

CFRP 层间碳纳米管定向喷涂工艺及断裂韧性研究



分享本文

蒋鹏¹, 王仲奇^{*1}, 常正平¹, 杨宗琪¹, 周旭¹, 冯征昊²

(1. 西北工业大学 机电学院, 西安 710072; 2. 伯明翰大学 冶金与材料学院, 伯明翰 B15 2TT)

摘要: 为了提高碳纤维增强树脂基复合材料 (CFRP) 层间性能, 采用共沉淀法在碳纳米管上接枝磁性 Fe_3O_4 粒子, 通过定向喷涂工艺使磁性碳纳米管 (Fe_3O_4 -MWCNTs) 在碳纤维表面取向一致, 并喷涂树脂加以固定, 形成碳纤维-定向碳纳米管-树脂界面, 采用真空辅助树脂渗透成形 (Vacuum assisted resin infusion, VARI) 工艺制备层间性能优异的 Fe_3O_4 -MWCNTs 层间定向增强 CFRP。试验结果表明, 喷涂树脂可改善和巩固定向喷涂工艺。与未加磁场喷涂工艺相比, 当 Fe_3O_4 -MWCNTs 的质量分数为 0.3wt% 时, 采用定向喷涂工艺试件的 I 型层间断裂韧性 (G_{IC}) 提升幅度最大, G_{IC} 提高了 37.7%。断面形貌分析表明其增强机制以树脂的塑性变形、 Fe_3O_4 -MWCNTs 棒状聚集体的拔出及树脂塑性孔洞的生长为主。该研究为具有可控定向行为的磁性碳纳米管改性 CFRP 层间力学性能提供了新思路与方法。

关键词: CFRP; 磁性碳纳米管; 喷涂工艺; 界面改性; 断裂韧性

中图分类号: TB332; TB306 **文献标志码:** A **文章编号:** 1000-3851(2021)02-0496-10

Interlaminar aligned carbon nanotubes spraying process and fracture toughness of CFRP

JIANG Peng¹, WANG Zhongqi^{*1}, CHANG Zhengping¹, YANG Zongqi¹, ZHOU Xu¹, FENG Zhenghao²

(1. School of Mechanical Engineering, Northwestern Polytechnical University, Xi'an 710072, China;

2. University of Birmingham, School of Metallurgy and Materials, Birmingham B15 2TT, Britain)

Abstract: Co-precipitation method was applied for grafting magnetic Fe_3O_4 particles on carbon nanotubes. In order to improve the interlayer properties of carbon fiber reinforced polymer (CFRP), the magnetic carbon nanotubes (Fe_3O_4 -MWCNTs) were aligned on the surface of carbon fiber by spraying process after exposure to magnetic field to form 'carbon fiber-aligned carbon nanotubes-resin' interface, and were fixed by spraying the resin. Aligned Fe_3O_4 -MWCNTs-reinforced CFRP with excellent interlaminar properties was prepared by vacuum assisted resin infusion (VARI) molding. The test results show spraying resin plays an important role in consolidating and improving aligned spraying process. Compared with non-magnetic spraying process, when the mass fraction of Fe_3O_4 -MWCNTs is 0.3wt%, the mode I interlaminar fracture toughness (G_{IC}) increases by up to 37.7%. The main toughening mechanisms, which are pull-out and rupture of Fe_3O_4 -MWCNTs aggregates, plastic deformation and plastic void growth of resin, are revealed by the fracture surface morphology. The research provides a new idea and method for interface modification of CFRP by adding Fe_3O_4 -MWCNTs with controlled aligned behavior.

Keywords: CFRP; magnetic carbon nanotubes; spraying process; interface modification; fracture toughness

收稿日期: 2020-04-23; 录用日期: 2020-08-21; 网络首发时间: 2020-08-24 14:07:34

网络首发地址: <https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20200824.004>

基金项目: 陕西省重点研发计划 (2019ZDLGY02-02); 硕士研究生创新创业种子基金 (ZZ2019096)

通信作者: 王仲奇, 硕士, 教授, 博士生导师, 研究方向复合材料增强增韧及自愈技术 E-mail: wangzhqi@nwpu.edu.cn

引用格式: 蒋鹏, 王仲奇, 常正平, 等. CFRP 层间碳纳米管定向喷涂工艺及断裂韧性研究 [J]. 复合材料学报, 2021, 38(2): 496-505.

JIANG Peng, WANG Zhongqi, CHANG Zhengping, et al. Interlaminar aligned carbon nanotubes spraying process and fracture toughness of CFRP[J]. Acta Materiae Compositae Sinica, 2021, 38(2): 496-505(in Chinese).

与金属材料相比,碳纤维增强树脂基复合材料(Carbon fiber reinforced polymer, CFRP)具有较高的比强度、比刚度和结构可设计性等优点,在航空航天、汽车和风力发电等领域得到了广泛的应用^[1-2]。但由于CFRP的层间缺乏增强体,在低速冲击载荷下易出现基体开裂、纤维断裂和分层等不可逆损伤,限制了其应用^[3]。针对层间性能较差的问题,纤维增强复合材料层间增强增韧得到了国内外研究者的广泛研究^[4-7]。

自 Iijima^[8] 在真空电弧蒸发的石墨电极中观察到碳纳米管(Carbon nanotubes, CNTs)以来, CNTs 因其长径比和较大的比表面积,具有优异的力学、导电和导热性能等^[9],成为CFRP理想的增强增韧填料。目前, CNTs 在CFRP中的添加工艺主要包括直接与基体共混法、在增强体上化学气相沉积法^[10-12]、喷涂法和涂覆法。Seyhan 等^[13] 使用 3 辊研磨法,将氨基功能化 CNTs 与树脂混合后,直接注射到纤维预制体,成型了 CNTs 改性树脂基复合材料。实验结果表明 0.1wt% 含量 CNTs 可较好地提高复合材料 II 型断裂韧性及层间剪切强度。F.L. Shan 等^[14] 在碳纤维布上喷涂 CNTs 和高黏度树脂,采用真空辅助成型工艺,测试了不同喷涂顺序下 CFRP 面内和层间力学性能。发现先喷 CNTs 后喷树脂能更显著提升复合材料的层间力学性能,同时不降低其面内力学性能。John Williams 等^[15] 将 CNTs 分散于乙醇溶液后,使用推杆涂覆装置将其涂覆于预浸料表面,测试了不同面密度 CNTs 改性复合材料的 I 型层间断裂韧性,发现 CNTs 面密度最小时(1.2 g/m²),复合材料的 G_{IC} 最多可提高 46%。

