

第 35 卷 第 5 期 Vol.35 No.5

ISSN 1000-398X
CN 11-1801/TB

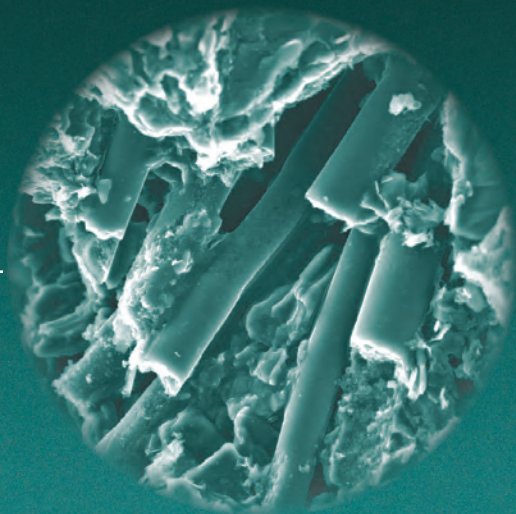
赠阅

复合材料学报



复合材料学报

Acta Materiae
Compositae
Sinica



2018. 5

北京航空航天大学 主办
中国复合材料学会

复合材料学报

Acta Materiae Compositae Sinica

第三十五卷 第五期

二〇一八年五月

Vol.35 No.5 2018

《复合材料学报》第8届编辑委员会

The 8th Editorial Board of Acta Materiae Compositae Sinica

顾问委员会主任：杜善义

顾问：陈祥宝 孙晋良 俞建勇 方岱宁 侯 晓 韩杰才 李仲平

主 编：章明秋(中山大学)

常务副主编：孙丽娟(《复合材料学报》编辑部)

副 主 编：(按姓汉语拼音为序)

成来飞(西北工业大学)	付绍云(重庆大学)
傅正义(武汉理工大学)	冷劲松(哈尔滨工业大学)
李 岩(同济大学)	卢子兴(北京航空航天大学)
马朝利(北京航空航天大学)	吴智琛(东南大学)
邢丽英(中航复材有限公司)	张 荻(上海交通大学)
张博明(中国复合材料学会)	

编 委：(按姓汉语拼音为序)

白树林	包建文	陈建定	陈 利	程先华	段慧玲
戴兰宏	党智敏	傅仁利	方征平	冯 鹏	冯西桥
顾轶卓	关志东	胡祖明	黄玉东	韩小平	贾德昌
李爱军	李贺军	李 垚	李 炜	李亚智	李忠明
梁 军	罗瑞盈	刘 丽	马宗义	孟令辉	孟松鹤
隋 刚	吴 超	吴红丽	武湛君	万怡灶	王继辉
许并社	解孝林	杨继萍	杨庆生	杨勇新	曾庆敦
张宝艳	张立群	张 忠			

国 际 编 委：(按姓汉语拼音为序)

Guo Zhan Hu(美国)	Ni Qing Qing(日本)	Wang Hao(澳大利亚)
Ye Lin(澳大利亚)	Zhou Li Min(香港)	

目 次

综 述

碳纳米管改性水泥基复合材料的研究进展 施韬, 朱敏, 李泽鑫, 顾春平 (1033)

树脂基复合材料

五层纳米 $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ /聚酰亚胺复合薄膜的制备及性能 杨瑞宵, 陈昊, 王相文, 赵伟, 范勇 (1050)

聚乙烯醇-聚吡咯复合纳米纤维的制备及其导电性能
..... 于万永, 赵磊, 王宁, 李春蕾, 高凯, 张兴祥 (1059)

重质粒子/NBR-PVC 微孔阻尼复合材料的制备及其隔声性能
..... 廖国峰, 蔡俊, 傅雅琴, 杨易宁, 郁倪帅, 练艺丹 (1066)

功能化六方 BN 纳米片/聚乙烯醇复合材料的制备及力学性能 胡康, 范金辰, 闵宇霖, 徐群杰 (1073)

连续玻璃纤维增强聚丙烯预浸带熔融预浸过程 李莹, 信春玲, 曹敏华, 任峰, 段涛, 何亚东 (1080)

羟基磷灰石的表面改性及其对聚乳酸基多孔支架性能的影响
..... 程思敏, 陈丽杰, 洪阳阳, 宋国林, 刘海峰, 唐国翌 (1087)

自动铺放工艺制备罐外固化复合材料的力学行为 董安琪, 肇研, 赵新青 (1095)

空心玻璃微珠增强环氧树脂复合材料的动态力学性能 王彩华, 李慧剑, 余为, 吴剑锋, 崔涛 (1105)

GFRP 复合材料-轻木夹芯梁弯曲疲劳性能试验 史慧媛, 刘伟庆, 方海, 霍瑞丽 (1114)

加筋增强泡沫夹芯结构面内压缩与界面断裂性能试验 陶杰, 李峰, 邵飞 (1123)

含紧固件复合材料层压板雷击后损伤及力学性能退化试验
..... 尹俊杰, 李曙林, 杨哲, 姚学玲, 常飞, 肖尧 (1131)

三维四向编织复合材料宏观有限元模型冲击损伤仿真及试验验证
..... 谭焕成, 许善迎, 黄雄, 关玉璞, 陈伟 (1139)

热塑性复合材料自动铺放工艺参数分析与优化 宋清华, 刘卫平, 肖军, 陈萍, 杨洋, 陈吉平 (1149)

复合材料层板冲击后压缩强度经验预测公式 黄骁, 王进, 韩涛, 关志东, 黎增山, 孙伟 (1158)

基于双轴拉伸试验的飞艇蒙皮材料非线性分析 鲁国富, 邱振宇, 高成军, 陈务军 (1166)

基于颗粒动力学演化的磁弹体力磁耦合数值模型 袁飞洋, 万强, 张灿阳, 李旭 (1172)

聚苯乙烯微孔发泡中气泡长大及冷却定型模拟 严庆光, 王绘芳, 郑勇福 (1182)

基于单胞有限元模型的织物复合材料弯曲刚度预报 杨留义, 谭惠丰, 曹宗胜 (1192)

复合固体推进剂黏弹性微裂纹损伤本构模型 顾志旭, 郑坚, 彭威, 支建庄 (1203)

金属和陶瓷基复合材料

Al 含量对漂珠/镁合金可溶复合材料组织与性能的影响 纪志康, 于思荣, 刘丽, 姜倩, 刘迪 (1211)

基于双树复小波变换的 SiC_p/Al 复合材料加工表面质量评价 段春争, 冯占, 孙伟, 张方圆 (1219)

梯度微结构对金属玻璃拉伸增韧的影响 吴青青, 姜云鹏, 孙龙港, 邱昆, 史雪萍 (1227)

其 他

制备均匀粒度分布的棕榈醇-棕榈酸-月桂酸@ (Ce-La-TiO ₂) 光-热-湿复合材料	张浩, 杨小妮, 徐远迪, 刘秀玉 (1236)
油酸修饰 Cu ₂ O 微晶/石蜡相变驱动复合材料的制备及性能	徐斌, 周静, 张彩霞, 王博诣, 鲁聪达 (1244)
还原氧化石墨烯/天然橡胶-丁腈橡胶复合材料的制备与性能	方正平, 殷俊, 张玉红, 何培新 (1253)
用于超级电容器的还原氧化石墨烯/Ni _x Mn _{1-x/2} O ₂ 复合材料的电化学性能	吴可嘉, 董丽敏, 张琬祺, 李雪姣, 金立国, 张显友 (1260)
多孔兰尼镍作单质硫载体的锂硫电池性能	朱希, 田建华, 刘肖燕, 单忠强 (1269)
单壁碳纳米管-CoFe ₂ O ₄ 双层复合材料的微波吸收特性	孙星, 盛雷梅, 方旻皓, 安康, 赵新洛 (1279)
活性 MgO 改性流化床炉底渣-硅灰复合材料的力学性能及产物	陈硕, 王立久 (1288)
基于田口方法的橡胶砂浆受风沙冲蚀性能	郝负洪, 王雨夏, 郭健, 赵呈光 (1298)
钢纤维及陶粒掺量对轻质混凝土基本力学性能的影响	权长青, 焦楚杰, 苏永亮, 杨云英, 李胜强, 张磊 (1306)
纤维增强聚合物基复合材料加固锈蚀钢筋混凝土圆柱轴心受压性能	于爱民, 李趁趁, 高丹盈 (1315)
基于数字图像相关的钢纤维增强水泥基复合材料的冲击损伤特性	赵燕茹, 郝松, 王磊, 刘宇蛟, 时金娜 (1325)
B 或 N 掺杂端部封闭碳纳米管吸附 Pt 的第一性原理计算	刘杨, 安立宝, 龚亮, 刘涛, 代利峰 (1332)
跨尺度模拟硬化水泥净浆力学性能: 微观物相的影响	高翔, 魏亚, 黄卫 (1339)
混杂纤维增强水泥基复合材料弯曲韧性与纤维增强指数的定量关系	李黎, 曹明莉 (1349)
扩展有限元方法与内聚力模型耦合下斜接修补复合材料的胶层损伤和缺陷	冯威, 徐绯, 由昊, 李梦琳 (1354)
《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 * 328 * zh * P * ¥60.00 * 700 * 38 * 2018-5

编辑: 李 蓓
 审校: 万玉敏 孙丽娟



CONTENTS

Reviews

Review of research progress on carbon nanotubes modified cementitious composites	SHI Tao, ZHU Min, LI Zexin, GU Chunping (1033)

Resin Matrix Composites

Preparation and properties of five layer nano $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ /polyimide composite film	YANG Ruixiao, CHEN Hao, WANG, Xiangwen, ZHAO Wei, FAN Yong (1050)
Fabrication and conductive properties of polyvinyl alcohol-polypyrrole composite nano fibers	YU Wanyong, ZHAO Lei, WANG Ning, LI Chunlei, GAO Kai, ZHANG Xingxiang (1059)
Preparation of high-density metal/NBR-PVC microporous damping composite and its sound insulation performance	LIAO Guofeng, CAI Jun, FU Yaqin, Yang Yining, YU Nishuai, LIAN Yidan (1066)
Preparation and mechanical properties of functionalized BN nanoflakes/polyvinyl alcohol composites	HU Kang, FAN Jinchun, MIN Yulin, XU Qunjie (1073)
Pre-impregnation of continuous glass fiber reinforced polypropylene prepreg	LI Ying, XIN Chunling, CAO Minhua, REN Feng, DUAN Tao, HE Yadong (1080)
Surface modification of hydroxyapatite and its influences on the properties of poly (lactic acid)-based porous scaffolds	CHENG Simin, CHEN Lijie, HONG Hongyang, SONG Guolin, LIU Haifeng, TANG Guoyi (1087)
Mechanical performance of out-of-autoclave composites manufactured by automated fiber placement	DONG Anqi, ZHAO Yan, ZHAO Xinqing (1095)
Dynamic mechanical properties analysis of hollow glass microsphere reinforced epoxy resin composite	WANG Caihua, LI Huijian, YU Wei, WU Jianfeng, CUI Tao (1105)
Experimental research on flexural fatigue behavior of GFRP-Balsa sandwich beams	SHI Huiyuan, LIU Weiqing, FANG Hai, HUO Ruili (1114)
Experimental study for in-plane compression and interfacial fracture properties of stiffened foam core sandwich structure	TAO Jie, LI Feng, SHAO Fei (1123)
Test on damage and mechanical property degradation of composite laminate with fastener subjected to lightning strike	YIN Junjie, LI Shulin, YANG Zhe, YAO Xueling, CHANG Fei, XIAO Yao (1131)
Macro-scale finite element model for impact damage simulation and experimental verification of three-dimensional four-directional braided composites	TAN Huancheng, XU Shanying, HUANG Xiong, GUAN Yupu, CHEN Wei (1139)
Analysis and optimization of the processing parameters for automated fiber placement of thermoplastic composites	SONG Qinghua, LIU Weiping, XIAO Jun, CHEN Ping, YANG Yang, CHEN Jiping (1149)
An empirical prediction formula for compressive strength of composite laminates after impact	HUANG Xiao, WANG Jin, HAN Tao, GUAN Zhidong, LI Zengshan, SUN Wei (1158)
Nonlinear analysis based on biaxial tensile test of airship envelope fabrics	LU Guofu, QIU Zhenyu, GAO Chengjun, CHEN Wujun (1166)
A mechanics-magnetic coupling numerical model of magnetorheological elastomers based on particle dynamics simulation	YUAN Feiyang, WAN Qiang, ZHANG Canyang, LI Xu (1172)
Numerical simulation of bubble growth and solidification in microcellular foamed polystyrene	YAN Qingguang, WANG Huifang, ZHENG Yongfu (1182)

A unit-cell model for predicting bending stiffnesses of plain woven composites	YANG Liuyi, TAN Huifeng, CAO Zongsheng (1152)
A viscoelastic constitutive model of solid composite propellants with micro-cracking damage	GU Zhixu, ZHENG Jian, PENG Wei, ZHI Jianzhuang (1203)

Metal and Ceramic Matrix Composites

Effect of Al content on the microstructure and properties of fly ash cenospheres/Mg alloy dissolvable composites	JI Zhikang, YU Sirong, LIU Li, JIANG Qian, LIU Di (1211)
Evaluation of machined surface quality of SiC _p /Al composites based on dual tree complex wavelet transform	DUAN Chunzheng, FENG Zhan, SUN Wei, ZHANG Fangyuan (1219)
Effect of gradient microstructure on the tensile toughening of metallic glasses	WU Qingqing, JIANG Yunpeng, SUN Longgang, QIU Kun, SHI Xueping (1227)

Others

Preparation of hexadecanol-palmitic acid-lauric acid@ (Ce-La-TiO ₂) photocatalytic-heat-mositure composites with uniform particle size distribution	ZHANG Hao, YANG Xiaoni, XU Yuandi, LIU Xiuyu (1236)
Preparation and properties of oleic acid decorated Cu ₂ O microcrystals/paraffin wax composites for phase-change actuation	XU Bin, ZHOU Jing, ZHANG Caixia, WANG Boyi, LU Congda (1244)
Manufacture and properties of reduced graphene oxide/natural rubber-nitrile butadiene rubber composites	FENG Zhengping, YIN Jun, ZHANG Yuhong, HE Peixin (1253)
Electrochemical properties of reduced graphene oxide/Mn _{1-x/2} O ₂ composites for supercapacitors	WU Kejia, DONG Limin, ZHANG Wanqi, LI Xueqiao, JIN Liguang, ZHANG Xianyou (1260)
Performance of lithium sulfur batteries using porous raney nickel as sulfur impoolizer	ZHU Xi, TIAN Jinhua, LIU Xiaoyan, SHAN Zhongqiang (1269)
Microwave absorption properties of single-walled carbon nanotubes-CoFe ₂ O ₄ double-layer composites	SUN Xing, SHENG Geimei, FANG Yanghao, AN Kang, ZHAO Xinluo (1279)
Mechanical properties and reaction products of reactive MgO modified circulating fluidized bed combustion slag-silica fume composites	CHEN Shuo, WANG Lijiu (1288)
Sand erosion performance of rubber mortar based on Taguchi method	HAO Yunhong, WANG Yuxia, GUO Jian, ZHAO Chengguang (1298)
Influence of steel fibre and haydite adding content on the basic mechanical properties of lightweight concrete	QUAN Changqing, JIAO Chujie, SU Yongliang, YANG Yunying, LI Shengqiang, ZHANG Lei (1306)
Axial compressive behavior of corroded reinforced concrete columns strengthened by fiber reinforced polymer composite	YU Aimin, LI Chenchen, GAO Danying (1315)
Impact damage characteristics of steel fiber reinforced cement matrix composites based on digital image correlation	ZHAO Yanru, HAO Song, WANG Lei, LIU Yujiao, SHI Jinna (1325)
Adsorption of Pt atom on capped carbon nanotubes doped with B or N: The first principles study	LIU Yang, AN Libao, GONG Liang, LIU Tao, DAI Lifeng (1332)
Modeling the mechanical properties of cement paste; Effect of different phases	GAO Xiang, WEI Ya, HUANG Wei (1339)
Quantitative relationship between flexural toughness and fiber reinforcing index of hybrid fiber reinforced cementitious composites	LI Li, CAO Mingli (1349)
Adhesive damage and defect analysis of scarf-repaired composite by combining extended finite element method and cohesive zone model	FENG Wei, XU Fei, YOU Hao, LI Menglin (1354)

碳纳米管改性水泥基复合材料的研究进展

施韬*, 朱敏, 李泽鑫, 顾春平

(浙江工业大学 建筑工程学院 浙江省工程结构与防灾减灾技术研究重点实验室, 杭州 310023)

摘要: 碳纳米管(CNTs)是一种具有独特结构和优异性能的新型材料,将其掺入到水泥基材料中可明显增强材料的各种性能。本文简要介绍了 CNTs 的基本结构和分散方法,并对 CNTs 改性水泥基材料的性能进行了阐述,这些性能包括:力学性能、水化与微结构特征、变形性能、耐久性能、导电导热和吸波性能等。在目前研究中可能存在的问题的基础上,对今后需进一步研究的方向提出了建议。

关键词: 碳纳米管(CNTs);水泥基材料;分散处理;力学性能;变形

中图分类号: TU528; TU599

文献标志码: A

文章编号: 1000-3851(2018)05-1033-17

Review of research progress on carbon nanotubes modified cementitious composites

SHI Tao*, ZHU Min, LI Zexin, GU Chunping

(Key Laboratory of Civil Engineering Structures & Disaster Prevention and Mitigation Technology of Zhejiang Province, College of Civil Engineering and Architecture, Zhejiang University of Technology, Hangzhou 310023, China)

Abstract: Carbon nanotubes(CNTs) are drawing widespread attention due to the unique structure and excellent properties, such as the mechanical property and the electrical property. It will significantly improve the cement-based composites' properties when adding CNTs into composites. The CNTs' basic properties and dispersion methods, and elucidated the properties of cement-based composites combining CNTs, including the mechanical property, the deformation property, the durability property, the thermal conductivities, electrical conductivities and micro-wave absorbing properties were briefly introduced. The problems existing in present research were also summarized, and some proposes for future study were given.

Keywords: carbon nanotubes(CNTs); cement-based materials; dispersion; mechanical properties; deformation

在土木工程领域,水泥基材料因其低廉的造价和稳定的性能而成为应用最为广泛的结构工程材料。但普通水泥基材料也存在着一些缺陷,如抗拉强度偏低、韧性较差、易产生裂缝等,并由此造成了一系列的耐久性和安全性问题。为了制备高强度、高韧性的水泥基材料,许多学者将关注点放在碳纳米管(Carbon Nanotubes, CNTs)上,利用 CNTs 来增强水泥基材料已成为一个新的研究热点。CNTs 是一种碳纳米晶体纤维材料^[1],将 CNTs 作为水泥基复合材料增强体,复合材料

表现出良好的强度、弹性、抗疲劳性及各向同性,在力学性能增强的同时,还赋予它良好的耐久性和导电导热等功能特性,这些变化为新材料的改良设计和应用提供了坚实的理论基础和实践方向。

1 CNTs 的结构及其基本性能

1991 年, Iijima^[1]发现了尺寸为纳米级、具有中空结构的新型碳晶体,两侧有球状的端帽封闭,截面为同心圆环,这种材料即为 CNTs。CNTs 的结构对其性能影响很大,按照石墨烯卷曲的层数,

收稿日期: 2018-01-09; 录用日期: 2018-02-21; 网络出版时间: 2018-03-28 14:58

网络出版地址: <https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20180328.003>

基金项目: 国家自然科学基金(51778582); 浙江省科技厅公益项目(2016C31009); 国家重点研发计划项目(2017YFC0804809); 住建部科学技术项目(2014-K4-011)

通讯作者: 施韬, 博士, 副教授, 硕士生导师, 研究方向为新型建筑材料与建筑节能技术 E-mail: shitao@zjut.edu.cn

引用格式: 施韬, 朱敏, 李泽鑫, 等. 碳纳米管改性水泥基复合材料的研究进展[J]. 复合材料学报, 2018, 35(5): 1033-1049.

SHI Tao, ZHU Min, LI Zexin, et al. Review of research progress on carbon nanotubes modified cementitious composites[J]. Acta Materiae Compositae Sinica, 2018, 35(5): 1033-1049 (in Chinese).

可将 CNTs 分为单壁碳纳米管(Single-Walled Carbon Nanotubes, SWCNTs)和多壁碳纳米管(Multi-Walled Carbon Nanotubes, MWCNTs)。SWCNTs 是由单层石墨片卷绕而成的无缝中空管^[2], 直径在 0.4 ~2 nm 之间。按照固定矢量(即手性矢量)的不同, 可将 SWCNTs 分为三种类型^[3]: 扶手椅型(30)、锯齿型(0)和手性型(0-30), 具体如图 1 所示; MWCNTs 是由两层及两层以上的石墨烯片层卷成的无缝同心圆柱, 外径一般在几纳米到十几纳米之间, 内径在半纳米到几纳米之间, 层间距约为 0.34 nm^[4]。CNTs 的比表面积值与管壁层数有很大关系, 一般在 50 ~1 315 m²/g 之间^[5]。

CNTs 的基本性能如表 1 所示。除此之外, CNTs 还具有独特的光学性质, 如红外辐射的高敏感性、非线性光学特性及紫外辐射方面的高光学各向异性等^[6]。CNTs 由于具有较大的比表面积及

大量的微孔, 因而具有优异的储氢性能^[7-9]和吸波性能^[6]。

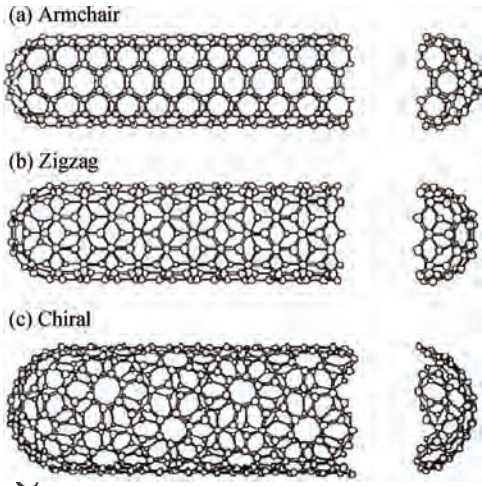


图 1 单壁碳纳米管(SWCNTs)结构示意图^[10]
Fig. 1 Type of single-walled carbon nanotubes (SWCNTs) structure^[10]

表 1 碳纳米管(CNTs)基本性能
Table 1 Basic properties of carbon nanotubes(CNTs)

Characterization parameters	Mechanical properties		Electrical conductivity (under certain conditions)		Thermal conductivity/(W(m·K) ⁻¹) ^[11]
	Elastic modulus/TPa	Tensile strength/MPa	Conductivity/(S·cm ⁻¹)	Limit current density/(A·cm ⁻²)	
Values	≥1	50—200	≥1 000	10 ⁶	6 600

2 CNTs 的分散处理

CNTs 比表面积巨大, 颗粒与颗粒之间具有很强的范德华力, 一般呈束状缠绕, 因此它在水溶液或其他溶剂中的分散性很差。Girifalco 等^[12]研究发现, 长度为 100 nm 的 SWCNTs 之间的内聚能高达 2.9 keV。CNTs 的分散性是影响水泥基复合材料性能优化程度的决定性因素, 一旦将未有效分散的 CNTs 掺入水泥基体中, 不仅无法对复合材料的各方面性能起到积极作用, 还有可能影响水泥的水化和后期强度的发展, 甚至在团聚部位产生应力集中, 导致局部裂缝的出现从而给水泥构件的服役性能带来不利影响^[13-14]。因此, 提高 CNTs 的分散性是纳米碳材料应用的重要步骤, 实现 CNTs 的均匀分散需要满足三个条件: 解除 CNTs 的缠绕、克服管间强大的吸附力和稳定 CNTs 的分散状态^[15]。目前用于 CNTs 分散的方法主要有机械分散法、超声波分散法、电场诱导法、表面修饰法及综合法。

2.1 机械分散法

机械分散法是利用机械摩擦、碰撞、粉碎等方

式对 CNTs 施加较大剪切力以达到分散效果的方法。机械分散法主要有两种: 高速球磨和机械搅拌。高速球磨法是粉碎固体常用的方法, 球磨过程中能产生极大的剪切力, 如果在惰性气体保护下用以分散 CNTs, 可以将 CNTs 打断, 增加其表面积, 从而达到一定的分散效果。Pierard 等^[16]采用高能球磨法制备了存在开口的短 CNTs。Liu 等^[17]研究了球磨处理后的 CNTs 的储氢性能, 结果表明, 分散后的 CNTs 储氢性能提高了六倍以上。机械搅拌是一种在液体中分散颗粒和粉末的最常用方法, 它主要借助了液体剪切与机械混合作用实现对混合物的分散。机械搅拌的分散效果可以通过搅拌速率、搅拌头的形状和大小以及搅拌策略来控制, 对于分散困难的物质也常采用转速达到千转以上的高速剪切混合机来进行分散^[18]。Sandler 等^[19]通过 2 000 r/min 的机械搅拌成功将 CNTs 分散在环氧树脂中, 大大提高了环氧树脂的导电性。但是机械分散毕竟只是在宏观上的分散方式, 可以将 CNTs 团聚体分散于介质中, 对 CNTs 团聚体本身并不能

达到明显的分散效果，还会对 CNTs 的结构造成破坏，大大减小 CNTs 的长径比，影响其在水泥基体中的优化作用。

2.2 超声分散法

超声分散法是利用超声发射器发出超声波并产生巨大的超声能，能量使束状团聚的 CNTs 空化剥落并在水溶液中分散。Konsta-Gdoutos 等^[20]认为要想 CNTs 达到良好的分散必须进行超声波处理。然而，利用超声处理的方法进行分散存在时间可逆性，Mendoza 等^[21]发现超声分散后的 CNTs 会随着静置时间的增加重新缠绕在一起，出现重聚现象。因此，他们认为在使用超声波的同时有必要使用分散剂来增加 CNTs 缠绕的剥离和重新团聚的时间。此外，超声分散处理对 CNTs 长径比的影响需要受到关注。超声波产生的高能量在一定程度上

会破坏 CNTs 的结构，降低长径比，进而影响 CNTs 的桥接作用，减弱它们对水泥基材料的增强效果。Mendoza 等^[22]发现在损伤程度和分散程度之间的一种平衡来保证 CNTs 具有足够的力学性能。图 2 和图 3^[23]分别为 CNTs 超声分散前后的 SEM 图像。

2.3 电场诱导法

电场诱导是利用电场力和电场线的方向性来分散导电纤维的一种方法。将 CNTs 掺入有机溶剂中，并形成横截面积较小的溶液薄层；在薄层中埋入金属薄片或金属网格片，作为两端电极；对电极施加一定的直流电或交流电场，使 CNTs 电偶极化，成为电偶极子；在电场力的作用下，电偶极子将产生规律性运动，最终趋于电场线方向分布^[24]。该方法不仅能让 CNTs 均匀分散在有机溶

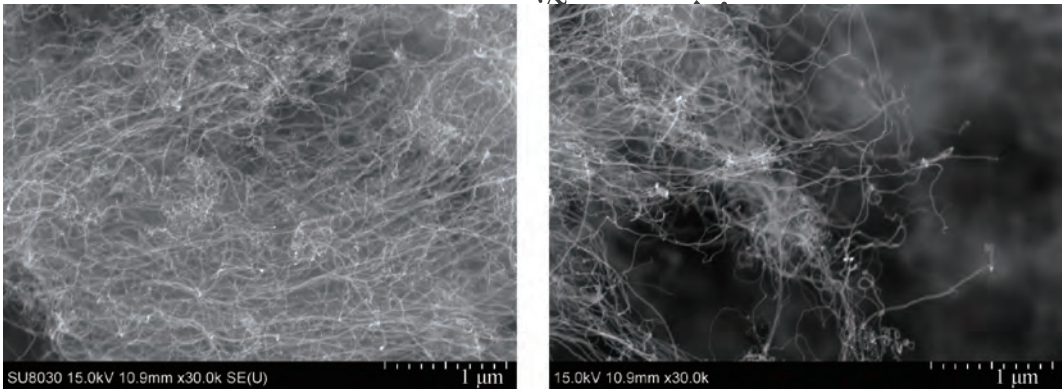


图 2 超声分散前 CNTs 的 SEM 图像
Fig. 2 SEM images of CNTs before ultrasonic dispersion

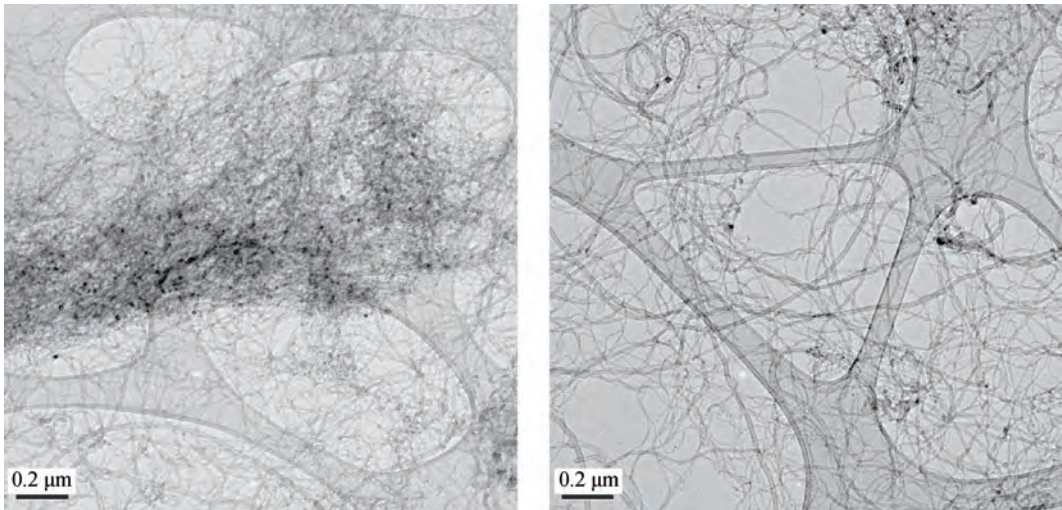


图 3 超声分散后 CNTs 的 SEM 图像
Fig. 3 SEM images of CNTs after ultrasonic dispersion

剂基体中形成导电网络结构,还能制备出具有良好导电性的碳纤维复合材料。Martin 等^[25]成功利用电场诱导法将 MWCNTs 分散于环氧树脂基体中,得到了导电性能优异的复合材料,同时还发现施加交流电比施加直流电更能获得一致的分散效果。

2.4 表面修饰法

表面修饰法是指通过物理、化学等手段改变纤维的表面结构和物理化学性质,提高其活性,进而增强其与其他物质的溶合性,达到均匀分散的效果。该方法在 CNTs 分散中发挥了举足轻重的作用,是 CNTs 研究中最重要内容。表面修饰的方法分为两大类:物理修饰法和化学修饰法,其中化学修饰法又可分为共价化学修饰法和非共价化学修饰法^[26-30]。

2.4.1 物理修饰法

CNTs 的表面物理修饰法是通过超声、球磨、微波、紫外光照射等物理方式来改变 CNTs 表面结构和物理性质,进而提高其在各种溶剂和物质中的分散性。其中,球磨处理本身就能通过物理方式来提高 CNTs 的分散性,若在球磨过程中加入添加剂,可以进一步在 CNTs 表面引入一些官能团,达到更加有效的分散效果。因此,物理修饰法是一种将化学和机械相结合的一种分散方法^[18]。

2.4.2 共价化学修饰法

CNTs 的骨架主体由大量的六元环构成,但也存在少量的五元环、七元环和富勒烯突起等缺陷结构,这些部位曲率大,反应活性较高。因此通过对 CNTs 表面进行氧化或者引入有机官能团可以使改性基团以共价键的形式与 CNTs 结合,起到修饰的作用,即共价化学修饰法。已有研究表明:一些极性基团如—COH 和—COOH 能提高 CNTs 在水中的湿化能力;通过共价化学修饰将这些基团覆盖在 CNTs 表面不仅能提高其在水泥基体中的分散性,而且能与水化硅酸钙(C-S-H)和 Ca(OH)₂ 反应使纤维和水泥基体产生很强的共价力^[31]。利用 H₂SO₄ 和 HNO₃ 的混合溶液来处理 CNTs 是最常用的修饰方法。强酸环境下,来自酸的氧原子和 CNTs 的尾端、弯曲以及缺陷部位的碳原子反应,CNTs 端部被打开,反应的位置活性进一步提高。虽然这会带来 CNTs 局部的结构破坏,但与活性基团结合的 CNTs 在静电斥力作用下更易在水溶液中分散,同时 CNTs 中的

杂质被清除^[32]。

2.4.3 非共价化学修饰法

非共价修饰法是通过表面活性剂分子包裹或吸附在 CNTs 表面的方式来修饰 CNTs 表面,不会对 CNTs 的结构造成损伤,也不会损害 CNTs 的机械性能和电子结构。表面活性剂有离子型和非离子型两种。离子表面活性剂的两性分子能吸附并包裹在 CNTs 表面,疏水链吸附 CNTs,亲水基团与极性溶液分子产生静电排斥,分散团聚的纤维;非离子表面活性剂与 CNTs 之间的 π - π 键有较强作用力,能包裹在 CNTs 表面,减弱管间的范德华力,达到分散 CNTs 的目的。很多研究先利用表面活性剂将 CNTs 分散在水溶液中,然后将分散溶液与水泥混合,以此将 CNTs 分散在水泥基材料中^[22]。但存在的问题是,许多表面活性剂能将 CNTs 分散在水溶液中,却与水泥水化不兼容,导致水泥水化延缓、在胶体中引入空气、与其他添加剂反应造成 CNTs 再次团聚等问题^[33]。因此,运用非共价修饰法分散 CNTs 时需要选择合适的表面活性剂。

2.5 综合分散法

采用单一的方式来分散 CNTs 往往不能取得最理想的分散效果,还容易造成分散后的 CNTs 再次团聚。因此,运用多种方法配合的方式能使 CNTs 的分散效果更加明显,还能提高分散效率,缩短分散时间^[15]。超声波分散法由于分散后稳定性差,容易再团聚,很少作为独立的方式来分散 CNTs。在众多研究中,强酸氧化、表面活性剂修饰等方法会和超声波法结合使用^[34]。而这其中,表面活性剂与超声波结合的分散方法被认为是分散 CNTs 最合理的方式,由于该方式对原始 CNTs 的损伤最小,而且能耗低、可控性高^[35]。如 Sobolki-na 等^[36]将不同形态 CNTs 与离子/非离子表面活性剂和超声分散方式配合,Rhee 等^[37]将球磨与表面活性剂结合。

关于 CNTs 各分散方法的总结比较如表 2 所示。

3 CNTs/水泥基复合材料的性能

3.1 CNTs/水泥基复合材料力学性能

3.1.1 强度

许多研究表明,掺入 CNTs 的水泥基复合材料的抗压和抗弯强度均有显著提高。表 3 给出了一些已有的强度测试结果。由表 3 可知,在水泥净浆或

表 2 CNTs 各分散方法的比较
Table 2 Comparison of the dispersion methods for CNTs

Dispersion method	Principle	Advantage	Disadvantage
Mechanical dispersion	Causes dispersion using the shear force generated by mechanical method	Less requirements for apparatus, and simple operation	Belongs to macroscopic dispersion and has poor dispersion effect; Brings some damages to the fiber
Ultrasonic dispersion	Makes use of impact and high temperature created by ultrasonic wave to cavitate the agglomerated fiber	It is a microcosmic method; It can achieve multiple effects, produce high shear force and open the internal dangling bond	Needs special ultrasonic apparatus; Breaks the fiber easily and reduces the length; Re-agglomerates again after dispersion
Electric field induction	Disperses fibers by electric field force	Disperses fibers along the direction of electric field line; The composites with good conductivity can be obtained	Needs complex equipment and instrument; The dispersed state cannot be maintained after the removal of electric field
Covalent chemical modification	Makes use of the inherent structural defects of fibers, introduces modification functional groups to enhance the reactivity and wettability by chemical methods	Disperses agglomerated fibers inherently and produces a good bonding force between the hydration products and fibers; Eliminates impurities and provides conditions for further reactions between fibers and other substances	Involves strong corrosive chemicals, such as strong acid; Complicated extraction operation; Cause a certain damages to the fiber
Non-covalent chemical modification	Uses surfactants to reduce the Van der Waals' force between fibers	No damages to the structure, mechanical properties, and electrical properties of the fiber; Has a good dispersion effect	Incompatibility between surfactants and cement matrix, which can affect the hydration reaction of cement matrix
Integrated dispersion method	Comprehensive application of aforementioned methods	Improves the dispersion efficiency and reduces the dispersing time	Requires a variety of dispersing methods

表 3 CNTs/水泥基复合材料的强度测试
Table 3 Strength test of CNTs/cement-based composites

Composites	Content/wt%		Compressive strength increment/%	Flexural strength increment/%	Authors
	MWCNTs	SWCNTs			
Cement paste	0.08	—	40	43.38	Wang ^[38]
	Certain	—	—	Improved	Sobolkina ^[36]
	0.1	—	15	40	Xu ^[39]
	0.08	—	—	40	Konsta-Gdoutos ^[40]
	0.02	—	10	9.3	Wang ^[41]
Cement mortar	0.5	—	19	25	Li ^[42]
	—	0.1	23	17	Parveen ^[43]

砂浆中掺入 CNTs，其抗压和抗折强度均有不同程度的提高。显然，掺入 CNTs 对水泥基材料强度的增强效果显著。

3.1.2 弹性模量

弹性模量是评价材料力学性能的重要指标。研究显示，CNTs 本身的弹性模量在 2.8~3.6 TPa 之间^[44-46]。当 CNTs 掺入到水泥材料中时，可显著改善水泥基材料的弹性模量。

Konsta-Gdoutos 等^[47] 分别将不同掺量的 CNTs 掺入到水泥砂浆中，然后比较研究砂浆的拉伸和压缩弹性模量。实验中，CNTs 的掺量分别为 0.1wt% 和 0.5wt%。实验结果如图 4 所示。掺入 CNTs 的水泥砂浆试件的拉伸和压缩弹性模量均比

对照组高，掺量为 0.1wt% 的 CNTs 弹性模量是对照组的 2 倍。

Konsta-Gdoutos 等^[20] 在水泥基复合材料中掺入 0.048wt% 和 0.08wt% 的 CNTs，两种类型 CNTs 分别为长类 CNTs 和短类 CNTs，实验探讨了掺加 CNTs 的水泥基复合材料的弹性模量。实验结果如图 5 所示，对于 0.048wt% 含量而言，长类 CNTs 水泥基试件弹性模量更高，对于 0.08wt% 含量而言，短类 CNTs 水泥基试件的弹性模量有较大幅度的提升。

综上所述，掺入 CNTs 能够增强水泥基材料弹性模量，增强效果与 CNTs 掺量及 CNTs 结构有关系。

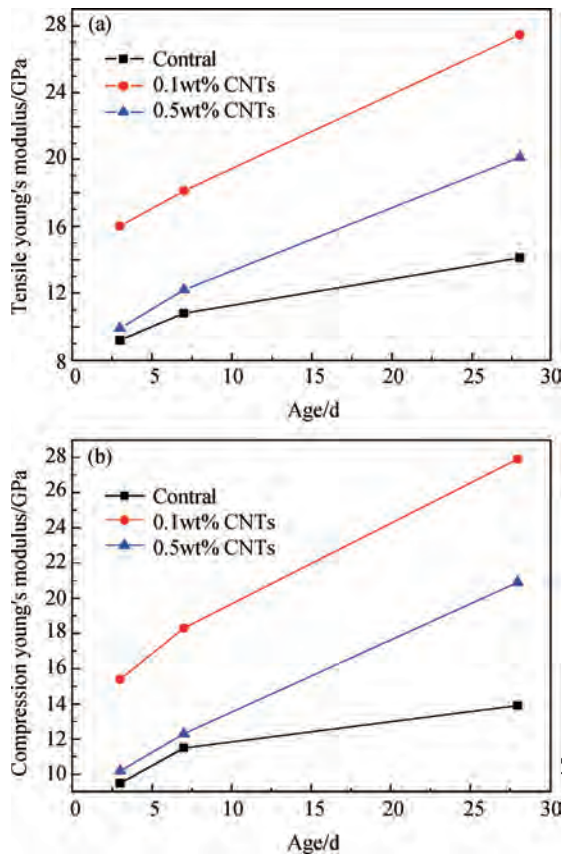


图4 CNTs 掺量对 CNTs/水泥砂浆模量的影响

Fig. 4 Effect of CNTs percentage on the Young's modulus of CNTs/cement mortars

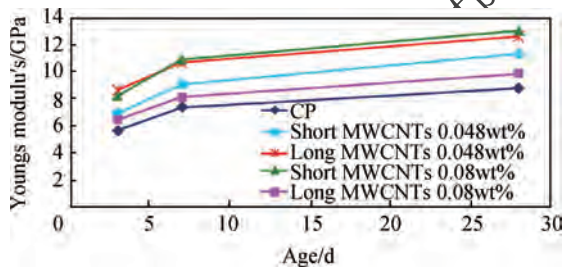


图5 CNTs 种类对 CNTs/水泥基复合材料弹性模量的影响

Fig. 5 Effect of CNTs type on the Young's modulus of cementitious composites reinforced with CNTs

3.1.3 影响因素

根据前文所述, CNTs 增强水泥基材料的力学性能受到诸多因素的影响, 其中影响较直接的有: CNTs 的分散效果、掺量和种类。

CNTs 在水泥基材料中的分散效果是影响其性能发挥的重要因素。在水泥基复合材料中, CNTs 良好的分散状态能够显著改善复合材料的抗压和抗折强度。CNTs 的分散受诸多因素的影响, 如分散方法的类型、分散剂的种类及浓度等。一般 CNTs

的分散方法主要有表 2 所介绍的五种。Li 等^[42]使用了表面修饰的分散方法, 即用 H_2SO_4 和 HNO_3 的混合溶液处理 MWCNTs, 然后再掺入到水泥基复合材料中, 研究复合材料的抗压和抗折强度。在经过 28 天的养护后, 测得含 CNTs (掺量为 0.4wt%) 试件的抗压和抗弯性能分别增加了 19% 和 25%。Luo 等^[48]研究了增强水泥基复合材料中表面活性剂对 MWCNTs 的分散性和分散稳定性的影响。试验中使用了由五种不同的表面活性剂单掺和多掺组成表面活性剂溶液。五种表面活性剂分散后的结果表明, SDBS&TX10 复掺组成的分散剂分散效果和分散稳定性最好, 同时对复合材料抗压强度和抗弯强度的增强也最明显。Wang 等^[29]将 MWCNTs 表面进行处理, 并用阿拉伯树胶分散 MWCNTs, 制得均匀稳定的 CNTs 悬浮液并掺入到硅酸盐水泥中。TEM 和 EDS 观测发现, MWCNTs 在水中和水泥基中分散良好, 同时水泥基复合材料的抗压强度和抗弯强度均有明显改善。Parveen 等^[43]使用聚醚类物质(一种新的表面活性剂)分散 SWCNTs, 这种分散剂可以缩短分散步骤, 并且可使分散效果更加明显。养护 56 天后的实验结果表明, 复合材料的抗压强度和抗弯强度分别增加了 40% 和 7%, 弹性模量、断裂能和韧性均高于普通砂浆制得的试件。

CNTs 水泥基复合材料的力学性能与 CNTs 的掺量密切相关。研究表明^[29, 40], CNTs 的掺量存在一个最佳值, 当掺量低于最佳值时, 复合材料的力学性能随着掺量的增加而增强, 当掺量超过最佳值时, CNTs 反而会减弱复合材料的力学性能。这是由于 CNTs 的过大掺量影响了其在水泥基材料的分散程度, 进而导致了复合材料力学性能降低。Konsta-Gdoutos 等^[40]用短 MWCNTs 做了三组实验, 其中 MWCNTs 的掺量分别为 0.048wt%、0.08wt% 和 0.10wt%。经测试, 复合材料的抗压强度和抗弯强度在掺量为 0.08wt% 时有最大值。同时用长 MWCNTs 也做了三组实验, 发现有相似的规律。总体比较来看, 掺加长 MWCNTs 的复合材料的强度弱于掺加短 MWCNTs 的复合材料。Wang 等^[29]用阿拉伯树胶分散 MWCNTs, 并用不同掺量的 MWCNTs 做了五组实验, 试验中, MWCNTs 的掺量分别为 0.05wt%、0.08wt%、0.10wt%、0.12wt%、0.15wt%。实验结果如表 4 所示。当掺量在 0~0.10wt% 时, 抗压强度随

表 4 养护 28 天后不同含量的 MWCNTs/水泥净浆试件力学性能

Table 4 Mechanical properties of different MWCNTs/cement pastes after 28 days curing

Content/wt%	Mechanical properties(28 days)/MPa			
	Compressive strength	Increment	Flexural strength	Increment
0	77.43	—	10.99	—
0.05	82.87	7.03	11.65	6.01
0.08	83.08	7.30	15.76	43.38
0.10	84.50	9.15	14.96	36.12
0.12	80.79	4.34	13.13	19.47
0.15	73.04	−5.67	10.48	−0.05

MWCNTs 的掺量增加而逐渐增强，当掺量在 0.10wt%~0.15wt%时，抗压强度随 MWCNTs 掺量增加而逐渐降低。抗折强度与 MWCNTs 的掺量之间也具有相似的规律，当掺量在 0~0.08wt%时，抗折强度随 MWCNTs 的掺量增加而逐渐增强，当掺量在 0.08wt%~0.15wt%时，抗折强度随 MWCNTs 掺量增加而逐渐降低。掺量过大时，还有可能导致抗压和抗折强度降低，因此要使 CNTs 对水泥基材料产生最佳的增强效果，应慎重选择 CNTs 的掺量。

Morsy 等^[49]研究了纳米高岭土(NMK)和 MWCNTs 掺量对水泥浆的综合影响。在五组试验中，NMK 的掺量相同，MWCNTs 的掺量分别为 0wt%、0.005wt%、0.02wt%、0.05wt%、0.1wt%。实验结果表明，在 CNTs 含量达到 0.02wt%以前，复合材料的抗压强度随其含量增加而增大，其含量到达 0.02wt%之后的抗压强度逐渐减小。

除了 CNTs 的掺量和分散性能之外，CNTs 的种类对水泥基材料力学性能的改善也有重要的影响。Sobolкина 等^[36]采用 2 种不同的 CNTs(一种单/双/多壁混合 CNTs，另一种定向排列掺 N 多壁 CNTs)，利用表面活性剂和超声分散方法分散后将其掺入到水泥浆体中，研究其对抗压强度的影响。图 6 为 CNTs 种类对抗压强度的影响。可知，在分别使用分散剂十二烷基硫酸钠(SDS)和 Brij35 含量为 0.05%情况下，前者的抗压强度大于后者。

3.1.4 强化机制

目前的研究显示，CNTs 增强水泥基材料的机制主要有以下几个方面：(1)填充作用。水泥基材料为多孔材料，CNTs 由于其本身尺度较小，可以在硬化水泥浆体中起到填充的作用。通过压汞法等研究^[50-53]显示，在水泥基材料中掺入 CNTs，可使材料的孔隙率明显降低，孔径分布更加均匀，从而增加水泥基材料的堆积密度，并改善其力学性能；

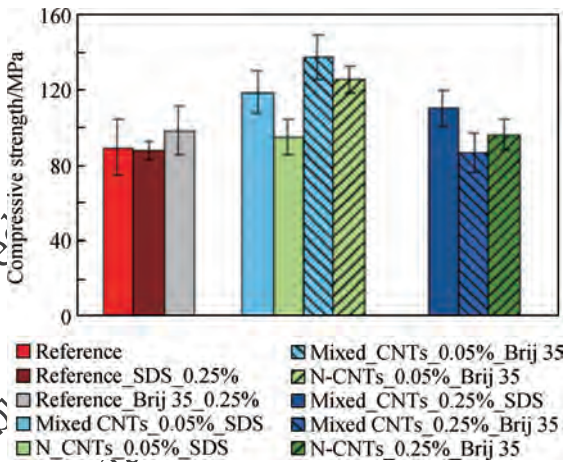


图 6 CNTs 种类对 CNTs/水泥基复合材料抗压强度的影响
Fig. 6 Effect of CNTs type on the compressive strength of cementitious composites reinforced with CNTs

(2)桥接作用。Xu 等^[39]和 Parveen 等^[43]通过 SEM 观测到：在水泥基材料中，CNTs 呈网状结构分布。在细微裂缝之间，它们起到一定的桥接作用(如图 7 和图 8 所示)，这抑制了水泥基复合材料内部微裂缝的发展，进而提高了抗弯强度和弹性模量等力学性能；(3)成核作用。Kerienne 等^[54]的研究显示，在水泥硬化的过程中，MWCNTs 具有一定的成核作用，会影响水泥的水化进程和水化产物的微观结构，使胶结材料的结晶度提高，最终影响复合材料的抗弯强度和抗压强度。Konsta-Gdoutos 等^[40]用纳米压痕方法发现，掺入 CNTs 可以提高硬化水泥浆体中 C-S-H 凝胶体的含量，有利于复合材料强度的提高。

3.2 CNTs/水泥基复合材料水化和微结构特征

近年来，大量的实验和研究已经表明，极少掺量的 CNTs 就能够显著提高水泥基材料的力学性能。为了进一步了解和解释 CNTs 对水泥基材料性能提高的机制，对 CNTs 水泥基复合材料的水化与微结构特征的研究是必不可少的。

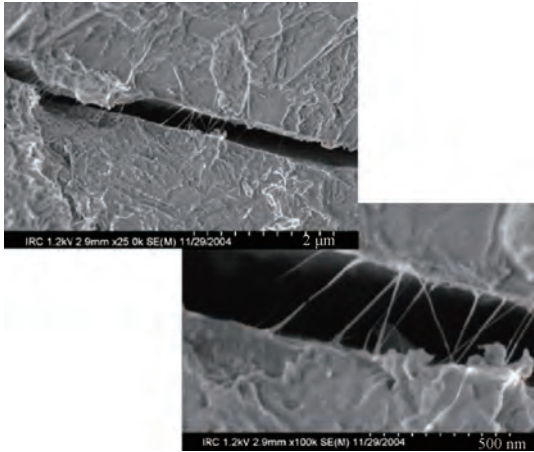


图 7 CNTs 桥接裂缝显微图像

Fig. 7 Microscope image of CNTs' bridge in cement crack

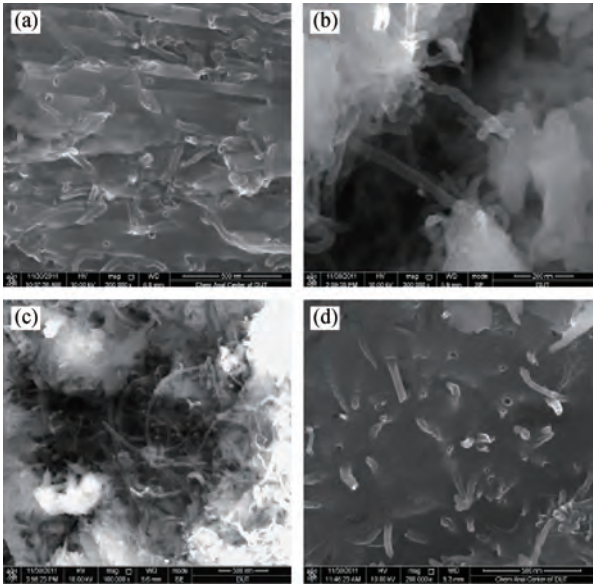


图 8 MWCNTs/水泥基复合材料养护 28 天后 FESEM 图像

Fig. 8 FESEM images of cementitious composites reinforced with MWCNTs after 28 days curing ((a), (b) 0.08wt% MWCNTs/Cement samples; (c), (d) 0.10wt% MWCNTs/Cement samples)

3.2.1 水化的影响

在 CNTs 对水泥水化过程的影响方面，学者的研究结果并不一致，一些学者认为 CNTs 的存在能促进水泥基材料的水化速度，也有学者认为 CNTs 对水泥基材料的水化没有较大影响。部分学者通过各种试验测试发现，CNTs 能促进水泥基材料水化速度，并认为其原因是 CNTs 在水泥水化过程中能起到成核剂的作用，加快水化产物结晶过程，进而加快整体的水化进程。水泥基材料的早期宏观性能发展过程与其水化过程密切相关，因此通过各种宏观性能(水化放热、凝结时间、力学性能、早期收缩

等)试验，能够直接揭示 CNTs 对水泥基材料水化速率的影响。

Cui 等^[55]在微胶囊相变水泥基材料中添加 CNTs 来提高复合材料的热存储效率和机械强度。该研究的其中一项是通过测量不同 CNTs 掺量的微胶囊相变水泥基材料在最初 48 小时内的水化热来研究 CNTs 对水泥基材料水化速度的影响。结合研究结果，学者认为，水泥基材料的水化过程有快速溶解、第一次加速、休眠、加速、第二次减速和缓慢持久反应 6 个阶段，如图 9 所示。前 3 个小时，CNTs 对水泥基材料的水化没有产生明显影响；第 3 个小时开始，第一次水化加速开始，水化热主要来源于 C₃S 水化及 C-S-H 和 钙矾石的形成，此时 CNTs 的存在加速了水化速率，其中 1wt% CNTs 掺量的水泥基复合材料水化速率最快。进一步显微观察发现，水泥的水化产物紧密附着在 CNTs 表面。由此认为，CNTs 能分散水泥颗粒，并为水泥水化产物提供成核点。

Zhao 等^[56]研究了 CNTs 对硅酸盐水泥力学性能的影响。结果表明，水泥净浆的凝结时间随着 CNTs 掺量的增加而缩短；XRD 分析表明，CNTs 的掺入提高了水泥净浆的水化程度，增加了 C-S-H 的生成量，并降低了 CH 的结晶度。

上述研究均主要是通过 CNTs 增强水泥基材料宏观性能的测试来揭示 CNTs 对水泥基材料水化速率的影响。也有相关学者尝试从微观机制角度解释 CNTs 加速水泥水化速率的原因。

Makar 等^[57]在 2005 年首先提出了关于 SWCNT 掺入水泥基材料能加速水泥基材料早期水化过程的理论，并在研究中利用维氏硬度来评估

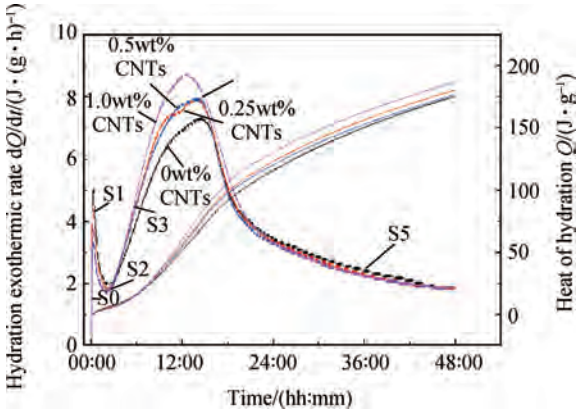


图 9 不同 CNTs 掺量 CNTs/水泥基材料水化热曲线

Fig. 9 Hydrothermal curves of cement-based composites with different CNTs contents

CNTs 对水泥基材料早期水化的影响, 结果表明: SWCNTs 加快了水泥基材料的水化过程, 缩短了终凝时间。Makar 等认为, 这是水泥颗粒和 CNTs 之间的极化和吸附作用导致的, CNTs 的纳米尺寸效应为水化产物提供了成核点。随后, Makar 等^[58]通过进一步研究发现, SWCNTs 促进了 C_3S 在普通硅酸盐水泥中的水化反应, 影响了 C_3A 和 C_3S 最初的水化产物的形态, SWCNTs 对于 C_3S 的水化产物起到了成核剂的作用, 碳纤维的表面迅速被 C-S-H 包裹, 形成较强的界面粘结力, 这是 SWCNTs 能够增强水泥基材料力学性能的直接原因。Petrudin 等^[59]研究了 CNTs 对水泥基体结构形成的影响, 通过基于 Rietveld 方法的 X-射线分析和密度泛函理论计算提出了 CNTs 增强水泥基体水化过程的假设。研究指出, 在水泥的水化过程中, OH^- 、 Ca^{2+} 、 $CaOH^-$ 和 $H_2SiO_4^{2-}$ 离子沉积在水泥颗粒表面形成一层由 C-S-H 凝胶和嵌入式 $Ca(OH)_2$ 晶体组成的薄层。随着时间的推移, 该层的厚度增加, 离子通透性降低。C-S-H 凝胶和 $Ca(OH)_2$ 晶体的形成是在 Ca^{2+} 离子浓度超过饱和极限时发生的。而 CNTs 对于系统水化的影响是由于 CNTs 表面吸附了额外的 Ca^{2+} 离子, 致使水化加快, C-S-H 凝胶和 $Ca(OH)_2$ 晶体在 Ca^{2+} 离子过饱和的区域形成。水化产物在 CNTs 表面零星的形成有助于固-液相之间的离子交换, 加速新物相的发展。尤其当使用功能化带含氧基团的 CNTs 时, 该影响会更加明显。因此, CNTs 在水泥基体中扮演了水化产物结晶中心的角色来增强水化过程。

除 CNTs 会加速水泥水化速率这一观点外, 有部分学者根据其试验结果, 得到了不同结论。他们认为 CNTs 的存在对水泥的水化过程没有显著影响。Amin 等^[60]在研究 CNTs-废弃粘土砖复合水泥的耐火性和力学性能的过程中, 利用 XRD、DSC 和 SEM 等表征手段试验发现, CNTs 对纯普通硅酸盐水泥及废弃粘土砖/普通硅酸盐水泥混合物的水化没有影响。施韬等^[23]通过傅里叶红外光谱分析对 CNTs 改性水泥基复合材料早龄期的水化过程进行了表征。研究发现在 8~12 h 龄期时, CNTs 改性试样与空白试样在 $800\sim1\,025\text{ cm}^{-1}$ 处的特征峰迁移速度未出现明显差别, 由此认为, CNTs 对硅酸盐水泥的早龄期水化反应没有影响。

3.2.2 微结构的影响

在 CNTs 对水泥基材料微结构的影响方面, 学

者们的研究获得了一致的结果。大量研究结果表明^[20, 50, 61]: CNTs 改性水泥基复合材料在显微镜下可以观察到 CNTs 桥接在水泥基体的空隙中, 并很好地填充了水泥基体中的裂缝和孔隙, 使水泥基体孔隙率减少, 试件变得密实。此外, CNTs 有成核剂的作用, 大量水化产物在其表面生成, 因此 CNTs 和水泥基体之间具有良好的粘接性能。但是由于 CNTs 本身抗拉强度远高于界面粘结强度, 因此当 CNTs 增强水泥基材料发生开裂时, 显微镜下能观察到 CNTs 的拔出现象。由此认为, CNTs 的存在能够传递水泥基体中裂缝和孔隙等薄弱部位的应力, 延缓裂缝的形成和发展。但是, 如果将分散性差或者过多的 CNTs 掺入水泥基材料中, 又会由于 CNTs 的团聚造成水泥基体中形成大的空洞, 使增强效果适得其反^[61]。

Li 等^[42]在 21 世纪初就开展了关于 CNTs/水泥基复合材料力学性能和微结构方面的一系列研究。其研究中对比较了 CNTs 和碳纤维对水泥基材料的力学性能和微结构的影响, 结果表明: 虽然 CNTs 和碳纤维都能在水泥基材料中起到桥接的作用, 但 CNTs 与水泥水化产物之间的粘接性能良好, 而碳纤维与水泥水化产物之间产生了薄弱界面。更明显的差别在于水泥基复合材料的孔隙率方面, 掺入 CNTs 的水泥基材料孔隙率和总的孔隙体积都显著减少, 孔径得到细化; 掺入碳纤维的水泥基材料孔隙率和大孔的比例则显著增加。当 CNTs 掺量为 0.5wt% 时, CNTs 水泥基复合材料的孔隙率为 10.8%, 较空白试件下降了 64%; 而掺量同为 0.5wt% 的碳纤维水泥基复合材料的总孔隙率为 23.4%, 较空白试件增加了 31%。这一结果与 CNTs 水泥基复合材料的力学性能提升和碳纤维水泥基复合材料的力学性能下降的结果相吻合。

Chaipanich 等^[62]运用 SEM 显微技术研究了 CNTs 掺量分别为 0.5wt% 和 1wt% 情况下粉煤灰-水泥复合胶凝体系的微观结构。结果显示: CNTs 与水泥水化产物的粘结性能良好, 能够填充在 C-S-H 和钙矾石之间的孔隙中, 同时发挥桥接和填充的作用, 提高复合基体的密实度。Chaipanich 等还研究了高掺量的 MWCNTs 对水泥基材料孔隙性质和微结构的影响。实验中 MWCNTs 掺量大于水泥质量的百分之一, 水灰比为 0.5。分析指出, MWCNTs 能填充水泥水化产物中的空隙, 让孔隙率降低, 获得更密实的微结构。

Fakhim 等^[63]利用场发射电子显微镜观察发现 CNTs 增强水泥基材料中 MWCNTs 桥接在裂缝中,也发现了一些破裂的纤维,这说明 MWCNTs 受到过很强的应力,因此水泥基材料机械性能增强的关键是 MWCNTs 的合理分散,而不仅仅是 MWCNTs 与水泥基体的粘结。压汞试验测试了水泥基复合材料的孔径特点,结果认为,MWCNTs 掺量在 0.1%~0.3% 的水泥基材料抗渗性最强,过多的 MWCNTs 反而会由于团聚造成大的空洞。

3.3 CNTs/水泥基复合材料变形性能

众所周知,浇筑成型以后的水泥基材料在早龄期会由于水化反应出现化学收缩、水泥浆体内部相对湿度降低等现象,进而引起硬化水泥浆体的自收缩^[64]。自收缩导致水泥构件体积的变化是由于水泥水化时产生了较大的自收缩应力,其与早龄期水泥基体中微孔隙的数量成正比^[65]。而如前文所述,CNTs 的掺入能够在水泥基体的孔隙或裂缝之间发挥桥接作用,填充水泥基体中的微小孔洞。这种填充效应减弱了水泥基体中的毛细应力,使自收缩应力值降低,从而抑制了水泥早龄期的自收缩。Konsta-Gdoutos 等^[40]测试了 CNTs/水泥基复合材料试件在成型后 6~96 h 之间的自收缩情况,水泥基体中分别掺入了质量比为 0.025% 和 0.048% 的长度较大的 MWCNTs。实验结果显示,MWCNTs 有效抑制了水泥浆体的自收缩,且随着 MWCNTs 掺量的增加,自收缩值降低。Blandine 等^[66]报道了 CNTs 和 CNFs 两种材料对硬化水泥浆体自收缩的影响。实验结果表明,CNTs 和 CNFs 均能起到抑制水泥浆体自收缩的作用,但自收缩值降低的程度受到纳米纤维直径、长度、类型及掺量的影响,0.01wt% 的 CNTs 能够降低水泥基体 50% 的自收缩。

3.4 CNTs/水泥基复合材料耐久性能

耐久性是水泥基材料应用中备受关注的问题,关乎各类建筑物与构筑物的安全和使用寿命,主要包括抗冻融破坏、抗侵蚀、抗碳化等。CNTs 在提高水泥基材料耐久性上存在理论可行性。水泥基材料耐久性的影响因素众多,而最主要的因素是水泥基体的孔隙率和孔隙特征。CNTs 具备对微孔填充的效应,能有效改善和优化水泥基材料的孔隙率和孔隙结构。另外,CNTs 增强水泥基材料的强度和密度同样能够减少水泥基材料的磨损和渗透性,达到提高耐久性的作用^[67]。然而,目前对于 CNTs

增强水泥基复合材料耐久性的研究仍然比较缺乏,且研究成果并不完全一致。

部分学者认为,CNTs 对水泥基材料的耐久性起到了优化的作用。Li 等^[68]研究了 CNTs 增强水泥基材料在干燥和冻融环境下的力学性能。数据显示:在干燥和冻融环境下,MWCNTs 使水泥基材料的力学性能和物理表现有不同程度的提高,其中干燥条件下,水泥试件的失水率降低了 13.3%,干燥收缩降低了 31.9%,抗弯和抗压强度也都明显提高;冻融循环环境下,水泥试件的强度得到增强,并且随着冻融次数的增加,强度损失并不明显。Cwirzen 等^[69]研究了 CNTs 对水泥砂浆在冻融循环后的强度和残余累计应变的影响。测试砂浆水灰比为 0.5,掺入 0~2.9% 的 CNTs,通过高效减水剂和超声波进行综合分散。抗冻性累计应变显示:掺入 CNTs 的砂浆只轻微降低了累积应变。学者分析认为,要想发挥 CNTs 出众的力学性能,水泥基体必须非常均匀,从而让应力有效传递,在水灰比较大的情况下,CNTs 对抑制冻融循环产生的裂缝效果不明显,有待继续研究。另外,Han 等^[70]发现 MWCNTs 能降低水泥基材料的吸水性、透水性和透气性;赵晋津等^[71]、刘帅^[13]和王梦博^[41]发现 CNTs 降低了水泥基材料的渗透性,减轻了有害离子的侵蚀。

另一部分学者则得到了不同的结论。Alafo-gianni 等^[72]针对 CNTs 改性水泥砂浆的耐久性研究设计了加速氯离子渗透试验,该试验在原有渗透实验标准的基础上进行改进,加速渗透过程。试验结果表明:CNTs 对水泥砂浆的抗氯离子渗透性能没有太大的改善。Maria 等^[73]同样发现,CNTs 的掺入使水泥基材料的孔隙率略微提高,导致水泥基体碳化后的性能降低程度增加,促进氯离子的侵入。产生这一结果的原因可能是作者在水泥基体中掺入了过量的 CNTs。因此,CNTs 对水泥基材料耐久性的影响需要进一步的研究和探讨。

3.5 CNTs/水泥基复合材料导电性能和导热性能

3.5.1 导电性能

CNTs 由于自身的特殊结构,拥有优良的导电性,因此将 CNTs 掺入到水泥基材料中可以显著改善水泥基复合材料的导电性能。Luo 等^[74]发现 CNTs 掺量为 2wt% 的水泥基复合材料的电阻率为 1.83 kΩ/cm,比普通混凝土下降了 99.8%。Cha 等^[75]发现 CNTs 水泥基复合材料的电阻主要源自

于 CNTs 固有电阻和 CNTs 之间的接触电阻。在荷载作用下，由于 CNTs 具有超高强度和刚度，几乎不变形，因此其固有电阻不会发生改变；而接触区域的 CNTs 之间的间隙将减小，并发生电隧穿，从而导致接触电阻降低。这就将复合材料的电阻与受到的荷载联系在一起。Luo 等^[76]对 CNTs 水泥基复合材料在荷载循环作用下进行研究，同样发现了压阻效应(电阻率对施加应力的变化)。这种压阻效应使混凝土自身变成了传感器，可以对自身内部应力、应变和损伤变化的程度进行感知，从而对自身进行结构健康监测，实现建筑结构的智能监控。

研究者们针对影响压阻效应灵敏度的各种因素进行了大量研究。Mohamed^[77]研究了 SWCNTs 的掺量对水泥基复合材料电阻值的影响，研究表明，在直接拉伸荷载作用下，掺量为 0.5wt% 和 1wt% 的两组材料的电阻值在初期均表现出了线性增长的关系，但随着荷载的增大，这种线性关系被打破，SWCNTs 掺量为 1wt% 的水泥基复合材料具有很高的机敏性(如图 10 所示)。Cha、Kim、Zhang 等^[78-80]对 CNTs 掺量、孔隙中含水率、水灰比等因素进行了研究，发现 CNTs/水泥基复合材料压阻灵敏度随着 CNTs 掺量的增加先增大后减小，降低水灰比有利于改善压阻特性。Cha 等^[78]还研究了 CNTs 羧基官能团化对水泥基复合材料压阻灵敏度的影响，发现官能团化的 CNTs 能使灵敏度提高 150%。Sun 等^[81]研究了 MWCNTs 不同分散处理时间下(15 min、30 min、45 min)水泥基材料的机敏性能，研究显示在相同的养护龄期下，CNTs 分散时间为 45 min 的复合材料的机敏性最好，且随着养护时间的增长和孔隙中含水率的减少，材料的电阻率明显增加。牛建伟等^[82]利用数值模拟分析研究了 CNTs 长径比对电阻率的影响，发现长径比相较于增大直径，CNTs 间更容易产生相互接触形成导电网络，从而使复合材料的有效电阻率下降。此外，对 CNTs 的一些特殊处理方法和对非传统水泥基材料影响的研究，也受到了学者的重视。Loh 等^[83]改变了直接将 CNTs 分散在水泥基材料中的方法，而是将 MWCNTs 乳液涂抹于砂粒表面，然后将砂粒与水泥复合制成标准砂浆试件。试验结果表明，这种水泥基复合材料的电阻同样会随着所施加的应力发生变化，并表现出很强的机敏性。Li 等^[84]将 CNTs 用 H₂SO₄ 和 HNO₃ 的混合溶液处理后再添加到水泥基材料中，研究发现酸化处理的

CNTs 比未处理的 CNTs 更好的提高了水泥基复合材料的机敏性(如图 11 所示)。Yu 等^[32]研究了 CNTs/水泥基复合材料作为工程结构中压力传感器的压阻性能，发现表面活性剂能阻滞 CNTs 的接触，从而影响复合材料的压阻效应。Kim 等^[85]研究了硅灰对 CNTs/水泥基复合材料导电性的影响，发现适量的硅灰，可以使 CNTs 有效的分散的在水泥基体中。研究^[86]还发现 CNTs 水泥基复合材料的电导率与所含 NaCl 的含量有很大关系，因此可以利用 CNTs 来对混凝土结构中氯离子的渗透进行监测。

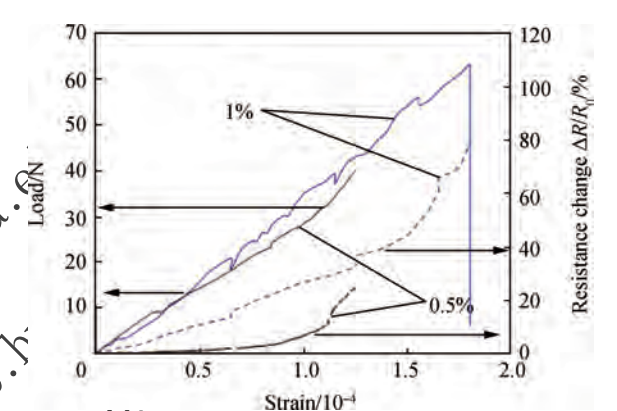


图 10 拉伸状态下纳米复合材料的典型响应
Fig. 10 Typical response of nanocomposites under monotonic direct tensile loading

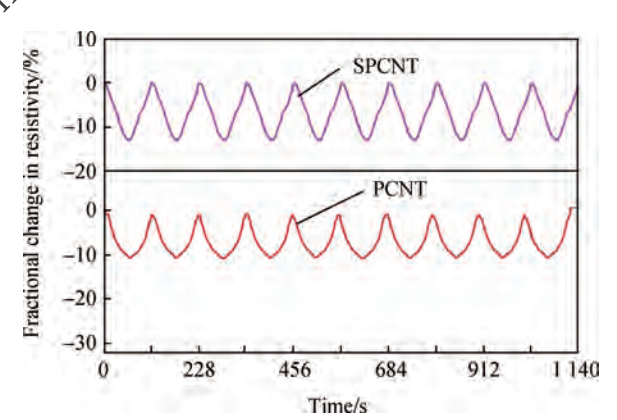


图 11 循环压力作用下 CNTs/水泥基材料电阻率随时间的细微变化
Fig. 11 Fractional change in resistivity vs. time of cementitious composites reinforced with CNTs under cyclic compressive loading (0—15 kN, SPCNT—Treated CNTs, PCNT—Untreated CNTs)

3.5.2 导热性能

CNTs 优异的内部结构不但使它拥有了良好的导电性能，同样也使其拥有了良好的导热性能。Li 等^[87]研究发现 MWCNTs 掺量为 3wt% 的 MWCNTs/水泥基复合材料导热系数达到 2.83 W/(m·K)。

Qin 等^[90]对 CNTs/水泥基材料的温度敏感特性的评价结果表明,高掺量的 CNTs 可以提高水泥浆的温度敏感性、活跃性、重复性和线性度,对混凝土结构的温度监测有着广阔的发展前景。



Fig. 12 Thermal conductivities of PCM-DP600 and PCM-DP600-CNTs

由于特殊的结构和介电性, CNTs 表现出较强的宽带微波吸收性能, 是一种有前途的微波吸收剂。目前国内外学者对 CNTs 在水泥基中吸波性的研究相对较少。肇研等^[91]研究了 CNTs 在 8 mm 波段的吸波性, MWCNTs 具有吸波性能, 而且吸波性能随着 MWCNTs 含量的增加而提高。Wang 等^[92]采用弓形法测试了不同掺量的 MWCNTs 和不同厚度的水泥基材料的吸波性能, 发现 MWCNTs 能将电磁波能量转化为热能。因此, MWCNTs 掺量的增加能够提高水泥基复合材料的吸波性能。并且 MWCNTs 掺量为 0.6wt%、试样厚度为 25 mm 的水泥砂浆能够显著吸收反射率峰值附

近电磁波。Singh 等^[93]同样发现在水泥基体中掺入 15wt% 的 MWCNT 在 8.2~12.4 GHz 波段具有了吸波性。

4.1 总 结

本文主要介绍了碳纳米管(CNTs)的基本性能、CNTs在水泥基材料中的分散方法及CNTs改性水泥基材料的基本性能。

(1) CNTs 是纳米尺度上的纤维材料, 具有优异的力学性能和良好的导电导热性能, 在水泥基材料中的应用具有广泛前景。

(2) CNTs 的分散性是影响水泥基复合材料性能优化程度的决定性因素, 通过对已有分散方法的归纳总结, 目前常用的分散方法有: 机械搅拌法、超声波分散法、电场诱导、表面修饰及综合法等。

(3) CNTs 的掺入会对水泥基材料的力学性能、水化及微观特征、变形性能、耐久性能、导电、导热吸波等性能产生影响,其主要影响规律可总结如下:(a) CNTs 的参加有利于提高水泥基材料的力学性能,掺量合适时抗压强度和抗弯强度均有较大的提升。但是,当掺量过高时,反而会降低水泥基材料的力学性能。(b) CNTs 对水泥水化影响的研究结果并不明确,部分学者认为 CNTs 的存在能促进水泥基材料的水化速度,也有学者认为 CNTs 对水泥基材料的水化没有较大影响。在微结构方面,CNTs 和水泥基体之间产生良好的粘接性能,CNTs 能够填充水泥基体中的裂缝和孔隙,使水泥基体孔隙率减少,从而使材料变得密实。同时,CNTs 的存在能够传递水泥基体中裂缝和孔隙等薄弱部位的应力,延缓裂缝的形成和发展。(c) CNTs 能够有效地抑制水泥基材料的早期自收缩变形。这是由于 CNTs 的掺入能够在水泥基体的孔隙或裂缝之间发挥桥接作用,填充水泥基体中的微小孔洞。这种填充效应减弱了水泥基体中的毛细应力,使自收缩应力值降低,从而抑制了水泥早期的自收缩。(d) CNTs 对水泥基材料耐久性的影响研究比较缺乏,且研究成果并不完全一致,有些研究认为 CNTs 的参加能够降低水泥基材料的渗透性,减少有害离子对材料的侵蚀,提高材料的耐久性;另外的研究则得出完全相反的结论。(e) CNTs/水泥基材料的导电性能较普通水泥材料有明显改善,并且 CNTs 的最佳掺量为 $1\text{wt}\% \sim 2\text{wt}\%$ 。

掺入 CNTs 也可以提高复合材料的导热及储热性能，这将为变相储能材料的研究提供一种思路。并且掺入 CNTs 可使水泥材料具有一定的吸波性能。

4.2 存在的问题与展望

根据现有的研究成果，CNTs 增强水泥基材料在如下几个方面仍需进行进一步的研究。

(1) 分散方法的改良与优化。对于 CNTs 的分散处理，国内外已经有了很多研究，但从目前来看，仍然存在分散效果不佳、效率低下、不易长期保存等问题。材料分散工艺和分散效果的表征有待进一步的研究。

(2) 增强机制的探讨。目前对 CNTs 增强水泥基材料的力学性能研究很多，所取得的成果也趋于一致，部分文献对 CNTs 的增强机制也进行了一定的阐述，但多以假说和推测为主，缺乏系统和深入的研究。

(3) 变形性能的研究。目前对于 CNTs 水泥基复合材料的变形性能研究仍然缺乏。CNTs 对硬化水泥浆体的自收缩和干缩的影响是值得探讨的问题。可能的情况是 CNTs 能够抑制自收缩，但对于缩影响不大，但这些都需进一步的研究。

(4) 耐久性能的研究。CNTs 的掺入能够改善水泥基复合材料的微观结构，降低其孔隙率，理论上可以使复合材料的耐久性得到提升。虽然已有部分文献对相关材料的耐久性进行了研究，但结果并不统一，对于影响的因素和机制也没有系统的阐述，因此有必要在耐久性方面做更深入的研究。

(5) 材料微观尺度的研究。现有的研究包括力学性能、变形性能、耐久性能等，多集中于宏观层面，对 CNTs/水泥基复合材料在微观结构下的研究较为缺乏，如微观结构下硬化水泥浆体的力学性能、界面表征等。随着现代分析测试技术的发展，纳米压痕、原子力显微镜等方法趋于成熟，新的表征方法也在不断涌现，这些都为材料微观尺度下的研究提供了支撑。

(6) 功能型材料的开发与应用。CNTs/水泥基复合材料具有导电、导热和吸波等性能，可以开发相关领域的功能型材料，应用于国防、军事、防灾减灾等领域。目前国内外相关的研究还处于起步阶段，在理论和实践上都需要进一步深入研究。

参考文献：

[1] IJIMA S. Helical microtubules of graphitic carbon[J]. Nature, 1991, 354(6348): 56-58.

[2] IJIMA S, ICHIHASHI T. Single-shell carbon nanotubes of 1 nm diameter[J]. Nature, 1993, 363(6430): 603-605.

[3] BAUGHMAN R H, ZAKHIDOV A A, HEER W A D. Carbon nanotubes: The route toward applications[J]. Science, 2002, 297(5582): 787-792.

[4] 姬海宁, 张怀武. 纳米碳管的研究与发展[J]. 磁性材料及器件, 2001, 32(4): 37-40.

JI H N, ZHANG H W. Research and development of carbon nanotubes[J]. Journal of Magnetic Materials and Devices, 2001, 32(4): 37-40 (in Chinese).

[5] PENNEY A, LAURENT C, FLAHAUT E, et al. Specific surface area of carbon nanotubes and bundles of carbon nanotubes[J]. Carbon, 2001, 39(4): 507-514.

[6] RIGGS J E, GUO Z X, CARROLL D L, et al. Strong luminescence of solubilized carbon nanotubes[J]. Journal of the American Chemical Society, 2000, 122(24): 5879-5880.

[7] ZHANG H, FU X J, YIN J F, et al. The effect of MWNTs with different diameters on the electrochemical hydrogen storage capability[J]. Physics Letters A, 2005, 339(3-5): 370-377.

[8] SUDAN P, ZUTTEL A, MAURON P, et al. Physisorption of hydrogen in single-walled carbon nanotubes[J]. Carbon, 2003, 41(12): 2377-2383.

[9] LUXEMBOURG D, FLAMANT G, GUILLOT A, et al. Hydrogen storage in solar produced single-walled carbon nanotubes[J]. Materials Science and Engineering B: Solid State Materials for Advanced Technology, 2004, 108(1-2): 114-119.

[10] DRESSELHAUS M S, DRESSELHAUS G, SAITO R. Physics of carbon nanotubes[J]. Carbon, 1995, 33(7): 883-891.

[11] BERBER S, KWON Y K, TOMANEK D. Unusually high thermal conductivity of carbon nanotubes[J]. Physical Review Letters, 2000, 84(20): 4613-4616.

[12] GIRIFALCO L A, HODAK M, LEE R S. Carbon nanotubes, buckyballs, ropes, and a universal graphitic potential[J]. Physical Review B: Condensed Matter and Materials Physics, 2000, 62(19): 13104-13110.

[13] 刘帅. 碳纳米管的分散性及其水泥基复合材料耐久性能[D]. 大连: 大连理工大学, 2015.

LIU S. Dispersion of carbon nanotubes and the durability of carbon nanotubes reinforced cement-based composites[D]. Dalian: Dalian University of Technology, 2015 (in Chinese).



- [14] VAISMAN L, WAGNER H D, MAROM G. The role of surfactants in dispersion of carbon nanotubes[J]. *Advances in Colloid & Interface Science*, 2006, 128-130: 37-46.
- [15] 武玺旺, 肖建中, 夏风, 等. 碳纳米管的分散方法与分散机制[J]. *材料导报*, 2011, 25(9): 16-19.
WU X W, XIAO J Z, XIA F, et al. Dispersion methods and dispersion mechanism of carbon nanotubes[J]. *Materials Review*, 2011, 25(9): 16-19 (in Chinese).
- [16] PIERARD N, FONSECA A, KONYA Z, et al. Production of short carbon nanotubes with open tips by ball milling[J]. *Chemical Physics Letters*, 2001, 335(1-2): 1-8.
- [17] LIU F, ZHANG X, CHENG J, et al. Preparation of short carbon nanotubes by mechanical ball milling and their hydrogen adsorption behavior [J]. *Carbon*, 2003, 41 (13): 2527-2532.
- [18] 赵展. 碳纳米管分散性的研究[D]. 上海: 东华大学, 2014.
ZHAO Z. Research on the dispersion of carbon nanotube [D]. Shanghai: Donghua University, 2014 (in Chinese).
- [19] SANDLER J, SHAFFER M S P, PRASSE T, et al. Development of a dispersion process for carbon nanotubes in an epoxy matrix and the resulting electrical properties[J]. *Polymer*, 1999, 40(21): 5967-5971.
- [20] KONSTA-GDOUTOS M S, METAXA Z S, SHAH S P. Highly dispersed carbon nanotube reinforced cement based materials[J]. *Cement and Concrete Research*, 2010, 40(7): 1052-1059.
- [21] MENDOZA O, SIERRA G, TOBON J I. Influence of super plasticizer and $\text{Ca}(\text{OH})_2$ on the stability of functionalized multi-walled carbon nanotubes dispersions for cement composites applications[J]. *Construction and Building Materials*, 2013, 47: 771-778.
- [22] MENDOZA O, SIERRA G, TOBON J I. Effect of the reagglomeration process of multi-walled carbon nanotubes dispersions on the early activity of nanosilica in cement composites [J]. *Construction and Building Materials*, 2014, 54: 550-557.
- [23] 施韬, 杨泽平, 郑立伟. 碳纳米管改性水泥基复合材料早期水化反应的傅里叶红外光谱[J]. *复合材料学报*, 2017, 34 (3): 653-660.
SHI T, YANG Z P, ZHENG L W. FTIR spectra for early age hydration of cement-based composites incorporated with CNTs[J]. *Acta Materiae Compositae Sinica*, 2017, 34(3): 653-660 (in Chinese).
- [24] 王宝民, 韩瑜, 宋凯. 碳纳米管分散性研究进展[J]. *材料导报*, 2012, 26(4): 23-25+30.
WANG B M, HAN Y, SONG K. Research progress of the disperison of carbon nanotube[J]. *Materials Review*, 2012, 26(4): 23-25+30 (in Chinese).
- [25] MARTIN C A, SANDLER J K W, WINDLE A H, et al. Electric field-induced aligned multi-wall carbon nanotube networks in epoxy composites [J]. *Polymer*, 2005, 46 (3): 877-886.
- [26] IBARRA Y S D, GAITERO J J, ERKIZIA E, et al. Atomic force microscopy and nanoindentation of cement pastes with nanotube dispersions[J]. *Physica Status Solidi Applications & Materials*, 2006, 203(6): 1076-1081.
- [27] LUO J, DUAN Z, XIAN G, et al. Damping performances of carbon nanotube reinforced cement composite[J]. *Mechanics of Advanced Materials and Structures*, 2015, 22 (3): 224-232.
- [28] VERTUCCIO L, VITTORIA V, GUADAGNO L, et al. Strain and damage monitoring in carbon-nanotube-based composite under cyclic strain[J]. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, 2015, 71: 9-16.
- [29] WANG B, HAN Y, LIU S. Effect of highly dispersed carbon nanotubes on the flexural toughness of cement-based composites[J]. *Construction and Building Materials*, 2013, 46: 8-15.
- [30] ISLAM M F, REILAS 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.
- [31] LIU W, WANG P M, ZHAO X. Mechanical behavior and microstructure of cement composites incorporating surface-treated multi-walled carbon nanotubes[J]. *Carbon*, 2005, 43 (6): 1239-1245.
- [32] YU X, KWON E. A carbon nanotube/cement composite with piezoresistive properties[J]. *Smart Materials & Structures*, 2009, 18(5): 055010.
- [33] YAZDANBAKHSI A, GRASLEY Z C, TYSON B, et al. Carbon nano filaments in cementitious materials: Some issues on dispersion and interfacial bond[C]//ACI Fall 2009 Convention. ACI, 2009: 31-34.
- [34] LUO J L, DUAN Z, XIAN G, et al. Fabrication and fracture toughness properties of carbon nanotube-reinforced cement composite [J]. *European Physical Journal: Applied Physics*, 2011, 53(3): 30402.
- [35] O'CONNELL M J, BACHILO S M, HUFFMAN C B, et al. Band gap fluorescence from individual single-walled carbon nanotubes[J]. *Science*, 2002, 297(5581): 593-596.
- [36] SOBOLKINA A, MECHTCHERINE V, KHAVRUS V, et al. Dispersion of carbon nanotubes and its influence on the mechanical properties of the cement matrix[J]. *Cement & Concrete Composites*, 2012, 34(10): 1104-1113.
- [37] RHEE I, ROH Y S. Properties of normal-strength concrete and mortar with multi-walled carbon nanotubes[J]. *Magazine of Concrete Research*, 2013, 65(16): 951-961.

[38] WANG B, HAN Y, PAN B, et al. Mechanical and morphological properties of highly dispersed carbon nanotubes reinforced cement based materials[J]. Journal of Wuhan University of Technology(Materials Science Edition), 2013, 28(1): 82-87.

[39] XU S, LIU J, LI Q. Mechanical properties and microstructure of multi-walled carbon nanotube-reinforced cement paste [J]. Construction and Building Materials, 2015, 76: 16-23.

[40] KONSTA-GDOUTOS M S, METAXA Z S, SHAH S P. Multi-scale mechanical and fracture characteristics and early-age strain capacity of high performance carbon nanotube/cement nanocomposites[J]. Cement & Concrete Composites, 2010, 32(2): 110-115.

[41] 王梦博. 碳纳米管水泥基复合材料的力学与抗渗透性研究[D]. 哈尔滨: 哈尔滨工业大学, 2013.

WANG M B. Research on mechanism and impervious behavior of cement based composites with carbon nanotube[D]. Harbin: Harbin Institute of Technology, 2013 (in Chinese).

[42] LI G Y, WANG P M, ZHAO X H. Mechanical behavior and microstructure of cement composites incorporating surface-treated multi-walled carbon nanotubes[J]. Carbon, 2003, 43(6): 1239-1245.

[43] PARVEEN S, RANA S, FANGUEIRO R, et al. Microstructure and mechanical properties of carbon nanotube reinforced cementitious composites developed using a novel dispersion technique[J]. Cement and Concrete Research, 2015, 73: 215-227.

[44] LOURIE O, WAGNER H D. Evaluation of Young's modulus of carbon nanotubes by micro-Raman spectroscopy[J]. Journal of Materials Research, 1998, 13(9): 2418-2422.

[45] HUANG Y, WU J, HWANG K C. Thickness of graphene and single-wall carbon nanotubes[J]. Physical Review B, 2006, 74(24): 4070-4079.

[46] KUDIN K N, SCUSERIA G E, YAKOBSON B I. C₂F, BN, and C nanoshell elasticity from ab initio computations[J]. Physical Review B, 2001, 64(23): 235406.

[47] KONSTA-GDOUTOS M S, BATIS G, DANOGLIDIS P A, et al. Effect of CNT and CNF loading and count on the corrosion resistance, conductivity and mechanical properties of nanomodified OPC mortars[J]. Construction and Building Materials, 2017, 147: 48-57.

[48] LUO J, DUAN Z, LI H. The influence of surfactants on the processing of multi-walled carbon nanotubes in reinforced cement matrix composites[J]. Physica Status Solidi A: Applications and Materials Science, 2009, 206(12): 2783-2790.

[49] MORSY M S, ALSAYED S H, AQEL M. Hybrid effect of carbon nanotube and nano-clay on physico-mechanical properties of cement mortar[J]. Construction and Building Materials, 2011, 25(1): 145-149.

[50] NOCHAIYA T, CHAIPANICH A. Behavior of multi-walled carbon nanotubes on the porosity and microstructure of cement-based materials[J]. Applied Surface Science, 2011, 257(6): 1941-1945.

[51] LI W W, JI W M, WANG Y C, et al. Investigation on the mechanical properties of a cement-based material containing carbon nanotube under drying and freeze-thaw conditions[J]. Materials, 2015, 8(12): 8780-8792.

[52] WANG B, HAN Y, PAN B, et al. Mechanical and morphological properties of highly dispersed carbon nanotubes reinforced cement based materials[J]. Journal of Wuhan University of Technology(Materials Science Edition), 2013, 28(1): 82-87.

[53] HU Y, LUO D, LI P, et al. Fracture toughness enhancement of cement paste with multi-walled carbon nanotubes[J]. Construction and Building Materials, 2014, 70: 332-338.

[54] KERIENEČ, KLIGYS M, LAUKAITIS A, et al. The influence of multi-walled carbon nanotubes additive on properties of non-autoclaved and autoclaved aerated concretes[J]. Construction and Building Materials, 2013, 49: 527-535.

[55] CUI H, YANG S, MEMON S A. Development of carbon nanotube modified cement paste with microencapsulated phase change material for structural-functional integrated application[J]. International Journal of Molecular Sciences, 2015, 16(4): 8027-8039.

[56] ZHAO J J, REN S X, DU Y L, et al. Study on the influence of carbon nanotubes on the mechanical properties of portland cement[J]. Bulletin of the Chinese Ceramic Society, 2013, 32(7): 1361-1329.

[57] MAKAR J M, MARGESON J C, LUH J. Carbon nanotube/cement composites-early results and potential applications [C]//3rd International Conference on Construction Materials: Performance, Innovation and Structural Implications. Vancouver: NRC Institute for Research in Construction, 2005.

[58] MAKAR J M, CHAN G W. Growth of cement hydration products on single-walled carbon nanotubes[J]. Journal of the American Ceramic Society, 2009, 92(6): 1303-1310.

[59] PETRUNIN S, VAGANOV V, RESHETNIAK V, et al. Influence of carbon nanotubes on the structure formation of cement matrix[C]//2nd International Conference on Innovative Materials, Structures and Technologies. Bristol: IOP Publishing Ltd, 2015.

[60] AMIN M S, EL-GAMAL S M A, HASHEM F S. Fire resistance and mechanical properties of carbon nanotubes-clay bricks wastes (Homra) composites cement[J]. Construction and Building Materials, 2015, 98: 237-249.



- [61] LIU Q, SUN W, JIANG H, et al. Effects of carbon nanotubes on mechanical and 2D-3D microstructure properties of cement mortar[J]. *Journal Wuhan University of Technology (Materials Science Edition)*, 2014, 29(3): 513-517.
- [62] CHAIPANICH A, NOCHAIYA T, WONGKEO W, et al. Compressive strength and microstructure of carbon nanotubes-fly ash cement composites[J]. *Materials Science And Engineering A*, 2010, 527(4-5): 1063-1067.
- [63] FAKHIM B, HASSANI A, RASHIDI A, et al. Preparation and microstructural properties study on cement composites reinforced with multi-walled carbon nanotubes[J]. *Journal of Composite Materials*, 2015, 49(1): 85-98.
- [64] 田倩, 孙伟, 缪昌文, 等. 高性能混凝土自收缩测试方法探讨[J]. *建筑材料学报*, 2005, 8(1): 82-89.
- TIAN Q, SUN W, MIAO C W, et al. Study on the measurement of autogenous shrinkage of high performance concrete [J]. *Journal of Building Materials*, 2005, 8(1): 82-89 (in Chinese).
- [65] RADLINSKA A, RAJABIPOUR F, BUCHER B, et al. Shrinkage mitigation strategies in cementitious systems: a closer look at differences in sealed and unsealed behavior[J]. *Transportation Research Record Journal of the Transportation Research Board*, 2008, 2070: 59-67.
- [66] BLANDINE F, HABERMEHL-CWIRZEN K, CWIRZEN A. Contribution of CNTs/CNFs morphology to reduction of autogenous shrinkage of Portland cement paste[J]. *Frontiers of Structural and Civil Engineering*, 2016, 10(2): 224-235.
- [67] 王宝民, 韩瑜, 宋凯. 碳纳米管水泥基材料耐久性理论探讨[J]. *低温建筑技术*, 2011, 33(11): 1-3.
- WANG B M, HAN Y, SONG K. A theoretical exploration into durability of carbon nanotubes cement-based materials [J]. *Low Temperature Architecture Technology*, 2011, 33(11): 1-3 (in Chinese).
- [68] LI W W, JI W M, WANG Y C, et al. Investigation on the mechanical properties of a cement-based material containing carbon nanotube under drying and freeze-thaw conditions[J]. *Materials*, 2015, 8(12): 8780-8792.
- [69] CWIRZEN A, HABERMEHL-CWIRZEN K. The effect of carbon nano-and microfibers on strength and residual cumulative strain of mortars subjected to freeze-thaw cycles[J]. *Journal of Advanced Concrete Technology*, 2013, 11(3): 80-88.
- [70] HAN B, YANG Z, SHI X, et al. Transport properties of carbon-nanotube/cement composites[J]. *Journal of Materials Engineering and Performance*, 2013, 22(1): 184-189.
- [71] 赵晋津, 任书霞, 吕臣敬, 等. 碳纳米管对硅酸盐水泥耐腐蚀性的影响研究[J]. *石家庄铁道大学学报自然科学版*, 2013, 26(2): 88-91.
- ZHAO J J, REN S X, LV C J, et al. Research on anti-corrosion properties of portland cement doped with carbon nanotubes[J]. *Journal of Shijiazhuang Tiedao University*, 2013, 26(2): 88-91 (in Chinese).
- [72] ALAFOGIANNI P, DALLA P T, TRAGAZIKIS I K, et al. Rapid chloride permeability test for durability study of carbon nanoreinforced mortar[M]. Bellingham: International Society for Optics and Photonics, 2015.
- [73] MARÍA D C C, GALAO O, BAEZA F, et al. Mechanical properties and durability of CNT cement composites[J]. *Materials*, 2014, 7(3): 1640-1651.
- [74] LUO J L, DUAN Z D, ZHAO T J. Properties of electrical resistivity of fiber-reinforced cement composites with multi-walled carbon nanotubes[J]. *Journal of Harbin Institute of Technology*, 2010, 42(8): 1237-1241.
- [75] CHA S W, SONG C, CHO Y H, et al. Piezoresistive properties of CNT reinforced cementitious composites[J]. *Materials Research Innovations*, 2014, 18(s2): 716-721.
- [76] LUO J L, DUAN Z D, ZHAO T J, et al. Effect of compressive strain on electrical resistivity of carbon nanotube cement-based composites[J]. *Key Engineering Materials*, 2011, 483(1662-9795): 579-583.
- [77] MOHAMMED S. Wireless and embedded carbon nanotube networks for damage detection in concrete structures[J]. *Nanotechnology*, 2009, 20(39): 395502.
- [78] CHA S W, SONG C, CHO Y H, et al. Piezoresistive properties of CNT reinforced cementitious composites[J]. *Materials Research Innovations*, 2014, 18: 716-721.
- [79] KIM G M, PARK S M, RYU G U, et al. Electrical characteristics of hierarchical conductive pathways in cementitious composites incorporating CNT and carbon fiber[J]. *Cement and Concrete Composites*, 2017, 82: 165-175.
- [80] ZHANG L Q, DING S Q, DONG S F, et al. Piezoresistivity, mechanisms and model of cement-based materials with CNT/NCB composite fillers[J]. *Materials Research Express*, 2017, 4(12): 125704.
- [81] SUN R, WEI S, ZHAO Z, et al. Electrical resistivity and piezoresistivity of the carbon-nanotube cement-based composite [J]. *Applied Mechanics and Materials*, 2013, 357-360(1662-7482): 990-993.
- [82] 牛建伟, 王云洋, 丁思齐, 等. 碳纳米管水泥基复合材料电学性能数值模拟[J]. *功能材料*, 2015, 46(1): 1032-1036.
- NIU J W, WANG Y Y, DING S Q, et al. Numerical simulation on electrical property of carbon nanotube cement-based composites[J]. *Journal of Functional Materials*, 2015, 46(1): 1032-1036 (in Chinese).
- [83] LOH K J, GONZALEZ J. Cementitious composites engineered with embedded carbon nanotube thin films for en-

hanced sensing performance[C]//11th International Conference on Damage Assessment of Structures. IOP Publishing Ltd, 2015.

[84] LI G Y, WANG P M, ZHAO X. Pressure-sensitive properties and microstructure of carbon nanotube reinforced cement composites[J]. Cement & Concrete Composites, 2007, 29 (5): 377-382.

[85] KIM H K, NAM I W, LEE H K. Enhanced effect of carbon nanotube on mechanical and electrical properties of cement composites by incorporation of silica fume[J]. Composite Structures, 2014, 107: 60-69.

[86] KIM H K. Chloride penetration monitoring in reinforced concrete structure using carbon nanotube/cement composite[J]. Construction and Building Materials, 2015, 96: 29-36.

[87] LI H, ZHANG Q, XIAO H. Self-deicing road system with a CNFP high-efficiency thermal source and MWCNT/cement-based high-thermal conductive composites[J]. Cold Regions Science and Technology, 2013, 86: 22-35.

[88] HAN B G, ZHANG K, YU X. Enhance the thermal storage of cement-based composites with phase change materials and carbon nanotubes[J]. Journal of Solar Energy Engineering, Transactions of the ASME, 2013, 135(2): 024506.

[89] XU B, LI Z. Paraffin/diatomite/multi-wall carbon nanotubes composite phase change material tailor-made for thermal energy storage cement-based composites[J]. Energy, 2014, 72: 371-380.

[90] QIN J, YAO W, ZUO J. Temperature sensitive properties of hybrid carbon nanotube/carbon fiber cement-based materials [J]. Key Engineering Materials, 2013, 539(1662-9795): 89-93.

[91] 肇研, 段跃新, 李蔚慰, 等. 多壁碳纳米管复合材料在 8 mm 波段的吸波性能[J]. 复合材料学报, 2007, 24(3): 23-27.

ZHAO Y, DUAN Y X, LI W W, et al. Radar absorbing property in eight millimetre wave of MWCNTs/GF/epoxy composites[J]. Acta Materiae Compositae Sinica, 2007, 24 (3): 23-27 (in Chinese).

[92] WANG B, GUO Z, HAN Y, et al. Electromagnetic wave absorbing properties of multi-walled carbon nanotube/cement composites[J]. Construction and Building Materials, 2013, 46: 98-103.

[93] SINGH A P, GUPTA B K, MISHRA M, et al. Multiwalled carbon nanotube/cement composites with exceptional electromagnetic interference shielding properties[J]. Carbon, 2013, 56: 86-96.

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

五层纳米 $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ /聚酰亚胺复合薄膜的
制备及性能杨瑞霄¹, 陈昊², 王相文², 赵伟², 范勇^{*2}

(1. 哈尔滨理工大学 电气与电子工程学院, 哈尔滨 150040; 2. 哈尔滨理工大学 材料科学与工程学院, 哈尔滨 150040)

摘要: 采用浸胶法制备了一系列 $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ /聚酰亚胺($\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ /PI) 五层耐电晕薄膜 $A_m A_n \text{PA}_n A_m$, 其中中间层(P)为纯 PI 薄膜, 外层(A_m)、次外层(A_n)分别为 $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ 掺杂不同质量分数的纳米 $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ /PI 薄膜。采用 TEM、FTIR、宽频介电谱仪、电导电流测试仪、耐电晕测试仪、介电强度测试仪和拉伸实验机对五层纳米复合 PI 耐电晕薄膜的微观结构、介电性能和力学性能进行了表征和测试。结果表明, $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ /PI 复合薄膜掺杂层形成了分布均匀的有机/无机复合结构; $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ 纳米粒子的保护作用是影响复合材料耐电晕性能的主要因素, 复合薄膜 $A_{32} A_{16} \text{PA}_{16} A_{32}$ 的耐电晕寿命最大, 为 23.4 h; 外层掺杂量对五层 $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ /PI 复合材料的介电强度影响较大, 复合薄膜 $A_{20} A_{28} \text{PA}_{28} A_{20}$ 的介电强度最大, 为 302.3 kV/mm; 通过对五层复合结构的设计, 可以在兼顾材料力学性能的同时, 提高其耐电晕寿命和介电强度。

关键词: 复合薄膜; 聚酰亚胺(PI); $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ 纳米粒子; 多层结构; 介电性能; 耐电晕

中图分类号: TB332

文献标志码: A

文章编号: 1000-3851(2018)05-1050-09

Preparation and properties of five layer nano $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ /polyimide composite filmYANG Ruixiao¹, CHEN Hao², WANG Xiangwen², ZHAO Wei², FAN Yong^{*2}

(1. College of Electrical and Electronic, Harbin University of Science and Technology, Harbin 150040, China;

2. College of Materials Science and Engineering, Harbin University of Science and Technology,
Harbin 150040, China)

Abstract: A series of nano $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ /polyimide($\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ /PI) of five layer structure corona resistant film $A_m A_n \text{PA}_n A_m$ were prepared by dipping method, the middle layer (P) was pure PI film, the outer layer (A_m) and the secondary layer (A_n) were nano $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ /PI composite film doped with different $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ mass fraction. The microstructure, dielectric properties and mechanical properties of five layer nano $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ /PI composite film were characterized by TEM, FTIR, broadband dielectric spectrometer, conduction current tester, corona resistance tester, dielectric strength tester and tensile test machine. The results show that the organic/inorganic composite structure is formed in the doped layer of five layer nano $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ /PI composite film. The protection of $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ nanoparticles is the main factor affecting the corona resistance of five layer nano $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ /PI composite film, and the corona resistant life of five layer nano $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ /PI composite film $A_{32} A_{16} \text{PA}_{16} A_{32}$ is the most, which is 23.4 h. The amount of doping in the outer layer has a great influence on the dielectric strength of the five layer composite, the dielectric strength of the composite film $A_{20} A_{28} \text{PA}_{28} A_{20}$ is the largest, which is 302.3 kV/mm. By designing composite structure of five layer film, the mechanical properties of the five layer nano $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ /PI composite film can be improved as well as the corona resistant life and dielectric strength of the material.

Keywords: composite film; polyimide(PI); $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ nanoparticles; multilayered structure; dielectric properties; corona resistance

收稿日期: 2016-05-05; 录用日期: 2016-06-27; 网络出版时间: 2017-06-30 15:10

网络出版地址: <https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20170630.001>

基金项目: 国家自然科学基金(51277044)

通讯作者: 范勇, 博士, 教授, 博士生导师, 研究方向为电介质材料 E-mail: fzf318@163.com

引用格式: 杨瑞霄, 陈昊, 王相文, 等. 五层纳米 $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ /聚酰亚胺复合薄膜的制备及性能[J]. 复合材料学报, 2018, 35(5): 1050-1058.
YANG Ruixiao, CHEN Hao, WANG Xiangwen, et al. Preparation and properties of five layer nano $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ /polyimide composite film[J]. Acta Materiae Compositae Sinica, 2018, 35(5): 1050-1058 (in Chinese).

