

湿热老化对碳纤维增强复合材料力学和摩擦磨损性能的影响

田经纬 齐肖 郭瑞 咸贵军

Effect of hygrothermal aging on the mechanical and frictional wear properties of carbon fiber reinforced composites

TIAN Jingwei, QI Xiao, GUO Rui, XIAN Guijun

在线阅读 View online: <https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20240716.006>

您可能感兴趣的其他文章

Articles you may be interested in

尼龙6填料对碳纤维-环氧树脂复合材料力学与摩擦磨损性能的提升机制

Enhancement mechanism of nylon 6 filler on the mechanical and frictional wear properties of carbon fiber-epoxy resin composites

复合材料学报. 2023, 40(9): 5011-5025 <https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20230110.003>

湿热环境下碳纤维增强乙烯基树脂复合材料长期力学性能

Long-term mechanical properties of carbon fiber reinforced vinyl resin composites in hygrothermal environment

复合材料学报. 2023, 40(3): 1406-1416 <https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20220509.001>

高温环境下碳纤维增强树脂复合材料的层间力学性能老化行为与失效预测

Aging behavior and failure prediction of interlaminar mechanical properties of carbon fiber reinforced polymer composite at high temperature

复合材料学报. 2020, 37(4): 859-868 <https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20190619.002>

MoO₃-氧化碳纳米管改性玻璃纤维/环氧树脂复合材料的摩擦磨损性能

Friction and wear properties of MoO₃-oxide carbon nanotubes modified glass fiber/epoxy composites

复合材料学报. 2021, 38(1): 102-110 <https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20200610.003>

全湿热场下碳纤维/环氧树脂复合材料弯曲性能及寿命预测

Flexural properties and life-time estimation of carbon fiber/epoxy composite under hygrothermal conditions

复合材料学报. 2020, 37(1): 104-112 <https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20190517.002>

吸湿老化后碳纤维增强乙烯基树脂复合材料高低温力学性能

Mechanical properties at elevated and cryogenic temperatures of carbon fiber reinforced vinyl ester resin composites after hygroscopic aging

复合材料学报. 2023, 40(6): 3279-3290 <https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20220819.005>



扫码关注微信公众号，获得更多资讯信息

湿热老化对碳纤维增强复合材料力学和摩擦磨损性能的影响



分享本文

田经纬^{1,2}, 齐肖³, 郭瑞^{1,2}, 戚贵军^{*1,2}

(1. 哈尔滨工业大学 结构工程灾变与控制教育部重点实验室, 哈尔滨 150090; 2. 哈尔滨工业大学 土木工程学院, 哈尔滨 150090;
3. 长三角碳纤维及复合材料技术创新中心, 常州 213126)

摘要: 碳纤维增强复合材料 (CFRP) 具有轻质、高强、耐腐蚀、抗疲劳、耐磨损等优点, 已经成为新型的先进海洋工程结构材料。本文研究了湿热老化对 CFRP 热/力学 (拉伸、弯曲、短梁剪切性能) 和摩擦磨损性能影响规律, 结合微观形貌与结构分析, 揭示 CFRP 在 60℃ 蒸馏水浸泡长达 90 d 的力学和摩擦磨损性能退化机制。研究发现, 湿热老化使得 CFRP 拉伸、弯曲和短梁剪切强度最大退化幅值为 5.8%、13.0% 和 20.9%, 归因于湿热老化过程水分子破坏了树脂高分子树脂链氢键和部分共价键, 导致 CFRP 内部产生缺陷并丧失对纤维束横向约束, 最终引起纤维/树脂界面脱粘。此外, 湿热环境 CFRP 热力学和粘弹性行为呈现非线性变化规律, 归因于积极的树脂后固化和消极的湿热老化耦合效应。与浸泡前相比, 老化 15、30、60 和 90 d 后 CFRP 的平均摩擦系数 (COFs) 依次降低了 23.8%、35.0%、43.7% 和 53.8%, 归因于扩散 CFRP 内部水分子摩擦过程中充当了摩擦润滑剂, 缓解了 CFRP/研磨磨界面磨损程度; 湿热老化 90 d 后 CFRP 的磨损速率 (W_s) 和磨损宽度 (WSW) 较老化前增加了 254.6% 和 114.9%, 归因于与树脂基体形成新氢键的水分子处于结合水状态, 导致树脂分子链间作用力减小及其内部微裂纹不断萌生, 引发严重的疲劳磨损。

关键词: 环氧树脂; 碳纤维复合材料; 湿热老化; 力学性能; 摩擦行为; 磨损机制

中图分类号: TB332 **文献标志码:** A **文章编号:** 1000-3851(2025)04-1872-13

Effect of hygrothermal aging on the mechanical and frictional wear properties of carbon fiber reinforced composites

TIAN Jingwei^{1,2}, QI Xiao³, GUO Rui^{1,2}, XIAN Guijun^{*1,2}

(1. Key Lab of Structures Dynamic Behavior and Control, Ministry of Education, Harbin Institute of Technology, Harbin 150090, China; 2. School of Civil Engineering, Harbin Institute of Technology, Harbin 150090, China; 3. Yangtze River Delta Carbon Fiber and Composite Material Innovation Center, Changzhou 213126, China)

Abstract: Carbon fiber reinforced composites (CFRP) have the advantages of light weight, high strength, corrosion resistance, fatigue resistance and wear resistance, and have become a new advanced structural materials for marine engineering. In this paper, the effects of hygrothermal aging on the thermal/mechanical (tensile, flexural and short-beam shear properties) and frictional wear properties of CFRP were investigated. Combined with the analysis of micro-morphology and structure, the degradation mechanisms of mechanical and frictional wear properties of CFRP immersed in the distilled water at 60℃ for up to 90 d were revealed. It was found that the maximum degradation amplitudes of CFRP tensile, flexural and short-beam shear strengths were 5.8%, 13.0%, and 20.9%, due to the destruction of hydrogen bonds and partial covalent bonds of polymer resin chains by water molecules during the hygrothermal aging process, which resulted in the defect creation and the lateral restraint loss

收稿日期: 2024-05-13; 修回日期: 2024-06-11; 录用日期: 2024-07-05; 网络首发时间: 2024-07-18 11:44:39

网络首发地址: <https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20240716.006>

基金项目: 国家重点研发计划 (2022YFB3706501)

National Key Research and Development Program of China (2022YFB3706501)

通信作者: 戚贵军, 博士, 教授, 博士生导师, 研究方向为土木工程纤维增强树脂复合材料与结构 E-mail: gjxian@hit.edu.cn

引用格式: 田经纬, 齐肖, 郭瑞, 等. 湿热老化对碳纤维增强复合材料力学和摩擦磨损性能的影响 [J]. 复合材料学报, 2025, 42(4): 1872-1884.

TIAN Jingwei, QI Xiao, GUO Rui, et al. Effect of hygrothermal aging on the mechanical and frictional wear properties of carbon fiber reinforced composites[J]. Acta Materiae Compositae Sinica, 2025, 42(4): 1872-1884(in Chinese).

of the fiber bundles within the CFRP, ultimately leading to the de-bonding of fiber/resin interfaces. In addition, the thermodynamic and viscoelastic behavior of CFRP in the hygrothermal environment exhibited a nonlinear change, attributing to the coupling effects of positive resin post-curing and negative hygrothermal aging. Compared with those before immersion, the average coefficient of frictions (COFs) of CFRP aged for 15, 30, 60, and 90 d decreased by 23.8%, 35.0%, 43.7% and 53.8%, respectively, which was attributed to the friction lubrication of water molecules inside the diffused CFRP acting as friction lubricants during friction, alleviating the wear of the CFRP/abrasive ball interface. The wear rate (W_s) and wear scar width (WSW) of CFRP aged for 90 d increased by 254.6% and 114.9% compared with that before aging, which was attributed to the fact that the water molecules forming new hydrogen bonds with the resin matrix were in the bonded water state, reducing inter-chain force between resin molecules and the continuous growth of their internal micro-cracks, resulting in severe fatigue wear.