在采用 CNTs 增强复合材料时,由于 CNTs 在树脂基体中存在取向随机、易团聚的缺点,极大限制了 CNTs 自身优异性能在复合材料中的发挥,因此 CNTs 在复合材料中的定向排布得到了广泛的研究^[16-18]。董怀斌等^[19] 利用 CNTs 极强的介电特性,在外加高频电场下诱导 CNTs 在纯树脂和碳纤维/树脂复合材料中定向排序,发现随电场频率增加,CFRP 力学性能显著提升。陈伟等^[20] 采用共沉淀法制备了磁性碳纳米管(Fe₃O₄-MWCNTs)粉末,直接与树脂混合后,在外加弱磁场下实现定向排列和固化。树脂的电导率、导热率和动态机械性能均得到提高。Ma 等^[21] 利用 CNTs 制备时残留其中的催化剂(镍粒子)的磁性,通过外加 0.4 T

磁场,制备了定向 CNTs 改性树脂材料,其断裂韧性表现出各向异性。

由于采用直接共混法会增加基体黏度,且 CNTs 在基体中分散困难,导致成型的 CFRP 层间增强增韧效果较差^[22]。本文结合磁性 CNTs 在弱磁场下的定向排布,提出了一种在碳纤维布上定向喷涂磁性多壁碳纳米管(Multiwalled carbon nanotubes, MWCNTs)的工艺,研究了该工艺对 Fe₃O₄-MWCNTs 层间定向增强 CFRP 层间断裂韧性的影响。采用共沉淀法制备了磁性碳纳米管(Fe₃O₄-MWCNTs),在无水乙醇中超声分散后,通过未加磁场非定向喷涂工艺与定向喷涂工艺将其喷涂于碳纤维布表面,并采用真空辅助树脂渗透成形(Vacuum assisted resin infusion, VARI)工艺制备了 Fe₃O₄-MWCNTs 层间定向增强 CFRP。对比了不同质量分数的 Fe₃O₄-MWCNTs 下两种不同工艺的 CFRP 的层间断裂韧性,证实了 Fe₃O₄-MWCNTs 定向喷涂工艺对 CFRP 层间断裂韧性起到更好的提高作用,并通过试件断面形貌分析了其增强机制。

1 实验材料及方法

1.1 原材料

酸化多壁碳纳米管(MWCNTs-COOH),纯度>98%,牌号:TNSMC3,羧基含量 2.00wt%,外径:10~20 nm,长度:~0.5 μm,中国科学院成都有机化学有限公司;FeCl₂·4H₂O 和 FeCl₃·6H₂O 和氨水(ω=25%),分析纯 AR,天津市大茂化学试剂厂;环氧树脂,牌号:EPOLAM_5015_R,科拉斯公司;固化剂,牌号:EPOLAM_5015_H,科拉斯公司;碳纤维单向布,牌号:T700-12k,面密度:200 g/m²,广州卡本复合材料有限公司。

1.2 Fe₃O₄-MWCNTs 层间定向增强 CFRP 的制备

(1) 共沉淀法制备 Fe₃O₄-MWCNTs: 先将 0.18 g 的 MWCNTs-COOH 溶解于 200 mL 去离子水,超声分散 2 h。按 Fe : C 质量比为 1 : 1 分别称取 0.256 g FeCl₂·4H₂O 化合物和 0.523 g FeCl₃·6H₂O 化合物,溶解于 50 mL 去离子水中,超声分散 5 min。将配好的铁离子溶液倒入 MWCNTs-COOH 溶液中,放入磁力搅拌器水浴搅拌加热,随后用滴管立即滴入氨水(ω=25%),调节混合液的 pH 至 11。待水浴恒温 50℃ 下反应 30 min 后取出,利用反应生成的 Fe₃O₄-MWCNTs 的磁性,用磁铁将其迅速沉降于杯底,将上清液去除后加入去离子水,超声分散 1 h 后,倒掉上清液,重复上述操作,洗涤至

pH=7 时即可。最后将洗涤好的混合液放入烘箱，60℃ 烘干 48 h 后，研磨成粉末。制备的 $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-MWCNTs}$ 粉末具有良好的磁响应，如图 1 所示。

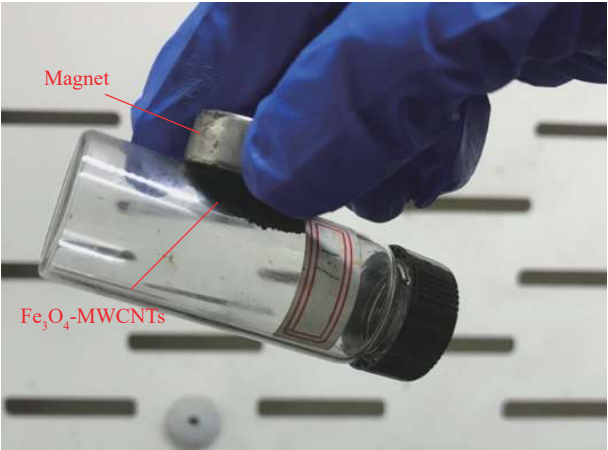
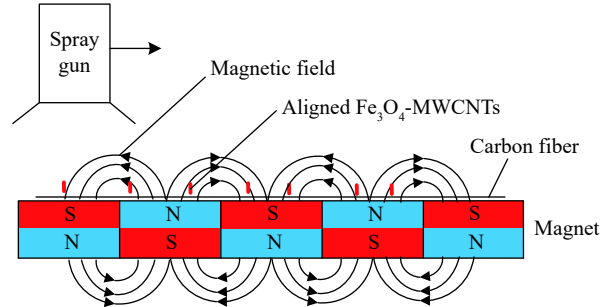


图 1 磁性碳纳米管 ($\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-MWCNTs}$) 粉末的磁响应
Fig. 1 Magnetic response of magnetic carbon nanotubes ($\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-MWCNTs}$) powder

(2) 定向喷涂工艺设计：磁场由 15 块表面磁感应强度约 101 mT 的磁铁组成的磁铁阵列提供，磁铁阵列如图 2(a) 所示。磁铁表面的磁场近似竖直向上。按不同质量分数(单层 CFRP 中 $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-MWCNTs}$ 的质量百分比)称取相应质量的 $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-MWCNTs}$ 粉末，倒入无水乙醇中，超声分散 2 h。将碳纤维布放置于磁铁阵列上，用喷枪将 $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-MWCNTs}$ /乙醇分散液沿碳纤维方向均匀喷在碳纤维布表面，喷涂压力保持在 0.4 MPa 左右，喷涂过程如图 2(b) 所示。待自然风干后，继续使用喷枪将少量不加固化剂的树脂 (0.1 mL/cm²) 沿碳纤维方向均匀喷涂在碳纤维布表面，喷涂至碳纤维布表面略微润湿时停止，以巩固和加强 $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-MWCNTs}$ 的定向。在喷涂 $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-MWCNTs}$ /乙醇分散液时，把不加磁场的工艺称为非定向喷涂工艺。



