第3卷 第4期　　复合材料学报　　Vol. 3 No.4
1986年12月　　ACTA MATERIAE COMPOSITAE SINICA　　December 1986

纤维增强复合材料界面研究(五)

碳纤维复合材料的湿热稳定性与界面粘结的关系

蓝立文　金永方　何少平　陈明凤

(西北工业大学405教研室，西安市)

摘　要

本文研究了在热水浸环境中两种环氧树脂基体及其碳纤维复合材料的水扩散特征。研究结果表明，复合材料的扩散系数可用树脂基体的扩散系数来预测。还研究了水对复合材料的层间剪切强度、弯曲强度和断裂能的影响。在水浸下两种复合材料力学性能的降低速度取决于它们的水扩散系数。用扫描电镜观察复合材料断裂表面的结果表明，这些力学性能的变化同纤维-基体界面粘结的湿降解直接有关。层间剪切强度的积累性湿降解动力学表达式可用*Halpin*等提出的式子来表示。

一、前　言

碳纤维复合材料及其制品在贮存和使用过程中，常常受到湿气和水的作用。许多研究表明，碳纤维增强的环氧和聚酯复合材料在高温水或水蒸气的作用下，表现为强度降低、断裂韧性提高或降低[1]。很明显复合材料力学性能的这种变化同纤维、树脂、界面三者对水的稳定性有密切的关系。碳纤维具有良好的化学稳定性，与水不发生作用[2]。但树脂与界面则不然。树脂能吸附和溶胀少量的水，并且水分子能扩散至界面，从而引起界面的脱粘。实验表明，环氧树脂被水溶胀之后，强度下降较少[3]，而界面的脱粘将强烈地降低纤维与基体之间的应力传递，导致复合材料在低应力下破坏，因此，复合材料对水的稳定性在很大程度上取决于其界面对水的稳定性。

本文以改性酚醛环氧/碳纤维复合材料为对象，研究水在树脂基体及复合材料中的扩散

本文于1986年5月10日收到

规律；热水对复合材料力学性能的影响，并用扫描电镜观察复合材料断口的形貌，分析其破坏机理。通过上述研究，将揭示复合材料界面对水的稳定性。

二、实　　驗

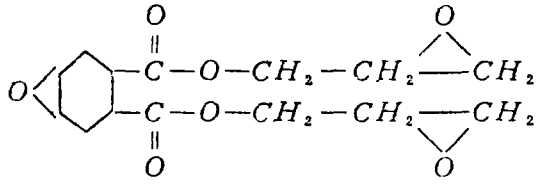
（一）树脂基体和复合材料

树脂基体的组成列于表1。

表1　树脂基体的配比

成分＼代号	配方一（RⅠ）		配方一（RⅡ）	
树　脂	648环氧树脂	60份	648环氧树脂	60份
	TDE-85树脂*	40份	TDE-85树脂	40份
固化剂	DDS	20份	$BF_3 \cdot C_2H_5HN_2$	3份
	$BF_3 \cdot C_2H_5 \cdot HN_2$	1份		

* TDS-85树脂的結构式为：



(1) 树脂体系浇铸体的制造

按表1配比在80℃将树脂基体熔化、混合，除去气泡，浇入平板模具中。按下列固化规范固化：

RⅠ：90℃/0.5小时＋110℃/2小时＋130℃/1小时＋155℃/2小时；
后固化：180℃/2小时

RⅡ：140℃/80分＋175℃/1.5小时

制得厚度为0.5毫米的板。

(2) 复合材料的制造

以丙酮为溶剂，将树脂基体RⅠ和RⅡ分别配成溶液。用碳纤维（T300，日本东丽公司）分别浸胶缠绕成无纬布，制成单向复合材料板CFRPI（基体为RⅠ）和CFRPⅡ（基体为RⅡ）。固化规范为：

CFRPⅠ：90℃/0.5小时＋110℃/2小时＋130℃/1小时＋155℃/2小时；
后固化180℃/2小时。加压点：110℃经15～30分内开始加压，
压力为7公斤/厘米²。

