

多壁碳纳米管对 Ti-碳纤维/反应型聚酰亚胺超混杂层板力学性能的影响

李红丽¹, 张娴¹, 李华冠^{2, 3}, 匡宁³, 陶杰¹, 骆心怡^{*1}

(1. 南京航空航天大学 材料科学与技术学院, 南京 210016; 2. 南京工程学院 材料科学与工程学院, 南京 211167;
3. 南京玻璃纤维研究设计院, 南京 210012)

摘 要: 为了改善 Ti/反应型聚酰亚胺(PMR)树脂界面的黏结强度, 从而提高 Ti-碳纤维(CF)/PMR 超混杂层板的力学性能, 本文探究了添加多壁碳纳米管(MWCNTs)对 Ti-CF/PMR 超混杂层板力学性能的影响。将不同质量分数(0wt%、2.5wt%、5.0wt%和 7.5wt%)的 MWCNTs 利用超声分散法均匀分散于 PMR 树脂中, 随后进行 I 型断裂韧性试验, 探究添加 MWCNTs 对 Ti-CF/PMR 超混杂层板界面性能的影响, 最后选取最优含量的 MWCNTs 同时添加到 PMR 胶层和 CF/PMR 树脂中, 并进行弯曲试验, 探究添加 MWCNTs 对 Ti-CF/PMR 超混杂层板力学性能的影响。通过 SEM 观察和分析了相应的失效模式和增强机制。结果表明: 当 MWCNTs 含量为 5.0wt% 时, I 型层间断裂韧性提高了 74%; 同时添加 5.0wt% MWCNTs 于 PMR 胶层和 CF/PMR 复合材料树脂中, Ti-CF/PMR 超混杂层板的弯曲性能较未添加 MWCNTs 提高了 42%。这是由于 MWCNTs 在 PMR 胶层和 CF/PMR 树脂中的分布均匀性较高, 且能分散并承受界面层转移到纤维层的载荷, 并利用自身拔出、断裂、桥接、脱黏来吸收并消耗断裂能量, 进一步提升 Ti-CF/PMR 超混杂层板的弯曲性能。

关键词: Ti-碳纤维; 反应型聚酰亚胺; 超混杂层板; 多壁碳纳米管(MWCNTs); 界面性能; 力学性能; 增强机制
中图分类号: TB331 **文献标志码:** A **文章编号:** 1000-3851(2020)03-0581-09

Effect of multi-walled carbon nanotubes on mechanical properties of Ti-carbon fiber/polyimide by monomer polymerization super hybrid composite laminates

LI Hongli¹, ZHANG Xian¹, LI Huaguan^{2, 3}, KUANG Ning³, TAO Jie¹, LUO Xinyi^{*1}

(1. College of Material Science & Technology, Nanjing University of Aeronautics and Astronautics, Nanjing 210016, China; 2. College of Material Science & Engineering, Nanjing Institute of Technology, Nanjing 211167, China;
3. Nanjing Glass Fiber Research & Design Institute, Nanjing 210012, China)

Abstract: In order to improve the bonding strength of Ti/polyimide by monomer polymerization (PMR) resin interface and improve the mechanical properties of Ti-carbon fiber(CF)/PMR super hybrid laminates, the effect of the addition of multi-walled carbon nanotubes (MWCNTs) on the mechanical properties of Ti-CF/PMR super hybrid laminates was investigated in this paper. The MWCNTs with different mass fractions (0wt%, 2.5wt%, 5.0wt% and 7.5wt%) were uniformly dispersed in PMR resin by ultrasonic dispersion. The mode I interlaminar fracture toughness tests were experimentally conducted to explore the effect of adding MWCNTs on the interface properties of Ti-CF/PMR super hybrid laminates. Then the MWCNTs of optimized content was added to the PMR adhesive layer and CF/PMR resin to conduct bending test so as to explore the effect of adding MWCNTs on the mechanical properties of Ti-CF/PMR super hybrid laminates. SEM was used to investigate the interface morphology and enhancement mechanism of Ti-CF/PMR super hybrid laminates. The results reveal that the mode I interlaminar frac-

收稿日期: 2019-03-21; 录用日期: 2019-06-12; 网络出版时间: 2019-06-12 15:23

网络出版地址: <https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20190611.005>

基金项目: 国家自然科学基金(51705235); 江苏省自然科学基金(BK20170762); 国家博士后基金(2017M611758; 2018T110468)

通信作者: 骆心怡, 博士, 副教授, 研究方向为钛合金表面改性、纳米复合涂层等 E-mail: xinyiluo@nuaa.edu.cn

引用格式: 李红丽, 张娴, 李华冠, 等. 多壁碳纳米管对 Ti-碳纤维/反应型聚酰亚胺超混杂层板力学性能的影响[J]. 复合材料学报, 2020, 37(3): 581-590.

LI Hongli, ZHANG Xian, LI Huaguan, et al. Effect of multi-walled carbon nanotubes on mechanical properties of Ti-carbon fiber/polyimide by monomer polymerization super hybrid composite laminates[J]. Acta Materiae Compositae Sinica, 2020, 37(3): 581-590 (in Chinese).

ture toughness of the PMR adhesive layer for Ti-CF/PMR super hybrid laminates is improved by 74% with 5.0wt% MWCNTs; when 5.0wt% MWCNTs are added into both the PMR adhesive layer and CF/PMR resin, the bending property of Ti-CF/PMR super hybrid laminates is improved by 42% compared with those without adding MWCNTs. This is because the MWCNTs are uniformly dispersed in the PMR adhesive layer and CF/PMR resin, and it can disperse and bear the load transferred from the interface layer to the fiber layer, using its own pull-out, fracture, bridging, debonding to absorb and consume the fracture energy to further improve the bending performance of the Ti-CF/PMR super hybrid laminates.

Keywords: Ti-carbon fiber; polyimide by monomer polymerization; super hybrid composite laminates; multi-walled carbon nanotubes (MWCNTs); interface property; mechanical properties; enhancement mechanism

纤维金属层板是由金属薄板和纤维交替铺叠后,在一定的压力和温度下固化而成的一种层间混杂复合材料,也称为超混杂层板^[1]。纤维金属层板综合了金属合金和纤维/树脂复合材料的优点,不但具有金属良好的延展性和可加工性,同时具备树脂基复合材料强度高密度低的优点,且兼具优良的抗疲劳性能和高损伤容限性能^[2-3],这些优势使其被广泛应用于航空航天领域^[4-5]。