(a) Magnet array



(b) Schematic diagram of aligned spraying process

图 2 定向喷涂工艺设计

Fig. 2 Design of aligned spraying process

(3) $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-MWCNTs}$ 层间定向增强 CFRP 的制备：采用 VARI 工艺成型 $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-MWCNTs}$ 层间定向增强 CFRP。基体采用环氧树脂，增强体采用碳纤维单向布，铺层顺序为 $[0^\circ]_{24}$ 。将单面喷涂过 $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-MWCNTs}$ 及树脂的两块碳纤维布作为第 12 层和第 13 层对称铺放，同时层间铺放宽度为 50 mm 的聚四氟乙烯薄膜作为预制裂纹。真空袋封装并检漏后，按 10 : 3 的质量比混合树脂与固化剂，脱泡后进行注射，之后放入烘箱加热至 80℃ 固化 16 h。

分别采用不同工艺包括定向喷涂工艺、非定向喷涂工艺及定向喷涂后不喷涂树脂工艺，制备不同质量分数的 $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-MWCNTs}$ 层间增强 CFRP，如表 1 所示。

表 1 不同 $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-MWCNTs}$ 质量分数下采用不同工艺成型的试件

Table 1 Manufactured specimens by different processes with different mass fractions of $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-MWCNTs}$

Process	Specimen	Mass fraction of $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-MWCNTs}$ /wt%			
Without spraying process	Unmodified CFRP	0	—	—	—
Aligned spraying process without resin	Comparison CFRP	0.5	—	—	—
Unaligned spraying process with resin	Unaligned $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-MWCNTs}$ -reinforced CFRP	0.3	0.5	0.7	0.9
Aligned spraying process with resin	Aligned $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-MWCNTs}$ -reinforced CFRP	0.3	0.5	0.7	0.9

Note: CFRP—Carbon fiber reinforced polymer.

1.3 表征与测试

采用德国 Bruke 公司的 VECTOR-22 型傅里叶

变换红外光谱仪 (FTIR) 和 D8 型 X 射线衍射仪 (XRD) 测试制备 $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-MWCNTs}$ 的化学成分，测试样品

为粉末, FTIR 测试范围为 $500\sim4\,000\text{ cm}^{-1}$, XRD 扫描角度为 $20^{\circ}\sim70^{\circ}$ 。采用 FEI 公司的 Talos F200X 型透射电镜 (TEM) 观测 Fe_3O_4 -MWCNTs 表面形貌。采用美国 FEI 公司的 Helios G4 CX 型聚焦离子/电子双束电子显微镜观察定向喷涂工艺后 Fe_3O_4 -MWCNTs 在碳纤维表面的定向情况及 I 型层间裂纹的断面。

为了测试 CFRP 的 I 型层间断裂韧性 (G_{IC}), 根据标准 HB 7402—1996^[23] 进行双悬臂梁 (Double cantilever beam, DCB) 试验, 试件如图 3 所示。试验在岛津的 AG-X plus 电子万能试验机上进行, 采用循环加载的方式获取载荷-位移曲线, 即当裂纹扩展至图示标线 1~6 时, 开始卸载, 卸载至载荷为 0 时, 重新加载至裂纹扩展到下一标线, 重复上述操作直至裂纹扩展至标线 6。加载速率为 1 mm/min , 卸载速率为 20 mm/min 。根据柔度拟合方法按下式计算 G_{IC} :

$$G_{\text{IC}} = \frac{mP\delta}{2Wa} \tag{1}$$

其中: P 为裂纹扩展至每一标线时的载荷; δ 为裂纹扩展至每一标线时的位移; W 是试件宽度; a 是有效裂纹长度; m 是柔度曲线拟合系数。

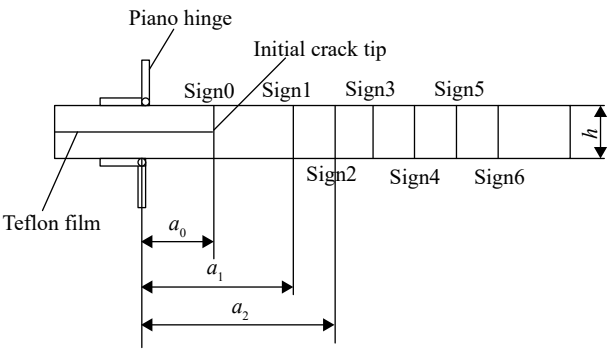


图 3 双悬臂梁试件侧视图
Fig. 3 Side view of double cantilever beam specimen

2 结果与讨论

2.1 Fe_3O_4 -MWCNTs 的表征

图 4 为 MWCNTs-COOH、 Fe_3O_4 和 Fe_3O_4 -MWCNTs 的 FTIR 图谱。MWCNTs-COOH 在波长为 $1\,634\text{ cm}^{-1}$ 和 $3\,432\text{ cm}^{-1}$ 处的振动峰分别是 CNTs 上羧基中 $\text{C}=\text{O}$ 伸缩振动峰和 $\text{O}-\text{H}$ 伸缩振动峰, 表明 CNTs 进行了酸化处理。 Fe_3O_4 只在 543 cm^{-1} 处产生一个 $\text{Fe}-\text{O}-\text{Fe}$ 的伸缩振动峰。对于 Fe_3O_4 -MWCNTs, 在 $1\,115\text{ cm}^{-1}$ 处的特征峰为 CNTs 结构中 $\text{C}-\text{C}$ 骨架的伸缩特征峰, 在 $1\,389\text{ cm}^{-1}$ 处的特

征峰为同氨水反应过程中所引入 $\text{N}-\text{H}$ 键的振动伸缩特征峰。与 MWCNTs-COOH 相比, Fe_3O_4 -MWCNTs 中 $\text{C}=\text{O}$ 的振动峰产生了小量位移, 由 $1\,634\text{ cm}^{-1}$ 处位移至 $1\,627\text{ cm}^{-1}$ 处; 与 Fe_3O_4 相比, Fe_3O_4 -MWCNTs 中 $\text{Fe}-\text{O}-\text{Fe}$ 的振动峰也产生了小量位移, 由 543 cm^{-1} 处位移至 574 cm^{-1} 处, 这表明 Fe_3O_4 纳米粒子是接枝于 CNTs 上, 而非简单沉积或黏附^[24]。

图 5 为 MWCNTs-COOH、 Fe_3O_4 和 Fe_3O_4 -MWCNTs 的 XRD 图谱。MWCNTs-COOH 在入射角 2θ 为 25.98° 和 42.78° 处有高强度的衍射峰, 这分别对应 CNTs 结构中的 (002) 和 (100) 晶面衍射峰。 Fe_3O_4 -MWCNTs 在入射角 2θ 为 30.16° 、 35.7° 、 43.33° 、 53.6° 、 57.1° 和 62.8° 处产生了新的衍射峰, 这些衍射峰分

