体系的端炔相互反应，同时 CA-K 也自身发生聚合，生成更加耐热的结构，并形成互穿网络结构。无论是端炔交联还是硅氧烷自聚形成的结构

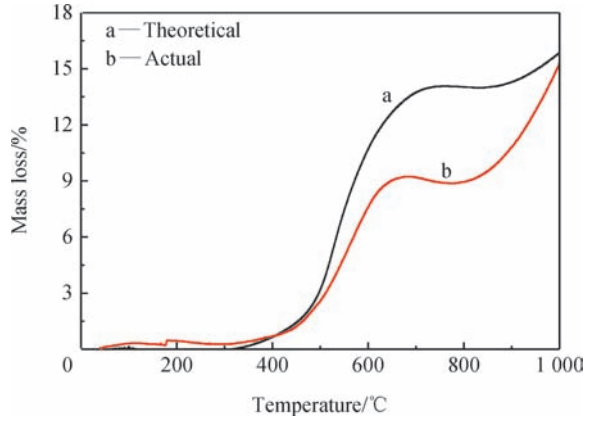


图 4　20wt% CA-K+PSA 理论和实际失重曲线

Fig. 4　Theoretical and actual mass loss curves of 20wt% CA-K+PSA

都有较高的键能，需要很高的温度才能被破坏。因此即使 CA-K 本身耐热较差的少部分链段断开，依然可以通过一定的物理缠结以及酰亚胺环的极性作用，保持混合树脂体系有更好的耐热效果，减缓了混合固化树脂的降解。

2.3　QF 处理前后表面元素变化

表 1 给出未处理过的 QF(UT-QF)、CA-K 浸渍过的 QF(CA-QF)以及 150 ℃下处理的浸渍过的 QF(HT-CA-QF)3 种纤维的表面元素分析。与 UT-QF 相比，CA-QF 中 C 元素含量从 81.90%减少到 67.57%，Si 元素含量从 9.25%增加到 18.55%，N 元素含量从 8.85%增加至 13.88%；而 HT-CA-QF 相对于 CA-QF，其中的 N 元素含量分别下降了 1.59%，C 元素和 Si 元素含量则增加了 1.14%和 0.45%。

图 5 为不同处理前后 QF 的 C1s、N1s 以及 Si2p 谱图，各个谱峰的结合方式及含量如表 2、表 3 和表 4 所示。由表 2 可以看出，UT-QF 表面主要含有—C—C—(284.6 eV)、—C—N—(286.1 eV)、—C—OH (286.8 eV)和—C═O (287.2 eV)，含碳官能团主要来自纤维表面的环氧上浆剂以及少量胺类处理剂[14]；而经过 CA-K 处理之后 QF 表面的—C—C—有所减少，—C—OH 由于偶联剂的覆盖和相互作用消失，—C—N—含量增加主要是来自于 CA-K 结构中的酰胺键，也表明 CA-K 确实作用于纤维的表面；而经过 150 ℃处理之后—C—N—(286.1 eV)的含量又有了明显的增加，说明又有新的—C—N—生成，外加 O 含量的相对降低，进一步印证了 CA-K 与纤维本体作用之后依然会有闭环反应发生。

如表 3 所示，未处理的 QF 表面 N 的主要结合方式为—NH—CO—(399.8 eV)以及一些含氮杂环结构(398.2 eV)，这些主要来自于纤维表面的上浆剂。随着 CA-K 的加入，引入了新的—NH—CO—结构，并且由于 CA-K 的覆盖，杂环结构的 N

表 1　不同处理前后 QF 表面元素分布

Table 1　Surface element distribution of QF before and after different treatments

QF	Content of C1s/%	Content of N1s/%	Content of Si2p/%
UT-QF	81.90	8.85	9.25
CA-QF	67.57	13.88	18.55
HT-CA-QF	68.71	12.29	19.00

http://fhclxb.buaa.edu.cn

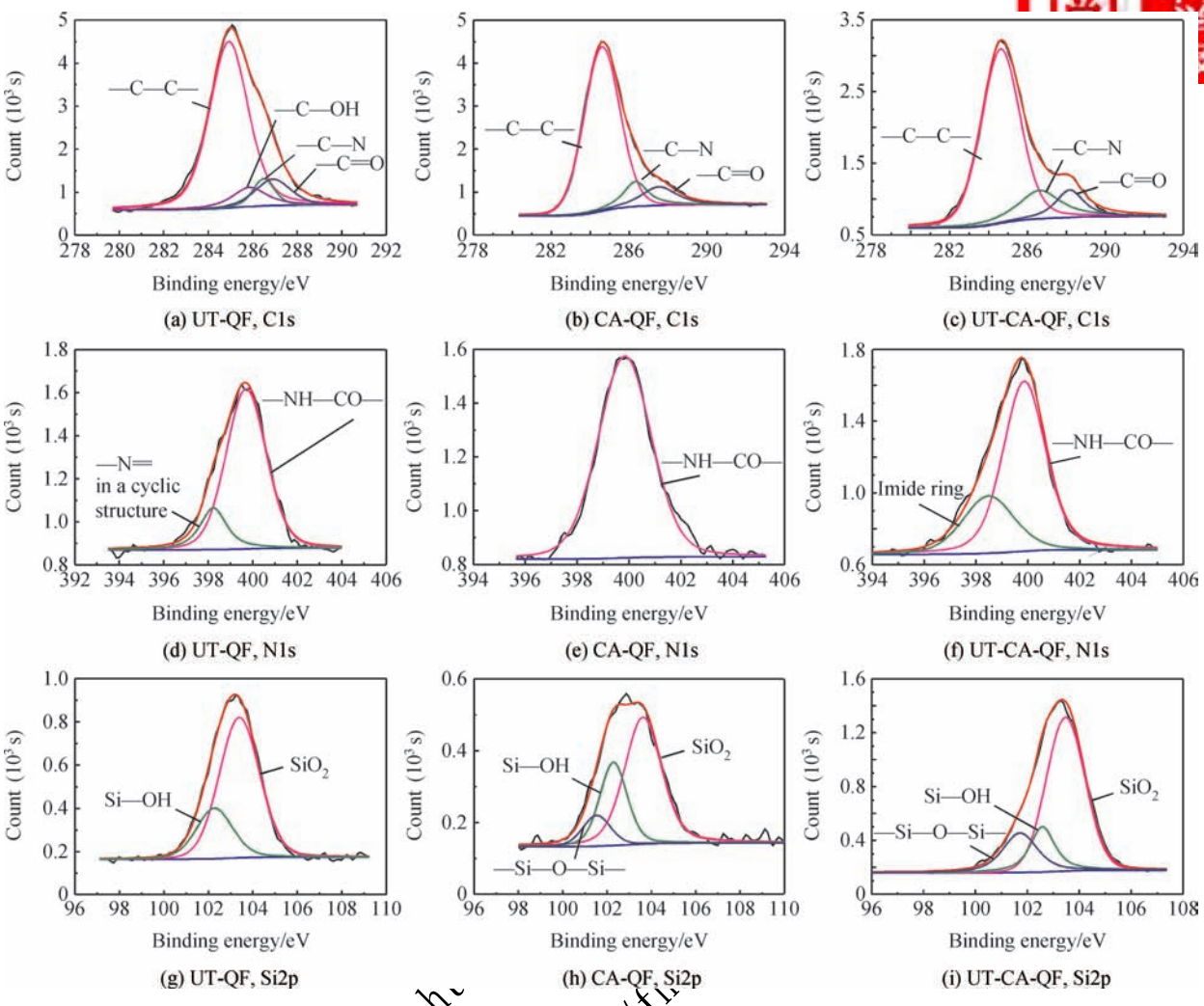


图 5　不同处理前后 QF 的 C1s、N1s 以及 Si2p 谱图

Fig. 5　Spectra of C1s, N1s and Si2p for QF before and after different treatments

表 2　QF C1s 结合方式及含量

Table 2　C1s affiliation modes and contents of QF

Binding energy/eV	Component peak	Relative component/%		
		UT-QF	CA-QF	HT-CA-QF
284.6	—C—C—	73.32	77.80	73.13
286.1	—C—N—	9.03	11.20	16.64
286.8	—C—OH	6.75		
287.2	—C═O	10.8	11.03	10.23

表 3　QF N1s 结合方式及含量

Table 3　N1s affiliation modes and contents of QF

Bounding energy/eV	Component peak	Relative component/%		
		UT-QF	CA-QF	HT-CA-QF
399.8	—NH—CO—	82.04	100.00	71.14
398.2	—N═ in a cyclic structure	18.96		
398.6	Imide ring			28.85

表 4　QF Si2p 结合方式及含量

Table 4　Si2p affiliation modes and contents of QF

Binding energy/eV	Component peak	Relative component/%		
		UT-QF	CA-QF	HT-CA-QF
103.4	SiO_2	74.23	60.47	65.28
102.3	—Si—OH	25.76	28.85	16.36
101.5	—Si—O—Si—		10.67	18.36

很难再检测到；经过 150 ℃处理之后，—NH—CO—结构减少了 28.86%，而 QF 表面又出现了 28.85%酰亚胺环的结构(398.6 eV)，证明在150 ℃处理之后，酰胺酸结构的 CA-K 发生了热闭环。

从表 4 中可以看出，处理前 QF 的 Si2p 结合主要为 2 种形式，即 QF 本身的 SiO_2(103.4 eV)以及与游离水吸附形成的—Si—OH (102.3 eV)[15]，而经过 CA-K 处理之后，纤维表面的 SiO_2 部分被 CA-K 遮蔽，含量有所下降，但—Si—OH 的含量有所增加，

这主要是 CA-K 中硅氧烷水解形成了新的—Si—OH，并且有一部分转化为了—Si—O—Si—；经过高温处理之后，—Si—OH 进一步脱水形成—Si—O—Si—，因此—Si—OH 含量下降至 16.36%，而—Si—O—Si—的含量则增加至 18.36%。

2.4　QF/PSA 复合材料的力学性能

图 6 为 CA-K 用量对 QF/PSA 复合材料在不同温度下的层间剪切强度和弯曲强度的影响。表 5 为 2.0wt% CA-K 对 QF/PSA 复合材料在 250 ℃和 500 ℃时力学性能保留率的影响。

层间剪切强度(ILSS)如图 6(a)所示，在常温时，未加入 CA-K 的 QF/PSA 复合材料的 ILSS 为 17.0 MPa，加入 CA-K 后出现比较明显的提升，当添加量为 0.5wt%时 ILSS 提升至 17.2 MPa，当添加量达到 2.0wt%时，QF/PSA 复合材料的 ILSS 达到最大值 22.9 MPa，提高了 34.7%，CA-K 与 QF 以及 PSA 树脂之间的相互作用达到最佳。若 CA-K 用量继续增加，则 QF/PSA 复合材料的 ILSS 反而开始下降，当添加量达到 3.0wt%时，提高程度下降至 22.8%。这主要是由于过量的 CA-K 发生自聚，成为杂质影响到界面结合，从而影响 QF/PSA 复合材料的力学性能。

在 250 ℃以及 500 ℃条件下，随 CA-K 添加量的增加，QF/PSA 复合材料的 ILSS 变化趋势与常温下情况大体一致，在 CA-K 的添加量达到 2.0wt%时，QF/PSA 复合材料的 ILSS 达到最佳。

但随着温度的升高，QF/PSA 复合材料的 ILSS 总体都有所下降。未添加 CA-K 时，250 ℃以及 500 ℃ TQF/PSA 复合材料 ILSS 分别下降至 12.1 MPa 及 7.0 MPa；添加 CA-K 后，QF/PSA 复合材料的 ILSS 下降程度基本相同，添加 2.0wt% CA-K 时，250 ℃以及 500 ℃ TQF/PSA 复合材料的 ILSS 为18.9 MPa 及 12.6 MPa，相对于常温时同样处理条件的样品，保留率分别为 82.5%及 54.9%(见表 5)，远高于同样温度时未经处理的空样数据，说明 CA-K 在高温条件下依然能够在纤维和树脂之间有良好的键合作用，增强界面结合。

QF/PSA 复合材料的弯曲强度变化与 ILSS 呈现相似的趋势。由图 6(b)看出，当添加 2.0wt%的 CA-K 时，样品的弯曲强度达到最高 288.4 MPa，较未处理的 205.4 MPa 提高 40.4%。在 250 ℃和 500 ℃，CA-K 添加量为 2.0wt%时，QF/PSA 复合材料的弯曲强度相比较于未处理的 QF/PSA 复合材料分别提升 44.2%和 92.3%，保留率达到 85.1%

http://fhclxb.buaa.edu.cn

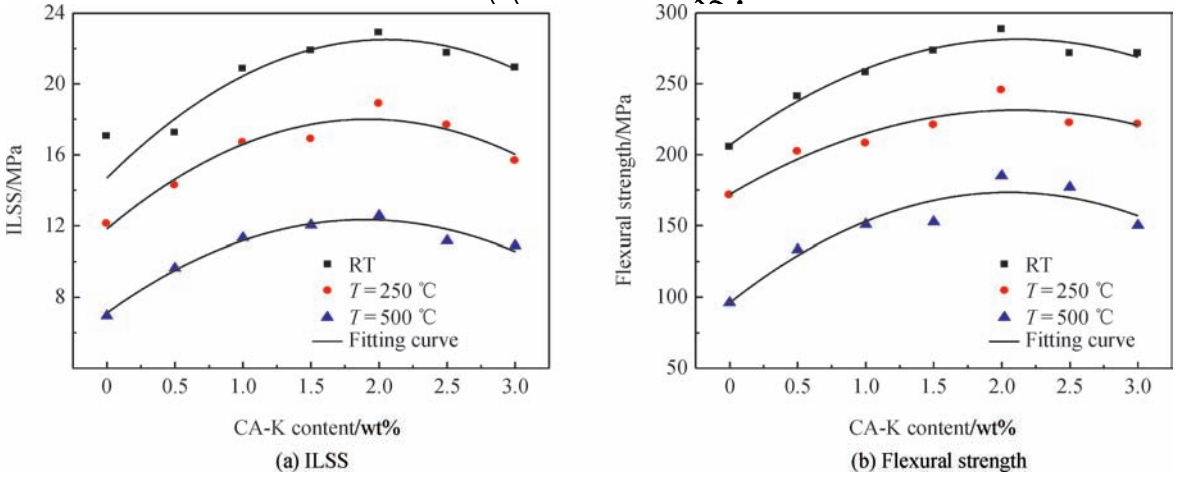


图 6　CA-K 用量对 QF/PSA 复合材料在不同温度下的层间剪切强度和弯曲强度的影响

Fig. 6　Effects of CA-K content on interlaminar shear strength and flexural strength of QF/PSA composites at different temperatures

表 5　2.0wt% CA-K 对 QF/PSA 复合材料在 250 ℃和 500 ℃时力学性能保留率的影响

Table 5　Effects of 2.0wt% CA-K on mechanical property retention rates of QF/PSA composites at 250 ℃ and 500 ℃

Temperature	ILSS/MPa		Retention rate of ILSS		Flexural strength/MPa		Retention rate of flexural strength	
	Untreated	2.0wt% CA-K	Untreated	2.0wt% CA-K	Untreated	2.0wt% CA-K	Untreated	2.0wt% CA-K
RT	17.0	22.9			205.4	288.4		
T=250 ℃	12.1	18.9	71.1	82.5	171.4	245.5	83.5	85.1
T=500 ℃	7.0	12.6	40.9	54.9	96.3	185.2	46.9	64.2

赠阅 复合材料学报

及 64.2%(见表 5)，仍然有较好的力学强度。

2.5 QF/PSA 复合材料的界面形貌

图 7 为 2.0wt% CA-K 改性前后 QF/PSA 复合材料在室温、250 ℃及 500 ℃下断裂横截面的 SEM 照片。图 7(a)与图 7(b)分别为常温下处理前后的断面形貌，可以看出未经 CA-K 处理的 QF/PSA 复合材料断面 QF 被大量拔出，而且拔出纤维表面十分光滑，只黏附了少量树脂，QF 和 PSA 树脂之间存在较大的间隙，表明 QF 和 PSA 树脂之间的黏结强度很弱[16]；经过处理后的 QF/PSA 复合材料断面露出的 QF 明显变短，绝大部分纤维包埋于 PSA 树脂之中，拔脱的纤维表面也黏附了较多的树脂，说明 QF 和 PSA 树脂形成了较好的黏结[17]。250 ℃时(见图 7(c)和图 7(d))，未处理的 QF/PSA 复合材料样品表面树脂黏附情况与常温下相比并没有太大的变化，纤维表面光滑，仍只黏附了少量的树脂，纤维与树脂的间隙增大了；CA-K 处理过的 QF/PSA 复合材料中 QF 表面依然黏附较多的树脂，大部分纤维都包埋在树脂之中，但相对于图 7(b)，图 7(d)中纤维与树脂之间的间隙也有所增大，表明在较高温度下，脱粘情况加剧。由图 7(e)和图 7(f)可以看出，QF/PSA 复合材料在 500 ℃高温下的断面形貌相对于常温和250 ℃测试的样品更多的是界面处被破坏造成 QF/PSA 复合材料的失效，经过 500 ℃测试后 2 个样品断面黏附的树脂都明显减少，并且树脂跟纤维之间的间隙进一步变大。由图 7(e)可以看出，未经改性的 QF/PSA 复合材料断面，纤维已经无法保持有序排列，而图 7(f)中的改性样品纤维还能保持较为有序的状态，并且纤维表面依然黏附着相对较多的树脂，但相对于图 7(b)和图 7(d)，其脱粘现象更为严重，绝大部分纤维被拔脱。其原因主要是在 500 ℃高温下 PSA 树脂已经开始发生分解，无法黏结约束 QF，并且 QF 本体也由于高温导致自身缺陷增多[18]，使得其力学性能骤降，经过 500 ℃高温测试，QF/PSA 复合材料整体被严重破坏。而加入 CA-K 后，一方面 CA-K 与 QF 之间形成—Si—O—Si—键合，一定程度上弥补纤维自身的缺陷，另一方面 CA-K 结构中的芳酰亚胺环在 500 ℃高温下依然能够保持相对稳定的结构，与 PSA 树脂间的相互反应及互穿网络结构，增强了树脂与纤维之间的结合强度。

2.6 CA-K 在 QF/PSA 复合材料界面的作用机制

综合表征结果，可以推断出 CA-K 对 QF/PSA 复合材料的界面增强机制，示意图如图 8 所示。CA-K 中的乙氧基首先发生水解形成硅羟基，与

http://fhclxb.buaa.edu.cn

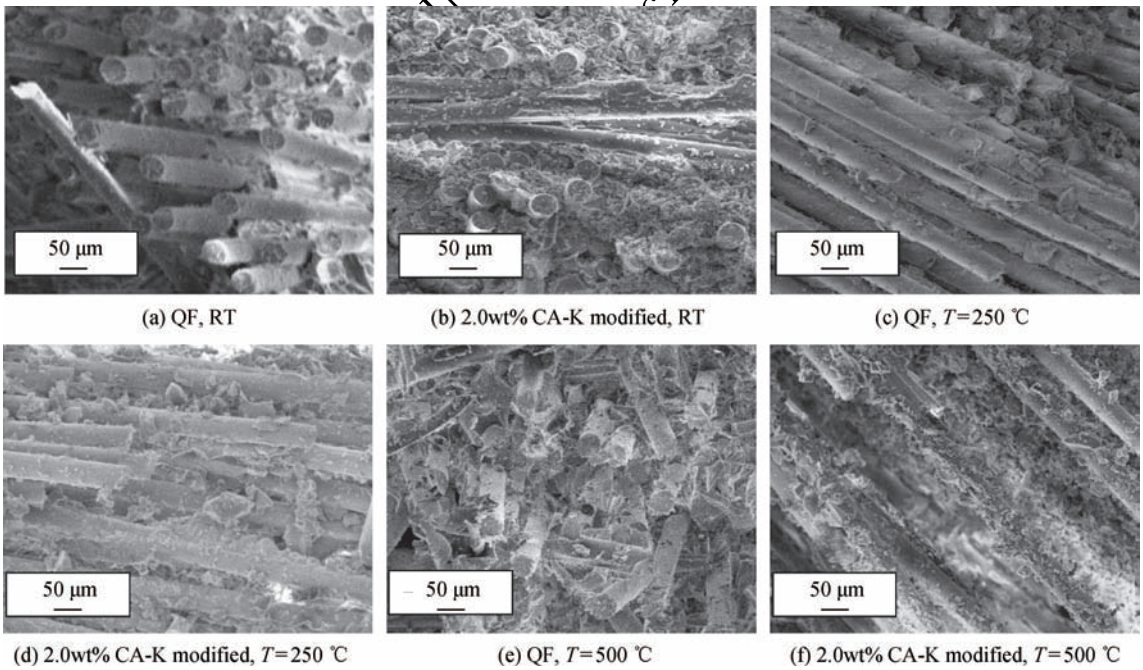


图 7 2.0wt% CA-K 改性前后 QF/PSA 复合材料在室温、250 ℃及 500 ℃下断裂横截面的 SEM 照片

Fig. 7 SEM photographs of fracture cross-sections for QF/PSA composites under room temperature(RT), 250 ℃ and 500 ℃ before and after 2.0wt% CA-K modification

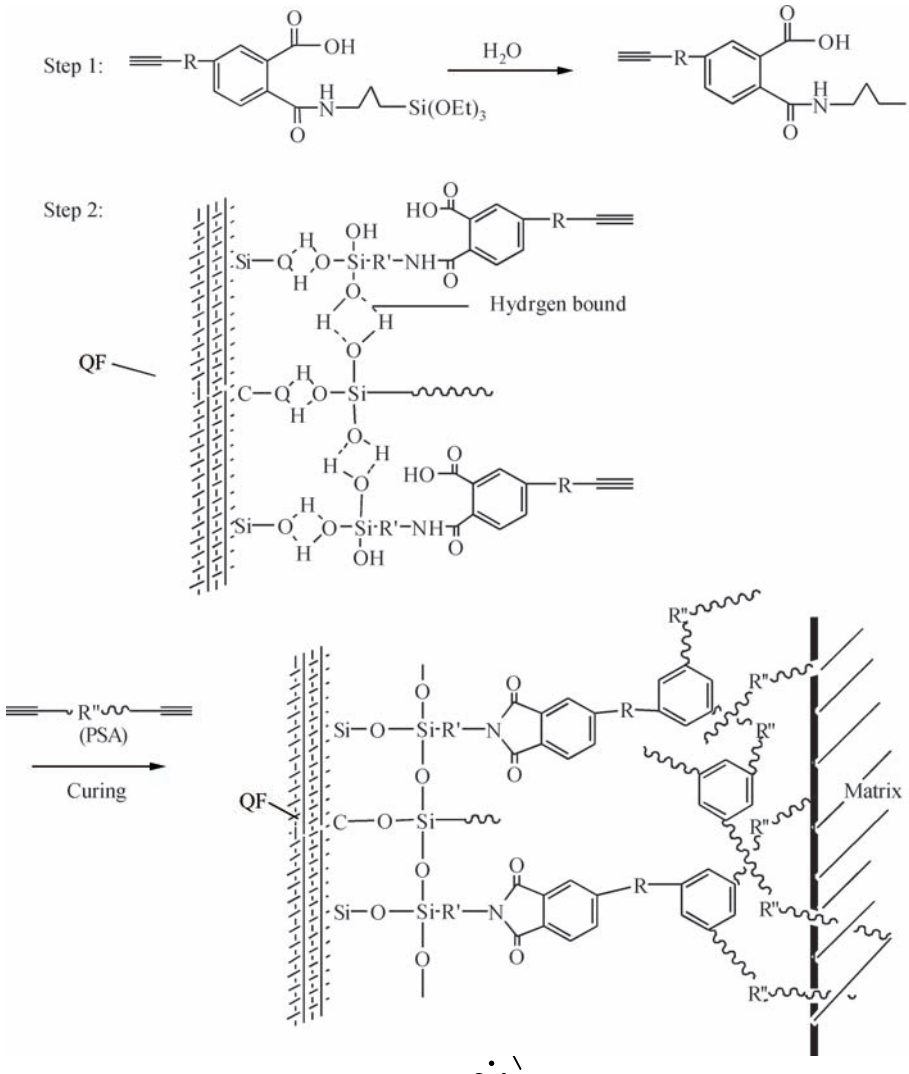


图 8　CA-K 改性 QF/PSA 复合材料界面机制示意图

Fig. 8　Mechanism schematic of QF/PSA composite interface modified by CA-K

QF 表面包括纤维本身以及上浆剂中的羟基形成氢键，PSA 树脂固化进程中，CA-K 中的硅羟基脱去部分水形成耐热的—Si—O—Si—聚合链，CA-K 与 QF 间形成良好的化学键合。

根据文献描述，PSA 树脂的固化机制主要为环三聚反应和 Diels-Alder 反应[3, 19]，炔交联形成苯环结构。分子设计的 CA-K 结构中也含有端炔，能够发生交联反应，可与 PSA 中的炔基共同反应，生成苯环，CA-K 与 PSA 树脂间形成良好的化学键合。

在 PSA 树脂固化时，CA-K 中的酰胺酸结构也同时发生热闭环，形成耐热的芳酰亚胺结构。CA-K 中—Si—O—Si—的缩聚反应与树脂端炔的固化同时进行，也形成互穿网络结构，进一步增强体系的耐高温性能。

3　结　论

（1）设计合成了含有端炔和芳酰胺酸结构的硅烷偶联剂 CA-K，一端含有炔基，另一端为硅氧烷结构，中间含有在加热条件下可以自发热闭环的酰胺酸结构。

（2）偶联剂 CA-K 在含硅芳炔（PSA）树脂固化进程中形成耐热的酰亚胺环；一端的硅氧烷结构水解形成硅羟基后与石英纤维（QF）表面的羟基形成氢键，加热后缩合成醚键，另一端的炔基参与 PSA 固化反应，CA-K 在 QF 与 PSA 界面形成良好的化学桥接。

（3）CA-K 对 QF/PSA 复合材料常温高温力学

赠阅 复合材料学报

性能有良好的改善效果。当 CA-K 用量为 2.0wt% 时，QF/PSA 复合材料层间剪切强度达到22.9 MPa，比未处理体系提升 34.7%，弯曲强度达到245.5 MPa，相比未处理体系提升 40.4%，相对于室温状态，250 ℃和 500 ℃时的层间剪切强度保留率分别为 82.5%和 54.9%，弯曲强度保留率分别为85.1%及 64.2%。

参考文献：

[1] 周围，张健，尹国光，等. 氯化含硅芳炔树脂的合成[J]. 石油化工，2007，36(6)：618-622.
ZHOU W，ZHANG J，YIN G G，et al. Synthesis of chlorinated silicon-containing aryne resin[J]. Petrochemical Technology，2007，36(6)：618-622 (in Chinese).

[2] 张玲玲，高飞，周围，等. 含硅氢基团甲基芳炔树脂的合成及表征[J]. 过程工程学报，2009，9(3)：574-579.
ZHANG L L，GAO F，ZHOU W，et al. Synthesis and characterization of poly(arylacetylene) resins containing methylene goups[J]. The Chinese Journal of Process Engineering，2009，9(3)：574-579 (in Chinese).

[3] ITON M，INOUE K，IWATA K，et al. A heat-resistant silicon-based polymer[J]. Advanced Material，1997，6(15)：1187-1190.

[4] ITON M，MITSUZUKA M，IWATA K，et al. A novel synthesis and extremely high thermal stability of poly[(phenylsily1ene)-ethynylene-1，3-phenyleneethynylene][J]. Macromolecules，1994，27(26)：7917-7919.

[5] 刘志华，袁莽龙，黄发荣. 苯并噁嗪共混树脂及其玻璃纤维布增强复合材料的制备与性能[J]. 复合材料学报，2013，30(4)：13-21.
LIU Z H，YUAN Q L，HUANG F R. Preparation and properties of polybenzoxaine blends and their glass fabric-reinforcedcomposites[J]. Acta Materiae Compositae Sinica，2013，30(4)：13-21 (in Chinese).

[6] 梁秀华，扈艳红，杜磊，等. 异氰酸酯基硅烷偶联剂改性石英纤维-含硅芳炔复合材料界面[J]. 玻璃钢/复合材料，2013(8)：44-50.
LIANG X H，HU Y H，DU L，et al. Interfacial modification of quartz fiber reinforced silicon-arylacetylene-containing resin composite by coupling agent[J]. Fiber Reinforced Plastics/Composite Materials，2013(8)：44-50 (in Chinese).

[7] HSIAO S H，YANG C P，WU F Y. Synthesis and properties of poly (amide-imide) s derived from trimellitic anhydride，wamino acids，and aromatic diamines[J]. Journal of Polymer Science Part A：Polymer Chemistry，1994，32(8)：1481-1496.

[8] 全国塑料标准化技术委员会纤维增强塑料分会. 纤维增强塑料 短梁法测定层间剪切强度：JC/T 773—1982[S]. 北京：中国标准出版社，1982.
National Technical Committee on Plastics of Standardization Administration of China Branch of Fiber Reinforced Plastics. Fiber-reinforced plastics composites—Determination of apparent interlaminar shear strength by short-beam method：JC/T 773—1982[S]. Beijing：Standards Press of China，1982 (in Chinese).

[9] 全国纤维增强塑料标准化技术委员会. 塑料弯曲性能试验方法：GB/T 9341—2000[S]. 北京：中国标准出版社，2000.
National Technical Committee on Plastics of Standardization Administration of China，Branch of Reinforced Plastics. Plastic—Detemination of flexural properties：GB/T 9341—2000[S]. Beijing：Standards Press of China，2000 (in Chinese).

[10] 黄发荣，包志军. 乙炔基聚酰亚胺的研究[J]. 聚合物基复合材料，2002(4)：288-291.
HUANG F R，BAO Z J. Investigation on new ethynyl-capped polyimides[J]. Polymer Based Composite Materials，2002(4)：288-291 (in Chinese).

[11] XANTHOS M. Functional fillers for plastics[M]. Weinheim Wiley VCH Verblag Gmbh&CoKGaA，2010：65-72.

[12] LIU L，ZHOU Y，HANG X，et al. Synthesis and characterization of a novel arylacetylene oligomer containing POSS units in main chain[J]. European Polymer Journal，2008，44(8)：2538-2545.

[13] 黄琛，周燕，邓鹏，等. 新型含硅芳炔树脂复合材料制备工艺[J]. 航空材料工艺，2010(2)：33-36.
HUANG C，ZHOU Y，DENG P，et al. Preparation of new silicon-containing arylacetylene resin composites[J]. Aerospace Material Technology，2010(2)：33-36 (in Chinese).

[14] JIANG J，CHENG X，LI J，et al. A simple method to prepare miniature quartz fiber boats with super hydrophobicity [J]. Applied Surface Science，2012，258(124)：2038-2042.

[15] 董超，扈艳红，杜磊. AS-1 处理石英纤维对含硅芳炔树脂复合材料界面的影响[J]. 功能高分子学报，2013，26(3)：280-288.
DONG C，HU Y H，DU L. Surficial modification of quartz fiber by AS-1 and its influence on reinforced silicon-acrlacetylene-containing resin composite interface[J]. Journal of Functional Polymers，2013，26(3)：280-288 (in Chinese).

[16] 冼杏娟，李端义. 复合材料破坏分析及微观图谱[M]. 北京：科学出版社，1993：25-30.
XIAN X J，LI D Y. Composite material damage analysis and microscopic mapping[M]. Beijing：Science Press，1993：25-30 (in Chinese).

[17] 王斌，金志浩，丘哲明. 电晕处理对高性能 PBO 纤维的表面性能及其界面粘接性能的影响[J]. 复合材料学报，2003，20(4)：101-105.
WANG B，JIN Z H，QIU Z M. Effect of corona treatment on the surface and interfacial adhesion properties of high performance poly (p-phenylene benzobisoxazole) (PBO) fiber

http://fhclxb.buaa.edu.cn

[J]. Acta Materiae Compositae Sinica, 2003, 20(4): 101-105 (in Chinese).

[18] ZHENG Y, WANG S. Effect of moderately high temperature heat treatment on surface morphology and structure of quartz fibers[J]. Applied Surface Science, 2012, 258(10): 4698-4701.

[19] TSENG W, CHEN Y, CHANG G. Curing conditions of polyarylacetylene prepolymers to obtain thermally resistant materials[J]. Polymer Degradation and Stability, 2009, 94(12): 2149-2156.

High-temperature interfacial property of quartz fiber/silicon-containing arylacetylene composites with aromatic amic acid-containing alkyne-terminated silane

WANG Linjing, HU Yanhong*, DU Lei, YANG Haihui

(Key Laboratory for Specially Functional Polymers and Related Technology of Ministry of Education, School of Materials Science and Engineering, East China University of Science and Technology, Shanghai 200237, China)

Abstract: A novel silane coupling agent (CA-K), designed and synthesized by our team, which contains terminal-alkyne and aromatic amic acid groups, was employed to reinforce the interfacial bonding performances of quartz fiber (QF)/silicon-containing arylacetylene (PSA) composites at high temperature. FTIR, DSC and TGA trace analysis indicate that the imide ring structure is formed in CA-K with PSA curing process, and CA-K takes part in the curing of PSA simultaneously. XPS analysis calculates that chemical boundings form between CA-K and fiber. The interfacial bonding strength of QF/PSA composites are improved after CA-K treatment. The interlaminar shear strength (ILSS) and flexual strength are increased by 34.7% and 40.4% compared with those of unmodified at room temperature and the retention ratios of ILSS and bending strength are 82.5% and 54.9% when the temperature rises up to 250 ℃, 85.1% and 64.2% when it is 500 ℃.

Keywords: quartz fiber; silicon-containing arylacetylene; terminal-alkyne and aromatic amic acid-containing silane; imide ring; high-temperature interfacial reinforcement

http://fhclxb.buaa.edu.cn
http://fhclxb.buaa.edu.cn
http://fhclxb.buaa.edu.cn

复合材料学报
Acta Materiae Compositae Sinica
第 33 卷 第 2 期 2016 年 2 月
Vol. 33 No. 2 February 2016
DOI：10.13801/j.cnki.fhclxb.20150417.006

赠阅 复合材料学报

碳纤维-玻璃纤维层内混杂单向增强环氧树脂复合材料拉伸性能

全下文载

曾帅[1]，贾智源[2]，侯博[1]，孙昊[3]，李炜[1,4,*]

（1. 东华大学 纺织学院，上海 201620；2. 中材科技风电叶片股份有限公司，北京 102101；
3. 上海劲纬高强纤维有限公司，上海 201108；4. 纺织面料技术教育部重点实验室，上海 201620）

摘 要： 采用不同混杂比的碳纤维-玻璃纤维层内经向混编单轴向织物制备了混杂纤维增强环氧树脂复合材料，研究了不同混杂结构和不同混杂比的碳纤维-玻璃纤维/环氧树脂复合材料拉伸性能的变化及破坏形式。0°拉伸结果表明：同种混杂织物的不同混杂结构中，碳纤维相对集中的完全对齐结构强度最高，不同混杂比织物的完全对齐结构强度相当；碳纤维-玻璃纤维/环氧树脂复合材料的模量遵循混合定律。90°拉伸结果表明：纤维与树脂间的界面结合强度为碳纤维/树脂＞玻璃纤维/树脂，碳纤维-玻璃纤维/环氧树脂复合材料的强度、模量与材料厚度方向上界面的不同形式（单一或交替界面、碳纤维或玻璃纤维铺层分布位置等）有关，与碳纤维的含量基本无关。

关键词： 碳纤维；玻璃纤维；纤维混杂；复合材料；铺层结构；拉伸性能
中图分类号： TB332 **文献标志码：** A **文章编号：** 1000-3851(2016)02-0297-07

纤维混杂增强树脂基复合材料是由 2 种或 2 种以上纤维作为增强体的复合材料。根据纤维材料在复合材料中分布，主要分为层内混杂和层间混杂等形式。层内混杂是指同一铺层内具有 2 种或 2 种以上的纤维增强体；层间混杂指同一铺层或连续的铺层采用同种纤维，不连续的铺层采用不同种类的纤维增强体，如单层层间（任意相邻 2 层由不同种类的纤维铺层而成）、多层层间（至少有连续的 2 层及以上采用同种纤维铺层而成）及夹芯等结构[1]。纤维体积分数决定复合材料的性能，在纤维混杂复合材料中，拥有相同纤维体积分数和不同的混杂比，即不同混杂纤维增强体之间的体积比，复合材料性能及其最终产品成本都会受到影响。

目前对混杂复合材料研究多针对层间混杂，对层内混杂研究较少。董安琪等[2]研究了单向碳纤维和玻璃纤维以单层层间、单层双层混合层间以及夹芯 3 种方式混杂的复合材料层合板的拉伸力学性能。张大兴和张佐光[3]研究了低断裂伸长纤维与高断裂伸长纤维碳纤维-玻璃纤维、碳纤维-Kevlar 纤维混杂/环氧树脂复合材料的混杂效应产生的机制，评估分析了混杂效应。张用兵等[4]探讨了层内混杂、芯壳混杂和层间混杂对复合材料力学性能的影响。何芳等[5]制备了不同混杂比的三维超高分子量聚乙烯纤维-碳纤维混杂编织/环氧树脂复合材料，实验表明增加复合材料中碳纤维的含量，其弯曲和压缩性能会增加，纵向剪切和冲击性能降低，材料的破坏机制由混杂纤维的混杂比决定。王海珍等[6]研究了不同混杂比的碳纤维-玻璃纤维层间混杂/环氧树脂复合材料的拉伸性能，得出拉伸模量和强度随碳纤维含量的增加而增大，而断裂延伸率随之降低。周光明等[7]采用碳纤维纱与玻璃纤维纱层内混杂，研究了混杂纤维/环氧树脂复合材料的拉伸、弯曲、层间剪切性能及其破坏模式，提出了用混杂比计算纤维体积分数的公式。Zhang 等[8]研究了碳纤维-玻璃纤维/环氧树脂不同铺层方式下拉伸、压缩、弯曲性能变化。Jalalvand 等[9]模拟了碳纤维-玻璃纤维/环氧树脂混杂材料的破坏方式，进行了试验验证，能很好地预测复合材料的破坏性能并设计复合材料。Dong 和 Davies[10]研究了不同混杂比和体积分数的碳纤维-玻璃纤维/环氧树脂复合材料的拉

http://fhclxb.buaa.edu.cn
http://fhclxb.buaa.edu.cn

收稿日期： 2015-02-12；**录用日期：** 2015-04-02；**网络出版时间：** 2015-04-17 14:02
网络出版地址： www.cnki.net/kcms/detail/11.1801.TB.20150417.1402.006.html
基金项目： 国家科技支撑计划(2012BAA01B02)；上海市科委优秀技术带头人项目(15XD1524700)
通讯作者： 李炜，博士，教授，博士生导师，研究方向为碳纤维复合材料的性能。 E-mail：liwei@dhu.edu.cn

引用格式： *曾帅，贾智源，侯博，等. 碳纤维-玻璃纤维层内混杂单向增强环氧树脂复合材料拉伸性能[J]. 复合材料学报，2016，33(2)：297-303. ZENG S，JIA Z Y，HOU B，et al. Tensile properties of unidirectional carbon fiber-glass fiber hybrid reinforced epoxy composites in layer[J]. Acta Materiae Compositae Sinica，2016，33(2)：297-303 (in Chinese).*

伸性能，结果表明中平面的玻璃纤维层合板越多，混杂效应越好，有部分结构表现为负的混杂效应。Mishnaevsky 和 Dai[11]建立了纤维束单胞模型，利用有限元分析并结合韦布尔分布分别探讨了碳纤维-玻璃纤维混杂/环氧树脂复合材料中纤维体积分数对材料拉伸和压缩性能的影响。本文主要研究了碳纤维-玻璃纤维层内混杂单向增强环氧树脂复合材料的拉伸性能。

1　试验材料及方法

1.1　试验原料

试验采用 2 种碳纤维-玻璃纤维层内经向混编单轴向织物(以下简称混杂织物)，即碳纤维纱和玻璃纤维纱在同一个平面内，经向以一定的规律交替排列，经缝编织机编织成圈、相互串套而成的织物，其规格如表 1 所示，织物结构示意图如图 1 所示。碳纤维纱和玻璃纤维纱采用不同的穿纱根数，使得在织物中碳纤维纱和玻璃纤维纱的宽度一致，均为 5 mm。混杂织物 A 中，碳纤维纱与玻璃纤维纱在层内的混杂体积比为 1∶1，混杂织物 B 中，混杂体积比为 3∶2。树脂为博汇 145 环氧树脂(风电叶片玻璃纤维增强专用树脂)，选用 147 固化剂，质量配比为 100∶28。

图 2 为碳纤维-玻璃纤维混杂织物铺层结构示意图。按照图 2 所示，采用 4 种不同的铺层对齐方式，沿 0°方向铺 4 层。混杂织物 A 通过改变每层碳纤维纱和玻璃纤维纱的相对分布位置，采用完全对齐(A1)、完全错开(A2)、夹芯(A3)3 种结构。混杂织物 B 则采用完全对齐结构(B1)。采用真空灌注工艺制作复合材料，固化工艺为 50 ℃下 5 h，后固化为 75 ℃下 5 h。

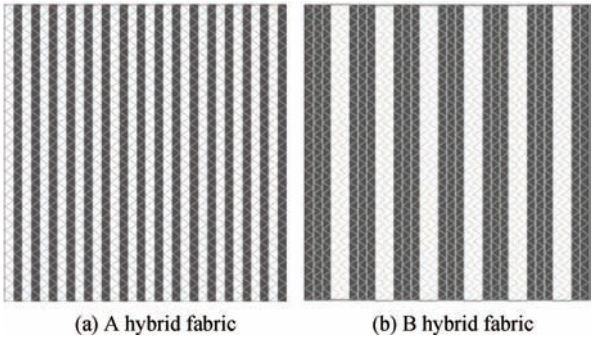
完全对齐结构，即 4 层混杂织物的碳纤维纱和玻璃纤维纱条分别各自对齐，在垂直于纤维方向的剖面上形成所有碳纤维纱对齐、所有玻璃纤维纱对齐的结构，如图 2(a)和图 2(d)所示；完全错开结构，即 4 层混杂织物的任意相邻 2 层织物的碳纤维纱和玻璃纤维纱条相互错开排列，在垂直于纤维方向的剖面上形成碳纤维纱和玻璃纤维纱条均匀分布，如图 2(b)所示；夹芯结构，即 4 层混杂织物的中间 2 层织物的碳纤维纱和玻璃纤维纱条分别各自对齐，而上下表面层织物的碳纤维纱和玻璃纤维纱条分别各自对齐且与中间 2 层织物的相互错开，形成三明治式的夹芯结构，如图 2(c)所示。

表 1　碳纤维-玻璃纤维混杂织物规格

Table 1　Specifications of carbon fiber-glass fiber hybrid fabrics

Specification		A hybrid fabric	B hybrid fabric
0° CF	Fiber type	TORAY T620SC	TORAY T620SC
	Linear density/tex	1 200	1 200
0° GF	Fiber type	CPIC ECT469L-2400	CPIC ECT469L-2400
	Linear density/tex	2 400	2 400
Rule of 0° wear yarn		One CF and one GF	Three CF and two GF
Mass of unit area/(g·m^{-2})		425	400

Notes: CF — Carbon fiber; GF — Glass fiber.



(a) A hybrid fabric　　(b) B hybrid fabric

图 1　织物结构示意图

Fig. 1　Schematic of fabric structures

1.2　拉伸测试

混杂复合材料的拉伸性能测试参照 ISO 527-5：1997(E)[12]标准进行，采用美国 Instron 3382 万能试验机。为保证测试最小循环单元，对试样尺寸进行调整，碳纤维-玻璃纤维/环氧树脂复合材料试样标准及修正后尺寸如表 2 所示。每种混杂结构复合材料测试 8 个试样。

2　结果及讨论

每种混杂结构均保证有 5 个以上的有效试样。

http://fhclxb.buaa.edu.cn
http://fhclxb.buaa.edu.cn

赠阅 复合材料学报

碳纤维-玻璃纤维/环氧树脂复合材料拉伸测试结果如表 3 所示。

2.1 铺层结构对拉伸性能的影响

2.1.1 铺层结构对 0°拉伸性能的影响

图 3 为碳纤维-玻璃纤维/环氧树脂复合材料 0°拉伸强度和模量测试结果。可以看出，在碳纤维纱和玻璃纤维纱混杂纤维体积比(1∶1)相同的情况下，3 种不同铺层方式(A1、A2、A3)复合材料表现出不同的拉伸特性。完全对齐铺层结构(A1)复合材料的拉伸强度最高且离散性也最小。按照纤维束

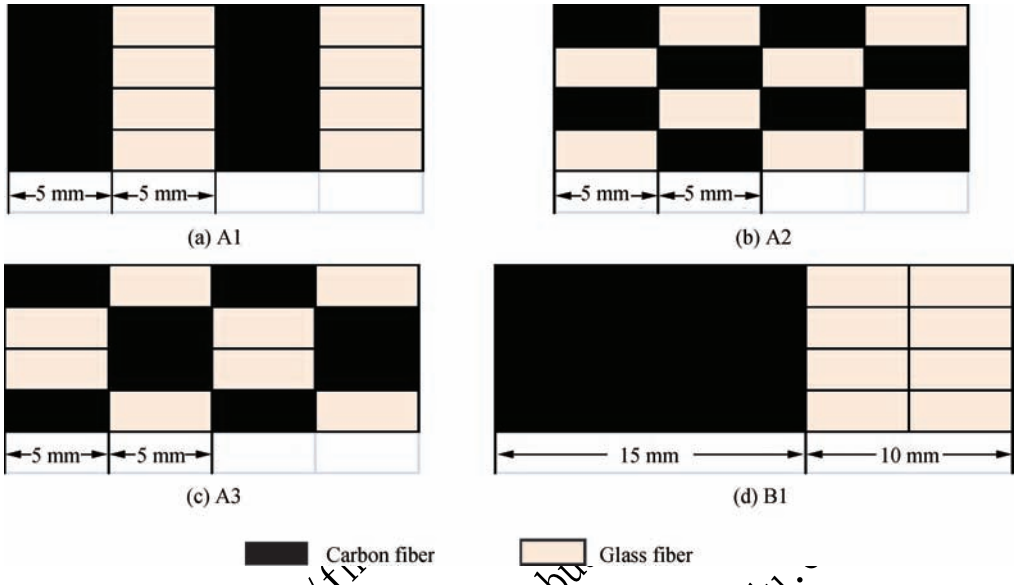


图 2 碳纤维-玻璃纤维混杂织物铺层结构示意图

Fig. 2 Schematic of layup structures for carbon fiber-glass fiber hybrid fabric

http://fhclxb.buaa.edu.cn

表 2 碳纤维-玻璃纤维/环氧树脂复合材料试样标准及修正后尺寸

Table 2 Standard and revised size for carbon fiber-glass fiber/epoxy composite samples

Test type		Standard of reference	Standard size/mm³	Revised size/mm³	
				A hybrid fabric	B hybrid fabric
Tensile	0°	ISO 527-5:1997(E)[12]	250×15×1	250×20×2	250×25×2
	90°		250×25×2	250×25×2	

表 3 碳纤维-玻璃纤维/环氧树脂复合材料拉伸测试结果

Table 3 Tensile test results of carbon fiber-glass fiber/epoxy composites

Parameter		A hybrid fabric			B hybrid fabric(B1)
		A1	A2	A3	
Fiber mass fraction W_f/%		59.12	62.58	58.13	56.62
Fiber volume fraction V_f/%		44.2	47.8	43.19	42.58
0° tensile	Average strength/MPa	950.31	857.75	856.17	949.35
	Standard deviation	12.42	38.30	23.88	79.91
	Nominal strength/MPa	2 150.02	1 794.46	1 982.33	2 229.57
	Average modulus/GPa	58.09	58.21	54.63	64.29
	Standard deviation	2.52	2.11	0.98	3.72
	Nominal modulus/GPa	131.43	121.78	126.49	150.99
	Breaking elongation/%	2.00	1.78	1.91	1.78
90° tensile	Average strength/MPa	21.21	24.94	27.04	19.81
	Standard deviation	0.60	0.45	0.85	1.21
	Nominal strength/MPa	16.14	20.48	21.38	13.12
	Average modulus/GPa	6.77	7.1	6.58	6.13
	Standard deviation	0.16	0.15	0.25	0.09
	Nominal modulus/GPa	5.15	5.83	5.20	4.06

Notes: Nominal strength — Average strength/fiber volume fraction; Nominal modulus — Average modulus/fiber volume fraction.

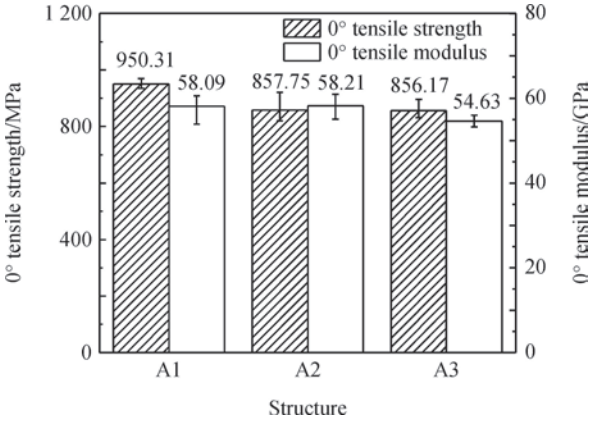


图 3　碳纤维-玻璃纤维/环氧树脂复合材料 0°拉伸强度和模量测试结果

Fig. 3　Test results of 0° tensile strength and modulus for carbon fiber-glass fiber/epoxy composites

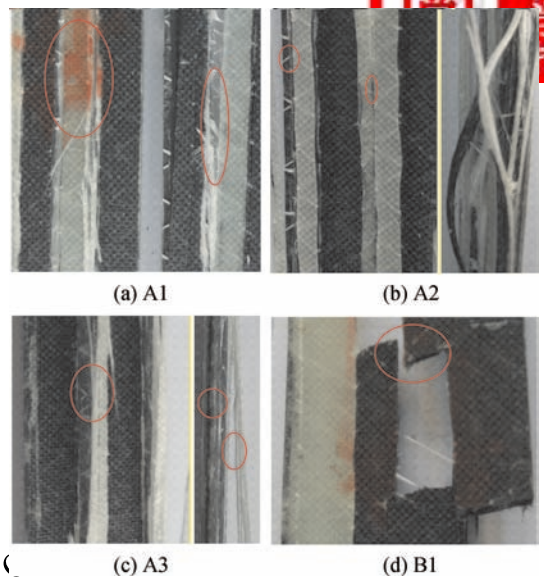


图 4　碳纤维-玻璃纤维/环氧树脂复合材料 0°拉伸的破坏形貌

Fig. 4　Damage morphologies of 0° tensile for carbon fiber-glass fiber/epoxy composites

抑制裂纹传播理论，当碳纤维周围有高延伸率的玻璃纤维存在时，玻璃纤维较好的韧性能够抑制碳纤维断裂裂纹的继续传播，使试样继续承担部分载荷，复合材料将表现出更高的性能[1, 13]。但从试验中发现，A2 结构的强度不如 A1 结构，尽管 A2 结构碳纤维周围分散有更均匀的玻璃纤维，却没有很好地抑制碳纤维裂纹传播。图 4 为碳纤维-玻璃纤维/环氧树脂复合材料 0°拉伸的破坏形貌。从图 4(b)中可以看到，A2 结构的层间分层十分严重，这说明在受力过程中，玻璃纤维很快对碳纤维减弱或失去了抑制作用，加上碳纤维的分散，使得其强度降低。试验表明，铺层结构方式对碳纤维-玻璃纤维/环氧树脂复合材料的模量基本没有影响，遵循混合定律[14-17]。

由图 4 可见，A1 结构层内的碳纤维和玻璃纤维界面分层严重(见图 4(a))。该铺层结构材料在厚度方向上碳纤维纱条和玻璃纤维纱条分别完全对齐，导致碳纤维/玻璃纤维相对集中且由于碳纤维和玻璃纤维延伸率的差异，受力时导致分层严重。A2 结构是 3 种结构中碳纤维纱和玻璃纤维纱分布最为均匀的结构，碳纤维周围均匀地分布着玻璃纤维，理论上其强度应该很好，但该结构的层间分层十分严重。如图 4(b)中，由于碳纤维与玻璃纤维延伸率的差异使得表层的纤维束与下层的纤维束间已明显分离，层间的分层严重也导致了较高延伸率的玻璃纤维对碳纤维断裂抑制作用的弱化，使该结构(A2)强度并不高。A3 结构在测试进行过程中试样有间断的碳纤维和玻璃纤维界面逐渐分层或部分碳纤维、玻璃纤维劈裂声。碳纤维断裂后试验即终止，但试验终止后，试样仍有劈裂声发出，应该是在加载后内应力下玻璃纤维的逐渐断裂或碳纤维纱和玻璃纤维纱的分层。从破坏过程来看，此结构受力不均匀，受力应主要在碳纤维集中的地方(碳纤维重叠处)，而分散的碳纤维的性能没有得到充分利用。

2.1.2　铺层结构对 90°拉伸性能的影响

图 5 为碳纤维-玻璃纤维/环氧树脂复合材料 90°拉伸强度和模量测试结果。可以看出，A1 结构(完全对齐)的强度相对最低，A3 结构(夹芯)最好。图 6 为碳纤维-玻璃纤维/环氧树脂复合材料 90°拉伸的破坏形貌。可以看到，所有试样的破坏都不在

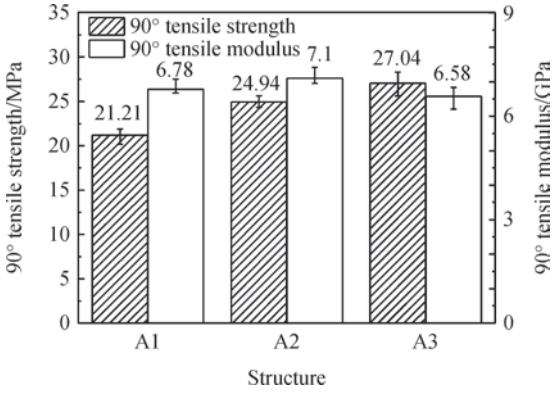


图 5　碳纤维-玻璃纤维/环氧树脂复合材料 90°拉伸强度和模量测试结果

Fig. 5　Test results of 90° tensile strength and modulus for carbon fiber-glass fiber/epoxy composites

http://fhclxb.buaa.edu.cn

缝边线处，而是都在碳纤维纱/玻璃纤维纱纱层重叠区域内。A1 结构中碳纤维/玻璃纤维相对集中，其沿复合材料厚度方向形成的碳纤维纱层和玻璃纤维纱层界面单一，即是全碳纤维纱层或全玻璃纤维纱层，其所有试样破坏都在玻璃纤维纱重叠区域内，表明界面间的结合强度为碳纤维/树脂＞玻璃纤维/树脂(该树脂为风电叶片玻璃纤维增强专用树脂)；A3 结构的所有试样破坏均是在外层为玻璃纤维的纱层内(中间芯层为碳纤维纱)，即玻璃纤维纱层的先损坏导致试样破坏，也表明纤维与树脂间的结合强度是碳纤维/树脂＞玻璃纤维/树脂。A2 结构中碳纤维和玻璃纤维纱层交替铺放，虽然碳纤维的分散导致其强度不如 A3 结构(碳纤维较 A2 结构集中)，但也比破坏在玻璃纤维纱重叠区域的 A1 结构的强度高。由此，可以得出碳纤维-玻璃纤维/环氧树脂复合材料 90°拉伸强度与材料厚度方向上界面的不同形式有关，如单一或交替界面、碳纤维或玻璃纤维的分布位置等(见图 2(a)～图 2(c))，与碳纤维的含量基本无关。

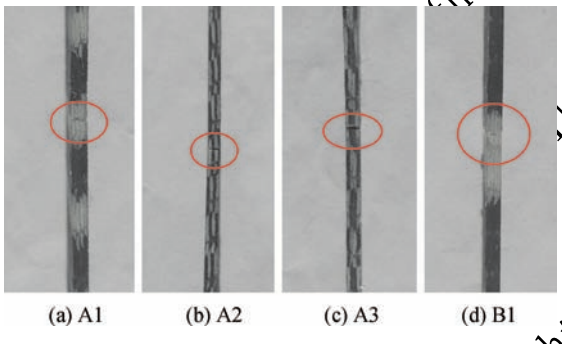


图 6　碳纤维-玻璃纤维/环氧树脂复合材料 90°拉伸的破坏形貌

Fig. 6　Damage morphologies of 90° tensile for carbon fiber-glass fiber/epoxy composites

2.2　碳纤维与玻璃纤维混杂比对拉伸性能的影响

2.2.1　混杂比对 0°拉伸性能的影响

图 7 为碳纤维-玻璃纤维/环氧树脂复合材料 0°拉伸性能测试结果。对比混杂织物 A(体积比 1∶1)和混杂织物 B(体积比 3∶2)各自的完全对齐结构 A1 和 B1 结构发现，B1 结构的碳纤维含量比 A1 结构的高，但二者的强度相差不大，A1 结构的混杂获得了较好的效果。从破坏形貌(见图 4(a)和图 4(d))中可以看到，由于碳纤维和玻璃纤维延伸率的差异，两结构的最终破坏试样层内的碳纤维与玻璃纤维的界面分层都很严重，但 A1 结构的破坏试

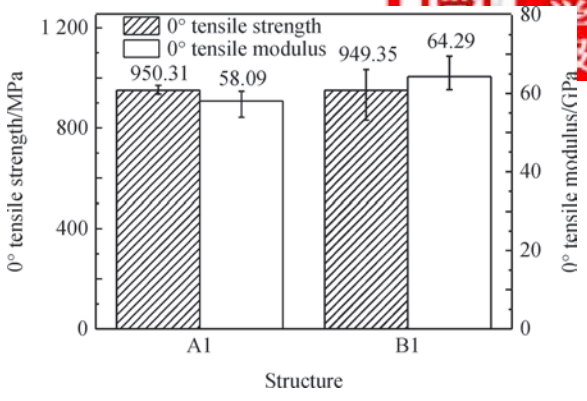


图 7　碳纤维-玻璃纤维/环氧树脂复合材料 0°拉伸性能测试结果

Fig. 7　Test results of 0° tensile properties for carbon fiber-glass fiber/epoxy composites

件基本保持完整，由于其结构中碳纤维周围有较高延伸率的玻璃纤维保护，使得其中的碳纤维虽破坏但却未呈现脆断形式；B1 结构的碳纤维基本都脱离了原来的纱条，呈现全碳的脆断现象，仅剩延伸率较高的玻璃纤维连接着纱条两端，可以知道此结构受力的主要为碳纤维部分，玻璃纤维部分性能未能充分利用；从 A1 结构表现出的性能可以知道，A1 结构中的碳纤维和玻璃纤维在受力时产生了一定的协同作用，在碳纤维周围的玻璃纤维不仅分担了一部分载荷，还在一定程度上抑制了碳纤维裂纹的继续传播，使得其继续承受载荷[1,13]。从成本和性能来看，显然 A1 结构更好。从模量结果来看，混杂比对模量的影响遵循混合定律。

2.2.2　混杂比对 90°拉伸性能的影响

图 8 为碳纤维-玻璃纤维/环氧树脂复合材料 90°拉伸性能测试结果。可见，A1 和 B1 结构的强

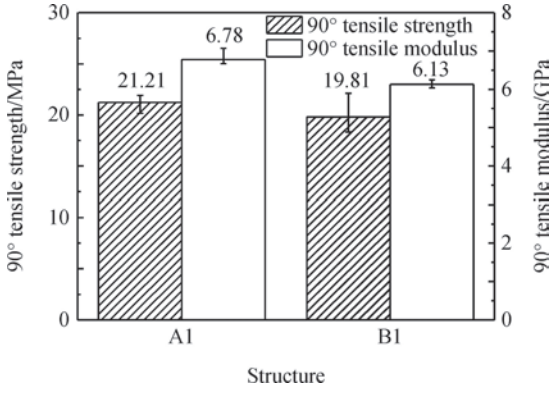


图 8　碳纤维-玻璃纤维/环氧树脂复合材料 90°拉伸性能测试结果

Fig. 8　Test results of 90° tensile properties for carbon fiber-glass fiber/epoxy composites

http://hclxb.buaa.edu.cn

赠阅 复合材料学报

度和模量都基本相当，从图 4(a)和图 4(d)中可以看出，B1 结构和 A1 结构一样，破坏都在玻璃纤维层内，其强度和模量都由玻璃纤维与树脂间的界面性能决定，和碳纤维的含量无关，故两结构强度和模量相当。

3　结　论

(1) 同种混杂织物的 3 种结构中，碳纤维相对集中的完全对齐结构的 0°拉伸强度最高。不同混杂比织物的完全对齐结构的 0°拉伸强度相当。混杂织物 A 的完全对齐结构(A1)获得较好的混杂效果。

(2) 同种混杂织物的不同铺层结构对复合材料 0°拉伸模量基本没有影响，模量随碳纤维的含量增加而增加，遵循混合定律。

(3) 纤维与树脂的界面结合强度为碳纤维/树脂＞玻璃纤维/树脂，复合材料的 90°拉伸强度、模量和材料厚度方向上界面的不同形式(单一或交替界面、碳纤维或玻璃纤维纤维的分布位置等)有关，与碳纤维的含量基本无关。

参考文献：

[1] 宋焕成，张佐光. 混杂纤维复合材料[M]. 北京：北京航空航天大学出版社，1989：3.
SONG H C，ZHANG Z G. Hybrid composite materials[M]. Beijing：Beihang University Press，1989：3 (in Chinese).

[2] 董安琪，段跃新，汤祥祥，等. 单向碳纤/玻纤混杂复合材料层合板铺层结构的研究[C]//第 17 届全国复合材料学术会议论文. 北京：北京中航时代文化传播有限公司，2012：100-105.
DONG A Q，DUAN Y X，TANG X X，et al. Study on layer sequence of unidirectional CF/GF hybrid fiber composites [C]//17th National Conference on Composite Materials. Beijing：Beijing Catic Era Culture Communication Co.，Ltd.，2012：100-105 (in Chinese).

[3] 张大兴，张佐光. CF/GF、CF/KF 混杂纤维复合材料混杂效应实验与分析[J]. 新型炭材料，1997，12(3)：46-51.
ZHANG D X，ZHANG Z G. CF/GF，CF/KF hybrid fiber composite hybrid effect experiment and analysis[J]. New Carbon Materials，1997，12(3)：46-51 (in Chinese).

[4] 张用兵，史俊虎，王利. 混杂方式对 CF/UHMWPEF 混杂复合材料力学性能的影响[J]. 玻璃钢/复合材料，2005(2)：17-19.
ZHANG Y B，SHI J H. WANG L. Effect of hybrid mode on CF/UHMWPEF composite performance [J]. Fiber Reinforced Plastics/Composites，2005(2)：17-19 (in Chinese).

[5] 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.
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).

[6] 王海珍，颜晨，王兴波，等. CF/GF 混杂复合材料性能分析及其在风电叶片上的应用[J]. 玻璃钢/复合材料，2014(11)：67-71.
WANG H Z，YAN C，WANG X B，et al. The performance analysis of CF/GF hybrid composites and its application in wind turbine blades[J]. Fiber Reinforced Plastics/Composites，2014(11)：67-71 (in Chinese).

[7] 周光明，梁中全，赵谦. C/G 层内混杂复合材料力学性能的实验研究[J]. 宇航材料工艺，2004(5)：21-25.
ZHOU G M，LIANG Z Q，ZHAO Q. Experiment research on mechanicar properties of C/G interlaminar hybrid composite[J]. Aerospace Materials & Technology，2004(5)：21-25 (in Chinese).

[8] ZHANG J，CHAISOMBAT K，HE S，et al. Hybrid composite laminates reinforced with glass/carbon woven fabrics for lightweight load bearing structures[J]. Materials and Design，2012(36)：75-80.

[9] JALALVAND M，CZÉL G，WISNOM M R. Numerical modelling of the damage modes in UD thin carbon/glass hybrid laminates [J]. Composites Science and Technology，2014，94：39-47.

[10] DONG C S，DAVIES I J. Flexural and tensile strengths of unidirectional hybrid epoxy composites reinforced by S-2 glass and T700S carbon fibres[J]. Materials and Design，2014，54：955-966.

[11] MISHNAEVSKY L，DAI G M. Hybrid carbon/glass fiber composites：Micromechanical analysis of structure-damage resistance relationships[J]. Computational Materials Science，2014，81：630-640.

[12] International Organization for Standardization. Plastics—Determination of tensile properties—Part 5：Test conditions for unidirectional fibre-reinforced plastic composites：ISO 527-5：1997(E)[S]. Switzerland：International Organization for Standardization，1997.

[13] MANDERS P W，BANERM G. The strength of hybrid glass/carbon fiber composites，Part 2：A statistical model [J]. Journal of Materials Science，1981(16)：2246-2256.

[14] 何金荣，曾正宾，田小岩. 碳/玻混杂纤维复合材料拉伸性能试验研究[C]//贵州省岩石力学与工程学会 2008 年学术年会论文集. 贵阳：贵州省岩石力学与工程学会，2008：138-142.
HE J R，ZENG Z B，TIAN X Y. Study on the tensile properties of carbon/glass hybrid fiber composite material[C]//

http://fhclxb.buaa.edu.cn
http://fhclxb.buaa.edu.cn
http://fhclxb.buaa.edu.cn

赠阅 复合材料学报

Rock Mechanics and Engineering Society in Guizhou Province in 2008 Academic Essays. Guiyang: Rock Mechanics and Engineering Society in Guizhou Province, 2008: 138-142 (in Chinese).

[15] 曾金芳，乔生儒，丘哲明，等. F-12/CF 混杂复合材料纵向拉伸性能研究[J]. 固体火箭技术，2004，27(1)：60-63.
ZENG J F, QIAO S R, QIU Z M, et al. Study on longitudinal tensile properties of F-12/CF hybrid composites[J]. Journal of Solid Rocket Technology, 2004, 27(1): 60-63 (in Chinese).

[16] 危春阳，李荣云，丁立明. 层内混杂纤维复合材料的拉伸性能[J]. 玻璃钢/复合材料，1988(4)：6-10.
WEI C Y, LI R Y, DING L M. The tensile properties of the hybrid fiber composite material in the layer[J]. Fiber Reinforced Plastics/Composites, 1988(4): 6-10 (in Chinese).

[17] 邓宗才，李建辉. 混杂 FRP 复合材料单轴拉伸性能研究[J]. 玻璃钢/复合材料，2008(3)：30-34.
DENG Z C, LI J H. Study on uniaxial tensile properties of hybrid FRP composites[J]. Fiber Reinforced Plastics/Composites, 2008(3): 30-34 (in Chinese).

Tensile properties of unidirectional carbon fiber-glass fiber hybrid reinforced epoxy composites in layer

ZENG Shuai[1], JIA Zhiyuan[2], HOU Bo[1], SUN Hao[3], LI Wei[1,4,*]

(1. College of Textiles, Donghua University, Shanghai 201620, China; 2. Sinomatech Wind Power Blade Co. Ltd., Beijing 102101, China; 3. Shanghai Jin Wei High-Strength Fiber Co. Ltd., Shanghai 201108, China; 4. Key Laboratory of Textile Science & Technology, Ministry of Education, Shanghai 201620, China)

Abstract: We use carbon fiber-glass fiber in layer knitting in the warp hybrid unidirectional fabric with different mixed ratio to prepare hybrid fiber reinforced epoxy composites, the tensile property change and failure form of carbon fiber-glass fiber/epoxy composites with different hybrid structures and different mixed ratios were studied. The 0° tensile results show that in different hybrid structures of same hybrid fabric, completely aligned structure with the concentrations of carbon fiber has the highest strength; the strength of fabrics with different mixed ratios of completely aligned structure is the same. The modulus of carbon fiber-glass fiber/epoxy composites follow the laws of mixing. The 90° tensile results show that the interface bonding strength between fiber and resin is carbon fiber/resin > glass fiber/resin, the strength and modulus of carbon fiber-glass fiber/epoxy composites relate to the different interface forms on material thickness direction (single or alternating interface, the distribution position of carbon fiber or glass fiber), and the content of carbon fiber has nothing to do with it.

Keywords: carbon fiber; glass fiber; hybrid fiber; composites; layer structure; tensile properties

http://fhclxb.buaa.edu.cn
http://fhclxb.buaa.edu.cn
http://fhclxb.buaa.edu.cn

复合材料学报
Acta Materiae Compositae Sinica
第 33 卷 第 2 期 2016 年 2 月
Vol. 33 No. 2 February 2016
DOI：10.13801/j.cnki.fhclxb.20150824.001

赠阅 复合材料学报

玻璃钢约束阻尼复合结构的阻尼特性

全下文载

史盼，王庆军*，董文文，赵云蒙，陆义东
（南京大学 高分子科学与工程系，南京 210093）

摘 要： 以玻璃纤维增强树脂作为约束层主要材料、丁腈橡胶为阻尼层、钢板为基板制备约束阻尼复合结构，运用动态黏弹谱仪和悬臂梁共振法，研究温度、约束层刚度和阻尼层结构对约束阻尼复合结构减振效果的影响。结果表明：自由阻尼复合板的最大阻尼范围落在阻尼层的玻璃化转变区；玻璃钢约束层能将复合结构的阻尼拓展至阻尼层的高弹态区域，增加阻尼层厚度可以提高约束复合板的阻尼性能；提高孔隙率同样有利于约束复合板阻尼性能提升；铝板约束层提升作用尤为显著，然而在海洋环境、干湿交替等强腐蚀场合中，铝板极易腐蚀而丧失约束功能，因此在这类特殊场合下耐腐蚀的玻璃钢具有优势。

关键词： 约束阻尼复合结构；悬臂梁共振法；复合损耗因子；玻璃纤维增强树脂；阻尼性能
中图分类号： TB332；TB333 **文献标志码：** A **文章编号：** 1000-3851(2016)02-0304-06

在航空、汽车、舰船和建筑等领域普遍存在着振动与噪声，这会加速机械结构的疲劳损坏，缩短机械设备使用寿命，影响工作生活环境的舒适度，长时间的振动噪声污染甚至伤害身体健康。通过加强结构刚度或提升结构的能量损耗从而抑制机械振动和降低噪声的阻尼研究成为减振降噪的重要研究方向。目前，敷设黏弹性阻尼材料是一种重要的减振降噪的技术措施[1-2]。根据耗能方式可分为由拉压应变耗能的自由阻尼和由剪切应变耗能的约束阻尼[3-4]。自由阻尼复合结构 FLD(Free-layer Damping)是由黏弹性阻尼材料直接黏附在基板材料上构成的，当基板产生振动时，阻尼层产生拉压形变损耗能量；在 FLD 外层附加一层约束材料就构成了约束阻尼复合结构 CLD(Constrained-Layer Damping)，当基板产生振动时，各层间受力不同，层间产生剪切应变，能量损耗增加[5-6]，CLD 比 FLD 有更好的阻尼性能。约束层材料通常采用刚度较大的金属材料，从而在宽温域、宽频域范围内有效地提高复合结构阻尼性能，基板、约束层和阻尼层性能对复合结构的减振效果有很大的影响，文献[7-8]对悬臂梁共振法测试方法研究发现选择小质量传感器及适宜的激励点，有利于提高测试精度。梁森等[9]指出多层阻尼薄膜嵌入的复合材料结构能显著提高整体结构的 1 阶模态损耗因子。李明俊等[10]发现中空纤维结构阻尼性能明显优于对应的平板膜结构。Kristensen 等[11]指出约束层决定了复合材料的阻尼特性，但是对于在海洋苛刻环境、干湿交替等强腐蚀场合，金属极易腐蚀，不宜选作约束层材料。笔者针对此弊端，以玻璃纤维增强树脂作为约束层材料，以丁腈橡胶(NBR)为阻尼层材料制备约束阻尼复合板，运用悬臂梁共振法，研究温度、约束层刚度和阻尼层结构对约束阻尼复合结构减振效果的影响。

1 实验部分

1.1 实验材料制备

复合板示意图如图 1 所示，由 3 层材料构成，

图 1 复合板示意图
Fig. 1 Schematic of composite plate

收稿日期： 2015-03-27；**录用日期：** 2015-06-09；**网络出版时间：** 2015-08-24 15:53
网络出版地址： www.cnki.net/KCMS/detail/11.1801.TB.20150824.1553.002.html
基金项目： 国防基础科学研究计划(A0320132009)
通讯作者： 王庆军，博士，副教授，硕士生导师，研究方向为高分子化学与物理，多相高分子，高分子表界面，橡胶工程，阻尼减振降噪。E-mail：njuwqj@nju.edu.cn

引用格式： *史盼，王庆军，董文文，等. 玻璃钢约束阻尼复合结构的阻尼特性[J]. 复合材料学报，2016，33(2)：304-309. SHI P，WANG Q J，DONG W W，et al. Damping property of glass fiber reinforced plastics constrained-layer damping composite structure[J]. Acta Materiae Compositae Sinica，2016，33(2)：304-309 (in Chinese).*

http://fhclxb.buaa.edu.cn
http://fhclxb.buaa.edu.cn

赠阅 复合材料学报

基板：钢板；阻尼层：NBR；约束层：树脂、玻璃钢、铝板。层间黏合剂，NDZ-1 型黏合剂，南京大学高分子材料工程研究中心；基板，A3 钢板，市售；阻尼层为 NBR，牌号 N21L，兰州石化生产；固化促进剂(D0592)，上海杜耳化工有限公司；双酚 A 型环氧树脂 0164(E51)，南通星辰合成材料有限公司；硅烷偶联剂(KH-560)，丹阳市有机硅材料实业公司；低分子聚酰胺(651)，天津燕海化学有限公司；端胺基液体丁腈橡胶(Amino-Terminated Butadiene Acrylonitrile Rubber，ATBN)1300x16，端胺基聚丁二烯(Amino-Terminated Polybutadiene，ATPB)2000x173，美国艾默罗德性能材料有限公司(Emerald Performance Materials)；液态聚硫橡胶(LP-3)，日本东丽公司(Toray Industries，Inc)；三乙烯四胺，西陇化工股份有限公司。

约束层增强树脂 CL-1、CL-2、CL-3 和 CL-4 配方如表 1 所示。制备工艺为：将原料按配方称量，于 DAC 150FV 高速混合机(德国 SIEMENS 公司)上混合，转速 2 500 r/s，时间 1 min。混合物平铺在聚四氟乙烯模板上，室温下固化 6 h，50 ℃下固化 48 h。约束层材料玻璃钢 CL-4 采用手糊工艺制备，制备工艺为：将双层无碱斜纹玻璃纤维布浸渍 CL-3 混合液，夹在聚四氟乙烯模板中，加压8 kPa，室温下固化 6 h，50 ℃下固化 48 h。

表 1　约束层增强树脂 CL-1～CL-4 配方(固化条件：室温下 6 h，50 ℃下 48 h)

Table 1　Formulation of constrained-layer reinforced resin for CL-1-CL-4 (curing condition: room temperature for 6 h, 50 ℃ for 48 h)

Material	Grade	Mass fraction/%		
		CL-1	CL-2	CL-3/CL-4
Epoxy resin	0164	16.4	38.5	42.5
Liquid polysulfide polymer	LP-3	—	—	17.0
Silane coupling agent	KH-560	—	—	4.3
Low molecular polyamide	651	—	—	19.1
ATBN	1300x16	—	—	12.8
ATPB	2000x173	83.6	58.9	—
Triethylenetetra amine	—	—	2.6	—
Curing accelerator	D0592	—	—	4.3

1.2　复合板制备

将基板、阻尼层和约束层的黏接面预先打磨并用丙酮擦拭晾干，基板与阻尼层间均匀涂覆 NDZ-1 型黏合剂，约束层与阻尼层间均匀涂覆所对应的树脂混合液，黏合后加压 8 kPa，室温下固化 6 h，50 ℃下固化 48 h，复合板物理参数如表 2 所示。

表 2　复合板物理参数

Table 2　Physical parameters of composite plate

Parameter	Length/mm	Width/mm	Thickness/mm
Steel plate	325	25	2
Damping layer	300	25	2
	300	25	4
Constrained layer	300	25	0.5

1.3　动态机械性能测试

DMA+450 动态黏弹谱仪，法国 01 dB-Metravib 公司制造，测试材料的阻尼性能。测试模式为拉伸模式；试样规格为：长 20～25 mm，宽 10～20 mm，厚 0.5～2 mm；测试条件为：温度范围 −30～40 ℃，频率 1 Hz，升温速度 2 ℃/min。

1.4　阻尼性能测试

根据 GB/T 16406—1996[12]，设计悬臂梁共振法复合板阻尼性能测试系统，包含电磁型激振器、EN010 非接触式电涡流位移传感器、YMC9800 动态信号采集仪、功率放大器以及信号记录仪，以上均由扬州英迈克公司提供，测量支架自行设计制备。测试过程为：由激振器通过功率放大器，信号发生器提供随机信号对复合试样进行激励，非接触式电涡流传感器测量复合板位移响应信号，YMC9800 动态信号采集仪采集响应信号，东方振动噪声研究所的软件处理并提取第 2 阶共振频率，利用东方振动噪声研究所的计算法计算得到复合损耗因子。整个测试过程在 GDS-200 系列高低温湿热试验箱(苏州欧帝斯环境试验设备有限公司)中进行，测试温度为 −15、−5、5、15、25、35 ℃。

2　结果与讨论

2.1　约束层对复合结构损耗因子的影响

图 2 为 CL-1～CL-4、铝板和 NBR 的损耗因子

http://fhclxb.buaa.edu.cn

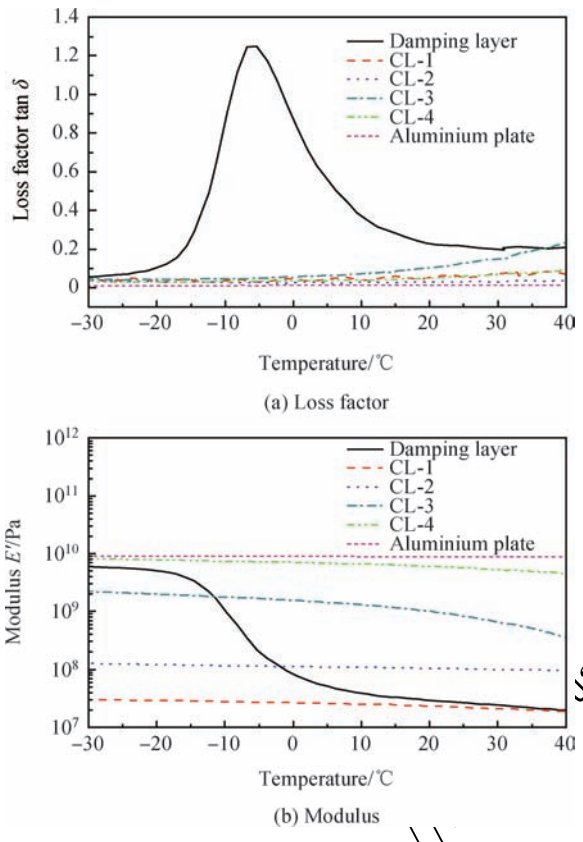


图 2　CL-1～CL-4、铝板和 NBR 的损耗因子和模量与温度的关系

Fig. 2　Loss factor and modulus of CL-1～CL-4, aluminum plate and NBR vs temperature

和模量与温度的关系。由图 2(a)动态黏弹谱结果可以看出：阻尼层材料 NBR 玻璃化转换温度为－5 ℃，最大损耗因子为 1.3，tan δ＞0.3 温度范围为－15～13 ℃；约束层材料在所测温度范围内的损耗因子 tan δ＜0.3。由图 2(b)可知，CL-1～CL-4 的模量呈梯度升高，铝板的模量与玻璃钢 CL-4 的相当。

图 3 为悬臂梁共振法测试复合板的复合损耗因子-温度曲线，其中 A 为只附加阻尼层的自由阻尼复合板，B～F 分别为约束层采用树脂 CL-1～CL-3、玻璃钢和铝板的约束复合结构。由图 3 可以看出，自由阻尼复合板 A 的复合损耗因子大于 0.03 的温度范围为－20～5 ℃，温域为 25 ℃，－5 ℃最大复合损耗因子为 0.079；树脂作为约束层材料的约束复合板 B～D 的复合损耗因子大于 0.03 温度范围拓宽至－20～10 ℃，当温度高于 10 ℃后，复合损耗因子降至 0.02 左右；玻璃钢作为约束层材料的约束阻尼复合板 E 的复合损耗因子大于 0.03，温度范围为－20～35 ℃，温域拓宽至 55 ℃及以

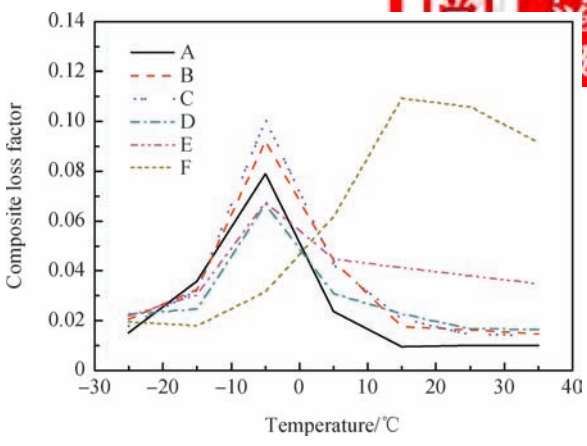


图 3　复合板的复合损耗因子-温度曲线

(阻尼层厚度均为 2 mm)

Fig. 3　Composite loss factor-temperature curves of composite plates (thickness of damping layer is 2 mm)

上，－5 ℃最大复合损耗因子为 0.067；以铝板作为约束层材料的约束阻尼复合板 F 的复合损耗因子大于 0.03 温度范围为－5～35 ℃，温域拓宽至 40 ℃及以上，10 ℃最大复合损耗因子为 0.15。

自由阻尼复合板的复合损耗因子在－20～5 ℃内表现出较大的能量损耗，在该温度区域以外复合损耗因子较小；当附加约束层后，约束层的作用效果呈现分化，低于－20 ℃时复合损耗因子几乎保持不变，但在高于 5 ℃时，复合损耗因子均有不同程度的增加。这是由于当温度低于－20 ℃时，阻尼层与约束层的刚度接近，复合板能量损耗主要以自由阻尼损耗模式为主，能量损耗依赖阻尼层材料的拉伸形变，约束层的增加对于复合损耗因子的影响很小；当温度高于 5 ℃时，阻尼层呈橡胶态，以拉伸形变耗能方式的自由阻尼复合板，能量损耗降低，复合损耗因子便迅速减小；附加约束层后，复合板的能量损耗由拉伸形变转变为剪切形变，能量损耗增加，复合损耗因子增大；当约束层的模量高于阻尼层的模量 2.5 个数量级时，复合板的耗能方式以剪切形变为主，复合损耗因子迅速增加。铝板作为强约束层材料的复合板的复合损耗因子比玻璃纤维增强树脂 CL-4 作为弱约束层材料的复合板大，这是由于铝板作为均一的高模量材料，能够提供有效的约束力，玻璃纤维增强树脂复合材料为不均一的复合材料，与阻尼层相黏结为 CL-3 型树脂，层间的约束作用呈现阶梯式减弱，能量损耗较小。

温度在－20～5 ℃，随着温度逐步升高，阻尼

http://fhclxb.buaa.edu.cn

赠阅 复合材料学报

层由玻璃态向高弹态转变，内耗增大，以树脂和玻璃钢为约束层的复合板耗能方式由拉伸形变逐步向剪切形变转变，复合损耗因子在转变过程中出现极值。而铝板作为约束层的复合板抑制了阻尼层的拉伸形变，耗能方式以剪切形变为主，未体现出阻尼层内耗增大的作用，复合损耗因子较小；随着温度增加，阻尼层模量减小，阻尼层与约束层的模量相差增大，由于剪切形变导致的能量损耗逐渐增加，复合损耗因子逐渐增大。

2.2 阻尼层厚度对复合损耗因子的影响

约束层采用玻璃纤维增强树脂 CL-4，阻尼层采用厚度分为 2 mm 和 4 mm 的 NBR 制备复合板进行测试，不同阻尼层厚度对玻璃钢约束阻尼复合结构的复合损耗因子的影响如图 4 所示。可以看出，增加阻尼层厚度可以使复合损耗因子在温度高于−20 ℃后成比例增加，说明增加单位面积内阻尼层的耗能容量可以明显提高复合结构的阻尼性能。

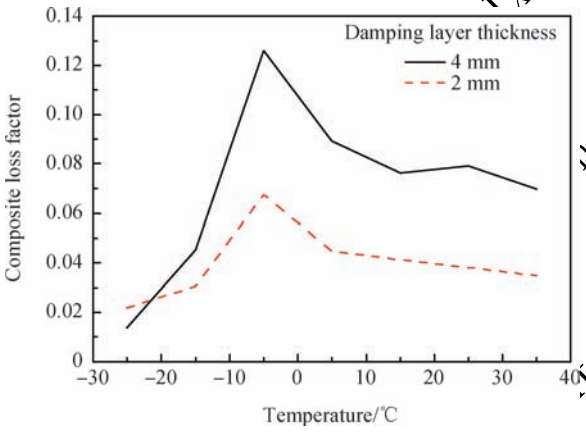


图 4 不同阻尼层厚度对玻璃钢约束阻尼复合结构的复合损耗因子的影响

Fig. 4 Effects of different damping layer thickness on composite loss factor of glass fiber reinforced plastics constrained-layer damping composite structure

2.3 阻尼层开孔及孔隙率对复合损耗因子的影响

悬臂梁共振法是一种快捷准确检测复合板损耗因子的常用手段，通常用于相同面密度复合结构阻尼特性的表征。由于不同的穿孔率会改变复合板的面密度，为了避免阻尼层的质量因数对复合损耗因子的干扰，采用单位面密度的复合损耗因子(Composite Loss Factor Per Surface Density)作为评价手段，即复合损耗因子与面密度的比值，单位为 cm^2/g。

图 5 为阻尼层孔径和孔隙率对玻璃钢约束阻尼复合结构单位面密度复合损耗因子的影响。如图 5(a)中所示，阻尼层的孔隙率均为 20%，孔径分别为 2.5、3.0、5.0 mm。当温度高于 5 ℃后，开孔后复合板的单位面密度的复合损耗因子与阻尼层孔径大小无关。如图 5(b)所示，阻尼层穿孔直径均为5 mm，穿孔率为 10%、20%、40%。当温度低于 5 ℃，穿孔率对于约束复合试样的单位面密度的复合损耗因子影响不大，但在温度高于 5 ℃后，随着阻尼层的孔隙率增大，单位面密度的复合损耗因子逐渐递增。这是由于穿孔率的增加使得阻尼层在受到剪切形变时有更多的应变空间，形变增大，单位面密度的复合损耗因子增加，阻尼效果提升。因

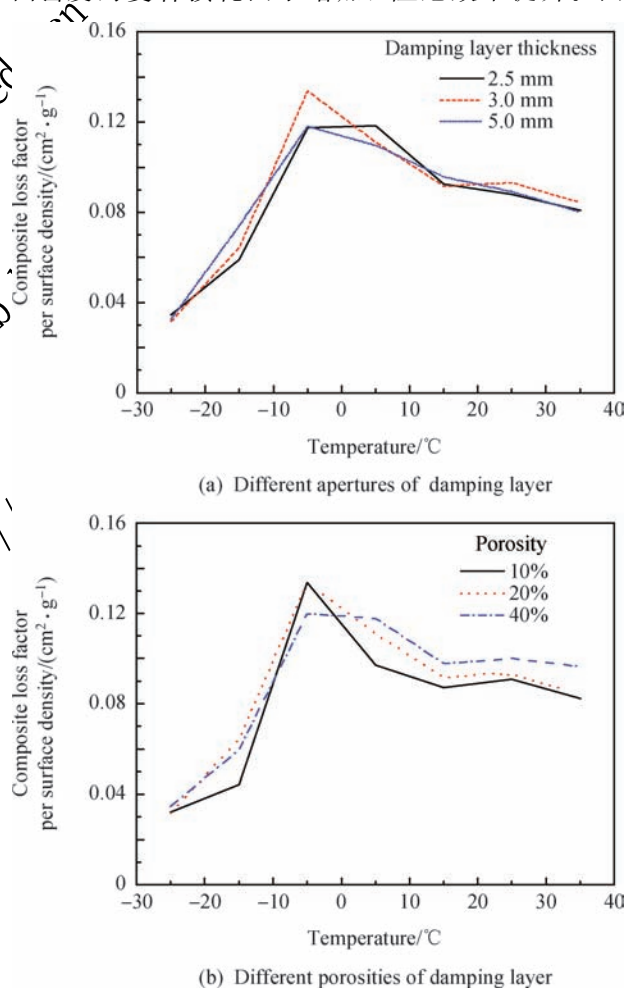


图 5 阻尼层孔径和孔隙率对玻璃钢约束阻尼复合结构单位面密度复合损耗因子的影响

(阻尼层厚度均为 4 mm)

Fig. 5 Effects of apertures and porosities of damping layer on composite loss factor per surface density for glass fiber reinforced plastics constrained-layer damping composite structure (thickness of damping layer is 4 mm)

赠阅 复合材料学报

此，阻尼层穿孔孔径对复合板的阻尼性能影响不显著，但是随着孔隙率增加，有效剪切面积的增加可以适当增加阻尼效果。

3 结 论

（1）由丁腈橡胶(NBR)粘贴在钢板上制备的自由阻尼复合板的高阻尼峰值出现在阻尼层的玻璃化转变区域。

（2）玻璃钢约束层将约束复合结构的阻尼拓展至阻尼层的高弹态区域，使用温域由 25 ℃拓宽至 55 ℃及以上。

（3）铝板约束层提升阻尼作用明显优于玻璃钢约束层，但铝板不能用于干湿交替或海水下等强腐蚀环境，在这类特殊场合下玻璃钢则具优势。

（4）增加阻尼层的厚度可以成比例地增加玻璃钢约束阻尼复合结构的阻尼性能。阻尼层的孔径大小对约束复合板阻尼性能的增加效果不明显；但孔隙率的增加可以适当增加约束复合板的阻尼性能。

参考文献：

[1] 尹朝辉，曾汉民. 阻尼材料的应用[J]. 化工新型材料，2004，11(32)：43-47.
YIN Z H，ZENG H M. Application of damping material[J]. New Chemical Materials，2004，11(32)：43-47 (in Chinese).

[2] MOHAN D R. Recent applications of viscoelastic damping for noise control in automobiles and commercial airplanes[J]. Journal of Sound and Vibration，2003，262：457-474.

[3] 伏同先，马恩第，潘坚，等. 粘弹性阻尼材料通用规范：GJB 3045—1997[S]. 北京：中国标准出版社，1997.
FU T X，MA E D，PAN J，et al. General specification for viscoelastic damping materials：GJB 3045—1997[S]. Beijing：Standards Press of China，1997 (in Chinese).