作为新一代的纤维金属层板,石墨纤维增强钛合金(Gr/Ti)层板,由钛合金和石墨纤维增强聚酰亚胺树脂复合材料构成,具有耐高温、抗疲劳性能、高的比强度等优异性能,现已成功应用在波音787的机翼上^[6-7]。同时,Gr/Ti层板以其优异的耐高温性能,成为下一代超音速飞机及战斗机的重要选材对象。然而,由于热固性聚酰亚胺树脂在热压过程中流动较大,导致层板内应力过高,极易在金属/树脂黏接面产生分层,限制了Gr/Ti层板在航空航天中的应用^[8]。因此,改善其树脂与金属之间的黏接强度,提高金属/树脂界面性能具有重要意义。目前,提高层板的黏接强度的方法主要是对金属表面进行处理,如阳极氧化处理^[9]、喷砂^[10-11]、偶联剂^[12-13]和机械打磨等手段^[14-15]。但Gr/Ti层板常服役于高温高压等极端环境下,金属/树脂的界面黏接强度还需进一步提高。

碳纳米管(CNTs)具有高比表面积、高强度、高模量、韧性好等优异性能,当负载超出弹性形变后,CNTs可以发生形变来消除应力。因此有研究者^[16-17]把CNTs作为一种复合材料增强剂来研究材料层间断裂韧性,利用原位生长法在碳纤维(CF)表面生长CNTs,随后制备层状CF增强环氧树脂复合材料,并测量复合材料的I型、II型断裂韧性,表征复合材料的层间界面性能。该方法使复合材料的断裂韧性显著提高。同时还由于CNTs为纳米级物质,具有大比表面积,致使其与基体的

相互作用较强,二者界面结合更充分牢固,进而大大提高了复合材料的强度。梁叔全等^[18]在环氧树脂中加入0.75wt% CNTs后,复合材料的拉伸强度、拉伸模量、断裂伸长率分别提高了18.3%、20.5%和92.8%。拉伸性能的提升主要是由于高比表面积的CNTs在基体中形成网状结构,裂纹扩展过程中受到阻碍作用。Zhang等^[19]在玻璃纤维增强铝合金(GF/Al)层板的环氧树脂胶层中添加不同质量分数的CNTs,并测量了层板的弯曲性能及低速冲击性能,结果表明,CNTs的添加不仅有助于提高GF/Al层板的弯曲强度和弯曲模量,还有效提高了GF/Al层板的抗冲击性能。然而该研究并未系统地研究CNTs对纤维金属层板界面性能及力学性能的增强机制。目前的研究主要针对环氧树脂基体,但其适用温度不能超过200℃,无法满足下一代高速飞行器对纤维金属层板耐高温和刚度的要求。多壁碳纳米管(MWCNTs)是由几层到几十层的片状石墨烯按照同一轴线卷曲而成的封闭管状物,可视为多个单壁CNTs套在一起形成的^[20],具有优异的力学性能,并可对复合材料的界面起到显著改善作用^[21]。然而,目前鲜有研究报道MWCNTs用于金属/树脂界面改善及相关机制。

本文采用新型反应型聚酰亚胺(PMR)为树脂基体,制备新一代耐高温超混杂层板,围绕层板的金属/树脂界面黏结强度差,以影响其整体性能的核心难题,创新性地提出在金属/树脂界面处的胶层及碳纤维增强聚酰亚胺(CF/PMR)复合材料中分别添加MWCNTs,以验证MWCNTs对Ti-CF/PMR超混杂层板界面性能的改善,揭示Ti-CF/PMR超混杂层板的失效模式和MWCNTs的增强机制。

1 实验材料及方法

1.1 原材料

选用KH308型聚酰亚胺(PMR)树脂和TR50S

6L 碳纤维 (CF) 制备预浸料^[22]; 选用厚度为 0.3 mm 的 TA2 钛板作为金属基板, 以制备 Ti-CF/PMR 超混杂层板。多壁碳纳米管 (MWCNTs), 平均直径为 30 nm, 长度为 20 μm , 南京先锋纳米有限公司; 醇分散剂。

1.2 MWCNTs 的分散

将不同质量分数 (分别为 0wt%、2.5wt%、5.0wt%、7.5wt%) 的 MWCNTs 均匀分散于 PMR 树脂的乙醇溶液中, 利用超声发生器进行分散。需搅拌至 MWCNTs 完全润湿于溶液中, 而不是漂浮在溶液表面, 通过将混合物浸没在冰浴中来避免超声过程中发热, 超声处理时长为 2 h。

1.3 Ti-CF/PMR 超混杂层板的制备

采用热压固化成型工艺制备 3/2 结构 Ti-CF/PMR 超混杂层板 (三个钛层和两个 CF/PMR 层), 在热压固化之前, 采用 NaTESi 阳极氧化工艺^[23]对钛板进行表面处理, 并喷涂 MWCNTs 和 PMR 树脂的混合物作为胶层 (如图 1 所示), 以此来提高金属薄板与 CF/PMR 树脂预浸料之间的结合强度。

本研究制备两种预浸料, 一种是 CF/PMR 树脂预浸料, 另一种是添加 MWCNTs 的 PMR 树脂预浸料。层板铺贴完成后放入模具中, 将模具放入硫化机中根据图 2 的固化工艺^[24]进行成型。

Ti-CF/PMR 超混杂层板完成固化过程后, 随炉冷却取出。利用精密切割机把试样切割为断裂韧性试样和弯曲试样。断裂韧性试样的尺寸为 125 mm $\times$ 25 mm $\times$ 1.6 mm, 然后利用 AB 胶将经过砂纸打磨的不锈钢合页铰链固定在试样两端, 如图 3 所示, 预制裂纹 a_0 为 50 mm。弯曲试样的尺寸为 75 mm $\times$ 10 mm。

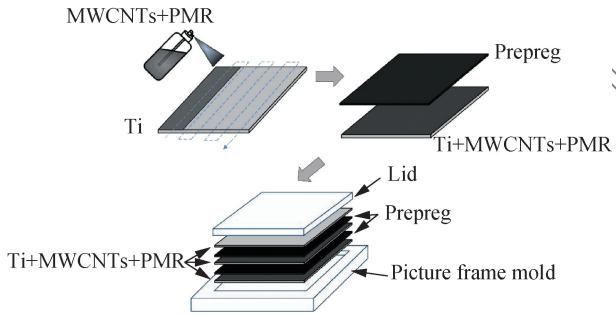


图 1 Ti-碳纤维/反应型聚酰亚胺 (Ti-CF/PMR) 超混杂层板制备示意图^[23]

Fig. 1 Schematic diagram of preparation of Ti-carbon fiber/polyimide by monomer polymerization (Ti-CF/PMR) super hybrid laminates^[23]

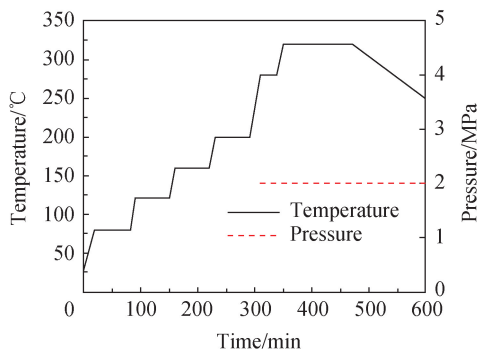


图 2 Ti-CF/PMR 超混杂层板固化工艺^[24]
Fig. 2 Curing process of Ti-CF/PMR super hybrid laminates^[24]