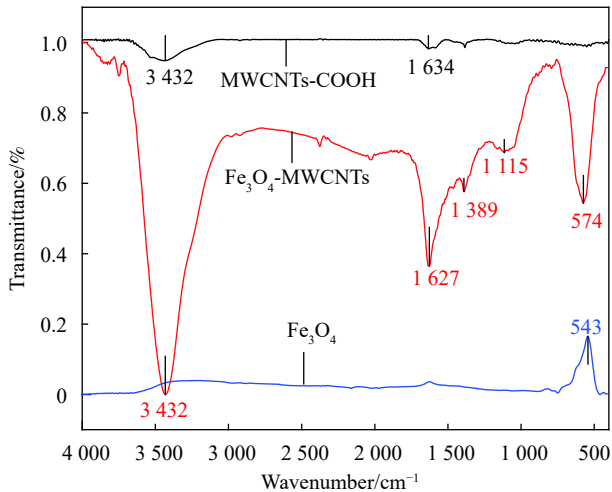


图 4 MWCNTs-COOH、 Fe_3O_4 和 Fe_3O_4 -MWCNTs 的 FTIR 图谱
Fig. 4 FTIR spectra of MWCNTs-COOH, Fe_3O_4 and Fe_3O_4 -MWCNTs

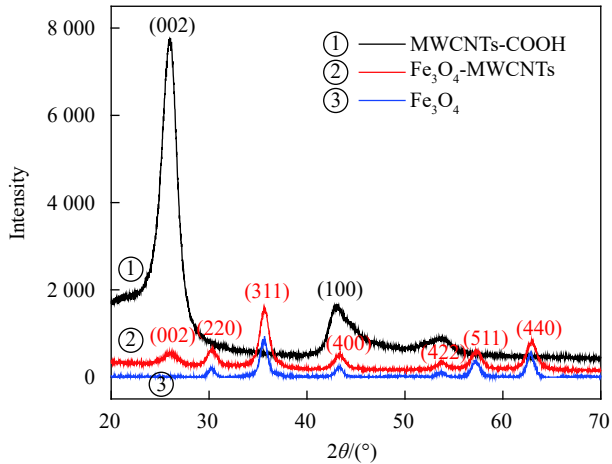


图 5 MWCNTs-COOH、 Fe_3O_4 和 Fe_3O_4 -MWCNTs 的 XRD 图谱
Fig. 5 XRD spectra of MWCNTs-COOH, Fe_3O_4 and Fe_3O_4 -MWCNTs

别与 Fe_3O_4 的 (220)、(311)、(400)、(422)、(511) 和 (440) 晶面衍射峰对应。根据 JCPDS file No. 19-0629, 本工艺合成的 Fe_3O_4 为反立方尖晶石结构。接枝 Fe_3O_4 粒子后, CNTs 自身的 (002) 晶面衍射峰强度明显减弱, 但没有检测到其他杂质衍射峰, 表明该工艺可得到较纯的 Fe_3O_4 -MWCNTs。

图 6 为 Fe_3O_4 -MWCNTs 的 TEM 图像。可以看出, Fe_3O_4 颗粒沿碳纳米管管壁均匀包覆, 粒径约为 20 nm, 接枝效果较好。较少的 Fe_3O_4 在反应中聚集生长, 使 CNTs 之间缠绕较少, 分散性较好。

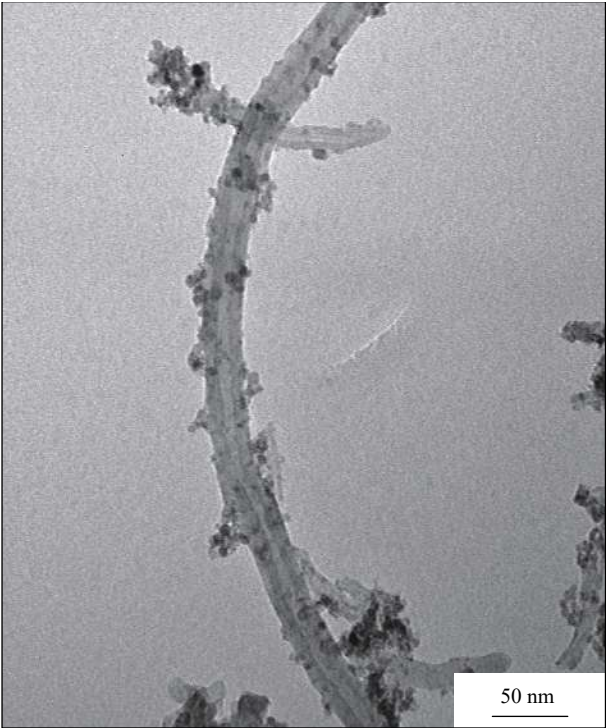


图 6 Fe_3O_4 -MWCNTs 的 TEM 图像
Fig. 6 TEM image of Fe_3O_4 -MWCNTs

2.2 喷涂树脂对定向喷涂工艺的影响

为说明喷涂树脂对碳纤维表面定向的 Fe_3O_4 -MWCNTs 的包覆固定作用, 对比了相同质量分数 (0.5wt%) 下, 采用定向喷涂 Fe_3O_4 -MWCNTs 后是否喷涂树脂不同工艺所制 CFRP 的 G_{IC} , 试验结果如图 7 所示。不同试件对应的工艺与表 1 一致。结果表明定向喷涂 Fe_3O_4 -MWCNTs 后再喷树脂能更好地提升 CFRP 的 G_{IC} 。喷涂树脂所制试件比未喷涂过树脂试件的 G_{IC} 提高了 63%, 说明采用定向喷涂工艺后再喷涂树脂可以实现树脂对定向 Fe_3O_4 -MWCNTs 的包覆与巩固^[14]。当撤去外加磁场时, 沿磁场方向 (竖直方向) 取向的 Fe_3O_4 -MWCNTs 仍能在重力和树脂及纤维附着力下平衡, 表

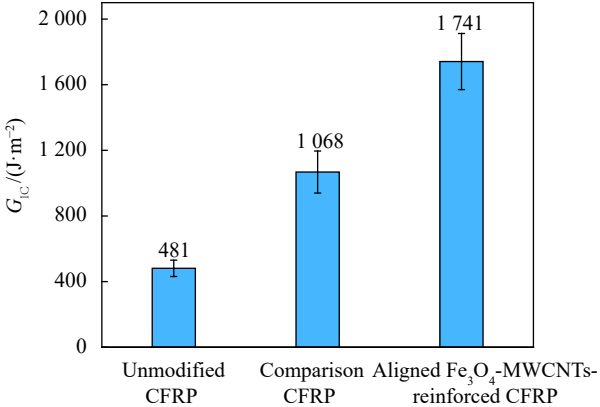


图 7 喷涂树脂对 Fe_3O_4 -MWCNTs 层间定向增强 CFRP 的 I 型断裂韧性影响

Fig. 7 Effect of spray resin on Model I interlaminar fracture toughness of aligned Fe_3O_4 -MWCNTs-reinforced CFRP