[4] 潘坚. 粘弹性阻尼材料强迫非共振型动态测试方法：GJB 981—1990[S]. 北京：中国标准出版社，1990.
PAN J. Force nonresonant dynamic testing method for viscoelastic damping materials：GJB 981—1990 [S]. Beijing：Standards Press of China，1990 (in Chinese).

[5] 过梅丽. 高聚物与复合材料的动态力学热分析[M]. 北京：化学工业出版社，2002：86-87.
GUO M L. Dynamic mechanical thermal analysis of polymer and composite materials [M]. Beijing：Chemical Industry Press，2002：86-87 (in Chinese).

[6] 吕平，盖盼盼，伯仲维，等. 阻尼层厚度对结构阻尼性能的影响[J]. 噪声与振动控制，2013，33(2)：101-104.
LV P，GAI P P，BO Z W，et al. Influence of damping layer's thickness on vibradon damping performance of structures[J]. Noise and Vibration Control，2013，33(2)：101-104 (in Chinese).

[7] 蒋鞠慧，尹冬梅，张雄军. 阻尼材料的研究状况及进展[J]. 玻璃钢/复合材料，2010(4)：76-80.
JIANG J H，YIN D M，ZHANG X J. Research situation and progress of damping materials[J]. Fiber Reinforced Plastics/Composite，2010(4)：76-80 (in Chinese).

[8] 李辉，马卫东，孙志勇. 阻尼橡胶材料阻尼性能悬臂梁共振法测试方法[J]. 噪声与振动控制，2014，34(6)：210-214.
LI H，MA W D，SUN Z Y. Method for vibration damping property testing of damping rubber materials based on cantilever resonance[J]. Noise and Vibration Control，2014，34(6)：210-214 (in Chinese).

[9] 梁森，李雪，王东山，等. 多层阻尼薄膜嵌入的共固化复合材料结构的动力学性能[J]. 复合材料学报，2015，32(5)：1453-1460.
LIANG S，LI X，WANG D S，et al. Dynamics property of the co-cured composite structure with multilayer damping embedded[J]. Acta Materiae Compositae Sinica，2015，32(5)：1453-1460 (in Chinese).

[10] 李明俊，刘敏，徐永文，等. 丁腈橡胶中空纤维阻尼新材料的制备及性能[J]. 复合材料学报，2011，28(6)：45-49.
LI M J，LIU M，XU Y W，et al. Preparation and property of a new damping nitrile-butadiene rubber hollow fiber[J]. Acta Materiae Compositae Sinica，2011，28(6)：45-49 (in Chinese).

[11] KRISTENSEN R F，NIELSEN K L，MIKKELSEN L P. Numerical studies of shear damped composite beams using a constrained damping layer[J]. Composite Structures，2008，83(3)：304-311.

[12] 全国声学标准化委员会. 声学材料阻尼性能的弯曲共振测试方法：GB/T 16406—1996[S]. 北京：中国标准出版社，1996.
Acoustics Standardization Administration of China. Acoustics—Flexural resonance testing method for damping properties of acoustical materials：GB/T 16406—1996[S]. Beijing：Standards Press of China，1996 (in Chinese).

http://fhclxb.buaa.edu.cn

赠阅 复合材料学报

Damping property of glass fiber reinforced plastics constrained-layer damping composite structure

SHI Pan, WANG Qingjun*, DONG Wenwen, ZHAO Yunmeng, LU Yidong

(Department of Polymer Science & Engineering, Nanjing University, Nanjing 210093, China)

Abstract: Constrained-layer damping composite structure was prepared with glass fiber reinforced resin as constrained layer main material, nitrile butadiene rubber as damping layer and steel plate as basic plate. Dynamic mechanical analyzer and cantilever beam resonance method were used to study the influence of temperature, stiffness of constrained layer and the structure of damping layers on damping effect of constrained-layer damping composite structure. The results show that the free damping composite plate exhibits highest damping range when the damping layer is in glass transition region and extends to the high elastic state region when pasted with glass fiber reinforced plastics as constrained layer. Increasing the thickness and porosity of damping layer will improve the damping property of constrained-layer composite plate. The effects of aluminum plate which pasted as constrained layer is particularly significant. Aluminum plate cannot be used as constrained layer because of the serious corrosion in sea-water and dry/wet cycling strong corrosion occasions. Anti-corrosion glass fiber reinforced plastics is preferred under these special occasions.

Keywords: constrained-layer damping composite structure; cantilever beam resonance method; composite loss factor; glass fiber reinforced resin; damping property

http://fhclxb.buaa.edu.cn
http://fhclxb.buaa.edu.cn
http://fhclxb.buaa.edu.cn

复合材料学报
Acta Materiae Compositae Sinica
第 33 卷 第 2 期 2016 年 2 月
Vol. 33 No. 2 February 2016
DOI：10.13801/j.cnki.fhclxb.20150528.001

赠阅 复合材料学报

基于静电植绒技术的尼龙 66 纤维-Q235 钢复合板的制备及其吸声性能

全下文载

袁明，姚正军*，骆心怡，姚一波
（南京航空航天大学 材料科学与技术学院，南京 210016）

摘 要： 采用静电植绒技术制备尼龙 66 纤维-Q235 钢复合板，并研究了不同黏结剂涂覆量对植绒牢度的影响，通过 SEM 观察分析绒毛层的形貌，并通过传递函数法测量 200～6 300 Hz 频率范围内复合板的吸声性能，分析植绒电压、植绒时间、极板间距和纤维形态结构对吸声性能的影响。结果表明：植绒牢度随黏结剂涂覆量的增大而增大，在不产生气泡的前提下，100 g/m² 为最佳涂覆量；吸声性能随植绒电压的增加而提高，但增幅逐渐减小，最终趋于稳定；植绒时间对吸声性能的影响趋势同植绒电压相似；吸声性能随极板间距的增大而降低，开始下降缓慢，随后逐渐加快，其最优植绒参数为植绒电压 90 kV、植绒时间 40 s、极板间距 10 cm；纤维形态结构也对尼龙 66 纤维-Q235 钢复合板的吸声性能有明显影响，减小纤维长度和纤维直径均可提高复合板的吸声系数，最佳纤维形态结构参数为长度 0.9 mm、直径 20 μm。

关键词： 静电植绒；吸声系数；植绒电压；植绒时间；极板间距；纤维形态结构
中图分类号： TB333 **文献标志码：** A **文章编号：** 1000-3851(2016)02-0310-08

静电植绒是在涂覆有黏结剂的基板表面添加短纤维的一种方法[1]。利用电荷同性相斥、异性相吸的物理特性，绒毛经静电场的着电化处理后，呈垂直状态加速向处于零电位或接地条件下的基板移动，在基板表面黏结剂的作用下，绒毛垂直黏结在基体表面[2-4]。静电植绒复合板可以选用多种材料作为基板，如热镀锌板、彩涂钢板和铝合金板等，且可在绒毛面上制备各种花纹；静电植绒复合板绒毛与基板间黏合力较高，优于泡沫塑料等黏合材料，不易发生脱落；静电植绒复合板具有隔热、耐蚀和防霉等优异性能，具有广阔的应用领域[5-6]。

静电植绒绒毛选用纤维材料，形成绒毛面后，纤维之间互相接触，会有大量的孔隙相互连通，构成孔隙与纤维的多重界面，形成优异的多孔吸声结构[7-9]。静电植绒技术将金属基板与纤维绒毛面进行了完美的结合，在为金属基板提供美观装饰的同时，也改善了吸声性能[10-12]。

目前，国内外对静电植绒技术的研究主要集中在纺织品领域[13-15]，而有关其应用于金属板方向的研究还很少。本文通过制备不同规格的尼龙 66 纤维-Q235 钢复合板，研究了复合板的制备工艺以及其吸声性能，为进一步开发与改善尼龙 66 纤维-Q235 钢复合板提供科学的参考依据。

1 实验材料及方法

1.1 实验材料

本实验所用的材料有尼龙 66 纤维、厚度为 0.75 mm 的 Q235 钢板以及 AICA 公司提供的 DKX-1300W 水性树脂黏结剂。

1.2 试样的制备方法

尼龙 66 纤维-Q235 钢复合板试样示意图如图 1 所示。采用 1500-4 型静电植绒机，植绒前先对 Q235 钢板进行预处理，清洗表面，然后烘干并在表面均匀涂覆黏结剂。在植绒环境温度保持 26 ℃、相对湿度(69±5)%条件下，将钢板固定在植绒箱上表面，加载植绒电压，绒毛飞升并黏附在涂有黏结剂的钢板表面，静电植绒原理示意图如图 2 所示。然后对植上绒毛的钢板进行烘干，并去除未黏

收稿日期： 2015-02-12；**录用日期：** 2015-05-22；**网络出版时间：** 2015-05-28 10:45
网络出版地址： www.cnki.net/kcms/detail/11.1801.TB.20150528.1045.001.html
基金项目： 江苏省科技支撑计划(BE2013124)；江苏省科技成果转化基金(BA2013063)；江苏高校优势学科建设工程(PAPD)
通讯作者： 姚正军，博士，教授，研究方向为金属材料表面工程及复合材料工程。 E-mail：yaozj@nuaa.edu.cn

引用格式： *袁明，姚正军，骆心怡，等. 基于静电植绒技术的尼龙 66 纤维-Q235 钢复合板的制备及其吸声性能[J]. 复合材料学报，2016，33(2)：310-317. YUAN M，YAO Z J，LUO X Y，et al. Preparation and sound absorption properties of nylon 66 fiber-Q235 steel composite plate based on electrostatic flocking technology[J]. Acta Materiae Compositae Sinica，2016，33(2)：310-317 (in Chinese).*

http://fhclxb.buaa.edu.cn

赠阅 复合材料学报

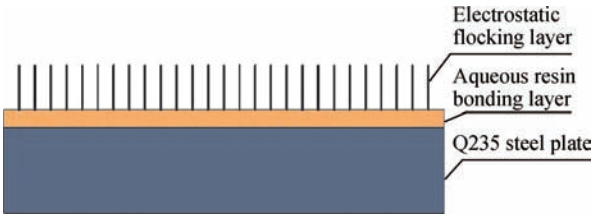


图 1　尼龙 66 纤维-Q235 钢复合板试样示意图

Fig. 1　Schematic of nylon 66 fiber-Q235 steel composite plate specimen

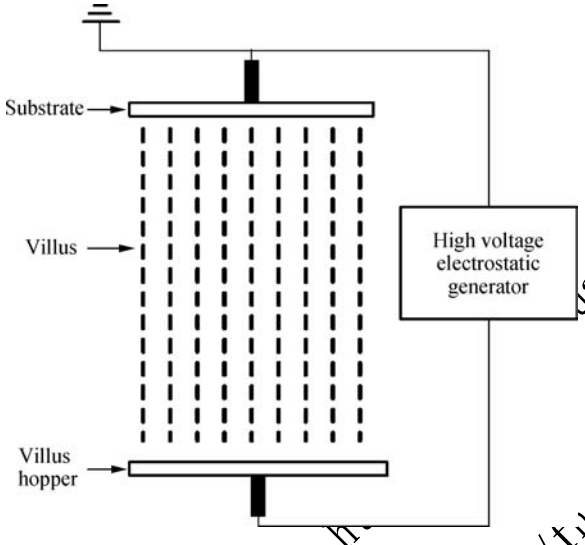


图 2　静电植绒原理示意图

Fig. 2　Principle schematic of electrostatic flocking

附的绒毛，即得到尼龙 66 纤维-Q235 钢复合板试样。

1.3　植绒面密度测试

在相同大气条件下，通过改变植绒工艺和纤维形态结构参数来进行植绒，获得不同植绒面密度。采用质量差法来测定植绒面密度，其计算公式为

$$\rho = \frac{M_2 - M_1}{S} \tag{1}$$

式中：M_2 为植绒后 Q235 钢板、水性树脂黏结剂、尼龙 66 的总质量；M_1 为植绒前 Q235 钢板、水性树脂黏结剂的总质量；S 为植绒面积。

1.4　植绒牢度测试

尼龙 66 纤维-Q235 钢复合板结构较为特殊，一般用耐磨损性来评价植绒牢度。采用 YG4014E-4 型马丁代尔耐磨仪测定静电植绒复合板的植绒牢度。

1.5　吸声性能测试

吸声性能测试采用丹麦 B&K 公司的 4206A 型双传声器阻抗测试管。依据 GB/T 18696.2—2002[16]，采用 200～6 300 Hz 范围内 1/3 倍频程中心频率进行测定。吸声系数是评定吸声性能的主要参数，吸声系数越大，吸声性能越好。

2　结果与讨论

2.1　黏结剂涂覆量对植绒牢度的影响

通过对绒毛在静电场中的运动研究发现，黏结剂涂覆量主要影响尼龙 66 纤维-Q235 钢复合板的黏结牢度与外观。若黏结剂涂覆量太少，则达不到对植绒牢度的要求；若涂覆量太大，则柔软性差，固化过程中易产生气泡，影响植绒复合板形貌。为了得到尼龙 66(长度 0.9 mm)植绒最佳黏结剂涂覆量，本文在植绒电压为 90 kV、植绒时间为 40 s、极板间距为 10 cm 条件下，改变黏结剂涂覆量分别为 40、60、80、100、120 g/m^2，设置多组实验，分别测试其耐磨性能，并依据 GB/T 21196.2—2007[17]，对其耐磨性能进行评定。

表 1 为不同胶黏剂涂覆量下尼龙 66 纤维-Q235 钢复合板试样的耐磨次数。可见，耐磨次数随胶黏剂涂覆量的增加而逐渐增加。由于在相同植绒参数下，黏结剂涂覆量增加，增大了胶层厚度，从而增加了绒毛的黏结深度，提高了绒毛与基板间的结合力，提高了植绒牢度。在涂覆量为 120 g/m^2 时，耐磨次数具有高达 2 200 的理想值。但在该涂覆量下制备的尼龙 66 纤维-Q235 钢复合板在烘干固化过程中，极易产生气泡，从而影响复合板外观和加工性能。而在涂覆量为 100 g/m^2 时，既达到了较理想的植绒牢度，又不易产生气泡，且减少了黏结剂用量。故认为较理想的黏结剂涂覆量为 100 g/m^2。

表 1　不同胶黏剂涂覆量下尼龙 66 纤维-Q235 钢复合板试样的耐磨次数

Table 1　Wearabilities of nylon 66 fiber-Q235 steel composite plate specimens with different amounts of adhesive coating

Amount of adhesive coating/(g·m^{-2})	Wearability/times
40	400
60	800
80	1 700
100	2 100
120	2 200

2.2　植绒电压对吸声性能的影响

图 3 为黏结剂涂覆量为 100 g/m^2、极板距离为

http://fhclxb.buaa.edu.cn

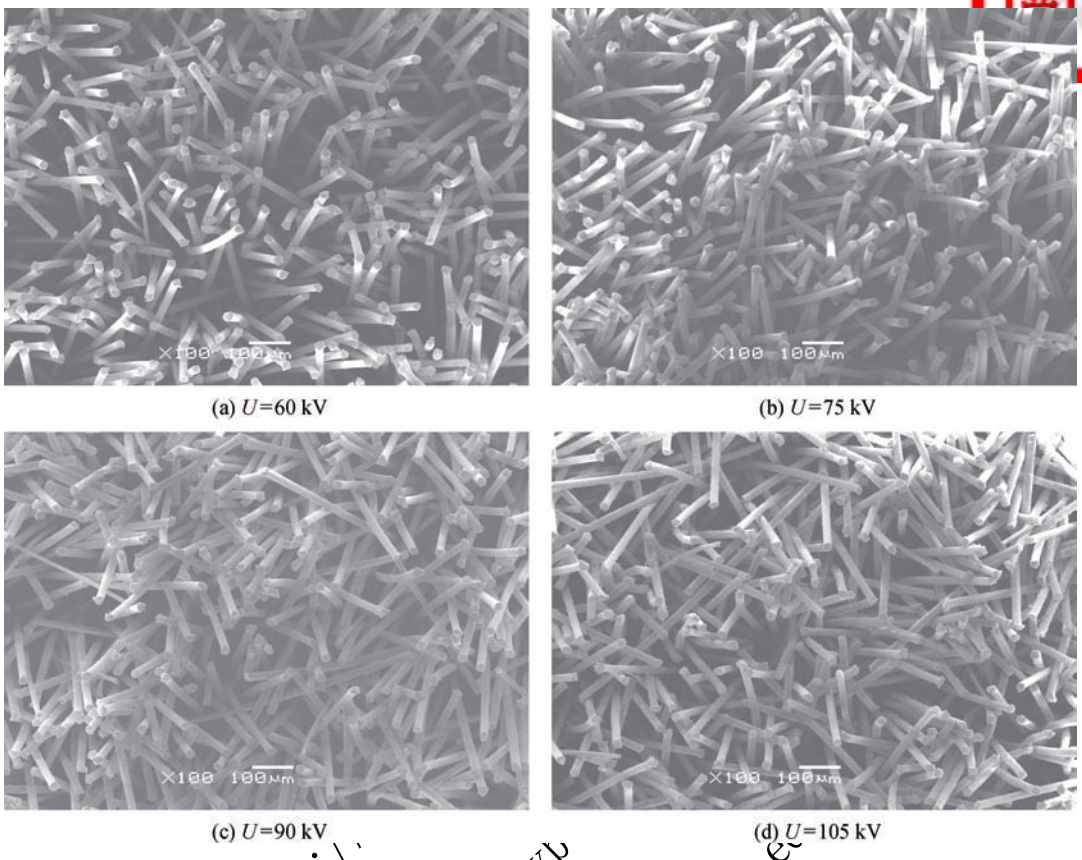


图 3　不同植绒电压下制备的尼龙 66 纤维-Q235 钢复合板试样的表面形貌

Fig. 3　Surface morphologies of nylon 66 fiber-Q235 steel composite plate specimens prepared at different flocking voltages

10 cm、植绒时间为 40 s 时，不同植绒电压(U)下制备的尼龙 66 纤维-Q235 钢复合板试样的表面形貌。可以看出，不同的植绒电压下制备出的试样，绒毛面密度具备一定的差异，植绒电压为 60 kV 时试样面密度最小，而植绒电压为 90 kV 与 105 kV 时试样面密度相差不大。当声波入射至该纤维集合体时，部分声波发生反射和折射，从而使声波的能量降低；另一部分继续进入纤维集合体内部，由于其内部多孔隙，孔隙中的空气会随着声波的传播发生振动，与纤维产生摩擦和黏滞力的作用，使一部分声波能量以热能的方式消耗，从而使声波衰减，达到吸声的目的[18]。当面密度增大时，孔隙结构更加发达，空气振动消耗能量更大，对声波的衰减作用更加明显。

图 4 为 200～6 300 Hz 频段时，不同植绒电压下制备的尼龙 66 纤维-Q235 钢复合板试样的吸声系数曲线。可知，60、75、90、105 kV 植绒电压时吸声系数随声频的变化规律是一致的。在植绒时间、极板间距和植绒电压不变的情况下，随着声频的增大，吸声系数随之增大。在同一声频下，植绒系数随着植绒电压的增大而增大。在 60 kV 植绒电压

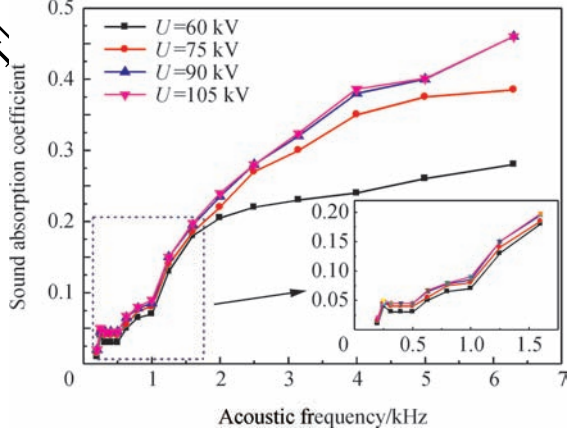


图 4　不同植绒电压下制备的尼龙 66 纤维-Q235 钢复合板试样的吸声系数曲线

Fig. 4　Sound absorption coefficient curves of nylon 66 fiber-Q235 steel composite plate specimens prepared at different flocking voltages

下的吸声系数小于 0.28，而在植绒电压达到 90 kV 和 105 kV 时，吸声系数达到 0.46。这是由于随着植绒电压的增加，绒毛运动加快，单位植入绒毛量增大，植绒密度提高，声波与绒毛孔壁的摩擦以及

赠阅 复合材料学报

声波反射增多，吸声系数提高。随着植绒电压增大，为 105 kV 时，这种增幅逐渐减小。因为植绒电压继续增大产生过大的电场强度，出现放电现象，从而影响绒毛的运动，对面密度的提高作用不大，吸声系数的增益效果也不明显。

在 200～1 600 Hz 中低频声波范围内，随着声频的增大，吸声系数也逐渐增加。在 200～500 Hz 频率范围内，吸声系数的增幅并不明显，当植绒电压为 105 kV 时，才达到了 0.045。这是因为材料的厚度是影响低频吸声的一个重要因素，在厚度较小的情况下，随着面密度的提高，吸声系数的变化并不大。因此，在只改变植绒电压的情况下，90 kV为较合适的植绒电压。

2.3 植绒时间对吸声性能的影响

图 5 为黏结剂涂覆量为 100 g/m^2、极板间距为 10 cm、植绒电压为 90 kV 时，不同植绒时间(t)下制备的尼龙 66 纤维-Q235 钢复合板试样的表面形貌。可知，随着植绒时间的增加，植绒面密度逐渐增大，植绒时间为 50 s 时制备的试样与植绒时间为 20 s 时制备的试样对比，前者绒毛明显更加密集。但植绒时间为 20 s 与 30 s 时制备的试样绒毛直立状况较好，而在植绒时间为 50 s 时制备的试样中，发现倾斜比较明显。这是因为随着植绒时间的增加，绒毛在电场中加速运动产生的接触碰撞增多，导致部分绒毛与其他绒毛发生接触并进入黏结层，产生一定的倾斜角。同时倾斜的绒毛会影响其他绒毛的黏结，从而在绒毛面上产生部分稀疏位，甚至空位，如图 6 所示。

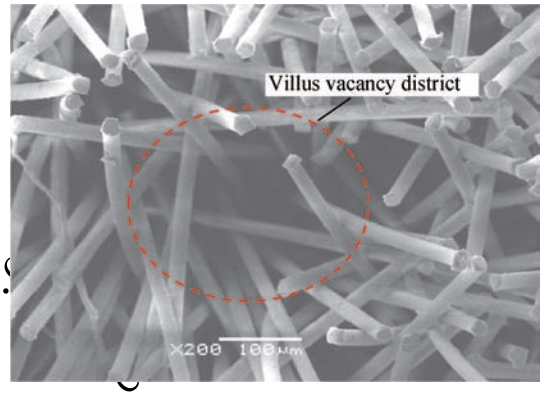


图 6 植绒时间 50 s 下尼龙 66 纤维-Q235 钢复合板试样的绒毛空位区

Fig. 6 Villus vacancy district of nylon 66 fiber-Q235 steel composite plate specimen prepared at flocking time of 50 s

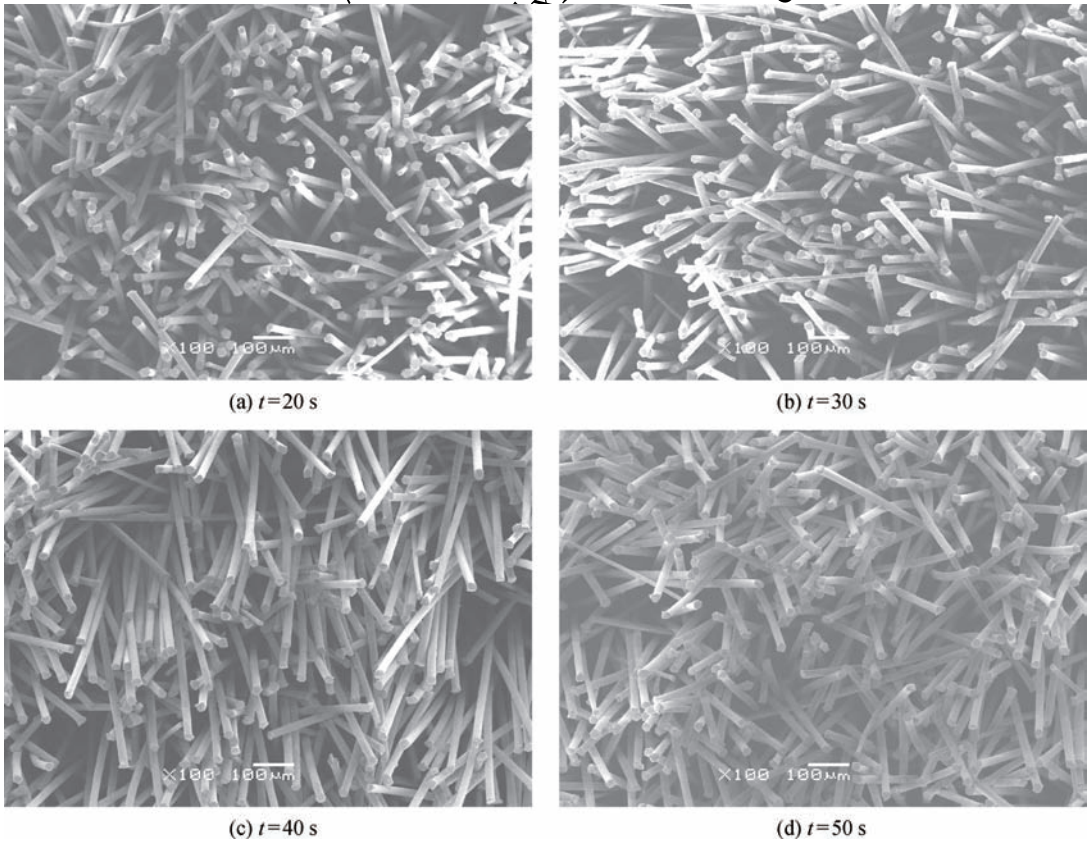


图 5 不同植绒时间下制备的尼龙 66 纤维-Q235 钢复合板试样的表面形貌

Fig. 5 Surface morphologies of nylon 66 fiber-Q235 steel composite plate specimens prepared at different flocking time

赠阅 复合材料学报

图 7 为不同植绒时间下制备的尼龙 66 纤维-Q235 钢复合板试样的吸声系数曲线。在植绒电压、极板间距不变的情况下，随着声波频率的增大，吸声系数逐渐增大。在声波频率一定时，吸声系数随着植绒时间的增加而增大。植绒时间为 20、30、40、50 s 时，吸声系数最大分别达到 0.28、0.385、0.46、0.46。时间从 20 s 增加到 30 s，吸声系数提高 37.5%；时间从 30 s 增加到 40 s，吸声系数提高了 19.48%；时间从 40 s 增加到 50 s，吸声系数无变化。开始吸声系数迅速增大，随着时间的增加，吸声系数的增幅在逐渐减小，最终趋于稳定。这是因为绒毛经电场的接触放电和电晕放电作用，带有足够的剩余电荷，受到较大的合外力从而植入涂覆有黏结剂的基板上。当植绒时间进一步增加时，部分绒毛出现倾斜，并且受绒毛本身线密度的限制，绒毛很难冲破已植入绒毛间的阻力和黏结剂的表面张力，从而限制了单位植入绒毛量的增加，吸声系数难以继续增大。

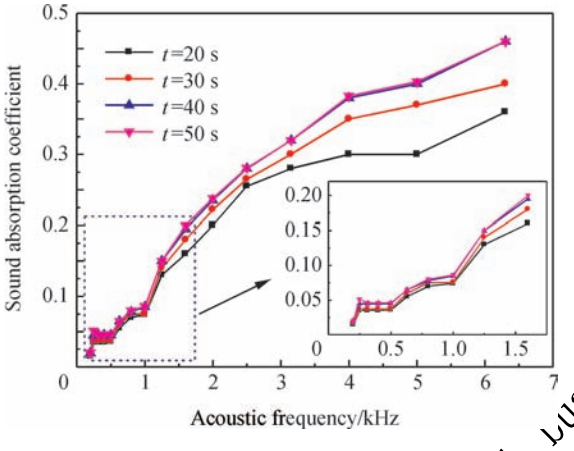


图 7　不同植绒时间下制备的尼龙 66 纤维-Q235 钢复合板试样的吸声系数曲线

Fig. 7　Sound absorption coefficient curves of nylon 66 fiber-Q235 steel composite plate specimens prepared at different flocking time

从图 7 中的局部放大图可以看出，在 200～1 000 Hz的中低频声波范围内，时间的增加对吸声系数的提高并不明显。因此，在只改变植绒时间的情况下，40 s 是较合适的植绒时间。

2.4　极板间距对吸声性能的影响

极板间电场强度为

$$E=\frac{U}{D} \tag{2}$$

式中：U 为外加电压；D 为极板间距。图 8 为黏结剂

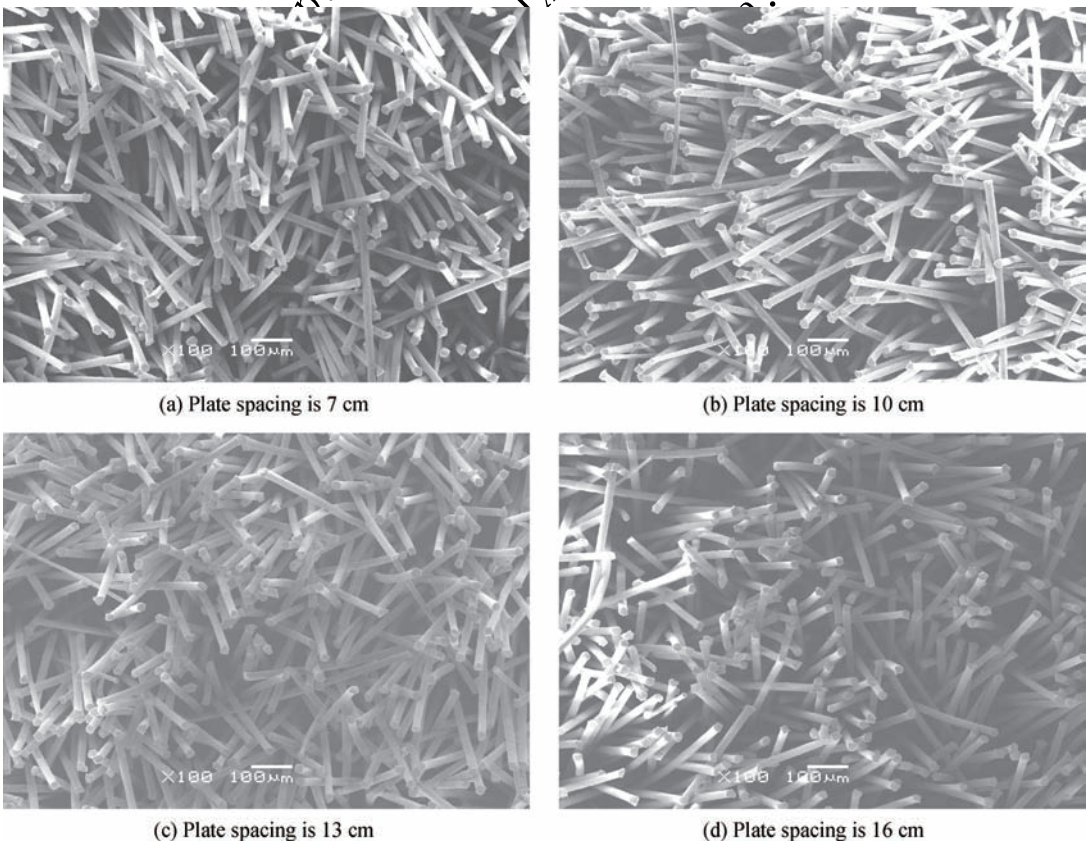


图 8　不同极板间距下制备的尼龙 66 纤维-Q235 钢复合板试样的表面形貌

Fig. 8　Surface morphologies of nylon 66 fiber-Q235 steel composite plate specimens prepared at different plate spacings

赠阅 复合材料学报

涂覆量为 100 g/m^2、植绒电压为 90 kV、植绒时间为 40 s 时，不同极板间距下制备的尼龙 66 纤维-Q235 钢复合板试样的表面形貌。可以看出，不同的极板间距下，单位面积植入绒毛量不同，随着极板间距的增大，单位面积植入绒毛量逐渐减小。

不同极板间距下制备的尼龙 66 纤维-Q235 钢复合板试样的吸声系数曲线如图 9 所示。植绒时间和植绒电压保持不变，随着极板间距的增加，吸声系数下降。极板间距由 7 cm 增加到 10 cm，吸声系数曲线变化不大；极板间距继续增加，吸声系数的降幅逐渐增大。这是因为随着极板间距的增大，电场强度减小，从而使绒毛的运动变得缓慢，单位植入绒毛量明显变少，对声波的摩擦消耗以及反射作用变弱，从而使吸声系数下降。当电场强度达到一定数值后，继续减小极板间距，由于空气电离现象的产生，使绒毛的运动受到影响，从而对单位植入绒毛量的增加效果不再明显，进而对吸声性能的提高也不大。因此，在只调节极板间距的条件下，10 cm是较合适的植绒参数。

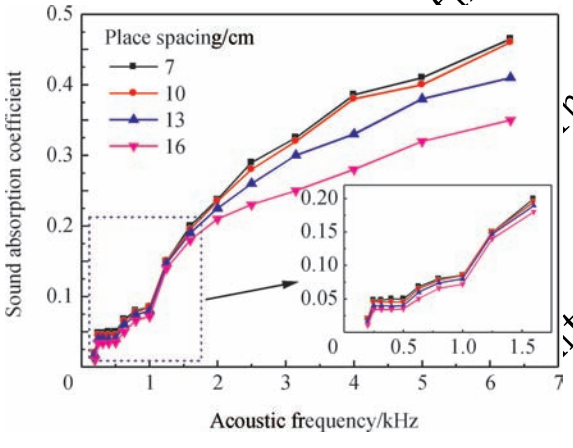


图 9　不同极板间距下制备的尼龙 66 纤维-Q235 钢复合板试样的吸声系数曲线

Fig. 9　Sound absorption coefficient curves of nylon 66 fiber-Q235 teel composite plate specimens prepared at different plate spacings

在实际生产过程中，要合理地调配植绒电压和极板间距之间的关系，合理分配植绒参数，既提高了吸声性能，又节约了生产成本。

2.5　纤维形态结构对吸声性能的影响

为研究纤维形态结构对尼龙 66 纤维-Q235 钢复合板吸声性能的影响，在制备工艺相同(黏结剂涂覆量为 100 g/m^2，植绒电压为 90 kV，植绒时间为 40 s，极板间距为 10 cm)的条件下，以表 2 所示的不同尼龙 66 纤维形态结构参数制备尼龙 66 纤维-Q235 钢复合板。

表 2　尼龙 66 纤维形态结构参数

Table 2　Nylon 66 fiber morphology structure parameters

No.	Areal density/(mg · cm^{-2})	Diameter/μm	Length/mm
1#	15.81	20	0.5
2#	15.85	20	0.9
3#	14.73	20	1.3
4#	13.46	20	1.7
5#	14.77	40	0.9
6#	13.23	60	0.9

取纤维直径相同，但纤维长度不同的植绒复合板 1#、2#、3#、4#，分别进行面密度和吸声性能测试，其中面密度 2# > 1# > 3# > 4#；取纤维长度相同，纤维直径不同的 2#、5#、6#，分别进行面密度测试和吸声性能测试，其中面密度 2# > 5# > 6#。

图 10 为纤维长度对尼龙 66 纤维-Q235 钢复合板试样吸声系数的影响。可知，在植绒工艺参数与纤维直径相同的条件下，尼龙 66 纤维-Q235 钢复合板试样的吸声系数 2# > 1# > 3# > 4#。在 0～1 600 Hz 低频区域，吸声系数随着纤维长度的变化并不明显，随着声波频率的增大，吸声系数随纤维长度的增加先缓慢增大，继续提高纤维长度，吸声系数反而开始下降。因为纤维长度较短时，大部分纤维保持直立状态，增大纤维长度后，纤维因其柔软性而发生倾斜，纤维与纤维间产生接触，纤维孔隙率提高，声波在纤维孔隙中传播时带动的空气振动加强，空气与孔壁间的黏滞损耗也加强，声波大量损耗，从而显示出吸声性能提高。进一步增加纤维长度，大量的纤维产生倒覆现象，纤维面密度迅

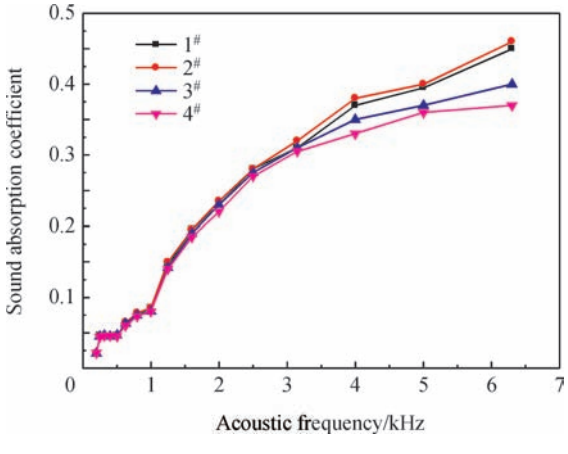


图 10　纤维长度对尼龙 66 纤维-Q235 钢复合板试样吸声系数的影响

Fig. 10　Effects of fiber length on sound absorption coefficient of nylon 66 fiber-Q235 steel composite plate specimens

fhclxb.buaa.edu.cn

速下降，而且纤维孔隙率也急剧降低，从而减小了对声波的吸收作用，使吸声系数反而下降。因此，2# 即 0.9 mm 纤维长度为最佳。

图 11 为在植绒工艺参数与纤维长度相同时，纤维直径对尼龙 66 纤维-Q235 钢复合板试样吸声系数的影响。可知，2# ＞5# ＞6# 。即随着纤维直径的减小，其吸声性能提高。因为当声波入射时，一部分声波被纤维表面反射，另一部分则会进入纤维内部继续传播。纤维直径越小，纤维越柔软，在声波入射时更容易发生振动，因此将部分声能转化为振动能；同时纤维直径越小，纤维间的空隙就越小，声波透过时更容易与纤维发生摩擦，产生热能。因此，2# 即 20 μm 的纤维直径为最佳选择。

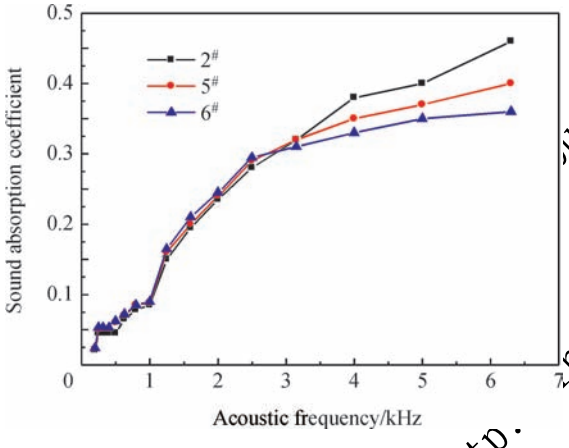


图 11　纤维直径对尼龙 66 纤维-Q235 钢复合板试样吸声系数的影响

Fig. 11　Effects of fiber diameter on sound absorption coefficient of nylon 66 fiber-Q235 steel composite plate specimens

3　结　论

（1）尼龙 66 纤维-Q235 钢复合板植绒牢度随黏结剂涂覆量的增大而增大，但过大的涂覆量易产生气泡。100 g/m^2 为黏结剂的最佳涂覆量。

（2）在 200～500 Hz 低频率范围内，复合板吸声性能的改变均不明显，500 Hz 以上变化较为明显。

（3）在 200～6 300 Hz 的声波频率范围内，随着植绒电压的增加，复合板的吸声性能提高，吸声系数的增大幅度随着植绒电压的增加逐渐减小，最后趋于稳定；随着植绒时间的增加，植绒面密度增大，吸声性能提高，吸声系数增大幅度随植绒时间的增加而逐渐减小；随着极板间距的增加，电场强度减小，单位植入绒毛量减少，吸声系数下降，开始时下降缓慢，随后下降幅度增大。优化的植绒工艺参数为植绒电压 90 kV、植绒时间 40 s、极板间距 10 cm。

（4）尼龙 66 纤维-Q235 钢复合板吸声性能与纤维形态结构有明显的关系。随纤维长度增加，吸声系数下降；随纤维直径减小，吸声系数逐渐增大，吸声性能提高。优化的纤维形态结构参数为长度 0.9 mm、直径 20 μm。

参考文献：

[1] 刘晓梅，徐鹏. 静电植绒简介[J]. 毛纺科技，2003(6)：55-57.
LIU X M，XU P. Electrostatic flocking introduction[J]. Wool Textile Journal，2003(6)：55-57 (in Chinese).

[2] SEKII Y，HAYASHI T. Measurements of reflectance and thermal emissivity of a black surface created by electrostatic flocking with carbon-fiber piles[J]. IEEE Transactions on Dielectrics and Electrical Insulation，2009，16(3)：649-654.

[3] 周颖，潘小丹，胡国樑. 静电植绒技术及其在我国的发展[J]. 现代纺织技术，2005，14(6)：52-54.
ZHOU Y，PAN X D，HU G L. The technology of electrostatic flocking and its development in China[J]. Advanced Textile Technology，2005，14(6)：52-54 (in Chinese).

[4] BAHRI B，ALI A，ERSIN O. A novel approach in leather finishing：Surface modification with flock fibers[J]. Textile Research Journal，2012，82(15)：1509-1516.

[5] MASAYUKI H. Production and technology of iron and steel in Japan during 2000[J]. ISIJ International，2001，41(7)：655-669.

[6] 张淑玉. 表面植绒型海洋防污材料的制备工艺及应用性能研究[D]. 青岛：中国海洋大学，2013.
ZHANG S Y. Study on preparation tech and properties of surface flocking materials for marine antifouling application [D]. Qingdao：Ocean University of China，2013 (in Chinese).

[7] 马大猷. 现代声学理论基础[M]. 北京：科学出版社，2004：206-245.
MA D Y. Theoretical basis of modern acoustics[M]. Beijing：Science Press，2004：206-245 (in Chinese).

[8] 杨树. 纤维集合体的结构特征及其吸声性能研究[D]. 上海：东华大学，2011.
YANG S. Study of structural characteristics and acoustic properties of fiber assembly[D]. Shanghai：Donghua University，2011 (in Chinese).

[9] YANG S，YU W D，PAN N. Fractal phenomenon in sound absorbing behavior of down fiber assembly[J]. Textile Research Journal，2011，81(11)：1139-1144.

[10] 刘世峰，汤慧萍，刘波，等. 钛纤维多孔材料孔径分布与吸声性能研究[J]. 四川大学学报（自然科学版），2014，51(1)：160-164.

http://fhclxb.buaa.edu.cn

赠阅 复合材料学报

LIU S F, TANG H P, LIU B, et al. Studies of sound absorption properties and pore size distribution for titanium fiber porous materials[J]. Journal of Sichuan University (Natural Science Edition), 2014, 51(1): 160-164 (in Chinese).

[11] 姜生. 七孔涤纶纤维对 CPE-AO2246 微观结构和性能的影响[J]. 复合材料学报, 2013, 30(3): 21-27.
JIANG S. Effect of seven-hole hollow polyester fibers on microstructure and properties of CPE-AO2246[J]. Acta Materiae Compositae Sinica, 2013, 30(3): 21-27 (in Chinese).

[12] 杨雪，王源升，余红伟. 多层高分子复合结构斜入射声波吸声性能[J]. 复合材料学报, 2006, 23(6): 21-28.
YANG X, WANG Y S, YU H W. Sound absorption properties of multilayered polymer composites for oblique incidence [J]. Acta Materiae Compositae Sinica, 2006, 23(6): 21-28 (in Chinese).

[13] 秦姹芳，郭晓玲，李勇. 活性炭纤维静电植绒工艺研究[J]. 西安工程大学学报, 2010, 24(1): 9-12.
QIN C F, GUO X L, LI Y. Investigation on electrostatic flocking process of activated carbon fiber[J]. Journal of Xi'an Polytechnic University, 2010, 24(1): 9-12 (in Chinese).

[14] 潘小丹，胡国樑，周颖. 超细涤纶静电植绒工艺的研究[J]. 浙江理工大学学报, 2011, 28(2): 170-173.
PAN X D, HU G L, ZHOU Y. The research on the electrostatic flocking technique of PET micro-fiber[J]. Journal of Zhejiang Sci-Tech University, 2011, 28(2): 170-173 (in Chinese).

[15] 刘智清，俞建勇，杨纪松. 植绒织物植绒密度的分析研究[J]. 上海纺织科技, 2005, 33(10): 19-20.
LIU Z Q, YU J Y, YANG J S. A fabric flocking density analysis[J]. Shanghai Textile Science & Technology, 2005, 33(10): 19-20 (in Chinese).

[16] 全国声学标准化技术委员会. 声学 阻抗管中吸声系数和声阻抗的测定 第 2 部分：传递函数法：GB/T 18696.2—2002[S]. 北京：中国标准出版社, 2002.
National Technical Committee 17 on Acoustics of Standization Administration of China. Acoustics—Determination of sound absorption coefficient and impedance in impedance tubes—Part 2: Transfer function method: GB/T 18696.2—2002[S]. Beijing: Standards Press of China, 2002 (in Chinese).

[17] 全国纺织品标准化技术委员会基础分会. 纺织品 马丁代尔法织物耐磨性的测定 第 2 部分：试样破损的测定：GB/T 21196.2—2007[S]. 北京：中国标准出版社, 2007.
Basic Branch of the National Technical Committee for Standardization of Textiles. Textiles—Determination of the abrasion resistance of fabrics by the Martindale method—Part 2: Determination of specimen breakdown: GB/T 21196.2—2007[S]. Beijing: Standards Press of China, 2007 (in Chinese).

[18] YANG S, YU W D, PAN N. Investigation of sound absorbing behavior of fiber assemblies[J]. Textile Research Journal, 2011, 81(7): 673-682.

http://fhclxb.buaa.edu.cn

Preparation and sound absorption properties of nylon 66 fiber-Q235 steel composite plate based on electrostatic flocking technology

YUAN Ming, YAO Zhenyun*, LUO Xinyi, YAO Yibo

(School of Material Science and Technology, Nanjing University of Aeronautics and Astronautics, Nanjing 210016, China)

Abstract: The nylon 66 fiber-Q235 steel composite plate was made by electrostatic flocking technology, and the effect of different amount of adhesive coating on flocking fastness was studied. The morphology of villi layer was observed and analyzed by SEM, and the sound absorption properties of composite plate were measured by transfer function method in the frequency range of 200-6 300 Hz. The influences of flocking voltage, flocking time, plate spacing and fiber morphology structure on the sound absorption properties were analyzed. The results show that, flocking fastness increases with the increasing amount of adhesive coating, on the premise of no air bubbles, 100 g/m^2 is the best coating amount. As flocking voltage increasing, sound absorption properties improve, change rate decreases and finally tends to be stable. As plate spacing increasing, sound absorption properties decreases, begins to decline slowly, then gradually speeds up. The best flocking parameters are flocking voltage of 90 kV, flocking time of 40 s, plate spacing of 10 cm. Fiber morphology structure also has obviously influence on the sound absorption properties of nylon 66 fiber-Q235 steel composite plate. Reduce the fiber length and fiber diameter both can improve the sound absorption coefficient of composite plate, the best fiber morphology structure parameters are length of 0.9 mm, diameter of 20 μm.

Keywords: electrostatic flocking; sound absorption coefficient; flocking voltage; flocking time; plate spacing; fiber morphology structure

复合材料学报
Acta Materiae Compositae Sinica
第 33 卷 第 2 期 2月 2016 年
Vol. 33 No. 2 February 2016
DOI：10.13801/j.cnki.fhclxb.20150428.002

赠阅 复合材料学报

新型自润滑 $YBa_2Cu_3O_7$/Cu 复合材料的制备及性能

全下文载

王爱琴[1,2,*]，李敏[1]，谢敬佩[1]
（1. 河南科技大学 材料科学与工程学院，洛阳 471023；2. 河南省有色金属协同创新中心，洛阳 471023）

摘 要： 采用草酸盐共沉淀法制备了 $YBa_2Cu_3O_7$（YBCO）粉体，利用真空热压烧结法制备了不同质量分数的 YBCO/Cu 复合材料，测定了 YBCO/Cu 复合材料的密度、硬度和电导率，利用 MMU-5GA 磨损试验机对 YBCO/Cu 复合材料进行了摩擦磨损试验。采用 XRD、SEM 和 TEM 对 YBCO 粉体及 YBCO/Cu 复合材料的微观结构、磨损表面形貌及物相组成进行了表征。研究了 YBCO 质量分数对 YBCO/Cu 复合材料组织及性能的影响。结果表明：所制备的 YBCO 粉体物相为 Y123 相，其层状结构明显，粉体纯度高、杂质少，粒度达到纳米级；纳米 YBCO 可显著细化 YBCO/Cu 复合材料的基体组织，提高复合材料的摩擦学性能。随着 YBCO 质量分数增加，基体组织中纳米 YBCO 颗粒分布均匀度降低，逐渐出现团聚；YBCO/Cu 复合材料的电导率和密度降低，硬度先升高后降低，摩擦系数逐渐减小。3% YBCO/Cu 复合材料的摩擦磨损性能最好。YBCO/Cu 复合材料强化机制为 Orowan 强化、热错配强化和细晶强化；其磨损机制主要为塑变磨损、磨粒磨损和疲劳剥落。

关键词： $YBa_2Cu_3O_7$；Cu；复合材料；自润滑；微观组织；强化机制；磨损机制
中图分类号： TB331 **文献标志码：** A **文章编号：** 1000-3851(2016)02-0318-09

高强高导电材料在航空航天和电气电子等方面具有广泛的用途。电触头、电刷电车及电力火车架空导线材料不仅要求具有较高导电性，而且要求具有较好的减磨耐磨性能[1]。传统的铜及铜合金通过合金化强化基体，一定程度上提高了材料的强度，但降低了材料的电导率，适用于一般工况，而且在高温情况下，由于高温强度不足，材料容易发生软化变形，不能满足实际工况要求。Cu 基复合材料不仅基体强度高，导电性与导热性和纯 Cu 相似，具有良好的抗电弧侵蚀和抗磨损能力，而且可以同时发挥基体与第 2 相的协同作用，具有广泛的应用前景。

$YBa_2Cu_3O_7$（YBCO）作为第 2 代高温超导材料由于其优异的性能，备受各国研究学者的青睐。YBCO 与石墨类似，具有层状结构，在摩擦学性能上表现出良好的固体润滑性。将其加入 Cu 基体中形成 Cu 基复合材料，在保证材料导电性的前提下发挥其自润滑性能，从而提高材料的摩擦磨损性能[2-3]。目前颗粒增强 Cu 基复合材料研究最为广泛，最具有应用前景的是以石墨[4-6]、MoS_2[6]、$NbSe_2$[7]、SiC[8-9] 和 Ti_3SiC_2[10-11] 为增强颗粒的 Cu 基复合材料。而以陶瓷颗粒 YBCO 作为第 2 相增强的 Cu 基复合材料在国内外的研究中却很少报道。

本文利用草酸盐共沉淀法制备了 YBCO 纳米粉体，采用真空热压烧结法制备了 YBCO/Cu 复合材料，研究了 YBCO 含量对 Cu 基复合材料组织与性能的影响，为 YBCO/Cu 复合材料的开发与工程应用提供理论依据。

1 试验材料及方法

1.1 YBCO 粉体的制备

按照 Y^{3+}：Ba^{2+}：Cu^{2+}=1：2：3 的物质的量比例称取硝酸钇、硝酸钡、硝酸铜粉体，分别放进 3 个干燥的烧杯中，加入适量的去离子水，完全溶解后混合均匀，将草酸溶液加入到混合溶液中，搅拌均匀，静置待其沉淀后，加入聚乙二醇分散剂，滴入氨水，调节溶液 pH 值为 6～7，过滤、抽滤获得

收稿日期： 2015-02-12；**录用日期：** 2015-04-07；**网络出版时间：** 2015-04-28 16:44
网络出版地址： www.cnki.net/kcms/detail/11.1801.tb.20150428.1644.002.html
基金项目： 河南科技大学博士启动基金(20080425)
通讯作者： 王爱琴，博士，教授，博士生导师，研究方向为新型金属基复合材料。 E-mail：aiqin_wang888@163.com

引用格式： *王爱琴，李敏，谢敬佩. 新型自润滑 $YBa_2Cu_3O_7$/Cu 复合材料的制备及性能[J]. 复合材料学报，2016，33(2)：318-326. WANG A Q，LI M，XIE J P. Preparation and properties of new self-lubricant $YBa_2Cu_3O_7$/Cu composites[J]. Acta Materiae Compositae Sinica，2016，33(2)：318-326 (in Chinese).*

http://fhclxb.buaa.edu.cn

赠阅 复合材料学报

沉淀粉末，沉淀粉末在设定温度为 80 ℃的真空干燥箱中干燥 15 h。干燥后的前驱粉体在箱式电阻炉中进行 900 ℃，4 h 煅烧，制得黑色 YBCO 粉体。

1.2 YBCO/Cu 复合材料的制备

YBCO/Cu 复合材料基体采用市售的纯度为 99.5%、粒度＜30 μm 的 Cu 粉，增强体采用 YBCO 粉体，按 YBCO 质量分数(总量为 100)分别为 1%、2%、3%、4%进行配比，称取粉体并采用行星式球磨机混粉，球料比为 4∶1，设定转速为 250 r/min，球磨时间为 24 h。将混好的原料装在内壁涂有 Al_2O_3 粉末的模具中，将模具放在 VDBF-250 型设备中进行真空热压烧结。烧结工艺为：室温下压力 10 MPa，加压 10 min；升温至 500 ℃，压力升高到 30 MPa，加压 10 min，并保温 30 min；继续升温至 750 ℃，提高压力到 70 MPa，加压 30 min 并保温 2 h，随炉冷却至室温取出 YBCO/Cu 复合材料试样。

1.3 性能测定及组织表征

使用 MMU-5GA 磨损试验机对 YBCO/Cu 复合材料进行摩擦磨损试验，磨损试样为 ∅3 mm×12.8 mm 的圆柱体，每组由 3 个同样材质的试样组成。摩擦配副为碳钢，尺寸为∅45 mm×3 mm；试验在室温下进行，选定载荷为 100～200 N。摩擦后，采用酒精超声波清洗试样，烘干并称重，计算平均磨损失重。

物相分析采用德国产 D-8X 射线衍射仪。使用 JSM-5610LV 型扫描电子显微镜对试验材料微观组织及摩擦磨损表面形貌进行表征；利用 JEM-2100 型高分辨透射电镜观察检测试验材料的微观结构。采用阿基米德排水法测定 YBCO/Cu 复合材料的密度；利用 MH-3 型显微硬度计测定 YBCO/Cu 复合材料的显微硬度；使用 D60K 数字金属电导率测量仪测定 YBCO/Cu 复合材料的电导率。

2 结果分析

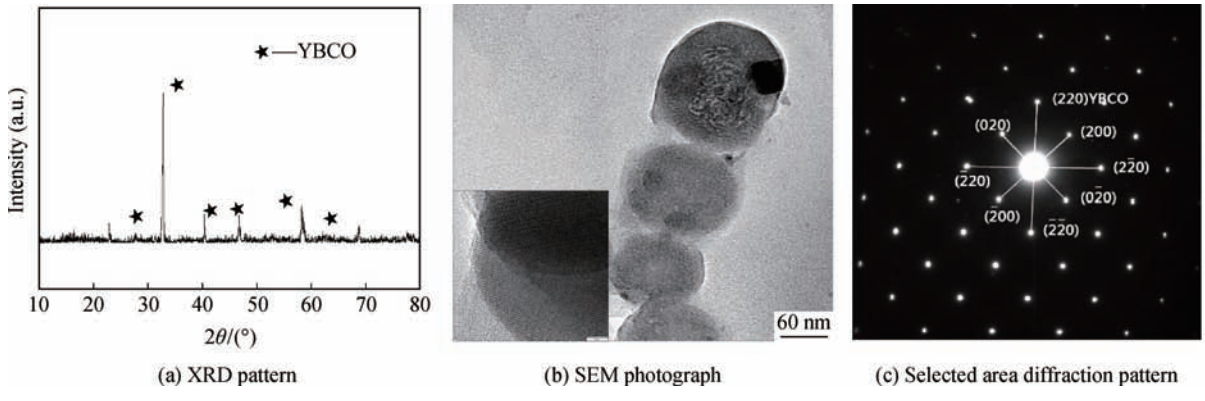
2.1 YBCO 粉体微观形貌

YBCO 粉体的 SEM 照片及 XRD 谱图如图 1 所示。可以看出，YBCO 粉体颗粒圆整，表面光滑，颗粒与颗粒之间分散性较好，颗粒的尺寸大多数在 100 nm 以下；XRD 谱图中仅有 YBCO 的衍射峰，所制备的 YBCO 粉体纯度高，杂质少；粉体衍射分析及高分辨透射形貌表明，YBCO 结晶度好，并具有层状结构。

2.2 YBCO/Cu 复合材料的微观组织

图 2 为 4% YBCO/Cu 复合材料微观组织及相组成分析。可知，基体组织中晶粒大小较均匀，YBCO 分布在 Cu 基体晶粒内和基体晶界处。XRD 谱图中观察不到 YBCO 物相衍射峰。选区对应的 EDS 分析可知，Y、Ba、O 的原子比大约为 1∶2∶7，表明图 2(b)中的黑色颗粒为 YBCO，组织中存在轻微的 YBCO 颗粒团聚现象。

图 3 为 YBCO/Cu 复合材料基体组织中的孪晶及位错。Cu 为面心立方晶体结构，基体的(111)面为孪晶面。YBCO/Cu 复合材料中孪晶的存在阻碍位错的运动，增加位错运动的阻力，材料的加工硬化能力得到提高。同时孪晶界是一种低能的界面，对电子的散射作用较低，因而对复合材料电学性能的负面影响较小[12]。试验材料在热压烧结制备过程中，增强体 YBCO 与基体的热膨胀系数不同，温度的变化导致基体与增强体发生不同的热变形，导致热错配并产生塑性残余应力，界面处产生高密度位错。大量孪晶和高密度位错的形成提高了 YBCO/Cu 复合材料的硬度和强度等性能[13-14]。



(a) XRD pattern (b) SEM photograph (c) Selected area diffraction pattern

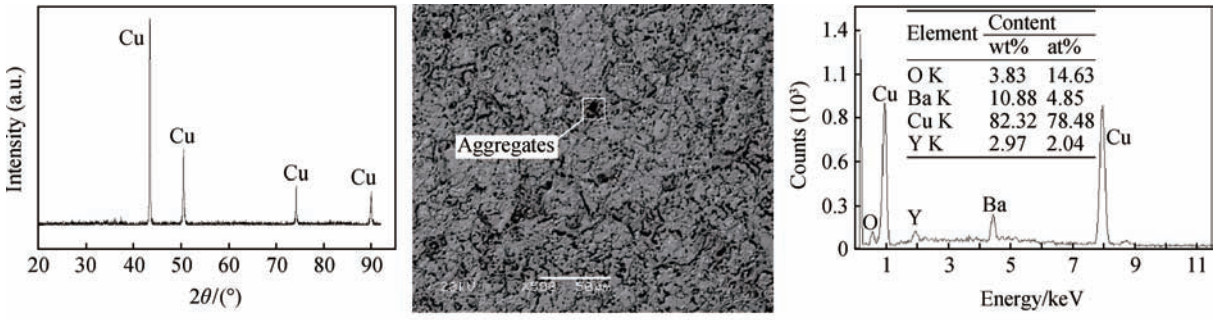
图 1 YBCO 粉体的 SEM 照片及 XRD 谱图

Fig. 1 SEM photograph and XRD pattern of YBCO powders

http://fhclxb.buaa.edu.cn

YBCO 在 YBCO/Cu 复合材料中的分布形态及衍射花样如图 4 所示。图 4(a)中的纳米 YBCO 主要分布在 YBCO/Cu 基体晶粒晶界处。

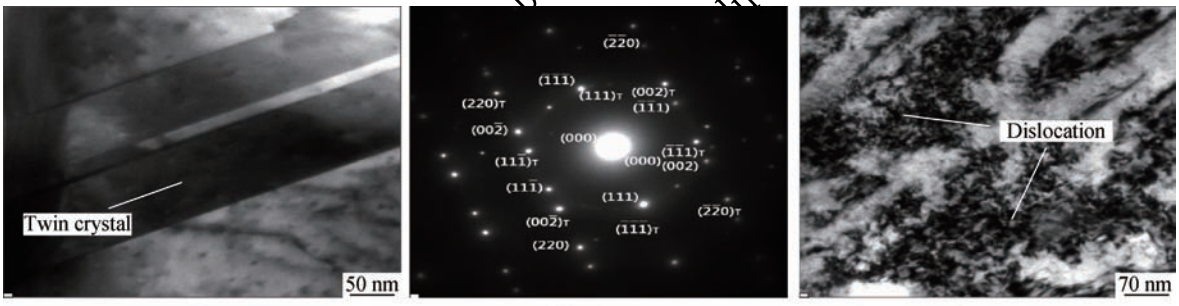
电子衍射花样表明，烧结过程中纳米 YBCO 依然保持化学性质稳定状态。基体晶粒大小不均匀，位于 YBCO 颗粒周围的基体晶粒较小，尺寸处于纳米级，衍射斑点呈环状。这主要是由于晶界处的纳米 YBCO 颗粒阻碍晶粒长大，细化了基体晶粒[13]。YBCO/Cu 组织中还观察到大量的纳米 YBCO 颗粒分布在基体晶粒内，见图 4(b)。其纳米晶



(a) XRD pattern for YBCO/Cu composites　(b) Microstructure of YBCO/Cu composites　(c) Energy spectrum for aggregates

图 2　4% YBCO/Cu 复合材料宏观组织及相组成分析

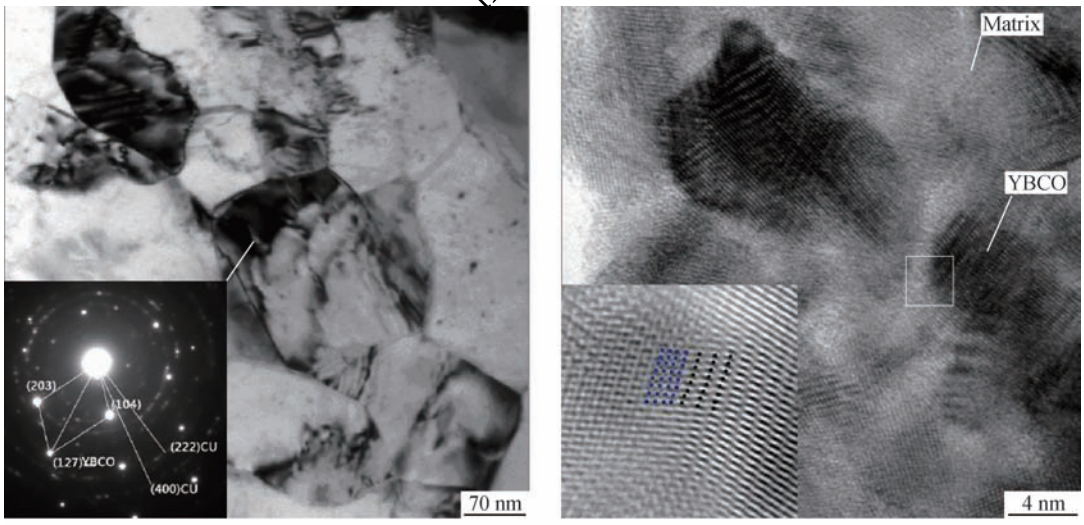
Fig. 2　Microstructures and phase composition analysis of 4% YBCO/Cu composites



(a) Twin crystal　(b) Diffraction pattern　(c) Dislocation

图 3　YBCO/Cu 复合材料基体组织中的孪晶及位错

Fig. 3　Twin crystal and dislocation in matrix structure of YBCO/Cu composites



(a) TEM photograph and SAD pattern　(b) HREM photograph

图 4　YBCO 在 YBCO/Cu 复合材料中的分布形态及衍射花样

Fig. 4　Distribution morphologies and diffraction patterns of YBCO in YBCO/Cu composites

赠阅 复合材料学报

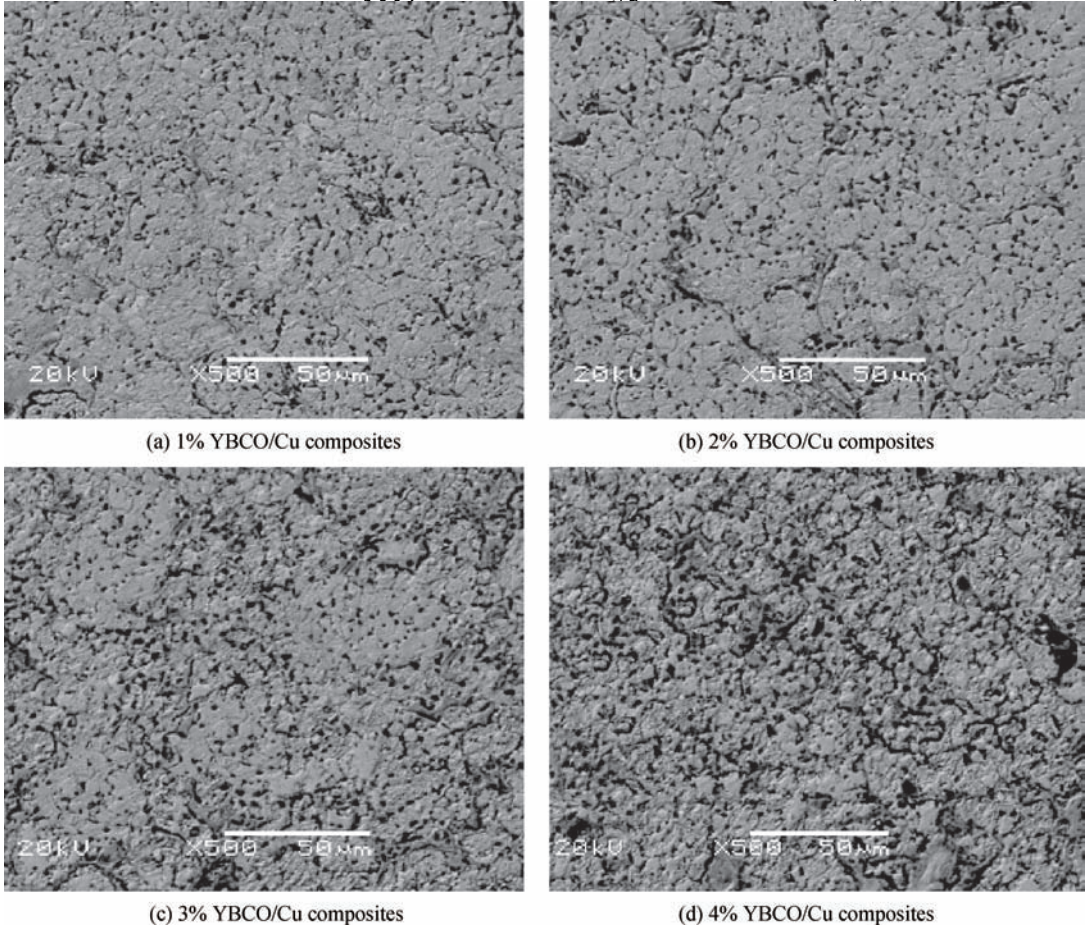
粒尺寸更加微小，远远小于分布在晶界的 YBCO 颗粒，高分辨电子衍射花样表明，YBCO 与基体晶粒保持共格关系，纳米 YBCO 在基体中产生强烈的弹性共格应变场，极大地阻碍了基体中位错的运动，从而起到 Orowan 强化作用。

2.3 YBCO 质量分数对 YBCO/Cu 复合材料微观组织的影响

图 5 为不同 YBCO 质量分数的 YBCO/Cu 复合材料的微观组织。浅灰色组织为基体 Cu，黑色颗粒状组织为增强相 YBCO，YBCO 颗粒均匀分布在基体中和基体晶界处。随着 YBCO 质量分数增加，YBCO/Cu 基体晶粒尺寸逐渐减小，YBCO 颗粒在基体中分布更加均匀；这是由于分布在 YBCO/Cu 基体晶界上的纳米 YBCO 颗粒对基体颗粒运动起到钉扎作用，阻碍晶界的滑移，抑制位错的运动，限制了基体颗粒的长大，故对基体起到了细化晶粒的作用。继续增加 YBCO 质量分数到 4% 时，虽然基体晶粒依然细化，但增强体 YBCO 明显发生了团聚现象。纳米 YBCO 颗粒的比表面积大，其含量较少时，能够均匀分布在基体上，不发生或很少发生 YBCO 的聚集；随着 YBCO 增强体质量分数的增加，其更加密集均匀地分布在 YBCO/Cu 的基体上，颗粒之间距离更近，相互接触聚集的几率增多。YBCO 质量分数达到一定程度时，增强体颗粒与颗粒之间的距离更近，聚集在一起形成团聚体。

2.4 YBCO 质量分数对 YBCO/Cu 复合材料性能的影响

图 6 为 YBCO 质量分数对 YBCO/Cu 复合材料密度及硬度的影响曲线。可知，随着 YBCO 质量分数的增加，YBCO/Cu 复合材料的密度呈下降趋势。这主要是由于 YBCO 为陶瓷相，在压制过程中很难变形，进入 Cu 粉会阻碍 Cu 粉的压缩变形，致使 YBCO/Cu 复合材料的压制密度随着 YBCO 质量分数的增加而下降。在粉末冶金固相烧结过程中，烧结的主要机理为扩散和流动，YBCO 陶瓷颗粒阻碍 Cu 的自扩散，随着其质量分数的增加，对 Cu 扩散的阻碍效应增大，使 YBCO/Cu 复合材料的密度减小[6]。YBCO/Cu 复合材料的硬度随着增强相 YBCO



(a) 1% YBCO/Cu composites (b) 2% YBCO/Cu composites

(c) 3% YBCO/Cu composites (d) 4% YBCO/Cu composites

图 5 不同 YBCO 质量分数的 YBCO/Cu 复合材料的微观组织

Fig. 5 Microstructures of YBCO/Cu composites with different YBCO mass fractions

增阅 复合材料学报

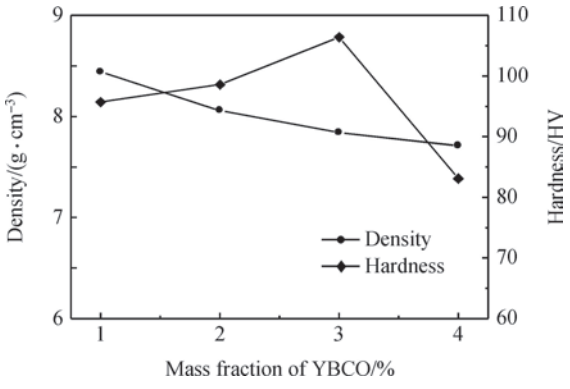


图 6　YBCO/Cu 复合材料的密度和硬度随 YBCO 质量分数变化

Fig. 6　Changes of density and hardness with mass fraction of YBCO for YBCO/Cu composites

的增加先上升后降低。这主要是由于 YBCO 提高位错密度和形变抗力，故 YBCO/Cu 复合材料的硬度值逐渐提高[12]。当 YBCO 质量分数达到一定程度时，YBCO 在基体上发生团聚，影响了强化效果。YBCO 质量分数为 3%时，复合材料的硬度达到峰值。

图 7 为 YBCO 质量分数与 YBCO/Cu 复合材料电导率的变化关系曲线(IACS 为国际退火铜标准规定的电导率单位)。可知，YBCO/Cu 复合材料的电导率随 YBCO 质量分数的增加呈下降趋势。作为增强体的 YBCO，在室温下的电阻率比较高，相在 YBCO/Cu 复合材料中相当于孔洞，在复合材料的导电截面上，YBCO 质量分数越大，则能够使电流通过的铜基体面积越小，YBCO/Cu 复合材料的电导率就越小。同时，YBCO/Cu 复合材料中存在的孪晶、位错和孔洞等缺陷增多，使复合材料中自由电子的散射

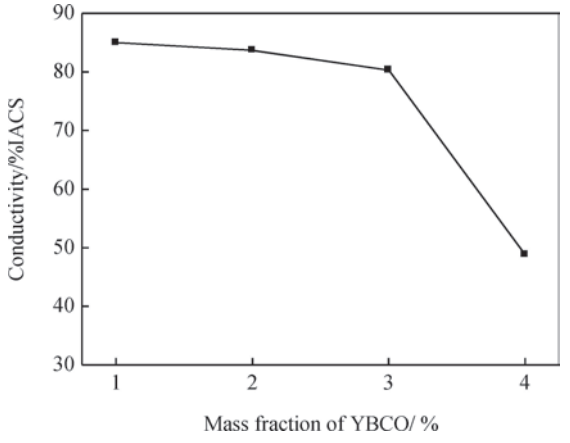


图 7　YBCO/Cu 复合材料电导率随 YBCO 质量分数的变化

Fig. 7　Changes of conductivities with mass fraction of YBCO for YBCO/Cu composites

作用增强，从而使 YBCO/Cu 复合材料的电导率下降[6]。而且，随着 YBCO 质量分数的增加，YBCO/Cu 基体晶粒细化，晶界增多，从而增加对电子的散射，降低材料的电导率。当 YBCO 质量分数由 3%增加到 4%时，YBCO/Cu 复合材料的电导率下降明显。主要是由于 YBCO 发生了团聚，严重地割裂了 YBCO/Cu 基体，破坏了电流的流通网络，使 YBCO/Cu 复合材料的导电性能急剧下降。

综上分析，纳米增强体 YBCO 质量分数较少时，YBCO 均匀分布在复合材料基体上，具有细化晶粒作用。随着 YBCO 质量分数增加，增强体更加密集均匀地分布在基体上，YBCO/Cu 复合材料的显微组织更加细化，当 YBCO 质量分数达到一定程度时，其在组织中发生团聚，YBCO/Cu 复合材料的性能降低。YBCO 质量分数为 3%时，其综合性能最好。

2.5　YBCO/Cu 复合材料摩擦磨损特性

2.5.1　YBCO 质量分数对 YBCO/Cu 复合材料摩擦磨损性能的影响

图 8 为载荷 150 N 时，YBCO 质量分数对 YBCO/Cu 复合材料的摩擦系数及磨损率的影响。YBCO/Cu 复合材料的摩擦系数与磨损率随着 YBCO 质量分数的增加均减小。当 YBCO 质量分数达到 3%之后，YBCO/Cu 复合材料的摩擦系数和磨损率减小趋势削弱，即摩擦系数和磨损率开始趋于稳定。这是由于在 YBCO 质量分数较低时，YBCO/Cu 复合材料的硬度低，摩擦表面抗磨粒磨损能力低；起自润滑作用的 YBCO 不足以在 YBCO/Cu 复合材料的表面形成完整的润滑膜。因此，YBCO 质量分数较低时，YBCO/Cu 复合材料的摩擦系数比

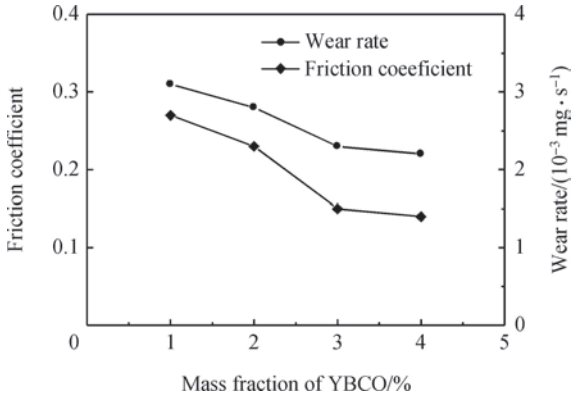


图 8　YBCO 质量分数对 YBCO/Cu 复合材料摩擦系数及磨损率的影响

Fig. 8　Effects of mass fraction of YBCO on friction coefficients and wear rates for YBCO/Cu composites

http://fhclxb.buaa.edu.cn

复合材料学报 赠阅

较大，磨损率较大[15-17]。随着 YBCO 质量分数的增加，YBCO/Cu 复合材料的晶粒细化效果增强，组织中位错密度增大，复合材料的强度和硬度提高，抗磨粒磨损抗力提高；当 YBCO 质量分数增加到 3%时，YBCO/Cu 复合材料在摩擦热和变形挤压的共同作用下，基体中被挤出的 YBCO 进入到摩擦副与 YBCO/Cu 复合材料之间，在 YBCO/Cu 复合材料表面形成一层完整连续的 YBCO 润滑膜，YBCO/Cu 复合材料的摩擦系数降低，磨损率降低。继续增加 YBCO 质量分数到 4%时，YBCO/Cu 复合材料磨损表面润滑膜变化不大。由于基体中 YBCO 团聚，基体硬度降低，故复合材料摩擦系数和磨损率降低不明显。

2.5.2 载荷对 YBCO/Cu 复合材料摩擦系数的影响

图 9 为不同载荷下 3%YBCO/Cu 复合材料的摩擦系数及磨损率。可知，随着载荷的增大，YBCO/Cu 复合材料的摩擦系数和磨损率均呈现先减小后增大的变化趋势。载荷从 50 N 增大到 150 N 时，YBCO/Cu 复合材料的摩擦系数由 0.62 减小到 0.15；磨损率从 3.2×10^{-3} mg·s^{-1}减小到 2.3×10^{-3} mg·s^{-1}；当载荷增大到 200 N 时，摩擦系数和磨损率均急剧增加。

图 10 为不同载荷下 3% YBCO/Cu 复合材料

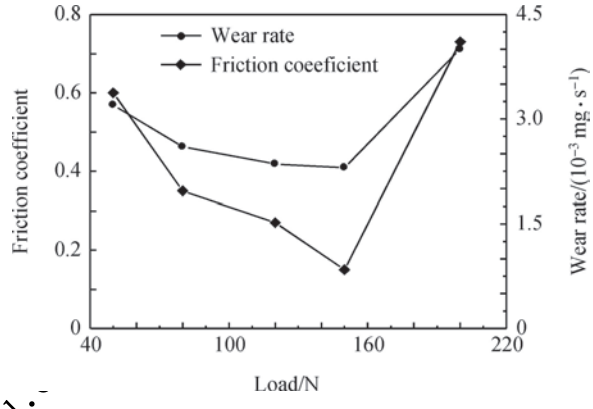


图 9 不同载荷下 3% YBCO/Cu 复合材料的摩擦系数及磨损率

Fig. 9 Friction coefficients and wear rates of YBCO/Cu composites at different loads

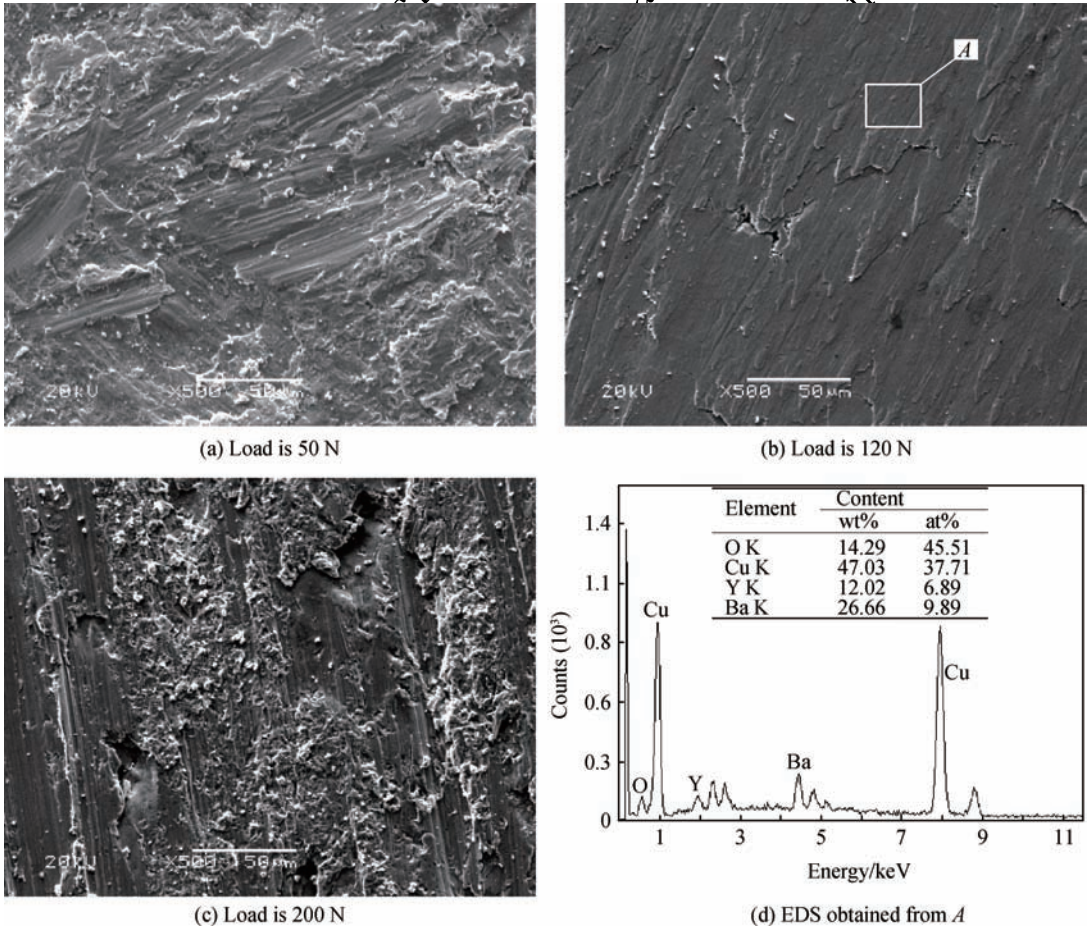


图 10 不同载荷下 3% YBCO/Cu 复合材料的磨损形貌及 EDS 分析

Fig. 10 Wear morphologies and EDS analysis of 3% YBCO/Cu composites at different loads

的磨损形貌及 EDS 分析。可知，在低载荷下，磨损表面非常粗糙，既有犁沟磨痕、剥落坑，还有少量的磨屑粘着在犁沟处，磨损方式以粘着和犁削为主，磨损严重。主要是由于载荷低，YBCO/Cu 复合材料中仅有位于晶界处的 YBCO 颗粒被挤出于磨损表面，不足以形成连续的 YBCO 自润滑膜，故磨损严重。随着载荷增加，摩擦表面所受到的挤压力增加，YBCO/Cu 复合材料中基体及晶界处的 YBCO 颗粒均被挤出，对应图 10(b)磨损表面选区 EDS 分析表明，Y、Ba、O 原子比接近 1∶2∶7，见图 10(d)。表明在 YBCO/Cu 复合材料磨损表面形成了连续的润滑膜，阻止了 YBCO/Cu 复合材料与对偶的直接接触，磨面光滑平整，其磨损主要为塑变磨粒磨损。当载荷增加到 200 N 时，处于摩擦副之间的润滑膜受到的压力过大，润滑膜厚度变薄，部分润滑膜分层黏附于摩擦偶件上，润滑膜的连续性遭到破坏，磨损表面呈现局部光滑平整，局部区域润滑膜起层剥落，其磨损主要是犁沟磨粒磨损和疲劳剥落磨损。

2.5.3 YBCO/Cu 复合材料的磨损机制

图 11 为 3% YBCO/Cu 复合材料的摩擦系数曲线，图 12 为 3% YBCO/Cu 复合材料在载荷为 100 N 条件下，磨损不同时间(t)后的摩擦表面形貌和 EDS 分析。可知，在磨损 40 s 时，即磨损启动阶段，YBCO/Cu 复合材料表面粗糙，摩擦副之间局部接触，摩擦磨损基本以金属基体和对偶材料之间的接触为主，摩擦比较剧烈，YBCO/Cu 复合材料磨损表面存在犁沟和剥落坑。YBCO/Cu 复合材料表面开始挤压变形，并伴随有大量摩擦热，经过一段时间的磨损，到磨损 140 s 时，摩擦产生的热量使磨损表面材料软化，塑性变形加剧，摩擦副之间紧密接触，磨损表面形貌主要表现为磨粒磨损，犁沟痕迹宽而深，摩擦系数逐渐增大到最高值。同时，在塑变挤压力和载荷的双重作用下，均匀分布于 YBCO/Cu 复合材料基体内部的 YBCO 颗粒逐渐向外表挤出，材料表面 YBCO 固体润滑剂含量增

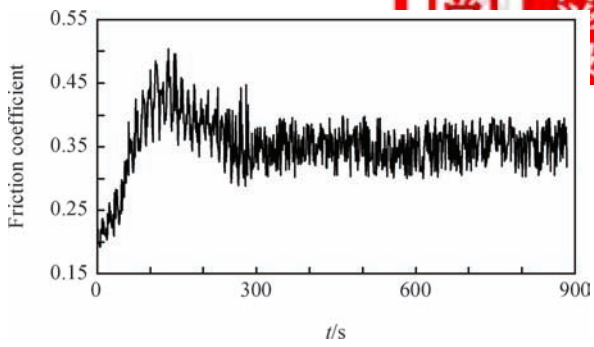


图 11 3% YBCO/Cu 复合材料的摩擦系数曲线

Fig. 11 Friction coefficient curve of 3% YBCO/Cu composites

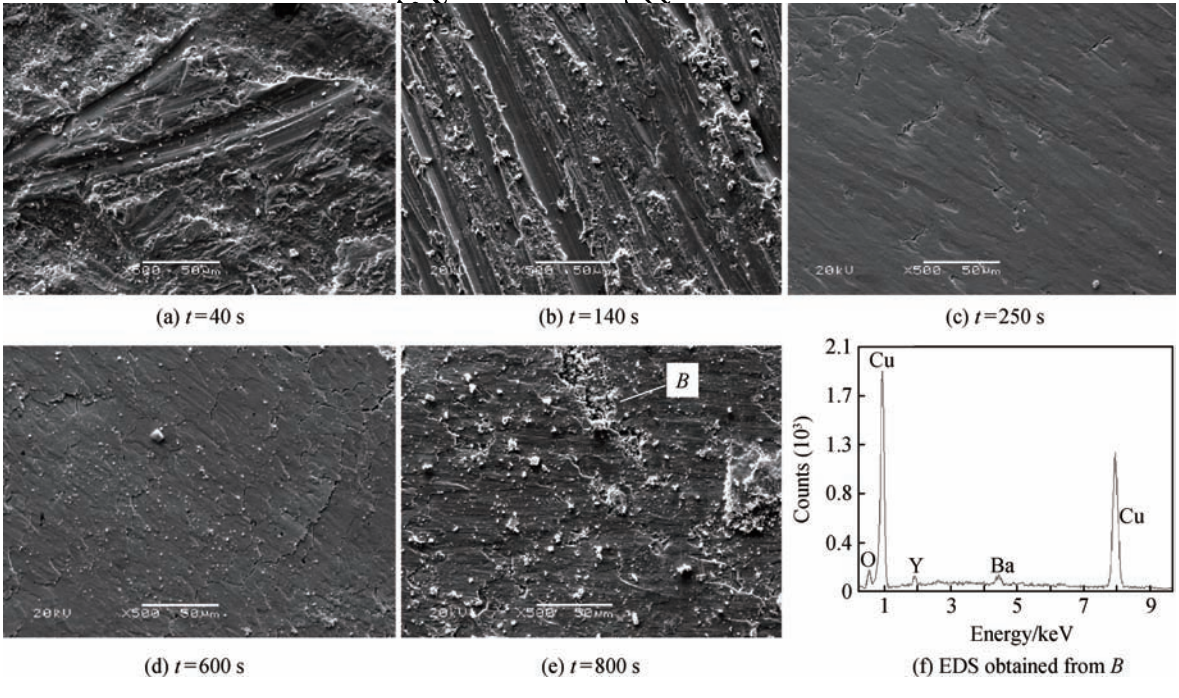


图 12 3% YBCO/Cu 复合材料磨损不同时间后的摩擦表面形貌和 EDS 分析

Fig. 12 Wear surface morphologies and EDS analysis of 3%YBCO/Cu composites at different wear time

http://fhclxb.buaa.edu.cn

赠阅 复合材料学报

多。随磨损时间延长，到 250 s 时，YBCO/Cu 复合材料中被挤出的 YBCO 在摩擦副间铺开逐渐形成均匀连续的固体润滑膜，摩擦系数逐渐降低，磨损进入稳定状态，磨损表面光滑平整，塑变减轻、犁沟变窄变浅，表现为轻微的塑变、磨粒磨损。在稳定磨损阶段，磨损表面润滑膜保持稳定。经过长时间的磨损和挤压，到 600 s 时，磨损表面观察到少量的微裂纹产生和微小颗粒状 YBCO 渗出，摩擦系数保持稳定。磨损 800 s 时，渗出的 YBCO 逐渐聚集成大颗粒，微裂纹增多；同时，原有的裂纹经过一段时间的塑变，裂纹宽度增宽，YBCO/Cu 复合材料磨面亚表层的 YBCO 从裂纹中挤出，裂纹经辗压逐渐愈合。YBCO/Cu 复合材料本身的自耗和塑变不断补充和提供固体润滑剂，修复被撕裂的润滑膜，润滑膜保持稳定。YBCO/Cu 复合材料摩擦系数稳定无波动，磨损形貌依然表现为轻微的塑变磨损。磨损过程中，YBCO 固体润滑膜不仅与 YBCO/Cu 复合材料的基体结合良好，而且还具有优异的自修复性，使 YBCO/Cu 复合材料具有优异的摩擦学性能。摩擦系数表现为先升高后降低，并逐渐进入平稳状态。

3 结 论

（1）随着纳米 $YBa_2Cu_3O_7$（YBCO）质量分数的增加，YBCO/Cu 复合材料基体组织细化；YBCO 质量分数较低时，纳米 YBCO 均匀分布在基体晶粒内和晶界处，当 YBCO 质量分数达到 4%时，YBCO/Cu 复合材料组织中产生 YBCO 颗粒团聚。

（2）YBCO 质量分数由 1%增加到 4%时，YBCO/Cu 复合材料的密度和电导率呈下降趋势，硬度先增加后降低。3% YBCO/Cu 复合材料的综合性能最好。

（3）摩擦磨损过程中，YBCO/Cu 复合材料表面形成完整致密的固体润滑膜，使其具有优异的摩擦学性能；随着 YBCO 质量分数的增加，YBCO/Cu 复合材料的摩擦系数和磨损率逐渐减小，摩擦磨损性能提高；随着载荷的增大，YBCO/Cu 复合材料的摩擦系数和磨损率呈现先减小后增大的趋势，当载荷达到 150 N 时，YBCO/Cu 复合材料的摩擦系数和磨损率均最小。

参考文献：

[1] 王常川，王日初，彭超群，等. 金属基固体自润滑复合材料的研究进展[J]. 中国有色金属学报，2012，22(7)：1945-1955.
WANG C C，WANG R C，PENG C Q，et al. Research progress of metallic solid self-lubricating composites[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals，2012，22(7)：1945-1955 (in Chinese).