近年来,我国高速铁路、风电项目等建设取得了举世瞩目的成绩,是我国展示科技创新实力的重要名片,且在全球范围内创造了巨大的经济价值和环保效益。这些项目的实现均得益于新型绝缘材料和绝缘体系的发展。以高铁为例,其绝缘系统长期处于高频陡脉冲环境中^[1-2],主绝缘和电机端部短时的过电压,过冲温度往往使传统绝缘材料提前发生老化。目前国际上通用的办法是采用 Kapton100CR 薄膜解决类似问题。研究发现,若想进一步提高电机的运行效率及可靠性,则必须进一步研发可替代 Kapton100CR 的新型纳米复合聚酰亚胺(PI)绝缘材料,形成新型绝缘体系。

研究者将不同种类的纳米粒子掺杂到 PI 薄膜中,以期从不同层面提高 PI 薄膜的介电性能。如制备了纳米 SiO₂/PI^[3]、Al₂O₃/PI^[4-5]、TiO₂/PI^[6]、SiC/PI^[7]和 BaTiO₃/PI^[8]等高性能复合材料。实际上,杜邦公司首先用纳米 Al₂O₃ 改性 PI 制备了三层复合结构的 Kapton100CR 薄膜,该薄膜具有较高的耐电晕寿命。这表明纳米掺杂、复合结构及层间界面均对薄膜的电性能有重要的影响。国内外学者^[9-11]也在三层结构方面做了大量的研究。本文以纯 PI 薄膜为基体,经过两次浸胶制备整体掺杂量不变的五层纳米 SiO₂-Al₂O₃/PI 复合薄膜。电晕对材料的侵蚀是由表面向内部发展的过程。根据这一特点,对耐电晕薄膜的复合结构进行设计,使五层纳米 SiO₂-Al₂O₃/PI 复合薄膜性能得到优化,并研究五层结构对材料性能的影响。

1 实验材料及方法

1.1 原材料

异丙醇(AIP),化学纯,中国医药集团上海化学试剂公司;甲基三乙氧基硅烷(MTES),化学纯,上海硅山高分子材料有限公司;甲苯(MB),化学纯,长春化学试剂厂;均苯四甲酸二酐(PMDA),工业纯,上海化学试剂公司;4,4'-二胺基二苯醚(ODA),工业纯,上海化学试剂公司;N,N'-二甲基乙酰胺(DMAc),工业纯,上海试剂二厂;PI 薄膜(13 μm),溧阳华晶电子材料有限公司。

1.2 纳米 SiO₂-Al₂O₃ 分散液的制备

在常温下将 AIP、MTES 与 MB 充分混合,MTES 与 AIP 摩尔比为 9 : 1,直至形成质量分数为 15wt% 的 MTES-AIP 均匀溶液。按照摩尔比 MTES-AIP : 水 = 1 : 1.2 向溶液中缓慢滴加去离

子水,然后将其转移到高压反应釜中,控制压力小于 10 MPa,在 220℃下反应 72 h,自然降温,补加 DMAc 使其固体含量质量分数为 15wt%,得到纳米 SiO₂-Al₂O₃ 氧化物分散液,纳米粒子平均粒径为 15 nm。

1.3 五层纳米复合薄膜的制备

称取 12.13 g(纳米掺杂质量分数为 16wt%)纳米 SiO₂-Al₂O₃ 分散液,并称取 204.80 g DMAc,于 10℃下搅拌 30 min 至完全溶解;向三口瓶中加 5.00 g ODA 搅拌至完全溶解,将 5.45 g PMDA 分 6 次,以逐次减半的方式加入到上述分散液中,每次间隔 20 min。反应初期为无色半透明液体,随 PMDA 的加入,逐渐变为淡黄色透明液体;随反应的进行体系黏度急剧增大。按照纳米 SiO₂-Al₂O₃ 掺杂质量分数分别为 20wt%、24wt%、28wt% 和 32wt% 计算,改变纳米 SiO₂-Al₂O₃ 分散液的加入量,重复上述实验,制得纳米 SiO₂-Al₂O₃ 掺杂量不同的聚酰亚胺(PAA)复合胶液。反应结束 6 h 后,采用孔径为 25 μm 不锈钢网过滤杂质,静止 12 h 脱出气泡,待用。

将购置的纯 PI 薄膜浸入所设计的纳米 SiO₂-Al₂O₃ 复合 PAA 胶液中,待其浸润完成后,取出置于 80℃鼓风烘箱中 20 min,然后以 5℃/min 升温至 300℃,降温取出;将复合薄膜再次浸入所设计的纳米复合 PAA 中,浸润完毕后,取出置于 80℃鼓风烘箱中 20 min,然后以 5℃/min 升温至 350℃,降温取出即制得五层纳米 SiO₂-Al₂O₃/PI 复合薄膜(结构示意图如图 1 所示)。将掺杂质量分数分别为 16wt%、20wt%、24wt%、28wt% 和 32wt% 的纳米 SiO₂-Al₂O₃/PI 掺杂层分别记为 A₁₆、A₂₀、A₂₄、A₂₈ 和 A₃₂,所制备的五种不同结构的五层纳米 SiO₂-Al₂O₃/PI 复合薄膜如表 1 所示。

图 1 所示中间层为纯 PI 薄膜(P),其厚度为 13 μm,次外层(A_n)设计厚度为 3 μm,外层(A_m)设计厚度为 3 μm。复合薄膜总厚度为 25 μm。

1.4 结构表征及性能测试

微观形貌表征:采用德国 Leica EMUC7 型超薄切片机对包埋的 A₂₀A₂₈PA₂₈A₂₀ 试样进行超薄切片,并且进行喷碳处理,采用日本电子公司 JEM-2100 型透射电子显微镜观察复合薄膜的截面形貌;将电晕后的 A₂₈A₂₀PA₂₀A₂₈ 试样进行喷金处理,采用荷兰 FEI 公司 Sirion200 型电子扫描显微镜观察电晕后的表面形貌。

$A_m A_n P A_n A_m$ 及其复合层的纳米 $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ 掺杂质量分数

Table 1 Five layer nano $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ /PI composite film

$A_m A_n P A_n A_m$ and the nano $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ doped mass fraction of composite layer

Sample	Mass fraction/wt %	
	Outer doping	Secondary doping
A ₁₆ A ₃₂ PA ₃₂ A ₁₆	16	32
A ₂₀ A ₂₈ PA ₂₈ A ₂₀	20	28
A ₂₄ A ₂₄ PA ₂₄ A ₂₄	24	24
A ₂₈ A ₂₀ PA ₂₀ A ₂₈	28	20
A ₃₂ A ₁₆ PA ₁₆ A ₃₂	32	16

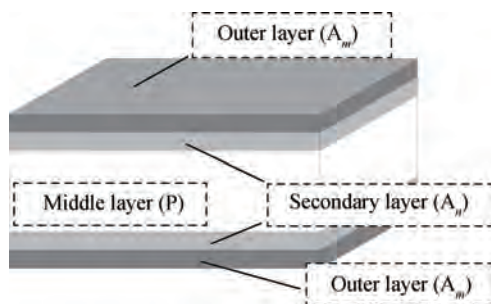


图 1 五层纳米 $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3/\text{PI}$ 复合薄膜 $\text{A}_m\text{A}_n\text{PA}_n\text{A}_m$ 结构示意图

Fig. 1 Schematic diagram of five layer nano $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3/\text{PI}$ composite film $A_m A_n \text{PA}_n A_m$

微观结构表征：用美国 Thermo Scientific Nicolet iS50 傅立叶变换红外(FTIR)光谱仪的 ATR 附件对试样进行表征，扫面分辨率为 4 cm^{-1} ，扫描 64 次取平均值。

介电常数与介电损耗测试：将试样两面均匀镀上铝电极，采用德国 Novel Control 宽频介电谱测试仪，测量复合薄膜的介电常数与介电损耗，测试频率范围为 $10^1 \sim 10^6$ Hz。

电导电流测试：将试样双面蒸镀电极，测试前在 150℃ 下短路处理 24 h。实验采用直流电压，逐级升压的方式，从 250 V 逐级升压到 2 000 V，升压间隔 250 V，流过薄膜的微弱电流采用北京华晶汇公司的 EST122 静电计记录，每级电压施加 1 h 后记录一个实验电流值。实验电极及试样均置于屏蔽系统中，电流信号经同轴电缆引至静电计。测试温度为 30℃。

耐电晕测试:耐电晕测试仪自制,由交流调压器、升压器、保护电阻、导电纸、计时器和实验电极六部分组成,计时器并联在保护电阻上。测试前将薄膜放在上下电极之间,调节调压器使薄膜两端电压为 2 000 V,开启计时器。当薄膜击穿时,电

路中瞬间产生一个电压脉冲, 计时器停止计时(此时显示的时间即为薄膜的耐电晕寿命), 同时, 过大的电流会导致导电纸烧断, 电路处于断路状态。上电极为直径 6 mm 的棒电极, 电极边缘倒角半径为 1 mm, 下电极为直径 50 mm 平板电极。测试温度为 155℃, 每组试样测量 10 次, 取平均值。

介电强度测试：采用南京长盛仪器有限公司 CS2674C 型耐压测试仪测试薄膜击穿场强，介质为硅油，设定泄露电流为 1.29 mA，测试电压波形为正弦波，按快速升压方式在 20 s 内匀速升压至薄膜击穿，记下击穿电压值。每个试样分别选择十个点进行测试，取平均值为击穿场强。

力学性能测试: 试样大小为 $120\text{ mm} \times 10\text{ mm}$ (标距为 $100\text{ mm} \times 10\text{ mm}$), 采用日本岛津 AGS-J10KN 型电子万能材料试验机测试薄膜的力学性能, 拉伸速度为 50 mm/min , 拉伸时出现层间剥离或断裂均认为实验结束。每组次数至少 5 次, 取平均值。

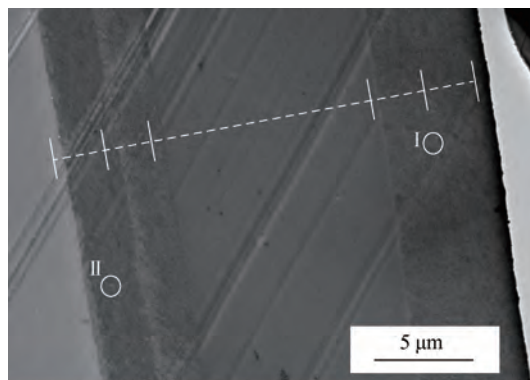
结果与讨论

2.1 五层纳米 $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3/\text{PI}$ 复合薄膜 $\text{A}_{20}\text{A}_{28}\text{PA}_{28}$ A_{20} 的截面形貌

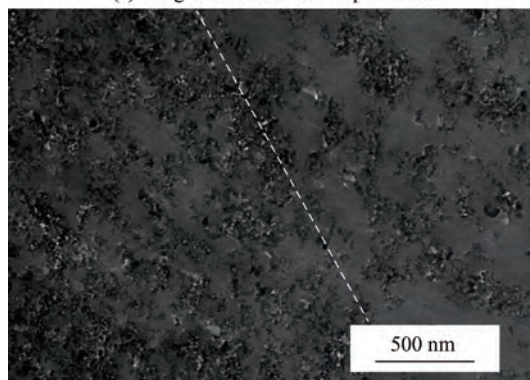
图 2 为五层纳米 $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3/\text{PI}$ 复合薄膜 $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3/\text{PI}$ 的截面 TEM 图像。由图 2(a) 可以发现, 所制备的纳米 $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3/\text{PI}$ 复合薄膜为多层结构, 中间层与掺杂层的界限清晰, 由标尺可估算五层薄膜的厚度, 按照图中标识线所示位置测量中间层厚度为 $13\ \mu\text{m}$, 外层与次外层厚度均为 $3\ \mu\text{m}$, 与设计相符。由图 2(a) 中 I 位置的放大图 2(b) 可见, 虚线为外层与次外层的界面, 可以发现外层与次外层掺杂量差异明显, 次外层中纳米粒子呈连续分布, 而外层中纳米粒子呈“云朵”状分布, 且“云朵”间存在相对较大的基体相。图中可以看到复合材料的层间界面并不十分清晰, 存在相互渗透现象。由图 2(a) 中 II 位置的放大图 2(c) 可见, 纳米 $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ 均匀的分布在 PI 基体中, 没有明显的团聚, 这表明纳米粒子与基体相容性良好, 图中纳米粒子大小均匀, 且粒径小于 $30\ \text{nm}$ 。

2.2 五层纳米 $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3/\text{PI}$ 的微观结构

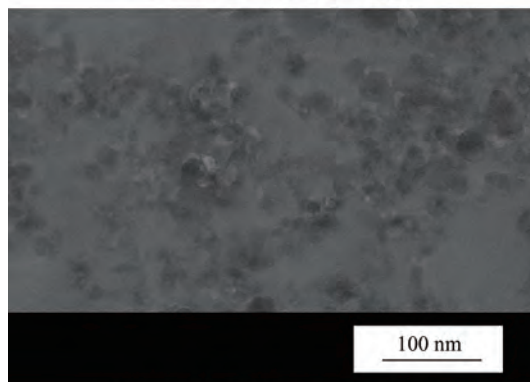
图 3 为五层纳米 $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3/\text{PI}$ 复合薄膜 $A_m A_n \text{PA}_n A_m$ 的 FTIR 图谱。可以看到, 五种复合薄膜的 PI 特征峰明显, 如 $1\,776\text{ cm}^{-1}$ 处亚胺的 $\text{C}=\text{O}$ 不对称伸缩振动峰、 $1\,725\text{ cm}^{-1}$ 处亚胺的



(a) Integral structure of composite film



(b) Interface between outer layer and secondary layer (A_{28} and A_{20})



(c) Nano $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ particles in PI matrix

图 2 五层纳米 $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ /PI 复合薄膜 $A_{20}A_{28}PA_{28}A_{20}$ 截面的 TEM 图像

Fig. 2 Cross sectional TEM images of five layer nano $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ /PI composite film $A_{20}A_{28}PA_{28}A_{20}$

$\text{C}=\text{O}$ 对称伸缩振动峰、 $1\,371\text{ cm}^{-1}$ 处 $\text{C}-\text{N}$ 伸缩振动峰及 721 cm^{-1} 处 $\text{C}=\text{O}$ 碳氧弯曲振动峰均清晰可见, 这说明纳米相的掺杂并未影响 PAA 的闭环反应, $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ /PI 复合薄膜亚胺化反应比较完全。

衰减全反射法 (ATR) 采样附件的测试深度为几百纳米到几微米, 主要反映外层化学结构信息, 随着外层掺杂量的增大, $3\,300\sim 3\,000\text{ cm}^{-1}$ 处 $\text{O}-$

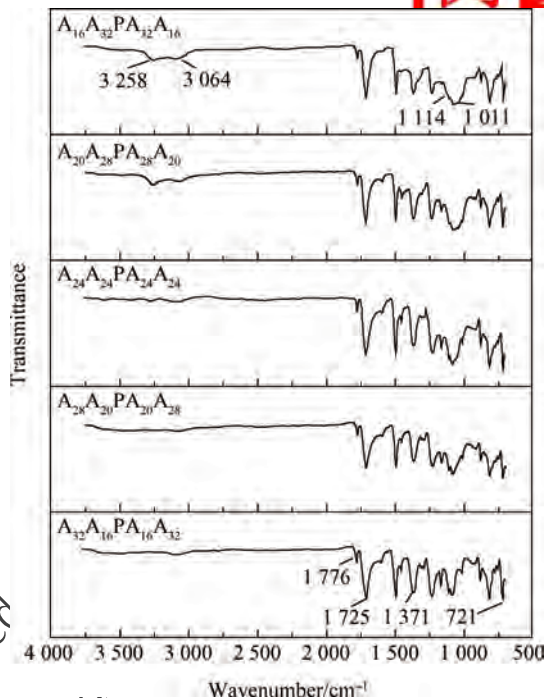


图 3 五层纳米 $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ /PI 复合薄膜 $A_mA_nPA_nA_m$ 的 FTIR 图谱

Fig. 3 FTIR spectra of five layer structure nano $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ /PI composite film $A_mA_nPA_nA_m$

H 伸缩振动峰增加明显, 这与纳米粒子表面的 $\text{Si}-\text{OH}$ 及表面处理剂相关; 而 $1\,130\sim 1\,000\text{ cm}^{-1}$ 处 $\text{Si}-\text{O}$ 结构多重叠峰的明显增强表明复合材料中硅氧化物的含量增加。

2.3 五层纳米 $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ /PI 介电常数与介电损耗

图 4 为五层纳米 $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ /PI 复合薄膜 $A_mA_nPA_nA_m$ 的介电常数和介电损耗的频率谱图。从图 4(a)中可以看出, 在测量范围内($10\sim 10^6\text{ Hz}$) 五层纳米 $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ /PI 复合材料的介电常数随频率增加而略有减小, 体现了试样的介电常数对频率依赖性较小; 由图 4(a)可以发现, $A_{24}A_{24}PA_{24}A_{24}$ 的介电系数最小且与 $A_{20}A_{28}PA_{28}A_{20}$ 和 $A_{28}A_{24}PA_{24}A_{28}$ 两试样的介电常数差异不大, 而 $A_{16}A_{32}PA_{32}A_{16}$ 和 $A_{32}A_{16}PA_{16}A_{32}$ 的介电常数则略大于其它三个试样, 这主要由于五层复合薄膜结构中, 层间电导率差异会产生宏观界面极化, 外层与次外层掺杂量差异越大, 产生的界面极化越大。从图 4(b)中可以发现, 五层纳米 $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ /PI 复合材料试样 $A_{20}A_{28}PA_{28}A_{20}$ 、 $A_{24}A_{24}PA_{24}A_{24}$ 和 $A_{28}A_{24}PA_{24}A_{28}$ 的介电损耗差异不大, 而 $A_{16}A_{32}PA_{32}A_{16}$ 和 $A_{32}A_{16}PA_{16}A_{32}$ 的介电损耗则大于其它三个试样。

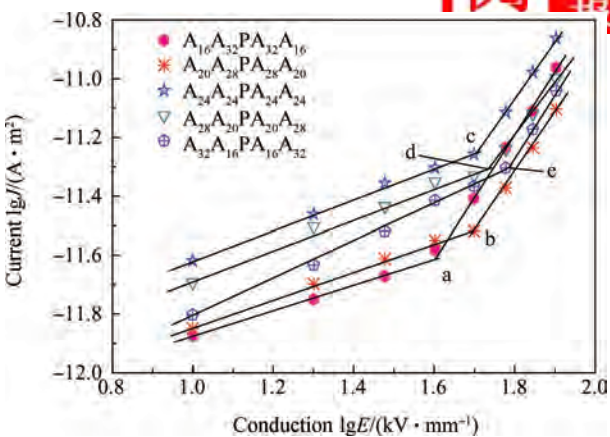
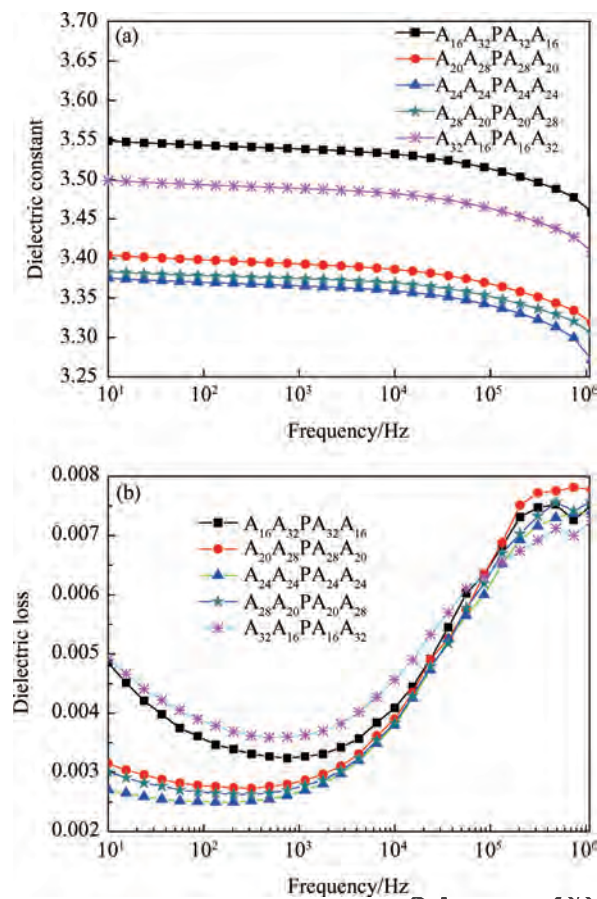


图 5 五层纳米 SiO₂-Al₂O₃/PI 复合薄膜 A_mA_nPA_nA_m 的电导-电流特性

Fig. 5 Conduction-current characteristics of five layer structure nano SiO₂-Al₂O₃/PI composite film A_mA_nPA_nA_m

表 2 五层纳米 SiO₂-Al₂O₃/PI 复合薄膜的体积电阻率
Table 2 Volume resistivity of five layer structure nano SiO₂-Al₂O₃/PI composite film A_mA_nPA_nA_m

Sample	Volume resistivity/(Ω·m)
A ₁₆ A ₃₂ PA ₃₂ A ₁₆	1.54×10 ¹⁵
A ₂₀ A ₂₈ PA ₂₈ A ₂₀	1.35×10 ¹⁵
A ₂₄ A ₂₄ PA ₂₄ A ₂₄	8.59×10 ¹⁴
A ₂₈ A ₂₀ PA ₂₀ A ₂₈	9.38×10 ¹⁴
A ₃₂ A ₁₆ PA ₁₆ A ₃₂	1.02×10 ¹⁵

而电导率减小的掺杂层将使复合材料的电导减小。此外，由于层间电导差异，空间电荷会在层间面积累，形成一个“障碍层”^[16]，进而影响载流子迁移，因此，随着外层与次外层 SiO₂-Al₂O₃ 掺杂量差异的增大，五层纳米 SiO₂-Al₂O₃/PI 复合材料的体积电阻率变大。另外试样 A₁₆A₃₂PA₃₂A₁₆ 和 A₂₀A₂₈PA₂₈A₂₀ 的电阻率大于 A₂₈A₂₀PA₂₀A₂₈ 和 A₃₂A₁₆PA₁₆A₃₂，这表明外层薄膜掺杂量对电导的影响大于次外层。这可以解释为空间电荷由外层的表面注入，因此外层的掺杂结构对五层纳米 SiO₂-Al₂O₃/PI 复合薄膜的电导特性具有较大的影响。

图 5 中曲线折点 a~e 对应场强为该试样的电老化阈值(E_N)，经推导可以得出材料中受陷载流子密度 n_t 的表达式^[15]：

$$n_t = \frac{9\epsilon_0\epsilon_r E_N}{8ed}$$

(1)

式中：ε₀ 为真空介电常数；ε_r 为相对介电常数；E_N 为电老化阈值；d 为试样厚度；e 为单位电子电荷量。由图 5 中数据计算电老化阈值，并根据式(1)可求得受限载流子密度 n_t，如表 3 所示。可以发

图 4 五层纳米 SiO₂-Al₂O₃/PI 复合薄膜 A_mA_nPA_nA_m 的介电常数和介电损耗频率谱图

Fig. 4 Dielectric constant and dielectric loss frequency spectrum of five layer structure nano SiO₂-Al₂O₃/PI composite film A_mA_nPA_nA_m

其原因主要是由于 A₃₂ 层掺杂量较大，纳米材料在材料内部发生了团聚现象，产生大量缺陷结构，同时，掺杂量越大，纳米粒子表面的残余基团在材料中的密度越大，因此增大了复合材料的介电损耗。

2.4 五层纳米 SiO₂-Al₂O₃/PI 电导及空间电荷特性

图 5 为五层纳米 SiO₂-Al₂O₃/PI 复合薄膜 A_mA_nPA_nA_m 电导-电流特性曲线，可以表征复合材料的电导及空间电荷特性。可以发现，五种复合薄膜的电导-电流曲线由两个区域组成，即折点前的欧姆电导区和折点后的空间电荷限制电流区，这与文献[12-15]所述一致。由欧姆电导区可以计算五层纳米 SiO₂-Al₂O₃/PI 复合薄膜的体积电阻率，如表 2 所示。可以发现，A₂₄A₂₄PA₂₄A₂₄ 试样的电阻率最小，且随着外层与次外层 SiO₂-Al₂O₃ 掺杂量差异的增大，五层纳米 SiO₂-Al₂O₃/PI 复合材料的体积电阻率变大。这主要是由于外层与次外层的掺杂量差异的增大使外层与次外层电导差异增

阱密度依次增大(见 2.4 节),即形成的空间电荷电场增大,该空间电荷电场的排斥作用会更有效的削弱带电粒子对聚合物基体的电侵蚀作用,因而保护了 PI 基体;(2)层间空间电荷电场的阻隔作用。在电场作用下,由于五层复合薄膜各层的电导率差异,会在层间形成界面极化,载流子穿越层间界面时会受到空间电荷电场的排斥,如图 8 所示。因而使载流子能量降低,从而减弱其对聚合物基体的损伤;(3)场强分配作用。五层复合材料中由于各层纳米粒子掺杂量不同,造成介电常数差异,掺杂量越大介电常数越大。根据经典电介质物理理论,所分配场强随其介电常数增大而减小,因此,掺杂量最小的中间层场强最大,而掺杂量最大的层所分配场强最小,这也有有效的降低了与电晕作用相关的载流子的能量。由于三者的共同作用,产生了图 6 中的实验结果。值得注意的是, $A_{24}A_{24}PA_{24}A_{24}$ 试样外层与次外层掺杂量相同,相当于三层试样,因此对比实验数据可知,纳米粒子的保护作用是影响复合材料耐电晕性能的主要因素。

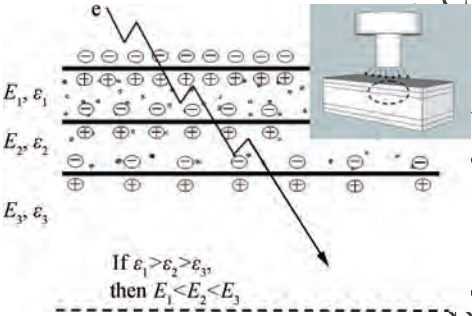


图 8 电荷在多层复合材料中运动的示意图

Fig. 8 Schematic diagram of charge motion in multilayer composites

2.6 五层纳米 SiO₂-Al₂O₃/PI 复合薄膜的介电强度

图 9 为五层纳米 SiO₂-Al₂O₃/PI 复合薄膜 $A_mA_nPA_nA_m$ 的介电强度。可以发现, $A_{20}A_{28}PA_{28}A_{20}$ 的介电强度最大(302.3 kV/mm), $A_{20}A_{28}PA_{28}A_{20}$ 、 $A_{24}A_{24}PA_{24}A_{24}$ 、 $A_{28}A_{20}PA_{20}A_{28}$ 及 $A_{32}A_{16}PA_{16}A_{32}$ 试样的介电强度依次降低,即试样的介电强度随外层掺杂质量分数的增加呈现减小的趋势($A_{16}A_{32}PA_{32}A_{16}$ 除外)。这表明外层对五层 $A_mA_nPA_nA_m$ 材料的介电强度影响较大。这是由于虽然纳米粒子掺杂量的增加可以有效的均化电场,但与此同时,纳米粒子掺杂量的增加也增大了材料的缺陷概率。当场强增大时,大量的带电粒子作用于材料缺陷处,破坏聚合物基体,使其断链形成导

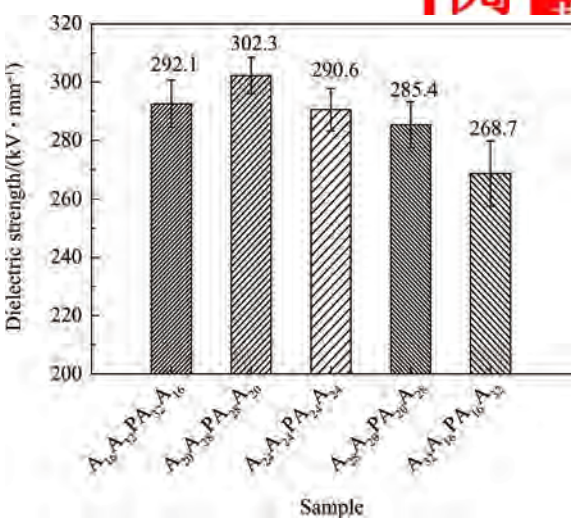


图 9 五层纳米 SiO₂-Al₂O₃/PI 复合薄膜 $A_mA_nPA_nA_m$ 的介电强度
Fig. 9 Dielectric strength of five layer structure nano SiO₂-Al₂O₃/PI composite film $A_mA_nPA_nA_m$

电通路,因此造成材料击穿。而 $A_{16}A_{32}PA_{32}A_{16}$ 试样介电强度稍低于 $A_{20}A_{28}PA_{28}A_{20}$ 试样,这是由于 $A_{16}A_{32}PA_{32}A_{16}$ 试样中次外层掺杂量较大,导致缺陷概率增大,因此介电强度有所降低。这些结果表明,通过外层与次外层纳米复合结构的合理匹配,可以提高复合材料的击穿场强。

2.7 五层纳米 SiO₂-Al₂O₃/PI 复合薄膜的力学性能

图 10 为五层纳米 SiO₂-Al₂O₃/PI 复合薄膜 $A_mA_nPA_nA_m$ 的拉伸强度及断裂伸长率。可以发现,实验所制备的五层复合薄膜均有良好的力学性能(断裂伸长率>40%,拉伸强度>140 MPa),这是由于本实验所采用的中间层是已亚胺化的纯 PI

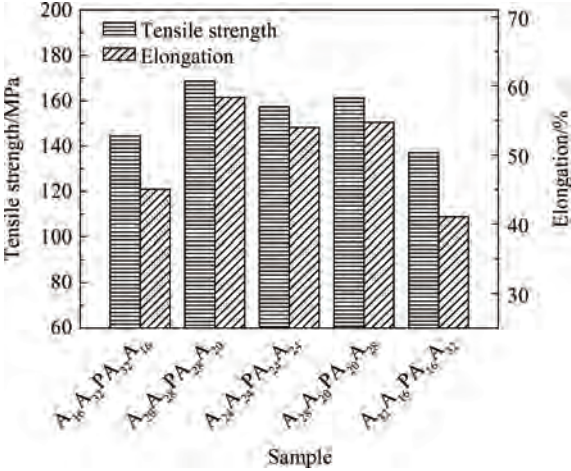


图 10 五层纳米 SiO₂-Al₂O₃/PI 复合薄膜 $A_mA_nPA_nA_m$ 的拉伸强度和断裂伸长率

Fig. 10 Tensile strength and elongation at break of five layer structure nano SiO₂-Al₂O₃/PI composite film $A_mA_nPA_nA_m$

薄膜, 具有优良的力学性能, 因此在复合后, 中间层对复合层起到了良好的补强作用。对比图中数据发现, 相对于外层与次外层掺杂量不变的 A₂₄A₂₄PA₂₄A₂₄ 试样而言, A₁₆A₃₂PA₃₂A₁₆ 和 A₃₂A₁₆PA₁₆A₃₂ 试样力学性能有所降低, 这是由于外层或次外层掺杂量过大导致缺陷概率增大引起的; 而 A₂₀A₂₈PA₂₈A₂₀ 和 A₂₈A₂₀PA₂₀A₂₈ 的拉伸强度和断裂伸长率均有所提高, 其中 A₂₀A₂₈PA₂₈A₂₀ 试样的拉伸强度和断裂伸长率最大, 分别为 167 MPa 和 52%, 这表明通过降低外层或次外层的掺杂量, 即可一定限度的增加材料的力学性能。

3 结 论

采用浸胶法制备了一系列 SiO₂-Al₂O₃/聚酰亚胺(PI)的五层耐电晕薄膜 A_mA_nPA_nA_m, 其中中间层(P)为纯聚酰亚胺(PI)薄膜, 外层(A_m)和次外层(A_n)分别为掺杂不同质量分数的纳米 SiO₂-Al₂O₃/PI 薄膜。

(1) 以多次浸胶的方式成功地制备了五层纳米 SiO₂-Al₂O₃/PI 复合薄膜, 且复合薄膜的各层厚度与设计一致; 所制备五层薄膜的纳米掺杂结构为有机/无机复合结构。

(2) 降低外层的 SiO₂-Al₂O₃ 掺杂量可以有效降低五层纳米 SiO₂-Al₂O₃/PI 复合薄膜的电导。因为外层空间电荷陷阱结构密度越大, 越有利于俘获注入的空间电荷, 所以复合材料受陷载流子密度受外层纳米掺杂量的影响很大。

(3) SiO₂-Al₂O₃ 纳米粒子的保护作用、层间空间电荷电场的阻隔作用和场强分配作用, 共同决定了五层纳米 SiO₂-Al₂O₃/PI 复合薄膜结构与耐电晕性能的关系, SiO₂-Al₂O₃ 纳米粒子的保护作用是影响复合材料耐电晕性能的主要因素。五层复合薄膜 A₃₂A₁₆PA₁₆A₃₂ 的耐电晕寿命最大, 为 23.4 h。

(4) 在一定 SiO₂-Al₂O₃ 掺杂量范围内, 五层纳米 SiO₂-Al₂O₃/PI 复合薄膜的介电强度随外层掺杂质量分数的增加呈现减小的趋势, 五层复合薄膜 A₂₀A₂₈PA₂₈A₂₀ 的介电强度最大, 为 302.3 kV/mm。

(5) 通过对五层纳米 SiO₂-Al₂O₃/PI 复合薄膜结构的设计, 可以在兼顾材料力学性能的同时, 提高材料的耐电晕寿命和介电强度。结果表明五层复合结构为 A₂₈A₂₀PA₂₀A₂₈ 的复合薄膜综合性能最优。

参考文献:

[1] WANG P, CAVALLINI A, MONTANARI G, et al. Effect of rise time on PD pulse features under repetitive square wave voltages[J]. IEEE Transactions on Dielectrics and Electrical Insulation, 2013, 20(1): 245-254.

[2] LISTWAN J, PIENKOWSKI K. Field-oriented control of five-phase induction motor with open-end stator winding[J]. Archives of Electrical Engineering, 2016, 65(3): 395-410.

[3] 刘洋, 吴广宁, 高国强, 等. 方波脉冲下纳米氧化硅掺杂对聚酰亚胺绝缘性能的影响[J]. 高压电器, 2016, 52(1): 73-78.

LIU Y, WU G N, GAO G Q, et al. Influences of nano silica on the insulating property of polyimide under the square impulse stress[J]. High Voltage Apparatus, 2016, 52(1): 73-78 (in Chinese).

[4] 崔晓萍, 朱光明, 刘文元. 纳米 Al₂O₃/聚酰亚胺薄膜的介电与力学性能[J]. 复合材料学报, 2016, 33(11): 2419-2425.

CUI X P, ZHU G M, LIU W Y. Dielectric and mechanical properties of nano Al₂O₃/polyimide composite films[J]. Acta Materiae Compositae Sinica, 2016, 33(11): 2419-2425 (in Chinese).

[5] 李鸿岩, 郭磊, 刘斌, 等. 聚酰亚胺/纳米 Al₂O₃ 复合薄膜的介电性能[J]. 中国电机工程学报, 2006, 26(20): 166-170.

LI H Y, GUO L, LIU B, et al. The dielectric properties of polyimide/nano-Al₂O₃ composites films[J]. Proceedings of the Chinese Society for Electrical Engineering, 2006, 26(20): 166-170 (in Chinese).

[6] 冯宇, 殷景华, 陈明华, 等. 聚酰亚胺/TiO₂ 纳米杂化薄膜耐电晕性能的研究[J]. 中国电机工程学报, 2013, 33(22): 142-146.

FENG Y, YIN J H, CHEN M H, et al. Study on corona-resistance of the polyimide/nano-TiO₂ hybrid films [J]. Proceedings of the Chinese Society for Electrical Engineering, 2013, 33(22): 142-146 (in Chinese).

[7] 吕静, 党智敏. 低热膨胀系数纳米碳化硅/聚酰亚胺复合薄膜的制备与性能[J]. 复合材料学报, 2011, 28(5): 41-45.

LV J, DANG Z M. Preparation and properties of nano SiC/polimide composite films with low thermal expansion characteristic[J]. Acta Materiae Compositae Sinica, 2011, 28(5): 41-45 (in Chinese).

[8] 吴再辉, 秦珊, 白帆, 等. 阻抗渐变高介电钛酸钡/聚酰亚胺复合薄膜的设计与制备[J]. 复合材料学报, 2016, 33(12): 2712-2717.

WU Z H, QIN S, BAI F, et al. Design and fabrication of high-dielectric BaTiO₃/polyimide composite film with impedance gradient[J]. Acta Materiae Compositae Sinica, 2016, 33(12): 2712-2717 (in Chinese).

[9] 范勇, 张洪亮, 杨瑞霄, 等. 三层复合 PI 薄膜厚度比对其电

- 导特性的影响[J]. 哈尔滨理工大学学报, 2013, 18(2): 21-24.
- FAN Y, ZHANG H L, YANG R X, et al. The influence of thickness ratio of three-layer PI composite films on conductance property[J]. Journal of Harbin University of Science and Technology, 2013, 18(2): 21-24 (in Chinese).
- [10] 王志强, 殷景华, 夏旭, 等. 三明治结构聚酰亚胺/SiO₂ 纳米复合薄膜电学性能研究[J]. 绝缘材料, 2017, 50(3): 23-27.
- WANG Z Q, YIN J H, XIA X, et al. Electrical properties of sandwich-structured PI/SiO₂ nano-composite films [J]. Insulating Materials, 2017, 50(3): 23-27 (in Chinese).
- [11] 任粒, 查俊伟, 王思蛟, 等. 具有多层结构的聚合物复合薄膜的介电和磁性能[J]. 复合材料学报, 2016, 33(6): 1186-1191.
- REN L, ZHA J W, WANG S J, et al. Dielectric and magnetic properties of polymer composite films with multilayered structure[J]. Acta Materiae Compositae Sinica, 2016, 33(6): 1186-1191 (in Chinese).
- [12] LIU C Y, ZHENG X Q, PENG P. The nonlinear conductivity experiment and mechanism analysis of modified polyimide (PI) composite materials with inorganic filler[J]. IEEE Transactions on Plasma Science, 2015, 43(10): 3727-3733.
- [13] DIAHAM S, LOCATELLI M L. Space-charge-limited currents in polyimide films[J]. Applied Physics Letters, 2012, 101(24): 409-430.
- [14] 张沛红, 李刚, 盖凌云, 等. 聚酰亚胺薄膜的高场电导特性[J]. 材料研究学报, 2006, 20(5): 465-468.
- ZHANG P H, LI G, GAI L Y, et al. High-field conduction current characteristics of polyimide film[J]. Chinese Journal of Materials Research, 2006, 20(5): 465-468 (in Chinese).
- [15] 雷清泉, 石林爽, 田付强, 等. 电晕老化前后 100HN 和 100CR 聚酰亚胺薄膜的电导电流特性实验研究[J]. 中国电机工程学报, 2010, 30(13): 109-114.
- LEI Q Q, SHI L S, TIAN F Q, et al. Experimental research on conduction current characteristics of 100HN and 100CR polyimide film before and after corona aging[J]. Proceedings of the Chinese Society for Electrical Engineering, 2010, 30(13): 109-114 (in Chinese).
- [16] TANG Z C W, SUN L L, LI B, et al. Structurally induced dielectric constant promotion and loss suppression for poly(vinylidene fluoride) nanocomposites[J]. Macromolecular Materials and Engineering, 2012, 297(5): 420-426.
- [17] 刘君, 吴广宁, 周凯, 等. 基于电声脉冲法的空间电荷测量装置[J]. 高电压技术, 2009, 35(3): 607-612.
- LIU J, WU G N, ZHOU K, et al. Space charge measurement device based on PEA method[J]. High Voltage Engineering, 2009, 35(3): 607-612 (in Chinese).
- [18] LEWIS T J. Interfaces are the dominant feature of dielectrics at the nanometric level[J]. IEEE Transactions on Dielectrics and Electrical Insulation, 2004, 11(5): 739-753.
- [19] LEWIS T J. Interfaces: Nanometric dielectrics[J]. Journal of Physics D: Applied Physics, 2005, 38(2): 202-212.
- [20] 陈昊, 袁勇, 杨瑞宵, 等. 聚酰亚胺薄膜绝缘材料耐电晕机理研究[J]. 电机与控制学报, 2013, 17(5): 28-31.
- CHEN H, FAN Y, YANG R X, et al. Study on the corona-resistance mechanism of the polyimide films[J]. Electric Machines and Control, 2013, 17(5): 28-31 (in Chinese).

聚乙烯醇-聚吡咯复合纳米纤维的
制备及其导电性能

于万永, 赵磊, 王宁, 李春蕾, 高凯, 张兴祥*

(天津工业大学 材料科学与工程学院 天津市先进纤维与储能技术重点实验室, 天津 300387)

摘要: 利用化学氧化法制备出导电聚吡咯(PPy), 与聚乙烯醇(PVA)共混后, 采用静电纺丝技术制备 PVA-PPy 纳米共混纤维, 随后加入对甲苯磺酸钠(TSNa)、十二烷基磺酸钠(DSNa)、十二烷基苯磺酸钠(DBSNa)和磺基琥珀酸二乙基己酯钠(DEHS)等不同掺杂剂改变纤维的结构和性能, 采用 SEM、TGA 和四探针测试仪检测了纳米纤维的形貌、热稳定性和导电性能。结果表明, 掺杂剂、PPy 制备技术及聚合物添加剂对 PPy 的形貌、热稳定性和导电性能有很大影响。纳米纤维的电导率远远高于用同样掺杂剂所制备的 PVA-PPy 薄膜和 PPy 粉末, 四种纳米纤维中 DEHS 掺杂 PVA-PPy 纳米纤维的电导率最高, 可达 26.64 S/cm。

关键词: 聚吡咯(PPy); 聚乙烯醇(PVA); 静电纺丝; 纳米纤维; 掺杂; 电导率

中图分类号: TB332 **文献标志码:** A **文章编号:** 1000-3851(2018)05-1059-07

Fabrication and conductive properties of polyvinyl alcohol-polypyrrole
composite nano fibers

YU Wanyong, ZHAO Lei, WANG Ning, LI Chunlei, GAO Kai, ZHANG Xingxiang*

(Tianjin Municipal Key Lab of Fiber Modification and Functional Fibers, Institute of Functional Fibers,
School of Materials Science and Engineering, Tianjin Polytechnic University, Tianjin 300387, China)

Abstract: Polypyrrole (PPy) was synthesized by chemical oxidation methods in the presence of toluene sulfonate (TSNa), dodecyl sulfonic acid sodium salt (DSNa), dodecyl-benzene sulfonic acid sodium salt (DBSNa) and di-(2-ethylhexyl) sulfosuccinate sodium salt (DEHS), and then PPy was mixed with polyvinyl alcohol (PVA). PVA-PPy composite nano fibers were prepared via electrospinning. The microstructure, thermal stability and conductivity properties were investigated using SEM, TGA and four-probe tester. The results show that dopants, PPy preparation technology and polymer additives have a great influence on the electrical properties of PPy. The conductivity of nanofibers is much higher than the obtained PVA-PPy films and PPy powders with the same dopant. The conductivity of DEHS doped PVA-PPy/PVA-PPy nanofibers is highest among all nanofibers, which reaches to 26.64 S/cm.

Keywords: polypyrrole(PPy); polyvinyl alcohol(PVA); electrospinning; nanofiber; dope; conductivity

导电聚合物的发现改变了人们认为聚合物不能导电的观念, 并成为研究热点。在导电聚合物中, 聚吡咯(PPy)由于易于合成、环境稳定性好等优点被广泛研究^[1], 同时还由于其拥有良好的物理化学性能及电化学性能, 在电池、电磁屏蔽材料和微电容器等方面有广泛的应用^[2-4]。然而传统方法合成

出来的 PPy 具有不溶和不熔等缺点, 使 PPy 的加工性很差, 限制了 PPy 在很多领域的应用。近十几年, 随着材料制备技术, 尤其是低维纳米技术的不断发展, 零维、一维、二维纳米材料的制备受到越来越广泛的关注, 人们开展了大量对导电聚合物纳米材料(纳米管和纳米线)的研究, 这主要

收稿日期: 2017-05-05; 录用日期: 2017-09-18; 网络出版时间: 2017-09-26 07:02

网络出版地址: <https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20170926.001>

基金项目: 天津市教育委员会基金(SB20080018); 天津工业大学研究生科技创新项目(12109)

通讯作者: 张兴祥, 教授, 博士生导师, 研究方向为功能材料及智能材料的合成与应用 E-mail: zhangpolyu@aliyun.com

引用格式: 于万永, 赵磊, 王宁, 等. 聚乙烯醇-聚吡咯复合纳米纤维的制备及其导电性能[J]. 复合材料学报, 2018, 35(5): 1059-1065.

YU Wanyong, ZHAO Lei, WANG Ning, et al. Fabrication and conductive properties of polyvinyl alcohol-polypyrrole composite nano fibers[J]. Acta Materiae Compositae Sinica, 2018, 35(5): 1059-1065 (in Chinese).

由于导电聚合物纳米材料拥有纳米尺寸效应和高比表面积效果，同时也拥有导电聚合物光、电、磁等一系列性质。近几年，越来越多的报道涉及到 PPy 微纳米线的制备和应用，但大部分都是通过模板法制备而成^[5-8]，这种方法虽然可以制得特定形貌的产物，但是所制得的产物大多受到模板的限制，有关直接制备 PPy 纳米纤维的研究报道很少。

本研究采用低温化学氧化法制备出不同掺杂剂掺杂的 PPy，与聚乙烯醇(PVA)共混后，利用静电纺丝技术制备 PVA-PPy 共混纳米纤维，并主要研究了纤维的形貌、热稳定性及导电性能。

1 实验材料及方法

1.1 原材料

吡咯(Pyrrole, 98%, Sigma-Aldrich)，使用前减压蒸馏；过硫酸铵(APS)；对甲苯磺酸钠(TSNa)；十二烷基磺酸钠(DSNa)；十二烷基苯磺酸钠(DBSNa)；磺基琥珀酸二乙基己酯钠(DEHS)；聚乙烯醇(PVA，平均聚合度为 1750±50，天津光复精细化工研究所)；二氯乙酸(DCAA，99%)。不同掺杂剂的化学结构式如图 1 所示。

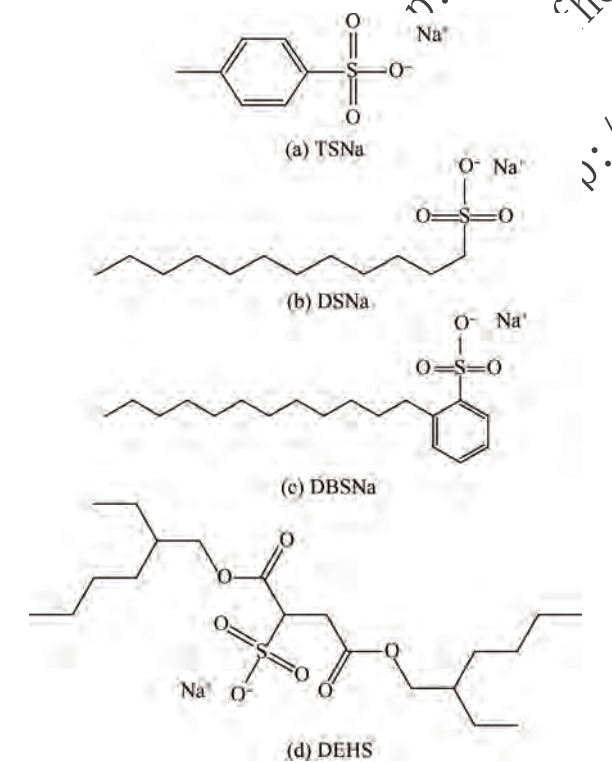


图 1 不同掺杂剂的化学结构式

Fig. 1 Chemical structures of different dopants

1.2 掺杂态 PVA-PPy 纳米纤维的制备与表征

将吡咯分别与掺杂剂 TSNa、DSNa、DBSNa、及 DEHS 以 2 : 1 的摩尔比混合后溶于含 20% (体积比)乙醇的水溶液中以降低冰点，机械搅拌，同时缓慢将 10 mL 浓度为 2 mol/L 的 APS 溶液滴加进反应体系中，继续在-10℃下搅拌 24 h，然后用蒸馏水洗涤、抽滤，得到黑色粉末。未掺杂的 PPy 用同样方法制备。

将所制得的掺杂态 PPy 溶于 DCAA，配成浓度为 12wt% 的纺丝溶液，与等量 10wt% 的 PVA 水溶液共混之后进行纺丝，纺丝溶液具体组成见表 1。纺丝温度为 40℃，电压为 25 kV，与高压电源正极相连的喷丝孔直径为 0.8 mm，覆盖铝箔的接收板与高压电源负极相连，接收距离为 15 cm，纺丝速度为 1.224 mL/h。最后得到 TSNa、DSNa、DBSNa、DEHS 掺杂 PVA-PPy 纳米纤维。为了对比，纯 PPy 纤维也利用同样方法在同样条件下制得。

利用日本日立公司的 Hitachi S-4800 型场发射扫描电子显微镜观察 PVA 纳米纤维及 TSNa、DSNa、DBSNa 分别掺杂 PVA-PPy 纳米纤维的形貌。使用 STA409 PC/PG 型 TG-DTA 联用热分析仪对纳米纤维的热稳定性进行了研究。

利用 RTS-8 型双电测四探针测试仪对纳米纤维的导电性能进行了研究。测试之前，纤维毡样品放置于绝缘基底之上，选择合适的电流量程，每个样品测试 10 次，取其平均值。

表 1 纺丝混合溶液的组成

Table 1 Composition of the spinning mixed solution

Number	Dopant	PPy solution concentration/wt% (Composition A)	PVA solution concentration/wt% (Composition B)
a	—	—	10
b	TSNa	10	10
c	DSNa	10	10
d	DBSNa	10	10
e	DEHS	10	10

2 结果与讨论

2.1 掺杂态 PVA-PPy 纳米纤维形貌表征

图 2 是纯 PPy 溶液和 PVA-PPy 经过静电纺丝制得产物的 SEM 图像。可知，未添加 PVA 的 PPy 溶液成纤性很差，产物形貌主要是由纳米粒子堆积而成，而加入 PVA 后能够得到直径及分布均匀的

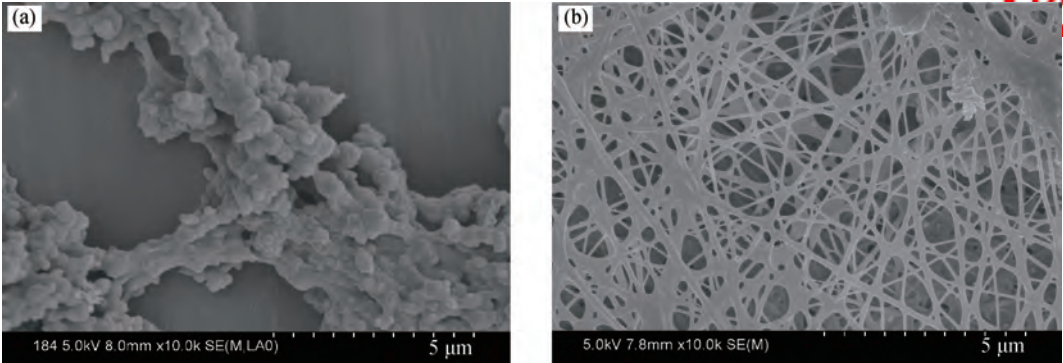


图 2 通过静电纺丝制得的掺杂态 PPy(a)与 PVA-PPy(b)产物 SEM 图像
Fig. 2 SEM images of electro-spun products of doped PPy (a) and PVA-PPy (b)

网状纤维结构，因此 PVA 的加入使 PPy 溶液能够利用静电纺丝技术进行加工。这与文献报道的在 PPy 中加入高聚物能明显改善 PPy 的加工性和性

能的结论一致^[9]。
图 3 是纯 PVA 纤维和不同掺杂剂掺杂 PVA-PPy 纳米纤维的 SEM 图像。可知，PVA-PPy 纳米

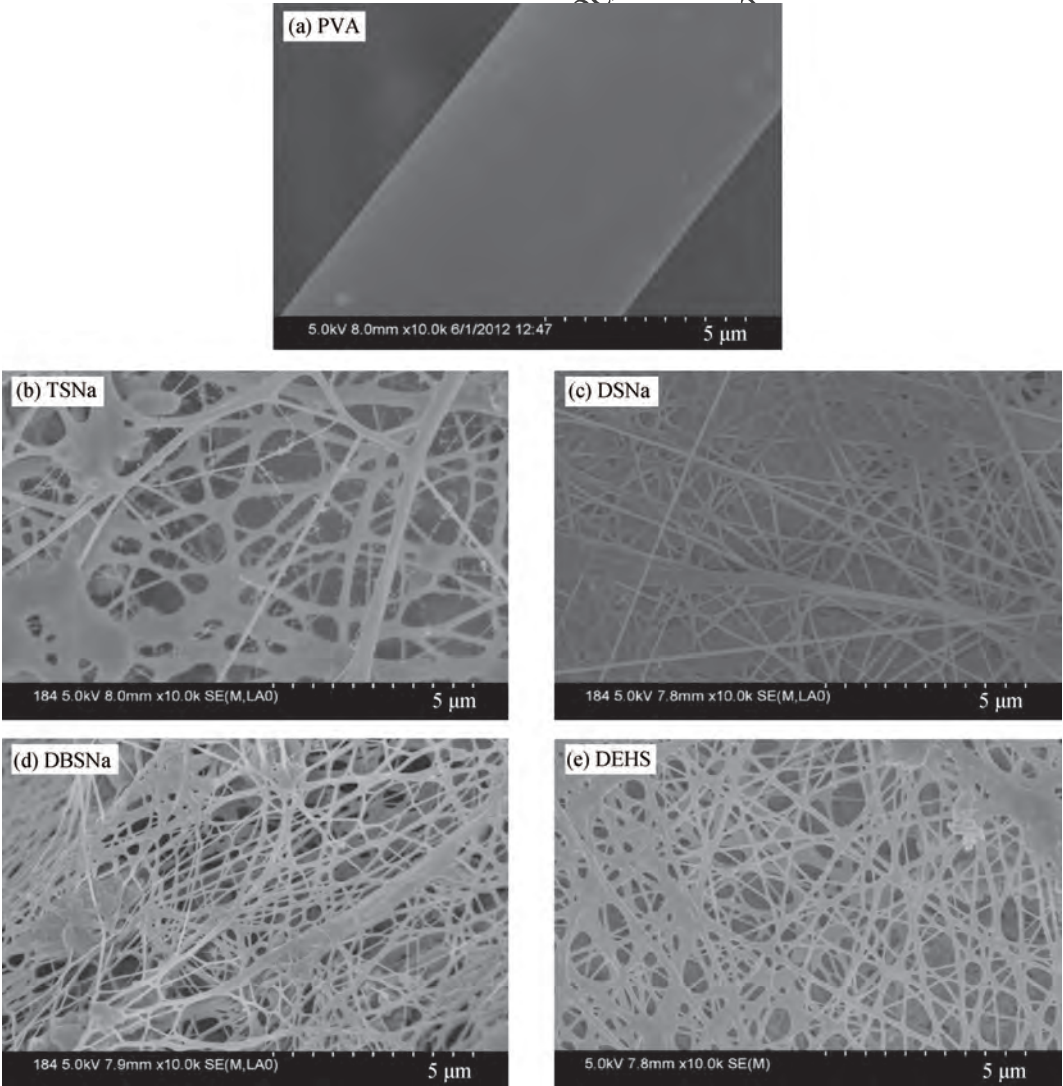


图 3 PVA 纤维及不同掺杂剂掺杂 PVA-PPy 纳米纤维的 SEM 图像
Fig. 3 SEM images of PVA fibers and different dopants doped PVA-PPy nanofibers

纤维呈现致密的无序杂乱分布状态,并且纤维与纤维之间有一些粘连。纯 PVA 纤维表面相当光滑,其直径也远远大于 PVA-PPy 纳米纤维,约为 $6\text{ }\mu\text{m}$,已远远超出了纳米纤维尺寸,而 PVA-PPy 纳米纤维的直径在 $50\sim 170\text{ nm}$ 范围内。与 PVA 纤维相比,复合纳米纤维的表面也不如 PVA 纤维光滑,尤其是 TSNa 掺杂的 PVA-PPy 纳米纤维(图 3(b))中可以看到一些类液滴结构出现在纤维表面。纤维的直径依赖于纺丝溶液的表面张力、静电纺过程中的流速和溶液的电导率^[10]。因此,所得到的更细、表面更粗糙的纤维可能是由于复合纺丝溶液与 PVA 溶液相比,具有更小的表面张力而导致纺丝液滴的比表面积降低,改变了射流的状态。同时由于磺酸盐掺杂 PPy 的存在,提高了纺丝溶液的电导率和用于牵伸静电纺聚合物射流的电场力,使纺丝射流在电场的作用下能够进行充分牵伸和分裂,导致纤维直径大大减小^[11]。另外,纤维比表面积较大、纤维表面较粗糙、纤维表面类液滴结构及杂乱的致密纤维毡网络结构都有助于形成一个矩阵纳米结构,这有利于为材料提供一个更好的导电通路或提高 PPy 分子沿纤维表面或内部的载流子迁移效率,从而有可能改善材料的导电性能。

TSNa 掺杂 PVA-PPy 纳米纤维表面有很多的珠粒结构,并且其直径也是复合纳米纤维中最大的,大约有 170 nm 左右。通常珠粒的形成可以通过向聚合物溶液中加入少量的盐而得到抑制^[12]。研究发现,DSNa、DBSNa、DEHS 掺杂 PVA-PPy 纳米纤维的表面较光滑,并且纤维直径也较小,约为 $50\sim 80\text{ nm}$ 左右。这是由于这三种掺杂剂拥有长的分子链而使掺杂程度较 TSNa 稍高。

2.2 掺杂态 PVA-PPy 纳米纤维热稳定性

图 4 是 PVA 纤维和不同掺杂剂掺杂 PVA-PPy 纳米纤维的热失重曲线。可以看到,所有纳米纤维在 100°C 左右有轻微的失重,此为吸附水分的脱附引起的。纯 PVA 纤维在 222.3°C 失重约为 10% ,而掺杂态 PVA-PPy 纳米纤维在 $160\sim 190^\circ\text{C}$ 左右失重约为 10% 。同时,当温度升至 800°C 时,PVA 纤维和 DSNa 掺杂 PVA-PPy 纳米纤维基本分解完全,而 TSNa、DBSNa、DEHS 掺杂 PVA-PPy 纳米纤维的残留量还在 20% 以上,高于 PPy/氧化石墨复合材料的分解温度^[13]。此

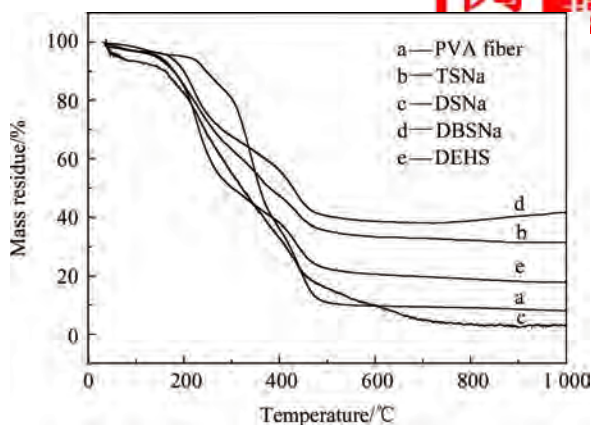


图 4 PVA 纤维及掺杂态 PVA-PPy 纳米纤维的 TG 曲线

Fig. 4 TG curves of PVA fibers and the doped PVA-PPy nanofibers

外,还可以看到,掺杂态 PVA-PPy 纳米纤维的分解速率比 PVA 纤维的分解速率慢,说明掺杂态 PVA-PPy 纳米纤维的结构不够均一,这不仅由于纳米纤维中含有多种组分所致,还可能由于 PPy 分子结构组成均一性不够好所致。热失重结果也表明掺杂态 PVA-PPy 纳米纤维的热稳定性稍差于纯 PVA 纤维,这可能是由于均一 PVA 纤维中强烈的分子间氢键作用,而共混纳米纤维中只含有少量的氢键作用。

另外,四种掺杂态 PVA-PPy 纳米纤维中,DEHS 掺杂 PVA-PPy 纳米纤维在 190.4°C 开始分解,另外三种纳米纤维的起始分解温度较低,表明在这四种磺酸盐中使用 DEHS 能够获得热稳定性更好的纳米纤维,这可能是由于掺杂阴离子之间的交联以及另外三种磺酸盐 TSNa、DSNa、DBSNa 具有更低的分解温度,从而产生了复合纳米纤维热稳定性之间的差异。但是所得到的复合纳米纤维的分解温度均低于之前已报道的用 DEHS^[14]、芳环^[15]或混合掺杂剂^[16]掺杂的 PPy 粉末,可能是由于聚合物链中掺杂阴离子自身的降解或聚合物中较低分子量的 PPy 降解引起的。

2.3 掺杂态 PVA-PPy 纳米纤维导电性能

表 2 列出了所制得的 PVA 纤维和掺杂态 PVA-PPy 复合纳米纤维的直径和电导率。可以看出,纯 PVA 纤维毡的电导率仅为 $3.18 \times 10^{-5}\text{ S/cm}$,而 PVA-PPy 复合纳米纤维的电导率介于 $3\sim 26\text{ S/cm}$ 之间,超过 PVA 纤维至少 5 个数量级左右,这除了归因于本征态导电聚合物高的导电性外,静电纺丝过程中的分子取向也可能起到了很

表 2 掺杂剂对 PVA-PPy 纳米纤维毡的尺寸、热稳定和电导率的影响

Table 2 Influence of dopants to the diameter, thermal stability and electrical conductivity of PVA-PPy nanofibrous mat

Sample No.	Sample	Average diameter of fibers/nm	T _i /℃	T _p /℃	Conductivity/(S·cm ⁻¹)
PVA fiber	PVA fibers	6000	222.3	336.3	3.18×10 ⁻⁵
TSNa	TSNa-PVA-PPy nanofibers	171	161.3	202.0	7.68
DSNa	DSNa-PVA-PPy nanofibers	52	181.9	238.0	3.09
DBSNa	DBSNa-PVA-PPy nanofibers	84	183.8	222.7	22.82
DEHS	DEHS-PVA-PPy nanofibers	80	203.6	229.5	26.64

Notes: T_i— Initial temperature of thermal decomposition; T_p— Peak temperature of thermal decomposition.

大作用^[17]。

图 5 是 TSNa、DSNa、DBSNa、DEHS 掺杂 PPy 粉末与相应掺杂剂掺杂的 PVA-PPy 膜及 PVA-PPy 复合纳米纤维的电导率对比。可以看出，PPy 与 PVA 复合后所形成的薄膜电导率与 PPy 粉末电导率相差不大，而掺杂态 PVA-PPy 复合纳米纤维电导率远远高于 PPy 粉末和 PVA-PPy 薄膜的电导率，即所制得的纳米纤维的导电性能与 PPy 粉末和 PVA-PPy 薄膜相比提高很多，同时纳米纤维的电导率也高于之前文献中报道的 PPy 薄膜（~（7±3）S/cm）和 PPy-聚合物共混纳米纤维（~0.5 S/cm）^[18-19]，说明静电纺丝工艺条件和所制得的纳米纤维的特殊结构对导电聚合物的性能有很大影响，纳米纤维电导率远远高于粉末和薄膜的。理解为溶液在电场中拉伸取向后分子链的有序排列导致分子链间电导率有所提高^[20]。另外也可以解释为，在导电聚合物分子中存在着电导率很低的无定形“海洋”和高电导率的小岛^[21-22]（如图 6 所示）。静电纺丝过程中随着导电聚合物分子发生取向以及形成超细纤维，“小岛”彼此之间的距离与初始游离态相比有所减小，提高了电子传输效率，使材料电导率与无定形粉末及薄膜相比有所增大，也说明了

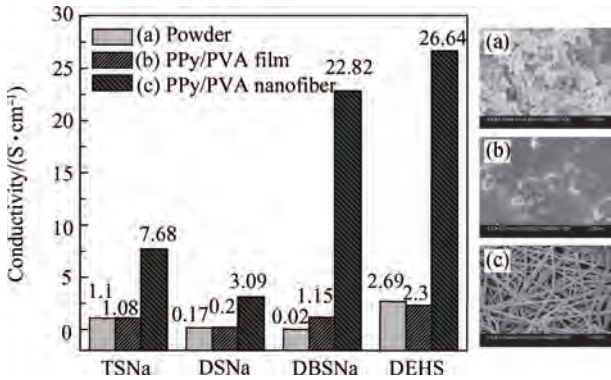


图 5 不同掺杂剂掺杂 PPy 粉末及 PVA-PPy 薄膜、PVA-PPy 纳米纤维的电导率

Fig. 5 Conductivity of the doped PPy powder and PVA-PPy film, PVA-PPy nanofiber

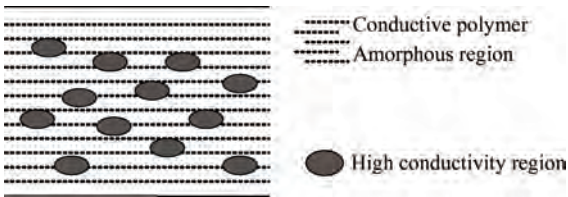


图 6 导电聚合物分子内部模型

Fig. 6 Internal model of the conducting polymer molecules

之前所述的分子取向对材料导电性的影响。然而，利用静电纺丝技术所制得的 PPy 复合纳米纤维的电导率均低于 Foroughi 等^[23]利用湿法纺丝所制得的 DEHS 掺杂 PPy 纤维（30 S/cm），这主要可能由于绝缘物质 PVA 的混入对 PPy 分子之间的导电通路产生了一定的影响，使纳米纤维的电导率不能达到很高。然而本研究中静电纺 PPy 得到的产物电导率仅为 0.419 S/cm，与 PPy 粉末相近，说明未加入聚合物添加剂的 PPy 经过静电喷射出来也只是粉末的聚集状态，而未形成纤维，因此电导率很低。以上讨论表明了导电聚合物材料的制备技术和聚合物添加剂对导电材料的加工性能和导电性能有很大影响。

从表 2 中也可以看到，随着纳米纤维直径的减小，其电导率增大，这大致与之前的讨论相符。同时，DEHS 掺杂 PVA-PPy 纳米纤维的电导率是掺杂态 PVA-PPy 复合纳米纤维中最大的，为 26.64 S/cm，这可能是由于 DEHS 的分子结构较大，并且无刚性苯环之类的结构，有利于在 PPy 分子间形成交联网络结构，提高电荷在分子间的传递，从而拥有最佳的导电性。更重要的是在静电纺丝过程中纤维的牵伸使 PPy 分子沿着纤维轴方向发生取向，因此增加了电荷的载流子迁移率^[24-25]。PPy 分子链包含着各种类型的无序结构，这在一定程度上会影响电荷的载流子传输效率，最终影响材料的导电性。因此，有可能通过改变在聚合过程中引入的阴离子表面活性剂而改变由 PPy 链所形成

的导电网络结构^[26]。

图7是吡咯聚合时间对PVA-PPy纳米纤维电导率的影响。可以看到,吡咯聚合时间对纳米复合纤维的电导率影响较大,整体上纳米复合纤维的电导率随聚合时间的延长而增大,但是当聚合达到一定时间后,纳米纤维的电导率基本保持不变,甚至有下降的趋势,当反应时间为24 h时,电导率达到最高值,原因可能是低温下,PPy分子链排列比较规整,聚合物中缺陷结构含量少,载流子迁移率高,因此在24 h内吡咯单体已充分参与反应,聚合和掺杂较完全,产物的共轭链较长,链缺陷少,很快达到电导率最高值。随着反应时间继续延长,链转移、吡咯环局部过氧化等副反应也随之增加,链的有序性及共轭度下降,材料电导率下降,表明吡咯合成条件对PPy材料的导电性有一定的影响,与之前文献报道有类似结果^[27]。

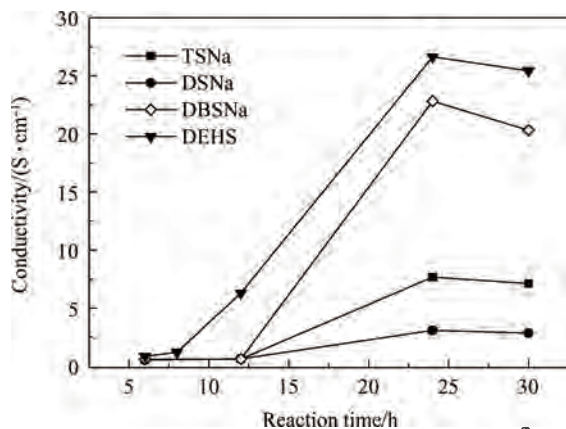


图7 吡咯聚合时间对PVA-PPy复合纳米纤维电导率的影响

Fig. 7 Influence of the polymerization time on the conductivity of PVA-PPy composite nanofibers

3 结论

(1) 聚乙烯醇(PVA)的加入可以改善聚吡咯(PPy)的加工性能,使之能运用静电纺丝技术制备PVA-PPy纳米纤维。

(2) 所制得的掺杂态PVA-PPy纳米纤维无序的致密网络结构,纤维表面比较光滑。纳米纤维直径在50~170 nm之间。

(3) 共混纳米纤维虽然热稳定性均低于PVA纤维,但其电导率却远远高于纯PVA纤维、PPy粉末及同样掺杂剂掺杂条件下PVA-PPy薄膜的电导率,说明PPy分子在静电纺丝过程中的取向对于PPy的电导率影响很大。

(4) 在四种掺杂剂中,由于磺基琥珀酸二乙基

己酯钠(DEHS)具有柔性的长分子链而使所制备的PVA-PPy纳米纤维的电导率高于其他磺酸盐掺杂剂,可达26.64 S/cm。

(5) 吡咯聚合时间对所制得的PVA-PPy纳米纤维电导率影响较大,总体上吡咯聚合时间达到24 h左右时所制得的共混纳米纤维电导率最大,导电性能最好。随着时间延长,复合纳米纤维的导电性能有下降的趋势。

参考文献:

- [1] LONG Y Z, LI M M, GU C Z, et al. Recent advances in synthesis, physical properties and applications of conducting polymer nanotubes and nanofibers[J]. Progress in Polymer Science, 2011, 36(10): 1415-1442.
- [2] JONG-HUY K, SHARMA A K, YONG-SUNG L. Synthesis of polypyrrole and carbon nano-fiber composite for the electrode of electrochemical capacitors[J]. Materials Letters, 2006, 60 (13-14): 1697-1701.
- [3] HACARLIOGLU P, TOPPARE L, YILMAZ L. Polycarbonate-polypyrrole mixed matrix gas separation membranes [J]. Journal of Membrane Science, 2003, 225(1-2): 51-62.
- [4] YAVUZ G, MANOJ K R, ALDISSI M, et al. Polypyrrole composites for shielding applications[J]. Synthetic Metals, 2005, 151(3): 211-217.
- [5] LIU L, ZHAO C J, ZHAO Y M, et al. Characteristics of polypyrrole (PPy) nano-tubules made by templated ac electropolymerization[J]. European Polymer Journal, 2005, 41(9): 2117-2121.
- [6] KIM B H, PARK D H, JOO J, et al. Synthesis, characteristics, and field emission of doped and de-doped polypyrrole, polyaniline, poly(3, 4-ethylenedioxythiophene) nanotubes and nanowires [J]. Synthetic Metals, 2005, 150 (3): 279-284.
- [7] WEI M, LU Y. Templating fabrication of polypyrrole nanorods/nanofibers[J]. Synthetic Metals, 2009, 159(11): 1061-1066.
- [8] YANG X M, LIANG L. Polypyrrole nanofibers synthesized via reactive template approach and their NH₃ gas sensitivity [J]. Synthetic Metals, 2010, 160(11-12): 1365-1367.
- [9] KANG H C, GECKELER K E. Enhanced electrical conductivity of polypyrrole prepared by chemical oxidative polymerization: Effect of the preparation technique and polymer additive[J]. Polymer, 2000, 41(18): 6931-6934.
- [10] LI D, XIA Y N. Electrospinning of nanofibers: Reinventing the wheel? [J]. Advanced Materials, 2004, 16 (14): 1151-1170.
- [11] BARAKAT N M, MUZAFAR A K, FAHEEM A S, et al. Spider-net within the N6, PVA and PU electrospun nanofiber

- mats using salt addition: Novel strategy in the electrospinning process[J]. *Polymer*, 2009, 50(18): 4389-4396.
- [12] DONG H, JONES W E. Preparation of submicron polypyrrole/poly(methyl methacrylate) coaxial fibers and conversion to polypyrrole tubes and carbon tubes[J]. *Langmuir*, 2006, 22(6): 11384-11387.
- [13] 付长璟, 李爽, 宋春来, 等. 聚吡咯/氧化石墨复合材料的制备及其电容性能[J]. *复合材料学报*, 2016, 33(3): 572-579. FU C J, LI S, SONG C L, et al. Preparation of polypyrrole/graphite oxide composite and its capacitive properties[J]. *Acta Materiae Compositae Sinica*, 2016, 33(3): 572-579 (in Chinese).
- [14] OH E J, JANG K, MACDIARMID A G. High molecular weight soluble polypyrrole[J]. *Synthetic Metals*, 2001, 125(3): 267-272.
- [15] THIÉBLEMONT J C, PLANCHE M F, PETRESCU C, et al. Stability of chemically synthesized polypyrrole films[J]. *Synthetic Metals*, 1993, 59(1): 81-96.
- [16] OH E J, JANG K S, SUH J S, et al. Synthesis and characteristics of soluble polypyrroles with mixed dopants[J]. *Molecular Crystals and Liquid Crystals Science and Technology Section A: Molecular Crystals and Liquid Crystals*, 1999, 337(1): 101-104.
- [17] KANG T S, SOONG W, JOO J, et al. Electrically conducting polypyrrole fibers spun by electrospinning[J]. *Synthetic Metals*, 2005, 153(1-3): 61-64.
- [18] HUANG K, WAN M X, LONG C Z, et al. Multi-functional polypyrrole nanofibers via a functional dopant-introduced process[J]. *Synthetic Metals*, 2005, 155(3): 495-500.
- [19] FOROUGHI J, GEOFFREY M S, WALLACE G G. High strain electromechanical actuators based on electrodeposited polypyrrole doped with di-(2-ethylhexyl) sulfosuccinate[J]. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 2011, 155(1): 278-284.
- [20] WAN M X. Studies on enhanced conductivity of stretched conducting polymers[J]. *Chinese Journal of Polymer Science*, 1995, 13(1): 1-6.
- [21] MITCHELL G R, GERI A. Molecular organisation of electrochemically prepared conducting polypyrrole films[J]. *Journal of Physics D: Applied Physics*, 1987, 20(11): 1346.
- [22] KAISER A B. Systematic conductivity behavior in conducting polymers: Effects of heterogeneous disorder[J]. *Advanced Materials*, 2001, 13(12-13): 927-941.
- [23] FOROUGHI J, SPINKS G M, WALLACE G G. Effect of synthesis conditions on the properties of wet spun polypyrrole fibres[J]. *Synthetic Metals*, 2009, 159(17-18): 1837-1843.
- [24] LI N, BABEL A, JENEKHE S, et al. Nanofibers of conjugated polymers prepared by electrospinning with a two-capillary spinneret[J]. *Advanced Materials*, 2004, 16(22): 2062-2066.
- [25] WEI Q, LEE J, KANG B W, et al. Preparation of core-sheath nanofibers from conducting polymer blends[J]. *Macromolecular Rapid Communications*, 2005, 26(14): 1127-1132.
- [26] OMASTOVÁ M, TRCHOVÁ M, JANA K, et al. Synthesis and structural study of polypyrroles prepared in the presence of surfactants[J]. *Synthetic Metals*, 2003, 138(3-4): 447-455.
- [27] MUOI T, TSUNG Y W, TZ-BANG D. Synthesis of electrically conductive polypyrrole-polystyrene composites using supercritical carbon dioxide I: Effects of the blending conditions[J]. *European Polymer Journal*, 2003, 39(1): 143-149.

重质粒子/NBR-PVC 微孔阻尼复合材料的 制备及其隔声性能



廖国峰^{1,2}, 蔡俊^{*2}, 傅雅琴^{*1}, 杨易宇², 郁倪帅², 练艺丹²

(1. 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; 2. 上海交通大学 环境科学与工程学院, 上海 200240)

摘要: 为了制备一种轻质高效的隔声材料, 本研究以丁腈橡胶(NBR)和聚氯乙烯(PVC)共混为主体材料, 采用一步模压发泡工艺制备了重质粒子(HMP)/NBR-PVC 微孔阻尼复合材料。通过 SEM、动态力学分析和声阻抗管测试探究了橡塑比对 HMP/NBR-PVC 复合材料泡孔结构、阻尼性能和隔声性能等方面的影响, 并进一步对其隔声机制进行了分析。研究表明: 微孔结构的存在增加了声能量在材料内部传播过程中的衰减, 提高了 HMP/NBR-PVC 复合材料的隔声性能。NBR 与 PVC 质量比为 50:50 的 HMP/NBR-PVC 微孔阻尼复合材料具有良好的泡孔结构、力学性能和阻尼性能, 其隔声指数高达 28.1 dB。这种质轻、质软且易加工的橡塑微孔阻尼复合材料对新型隔声材料开发与应用具有一定的指导意义。

关键词: 丁腈橡胶(NBR); 聚氯乙烯(PVC); 复合材料; 微孔结构; 隔声性能

中图分类号: TB332 **文献标志码:** A **文章编号:** 1000-3851(2018)05-1066-07

Preparation of high-density metal/NBR-PVC microporous damping composite and its sound insulation performance

LIAO Guofeng^{1,2}, CAI Jun^{*2}, FU Yaqin^{*1}, Yang Yinyu², YU Nishuai², LIAN Yidan²

(1. Key Laboratory of Advanced Textile Materials and Manufacturing Technology of Ministry of Education, Zhejiang Sci-Tech University, Hangzhou 310018, China; 2. School of Environmental Science and Engineering, Shanghai Jiao Tong University, Shanghai 200240, China)

Abstract: In order to prepare a light mass and efficient sound insulation composite, the nitrile rubber(NBR) and polyvinyl chloride(PVC) were blended as the main ingredients and the high-density metal particles (HMP)/NBR-PVC microporous damping composite were prepared by one step molding foaming process. The effect of rubber-plastic mass ratio on the cell structure, damping performance and sound insulation performance of composite materials were studied by SEM, dynamic thermomechanical analysis and the impedance tube measurement. The sound insulation mechanism of HMP/NBR-PVC microporous damping composite was further analyzed. The results show that the presence of microporous structure increases the sound energy attenuation during the propagation inside the composite and improves the sound insulation performance of microporous composite material. The HMP/NBR-PVC microporous damping composite with the NBR and PVC mass ratio of 50:50 displays good cell structure, mechanical properties and damping properties. Its sound insulation index is up to 28.1 dB. The rubber-plastic microporous damping composite shows the advantages such as light mass, soft and easy to process. It has guidance for the development and application of new type sound insulation materials.

Keywords: nitrile rubber(NBR); polyvinyl chloride(PVC); composite; microporous structure; sound insulation performance

收稿日期: 2017-05-19; 录用日期: 2017-07-04; 网络出版时间: 2017-08-02 17:16

网络出版地址: <https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20170802.003>

基金项目: 国家自然科学基金(11004133)

通讯作者: 蔡俊, 博士, 副教授, 硕士生导师, 研究方向为环境噪声控制技术和环境功能材料 E-mail: juncai@sjtu.edu.cn

傅雅琴, 博士, 教授, 博士生导师, 研究方向为功能性复合材料及复合材料界面 E-mail: fuyq01@zstu.edu.cn

引用格式: 廖国峰, 蔡俊, 傅雅琴, 等. 重质粒子/NBR-PVC 微孔阻尼复合材料的制备及其隔声性能[J]. 复合材料学报, 2018, 35(5): 1066-1072.

LIAO Guofeng, CAI Jun, FU Yaqin, et al. Preparation of high-density metal/NBR-PVC microporous damping composite and its sound insulation performance[J]. Acta Materiae Compositae Sinica, 2018, 35(5): 1066-1072 (in Chinese).

当前国内外研制的隔声材料主要依靠提高密度与刚度来提高隔声性能^[1-3], 这种材料笨重, 大大限制了加工和使用范围。因此, 人们迫切期待着轻质、易加工的新型声学材料出现, 以满足不同场合的需要。而多孔声学材料具备量轻、质软、易加工等特点, 聚合物发泡材料在降噪领域有很大的潜力^[4-6]。

多孔高分子材料具有质轻和加工性好等优点, 近年来在降噪领域备受关注。Dupere 等^[7]表明多孔材料的隔声性能与泡孔结构、分布、数量等有很大关系; 相关研究发现^[8], 声波在多孔材料内部传播时, 不同相界面声阻抗差异(介质/空气)较大, 延长了声波传播路径, 提高了声能量的损耗。近年来, 国内外学者对丁腈橡胶-聚氯乙烯(NBR-PVC)复合材料的相容性、阻尼、力学及阻燃等性能研究较多^[9-11], 但对于其声学性能方面研究较少。因此, 本文以 NBR 和 PVC 为主要原料, 通过一步模压发泡的方法制备重质金属粒子(HMP)/NBR-PVC 微孔阻尼隔声复合材料, 并系统研究了橡塑比对微孔复合材料的泡孔、阻尼性能、力学性能及隔声性能影响, 进而分析 HMP/NBR-PVC 微孔阻尼复合材料隔声机制。

1 实验材料及方法

1.1 原材料

宁波德合橡胶有限公司生产的丁腈橡胶(NBR-3355), 丙烯腈的质量分数为 33wt%; 上海氯碱化工股份有限公司生产的聚氯乙烯(PVC, 牌号为 WS-1000S); 东营维艾恩化工有限公司生产的邻苯二甲酸二辛酯(DOP); 厦门金鹭特种合金有限公司生产的重质金属粒子(High-Density Metal Particles, HMP), 主要成分为钨和铁元素, 粒径约为 10 μm; 石家庄宏达锌业有限公司生产的三盐基硫酸铅和硬脂酸锌; 广东杜巴化学有限公司生产的二硫化四甲基秋兰姆(CZ)、防老剂 RD 和 4010 NA; 康普司化工有限公司生产的偶氮二酰胺(AC), 粒

径约为 10 μm; 国药集团化学试剂有限公司生产的升华硬脂酸(SA)、氧化锌、升华硫(S)等。

1.2 试样制备

本文按照表 1 所示的质量比来配制 1#~4# 样品的原材料。先将 PVC 粉末、HMP、热稳定剂、DOP 等搅拌均匀后待用; 将 NBR、硬脂酸、氧化锌和防老剂加入到哈克转矩流变仪(PolyLab OS 型号、产于德国热电卡尔斯鲁赫有限公司)中进行密炼(温度为 160℃, 转速为 80 r·min⁻¹), 继续将上述搅拌均匀的 PVC 和 DOP 物料转至哈克转矩流变仪中, 密炼 12 min 后下料, 得到 NBR-PVC 母胶; 待母胶冷却至室温后, 在低温开炼机(温度为 60℃, 辊速为 20 r·min⁻¹)加入 AC、促硫剂 CZ、升华硫等, 薄通 3 次后下片放置 24 h; 最后, 将制得的片材置于平板硫化机上进行模压发泡(温度为 160℃, 压力为 12 MPa), 待 13 min 后取出试样, 室温放置 24 h; 最后将所得的片材裁剪所需试样以供测试。

1.3 表征与测试

利用日本电子株式会社生产的 JSM7600F 场发射扫描电镜对实验表观结构进行观察。测试电压为 10 kV; 将样品 SEM 图像导入到电脑软件 Image-Pro 中, 随机统计至少 200 个泡孔的孔径, 计算出样品平均孔径(d); 单位面积泡孔数量(N)和泡壁厚度(δ)分别由下式计算得到:

$$N = \left(\frac{n}{A}\right)^{\frac{3}{2}} \frac{\rho_p}{\rho_f} \tag{1}$$

$$\delta = d \left(\frac{1}{\sqrt{1 - \frac{\rho_f}{\rho_p}}} - 1 \right) \tag{2}$$

式中: n 为样品 SEM 指定面积内(A)泡孔的数量; ρ_p 与 ρ_f 分别是样品微孔前后表观密度。

利用德国生产 Zwick Z020 万能材料试验机, 参照 GB/T 528—2009^[14], 对试样的力学进行测试。测试条件: 预载力为 0.5 N, 拉伸速度为 50 mm·min⁻¹, 环境温度为 15℃。

表 1 重质金属粒子/丁腈橡胶-聚氯乙烯(HMP/NBR-PVC)微孔阻尼复合材料的组成
Table 1 Ingredient of high-density metal particles/nitrile rubber-polyvinyl chloride
(HMP/NBR-PVC) microporous damping composite

Sample	Mass ratios to NBR-PVC							
	NBR	PVC	HMP	Diethyl Phthalate	Stearic acid	Sulfona-mides	Azodicarbonamide	Sulfur
1#	60	40	20	15	2	2	9	2
2#	50	50	20	15	2	2	9	2
3#	40	60	20	15	2	2	9	2
4#	30	70	20	15	2	2	9	2

利用美国 Perkin Elmer 公司生产 DMA800 动态力学分析仪对样品阻尼性能进行分析。加载方式: 压缩模式, 试样的尺寸为 $6\text{ mm} \times 6\text{ mm} \times 6\text{ mm}$, 升温速率为 $3^\circ\text{C}/\text{min}$, 振动频率为 10 Hz 。

参照 HB 7736.2—2004^[15]对试样的面密度进行测试,试样尺寸为 $(100 \pm 1) \text{ mm} \times (100 \pm 1) \text{ mm}$,试样数量不少于3个。

利用北京声望声电技术有限公司的四通道阻抗管声学分析仪测试试样的隔声性能,用 VA-Lab4 软件分析数据。参照 GBZ 27764—2011^[16] 对试样隔声材料进行测试,试样的尺寸分别为 $\Phi 100$ mm (测试频率范围为 100~1 600 Hz) 和 $\Phi 30$ mm (测试频率范围为 1 000~6 300 Hz),厚度约为 5 mm,每组试样数量不少于 3 个。

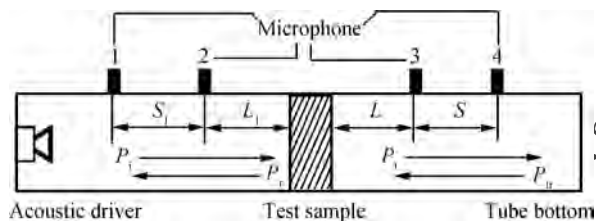


图 1 阻抗管示意图

Fig. 1 Schematic of the impedance tube

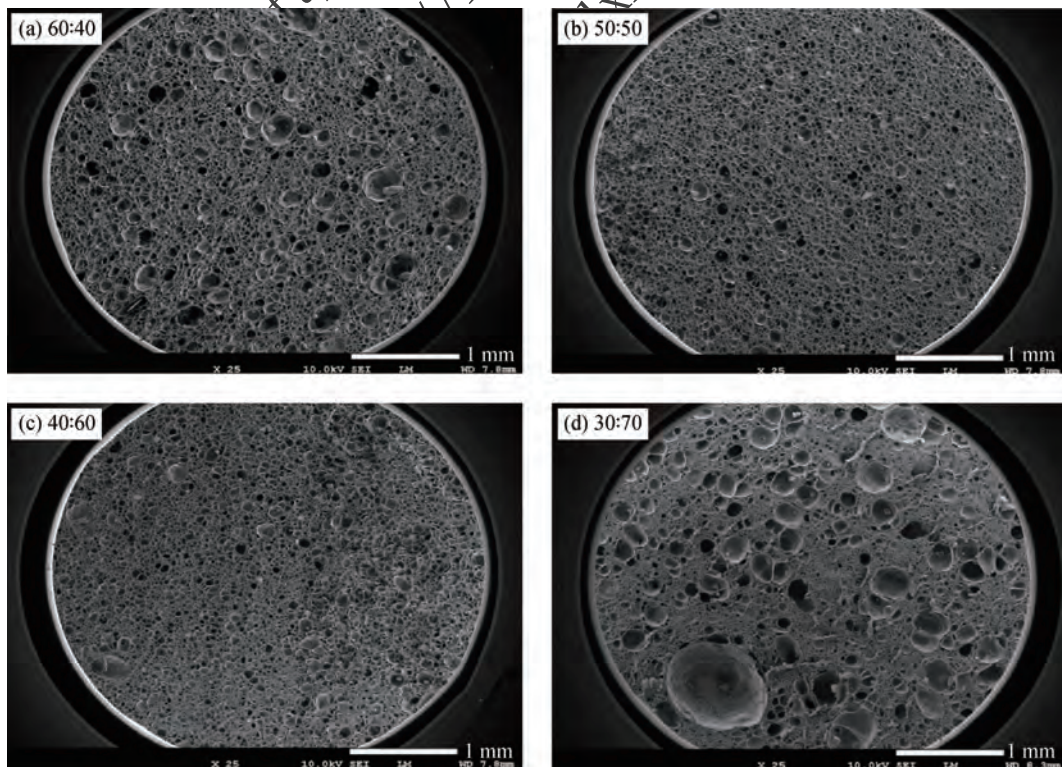


图2 不同橡塑质量比 HMP/NBR-PVC 微孔阻尼复合材料泡孔结构的 SEM 图像

Fig. 2 SEM images of foam structure of HMP/NBR-PVC microporous damping composites with different rubber-plastic mass ratios

2 结果与分析

2.1 HMP/NBR-PVC 微孔阻尼复合材料微观形貌

图 2 为不同橡塑比制备的 HMP/NBR-PVC 微孔复合材料的 SEM 图像。从图 2(a)中可看出, 泡孔尺径较小, 泡壁较厚, 分布不均, 发泡率较低; 当橡塑比为 50 : 50 时, 由图 2(b)可以看出, 其孔径增大, 分布均匀, 发泡效果较好; 从图 2(c)可以看出, 其孔径进一步增大, 分布相对较均匀, 但局部出现少许大孔, 其发泡效果逐渐变差; 随着橡塑比逐渐减小, 当橡塑比为 30 : 70 时, 如图 2(d)中所示, 孔径大小不一, 分布也不均匀, 并且在多处出现了并孔和塌陷的现象, 发泡效果较差。

为了进一步考察泡孔微观结构,对孔径分布进行分析。图 3(a)~3(d)分别为 1[#]~4[#] 复合材料的泡孔孔径分布柱状图。表 2 为不同橡塑比的 HMP/NBR-PVC 微孔复合材料的泡孔平均孔径、单位体积泡孔数目及平均泡孔壁厚度的具体参数。

由图 3(a)可以看出, 橡塑比为 60:40 的复合材料主要分布在 30~50 μm 之间, 孔径分布较宽, 均匀性较差。从表 2 可知, 1[#] 复合材料的泡孔平均孔径仅为 51 μm , 其单位体积内数量最少, 泡壁之间厚度为 9.6 μm 。这是因为此体系中以 NBR 为

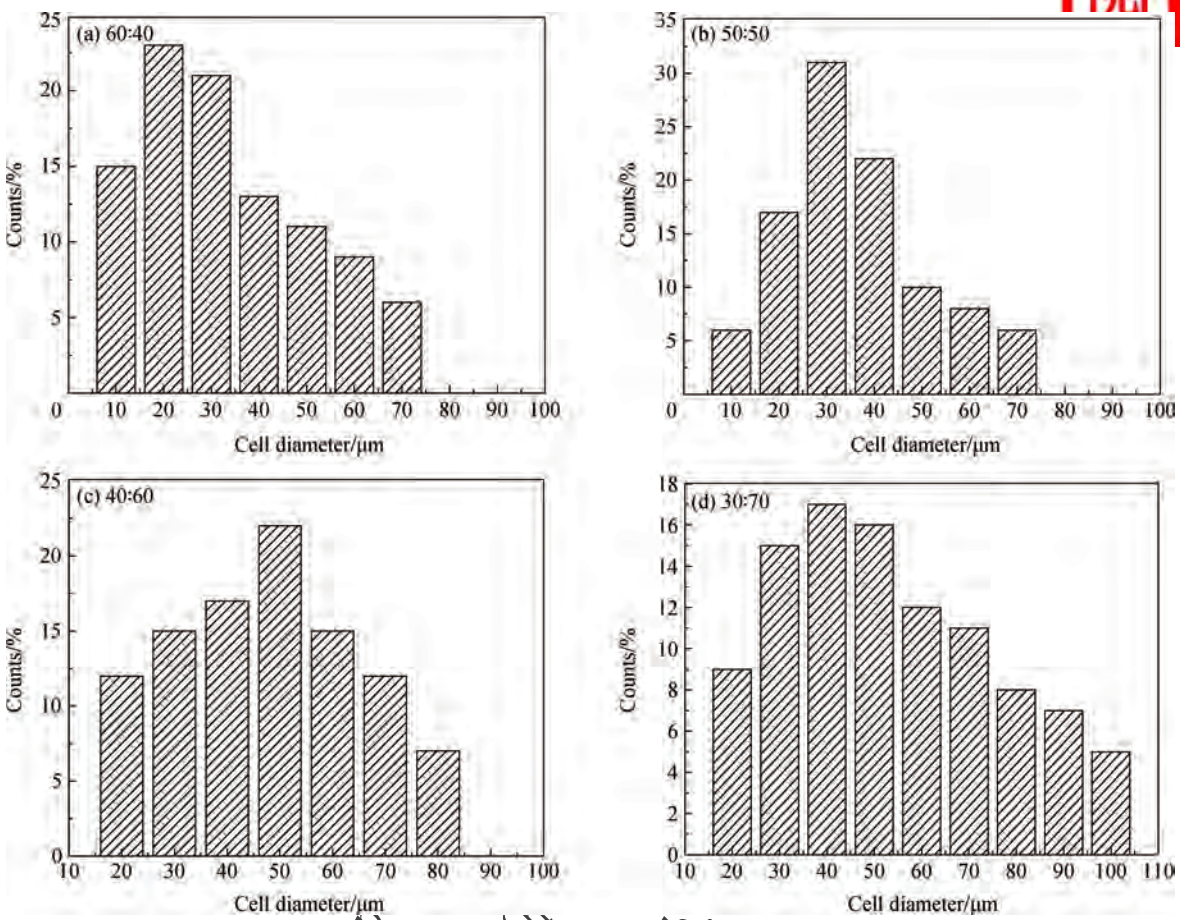


图 3 不同橡塑质量比 HMP/NBR-PVC 微孔阻尼复合材料的泡孔孔径分布

Fig. 3 Pore diameter distribution of HMP/NBR-PVC microporous damping composites with different rubber-plastic mass ratios

表 2 不同橡塑质量比 HMP/NBR-PVC 复合材料的平均泡径、单位体积泡孔数量及泡壁平均厚度
Table 2 Average cell size, cell number of per unit volume and average cell thickness of HMP/NBR-PVC composites with different rubber-plastic mass ratios

Sample	Average cell size/ μm	Cell density/ $(10^4 \text{ cells} \cdot \text{cm}^{-3})$	Wall thickness/ μm
1#	31	1.19	9.6
2#	37	1.25	7.2
3#	42	1.21	6.4
4#	47	1.17	5.2

主，PVC 为分散相，所以体系中化学交联点数量较多，使生成的泡孔壁厚度及强度较大，影响了发泡效果。由图 3(b)可以看出，当橡塑比为 50 : 50 时，泡孔分布集中在 20~40 μm 之间，分布均匀，孔径分布最窄且向大尺径方向移动。结合表 2 可知，2# 材料泡孔平均尺寸为 37 μm ，单位体积内泡孔数量最多为 1.25×10^4 个，泡孔壁平均厚度为 7.2 μm ，此体系发泡效果较好。由图 3(c)和图3(d)可以看出，随橡塑比继续降低，其泡孔孔径分布逐渐变宽，且

向大尺径方向移动。结合表 2 可知，当橡塑比 $\leq 40 : 60$ 时，其孔径进一步增大，单位体积内泡孔数量逐渐减小，导致局部泡孔出现泡孔塌陷和合并的现象。这是由于随着橡塑比继续减小，NBR 含量随之降低，一方面使 NBR 的交联点数量减少，另一方面体系中 NBR 由连续相转变为分散相，也使 NBR 的交联点数量减少，二者相互作用，导致泡孔强度不足以抵抗泡孔膨胀所受的压力，进而影响体系的发泡效果。

综上所述，橡塑比为 50 : 50 的 HMP/NBR-PVC 微孔复合材料泡孔分布更均匀，泡孔结构更完整。

2.2 HMP/NBR-PVC 微孔阻尼复合材料阻尼性能

图 4 为不同橡塑质量比的 HMP/NBR-PVC 微孔复合材料动态热力学性能测试结果。在动态热力学分析中，研究材料的阻尼时，通常以损耗因子 ($\tan\delta$) 对应的温度作为玻璃化转变温度 (T_g)^[17]。当材料的 T_g 温度接近环境温度时，材料的阻尼性能最佳，受到交变外应力时，产生滞后效应更明

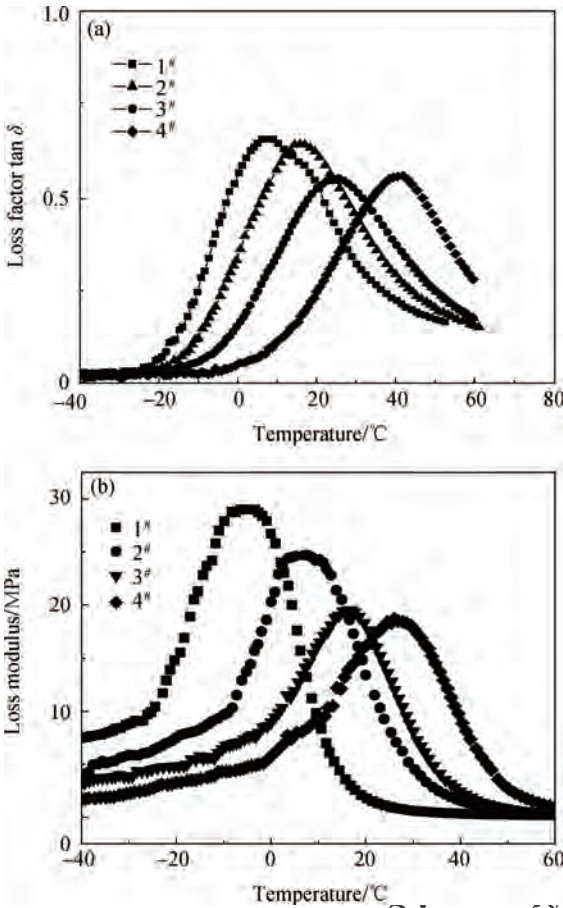


图 4 不同橡塑质量比 HMP/NBR-PVC 微孔阻尼复合材料动态热力学性能

Fig. 4 Thermo dynamic mechanical properties of HMP/NBR-PVC microporous composites with different rubber-plastic mass ratios

显,耗能最多^[18]。由图 4(a)可以看出,四种不同橡塑比的 HMP/NBR-PVC 复合材料的损耗因子与温度的曲线中均只有一个阻尼峰,表明 NBR 与 PVC 间具有良好的相容性。随着橡塑比降低, HMP/NBR-PVC 微孔复合材料的 $\tan\delta$ 峰值依次减小,但其 T_g 向高温方向偏移。

图 4(b)是 HMP/NBR-PVC 微孔复合材料的损耗模量曲线。损耗模量是能量损失的量度,描述了材料产生形变时能量转变为热的现象。可以看出,随橡塑比降低,材料的损耗模量峰值也随之减小。但在常温环境中,橡塑比为 50 : 50 的复合材料的损耗模量较高。表 3 为不同橡塑比的 HMP/NBR-PVC 微孔复合材料阻尼性能相关参数。结合表 3 可知,橡塑比为 50 : 50 的 HMP/NBR-PVC 微孔复合材料阻尼峰值为 0. 647, T_g 为 15. 9℃,有效阻尼温域为 -1. 8~39. 8℃ ($\tan\delta>0. 3$)。

表 3 不同橡塑质量比 HMP/NBR-PVC 微孔复合材料阻尼性能相关参数

Table 3 Damping performance of HMP/NBR-PVC microporous damping composites with different rubber-plastic mass ratios			
Sample	Peak of damping factor	Galss transition temperature/℃	Effective damping/℃
1#	0. 662	7. 5	-8. 4—31. 3
2#	0. 647	15. 9	-1. 8—39. 8
3#	0. 556	26. 2	7. 6—44. 2
4#	0. 557	40. 6	23. 3—57. 6

综合上述分析可得,橡塑比为 50 : 50 制备的 HMP/NBR-PVC 微孔复合材料在常温条件下具有较优异的阻尼性能。

2.3 HMP/NBR-PVC 微孔阻尼复合材料隔声性能

图 5(a)和图 5(b)分别为不同橡塑比的 HMP/NBR-PVC 微孔复合材料的声传递损失 (Sound Transmission Loss, STL)、面密度和模量曲线。由图 5(a)可以看出,随橡塑比降低, HMP/NBR-PVC 微孔阻尼复合材料的第一共振频率(f_1)向高频方向移动,这是因为 $f_1 \propto \sqrt{E/\rho}$ (其中 E 和 ρ 分别为材料弹性模量和密度)^[19], 所以 HMP/NBR-

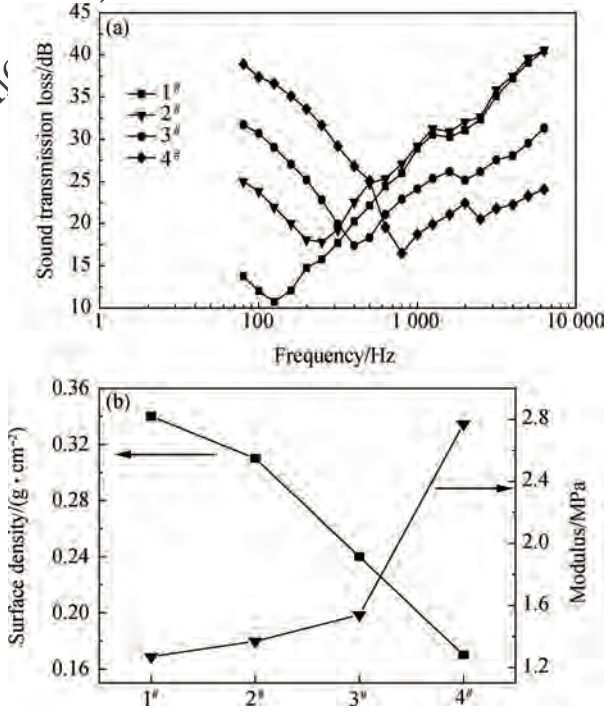


图 5 不同橡塑质量比 HMP/NBR-PVC 微孔阻尼复合材料的传声损失、面密度和模量曲线

Fig. 5 Modulus, surface density and sound transmission loss curves of the HMP/NBR-PVC microporous damping composites with different rubber-plastic mass ratios

PVC 微孔阻尼复合材料第一共振频率向高频方向移动。

在刚度控制区内,随着橡塑降低,其 STL 曲线随之上移,这是因为材料隔声性能与刚度(B)呈正相关, $B \propto E$ (弹性模量)^[20],所以 HMP/NBR-PVC 微孔复合材料 STL 曲线随橡塑比降低而上移;在质量控制区内,随着橡塑比降低,HMP/NBR-PVC 微孔复合材料 STL 曲线先上移后下移,即橡塑比为 50 : 50 时,材料 STL 曲线在最上方,这可能是由于微孔材料与均质实心材料的隔声机制不同。

经计算(坐标值移动法),橡塑比为 60 : 40、50 : 50、40 : 60 和 30 : 70 的 HMP/NBR-PVC 微孔复合材料的隔声计权分别为 26.8、28.1、24.1、20.8 dB。其中,橡塑比为 50 : 50 的 HMP/NBR-PVC 微孔阻尼复合材料隔声性能高达 28.1 dB,有望成为一种具有实际应用前景的新型轻质隔声材料^[21]。

2.3.1 HMP/NBR-PVC 微孔阻尼复合材料隔声机制

材料的隔声性能一般通过声传递损失量(L_{ST} (dB))^[22-23],即

$$L_{ST} = 10 \log \frac{1}{\tau} = 10 \log \frac{E_i}{E_t} \\ = 10 \log \frac{E_i}{E_i - E_r - E_a} \quad (3)$$

式中: τ 为声能量透射系数; E_i 为入射声能量; E_r 为反射声能量; E_t 为透射声能量; E_a 为吸收声能量。

图 6 为 HMP/NBR-PVC 微孔复合材料的隔声原理示意图。微孔材料的内部结构复杂,使其内部出现大量的阻抗不匹配界面,提高了声能反射量,延长了声波传播路径,增大了声能量的损耗量^[24]。因此,微孔结构的存在大大了衰减了透射声能,提

高了隔声性能。本文中,橡塑比为 60 : 40 时,结合图 2(a)可知,其泡孔尺径较小,泡壁较厚,单位体积的泡孔数量较少,因此,声波在材料内的声能反射量和散射量较少,传播路径较单一且传播周期较短,其隔声效果较差。当橡塑比为 50 : 50 时,结合图 2(b)可知,泡孔尺径增大,泡壁厚度减小,单位体积泡孔数量增多,增加了泡孔壁/空气的界面数,一方面提高了声波的反射量和散射量,使声波在材料内的传播路径变长且更复杂,提高了声能量的吸收量;另一方面泡孔尺径分布更集中,能抑制泡孔局部共振,减小声波透射;再者,在常温下良好的阻尼性能也增加声能量的吸收,其隔声性能较好。当橡塑比继续降低时,泡孔尺径进一步增大,单位体积微孔数量减小,在局部出现并孔和塌陷的现象,当声波穿过材料的内部时,出现透射和漏声的现象,使其隔声性能下降。

综合以上分析可知,橡塑比为 50 : 50 时制备的 HMP/NBR-PVC 微孔复合材料具有良好的泡孔结构和隔声性能。

3 结 论

(1)重质金属粒子(HMP)/丁腈橡胶(NBR)-聚氯乙烯(PVC)微孔阻尼复合材料的隔声机制与实心材料不同,其具有量轻、质软、易加工性等优点,完全满足现代新型隔声材料的基本要求,这对微孔隔声复合材料研究与开发具有一定指导意义。

(2)测试结果表明:经 SEM 和动态力学分析的观测可知,当橡塑质量比为 50 : 50 时,HMP/NBR-PVC 微孔阻尼复合材料泡孔结构、单位体积内微孔数量最多,且在常温下保持优异的阻尼性能。

(3)隔声测试结果表明:随着橡塑比减小,HMP/NBR-PVC 微孔阻尼复合材料第一共振频率向高频方向移动;在测试频率范围内,橡塑质量比为 50 : 50 制备的 HMP/NBR-PVC 微孔阻尼复合材料的整体隔声性能最佳,其隔声计权量高达 28.1 dB,该材料有望成为一种具有实际应用前景的新型轻质隔声材料。

参考文献:

- [1] CAI J, FU Q, LONG M C, et al. The sound insulation property of composite from waste printed circuit board and unsaturated polyester[J]. Composites Science and Technology, 2017, 145: 132-137.
- [2] XIA L, WU H, GUO S, et al. Enhanced sound insulation and mechanical properties of LDPE/mica composites through

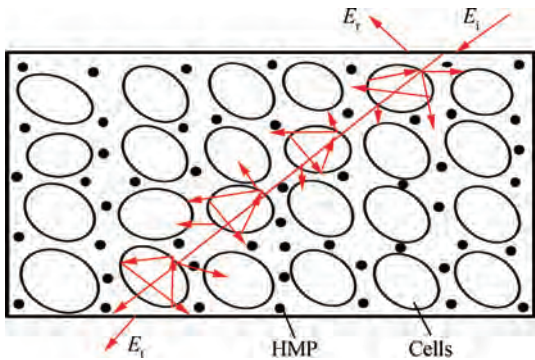


图 6 HMP/NBR-PVC 微孔阻尼复合材料的隔声原理示意图

Fig. 6 Sketch map of sound insulation principle of HMP/NBR-PVC microporous damping composites

- multilayered distribution and orientation of the mica[J]. *Applied Science and Manufacturing*, 2016, 81: 225-233.
- [3] 姚跃飞, 罗勇波, 高磊, 等. 聚氯乙烯基隔声材料中填充炼钢炉渣粉[J]. *复合材料学报*, 2008, 25(2): 74-79.
YAO Y F, LUO Y B, GAO L, et al. PVC sound insulation material filled with steel-smelting scoria[J]. *Acta Materiae Compositae Sinica*, 2008, 25(2): 74-79 (in Chinese).
- [4] TU C H, HUANG J S, WANG L W, et al. Inorganic polymeric foam as a sound absorbing and insulating material[J]. *Construction and Building Materials*, 2014, 50(4): 328-334.
- [5] LUC J, AMELIE R, MICKAEL D, et al. Elastic and damping characterizations of acoustical porous materials: Available experimental methods and applications to a melamine foam [J]. *Applied Acoustics*, 2008, 69: 1129-1140.
- [6] GWON J G, KIM S K, KIM J H, et al. Development of cell morphologies in manufacturing flexible polyurethane urea foams as sound absorption materials[J]. *Journal of Porous Materials*, 2015, 23(2): 465-473.
- [7] DUPERE I D J, 卢天健, DOWLING A P, 等. 声学多孔材料的孔结构优化[J]. *西安交通大学学报*, 2007, 41(11): 1252-1256.
DUPERE I D J, LU T J, DOWLING A P, et al. Microstructural optimization of cellular acoustic materials[J]. *Journal of Xi'an Jiao Tong University*, 2007, 41(11): 1252-1256 (in Chinese).
- [8] XU L, HAN T, LI J, et al. The cell growth-induced orientation of mica in lightweight flexible poly(vinyl chloride) foams and its enhancement on sound insulation[J]. *Composites Science and Technology*, 2017, 145: 78-85.
- [9] 傅强, 蔡俊, 傅雅琴, 等. 氧化石墨烯/丁腈橡胶-聚氯乙烯复合材料的隔声性能[J]. *复合材料学报*, 2017, 34(7): 1401-1407.
FU Q, CAI J, FU Y Q, et al. Sound insulation performance of graphene oxide/NBR-PVC composites[J]. *Acta Materiae Compositae Sinica*, 2017, 34(7): 1401-1407 (in Chinese).
- [10] LI H H, WANG L, SONG G J, et al. Study of NBR/PVC/OMMT nanocomposite prepared by mechanical blending[J]. *Iranian Polymer Journal*, 2010, 19(1): 39-46.
- [11] HUANG X W, TIAN N, WANG T M, et al. Friction and wear properties of NBR/PVC composites[J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 2007, 106(4): 2565-2570.
- [12] KESHTKAR M, NOFAR M, PARK C B, et al. Extruded PLA/clay nanocomposite foams blown with supercritical CO₂ [J]. *Polymer*, 2014, 55(16): 4077-4090.
- [13] JULIEN J M, BENEZET J C, LAFRANCHE E, et al. Development of poly(lactic acid) cellular materials: Physical and morphological characterizations[J]. *Polymer*, 2012, 53(25): 5885-5895.
- [14] 中国国家标准化管理委员会. 硫化橡胶或热塑性橡胶拉伸应力应变性能的测定: GB/T 528—2009[S]. 北京: 中国标准出版社, 2009.
Standardization Administration of the People's Republic of China. Rubber, vulcanized or thermoplastic; Determination of tensile stress-strain properties: GB/T 528—2009[S]. Beijing: China Standards Press, 2009 (in Chinese).
- [15] 国防科学技术工业委员会. 复合材料浸润物理性能实验方法 第2部分: 面密度的测定: HB 7736.2—2004[S]. 北京: 国防工业出版社, 2004.
Commission of Science, Technology and Industry for National Defense. Test method for physical properties of composite material prepreg Part 2: Determination of mass per unit area: HB 7736.2—2004[S]. Beijing: China National Defense Industry Press, 2004 (in Chinese).
- [16] 中国国家标准化管理委员会. 声学阻抗管中传声损失的测量传递矩阵法: GB/Z 27764—2011[S]. 北京: 中国标准出版社, 中国: 中国标准出版社, 2011.
Standardization Administration of the People's Republic of China. Acoustics; Determination of sound transmission loss in impedance tubes; Transfer matrix method: GB/Z 27764—2011[S]. Beijing: China Standards Press, 2011 (in Chinese).
- [17] 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.
GUO M L. Dynamic mechanical thermal analysis of high polymer and composites[M]. Beijing: Chemical Industry Press, 2002 (in Chinese).
- [18] 耿晓燕, 郭交通, 赵德涛, 等. 滑动接枝共聚物/丁腈橡胶复合材料及其阻尼性能[J]. *复合材料学报*, 2016, 33(7): 1452-1460.
GENG X Y, GUO D T, ZHAO D T, et al. Sliding graft copolymer/nitrile butadiene rubber composites and its damping property[J]. *Acta Materiae Compositae Sinica*, 2016, 33(7): 1452-1460 (in Chinese).
- [19] WANG X, YOU F, ZHANG F S, et al. Experimental and theoretic study on sound transmission loss of laminated mica-filled poly(vinyl chloride) composites[J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 2011, 122(2): 1427-1433.
- [20] NG C F, HUI C K. Low frequency sound insulation using stiffness control with honeycomb panels[J]. *Applied Acoustics*, 2008, 69(4): 293-301.
- [21] 马大猷. 噪声与振动控制工程手册[M]. 北京: 机械工业出版社, 2002.
MA D Y. Noise and vibration control engineering handbook [M]. Beijing: China Machine Press, 2002 (in Chinese).
- [22] 傅雅琴, 倪庆清, 姚跃飞, 等. 玻璃纤维织物/聚氯乙烯复合材料隔声性能[J]. *复合材料学报*, 2005, 22(5): 94-99.
FU Y Q, NI Q Q, YAO Y F, et al. Sound insulation performance of a glass fabric/PVC composite material[J]. *Acta Materiae Compositae Sinica*, 2005, 22(5): 94-99 (in Chinese).
- [23] 傅雅琴, 朱春燕, 俞来明, 等. 增强材料的排列形式对复合材料隔声性能影响的实验研究[J]. *复合材料学报*, 2008, 25(2): 68-73.
FU Y Q, ZHU C Y, YU L M, et al. Experimental study on effects of arrangement of reinforcements on acoustic insulation property of composites[J]. *Acta Materiae Compositae Sinica*, 2008, 25(2): 68-73 (in Chinese).
- [24] PEDERSEN P C, TRETIKOV O, HE P, et al. Impedance-matching properties of an inhomogeneous matching layer with continuously changing acoustic impedance[J]. *The Journal of the Acoustical Society of America*, 1982, 72(2): 327-336.