Keywords: epoxy resin; carbon fiber composites; hygrothermal aging; mechanical properties; friction behavior; wear mechanism

近年来,随着陆地能源的枯竭,科技强国把发展海洋经济作为新的战略重点。然而,海洋环境中经常伴随着海水不断飞溅与冲刷、高载荷、高磨损等,这对海洋工程材料服役性提出了更高力学和摩擦学要求^[1]。尤其湿热老化服役工况下^[2],海洋工程结构用材料随着腐蚀溶液侵入,其性能将发生显著退化,极大降低了海洋工程结构的服役寿命与耐久性^[3]。因此,亟需研发可在湿热老化工况下具有优异热/力学性能和耐摩擦抗磨损性能的长寿命与高耐久材料。

碳纤维增强复合材料(Carbon fiber reinforced polymer, CFRP)具有轻质、高强、耐腐蚀、抗磨损等优点,已经成为新型的先进海洋工程结构材料^[4]。CFRP主要由纤维、树脂基体和纤维/树脂界面三部分构成^[5-6]。其中纤维起增强作用,主要决定CFRP的热/力学性能,如强度、模量等;树脂主要起成形与固定纤维作用,可以确保纤维间协同受力^[7-8];纤维/树脂界面作为过渡区主要承担应力传递,保证纤维和树脂受力均匀^[9-10]。例如,由岳清瑞院士^[11]牵头研发的全球首个大跨空间建筑三亚体育场屋盖即采用了CFRP板拉索结构,极大提高了大跨空间结构的安全性与可靠性。因此,将CFRP应用在大跨海洋工程结构中具有重要的研究价值。

进一步,海洋湿热老化环境下研究工程结构用CFRP的长期力学与摩擦磨损性能演化规律,尤其揭示海水环境下溶液分子对CFRP的作用机制,对促进CFRP在海洋工程领域的可持续应用,具有重要科学与工程意义。

然而,CFRP在海洋环境湿热老化过程中碳纤维与环氧树脂基体将发生不同步变形,归因于环氧树脂经常伴随积极后固化和消极湿热老化的耦

合作用^[12],最终导致树脂基体和纤维/树脂界面产生缺陷^[13],不可避免出现多种类型损伤(如纤维断裂、纤维/树脂界面脱粘、树脂基体开裂等)^[14]。相关研究表明,随着湿热老化作用的加剧,纤维增强复合材料(FRP)热/力学和摩擦磨损性能退化速率出现明显增加趋势^[15]。归因于湿热老化过程中自由水虽不与树脂基体发生化学反应,但会在树脂基体和纤维之间引起湿热应力,造成纤维/树脂界面脱粘;结合水通过破坏原有环氧树脂网络间的范德华力与氢键,降低树脂基体交联密度,最终导致树脂基体发生明显降解^[16]。例如,陆中宇^[17]报道了高温浸泡将加速FRP内部树脂基体发生降解,从而导致纤维/树脂界面脱粘,最终影响材料的使用强度与服役寿命。此外,随着实际服役工况的不断恶化,尤其深海领域海水的持续冲刷^[18]、固体物质的撞击磨损与温湿交变等作用,使得进入到CFRP内部的水分子不断刻蚀环氧树脂基体^[19],极易对树脂基体与纤维/树脂界面造成不可逆的损伤,最终导致CFRP丧失热/力学稳定性,耐摩擦抗磨损性能出现大幅度降低^[20-21]。因此,亟需研究湿热老化工况下CFRP的热/力学与摩擦磨损性能演化规律与机制。

迄今为止,针对CFRP湿热老化前后摩擦磨损性能演化规律研究仍然有限,尤其湿热老化环境下不同浸泡时间对其摩擦学响应与磨损形貌缺乏定量分析与评价。这是由于材料性能^[22-23](树脂基体、纤维/树脂界面粘结和表面涂层)和湿热老化工况^[24-25]将影响甚至控制CFRP的摩擦行为和磨损形态。例如,Tian等^[26]研发了多种功能填料提高环氧树脂在不同施加荷载、滑动速率、服役温度及水润滑工况下摩擦磨损性能,得到每种服役工况下磨损速率呈现显著差别,尤其水润滑与

在纤维布上方放置脱膜布和导流网；然后，将其密封在真空薄膜中；将环氧树脂(Ts-A组)和两种固化剂(Ts-B和HTDA)采用均质机(ZYMC350VS, 深圳中意科技有限公司)以5 000 r/min的转速搅拌5 min混合均匀，然后通过超声波振荡排除气

泡；利用真空泵将混合均匀的环氧树脂注入到碳纤维布中；室温下固化 48 h 后拆模，随后在 60℃ 的烘箱 (KW-GZ-72 精密烘箱，广东科文试验设备有限公司) 中后固化 24 h，得到碳纤维增强环氧树脂基复合材料板，其纤维体积分数为 50vol% 左右，厚度约为 3.2 mm，表面平整且光滑。

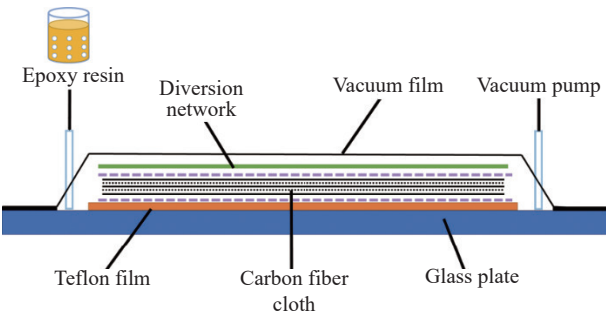


图 2 真空灌注成型工艺示意图

Fig. 2 Vacuum perfusion molding process diagram

1.3 实验方法

1.3.1 力学性能测试

(1) 拉伸性能测试

根据 ASTM D3039/D3039M—00^[29]，采用精密切割仪 (SJ150，天津世纪星泽光电科技有限公司) 将 CFRP 板切割成 250 mm×15 mm×3.2 mm 尺寸用于拉伸性能测试。电子万能材料试验机 (HY-10080，上海衡翼精密仪器有限公司) 的拉伸速度设置为 2 mm/min，并采用引伸计测量材料变形量，5 个平行试样获得拉伸性能平均值和标准差。通过下式计算拉伸强度：

$$\sigma_1 = \frac{P}{A} \tag{1}$$

其中： σ_1 为材料拉伸强度； P 为施加荷载； A 为试样横截面积。同时，根据弹性模量计算方法，在应力-应变曲线上计算试样拉伸模量。

(2) 弯曲性能测试

根据 ASTM D7264/D7264M—07^[30]，采用精密切割仪将环氧树脂基体及其 CFRP 板切割成 50 mm×13 mm×3.2 mm 尺寸用于弯曲性能测试。利用上述万能试验机在弯曲模式下进行弯曲试验，加载速率为 5 mm/min。通过下式计算弯曲强度：

$$\sigma_f = \frac{3PL}{2bh^2} \tag{2}$$

其中： σ_f 为材料弯曲强度； L 为跨距； b 为试样宽度； h 为试样厚度。同时，弯曲模量和断裂伸长率通过下式计算得到：

$$\varepsilon = \frac{6Dh}{L^2} \tag{3}$$

其中： ε 为材料弯曲应变； D 为试样中心位移。

$$E = \frac{\Delta\sigma_f}{\Delta\varepsilon} \tag{4}$$

其中： E 为弯曲模量； Δ 为测试前后变化量。采用 5 个平行试样获得弯曲性能平均值和标准差。

(3) 短梁剪切性能测试

根据 ASTM D2344/D2344M—22^[31]，采用精密切割仪将 CFRP 板切割成 18 mm×6 mm×3.2 mm 尺寸，并利用上述试验机进行短梁剪切性能测试，加载速率为 1 mm/min。通过下式计算短梁剪切强度：

$$\tau = 0.75 \frac{P_m}{bh} \tag{5}$$

其中： τ 为短梁剪切强度； P_m 为测试中最大荷载。采用 5 个平行试样获得短梁剪切性能平均值和标准差。

1.3.2 热力学性能测试

根据 ASTM D7028—07^[32] 测试标准，将试样切割为 40 mm×7 mm×3.2 mm 尺寸，采用动态热力学测试仪 (Q800，美国 TA 公司) 进行测试。选取单悬臂测试模式，升温速率为 5℃/min，测试温度为 25℃ 至 150℃，频率设置为 1 Hz，振幅为 20 μm。通过上述测试获得复合材料的储能模量和玻璃化转变温度 (Glass transition temperature, T_g)。采用 2 个平行试样获得平均值和标准差。