[2] 陈雷明，徐斌，张新月，等. 新型高温超导复合材料的制备及其电磁、摩擦学性能研究[J]. 功能材料，2014，45(10)：10090-10094.
CHEN L M，XU B，ZHANG X Y，et al. The synthesis and electromagnetic and tribological properties of novel high *Tc* superconductor composite[J]. Journal of Functional Material，2014，45(10)：10090-10094 (in Chinese).

[3] 仇国泉，李长生，颜科红，等. 高温超导材料 $YBa_2Cu_3O_7$ 的摩擦学特性[J]. 复合材料学报，2005，22(6)：66-71.
QIU G Q，LI C S，YAN K H，et al. Tribological behavior of super conducting material $YBa_2Cu_3O_7$[J]. Acta Materiae Compositae Sinica，2005，22(6)：66-71 (in Chinese).

[4] 冉旭，黄昆荣，段利利，等. 铜-石墨复合材料的摩擦学性能和磨损机理[J]. 材料导报，2012，26(4)：33-38.
RAN X，HUANG X F，DUAN L L，et al. Tribological properties and wear mechanism of copper-graphite composites[J]. Materials Review，2012，26(4)：33-38 (in Chinese).

[5] 郭俊德，何世权，马文林，等. Fe-Mo-Ni-Cu-石墨高温自润滑复合材料的摩擦学性能研究[J]. 摩擦学学报，2014，34(6)：617-622.
GUO J D，HE S Q，MA W L，et al. Tribological characteristics of Fe-Mo-Ni-Cu-graphite high temperature self-lubricating composites[J]. Tribology，2014，34(6)：617-622 (in Chinese).

[6] 陈淑娴，凤仪，李庶，等. 室温及气氛条件下铜基自润滑复合材料的摩擦磨损性能研究[J]. 润滑与密封，2009，34(6)：23-27.
CHEN S X，FENG Y，LI S，et al. Friction and wear behaviors of Cu-based self-lubrication composites under room temperature and in atmosphere[J]. Lubrication and Engineering，2009，34(6)：23-27 (in Chinese).

[7] 霍生伟，李长生，唐华，等. $NbSe_2$/Cu 新型自润滑复合材料制备及其摩擦学性能[J]. 复合材料学报，2013，30(4)：121-127.
HUO S W，LI C S，TANG H，et al. Preparation and tribological properties of copper matrix solid self-lubricant composites reinforced with $NbSe_2$ sheets[J]. Acta Materiae Compositae Sinica，2013，30(4)：121-127 (in Chinese).

[8] RADO C，DREVET B，EUSTATHOPOULWS N. The role of compound formation in reactive wetting：The Cu/SiC system[J]. Acta Materialia，2000，48(18-19)：4483-4491.

[9] ZHAN Y Z，ZHANG G D. The effect of interfacial modifying on the mechanical and wear properties of SiC_P/Cu composites[J]. Materias Letters，2003，57(29)：4583-4585.

http://fhclxb.buaa.edu.cn

赠阅
复合材料学报

[10] ZHANG Y, SUN Z M, ZHOU Y C. Cu/Ti_3SiC_2 composite: A new electrofriction material[J]. Materials Research Innovations, 1999, 3(2): 80-84.

[11] 张毅，周延春. Ti_3SiC_2 弥散强化 Cu：一种新的弥散强化铜合金[J]. 金属学报，2000，36(6)：662-666.
ZHANG Y, ZHOU Y C. Cu/Ti_3SiC_2 dispersion-strengthened copper: A new dispersion-strengthened copper alloy[J]. Acta Metallurgica Sinica, 2000, 36(6): 662-666 (in Chinese).

[12] 陈先华. 孪晶对 Cu 的力学和电学性能影响的研究进展[J]. 材料工程，2011(9)：87-91.
CHEN X H. Research progress in influence of twins on mechanical and electrical properties of Cu[J]. Journal of Materials Engineering, 2011(9): 87-91 (in Chinese).

[13] 何广进，李文珍. 纳米颗粒分布对镁基复合材料强化机制的影响[J]. 复合材料学报，2013，30(2)：105-110.
HE G J, LI W Z. Influence of nano particle distribution on the strengthening mechanisms of magnesium matrix composites[J]. Acta Materiae Compositae Sinica, 2013, 30(2): 106-110 (in Chinese).

[14] 徐娜，张甲，侯万良，等. 热处理对高温固体自润滑涂层组织结构及结合强度的影响[J]. 金属学报，2009，45(8)：943-948.
XU N, ZHANG J, HOU W L, et al. Influence of heat treatment on microstructures and adhesive strength of high temperature solid self-lubricant coating[J]. Acta Metallurgica Sinica, 2009, 45(8): 943-948 (in Chinese).

[15] WATANABE Y. High-speed sliding characteristics of Cu-Sn-based composite materials containing lamellar solid lubricants by contact resistance studier[J]. Wear, 2008, 264(7-8): 624-631.

[16] 王振生，周兰章，郭建亭，等. NiAl-Cr(Mo)-Cr_xS_y自润滑复合材料的摩擦磨损特征[J]. 摩擦学学报，2010，30(6)：589-595.
WANG Z S, ZHOU L Z, GUO J T, et al. Friction and wear behavior of NiAl-Cr(Mo)-Cr_xS_y self-lubricating composite [J]. Tribology, 2010, 30(6): 589-595 (in Chinese).

[17] 陈岁元，刘义杰，刘常升，等. 纳米 Al_2O_3 颗粒增强新型铜基自润滑复合材料[J]. 复合材料学报，2009，26(6)：109-115.
CHEN S Y, LIU Y J, LIU C S, et al. Nano-Al_2O_3 particle reinforced Cu-based self-lubricating composites[J]. Acta Materiae Compositae Sinica, 2009, 26(6): 109-115 (in Chinese).

Preparation and properties of new self-lubricant $YBa_2Cu_3O_7$/Cu composites

WANG Aiqin[1,2], LI Min[1], XIE Jingpei[1]

(1. School of Materials Science and Engineering, Henan University of Science and Technology, Luoyang 471023, China;
2. Non-ferrous Metal Generic Technology Collaborative Innovation Center of Henan Province, Luoyang 471023, China)

Abstract: $YBa_2Cu_3O_7$ (YBCO) powder was prepared by oxalate co-precipitation method. YBCO/Cu composites with different mass fractions were prepared by vacuum hot-pressed sintering method. The density, hardness and conductivity of YBCO/Cu composites were measured. The friction and wear test was performed on YBCO/Cu composites by MMU-5GA abrasion equipment. The microstructure, wear surface morphology and phase composition of YBCO powder and YBCO/Cu composites were characterized by the means of XRD, SEM and TEM. The influence of YBCO mass fraction on microstructures and properties of YBCO/Cu composites were investigated. The results indicate that the YBCO powder phase is Y123 phase with apparent layer structure, and powders are nano-scale particles with high purity and less impurity. The matrix structures of YBCO/Cu composites are obviously refined and the tribological performance are improved by adding YBCO nano-particles. With the increase of YBCO mass fraction, the uniformity of YBCO nano-particles in matrix reduces and particles agglomerates gradually, the conductivity and density of YBCO/Cu composites decrease, the hardness firstly increases then decreases, the friction coefficient gradually reduces. The friction and wear performance of 3% YBCO/Cu composite are best. The strength mechanisms of YBCO/Cu composites are Orowan strengthening, thermal mismatch strengthening and grain refinement strengthening. The dominant wear mechanisms are plastic deformation wear, abrasive wear and fatigue flaking.

Keywords: $YBa_2Cu_3O_7$; Cu; composites; self-lubricant; microstructure; strengthening mechanism; wear mechanism

http://fhclxb.buaa.edu.cn
http://fhclxb.buaa.edu.cn
http://fhclxb.buaa.edu.cn

复合材料学报
Acta Materiae Compositae Sinica
第 33 卷 第 2 期 2016 年 2 月
Vol. 33 No. 2 February 2016
DOI：10.13801/j.cnki.fhclxb.20150520.001

赠阅 复合材料学报

$Y_2W_3O_{12}$/Ni 复合材料的制备及热膨胀性能

全下文载

林小辉*，李来平，梁静，郑欣，喻吉良
（西北有色金属研究院，西安 710016）

摘 要： 为研究 Ni 基 $Y_2W_3O_{12}$ 复合材料的热学性能，首先，采用二次焙烧法制备了负膨胀材料 $Y_2W_3O_{12}$；然后，将 $Y_2W_3O_{12}$ 与金属 Ni 进行混合，并在 1 200 ℃、50 MPa 的条件下热压烧结制得 40vol% $Y_2W_3O_{12}$/Ni 复合材料；最后，对复合材料的成分及热膨胀性能进行了研究。结果表明：在热压烧结过程中，由于 Ni 的还原性比 W 差，相对于对比试样 40vol% $Y_2W_3O_{12}$/Cr 复合材料中发生的复杂化学反应，40vol% $Y_2W_3O_{12}$/Ni 复合材料的两相之间并未发生反应，使 40vol% $Y_2W_3O_{12}$/Ni 复合材料保持了较低的热膨胀系数；经数次循环退火释放热应力及去除 $Y_2W_3O_{12}$ 相的结晶水后，40vol% $Y_2W_3O_{12}$/Ni 复合材料在 170～800 ℃温度范围内的热膨胀系数趋于稳定，约为 3.4×10^{-6} K^{-1}，与理论设计值 4.0×10^{-6} K^{-1} 相近。

关键词： 复合材料；$Y_2W_3O_{12}$；负膨胀；微观组织；热膨胀系数
中图分类号： TB333 **文献标志码：** A **文章编号：** 1000-3851(2016)02-0327-07

负膨胀材料是指随温度升高体积发生缩小的一类材料，这类材料既可单独应用于一些需要零膨胀热缩的场合，也可以通过将其与正膨胀系数材料复合制备热膨胀系数精确可控的低膨胀甚至零膨胀复合材料，这一材料在高精度激光设备、光纤通信系统、光电学器件、电子封装材料和极冷极热环境中的间隙配合材料等对材料热膨胀性能有特殊要求的领域有巨大应用潜力。

立方晶体结构的 ZrW_2O_8 是国内外出现最早且研究较多的一种负膨胀材料，1996 年率先由美国俄勒冈州立大学 Sleight 课题组研制成功[1-2]，近几年被用来与 Cu、Al、ZrO_2[3-7] 及聚酰亚胺等复合，制备低膨胀材料[8]。ZrW_2O_8 在 0.3～1 050.0 K 温度范围内，负膨胀系数可达 -9×10^{-6} K^{-1}；但与此同时，ZrW_2O_8 在该温度区间内还会发生相变，从而导致热膨胀系数发生变化，在 750～1 105 ℃温度范围内会分解为 ZrO_2 和 WO_3，失去负膨胀性能。此外，Verdon 和 Dunand[9] 在热压制备 Cu/ZrW_2O_8 复合材料时发现，基体金属 Cu 与 ZrW_2O_8 会发生反应，造成 ZrW_2O_8 分解。这种不稳定与易分解的特性严重影响了 ZrW_2O_8 作为复合材料的应用。

20 世纪末，Sleight 课题组[10-12] 及 Umarji 等[13] 又先后制备出了 $Sc_2W_3O_{12}$、$Lu_2W_3O_{12}$ 及 $Y_2W_3O_{12}$ 等一系列稀土钨酸盐负膨胀材料，与 ZrW_2O_8 相比，稀土钨酸盐具有更大的负膨胀系数及更高的热稳定性[14]。在这些稀土钨酸盐中，以 $Y_2W_3O_{12}$ 的热学性能最为优异，随着温度的升高，其体积膨胀系数（300～900 K）可达到 -20×10^{-6} K^{-1}[15]，平均线膨胀系数为 -9.56×10^{-6} K^{-1}，呈现出各向同性，1 373 K 时仍具有负膨胀特性，并且不会发生分解[12]，这种负膨胀材料的出现，为设计和制备可在较高温度下使用的、具有特定热膨胀系数的复合材料提供了可能。但目前，在金属基 $Y_2W_3O_{12}$ 复合材料方面鲜见相关研究。

笔者采用热压烧结法制备 Ni 基 $Y_2W_3O_{12}$ 复合材料，研究其制备工艺并对复合材料的微观组织及热膨胀性能进行初步分析。

1 实验方法

1.1 样品制备

采用二次焙烧法制备 $Y_2W_3O_{12}$ 粉末。首先，以

收稿日期： 2015-03-25；**录用日期：** 2015-05-04；**网络出版时间：** 2015-05-20 10:33
网络出版地址： www.cnki.net/kcms/detail/11.1801.TB.20150520.1033.001.html
基金项目： 西北有色金属研究院基础研究项目(YK1309)
通讯作者： 林小辉，硕士，工程师，研究方向为难熔金属基复合材料。 E-mail：lxhcq601@163.com

引用格式： 林小辉，李来平，梁静，等. $Y_2W_3O_{12}$/Ni 复合材料的制备及热膨胀性能[J]. 复合材料学报，2016，33(2)：327-333.
LIN X H，LI L P，LIANG J，et al. Preparation and thermal expansion properties of $Y_2W_3O_{12}$/Ni composites[J]. Acta Materiae Compositae Sinica，2016，33(2)：327-333 (in Chinese).

http://fhclxb.buaa.edu.cn

赠阅 复合材料学报

Y_2O_3(纯度为 99.9%，粒径为 5 μm)粉末和 WO_3(纯度为 99.95%，粒径为 23 μm)粉末为原料，将二者以 1∶3 的摩尔比进行混合；然后，加入少量酒精，在行星球磨机上球磨 6 h，球料比为 4∶1，转速为 120 r/min；接着，将物料取出并烘干，将混合粉末置于氧化铝坩埚中，放入马弗炉内于 1 100 ℃ 下焙烧 9 h；随后，先将物料破碎研磨，再放入马弗炉中于 1 100 ℃下焙烧 9 h；最后，将物料随炉冷却，取出后破碎球磨，得到白色 $Y_2W_3O_{12}$ 粉末。

$Y_2W_3O_{12}$/Ni 复合材料的热膨胀系数为

$$\alpha_{Ni\text{-}Y}=\alpha_{Ni}f_{Ni}+\alpha_Y f_Y \tag{1}$$

式中：α_{Ni} 和 α_Y 分别为 Ni 和 $Y_2W_3O_{12}$ 的热膨胀系数，取 $\alpha_{Ni}=13\times10^{-6}$ K^{-1}，$\alpha_Y=-9.56\times10^{-6}$ K^{-1}[15]；f_{Ni} 和 f_Y 分别为 Ni 和 $Y_2W_3O_{12}$ 的体积分数。

根据式(1)计算 $Y_2W_3O_{12}$/Ni 复合材料的热膨胀系数，取 $f_{Ni}=60$vol%、$f_Y=40$vol% 进行计算，得所设计的 40vol% $Y_2W_3O_{12}$/Ni 复合材料的理论热膨胀系数为 4.0×10^{-6} K^{-1}。

首先，将羰基 Ni 粉与制备的 $Y_2W_3O_{12}$ 粉末按 6∶4 的体积比进行混合并装入混料罐中，先抽真空再灌装氩气，反复 3 次；然后，加入少量酒精，在行星球磨机上球磨；接着，将物料取出后烘干，得到 40vol% $Y_2W_3O_{12}$/Ni_2 复合粉末；最后，将复合粉末放入石墨模具中，在 1 200 ℃、50 MPa 的条件下热压烧结 0.5 h；最后，随炉冷却，得到直径为 ∅60 mm 的 40vol% $Y_2W_3O_{12}$/Ni 复合材料圆片试样。同时，以 Cr 粉代替羰基 Ni 粉，采用相同的工艺制备 40vol% $Y_2W_3O_{12}$/Cr 复合材料，用以对比研究热压烧结过程中 $Y_2W_3O_{12}$ 与基体金属间的相互作用；以 Nb 粉代替羰基 Ni 粉，采用相同的工艺制备 $Y_2W_3O_{12}$/Nb 复合材料，用于对比研究金属还原性对复合材料的影响。

1.2　性能测试

采用德国 Bruker 公司的 D8 型 X 射线衍射仪对原料及复合材料的物相进行分析。采用差示扫描量热仪(Differential Scanning Calorimeter，DSC)对 $Y_2W_3O_{12}$ 粉末的热稳定性进行测试。采用日本电子株式会社的 JSM-6460 型扫描电子显微镜及日本 Olympus 公司的 GX51 型倒置金相显微镜对复合材料的微观组织进行观察。使用德国 NETZSCH 公司的 DIL 402 E 型热膨胀仪测试 40vol% $Y_2W_3O_{12}$/Ni 复合材料在室温～800 ℃温度范围内的热膨胀系数。

2　结果与讨论

2.1　物相分析

图 1 为 $Y_2W_3O_{12}$ 粉末的 XRD 谱图。通过与标准 PDF 卡片的对比可知，$Y_2W_3O_{12}$ 粉末的主要物相为 $Y_2W_3O_{12}$ 相，存在微量未反应完全的 WO_3 相，采用积分法计算可知，$Y_2W_3O_{12}$ 相所占比例达到 95.6vol%，纯度较高。

图 2 为 $Y_2W_3O_{12}$ 粉末的 DSC 曲线。可以看出，随着温度的升高，在 177 ℃处出现了小吸热峰，这可能与 $Y_2W_3O_{12}$ 在该温度区间内失去结晶水有关。Kol'tsova[16]、Sumithra 和 Umarji[17] 研究发现，$Y_2W_3O_{12}$ 在大气环境中极易吸附水分形成 $Y_2W_3O_{12}\cdot xH_2O$ ($x\approx3$)，加热到 150 ℃后，$Y_2W_3O_{12}\cdot xH_2O$ 开始失去结晶水，所以在该温度

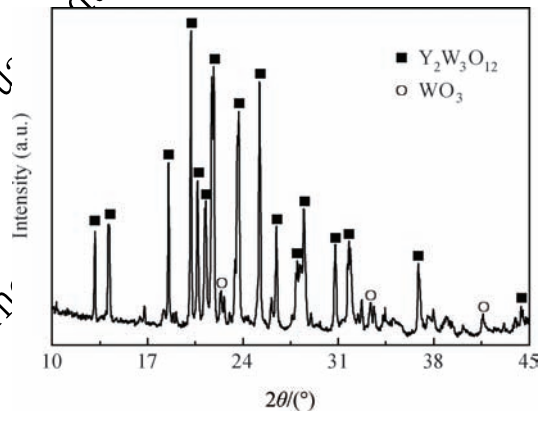


图 1　$Y_2W_3O_{12}$ 粉末的 XRD 谱图

Fig. 1　XRD pattern of $Y_2W_3O_{12}$ powders

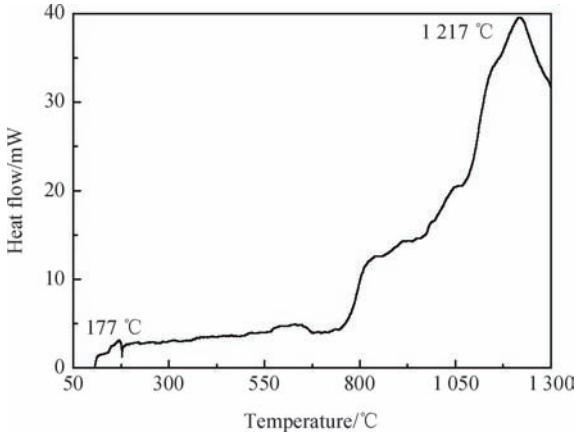


图 2　$Y_2W_3O_{12}$ 粉末的 DSC 曲线

Fig. 2　DSC curve of $Y_2W_3O_{12}$ powders

http://fhclxb.buaa.edu.cn

复合材料学报 赠阅

附近形成吸热峰。随着温度继续升高，DSC 曲线上未出现明显的吸热或放热峰，说明在失去结晶水之后 $Y_2W_3O_{12}$能稳定存在。待温度提升至 1 217 ℃时，出现大放热峰；表明在此温度时，$Y_2W_3O_{12}$相中发生了明显的放热反应，即 $Y_2W_3O_{12}$ 分解。DSC 曲线的分析结果说明，在 1 217 ℃以下，$Y_2W_3O_{12}$ 具有良好的热稳定性，这为 $Y_2W_3O_{12}$复合材料在高温下的制备及应用提供了可能。

40vol% $Y_2W_3O_{12}$/Ni 复合材料和 40vol% $Y_2W_3O_{12}$/Cr 复合材料的 XRD 谱图如图 3 所示。由图 3(a)可以看出，只有 Ni 的吸收峰比较明显；在低角度区域存在较多强度低的小峰，标定表明为 $Y_2W_3O_{12}$相；除此之外，无其他杂质相存在。说明基体金属 Ni 与 $Y_2W_3O_{12}$不发生反应，复合材料的成分与初始设计相同，未发生变化。而由图 3(b)可以看出，对比试样 40vol% $Y_2W_3O_{12}$/Cr 复合材料的 XRD 谱图中除基体金属 Cr 的吸收峰外，还出现了本来没有的单质 W 相及 Cr_2O_3 相的吸收峰，这与材料设计完全不符。通过对比 Ni、Cr 和 W 的化学性质发现，Cr 的电负性为 1.6，具有较强的还原性，因此在高温制备过程中，Cr 与 $Y_2W_3O_{12}$中的钨酸根发生了反应(W 的电负性为 1.7，还原性弱于 Cr)，置换出单质 W，同时夺去钨酸根中的 O，形成 Cr_2O_3 相，造成了负膨胀相 $Y_2W_3O_{12}$的分解。与之相比，Ni 的电负性为 1.9，还原性比 W 更差，所以在热压烧结时，两者并未发生还原反应。在制备的对比试样 $Y_2W_3O_{12}$/Nb 复合材料中，由于 Nb 的还原性强于 W，也发生了类似反应。

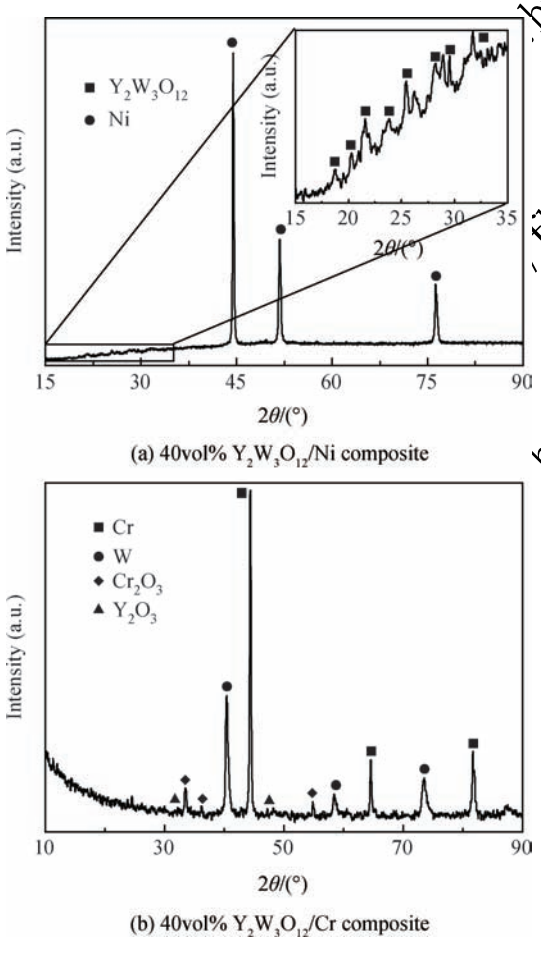


图 3　40vol% $Y_2W_3O_{12}$/Ni 复合材料和 40vol% $Y_2W_3O_{12}$/Cr 复合材料的 XRD 谱图

Fig. 3　XRD patterns of 40vol% $Y_2W_3O_{12}$/Ni composite and 40vol% $Y_2W_3O_{12}$/Cr composite

图 4 为 40vol% $Y_2W_3O_{12}$/Cr 复合材料的 SEM 照片及能谱取点位置。可见，在 Cr 与 $Y_2W_3O_{12}$的界面处存在厚度介于 2～5 μm 的灰色层，衬度与 Cr 存在明显差异。

40vol% $Y_2W_3O_{12}$/Cr 复合材料的能谱分析结果如表 1 所示。可见，Point 1 处主要为 O 和 Cr 元素，从两者的原子比例来看，应该为 Cr_2O_3 相，这与 XRD 的分析结果是一致的。

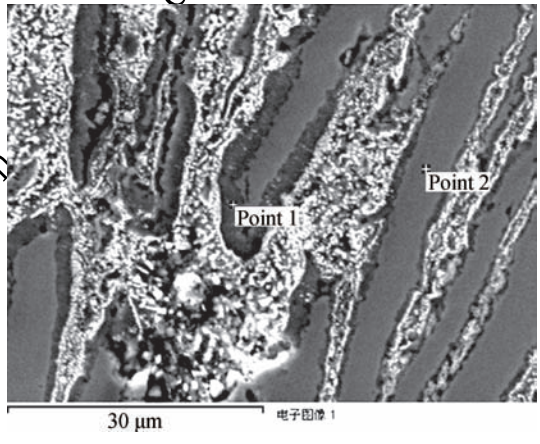


图 4　40vol% $Y_2W_3O_{12}$/Cr 复合材料的 SEM 照片及能谱取点位置

Fig. 4　SEM photograph and point positions for energy spectra of 40vol% $Y_2W_3O_{12}$/Cr composite

表 1　40vol% $Y_2W_3O_{12}$/Cr 复合材料的能谱分析结果

Table 1　Analysis results for energy spectra of 40vol% $Y_2W_3O_{12}$/Cr composite

Position	Element	Mass fraction/%	Atom fraction/%
Point 1	O K	24.47	51.77
	Cr K	72.04	47.57
	W M	3.48	0.65
Point 2	Cr K	100.00	100.00

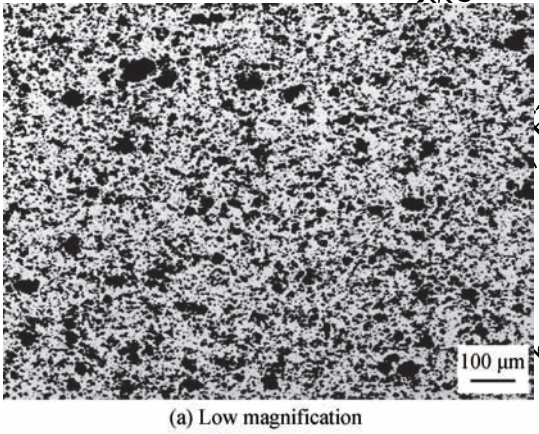
http://fhclxb.buaa.edu.cn

物相分析结果表明，当采用负膨胀材料 $Y_2W_3O_{12}$ 与金属复合制备低膨胀复合材料时，需要采用还原性比 W 更差的金属作为基体，才能在制备及高温应用过程中确保 $Y_2W_3O_{12}$ 不与基体金属发生反应，从而保证所制备复合材料的低膨胀性能。

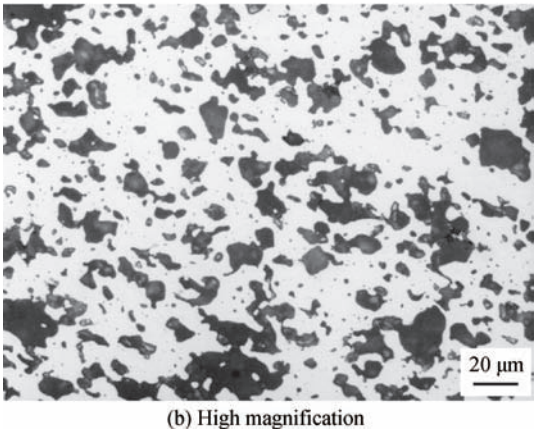
2.2　40vol% $Y_2W_3O_{12}$/Ni 复合材料的微观组织

40vol% $Y_2W_3O_{12}$/Ni 复合材料的金相组织如图 5 所示。可以看出，金相组织细小、致密且分布均匀，未发生大面积聚集；Ni 相通过高温烧结相互连接，形成基体；$Y_2W_3O_{12}$ 相呈灰黑色，分布其中；两相之间界面清晰。

图 6 为 40vol% $Y_2W_3O_{12}$/Ni 复合材料的断口形貌。可见，$Y_2W_3O_{12}$ 以颗粒及块体的形式被 Ni 基体包裹，Ni 基体呈现延性韧窝断裂，更加细小的 $Y_2W_3O_{12}$ 颗粒出现在韧窝底部。从图 6(b) 中还可以看出，虽然经过了高温高压烧结，但复合材料中仍然存在少量的孔隙及微裂纹。



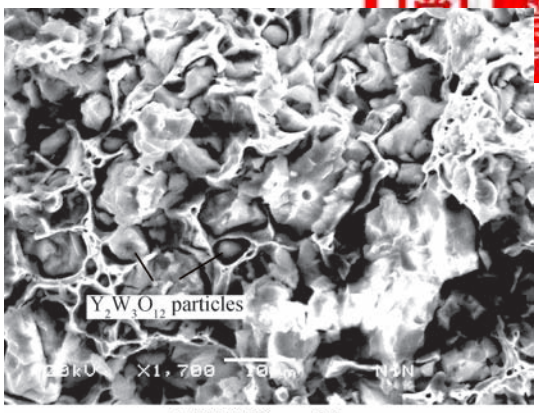
(a) Low magnification



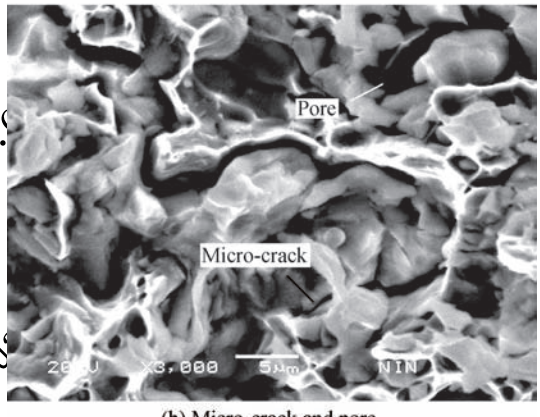
(b) High magnification

图 5　40vol% $Y_2W_3O_{12}$/Ni 复合材料的金相组织

Fig. 5　Metallurgical structures of 40vol% $Y_2W_3O_{12}$/Ni composite



(a) $Y_2W_3O_{12}$ particles



(b) Micro-crack and pore

图 6　40vol% $Y_2W_3O_{12}$/Ni 复合材料的断口形貌

Fig. 6　Fracture morphologies of 40vol% $Y_2W_3O_{12}$/Ni composite

2.3　40vol% $Y_2W_3O_{12}$/Ni 复合材料的热学性能

图 7 为 40vol% $Y_2W_3O_{12}$/Ni 复合材料在室温～800 ℃温度范围内的热膨胀系数。可见，未退火与循环退火的 40vol% $Y_2W_3O_{12}$/Ni 复合材料的热膨胀系数表现出很大差别。但在 200 ℃以下，热膨胀系数均呈上升趋势；在 200 ℃以上，热膨胀系数均逐渐趋于稳定。

3 次循环退火的 40vol% $Y_2W_3O_{12}$/Ni 复合材料的 XRD 谱图如图 8 所示。可见，复合材料的相组成与未退火时一致，Ni 仍然以单质形式存在，说明材料热膨胀系数的变化并不是由于其成分变化引起的，只与循环退火有关。

40vol% $Y_2W_3O_{12}$/Ni 复合材料的低膨胀主要由 $Y_2W_3O_{12}$ 的负膨胀引起，而 $Y_2W_3O_{12}$ 发生负膨胀的原因在于 Y—O 中桥接氧原子的横向振动使 Y—O—W 桥接角减小，导致 2 个阳离子之间的距离缩短，宏观表现为体积收缩[15]。但从图 7 中可以看出，未退火试样在室温～200 ℃温度范围内的膨

http://fhclxb.buaa.edu.cn

赠阅 复合材料学报

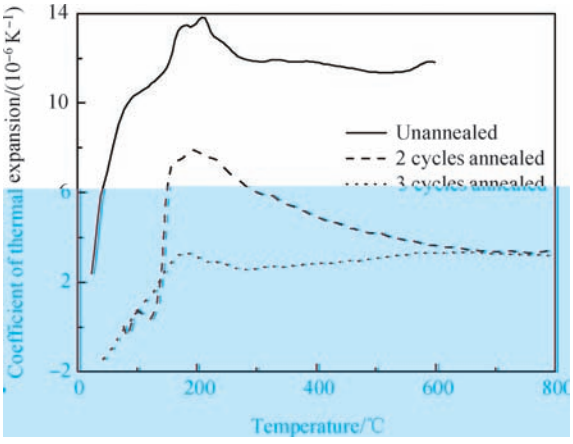


图 7　40vol% $Y_2W_3O_{12}$/Ni 复合材料在室温～800 ℃温度范围内的热膨胀系数

Fig. 7　Coefficients of thermal expansion of 40vol% $Y_2W_3O_{12}$/Ni composites in temperature range of room temperature-800 ℃

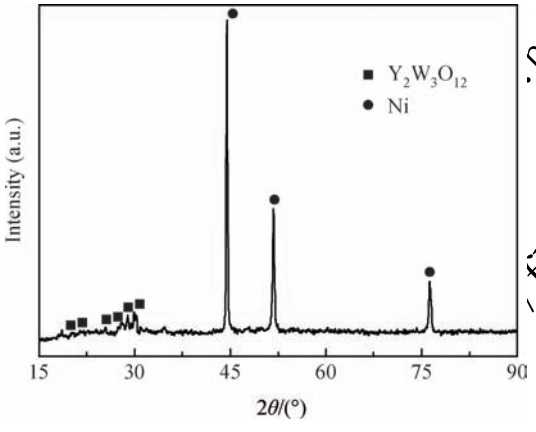


图 8　3 次循环退火的 40vol% $Y_2W_3O_{12}$/Ni 复合材料的 XRD 谱图

Fig. 8　XRD pattern of 3 cycles annealed 40vol% $Y_2W_3O_{12}$/Ni composite

胀系数不但没有降低，反而急剧上升，甚至超过了单质 Ni 的热膨胀系数(13×10^{-6} K^{-1})。Sumithra 和 Umarji[17]在对 $Y_2W_3O_{12}$ 块体材料进行研究时发现，室温下 $Y_2W_3O_{12}$ 中结晶水的存在会抑制 Y—O 中氧原子的横向振动，使 $Y_2W_3O_{12}\cdot3H_2O$ 的体积较 $Y_2W_3O_{12}$ 的体积小 7%；在升温过程中，随着结晶水的失去，$Y_2W_3O_{12}$ 相体积膨胀，表现出微弱的正膨胀；而在 150 ℃以上，结晶水完全失去后，$Y_2W_3O_{12}$ 又恢复其负膨胀特性。Koh 等[18]近期的研究也证实了这一结果。因此，在升温初期，即室温～200 ℃(由于 Ni 的包裹，$Y_2W_3O_{12}$ 相中结晶水的脱除温度有所提高)温度范围内，复合材料中 Ni 相及 $Y_2W_3O_{12}$ 相均具有正膨胀系数，造成复合材料的热膨胀系数明显上升。另外，在复合材料的制备过程中，由于两相之间热膨胀系数差异大，温度降低后必然会产生较大的热残余应力[19-20]，而残余应力会造成热膨胀迟滞现象；所以，未退火的 40vol% $Y_2W_3O_{12}$/Ni 复合材料随温度的进一步升高，其热膨胀系数仍然远高于设计值。

经 2 次循环退火后，40vol% $Y_2W_3O_{12}$/Ni 复合材料的残余应力大大降低，热处理使迟滞现象有所减弱，但由于表面重新吸附了少量的结晶水，在测试初期，热膨胀系数仍然有较大的提升；随温度的进一步升高，热膨胀系数逐渐趋于稳定。

经 3 次循环退火后，残余应力及结晶水对 40vol% $Y_2W_3O_{12}$/Ni 复合材料热膨胀系数的影响已微乎其微，所以复合材料表现出更真实的热膨胀系数。随温度升高，3 次循环退火的 40vol% $Y_2W_3O_{12}$/Ni 复合材料热膨胀系数的变化趋势与 2 次循环退火的 40vol% $Y_2W_3O_{12}$/Ni 复合材料的趋于一致，在室温～170 ℃温度范围内，热膨胀系数呈现微弱上升趋势；在 170 ℃以上，Ni 的正膨胀与 $Y_2W_3O_{12}$ 的负膨胀相互抵消，使复合材料的热膨胀系数趋于稳定，约为 3.4×10^{-6} K^{-1}。这与 40vol% $Y_2W_3O_{12}$/Ni 复合材料的理论设计热膨胀系数 4.0×10^{-6} K^{-1}存在微小差别，这与实际复合材料各相之间及内部存在内应力及孔隙等有关。

3　结　论

(1) 采用二次焙烧法可以制备得到纯度较高的负膨胀材料 $Y_2W_3O_{12}$。

(2) 40vol% $Y_2W_3O_{12}$/Ni 复合材料中由于 Ni 的还原性比 W 差，因此在温度为 1 200 ℃的烧结过程中，复合材料两相之间并未发生反应；但 40vol% $Y_2W_3O_{12}$/Cr 复合材料中还原性强的 Cr 与 $Y_2W_3O_{12}$ 相发生了强烈的化学反应。因此，与 $Y_2W_3O_{12}$ 进行复合的金属要具有比 W 更低的还原性，才能在制备和应用过程中确保材料成分不发生变化，从而保证复合材料的低膨胀性能。

(3) 40vol% $Y_2W_3O_{12}$/Ni 复合材料中 $Y_2W_3O_{12}$ 相的易吸湿性使复合材料在室温～200 ℃温度范围内表现出较大的热膨胀系数。多次循环退火去除结晶水并消除热残余应力后，40vol% $Y_2W_3O_{12}$/Ni 复合材料在 170～800 ℃温度范围内可以稳定地保持低膨胀系数，约为 3.4×10^{-6} K^{-1}，略小于理论值。

http://fhclxb.buaa.edu.cn

赠阅 复合材料学报

参考文献：

[1] MARY T A, EVANS J S O, VOGT T, et al. Negative thermal expansion from 0.3 to 1050 Kelvin in ZrW_2O_8[J]. Science, 1996, 272(5258): 90-92.

[2] ERNST G, BROHOLM C, KOWACH G R, et al. Phonon density of states and negative thermal expansion in ZrW_2O_8[J]. Nature, 1998, 396(6707): 147-149.

[3] HOLZER H, DUNAND D C. Phase transformation and thermal expansion of Cu/ZrW_2O_8 metal matrix composites[J]. Materials Research Society, 1999, 14(3): 780-789.

[4] 黄兰萍，陈康华. 近零膨胀 ZrW_2O_8/Al6013 复合材料的制备与性能[J]. 金属热处理，2006，31(1)：20-22.
HUANG L P, CHEN K H. Preparation and properties of near-zero thermal expansion ZrW_2O_8/Al6013 composites[J]. Heat Treatment of Metals, 2006, 31(1): 20-22 (in Chinese).

[5] 杨新波，程晓农，严学华. ZrW_2O_8/ZrO_2 可控热膨胀复合材料的制备[J]. 复合材料学报，2007，24(3)：147-153.
YANG X B, CHENG X N, YAN X H. Preparation of ZrW_2O_8/ZrO_2 composites with controllable thermal expansion[J]. Acta Materiae Compositae Sinica, 2007, 24(3): 147-153 (in Chinese).

[6] 严学华，程晓农，徐桂芳，等. α-ZrW_2O_8/Cu 复合材料的制备、微观结构和致密度[J]. 江苏大学学报(自然科学版)，2009，30(2)：152-155.
YAN X H, CHENG X N, XU G F, et al. Preparation, microstructure and densification of α-ZrW_2O_8/Cu composite[J]. Journal of Jiangsu University (Natural Science Edition), 2009, 30(2): 152-155 (in Chinese).

[7] SUN L, SNELLER A, KWON P. ZrW_2O_8-containing composites with near-zero coefficient of thermal expansion fabricated by various methods: Comparison and optimization[J]. Composites Science and Technology, 2008, 68(15-16): 3425-3430.

[8] YANG J, YANG Y, LIU Q, et al. Preparation of negative thermal expansion ZrW_2O_8 powders and its application in polyimide/ZrW_2O_8 composites[J]. Journal of Materials Science & Technology, 2010, 26(7): 665-668.

[9] VERDON C, DUNAND D C. High-temperature reactivity in the ZrW_2O_8-Cu system[J]. Scripta Materialia, 1997, 36(9): 1075-1080.

[10] EVANS J S O, MARY T A, SLEIGHT A W. Negative thermal expansion in $Sc_2(WO_4)_3$[J]. Journal of Solid State Chemistry, 1998, 137(1): 148-160.

[11] FORSTER P M, YOKOCHI A, SLEIGHT A W. Enhanced negative thermal expansion in $Lu_2W_3O_{12}$[J]. Journal of Solid State Chemistry, 1998, 140(1): 157-158.

[12] FORSTER P M, SLEIGHT A W. Negative thermal expansion in $Y_2W_3O_{12}$[J]. International Journal of Inorganic Materials, 1999, 1(2): 123-127.

[13] SUMITHRA S, TYAGI A K, UMARJI A M. Negative thermal expansion in $Er_2W_3O_{12}$ and $Yb_2W_3O_{12}$ by high temperature X-ray diffraction[J]. Materials Science and Engineering: B, 2005, 116(1): 14-18.

[14] YANASE I, MIYAGI M, KOBAYASHI H. Fabrication of zero-thermal-expansion $ZrSiO_4/Y_2W_3O_{12}$ sintered body[J]. Journal of the European Ceramic Society, 2009, 29(15): 3129-3134.

[15] WOODCOCK D A, LIGHTFOOT P, RITTER C. Negative thermal expansion in $Y_2(WO_4)_3$[J]. Journal of Solid State Chemistry, 2000, 149(1): 92-98.

[16] KOL'TSOVA T N. X-ray diffraction study of $Y_2W_3O_{12}\cdot 3H_2O$[J]. Inorganic Materials, 2001, 37(11): 1175-1177.

[17] SUMITHRA S, UMARJI A M. Hygroscopicity and bulk thermal expansion in $Y_2W_3O_{12}$[J]. Materials Research Bulletin, 2005, 40(1): 167-176.

[18] KOH J H, SORGE E, WEN T C, et al. Thermal expansion behaviors of yttrium tungstates in the WO_3-Y_2O_3 system[J]. Ceramics International, 2013, 39(7): 8421-8427.

[19] 云大钦，谷臣清，王晓芳. 负热膨胀材料 ZrV_2O_7 与金属 Al 的复合行为及特性[J]. 复合材料学报，2005，22(5)：29-34.
YUN D Q, GU C Q, WANG X F. Synthesis and properties of NTE ZrV_2O_7 and ZrV_2O_7/Al composites[J]. Acta Materiae Compositae Sinica, 2005, 22(5): 29-34 (in Chinese).

[20] 胡更开，黄国良. 残余应力对复合材料弹-塑性变形的影响[J]. 复合材料学报，2000，17(2)：60-65.
HU G K, HUANG G L. Influence of residual stress on elastic-plastic deformation of composite materials[J]. Acta Materiae Compositae Sinica, 2000, 17(2): 60-65 (in Chinese).

http://fhclxb.buaa.edu.cn

赠阅 复合材料学报

Preparation and thermal expansion properties of $Y_2W_3O_{12}$/Ni composites

LIN Xiaohui*, LI Laiping, LIANG Jing, ZHENG Xin, YU Jiliang
(Northwest Institute for Non-ferrous Metal Research, Xi'an 710016, China)

Abstract: In order to investigate the thermology properties of Ni-based $Y_2W_3O_{12}$ composites, negative thermal expansion material $Y_2W_3O_{12}$ was prepared by secondary solid-state method firstly. Then, $Y_2W_3O_{12}$ was mixed with metal Ni, and by hot pressing sintering under the conditions of 1 200 ℃ and 50 MPa, 40vol% $Y_2W_3O_{12}$/Ni composites were obtained. Finally, the compositions and thermal expansion properties of composites were investigated. The results indicate that during the hot pressing sintering process, comparing with the complex chemical reactions occurring in contrast sample 40vol% $Y_2W_3O_{12}$/Cr composite, there is no reaction occurred between the two phases of 40vol% $Y_2W_3O_{12}$/Ni composites, for the reducibility of Ni is weaker than that of W, which makes 40vol% $Y_2W_3O_{12}$/Ni composite keeps the lower coefficient of thermal expansion. After several cycle annealing to release the thermal stress and remove the crystal water of $Y_2W_3O_{12}$ phase, the coefficient of thermal expansion of 40vol% $Y_2W_3O_{12}$/Ni composite in the temperature range of 170-800 ℃ tends to be stable, which is about 3.4×10^{-6} K^{-1} and close to the theoretical design value of 4.0×10^{-6} K^{-1}.

Keywords: composites; $Y_2W_3O_{12}$; negative thermal expansion; microstructure; coefficient of thermal expansion

http://fhclxb.buaa.edu.cn
http://fhclxb.buaa.edu.cn
http://fhclxb.buaa.edu.cn

复合材料学报
Acta Materiae Compositae Sinica
第 33 卷 第 2 期 2016 年 2 月
Vol. 33 No. 2 February 2016
DOI：10.13801/j.cnki.fhclxb.20150804.001

赠阅 复合材料学报

SiC_P/Al 基复合材料在等径角挤扭变形中的界面原子扩散行为

全下文载

马俊林，钱陈豪，李萍*，薛克敏
（合肥工业大学 材料科学与工程学院，合肥 230009）

摘 要： 为了研究金属基复合材料在剧烈塑性变形(SPD)过程中增强颗粒与金属基体的界面连接机制，通过等径角挤扭(ECAP-T)工艺在较低温度下制备块状 10wt% SiC_P/Al 基复合材料，并对经过 1、2 和 4 道次 ECAP-T 变形的 SiC 颗粒与纯 Al 之间的界面反应以及元素扩散进行了研究。通过 TEM 和 XPS 研究了界面和元素扩散，结果表明：即使在较低的外界制备温度下，Al 和 SiC 颗粒表面的 SiO_2 层也能够发生反应，形成主要由 Al_2O_3 组成的界面层。相比理论计算值，ECAP-T 变形可以将 Al 的扩散系数提高约 10^{16} 倍，增强扩散的原因主要是 ECAP-T 变形促使界面温度升高，且在铝基体内产生空位、位错和晶界等高密度晶格缺陷。

关键词： 等径角挤扭；SiC_P/Al 基；界面反应；扩散系数；晶格缺陷
中图分类号： TB331 **文献标志码：** A **文章编号：** 1000-3851(2016)02-0334-07

随着高性能复合材料制备技术的应用，对金属基陶瓷颗粒增强复合材料的需求日益增长[1]。通过合理的设计可实现良好的复合效应，使陶瓷颗粒和金属基体能够取长补短，有效发挥出各自的性能和工艺优势[2]。增强体与基体金属拥有好的界面连接效果，是复合材料获得优良性能的关键因素之一[3]。因此，建立陶瓷颗粒与金属基体界面的连接理论，研究此类复合材料固结机理，对于复合材料未来的发展具有重要的参考意义。

本文研究了 SiC 陶瓷颗粒与 Al 基体的界面结合机制。SiC_P/Al 基复合材料兼具陶瓷和金属的一些属性，具有尺寸稳定性和导热性好，热膨胀系数小，并且比强度和比刚度高、耐磨和耐疲劳等优异的性能[3-4]。作为一种理想的结构材料和功能材料，SiC_P/Al 基复合材料被广泛应用于航空航天、机械制造等行业[5]。而大塑性变形，如高压扭转(High Pressure Torsion，HPT)、等径角挤压(Equal Channel Angular Pressing，ECAP)等工艺，已应用于制备高性能材料。相比传统粉末冶金工艺，采用大塑性变形工艺制备的金属基复合材料致密度高，内部缺陷少，材料性能优良[6-7]。

目前，SiC 陶瓷和金属基体的界面接合主要是通过烧结和热等静压[8-9]。为了提高 SiC 颗粒的表面特性，通常对 SiC 表面进行改性处理，以避免 SiC 和 Al 直接发生反应[10]，改性方法是将 SiC 颗粒在高温下充分氧化，以在 SiC 表面生成一层与 Al 有良好润湿性的 SiO_2 薄膜。

本文采用自主开发的大塑性变形——等径角挤扭(Equal Channel Angular Pressing and Torsion，ECAP-T)工艺制备 SiC_P/Al 基复合材料。通过分析 SiC 颗粒和 Al 基体界面接合处的显微组织，研究陶瓷颗粒与金属大塑性变形中的界面结合机制，并对界面反应行为进行讨论，为金属基复合材料的界面连接机理提供参考。

1 试验材料及方法

基体金属材料选用平均粒径为 32.22 μm、高纯度(纯度大于 99.81%)铝粉，其中的杂质主要是 0.11wt%Fe 和 0.07wt%Si，增强体选用平均粒径为 13.59 μm 的 α 型 SiC 颗粒。将 SiC 粉末预热除去水分，在 750 ℃下保温 2 h 氧化处理，以在 SiC 颗粒表面形成 SiO_2 氧化层。将氧化的 SiC 颗粒与

收稿日期： 2015-04-13；**录用日期：** 2015-06-13；**网络出版时间：** 2015-08-04 11:46
网络出版地址： www.cnki.net/kcms/detail/11.1801.TB.20150804.1146.002.html
基金项目： 国家自然科学基金(51175138)；教育部新世纪优秀人才支持计划(NCET-13-0765)
通讯作者： 李萍，博士，教授，博士生导师，研究方向为大塑性变形金属粉末的固结机理。 E-mail：li_ping@hfut.edu.cn

引用格式： *马俊林，钱陈豪，李萍，等. SiC_P/Al 基复合材料在等径角挤扭变形中的界面原子扩散行为[J]. 复合材料学报. 2016，33(2)：334-340. MA J L，QIAN C H，LI P，et al. Behavior of interfacial atom diffusion in SiC_P/Al matrix composites deformed during equal channel angular pressing and torsion[J]. Acta Materiae Compositae Sinica，2016，33(2)：334-340 (in Chinese).*

http://fhclxb.buaa.edu.cn

赠阅 复合材料学报

铝粉低温机械混合均匀，SiC 颗粒与 Al 基体的质量比为 1∶9。

利用称量法测算 SiC 颗粒表面 SiO_2 氧化层厚度[11]：氧化前 SiC 粉末质量为 527.69 g，氧化后质量为 530.72 g，结合 SiC 和 SiO_2 的密度，分别为 $\rho_{SiC}=3.16\ g/cm^3$ 和 $\rho_{SiO_2}=2.196\ g/cm^3$，计算得到初始 SiO_2 层厚度约为 330 nm。

不考虑变形热效应和温度的散失，ECAP-T 变形温度恒为 250 ℃，变形后冷却至室温取样。挤压速度为 1 mm/s，以 B_C 路径变形 1 道次、2 道次和 4 道次，ECAP-T 的流程示意图如图 1 所示。将混合粉末低温机械灌入铜质包套，初始致密度约 0.7。密封包套，防止粉末变形时氧化，试样变形前后如图 2 所示。采用 TEM(JEOL JSM-6490LV)观察界面处的显微组织和分析界面层物质。通过 XPS(赛默飞世尔科技 ESCALAB250Xi)系统分析界面层物质经各道次 ECAP-T 变形后的变化。

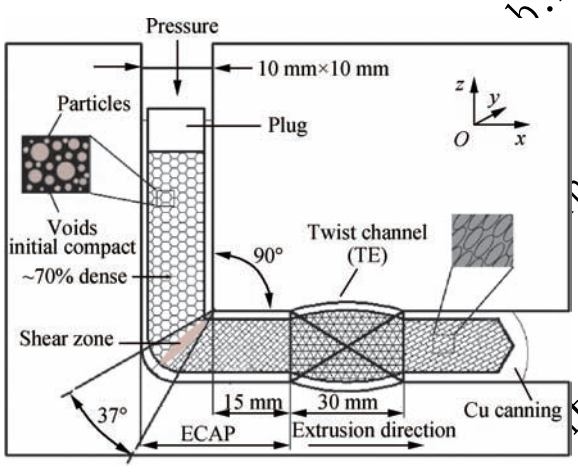


图 1 ECAP-T 的流程示意图

Fig. 1 Schematic illustration of ECAP-T process

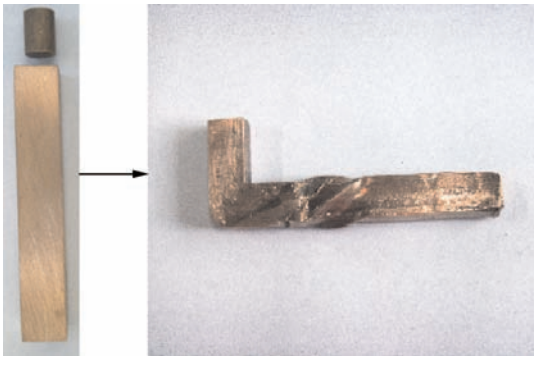


图 2 1 道次 ECAP-T 变形前后的试样

Fig. 2 Sample before and after ECAP-T 1 pass

2 试验结果与分析

2.1 SiC_P/Al 界面处显微组织

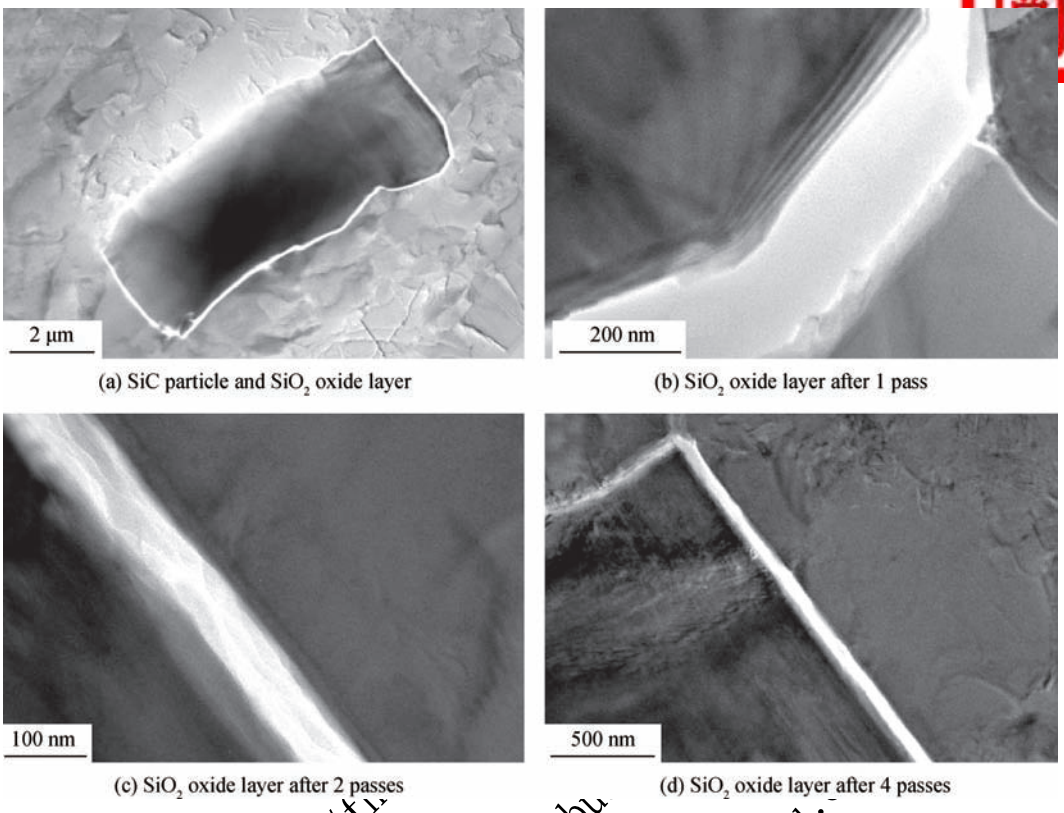
图 3 为 TEM 观察得到的各道次变形后 SiC_P/Al 的 SiO_2 氧化层显微组织。在 SiC 颗粒表面产生一层清晰有宽度的 SiO_2 层，如图 3(a)所示。随着 ECAP-T 各道次的变形，可以观测到 SiO_2 氧化层厚度明显减小，如图 3(b)、图 3(c)和图 3(d)所示。对比标尺，可以测算出各道次 ECAP-T 变形后的 SiO_2 层厚度分别约为 210、160 和 140 nm。分析界面处的电子衍射花样，图 4 所标注的衍射环对应于 γ-Al_2O_3 衍射的晶面结特征，表明 SiC_P/Al 基复合材料的界面物质含有 γ-Al_2O_3。

图 5 为 SiC_P/Al 各道次变形前后界面处 Al_2O_3 的 XPS。初始粉末 Al_2O_3 的相对强度峰值较低，说明只有极少量的初始铝粉被氧化。随着变形道次的增加，Al_2O_3 峰的相对强度明显增加，这表明界面处 Al_2O_3 的含量在不断增多。由于有包套的密封保护，增加的 Al_2O_3 难以由铝粉末氧化得到，在每道次变形中都有 SiO_2 的减少和 Al_2O_3 的增加，表明在变形过程中产生界面反应。随变形道次的增加，界面反应能够不断进行。

2.2 SiC 颗粒附近的 Al 基体组织

各道次变形后 Al 基体的 TEM 照片及其电子衍射花样如图 6 所示。经过 1 道次 ECAP-T 变形后，与 SiC 颗粒相邻的铝基体变形晶粒内部位错组态分布紊乱，位错由铝基体晶粒内部向界面处扩散，在 SiC 颗粒边缘处聚集、缠结，形成高密度的位错线。衍射斑点呈高亮、分散的极小弧线分布，表明此时选区内组织的晶格畸变较大，晶内位错密度较高，且晶界取向多为小角度(如图 6(a)所示)。经过 2 道次 ECAP-T 变形后，铝基体内部晶界处的高密度位错促使“非平衡晶界相”产生。同时晶内有较多的应力条纹，这是由于剧烈的塑性剪切变形在材料内部形成了大量的剪切带和细小亚晶。观察电子衍射花样，部分区域衍射出现环状的衍射斑点，表明组织内部出现了大角度晶界的晶粒(如图 6(b)所示)。经过 4 道次 ECAP-T 变形，复合材料内部累积了较大的应变量，部分区域产生较宽的晶界等厚条纹，这可能与大塑性变形后组织晶界附近的高应力状态和晶格畸变有关。衍射花样更近似于环状的衍射斑点，说明此时大角度晶界的晶粒数量不断增加(如图 6(c)所示)。

http://fhcxb.buaa.edu.cn



(a) SiC particle and SiO_2 oxide layer　(b) SiO_2 oxide layer after 1 pass

(c) SiO_2 oxide layer after 2 passes　(d) SiO_2 oxide layer after 4 passes

图 3　各道次变形后 SiC_P/Al 的 SiO_2 氧化层显微组织

Fig. 3　Microstructures of SiO_2 oxide layer of SiC_P/Al after each pass deformation

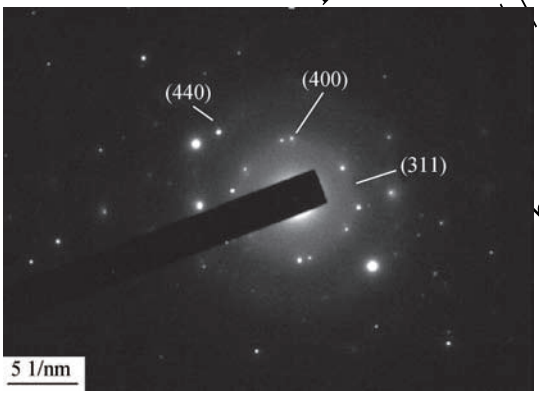


图 4　SiC_P/Al 界面处的电子衍射花样

Fig. 4　Electron diffraction pattern in SiC_P/Al interface

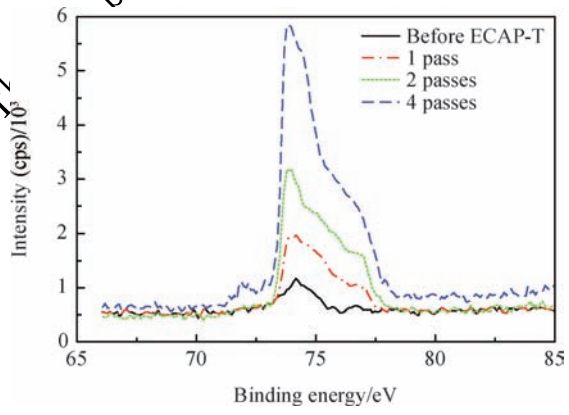


图 5　SiC_P/Al 各道次变形前后界面处 Al_2O_3 的 XPS

Fig. 5　XPS of Al_2O_3 at interface before and after each pass deformation of SiC_P/Al

3　界面扩散的动力学分析

TEM 和 XPS 的分析可知，界面产物 Al_2O_3 可能来自于 SiC 颗粒表面的 SiO_2 和 Al 之间的界面反应。根据文献[12]，单质 Al 和 SiO_2 在 1 000～1 500 K能够发生铝热反应，该反应为

$$3SiO_2(s)+4Al(l)\rightarrow 2Al_2O_3(s)+3Si(s) \quad (1)$$

在 ECAP-T 变形过程中，若 SiC 颗粒与 Al 基体界面发生式(1)的冶金化学反应，其所需的能量可能来自 3 方面：① 外界加热设备释放的热量；② 由于纯铝粉末的塑性显著高于 SiC 陶瓷颗粒，铝基体经大塑性变形产生变形热；③ 粉末颗粒受剧烈剪切变形，颗粒摩擦产生绝热效应也使界面温度升高[13-14]。然而，在忽略温度散失的基础上，结合计算的变形热和摩擦热，SiC 颗粒与 Al 基体在 ECAP-T 变形中的界面温度只能达到 800 K。

复合材料学报 赠阅

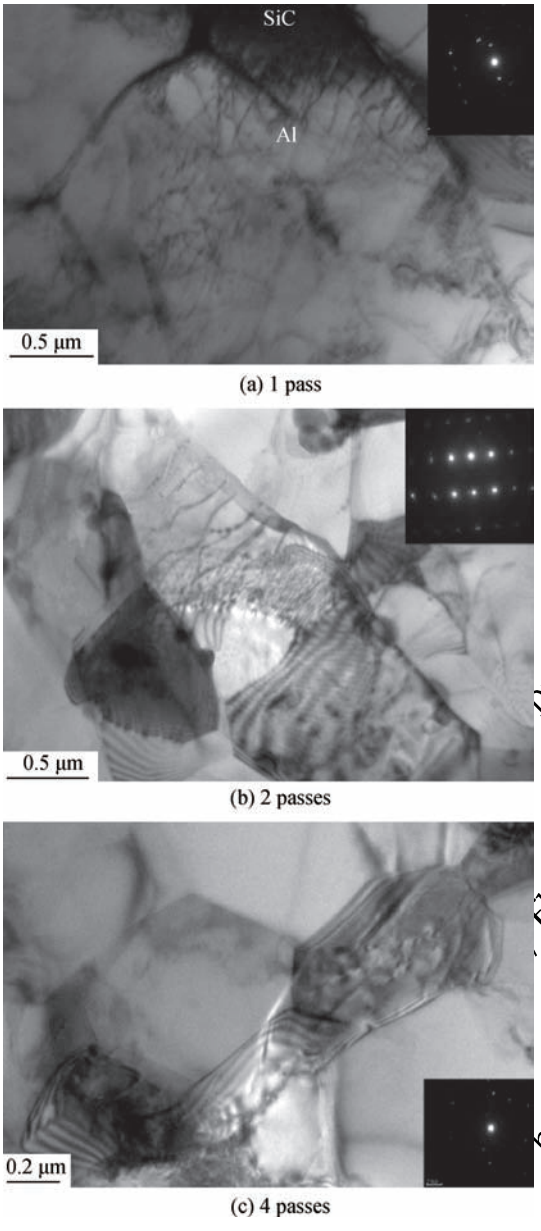


图 6　各道次变形后 Al 基体的 TEM 照片及其电子衍射花样

Fig. 6　TEM photographs and electron diffraction patterns of Al matrix after each pass deformation

根据 TEM 的分析结果，铝基体经大塑性变形后晶粒组织得到显著细化，同时也产生高密度晶格缺陷，如空位、位错和晶界等。晶粒的细化和高密度晶格缺陷能够导致原子所需的扩散距离减小[15]。在一定的温度条件下，极度活跃的 Al 原子和 SiO_2 分子在界面处相互快速地扩散，两者发生固态原子反应形成界面产物 Al_2O_3。

考虑粉末颗粒微观计算的复杂性，作 4 点假设：① SiC 颗粒均为形状、尺寸均匀的球形颗粒，表面 SiO_2 层厚度均匀；② Al 和 Si 是扩散相，Al 成分总是包围 SiC 颗粒表面的 SiO_2 层，Al、SiO_2 与 Al_2O_3 完全接触；③ 反应自 SiC 表面向中心进行，SiO_2 层表面各处的反应速率相等；④ 界面产物层全由 Al_2O_3 构成，而且 SiO_2 层减少与 Al_2O_3 层增加同时进行。

根据扩散第一定律[16]，可以得到界面反应层的厚度方程：

$$x = \sqrt{Dt} \tag{2}$$

式中：x 为 Al_2O_3 层厚度，m；D 为 Al 在界面层中的扩散系数，m^2/s；t 为界面反应的时间，s。对于标准稳态扩散，如晶界扩散、表面扩散等，D 定义为

$$D = D_0 \exp\left(-\frac{Q}{RT}\right) \tag{3}$$

式中：D_0 为频率因子，$m^2 \cdot s^{-1}$；Q 为扩散激活能，$J \cdot mol^{-1}$；T 为界面反应时的绝对温度，K。

除了温度，施加的压强也可以影响 Al 原子的扩散系数，式(3)可改写为[17]

$$D = D_0 \exp\left(-\frac{Q + PV_F}{RT}\right) \tag{4}$$

P 为施加的压强载荷，Pa；V_F 为激活量，包括 Al 的反应量和迁移量，$m^3 \cdot mol^{-1}$；R 为气体常数，$J \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1}$。

根据文献[18]，可得 Al 在 Al_2O_3 中的 D_0 值和 Q 值，$D_0 = 2.8 \times 10^{-3}\ m^2/s$，$Q = 477\ kJ/mol$。结合本试验的工艺参数，$P = 2.4 \times 10^9$ Pa。对于 SiC_P/Al 基复合材料，文献[19]指出 Al 原子在该界面反应的平均激活量 $V_F(Al) = 6.5 \times 10^{-6}\ m^3/mol$。假设每道次 ECAP-T 过程中的界面温度都保持不变，根据本节分析，取该界面反应的平均温度 $T = 800$ K。整理以上数据，可以根据式(4)计算出 Al 的理论扩散系数。结合本试验的挤压速率和模具通道尺寸，取每道次界面反应的时间 $t = 30$ s。根据初始和各道次变形后 SiO_2 层的厚度和 SiO_2、Al_2O_3 的密度（$\rho_{SiO_2} = 2.196\ g/cm^3$，$\rho_{Al_2O_3} = 3.512\ g/cm^3$），通过式(1)物质的量计算，得到界面新生 Al_2O_3 层的厚度，而 Al 的实际扩散系数根据式(2)计算。对比 Al 扩散系数的理论计算值和实际计算值，如表 1 所示。

根据表 1 中的数据可知，在各道次 ECAP-T 变形过程中，界面层厚度初始增加较快，然后趋于平缓，Al 扩散系数的实际计算值近似于 1 个常量，

http://fhclxb.buaa.edu.cn

表 1　各道次变形 SiO_2 氧化层及 Al_2O_3 层厚度与 Al 扩散系数计算值

Table 1　Calculated values of SiO_2 oxide layer and Al_2O_3 layer thickness and Al diffusion coefficients in each pass deformation

Deformation passes	Thickness of SiO_2 oxide layer/nm	Thickness of Al_2O_3 layer/nm	Al diffusion coefficient	
			Theoretical value/ (10^{-32} · m^2 · s^{-1})	Actual calculation/ (10^{-16} · m^2 · s^{-1})
1	210	85	1.01	2.41
2	160	120	1.01	2.40
4	140	135	1.01	1.52

并且各道次扩散系数的实际计算值比理论计算值增大约 10^{16} 倍，这与 Al、Cu 金属在 HPT 变形中 Al 原子扩散系数的急剧增大(比理论计算值提高了约 10^{12}～10^{22} 倍)类似[20]。

造成 Al 扩散系数增大的原因有两方面：一方面界面温度升高有利于 Al 的扩散，另一方面铝基体内部晶格缺陷的数量会影响 Al 的扩散系数。Divinski 等[21]的研究指出，大塑性变形促使金属材料内部产生大量的大角度晶界，使元素的扩散能力得到增强。文献[20，22]也指出，金属材料经过大塑性变形后，原子的扩散能力增强，导致材料的界面反应速度加快。式(4)也可以表示为[23]

$$D = AC_V \exp\left(\frac{S_M}{R}\right)\exp\left(\frac{-H_M}{RT}\right) \tag{5}$$

式中：A 为常量，根据晶体结构和晶格参数等确定；S_M 和 H_M 分别为金属材料内部空位的迁移熵和迁移焓；C_V 为材料内部的空位浓度[23]：

$$C_V = \exp\left(\frac{S_F}{R}\right)\exp\left(\frac{-H_F}{RT}\right) = \exp\left(\frac{S_F}{R}\right)\exp\left(\frac{-E_F + PV_F}{RT}\right) \tag{6}$$

式中：S_F、H_F 和 E_F 分别为该材料内部空位形成所需的的熵、焓和能量。联合式(4)、式(5)和式(6)，得到式(4)中的 D_0 和 Q 为

$$D_0 = A\exp\left(\frac{S_M + S_F}{R}\right) \tag{7}$$

$$Q = H_M + E_F \tag{8}$$

晶格缺陷的存在会显著影响 E_F 和 H_M 值，但对 S_F 和 S_M 值的影响降到最低。SiC_P/Al 基复合材料经 ECAP-T 变形使 Al 基体组织获得高密度的晶格缺陷，导致 H_M 值较小。由此得出结论，由于 Al 基体内部大量空位、位错和晶界等缺陷的存在导致 Al 快速扩散，同时 ECAP-T 剪切变形使界面温度升高。这些因素促进了该 SiC_P/Al 基复合材料界面反应的进行和界面层的生长。

4　结　论

采用多道次等径角挤扭(ECAP-T)变形制备 SiC_P/Al 基复合材料，可以得到：

(1) 在该 ECAP-T 变形条件下，Al 颗粒与 SiC 表面的 SiO_2 层发生固态原子反应，界面产物主要为 Al_2O_3，界面形貌呈层状分布在 SiC 颗粒表面，通过 TEM 可以观察到有明显的界面产物区。

(2) 在 ECAP-T 过程中，随着变形道次的增加，界面层厚度不断增加，说明 ECAP-T 变形可以提高金属原子的扩散能力，实际测算 ECAP-T 变形中的 Al 扩散系数相比理论扩散系数提高了约 10^{16} 倍。

(3) 在该 ECAP-T 工艺参数下，Al 快速扩散能够促进固态原子反应和界面产物的形成，其主要原因是：在 ECAP-T 变形过程中，剧烈剪切变形使界面温度升高，同时导致在铝基体内部产生空位、位错和晶界等高密度晶格缺陷。

参考文献：

[1] 黎慧开，刘越，王保勇，等. 真空热压原位 Al_3Ti 增强 Mg-Al 基复合材料合成机制[J]. 复合材料学报，2012，29(4)：132-137.
LI H K，LIU Y，WANG B Y，et al. Fabrication mechanism of in-situ synthesized Al_3Ti reinforced Mg-Al matrix composites by vacuum hot-pressing[J]. Acta Materiae Compositae Sinica，2012，29(4)：132-137 (in Chinese).

[2] 薛克敏，钱陈豪，李萍，等. 高压扭转圈数对碳化硅颗粒铝基复合材料组织和性能的影响[J]. 塑性工程学报，2012，19(2)：92-95.
XUE K M，QIAN C H，LI P，et al. Effect of turning numbers on microstructure and properties of SiC_P/Al composite during high-pressure torsion[J]. Journal of Plasticity Engineering，2012，19(2)：92-95 (in Chinese).

[3] CHAWLA N，GANESH V V，WUNSCH B. Three-dimensional (3D) microstructure visualization and finite element modeling of the mechanical behavior of SiC particle reinforced aluminum composites[J]. Scripta Materialia，2004，51(2)：161-165.

http://fhclxb.buaa.edu.cn

赠阅 复合材料学报

[4] OUYANG Q, ZHANG D, ZHU X, et al. A numerical modeling of failure mechanism for SiC particle reinforced metal-metrix composites[J]. CMC-Computers, Materials & Continua, 2014, 41(1): 37-53.

[5] REN S, HE X, QU X, et al. Effect of controlled interfacial reaction on the microstructure and properties of the SiC_p/Al composites prepared by pressureless infiltration[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2008, 455(1): 424-431.

[6] 李晓，李萍，薛克敏，等. 高压扭转法对 SiC_p/Al 基复合材料颗粒分布的影响[J]. 材料工程，2012(2)：50-54.
LI X, LI P, XUE K M, et al. Effect of high-pressure torsion on particle distribution of SiC_p/Al composites[J]. Journal of Materials Engineering, 2012(2): 50-54 (in Chinese).

[7] LU F M, MA A B, JIANG J H, et al. Formation of profuse long period stacking ordered microcells in Mg-Gd-Zn-Zr alloy during multipass ECAP process[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2014, 601: 140-145.

[8] MA J J, CHEN Y H, WANG L H, et al. Preparation of SiC_p/Al functionally gradient composites[J]. Key Engineering Materials, 2014, 602: 582-585.

[9] LIU X, LIU Y, WEI S, et al. Effect of heat treatment on microstructure and properties of Si_p/Al-Cu composites prepared by HIP[J]. Acta Materiae Compositae Sinica, 2013, 30(2): 111-117.

[10] REN S, HE X, QU X, et al. Effect of controlled interfacial reaction on the microstructure and properties of the SiC_p/Al composites prepared by pressureless infiltration[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2008, 455(1): 424-431.

[11] 刘俊友，刘英才，刘国权，等. SiC 颗粒氧化行为及 SiC_p/铝基复合材料界面特征[J]. 中国有色金属学报，2002，12(5)：961-966.
LIU J Y, LIU Y C, LIU G Q, et al. Oxidation behavior of silicon carbide particales and their interfacial characterization in aluminum matrix composites[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2002, 12(5): 961-966 (in Chinese).

[12] EUGHES A E, HEDGES M M, SEXTON B A. Reactions at the Al/SiO_2/SiC layered interface[J]. Journal of Materials Science, 1990, 25(11): 4856-4865.

[13] 王金相，李晓杰，李瑞勇，等. 基于尺寸效应的爆炸粉末烧结颗粒间摩擦升温计算[J]. 工程力学，2005，22(增刊 1)：52-57.
WANG J X, LI X J, LI R Y, et al. Calculation of size-based temperature rise at the interface of particles caused by friction in explosive consolidation of powders[J]. Engineering Mechanics, 2005, 22(Suppl. 1): 52-57 (in Chinese).

[14] 魏志刚，李凡庆，李永池，等. 粉末烧结钨合金材料的绝热剪切变形局域化实验研究[J]. 金属学报，2009，35(8)：829-833.
WEI Z G, LI F Q, LI Y C, et al. Adiabatic shearing localization of tungsten heavy alloy[J]. Acta Metallurgica Sinica, 2009, 35(8): 829-833 (in Chinese).

[15] ROBERTS S, DOBSON P J. Evidence for reaction at the Al-SiO_2 interface[J]. Journal of Physics D: Applied Physics, 1981, 14(3): L17-L22.

[16] COOKE K O, KHAN T I, OLIVER G D. Transient liquid phase diffusion bonding Al-6061 using nano-dispersed Ni coatings[J]. Materials & Design, 2012, 33: 469-475.

[17] LIAO S C, MAYO W E, PAE K D. Theory of high pressure/low temperature sintering of bulk nanocrystalline TiO_2 [J]. Acta Materialia, 1997, 45(10): 4027-4040.

[18] ALI A, KAVEH E, HIDEAKI I, et al. Effect of temperature on solid-state formation of bulk nanograined intermetallic Al_3Ni during high-pressure torsion[J]. Philosophical Magazine, 2014, 94(9): 876-887.

[19] KRAFTMAKHER Y. Equilibrium vacancies and thermophysical properties of metals[J]. Physics Reports, 1998, 299(2-3): 79-188.

[20] OH-ISHI K, EDALATI K, KIM H S, et al. High-pressure torsion for enhanced atomic diffusion and promoting solid-state reactions in the aluminum-copper system[J]. Acta Materialia, 2013, 61(9): 3482-3489.

[21] DIVINSKI S V, RIBBE J, BAITHER D, et al. Nano- and micro-scale free volume in ultrafine grained Cu-1wt. % Pb alloy deformed by equal channel angular pressing[J]. Acta Materialia, 2009, 57(19): 5706-5717.

[22] DIVINSKI S V, REGLITZ G, ROSNER H, et al. Ultra-fast diffusion channels in pure Ni severely deformed by equal-channel angular pressing[J]. Acta Materialia, 2011, 59(5): 1974-1985.

[23] SAUVAGE X, WILDE G, DIVINSKI S V, et al. Grain boundaries in ultrafine grained materials processed by severe plastic deformation and related phenomena[J]. Materials Science and Engineering: A, 2012, 540: 1-12.

http://fhclxb.buaa.edu.cn

赠阅 复合材料学报

Behavior of interfacial atom diffusion in SiC_P/Al matrix composites deformed during equal channel angular pressing and torsion

MA Junlin, QIAN Chenhao, LI Ping*, XUE Kemin

(School of Material Science and Engineering, Hefei University of Technology, Hefei 230009, China)

Abstract: In order to research the interfacing connection mechanism between the reinforced particles and metal matrix of the metal matrix composites in a severe plastic deformation (SPD) process, equal channel angular pressing and torsion (ECAP-T) process was used to fabricate bulk 10wt% SiC_P/Al matrix composites at lower heating temperature. And the interfacial reaction and element diffusion between SiC particles and pure Al, occurred by deformation of ECAP-T one, two and four passes, were investigated. The interface and element diffusion were studied by TEM and XPS. Results show that even at a lower processing temperature outside, Al can still react with SiO_2 layer on the SiC particle surfaces and form an interface layer mainly made of Al_2O_3. The diffusion coefficient of Al is enhanced by about 10^{16} times during the ECAP-T deformation in comparison with the theoretically calculated value. The enhanced diffusion attribute to not only the increase of interface temperature but also the presence of a high density of lattice defects such as vacancies, dislocations produced by ECAP-T deformation.