功能化六方 BN 纳米片/聚乙烯醇复合材料的
制备及力学性能

胡康, 范金辰, 闵宇霖, 徐群杰*

(上海电力学院 环境与化学工程学院 上海市电力材料防护与新材料重点实验室, 上海 200090)

摘要: 利用三聚氰胺辅助机械球磨剥离六方 BN(h-BN), 对剥离得到的三聚氰胺功能化 h-BN 纳米片(f-BNNS)的厚度、形貌及结构进行表征。对 f-BNNS/聚乙烯醇(PVA)复合材料进行了研究, 考察 h-BN 的剥离及表面改性对 f-BNNS/PVA 复合材料力学性能的影响, 分析 f-BNNS 与 PVA 基体的界面相互作用机制。结果表明: f-BNNS 呈现较规则的圆片状, 厚度在 1~3 nm 之间, 直径集中在 150~400 nm。与 h-BN/PVA 相比, f-BNNS 在 PVA 基体中显示出更优异的分散效果, 填充相同质量分数下, f-BNNS/PVA 的屈服强度及模量得到明显的提高。当 f-BNNS 填充质量分数为 5wt% 时, 屈服强度和弹性模量分别达到 175.2 MPa 和 4.52 GPa, 较纯 PVA 分别增加了 45.3% 和 53.7%。通过 f-BNNS 和 PVA 分子结构及断面形貌分析可以推断, f-BNNS 表面大量氨基与 PVA 分子羟基间氢键相互作用有效提升了填料与基体间的界面作用力。

关键词: 六方 BN; 三聚氰胺; 剥离; 功能化; 力学性能

中图分类号: TB332

文献标志码: A

文章编号: 1000-3851(2018)05-1073-07

Preparation and mechanical properties of functionalized BN
nanoflakes/polyvinyl alcohol composites

HU Kang, FAN Jinchen, MIN Yulin, XU Qunjie*

(Shanghai Key Laboratory of Materials Protection and Advanced Materials in Electric Power, College of Environmental and Chemical Engineering, Shanghai University of Electric Power, Shanghai 200090, China)

Abstract: Hexagonal boron nitride (h-BN) was exfoliated by ball-milling method with assistance of melamine. The thicknesses, morphologies and structures of as-prepared melamine-functionalized boron nitride nanoflakes (f-BNNS) were characterized. By investigating the f-BNNS filled polyvinyl alcohol (PVA) composites, the effects of exfoliation of h-BN and f-BNNS on mechanical properties of composites were studied. The mechanism of interface interaction between f-BNNS and PVA matrix was also analyzed. The results show that most of the f-BNNS exhibit regular rounded flake-like shape with diameters and thicknesses concentrated on the ranges of 1–3 nm and 150–400 nm, respectively. Comparing with h-BN-filled h-BN/PVA composites, f-BNNS can be well dispersed in PVA matrix. In mean time, the yield strength and elastic modulus of f-BNNS/PVA composites are both improved. When the mass fractions of f-BNNS achieves at 5wt%, the yield strength and elastic modulus f-BNNS/PVA composite films are 175.2 MPa and 4.52 GPa, which are 45.3% and 53.7% higher than that of neat PVA, respectively. From the molecular structures of PVA and f-BNNS and the SEM images of fracture surfaces of f-BNNS/PVA composites, the hydrogen-bonding interaction between the amino groups of f-BNNS and the hydroxyl groups of PVA chains effectively enhances the interfacial interaction between f-BNNS and PVA matrix.

Keywords: hexagonal BN; melamine; exfoliation; functionalization; mechanical property

收稿日期: 2017-05-06; 录用日期: 2017-06-27; 网络出版时间: 2017-07-13 15:12

网络出版地址: <https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20170713.004>

基金项目: 国家自然科学基金青年基金(21604051)

通讯作者: 徐群杰, 博士, 教授, 博士生导师, 研究方向为有机/无机复合材料 E-mail: xuqunjie@shiep.edu.cn

引用格式: 胡康, 范金辰, 闵宇霖, 等. 功能化六方 BN 纳米片/聚乙烯醇复合材料的制备及力学性能[J]. 复合材料学报, 2018, 35(5): 1073-1079.

HU Kang, FAN Jinchen, MIN Yulin, et al. Preparation and mechanical properties of functionalized BN nanoflakes/polyvinyl alcohol composites[J]. Acta Materiae Compositae Sinica, 2018, 35(5): 1073-1079 (in Chinese).

自 2004 年成功制备出石墨烯以来^[1], 二维层状纳米材料逐渐引起科研工作者的广泛关注。二维层状纳米材料因其比表面积大、长径比高、机械强度高等优点, 广泛应用于复合材料、催化剂、超级电容器和锂离子电池等领域^[2-4]。

六方 BN(h-BN)是一种与石墨结构类似的六方二维层状结构 III-V 族化合物, 理论密度为 2.27 g/cm^3 , 通常为白色粉末或块体, 又被称之为“白色石墨烯”, 属于六方晶系^[5-8]。与石墨烯相比, BN 纳米片(BNNS)具有更好的耐高温、宽带隙、更高的抗氧化性和更强的抗化学腐蚀性等优异性能。这些更为优良的特性使 BNNS 在许多方面具有很好的应用前景, 例如, 应用于高温下工作的半导体器件、高温热传导复合材料及光电材料等。

相对于石墨烯, h-BN 的剥离制备方法不是很多。这主要是因为 h-BN 中的相邻两个片层之间具有离子键的特征, 所以会导致其层间作用力比石墨层间的范德华力强一些。因此, 很难像石墨那样通过传统方法将 h-BN 剥离开^[9-13]。透明胶带法和微机械力法是获得 BNNS 的有效方法^[14]。此法对制备一定产量的单/多原子层厚度的 BNNS 不是十分有效, 主要归因于 h-BN 层间存在较强范德华力^[15]。液相超声剥离法是一种常见剥离制备 BNNS 的方法。但以二甲基甲酰胺、异丙醇、二甲基亚砜等有机溶剂为分散剂的液相超声剥离法缺点是产率不高, 声波的振动会损害 h-BN 结构, 导致横向尺寸变小和晶格缺陷等^[16-19]。然而, 化学气相沉积法(CVD)是利用前驱体在衬底上沉积出 BNNS 自下而上的合成方法^[20-22]。此法的缺点是铜衬底上结晶较差, 纳米片需要转移到适当的基质或溶剂中。

本文中, 利用球磨的剪切作用力和三聚氰胺独特的化学性质达到对 h-BN 进行剥离和功能化改性的效果, 在剥离过程中, 三聚氰胺不仅提升了 h-BN 的剥离效果, 同时得到了三聚氰胺表面功能化的 BNNS(f-BNNS)。利用溶液共混和浇筑制膜, 分别制备 h-BN/聚乙烯醇(PVA)和 f-BNNS/PVA 两种复合膜材, 研究了 h-BN 及 f-BNNS 不同填料对 PVA 复合材料薄膜力学性能的影响。

1 实验材料与方法

1.1 原材料

h-BN(99.99%, $1\sim2\text{ }\mu\text{m}$), 上海阿拉丁生化科

技股份有限公司; 三聚氰胺(99%), 国药集团化学试剂有限公司; PVA(AH-26), 国药集团化学试剂有限公司; 去离子水, 自制。

1.2 试样制备

1.2.1 f-BNNS 的制备

分别称取 6 g 三聚氰胺和 2 g h-BN 加入到聚四氟内衬的不锈钢真空球磨罐中, 然后加入 160 g 玛瑙球磨球, 在 N_2 氛围下以 500 r/min 的转速球磨剥离 24 h。球磨剥离完成后, 将得到的混合产物用 80°C 的热水洗出后超声分散 2 h, 在 3 000 r/min 转速下离心 30 min 以沉淀未剥离的 h-BN 颗粒, 取出上清液。将上清液在 10 000 r/min 转速下离心 30 min, 得到 f-BNNS 粉末沉淀, 用大量 80°C 的热水洗涤 5 次, 冷冻干燥即得到 f-BNNS。

1.2.2 f-BNNS/PVA 和 h-BN/PVA 复合材料薄膜的制备

称取 0.01 g 的 f-BNNS 粉末, 加入到 25 mL 80°C 的热水中, 超声分散 30 min 得到均一的 f-BNNS 水分散溶液。接着, 将 2 g PVA 加入到上述 f-BNNS 水分散溶液中, 在 $80\sim90^\circ\text{C}$ 的水浴中机械搅拌至完全溶解, 形成均一的 f-BNNS/PVA 预制膜溶液。将得到的预制膜溶液超声除泡, 缓慢倒入聚四氟乙烯培养皿中, 放入水平真空烘箱中, 60°C 下挥发干燥 48 h 后 80°C 下真空干燥 6 h, 即得到不同质量分数 f-BNNS 填充的 f-BNNS/PVA 复合膜。利用上述方法依次制备 f-BNNS 质量分数分别为 1wt%、3wt%、5 wt%、10wt% 和 20wt% 的 f-BNNS/PVA 复合材料薄膜。以上每个试样制备 3 个, 并利用相同的方法制备质量分数分别为 0.5wt%、1wt%、3wt%、5wt%、10wt% 和 20wt% 的 h-BN/PVA 复合膜。

1.3 表征与性能测试

X 射线衍射分析(XRD): 采用 Bruker 品牌的 D8 ADVANCE 型号 X 射线衍射分析仪, 扫描速度为 $4^\circ/\text{min}$ 。热重分析(TGA): 采用德国耐驰公司的 STA409PC 型同步热分析仪, N_2 气氛下, 升温速率为 $5^\circ\text{C}/\text{min}$ 。傅里叶变换红外光谱测试(FT-IR): 采用日本岛津公司的 Shimadzu 8400S 红外光谱仪, 扫描范围为 $4\text{ }000\sim500\text{ cm}^{-1}$, 采用 KBr 压片模式。SEM 测试: 采用日本电子株式会社(JEOL)公司生产的 JSM-7800F 热场发射扫描电子显微镜, 膜材样品经液氮脆断和拉伸断裂后表面喷金处理。TEM 测试: 采用日本电子株式会社(JEOL)

公司生产的 JEM-2100F 型场发射透射电子显微镜。AFM 测试: 采用安捷伦科技有限公司生产制造的 Agilent 5500 型原子力显微镜轻敲模式下观察分析。力学性能测试: 通过使用 MTS CMT-4203 万能试验机, 薄膜试样长宽尺寸为 20 mm×4 mm, 环境温度 为 25℃, 湿度为 25%, 拉伸速率为 4 mm/min。

2 结果与讨论

2.1 f-BNNS 的功能化结构

图 1 为 h-BN、三聚氰胺和 f-BNNS 的 FTIR 图谱。可以看出, h-BN 在 $3\,600\sim 3\,200\text{ cm}^{-1}$ 范围内有一个较弱的吸收峰, 归属于 h-BN 表面羟基的伸缩振动。 $1\,373\text{ cm}^{-1}$ 和 815 cm^{-1} 附近的吸收峰分别归属于 B-N 的面内伸缩振动和面外弯曲振动^[23]。三聚氰胺在 $1\,546\text{ cm}^{-1}$ 和 $1\,404\text{ cm}^{-1}$ 处为 C_3N_3 环(三嗪环)面内变角振动产生的吸收峰^[24]。三聚氰胺辅助干法球磨剥离 h-BN 后, 得到的 f-BNNS 红外图谱发生了很明显的变化, 说明球磨剥离过程也实现了对 BNNS 的功能化, h-BN 表面羟基的伸缩振动峰明显消失, 表明三聚氰胺氨基与 h-BN 表面羟基球磨过程中形成了新的化学键。另外, 在 $1\,639\text{ cm}^{-1}$ 和 $1\,006\text{ cm}^{-1}$ 处为三聚氰胺结构中 $-\text{C}=\text{N}-$ 的伸缩振动和 $-\text{NH}_2$ 的弯曲振动峰, 这些都说明三聚氰胺分子成功接枝到了剥离得到的 BNNS 上, 有助于 f-BNNS 在溶剂及聚合物基体中的分散。

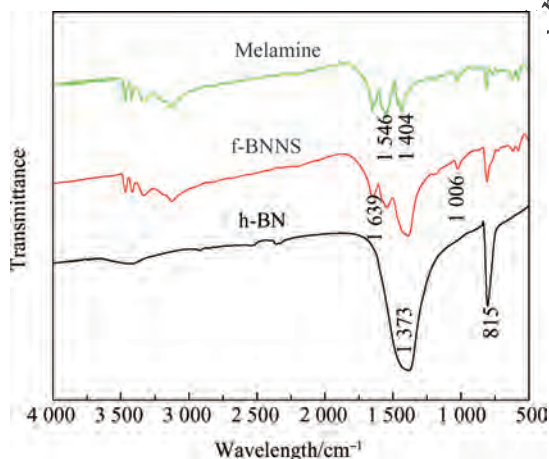


图1 六方BN(h-BN)、三聚氰胺和三聚氰功能化BN纳米片(f-BNNS)的FTIR图谱

Fig. 1 FTIR spectra of hexagonal boron nitride(h-BN), melamine and melamine-functionalized boron nitride nanoflakes(f-BNNS)

2.2 f-BNNS 的组成及晶体结构

图 2 为 h-BN、三聚氰胺和 f-BNNS 的热重分

析曲线。可见, h-BN 的热稳定性很好, 从室温到 800℃ 之间几乎没有重量损失, 这与文献中的报道一致^[25]。三聚氰胺在 250℃ 左右发生分解, 到 350℃ 左右分解完毕。经过三聚氰胺接枝功能化的 f-BNNS, 前期分解过程几乎和三聚氰胺的分解过程一致, 也是 250℃ 左右发生分解, 当温度到达 350℃ 后没有重量损失, 说明此时 f-BNNS 不再发生分解, 剩余的物质为 BNNS。根据失重率计算分析, 三聚氰胺分子在 f-BNNS 中的表面接枝率约为 71wt%。

图3为h-BN片层的剥离状态XRD图谱。h-BN在 $2\theta=26.45^\circ$ 呈现明显的特征衍射峰,归属于h-BN的(002)晶面衍射。与h-BN相似,f-BNNS在(002)、(100)、(101)、(102)、(004)、(110)、(112)均有明显的衍射峰,与h-BN的衍射峰一致^[26]。同时,(002)晶面的衍射峰强度明显高于剥离前的h-BN,说明剥离过程使f-BNNS更多

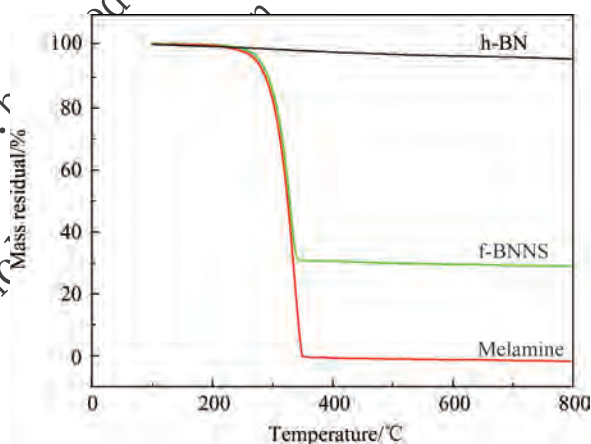


图 2 h-BN、三聚氰胺和 f-BNNS 的热重分析曲线
Fig. 2 TGA curves of h-BN, Melamine and f-BNNS

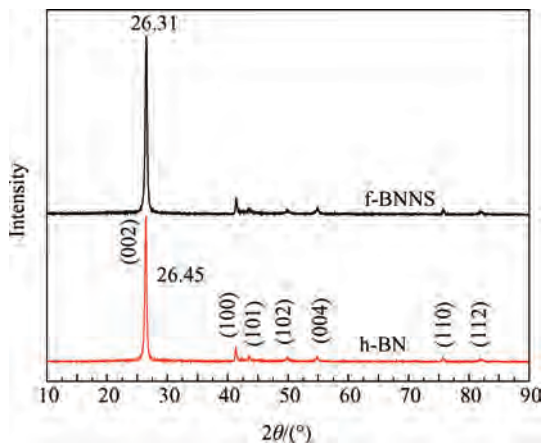


图 3 h-BN 和 f-BNNS 的 XRD 图谱

Fig. 3 XRD patterns of h-BN and f-BNNS

的(002)晶面暴露, h-BN 的晶体结构保持完整。

2.3 f-BNNS 的分散性和微观形貌

图 4 为 f-BNNS 的分散性和微观形貌图像。由图 4(a)可见, 将 f-BNNS 加入到水溶液中超声分散后, 静置 48 h, 样品瓶底没有任何沉淀, 稀释后的 f-BNNS 分散水溶液呈现明显的丁达尔现象, 证明 f-BNNS 纳米片良好的分散性。为了进一步证明 h-BN 被成功剥离成为 f-BNNS, f-BNNS 的 TEM 和 AFM 图像直观的给出了 f-BNNS 的微观形貌。从图 4(b)可以看到, 球磨剥离后得到的 f-BNNS 呈现较规则的半透明圆片状, 从图 4(c)高倍 TEM 图像可以明显看到, f-BNNS 呈现明显的晶格条纹, 证明 f-BNNS 良好的晶型结构, 同时图中的条纹间距为 0.33 nm, 对应于 f-BNNS 的(002)晶面, 这与之前 XRD 的测试分析一致^[27]。通过对其他 f-BNNS 的 TEM 图像中较规整独立的 60 片 f-BNNS 进行统计分析发现, 如图 4(d)所示, f-BNNS 片层直径主要集中在 150~400 nm 范围内。AFM 图像提供了片层形貌和片层厚度的信息, 由图 4(e)可见, f-BNNS 呈现较规则的圆形, 这与 TEM 图像一致。通过厚度统计, 如图 4(f)所示, f-BNNS 的厚度范围在 1~3 nm 之间。通过上述分析, 不难看出, 通过三聚氰胺辅助干法球磨剥离 h-BN, 成功

的制备了 f-BNNS, 从而作为高效的纳米填料用于聚合物复合材料的机械增强。

2.4 f-BNNS/PVA 和 h-BN/PVA 薄膜的力学性能

图 5 为 PVA 和不同 f-BNNS 添加量时 f-BNNS/PVA 复合薄膜的应力-应变曲线。可以看出, PVA 和 f-BNNS/PVA 复合材料薄膜呈现明显的屈服, f-BNNS 的填充有效提升了 PVA 的屈服强度。图 6 为纯 PVA、f-BNNS/PVA 及 h-BN/PVA 在 f-BNNS 和 h-BN 相同填充质量分数下屈服强度和弹性模量的对比图。纯 PVA 薄膜的屈服强度为 120.6 MPa。当填充质量分数为 0.5 wt% 时, f-BNNS/PVA 和 h-BN/PVA 复合膜的屈服强度分别为 145.1 MPa 和 138.6 MPa, 相对于纯 PVA 薄膜分别提高了约 20.3% 和 14.9%。结果表明, f-BNNS 与 h-BN 在较低填充含量下可以有效提升 PVA 膜材的力学性能。然而随着填充含量的不断增加, f-BNNS/PVA 和 h-BN/PVA 的屈服强度变化趋势出现明显差异。当填充质量分数超过 1 wt% 时, h-BN/PVA 的屈服强度开始明显下降。

但 f-BNNS 屈服强度仍然不断上升, 在填充质量分数为 1 wt% 时, 达到最大, 约为 175.2 MPa, 相对于 PVA 薄膜, 提升了近 45.3%。结果表明, h-BN 经过剥离和改性后, f-BNNS 在 PVA 基体中

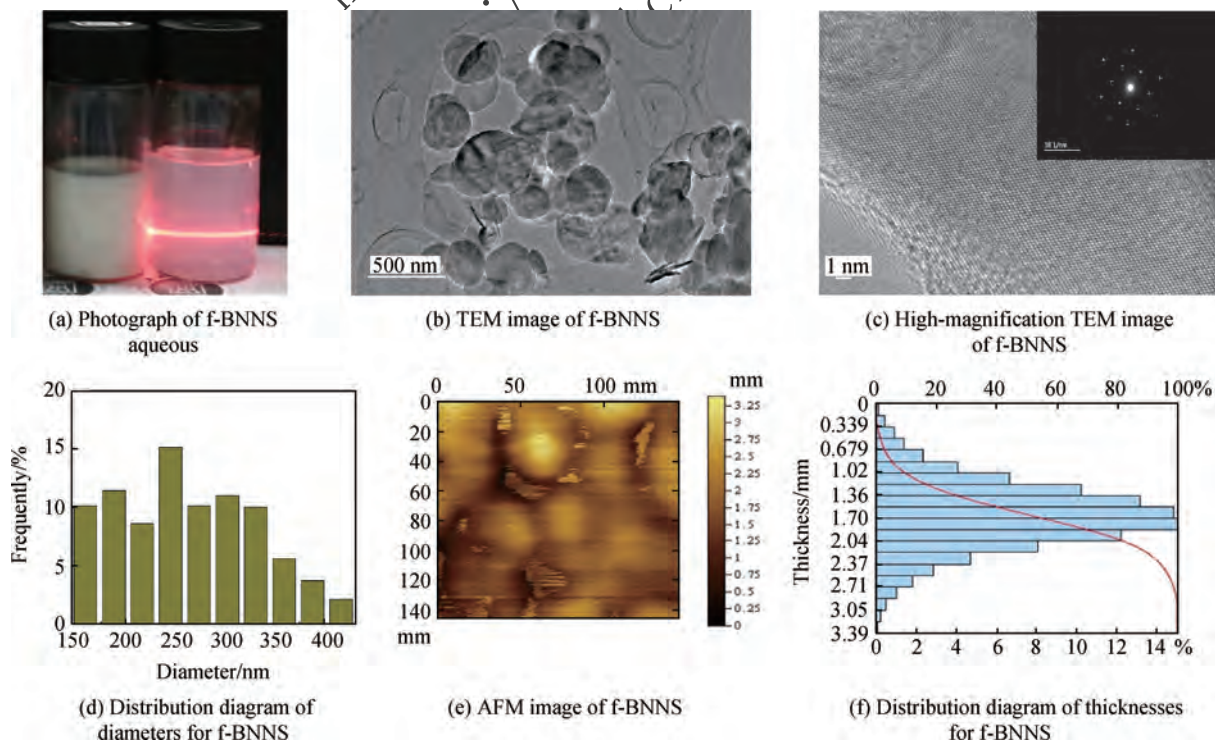


图 4 f-BNNS 的分散性能和微观形貌

Fig. 4 Dispersion behavior and morphology of f-BNNS

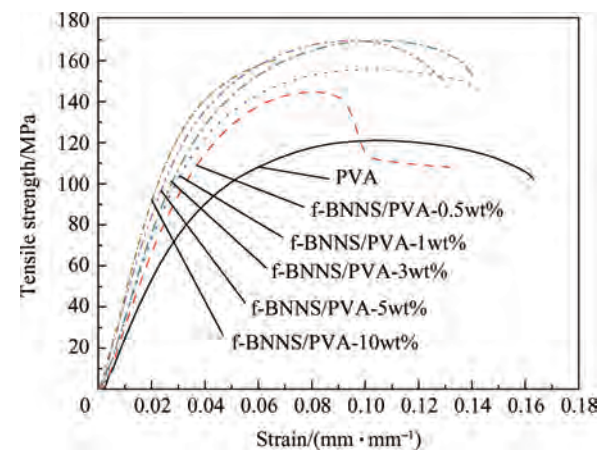


图 5 不同 f-BNNS 添加量时 f-BNNS/PVA 复合薄膜的应力-应变曲线

Fig. 5 Typical strain-stress curves of f-BNNS/PVA composites with different mass fraction

分散效果得到较大提升。同时由于 f-BNNS 结构中大量氨基与 PVA 分子链上的羟基有很强的氢键相互作用, 提升了填料与基体间的界面相互作用, 有助于应力传递, 使 PVA 的力学性能得到显著提高^[28]。

从图 6 可以看出, f-BNNS/PVA 和 h-BN/PVA 复合材料薄膜的弹性模量随着填料填充量的增加也先增大后减小。在 h-BN 质量分数为 1wt% 时, h-BN/PVA 复合膜的弹性模量达到最大, 为 3.37 GPa, 相比于 PVA 薄膜 2.94 GPa, 提高了约 14.6%。然而对于 f-BNNS 填充增强 PVA 复合体系来说, f-BNNS 的增强效率明显优于未剥离改性的 h-BN。当 f-BNNS 质量分数为 5wt% 时,

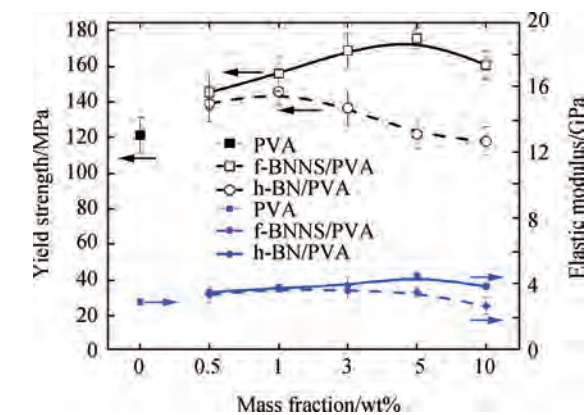


图 6 不同填充质量分数的 f-BNNS/PVA 和 h-BN/PVA 复合材料屈服强度和弹性模量的对比

Fig. 6 Comparison of yield strengths and elastic modulus of pure PVA, f-BNNS/PVA and h-BN/PVA composites with different mass fraction

f-BNNS/PVA 复合膜的弹性模量为 4.52 GPa, 相对于 PVA 薄膜, 提高了 53.7%, 远远高于相同比例下 h-BN/PVA 复合膜。随着 f-BNNS 填充量的不断增加, 质量分数超过 5wt% 时, f-BNNS/PVA 的弹性模量开始出现下降, 这是由于 f-BNNS 高填充量下, 出现团聚现象引起应力集中造成的^[29]。

2.5 f-BNNS/PVA 和 h-BN/PVA 薄膜断面形貌

图 7 为不同质量分数 f-BNNS 下 f-BNNS/PVA 复合薄膜的脆断面形貌图像。h-BN 的剥离和功能化有效地改善了 f-BNNS 在 PVA 基体中的分散。由图 7(a)可以看出, 纯 PVA 薄膜断面光滑平整。当 f-BNNS 质量分数为 0.5wt% 时, 如图 7(b) 所示, f-BNNS/PVA 复合材料薄膜的断面形貌变得粗糙, 出现出一定的断裂条纹, 这是由于 f-BNNS 与 PVA 基体间相互作用引起的。随着 f-BNNS 填充质量分数的不断增加, f-BNNS/PVA 复合材料薄膜的断面形貌变得越来越粗糙, 断面也趋于凹凸不平, 呈现出不规则的云状^[30]。

很显然, 当 f-BNNS 质量分数小于 5wt% 时, 整个断面并没有明显的团聚现象, 填料与基体间并没有发生明显的相分离, 说明 f-BNNS 在 PVA 基体中分散性良好, 并且两者间界面相互作用较强^[31]。当 f-BNNS 质量分数为 10wt% 时, 从图 7(f) 中明显看到团聚的发生, 导致 f-BNNS/PVA 复合膜的力学性能下降。

3 结 论

(1) 利用三聚氰胺辅助干法球磨剥离六方 BN (h-BN) 成功制备了三聚氰胺表面功能化的 h-BN 纳米片 (f-BNNS), FTIR、XRD、TGA 和 TEM 的测试分析结果表明, f-BNNS 呈现较规则的圆片状, 厚度在 1~3 nm 之间, 直径集中在 150~400 nm, f-BNNS 表面三聚氰胺的接枝率约为 71wt%。

(2) 利用 f-BNNS 作为填料增强聚乙烯醇 (PVA) 力学性能, 从 f-BNNS/PVA 复合膜断面 SEM 图像形貌分析发现, f-BNNS 的表面功能化不仅有效提升了 f-BNNS 在 PVA 基体中的分散, 而且增加了 f-BNNS 与 PVA 基体界面相互作用, 有利于增强复合材料的力学性能。

(3) 与未剥离 h-BN 相比, f-BNNS 显示了更优异的力学增强效果, 当 f-BNNS 填充质量分数为 5.0wt% 时, 屈服强度和弹性模量分别达到 175.2 MPa 和 4.52 GPa, 较纯 PVA 分别增加了

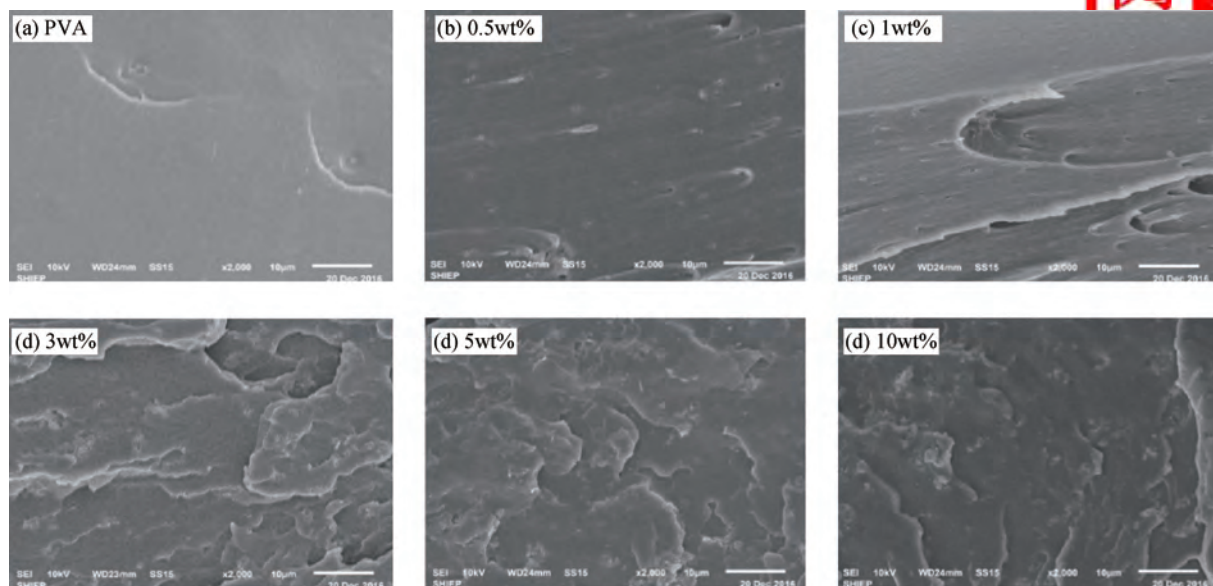


图7 不同f-BNNS质量分数下f-BNNS/PVA复合材料薄膜的SEM图像

Fig. 7 SEM images for the fracture surfaces of f-BNNS/PVA composites with different mass fractions

45.3%和53.7%。

参考文献:

- [1] KUHR M, REINKE S, KULISCH W. Nucleation of cubic boron nitride (c-BN) with ion-induced plasma-enhanced CVD[J]. *Diamond and Related Materials*, 1995, 4(4): 375-380.
- [2] KOSKI K J, CUI Y. The new skinny in two-dimensional nanomaterials[J]. *ACS Nano*, 2013, 7(5): 3733-3743.
- [3] HUANG X, TAN C, YIN Z, et al. 25th anniversary article: Hybrid nanostructures based on two-dimensional nanomaterials[J]. *Advanced Materials*, 2014, 26(44): 2185-2204.
- [4] PENG X, PENG L, WU C, et al. Two dimensional nanomaterials for flexible supercapacitors[J]. *Chemical Society Reviews*, 2014, 43(10): 3303-3323.
- [5] GUO Y, XU K, WU C, et al. Surface chemical-modification for engineering the intrinsic physical properties of inorganic two-dimensional nanomaterials [J]. *Chemical Society Reviews*, 2015, 44(3): 637-646.
- [6] EICHLER J, LESNIAK C. Boron nitride (BN) and BN composites for high-temperature applications[J]. *Journal of the European Ceramic Society*, 2008, 28(5): 1105-1109.
- [7] ISHII T, SATO T, SEKIKAWA Y, et al. Growth of whiskers of hexagonal boron nitride [J]. *Journal of Crystal Growth*, 1981, 52: 285-289.
- [8] SONG L, CI L, LU H, et al. Large scale growth and characterization of atomic hexagonal boron nitride layers[J]. *Nano Letters*, 2010, 10(8): 3209-3215.
- [9] CHOPRA N G, LUYKEN R J, CHERREY K, et al. Boron nitride nanotubes[J]. *Science*, 1995, 269(5226): 966-967.
- [10] SUBOTA Y, WATANABE K, TSUDA O, et al. Deep ultraviolet light-emitting hexagonal boron nitride synthesized at atmospheric pressure[J]. *Science*, 2007, 317(5840): 932-934.
- [11] YANG W, CHEN G, SHI Z, et al. Epitaxial growth of single-domain graphene on hexagonal boron nitride[J]. *Nature Materials*, 2013, 12(9): 792-797.
- [12] CI L, SONG L, JIN C, et al. Atomic layers of hybridized boron nitride and graphene domains[J]. *Nature Materials*, 2010, 9(5): 430-435.
- [13] WATANABE K, TANIGUCHI T, KANDA H. Direct-bandgap properties and evidence for ultraviolet lasing of hexagonal boron nitride single crystal [J]. *Nature Materials*, 2004, 3(6): 404-409.
- [14] LI J, DAHAL R, MAJETY S, et al. Hexagonal boron nitride epitaxial layers as neutron detector materials[J]. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section A: Accelerators, Spectrometers, Detectors and Associated Equipment*, 2011, 654(1): 417-420.
- [15] DAI S, FEI Z, MA Q, et al. Tunable phonon polaritons in atomically thin van der waals crystals of boron nitride[J]. *Science*, 2014, 343(6175): 1125-1129.
- [16] LIU Y, BHOWMICK S, YAKOBSON B I. BN white graphene with "colorful" edges: The energies and morphology[J]. *Nano Letters*, 2011, 11(8): 3113-3116.
- [17] LI Y, ZHOU Z, GOLBERG D, et al. Stone-wales defects in single-walled boron nitride nanotubes: Formation energies, electronic structures, and reactivity [J]. *The Journal of Physical Chemistry C*, 2008, 112(5): 1365-1370.

- [18] BARONE V, PERALTA J E. Magnetic boron nitride nanoribbons with tunable electronic properties[J]. Nano Letters, 2008, 8(8): 2210-2214.
- [19] CHARLIER J C, BLASE X, DE VITA A, et al. Microscopic growth mechanisms for carbon and boron-nitride nanotubes[J]. Applied Physics A, 1999, 68(3): 267-273.
- [20] LEE C H, WANG J S, KAYATSHA V K, et al. Effective growth of boron nitride nanotubes by thermal chemical vapor deposition[J]. Nanotechnology, 2008, 19(45): 455605.
- [21] TAKAHASHI T, ITOH H, KURODA M. Structure and properties of CVD-BN thick film prepared on carbon steel substrate[J]. Journal of Crystal Growth, 1981, 53(2): 418-422.
- [22] BOHR S, HAUBNER R, LUX B. Comparative aspects of c-BN and diamond CVD[J]. Diamond and Related Materials, 1995, 4 (5-6): 714-719.
- [23] BRAR V W, JANG M S, SHERROTT M, et al. Hybrid surface-phonon-plasmon polariton modes in graphene/monolayer h-BN heterostructures[J]. Nano Letter, 2014, 14(7): 3876-3880.
- [24] YUAN X, LUO K, ZHANG K, et al. Combinatorial vibration-mode assignment for the FTIR spectrum of crystalline melamine: A strategic approach toward theoretical IR vibrational calculations of triazine-based compounds[J]. The Journal of Physical Chemistry A, 2016, 120 (38): 7427-7433.
- [25] XUE Y, YU D, DAI L, et al. Three-dimensional B, N-doped graphene foam as a metal-free catalyst for oxygen reduction reaction[J]. Physical Chemistry Chemical Physics, 2013, 15(29): 12220-12226.
- [26] BOO J H, ROHR C, HO W. MOCVD of BN and GaN thin films on silicon: New attempt of GaN growth with BN buffer layer [J]. Journal of Crystal Growth, 1998, 189-190: 439-444.
- [27] DING S, MAO D, YANG S, et al. Graphene-analogue h-BN coupled Bi-rich Bi₄O₅Br₂ layered microspheres for enhanced visible-light photocatalytic activity and mechanism insight [J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2017, 210: 386-399.
- [28] 李圣林, 郭静, 杨利军, 等. 海藻酸钠/羽毛角蛋白复合纤维的制备与性能[J]. 复合材料学报, 2016, 33(11): 2634-2640.
- LI S L, GUO J, YANG L J, et al. Preparation and properties of sodium alginate/feather keratin composite fibers[J]. Acta Materiae Compositae Sinica, 2016, 33(11): 2634-2640 (in Chinese).
- [29] 陈丁丁, 王曼漪, 新川和夫, 等. 纤维增强树脂基复合材料拼接结构拉伸性能[J]. 复合材料学报, 2017, 34(11): 2473-2478.
- CEN D D, WANG M Y, ARAKAWA K, et al. Tensile properties of fiber reinforced epoxy resin composite with ply splice structures[J]. Acta Materiae Compositae Sinica, 2017, 34(11): 2473-2478 (in Chinese).
- [30] 戚栋明, 张睿, 徐杰, 等. 高分散性 SiO₂/PMMA 复合材料的制备与表征: 稀分散性[J]. 高分子学报, 2012(05): 528-533.
- QI D M, ZHANG R, XU J, et al. Preparation and characterization of silica/PMMA composites with highly dispersed silica: Dispersibility[J]. Acta Polymerica Sinica, 2012(05): 528-533 (in Chinese).
- [31] 张海鹏, 齐胜利, 田国峰, 等. 单取向聚酰亚胺纳米纤维膜及其同质复合薄膜的制备[J]. 化工新型材料, 2014(05): 59-61.
- ZHANG H P, QI S L, TIAN G F, et al. Preparation of highly oriented polyimide nanofiber membrane and its homogenous composite[J]. New Chemical Materials, 2014(05): 59-61 (in Chinese).

连续玻璃纤维增强聚丙烯预浸带熔融预浸过程

李莹¹, 信春玲¹, 曹敏华¹, 任峰¹, 段涛¹, 何亚东^{*1, 2}

(1. 北京化工大学 机电工程学院, 北京 100029; 2. 教育部高分子材料加工装备工程研究中心, 北京 100029)

摘要: 采用熔融浸渍法制备连续玻璃纤维增强聚丙烯(GF/PP)热塑预浸带, 研究了 PP 熔体浸渍连续 GF 束过程。采用旋转流变仪对 PP 进行测试分析, 结果显示其流变特性符合 Carreau 模型。以达西定律为理论基础, 结合浸渍模具结构参数、材料物性参数及相应工艺参数, 推导了 Carreau 流体树脂浸渍连续 GF 束的理论模型。在不同浸渍温度与牵引速度下进行实验以验证浸渍模型的准确, 实验结果与理论值相符。利用浸渍模型分析模具结构参数及工艺参数对浸渍程度的影响, 结果表明, 通过增加模具浸渍辊数目、增大浸渍辊半径、减小辊间距及提高浸渍温度等方法可提高浸渍程度。

关键词: 浸渍模型; Carreau 流体; 连续玻璃纤维束; 预浸带; 熔融浸渍

中图分类号: TQ327.1+1

文献标志码: A

文章编号: 1000-3851(2018)05-1080-07

Pre-impregnation of continuous glass fiber reinforced polypropylene prepreg

LI Ying¹, XIN Chunling¹, CAO Minhua¹, REN Feng¹, DUAN Tao¹, HE Yadong^{*1, 2}

(1. College of Mechanical and Electrical Engineering, Beijing University of Chemical Technology, Beijing 100029, China;

2. Polymer Processing Equipment Engineering Research Center, Ministry of Education, Beijing 100029, China)

Abstract: The continuous glass fiber reinforced polypropylene (GF/PP) prepreg was prepared by melt impregnation method. The rheological measurements show that PP behaves Carreau fluid characteristics. Based on the Darcy's law, an impregnation model of Carreau fluid impregnating continuous GF bundle was proposed, taking the structural parameters, material properties and process parameters into account. The impregnation model was validated after experiments under different impregnation temperatures and pulling speeds, and the experimental results agree with the theoretical values. The impregnation procedure was analyzed by utilizing the model, and the results show that the impregnation degree can be raised significantly through increasing the dipping rolls number and radius, reducing the spacing between the rollers, and increasing the impregnation temperature.

Keywords: impregnation model; Carreau fluid; continuous glass fiber bundle; prepreg; melt impregnation

纤维增强树脂基复合材料由于高强、轻质、耐腐蚀等优异性能得到人们的青睐。与热固复合材料相比, 热塑性复合材料因其预浸料储存周期长、可连续高效率制备、冲击韧性与可回收利用等优点, 其产量与应用领域不断扩大^[1-2]。热塑预浸带材作为增强热塑性塑料管道、复合板材的原材料, 由于热塑树脂黏度较高^[3], 其浸渍效果直接决定着最终制品的成型难易程度及力学性能, 如何准确描述热塑树脂浸渍纤维的行为是制备预浸带材的关键

之一。

行业内对复合材料浸渍过程的研究多基于达西定律理论基础, 其中对树脂黏度特性通常采用牛顿流体来表征, 此方法对于热固性树脂基体或对剪切不敏感的热塑性树脂基体具有一定的参考性^[4-6]; 另外一种方法是采用幂律流体来表征, 基体树脂在加工中存在明显剪切变稀现象, 采用此方法对符合幂律模型流体的浸渍结果能进行较好地预测^[7]。在纤维增强树脂类热塑复合材料加工中, 树脂熔体在

收稿日期: 2017-05-11; 录用日期: 2017-06-20; 网络出版时间: 2017-07-12 17:30

网络出版地址: <https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20170712.002>

基金项目: 国家重点研发计划子项目(2016YFB0302005)

通讯作者: 何亚东, 博士, 教授, 博士生导师, 研究方向为聚合物改性和热塑性复合材料 E-mail: heyd@mail.buct.edu.cn

引用格式: 李莹, 信春玲, 曹敏华, 等. 连续玻璃纤维增强聚丙烯预浸带熔融预浸过程[J]. 复合材料学报, 2018, 35(5): 1080-1086.

LI Ying, XIN Chunling, CAO Minhua, et al. Pre-impregnation of continuous glass fiber reinforced polypropylene prepreg[J]. Acta Materiae Compositae Sinica, 2018, 35(5): 1080-1086 (in Chinese).

纤维间隙中的剪切速率通常在 $1 \sim 100 \text{ s}^{-1}$ 之间^[8], 对于大多数聚丙烯(PP)树脂熔体, 其黏度随着剪切速率的增加存在三个典型区域, 即牛顿平台区、牛顿向非牛顿转变区和非牛顿区, 幂律流体模型及牛顿流体模型难以准确表征该类流体的流变特性, 而 Carreau 模型则可以很好的涵盖三种黏度类型区域^[9], 采用 Carreau 模型结合达西定律描述该类树脂浸渍纤维过程, 可提高浸渍模型的准确性。熔融浸渍法是最常用的热塑复合材料预浸料制备方法, 设备及工艺发展成熟, 能够实现连续高效率生产, 合理的模具结构设计可以实现纤维良好的展宽和低断裂损伤, 有效降低成本和提高制品质量^[10]。

本文采用熔融浸渍法, 将 Carreau 流体黏度特性与达西定律相结合, 建立熔融浸渍法制备纤维增强树脂基复合材料浸渍模型, 通过实验室预浸线进行了模型验证, 根据浸渍模型分析了模具结构参数及浸渍工艺对浸渍过程的影响。

1 连续玻璃纤维(GF)增强热塑树脂复合材料熔融浸渍模型的建立

1.1 浸渍单元分析

图 1 为热塑预浸带制备工艺流程。本文主要研究图 1 中浸渍模具中树脂浸渍纤维的流动行为。纤维束经展丝架后, 其横截面由椭圆形变为均匀的矩形。在浸渍模具中, 浸渍过程实质是树脂浸渍纤维束, 排出纤维单丝之间的空气。预浸带制品纤维含量稳定时, 其过程实质为体积一定的树脂基体浸渍纤维束, 浸渍单元可以简化为图 2(a), 浸渍过程则如图 2(b)所示。

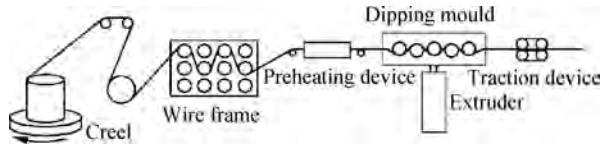


图 1 热塑预浸带制备工艺流程

Fig. 1 Preparation process of thermoplastic prepreg

1.2 浸渍模型建立

研究表明, 热塑树脂熔体在纤维间隙中所受毛细作用力约为 0.01 MPa , 远低于其成型压力(约为 $0.1 \sim 10 \text{ MPa}$)^[8, 11], 因此本模型忽略毛细作用对浸渍过程的影响。

由达西定律可得, 树脂熔体在纤维单丝之间的流动方程为

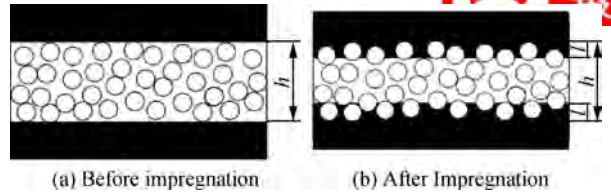


图 2 预浸带浸渍过程示意图

Fig. 2 Schematic of the impregnation process of prepreg

$$u = \frac{KP}{\eta l} \quad (1)$$

式中: u 为树脂熔体流速; K 为纤维束渗透率, η 为树脂熔体黏度; P 为浸渍压力; l 为树脂流动前锋值。

在熔融浸渍过程中, 浸渍模具内充满树脂熔体, 树脂在浸渍压力作用下主要发生横向浸渍行为。本文采用 Gebart 利用润滑近似法得到的纤维束横向渗透率模型^[12]:

$$K = \frac{1}{8\pi\sqrt{6}} \left(\sqrt{\frac{\pi}{2\sqrt{3}\epsilon}} \right)^{2.5} (d/2)^2 \quad (2)$$

式中: ϵ 为初始纤维体积含量; d 为纤维直径。

本实验采用辊式模具, 此结构依靠纤维束张力, 在包膜区实现有效建压, 以使聚合物熔体浸渍纤维束^[6, 13]。浸渍压力采用 Bates 公式^[14]:

$$\epsilon = f \frac{T}{WR} \quad (3)$$

式中: T 为纤维束张力; W 为纤维束展宽; R 为浸渍辊半径; f 表征纤维束张力建压作用的系数, 由文献^[14]可知, 玻璃纤维束 f 值应取 0.5 。

Carreau 流体在多孔介质中的流变特性依据文献^[15]:

$$\eta = (\eta_0 - \eta_\infty) \lambda^{n-1} \left(\frac{u}{d} \right)^{n-1} \dot{\gamma}^{*n-1} \quad (4)$$

式中: η_0 为零切黏度; η_∞ 为无穷黏度; λ 为松弛时间; n 为非牛顿指数; $\dot{\gamma}^*$ 为有效无量纲剪切速率。

有效无量纲剪切速率是纤维多孔介质孔隙特征的函数^[7, 15]:

$$\dot{\gamma}^* = \frac{2\sqrt{\epsilon\pi/(2\sqrt{3})}}{(\sqrt{\pi/(2\sqrt{3})} - \sqrt{\epsilon})^2} \quad (5)$$

将式(4)代入式(1)得

$$u^n = \frac{K P d^{n-1}}{(\eta_0 - \eta_\infty) \lambda^{n-1} \dot{\gamma}^{*n-1} l} \quad (6)$$

熔融浸渍过程中树脂熔体的流动速度为^[16]

$$u = \frac{dl}{dt} \quad (7)$$



式中, t 为树脂浸渍深度为 l 时所需的浸渍时间。

将式(6)代入式(7)并积分得

$$l = \left(\frac{t(n+1)}{n} \sqrt[n]{\frac{K P d^{n-1}}{(\eta_0 - \eta_\infty) \lambda^{n-1} \dot{\gamma}^{*n-1}}} \right)^{\frac{n}{n+1}} \quad (8)$$

分析纤维束在浸渍模具内的浸渍过程可知, 连续纤维束与上下两侧浸渍辊交替接触使纤维束上下两侧分别被树脂浸渍(如图3所示), 此处 l 为预浸带单侧浸渍深度值。其中浸渍时间 t 满足:

$$t = \frac{m R \alpha}{2 U} \quad (9)$$

式中: m 为模具浸渍辊数; R 为浸渍辊半径; α 为单个浸渍辊包覆角; U 为预浸带牵引速度。

图3为浸渍结构示意图。可知, 单个浸渍辊包

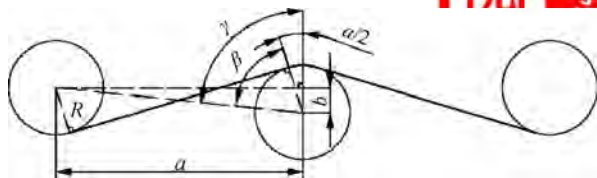


图3 浸渍结构示意图

Fig. 3 Schematic of the impregnation structure

覆角 α 计算公式为

$$\alpha = 2 \left[\arctan \frac{a}{b} - \arccos \frac{2R}{\sqrt{a^2 + b^2}} \right] \quad (10)$$

式中: a 为辊间横向间距; b 为辊间纵向间距。

将式(2)、式(3)、式(5)、式(9)、式(10)代入式(8)中, 得到

$$l = \left\{ \frac{m R (n+1) \left[\arctan \frac{a}{b} - \arccos \frac{2R}{\sqrt{a^2 + b^2}} \right]}{U n} \sqrt[n]{\frac{4 \left(\sqrt{\frac{\pi}{2 \lambda}} - 1 \right)^{2.5} f T d^{n+1}}{9 \pi \sqrt{6} (\eta_0 - \eta_\infty) W \lambda^{n-1}} \left[\frac{(\sqrt{\pi/(2\sqrt{3})} - \sqrt{\epsilon})^2}{2 \sqrt{\epsilon \pi/(2\sqrt{3})}} \right]^{n-1}} \right\}^{\frac{n}{n+1}} \quad (11)$$

即得浸渍模型, 将相应结构参数、材料参数及工艺参数确定并代入上式即得到单侧浸渍深度值。

1.3 理论浸渍程度表征

通过浸渍模型得到理论浸渍深度, 进而计算出理论孔隙率, 并将其与相应条件下所测预浸料实际孔隙率对比, 可验证浸渍模型的准确性。

可知预浸带理论孔隙率满足下式:

$$\varphi_v = \frac{V_v}{V_f + V_r + V_v} \quad (12)$$

式中: V_f 为单位长度纤维体积; V_r 为单位长度树脂体积; V_v 为单位长度预浸带中理论孔隙体积。

假定 ω 为预浸带制品的纤维质量分数, 则可得单位长度树脂体积:

$$V_r = \frac{\rho_f V_f (1 - \omega)}{\rho_r \omega} \quad (13)$$

式中: ρ_f 为纤维密度; ρ_r 为树脂密度。

初始纤维体积含量 ϵ 根据预浸带 SEM 图像计算出纤维束横截面(如图2中 h 区域所示)中纤维单丝所占面积比例来确定。则可得到纤维束初始孔隙体积 V_0 :

$$V_0 = \frac{V_f (1 - \epsilon)}{\epsilon} \quad (14)$$

式(11)得到单侧浸渍深度值 l , 当两侧辊数相等时, 通过浸渍模具完成的总浸渍深度值为 $2l$ (如图2(b)所示), 结合纤维层厚度 h , 得预浸带理论孔隙体积:

$$V_v = \frac{V_0 (h - 2l)}{h} \quad (15)$$

由于浸渍单元为矩形截面, 易知纤维层厚度 h 与带宽 W 之间存在如下关系:

$$h = \frac{V_f}{\epsilon W} \quad (16)$$

将式(13)~(16)代入式(12)得预浸带理论孔隙率:

$$\varphi_v = \frac{(1 - \epsilon) \left(\frac{V_f}{\epsilon} - 2Wl \right)}{V_f + \frac{\rho_f V_f (1 - \omega)}{\rho_r \omega} + (1 - \epsilon) \left(\frac{V_f}{\epsilon} - 2Wl \right)} \quad (17)$$

2 实验方法

2.1 原料

BX3900 聚丙烯(PP), 韩国 SK, 熔融指数为 60 g/10 min (230℃, 2.16 kg); 玻璃纤维(GF) SE4540, 2 400 tex, 纤维直径为 17 μm, 欧文斯科宁(中国)投资有限公司。

2.2 材料物性参数测定

采用平板流变仪(HAAKE MARS III, 美国赛默飞世尔科技有限公司)在不同温度下测试 PP BX3900 流变曲线, 结果如图4所示。可知, PP 熔体流变特性存在明显的牛顿向非牛顿转变区, 符合 Carreau 流变模型。

Carreau 流体黏度公式为(聚合物无穷黏度 η_∞ 值通常取零)^[9, 17]

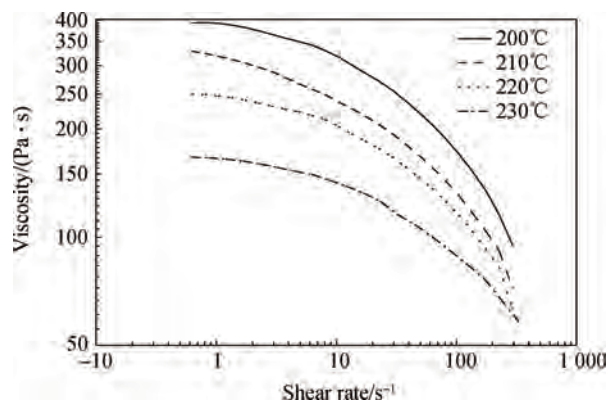


图 4 BX3900 PP 黏度-剪切速率曲线

Fig. 4 Viscosity-shear rate curves of PP BX3900

$$\eta = (\eta_0 - \eta_\infty) [1 + (\lambda \dot{\gamma})^2]^{\frac{n-1}{2}} + \eta_\infty \quad (18)$$

利用 Origin 对所得流变数据进行 Carreau 三参数模型拟合, 得到拟合数据如表 1 所示(Q 为拟合相关系数)。

表 1 BX3900 流变参数拟合结果

Table 1 Fitting result of rheological parameters

T/°C	η_0 /(Pa·s)	λ /s	n	Q
200	382.97394	0.11831	0.65474	0.98554
210	331.56433	0.37292	0.74175	0.97969
220	243.73869	0.12967	0.69523	0.98821
230	163.92829	0.15510	0.77840	0.99253

Notes: η_0 —Zero shear viscosity; λ —Relaxation time; n —Q—Parameters.

2.3 实验浸渍程度表征

实验孔隙率即实验所得预浸带中孔隙所占的比例, 孔隙率越低, 浸渍程度越好。本实验采用 ASTM D2734—09 标准^[18]来表征试样孔隙率, 其计算方式如下:

$$\varphi = \frac{\rho_T - \rho_M}{\rho_T} \times 100\% \quad (19)$$

式中: ρ_T 为理论密度; ρ_M 为实际测量密度。

利用排水法测量预浸带体积, 并用电子天平(JA5003, 精度为 0.001 g, 上海恒平科学仪器有限公司)测量预浸带质量, 将预浸带放入马弗炉(SX2-4-10, 武汉亚华电炉有限公司)灼烧(550℃, 4 h)后, 测量残余纤维质量, 通过简单计算即可得到上述值。

2.4 实验方案

本实验采用 BX3900 PP 基体树脂, 通过在 200℃、210℃、220℃、230℃ 四个温度下分别设定牵引速度为 1、2、3、4、5 m/min 制备预浸带试样。

测试预浸带实际孔隙率, 并将同等条件代入式(19)计算出理论孔隙率值。将两组数据进行对比, 验证模型的准确性。利用 SEM(S-4700, 日本日立公司)观察预浸带微观形貌。

3 结果与讨论

3.1 GF/PP 复合材料熔融浸渍模型验证

利用单螺杆挤出机(825803 型, 德国 Brabender 公司)和实验室自行设计加工的浸渍机头及浸渍模具制备各组 GF/PP 预浸带, 图 5 为不同温度下预浸带孔隙率的实验值与模型预测值。可以看出, 不同条件下的模型理论孔隙率值与实验孔隙率值相符, 实验值与理论值相差 10% 以内, 实验结果很好地验证了浸渍理论模型。

对图 5 结果进行分析, 可发现实验值均高于理论值, 一方面是由于模型建立时假设纤维束在模具内均匀展宽成矩形, 但实际生产中纤维有部分聚集, 导致浸渍过程比理论要困难; 另一方面, 在理论计算中忽略了纤维断裂的影响, 而实际生产中断裂搭接在连续纤维之间会给浸渍带来一定阻碍作用, 因此孔隙率实验值高于理论值。

3.2 GF/PP 复合材料熔融浸渍模型分析

3.2.1 浸渍辊数目对 GF/PP 预浸带浸渍程度的影响

图 6 为孔隙率随浸渍辊数量的变化关系。可知, 随着浸渍辊数目增加, 孔隙率逐渐降低。这是由于浸渍辊数目的增加直接引起总包覆角的增加, 从而使浸渍时间变长。另外分析图中三条曲线, 发现牵引速度较低时, 曲线斜率较大, 表明牵引速度越低, 预浸带孔隙率受浸渍辊数目变化的影响越敏感。张聪等^[19]在对热塑性树脂浸渍连续纤维束过程的纤维断裂研究中发现, 随浸渍辊数目的增加, 纤维断裂加剧, 综合考虑浸渍辊数目取 6~10 较合适。

3.2.2 浸渍辊半径对 GF/PP 预浸带浸渍程度的影响

图 7 为孔隙率随浸渍辊半径变化关系。由模型分析可知, 随浸渍辊半径增大, 孔隙率下降。浸渍辊半径增大一方面减弱了张力的建压作用, 不利于浸渍; 另一方面增大了包覆角, 延长浸渍时间, 结合图可知前者对浸渍的影响明显弱于后者。因此在不过多引起断裂的情况下^[20]适当增大辊径将利于浸渍, 推荐浸渍辊半径值取 5~10 mm。

3.2.3 浸渍辊间距对 GF/PP 预浸带浸渍程度的影响

图 8 为孔隙率随浸渍辊水平间距 a 变化关系,

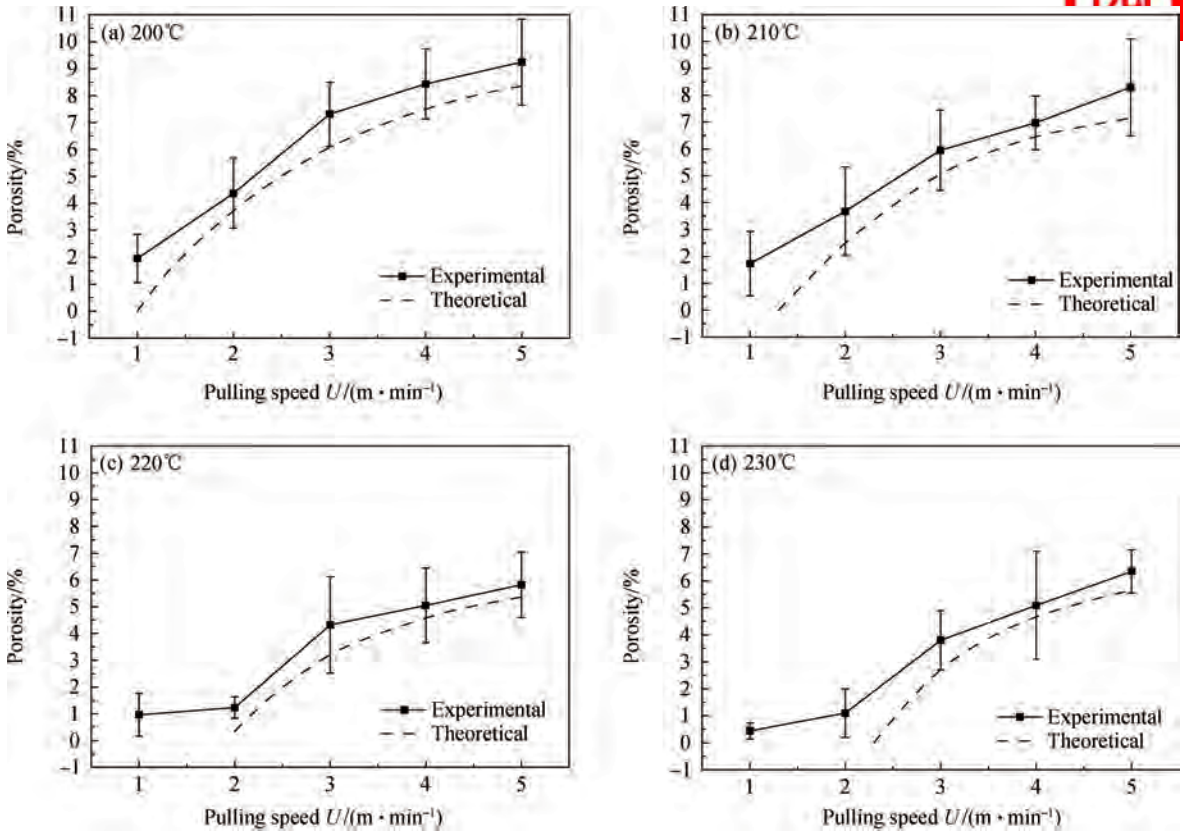


图 5 不同温度下预浸带孔隙率实验值与理论值对比
Fig. 5 Comparison of experimental and theoretical values of GF/PP prepreg's porosity at different temperatures

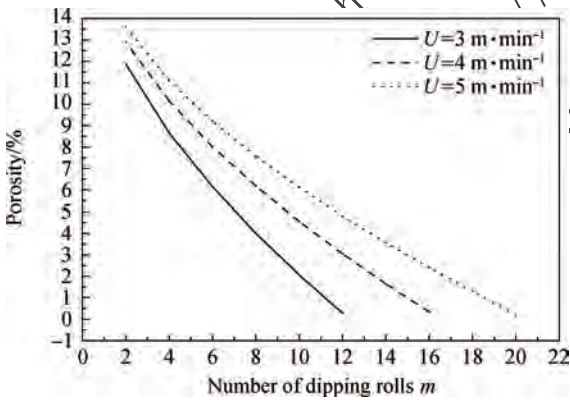


图 6 GF/PP 预浸带孔隙率随浸渍辊数量的变化
Fig. 6 Porosity variations of GF/PP prepreg with the number of dipping rolls

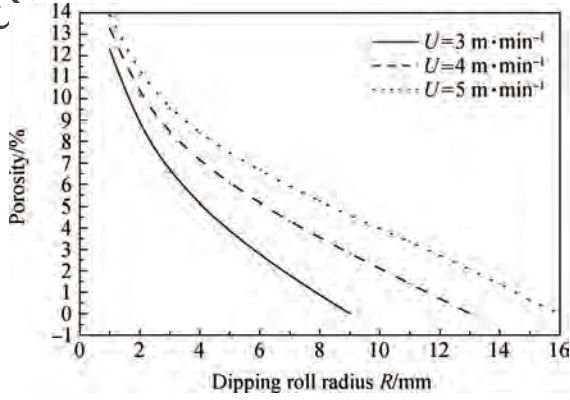


图 7 GF/PP 预浸带孔隙率随浸渍辊半径的变化
Fig. 7 Porosity variations of GF/PP prepreg with the dipping roll radius

图 9 为孔隙率随浸渍辊垂直间距 b 变化关系。图 8 和图 9 中辊径固定不变, 孔隙率随辊间水平间距增大而增大且趋势渐缓, 孔隙率随辊间垂直间距增大而增大且趋势加剧。结合图 3 分析, 辊径 R 值一定时, 在不造成浸渍辊相互干涉的情况下, 辊间水平间距及垂直间距越小则总包覆角会越大, 从而增加浸渍区长度, 提高预浸料浸渍程

度。这给模具的结构设计提供了一定的参考依据。

3.2.4 成型温度对 GF/PP 预浸带浸渍程度的影响

将表 1 不同温度下的 PP 流变参数代入浸渍模型中, 研究预浸带孔隙率随温度变化关系, 结果如图 10 所示。图 11 为牵引速度为 4 m/min 时不同成型温度下所得预浸带横截面 SEM 图像。

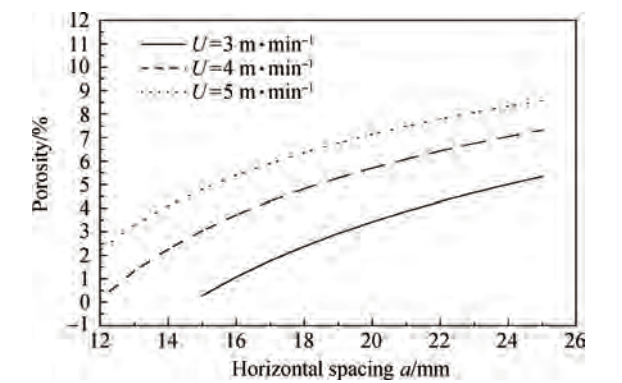


图 8 GF/PP 预浸带孔隙率随辊间水平间距的变化($R=5\text{ mm}$)
Fig. 8 Porosity variations of GF/PP prepreg with horizontal spacing ($R=5\text{ mm}$)

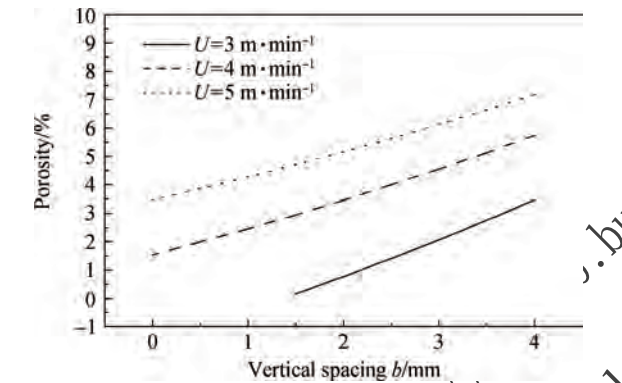


图 9 GF/PP 预浸带孔隙率随辊间垂直间距的变化($R=5\text{ mm}$)
Fig. 9 Porosity variations of GF/PP prepreg with vertical spacing ($R=5\text{ mm}$)

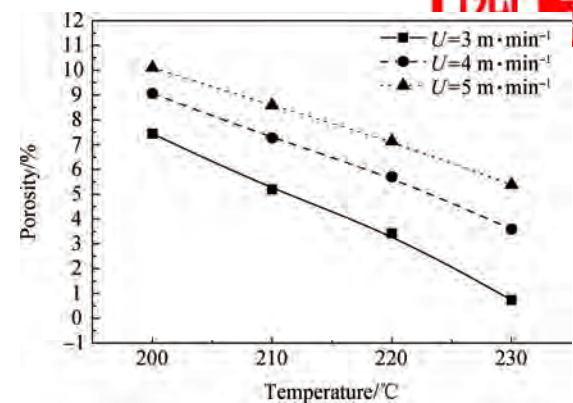


图 10 GF/PP 预浸带孔隙率随温度的变化
Fig. 10 Porosity variations of GF/PP prepreg with temperature

由图 10 可知, 孔隙率随成型温度的提高显著降低。这是由于热塑性树脂随温度升高其黏度降低, 树脂熔体更易于浸润纤维单丝。由图 11 可以看出, 随着成型温度的升高, 纤维单丝之间及纤维单丝周围的孔隙范围逐渐减小, 孔隙尺寸亦减小, 浸渍效果得到明显提升。由文献[19]可知, 升高加工温度亦可降低纤维断裂。因此在低于树脂分解温度时, 应选用尽可能高的成型温度。另外结合图 5 分析, 不同温度下, 孔隙率随着牵引速度增大而增大, 但温度较高时, 增幅相对较低。在保证预浸带产品质量的前提下, 为了提高生产效率可采用提高

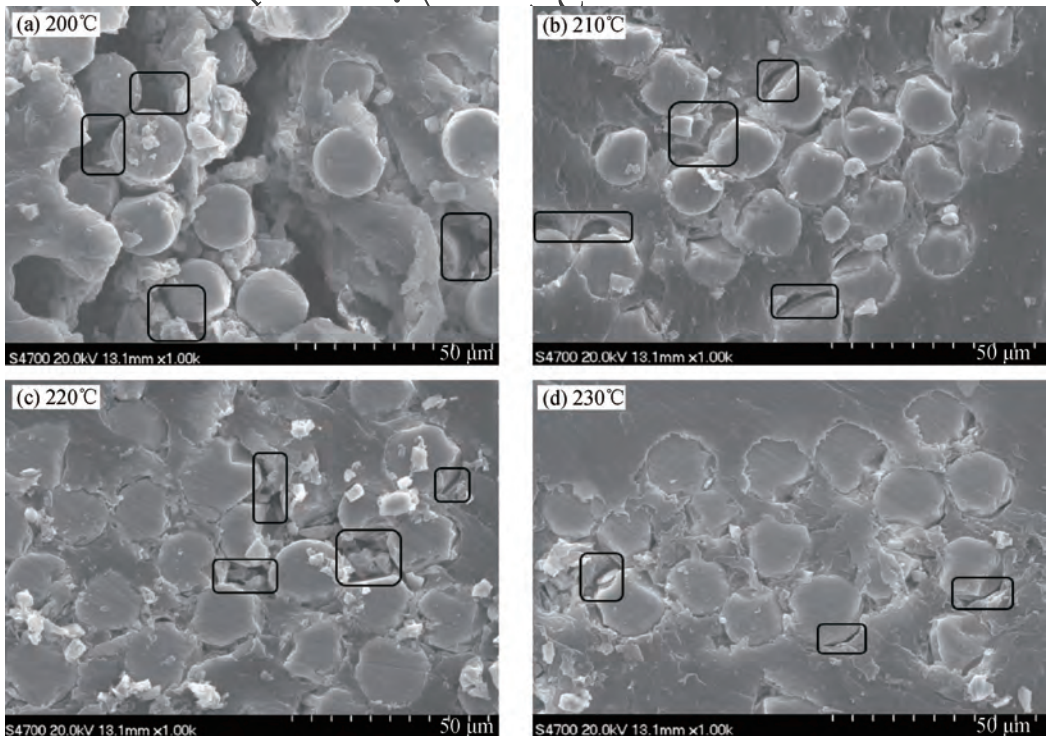


图 11 GF/PP 预浸带中孔隙随温度的变化(牵引速度: 4 m/min)
Fig. 11 Fiber bundle's porosity variations in GF/PP with temperature(Pulling speed: 4 m/min)



牵引速度同时升高成型温度的方法。

4 结 论

(1) 聚丙烯(PP)熔体在较低的剪切速率下其流变特性符合 Carreau 模型。本文浸渍模型可对 Carreau 流体树脂浸渍连续玻璃纤维(GF)束的孔隙率进行良好的预测。

(2) 适当增加浸渍辊数目,增大辊半径,减小辊间水平间距及垂直间距均可提高浸渍程度。

(3) 在低于树脂分解温度时选用尽可能高的成型温度,可提高浸渍程度。牵引速度增大,生产效率提升,但预浸片材的孔隙也随之增加,制品质量下降,可在提高牵引速度的同时适当升高温度以实现高质高效生产。

参考文献:

- [1] 张丹丹, 孙耀宁, 王雅. 多轴向玻璃纤维增强树脂基复合材料的破坏特性和损伤机制[J]. 复合材料学报, 2017, 34(2): 381-388.
ZHANG D D, SUN Y N, WANG Y. Failure behavior and damage mechanism of multiaxial glass fiber reinforced resin matrix composites[J]. Acta Materiae Compositae Sinica, 2017, 34(2): 381-388 (in Chinese).
- [2] 张婷. 高性能热塑性复合材料在大型客机结构件上的应用[J]. 航空制造技术, 2013, 435(15): 32-35.
ZHANG T. Applications of high performance thermoplastic composites for commercial airplane structural component[J]. Aeronautical Manufacturing Technology, 2013, 435(15): 32-35 (in Chinese).
- [3] 章亚东, 段跃新, 左璐, 等. 经编织物法制连续纤维增强热塑性复合材料的微观形貌和浸润过程分析[J]. 复合材料学报, 2004, 21(6): 63-69.
ZHANG Y D, DUAN Y X, ZUO L, et al. Analysis of microstructure and impregnation process of FRTP composites manufactured from warp-knitting fabric[J]. Acta Materiae Compositae Sinica, 2004, 21(6): 63-69 (in Chinese).
- [4] 唐可, 信春玲, 张聪, 等. 连续纤维增强聚丙烯复合材料的熔融浸渍理论模型与表征[J]. 北京化工大学学报, 自然科学版, 2015, 42(4): 44-49.
TANG K, XIN C L, ZHANG C, et al. The impregnation model and characterization of continuous fiber reinforced polypropylene composites[J]. Journal of Beijing University of Chemical Technology (Natural Science), 2015, 42(4): 44-49 (in Chinese).
- [5] MICHAUD V, MÅNSON J A E. Impregnation of compressible fiber mats with a thermoplastic resin. Part I: Theory[J]. Journal of Composite Materials, 2001, 35(13): 1150-1173.
- [6] MICHAUD V, TÖRNQVIST R, MÅNSON J A E. Impregnation of compressible fiber mats with a thermoplastic resin. Part II: Experiments[J]. Journal of Composite Materials, 2001, 35(13): 1174-1200.
- [7] ZHANG Z C, XIN C L, LI Y, et al. Modeling and experimental characterization of power-law fluids impregnation behavior in fabric during compression molding[J]. Journal of Reinforced Plastics and Composites, 2016, 36(3): 176-185.
- [8] GENNARO R, GRECO A, MAFFEZZOLI A. Micro- and macro-impregnation of fabrics using thermoplastic matrices[J]. Journal of Thermoplastic Composite Material, 2013, 26(4): 527-543.
- [9] AHO J. Rheological characterization of polymer melts in shear and extension: Measurement reliability and data for practical processing[D]. Tampere: Tampere University of Technology, 2011.
- [10] 孙银宝, 李宏福, 张博明. 连续纤维增强热塑性复合材料研发与应用进展[J]. 航空科学技术, 2016, 27(5): 1-7.
SUN Y B, LI H F, ZHANG B M. Progress in research and application of continuous fiber reinforced thermoplastic composites[J]. Aeronautical Science & Technology, 2016, 27(5): 1-7 (in Chinese).
- [11] VERREY J, MICHAUD V, MÅNSON J A E. Dynamic capillary effects in liquid composite moulding with non-crimp fabrics[J]. Composites Part A: Applied Science and Manufacturing, 2006, 37(1): 92-102.
- [12] GEBART B R. Permeability of unidirectional reinforcements for RTM[J]. Journal of Composite Materials, 1992, 26(8): 1100-1133.
- [13] 曹兵妥, 傅增祥, 刘风雷, 等. 多辊轴辅助高黏树脂熔融浸渍连续纤维工艺的影响因素[J]. 复合材料学报, 2012, 29(2): 203-208.
CAO B T, FU Z X, LIU F L, et al. Influence factors of high viscosity resin melt impregnation of continuous fiber in multi pins-assisted process[J]. Acta Materiae Compositae Sinica, 2012, 29(2): 203-208 (in Chinese).
- [14] BATH P J, KENDALL J, TAYLOR D, et al. Pressure build-up during melt impregnation[J]. Composites Science and Technology, 2001, 62(3): 379-384.
- [15] SHAHSAVARI S, MCKINLEY G H. Mobility of power-law and Carreau fluids through fibrous media[J]. Physical Review E, 2015, 92(6): 063012.
- [16] 张志成. 玻璃纤维织物增强聚丙烯复合材料浸渍机理及界面结合性能研究[D]. 北京: 北京化工大学, 2016.
ZHANG Z Z. Research on the impregnation mechanism of glass fabric/polypropylene composites and interface bonding performance[D]. Beijing: Beijing University of Chemical Technology, 2016 (in Chinese).
- [17] 何红. 聚合物加工流变学基础[M]. 北京: 化学工业出版社, 2014.
HE H. The basis of polymer processing rheology[M]. Beijing: Chemical Industry Press, 2014 (in Chinese).
- [18] ASTM International. Standard test methods for void content of reinforced plastics: ASTM D2734—09[S]. West Conshohocken: ASTM International, 2009.
- [19] 张聪, 信春玲, 唐可, 等. 热塑性树脂连续浸渍过程的纤维断裂机制及实验[J]. 复合材料学报, 2015, 32(4): 983-988.
ZHANG C, XIN C L, TANG K, et al. Fiber fracture mechanism in process of thermoplastic resin continuous impregnation and experiments[J]. Acta Materiae Compositae Sinica, 2015, 32(4): 983-988 (in Chinese).
- [20] 张聪. 纤维增强热塑性复合材料复合过程中纤维断裂研究[D]. 北京: 北京化工大学, 2015.
ZHANG C. Study on fiber fracture in composite process of fiber reinforced thermoplastic composites[D]. Beijing: Beijing University of Chemical Technology, 2015 (in Chinese).

羟基磷灰石的表面改性及其对聚乳酸基
多孔支架性能的影响程思敏^{1,2}, 陈丽杰², 洪阳阳^{1,2}, 宋国林², 刘海峰², 唐国翌^{*1,2}

(1. 清华大学 材料科学与工程学院, 北京 100084; 2. 清华大学 深圳研究生院 新材料所, 深圳 518055)

摘要: 分别采用柠檬酸和硬脂酸对纳米羟基磷灰石(n-HA)进行表面处理, 并利用 TGA、FTIR、XPS 等研究了不同改性剂的改性效果, 发现柠檬酸和硬脂酸能够成功接枝在 n-HA 表面, 但硬脂酸的接枝率更高。将柠檬酸改性的 n-HA 与聚乳酸(PLA)共混制备复合材料, 通过 SEM 观察发现, 制备的 n-HA/PLA 复合材料在 n-HA 粉体添加量不超过 20wt% 时, 经处理后的 n-HA 粉体在基体中分散均匀, 两相界面处结合紧密。同时研究了 n-HA/PLA 复合材料制备多孔支架的 3D 打印成型工艺, 并测试了其力学性能, 结果表明, 采用熔融沉积 3D 打印技术制备的支架有良好的压缩模量, 但达到 10% 形变时所承受的压缩强度与 PLA 相比仍然有一定差距。

关键词: 羟基磷灰石(HA); 聚乳酸; 表面改性; 复合材料; 熔融沉积成型

中图分类号: TB332; TQ332 **文献标志码:** A **文章编号:** 1000-3851(2018)05-1087-08

Surface modification of hydroxyapatite and its influences on the properties of
poly(lactic acid)-based porous scaffolds.CHENG Simin^{1,2}, CHEN Lijie², HONG Yangyang¹, SONG Guolin²,
LIU Haifeng², TANG Guoyi²

(1. School of Materials Science and Engineering, Tsinghua University, Beijing 100084, China;

2. Advanced Materials Institute and Clearer Production Key Laboratory, Graduate School at Shenzhen,
Tsinghua University, Shenzhen 518055, China)

Abstract: Surface modifications of nano-hydroxyapatite (n-HA) were conducted in this study by using citric acid and stearic acid, respectively. The effects of different modifiers on the properties of n-HA were characterized by TGA, FTIR, XPS, and etc. The relevant results show that both citric acid and stearic acid could be successfully grafted onto the surface of hydroxyapatite, while the grafting ratio of stearic acid is relatively higher than that of citric acid. The composites were prepared by mixing PLA matrix with citric acid grafted n-HA. Through SEM, it is observed that the as-prepared composites containing n-HA powders less than 20wt% possess a uniform dispersibility and good inorganic/organic interfacial adhesion. The porous scaffold consisting of n-HA/PLA composites was prepared by 3D printing craft. The mechanical property evaluation results indicate that the as-prepared n-HA/PLA scaffold obtained from the fused deposition modeling 3D printing technique has a satisfactory compression modulus, although its compressive strength at 10% deformation is relatively lower than that of neat PLA scaffold.

Keywords: hydroxyapatite(HA); poly(lactic acid); surface modification; composites; fused deposition modeling

羟基磷灰石(Hydroxyapatite, HA)是人和动物骨骼的主要成分之一。人工合成的 HA 陶瓷

具有良好的生物相容性和骨诱导性, 但是力学性能较差, 不能作为人工骨的主要承重材料^[1]。聚乳酸

收稿日期: 2017-04-27; 录用日期: 2017-05-27; 网络出版时间: 2017-06-12 12:36

网络出版地址: <https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20170612.001>

基金项目: 深圳市基础研究项目(JCYJ20140417115840229); 深圳市国际合作研究项目(GJHZ20150316160614839); 深圳市科技计划技术开发项目(CXZZ20150402105414536)

通讯作者: 唐国翌, 博士, 教授, 博士生导师, 研究方向为金属材料、相变材料、可生物降解材料 E-mail: tanggy@mail.tsinghua.edu.cn

引用格式: 程思敏, 陈丽杰, 洪阳阳, 等. 羟基磷灰石的表面改性及其对聚乳酸基多孔支架性能的影响[J]. 复合材料学报, 2018, 35(5): 1087-1094.

CHENG Simin, CHEN Lijie, HONG Yangyang, et al. Surface modification of hydroxyapatite and its influences on the properties of poly(lactic acid)-based porous scaffolds[J]. Acta Materiae Compositae Sinica, 2018, 35(5): 1087-1094 (in Chinese).

(Poly Lactic Acid, PLA)作为一种生物可降解性材料^[2-3],与 HA 陶瓷复合的材料不仅弥补了 HA 力学性能上的缺陷,而且其植入免取出的特点与人工金属骨相比,避开了后续处理问题,因此,HA/PLA 复合材料得到了广泛的关注^[4-5]。但作为无机陶瓷的 HA 与有机物 PLA 之间相容性较差,相界面结合力弱,HA 在树脂基体中难以分散均匀,导致力学性能恶化严重^[6]。改善 HA 表面性能能够使其与有机物结合更好,而良好的界面结合可赋予复合材料优良的力学性能。有许多研究者利用 HA 表面具有游离羟基的特点^[7-8],尝试在 HA 的表面接枝有机物,以期能够与 PLA 长链更好的结合。Borum 等^[9]采用原硅酸四乙酯水解的方法在 HA 表面接枝硅基;Li 等^[10]采用乳酸改性 HA 并与 PLA 制备复合材料,结果显示结合界面良好;Wang 等^[11]用甲基丙烯酸甲酯在 HA 表面原位聚合的方式,在 HA 表面接枝聚甲基丙烯酸甲酯长链;Boanini 等^[12]用谷氨酸和天门冬氨酸等氨基酸接枝在 HA 表面;冯娇等^[13]用溶剂沉淀法制备了纳米 HAP/聚酰胺 6(PA6)复合粉末,防止粉体团聚,改善复合材料的性能。

本实验分别采用柠檬酸和硬脂酸对 HA 进行表面改性,并与 PLA 复合,对比其改性效果。熔融沉积技术是一种将半熔融丝材从喷嘴处挤出,形成精确的薄层并层层叠加,最终成型的 3D 打印技术^[14]。基于熔融沉积工艺制备 HA/PLA 复合材料的人工骨支架,可以实现其复杂多孔结构的成型,孔隙贯通程度较好,孔隙率与孔分布可控,对目前组织工程学研究的人工骨支架成型技术具有重要意义^[15]。

1 实验材料及方法

PLA,美国 NatureWorks 公司,分子量 138 000 g·mol⁻¹,熔融指数 14 g·(10 min)⁻¹;纳米级 HA(n-HA),呈针状,长为 150 nm,直径为 20 nm,南京埃普瑞纳米材料有限公司;柠檬酸,分析纯,天津大茂化学试剂厂;硬脂酸,分析纯,天津大茂化学试剂厂。

将适量 HA 溶于乙醇中,搅拌预热 0.5 h,加入柠檬酸或硬脂酸,在 55℃下搅拌反应 2 h。将所得样品抽滤后在 55℃恒温箱中放置 24 h,进一步延长表面处理剂与 HA 之间的酯化反应,增加表面接枝率。取出样品后反复研磨、洗涤,在 80℃真空干

燥箱中干燥 24 h 得到改性后的 HA。制备不同种类和不同浓度改性剂改性的 HA,如表 1 所示,改性前后的样品经灼烧后发现颜色有所变化,未改性 n-HA 样品呈现白色粉末状,而改性后 n-HA 样品均呈灰色,这是由于改性后表面接枝有机物高温分解在 n-HA 表面碳化形成。将所得粉末以不同比例与 PLA 颗粒在密炼机中于 175℃、60 r/min 转速下共混 10 min,制备 HA/PLA 复合材料。

表 1 改性羟基磷灰石(HA)不同样品的制备
Table 1 Preparation of different samples of (HA) after modification

	n-HA	g-HA-1	g-HA-2	g-HA-1*
Mass ratio(M _p : M _g)	—	10 : 1	10 : 1	5 : 1

Notes: n-HA—Unmodified nano HA; g-HA-1—Modified by citric acid; g-HA-2—Modified by stearic acid; M_p—Mass of n-HA particles; M_g—Mass of citric acid or stearic acid.

使用 FTIR 对样品进行红外表征,型号为 Bruker Vertex 70 型,生产厂家为德国布鲁克公司;用 TGA 对表面改性前后的 n-HA 进行分析,型号为 Mettler Toledo DSC/TGA1 型,生产厂家梅特勒-托利多公司,从室温以 10℃/min 升温至 800℃,气氛为 N₂;X 射线光电能谱仪(XPS)测试改性对于粉体表面化学环境的变化,型号为 PHI Quanter-SXM,生产厂家为日本 ULVAC-PHI 公司;用材料试验机测试多孔支架的力学性能,型号为 Instron E3000,生产厂家为英斯特朗实验设备贸易有限公司,压缩强度按 GB/T 1041—2008^[16]进行测量;利用 SEM 观测粉体在基体中的分散情况,型号为 Hitachi S-4800,生产厂家为日本日立公司。

2 结果与讨论

2.1 n-HA 官能团表征与分析

图 1 为改性前后 n-HA 粉体 FTIR 表征图谱。可知,n-HA 改性前,3 424 cm⁻¹处为其表面羟基的吸收峰,1 044 cm⁻¹处为 PO₄³⁻特征峰。g-HA-1 图谱与改性前 n-HA 图谱对比可发现,在 1 720 cm⁻¹处出现了新的吸收峰,应归属为柠檬酸分子中的酯基 C=O 吸收峰;且 3 400 cm⁻¹处的羟基吸收峰明显变窄,强度降低,这说明 n-HA 表面羟基与柠檬酸中的羧基发生了酯化反应。g-HA-2 图谱中在 1 692 cm⁻¹处也出现了新的吸收峰,应归属为硬脂酸和 HA 表面 O—H 反应后形成的酯基峰^[17]。红外表征的结果显示,柠檬酸和硬脂酸成

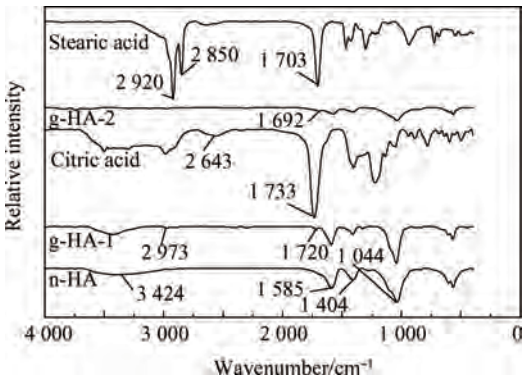


图1 改性前后 n-HA 的 FTIR 图谱

Fig. 1 FTIR spectra of n-HA before and after modification

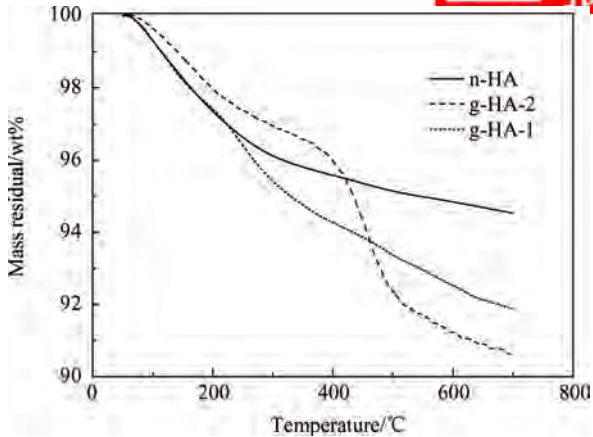


图2 未改性 n-HA 及改性 n-HA 的 TGA 曲线

Fig. 2 TGA curves of unmodified n-HA and modified n-HA

功接枝在 n-HA 表面。

2.2 n-HA 表面接枝率

进一步计算不同改性剂处理 HA 表面的接枝率, 结果如表 2 所示。图 2 为柠檬酸和硬脂酸对 n-HA 改性前后的 TGA 曲线。可以看出, 硬脂酸和柠檬酸都成功接枝在了 n-HA 表面, 但硬脂酸改性 HA 的 TGA 曲线分两个失重阶段: 第一阶段与柠檬酸改性 HA 类似, 由表面羟基与改性剂接枝反应生成酯基的热分解引起; 第二阶段主要是由硬脂酸中长脂肪链的烷烃热分解引起。

根据粉体的失重率来计算粉体的表面接枝效率^[18], 表 2 计算结果显示, 硬脂酸的表面接枝率为 3.90wt%, 优于柠檬酸(2.66wt%), 但改变柠檬酸在溶剂中的浓度对改性效果的影响比较小; 可见当柠檬酸的浓度达到一定值后, n-HA 的表面吸附接枝度达到饱和, 改性效果将不会发生太大改变^[19]。

表 2 不同种类改性剂和不同浓度改性剂改性 n-HA 的效果

Table 2 Effects of different modifiers and different mass ratios of modifier to n-HA

	n-HA	g-HA-1	g-HA-2	g-HA-1 *
Mass loss/wt%	5.49	8.15	9.39	7.64
Grafted ratio/wt%	—	2.66	3.90	2.15

2.3 n-HA 表面元素

未改性的 n-HA 主要含有 H、Ca、O、P 四种元素, 图 3 为采用不同改性剂处理的 n-HA 及未改性 n-HA 的 C1s 峰的 XPS 实验拟合图谱。可知, 未改性 n-HA 中出现了 C 元素的电子结合能谱, 是由于 n-HA 暴露于空气中, 易吸收空气中的 CO₂, 发生潮解和被碳源污染, 推测结合能 284.15 eV 处

为来自外源物 C 元素中 C—C 基, 286 eV 处为污染 C 被氧化后的 C—O 中的 C 元素, 高结合能 288.20 eV 处为 n-HA 残留的 CO₃²⁻ 中的 C 元素。图 3(a)为采用柠檬酸改性的 g-HA, 其 C1s 峰与未改性 n-HA 相比发生了明显变化, 由于 g-HA-1 中 C 元素存在四种不同的化学态, 将其拟合为 4 个峰。除了在 n-HA 中出现的 CO₃²⁻ (288.45 eV) 和 C—C (284.20 eV) 外, 285.50 eV 处出现的 C—O 来自柠檬酸与—OH 相连的 C, 而 287.82 eV 处出现了新峰, 由于—COO 基团中 C 原子电子云密度比 C—OH 低, 比 CO₃²⁻ 中碳原子电子云密度高, 因此将 287.82 eV 处新峰归属为柠檬酸中—COO 基团的 C 元素。这一结果证明, n-HA 接枝上柠檬酸后引起了表面 C 元素化学环境的变化。图 3(b)为硬脂酸改性的 g-HA, 与图 3(c)相比可以看出, 位于 284.10 eV 处的 C—C 峰强度显著增加, 这说明 n-HA 表面接枝硬脂酸后, 被长链脂肪烷烃包覆, 但由于接枝率较低, 所形成的酯基中的 C 元素被增强的 C—C 峰覆盖, 因此 g-HA-2 的 C1s 峰只存在两处结合能峰。在改性前后的 n-HA 中 O 元素也存在不同的化学态, 因此对 O1s 的 XPS 图谱进行分峰拟合。鉴于文献报道中 PO₄³⁻ 和 CO₃²⁻ 中 O 元素的电子结合能较为相近^[20], 将 530.26 eV 处低结合能峰归属为 n-HA 中电负性大的 PO₄³⁻ 和 CO₃²⁻ 的 O 元素, 而高结合能 531.40 eV 对应为 n-HA 的—OH 中的 O 元素结合能。g-HA-1 中出现了位于 532.40 eV 处高结合能的新峰, 归属为柠檬酸中 COO—基团中的 C—O 结合能。由于亲水性的 n-HA 表面接枝有机物后, 颗粒极性变小, 羟基周围

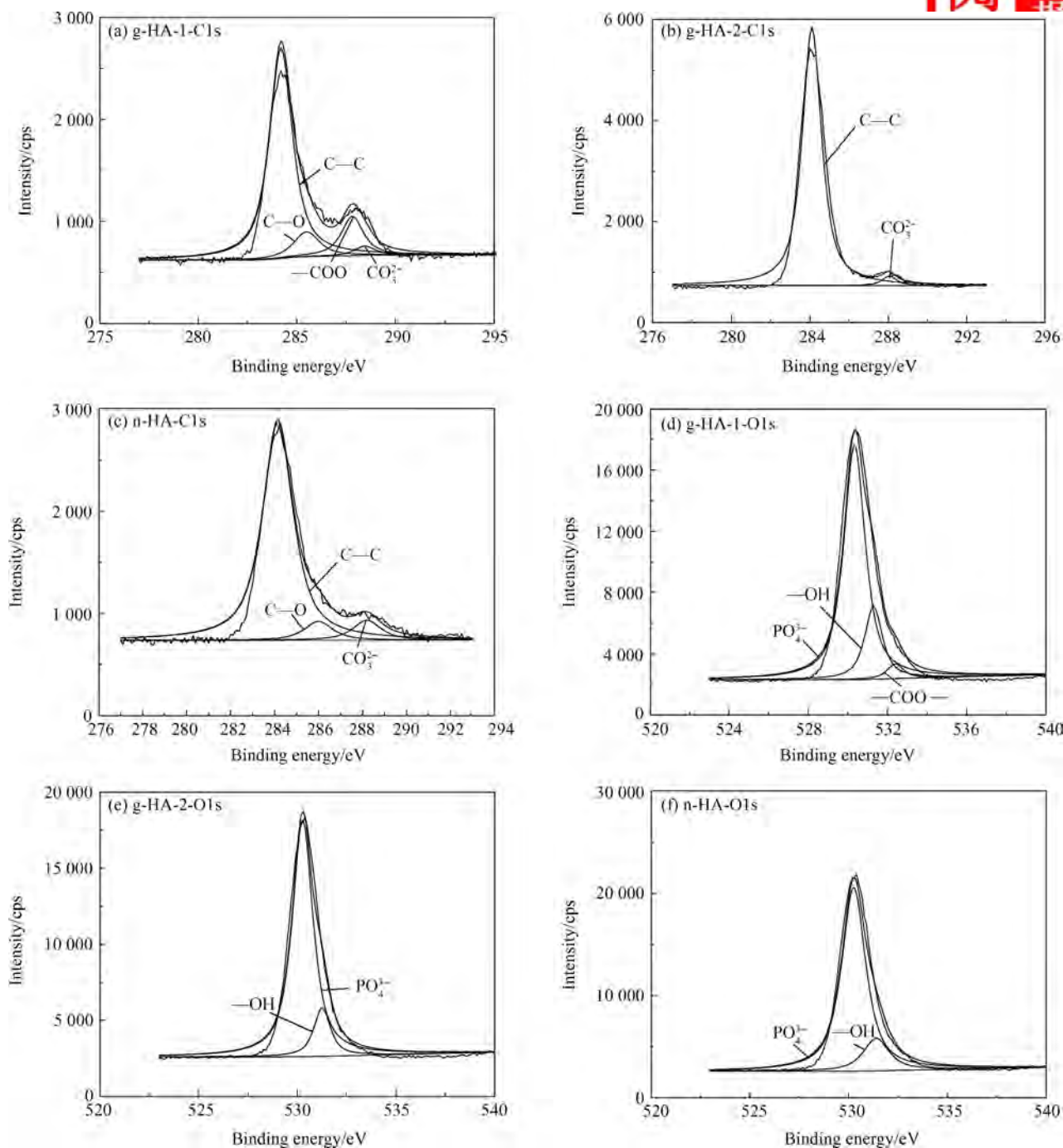


图3 未改性 n-HA 及改性 n-HA 的 C1s 和 O1s 的 XPS 图谱

Fig. 3 XPS spectra of C1s and O1s from unmodified n-HA and modified n-HA

电子云密度增加,使 g-HA-1 和 g-HA-2 中—OH 的 O 元素电子结合能降低,而被有机物包裹在内层的 PO_4^{3-} 和 CO_3^{2-} 中 O 元素电子结合能位置基本不发生变化。g-HA-2 的 PO_4^{3-} 中 O 与—OH 中 O 峰面积比为 6.09 : 1,相比于 n-HA 中 PO_4^{3-} 中 O 与—OH 中 O 峰面积比 5.26 : 1 有所上升,这正是因为硬脂酸与 n-HA 表面游离—OH 反应,所

以 n-HA 表面—OH 数目减少。

表面接枝对于 Ca 和 P 的影响较小,但由于柠檬酸根和硬脂酸根吸附的位置距离 Ca 较近,并且 H 的电负性小于 C 的电负性,围绕在 Ca 周围的电子云密度受此影响将会减小,导致 Ca 的结合能少许增加。XPS 对改性前后粉体表面化学元素的电子结合能数据和元素含量如表 3 和表 4 所示。可

知, 纯 n-HA 表面 C 元素含量为 14.18wt%, g-HA-1 表面 C 含量为 16.40wt%, g-HA-2 表面 C 元素含量为 24.36wt%, C 含量都发生了显著增加, 其中采用硬脂酸改性后的烷基链较长, C 元素含量变化十分显著。证明硬脂酸与柠檬酸都成功接枝于 n-HA 表面。这是因为 HA 表面接枝偶联剂, 所以其表面 Ca、O、P 原子数减少, 而 C 原子数相对增加, 引起 C 峰增强。

表 3 未改性 n-HA 和改性 n-HA 元素的 XPS 峰位、半峰宽和峰面积

Table 3 Elemental binding energy, full width at half maximum and the area of peaks of all the elements in unmodified n-HA and modified n-HA			
	Position/eV	Full width at half maximum	Area
C1s	284.15	1.65	5 168.76
	286.00	1.50	423.41
	288.20	1.50	431.75
	284.20	1.39	3 598.72
	285.50	1.54	836.51
	287.82	1.32	586.70
	288.45	1.24	285.27
	284.10	1.17	8 762.25
	288.05	0.86	240.94
	530.26	1.45	38 315.96
	531.40	1.56	7 283.23
	530.34	1.29	28 938.60
O1s	531.30	1.07	7 466.46
	532.40	0.97	1 381.91
	530.27	1.25	28 588.08
	531.26	1.05	4 643.42
	346.38	1.70	8 500
	349.97	1.60	13 000
Ca2p	346.50	1.63	25 236.54
	350.05	1.49	10 268.17
	346.40	1.69	25 500
	350.02	1.37	9 300
P2p	132.57	1.83	8 500
	132.55	1.85	6 800
	132.50	1.90	7 000

Notes: 1— n-HA; 2— g-HA-1; 3— g-HA-2.

表 4 改性前后 n-HA 表面元素含量的变化

Table 4 Change of elemental composition of n-HA before and after modification				
Element	C	O	P	Ca
n-HA	14.18	57.35	11.39	17.07
g-HA-1	16.40	57.38	10.30	15.91
g-HA-2	24.36	50.05	10.41	15.18

2.4 HA/PLA 复合材料断面形貌

图 4 为 g-HA-1 含量分别为 10wt%、20wt%、

25wt% 和 30wt% 的 g-HA-1/PLA 复合材料薄片冷冻脆断后, 其断面的 SEM 图像。当 g-HA-1 含量为 10wt% 时, 可见其分散性较好, 粉体分散均匀, 团聚量较少, 粉体粒径分布均匀。当含量达到 20wt% 时, SEM 图像显示已经有不少微米级团聚, 并且分散良好的颗粒大幅减少。当粉体含量达到 25wt% 时, 已经发生大面积团聚, 出现诸多微米级团聚体。含量达到 30wt% 时, g-HA-1 与基体甚至不能形成连续相, 出现严重的分相和团聚, 粉体严重过量。SEM 图像结果显示, 随着粉体量添加, 粉体团聚的现象越来越严重, 极限添加量为 20wt%, 超过此添加量, g-HA-1/PLA 复合材料中 HA 粒子与基体间相界面粘结力下降, 存在明显的空隙并脱出。

2.5 HA/PLA 复合材料的 3D 打印成型工艺

考虑到 HA/PLA 复合材料作为骨支架材料的生物相容性和毒性, 本研究选用柠檬酸处理的 HA 与 PLA 复合, 基于 g-HA-1 : PLA = 20 : 80 (质量比) 的配方制备复合材料, 采用熔融沉积技术制备多孔骨支架。用两种不同打印模型: 标准圆台型 (Standard Sweep Cylinder, SSC) 和圆柱型 (Sweep Cylinder, SC), 对比不同孔隙度和不同模型的支架力学性能。

图 5 为不同打印温度下用 g-HA-1/PLA 复合材料打印出的 SSC 模型。可见, 180℃ 打印出的模型孔隙清晰, 但模型顶部出现较多断丝情况, 说明熔融温度较低, 无法顺利出丝。185℃ 下的模型孔隙清晰, 顶面断丝情况良好, 温度适宜打印。190℃ 下的模型显示出顶面模糊的状况, 丝材过度熔融, 导致无法实现精细打印。因此选用 185℃ 作为 g-HA-1/PLA 复合材料的打印温度。

图 6 为两种模型分别用纯 PLA 和 g-HA-1/PLA 复合材料在 185℃ 下打印出的多孔支架模型。可以发现, 用 g-HA-1/PLA 复合材料制备的支架与纯 PLA 制备的支架相比孔隙清晰。经测量, 纯 PLA 支架的孔径尺寸约为 450 μm × 650 μm, g-HA-1/PLA 复合材料支架的孔径尺寸约为 620 μm × 1 000 μm, g-HA-1/PLA 复合材料支架孔隙略大于相同模型和工艺下制备的纯 PLA 支架孔隙, 推测是由于采用的丝材直径小于纯 PLA 丝材以及纯 PLA 挤出膨胀效应更为明显的原因^[21]。

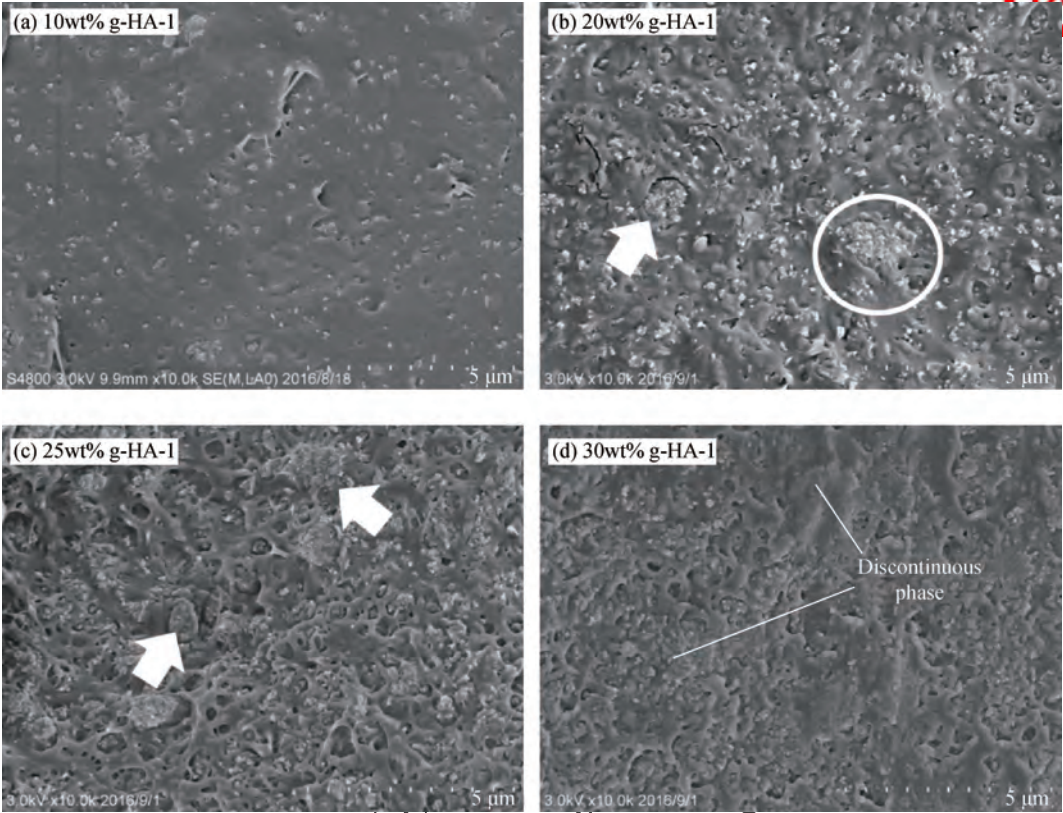


图 4 不同 g-HA-1 粉体含量的 g-HA-1/PLA 复合材料断面 SEM 图像
Fig. 4 SEM images of g-HA-1/PLA composites with different mass fraction of g-HA-1

PLA 和 g-HA-1/PLA(20 : 80) 复合材料的不同模型多孔支架的力学性能如表 5 所示。g-HA-1/PLA 复合材料支架 SSC 模型虽然有一定的压缩强度,但其 10%形变时所能承受的压缩强度低于纯 PLA 所制备支架,同时与 g-HA-1/PLA 所制备 SC 模型相比,SSC 模型具备更大的压缩强度和压缩模量,更适合作为骨支架模型。造成 g-HA-1/PLA 复合材料支架强度较低的原因有以下两点:(1) 由于 g-HA-1 粉体量的添加不可避免的导致 g-HA-1/PLA 复合材料力学强度的降低^[22]; (2) g-HA-1/PLA 复合材料制备支架时采用的丝材直径小于纯 PLA 的丝材直径,导致打印机在挤出过程中进丝量较少,挤压力不够,挤出丝过细,最终成品的孔隙尺寸较大,受力面积也小于纯 PLA 支架的受力面积,导致其压缩强度较低。根据 SSC 和 SC 模型力学性能的数据可知,模型的工艺对骨支架的强度影响也较大。由于测试样品为多孔支架,非实心标准化板材,孔结构和打印精度对支架力学性能影响很大,因此造成标准方差偏大。

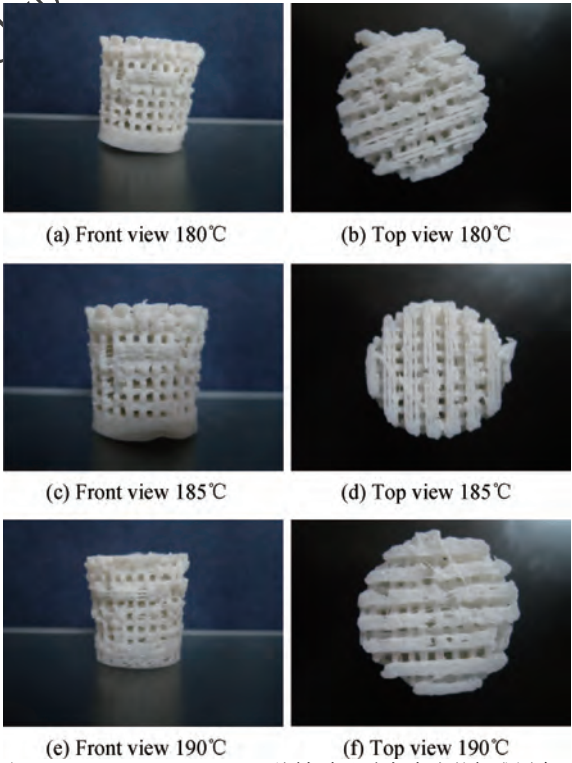


图 5 g-HA-1/PLA(20 : 80) 不同打印温度打印出的标准圆台型 (SSC) 模型
Fig. 5 Standard sweep cylinder(SSC) models made by g-HA-1/PLA(20 : 80) deposited under different extruder temperatures

表 5 g-HA-1/PLA 复合材料和 PLA 所制备支架抗压性能对比
Table 5 Comparison of scaffolds deposited by g-HA-1/PLA composites and PLA

		Compressive strength at 10% deformation/MPa	Standard deviation of compressive strength	Compression modulus E/MPa	Standard deviation of compression modulus	Maximum stress/kN
SSC	1	4.36	0.34	263.87	2.33	1.09
		3.68		259.21		1.12
	2	16.10	0.305	260.25	220.34	5.73
		15.49		700.92		4.45
SC	1	3.85	0	43.98	0	1.45
	2	13.95	2.5	187.79	171.27	4.44
		18.95		530.32		5.41

Notes: SSC—Standard sweep cylinder; SC—Sweep cylinder; 1—g-HA-1/PLA(20 : 80); 2—PLA.