1.3.3 摩擦磨损性能测试

采用往复式摩擦磨损试验机 (HRTA02，济南恒旭试验机技术有限公司) 测试并获得碳纤维复合材料的摩擦磨损性能。试样尺寸为 36 mm×10 mm×3.2 mm，并采用直径为 6.35 mm 的 Q235 钢球作为对磨面。摩擦系数 (Coefficient of frictions, COFs) 随着摩擦过程实时测得，磨损速率 (Wear rate, W_s) 通过摩擦前后测试材料的体积损失量得到，具体计算如下式所示：

$$W_s = \frac{\Delta V}{lF} \tag{6}$$

其中： ΔV 为试样表面磨损前后体积变化量 (mm³)； l 为往复摩擦磨损总长度 (m)； F 为法向施加的荷载 (N)。其中，每次试验设定往复周期次数为 10 000 次，所施加的荷载和摩擦速度分别为 36.1 N 和 60 mm/s。

1.3.4 微观形貌与结构测试

(1) 扫描电子显微镜分析

将碳纤维复合材料拉伸断口和摩擦磨损测试

后试样表面用导电胶粘贴到铝片上, 随后使用 E5200 自动喷金仪 (Cambridge, 英国) 对样品表面进行喷金处理。通过扫描电子显微镜 (VEGA3 TESCAN) 对试样进行表面形貌分析, 采用二次电子成像模式, 电压为 30 KV。

(2) 三维超景深显微镜分析

为了研究湿热环境对碳纤维复合材料摩擦行为和磨损机制影响, 采用三维超景深显微镜 (OLYMPUS DSX500) 分析试样划痕区域及其对应研磨球形貌。在连续扫描模式下, 对划痕中间约 8 mm 区域进行定量测量, 同时划痕长度和磨损宽度 (Wear scar width, WSW) 采取 10 组数据获得平均值, 用于计算磨损速率。

(3) 傅里叶红外光谱分析

将不同浸泡工况下碳纤维复合材料研磨至粉末, 研究湿热老化前后试样化学键变化。将样品粉末与 KBr 按 1 : 4 的质量比均匀混合, 压成圆片进行试验。采用傅里叶变换红外光谱仪 (Spectrum 100, 美国 Perkin Elmer 仪器公司) 对试样进行光谱扫描, 扫描的波长范围为 500~4 000 cm⁻¹, 分辨率增量为 4 cm⁻¹。

1.3.5 湿热老化测试

根据湿热老化加速试验, 将进行力学、热力学、摩擦磨损性能测试的 CFRP 板浸泡在 60℃ 蒸馏水环境, 浸泡时间分别设置为 0、15、30、45、60、75 和 90 d。值得注意的是, 每个标准试样浸泡前需在 80℃ 烘箱干燥 72 h, 便于使得 CFRP 内部环氧树脂基体得到充分固化, 并去除残留在 CFRP 表/界面的水分子及其他小分子。

2 结果与讨论

2.1 碳纤维增强复合材料力学性能及退化机制

2.1.1 力学性能

针对碳纤维复合材料在不同服役工况下摩擦磨损过程中易出现脆断、分层损伤等问题, 选择服役工况较为恶劣的湿热老化环境 (60℃ 蒸馏水

浸泡) 作为加速老化实验, 研究湿热工况下 (浸泡 90 d, 间隔 15 d) 碳纤维复合材料的力学性能演化规律是十分必要的。如表 1 所示, 总结了碳纤维复合材料及其环氧树脂基体拉伸、弯曲、短梁剪切等性能, 作为湿热老化工况下力学性能退化的基础。其中, 值得强调的是, 碳纤维单丝的拉伸强度、拉伸模量和断裂伸长率分别为 3.75 GPa、210.20 GPa 和 0.87%^[33]。此外, 本研究中基于真空灌注工艺制备的碳纤维复合材料板纤维体积分数约为 50vol%, 密度约为 1 500 kg/m³。如表 2 所示, 随着浸泡时间的增加, 碳纤维复合材料的拉伸、弯曲和短梁剪切强度均出现降低趋势, 尤其短梁剪切强度下降尤为明显。例如, 与老化前相比, 浸泡 90 d 后 CFRP 的拉伸、弯曲和短梁剪切强度分别下降了 94%、87% 和 81%。这是由于短梁剪切性能受纤维/树脂界面粘结强度控制, 同时高温浸泡工况使得水分子扩散速率增加, 同时纤维与树脂基体将发生不同步溶胀, 水分子与树脂基体通过产生氢键作用导致树脂被不断刻蚀, 最终导致纤维/树脂界面区域出现不可逆的损伤。此外, Qi 等^[34]也得到了类似结论, 总结为 CFRP 在单向受拉时呈现碳纤维爆裂破坏模式, 因此其拉伸性能由碳纤维性能决定; 而当 CFRP 发生弯曲和短梁剪切测试时受到纤维、树脂以及纤维/树脂界面共同影响, 尤其短梁剪切过程中单向 CFRP 将产生多处分层断裂行为而发生剪切破坏, 因此, CFRP 短梁剪切强度由纤维/树脂界面与树脂基体性能共同决定。

进一步, 表 2 对比了 CFRP 拉伸强度、弯曲强度和短梁剪切强度随浸泡时间的退化规律, 可以发现在 90 d、60℃ 湿热老化工况下 CFRP 短梁剪切强度退化程度最大 (20.9%), 其次是弯曲强度 (13.0%), 拉伸强度退化最小 (5.8%)。这是由于长期湿热浸泡工况下 CFRP 内部扩散的水分子使得树脂内部产生了空隙缺陷和纤维/树脂界面脱粘^[35]。因此, 相比于拉伸强度和弯曲强度, CFRP 的短

表 1 碳纤维增强复合材料 (CFRP) 及其环氧树脂基体力学性能

Table 1 Mechanical properties of carbon fiber reinforced composite (CFRP) and epoxy resin matrix

Formula		Strength/MPa	Modulus/GPa	Maximum strain/%
Tensile properties	Resin matrix	63.91(±1.87)	3.66(±0.11)	3.78(±0.11)
	CFRP	1 330.45(±62.24)	103.32(±3.09)	1.29(±0.08)
Bending properties	Resin matrix	115.30(±3.79)	3.26(±0.22)	4.34(±0.12)
	CFRP	1 224.15(±51.74)	80.41(±1.70)	1.47(±0.03)
Shear properties of short beams	CFRP	80.41(±3.32)	—	—

Note: The preparation and testing methods of the epoxy resin system can be found in reference [22].