Keywords: equal channel angular pressing and torsion; SiC_P/Al matrix; interfacial reaction; diffusion coefficient; lattice defects

http://fhclxb.buaa.edu.cn
http://fhclxb.buaa.edu.cn
http://fhclxb.buaa.edu.cn

复合材料学报
Acta Materiae Compositae Sinica
第 33 卷 第 2 期 2016 年 2 月
Vol. 33 No. 2 February 2016
DOI：10.13801/j.cnki.fhclxb.20150417.004

赠阅 复合材料学报

癸酸-棕榈酸/SiO_2 相变储湿复合材料的制备与表征

全下文载

尚建丽，张浩*
（西安建筑科技大学 材料与矿资学院，西安 710055）

摘 要： 以 SiO_2 为载体，癸酸-棕榈酸为相变材料，采用溶胶-凝胶法制备了癸酸-棕榈酸/SiO_2 相变储湿复合材料，利用等温吸放湿法、步冷曲线法、FTIR、SEM、激光粒度分析仪(LPSA)、BET、TGA 和 DSC 等对其进行性能测试和表征。结果表明：癸酸-棕榈酸/SiO_2 相变储湿复合材料的载体材料 SiO_2 具有“笼”结构，其大量微孔形成三维空间网格结构既可以通过癸酸-棕榈酸与 SiO_2 的物理嵌合方式包裹与束缚相变材料，又可以通过 SiO_2 的亲水性能吸附水分子，具有良好的热湿性能。癸酸-棕榈酸/SiO_2 相变储湿复合材料表面光滑圆润无明显凹陷，颗粒粒径较小且均匀性较好(粒径为 82.14 nm、孔体积为 0.010 7 m^3/g、孔比表面积为 25.16 m^2/g、孔平均直径为 26.63 nm)，属于纳米级有机相变芯材/无机基体复合材料，相变温度为 19.88～23.13 ℃、相变潜热为 38.55～42.56 J/g，癸酸-棕榈酸的质量分数约为 31.59%，满足人体舒适度的温度范围，适合在建筑领域中广泛应用。

关键词： 癸酸-棕榈酸；SiO_2；复合材料；吸放湿；控温
中图分类号： TU522.1 **文献标志码：** A **文章编号：** 1000-3851(2016)02-0341-09

近年来研究较多的一类相变材料是脂肪酸，但是单一脂肪酸由于相变温度较高，限制了其应用范围，往往需要利用低共熔原理将 2 种或 2 种以上脂肪酸进行复合，以期获得适宜的建筑应用相变温度范围[1-2]。同时，在实际使用过程中脂肪酸在发生固-液相变时容易发生泄漏，因此须采用合适的载体进行封装定型。以低廉的多孔无机材料 SiO_2 作为载体，与适宜建筑相变温度的脂肪酸复合，利用具有三维网络结构的纳米 SiO_2，使得其具有独特的纳米效应，平均粒径小、比表面积大、表面能高，能够实现对脂肪酸的有效固定，既可以保证脂肪酸反复吸放热后热性能不被损耗，大幅提高脂肪酸的稳定性和应用潜力，又可以发挥无机建筑材料之间的相容性，这已经成为 SiO_2 复合相变材料研究的热点。如 Motahar 等[3]研究了分散于介孔二氧化硅的正十八烷复合相变材料的热稳定性和导热系数；Wang 等[4]研究了采用无机 SiO_2 型乳液封装相变材料微胶囊的制备方法和形成机制；张鸿等[5]利用热渗出法对月桂酸/十六醇/SiO_2 复合相变材料的结构、性能和热稳定性进行了分析研究；付路军等[6]利用凝胶-溶胶法对二元脂肪酸/SiO_2 复合相变储能材料的热性能进行了研究。根据上述研究可知，对于 SiO_2 复合相变材料的研究主要集中在制备工艺及热性能方面，但是对纳米 SiO_2 网络孔隙结构可能具有吸放湿性能的研究极少，从而导致所制备的 SiO_2 基复合相变材料调节性能单一。

鉴于上述分析，旨在寻找价格低廉、吸放湿性能好、控温性能强和能够真正在建筑领域中推广应用的相变储湿材料，本文借鉴课题组前期在相变储湿材料制备方面取得的成果[7-10]，即基于均匀设计优化制备 SiO_2 基复合相变材料的工艺参数，以 SiO_2 作为载体材料，癸酸-棕榈酸作为相变材料，采用溶胶-凝胶法[11-12]制备癸酸-棕榈酸/SiO_2 相变储湿复合材料，利用 FTIR、SEM、激光粒度分析仪(LPSA)、BET、TGA 和 DSC 等表征癸酸-棕榈酸/SiO_2 相变储湿复合材料的组成结构、微观形貌、粒径分布、孔结构、热重和热性能，并且通过等温吸放湿法和步冷曲线法研究癸酸-棕榈酸/SiO_2 相变储

收稿日期： 2015-02-06；**录用日期：** 2015-04-13；**网络出版时间：** 2015-04-17 13:56
网络出版地址： www.cnki.net/kcms/detail/11.1801.TB.20150417.1356.004.html
基金项目： 国家自然科学基金(51172176)；陕西省科技统筹创新工程计划(2013KTCL03-17)；陕西省重点科技创新团队项目(2012KCT-11)
通讯作者： 张浩，博士，讲师，研究方向为环保型建筑节能材料。 E-mail：fengxu19821018@163.com

引用格式： *尚建丽，张浩. 癸酸-棕榈酸/SiO_2 相变储湿复合材料的制备与表征[J]，复合材料学报，2016，33(2)：341-349. SHANG J L，ZHANG H. Preparation and characterization of decanoic acid-palmitic acid/SiO_2 phase change and humidity storage composites[J]. Acta Materiae Compositae Sinica，2016，33(2)：341-349 (in Chinese).*

http://fhclxb.buaa.edu.cn http://fhclxb.buaa.edu.cn

赠阅 复合材料学报

湿复合材料的吸放湿性能和控温性能，为提高相变储湿材料的性能，以及为其在建筑节能领域中的应用提供理论基础和技术支持。

1　实验材料与方法

1.1　试　剂

本实验所使用的主要试剂有：正硅酸乙酯，AR（天津市福晨化学试剂厂）；无水乙醇，AR（西安三浦化学试剂有限公司）；癸酸，AR（国药集团化学试剂有限公司）；棕榈酸，AR（天津市福晨化学试剂厂）；盐酸，AR（上海山浦化工有限公司）；氨水，AR（上海山浦化工有限公司）；实验用水均为去离子水。

1.2　实验方法

相变材料制备方法为：将癸酸与棕榈酸按质量分数 85.5%∶14.5%的比例混合并放入烧杯中，在 60 ℃水浴条件下溶解并搅拌 2 h 使其分散均匀，得到相变材料——癸酸-棕榈酸。

载体材料的制备方法为：将 0.15 mol(31.25 g)的正硅酸乙酯与 0.78 mol(35.98 g)的无水乙醇和 1.45 mol(26.10 g)的去离子水依次称量加入烧杯中，用恒温磁力搅拌器在中速、60 ℃水浴条件下搅拌 10 min；将得到的混合液放入超声波功率为 100 W 的超声波细胞破碎仪中分散 15 min，用盐酸和氨水调整混合液到相应的 pH 值为 3.0 后，继续放到超声波功率为 100 W 的超声波细胞破碎仪中分散 15 min 后取出，得到载体材料——SiO_2 溶胶。

癸酸-棕榈酸/SiO_2 相变储湿复合材料的制备方法为：将 0.078 7 mol 的癸酸-棕榈酸加入到 SiO_2 溶胶中；用恒温磁力搅拌器在高速、60 ℃水浴条件下搅拌 15 min；再一次放入超声波功率为 100 W 的超声波中分散 45 min，使癸酸-棕榈酸均匀分散，以便其嵌入到 SiO_2 溶胶间隙中，将得到的水溶胶放到 60 ℃恒温水浴锅中陈化得到凝胶，再将凝胶放在干燥箱中 80 ℃下烘干 8 h 得到癸酸-棕榈酸/SiO_2 相变储湿复合材料。

1.3　性能测试及表征

1.3.1　湿性能测试

选取万分之一精密天平作为主要测试仪器，采用等温吸放湿法[13-14]，其测试步骤如下：首先，称取5 g 试样置于干燥箱中干燥，当试样间隔 24 h 的 3 次连续称量质量差小于 0.1%时则认为试样完全干燥。其次，将干燥后的试样放置在干燥皿中饱和盐溶液挡板的上方，当某一相对湿度条件下，试样间隔 24 h 的 3 次连续称量质量差小于 0.1%时则认为试样吸湿达到平衡，然后将试样放置在另一相对湿度环境中。再次重复上述步骤，周期称量试样在每种湿度环境中达到平衡后的质量并记录。上述测试过程共有 7 种相对湿度环境（饱和盐溶液的相对湿度（25 ℃）见表 1），变化范围为 32.78%～97.30%。放湿试验步骤同上。用试样的平衡含湿量表示试样储湿性能的强弱，计算公式为

$$u = \frac{m - m_0}{m_0} \tag{1}$$

式中：u 为试样平衡含湿量，g/g；m_0 为干燥状态下试样质量，g；m 为吸放湿后试样质量，g。

表 1　饱和盐溶液的相对湿度（25 ℃）

Table 1　Relative humidities of saturated salt solution (25 ℃)

Molecular formula	Relative humidity/%
$MgCl_2$	32.78
K_2CO_3	43.16
$Mg(NO_3)_2$	52.89
$CaCl_2$	64.92
NaCl	75.29
KCl	84.34
K_2SO_4	97.30

1.3.2　热性能测试

选取热电偶作为主要仪器，采用步冷曲线法[15]，其测试步骤如下：称取 2.5 g 试样放入试管，将热电偶的温度探头没入试样中（注意：在对多个样品分别进行测试时，热电偶的温度探头没入位置应保持一致），将试管放入 40 ℃水浴中，待试样温度升至 30 ℃，取出试管放入 10 ℃水浴中，待试样温度降至 15 ℃。30～15 ℃降温过程中热电偶每 5 s 对试样的温度采点 1 次，然后作图，用 30～15 ℃降温过程所需的时间表示试样控温性能的强弱。

1.3.3　表　征

采用德国 BRUKER VECIOR22 型傅里叶变换红外光谱仪分析癸酸-棕榈酸/SiO_2 相变储湿复合材料的组成结构；采用日本 JSM-6510LV 型扫描电镜分析癸酸-棕榈酸/SiO_2 相变储湿复合材料的微观形貌；采用德国 NANOPHOX 型激光粒度分析仪分析癸酸-棕榈酸/SiO_2 相变储湿复合材料的粒径分布；采用美国 Autosorb-1 型比表面积及孔径测定仪分析癸酸-棕榈酸/SiO_2 相变储湿复合材料的孔隙结构；采用美国 TA 仪器公司 Q600 型热重分析

http://fhclxb.buaa.edu.cn

仪分析癸酸-棕榈酸/SiO_2 相变储湿复合材料的热稳定性能；采用美国 TA2910 型差示扫描量热仪分析癸酸-棕榈酸/SiO_2 相变储湿复合材料的热性能。

2 结果与讨论

2.1 组成结构

图 1 为 SiO_2、癸酸-棕榈酸和癸酸-棕榈酸/SiO_2 相变储湿复合材料的 FTIR 谱图。可以看出，图 1(a)在 1 056.67 cm^{-1}处为环状 Si—O—Si 的反对称伸缩振动吸收峰，803.60 cm^{-1}处为 Si—O—Si 的对称伸缩振动吸收峰，在 1 612.00 cm^{-1}处为 H—O—H 的弯曲振动吸收峰，在 3 659.00 cm^{-1}和 935.73 cm^{-1}处出现 Si—OH 的弯曲振动吸收峰，说明所获得的 SiO_2 固体颗粒为无定形态。图 1(b)在 2 917.08 cm^{-1}和 2 849.56 cm^{-1}处为—CH_3 和—CH_2 的反对称伸缩振动、对称伸缩振动引起的 C—H 键伸缩振动峰，在 1 430.48 cm^{-1}和 943.09 cm^{-1}处为—OH 面内弯曲和面外弯曲振动引起的吸收峰，同时在 1 694.35 cm^{-1}处为 C═O 伸缩振动吸收峰，说明癸酸-棕榈酸主要以羧酸二聚体的形式存在。对比图 1(a)和图 1(b)可知，图 1(c)在2 918.70、2 852.00、1 708.20、1 430.72、1 055.99、937.62 和 797.88 cm^{-1}处出现无定形态 SiO_2 和癸酸-棕榈酸的吸收峰特征峰，其他特征峰只是位置发生转移或强弱发生变化，并且没有新特征峰的产生，说明癸酸-棕榈酸/SiO_2 相变储湿复合材料中癸酸-棕榈酸与 SiO_2 未发生明显的化学反应，仅仅是物理嵌合。

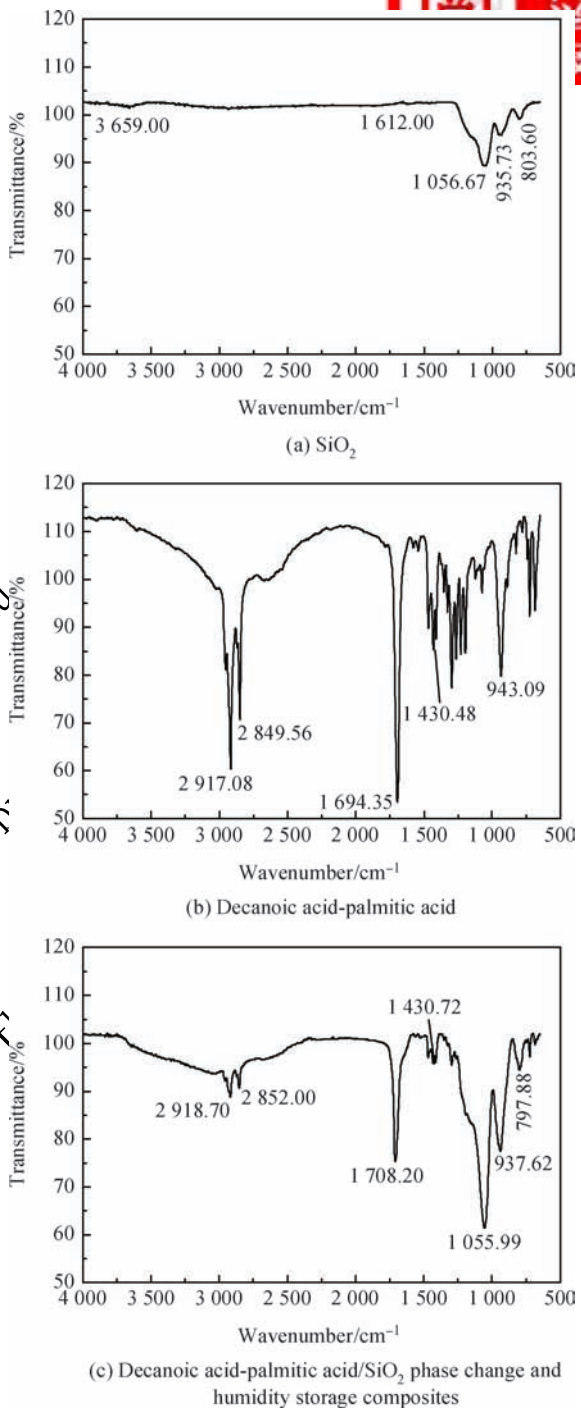


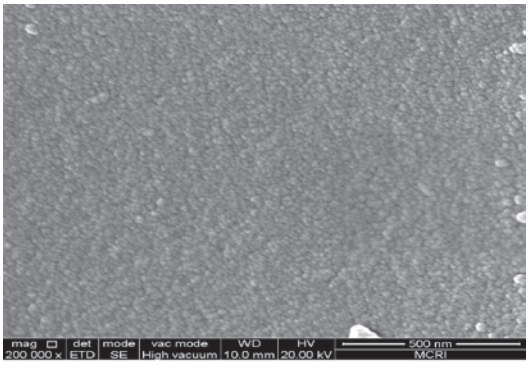
图 1 SiO_2、癸酸-棕榈酸和癸酸-棕榈酸/SiO_2 相变储湿复合材料的 FTIR 谱图

Fig. 1 FTIR spectra of SiO_2, decanoic acid-palmitic acid and decanoic acid-palmitic acid/SiO_2 phase change and humidity storage composites

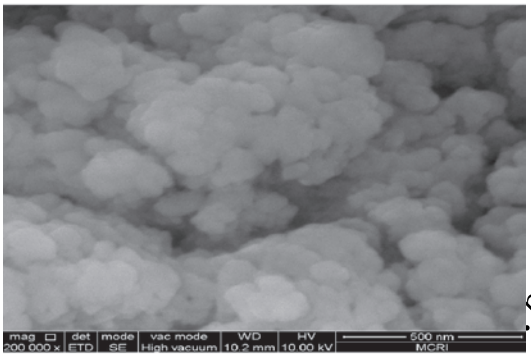
2.2 微观形貌

图 2 为 SiO_2 和癸酸-棕榈酸/SiO_2 相变储湿复合材料的 SEM 照片。可以看出，图 2(a)中作为载体材料的 SiO_2，其整体呈海绵状，颗粒通过聚集和短颈相连形成一种三维网络结构，颗粒之间形成了大量的蚯蚓状和球状孔隙，孔结构清晰且尺寸极小，因此具有较低的导热系数和良好的隔热性能，为负载癸酸-棕榈酸提供了足够的存储空间。图 2(b)中癸酸-棕榈酸/SiO_2 相变储湿复合材料外观呈现近球体，表面光滑圆润无明显凹陷，颗粒粒径较小且均匀性较好，不存在多个小球体串连现象和大面积薄层状有机物出现。说明癸酸-棕榈酸在表面张力和毛细管的作用下，被很好地包覆于 SiO_2 的网络孔隙结构中，在载体材料 SiO_2 表面无残留；同时载体材料 SiO_2 形成的 Si—O—Si 骨架，不仅提供一定的机械强度，而且起到定形的作用，有效解决了相变材料在相变发生时的液相渗漏和溢出问题，在宏观上始终保持癸酸-棕榈酸/SiO_2 相变储湿复合材料为固体状态。图 2(c)中由于采用溶

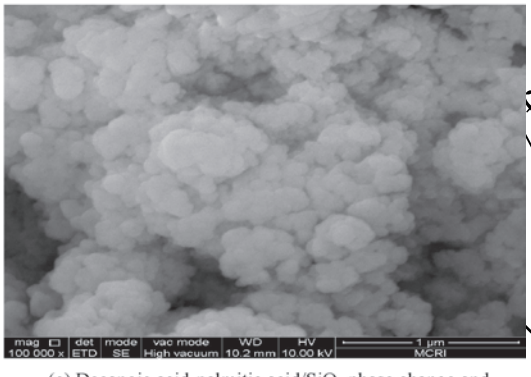
http://fhclxb.buaa.edu.cn



(a) SiO_2



(b) Decanoic acid-palmitic acid/SiO_2 phase change and humidity storage composites, high magnification



(c) Decanoic acid-palmitic acid/SiO_2 phase change and humidity storage composites, low magnification

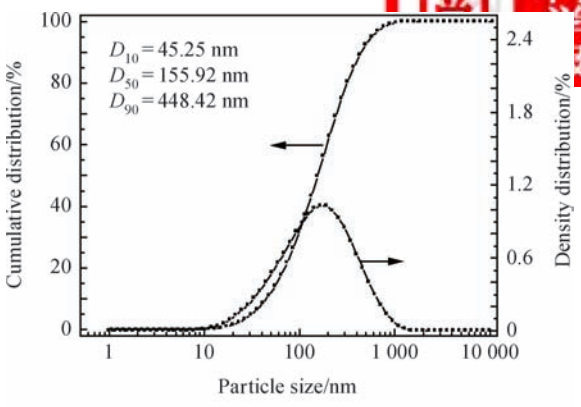
图 2　SiO_2 和癸酸-棕榈酸/SiO_2 相变储湿复合材料的 SEM 照片

Fig. 2　SEM photographs of SiO_2 and decanoic acid-palmitic acid/SiO_2 phase change and humidity storage composites

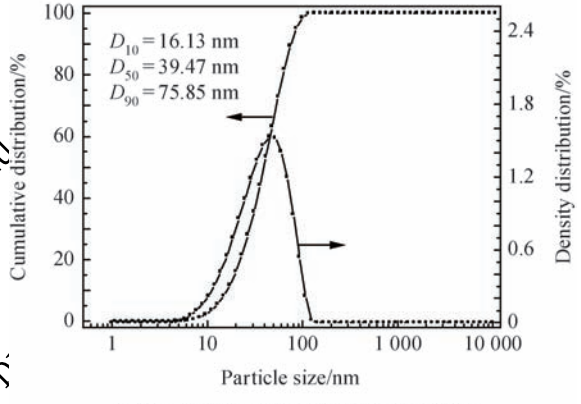
胶-凝胶法制备癸酸-棕榈酸/SiO_2 相变储湿复合材料，其颗粒表面形成吸附层，使复合材料颗粒之间形成较小规模的团聚体，导致复合材料粒径比 SiO_2 粒径有所增大，但是癸酸-棕榈酸/SiO_2 相变储湿复合材料粒径主要分布在 100 nm 左右，属于纳米级有机相变芯材/无机基体复合材料。

2.3　粒径分布

图 3 为以无水乙醇和去离子水为分散介质的 SiO_2 的 LPSA 测试结果。可以看出，图 3(a)中分



(a) Dispersion medium is absolute ethanol



(b) Dispersion medium is deionized water

图 3　SiO_2 的 LPSA 测试结果

Fig. 3　LPSA test results of SiO_2

散介质为无水乙醇，测得 SiO_2 的 D_{10}=45.25 nm、D_{50}=155.92 nm 和 D_{90}=448.42 nm，明显与图 2(a)测试结果不符合。图 3(b)中分散介质为去离子水，测得 SiO_2 的 D_{10}=16.13 nm、D_{50}=39.47 nm和 D_{90}=75.85 nm，基本与图 2(a)测试结果符合。这表明在相同分散条件下，去离子水对 SiO_2 的分散效果明显优于无水乙醇。这主要是因为去离子水是极性较强的分子，其极性值为 10.2，而无水乙醇是有机物，其极性值仅为 4.3，SiO_2 具有一定的极性，根据相似相容原理，极性介质——去离子水对 SiO_2 的分散作用较好。图 4 为以无水乙醇和去离子水为分散介质的癸酸-棕榈酸/SiO_2 相变储湿复合材料的 LPSA 测试结果。可以看出，图 4(a)中分散介质为无水乙醇，测得癸酸-棕榈酸/SiO_2 相变储湿复合材料的 D_{10}=48.29 nm、D_{50}=257.98 nm 和 D_{90}=1 444.28 nm，明显与图 2(b)和图 2(c)测试结果不符合。图 4(b)中分散介质为去离子水，癸酸-棕榈酸/SiO_2 相变储湿复合材料的 D_{10}=50.55 nm、D_{50}=82.14 nm 和 D_{90}=125.15 nm，

http://fhclxb.buaa.edu

赠阅 复合材料学报

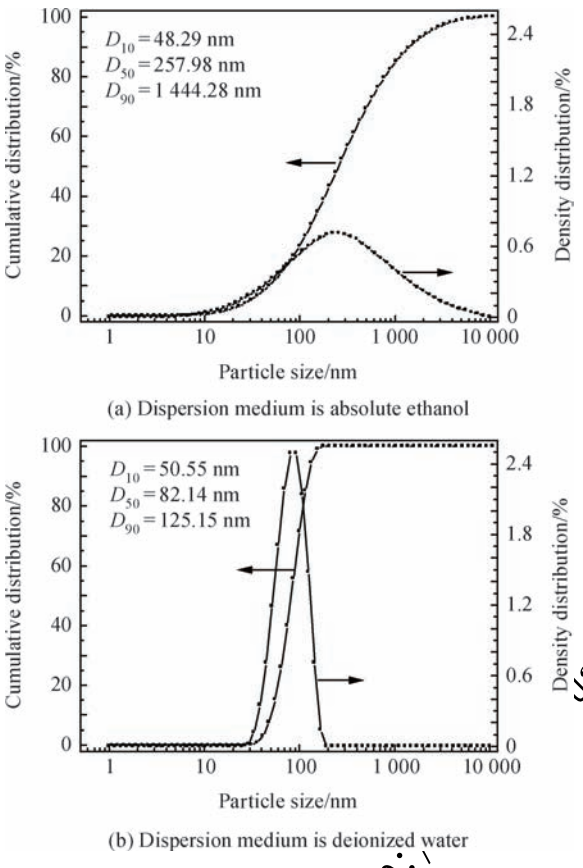


图 4　癸酸-棕榈酸/SiO_2 相变储湿复合材料的 LPSA 测试结果

Fig. 4　LPSA test results of decanoic acid-palmitic acid/SiO_2 phase change and humidity storage composites

基本与图 2(b)和图 2(c)测试结果符合。癸酸-棕榈酸/SiO_2 相变储湿复合材料的 LPSA 测试结果与 SiO_2 的LPSA测试结果基本一致，说明癸酸-棕榈酸/SiO_2 相变储湿复合材料与 SiO_2 一样具有较好的亲水性，在有机溶液中分散性差。从而进一步验证了癸酸-棕榈酸/SiO_2 相变储湿复合材料中癸酸-棕榈酸被包覆于 SiO_2 的网络孔隙结构中，癸酸-棕榈酸无泄漏，在 SiO_2 表面无残留。

2.4　孔结构

图 5 为 SiO_2 和癸酸-棕榈酸/SiO_2 相变储湿复合材料的吸附等温曲线。图 5(a)中 SiO_2 曲线与吸附等温线的 BET(Brunauer、Emmett 和 Teller)分类中Ⅰ型吸附等温线(Langmuir 等温线)相似；在吸附曲线前段，吸附量随相对压力的增加而急剧上升，随后增加放缓，并出现吸附平台，表明是窄孔进行吸附，其外表面积比孔内表面积小很多，吸附容量受孔体积控制。图 5(b)中癸酸-棕榈酸/SiO_2 相变储湿复合材料曲线与吸附等温线的 BET 分类中Ⅲ型吸附等温线接近；在吸附曲线前段的低压区，吸附量较少，且不出现拐点，表明吸附剂和吸附质之间的作用力较弱；在吸附曲线后段的高压区，吸附量随相对压力的增加而急剧上升，表现出有孔充填。进一步分析图 5，图 5(b)中癸酸-棕榈酸/SiO_2 相变储湿复合材料吸附等温线的吸附曲线和脱附曲线在压力较高的部分不重合，形成吸附回线，同时根据 de Boer 提出的吸附回线分类和国际纯化学与应用化学联合会(IUPAC)在此基础上推荐的分类可知[16]，所呈现的吸附回线与 de Boer 提供的 B 类回线和 IUPAC 推荐的 H3 型回线接近，表明癸酸-棕榈酸/SiO_2 相变储湿复合材料孔隙主要由纳米孔组成，且结构具有一定的无规则(无定形)孔特征，颗粒内部孔结构具有平行壁的狭缝状孔特征，与图 2 测试结果基本一致。

根据吸附等温曲线，同时依据 DR(Dubinin 和

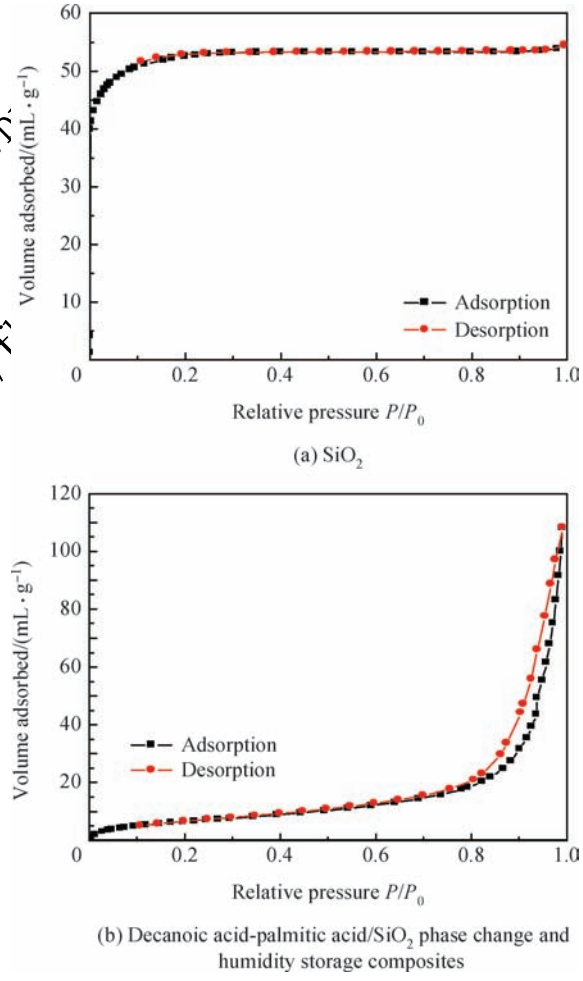


图 5　SiO_2 和癸酸-棕榈酸/SiO_2 相变储湿复合材料的吸附等温曲线

Fig. 5　Adsorption isotherms of SiO_2 and decanoic acid-palmitic acid/SiO_2 phase change and humidity storage composites

http://fhclxb.hgaa.edu.cn

赠阅 复合材料学报

Radushkevich)法、T-Plot 法和 BET 模型[17-18]对 SiO_2 和癸酸-棕榈酸/SiO_2 相变储湿复合材料的孔进行分析，通过计算可知 SiO_2 的孔体积为 0.083 3 mL/g、孔比表面积为163.47 m^2/g、平均孔直径为 2.06 nm，癸酸-棕榈酸/SiO_2 相变储湿复合材料的孔体积为 0.010 7 mL/g、孔比表面积为 25.16 m^2/g、平均孔直径为 26.63 nm，表明癸酸-棕榈酸/SiO_2 相变储湿复合材料的孔体积和孔比表面积大幅减小。这是因为：一方面癸酸-棕榈酸/SiO_2 相变储湿复合材料的粒径较大；另一方面癸酸-棕榈酸被较好地填充于载体材料 SiO_2 的网络孔隙结构。

2.5　热稳定性能

图 6 为 SiO_2、癸酸-棕榈酸和癸酸-棕榈酸/SiO_2 相变储湿复合材料的 TGA 曲线。可以看出，癸酸-棕榈酸的初始失重温度为 80 ℃左右，100～225 ℃是其主要失重区间，主要是由癸酸-棕榈酸的挥发所引起的，225 ℃时癸酸-棕榈酸的失重率已经达到 95%以上，700 ℃时癸酸-棕榈酸的失重率为 98.48%，基本完全挥发。载体材料 SiO_2 在 700 ℃时的质量损失率仅为 10.50%，这是由 SiO_2 中所吸附的水分和残存的有机基团挥发所导致。癸酸-棕榈酸/SiO_2 相变储湿复合材料的初始失重温度明显后延，即 120 ℃左右，并且失重区间大幅延长，说明作为载体材料的 SiO_2 对癸酸-棕榈酸的挥发起到一定的抑制作用。同时可以看出癸酸-棕榈酸/SiO_2 相变储湿复合材料的失重分为 3 个过程：第 1 阶段失重约为 10.27%，主要是试样中残留的乙醇和水分所造成的；第 2 阶段为 185～250 ℃，其失重速率最高，失重约为 31.59%，主要是由癸酸-棕榈酸的挥发所引起的；第 3 阶段失重约为 17.40%，主要是由样品中缔合羟基脱水以及杂质挥发所造成的。进一步分析图 6 可知，癸酸-棕榈酸/SiO_2 相变储湿复合材料在 120 ℃以下具有良好的热稳定性，但是当环境温度高于 120 ℃时，所包裹的癸酸-棕榈酸容易分解挥发而产生质量损失，这会严重影响癸酸-棕榈酸/SiO_2 相变储湿复合材料的蓄热性能。因此，癸酸-棕榈酸/SiO_2 相变储湿复合材料适用于室温相变蓄热领域材料，尤其是室温调节以及相变建筑材料。

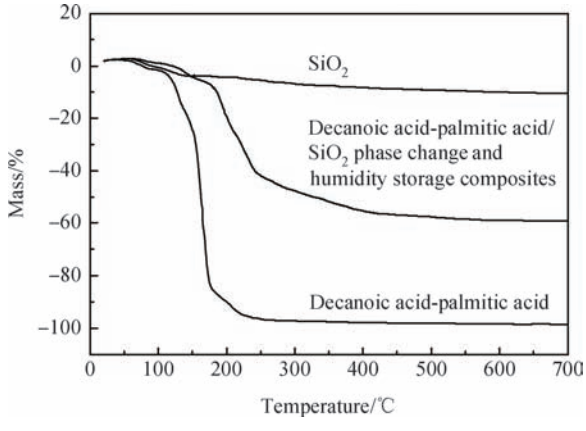


图 6　SiO_2、癸酸-棕榈酸和癸酸-棕榈酸/SiO_2 相变储湿复合材料的 TGA 曲线

Fig. 6　TGA curves of SiO_2, decanoic acid-palmitic acid and decanoic acid-palmitic acid/SiO_2 phase change and humidity storage composites

2.6　热性能

图 7 为癸酸-棕榈酸和癸酸-棕榈酸/SiO_2 相变储湿复合材料的 DSC 曲线，下部曲线为癸酸-棕榈酸和癸酸-棕榈酸/SiO_2 相变储湿复合材料升温过程，这一过程应为固-液相变过程；上部曲线为癸酸-

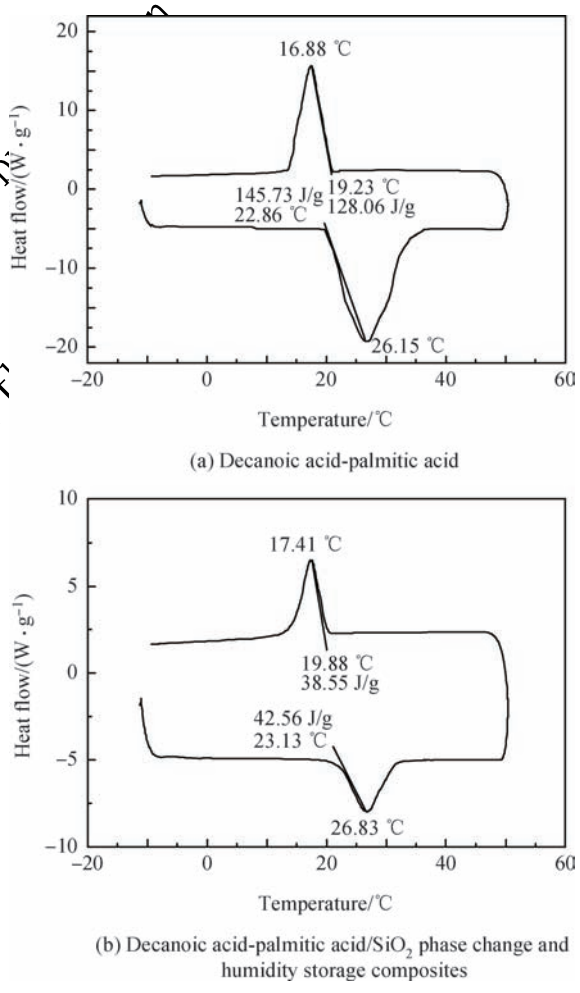


图 7　癸酸-棕榈酸和癸酸-棕榈酸/SiO_2 相变储湿复合材料的 DSC 曲线

Fig. 7　DSC curves of decanoic acid-palmitic acid and decanoic acid-palmitic acid/SiO_2 phase change and humidity storage composites

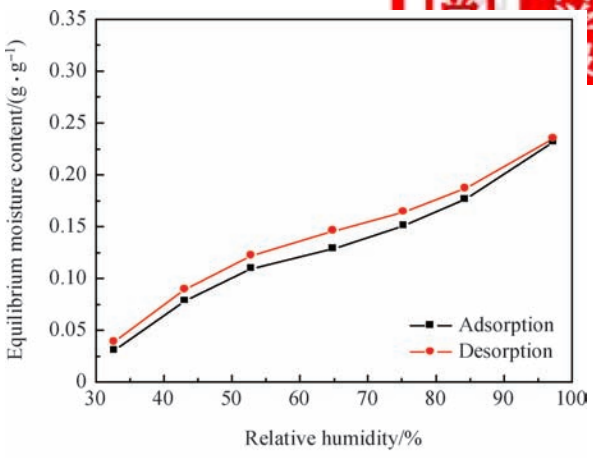
http://fhclxb.buaa.edu.cn

棕榈酸和癸酸-棕榈酸/SiO_2 相变储湿复合材料降温过程，是升温过程的逆过程。由图 7(a)可以看出，从 0～50 ℃的升温过程中，癸酸-棕榈酸的相变温度为 22.86 ℃，相变潜热为 145.73 J/g；从 50～0 ℃的降温过程中，癸酸-棕榈酸的相变温度为 19.23 ℃，相变潜热为 128.06 J/g。由图 7(b)可以看出，从 0～50 ℃的升温过程中，癸酸-棕榈酸/SiO_2 相变储湿复合材料的相变温度为 23.13 ℃，相变潜热为 42.56 J/g；从 50～0 ℃的降温过程中，癸酸-棕榈酸/SiO_2 相变储湿复合材料的相变温度为 19.88 ℃，相变潜热为 38.55 J/g。进一步分析可知，根据癸酸-棕榈酸和癸酸-棕榈酸/SiO_2 相变储湿复合材料的相变潜热可以推算出，癸酸-棕榈酸/SiO_2 相变储湿复合材料中癸酸-棕榈酸的质量分数为 29.21%～30.10%，与图 6 的 TGA 测试结果，即第 2 阶段失重约为 31.59%基本一致；癸酸-棕榈酸/SiO_2 相变储湿复合材料的相变温度为 19.88～23.13 ℃，相变潜热为 38.55～42.56 J/g，满足人体舒适温度范围，具有较强的控温性能，适合在建筑领域中广泛应用。

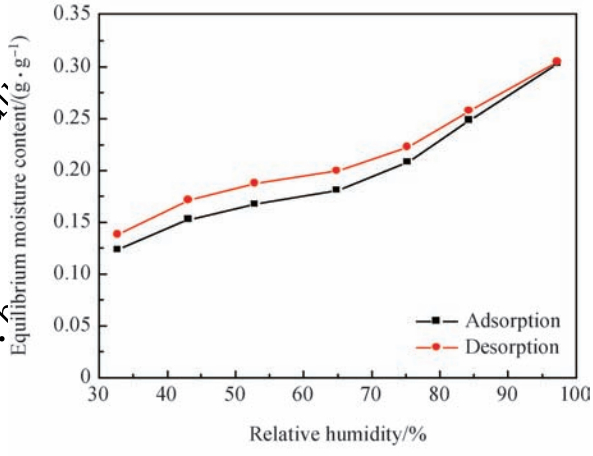
2.7 相变储湿性

图 8 为 SiO_2 和癸酸-棕榈酸/SiO_2 相变储湿复合材料的平衡含湿量。对比 SiO_2，癸酸-棕榈酸/SiO_2 相变储湿复合材料具有较好的吸放湿性能，在相对湿度为 97.30%时，其平衡含湿量达到 0.303 2～0.304 5 g/g，而且在舒适湿度范围40%～65%之间的吸湿平衡含湿量为 0.152 6～0.180 6 g/g，放湿平衡含湿量为 0.171 0～0.199 2 g/g。这是因为尽管 SiO_2 具有较大的孔体积和孔比表面积，但是平均孔直径仅为 2.06 nm，过小的孔径导致吸附容量受孔体积控制，不利于水分子的多层吸附；癸酸-棕榈酸/SiO_2 相变储湿复合材料的平均孔直径为 26.63 nm，适合对水分子进行多层吸附，从而提高了吸放湿性能。

图 9 为 SiO_2 和癸酸-棕榈酸/SiO_2 相变储湿复合材料的步冷曲线。可以看出，SiO_2 的步冷曲线在降温过程中呈现线性变化，表明 SiO_2 不具有潜热性能；癸酸-棕榈酸/SiO_2 相变储湿复合材料的步冷曲线在温度降至 23 ℃处出现明显的相变平台，且持续时间较长，表明癸酸-棕榈酸/SiO_2 相变储湿复合材料具有较好的控温性能，并且完全满足人体舒适温度区间的要求。这是载体材料 SiO_2 包裹与束缚相变材料的结果。



(a) SiO_2



(b) Decanoic acid-palmitic acid/SiO_2 phase change and humidity storage composites

图 8 SiO_2 和癸酸-棕榈酸/SiO_2 相变储湿复合材料的平衡含湿量

Fig. 8 Equilibrium moisture contents of SiO_2 and decanoic acid-palmitic acid/SiO_2 phase change and humidity storage composites

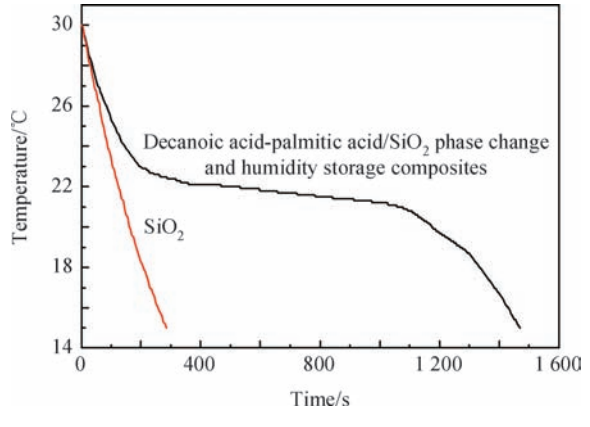


图 9 SiO_2 和癸酸-棕榈酸/SiO_2 相变储湿复合材料的步冷曲线

Fig. 9 Cooling curves of SiO_2 and decanoic acid-palmitic acid/SiO_2 phase change and humidity storage composites

http://fhclxb.buaa.edu.cn

赠阅 复合材料学报

综上所述，癸酸-棕榈酸/SiO_2 相变储湿复合材料具有较好的吸放湿性能和控温性能，其原因是载体材料 SiO_2 具有“笼”结构，其大量微孔形成三维空间网格结构既可以包裹与束缚相变材料，又可以吸附水分子，具有优良的相变储湿性能，可以有效降低室内环境温度和相对湿度的波动，提高室内环境舒适度。

3 结 论

(1) 以 SiO_2 作为载体材料，癸酸-棕榈酸作为相变材料，采用溶胶-凝胶法成功制备出了癸酸-棕榈酸/SiO_2 相变储湿复合材料，热湿性能测试表明：该复合材料不但具有良好的热性能，同时具备了优良的湿性能。

(2) 癸酸-棕榈酸/SiO_2 相变储湿复合材料中载体材料 SiO_2 为无定形态，癸酸-棕榈酸主要以羧酸二聚体的形式存在，癸酸-棕榈酸与 SiO_2 未发生明显的化学反应，仅仅是物理嵌合。

(3) 癸酸-棕榈酸/SiO_2 相变储湿复合材料外观呈现近球体，表面光滑圆润无明显凹陷，颗粒粒径较小且均匀性较好，无多小球状体串连现象和大面积薄层状有机物出现。癸酸-棕榈酸/SiO_2 相变储湿复合材料粒径主要分布在 100 nm 左右，属于纳米级有机相变芯材/无机基体复合材料。

(4) 以去离子水为分散介质，癸酸-棕榈酸/SiO_2 相变储湿复合材料的分散性较好，其颗粒粒径 $D_{10}=50.55$ nm、$D_{50}=82.14$ nm 和 $D_{90}=125.15$ nm，进一步验证了载体材料 SiO_2 对癸酸-棕榈酸良好的包裹效果。

(5) 癸酸-棕榈酸/SiO_2 相变储湿复合材料孔隙主要由纳米孔组成，且结构具有一定的无规则(无定形)孔特征，颗粒内部孔结构具有平行壁的狭缝状孔特征；孔体积为 0.010 7 mL/g、孔比表面积为 25.16 m^2/g、孔平均直径为 26.63 nm。

(6) 癸酸-棕榈酸/SiO_2 相变储湿复合材料的初始失重温度明显后延，并且失重区间大幅延长，说明作为载体材料的 SiO_2 对癸酸-棕榈酸的挥发起到一定的抑制作用。通过对比，可粗略估算出癸酸-棕榈酸在癸酸-棕榈酸/SiO_2 相变储湿复合材料中的质量分数约为 31.59%。

(7) 癸酸-棕榈酸/SiO_2 相变储湿复合材料的相变温度为 19.88～23.13 ℃，相变潜热为 38.55～42.56 J/g，满足人体舒适度的温度范围，适合在建筑领域中的广泛应用。

参考文献：

[1] LI M, KAO H T, WU Z S, et al. Study on preparation and thermal property of binary fatty acid and the binary fatty acids/diatomite composite phase change materials[J]. Applied Energy, 2011, 88(5): 1606-1612.

[2] LI M, KAO H T, WU Z S. Study on preparation and thermal properties of binary fatty acid/diatomite shape-stabilized phase change materials[J]. Solar Energy Materials & Solar Cells, 2011, 95(8): 2412-2416

[3] MOTAHAR S, NIKKAM N, ALEMRAJABI A A, et al. A novel phase change material containing mesoporous silica nanoparticles for thermal storage: A study on thermal conductivity and viscosity[J]. International Communications in Heat and Mass Transfer, 2014, 56: 114-120.

[4] WANG L Y, TSAI P S, YANG Y M. Preparation of silica microspheres encapsulating phase-change material by sol-gel method in O/W emulsion[J]. Journal of Micro Encapsulation, 2006, 23(1): 3-14.

[5] 张鸿，武晓华，王晓磊，等. 月桂酸/十六醇/二氧化硅复合相变材料的结构与性能[J]. 材料科学与工程学报，2010，28(5)：672-674.
ZHANG H, WU X H, WANG X L, et al. Structure and properties of lauric acid/cetyl alcohol/silicon dioxide composite phase change material[J]. Journal of Materials Science & Engineering, 2010, 28(5): 672-674 (in Chinese).

[6] 付路军，董发勤，杨玉山，等. 二元脂肪酸/SiO_2 复合相变储能材料的制备与表征[J]. 功能材料，2013，44(4)：1-4
FU L J, DONG F Q, YANG Y S, et al. Preparation and characterization of binary fatty acid/SiO_2 composite phase chang energy storage materials[J]. Journal of Functional Materials, 2013, 44(4): 1-4 (in Chinese).

[7] 尚建丽，张浩，董莉，等. 双壳微纳米相变胶囊制备影响因素的研究[J]. 材料研究学报，2015，29(2)：135-142.
SHANG J L, ZHANG H, DONG L, et al. Study of influential factors in double-shell phase change micro-nano capsules preparation[J]. Chinese Journal of Materials Research, 2015, 29(2): 135-142 (in Chinese).

[8] 尚建丽，王思，董莉. PAR/POL/SOD 复合微胶囊的制备及热湿性能研究[J]. 功能材料，2013，44(8)：1141-1144.
SHANG J L, WANG S, DONG L. Prepared of PAR/POL/SOD-composite-wall microencapsulated and research of energy storage and humidity-control performance[J]. Functional Materials, 2013, 44(8): 1141-1144 (in Chinese).

[9] SHANG J L, LI Q M, WANG Z J, et al. Preparing and studying of phase change energy storage materials[J]. Journal of Shanghai Jiaotong University (Science), 2010, 15(6): 668-670.

http://fhclxb.buaa.edu.cn

赠阅 复合材料学报

[10] 尚建丽，张浩，熊磊，等. 基于均匀设计优化制备癸酸-棕榈酸/SiO_2 复合相变材料[J]. 材料工程，2015，43(9)：94-102.
SHANG J L，ZHANG H，XIONG L，et al. Optimizing preparation of decanoic-palmitic acid/SiO_2 composite phase change materials based on uniform design[J]. Journal of Materials Engineering，2015，43(9)：94-102 (in Chinese).

[11] 张浩，何兆芳，黄新杰. Cu-Ce/TiO_2 的制备及其在室内甲醛气体中的光催化性能[J]. 稀土，2014，35(6)：72-78.
ZHANG H，HE Z F，HUANG X J. Preparation and indoor formaldehyde photocatalytic property of Cu-Ce/TiO_2 [J]. Chinese Rare Earths，2014，35(6)：72-78 (in Chinese)

[12] 张浩，黄凯，黄新杰. Ce-TiO_2 光催化涂料降解甲醛溶液的性能研究及预测模型[J]. 稀土，2014，35(4)：18-24.
ZHANG H，HUANG K，HUANG X J. Study on degradation effect of Ce-TiO_2 photocatalyst coating on formaldehyde solution and its prediction model[J]. Chinese Rare Earths，2014，35(4)：18-24 (in Chinese)

[13] 李魁山，张旭，韩星，等. 建筑材料等温吸放湿曲线性能实验研究[J]. 建筑材料学报，2009，12(1)：81-84.
LI K S，ZHANG X，HAN X，et al. Experimental research of isothermal sorption curve of building materials[J]. Journal of Building Materials，2009，12(1)：81-84 (in Chinese).

[14] 黄子硕，于航，张美玲. 建筑调湿材料吸放湿速度变化规律[J]. 同济大学学报(自然科学版)，2014，42(2)：310-314.
HUANG Z S，YU H，ZHANG M L. Humidity-control materials and their humidity absorption and desorpttion rate variation[J]. Journal of Tongji University (Natural Science)，2014，42(2)：310-314 (in Chinese).

[15] 于永生，井强山，宋方方. 十六醇/十六酸/十二酸三元复合相变体系研究[J]. 建筑材料学报，2013，16(1)：97-101.
YU Y S，JING Q S，SONG F F. Study on the ternary phase change system of H/PA/LA[J]. Journal of Building Materials，2013，16(1)：97-101 (in Chinese)

[16] DE BOER J H. The structure and properties of porous materials[M]. London：Butter Worth，1958：77-79.

[17] ZHANG Y J，CHAI Q. Alkali-activated blast furnace slag-based nanomaterial as a novel catalyst for synthesis of hydrogen fuel[J]. Fuel，2014，115：84-87.

[18] CHEN S C，WANG R S，Surface area，pore size distribution and microstructure of vacuum getter[J]. Vacuum，2011，85(10)：909-914.

Preparation and characterization of decanoic acid-palmitic acid/SiO_2 phase change and humidity storage composites

SHANG Jianli，ZHANG Hao

(College of Materials and Mineral Resource，Xi'an University of Architecture and Technology，Xi'an 710055，China)

Abstract：With SiO_2 as the carrier，decanoic acid-palmitic acid as phase change material，decanoic acid-palmitic acid/SiO_2 phase change and humidity storage composites were prepared by sol-gel method. The performance were tested and characterized by using isothermal moisture adsorption and desorption method，cooling curve method，FT-IR，SEM，laser particle size analyzer(LPSA)，BET，TGA and DSC etc. The results show that carrier material SiO_2 of decanoic acid-palmitic acid/SiO_2 phase change and humidity storage composites with cage structure have a large number of microporous forming 3D space grid structure. It can both package and constraint with phase change materials by physical chimeric way of decanoic acid-palmitic acid and SiO_2，and adsorb water molecules by hydrophilic properties of SiO_2. It has good heat-moisture property. Decanoic acid-palmitic acid/SiO_2 phase change and humidity storage composites have smooth surface with no obvious depression，particle size is small and has good uniformity (particle size is 82.14 nm，micropore volume is 0.010 7 mL/g，micropore specific surface area is 25.16 m^2/g，micropore average diameter is 26.63 nm)，and it belongs to nanoscale organic phase change core material/inorganic matrix composite；phase change temperature is 19.88-23.13 ℃，phase change latent heat is 38.55-42.56 J/g，mass fraction of decanoic acid-palmitic acid is about 31.59%，it meets the comfort of the human body temperature range and is suitable for widely use in construction field.

Keywords：decanoic acid-palmitic acid；SiO_2；composites；moisture adsorption and desorption；temperature control

http://fhclxb.buaa.edu.cn

复合材料学报
Acta Materiae Compositae Sinica
第 33 卷 第 2 期 2月 2016 年
Vol. 33 No. 2 February 2016
DOI：10.13801/j.cnki.fhclxb.20150701.001

赠阅 复合材料学报

陶瓷添加物对 Ti_3SiC_2 基复合材料抗氧化性的影响

全下文载

田养利[1,2]，尹洪峰[1,*]，陈金学[1]，汤云[1]，袁蝴蝶[1]
（1. 西安建筑科技大学 材料与矿资学院，西安 710055；2. 西安建筑科技大学华清学院 材料与矿资工程系，西安 710043）

摘 要： 为研究陶瓷添加物对 Ti_3SiC_2 基复合材料性能的影响，首先，采用反应热压烧结法制备了 Ti_3SiC_2 材料及陶瓷添加物含量均为 30wt%的 SiC/Ti_3SiC_2、Al_2O_3/Ti_3SiC_2 和 $MgAl_2O_4$/Ti_3SiC_2 复合材料。然后，测试了材料的力学性能和导电性，在 1 373～1 773 K 温度范围内对 Ti_3SiC_2 基复合材料的抗氧化性进行了研究，并对其烧结试样的物相组成和显微结构等进行了表征。结果表明：Ti_3SiC_2 在高温氧化后的主要产物为 TiO_2 和 SiO_2；氧化层分为内外 2 层，内层由 TiO_2 与 SiO_2 这 2 相混合组成，外层为 TiO_2；氧化层中存在大量显气孔，结构较为疏松，导致抗氧化性较差。与 Al_2O_3/Ti_3SiC_2 和 $MgAl_2O_4$/Ti_3SiC_2 复合材料相比，SiC/Ti_3SiC_2 复合材料具有更好的抗氧化性。

关键词： 陶瓷添加物；热压烧结；Ti_3SiC_2；复合材料；抗氧化性
中图分类号： TB332 **文献标志码：** A **文章编号：** 1000-3851(2016)02-0350-08

Ti_3SiC_2 材料结合了金属与陶瓷的许多优良性能，具有良好的导热性、导电性、屈服强度、高熔点、热稳定性，同时，在高温下还具有塑性。众多的优良性能使 Ti_3SiC_2 有望在高温结构陶瓷、电极材料、可加工陶瓷材料及自润滑材料等领域得到应用[1-3]，因此受到材料界的重视。但是纯 Ti_3SiC_2 材料在高于 1 100 ℃时抗氧化性较差，同时由于高温塑性变形导致其在高温下的强度降低，其使用范围受到限制[4-6]。

目前，研究者们一般通过材料复合来制备综合性能优异的 Ti_3SiC_2 基复合材料。Li 等[3]采用热压烧结法制备了 Ti_3SiC_2 材料，并对 Ti_3SiC_2 材料的组织结构和力学性能进行了研究；梅炳初等[7]研究了 $Ti_3Si_{1-x}Al_xC_2$ 材料的高温氧化行为，发现其在 900～1 300 ℃下于空气中的恒温氧化行为遵循抛物线规律，在 1 200 ℃和 1 300 ℃下于空气中的恒温氧化行为是两步抛物线过程；Tang 等[8]研究了 SiC/Ti_3SiC_2 复合材料在空气气氛下氧化 10 h 后的氧化行为和氧化机制，发现复相陶瓷的等温动力学曲线为抛物线型或抛物线型-直线型；尹洪峰等[9]研究了热压温度、SiC 粒度和含量对 SiC/Ti_3SiC_2 复合材料相组成、致密度及应力-应变曲线的影响，发现当 SiC 含量低于 50wt%时，随着 SiC 含量的增加，复合材料的弯曲强度和断裂韧性提高；而当 SiC 含量达到 50wt%时，复合材料的强度和断裂韧性降低，常温下表现为非脆性断裂。

但是，对不同添加物的引入对 Ti_3SiC_2 基复合材料抗氧化性的影响方面，目前还鲜有文献报道。笔者以 SiC、Al_2O_3 和 $MgAl_2O_4$ 这 3 种陶瓷为添加物，试图在提高复合材料力学性能的同时提高其高温抗氧化性。为此，采用反应热压烧结法制备了 Ti_3SiC_2 基复合材料，并对其相组成、致密度、导电性、力学性能和抗氧化性进行了研究。

1 实验材料及方法

采用的实验材料有：TiC 微粉，粒度不大于 2.6 μm，纯度为 99.9%，北京兴荣源科技有限公司；Ti 微粉，粒度不大于 45 μm，纯度为 99.5%，宝鸡市赛特钛业有限公司；Si 微粉，粒度不大于 45 μm，纯度为 99.5%，中钢集团洛阳耐火材料研究院；SiC 微粉，粒度不大于 7 μm，纯度为 99.8%，上海超威纳米科技有限公司；Al_2O_3 微粉，平均粒

收稿日期： 2015-03-13；**录用日期：** 2015-05-08；**网络出版时间：** 2015-07-01 09:21
网络出版地址： www.cnki.net/kcms/detail/11.1801.TB.20150701.0921.001.html
基金项目： 国家自然科学基金青年基金(51302206)
通讯作者： 尹洪峰，博士，教授，博士生导师，研究方向为陶瓷基复合材料、耐火材料及固体废弃物综合利用。 E-mail：yinhf01@163.com

引用格式： *田养利，尹洪峰，陈金学，等. 陶瓷添加物对 Ti_3SiC_2 基复合材料抗氧化性的影响[J]. 复合材料学报，2016，33(2)：350-357. TIAN Y L，YIN H F，CHEN J X，et al. Effects of ceramic additives on oxidation resistance of Ti_3SiC_2 matrix composites[J]. Acta Materiae Compositae Sinica，2016，33(2)：350-357 (in Chinese).*

http://fhclxb.buaa.edu.cn

赠阅 复合材料学报

度为7.0 μm，纯度为 99.5%，济源市鑫源陶瓷材料有限公司；$MgAl_2O_4$ 微粉，平均粒度为 4.3 μm，纯度为 99.9%，三门峡电熔刚玉有限责任公司。

首先，将 TiC、Si 和 Ti 按照 2.0∶1.2∶1.0 的物质的量之比进行配料，制备纯 Ti_3SiC_2；然后，分别引入 30wt%的 SiC、Al_2O_3 和 $MgAl_2O_4$；接着，将粉料置于树脂球磨罐内，以无水乙醇为介质，在行星式球磨机中湿混 3 h；最后，将混合均匀的粉料干燥后置于石墨磨具内进行热压烧结。烧结工艺如下：烧结温度为 1 450 ℃，升温速率为 10 ℃/min，热压压力为 25 MPa，保温时间为 3 h，气氛条件为真空。采用反应热压烧结法在 ZT-50-20Y 型真空热压炉内制备 Ti_3SiC_2 基复合材料。氧化实验在 TGA-16-20P 型高温炉中进行，样品在空气气氛下恒温氧化 20 h，氧化温度为 1 100～1 500 ℃，试样尺寸为7 mm×7 mm×10 mm。

采用日本理学公司的 DMAX-2400 型转靶 ray 衍射仪测定试样物相组成。采用阿基米德法测试试样的体密度和表观气孔率。利用美国 FEI 公司的 Quanta 200FEG 型扫描电镜观察试样的显微结构。在试样剖面上选取 3 个典型部位观察其显微结构，用 Nano Measurer 软件分别在每个点上测量 15 组数据，取均值作为测试试样的氧化层厚度。

2 结果与讨论

2.1 相组成

1 450℃下，Ti_3SiC_2 材料和 Ti_3SiC_2 基复合材料的 XRD 谱图如图 1 所示。可以明显地看到，添加不同物质烧结后的复合材料主晶相依然为 Ti_3SiC_2，次晶相分别为 SiC、Al_2O_3 和 $MgAl_2O_4$，同时含有少量杂质 TiC 相，说明 TiC 相伴生在 Ti_3SiC_2 中，这与相关文献报道[3, 10]相符。

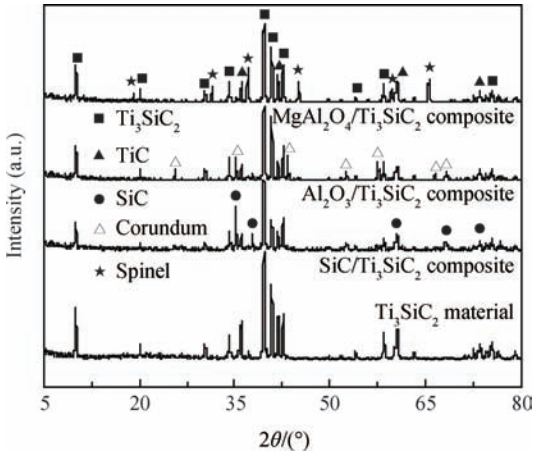


图 1 Ti_3SiC_2 材料和 Ti_3SiC_2 基复合材料的 XRD 谱图

Fig. 1 XRD patterns of Ti_3SiC_2 material and Ti_3SiC_2 matrix composites

2.2 致密度

Ti_3SiC_2 材料和 Ti_3SiC_2 基复合材料的体密度及表观气孔率如表 1 所示。可知，Ti_3SiC_2 材料的体密度和表观气孔率均高于理论值；这是因为存在杂质相 TiC，TiC 的密度(4.93 g/cm³)高于 Ti_3SiC_2 的密度(4.52 g/cm³)。引入第二相后，体积密度降低。这一方面是由于 SiC (3.27 g/cm³)、Al_2O_3 (3.98 g/cm³)和 $MgAl_2O_4$ (3.58 g/cm³)的密度均比 Ti_3SiC_2 的密度低；另一方面，添加第二相后试样配料中 Ti 的含量降低，在反应热压过程中借助于金属 Ti 塑性变形的填充作用对致密化的贡献降低，试样难于致密化。从表 1 中还可以看出，加入陶瓷添加物后，复合材料的气孔率略有上升，但总体上看相差不大；气孔率最大的试样为 Al_2O_3/Ti_3SiC_2 复合材料，其气孔率为 1.28%；这与添加物均按照相同的质量分数引入且 SiC 密度较小有关[11-12]。

表 1 Ti_3SiC_2 材料和 Ti_3SiC_2 基复合材料的体密度及表观气孔率

Table 1 Volume densities and apparent porosities of Ti_3SiC_2 material and Ti_3SiC_2 matrix composites

Sample	Volume density/(g·cm⁻³)	Apparent porosity/%
Ti_3SiC_2 material	4.58	0.16
SiC/Ti_3SiC_2 composite	4.10	1.28
Al_2O_3/Ti_3SiC_2 composite	4.32	0.17
$MgAl_2O_4/Ti_3SiC_2$ composite	4.21	0.17

2.3 导电性

Ti_3SiC_2 材料和 Ti_3SiC_2 基复合材料的导电性如图 2 所示。可见，与添加 SiC 或 $MgAl_2O_4$ 时相比，添加 Al_2O_3 时 Ti_3SiC_2 基复合材料的电导率更高，可以得出导电性由强到弱依次为 Ti_3SiC_2 材料、Al_2O_3/Ti_3SiC_2、$MgAl_2O_4/Ti_3SiC_2$ 和 SiC/Ti_3SiC_2 复合材料。

2.4 力学性能

图 3 为 Ti_3SiC_2 材料和 Ti_3SiC_2 基复合材料的抗弯强度。可见，与添加 SiC 或 $MgAl_2O_4$ 时相比，添加 Al_2O_3 时复合材料的抗弯强度更高，可以得出抗弯强度由强到弱依次为 Al_2O_3/Ti_3SiC_2 复合材料、Ti_3SiC_2 材料、$MgAl_2O_4/Ti_3SiC_2$ 和 SiC/Ti_3SiC_2 复合材料。

http://fhclxb.buaa.edu.cn

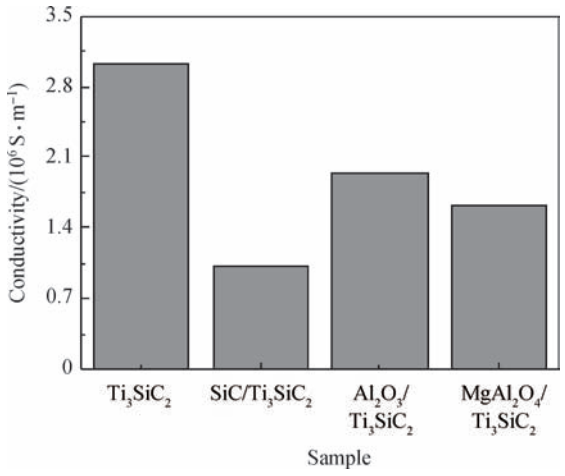


图 2　Ti_3SiC_2 材料和 Ti_3SiC_2 基复合材料的导电性

Fig. 2　Conductivities of Ti_3SiC_2 material and Ti_3SiC_2 matrix composites

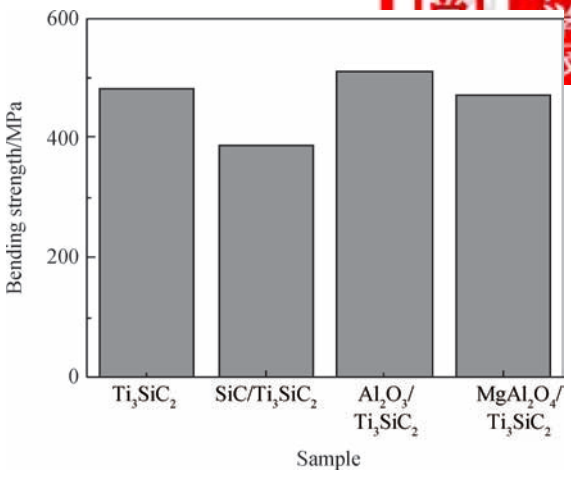


图 3　Ti_3SiC_2 材料和 Ti_3SiC_2 基复合材料的抗弯强度

Fig. 3　Bending strength of Ti_3SiC_2 material and Ti_3SiC_2 matrix composites

2.5　抗氧化性

图 4 为 Ti_3SiC_2 材料和 Ti_3SiC_2 基复合材料在不同温度下氧化 20 h 后的 XRD 谱图。可见，Ti_3SiC_2 材料在 1 200 ℃以上的抗氧化性较差，其氧化总反应[13]为 $Ti_3SiC_2+O_2\rightarrow TiO_2+SiO_2+CO$(g)，产物主要是金红石型 TiO_2(下文所提 TiO_2 均为金红石型)。当氧化温度超过 1 200 ℃时，Ti_3SiC_2 和 TiC 的特征峰几乎消失；温度越高，主晶相 TiO_2 的特征峰也越高；同时，还出现了方石英型 SiO_2(下文所提 SiO_2 均为方石英型)的衍射峰，说明氧化程

http://hcxb.buaa.edu.cn
buaa.edu.cn

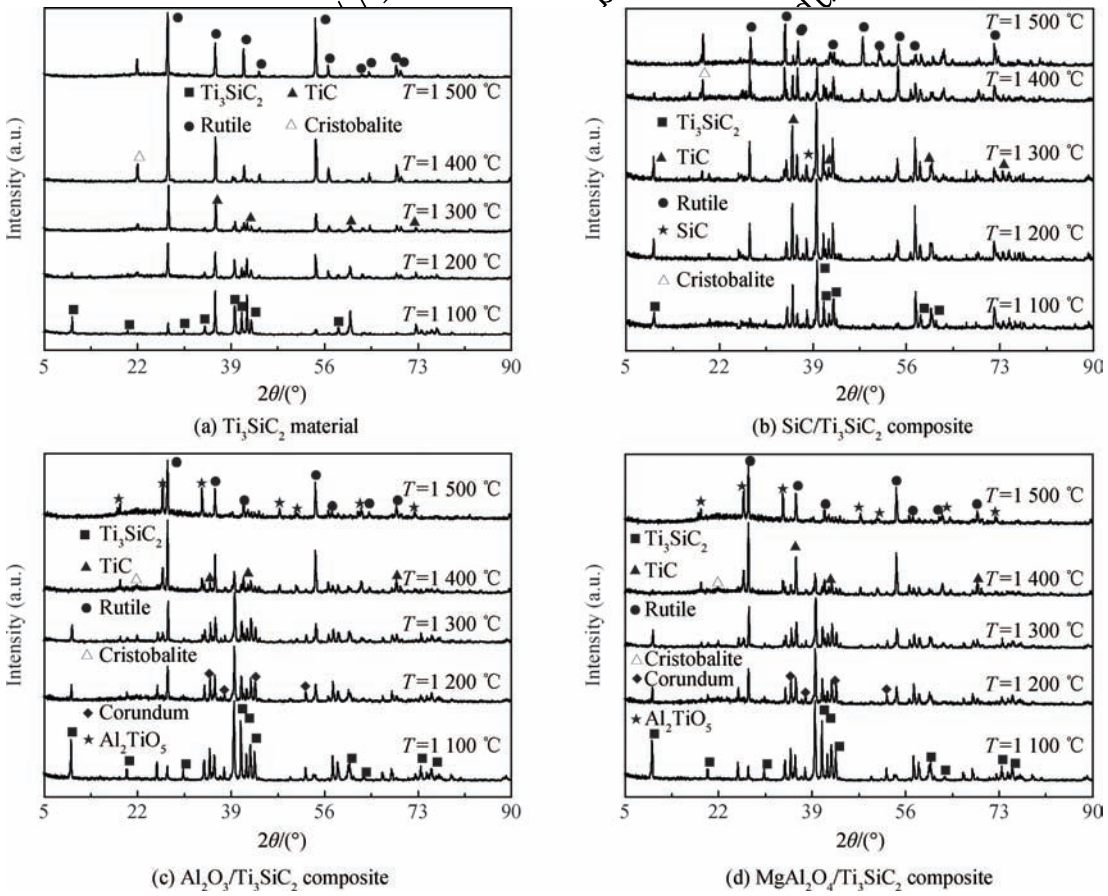


图 4　Ti_3SiC_2 材料和 Ti_3SiC_2 基复合材料在不同温度下氧化 20 h 后的 XRD 谱图

Fig. 4　XRD patterns of Ti_3SiC_2 material and Ti_3SiC_2 matrix composites after oxidation at different temperatures for 20 h

赠阅 复合材料学报

度进一步提高。第二相的引入能有效防止 Ti_3SiC_2 氧化。由图 4(a)可以看出，Ti_3SiC_2 材料在 1 400 ℃下氧化 20 h 后，Ti_3SiC_2 的特征峰完全消失；而 SiC/Ti_3SiC_2 和 Al_2O_3/Ti_3SiC_2 复合材料在氧化温度超过 1 400 ℃后，谱图中仍存在微弱的 Ti_3SiC_2 特征峰。这是因为引入添加物后，试样高温氧化的主要产物除了 TiO_2 以外，还包括 SiO_2、Al_2TiO_5 和 $Mg_{0.6}Al_{0.8}Ti_{1.6}O_5$，其中 Al_2TiO_5 和 $Mg_{0.6}Al_{0.8}Ti_{1.6}O_5$ 均是由 Ti_3SiC_2 在高温氧化后生成 TiO_2，TiO_2 再分别与 Al_2O_3 和 $MgAl_2O_4$ 反应生成的，反应方程式[14]为

$$TiO_2+Al_2O_3\rightarrow Al_2TiO_5 \quad (1)$$

$$TiO_2+MgAl_2O_4\rightarrow Mg_{0.6}Al_{0.8}Ti_{1.6}O_5 \quad (2)$$

Ti_3SiC_2 材料和 Ti_3SiC_2 基复合材料在不同温度下氧化 20 h 后的氧化层厚度如图 5 所示。可见，当氧化温度为 1 100 ℃时，不同试样的氧化层厚度基本相当；但当氧化温度超过 1 200 ℃时，氧化层厚度有明显区别，Ti_3SiC_2 材料的氧化层厚度大于其他 3 种 Ti_3SiC_2 基复合材料的，氧化层厚度由大到小依次为 Ti_3SiC_2 材料、$MgAl_2O_4/Ti_3SiC_2$、Al_2O_3/Ti_3SiC_2 和 SiC/Ti_3SiC_2 复合材料。样品氧化层厚度的差异随着氧化温度的提高而变得愈加明显；Ti_3SiC_2 材料在 1 500 ℃下氧化 20 h 后，氧化层厚度可达 3.6 mm，而此时 SiC/Ti_3SiC_2 复合材料的氧化层厚度仅为 2.1 mm，降低了 41.7%；氧化层厚度越薄，试样越不易氧化，说明其抗氧化性越好。

图 6 为 Ti_3SiC_2 材料和 Ti_3SiC_2 基复合材料在 1 400 ℃下氧化 20 h 后的氧化层。可见，氧化层中皆有一定量的气孔。Ti_3SiC_2 材料的氧化层气孔率

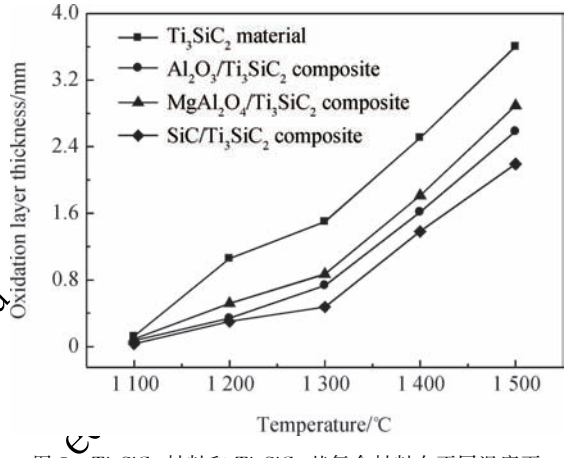
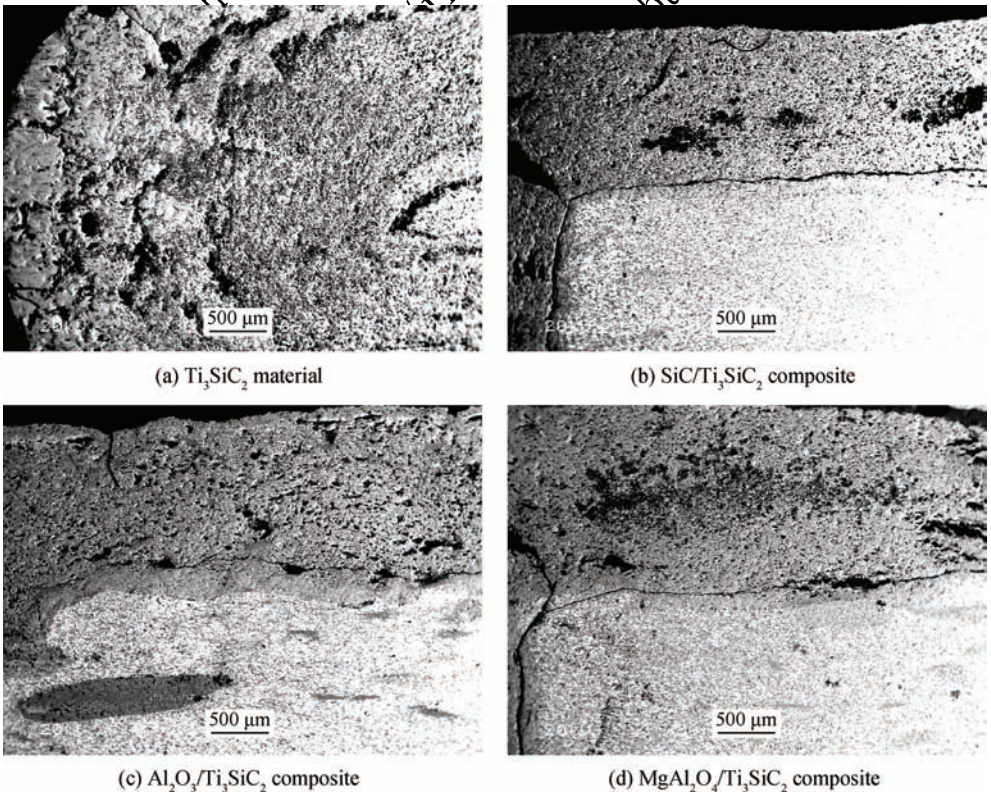


图 5 Ti_3SiC_2 材料和 Ti_3SiC_2 基复合材料在不同温度下氧化 20 h 后的氧化层厚度

Fig. 5 Oxidation layer thickness of Ti_3SiC_2 material and Ti_3SiC_2 matrix composites after oxidation at different temperatures for 20 h

http://fhclxb.buaa.edu.cn



(a) Ti_3SiC_2 material (b) SiC/Ti_3SiC_2 composite

(c) Al_2O_3/Ti_3SiC_2 composite (d) $MgAl_2O_4/Ti_3SiC_2$ composite

图 6 Ti_3SiC_2 材料和 Ti_3SiC_2 基复合材料在 1 400 ℃下氧化 20 h 后的氧化层

Fig. 6 Oxidation layers of Ti_3SiC_2 material and Ti_3SiC_2 matrix composites after oxidation at 1 400 ℃ for 20 h

增阅 复合材料学报

最高，添加第二相后 Ti_3SiC_2 基复合材料的氧化层气孔率均较低；这是因为 Ti_3SiC_2 氧化后形成 CO 和 SiO_2，导致气体逸出，从而会留下气孔[15]。

由图 6(a)可以看出，Ti_3SiC_2 材料氧化后，氧化层分为 2 层：外层为 TiO_2，气孔率较高，气孔甚至连通形成较长的孔隙；内层由 TiO_2 与 SiO_2 两相混合组成，结构较为致密，这是由于含有 SiO_2 组分，SiO_2 在高温下常呈粘滞玻璃相[16-17]。

由图 6(b)～图 6(d)可以看出，在引入添加物的 Ti_3SiC_2 基复合材料中，氧化层较 Ti_3SiC_2 材料中的薄，氧化层更为致密，气孔率降低且孔径变小。这主要是因为一方面 SiC 氧化生成 SiO_2 并形成高温液相，填充气孔并促进高温烧结，这都利于提高氧化层的致密度；另一方面，Al_2O_3 和 $MgAl_2O_4$ 在高温下与 TiO_2 反应生成 Al_2TiO_5 和 $Mg_{0.6}Al_{0.8}Ti_{1.6}O_5$，二者均为热膨胀反应，利于弥合气孔进而提高致密度。致密度的提高能阻止氧原子的进一步扩散，降低氧化速率，最终提高了材料的抗氧化性。

Ti_3SiC_2 材料和 Ti_3SiC_2 基复合材料在 1 300 ℃下氧化 20 h 后的表面形貌如图 7 所示，由图 7(a)、

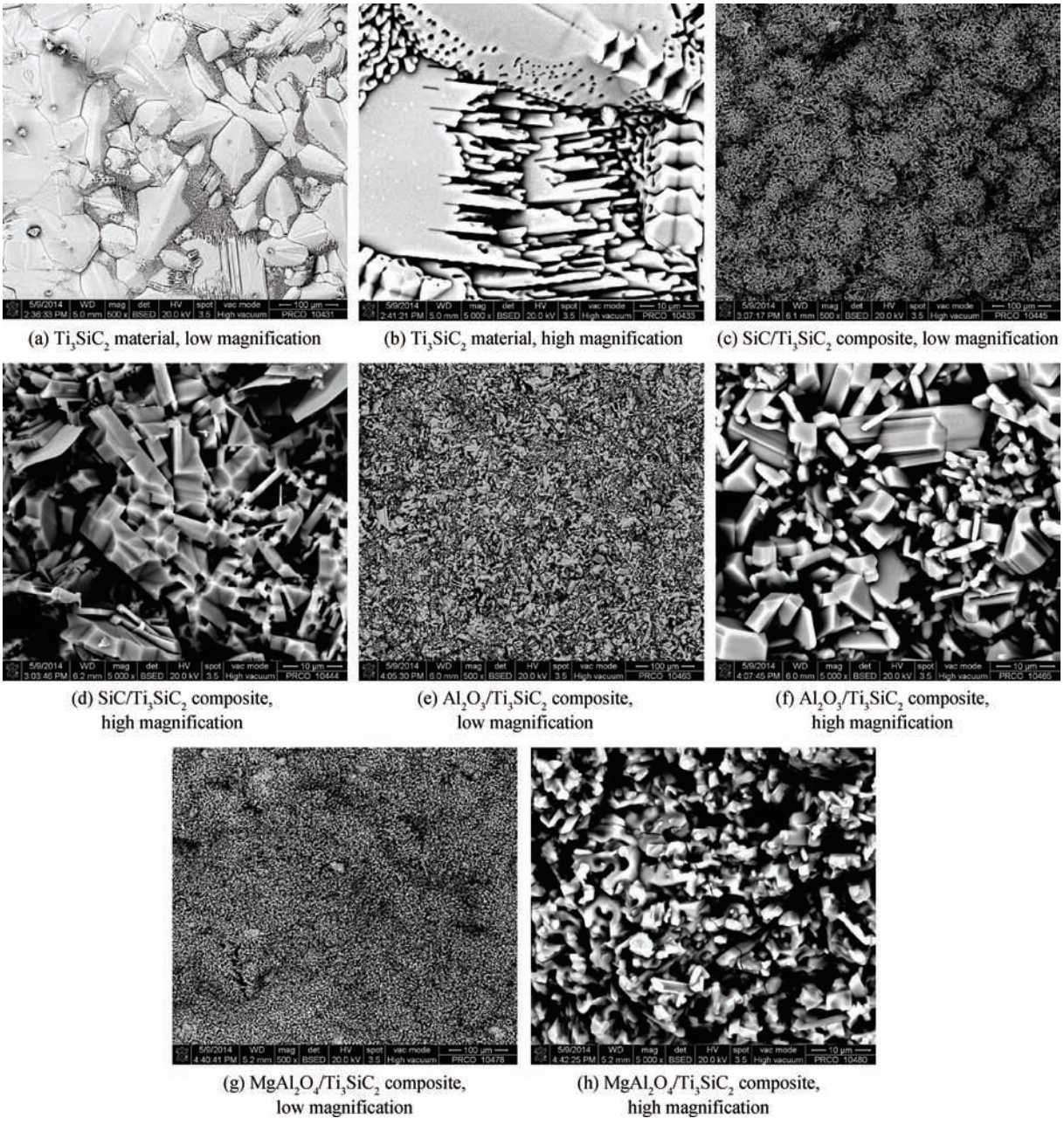


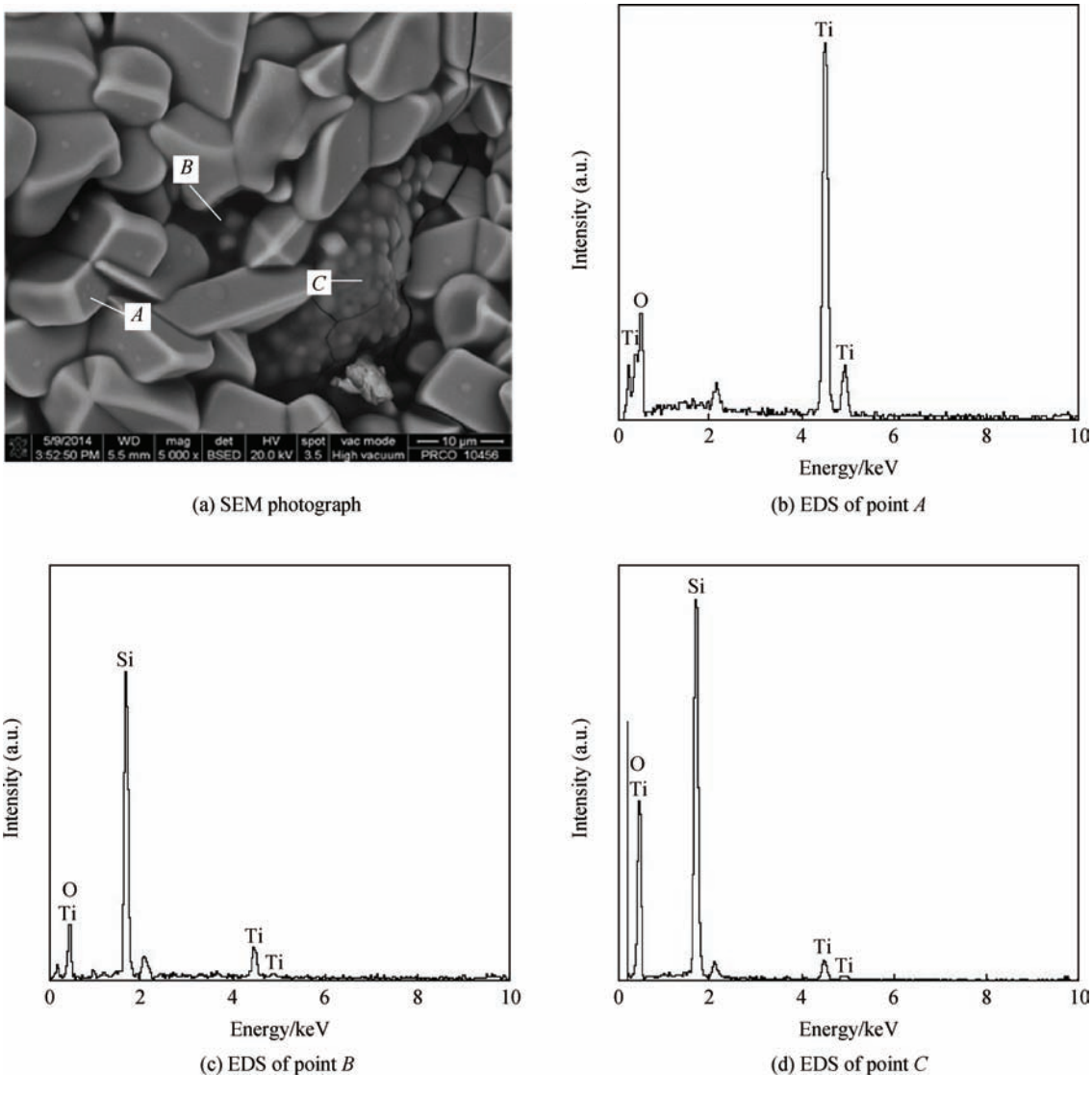
图 7　Ti_3SiC_2 材料和 Ti_3SiC_2 基复合材料在 1 300 ℃下氧化 20 h 后的表面形貌

Fig. 7　Surface morphologies of Ti_3SiC_2 material and Ti_3SiC_2 matrix composites after oxidation at 1 300 ℃ for 20 h

赠阅 复合材料学报

图 7(c)、图 7(e)和图 7(g)可以看出，试样表面存在大颗粒状的 TiO_2 晶粒，晶粒平滑且棱角分明，清晰可见，但晶粒与晶粒间存在较大间隙，故形成的 TiO_2 氧化层较为疏松，氧原子可以通过晶粒的晶界及间隙扩散进入内部，加快材料的氧化，不利于材料的抗氧化性。对比图 7(b)、图 7(d)、图 7(f)和图 7(h)可以看出，SiC/Ti_3SiC_2、Al_2O_3/Ti_3SiC_2 和 $MgAl_2O_4/Ti_3SiC_2$ 复合材料的晶粒细化，晶粒间有液相凝固的痕迹存在，TiO_2 层被很好地包覆起来，形成的氧化层较为致密，能阻碍氧原子进入基体内部发生进一步氧化，有效地保护了 Ti_3SiC_2，从而提高了 Ti_3SiC_2 基复合材料的抗氧化性。

为了表征 SiC/Ti_3SiC_2 复合材料的抗氧化性，对氧化后的复合材料进行能谱分析。图 8 为 SiC/Ti_3SiC_2 复合材料在 1 300 ℃下氧化 20 h 后的 SEM 照片和 EDS。可见，较大的粒状结构为 TiO_2 晶粒，其他深色区为 SiO_2，且有一层保护膜(*C* 点)包覆着 TiO_2 晶粒，表面层非常致密。当引入 SiC 后，试样中的 Si 含量增加，高温氧化后 SiO_2 的量也相应增加，形成的高温液相较多，更容易填充气孔且易形成高温保护膜，进而阻止氧原子向材料内部扩散，降低了氧化速率，提高了材料的抗氧化性。综上所述，3 种陶瓷添加物 SiC、Al_2O_3 和 $MgAl_2O_4$ 都能够有效提高 Ti_3SiC_2 基复合材料的抗氧化性，其中 SiC/Ti_3SiC_2 复合材料的抗氧化性最佳。



(a) SEM photograph　(b) EDS of point *A*

(c) EDS of point *B*　(d) EDS of point *C*

图 8　SiC/Ti_3SiC_2 复合材料在 1 300 ℃下氧化 20 h 后的 SEM 照片和 EDS

Fig. 8　SEM photograph and EDS of SiC/Ti_3SiC_2 composite after oxidation at 1 300 ℃ for 20 h

赠阅 复合材料学报

3 结 论

(1) 纯 Ti_3SiC_2 材料在高温氧化后的主要产物为金红石型 TiO_2 和方石英型 SiO_2，氧化层分为 2 层，外层为 TiO_2，内层由 TiO_2 与 SiO_2 两相混合组成，且氧化层中存在大量显气孔，结构较为疏松，抗氧化性较差。

(2) 引入 Al_2O_3 和 $MgAl_2O_4$ 后，在高温氧化的作用下材料的晶粒细化，同时添加物会与 TiO_2 发生热膨胀反应，弥合气孔，进而提高氧化层的致密度，最终提高了 Ti_3SiC_2 基复合材料的抗氧化性。

(3) 引入 SiC 时，在高温氧化后 SiO_2 的含量增加，能在氧化层表面形成一层均匀的保护膜，阻止氧原子进一步向材料内部扩散，同时形成的高温液相较多，更容易填充气孔，所以 SiC/Ti_3SiC_2 复合材料具有更好的抗氧化性。

参考文献：

[1] LUO Y M, ZHENG Z M, MEI X N, et al. Growth mechanism of Ti_3SiC_2 single crystals by in situ reaction of polycarbosilane and metal titanium with CaF_2 additive[J]. Journal of Crystal Growth, 2008, 310(14): 3372-3375.

[2] BARSOUM M W, EL-RAGHY T, UBUJI L U J T. Oxidation of Ti_3SiC_2 in air[J]. Journal of the Electrochemical Society, 1997, 144(7): 2508-2516.

[3] LI S B, XIE J X, ZHANG L T. Mechanical properties and oxidation resistance of Ti_3SiC_2/SiC composite synthesized by in situ displacement reaction of Si and TiC[J]. Materials Letters, 2003, 57(20): 3048-3056.

[4] ZHANG Y, ZHOU Y C, LI Y Y. Solid-liquid synthesis of Ti_3SiC_2 particulate by fluctuation procedure[J]. Scripta Materialia, 2003, 49(3): 249-253.

[5] RADOVIC M, BARSOUM M W, EL-RAGHY T, et al. Effect of temperature, strain rate and grain size on the mechanical response of Ti_3SiC_2 intension[J]. Acta Materialia, 2002, 50(6): 1297-1306.

[6] ZHANG Z F, SUN Z M. Shear fracture behavior of Ti_3SiC_2 induced by compression at temperatures below 1000 ℃[J]. Materials Science and Engineering: A, 2005, 408(1): 64-71.

[7] 梅炳初，徐学文，朱教群，等. $Ti_3Si_{(1-x)}Al_xC_2$ 在 900 ℃～1 300 ℃空气中的氧化行为[J]. 稀有金属材料与工程，2005，44(6)：895-898.
MEI B C, XU X W, ZHU J Q, et al. High-temperature oxidation behavior of $Ti_3Si_{(1-x)}Al_xC_2$ at 900 ℃～1 300 ℃ in air [J]. Rare Metal Materials and Engineering, 2005, 44(6): 895-898 (in Chinese).

[8] TANG H Y, ZHU D G, LIU B, et al. High temperature oxidation mechanism of Ti_3SiC_2-64vol% SiC ceramics[J]. Journal of Inorganic Materials, 2009, 24(4): 821-826.

[9] 尹洪峰，任耘，范强. 反应热压烧结法制备 SiC/Ti_3SiC_2 复合材料及其性能[J]. 复合材料学报，2011，28(3)：70-73.
YIN H F, REN Y, FAN Q. Fabrication and properties of SiC/Ti_3SiC_2 composites by reactive hot pressing sintering[J]. Acta Materiae Compositae Sinica, 2011, 28(3): 70-73 (in Chinese).

[10] 陈盼军，尹洪峰，潘丽青，等. 热压制备 $Ti_3SiC_2/MgAl_2O_4$ 复合材料及其性能研究[J]. 兵器材料科学与工程，2011，34(5)：53-56.
CHEN P J, YIN H F, PAN L Q, et al. Properties of $Ti_3SiC_2/MgAl_2O_4$ composites prepared by hot pressing[J]. Ordnance Material Science and Engineering, 2011, 34(5): 53-56 (in Chinese).

[11] 朱达炎，朱教群，梅炳初，等. Ti_3SiC_2/TiB_2 复合材料的制备及其组织和力学性能[J]. 武汉理工大学学报，2005，27(12)：1-4.
ZHU D Y, ZHU J Q, MEI B C, et al. Fabrication microstructure and mechanical properties of Ti_3SiC_2/TiB_2 composites[J]. Journal of Wuhan University of Technology, 2005, 27(12): 1-4 (in Chinese).

[12] 李良，周爱国. Ti_3SiC_2 复合材料的研究进展[J]. 硅酸盐通报，2011，30(5)：1114-1117.
LI L, ZHOU A G. Research progress of Ti_3SiC_2 composites [J]. Bulletin of the Chinese Ceramic Society, 2011, 30(5): 1114-1117 (in Chinese).

[13] 张海鳌，方青，沈强. $Al_{2(1-x)}Mg_xTi_{1+x}O_5$ 体系固溶体的合成及其热性能研究[J]. 硅酸盐学报，2002，30(2)：351-355.
ZHANG L M, FANG Q, SHEN Q. Fabrication and thermal performance research of $Al_{2(1-x)}Mg_xTi_{1+x}O_5$[J]. Journal of the Chinese Ceramic Society, 2002, 30(2): 351-355 (in Chinese).

[14] 李世波，成来飞，王东，等. 层状 Ti_3SiC_2 陶瓷的组织结构及力学性能[J]. 复合材料学报，2002，19(6)：20-24.
LI S B, CHENG L F, WANG D, et al. Microstructure and mechanical properties of Ti_3SiC_2 ceramics[J]. Acta Materiae Compositae Sinica, 2002, 19(6): 20-24 (in Chinese).

[15] 孙高磊，尹洪峰，董留兵，等. Ti_3SiC_2/SiC 复合材料的抗高温氧化性研究[J]. 硅酸盐通报，2011，30(5)：1019-1022.
SUN G L, YIN H F, DONG L B, et al. Study on high temperature oxidation resistance of Ti_3SiC_2/SiC composites[J]. Bulletin of the Chinese Ceramic Society, 2011, 30(5): 1019-1022 (in Chinese).

[16] 崔鸿，尹洪峰，袁蝴蝶，等. Ti_3SiC_2 结合刚玉材料的制备及性能研究[J]. 硅酸盐通报，2014，33(2)：328-332.
CUI H, YIN H F, YUAN H D, et al. Research on preparation and properties of Ti_3SiC_2 bonded corundum materials[J]. Bulletin of the Chinese Ceramic Society, 2014, 33(2): 328-332 (in Chinese).

[17] 王红洁，金志浩，宫本钦生. Al_2O_3 对 Ti_3SiC_2/Al_2O_3 复合

http://fhclxb.buaa.edu.cn

赠阅 复合材料学报

材料性能及显微结构的影响[J]. 稀有金属材料，2004，33(1)：40-43.
WANG H J，JIN Z H，MIYAMOTO Y. Effect of Al_2O_3 on the mechanical properties and microstructure of Ti_3SiC_2/Al_2O_3 composite[J]. Rare Metal Materials and Engineering 2004，33(1)：40-43 (in Chinese).

Effects of ceramic additives on oxidation resistance of Ti_3SiC_2 matrix composites

TIAN Yangli[1,2]，YIN Hongfeng[1,*]，CHEN Jinxue[1]，TANG Yun[1]，YUAN Hudie[1]
(1. College of Materials and Mineral Resources，Xi'an University of Architecture and Technology，Xi'an 710055，China；2. Department of Materials and Mineral Resources Engineering，Xi'an University of Architecture and Technology Hua Qing College，Xi'an 710043，China)

Abstract： In order to investigate the effects of ceramic additives on the properties of Ti_3SiC_2 matrix composites，Ti_3SiC_2 material as well as SiC/Ti_3SiC_2，Al_2O_3/Ti_3SiC_2 and $MgAl_2O_4/Ti_3SiC_2$ composites whose ceramic additive contents were 30wt% were fabricated by reactived hot pressing sintering method firstly. Then，the mechanical properties and conductivities of the materials were tested，the oxidation resistance of Ti_3SiC_2 matrix composites was investigated in the temperature range of 1 373-1 773 K，and the phase compositions and microstructures of sintering samples were characterized. The results show that the main products of Ti_3SiC_2 after high temperature oxidation are TiO_2 and SiO_2. The oxidation layer can be divided into two layers of inner and outer，the inner layer consists by two-phase mixture of TiO_2 and SiO_2，and the outer layer is TiO_2. A large number of apparent pores exist in oxide layers and the structure is relatively loose，which leads to the poor oxidation resistance. Comparing with Al_2O_3/Ti_3SiC_2 and $MgAl_2O_4/Ti_3SiC_2$ composites，SiC/Ti_3SiC_2 composite has better oxidation resistance.