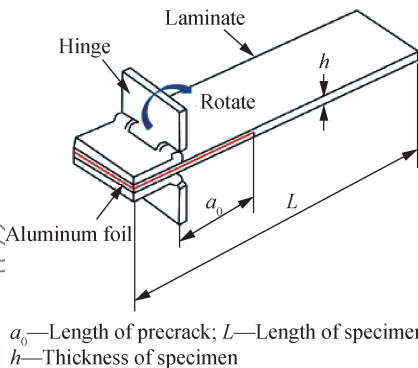


图 3 双悬臂梁测试试样示意图
Fig. 3 Schematic diagram of double cantilever beam test sample

1.4 性能测试及表征

Ti-CF/PMR 复合材料界面的 I 型断裂韧性根据 ASTM D5528—01^[25] 的双悬臂梁法测试, 如图 4 所示, 试验加载速率为 2 mm/min, 卸载速率为 5 mm/min。试验在 CMT 5105 电子万能试验机上完成, 同时采用最大试验力为 1 000 N、精度为 0.05% 的力传感器更加准确地测定载荷大小。利用修正梁理论法 (MBT) 对试验的数据进行分析处理,

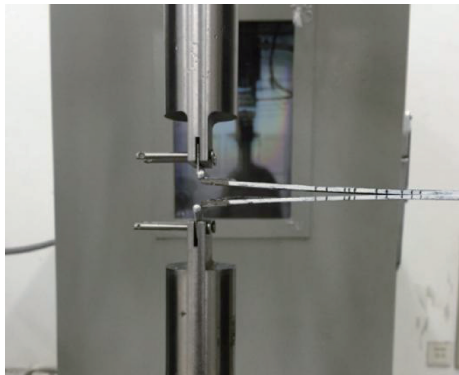


图 4 双悬臂梁测试试样示意图
Fig. 4 Schematic diagram of double cantilever beam test sample

I 型层间断裂韧性的计算如下：

$$G_{IC} = \frac{3P\delta}{2ba} \tag{1}$$

式中： G_{IC} 为 I 型层间断裂韧性值(J/m²)； P 为裂纹扩展临界载荷(N)； δ 为加载点位移(mm)； a 为分层长度(mm)； b 为试样宽度(mm)。

采用三点弯曲法测量 Ti-CF/PMR 超混杂层板的弯曲性能，参照 ASTM D790—17^[26]，根据 ASTM D3039M—17^[27] 对试验进行评价，试样测试夹持方式如图 5 所示，其中，压头半径 R 为 5 mm；支座圆角半径 r 为 2 mm。试验机加载速度为 1 mm/min，直至试样破坏，完成试验。层板弯曲强度计算如下^[28]：

$$\sigma = \frac{3PL_s}{2bh^2} \tag{2}$$

式中： P 为试样失效时的最高载荷值(N)； L_s 是试样跨距。每组试验进行 3 次，取平均值。



图 5 弯曲试样夹持方式
Fig. 5 Bending specimen clamping method

采用 TM3000 FESEM(Hitachi S-4800)观察样品的失效形貌。

2 结果与讨论

2.1 添加 MWCNTs 于 PMR 胶层中对 Ti-CF/PMR 的 I 型断裂韧性的影响

由不同含量 MWCNTs 的 Ti-CF/PMR 试样的载荷-位移曲线图 6 可以看出，添加 MWCNTs 后的试样，其载荷-位移曲线位于未添加的上方，其中 5.0wt% 时最为显著，表明 MWCNTs 有助于提高裂纹扩展所需的载荷。原因在于 MWCNTs 均匀分散于树脂中，当试样承受载荷时，MWCNTs 能分散载荷并利用自身高强度承受载荷，从而提高试样所能承受的载荷^[29]。而 MWCNTs 含量为 7.5wt%

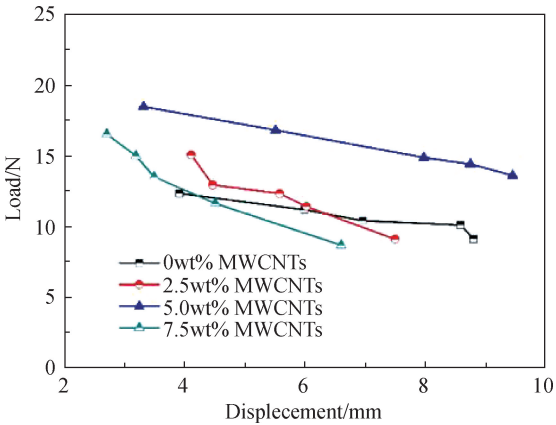


图 6 不同多壁碳纳米管(MWCNTs)含量的 Ti-CF/PMR 超混杂层板的载荷-位移曲线
Fig. 6 Load-displacement curves of Ti-CF/PMR super hybrid composite laminates with different mass fractions of multi-walled carbon nanotubes (MWCNTs)

时，所需载荷有所降低，这是由于 MWCNTs 分子量巨大，具有较高的长径比，由于范德华力的存在，易于缠绕、包裹在一起，当 MWCNTs 在树脂中质量分数过高时，MWCNTs 将占更高的体积比，导致不易分散，在树脂中出现团聚现象^[19]，使应力集中，从而影响其性能。

根据式(1)计算出 Ti-CF/PMR 超混杂层板的 I 型层间断裂韧性值 G_{IC} 。R 曲线是描述层间断裂韧性与裂纹扩展长度关系的曲线，它反映了整个裂纹传递过程中断裂韧性值的变化^[30-31]。图 7 为不同 MWCNTs 质量分数的 Ti-CF/PMR 超混杂层板的 I 型层间断裂韧性值。由图 7(a)可知，添加 MWCNTs 后，Ti-CF/PMR 超混杂层板的断裂韧性值显著提高。原因是由于 MWCNTs 在树脂中能够承受加载于超混杂层板的载荷，并分散载荷，在断裂失效时利用自身的拔出和断裂吸收更多的能量，从而提高 Ti-CF/PMR 超混杂层板的断裂韧性值。由图 7(b)可以发现，MWCNTs 含量为 5.0wt% 时，Ti-CF/PMR 超混杂层板的层间断裂韧性值最高，其平均 G_{IC} 值为 79.66 J/m²，相比未添加 MWCNTs 时的 45.70 J/m²，提高了 74%。另外，MWCNTs 含量为 7.5wt% 时，Ti-CF/PMR 超混杂层板断裂韧性值有所下降，原因是由于部分 MWCNTs 团聚，导致 MWCNTs 的增强作用不能较好地发挥，从而降低了超混杂层板的断裂韧性。