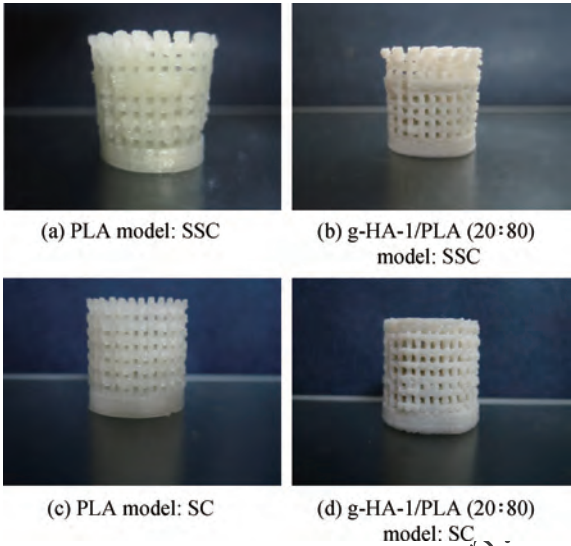


图 6 PLA 和 g-HA-1/PLA(20 : 80)打印的不同模型
多孔支架对比

Fig.6 Comparison of porous scaffolds deposited by
PLA and g-HA-1/PLA(20 : 80)of different models

3 结 论

(1) 纳米羟基磷灰石(n-HA)表面的羟基游离形成空位, 柠檬酸与硬脂酸可吸附其上, 发生脱水缩合反应, 形成酯键, 使 n-HA 表面成功接枝改性剂。

(2) 柠檬酸改性的 n-HA(g-HA-1)与聚乳酸(PLA)基体复合制备的复合材料(g-HA-1/PLA), 随着 g-HA-1 粉体添加量增多, g-HA-1 团聚的面积越来越大, 直至无法形成连续相, 最适宜添加量为 20wt%。

(3) 向 PLA 基体中加入 20wt% g-HA-1 制备 g-HA-1/PLA(质量比 20 : 80)复合材料, 用其所制备的多孔支架压缩强度低于纯 PLA 所制备支架, 但具有良好的压缩模量, 并且孔隙清晰, 质量良好。

参考文献:

[1] FU Q, SAIZ E, RAHAMAN M N, et al. Bioactive glass scaffolds for bone tissue engineering: State of the art and future perspectives[J]. Materials Science & Engineering C: Materials for Biological Applications, 2011, 31(7): 1245-1256.

[2] 谌鹏宇, 唐国翌, 宋国林. PLA/PBS/BP 复合材料的结构与性能研究[J]. 塑料科技, 2014, 42(07): 89-94.

[3] ZHAN P Y, TANG G Y, SONG L. Study on structure and properties of PLA/PBS/BP composite[J]. Plastics Science and Technology, 2014, 42(07): 89-94 (in Chinese).

[4] 郑霞, 唐新功, 吴义强, 等. 竹纤维/聚乳酸可生物降解复合材料自然降解性能[J]. 复合材料学报, 2014, 31(2): 362-367.

[5] ZHENG X, LI X G, WU Y Q, et al. Natural degradation properties of bamboo fibers/polylactic acid biodegradable composites[J]. Acta Materiae Compositae Sinica, 2014, 31(2): 362-367 (in Chinese).

[6] 廖建国, 李玉宝, 王学江, 等. 纳米羟基磷灰石/聚碳酸酯复合生物材料Ⅱ: 体外生物活性[J]. 复合材料学报, 2008, 25(3): 68-72.

[7] LIAO J G, LI Y B, WANG X J, et al. Nano-hydroxyapatite/polycarbonate composites Ⅱ: Bioactivity in vitro[J]. Acta Materiae Compositae Sinica, 2008, 25(3): 68-72 (in Chinese).

[8] 全大萍, 廖凯荣, 卢泽俭, 等. 聚 DL-丙交酯/羟基磷灰石(PDLLA/HA)复合材料Ⅳ: HA 表面处理及 PDLLA 界面作用研究[J]. 复合材料学报, 2001, 18(2): 22-26.

[9] QUAN D P, LIAO K R, LU Z J, et al. Poly(DL-lactide)/hydroxyapatite composite Ⅳ: Surface modification of hydroxyapatite and its effect on the interfacial interaction of the composites[J]. Acta Materiae Compositae Sinica, 2001, 18(2): 22-26 (in Chinese).

[10] 蔡美平. 羟基磷灰石/聚乳酸复合材料制备的研究进展[J]. 广州化工, 2010, 38(10): 26-28.

[11] CAI M P. Progresses in the preparation of hydroxyapatite/poly lactide) composites[J]. Guangzhou Chemical Industry,

- 2010, 38(10): 26-28 (in Chinese).
- [7] 沈卫, 顾燕芳, 刘昌胜, 等. 羟基磷灰石的表面特性[J]. 硅酸盐通报, 1996, 15(1): 45-52.
SHEN W, GU Y F, LIU C S, et al. Surface characteristics of hydroxyapatite[J]. Bulletin of the Chinese Ceramic Society, 1996, 15(1): 45-52 (in Chinese).
- [8] KAY M I, YOUNG R A, POSNER A S. Crystal structure of hydroxyapatite[J]. Nature, 1964, 204(496): 1050-1052.
- [9] BORUM L, WILSON O C. Surface modification of hydroxyapatite Part II: Silica[J]. Biomaterials, 2003, 24(21): 3681-3688.
- [10] LI J, LU X L, ZHENG Y F. Effect of surface modified hydroxyapatite on the tensile property improvement of HA/PLA composite[J]. Applied Surface Science, 2008, 255(2): 494-497.
- [11] WANG Y, ZHANG X, YAN J, et al. Surface modification of hydroxyapatite with poly (methyl methacrylate) via surface-initiated ATRP[J]. Applied Surface Science, 2011, 257(14): 6233-6238.
- [12] BOANIMI E, FINI M, GAZZANO M, et al. Hydroxyapatite nanocrystals modified with acidic amino acids[J]. European Journal of Inorganic Chemistry, 2006, 2006(23): 4821-4826.
- [13] 冯娇, 刘海蓉, 李永生, 等. 纳米羟基磷灰石/聚酰胺 6 医用复合材料的制备及性能表征[J]. 复合材料学报, 2015, 32(6): 1602-1610.
FENG J, LIU H R, LI Y S, et al. Preparation and properties characterization of nano hydroxyapatite/polyamide 6 biomedical composites[J]. Acta Materialiae Compositae Sinica, 2015, 32(6): 1602-1610 (in Chinese).
- [14] 张文毓. 快速成形技术及其应用[J]. 航空制造技术, 2011, 8(9): 50-53.
ZANG W Y. Rapid prototyping technology and its application [J]. Aeronautical Manufacturing Technology, 2011, 8(9): 50-53 (in Chinese).
- [15] 戴刚, 石宗利, 李起鸿, 等. 新型骨与软骨组织工程支架材料制备及其性能研究[J]. 第三军医大学学报, 2002, 24(5): 502-505.
- DAI H, SHI Z L, LI Q H, et al. Preparation and properties of novel scaffold composites for bone and cartilage tissue engineering[J]. Acta Academiae Medicinae Militaris Tertia, 2002, 24(5): 502-505 (in Chinese).
- [16] 中国国家标准化管理委员会. 塑料压缩性能的测定: GB/T 1041—2008[S]. 北京: 中国标准出版社, 2009.
Standardization Administration of the People's Republic of China. Plastics; Determination of compressive properties; GB/T 1041—2008[S]. Beijing: China Standards Press, 2009 (in Chinese).
- [17] JIANG L X, JIANG L Y, XU L J, et al. Effect of a new surface-grafting method for nano-hydroxyapatite on the dispersion and the mechanical enhancement for poly (lactide-co-glycolide)[J]. Express Polymer Letters, 2014, 8(2): 133-141.
- [18] DIAO H, SI Y, ZHU A, et al. Surface modified nano-hydroxyapatite/poly(lactide acid) composite and its osteocyte compatibility [J]. Materials Science & Engineering C: Materials for Biological Applications, 2012, 32(7): 1796-1801.
- [19] 冉旭. 硬脂酸对纳米羟基磷灰石表面的改性机理[J]. 材料导报, 2011, 25(17): 23-25.
RAN X, HE J. Mechanism of surface modification of nano-hydroxyapatite with stearic acid[J]. Materials Review, 2011, 25(17): 23-25 (in Chinese).
- [20] 廖建四, 王学江, 左奕, 等. 硅烷偶联剂对纳米羟基磷灰石表面改性的研究[J]. 无机材料学报, 2008, 23(1): 145-149.
LIAO J G, WANG X J, ZUO Y, et al. Surface modification of nano-hydroxyapatite with silane agent [J]. Journal of Inorganic Materials, 2008, 23(1): 145-149 (in Chinese).
- [21] 刘勇, 王庆海, 李静. 聚乳酸在挤出过程中的降解[J]. 塑料, 2011, 40(3): 71-72.
LIU Y, WANG Q H, LI J. Degradation of poly lactic acid during extrusion [J]. Plastics, 2011, 40(3): 71-72 (in Chinese).
- [22] JIANG L, XIONG C, CHEN D, et al. Effect of n-HA with different surface-modified on the properties of n-HA/PLGA composite[J]. Applied Surface Science, 2012, 259(259): 72-78.



自动铺放工艺制备罐外固化复合材料的力学行为



董安琪, 肇研*, 赵新青

(北京航空航天大学 材料科学与工程学院, 北京 100191)

摘要: 针对碳纤维增强树脂基复合材料 IM7/CYCOM5230-1 罐外固化预浸料, 研究了自动铺放 (AFP) 罐外固化 (OOA) 预浸料的制备过程并优化了铺放工艺参数, 采用热分析手段研究了 CYCOM5230-1 树脂固化动力学及黏度特性, 在此基础上开发了一种短时固化工艺, 并评价了基于此工艺制备的 OOA 复合材料力学性能。结果表明, AFP 铺放过程中预浸料间缝隙会影响 OOA 复合材料的成型质量, 采用铺放压力为 180 N、加热温度为 50℃、铺放速率为 0.20 m/s 的铺放参数, 可获得表面平整、成型质量优异的复合材料样件。热分析结果表明, 罐外固化 CYCOM5230-1 树脂室温黏度大, 满足 OOA 工艺中真空压实排气需求。短时固化工艺可达到与典型固化工艺相同水平固化度, 提升了固化效率, 且制备的复合材料可以达到 59% 的纤维体积分数及低于 0.5% 的孔隙率, 其力学性能与典型固化工艺制备的复合材料相当, 并且能够达到热压罐复合材料的水平。

关键词: 固化工艺; 自动铺放工艺 (AFP); 罐外固化 (OOA); 力学性能; 破坏模式; 微观结构分析

中图分类号: TB332 **文献标志码:** A **文章编号:** 1000-3851(2018)05-1095-10

Mechanical performance of out-of-autoclave composites manufactured by automated fiber placement

DONG Anqi, ZHAO Yan*, ZHAO Xinqing

(School of Materials Science and Engineering, Beihang University, Beijing 100191, China)

Abstract: Based on carbon fiber reinforced resin composites IM7/CYCOM5230-1 out-of-autoclave (OOA) prepreg, the laying process in automated fiber placement (AFP) was analyzed. The optimized process parameters in AFP were obtained. The cure kinetic and viscosity behavior of CYCOM5230-1 resin were analyzed. A short time cure cycle was developed. Properties of OOA composite made by the developed cure cycle were evaluated. The result shows that gaps defects induced by laying process will result in voids in the final composite part. By adjusting the distance of adjacent prepreg tows, as well as the process parameters (compaction force of 180 N, heating temperature of 50℃, laying speed of 0.20 m/s), the final composite part shows an even surface and good quality. Thermal analysis reveals that CYCOM5230-1 resin has a high viscosity at room temperature, which is benefit for air evacuation in out-of-autoclave process. The short time cure cycle improves production rate. The OOA composite made by the short time cure cycle can reach the similar fiber volume fraction of 59% and porosity of 0.5%, while compared to the traditional cure cycle. In addition, the composite manufactured by the short time cure cycle has the comparable quality of autoclave composite.

Keywords: cure cycle; automated fiber placement (AFP); out-of-autoclave (OOA); mechanical properties; failure mode; microstructure analysis

现今, 先进碳纤维复合材料已经在航空航天领域主承力结构上得到广泛应用, 为了保障材料的强度和低孔隙率要求, 大多采用热压罐成型工艺^[1-2]。但是随着先进复合材料制件在数量、尺寸和结构复杂性方面的发展, 热压罐成型工艺成本高、制品尺寸受限等缺点日益明显。因此, 罐外



固化 (Out-of-Autoclave, OOA) 成型工艺应运而生^[3-4]。

OOA 工艺不需要施加外压,只需要真空压力,并且采用低成本的固化方式,如传统的烘箱及加热模具等;由于无热压罐设备的尺寸限制,OOA 工艺可以成型大尺寸及复杂形状的制件;同时 OOA 工艺中的低成型压力可以降低对夹芯制件中芯材抗压性能的要求,尤其有利于成型夹芯结构复合材料^[5]。但 OOA 工艺为了保证制件质量,需要采用缓慢升温固化的方式,相比于热压罐工艺生产时间长,降低了生产效率;同时 OOA 工艺由于无外压存在,降低复合材料的孔隙率也是其技术研究的重点^[6-8]。在此基础上,获得与热压罐复合材料相当的性能是 OOA 复合材料的最终目标,目前典型的 OOA 预浸料如 Cytec 公司的树脂 CYCOM5320-1、ACG 公司的 MTM44-1 和 MTM45-1、Hexcel 公司的 Hexply M56 等,制备的复合材料已经具备不低于热压罐复合材料的性能。

OOA 复合材料已经应用在航空航天领域的部分制件中,包括主承力结构制件。航空方面,Bombardier 公司的 Learjet 85 公务机的机身,Airbus 公司 A350 XWB 飞机的机翼,Boeing 公司 X45A 及 Phantom Eye 无人机的翼梁,Lockheed Martin 公司的 Dark Star 战略侦察无人机和运输机 Dornier 328 复合材料机身的上下蒙皮均使用了 OOA 复合材料。航天方面,超大尺寸复合材料燃料贮罐,航天器大型复合材料构件如复合材料乘员舱、大尺寸太空发射系统的有效载荷整流罩等同样使用了 OOA 复合材料。

OOA 复合材料主要采用两种成型方式,包括手铺成型^[9]和自动铺放成型 (Automated Fiber Placement, AFP)^[10-12]。手铺成型由于依赖人工,尤其在只有真空压力的前提下,难以保证所制备 OOA 复合材料的质量稳定性,并且在铺放精细结构时,同样很难保证制件的精度^[13]。因此,在航空航天应用中,正在逐步开发 AFP 技术,AFP 因其铺放纤维准直度高、铺放速度快、材料利用率高等优势,提高了复合材料制件的生产效率并保证复合材料的质量稳定。因此,采用 AFP 工艺制备 OOA 复合材料是必然的发展趋势^[14-16]。

目前,庞巴迪飞机上即采用 AFP 工艺生产 OOA 复合材料制件,并且逐步对所使用的 OOA 材

料进行更新换代,新一代的 OOA 材料选定为碳纤维增强树脂基复合材料 IM7/CYCOM5320-1。但是,自动铺放制备 IM7/CYCOM5320-1 复合材料制件中仍存在铺放缺陷等问题;同时,为了在只有真空压力的作用下达到低孔隙率和高成型质量,OOA 复合材料在固化前需要进行真空压实排气,以排出预浸料铺层中的气体,很大程度延长了材料的固化时间,如 IM7/CYCOM5320-1 目前的典型固化工艺为“RT/4 h+120℃/3 h+180℃/2 h”,总固化时间超过12 h。因此,为了提高自动铺放制备 OOA 复合材料 IM7/CYCOM5320-1 的生产效率并保证复合材料性能,本文研究了自动铺放 OOA 预浸料的制备过程并分析了所出现的预浸料间缝隙问题对复合材料质量的影响;研究了罐外固化 CYCOM5320-1 树脂的固化动力学及黏度特性,在此基础上开发一种短时固化工艺,并分析采用此工艺成型的 OOA 复合材料的力学性能,并与典型 IM7/977-3 热压罐复合材料的性能进行对比。

1 实验材料及方法

1.1 原材料

OOA 树脂 CYCOM5320-1,由 Cytec 公司提供;用于 AFP 的 IM7/CYCOM5320-1 OOA 预浸料,由 Cytec 公司提供;预浸料铺层固化过程中所用的辅料,由 Airtech 公司提供。OOA 树脂参数如表 1 所示,预浸料参数如表 2 所示。

表 1 树脂 CYCOM5320-1 罐外固化(OOA)树脂参数
Table 1 Characterization of CYCOM5320-1 out-of-autoclave(OOA) resins

Characterization	CYCOM 5320-1 resin
Shelf life/y	1(<-12℃)
Tack life/d	20(25℃)
Shop life/d	≥30(25℃)
Cured resin density/(g·cm ⁻³)	1.31
Wet glass transition temperature/℃	163
Average moisture uptake/wt%	0.55

表 2 IM7/CYCOM5320-1 OOA 预浸料参数
Table 2 Characterization of carbon fiber reinforced resin composites IM7/CYCOM5320-1 OOA prepreps

Processing	AFP
Fiber area mass/(g·m ⁻²)	145
Resin content/wt%	33
Width/mm	6.35
Description	Fully impregnated

1.2 OOA 树脂特性

1.2.1 OOA 树脂固化动力学

采用差示扫描量热法(DSC)对 OOA 树脂 CYCOM5320-1 的固化动力学进行分析。测试仪器为 Mettler DSC822。所测试样品质量为 7~10 mg。测试环境为 N₂ 气氛, 流速为 50 mL/min。

测试了不同升温速率(2℃/min、5℃/min、7℃/min、10℃/min、15℃/min)的非等温 DSC 曲线, 并得到总反应热。

测定了不同固化条件下的等温 DSC 曲线, 包括 120℃ 恒温 1 h(简称为“120℃/1 h”)、120℃/2 h、120℃/3 h、120℃/2 h+180℃/2 h、120℃/3 h+180℃/2 h。采用“Heat-Cool-Heat”模式, 以得到各固化条件下的固化反应热。测试中将试样以 2℃/min 升温至所测固化条件下进行固化, 完成后以 10℃/min 冷却至室温, 再以 2℃/min 升温至 350℃后降温。由第二次升温过程得到所测固化条件下的残余熔融热, 经过计算即可得到该固化条件下的固化反应热, 并计算固化度。

1.2.2 罐外固化树脂黏度

采用 TA Advanced Rheometer 2000 流变仪对 OOA 树脂 CYCOM5320-1 的黏度进行分析。选取 90℃、100℃、110℃和 120℃对树脂进行等温黏度测试。选取 2℃/min 和 5℃/min 对树脂进行升温黏度测试。所测样品重量为 1.5 g 左右。采用的测试盘直径为 25 mm, 频率为 10 rad/s。

1.3 OOA 复合材料的制备

1.3.1 纤维自动铺放 OOA 预浸料的过程

采用 Automated Dynamics 公司的纤维自动铺放设备铺放 OOA 预浸料 IM7/CYCOM5320-1 预成型体, 设备如图 1 所示。设备的工作区域为 3.0 m×1.8 m。铺放头部可同时进行 4 条预浸带的铺放。铺放过程中采用热气加热, 用以软化树脂并帮助层间粘结。热气喷头和模具间的距离可以调节, 实际试样表面温度由热电偶进行测量。采用两种固化工艺, 即:典型固化工艺“RT/4 h+120℃/3 h+180℃/2 h”(Cure cycle A)和所开发的短时固化工艺“50℃/1 h+120℃/2 h+180℃/2 h”(Cure cycle B)。

采用 Image J 软件对复合材料不同位置的余相图像进行统计分析, 得到复合材料的纤维体积分数。

1.3.2 OOA 预浸料铺层的固化过程

铺放完成后, 预浸料预成型体被放置在烘箱里进行固化。封装时预成型体边缘切割后, 放置边缘

档条, 由玻璃纤维布包裹密封条制成, 便于空气的排出, 封装方式如图 2 所示。整个固化过程中的真空度不低于 95 kPa。

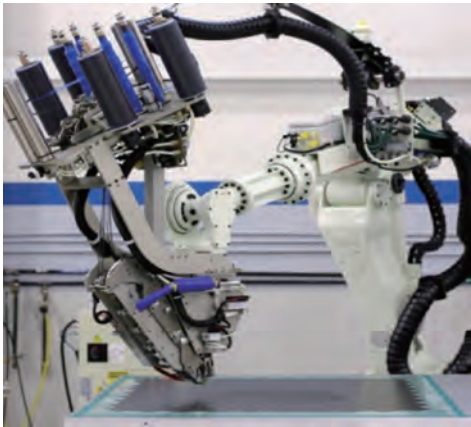


图1 自动铺放(AFP)设备

Fig.1 Automated fiber placement(AFP) machine

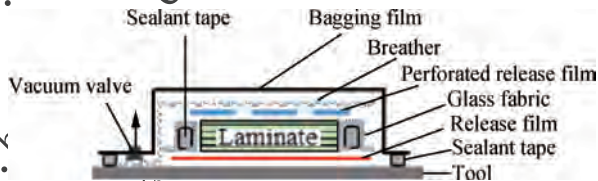


图2 OOA 复合材料固化封装示意图

Fig.2 Schematic diagram of OOA bagging procedure

采用两种固化工艺“RT/4 h+120℃/3 h+180℃/2 h”(Cure cycle A)和“50℃/1 h+120℃/2 h+180℃/2 h”(Cure cycle B)在烘箱中对自动铺放制备的 OOA 预浸料铺层进行固化, 前者为 IM7/CYCOM5320-1 的典型固化工艺制度, 后者为本文开发的短时固化工艺, 分别制备 OOA 复合材料。

1.4 复合材料力学性能测试及破坏模式分析方法

将所制备的 OOA 复合材料切割成力学测试试样。采用 MTS 100 kN 力学试验机对试样进行测试。每组测试有效试样为 6 个。试样尺寸及测试性能如表 3 所示。

采用金相显微镜对复合材料的内部质量和破坏模式进行分析。

2 结果与讨论

2.1 OOA 树脂固化动力学

固化反应动力学分析是树脂固化工艺制定的基础。根据唯象模型理论^[21], 有如下关系:

$$\ln\left(\frac{\beta}{T_p^2}\right)=\ln\left(\frac{A_0R}{E_a}\right)-\frac{E_a}{RT_p}$$

(1)

式中: β 为固化升温速率(K/min); T_p 为固化反应

表 3 IM7/CYCOM5320-1 OOA 复合材料力学性能测试内容

Table 3 Details of mechanical properties tested of IM7/CYCOM5320-1 OOA specimens

Measured properties	Specimens (Length×Width)/(mm×mm)	Stacking sequence	Standard
0° tensile properties	250×12.5	[0] ₈	ASTM D3039 ^[17]
0° compression properties	140×12.5	[0] ₁₆	ASTM D6641 ^[18]
In-plane shear properties	250×25	[45/−45] _{4s}	ASTM D3518 ^[19]
Short-beam shear properties	12×4	[0] ₁₆	ASTM D2344 ^[20]

放热峰峰顶温度(K); A_0 为指前因子(min^{-1}); E_a 为表观反应活化能(kJ/mol); R 为普适气体常数, $8.314 \text{ J}/(\text{mol}\cdot\text{K}^{-1})$ 。

图 3 为不同升温速率下的 OOA 树脂 DSC 测试结果。可以看出,随着升温速率的提高,树脂的反应放热峰峰顶温度越高。

根据式(1)对上述数据进行拟合,求解反应活化能 E_a 和指前因子 A_0 ,结果如图 4 所示。

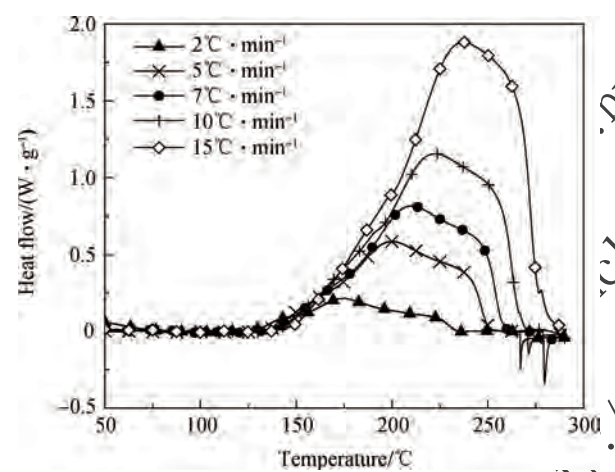


图 3 CYCOM5320-1 树脂不同升温速率的非等温 DSC 结果
Fig. 3 Non-isothermal DSC results of CYCOM5320-1 resin at variable heating rates

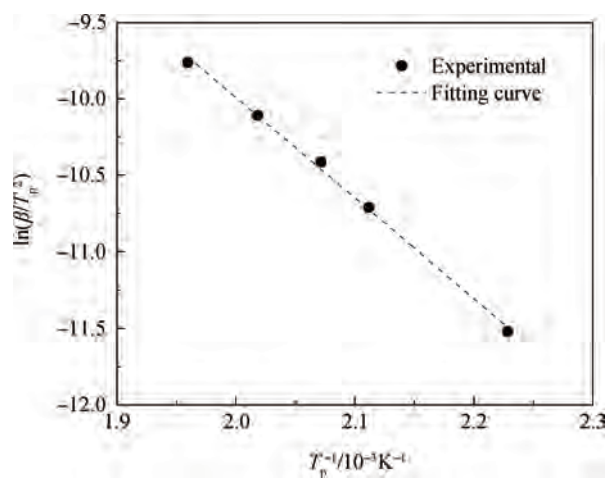


图 4 CYCOM5320-1 树脂反应活化能和指前因子
Fig. 4 Reaction energy and pre-exponential factors of CYCOM5320-1 resin (β —Heating rate; T_p —Peak temperature)

拟合曲线的斜率为 $-6\,573.40$, 截距为 3.16 。皮尔逊相关系数(Pearson's r)为 -0.9986 , 校准决定系数(Adj. R^2)为 0.9965 , 线性结果较好。经过计算得到 OOA 树脂的表观活化能 $E_a=54.65 \text{ kJ/mol}$, 指前因子 $A_0=1.54\times10^5 \text{ s}^{-1}$ 。

在已知以上结果,根据 Crane 方程^[22]可以求出固化反应级数 n :

$$\frac{d(\ln\beta)}{d(1/T_p)} = -\frac{E_a}{nR} \quad (2)$$

式中, n 为反应级数。图 5 为反应级数计算结果,得到 $n=1.5$ 。

基于以上结果,可获得等温条件下固化度与时间的函数关系:

$$\alpha = 1 - \left[(1-n)A_0 \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right) \right]^{\frac{1}{1-n}} \quad (3)$$

式中 α 为固化度; T 为等温温度。因此得到不同等温温度下 OOA 树脂在固化过程中固化度的变化,如图 6 所示。在不同的等温温度下,树脂的固化度随着反应进行不断提高,至最大固化度后趋于平衡。对于不同等温温度,树脂可以达到的最大固化度随固化温度的升高而增大。当在 90°C 下固化时,树脂的最大固化度为 0.48 ; 在 120°C 下固化时,树脂的最大固化度为 0.66 ; 在 180°C 下固化时,树

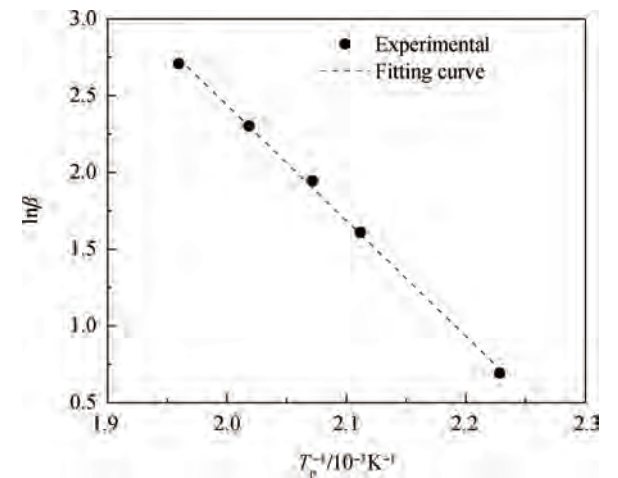


图 5 CYCOM5320-1 树脂固化反应级数
Fig. 5 Reaction order of CYCOM5320-1 resin

脂的最大固化度为 0.96。在 50℃ 下固化时, 树脂在 1 h 内固化度几乎无变化。

IM7/CYCOM5320-1 预浸料的典型固化工艺为“RT/4 h+120℃/3 h+180℃/2 h”。其中室温下 4 h 是真空压实过程, 120℃ 固化 3 h 为初始固化过程, 180℃ 固化 2 h 为后固化过程, 进一步提高树脂固化度。对典型固化工艺过程中树脂固化度的变化进行测试, 图 7 为不同等温时间下的残余反应峰。

基于等温 DSC 测试结果, 通过对得到的残余熔融峰进行积分, 得到不同固化条件下的固化反应热, 并计算 CYCOM5320-1 树脂经过不同条件固化后的固化度。经计算得到, 120℃/2 h 后树脂固化度为 0.45, 120℃/3 h 后树脂固化度为 0.66, “120℃/2 h+180℃/2 h”和“120℃/3 h+180℃/

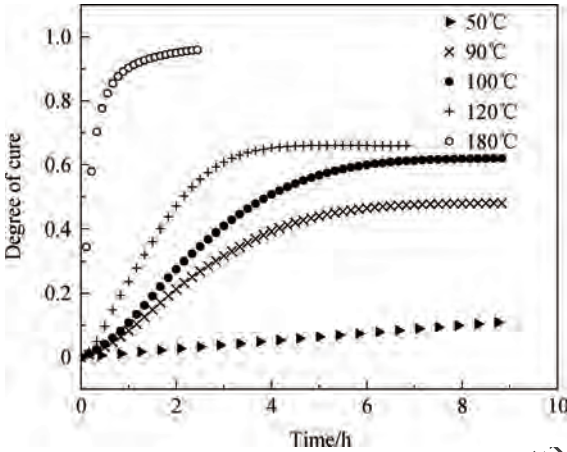


图 6 CYCOM5320-1 树脂在不同温度下固化度与时间的关系
Fig. 6 Correlation between degree of cure and time at variable temperatures of CYCOM5320-1resin

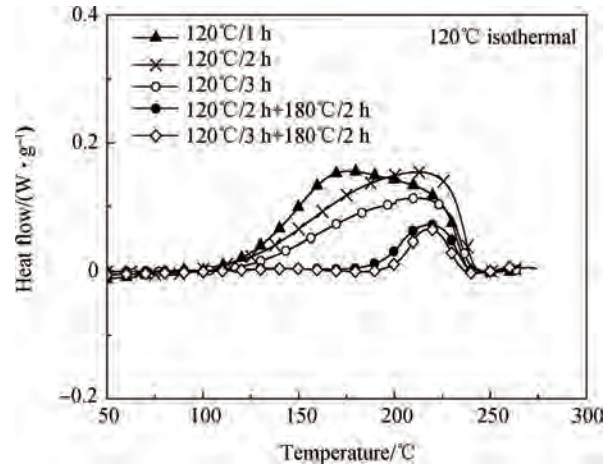


图 7 CYCOM5320-1 树脂不同固化条件下的等温 DSC 测试结果
Fig. 7 Isothermal DSC results of CYCOM5320-1 resin at variable cure cycles

2 h”后固化度均为 0.91 左右, 树脂可以达到完全固化。

2.2 OOA 树脂黏度

OOA 预浸料铺层在固化前需要进行真空预压处理, 即在树脂黏度较高时对预浸料铺层抽真空, 以排除铺层内的空气, 避免最终制件出现大量孔隙。此过程依赖于 OOA 树脂的黏度特征, 若预压实过程中树脂出现冷流动, 会影响空气的排放。图 8 为 CYCOM5320-1 树脂的黏度分析结果。可以看出, 动态升温下 OOA 树脂的黏度最低可到 10 Pa·s 以下。在室温下 OOA 树脂均保持较高黏度, 超过 5 000 Pa·s, 说明在室温下并无树脂冷流动。当温度升至 50℃ 时, 树脂黏度稍微降低, 由 5 000 Pa·s 降低为 3 000 Pa·s, 黏度仍然较高, 树脂仍然难以流动。等温黏度测试中, 90~120℃ 的最低黏度均集中在 2~5 Pa·s 左右, 其中 120℃ 的低黏度平台时间约为 40 min。OOA 树脂相比热压罐树脂在室温下黏度高, 但是在温度升至固化温度后, 黏度会急剧降低, 其低黏度平台时间短于热压

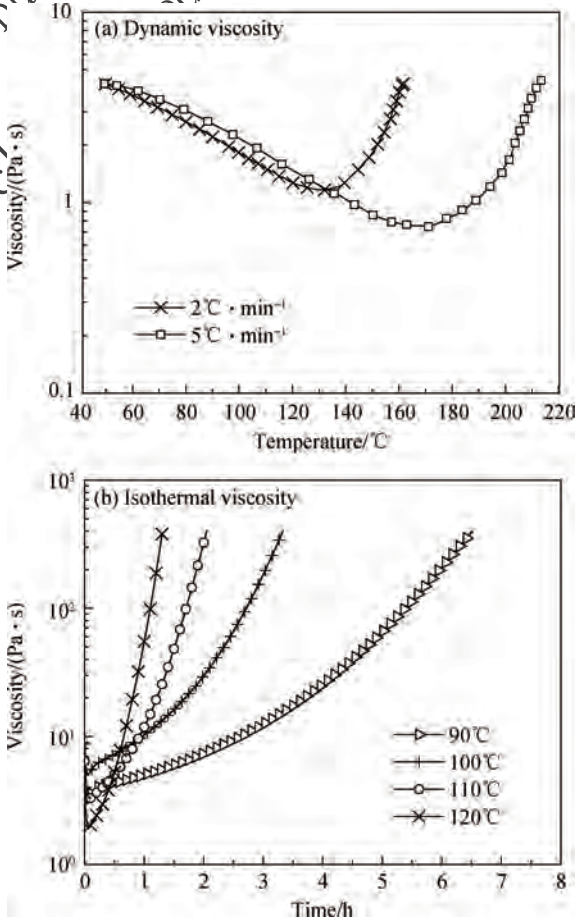


图 8 CYCOM5320-1 树脂的黏度特性
Fig. 8 Viscosity behavior of CYCOM5320-1 resin

罐树脂^[24]。

因此，为了缩短典型固化工艺时间，可以在树脂黏度相对低但并不流动的 50℃ 下进行真空压实排气过程，并缩短压实排气时间；在树脂固化过程中，相比于典型固化时间，“120℃/2 h+180℃/2 h”固化工艺时树脂同样可以达到完全固化，因此可以缩短初始固化时间，保留 2 h 的后固化过程，以保证树脂固化度。基于以上结论，开发了短时固化工艺“50℃/1 h+120℃/3 h+180℃/2 h”。图 9 为典型固化工艺和所开发的短时固化工艺中树脂的固化度及黏度变化结果。可以看出，当温度由室温升至 70℃ 时，其黏度下降了一个数量级，从 3 000 Pa·s 下降至 300 Pa·s，此时树脂呈现出一种黏性状态并且开始缓慢流动。当温度升至初始固化温度 120℃ 时，树脂黏度均快速降低至 10 Pa·s 左右。OOA 树脂的低黏度平台窗口比热压罐树脂短，但是最低黏度更低。从图 9 中还可以看出，在 120℃ 下保温 1 h 后，树脂黏度上升接近 4 个数量级。在固化度方面，室温下树脂保持着几乎为 0 的初始固化度，50℃ 固化 1 h 后树脂固化度只有极少提高。在升温过程中，树脂的固化度不断提升，随着温度的增加固化速率随之变快；在 120℃ 固化 2 h

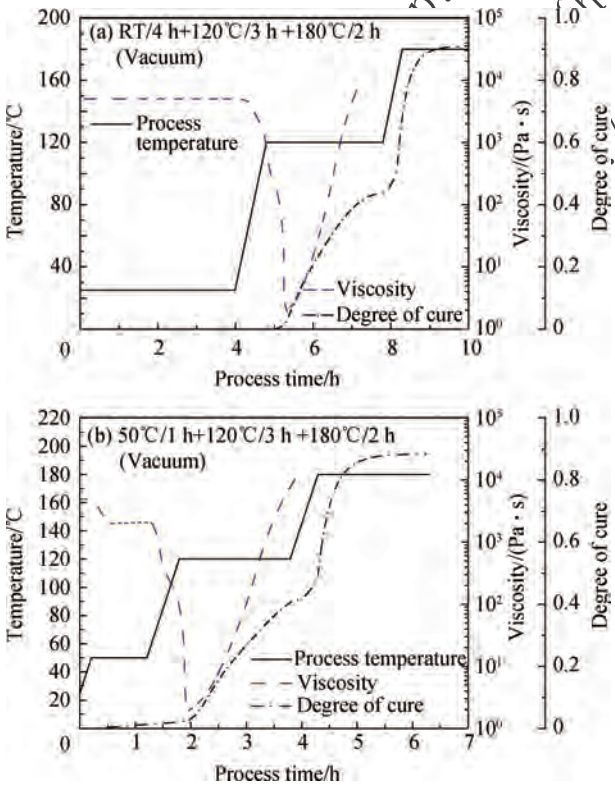


图 9 CYCOM5320-1 树脂固化过程中的黏度和固化度变化

Fig. 9 Evolution of degree of cure and viscosity of CYCOM5320-1 resin in cure cycle

后，树脂固化度达到 0.45；180℃ 下固化 2 h 后，短时固化工艺与典型固化工艺下树脂均达到完全固化。

2.3 OOA 复合材料力学性能

2.3.1 制备工艺对 OOA 复合材料成型的影响

采用 AFP 工艺制备的 IM7/CYCOM5320-1 OOA 复合材料平板试样如图 10 所示。可以看出，采用 AFP 工艺制备 OOA 复合材料时会出现堆叠或者缝隙，这是由于在 AFP 工艺中，所采用的 OOA 预浸料宽度为 6.35 mm。铺放中为了提高效率，同时铺放 4 条预浸料，称为“course”。这是由于在初始状态下，预浸料的宽度为 25.4 mm，而在铺放过程中，由于施加温度及铺放压力的变化，会导致铺放后预浸料的宽度随之发生变化。因此在相邻预浸料间可能出现堆叠或缝隙等缺陷，从而导致复合材料表面起伏和内部孔隙率的形成^[25-26]。

为了减少自动铺放中的堆叠和缝隙，通过调整铺放压力和铺放温度，并调整铺放时预浸料间距离，铺放压力为 180 N、加热温度为 50℃、铺放速率为 0.20 m/s 所制备的复合材料平板试样如图 11 所示，内部金相图像如图 12 所示。试样内的堆叠和缝隙变少，表面平整度提高。

2.3.2 固化工艺对 OOA 复合材料成型试件纤维体积分数的影响

采用两种固化工艺得到的 OOA 复合材料的金相图像如图 13 所示。由典型固化工艺成型的 OOA 复合材料的纤维体积分数为 59.1%，由短时固化工艺成型的 OOA 复合材料的纤维体积分数为 59.0%。

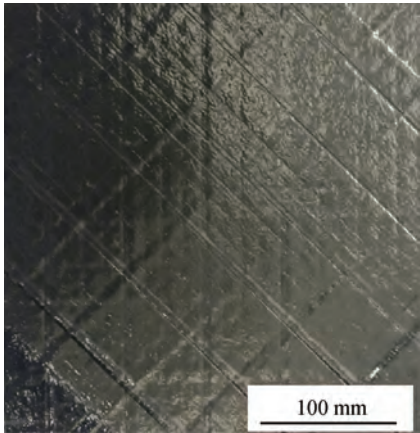


图 10 AFP 工艺制备 IM7/CYCOM5320-1 复合材料 SEM 图像

Fig. 10 SEM image of IM7/CYCOM5320-1 composites manufactured by AFP process

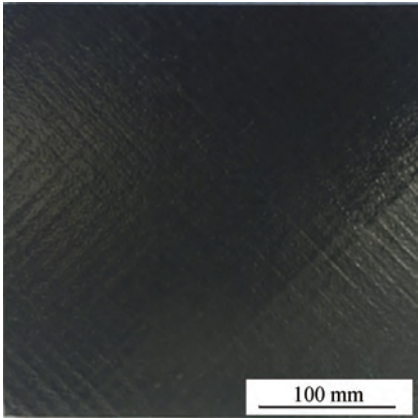


图 11 优化制备参数后 AFP 工艺制备的 IM7/CYCOM5320-1 复合材料 SEM 图像

Fig. 11 SEM image of IM7/CYCOM5320-1 composite manufactured by AFP process with optimized parameters

由以上结果可以看出, 采用短时固化工艺制备的复合材料可以达到典型固化工艺所成型复合材料的纤维体积分数, 两种固化工艺下成型的复合材料孔隙率均低于 0.5%, 这说明在两种固化工艺的初始固化阶段, 树脂在凝胶前均可以完成浸渍纤维的过程, 短时固化工艺成型的复合材料可以达到典型固化工艺的成型质量。

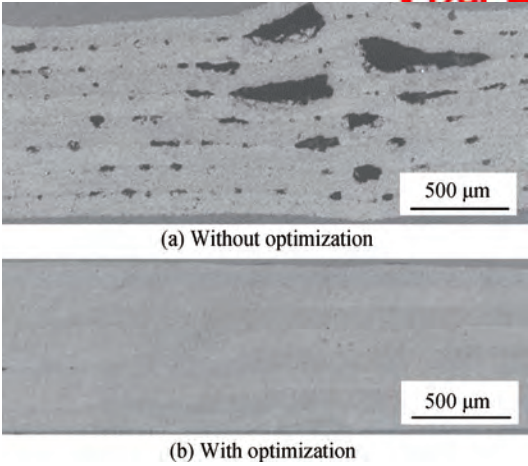


图 12 优化参数前后 AFP 工艺制备 IM7/CYCOM5320-1 复合材料的金相图像

Fig. 12 Optical microscopic images of IM7/CYCOM5320-1 composite manufactured by AFP process with and without optimization

2.3.3 OOA 复合材料力学性能及破坏模式
对 AFP 工艺制备的采用典型固化工艺 (Cure cycle A) 及短时固化工艺 (Cure cycle B) 进行固化的 IM7/CYCOM5320-1 OOA 复合材料的力学性能进行测试, 包括 0° 拉伸、0° 压缩、面内剪切和短梁剪切

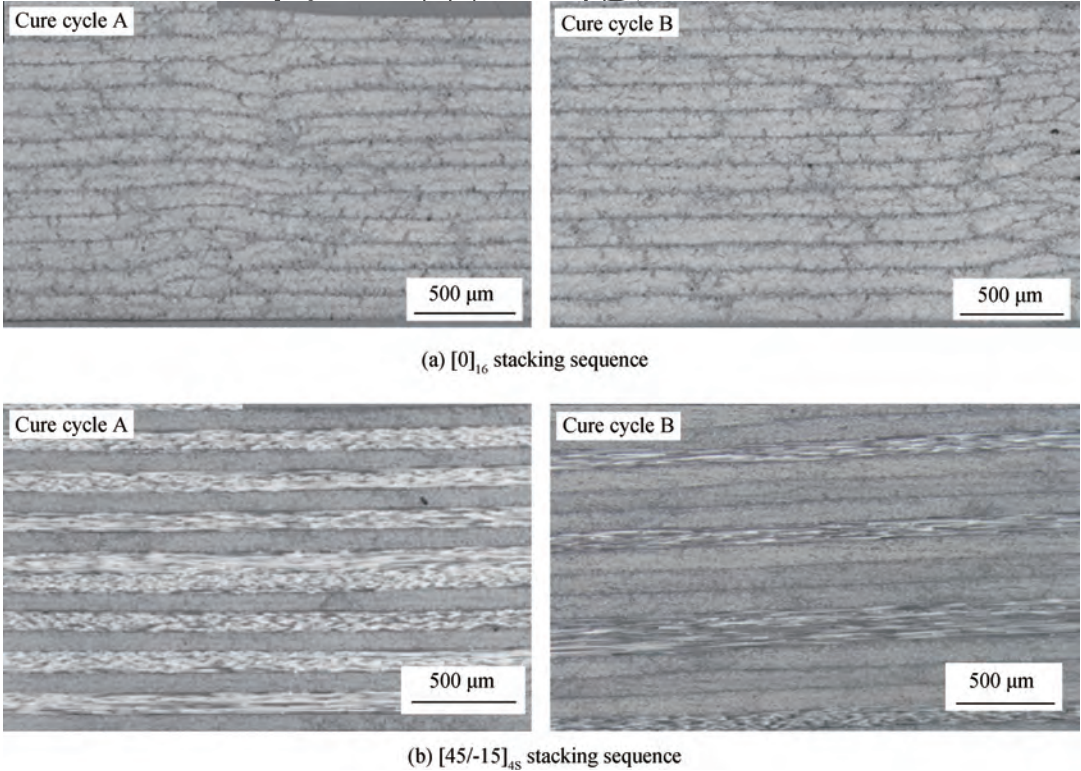


图 13 AFP 工艺制备 IM7/CYCOM5320-1 复合材料的金相图像

Fig. 13 Optical microscopic images of IM7/CYCOM5320-1 composite manufactured by AFP process

性能。同时将以上性能与典型热压罐复合材料 IM7/977-3 的性能进行对比,结果如图 14 所示。可以看出,两种固化工艺制备的 IM7/CYCOM5320-1 复合材料的 0°拉伸性能相当,这是由于拉伸性能主要依赖于纤维强度及纤维体积含量^[9]。由上文得知,两种工艺成型的复合材料中纤维体积含量相当,孔隙率均低于 0.5%。铺放时设备对预浸料进料端施加张力,保证了纤维的准直度;铺放力为 180 N,作用在预浸料上的压力远大于真空压力,保证了 AFP 成型复合材料的拉伸模量。

与 IM7/977-3 热压罐复合材料的对比可以看出,OOA 复合材料拉伸模量略低于热压罐复合材料,这是由于热压罐制备过程中有外部压力(约 6~7 atm)进行压实,而 OOA 过程中只存在真空压力。热压罐复合材料的纤维体积分数(60%)与 OOA 复合材料(59%)基本持平,从图中也可以看出,OOA 复合材料的拉伸强度与热压罐复合材料相当。以上结果说明,由短时固化工艺及 AFP 成型的 OOA 复合材料拉伸强度能够达到热压罐水平。

OOA 复合材料的拉伸破坏模式基本为散丝劈裂破坏(Explosive-Gage-Middle, XGM)模式,如图 15 所示。这说明树脂有效转移并累积载荷,使载荷在标距段均匀分布。此破坏模式与传统热压罐复

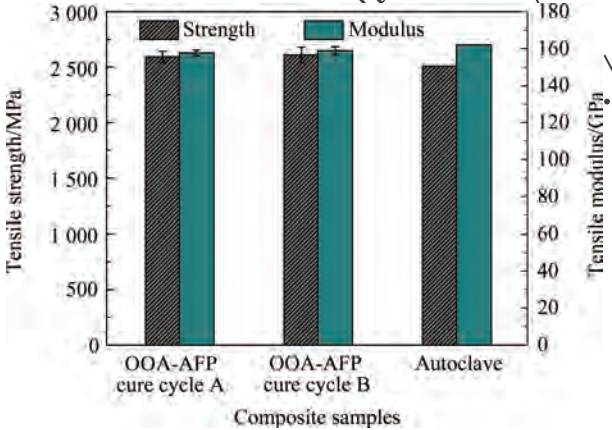


图 14 两种固化工艺及 AFP 成型的 IM7/CYCOM5320-1 复合材料 0°拉伸性能

Fig. 14 0° tensile properties of IM7/CYCOM5320-1 composites manufactured by AFP and HLU process under variable cure cycles



图 15 IM7/CYCOM5320-1 复合材料的 0°拉伸破坏模式
Fig. 15 Failure mode in 0° tensile test of IM7/CYCOM5320-1 composites

合材料的拉伸破坏模式相同。

图 16 为两种固化工艺及 AFP 成型的 IM7/CYCOM5320-1 复合材料 0°压缩性能。可以看出,由短时固化工艺和 AFP 工艺制备的 IM7/CYCOM5320-1 复合材料的 0°压缩性能稍高于典型固化工艺。这说明短时固化工艺能够使 OOA 树脂完全固化并保证纤维准直度及界面性能等。相比于热压罐复合材料,OOA 复合材料的 0°压缩强度稍低于热压罐复合材料,这是由于热压罐复合材料的固化压力远大于 OOA。

OOA 复合材料的压缩破坏模式基本为压缩剪切破坏(Transverse Shear-At Grip/tab-Top, TAT)模式,为沿横向或 45°方向断裂,如图 17 所示。从断裂部位可以看出,试样破坏在标距段或加强片附近的内部区域。此破坏模式与传统热压罐复合材料的压缩破坏模式相同。

图 18 为两种固化工艺及 AFP 成型的 IM7/CYCOM5320-1 复合材料面内剪切性能。可以看出,由短时固化工艺固化的 OOA 复合材料的面内剪切模量稍高于典型固化工艺,但面内剪切强度基本相当。从图中还可以看出,AFP 成型的 OOA 复合材

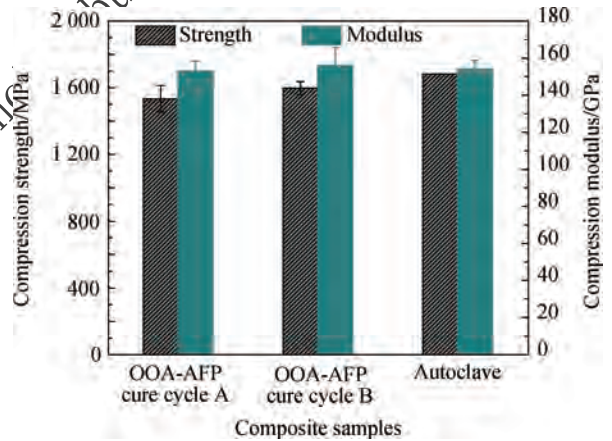


图 16 两种固化工艺及 AFP 成型的 IM7/CYCOM5320-1 复合材料 0°压缩性能

Fig. 16 0° compression properties of IM7/CYCOM5320-1 composites manufactured by AFP and HLU process under variable cure cycles



图 17 IM7/CYCOM5320-1 复合材料的 0°压缩破坏模式
Fig. 17 Failure mode in 0° compression test of IM7/CYCOM5320-1 composites

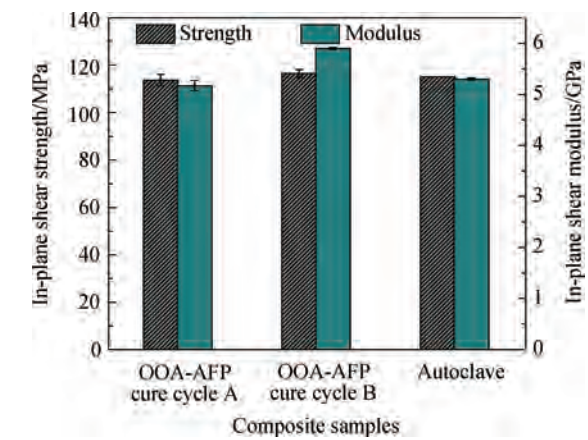


图 18 两种固化工艺及 AFP 成型的 IM7/CYCOM5320-1 复合材料面内剪切性能

Fig. 18 In-plane shear properties of IM7/CYCOM5320-1 composites manufactured by AFP and HLU process under variable cure cycles

料能够达到热压罐复合材料的面内剪切强度和模量。

OOA 复合材料的面内剪切破坏基本出现在标距段中间附近，如图 19 所示。破坏模式主要为纤维的拔出和复合材料的分层，主要是由于相邻层间的纤维方向不一致造成的。

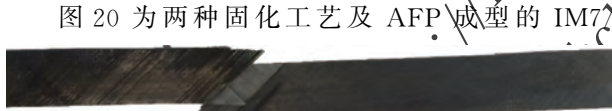


图 19 IM7/CYCOM5320-1 复合材料的面内剪切破坏模式

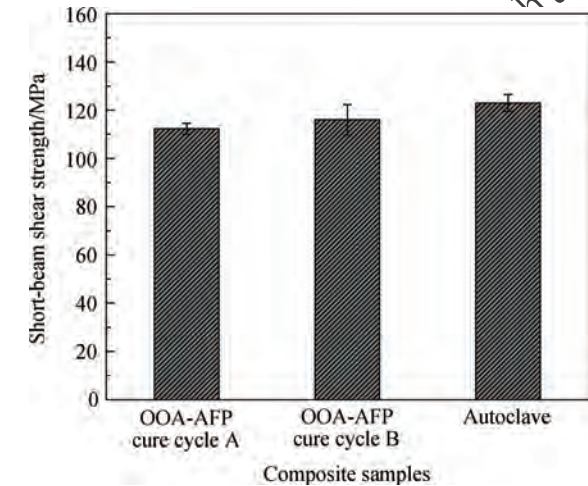


图 20 两种固化工艺及自动铺放成型的 IM7/CYCOM5320-1 复合材料的短梁剪切性能

Fig. 20 Short-beam shear properties of IM7/CYCOM5320-1 composites manufactured by AFP and HLU process under variable cure cycles

CYCOM5320-1 复合材料的短梁剪切性能。可以看出，由短时固化工艺及 AFP 制备的 OOA 复合材料的短梁剪切强度能达到典型固化工艺的性能，并基本达到热压罐复合材料的性能^[27]。

OOA 复合材料的短梁剪切破坏模式主要为层剪切破坏并伴有明显的跨层间裂纹，如图 21 中虚线所示，此破坏模式与热压罐复合材料相同。

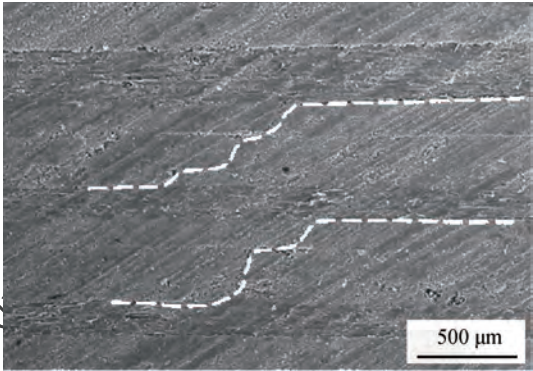


图 21 IM7/CYCOM5320-1 复合材料的短梁剪切破坏模式

Fig. 21 Failure mode in short-beam shear test of IM7/CYCOM5320-1 composites

3 结 论

(1) 自动铺放 IM7/CYCOM5320-1 罐外固化 (OOA) 预浸料过程中造成的预浸料间缝隙会导致 OOA 复合材料中形成孔隙，通过调整铺放时预浸料间距，并采用相应的铺放参数 (铺放压力为 180 N，加热温度为 50℃，铺放速率为 0.20 m/s)，所成型的 OOA 复合材料表面平整，内部无明显缺陷。

(2) 相比 IM7/CYCOM5320-1 预浸料的典型固化工艺“RT/4 h+120℃/3 h+180℃/2 h”，本文基于 CYCOM5320-1 树脂固化动力学和黏度特性所开发的短时固化工艺“50℃/1 h+120℃/2 h+180℃/2 h”，在减少固化时间的前提下，所制备的 OOA 复合材料同样可以达到完全固化，复合材料纤维体积分数达 59%，而孔隙率低于 0.5%。由短时固化工艺制备的 OOA 复合材料力学性能与典型固化工艺相当，并能够达到热压罐复合材料的水平。

参考文献：

[1] 邢丽英，包建文，礼嵩明，等. 先进树脂基复合材料发展现状和面临的挑战[J]. 复合材料学报，2016，33(7): 1327-1338.



- XING L Y, BAO J W, LI S M, et al. Development status and facing challenge of advanced polymer matrix composites [J]. *Acta Materiae Compositae Sinica*, 2016, 33(7): 1327-1338 (in Chinese).
- [2] BANNISTER M. Challenges for composites into the next millennium-A reinforcement perspective[J]. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, 2001, 32(7): 901-910.
 - [3] GARSCHKE C, WEIMER C, PARLEVIET P P, et al. Out-of-autoclave cure cycle study of a resin film infusion process using in situ process monitoring[J]. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, 2012, 43(6): 935-944.
 - [4] GRUNENFELDER L K, CENTEA T, HUBERT P, et al. Effect of room-temperature out-time on tow impregnation in an out-of-autoclave prepreg[J]. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, 2013, 45: 119-126.
 - [5] FERNLUND G, RAHMAN N, COURDJIR, et al. Experimental and numerical study of the effect of cure cycle, tool surface, geometry, and lay-up on the dimensional fidelity of autoclave-processed composite parts[J]. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, 2002, 33(3): 341-351.
 - [6] CENTEA T, HUBERT P. Modelling the effect of material properties and process parameters on tow impregnation in out-of-autoclave prepregs[J]. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, 2012, 43(9): 1505-1513.
 - [7] CENTEA T, HUBERT P. Measuring the impregnation of an out-of-autoclave prepreg by micro-CT[J]. *Composites Science and Technology*, 2011, 71(3): 593-599.
 - [8] KIM D, CENTEA T, NUTT S R. Out-time effects on cure kinetics and viscosity for an out-of-autoclave (OOA) prepreg: Modelling and monitoring[J]. *Composites Science and Technology*, 2014, 100: 63-69.
 - [9] CAMPBELL F C. *Manufacturing technology for aerospace structural materials*[M]. Elsevier Ltd, 2011.
 - [10] SHIRINZADEH B, ALICI G, FOONG C W, et al. Fabrication process of open surfaces by robotic fibre placement[J]. *Robotics and Computer-Integrated Manufacturing*, 2004, 20(1): 17-28.
 - [11] DIRK H J A L, WARD C, POTTER K D. The engineering aspects of automated prepreg layup: History, present and future[J]. *Composites Part B: Engineering*, 2012, 43(3): 997-1009.
 - [12] LUKASZEWICZ D H J A. *Optimisation of high-speed automated layup of thermoset carbon-fibre preimpregnates*[D]. Bristol: University of Bristol, 2011.
 - [13] AIZED T, SHIRINZADEH B. Robotic fiber placement process analysis and optimization using response surface method[J]. *The International Journal of Advanced Manufacturing Technology*, 2011, 55(1): 393-404.
 - [14] AUGUST Z, OSTRANDER G, MICHASIW J, et al. Recent developments in automated fiber placement of thermoplastic composites [J]. *SAMPE Journal*, 2014, 50(2): 30-37.
 - [15] AIZED T, SHIRINZADEH B. Robotic fiber placement process analysis and optimization using response surface method[J]. *The International Journal of Advanced Manufacturing Technology*, 2011, 55(1): 393-404.
 - [16] GÜRDAL Z, TATting B F, WU C K. Variable stiffness composite panels: Effects of stiffness variation on the in-plane and buckling response[J]. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, 2008, 39(5): 911-922.
 - [17] ASTM International. Standard test method for tensile properties of polymer matrix composite materials: ASTM D3039M—14[S]. West Conshohocken: ASTM, 2014.
 - [18] ASTM International. Standard test method for compressive properties of polymer matrix composite materials using a combined loading compression (CLC) test fixture: ASTM D6641M—16[S]. West Conshohocken: ASTM, 2016.
 - [19] ASTM International. Standard test method for in-plane shear response of polymer matrix composite materials by tensile test of +45/-45 laminate: ASTM D3518M—13[S]. West Conshohocken: ASTM, 2013.
 - [20] ASTM International. Standard test method for short-beam strength of polymer matrix composite materials and their laminates: ASTM D3844M—16[S]. West Conshohocken: ASTM, 2016.
 - [21] FERDOSAN F, EBRAHIMI M, JANNESARI A. Curing kinetics of solid epoxy/DDM/nanoclay: Isoconversional models versus fitting model [J]. *Thermochimica Acta*, 2013, 568: 67-73.
 - [22] CUI H W, JIU J T, NAGAO S, et al. Using Ozawa method to study the curing kinetics of electrically conductive adhesives[J]. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 2014, 117(3): 1365-1373.
 - [23] LIN R H, HSU J H. In situ FTIR and DSC investigation on the cure reaction of the dicyanate/diepoxide/diamine system [J]. *Polymer International*, 2001, 50(10): 1073-1081.
 - [24] KRATZ J, HSIAO K, FERNLUND G, et al. Thermal models for MTM45-1 and Cycom 5320 out-of-autoclave prepreg resins[J]. *Journal of Composite Materials*, 2013, 47(3): 341-352.
 - [25] BLOM A W, LOPES C S, KROMWIJK P J, et al. A theoretical model to study the influence of tow-drop areas on the stiffness and strength of variable-stiffness laminates [J]. *Journal of Composite Materials*, 2009, 43(5): 403-425.
 - [26] CROFT K, LESSARD L, PASINI D, et al. Experimental study of the effect of automated fiber placement induced defects on performance of composite laminates[J]. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, 2011, 42(5): 484-491.
 - [27] MAKEEV A, NIKISHKOV Y, SEON G, et al. Effects of defects of interlaminar performance of composites[C]//*Proceedings of the 39th European Rotorcraft Forum*. Moscow: Russian Helicopters, 2013: 3-6.

空心玻璃微珠增强环氧树脂复合材料的
动态力学性能王彩华^{1,2}, 李慧剑^{*1}, 余为¹, 吴剑锋¹, 崔涛¹

(1. 燕山大学 河北省重型装备与大型结构力学可靠性重点实验室, 秦皇岛 066004;

2. 东北石油大学秦皇岛分校, 秦皇岛 066004)

摘要: 通过对空心玻璃微珠(HGM)/环氧树脂复合材料进行动态力学分析(DMA), 给出了环氧树脂基体在不同频率下的动态力学温度谱, 利用时温等效原理, 根据位移因子构建了 HGM/环氧树脂复合材料在室温下的储能模量和损耗模量的频率主曲线。分析了温度和频率、体积比和粒径对 HGM/环氧树脂复合材料储能模量和损耗模量的影响规律, 并结合 SEM 图像分析其影响机制。结果表明, 随着 HGM 体积分数的增加, HGM/环氧树脂复合材料储能模量和损耗模量呈增大趋势; 储能模量随温度升高而降低, 损耗模量随温度的增加先增大后减小, 在玻璃化温度附近形成一个峰值, HGM 低于 10% 的配比有利于提高其动态力学性能。颗粒的团聚及界面的黏合均对 HGM/环氧树脂复合材料的动态力学性能产生较大影响。

关键词: 空心玻璃微珠; 环氧树脂; 储能模量; 损耗模量; 动态力学温度谱; 时温等效; 频率主曲线

中图分类号: TB332

文献标志码: A

文章编号: 1000-3851(2018)05-1105-09

Dynamic mechanical properties analysis of hollow glass microsphere
reinforced epoxy resin compositeWANG Caihua^{1,2}, LI Huijian^{*1}, YU Wei¹, WU Jianfeng¹, CUI Tao¹

(1. Key Laboratory of Mechanical Reliability for Heavy Equipments and Large Structures of Hebei Province, Yanshan University, Qinhuangdao 066004, China; 2. Qinhuangdao Campus of Northeast Petroleum University, Qinhuangdao 066004, China)

Abstract: The dynamic mechanical analysis (DMA) for hollow glass microsphere(HGM)/epoxy resin composite was conducted. The temperature-dependent mechanical properties were given for HGM/epoxy resin composite. The storage and loss moduli master curves for HGM/epoxy resin composite were presented through application of the time-temperature superposition on measurements at a series of temperatures. The influence of temperature, frequency, volume ratio and particle size on the storage and loss modulus was analyzed, and the influence mechanism was investigated by SEM for HGM/epoxy resin composite. It is found that the storage and loss moduli of the composite both increase as the HGM volume fraction is increased. The storage modulus decreases with the increasing temperature, the loss modulus initially increases significantly with temperature and then decreases, forming a peak near the glass transition temperature for HGM/epoxy resin composite. Ratio of less than 10% is good to improve its dynamic mechanical properties. The agglomeration of particles and the adhesion of the interface have great influence on the dynamic mechanical properties of HGM/epoxy resin composites.

Keywords: hollow glass microsphere; epoxy resin; storage modulus; loss modulus; dynamic mechanical temperature spectra; time-temperature superposition; master curves representing frequency dependence

收稿日期: 2017-05-05; 录用日期: 2017-07-06; 网络出版时间: 2017-08-02 17:11

网络出版地址: <https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20170802.001>

基金项目: 河北省高等学校科学技术研究重点项目(ZH2012011); 河北省高校科技研究项目(QN2015083)

通讯作者: 李慧剑, 博士, 教授, 博士生导师, 研究方向为复合材料力学性能与结构设计 E-mail: yslhj@ysu.edu.cn

引用格式: 王彩华, 李慧剑, 余为, 等. 空心玻璃微珠增强环氧树脂复合材料的动态力学性能[J]. 复合材料学报, 2018, 35(5): 1105-1113.
WANG Caihua, LI Huijian, YU Wei, et al. Dynamic mechanical properties analysis of hollow glass microsphere reinforced epoxy resin composite[J]. Acta Materiae Compositae Sinica, 2018, 35(5): 1105-1113 (in Chinese).

储能模量和损耗模量是表征材料动态黏弹性质和阻尼能力的重要物理量,也是实际减振和降噪工程中设计和选材的重要特征参数^[1-4]。储能模量和损耗模量受温度和频率的影响较大,可对其进行测试和预测分析。对于试验无法测定的时间和温度范围内复合材料的黏弹性能,可以利用时温等效原理,通过位移因子进行平移和叠加来获得^[5-7]。这种方法对材料的长期性能研究非常重要。

空心玻璃微珠(HGM)/环氧树脂复合材料具有低密度、高比强度和刚度、良好的阻尼性能及隔音隔热性能,已得到广泛应用^[8]。由于动态力学性能较静态力学性能更能反映实际受力状况下的性能,国内外学者对这种材料的动态力学性能开始更多的关注。Plastinin等^[9]研究了应变率对含空心微球复合泡沫塑料的变形和破坏的影响。Kim等^[10-11]使用新方法制备了HGM/环氧树脂复合泡沫塑料,并按照防护参数研究了它的冲击行为和压缩行为,与纯基体试件进行对比试验;同时还研究了它的断裂和冲击行为。黄赤等^[12]研究了HGM含量对复合泡沫塑料黏度、力学性能、动态力学性能及隔热性能的影响。刘元俊等^[13]研究了玻璃微珠增强硬质聚氨酯泡沫塑料的制备、微观结构、压缩性能和热稳定性。本课题组在前期的工作中也对该材料的力学性能进行了研究,有一定的研究基础。余为等^[14]对不同填充质量比的改性HGM/环氧树脂复合材料进行了拉伸、压缩准静态实验;研究了改性HGM的不同填充量对复合材料密度、弹性模量、拉伸强度和压缩强度的影响,并分析其应力松弛。梁希等^[15]利用无规吸附(Random Sequential Adsorption, RSA)方法生成了含不同体积分数和不同壁厚的HGM填充树脂复合材料代表体元模型,用ANSYS计算了该材料的热膨胀性能和温度变化产生的应力场和位移场分布情况。

目前关于HGM/环氧树脂复合材料的动态力学性能国内外的研究较少,缺乏全面深入的分析。本文针对HGM/环氧树脂复合材料,采用动态力学分析(DMA)来研究其动态力学性能;测出该复合材料储能模量和损耗模量随着温度的变化规律,并构建材料的频率主曲线;分析了体积分数和粒径大小对HGM/环氧树脂复合材料动态力学性能的影响,并结合SEM图像分析其影响机制。为进一步补充和完善HGM/环氧树脂复合材料力学性能的理论研究提供参考。对检验材料的质量、确定其加

工条件与使用条件、设计及评价材料或构件的减振特性等都具有重要的实用价值。

1 实验方法

通过DMA测试材料在一定温度范围内动态力学性能的变化规律^[16-18],可以快速获取其弹性及黏弹性能,获得与材料结构、分子运动及加工与应用相关的特征参数;实验过程不会对材料本身结构造成影响或破坏。

1.1 原材料

实验所选用的HGM粒径有大(L)、中(M)、小(S)三种,规格如表1中所示,主要成分为硼硅酸盐,由秦皇玻璃微珠有限公司生产。环氧树脂型号为E-44(6010),固化剂为聚酰胺活性固化剂(650#),增塑剂为邻苯二甲酸二丁酯,稀释剂为二甲苯。

表1 三种空心玻璃微球(HGM)的特性
Table 1 Characteristics of three kinds of hollow glass microsphere(HGM)

Label	Specification	Size range/ μm	Bulk density/ ($\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$)
L	CD250	100—250	0.23—0.26
M	CD100	50—100	0.24—0.28
S	CD30	5—30	0.26—0.32

Notes: L—Large; M—Medium; S—Small; CD—Cenosphere diameter.

1.2 试件制备

环氧树脂和固化剂按照体积比1:1、邻苯二甲酸二丁酯和二甲苯2%、玻璃微珠分别按照0%、5%、10%、20%、30%的体积比,倒入500 mL烧杯中,经充分搅拌后,注入设计好的模具中,置于水平稳定的环境,自然固化72 h后得到实验用母材,为满足DMA分析仪夹头的夹持要求,经过机械打磨和切割,得到图1所示小型片状试件,尺寸为60 mm×8 mm×2 mm。符合国际标准推荐的试样跨度、宽度及厚度。

1.3 实验过程

采用瑞士Mettler Toledo公司的型号为DMA/SDTA861e的DMA分析仪,如图2所示,测试温度范围为-30~100℃,升温速度为2℃/min,考虑试样的模量范围和材料类型,采用单悬臂梁模式,应力控制,加载最大值为3 kN,液氮降温,分别测试了纯树脂及HGM/环氧树脂试件在1、5、10、20、50、100和200 Hz七种频率下的动态力学性能温度。

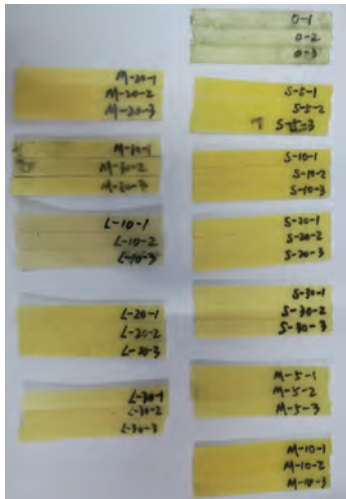


图1 HGM/环氧树脂复合材料试件照片

Fig. 1 Photograph of HGM/epoxy resin composite specimen



图2 动态热机械分析仪(DMA)

Fig. 2 Dynamic mechanical analyzer(DMA)

2 结果与讨论

2.1 树脂基体的动态力学性能

2.1.1 不同频率下树脂基体的动态力学温度谱

图3 为不同频率下树脂基体的动态力学温度谱

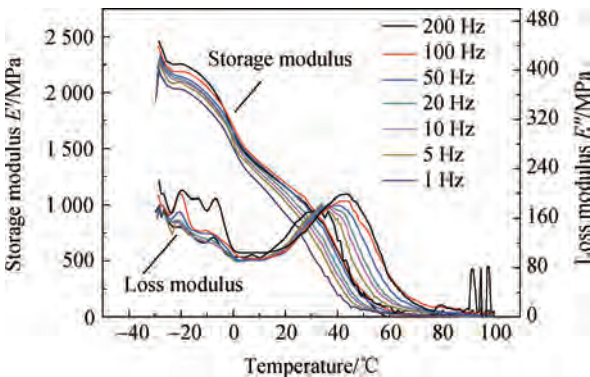


图3 不同频率下树脂基体的动态力学温度谱

Fig. 3 Dynamic mechanical temperature spectra of the resin under different frequencies

谱。可以看出，在所测试温度范围内，储能模量和损耗模量在各频率下的变化趋势基本相同，树脂的储能模量随着温度的上升而逐渐降低，最终趋于零。损耗模量随温度升高先增后减，在玻璃化温度附近形成一个峰值。在玻璃化转变温度以前，储能模量远大于损耗模量，说明其弹性成分占主导因素，达到玻璃化转变温度后，损耗模量则大于储能模量，说明其黏性成分起主要作用。树脂符合一般聚合物材料的动态特征：在温度较低时，材料处于玻璃态，链段运动被冻结，链段之间的相对迁移较小，链段之间的摩擦力也很小，内耗非常小，此时其储能模量高且弹性变形小；当温度达到玻璃化转变温度时，链段运动从解冻到自由的运动过程中，需要克服较大的摩擦力，内耗较大，并在玻璃化转变温度下达到极大值，损耗模量也因此达到最大；温度继续上升，链段可以自由运动，材料表现为高弹态，此时其储能模量低且弹性变形大，储能模量发生3~4个数量级的变化；最终材料进入黏流态，此时材料的储能模量和动态黏度都会急剧下降，而损耗因子 $\tan\delta$ 会急剧升高，趋向于无穷大。

除受温度影响外，树脂的动态力学性能还受频率的影响。在所测温度范围内，随频率的增加，树脂的储能模量增加，损耗模量峰值略向高温方向平移，且峰值略有降低。这符合高分子材料动态力学性能随频率变化的一般规律。高频对应高模量是由于高频下对材料施加应力的时间很短，材料对应力做出响应发生的应变比在静态或较低频下小的多。以损耗模量峰对应的温度作为玻璃化转变温度，树脂的玻璃化转变温度随频率的增加略有升高。

2.1.2 频率主曲线

树脂基复合材料作为减震隔声的阻尼材料时，材料的频率谱更重要。直接测定频率范围跨越十几个数量级的频率谱非常困难，需要采用不同的测试设备和测试方法，分别获得不同频段内的频率谱，然后再将它们组合成宽频频率范围内的主曲线。而且不同设备的实验误差不同，真正实践起来非常困难。

将有限频率下树脂的储能模量和损耗模量温度谱转变为一组温度下的角频率谱，通过时-温转换原理，根据不同参考温度及各温度对应的位移因子，可得到宽频频率范围内的主曲线。由此分离出时间(频率)和温度中的单个影响因素对树脂力学行为的影响，材料在不同温度和作用频率下的力学性

质可以用主曲线来描述。

高聚物的同一性能既能在低温低频下实现，又能在中频中温或高频高温下实现^[19]。时间和温度对其性能有某种等效的作用。较低频、较低温下的性能谱可以通过平移叠加到较高频较高温下。时-温叠加原理用数学表达式表示为

$$M'(T, \omega) = \frac{\rho_{\text{ref}} T_{\text{ref}}}{\rho T} M'(T_{\text{ref}}, a_T \omega) \tag{1}$$

$$M''(T, \omega) = \frac{\rho_{\text{ref}} T_{\text{ref}}}{\rho T} M''(T_{\text{ref}}, a_T \omega) \tag{2}$$

式中： M' —材料的储能模量(MPa)； M'' —材料的损耗模量(MPa)； ρ_{ref} —材料在参考温度 T_{ref} 下的密度； ρ —材料在温度 T 下的密度； a_T —位移因子。

取参考温度为室温 $T_{\text{ref}} = 20^{\circ}\text{C}$ ，将图 3 中不同频率下的储能模量和损耗模量温度谱转变为各个温度下($-10\sim90^{\circ}\text{C}$)的两个模量的角频率谱，并将 X 和 Y 坐标均转换成对数形式，如图 4(a)和图4(b)

所示。用 Matlab 程序将上图频率谱逐步平移适当距离 $\log a_T$ ，同时考虑垂直位移因子 $b_T = \frac{\rho_{\text{ref}} T_{\text{ref}}}{\rho T}$ ，使相邻温度下的频率谱叠合在一起，利用位移因子 a_T 和 b_T ，重复上面的步骤，最后通过拟合可以得到树脂在室温 20°C 下的储能模量和损耗模量的频率主曲线，如图 5(a)和图 5(b)所示。

在温度较低时，对数轴上储能和损耗模量与频率的变化基本呈直线变化关系。温度上升至 50°C 以后，不再完全呈直线变化。

图 5 中构建频率主曲线所用的实验数据频率仅跨越 2 个数量级，而得到的频率主曲线的频率范围跨越达 15 个数量级。

储能和损耗模量的频率谱图 5 与温度谱图 3 基本呈镜像对称，这符合复合高分子材料的特点，也说明了时-温转换原理对树脂基材料的适用性。在宽广的频率范围内，树脂的动态力学性能存在三种

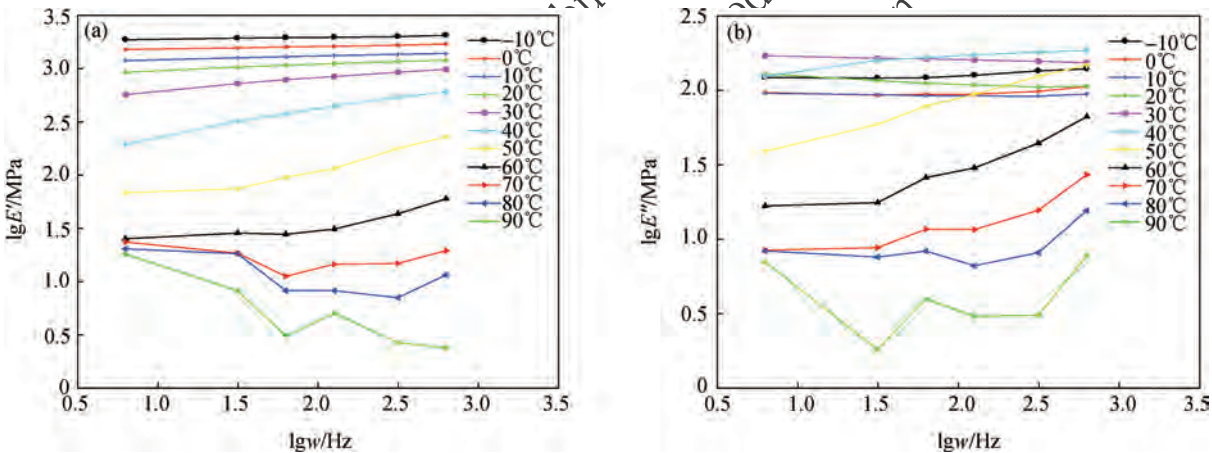


图 4 不同温度下树脂的储能模量(a)和损耗模量(b)频率谱

Fig. 4 Storage modulus and loss modulus of resin as a function of frequency in logarithmic scale

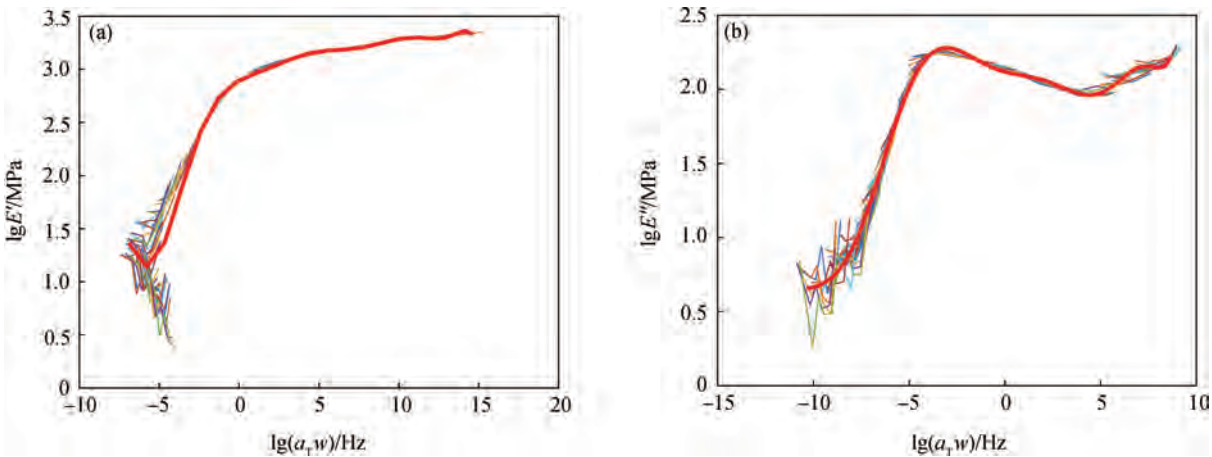


图 5 $T_{\text{ref}} = 20^{\circ}\text{C}$ 时树脂的储能模量(a)和损耗模量(b)频率主曲线

Fig. 5 Master curves of storage modulus and loss modulus for resin

状态：低频下表现为高弹态，高频下对应为玻璃态，储能模量的频率主曲线趋于平稳，中间区域储能模量大幅度变化，损耗模量出现峰值，对应于其玻璃化转变过程。

2.2 体积比对 HGM/环氧树脂动态力学性能的影响

由于在测试的七种频率下，HGM 体积比对复合材料动态力学性能的影响规律基本相同，因此下文以小粒径 HGM 填充复合材料、低频为 1 Hz 和高频为 200 Hz 时的测试结果为例进行讨论。图 6 为 HGM/环氧树脂复合材料储能模量和损耗模量随温度的变化曲线。可知，在所测试的温度范围内，HGM/环氧树脂复合材料的储能模量 E' 随温度的升高而降低。损耗模量 E'' 随温度的增加基本呈现先增后减的趋势，在玻璃化温度附近形成一个峰值，这是 HGM/环氧树脂复合材料从橡胶态到黏流态的转折点，与树脂基体的 E' 和 E'' 随温度的变化规律一致。

在低频时，随着 HGM 体积比的增加，HGM/

环氧树脂复合材料的 E' 增加。当体积比从 0% 分别增加到 10%、20%、30% 时，HGM/环氧树脂复合材料的 E' 有较大幅度增加，体现了 HGM 对复合材料的增强作用。在复合材料受力产生变形过程中，加入的 HGM 承受一定的应力，起到了加强作用。此外，HGM 的加入占据了树脂分子链间体积，限制了树脂分子链的运动，提高了树脂基体的刚度。这两方面因素使 HGM/环氧树脂复合材料的 E' 增加。 E'' 随体积比的增加也呈增大趋势，这说明 HGM 的添加阻碍了树脂链段的自由运动，并产生更多的界面，外力作用下界面的滑移使 HGM/环氧树脂复合材料耗散能量的能力增强。 E'' 的局部抖动可能是仪器采集误差引起的。

在高频时、HGM 填充比分别为 10% 和 20% 时，相对于基体材料，HGM/环氧树脂储能模量和损耗模量均是升高的，但 HGM 为 30% 体积比的复合材料相比其它含量的 HGM/环氧树脂，其储能模量和损耗模量在不同温度下反而是下降的。这主要是体积含量较大时，填充颗粒更容易出现团聚现

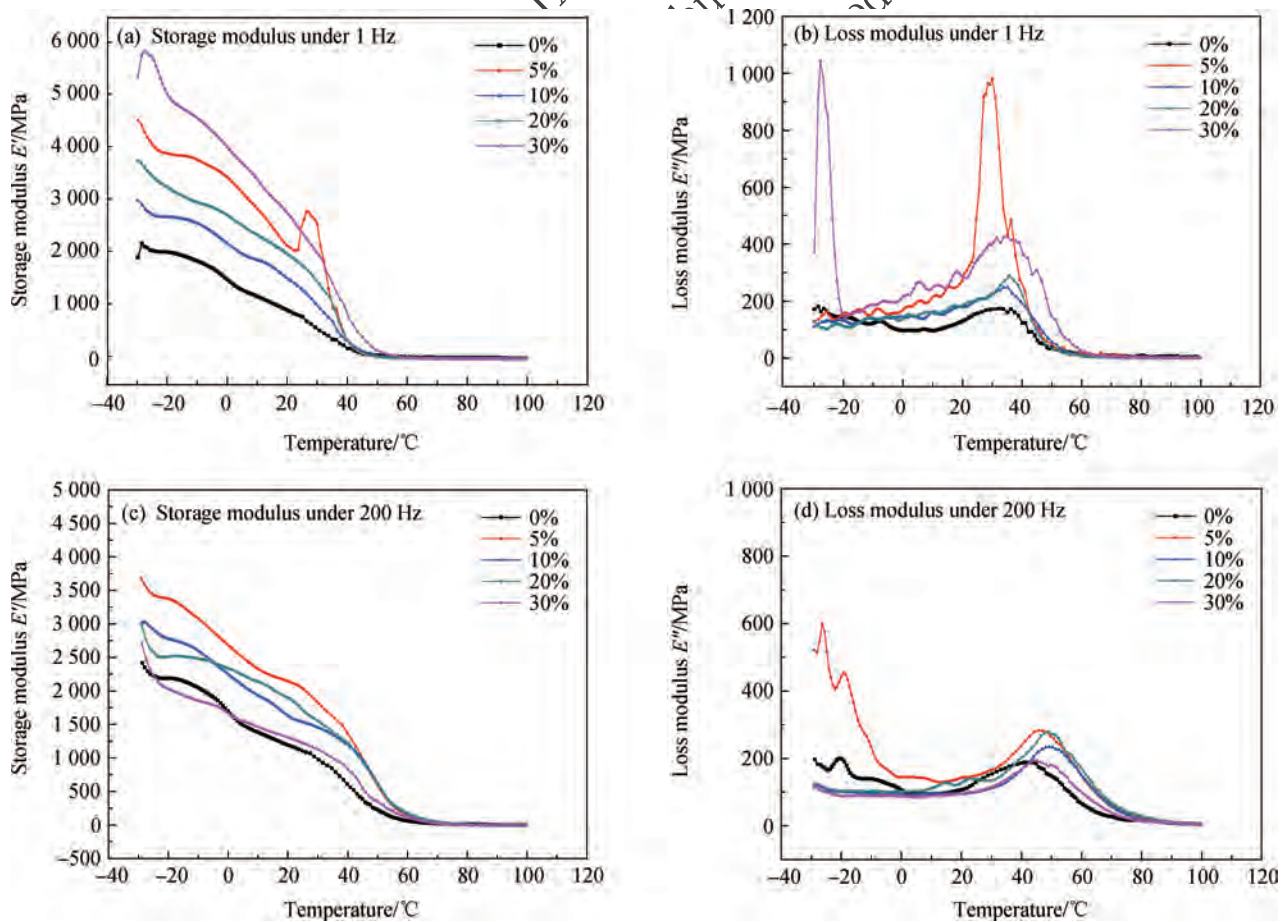


图 6 HGM/环氧树脂复合材料在不同体积比下的储能模量 E' 和损耗模量 E''

Fig. 6 Storage modulus E' and loss modulus E'' of small HGM/epoxy composite foam with different volume ratios

象。由于低频表现为黏弹态，在高频下则对应玻璃态，Lee 等^[20]提出下面的理论可以解释：填充颗粒在基体中不可能完全均匀分布，高频玻璃态时，基体的模量大，可以对相互接触的颗粒施加足够大的力使它们克服相互间的摩擦力，产生相对运动、破坏团聚状态。因此复合材料的模量较低。然而当低频高弹态下，基体的模量大幅度下降，已不能使相互接触的颗粒产生相对运动，从而不能破坏其团聚状态。这种情况下，团聚的颗粒相当于大刚性颗粒，使复合材料的模量增加。从低频到高频，填充颗粒完成刚性团聚到柔性团聚的转变，也使其模量快速下降，这说明填充百分比大时，会显著地影响复合材料动态力学性能的频率依赖性。

从图 6 还可以发现，HGM 的体积比为 5% 时，储能模量和损耗模量在高频及低频下都较 HGM 体积比较大的复合材料有较大的提高。这说明当 HGM 填充的体积比在 10% 以上时，对其动态力学性能反而是不利的，这种现象在静态试验中也出现过。卢子兴等^[21]对聚氨脂复合泡沫塑料的准静态压缩试验时，发现复合泡沫塑料较同密度的普通泡沫塑料的压缩强度及杨氏模量都有明显的提高效果。但不同密度的复合泡沫材料存在某一临界填充比，超过该填充比，HGM 会出现明显团聚现象且黏度急剧增大，复合泡沫塑料的力学性能可能会恶化。文中归结于基体与颗粒之间的界面形态结构和粘合情况。当 HGM 的含量过大时，基体与 HGM 的体积相比变得较小，因而致使 HGM 与基体无法很好地黏结，并且在 HGM 与基体间可能有大量孔隙存在。因而使 HGM 的实际增强效果大大减弱。图 7 为实验中 HGM/环氧树脂复合材料断口 SEM 图像。显示了黏接不良的界面，颗粒明显与基体脱离。这可以解释体积比增大对弹性性能的不利影响。

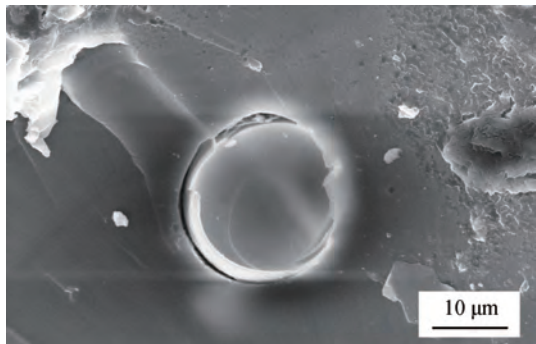


图 7 HGM/环氧树脂复合材料断口的 SEM 图像

Fig. 7 SEM image of HGM/epoxy composite foam

响。而对于损耗模量的变化，反映了 HGM 的加入对其黏性性能的影响，当填充体积比较大时，基体含量相对减小，在交变应力作用下能量的损耗也减小，如果 HGM 的加入造成大量不良界面的产生，未引入新的耗能机制，则复合材料的耗能能力也减小。

对比分析图 6(a)~6(d)可以看出，低频时体积比对损耗模量的影响大于高频。

2.3 粒径对 HGM/环氧树脂动态力学性能的影响

为研究 HGM 粒径大小对 HGM/环氧树脂复合材料低频动态力学性能的影响，本文测试了 HGM 体积比为 10%、粒径为 L、M、S 三种不同粒径的复合材料的动态力学性能。测试结果表明，在测试的七种频率下，HGM 粒径对复合材料动态力学性能的影响规律基本相同，因此下文以频率为 1 Hz 和 200 Hz 时的测试结果为例进行讨论。

图 8 为 HGM 粒径对 HGM/环氧树脂复合材料动态力学性能的影响。可知，两种频率下，不同粒径 HGM/环氧树脂复合材料的 E' 和 E'' 产生的变化趋势基本一致。从图 8(a)和图 8(c)可以看到，相比于树脂基体，三种粒径复合材料的储能模量均明显提高，温度较低时，由于小粒径 HGM 与基体的界面结合较好而且不易破碎，具有更高的储能模量。随温度升高，大粒径 HGM/环氧树脂复合材料的 E' 和 E'' 急剧下降，受温度影响程度高。由于大粒径颗粒分布较不均匀，温度的改变会改变颗粒与基体的团聚状态，而且不同粒径空心球填充的 HGM/环氧树脂复合材料产生的应力场不同^[22]。

L10 相比 S10 和 M10HGM/环氧树脂复合材料的储能模量峰值和损耗模量峰值都有提高。这主要是由于大粒径 HGM 与基体相容性较差，制备 HGM/环氧树脂复合材料时更容易出现颗粒接触或少量颗粒团聚的现象，如图 9 所示，从而使 L10 复合材料具有较高的储能模量。大粒径 HGM 与基体的结合较差，因此在交变载荷下更易发生界面相对滑移，从而使损耗模量较高。

相同的温度和频率下，粒径大小对 HGM/环氧树脂复合材料动态力学性能的影响小于体积比对其影响。

3 结论

对空心玻璃微珠(HGM)/环氧树脂复合材料

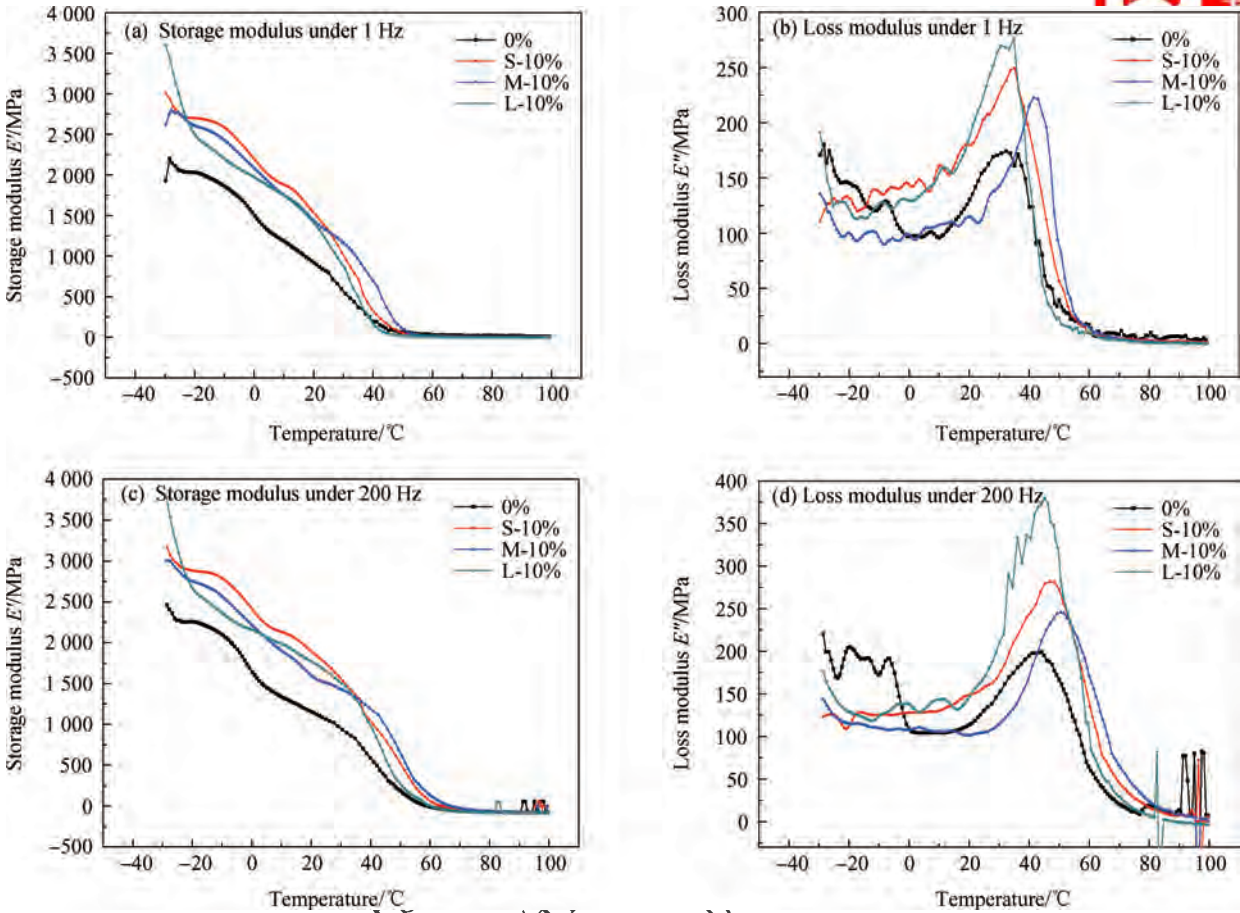


图 8 不同粒径 HGM/环氧树脂复合材料的储能模量 E' 和损耗模量 E''

Fig. 8 Storage modulus E' and loss modulus E'' of small HGM/epoxy composite foam with different volume ratios

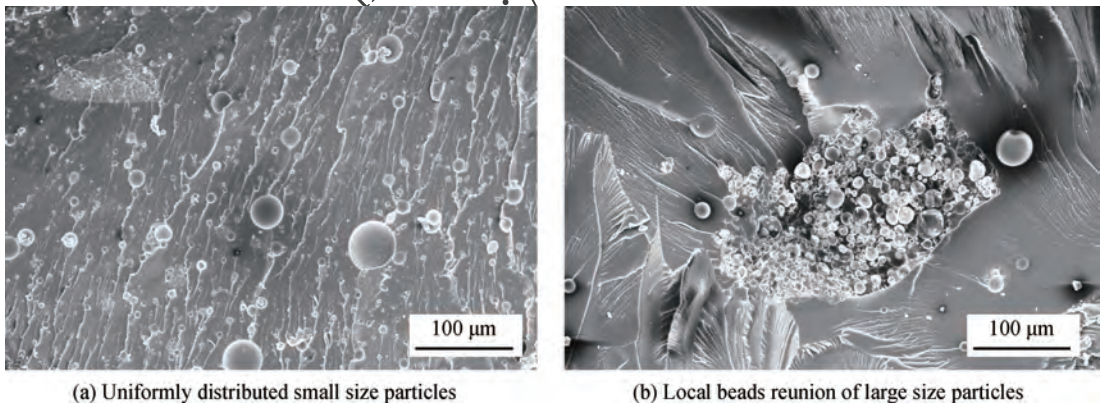


图 9 不同粒径 HGM/环氧树脂复合材料断面 SEM 图像

Fig. 9 SEM images of HGM/epoxy composite foam with different volume ratios

进行动态力学性能试验。

(1) 树脂处于玻璃态, HGM/环氧树脂储能模量高且弹性变形小, 储能模量远大于损耗模量; 当温度达到玻璃化转变温度时, 损耗模量达到最大, 表现为高弹态, 此时其储能模量低且弹性变形大。

温度继续上升, 最终材料进入黏流态, 储能模量和损耗模量都会急剧下降。在所测温度范围内, 随频率的增加, 树脂的储能模量增加, 损耗模量峰值略向高温方向平移, 且峰值降低。

(2) 随着 HGM 体积比的增加, HGM/环氧树

脂储能模量和损耗模量呈增加趋势。损耗模量随温度的增加表现为先增后减,在玻璃化温度附近形成一个峰值,直至黏流态降至最低;储能模量和损耗模量受加工工艺水平的影响,10%以下的配比有利于提高其动态力学性能。低频时体积比对损耗模量的影响程度,大于高频。

(3) 相同配比下,大粒径 HGM/环氧树脂复合材料的储能和损耗模量峰值较大。

(4) 利用时-温等效原理,可以从有限频段内不同温度下的频率谱组合成频率跨越十几数量级范围的主曲线,反映出材料的动态力学性能随频率变化的规律。

参考文献:

- [1] 龚元明,孙志杰,贺成红,等.不同预载/动载下纤维增强环氧树脂复合材料动态粘弹特性[J].复合材料学报,2006,23(1):26-30.

GONG Y M, SUN Z J, HUO C H, et al. The dynamic viscoelastic properties of fiber reinforced epoxy resin composite materials under different preloading or dynamic loading[J]. Acta Materiae Compositae Sinica, 2006, 23(1): 26-30 (in Chinese).

- [2] 周大鹏,许平华,范宏.玻纤增强酚醛树脂复合材料的黏弹性—材料储能模量模型的建立[J].材料科学与工程学报,2008,26(6):963-965.

ZHOU D P, XU P H, FAN H. Viscoelastic characteristics of glass fiber reinforced phenolic materials—A storage modulus modeling methodology was developed[J]. Journal of Materials Science and Engineering, 2008, 26(6): 963-965 (in Chinese).

- [3] 梁基照.无机粒子填充聚合物复合材料的储能模量及其表征[J].华南理工大学学报(自然科学版),2008,36(11):143-146.

LIANG J Z. Storage modulus and its characterization of inorganic particle filled polymer composites[J]. Journal of South China University of Technology (Natural Science Edition), 2008, 36(11): 143-146 (in Chinese).

- [4] 蒋文平,朱林英,陈建,等.DMA研究炭黑/天然橡胶复合材料[J].弹性体,2015,25(1):11-16.

JIANG W P, ZHU L Y, CHEN J, et al. Study of carbon black/natural rubber composites by DMA[J]. Journal of Elastomer, 2015, 25(1): 11-16 (in Chinese).

- [5] QIAO J, AMIRKHAZI A V, SCHAAF K, et al. Dynamic mechanical analysis of fly ash filled polyurea elastomer[J].

Journal of Engineering Materials and Technology, 2011, 133(1): 011016.

- [6] 张婷婷,韩宝坤,张文浩,等.粘弹阻尼材料的动态模量分析[J].声学及电子工程,2011(4):46-48.

ZHANG T T, HAN B K, ZHANG W H, et al. The dynamic modulus analysis of viscoelastic damping materials[J]. Journal of Acoustics and Electronic Engineering, 2011(4): 46-48 (in Chinese).

- [7] 汪存东,张丽华.高分子物理中WLF方程的剖析[J].华北工学院学报,2004,25(1):56-58.

WANG C D, ZHANG L H. The WLF equation analysis in polymer physics[J]. Journal of north China institute of technology, 2004, 25(1): 56-58 (in Chinese).

- [8] 卢子兴.复合泡沫塑料力学行为的研究综述[J].力学进展,2004,34(3):341-348.

LU Z X. The research review of compound foam mechanical behavior[J]. Journal of Mechanics, 2004, 34(3): 341-348 (in Chinese).

- [9] PLASTININ A V, SILVESTROV V V. The effect of strain rate on deformation and fracture of spheroplastic[C]//Proceedings of 2nd ISIE'96. Beijing: Chinese Journal of Mechanics Press, 1996: 170-175.

- [10] KIM H S, OH H H. Manufacturing and impact behavior of syntactic foam[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2000, 76(8): 1324-1328.

- [11] KIM H S, KHAMIS M A. Fracture and impact behaviours of hollow micro-sphere/epoxy resin composites[J]. Composites Part A: Applied Science and Manufacturing, 2001, 32(9): 1311-1317.

- [12] 黄赤,汪波,秦岩,等.空心玻璃微球含量对环氧复合泡沫塑料性能的影响[J].复合材料学报,2016,33(8):1630-1637.

HUANG C, WANG B, QIN Y, et al. The effect of content of hollow glass microspheres on the properties of epoxy compound foam[J]. Acta Materiae Compositae Sinica, 2016, 33(8): 1630-1637 (in Chinese).

- [13] 刘元俊,冯永强,贺传兰,等.玻璃微珠增强硬质聚氨酯泡沫塑料的压缩性能及热稳定性[J].复合材料学报,2006,23(2):65-70.

LIU Y J, FENG Y Q, HE C L, et al. The compression and thermal stability of glass bead reinforced rigid polyurethane foam plastics performance[J]. Journal of Composite Materials, 2006, 23(2): 65-70 (in Chinese).

- [14] 余为,李慧剑,何长军,等.空心玻璃微珠填充环氧树脂复合材料力学性能[J].复合材料学报,2010,27(4):189-

194.

YU W, LI H J, HE C J, et al. The mechanics properties of hollow glass microspheres filled epoxy resin composite material[J]. Acta Materiae Compositae Sinica, 2010, 27(4): 189-194 (in Chinese).

[15] 梁希, 李慧剑, 余为, 等. 空心颗粒填充树脂复合泡沫材料热膨胀性能数值模拟[J]. 复合材料学报, 2013, 30(3): 233-239.

LIANG X, LI H J, YU W, et al. Hollow particles filled resin composite foam thermal expansion properties numerical simulation[J]. Acta Materiae Compositae Sinica, 2013, 30(3): 233-239 (in Chinese).

[16] 詹小丽. 基于 DMA 方法对沥青黏弹性能研究[D]. 哈尔滨: 哈尔滨工业大学, 2007.

ZHAN X L. The study on pitch viscoelasticity by DMA[D]. Harbin: Harbin Industrial University, 2007 (in Chinese).

[17] 尹应梅. 基于 DMA 方法的沥青混合料动态黏弹特性及剪切模量预估方法研究[D]. 广州: 华南理工大学, 2010.

YIN Y M. The research of dynamic viscoelastic properties and shear modulus forecast method of asphalt mixture by DMA[D]. Guangzhou: South China University of Technology, 2010 (in Chinese).

[18] 李晓明, 张肖宁, 王绍怀, 等. 基于动态粘弹力学的沥青粘

浆高温性能试验研究[J]. 公路交通科技, 2007, 24(4): 11-15.

LI X M, ZHANG X N, WANG S H, et al. Study on high temperature performance of asphalt mastic based on the dynamic viscoelastic mechanics[J]. Journal of Highway and Transportation Research and Development, 2007, 24(4): 11-15 (in Chinese).

[19] 边梅丽, 高聚物与复合材料的动态力学分析[M]. 北京: 化学工业出版社, 2002.

BIAN M L. Dynamic mechanics analysis of polymers and composites[M]. Beijing: Chemical Industry Press, 2002 (in Chinese).

[20] LEE B, NIELSEN L E. Temperature dependence of the dynamic mechanical properties of filled polymers[J]. Journal Polymer Science: Polymer Physics, 1977, 15(4): 683-692.

[21] 卢子兴, 严寒冰, 王建华, 等. 聚氨脂复合泡沫塑料的准静态压缩力学性能[J]. 中国塑料, 2004, 18(2): 31-34.

LU Z, YAN H B, WANG J H, et al. Static compression mechanical properties of polyurethane syntactic foam[J]. China Plastics, 2004, 18(2): 31-34 (in Chinese).

[22] LEWIS T B, NIELSEN L E. Dynamic mechanical properties of particulate-filled composites[J]. Journal of Applied Polymer Science, 1970, 14(6): 1449-1471.

GFRP 复合材料-轻木夹芯梁弯曲疲劳性能试验

史慧媛¹, 刘伟庆^{*1, 2}, 方海², 霍瑞丽²

(1. 东南大学 土木工程学院, 南京 210096; 2. 南京工业大学 土木工程学院, 南京 211800)

摘要: 为研究真空导入成型的玻璃纤维增强树脂基复合材料-Balsa 轻木(GFRP-Balsa)夹芯梁弯曲疲劳性能, 进行了普通无格构、单格构增强、双格构增强三种类型共 42 根试件在不同荷载等级下的四点弯曲疲劳试验, 得到夹芯梁的弯曲疲劳破坏模式、疲劳寿命和损伤演化规律, 分析了三种类型夹芯梁在弯曲疲劳荷载下不同的损伤机制。研究结果发现, 无格构夹芯梁的失效模式统一为芯材剪切和面板脱粘, 格构增强夹芯梁的失效模式随格构设置及荷载等级变化, 主要有上面板屈曲或压坏、下面板拉断等; 采用指数经验模型拟合夹芯梁的疲劳荷载-寿命(S-N)曲线, 得到三种类型夹芯梁的寿命预测公式; 夹芯梁的位移演化历经“位移瞬降-平稳演化-损伤萌生至破坏”三个阶段, 相对于无格构试件, 格构增强试件在疲劳失效前有较明显预兆。

关键词: 玻璃纤维增强树脂基复合材料; 轻木; 夹芯梁; 疲劳试验; 格构增强

中图分类号: TB332, TB301

文献标志码: A

文章编号: 1000-3851(2018)05-1114-09

Experimental research on flexural fatigue behavior of GFRP-Balsa sandwich beams

SHI Huiyuan¹, LIU Weiqing^{*1, 2}, FANG Hai², HUO Ruili²

(1. School of Civil Engineering, Southeast University, Nanjing 210096, China;

2. College of Civil Engineering, Nanjing Tech University, Nanjing 211800, China)

Abstract: In order to study the flexural fatigue behavior of glass fiber reinforced polymer(GFRP)-Balsa sandwich beams prepared by a vacuum assisted resin infusion process, four-point fatigue bending tests for 42 specimens under different load levels were carried out. The fatigue failure modes, fatigue life and damage evolution of the sandwich beams were obtained. The damage mechanism of the three types of sandwich beams under bending fatigue load was analyzed. The failure modes of the beams without lattice-web are unified for the core shear failure and debonding, while those of the beams with lattice-web reinforced are varies with the number of lattice-web and the load level, which is buckling or partial crushing of upper facesheet or tensile failure of lower facesheet. The fatigue load-life(S-N) curves of sandwich beams were fitted by exponential empirical model, and the life prediction formulas of three kinds of sandwich beams were obtained. The displacement evolution of the sandwich beams undergoes three stages of “transient fall-stable evolution-damage initiation to failure”. Compared with the specimens without lattice-web, the lattice-web reinforced specimens have obvious signs before fatigue failure.

Keywords: glass fiber reinforced polymer(GFRP); balsa wood; sandwich beam; fatigue experiment; lattice-web reinforced

玻璃纤维增强树脂基复合材料(GFRP)因其较低的价格优势, 在基础设施领域中被逐步广泛应用^[1-3], 以蜂窝、泡沫和木材等作为芯材的复合材料夹芯结构是工程应用中广泛的结构形式。Balsa 轻

木, 俗称巴沙木, 作为世界上质量最轻的木材, 具有生长速度快、力学性能稳定、保温隔热性能好、绿色环保等优点^[4-6], 在美国、英国等广泛应用于航空航天、汽车制造等领域中, 近年来在工程领域中

收稿日期: 2017-04-26; 录用日期: 2017-06-23; 网络出版时间: 2017-07-07 13:41

网络出版地址: <https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20170707.001>

基金项目: 国家自然科学基金(51238003; 51578285); 国家自然科学基金青年基金(51608264); 江苏省自然科学基金(BK20161545); 江苏省高校优势学科建设工程(CE02-1-11)

通讯作者: 刘伟庆, 博士, 教授, 博士生导师, 研究方向为复合材料结构、现代木结构 E-mail: wqliu@njtech.edu.cn

引用格式: 史慧媛, 刘伟庆, 方海, 等. GFRP 复合材料-轻木夹芯梁弯曲疲劳性能试验[J]. 复合材料学报, 2018, 35(5): 1114-1122.

SHI Huiyuan, LIU Weiqing, FANG Hai, et al. Experimental research on flexural fatigue behavior of GFRP-Balsa sandwich beams [J]. Acta Materiae Compositae Sinica, 2018, 35(5): 1114-1122 (in Chinese).