Keywords： ceramic additive；hot pressing sintering；Ti_3SiC_2；composites；oxidation resistance

http://fhclxb.buaa.edu.cn
http://fhclxb.buaa.edu.cn
http://fhclxb.buaa.edu.cn

复合材料学报
Acta Materiae Compositae Sinica
第 33 卷 第 2 期 2016 年 2 月
Vol. 33 No. 2 February 2016
DOI：10.13801/j.cnki.fhclxb.20150520.003

赠阅 复合材料学报

高性能 SiBN(C)陶瓷纤维的热稳定性能及透波性能

全下文载

彭雨晴[1]，牟世伟[2]，韩克清[2]，余木火[2,*]，李爱军[1]
（1. 上海大学 复合材料研究中心，上海 200444；2. 东华大学 材料科学与工程学院，上海 201620）

摘 要： SiBN(C)陶瓷纤维因其优异的性能(高温稳定性、高温抗蠕变和高温抗氧化性能等)被认为是高温高性能陶瓷基复合材料的理想增强体。研究了 SiBN(C)陶瓷纤维的热稳定性能及微观结构，探索了 SiBN(C)陶瓷纤维在1 100～1 500 ℃的抗氧化过程，并研究了 C 含量对 SiBN(C)陶瓷纤维介电性能的影响。结果表明：SiBN(C) 陶瓷纤维在高温热处理至 1 600 ℃的 N_2 气氛下仍然呈现无定形结构；HT-TGA 结果表明该 SiBN(C)陶瓷纤维具有良好的高温热稳定性，该陶瓷纤维的热失重率(1 450 ℃，N_2 气氛)仅为 1.5wt%；同时 SiBN(C)纤维也表现出优良的高温抗氧化性能，SiBN(C)陶瓷纤维在 1 400 ℃，空气中处理 5 h 后，纤维致密且无裂纹，XRD 分析表明 SiBN(C)陶瓷仍然呈现无定形结构，1 500 ℃处理 5 h 后，SiBN(C)陶瓷纤维开始出现皮芯结构，并且出现微晶现象；XRD、SEM 和 EDX 等测试手段表明氧化后样品的表面主要以 SiO_2 微晶形式存在；介电性能研究表明当 C 含量低至 0.1wt%时，SiBN(C)陶瓷纤维的介电常数为 2.1，介电损耗为 0.001 7(频率为 10 GHz)。性能评价说明该 SiBN(C)陶瓷纤维可满足高温透波材料对增强体的要求。

关键词： 前驱体转变陶瓷；SiBN(C)陶瓷纤维；高温热稳定性；抗氧化性；介电性能
中图分类号： TQ343 **文献标志码：** A **文章编号：** 1000-3851(2016)02-0358-08

前驱体聚合物转化陶瓷方法(PDC)的出现开创了陶瓷材料的新纪元，随后高性能陶瓷纤维，高温陶瓷基复合材料相继成为陶瓷领域的新热点。学者利用前驱体聚合物转化法成功实现了 C 纤维、SiC 纤维[1]的商业化生产，随后 BN 纤维[2]、Si_3N_4 纤维[4-5]和 SiBN(C)陶瓷纤维[6-8]引起大家的关注。SiBN(C)陶瓷材料因其优异的性能尤其成为研究的热点。SiBN(C)陶瓷纤维具有优异的高温热稳定性、高温抗蠕变性及高温抗氧化性能，被认为是高温高性能陶瓷基复合材料的理想增强体。低碳含量的 SiBN 陶瓷纤维除具有优异的高温性能外，还具有优异的透波性能，被认为可满足中国高超声速巡航导弹、中远程战略导弹等新一代武器的雷达天线罩的迫切需求[9-11]。

前驱体聚合物转化法制备陶瓷纤维主要包含 4 个步骤：① 单体体分子路线的设计；② 适宜黏度和适宜分子量的聚合物的合成；③ 聚合物的熔融纺丝；④ 聚合物纤维的不熔化处理和陶瓷化转变。前驱体聚合物的合成是关键步骤，许多研究者开展了不同的聚合物制备方法，总体可以概括为 3 种：① 含硼分子改性聚硅氮烷；② 小分子单体合成法；③ 单体改性硼基前驱体。日本 Shin Etsu 化学公司和宇宙燃料公司基于环硼氮烷改性聚硅烷的理念制备了 SiBCN 陶瓷纤维，纤维直径均为 10 μm，力学强度可达 3.2 GPa。德国马普所 Jansen 研究小组是具有代表性的采用单体合成法的研究小组。Jansen 教授研究小组采用六甲基二硅氮烷(HMDS)、$SiCl_4$、BCl_3 和甲胺制备出非晶的 $SiBN_3C$ 高温陶瓷纤维，该纤维在惰性气氛下耐温可达 1 800 ℃[7]，在空气中于 1 500 ℃暴露 48 h 仍可保持其非晶态，并能保持很好的强度。该纤维目前已由德国拜耳公司开展工业化生产[12]。国防科技大学的 Tang 等[10]采用 BCl_3、$(CH_3)_2SiCl_2$ 和六甲基二硅氮烷（HMDZ）为初始原料，通过一步法制备出前驱体聚硼硅氮烷，该聚合物纤维经不熔化处理过后凝胶含量高达 90.3wt%，碳含量下降了

收稿日期： 2015-03-19；**录用日期：** 2015-05-08；**网络出版时间：** 2015-05-20 10:33
网络出版地址： www.cnki.net/kcms/detail/11.1801.TB.20150520.1033.003.html
基金项目： 航空科学基金(2013ZFS6001)；上海市科委基础研究重大重点项目(14JC1400100)
通讯作者： 余木火，博士，教授，博士生导师，研究方向为高性能有机/无机纤维。 E-mail：yumuhuo@dhu.edu.cn

引用格式： *彭雨晴，牟世伟，韩克清. 等. 高性能 SiBN(C)陶瓷纤维的热稳定性能及透波性能[J]. 复合材料学报，2016，33(2)：358-365.*
PENG Y Q，MOU S W，HAN K Q，et al. Thermal stability and wave permeability of high performance SiBN(C) ceramic fibers [J]. Acta Materiae Compositae Sinica，2016，33(2)：358-365 (in Chinese).

http://fhclxb.buaa.edu.cn

赠阅 复合材料学报

18.6wt%，然后将不熔化处理纤维在 NH_3/N_2 混合气氛中进行高温处理(处理温度为 1 200 ℃，获得纤维强度为1.0 GPa的 SiBN 陶瓷纤维，XRD 测试结果表明该 SiBN 陶瓷纤维为无定型态，介电性能测试得出低碳含量(0.1wt%)的 SiBN 纤维在室温下具有低的介电常数和介电损耗角正切值(分别为 3.6 和0.001 1)。单体改性硼基前驱体法主要以 Riedel 等[13-14]为代表，他们首先引入含有乙烯基的硅氮烷小分子，随后通过加成反应掺杂入 B 原子，由于 Si—H、B—H 等活性基团的存在，采用氨类交联剂与硼基前驱体进行交联形成前驱体聚合物。文献[15-18]利用 $BH_3 \cdot H(CH_3)_2$ 使乙烯基硅碳烷硼氢化，合成了含有 Si—C—B 连接的单源先驱体，随后再与 NH_2CH_3 聚合形成 Si—C—B 连接的陶瓷纤维前驱体，然后通过特殊的熔融纺丝设备制备出聚合物纤维，接着聚合物纤维在 NH_3/N_2 混合气氛中进行热交联，最后在 N_2 气氛中在1 400 ℃下进行陶瓷化处理，制备出 SiBN(C) 纤维，该纤维直径达到 8～10 μm，拉伸强度为 1.3～1.5 GPa。然而此纤维的制备始终处于实验室的阶段。

大规模化的生产涉及到扩大聚合后前驱体聚合物的结构及性能、连续纺丝的稳定性及连续高温裂解等等一系列的问题。针对这些问题，笔者在前期的工作中已经展开，比较了实验室与扩大规模后的前驱体结构，证明了扩大聚合的可行性，并成功地采用单体合成法大规模制备出 SiBN(C) 陶瓷纤维[19]，但关于结构、性能及潜在的应用未做详细的说明。

本文将对大规模化生产的 SiBN(C) 陶瓷纤维的高温稳定性、高温抗氧化性能及介电性能等做一定的研究，以证明笔者课题组通过扩大化生产制备的 SiBN(C) 陶瓷纤维是集结构-功能一体化的新型陶瓷纤维。

1 实验及表征手段

1.1 氧化实验

采用实验室制备的 SiBN(C) 陶瓷纤维(制备方法已在文献[19]报道)作为原材料，将SiBN(C)陶瓷纤维放置于 Al_2O_3 高温炉中进行氧化处理。首先将 Al_2O_3 高温炉加热到目标温度(分别为1 100、1 300、1 400 和1 500 ℃)，然后将 SiBN(C)陶瓷纤维放置于 Al_2O_3 坩埚中，推至炉膛恒温区，在空气气氛中保温 5 h，最后取出氧化后的 SiBN(C)陶瓷纤维，冷却至室温。

1.2 SiBN(C)陶瓷纤维透波性能实验

由于 C 元素对透波材料是不利的，讨论 C 含量对 SiBN(C)陶瓷纤维的介电性能和介电损耗角正切值的影响是非常必要的。SiBN(C)陶瓷纤维介电性能的测试目前还没有专门的测量方法，主要是由于无法将 SiBN(C)陶瓷纤维压成圆片状；同时受限于高频范围的仪器无法得到，仅能测出频率范围为 2～18 GHz 的介电性能。本文采用 SiBN(C)陶瓷纤维与石蜡混合的方法，利用石蜡作为黏合剂，将 SiBN(C)陶瓷纤维压成圆片进行测试，主要步骤包括：① 将 SiBN(C)陶瓷纤维研磨成粉末，然后将样品与石蜡按质量比 1∶4 混合，压成既定形状和尺寸，采用同轴环法测量，测量频率范围为 2～18 GHz。② 设置不同的陶瓷化温度及不同的气氛环境可以得到不同 C 含量的陶瓷纤维。在高纯 NH_3 气氛中，陶瓷化温度为 800 ℃时，所得纤维的 C 含量为0.5%；继续升高温度至 1 600 ℃，同时转换为高纯 N_2，陶瓷纤维的 C 含量为 0.1wt%；若直接将 PBS-Me 初生纤维放置于高纯 N_2 气氛中，陶瓷化至 1 600 ℃，陶瓷纤维的 C 含量为 9.8wt%。

1.3 表征手段

采用德国耐驰公司的 TG209 F1 Tris 热失重仪对前驱体聚合物进行热失重分析，N_2 流量为 20 mL/min，升温速度为 10 ℃/min，升温至 1 000 ℃。

采用瑞士梅特勒-托利多公司的 TGA/SDTA/DSC851e 型高温热分析仪对裂解样品进行耐高温性能测试，N_2 流量为 20 mL/min，升温速度为 10 ℃/min，升温至 1 500 ℃。

采用日立 S-3000N 型扫描电镜观察纤维的表面和断面形貌，加速电压为 10 kV。在手套箱中，将纤维样品用导电胶固定在样品台上，经喷金处理后，在一定放大倍数下观察纤维的表面形貌。观察断面形貌时将纤维断口向上，用导电胶固定在样品台的一侧进行观察。氧化后的样品，采用线扫描观察氧浓度的变化，从而分析氧化层的分布。

采用德国 Bruker ADVANCED 型 X 射线衍射仪，选用粉末衍射法，以 Cu Kα 射线为光源，衍射角(2θ)范围在 10°～90°，步长(step)为 0.02°，扫描速度 3(°)/min；另外将氧化后的纤维磨成粉，采用 STOE STAD1 P 型 X-衍射仪，以 Mo Kα 射线为光源，2θ 范围在 5°～45°，步长为 0.01°。

http://fhclxb.buaa.edu.cn

采用同轴法测试电磁参数。首先将陶瓷纤维与石蜡按质量比 1∶4 压于模具中，压制成外径为 7 mm、内径为 3 mm 的同轴环，然后采用矢量网络分析仪(AV3629)测得电磁参数。

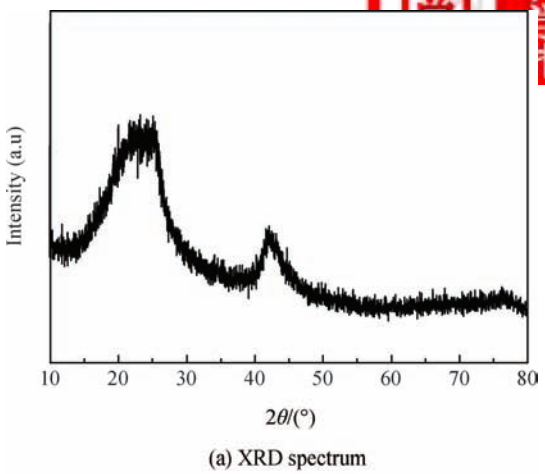
采用日本电子株式会社 JEOL-2100F 型透射电子显微镜观察和分析陶瓷纤维的组织。

2 结果与讨论

2.1 热稳定性

前期文献报道 SiCN、SiOC 和 SiBCN 等含硅聚合物转变陶瓷在 1 400～2 000 ℃仍保持无定形结构，文献[20-23]已经从热动力学稳定性上对聚合物转变无定型陶瓷进行了详细的报道，比如其采用量热法分析了富碳(carbon-rich) 无定形 SiCN 陶瓷的焓变过程，首先通过焓变的计算得出晶形组分(SiC、Si_3N_4 和自由碳)到无定形结构转变反应的焓变$\Delta H\sim 0$，其次考虑到无定形 SiCN 陶瓷结构相比晶形结构具有更高的熵变($\Delta S>0$)，因此依$\Delta G=\Delta H-T\Delta S$，无定形结构从热动力学上而言 $\Delta G<0$，表明此材料具有更稳定的结构(与含晶形组分相比，SiCN 中晶形结构由 SiC、Si_3N_4 和自由碳等相组成)。

图 1 为 SiBN(C)陶瓷纤维的 XRD 谱图和 TEM 照片。从图 1(a)中未发现明显的结晶峰，仅出现 2 个宽峰，可以认为 SiBN(C)陶瓷纤维的结构为无定形(amorphous)。另外 TEM 照片未显示任何晶粒晶形的存在，进一步证实 SiBN(C)陶瓷纤维属于无定形材料，因此SiBN(C)陶瓷纤维在高温条件下具有优异的结构热稳定性。图 2 为 SiBN(C)陶瓷纤维在高纯 N_2 气氛中的 TGA 曲线。显示 SiBN(C)陶瓷纤维在1 300 ℃时质量基本无变化，1 450 ℃ 时仅有 1.5wt%的质量损失。这直观地验证了 SiBN(C)陶瓷纤维在高温(N_2 气氛)下具有优异的热稳定性。



(a) XRD spectrum

(b) TEM photograph

图 1 SiBN(C)陶瓷纤维的 XRD 图谱和 TEM 照片

Fig. 1 XRD spectrum and TEM photograph of SiBN(C) ceramic fibers

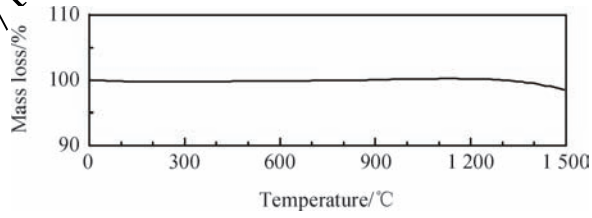


图 2 SiBN(C)陶瓷纤维高温 TGA 曲线(N_2气氛)

Fig. 2 High temperature TGA curve of SiBN(C) ceramic fibres (N_2 atmosphere)

2.2 抗氧化性

图 3 为 SiBN(C)陶瓷纤维的表面和截面形貌的 SEM 照片。可以看出，SiBN(C)陶瓷纤维表面光滑，无明显裂纹，直径均一，截面图显示纤维内部无明显孔洞，直径大约为 20 μm。图 4 为 SiBN(C)陶瓷纤维在不同温度(T)氧化处理后的截面 SEM 照片和氧化层的 EDS，从 SEM 照片中可以看出 1 100～1 400 ℃氧化后纤维无裂痕，仍然保持致密态，1 500 ℃ 氧化后纤维仍然保持完整性，SEM 照片放大后(如图 4(d)所示)，能观察到明显的皮层结构。然后，采用线扫描(scan line)对陶瓷纤维由外向内扫描，同时对应的 SEM 中 4 个放大图的线扫描曲线，强调纤维由外而内元素含量的强度变化，1 100 ℃氧化后的 SiBN(C)陶瓷纤维氧的浓度基本没变化，说明1 100 ℃ 氧化层很薄，现有的 SEM 条件下无法清晰地反映其厚度；随着氧化温度的增加，O 元素的浓度分布变化很明显，外层 O 元素浓度高，不同的氧化温度反映不同的转变点，转变点

http://fhclxb.buaa.edu.cn

赠阅 复合材料学报

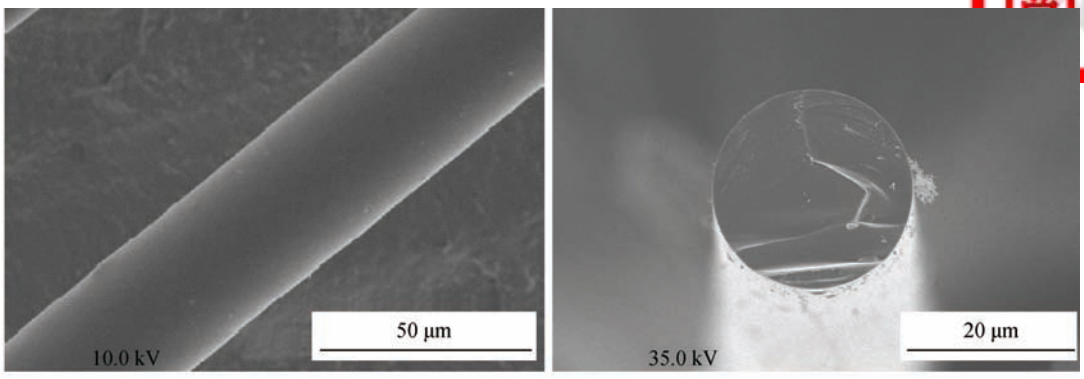


图 3　SiBN(C)陶瓷纤维的表面和截面形貌的 SEM 照片

Fig. 3　SEM photographs of surface and cross-section morphology of SiBN(C) ceramic fibers

对应氧化层的厚度，因此可以发现氧化层的厚度与温度成正比，1 500 ℃氧化处理 5 h 后氧化层的厚度约1.5 μm。同时观察到由皮层向内，Si 元素含量基本不变，说明氧化层含有大量 Si、O 和 C 元素，少量的 B 和 N 元素也能被检测到，但是强度比较弱，很难被明确的界定区域。鉴于此难点，需要借助 TEM 去观察，然而目前的问题是对于纤维截面的 TEM 制样特别困难[24-25]，基于条件的限制，这部分内容正在摸索中。图 5 分析了氧化后 SiBN(C)陶瓷纤维的微观及晶相结构，发现 1 100～1 400 ℃氧化后纤维呈无定形结构，1 500 ℃氧化后出现结晶相，析出方晶石(cristobalite)。这说明 1 500 ℃以下氧化层为无定形结构，这也能解释该 SiBN(C)陶瓷纤维具有优良的氧化性能。至于 SiBN(C)氧化层的归属问题极少文献报道过[8, 26]，文献[27]提出 $SiBN_3C$ 陶瓷纤维氧化很容易生成 SiO_2/BN 双层结构的氧化层，一方面，无定形 SiO_2 是高温(1 500 ℃)氧化下氧分子扩散速率很低的氧化保护层，能阻止内部或者基体被进一步氧化；另一方面，SiO_2/BN 双层结构对于 $SiBN_3C$ 陶瓷纤维增强陶瓷基复合材料方面有重大的影响，因为合适的界面能够保证纤维与基体的整体性和提高材料性能的保持率[8]。Cinibulk 和 Parthasarathy[26] 对氧化后的 SiBNC 陶瓷纤维进行了较详细的表征，根据氧浓度的变化判断氧化后的 SiBNC 陶瓷纤维可以分为 3 个典型的区域：第 1 个区域为没反应的纤维内核，含有 Si、B、N 和 C 元素，纤维仍然保持无定形的结构；第 2 个区域是离核最近的氧化层，主要由无定形的 SiBCNO 和 turbostratic(t-BN)相组成，其中 t-BN 相转变成含氧量更高的 hexagonal(h-BN)和 t-BN 的混合相；第 3 个区域是第 2 个氧化层，它主要由二氧化硅的玻璃态组成，此区域内，没有检测到 B、C 或 N 元素。值得注意的是最外层的氧化层在低温(<1 500 ℃)下由无定形态转变成 SiO_2 的结晶相(方晶石 cristobalite)。本文表征的氧化层的微观结构，如图 5 所示，1 500 ℃)与此报道一致。

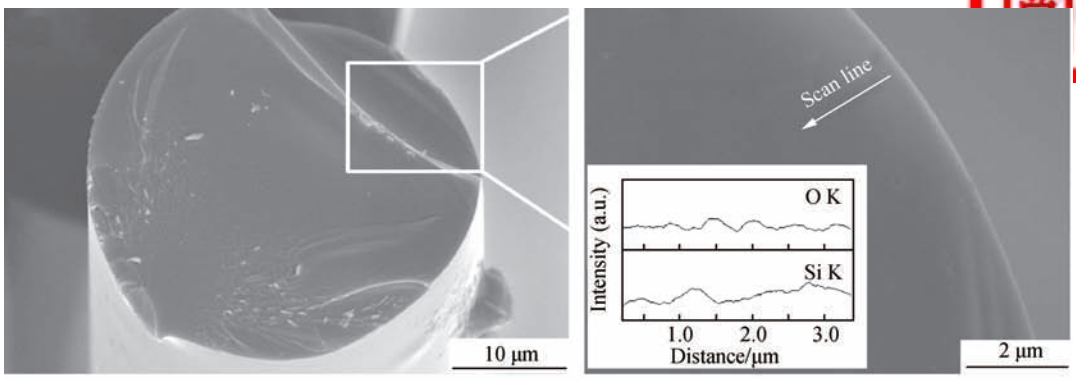
3.3　介电性能

介电常数和介电损耗是评价材料的介电性能的 2 个很重要的因素，其定义式分别为[28]

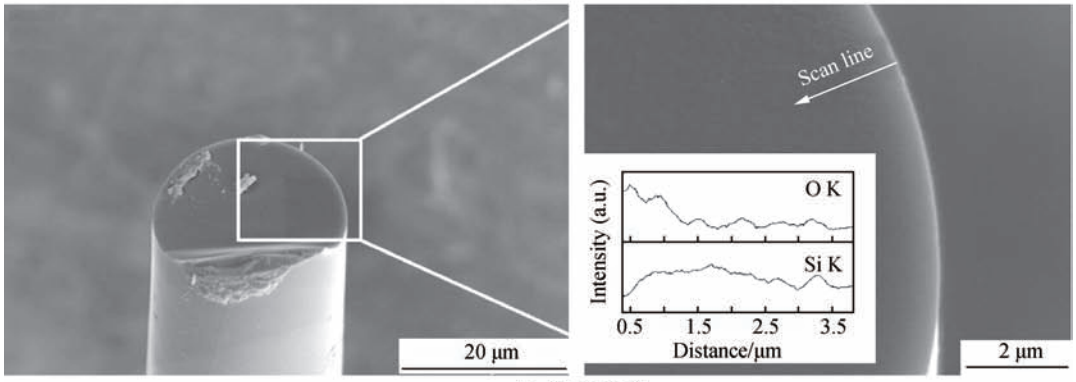
$$\begin{cases} \varepsilon = \varepsilon' - \varepsilon'' \\ \tan\delta = \dfrac{\varepsilon''}{\varepsilon'} \end{cases} \tag{1}$$

式中：ε 为介电常数；ε' 为 ε 的实数部分，与极化相关；ε'' 一般理解为 ε 的虚部，表示损耗因子；$\tan\delta$ 为介电损耗角 δ 的正切值，定义为 ε'' 与 ε' 的比值，是材料对电场能量的传导与其过程中的损耗的相对量度。因此，低的介电常数和介电损耗是透波材料能够被应用的前提条件。图 6 为 SiBN(C)陶瓷纤维介电常数和介电损耗随 C 含量的变化曲线。可以看出，随着 C 含量的减少，介电常数和介电损耗降低。当 C 含量大于 1.0wt%时，介电常数值和介电损耗对 C 含量比较敏感，而 C 含量在 0.5wt%以下时，介电常数值和介电损耗对 C 含量不太敏感。C 含量为 0.12wt%时，SiBN(C)陶瓷纤维介电常数值仅为 2.1，介电损耗为0.001 7；而石英纤维的介电常数值和介电损耗值分别为 3.2 和1.0×10^{-4}。与典型的透波材料石英纤维相比，SiBN(C)陶瓷纤维的介电常数值已经比石英纤维低很多，整体的结果已经表明 SiBN(C)陶瓷纤维满足导弹天线罩用透波材料的要求[29]。

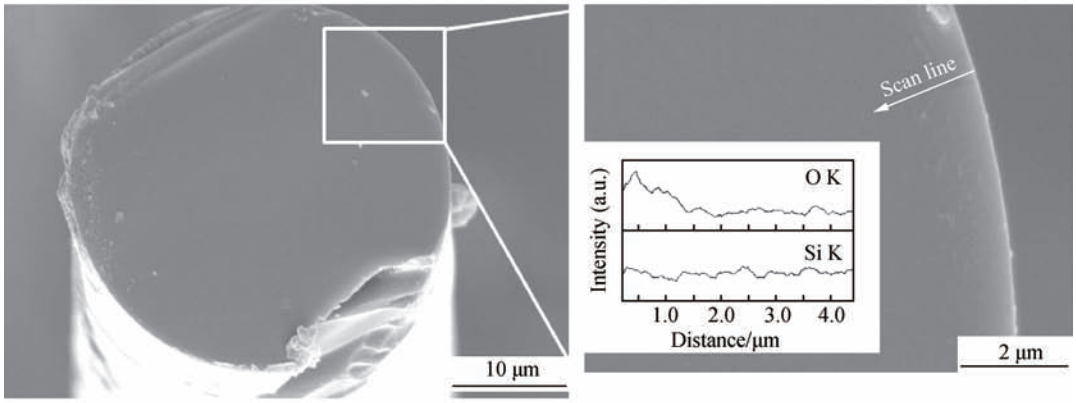
http://fhclxb.buaa.edu.cn



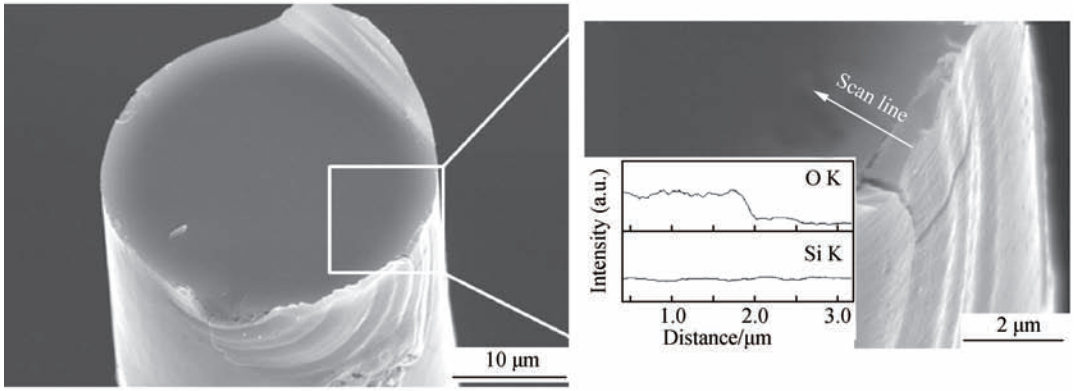
(a) T=1 100 ℃



(b) T=1 300 ℃



(c) T=1 400 ℃

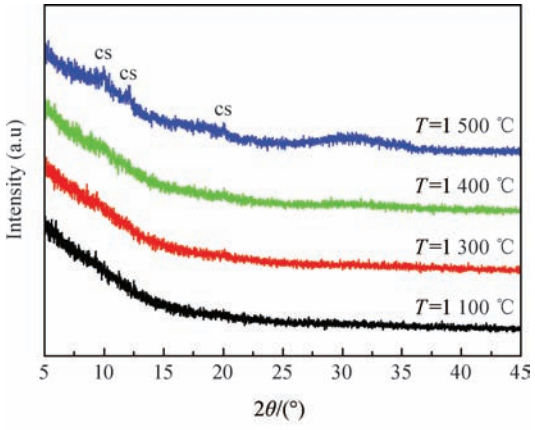


(d) T=1 500 ℃

图 4　SiBN(C)陶瓷纤维在不同温度氧化处理后的截面 SEM 照片和氧化层的 EDS

Fig. 4　SEM photographs of SiBN(C) ceramic fibers cross-sections after oxidation treatment at different temperatures and EDS of its oxide layer

赠阅 复合材料学报



Note: cs—Cristobalite.

图 5 SiBN(C)陶瓷纤维氧化处理后的 XRD 谱图

Fig. 5 XRD spectra of SiBN(C) ceramic fibers after oxidation treatment

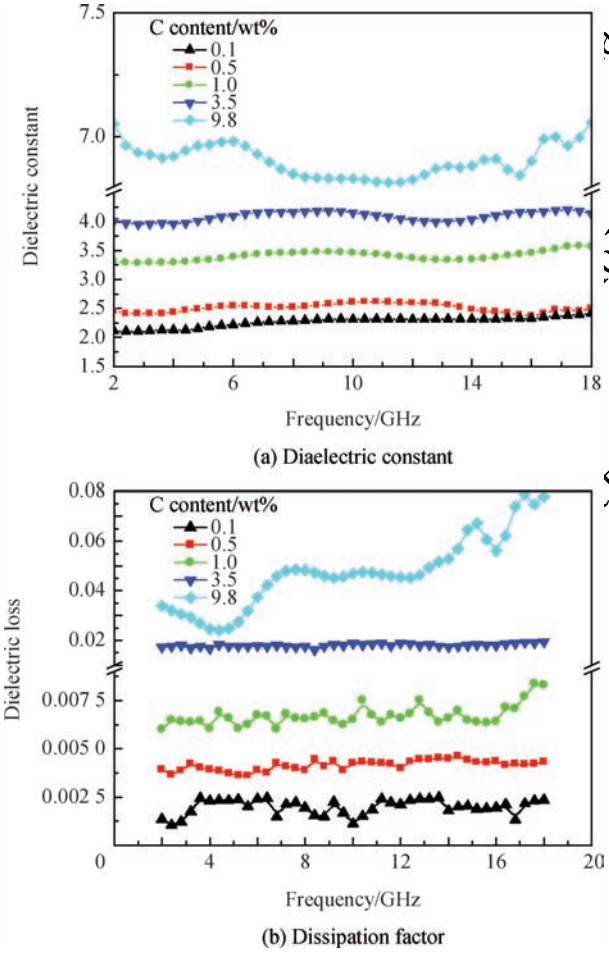


图 6 SiBN(C)陶瓷纤维介电常数和介电损耗随 C 含量的变化曲线

Fig. 6 Dielectric constant and dielectric loss of SiBN(C) ceramic fibers with different carbon contents

3 结 论

(1) 所得 SiBN(C)陶瓷纤维为无定形态，结合 N_2 气氛下的 TGA，SiBN(C)陶瓷纤维从室温到 1 450 ℃仅失重 1.5wt%，表明 SiBN(C)陶瓷纤维具有良好的耐高温性能。

(2) SiBN(C)陶瓷纤维在 1 400 ℃氧化 5 h 后仍然为无定形结构，1 500 ℃氧化 5 h 后出现微小的晶粒，氧化层厚度约为 1.5 μm。

(3) 当 C 含量为 0.1wt%时，SiBN(C)陶瓷纤维的介电常数为 2.1，介电损耗角正切值为 0.001 7，满足透波材料的要求。

参考文献：

[1] YAJIMA S, OKAMURA K, HAYASHI J, et al. Synthesis of continuous SiC fibers with high tensile strength[J]. Journal of the American Ceramic Society, 1976, 59(7-8): 324-327.

[2] WIDEMAN T, SNEDDONL G. Dipentylamine-modified polyborazylene: A new, melt-spinnable polymeric precursor to boron nitride ceramic fibers[J]. Chemistry of Materials, 1996, 8(1): 3-5.

[3] TOURY B, MIELE P, CORNU D, et al. Boron nitride fibers prepared from symmetric and asymmetric alkylaminoborazines[J]. Advanced Functional Materials, 2002, 12(3): 228-234.

[4] OKAMURA K, SATO M, HASEGAWA Y. Silicon nitride fibers and silicon oxynitride fibers obtained by the nitridation ofpolycarbosilane[J]. Ceramics International, 1987, 13(1): 55-61.

[5] SEYFERTH D, WISEMAN G H. High-yield synthesis of Si_3N_4/SiC ceramic materials by pyrolysis of a novel polyorganosilazane[J]. Journal of the American Ceramic Society. 1984, 67(7): C-132-C-133.

[6] BALDUS H P, Passing G, SCHOLZ H, et al. Properties of amorphous SiBNC-ceramic fibers[J]. Key Engineering Materials, 1997, 127(3): 177-184.

[7] BALDUS H P, JANSEN M. Novel high performance ceramics amorphous inorganic networks from molecular precursors [J]. Angewandte Chemie International Edition in English, 1997, 36(4): 328-343.

[8] BALDUS P, JANSEN M, SPORN D. Ceramic fibers for matrix composites in high-temperature engine applications[J]. Science, 285(5428): 699-703.

[9] 彭雨晴，韩克清，王连军，等. 前驱体聚合物转化法制备 SiBN (C) 陶瓷纤维研究进展[J]. 中国材料进展，2012, 31 (10): 1-6.

PENG Y Q, HAN K Q, WANG L J, et al. Research pro-

http://fhclxb.buaa.edu.cn

赠阅 复合材料学报

gress of precursor polymer-derived SiBN(C) ceramic fibers [J]. Materials China, 2012, 31(10): 1-6 (in Chinese).

[10] TANG Y, WANG J, LI X, et al. Polymer-derived SiBN fiber for high-temperature structural/functional applications [J]. Chemistry-A European Journal, 2010, 16(22): 6458-6462.

[11] 李仲平. 防热复合材料发展与展望[J]. 复合材料学报, 2011, 28(2): 1-9.
LI Z P. Major advancement and development trends of TPS composite[J]. Acta Materiae Compositae Sinica, 2011, 28(2): 1-9 (in Chinese).

[12] CLADE J, SPORN D, MULLER U, et al. High temperature ceramic matrix composites[M]. Weinheim: John Wiley and Sons Inc, 2006: 62-65.

[13] WANG Z C, ALDINGER F, RIEDE R. Novel silicon-boron-carbon-nitrogen materials thermally stable up to 2 200 ℃[J]. Journal of the American Ceramic Society. 2001, 84(10): 2179-2183.

[14] RIEDEL R, KIENZLE A, DRESSLER W, et al. A silicoboron carbonitride ceramic stable to 2 000 ℃[J]. Nature, 1996, 382(6594): 796-798.

[15] BERNARD S, WEINMANN M, GERSTEL P, et al. Boron-modified polysilazane as a novel single-source precursor for SiBCN ceramic fibers: Synthesis, melt-spinning, curing and ceramic conversion [J]. Journal of Materials Chemistry, 2005, 15(2): 289-299.

[16] MIELE P, BERNARD S, CORNU D, et al. Recent developments in polymer-derived ceramic fibers (PDCFs): Preparation, properties and applications—A review[J]. Soft Materials, 2007, 4(2-4): 249-286.

[17] BERNARD S, WEINMANN M, CORNU D, et al. Preparation of high-temperature stable SiBCN fibers from tailored single source polyborosilazanes[J]. Journal of the European Ceramic Society, 2005, 25(2): 251-256.

[18] GOTTARDO L, BERNARD S, GERVAIS C, et al. Study of the intermediate pyrolysis steps and mechanism identification of polymer-derived SiBCN ceramics[J]. Journal of Materials Chemistry, 2012, 22(34): 17923-17933.

[19] PENG Y Q, HAN K Q, ZHAO X, et al. Large-scale preparation of SiBN ceramic fibres from a single source precursor [J]. Ceramics International, 2014, 40(3): 4797-4804.

[20] MICHELLE MORCOS R, MERA G, et al. Enthalpy of formation of carbon-rich polymer-derived amorphous SiCN ceramics[J]. Journal of the American Ceramic Society, 2008, 91(10): 3349-3354.

[21] MERA G, NAVROTSKY A, SEN S, et al. Polymer-derived SiCN and SiOC ceramics-structure and energetics at the nanoscale[J]. Journal of Materials Chemistry A, 2013, 1(12): 3826-3836.

[22] WIDGEON S, MERA G, GAO Y, et al. Nanostructure and energetics of carbon-rich SiCN ceramics derived from polysilylcarbodiimides: Role of the nanodomain interfaces [J]. Chemistry of Materials, 2012, 24(6): 1181-1191.

[23] TAVAKOLI A H, GOLCZEWSKI J A, BILL J, et al. Effect of boron on the thermodynamic stability of amorphous polymer-derived Si(B)CN ceramics[J]. Acta Materialia, 2012, 60(11): 4514-4522.

[24] CINIBULK M K, WELCH J R, HAY R S. Preparation of thin sections of coated fibers for characterization by transmission electron microscopy[J]. Journal of the American Ceramic Society, 1996, 79(9): 2481-2484.

[25] HAY R S, WELCH J R, CINIBULK M K. TEM specimen preparation and characterization of ceramic coatings on fiber tows[J]. Thin Solid Films, 1997, 308-309(4): 389-392.

[26] CINIBULK M K, PARTHASARATHY T A. Characterization of oxidized polymer-derived SiBCN fibers[J]. Journal of the American Ceramic Society, 2001, 84(10): 2197-2202.

[27] WANG Y, SOHN Y, AN L, et al. Oxygen diffusion through Al-doped amorphous SiO_2 [J]. Journal of Phase Equilibria and Diffusion, 2006, 27(6): 671-675.

[28] LI S Q, PEI Y C, YU C Q, et al. Mechanical and dielectric properties of porous Si_2N_2O-Si_3N_4 in situ composites[J]. Ceramics International, 2009, 35(5): 1851-1854.

[29] 艾涛, 王汝敏. 航天透波材料最新研究进展[J]. 材料导报, 2005, 18(11): 12-15.
AI T, WANG R M. Current research progress in aerospace wave transmitting materials[J]. Materials Review, 2005, 18(11): 12-15 (in Chinese).

http://fhclxb.buaa.edu.cn

赠阅 复合材料学报

Thermal stability and wave permeability of high performance SiBN(C) ceramic fibers

PENG Yuqing[1], MOU Shiwei[2], HAN Keqing[2], YU Muhuo[2,*], LI Aijun[1]

(1. Composite Research Center, Shanghai University, Shanghai 200444, China;
2. College of Materials Science and Engineering, Donghua Unviersity, Shanghai 201620, China)

Abstract: SiBN(C) ceramic fibers have been certificated as a promising candidate for reinforced body in ceramic matrix composites, due to their excellent properties high temperature stability, high temperature creep resistance behavior as well as high temperature oxidation resistance etc. The thermal stability and microstructure of SiBN(C) ceramic fibers were analyzed. Moreover, the high temperature anti-oxidation process of SiBN(C) ceramic fibers was investigated at temperature range from 1 100 ℃ to 1 500 ℃, and the influence of carbon content on the dielectric properties of SiBN(C) ceramic fibers was also investigated. The results show that the SiBN(C) ceramic fibers treated upon thermally heating after 1 600 ℃ in N_2 atmosphere retard amorphous structure. The HT-TGA results show that the SiBN(C) caramic fibers have good high temperature thermal stability, and mass loss of the ceramic fibers is only 1.5wt% (1 450 ℃, N_2 atmosphere). Furthermore, SiBN(C) ceramic fibers show pronounced high-temperature oxidation resistance. The oxidized ceramic fibers with dense and crack-free structure are observed, moreover, the ceramic fibers still remain amorphous structure after oxidation treatment at 1 400 ℃ for 5 h in air, whereas the XRD analysis shows that oxidized samples start to occur skin-core structure and crystallize at 1 500 ℃ for 5 h. Moreover, the results of XRD and SEM associated with EDX show the majority of the oxidated sample surface is the crystallization of cristobalite. The dielectric property investigation of SiBN(C) ceramic fibers show that, dielectric constant and dielectric loss of SiBN(C) ceramic fibers are 2.1 and 0.001 7 (frequency is 10 GHz), respectively, when the C content is as low as 0.1wt%. The properties evaluation indicate the SiBN(C) ceramic fibers indeed satisfy the requirements that proposed as reinforcement of high temperature wave-transparent materials.

Keywords: polymer-derived ceramics; SiBN(C) ceramic fibers; high temperature thermal stability; anti-oxidation; dielectric properties

http://fhclxb.buaa.edu.cn
http://fhclxb.buaa.edu.cn
http://fhclxb.buaa.edu.cn

复合材料学报
Acta Materiae Compositae Sinica
第 33 卷 第 2 期 2016 年 2 月
Vol. 33 No. 2 February 2016
DOI：10.13801/j.cnki.fhclxb.20150508.001

赠阅 复合材料学报
全下文载

V_2O_5 与 Al_2O_3 复合改性 $CaSiO_3$ 陶瓷的烧结性能与微波介电性能

汤雨诗，马晓飞，李登豪，王焕平*，雷若姗，杨清华，徐时清*
（中国计量学院 材料科学与工程学院，杭州 310018）

摘 要： 为降低 $CaSiO_3$ 陶瓷的烧结温度，通过在 $CaSiO_3$ 粉体中添加 1wt% 的 Al_2O_3 以及不同量的 V_2O_5，探讨了 V_2O_5 添加量对 $CaSiO_3$ 陶瓷烧结性能、微观结构及微波介电性能的影响规律。结果表明：适量地添加 V_2O_5 除了能将 V_2O_5-Al_2O_3/$CaSiO_3$ 陶瓷的烧结温度从 1 250 ℃降低至 1 000 ℃外，还能抑制 $CaSiO_3$ 陶瓷晶粒异常长大并细化陶瓷晶粒。在烧结过程中，V_2O_5 将熔化并以液相润湿作用促进 $CaSiO_3$ 陶瓷的致密化进程；同时，部分 V_2O_5 还会挥发，未挥发完全的 V_2O_5 将与基体材料反应生成第二相，第二相的出现将大幅降低陶瓷的品质因数。综合考虑陶瓷的烧结性能与微波介电性能，当 V_2O_5 添加量为 6wt% 时，V_2O_5-Al_2O_3/$CaSiO_3$ 陶瓷在1 075 ℃下烧结 2 h 后具有良好的综合性能，其介电常数为 7.38，品质因数为 21 218 GHz。

关键词： 陶瓷基复合材料；电性能；烧结；微波介电性能；$CaSiO_3$；V_2O_5
中图分类号： TQ174；TB321 **文献标志码：** A **文章编号：** 1000-3851(2016)02-0366-07

近年来，随着信息技术的高速发展，移动通信和无线通讯对微波元器件提出了更高要求。一方面，要求微波元器件的体积尽可能小，以此来满足电子整机集成化和微型化的需要[1]；另一方面，对微波介质材料的介电常数提出了系列化要求，特别是对高性能低介微波介质陶瓷的需求更为迫切，因为低介电常数意味着高谐振频率，从而可以提高微波器件及电子整机的使用频率，满足高速大容量传输信息的需要[2]。

低温共烧陶瓷技术（Low Temperature Co-fired Ceramics，LTCC）为微波器件的小型化和微型化提供了最佳解决方案，其核心工艺是将陶瓷介质材料与金属电极叠层后进行共烧[3]。常用于 LTCC 的金属电极主要有 30Pd/70Ag、Cu 和 Ag，其熔点分别为 1 167、1 084、961 ℃[4-6]。为实现与金属电极的叠层共烧，要求介质材料的致密化温度必须低于上述金属的熔点。与 30Pd/70Ag、Cu 和 Ag 电极共烧时，介质陶瓷的最佳烧结温度分别为 1 100、1 000、900 ℃。

硅灰石（$CaSiO_3$）是一种具有优良介电性能的低介陶瓷材料，在高频领域具有潜在的应用前景[7]。然而，硅灰石的烧结温度范围非常窄，而且在煅烧过程中极易出现晶粒异常长大现象[8]。本课题组成员在前期研究中发现，利用传统固相法合成纯 $CaSiO_3$ 陶瓷的烧结温度高达 1 340 ℃，而且很难烧结致密，测得的体积密度仅为理论密度的 84%，纯 $CaSiO_3$ 陶瓷的介电常数 ε_r 为 6.59，品质因数 Q_f 为 13 109 GHz[9]。为提高 $CaSiO_3$ 陶瓷的烧结性能，相关科研工作者进行了广泛研究，通过在 $CaSiO_3$ 中添加一定量的 B_2O_3 并改变 CaO、SiO_2 与 B_2O_3 的比例，可以获得以 $CaSiO_3$ 为主要晶相的玻璃陶瓷，并有效促进了致密化温度的下降；然而，大量玻璃的存在大幅降低了玻璃陶瓷的品质因数，且相关文献大多仅报道了陶瓷在低频下的介质损耗，此类陶瓷无法用于高频率的工作环境[10-13]。

本课题组曾通过在 $CaSiO_3$ 粉体中添加不同量的 Al_2O_3 粉体探讨了 Al_2O_3 添加量对 $CaSiO_3$ 陶瓷烧结性能、微观结构以及微波介电性能的影响规律，发现适量添加 Al_2O_3 能有效阻止 $CaSiO_3$ 陶瓷晶粒的异常长大、提高其烧结性能及微波介电性能；当

收稿日期： 2015-03-25；**录用日期：** 2015-04-28；**网络出版时间：** 2015-05-08 13:53
网络出版地址： www.cnki.net/kcms/detail/11.1801.TB.20150508.1353.001.html
基金项目： 浙江省自然科学基金(LQ13F050003)；国家级大学生创新创业训练计划(201410356006)
通讯作者： 王焕平，博士，教授，研究方向为功能陶瓷材料与器件。 E-mail：whpcjlu@126.com
徐时清，博士，教授，研究方向为功能陶瓷材料与器件。 E-mail：sxucjlu@126.com

引用格式： 汤雨诗，马晓飞，李登豪，等. V_2O_5 与 Al_2O_3 复合改性 $CaSiO_3$ 陶瓷的烧结性能与微波介电性能[J]. 复合材料学报，2016，33(2)：366-372. TANG Y S，MA X F，LI D H，et al. Sintering behavior and microwave dielectric properties of $CaSiO_3$ ceramics doped with V_2O_5 and Al_2O_3[J]. Acta Materiae Compositae Sinica，2016，33(2)：366-372 (in Chinese).

http://fhclxb.buaa.edu.cn

赠阅 复合材料学报

Al_2O_3 的添加量为 1wt%时，陶瓷在 1 250 ℃下烧结后可以获得致密结构，体积密度达到理论密度的 96%，并具有良好的微波介电性能(ε_r=6.66，Q_f=24 626 GHz)[14]。然而，上述 1 250 ℃的烧结温度仍然偏高，无法用于与金属电极的低温共烧。

为进一步降低 $CaSiO_3$ 陶瓷的烧结温度，笔者在前期研究基础上，选择低熔点的 V_2O_5 作为烧结助剂，通过固定 Al_2O_3 含量为 1wt%、改变 V_2O_5 的添加量，探讨 Al_2O_3 与 V_2O_5 复合添加对 $CaSiO_3$ 陶瓷烧结性能、物相组成、微观结构以及微波介电性能的影响规律，为 $CaSiO_3$ 陶瓷的 LTCC 奠定材料基础。

1 实验材料及方法

以 $CaCO_3$、SiO_2、Al_2O_3 和 V_2O_5 为原料，原料纯度均为分析纯。首先，按照 1∶1 的物质的量之比称取$CaCO_3$和 SiO_2，以工业酒精为介质、氧化锆为磨球，球磨混合 24 h 后，将物料烘干，置于氧化铝坩埚中并在 1 200 ℃下煅烧 2 h 合成 $CaSiO_3$ 粉体；然后，以 $CaSiO_3$ 粉体质量为基准，加入 1wt%的 Al_2O_3 粉体以及不同量(2wt%、4wt%、6wt%、8wt%、10wt%和 15wt%)的 V_2O_5，球磨混合 24 h 后，烘干并加入浓度为 8wt%的聚乙烯醇(Polyvinyl Alcohol，PVA)水溶液作为黏结剂进行造粒；接着，将造粒好的粉体在 150 MPa 下压制成直径为 15 mm、厚度为 7～8 mm 的圆块；随后，将圆块置于马弗炉中，在空气气氛下经 6 h 升温到 500 ℃，并保温 2 h 进行排胶；最后，将排胶后的样品放入高温炉中，以 5 ℃/min 的升温速率在 975～1 125 ℃温度范围内保温 2 h 进行烧结，得到 Al_2O_3 含量为 1wt%的不同 V_2O_5 添加量的改性 $CaSiO_3$ 陶瓷。

采用阿基米德排水法测量烧结后陶瓷的体积密度。采用德国 Bruker 公司的 Axs D2 型 X 射线衍射仪分析陶瓷的物相组成，测试在室温下进行，铜靶，管压为 40 kV，管流为 30 mA，波长为0.154 06 nm，步长为 0.02°，扫描范围为 10°～80°。将陶瓷表面磨平抛光后，先置于陶瓷的原烧结温度下保温 15 min 进行热腐蚀，再采用日本 HITACHI 公司的 TM 3000 型扫描电子显微镜观察热腐蚀后陶瓷表面的微观形貌，工作电压为 15 kV。采用美国安捷伦公司的 8719 ET 型(中心频率测试范围为 0.05～13.50 GHz)网络分析仪测试陶瓷的介电常数和介电损耗。

2 结果与讨论

2.1 烧结性能

图 1 为不同温度下烧结后 Al_2O_3 含量为 1wt%的不同 V_2O_5 添加量的 V_2O_5-Al_2O_3/$CaSiO_3$ 陶瓷体积密度。可以观察到，随着烧结温度的升高，所有样品的体积密度均呈现出先上升至一定饱和体积密度后再出现微弱下降的趋势；当 V_2O_5 的添加量分别为 $CaSiO_3$ 的 2wt%、4wt%、6wt%、8wt%、10wt%和 15wt%时，陶瓷的最佳烧结温度分别为 1 100、1 075、1 075、1 050、1 025、1 000 ℃，且在相应温度下的体积密度分别为 2.68、2.68、2.72、2.75、2.76、2.72 g·cm^{-3}。而在前期研究中，未添加 V_2O_5 时，1wt% Al_2O_3/$CaSiO_3$ 陶瓷的烧结温度为 1 250 ℃[14]。可见，适量添加 V_2O_5 能有效降低 $CaSiO_3$ 陶瓷的烧结温度，促进其致密化进程；但当 V_2O_5 的添加量达到 15wt%时，陶瓷的饱和体积密度下降，这可能是由过量添加的 V_2O_5 挥发所致。

图 2 为 1 050 ℃下烧结后 Al_2O_3 含量为 1wt%的不同 V_2O_5 添加量的 V_2O_5-Al_2O_3/$CaSiO_3$ 陶瓷 XRD 谱图。可以观察到，所有样品的主晶相均为 $CaSiO_3$ 相(PDF No. 27-0088)，在较高 V_2O_5 添加量的陶瓷中出现了少量的未知相；随着 V_2O_5 添加量的增加，未知相的衍射峰强度逐渐增强。由于 V_2O_5 具有较低的熔点(690 ℃)，在陶瓷烧结过程中会熔化并形成液相，可通过液相的润湿作用加速 $CaSiO_3$ 的原子扩散，从而促进陶瓷的烧结进程，降低烧结温度；在烧结完成后的降温过程中，熔化的

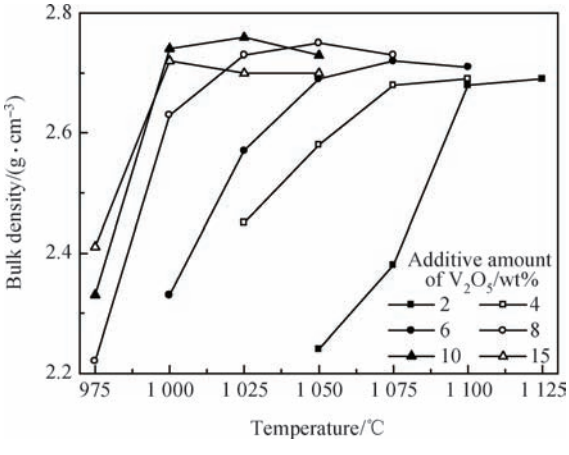


图 1 不同温度下烧结后 Al_2O_3 含量为 1wt%的不同 V_2O_5 添加量的 V_2O_5-Al_2O_3/$CaSiO_3$ 陶瓷体积密度

Fig. 1 Bulk densities of V_2O_5-Al_2O_3/$CaSiO_3$ ceramics with Al_2O_3 content of 1wt% and different additive amounts of V_2O_5 after sintering under different temperatures

http://fhclxb.buaa.edu.cn

复合材料学报 赠阅

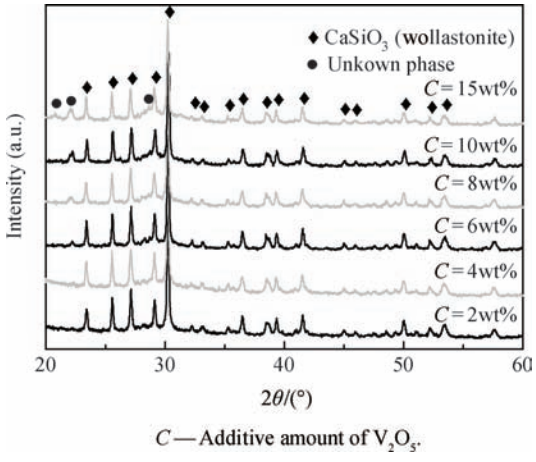


图 2　1 050 ℃下烧结后 Al_2O_3 含量为 1wt%的不同 V_2O_5 添加量的 V_2O_5-Al_2O_3/$CaSiO_3$ 陶瓷 XRD 谱图

Fig. 2　XRD patterns of V_2O_5-Al_2O_3/$CaSiO_3$ ceramics with Al_2O_3 content of 1wt% and different additive amounts of V_2O_5 after sintering under 1 050 ℃

V_2O_5 将与基体材料 $CaSiO_3$ 及 Al_2O_3 发生反应生成第二相，即为图 2 中的未知相。由于 Al_2O_3 含量较低，在图 2 中并未观察到其衍射峰。

先将所有样品都磨平抛光，再于 1 050 ℃下保温 15 min 进行热腐蚀，烧结后 Al_2O_3 含量为 1wt%的不同 V_2O_5 添加量的 V_2O_5-Al_2O_3/$CaSiO_3$ 陶瓷 SEM 照片如图 3 所示。可以观察到，当 V_2O_5 的添加量为 2wt%时，陶瓷的致密度较差，存在大量的气孔；随着 V_2O_5 添加量的增加，样品中的气孔逐渐减少，这主要是由于 V_2O_5 的液相润湿作用促进了晶粒的生长，填补了晶粒间的空隙，从而提高了陶瓷的致密度；当 V_2O_5 的添加量达到 15wt%时，陶瓷中的气孔反而增多，这主要是由过量添加的 V_2O_5 挥发所致。SEM 照片的分析结果与图 1 中体积密度的变化趋势基本一致。

同时，从图 3 中还可以观察到，所有样品中均存在大量长条状的晶粒，且随着 V_2O_5 添加量的增加，长条状晶粒长度方向的尺寸有所减小、直径方向的尺寸有所增加，即变得短而粗。$CaSiO_3$ 属于三斜晶系，其晶胞参数 a=1.542 6 nm，b=0.732 0 nm，c=0.706 6 nm(PDF NO. 27-0088)。前期相关研究结果表明，$CaSiO_3$ 在烧结过程中极易发生晶粒的异常长大[8]，并在陶瓷体内形成闭合的气孔，从而恶化陶瓷的烧结性能[9]；通过在 $CaSiO_3$ 中引入 1wt%的 Al_2O_3，能有效抑制陶瓷晶粒的异常长大，并使长条状晶粒在长度方向上变短[14]。通过对图 3 中晶粒形貌的分析可知，在添加 1wt% Al_2O_3 的基础上，适量引入 V_2O_5 能够进一步抑制 $CaSiO_3$ 晶粒的异常长大，同时利用低熔点的 V_2O_5 在烧结过程中形成液相的特性，还能促进陶瓷晶粒的正常生长，提高陶瓷的致密度。

将所有样品磨平抛光后，在原烧结温度下保温 15 min 进行热腐蚀，饱和体积密度时 Al_2O_3 含量为 1wt%的不同 V_2O_5 添加量的 V_2O_5-Al_2O_3/$CaSiO_3$ 陶瓷 SEM 照片如图 4 所示。可以观察到，当 V_2O_5 的添加量介于 2wt%～6wt%范围内时，经过热腐蚀后的样品表面结构致密，晶粒间气孔较少；随着 V_2O_5 添加量的增加，异常长大的晶粒在长度方向上逐渐变短、径向尺寸逐渐增大，进一步说明适量 V_2O_5 的引入能够抑制 $CaSiO_3$ 晶粒的异常长大、促进陶瓷晶粒的正常生长。当 V_2O_5 的添加量提升至 8wt%～10wt%范围内时，由图 4(d)与图 4(e)可见，陶瓷晶粒尺寸变小且晶粒间气孔增多。陶瓷晶粒尺寸变小的原因有 2 个方面：一方面是 V_2O_5 添加量的增加进一步抑制了 $CaSiO_3$ 晶粒的长大；另一方面，V_2O_5 添加量的增加将陶瓷的烧结温度降低至 1 025～1 050 ℃，相对较低的烧结温度也导致陶瓷晶粒尺寸相对细小。陶瓷晶粒间气孔增多的主要原因是第二相在热腐蚀过程中挥发，从图 2 中观察到 V_2O_5 添加量提升至 8wt%～10wt%范围内时出现了明显的第二相衍射峰；从图 1 中可知，图 4(d)与图 4(e)中陶瓷的体积密度分别为 2.75 g·cm^{-3}与 2.76 g·cm^{-3}，具有所有陶瓷样品中最高的体积密度；最高的体积密度对应着最多的表面气孔，只能是由在热腐蚀过程中表面的第二相发生挥发所致；同时，还可以推测得知，V_2O_5 与基体材料反应生成第二相的挥发温度低于 1 025 ℃。从图 4(f)中可以观察到，当 V_2O_5 的添加量达到 15wt%时，于1 000 ℃下烧结后的陶瓷晶粒尺寸进一步减小，而表面气孔非常少，这说明 V_2O_5 与基体材料反应生成第二相的挥发温度高于 1 000 ℃。

2.2　微波介电性能

图 5 为不同温度下烧结后 Al_2O_3 含量为 1wt%的不同 V_2O_5 添加量的 V_2O_5-Al_2O_3/$CaSiO_3$ 陶瓷介电常数。可以观察到，介电常数随烧结温度的变化趋势与图 1 中体积密度随烧结温度的变化趋势基本一致，这主要是由于较高的陶瓷致密度对应着相对较高的介电常数。同时，从图 5 中还可以观察到，随着 V_2O_5 添加量的增加，陶瓷的介电常数呈现逐

http://fhclxb.buaa.edu.cn

赠阅 复合材料学报

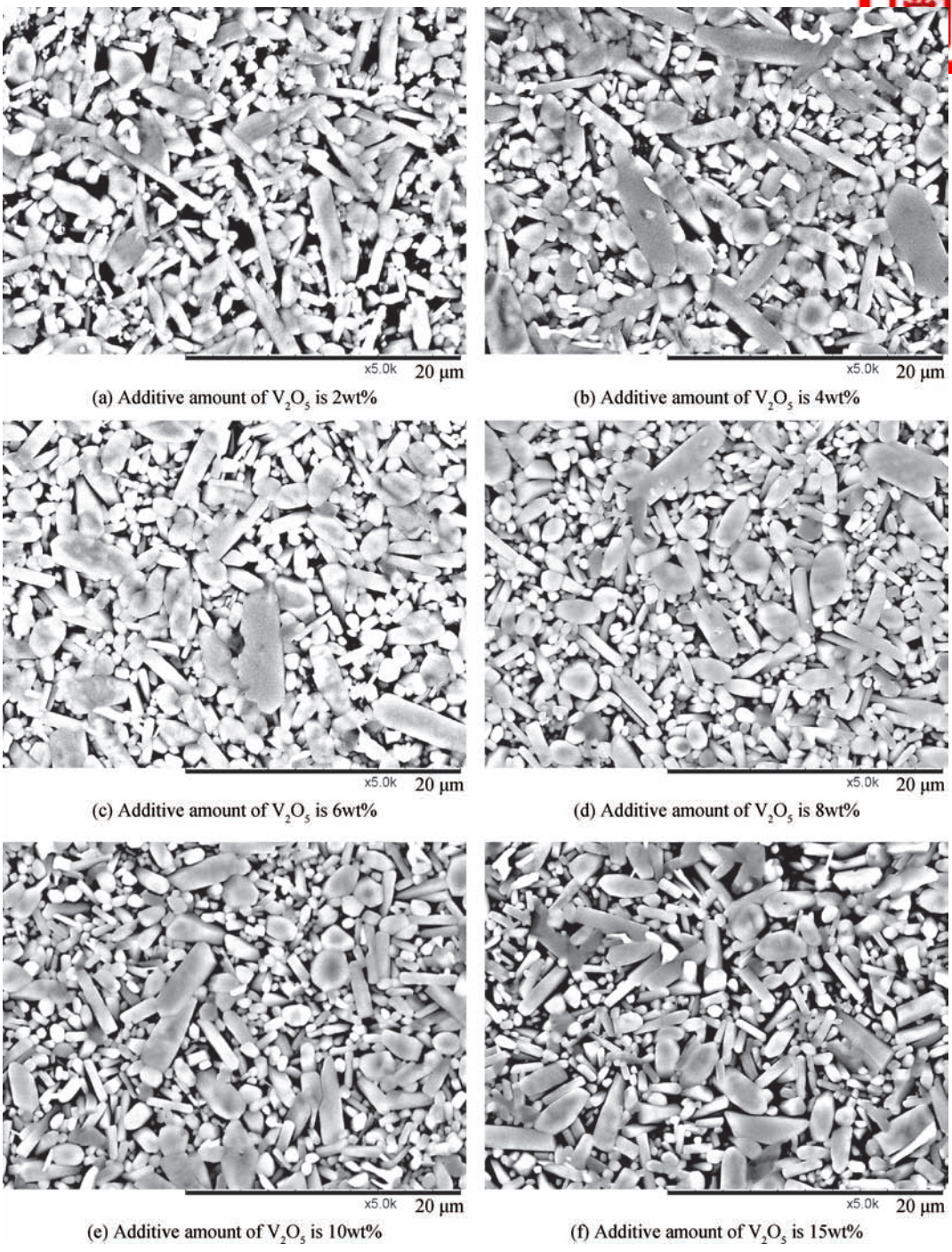


图 3　1 050 ℃下烧结后 Al_2O_3 含量为 1wt%的不同 V_2O_5 添加量的 V_2O_5-Al_2O_3/$CaSiO_3$ 陶瓷 SEM 照片

Fig. 3　SEM photographs of V_2O_5-Al_2O_3/$CaSiO_3$ ceramics with Al_2O_3 content of 1wt% and different additive amounts of V_2O_5 after sintering at 1 050 ℃

渐增大的趋势；这是因为 V^{5+} 与 Si^{4+} 的离子极化率分别为 0.126 与 0.033[15]，随着 V_2O_5 的引入，V^{5+} 进入晶格替代 Si^{4+} 的位置，使得陶瓷中的离子极化作用增强，直接提高了陶瓷的极化率，从而使介电常数增加[16]。

图 6 为不同温度下烧结后 Al_2O_3 含量为 1wt%的不同 V_2O_5 添加量的 V_2O_5-Al_2O_3/$CaSiO_3$ 陶瓷品质因数。可以观察到，当 V_2O_5 的添加量从 2wt%经由 4wt%上升到 6wt%并分别在 1 125、1 100、1 075 ℃ 下烧结后，其品质因数分别为 23 546、22 736、21 218 GHz；当 V_2O_5 的添加量增加到 8wt%时，尽管最佳品质因数时的烧结温度已经降低

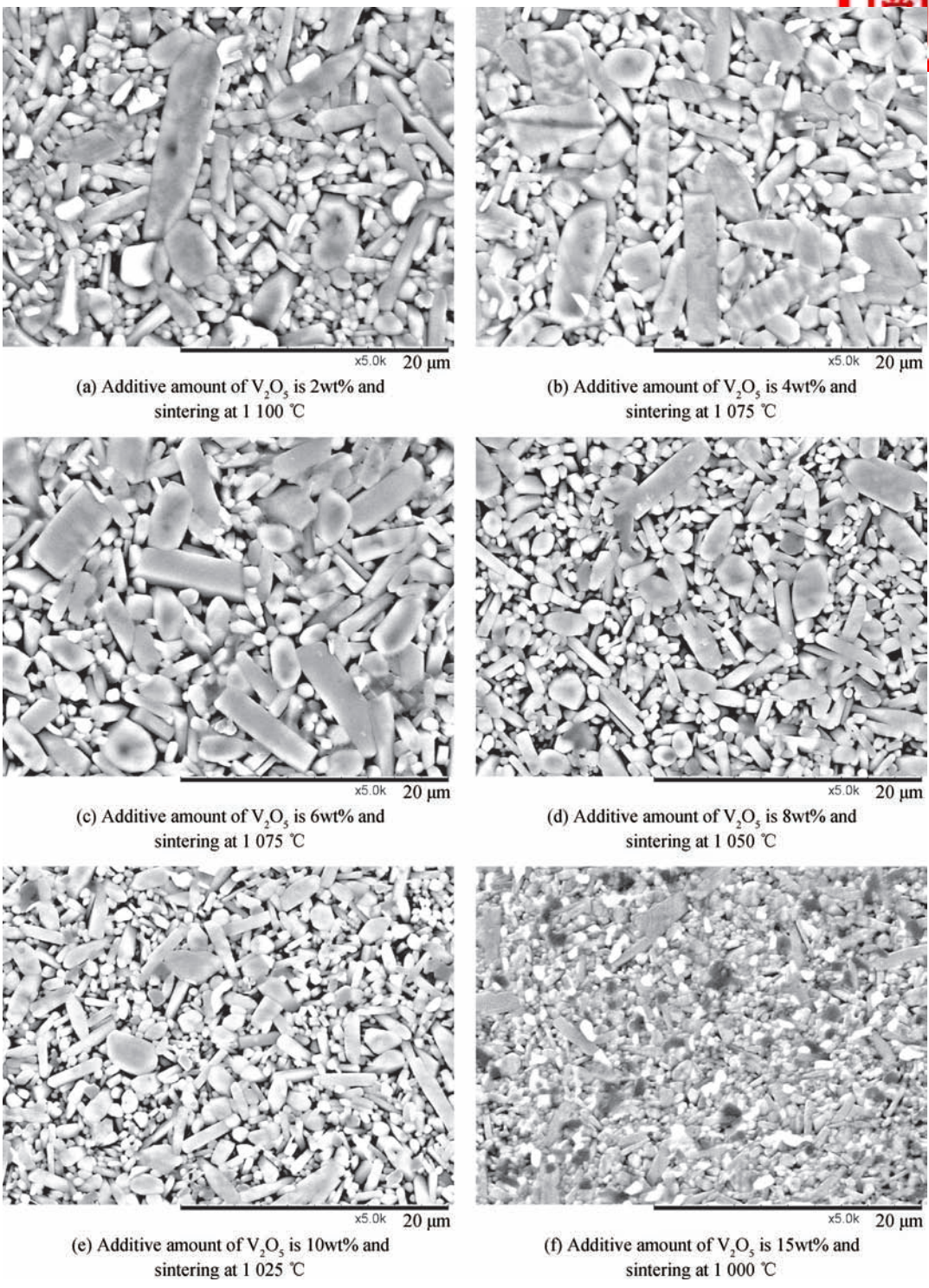


图 4　饱和体积密度时 Al_2O_3 含量为 1wt%的不同 V_2O_5 添加量的 V_2O_5-Al_2O_3/$CaSiO_3$ 陶瓷 SEM 照片

Fig. 4　SEM photographs of V_2O_5-Al_2O_3/$CaSiO_3$ ceramics with Al_2O_3 content of 1wt% and different additive amounts of V_2O_5 at saturate bulk densities

至 1 050 ℃，但其品质因数急剧下降至 14 582 GHz，且随着 V_2O_5 添加量的继续增加，陶瓷的品质因数持续下降。结合图 2 中 XRD 谱图的分析结果可知，当 V_2O_5 的添加量高于 8wt%时，陶瓷中出现了明显的第二相，正是由于过量 V_2O_5 的添加导致出现第二相，严重损害了陶瓷的品质因数；只有当 V_2O_5 的添加量低于 6wt%时，部分 V_2O_5 的挥发致使陶瓷中残留的第二相较少，从而对品质因数的损害较

赠阅 复合材料学报

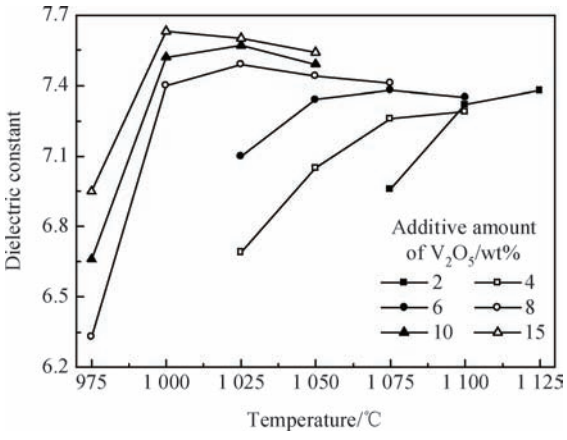


图 5 不同温度下烧结后 Al_2O_3 含量为 1wt%的不同 V_2O_5 添加量的 V_2O_5-Al_2O_3/$CaSiO_3$ 陶瓷介电常数

Fig. 5 Dielectric constants of V_2O_5-Al_2O_3/$CaSiO_3$ ceramics with Al_2O_3 content of 1wt% and different additive amounts of V_2O_5 after sintering under different temperatures

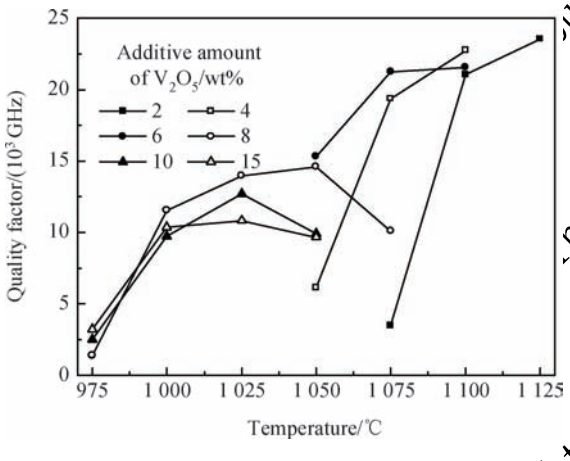


图 6 不同温度下烧结后 Al_2O_3 含量为 1wt%的不同 V_2O_5 添加量的 V_2O_5-Al_2O_3/$CaSiO_3$ 陶瓷品质因数

Fig. 6 Quality factors of V_2O_5-Al_2O_3/$CaSiO_3$ ceramics with Al_2O_3 content of 1wt% and different additive amounts of V_2O_5 after sintering under different temperatures

小。同时，结合图 4 中 SEM 照片的分析结果可知，当 V_2O_5 的添加量介于 2wt%～6wt%范围内时，能有效抑制陶瓷晶粒的异常长大，获得了较为粗大的晶粒且结构致密；而当 V_2O_5 的添加量超过 8wt%时，陶瓷晶粒细小且出现大量第二相挥发后残留的气孔，从而损害了陶瓷的品质因数。

综合陶瓷的烧结性能与微波介电性能可知，当 V_2O_5 的添加量为 6wt%时，在 1 075 ℃下烧结后的陶瓷具有良好的综合性能，其介电常数为 7.38，品质因数为 21 218 GHz，且该温度低于 30Pd/70Ag 电极的共烧点，有望实现 LTCC。

3 结 论

（1）通过在 $CaSiO_3$ 陶瓷中添加 1wt%的 Al_2O_3 以及一定量的 V_2O_5，可以有效利用 V_2O_5 的液相润湿作用，将陶瓷的烧结温度从 1 250 ℃降低至 1 000 ℃。

（2）添加 V_2O_5 一方面能降低陶瓷的烧结温度、促进陶瓷的致密化进程；另一方面，能起到抑制 $CaSiO_3$ 晶粒异常长大、细化陶瓷晶粒的作用。烧结过程中熔化的 V_2O_5 液相将部分挥发，未挥发完全的 V_2O_5 将与基体材料反应生成第二相，第二相也具有较低的熔点，大量挥发的温度介于 1 000～1 025 ℃ 范围内。

（3）当 V_2O_5 的添加量高于 8wt%时，尽管能有效降低 $CaSiO_3$ 陶瓷的烧结温度，但陶瓷中残留的第二相将严重降低陶瓷的品质因数。综合陶瓷的烧结性能与微波介电性能可知，当 V_2O_5 的添加量为 6wt%时，陶瓷在 1 075 ℃下烧结后具有良好的综合性能，其介电常数为 7.38，品质因数为 21 218 GHz。

参考文献：

[1] SEBASTIAN M T, JANTUNEN H. Low loss dielectric materials for LTCC applications: A review[J]. International Materials Reviews, 2008, 53(2): 57-90.

[2] 田民波，梁彤翔. 低介电常数陶瓷复合基板材料[J]. 半导体情报，1995，32(6)：7-13.
TIAN M B, LIANG T X. Low dielectric constant ceramic composite substrate materials[J]. Semiconductor Information, 1995, 32(6): 7-13 (in Chinese).

[3] 郑振中，甘国友，严继康，等. 低温共烧(LTCC)微波介质陶瓷的研究进展[J]. 材料导报，2008，22(增刊 2)：322-328.
ZHENG Z Z, GAN G Y, YAN J K, et al. Research progress in low temperature co-firing of microwave dielectric ceramics [J]. Materials Review, 2008, 22(Suppl. 2): 322-328 (in Chinese).

[4] WANG H P, YANG Q H, LI D H, et al. Sintering behavior and microwave dielectric properties of $MgTiO_3$ ceramics doped with B_2O_3 by sol-gel method[J]. Journal of Materials Science & Technology, 2012, 28(8): 751-755.

[5] LEE Y C, CHIANG C S, HUANG Y L. Microwave dielectric properties and microstructures of Nb_2O_5-$Zn_{0.95}Mg_{0.05}TiO_3$+0.25TiO_2 ceramics with Bi_2O_3 addition[J]. Journal of the European Ceramic Society, 2010, 30(4): 963-970.

[6] LIM J B, KIM D H, NAHM S, et al. Effect of B_2O_3 and CuO additives on the sintering temperature and microwave dielectric properties of $Ba(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O_3$ ceramics[J]. Mate-

http://fmclxb.buaa.edu.cn

rials Research Bulletin, 2006, 41(6): 1199-1205.

[7] 蔡伟, 江涛, 谭小球, 等. 低温烧结低介硅灰石瓷料的研制[J]. 电子元件与材料, 2002, 21(2): 16-18.
CAI W, JIANG T, TAN X Q, et al. Development of low dielectric, constant calcium silicate fired at low temperature [J]. Electronic Components & Materials, 2002, 21(2): 16-18 (in Chinese).

[8] CHAKRADHAR R P S, NAGABHUSHANA B M, CHANDRAPPA G T, et al. Solution combustion derived nanocrystalline macroporous wollastonite ceramics[J]. Material Chemistry and Physics, 2006, 95(1): 169-175.

[9] WANG H P, ZHANG Q L, YANG H, et al. Synthesis and microwave dielectric properties of $CaSiO_3$ nanopowder by the sol-gel process[J]. Ceramics International, 2008, 34(6): 1405-1408.

[10] WANG H P, XU S Q, LU S Q, et al. Dielectric properties and microstructures of $CaSiO_3$ ceramics with B_2O_3 addition [J]. Ceramics International, 2009, 35(7): 2715-2718.

[11] ZHU H K, LIU M, ZHOU H Q, et al. Study on properties of CaO-SiO_2-B_2O_3 system glass-ceramic[J]. Materials Research Bulletin, 2007, 42(6): 1137-1144.

[12] CHANG C R, JEAN J H. Crystallization kinetics and mechanism of low-dielectric, low-temperature, cofirable CaO-B_2O_3-SiO_2 glass-ceramics[J]. Journal of the American Ceramic Society, 1999, 82(7): 1725-1732.

[13] CHIANG C C, WANG S F, WANG Y R, et al. Densification and microwave dielectric properties of CaO-B_2O_3-SiO_2 system glass-ceramics[J]. Ceramics international, 2008, 34(3): 599-604.

[14] WANG H P, CHEN J M, YANG W Y, et al. Effects of Al_2O_3 addition on the sintering behavior and microwave dielectric properties of $CaSiO_3$ ceramics[J]. Journal of the European Ceramic Society, 2012, 32(3): 541-545.

[15] 游效曾. 离子的极化率[J]. 科学通报, 1974(9): 419-423.
YOU X Z. Ionic polarizability[J]. Chinese Science Bulletin, 1974(9): 419-423 (in Chinese).

[16] 杨秀玲, 丁士花, 宋天秀, 等. V_2O_5 掺杂 $MgTiO_3$-$CaTiO_3$ 陶瓷的介电性能[J]. 电子元件与材料, 2008, 27(10): 32-34.
YANG X L, DING S H, SONG T X, et al. Dielectric properties of V_2O_5-doped $MgTiO_3$-$CaTiO_3$ ceramics[J]. Electronic Components and Materials, 2008, 27(10): 32-34 (in Chinese).

Sintering behavior and microwave dielectric properties of $CaSiO_3$ ceramics doped with V_2O_5 and Al_2O_3

TANG Yushi, MA Xiaofei, LI Denghao, WANG Huanping*,
LEI Ruoshan, YANG Qinghua, XU Shiqing*
(College of Materials Science and Engineering, China Jiliang University, Hangzhou 310018, China)

Abstract: In order to reduce the sintering temperature of $CaSiO_3$ ceramic, by adding 1wt% Al_2O_3 and different amounts of V_2O_5 into $CaSiO_3$ powders, the effects of V_2O_5 additive amount on the sintering behavior, microstructure and microwave dielectric properties of $CaSiO_3$ ceramics were investigated. The results show that the appropriate addition of V_2O_5 can not only reduces the sintering temperature of V_2O_5-Al_2O_3/$CaSiO_3$ ceramics from 1 250 ℃ to 1 000 ℃, but also restrict the abnormal growth of $CaSiO_3$ ceramic grains and refine the ceramic grains. In the sintering process, V_2O_5 will melt and promote the densification process of $CaSiO_3$ ceramic by liquid phase wetting effect. At the same time, some of V_2O_5 will volatilize, and the non-volatilized V_2O_5 will react with the matrix material to form the second phase, and the emergence of the second phase reduces the quality factor of the ceramic substantially. Taking the sintering behavior and microwave dielectric properties into consideration synthetically, when V_2O_5 additive amount is 6wt%, the V_2O_5-Al_2O_3/$CaSiO_3$ ceramic sintered at 1 075 ℃ for 2 h has favorable comprehensive properties, the dielectric constant is 7.38 and the quality factor is 21 218 GHz.

Keywords: ceramic-matrix composites; electrical properties; sintering; microwave dielectric properties; $CaSiO_3$; V_2O_5

http://fhclxb.buaa.edu.cn
http://fhclxb.buaa.edu.cn
http://fhclxb.buaa.edu.cn

复合材料学报
Acta Materiae Compositae Sinica
第 33 卷 第 2 期 2016 年 2 月
Vol. 33 No. 2 February 2016
DOI：10.13801/j.cnki.fhclxb.20150611.002

赠阅 复合材料学报

ZrC 改性 C/C-SiC 复合材料的力学和抗烧蚀性能

全下文载

王玲玲[1,*]，嵇阿琳[1,2]，崔红[1,2]，闫联生[1,2]，张强[1]
（1. 西安航天复合材料研究所，西安 710025；2. 高性能碳纤维制造及应用国家地方联合工程研究中心，西安 710089）

摘 要： 采用碳纤维针刺预制体，用前驱体浸渍裂解(PIP)法分别制备了 C/C-SiC 和 C/C-SiC-ZrC 陶瓷基复合材料，并对材料的微观结构、力学和烧蚀性能进行了分析对比。结果表明：利用该方法可制备出陶瓷相填充充分且分布均匀的复合材料。C/C-SiC-ZrC 的面内弯曲强度、厚度方向的压缩强度、层间剪切强度均低于对应的 C/C-SiC 的。2 200 ℃、600 s 氧化烧蚀后，C/C-SiC-ZrC 的抗烧蚀性能显著优于 C/C-SiC，其线烧蚀率下降 43.8%，质量烧蚀率下降 25%。在超高温阶段，C/C-SiC-ZrC 复合材料基体的 ZrC 氧化生成的 ZrO_2 溶于 SiC 氧化生成的 SiO_2 中，形成黏稠的二元玻璃态混合物，有效阻止了氧化性气氛进入基体内部。

关键词： 前驱体浸渍裂解；C/C-SiC；C/C-SiC-ZrC；力学性能；抗烧蚀性能
中图分类号： TB332 **文献标志码：** A **文章编号：** 1000-3851(2016)02-0373-06

随着飞行器飞行速度的提高和高可靠性、可重复使用的需求，对材料提出了越来越高的要求，如航天飞行器载入大气时，速度高达 30 Ma，形成强激波，空气被强烈压缩，压力、温度急剧上升，飞行器的鼻锥、机翼前缘和燃烧室等部位，要经受瞬时超高温(2 000～3 000 ℃)、大热流(数十兆瓦到数百兆瓦)的严酷热环境，因此亟需开展耐超高温、抗烧蚀材料的研究。

目前广泛使用的 C/C-SiC 复合材料短时间经受的温度不超过 2 000 ℃，长时间不超过 1 600 ℃。为进一步提高 C/C-SiC 复合材料在高温长时间下的抗烧蚀能力，采用难熔金属碳化物和硼化物对 C/C-SiC 进行改性是一种可行的方法[1-6]。ZrC 因具有极高熔点(3 540 ℃)，优异的热稳定性和化学稳定性，良好的抗烧蚀性、抗氧化性、抗热震性和抗高速气流(粒子流)冲刷性而备受青睐[7-10]。

目前将 ZrC 引入到 C/C 复合材料中的方法主要有 $ZrOCl_2$ 溶液浸渍法、直接浸渗微粉法、陶瓷浆料涂刷粉末法和液相浸渍有机前驱体法等[10-13]。采用 $ZrOCl_2$ 溶液浸渍法转化效率很低且腐蚀设备；直接浸渗微粉法和陶瓷浆料涂刷粉末法是较为经济的方法，但是由于 ZrC 微粉的密度较大，料浆的悬浮性及浸渗均匀性难以保证。液相浸渍有机前驱体法制备工艺简单，对纤维的机械和热损伤程度较小，制品高温性能好，因此本文采用可与聚碳硅烷(PCS)共溶的聚合锆前驱体，采用前驱体浸渍裂解法，制备出 ZrC 改性 C/C-SiC 复合材料，考查了 ZrC 对 C/C-SiC 复合材料力学性能及抗烧蚀性能的影响。

1 试验方法

1.1 C/C-SiC 和 C/C-SiC-ZrC 复合材料的制备

采用江苏天鸟高新技术股份有限公司生产的 T300-3K 炭纤维炭布和网胎(纤维长度为 60～70 mm)针刺预制体，体积密度约为 0.45 g/cm³。ZrC 有机前驱体由中国科学院过程工程研究所研制，转变温度为 1 400～1 500 ℃，陶瓷产率为 28%～30%。PCS 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合成，陶瓷产率约为 60%。首先利用化学气相沉积(CVI)工艺将针刺预制体致密化成密度为 1.40 g/cm³ 的多孔 C/C 复合材料。然后配制 2 种浸渍剂原料：第 1 种浸渍剂为 PCS 溶解于二甲苯；第 2 种为将 ZrC 有机前驱

收稿日期： 2015-04-03；**录用日期：** 2015-06-01；**网络出版时间：** 2015-06-11 09:00
网络出版地址： www.cnki.net/KCMS/detail/11.1801.TB.20150611.0900.002.html
基金项目： 国防重大基础科研项目(c0320110006)
通讯作者： 王玲玲，硕士，高级工程师，研究方向为纤维增强陶瓷基复合材料。 E-mail：1985wllzpz@sina.com

引用格式： 王玲玲，嵇阿琳，崔红，等. ZrC 改性 C/C-SiC 复合材料的力学和抗烧蚀性能[J]. 复合材料学报，2016，33(2)：373-378.
WANG L L，JI A L，CUI H，et al. Mechanical and anti-ablative preformances of C/C-SiC composites modified by ZrC[J]. Acta Materiae Compositae Sinica，2016，33(2)：373-378 (in Chinese).

http://fhclxb.buaa.edu.cn

复合材料学报 增阅

体和 PCS 按照 1∶5 的质量比溶于二甲苯中，制成有机浸渍前驱体。用 2 种前驱体溶液分别对低密度 C/C 复合材料进行 6 周期浸渍、300 ℃固化交联、1 700 ℃高温裂解使其致密化，制得 C/C-SiC 和 C/C-SiC-ZrC 复合材料。

1.2　烧蚀性能测试

用氧-乙炔火焰烧蚀试样表面，考虑到 C/C-SiC 及 C/C-SiC-ZrC 复合材料长时间抗氧化的使用环境，采用烧蚀条件如下：喷嘴直径为 2 mm，烧蚀角度为 90°，氧乙炔枪口到试样表面中心距离为 20 mm。氧气气压为 0.4 MPa，乙炔气压为 0.095 MPa，氧气流量与乙炔流量之比为 2∶1，烧蚀时间为 600 s，试样尺寸为∅30 mm×10 mm。烧蚀试验前后，分别用千分表(分辨率：0.01 mm)和电子天平(分辨率：0.1 mg)测试试样的烧蚀中心厚度与质量，线烧蚀率和质量烧蚀率计算公式为

$$R_l=(l_0-l_t)/t$$

$$R_m=(m_0-m_t)/t \quad (2)$$

式中：R_l 和 R_m 分别为线烧蚀率和质量烧蚀率；l_0 和 l_t 分别为烧蚀前后中心厚度；m_0 和 m_t 分别为烧蚀前后试验质量；t 为烧蚀时间。

1.3　分析与表征

采用排水法测量材料的密度及开孔孔隙率，采用 D8 advance 型 XRD 仪分析材料的物相组成(Cu 射线，管电压 40 kV，管电流 30 mA，$2\theta=10°\sim80°$)，用 JEOL JSM-6460LV 型 SEM 观察材料烧蚀后形貌，采用 SYSTEM SIX 能谱仪分析材料表面及烧蚀表面的元素组成(EDS)。采用 INSTRON4505 型电子万能试验机，以三点弯曲法测定复合材料的弯曲强度，试样尺寸为 55 mm×10 mm×4 mm，加载速率为 0.5 mm/min；采用短梁剪切法测定试样剪切强度，试样尺寸为18 mm×6 mm×3 mm；复合材料的压缩强度采用压缩性能试验方法，试样尺寸为∅10 mm×10 mm，试样加载速率为 1 mm/min。

2　结果与分析

2.1　组成与结构

表 1 为 C/C-SiC 和 C/C-SiC-ZrC 复合材料的组成。可以看出，C/C-SiC 复合材料开孔隙率仅为 8.01%左右，而 C/C-SiC-ZrC 复合材料的开孔隙率高达 10.57%，可见 ZrC 的引入增加了复合材料的开孔隙率。这是由于有机锆聚合物的陶瓷产率约为 28%，而聚碳硅烷的陶瓷产率达到 55%，因此在同等浸渍次数下，含 ZrC 的样品致密度增加得较为缓慢，导致材料的开孔隙率较高。但是孔隙率较高的样品密度并没有明显下降，这是由于材料中 ZrC 的密度(6.9 g/cm³)远高于 SiC 的密度(3.2 g/cm³)。

表 1　C/C-SiC 和 C/C-SiC-ZrC 复合材料的组成

Table 1　Contents of C/C-SiC and C/C-SiC-ZrC composites

Sample	Density/(g·cm⁻³)	Mass fraction/%				Porosity/%
		Carbon fiber	PyC	ZrC	SiC	
C/C-SiC	1.80	25.0	52.7	0	22.3	8.01
C/C-SiC-ZrC	1.88	23.9	50.5	2.4	23.2	10.57

图 1 为 C/C-SiC-ZrC 复合材料的 XRD 谱图。显示基体的主要成分为 C、SiC 和 ZrC，可见经过 1 700 ℃热处理后，ZrC 前驱体和 PCS 已完全转化为 ZrC 和 SiC。但同时也观察到 ZrO_2 的部分衍射峰，且衍射峰不明显，表明 ZrO_2 含量很低。

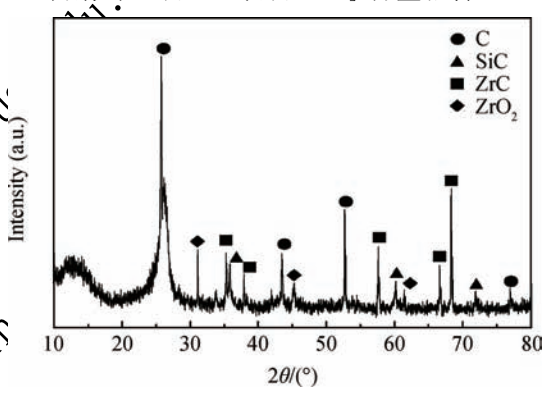


图 1　C/C-SiC-ZrC 复合材料的 XRD 谱图

Fig. 1　XRD pattern of C/C-SiC-ZrC composites

2.2　微观结构

图 2 为 C/C-SiC 和 C/C-SiC-ZrC 复合材料表面微观形貌。可观察到大量的碳纤维，纤维/纤维、纤维束/纤维束之间均存在一定的孔隙。1、2、3 指示的结构为 3 种基体的形貌，C/C-SiC 仅有 2 种基体存在。图 3 为这 3 种基体的 EDS。可见，C/C-SiC 和 C/C-SiC-ZrC 复合材料中 1 所示结构为热解炭基体，其沿着纤维周围生长，形成“包鞘”结构。这一层热解炭有助于保护纤维在材料制备过程不受到损伤，并可以赋予复合材料优异的超高温抗蠕变和易加工性能。热解炭外层为连续致密陶瓷基体，如图 3(b)和图 3(c)所示，C/C-SiC 和 C/C-SiC-ZrC 复合材料中 2 所示结构均为 SiC 基体，为片状或块状结构，而图 3(d)中 3 所示结构为 ZrC

http://fhclxb.buaa.edu.cn
http://fhclxb.bu
http://fh

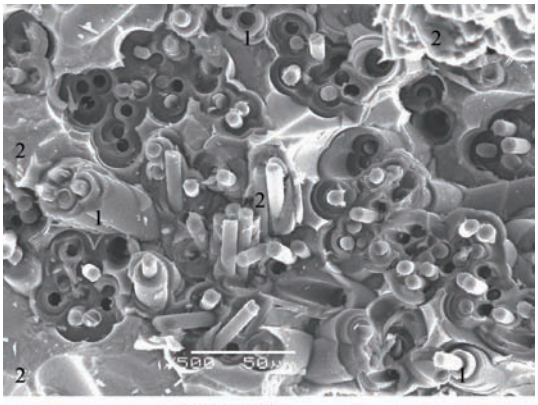


图 2　C/C-SiC 和 C/C-SiC-ZrC 复合材料表面微观形貌

Fig. 2　Surface micro morphologies of C/C-SiC and C/C-SiC-ZrC composites

基体，为大块状连续结构。热解炭、碳纤维及陶瓷基体紧密构成了复合材料。同时由图 3(c)和图 3(d)可见 C/C-SiC-ZrC 复合材料基体中有少量的氧元素存在，这与 XRD 分析结果一致，分析是由 ZrC 前驱体引入的。

2.3　力学性能

表 2 为 C/C-SiC 和 C/C-SiC-ZrC 复合材料的力学性能。可见，向 C/C-SiC 复合材料中引入 ZrC 基体后，使得材料力学性能在一定程度上下降。C/C-SiC-ZrC 复合材料相比于 C/C-SiC 复合材料，其层间剪切强度下降约 9.7%，压缩强度下降约 2.65%，面内弯曲强度下降最显著，约 25.7%。

图 4 为 C/C-SiC 和 C/C-SiC-ZrC 复合材料断口微观形貌。可以看到，2 种材料均有纤维束被大量拔出，且拔出较长。在 2 种复合材料的制备过程中要经过多次的热处理，致使纤维和热解炭的界面结合减弱，形成弱或适中的界面结合，加载时裂纹将向界面方向偏转，最终热解炭层脱粘，纤维拔

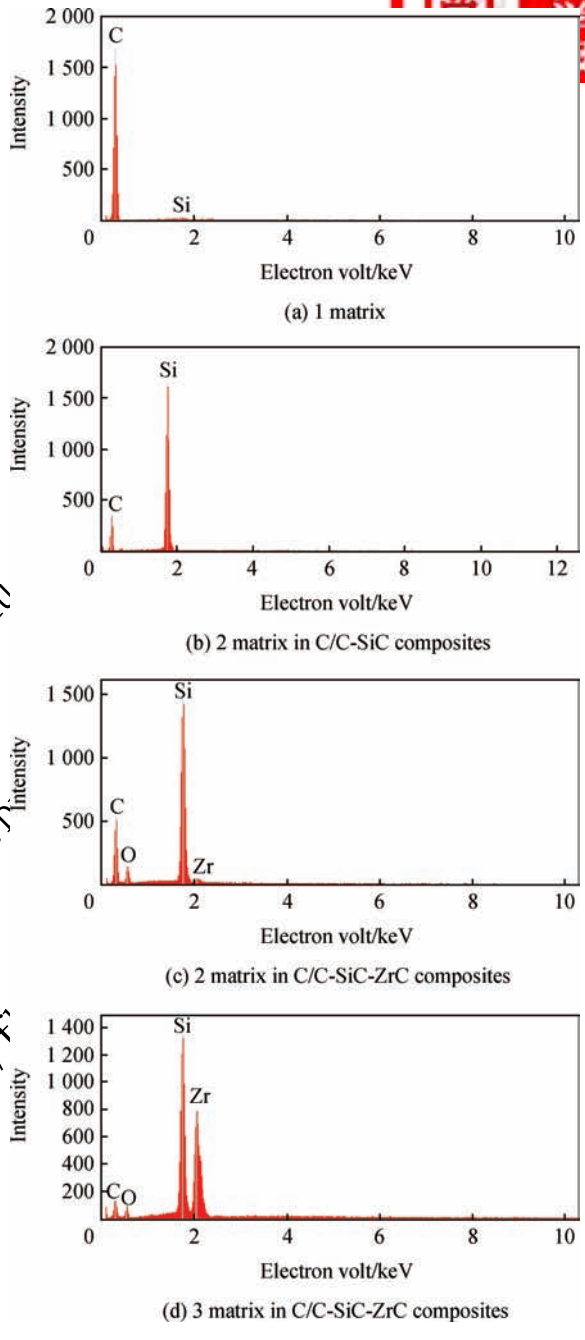


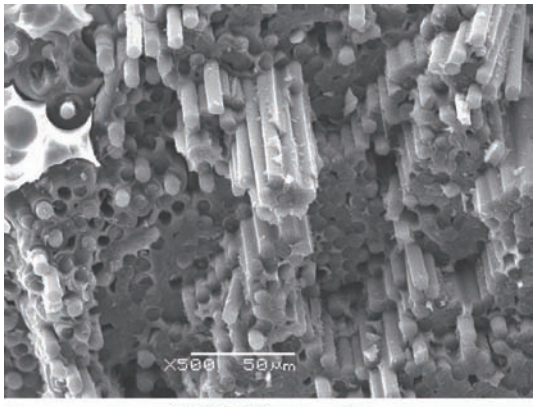
图 3　1 基体、C/C-SiC 复合材料中 2 基体、C/C-SiC-ZrC 复合材料中 2 基体和 3 基体的 EDS

Fig. 3　EDS of 1 matrix, 2 matrix in C/C-SiC composites, 2 matrix and 3 matrix in C/C-SiC-ZrC composites

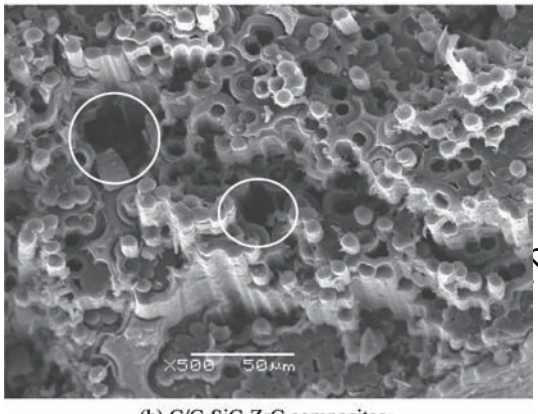
表 2　C/C-SiC 和 C/C-SiC-ZrC 复合材料的力学性能

Table 2　Mechanical properties of C/C-SiC and C/C-SiC-ZrC composites

Sample	Density/ (g·cm^{-3})	Strength/MPa		
		Flexural	Shear	Compression
C/C-SiC	1.80	187	18.5	226
C/C-SiC-ZrC	1.88	139	16.7	220



(a) C/C-SiC composites



(b) C/C-SiC-ZrC composites

图 4　C/C-SiC 和 C/C-SiC-ZrC 复合材料断口微观形貌

Fig. 4　Fracture micro morphologies of C/C-SiC and C/C-SiC-ZrC composites

出；同时表明 ZrC 的引入对碳纤维增强体的强度及纤维-基体界面结合状况没有产生严重的不利影响，但由于 ZrC 的引入不利于提高材料致密度，容易在材料基体中形成较多的微孔(见表 1 分析)，当材料承担载荷时可能形成应力集中源，有可能导致纤维以纤维束形式拔出的形貌，如图 4(b)所示，纤维/基体 2 相之间产生相对移动，影响到载荷的有效传递，纤维的增强作用得不到发挥，导致材料力学性能下降。

2.4　抗烧蚀性能

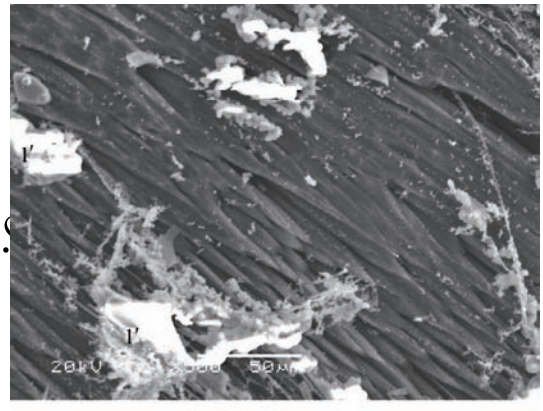
表 3 为 C/C-SiC 和 C/C-SiC-ZrC 复合材料烧蚀结果。可见，2 种复合材料经过 600 s 的氧化烧蚀后线烧蚀率和质量烧蚀率都比较低，但引入 ZrC 基体后材料的抗烧蚀能力明显增强，C/C-SiC-ZrC 复合材料相比 C/C-SiC 复合材料线烧蚀率下降 43.8%，质量烧蚀率下降 25%。

图 5(a)为 C/C-SiC 复合材料烧蚀中心微观形貌，可以看出，碳纤维呈现尖刀状，基体较少。对

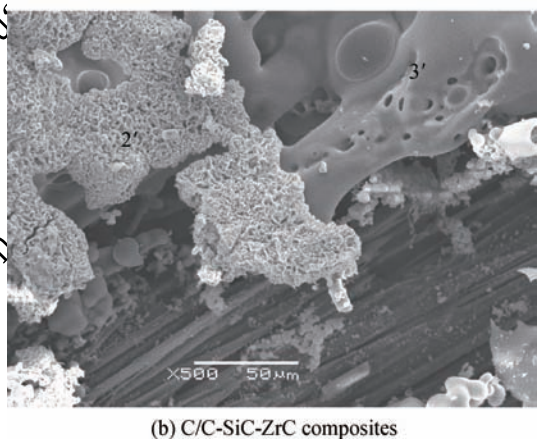
表 3　C/C-SiC 和 C/C-SiC-ZrC 复合材料烧蚀结果

Table 3　Ablative results of C/C-SiC and C/C-SiC-ZrC composites

Sample	Ablation time/s	Ablation rate/(mm · s^{-1})		Ablation depth/mm
		Linear	Mass	
C/C-SiC	600	0.004 8	0.001 6	2.90
C/C-SiC-ZrC	600	0.002 7	0.001 2	1.63



(a) C/C-SiC composites



(b) C/C-SiC-ZrC composites

图 5　C/C-SiC 和 C/C-SiC-ZrC 复合材料烧蚀中心微观形貌

Fig. 5　Micro morphologies of ablation center for C/C-SiC and C/C-SiC-ZrC composites

基体 1′进行能谱分析，如图 6(a)所示。可知其为 SiO_2。当氧乙炔焰流剧烈地冲击材料的表面，材料与氧化性气氛(氧气与乙炔的流量比为 2∶1，因此火焰为氧化焰)反应[14]，SiC 基体、CVI-C 基体和纤维均同时发生了严重的氧化，而 SiC 氧化后生成的 SiO_2 处于熔融态，附着在材料的表面，愈合了孔隙和裂纹，形成了钝化隔离层，可阻断氧化气体向内扩散的通道[14-15]。但由于烧蚀中心表面温度较高为 2 200 ℃，SiO_2 熔点只有 1 670 ℃，黏度低且与基体的黏附力弱，一段时间后伴随 SiO_2 蒸发以及

http://fhclxb.buaa.edu.cn

赠阅 复合材料学报

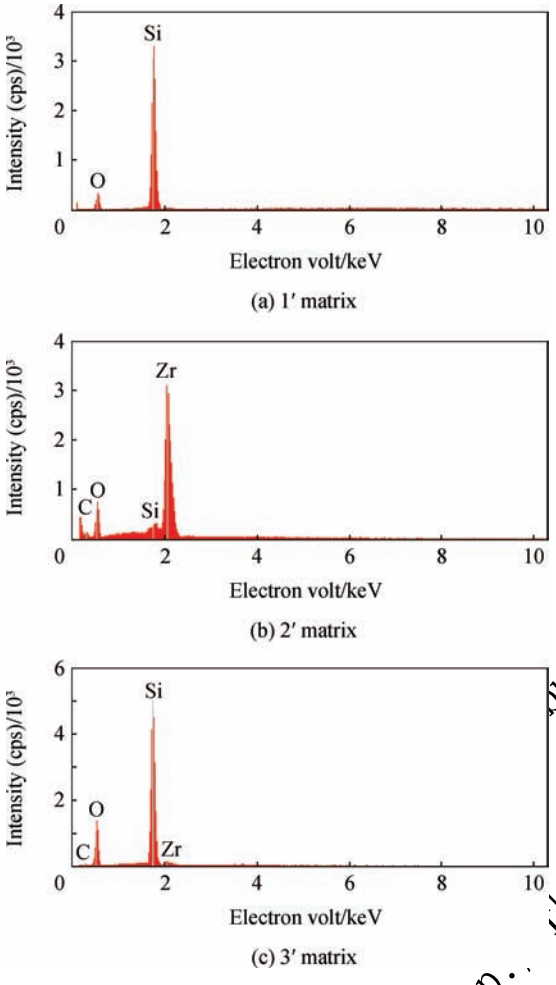


图 6　1′基体、2′基体和 3′基体的 EDS

Fig. 6　EDS of 1′ matrix, 2′ matrix and 3′ matrix

部分直接被高温的气流吹掉，无法形成有效的致密保护膜，导致材料烧蚀严重。图 5(b)为 C/C-SiC-ZrC 复合材料烧蚀中心微观形貌，在中心区域看到少量裸露的炭纤维，炭纤维烧蚀不严重，纤维上覆盖致密的熔融态物质，对 2 种熔融物质的 EDS 分析结果如图 6(b)和图 6(c)所示，可见物质为 ZrO_2-SiO_2 玻璃态混合物。由于烧蚀中心对应焰流中心，如上所述烧蚀过程中 SiC 与 O_2 发生反应生成 SiO_2，部分 SiO_2 在高速气流冲刷下被带走，留下了大量的烧蚀坑。而 ZrC 氧化产物 ZrO_2 同 SiO_2 相比，熔点高达 2 677 ℃，且具有低饱和蒸汽压和高溶解热（ZrO_2，215.4 kJ/mol；SiO_2，8.82 kJ/mol），因此能够承受高温烧蚀而不会大量汽化流失。随着材料表面温度继续升高，ZrO_2 开始熔融，形成 ZrO_2-SiO_2 玻璃态的熔融层，由于 ZrO_2 熔融后黏度较 SiO_2 的高，可以起到钉扎的作用，从而提高了 ZrO_2-SiO_2 熔融层的黏附力，可以黏附在试样表面，抵抗了高温气流的冲刷，减缓了氧扩散到材料内部的速率，进而有效地阻止了材料被烧蚀，使材料抗烧蚀性能显著增强。

3　结　论

（1）以前驱体浸渍裂解法分别制备了针刺 C/C-SiC 和 C/C-SiC-ZrC 陶瓷基复合材料，该方法制备的陶瓷相可以充分填充多孔 C/C 预制体中的孔隙。相比 C/C-SiC，ZrC 的引入提高了复合材料的最终密度，但增加了复合材料的孔隙率。

（2）C/C-SiC-ZrC 复合材料较 C/C-SiC 复合材料层间剪切强度、厚度方向的压缩强度和面内弯曲强度分别下降 9.7%、2.65% 及 25.7%，ZrC 的引入使材料的力学性能有一定程度的降低。

（3）2 200 ℃、600 s 的氧化烧蚀后，C/C-SiC-ZrC 复合材料相比 C/C-SiC 复合材料其线烧蚀率下降 43.8%，质量烧蚀率下降 25%。这是由于在超高温烧蚀阶段，C/C-SiC-ZrC 复合材料基体表层的 ZrC 氧化生成的 ZrO_2 溶于 SiC 氧化生成的 SiO_2 中，形成黏稠的二元玻璃态混合物黏附在试样表面，抵抗了高温气流的冲刷，阻止氧化性气氛进入基体内部，使材料具有优异的抗烧蚀性能。

参考文献：

[1] 李翠艳，李克智，欧阳海波，等. HfC 改性炭/炭复合材料的烧蚀性能[J]. 稀有金属材料与工程，2006，35(增刊 2)：365-368.
LI C Y, LI K Z, OUYANG H B, et al. Ablation behavior of HfC modified carbon/carbon composites[J]. Rare Metal Materials and Engineering, 2006, 35(Suppl. 2): 365-368 (in Chinese).