2.1.1 Ti-CF/PMR 超混杂层板 I 型断裂失效模式

图 8 为不同 MWCNTs 质量分数的 Ti-CF/

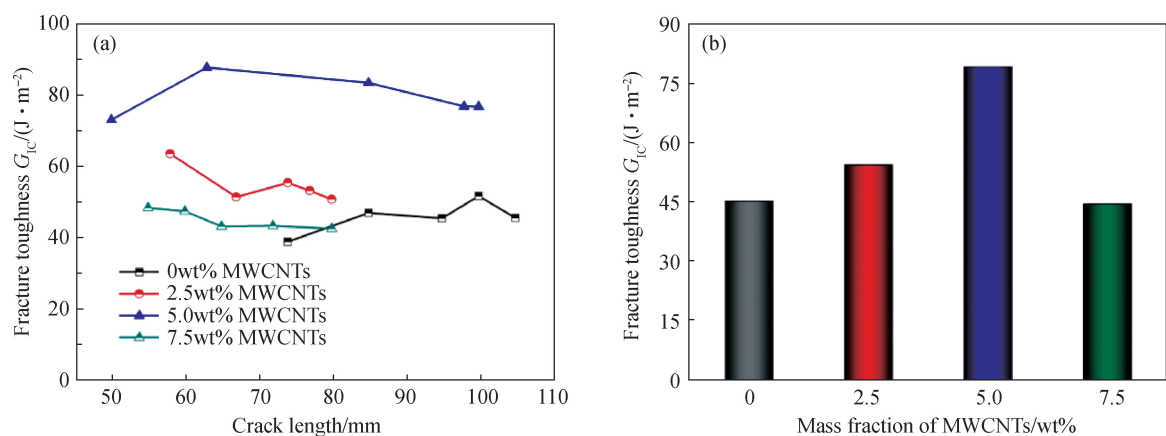


图 7 不同 MWCNTs 含量的 Ti-CF/PMR 超混杂层板断裂韧性值((a)R 曲线; (b)平均断裂韧性值)

Fig. 7 Fracture toughness value of Ti-CF/PMR super hybrid composite laminates with different mass fractions of MWCNTs (a) R-curve; (b) average fracture toughness value)

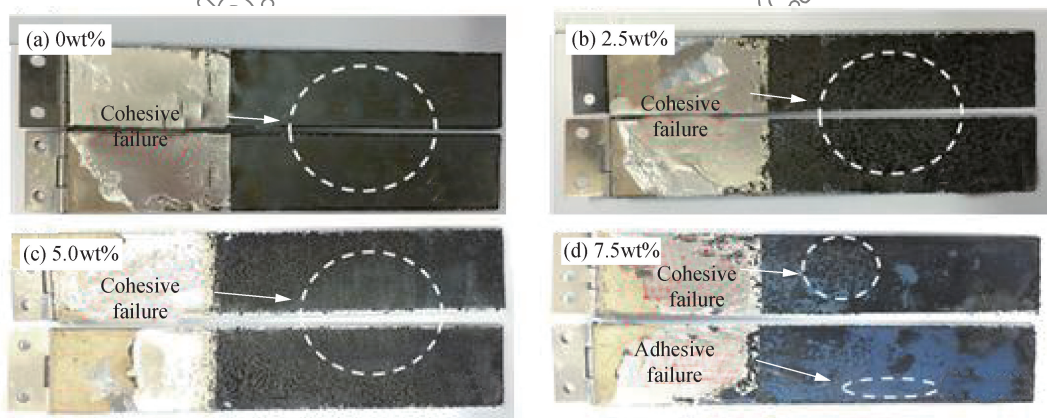


图 8 不同 MWCNTs 含量的 Ti-CF/PMR 超混杂层板失效模式

Fig. 8 Failure mode of Ti-CF/PMR super hybrid laminates with different mass fractions of MWCNTs

PMR 超混杂层板的失效模式, 分为黏着失效、内聚失效及混合失效三种形式。可见, 添加 MWCNTs 后, MWCNTs 对 Ti-CF/PMR 超混杂层板中的裂纹扩展起到一定的阻碍作用, 且 MWCNTs 犹如一根根纳米纤维嵌入到喷砂处理的钛板表面凹坑中。当遭受外力作用产生分层扩展时, 这些纳米纤维在阻碍裂纹扩展或自身破坏的同时也缓解了裂纹尖端在界面层区的应力集中, 使裂纹在界面层扩展需要耗散更多的能量。因此失效表面为大面积的内聚破坏(如图 8(b)和图 8(c)所示), 使 Ti/PMR 界面具有更高的 I 型层间断裂韧性。然而, MWCNTs 含量为 7.5wt% 时, Ti/PMR 界面的破坏形貌为混合破坏, 即黏着破坏和内聚破坏, 黏着破坏的面积增大, I 型断裂韧性有所下降。原因是 MWCNTs 到达一定含量时, 由于含量过高, 所占体积比较大, 在 PMR 树脂中分散时会发生团聚。受载时,

造成 Ti-CF/PMR 超混杂层板应力集中, 界面断裂韧性下降。

2.1.2 Ti-CF/PMR 超混杂层板 I 型断裂韧性增强机制

图 9 为不同 MWCNTs 质量分数的 Ti-CF/PMR 超混杂层板的断裂形貌。可以发现, 未添加 MWCNTs 的 Ti-CF/PMR 超混杂层板试样断裂失效面出现尺寸较大的孔洞。随着 MWCNTs 含量的增加, Ti-CF/PMR 超混杂层板断裂形貌较大尺寸的长条状孔洞逐渐变为细小而密集的酒窝状孔洞, 表明 MWCNTs 的加入使树脂断裂偏向于韧性断裂。断裂形貌转变的原因是由于树脂断裂过程中 MWCNTs 传递载荷, 增加了裂纹扩展的路径, 致使断裂更加细化^[32]。同时, MWCNTs 改善 PMR 树脂韧性的原因是由于 MWCNTs 结构由多个同轴不同半径的单壁碳纳米管构成, 管壁以范德华

力结合，在受力时，外管剥离断裂失效，导致内管拔出，这个过程需要消耗很多断裂能量，进而间接提高了 Ti-CF/PMR 超混杂层板的韧性^[21]。但在 MWCNTs 含量为 7.5wt% 时，Ti-CF/PMR 超混杂层板局部出现断裂酒窝状孔洞减少的情况，这是由于 MWCNTs 含量过高，导致在这些部位出现分散不均匀的团聚现象，致使该部位成为裂纹萌生源，造成应力集中，导致超混杂层板韧性降低。

图 9(a)~图 9(d) 右上角为 Ti-CF/PMR 超混杂层板断裂面的局部放大图。可以发现，未添加 MWCNTs 的 Ti-CF/PMR 超混杂层板放大图树脂表面较光滑，随着 MWCNTs 的添加，树脂表面变得粗糙，这说明 MWCNTs 的添加改善了树脂的韧性。由图 9(b) 和 9(c) 可以看到，存在许多白色的点状或长条状物质，是在树脂中被拉断或拔出的 MWCNTs，且 MWCNTs 分布均匀，说明利用超声分散法能将 MWCNTs 均匀分散于树脂基体中。当 Ti-CF/PMR 超混杂层板承受载荷时，MWCNTs 通过与 PMR 树脂之间较强的界面结合，将作用在树脂基体上的载荷从结合界面传递到 MWCNTs 自