表 2 湿热老化对 CFRP 力学性能的影响
Table 2 Effect of hygrothermal aging on the CFRP mechanical properties

Formula	Immersion time/d	Tensile strength/MPa	Bending strength/MPa	Shear strength/MPa
CFRP	0	1 330.45(±62.24)	1 224.15(±51.74)	82.41(±3.32)
	15	1 323.35(±52.48)	1 188.65(±65.35)	76.63(±2.15)
	30	1 307.83(±48.24)	1 167.84(±57.48)	74.38(±1.56)
	45	1 291.87(±53.27)	1 129.89(±68.32)	71.32(±0.87)
	60	1 301.18(±62.92)	1 143.36(±42.54)	70.36(±4.42)
	75	1 273.24(±29.67)	1 101.74(±39.65)	66.90(±3.42)
	90	1 252.63(±43.15)	1 065.01(±52.25)	65.13(±3.90)
FC ₅ F (F: Flax; C ₅ : Carbon of 5 lays)/ CFRP-70℃ (Water solution) ^[36]	—	FC ₅ F	CFRP	—
	0	626.32(±46.12)	634.56(±63.28)	—
	14	423.35(±35.45)	523.18(±48.17)	—
	28	384.26(±39.12)	489.32(±54.78)	—
CFRP-70℃ Under 80% relative humidity ^[37]	56	368.34(±58.85)	465.25(±89.12)	—
	0	—	785.34(±68.41)	—
	14	—	736.15(±75.24)	—
	28	—	683.15(±59.24)	—
	56	—	632.89(±65.24)	—

梁剪切强度下降最为明显。进一步，为了综合评价本文制备的 CFRP 板受湿热老化环境的退化影响，选取了类似纤维复合材料在湿热老化工况下的力学性能退化规律作为对比。例如：王安妮^[36]研究了纤维增强复合材料板在湿热老化工况下力学性能退化规律，结果显示在 70℃ 水浸泡 56 d 后，亚麻/碳纤维混杂增强复合材料 (FC₅F) 和 CFRP 的拉伸强度和弯曲强度分别退化了 41.2% 和 36.7%；Wang 等^[37]研究了 CFRP 板在 70℃ 和 80% 湿度工况服役 56 d 后 CFRP 的弯曲强度退化了 19.4%。作为对照，本文制备的 CFRP 板材在 60℃ 蒸馏水浸泡 90 d 其拉伸强度和弯曲强度仅退化了 5.8% 和 13.0%，这表明本文研发的 CFRP 板材在湿热老化服役环境下具有一定的力学优势。因此，在湿热老化工况下，综合 3 种力学性能的演化规律可以发现 CFRP 力学性能中受界面与基体性能影响越大，其对应的力学强度退化越明显。

2.1.2 退化机制分析

基于上述结果讨论，进一步分析湿热老化 90 d 后 CFRP 板不同力学破坏断口表面形貌，从而揭示 CFRP 在服役过程中的退化机制。如图 3(a) 所示，老化前的 CFRP 内部纤维被树脂紧密包裹，且纤维排列均匀，并没有出现空腔等缺陷，这表明制备的 CFRP 板内部纤维被树脂浸润良好且均匀，未出现明显空隙。作为对照，湿热老化后 (图 3(b))，树脂基体已部分水解，纤维露出光滑的表面，尤其纤维/树脂界面出现孔洞，仅剩下部分树脂残骸。这是由于长时间湿热老化工况使得

水分子对树脂基体产生了刻蚀影响，打破环氧树脂高分子部分支链，使得其三维空间交联密度降低，同时水分子的进入打破树脂主/支链内部氢键并与之形成了新氢键，降低了环氧树脂对碳纤维的浸润效果。

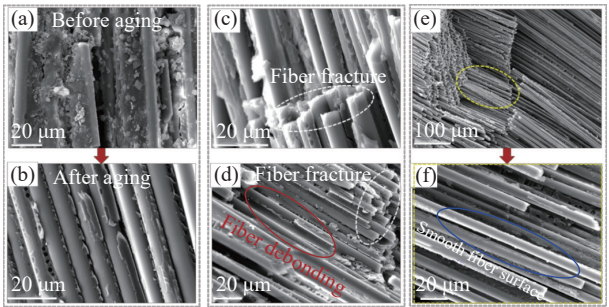


图 3 湿热老化 90 d 前后 CFRP 形貌分析：(a) 老化前表面形貌；(b) 老化后表面形貌；(c) 老化后拉伸断口；(d) 老化后弯曲断口；(e) 老化后低倍数下短梁剪切断口；(f) 老化后高倍数下短梁剪切断口
Fig. 3 Morphology analysis of CFRP before and after 90 d of hygrothermal aging: (a) Surface morphology before aging; (b) Surface morphology after aging; (c) Tensile fracture after aging; (d) Bending fracture after aging; (e) Short beam shear fracture at low magnification after aging; (f) Short beam shear fracture at high magnification after aging

此外，图 3(c)~3(f) 显示湿热老化后 CFRP 板经过拉伸、弯曲和短梁剪切测试后破坏断口微观形貌，碳纤维发生断裂 (图 3(c)、图 3(d) 中白虚线圈) 的同时纤维/树脂界面脱粘显著 (图 3(d) 中红实线圈)，这是由于水分子使得树脂基体发生大面积水解，丧失了对纤维横向约束作用，从而使得纤维间无法充分发挥协同受力效应。进一步，当 CFRP 板受到短梁剪切作用时，断口出现碳纤维

大面积切断现象(图 3(e)),同时从其放大图(图 3(f))可以观察到,碳纤维表面树脂残留量明显降低并变得光滑,这是由于水分子的活化作用,同时界面过渡区的树脂呈现块状脱落,丧失对碳纤维的充分包裹性能,最终导致碳纤维/树脂界面发生脱粘。因此,与拉伸和弯曲性能相比,CFRP 的短梁剪切性能退化尤为明显(表 2)。

综上所述,CFRP 在湿热老化工况下力学性能退化的根本原因是水分子对树脂高分子链产生了刻蚀影响,使得树脂丧失了对纤维束的横向约束,导致纤维间无法充分发挥协同受力、纤维/树脂界面发生大面积脱粘现象,因此 CFRP 的短梁剪切性能退化最为明显,弯曲性能次之。

2.2 碳纤维增强复合材料热力学性能

2.2.1 粘弹性性能

表 3 总结了 CFRP 板在 60℃ 湿热老化工况浸泡 90 d 过程中热力学性能演化规律。其中,玻璃化转变温度 (T_g) 的波动可以反映 CFRP 内部化学结构,如环氧树脂的三维交联程度和纤维/树脂界面粘结状态,因此根据 T_g 值变化规律可分析 CFRP 长期耐湿热老化行为。如表所示,随着浸泡时间的增加,CFRP 的 T_g 呈现先降低 (0→60 d)

后增加 (60→75 d) 再降低 (75→90 d) 的趋势,最终 T_g 降低了 14.8%。先降低是由于浸泡初期进入到 CFRP 内部的水分子具有润滑作用,减小了树脂高分子链间的摩擦阻力,导致其柔韧性增加;再增加是由于长期的湿热工况使得树脂高分子链发生了后固化作用,提高了高分子链段间的交联密度;最终再次降低归因于扩散进入 CFRP 内部的水分子与环氧树脂基体通过水分子的活化作用产生了大量的氢键,使得树脂基体发生不可逆的水解,大于积极的后固化作用,因此宏观上其 T_g 出现了再次降低规律,这一点也可以从纤维/树脂界面发生脱粘现象(图 3)得到验证。进一步,CFRP 的储能模量也表现出明显下降趋势。例如,与老化前相比,老化 90 d 后 CFRP 的储能模量下降了 33.2%,这是由于随着老化时间的增加,水分子活化作用变得明显,使得环氧树脂基体产生了微裂纹或者微腔,所包裹的碳纤维区域遭到了损伤或者破坏^[38]。综上所述,浸泡过程中积极的后固化效应和消极的湿热老化影响产生了互为矛盾的竞争机制,导致上述两种作用机制对 CFRP 热力学和粘弹性行为产生不同响应,最终使得 CFRP 的老化行为出现非线性变化规律。

表 3 60℃ 湿热老化工况下浸泡时间对 CFRP 热力学性能的影响

Table 3 Effect of immersion time on CFRP thermodynamic properties under hygrothermal aging condition at 60℃

Immersion time/d	$T_g/^\circ\text{C}$	Storage modulus/MPa	Loss modulus/MPa	Loss factor
0	136.80(±2.01)	38 536	9 071	0.2354
15	129.93(±1.59)	35 216	7 906	0.2245
30	122.56(±1.26)	32 326	6 582	0.2036
45	118.25(±2.06)	30 457	5 991	0.1967
60	117.69(±0.95)	28 456	5 620	0.1975
75	120.25(±1.26)	29 574	5 445	0.1841
90	116.49(±0.68)	25 740	4 438	0.1724

Note: T_g —Glass transition temperature.