[2] FENG B, LI H J, ZHANG Y L, et al. Effect of SiC/ZrC ratio on the mechanical and ablation properties of C/C-SiC-ZrC composites[J]. Corrosion Science, 2014, 82(5): 27-35.

[3] Li H B, Zhang L T, Cheng L F, et al. Fabrication of 2D C/ZrC-SiC composite and its structural evolution under high-temperature treatment up to 1 800 ℃[J]. Ceramics International, 2009, 35(7): 2831-2836.

[4] 王俊山，李仲平，敖明，等. 掺杂难熔金属碳化物对炭/炭复合材料烧蚀微观结构的影响[J]. 新型炭材料，2005，20(2)：97-102.
WANG J S, LI Z P, AO M, et al. The effect of adding refractory metal carbides on the microstructure of carbon/carbon composites after ablation[J]. New Carbon Materials, 2005, 20(2): 97-102 (in Chinese).

http://fhclxb.buaa.edu.cn

[5] LI X T, SHI J L, ZHANG G B, et al. Effect of ZrB_2 on the ablation properties of carbon composites[J]. Materials Letters, 2006, 60(7): 892-896.

[6] TANG S F, DENG J Y, WANG S J, et al. Ablation behaviors of ultrahigh temperature ceramic composites[J]. Materials Science & Engineering A, 2007, 465(1-2): 1-7.

[7] TONG Q F, SHI J L, SONG Y Z, et al. Resistance to ablation of pitchderived ZrC/C composites[J]. Carbon, 2004, 42(12-13): 2495-2500.

[8] SUN W, XIONG X, HUANG B Y, et al. ZrC ablation protective coating for carbon/carbon composites[J]. Carbon, 2009, 47(14): 3368-3371.

[9] 刘巧沐，张立同，成来飞，等. C/SiC-ZrC 复合材料在甲烷燃气环境中的氧化行为[J]. 复合材料学报，2011，28(4)：108-111.
LIU Q M, ZHANG L T, CHENG L F, et al. Oxidation behaviors of C/SiC-ZrC composites in a CH_4 combustion gas environment[J]. Acta Materiae Compositae Sinica, 2011, 28(4): 108-111 (in Chinese).

[10] 沈学涛，李克智，李贺军，等. 烧蚀产物 ZrO_2 对 ZrC 改性 C/C 复合材料烧蚀的影响[J]. 无机材料学报，2009，24(5)：943-947.
SHEN X T, LI K Z, LI H J, et al. Effect of ZrO_2 from the oxidation of ZrC on ablation of ZrC modified carbon/carbon composites[J]. Journal of Inorganic Materials, 2009, 24(5): 943-947 (in Chinese).

[11] SHEN X T, LI K Z, LI H J, et al. Microstructure and ablation properties of zirconium carbide doped carbon/carbon composites[J]. Carbon, 2010, 48(2): 344-351.

[12] GAO X Q, LIU L, GUO Q G, et al. The effect of zirconium addition on the microstructure and properties of chopped carbon fiber/carbon composites [J]. Composies Science and Technology, 2007, 67(3-4): 525-529.

[13] WANG Q F, HU H F, CHEN Z H. Effects of ZrC content on microstructure and properties of 2D C/SiC-ZrC composites via precursor infiltration and pyrolysis[J]. Journal of Aeronautical Materials, 2009, 29(4): 72-76.

[14] FANG D, CHEN Z F, SONG Y D, et al. Morphology and microstructure of 2.5 dimension C/SiC composites ablated by oxyacetylene torch[J]. Ceramics International, 2009, 35(3): 1249-1253.

[15] 吴守军. CVD-SiC 涂层缺陷控制与 C/SiC 复合材料氧化行为研究[D]. 西安：西北工业大学，2004.
WU S J. CVD-SiC coating defect control and oxidation behavior research of C/SiC composites[D]. Xi'an: Northwestern Polytechnical University, 2004 (in Chinese).

Mechanical and anti-ablative preformances of C/C-SiC composites modified by ZrC

WANG Lingling[1,*], JI Alin[1,2], CUI Hong[1,2], YANG Liansheng[1,2], ZHANG Qiang[1]

(1. Xi'an Aerospace Composites Research Institute, Xi'an 710025, China; 2. National and Local Union Engineering Research Center of High-performance Carbon Fiber Manufacture and Application, Xi'an 710089, China)

Abstract: Carbon fiber needling preform was used to prepare C/C-SiC and C/C-SiC-ZrC ceramics matrix composites by precursor infiltration and pyrolysis (PIP) process respectively. The microstructure, mechanical and ablation properties of materials were analyzed and compared. The results show that the composites produced by the method have sufficient filling and homogeneity distribution of ceramic phase. The in-plane flexural strength, compression strength through thickness direction and interlaminar shear strength of C/C-SiC-ZrC are all lower than the corresponding properties of C/C-SiC. C/C-SiC-ZrC shows better anti-ablative preformances compared with C/C-SiC after ablation at 2 200 ℃ for 600 s, the linear ablation rate is reduced by 43.8% and the mass ablation rate is reduced by 25%. During ultra-high temperature stage, the ZrC and SiC in the matrix of C/C-SiC composites are oxidized into ZrO_2 and SiO_2, which form a kind of viscous binary glassy mixture. The mixture could effectively prevent oxidizing atmosphere into the matrix.

Keywords: precursor infiltration and pyrolysis; C/C-SiC; C/C-SiC-ZrC; mechanical performance; anti-ablative performances

http://fhclxb.buaa.edu.cn

复合材料学报
Acta Materiae Compositae Sinica
第 33 卷 第 2 期 2016 年 2 月
Vol. 33 No. 2 February 2016
DOI：10.13801/j.cnki.fhclxb.20150703.002

赠阅 复合材料学报

重组竹柱偏心受压力学性能

全下文载

魏洋*，周梦倩，袁礼得
（南京林业大学 土木工程学院，南京 210037）

摘 要： 为了研究偏心距对重组竹柱的偏心受压力学性能的影响，对 6 根不同偏心距的重组竹柱进行了偏心受压试验。结果表明：在偏心载荷作用下，试件破坏形态主要表现为柱身中部竹材纤维受拉断裂；随着相对偏心距的增大，峰值载荷减小，而对应峰值载荷时试件的竖向位移和中部截面侧向挠度增大，弯曲变形越加显著，对应峰值载荷时，重组竹柱偏心受压试件的竹材压应变远远大于轴心受压试件，前者是后者的 3.1～4.6 倍，偏心受压重组竹柱的受压侧竹材的受压变形能力及强度得到了充分的发挥；基于试验结果与理论分析，提出了重组竹柱偏心受压承载力计算方法，平均绝对误差小于 5%，计算结果与试验结果一致。

关键词： 重组竹；竹柱；力学试验；抗压强度；承载能力
中图分类号： TB332；TU366.1 **文献标志码：** A **文章编号：** 1000-3851(2016)02-0379-07

竹材作为可再生的生物质材料，可加工成颗粒、纤维、丝、片和板等不同形式的增强材料，经过浸胶、涂胶等不同方法处理，压制固化成各种类型的工程复合材料，应用于不同工程领域[1-5]。在土木工程领域，竹材作为一种理想的绿色材料，引起了研究者的广泛兴趣[6-8]，经过现代加工工艺的处理，竹材可加工成大尺寸、高性能的结构构件，其常用的竹材产品形式有竹材胶合板、竹材集成材、竹材层积材和重组竹等[9]。其中，重组竹是以竹丝束为基本单元，通过干燥、浸胶、组坯和热压固化而成的一种竹质工程材料，具有优良与稳定的力学性能，其弯曲抗拉强度可超过 100 MPa，顺纹抗压强度为60～70 MPa，弹性模量可达 10 GPa 以上。目前，竹材已经在房屋结构和桥梁结构等领域得到了初步的研究与应用。笔者[10]设计建造了汇集胶合板、层积材和重组竹等为一体的竹结构安居房；Xiao 等[11]以竹材集成材建造了一座现代竹结构人行天桥，其刚度和承载力均能满足功能要求；Li 等[12]将竹胶板与压型钢板用结构胶粘结成为压型钢板-竹胶板组合楼板，研究结果表明其具有良好的整体工作性能。为了提高竹材构件的受力性能，在其截面内部配置增强材料被证实是一种新的有效增强技术，包括配置纤维复合材料和增强筋等[13-16]。针对竹结构的现有研究主要集中于梁构件，少数针对柱的研究也是轴心受压柱[17-18]，然而，在实际工程中，偏心受压是最常见的柱的受力形式，国内外针对偏心受压竹柱进行研究的报道很少。

为了研究竹柱的偏心受压性能，本文制作了 6 个重组竹柱试件，其中，1 个对比轴心受压竹柱试件(EZ1)和 5 个偏心受压竹柱试件(EZ2～EZ6)，通过不同偏心距下重组竹柱的受压力学性能对比，研究偏心距对重组竹柱的破坏模式和承载力等力学性能的影响。

1 试验材料及方法

1.1 试件设计

试验试件为重组竹柱制作，相比于其他的木材人造板和普通竹材人造板，重组竹柱在静曲强度、弹性模量和内结合强度等方面有卓越的力学性能。不同偏心距的重组竹柱通过在等截面的竹柱两端侧面粘贴不同尺寸的竹质牛腿实现。试件柱身截面为 100 mm×100 mm，试件长度为 1 200 mm。牛腿宽度与柱身截面宽度相同，即为 100 mm，牛腿截面高度根据设计偏心距的不同，为 0～200 mm 不等，

收稿日期： 2015-04-01；**录用日期：** 2015-06-16；**网络出版时间：** 2015-07-03 16:41
网络出版地址： www.cnki.net/kcms/detail/11.1801.TB.20150703.1641.002.html
基金项目： 国家自然科学基金(51208262)；江苏高校优势学科建设工程(PAPD)；江苏省自然科学基金(BK20151520)；住房和城乡建设部科学技术计划(2011-K2-9)
通讯作者： 魏洋，博士，教授，国家一级注册结构工程师，研究方向为竹木复合结构及其增强技术。 E-mail：wy78@njfu.edu.cn

引用格式： 魏洋，周梦倩，袁礼得. 重组竹柱偏心受压力学性能[J]. 复合材料学报，2016，33(2)：379-385. WEI Y，ZHOU M Q，YUAN L D. Mechanical performance of glulam bamboo columns under eccentric loading[J]. Acta Materiae Compositae Sinica，2016，33(2)：379-385 (in Chinese).

http://fhclxb.buaa.edu.cn

牛腿的长度根据牛腿截面高度的不同而变化，为0～200 mm不等。试件制作时，通过采用主剂与硬化剂配比为3∶1的建筑结构胶，将牛腿与柱身粘贴成一体，形成偏心重组竹柱。以偏心距为变化参数，共制作了6个重组竹柱试件，其中，5个偏心受压试件和1个轴心受压试件(见图1)，具体参数见表1。试件所用重组竹柱采用冷压工艺制作，各试件的工艺条件一致，竹材采用酚醛树脂胶浸渍，浸胶量为7.0%，冷压压力为22 MPa，热固化温度为120 ℃，固化时间为12 h，密度为1.05 g/cm^3，其力学性能实测如下：顺纹抗压强度为61.3 MPa，弯拉强度为95.5 MPa。

图1　重组竹柱试件

Fig. 1　Glulam bamboo column specimens

表1　重组竹柱试件参数

Table 1　Parameters of glulam bamboo column specimens

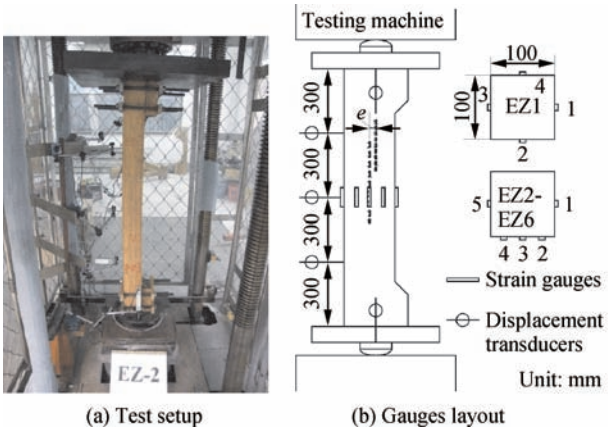
Specimen No.	Length/mm	Bracket section		Loading surfaces		e/mm	e/h
		Width/mm	Height/mm	Width/mm	Height/mm		
EZ1	1 200	0	0	100	100	0	0
EZ2	1 200	100	50	100	150	25	0.25
EZ3	1 200	100	75	100	175	37.5	0.375
EZ4	1 200	100	100	100	200	50	0.5
EZ5	1 200	100	150	100	250	75	0.75
EZ6	1 200	100	200	100	300	100	1

Notes: h — Height of cross-section of glulam bamboo column specimens; e — Eccentricity of glulam bamboo column specimens.

http://fhclxb.buaa.edu.cn

1.2　试验加载及测试

试验加载及测试参照GB/T 50329—2012[19]，试验加载装置采用1 000 kN长柱试验机，通过试验机上、下端头设置的球铰支座传递载荷，球铰中心线加载于试件两端截面形心(含牛腿)，其与柱身中部截面形心之间的距离即为加载偏心距e。试验装置如图2(a)所示，初期采用载荷控制，加载速度为25 kN/min，在达到峰值载荷之前转变为位移控制加载，加载速度为5 mm/min，直到试件破坏。在加载过程中，为了确保牛腿与柱身之间连接的可靠性，在试件的2个牛腿处设置横向钢制夹具加强牛腿与柱身之间的连接。为了测量试件的竖向位移，在试件中心线处的上、下加载板各设置了竖向位移计；为准确测量试件的压弯变形，在试件弯曲平面内的柱高四分点处架设了3个横向位移计；为了测量试件截面受拉(压)区的应变，在试件中部截面处重组竹柱的受压面、受拉面和侧面布置了相应的竖向电阻应变片，用于量测其竖向应变，应变片及位移计具体布置见图2(b)。



(a) Test setup　　(b) Gauges layout

图2　重组竹柱试验装置及测点布置

Fig. 2　Test setup and gauges layout of glulam bamboo columns

2　结果与讨论

2.1　试验过程及破坏特征

重组竹柱的破坏形态见图3，承载性能如表2所示。对于轴心受压试件EZ1，在加载前期，试件外观没有明显变化，竖向位移增长基本与载荷增加成正比；当载荷接近峰值载荷时，试件中部出现竹纤维屈曲折断现象，随着加载的继续，竹纤维屈

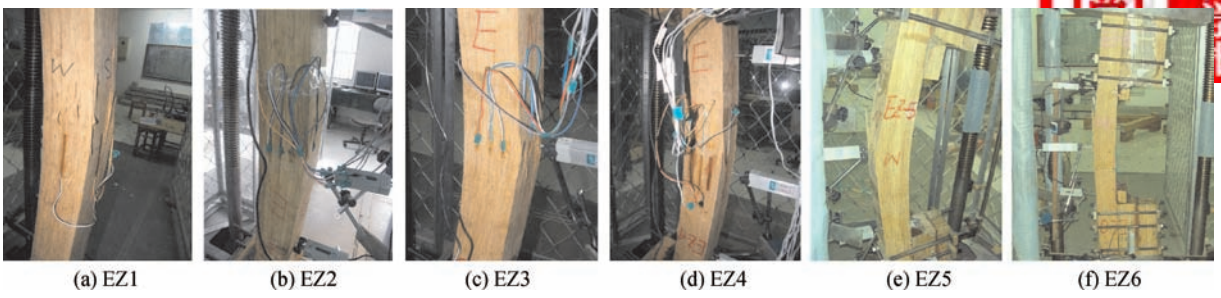


图 3　重组竹柱的破坏形态

Fig. 3　Failure models of glulam bamboo columns

表 2　重组竹柱承载性能

Table 2　Load carry performance of glulam bamboo columns

Specimen No.	e/mm	Peak load/kN	Δ_0/mm	Δ_u/mm	Calculated load/kN	Calculated load/ Experimental load	Absolute error/%
EZ1	0	489.1	9.62	10.53	—	—	—
EZ2	25	402.0	31.25	29.44	366.8	0.91	8.8
EZ3	37.5	330.6	33.99	46.36	317.7	0.96	4.0
EZ4	50	289.3	39.38	51.[illegible]	275.2	0.95	4.8
EZ5	75	199.9	47.80	54.30	206.4	1.03	3.2
EZ6	100	151.5	41.13	49.15	154.6	1.03	2.5

Notes: Δ_0 and Δ_u are the displacement corresponding to peak load and dropping to 85% respectively.

曲折断不断发生，继而试件产生轻微的侧向变形，柱身中部朝一侧弯曲，载荷开始下降，竖向位移迅速增加，柱截面逐渐由全截面受压转变为一侧受压而另一侧受拉，整个破坏形态表现为受压破坏。

对于偏心受压试件 EZ2～EZ6，随着载荷的增加，试件很快出现明显的侧向变形，继续施加载荷，侧向变形持续增加，并在峰值载荷之后，变形增加加快，随后试件的弯曲侧竹纤维受拉断裂，并且竹材断裂继续向中性轴方向持续拓展，最终在中心轴以外靠近受拉侧产生大量的竹纤维断裂。综上，偏心受压试件的破坏形态都表现为弯曲受拉破坏。

2.2　载荷-位移关系

重组竹柱的载荷-竖向位移曲线如图 4(a)所示。在加载初期，竖向位移随载荷呈线性增加，随着载荷的增大，载荷-竖向位移曲线逐渐趋于平缓，并最终达到峰值点，之后载荷逐渐下降。对比不同偏心距试件，随着偏心距的增大，峰值点对应的竖向位移越大，相应的峰值载荷减小，载荷下降的速度减缓。定义竖向位移延性系数 $\mu=\Delta_u/\Delta_0$，偏心受压

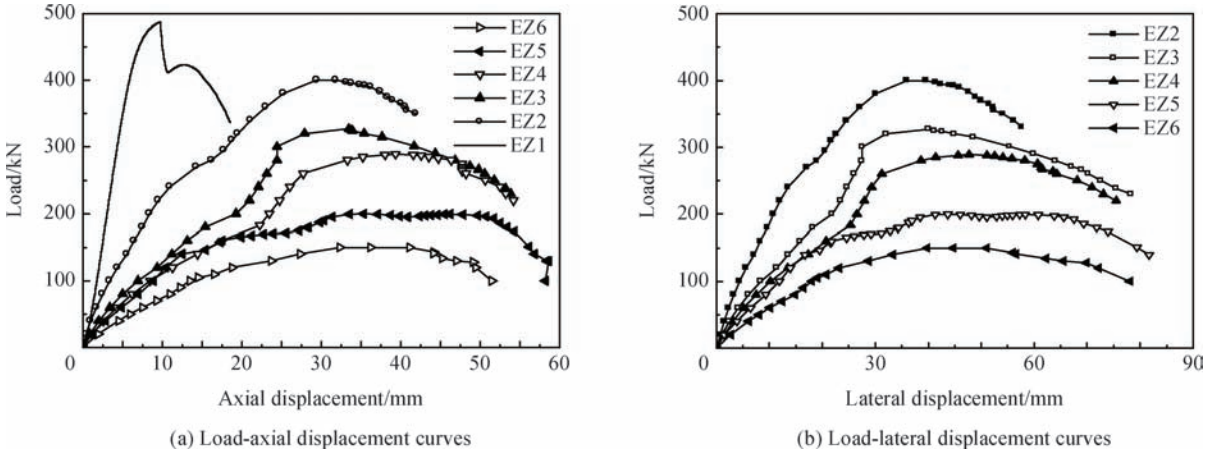


图 4　重组竹柱载荷-位移曲线

Fig. 4　Load-displacement curves of glulam bamboo columns

http://fhclxb.buaa.edu.cn

试件 EZ2～EZ6 的延性系数分别为 1.42、1.36、1.31、1.14 和 1.19，随着偏心距的增加，延性系数 μ 减小，说明峰值点竖向位移虽然随着偏心距增大而增大，但在峰值点之后，试件的竖向变形能力增加有限，极限位移增加的相应比例减小。

重组竹柱的载荷-侧向位移曲线如图 4(b)所示。其中，侧向位移为试件中部截面处的侧向位移，反映了试件在偏心加载过程中的侧向变形状况。各试件的载荷-侧向位移曲线与相应的载荷-竖向位移曲线形状相近，但可以发现，峰值点之后，侧向位移增加的速度很快，相同竖向载荷下，偏心距越大的试件表现出越大的侧向位移，意味着偏心距越大，侧向弯曲变形越加显著。

2.3 载荷-应变关系

典型重组竹柱中部截面载荷-应变关系曲线如图 5 所示。应变以拉为正，压为负。轴心受压试件 EZ1 在承受载荷的早期，全截面承受压应力，4 个面的轴向应变都表现为压应变，并随着载荷增加而线性增加，在接近峰值载荷时，其中 2 个面(1、4 应变片所在面)的压应变增速放缓，并在峰值载荷时，压应变开始减小，进而转变为拉应变，说明试件发生了侧向弯曲，与试验现象相对应，重组竹柱由于加载的初始偏心、构件的初始缺陷和材料不均匀等因素，长柱必然会产生偏心受压的效果，对应峰值载荷时的受压侧竹材压应变约为6 500 με，最终试件破坏时，受拉面的拉应变较小，整个破坏形态表现为受压破坏。对于偏心受压试件(EZ2～EZ6)，从初期加载开始，自始至终表现出一侧受拉一侧受压的应变反应，规律明显，说明偏心载荷产生的弯曲效应显著，对应峰值载荷时的受压侧竹材压应变高达20 000～30 000 με，相应受拉侧竹材的拉应变为5 300～9 500 με，各试件都表现为受拉破坏。同时，对比表明，偏心受压试件的竹材压应变发展远远大于轴心受压试件(3.1～4.6 倍)，其受压侧竹材的受压变形能力及强度得到了充分的发挥。

图 6 为不同载荷下典型偏心重组竹柱中部截面的纵向应变沿截面高度变化。为节省篇幅，试件 EZ5、EZ6 未给出。整个加载过程中，试件横截面应变沿高度方向的分布基本呈线性，截面中性轴的位置在加载过程中基本保持不变，综合所有偏心受压试件的试验结果，中性轴位置距离受拉侧边缘 25～40 mm，即 0.25h～0.40h(h 为截面高度)，表明重组竹柱偏心受压试件的中性轴位置偏向受拉一侧，这是由于竹材受压时非线性较为显著，而受拉时基本表现为线性，截面上应力平衡的需要导致其中性轴必然偏向受拉一侧。

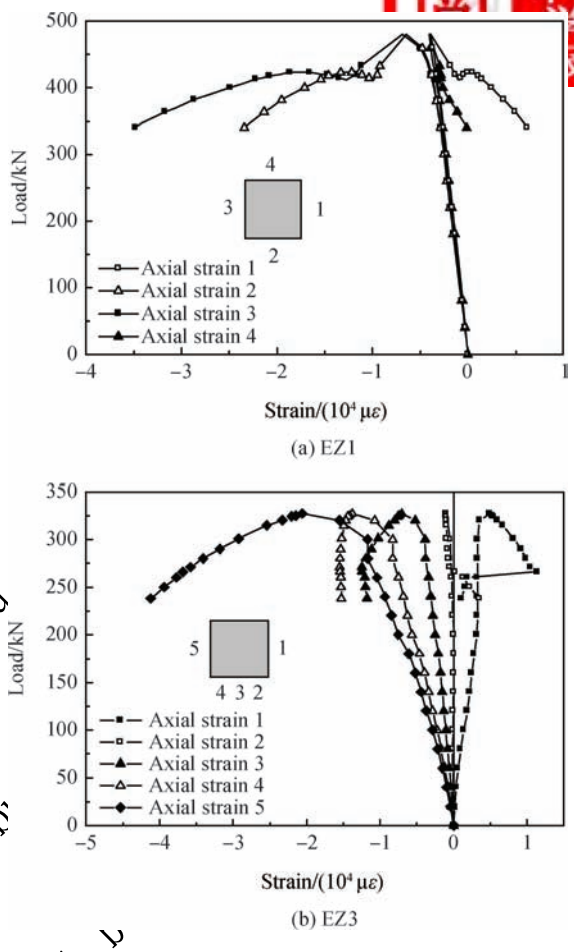


图 5 典型重组竹柱中部截面载荷-应变关系曲线

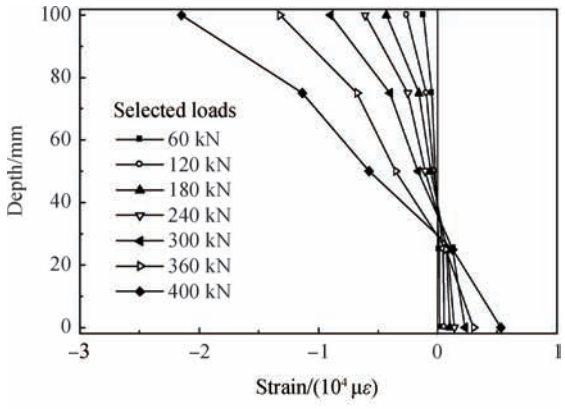
Fig. 5 Load-strain curves at middle cross-section of typical glulam bamboo columns

2.4 偏心受压承载力计算

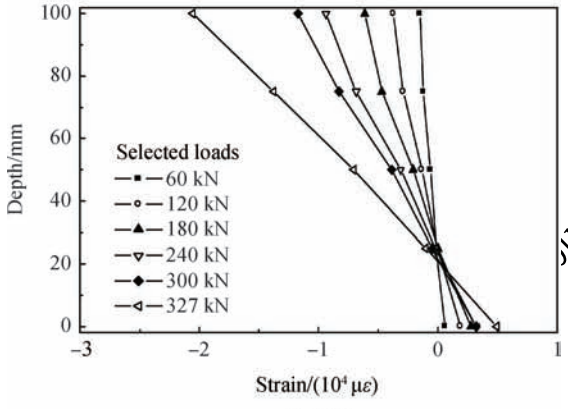
图 7 为对应峰值点时典型偏心重组竹柱的弯矩-轴力相关关系。可以看出，随着偏心距的增大，对应峰值点的峰值轴力一直表现为减小的趋势，而峰值弯矩表现为先增大后减小的变化规律，从 EZ1 变化至 EZ4，峰值弯矩越来越大，从 EZ4 变化至 EZ6，峰值弯矩越来越小，分别表现为小偏心和大偏心受压的特点，但是从第 2.1 节的破坏形态看，无论大、小偏心受压重组竹试件，最终的破坏主要表现为受拉侧竹材的拉断破坏。

图 8 为相对偏心距对轴力比的影响。可见，随着相对偏心距的增大，轴力比以曲线递减的趋势变化，因此，对于不同偏心距的重组竹偏心受压柱，考虑偏心距的影响，其轴压承载力可按式(1)计算

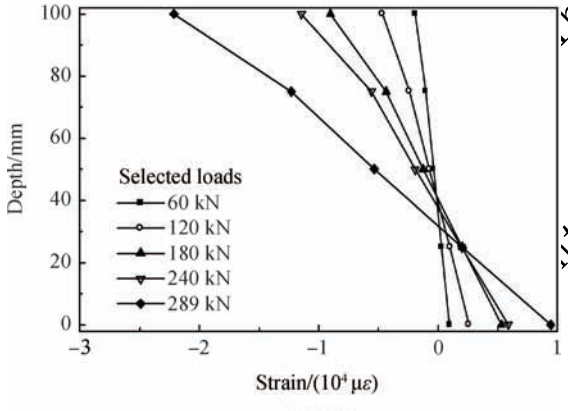
http://fhclxb.buaa.edu.cn



(a) EZ2



(b) EZ3



(c) EZ4

图 6　典型偏心重组竹柱中部截面纵向应变分布

Fig. 6　Axial strain distribution at middle cross-section of typical glulam bamboo columns under eccentric loading

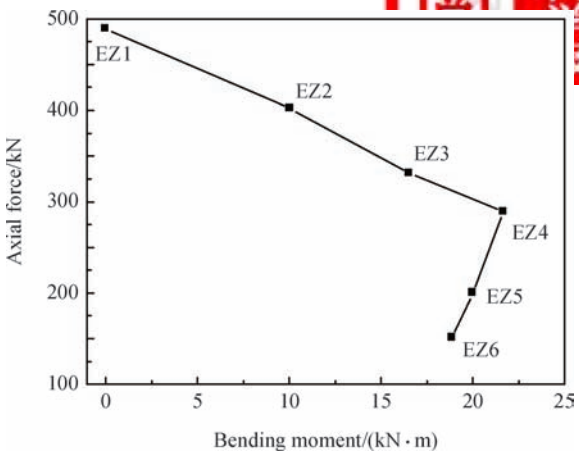


图 7　偏心重组竹柱弯矩-轴力关系曲线

Fig. 7　Relationship between bending moment and axial force of glulam bamboo columns under eccentric loading

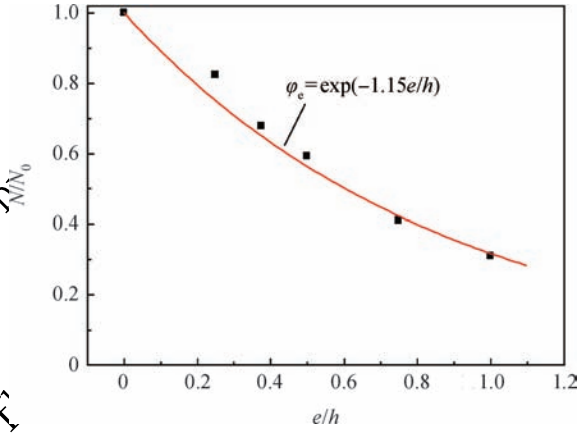


图 8　偏心重组竹柱相对偏心距与轴力比的关系

Fig. 8　Relationship between eccentricity ratios and axial force ratios of glulam bamboo columns under eccentric loading

(暂未考虑长细比的影响)：

$$N_u = \varphi_e N_0 \tag{1}$$

式中：N_u 为偏心受压承载力；N_0 为轴心受压承载力；φ_e 为偏心距影响修正系数，根据本文试验结果，建议 φ_e 可按式(2)计算：

$$\varphi_e = \exp(-1.15e/h) \tag{2}$$

式(2)能够适用于工程中常用大小的截面尺寸与偏心距(相对偏心距不大于 1.0)。

式(2)很好地反映了相对偏心距对重组竹柱偏心受压承载力的影响规律，限于当前有限的试验数据，式(2)中的系数可在将来进一步的研究中修正。根据式(1)和式(2)，对各个偏心受压重组竹柱的承载力计算结果见表 2，其绝对误差为 2.5%～8.8%，平均绝对误差小于 5%，可见计算结果与试验结果符合很好，且偏于安全。

3　结　论

(1) 对于轴心受压重组竹柱试件，试件破坏首先表现出竹纤维屈曲折断现象，继而试件因产生侧向弯曲变形而转变为一侧受压而另一侧受拉，整个破坏形态依然表现为受压破坏；对于偏心受压重组

复合材料学报 赠阅

竹柱，试件的弯曲侧竹纤维在对应峰值载荷时受拉断裂，破坏形态都表现为弯曲受拉破坏。

(2) 不同偏心距偏心受压重组竹柱，随着偏心距的增大，峰值点对应的竖向位移越大，相应的峰值载荷减小，而其竖向位移延性系数随着偏心距的增加而减小；相同竖向载荷下，偏心距越大的试件表现出越大的侧向位移，偏心距增大使得侧向弯曲变形增大。

(3) 对应峰值载荷时，重组竹柱偏心受压试件的竹材压应变远远大于轴心受压试件，前者是后者的 3.1～4.6 倍，偏心受压重组竹柱的受压侧竹材的受压变形能力及强度得到了充分的发挥。

(4) 随着相对偏心距的增大，重组竹柱相对轴力呈曲线递减的趋势变化，据此提出了重组竹柱偏心受压承载力计算方法，平均绝对误差小于 5%，计算结果与试验结果符合很好，且偏于安全。

参考文献：

[1] 孙正军，程强，江泽慧. 分级竹丝复合材料的原理与性质[J]. 复合材料学报，2008，25(1)：84-87.
SUN Z J，CHENG Q，JIANG Z H. Processing and properties of graded bamboo filament composites[J]. Acta Materiae Compositae Sinica，2008，25(1)：84-87 (in Chinese).

[2] 吴秋宁，杨文斌，余方兵，等. 水热处理对可逆热致变色竹粉/塑料复合材料性能的影响[J]. 复合材料学报，2013，30(6)：28-36.
WU Q N，YANG W B，YU F B，et al. Effect of hydrothermal treatment on properties of reversibly thermochromics bamboo/plastic composite[J]. Acta Materiae Compositae Sinica，2013，30(6)：28-36 (in Chinese).

[3] MAHDAVI M，CLOUSTON P L，ARWADE S R. Development of laminated bamboo lumber：Review of processing，performance，and economical considerations[J]. Journal of Materials in Civil Engineering，2011，23(7)：1036-1042.

[4] HEBEL D E，JAVADIAN A，HELSEL F，et al. Process-controlled optimization of the tensile strength of bamboo fiber composites for structural applications[J]. Composites Part B：Engineering，2014，67：125-131.

[5] ZAKIKHANI P，ZAHARI R，SULTAN M，et al. Extraction and preparation of bamboo fiber-reinforced composites[J]. Materials & Design，2014，63：820-828.

[6] VAN DER LUGT P，VAN DEN DOBBELSTEEN A A J F，JANSSEN J J A. An environmental，economic and practical assessment of bamboo as a building material for supporting structures[J]. Construction and Building Materials，2006，20(9)：648-656.

[7] YU D W，TAN H W，RUAN Y G. A future bamboo-structure residential building prototype in China：Life cycle assessment of energy use and carbon emission[J]. Energy and Buildings，2011，43(10)：2638-2646.

[8] 孙正军，程强，江泽慧. 竹质工程材料的制造方法与性能[J]. 复合材料学报，2008，25(1)：80-83.
SUN Z J，CHENG Q，JIANG Z H. Processing and properties of engineering bamboo products[J]. Acta Materiae Compositae Sinica，2008，25(1)：80-83 (in Chinese).

[9] 魏洋，张齐生，蒋身学，等. 现代竹质工程材料的基本性能及其在建筑结构中的应用前景[J]. 建筑技术，2011，42(5)：390-393.
WEI Y，ZHANG Q S，JIANG S X，et al. Basic properties and prospects of modern bamboo engineering materials applied in building structures[J]. Architecture Technology，2011，42(5)：390-393 (in Chinese).

[10] 魏洋，吕清芳，张齐生，等. 现代竹结构抗震安居房的设计与施工[J]. 施工技术，2009，38(11)：52-55.
WEI Y，LYU Q F，ZHANG Q S，et al. Design and construction of the modern bamboo anti-seismic living room[J]. Construction Technology，2009，38(11)：52-55 (in Chinese).

[11] QIAO Y，ZHOU Q，SHAN B. Design and construction of modern bamboo bridges[J]. Journal of Bridge Engineering，2010，15(5)：533-541.

[12] LI Y S，SHEN H Y，SHAN W，et al. Flexural behavior of lightweight bamboo-steel composite slabs[J]. Thin-Walled Structures，2012，53：83-90.

[13] 魏洋，骆雪妮，周梦倩. 纤维增强竹梁抗弯力学性能[J]. 南京林业大学学报(自然科学版)，2014，38(2)：11-15.
WEI Y，LUO X N，ZHOU M Q. Study on flexural mechanical performance of FRP reinforced bamboo beams[J]. Journal of Nanjing Forestry University (Natural Sciences Edition)，2014，38(2)：11-15 (in Chinese).

[14] 张戌社，杜彦良，甄凯玉. 竹/玻璃钢复合建筑材料的研制及性能分析[J]. 玻璃钢/复合材料，2002，2：48-49.
ZHANG X S，DU Y L，ZHEN K Y. Researchon bamboo and glass fiber composite building material and property analysis[J]. Fiber Reinforced Plastics/Composites，2002，2：48-49 (in Chinese).

[15] 魏洋，王晓伟，李国芬. 配筋重组竹受弯试件力学性能试验[J]. 复合材料学报，2014，31(4)：1030-1036.
WEI Y，WANG X W，LI G F. Experimental study on mechanical properties of bamboo scrimber flexural members reinforced with bars[J]. Acta Materiae Compositae Sinica，2014，31(4)：1030-1036 (in Chinese).

[16] 陈复明，江泽慧，王戈，等. 瓦楞型竹束单板复合材料的制备及力学性能表征[J]. 复合材料学报，2013，30(3)：82-86.
CHEN F M，JIANG Z H，WANG G，et al. Preparation and mechnical properties of corrugated bamboo bundle laminated composites[J]. Acta Materiae Compositae Sinica，2013，30

http://fhclxb.buaa.edu.cn

赠阅 复合材料学报

(3)：82-86 (in Chinese).

[17] 李冀，陈思甜，孟旭. 箍筋增强型胶合竹柱抗压试验[J]. 林业科技开发，2014，28(4)：113-115.
LI J，CHEN S T，MENG X. Compressive strength test on bamboo column reinforced by clamps[J]. China Forestry Science and Technology，2014，28(4)：113-115 (in Chinese).

[18] 刘学，喻云水，周蔚虹. 竹质建筑结构柱抗压性能的研究[J]. 中南林业科技大学学报，2013，33(1)：104-108.
LIU X，YU Y S，ZHOU W H. Study on compression resistance of bamboo building structural column[J]. Journal of Central South University of Forestry & Technology，2013，33(1)：104-108 (in Chinese).

[19] 中华人民共和国住房和城乡建设部. 木结构试验方法标准：GB/T 50329—2012[S]. 北京：中国建筑工业出版社，2012.
Ministry of Housing and Urban-Rural Construction of the People's Republic of China. Standard for methods testing of timber structures：GB/T 50329—2012[S]. Beijing：China Architecture & Building Press，2012 (in Chinese).

Mechanical performance of glulam bamboo columns under eccentric loading

WEI Yang*，ZHOU Mengqian，YUAN Lide

(School of Civil Engineering，Nanjing Forestry University，Nanjing 210037，China)

Abstract：To study the influence of eccentricity on eccentric compressive mechanical performance of glulam bamboo columns，six glulam bamboo columns were tested under eccentric loading. The results show that the failure modes of specimens mainly display as tensile fracture of bamboo fibers in the middle region of columns under eccentric loading. With the increase of eccentricity ratio，the peak load reduces，whereas axial displacement and lateral deflection at the middle cross-section corresponding to the peak load increase，and the flexural deformation is significant. At the peak load point，the bamboo compressive strain of eccentric compression specimens is much greater than that of axial compression specimen，the former is 2.1-4.6 times that of the latter，and the compressive deformation ability and strength are developed fully in the compression zone for glulam bamboo columns under eccentric loading. Based on the testing results and theoretical analysis，the calculation methods to predict the ultimate bearing capacity of the glulam bamboo columns under eccentric compression was proposed，and the mean absolute error is less 5% indicating that the calculated results are consistent with the testing results.

Keywords：glulam bamboo；bamboo columns；mechanical testing；compressive strength；bearing capacity

http://fhclxb.buaa.edu.cn
http://fhclxb.buaa.edu.cn
http://fhclxb.buaa.edu.cn

复合材料学报
Acta Materiae Compositae Sinica
第 33 卷 第 2 期 2月 2016 年
Vol. 33 No. 2 February 2016
DOI：10.13801/j.cnki.fhclxb.20150420.001

赠阅 复合材料学报

碳/碳复合材料疲劳损伤失效试验研究

全下文载

朱元林[1,2]，温卫东[3,*]，刘礼华[1]，张继文[2]，蒋婷慧[1]
（1. 江苏法尔胜泓昇集团有限公司，江阴 214433；2. 东南大学 土木工程学院，南京 210096；
3. 南京航空航天大学 能源与动力学院，南京 210016）

摘 要： 对单向碳/碳复合材料纵向拉-拉疲劳特性及面内剪切拉-拉疲劳特性进行了试验研究；对三维四向编织碳/碳复合材料的纵向拉-拉疲劳特性及纤维束-基体界面剩余强度进行了试验研究。使用最小二乘法拟合得到了单向碳/碳复合材料纵向及面内剪切拉-拉疲劳加载下的剩余刚度退化模型及剩余强度退化模型，建立了纤维束-基体界面剩余强度模型。结果显示：单向碳/碳复合材料在 87.5%应力水平的疲劳载荷下刚度退化最大只有 8.8%左右，在 70.0%应力水平的疲劳载荷下，面内剪切刚度退化最大可达 30%左右；三维四向编织碳/碳复合材料疲劳加载后强度及刚度均得到了提高；随着疲劳循环加载数的增加，三维四向编织碳/碳复合材料中纤维束-基体界面强度逐渐减弱。

关键词： 碳/碳复合材料；三维四向编织；疲劳特性；剩余强度退化模型；剩余刚度退化模型；界面剩余强度模型
中图分类号： TB330.1 **文献标志码：** A **文章编号：** 1000-3851(2016)02-0386-08

碳/碳复合材料是以碳纤维为增强体，碳为基体的一类复合材料[1]。它既可以作为耐高温材料使用，又可作为功能结构材料使用[2]。三维四向整体编织碳/碳复合材料由于碳纤维贯穿材料内部长度、宽度、厚度 3 个方向，纤维束交织在一起，形成网状结构，因此材料厚度方向上的强度得到了提高，该材料已成为航天、航空领域的重要材料[3]。与其他航空材料一样，碳/碳复合材料在使用过程中也存在疲劳问题，因此对其疲劳行为进行研究具有非常重要的意义，疲劳试验研究既是对材料疲劳性能进行测试的有效手段，也是检验理论分析正确与否的关键环节。

文献[4-5]对单向碳/碳复合材料的疲劳行为做了一些研究。发现随着拉-拉疲劳循环加载数的增加，单向碳/碳复合材料中基体材料会出现微裂纹，纤维单丝逐渐断裂，纤维-基体界面脱粘，认为疲劳载荷导致碳/碳复合材料内部纤维、基体、界面三者的细观结构发生改变，测定得到单向碳/碳复合材料的拉-拉疲劳极限为静态拉伸强度的 90%。文献[6-7]对三维四向编织碳/碳复合材料的疲劳行为做了一些研究。发现若试样在疲劳循环加载至 10^4 次时没有发生破坏，则在此应力水平下试样将不会发生破坏。并且试样的剩余强度是初始强度的 1.5 倍以上。

单向复合材料的疲劳加载剩余强度退化模型与剩余刚度退化模型是对编织复合材料进行疲劳加载逐渐损伤分析的基础，目前，针对树脂基单向复合材料的剩余刚度及剩余强度退化规律研究比较多见[8]，而针对单向碳/碳复合材料的剩余刚度及剩余强度退化规律研究并不多见；此外，对三维四向编织碳/碳复合材料在不同疲劳循环加载数下的剩余强度及纤维束-基体界面强度的变化规律也鲜有报道。

本文对单向碳/碳复合材料纵向拉-拉疲劳特性及面内剪切拉-拉疲劳特性进行了试验研究，为建立单向碳/碳复合材料纵向及面内剪切拉-拉疲劳加载下的剩余刚度退化模型及剩余强度退化模型提供了数据基础；对三维四向编织碳/碳复合材料的纵向拉-拉疲劳特性进行了试验研究；测试了三维四向编织碳/碳复合材料的纤维束-基体界面强度，探讨了

收稿日期： 2015-02-12；**录用日期：** 2015-03-12；**网络出版时间：** 2015-04-20 10:46
网络出版地址： www.cnki.net/kcms/detail/11.1801.TB.20150420.1046.001.html
基金项目： 江苏省博士后基金(1302117C)；江阴市工业科技支撑计划(工 35)
通讯作者： 温卫东，博士，教授，研究方向为先进复合材料结构设计技术。 E-mail：GSWWD@nuaa.edu.cn

引用格式： *朱元林，温卫东，刘礼华，等. 碳/碳复合材料疲劳损伤失效试验研究[J]. 复合材料学报，2016，33(2)：386-393. ZHU Y L，WEN W D，LIU L H，et al. Test research on fatigue damage failure of C/C composites[J]. Acta Materiae Compositae Sinica，2016，33(2)：386-393 (in Chinese).*

http://fhclxb.buaa.edu.cn
http://fhclxb.buaa.edu.cn

赠阅 复合材料学报

疲劳加载对材料剩余强度及纤维束-基体界面强度的影响规律，同时分析了各材料静载及疲劳损伤方式。

1 单向碳/碳复合材料纵向疲劳性能

碳/碳复合材料由航天四院 43 所制备，纤维体积分数为 38.2%，密度为 1.85 g/cm^3，孔隙率为 9.23%。单向碳/碳复合材料的纵向静载及拉-拉疲劳试验件铺层方式为$[0]_{16}$，尺寸为 240 mm×13 mm×2.5 mm。静载加载速度为 1 mm/min，疲劳加载波形为正弦波，应力比 R 取 0.1，加载频率为 10 Hz。取 1×10^6 次疲劳加载循环为其条件疲劳极限[9]。

1.1 单向碳/碳复合材料纵向拉-拉疲劳试验

由单向碳/碳复合材料纵向静拉伸破坏试验得到拉伸强度为 341.4 MPa，拉伸模量为 89.3 GPa，纤维体积分数为 38.2%的单向碳/碳复合材料纵向拉伸应力(σ)-应变(ε)曲线如图 1 所示。可以看出，其应力-应变曲线基本上是线性的。

分别在 92.5%、90.6%、87.5%、85.0%的应力水平下进行单向碳/碳复合材料的纵向拉-拉疲劳试验。图 2 为纤维体积分数为 38.2%的单向碳/碳复合材料纵向拉-拉疲劳 S-N 曲线。图中：lg N 为对数寿命，σ_{max} 为最大应力水平，σ_U 为材料初始静强度。可以看出，单向碳/碳复合材料的疲劳极限在静拉伸强度 85.0%～87.5%之间。

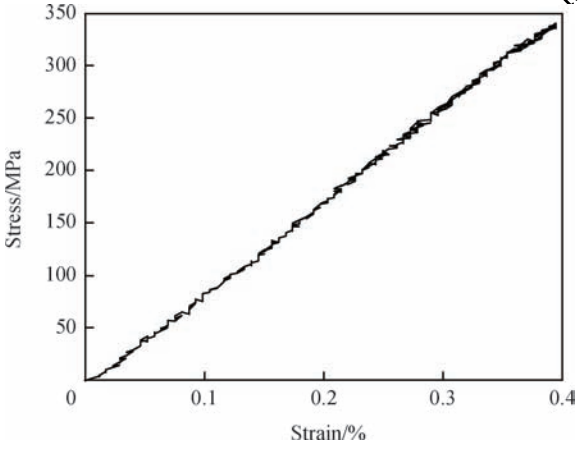


图 1 纤维体积分数为 38.2%的单向碳/碳复合材料纵向拉伸应力-应变曲线

Fig. 1 Longitudinal tensile stress-strain curve of unidirectional C/C composites with 38.2% fiber volume fraction

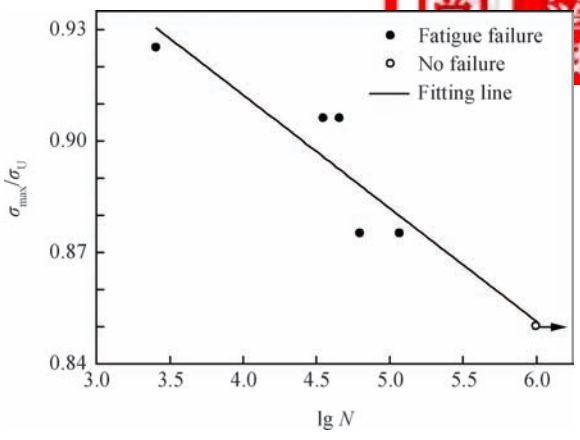


图 2 纤维体积分数为 38.2%的单向碳/碳复合材料纵向拉-拉疲劳 S-N 曲线

Fig. 2 Longitudinal tensile-tensile fatigue S-N curve of unidirectional C/C composites with 38.2% fiber volume fraction

1.2 单向碳/碳复合材料纵向拉-拉疲劳剩余刚度

单向碳/碳复合材料在进行纵向拉-拉疲劳试验过程中，可以通过试验机自带的引伸计采集数据并计算不同循环下的材料切线刚度。

在 87.5%应力水平下，以疲劳循环加载数 n 和在该应力水平下单向碳/碳复合材料的纵向拉-拉疲劳寿命 N 之比 n/N 为横坐标，单向碳/碳复合材料在不同疲劳循环加载数下的纵向切线剩余刚度与纵向初始切线刚度之比 $\frac{E_1(n,\sigma,R)}{E_1}$ 为纵坐标，应用文献[10]中建立的剩余刚度模型进行最小二乘法拟合，得到纤维体积分数为 38.2%的单向碳/碳复合材料纵向拉-拉疲劳剩余刚度退化曲线，如图 3 所

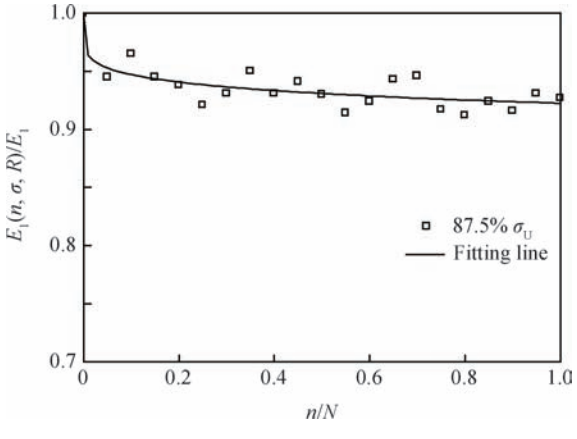


图 3 纤维体积分数为 38.2%的单向碳/碳复合材料纵向拉-拉疲劳剩余刚度退化曲线

Fig. 3 Longitudinal tensile-tensile fatigue residue stiffness degradation curve of unidirectional C/C composites with 38.2% fiber volume fraction

http://fhclxb.buaa.edu.cn

赠阅 复合材料学报

示。得到的单向碳/碳复合材料纵向拉-拉疲劳剩余刚度退化模型为

$$\frac{E_1(n,\sigma,R)}{E_1}=1-\left[1-\left(\frac{\sigma}{2.46X_T}\right)^{1/12.84}\right]\left(\frac{n}{N}\right)^{1.25-3.62\times10^{-3}\sigma} \tag{1}$$

式中：X_T 为材料纵向静拉伸强度。

从图 3 中可以看出，单向碳/碳复合材料在 87.5%应力水平的拉-拉疲劳载荷下剩余刚度退化最大只有 8.8%左右。

1.3　单向碳/碳复合材料纵向拉-拉疲劳剩余强度

为理解单向碳/碳复合材料经过纵向拉-拉疲劳加载后强度的变化规律，在 87.5%应力水平下，对 2 个试件进行拉-拉疲劳加载，分别在该应力水平下疲劳寿命的 1/3 循环次数及 2/3 循环次数下停机，对经过疲劳加载的试验件进行静载试验，得到拉伸强度，以疲劳循环加载数 n 和在该应力水平下单向碳/碳复合材料的纵向拉-拉疲劳寿命 N 之比 n/N 为横坐标，单向碳/碳复合材料在不同疲劳循环加载数下的纵向拉伸强度与纵向静拉伸强度之比 $\frac{X_T(n,\sigma,R)}{X_T}$ 为纵坐标，应用文献[10]中建立的剩余强度模型进行最小二乘法拟合，得到纤维体积分数为 38.2%的单向碳/碳复合材料纵向拉-拉疲劳强度退化曲线，如图 4 所示。得到的单向碳/碳复合材料纵向拉-拉疲劳剩余强度退化模型为

$$\frac{X_T(n,\sigma,R)}{X_T}=1-\left(1-\frac{\sigma}{X_T}\right)\left(\frac{n}{N}\right)^{0.532+2.42\times10^{-3}\sigma}$$

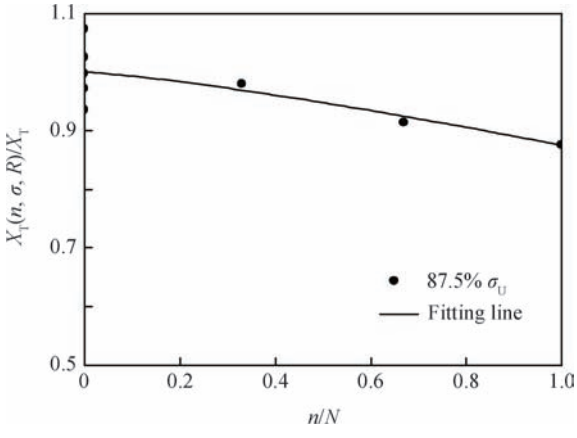


图 4　纤维体积分数为 38.2%的单向碳/碳复合材料纵向拉-拉疲劳强度退化曲线

Fig. 4　Longitudinal tensile-tensile fatigue strength degradation curve of unidirectional C/C composites with 38.2% fiber volume fraction

1.4　单向碳/碳复合材料纵向静载与疲劳加载破坏断口比较

图 5 为单向碳/碳复合材料纵向拉伸及疲劳破坏照片。本试验材料$[0]_{16}$铺层单向碳/碳复合材料纵向静载破坏断口为平断口，如图 5(a)所示；拉-拉疲劳破坏断口有部分纤维束拔出，如图 5(b)所示。这是由在拉-拉疲劳加载过程中，单向碳/碳复合材料的界面强度不断弱化造成的。

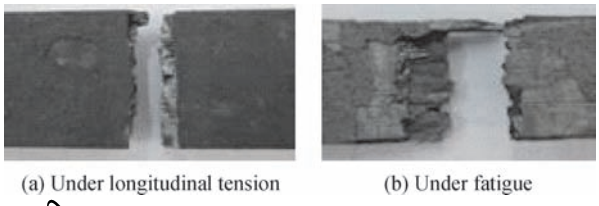


图 5　单向碳/碳复合材料纵向拉伸及疲劳破坏照片

Fig. 5　Failure photographs of unidirectional C/C composites under longitudinal tension and fatigue

2　单向碳/碳复合材料面内剪切力学性能

本文采用$[\pm45]_{4s}$对称铺层的直条试样进行面内剪切试验，试样纤维体积分数为 29.8%，密度为 1.93 g/cm^3，孔隙率为 7.45%。试验采用$[\pm45]_{4s}$均衡对称铺层的直条试样，可以消除拉-剪耦合效应[11]。面内剪切静拉及拉-拉疲劳试验试验件几何尺寸为 240 mm×25 mm×3.2 mm。试验方法与纵向性能试验方法相同。

2.1　单向碳/碳复合材料拉-拉疲劳

通过面内剪切静载拉伸试验获得试验数据，面内剪切强度[11]为

$$S_{12}=\frac{P_b}{2Wh} \tag{3}$$

式中：P_b 为试验件发生破坏时的最大载荷；W 为试验件宽度；h 为试验件厚度。

试验得到剪切强度为 25.13 MPa，剪切模量为 7.12 GPa。典型的纤维体积分数为 29.8%的$[\pm45]_{4s}$铺层碳/碳复合材料的面内剪切应力-应变曲线如图 6 所示。可以看出，剪切应力-应变曲线表现出明显的非线性特性。

对$[\pm45]_{4s}$铺层碳/碳复合材料试验试样在 80.0%、75.0%、70.0%及 65.0%这 4 种不同应力水平下进行拉-拉疲劳试验。纤维体积分数为 29.8%的$[\pm45]_{4s}$铺层碳/碳复合材料拉-拉疲劳 S-N 曲线如图 7 所示。可以看出，同一应力水平下的疲劳寿命试验数据点分散性不大，其疲劳极限在静

http://fhclxb.buaa.edu.cn

赠阅 复合材料学报

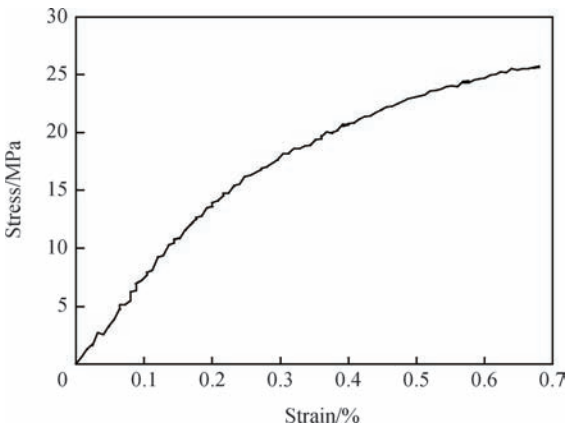


图 6　纤维体积分数为 29.8%的[±45]$_{4s}$铺层碳/碳复合材料面内剪切应力-应变曲线

Fig. 6　In-plane shear stress-strain curve of C/C composites on [±45]$_{4s}$ layer with 29.8% fiber volume fraction

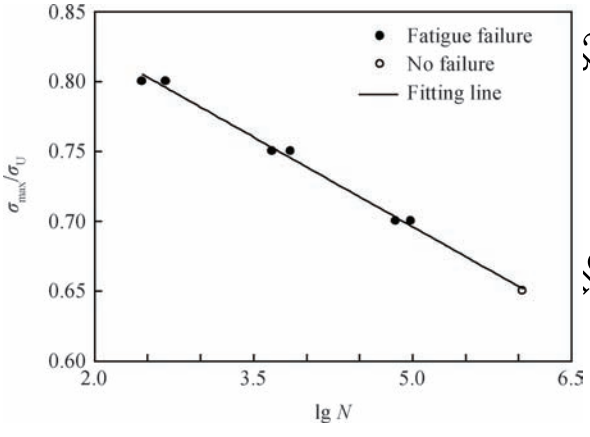


图 7　纤维体积分数为 29.8%的[±45]$_{4s}$铺层碳/碳复合材料拉-拉疲劳 S-N 曲线

Fig. 7　Tensile-tensile fatigue S-N curve of C/C composites on [±45]$_{4s}$ layer with 29.8% fiber volume fraction

拉伸强度的 65%～70%之间，与单向碳/碳复合材料纵向抗疲劳性能相比其面内剪切抗疲劳性能较弱。

2.2　单向碳/碳复合材料面内剪切剩余刚度

在进行[±45]$_{4s}$铺层碳/碳复合材料拉-拉疲劳试验过程中，可以通过试验机自带的引伸计采集试验过程中的应变，并计算不同疲劳循环加载数下沿载荷方向的刚度 $E_{45}(n)$。每一循环下的剪切刚度[11]为

$$G_{12}(n)=\frac{1}{\dfrac{4}{E_{45}(n)}-\dfrac{1}{E_1}-\dfrac{1}{E_2}+\dfrac{2\mu_{21}}{E_1}} \tag{4}$$

式中：E_2 为横向模量；μ_{21} 为面内泊松比。

在 70.0%应力水平下，采用同 1.2 节相同方法建立纵向剩余刚度退化模型相同的方法，建立[±45]$_{4s}$铺层碳/碳复合材料面内剪切剩余刚度退化模型：

$$\frac{G_{12}(n,\sigma,R)}{G_{12}}=1-\left[1-\left(\frac{\sigma}{1.723S_{12}}\right)^{1/2.273}\right]\left(\frac{n}{N}\right)^{0.517-0.019\,2\sigma} \tag{5}$$

纤维体积分数为 29.8%的[±45]$_{4s}$铺层碳/碳复合材料拉-拉疲劳加载面内剪切刚度退化曲线如图 8 所示。可以看出，[±45]$_{4s}$铺层碳/碳复合材料在 70.0%应力水平下，面内剪切剩余刚度退化最大可达 30%左右。

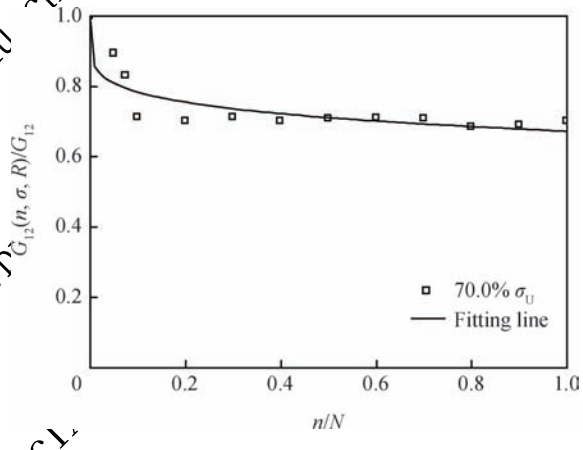


图 8　纤维体积分数为 29.8%的[±45]$_{4s}$铺层碳/碳复合材料拉-拉疲劳加载面内剪切刚度退化曲线

Fig. 8　In-plane shear stiffness degradation curve of C/C composites on [±45]$_{4s}$ layer with 29.8% fiber volume fraction under tensile-tensile fatigue loading

2.3　单向碳/碳复合材料面内剪切剩余强度

为理解[±45]$_{4s}$铺层碳/碳复合材料经拉-拉疲劳加载后强度的变化规律，在 70.0%应力水平下，对 3 个试件进行拉-拉疲劳加载，分别在该应力水平下疲劳寿命的 1/4、2/4 及 3/4 循环次数下停机，对经疲劳加载的试验件进行静载剪切拉伸试验，得到剪切剩余强度，应用文献[10]中建立的剩余强度模型进行最小二乘法拟合，得到的[±45]$_{4s}$铺层碳/碳复合材料纵向拉-拉疲劳剩余强度退化模型为

$$\frac{S_{12}(n,\sigma,R)}{S_{12}}=1-\left(1-\frac{\sigma}{S_{12}}\right)\left(\frac{n}{N}\right)^{0.86-0.049\sigma} \tag{6}$$

得到纤维体积分数为 29.8%的[±45]$_{4s}$铺层碳/碳复合材料拉-拉疲劳加载面内剪切强度退化曲线，如图 9 所示。

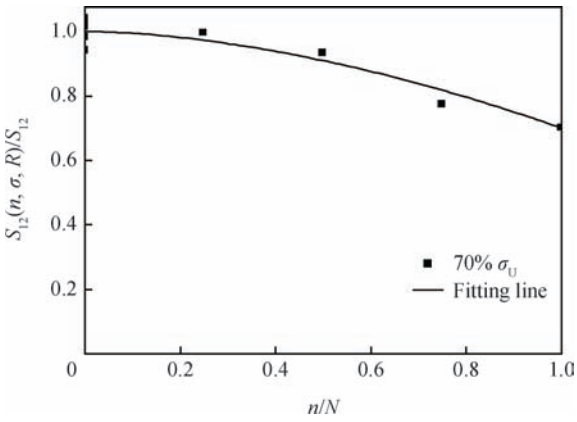


图 9　纤维体积分数为 29.8%的$[\pm45]_{4s}$铺层碳/碳复合材料拉-拉疲劳加载面内剪切强度退化曲线

Fig. 9　In-plane shear strength degradation curve of C/C composites on $[\pm45]_{4s}$ layer with 29.8% fiber volume fraction under tensile-tensile fatigue loading

2.4　单向碳/碳复合材料静载破坏与拉-拉疲劳破坏断口对比

$[\pm45]_{4s}$铺层碳/碳复合材料静载拉伸及疲劳加载破坏照片如图 10 所示。静载试样断口比较平齐，如图 10(a)所示；拉-拉疲劳试样断口在靠近试样切边处有部分纤维束拔出，如图 10(b)所示。这是由疲劳加载过程使材料的界面强度不断弱化造成的。

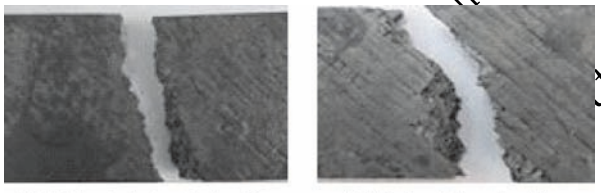


图 10　$[\pm45]_{4s}$铺层碳/碳复合材料静载拉伸及疲劳加载破坏照片

Fig. 10　Damage photographs of C/C composites on $[\pm45]_{4s}$ layer under static tension and fatigue loading

3　三维四向编织碳/碳复合材料性能

为探讨三维四向编织碳/碳复合材料实际损伤失效形式及破坏规律，对三维四向编织碳/碳复合材料纵向静载力学性能及拉-拉疲劳特性进行了试验研究，试样纤维体积分数为 50%，密度为 1.1 g/cm^3，孔隙率为 8.48%。试验件尺寸为 250 mm×25 mm×3.5 mm，编织角度为 22°，试验条件与单向碳/碳复合材料试验条件相同。

3.1　三维四向编织碳/碳复合材料纵向拉-拉疲劳试验

静载拉伸试验得到三维四向编织碳/碳复合材料纵向拉伸强度为 367.38 MPa，拉伸模量为 94.61 GPa。表 1 为三维四向编织碳/碳复合材料拉-拉疲劳试验寿命数据。

表 1　三维四向编织碳/碳复合材料拉-拉疲劳试验寿命数据

Table 1　Data of tensile-tensile fatigue life for three-dimensional and four-directional braided C/C composites

Stress level	Specimen number	Life/cycle
95.0% σ_U	1	1
	2	206
	3	284
92.8% σ_U	1	3 343
	2	2 761
91.5% σ_U	1	$>10^6$
90.0% σ_U	1	$>10^6$
86.6% σ_U	1	$>10^6$
80.0% σ_U	1	$>10^6$

Note: σ_U—Ultimate tensile strength of three-dimensional and four-directional braided C/C composites.

经测定，本文三维四向编织碳/碳复合材料的条件疲劳极限为 336.15 MPa，为静拉伸强度的 91.5%；从表 1 中可以看出，三维四向编织碳/碳复合材料纵向抗拉-拉疲劳性能较好。试验发现若疲劳循环至 10^4 次材料没有破坏，则在此应力水平下材料不会发生疲劳破坏。

3.2　三维四向编织碳/碳复合材料纵向拉-拉疲劳剩余强度

为了考察拉-拉疲劳载荷对三维四向编织碳/碳复合材料力学性能的影响，对经历不同疲劳循环加载数下的试验件进行静拉伸试验，测定三维四向编织碳/碳复合材料的剩余强度，具体试验数据见表 2。在 90.0%应力水平下，纤维体积分数为 50%的三维四向编织碳/碳复合材料疲劳前后试样静拉伸应力-应变曲线如图 11 所示，其应力-应变曲线均呈线性。

从表 2 及图 11 中可以看出，经过拉-拉疲劳加载过后，三维四向编织碳/碳复合材料的剩余刚度与剩余强度均得到了提高。这是由于在拉-拉疲劳过程中，随着碳基体的挤压变形，纤维束的编织角越来越趋于载荷方向，使三维四向编织碳/碳复合材料的承载能力增强。

http://fhclxb.buaa.edu.cn

赠阅 复合材料

表 2　三维四向编织碳/碳复合材料剩余强度试验结果

Table 2　Residual strength test results of three-dimensional and four-directional braided C/C composites

Fatigue stress level	Fatigue loading cycle	Residual strength/MPa	Strength increase/%
91.5% σ_U	253 189	416.48	13.36
	504 118	431.55	17.47
	750 000	424.89	15.65
	1 000 000	385.12	4.83
90.0% σ_U	1 000 080	438.31	19.31
86.6% σ_U	1 000 262	447.04	21.68
80.0% σ_U	1 000 623	423.87	15.38

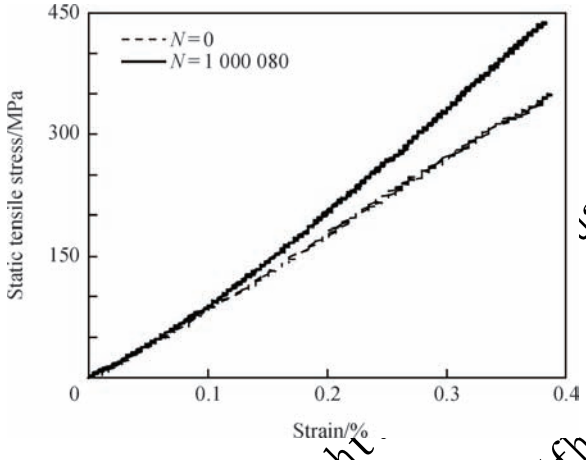


图 11　纤维体积分数为 50%的三维四向编织碳/碳复合材料疲劳前后静拉伸应力-应变曲线

Fig. 11　Static tensile stress-strain curves of three-dimensional and four-directional braided C/C composites with 50% fiber volume fraction before and after fatigue

3.3　三维四向编织碳/碳复合材料纵向静拉伸破坏与拉-拉疲劳破坏断口比较

图 12 为三维四向编织试样静拉伸及拉-拉疲劳破坏照片。本次试验三维四向编织碳/碳复合材料纵向静拉伸破坏断口处纤维束拔出长度较短，如图 12(a)所示，少量纤维束出现劈裂现象，如图 12(c)所示；而疲劳破坏试样的断口纤维束拔出较长，如图 12(b)所示，纤维束内也有少量纤维拔出，如图 12(d)所示，这是由在拉-拉疲劳加载过程中，碳/碳复合材料纤维束-碳基体、纤维束内纤维-碳基体间的界面强度均被弱化造成的。

3.4　三维四向编织碳/碳复合材料纤维束顶出试验

为考察拉-拉疲劳载荷对三维四向编织碳/碳复合材料纤维束界面性能的影响，对在 91.5%应力水平下，经历不同拉-拉疲劳载荷循环次数的试件进行纤维束顶出试验。三维四向编织 C/C 复合材料

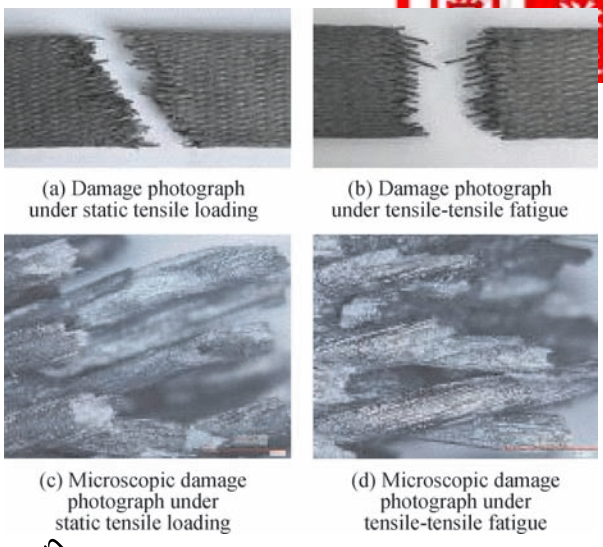


图 12　三维四向编织试样静拉伸及拉-拉疲劳破坏照片

Fig. 12　Damage photographs of three-dimensional and four-directional braided specimen under static tensile loading and tensile-tensile fatigue

纤维束顶出试样厚度为(2.0±0.3) mm，在制作试样时，要尽量保证有部分内部纤维束与试样表面垂直，使纤维束可以垂直于试样表面被顶出。纤维束顶出试验加载速率为 0.2 mm/min。由纤维束顶出试验测出最大载荷，定义纤维束界面承受最大载荷时的平均剪切应力为界面表征剪切强度 $\tau_{face,\ yarn}$：

$$\tau_{face,\ yarn} = \frac{T_{max}}{C\Delta h} \tag{7}$$

式中：Δh 为试样厚度；C 为纤维束横截面周长；T_{max} 为顶出载荷。

三维四向编织碳/碳复合材料纤维束顶出试验测试结果如表 3 所示。可以看出，随着疲劳循环加载数的增加，纤维束界面强度逐渐减弱。

假设在 91.5%应力水平下，三维四向编织碳/碳复合材料的纵向拉-拉疲劳寿命 N 为 10^6 次。将纤维束-基体剩余界面强度与纤维束-基体界面初始

表 3　三维四向编织碳/碳复合材料纤维束顶出试验测试结果

Table 3　Test results of fiber bundle ejection test for three-dimensional and four-directional braided C/C composites

Fatigue loading cycle	Valid data	Interface strength/MPa	Discrete degree/%
0	5	17.68	12.39
253 189	4	15.77	10.35
504 118	4	14.41	17.91
750 000	5	13.50	11.70
1 000 000	6	13.09	7.61

http://fhclxb.buaa.edu.cn

复合材料学报 赠阅

强度之比 $\tau_{face,\ yarn}(n,\ N)/\tau_{face,\ yarn}$ 作为纵坐标，疲劳循环加载数与拉-拉疲劳寿命之比 n/N 作为横坐标，应用一元二次多项式模型进行最小二乘法拟合，最终绘成纤维束-基体正则化剩余界面强度曲线，如图 13 所示。得到的纤维束-基体正则化剩余界面强度模型为

$$\frac{\tau_{face,\ yarn}(n,\ N)}{\tau_{face,yarn}} = 1 - 0.482\frac{n}{N(\sigma)} + 0.223\left(\frac{n}{N(\sigma)}\right)^2 \tag{8}$$

纤维束与碳基体界面脱粘示意图如图 14 所示。可以看出，被顶纤维束与周围碳基体之发生了滑动，纤维束-基体界面发生破坏。

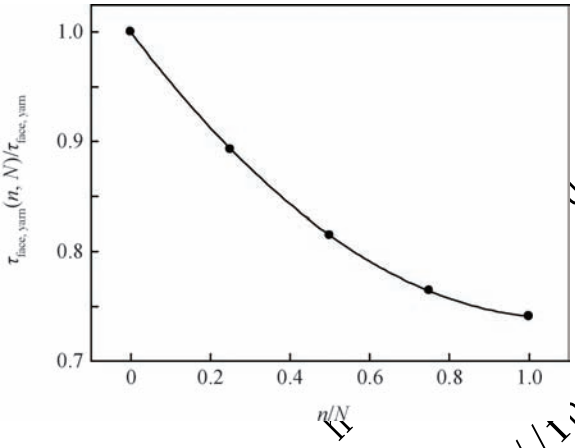


图 13　纤维体积分数为 50%的三维四向编织碳/碳复合材料纤维束-基体正则化剩余界面强度曲线

Fig. 13　Residual interface strength regularization curve of fiber bundle-matrix for three-dimensional and four-directional braided C/C composites with 50% fiber volume fraction

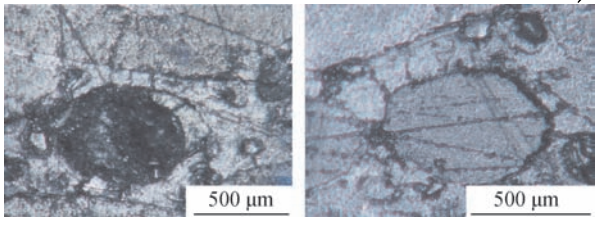


图 14　纤维束与碳基体界面脱粘示意图

Fig. 14　Schematics of interface debonding between fiber bundle and C matrix

4　结　论

(1) 单向碳/碳复合材料纵向拉伸应力-应变曲线基本上是线性的，面内剪切应力-应变关系曲线表现出明显的非线性特性。

(2) 单向碳/碳复合材料纵向拉-拉疲劳及面内剪切拉-拉疲劳试验结果表明：单向碳/碳复合材料纵向拉-拉疲劳性能强于其面内剪切拉-拉疲劳性能。单向碳/碳复合材料在 87.5%应力水平的纵向拉-拉疲劳载荷下剩余刚度退化最大只有 8.8%左右，而在 70.0%应力水平下，面内剪切剩余刚度退化最大可达 30%左右。

(3) 三维四向编织碳/碳复合材料纵向静载拉伸和拉-拉疲劳试验结果表明：三维四向编织碳/碳复合材料纵向拉伸过程中应力-应变曲线基本上是线性的；本文所用材料的拉-拉疲劳极限为静拉伸强度的 91.5%；疲劳加载后材料的强度及刚度均得到了提高；三维四向编织碳/碳复合材料静载破坏断口处纤维束拔出长度较短，少量纤维束出现劈裂现象；三维四向编织碳/碳复合材料疲劳破坏试样的断口处纤维束拔出较长，纤维束内也有少量纤维拔出。

(4) 三维四向编织碳/碳复合材料纤维束界面顶出试验发现随着疲劳循环加载数的增加，纤维束-基体界面强度逐渐减弱。

参考文献：

[1] 李贺军. 碳/碳复合材料[J]. 新型炭材料，2001，16(2)：79-80.
LI H J. Carbon/carbon composites[J]. New Carbon Materials，2001，16(2)：79-80 (in Chinese).

[2] XIAO H，LI H J，HOU X H，et al. Flexual behavior of 2D carbon-carbon composites fabricated by pressure gradient CVI [J]. New Carbon Materials，2004，19(4)：289-293.

[3] NEUMEISTER J，JANSSON S，LECKIE F. The effect of fiber architecture on the mechanical properties of carbon/carbon fiber composites[J]. Acta Materialia，1996，44(2)：573-585.

[4] TANABE Y，YOSHIMURA T，WATANABE T，et al. Fatigue of C/C composites in bending and in shear modes[J]. Carbon，2004，42(8)：1665-1670.

[5] GOTO K，HATTA H，KATSU D，et al. Tensile fatigue of a laminated carbon/carbon composites at room temperature [J]. Carbon，2003，41(6)：1249-1255.

[6] 韩红梅. C/C复合材料的力学性能及损伤演变研究[D]. 西安：西北工业大学，2002.
HAN H M. Study on the mechanical properties and damage evolution of C/C composites[D]. Xi'an：Northwestern Polytechnical University，2002 (in Chinese).

[7] 廖晓玲. 三维编织 C/C 复合材料的疲劳行为及损伤演变研究[D]. 西安：西北工业大学，2006.
LIAO X L. The fatigue behaviors and damage evolution of 3D braided C/C composites[D]. Xi'an：Northwestern Polytechnical University，2006 (in Chinese).

[8] 王丹勇，温卫东. 复合材料单向层合板损伤失效试验研究

http://fhclxb.buaa.edu.cn

赠阅 复合材料学报

[J]. 复合材料学报，2007，24(5)：142-148.
WANG D Y，WEN W D. Experimental research on damage failure of unidirectional laminas[J]. Acta Materiae Compositae Sinica，2007，24(5)：142-148 (in Chinese).
[9] HARRIS B，GATHERCOLE N，LEE J A，et al. Life-prediction for constant-stress fatigue in carbon-fibre composites [C]// Philosophical Transactions of the Royal Society of London. London：The Royal Society，1997：1259-1294.
[10] 王丹勇. 层合板接头损伤失效与疲劳寿命研究[D]. 南京：南京航空航天大学，2006.
WANG D Y. Research on prediction of damage failure and fatigue life for composites bottled joints[D]，Nanjing：Nanjing University of Aeronautics and Astronautics，2006 (in Chinese).
[11] 沈观林，胡更开. 复合材料力学[M]. 北京：清华大学出版社，2007：57-59.
SHEN G L，HU G K. Composite mechanics[M]. Beijing：Tsinghua University Press，2007：57-59 (in Chinese).

Test research on fatigue damage failure of C/C composites

ZHU Yuanlin[1,2]，WEN Weidong[3,*]，LIU Lihua[1]，ZHANG Jiwen[2]，JIANG Tinghui[1]
(1. Jiangsu Fasten Hopesun Group Co.，Ltd.，Jiangyin 214433，China；2. College of Civil Engineering，Southeast University，Nanjing 210096，China；3. College of Energy and Power Engineering，Nanjing University of Aeronautics and Astronautics，Nanjing 210016，China)

Abstract：The longitudinal tensile-tensile fatigue characteristics and in-plane shear tensile-tensile fatigue characteristics of unidirectional C/C composites and the longitudinal tensile-tensile fatigue characteristics of three-dimensional and four-directional braided C/C composites were researched through tests. The interface residual strength between fiber bundle and matrix was measured. The residual stiffness degradation model and the residual strength degradation model under longitudinal and in-plane shear tensile-tensile fatigue loading of unidirectional C/C composites were fitted by the least square method，and the interface residual strength model between fiber bundle and matrix was established. The results show that the biggest stiffness degradation of the unidirectional C/C composites at the fatigue load stress level of 87.5% is only about 8.8%，whereas，the biggest in-plane shear stiffness degradation goes to about 30% at the fatigue load stress level of 70.0%. The strength and stiffness of three-dimensional and four-directional braided C/C composites are both improved after fatigue loading. The interface strength between fiber bundle and matrix of the three-dimensional and four-directional braided C/C composites decrease gradually with the increase of fatigue loading cycles.