的应用也越来越被重视。传统复合材料夹芯构件在制造与服役过程中极易发生面层与芯材界面剥离破坏, 严重制约其轻质高强特性的发挥^[7-8]。针对此种情况, 工程上提出了以泡沫或木材为芯材, 以复合材料为面层及格构腹板的格构增强复合材料夹芯结构^[9-11], 并将其应用于道路垫板、桥面板、快速拼装房屋及桥梁防撞装置等领域, 应用结果表明, 相对于传统复合材料夹层结构, 该新型结构具有优异的力学性能和界面性能^[12-14]。

在环境及应力不断作用下, 结构及构件在使用过程中往往会产生损伤以至破坏, 疲劳破坏为结构及构件主要破坏形式之一。由于疲劳破坏没有明显的宏观塑性变形, 破坏十分突然, 很容易造成灾难性事故, 因此需对复合材料结构的疲劳特性进行充分研究, 提出科学疲劳寿命评价模型, 研究疲劳载荷作用下的结构性能和灾变机制。目前为止, 国内外对复合材料单层及层合结构的疲劳性能试验及理论研究已较为成熟^[15-17], 但对复合材料夹层结构的疲劳破坏机制研究还不够系统。通过对复合材料夹芯结构在土木工程中的应用(尤其应用于桥梁结构)分析及试验研究发现, 疲劳载荷是其损伤发生及累积的主要因素之一, 在疲劳交变载荷作用下, 结构件的纤维面板和芯材会发生不同程度的损伤破坏, 且会发生界面脱层现象^[18-19], 直接影响结构复合材料的承载力和耐久性, 严重制约了结构的可靠度和安全性。由此可见, 对纤维增强树脂基复合材料夹芯结构的疲劳损伤演化、力学特性及寿命预测进行研究具有重要的理论和工程实际意义。本研究针对玻璃纤维增强树脂基复合材料-Balsa 轻木(GFRP-Balsa)夹芯梁开展了四点弯曲疲劳性能试验, 考虑不同格构设置对复合材料夹芯结构疲劳性能的影响, 研究轻木夹芯复合材料结构的疲劳损伤机制和破坏模式。

1 试验准备及过程

1.1 试件设计

为了得到格构腹板对 GFRP-Balsa 夹芯梁疲劳性能的影响, 本研究设计了三种芯材形式试件, 如表 1 所示, 分别为芯材无格构增强、芯材有一道纵向格构增强、芯材有二道纵向格构增强。所有试件均基于树脂传递工艺, 采用真空导入一次成型^[20], 如图 1 所示, 先对 Balsa 木板进行预处理, 上下表面为 30 mm×30 mm 正交开槽, 槽宽为 2 mm, 槽深为 2 mm; 每个交点处打一个孔, 孔径为 3 mm; 切割成所需尺寸。再对试件进行面板和格构腹板纤维铺设, 对无格构试件, 面板铺设(0°, 90°)、0°、(±45°)玻纤布各一层; 对格构增强试件, 芯材用一层具有较好包扎平整度的(±45°)玻纤布包裹, 并用玻璃纤维丝捆扎, 使玻璃纤维布与板材平整地铺设在一起, 然后在其上下层面铺设(0°, 90°)、0°玻璃纤维布各一层。选用不饱和树脂导入, 通过抽真空的方式使树脂浸透, 待固化成型后, 切割成所需尺寸。试件总高度约为 30 mm, 宽度为 70 mm, 长度为 350 mm, 格构厚度为 1.5 mm。成型试件如图 2 所示, GFRP 面层主要承受正应力; GFRP 格构承受抗剪和抗剥离作用; Balsa 木芯起辅助成型作用, 提供抗剪能力, 且为格构及面层提供弹性支撑, 防止局部压陷和局部屈曲, 同时木芯材可改善截面应力分布, 有效减弱面层与格构相交处的应力集中, 大幅延迟劈裂破坏。

经过材料性能试验可知, 纤维面板抗拉强度为 223.21 MPa, 弹性模量为 13.95 GPa; 剪切强度为 42.18 MPa, 剪切模量为 7.67 GPa。Balsa 木密度为 140 kg/m³, 抗剪强度为 1.65 MPa; 剪切模量为 0.12 GPa。

1.2 四点弯曲静力试验

采用 MTS-370 电液伺服疲劳试验机对试样进行加载, 并同时完成数据采集任务。在进行疲劳试

表 1 GFRP-Balsa 夹芯梁试件尺寸

Table 1 Size of GFRP-Balsa sandwich beam specimens

Specimen	Fiber laying of facesheet	Core thickness/mm	Web spacing/mm	Fiber laying of webs
No lattice-web 	[(0, 90)/0/(±45)] _T	25.4	—	—
One lattice-web 	[(0, 90)/0/(±45)] _T	25.4	70	[±45] ₂
Two lattice-web 	[(0, 90)/0/(±45)] _T	25.4	35	[±45] ₂

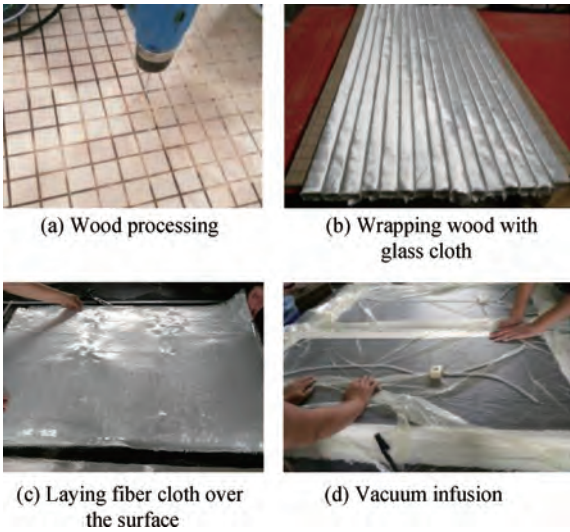


图 1 GFRP-Balsa 夹芯梁制作过程

Fig. 1 Production process of GFRP-Balsa sandwich beams

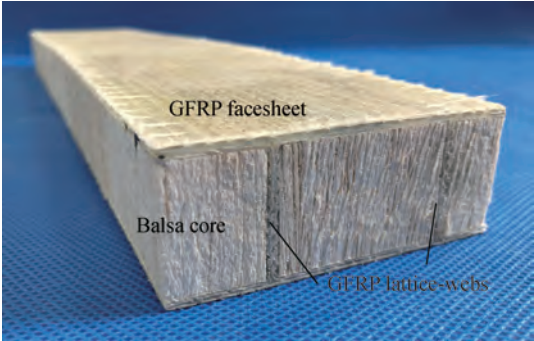


图 2 GFRP-Balsa 夹芯梁试件结构示意图

Fig. 2 Sketch of the GFRP-Balsa sandwich beam specimens

验前, 先对三种类型试件分别进行四点弯曲静力试验, 以得到试件的极限承载力, 加载方式如图 3 所示。其中每种类型分别设计 4 个试件。夹芯梁跨度

设计为 300 mm, 两加载点间距为 100 mm。静弯曲试验采用位移控制的加载方式, 加载速率为 2 mm/min, 当试件出现破坏时停止试验, 加载过程中记录荷载-跨中位移曲线(如图 4 所示)及三类试件的破坏形态。

四点弯曲静力试验结果如表 2 所示, 相比无格构试件, 格构增强试件的承载能力大幅度提升, 单格构试件比无格构试件平均极限承载能力提高

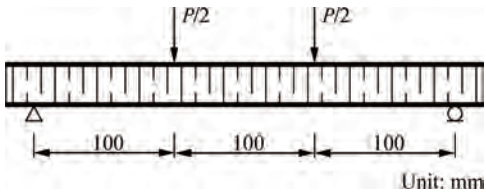


图 3 四点弯曲加载形式

Fig. 3 Test setup of four-point bending

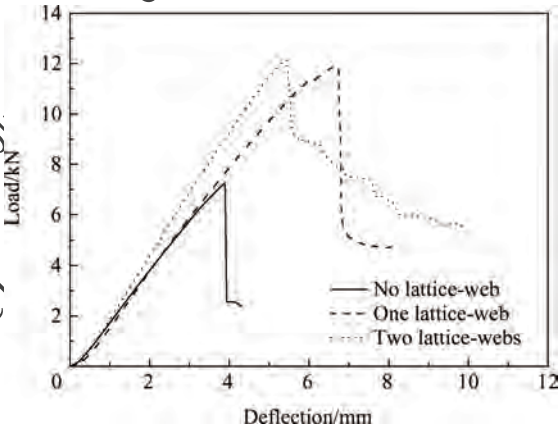


图 4 四点弯曲作用下 GFRP-Balsa 夹芯梁试件荷载-位移曲线

Fig. 4 Load-displacement curves of four-point bending GFRP-Balsa sandwich beam specimens

表 2 GFRP-Balsa 夹芯梁四点弯曲试验结果

Table 2 Four-point bending results of GFRP-Balsa sandwich beams

Specimen	No.	Failure mode	Ultimate capacity/kN	Average/kN	Ultimate displacement/mm	Average/mm
No lattice-web	B0-1	Core shear; Debonding	8.43	7.32	4.52	3.85
	B0-2	Core shear; Debonding	7.25		3.88	
	B0-3	Core shear; Debonding	6.64		3.36	
	B0-4	Core shear; Debonding	6.95		3.64	
One lattice-web	B1-1	Local crush of upper facesheet; Debonding	11.57	11.79	6.30	6.50
	B1-2	Local crush of upper facesheet; Debonding	12.02		6.60	
	B1-3	Debonding	11.89		6.69	
	B1-4	Local crush of upper facesheet	11.66		6.40	
Two lattice-webs	B2-1	Buckling of upper facesheet	13.05	12.66	5.74	5.60
	B2-2	Local crush of upper facesheet	12.13		5.46	
	B2-3	Local crush of upper facesheet	12.55		5.88	
	B2-4	Local crush of upper facesheet	12.91		5.31	

61%，跨中位移提高 69%；双格构试件与单格构试件的极限承载力、跨中位移差别不大，其中，极限承载力有 7% 的小幅提高，跨中最大位移降低 14%。

1.3 四点弯曲疲劳试验

由四点弯曲静力试验结果进行疲劳试验的设计。疲劳试验采用以力控制的加载方式，正弦波加载，试验装置如图 5 所示。与碳纤复材、金属等构件相比，GFRP-Balsa 夹芯梁刚度相对较低，在四点弯曲作用下变形较大，加载过快，机器则不能很好的控制载荷的变化，经测试试验，对所有试件加载频率取 4 Hz。用 P_u 表示静载试验所得试件的极限承载力， P_{max} 和 P_{min} 分别表示疲劳加载时荷载的最大和最小值，应力比 R 定义为加载时 P_{max} 与 P_{min} 之比，对于所有疲劳试验取 $R=0.1$ 。载荷等级 r 定义为 P_{max} 与 P_u 之比，本次试验中 r 在 0.5~0.9 之间取值，从 $r=0.9$ 开始依次试验，每组试验分别取 3 个试件，当试件竖向位移大于 10 mm 或循环次数达到 10^6 时，疲劳试验结束。

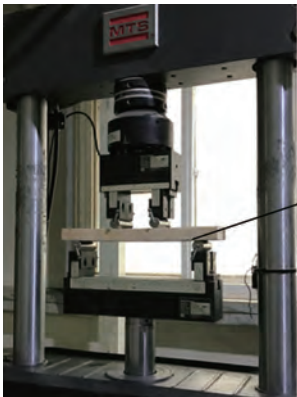


图 5 四点弯曲疲劳试验装置

Fig. 5 Test equipment of four-point bending fatigue test

以 0.1 为载荷等级级差，按照试验设置条件依次进行 42 组试验。包括 12 根无格构试件在 0.9、0.8、0.7、0.6 四种载荷等级下的试验，15 根单格构、15 根双格构试件分别在 0.9、0.8、0.7、0.6、0.5 五种载荷等级下的试验。

2 结果与讨论

2.1 GFRP-Balsa 夹芯梁破坏模式

2.1.1 无格构夹芯梁

图 6 为无格构 GFRP-Balsa 夹芯梁疲劳破坏模式。图 7 为无格构 GFRP-Balsa 夹芯梁疲劳破坏过程。可知，无格构夹芯梁出现了两种破坏模式：弯剪段芯材的剪切破坏和面板、芯材界面脱粘。各载

荷等级下，夹芯梁的破坏过程相似。加载初期，试件外观无明显的反应，位移小幅度增加；随着加载进行，夹芯梁芯材在弯剪段出现裂纹，裂纹沿木材纹理不断扩展，当扩至芯材与面板界面时，面板与芯材界面脱粘，并出现相对滑动，如图 7(a) 所示；随后，在“滑动”发生有限次数时，芯材迅速折断，并发出清脆的断裂声，如图 7(b) 所示。从裂纹肉眼可见至最终破坏的时间，相对于试件总寿命来说非常短暂，破坏呈现明显的脆性破坏特征。

当载荷等级为 0.6 时，试件 2 发生疲劳破坏，试件 1 和试件 3 在循环 10^6 次后未发生疲劳破坏，且外观无明显的变化。对试件 1 和试件 3(编号分别为 0.6-1、0.6-3)采用上述静载试验方案加载至破坏，以模拟其疲劳损伤后的承载能力极限状态，荷载-位移变化如图 8 所示。可以看出，试件在经过 10^6 次低载荷水平循环往复加载后，静力弯曲的荷载-位移变化规律与未经过循环加载的试件相似，刚度、极限承载能力及竖向位移变化均无明显差别。说明试件 0.6-1 和 0.6-3 在疲劳试验中并未出现能够影响弯曲性能的损伤。

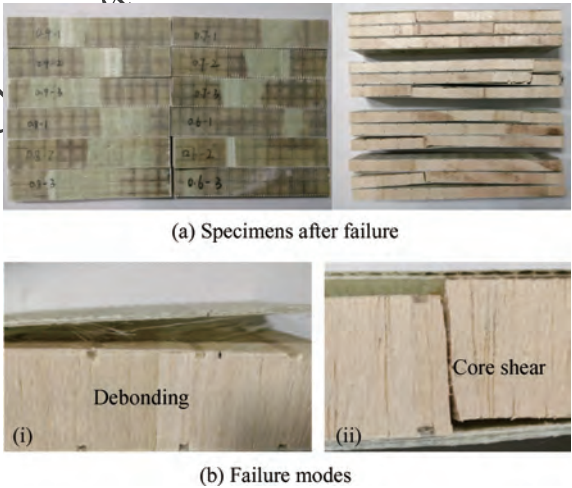


图 6 无格构 GFRP-Balsa 夹芯梁疲劳破坏模式

Fig. 6 Fatigue failure modes of GFRP-Balsa sandwich beams without lattice-web

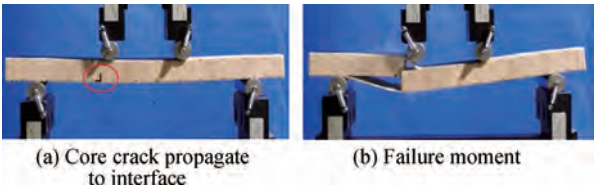


图 7 无格构 GFRP-Balsa 夹芯梁疲劳破坏过程

Fig. 7 Fatigue failure progress of GFRP-Balsa sandwich beams without lattice-web

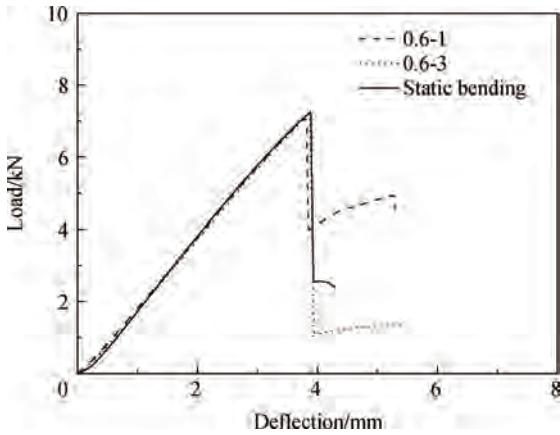


图 8 疲劳作用后静力 GFRP-Balsa 夹芯梁弯曲荷载-位移曲线对比
Fig. 8 Comparison of static bending load-displacement curves of GFRP-Balsa sandwich beams after fatigue tests

2.1.2 格构增强夹芯梁

图 9 为单格构试件的破坏模式。可知，当载荷等级为 0.9 和 0.8 时，试件最终破坏模式主要为上面板屈曲或加载点处压坏；载荷等级为 0.6 和 0.5 时，主要为下面板拉断；载荷等级为 0.7 时，出现了不同的破坏模式，试件 0.7-1 上面板局部压坏、屈曲，试件 0.7-2 下面板拉断，试件 0.7-3 上面板局部压坏、面板部分脱层但未发生大面积剥离。

图 10 为双格构 GFRP-Balsa 夹芯梁疲劳破坏模式。可知，双格构试件的最终破坏模式为下面板拉断或上面板屈曲。当载荷等级为 0.9 时，试件 0.9-1 因跨中上面板屈曲而失效；对于其余 14 根试件，导致试件位移过大而最终失效的原因均为纯弯段下面板断裂，且部分试件出现芯材碎裂、崩出的情况。

图 11 为格构增强 GFRP-Balsa 夹芯梁疲劳破坏过程。对于两种不同格构设置的夹芯梁，破坏过程是相似的：加载初期同无格构夹芯梁，试件外观无明显反应，位移稳定缓慢增长；随着加载进行，夹芯梁首先在弯剪段出现裂纹，可见裂纹沿木材纹理扩展至面板、芯材界面处时，面板与芯材出现局部脱层；随着试件上下往复运动，弯剪段裂纹不断萌生且扩展，界面多处“滑动”出现，如图 11(a)所示，试验机记录的位移不断增加，但试件整体仍然保持一定的承载能力；随着位移的不断增长，试件会出现以下几种情况：(1)对于单格构梁试件 0.9-1、0.9-2、0.9-3、0.8-2、0.8-3、0.7-1、0.7-3，上面板在加载点处压坏且部分伴随屈曲，试件位移迅速增大，试验停止。(2)对于试件单格构梁 0.8-1 和双格构梁 0.9-1，试件跨中上面板发生屈曲破坏，试件

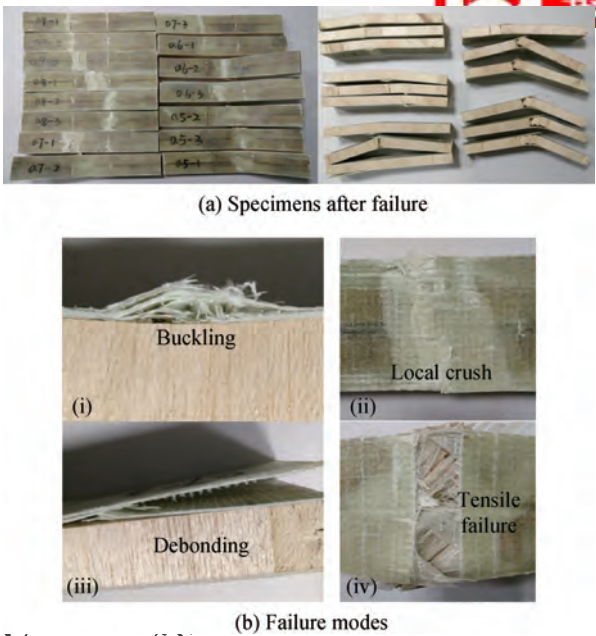


图 9 单格构 GFRP-Balsa 木夹芯梁疲劳破坏模式
Fig. 9 Fatigue failure modes of GFRP-Balsa sandwich beams with one lattice-web

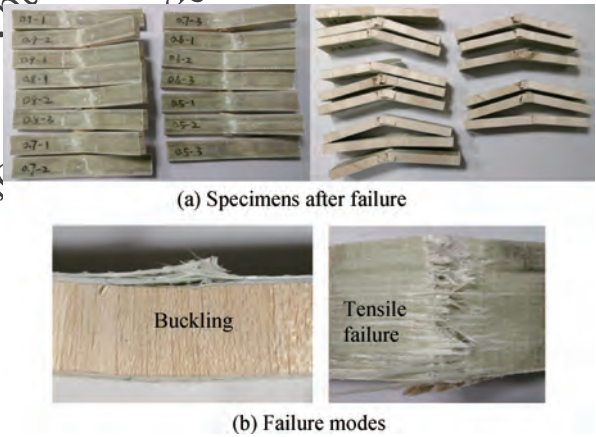


图 10 双格构 GFRP-Balsa 夹芯梁疲劳破坏模式
Fig. 10 Fatigue failure modes of GFRP-Balsa sandwich beams with two lattice-webs

位移迅速增大，试验停止，如图 11(b)所示。(3)对于其余夹芯梁，随着加载进行，下面板纤维开始断裂，并伴随“噼啪”声，如图 11(c)所示，试件位移不断增加，直至下面板无法承受循环中最大弯曲拉应力而崩断，整个试件也因此因此在纯弯段折断，芯材碎裂，如图 11(d)所示。与无格构试件不同，格构增强试件从裂纹可见至最终破坏持续时间较长，试件可带裂缝工作，并在最终破坏前有相对较明显征兆。

2.2 GFRP-Balsa 夹芯梁疲劳寿命

表 3 为三种类型夹芯梁在力控模式下疲劳寿命

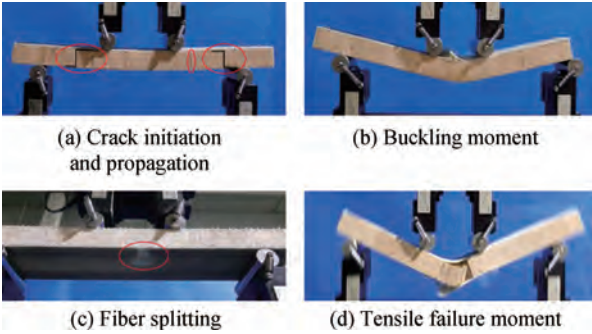


图 11 格构增强 GFRP-Balsa 夹芯梁疲劳破坏过程

Fig. 11 Fatigue failure progress of GFRP-Balsa sandwich beams with lattice-webs

表 3 GFRP-Balsa 夹芯梁四点弯曲疲劳寿命值
Table 3 Fatigue life of GFRP-Balsa sandwich beams under four-point bending tests

Load level	No lattice-web		One lattice-web		Two lattice-webs	
	P_{max}/kN	S	P_{max}/kN	S	P_{max}/kN	S
0.9	6.59	1512	10.61	2152	11.39	3041
		2007		469		8033
		1327		1060		1068
0.8	5.86	8162	9.43	6721	10.49	20843
		5516		6709		19588
		8349		4474		12271
0.7	5.12	23473	8.25	46080	8.86	2973
		43959		33778		27537
		50509		25085		31080
0.6	4.39	1000000+	7.07	96895	7.60	84113
		783495		100657		40394
		1000000+		118053		82268
0.5	—	—	5.90	283367	6.33	20974
				368850		35458
				321498		266499

Notes: P_{max} —Maximum fatigue load; S —Fatigue life.

值。在疲劳载荷作用下，此种结构内部损伤机制复杂，建立微观的寿命预测模型较难实现， $S-N$ 曲线法是描述材料或结构疲劳性能最直观有效的寿命预测方法，可以从宏观角度反映结构的疲劳性能。根据疲劳寿命结果分布形态，本研究选取如下幂函数经验公式，采用最小二乘法拟合，得到如图 12 所示三种类型夹芯梁在四点弯曲模式下的 $S-N$ 曲线及疲劳寿命预测公式如下：

$$S = aN^b \tag{1}$$

式中： S 为疲劳试验的载荷水平； N 为试件疲劳破坏时的循环次数； a 和 b 为与格构设置、加载频率、载荷比、环境温度等有关的材料参数。

指数型疲劳寿命经验公式能较好的适用于 GFRP-Balsa 夹芯梁，三类试件的拟合残差相差不

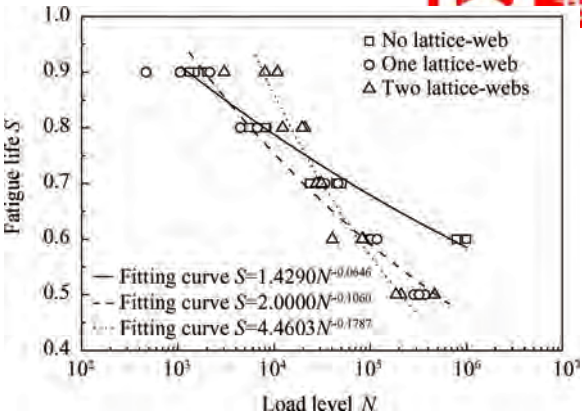


图 12 三类 GFRP-Balsa 夹芯梁试件疲劳载荷-寿命($S-N$) 曲线对比

Fig. 12 Comparison of fatigue load-life($S-N$) curves of three types of GFRP-Balsa sandwich beam specimens

大分别为 0.6699、0.1371、0.0084。总体来说，在所考察的载荷等级下，三类试件的疲劳寿命均表现出较优异的耐久性。

格构设置对夹芯梁的疲劳寿命分布规律有显著影响，格构设置越多， $S-N$ 曲线越陡，在较高载荷等级下，双格构试件的耐疲劳性能最好，在较低载荷等级下，无格构试件耐疲劳性能最好。有、无格构试件的疲劳破坏机制是不同的，无格构试件的疲劳失效是由于 Balsa 芯材剪切裂纹的出现，有格构试件的最终疲劳失效却是芯材裂纹扩展后引起 GFRP 面板的失效。在高载荷等级作用下，三类试件都相对较早萌生初始裂纹，此时，无格构试件在裂纹萌生后迅速破坏，有格构试件则在相对较晚的时间由于面板破坏而最终失效。在低载荷等级作用下，无格构试件的 P_{max} 相比有格构试件小的多，芯材剪切裂纹出现较晚，而有格构试件因其相对较高的 P_{max} ，芯材中剪切裂纹萌生、扩展较快，也因此更早出现疲劳失效；此时，双格构试件比单格构试件更容易出现破坏，这是由于双格构试件在加工成型过程中更容易在芯材中产生初始缺陷，在进行循环往复加载时，初始缺陷越多，裂纹萌生、扩展的速率越大。因试件总尺寸限制，双格构试件的芯材在加工过程中需要切割成较细的条型(如图 1(b)所示)，而 Balsa 木本身较软，制作加工过程中很容易形成损伤，如将试件扩大为足尺的桥面板、风力发电叶片等，因加工成型造成的初始损伤将会减少。

2.3 GFRP-Balsa 夹芯梁疲劳损伤演化规律

在不同载荷水平下，取每种类型试件中最接近

平均疲劳寿命的试件，描绘其峰值、谷值竖向位移（依试验机记录，竖向位移为负值）和疲劳相对寿命（当前循环与总循环之比）关系，如图 13 所示。在整个加载过程中，试件最大、最小位移演化具有明显的“三阶段”特征：（1）位移瞬降区：加载初期，作动器上下往复加载搜索载荷平衡位置；（2）平稳演化阶段：疲劳加载平稳进行，结构保持稳定承载，

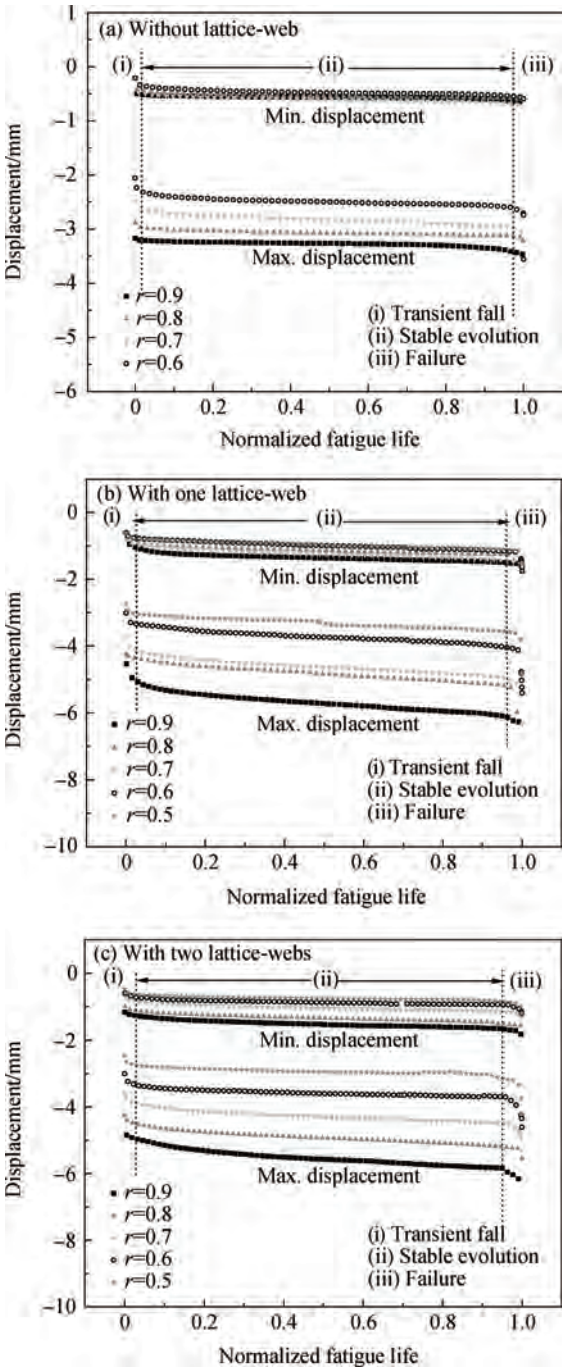


图 13 三类 GFRP-Balsa 夹芯梁试件疲劳竖向位移演化
Fig. 13 Fatigue vertical displacement evolution of three types of GFRP-Balsa sandwich beam specimens

此阶段越长预示试件的抗疲劳能力越强；（3）损伤萌生至破坏阶段：试件内部损伤开始萌生，且以相对较快的速率扩展，最终导致整个结构的疲劳失效。

图 14 为三类 GFRP-Balsa 夹芯梁试件位移演化规律对比。可见，三类试件具有相同的第一和第三阶段变化特征。在第二阶段中，相对于有格构试件，无格构试件位移斜率无明显下降，验证了无格构试件在芯材出现裂纹时会迅速破坏的特征；有格构试件在芯材中出现裂缝时仍可持续承受疲劳循环载荷的作用，虽然位移斜率相对变化较大，但总体仍然显现平稳演化阶段。无格构试件在低于其疲劳强度的载荷作用下进行一定量次数的循环并不会出现疲劳损伤；试件一旦有疲劳损伤萌生，便会迅速破坏。

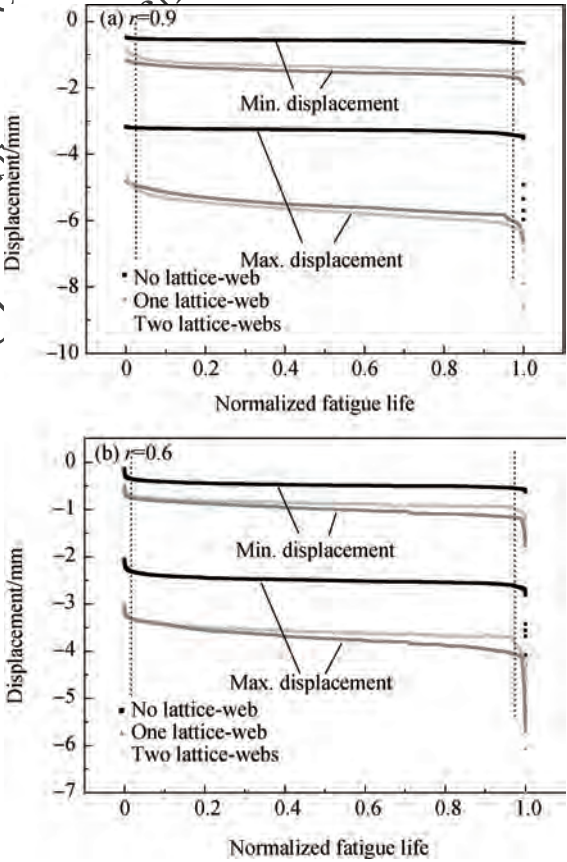


图 14 高载荷水平下三类 GFRP-Balsa 夹芯梁试件
位移演化规律对比
Fig. 14 Comparison of displacement evolution of three types of GFRP-Balsa sandwich beam specimens under higher load level

3 结 论

针对玻璃纤维增强树脂基复合材料-Balsa 轻木

(GFRP-Balsa)夹芯梁,开展了四点弯曲疲劳性能试验研究,对比了无格构普通夹芯梁与格构增强夹芯梁的静力弯曲性能和疲劳弯曲性能,总结出其疲劳破坏规律及损伤机制,根据试验结果拟合出适用于此种夹芯结构的疲劳寿命预测公式,主要得到以下几方面结论:

(1) GFRP-Balsa 夹芯梁在静力四点弯曲载荷作用下,单格构试件比无格构试件的极限承载能力提高 61%,跨中位移提高 69%;双格构试件与单格构试件的极限承载力、跨中位移差别不大。

(2) GFRP-Balsa 夹芯梁在力控模式的四点弯曲疲劳载荷作用下,无格构试件出现了芯材剪切破坏和界面脱粘两种破坏模式;当载荷等级较高时,单格构试件最终失效模式为上面板屈曲和局部压坏,当载荷等级较低时,最终失效模式为下面板拉断;双格构试件的最终失效模式为下面板拉断或上面板屈曲。

(3) GFRP-Balsa 夹芯梁的疲劳荷载-寿命($S-N$)曲线符合指数型变化规律,拟合残差最大为 0.1371。格构设置对夹芯梁的疲劳寿命分布规律有显著影响,格构设置越多, $S-N$ 曲线越陡。

(4) 在疲劳加载过程中,GFRP-Balsa 夹芯梁的位移演化历经位移瞬降、平稳演化、损伤萌生至破坏过程,具有“三阶段”特征。在第二阶段中,有格构试件在芯材中出现裂缝时仍可持续承受疲劳循环载荷的作用,在最终失效前有较明显的预兆期。总体来看,格构增强 GFRP-Balsa 夹芯结构具有良好的应用前景。

参考文献:

[1] 叶列平,冯鹏. FRP 在工程结构中的应用与发展[J]. 土木工程学报, 2006, 39(3): 24-36.
YE L P, FENG P. Applications and development of fiber-reinforced polymer[J]. Engineering Structures, 2006, 39(3): 24-36 (in Chinese).

[2] 戚贵军,李惠. FRP 复合材料土木工程应用与耐久性[J]. 材料工程, 2010(S1): 121-126.
XIAN G J, LI H. Application and durability of fiber reinforced polymer in civil engineering[J]. Material Engineering, 2010(S1): 121-126 (in Chinese).

[3] 冯鹏. 复合材料在土木工程中的发展与应用[J]. 玻璃钢/复合材料, 2014(9): 99-104.
FENG P. Development and application of composite in civil

engineering[J]. Fiber Reinforced Plastics/Composites, 2014(9): 99-104 (in Chinese).

[4] SILVA A D, KYRIAKIDES S. Compressive response and failure of balsa wood[J]. International Journal of Solids & Structures, 2007, 44(25-26): 8685-8717.

[5] OSEI-ANTWI M, CASTRO J D, VASSILOPOULOS A P, et al. Shear mechanical characterization of balsa wood as core material of composite sandwich panels[J]. Construction & Building Materials, 2013, 41(41): 231-238.

[6] THOMAS G, NADIA N, STEFANIE F, et al. High-temperature mechanical properties and thermal recovery of balsa wood[J]. Journal of Wood Science, 2010, 56(6): 437-443.

[7] CORIGLIANO A, RIZZI E, PAPA E. Experimental characterization and numerical simulations of a syntactic-foam/glass-fibre composite sandwich[J]. Composites Science & Technology, 2000, 60(11): 2169-2180.

[8] DANIEL I W, GDOUTOS E E. Failure modes of composite sandwich beams [J]. Theoretical & Applied Mechanics, 2008, 35(1-3): 105-118.

[9] 方海,刘伟庆,方里. 格构增强型复合材料夹层结构的制备与受力性能[J]. 玻璃钢/复合材料, 2009(4): 67-69.
FANG H, LIU W Q, WAN L. Mechanical properties and manufacturing process of lattice reinforced sandwich composites[J]. Fiber Reinforced Plastics/Composites, 2009(4): 67-69 (in Chinese).

[10] 陈向前,刘伟庆,方海. 双向纤维腹板增强复合材料夹层板受弯性能试验研究[J]. 实验力学, 2012, 27(4): 32-34.
CHEN X Q, LIU W Q, FANG H. Experimental study of flexural behavior of composite sandwich panel reinforced by two-way webs [J]. Journal of Experimental Mechanics, 2012, 27(4): 32-34 (in Chinese).

[11] 吴中元,方海,刘伟庆,等. 格构腹板式界面增强泡桐木夹芯复合材料梁的弯曲性能试验[J]. 玻璃钢/复合材料, 2015(10): 53-57.
WU Z Y, FANG H, LIU W Q, et al. Experimental study on flexural behavior of paulownia wooden core sandwich composite beam reinforced with lattice web [J]. Fiber Reinforced Plastics/Composites, 2015(10): 53-57 (in Chinese).

[12] WANG L, LIU W, WAN L, et al. Mechanical performance of foam-filled lattice composite panels in four-point bending: Experimental investigation and analytical modeling[J]. Composites Part B; Engineering, 2014, 67: 270-279.

[13] ZHANG F, LIU W, WANG L, et al. Flexural behavior of hybrid composite beams with a bamboo layer and lattice ribs [J]. Journal of Reinforced Plastics & Composites, 2015, 34



- (7): 521-533.
- [14] SHI H, LIU W, FANG H, et al. Flexural responses and pseudo-ductile performance of lattice-web reinforced GFRP-wood sandwich beams[J]. *Composites Part B: Engineering*, 2017, 108: 364-376.
- [15] 廉伟, 姚卫星. 复合材料层压板剩余刚度-剩余强度关联模型[J]. *复合材料学报*, 2008, 25(5): 151-156.
- LIAN W, YAO W X. Residual stiffness-residual strength coupled model of composite laminates [J]. *Acta Materiae Compositae Sinica*, 2008, 25(5): 151-156 (in Chinese).
- [16] CAPRINO G, TETI R, IORIO I D. Predicting residual strength of pre-fatigued glass fibre-reinforced plastic laminates through acoustic emission monitoring[J]. *Composites Part B: Engineering*, 2005, 36(5): 365-371.
- [17] 石文静, 胡伟平, 张森, 等. E-GFRP单向板疲劳性能及失效机制的实验研究[J]. *复合材料学报*, 2012, 29(2): 121-129.
- SHI W J, HU W P, ZHANG M, et al. Experimental investigation for fatigue property and fatigue failure mechanism of the E-GFRP angle ply unidirectional laminates[J]. *Acta Materiae Compositae Sinica*, 2012, 29(2): 121-129 (in Chinese).
- [18] SHARMA N, GIBSON R F, AYORINDE E O. Fatigue of foam and honeycomb core composite sandwich structures: A tutorial[J]. *Journal of Sandwich Structures & Materials*, 2006, 8(4): 263-319.
- [19] 张响鹏, 刘伟庆, 万里, 等. 泡桐木夹层梁的弯曲疲劳试验[J]. *南京工业大学学报: 自然科学版*, 2014, 36(5): 76-82.
- ZHANG X P, LIU W Q, WAN L, et al. Bending fatigue experiment on paulownia core sandwich composite beam[J]. *Journal of Nanjing Tech University (Natural Science Edition)*, 2014, 36(5): 76-82 (in Chinese).
- [20] 崔辛, 刘钧, 肖加余, 等. 真空导入模塑成型工艺的研究进展[J]. *材料导报*, 2013, 27(17): 14-18.
- CUI X, LIU J, XIAO J Y, et al. Research progress of vacuum infusion molding process[J]. *Materials Reviews*, 2013, 27(17): 14-18 (in Chinese).

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

加筋增强泡沫夹芯结构面内压缩与界面断裂性能试验



陶杰¹, 李峰^{*1, 2}, 邵飞¹

(1. 解放军理工大学 野战工程学院, 南京 210007; 2. 东南大学 土木工程学院, 南京 210096)

摘要: 为解决复合材料泡沫夹芯结构面板局部屈曲与面芯脱粘的突出问题, 提出了一种由筋条增强的玻璃纤维增强树脂基复合材料(GFRP)面板与泡沫芯层组合而成的新型夹芯结构。采用真空辅助树脂导入技术制备试验件, 通过面内压缩与双悬臂梁试验, 对比分析了加筋增强夹芯板与未加筋夹芯板的受力特性、失效模式和面芯粘结性能。面内压缩试验显示, 与未加筋夹芯板相比, 加筋增强夹芯板的失效模式由面板局部屈曲转化为面板压缩剪切破坏或整体屈曲, 在 GFRP 材料使用量相同的情况下, 试件长度为 130 mm 的加筋增强夹芯板平均失效荷载提高了 40.87%, 长度为 190 mm 试件提高了 35.63%。双悬臂梁试验显示, 加筋增强夹芯板的裂缝在发展过程中受到筋条与面板之间纤维丝搭接约束, 改善了界面粘结性能, 与未加筋夹芯板相比, 其平均能量释放率提高了 57.35%。

关键词: 加筋夹芯结构; 面内压缩; 界面性能; 双悬臂梁; 失效模式

中图分类号: TB332 **文献标志码:** A **文章编号:** 1000-3851(2018)05-1123-08

Experimental study for in-plane compression and interfacial fracture properties of stiffened foam core sandwich structure

TAO Jie¹, LI Feng^{*1, 2}, SHAO Fei¹

(1. College of Field Engineering, PLA University of Science & Technology, Nanjing 210007, China;

2. School of Civil Engineering, Southeast University, Nanjing 210096, China)

Abstract: For restraining skin wrinkling and improve interfacial properties, a novel foam core sandwich structure was proposed by inserting glass fibre-reinforced plastic(GFRP) stiffeners attached to the sandwich skins. A vacuum-assisted resin infusion method was used to manufacture the sandwich panels. In-plane compression tests and double cantilever beam tests were conducted to compare their load-displacement curves and failure modes of stiffened specimens and non-stiffened specimens. The results of in-plane compression tests indicate that upon the insertion of stiffeners, the failure mode of the foam core sandwich composite structures change from inefficient skin wrinkling to efficient compressive microbuckling or global buckling. Compared to non-stiffened specimens, with the same dosage of glass fibre-reinforced plastic, the average failure load increases by 40.87% for length of 130 mm and 35.63% for length of 190 mm, respectively. The results of double cantilever beam tests indicate that the bridging fiber between skin and stiffener can effectively prevent the development of crack. Comparing with to non-stiffened specimens, the energy release rate increases by 57.35%.

Keywords: stiffened sandwich structure; in-plane compression; interfacial property; double cantilever beam; failure mode

泡沫夹芯结构由密度低、厚度大的泡沫芯层和层将高性能面板隔开从而使夹芯结构在几乎不增加强度/刚度大、壁薄的复合材料面板组合而成, 芯自重的前提下大幅度增加弯曲刚度, 提升了结构的

收稿日期: 2017-05-12; 录用日期: 2017-07-20; 网络出版时间: 2017-08-01 14:41
网络出版地址: <https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20170801.001>
基金项目: 国家自然科学基金(51408606); 中国博士后科学基金(2017M611657); 国家科技支撑计划(2014BAB15B01-05)
通讯作者: 李峰, 博士, 副教授, 研究方向为复合材料力学与结构设计 E-mail: 83812546@qq.com
引用格式: 陶杰, 李峰, 邵飞. 加筋增强泡沫夹芯结构面内压缩与界面断裂性能试验[J]. 复合材料学报, 2018, 35(5): 1123-1130.
TAO Jie, LI Feng, SHAO Fei. Experimental study for in-plane compression and interfacial fracture properties of stiffened foam core sandwich structure[J]. Acta Materiae Compositae Sinica, 2018, 35(5): 1123-1130 (in Chinese).

稳定性,使面板材料的强度得到充分发挥。同时泡沫夹芯结构兼有吸能、隔热、耐腐蚀、成本低等优势,因此泡沫芯结构已经在风力发电、海军舰艇、轨道交通等诸多领域得到了广泛的应用^[1-4]。由于夹芯结构中复合材料面板很薄,自身弯曲刚度较低,泡沫芯层模量低,对面板的横向支撑作用较弱,因此在较小的面内压缩作用下,面板自身容易发生局部屈曲^[5-7]。另外,泡沫夹芯结构由截然不同的材料组合而成,导致面芯结合处应力集中明显,使面芯脱粘破坏成为复合材料夹芯结构中常见的破坏模式^[8-9]。以上原因限制了泡沫夹芯结构力学性能的发挥。

近年来,随着泡沫夹芯结构的应用推广与新技术更新,出现了多种增强泡沫夹芯结构的方法,如缝纫^[10]、Z-Pinning^[11]、格构增强^[12]、短切纤维增韧^[13-14]等。缝纫^[10]和 Z-Pinning 技术^[11]使用纤维丝或硬质纤维/金属/树脂杆将面板与芯层连接在一起,达到提高界面性能的目的,同时可以作为泡沫芯层的增强相提高泡沫的刚度和强度,能有效提升夹芯结构的承载效率。Mitra^[15]为提升泡沫夹芯板的面内剪切性能,在面芯结合处引入由纤维复合材料制备的剪力键,剪切强度能够提升 25%。Liu 等^[12]和 Wang 等^[16]使用玻璃纤维增强树脂基复合材料(GFRP)格栅增强泡沫夹芯平板,试验表明该方法能够显著提升夹芯板的弯曲性能。孙直等^[14]和石珊珊等^[13]使用短纤维胶衣增韧夹芯结构的界面,显著改善了泡沫夹芯结构的界面性能。李川苏等^[17]提出了齿板-GFRP 混合夹层结构,将面板上的齿钉嵌入泡沫芯层,以抑制夹芯结构界面过早失效。

为解决传统泡沫夹芯结构面板易局部屈曲且界面性能较弱的问题,本文提出了一种加筋增强泡沫夹芯结构形式:通过在面芯结合处加入复合材料筋条,采用真空辅助树脂导入(VARI)技术一体成型,该筋条在增加面板弯曲刚度的同时,增加了面芯粘结面积,提升面芯结合能力。分别采用面内压缩试验和双悬臂梁试验,对比分析加筋增强夹芯板与未加筋夹芯板试件的压缩失效荷载、破坏模式和裂缝扩展能量释放率,研究加筋对夹芯板力学性能的影响。

1 试件制备及试验方法

1.1 试件制备

加筋增强泡沫夹芯结构由 GFRP 面板、聚氯乙

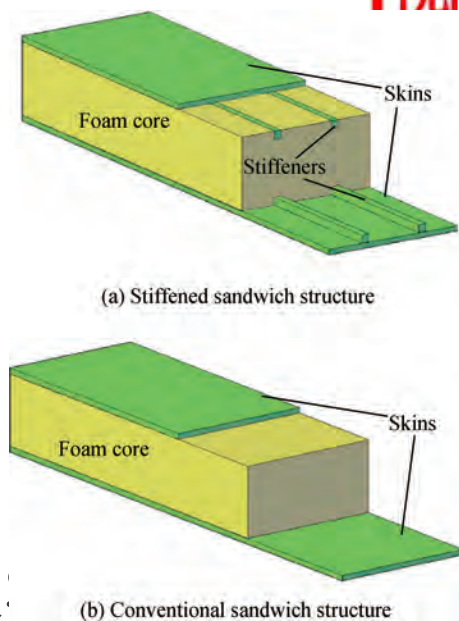


图1 加筋增强泡沫夹芯结构与传统泡沫夹芯结构

Fig. 1 Schematic illustration of stiffened and conventional sandwich structures

烯(PVC)泡沫芯与 GFRP 筋条组成,如图 1 所示,该构型增强的力学机制主要体现在以下三个方面:(1)复合材料筋条与面板紧密粘结,形成一体,筋条可提高面板弯曲刚度,从而提高面板抗屈曲能力,同时面板与泡沫芯支撑筋条,保证筋条在分担外荷载时的稳定性,三者形成协调受力整体;(2)复合材料筋条自身可分担外荷载;(3)筋条增大了面芯界面处的粘结面积,使面板嵌入泡沫芯层,从而改善了界面性能。

芯层所用泡沫为科拉斯股份有限公司提供的 Mycell 系列 PVC 泡沫,厚度为 25 mm,密度为 60 kg/m^3 ,泡沫表面刻有正交凹槽,间距为 20 mm,厚度方向钻有通孔,以作为树脂流动的通道。加筋夹芯板采用 VARI 技术制备,制备流程为:(1)使用开槽机将 PVC 泡沫沿受压方向的凹槽拓展至深 4 mm、宽 5 mm、间隔 40 mm,如图 2(a)所示;(2)将 GFRP 布条一层层填入拓展后的凹槽内,作为加筋条;(3)在加筋的泡沫芯层上下表面铺放密度为 200 g/m^3 的单向无碱 GFRP 布,铺层方式为 $[0/90]_n$;(4)建立注胶体与真空封闭体系,使用 VARI 技术将配有固化剂、促凝剂和乙烯基树脂体系注入到真空封闭体系,如图 2(b)所示,固化成型后按照试验需要进行切割,成品如图 2(c)所示。面板、筋条与泡沫芯的材料参数如表 1 所示。

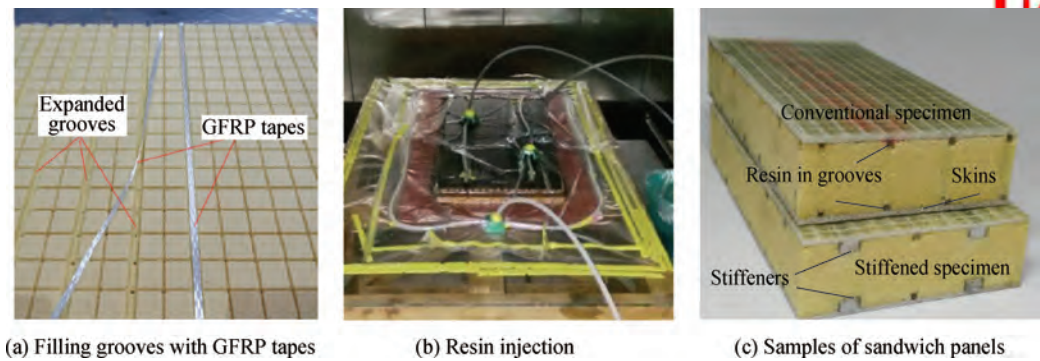


图 2 加筋增强泡沫夹芯板的制备过程

Fig. 2 Manufacturing process of manufactured sandwich panels

表 1 面板、筋条和泡沫芯的材料参数

Table 1 Material parameters of skin, stiffener and

	PVC foam		
	Compression strength/MPa	Compression modulus/GPa	Shear modulus/GPa
Skin	155.0	6.300	2.000
Stiffener	210.0	10.700	2.000
PVC	1.4	0.065	0.023

1.2 面内压缩试验的试件与方法

为研究加筋对泡沫夹芯结构面内压缩破坏模式及承载力的影响，设置三种截面两种长度共计 18 个试件：(1) 原始组 (Original)，面板铺层为 $[0/90]_3$ ；(2) 面板增厚组 (Thick)，面板铺层为 $[0/90]_4$ ；(3) 加筋增强组 (Stiffened)，面板铺层为 $[0/90]_3$ ，引入加筋增强，筋条由 16 层宽为 5 mm 的单向 GFRP 布条放入凹槽 (宽 5 mm，深 4 mm) 内构成。其中面板增厚组与加筋增强组试件所用 GFRP 总量基本相同，三组试件的截面示意图如图 3 所示，每组试件各 3 个，试件详细参数如表 2 所示。面内压缩试验按照美国 ASTM C—364^[18] 试验标准设计，可以测定夹芯结构的面内压缩承载力，同时研究其破坏模式。为防止面板在端部附近发生局部破坏，设置了如图 4 所示的金属夹具。采用 MTS 微机控制电子万能试验机加载，位移控制，加载速率为 1 mm/min。

1.3 双悬臂试验的试件与方法

双悬臂梁 (DCB) 试验示意图与试件的尺寸如图 5 所示。试件长为 210 mm，宽为 38 mm，面板为 6 层 GFRP 布按照 $[0/90]_3$ 的方式铺设而成，厚度为 1.2 mm。面板与芯层之间设置一条长度为 51 mm 的预制裂缝 (如图 5 中虚线线条所示)。加载块与面板之间通过万能胶粘结。加载块厚度为 20 mm，长

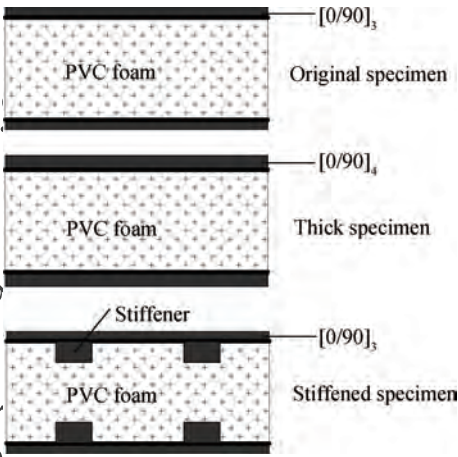


图 3 三种泡沫夹芯板试件的截面形式示意图

Fig. 3 Cross-sectional configurations of the three different foam core sandwich panel specimens

表 2 面内压缩泡沫夹芯板试件参数

Table 2 Geometric details of foam sandwich panel specimen for in-plane compression

Specimen ID	L/mm	b/mm	t_s/mm	t_c/mm
Original-130	130	78	1.2	25
Original-190	190	78	1.2	25
Thick-130	130	78	1.6	25
Thick-190	190	78	1.6	25
Stiffened-130	130	78	1.2	25
Stiffened-190	190	78	1.2	25

Notes: L —Specimen length; b —Specimen width; t_s —Skin thickness; t_c —Foam core thickness.

度为 30 mm，宽度略大于试件宽度，夹具中心钻有直径为 10 mm 的通孔用于连接加载设备。设置了不加筋与加筋增强 (筋条尺寸与面内压缩试件相同) 的两组夹芯试件，每组试件各 3 个。

双悬臂梁试验在上述电子万能试验机上进行，结合 ASTM D5528—01^[19] 试验标准与线圈加载方法的优势^[20-21]，采用如图 6 所示的加载方法：加载



图 4 面内压缩试验装置

Fig. 4 Test setup of sandwich composite under compression

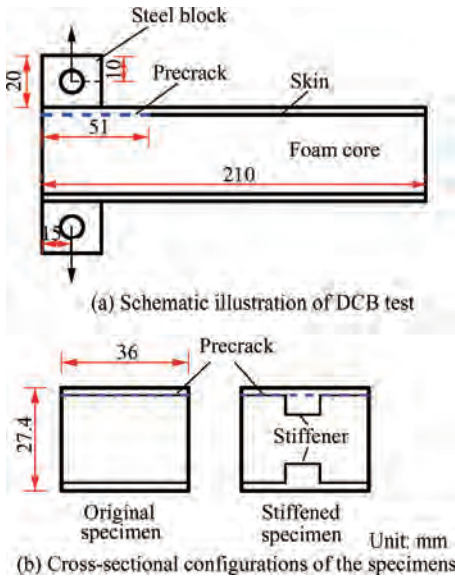


图 5 双悬臂梁(DCB)试验装置与泡沫夹芯板试件示意图

Fig. 5 Schematic illustration of double cantilever beam(DCB) test and foam sandwich panel specimens



图 6 加筋增强泡沫夹芯板双悬臂梁试验装置

Fig. 6 Setup of DCB test of stiffened foam sandwich panels

块与面板粘结,并通过直径为 1.2 mm 的金属线圈施加拉伸荷载。由于整个试验加载过程中,拉伸荷载小于 150 N,因此线圈自身变形与试件变形相比可忽略不计。在试件观测侧粘贴自制标尺,并在面

芯结合处均匀涂抹白色涂料,以便清晰观测裂缝发展状态。使用位移加载的方式施加荷载,加载速率为 2 mm/min。利用断裂能释放率^[18-19]评价界面粘结性能,其计算方法为

$$G = \frac{1}{b} \frac{dU}{da} \tag{1}$$

式中: U 为应变能; a 为裂缝长度; b 为梁的宽度。

2 结果与分析

2.1 加筋增强泡沫夹芯板面内压缩试验

试件的面内压缩试验结果如表 3 所示。对于 $L=130$ mm 的试件,典型的荷载-位移曲线如图 7 所示,每条曲线为每组试件中最接近平均承载力试件的荷载-位移曲线。三条曲线在达到失效荷载前均具有良好的线弹性特征。因为面板增厚试件与加筋增强试件的 GFRP 材料使用量大于原始试件,所以前两者的荷载-位移曲线的斜率接近且大于原始试件。Original-130 组中三个试件的破坏模式类似,平均失效荷载为 20.67 kN。以试件 Original-130-1 为例,当荷载临近失效荷载时,观察到左侧面板发生微弯曲,并向内侧压缩泡沫芯,紧接着伴随着一声短而脆的声响,试件的左侧面板发生断裂,如图 8(a) 所示。由于面芯结合强度大,加载过程中未发生脱粘,面板皱曲之后面板与芯层依旧能够协调受压,最终面板大变形后在受压作用大的位置发生断

表 3 夹芯板面内压缩试验结果

Table 3 In-plane compression results of foam sandwich panels

Specimen number	Failure mode (Primary+Secondary)	Failure load/kN
Original-130-1	SW+SCM	20.35
Original-130-2	SW+SCM	22.15
Original-130-3	SW+SCM	19.52
Original-190-1	SW+SCM	18.35
Original-190-2	SW+SCM	19.58
Original-190-3	SW+SCM	20.16
Thick-130-1	SW+SCM	25.88
Thick-130-2	SW+SCM	27.12
Thick-130-3	SW+SCM	23.67
Thick-190-1	SW+SCM	23.53
Thick-190-2	SW+SCM	25.91
Thick-190-3	SW+SCM	24.57
Stiffened-130-1	SCM	35.64
Stiffened-130-2	SCM	37.13
Stiffened-130-3	SCM	35.28
Stiffened-190-1	SCM	34.68
Stiffened-190-2	SCM	34.41
Stiffened-190-3	GB+SCM	31.30

Notes: SW—Skin wrinkling; SCM—Skin compressive microbuckling; GB—Global buckling.

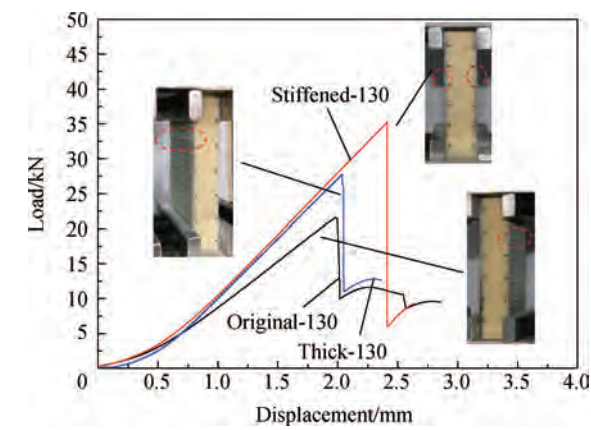


图 7 $L=130$ mm 泡沫夹芯板试件典型的荷载-位移曲线
Fig. 7 Typical load versus displacement responses of foam sandwich panel specimens with a length of 130 mm

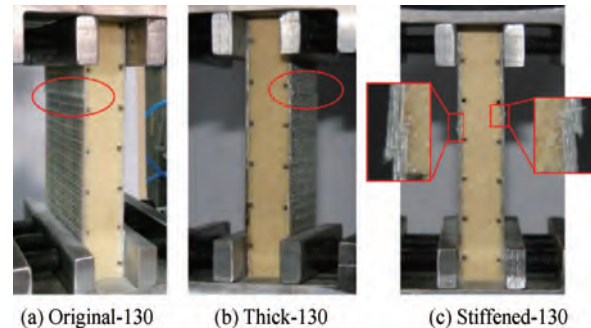


图 8 $L=130$ mm 泡沫夹芯板试件典型的破坏模式
Fig. 8 Typical failure modes of foam sandwich panel specimens with length of 130 mm

裂, 可以判断其破坏机制为面板皱曲后引起的面板压断。由于面板皱曲后将在受压作用集中处迅速引起材料强度破坏, 因此皱曲现象捕捉难度较大。仅在补充的试件中捕捉到一例, 如图 9 所示, 试件高度为 100 mm, 面板厚度为 1.2 mm。当荷载临近破坏荷载时, 上端右侧面板明显向内弯曲, 压缩泡沫芯, 进而该处面板被压断(如图 9(a)所示), 应力释放后试件立刻恢复成竖直状态(如图 9(b)所示), 取下试件后观察到一条横向裂缝(如图 9(c)所示)。

Thick-130 组三个试件的破坏模式与 Original-130 类似, 如图 8(b)所示, 平均失效荷载为 25.56 kN。Stiffened-130 三个试件在破坏前均未发现明显的试验现象, 当荷载临近失效荷载时, 在没有预兆的情况下试件突然发生如图 8(c)所示的破坏: 两块面板的中部同时被压断, 试件依旧保持竖直, 观察断口形态可判断为面板压缩剪切破坏。Stiffened-130 的平均失效荷载为 35.02 kN, 远大于前述两组试件。

$L=190$ mm 的三组试件典型荷载-位移曲线如

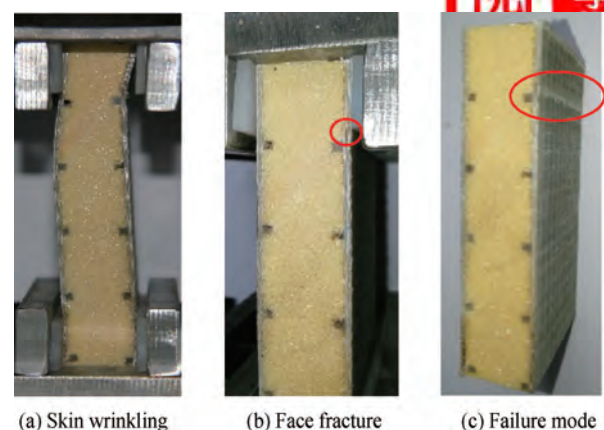


图 9 夹芯板面板皱曲破坏过程
Fig. 9 Failure process of skin wrinkling of sandwich panel

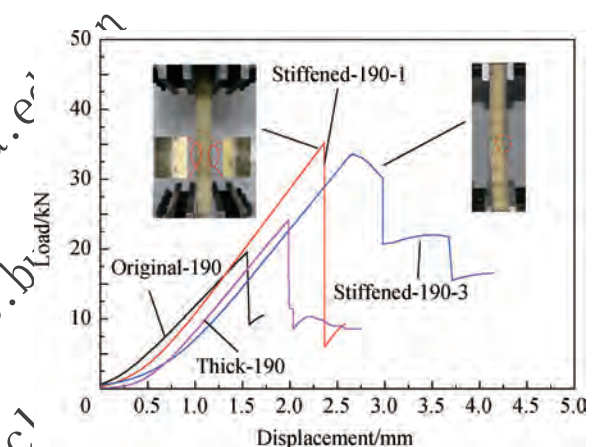


图 10 $L=190$ mm 泡沫夹芯板试件典型的荷载-位移曲线
Fig. 10 Typical load versus displacement responses of foam sandwich panel specimens with length of 190 mm

图 10 所示。Original-190 与 Thick-190 的破坏过程和失效荷载分别与 Original-130 和 Thick-130 相近, 不同之处在于面板压断后裂缝以上部分向裂缝所在侧发生偏转, 而裂缝以下部分仍旧保持竖直, 如图 11(a)和图 11(b)所示, 因此可以判定破坏模式不是整体屈曲, 而是面板皱曲后引起的面板压断。Stiffened-190 组试件出现了两种破坏模式, Stiffened-190-1 与 Stiffened-190-2 发生了面板压缩剪切破坏, 如图 11(c)所示, 为面板材料强度失效, 失效荷载分别为 34.68 kN 与 36.41 kN。Stiffened-190-3 的荷载-位移曲线与试件 Stiffened-190-1 和 Stiffened-190-2 不同, 如图 10 所示, 当荷载增加到临近失效荷载(31.30 kN)后, 随着轴向位移的继续增大, 荷载开始缓慢减小, 同时观察到试件以半波形式出现整体横向偏移。随着横向偏移量增加, 受压一侧的面板突然被压断, 此时压缩荷载骤降, 破

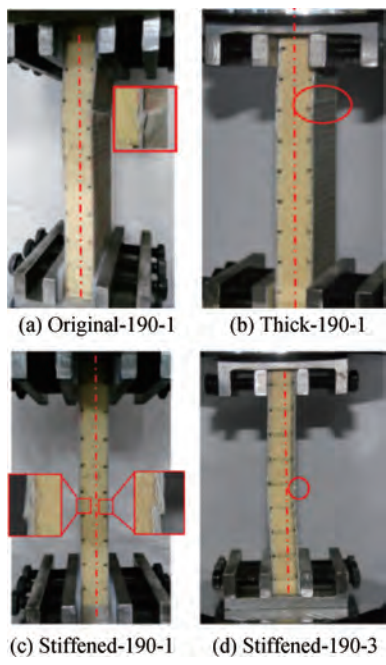


图 11 $L=190\text{ mm}$ 泡沫夹芯板试件典型的破坏模式
Fig. 11 Typical failure modes of foam sandwich panel specimens with length of 190 mm

坏形态如图 11(d)所示。据失效过程与形式可判断 Stiffened-190-3 的失效模式为整体屈曲。

分析以上试验结果：对于两种长度的夹芯板，Original 组试件与 Thick 组试件的破坏模式都均以面板皱曲控制。Thick 组试件虽然增加了面板厚度，但未能有效控制面板皱曲，承载效率提升不明显；而在与 Thick 组试件 GFRP 材料用量相当的情况下，Stiffened 组试件能够有效控制面板皱曲，将破坏模式转变为面板压缩剪切破坏或整体屈曲，较面板局部皱曲破坏模式有更高的失效临界荷载。

图 12 为三类试件失效承载力试验值的对比图。可以看到，同一类截面形式的两种长度夹芯板极限承载力较接近，这主要是由破坏模式决定的：Original 组与 Thick 组试件的失效由面板皱曲控制，极限承载力与试件长度没有显著关系；而 Stiffened 组试件长度从 130 mm 增加到 190 mm 时虽然均不会发生面板皱曲失效，但随着长度增大，破坏模式由面板压剪破坏向整体屈曲过渡，因此失效荷载略有降低，此外，190 mm 长度对应的试件长细比刚好处于试件发生强度破坏与整体屈曲失效转点附近，若进一步增加试件长度，其失效将由整体屈曲控制，说明加筋构造对控制局部屈曲有显著效果，但是对控制整体屈曲没有明显作用，这是由于试件在长细比相同的情况下，其整体屈曲临界荷载主要

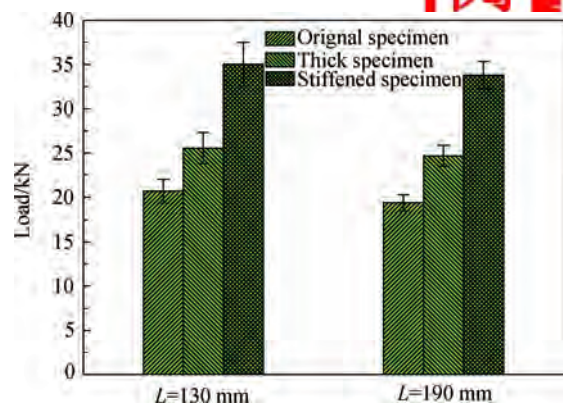


图 12 不同泡沫夹芯板试件组的平均失效荷载
Fig. 12 Average failure load values of different foam sandwich panel specimens

受试件等效抗弯刚度决定，而上述加筋试件相比未加筋试件抗弯刚度未有提高。统计试验数据可知，与 Original 组试件相比，Thick 组试件的平均失效荷载分别提高了 23.64% ($L=130\text{ mm}$) 和 27.4% ($L=190\text{ mm}$)，Stiffened 组试件则分别提高了 74.7% ($L=130\text{ mm}$) 和 72.83% ($L=190\text{ mm}$)。在 GFRP 材料使用量相等的情况下，Stiffened 组试件的失效荷载比 Thick 组试件分别提高了 40.87% ($L=130\text{ mm}$) 和 35.63% ($L=190\text{ mm}$)。

2.2 加筋增强泡沫加芯板双悬臂试验

两组试件典型的荷载-位移曲线如图 13 所示。当荷载达到第一个波峰时，裂缝在初始裂缝长度的基础上开始扩展。对于未加筋的试件，随着裂缝长度的增加，拉伸荷载逐渐减小；而对于加筋增强试件，当第一个波峰出现后，荷载略有下降而后又继续增大，反复两次后荷载的第三个峰值大于第一个

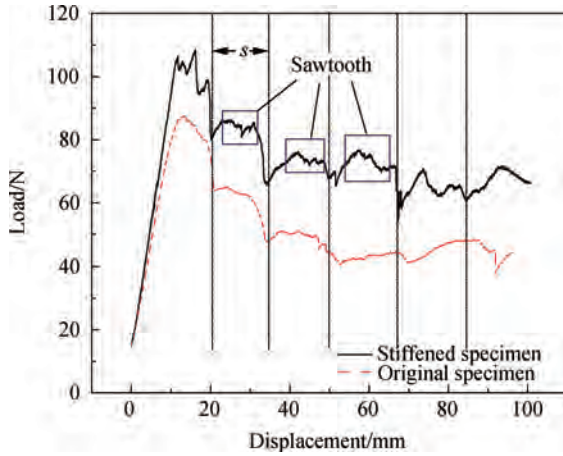


图 13 典型泡沫夹芯板试件的荷载-位移曲线
Fig. 13 Typical load versus displacement curves of foam sandwich panel specimens

峰值并达到最大值, 随后荷载随着位移的增大而降低, 这种现象是由于筋条中纤维丝桥接面板与筋条的作用所引起的: 在裂缝发展初期, 这种桥接作用不太明显, 随着裂缝扩展, 搭接纤维被逐步拉紧, 桥接作用才被逐步发挥出来。

对于加筋增强试件, 由于面板与筋条是一体固化成型, 两者纤维丝之间几乎没有明显界限, 如图 14(a)所示, 当面板被加载块拉起而裂缝逐步扩展时, 面板与筋条之间会有大量的纤维丝形成桥接, 约束裂缝发展。如图 14(b)所示, 筋条中的纤维丝被面板拔起后一直处于拉紧状态, 限制面板与泡沫夹芯分离, 从而起到了增强面芯结合能力的作用。

另外, 从图 13 荷载-位移曲线可以看出, 位移每增大 s 的距离, 荷载都会有一次突然且较大幅度的降低, 这是由于泡沫芯层表面刻有凹槽, 使泡沫表面被纵横交错的凹槽分割成多个小方块, 当裂缝发展到凹槽位置时, 粘结面积减小, 荷载降低。同时, 对比两条曲线在每 s 小段内的形状可以发现, 加筋试件的曲线有多个小的突变点, 使曲线呈现锯齿状, 这是由于裂缝发展过程中, 紧绷的纤维丝不断被拉断而引起荷载突变, 试验过程中可明显观察到纤维丝不断被拉断的现象。

通过式(1)计算以上两个典型试件的界面能量释放率, 图 15 为能量释放率-裂缝长度散点图。当裂缝长度扩展较大后, 试件在拉伸荷载下将出现挠曲变形而影响试验数据的可信度, 因此在计算能量释放率时一般只将裂缝扩展到 15~20 mm 以内的数据用于分析。图 16 为两组试件(每组三个试件)在裂缝扩展 0~15 mm 以内能量释放率的平均值与标准差。可以看出, 与未加筋试件相比, 加筋增强试件的平均能量释放率提高了 57.35%, 但标准差较大, 说明其具有一定离散性, 这是由于裂缝扩展初期加筋的增强效果需要逐步发挥, 而且筋条与面板间的纤维丝搭接可能分布不均匀, 造成增强效果具有一定的离散性。

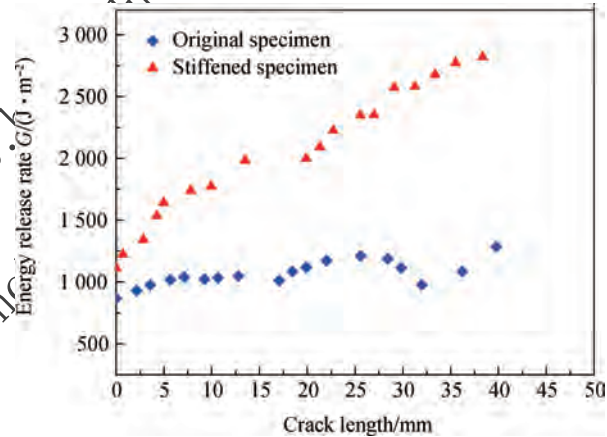


图 15 泡沫夹芯板能量释放率-裂缝长度散点图
Fig. 15 Typical plot of energy release rate versus crack length of foam sandwich panel specimen

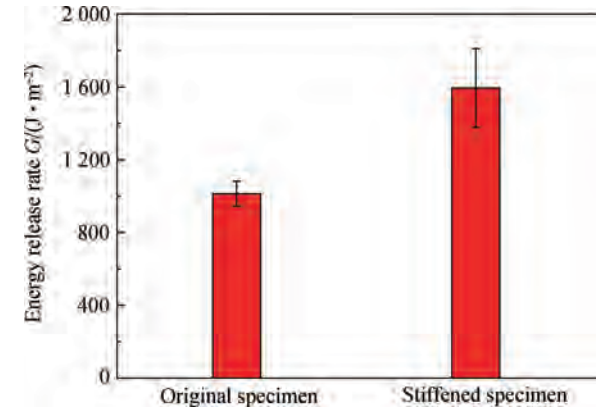
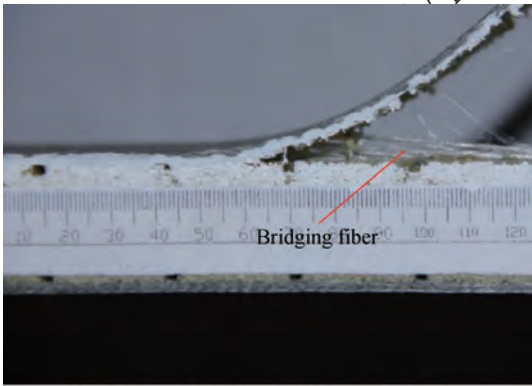
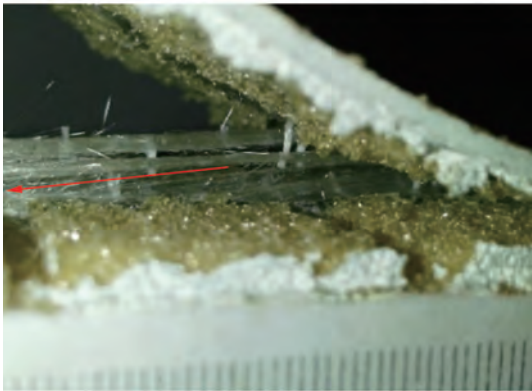


图 16 泡沫夹芯板能量释放率的平均值与标准差
Fig. 16 Average value and standard deviation of energy release rate of foam sandwich panel specimen



(a) Bridging fiber between skin and stiffener



(b) Tense bridging fiber

图 14 加筋增强泡沫夹芯板试件中纤维丝的搭接作用
Fig. 14 Bridging fiber in stiffened foam sandwich panel specimen

3 结 论

本文提出了一种加筋增强复合材料泡沫夹芯结构并实现了基于真空辅助树脂导入(VARI)工艺的试件制备。对三种截面形式两种长度的18个夹芯板进行了面内压缩试验,对两种截面形式的6个夹芯板试件进行了双悬臂梁试验,主要结论如下:

(1) 在面内压缩荷载作用下,加筋增强夹芯板试件较传统未加筋增强试件能更有效的控制局部屈曲,将失效模式转化为承载效率更高的面板材料压缩剪切失效或整体屈曲。

(2) 在玻璃纤维增强树脂基(GFRP)材料使用量相同的前提下,加筋增强夹芯板试件面内压缩失效荷载比面板增厚传统夹芯板试件平均分别提高了40.87% ($L=130\text{ mm}$) 和 35.63% ($L=190\text{ mm}$)。

(3) 加筋增强试件中筋条与面板的纤维丝在VARI技术中同时被树脂均匀浸润,使两者共同固化形成一体,且筋条内嵌于泡沫芯中,实现了较强的面芯界面粘结性能。双悬臂梁试验表明,与未加筋试件相比,加筋试件的平均断裂能释放率提高了57.35%,最大拉力也有显著提升,其提升机制为加筋增强试件裂缝在扩展过程中,面板与筋条之间纤维丝的桥接作用持续约束了裂缝的发展。

参考文献:

- [1] SHI H, LIU W Q. Flexural responses and pseudo-ductile performance of lattice-web reinforced GFRP-wood sandwich beams[J]. Composites Part B: Engineering, 2017, 108: 374-376.
- [2] FOTSING E, LECLERC C. Mechanical properties of composite sandwich structures with core or face sheet discontinuities[J]. Composites Part B: Engineering, 2016, 88: 229-239.
- [3] JAYASEELAN D, XIN Y. Development of multilayered thermal protection system (TPS) for aerospace applications[J]. Composites Part B: Engineering, 2015, 79: 392-405.
- [4] LI W, SUN F F, WANG P, et al. A novel carbon fiber reinforced lattice truss sandwich cylinder: Fabrication and experiments[J]. Composites Part A: Applied Science and Manufacturing, 2016, 81: 313-322.
- [5] HOFF N J. The buckling of sandwich-type panels[J]. Journal of the Aeronautical Sciences (Institute of the Aeronautical Sciences), 1945, 12(3): 285-297.
- [6] FAGERBERG L. Wrinkling and compression failure transition in sandwich panels[J]. Journal of Sandwich Structures and Materials, 2004, 6(2): 129-144.
- [7] ALLEN H G, NEAL B G. Analysis and design of structural sandwich panels[M]. London: Pergamon Press, 1969.
- [8] VADAKKE V, CARLSSON L. Experimental investigation of compression failure of sandwich specimens with face/core debond[J]. Composites Part B: Engineering, 2004, 35(6-

- 8): 583-590.
- [9] 汪海, 沈真. 复合材料手册[M]. 上海: 上海交通大学出版社, 2016.
- WANG H, SHEN Z. Composite material handbook[M]. Shanghai: Shanghai Jiao Tong University Press, 2016 (in Chinese).
- [10] POTLURI P, KUSAK E, REDDY T Y. Novel stitch-bonded sandwich composite structures[J]. Composite Structures, 2003, 59(2): 251-259.
- [11] DENIS D C, NORMAN A. The effect of pin reinforcement upon the through-thickness compressive strength of foam-cored sandwich panels[J]. Composites Science and Technology, 2003, 63(16): 2401-2409.
- [12] LIU W, ZHANG F, WANG L, et al. Flexural performance of sandwich beams with lattice ribs and a functionally multi-layered foam core[J]. Composite Structures, 2016, 152: 704-711.
- [13] 石姗姗, 陈秉智, 陈浩然, 等. Kevlar 短纤维增韧碳纤维/铝蜂窝夹芯板三点弯曲与面内压缩性能[J]. 复合材料学报, 2017, 34(9): 1953-1959.
- SHI S S, CHEN B Z, CHEN H R, et al. Three-point bending and in-plane compression properties of carbon-fiber/aluminum honeycomb sandwich panels with short-Kevlar-fiber toughening[J]. Acta Materiae Compositae Sinica, 2017, 34(9): 1953-1959 (in Chinese).
- [14] 孙宜, 石姗姗, 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 performances 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).
- [15] MITRA N. A methodology for improving shear performance of marine grade sandwich composites: Sandwich composite panel with shear key[J]. Composite Structures, 2010, 92(5): 1065-1072.
- [16] WANG L, LIU W Q, WAN L, et al. Mechanical performance of foam-filled lattice composite panels in four-point bending: Experimental investigation and analytical modeling[J]. Composites Part B: Engineering, 2014, 67: 270-279.
- [17] 李川苏, 万里, 刘伟庆, 等. 齿板-玻璃纤维混合夹层结构弯曲性能试验[J]. 复合材料学报, 2017, 34(12): 2874-2881.
- LI C S, WAN L, LIU W Q, et al. Experimental study on flexural performance of tooth-plate-glass-fiber hybrid sandwich beams[J]. Acta Materiae Compositae Sinica, 2017, 34(12): 2874-2881 (in Chinese).
- [18] ASTM. Standard test method for edgewise compressive strength of sandwich constructions; ASTM C-364 [S]. Philadelphia: American Society for Testing and Materials, 2000.
- [19] ASTM. Standard test method for mode I interlamina fracture toughness of unidirectional fiber-reinforced polymer matrix composites; ASTM D5528-01 [S]. Philadelphia: American Society for Testing and Materials, 2001.
- [20] URAL A, ZEHNDER A T. Fracture mechanics approach to facesheet delamination in honeycomb: Measurement of energy release rate of the adhesive bond[J]. Engineering Fracture Mechanics, 2003, 70(1): 93-103.
- [21] PAN S, WU L, SUN Y, et al. Fracture test for double cantilever beam of honeycomb sandwich panels[J]. Materials Letters, 2008, 62(3): 523-526.

含紧固件复合材料层压板雷击后损伤及力学性能退化试验

尹俊杰¹, 李曙林¹, 杨哲², 姚学玲³, 常飞^{*1}, 肖尧¹

(1. 空军工程大学 航空航天工程学院, 西安 710038; 2. 空军航空大学 作战指挥教研部, 长春 130022; 3. 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: 以含金属紧固件编织结构碳纤维/环氧树脂复合材料层压板为研究对象, 通过人工模拟雷电流试验, 并结合目视观察、超声损伤扫描、微米 X 射线三维成像及高倍显微镜等损伤检测手段, 对其在雷电流直接效应作用下的损伤模式、机制及特征进行了分析, 同时, 采用材料力学性能试验系统, 对其雷击后的静拉伸承载能力退化程度进行了评估。研究结果表明: 由金属紧固件引起的“雷电流分散效应”导致含紧固件复合材料层压板雷击损伤以分层损伤为主, 且损伤沿层压板整个厚度方向分布; 雷击损伤的产生存在一个雷电流强度门槛值, 当雷电流强度小于该值时, 层压板不会出现损伤; 紧固件周围的雷击损伤在静拉伸过程中会产生“应力分散效应”, 导致含紧固件层压板静拉伸承载能力随雷击峰值电流的增加先提高后下降。

关键词: 紧固件; 复合材料层压板; 雷击损伤; 拉伸力学性能; 编织结构复合材料

中图分类号: TB330.1; V258 **文献标志码:** **文章编号:** 1000-3851(2018)05-1131-08

Test on damage and mechanical property degradation of composite laminate with fastener subjected to lightning strike

YIN Junjie¹, LI Shulin¹, YANG Zhe², YAO Xueling³, CHANG Fei^{*1}, XIAO Yao¹

(1. Aeronautics and Astronautics Engineering College, Air Force Engineering University, Xi'an 710038, China; 2. Department of Combat Command, Aviation University of Air Force, Changchun 130022, China; 3. The State Key Laboratory of Electrical Insulation and Power Equipment, Xi'an Jiao Tong University, Xi'an 710049, China)

Abstract: Artificial lightning strike testing was performed on a series of carbon woven fabric/epoxy laminate with metal fastener, and damage was assessed using visual inspection, ultrasonic testing, micro X-ray inspection and high-power microscope to analyze the damage mode, damage mechanism and damage characteristic of composite laminate with metal fastener under lightning current direct effect, meanwhile, mechanical property degradation extent of composite laminate with metal fastener was also assessed using material mechanical property test system. Research results indicate that due to the lightning current distributing effect aroused by metal fastener, delamination is the mainly damage mode of composite laminate with metal fastener when subjected to lightning strike, and it is distributed along the whole thickness direction of laminate. There is a lightning current intensity threshold about whether composite laminate with metal fastener occurs lightning strike damage, and when the lightning current intensity is lower than it, composite laminate with metal fastener will not appear lightning strike damage. During the process of static tension, because lightning strike damage around fastener hole will arouse the effect of stress distribution, the tensile loading capacity of composite laminate with metal fastener with lightning strike damage increases first and then decreases with the increasing lightning peak current.

Keywords: fastener; composite laminate; lightning strike damage; tensile mechanical property; braided composites

雷电是一种常见的高电压、大电流自然放电现象,在极短的时间内会产生强大的电流、炙热的高温、巨变的电磁场以及猛烈的冲击波等多种物理效应,一旦作用在航空飞行器结构上,会对其正常的飞行产生严重影响。据统计,飞机每飞行 1 000~10 000 h 就会遭遇一次雷击^[1]。先进复合材料以其优异的力学性能、抗腐蚀性、可设计性和良好的隐身性能,在航空航天领域得到了广泛应用,Boeing 公司 B787 飞机和 Airbus 公司 A350XWB 飞机复合材料用量在结构总质量的 50% 以上^[2-4]。与金属结构相比,复合材料具有较低的导电性,当雷电击中飞机的复合材料结构后,更容易产生损伤,雷电流从雷击附着点处进入结构的高电流会在附着点及邻近区域产生大量的阻性加热,在雷击通道的超音速冲击波和高温高压共同作用下,雷击附着点及其附近会发生严重的基体烧蚀、纤维断裂和分层等损伤,最终使结构力学性能下降而导致灾难性后果^[5]。

为了研究复合材料在雷电流作用下的损伤,研究者开展了一定的试验研究工作。Hiran^等^[6]对不含防护复合材料层压板试件进行了人工模拟雷电流冲击试验,对雷电流作用下复合材料的损伤模式及损伤机制进行了分析,并对雷电流参数与雷击损伤程度之间的关系进行了研究;Wang^等^[7]对无雷击防护复合材料试验件及含不同防护形式的试验件进行了人工模拟雷电流试验,对不同防护形式的防护效果进行了评估。Li^等^[8-9]通过试验研究了复合材料湿热老化对复合材料雷击损伤的机制。为了对雷击环境下复合材料的热烧蚀损伤进行分析,同时为试验研究提供一种辅助的分析手段,国内外研究者通过有限元热-电耦合的分析方法,在数值模拟方面开展一定的相关研究工作^[10-13]。

然而,上述对复合材料雷击损伤的研究主要是针对无紧固件的完好复合材料,而关于含紧固件复合材料层压板的雷击损伤机制、损伤模式及损伤特征的研究较少。随着整体结构在飞机上的大量使用,紧固件的使用数量大大减少,但此时,结构之间的每一个连接都显得格外重要,因此,对连接部位的雷电流直接效应评估就更为关键。另外,相对于标准的飞机复合材料蒙皮,蒙皮表面的金属紧固件更容易成为雷击附着点,因此诸如此类带紧固件金属机械连接的复合材料结构件也是关注的重点。Feraboli^等^[14-15]通过模拟雷电流试验,对含紧固件

单向结构层压板进行了损伤程度和损伤模式的分析;尹俊杰^等^[16]也通过仿真的手段,对含紧固件单向结构层压板的雷击损伤特征进行了分析。

为了对含紧固件复合材料层压板在雷击条件下的损伤及力学性能作进一步研究,本文以含金属紧固件编织结构层压板为研究对象,通过目视观察、超声损伤扫描、微米 X 射线损伤三维成像及高倍显微镜等损伤检测手段,对雷电流直接效应作用下含金属紧固件层压板的损伤模式及机制进行了试验研究,同时,采用材料力学性能试验系统,对含金属紧固件层压板雷击后的静拉伸承载能力退化程度进行了评估。

1 试验材料及方法

1.1 原材料

本文采用飞机上常用的 CCF300/5228A 型编织结构复合材料层压板制备试验件。目前,由于国内外并无关于含紧固件复合材料层压板的雷击测试标准,鉴于拉伸力学性能评估的实际需求,在试验中按照 GB/T 3044—2014^[17]进行试验件设计,将层压板切割成尺寸为 290 mm×44 mm 的长条形试件,并在试件中心区域开孔制得直径为 8 mm 的通孔,同时选用 TC4 钛合金螺栓作为紧固件进行装配,保持紧固件与紧固孔之间为过盈配合,试验件实物俯视图及侧视图形貌如图 1 所示。试验件共计 16 层,单层厚度为 0.25 mm,每层铺层角度均为 $[(0/90)]$,纤维体积分数为 55%。



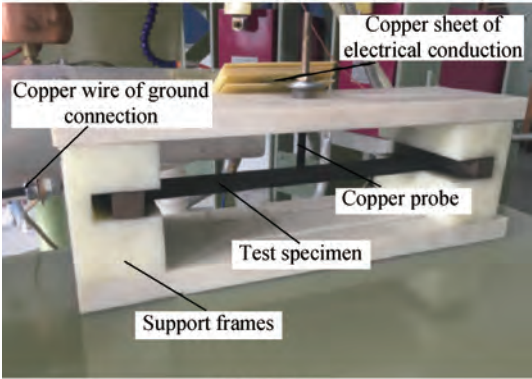
图 1 含金属紧固件 CCF300/5228A 型编织复合材料层压板形貌
Fig. 1 Appearance of CCF300/5228A woven fibric composite laminate with fastener

1.2 试验设备及设置

采用西安交通大学自主研发的 ICTS-A/D-200/100 型冲击电流发生器对含紧固件层压板进行雷电流直接效应试验,该设备可输出雷电流 A 波与 D 波。经试验探索,选择能量较高的雷电流 A 波形进行试验,否则试验件产生的损伤不明显或不能产生损伤。雷击试验设备及设置如图 2 所示,其中,图 2(b)为试验件绝缘支持夹具,该夹具由绝缘支架、放电电极、接地铜线等组成。试验过程中,将试验件固定在夹具上,为了尽可能减小试验件与夹



(a) Impulse current generator



(b) Test jig

图2 试验设备及夹具

Fig. 2 Testing equipment and jig

具之间的接触电阻,同时保证试验件侧边等电位,在试验件侧边涂覆导电银胶。放电电极位于试验件中心正上方,在试验过程中,均保证试验件与放电电极之间的距离为1 mm。调整冲击电流发生器充电电压,使其达到预期值,然后对试验件进行放电。

雷击试验结束后,采用D9500型超声扫描显微成像系统、Y. Cheetah型微米X射线三维成像系统及KH-8700型光学显微镜等观察设备,对含紧固件层压板的雷击损伤进行测试及表征。

为了对含金属紧固件层压板雷击后的静拉伸承

载能力退化程度进行评估,采用MTS810-500 kN型材料试验系统对雷击后的试验件进行静力拉伸试验。试验按照HB 6740—93^[18]进行,试验前在试件两端采用胶粘剂进行铝合金加强片的粘贴。试验过程中,采用位移控制的方式进行载荷施加,加载速率为1.5 mm/min,记录加载过程中的载荷-位移曲线。

1.3 试验规划

根据试验目的,本文共计对11件试验件进行模拟雷电流冲击试验,试验规划如表1所示。

对表1中三个不同峰值电流水平下的试验件(J3~J11)进行静力拉伸试验,评估试验件雷击后的拉伸承载能力。同时为了对含紧固件层压板雷击后的力学性能退化程度进行评估,在进行力学性能试验时,同样对完好试验件进行了静力拉伸,试验件数量为3件,编号分别为J0-1~J0-3。

2 试验结果与讨论

2.1 含紧固件编织结构 CCF300/5228A 层压板雷击损伤

图3给出了不同雷电流参数下的含紧固件编织结构层压板雷击后的目视损伤相貌,包括三种不同的视角。由图3(a)可知,当雷电流波形参数 $T_1/T_2=23.43/77.00\text{ }\mu\text{s}$ 、峰值电流 $I_{\text{Peak}}=81.74\text{ kA}$ 时,紧固件顶端存在明显的金属烧蚀痕迹,紧固孔周围约20 mm范围内存在一定的树脂基烧蚀痕迹,层压板表面也存在明显分散的孤立烧蚀点,但在紧固孔周围无明显碳纤维断裂等损伤。从侧面观察,在该雷电流水平下,层压板侧边无可视损伤。为了对该雷电流水平下的内部损伤进行判断,采用Y. Cheetah型微米X射线三维成像系统对其紧固孔周围损伤进行三维成像,损伤三维成像结果如图4所示。可知,虽然试验件表面无明显的雷击损伤,但通过微

表1 编织结构 CCF300/5228A 复合材料层压板试验件雷电流直接效应试验规划

Table 1 Testing schematization for lightning strike direct effect test on the CCF300/5228A woven fibric composite laminate

Lightning waveform	Waveform parameter (T_1/T_2)/ μs	Peak current I_{Peak} /kA	Action integral/($\text{A}^2\cdot\text{s}$)	Number
A	22.85/73.62	70.38	258900	J1
	23.13/77.00	81.74	356600	J2
	23.37/72.70	79.43	320400	J3
	23.25/76.40	82.62	365200	J4
	23.18/75.60	80.68	346800	J5
	22.00/65.80	89.05	380200	J6
	22.12/67.38	90.12	395100	J7
	22.38/66.58	91.22	394500	J8
	23.25/76.60	102.55	559900	J9
	23.13/73.20	100.69	518100	J10
	22.87/74.40	99.63	522800	J11

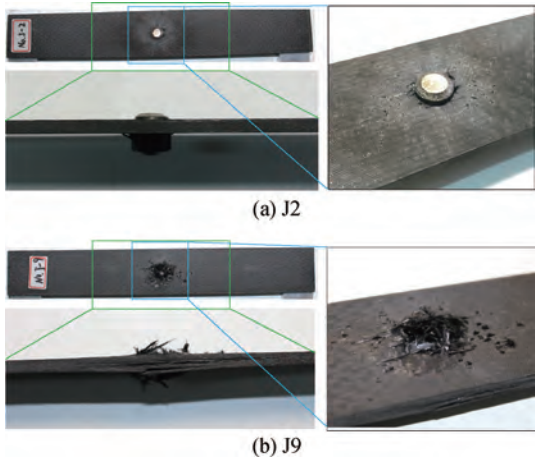


图 3 含紧固件编织结构 CCF300/5228A 复合材料层压板
雷击后目视损伤形貌

Fig. 3 Visual damage appearances of post-lightning CCF300/5228A woven fabric composite laminate with fastener

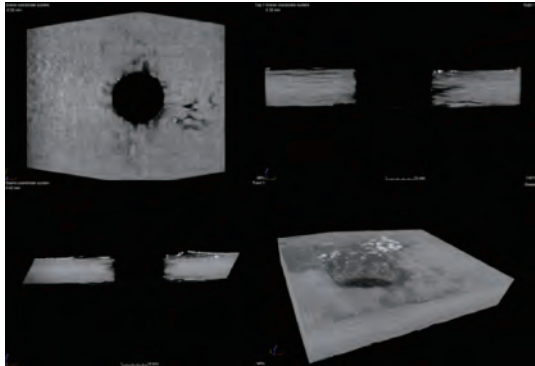


图 4 CCF300/5228A 复合材料层压板试验件 J2 雷击后微米 X 射线
三维成像

Fig. 4 Micro X-ray inspection results of post-lightning CCF300/5228A composite laminate specimen J2

米 X 射线损伤三维成像后发现，在紧固孔周围 8 mm 左右的区域内，试验件内部存在明显的分层损伤，且分层损伤分布在沿整个层压板的厚度方向。

通过对图 3(b)中试验件 J9 雷击损伤进行目视观察可知，当雷电流波形参数 $T_1/T_2 = 23.25/76.6 \mu s$ 、峰值电流 $I_{Peak} = 102.55 \text{ kA}$ 时，含紧固件编织结构层压板存在较严重的雷击损伤。在紧固孔周围存在严重的树脂基烧蚀、碳纤维束断裂及大量的纤维束翘曲等损伤，紧固孔周围碳纤维束分布凌乱，同时还可看到，在雷击过程中，紧固件从紧固孔中脱落；从侧面进行观察，在该雷电流水平下，层压板侧边存在大量沿整个厚度方向分布的分层损伤。通过 KH-8700 型高倍光学显微镜对侧边中心区域进行微观观察，如图 5 所示。可知，分层损伤可分为

两种：层间分层损伤和跨层分层损伤，后者可体现为层间裂纹。同时，从图中可以看出，层压板底部的二至三层，在分层损伤后，沿中央位置出现了明显的铺层断裂损伤，且断口呈锯齿状，该断裂模式明显为外力作用下的弯曲断裂损伤。

对于含紧固件编织结构层压板结构，由于金属紧固件的存在，当雷击附着点位于紧固件正上方时，金属紧固件会对雷电流的传导路径及电流分配进行改变。金属紧固件的电导率远高于复合材料层压板，雷电流从雷击附着点导入紧固件，首先在紧固件内沿层压板厚度方向传导，但由于紧固件底端并无接地点，雷电流无法继续导走，雷电流只能分配至与紧固件过盈配合的层压板各层，并在各层内部进行传导，如图 6 所示，紧固件的存在使雷击过程中存在“雷电流分散效应”，文献[16]通过仿真的方式，对含紧固件层压板的雷电流分散机制及雷击损伤特征进行了分析。由于紧固件和层压板之间存在接触电阻，电流通过时会产生大量的阻性加热，使紧固孔周围产生诸如树脂基烧蚀、热解、碳纤维断裂等损伤。雷电流在层压板各层内部进行传导，在每一层均产生阻性热，升温引起树脂基热解、烧

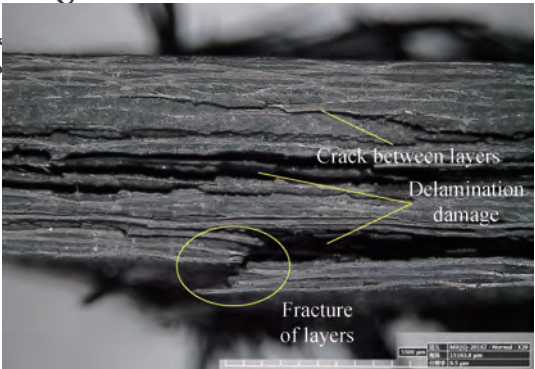


图 5 高倍光学显微镜下含紧固件编织结构 CCF300/5228A 复合材料层压板侧边损伤形貌

Fig. 5 Side damage appearance of CCF300/5228A woven fabric composite laminate with fastener under high-power microscope

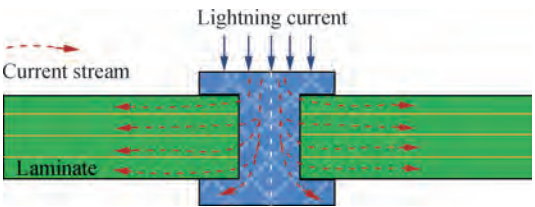


图 6 含紧固件编织结构 CCF300/5228A 复合材料层压板
雷电流传导示意图

Fig. 6 Lightning current conductive schematic diagram of CCF300/5228A woven fabric composite laminate with fastener

蚀, 最终退化, 导致各层之间的层间结合能力下降, 同时, 内部树脂基热解引起的热解气体也会在短时间内迅速聚集、膨胀, 最终爆炸, 引起严重的分层损伤。

对于图 5 中的铺层断裂损伤及试验过程中紧固件脱落这一现象, 可用雷击通道产生的声冲击波和电磁力来进行合理解释。紧固孔周围由于阻性热而损伤, 紧固件失去支持, 在外部冲击力作用下, 紧固件穿透松弛的紧固孔; 同时, 外部冲击力导致试验件中间部位弯曲, 产生向下的挠度, 当挠度超过极限值, 试验件背部铺层将会产生弯曲断裂。

与文献[6, 14]中无紧固件复合材料层压板雷击损伤对比可知, 对于含紧固件层压板, 其雷击损伤模式以分层损伤为主, 仅在紧固孔周围存在树脂烧蚀热解、碳纤维断裂等损伤, 且分层损伤存在于整个试验件的厚度方向; 但对于无紧固件复合材料层压板, 其雷击损伤模式同时包含树脂基烧蚀热解、碳纤维断裂及分层损伤, 且分层损伤较少, 同时, 其损伤主要分布在层压板雷击附着点一侧表面几层, 层压板背面几乎无损伤。

采用 D9500 型超声扫描显微成像系统对试验件 J1、J3、J6、J10 进行超声穿透式损伤扫描, 以获得不同峰值电流作用后的损伤分布信息, 损伤扫描结果如图 7 所示。对不同峰值电流作用后的损伤投影面积进行测量, 损伤投影面积随峰值电流的变化及其拟合曲线如图 8 所示。可知, 损伤投影面积与峰值电流基本呈现次二次关系式。由图 7(a)及图 8 中试验件 J1 的损伤分布和损伤投影面积大小可知, 当峰值电流为 70.38 kA 时, 试验件 J1 仅在紧固孔周围存在 36.36 mm² 的损伤, 损伤程度很小; 当峰值电流增加至 79.43 kA, 试验件 J3 的损伤投影面积迅速增加至 1 794 mm², 由表 1 可知, 试验件 J3 作用积分较 J1 提高了约 23.75%。试验及对比分析结果表明, 含紧固件复合材料层压板出现雷击损伤存在一个雷电流强度门槛值, 当雷电流强度较小时, 由紧固件所引起的“雷电流分散效应”使含紧固件层压板具有较强的抗雷击性能, 但一旦雷电流强度超过该门槛值, 含紧固件层压板会立即产生大面积损伤。根据文献[6, 14]中的试验结果可以看出, 对于无紧固件复合材料层压板, 在雷电流强度很小的情况下, 也会产生雷击损伤。对于试验所用含紧固件编织结构层压板, 其雷电流强度门槛值可用试验件 J1 所对应作用积分来进行确定,

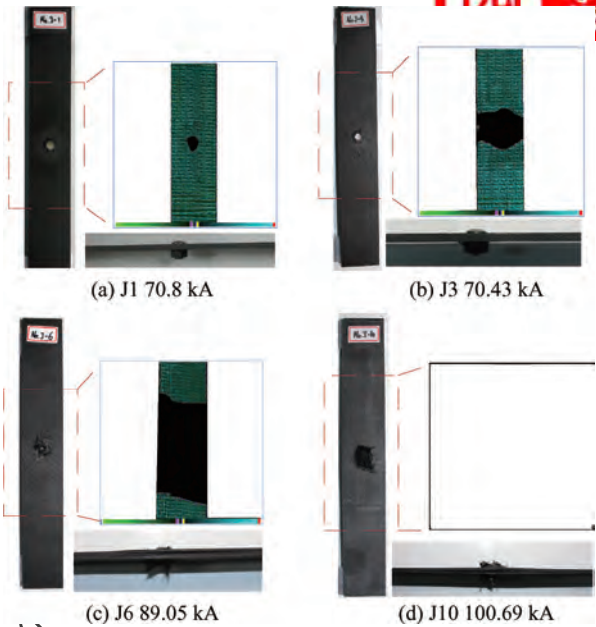


图 7 含紧固件 CCF300/5228A 复合材料层压板雷击后超声损伤扫描图像
Fig. 7 Ultrasonic testing results of post-lightning CCF300/5228A woven fabric composite laminate with fastener

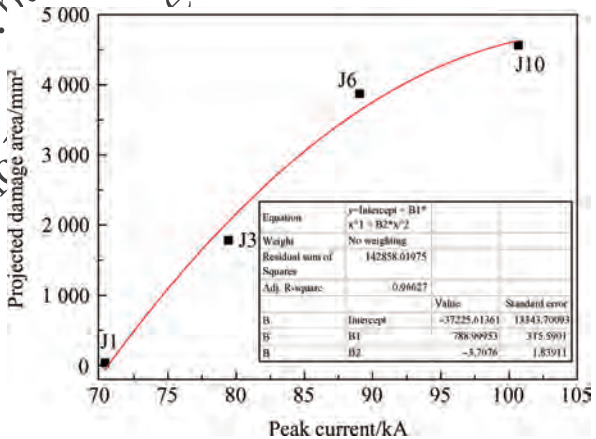


图 8 CCF300/5228A 复合材料层压板损伤投影面积与峰值电流关系
Fig. 8 Relationship between projected damage area and peak current of CCF300/5228A composite laminates

即 258 900 A²·s。

2.2 含紧固件编织结构 CCF300/5228A 层压板雷击后力学性能

图 9 为静拉伸试验过程中记录的载荷-位移曲线。可知, 拉伸载荷基本上随着拉伸位移的增加而线性增加, 当达到一定位移后, 载荷突然下降, 此时表明试验件已经拉伸破坏, 载荷-位移曲线中的最高点即代表试验件的拉伸极限载荷。对比不同状态试验件拉伸条件下的载荷-位移曲线斜率可知, 随着峰值电流的增加, 载荷-位移曲线斜率逐渐

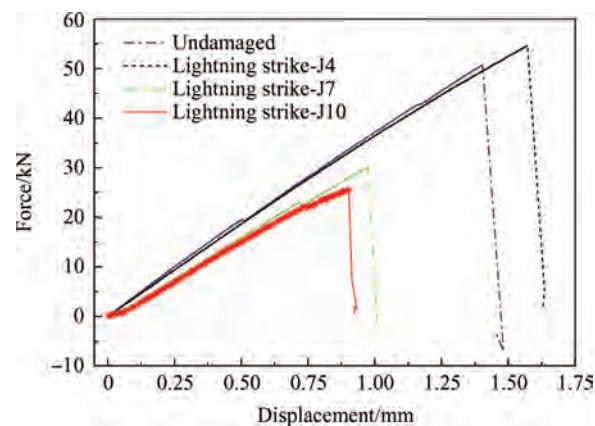


图 9 CCF300/5228A 复合材料层压板拉伸载荷-位移曲线
Fig. 9 Tensile load-displacement curves of CCF300/5228A composite laminates

表 2 不同峰值电流下 CCF300/5228A 复合材料层压板拉伸极限载荷

Table 2 Tensile ultimate load of CCF300/5228A composite laminate under different lightning peak current					
Specimen condition	Number and tensile ultimate load/kN			Average tensile ultimate load/kN	Descend percentage/%
Undamaged	J0-1	J0-2	J0-3	51.94	—
	52.52	50.70	52.62		
Damaged	J3	J4	J5	56.30	-8.39
	58.90	54.50	55.50		
	J6	J7	J8	31.10	40.12
	33.50	30.10	29.70		
	J9	J10	J11	22.20	57.25
	28.80	25.80	12.20		

完好状态与雷击损伤状态下试验件静拉断后的破坏模式如图 10 所示。可知，雷击损伤的存在对试验件的拉伸破坏模式基本不影响，两种状态下：试验件在拉伸载荷下的断裂位置均位于试验件中部紧固孔边缘。由于紧固孔的存在，拉伸载荷下试验件紧固孔周围存在应力集中，损伤在该位置起始并沿试验件宽度方向扩展，直至破坏。

由拉伸试验结果可知，雷击后含紧固件编织结构层压板拉伸承载能力随峰值电流的增加先增加后

下降，表明试验件整体软化，刚度矩阵下降，这是由于峰值电流越大，试验件的损伤程度越大造成的。

表 2 为所有试验件的拉伸极限载荷。可知，完好状态下，含紧固件编织结构层压板静拉伸极限载荷平均值为 51.94 kN，随着峰值电流的增加，拉伸极限载荷先增加后减小，当峰值电流在 80 kA 左右时，静拉伸极限载荷平均值为 56.3 kN，较完好状态提高了约 8.39%；当峰值电流在 90 kA 左右时，静拉伸极限载荷平均值为 31.1 kN，较完好状态下下降了约 40.12%；当峰值电流在 100 kA 左右时，静拉伸极限载荷平均值为 22.2 kN，较完好状态下下降了约 57.12%。

减小。图 11 为不同峰值电流下试验件雷击损伤侧视损伤形貌。可知，在雷电流作用下，随着峰值电流的增加，试验件损伤程度越来越严重。当峰值电流在 80 kA 左右时，试验件仅在紧固孔周围存在明显的雷击烧蚀损伤，从侧视损伤形貌可以看出，试验件厚度方向中部也存在轻微的分层损伤；当峰值电流在 90 kA 左右时，试验件在紧固孔周围同样存在烧蚀损伤，且沿试验件厚度方向存在一定程度的分层损伤，但可以看出，分层损伤后的铺层并未出现断裂损伤；当峰值电流在 100 kA 左右时，试验件在紧固孔周围存在烧蚀损伤，沿试验件厚度方向存在大量的分层损伤，且分层损伤后的铺层有断裂的迹象。通过对雷击损伤程度的分析，可以对静拉伸试验结果进行解释。当峰值电流较小时（80 kA），试验件仅在紧固孔周围存在烧蚀损伤，烧蚀损伤的存在，使紧固孔周围软化，产生了“应力分散效应”，延缓了拉伸损伤在紧固孔周围的形成与发展，导致拉伸承载能力上升；随着峰值电流的增加，虽然紧固孔周围的烧蚀损伤同样存在“应力分散效应”，但分层损伤的存在及分层损伤后铺

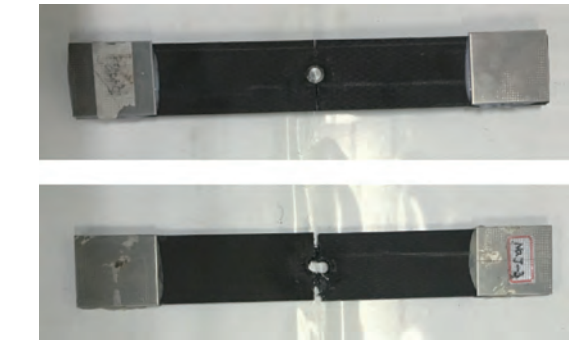


图 10 CCF300/5228A 复合材料层压板试验件拉伸破坏模式
Fig. 10 Damage mode of CCF300/5228A composite laminate specimen under tensile load

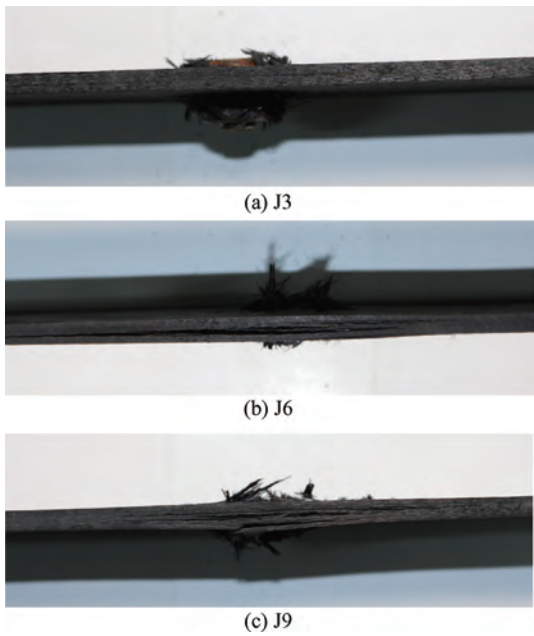


图 11 不同峰值电流下 CCF300/5228A 复合材料层压板试验件侧视损伤形貌

Fig. 11 Side visual damage appearance of post-lightning CCF300/5228A composite laminate specimens under different peak currents

层的断裂导致拉伸承载能力大幅下降。

3 结 论

- (1) 对含紧固件编织结构层压板进行模拟雷电流冲击试验, 损伤分析结果表明, 由于金属紧固件的存在, 使雷击过程中存在明显的“雷电流分散效应”, 导致雷击条件下层压板的损伤主要以分层损伤为主, 在紧固孔周围存在一定程度的诸如树脂基烧蚀、热解和碳纤维断裂等损伤; 对于含紧固件层压板, 其雷击损伤分布在层压板整个厚度方向上的各层, 当雷电流强度较大时, 雷击过程中雷击通道的冲击力会引起试验件背部铺层的弯曲断裂。
- (2) 含紧固件复合材料层压板出现雷击损伤存在一个雷电流强度门槛值, 当雷电流强度较小时, 由紧固件所引起的“雷电流分散效应”使含紧固件层压板具有较强的抗雷击性能, 但一旦雷电流强度超过该门槛值, 含紧固件层压板会立即产生大面积损伤。对于试验所用含紧固件编织结构层压板, 其雷电流强度门槛值可用试验件 J1 所对应作用积分来进行确定, 即 $258\ 900\ \text{A}^2 \cdot \text{s}$ 。
- (3) 静力拉伸试验结果表明, 由于紧固孔周围雷击损伤引起的“应力分散效应”, 含紧固件层压板静拉伸承载能力随雷击峰值电流的增加先提高后下

降。对于试验所用含紧固件编织结构层压板, 峰值电流在 80 kA 左右时, 静拉伸承载能力较完好状态提高了约 8.39%, 但当峰值电流增加至 90 kA 和 100 kA 左右时, 静拉伸承载能力较完好状态分别下降 40.12% 和 57.12%。雷击损伤的存在, 对试验件的拉伸失效模式无影响。

参考文献:

- [1] UMAN M A, RAKOV V A. The interaction of lightning with airborne vehicles[J]. Progress in Aerospace Sciences, 2003, 39(1): 61-81.
- [2] TAYLOR R. Fiber composite aircraft-capability and safety [M]. Canberra City: Australian Transport Safety Bureau, 2000.
- [3] 杜善义, 关志东. 我国大型客机先进复合材料技术应对策略思考[J]. 复合材料学报, 2008, 25(1): 1-10.
- [4] DU S Y, GUAN Z D. Strategic considerations for development of advanced composite technology for large commercial aircraft in China[J]. Acta Materiae Compositae Sinica, 2008, 25(1): 1-10 (in Chinese).
- [5] 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.
- [6] DU S Y. Advanced composite materials and aerospace engineering[J]. Acta Materiae Compositae Sinica, 2007, 24(1): 1-12 (in Chinese).
- [7] RUPKE E. Lightning direct effects handbook[M]. Lightning Pittsfield: Technologies Inc., 2002.
- [8] HIRANO Y, KATSUMATA S, IWAHORI Y, et al. Artificial lightning testing on graphite/epoxy composite laminate [J]. Composite Part A, 2010, 41(10): 1461-1470.
- [9] WANG F S, JI Y Y, YU X S, et al. Ablation damage assessment of aircraft carbon fiber/epoxy composite and its protection structures suffered from lightning strike[J]. Composite Structures, 2016, 145: 226-241.
- [10] LI Y C, LI R F, LAI H, et al. Effect of hygrothermal aging on the damage characteristics of carbon woven fabric/epoxy laminates subjected to simulated lightning strike[J]. Materials and Design, 2016, 99: 477-489.
- [11] LI Y C, LI R F, LU L Y, et al. Experimental study of damage characteristics of carbon woven fabric/epoxy laminates subjected to lightning strike[J]. Composite Part A: Applied Science and Manufacturing, 2015, 79: 164-175.
- [12] OGASAWARA T, HIRANO Y, YOSHIMURA A. Coupled thermal-electrical analysis for carbon fiber/epoxy composites



- exposed to simulated lightning current[J]. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, 2010, 41(8): 973-981.
- [11] ABDELAL G, MURPHY A. Nonlinear numerical modeling of lightning strike effect on composite panels with temperature dependent material properties[J]. *Composite Structures*, 2014, 109: 268-278.
- [12] DONG Q, GUO Y L, SUN X C, et al. Coupled electrical-thermal-pyrolytic analysis of carbon fiber/epoxy composites subjected to lightning strike [J]. *Polymer*, 2015, 56: 385-394.
- [13] WANG F S, DING N, LIU Z Q, et al. Ablation damage characteristic and residual strength prediction of carbon fiber/epoxy composite suffered from lightning strike[J]. *Composite Structures*, 2014, 117: 222-233.
- [14] FERABOLI P, MILLER M. Damage resistance and tolerance of carbon/epoxy composite coupons subjected to simulated lightning strike[J]. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, 2009, 40(6-7): 954-967.
- [15] FERABOLI P, KAWAKAMI H. Damage of carbon/epoxy composite plates subjected to mechanical impact and simulated lightning[J]. *Journal of Aircraft*, 2010, 47(3): 999-1012.
- [16] 尹俊杰, 李曙林, 常飞, 等. 含紧固件复合材料层压板结构雷击烧蚀损伤特征分析[J]. *复合材料学报*, 2017, 34(1): 104-111.
- YIN J J, LI S L, CHANG F, et al. Ablation damage characteristic analysis of composite laminate with fastener subjected to lightning strike[J]. *Acta Materiae Compositae Sinica*, 2017, 34(1): 104-111 (in Chinese).
- [17] 中国国家标准化管理委员会. 定向纤维增强聚合物复合材料拉伸性能试验方法: GB/T 3354—2014[S]. 北京: 中国标准出版社, 2014.
- Standardization Administration of the People's Republic of China. Test method for tensile properties of orientation fiber reinforced polymer matrix composite materials: GB/T 3354—2014[S]. Beijing: China Standards Press, 2014 (in Chinese).
- [18] 中国航空工业总公司. 碳纤维复合材料层合板开孔拉伸试验方法: HB 6740—93[S]. 北京: 中国标准出版社, 1993.
- Aviation Industry Corporation of China. Tensile test method for carbon fiber composite laminate with hole: HB 6740—93[S]. Beijing: China Standards Press, 1993 (in Chinese).