身，并利用自身从树脂中拔出或断裂吸收断裂能量，从而提高超混杂层板的断裂韧性。由图 9(d) 的局部放大图可观察到，MWCNTs 存在团聚现象，该现象导致 Ti-CF/PMR 超混杂层板的断裂韧性降低。

2.2 添加 MWCNTs 的 Ti-CF/PMR 超混杂层板弯曲性能

图 10 为未添加 MWCNTs 和添加 MWCNTs 质量分数为 5.0wt% 的 Ti-CF/PMR 超混杂层板的弯曲性能。由图 10(a) 可知，添加 MWCNTs 于 PMR 胶层中和 CF/PMR 复合材料树脂中，Ti-CF/PMR 超混杂层板弯曲失效所需的最大载荷相比未添加 MWCNTs 有所提升。由图 10(b) 可知，添加 MWCNTs 后，Ti-CF/PMR 超混杂层板弯曲强度为 1 377.84 MPa，比未添加 MWCNTs 提高了 42%。这是由于添加 MWCNTs 后，Ti/PMR 树脂界面性能显著提高，因此能将载荷更好地传递到受载纤维上，载荷通过 Ti/PMR 树脂界面层传递至树脂层再最终传递至纤维层，纤维层中的 MWCNTs 承受部分载荷，随着载荷的继续增加，直至单向 0° 承载纤维断裂，Ti-CF/PMR 超混杂层板失效。

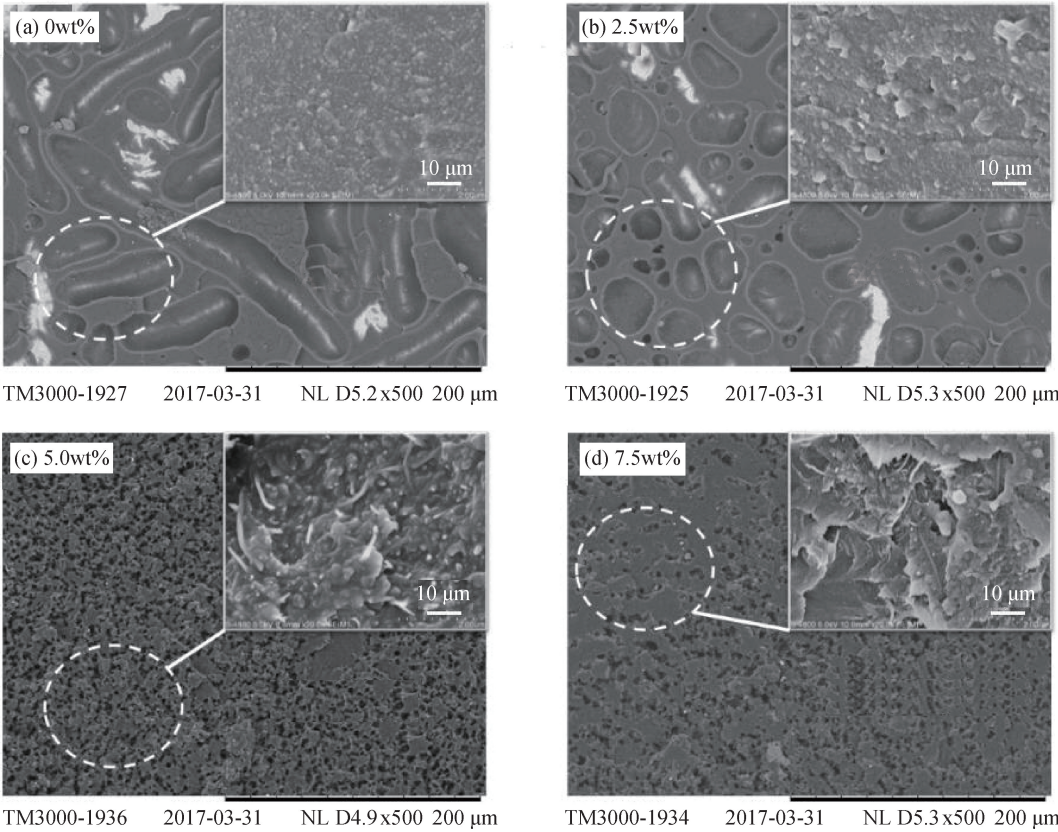


图 9 不同 MWCNTs 含量的 Ti-CF/PMR 超混杂层板的断裂形貌

Fig. 9 Fracture morphology of Ti-CF/PMR super hybrid laminates with different mass fractions of MWCNTs

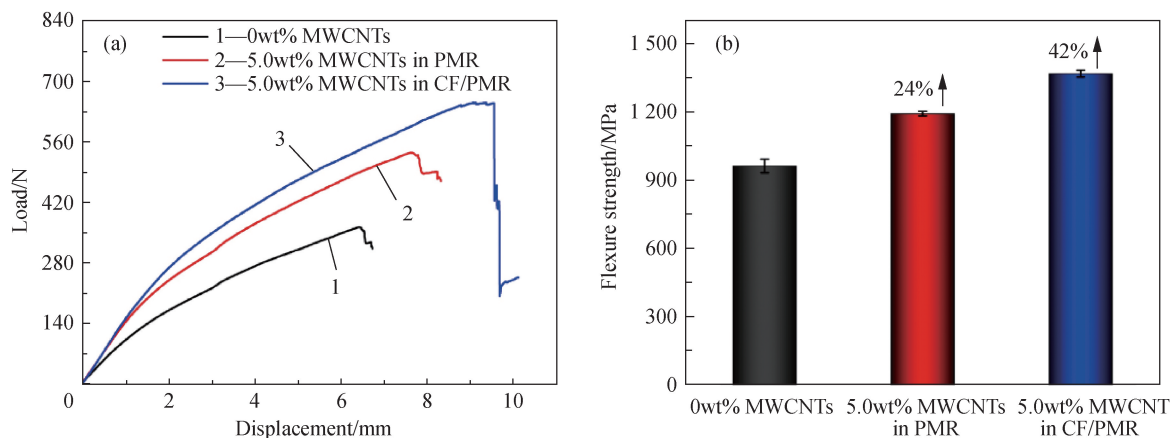


图 10 Ti-CF/PMR 超混杂层板的弯曲性能
Fig. 10 Bending property of Ti-CF/PMR super hybrid laminates