Keywords：C/C composites；three-dimensional and four-directional braided；fatigue characteristics；residual strength degradation model；residual stiffness degradation model；interface residual strength model

http://fhclxb.buaa.edu.cn

复合材料学报
Acta Materiae Compositae Sinica
第 33 卷 第 2 期 2016 年 2 月
Vol. 33 No. 2 February 2016
DOI：10.13801/j.cnki.fhclxb.20150623.001

赠阅 复合材料学报

混杂纤维复合材料的拉伸刚度

全文下载

徐欢欢，古兴瑾*，李晨
（南京航空航天大学 机械结构力学与控制国家重点实验室，南京 210016）

摘 要： 对单向和多向混杂纤维复合材料的拉伸刚度进行了研究。在混合定律的基础上考虑混杂比和分散度对混杂效应的影响，提出了单向混杂纤维复合材料拉伸模量的估算公式。通过实验得到了多向混杂纤维复合材料的拉伸模量，并且采用经典层合板理论进行了估算，基于混杂比以及分散度对拉伸模量的影响规律，对多向混杂纤维复合材料拉伸模量的估算公式进行了修正。结果表明：混杂纤维复合材料的拉伸模量与混杂比和分散度相关，分散度的增大在一定程度上可以提高单向混杂纤维复合材料的纵向拉伸模量。采用经典层合板理论所得的拉伸模量与实验值有一定的误差，而本文所提出的公式能够更加准确地估算混杂纤维复合材料的拉伸模量。

关键词： 混杂；复合材料；拉伸；刚度；修正公式
中图分类号： TB332 **文献标志码：** A **文章编号：** 1000-3851(2016)02-0394-05

http://fhclxb.buaa.edu.cn

混杂纤维复合材料是由 2 种或 2 种以上纤维增强同一种树脂基体，它综合了 2 种纤维的优点，具有良好的综合力学性能，被广泛应用于航空航天、汽车和化工等领域。与一般复合材料相比，混杂纤维复合材料存在混杂效应现象，即 2 种纤维混合后的结果偏离混合定律的现象。混杂纤维复合材料的强度、模量和理化性能等都可能表现出混杂效应现象[1]。

近年来有众多学者对混杂纤维复合材料的拉伸刚度进行了研究[2-5]，按纤维的铺设方向来分，主要包括单向和多向 2 种混杂纤维复合材料。单向混杂纤维复合材料的拉伸模量目前一般采用混合定律计算，部分实验结果与估算值较符合，然而也有部分计算结果与实验值有所偏离[6-8]。而对于多向混杂纤维复合材料，针对其拉伸模量的研究较少，缺乏理论以及实验方面的研究。

笔者首先研究了单向混杂纤维复合材料的拉伸模量，并且提出了混杂比和分散度对拉伸模量的影响。然后设计了 7 组多向玻/碳(G/C)混杂纤维复合材料，并对其进行拉伸实验，得到了拉伸模量。基于混杂比和分散度对拉伸模量的影响效果，在经典层合板理论的基础上对多向混杂纤维复合材料的拉伸模量进行了预估，提出了一种刚度预估方法。

1 单向混杂纤维复合材料模量预估

1.1 混合定律

以玻/碳混杂纤维复合材料为例，混合定律的表达式[5,9]为

$$E_h = v_f(E_c v_c + E_g v_g) + (1 - v_f)E_m \quad (1)$$

式中：v_f 为纤维的总体积分数；E_h、E_c、E_g 和 E_m 分别为混杂纤维复合材料、碳纤维、玻璃纤维和树脂基体的抗拉弹性模量；v_c 和 v_g 分别为碳纤维和玻璃纤维的相对体积分数（$v_c + v_g = 1$）。

然而，就单向混杂纤维复合材料而言，并不是所有的实验结果都能够采用混合定律预估准确。本文给出了不同文献中的单向混杂纤维复合材料拉伸模量的实验值，并采用混合定律对其拉伸模量进行了预估，实验值和理论值对比见表 1。

从表 1 中可以看出，文献[6]中大部分误差达到了 9%以上，文献[10]的最大误差达到了 20%以上，这说明在一定情况下，采用混合定律并不能准确预估单向混杂纤维复合材料的拉伸模量，实验值与混合定律的估算值之间仍然存在一定的偏差。组分材料的性能、混杂比、界面的分散程度以及材料的

收稿日期： 2015-03-06；**录用日期：** 2015-06-09；**网络出版时间：** 2015-06-23 17:20
网络出版地址： www.cnki.net/kcms/detail/11.1801.TB.20150623.1720.001.html
基金项目： 中央高校基本科研业务费专项资金(NS2015014)
通讯作者： 古兴瑾，博士，讲师，硕士生导师，研究方向为工程问题的力学建模与数值仿真、结构生存力设计与评定技术。
E-mail：guxingjin@nuaa.edu.cn

引用格式： *徐欢欢，古兴瑾，李晨. 混杂纤维复合材料的拉伸刚度[J]. 复合材料学报，2016，33(2)：394-398. XU H H，GU X J，LI C. Tensile stiffness of hybrid fiber composites[J]. Acta Materiae Compositae Sinica，2016，33(2)：394-398 (in Chinese).*

赠阅 复合材料学报

表 1 单向混杂纤维复合材料拉伸模量实验值和理论值对比

Table 1 Comparison of experimental values and theoretical values of tensile modulus for undirectional hybrid fiber composites

Reference	Ply label	Stacking sequence	Hybrid ratio	Experimental value/GPa	Theoretical value/GPa	Error/%
Ref.[6]	F-1	$(FCF_3)_s$	0.170 7	98.70	101.30	−2.63
	F-2	$(CFFFC)_s$	0.354 4	92.20	111.20	−20.61
	F-3	$(FCFCF)_s$	0.354 4	101.50	111.20	−9.56
	F-4	$(C_2FFC)_s$	0.553 0	108.40	121.91	−12.46
	F-5	$(CFCFC)_s$	0.553 0	111.00	121.91	−9.83
	F-6	$(C_2FC_2)_s$	0.761 7	117.00	133.45	−14.06
Ref.[10]	H-1	C/G/C/G	0.453 0	46.00	44.63	2.98
	H-2	C/G/G/C	0.453 0	41.00	44.63	−8.85
	H-3	G/C/C/G	0.453 0	37.00	44.63	−20.62

Notes: Hybrid ratio refers to relatively volume ratio of carbon fiber; Error=(experimental value−theoretical value)/experimental value×100%.

铺层形式对拉伸模量均能产生一定的影响。笔者分别从混杂比以及分散度 2 方面对单向混杂纤维复合材料的拉伸模量进行了研究，通过考虑 2 种因素对拉伸模量的影响，提出混杂纤维复合材料的刚度修正公式。

1.2 修正公式的提出

图 1 为单向混杂纤维复合材料拉伸模量与混杂比的关系。其中，当混杂比相同时，由于铺层方式的不同导致其拉伸模量存在一定的差异。界面数越多，拉伸模量越大。因此，拉伸模量的大小与混杂比及界面数有关。界面数表示混杂纤维复合材料的分散程度，量化后可以用分散度表示。根据实验数据进行分析，在混合定律的基础上得出计算混杂纤维复合材料拉伸模量的经验公式：

$$E_{pre}=\left[1+\frac{\varphi^2}{4}+\frac{1}{2}K(v^2-v)\right]E_h \tag{2}$$

式中：φ 为分散度；v 为混杂比，即碳纤维相对体积分数；K 为与铺层形式相关的参数，当铺层为对称铺层时，$K=2$，否则，$K=1$。

分散度计算公式[11]为

$$\varphi=1-(H_1^2+H_2^2+H_3^2+\cdots\cdots)/H_T^2 \tag{3}$$

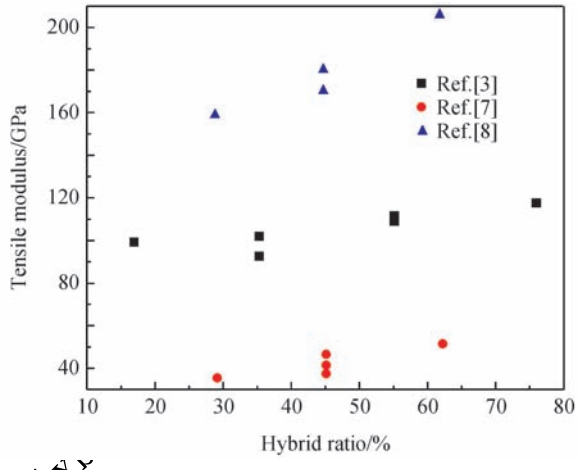


图 1 单向混杂纤维复合材料拉伸模量与混杂比的关系

Fig.1 Relationship between tensile modulus and hybrid ratio of undirectional hybrid fiber composites

式中：H_1、H_2、H_3 为同种连续纤维的厚度；H_T 为混杂层合板的总厚度。

采用式(2)估算的单向混杂纤维复合材料拉伸模量和混合定律估算的结果见表 2。可以看出，用本文经验公式估算拉伸模量，计算结果要优于采用混合定律估算的结果，例如，H-3 组的误差减小了

表 2 单向混杂纤维复合材料拉伸模量估算值对比

Table 2 Comparison of estimated values of tensile modulus for undirectional hybrid fiber composites

Ply label	Experimental value/GPa	Theoretical value/GPa	Theoretical error/%	Estimated value/GPa	Estimated error/%
F-1	98.70	101.30	−2.63	95.42	3.32
F-2	92.20	111.20	−20.61	101.98	−10.61
F-3	101.50	111.20	−9.56	107.09	−5.51
F-4	108.40	121.91	−12.46	108.87	−0.44
F-5	111.00	121.91	−9.83	115.48	−4.04
F-6	117.00	133.45	−14.06	128.04	−9.44
H-1	46.00	44.63	2.98	45.34	1.43
H-2	41.00	44.63	−8.85	37.57	8.36
H-3	37.00	44.63	−20.62	38.21	5.47

http://fhclxb.buaa.edu

赠阅 复合材料学报

15%，F-2 组和 F-4 组的误差减小了 10%左右，F-3 组、F-5 组和 F-6 组的误差均减小了 5%左右，总体上来说，式(2)的估算方法好于混合定律的方法，具有一定的可行性。

2　多向混杂纤维复合材料模量预估

2.1　拉伸力学性能实验

实验件由玻璃纤维复合材料和碳纤维复合材料的单层合板铺设而成。试验件按照 ASTM D5687/D5687-95(02)标准[12]要求加工。其中玻璃纤维增强复合材料单层为 QF210/5528A，碳纤维增强复合材料单层为 T700/5528A。采用工程上常用的铺层角，设计了 7 组不同角度铺层的多向玻/碳混杂纤维复合材料层合板。每组 6 件试件，分别进行拉伸实验，试件尺寸为 250 mm×25 mm。

多向混杂纤维复合材料层合板基本性能及实验件铺层方式分别如表 3 和表 4 所示。

表 3　多向混杂纤维复合材料层合板基本性能

Table 3　Basic properties of multi-directional hybrid fiber composite laminates

Basic property	QF210/5528A	T700/5528A
Fibre plane density/(g·m^{-2})	130±5	132±4
Resin volume fractions/%	32±3	33±2
Single-ply thickness/mm	0.11	0.125
Tensile modulus/GPa	41.8	127
Tensile strength/MPa	1 354	1 420

表 4　多向混杂纤维复合材料实验件铺层方式

Table 4　Stacking sequences of multi-directional hybrid fiber composite specimens

Ply label	Stacking sequence	Hybrid ratio/%	Interface number
P01	$(0C/45C/90C/-45C/(0G/45G)2/0G)_s$	46.6	2
P02	$(0C/45C/-45C/90C/0G/45G/-45G/90G)_s$	53.2	2
P03	$(45C/0C/-45G/90G/0C/45C/-45C/90G)_s$	53.2	10
P04	$(45C/0C/90C/-45C/0C/90C/45G/-45G)_s$	77.3	2
P05	$(45C/0C/-45G/90G/0G/45C/-45C/90G)_s$	53.2	6
P06	$(45C/-45C/45G/-45C/0G/90G/0G/90G)_s$	53.2	2
P07	$(0C/45G/-45C/90C/0G/45G/-45C/90G)_s$	27.7	6

实验在室温干态环境下进行，采用的实验仪器分别为 CMT5504 微机控制电子万能实验机和 DH3818 静态应变测试系统。拉伸实验按照 ASTM D3039/D3039M-00 标准[13]进行。加载过程采用位移控制加载，加载速率为 2 mm/min。通过拉伸力学性能实验，可以得出不同角度铺层的混杂纤维复合材料的拉伸模量。

2.2　经典层合板理论

假设混杂纤维复合材料每一层材料的性质满足经典层合板理论的假设，即满足平面应力假设、直法线假设、小变形和线弹性假设。通过单层材料的工程弹性常数，可以估算对称混杂纤维复合材料的拉伸模量。具体过程如下：

已知每层材料的工程弹性常数 E_1、E_2、ν_{12}、纵横剪切刚度 G_{12} 及铺层角度 θ。假设层合板共有 n 层，并且每层的厚度为 h_k。通过计算可以得出混杂层合板的面内刚度系数为

$$A_{ij}=\sum_{k=1}^{n}(\overline{Q}_{ij})_k h_k \quad i=1,2,3;\ j=1,2,3 \tag{4}$$

式中：$\overline{Q}_{ij}$ 为转换刚度矩阵的分量，而转换刚度矩阵 $\overline{\boldsymbol{Q}}$ 则可以由每层材料的正轴刚度矩阵 $\boldsymbol{Q}$ 及角度转换矩阵 $\boldsymbol{T}$ 得出。由于混杂纤维复合材料含有 2 种或 2 种以上的组分材料，每种组分材料的工程弹性常数均有所不同，因此，必然导致每层的正轴刚度矩阵 $\boldsymbol{Q}$ 有所不同。在本文的计算过程中，认为组成混杂层合板的 2 种材料的性能在层合板中没有变化，与单层板一致。在求解混杂层合板的面内刚度系数时，仍然采用式(4)进行计算。

最终可以得到正则化后 x 向的弹性模量为

$$E_x=\frac{1}{ta_{11}} \tag{5}$$

式中：t 为层合板的总厚度；$\boldsymbol{a}$ 为拉伸刚度矩阵 $\boldsymbol{A}$ 的逆矩阵，a_{11} 为 $\boldsymbol{a}$ 的分量。采用经典层合板理论得到的多向混杂纤维复合材料拉伸模量实验值与理论值对比如表 5 所示。可以看出，经典层合板理论计算结果与实验值相比，表现出一定的误差，并且 P06 组和 P07 组的误差较大，均超过了 20%，这可能是因为 P06 组和 P07 组的 0°铺层的碳纤维含量较少或是总的碳纤维含量较少，而导致实验所得的拉伸模量较低，此种情况下，似乎 0°铺层碳纤维的含

http://fhclxb.buaa.edu.cn

赠阅 复合材料学报

表 5 多向混杂纤维复合材料拉伸模量实验值与理论值对比

Table 5 Comparison of experimental values and theoretical values of tensile modulus for multi-directional hybrid fiber composites

Ply label	Experimental value/GPa	Theoretical value/GPa
P01	35.64	39.7
P02	31.75	36.3
P03	44.08	46.7
P04	42.64	47.5
P05	34.02	35.6
P06	19.17	24.7
P07	24.32	33.7

量对整个层合板的拉伸模量影响并非像其他铺层那么明显。

针对这种结果，笔者对多向混杂纤维复合材料的拉伸模量进行修正。1.2 节已经研究了单向混杂纤维复合材料中混杂比和分散度对拉伸模量的影响，并且得出了修正公式。在经典层合板理论的基础上，考虑分散度和混杂比的影响，可以对多向混杂纤维复合材料拉伸模量进行预估：

$$E_{\mathrm{pre}} = \left[1 + \frac{\varphi^2}{4} + \frac{1}{2}K(v^2 - v)\right]E_1 \tag{6}$$

采用式(6)对多向混杂纤维复合材料的拉伸模量进行估算，并与经典层合板理论进行对比，结果如表 6 所示。可以看出，采用本方法预估的拉伸模量比采用经典层合板理论估算的拉伸模量值更接近于实验值，误差均有较大幅度的减小，其中 P01 组、P02 组和 P06 组误差均减小了 10%左右，P03 组和 P05 组本身误差就较小，但采用本文的方法，也能降低估算值的误差。由此可见，本文所述方法对多向混杂纤维复合材料的拉伸模量有一定的修正作用，计算结果证明了本文所提出的公式的正确性。

表 6 多向混杂纤维复合材料拉伸模量估算结果

Table 6 Estimation results of tensile modulus for multi-directional hybrid fiber composites

Ply label	Experimental value/GPa	Theoretical value/GPa	Theoretical error/%	Estimated value/GPa	Estimated error/%
P01	35.64	39.7	+11.39	35.92	0.77
P02	31.75	36.3	+14.33	32.35	−1.90
P03	44.08	46.7	−5.94	44.66	−1.31
P04	42.64	47.5	−11.40	44.58	−4.54
P05	34.02	35.6	−4.64	33.33	2.02
P06	19.17	24.7	−28.85	22.01	−14.84
P07	24.32	33.7	−38.67	32.86	−35.10

3 结 论

通过对单向混杂纤维复合材料的实验结果进行分析，得到了混杂比和分散度对拉伸模量的影响规律，并提出了一种估算单向混杂纤维复合材料拉伸模量的方法。基于混杂比和分散度对拉伸模量的影响规律，对多向混杂纤维复合材料的拉伸模量进行修正，得到了较为理想的结果，证明了本方法的可行性，得到以下结论。

(1) 混杂纤维复合材料的拉伸模量与混杂比和分散度相关，并且拉伸模量随分散度增大而增加。

(2) 针对单向和多向混杂纤维复合材料的拉伸模量，分别对混合定律及经典层合板理论计算公式进行了修正，该修正公式能够反映分散度系数、混杂比和界面数等对混杂效应的影响，获得了更接近实验结果的拉伸模量预报值。

http://fhclxb.buaa.edu.cn

参考文献：

[1] 沈观林，胡更开. 复合材料力学[M]. 北京：清华大学出版社，2006：172.
SHEN G L，HU G K. Mechanics of composite material[M]. Beijing：Tsinghua University Press，2006：172 (in Chinese).

[2] MANDERS P W，BADER M G. The strength of hybrid glass/carbon fibre composites[J]. Journal of Materials Science，1981，16(8)：2233-2245.

[3] 张梅. 单向芳纶/玻璃纤维混杂复合材料板材拉伸性能研究[J]. 玻璃钢/复合材料，2007，197(6)：35-37.
ZHANG M. Tensile property study of unidirectional Kevlar/glass fiber hybrid composites[J]. Fiber Reinforced Plastics/Composites，2007，197(6)：35-37 (in Chinese).

[4] 李卫东，曹海琳，魏斌，等. BF/CF 层间混杂结构对复合材料性能影响[J]. 热固性树脂，2009，24(5)：39-43.
LI W D，CAO H L，WEI B，et al. Effect of CF/BF interlaminated hybrid structure on composite properties[J]. Thermosetting Resin，2009，24(5)：39-43 (in Chinese).

[5] ZHANG Y, LI Y, MA H, et al. Tensile and interfacial properties of unidirectional flax/glass fiber reinforced hybrid composites[J]. Composites Science and Technology, 2013, 88(14): 172-177.

[6] 曾金芳，王庭武，丘哲明，等. F-12/CF 混杂复合材料纵向拉压性能研究[J]. 宇航材料工艺，2001，31(1)：19-23.
ZENG J F, WANG T W, QIU Z M, et al. A study on tensile and compressive properties of F-12 aramid fiber and carbon fiber hybrid composites[J]. Aerospace Materials & Technology, 2001, 31(1): 19-23 (in Chinese).

[7] 吴辉琴，田毅，程建棚，等. CFRP/GFRP 混杂纤维拉伸性能试验研究[J]. 广西工学院学报，2011，22(1)：35-38.
WU H Q, TIAN Y, CHENG J P, et al. An experimental study on the tensile properties of CFRP/GFRP hybrid composites[J]. Journal of Guangxi University of Technology, 2011, 22(1): 35-38 (in Chinese).

[8] SWOLFS Y, GORBATIKH L, VERPOEST I. Fibre hybridisation in polymer composites: A review[J]. Composites Part A: Applied Science and Manufacturing, 2014, 67(12): 181-200.

[9] 张普，朱虹，孟少平，等. CFRP/BFRP 混杂效应试验研究和理论分析[J]. 工业建筑，2011，41(3)：103-107.
ZHANG P, ZHU H, MENG S P, et al. Theoretical analysis and test research on hybrid effect of CFRP/BFRP hybrid fiber [J]. Industrial Construction, 2011, 41(3): 103-107 (in Chinese).

[10] 何小兵，曹勇，严波，等. GFRP/CFRP 层间混杂纤维复合材料极限拉伸性能[J]. 重庆交通大学学报（自然科学版），2013，32(6)：1153-1156.
HE X B, CAO Y, YAN B, et al. Ultimate tensile performance of interplay hybrid GFRP/CFRP composite[J]. Journal of Chongqing Jiaotong University (Natural Science), 2013, 32(6): 1153-1156 (in Chinese).

[11] 田跃飞，蔡江勇，王淑琴. 混杂 FRP 复合材料混杂效应的计算. 中国科技论文在线 (2009-04-22)[2015-03-06]. http://www.paper.edu.cn.
TIAN Y F, CAI J Y, WANG S Q. Calculation of hybrid effect of hybrid FRP composite materials. China Science-Paper Online (2009-04-22) [2015-03-06]. http://www.paper.edu.cn.

[12] American Society for Testing and Materials International. Standard guide for preparation of flat composite panels with processing guidelines for specimen preparation: ASTM D5687/D5687-95 (02)[S]. West Conshohocken: ASTM International, 2002.

[13] American Society for Testing and Materials International. Standard test method for tensile properties of polymer matrix composite materials: ASTM D3039/D3039M-00[S]. West Conshohocken: ASTM International, 2000.

http://fhclxb.buaa.edu.cn

Tensile stiffness of hybrid fiber composites

XU Huanhuan, GU Xingjin*, LI Chen

(State Key Laboratory of Mechanics and Control of Mechanical Structures, Nanjing University of Aeronautics and Astronautics, Nanjing 210016, China)

Abstract: The tensile stiffness of unidirectional and multi-directional hybrid fiber composites was studied. The influence of hybrid ratio and dispersion degree on hybrid effect was considered on basis of hybrid law and the prediction formula of the tensile modulus of unidirectional hybrid fiber composites was proposed. Tensile modulus of multi-directional hybrid fiber composites was obtained by experiment and estimated with the classical laminate theory. Based on the effects that hybrid ratio and dispersion degree have on the tensile modulus, the estimation formula of tensile modulus of multi-directional hybrid fiber composites was corrected. The result shows that the tensile modulus of hybrid fiber composites relates to the hybrid ratio and dispersion degree, the increase of dispersion degree can improve the longitudinal tensile modulus of unidirectional hybrid fiber composites to some extent. The tensile modulus dotained by classical laminate theory has an error compared with the experiment value, while by using the proposed formula, the tensile modulus of hybrid fiber composites can be estimated more exactly.

Keywords: hybrids; composites; tensile; stiffness; modified formula

复合材料学报
Acta Materiae Compositae Sinica
第 33 卷 第 2 期 2月 2016 年
Vol. 33 No. 2 February 2016
DOI：10.13801/j.cnki.fhclxb.20150624.001

赠阅 复合材料学报

带口盖加筋复合材料壁板剪切性能

全下文载

郭俊，关志东*，黎增山，卓越
（北京航空航天大学 航空科学与工程学院，北京 100083）

摘 要： 采用试验和有限元方法研究了带口盖加筋复合材料壁板的剪切性能。在带口盖加筋复合材料壁板有限元模型的基础上，去掉口盖，对不带口盖的大开口加筋复合材料壁板进行了有限元模拟分析，以此研究口盖对带口盖加筋复合材料壁板的影响。试验和数值计算结果表明：当达到屈曲载荷时，带口盖加筋复合材料壁板各个区域同步发生屈曲，最终破坏位置位于加强筋条以外的复合材料壁板区域；去掉口盖后，结构的刚度以及承载能力降低，结构的应力集中点以及损伤起始位置均发生变化，破坏时失稳形式无明显变化，均为局部失稳。

关键词： 口盖；加筋；复合材料；剪切试验；有限元分析
中图分类号： TB330.1 **文献标志码：** A **文章编号：** 1000-3851(2016)02-0399-09

复合材料以其比强度高和比模量高等诸多优点，被广泛应用于航空航天领域，且带加筋的复合材料壁板是飞机上的常见结构。而飞行器结构内部经常需要布置电机或者其他机械设备，出于设备安装、检查维修等的考虑，经常需要在复合材料结构表面设置不同尺寸的开口。而开口将切断纤维并引起复合材料结构刚度以及强度的下降，大幅度削减结构的承载能力。

对于带有开口的复合材料结构性能的研究一直是国内外相关工作人员研究的重点，Yuo 等[1]对剪切载荷下含有开口的层合板进行了试验和数值分析，评估了不同开口形状对层合板应力分布以及屈曲行为的影响。文献[2-4]利用有限元方法研究了开口形状以及开口尺寸对面内拉伸或压缩载荷下的含开口平板屈曲载荷的影响，该研究发现含有圆形开口的平板比含有方形开口的平板具有更高的承载能力。Kumar 和 Singh[5]对含有开口的复合材料层合板进行了稳定性和破坏性分析，发现破坏首先发生在层合板外边缘以及开口边缘。Singh 和 Kumar[6-7]主要研究了层合板铺层以及载荷方向对剪切载荷作用下开口层合板屈曲和后屈曲行为的影响。Li 等[8]利用实验以及数值模拟方法研究了大开口复合材料层合板的损伤机制，其研究结果表明大开口边缘存在很强的应力集中现象并且损伤发生在开口边缘。文献[9-11]研究了含孔复合材料层合板孔边的应力集中问题，并针对含孔有限宽复合材料层合板的应力集中问题，提出了一种计算孔边应力集中因子的方法。罗楚养等[12]利用有限元法对复合材料蒙皮-加筋大开口结构进行了优化设计，发现同等条件下优先考虑低而密的筋条布置。

上述研究大多只针对中小开口层合板，很少涉及大开口加筋复合材料壁板的研究，并且很少有带口盖加筋复合材料壁板的研究。因此研究带口盖加筋复合材料壁板的剪切性能具有重要意义。并且口盖会对结构的力学特性产生重要影响，因此研究口盖对整体结构的影响也具有重要的价值。

笔者以带口盖加筋复合材料壁板为研究对象，通过试验和有限元方法对其在纯剪切载荷作用下的力学特性进行了研究和探索，然后结合有限元分析研究了口盖对结构力学特性的影响。

1 试验对象及方法

1.1 试验对象

试验件为带口盖加筋复合材料壁板，其中横向和纵向均布置有加强筋条，厚度均为 2 mm。壁板中间设置了直径 $D=200$ mm 的圆形开口，开口上有口盖。加强筋条和口盖与复合材料壁板的连接为螺栓

收稿日期： 2015-03-10；**录用日期：** 2015-06-09；**网络出版时间：** 2015-06-24 10:46
网络出版地址： www.cnki.net/kcms/detail/11.1801.TB.20150624.1046.001.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： *郭俊，关志东，黎增山，等. 带口盖加筋复合材料壁板剪切性能[J]. 复合材料学报，2016，33(2)：399-407. GUO J，GUAN Z D，LI Z S，et al. Shear properties of composite stiffened panel with cover[J]. Acta Materiae Compositae Sinica，2016，33(2)：399-407 (in Chinese).*

http://fhclxb.buaa.edu.cn

增阅 复合材料学报

连接，并且横纵加强筋条之间采用角片连接，角片与加强筋条之间采用螺栓连接。图 1 为带口盖加筋复合材料壁板试验件示意图。结构所用材料分为 2 种，分别为壁板所用复合材料以及口盖、筋条和角片所用铝合金，其性能见表 1。表 1 中，对于复合材料，E_{11} 为 1 方向模量，E_{22} 为 2 方向模量，G_{12} 为 12 方向剪切模量，ν_{12} 为泊松比，X^T、X^C、Y^T、Y^C、S_{12} 分别为纵向拉伸、纵向压缩、横向拉伸、横向压缩、剪切强度；对于铝合金，ρ 为密度，E 为弹性模量，μ 为其泊松比。

由于开口会切断大面积纤维，所以需在开口周围进行局部蒙皮加厚，而且与口盖连接的复合材料壁板区域以及夹持边均为薄弱区域，所以也需要进行补强设计。根据结构不同区域的厚度以及铺层方式的不同，可将其划分为 4 个区域，区域划分及带口盖加筋复合材料壁板试验件尺寸如图 2 所示。不同区域厚度及铺层方式在表 2 中给出。

表 1　带口盖加筋复合材料壁板中复合材料及铝合金材料性能

Table 1　Material properties of composite and aluminum alloy in composite stiffened panel with cover

Composite	E_{11}/GPa	E_{22}/GPa	G_{12}/GPa	ν_{12}	
	125	9.48	4.77	0.323	
	X^T/MPa	X^C/MPa	Y^T/MPa	Y^C/MPa	S_{12}/MPa
	1 689	1 213	51.5	206	131
Aluminm alloy	ρ/(kg·m^{-3})	E/GPa	μ		
	27 000	68	0.3		

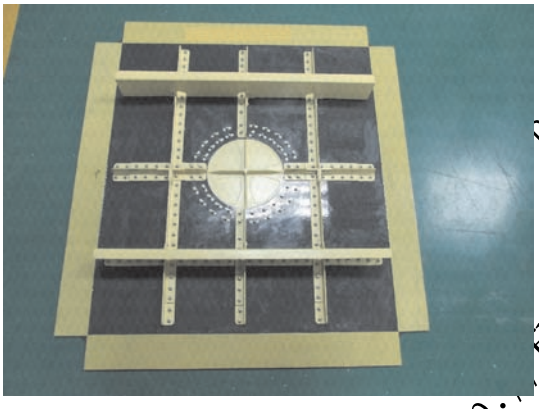


图 1　带口盖加筋复合材料壁板试验件示意图

Fig. 1　Schematic of test specimen for composite stiffened panel with cover

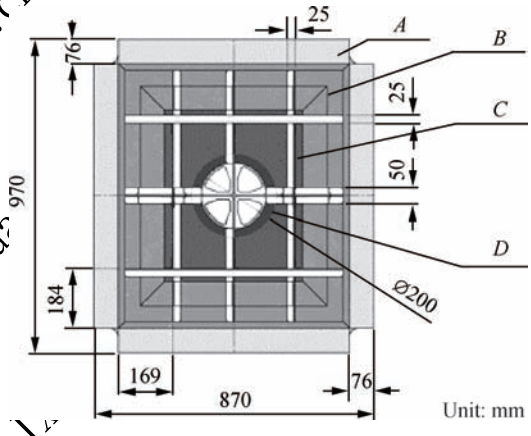


图 2　区域划分及带口盖加筋复合材料壁板试验件尺寸

Fig. 2　Regional division and dimension of specimen for composite stiffened panel with cover

表 2　带口盖加筋复合材料壁板不同区域厚度及铺层方式

Table 2　Thickness and ply sequences of composite stiffened panel with cover in different regions

Region	Thickness/mm	Ply sequence
A, *C*	5.75	$[45/90/-45/0/-45/90/45/0/45/90/-45/0/45/90_2/-45/0_2/-45/90/-45/0_2]_s$
B	2.00	$[45/90/-45/0/-45/90/45/0]_s$
D	2.75	$[45/90/-45/0/45/-45/90/-45/0/45/0]_s$

1.2　加载系统

试验件四边简支，承受纯剪切载荷作用。剪切载荷可以由对角拉伸或压缩施加在试验件上。基于这种思想设计了试验夹具，在试验过程中施加拉伸载荷，并且通过螺栓传载到试验件上。为了避免加载过程中螺栓孔发生挤压破坏，试验件边框区域正反两面分别粘贴有与边框同等面积且厚度为 3 mm 的加强片。夹具所有零件均采用高强度钢制造，以保证在加载过程中不发生变形。夹持系统如图 3(b)所示。

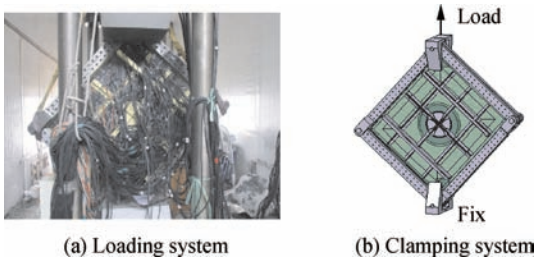


图 3　带口盖加筋复合材料壁板试验加载系统和夹持系统

Fig. 3　Loading system and clamping system of test for composite stiffened panel with cover

http://fhclxb.buaa.edu.cn

赠阅 复合材料学报

试验采用的加载设备为济南试金公司的 WAW-2000A 型电液伺服万能试验机，最大载荷为2 000 kN，试验中固定加载速率为 1.0 mm/min。加载系统如图 3(a)所示。

1.3 测量手段

对试验件重点位置布置应变片来监测加载过程中试验件的局部变形。一般而言，试验件承受剪切载荷时会发生屈曲，这时同一位置正反 2 面的应变会有显著差别，所以在同一位置的正反 2 面均布置应变片来检测试验件的屈曲状态。根据试验件的受力情况及前期分析结果，对应变测量点进行了优化分布，共设 120 个应变测量传感器。

2 试验结果与分析

共进行 2 组试验，带口盖加筋复合材料壁板剪切试验结果见表 3。标准差及离散系数表明试验具有良好的重复性。本文中选取 1 号试验件来进行试验结果分析。

2.1 稳定性结果

由于试验测得的应变数据量比较庞杂，所以只列出了典型位置的载荷-应变曲线来研究带口盖加筋复合材料壁板的屈曲和后屈曲行为。对于受剪切载荷复合材料结构，±45°铺层是主要承载层。图 4 为上端加强筋条、口盖以及加强筋条以外带口盖加筋复合材料壁板试验件关键测点 45°方向的载荷-应

表 3 带口盖加筋复合材料壁板剪切试验结果

Table 3 Results of shear test for composite stiffened panel with cover

Specimen code	Failure load/kN	Average failure load/kN	Standard deviation	Coefficient of variation
1	348.97	357.60	5.11	0.015
2	356.20			

http://bxb.buaa.edu.cn

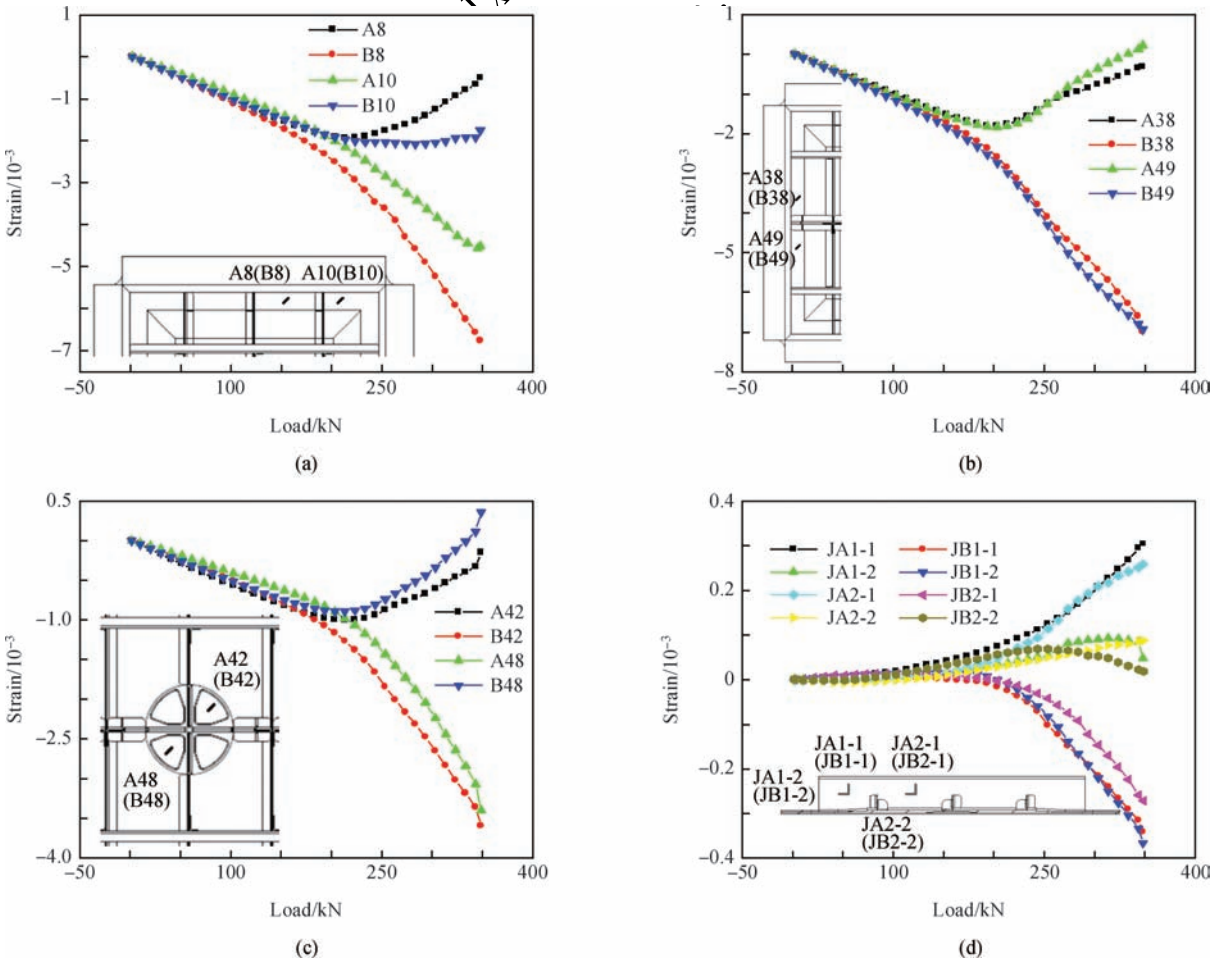


图 4 带口盖加筋复合材料壁板试验件关键测点 45°方向的载荷-应变曲线

Fig. 4 Load-strain curves corresponding to key testing points of composite stiffened panel specimen with cover along 45° direction

变曲线。

图 4(a)中测点位于试验件上端复合材料壁板上，测点 A8 和 A10 布置于壁板正面，测点 B8 和 B10 布置于壁板反面对应位置；图 4(b)中测点位于试验件左端复合材料壁板上，测点 A38 和 A49 布置于壁板正面，测点 B38 和 B49 布置于壁板反面对应位置；图 4(c)中测点位于试验件口盖上，测点 A42 和 A48 布置于口盖正面，测点 B42 和 B48 布置于口盖反面对应位置；图 4(d)中测点位于试验件上端金属加强筋条腹板上，测点 JA1-1、JA1-2、JA2-1 和 JA2-2 布置于加强筋条腹板一侧，测点 JB1-1、JB1-2、JB2-1 和 JB2-2 布置于加强筋条腹板另一侧对应位置。由图 4(a)可知：试验加载初期，特定位置正反 2 面应变数据重合良好，在达到 199.5 kN 之后，特定位置正反 2 面应变数据发生分叉且向相反方向发展，表明此时该点发生屈曲，屈曲载荷为 199.5 kN。由图 4(a)～图 4(c)试验结果可知，结构不同区域均出现局部屈曲。对比图 4(a)、图 4(b)和图 4(c)可知：口盖和筋条以外复合材料壁板均发生屈曲且屈曲载荷一样，但是当发生屈曲时，口盖上应变比筋条以外复合材料壁板应变小，这说明复合材料壁板变形比口盖处变形大，壁板区域为危险区域，这与最后筋条外壁板发生破坏的现象一致。图 4(d)表明：当壁板发生屈曲时，壁板上的弯矩将引起加强筋条发生扭转，且在外侧扭转最严重，并且试验件破坏时加强筋条应变远未达到材料的屈服应变，所示试验件破坏是由壁板失稳导致的破坏，而不是由于加强筋条失稳导致的破坏。

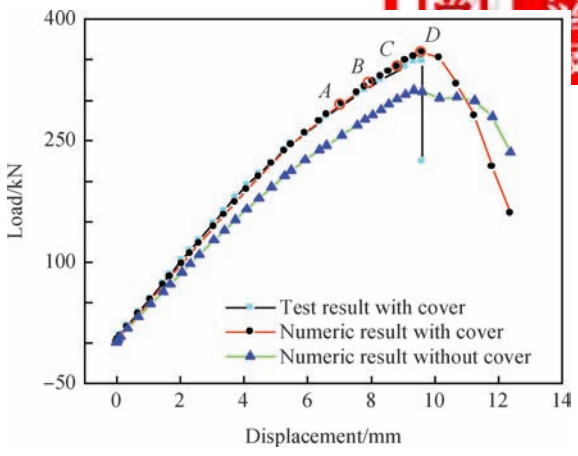


图 5　带/不带口盖加筋复合材料壁板不同模型试验与数值模拟载荷-位移曲线

Fig. 5　Load-displacement curves of test and numerical simulation for different models of composite stiffened panel with/without cover

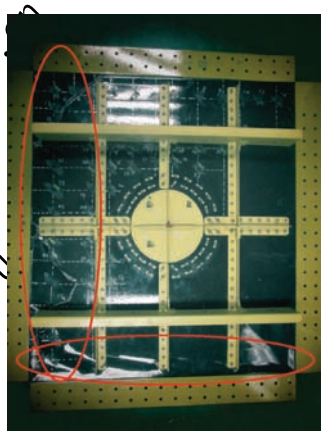


图 6　带口盖加筋复合材料壁板试验件最终破坏模式照片

Fig. 6　Photograph of final failure mode for composite stiffened panel specimen with cover

2.2　后屈曲承载能力及破坏模式

试验件发生局部失稳后，试验件的承载能力并未下降，此时结构进入了后屈曲承载阶段。当加载到试验件的极限承载能力时，试验件发生破坏，丧失承载能力，载荷下降，试验结束。试验件的破坏载荷见表 3，图 5 为带/不带口盖加筋复合材料壁板不同模型试验与数值模拟载荷-位移曲线，试验件最终破坏模式照片如图 6 所示。破坏位置位于加强筋条以外的复合材料壁板上，复合材料壁板在破坏处发生撕裂。

3　有限元数值模拟

3.1　复合材料损伤模型

本模型选用 ABAQUS 内嵌的二维 Hashin 准则作为复合材料损伤判据，以判断复合材料试验件层内损伤的发生。Hashin 准则将复合材料的层内失效分为基体失效和纤维失效，主要包括以下几种失效模式：

$$\text{纤维拉伸：}\left(\frac{\sigma_{11}}{X^{\mathrm{T}}}\right)^2+\alpha\left(\frac{\tau_{12}}{S^{\mathrm{L}}}\right)\geqslant 1 \tag{1}$$

$$\text{纤维压缩：}\left(\frac{\sigma_{11}}{X^{\mathrm{C}}}\right)^2\geqslant 1 \tag{2}$$

$$\text{基体拉伸：}\left(\frac{\sigma_{22}}{Y^{\mathrm{T}}}\right)^2+\left(\frac{\tau_{12}}{S^{\mathrm{L}}}\right)^2\geqslant 1 \tag{3}$$

$$\text{基体压缩：}\left(\frac{\sigma_{22}}{2S^{\mathrm{T}}}\right)^2+\left[\left(\frac{Y^{\mathrm{C}}}{2S^{\mathrm{T}}}\right)^2-1\right]\frac{\sigma_{22}}{Y^{\mathrm{C}}}+\left(\frac{\tau_{12}}{S^{\mathrm{L}}}\right)^2\geqslant 1 \tag{4}$$

http://fhclxb.buaa.edu.cn

式中：σ_{11} 和 σ_{22} 为正应力；τ_{12} 为剪切应力；α 为剪切对纤维拉伸破坏的贡献因子；S^{T} 和 S^{L} 分别为纵向剪切和横向剪切强度。当正应力以及切应力满足式(1)～式(4)所示失效判定条件时，即认为复合材料在对应方向上出现对应损伤。

损伤起始发生后，材料进入损伤演化阶段，材料刚度逐渐下降，直至刚度为 0，代表损伤区域完全破坏。本模型采用基于能量的线性损伤演化法则，复合材料双线性损伤演化模型如图 7 所示。图中当量位移 δ_{eq}^{0} 为某一模式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}，σ_{eq}^{0} 为某一模式损伤起始时的应力。

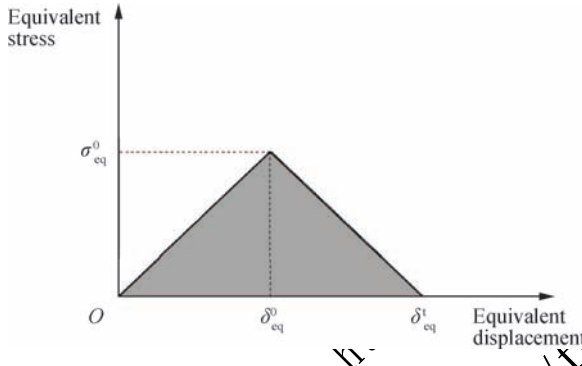


图 7　复合材料双线性损伤演化模型

Fig. 7　Bilinear damage evolution mode of composites

3.2　有限元模型

采用 ABAQUS 软件建立了带口盖加筋复合材料壁板的有限元模型，来进行剪切载荷作用下该结构的有限元仿真分析。有限元模型的几何尺寸、材料属性和铺层信息与 1.1 节中介绍的保持一致。采用 ABAQUS 软件中的 S4R 壳单元来模拟复合材料壁板、筋条、口盖以及连接角片，B31 梁单元来模拟剪切试验中的刚性夹具。模型中，筋条与角片以及筋条与复合材料壁板的连接采用 Tie 约束，口盖与复合材料壁板的连接螺栓采用 Fasteners 来模拟，梁与复合材料壁板的连接采用 Tie 约束，梁与梁之间采用 MPC 中的 Pin 约束。模型中共有 19 945 个壳单元，40 个梁单元。

模型边界条件为：约束模型中 4 个边的 z 向位移，对其中一个对角点施加固支约束，然后在沿对角线上的另一个对角点施加拉伸位移载荷，边界条件如图 8 所示。图中 F 即为所施加的位移载荷。

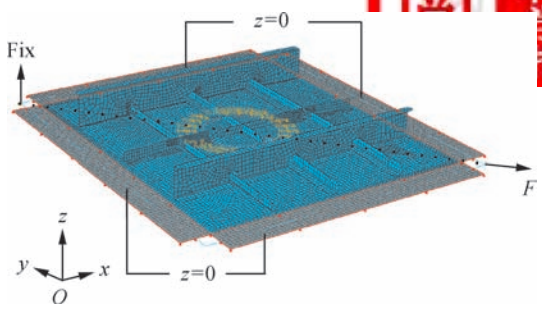


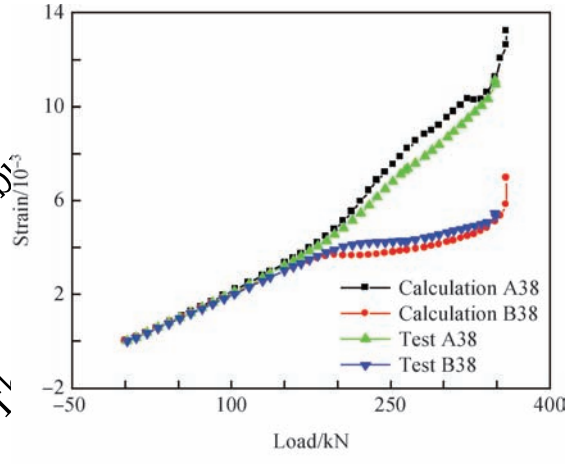
图 8　带口盖加筋复合材料壁板边界条件

Fig. 8　Boundary conditions of composite stiffened panel with cover

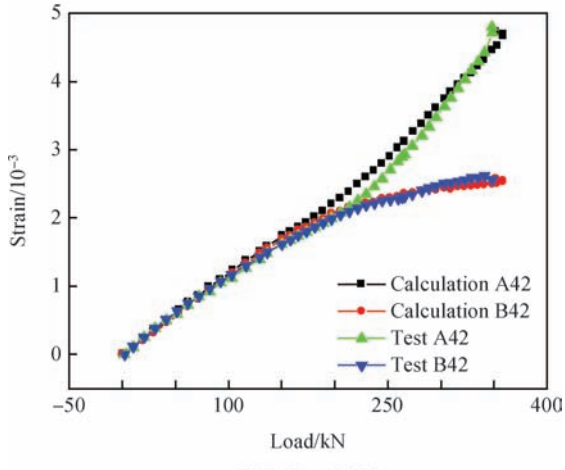
4　计算结果

4.1　计算与试验结果对比

图 9 为带口盖加筋复合材料壁板特定点试验与



(a) A38 and B38



(b) A42 and B42

图 9　带口盖加筋复合材料壁板特定点试验与计算得到的应变-载荷曲线对比

Fig. 9　Strain-load curve comparison of test and calculation at specific locations for composite stiffened panel with cover

http://fhclxb.buaa.edu.cn

赠阅 复合材料学报

计算得到的应变-载荷曲线对比。图中所示应变为该点剪切应变，可知，该点试验所得载荷-位移曲线与计算所得载荷-位移曲线吻合良好。由图 5 带口盖加筋复合材料壁板的有限元模型计算所得的载荷-位移曲线可知，计算所得载荷-位移曲线与试验所得吻合良好，计算所得最终破坏载荷见表 4，与试验所得最终破坏载荷误差仅为 2.86%。图 10 为破坏模式计算结果，其与图 6 中所示的破坏位置一致，可见计算模型可以较准确地模拟试验件真实受载状况下的力学响应。因此，可以通过有限元模型进一步研究带口盖加筋复合材料壁板承受剪切载荷作用下的力学行为。

由于在复合材料中，纤维起着主要承载的作用，所以本文中只展示了加载过程中纤维损伤扩展的过程。由有限元模型可知，应力集中区域位于与筋条末端相接触的复合材料壁板处。图 11 为带口盖加筋复合材料壁板剪切加载过程中的纤维损伤扩展过程，各分图与图 5 中计算所得带口盖加筋复合材料壁板载荷-位移曲线上各点相对应，图中显示了当前载荷占极限承载载荷的百分比(p)。由图 11 可知，纤维损伤起始于应力集中点，然后随着载荷的增加，损伤沿着近似为直线的路径扩展至位于中间位置的横向筋条处，然后以筋条末端为起始点沿着 45°方向进行扩展，最终随着壁板出现大面积损伤结构失去承载能力，载荷下降。所以与筋条末端相接触的壁板区域为危险区域，在此类结构设计中需要引起注意。

表 4　带口盖和不带口盖加筋复合材料壁板最终破坏载荷试验和数值计算结果

Table 4　Test and numerical calculation results of ultimate failure loads for composite stiffened panel with cover and without cover

Specimen type	Test failure load/kN	Numberical calculation failure load/kN	Error/%
With cover	348.97	358.94	2.86
Without cover		312.27	

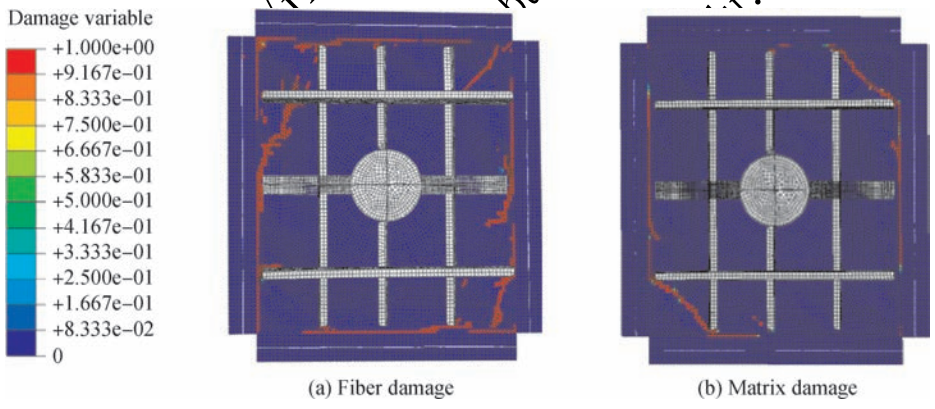


图 10　带口盖加筋复合材料壁板试验件破坏模式计算结果

Fig. 10　Calculation results of failure modes for composite stiffened panel specimens with cover

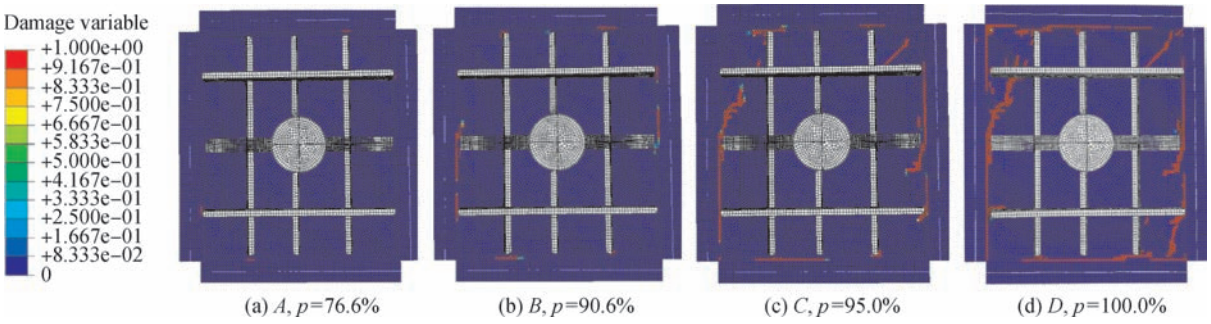


图 11　带口盖加筋复合材料壁板剪切加载过程中的纤维损伤扩展过程

Fig. 11　Fiber damage propagation process during loading procedure of shear on composite stiffened panel with cover

赠阅 复合材料学报

4.2 口盖对力学特性的影响

为了研究口盖对带口盖加筋复合材料壁板力学特性的影响，本文对模型进行了修改，去掉口盖但是其余条件均不发生变化，然后对由此得到的不带口盖的大开口加筋复合材料壁板模型进行了有限元模拟分析。图 5 为 3 种模型的载荷-位移曲线，表 4 为 2 种模型对应的最终破坏载荷，可以看出去掉口盖后大开口加筋复合材料壁板的承载能力有所降低，其最终破坏载荷降低了 13.00%，同时，去掉口盖之后结构的刚度也明显下降。图 12 为带口盖和不带口盖加筋复合材料壁板应力分布的对比。可以看出，去掉口盖后结构应力集中点的位置发生了改变。可知，带口盖加筋复合材料壁板的应力集中点位于与加强筋条末端相接触复合材料壁板处，而去掉口盖后，应力集中点位于开口边缘，这是因为开口边缘为自由边，存在很高的应力集中，而口盖的存在对自由边提供了约束，有效减缓了应力集中现象[1]。图 13 为带口盖和不带口盖加筋复合材料壁板损伤起始点的对比。可以看出，去掉口盖后损伤起始点发生了改变。带口盖加筋复合材料壁板损伤起始点位于与加强筋条相接触的复合材料壁板处，而去掉口盖后，结构初始损伤发生在开口边缘，这也与应力集中点的位置相对应。图 14 为带口盖和不带口盖加筋复合材料壁板屈曲模态的对比。可以看出，口盖对加筋复合材料壁板的失稳形式影响不大，两种结构均表现为局部失稳，但在去掉口盖后，开口处失稳趋势较明显。

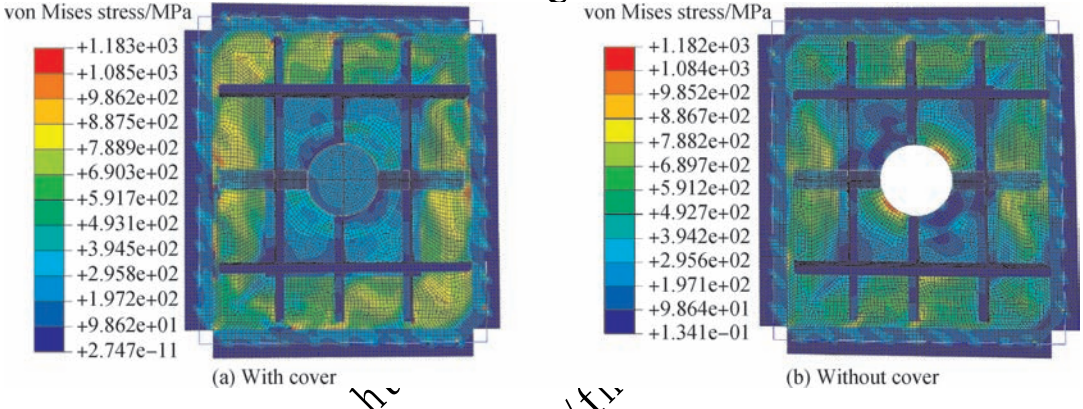


图 12 带口盖和不带口盖加筋复合材料壁板应力分布的对比

Fig. 12 Comparison of stress distributions for composite stiffened panels with cover and without cover

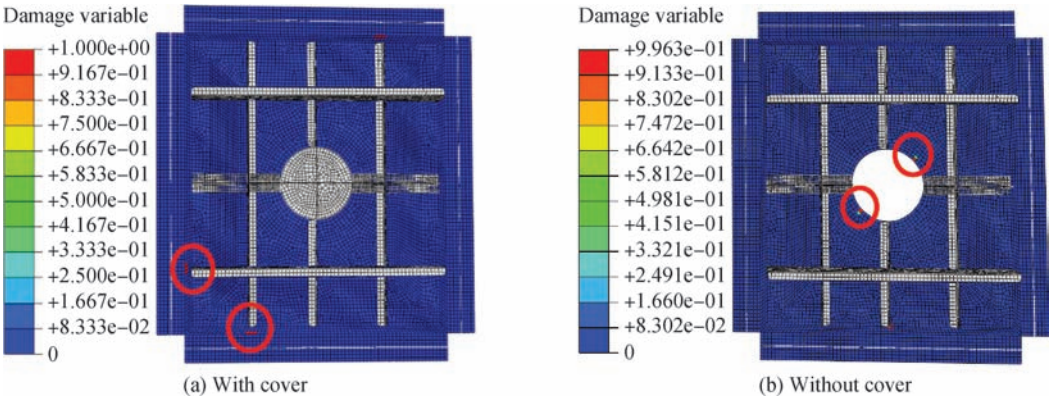


图 13 带口盖和不带口盖加筋复合材料壁板损伤起始点的对比

Fig. 13 Comparison of initial damage locations for composite stiffened panels with cover and without cover

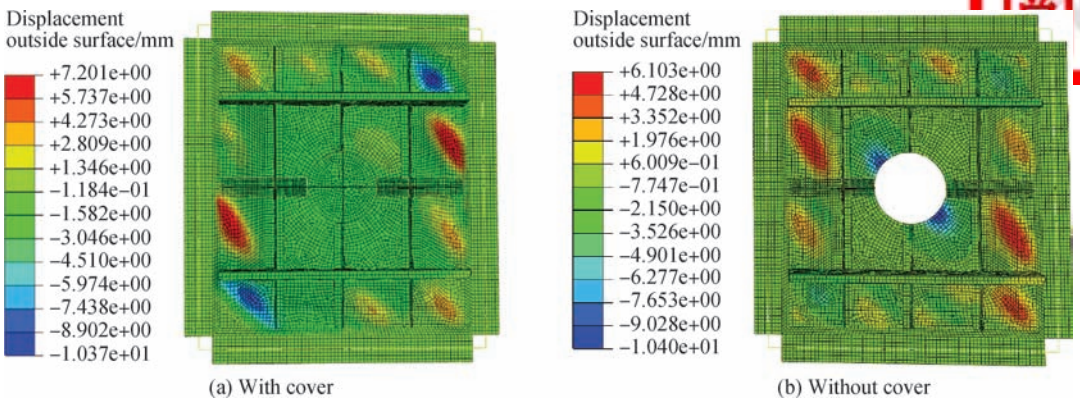


图 14　带口盖和不带口盖加筋复合材料壁板屈曲模态的对比

Fig. 14　Comparison of buckling modes for composite stiffened panels with cover and without cover

5　结　论

通过试验和有限元方法，分析了带口盖加筋复合材料壁板在剪切载荷作用下的承载能力以及失效模式，还分析了口盖对结构承载能力、应力集中点、损伤起始位置和破坏时失稳模式的影响，可以得出以下结论。

(1) 带口盖加筋复合材料壁板在承受剪切载荷作用时，被筋条分隔开的各个区域同步发生屈曲，损伤起始于与筋条末端相接触的复合材料壁板处，最终破坏位置位于加强筋条以外的壁板区域。

(2) 带口盖加筋复合材料壁板结构的最终破坏是由复合材料壁板失稳导致的，而不是由加强筋条失稳导致的。

(3) 有限元模型较好地模拟了带口盖加筋复合材料壁板的剪切破坏行为，可以为结构的进一步设计提供参考。

(4) 去掉口盖后，加筋复合材料壁板结构的刚度明显下降，承载能力也降低了 13.00%；结构的应力集中点以及损伤起始位置均发生变化，由与筋条末端相接触的壁板处转移到了开口边缘；破坏时失稳形式变化不大，均为局部失稳，但在去掉口盖后开口处失稳趋势较明显。

参考文献：

[1] GUO S J, ZHOU L, CHEUNG C W. Cutout reinforcements for shear loaded laminate and sandwich composite panels[J]. International Journal of Mechanics & Materials in Design, 2008, 4(2): 157-171.

[2] GHANNADPOUR S A M, NAJAFI A, MOHAMMADI B. On the buckling behavior of cross-ply laminated composite plates due to circular/elliptical cutouts[J]. Composite Structures, 2006, 75(1): 3-6.

[3] JAIN P, KUMAR A. Postbuckling response of square laminates with a central circular/elliptical cutout[J]. Composite Structures, 2004, 65(2): 179-185.

[4] KUMAR D, SINGH S B. Postbuckling strengths of composite laminate with various shaped cutouts under in-plane shear [J]. Open Journal of Composite Materials, 2010, 92(12): 2966-2978.

[5] KUMAR D, SINGH S B. Stability and failure of composite laminates with various shaped cutouts under combined in-plane loads[J]. Composites Part B: Engineering, 2012, 43 (2): 142-149.

[6] SINGH S B, KUMAR A. Postbuckling response and failure of symmetric laminates under in-plane shear[J]. Composites Science & Technology, 1998, 58(12): 1949-1960.

[7] KUMAR D, SINGH S B. Effects of boundary conditions on buckling and postbuckling responses of composite laminate with various shaped cutouts [J]. Composite Structures, 2010, 92(3): 769-779.

[8] LI X L, GAO W P, LIU W. Post-buckling progressive damage of CFRP laminates with a large-sized elliptical cutout subjected to shear loading[J]. Composite Structures, 2015, 128: 313-321.

[9] 韩小平，郭章新，朱西平，等. 含孔复合材料层合板孔边的应力集中[J]. 复合材料学报，2009，26(1)：168-173.
HAN X P, GUO Z X, ZHU X P, et al. Stress distribution near the opening and stress concentration for composite laminates with a circular opening[J]. Acta Materiae Compositae Sinica, 2009, 26(1): 168-173 (in Chinese).

[10] 许希武，孙良新，范绪箕. 多椭圆孔有限大复合材料层板的应力研究[J]. 力学学报，1995，27(增刊)：66-73.
XU X W, SUN L X, FAN X J. Research on stress of finite composite laminates with several elliptical holes[J]. Chinese Journal of Theorectical and Applied Mechanics, 1995, 27 (Suppl.): 66-73 (in Chinese).

http://fhclxb.buaa.edu.cn

赠阅 复合材料学报

[11] 王富生，张均然，霍世慧，等. 大开口复合材料加筋壁板稳定性分析[J]. 应用力学学报，2012，29(1)：93-97.
WANG F S，ZHANG J R，HUO S H，et al. Stability analysis on composite ribbed panel with large open-hole[J]. Chinese Journal of Applied Mechanics，2012，29(1)：93-97 (in Chinese).

[12] 罗楚养，熊峻江，益小苏，等. 复合材料蒙皮加筋大开口结构优化设计[J]. 材料工程，2011(4)：9-13.
LUO C Y，XIONG J J，YI X S，et al. Optimized design of composite skin-stiffened structure with large cutout[J]. Journal of Matetials Engineering，2011(4)：9-13 (in Chinese).

Shear properties of composite stiffened panel with cover

GUO Jun，GUAN Zhidong*，LI Zengshan，ZHUO Yue
(School of Aeronautic Science and Engineering，Beihang University，Beijing 100083，China)

Abstract：The shear properties of composite stiffened panel with cover were investigated through tests and finite element methods. Based on the finite element model of composite stiffened panel with cover and by removing cover，the finite element simulation analysis was conducted on large opening composite stiffened panel without cover to investigate the effects of cover on composite stiffened panel with cover. Test and numerical calculation results reflect that different regions of composite stiffened panel with cover buckles simultaneously and the final failure position is at the composite panel area outside the stiffeners. When the cover is removed，the rigidity and load-carrying capacity of structure get reduced，and the stress concentration point and location of the initial damage of structure both get shifted. The failure modes show no obvious change when failure，both are local buckling.

Keywords：cover；stiffener；composites；shear test；finite element analysis

http://fhclxb.buaa.edu.cn
http://fhclxb.buaa.edu.cn
http://fhclxb.buaa.edu.cn

复合材料学报
Acta Materiae Compositae Sinica
第 33 卷 第 2 期 2016 年 2 月
Vol. 33 No. 2 February 2016
DOI：10.13801/j.cnki.fhclxb.20150528.003

赠阅 复合材料学报

等腰梯形蜂窝芯玻璃钢夹芯板的面内压缩性能

全下文载

郑吉良，孙勇*，彭明军
（昆明理工大学 材料科学与工程学院，昆明 650093）

摘 要： 为研究等腰梯形蜂窝芯玻璃钢夹芯板面内压缩破坏机制，利用材料试验机对夹芯板面内压缩性能进行了试验测试，并开展了模拟研究。结果表明：夹芯板的面内压缩破坏方式主要有面板折断、夹芯板屈曲失稳和夹芯板中面板与蜂窝芯脱粘 3 种类型。面板为夹芯板面内压缩的主要承载构件，蜂窝芯对面板起到固支作用。面板结构参数与材料参数为影响夹芯板面内压缩抗压强度与抗压刚度主要因素，多数蜂窝芯的结构参数与材料参数对夹芯板面内压缩抗压强度的影响微弱，而个别蜂窝芯的结构参数对夹芯板面内压缩抗压刚度的影响比较显著。夹芯板体积一定时，随着蜂窝芯胞体单元数量的增加，夹芯板面内压缩的抗压强度与抗压刚度逐渐增大。

关键词： 等腰梯形蜂窝芯；抗压强度；抗压刚度；夹芯板；面内压缩
中图分类号： TB330.1 **文献标志码：** A **文章编号：** 1000-3851(2016)02-0408-10

蜂窝芯夹芯板是由上下蒙皮和周期性多孔蜂窝芯夹层构成的轻质结构材料，具有高比刚(强)度、隔热性与减振性等优异性能，被广泛应用于航空与航天等领域[1-4]。孙直等[5]研究了芳纶纤维增韧夹芯梁对面内压缩性能影响；Wang C 等[6]、Sun Z 等[7]、Sun S Y 和 Chen[8]建立了考虑短纤维增韧复合材料夹芯梁面内压缩界面破坏的数值分析模型；闫光等[9]对完整复合材料圆柱壳轴向压缩性能进行了试验与模拟研究；杨颜志等[10]设计了复合材料格栅圆柱筒的全尺寸轴压破坏试验，并提出了模拟复合材料圆柱筒的全尺寸轴压破坏过程的全壳体有限元法。井玉安等[11]对普碳钢蜂窝夹芯板进行了面内压缩试验，利用贴片法测量了试件的等效弹性模量、泊松比与抗压强度；Karagiozova 和 Yu[12]研究了六边形金属蜂窝芯夹芯板在双轴向面内压缩工况下的塑性变形方式。Wang A J 和 Mcdowell[13]研究了金属夹芯板面内压缩的抗压刚度与抗压强度；田爱平等[14]研究了泡沫铝-空心玻璃微珠复合材料在面内压缩工况下的弹性模量、屈服极限、比强度及比刚度等力学性能与空心玻璃微珠体积分数的关系。Onck 等[15]和 Tantikom 等[16]通过试验测试与数值计算分析发现当蜂窝芯体胞尺寸与试件尺寸相当时，试验测试结果依赖于蜂窝芯体胞尺寸，揭示了尺寸效应的存在及其影响；Zhang 和 Sun S P[17]开展了考虑尺寸效应影响的二维夹芯结构刚度优化设计。

上述蜂窝芯夹芯板中，夹芯的形式主要有正六边形、正方形、圆形及三角形等，而对 π 类蜂窝芯的研究资料很少。笔者研究的 π 类等腰梯形玻璃钢蜂窝芯是采用真空保压压力成型方法制作的，所得的蜂窝芯为整体结构，省略了传统蜂窝芯的粘结步骤，避免了个别蜂窝芯胞壁之间漏粘结的缺陷。笔者在面内压缩试验的基础上，建立等腰梯形蜂窝芯玻璃钢夹芯板面内压缩有限元模型，对其破坏机制进行分析，并研究试件结构参数及本体材料参数对夹芯板面内压缩力学性能的影响。

1 试样制备与试验方法

试件按照 GB/T 1454—2013《夹层结构侧压性能试验方法》[18]设计，夹芯板长度、宽度和厚度方向分别包含 9、6、1 个蜂窝芯格子。玻璃纤维布为双层单轴向排布，纤维布的长度为 1 160 mm，宽度为 900 mm，ARALDITELY 1564 SP 树脂用量为 775 g，AIRSTONE 3486 BLUE CI 胺类固化剂用

收稿日期： 2015-03-06；**录用日期：** 2015-05-07；**网络出版日期：** 2015-05-28 10:47
网络出版地址： www.cnki.net/kcms/detail/11.1801.TB.20150528.1047.003.html
通讯作者： 孙勇，硕士，教授，研究方向为蜂窝芯夹芯板复合材料制备工艺与性能。 E-mail：13518711157@139.com

引用格式： *郑吉良，孙勇，彭明军. 等腰梯形蜂窝芯玻璃钢夹芯板的面内压缩性能[J]. 复合材料学报，2016，33(2)：408-417.*
ZHENG J L，SUN Y，PENG M J. In-plane compressive properties for isosceles-trapezoid honeycomb core of glass steel sandwich panel[J]. Acta Materiae Compositae Sinica，2016，33(2)：408-417 (in Chinese).

http://fhclxb.buaa.edu.cn

量为 230 g，曼尼希碱用量为 60 g。

采用真空灌注方法对双层单轴向玻璃纤维布进行注胶，并在真空保压的状态下于 80 ℃恒温固化 8 h，制备玻璃纤维含量约为 70wt%的玻璃钢面板样品。首先，将双层单轴向纤维布平铺在下模具的上表面；然后，对纤维布进行刷胶；接着，将上模具与下模具缓慢合模，并真空保压 1 h；最后，在真空保压的状态下于 80 ℃恒温固化 8 h，得到等腰梯形玻璃钢蜂窝芯。图 1 为等腰梯形玻璃钢蜂窝芯的照片。蜂窝芯与面板用胶黏剂粘结成夹芯板结构。

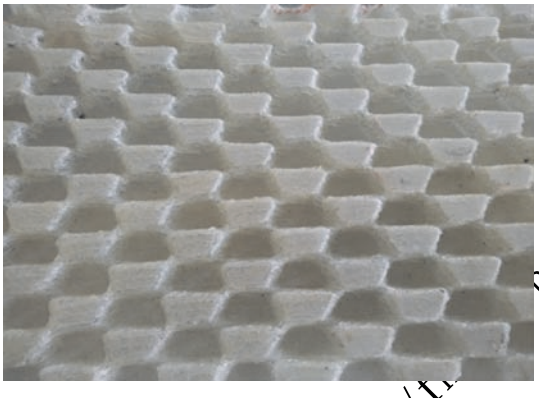


图 1　等腰梯形玻璃钢蜂窝芯的照片

Fig. 1　Photograph of isosceles-trapezoid glass steel honeycomb core

采用日本岛津公司的 MTS810-100kN 型万能材料试验机进行面内压缩试验，获得试件的应力-应变曲线，加载速度为 5 mm/min。试件破坏形式分为 3 种类型：面板折断、夹芯板屈曲失稳及夹芯板中面板与蜂窝芯脱粘。等腰梯形蜂窝芯玻璃钢夹芯板的面内压缩破坏方式如图 2 所示。

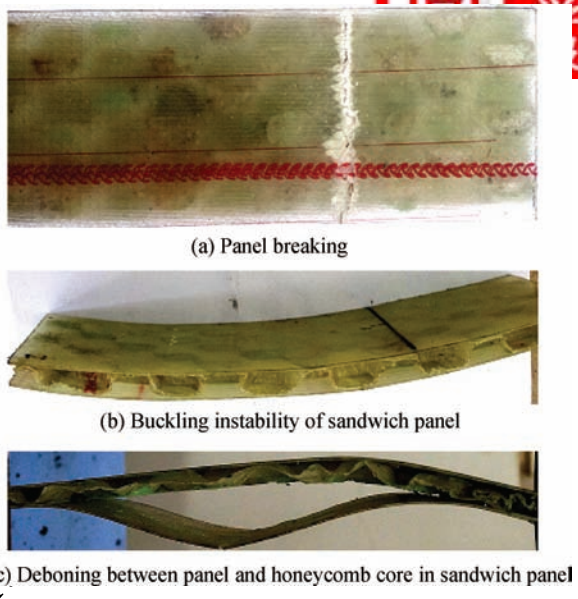


图 2　等腰梯形蜂窝芯玻璃钢夹芯板的面内压缩破坏方式

Fig. 2　In-plane compressive damage ways of isosceles-trapezoid honeycomb core of glass steel sandwich panels

2　有限元模拟

2.1　模型的建立

等腰梯形蜂窝芯玻璃钢夹芯板的结构如图 3(a)所示。根据试验规定的要求，在有限元软件 ANSYS 的结构分析模块中建立等腰梯形蜂窝芯玻璃钢夹芯板沿图 3(a)中 x 轴方向的面内压缩有限元模型。因主要研究面板折断与夹芯板屈曲失稳 2 种工况，所以选用有限元软件中的结构静力学模块对面板折断工况进行研究，应用对应材料力学中第四强度(等效应力)屈服强度理论计算夹芯板面内压缩的抗压强度；应用有限元软件中的屈曲分析模块计算夹芯板面内压缩屈曲失稳的抗压刚度。由于在等腰梯形玻璃钢蜂窝芯中单向纤维排布方向具有差异性，在蜂窝芯的 Part1 与 Part3 中单向纤维排布方向与图 3(a)中的 y 轴方向平行，而在蜂窝芯的

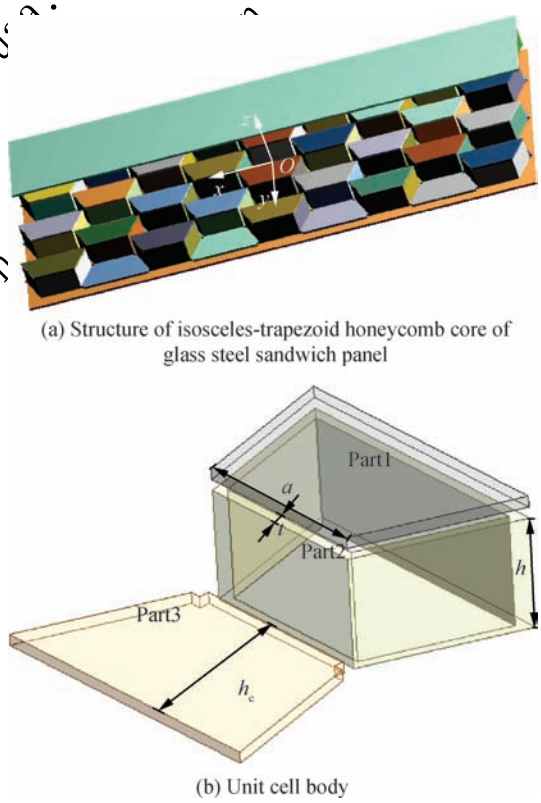


图 3　等腰梯形蜂窝芯玻璃钢夹芯板的结构及单元胞体

Fig. 3　Structure of isosceles-trapezoid honeycomb core of glass steel sandwich panel and unit cell body

http://fhclxb.buaa.edu.cn

Part2 中，单向纤维排布方向与图 3(a)中的 z 轴方向平行。在有限元分析时，给定蜂窝芯中 Part1、Part3 与 Part2 的本体材料参数不同，因此需要在有限元建模时就将等腰梯形玻璃钢蜂窝芯分成 3 部分。同时，面板中单向纤维排布方向与 x 轴方向平行。面板材料参数[19]给定为：弹性模量 E_x = 63.43 GPa、$E_y=E_z$ = 8.73 GPa，泊松比 $\nu_{xy}=\nu_{xz}$ = 0.263、ν_{yz} = 0.086，剪切模量 $G_{xy}=G_{xz}$ = 5.14 GPa、G_{yz} = 4.02 GPa。蜂窝芯中 Part1 与 Part3 的材料参数给定为：E_y = 63.43 GPa、$E_x=E_z$ = 8.73 GPa，$\nu_{xy}=\nu_{yz}$ = 0.263、ν_{xz} = 0.086，$G_{xy}=G_{yz}$ = 5.14 GPa、G_{xz} = 4.02 GPa。蜂窝芯中 Part2 材料参数给定为：E_z = 63.43 GPa、$E_x=E_y$ = 8.73 GPa，$\nu_{xz}=\nu_{yz}$ = 0.263、ν_{xy} = 0.086，$G_{xz}=G_{yz}$ = 5.14 GPa、G_{xy} = 4.02 GPa。

单元胞体如图 3(b)所示，其中：a 为等腰梯形上底边的长度；h_c 为等腰梯形的高度；h 为蜂窝芯中 Part2 的高度；t 为蜂窝芯中 Part2 的厚度。等腰梯形上底边的长度为 17 mm、下底边的长度为 27 mm、高为 15 mm，蜂窝芯中 Part2 的高度为 7 mm，蜂窝芯中 Part1、Part2 与 Part3 的厚度均为 1 mm。

沿 x 轴方向侧压载荷下等腰梯形蜂窝芯玻璃钢夹芯板的有限元模型如图 4(a)所示。由于试件具有边界对称循环的特点，因此取图 4(a)中的有限元模型进行网格划分及边界条件设置。网格划分采用六面体占优方法(Hex Dominant Method)，solid186 与 solid187 单元总数为 12 225，节点总数为 67 482。于上端加持部位 1 个蜂窝芯高度的面板侧面给定法向无摩擦约束，面板上表面给定沿 x 轴方向的位移载荷，于下端加持部位 1 个蜂窝芯高度的面板侧面给定固定约束，有限元模型的左右两侧给定对称循环边界条件。

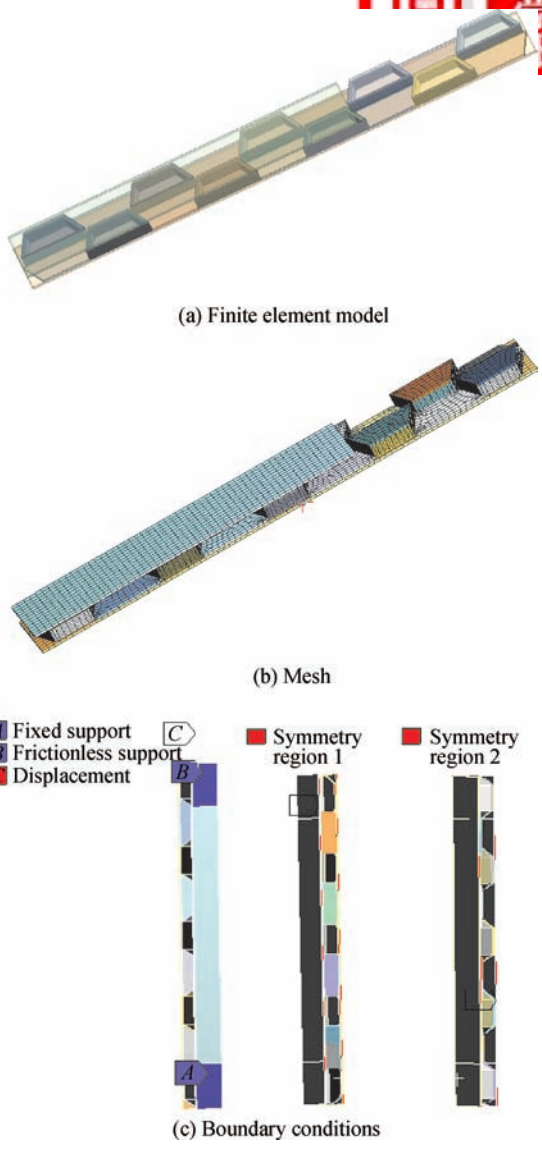


图 4　沿 x 轴方向侧压载荷下等腰梯形蜂窝芯玻璃钢夹芯板的有限元模型、网格划分及边界条件

Fig. 4　Finite element model, mesh and boundary conditions of isosceles-trapezoid honeycomb core of glass steel sandwich panel under side compressive load along x axis direction

2.2　面板与蜂窝芯粘结强度对破坏方式的影响

在 ANSYS 结构静力分析模块内，通过改变刚度矩阵常量 $\boldsymbol{K}$ 的大小可以改变面板与蜂窝芯的粘结强度：

$$\boldsymbol{Kx}=\boldsymbol{F} \tag{1}$$

式中：$\boldsymbol{x}$ 为接触界面的渗透位移矩阵；$\boldsymbol{F}$ 为含有 $\boldsymbol{x}$ 的接触界面力矩阵。

图 5 为不同破坏方式的等腰梯形蜂窝芯玻璃钢夹芯板应力与位移云图。可知，随刚度矩阵常量 $\boldsymbol{K}$ 的降低，等腰梯形蜂窝芯玻璃钢夹芯板沿 x 轴方向面内压缩，主要存在 3 种类型的破坏方式：面板折断、夹芯板屈曲失稳和夹芯板中面板与蜂窝芯脱粘。这 3 种类型的破坏方式与试验结果类同，说明了有限元模型的准确性。现实工程应用中，面板与蜂窝芯的粘结强度都经过严格控制。因此，夹芯板面内压缩的破坏方式为面板折断与夹芯板屈曲失稳，而面板折断的断裂方式能充分发挥夹芯板强度与刚度静力学性能。

2.3　材料本体参数对抗压强度与刚度的影响

Part1 与 Part3 中单向纤维排布方向对等腰梯形蜂窝芯玻璃钢夹芯板面内压缩抗压强度与抗压刚

http://fhclxb.buaa.edu

赠阅 复合材料学报

度的影响如图 6 所示。由图 6(a)和图 6(b)对比可知：蜂窝芯的 Part1 与 Part3 中单向纤维排布方向对新型 π 类夹芯板面内压缩静力学性能的影响呈现双向性质，即随着 Part1 与 Part3 中单向纤维排布方向与 z 轴夹角 θ_z 的减小，夹芯板面内压缩的抗压强度逐渐增大，而抗压刚度逐渐降低；随着蜂窝芯中 Part1 与 Part3 中单向纤维排布方向与 x 轴夹角 θ_x 的减小，夹芯板面内压缩的抗压强度先降低后有所提高，而抗压刚度逐渐增大。在等腰梯形蜂窝芯玻璃钢夹芯板沿 x 方向面内压缩且以面板折断方式破坏的工况下，蜂窝芯对面板起到固支作用，在面板之间传递应力，增强面板的稳定性，具有提高面板承载能力的作用，而蜂窝芯的承载能力微弱，因此，随着蜂窝芯沿 z 方向的材料本体性能提高，夹芯板面内压缩的抗压强度逐渐增大；在等腰梯形蜂窝芯玻璃钢夹芯板沿 x 方向面内压缩并以夹芯板屈曲失稳方式破坏的工况下，蜂窝芯起到部分承载作用，因此，随着蜂窝芯沿 x 方向的材料本体性能提高，夹芯板面内压缩的抗压刚度逐渐增大。由此可知，蜂窝芯中 Part1 与 Part3 在夹芯板中主要起传递应力的作用，次之为增强夹芯板面内压缩稳定性的作用。

当 Part1 与 Part2 中单向玻璃纤维排布方向与 x 轴夹角为 90°时，Part1、Part2 与 Part3 中单向玻璃纤维排布方向相同（z 轴方向）；此时，Part1、Part2 与 Part3 本体材料参数也相同。由图 6 还可以看出，将蜂窝芯整体给定 Part2 材料本体力学参数的情况与将蜂窝芯为分别给定 Part1、Part2 与 Part3 的材料本体力学参数情况相比，夹芯板面内压缩抗压强度的相对误差为 1.77%，而抗压刚度的

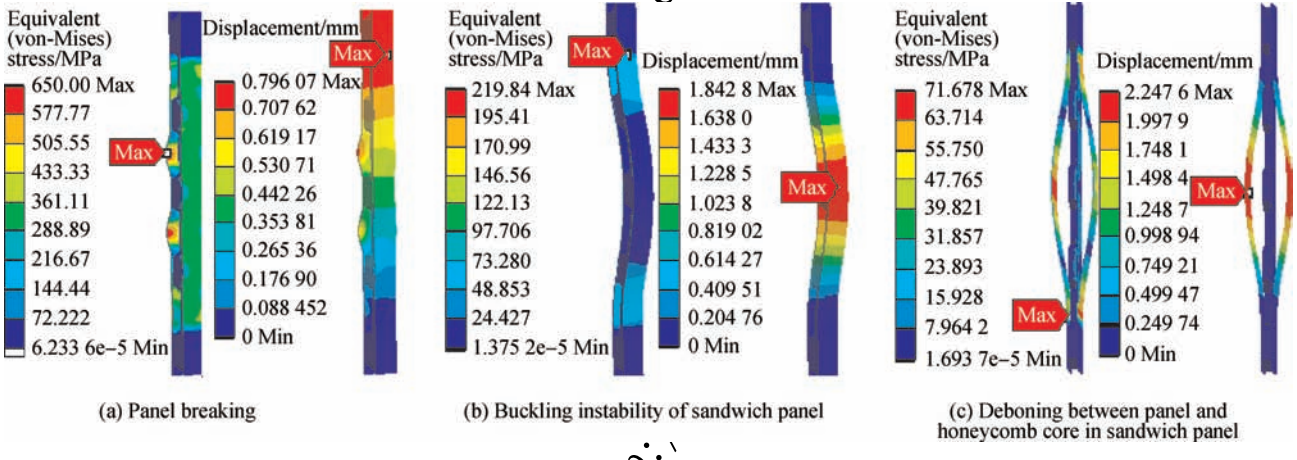


图 5　不同破坏方式的等腰梯形蜂窝芯玻璃钢夹芯板应力与位移云图

Fig. 5　Stress and displacement nephograms of isosceles-trapezoid honeycomb core of glass steel sandwich panels with different damage ways

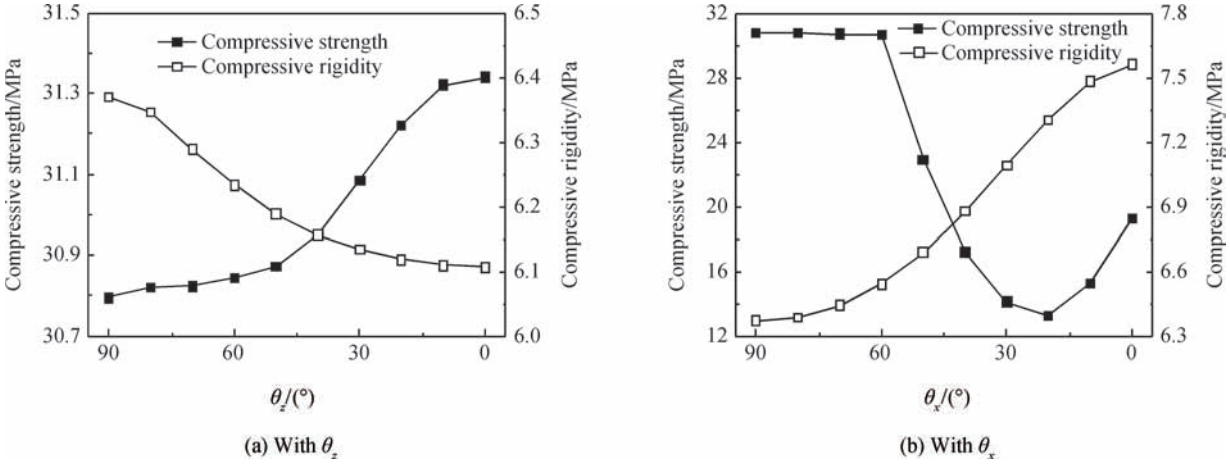


图 6　Part1 与 Part3 中单向纤维排布方向对等腰梯形蜂窝芯玻璃钢夹芯板面内压缩抗压强度与抗压刚度的影响

Fig. 6　Effects of unidirectional fiber arrangement direction in Part1 and Part3 on compressive strength and compressive rigidity for in-plane compression of isosceles-trapezoid honeycomb core of glass steel sandwich panels

增阅 复合材料学报

相对误差为 4.14%。因此可知，对于等腰梯形蜂窝芯玻璃钢夹芯板的面内压缩，为了简化计算模型，可以忽略单向纤维排布差异性，仅给定蜂窝芯整体为 Part2 材料本体力学参数。

Part2 中单向纤维排布方向对等腰梯形蜂窝芯玻璃钢夹芯板面内压缩抗压强度与抗压刚度的影响如图 7 所示。可见，随着 Part2 中单向纤维排布方向与 y 轴夹角 θ_y 的减小，夹芯板面内压缩的抗压强度与抗压刚度均逐渐降低；总体上看，随着 Part2 中单向纤维排布方向与 x 轴夹角 θ'_x 的降低，夹芯板面内压缩的抗压刚度增加，其原因与蜂窝芯的 Part1 与 Part3 中单向纤维排布方向对夹芯板面内压缩抗压强度与抗压刚度的影响原理类同。同时，随着 θ'_x 的减小，夹芯板面内压缩的抗压强度先逐渐降低，而后逐渐增大并达到最大值，其原因除了与蜂窝芯的 Part1 与 Part3 中单向纤维排布方向对夹芯板面内压缩抗压强度的影响类同的因素外，还与夹芯板面内压缩承载的机理发生变化有关。此外，随着 θ'_x 的降低，蜂窝芯中 Part2 由主要起传递应力作用转变为主要起承载作用，而蜂窝芯中 Part1 与 Part3 仍然起传递应力作用，夹芯板面内压缩承载机理由单层蜂窝芯夹芯板承载转化为双层蜂窝芯夹芯板承载。由此可以得到结论：在夹芯板总高度一定的工况下，随着蜂窝芯的层数增加，夹芯板面内压缩的抗压强度与抗压刚度均随之增大。

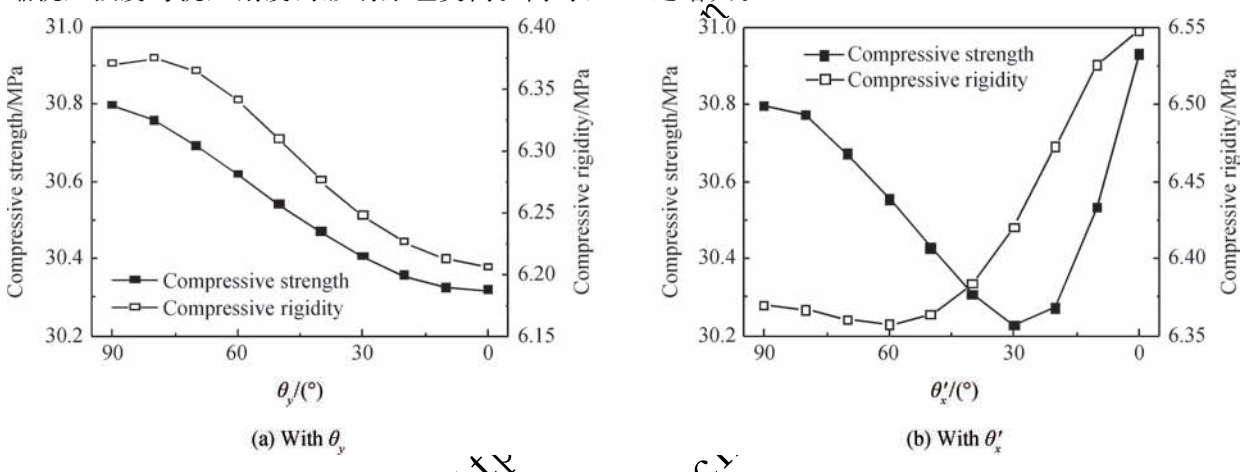


图 7　Part2 中单向纤维排布方向对等腰梯形蜂窝芯玻璃钢夹芯板面内压缩抗压强度与抗压刚度的影响

Fig. 7　Effects of unidirectional fiber arrangement direction in Part2 on compressive strength and compressive rigidity for in-plane compression of isosceles-trapezoid honeycomb core of glass steel sandwich panels