三维四向编织复合材料宏观有限元模型 冲击损伤仿真及试验验证



谭焕成¹, 许善迎¹, 黄雄¹, 关玉璞¹, 陈伟^{*1, 2}

(1. 南京航空航天大学 能源与动力学院 江苏省航空动力系统重点实验室, 南京 210016;
2. 先进发动机协同创新中心, 北京 100191)

摘 要: 三维编织复合材料作为整体编织材料, 能够克服层合复合材料层间强度低、易分层的缺陷, 相对于金属材料, 还具有质量轻、高比刚、高比强度以及良好的抗冲击性能、较高的损伤容限, 在汽车、高铁、航海、航空及航天领域中具有广泛应用前景。使用空气炮发射系统开展了钢珠以约 210 m/s 速度冲击三维四向编织复合材料平板的不同位置试验, 基于宏观观察和细观观测, 分析了三维编织复合材料在受到钢珠高速冲击下的破坏模式和破坏机制。此外, 本文建立了三维四向编织复合材料宏观连续介质损伤(CDM)有限元模型, 其中模型计算剩余速度和试验测得剩余速度误差在 5% 以内, 试验和数值模拟的破坏形貌也高度一致, 验证了所建立的宏观 CDM 有限元模型的有效性。

关键词: 三维编织复合材料; 弹道冲击; 宏观有限元模型; 破坏模式; 数值仿真

中图分类号: TB332 **文献标志码:** A **文章编号:** 1000-3851(2018)05-1139-10

Macro-scale finite element model for impact damage simulation and experimental verification of three-dimensional four-directional braided composites

TAN Huancheng¹, XU Shanying¹, HUANG Xiong¹, GUAN Yupu¹, CHEN Wei^{*1, 2}

(1. Jiangsu Province Key Laboratory of Aerospace Power System, College of Energy and Power Engineering, Nanjing University of Aeronautics and Astronautics, Nanjing 210016, China;
2. Collaborative Innovation Center of Aero-Engine, Beijing 100191, China)

Abstract: With a distinct structure that is fully integrated, three-dimensional braided composites not only overcome the defects in laminated composites which have relatively poor mechanical properties in the thickness direction and are prone to interlaminar delamination, but also are superior in high strength-to-mass and stiffness-to-weight ratios, improved impact resistance and damage tolerance as compared with traditional metal materials. Owing to these merits, they also have broad potential applications in automobile, high-speed train, navigation, aviation, and aerospace industries. Plate specimens of three-dimensional four-directional braided composite(3D4DBCo) were designed and impacted at different locations by the steel ball with an approximate initial velocity of 210 m/s with the help of the air gun experiment system in this paper. On the basis of macroscopic and microscopic observation, the damage morphology and the failure mechanism of 3D4DBCo subjected to high speed impact of the steel balls were analyzed and summed up. What's more, the macro-level continuum damage mechanics (CDM) finite element model of 3D4DBCo was established, and the comparisons between numerical simulation and experiment results show highly agreement in residual velocity within 5%, as well as the damage characteristic, which validate the effectiveness of the macro-

收稿日期: 2017-05-11; 录用日期: 2017-08-01; 网络出版时间: 2017-08-21 18:33
网络出版地址: <https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20170821.002>
基金项目: 国家自然科学基金(51475227; 51575262)
通讯作者: 陈伟, 博士, 教授, 博士生导师, 研究方向为材料结构冲击损伤 E-mail: chenwei@nuaa.edu.cn
引用格式: 谭焕成, 许善迎, 黄雄, 等. 三维四向编织复合材料宏观有限元模型冲击损伤仿真及试验验证[J]. 复合材料学报, 2018, 35(5): 1139-1148.
TAN Huancheng, XU Shanying, HUANG Xiong, et al. Macro-scale finite element model for impact damage simulation and experimental verification of three-dimensional four-directional braided composites[J]. Acta Materiae Compositae Sinica, 2018, 35(5): 1139-1148 (in Chinese).

scopic CDM finite element model.

Keywords: three-dimensional braided composites; ballistic impact; macroscopic finite element model; failure mode; numerical simulation

三维编织复合材料作为整体编织材料,能够克服层合复合材料层间强度低、易分层的缺陷,还具有良好的抗冲击、较高的损伤容限、耐疲劳以及耐磨损、耐烧蚀的能力,利用其制造出来的风扇叶片抗振性能特别是抗颤振性能良好,目前在国外的民用航空发动机中已有了研究与应用^[1]。为防止风扇叶片受到外物冲击损伤造成严重后果,研究三维编织复合材料抗冲击能力能够为航空涡扇发动机风扇叶片应用三维四向编织碳纤维增强树脂基复合材料奠定一定基础,在航空发动机的应用上具有重要的现实意义和实用价值。

目前国内外对三维编织复合材料抗冲击能力的主要研究方法是试验^[2-6]和数值分析^[7-10],根据冲击速度不同分为低速冲击^[11]和高速冲击^[12],研究内容主要有以下几个方面:分析其损伤形貌和破坏模式、获得弹道极限及相关因子(编织角、冲击物种类、冲击物质量、冲击角度、冲击位置等)及其影响规律、分析能量吸收特性及得到纤维基体吸能比等。研究成果如下:杨灵敏等^[13]针对玻璃纤维增强环氧树脂基三维四向、三维五向和三维六向编织复合材料试样进行了低速冲击试验,三维六向编织复合材料发生损伤时较四向和五向需要更大的冲击载荷和冲击能量,而且主要损伤的持续时间最短;未穿透时,主要失效模式为基体开裂和纤维断裂。Sun等^[14]对树脂基碳纤维三维四向编织复合材料试验件进行低速冲击试验和仿真,试验发现试验件主要损伤模式为基体开裂、脱胶和纤维断裂。基于细观结构模型调用 VUMAT 子程序对试验工况下试验件力与位移曲线、力的峰值等有较好地预测。徐静怡等^[2]对两种类型三维编织复合材料进行弹道冲击测试,认为纤维拉伸断裂、抽拔和基体开裂是复合材料主要损伤和破坏形式;冲击破坏模式初步定为正面以纤维的压缩、剪切破坏为主,反面以纤维的拉伸破坏为主。练军等^[15-16]发现三维编织物预制件是弹道贯穿过程中能量吸收的主要承担者,树脂只是起固化编织物预制件的作用。弹体贯穿靶板过程中观察到纤维断裂、纤维抽拔、树脂碎裂等现象。López^[17]通过数值分析和试验研究碳纤维编织增强树脂复合材料层合板受正撞击和斜撞击下弹道冲击行为,研究发现在弹道极限速度下,无论是

正撞击还是斜撞击,随着弹体冲击速度增加,损伤面积增加,而超过弹道极限,随着冲击速度增加,损伤面积减小;在正撞击下,最大损伤发生在弹道极限速度下;在弹道极限速度下,正撞击损伤面积比斜撞击大;随着弹体倾斜角度增加,弹道极限增加。杨永齐^[18]开展了三维编织复合材料弹道冲击试验,对于钢珠弹体,贯穿同一厚度三维编织复合材料后的剩余速度与入射速度呈线性关系;对损伤后的试验件进行观察,发现试验件背面损伤比前面要大,同时入射速度越大,平板损伤区域越大;对靶板损伤区域进行放大观察,发现靶板前面主要失效模式是压缩剪切破坏,背面主要失效模式是拉伸剪切破坏。练军^[19]构建三维四向编织复合材料细观结构几何模型,采用 ANSYS/LS-DYNA970 软件对三维四向编织复合材料靶板受弹道冲击过程进行数值计算,得到不同冲击速度正冲击靶板的子弹剩余速度。通过与试验结果进行分析和对比,发现有限元的计算值在中速时与试验值吻合很好,在低速与高速时略高于试验值,误差在 3% 以下。张超^[20]基于三单胞模型,考虑组分材料的应变率效应,结合 ABAQUS/Explicit 软件平台和材料用户定义子程序 VUMAT,开展了三维多向编织复合材料的高速冲击数值模拟。顾伯洪等^[21]将三维编织复合材料视为由四块单向板组合而成,对其中一块单向板的侵彻破坏过程用有限元进行数值模拟,并根据能量守恒原则得到三维编织复合材料弹道侵彻性能。沈怀荣^[22]采用国防科学技术大学的轻气炮对三维编织结构复合材料进行了高速对称碰撞试验和弹丸穿靶试验,研究了弹丸的冲击能量与损伤区穿透直径的关系。

本文通过试验研究三维四向编织复合材料平板在高速物体冲击下的损伤失效机制及其力学行为,分析冲击位置对三维四向编织复合材料平板弹道极限和损伤形貌的影响。同时建立三维四向编织复合材料平板宏观连续介质损伤(CDM)模型,采用 MAT162 材料模型对试验过程进行数值模拟,通过仿真结果与试验结果对比分析,验证三维四向编织复合材料平板宏观 CDM 模型及其材料参数的可行性和有效性。

1 试 验

1.1 试验件与试验装置

三维四向编织复合材料平板见图 1, 长度为 174 mm, 宽度为 84 mm, 厚度为 4 mm, 编织角为 20°。该平板由天津工业大学复合材料研究所使用 T700-12K 碳纤维和 TDE-86 环氧树脂、采用树脂传递模塑(RTM)工艺生产制作, 碳纤维和树脂力学性能参数见表 1。

采用空气炮试验系统对三维四向编织复合材料平板进行打靶试验, 试验件采用悬臂板支撑方式, 夹持方式如图 2 所示, 夹持后平板试验件有效尺寸为 160 mm×84 mm×4 mm。试验时, 通过高速摄影拍摄的照片获得弹体的入射速度和剩余速度。

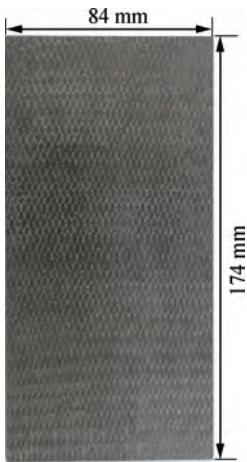


图 1 三维四向编织复合材料平板试验件示意图
Fig.1 Schematic of test specimen of three-dimensional four-directional braided composite(3D4DBCo) plate

表 1 T700-12K 碳纤维和 TDE-86 环氧树脂力学性能

Table 1 Mechanical properties of T700-12K carbon fiber and TDE-86 epoxy resin

Carbon fibers T700-12K property	Value	Epoxy resin TDE-86 property	Value
Longitudinal tensile elastic modulus/GPa	230	Elastic modulus/GPa	3.45
Longitudinal compressive elastic modulus/GPa	130	Poisson's ratio	0.35
Transverse elastic modulus/GPa	15	Density/(g·cm ⁻³)	1.19
Longitudinal shear modulus/GPa	9	Shear modulus/GPa	1.2778
Transverse shear modulus/GPa	5.3571	Failure strength/MPa	80
Longitudinal Poisson's ratio	0.28		
Transverse Poisson's ratio	0.4		
Ultimate tensile strength/MPa	4900		
Cross sectional area/mm ²	0.44		
Density/(g·cm ⁻³)	1.6		

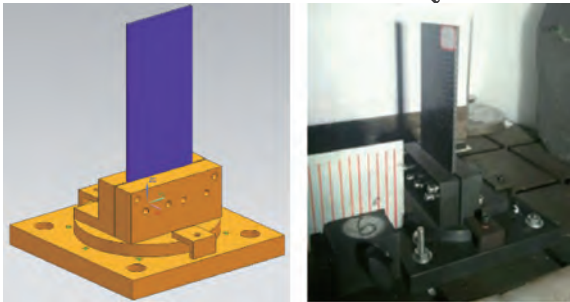


图 2 空气炮试验夹具和试验件示意图

Fig.2 Schematic of clamping apparatus and the test specimen for the air gun test

空气炮系统实物如图 3 所示。试验所发射的外物为钢珠, 使用圆柱弹托夹持以便进行发射, 钢珠底部采用泡沫填充, 弹托如图 4 所示, 其中钢珠直径为 10 mm。空气炮口径为 37 mm, 发射外物速度范围为 100~300 m/s。

试验中使用 0.9 MPa 压力的空气推动弹托加速钢珠冲击试验件, 分别冲击平板 50%、70%和



图 3 37 mm 空气炮实物图

Fig.3 37 mm air gun experiment system

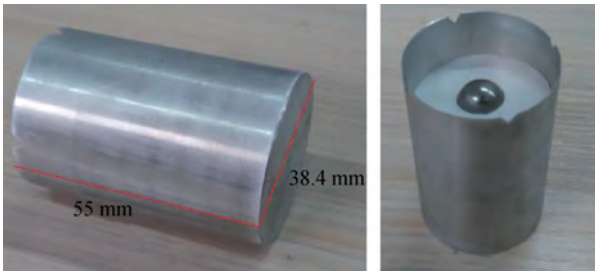


图 4 弹托示意图

Fig.4 Schematic of sabot

90%板高的位置, 试验结果相关参数见表 2。每种高度进行两次有效试验, 每种高度选取其中一组进

表 2 空气炮打靶试验记录表
Table 2 Air gun impact test record sheet

Test number	Braiding angle/(°)	Pressure/MPa	Ball diameter/mm	Angle of impact/(°)	Impact velocity/(m·s ⁻¹)	Residual velocity/(m·s ⁻¹)	Impact location	Result
P20-01	20	0.9 Air	10	0	203.89	129.53	50% plate height	Penetration
P20-02	20	0.9 Air	10	0	203.39	120.19	50% plate height	Penetration
P20-03	20	0.9 Air	10	0	214.37	128.13	70% plate height	Penetration
P20-04	20	0.9 Air	10	0	207.97	118.47	70% plate height	Penetration
P20-05	20	0.9 Air	10	0	206.88	121.02	90% plate height	Penetration
P20-06	20	0.9 Air	10	0	204.36	125.1	90% plate height	Penetration

行仿真和试验对比分析，选取的试验数据在表 2 中加粗显示。

1.2 破坏形态和破坏模式

图 5 为试验后所有三维四向编织复合材料平板冲击破坏区域的照片。试验编号为 P20-01 的三维四向编织复合材料平板被完全击穿，迎弹面弹痕尺寸约为 11 mm×17 mm，由于编织物内部断裂的纤维束充斥弹孔，宏观上并未看到弹洞，同时在迎弹面弹痕周围，表面呈现白色损伤区域，这是由于高速运动的钢珠与三维四向编织复合材料平板进行碰撞时，冲击波对撞击位置周围的纤维束和基体造成的损伤，尤其是纤维束与基体界面处出现的损伤；背弹面出现约为 13 mm×30 mm 椭球形鼓包，鼓包由断裂的纤维束形成。试验编号为 P20-03 的三维四向编织复合材料平板的损伤形貌与 P20-01 的相似度很高，迎弹面和背弹面弹痕尺寸相差不大（见表 3）。试验编号为 P20-05 的三维四向编织复合材料平板在迎弹面造成 16 mm×18 mm U 型豁口，背弹面损伤尺寸为 18 mm×25 mm，与前面两个试验不同的是试验编号为 P20-05 的三维四向编织复合材料平板出现明显的弹孔和豁口。具体的破坏过程见高速摄影仪拍到的图像，如图 6 所示。

针对试验件损伤区域纤维束和基体细致观察，本文使用三维旋转显微镜型号为 HIROX KH-7700 系列数码显微镜，该设备主要包括 50x~400x 倍高分辨率 MX-5040SZ 镜头、具有微调及锁紧功能的精密支架、二维移动平台（带有 360°旋转功能）、CCD 摄像头、主控制器、15 英寸 TFT 彩色液晶显示器、照明光源及照明光纤等组成，如图 7 所示。

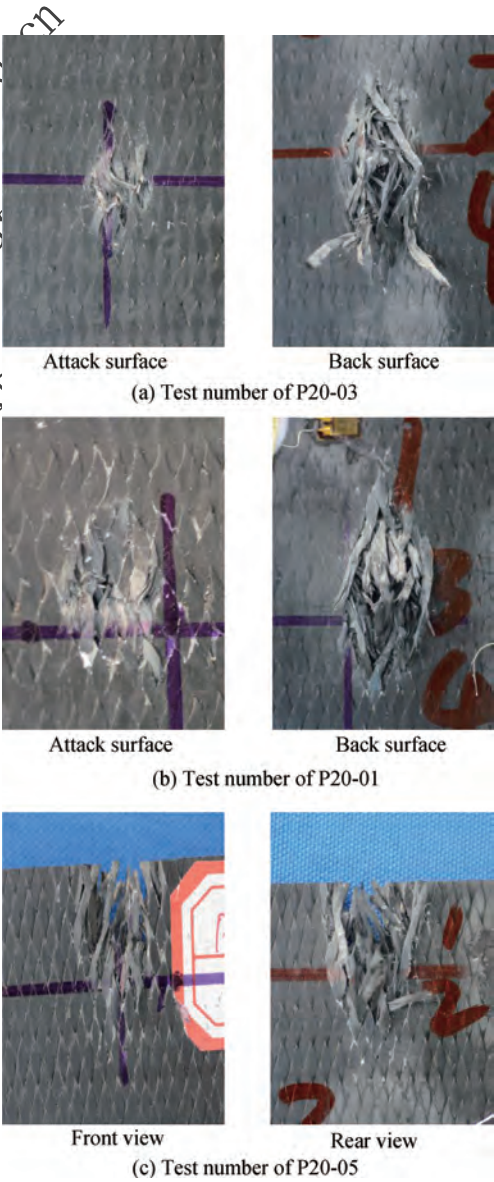


图 5 三维四向编织复合材料平板宏观损伤形态
Fig. 5 Macroscopic damage morphology of 3D4DBCo plates

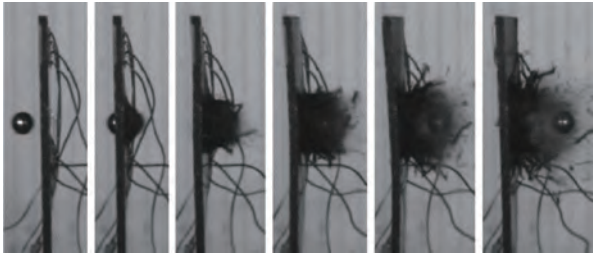


图 6 三维四向编织复合材料平板弹道冲击破坏过程示意图
Fig. 6 Destructive process of 3D4DBCo plates under ballistic impact

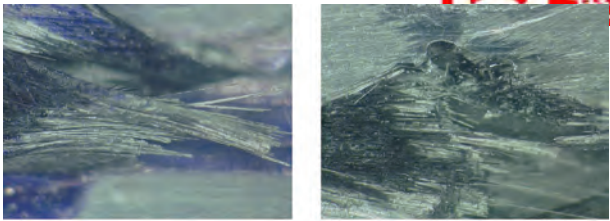


图 7 三维旋转显微镜

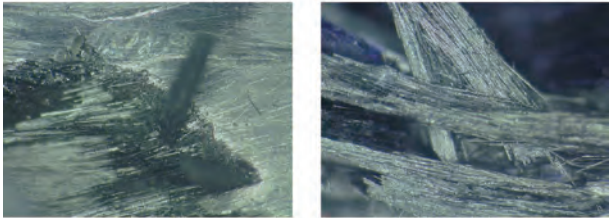
Fig. 7 Three-dimensional rotating microscope

其工作原理为实物光线通过高分辨率SZ镜头透射到高精度 CCD 上, CCD 曝光后, 光信号转换为电信号, 电信号通过放大器传送到 ADC, ADC 再将电信号转换为数字信号, 数字信号再经过 DSP 处理, 传输到显示器以图形的形式显示出来。同时, 可以通过鼠标控制器对所拍摄的图片进行测量和三维成像, 并将图像储存于硬盘中。

图 8 为三维四向编织复合材料平板(P20-03)损伤区域局部 50 倍放大形貌图。可以看出, 高速运动的钢珠冲击三维四向编织复合材料平板过程中, 迎弹面被钢珠挤压, 挤压区域表面的基体首先断裂, 纤维束和基体交界处出现分离, 交界处损伤的基体滞留于试验件中, 在迎弹面表现为白色痕迹; 靠近冲击核心区域, 纤维束也出现断裂现象, 这是由于纤维束遭受挤压剪切破坏引起的。背弹面断裂的纤维束形成鼓包, 这是由于背弹面纤维束拉伸破坏和纤维束抽拔引起的。再结合图 5 和表 3 中三维四向编织复合材料平板损伤尺寸可以看出, 50%板高和 70%板高试验工况下, 钢珠高速击穿平板, 90%板高工况下虽然钢珠也击穿平板, 但是由于冲击位置靠近上端自由边界, 导致平板在高速钢珠冲击下, 上自由端出现较大豁口, 大量纤维束被撞断击飞, 从而背弹面断裂纤维束仅下端形成鼓包。表



(a) Front view



(b) Rear view

图 8 三维四向编织复合材料平板(P20-03)损伤区域局部 50 倍放大形貌

Fig. 8 Local failure mode with magnification of 50x for 3D4DBCo plate(P20-03)

4 为钢珠冲击三维四向编织复合材料平板不同位置的速度参数。可以看出, 随着冲击位置从 50%板高增加到 70%板高时, 相同工况下三维四向编织复合材料平板吸收能量增加, 平板弹道极限增加; 而冲击位置为 90%板高时, 与冲击位置为 70%板高对比可以发现, 平板吸收能量略有减小, 平板弹道极限略有减小, 这可能由于当冲击位置为 90%板高时, 冲击位置靠近上自由端, 三维四向编织复合材

表 3 钢珠冲击三维四向编织复合材料试验件不同位置的损伤尺寸

Table 3 Failure size of 3D4DBCo plates impacted by steel ball at different locations

Test number	Bullet hole size of attack surface/mm	Bullet hole size of back surface/mm
P20-01	11×17	13×30
P20-03	11×20	13×30
P20-05	16×18	18×25

表 4 钢珠冲击三维四向编织复合材料平板不同位置的速度参数

Table 4 Velocities for steel ball in the impact process of 3D4DBCo plates at different locations

Test number	Impact velocity V_i / ($\text{m} \cdot \text{s}^{-1}$)	Residual velocity V_o / ($\text{m} \cdot \text{s}^{-1}$)	Kinetic energy loss/J	Ballistic limit velocity $V_{0.5}$ / ($\text{m} \cdot \text{s}^{-1}$)
P20-01	203. 89	129. 53	55. 38	157. 46
P20-03	214. 37	128. 13	65. 97	171. 86
P20-05	206. 88	121. 02	62. 88	167. 79



料存在切边效应,从而根据公式 $V_{0.5} = \sqrt{V_i^2 - V_o^2}$ 求得的弹道极限值略偏低。

2 宏观有限元模型

2.1 三维编织复合材料平板几何模型和材料模型

建立 20°编织角的三维编织复合材料平板宏观几何模型,尺寸为 160 mm×84 mm×4 mm;钢珠弹体则建立直径为 10 mm 的球型几何模型,两者几何模型见图 9。分别对钢珠弹体和三维四向编织复合材料平板进行六面体网格划分,其中钢珠有限元模型由 17 920 个单元、18 755 个节点组成;三维四向编织复合材料平板宏观几何模型在进行网格划分时,冲击位置进行局部加密,有限元模型共包含 542 640 个单元、615 276 个节点,两者有限元模型如图 10 所示。

三维四向编织复合材料平板按连续介质体考虑,不涉及织物细观结构,并假定:(1)三维四向编织复合材料为正交各向异性,在三维方向定义相应的材料性能参数;(2)三维四向编织复合材料应力应变关系是线弹性的,所有非线性行为由内部损伤及其演化引起;(3)三维四向编织复合材料力学性

能损伤演化通过材料弹性模量的弱化来表征,刚度的减小能用一组相关的失效参数来表达。

三维四向编织复合材料平板采用 ANSYS/LS-DYNA 商用软件中* MAT_COMPOSITE_DMG_MSC(MAT162)模型^[23],该模型属于连续损伤力学模型,以 Hashin^[24]准则描述纤维拉伸和压缩失效、纤维挤压失效、基体损伤和分层行为,通过引进单元失效删除准则减少模型在高速冲击时单元大变形而有可能导致的数值不稳定现象。三维四向编织复合材料平板的基本参数如表 5 所示,9 个弹性常数和 6 个失效强度来自于静态力学性能试验数据,其余则参考文献[25]。钢珠弹体材料采用* MAT_PLASTIC_KINEMATIC (MAT3)模型描述,其材料参数如表 6 所示,从材料手册获得。

表 5 三维四向编织复合材料平板材料参数

Table 5 Material parameters of 3D4DBCo plate

Material property	Value
Young's modulus E_x /MPa	94750
Young's modulus E_y /MPa	8560
Young's modulus E_z /MPa	8560
Poisson's ratio ν_{xy}	0.08
Poisson's ratio ν_{zx}	0.08
Poisson's ratio ν_{yz}	0.338
Shear modulus G_{xy} /MPa	17300
Shear modulus G_{yz} /MPa	5130
Shear modulus G_{zx} /MPa	17300
Longitudinal tensile strength S_{xt} /MPa	835
Longitudinal compressive strength S_{xc} /MPa	486
Transverse tensile strength S_{yt} /MPa	84
Transverse compressive strength S_{yc} /MPa	185
Through thickness tensile strength S_{zt} /MPa	84
Crush strength S_{crush} /MPa	251
Fiber mode shear strength S_{Fshear} /MPa	300
Matrix mode shear strength S_{Mxy} /MPa	69
Matrix mode shear strength S_{Myz} /MPa	69
Matrix mode shear strength S_{Mzx} /MPa	69
Scale factor P_{scale}	0.3
Mass density ρ /($\text{kg} \cdot \text{mm}^{-3}$)	1565

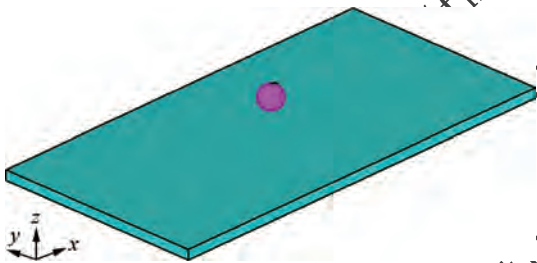


图 9 三维四向编织复合材料平板和钢珠几何模型示意图
Fig. 9 Sketches for geometric model of 3D4DBCo plate and steel ball

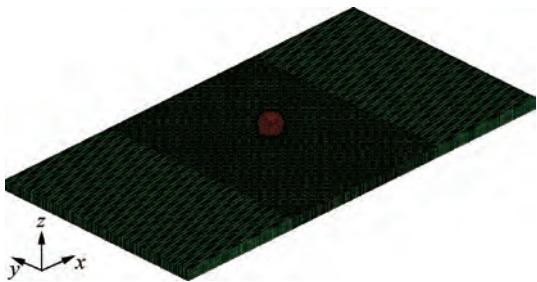


图 10 三维四向编织复合材料平板和钢珠有限元模型
Fig. 10 Finite element model of 3D4DBCo plate and steel ball

三维四向编织复合材料平板采用悬臂梁固支约束,具体如图 11 所示。设定钢珠弹体与三维四向编织复合材料平板的接触类型为面面侵蚀触* CONTACT_ERODING_SURFACE_TO_SUR-

表 6 钢珠材料参数

Table 6 Material parameters of steel ball

Mass density/ ($\text{kg} \cdot \text{m}^{-3}$)	Tangent modulus/ MPa	Young's modulus/ MPa	Poisson's ratio	Yield stress/ MPa	Hardening parameter	Strain rate parameter/ s^{-1}
7820	763	210000	0.30	310	0.1	40000

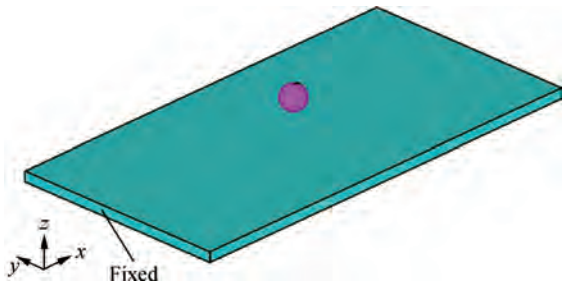


图 11 三维四向编织复合材料弹道冲击试验边界条件
Fig. 11 Boundary condition for ballistic impact tests of 3D4DBCo plates

FACE, 初始状态下, 弹体中心和靶板中心位于坐标系的 z 轴上, 赋予弹体 z 轴负方向的初速度。本文设定三维四向编织复合材料平板长度方向为 x 方向, 宽度方向为 y 方向, 厚度方向为 z 方向。数值模拟的载荷和冲击位置参数如表 7 所示。

2.2 有限元和实验结果比较与分析

根据表 7 中三维四向编织复合材料平板不同高度冲击的工况进行相应的数值仿真, 再结合之前的

表 7 三维四向编织复合材料弹道冲击试验
宏观模型数值模拟工况

Table 7 Simulative conditions of macro models for ballistic impact tests of 3D4DBCo plates

Braiding angle/(°)	Ball diameter/mm	Angle of impact/(°)	Impact velocity/($\text{m} \cdot \text{s}^{-1}$)	Impact location
20	10	0	203.89	50% plate height
20	10	0	214.37	70% plate height
20	10	0	206.88	90% plate height

试验结果及图 12 的三维四向编织复合材料平板受冲击后损伤计算结果与试验结果对比。可知, 从三维四向编织复合材料平板最后的损伤形貌来看, 宏观模型并未能完全真实反映出试验件受钢珠冲击后造成的椭圆形洞痕和鼓包, 但是在一定程度也能够反映出其他损伤情况。表 8 为钢珠剩余速度的对比分析, 发现仿真钢珠剩余速度与试验钢珠剩余速度误

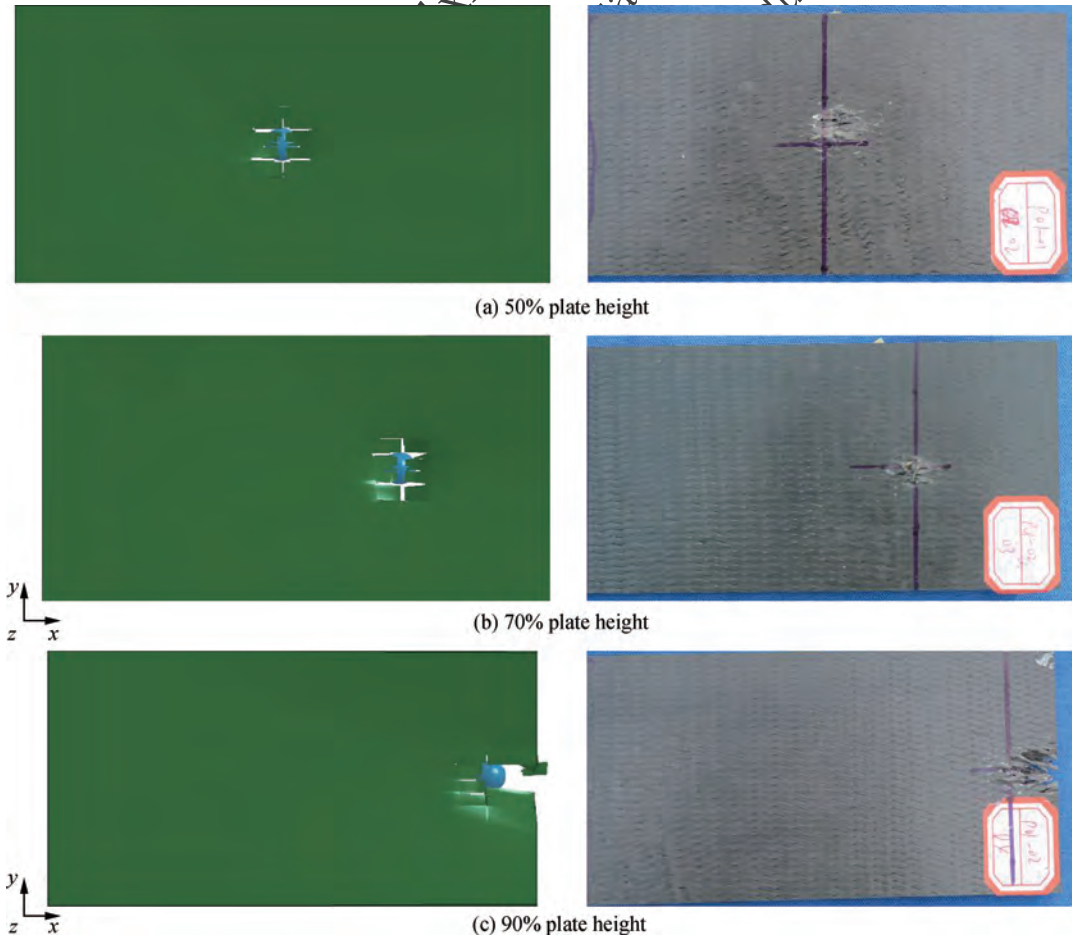


图 12 三维四向编织复合材料弹道冲击数值模拟和试验结果

Fig. 12 Simulation and experiment results of ballistic impact tests of 3D4DBCo plates

差在 5% 以内，证明了基于宏观模型采用表 5 的材料模型及参数在一定程度上能够较好地预测三维四向编织复合材料抗钢珠冲击性能。

图 13 为各个工况下钢珠与三维四向编织复合材料平板动能、内能、总能量及钢珠速度、接触力历程曲线。可以看出，当钢珠与三维四向编织复合材料平板初步接触时，接触力迅速增加，钢珠速度减小，钢珠动能及总能量减小，钢珠内能、三维四向编织复合材料平板的内能、动能及总能量均增加。随后钢珠逐渐与三维四向编织复合材料平板接

触面积加大，三维四向编织复合材料平板受钢珠冲量传递产生运动，使钢珠与三维四向编织复合材料平板作用力下降，在钢珠完全穿透三维四向编织复合材料平板之前，钢珠速度一直减小，动能下降，三维四向编织复合材料平板的内能增加。钢珠完全穿过三维四向编织复合材料平板，钢珠和三维四向编织复合材料平板各种参数保持稳定值。

表 9 为钢珠能量损失与三维四向编织复合材料平板吸收能量对比。图 14 为三维四向编织复合材料弹道冲击试验各个工况下平板吸能及钢珠耗能时

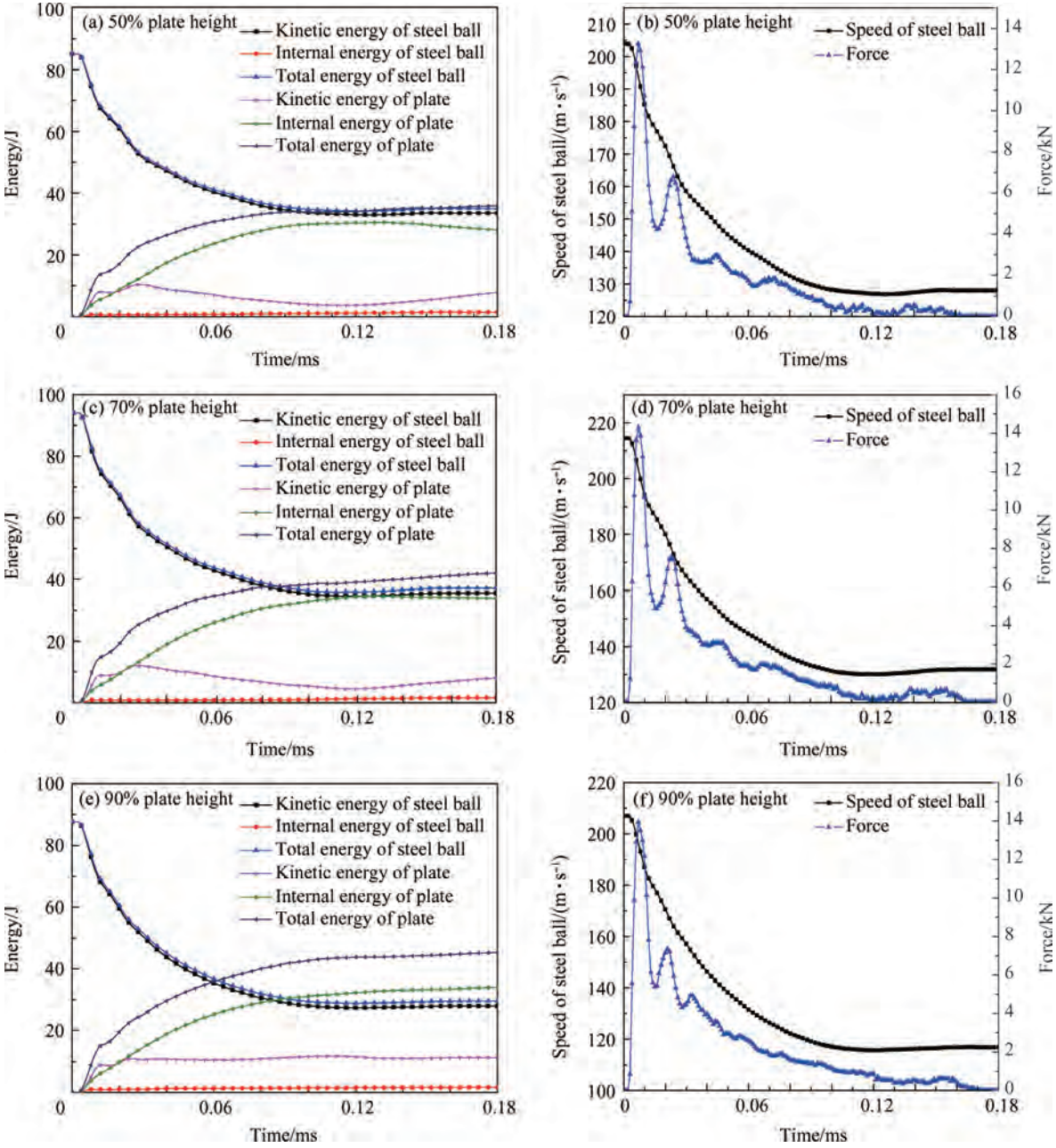


图 13 三维四向编织复合材料弹道冲击试验各个工况下仿真结果曲线

Fig. 13 Simulation results under different conditions of ballistic impact tests of 3D4DBCo plates

间历程曲线。由表 9 和图 14 可以看出, 随着冲击位置从 50% 向 70%, 进而到 90% 板高改变时, 三维四向编织复合材料平板吸收总能增加, 钢珠耗能增加。不过 90% 板高工况相对于 70% 板高工况的能量增量比 70% 板高工况相对于 50% 板高工况的能量增量小一些。从图 12 可以看出, 钢珠冲击三维四向编织复合材料平板 90% 位置时造成三维四向编织复合材料平板的损伤与破坏面积比 70% 板高工况下大, 从而仿真计算结果显示 90% 板高工况下三维四向编织复合材料平板吸收的能量更多一些。由于 90% 板高工况下三维四向编织复合材料平板切边效应导致其自由端在钢珠冲击下容易出现较大豁口, 因此三维四向编织复合材料未来实际应用于航空发动机风扇叶片时, 需要对叶片边缘进行包边加强处理, 增强其抗损伤能力。

表 8 钢球的试验剩余速度与仿真剩余速度对比

Table 8 Comparison of residual velocities of steel ball from simulations and experiments

Test number	Residual velocities/(m·s ⁻¹)		Error/%
	Experiment	Simulation	
P20-01	129.53	127.9904	1.188
P20-03	128.13	131.8645	2.914
P20-05	121.02	116.8661	3.430

表 9 钢珠能量损失与三维四向编织复合材料平板吸收能量对比

Table 9 Comparison of energy loss of steel ball and the absorbed energy of 3D4DBCo plates

Test number	Energy loss of steel ball/J	Absorbed energy of plate/J
P20-01	50.06	35.9
P20-03	56.86	42.0
P20-05	58.04	45.3

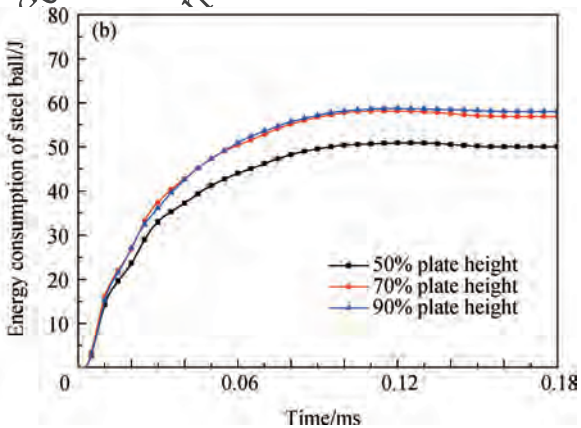
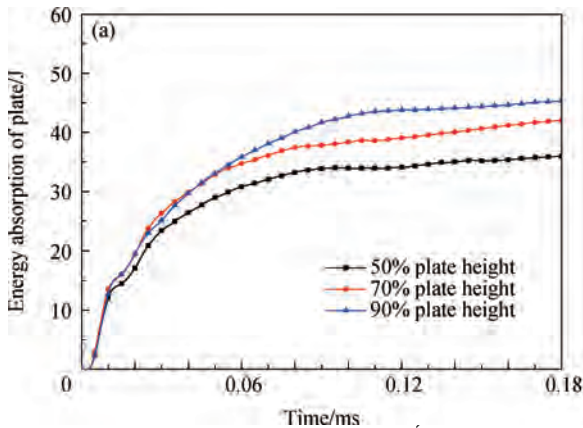


图 14 三维四向编织复合材料弹道冲击试验各个工况下平板吸能及钢珠耗能时间历程曲线
Fig. 14 Curves of energy absorption of plate and energy consumption of steel ball under various conditions of the ballistic impact test of 3D4DBCo plates

3 结 论

使用空气炮发射系统开展了钢珠以约 210 m/s 速度冲击三维四向编织复合材料平板的不同位置试验, 通过建立的三维四向编织复合材料的宏观连续介质损伤(CDM)模型数值模拟了钢珠冲击三维四向编织复合材料平板不同位置的过程, 得出以下结论:

- (1) 钢珠冲击三维四向编织复合材料平板过程中, 迎弹面被钢珠挤压, 挤压区域表面的基体首先断裂破坏飞出, 靠近冲击核心区域的碳纤维束出现断裂破坏现象, 主要由于纤维束遭受剪切破坏引起; 而背弹面断裂的纤维束形成鼓包, 主要破坏模式为纤维束拉伸破坏和抽拔。
- (2) 冲击位置是影响三维四向编织复合材料冲

击损伤形貌的因素之一。特别是在冲击 90% 板高工况下三维四向编织复合材料平板切边效应导致其自由端在钢珠冲击下容易出现较大豁口, 因此三维四向编织复合材料未来实际应用于航空发动机风扇叶片时, 需要对叶片边缘进行包边加强处理, 增强其抗损伤能力。

(3) 在数值仿真计算中, 钢珠剩余速度结果与试验结果误差在 5% 以内, 三维四向编织复合材料平板宏观冲击损伤形貌与试验结果吻合较好, 表明 MAT162 宏观模型能够较好地模拟钢珠冲击三维四向编织复合材料平板过程。

参考文献:

[1] 梁军, 方国东. 三维编织复合材料力学性能分析方法[M].



- 哈尔滨: 哈工业大学出版社, 2014.
- LIANG J, FANG G D. Method of mechanical properties analysis of 3D braided composites[M]. Harbin: Harbin Institute of Technology Press, 2014 (in Chinese).
- [2] 徐静怡, 顾伯洪. 编织复合材料弹道冲击破坏形态及模式[J]. 弹道学报, 2002, 14(2): 39-43.
- XU J Y, GU B H. Damage pattern and failure mode of 3D braided composites under ballistic impact[J]. Ballistic Journal, 2002, 14(2): 39-43 (in Chinese).
- [3] ROSSO S D, IANNUCCI L, CURTIS P T. On the ballistic impact response of microbraid reinforced polymer composites[J]. Composite Structure, 2016, 137: 70-84.
- [4] 武鲜艳. 三维编织复合材料圆管轴向冲击压缩破坏细观结构和温度效应[D]. 上海: 东华大学, 2017.
- WU X Y. Microstructure and temperature effects on axial impact compressive damage of 3D braided composite circular tubes[D]. Shanghai: Donghua University, 2017 (in Chinese).
- [5] 蒋欢, 潘忠祥, 张威, 等. 低温场下三维编织复合材料的冲击压缩性能[J]. 东华大学学报, 2015, 41(6): 756-759.
- JIANG H, PAN Z X, ZHANG W, et al. Impact compressive properties of 3D braided composites at low temperature[J]. Journal of Donghua University, 2015, 41(6): 756-759 (in Chinese).
- [6] PAN B, YU L P, YANG Y Q, et al. Full-field transient deformation measurement of 3D braided composite panels during ballistic impact using single-camera high-speed stereodigital image correlation[J]. Composite Structures, 2016, 157: 25-32.
- [7] GU B H. A microstructure model for finite element simulation of 3D rectangular braided composite under ballistic penetration[J]. Philosophical Magazine, 2007, 87(30): 4643-4669.
- [8] ZHANG C, CURIEL-SOSA J L, DUODU E, et al. Finite element analysis of the damage mechanism of 3D braided composites under high-velocity impact[J]. Journal of Materials Science, 2017, 52(8): 4658-4674.
- [9] PAN Z X, SUN B Z, GU B H. Thermo-mechanical numerical modeling on impact compressive damage of 3D braided composite materials under room and low temperatures[J]. Aerospace Science and Technology, 2016, 54: 23-40.
- [10] LI Y Y, GU B H, SUN B Z. Energy absorption of three-dimensional braided composites under impact punch shear loading[J]. Textile Research Journal, 2016, 86(19): 2080-2095.
- [11] JIAO Y N, LI J L. Impact and compression-after-impact performance of 3D braided glass/epoxy beam[J]. Journal of Materials Engineering, 2008(s1): 98-103.
- [12] GU B H, XU J Y. Finite element calculation of 4-step 3-dimensional braided composite under ballistic perforation[J]. Composites Part B: Engineering, 2004, 35(4): 291-297.
- [13] 杨灵敏, 焦亚男, 高华斌. 三维编织复合材料低速冲击试验与分析[J]. 纺织学报, 2009, 30(5): 63-67.
- YANG L M, JIAO Y N, GAO H B. Low-velocity impact experiment and analysis of 3-D braided composites[J]. Textile Journal, 2009, 30(5): 63-67 (in Chinese).
- [14] SUN B Z, ZHANG Y, GU B H. Low-velocity impact response and finite element analysis of four-step 3-D braided composites[J]. Applied Composite Materials, 2016, 20(4): 397-413.
- [15] 练军. 三维编织复合材料弹道侵入的数值模拟[D]. 上海: 东华大学, 2006.
- LIAN J. Numerical simulation of ballistic penetration of 3D braided composites[D]. Shanghai: Donghua University, 2006 (in Chinese).
- [16] 练军, 顾伯洪. 三维编织复合材料弹道冲击细观结构模型的有限元计算[J]. 弹道学报, 2006, 18(3): 79-83.
- LIAN J, GU B H. Microstructure model for finite element calculation of 4 steps 3-D rectangular braided composites under ballistic impact[J]. Ballistic Journal, 2006, 18(3): 79-83 (in Chinese).
- [17] LÓPEZ J. Experimental and numerical analysis of normal and oblique ballistic impacts on thin carbon/epoxy woven laminates[J]. Composites Part A: Applied Science & Manufacturing, 2008, 39(2): 374-387.
- [18] 杨永齐. 三维编织复合材料的冲击破坏分析[D]. 哈尔滨: 哈尔滨工业大学, 2014.
- YANG Y Q. The impact damage analysis of 3D braided composites[D]. Harbin: Harbin Institute of Technology, 2014 (in Chinese).
- [19] 练军, 刘力有限元在三维编织复合材料弹道冲击性能研究中的应用[J]. 玻璃钢/复合材料, 2006(2): 14-17.
- LIAN J. Application of dynamic finite element method in ballistic property study of 3D braided composites[J]. Fiber Reinforced Plastics/Composites, 2006(2): 14-17 (in Chinese).
- [20] 张超. 三维多向编织复合材料宏细观力学性能及高速冲击损伤研究[D]. 南京: 南京航空航天大学, 2013.
- ZHANG C. Research on macro-meso-mechanical properties and high velocity impact damage of 3D multi-directional braided composites[D]. Nanjing: Nanjing University of Aeronautics and Astronautics, 2013 (in Chinese).
- [21] 顾伯洪, 徐静怡. 三维编织复合材料弹道侵入准细观层次有限元计算[J]. 复合材料学报, 2004, 21(3): 84-90.
- GU B H, XU J Y. Finite element calculation of a 3-D braided composite under ballistic penetration at quasi-microstructure hierarchy[J]. Journal of composites, 2004, 21(3): 84-90 (in Chinese).
- [22] 沈怀荣. 三维编织复合材料冲击实验与分析[J]. 装备指挥技术学院学报, 2002, 13(2): 84-86.
- SHEN H R. Impact experiment and analysis of three braided composite materials[J]. Journal of Equipment Command and Technology College, 2002, 13(2): 84-86 (in Chinese).
- [23] Livermore Software Technology Corporation. LS-DYNA keyword user's manual volume II: Material models, Version 971[M]. Livermore: Livermore Software Technology Corporation, 2013.
- [24] HASHIN Z. Failure criteria for unidirectional fiber composites[J]. Journal of Applied Mechanics, 1980, 47(6): 329-334.
- [25] 刘璐璐. 二维三轴编织带缠绕碳纤维复合材料机匣包容性研究[D]. 杭州: 浙江大学, 2014.
- LIU L L. Study on the containment of carbon fiber triaxial braided composite casing[D]. Hangzhou: Zhejiang University, 2014 (in Chinese).

热塑性复合材料自动铺放工艺参数分析与优化

全
下
文
载宋清华^{*1}, 刘卫平¹, 肖军², 陈萍¹, 杨洋¹, 陈吉平¹

(1. 上海飞机制造有限公司, 上海 201324; 2. 南京航空航天大学 材料科学与技术学院, 南京 210016)

摘 要: 热塑性复合材料自动铺放原位成型(AFP)技术是高效低成本制造大型复合材料构件的关键, 而自动铺放过程中工艺参数的选取及控制精度对成型构件的性能有较大影响, 因此为保证原位成型后成型构件的性能, 需分析自动铺放工艺参数对成型构件性能的影响并对其进行优化。本文基于热塑性复合材料自动铺放平台, 以连续玻璃纤维增强聚丙烯(GF/PP)预浸纱为原料制备复合材料层合板, 以层合板的力学性能为优化目标, 根据响应曲面法原理设计试验, 分析热气温度、热压辊压力及冷压辊压力各工艺参数及其耦合作用对层合板力学性能的影响, 建立各工艺参数与层合板力学性能的二次多项式回归方程预测模型, 通过预测值与实际值对比等检验分析, 验证回归模型的有效性和可靠性, 进而获得热塑性复合材料 AFP 最佳工艺参数组合为热气温度为 385℃、热压辊压力为 0.3 MPa、冷压辊压力为 1.1 MPa。

关键词: 热塑性复合材料; 自动铺放成型(AFP); 原位固结; 工艺参数; 力学性能

中图分类号: V261.97; TB332

文献标志码: A

文章编号: 1000-3851(2018)05-1149-09

Analysis and optimization of the processing parameters for automated fiber placement of thermoplastic composites

SONG Qinghua^{*1}, LIU Weiping¹, XIAO Jun², CHEN Ping¹, YANG Yang¹, CHEN Jiping¹

(1. Shanghai Aircraft Manufacturing Co. Ltd, Shanghai 201324, China; 2. College of Materials Science and Technology, Nanjing University of Aeronautics and Astronautics, Nanjing 210016, China)

Abstract: The technology of automated fiber placement (AFP) in-situ crystallization for thermoplastic composites is the key point for efficiently and inexpensively manufacturing large composite components. However, because the processing parameters have a great influence on the mechanical properties, to ensure the mechanical properties of laminates made by AFP in situ crystallization, the processing parameters should be analyzed and optimized. The prepreg made of polypropylene as matrix and continuous glass fiber as reinforcement (GF/PP) was used to produce laminates through the AFP platform. Influences of the processing parameters, such as temperature of hot gas, lay-up pressure of hot roll and cold roll, and furthermore, their interaction effects on the mechanical properties were analyzed based on the theory of response surface methodology. A quadratic polynomial regression equation was set up to forecast the relationship between the processing parameters and the mechanical properties. The effectiveness and reliability of regression model were verified through the test analysis such as predicated versus actual. Furthermore, the optimal process parameters of AFP were obtained: temperature of hot gas is 385℃, lay-up pressure of hot roll is 0.3 MPa and lay-up pressure of cold roll is 1.1 MPa.

Keywords: thermoplastic composite; automated fiber placement; in-situ crystallization; processing parameters; mechanical properties

热塑性复合材料自上个世纪 60 年代以来一直受到西方发达国家的重视, 且已经将其应用于商用

飞机主结构件上, 典型的应用案例就是碳纤维增强聚醚酰亚胺(CF/PEI)复合材料成功应用在湾流

收稿日期: 2017-5-11; 录用日期: 2014-6-21; 网络出版时间: 2017-07-12 17:30

网络出版地址: <https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20170712.003>

基金项目: 上海飞机制造有限公司创新基金(F-CXKT-0155)

通讯作者: 宋清华, 博士, 研究方向为热塑性复合材料原位成型技术 E-mail: songqinghua@comac.cc

引用格式: 宋清华, 刘卫平, 肖军, 等. 热塑性复合材料自动铺放工艺参数分析与优化[J]. 复合材料学报, 2018, 35(5): 1149-1157.

SONG Qinghua, LIU Weiping, XIAO Jun, et al. Analysis and optimization of the processing parameters for automated fiber placement of thermoplastic composites[J]. Acta Materiae Compositae Sinica, 2018, 35(5): 1149-1157 (in Chinese).

G550(Gulfstream G550)公务机的压力舱壁板^[1-3]。空中客车公司从上世纪 90 年代开始研究热塑性复合材料在大型客机上的使用,已成功将其应用于商用客机的次承力结构件上,如空中客车 A380 机翼固定前缘^[4-5]。虽然热塑性复合材料受到广泛关注,其在飞机上的应用也取得诸多突破性进展,但由于其树脂基体熔点高、黏度较大,不仅预浸料制造难度大、材料成本较高,且构件成型需高温高压,对成型设备要求较苛刻,因此制约了其在飞机上进一步广泛应用。目前高性能热塑性复合材料的加工技术主要有热模压^[6]、热压罐^[7]、拉挤^[8]及自动铺放成型(AFP)^[9]。热塑性复合材料 AFP 技术,与热压罐固化成型相比,其成型过程不受场地和构件尺寸的约束,且构件在铺放过程中一次成型,加工效率高,可显著缩短加工时间、降低生产成本,因此热塑性复合材料 AFP 技术将会是航空航天领域的重要技术之一。

由于热塑性复合材料自动铺放过程中铺层直接原位固结成型,自动铺放成型构件的性能受成型过程中工艺参数的选取及控制精度的影响较大。因此,优化热塑性复合材料自动铺放成型过程中的工艺参数是保证成型构件性能的关键。目前,国外对热塑性复合材料自动铺放成型工艺方面的研究起步较早,如 James 等^[10]对 APC-2 复合材料缠绕成型的工艺窗口进行了研究,通过构建树脂基体的热降解模型确定缠绕成型过程中缠绕速率与复合材料表面被加热至最高温度及最低允许温度之间的关系;Heider 等^[11]利用人工神经网络在线优化算法求解出热塑性树脂基复合材料自动铺放过程中的最佳工艺参数组合。然而国内关于热塑性复合材料自动铺放成型工艺参数方面的研究较少。李玥华^[12]根据热塑性复合材料自动铺放每个环节之间的联系,通过有限元仿真给出各铺放工艺参数的确定方法,但并未通过自动铺放试验进行验证。

从上述研究中可以看出,热塑性复合材料自动铺放成型过程工艺参数对成型构件质量的影响已受到国内外学者的关注,单个工艺参数对铺放成型构件质量影响机制的研究也取得了一定成果。但是,在实际的热塑性复合材料自动铺放成型过程中有多个工艺参数同时作用,会对成型构件质量产生交互影响。因此,分开研究每个工艺参数的影响机制是不够的。本文基于热塑性复合材料自动铺放平台^[13],根据响应曲面法原理设计铺放试验,以铺放

成型层合板的力学性能为优化目标,分析热风枪的热气温度、热压辊压力及冷压辊压力各工艺参数及其耦合作用对层合板力学性能的影响,获得热塑性复合材料自动铺放成型最优工艺参数。

1 试验方法及材料

1.1 响应曲面法

响应曲面法^[14-15](Response Surface Methodology, RSM)为统计学方法和数学方法的结合,其通过建模、试验和数据分析,寻找响应值优化区域,构建优化区域模型,探寻响应的优化值及变量参数最优水平,同时考虑各水平间的耦合作用对响应值的影响。

一个包含响应 $y(x)$ 的系统或过程, $y(x)$ 由输入因子 $x_1, x_2, \dots, x_n$ 决定,如果 $y(x)$ 与 x_n 之间存在线性函数关系,则通常采用一阶模型拟合:

$$y(x) = \beta_0 + \sum_{i=1}^p \beta_i x_i + \epsilon \quad (1)$$

式中 β_0 是常数项; β_i 是 x_i 的线性效应; ϵ 是误差项。在一阶模型中认为 ϵ 在不同的试验中相互独立,方差是常数,均值是 0。

二阶响应曲面模型考虑输入因子的耦合作用及二次效应,其表达式为

$$y(x) = \beta_0 + \sum_{i=1}^p \beta_i x_i + \sum_{i=1}^p \sum_{j=1}^p \beta_{ij} x_i x_j + \sum_{i=1}^p \beta_{ii} x_i^2 + \epsilon \quad (2)$$

式中: β_{ij} 是 x_i 与 x_j 之间的耦合作用; β_{ii} 为 x_i 的二次效应。

响应曲面法试验分析步骤一般分为三步:确定因素及水平、确定试验设计方案、进行数据分析。响应面分析通常采用多项式法进行拟合,式(1)为一次多项式,适合拟合简单的因素关系;式(2)为二次多项式,主要用来拟合有交互作用的因素关系。通过求解拟合方程获得加工参数最优解及其最佳组合,同时绘制响应曲面图,将拟合的方程运用图形技术显示出来,可凭借直接观察来选择试验设计中的因素最优水平及因素水平的交互作用。

针对热塑性复合材料自动铺放原位固结成型的特点,本文采用箱-线中心组合设计(Box-Behnken Design, BBD)响应曲面分析的试验设计方法,数据拟合采用二阶响应模型,分析铺放工艺参数及其耦合作用对成型构件力学性能的影响。

1.2 样品的制备

试验所用自动铺放平台如图 1 所示。在自动铺放过程中, 用热风枪提供铺层树脂熔融所需热量, 其最高加热温度为 600℃, 由于热塑性树脂基体对温度的敏感性, 铺放过程中需严格控制加热温度, 否则加热温度过高, 会增加树脂基体降解的风险, 而加热温度过低, 会降低铺放成型构件的层间结合强度。热压辊和冷压辊的压力由气缸提供, 最大压力为 1.6 MPa, 压辊压力的作用不仅使铺层紧密贴合, 适当的压力还可以有效降低铺层孔隙率, 减小残余应力, 避免成型构件翘曲变形。自动铺放成型构件的性能受铺层结晶度及结晶形态的影响较大, 而成型过程中铺层的冷却速度和冷却时间是聚合物结晶形式最重要的影响因素, 为研究加热温度及热压辊和冷压辊压力对成型构件性能的影响, 需控制铺放过程中铺层的冷却速率及冷却时间不变, 因此选择固定模具的加热温度为 100℃, 铺放速度为 0.3 m/min。加热温度为热风枪的热气温度。热压辊压力为压辊作用在黏合点处的压力, 冷压辊的压力为压辊作用在铺层冷却区域的压力。热气温度、热压辊压力及冷压辊压力三个工艺参数对成型构件力学性能的影响通过层间剪切强度、压缩强度及冲击强度来表征。

通过多组铺放试验来获得成型构件力学性能与铺放工艺参数之间的关系如图 2 所示。试验材料为连续玻璃纤维增强聚丙烯(GF/PP)预浸纱, 根据 GB 3357—1982^[16]测试标准制备的试样尺寸规格为 25 mm×6 mm×3 mm(长×宽×厚), 用于层间剪切强度测试; 根据 ASTM D6641M—09^[17]测试标准推荐尺寸制备压缩试样的尺寸规格为 140 mm×6 mm×3 mm, 用于压缩强度测试; 根据 GB/T 1451—1983^[18]测试标准推荐尺寸制备冲击试样的尺寸规格为 80 mm×10 mm×3 mm, 用于冲击强度

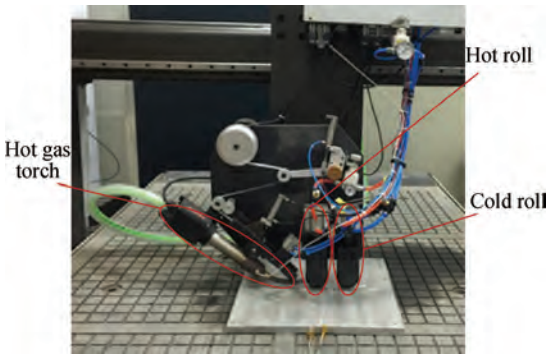


图 1 热塑性复合材料自动铺放平台

Fig. 1 Automated fiber placement(AFP) platform for thermoplastic composite

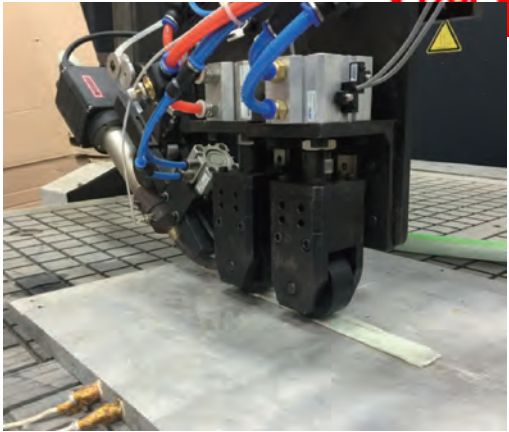


图 2 GF/PP 复合材料层合板自动铺放试验

Fig. 2 AFP experiment for GF/PP composite laminate

测试。

2 结果与讨论

2.1 单因素对 GF/PP 层合板强度的影响试验

首先进行单因素自动铺放试验, 采用一次一因子试验法, 即一次只改变一个加工参数, 另两个加工参数选择其中间值。分别以热气温度(300℃、320℃、340℃、380℃、400℃)、热压辊压力(0.1 MPa、0.2 MPa、0.3 MPa、0.4 MPa、0.5 MPa)、冷压辊压力(0.6 MPa、0.8 MPa、1.0 MPa、1.2 MPa、1.4 MPa)为单因素, 以层间剪切强度(Interlaminar Shear Strength, ILSS)为响应值, 考察各单因素对 GF/PP 复合材料铺放成型构件强度的影响, 结果如表 1 所示。

表 1 自动铺放成型 GF/PP 复合材料层合板单因素试验结果

Table 1 Single factor experimental results for GF/PP composite laminate made by automated fiber placement(AFP)		
Factors	Levels	Interlaminar shear strength/MPa
Hot gas temperature/℃	300	21. 28
	320	22. 61
	340	25. 67
	380	28. 01
	400	27. 59
Hot roll pressure/MPa	0. 1	24. 65
	0. 2	25. 78
	0. 3	26. 37
	0. 4	22. 89
	0. 5	20. 74
Cold roll pressure/MPa	0. 6	21. 63
	0. 8	22. 90
	1. 0	25. 79
	1. 2	25. 38
	1. 4	24. 63

2.1.1 热气温度与成型构件强度的关系

选择铺放速度为 0.3 m/min, 热压辊压力为 0.3 MPa, 冷压辊压力为 1.0 MPa, 热气温度为 300~400℃, 通过改变热气温度分析其对成型构件强度的影响。图 3 为热气温度与构件 ILSS 的关系。

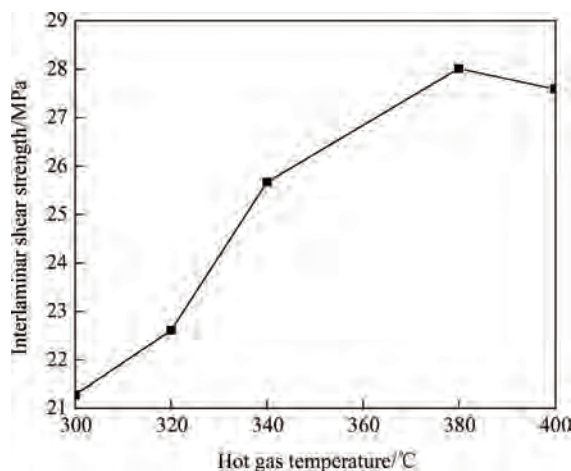


图 3 GF/PP 复合材料自动铺放成型热气温度与层间剪切强度(ILSS)的关系

Fig. 3 Relationship between hot gas temperature and Interlaminar Shear Strength(ILSS) during AFP for GF/PP composite

理论上在自动铺放过程中, 铺层被加热的温度达到树脂基体熔点即可, 但对于高分子来说, 其刚被加热到熔融温度时, 树脂基体因黏度太大而流动性能较差。下式为 PP 黏度 μ 与温度 T 的函数关系^[19-20]:

$$\mu = 2.6 \times 10^3 \exp\left(\frac{5600}{T}\right) \quad (3)$$

可以看出, 铺层被加热的温度越高, 基体树脂的黏度越低, 流动性能越好, 因此, 从图 3 也可以发现, 当热气温度低于 380℃ 时, 构件的 ILSS 随热气温度的升高而逐渐增大; 但当热气温度超过 380℃ 时, ILSS 随热气温度升高而不断降低, 这是由于热气温度过高使树脂基体发生了降解, 同时由于高温下树脂基体黏度较低, 流动性能比较好, 在压辊压力作用下被挤出, 造成铺层树脂减少, 产生贫胶现象, 降低成型构件的强度。

2.1.2 热压辊压力与成型构件强度的关系

选择铺放速度为 0.3 m/min, 热气温度为 340℃, 冷压辊压力为 1.0 MPa, 热压辊压力为 0.2~1.0 MPa, 通过改变热压辊压力分析其对成型构件强度的影响。图 4 为热压辊压力与构件 ILSS 的关系。可以看出, 当热压辊的压力从 0.1 MPa 增

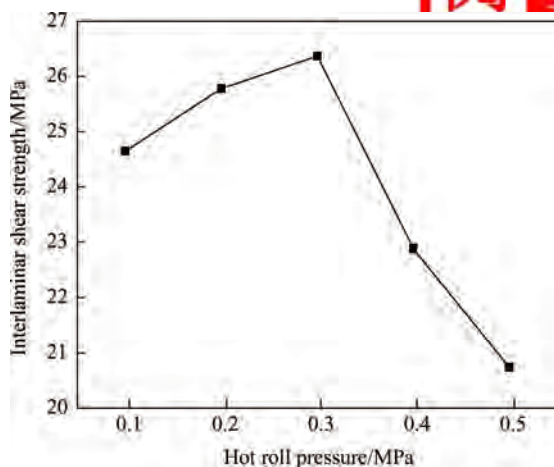


图 4 GF/PP 复合材料自动铺放成型热压辊压力与 ILSS 的关系

Fig. 4 Relationship between hot roll pressure and ILSS during AFP for GF/PP composite

大到 0.3 MPa 时, ILSS 从 24.65 MPa 升高到 26.37 MPa, 成型构件的强度升高并不明显, 而当热压辊压力继续增大时, 构件的强度降低趋势比较明显。这是由于热压辊下方为铺层黏合区域, 热压辊的压力保证铺层黏合在一起, 但此区域树脂基体流动性能较好, 热压辊的压力会将熔融状态下的树脂基体挤出, 降低构件的力学性能, 因此在铺放过程中, 热压辊的压力不宜过大。

2.1.3 冷压辊压力与成型构件强度的关系

选择铺放速度为 0.3 m/min, 热气温度为 340℃, 热压辊压力为 0.3 MPa, 冷压辊压力为 0.6~1.4 MPa, 通过改变冷压辊压力分析其对成型构件强度的影响。图 5 为冷压辊压力与构件 ILSS 的关系。可以看出, 当冷压辊的压力从 0.6 MPa 增大到 1.0 MPa 时, ILSS 从 21.63 MPa 升高到 25.79 MPa, 成型构件的强度升高趋势明显, 这是由于冷压辊的压力一方面迫使树脂基体流动, 增加基体对增强纤维的浸润度, 另一方面驱除增强纤维间存在的空气, 降低成型构件的孔隙率。而当冷压辊压力从 1.0 MPa 继续增大时, 构件的强度略有降低趋势。

2.2 多因素对 GF/PP 层合板强度的影响试验

2.1 节分析过程是基于一次一因子试验法, 但在实际铺放过程中, 多个加工参数协同作用会对成型构件性能产生交互影响, 因此需探寻铺放工艺参数最佳组合, 实现铺放成型构件性能最优。

采用 BBD 响应曲面分析的试验设计方法优化铺放工艺参数, 数据拟合采用二阶响应模型, 分析

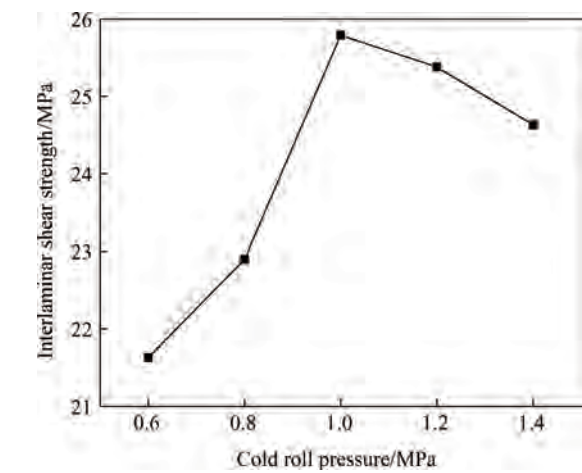


图 5 GF/PP 复合材料自动铺放成型冷压辊压力与 ILSS 的关系
Fig. 5 Relationship between cold roll pressure and ILSS during AFP for GF/PP composite

各工艺参数及其耦合作用对成型构件力学性能的影响。根据单因素试验结果，采用三因素三水平的试验方法，试验因素与水平设计见表 2。热气温度分别选取 360℃、380℃、400℃三个水平，热压辊压力分别选取 0.2 MPa、0.3 MPa、0.4 MPa 三个水平，冷压辊压力分别选取 0.8 MPa、1.0 MPa、1.2 MPa 三个水平。铺放速度为 0.3 m/min，模具加热温度为 100℃。

对热气温度 T_{hot} 、热压辊压力 P_{hot} 和冷压辊压力 P_{c} 作如下变换：

$$A = (T_{\text{hot}} - 380)/20$$

表 2 自动铺放成型 GF/PP 复合材料层合板试验因素与水平设计

Table 2 Processing factors and design levels for GF/PP composite laminate made by AFP

Factors	Levels		
	−1	0	1
A/℃	360	380	400
B/MPa	0.2	0.3	0.4
C/MPa	0.8	1.0	1.2

Notes: A—Temperature of the hot gas; B—Pressure of the hot roll; C—Pressure of the cold roll.

$$B = (P_{\text{hot}} - 0.3)/0.1 \tag{5}$$

$$C = (P_{\text{c}} - 1)/0.2 \tag{6}$$

试验结果如表 3 所示，水平值的标定分别采用 ILSS、压缩强度和冲击强度。通过 Design Expert 8 分析软件，对试验所得数据进行回归分析如表 4 所示。

由表 4 可得到回归方程：

$$X = 27.298 + A - 0.46B + 0.72C - 0.57AB + 0.11AC - 0.48BC - 3.27A^2 - 1.49B^2 - 1.23C^2 \tag{7}$$

$$Y = 92.43 + 1.02A - 1.51B + 0.8C + 0.025AB + 0.49AC - 0.12BC - 11.48A^2 - 1.61B^2 - 1.52C^2 \tag{8}$$

$$Z = 2.01 + 0.032A - 0.096B + 0.041C + 0.033AB - 0.013AC - 0.22A^2 - 0.1B^2 - 0.044C^2 \tag{9}$$

回归方程中，通过概率 P 来判定各变量对响应

表 3 自动铺放成型 GF/PP 复合材料层合板试验响应面设计方案及结果

Table 3 Response surface program and the result for GF/PP composite laminate made by AFP

No.	A	B	C	Interlaminar shear strength X/MPa	Compress strength Y/MPa	Impact strength Z/(kJ·cm ⁻²)
1	−1	1	0	22.67	81.46	1.52
2	0	−1	−1	24.71	94.78	1.93
3	−1	0	−1	23.16	82.65	1.71
4	0	0	0	28.91	97.19	2.05
5	0	1	1	26.71	93.13	1.85
6	−1	−1	0	23.41	84.73	1.81
7	−1	0	1	23.89	83.71	1.82
8	0	0	0	28.92	97.21	2.03
9	1	0	−1	24.72	83.71	1.76
10	1	1	0	23.75	83.54	1.69
11	0	0	0	28.90	97.20	2.04
12	1	−1	0	26.78	86.71	1.85
13	0	1	−1	25.72	92.19	1.77
14	1	0	1	25.87	86.72	1.82
15	0	0	0	28.91	97.21	2.04
16	0	−1	1	27.61	96.18	2.01
17	0	0	0	28.92	97.22	2.03

表 4 GF/PP 复合材料自动铺放试验回归方程系数及显著性检验

Table 4 Regression equation coefficient and the significance test for GF/PP composite made by AFP

Model item	X		Y		Z	
	Coefficient	P	Coefficient	P	Coefficient	P
Model	—	0.0001	—	<0.0001	—	<0.0001
Constant	27.98	—	92.43	—	2.01	—
A	1.0	0.0021	1.02	<0.0001	0.032	0.0014
B	-0.46	0.0136	-1.51	0.0051	-0.096	0.0201
C	0.72	0.0062	0.8	0.0030	0.041	0.0044
AB	-0.57	0.0096	0.025	0.0085	0.033	0.0056
AC	0.11	0.0073	0.49	0.0065	-0.013	0.0041
BC	-0.48	0.0015	-0.12	0.0039	0	0.0031
A ²	-3.27	<0.0001	-11.48	<0.0001	-0.22	<0.0001
B ²	-1.49	0.0014	-1.61	<0.0001	-0.1	0.0001
C ²	-1.23	0.0038	-1.52	<0.0001	-0.044	0.0015
Std. dev	0.60		0.25		0.028	
Mean	26.09		90.33		1.87	
CV/%	2.29		0.28		1.52	
R ²	0.9706		0.9993		0.9851	
Adj R ²	0.9528		0.9984		0.9660	
Pred R ²	0.9398		0.9885		0.7752	
Adeq precisor	13.371		80.053		22.198	

Notes: P—Probability; CV—Variable coefficient; R²—Determination coefficient.

值影响的显著性,当 $P < 0.0001$ 时为高度显著,当 $0.0001 \leq P < 0.05$ 时为显著,当 $P \geq 0.05$ 时为不显著。从表4中可以看出,自动铺放成型构件的ILSS、压缩强度及冲击强度测试结果的响应面二次模型的 P 值均不大于0.0001,说明模型均较显著;当决定系数 R^2 的校正值与 R^2 的预测值相差小于0.2时,说明模型的拟合程度较好,本试验模型中 R^2 的校正值与 R^2 的预测值之差均不到0.2,表明力学性能测试结果的响应面二次模型拟合度较好;信噪比反映模型的识别率,当其值大于4时,表明模型辨识度较好,本试验模型中的信噪比分别为13.371、80.053、22.198,均远大于4,满足要求;变异系数用来衡量每个平均值的偏离情况,其为标准差与平均值的比值,变异系数越小说明重复性越好^[21],模型中的变异系数分别为2.29%、0.28%、1.52%,均在可接受范围内。因此,该响应面模型是合适的,可以用此模型分析自动铺放过程中工艺参数对力学性能的影响。

由表4中因素的一次项(A、B、C)及交互项(AB、AC、BC)对响应的影响都是显著的可以看出,成型构件力学性能模型不能用简单的线性方程描述,需考虑交互项的影响,且各因素对响应的影响从大到小依次为:加热温度、热压辊压力、冷压辊压力。

3 铺放工艺参数优化

3.1 热气温度与热压辊压力耦合对 GF/PP 层合板力学性能的影响

热塑性复合材料自动铺放过程中,加热目的是使复合材料树脂基体熔融,在压辊压力作用下铺层融为一体。图6为热气温度与热压辊压力耦合对成型构件ILSS的影响。可以看出,在较低温度下,构件力学性能较差。由式(3)可知,在较低的温度下基体树脂的黏度较大,因此分子链扩散程度较低,增大热压辊的压力也很难提高构件力学性能。当热气温度不断升高,热塑性基体

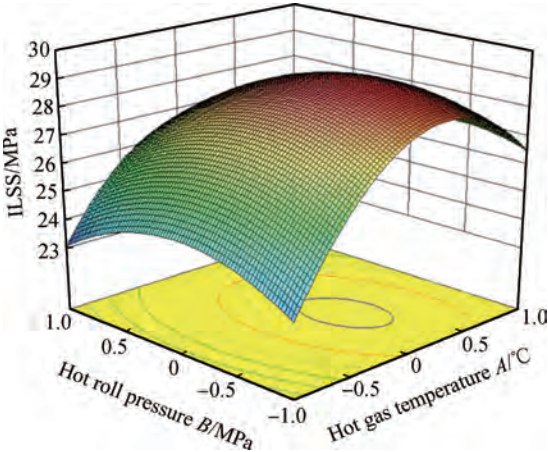


图6 热气温度与热压辊压力耦合对 GF/PP 层合板 ILSS 的影响
Fig. 6 Interaction effect of hot gas temperature and hot roll pressure with different values on ILSS of GF/PP laminate

的黏度逐渐降低，树脂流动性能变好，从而使基体与纤维有良好的界面结合，提高构件的力学性能。但过高的加热温度会使聚合物基体发生降解。当选择合适的加热温度时，随着热压辊的压力增大，构件的力学性能升高并不明显甚至降低。这是由于在高温下，铺层树脂基体流动性能较好，热压辊较大的压力会将熔融状态下的树脂基体挤出，产生贫胶现象，因此会降低构件的力学性能。由图 6 可以得出，热气温度在 380~390℃、热压辊压力在 0.2~0.3 MPa 时，构件力学性能最佳。

3.2 热气温度与冷压辊压力耦合对 GF/PP 层合板力学性能的影响

在自动铺放过程中，树脂基体的结晶发生在冷压辊下方，在这个区域铺层将完成最终原位固结成型，因此冷压辊压力是决定成型构件层间紧密接触程度的关键因素。图 7 为热气温度与冷压辊压力耦合对成型构件 ILSS 的影响。可以看出，在加热温度适宜的情况下，随着冷压辊压力的增大，成型构件的力学性能逐渐增大。这是由于增加压辊压力，一方面可以迫使树脂基体流动，提高基体的浸渍性能，增加基体对增强纤维的浸润度；另一方面驱除融入铺层的空气，降低铺层的孔隙率，因此提高成型后构件的力学性能。但冷压辊压力过大时，易使玻璃纤维弯曲、分散并造成纤维方向的变化，同时容易形成富树脂区，从而影响最终成型构件的力学性能。由图 7 可以得出，热气温度在 380~390℃、冷压辊压力在 1.0~1.1 MPa 时，构件力学性能最佳。

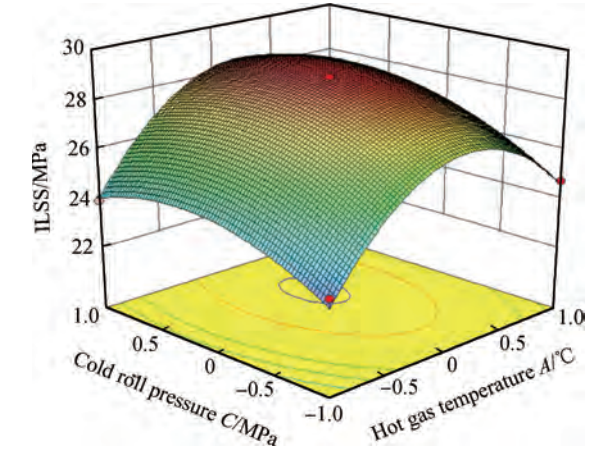


图 7 热气温度与冷压辊压力耦合对 GF/PP 层合板 ILSS 的影响
Fig. 7 Interaction effect of hot gas temperature and cold roll pressure with different values on ILSS of GF/PP laminate

3.3 热压辊压力及冷压辊压力耦合对 GF/PP 层合板力学性能的影响

图 8 为热压辊压力与冷压辊压力耦合对成型构件力学性能的影响。可以看出，随着热压辊压力的增大，成型构件的力学性能升高并不明显，但当热压辊压力大于 0.4 MPa 时，构件的力学性能降低较明显。而在热压辊压力适宜的情况下，随着冷压辊压力的增大，构件的力学性能也逐渐增大。可以得出，当热压辊压力在 0.2~0.4 MPa、冷压辊压力在 1.0~1.1 MPa 时，构件力学性能最佳。

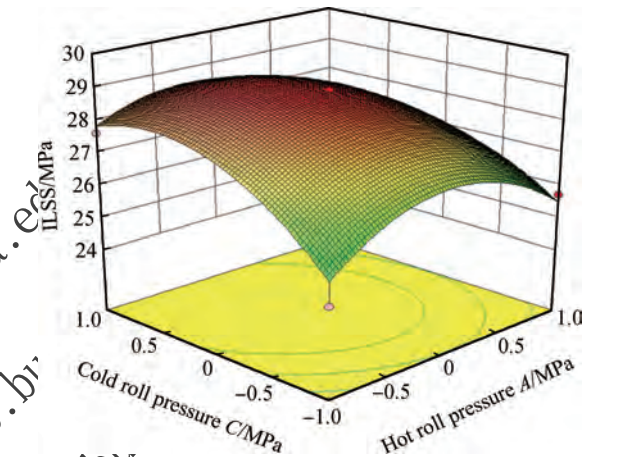


图 8 热压辊压力与冷压辊压力耦合对 GF/PP 层合板 ILSS 的影响
Fig. 8 Interaction effect of hot roll pressure and cold roll pressure with different values on ILSS of GF/PP laminate

3.4 GF/PP 层合板加工参数优化

通过上述分析，结合式(7)~(9)二次回归函数模型，当层间剪切强度(X)、压缩强度(Y)及冲击强度(Z)取最大值时，即二次回归函数的极值点，通过对函数中各变量求偏导数，计算出 X、Y、Z 最大时 A、B、C 的值，并结合式(4)、式(5)和式(6)变换公式，得到最优工艺参数组合：热气温度为 385℃、热压辊压力为 0.3 MPa、冷压辊压力为 1.1 MPa，此时模型预测的力学性能理论最大值分别为：ILSS 为 28.09 MPa、压缩强度为 92.05 MPa、冲击强度为 2.01 kJ/cm²。采用最优工艺参数进行自动铺放试验，图 9 为自动铺放成型的尺寸为 400 mm×12.7 mm×3 mm 的平板构件。

通过对平板试样力学性能测试，其实际 ILSS 为 28.13 MPa，压缩强度为 90.64 MPa，冲击强度为 1.96 kJ/cm²。可以看出，成型构件的力学性能实际测定值与理论预测值相当，也证明了二次多项式回归模型的正确性，对热塑性复合材料自动铺放



图9 自动铺放成型 GF/PP 复合材料平板构件

Fig.9 GF/PP composite flat component made by AFP

成型具有实际参考价值。

4 结 论

(1) 采用单因子试验法研究铺放工艺参数对玻璃纤维增强聚丙烯(GF/PP)复合材料层合板成型构件力学性能的影响,初步得出构件层间剪切强度随着热气温度的升高而逐渐增大,当热气温度为 380°C 时,层间剪切强度达到最大值;当热气温度超过 380°C 时,随温度继续升高,层间剪切强度略有下降;当热压辊压力从 0.1 MPa 增大到 0.3 MPa 时,层间剪切强度从 24.65 MPa 升高到 26.37 MPa ,成型构件的强度升高并不明显,而当热压辊压力继续增大时,构件的强度降低趋势比较明显;随着冷压辊压力的增大,成型构件的强度升高趋势明显,当冷压辊的压力为 1.0 MPa 时,层间剪切强度取得最大值,为 25.79 MPa 。当冷压辊压力从 1.0 MPa 继续增大时,构件的强度略有降低。

(2) 利用响应曲面法研究铺放工艺参数的耦合对 GF/PP 层合板成型构件性能的影响并优化铺放工艺参数。优化结果表明,当热气温度为 385°C 、热压辊压力为 0.3 MPa 、冷压辊压力为 1.1 MPa 时,自动铺放成型构件的力学性能最高,其实测值:层间剪切强度为 28.13 MPa ,压缩强度为 90.64 MPa ,冲击强度为 1.96 kJ/cm^2 。同时验证了本文建立的二次多项式回归模型的正确性,对热塑性复合材料自动铺放成型具有实际参考价值。

参考文献:

[1] VAIDYA U, 李进松, 管佳明. 热塑性复合材料在航空航天

中的应用[J]. 航空制造技术, 2015(14): 69-71.

VAIDYA U, LI J S, GUAN J M. Thermoplastic composites for aerospace applications[J]. Aeronautical Manufacturing Technology, 2015(14): 69-71 (in Chinese).

[2] 张增焕, 刘红兵. 航空领域热塑性纤维复合材料焊接技术发展研究[J]. 航空制造技术, 2015(14): 72-75.

ZHANG Z H, LIU H B. Research on the development of welding technology of fiber reinforced thermoplastics in the aviation field[J]. Aeronautical Manufacturing Technology, 2015(14): 72-75 (in Chinese).

[3] 见雪珍, 杨洋, 袁协尧, 等. 商用客机连续纤维增强热塑性复合材料的现状及其发展趋势[J]. 上海塑料, 2015(2): 17-22.

JIAN X Z, YANG Y, YUAN X Y, et al. Research on the development of welding technology of fiber reinforced thermoplastics in the aviation field[J]. Shanghai Plastics, 2015(2): 17-22 (in Chinese).

[4] 宋清华, 肖军, 文立伟, 等. 玻璃纤维增强热塑性塑料在航空航天领域中的应用[J]. 玻璃纤维, 2012(6): 40-43.

SONG Q H, XIAO J, WEN L W, et al. Applications of glass fiber reinforced thermoplastics in aerospace sector[J]. Fiber Glass, 2012(6): 40-43 (in Chinese).

[5] KHAN H A, NIGAR M, CHAUDHRY I A. Tensile behavior of unidirectional carbon reinforced composites for aerospace structures under varying strain rates[J]. Applied Mechanics and Materials, 2015, 798: 357-361.

[6] 邓杰, 李辅安, 刘建超. 玻璃纤维增强 PEEK 复合材料成型工艺研究[J]. 高科技纤维与应用, 2004, 29(3): 28-31.

DENG J, LI F A, LIU J C. Study of the processing conditions of glass fibre reinforced PEEK composites[J]. Hi-Tech Fiber & Application, 2004, 29(3): 28-31 (in Chinese).

[7] MANSON J A. Autoclave processing of PEEK/carbon fiber composites[J]. Journal of Thermoplastic Composite Materials, 1989, 2(1): 34-39.

[8] 吴靖. 长纤维增强热塑性复合材料的研究进展[J]. 化工进展, 1995(2): 1-4.

WU J. Research advanced in long fiber reinforced thermoplastic composites[J]. Chemical Industry and Engineering Progress, 1995(2): 1-4 (in Chinese).

[9] AUGUST Z, OSTRANDER G, MICHASIOW J, et al. Recent developments in automated fiber placement of thermoplastic composites[J]. Sample Journal, 2014, 50(2): 30-35.

[10] JAMES D L, BLACK W Z. Experimental analysis and process window development for continuous filament-wound APC-2[J]. Journal of Thermoplastic Composite Materials, 1997, 10(3): 254-276.

[11] HEIDER D, PIOVOSO M J, GILLESPIE J W. A neural network model-based open-loop optimization for the automated thermoplastic composite tow-placement system[J].

Composites Part A: Applied Science and Manufacturing, 2003, 34(8): 791-799.

[12] 李玥华. 热塑性预浸丝变角度铺放及其轨迹规划的研究[D]. 哈尔滨: 哈尔滨工业大学, 2013.

LI Y H. Research on thermoplastic towpreg variable angle placement and trajectory planning [D]. Harbin: Harbin Institute of Technology, 2013 (in Chinese).

[13] 宋清华, 肖军, 文立伟, 等. 热塑性复合材料自动纤维铺放装备技术[J]. 复合材料学报, 2016, 33(6): 1214-1222.

SONG Q H, XIAO J, WEN L W, et al. Automated fiber placement system technology for thermoplastic composites [J]. Acta Materiae Compositae Sinica, 2016, 33(6): 1214-1222 (in Chinese).

[14] 孙成. 复合材料翼梁自动铺丝技术研究[D]. 南京: 南京航空航天大学, 2013.

SUN C. Research on automated fiber placement technology of composite wing spar [D]. Nanjing: Nanjing University of Aeronautics and Astronautics, 2013 (in Chinese).

[15] DIZED T, SHIRINZADEH B. Robotic fiber placement process analysis and optimization using response surface method[J]. The Internation Journal of Advanced Manufacturing Technology, 2011, 55(1-4): 393-404.

[16] 中国国家标准化管理委员会. 单向纤维增强塑料层间剪切强度试验方法: GB 3357—1982[S]. 北京: 中国标准出版社, 1983.

Standard Administration of the People's Republic of China. Test method for the shear strength of unidirectional fiber reinforced plastics: GB 3357—1982[S]. Beijing: China Standards Press, 1983 (in Chinese).

[17] American Society for Testing and Material. Text method for determining the compressive properties of polymer matrix composite materials using the combined loading compression (CLC) test fixture: ASTM D6641M—09[S]. Philadelphia: ASTM International, 2010.

[18] 中国国家标准化管理委员会. 玻璃纤维增强塑料筒支梁式冲击韧性试验方法: GB/T 1451—1983[S]. 北京: 中国标准出版社, 1983.

Standard Administration of the People's Republic of China. Test method for the charpy impact resistance of glass fiber-reinforced plastics: GB/T 1451—1983 [S]. Beijing: China Standards Press, 1983 (in Chinese).

[19] YEF Y, KLINKMULLER V, FRIEDRICH K. Impregnation and consolidation in composites made of GF/PP powder impregnated bundles[J]. Journal of Thermoplastic Composite Materials, 1992, 5(1): 32-48.

[20] 宋清华, 肖军, 文立伟, 等. 模压工艺对玻璃纤维增强聚丙烯复合材料层合板力学性能的影响[J]. 复合材料学报, 2016, 33(12): 342-350.

SONG Q H, XIAO J, WEN L W, et al. Influence of molding press on mechanical properties of glass fiber reinforced polypropylene composite [J]. Acta Materiae Compositae Sinica, 2016, 33(12): 342-350 (in Chinese).

复合材料层板冲击后压缩强度经验预测公式

黄晓¹, 王进², 韩涛², 关志东^{*1}, 黎增山¹, 孙伟¹

(1. 北京航空航天大学 航空科学与工程学院, 北京 100191; 2. 沈阳飞机设计研究所, 沈阳 110035)

摘要: 复合材料被广泛应用于飞机结构中, 其损伤容限性能是飞行器设计的重要指标。提出了一种基于冲击能量预测复合材料层板受冲击后剩余压缩强度的经验预测公式, 并通过试验方法分析了剩余强度的影响因素, 确定了经验公式形式与参数, 对经验公式预测结果进行了验证。经过一定量的试验验证, 本文所提出的经验预测方法的预测结果与试验结果吻合良好, 研究结果表明, 该方法是一种简便迅速的剩余强度工程预测方法。试验结果表明: 剩余强度与冲击能量的关系适合采用分段幂函数进行拟合; 冲击能量、层板厚度、铺层比例和韧性对复合材料层板冲击后压缩强度有较明显的影响, 而冲头直径对剩余强度的影响不显著。

关键词: 复合材料层板; 低速冲击; 压缩强度; 经验公式; 试验研究

中图分类号: TB332 **文献标志码:** A **文章编号:** 1000-3851(2018)05-1158-08

An empirical prediction formula for compressive strength of composite laminates after impact

HUANG Xiao¹, WANG Jin², HAN Tao², GUAN Zhidong^{*1}, Zengshan¹, SUN Wei¹

(1. School of Aeronautic Science and Engineering, Beihang University, Beijing 100191, China;

2. Shenyang Aircraft Design and Research Institute, Shenyang 110035, China)

Abstract: Composites are widely used in the aircraft structure and its damage tolerance property is an important index of aircraft design. An empirical prediction formula for compressive strength of composite laminate after impact based on energy was formulated. With experimental studies, influence factors for compressive strength were analyzed to determine the forms and parameters of the empirical formula, and the predicted results were compared with experimental data as well. The predicted results of the empirical method accord well with sufficient experimental data by general verification. The results indicate that it is a convenient and efficient engineering prediction method for compressive strength after impact. In addition, the experimental results indicate that the relationships between compressive strength and impact energy are suitable for piecewise power function fitting. Impact energy, thickness of laminate, ply proportion and material tenacity have obvious effect on compressive strength of composite laminate after impact, while the diameter of impactor has no significant effect.

Keywords: composite laminates; low velocity impact; compressive strength; empirical formulas; experimental study

复合材料层合板具有比强度和比刚度高、抗疲劳性能好等特点, 因此在现代飞机结构中得到了广泛的应用。复合材料结构最严重的损伤形式是外来物冲击损伤, 且低速冲击损伤是飞行器结构常见损伤, 如冰雹冲击、工具坠落等。复合材料层合板结

构受到面外冲击损伤后, 可产生基体开裂、层间分层甚至纤维断裂, 使结构的承载能力大幅下降, 严重威胁结构安全^[1]。因此, 有必要对不同冲击条件下复合材料层板的剩余强度进行预测, 进而指导飞行器设计与使用。

收稿日期: 2017-04-26; 录用日期: 2017-07-07; 网络出版时间: 2017-07-13 07:06

网络出版地址: <https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20170713.001>

通讯作者: 关志东, 博士, 教授, 博士生导师, 研究方向为损伤容限设计、复合材料结构设计 E-mail: 07343@buaa.edu.cn

引用格式: 黄晓, 王进, 韩涛, 等. 复合材料层板冲击后压缩强度经验预测公式[J]. 复合材料学报, 2018, 35(5): 1158-1165.

HUANG Xiao, WANG Jin, HAN Tao, et al. An empirical prediction formula for compressive strength of composite laminates after impact[J]. Acta Materiae Compositae Sinica, 2018, 35(5): 1158-1165 (in Chinese).