CFRPⅡ：140℃/80分＋175℃/1.5小时。加压点：升温至130℃开始加
压。压力为7公斤/厘米²。

单向复合材料的厚度分别为2毫米和5毫米。

（二）树脂基体和复合材料性能的测试

(1) 密度和纤维体积分数

按$GB1033$-70方法分别测定树脂浇铸体和复合材料的比重，然后换算成密度。

按$GB3365$-82方法制备复合材料的金相显微镜观察试样，在$T.A.S.$图象分析仪中测出纤维体积分数。

(2) 扩散系数

水透过复合材料的扩散系数表达式可从$Fick$第二定律和复合材料的几何模型推导而得[3,4]：

$$D=\frac{M^2}{M_m^2}\cdot\frac{d^2}{16}\cdot\tau\ t \tag{1}$$

式中M为试样在时刻t的湿含量（重量百分数）；M_m为试样的平衡湿含量（重量百分数），d为水在试样中的扩散路程。

式（1）不仅适用于复合材料，而且适用于树脂基体。对树脂基体，d为浇铸试样板的厚度h_r。对复合材料，按纤维末端六角形排列模型导出[3] $d=1.334h_c$，h_c为复合材料试样（板）的厚度。

树脂基体和复合材料的扩散系数可按式（1）测得。为此，分别测定树脂和复合材料在一定热湿环境中不同时刻t的湿含量和平衡含量，得到如图1所示的曲线。由曲线的斜率和平衡湿含量可计算出扩散系数D：

$$D=(\pi/16)\cdot(\text{斜率}/M_m)^2 \tag{2}$$

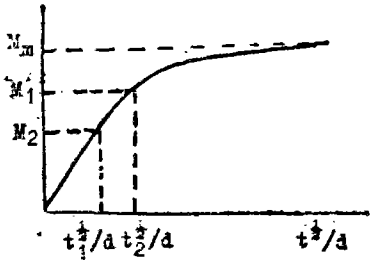


图1 吸湿吸水曲线

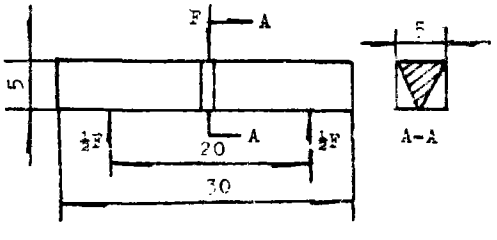


图2 断裂能测试用试样

本实验测定了树脂RⅠ和RⅡ、复合材料$CFRP$Ⅰ和$CFRP$Ⅱ在沸水环境中的扩散系数（沸水试验见后）。试样的尺寸为：

树脂：30×20×0.5（毫米）

复合材料：30×15×2（毫米）

(3) 复合材料力学性能的测试

A.层间剪切强度、弯曲强度分别按$GB3357$-82、$GB3356$-82标准进行。

B.断裂能

慢速裂缝增长断裂能的测试用三点弯曲法进行。采用类似于$Tatera$和$Tappin$设计的试样[5]，见图2。试样外形尺寸为30×5×5（毫米），纤维的取向平行于试样的长度

方向。

在试样中部切割成等腰三角形，其截面积$A_0 \approx 0.125$厘米^2，切割沟槽宽度为0.5毫米。图2所示的弯曲载荷首先在三角形的顶部产生裂缝，并向三角形底部扩展。实验结果可得到载荷—挠度曲线，曲线下的面积除以三角形截面面积A_0即为试样的断裂能。

（三）树脂和复合材料试样的沸水浸渍试验

将树脂浇铸板扩散试样和复合材料各种试样在110℃干燥2小时，冷却置于干燥器中保存一周，除去水分。对树脂浇铸体和复合材料的扩散试样，准确称出其在干燥条件下的重量。

所有试样置于沸水中浸渍，每隔一定时间取出一组试样测定力学性能；对扩散试样，取出后用干纱布吸干表面的水分，称其重量，求出各个时间的吸湿量。

三、結果与討論

由树脂基体和制得的复合材料的密度和纤维体积分数列于表2。

表2　复合材料的密度和纤维体积分数

性能＼材料	CFRPⅠ	CFRPⅡ
复合材料密度（g/cm^3）	1.427	1.413
树脂密度（g/cm^3）	1.178	1.207
纤维体积分数（%）	54.65	52.74