2.2.1 Ti-CF/PMR 超混杂层板弯曲性能失效模式

图 11 为 Ti-CF/PMR 超混杂层板弯曲失效截面。由图 11(a)和图 11(b)可知,添加 MWCNTs 前后 Ti-CF/PMR 超混杂层板受弯曲载荷的失效模式分为纤维断裂和层间分层破坏。对 Ti/PMR 层间失效形貌局部放大观察,如图 11(c)和(d)所示,未添加 MWCNTs 的 Ti-CF/PMR 超混杂层板失效后, Ti 表面较干净,未附着树脂,层间破坏模式为界面破坏;而添加 MWCNTs 的 Ti-CF/PMR 超混杂层板失效后, Ti 表面附着大量树脂,失效沿树脂内部破坏, Ti/PMR 黏接表面并未遭到破坏。添加的 MWCNTs 承受部分弯曲载荷,同时 MWCNTs 改善了超混杂层板界面性能,良好的界面能够将载荷由金属层传递到纤维层,纤维受载分层和断裂,随即超混杂层板失效。由图 11(e)可知,添加 MWCNTs 于 PMR 胶层中和 CF/PMR 树脂中的 Ti-CF/PMR 超混杂层板弯曲失效模式分为纤维断裂和层间分层破坏。由图 11(f)可知, Ti-CF/PMR 超混杂层板失效后 Ti 板表面附着大量树脂及部分剥离纤维,失效沿树脂内部破坏, Ti/PMR 黏接表面并未遭到破坏。添加 MWCNTs 改善了 Ti-CF/PMR 超混杂层板界面性能,同时在 CF/PMR 复合材料中承受部分弯曲载荷,最终纤维受载断裂,超混杂层板失效。

2.2.2 Ti-CF/PMR 超混杂层板弯曲性能增强机制

图 12 为未添加 MWCNTs 和添加 MWCNTs 质量分数为 5.0wt% 的 Ti-CF/PMR 超混杂层板弯曲失效截面的 SEM 图像。由图 12 (a)和图 12(b)可知,添加 MWCNTs 后, Ti-CF/PMR 超混杂层板失效截面有部分 MWCNTs 呈拔出、断裂失效

(箭头 1 为拔出,箭头 2 为断裂), MWCNTs 以自身承受外界载荷并分散载荷,随后通过自身的断裂和拔出失效消耗能量从而提高超混杂层板的弯曲强度。

对于弯曲受载而言,层合板中性层以上受压应力,中性层以下受拉应力。图 13 为 Ti-CF/PMR 超混杂层板在弯曲载荷下的层间结构模型。可知,载荷在 Ti-CF/PMR 超混杂层板中传递, Ti/MWCNTs-PMR 界面区传递压应力,处于该界面区和 PMR 胶层中的 MWCNTs 承受压应力(如图 13(a)所示),当中性层以下的层板受拉应力时, Ti/MWCNTs-PMR 界面区传递拉应力(如图 13(b)所示)。添加 MWCNTs 于 PMR 胶层中和 CF/PMR 树脂中后 Ti-CF/PMR 超混杂层板的层间结构如图 13(c)和图 13(d)所示,该层间结构包含五个区域,其中有两个界面区。相比 MWCNTs 添加于 PMR 胶层中(图 13(a)和图 13(b))的情况, MWCNTs 添加于 CF/PMR 树脂中分布更均匀,受载更加充分。当中性层以下的层板受拉应力时, Ti/MWCNTs-PMR 界面区传递拉应力,处于该界面区、PMR 胶层中及 CF/PMR 树脂中的 MWCNTs 承受拉应力(如图 13(c)所示),由于 MWCNTs 具有高强度和高模量,因此在受拉时,利用自身承受拉应力,超出弹性变形时,通过断裂和拔出等方式承受弯曲载荷并消耗能量。中性层以上承受压应力(如图 13(d)所示), Ti/MWCNTs-PMR 界面区传递压应力,处于界面区、PMR 胶层中及 CF/PMR 树脂的 MWCNTs,通过自身承受挤压变形和阻止裂纹扩展等消耗能量,进一步提高 Ti-CF/PMR 超混杂层板的弯曲强度。