目前，针对复合材料层板冲击后剩余压缩强度的研究方法主要分为试验和数值模拟。不少学者^[2-6]通过试验研究了冲击能量与剩余强度的关系，针对冲击后压缩性能，大多学者^[7-10]认为冲击后内部分层损伤扩展是层板压缩破坏的主要成因，但杨宇等^[11]通过对含损伤复合材料的压缩过程进行试验观测，得出了层合板压缩破坏的主要原因是纤维断裂而非分层扩展的结论。在理论研究方面，童谷生等^[12]和燕瑛等^[13]分别采用开孔等效模型和软化夹杂模型来预测复合材料层板冲击后剩余强度；崔海坡等^[14]提出了一种层合板低速冲击与冲击后压缩过程全程有限元仿真方法。试验着重于研究破坏模式、破坏过程及对新材料性能的测试，往往费用较高，耗时较长；理论研究通常对损伤予以简化并进行理论计算，数值模拟则对边界条件、损伤准则及所选参数敏感，对研究人员要求较高。

在实际工程应用中，亟需一种简便迅速的剩余强度工程预测方法。Horton 等^[2]和 Hosur 等^[3]分别提出了预测复合材料层板剩余强度的经验预测公式。但是 Horton 的经验公式对复合材料冲击的拐点性质和能量较小对应的无损段没有予以考虑，导致其在冲击能量较小时预测结果偏差很大；Hosur 的经验公式所需参数多且难以确定，因此应用范围较小。

本文针对上述缺点，提出了一种基于冲击能量预测复合材料层板剩余压缩强度的经验公式。该经验公式物理意义和使用范围明确，能够在已知冲击能量和部分材料结构参数的条件下，快速预测复合材料层板的剩余压缩强度，并通过了一定的试验验证。

1 经验公式理论背景

本研究认为剩余强度与冲击能量、冲头尺寸、层板材料韧性、铺层比例、层板厚度等参数相关，据此提出经验公式：

$$\sigma_f = f(\sigma_0, W, L, T, G, E, E_{ic})$$
(1)

式中： σ_f 是含有冲击损伤层板的压缩强度； σ_0 是无损层板的压缩强度； W 是冲击器的尺寸参数； L 是铺层参数； T 是层板厚度参数； G 是材料韧性参数； E 和 E_{ic} 分别表示冲击能量和损伤起始冲击能量。

Kan 等^[15]认为在同样冲击能量水平下，层板中 0 度铺层比例越大则强度损失越大；Amaro 等^[16]的试验结果表明，引起同样深度的凹坑所需

的冲击能量受冲头尺寸的影响，冲头尺寸越大，造成同样深度的凹坑需要更大冲击能量；Mouritz 等^[17]的研究表明，增大层板材料层间韧性能显著抑制分层损伤；上述冲头直径和材料韧性对冲击损伤的影响可能进一步影响层板受冲击后的压缩过程，从而影响其剩余强度；另外通常随着能量的增加，冲击后剩余压缩强度的下降率呈现减小趋势；且在同样能量下，随着层板厚度的增加，剩余强度会有所增大。根据以上分析，提出经验公式基本形式：

$$\sigma_f = \sigma_0 / [1 + p_1 W_1 L_1 T_1 G_1 (E - E_{ic})^{T_2 G_2}]$$
(2)

式中， p_1 是冲击能量与强度比例系数，其余参数含义与式(1)一致，数字下标仅为了区分多次出现的参数，则有

$$W_i = f(d_w)$$
(3)

$$L_i = f(E_x/E_1)$$
(4)

$$T_i = f(G_{ic})_{(i=1, 2)}$$
(5)

$$G_i = f(G_{ic})_{(i=1, 2)}$$
(6)

式中： d_w 为冲头直径； E_x 为层板在加载方向的杨氏模量； E_1 为复合材料的纵向杨氏模量； t 为层板厚度； G_{ic} 为材料 I 型层间断裂韧度。且考虑到冲击能量-剩余强度曲线的拐点性质，经验公式的具体表达式是分为拐点前后的分段形式，这一点将在第 3 节予以具体说明。

2 试验材料及方法

2.1 试验材料

试验对象为符合 ASTM D7136/7137^[18-19]（复合材料层压板落锤冲击损伤阻抗和剩余压缩强度标准试验方法）尺寸要求的复合材料层板，试样尺寸为 150 mm×100 mm。为对经验公式涉及参数进行进一步分析和拟合验证，选取如表 1 所示的复合材料层板试验参数矩阵。

2.2 试验方法

通过 FC 落锤式冲击试验机^[20]并参照 ASTM D7136^[18]试验标准进行冲击试验，冲击试验机系统如图 1 所示。试验时将试验件放置于冲击支持夹具中，四点简支固定，对试验件中心进行冲击。根据冲击能量合理选择重锤质量，采用半球形钢制冲头。正式试验前，通过标定消除摩擦等因素的影响，根据冲击能量要求确定重锤提升高度，并防止二次冲击。冲击后立即用精度为 0.01 的百分表测量试验件表面的凹坑深度，并采用 PAC 公司 UPK-

表 1 复合材料层板试验参数

Table 1 Testing parameters of composite laminates

Group	Material system	Thickness/mm	Stacking sequence	Ply propotion 0°/±45°/90°	Impactor diameter/mm
A1	T300/QY8911	4.2	[45/-45/0/-45/0/45/0/45/90/45/-45/0/45/-45/90/0] _s	30/60/10	12.7
B1	T300/5228A	3	[45/0/-45/90/-45/0/45/90/45/90/-45/0] _s	25/50/25	12.7/16/25
B2		4	[45/0/-45/90/-45/90/45/0] _{2s}	25/50/25	16
B3		5	[(45/0/-45/90/-45/0/45/90) _s /-45/90/45/0] _s	25/50/25	16
B4		6	[45/0/-45/90/-45/0/45/90/45/90/-45/0] _{2s}	25/50/25	16
B5		7	[(45/0/-45/90/-45/0/45/90/-45/0/45/90) _s /45/90/-45/0] _s	25/50/25	16
B6		3.375	[45/0/-45/90/-45/0/2/45/90/2/45/0/90/-45] _s	30/40/30	16
B7		5	[45/0/-45/90/0/-45/0/2/45/0] _{2s}	50/40/10	16
C1	T300/BA9916	4	[45/0/-45/90] _{4s}	25/50/25	16
C2		6	[45/0/-45/90] _{6s}	25/50/25	16
D1	T800/BA9916	3.08	[45/0/-45/90] _{2s}	25/50/25	16
D2		4.62	[45/0/-45/90] _{3s}	25/50/25	12.7/16/25
E1	X850	4.56	[45/0/-45/90] _{3s}	25/50/25	16

T48-HS 水浸超声 C 扫描无损检测设备对试验件内部分层损伤进行检测。

冲击后压缩试验参照 ASTM D7137^[19] 试验标准进行, 压缩夹具如图 2 所示。冲击后压缩试验在 Instron 8802 型电液伺服试验机上进行, 在压缩过程中保证试验件不发生屈曲。

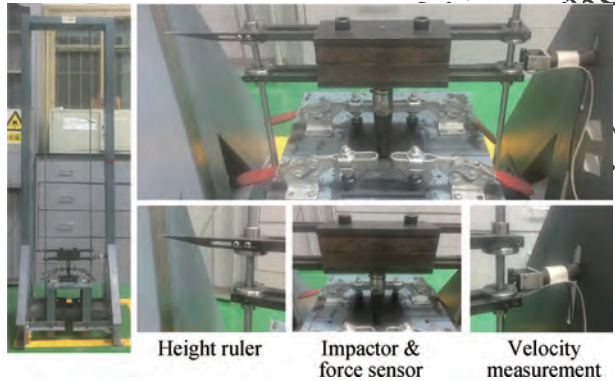


图 1 FC 落锤式冲击试验机
Fig. 1 FC impact testing machine

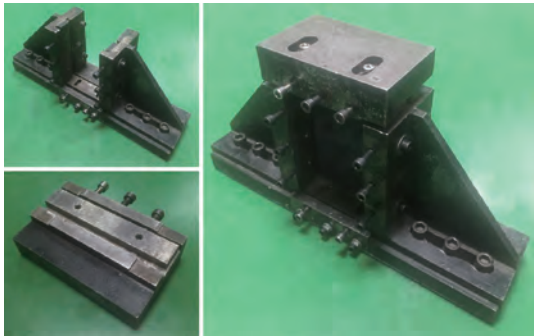


图 2 冲击后压缩试验夹具
Fig. 2 Compress after impact testing fixture

3 经验公式形式与参数确定

3.1 经验公式基本形式

图 3 为 A1 组试件凹坑深度随冲击能量的变化关系。可以看出, 凹坑深度随冲击能量的变化曲线存在一个明显的拐点, 与文献[4]结论吻合。A1 组拐点对应能量约为 23 J, 图 4 为 A1 组复合材料层板的冲击能量-剩余压缩强度曲线, 同样存在拐点, 且对应冲击能量基本一致。因此经验公式应对拐点前后分别讨论。

定义组合参数 Z , 得

$$Z = p_1 W_1 L_1 T_1 G_1 (E - E_{ic})^{T_2 G_2} \tag{7}$$

由式(2)可知:

$$Z = \sigma_0 / \sigma_f - 1 \tag{8}$$

定义 $\Delta E = (E - E_{ic})$, 称为损伤冲击能量。图

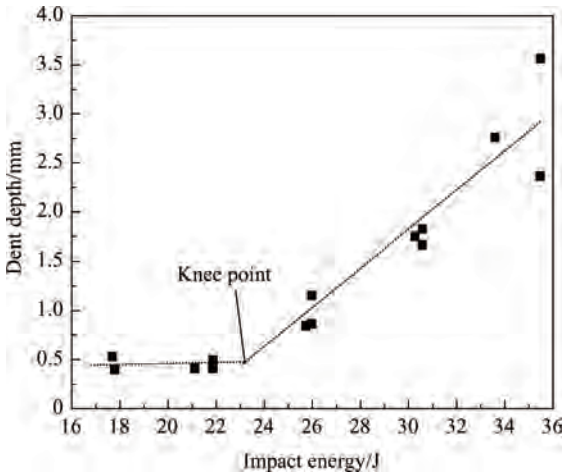


图 3 A1 组复合材料层板试验件凹坑深度-冲击能量关系
Fig. 3 Relationships between dent depth and impact energy of A1 composite laminates specimens

5 是 A1 组试验件 $Z-\Delta E$ 关系采用不同函数形式的拟合优度，图 6 为其中采用分段幂函数的拟合情况。可以看出，分段一次函数和分段幂函数拟合效果最优，二次函数和三次函数其次，但仅有幂函数始终满足 $\Delta E = 0$ 时无强度下降的边界条件。综合考量拟合效果和边界条件，认为采用分段幂函数作为经验公式的基本形式最合理。

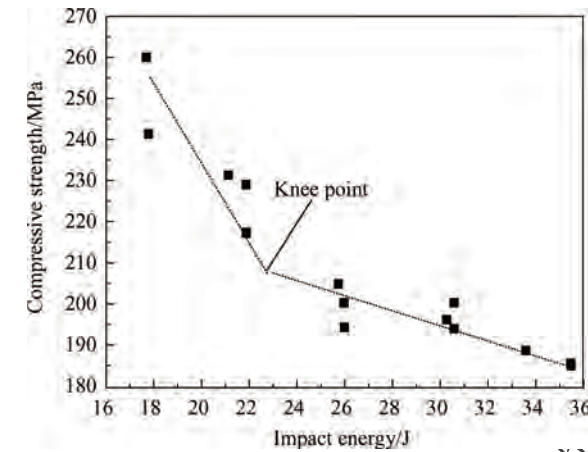


图 4 A1 组复合材料层板剩余压缩强度-冲击能量关系
Fig. 4 Relationships between compressive strength and impact energy of A1 composite laminates specimens

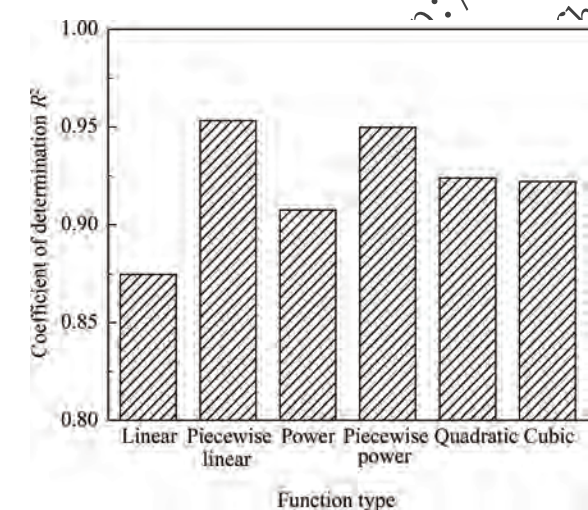


图 5 A1 组复合材料层板 $Z-\Delta E$ 关系曲线拟合优度
Fig. 5 Goodness of fit for relationships between Z and ΔE of A1 composite laminates specimens

3.2 冲头直径对复合材料层板压缩强度的影响

图 7 是两种材料体系的复合材料层板各自在相同冲击能量下，分别用直径 12.7 mm、16 mm、25.4 mm 的半球形冲头进行冲击后的平均剩余压缩强度试验结果。可以看出，在此常用的冲头直径变化范围内，复合材料层板剩余压缩强度变化不明显。

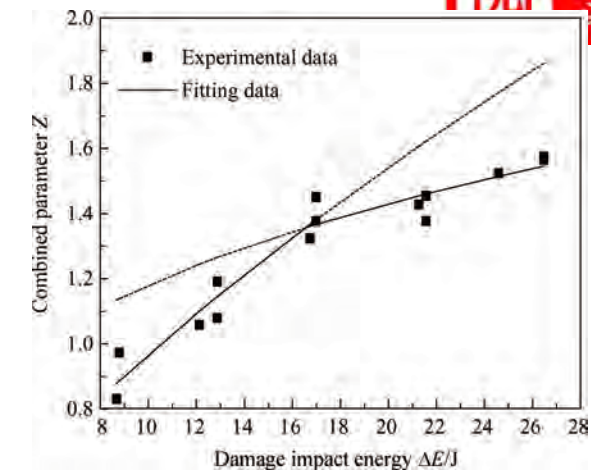


图 6 A1 组复合材料层板试验件 $Z-\Delta E$ 分段幂函数拟合
Fig. 6 Piecewise power function fitting for relationships between Z and ΔE of A1 composite laminates specimens

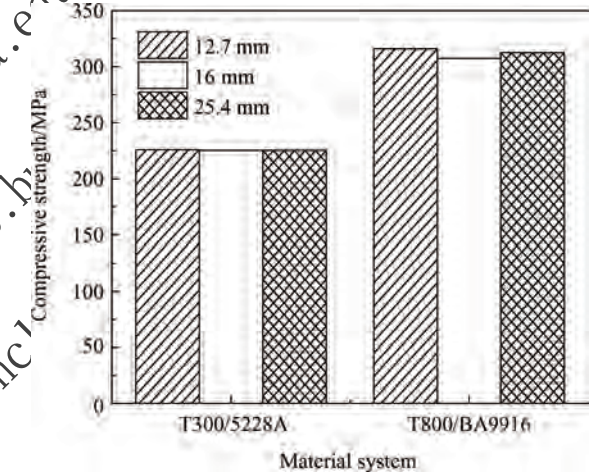


图 7 冲头直径对复合材料层板剩余压缩强度的影响
Fig. 7 Influence of impactor diameter for compressive strength of composite laminates specimens

究其原因，冲头直径的增大使层板更易发生分层损伤而更难产生纤维断裂，两者的变化对剩余强度的作用部分相抵，可以认为在常见冲击器尺寸范围内，剩余压缩强度与冲击器尺寸基本无关。因此 $W_1=1$ 。

3.3 层板厚度对复合材料层板压缩强度的影响

B1~B5 组试验件材料体系和铺层比例均相同，仅层板厚度有所不同。从而可进一步将式(7)简化为

$$Z = a_1 T_1 (E - E_{ic})^{a_2 T_2} \tag{9}$$

式中， a_1 和 a_2 均为常数：

$$a_1 = p_1 L_1 G_1 \tag{10}$$

$$a_2 = G_2 \tag{11}$$

选用非线性最小二乘法，分别针对拐点前后段，将 $a_1 T_1$ 和 $a_2 T_2$ 作为整体，对于组合参数 Z 的

试验值和计算值, 进行迭代搜索, 找到使其残差平方和 Q 达到极小的参数估计值 ($a_1 T_1, a_2 T_2$), 并进一步求得 $a_1 T_1$ 和 $a_2 T_2$ 与厚度 t 的关系。其中 Q 计算如下:

$$Q = \sum_{i=1}^n (Z_i - \hat{Z}_i)^2 \tag{12}$$

式中: Z_i 是各试验数据点的剩余强度值; $\hat{Z}_i$ 是 Z_i 对应损伤冲击能量 ΔE_i 代入经验公式中得到的剩余强度预测值。试验结果如图 8 所示。

据此进一步提出

$$T_1 = \frac{1}{t^{t_1}} \tag{13}$$

$$T_2 = t^{t_2} \tag{14}$$

式中: t 为层板厚度; t_1 和 t_2 为拟合参数。对于拐点前段曲线, 计算得出 $a_1 = 2.2098, t_1 = 2.1937, a_2 = 0.6054, t_2 = 0.2285$; 对于拐点后段曲线, $a_2 T_2$ 基本不随厚度改变, 因而 $t_2 = 0, T_2 = 1$, 计算得出 $a_1 = 1.0339, t_1 = 0.6172, a_2 = 0.4152$ 。

3.4 其他参数对复合材料层板压缩强度的影响

对于 B2、C1、D2 和 E1 组试验件, 其铺层比例相同而材料韧性参数不同; 而 A1、B3、B6、B7 组试验件的铺层比例不同。分别进行研究, 结果表明, 铺层比例和材料韧性均对复合材料层板冲击后剩余强度有影响。单纯考虑铺层比例, 0° 铺层所占铺层比例越大, 剩余强度随冲击能量增大其下降的程度越大, 与文献[15]结论一致; 增大材料韧性能有效减小损伤进而增大层板剩余压缩强度。具体计算方法与 3.3 节分析方法一致, 不再赘述。

4 经验公式总结与验证

根据上述分析, 经验公式总结如下:

$$\sigma_i = \sigma_0 / [1 + p_1 L_1 T_1 G_1 (E - E_{ic})^{T_2 G_2}] \tag{15}$$

式中:

$$L_1 = \begin{cases} 29.2046 & \text{I} \\ 6.0938 & \text{II} \end{cases} \tag{16}$$

$$L_1 = \begin{cases} (E/E_1)^{0.9722} & \text{I} \\ (E_x/E_1)^{0.5285} & \text{II} \end{cases} \tag{17}$$

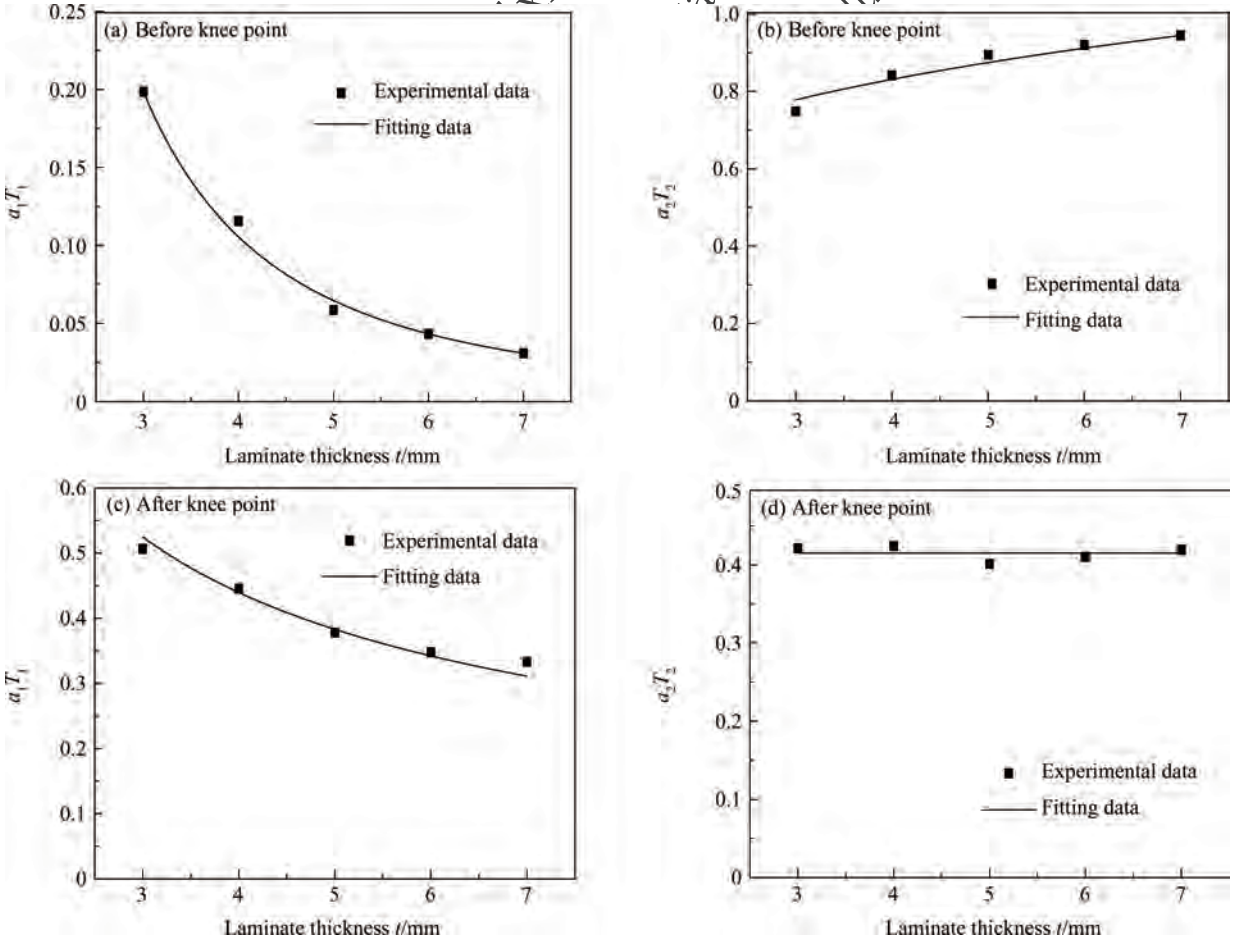


图 8 层板厚度对复合材料层板剩余压缩强度的影响

Fig. 8 Influence of laminate thickness on compressive strength of composite laminates specimens

$$T_1 = \begin{cases} \frac{1}{t^{2.1937}} & \text{I} \\ \frac{1}{t^{0.6172}} & \text{II} \end{cases} \quad (18)$$

$$G_1 = \begin{cases} 0.5067 - 1.2358G_{IC} + G_{IC}^2 & \text{I} \\ 0.02879 + 1.2519G_{IC} - G_{IC}^2 & \text{II} \end{cases} \quad (19)$$

$$T_2 = \begin{cases} t^{0.2285} & \text{I} \\ 1 & \text{II} \end{cases} \quad (20)$$

$$G_2 = \begin{cases} 0.7843 - 0.6475G_{IC} & \text{I} \\ 0.5004 - 0.3162G_{IC} & \text{II} \end{cases} \quad (21)$$

公式中的参数含义及单位如表 2 所示。其适用范围从损伤起始能量到层板穿透能量。当冲击能量小于损伤起始能量时, 层板剩余强度保持为无损强度; 当冲击能量大于层板穿透能量后, 层板剩余强度保持为穿透时的强度, 基本不再变化。

具体使用时, 分别用 I 和 II 的具体表达计算出冲击能量范围内的两个表达式, 取其中较大值即为最终预测结果。

图 9 是经验公式的预测结果。可以看出, 其对

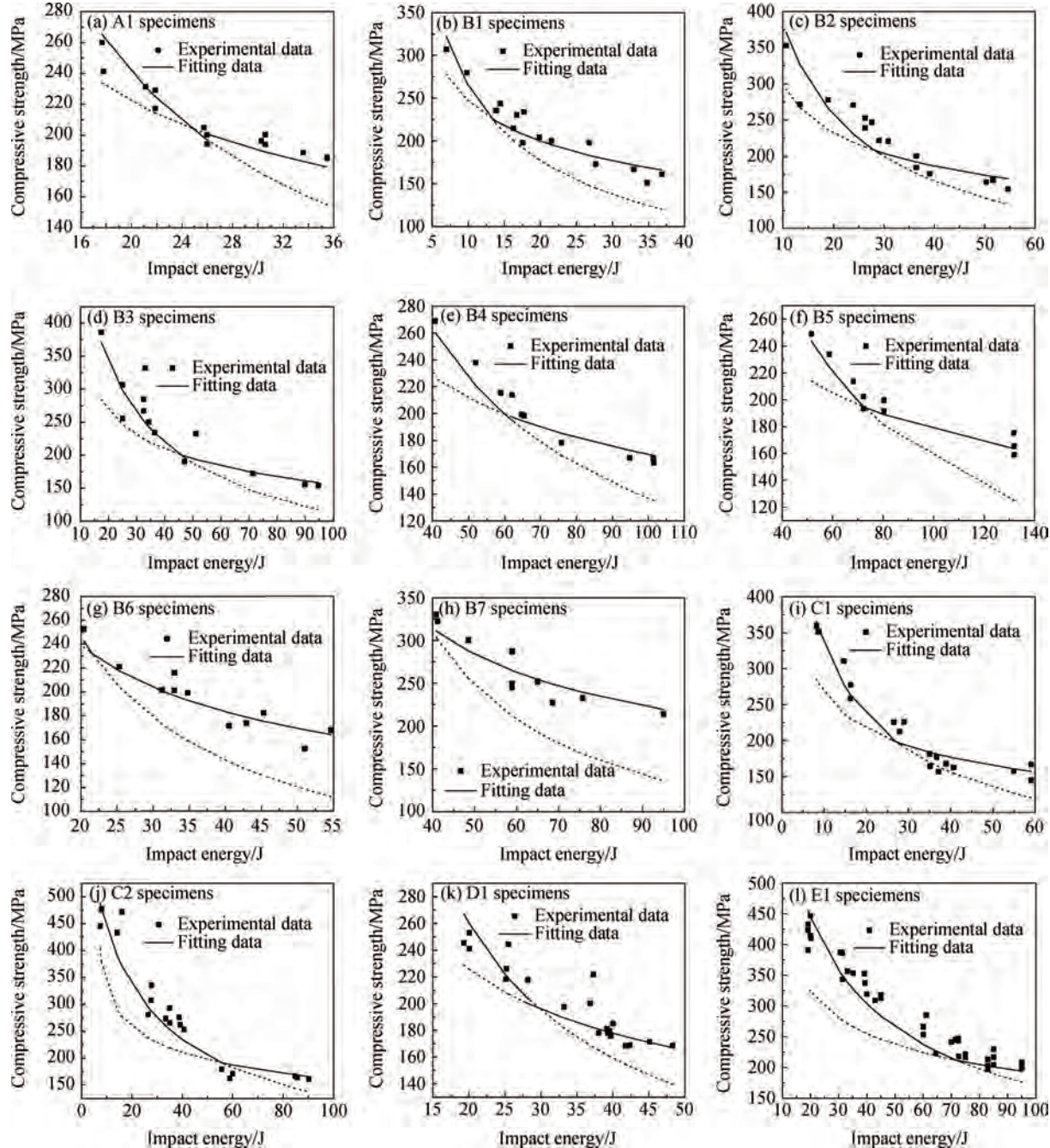


图 9 经验方法对复合材料层板压缩强度的预测结果

Fig. 9 Results of the compressive strength of composites laminates by empirical prediction method

表 2 经验公式中的参数含义和单位

Table 2 Parameter meanings and units in the empirical formula

Parameter	Meanings
σ_f/MPa	Compressive strength of the impact-damaged laminate
σ_0/MPa	Compressive strength of the undamaged laminate
E_X/GPa	Laminate Young's modulus in the loading direction
E_1/GPa	Longitudinal Young's modulus of the composite material
t/mm	Laminate thickness
$G_{IC}/\text{N}\cdot\text{mm}^{-1}$	Mode I interlaminar fracture toughness
E/J	Impact energy
E_{IC}/J	Impact energy with damage initiation

应各种材料体系、层板厚度、铺层比例均与试验值吻合良好。尤其对于 B6 和 B7 组试验件, I 表达式的拟合结果始终在 II 表达式下方, 这是由于这两组所选冲击能量对应所得数据点均在拐点之后, 也进一步从侧面说明了经验公式的预测结果较准确。

应当指出, 大部分的试验是针对 T300 碳纤维材料体系的复合材料层板进行的, 其包含了不同的铺层比例和层板厚度等参数, 因此经验预测公式对于 T300 碳纤维材料体系的复合材料层板的剩余强度预测是较准确可信的。但对于材料属性偏差很大的复合材料层板, 其预测结果仍需进一步验证。

5 结 论

(1) 提出了一种基于冲击能量预测复合材料层板冲击后剩余压缩强度的经验公式, 该经验公式物理意义和使用范围明确, 能够在已知冲击能量和部分材料结构参数的条件下, 快速预测复合材料层板的剩余压缩强度。通过一定量的试验验证, 其预测结果与试验结果吻合良好。该方法是一种简便迅速的剩余强度工程预测方法。

(2) 试验研究结果表明, 对于尺寸符合 ASTM D7136/7137 试验标准的复合材料层板, 冲击能量、层板厚度、铺层比例和材料韧性对其冲击后剩余压缩强度有较明显的影响, 冲头直径对剩余强度的影响不显著。剩余强度-冲击能量曲线存在拐点且其适合采用分段幂函数形式进行拟合; 在同等冲击能量水平下, 剩余强度随层板厚度和材料韧性的增大而增大; 在同等能量增量条件下, 剩余强度下降程

度随 0°铺层比例的增大而增大。

参考文献:

[1] 杨光松. 损伤力学与复合材料损伤[M]. 北京: 国防工业出版社, 1995.
YANG G S. Damage mechanics and composite materials damage[M]. Beijing: National Defense Industry Press, 1995 (in Chinese).

[2] HORTON R E, WHITEHEAD R S. Damage tolerance of composites, AFWAL-TR-87-3030[R]. Washington: FAA, 1998.

[3] HOSUR M V, MURTHY C R L, RAMURTHY T S. Compression after impact testing of carbon fibre reinforced plastic laminates[J]. Journal of Composites Technology & Research, 1999, 21(2): 51-64.

[4] 沈震, 杨胜春, 陈普会. 复合材料层压板抗冲击行为及表征方法的实验研究[J]. 复合材料学报, 2008, 25(5): 125-133.
SHEN Z, YANG S C, CHEN P H. Experimental study on the behavior and characterization methods of composite laminates to withstand impact[J]. Acta Materiae Compositae Sinica, 2008, 25(5): 125-133 (in Chinese).

[5] 林智育, 许希贵. 复合材料层板低速冲击后剩余压缩强度[J]. 复合材料学报, 2008, 25(1): 140-146.
LIN Z Y, XU X W. Residual compressive strength of composite laminates after low-velocity impact[J]. Acta Materiae Compositae Sinica, 2008, 25(1): 140-146 (in Chinese).

[6] 杨旭, 何为, 韩涛, 等. 低速冲击下复合材料层板压缩许用值[J]. 复合材料学报, 2014, 31(6): 1626-1634.
YANG X, HE W, HAN T, et al. Compressive allowables of composites laminates subjected to low-velocity impact[J]. Acta Materiae Compositae Sinica, 2014, 31(6): 1626-1634 (in Chinese).

[7] PAPANICOLAOU G C, STAVROPOULOS C D. New approach for residual compressive strength prediction of impacted CFRP laminates[J]. Composites, 1995, 26(7): 517-523.

[8] TAO C, QIU J, YAO W, et al. The effect of drilling-induced delamination on tensile strength and prediction of residual strength of CFRP laminate[J]. Journal of Composite Materials, 2015, 50(24): 3373-3384.

[9] ATAS A, MOHAMED G F, SOUTIS C. Modelling delamination onset and growth in pin loaded composite laminates[J]. Composites Science & Technology, 2012, 72(10): 1096-1101.

[10] 张子龙, 程小全, 益小苏. 复合材料冲击损伤及冲击后压缩强度的等效实验方法[J]. 实验力学, 2001, 16(3): 313-319.
ZHANG Z L, CHENG X Q, YI X S. An effective test method for characterization of impact damage and gaining the compression properties after impact of composite laminates[J].

Journal of Experimental Mechanics, 2001, 16(3): 313-319 (in Chinese).

[11] 杨宇, 孙侠生, 杨胜春, 等. 含冲击损伤复合材料层压板压缩破坏机制试验研究[J]. 复合材料学报, 2012, 29(3): 197-202.

YANG Y, SUN X S, YANG S C, et al. Experimental study on compressive failure mechanism of low-velocity-impact-damaged composite laminates[J]. Acta Materiae Compositae Sinica, 2012, 29(3): 197-202 (in Chinese).

[12] 童谷生, 孙良新, 刘英卫, 等. 复合材料层压板低能量冲击后剩余抗压强度的工程估算[J]. 机械工程材料, 2004, 28(3): 19-21.

TONG G S, SUN L X, LIU Y W, et al. A simplified method of evaluating compression after impact strength for composite laminate[J]. Materials for Mechanical Engineering, 2004, 28(3): 19-21 (in Chinese).

[13] 燕瑛, 曾东. 复合材料层板低速冲击剩余强度的研究[J]. 航空学报, 2003, 24(2): 137-139.

YAN Y, ZENG D. Study on the post-impact compressive strength of composite laminates[J]. Acta Aeronautica et Astronautica Sinica, 2003, 24(2): 137-139 (in Chinese).

[14] 崔海坡, 温卫东, 崔海涛. 层合复合材料板的低速冲击损伤及剩余压缩强度研究[J]. 机械科学与工程, 2006, 25(9): 1113-1117.

CUI H P, WEN W D, CUI H T. Research on low velocity impact damage and residual compressive strength of laminated composites[J]. Mechanical Science and Technology, 2006, 25(9): 1113-1117 (in Chinese).

[15] KAN H P, CORDERO R, WHITEHEAD R S. Advanced certification methodology for composite structures, DOT/FAA/AR-96/111[R]. Washington: FAA, 1997.

[16] AMARO A M, REIS P N B, MAGALHAES A G, et al. The effect of the impactor diameter and boundary conditions on low velocity impact composites behaviour[J]. Applied Mechanics & Materials, 2007, 7-8: 217-222.

[17] MOURITZ A P. Review of z-pinned composite laminates[J]. Composites Part A: Applied Science & Manufacturing, 2007, 38(12): 2383-2397.

[18] American Society for Testing and Materials Committee. Standard test method for measuring the damage resistance of a fiber-reinforced polymer matrix composite to a drop-weight impact event: ASTM D7136M—12 [S]. Philadelphia: ASTM, 2012.

[19] American Society for Testing and Materials Committee. Standard test method for compressive residual strength properties of damaged polymer matrix composite plates: ASTM D7137M-12[S]. Philadelphia: ASTM, 2012.

[20] 关志东, 赵伟. FC落锤式冲击试验机的研制及 T300/QY8911 层合板低速冲击损伤试验研究[J]. 复合材料学报, 2005, 22(s1): 27-31.

GUAN Z, ZHAO W. FC impact testing machine and the research of low velocity impact damage of T300/QY8911 composite plate[J]. Acta Materiae Compositae Sinica, 2005, 22(s1): 27-31(in Chinese).



基于双轴拉伸试验的飞艇蒙皮材料非线性分析

鲁国富^{*1}, 邱振宇², 高成军², 陈务军²

(1. 中国特种飞行器研究所 浮空器与地效飞行器研发中心 结构腐蚀防护与控制航空科技重点实验室, 荆门 448035;
2. 上海交通大学 空间结构研究中心, 上海 200240)

摘要: 飞艇蒙皮为多功能层压织物材料, 力学行为呈现复杂的非线性, 合理表征其非线性的力学模型对飞艇结构设计与分析至关重要。本文对飞艇蒙皮材料试件进行了 7 个应力比双轴拉伸试验, 基于正交异性材料模型, 采用应变残差平方和最小方法计算弹性常数, 建立线性力学模型; 根据试验数据建立应力弹性常数响应面, 建立以应力为变量的完整三次式非线性力学模型。并根据此力学模型建立飞艇蒙皮材料有限元分析模型, 通过数值模拟七种应力比下的双轴拉伸试验, 分析结果的应力分布和分缝位移与试验现象一致。将分析得到的应力-应变曲线与试验结果进行对比, 两者能很好的吻合, 表明非线性力学模型及分析方法适用于飞艇结构分析。

关键词: 飞艇蒙皮; 双轴拉伸试验; 应变残差; 非线性力学模型; 有限元分析

中图分类号: TB330.1; V212.O. **文献标志码:** A **文章编号:** 1000-3851(2018)05-1166-06

Nonlinear analysis based on biaxial tensile test of airship envelope fabrics

LU Guofu^{*1}, QIU Zhenyu², GAO Chengjun², CHEN Wujun²

(1. The R&D Department of Aerostat and Ground Effect Vehicle, Aviation Key Laboratory of Science and Technology on Structural Corrosion Prevention and Control, China Special Vehicle Research Institute, Jingmen 448035, China;
2. Space Structure Research Centre, Shanghai Jiao Tong University, Shanghai 200240, China)

Abstract: Airship envelope fabrics are functional laminated weave composites that behaved rather complicated nonlinear mechanical characteristics. An accurate mechanical model is the base for structural design and numerical analysis. The biaxial tensile tests of airship envelope specimens were carried out at seven tensile stress ratios. On the basis of orthotropic composites theory, the elastic engineering constants were calculated by the method of minimization of the sum of square of the strain residuals and the linear mechanical model was presented. The response surfaces of stress-elastic constants could be generated subsequently and the complete three-order polynomials nonlinear mechanical model was finally proposed in terms of stress variable. The numerical simulation of biaxial tensile at seven ratios was proposed and the results are in good agreement with the tests situation on the distributions of stress and the deformations of the slit. The stress-strain curves of simulation were compared with the experimental ones and show good consistency. In this case, the mechanical model is accurate enough for airship structural analysis.

Keywords: airship envelope; biaxial tensile test; strain residual; nonlinear mechanical model; finite element analysis

飞艇蒙皮是飞艇结构核心部件, 蒙皮采用多功能层合复合材料, 高比强织物主要决定其力学性能, 其它功能层包括耐候层、气密层、粘结层等。织物一般为平纹织物, 纤维(纱线)采用高强纤维,

如聚酯(PET)、聚乙烯(PE)、芳纶(Kevlar)、碳纤维(F12)等, 而液晶聚芳酯(Vectran)是目前常用的高性能纤维^[1]。

飞艇蒙皮薄膜由于织物结构特点、经纬纱线编

收稿日期: 2017-05-11; 录用日期: 2017-07-14; 网络出版时间: 2017-08-08 09:50
网络出版地址: <https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20170808.001>
基金项目: 民机科研项目(MJ-2015-F-036)
通讯作者: 鲁国富, 博士, 副主任设计师, 研究方向为飞行器结构强度设计 E-mail: luguofuawui@126.com
引用格式: 鲁国富, 邱振宇, 高成军, 等. 基于双轴拉伸试验的飞艇蒙皮材料非线性分析[J]. 复合材料学报, 2018, 35(5): 1166-1171.
LU Guofu, QIU Zhenyu, GAO Chengjun, et al. Nonlinear analysis based on biaxial tensile test of airship envelope fabrics[J]. Acta Materiae Compositae Sinica, 2018, 35(5): 1166-1171 (in Chinese).

织卷曲及制备中纱线张力差异，同时层压复合其它高分子薄膜功能层的强黏弹塑性，因此，蒙皮材料呈现复杂的非线性力学特征。单双轴试验是研究薄膜力学性能的合理方法^[2-7]。高海键等^[8]进行了三种聚酯纤维飞艇蒙皮单轴拉伸试验和力学性能研究。陈建稳等^[1, 9-11]进行了 Vectran 纤维蒙皮(Uretek3216LV)的单双轴的拉伸和撕裂试验及分析研究，基于双轴拉伸试验，采用应变残差最小方法，计算了线性化工程常数(两个拉伸模量和泊松比)，并进行参数分析。何世赞等^[5]进行了 Uretek5876的单轴拉伸试验，并结合非接触式全场应变测量系统(VIC-2D)技术测试泊松比常数。Kang 等^[12]进行了飞艇蒙皮材料参数表征。

建筑织物膜材的纱线主要为聚酯和玻璃纤维，多为涂层工艺，且涂层较厚，面密度较大，其工程应用广泛，针对建筑织物膜材的试验与力学模型研究较深入^[13]。Uhlemann 等^[14]应用正交异性复合材料力学，分别考虑正交互补与否，计算了膜材刚度系数。Zhang 等^[15]研究了聚氯乙烯/聚酯膜材力学特性和弹性常数。Lucas^[16]采用模量-应变曲线研究了织物膜材的弹性响应。Bridgins 等^[17]首次以力-位移表征应力-应变的直接模型，并构建了力-位移响应面。Galliot 等^[18]采用力-位移关系建立简化模型，且引入应力比作为变量反映膜材双轴拉伸非线性行为。Minami^[19]采用多步线性近似法表征非线性力学模型。Dinh 等^[20]采用弹塑性模型模拟膜材力学模型。

既有研究表明：织物膜材呈现复杂非线性力学行为特征，并且单双轴力学行为差异显著。双轴拉伸试验是揭示膜材力学行为的有效方法，但目前多限于双轴拉伸的线性化工程常数分析，而考虑结构受力状态(应力比、应力大小)的非线性力学模型未见报道。本文基于双轴拉伸试验，提出以应力状态参数为变量的非线性力学模型，建立数值方法，并通过数值模拟与试验比较，验证该模型的准确性。

1 双轴拉伸试验

飞艇蒙皮材料为 Uretek3216LV，为 200 dTex (g/10 000 m) Vectra 基布和聚氯乙烯(PVF)面层及各功能膜层压合而成，强度为 90 kN/m^[1]。图 1 为十字形双轴拉伸试件，核心测试区为 16 cm×16 cm，臂长为16 cm，夹持距离>4 cm，试件臂开3个切缝使拉力均匀传递至核心，试件主轴与蒙皮经纬一致，采用引伸仪测应变。

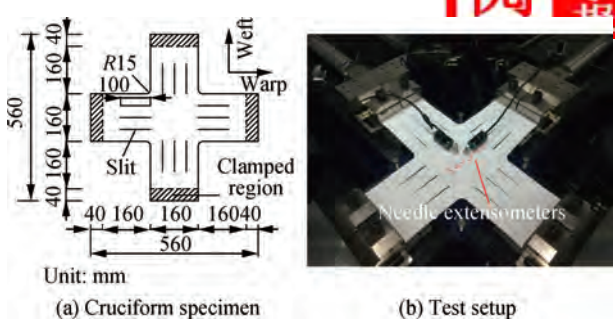


图 1 飞艇蒙皮膜材双轴拉伸试验
Fig. 1 Biaxial tensile test of airship envelope fabrics

三个蒙皮试件分别依次进行 7 个应力比试验，7 个基本应力比分别为 1 : 1、1 : 2、2 : 1、1 : 3、3 : 1、1 : 0、0 : 1，其中所有加载均在薄膜具备一定的预应力后进行，以保持试件不会松弛或滑脱。每个应力比进行三次循环加载，一个循环加载周期为30 min，在每个基本应力比之前进行 3 次 1 : 1 循环加载使蒙皮恢复稳定力学状态，应力峰值为14 kN/m(薄膜厚度为常数，应力常表示为线应力)。图 2 为 1 : 1 应力比的双轴拉伸经向、纬向应力-应变曲线，可完成其它应力比试验，并记录应力-应变曲线^[1, 3]。

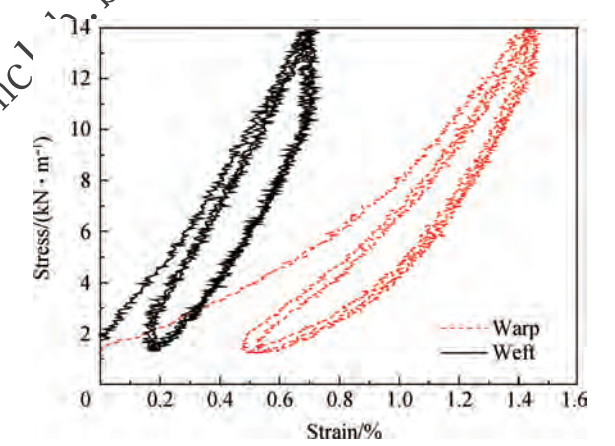


图 2 飞艇蒙皮膜材 1 : 1 应力比双轴拉伸试验应力-应变曲线
Fig. 2 Stress-strain curves of biaxial tensile test at 1 : 1 stress ratio for airship envelope fabrics

2 蒙皮线性力学模型与非线性力学模型

2.1 线性力学模型

假设蒙皮材料符合平面正交异性力学模型^[1, 3, 8-10]：

$$\begin{aligned}\epsilon_x &= E_{11} N_x + E_{12} N_y \\ \epsilon_y &= E_{21} N_x + E_{22} N_y\end{aligned}\tag{1}$$

式中： ϵ_x 和 ϵ_y 分别为经、纬向应变； N_x 和 N_y 分别

为经、纬向应力； E_{11} 、 E_{22} 、 E_{12} 分别表示为

$$E_{11} = 1/(E_{xt})$$
$$E_{22} = 1/(E_{yt}) \tag{2}$$

$$E_{12} = E_{21} = -\nu_y/(E_{yt}) = -\nu_x/(E_{xt})$$

式中： t 为蒙皮厚度； E_{xt} 和 E_{yt} 为经、纬向弹性刚度（弹性模量）； ν_x 和 ν_y 为经、纬向泊松比。

将式(1)左边应变移到式右边表达为残差格式，基于双轴拉伸试验数据，应变残差平方和泛函可表达为

$$S = \sum_{i=1}^n (E_{11} N_{xi} + E_{12} N_{yi} - \epsilon_{xi})^2 + (E_{22} N_{yi} + E_{12} N_{xi} - \epsilon_{yi})^2 \tag{3}$$

式中， n 为考虑双轴拉伸试验应力比数(2~7)。

式(3)极小值的条件是式(3)对变量 E_{11} 、 E_{22} 、 E_{12} 求偏导数为零，即

$$\frac{\partial S}{\partial E_{11}} = \frac{\partial S}{\partial E_{22}} = \frac{\partial S}{\partial E_{12}} = 0 \tag{4}$$

由式(4)可建立方程组：

$$\sum (E_{11} N_{xi} + E_{12} N_{yi} - \epsilon_{xi}) N_{xi} = 0$$
$$\sum (E_{22} N_{yi} + E_{12} N_{xi} - \epsilon_{yi}) N_{yi} = 0$$
$$\sum \{ (E_{11} + E_{22}) N_{xi} N_{yi} + E_{12} (N_{xi}^2 + N_{yi}^2) - \epsilon_{xi} N_{yi} - \epsilon_{yi} N_{xi} \} = 0 \tag{5}$$

式(5)为三元一次线性方程组。一次双轴拉伸试验可确定两个线性无关独立方程，因此，两应力比双轴拉伸试验即可得超定优化解。

将不同应力比双轴拉伸试验数据代入式(5)可计算蒙皮材料弹性常数值，根据结构工作的一般应力比范围选择合适的应力比区间和应力比值。表 1 为不同应力比蒙皮弹性常数，其中 SG-1 为全部应力比，SG-2 为高应力比(1 : 3、3 : 1、1 : 0、0 : 1)，SG-3 为低应力比(1 : 1、1 : 2、2 : 1)。取各应力比第 3 次加载低点-峰值点，采用三个试件试验结果

表 1 飞艇蒙皮膜材不同应力比双轴拉伸弹性常数

Table 1 Elastic constants at various stress ratios for airship envelope fabrics

Groups	SG-1	SG-2	SG-3
$E_{xt}/(\text{kN}\cdot\text{m}^{-1})$	1 191.7	1 189.5	1 311.1
$E_{yt}/(\text{kN}\cdot\text{m}^{-1})$	810.31	849.93	801.92
ν_x	0.27	0.34	0.17
ν_y	0.41	0.47	0.27
$G/(\text{kN}\cdot\text{m}^{-1})$	10.31	10.31	10.31

Notes: E_{xt} —Warp elastic modulus; E_{yt} —Weft elastic modulus; ν_x —Warp Poisson's ratio; ν_y —Weft Poisson's ratio; G —Shear stiffness; SG-1—All stress ratios; SG-2—High stress ratios; SG-3—Low stress ratios.

作为计算输入，分别计算再取均值，此值可作为线弹性模型的工程常数。其中泊松比取按经纬向模量均值，剪切模量通过相同材料试件双轴剪切试验测得^[5]。根据计算出的工程弹性常数，即可采用标准正交异性线性材料模型对飞艇蒙皮结构进行数值分析。线性力学模型简单，可揭示结构主要力学响应。

2.2 非线性力学模型

根据双轴拉伸试验的应力-应变结果，可建立基于经纬向应力-应变关系的三维曲线，并采用拟合方法可得应力-应变响应面^[1, 8-9]，同样基于应变残差平方和最小法，可以建立经纬向模量与应力状态的响应面^[1]，如图 3 所示，蒙皮弹性模量依赖于应力状态呈非线性，与双轴应力值大小和经纬向应力比有关。

图 3 中的双轴拉伸弹性常数-应力响应面为基于局部应力状态参数的贝塞尔曲面，难以直接应用于结构有限元本构模型。因此采用完整三次多项式进行最小二乘法拟合，经纬向拟合方差分别为 0.998 和 0.972，得到经纬向弹性模量三次完整多项式为

$$E_{xt} = 732.88 + 48.66x - 74.70y - 3.05x^2 + 19.93xy - 0.91y^2 + 0.13x^3 - 0.86x^2y - 0.46xy^2 + 0.09y^3$$
$$E_{yt} = 477.5 - 118.8x + 81.35y + 7.59x^2 + 36.31xy - 8.04y^2 - 0.42x^3 + 0.13x^2y - 2.59xy^2 + 0.55y^3 \tag{6}$$

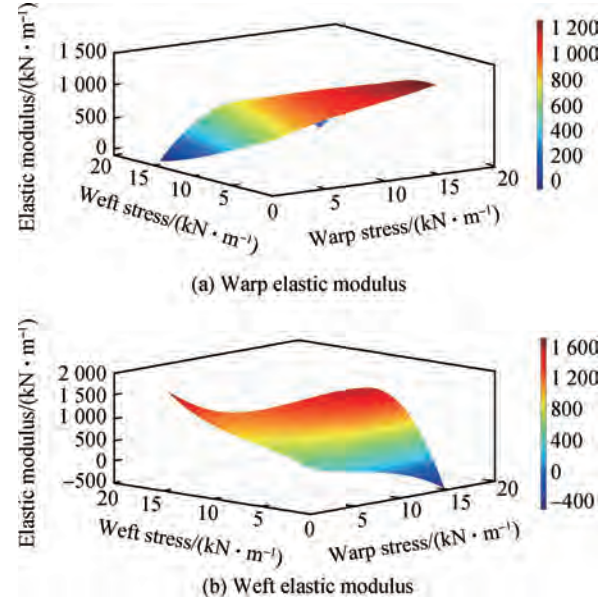


图 3 飞艇蒙皮膜材双轴拉伸弹性常数-应力响应面

Fig. 3 Biaxial elastic constants-stress response surfaces for airship envelope fabrics

式中, x 和 y 分别代表经、纬向应力, 则式(6)为应力状态表达的非线性模型。

双轴拉伸试验拉伸应变较小时, 由于加载迟滞效应的影响, 导致经纬向泊松比取值不合理。故在非线性模型中采用 SG-1 的经纬向泊松比数据。剪切模量取值与线性模型相同。

3 数值模拟

当假设蒙皮为线弹性材料, 可取表 1 中的弹性常数值。当采用非线性模型式(6)时, 应用载荷增量迭代计算方法, 并基于当前应力状态修正弹性常数, 再进行增量载荷计算。分析过程如图 4 所示。

根据蒙皮双轴拉伸试件(如图 1(a)所示)建立一致有限元分析模型, 自由边界, 四臂端同步施加载荷。采用 ABAQUS 软件的 UMAT 子程序实现非线性材料模型, 薄膜厚度为 0.3 mm, 选 M3D4R 膜单元模拟。图 5 为非线性模型五种应力比状态(1:1、1:2、1:3、2:1 和 3:1), 应力峰值时, 经纬向应力取试件中心点为应力测点。1:1 应力比时材料非线性模型分析结果的测点经向应力为 53.59 MPa、纬向应力为 53.50 MPa, 两者基本一致且与试验设定的应力峰值 16 kN/m 吻合较好。其他应力比分析结果的测点经纬向应力值也很好符合应力比设定。在试件模型中心部分, 应力分布较均匀, 而在分缝部分, 存在应力集中区域, 此现象也与试验现象相符。线性模型与非线性模型分析结果的应力分布情况差异不大。

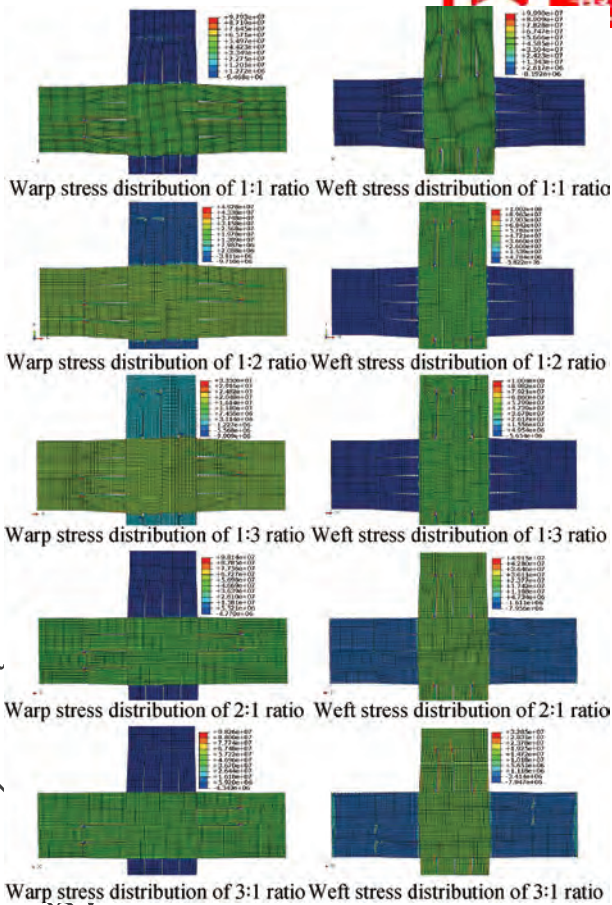


图 5 飞艇蒙皮膜材双轴拉伸各应力比分析应力状态(Pa)

Fig. 5 Biaxial stress contours of analysis under ratios for airship envelope fabrics(Pa)

图 6 为不同材料模型数值模拟与试验对比。可以看出, 采用不同的线弹性材料模型的结果与试验过程差异较大, 仅在峰值点较接近, 其中低应力比模型 SG-3 更接近双轴拉伸试验数值, 而采用非线性材料模型的数值模拟结果在加载过程和峰值态差异均较小, 能有效反映加载非线性过程。但非线性模型结果在低应变区与试验值存在较大差异, 这主要是由于循环加载中界面滑移产生的迟滞效应及纱线间微观作用的影响。

针对其它应力比的数值模拟与双轴拉伸试验对比分析, 具有一致的趋势和结论, 图 6(a)和图 6(b)分别为 1:1 和 3:1 应力比双轴拉伸试验与不同材料模型的数值模拟结果对比, 非线性模型可有效模拟蒙皮非线性变形特征。

4 结 论

飞艇蒙皮呈现非线性力学特征, 通过七种应力比(3:1、1:3、2:1、1:2、1:1、1:0、0:1)双

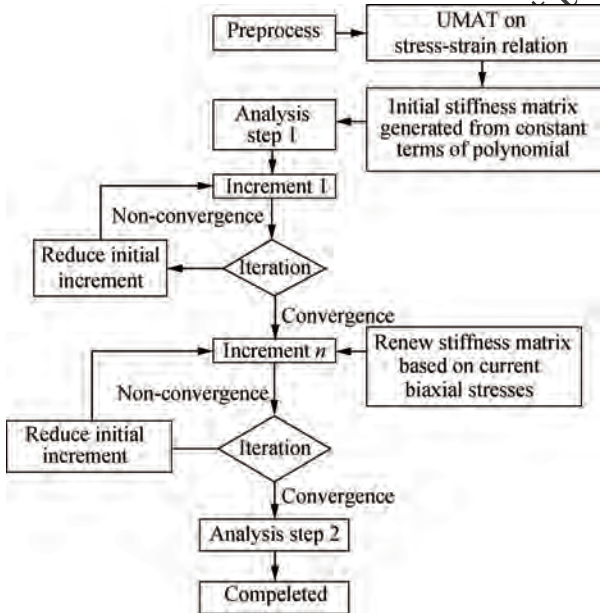


图 4 非线性分析过程示意图

Fig. 4 Flow chart of the nonlinear analysis routine

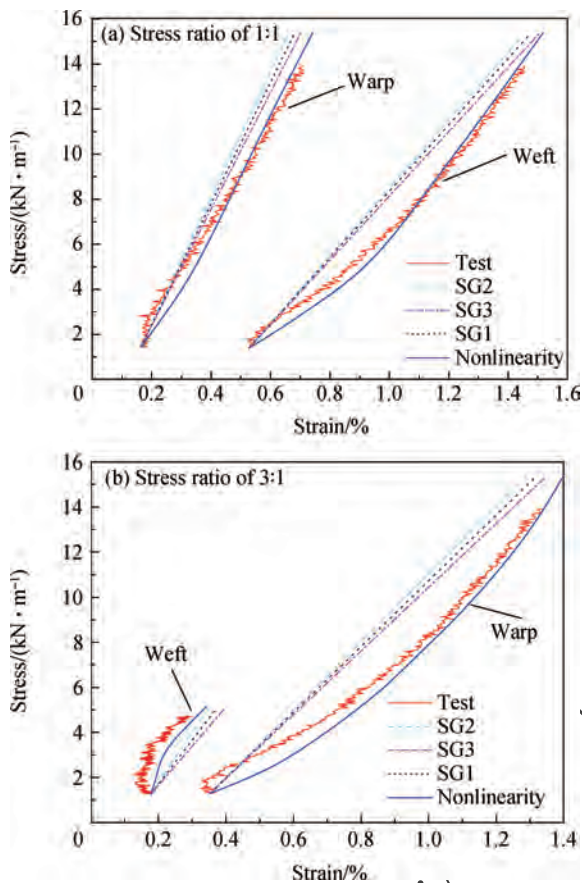


图6 飞艇蒙皮膜材分析与试验双轴拉伸应力-应变曲线对比
Fig.6 Comparisons of simulation and test stress-strain curves of biaxial tensile for airship envelope fabrics

轴拉伸试验揭示其非线性力学行为,根据正交异性平面应力复合材料力学,应用双轴拉伸试验数据建立应力-应变响应面、弹性模量-应力响应面,并首次采用完整三次式拟合弹性模量-应力响应面,建立基于应力状态的蒙皮非线性力学模型。

(1) 通过建立数值模拟模型对飞艇蒙皮膜材双轴拉伸试验进行分析,结果表明试件中心区域应力分布和分缝变形均与试验现象吻合较好。

(2) 对比试验与分析得到的双轴拉伸应力-应变曲线发现,采用非线性材料模型进行数值模拟能有效反映加载非线性过程,并校验了该非线性力学模型的准确性,可适用于飞艇结构设计分析。

参考文献:

[1] 陈建稳. 飞艇蒙皮材料的拉伸及撕裂力学性能研究[D]. 上海: 上海交通大学, 2015.
CHEN J W. Study on tensile properties and tearing behavior of envelope materials for airships[D]. Shanghai: Shanghai

Jiaotong University, 2015 (in Chinese).

[2] GALLIOT C, LUCHSINGER R H. Uniaxial and biaxial mechanical properties of ETFE foils [J]. Polymer Testing, 2011, 30(4): 356-365.
[3] BRIDGENS B N, GOSLING P D. Interpretation of results from the MSAJ testing method for elastic constants of membrane materials [J]. Neuroscience Letters, 2010, 612: 14-17.
[4] AMBROZIAK A, KŁOSOWSKI P. Mechanical properties for preliminary design of structures made from PVC coated fabric[J]. Construction & Building Materials, 2014, 50: 74-81.
[5] MOSTAFA N H, ISMARRUBIE Z N, SAPUAN S M, et al. Effect of fabric biaxial prestress on the fatigue of woven E-glass/polyester composites[J]. Materials & Design, 2016, 92: 579-589.
[6] MACROR B M, MCNAMARA A B. Knitted fabrics subjected to biaxial stress: An experimental study[J]. Textile Research Journal, 1967, 37(10): 908-911.
[7] AMBROZIAK A. Mechanical properties of Preconstraint 1202S coated fabric under biaxial tensile test with different load ratios[J]. Construction & Building Materials, 2015, 80: 210-224.
[8] 高海健, 陈务军, 付功义. 浮空器囊体膜材力学性能试验研究[J]. 空间结构, 2010, 16(1): 57-64.
GAO H J, CHEN W J, FU G Y. Experiments on the mechanical properties of envelope fabrics of lta aerostat [J]. Space Structure, 2010, 16(1): 57-64 (in Chinese).
[9] CHEN J, CHEN W, ZHANG D. Experimental study on uniaxial and biaxial tensile properties of coated fabric for airship envelopes[J]. Journal of Reinforced Plastics & Composites, 2013, 33(7): 630-647.
[10] 陈建稳, 陈务军, 侯红青, 等. 织物类蒙皮材料中心切缝撕裂破坏强度分析[J]. 复合材料学报, 2016, 33(3): 666-674.
CHEN J W, CHEN W J, HOU H Q, et al. Analysis on tearing strength of envelope fabric materials under central crack tearing[J]. Acta Materiae Compositae Sinica, 2016, 33(3): 666-674 (in Chinese).
[11] 何世赞, 陈务军, 高成军, 等. 浮空器蒙皮膜复合材料单轴拉伸力学性能及弹性常数[J]. 复合材料学报, 2017, 34(1): 224-230.
HE S Z, CHEN W J, GAO C J, et al. Uni-axial tensile mechanical properties and elastic constants of airship envelope material[J]. Acta Materiae Compositae Sinica, 2017, 34(1): 224-230 (in Chinese).

[12]

KANG W, SUH Y, WOO K, et al. Mechanical property characterization of film-fabric laminate for stratospheric airship envelope[J]. Composite Structures, 2006, 75(1): 151-155.

[13]

AMBROZIAK A, KLOSOWSKI P. Review of constitutive models for technical woven fabrics in finite element analysis[J]. AATCC Review, 2011, 11(3): 58-67.

[14]

UHLEMANN J, STRANGHÖNER N, SAXE K. Stiffness parameters for architectural fabrics: An analysis of two determination procedures[J]. Structural Engineering International, 2015, 25(1): 9-19.

[15]

ZHANG Y, ZHANG Q, LV H. Mechanical properties of polyvinylchloride-coated fabrics processed with Preconstraint® technology[J]. Journal of Reinforced Plastics and Composites, 2012, 31(23): 1670-1684.

[16]

LUCAS L J. Mathematical fitting of modulus-strain curves of poly(ethylene terephthalate) industrial yarns[J]. Textile Research Journal, 1983, 53(12): 771-777.

[17]

BRIDGENS B N, GOSLING P D. Direct stress-strain representation for coated woven fabrics[J]. Computers & Structures, 2004, 82(23-26): 1913-1927.

[18]

GALLIOT C, LUCHSINGER R H. A simple model describing the non-linear biaxial tensile behaviour of PVC-coated polyester fabrics for use in finite element analysis[J]. Composite Structures, 2009, 90(4): 438-447.

[19]

MINAMI H. A multi-step linear approximation method for nonlinear analysis of stress and deformation of coated plain-weave fabric[J]. Journal of Textile Engineering, 2006, 52(5): 189-195.

[20]

DINH T D, REZAEI A, LAET L D, et al. A new elastoplastic material model for coated fabric[J]. Engineering Structures, 2014, 71: 222-233.

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

基于颗粒动力学演化的磁弹体 力磁耦合数值模型



袁飞洋, 万强*, 张灿阳, 李旭

(中国工程物理研究院 总体工程研究所, 绵阳 621999)

摘 要: 基于颗粒动力学演化的磁致微观结构建立了横观各向同性磁弹体(MREs)三维几何模型, 在考虑了磁场和变形耦合作用的基础上, 依据当前 MREs 研究较热的两种磁颗粒作用模型构建了颗粒的控制方程, 从而建立 MREs 多颗粒的力磁耦合数值模型, 从细观角度研究 MREs 的力磁耦合性能。数值模型和剪切实验对比表明, 点偶极子作用力模拟的 MREs 磁流变效应远低于实验数据, 而多极作用力在量级上更接近实验数据。基于构建的数值模型, 还详细探究了磁感应强度和颗粒浓度对磁致剪切模量的影响, 模拟结果和实验趋势吻合较好, 颗粒体积分数在 20%附近时, 相对磁流变效应达到最大。

关键词: 磁流变弹性体(MREs); 力磁耦合; 数值模型; 剪切模量; 偶极子模型

中图分类号: O37 **文献标志码:** A **文章编号:** 1000-3851(2018)05-1172-10

A mechanics-magnetic coupling numerical model of magnetorheological elastomers based on particle dynamics simulation

YUAN Feiyang, WAN Qiang*, ZHANG Canyang, LI Xu

(Institute of Systems Engineering, China Academy of Engineering Physics, Mianyang 621999, China)

Abstract: Based on the evolution of magneto-induced microstructure by particle dynamics simulation, the 3D geometric model was established for transversely isotropic magnetorheological elastomers(MREs). On the basis of the current two main theories for the interaction between magnetic particles, the control equations on particles were built considering the coupling effect between deformation and magnetic field. The mechanics-magnetic coupling properties were studied in the mesoscopic level by establishing the multi-particles numerical model of MREs. The comparison result between numerical model and shear experiments indicates that multipole force model is closer to the test data than point-dipoles model. The influences of magnetic flux density and particle volume fraction on magneto-induced shear modulus were also discussed, that is, the numerical model gives an excellent agreement with experiments. The optimum particle volume fraction for the largest relative magnetorheological effect is about 20%.

Keywords: magnetorheological elastomers(MREs); mechanics-magnetic coupling; numerical model; shear modulus; point-dipoles model

磁流变弹性体简称磁弹体(Magnetorheological Elastomers, MREs)是一类力学性能能够被外磁场调控的智能材料。MREs 复合材料主要由微米尺寸的铁磁颗粒和高分子聚合物基体(如硅橡胶和天然橡胶)组成。MREs 又可以分为各向同性

MREs(Isotropic MREs)和横观各向同性 MREs(Transversely Isotropic MREs)。在材料制备过程中, 铁粉均匀分散在橡胶基体中, 固化时施加不同强度的外磁场得到不同颗粒聚集结构的横观各向同性 MREs(如图 1 所示)。当制备磁场强度为

收稿日期: 2017-05-11; 录用日期: 2017-07-07; 网络出版时间: 2017-08-08 19:03

网络出版地址: <https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20170808.003>

基金项目: 国家自然科学基金(11372295); 国家自然科学基金青年项目(11602242)

通讯作者: 万强, 博士后, 研究员, 硕士生导师, 研究方向为多物理场耦合行为 E-mail: wanzhenyu@126.com

引用格式: 袁飞洋, 万强, 张灿阳, 等. 基于颗粒动力学演化的磁弹体力磁耦合数值模型[J]. 复合材料学报, 2018, 35(5): 1172-1181.

YUAN Feiyang, WAN Qiang, ZHANG Canyang, et al. A mechanics-magnetic coupling numerical model of magnetorheological elastomers based on particle dynamics simulation[J]. Acta Materiae Compositae Sinica, 2018, 35(5): 1172-1181 (in Chinese).

零时,颗粒随机分散形成各向同性 MREs(如图 1(a)所示)。实验结果也表明,不同预结构化磁场下制备的 MREs 在外磁场下的力学特性也不一样,制备磁场越强,链柱状结构越好,相同工作磁场下剪切模量提升也越高^[1]。MREs 在磁场作用下常表现为线性黏弹性,其性能介于线弹性体和黏性流体之间。描述其动态特性的指标包括复模量、储能模量、损耗模量、损耗因子等。影响这些指标的主要因素有固化时的磁场强度、颗粒体积分数、工作磁场强度、应变幅值和频率等^[2-5]。MREs 的力磁耦合理论研究主要分为两类:(1)基于颗粒磁相互作用的微观偶极子作用模型^[6-8];(2)基于守恒定律的宏观连续介质模型^[9-12]。

MREs 的磁流变效应主要是由材料内部颗粒间磁作用力造成的。Jolly 等^[6]忽略磁场的动态变化和粒子率效应,基于磁偶极子相互作用能建立了一个一维准静态模型,通过计算单条链相邻颗粒的磁作用能来推导磁作用总能密函数和颗粒磁化强度的关系,并给出磁致剪切模量表达式,得出磁致剪切模量分别与颗粒体积分数和磁场强度的平方成正比。在假设颗粒是渐进饱和磁化的基础上,Liu 等也得出了颗粒磁化强度和复合材料平均磁感应强度的近似关系。早期磁化颗粒的相互作用,一般用点磁偶极子相互作用来描述,之后,颗粒间作用也经过一些修正。

磁流变材料的磁流变效应还与铁磁颗粒定向排列的微观结构有关。早期如 Jolly 的模型将颗粒链假设成直链结构,随后关于颗粒链模型被逐渐广泛研究和复杂化。如考虑 MREs 的链结构倾斜情况^[13],以及假设相邻颗粒间距满足卡方分布情况^[14]微结构模型等。传统的理论模型都是对实验观察到的复杂链状结构的简化,较难反映颗粒链影响。通过对磁场作用下磁性颗粒聚集结构的研究,更能从本质上研究材料宏观的磁流变效应。对于 SEM 下观察到的磁流变材料制备中颗粒聚集成链柱结构的现象,可以通过考虑颗粒微观受力,实现对其聚集现象的数值模拟。Ly 等^[15]用数值模拟方法对不同体积分数磁流变液中磁性颗粒进行了动态模拟,得到磁场作用下各时刻磁性颗粒的微观结构;Haghgooie 等^[16]分析了磁流变液的二维结构,简单模拟了层液成链的数目;Climent 等^[17]通过分析磁流变液内部颗粒的磁力、流体阻力和布朗力对

颗粒成链进行三维模拟;Liu 等^[18]在前人的基础上充分考虑了微粒颗粒的微观受力(磁力、体积排斥力、布朗力、范德华力、黏性阻力),并给出了二维和三维颗粒演化过程,与 SEM 下观察的真实结构更接近。Metsch 等^[19]采用了数值模拟的手段研究了 MREs 的磁致伸缩现象,将 MREs 中复杂的链柱结构分解为几种简单模式,比较这四种组合单元体的变形随磁场的变化,并模拟了不同体积分数随机分布和不同链数定向分布 MREs 的磁致伸缩。Han 等^[20]假设粒子链是锯齿状的,理论分析其弹性模量和剪切模量,其后对这种锯齿状结构的影响做了理论和数值计算^[21];Chen 等^[22]构建一个三参数代表体积分(RVE)模型描述材料微观结构,并对比 MREs 拉伸模量分别从理论和数值上进行分析。

建立颗粒聚集的微观结构和材料宏观力学特性间的关系成为了近些年研究 MREs 的一个热点。本文抛开了直链、锯齿链、立方点阵和有限柱等传统模型,基于颗粒动力学演变的磁致微观结构,考虑了真实颗粒尺寸的非均匀性,建立表征 MREs 预结构的多颗粒几何模型。在建立的几何模型基础上,将外磁场作用转化为颗粒体力施加到每个颗粒上,从而构建了 MREs 力磁耦合数值模型。

1 MREs 细观数值建模

1.1 基于颗粒动力学模型的几何建模

在 SEM 下观察,磁流变材料的磁性颗粒在外磁场作用下,首先沿着外磁场方向聚集形成链状结构,然后这些链状结构聚集成簇状(柱状)或壁层状结构(如图 1 所示)。针对这种演化机制,研究内部颗粒的微观受力,可以通过颗粒动力学手段模拟其演化过程,再现较真实的复杂预结构。Liu 等^[14]用颗粒动力学的方法模拟了磁流变胶(Magnetorheological Plastomers, MRP)的磁致微观结构,当施加一个均匀的外磁场时,在稳定状态颗粒聚集成类链状或类柱状结构。MREs 在固化前处于胶状,可以被看作是磁流变胶材料。在外磁场作用下,磁流变胶中磁性颗粒主要受磁相互作用力、体积排斥力、范德华力、基体的黏性阻力、自身的重力和浮力。与磁流变液的模拟不同,认为基体的黏度远大于磁流变液,忽略了颗粒运动的惯性效应和布朗运动。

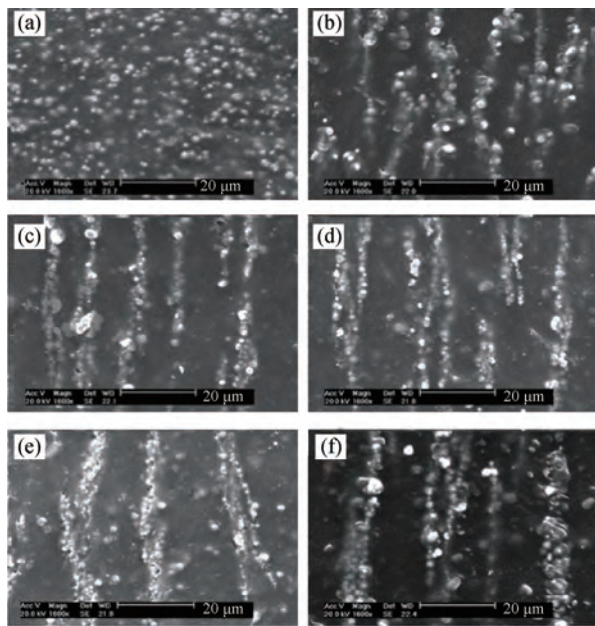


图1 不同制备磁场的磁弹体(MREs)截面结构图

Fig. 1 SEM images of magnetorheological elastomers(MREs)

prepared under magnetic flux density ((a)0 mT, (b)200 mT,

(c)400 mT, (d)600 mT, (e)800 mT, (f)1 000 mT)^[24]

颗粒间的磁相互作用力是颗粒聚集的最主要驱动力。Liu等^[18]给出了一个便于描述磁性颗粒近距离相互作用力的半经验公式:

$$F_{ij}^m = \begin{cases} c_m F_{ij}^{\text{dipole}}, & d_{ij} \leq r_{ij} \leq 1.5 d_{ij} \\ F_{ij}^{\text{dipole}}, & r_{ij} \geq 1.5 d_{ij} \end{cases} \quad (1)$$

式中: c_m 为修正系数; F_{ij}^{dipole} 为点偶极子作用力(如式(10)所示); d_{ij} 为两个颗粒半径和; r_{ij} 是空间任意

$$\begin{cases} \frac{dr_i}{dt} = \frac{1}{\zeta_i} \left[\sum_{j \neq i}^N (F_{ij}^m + F_{ij}^{\text{ev}} + F_{ij}^{\text{vdw}}) + F_i^{\text{gb}} - \frac{19}{8} \pi \tau_0 d_i^2 \hat{v} \right], & \text{for } \left| \sum F_i \right| > \frac{19}{8} \pi \tau_0 d_i^2 \\ \frac{dr_i}{dt} = 0, & \text{for } \left| \sum F_i \right| \leq \frac{19}{8} \pi \tau_0 d_i^2 \end{cases} \quad (6)$$

式中: $\zeta_i = 19\pi d_i \eta / 8$ 为颗粒平均阻力系数; F_{ij}^m 、 F_{ij}^{ev} 、 F_{ij}^{vdw} 、 F_i^{gb} 分别为颗粒受到的磁力、体积排斥力、范德华力、自身重力和浮力; $\sum F_i$ 表示颗粒所受除基体阻力外的所有力。不考虑颗粒运动的惯性效应(认为颗粒运动足够慢),采用简单的欧拉公式对上述运动方程求解,即

$$r_i(t_0 + \Delta t) = r_i(t_0) + \frac{dr_i}{dt} \bigg|_{t=t_0} \Delta t \quad (7)$$

结合前述的控制方程,考虑实际测量的颗粒粒径分布和测得的颗粒磁化曲线和局部磁场,模拟的二维和三维磁致微观结构如图2所示。

两个颗粒中心距离。颗粒间相互接触挤压时,采用一个斥力大小随间距成非线性关系的弹性球模型来表征体积排斥力:

$$F_{ij}^{\text{ev}} = A \frac{3 \mu_0 m_i m_j}{4 \pi d_{ij}^4} \exp[-\xi(r_{ij}/d_{ij} - 1)] \hat{r}_{ij} \quad (2)$$

式中: A 和 ξ 为可调参数; m 为磁矩; μ_0 为基体磁导率; $\hat{r}_{ij}$ 为两颗粒中心位置的空间向量。

此外,对于微小的磁敏颗粒,它们之间存在微弱的范德华力,该力可以表达为

$$F_{ij}^{\text{vdw}} = \begin{cases} \frac{B}{24} \frac{d_{ij}}{(r_{ij} - d_{ij})^2} \hat{r}, & r_{ij} - d_{ij} > h_{\min} \\ \frac{B}{24} \frac{d_{ij}}{h_{\min}^2} \hat{r}, & r_{ij} - d_{ij} \leq h_{\min} \end{cases} \quad (3)$$

式中, $B = 5 \times 10^{-19}$ 为 Hamaker 常数,并且 $h_{\min} = 0.001 d_{ij}$ 。颗粒和基体的相互作用力由 Bingham 流体模型来推导。颗粒在基体中运动时,它将受到基体的阻力:

$$F_i^d = -\frac{\pi}{8} (\tau_0 d_i^2 \hat{v} + c_i \eta v) \quad (4)$$

式中: $\hat{v}$ 为颗粒相对基体运动速度 v 方向上的单位向量; τ_0 为基体屈服应力; d_i 为颗粒粒径; η 为基体等效动力黏度。而颗粒自身的重力和在基体中的浮力的合力可表示为

$$F_i^{\text{gb}} = \frac{\pi d_i^3}{6} (\rho - \rho_m) g \quad (5)$$

式中: ρ_m 为基体密度; ρ 为颗粒密度; g 为重力加速度。在知道颗粒的受力情况后,建立如下颗粒运动方程:

得到颗粒几何位置和粒径信息后,可以建立 MREs 的细观几何模型。通过 COMSOL 有限元软件的二次开发,将颗粒几何信息建模到有限元软件中,如图3所示(制备磁场方向沿 z 方向,颗粒体积分数为 15%)。相关的建模参数见表1。

1.2 磁性颗粒间作用的控制方程

MREs 材料在外磁场环境中工作时,不仅受外载荷作用,还受到内部的磁约束作用。因此,本研究紧接着要考虑 MREs 内部的控制方程。近年来, MREs 细观力学研究中,除了用点磁偶极子的相互作用模型来等效颗粒的磁作用外,还发展出颗粒近

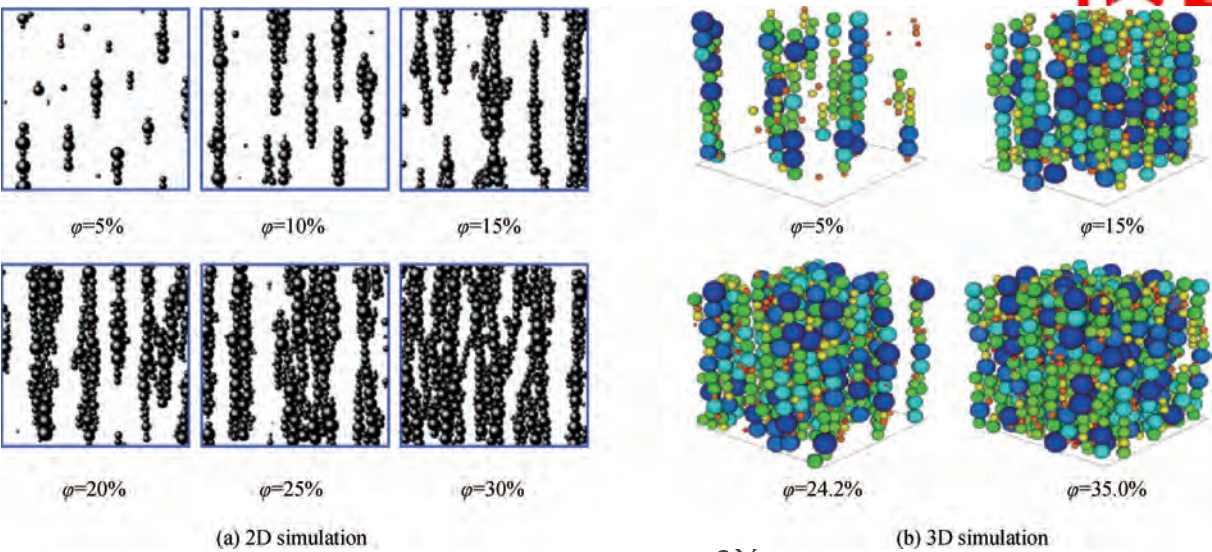


图 2 不同体积分数磁流变胶的磁致微观结构^[48](2D 模拟和 3D 模拟)
Fig. 2 Microstructures in a magnetic field with different volume fraction of magnetorheological plastomer^[48]
(2D and 3D simulation)

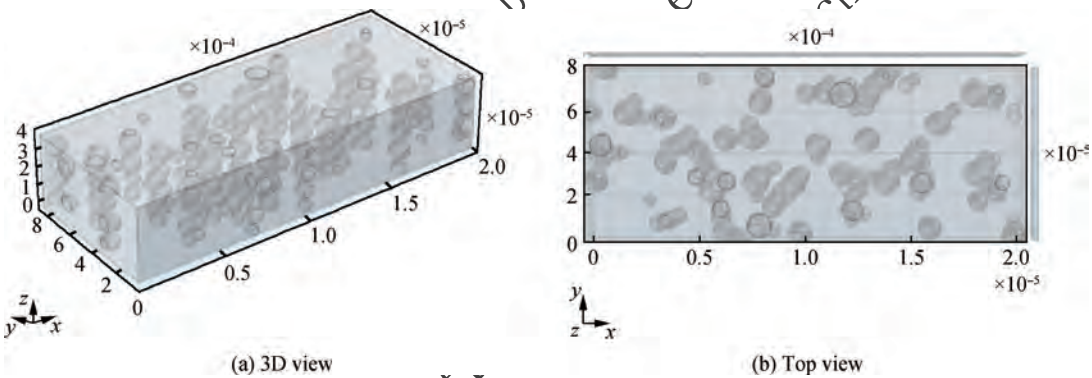


图 3 颗粒体积分数为 15% 的 MREs 几何模型(3D 视图和俯视图, 单位: m)
Fig. 3 Geometric model of transversely isotropic MREs with 15% particle volume fraction
(3D and top view, unit: m)

表 1 MREs 预结构计算模拟的主要参数

Table 1 Values of main parameters in the computation for MREs

Parameters	Values	Parameters	Values
Side length of system/ μm	200 : 80 : 40	Density of matrix/ $(\text{g} \cdot \text{cm}^{-3})$	0.990
Average diameter of particles/ μm	7.1	Yield stress of MRP/kPa	4.16
Standard deviaions of logarithmic diameter of particles	0.5	Dynamic viscosity of MRP/kPa	10.70
Particle volume fraction/%	5.0—40.0	Computational time step/s	0.002
Density of particles/ $(\text{g} \cdot \text{cm}^{-3})$	7.20	Total calculated time steps	10^5
Saturation magnetization/ $(\text{kA} \cdot \text{m}^{-1})$	690	Intensity of external field/ $(\text{kA} \cdot \text{m}^{-1})$	500

距离作用的修正模型。

1.2.1 点偶极子模型

一个体积为 V_i 的颗粒 i 处于均匀外磁场 H 中, 获得初始磁矩 $\bar{m}_i$ 。初始磁矩 $\bar{m}_i$ 的颗粒在另一个颗粒 j 处产生诱导磁场:

$H_{ij} = -\frac{\bar{m}_i}{4\pi |r_{ij}|^3} + \frac{3(\bar{m}_i r_{ij})r_{ij}}{4\pi |r_{ij}|^5}$ 。因此颗粒 i 处的磁
场为 $H_{\text{local}} = H + \sum_{j, j \neq i} H_{ij}$, 根据颗粒材质的磁化关
系, 可以得到颗粒 i 的修正磁矩 m_i :

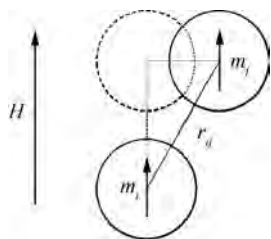


图4 两粒子作用示意图
Fig. 4 Sketch of two particles

$$m_i = M(H_{\text{local}})V_i \quad (8)$$

式中, $M(H_{\text{local}})$ 为颗粒材料的磁化模型。在外磁场 H 已知的情况下, 首先通过颗粒磁化模型计算颗粒磁矩, 再根据颗粒间的磁相互作用关系计算颗粒间作用力。磁偶极子作用模型是将被磁化的铁磁颗粒看作质点, 利用两磁偶极子相互作用能来表示两磁化颗粒间的作用。两个磁偶极子相互作用能为

$$E_{ij} = \frac{\mu_1 \mu_0}{4\pi} \left[\frac{m_i m_j - 3(m_i e_r)(m_j e_r)}{|r_{ij}|^3} \right] \quad (9)$$

式中: e_r 为矢径 r_{ij} 的单位矢量; μ_1 和 μ_0 分别为基体的相对磁导率和真空磁导率, 对于橡胶类材料, 可以认为 $\mu_1 = 1$ 。继而由式(9)可以求得颗粒 i 对颗粒 j 的作用力:

$$F_{ij} = \frac{3\mu_1 \mu_0}{4\pi r_{ij}^5} \left\{ \left[m_i m_j - \frac{5(m_i r_{ij})(m_j r_{ij})}{r_{ij}^2} \right] r_{ij} + (m_j r_{ij}) m_i + (m_i r_{ij}) m_j \right\} \quad (10)$$

式中, $r_{ij} = |r_{ij}|$ 。

1.2.2 多极作用模型

点偶极子模型把两颗粒当作质点, 只适用于颗粒距离较远的情况。Keaveny 等^[24] 分析了磁流变液中顺磁颗粒间的相互作用, 在比较了当前常用于计算顺磁颗粒间磁相互作用方法的基础上, 引入了新的修正偶极子模型。该模型把顺磁颗粒看作一个电流密度的分布体, 并指出点偶极子模型在计算远距离颗粒间的磁相互作用时具有很好的精度, 但在计算近距离颗粒间的磁相互作用时高阶多极子需要被考虑进来。在 Keaveny 模型的基础上, Liu 等^[18] 通过数值拟合方法提出了一个描述磁性颗粒近距离相互作用力的半经验公式。

Biller 等^[25] 给出了更具体精确的高阶级数表达的多极作用力式。当颗粒体积分数达到 10%~25% 时, 颗粒距离趋近于颗粒半径和。这时, 需要考虑颗粒间短程作用力, 这种短程作用力可以用高阶多极展开项表示:

$$U_{\text{mp}}(q, \gamma) = -3\mu_0 \mu H_0^2 V \sum_{k=3}^7 \left(\frac{\alpha-1}{\alpha+2} \right)^{p_k} \times \left[\frac{a_k}{(q-b_k)^k} + \frac{c_k}{(q-d_k)^k} \cos^2 \gamma \right] \quad (11)$$

式中: H_0 为磁场强度; V 为颗粒体积; α 为颗粒和基体磁导率比, 其他高阶系数就不重复给出; q 为颗粒间距和半径之比。Biller 模型中颗粒半径是相等的, 本文为了考虑模型中颗粒大小不同, 对 q 做了类比: $q = 2r_{ij}/d_{ij}$ (r_{ij} 为两颗粒球心距, d_{ij} 为其平均直径)。颗粒 j 对颗粒 i 作用力 $F_{ji} = -F_{ij}$, 容易计算颗粒 i 所受到其他颗粒的合力。另一方面, 实验往往测得的是磁感应强度, 需要直接建立 MREs 平均磁感应强度和颗粒磁化强度的关系。到此为止, 已完成了磁场对 MREs 作用的物理模型建立。

1.3 力磁部分解耦

MREs 数值建模的另一个难点是如何解决力磁的耦合问题。MREs 力和磁作用是复杂耦合的, 磁场和外载荷都导致 MREs 变形, 而形变又会导致磁场改变, 又使磁力发生改变(磁场和力场耦合在一起)。这里忽略了磁场导致的微小磁致伸缩变形, 当基体模量较大时, 这部分不规则变形相对于外载荷引起的变形较小可以忽略。本文只考虑外载荷引起的变形影响, 将磁场和外载荷进行解耦。

模型在基于小变形和均匀性假设下, 通过坐标变换可以计算出模型简单变形后颗粒的位置。图 5 是 MREs 简单剪切示意图, 边长分别为 l_1 、 l_2 、 l_3 的长方体 MREs 模型沿垂直于磁场方向剪切 Δl (应变不超过 0.1, 磁场方向为 z 方向), 由于 MREs 材料基本不可压, 变形后颗粒 i 坐标和初始构型关系为: $z = Z$; $x = X + Z \frac{\Delta l}{l_3}$; $y = Y$ 。这里施加底面约束, 上表面施加剪应变载荷。知道了颗粒变形后的位置, 颗粒 i 对颗粒 j 新的相互作用力就可以计算得到(实现了力场和磁场的简单解耦)。同

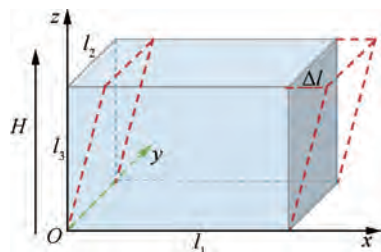


图5 MREs 简单剪切示意图

Fig. 5 Sketch of MREs model under simple shear

理,也可以对更复杂的外载荷进行简单解耦(如拉伸、扭转等)。

2 数值模型与实验对比

MREs 的性能主要有剪切性能、拉伸压缩性能、磁致伸缩性能、电学磁学性能等。其中剪切性能是研究最多、应用最广泛的。为了检验数值模型的有效性,本文将数值模型和剪切实验进行比较。

实验中一般测量的是磁感应强度,数值模型中需要建立复合材料的磁感应强度和颗粒磁化强度的关系。对于铁粉磁化过程的非线性,理论分析中,为了方便一般采用 Frolich-Kennelly 磁化模型^[26]:

$$M = \chi_0 H / (1 + \chi_0 H / M_s) \quad (12)$$

式中: χ_0 是颗粒的初始磁化率; M_s 是颗粒的饱和磁化强度。在低磁场时 $\chi_0 H \ll M_s$, 上式退化为 $M = \chi_0 H$, 即线性磁化; 在高磁场时 $\chi_0 H \gg M_s$, 上式退化为 $M = M_s$, 即达到磁饱和。铁粉一般是软磁材料,饱和磁感应强度可以达到 2.1 T, 低磁场下可以采用线性磁化模型来简化推导:

$$M = \chi_m H \quad (13)$$

式中, χ_m 为颗粒材料的磁化率。将铁粉颗粒填充到橡胶基体中制备 MREs 复合材料,这种复合材料的平均磁感应强度 $\bar{B}$ 可以采用线性磁化关系来描述^[6]。MREs 复合材料的平均磁感应强度是由外磁场强度和颗粒磁化强度组成:

$$\begin{aligned} \bar{B} &= \mu_0 (H + \bar{M}) \\ &= \mu_0 H + \varphi \mu_0 M \end{aligned} \quad (14)$$

式中: φ 为磁弹体颗粒的体积分数; $\bar{M}$ 是磁弹体的平均磁化强度; M 是颗粒磁化强度; H 是外磁场强度。在低磁场强度下,联立式(13)和式(14)得到

$$\bar{B} = \mu_0 (1 + \varphi \chi_m) H$$

对于颗粒体积分数为 25% 的铁粉,材料的磁化率约为 10^3 , 上式近似为 $\bar{B} = \mu_0 \varphi \chi_m H$, 可以直接建立 $\bar{B}$ 和 M 的关系:

$$\bar{B} = \mu_0 \varphi M \quad (16)$$

分别施加磁感应强度为: $\bar{B} = 0$ T、0.30 T、0.395 T ($\bar{B} < \bar{B}_s = \mu_0 \varphi M_s$)。本文采用有限元二次开发 COMSOL with MATLAB 编程将磁场等效作用力(式(10)和式(11))与外载荷导入几何模型中,进行有限元仿真。为模拟纯剪切的应力状态,磁弹体剪切模型采用 $200 : 80 : 40 \mu\text{m}$ ($5 : 2 : 1$) 的长宽厚比。有限元模型上表面施加剪应变载荷,下表面固定。通过计算表面的平均剪应力来得到模型的等效剪应力(如图 6 所示)。

通过前面介绍的点磁偶极子作用力和多极力作用式,可以分别得到两种作用力下的磁弹体剪切应力-应变关系(如图 7 所示)。其中离散点为实验数据^[8]。为了使零场模量与实验一致,基体模量取 8 MPa,具体仿真参数见表 2。

图 7 中实验数据的非线性因素主要有基体材料非线性、颗粒和基体界面作用的非线性、磁应力的非线性及磨损问题等。而磁致应力部分导致的非线性影响很小(从仿真结果即可看出)。界面作用的非线性在小应变和低磁场下也可以认为影响不大。因此,图 7 中基体材料的非线性为实验数据非线性主要影响因素。鉴于本研究希望模拟颗粒动力学演化的多颗粒链柱结构的初衷,在颗粒数量不能太少的情况下,基体采用弹性本构模型,将研究的重点关注到颗粒排布结构及颗粒间磁相互作用上。因此,数值结果和实验有一些差别,在差别不大的情况

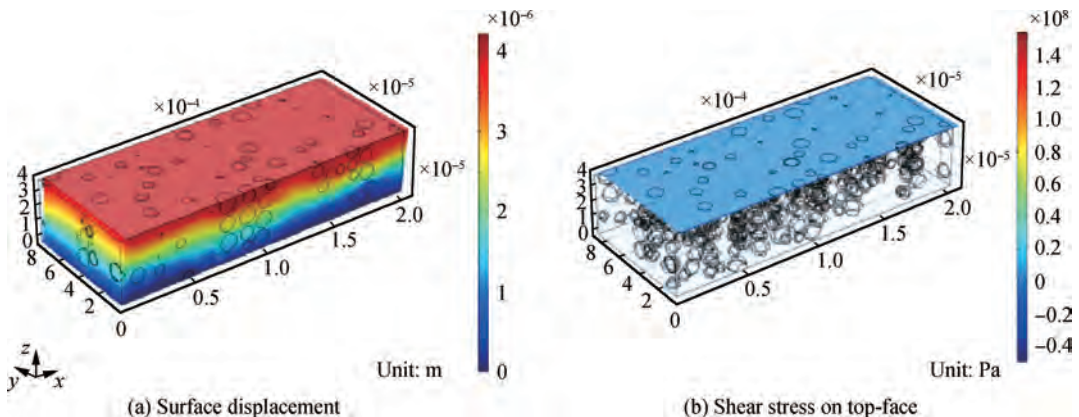


图 6 颗粒体积分数为 25% 的 MREs 模型表面位移和上表面剪应力图(Point-dipole, $B=0.30$ T)

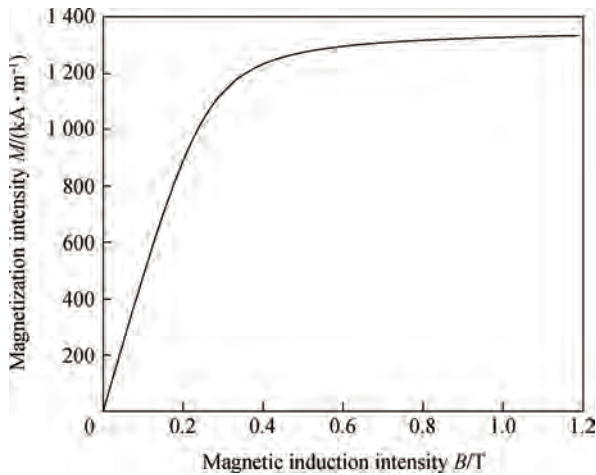


图9 颗粒浓度为15%的MREs磁化曲线

Fig. 9 Magnetization curve of MREs with 15% iron volume percent

小应变)。对于不同磁场下的准静态剪切实验图可以参考 Li 等^[29]的研究, 模拟结果和实验趋势相似, 值得一提的是仿真模量受磁场提升的幅度和实验结果也较吻合。

由图 10 可以看出, MREs 的剪应力随着外磁场的增大而增大, 直到饱和。磁场对应力的提升, 可以通过提取不同磁感应强度对应的相对剪切模量数据来定量表征(如图 11 所示)。图 11 显示了离散的数据点和虚线吻合较好, 表明相对剪切模量和磁感应强度的关系与磁化强度平方和磁感应强度关系相同, 即可以得到磁感应剪切模量和磁化强度平方呈线性关系:

$$\Delta G \propto M^2 = \left(\frac{\chi_0 H}{1 + \chi_0 H / M_s} \right)^2 \quad (18)$$

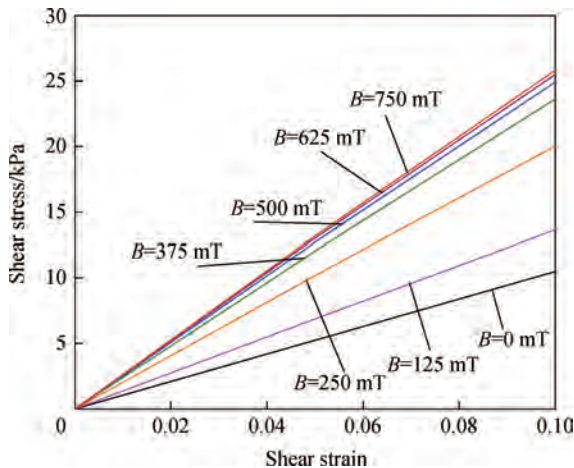


图10 不同外磁场下15%颗粒体积分数的磁弹体应力-应变曲线

Fig. 10 Stress-strain curves of MRE in different magnetic fields with 15% particles volume fraction

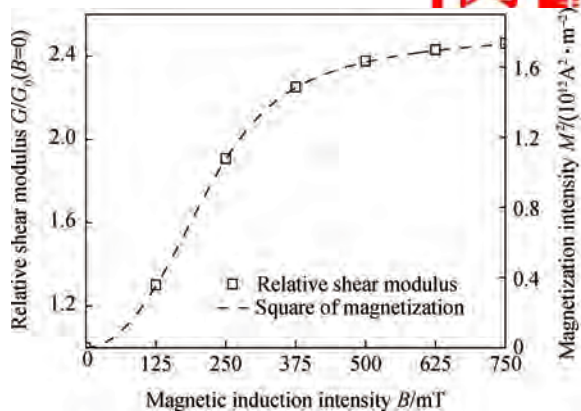


图11 MREs 相对剪切模量和磁化强度与磁感应强度的关系

Fig. 11 Relative shear modulus and the square of magnetization intensity as a function of magnetic flux intensity

这一点也可以从颗粒间作用力表达式中直接得到。磁感应剪切模量和外磁场的关系取决于所采用的作用力模型。

3.3 MREs 不同颗粒浓度的剪切模拟

对于材料制备来说, 工程应用上更希望获得磁流变效应最明显的 MREs 复合材料。因此, 本研究探讨了不同颗粒浓度的影响。

由前所述, 如果知道外加磁场强度 H , 则可以计算颗粒的局部磁场, 修正颗粒初始磁矩。对于 CN 型碳基铁粉, Liu 等^[18]测出了其初始磁化曲线, 并给出了近似的磁化模型:

$$M = M_s (1 - e^{-\chi H}) \quad (19)$$

式中: M_s 为碳基铁粉的饱和磁化强度; χ 为材料的磁化系数。继而, 颗粒 i 的修正磁矩为

$$m_i = M_s \left\{ 1 - \exp \left[-\chi \left(H + \sum_{j \neq i} H_{ij} \right) \right] \right\} V_i \quad (20)$$

为探究 MREs 复合材料中颗粒浓度的影响, 采用上述的磁化模型, 材料饱和磁化强度 $M_s = 690 \text{ kA/m}$, 以多颗粒模型来模拟 MREs 剪切(颗粒间作用力采用较成熟的点偶极子模型, 这里选用的磁化公式和作用力会影响绝对值的大小, 对颗粒浓度影响的相对趋势没有太大影响)。 χ 取 $5.06 \times 10^{-6} \text{ m/A}$, 外磁场 H 取 600 kA/m 。

图 12(a) 为不同颗粒浓度和相对磁流变效应的关系。可以看出, 相对磁流变效应在 20% 颗粒含量附近达到最大。这一点和 Davis^[7] 的结论接近, 但 Davis 模型假设颗粒链是均匀分散的, 没有考虑颗粒聚集的影响。这里磁流变效应总体值较低主要是由于选取的饱和磁化强度和作用力模型较小。

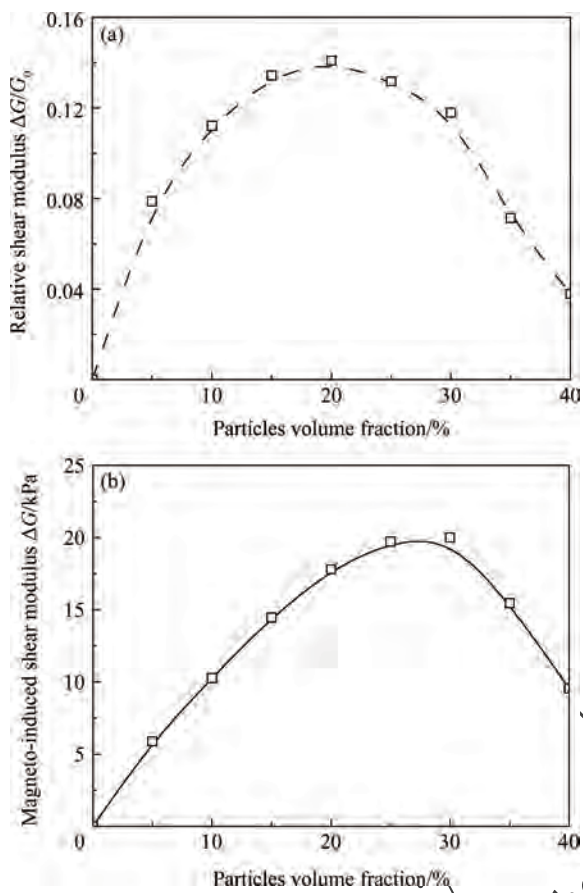


图 12 不同颗粒浓度的 MREs 剪切模拟 (a) 相对磁流变效应与颗粒浓度的关系; (b) 磁致剪切模量与颗粒浓度的关系

Fig. 12 Shear simulation of MREs with different particles volume fraction (a) Relationship between relative magneto-rheological effect and particles volume fraction with point-dipole model; (b) Magneto-induced shear modulus as a function of particles volume fraction)

前面已经得到磁致剪切模量和磁化强度的平方成正比 ($\Delta G \propto M^2$)，同理也可以定量表征颗粒含量的影响。在低浓度时，磁致剪切模量和颗粒浓度的关系也可以被近似为线性(如图 12(b)所示)；当颗粒浓度较高时，非线性关系突显。对于磁致剪切模量和颗粒浓度的关系，由图 12(b)可以给出如下近似关系式：

$$\Delta G \propto \varphi(1 + \varphi - 7.2\varphi^2) \quad (21)$$

式中， φ 为颗粒体积分数，当 φ 较小时，近似为 $\Delta G \propto \varphi$ 。综上，可以得到 MREs 磁致剪切模量的一般表达式：

$$\Delta G = \eta\varphi(1 + \varphi - 7.2\varphi^2)\left(\frac{\chi_0 H}{1 + \chi_0 H/M_s}\right)^2 \quad (22)$$

式中， η 是与 MREs 预固化过程及材料有关的系数。

4 结 论

- (1) 建立了多颗粒的磁流变弹性体(MREs)(铁磁颗粒填充的橡胶基类复合材料)数值模型，和剪切实验比较表明，多极作用模型更合理。
- (2) 零场情况下，横观各向同性 MREs 比各向同性 MREs 剪切模量略微增强。
- (3) 不同外磁场下 MREs 剪切模拟表明应力-应变曲线随外磁场强度增大而逐渐饱和。磁致剪切模量和颗粒磁化强度的平方成正比。
- (4) 不同颗粒含量的 MREs 剪切模拟表明，颗粒体积分数在 20% 左右，磁流变效应达到最大。在低浓度时，磁致剪切模量和颗粒体积分数成正比，并给出了磁感应剪切模量的经验性公式。

参考文献：

[1] GONG X L, CHEN L, LI J F. Study of utilizable magnetorheological elastomers[J]. International Journal of Modern Physics B, 2007, 21(28-29): 4875-4882.

[2] CHOU G Y. Shear properties of a magnetorheological elastomer[J]. Smart Materials and Structures, 2003, 12(1): 139.

[3] GONG X L, ZHANG X Z, ZHANG P Q. Fabrication and characterization of isotropic magnetorheological elastomers[J]. Polymer Testing, 2005, 24(5): 669-676.

[4] YANG J, DU H, LI W, et al. Experimental study and modeling of a novel magnetorheological elastomer isolator[J]. Smart Materials and Structures, 2013, 22(11): 117001.

[5] 许阳光, 龚兴龙, 万强, 等. 磁敏智能软材料及磁流变机理研究[J]. 力学进展, 2015, 45: 201508.

XU Y G, GONG X L, WAN Q, et al. Magneto-sensitive smart soft material and magnetorheological mechanism[J]. Advances in Mechanics, 2015, 45: 201508 (in Chinese).

[6] JOLLY M R, CARLSON J D, MUNOZ B C. A model of the behaviour of magnetorheological materials[J]. Smart Materials and Structures, 1996, 5(5): 607-614.

[7] DAVIS L C. Model of magnetorheological elastomers[J]. Journal of Applied Physics, 1999, 85(6): 3348-3351.

[8] SHEN Y, GOLNARAGHI M F, HEPPLER G R. Experimental research and modeling of magnetorheological elastomers[J]. Journal of Intelligent Material Systems and Structures, 2004, 15(1): 27-35.

[9] DORFMANN A, OGDEN R W. Magnetoelastic modelling of elastomers[J]. European Journal of Mechanics A: Solids, 2003, 22(4): 497-507.

[10] KANKANALA S V, TRIANTAFYLIDIS N. On finitely strained magnetorheological elastomers[J]. Journal of the Mechanics and Physics of Solids, 2004, 52(12): 2869-2908.

[11] BUSTAMANTE R. Transversely isotropic nonlinear magne-

- p>to-active elastomers[J].
- Acta Mechanica*
- , 2010, 210(3-4): 183-214.
- [12] DANAS K, KANKANALA S V, TRIANTAFYLIDIS N. Experiments and modeling of iron-particle-filled magnetorheological elastomers[J]. *Journal of the Mechanics and Physics of Solids*, 2012, 60(1): 120-138.
- [13] 高伟, 王省哲. 具有倾斜链结构的磁流变弹性体的磁致剪切模量模型与分析[J]. *中国科技论文*, 2015, 10(4): 433-437. GAO W, WANG S Z. Model and analysis on magnetic field-induced shear modulus of magnetorheological elastomer with tilted chain[J]. *China Sciencepaper*, 2015, 10(4): 433-437 (in Chinese).
- [14] 索思, 徐赵东, 许飞鸿. 磁流变弹性体基于卡方分布的磁偶极子模型[J]. *功能材料*, 2016, 47(9): 9063-9067. SUO S, XU Z D, XU F H. A model of magnetorheological elastomer based on chi-square distribution[J]. *Journal of functional materials*, 2016, 47(9): 9063-9067 (in Chinese).
- [15] LY H V, REITICH F, JOLLY M R, et al. Simulations of particle dynamics in magnetorheological fluids[J]. *Journal of Computational Physics*, 1999, 155(1): 160-177.
- [16] HAGHGOOIE R, DOYLE P S. Structural analysis of a dipole system in two-dimensional channels [J]. *Physical Review E*, 2004, 70(6): 061408.
- [17] CLIMENT E, MAXEY M R, KARNIMAKIS G E. Dynamics of self-assembled chaining in magnetorheological fluids[J]. *Langmuir*, 2004, 20(2): 508-513.
- [18] LIU T, GONG X, XU Y, et al. Simulation of magneto-induced rearrangeable microstructures of magnetorheological elastomers[J]. *Soft Matter*, 2013, 9(42): 10069-10080.
- [19] METSCH P, KALINA K A, SPIELER C, et al. A numerical study on magnetostrictive phenomena in magnetorheological elastomers[J]. *Computational Materials Science*, 2016, 124: 364-374.
- [20] HAN Y, ZHANG Z, FAIDLEY L A E, et al. Microstructure-based modeling of magneto-rheological elastomers[C]. *Proceedings of SPIE*. Bellingham: SPIE, 2012: 83421B.
- [21] HAN Y, HONG W, FAIDLEY L A E. Field-stiffening effect of magneto-rheological elastomers [J]. *International Journal of Solids and Structures*, 2013, 50(14): 2281-2288.
- [22] CHEN S W, LI R, ZHANG Z, et al. Micromechanical analysis on tensile modulus of structured magneto-rheological elastomer[J]. *Smart Materials and Structures*, 2016, 25(3): 035001.
- [23] CHEN L, GONG X L, LI W H. Microstructures and viscoelastic properties of anisotropic magnetorheological elastomers [J]. *Smart Materials and Structures*, 2007, 16(6): 2645-2650.
- [24] KEAVENY E E, MAXEY M R. Modeling the magnetic interactions between paramagnetic beads in magnetorheological fluids[J]. *Journal of Computational Physics*, 2008, 227(22): 9554-9571.
- [25] BILLER A M, STOLBOV O V, RAIKHER Y L. Modeling of particle interactions in magnetorheological elastomers[J]. *Journal of Applied Physics*, 2014, 116(11): 114904.
- [26] DE VICENTE J, BOSSIS G, LACIS S, et al. Permeability measurements in cobalt ferrite and carbonyl iron powders and suspensions [J]. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 2002, 251(1): 100-108.
- [27] LI W R. A step-by-step method of rule-of-mixture of fiber-and particle-reinforced composite materials [J]. *Composite Structures*, 1997, 40(3-4): 313-322.
- [28] RAY S, SHANMUGHARAJ A M, BHOWMICK A K. A new parameter for interpretation of polymer-filler and filler-filler interactions in rubber vulcanizates [J]. *Journal of Materials Science Letters*, 2002, 21(14): 1097-1100.
- [29] LI W H, ZHOU Y, TIAN T F. Viscoelastic properties of MR elastomers under harmonic loading[J]. *Rheologica Acta*, 2010, 49(7): 733-740.

聚苯乙烯微孔发泡中气泡长大及
冷却定型模拟严庆光^{*1}, 王绘芳¹, 郑勇福²

(1. 吉林大学 材料科学与工程学院, 长春 130022; 2. 中车长春轨道客车股份有限公司, 长春 130062)

摘 要: 本文以聚苯乙烯(PS)-超临界 CO₂ 系统为例, 提出了一种基于细胞模型, 结合动量方程、质量方程、扩散方程及本构方程建立气泡长大及冷却定型问题的数学模型。用 MATLAB 编制了基于以上数学模型的仿真模拟程序。在模拟过程中, 通过引入材料性质与温度、压力、CO₂ 浓度的关系式, 确定了工艺参数和微孔形态之间的量化关系。结果表明, 三个工艺参数对 PS-CO₂ 气泡长大的影响: CO₂ 浓度>压力>温度。由正交模拟实验可知, 不同加工条件下得到的气泡半径最大为 49.5 μm, 最小为 1.27 μm, 其中适于微孔发泡的气泡半径则处于 10~25 μm 之间。另外通过对气泡冷却定型的研究得到, 快速冷却可以使气泡密度增加、气泡尺寸减小。

关键词: 聚苯乙烯(PS)-超临界 CO₂ 系统; 微孔发泡; 气泡长大; 冷却定型; 数值分析

中图分类号: TB332 **文献标志码:** A **文章编号:** 1000-3851(2018)05-1182-10

Numerical simulation of bubble growth and solidification in microcellular foamed polystyrene

YAN Qingguang^{*1}, WANG Huifang¹, ZHENG Yongfu²

(1. School of Materials Science and Engineering, Jilin University, Changchun 130022, China;

2. CRRC Changchun Railway Vehicles Co. Ltd, Changchun 130062, China)

Abstract: In this paper, a polystyrene (PS)-supercritical CO₂ system was used herein as a case example to simulate bubble growth behavior and cooling and solidification. The mathematical model based on the cell model was established to solve momentum equation, mass equation and diffusion equation. The software program of system simulation based on the above mathematical model was compiled with MATLAB language. In the process of simulation, the quantitative relationship between process parameters and microcellular morphology was determined by introducing the relationship between the material properties and the temperature, pressure and CO₂ concentration. The results show that CO₂ concentration has the greatest effect on bubble growth, and the effect of temperature is the least for the PS-CO₂ system. According to the simulation of orthogonal, under different processing conditions, the maximum value of bubble radius is 49.5 μm, the minimum value is 1.27 μm, and the suitable bubble radius for microcellular foaming is between 10 μm and 25 μm. In addition, the study of the bubble cooling shows that the increase of cooling rate will increase the bubble density and reduce the bubble size.

Keywords: polystyrene(PS)-supercritical CO₂ system; microcellular foaming; bubble growth; cooling and solidification; numerical analysis

高泡孔密度和小泡孔尺寸的微孔发泡塑料具有质量轻、良好的隔音隔热性能以及优异的力学性能等^[1-4]。为了得到高质量的产品, 研究人员试图通过优化微孔发泡工艺, 来改善泡沫塑料的最终结

构。微孔发泡是一个复杂的过程, 它包括气泡的成核、长大及冷却定型三个阶段。其中, 气泡长大过程是决定泡沫塑料最终结构和质量的关键步骤。因此, 了解聚合物发泡过程中气泡长大的机制, 对于

收稿日期: 2017-05-19; 录用日期: 2017-08-01; 网络出版时间: 2017-08-21 18:33

网络出版地址: <https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20170821.005>

基金项目: 长春市科技计划项目(13KG03)

通讯作者: 严庆光, 博士, 硕士生导师, 研究方向为模具和高分子材料 E-mail: yanqg@jlu.edu.cn

引用格式: 严庆光, 王绘芳, 郑勇福. 聚苯乙烯微孔发泡中气泡长大及冷却定型模拟[J]. 复合材料学报, 2018, 35(5): 1182-1191.

YAN Qingguang, WANG Huifang, ZHENG Yongfu. Numerical simulation of bubble growth and solidification in microcellular foamed polystyrene[J]. Acta Materiae Compositae Sinica, 2018, 35(5): 1182-1191 (in Chinese).