（一）树脂和复合材料的扩散系数

树脂浇铸体RⅠ、RⅡ和复合材料CFRPⅠ、CFRPⅡ在沸水中的吸湿量与水浸时间的关系如图3和图4所示。由曲线得到的平衡湿含量以及按公式$D=\frac{\pi}{16}$(斜率/M_∞)^{2}计算所得的树脂及复合材料的扩散系数列于表3。

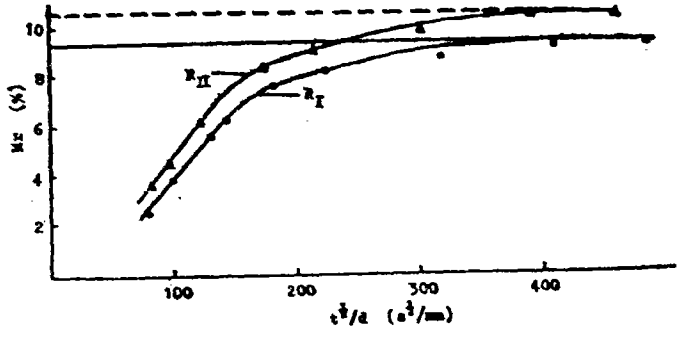


图3　树脂浇铸体的吸湿曲线

表3　树脂及复合材料的扩散系数

性能 / 材料	$D(mm^2/s)$				平衡湿含量（%）	
	实　　验		预　　测			
	配方一	配方二	配方一	配方二	配方一	配方二
树　脂	7.55×10^{-6}	6.82×10^{-6}	/	/	9.5	10.6
复合材料	6.16×10^{-6}	6.46×10^{-6}	6.41×10^{-6}	6.10×10^{-6}	3.10	3.05

从理论上看，复合材料的扩散系数可借助于一个模型公式来预测。根据式（1）和单向复合材料中纤维末端六角形排列的模型，可导出复合材料的扩散系数 D_c 与树脂基体的扩散系数D_r之间的关系[3]：

$$D=\left(\frac{1-2\sqrt{0.366V_f/\pi}}{1-V_f}\right)\cdot\left(\frac{d_c}{d_r}\right)^2\cdot D_r \qquad (3)$$

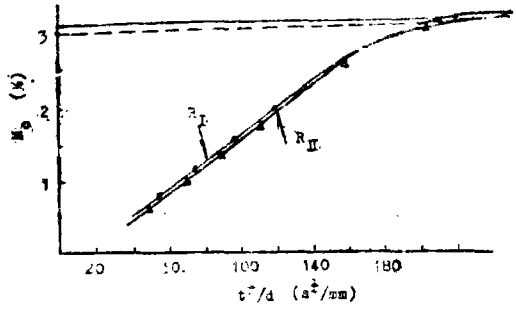


图 4　复合材料的吸湿曲线

式中 V_f 为纤维的体积分数，d_c 和 d_r 分别为水在复合材料和树脂中的扩散路程。对纯树脂，$d_r=h_r$；对复合材料 $d_c=1.334h_c$。因此，若已知V_f和D_r，则按式（3）可预测复合材料的扩散系数 D_c。表3列出了D_c的预测值。可以看出，两种复合材料的实测值和预测值是一致的。这说明复合材料的扩散系数可从树脂基体的扩散系数预测。

从表3还可看出，水在树脂体系RⅠ中的扩散系数大于RⅡ中的扩散系数，而平衡湿含量则相反，RⅠ的平衡湿含量小于RⅡ。这些现象与树脂体系的交联网络密度有关。实验表明，树脂体系RⅡ的密度较RⅠ的大（见表2），即RⅠ交联网络中含有较大的自由体积，因此RⅠ的扩散系数比RⅡ的大。按$Fick$第一定律，扩散系数表示单位浓度梯度下的扩散速度，因此扩散速度大的试样其平衡湿含量低，这从复合材料扩散公式（1）中也能予以说明：扩散系数与平衡湿含量的平方成反比。

（二）层间剪切强度

图5示出两种复合材料的层间剪切强度λ_b随沸水浸渍的时间变化。可以看出，两种复合材料的λ_b都随水浸时间的增加而下降。在开始的30小时内，λ_b下降很快，以后下降缓慢，最后达到一平衡值。这就是材料的湿态层间剪切强度。两种复合材料λ_b下降的幅度不同，$CFRP$Ⅰ的λ_b下降约40%，而$CFRP$Ⅱ的λ_b只下降了20%，而且$CFRP$的λ_b下降速