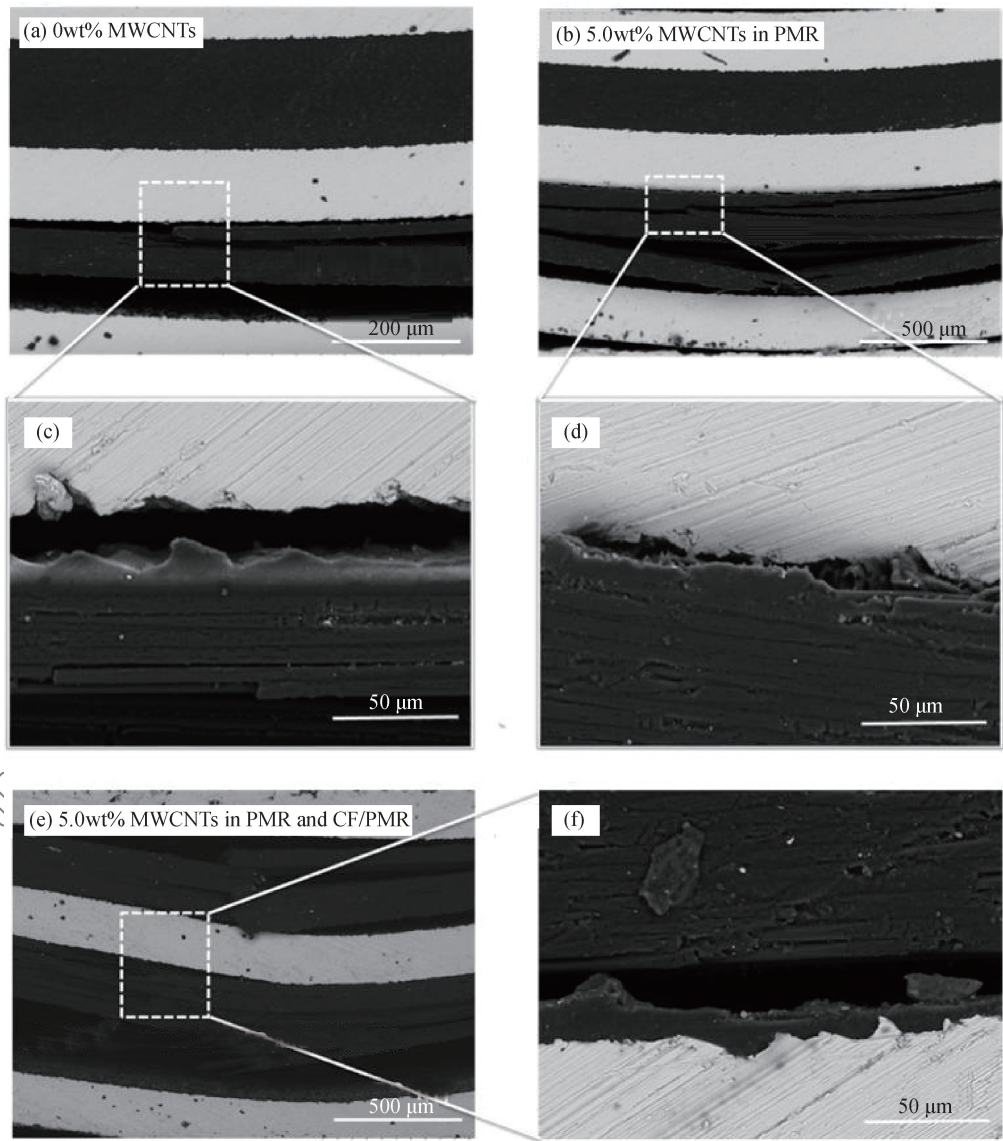


图 11 Ti-CF/PMR 超混杂层板弯曲失效横截面

Fig. 11 Bending failure cross section of Ti-CF/PMR super hybrid laminates

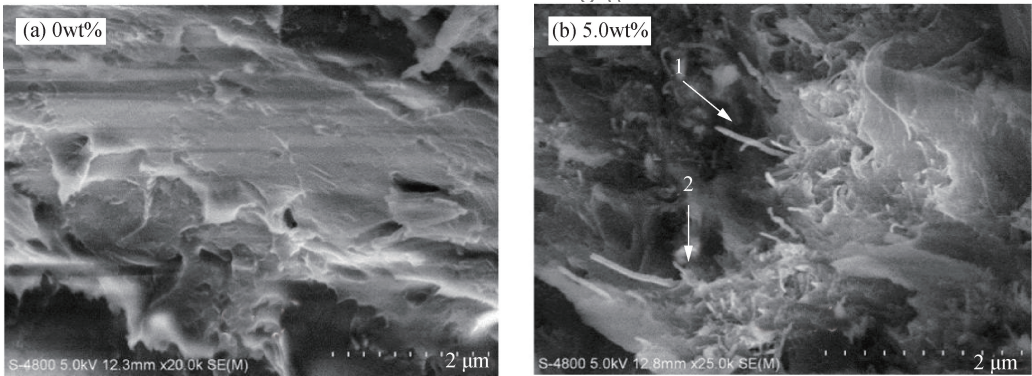


图 12 不同 MWCNTs 含量的 Ti-CF/PMR 超混杂层板弯曲截面的 SEM 图像

Fig. 12 Curved section SEM images of Ti-CF/PMR super hybrid laminates with different mass fractions of MWCNTs

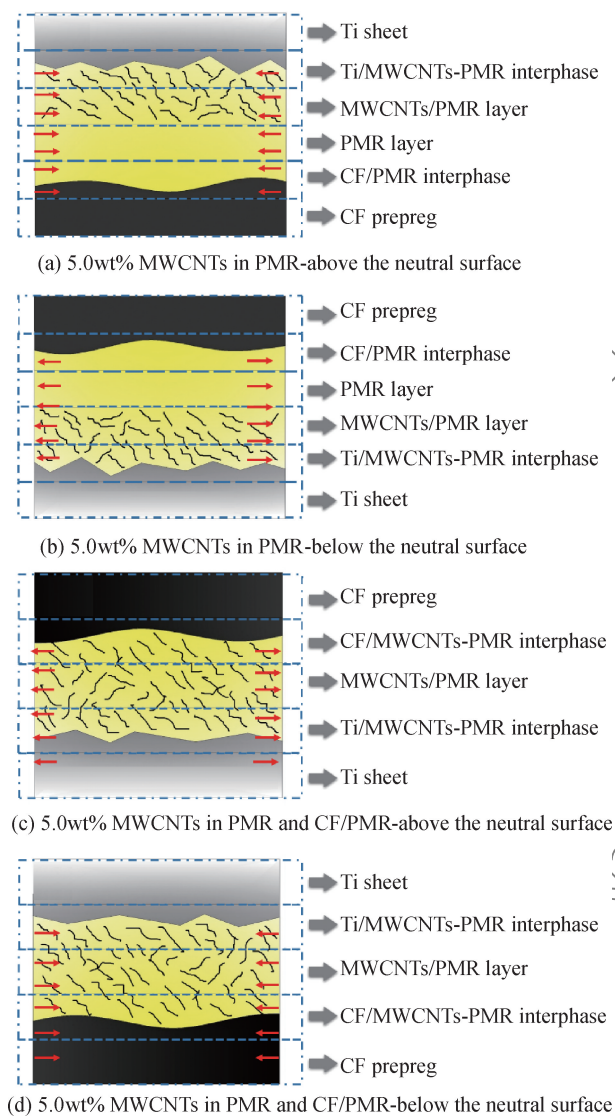


图 13 Ti-CF/PMR 超混杂层板在弯曲载荷下的层间结构模型

Fig. 13 Interlayer structure model of Ti-CF/PMR super hybrid laminates under laminate bending load

3 结 论

(1) 添加多壁碳纳米管(MWCNTs)对 Ti-碳纤维/反应型聚酰亚胺(Ti-CF/PMR)超混杂层板的界面性能有显著影响,当添加 MWCNTs 质量分数为 5.0wt%时,超混杂层板 I 型层间断裂韧性有显著提升,相比未添加 MWCNTs 提高了 74%。

(2) 将质量分数为 5.0wt%的 MWCNTs 同时添加到 PMR 胶层和 CF/PMR 复合材料树脂中,Ti-CF/PMR 超混杂层板的弯曲性能相比未添加 MWCNTs 提高了 42%。

(3) Ti-CF/PMR 超混杂层板承受弯曲载荷时,中性层以上的层板受压应力,PMR 胶层中的 MWCNTs 受压,通过自身承受挤压变形和阻止裂

纹扩展等消耗能量;中性层以下的层板受拉应力时,MWCNTs 承受拉应力,并在拉力超出弹性变形时通过断裂和拔出等方式消耗能量,处于 CF/PMR 复合材料树脂中的 MWCNTs 充分地分散于层板中,进而能够更均匀地承受载荷并发挥作用,进一步提高 Ti-CF/PMR 超混杂层板的弯曲强度。

参考文献:

- [1] 曹增强. 纤维金属层板及其在飞机结构中的应用[J]. 航空制造技术, 2006(6): 60-62.
CAO Z Q. Fiber metal laminate and its application in aircraft structure[J]. Aviation Manufacturing Technology, 2006(6): 60-62 (in Chinese).
- [2] MORINIERE F D, ALDERLIESTEN R C, BENEDICTUS R. Low-velocity impact energy partition in GLARE[J]. Mechanics of Materials, 2013, 66: 59-68.
- [3] 吴素君, 嵇晓伟, 晋会锦, 等. 纤维金属层板力学性能的研究现状[J]. 复合材料学报, 2018, 35(4): 733-747.
WU S J, XIE X W, JIN H J, et al. Research status of mechanical properties of fiber metal laminates[J]. Acta Materiae Compositae Sinica, 2018, 35(4): 733-747 (in Chinese).
- [4] CHUNG D B, GUTIERREZ M A, BORST R. Object-oriented stochastic finite element analysis of fibre metallaminates[J]. Computer Methods in Applied Mechanics & Engineering, 2005, 194(12-16): 1427-1446.
- [5] BOTELHO E C, ALMEIDA R S, PARDINIL C, et al. Elastic properties of hygrothermally conditioned glare laminate[J]. International Journal of Engineering Science, 2007, 45(1): 163-172.
- [6] LI H, HU Y, XU Y, et al. Reinforcement effects of aluminum-lithium alloy on the mechanical properties of novel fiber metal laminate[J]. Composites Part B: Engineering, 2015, 82: 72-77.
- [7] None. New 7E7 airplane to create novel design traditions[J]. Practical Failure Analysis, 2003, 3(5): 12-13.
- [8] ZHANG X, HU Y, LI H, et al. Effect of multiwalled carbon nanotubes addition on the interfacial property of titanium based fiber metal laminates[J]. Polymer Composites, 2018, 39(s2): 1159-1168.
- [9] XU Y, LI H, SHEN Y, et al. Improvement of adhesion performance between aluminum alloy sheet and epoxy based on anodizing technique[J]. International Journal of Adhesion & Adhesives, 2016, 70: 74-80.
- [10] LIU J, CHAUDHURY M K, BERRY D H, et al. Effect of surface morphology on crack growth at a sol-gel reinforced epoxy/aluminum interface[J]. Journal of Adhesion, 2006, 82(5): 487-516.