2.2.2 微观结构分析

通过红外光谱研究湿热老化前后环氧树脂基体和 CFRP 的官能团变化,用于分析水分子对环氧树脂基体和纤维/树脂界面区域微观结构的影响。此外,值得强调的是由于环氧树脂基体和 CFRP 相同波数的特征吸收谱变化幅度存在较明显差异,因此将环氧树脂和 CFRP 在波数 500~4 000 cm^{-1} 范围对应的特征吸收谱数据单独整理,分别为图 4(a)和图 4(b)。同时,各能谱中每种特征吸收带所对应的化学基团列于表 4^[33,35,39]中。此外,选取未老化的环氧树脂和 CFRP 作为参比试样进行

比较,以检验浸泡前后试样化学键数量变化。进一步,由于苯环具有较高活化抗性和稳定性,因此在 1 509 cm^{-1} (苯环大 π 键)处的峰值被认为是固定不变且与湿热老化环境无关。因此,通过其他波数对应的键位峰值与苯环大 π 键峰值之比可以用于半定量地计算环氧树脂和 CFRP 老化前后化学键数量变化。例如,与未老化试样相比,60℃ 水溶液浸泡 90 d 后环氧树脂和 CFRP 在 3 400 cm^{-1} (O—H)、2 930 cm^{-1} (C—H)、1 244/1 041 cm^{-1} (C—O— Φ , 醚键)附近的吸收带强度比分别增加了 85.6%、76.1%、55.6% 和 72.4%、47.2%、39.3%。

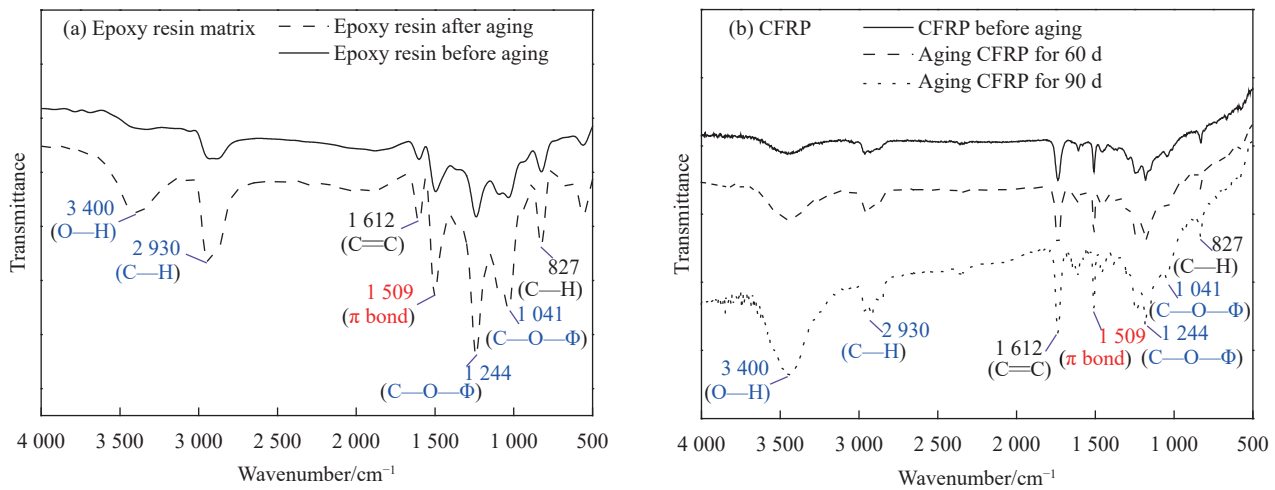


图4 环氧树脂基体与CFRP在60℃湿热老化工况下的FTIR图谱

Fig.4 FTIR spectra of epoxy resin matrix and CFRP under hygrothermal aging condition at 60℃

这表明浸泡在相同工况下进入到环氧树脂的水分子比CFRP内部较多，易破坏树脂高分子链间原有氢键并在水分子和树脂链间形成更多新氢键(O—H)，并引发纤维/树脂界面脱粘，最终导致CFRP的力学性能随着水分子吸收量增加出现明显降低现象，这与湿热老化后CFRP内部微观形貌变化规律一致(图3)。

此外，湿热老化后CFRP试样的C—H和C—

O—Φ总的强度比增加，尤其浸泡60~90 d的老化过程(图4(b))，这说明树脂基体已经产生了积极的后固化效应。综上所述，水分子可以与环氧树脂高分子链形成新氢键，破坏CFRP内部原有分子链交联密度，这可以通过O—H峰吸收带强度比的增加得到验证；此外，C—H和C—O—Φ峰吸收带强度比的增加可以用于证明环氧树脂基体在长期湿热老化浸泡过程中产生了积极的后固化作用。

表4 FTIR光谱中环氧树脂和CFRP特征吸收谱带所对应的化学基团

Table 4 The chemical groups corresponding to the characteristic absorption bands of epoxy resin and CFRP in FTIR spectra		
Wavenumber/cm ⁻¹	Corresponding chemical group	Ref.
3 400	O—H stretching vibration	[35]
2 930	C—H stretching vibration	[33]
1 612	C=C stretching vibration (Olefin)	[33]
1 509	C=C (Arene)	[35]
1 244	C—O—Φ nonsymmetric stretching vibration	[33]
1 041	C—O—Φ symmetrical stretching vibration	[39]
827	C—H (Benzene)	[35]

2.3 湿热老化下碳纤维增强复合材料摩擦行为与磨损机制

2.3.1 摩擦行为

为了试验验证CFRP在实际湿热老化环境下摩擦行为与磨损机制，将其浸泡在60℃蒸馏水工况90 d，然后间隔15 d和30 d进行了往复摩擦磨损试验，结合微观表征手段，分析并总结了CFRP在不同老化阶段的摩擦行为与磨损机制演化规律。

图5为不同阶段湿热老化后CFRP摩擦系数(COFs)、磨损速率(W_s)和磨损宽度(WSW)的变化规律。值得强调的是，与原始试样相比，湿热老

化后CFRP的COFs反而出现了明显下降现象。例如，如图5(a)所示，与浸泡前相比，老化15、30、60和90 d后CFRP的平均COFs依次降低了23.8%、35.0%、43.7%和53.8%。这是由于浸泡前期进入到CFRP内部的水分子多数以自由水的形式存在，摩擦磨损过程中水分子在接触界面充当了摩擦润滑剂，并减少了因摩擦而产生的热量，缓解了CFRP/研磨球界面发生剧烈摩擦程度^[40]。然而，湿热老化后CFRP的磨损速率出现逐渐增加的趋势(图5(b))，浸泡时间越长增加得越明显。这是由于进入到CFRP内部的水分子优先降低环氧树脂高分子链间的范德华力，然后对纤维/树脂界面

造成不可逆的损伤，引起纤维/树脂界面脱粘和环氧树脂链松弛与水解，导致 CFRP 无法继续承担研磨球的持续高剪切应力。例如，与老化前相比，老化 15、30、60 和 90 d 后 CFRP 的 W_s 分别增加了 77.6%、182.2%、220.1% 和 254.6%，同时对应的 WSW 也分别增加了 61.1%、77.4%、101.0% 和 114.9%。这与湿热老化后 CFRP 的热/力学性能发

生明显退化具有类似的变化规律 (表 2，表 3)，归因于水分子对树脂基体与纤维/树脂界面造成了松弛与水解，使得碳纤维从环氧树脂中拔出，裸露的树脂基体被不断的磨损并变成碎屑刮离出摩擦轨道，导致 CFRP 产生了微裂缝和部分空隙，这一点可从 CFRP 湿热老化后的力学微观断口形貌得到验证 (图 3)。