现出更好的垂直于裂纹扩展的定向效果, 从而更显著地提高 CFRP 的 I 型层间断裂韧性。

2.3 定向喷涂工艺对 CFRP 层间性能的影响

图 8 为不同 Fe_3O_4 -MWCNTs 质量分数下采用定向和非定向喷涂工艺试件的 I 型层间断裂韧性。实验结果表明, 两种工艺下试件的 G_{IC} 随 Fe_3O_4 -MWCNTs 含量均呈现先增加后减小的趋势, 均在 0.7wt% 含量达到最大值。相比于不加 Fe_3O_4 -MWCNTs 的未改性 CFRP, 采用非定向喷涂工艺试件的 G_{IC} 最大提升 272.1%, 采用定向喷涂工艺试件的 G_{IC} 最大提升 315.6%。经 CNTs 增韧后, 试件的 G_{IC} 提升显著, 达到较高水平, 这与文献^[25]结果一致。通过定向喷涂工艺, CFRP 形成碳纤维-定向

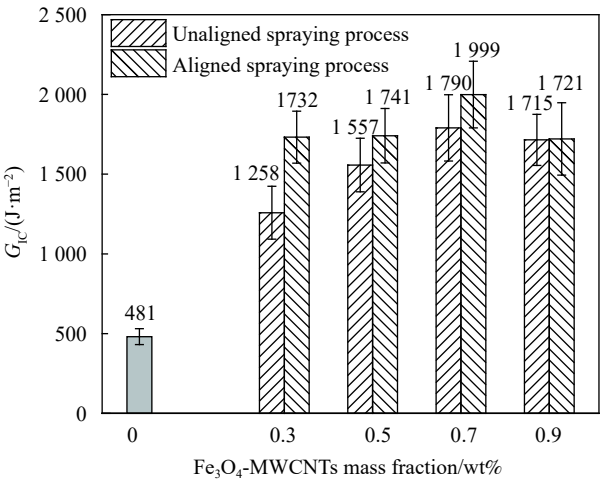


图 8 不同质量分数 Fe_3O_4 -MWCNTs 下采用不同工艺 CFRP 的断裂韧性 (G_{IC})

Fig. 8 Fracture toughness (G_{IC}) of CFRP with different processes and different mass fractions of Fe_3O_4 -MWCNTs

CNTs-树脂界面，显著改善了 CFRP 的层间性能。

当 $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-MWCNTs}$ 含量为 0.9wt% 时，采用定向和非定向两种不同工艺的试件 G_{IC} 均有所降低，分别降低了 13.9% 和 4.2%。下降的原因包括两方面，一方面随着 $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-MWCNTs}$ 含量的增加， $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-MWCNTs}$ 在乙醇中分散性较差^[26]，最终在 CFRP 界面部分团聚的 $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-MWCNTs}$ 对裂纹产生和扩展的抑制作用减弱^[27]。图 9 为两种含量 $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-MWCNTs}$ 在乙醇溶液经超声分散后形成的分散液。图 9(a) 中 $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-MWCNTs}$ 含量为 0.5wt% 时在乙醇溶液分散较好，所得溶液较均匀，未出现肉眼可见的颗粒；图 9(b) 为 $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-MWCNTs}$ 含量为 0.9wt% 时在乙醇溶液形成的分散液，在烧杯内壁上有大量 $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-MWCNTs}$ 团聚颗粒，分散较差。另一方面较多的 $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-MWCNTs}$ 可能影响树脂环氧基团与固化剂胺基团之间的化学反应，影响交联过程，降低了树脂的固化性能，从而降低树脂与纤维的界面粘接强度，导致 CFRP 的层间性能下降^[28]。

图 10 为在不同 $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-MWCNTs}$ 含量下，定向喷涂工艺相对非定向喷涂工艺对 CFRP 层间断裂韧性的提升幅度不同。当 $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-MWCNTs}$ 含量为 0.3wt% 时，采用定向喷涂工艺相比非定向喷涂工艺试件的 G_{IC} 提高幅度最大，提高了 37.7%。之后随含量增加，提高幅度开始下降。这是因为高含量的 $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-MWCNTs}$ 在磁场下难以完全定向排布，其定向排布的效果受到限制^[29]，所以出现 $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-MWCNTs}$ 含量在 0.5wt% 和 0.7wt% 时，试件的 G_{IC} 提升幅度几乎一致的实验结果。当含量继续增加至 0.9wt% 时，提升幅度最小，仅有 0.35% 的提高，此时可认为两种工艺没有差异。出现这种现象的原因是， $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-MWCNTs}$ 含量较高时， $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-MWCNTs}$ 在乙醇溶液中分散性较差，团聚的 $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-MWCNTs}$ 在定向喷涂工艺下也难以呈现定向排布，导致定向喷涂工艺与非定向喷涂工艺的实验结果几乎相同。

2.4 CFRP 层间 $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-MWCNTs}$ 定向喷涂形貌及断面形貌

图 11 为碳纤维表面定向喷涂 $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-MWCNTs}$ 后未喷涂树脂(喷涂树脂后难以在电镜下找到 $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-MWCNTs}$) 的 SEM 图像。观察的形貌以 $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-MWCNTs}$ 棒状聚集体为单位在碳纤维表面沿碳纤维周向取向，图 11(a) 中以箭头形式标示了 $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-MWCNTs}$

MWCNTs 棒状聚集体的取向。棒状聚集体的长度约为 5~8 μm ，直径约为 500~800 nm，如图 11(b) 所示。 $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-MWCNTs}$ 形成棒状聚集体是因为



(a) 0.5wt%



(b) 0.9wt%

图 9 超声后不同质量分数的 $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-MWCNTs}$ 乙醇分散液

Fig. 9 $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-MWCNTs}$ /ethanol dispersion containing different mass fractions of $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-MWCNTs}$ after sonication