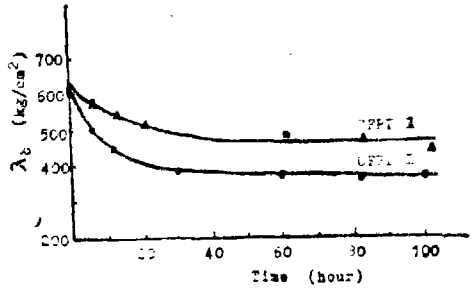
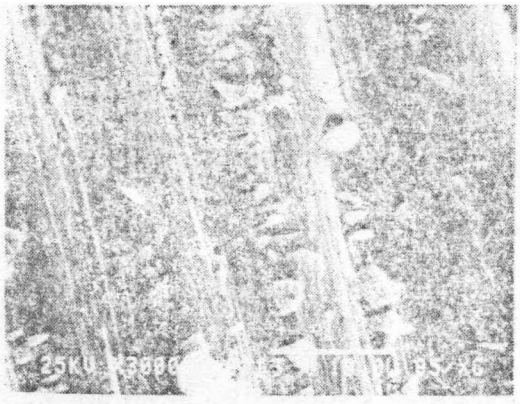


图 5　复合材料的层间剪切强度λ_b与水浸时间t的关系

度比$CFRP$Ⅰ快。

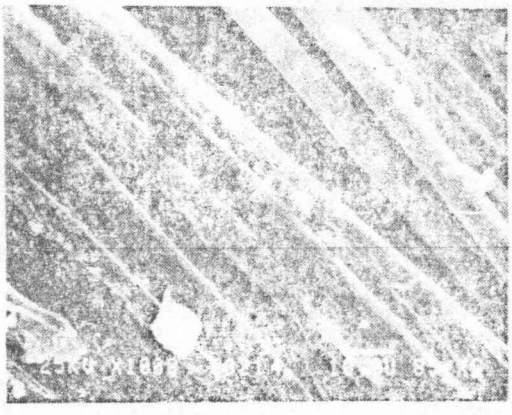
我们知道，复合材料的λ_s取决于基体的剪切强度和界面粘结强度。若后者大于前者，则基体首先被破坏；若后者小于前者，则发生界面破坏，这时λ_s可表征界面粘结的强弱。复合材料受沸水作用时，由于水能溶胀基体并扩散至界面，从而使基体强度降低，并使界面发生脱粘，这就导致层间剪切强度的降低。水引起界面脱粘可从剪切断口的扫描电鏡观察得到证明。从未水浸试样层间剪切劈裂面（图A—1和图A—2）上可观察到有基体—纤维界面的断裂，也有树脂的断裂；在纤维之间粘附着锯齿形的、已断裂的树脂，呈现典型的混合破坏。这说明，未水浸试样中碳纤维和基体之间的结粘是较强的。经长时间沸水作用后，层间剪切断面上（见图A—3和A—4）纤维表面和纤维之间基本上没有粘结树脂，纤维表面很光，呈现典型的界面破坏。这说明在水浸环境中复合材料层间剪切的降低直接和界面的脱粘有关。

水使碳纤维—基体界面脱粘的机理可能有二种。一种是水分子破坏了界面上的范德华键和氢键，并与界面上的基团形成范德华键或氢键，从而削弱了纤维—基体之间的物理键的键合作用；另一种可能是水使纤维—基体界面上形成的化学键水解。