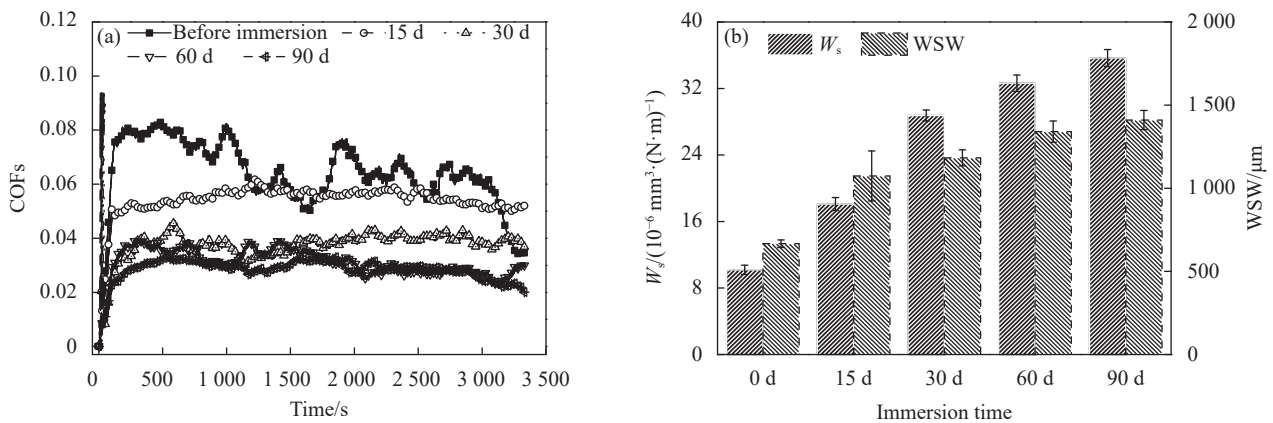


图5 湿热老化对 CFRP 摩擦磨损性能的影响: (a) 摩擦系数 (COFs); (b) 磨损速率 (W_s) 和磨损宽度 (WSW)

Fig. 5 Effect of hygrothermal aging on friction and wear properties of CFRP: (a) Coefficient of frictions (COFs); (b) Wear rate (W_s) and wear scar width (WSW)

图 6 为 60℃ 水溶液浸泡 0、15、30、60、90 d 经往复摩擦磨损测试后 CFRP 表面磨损痕迹及其对应研磨球划痕形貌。如图 6(a) 所示，与老化前相比，老化后 CFRP 表面在滑动方向上出现明显磨损痕迹 (图 6(b)~6(e))，尤其老化 90 d 后 CFRP 划痕表面发生翘曲并呈现深度值突变现象 (图 6(e) 中黄虚线圈)，这是由于进入到材料内部的大量水分子使得树脂基体水解、填料/树脂界面脱粘，无法继续承受较高的剪切应力；同时高刚度碳纤维碎屑暴露在摩擦界面区，并与钢球发生剧烈的摩擦与磨损，这可以用于解释湿热老化溶液浸泡下 CFRP 磨损速率增加的原因 (图 5(b))。此外，值得注意的是，浸泡后试样划痕区域均出现了薄薄的磨屑层，这是由于长时间水浸泡导致树脂基体产生松弛甚至水解现象，使得与研磨球接触的树脂基体摩擦过程中由弹性或粘弹性转变为塑性或粘塑性，导致 CFRP 表面产生较大塑性变形。此外，值得强调的是，湿热老化并没有对 CFRP 磨损表面造成致命划伤，这是由于 CFRP 表面发生较大塑性变形的树脂与纤维碎屑并没有与其亚表面发生脱离，缓解了研磨球对树脂基体产生的剧烈摩

擦。与此同时，图 6(f)~6(j) 为不同老化周期下与 CFRP 对磨的研磨球微观形貌。与老化前相比 (图 6(f))，随着浸泡时间的增加 (0→90 d)，对应的研磨球表面出现许多与滑动方向平行的划痕，同时其占据的面积逐渐变大，尤其湿热老化 60 d 和 90 d，研磨球表面出现了明显的磨损点 (红虚线圈)，这表明 CFRP/研磨球界面发生了严重的摩擦与磨损，归因于树脂基体已发生水解，纤维被暴露于摩擦表面。综上所述，湿热老化使得进入 CFRP 内部的水分子对树脂基体产生水解作用 (图 4)，同时纤维/树脂界面发生脱粘，降低了 CFRP 抵抗塑性变形的能力，因而增加了研磨球对其表面的磨损速率。

2.3.2 磨损机制分析

湿热老化环境对 CFRP 摩擦磨损性能的影响与水分子对其活化作用有关，即长时间浸泡下进入 CFRP 内部的水分子易引起树脂基体塑化与水解，以及纤维/树脂界面脱粘，最终导致 CFRP 内部出现孔洞、微裂纹等缺陷。图 7 为在 60℃ 蒸馏水环境不同浸泡周期下摩擦磨损划痕区域的微观形貌。如图所示，不同浸泡周期使得树脂基体对

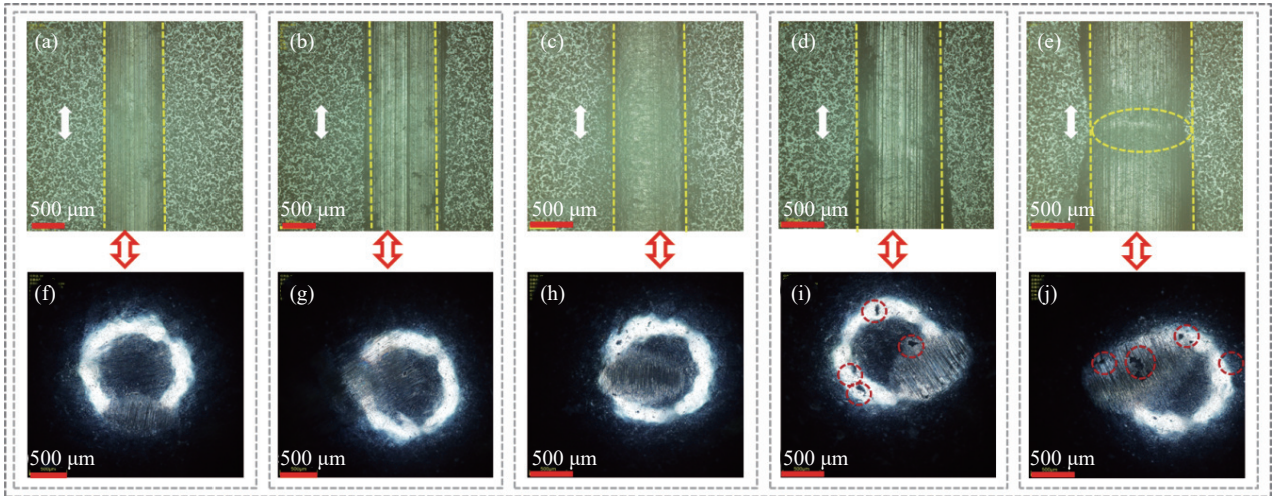


图6 湿热老化对 CFRP 表面及其研磨球微观形貌影响: ((a), (f)) 0 d; ((b), (g)) 15 d; ((c), (h)) 30 d; ((d), (i)) 60 d; ((e), (j)) 90 d
Fig. 6 Effect of hygrothermal aging on CFRP surface and grinding ball micro-morphologies: ((a), (f)) 0 d; ((b), (g)) 15 d; ((c), (h)) 30 d; ((d), (i)) 60 d; ((e), (j)) 90 d