- [11] HARRIS A F, BEEVERS A. The effects of grit-blasting on surface properties for adhesion[J]. *International Journal of Adhesion & Adhesives*, 1999, 19(6): 445-452.
- [12] LIANG C S, LV Z F, BO Y, et al. Effect of modified polypropylene on the interfacial bonding of polymer-aluminum laminated films[J]. *Materials & Design*, 2015, 81: 141-148.
- [13] HE P, KE C, YANG J. Surface modifications of Ti alloy with tunable hierarchical structures and chemistry for improved metal-polymer interface used in deepwater composite riser[J]. *Applied Surface Science*, 2015, 328(10): 614-622.
- [14] KIM W S, YUN I H, LEE J J, et al. Evaluation of mechanical interlock effect on adhesion strength of polymer-metal interfaces using micro-patterned surface topography[J]. *International Journal of Adhesion & Adhesives*, 2010, 30(6): 408-417.
- [15] YUM I H, KIM W S, KIM K H, et al. Highly enhanced interfacial adhesion properties of steel-polymer composites by dot-shaped surface patterning[J]. *Journal of Applied Physics*, 2011, 109(7): 074302.
- [16] KARAYEM A H, LI C Y, ZHANG Q H, et al. Effect of carbon nanotube modified epoxy adhesive on CFRP-to-steel interface[J]. *Composites Part B: Engineering*, 2015, 79: 95-104.
- [17] VILLORIA R G D, HALLANDER P, YDREFORS L, et al. In-plane strength enhancement of laminated composites with aligned carbon nanotube interlaminar reinforcement[J]. *Composites Science & Technology*, 2016, 133: 33-39.
- [18] 梁叔全, 贾春燕, 唐艳. 碳纳米管/环氧树脂复合材料力学性能的研究[J]. *矿冶工程*, 2008, 28(5): 94-96.
LIANG S Q, JIA C Y, TANG Y. Study on mechanical properties of carbon nanotubes/epoxy resin composites[J]. *Mining and Metallurgical Engineering*, 2008, 28(5): 94-96 (in Chinese).
- [19] ZHANG H, GN S W, AN J, et al. Impact behaviour of glares with mwcnt modified epoxy resins[J]. *Experimental Mechanics*, 2014, 54(1): 83-93.
- [20] DE-VOLDER M F, TAWFICK S H, BAUGHMAN R H, et al. Carbon nanotubes: Present and future commercial applications[J]. *Science*, 2013, 339(6119): 535-539.
- [21] 高新春. 多壁碳纳米管/环氧树脂复合材料的制备及其力学性能研究[D]. 北京: 北京化工大学, 2006.
GAO X C. Preparation and mechanical properties of multi-walled carbon nanotubes/epoxy resin composites[D]. Beijing: Beijing University of Chemical Technology, 2006 (in Chinese).
- [22] HU Y, LI H, CAI L, et al. Preparation and properties of fibre-metal laminates based on carbon fibre reinforced PMR polyimide[J]. *Composites Part B: Engineering*, 2015, 69: 587-591.
- [23] 胡玉冰. Ti/CF/PMR 聚酰亚胺超混杂层板制备及性能研究[D]. 南京: 南京航空航天大学, 2017.
HU Y B. Preparation and properties of titanium/carbon fiber/PMR polyimide laminates[D]. Nanjing: Nanjing University of Aeronautics and Astronautics, 2017 (in Chinese).
- [24] 陈建升. 高性能聚酰亚胺基体树脂及复合材料的研究[D]. 北京: 中国科学院, 2005.
CHENG J S. Study on high performance polyimide matrix resin and composite materials[D]. Beijing: Chinese Academy of Sciences, 2005 (in Chinese).
- [25] ASTM International. Standard test method for mode I interlaminar fracture toughness of unidirectional fiber-reinforced polymer matrix composites; ASTM D5528—01[S]. West Conshohocken: ASTM International, 2001.
- [26] ASTM International. Standard test methods for flexural properties of unreinforced and reinforced plastics and electrical insulating materials; ASTM D790—17[S]. West Conshohocken: ASTM International, 2017.
- [27] ASTM International. Standard test method for tensile properties of polymer matrix composite materials; ASTM D3039M—17[S]. West Conshohocken: ASTM International, 2017.
- [28] 张汝光. 复合材料层合板的弯曲性能和试验[J]. *玻璃钢*, 2009(3): 1-5.
ZHANG R G. Bending properties and testing of composite laminates[J]. *Fiber Reinforced Plastics*, 2009(3): 1-5 (in Chinese).
- [29] SUMFLETH J, PREHN K, WICHMANN M H G, et al. A comparative study of the electrical and mechanical properties of epoxy nanocomposites reinforced by CVD and arc-grown multi-wall carbon nanotubes[J]. *Composites Science & Technology*, 2010, 70(1): 173-180.
- [30] SHOKRIEH M M, HEIDARI-RARANI M. Effect of stacking sequence on R-curve behavior of glass/epoxy DCB laminates with 0°//0° crack interface[J]. *Materials Science & Engineering A*, 2011, 529: 265-269.
- [31] SHOKRISH M M, HEIDARI-RARANI M, AYATOLLAHI M R. Delamination R-curve as a material property of unidirectional glass/epoxy composites[J]. *Materials & Design*, 2012, 34: 211-218.
- [32] 范雨娇, 顾轶卓, 邓火英. 碳纳米管加入方式对碳纤维/环氧树脂复合材料层间性能的影响[J]. *复合材料学报*, 2015, 32(2): 332-340.
FAN Y J, GU Y Z, DENG H Y. Effect of carbon nanotubes addition mode on interlayer properties of carbon fiber/epoxy resin composites[J]. *Acta Materiae Compositae Sinica*, 2015, 32(2): 332-340 (in Chinese).