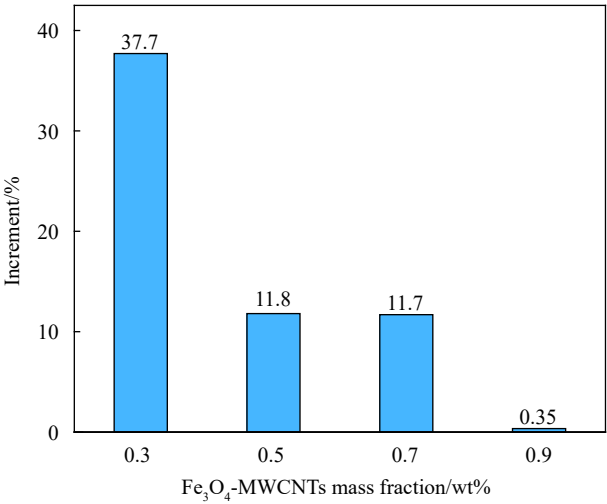
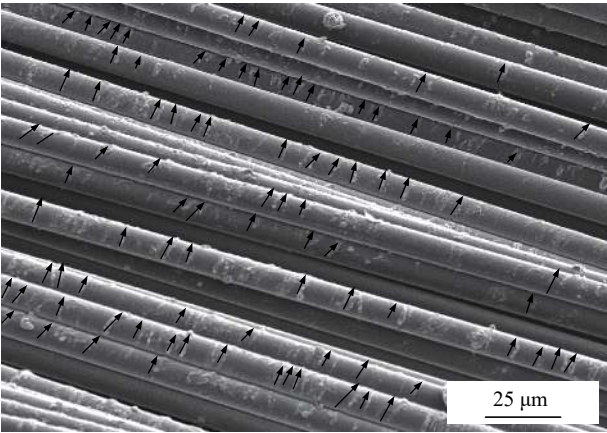
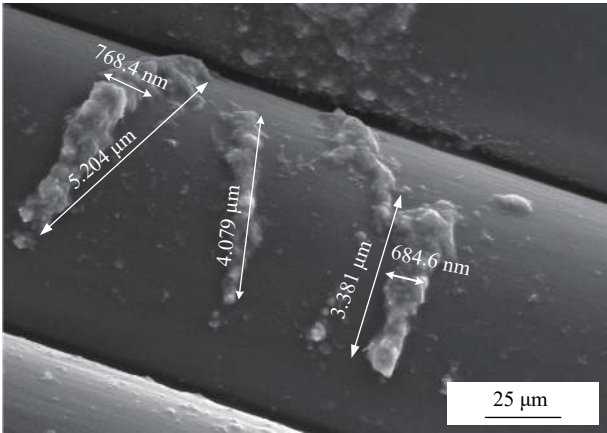


图 10 磁场诱导对不同质量分数 Fe₃O₄-MWCNTs CFRP 的 G_{IC} 影响
Fig. 10 Effect of magnetic field induction on G_{IC} of CFRP with different mass fractions of Fe₃O₄-MWCNTs



(a) Aligned Fe₃O₄-MWCNTs aggregations



(b) Dimension of Fe₃O₄-MWCNTs aggregations

图 11 定向喷涂 0.5wt% Fe₃O₄-MWCNTs 碳纤维表面的 SEM 图像
Fig. 11 SEM images of carbon fiber surface after aligned spraying with 0.5wt% of Fe₃O₄-MWCNTs

Fe₃O₄-MWCNTs 上接枝的 Fe₃O₄ 纳米粒子的偶极相互作用。在外部未施加磁场时，Fe₃O₄ 纳米粒子的磁矩是随机取向的，宏观上对外不表现磁性。然而在外部施加足够大的磁场时，Fe₃O₄ 纳米粒子的磁矩沿外磁场方向排列，所产生的偶极相互作用使 Fe₃O₄-MWCNTs 发生取向，导致 Fe₃O₄-MWCNTs 的 N 极和 S 极相互吸引，首尾衔接成一定尺度的棒状聚集体。Fe₃O₄-MWCNTs 棒状聚集体并没有沿磁场 (竖直) 方向定向，这是因为定向喷涂 Fe₃O₄-MWCNTs 后未喷涂树脂，不能对 Fe₃O₄-MWCNTs 在碳纤维上沿竖直方向的定向加以固定，所以在撤去磁场后，Fe₃O₄-MWCNTs 在重力作用下附着于碳纤维周向。

图 12 为未改性 CFRP 试件断面 SEM 图像。试件断面光滑平整，由于中间层界面仅靠树脂基体粘结碳纤维，当沿法向施加外力时，树脂发生脱粘失效，断裂面主要发生脆性断裂，碳纤维丝表面较光滑，基本无树脂附着，表明树脂与纤维的脱粘是其主要失效模式。未改性 CFRP 对于张开型裂纹扩展具有较弱的抵抗能力，这与断裂韧性实验结果相符。

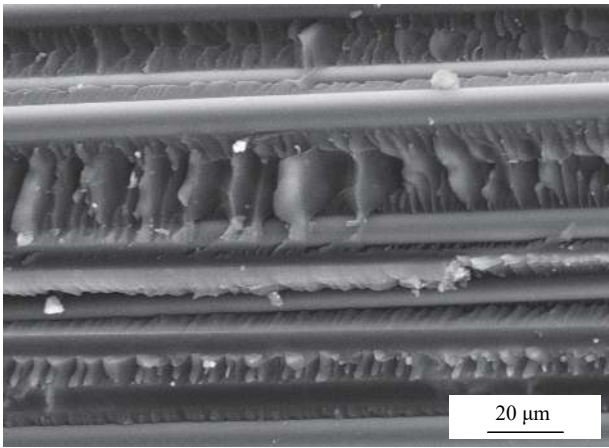


图 12 未改性 CFRP 断面的 SEM 图像
Fig. 12 Cross-sectional SEM image of the fracture surface of the unmodified CFRP

图 13 为采用非定向喷涂工艺试件的断面 SEM 图像。相比于未改性 CFRP 试件，由于 CNTs 的层间附着，碳纤维表面的树脂未完全脱粘，导致出现部分碳纤维破损或拉断。因此实验结果中加 Fe₃O₄-MWCNTs 试件的 I 型层间断裂韧性显著提高。

图 14 为定向喷涂试件断面 SEM 图像。断面呈现多而密的排状有序条纹。Fe₃O₄-MWCNTs 的定向喷涂提高了树脂延展变形的能力，因此在法

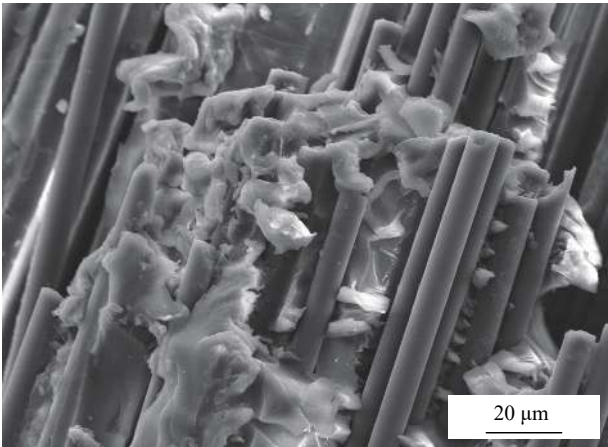


图 13 0.5wt%Fe₃O₄-MWCNTs 层间非定向增强 CFRP 断面的 SEM 图像
Fig. 13 Cross-sectional SEM image of the fracture surface of unaligned Fe₃O₄-MWCNTs-reinforced CFRP with 0.5wt% of Fe₃O₄-MWCNTs