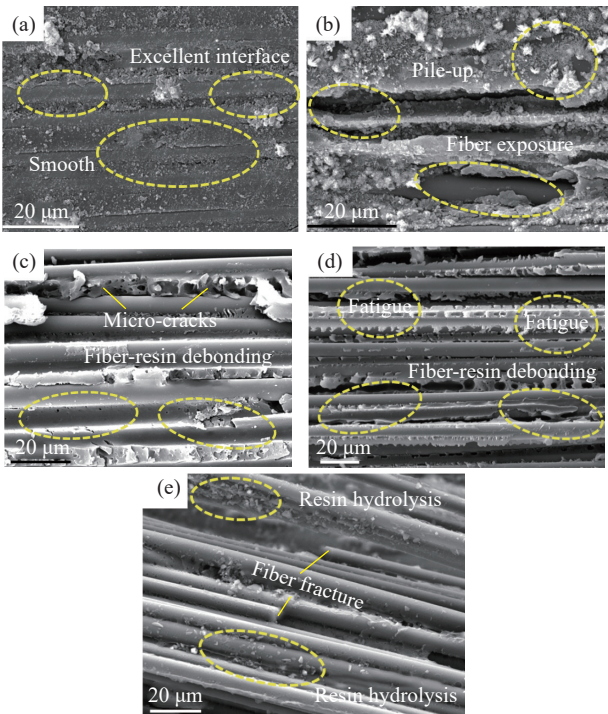


图7 湿热老化对 CFRP 磨损轨迹微观形貌影响: (a) 0 d; (b) 15 d; (c) 30 d; (d) 60 d; (e) 90 d

Fig. 7 Effect of hygrothermal aging on micro-morphologies of CFRP wear trajectory: (a) 0 d; (b) 15 d; (c) 30 d; (d) 60 d; (e) 90 d

纤维的包裹状态及其与纤维界面粘结形貌呈现显著差异。例如，未老化前 CFRP 内部的纤维被树脂几乎完全覆盖，且纤维在树脂内部分散均匀(图 7(a))，即使经过研磨球往复摩擦后，纤维并没有暴露且划痕较为光滑，纤维/树脂界面粘结良好。然而，随着浸泡时间的增加(0→90 d)，树脂出现严重水解、纤维/树脂界面发生大面积脱粘，尤其

浸泡 90 d(图 7(e))，磨损后 CFRP 内部甚至出现了纤维断裂现象。进一步，湿热老化使得 CFRP 内部树脂逐渐出现磨屑堆叠(图 7(b))、松弛裂缝(图 7(c))、塑化水解(图 7(d)、图 7(e))，导致纤维/树脂界面脱粘、纤维磨损断裂。

此外，值得强调的是，随着 CFRP 内部扩散的水分子数量越来越多，导致水分子将与环氧树脂高分子链产生不同的物化作用，使得水分子处于不同的两种活化状态，即自由水和结合水状态。具体转化过程为水分子首先以游离状态扩散入树脂基体内部，并与树脂中的高分子链结合并发生溶胀效应，使得树脂体积变大，此时水分子为自由水状态；进一步，随着湿热老化作用的加剧，大量的水分子与树脂基体通过产生多次交联形成了新氢键，甚至破坏原本树脂高分子链，此时的水分子为结合水状态，并占据了树脂基体内部的自由体积，使得树脂分子链间的作用力减小，产生塑化→溶胀→水解等一系列作用，CFRP 内部微裂纹和缺陷扩展，引发严重的疲劳磨损(图 7(d))，从而再次加速了湿热老化进程，最终降低了其耐摩擦抗磨损性能。另外，老化后的 CFRP 在应对研磨球的持续高剪切应力时，试样/研磨球界面间的剪切强度大于试样亚表层内部的粘结强度，导致 CFRP 表面磨损速率增加，这归因于湿热老化使得 CFRP 内部出现微裂纹和应力集中等现象。因此，长时间的湿热老化将导致 CFRP 磨损速率呈现增加趋势，且老化时间越长磨损速率增加越明显(图 5)。

3 结论

(1) 湿热老化使得碳纤维增强复合材料 (CFRP) 的拉伸强度、弯曲强度和短梁剪切强度最大退化幅值分别为 5.8%、13.0% 和 20.9%，归因于 60℃ 蒸馏水浸泡工况下扩散的水分子破坏了树脂高分子树脂链间氢键和部分共价键，使得 CFRP 内部产生了空隙等缺陷，并丧失了对纤维束的横向约束，最终导致纤维/树脂界面脱粘。

(2) 湿热老化工况下 CFRP 热力学和粘弹性行为呈现非线性变化规律，归因于老化过程中树脂基体产生后固化和浸泡溶液引起湿热老化作用的耦合效果，C—H/C—O— Φ 和 O—H 峰吸收带强度比增加可分别验证积极后固化和消极湿热老化作用。

(3) 与浸泡前相比，老化 15、30、60 和 90 d 后 CFRP 的平均摩擦系数 (COFs) 依次降低了 23.8%、35.0%、43.7% 和 53.8%，归因于扩散 CFRP 内部水分子摩擦过程中充当了摩擦润滑剂，并减少了因摩擦而产生的热量，缓解了 CFRP/研磨球界面磨损程度。

(4) 湿热老化 90 d 使得 CFRP 的磨损速率 (W_s) 和磨损宽度 (WSW) 分别增加了 254.6% 和 114.9%，归因于与树脂基体产生多次交联形成新氢键的水分子处于结合水状态，占据了树脂基体内部自由体积，使得基体产生了塑化→溶胀→水解等不同作用，导致树脂分子链间作用力减小，CFRP 内部微裂纹和缺陷不断扩展，引发严重的疲劳磨损。

参考文献:

- [1] ABDULLA F A, HAMID K L, OGAILI A A F, et al. Experimental study of wear rate behavior for composite materials under hygrothermal effect[C]//IOP Conference Series: Materials Science and Engineering. Thi-Qar, Iraq: IOP Publishing, 2020, 928: 022009.
- [2] BACHCHAN A A, DAS P P, CHAUDHARY V. Effect of moisture absorption on the properties of natural fiber reinforced polymer composites: A review[J]. *Materials Today: Proceedings*, 2022, 49: 3403-3408.
- [3] 李涛, 刘喜, 李振军, 等. 基于 BP-ANN 与 RBF-ANN 的钢筋与混凝土黏结强度预测模型研究 [J]. 南京工业大学学报 (自然科学版), 2024, 46(1): 112-118.
LI Tao, LIU Xi, LI Zhenjun, et al. Research on prediction model of bond strength between reinforcement and concrete based on BP-ANN and RBF-ANN[J]. *Journal of Nanjing Tech University (Natural Science Edition)*, 2024, 46(1): 112-118(in Chinese).
- [4] QI X, TIAN J, XIAN G. Hydrothermal ageing of carbon fiber reinforced polymer composites applied for construction: A review[J]. *Journal of Materials Research and Technology*, 2023, 27: 1017-1045.
- [5] XIA Z, JIANG T, YU T. Innovating arch structures with fiber-reinforced polymer composites: A review[J]. *Advances in Structural Engineering*, 2023, 26(13): 2341-2358.
- [6] HEGDE S, SHENOY B S, CHETHAN K. Review on carbon fiber reinforced polymer (CFRP) and their mechanical performance[J]. *Materials Today: Proceedings*, 2019, 19: 658-662.
- [7] KARATAŞ M A, GÖKKAYA H. A review on machinability of carbon fiber reinforced polymer (CFRP) and glass fiber reinforced polymer (GFRP) composite materials[J]. *Defence Technology*, 2018, 14(4): 318-326.
- [8] RAFIQUE I, KAUSAR A, MUHAMMAD B. Epoxy resin composite reinforced with carbon fiber and inorganic filler: Overview on preparation and properties[J]. *Polymer-Plastics Technology and Engineering*, 2016, 55(15): 1653-1672.
- [9] 唐亮, 汪登, 屈建, 等. 温度对碳纤维增强复合材料力学行为影响的研究进展 [J]. *冶金与材料*, 2022, 42(4): 56-58.
TANG Liang, WANG Deng, QU Jian, et al. Research progress on the effect of temperature on the mechanical behaviour of carbon fiber reinforced polymer composites[J]. *Metallurgy and Materials*, 2022, 42(4): 56-58(in Chinese).
- [10] 刘文迪, 张芝芳, 王景东. 纤维增强复合材料结构的弯曲疲劳性能研究现状 [J]. 南京工业大学学报 (自然科学版), 2023, 45(5): 478-489.
LIU Wendi, ZHANG Zhifang, WANG Jingdong. Review of bending fatigue behavior of fiber reinforced polymer composites[J]. *Journal of Nanjing Tech University (Natural Science Edition)*, 2023, 45(5): 478-489(in Chinese).
- [11] 王安妮, 刘晓刚, 岳清瑞. 碳纤维复合材料拉索的锚固体系及服役性能研究进展 [J]. 建筑结构学报, 2022, 43(9): 45-54.
WANG Anni, LIU Xiaogang, YUE Qingrui. Research progress of carbon fiber reinforced polymer composite cable: Anchorage system and service performance[J]. *Journal of Building Structures*, 2022, 43(9): 45-54(in Chinese).
- [12] GUO R, XIAN G J, LI F, et al. Hygrothermal resistance of pultruded carbon, glass and carbon/glass hybrid fiber reinforced epoxy composites[J]. *Construction and Building Materials*, 2022, 315: 125710.
- [13] CARFAGNA C, MASTRONARDI P, NICOLAIS L. Hygrothermal ageing of epoxy based coatings[J]. *Journal of*

Materials Science, 1982, 17(8): 2239-2244.