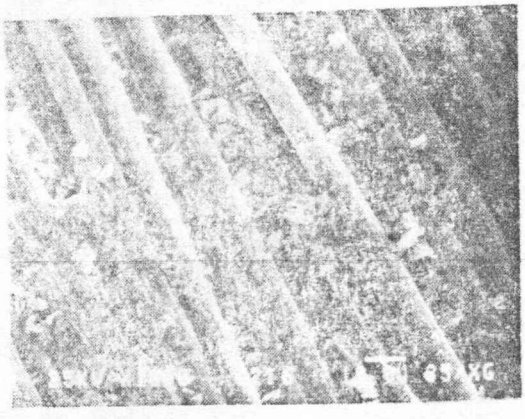


图A—1　$CFRP$Ⅰ未浸水試样层間剪切断面图

图A—2　$CFRP$Ⅱ未浸水試样层間剪切断面图



图A—3　$CFRP$Ⅰ沸水浸100小时試样的层間剪切断面图



图A—4　$CFRP$Ⅱ沸水浸100小时試样的层間剪切断面图

复合材料的层间剪切强度与水浸时间的关系（图7、图8）表明，水对界面的脱粘是一动力学过程。*Halpin*等[1]曾用下式描述复合材料的响应与环境之间的一般关系：

$$\phi=exp(-Kt^b/a_T\cdot a_m\cdot a_c) \tag{4}$$

式中ϕ为积累破坏函数，t为曝露于环境的时间，K为体系的常数，a_T、a_m、a_c分别为与热的、力学的和环境效应有关的时间位移因子，b为时间指数。显然，$a_T\cdot a_m\cdot a_c/K$为松弛时间，记作τ，则式（4）可写作：

$$\phi=exp(-t^b/\tau) \tag{5}$$

式（5）应用于层间剪切强度与水浸时间关系时，其特殊形式为：

$$\phi=\frac{\lambda_b(t)-\lambda_b(\infty)}{\lambda_b(0)-\lambda_b(\infty)}=exp(-t/\tau) \tag{6}$$

这里假定$b=1$。式中，$\lambda_b(0)$、$\lambda_b(t)$、$\lambda_b(\infty)$分别为复合材料在干态、水浸时间t和达到吸湿平衡时的层间剪切强度。

从式（6）可定义界面湿脱粘的松弛时间。当$t=\tau$时，

$$\lambda_b(t)-\lambda_b(\infty)=\frac{1}{e}[\lambda_b(0)-\lambda_b(\infty)] \tag{7}$$

$$[\lambda_b(0)-\lambda_b(t)]=[\lambda_b(0)-\lambda_b(\infty)]\left(1-\frac{1}{e}\right) \tag{8}$$

或即松弛时间定义为材料的层间剪切强度下降值达到其总下降值的$\left(1-\frac{1}{e}\right)=63.2\%$时的时间。从图5可分别求出$CFRP$Ⅰ在沸水作用下的松弛时间为11小时，$CFRP$Ⅱ为17小时。松弛时间$\tau$愈小，层间剪切强度下降得愈快，达到平衡的时间愈短，即可用松弛时间表征水对界面的脱粘速度。复合材料界面脱粘的松弛时间与其扩散系数有关。扩散系数大的$CFRP$Ⅰ的松弛时间短。

（三）弯曲强度

图6为两种复合材料的弯曲强度随水浸时间的变化曲线。可以看出，开始时强度下降缓慢，在10～50小时内下降很快，以后又下降缓慢并逐渐达到平衡值。$CFRP$Ⅰ的弯曲强度下降了约20%，而$CFRP$Ⅱ的弯曲强度下降了约16%。

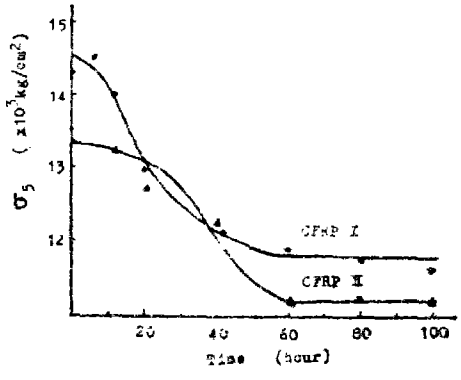
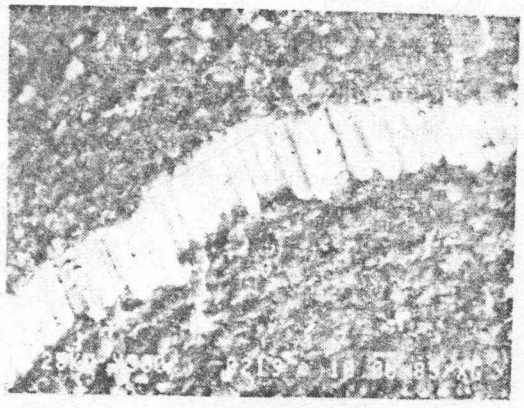