综合图 6 与图 7 可知，在等腰梯形蜂窝芯玻璃钢夹芯板沿 x 轴方向面内压缩且以面板折断方式破坏的工况下，蜂窝芯对面板起到固支作用，在面板之间传递应力，增强面板的稳定性，起到提高面板承载能力的作用，而蜂窝芯承载面内压缩载荷的能力微弱；在等腰梯形蜂窝芯玻璃钢夹芯板沿 x 轴方向面内压缩并以夹芯板屈曲失稳方式破坏的工况下，蜂窝芯起到部分承载面内压缩载荷的作用。

图 8 为面板中单向纤维排布方向对等腰梯形蜂窝芯玻璃钢夹芯板面内压缩抗压强度与抗压刚度的影响。可见，当面板中单向纤维排布方向与 x 轴方向平行时，夹芯板面内压缩的抗压强度与抗压刚度同时达到最大，说明改善面板材料本体力学参数能够简单有效地满足对夹芯板沿 x 轴方向面内压缩抗压强度与抗压刚度的性能要求。

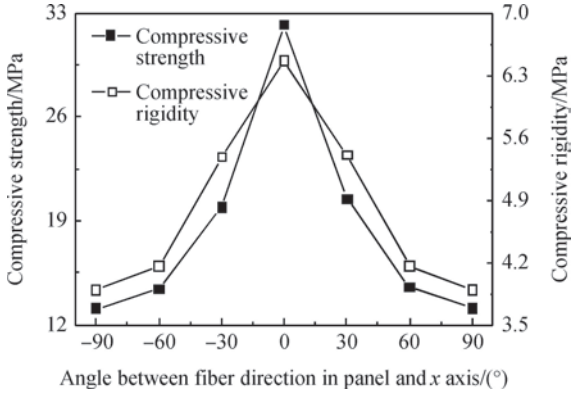


图 8　面板中单向纤维排布方向对等腰梯形蜂窝芯玻璃钢夹芯板面内压缩抗压强度与抗压刚度的影响

Fig. 8　Effects of unidirectional fiber arrangement direction in panel on compressive strength and compressive rigidity for in-plane compression of isosceles-trapezoid honeycomb core of glass steel sandwich panels

赠阅 复合材料学报

3 胞体及面板结构参数对抗压强度与刚度的影响

图 9(a)和图 9(b)分别为面板厚度对等腰梯形蜂窝芯玻璃钢夹芯板沿 x 轴方向面内压缩抗压强度与抗压刚度的影响。可见，随着面板厚度的增加，夹芯板面内压缩的抗压强度与抗压刚度均随之显著增大。

图 9(c)和图 9(d)分别为 Part2 厚度对等腰梯形蜂窝芯玻璃钢夹芯板沿 x 轴方向面内压缩抗压强度与抗压刚度的影响。可见，随着蜂窝芯中 Part2 厚度的增大，夹芯板面内压缩的抗压强度与抗压刚度均随之增大，但其增大幅度与面板厚度对夹芯板面内压缩抗压强度与抗压刚度的影响幅度相比，几乎可以忽略，说明面板为夹芯板面内压缩的主要承载构件。

图 10(a)和图 10(b)分别为 Part2 高度对等腰梯形蜂窝芯玻璃钢夹芯板沿 x 轴方向面内压缩抗压强度与抗压刚度的影响。可知，随着蜂窝芯中 Part2 高度 h 的增大，夹芯板面内压缩抗压强度逐渐降低，而抗压刚度却急剧上升。综合夹芯板中面板与蜂窝芯的结构参数对夹芯板沿 x 轴方向面内压缩抗压强度与抗压刚度的影响曲线分析认为，对不带面板的蜂窝芯来说，承受沿 x 轴方向面内压缩载荷的能力很低，蜂窝芯面内压缩的抗压强度约为 0.5 MPa，只有带面板夹芯板的 1%～3%。因此，蜂窝芯中 Part2 胞壁厚度 t 的变化对夹芯板面内压缩抗压强度的影响很小。但蜂窝芯可以支撑面板，防止夹芯板受压失稳，提高面板承载能力。所以，随着 h 增大，夹芯板面内压缩的抗压刚度迅速增大。另外，随着 h 增大，夹芯板受压面积增加，而蜂窝芯承载沿 x 轴方向面内压缩载荷的能力很低，导致夹芯板面内压缩的抗压强度降低。由此可知，面板为夹芯板面内压缩的主要承载部件，面板结构参数与材料本体力学参数对夹芯板面内压缩的抗压

buaa.edu.cn

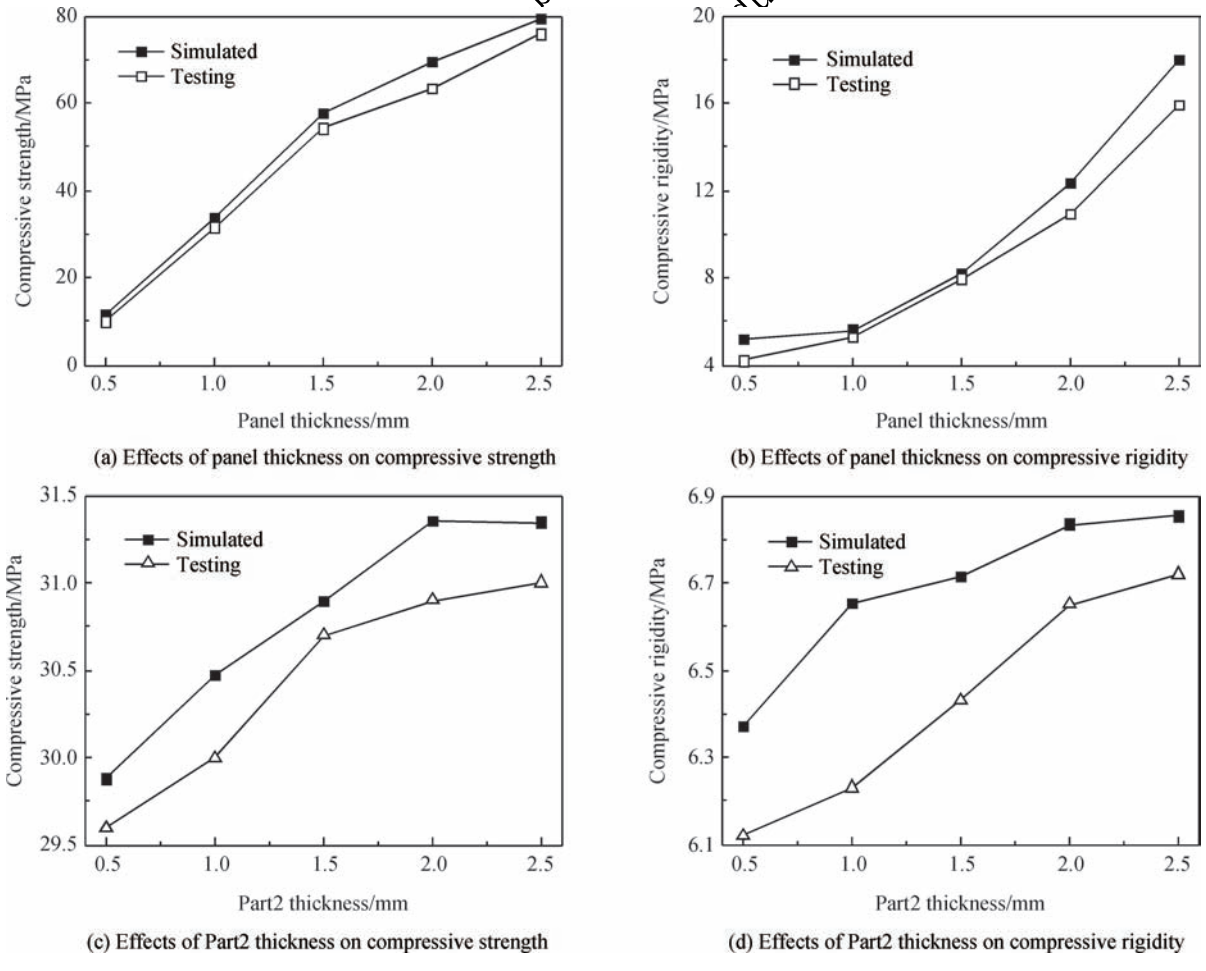


图 9 面板厚度和 Part2 厚度对等腰梯形蜂窝芯玻璃钢夹芯板沿 x 轴方向面内压缩抗压强度与抗压刚度的影响

Fig. 9 Effects of panel thickness and Part2 thickness on compressive strength and compressive rigidity for in-plane compression along x axis direction of isosceles-trapezoid honeycomb core of glass steel sandwich panels

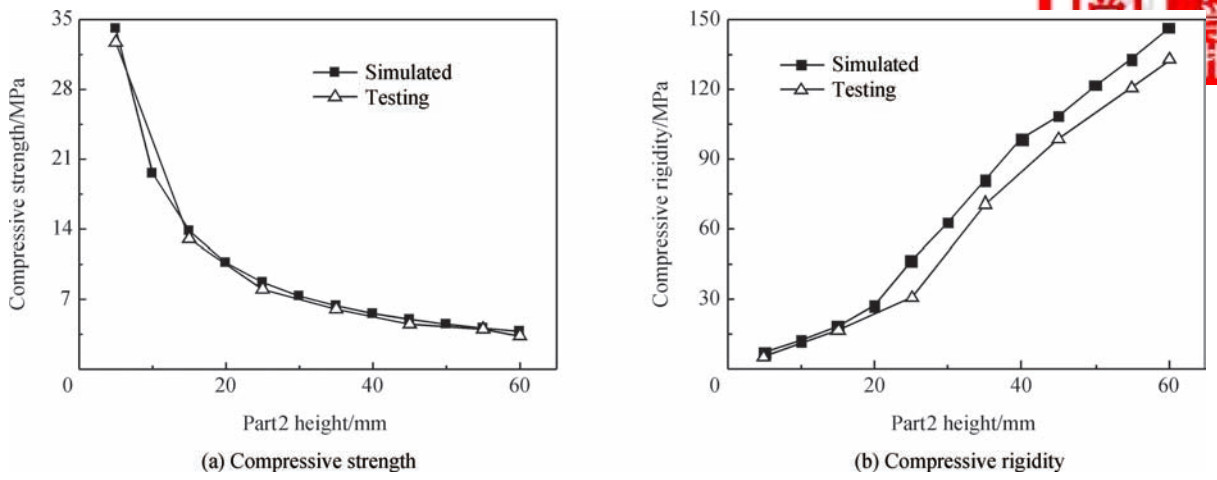


图 10　Part2 高度对等腰梯形蜂窝芯玻璃钢夹芯板沿 x 轴方向面内压缩抗压强度与抗压刚度的影响

Fig. 10　Effects of Part2 height on compressive strength and compressive rigidity for in-plane compression along x axis direction of isosceles-trapezoid honeycomb core of glass steel sandwich panels

强度与抗压刚度起决定性作用；同时，蜂窝芯承受沿 x 轴方向侧压载荷的能力很低，但是蜂窝芯对面板之间起到传递应力与支撑面板、防止夹芯板失稳的作用。通过改善面板结构参数与材料本体性能参数，从而提高夹芯板沿 x 轴方向面内压缩抗压强度与抗压刚度是简单而有效的途径。

图 11(a)和图 11(b)分别为等腰梯形上底边的长度和高度对等腰梯形蜂窝芯玻璃钢夹芯板沿 x 轴方向面内压缩抗压强度的影响，图 11(c)和图 11(d)为分别为等腰梯形上底边的长度和高度对等腰梯形蜂窝芯玻璃钢夹芯板沿 x 轴方向面内压缩抗压刚度的影响。可知，随着等腰梯形上底边长度与高度的减少，夹芯板面内压缩的抗压强度与抗压刚度均有所增加。其主要原因为在夹芯板体积一定的情况下，随着等腰梯形上底边长度与高度的降低，蜂窝芯中单胞体数量增加，面板与蜂窝芯接触面积增大，蜂窝芯对面板的固支作用加强，面板的承载能力加强；同时，夹芯板面内压缩受压面积不变。因此，夹芯板面内压缩的抗压强度与抗压刚度增加。

4　多层蜂窝芯夹板面外压缩有限元分析

在 ANSYS 有限元软件中，建立等腰梯形单层蜂窝芯、双层蜂窝芯与 3 层蜂窝芯玻璃钢夹芯板的面内压缩有限元模型。单层蜂窝芯、双层蜂窝芯与 3 层蜂窝芯夹芯板有限元模型的总厚度均为 22 mm，面板厚度均为 1 mm。在单层蜂窝芯、双层蜂窝芯与 3 层蜂窝芯中，蜂窝芯的高度分别为 20.0、9.5、6.0 mm。材料本体参数和边界条件与第 2.2 节中的保持一致。图 12 为不同蜂窝芯层数的等腰梯形蜂窝芯玻璃钢夹芯板沿 x 轴方向面内压缩并以面板折断方式破坏的应力云图。

随着蜂窝芯层数的增加，等腰梯形蜂窝芯玻璃钢夹芯板面内压缩等效应力逐渐降低，根据机械设计理论可知，试件在承受相同外载荷的工况下，等效应力越小，说明试件的强度越高。夹芯板最外层面板首先发生折断，进而承载载荷的面板数量减少，在最外层面板折断的瞬间，其他面板承受的载荷过大，从而致使夹芯板整体破坏失效。在模拟计算过程中监视面板最大等效应力的变化，以面板最大等效应力达到面板本体破坏应力为收敛的最后一步，取等腰梯形蜂窝芯玻璃钢夹芯板上端下压位移支反力，用支反力除以夹芯板的承载面积，即可得模拟计算夹芯板面内压缩的抗压强度。对夹芯板进行面内压缩试验，获得试件的应力-应变曲线，取应力-应变曲线中应力的最大值为夹芯板试验抗压强度。

不同蜂窝芯层数的等腰梯形蜂窝芯玻璃钢夹芯板面内压缩抗压强度模拟与实测值对比如表 1 所示。可见，夹芯板总高度固定时，随着蜂窝芯层数的增加，夹芯板面内压缩的抗压强度逐渐增大；此外，模拟值均大于试验值，二者相对误差介于 1%～11%范围内。引起误差的原因除了加载面平行度较低之外，可能还与个别蜂窝芯胞体与面板粘结强度低有关。当等腰梯形蜂窝芯玻璃钢夹芯板沿 x 轴方向面内压缩时，若个别蜂窝芯胞体与面板之

http://fhclxb.buaa.edu.cn

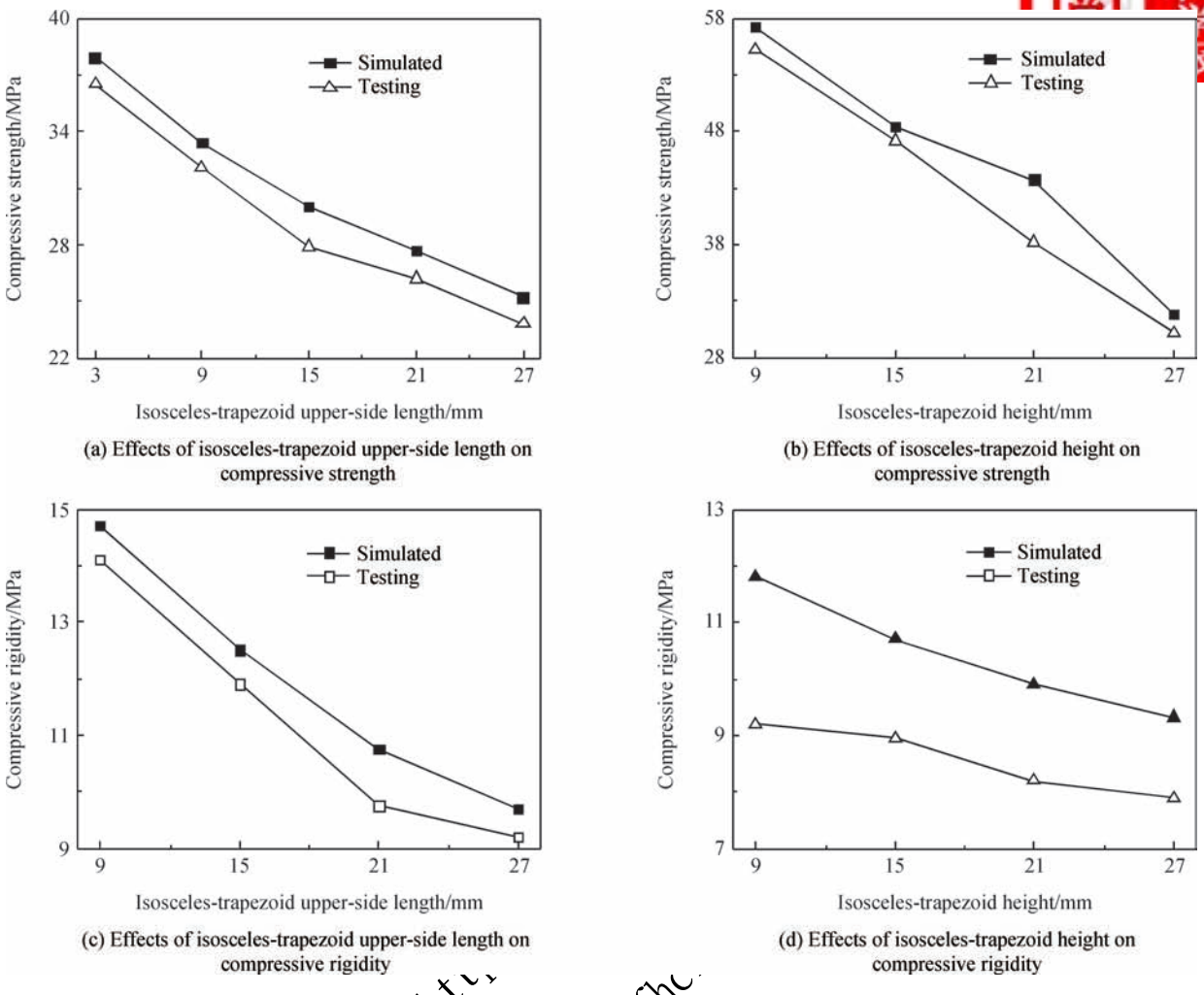


图 11　等腰梯形上底边的长度和高度对等腰梯形蜂窝芯玻璃钢夹芯板沿 x 轴方向面内压缩抗压强度与抗压刚度的影响

Fig. 11　Effects of isosceles-trapezoid upper-side length and height on compressive strength and compressive rigidity for in-plane compression along x axis direction of isosceles-trapezoid honeycomb core of glass steel sandwich panels

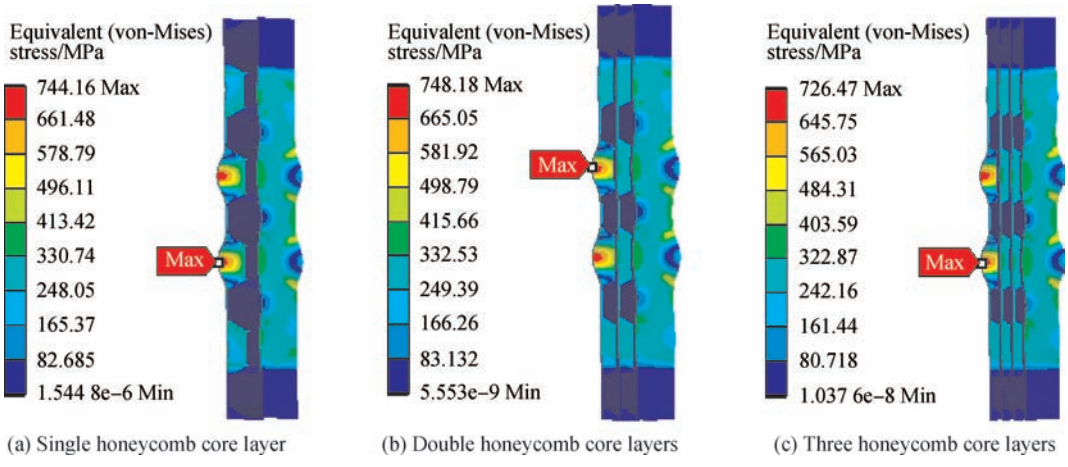


图 12　不同蜂窝芯层数的等腰梯形蜂窝芯玻璃钢夹芯板沿 x 轴方向面内压缩并以面板折断方式破坏的应力云图

Fig. 12　Stress nephograms of isosceles-trapezoid honeycomb core of glass steel sandwich panels with different honeycomb core layer number under in-plane compression along x axis direction and damaged by way of panel breaking

录用稿件，非最终出版稿

表 1 不同蜂窝芯层数的等腰梯形蜂窝芯玻璃钢夹芯板面内压缩抗压强度模拟与实测值对比

Table 1 Comparison of simulated and testing values of compressive strength for in-plane compression of isosceles-trapezoid honeycomb core of glass steel sandwich panels with different honeycomb core layer number

Compressive strength	Honeycomb core layer number		
	Single	Double	Three
Simulated/MPa	27.26	42.5	58.17
Testing/MPa	26.73	40.14	52.59
Error/%	1.98	5.89	10.62

间的粘结强度较低，就会造成面板刚度降低，面板局部提前出现屈曲失稳现象，进而导致夹芯板面内压缩的抗压强度降低。结合笔者在文献[20]中对夹芯板的传热学分析可知，单纯地增加蜂窝芯高度对玻璃钢夹芯板当量导热率不利，如果仅需降低玻璃钢夹芯板的当量导热率，而忽略对玻璃钢夹芯板面内压缩抗压强度的要求，应该考虑更换夹芯层材料，比如应用泡沫材料；如果要求玻璃钢夹芯板同时满足对面内压缩抗压强度与隔热性能的要求，多层蜂窝芯玻璃钢夹芯板是较好的选择。

5 结 论

(1) 等腰梯形蜂窝芯玻璃钢夹芯板面内压缩的破坏方式主要分为 3 种类型，即面板折断、夹芯板屈曲失稳和夹芯板中面板与蜂窝芯脱粘。在等腰梯形蜂窝芯玻璃钢夹芯板受面内压缩并以面板折断方式破坏的工况下，蜂窝芯承载面内压缩的能力微弱；在等腰梯形蜂窝芯玻璃钢夹芯板受面内压缩并以夹芯板屈曲失稳方式破坏工况下，蜂窝芯起到部分承载面内压缩的作用。

(2) 对于单向纤维排布方向不同的各向异性蜂窝芯，为简化夹芯板面内压缩模型计算复杂程度，可以只给定蜂窝芯整体以横向侧肋的本体材料力学参数。

(3) 面板为等腰梯形蜂窝芯玻璃钢夹芯板面内压缩的主要承载构件，蜂窝芯对面板起支撑作用，在面板之间传递应力，进而增强夹芯板的稳定性。面板结构参数与材料参数为影响夹芯板面内压缩抗压强度与刚度的主要因素，蜂窝芯的结构参数与材料参数对夹芯板面内压缩抗压强度的影响微弱，而蜂窝芯高度对夹芯板面内压缩抗压刚度的影响显著。

(4) 在夹芯板体积一定的工况下，随着蜂窝芯中胞体数量的增加，夹芯板面内压缩的抗压强度与抗压刚度均有所增加。

参考文献：

[1] 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.
DU S Y. Advanced composite materials and aerospace engineering[J]. Acta Materiae Compositae Sinica，2007，24(1)：1-12 (in Chinese).

[2] ZABIHPOOR M，ADIBNAZARI S. Mechanisms of fatigue damage in foam core sandwich composites with unsymmetrical carbon/glass face sheets[J]. Journal of Reinforced Plastics and Composites，2007，26(17)：1831-1842.

[3] VAIDYA U K，PILLAY S，BARTUS S，et al. Impact and post impact vibration response of protection metal foam composite sandwich plates[J]. Materials Science and Engineering：A，2008，428(1)：59-66.

[4] NEMAT-NASSER S，KANG W J，MCGEE J D，et al. Experimental investigation of energy absorption characteristics of component of sandwich structures[J]. International Journal of Impact Engineering，2007，34(6)：1119-1146.

[5] 孙直，石珊珊，孙士勇，等. 芳纶纤维增韧碳纤维泡沫金属夹芯梁压缩性能及界面性能[J]. 复合材料学报，2014，31(6)：1497-1502.
SUN Z，SHI S S，SUN S Y，et al. Compression performance and interfacial properties of carbon fiber-foam metal sandwich beams with aramid fiber toughening[J]. Acta Materiae Compositae Sinica，2014，31(6)：1497-1502 (in Chinese).

[6] WANG C，CHEN H R，LEI Z K. Experimental investigation of interfacial fracture behavior in foam core sandwich beams with visco-elastic adhesive interface[J]. Composite Structures，2010，92(5)：1085-1091.

[7] SUN Z，JEYARAMAN J，SUN S Y，et al. Carbon-fiber aluminum foam sandwich with short aramid-fiber interfacial toughening[J]. Composites Part A：Applied Science and Manufacturing，2012，43(11)：2059-2064.

[8] SUN S Y，CHEN H R. The interfacial fracture behavior of foam core composite sandwich structures by a viscoelastic cohesive model[J]. Science China Physics，Mechanics & Astronomy，2011，54(8)：1481-1487.

[9] 闫光，韩小进，阎楚良，等. 复合材料圆柱壳轴压屈曲性能分析[J]. 复合材料学报，2014，31(3)：781-787.
YAN G，HAN X J，YAN C L，et al. Bucking analysis of composite cylindrical shell under axial compression load[J]. Acta Materiae Compositae Sinica，2014，31(3)：781-787 (in Chinese).

[10] 杨颜志，郑权，李昊，等. 复合材料格栅圆柱筒稳定性数值仿真与试验[J]. 复合材料学报，2015，32(1)：295-300.

http://fhclxb.buaa.edu.cn

赠阅 复合材料学报

YANG Y Z, ZHENG Q, LI H, et al. Numerical simulation and test on stability of composite grid stiffened cylinder[J]. Acta Materiae Compositae Sinica, 2015, 32(1): 295-300 (in Chinese).

[11] 井玉安，果世驹，李志军，等. 钢蜂窝夹芯板面内压缩性能[J]. 机械工程材料，2007，31(8)：19-23.
JIN Y A, GUO S J, LI Z J, et al. In-plane compressive properties of mild steel honeycomb sandwich[J]. Materials for Mechanical Engineering, 2007, 31(8): 19-23 (in Chinese).

[12] KARAGIOZOVA D, YU T X. Plastic deformation models of regular hexagonal honeycomb under in-plane biaxial compression[J]. International Journal of Mechanical Science, 2004, 46(10): 1489-1515.

[13] WANG A J, MCDOWELL D L. In-plane stiffness and yield strength of periodic metal honeycombs[J]. Journal of Engineering Materials and Technology, 2004, 126(2): 137-156.

[14] 田爱平，余为，李东杰. 泡沫铝-空心玻璃微珠/环氧泡沫复合材料压缩及弯曲力学性能[J]. 复合材料学报，2013，30(4)：74-81.
TIAN A P, YU W, LI D J. Compressive and flexural mechanical properties of foam Al-HGM/epoxy foam composites [J]. Acta Materiae Compositae Sinica, 2013, 30(4): 74-81 (in Chinese).

[15] ONCK P R, ANDREWS E W, GIBSON L J. Size effects in ductile cellular solids. Part I: Modeling[J]. International Journal of Mechanical Sciences, 2001, 43(3): 681-699.

[16] TANTIKOM K, AIZAWA T, MUKAI T. Symmetric and asymmetric deformation transition in the regularly cell-structure materials. Part I: Experiment study[J]. International Journal of Solids and Structures, 2005, 42(8): 2199-2210.

[17] ZHANG W H, SUN S P. Scale-related topology optimization of cellular materials and structures[J]. International Journal for Numerical Methods in Engineering, 2006, 68(9): 993-1011.

[18] 中华人民共和国国家质量监督检验检疫总局. 夹层结构侧压性能试验方法：GB/T 1454—2013[S]. 北京：中国标准出版社，2013.
General Administration of Quality Supervision, Inspection and Quarantine of the People's Republic of China. Test method for edgewise compressive properties of sandwich constructions: GB/T 1454—2013[S]. Beijing: Standards Press of China, 2013 (in Chinese).

[19] 郑吉良，孙勇，彭明军. 基于纤维拔出理论的复合材料力学性能的研究[J]. 兵器材料科学与工程，2014，37(2)：16-21.
ZHENG J L, SUN Y, PENG M J. Mechanical properties of composite material based on fiber pull-out theory[J]. Ordance Material Science and Engineering, 2014, 37(2): 16-21 (in Chinese).

[20] 郑吉良，孙勇. 单层与多层蜂窝芯玻璃钢蜂窝板的热性能模拟[J]. 复合材料学报，2014，31(2)：518-524.
ZHENG J L, SUN Y. Simulation of thermal performance for single layer and multilayer of the FRP honeycomb panel[J]. Acta Materiae Compositae Sinica, 2014, 31(2): 518-524 (in Chinese).

http://fhclxb.buaa.edu.cn

In-plane compressive properties for isosceles-trapezoid honeycomb core of glass steel sandwich panel

ZHENG Jiliang, SUN Yong*, PENG Mingjun

(School of Materials Science and Engineering, Kunming University of Science and Technology, Kunming 650093, China)

Abstract: In order to investigate the in-plane compressive failure mechanisms for isosceles-trapezoid honeycomb core of glass steel sandwich panels, the testing measurement on in-plane compressive properties of sandwich panel were conducted by material testing machine, and simulated investigation were carried out. The results show that the in-plane compressive damage ways of sandwich panels have three types of panel breaking, buckling instability of sandwich panel and deboning between panel and honeycomb core in sandwich panel. Panel is the main load bearing component of sandwich panel in-plane compression, and the honeycomb core function by clamped effect to the panel. The structural parameters and material parameters of panel are the main factors which influence the compressive strength and compressive rigidity for in-plane compression of sandwich panels. The structural parameters and material parameters of majority honeycomb core have little influence on compressive strength for in-plane compression of sandwich panels, but the structural parameters of individual honeycomb core have relatively remarkable influences on compressive rigidity for in-plane compression of sandwich panels. When the volume of sandwich panel is constant, the compressive strength and compressive rigidity for in-plane compression of sandwich panels increase gradually with honeycomb core unit cell body number increasing.

Keywords: isosceles-trapezoid honeycomb core; compressive strength; compressive rigidity; sandwich panel; in-plane compression

复合材料学报
Acta Materiae Compositae Sinica
第 33 卷 第 2 期 2016 年 2 月
Vol. 33 No. 2 February 2016
DOI：10.13801/j.cnki.fhclxb.20150612.002

赠阅 复合材料学报

复合材料波纹夹层圆柱壳设计及轴压性能

全文下载

冯丽娜，熊健*，郑伟，杨金水，吴林志
（哈尔滨工业大学 复合材料与结构研究所，哈尔滨 150001）

摘 要： 结构轻量化是航空航天发展的永恒主题，波纹夹层圆柱壳作为常见的轻质结构形式，在航空航天领域具有很大的发展空间。采用模具热压法，制备出纵向和环向碳纤维复合材料波纹夹层圆柱壳，其中芯子整体成型，面板分瓣制备。采用经典板壳屈曲理论，分析纵向和环向波纹夹层圆柱壳的轴压力学性能，得到了欧拉屈曲、整体屈曲、局部屈曲和面板压溃 4 种失效模式下的极限载荷理论公式。绘制出结构的失效机制图，直观显示出了失效模式与试件尺寸之间的关系。通过对纵向和环向波纹夹层圆柱壳的轴向压缩试验，获得了结构的载荷-位移曲线及局部屈曲和面板压溃 2 种失效模式。结果表明：纵向波纹夹层圆柱壳的轴向承载能力及载荷/质量效率优于环向波纹夹层圆柱壳，在一定范围内增加圆柱壳面板的厚度、减小圆柱壳的高度可提高结构的载荷/质量效率。

关键词： 圆柱壳；波纹夹层结构；复合材料；力学性能；失效机制图
中图分类号： TB332；TB330.1 **文献标志码：** A **文章编号：** 1000-3851(2016)02-0418-12

夹层结构具有高比强度和高比模量的优势，波纹夹层结构作为其中的一种，具有制备工艺相对简单[1]、载荷/质量效率高[2]、动力学性能[3-5]及吸能性[6]优良等诸多特性，因而受到科技工作者的重视。波纹夹层结构的材料主要有金属芯子[3-9]和全复合材料[1,10-12]2 类。复合材料结构的制备一直是人们所关注的一个重要问题。金丰年等[12]设计并制备了一种整体编织的波纹夹芯结构，有效地抑制了面芯脱胶。范华林等[13]利用纤维缠绕和二次成型的方法制备了 kagome 芯子复合材料圆柱壳，通过轴压试验验证其强度和刚度有明显提高，并证实双蒙皮结构的圆柱壳力学性能要优于单蒙皮结构。其课题组也对不同面板厚度的格栅夹芯板和柱体进行了压缩和弯曲试验，观察到了单胞局部屈曲、脱胶、材料断裂和强度失效等失效模式，分析得到了面板及芯子尺寸对失效模式的影响[14]。熊健等[15-16]采用嵌锁组装工艺制备了金属点阵芯子复合材料蒙皮的夹芯圆柱壳，对其弯曲[15]和轴压力学性能[16]进行了细致的研究和分析，给出了圆柱壳不同失效模式下的失效载荷理论预报公式，并得到了试验的验证。目前，大型航天结构的圆柱壳多采用网格加筋结构，包括无蒙皮网格加筋结构[17]、内蒙皮网格加筋结构、外蒙皮网格加筋结构[18]和内外蒙皮网格加筋结构[13,19]。筋条的方向和厚度等对圆柱壳的性能有很大影响。孙国钰[20]通过理论分析了筋和壳的几何参数及壳的铺层对加筋复合材料层合圆柱壳在轴压和侧压下的稳定性和初始后屈曲性能的影响，张志峰等[21]采用混合遗传算法对复合材料格栅圆柱壳进行了优化设计。但该类结构制备工艺复杂，对于复合材料圆柱壳，不易实现蒙皮和芯子的有效连接。

全复合材料波纹圆柱壳在航空航天等工程领域具有广泛的应用前景，然而关于复合材料波纹夹层圆柱壳的研究却很少。因此，对复合材料波纹夹层圆柱壳开展力学性能的研究具有重要的价值和意义。本文对全复合材料波纹夹层圆柱壳进行了设

收稿日期： 2015-03-25；**录用日期：** 2015-05-23；**网络出版时间：** 2015-06-12 15:15
网络出版地址： www.cnki.net/KCMS/detail/11.1801.TB.20150612.1515.002.html
基金项目： 国家自然科学基金(11302060)；哈尔滨工业大学创新基金(HIT.NSRIF.2014025)；特种环境复合材料技术重点实验室开放基金(BAQQ5780000515)
通讯作者： 熊健，博士，副教授，硕士生导师，研究方向为轻质多功能点阵夹芯结构制备工艺及力学性能、复合材料结构设计与性能预报。E-mail：jx@hit.edu.cn

引用格式： *冯丽娜，熊健，郑伟，等. 复合材料波纹夹层圆柱壳设计及轴压性能[J]. 复合材料学报，2016，33(2)：418-429.*
FENG L N，XIONG J，ZHENG W，et al. Fabrication and axial compression properties of composite corrugated sandwich cylindrical shells[J]. Acta Materiae Compositae Sinica，2016，33(2)：418-429 (in Chinese).

http://fhclxb.buaa.edu.cn

计、制备、理论及试验的研究。

1 设计及制备

在选择复合材料波纹夹层圆柱壳制备工艺时，考虑到纤维缠绕工艺在结构成型过程中无法给芯子和面板足够的压力，且面芯之间黏结强度较低，试件成型质量不高。本文采用模具热压法，可使波纹芯子和面板在足够压力下成型，成型质量较好，能够制备出完整的波纹芯子。此外，整体制备的面板不易与芯子进行二次黏接，笔者将面板分成三瓣制备。面芯之间通过胶膜在适宜条件下黏接成型。在制备纵向波纹芯子时，将面板相交处搭接在波纹波峰的台面上，使得芯子对相接的面板有良好的支撑作用，在接缝处有足够的约束，并在接缝处贴设与面板等厚度的加强片。

1.1 模具设计

模具的设计考虑到了其材料的选择、位置的确定和加工难度，此外还需保证模具的精度和使用寿命，能够给材料足够的压力并方便脱模等。本文选用 45 号钢作为模具的材料，初步设计如下尺寸的波纹夹层圆柱壳：内面板内径为 58 mm，外面板内径为 70 mm、高度为 180 mm，面板和芯子厚度为 0.5 mm。

1.1.1 纵向波纹芯子模具设计

在纵向波纹芯子的设计方案中，波纹单胞的数量为 15，波纹形状为梯形，其模具主要包括以下 4 个部分：① 型芯柱，该部分为模具的支撑部件。为了方便脱模，型芯柱采用分瓣结构。2 侧设置端盖进行固定。② 内侧芯子条，共 15 根，通过螺栓固定在型芯柱上。芯子条是波纹芯子的主要成型部分之一，在制备完成后要进行抛光处理，以保证模具精度及试件质量。③ 外侧芯子条，共 15 根。与内侧芯子条之间留有间隙，为芯子的主要成型部分之一，上下 2 端用螺栓固定在内芯柱上，需抛光处理。④ 外侧合模模具，由于内、外芯子条固定好后仍有部分材料露出，并且为了进一步给模具加压，需要外侧合模模具。在合模模具的外部 2 侧焊上 2 条钻有螺栓孔的金属条，便于模具的固定及给整个模型加压。整体装配如图 1(a)所示。

1.1.2 环向波纹芯子模具设计

环向波纹芯子的模具相对于纵向芯子较为简单，波纹单胞数量为 4。模具包括 2 部分：① 内筒，其外侧形状为波纹型，由于波纹波峰波谷处的直径不同，脱模时要从试件的内部拿出，将其分成 6 瓣。2 侧用端盖连接固定。② 外模具，该部分也是芯子的成型部分，内部有与芯柱相对应的波纹式结构，与芯柱的波纹之间留有间隙，脱模时从成型体外侧拿出。其 2 侧焊有螺栓孔，通过栓紧螺栓给内部加压。环向波纹芯子的装配图如图 1(b)所示。

1.1.3 面板模具设计

选择将内外面板同时成型，既保证了面板弧度一致，又提高了制备效率。该模具主要包括 3 部分：① 3 个半圆弧柱体，相邻 2 个柱体中间留有间隙。② 固定块，放在面板模具 2 侧，防止模具摇晃，影响操作。③ 2 侧端盖，钻有 9 个螺纹孔，以给 3 块柱体定位。面板模具整体装配图如图 1(c)所示。

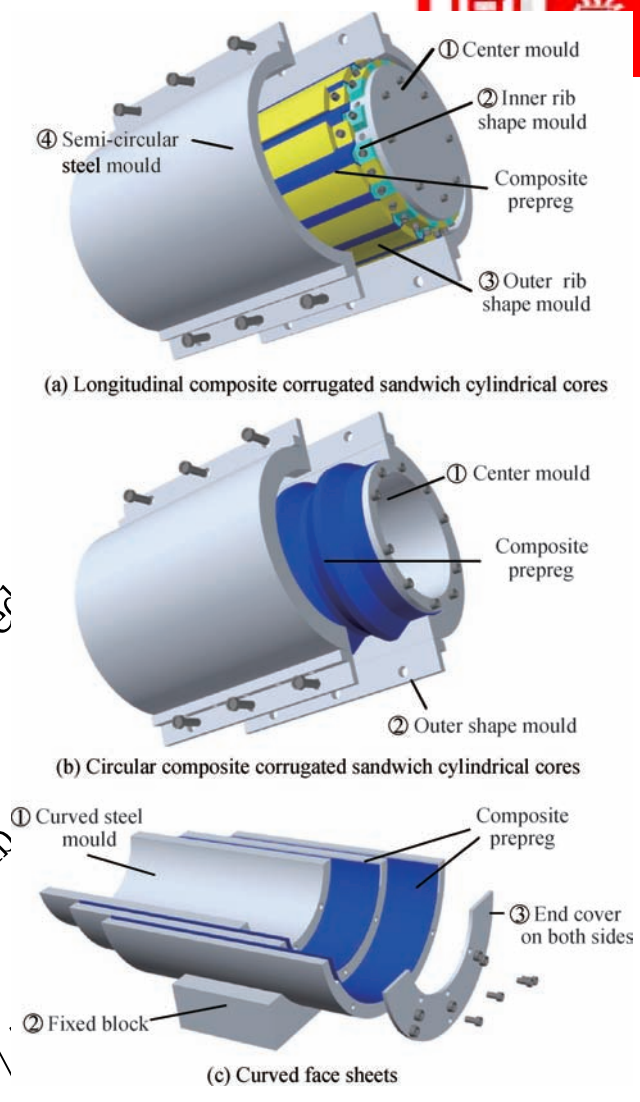


图 1 复合材料波纹夹层圆柱壳试件制备示意图

Fig. 1 Fabrication schematic for composite corrugated sandwich cylindrical shell specimens

http://fhclxb.buaa.edu

赠阅 复合材料学报

1.2　波纹夹层圆柱壳的制备

复合材料波纹夹层圆柱壳所使用的材料是上海力硕复合材料科技有限公司提供的 LS-3K 平纹编织布。制备方法为模具热压法，用模具压好预浸料后放入温箱加热成型。

1.2.1　试件的制备

制备纵向波纹夹层圆柱壳时，首先给模具均匀地涂抹脱模剂，将铺好的预浸料缠绕在绑好内侧芯子条的内芯柱上，再将外侧芯子条用螺栓固定在内芯柱上。外侧芯子条都安装好后，固定外侧合模模具，拧紧合模模具 2 侧的螺栓，给结构内部加压。制备过程如图 1(a)所示。制备环向波纹夹层圆柱壳时，先将 6 瓣内筒拼接好，将预浸料缠绕在内筒上，然后用 2 块外侧合模模具固定并给试件加压。制备过程如图 1(b)所示。在制作面板时，将预浸料在 1 块圆弧柱体上铺好后，压好另 1 块模具，最后用螺栓固定 2 侧端盖。制备过程如图 1(c)所示。

将装配好的模具及试件放入温箱中以 80 ℃保温 30 min，待树脂充分流动后取出，再次紧固螺栓给材料进一步加压。将紧固后的模具放入温箱中以 120 ℃保温 150 min。关闭温箱，随炉冷却至室温，拆掉外侧模具。对于纵向波纹芯子，将外侧芯子条上的螺栓拆掉后从外侧取出，从里面拿出内侧芯子条及内芯柱，轻敲即可将制备好的试件和模具分开。对于环向波纹芯子，拆掉内芯柱端盖后，可将分瓣的内芯柱从试件内侧抽出。对于面板，将模具端盖拆卸掉即可。由于模具事先都均匀涂有脱模剂，易于脱模。

1.2.2　夹层圆柱壳的组装及后处理

采用黑龙江省科学院石油化学研究院提供的 J272-A 胶膜，对芯子和面板进行胶接。在面板分瓣处贴设与面板等厚度的加强片。碳纤维复合材料波纹夹层圆柱壳如图 2 所示。

图 2　碳纤维复合材料波纹夹层圆柱壳

Fig. 2　Carbon fiber composite corrugated sandwich cylindrical shells

2　波纹夹层圆柱壳的轴压力学性能理论研究

本节计算了纵向和环向波纹夹层圆柱壳的相对密度，并对其轴压载荷下的失效模式进行了理论分析，为了直观表示圆柱壳的失效模式与试件尺寸的关系，绘制了试件的失效机制图。

2.1　波纹夹层圆柱壳的相对密度

设波纹夹层圆柱壳的内径为 R，高度为 L，面板厚度为 t_f，芯子厚度为 t_c，夹层厚度为 h_c，芯子单胞的边长为 S_1、S_2，波纹单胞的个数为 n。

图 3 为纵向波纹夹层圆柱壳波纹尺寸示意图。

纵向波纹夹层圆柱壳的相对密度为

$$\bar{\rho}=\frac{2t_f(2R+2t_f+h_c)+\dfrac{2n}{\pi}t_c(S_1+S_2)}{(R+2t_f+h_c)^2-R^2} \tag{1}$$

图 4 为环向波纹夹层圆柱壳波纹尺寸示意图。

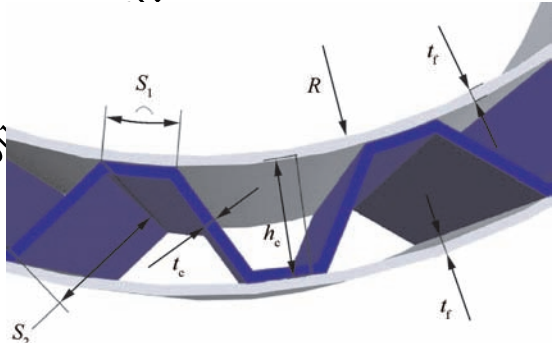


图 3　纵向波纹夹层圆柱壳波纹尺寸示意图

Fig. 3　Schematic of corrugation geometry for longitudinal corrugated sandwich cylindrical shells

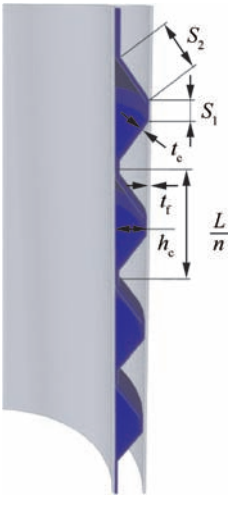


图 4　环向波纹夹层圆柱壳波纹尺寸示意图

Fig. 4　Schematic of corrugation geometry for circular corrugated sandwich cylindrical shells

http://fhclxb.buaa.edu.cn

赠阅 复合材料学报

环向波纹夹层圆柱壳的相对密度表达式为

$$\bar{\rho}' = \frac{2t_f \frac{L}{n} + 2t_c(S_1 + S_2)}{\frac{L}{n}(2t_f + h_c)} \tag{2}$$

2.2 极限载荷理论公式

轴向载荷作用下圆柱壳容易发生 4 种失效模式：空心圆杆欧拉屈曲、圆柱壳整体屈曲、圆柱壳波纹间面板局部屈曲以及圆柱壳面板压溃。本文所研究的圆柱壳面板及芯子都很薄，可不考虑垂直于表面方向的作用，所使用的编织布是碳纤维沿纵横 2 个方向交叉编织的，因此，面内 2 个方向的材料参数相同。参考文献[16，22]中关于复合材料夹层圆柱壳的理论推导，本文近似将碳纤维编织布等效为均质的准各向同性材料。通过对与结构同样铺层和成型条件下获得的压缩试件进行测试，得到其真实的材料参数，避免了通过单层复合材料预报层合板性能引入的误差。得到的理论公式方便工程实际的应用。在本节推导中所使用的 E_f 为内外面板沿圆柱壳轴向的压缩弹性模量；μ 为内外面板面内的泊松比；S_i 为内面板的横截面积；S_c 为芯子的横截面积；S_o 为外面板的横截面积；L_i 为内面板的截面边长；L_c 为芯子的截面边长；L_o 为外面板的截面边长；E_{eq} 为圆柱壳轴向的等效弹性模量；σ_f 为材料压溃时的强度。以 EB 为角标的参数对应欧拉屈曲，SB 对应整体屈曲，LB 对应局部屈曲，FC 对应面板压溃。

2.2.1 纵向波纹夹层圆柱壳轴压极限载荷理论

以下为纵向波纹夹层圆柱壳在不同失效模式下的极限载荷理论预报公式。

（1）空心圆杆欧拉屈曲

当圆柱壳的长径比很大，近似为细长柱体时，可将其视为空心圆杆来处理[16]。轴向压缩载荷作用下细长空心圆管常发生的失效模式为欧拉屈曲，其临界载荷为

$$P_{EB} = \frac{K^2\pi^2(EI)_{eq}}{L^2} \tag{3}$$

式中：K 为边界条件 2 边固支，$K=2$；$(EI)_{eq}$ 为细长空心圆杆的等效抗弯刚度，其计算公式为

$$(EI)_{eq} = \frac{\pi E_{eq}}{4}R^4(\alpha^4 - 1) \quad \alpha = \frac{R + 2t_f + h_c}{R}$$

$$E_{eq} = \frac{2t_f + \sqrt{2}t_c}{2t_f + h_c}E_f$$

（2）圆柱壳整体屈曲

对于高度稍矮且夹层厚度远小于圆柱壳半径的夹层圆柱壳，在轴压载荷作用下易发生圆柱薄壳的整体屈曲。根据波纹夹层圆柱壳的几何尺寸，结合 Timoshenko[23] 的圆柱壳理论，轴压屈曲强度为

$$\sigma_{SB} = \frac{CE_{eq}(2t_f + h_c)}{R + 2t_f + h_c} \tag{4}$$

式中：C 的经典理论值为 $\frac{1}{\sqrt{3(1-\mu^2)}} = 0.608$[24]，但是大量研究和试验[24-26]证明 C 的值远小于 0.605，仅为其 15%～50%[24]，因此，C 的范围是 0.09～0.30。

根据波纹壳的几何尺寸：

$$P_{SB} = \sigma_{SB}(S_i + S_o + S_c) \approx 2C\pi(2R + \sqrt{2}R + h_c)t_f \frac{(2t_f + \sqrt{2}t_c)E_f}{R + h_c + 2t_f} \tag{5}$$

式中：$S_i = 2\pi Rt_f$；$S_c \approx 2\sqrt{2}\pi Rt_c$；$S_o = 2\pi(R + h_c)t_f$。

（3）圆柱壳波纹间面板局部屈曲

短粗圆柱壳更容易发生波纹间面板的局部屈曲失效。将 1 个波纹前的面板取出，近似看作平板分析。在竖直方向，2 对边受均布压应力，边界单位长度受力为 F_y，受力边长为 b，另 2 条边长即为圆柱壳的高度 L，4 边简支，D 为该部分面板的抗弯刚度。通过文献[27]中关于薄板屈曲分析得最小临界线载荷为

$$F_y = k\frac{\pi^2 D}{b^2} \tag{6}$$

式中：k 为量纲 1 的系数，它依赖于边长比值 L/b；$D = \frac{E_f t_f^3}{12(1-\mu^2)}$。

则局部屈曲极限载荷值为

$$P_{LB} = F_y(L_i + L_o + L_c) \approx \frac{\pi^3 kE_f t_f^3(2R + \sqrt{2}R + h_c)}{6(1-\mu^2)b^2} \tag{7}$$

式中：$\mu = 0.3$；由于 L/b 一般大于 $\sqrt{2}$，依据文献[27]可选取 $k = 4$。

（4）圆柱壳面板压溃

圆柱壳内外面板及芯子压溃时，其对应的极限载荷为[16]

$$P_{FC} = (S_i + S_o + S_c)\sigma_f \tag{8}$$

该结构是曲面壳，压溃强度会有一定的折减，因此实际值略低于该计算值。

http://hcl.xb.buaa.edu.cn

复合材料学报 赠阅

2.2.2　环向波纹夹层圆柱壳轴压极限载荷理论

为方便下文关于极限载荷的推导，首先研究在轴向压缩载荷的作用下环向波纹芯子承受载荷的能力。在波纹圆柱壳上取下单位长度的窄条来研究，以半个波纹为高度建立微元体，下边界近似设为固支。设芯板的长度为 l_c，芯板与面板的夹角为 ω，与芯子相对应的参数角标为 c，与面板相对应的参数角标为 f。另微元体的上方向下移动位移 δ，则芯板的轴向位移为 $\delta_A = \delta\cos\omega$，切向位移 $\delta_s = \delta\sin\omega$。进一步可推出芯板内力 F_A 为

$$F_A = \frac{(EA)_c}{l_c}\delta\cos\omega \tag{9}$$

式中：E 为弹性模量；A 为截面积。

由芯板切向变形量和边界条件推出芯板剪力为

$$F_s = \frac{12(EI)_c}{l_c^3}\delta\sin\omega \tag{10}$$

芯板所受弯矩为

$$M = \frac{6(EI)_c}{l_c^2}\delta\sin\omega \tag{11}$$

面板产生 δ 变形所需内力 F_f 为

$$F_f = \frac{(EA)_f\delta}{l_c\cos\omega}$$

则总的外力为

$$\begin{aligned} F &= 2F_f + F_A\cos\omega + F_s\sin\omega \\ &= \frac{2(EA)_f}{l_c\cos\omega}\delta + \frac{(EA)_c l_c^2\cos^2\omega + 12(EI)_c\sin^2\omega}{l_c^3}\delta \end{aligned} \tag{13}$$

式中：第 1 项为内外面板承受的载荷值之和；第 2 项为芯子承受的载荷值 F_c。为简化以下计算，通过两者之比得到芯子承受的载荷值占面板承受载荷值的比例：

$$\begin{aligned} k_{cf} &= \frac{F_c}{2F_f} = \frac{\dfrac{(EA)_c l_c^2\cos^2\omega + 12(EI)_c\sin^2\omega}{l_c^3}\delta}{\dfrac{2(EA)_f}{l_c\cos\omega}\delta} \\ &\approx \frac{\cos^3\omega}{4} \end{aligned} \tag{14}$$

当 $\omega = 45°$ 时，$k_{cf} = \sqrt{2}/16$。

由式(14)得，芯子承受的载荷不及面板承力的 1/10，芯子主要起到连接面板的作用。

以下为环向波纹夹层圆柱壳在不同失效模式下的极限载荷理论预报公式。

(1) 空心圆杆欧拉屈曲

与纵向波纹圆柱壳的推导过程类似，当环向波纹夹层圆柱壳的长径比较大时，易发生欧拉屈曲，由于环向波纹芯子承受压缩载荷的能力极为有限，可近似忽略。欧拉屈曲公式为式(3)，其中等效弹性模量：$E_{eq} = \dfrac{2t_f}{2t_f + h_c}E_f$，将相应参数带入式(3)中，则

$$P_{EB} = \pi^3 E_f\frac{2t_f}{2t_f + h_c}R^4\left[\left(\frac{R + 2t_f + h_c}{R}\right)^4 - 1\right]\frac{1}{L^2} \tag{15}$$

(2) 圆柱壳整体屈曲

对于长径比较小的波纹夹层圆柱壳易发生整体屈曲，其屈曲极限载荷为

$$\begin{aligned} P_{SB} &= (1 + k_{cf})\sigma_{SB}(S_i + S_o) \\ &= 4C\pi(1 + k_{cf})\frac{E_f t_f^2(2R + h_c)}{R + h_c + 2t_f} \end{aligned} \tag{16}$$

式中：σ_{SB} 与式(4)相同。

(3) 圆柱壳波纹间面板局部屈曲

局部屈曲是环向波纹夹层圆柱壳的一种较为常见的失效模式，取出芯子的一个波纹前的面板进行分析，为一个短的圆柱薄壳，设其轴向高度为 l，$l = L/n$。圆柱壳发生局部屈曲时就是该部分发生屈曲。这种短圆柱壳的屈曲载荷值不同于常规圆柱壳的经典屈曲解析解，Mangelsdorf[28] 曾研究过短圆柱壳屈曲的轴压载荷计算，引入参数 λ，$\lambda = \sigma_x/\sigma_c$，其中 σ_x 为短圆柱壳屈曲的强度值，σ_c 为圆柱壳屈曲强度的经典解析解：

$$\sigma_c = \frac{E}{\sqrt{3(1 - \mu^2)}}\cdot\frac{t}{R} \tag{17}$$

式中：t 为圆柱薄壳壁度。对于参数 λ，当 $l/\sqrt{Rt} \leqslant 1$ 时，

$$\lambda = \sqrt{\frac{1 - \mu^2}{3}}\frac{l^2}{Rt}q^2 \tag{18}$$

式中：q 为周向屈曲波数。

当 $l/\sqrt{Rt}$ 超过 1 时，λ 为只与 $1 - \mu^2$ 有关的参数。不同周向屈曲波时，λ 与 $l/\sqrt{Rt}$ 之间的关系[28]如图 5 所示。则圆柱壳屈曲的载荷值为

$$\begin{aligned} P_{LB} &= \sigma_x(S_i + S_o) \\ &= \lambda\frac{E}{\sqrt{3(1 - \mu^2)}}\cdot\frac{t}{R + h_c}2\pi(2R + h_c)t \\ &= 2\pi\lambda\frac{Et^2(2R + h_c)}{R\sqrt{3(1 - \mu^2)}} \end{aligned} \tag{19}$$

http://fhclxb.buaa.edu.cn

赠阅 复合材料学报

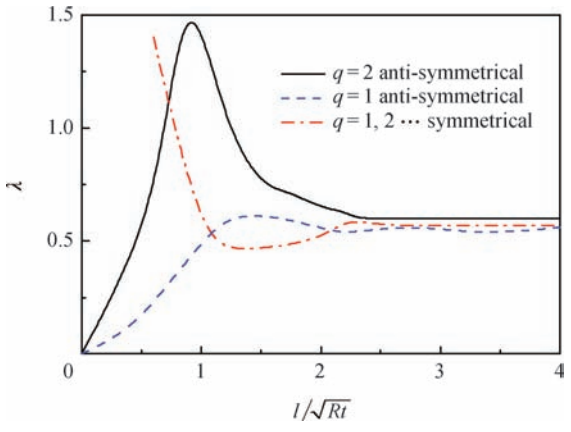


图 5　不同周向屈曲波时，λ（短圆柱壳屈曲强度与圆柱壳屈曲强度经典解析解的比值）与 $l/\sqrt{Rt}$（圆柱壳高度与半径和壳壁厚度之积平方根之比）之间的关系[28]

Fig. 5　Relationship between λ (ratio of buckling strength of short cylindrical shell to classical analytic solution) and $l/\sqrt{Rt}$ (ratio of height of cylindrical shell to the square root of product of radius and thickness) with different wave number in circumferential buckling[28]

当 $l/\sqrt{Rt} \leqslant 1$ 时，

$$P_{LB} = \frac{2\pi(1+k_{cf})(2R+h_c)Et}{3} \qquad (20)$$

当 $l/\sqrt{Rt} > 1$ 时，

$$P_{LB} = 1.2\pi(1+k_{cf})\frac{E_f t^2(2R+h_c)}{(R+h_c)\sqrt{3(1-\nu^2)}} \qquad (21)$$

（4）圆柱壳面板压溃

推导过程类似于纵向波纹圆柱壳：

$$P_{FC} = (1+k_{cf})\sigma_f(S_i+S_o) = 2\pi(1+k_{cf})(2R+h_c)t_f\sigma_f \qquad (22)$$

由变形协调条件知，当面板发生较大变形时，芯子变形量较小，因此在面板压溃之前一般不会发生芯子压溃。

2.3　失效机制图

为合理设计和选择波纹夹层圆柱壳的尺寸参数，揭示失效模式与其几何尺寸的关系，以 2.2 节 4 种失效载荷理论公式为基础，绘制出结构在轴压载荷作用下载荷理论预报的失效机制图。波纹夹层圆柱壳的设计过程中可以选择的几何尺寸有面板的厚度 t_f、圆柱壳的高度 L、波纹夹层圆柱壳的内半径 R。合理选择无量纲参数可表述出材料的失效模式与试件尺寸的关系，将理论公式对比化简。以 t_f/R 为横坐标，L/R 为纵坐标，绘制失效机制图是最优的。计算得在 t_f/R 大于零的实际范围之内 $P_{FC} < P_{SB}$，因此，整体屈曲失效模式基本不会出现。通过对与圆柱壳面板同样铺层和成型条件下获得的压缩试件进行压缩测试，得到最能真实反映面板性能的压缩弹性模量及压溃失效强度值，LS-3K 平纹编织布实测力学性能：弹性模量 E_f 为 51.5 GPa，压缩强度 σ_f 为 393.34 MPa。

纵向波纹夹层圆柱壳失效机制图如图 6(a)所示，环向波纹夹层圆柱壳失效机制图如图 6(b)所示。图 6 中：星标注处为文中所制备的试件在失效机制图中的位置。

失效机制图可清晰直观地判断不同尺寸的试件首先发生哪种失效模式。当圆柱壳长径比较大时，易发生欧拉屈曲，对于高度较矮、面板较薄的圆柱壳则易于发生局部屈曲，而对于短粗的圆柱壳则发生面板压溃，符合实际情况。可见该失效机制图对

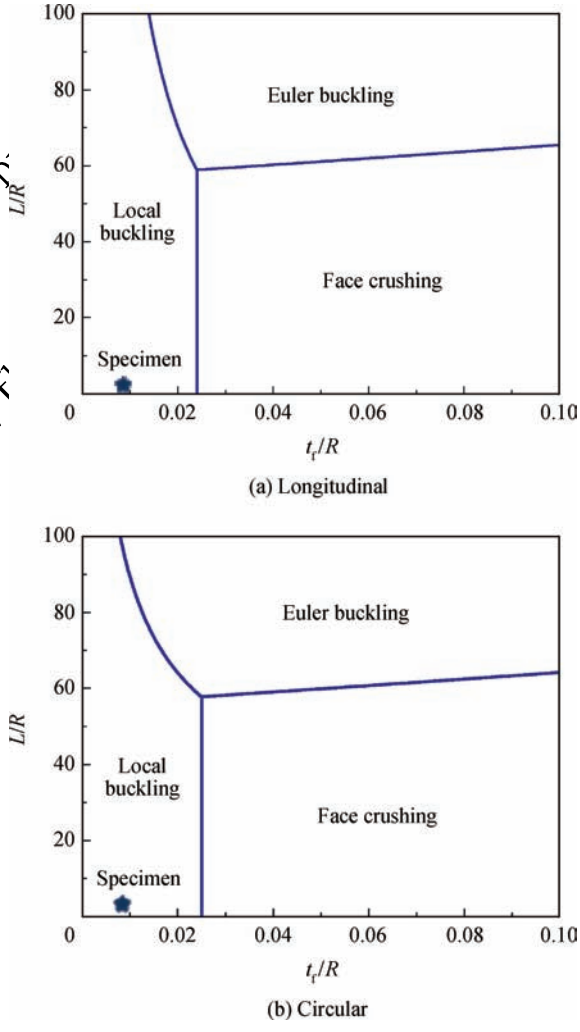


图 6　纵向和环向复合材料波纹夹层圆柱壳失效机制图

Fig. 6　Failure mechanism maps for longitudinal and circular composite corrugated sandwich cylindrical shells

http://fhclxb.buaa.edu.cn

复合材料学报 增阅

于判断圆柱壳失效形式很有价值。

3　波纹夹层圆柱壳的轴压力学性能试验

3.1　轴压力学性能测试准备工作

在轴向压缩试验过程中，试件的端口易首先发生破坏，因此，需要对试件的端口采取局部增强措施。采用环氧树脂固化加强的方式，将环氧树脂和固化剂按 2∶1 的比例配好后灌入试件的 2 端，常温放置 24 h，树脂即完全固化。2 侧灌入的树脂高度约为 10 mm，将灌好树脂后的试件 2 端磨平，使得在压缩试验时试件的各个部位均匀受力。

根据理论分析，圆柱壳的变形破坏主要集中在面板部分。选取面板典型部位贴应变片，内面板贴 1 个应变片，外面板贴 7 个应变片。其中，外面板上，1、3、5 号应变片是横向粘贴的应变片，2、4、6、7 号是纵向粘贴的应变片；内面板上，8 号应变片是纵向粘贴的应变片。采用法兰盘固定试件的 2 端以保证试件承受轴压载荷，法兰盘上开设有槽口可使导线从试件内部引出。选择 Instron5500 拉伸试验机。将应变片导线连接至 TST3827 动静态应变测试仪上，并保证导线彼此绝缘。

3.2　复合材料纤维编织纵向波纹夹层圆柱壳的轴压试验

试验试件为面板和芯子厚度相等的碳纤维编织布纵向波纹夹层圆柱壳，其面板及芯子平均厚度为 0.46 mm，高度为 163 mm，质量为 215 g。

3.2.1　应变分析

纵向复合材料波纹夹层圆柱壳轴向压缩试验应变-时间曲线如图 7 所示。应变数据符合横向应变值大于零，纵向应变值小于零的规律。其中，外面板上 7 号应变片处的应变值较大，表明该处材料变形较大。在 135 s 左右时，1 号和 2 号应变片发生了较大的变化，此时该部位发生了局部屈曲，试件的承载能力开始下降。图 8 为纵向复合材料波纹夹层圆柱壳轴向压缩试验载荷-位移曲线及试件外壁失效模式。从图 8 中也可清晰看到材料的变形。160 s 左右时应变值都有大幅度波动，材料发生了大面积的破坏。所有的应变数据发生了大幅度的变化，材料进入非线性变形阶段。

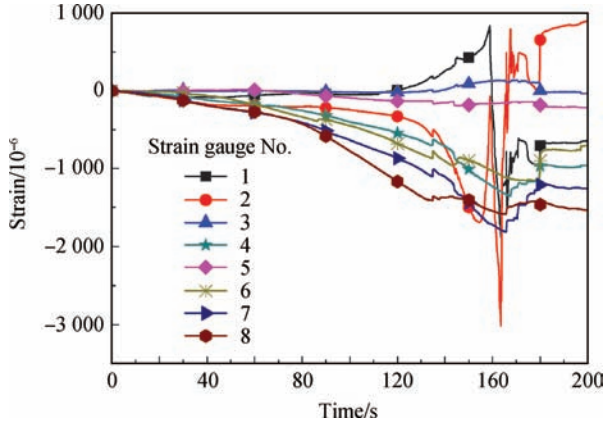


图 7　纵向复合材料波纹夹层圆柱壳轴向压缩试验应变-时间曲线

Fig. 7　Strain-time curves of longitudinal composite corrugated sandwich cylindrical shells in axial compression test

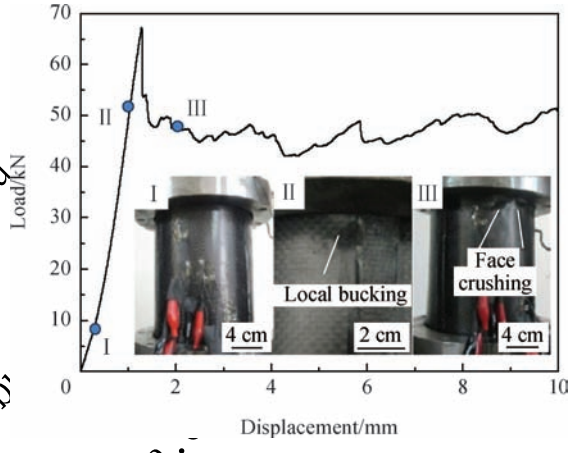


图 8　纵向复合材料波纹夹层圆柱壳轴向压缩试验载荷-位移曲线及试件外壁失效模式

（Ⅰ、Ⅱ、Ⅲ点为试验中有代表性的点）

Fig. 8　Load-disceplacement curves and failure modes of specimen outer face for longitudinal composite corrugated sandwich cylindrical shells in axial compression test

(point Ⅰ, Ⅱ, Ⅲ are representative points in tests)

3.2.2　极限承载能力分析

从图 8 中可以看出，在试件的加载初期，载荷-位移曲线基本呈线性变化，试件无明显变形，如图 8中Ⅰ所示。继续加载，当载荷超过 60 kN 时，外面板发生局部屈曲，引线标示处发生了局部的凹陷，但结构承载力并未下降，如图 8 中Ⅱ所示。在 69.8 kN 处，结构达到极限承载能力，试验中可接连听到材料脆断的声音，载荷迅速下降，试件有明显的变形，外面板仍有局部屈曲现象存在，部分局部屈曲的部位发生材料的压溃，如图 8 中Ⅲ所示。试件仍有大量剩余承载力，表明试件吸能性良好。

3.3　复合材料纤维编织环向波纹夹层圆柱壳的轴压试验

试验试件为面板和芯子厚度相等的碳纤维编织布环向波纹夹层圆柱壳。其面板及芯子平均厚度为

http://fhclxb.buaa.edu.cn

0.48 mm，高度为 164 mm，质量为 200 g。

3.3.1 应变分析

选择试验中有代表性的几组应变片采集到的值，绘制环向复合材料波纹夹层圆柱壳轴向压缩试验应变-时间曲线，如图 9 所示。

可以看出，应变值符合轴压试验的一般规律，横向应变值为正，纵向应变值为负。其中，1 号和 7 号应变片采集到的应变数值并不大，其位置处材料变形较小。250 s 左右时，5 号和 6 号应变值变化较大，该处的材料发生了局部屈曲，材料向内部凹陷。8 号应变片采集到的数据值在加载的初期随时间变化幅度较小，在 260 s 左右其增长幅度增大，材料发生了局部大变形。在 450 s 左右试件达到了极限承载力，所有的应变值突变。

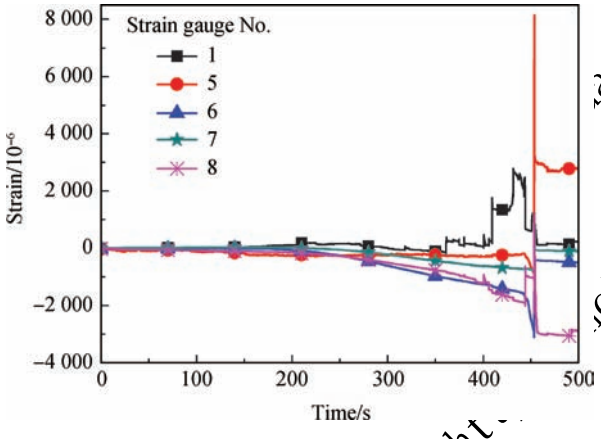


图 9 环向复合材料波纹夹层圆柱壳轴向压缩试验应变-时间曲线

Fig. 9 Strain-time curves of circular composite corrugated sandwich cylindrical shells in axial compression test

3.3.2 极限承载能力分析

环向复合材料波纹夹层圆柱壳轴向压缩试验载荷-位移曲线及试件外壁失效模式如图 10 所示。可发现，在加载初期，位移和载荷基本呈线性变化，即材料处于线弹性阶段，如图 10 中Ⅰ所示。当载荷达到约 21 kN 时，材料发生局部屈曲，伴随有微小的断裂声出现，从失效渐进图中可看到 1 个波纹前的面板发生了局部凹陷和凸出，如图 10 中Ⅱ所示。继续加载，变形逐渐增大，结构发生了大面积的局部屈曲，承载能力下降。之后在局部屈曲的部位面板发生了压溃，对应应变曲线中各应变值发生突变。此时芯子起主要承力作用，材料仍有少量剩余承载力，如图 10 中Ⅲ所示。该试验结果与理论吻合较好。

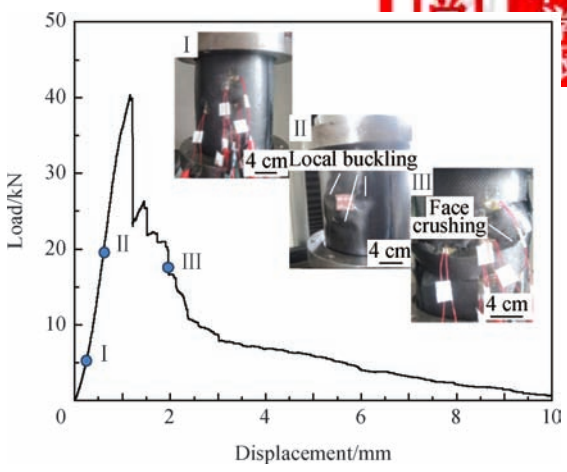


图 10 环向复合材料波纹夹层圆柱壳轴向压缩试验载荷-位移曲线及试件外壁失效模式

（图中Ⅰ、Ⅱ、Ⅲ点为试验中较有代表性的点）

Fig. 10 Load-disceplacement curves and failure modes of specimen outer face for circular composite corrugated sandwich cylindrical shells in axial compression test (point Ⅰ, Ⅱ, Ⅲ are representative points in tests)

3.4 试验结果及分析

从图 8 和图 10 中圆柱壳的外面板失效模式可以看出，失效没有从面板连接处或加强处破坏，而是由于面板较薄产生了局部失稳，进而发生了面板压溃。由此可见，面板的分瓣拼接并没有对结构破坏产生决定性的影响。将得到的纵向和环向复合材料波纹夹层圆柱壳理论值与试验值进行对比，如表 1 所示。可以看出，纵向波纹夹层圆柱壳的实际承载力位于其局部屈曲和面板压溃理论值之间。试件的最终失效方式为面板压溃。纵向波纹夹层圆柱壳首先发生了小面积的局部屈曲，并没有使结构产生灾难性的破坏，结构依然可以承载。但该屈曲使结构丧失了整体稳定性，使得 σ_f 降低。降低了结构的整体承载能力，使得结构最终破坏时的载荷值降低，介于 2 种失效载荷理论值之间。而环向波纹夹层圆柱壳最终的失效方式为局部屈曲，在轴向压缩载荷的作用下，结构发生大面积的局部屈曲，导致结构灾难性的破坏。其试验结果在误差范围内与理论值吻合较好。

图 6 失效机制中预测 2 种夹层圆柱壳首先都发生局部屈曲的失效模式，与试验结果吻合。表明失效机制图在一定程度上可以准确预报圆柱壳的失效模式。

对比 2 种夹层圆柱壳，纵向波纹夹层圆柱壳的轴向承载能力优于环向波纹夹层圆柱壳。环向波纹

http://clxb.buaa.edu.cn

复合材料学报 赠阅

表 1　复合材料波纹夹层圆柱壳理论值与试验值对比

Table 1　Comparison of theoretical values and test values for composite corrugated sandwich cylindrical shells

Specimen	Thickness of face sheets/mm	Mass/g	Theoretical value		Test failure load/kN	Test failure mode observed
			Failure mode	load/kN		
Longitudinal corrugated sandwich cylindrical shells	0.46	215	Euler buckling	98 957.09	69.8	Local buckling, face crushing
			Overall buckling	174.6		
			Local buckling	24.75		
			Face crushing	187.361		
Circular corrugated sandwich cylindrical shells	0.48	200	Euler buckling	70 115.03	40.1	Local buckling
			Overall buckling	73.67		
			Local buckling	54.22		
			Face crushing	163.92		

夹层圆柱壳易于发生局部屈曲，而纵向波纹夹层圆柱壳更倾向于面板压溃的失效形式，芯子承受载荷的能力及对面板的束缚作用较好。从得到的试验值可计算载荷/质量效率：

$$e = \frac{P}{m} \tag{23}$$

纵向波纹夹层圆柱壳：

$$e_{纵} = \frac{69.8\ \text{kN}}{215\ \text{g}} = 0.324\ 7\ \text{kN/g}$$

环向波纹夹层圆柱壳：

$$e_{环} = \frac{40.1\ \text{kN}}{200\ \text{g}} = 0.200\ 5\ \text{kN/g}$$

可见纵向波纹夹层圆柱壳轴向承载能力优于环向波纹夹层圆柱壳。

根据第 2 节的理论推导公式，限制 L 外的参数变化，绘制载荷/质量效率-面板厚度曲线，如图 11(a)所示。其中，阴影区域代表纵向波纹夹层圆柱壳的载荷/质量效率与面板厚度的变化规律。由理论计算得当面板厚度小于 1.39 mm 时，圆柱壳的极限承载力位于局部屈曲和面板压溃理论值之间，因此该部分得到的载荷/质量效率是一个范围。当面板厚度大于 1.39 mm 时，其极限载荷由面板压溃理论公式计算得到，此时纵向波纹夹层圆柱壳达到了载荷/质量效率的极值 1.1 kN/g。三角形所在位置表示载荷/质量效率试验值，位于理论范围之内。虚线为环向波纹夹层圆柱壳的载荷/质量效率与面板厚度的变化规律曲线。理论公式表明在面板厚度小于 1.45 mm 时其失效模式为局部屈曲，e 随 t_f 增加线性增加。当面板厚度达到 1.45mm 之后，载荷/质量效率达到极值 0.80 kN/g。圆圈表示环向波纹夹层圆柱壳的载荷/质量效率试验值，与理论预测曲线接近。且环向波纹夹层圆柱壳的载荷/质量效率极值低于纵向波纹夹层圆柱壳。

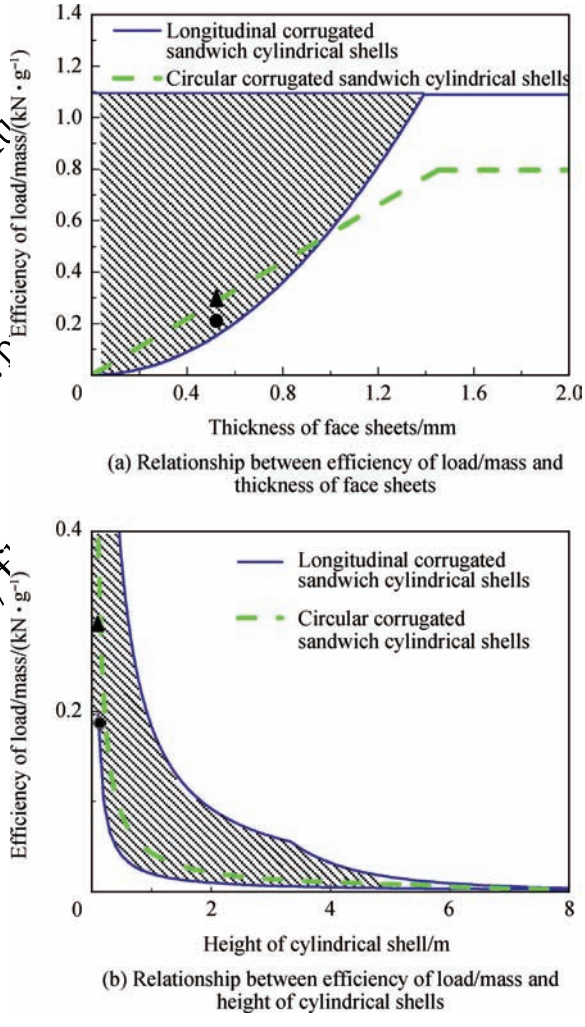


图 11　复合材料波纹夹层圆柱壳载荷/质量效率与几何参数关系理论预测

Fig. 11　Theoretical prediction of relationship between efficiency of load/mass and geometrical parameters for composites corrugated sandwich cylindrical shells

限制 L 以外的参数变化，绘制载荷/质量效率-圆柱壳高度曲线，如图 11(b)所示。蓝色区域代表

http://fhclxb.buaa.edu.cn

赠阅 复合材料学报

纵向波纹夹层圆柱壳的载荷/质量效率。当 L 较小时，圆柱壳发生局部屈曲和面板压溃综合的失效模式，得到载荷/质量效率的范围，其上限为面板压溃对应的载荷/质量效率理论值，下限与局部屈曲对应，最终当圆柱壳高度远大于半径时，2 条曲线都归于欧拉屈曲对应的载荷/质量效率曲线。三角形所在位置处表示载荷/质量效率试验值。虚线代表环向波纹夹层圆柱壳，高度 L 小于 5.5 m 时，圆柱壳的失效形式为局部屈曲，其载荷/质量效率由局部屈曲理论公式计算得到；L 大于 5.5 m 时，圆柱壳易发生欧拉屈曲，载荷/质量效率由欧拉屈曲理论公式计算得到。对于 2 种波纹夹层圆柱壳，e 都随 L 的增大而减小。随着高度的增加，圆柱壳的芯子对其整体的作用弱化，载荷/质量效率下降。同样，环向波纹夹层圆柱壳的载荷/质量效率偏低，趋向于纵向波纹夹层圆柱壳载荷/质量效率的下限。

4 结 论

设计了一套制备复合材料波纹芯子和分瓣制备复合材料面板的模具，通过胶接的方式得到了纵向及环向复合材料波纹夹层圆柱壳，分析了波纹夹层圆柱壳在轴压载荷下可能发生的 4 种失效模式：欧拉屈曲、整体屈曲、局部屈曲和面板压溃，理论推导得到了其在 4 种失效模式下的极限载荷值。

(1) 根据得到的理论公式绘制了复合材料波纹夹层圆柱壳的失效机制图，可直观判断不同尺寸的圆柱壳易发生的失效模式。

(2) 试验现象显示纵向复合材料波纹夹层圆柱壳首先发生了局部屈曲的失效模式，但承载能力并未下降，最终的失效模式为面板压溃。环向波纹夹层圆柱壳的失效模式为局部屈曲。

(3) 理论模型和失效机制图可以较好地预报波纹夹层圆柱壳的力学行为。纵向波纹芯子对结构承受压缩载荷的贡献较大，环向波纹芯子主要起连接面板的作用。纵向波纹夹层圆柱壳比环向波纹夹层圆柱壳承受轴向压缩载荷的能力强。

(4) 在整体尺寸参数相同的情况下，纵向复合材料波纹夹层圆柱壳的载荷/质量效率高于环向波纹夹层圆柱壳。理论分析表明，增加圆柱壳面板的厚度可使其承载能力增强，增加圆柱壳的高度会弱化芯子对圆柱壳的作用。在一定范围内增加圆柱壳面板的厚度、减小圆柱壳的高度可提高结构的载荷/质量效率。

http://fhclxb.buaa.edu.cn

参考文献：

[1] KAZEMAHVAZI S, ZENKERTD. Corrugated all-composite sandwich structures. Part 1: Modeling[J]. Composites Science and Technology, 2009, 69(7): 913-919.

[2] REANY J, GRENESTEDT J L. Corrugated skin in a foam core sandwich panel[J]. Composite Structures, 2009, 89(3): 345-355.

[3] LIM J Y, BART-SMITH H. Theoretical approach on the dynamic global buckling response of metallic corrugated core sandwich columns[J]. International Journal of Non-Linear Mechanics, 2014, 65: 14-31.

[4] LI X, WANG Z H, ZHU F, et al. Response of aluminium corrugated sandwich panels under air blast loadings: Experiment and numerical simulation[J]. International Journal of Impact Engineering, 2014, 65: 79-88.

[5] RUBINO V, DESHPANDE V S, FLECK N A. The dynamic response of clamped rectangular Y-frame and corrugated core sandwich plates[J]. European Journal of Mechanics-A/Solids, 2009, 28(1): 14-24.

[6] YAN L L, YU B, HAN B, et al. Compressive strength and energy absorption of sandwich panels with aluminum foam-filled corrugated cores[J]. Composites Science and Technology, 2013, 86: 142-148.

[7] BIAGI R, BART-SMITH H. In-plane column response of metallic corrugated core sandwich panels[J]. International Journal of Solids and Structures, 2012, 49(26): 3901-3914.

[8] HUTCHINSON J W, HE M Y. Buckling of cylindrical sandwich shells with metal foam cores[J]. International Journal of Solids and Structures, 2000, 37(46): 6777-6794.

[9] YAN L L, HAN B, YU B, et al. Three-point bending of sandwich beams with aluminum foam-filled corrugated cores[J]. Materials & Design, 2014, 60: 510-519.

[10] KAZEMAHVAZI S, TANNER D, ZENKERT D. Corrugated all-composite sandwich structures. Part 2: Failure mechanisms and experimental programme[J]. Composites Science and Technology, 2009, 69(7): 920-925.

[11] KAZEMAHVAZI S, RUSSELL B P, ZENKERT D. Impact of carbon fibre/epoxy corrugated cores[J]. Composite Structures, 2012, 94(11): 3300-3308.

[12] JIN F N, CHEN H L, ZHAO L, et al. Failure mechanisms of sandwich composites with orthotropic integrated woven corrugated cores: Experiments[J]. Composite Structures, 2013, 98: 53-58.

[13] FAN H L, FANG D N, CHEN L M, et al. Manufacturing and testing of a CFRC sandwich cylinder with Kagome cores[J]. Composites Science and Technology, 2009, 69(15): 2695-2700.

[14] FAN H L, YANG L, SUN F F, et al. Compression and ben-

ding performances of carbon fiber reinforced lattice-core sandwich composites[J]. Composites Part A: Applied Science and Manufacturing, 2013, 52: 118-125.

[15] XIONG J, GHOSH R, MA L, et al. Bending behavior of lightweight sandwich-walled shells with pyramidal truss cores [J]. Composite Structures, 2014, 116: 793-804.

[16] XIONG J, GHOSH R, MA L, et al. Sandwich-walled cylindrical shells with lightweight metallic lattice truss cores and carbon fiber-reinforced composite face sheets[J]. Composites Part A: Applied Science and Manufacturing, 2014, 56: 226-238.

[17] VASILIEV V V, BARYNIN V A, RAZIN A F. Anisogrid composite lattice structures-development and aerospace applications[J]. Composite Structures, 2012, 94(3): 1117-1127.

[18] BURAGOHAIN M, VELMURUGAN R. Study of filament wound grid-stiffened composite cylindrical structures [J]. Composite Structures, 2011, 93(2): 1031-1038.

[19] 陈立明，戴政，范华林，等. 轻质点阵夹层圆柱壳的设计与分析[J]. 清华大学学报(自然科学版)，2012，52(4)：486-493.
CHEN L M, DAI Z, FAN H L, et al. Design and analysis of lightweight lattice sandwich cylinders[J]. Journal of Tsinghua University (Science and Technology), 2012, 52(4): 489-493 (in Chinese).

[20] 孙国钧. 加筋复合材料圆柱壳的屈曲和初始后屈曲的研究[J]. 复合材料学报，1991，8(3)：97-104.
SUN G J. The buckling and initial postbuckling of stiffened composite circular cylinders[J]. Acta Materiae Compositae Sinica, 1991, 8(3): 97-104 (in Chinese).

[21] 张志峰，陈浩然，李煊，等. 先进复合材料格栅圆柱壳优化设计的混合遗传算法[J]. 复合材料学报，2005，22(2)：166-171.
ZHANG Z F, CHEN H R, LI X, et al. Hybrid genetic algorithm for optimum design of advanced grid composite circular cylinders[J]. Acta Materiae Compositae Sinica, 2005, 22(2): 166-171 (in Chinese).

[22] SUN F F, FAN H L, ZHOU C W, et al. Equivalent analysis and failure prediction of quasi-isotropic composite sandwich cylinder with lattice core under uniaxial compression [J]. Composite Structures, 2013, 101: 180-190.

[23] TIMOSHENKO G. Mechanics of materials[M]. 4th ed. Boston: PWS Publications, 1997: 30-120.

[24] BATDORF S B, SCHILDCROUT M, STEIN M. Critical stress of thin-walled cylinders in axial compression [M]. Washington, D. C.: National Advisory Committee for Aeronautics, 1947: 887.

[25] GERARD G, BECKER H. Handbook of structural stability part III: Buckling of curved plates and shells[M]. Washington DC: National Advisory Committee for Aeronautics, 1957: 23-30.

[26] KAMEMITSU S, NOJIMA N M. Axial compression test of thin circular cylinders. C. Length effect. B. Visual study of buckling[D]. Pasadena: California Institute of Technology, 1939.

[27] 徐芝纶. 弹性力学[M]. 北京：高等教育出版社，2006：107-110.
XU Z L. Elastic mechanics[M]. Beijing: Higher Education Press, 2006: 107-110 (in Chinese).

[28] MANGELSDORF C P. Koiter's buckling mode for short cylindrical shells[J]. AIAA Journal, 1972, 10(1): 13-14.

http://fhclxb.buaa.edu.cn

赠阅 复合材料学报

Fabrication and axial compression properties of composite corrugated sandwich cylindrical shells

FENG Lina, XIONG Jian*, ZHENG Wei, YANG Jinshui, WU Linzhi

(Center for Composite Materials and Structures, Harbin Institute of Technology, Harbin 150001, China)

Abstract: The aim for lightweight structure is the eternal subject for the developing of aeronautics and astronautics, corrugated sandwich cylindrical shell as a common form of lightweight construction has great potential infields of aeronautics and astronautics. The longitudinal and circular carbon fiber composite corrugated sandwich cylindrical shells were fabricated by hot press method. The corrugated cores and skins were made in integral and split forming, separately. The axial compressive mechanical properties of longitudinal and circular corrugated sandwich cylindrical shells were analyzed using the classic theory of plate and shell buckling. Ultimate load theoretical equations were obtained under four kinds of failure modes including Euler buckling, overall buckling, local buckling and face crushing. The failure mechanism maps of structure have been drawn which obviously show the relationship between failure modes and specimen size. The axial compression tests have been conducted on the longitudinal and circular corrugated sandwich cylindrical shell, the load-displacement curves and two kinds of failure modes including local buckling and face crushing have been obtained. The results show that longitudinal corrugated sandwich cylindrical shells is better than that of circular corrugated sandwich cylindrical shells in axial bearing load and efficiency of load/mass. Increase the thickness of cylindrical shell panel or decrease the height of cylindrical shell in a certain range can improve the efficiency of load/mass for structure.

Keywords: cylindrical shells; corrugated sandwich structures; composites; mechanical properties; failure mechanism map

http://fhclxb.buaa.edu.cn
http://fhclxb.buaa.edu.cn
http://fhclxb.buaa.edu.cn

录用稿件，非最终出版稿
复合材料学报

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*)

http://fhclxb.buaa.edu.cn
http://fhclxb.buaa.edu.cn
http://fhclxb.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(百度搜索复合材料学报(北京航空航天大学和中国复合材料学会主办)，谨防假冒网站)。

(2) 请投稿时务必在投稿界面提交全部作者签名的“版权转让协议及投稿承诺”和“保密审查证明”(加盖保密单位公章(红章))(从学报网站“下载中心”下载)。

(3) 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。

(4)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)。

(5) 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”)。

(6) 来稿请务必做到清稿定稿。论文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、术语等一为英文，不宜采用中文译法。

(7) **文中只附必要的图或表，图表内容不能重复**，并应注意文－图/文－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。

(8) **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。

(9) 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)。

(10) 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。

(11) 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。

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 5 份。

http://fhclxb.buaa.edu.cn

赠阅 复合材料学报

欢迎订阅《复合材料学报》

《复合材料学报》(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%)。《复合材料学报》是美国工程索引《Ei》的核心检索期刊;同时也被 Elsevier《Scopus》、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》等国际检索系统收录。

《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 60 元,全年定价 720 元

http://fhclxb.buaa.edu.cn
http://fhclxb.buaa.edu.cn
http://fhclxb.buaa.edu.cn

复合材料学报

Fuhe Cailiao Xuebao 月刊,1984 年创刊
第 33 卷 第 2 期 2016 年 2 月出版

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,100083
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

Acta Materiae Compositae Sinica

Monthly, Started in 1984
Vol. 33 No. 2 February 2016

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 100083, 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:60.00 元　　**邮发代号:**80-413