[14] GUO R, XIAN G J, LI C G, et al. Water uptake and interfacial shear strength of carbon/glass fiber hybrid composite rods under hygrothermal environments: Effects of hybrid modes[J]. *Polymer Degradation and Stability*, 2021, 193: 109723.

[15] NANDAGOPAL R A, BOAY C G, NARASIMALU S. An empirical model to predict the strength degradation of the hygrothermal aged CFRP material[J]. *Composite Structures*, 2020, 236: 111876.

[16] PRUSTY R K, RATHORE D K, RAY B C. Water-induced degradations in MWCNT embedded glass fiber/epoxy composites: An emphasis on aging temperature[J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 2018, 135(11): 45987-45995.

[17] 陆中宇. 玄武岩纤维增强树脂基复合材料的高温性能研究 [D]. 哈尔滨: 哈尔滨工业大学, 2016.

LU Zhongyu. The elevated temperature performance of basalt fiber reinforced polymer composites[D]. Harbin: Harbin Institute of Technology, 2016(in Chinese).

[18] 李昊, 宋世聪, 张炫烽, 等. 树脂防隔热一体化热防护复合材料高温性能演变分析 [J]. 南京工业大学学报 (自然科学版), 2024, 46(2): 180-187.

LI Hao, SONG Shicong, ZHANG Xuanfeng, et al. Analysis of the evolution of high temperature performance of resin-based anti-insulation integrated thermal protection composites[J]. *Journal of Nanjing Tech University (Natural Science Edition)*, 2024, 46(2): 180-187(in Chinese).

[19] BAO L R, YEE A F. Moisture diffusion and hygrothermal aging in bismaleimide matrix carbon fiber composites: Part II—Woven and hybrid composites[J]. *Composites Science and Technology*, 2002, 62(16): 2111-2119.

[20] ALAJMI M, ALRASHDAN K R, ALSAEED T, et al. Tribological characteristics of graphite epoxy composites using adhesive wear experiments[J]. *Journal of Materials Research and Technology*, 2020, 9(6): 13671-13681.

[21] SALEM A, BENSALAH W, MEZLINI S. Effect of hygrothermal aging on the tribological behavior of HDPE composites for bio-implant application[J]. *Polymer Testing*, 2021, 94: 107050.

[22] TIAN J W, TANG Q W, LI C G, et al. Mechanical, bonding and tribological performances of epoxy-based nanocomposite coatings with multiple fillers[J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 2022, 139(23): 52303-52317.

[23] 张哲轩, 杨忠仪, 夏荣华, 等. Cr-C 类石墨复合涂层制备表征及其在硬质合金铣刀上的应用 [J]. 南京工业大学学报 (自然科学版), 2024, 46(1): 55-64.

ZHANG Zhexuan, YANG Zhongyi, XIA Ronghua, et al. Preparation and characterization of Cr-C type graphite composite coating and its application in cemented carbide milling cutters[J]. *Journal of Nanjing Tech University (Natural Science Edition)*, 2024, 46(1): 55-64(in Chinese).

[24] JIANG X, KOLSTEIN H, BIJLAARD F S K. Moisture diffusion in glass-fiber-reinforced polymer composite bridge under hot/wet environment[J]. *Composites Part B: Engineering*, 2013, 45(1): 407-416.

[25] JIANG X, KOLSTEIN H, BIJLAARD F S K. Moisture diffusion and hygrothermal aging in pultruded fibre reinforced polymer composites of bridge decks[J]. *Materials & Design*, 2012, 37: 304-312.

[26] TIAN J W, QI X, LI C G, et al. Friction behaviors and wear mechanisms of multi-filler reinforced epoxy composites under dry and wet conditions: Effects of loads, sliding speeds, temperatures, water lubrication[J]. *Tribology International*, 2023, 179: 108148.

[27] ZHANG X F, CHEN Y Q, HU J M. Robust superhydrophobic SiO₂/polydimethylsiloxane films coated on mild steel for corrosion protection[J]. *Corrosion Science*, 2020, 166: 108452.

[28] DEMIRCAN G. Structural integrity of glass fiber reinforced nanocomposites under hydrothermal aging for offshore structure applications[J]. *Applied Ocean Research*, 2024, 146: 103959.

[29] ASTM. Standard test method for tensile properties of polymer matrix composite materials: ASTM D3039/D3039M—00[S]. West Conshohocken: ASTM, 2006.

[30] ASTM. Standard test method for flexural properties of polymer matrix composite materials: ASTM D7264/D7264M—07[S]. West Conshohocken: ASTM, 2007.

[31] ASTM. Standard test method for short-beam strength of polymer matrix composite materials and their laminates: ASTM D2344/D2344M—22[S]. West Conshohocken: ASTM, 2022.

[32] ASTM. Standard test method for glass transition temperature (DMA T_g) of polymer matrix composites by dynamic mechanical analysis (DMA): ASTM D7028—07[S]. West Conshohocken: ASTM, 2007.

[33] 王自柯. FRP 筋在模拟海水-海砂混凝土孔溶液浸泡下的耐久性研究 [D]. 哈尔滨: 哈尔滨工业大学, 2018.

WANG Zike. Study on the durability performances of fiber reinforced polymer (FRP) bars exposed to simulated seawater and sea sand concrete pore solution[D]. Harbin: Harbin Institute of Technology, 2018(in Chinese).

[34] QI X, TIAN J, GUO R, et al. Hydrothermal aging of carbon fiber reinforced polymer rods intended for cable applica-

tions in civil engineering[J]. [Journal of Materials Research and Technology](#), 2023, 26: 5151-5166.

[35] TIAN J W, LI C G, QI X, et al. Hygrothermal aging behavior and mechanism of multi-filler reinforced epoxy composites for steel structure coatings[J]. [European Polymer Journal](#), 2023, 184: 111780.

[36] 王安妮. 亚麻表面改性 with 碳纤维混杂对亚麻复合材料性能的影响 [D]. 哈尔滨: 哈尔滨工业大学, 2021.

WANG Anni. Effect of flax surface modification and carbon fiber hybrid on the properties of flax reinforced polymer composites[D]. Harbin: Harbin Institute of Technology, 2021(in Chinese).

[37] WANG A, WANG X, XIAN G. Mechanical, low-velocity impact, and hydrothermal aging properties of flax/carbon hybrid composite plates[J]. [Polymer Testing](#), 2020, 90: 106759.

[38] HEISTER K. The measurement of the specific surface area of soils by gas and polar liquid adsorption methods—Limitations and potentials[J]. [Geoderma](#), 2014, 216: 75-87.

[39] BEHERA A, DUPARE P, THAWRE M, et al. Effects of hygrothermal aging and fiber orientations on constant amplitude fatigue properties of CFRP multidirectional composite laminates[J]. [International Journal of Fatigue](#), 2020, 136: 105590.

[40] BELOTTI L P, VADIVEL H S, EMAMI N. Tribological performance of hygrothermally aged UHMWPE hybrid composites[J]. [Tribology International](#), 2019, 138: 150-156.