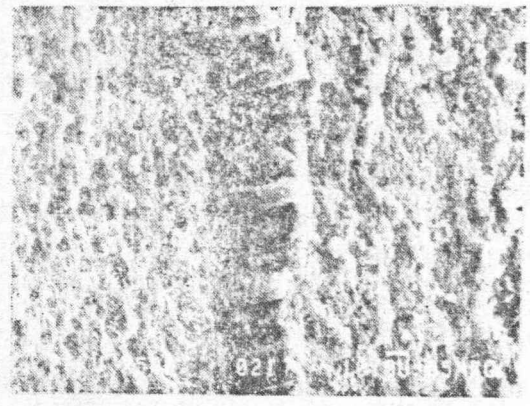
图6　复合材料的弯曲强度σ_f与水浸时间t的关系

弯曲强度的下降同水对界面的脱粘有关，界面的脱粘将降低纤维与基体之间的应力传递，导致强度下降。这可从弯曲破坏断面观察到。图A—5和A—6分别为未水浸和水浸过的$CFRP$Ⅰ的断面电子扫描照片。可以看出，两种试样的断面呈现出高度不同的两个面，中间有一个台阶，台阶上面为压缩破坏区，下面为拉伸破坏区。在两种试样的压缩破坏断面上，残留许多树脂碎片，观察不到它们的区别。然而在拉伸破坏断面上，两种试样则有显著

的差别，水浸试样有许多由于纤维拨出留下的空洞。这表明水浸后界面粘结减弱了。



图A-5　$CFRP$Ⅰ未水浸試样的弯曲断面图



图A-6　$CFRP$Ⅰ沸水水浸100小时后的弯曲断面图

（四）断裂能

图7为两种复合材料的断裂能与水浸时间的关系。可以看出，随着水浸时间的增加，两种材料的断裂功都下降。在30—40小时内下降较快，以后下降缓慢，最后达到平衡值。$CFRP$Ⅰ的断裂能下降得比$CFRP$Ⅱ快。

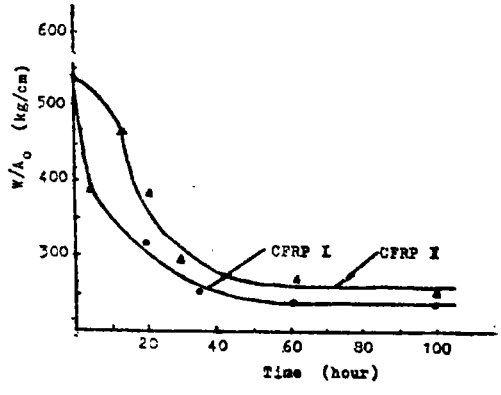


图7　复合材料的断裂功与水浸时間的关系

复合材料的断裂功包括基体的断裂功、纤维的断裂功、界面脱粘的基体剪切功W_{sb}和纤维拨出的摩擦功W_{fb}。在水的作用下，前二项功的变化较小，但与界面粘结有关的后两项功（W_{sb}和W_{fb}）将发生显著的变化，从而对材料总的断裂功的变化起主要作用。

我们的实验表明，由于水浸后界面发生了脱粘，导致断裂功降低。这与文献[6]的报导是一致的。但必须指出，W_{sb}和W_{fb}与界面粘结的关系是复杂的，目前还沒有完善的理论来说明两者的关系，有待于今后研究。

四、結　　論

1．648/TDE-85环氧树脂的水扩散系数与固化剂的种类有关。$DDS/BF\cdot C_2H_5NH_2$固化体系的水扩散系数较$BF\cdot C_2H_5NH_2$固化体系的大。复合材料的扩散系数取决于基体的性能，并可用$Fick$第二定律和纤维排列的六角形模型推导的公式来预测。

2．环氧碳纤维复合材料在沸水的作用下，其层间剪切强度、弯曲强度在水浸20～30小时下降较快，以后下降缓慢，逐渐趋于一平衡值。两种复合材料力学性能的下降速度取决于

它们的水扩散系数。扩散系数大的，力学性能下降得快。

3. 水对复合材料界面脱粘的过程是一个动力学过程。因此，表征界面强弱的层间剪切强度降解的动力学反映了水对界面脱粘的动力学，其层间剪切强度的下降服从指数规律，其下降速度可用松弛时间来表示。水扩散系数大的复合材料，其松弛时间短。

参 考 文 献

[1] D. H. Kaelble, P. J. Dynes and L. W. Crane, J. of Abhesion, Vol.7 (1974), PP.25-54.