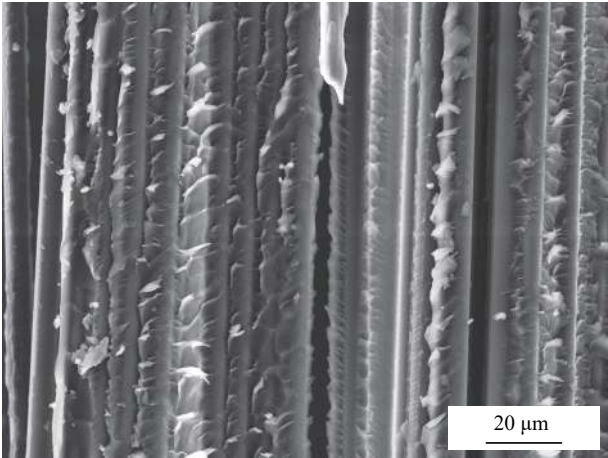


图 14 0.5wt%Fe₃O₄-MWCNTs 层间定向增强 CFRP 断面的 SEM 图像
Fig. 14 Cross-sectional SEM image of the fracture surface of aligned Fe₃O₄-MWCNTs-reinforced CFRP with 0.5wt% of Fe₃O₄-MWCNTs

向外力的作用下试件的层间树脂沿 Fe₃O₄-MWCNTs 棒状聚集体的取向方向产生明显的塑性变形,在断面形成排状有序条纹。在裂纹扩展的过程中,塑性变形的树脂不断地吸收断裂能量,增强了采用定向喷涂工艺试件抵抗裂纹扩展的能力。除树脂的塑性变形外,在定向喷涂试件断面形貌还观察到部分树脂基体表面出现直径大于 Fe₃O₄-MWCNTs 棒状聚集体直径的孔洞,如图 15 所示。Fe₃O₄-MWCNTs 棒状聚集体的拔出或拔断从而在树脂中形成孔洞,之后树脂的塑性变形导致孔洞的生长,这表明 Fe₃O₄-MWCNTs 棒状聚集体的拔出(或拔断)及塑性孔洞的生长也是消耗断裂能的另一种重要途径。与 Fe₃O₄-MWCNTs 层间非定向增强 CFRP 相比,垂直于断裂面定向排布的 Fe₃O₄-MWCNTs 层

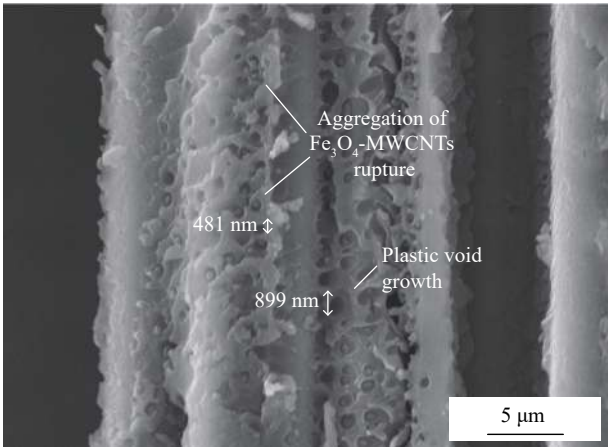


图 15 0.5wt%Fe₃O₄-MWCNTs 层间定向增强 CFRP 的失效机制
Fig. 15 Failure mechanism of aligned Fe₃O₄-MWCNTs-reinforced CFRP with 0.5wt% of Fe₃O₄-MWCNTs

间定向增强 CFRP 能更有效地引入上述增韧机制^[30]。

3 结论

- (1) 采用共沉淀法制备了磁性碳纳米管 (Fe₃O₄-MWCNTs), FTIR、XRD 和 TEM 结果均表明在碳纳米管 (CNTs) 上成功接枝磁性 Fe₃O₄ 粒子。
- (2) 采用定向喷涂工艺在碳纤维表面喷涂 Fe₃O₄-MWCNTs, 并通过喷涂树脂加以固定, 从而实现 Fe₃O₄-MWCNTs 在碳纤维表面以棒状聚集体为单位沿磁场方向(竖直方向)定向。
- (3) Fe₃O₄-MWCNTs 棒状聚集体在碳纤维表面的有序取向能够显著增强 CFRP 的层间力学性能, 在 Fe₃O₄-MWCNTs 含量不超过 0.7wt% 时, 定向喷涂工艺相比于非定向喷涂工艺对 CFRP 的 I 型层间断裂韧性具有更好的提高作用。
- (4) 断面形貌表明, 采用定向喷涂工艺制备的 Fe₃O₄-MWCNTs 层间定向增强 CFRP 的增韧机制以树脂的塑性变形、Fe₃O₄-MWCNTs 棒状聚集体的拔出及树脂塑性孔洞的生长为主。

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] 张娜, 龙春光, 何宏燕, 等. 碳纳米纤维纸-玻纤/环氧复合材料对风力发电叶片的影响[J]. 复合材料学报, 2013, 30(1): 90-95.
ZHANG N, LONG C G, HE H Y, et al. Effect of carbon nano-fiber paper-glass fiber/epoxy composite used for wind tur-