[2] N. C. W. Judd, 30th Anniversary Technical Conference, S.P.I. Society of Plastics RP/C Inst., Set 18-A. (1975).

[3] E. R. Long, NASA Technical Paper 1474 (1979).

[4] G. Pritehed, Development in Reinforced Plastics -2, Applied Science Publishers, London (1982), PP.13-18.

[5] H. G. Tatera and G. Tappin, J. of Materials Science, Vol.1 (1966), P. 296.

[6] D. H. Kaelble, P. T. Dynes and E.H. Cirlin, J. of Adhesion, Vol.16 (1974) .PP. 23-48.

·参考资料·

在C组赛车上首次大量采用ACM

据日本塑料资材产业新闻（1986年第379号）报道，*MC86X* 属于国际竞技车辆规则部门的运动原型车（*C*组），设计车体时，曾用1/5模型和实车进行了约400小时的风洞试验，以确定能得到最好转弯性能和最高速度的车体外形，通过采用碳纤维*TORAYCA*和芳纶纤维*Kevlar*的*ACM*（先进复合材料）而实现了减轻重量和刚度这一对相互矛盾的性能，比以往材料（铝及*GFRP*）减重30%以上。

*MC86X*共用 *ACM*107.6公斤，其中*Kevlar*约45公斤，*TORAYCA* 15公斤，其余48公斤为环氧树脂。主要结构的底盘为由夹层结构组成的单壳体，蜂窝格子由高强铝合金与镁合金制造，蒙皮则是*TORAYCA*和*Kevlar*的*ACM*。

车体有三个部件和门为手糊成型，其他部件为热压罐法成型。

*MC86X*全长4770*mm*，全高1025*mm*，宽1990*mm*，重量850*kg*；装有丰田4*T*/*GT*改直列四气缸8活门涡轮增压发动机（总排气量为2090*cc*）。

该高级赛车以东丽公司为后援，日本有四家公司参加研制，以新团体标志"*TORAY*"吸引众多的年轻汽车运动爱好者，同时为先进复合材料及其成型工艺向汽车市场扩展奠定了基础。

and cracks appeared on the fiber-matrix boundary. The interlaminar shear strength, flexural strength and transverse tension strength for carbon fiber composite were almost the same as those of glass fiber composite but its interlaminar fracture toughness and longitudinal impact strength were much lower than those of glass fiber composite, which could be improved by hybriding glass fiber. The conclusion had been verified by experimental results of glass and carbon fiber hybrid composites.

For the purpose of comparison, Epoxy F-46 was introdued to estimate the effect of resins on boundary adhesion. The bonding behavior between glass and Epoxy F-46 was better than that between glass and Epoxy E-51. The short beam shear strength for Glass/Epoxy F-46 composite was higher than that of Glass/Epoxy E-51 composite but the interlaminar fracture toughness was lower than that of Glass/Epoxy E-51 composites.

INVESTIGATIONS ON INTERFACE FOR FIBER REINFORCED COMPOSITES

PART V. The Relationship Between the Stability of Carbon Fiber Composites to Thermalmoisture and Adhesion Interface

Lan Liwen, Jin Yongfang, He Shaoping and Chen Mingfeng

Department of Materials Science and Technology
Northwesten Polytechnic University, Xi'an, China

(Received May 10, 1986)

ABSTRACT

The thermalmoisture diffusion characteristics of two kinds of epoxy resins and their carbon fiber reinforced composite materials immersing in heated water were studied herein. The results showed that the value for compsoite diffusion coefficients could be predicted from the value of resin-matrix diffusion coefficients. The effect of moisture absorption on interlaminar shear strength, flexural strength and fracture energy of composites was also investigated. Reduction velocity for mechanical properties of the two composites was dependent on water diffusion coefficients of the composites. Morphology of fracture surface for the composites by using SEM showed that the reduction of the mechanical properties were directly relevant to miosture degradation of the fiber-matrix interfacial bonding. The kinetic expression for cumulative moisture degradation of interlaminar shear strength may be done by means of Harpin's equations.