- bineblade[J]. *Acta Materiae Compositae Sinica*, 2013, 30(1): 90-95(in Chinese).
- [3] 拓宏亮, 马晓平, 卢智先. 基于连续介质损伤力学的复合材料层合板低速冲击损伤模型[J]. *复合材料学报*, 2018, 35(7): 1878-1888.
- TUO H L, MA X P, LU Z X. A model for low velocity impact damage analysis of composite laminates based on continuum damage mechanics[J]. *Acta Materiae Compositae Sinica*, 2018, 35(7): 1878-1888(in Chinese).
- [4] KHAN S U, KIM J K. Impact and delamination failure of multiscale carbon nanotube-fiber reinforced polymer composites: A review[J]. *International Journal of Aeronautical & Space Sciences*, 2011, 12(2): 115-133.
- [5] STORCK S, MALECKI H, SHAH T, et al. Improvements in interlaminar strength: A carbon nano-tube approach[J]. *Composites Part B: Engineering*, 2011, 42(6): 1508-1516.
- [6] WARRIER A, GODARA A, ROCHEZ O, et al. The effect of adding carbon nanotubes to glass/epoxy composites in the fibre sizing and/or the matrix[J]. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, 2010, 41(4): 532-538.
- [7] FAN Z, SANTARE M H, ADVANI S G. Interlaminar shear strength of glass fiber reinforced epoxy composites enhanced with multi-walled carbon nanotubes[J]. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing (Incorporating Composites and Composites Manufacturing)*, 2008, 39(3): 540-554.
- [8] IJIMA S. Helical microtubules of graphitic carbon[J]. *Nature*, 1991, 354(6348): 56-58.
- [9] CHOU T W, GAO L, THOSTENSON E T, et al. An assessment of the science and technology of carbon nanotube-based fibers and composites[J]. *Composites Science and Technology*, 2010, 70(1): 1-19.
- [10] SAGER R J, KLEIN P J, LAGOUDAS D C, et al. Effect of carbon nanotubes on the interfacial shear strength of T650 carbon fiber in an epoxy matrix[J]. *Composites Science and Technology*, 2009, 69(7-8): 898-904.
- [11] LV P, FENG Y Y, ZHANG P, et al. Increasing the interfacial strength in carbon fiber/epoxy composites by controlling the orientation and length of carbon nanotubes grown on the fibers[J]. *Carbon*, 2011, 49(14): 4665-4673.
- [12] AN F, LU C, GUO J, et al. Preparation of vertically aligned carbon nanotube arrays grown onto carbon fiber fabric and evaluating its wettability on effect of composite[J]. *Applied Surface Science*, 2011, 258(3): 1069-1076.
- [13] SEYHAN A T, TANOGLU M, SCHULTE K. Mode I and mode II fracture toughness of E-glass non-crimp fabric/carbon nanotube (CNT) modified polymer based composites[J]. *Engineering Fracture Mechanics*, 2008, 75(18): 5151-5162.
- [14] SHAN F L, GU Y Z, LI M, et al. Effect of deposited carbon nanotubes on interlaminar properties of carbon fiber-reinforced epoxy composites using a developed spraying processing[J]. *Polymer Composites*, 2013, 34(1): 41-50.
- [15] WILLIAMS J, GRADDAGE N, RAHATEKAR S. Effects of plasma modified carbon nanotube interlaminar coating on crack propagation in glass epoxy composites[J]. *Composites Part A: Applied Science & Manufacturing*, 2013, 54(54): 173-181.
- [16] 赫玉欣, 杨松, 张丽, 等. 碳纳米管有序排列对碳纤维增强环氧树脂基复合材料低温性能的影响[J]. *复合材料学报*, 2017, 34(8): 1693-1703.
- HE Y X, YANG S, ZHANG L, et al. Effects of aligned carbon nanotubes in matrix on mechanical properties of carbon fiber reinforced epoxy composites at cryogenic temperature[J]. *Acta Materiae Compositae Sinica*, 2017, 34(8): 1693-1703(in Chinese).
- [17] RAVINDRAN A R, LADANI R B, WU S Y, et al. Multi-scale toughening of epoxy composites via electric field alignment of carbon nanofibres and short carbon fibres[J]. *Composites Science and Technology*, 2018(167): 115-125.
- [18] 周还潮, 马传国, 张晶晶. 弱磁场对EP/MWCNTs-Fe₃O₄复合材料结构与性能的影响[J]. *工程塑料应用*, 2015, 43(10): 7-12.
- ZHOU H C, MA C G, ZHANG J J, et al. Effects of low magnetic field on structure and properties of epoxy/MWCNTs-Fe₃O₄ composites[J]. *Engineering Plastics Application*, 2015, 43(10): 7-12(in Chinese).
- [19] 董怀斌, 李长青, 任攀, 等. 碳纳米管定向排列增强碳纤维/环氧树脂复合材料制备及力学性能[J]. *玻璃钢/复合材料*, 2017(7): 22-28.
- DONG H B, LI C Q, REN P, et al. Preparation and mechanical properties of carbon nanotube aligned carbon fiber/epoxy composites[J]. *Fiber Reinforced Plastics/Composites*, 2017(7): 22-28(in Chinese).
- [20] 陈伟, 郑亚萍. Fe₃O₄-MWCNTs在环氧树脂中的定向排列[J]. *复合材料学报*, 2013, 30(6): 54-59.
- CHEN W, ZHENG Y P. Alignment of Fe₃O₄-MWCNTs in epoxy resin[J]. *Acta Materiae Compositae Sinica*, 2013, 30(6): 54-59(in Chinese).
- [21] MA C G, LIU H Y, DU X S, et al. Fracture resistance, thermal and electrical properties of epoxy composites containing aligned carbon nanotubes by low magnetic field[J]. *Composites Science and Technology*, 2015(114): 126-135.
- [22] THAKRE P R, LAGOUDAS D C, RIDDICK J C, et al. Investigation of the effect of single wall carbon nanotubes on interlaminar fracture toughness of woven carbon fiber-epoxy composites[J]. *Journal of Composite Materials*, 2011,

45(10): 1091-1107.

[23] 中国航空工业总公司, 碳纤维复合材料层合板I型层间断裂韧性 G_{IC} 试验方法: HB 7402—1996[S]. 北京: 中国航空工业总公司, 1996.

Aviation Industry Corporation of China. Test method for mode I interlaminar fracture toughness G_{IC} of CFRP laminates: HB 7402—1996[S]. Beijing: Aviation Industry Corporation of China, 1996(in Chinese).

[24] CUNHA C, PANSERI S, IANNAZZO D, et al. Hybrid composites made of multiwalled carbon nanotubes functionalized with Fe_3O_4 nanoparticles for tissue engineering applications[J]. [Nanotechnology](#), 2012, 23(46): 465102.

[25] RAVINDRAN A R, LADANI R B, WU S, et al. Multi-scale toughening of epoxy composites via electric field alignment of carbon nanofibres and short carbon fibres[J]. *Composites Science and Technology*, 2018, 167(OCT.20): 115-125.

[26] ISLAM M F, ROJAS E, BERGEY D M, et al. High weight fraction surfactant solubilization of single-wall carbon nanotubes in water[J]. [Nano Letters](#), 2003, 3(2): 269-273.

[27] SIDDIQUI N A, KHAN S U, KIM J K. Experimental torsional shear properties of carbon fiber reinforced epoxy composites containing carbon nanotubes[J]. *Composite Structures*, 2013, 104(5): 230-238.

[28] ELISA B, ESLAM S, USAMA K, et al. Interlaminar fracture toughness of CFRP laminates incorporating multi-walled carbon nanotubes[J]. [Polymers](#), 2015, 7(6): 1020-1045.

[29] KHAN S U, POTHNIS J R, KIM J K. Effects of carbon nanotube alignment on electrical and mechanical properties of epoxy nanocomposites[J]. [Composites Part A: Applied science and Manufacturing](#), 2013, 49: 26-34.

[30] WU S Y, LADANI R B, ZHANG J, et al. Epoxy nanocomposites containing magnetite-carbon nanofibers aligned using a weak magnetic field[J]. [Polymer](#), 2015, 68: 25-34.