提高微孔发泡技术是必不可少的。

许多研究者对于气泡的长大过程进行了一定的研究。早期的研究者认为, 单个气泡在溶解了无限量气体的聚合物中长大^[5-6]。然而, 事实上供气泡长大的气体量是有限的, 这些气体会随着气泡的长大逐渐被消耗掉。Amon 等^[7]通过引入细胞模型来研究相互接近的大量气泡的长大过程。该模型可以更真实地描述实际发泡过程。Li 等^[8]基于细胞模型, 结合稳定性判据来建立聚丙烯(PP)/CO₂ 在等温条件下气泡的长大与稳定的模型。并运用所建立的模型来预测材料的物理性能和流变性能对气泡长大动力学及稳定性的影响。Otsuki 等^[9]通过发泡剂的扩散模拟了球对称气泡长大的动态行为, 使用 Phan-Thien Tanner (PTT)模型分析黏弹特性对气泡长大的影响。许星明等^[10]基于细胞模型, 建立有限元数值模拟方法来研究球形气泡的长大过程, 采用幂律方程描述聚合物的流变性质, 研究了工艺参数和熔体流变性质对气泡长大的影响。这些研究对于了解气泡的长大及稳定有重大意义。然而, 上述研究都是在单因素条件下考查气泡的长大行为, 没有综合考虑这些因素对气泡长大的共同作用。

本文为了更真实的模拟微孔发泡过程, 根据温度、压力、气体浓度的单因素实验设计出正交试验, 然后用 MATLAB 编制仿真程序来模拟不同加工条件下气泡的长大规律。另外, 在气泡长大的基础上, 又对气泡的冷却定型进行了相关的研究。

1 气泡长大模型

在模拟气泡长大的过程中, 需要考虑到聚合物/气体溶液中大量气泡间的相互作用。因此, 本文选用细胞模型^[7]来建立数学模型, 如图 1 所示。为了便于研究, 对所建立的模型做以下假设: (1) 气泡在整个长大过程中都是球面对称的。(2) 聚合物/气体熔体是不可压缩的。(3) 惯性力和重力的影响可以忽略不计。(4) 气泡单元内的初始气体浓度分布均匀。在聚合物/气体溶液表面的气体浓度服从亨利定律:

$$c(R) = P_g K_h \quad (1)$$

式中: $c(R)$ —聚合物/气体溶液表面的气体浓度; P_g —气泡内压力; K_h —亨利定律常数。(5) 在单个气泡长大过程中, 表面熔体的质量不发生变化。(6) 质量传递、动量传递、能量传递都发生在细胞单元内。

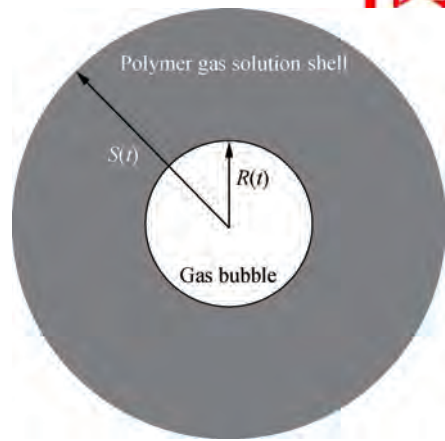


图 1 聚合物/气体溶液中气泡的长大模型

Fig. 1 Bubble growth model in polymer/gas solutions

1.1 气泡长大动力学

基于动量方程、质量方程、扩散方程和本构方程, 建立了气泡长大的数学模型。考虑到黏弹性应力、表面张力、气泡内压力以及环境压力, 动量方程可以简化为^[11]

$$P_g - \frac{2\sigma}{R} - P_f + 2 \int_R^S \frac{\tau_{rr} - \tau_{\theta\theta}}{r} dr = 0 \quad (2)$$

式中: P_g —环境压力; σ —表面张力; τ_{rr} — r 方向的应力; $\tau_{\theta\theta}$ — θ 方向的应力; S —球形单元的半径; R —气泡半径。

为求解动量方程, 引入上随体 Maxwell 模型描述聚合物的黏弹特性。本构方程表示如下^[11]:

$$\tau_{rr} + \lambda \left(\frac{\partial \tau_{rr}}{\partial t} + \frac{R^2 \dot{R}}{r^2} \frac{\partial \tau_{rr}}{\partial r} + \frac{4R^2 \dot{R}}{r^3} \tau_{rr} \right) = -4\eta \frac{R^2 \dot{R}}{r^3} \quad (3)$$

$$\tau_{\theta\theta} + \lambda \left(\frac{\partial \tau_{\theta\theta}}{\partial t} + \frac{R^2 \dot{R}}{r^2} \frac{\partial \tau_{\theta\theta}}{\partial r} - \frac{2R^2 \dot{R}}{r^3} \tau_{\theta\theta} \right) = 2\eta \frac{R^2 \dot{R}}{r^3} \quad (4)$$

式中: λ —聚合物/气体溶液的弛豫时间; η —零剪切黏度; $\dot{R}$ —气泡半径 R 的时间导数。

由气泡内气体量的变化率等于气体通过气泡表面的扩散率, 则可得到质量方程的表达式为^[8]

$$\frac{d}{dt} \left(\frac{4\pi}{3} \frac{P_g R^3}{Z R_g T} \right) = 4\pi R^2 D \frac{\partial c}{\partial r} \Big|_{r=R} \quad (5)$$

式中: D —扩散系数; Z —压缩系数; c —溶解气体浓度; R_g —通用气体常数。

考虑到气体在高压下的非理想行为, 则引入 Peng-Robinson 立方状态方程来描述气体的性质。方程表示如下^[12]:

$$Z^3 - (1 - B)Z^2 + (A - 2B - 3B^2)Z - (AB - B^2 - B^3) = 0 \quad (6)$$



式中:

$$A = 0.45724\alpha \frac{P_r}{T_r^2} \quad (6a)$$

$$B = 0.0778 \frac{P_r}{T_r} \quad (6b)$$

$$\alpha = [1 + f(1 - T_r^{0.5})]^2 \quad (6c)$$

$$f = 0.37464 + 1.54226\omega - 0.2699\omega^2 \quad (6d)$$

$$T_r = T/T_c \quad (6e)$$

$$P_r = P/P_c \quad (6f)$$

式中: T_c —气体临界温度, CO_2 的临界温度为 304.12 K; P_c —气体临界压力, CO_2 的临界压力为 7.374 MPa; ω —临界气体的偏心因子, CO_2 的偏心因子为 0.225。

为解决式(6),则需要得到细胞单元的气体浓度分布。许多研究者用一个多项式的形式来描述溶解气体的浓度分布^[13-14]。在本文中,则用扩散方程来计算气体浓度的分布。方程如下^[15]:

$$\frac{\partial c}{\partial t} + V_r \frac{\partial c}{\partial r} = \frac{D}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial c}{\partial r} \right)$$

式中, V_r —径向的流体速度。

根据气泡周围流体的连续性方程,式(7)可以表示为^[15]

$$V_r = \frac{\dot{R} R^2}{r^2} \quad (8)$$

初始条件和边界条件如下:

$$c(t = 0) = c_0 \quad (9)$$

$$c(r = R) = P_g K_h \quad (10)$$

$$\left. \frac{\partial c}{\partial r} \right|_{r=R} = 0 \quad (11)$$

式中, c_0 —初始气体浓度。

1.2 聚苯乙烯(PS)-超临界 CO_2 熔体的性质

在气泡长大的过程中,温度、压力、气体浓度的变化会使 PS-超临界 CO_2 熔体的性质发生很大变化。因此,本文引入与温度、压力、气体浓度相关的模型来描述 PS-超临界 CO_2 熔体的性质。

系统中气体扩散系数对温度的依赖性服从 Arrhenius 关系^[16]:

$$D = D_0 \exp\left(-\frac{E_a}{R_g T}\right) \quad (12)$$

式中: D_0 —指数前因子; E_a —气体扩散的活化能。

不同温度下气体的扩散系数可以根据 Sato 等^[17]的实验数据由式(13)计算得到。

超临界 CO_2 在 PS 中的溶解度随温度变化而变化。在不同温度下的溶解度如下^[17]:

$$\ln \frac{1}{K_h} = 6.4 + 2.537 \left(\frac{T_c}{T} \right)^2 \quad (13)$$

Lee 等^[18]提出了一个广义的 Arrhenius 方程来估算 PS-超临界 CO_2 系统的零剪切黏度 η_0 。该方程考虑了温度、压力和 CO_2 含量对零剪切黏度影响:

$$\eta_0 = 0.8298 \exp\left(\frac{1272}{T - 341.1} + 6.023 \times 10^{-8} P - 66.51c\right) \quad (14)$$

式中, c —溶解气体的浓度(wt%)。

通过引入 Park^[19]模型来计算表面张力对温度的依赖性。方程表示如下:

$$\sigma = 38.7032 - 0.0559T - 0.01P + 2.596 \times 10^{-5} TP \quad (15)$$

式中: $70^\circ\text{C} \leq T \leq 210^\circ\text{C}$; $3.447 \text{ MPa} \leq P \leq 17.3369 \text{ MPa}$ 。

由于没有 PS-超临界 CO_2 系统弛豫时间的实验数据,本文则采用 Venerus^[20]通过实验数据估算得到的纯 PS 的弛豫时间。

1.3 数值模拟算法

用 MATLAB 编制了数值模拟程序,图 2 为数值算法的流程图。首先输入 PS-超临界 CO_2 的物性参数(如扩散系数、亨利常数、零剪切黏度、表面张力等)、加工工艺参数(温度、压力、气体浓度等)以及初始值(初始半径等)。在气泡长大的初期阶段,气泡处的气体浓度变化很大,为了提高精确度,采用非均匀网格来对控制方程进行离散。在每一个时间步长内,先对下一步长的气泡半径 R 进行估值,然后利用 for 循环求出 P_i ,代入式(3)和式(4)中,利用四阶 Runge-Kutta 方程求得熔体壳层内的应力分布。把应力分布值代入到动量方程式(2)中,采用 Gauss-Legendre 公式计算得到气泡内压力 P_g (2)。随后利用 SOR 方法来计算熔体径向上的气体浓度分布及压缩因子 Z ,将气体浓度分布和压缩因子 Z 代入质量守恒方程式(5)中,得出气泡内压力 $P_g(2)'$ 。循环判定式为

$$\frac{|P_g(2)' - P_g(2)|}{P_g(2)} < \zeta \quad (16)$$

式中, ζ 为误差因子。若满足判定式,则认为 R 为下一步长中气泡半径的真实值。否则,对 R 进行修正,从新循环直到满足判定,然后进入下一步长计算。

2 气泡长大的数值模拟

2.1 模型的有效性

首先,本文对气泡长大模型及数值算法的有效

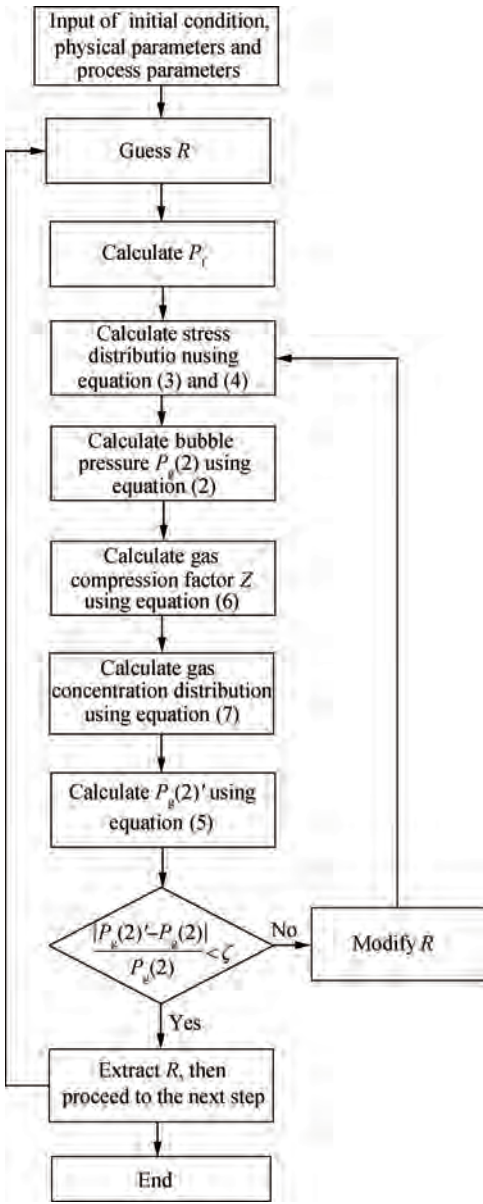


图2 数值算法流程图

Fig. 2 Chart of numerical simulation algorithm

性进行了模拟试验。将模拟所得的数据与 Leung 等^[21]的实验数据进行比较。模拟中所使用的物理参数和加工参数如表 1 所示。图 3 为气泡长大的模型预测和实验结果。可知，模型预测与实验结果有稍微的偏离，这可能是由于模拟实验中仅考虑了几个重要参数的影响，而忽略了次要因素。而实验过程中，这些因素都会发挥作用。

2.2 加工参数对气泡长大的影响

2.2.1 温度

当压力 P 和初始浓度 c_0 恒定，即 $P=8\text{ MPa}$ 、 $c_0=4\text{ wt}\%$ 时，改变温度 T 。温度的改变，使扩散系

表 1 聚苯乙烯(PS)-超临界 CO_2 系统中气泡长大实验数据
Table 1 Experimental data of bubble growth of polystyrene(PS)-supercritical CO_2 system

Parameters	Value
Initial unit cell radius/ μm	50
Initial bubble radius/ μm	1
Temperature/ $^\circ\text{C}$	180
Saturation pressure/ MPa	10.0
Initial gas concentration/ $\text{wt}\%$	4
Surface tension/ $(10^{-2}\text{ N}\cdot\text{m}^{-1})$	3.10
Rate of cooling/ $(\text{K}\cdot\text{s}^{-1})$	50
Henry constant/ $(10^{-5}\text{ mol}\cdot\text{N}^{-1}\cdot\text{m}^{-1})$	8.422
Diffusion coefficient/ $(10^{-9}\text{ m}^2\cdot\text{s}^{-1})$	1.90
Zero shear viscosity/ $(10^4\text{ Pa}\cdot\text{s})$	4.32

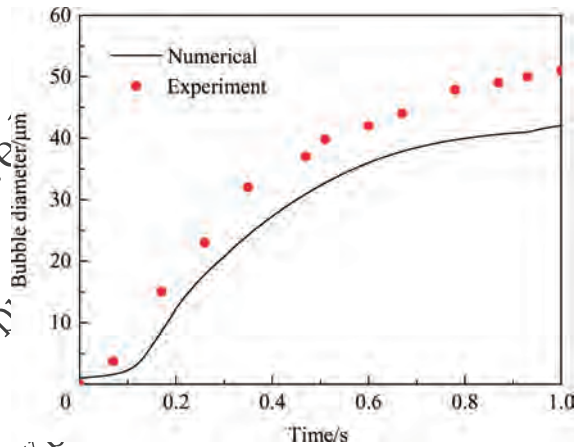


图3 PS-超临界 CO_2 系统中气泡长大模拟结果与实验结果对比
Fig. 3 Simulation results versus experimental results of bubble growth PS-supercritical CO_2 system

数 D 、亨利常数 K_h 、零剪切黏度 η_0 及表面张力 σ 发生改变。通过式(12)~(15)算出它们的值，然后把这些数值输入到 MATLAB 编制的仿真程序中。 D 、 K_h 、 η_0 、 σ 随 T 变化的值如表 2 所示。

温度变化对气泡长大过程的影响如图 4 所示。由图 4(a)可知，温度增大，气泡的最终半径增加。由于温度升高， K_h 增大。亨利定律 $c(R) = P_g K_h$ ，由图 4(c)可知，不同温度下，气泡内压力 P_g 相同，因此 $c(R)$ 与 K_h 成正比，聚合物/气体溶液表面的气体浓度增加，气泡的最终尺寸增大。由图 4(b)可知，在气泡长大的初期阶段，当温度从 443.15 K 升高到 483.15 K 时，气泡长大速率逐渐加快。这主要是由于温度的升高，导致 PS/超临界 CO_2 熔体的性质发生改变，即熔体的黏度降低、扩散系数增大以及表面张力减小等。这些材料参数的变化使气泡长大的阻滞力降低，气泡迅速膨胀。在气泡长大的后期阶段，由于前期气体量消耗过多，气泡长大速



表 2 PS-超临界 CO₂ 系统中 D 、 K_h 、 η_0 、 σ 随 T 变化的值

Table 2 Values of D 、 K_h 、 η_0 、 σ changing with T for PS-supercritical CO₂ system

T/K	$D/(10^{-10}\text{m}^2\cdot\text{s}^{-1})$	$K_h/(10^{-4}\text{mol}\cdot\text{N}^{-1}\cdot\text{m}^{-1})$	$\eta_0/(10^2\text{Pa}\cdot\text{s})$	$\sigma/(\text{N}\cdot\text{m}^{-1})$
443.15	5.03	5.03	244.70	22.72
463.15	8.03	5.56	37.70	22.20
483.15	12.34	6.08	7.29	21.69

Notes: T —Temperature; D —Diffusion coefficient; K_h —Henry constant; η_0 —Zero-shear viscosity; σ —Surface tension.

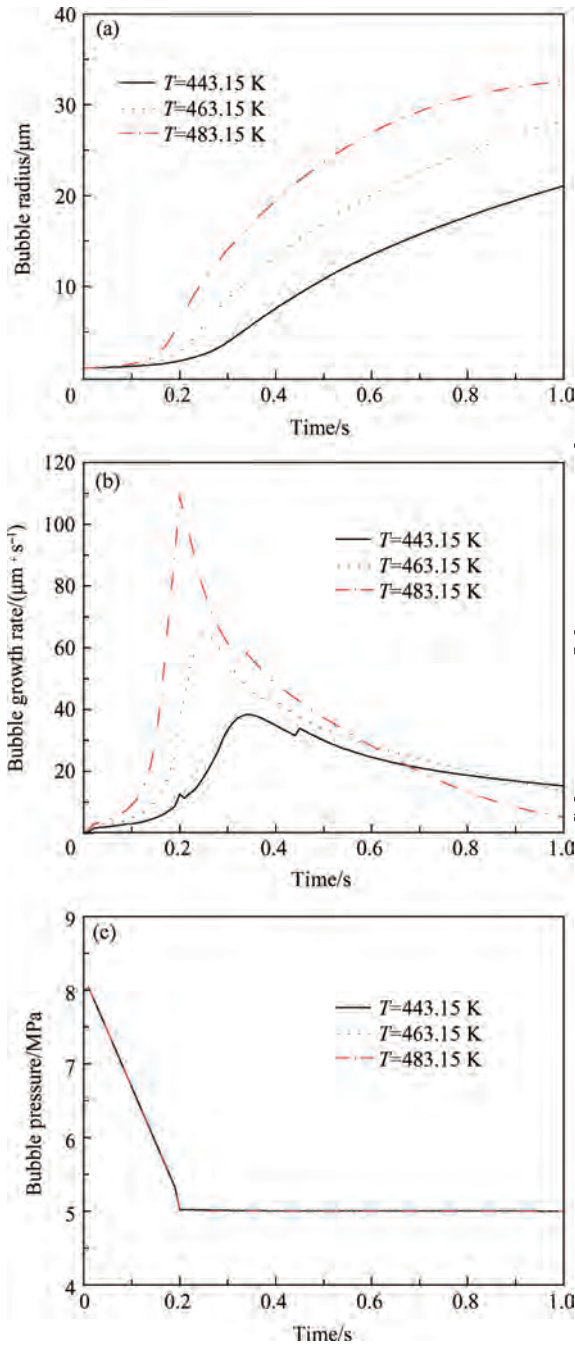


图 4 PS-超临界 CO₂ 系统中温度对气泡长大行为的影响
Fig. 4 Effect of temperature on predicted bubble-growth behaviors of PS-supercritical CO₂ system

率逐渐削弱。温度越高，气泡长大速率下降越快。

2.2.2 压 力

当 T 和 c_0 恒定，即 $T=463.15\text{ K}$ 、 $c_0=4\text{ wt}\%$ 时，改变压力 P 。压力的改变，使零剪切黏度 η_0 及表面张力 σ 发生改变，通过式(14)和式(15)算出它们的值，然后把这些数值输入到 MATLAB 编制的仿真程序中。 η_0 和 σ 随 P 变化的值如表 3 所示。

表 3 PS-超临界 CO₂ 系统中 η_0 和 σ 随 P 变化的值

Table 3 Values of η_0 and σ changing with P of PS-supercritical CO₂ system

P/MPa	$\eta_0/(10^3\text{Pa}\cdot\text{s})$	$\sigma/(\text{N}\cdot\text{m}^{-1})$
6	2.8	23.67
10	3.57	20.73
14	4.55	17.79

Note: P —Pressure.

图 5 为压力变化对气泡长大过程的影响。可知，气泡长大过程对压力非常敏感，当压力过大时 ($P=14\text{ MPa}$)，气泡长大的阻滞力较大，抑制气泡的生长。当压力从 14 MPa 降到 6 MPa 时，气泡半径和初始长大速率都会显著增加。压力降低虽然会使聚合物中气体的溶解度降低，但由于材料的黏度减小，流动性增大，使气泡长大的阻滞力减小，气泡快速膨胀。当压力为 6 MPa 时，气泡半径可达到 $45\text{ }\mu\text{m}$ 左右。另外，由图 5(b)可知，由于气体浓度梯度减小，导致长大速率在后期阶段下降。

图 6 为不同压力下气泡内压力的变化。可知，三条曲线的趋势基本相同，即在 $0\sim0.18\text{ s}$ 内，气泡内压力缓慢下降，在 0.18 s 时，气泡内压力达到最小值，然后，在 $0.18\sim1.0\text{ s}$ 内，气泡的内压力保持稳定不变。这表明压力过大 ($P=14\text{ MPa}$) 或较小 ($P=6\text{ MPa}$) 时，气泡都未发生破裂。由图 5(a)可知，当压力为 14 MPa 时，气泡半径较小，约为 $1\sim2\text{ }\mu\text{m}$ 。

2.2.3 初始 CO₂ 浓度

当 T 和 P 恒定，即 $T=463.15\text{ K}$ 、 $P=8\text{ MPa}$ 时，改变 CO₂ 初始浓度 c_0 。CO₂ 初始浓度的改变，使零剪切黏度 η_0 发生改变，通过式(14)算出其值，

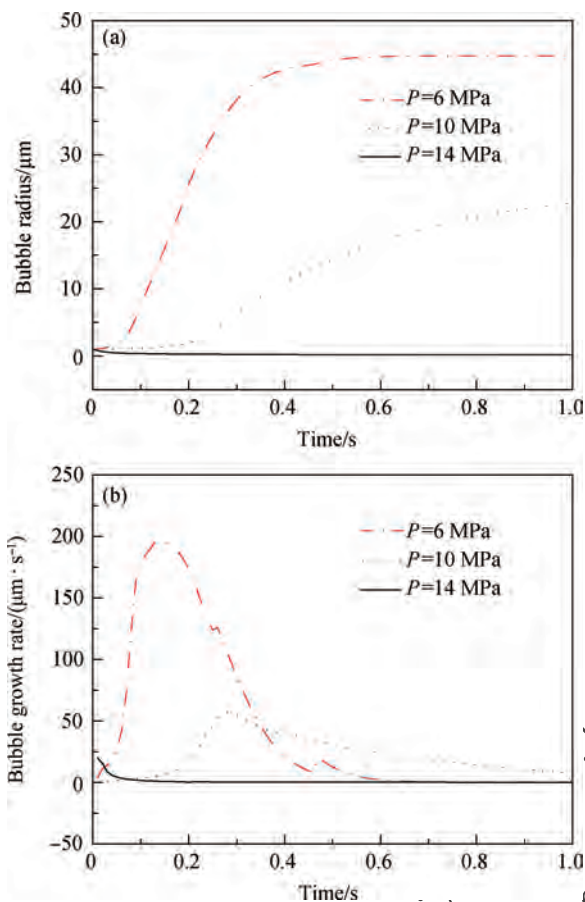


图 5 PS-超临界 CO₂ 系统中压力对气泡长大行为的影响
 Fig. 5 Effect of pressure on predicted bubble growth behaviors of PS-supercritical CO₂ system

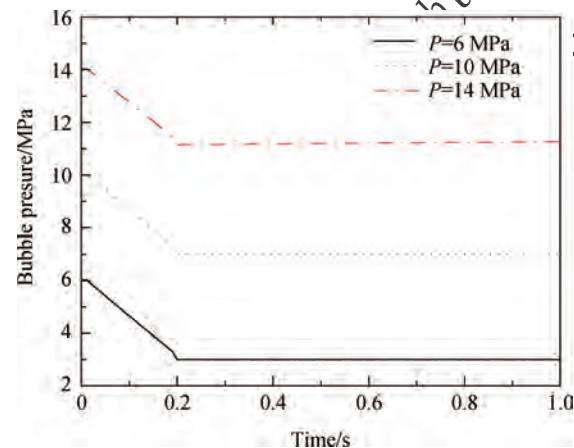


图 6 PS-超临界 CO₂ 系统中不同压力下气泡内压力的变化
 Fig. 6 Bubble pressure at different pressures of PS-supercritical CO₂ system

然后把数值输入到 MATLAB 编制的仿真程序中。 η_0 随 c_0 变化的值如表 4 所示。

图 7 为 CO₂ 初始浓度对气泡长大的影响。由图 7(a) 可知，气体越多对气泡的生长越有利，从而

表 4 PS-超临界 CO₂ 系统中 η_0 随 c_0 变化的值

Table 4 Value of η_0 change with c_0 of PS-supercritical CO₂ system

c_0 /wt%	$\eta_0/(10^3 \text{ Pa} \cdot \text{s})$
2	11.98
6	0.84
10	0.06

Note: c_0 —Initial carbon dioxide concentration.

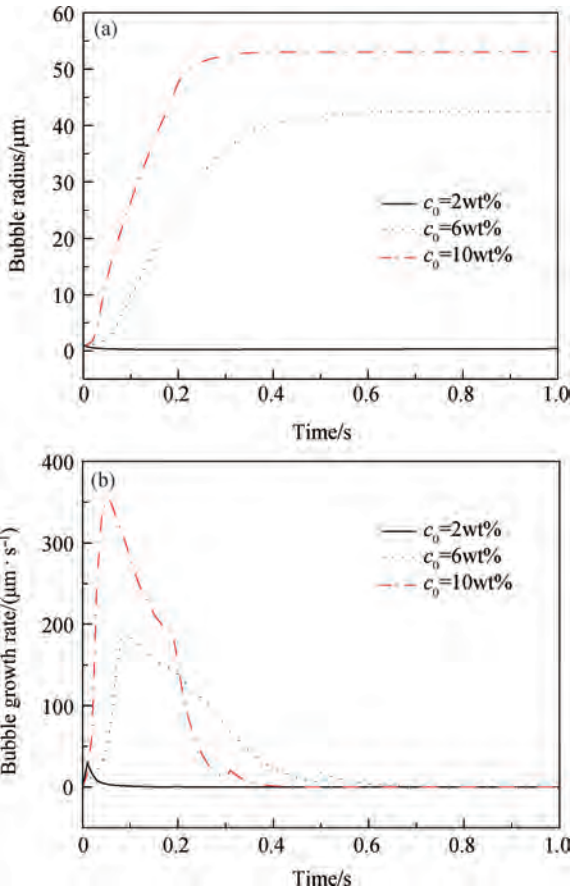


图 7 PS-超临界 CO₂ 系统中 CO₂ 浓度对气泡长大行为的影响
 Fig. 7 Effect of CO₂ concentration on predicted bubble-growth behaviors of PS-supercritical CO₂ system

使气泡的平衡尺寸增加。此外，CO₂ 对聚合物有增塑和溶胀作用，使聚合物的玻璃化温度 T_g 降低。当 CO₂ 初始浓度由 2wt% 升高到 10wt% 时，聚合物的玻璃化温度 T_g 降低的较多，导致熔体黏度降低，聚合物/气体溶液的流动性增加，阻滞力减小，气泡初始长大速率显著增大。当气泡-聚合物界面初始 CO₂ 浓度过小 ($c_0 = 2\text{wt}\%$) 时，熔体黏度可达 11 980 Pa·s，阻滞力较大，抑制气泡的长大，如图 7(b) 所示。

图 8 为不同 CO₂ 初始浓度下气泡内压力的变化。在 0~0.18 s 内，CO₂ 初始浓度过小 ($c_0 =$

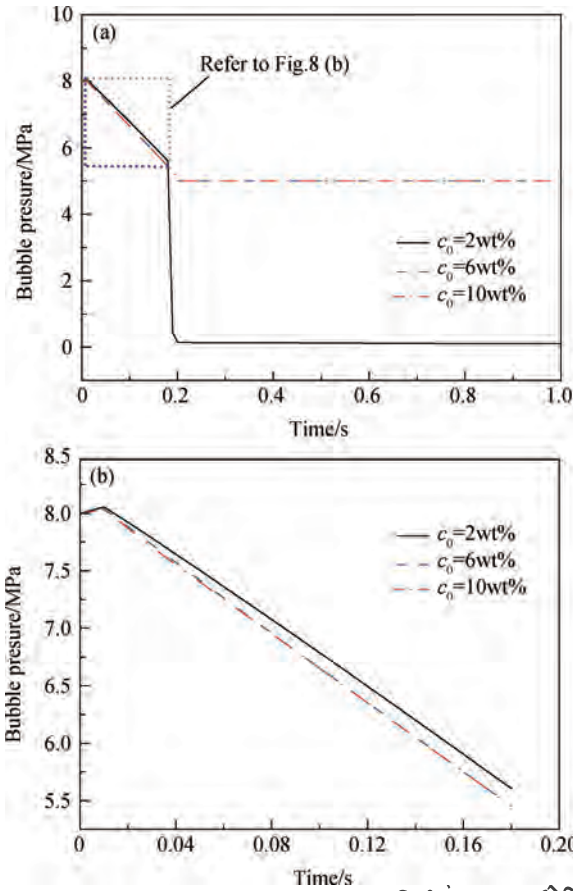


图8 PS-超临界CO₂系统中不同CO₂浓度下气泡内压力的变化
Fig. 8 Bubble pressure at different CO₂ concentrations of PS-supercritical CO₂ system

2wt%), 气泡内压力反而增大, 通过式(2)可知, 气泡外的阻滞力也相应增大, 从而抑制气泡长大, 与图7吻合。在0.18~1.0 s, 气泡(c₀=2wt%)的内压力迅速降到0, 这表明气泡长大的阻滞力大于驱动力, 使气泡发生破裂。而c₀=6wt%和c₀=10wt%气泡的内压力稳定在5 MPa左右, 这说明两个气泡未发生破裂, 处于长大阶段。

2.3 正交试验

在模拟过程中, 为了获得适于微孔发泡的泡孔尺寸, 根据上面单因素实验的探索来设计正交试验。确定温度、压力和气体浓度为考察因素, 因为压力过大(14 MPa)或浓度过低(2wt%), 微孔发泡的质量较差, 所以对它们的取值范围进行了调整。各因素的取值如表5所示。

按正交设计安排为三因素三水平的实验, 采用L₉3³正交设计表, 实验方案如表6所示。

表6为正交实验的结果。平均极差R'值越大, 则对应列的因素变量对气泡长大的影响越显著, R'

表5 PS微孔发泡的工艺参数及水平

Table 5 Processing parameters in microcellular foamed polystyrene and their levels			
Level	A T/K	B P/MPa	C c ₀ /wt%
1	443.15	8	4
2	463.15	10	6
3	483.15	12	8

表6 PS微孔发泡的正交实验方案及模拟结果

Table 6 Orthogonal experimental scheme of microcellular foamed polystyrene and simulation results				
Test number	A	B	C	Final bubble radius/μm
1	1	1	1	21.1
2	1	2	2	23.7
3	1	3	3	25.2
4	2	1	2	42.1
5	2	2	3	40.4
6	2	3	1	1.27
7	3	1	3	49.5
8	3	2	1	19.6
9	3	3	2	26.7
K ₁	70	142.7	41.97	
K ₂	83	83.7	92.5	
K ₃	95.8	53.17	115.1	
k ₁	23.3	37.6	14	
k ₂	27.9	27.9	30.8	
k ₃	31.9	17.7	38.4	
R	8.6	19.9	24.4	
Primary and secondary factors C→B→A				

Notes: K_i (i=1, 2, 3)—Sum of final bubble radius of level i in each column; k_i (i=1, 2, 3)—Average of final bubble radius of level i in each column, $k_i = \frac{K_i}{m}$ (m=3); R_j' (j=A, B, C)—Range, $R_j' = k_j(\max) - k_j(\min)$.

值由大到小的顺序为: C、B、A, 即对气泡长大影响的主次顺序是: C气体浓度>B压力>A温度。

扩散系数D、亨利常数K_h、零剪切黏度η₀及表面张力σ随温度、压力和气体浓度变化的数值如表7所示。

图9为各因素对气泡长大的影响。从图9(a)可知, 在不同的工艺条件下, 气泡半径相差较大。7的气泡半径最大, 可达到49.5 μm。1、2、3、8、9的气泡半径则处于10~25 μm之间, 它们的泡孔尺寸较小, 适于微孔发泡。从图9(b)可知, 在0.18~1.0 s内, 6的气泡内压力稳定在9 MPa左右, 说明6的气泡未发生破裂。6的半径约为1.27 μm。

3 气泡冷却定型

图10为冷却速率对气泡最终结构的影响。可知, 气泡的最终尺寸随冷却速率的增加而减小。当

表 7 PS-超临界 CO₂ 系统中 D 、 K_h 、 η_0 、 σ 的数值
Table 7 Values of D 、 K_h 、 η_0 、 σ of PS-supercritical CO₂ system

Test number	$D/(10^{-10}\text{m}^2\cdot\text{s}^{-1})$	$K_h/(10^{-4}\text{mol}\cdot\text{N}^{-1}\cdot\text{m}^{-1})$	$\eta_0/(10^2\text{Pa}\cdot\text{s})$	$\sigma/(\text{N}\cdot\text{m}^{-1})$
1	5.03	5.03	244.7	22.72
2	5.03	5.03	72.84	19.82
3	5.03	5.03	21.76	19.48
4	8.03	5.56	8.38	22.20
5	8.03	5.56	2.50	20.73
6	8.03	5.56	40.31	19.27
7	12.34	6.08	0.51	21.69
8	12.34	6.08	8.23	20.37
9	12.34	6.08	2.45	19.05

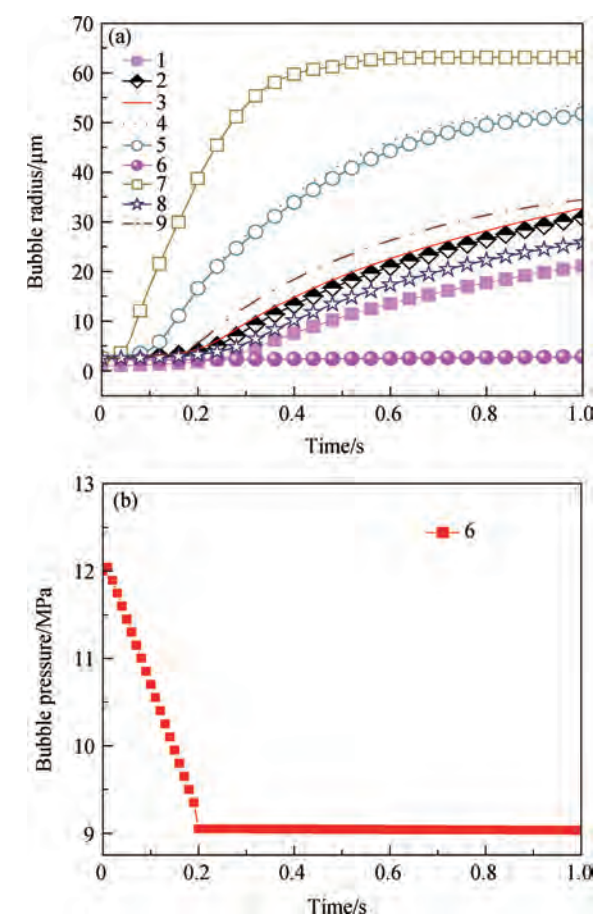


图 9 PS-超临界 CO₂ 系统中各因素对气泡长大的影响
Fig. 9 Effect of various factors on bubble growth of PS-supercritical CO₂ system

冷却速率较快时，聚合物/气体溶液的黏度增大，扩散系数减小，从而使气泡的长大速率和气泡半径降低。

本文利用间歇发泡实验来验证图 10 的结论，实验中，把三组尺寸大小相同的 PS 材料放在充满超临界 CO₂ 的高压釜中，设置高压釜的温度为 100℃，压力为 10 MPa。在这种条件下使样品放置 10 h，随后以相同的速度泄压。为了研究冷却速度

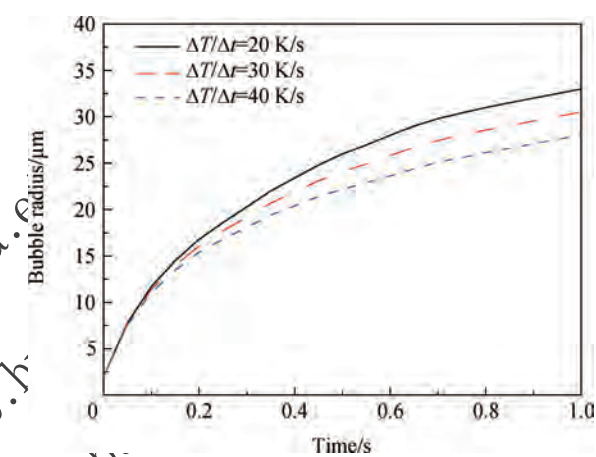


图 10 PS-超临界 CO₂ 系统中冷却速率对气泡最终结构的影响
Fig. 10 Effect of cooling rate on bubble structure of PS-supercritical CO₂ system

对泡孔形态的影响，对三组样品采用不同的冷却方式，分别对应图 11(a)、图 11(b)和图 11(c)。其中图 11(a)为完全泄压后，向高压釜内通入 20℃ 的水对样品进行冷却，该方法冷却速度最快；图 11(b)为完全泄压后，将样品从高压釜内取出，在室温下自然冷却，该方法冷却速度适中；图 11(c)为完全泄压后，使样品在高压釜内缓慢冷却至室温，冷却速度最慢。表 8 为这三种冷却条件下气泡的平均孔径和泡孔密度。其中平均孔径由 SEM 图像上所有泡孔直径的平均值得到。泡孔密度采用 Kumar 的计算方法^[22]得到。根据图 11 和表 8 可知，冷却速率较慢时(炉冷)，气泡表面粗糙，泡孔合并现象严重。这是由于气泡-聚合物熔体界面强度低，使气泡核的稳定性下降，气泡容易发生合并、塌陷等现象，不利于微孔发泡。随着冷却速率的增加，泡孔直径逐渐减小，泡孔密度逐渐增加。这说明快速冷却可以有效抑制气泡的膨胀，从而获得高密度、小尺寸的泡孔结构。

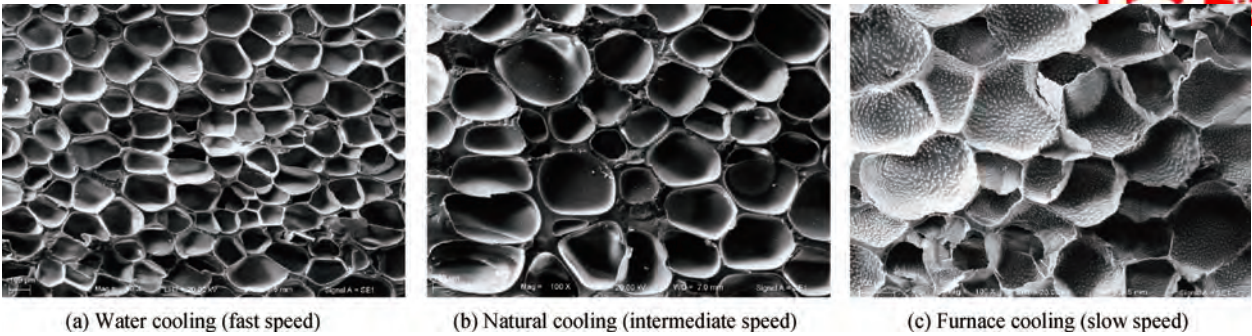


图 11 PS-超临界 CO₂ 系统中 PS 发泡材料在不同冷却条件下的扫描电镜图像
Fig. 11 SEM images of PS foams of PS-supercritical CO₂ system under different cooling conditions

表 8 PS-超临界 CO₂ 系统中不同冷却条件下气泡的平均孔径和泡孔密度

Table 8 Cell average diameter and cell density of PS-supercritical CO ₂ system under different cooling conditions		
Cooling conditions	Cell average diameter/ μm	Cell density/ $(10^5 \text{ cells} \cdot \text{cm}^{-3})$
Water cooling	126.9	3.89
Natural cooling	150.0	3.63
Furnace cooling	191.3	2.78

4 结 论

(1) 聚苯乙烯(PS)-超临界 CO₂ 体系中气泡长大的模型预测与实验结果有稍微的差别。这可能是由于模拟实验中仅考虑了几个重要参数的影响,而忽略了次要因素。而实验过程中,这些因素都将会发挥作用。

(2) 升高温度、降低压力以及增大 CO₂ 浓度,都会使气泡半径和气泡初始长大速率增加。另外,通过气泡内压力曲线可知,当压力过高时($P=14 \text{ MPa}$),气泡并未发生破裂,而 CO₂ 浓度过小($c_0=2 \text{ wt}\%$),气泡则发生破裂。

(3) 通过正交试验表得到,三个工艺参数对气泡长大影响的主次顺序是: C 气体浓度>B 压力>A 温度。另外,由正交实验曲线图得到,气泡半径最大,可达到 $49.5 \mu\text{m}$ 。气泡半径处于 $10\sim 25 \mu\text{m}$ 之间,最适于微孔发泡。气泡的半径最小约为 $1.27 \mu\text{m}$ 。

(4) 通过对气泡冷却定型的研究表明,提高冷却速率是获得高密度及小尺寸泡孔形态的有效方法。

参考文献:

[1] SAUCEAU M, FAGES J. New challenges in polymer foaming: A review of extrusion processes assisted by supercritical carbon dioxide[J]. Progress in Polymer Science, 2011, 36(6): 749-766.

[2] JACOBS L J M, KEMMERE M F, KEURENTJES J T F. Sustainable polymer foaming using high pressure carbon dioxide: A review on fundamentals, processes and applications[J]. Green Chemistry, 2008, 10(7): 731-738.

[3] SUH J P. Impact of microcellular plastics on industrial practice and academic research[J]. Macromolecular Symposia, 2003, 201(1): 187-201.

[4] 余坚,何嘉松. 超临界 CO₂ 技术制备微孔聚合物中的基本问题[J]. 中国科学: 化学, 2010, 40(1): 1-15.

[5] YU J, HE J S. Fundamental issues for micro foaming polymers with supercritical CO₂ technology[J]. Scientia Sinica Chimica, 2010, 40(1): 1-15 (in Chinese).

[6] STREET J R, FRICKE A L, REISS L P. Dynamics of phase growth in viscous, non-newtonian liquids. Initial stages of growth[J]. Industrial and Engineering Chemistry Fundamentals, 1971, 10(1): 54-64.

[7] VENERUS D C, YALA N, BERNSTEIN B. Analysis of diffusion-induced bubble growth in viscoelastic liquids[J]. Journal of Non-Newtonian Fluid Mechanics, 1998, 75(1): 55-75.

[8] AMON M, DENSON C D. A Study of the dynamics of foam growth: Analysis of the growth of closely spaced spherical bubbles[J]. Polymer Engineering and Science, 1984, 24(13): 1028-1034.

[9] LI Y, YAO Z, CHEN Z H, et al. Numerical simulation of polypropylene foaming process assisted by carbon dioxide: Bubble growth dynamics and stability[J]. Chemical Engineering Science, 2011, 66(16): 3656-3665.

[10] OTSUKI Y, KANAI T. Numerical simulation of bubble growth in viscoelastic fluid with diffusion of dissolved foaming agent[J]. Polymer Engineering and Science, 2005, 45(9): 1277-1287.

[11] 许星明,赵国群,李辉平. 气泡在聚合物内长大过程的等温有限元模拟[J]. 高分子材料科学与工程, 2010, 26(10):

171-174.

XU X M, ZHAO G Q, LI H P. Finite element simulation of bubble growth in isothermal liquid[J]. Polymer Materials Science and Engineering, 2010, 26(10): 171-174 (in Chinese).

[11] AREFMANESH A, ADVANI S G. Diffusion-induced growth of a gas bubble in a viscoelastic fluid[J]. Rheologica Acta, 1991, 30(3): 274-283.

[12] POLING B E, PRAUSNITZ J M, O'CONNELL J P. The properties of gases and liquids[M]. McGraw-Hill Education, 2001.

[13] FAVELUKIS M. Dynamics of foam growth: Bubble growth in a limited amount of liquid[J]. Polymer Engineering and Science, 2004, 44(10): 1900-1906.

[14] TAKI K. Experimental and numerical studies on the effects of pressure release rate on number density of bubbles and bubble growth in a polymeric foaming process[J]. Chemical Engineering Science, 2008, 63(14): 3643-3653.

[15] WELTY J R, WICKS C E, WILSON R E. Fundamentals of momentum, heat, and mass transfer[M]. Wiley, 2001.

[16] OSORIO A, TURNG L S. Mathematical modeling and numerical simulation of cell growth in injection molding of microcellular plastics [J]. Polymer Engineering & Science, 2004, 44(12): 2274-2287.

[17] SATO Y, TAKIKAWA T, TAKISHIMA S, et al. Solubility and diffusion coefficients of carbon dioxide in poly(vinyl acetate) and polystyrene[J]. Journal of Supercritical Fluids, 2001, 19: 187-198.

[18] LEE M, PARK C B, TZOGANAKIS C. Measurements and modeling of PS/supercritical CO₂ solution viscosities[J]. Polymer Engineering and Science, 1999, 39(1): 99-109.

[19] PARK H, THOMPSON R B, LANSON N, et al. Effect of temperature and pressure on surface tension of polystyrene in supercritical carbon dioxide[J]. Journal of Physical Chemistry B, 2007, 111(15): 3859-3868.

[20] VENERUS D C, ZHU S H, OTTINGER H C. Stress and birefringence measurements during the uniaxial elongation of polystyrene melts[J]. Journal of Rheology, 1999, 43(3): 795-813.

[21] LEUNG S N, PARK C B, XU D, et al. Computer simulation of bubble growth phenomena in foaming[J]. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2006, 45(23): 7823-7831.

[22] KUMAR V, VAN DERWEL M, WELLER J, et al. Experimental characterization of the tensile behavior of microcellular polycarbonate foams[J]. Journal of Engineering Materials and Technology, 1994, 116(4): 439-445.

基于单胞有限元模型的织物复合材料 弯曲刚度预报



杨留义, 谭惠丰*, 曹宗胜

(哈尔滨工业大学 航天学院, 哈尔滨 150080)

摘 要: 织物复合材料沿厚度方向纤维束分布不均匀, 当层数较少时, 采用工程常数得到的弯曲刚度与试验值偏差较大。为提高弯曲刚度预报精度, 采用凸透镜状截面假设和周期性三次贝塞尔函数描述纤维束几何模型, 建立了一种可直接计算织物复合材料弯曲刚度的单胞有限元模型。根据弯曲与扭曲情况下的周期性位移边界条件, 结合六面体体素网格划分方法, 给出了非均匀分布周期性位移边界条件的约束方程, 并基于 ABAQUS 平台实现了约束方程的逐点施加。开展了拉伸、四点弯曲及悬臂薄板弯曲试验。结果表明: 所建立的单胞有限元模型可准确预报织物复合材料的弯曲刚度; 对于悬臂薄板弯曲构型预测, 相比采用工程常数得到的结果, 采用本文预报的弯曲刚度作为输入条件时, 分析结果与试验吻合更好。

关键词: 织物复合材料; 弯曲刚度; 单胞; 有限元法; 周期性边界条件

中图分类号: TB330.1

文献标志码: A

文章编号: 1000-3851(2018)05-1192-11

A unit-cell model for predicting bending stiffnesses of plain woven composites

YANG Liuyi, TAN Huifeng*, CAO Zongsheng

(School of Astronautics, Harbin Institute of Technology, Harbin 150080, China)

Abstract: Yarns in the thin-walled plain woven composites are not homogeneous through the thickness, and hence there are noticeable discrepancies between the bending stiffnesses obtained from engineering constants and the experimental results. A direct micromechanical method for predicting bending stiffnesses has been proposed here using the unit-cell finite element model. The path of the yarn center was taken to be periodic cubic bézier curve, and the 3D geometry model of a unit-cell was obtained assuming that the yarns enjoy constant cross section with a lenticular shape. The periodic boundary conditions for bending and twisting conditions were presented. Combining the cubic voxel mesh method, the non-uniform distributed displacement fields were applied by coupling the freedom degrees of the opposite points one by one. The tension, four-point bending and cantilever plate bending tests were conducted. The results indicate that the provided unit-cell finite element model can predict the bending stiffnesses precisely. As to the bending configuration of the cantilever plate, comparing with the results obtained from engineering constants, the results depending on the predicted stiffnesses agree better with the test.

Keywords: woven composites; bending stiffness; unit-cell; finite element method; periodic boundary conditions

织物复合材料具有比刚度和比强度高、成型工艺简单、力学性能均匀、抗损伤性能好等优势, 在航空^[1-2]、航天^[3-4]、汽车^[5]、安全^[6]等领域广泛应用。为提升结构承载效率, 减轻结构质量, 织物复合材料通常制成薄壁壳结构^[7]。由于其厚度方向纤维束分布不均匀, 采用传统层合理论无法准确预报该类结构的性能, 尤其是弯曲刚度^[8]。

学者们一般采用细观力学分析方法, 通过建立代表性体积单元, 即单胞 (Unit-cell) 来研究织物复合材料的性能^[9]。关于织物复合材料面内弹性性能

收稿日期: 2017-05-19; 录用日期: 2017-07-11; 网络出版时间: 2017-07-27 18:10

网络出版地址: <https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20170727.003>

基金项目: 国家自然科学基金创新群体科学基金(11421091); 中央高校基本科研业务专项资金(HIT.MKSTISP.201609)

通讯作者: 谭惠丰, 博士, 教授, 研究方向为柔性复合材料及大型空间可展开结构 E-mail: tanhf@hit.edu.cn

引用格式: 杨留义, 谭惠丰, 曹宗胜. 基于单胞有限元模型的织物复合材料弯曲刚度预报[J]. 复合材料学报, 2018, 35(5): 1192-1202.

YANG Liuyi, TAN Huifeng, CAO Zongsheng. A unit-cell model for predicting bending stiffnesses of plain woven composites[J]. Acta Materiae Compositae Sinica, 2018, 35(5): 1192-1202 (in Chinese).

预报方法的研究较多。Ishikawa 等^[10]忽略织物复合材料中纤维束的连续与波动分布模式, 根据纤维束的走向, 将单胞简化成由多个单向布正交镶嵌而成的层合板, 根据经典层合理论及 Kirchhoff-Love 板理论, 提出了一种可预报织物复合材料面内弹性性能的“镶嵌”模型。Naik 等^[11]考虑纤维束的实际结构形式, 采用分段函数描述纤维束二维构型, 采用复合圆柱模型分析纤维束不同位置处弹性性能, 结合等应变假设提出了平纹织物面内弹性性能并联预报模型, 预报结果与实验值接近。燕瑛等^[12]采用类似方法, 考虑纤维束间波动幅度及间隙等影响, 建立了织物弹性性能预报方法。为便于计算, 王瑞等^[13]假设纤维束中心线为正弦曲线, 建立了表征单胞形态的数学模型。早期织物单胞模型分析时, 一般假设单胞内部应力或应变均匀分布, 这与实际情况偏差较大。随着有限元技术的发展, 基于有限元的织物弹性性能细观预报模型日益受到重视。Whitcomb 等^[14]较早采用有限元法研究了平纹织物的弹性性能预报问题, 为减少网格划分数量, 提出了一种宏观单元方法, 具有计算效率高的优势。Carvelli 等^[15]及 Donadon 等^[16]采用均匀化理论, 建立了平纹织物复合材料单胞的有限元分析模型。Li 等^[17]研究了中心对称方法在单胞有限元细观模型中的应用, 为减小单胞尺寸、提高计算效率等提供了途径。Kowalczyk^[18]采用有限元法建立了单胞的参数化模型, 研究了不同细观结构参数对织物宏观弹性性能的影响, 可为织物复合材料结构设计提供数据库支持。Sevenois 等^[19]为真实反映织物复合材料细观结构, 采用断面扫描数据拟合得到纤维束不同位置处的截面形状, 建立了更精细化的有限元模型, 在单胞内部应力分析方面与实际情况更接近, 但存在计算量过大、建模过程复杂等问题。卢子兴等^[20]采用两参数 Weibull 分布函数设置零刚度单元, 建立了考虑孔隙缺陷的平纹织物复合材料单胞模型, 研究了缺陷对材料拉伸行为的影响。对于薄壁织物复合材料结构, 由于纤维束在厚度方向上的不均匀分布, 当采用传统单胞模型预报的工程常数进行分析时, 分析结果通常与试验结果偏差较大。Whitcomb 等^[21]采用有限元法研究了铺层数量对弯曲弹性模量的影响, 分析表明, 当铺层层数小于 4 层时, 弯曲弹性模量与拉伸弹性模量偏差将大于 5%。Karkkainen 等^[22]提出了织物复合材料拉伸与弯曲刚度直接计算的单胞有限元模型,

得到了单层平纹织物复合材料的弯曲刚度矩阵, 其中, 弯曲弹性模量仅为拉伸弹性模量的 31%, 说明对于薄壁平纹织物复合材料结构, 传统单胞预报模型不再适用, 亟需从细观模型入手研究其弯曲刚度的直接预报方法。

目前, 关于平纹织物复合材料弯曲刚度细观预报模型的研究较少, 已有方法存在单胞几何建模复杂、周期性边界条件施加困难等问题。针对上述问题, 本文提出了一种基于单胞有限元模型的细观预报方法, 给出了几何模型建立、纤维束工程常数分析、网格划分及对计算结果的处理方法, 详细给出了非均匀分布周期性位移边界条件的有限元施加方法。以某 2 层平纹织物复合材料为例, 通过显微照片分析建立了其单胞有限元模型, 预报了其拉伸与弯曲刚度, 预报结果与试验结果吻合较好, 验证了所建立预报方法的正确性。最后, 以悬臂薄板为例, 验证了采用本文预报方法得到的拉伸与弯曲刚度矩阵用于平纹织物复合材料薄壁结构的力学性能分析, 且分析结果优于采用工程常数作为输入条件时预报得到的结果。

1 平纹织物复合材料单胞有限元模型

平纹织物复合材料弯曲刚度细观预报方法的核心是建立准确的单胞有限元模型。有限元模型建立过程主要包括单胞几何模型建立、纤维束工程常数分析、网格划分、周期性位移边界条件施加及应力均匀化等五个方面。

1.1 平纹织物复合材料单胞几何模型

平纹织物复合材料在平面内具有周期性结构形式, 为简化分析, 一般取其线性阵列情况下的最小可重复结构即单胞开展研究, 单胞组成示意图如图 1 所示, 图中将纤维束周围的树脂进行了透明化处理。

假设纤维束经向与纬向截面相同, 且均匀分布。常用的截面形状包括圆形、椭圆形及凸透镜状

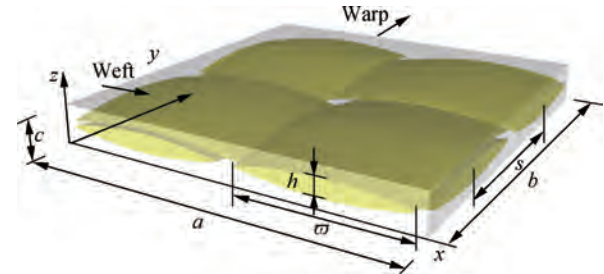


图 1 平纹织物复合材料单胞三维几何模型

Fig. 1 Unit cell geometry model of plain woven composites



截面等^[23]。其中，凸透镜状截面由两个曲率相等的圆弧相对拼接而成，具有几何描述简单、与实际纤维束截面形状接近等优点。本文采用凸透镜状截面形式建立单胞几何模型，截面参数描述如图 2 所示。

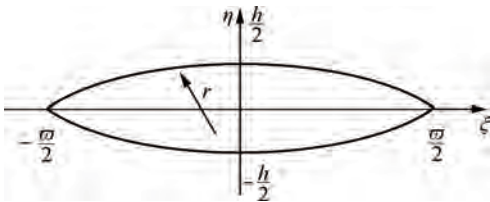


图 2 纤维束横截面示意图
Fig. 2 Cross section of yarn

纤维束截面参数方程为

$$\begin{cases} \xi = r \sin \theta \\ \eta = \pm \left(r \cos \theta - r + \frac{h}{2} \right) \end{cases} \quad (1)$$

式中： $r = \frac{\omega^2 + h^2}{4h}$ ，为纤维束横截面曲率半径； $\theta \in [-\arcsin \frac{\omega}{2r}, \arcsin \frac{\omega}{2r}]$ ，为方程描述参数； ω 为纤维束截面宽度； h 为纤维束截面高度。 ω 与 h 根据纤维束不同位置截面宽度和高度取平均得到。

考虑纤维束的波动分布与光滑连续分布特征，采用三次贝塞尔函数描述纤维束中心线。该方法避免了分段函数描述方法存在的建模繁琐的问题，且保证了纤维束的光滑连续分布特征^[23]。三次贝塞尔函数参数化方程为

$$\begin{cases} x_y(t) = 2st \\ y_y(t) = \frac{16}{3}Tt^3 - 8Tt^2 + \frac{8}{3}Tt \end{cases} \quad (2)$$

式中： x_y 与 y_y 分别表示纤维束中心线上点的纵横坐标； s 为纤维束中心线间距离； T 为单层织物的厚度，取值为纤维束高度的 2 倍； $t \in [0, 1]$ 。

将纤维束截面沿中心线扫略，可建立单条纤维束三维模型。对纤维束进行阵列及转动等操作，即可完成单胞三维几何模型建立。根据式 (1) 和式 (2)，仅需 4 个参数即可建立单胞几何模型，具体参数及表示符号如表 1 所示。对于平纹织物复合材料，其单胞几何模型的长度与宽度相等，均为纤维束间距离的 2 倍。单胞高度是层数与单层织物厚度的乘积，单层织物厚度为纤维束高度的 2 倍。为提高建模效率，可采用 TexGen 软件完成单胞的几何建模^[23]。

纤维束中纤维的体积分数是进行纤维束工程常数分析的必要参数，其公式为

表 1 单胞几何模型控制参数

Table 1 Key parameters for geometry model of unit cell

Geometry parameter	Symbol
Number of layers	n
Yarn spacing/mm	s
Yarn width/mm	ω
Yarn height/mm	h

$$V_{fy} = \frac{V_f}{V_y} \times 100\% \quad (3)$$

式中： V_{fy} 为纤维束中纤维体积分数； V_f 为单胞纤维体积分数，通过重量法测试得到； V_y 为单胞中纤维束所占体积分数，通过纤维束几何模型分析得到。

1.2 纤维束工程弹性常数

忽略复合材料结构中的孔隙，假定纤维束为单向纤维增强复合材料，且具有横观各向同性。根据复合材料混合率模型^[24]，纤维束轴向弹性模量及泊松比分别为

$$E_{1y} = E_{1f}V_{fy} + E_m(1 - V_{fy}) \quad (4)$$

$$\nu_{12f} = \nu_{12f}V_{fy} + \nu_m(1 - V_{fy}) \quad (5)$$

式中： E_{1f} 为纤维长度方向的弹性模量； V_{fy} 为纤维束中纤维体积分数； E_m 为树脂弹性模量； ν_{12f} 为纤维的泊松比； ν_m 为树脂的泊松比。

根据 Halpin-Tsai 半经验公式^[24]，纤维束横向弹性模量为

$$E_{2y} = E_{3y} = E_m \frac{1 + \xi \eta \nu_{fy}}{1 - \eta \nu_{fy}} \quad (6)$$

式中：

$$\eta = \frac{E_{2f} - E_m}{E_{2f} + \xi E_m} \quad (7)$$

式中： E_{2f} 为纤维横向弹性模量； ξ 是对纤维增强作用的度量参数，与纤维的几何尺寸、排列方式及加载方式等相关，其值越大，表示纤维增强作用越大。对于体积分数较高的碳纤维增强复合材料，其值一般取 1。

纤维束剪切模量 G_{12y} 和 G_{13y} 采用弹性力学精确解法得到^[25]：

$$G_{12y} = G_{13y} = \frac{G_{12f} + G_m + (G_{12f} - G_m)\nu_{fy}}{G_{12f} + G_m - (G_{12f} - G_m)\nu_{fy}} G_m \quad (8)$$

式中： G_{12f} 为纤维剪切模量； G_m 为树脂剪切模量。

纤维束剪切模量 G_{23y} 根据圆柱模型得到^[26]：

$$G_{23y} = -\frac{b + \sqrt{b^2 - 4ac}}{2a} G_m \quad (9)$$

式中：

$$a = [\bar{G}_{12f}\zeta_m + \zeta_f\zeta_m - (\bar{G}_{12f}\zeta_m - \zeta_f)V_{fy}^3] \times \\ [(\bar{G}_{12f} - 1)\zeta_m V_{fy} - (\bar{G}_{12f}\zeta_m + 1)] + \\ 3(\bar{G}_{12f} - 1)(\bar{G}_{12f} + \zeta_f)V_{fy}(1 - V_{fy})^2 \quad (10)$$

$$b = [(\bar{G}_{12f} + \zeta_f)(\zeta_m - 1) - 2(\bar{G}_{12f}\zeta_m - \zeta_f)V_{fy}^3] \times \\ [\bar{G}_{12f}\zeta_m + (\bar{G}_{12f} - 1)V_{fy} + 1](\zeta_m + 1)V_{fy} \times \\ [\bar{G}_{12f} + \zeta_f + (\bar{G}_{12f}\zeta_m - \zeta_f)V_{fy}^3] \times (\bar{G}_{12f} - 1) - \\ 6(\bar{G}_{12f} - 1)(\bar{G}_{12f} + \zeta_f)V_{fy}(1 - V_{fy})^2 \quad (11)$$

$$c = [\bar{G}_{12f}\zeta_m + (\bar{G}_{12f} - 1)V_{fy} + 1] \times \\ [\bar{G}_{12f} + \zeta_f + (\bar{G}_{12f}\zeta_m - \zeta_f)V_{fy}^3] + \\ 3(\bar{G}_{12f} - 1)(\bar{G}_{12f} + \zeta_f)V_{fy}(1 - V_{fy})^2 \quad (12)$$

$$\bar{G}_{12f} = G_{12f}/G_m \quad (13)$$

$$\zeta_f = 3 - 4\nu_{12f} \quad (14)$$

$$\zeta_m = 3 - 4\nu_m \quad (15)$$

由于假设纤维束为横观各向同性材料, 其泊松比 ν_{23y} 为

$$\nu_{23y} = \frac{E_{2y}}{2G_{23y}} - 1 \quad (16)$$

在已知纤维束中纤维体积分数及纤维和树脂性能的情况下, 根据式(4)~(16), 可得纤维束的三个工程常数, 即 E_{1y} 、 E_{2y} 、 ν_{12y} 、 G_{12y} 及 G_{23y} 为单胞有限元模型提供材料参数。

1.3 体素网格

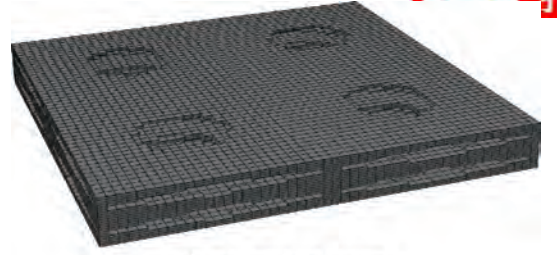
单胞中纤维束间及纤维束与树脂间界面形状复杂, 自由网格或四面体网格划分方法存在局部网格划分困难、网格规模大、周期性边界条件难以施加等问题^[27]。为减小网格规模, 采用体素网格划分方法, 即采用八节点六面体网格对单胞进行结构化网格划分。图3为2层平纹织物复合材料单胞典型体素网格模型。

单胞中不同位置处的网格, 根据中心点位置判别所属材料及对应的材料主方向。采用 Python 语言编制脚本文件, 对整个单胞网格进行遍历循环, 施加材料属性及材料方向。相邻体素网格间采用共节点的方式相互连接。

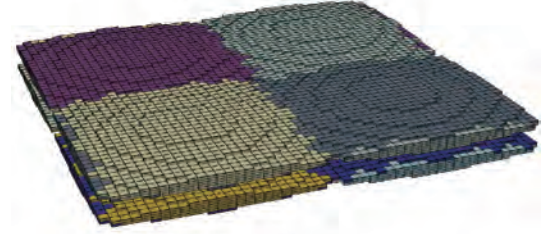
1.4 周期性边界条件

通过施加周期性位移边界条件, 可使单胞受力变形响应与宏观结构相同, 从而准确获取织物复合材料的宏观性能。假设单胞弯曲变形过程中材料仍处于线弹性阶段, 根据经典层合理论^[24], 单胞单位长度内力、内力矩与中面应变和曲率间存在以下关系:

$$\begin{cases} N_i = A_{ij}\epsilon_j + B_{ij}k_j \\ M_i = B_{ij}\epsilon_j + D_{ij}k_j \end{cases} \quad (17)$$



(a) Voxel mesh for matrix



(b) Voxel mesh for yarns

图3 基体与纤维束体素网格

Fig.3 Voxel mesh for matrix and yarns

式中, i 和 j 取值为 1、2、6; N_i 分别对应 N_x 、 N_y 和 N_z 为单胞几何中面单位长度内力; M_i 分别对应 M_x 、 M_y 和 M_z 为单胞几何中面单位长度内力矩; A_{ij} 为拉伸刚度; B_{ij} 为耦合刚度; D_{ij} 为弯曲刚度; ϵ_j 分别对应 ϵ_x 、 ϵ_y 与 ϵ_{xy} , 为单胞几何中面应变; k_j 分别对应 k_x 、 k_y 和 k_{xy} , 为单胞几何中面曲率。

根据式(17), 给定应变及曲率情况下, 通过有限元分析得到对应内力及内力矩, 即可获得宏观的刚度值。为保证单胞边界应力和位移的连续性, 根据 Kirchhoff 薄板理论, 参考文献[22], 可得单胞边界位移约束方程如下:

$$\begin{cases} \Delta u^a = a\epsilon_x + ak_x z \\ \Delta v^a = a\gamma_{xy}/2 + ak_{xy}z/2 \\ \Delta w^a = a^2 k_x/2 - ak_{xy}y/2 \\ \Delta u^b = b\gamma_{xy}/2 + bk_{xy}z/2 \\ \Delta v^b = b\epsilon_y + bk_y z \\ \Delta w^b = b^2 k_x/2 - bk_{xy}x/2 \end{cases} \quad (18)$$

式中: Δu^a 、 Δv^a 和 Δw^a 分别为整体坐标系下, 沿单胞长度方向两相对面间在 x 、 y 、 z 三个坐标方向的位移差值; Δu^b 、 Δv^b 、 Δw^b 分别为整体坐标系下, 沿单胞宽度方向两相对面间在 x 、 y 、 z 三个坐标方向的位移差值。

根据式(18), 单独施加不同中面应变或曲率, 可得对应的周期性位移边界条件。与仅考虑拉伸应变及剪切应变时的位移边界条件不同, 当考虑弯曲

变形时,单胞边界上不同点的位移存在非均匀分布的特征,即所需的位移与单胞边界上点的空间坐标相关,从而增加了施加位移边界条件的难度。

目前关于单胞模型在拉伸与剪切情况下周期性位移边界条件的有限元具体实现过程可参考文献[28],而关于单胞弯曲情况下的周期性位移边界条件有限元施加方法鲜有提及。

以求解抗弯刚度系数 D_{11} 及抗扭刚度系数 D_{66} 为例,给出非均匀分布位移边界条件的有限元施加方法,为织物复合材料面外刚度性能的研究提供参考。

为保证每个节点均施加合理的约束方程,且避免过约束现象,需从单胞相对面中区分出公共顶点及公共棱边等几何特征,并针对不同几何特征处的节点分别施加位移约束。单胞顶点、棱边及面的编号如图4所示。

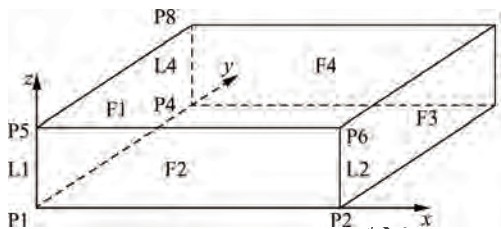


图4 单胞几何边界编号

Fig. 4 Numbering for geometry boundaries of unit cell

顶点处的节点命名为角节点,棱边上除角节点以外的其它节点命名为边节点,相对面上除角节点及边节点以外的其它节点命名为面节点,其约束方程如下。

1.4.1 角节点约束方程

求解 x 方向的抗弯刚度系数 D_{11} 时,以 $P2$ 点为载荷施加参考点, $P2$ 点具有 x 方向和 z 方向两个方向的位移,即

$$\begin{cases} u_{P2} = \frac{ac}{2}k_x \\ v_{P2} = 0 \\ w_{P2} = \frac{a^2}{2}k_x \end{cases} \quad (19)$$

式中: u_{P2} 、 v_{P2} 与 w_{P2} 分别表示 $P2$ 点沿 x 、 y 与 z 三个方向的位移。

其它角节点与参考点 $P2$ 间的约束方程为

$$\begin{cases} u_{P3} - u_{P4} = u_{P2} \\ v_{P3} - v_{P4} = v_{P2} \\ w_{P3} - w_{P4} = w_{P2} \end{cases} \quad (20)$$

$$\begin{cases} u_{P6} - u_{P5} = -u_{P2} \\ v_{P6} - v_{P5} = v_{P2} \\ w_{P6} - w_{P5} = w_{P2} \end{cases} \quad (21)$$

$$\begin{cases} u_{P7} - u_{P8} = -u_{P2} \\ v_{P7} - v_{P8} = v_{P2} \\ w_{P7} - w_{P8} = w_{P2} \end{cases} \quad (22)$$

$$\begin{cases} u_{P8} - u_{P5} = 0 \\ v_{P8} - v_{P5} = 0 \\ w_{P8} - w_{P5} = 0 \end{cases} \quad (23)$$

求解抗扭刚度系数 D_{66} 时,以 $P3$ 点为载荷施加参考点, $P3$ 点沿 3 个坐标轴方向均发生位移,即

$$\begin{cases} u_{P3} = \frac{bc}{4}k_{xy} \\ v_{P3} = \frac{ac}{4}k_{xy} \\ w_{P3} = \frac{ab}{2}k_{xy} \end{cases} \quad (24)$$

式中: u_{P3} 、 v_{P3} 和 w_{P3} 分别表示 $P3$ 点沿 x 、 y 和 z 三个方向的位移。

其它角节点与参考点 $P3$ 间的约束方程为

$$\begin{cases} u_{P2} - u_{P1} = u_{P3} \\ v_{P2} - v_{P1} = v_{P3} \\ w_{P2} - w_{P1} = 0 \end{cases} \quad (25)$$

$$\begin{cases} u_{P4} - u_{P1} = u_{P3} \\ v_{P4} - v_{P1} = 0 \\ w_{P4} - w_{P1} = 0 \end{cases} \quad (26)$$

$$\begin{cases} u_{P6} - u_{P5} = 0 \\ v_{P6} - v_{P5} = -v_{P3} \\ w_{P6} - w_{P5} = 0 \end{cases} \quad (27)$$

$$\begin{cases} u_{P8} - u_{P5} = -u_{P3} \\ v_{P8} - v_{P5} = 0 \\ w_{P8} - w_{P5} = 0 \end{cases} \quad (28)$$

$$\begin{cases} u_{P7} - u_{P8} = 0 \\ v_{P7} - v_{P8} = -v_{P3} \\ w_{P7} - w_{P8} = w_{P3} \end{cases} \quad (29)$$

1.4.2 边节点约束方程

记 $L1_k$ 为棱边 $L1$ 上的第 k 个边节点 (k 为正整数),其空间三维坐标分别为 x_{L1_k} 、 y_{L1_k} 及 z_{L1_k} ,沿三个坐标方向的位移分别为 u_{L1_k} 、 v_{L1_k} 及 w_{L1_k} ,与其 z 方向坐标相同的其它几条棱边上的边节点分别记为 $L2_k$ 、 $L3_k$ 和 $L4_k$ 。

求解抗弯刚度系数 D_{11} 时,单胞边节点间相对于参考点 $P2$ 的约束方程为

$$\begin{cases} u_{1.2_k} - u_{1.1_k} = \frac{c - 2z_{1.2_k}}{c} u_{P2} \\ v_{1.2_k} - v_{1.1_k} = v_{P2} \\ w_{1.2_k} - w_{1.1_k} = w_{P2} \end{cases} \quad (30)$$

$$\begin{cases} u_{1.3_k} - u_{1.4_k} = \frac{c - 2z_{1.3_k}}{c} u_{P2} \\ v_{1.3_k} - v_{1.4_k} = v_{P2} \\ w_{1.3_k} - w_{1.4_k} = w_{P2} \end{cases} \quad (31)$$

$$\begin{cases} u_{1.4_k} - u_{1.1_k} = 0 \\ v_{1.4_k} - v_{1.1_k} = 0 \\ w_{1.4_k} - w_{1.1_k} = 0 \end{cases} \quad (32)$$

求解抗扭刚度系数 D_{66} 时, 单胞边节点间相对于参考点 P3 的约束方程为

$$\begin{cases} u_{1.2_k} - u_{1.1_k} = 0 \\ v_{1.2_k} - v_{1.1_k} = \frac{c - 2z_{1.2_k}}{c} v_{P3} \\ w_{1.2_k} - w_{1.1_k} = 0 \end{cases} \quad (33)$$

$$\begin{cases} u_{1.3_k} - u_{1.2_k} = \frac{c - 2z_{1.3_k}}{c} u_{P3} \\ v_{1.3_k} - v_{1.2_k} = 0 \\ w_{1.3_k} - w_{1.2_k} = w_{P3} \end{cases} \quad (34)$$

$$\begin{cases} u_{1.4_k} - u_{1.1_k} = \frac{c - 2z_{1.4_k}}{c} u_{P3} \\ v_{1.4_k} - v_{1.1_k} = 0 \\ w_{1.4_k} - w_{1.1_k} = 0 \end{cases} \quad (35)$$

1.4.3 面节点约束方程

记垂直于 x 轴的两个相对面分别为 F1 和 F3, 记垂直于 y 轴的两个相对面分别为 F2 和 F4, 如图 4 所示。单胞沿 z 方向的两个上下表面自由, 不设置约束方程。

记 F_{3_k} 为 F3 面上任一节点, 其空间三维坐标分别为 $x_{F_{3_k}}$ 、 $y_{F_{3_k}}$ 及 $z_{F_{3_k}}$, 沿三个坐标方向的位移分别为 $u_{F_{3_k}}$ 、 $v_{F_{3_k}}$ 及 $w_{F_{3_k}}$ 。在 F1 面上, 与点 F_{3_k} 的 y 和 z 坐标相同的点记为 F_{1_k} 。记 F_{4_k} 为 F4 面上任一节点, 其空间三维坐标分别为 $x_{F_{4_k}}$ 、 $y_{F_{4_k}}$ 及 $z_{F_{4_k}}$ 。在 F2 面上, 与点 F_{4_k} 的 x 和 z 坐标相同的点记为 F_{2_k} 。

求解抗弯刚度系数 D_{11} 时, 单胞面节点间相对于参考点 P2 的约束方程为

$$\begin{cases} u_{F_{3_k}} - u_{F_{1_k}} = \frac{c - 2z_{F_{3_k}}}{c} u_{P2} \\ v_{F_{3_k}} - v_{F_{1_k}} = v_{P2} \\ w_{F_{3_k}} - w_{F_{1_k}} = w_{P2} \end{cases} \quad (36)$$

$$\begin{cases} u_{F_{4_k}} - u_{F_{2_k}} = 0 \\ v_{F_{4_k}} - v_{F_{2_k}} = 0 \\ w_{F_{4_k}} - w_{F_{2_k}} = 0 \end{cases} \quad (37)$$

求解抗扭刚度系数 D_{66} 时, 单胞面节点间相对于参考点 P3 的约束方程为

$$\begin{cases} u_{F_{3_k}} - u_{F_{1_k}} = 0 \\ v_{F_{3_k}} - v_{F_{1_k}} = \frac{c - 2z_{F_{3_k}}}{c} v_{P3} \\ w_{F_{3_k}} - w_{F_{1_k}} = \frac{y_{F_{3_k}}}{b} w_{P3} \end{cases} \quad (38)$$

$$\begin{cases} u_{F_{4_k}} - u_{F_{2_k}} = \frac{c - 2z_{F_{4_k}}}{c} u_{P3} \\ v_{F_{4_k}} - v_{F_{2_k}} = 0 \\ w_{F_{4_k}} - w_{F_{2_k}} = \frac{x_{F_{4_k}}}{a} w_{P3} \end{cases} \quad (39)$$

根据所建立的约束方程, 采用 Python 语言编写脚本文件, 在 ABAQUS 的 Interaction 模块, 逐点施加方程约束, 从而实现非均匀分布周期性位移边界条件的施加。计算其它弯曲刚度系数时的约束方程可类比上述方程建立。需要说明的是, 为消除单胞刚体位移, 在计算过程中, 约束角节点 P1 沿 3 个坐标方向的自由度。

应力均匀化

由于体素网格根据单元的位置确定单元的材料属性, 因此不同材料相间存在较大的几何变化, 这将引起应力集中现象^[27]。为减小应力集中对结果的影响, 采用均匀化方法对有限元计算结果进行处理, 内力及内力矩均匀化公式为^[22]

$$\begin{cases} N_i = \frac{1}{ab} \sum_{e=1}^{N_e} \sigma_i^e V^e \\ M_i = \frac{1}{ab} \sum_{e=1}^{N_e} \sigma_i^e V^e z^e \end{cases} \quad (40)$$

式中: a 、 b 分别为单胞的长度和宽度, 如图 1 所示; σ_i^e 分别对应 σ_x^e 、 σ_y^e 及 τ_{xy}^e , 为整体坐标系下单元中心点的应力; V^e 为单元的体积; z^e 为单元中心点相对于单胞几何中面的距离; N_e 为单胞所包含单元的总数。需要指出的是, 在有限元分析过程中, 通过定义局部材料方向实现纤维束工程常数的准确输入。在后处理时, 需首先采用应力、应变转轴公式将单胞计算结果转换到整体坐标下, 然后进行应力均匀化处理。

将计算得到的内力、内力矩及其对应的中面应

变和曲率代入式(17),即可得到平纹织物复合材料的宏观拉伸刚度及弯曲刚度值。由于纤维束经纬向分布均匀,因此拉弯及拉扭耦合刚度系数为0,即 $B_{ij}=0$ 。

2 试验方法

采用真空袋成型工艺制作两层平纹织物复合材料薄板。织物选用三菱丽阳生产的 TR3110 平纹织物,该织物采用的碳纤维牌号为 TR30S-3L;树脂选用昆山裕博复合材料有限公司生产的 YPH-69 环氧树脂。根据质量分析法得到薄板纤维体积分数为 47.05%。将板材裁切成 1 cm×1 cm 左右小片,对断面打磨抛光后,采用基恩士光学显微镜 VHX-900 放大 20 倍观察纤维束分布特征尺寸,典型截面形式如图 5 所示。



图 5 2 层平纹织物横截面显微照片

Fig. 5 Micrograph of two-ply plain woven plate

根据显微照片的标尺,采用 AutoCAD 软件对多个断面位置处纤维束尺寸进行测试,取其平均值作为单胞的几何尺寸,具体结果如表 2 所示。

表 2 单胞及纤维束几何尺寸

Table 2 Geometric dimensions of unit cell and yarn

Parameter	s/mm	ω/mm	h/mm
Value	2.15	2.10	0.115

根据表 2 中数据,采用 TexGen 软件建立单胞三维几何模型。根据式(3)得到纤维束中纤维体积分数为 71.81%。由纤维及树脂的工程常数,结合纤维束工程常数分析方法,可得纤维束工程常数,如表 3 所示。

表 3 纤维、树脂及纤维束性能参数^[29]

Table 3 Properties of TR30S fiber, YPH69 resin and yarn

Parameter	E_1/GPa	$E_{2(3)}/\text{GPa}$	$G_{12(13)}/\text{GPa}$	G_{23}/GPa	$\nu_{12(13)}$	ν_{23}
Fiber	234.00	17.00	25.00	7.00	0.20	0.25
Matrix	3.33	3.33	1.24	1.24	0.34	0.34
Yarn	168.97	9.55	5.85	3.67	0.24	0.30

Notes: E_1 , $E_{2(3)}$ —Elastic modulus; $G_{12(13)}$, G_{23} —Shear modulus; $\nu_{12(13)}$, ν_{23} —Poisson's ratio.

2.1 拉伸试验

拉伸试验主要用于测试平纹织物复合材料薄板的抗拉刚度值。根据 GB/T 3354—2014^[30]开展拉

伸试验。拉伸试件由薄板裁切得到,共 5 组,单个试件长度为 250 mm,宽度为 25 mm,厚度为 0.46 mm。在试件两端采用环氧树脂胶粘贴加强片,加强片长度为 50 mm,宽度为 25 mm。固化完成后的试件夹持端厚度为 2.50 mm。采用 Instron-5965 拉伸试验机加载,载荷量程为 5 000 N,加载速率为 2 mm/min。采用夹式引伸计测试拉伸方向应变,当试件最大轴向应变达到 0.2% 时,结束试验。在得到加载过程载荷与应变曲线后,将拉伸载荷除以试件的宽度,即可得单位长度载荷与应变间关系,然后根据式(17)得到平纹织物复合材料的抗拉刚度。

2.2 四点弯曲试验

弯曲试验主要用于测试平纹织物复合材料薄板的抗弯刚度值。采用四点弯曲试验测试薄板的弯曲刚度系数。相比三点弯曲试验,四点弯曲试验可实现试件中心区域处于纯弯曲状态,避免了横向剪切力对试件变形的影响。采用文献[31]中关于四点弯曲测试的方法,由薄板裁切得到 5 组弯曲试件,单个试件长度为 250 mm,宽度为 50 mm,厚度为 0.46 mm。

弯曲试件支座中心间距为 60 mm,支座与试件接触部位为半圆柱,直径为 5 mm;加载压头宽度为 20 mm。采用 Instron-5965 拉伸试验机加载,加载速率为 1 mm/min。在加载压头侧面及试件侧面中心点上粘贴反光靶点,采用视频引伸计测试加载过程中薄板中心点相对于加载压头的挠度变化。当加载载荷达到 20 N 时,结束试验。四点弯曲试验加载方案如图 6 所示。

四点弯曲试验时,试件中间区域处于纯弯曲状态,分析模型如图 7 所示,单位宽度弯矩 M_0 根据轴向加载载荷、加载跨距及试件宽度计算得到。

弯曲试验时,加载压头宽度与试件纯弯曲段中

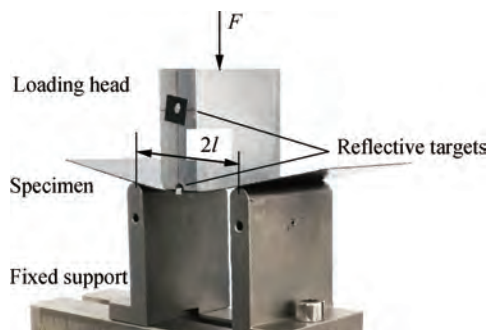


图 6 四点弯曲试验测试加载方案

Fig. 6 Loading method for four-point bending test

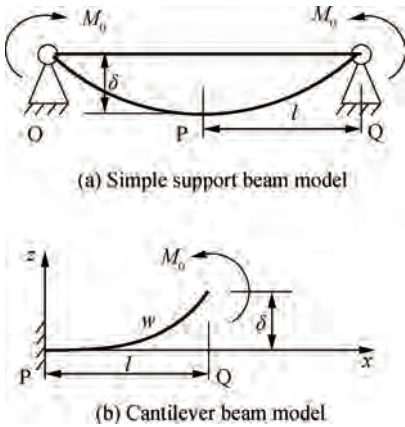


图7 试件纯弯曲力学分析模型

Fig.7 Mechanical model for specimen under pure bending

心点挠度比值大于 40，因此，可假设弯曲变形仍处于小变形阶段。根据对称性，可将图 7(a)所示的简支梁模型等效转化为图 7(b)所示的悬臂梁模型。需要说明的是，图 7(a)中 P 点的挠度与图 7(b)中 Q 点挠度大小相等。

对于悬臂梁，挠曲线 w 与曲率间关系为

$$\frac{d^2w}{dx^2} = k_x \tag{41}$$

式中， k_x 为试件沿 x 方向曲率。

假设曲率为常数，将上式两端对 x 积分 2 次，并考虑到 P 点挠度及转角均为 0，可得

$$w = \frac{1}{2}k_x x^2 \tag{42}$$

根据式(42)，得曲率与 Q 点挠度间关系：

$$k_x = \frac{2\delta}{l^2} \tag{43}$$

根据式(17)和式(43)，得平纹织物复合材料试件弯曲刚度为

$$D_{11} = \frac{M_0 l^2}{2\delta} \tag{44}$$

每组试件正反面各进行一次加载试验，取其算术平均值作为该试件的测试结果。

2.3 悬臂薄板试验

由于弯曲刚度系数 D_{12} 及扭转刚度系数 D_{66} 不易于直接通过试验测试得到，考虑通过将预报的刚度矩阵作为输入条件，通过对比悬臂薄板弯曲仿真构型与试验测试构型，进一步验证单胞有限元模型获得的其它弯曲刚度系数的正确性。试验薄板长度为 200 mm，宽度为 25 mm，厚度为 0.46 mm。薄板一端固定，另一端自由。由于薄板厚度较小，为防止试验过程中发生滑移，在固定端薄板的上侧首

先铺设约 3 mm 厚的橡胶垫，然后，再采用钢板和 G 型夹固定到试验台上。自由端采用悬挂重物的方式加载，试验方案如图 8 所示。采用徕卡 TCR1201 全站仪测试薄板侧面不同位置标志点的空间坐标，从而获取薄板在给定载荷作用下的空间构型。

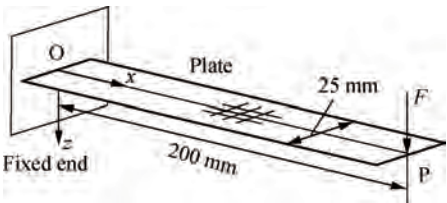


图8 悬臂薄板加载方案

Fig.8 Schematic of the cantilever plate

3 结果与讨论

为验证体素网格对纤维束边界的适用性及计算收敛性，确定合理的网格尺寸，考虑了 5 种网格密度，沿单胞长度、宽度及高度方向网格划分数量分别为 $50 \times 50 \times 10$ 、 $60 \times 60 \times 10$ 、 $50 \times 50 \times 20$ 、 $60 \times 60 \times 20$ 、 $80 \times 80 \times 20$ 。采用 ABAQUS 静态分析模块，根据周期性位移边界条件，不同曲率均取值 1%，分别进行计算，得到弯曲刚度系数。将不同网格密度对应下计算得到的弯曲刚度系数分别除以 $80 \times 80 \times 20$ 划分方式下计算得到的对应弯曲刚度系数，得到无量纲系数 d_{11} 、 d_{22} 、 d_{12} 及 d_{66} 与网格数量间的关系，如图 9 所示。

从图 9 中可以看出，随着网格数量的增加，无量纲化的弯曲刚度系数趋于一个固定值，表明有限元计算是收敛的。当纤维束截面沿厚度方向网格划分数量不少于 5 个、宽度方向网格划分数量不少于

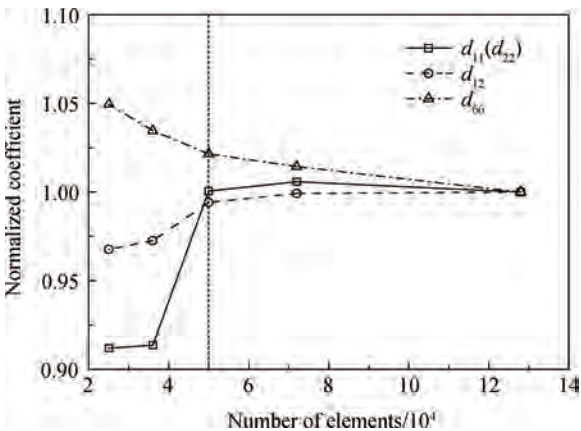


图9 网格划分数量对 TR30S-3L/YPH-69 平纹织物

复合材料弯曲刚度的影响

Fig.9 Effects of mesh density on the bending stiffnesses of TR30S-3L/YPH-69 plain woven composites

25 个时,采用六面体体素网格可合理描述单胞模型。考虑到计算效率,本文单胞有限元模型共划分为 50 000 个六面体单元。计算抗弯刚度系数 D_{11} 时,得到单胞沿 x 方向主应力分布,如图 10 所示。可以看到,沿 x 方向上层纤维束受压,下层纤维束受拉,整体变形均匀,说明周期性边界条件施加合理。

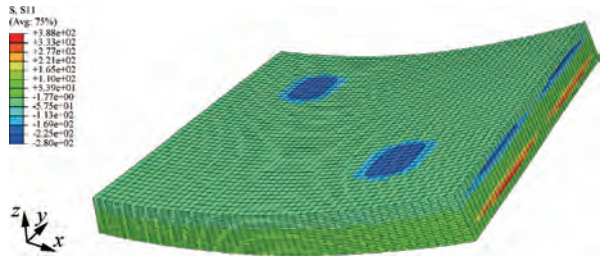


图 10 弯曲工况下 TR30S-3L/YPH-69 平纹织物复合材料主应力分布云图(变形放大 10 倍)

Fig. 10 Main stress distribution in the bending condition for D_{11} of TR30S-3L/YPH-69 plain woven composites (The deformation is magnified 10 times)

采用 ABAQUS 计算得到单胞的拉伸及弯曲刚度矩阵,分别见式(45)和式(46)。需要说明的是,拉伸刚度 A_{12} 可在计算 A_{11} 或 A_{22} 时得到,弯曲刚度 D_{12} 可在计算 D_{11} 或 D_{22} 时得到。在计算过程中发现,虽然拉弯耦合刚度值不为 0,但相对于其它刚度值低 2 个数量级左右。为简化分析,拉弯耦合刚度取值为 0。

$$\mathbf{A} = \begin{bmatrix} 23780 & 2359 & 0 \\ 2359 & 23780 & 0 \\ 0 & 0 & 1784 \end{bmatrix} \quad (45)$$

$$\mathbf{D} = \begin{bmatrix} 360.2 & 12.0 & 0 \\ 12.0 & 360.2 & 0 \\ 0 & 0 & 15.7 \end{bmatrix} \quad (46)$$

式中: $\mathbf{A}$ 矩阵为拉伸刚度(N/mm); $\mathbf{D}$ 矩阵为弯曲刚度(N·mm)。

图 11 为四点弯曲试验得到的弯矩与曲率关系。可见,试验弯矩与曲率间基本呈线性关系。采用最小二乘法线性拟合试验曲线,得到弯矩随曲率变化的关系,如图中虚线所示。

表 4 为采用本文预报方法得到的刚度值与文献结果及试验值对比。其中,层合理论预报值为根据“镶嵌”模型得到的结果^[8];拉伸刚度为 5 次测试结果的平均值,测试分散系数为 6.42%;弯曲刚度为 5 次测试结果的平均值,测试分散系数为 5.14%。拉伸刚度预报值相比试验值偏小 0.38%,而采用层

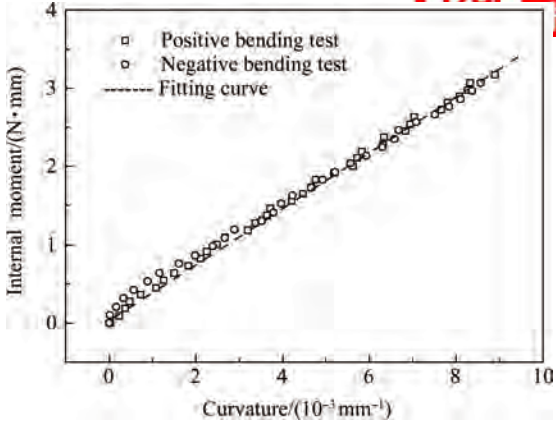


图 11 TR30S-3L/YPH-69 平纹织物复合材料弯矩随曲率变化关系曲线

Fig. 11 Curve of the internal moment of TR30S-3L/YPH-69 plain woven composites versus the curvature

表 4 TR30S-3L/YPH-69 平纹织物复合材料薄板刚度预报值与测试值对比

Table 4 Comparison of predicted and measured stiffnesses of TR30S-3L/YPH-69 plain woven composites cantilever plate

Parameter	Tension stiffness/($\text{N} \cdot \text{mm}^{-1}$)	Bending stiffness/($\text{N} \cdot \text{mm}^{-1}$)
Ref[8]	26248.98	462.86
Prediction	23780.00	360.20
Experiment	23870.74	341.97

合理论预报结果相比试验值偏大 9.96%。弯曲刚度预报值相比试验值偏大 5.33%,作为对比,采用层合理论得到的结果比试验值偏大 35.35%。

预报值与试验值对比表明,对于 2 层 TR30S-3L/YPH-69 平纹织物复合材料薄板,相比“镶嵌”模型,采用本文建立的预报方法可准确预报其拉伸与弯曲刚度。弯曲刚度预报值相比试验值偏大,主要是由于采用了同相铺设的假设。弯曲变形时,纤维距离中性面越远,在相同中面曲率情况下,引起的内力矩就越大,即表现出的弯曲刚度值越大。显微照片分析发现,两层织物间存在随机相分布的特点,而非理想的同相铺设。为进一步提升平纹织物复合材料薄板弯曲刚度的预报精度,关于层间织物分布形式对弯曲刚度性能的影响尚需进一步研究。

图 12 为悬臂薄板试验测试构型与预报构型间的对比结果。其中,试验结果是悬臂薄板自由端悬挂 57.1 g 重物时测试得到的构型。层合理论的结果是通过首先采用文献[8]的方法预报得到薄板的 5 个工程参数,然后将工程常数作为输入条件,施加与试验相同的载荷,开展有限元计算得到的。本

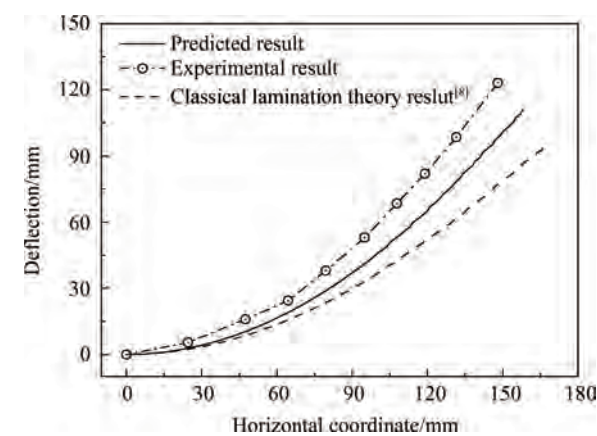


图 12 端部集中载荷作用下悬臂 TR30S-3L/YPH-69 平纹织物复合材料薄板构型

Fig. 12 Configuration of TR30S-3L/YPH-69 plain woven composites cantilever plate due to end force

文结果是根据式(45)和式(46),在有限元中将薄板划分为壳单元,采取直接赋予壳单元拉伸与弯曲刚度矩阵得到的。根据图 12,相比层合理论结果,本文预报结果与试验结果吻合更好。其中,采用本文预报方法得到的自由端挠度与试验值偏差为 9.76%,而采用层合理论预报的自由端挠度与试验值偏差为 21.30%。

悬臂薄板弯曲构型预报结果与试验结果对比表明,相同位置处,挠度预报值小于试验值,即存在悬臂薄板预报刚度相比实际刚度偏高的现象。一方面是由于预报分析时假设悬臂薄板为理想固支状态,而试验测试时的固定端并非理想固定引起的;另一方面是由于目前所采用的预报方法预报的弯曲刚度值偏高引起的。

采用本文提出的预报方法,可准确预报平纹织物复合材料的拉伸和弯曲刚度。采用所预报的刚度矩阵作为输入参数进行分析时,可提升薄壁结构变形分析精度,从而促进该类结构在各领域的进一步应用。需要说明的是,采用本文预报的弯曲刚度进行分析时需满足材料仍处于线弹性阶段,且弯曲变形对切应变的影响可以忽略。

4 结 论

(1) 提出了一种用于平纹织物复合材料弯曲刚度预报的单胞有限元模型,给出了非均匀分布周期性位移边界条件的有限元施加方法,克服了当铺层数量较少时,采用工程常数预报弯曲刚度时所存在的偏差过大的问题。

(2) 对于 2 层平纹织物复合材料,拉伸刚度和

弯曲刚度预报值与试验值偏差分别为 0.38%和 5.33%,验证了单胞有限元模型的正确性。

(3) 对于 2 层平纹织物复合材料悬臂薄板弯曲构型,采用工程常数作为输入条件时,分析结果与试验结果存在较大的偏差,最大挠度值偏差约 21.30%;采用本文预报的拉伸及弯曲刚度作为输入条件时,分析结果与试验结果吻合较好,最大挠度值偏差为 9.76%,提升了薄板构型分析精度。

参考文献:

[1] 谭惠丰,刘羽熙,刘宇艳,等. 临界空间飞艇蒙皮材料研究进展和需求分析[J]. 复合材料学报, 2012, 29(6): 1-8.
TAN H F, LIU Y X, LIU Y Y, et al. Research progress and requirement analysis of envelope materials for near space airship[J]. Acta Materiae Compositae Sinica, 2012, 29(6): 1-8 (in Chinese).

[2] 孙银宝,刘凯,叶金蕊,等. 织物增强复合材料梁结构热校形工艺[J]. 复合材料学报, 2017, 34(4): 744-748.
SU Y B, LIU K, YE J R, et al. Hot sizing process for fabric-reinforced composite beams[J]. Acta Materiae Compositae Sinica, 2017, 34(4): 744-748 (in Chinese).

[3] TAN H F, YANG L Y, LIN G C, et al. Shaping of rollable, singly curved, parabolic shell reflectors[J]. Journal of Spacecraft and Rockets, 2016, 53(3): 494-499.

[4] FOOTDALE J N, BANIK J. System design study of a deployable reflector antenna with flexible shell segments[C]// 3rd AIAA Spacecraft Structures Conference. San Diego: American Institute of Aeronautics and Astronautics, 2016: 0698.

[5] 丁纺纺,彭雄奇. 复合材料用机织物非正交本构模型的半球形冲压成型验证[J]. 复合材料学报, 2011, 28(1): 156-160.
DING F F, PENG X Q. Validation of a non-orthogonal constitutive model for woven composite fabrics via hemispherical stamping simulation[J]. Acta Materiae Compositae Sinica, 2011, 28(1): 156-160 (in Chinese).

[6] 韩朝锋,孙颖,徐艺榕,等. 头盔壳体用复合材料增强织物研究进展[J]. 纺织学报, 2014, 35(8): 116-123.
HAN C F, SUN Y, XU Y R, et al. Research progress of reinforced fabrics for composite helmet shells[J]. Journal of Textile Research, 2014, 35(8): 116-123 (in Chinese).

[7] MALLIKARACHCHI H M Y C, PELLEGRINO S. Design of ultrathin composite self-deployable booms[J]. Journal of Spacecraft and Rockets, 2014, 51(6): 1811-1821.

[8] SOYKASAP O. Micromechanical models for bending behavior of woven composites[J]. Journal of Spacecraft and Rockets, 2006, 43(5): 1093-1100.

[9] HALLAL A, YOUNES R, FARDOUN F. Review and comparative study of analytical modeling for the elastic properties of textile composites[J]. Composites Part B: Engineering,



- 2013, 50: 22-31.
- [10] CHOU T W, ISHIKAWA T. One-dimensional micromechanical analysis of woven fabric composites[J]. *AIAA Journal*, 1983, 21(12): 1714-1721.
 - [11] NAIK N K, SHEMBEKAR P S. Elastic behavior of woven fabric composites: I Lamina analysis[J]. *Journal of Composite Materials*, 1992, 26(15): 2196-2225.
 - [12] 燕瑛, 楼畅, 成传贤, 等. 机织复合材料力学性能的细观分析与实验研究[J]. *复合材料学报*, 2001, 18(2): 109-113.
YAN Y, LOU C, CHENG C X, et al. Micromechanical analysis and experimental evaluation of the property of woven composite materials[J]. *Acta Materiae Compositae Sinica*, 2001, 18(2): 109-113 (in Chinese).
 - [13] 王瑞, 王建坤, 武玲. 平纹织物复合材料的弹性模量预测[J]. *复合材料学报*, 2002, 19(1): 90-94.
WANG R, WANG J K, WU L. Prediction for elastic properties of plain weave fabric composites[J]. *Acta Materiae Compositae Sinica*, 2002, 19(1): 90-94 (in Chinese).
 - [14] WHITCOMB J, WOO K, GUNDAPANENI S. Macro finite element for analysis of textile composites[J]. *Journal of Composite Materials*, 1994, 28(7): 607-618.
 - [15] CARVELLI V, POGGI C. A homogenization procedure for the numerical analysis of woven fabric composites[J]. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, 2001, 32(10): 1425-1432.
 - [16] DONADON M V, FALZON B G, IANUCCI L, et al. A 3-D micromechanical model for predicting the elastic behaviour of woven laminates[J]. *Composites Science and Technology*, 2007, 67(11): 2467-2477.
 - [17] LI S G, ZOU Z. The use of central reflection in the formulation of unit cells for micromechanical FEA[J]. *Mechanics of Materials*, 2011, 43(12): 824-834.
 - [18] KOWALCZYK P. Parametric constitutive model of plain-weave fabric reinforced composite ply[J]. *Advanced Composite Materials*, 2015, 25(3): 287-303.
 - [19] SEVENOIS R D B, GAROZ D, GILABERT F A, et al. Avoiding interpenetrations and the importance of nesting in analytic geometry construction for Representative Unit Cells of woven composite laminates [J]. *Composites Science and Technology*, 2016, 136: 119-132.
 - [20] 卢子兴, 徐强, 王伯平, 等. 含缺陷平纹机织复合材料拉伸力学行为数值模拟[J]. *复合材料学报*, 2011, 28(6): 200-207.
LU Z X, XU Q, WANG B P, et al. Numerical simulation of plain weave composites with defects under unidirectional tension[J]. *Acta Materiae Compositae Sinica*, 2011, 28(6): 200-207 (in Chinese).
 - [21] WHITCOMB J D, CHAPMAN C D, SRIRENGAN K. Analysis of plain-weave composites subjected to flexure[J]. *Mechanics of Advanced Materials and Structures*, 1998, 5(1): 41-53.
 - [22] KARKKAINEN R L, SANKAR B V. A direct micromechanics method for analysis of failure initiation of plain weave textile composites[J]. *Composites Science and Technology*, 2006, 66(1): 137-150.
 - [23] MARTIN S. Geometric and mechanical modelling of textiles [D]. Nottingham: University of Nottingham, 2007.
 - [24] 张少实, 庄茁. 复合材料与粘弹性力学[M]. 北京: 机械工业出版社, 2005.
ZHANG S S, ZHUANG Z. Composite materials and viscoelastic mechanics[M]. Beijing: China Machine Press, 2005 (in Chinese).
 - [25] WHITNEY J M, RILEY M B. Elastic properties of fiber reinforced composite materials [J]. *AIAA Journal*, 1966, 4(9): 1537-1542.
 - [26] QUEK S C, WAAS A M, SHAHWAN K W, et al. Analysis of 3D triaxial flat braided textile composites[J]. *International Journal of Mechanical Sciences*, 2003, 45(6): 1077-1096.
 - [27] 刘宝瑞, 万国东, 梁军. 基于 Voxel 有限元网格对球形夹杂复合材料的应力分析[J]. *复合材料学报*, 2015, 32(6): 1760-1776.
LIU B R, FANG G D, LIANG J. Stress analysis of spherical inclusion composites using Voxel finite element mesh[J]. *Acta Materiae Compositae Sinica*, 2015, 32(6): 1769-1776 (in Chinese).
 - [28] 张超, 许希武, 严雪. 纺织复合材料细观力学分析的一般性周期性边界条件及其有限元实现[J]. *航空学报*, 2012, 34(7): 1636-1645.
ZHANG C, XU X W, YAN X. General periodic boundary conditions and their application to micromechanical finite element analysis of textile composites[J]. *Acta Aeronautica et Astronautica Sinica*, 2012, 34(7): 1636-1645 (in Chinese).
 - [29] QU P, SUN X C, PING L, et al. A new numerical model for the analysis on low-velocity impact damage evolution of carbon fiber reinforced resin composites[J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 2016, 134(4): 44374.
 - [30] 中国标准化委员会. 定向纤维增强聚合物基复合材料拉伸性能试验方法: GB/T 3354—2014[S]. 北京: 中国标准出版社, 2014.
Standardization Administration of the People's Republic of China. Test method for tensile properties of orientation fiber reinforced polymer matrix composite materials; GB/T 3354—2014 [S]. Beijing: China Standards Press, 2014 (in Chinese).
 - [31] KUEH A, PELLEGRINO S. ABD matrix of single-ply triaxial weave fabric composites[C]//48th AIAA/ASME/ASCE/AHS/ASC Structures, Structural Dynamics, and Materials Conference. Honolulu: American Institute of Aeronautics and Astronautics, 2007.

复合固体推进剂黏弹性微裂纹损伤本构模型



顾志旭, 郑坚*, 彭威, 支建庄

(陆军工程大学 火炮工程系, 石家庄 050003)

摘要: 为建立复合固体推进剂的损伤本构模型, 在介观尺度上视其为微裂纹损伤, 选取微裂纹密度为损伤内变量。在 Abdel-Tawab 本构方程的基础上, 基于微裂纹均匀化理论, 推导了损伤映射张量的一般形式。该张量通常具有非完全对称性, 其物理意义是将真实应力空间中各向异性材料的多轴加载映射为等效应力空间中各向同性材料的更为复杂的多轴加载。其次, 基于黏弹性动态裂纹扩展模型和裂纹扩展阻力曲线的概念, 建立了损伤内变量的演化方程。该演化方程仅含 4 个物理意义明确的细观参数, 并且参数的取值规律与宏观应力曲线的变化规律相一致。数值结果表明, 建立的模型能够有效反映材料损伤的应变率、温度依赖性及各向异性特征, 并且具有一定的蠕变损伤预测能力。

关键词: 黏弹性; 微裂纹; 损伤映射张量; 裂纹扩展模型; 蠕变损伤

中图分类号: V512.3 **文献标志码:** A **文章编号:** 1000-3851(2018)05-1203-08

A viscoelastic constitutive model of solid composite propellants with micro-cracking damage

GU Zhixu, ZHENG Jian*, PENG Wei, ZHI Jianzhuang

(Department of Artillery Engineering, Army Engineering University, Shijiazhuang 050003, China)

Abstract: In order to establish the constitutive model of solid composite propellants with damage, at a mesoscopic scale, the damage of the material was considered in a micro-cracking form, and the crack density was chosen as internal damage variable. On the basis of Abdel-Tawab's constitutive equation, the damage mapping tensor which was derived in a general form by using the homogeneous theory of microcracks. Usually, the damage mapping tensor is minor symmetric, and its physical significance is that mapping a multiaxial loading on an anisotropic material in true stress space into a more complicated multiaxial loading on an isotropic material in effective stress space. Secondly, a damage evolution equation was obtained based on the dynamic model of crack growth in viscoelastic material and the concept of crack growth resistance curves. There are only four micro-parameters which have clear physical meanings and similar variation tendencies with macro-stress curves in damage evolution equation. Numerical results indicate that the model can correctly reflect the anisotropic damage feature of material, the dependence of damage on strain rate and temperature, and the capacity to predict creep damage behavior reasonably.

Keywords: viscoelasticity; microcracks; damage mapping tensor; crack growth model; creep damage

端羟基聚丁二烯(HTPB)推进剂是一种高填充比的颗粒增强聚合物基复合材料, 其宏观力学行为不仅取决于材料的组分, 而且依赖于组分之间的细观结构^[1-2]。当加载应力较小时, 材料表现出基体的黏弹性特征, 而当应力较高时, 受颗粒“脱湿”以

及基体内微裂纹和空洞等微损伤的影响, 材料又表现出非线性的特征。

为了描述材料的黏弹性损伤行为, 众多学者从宏观和细观的角度出发, 建立了不同的本构模型。Schapery 等^[3-4]利用弹性-黏弹性对应原理, 建立了

收稿日期: 2017-06-16; 录用日期: 2017-08-14; 网络出版时间: 2017-08-29 16:00
网络出版地址: <https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20170829.001>

基金项目: 军内重点科研(ZS2015070132A12002)

通讯作者: 郑坚, 博士, 教授, 博士生导师, 研究方向为复合材料的损伤老化 E-mail: zhjianen@163.com

引用格式: 顾志旭, 郑坚, 彭威, 等. 复合固体推进剂黏弹性微裂纹损伤本构模型[J]. 复合材料学报, 2018, 35(5): 1203-1210.

GU Zhixu, ZHENG Jian, PENG Wei, et al. A viscoelastic constitutive model of solid composite propellants with micro-cracking damage[J]. Acta Materiae Compositae Sinica, 2018, 35(5): 1203-1210 (in Chinese).

一个横观各向同性损伤的黏弹性本构模型。Ozupke 等^[5]选取空洞体积分数为损伤内部变量,并引进软化函数和循环加载函数,建立了一个可以反映围压效应和 Mullins 效应的黏弹性各向同性损伤模型。Jung 等^[6-7]在 Simo 黏弹性本构方程的基础上,引入两个标量损伤内变量,并基于黏弹性颗粒脱湿准则,建立了一个三维各向同性损伤本构模型。Abdel-Tawab 等^[8]直接从不可热力学出发,建立了完整的黏弹性损伤本构模型。该模型表明,通过有效应力引入损伤是较合理的。上述模型是从宏观角度建立的,由于不涉及材料损伤的具体细节,通常具有较高的计算效率,并且由于存在可调整的待定参数,模型往往具有良好的预测精度。另一方面,为了研究组分性能对材料宏观行为的影响,许多学者又建立了不同的细观本构模型。对于高刚度颗粒增强聚合物基材料,如复合固体推进剂,颗粒与基体之间的脱湿以及脱湿空洞的生长和汇合是主要的细观损伤机制^[2]。据此,Chen 等^[9]、Togho 等^[10]、Xu 等^[1]和 Hur 等^[11]将脱湿的颗粒等效为空洞,将材料的损伤视为空洞替换粘结颗粒的过程,由此建立了不同形式的脱湿损伤本构模型。但在实际加载中,如低应力三轴度的情形,颗粒并非完全脱湿,在界面完好的方向仍具有承载能力。因此直接用空洞代替部分脱湿的颗粒,难以反映材料损伤时的各向异性特征。为此,Zhou 等^[12]和彭威等^[13]从另一个观察尺度出发,将复合固体推进剂的损伤视为均质材料中微裂纹的扩展过程,并采用弹性应力强度因子,建立了材料的微裂纹损伤本构模型。然而,对于黏弹性材料,采用应力强度因子作为裂纹扩展的判据并不合适,据此建立的模型难以反映材料的蠕变损伤特征。

2 黏弹性损伤本构方程

基于能量等效原理, 在一定的应力和损伤状态下, 材料的等温 Gibbs 比自由能 φ 表示为^[8]

$$\varphi = -\frac{1}{2} \boldsymbol{\sigma} : \tilde{\mathbf{S}}^e : \boldsymbol{\sigma} - \frac{1}{2} \sum_r \boldsymbol{\sigma} : \Delta \tilde{\mathbf{S}}^r : \boldsymbol{\sigma} \quad (1)$$

式中: $:$ 表示张量的缩并; $\boldsymbol{\sigma}$ 为应力张量; $\tilde{\mathbf{S}}^e$ 和 $\Delta \tilde{\mathbf{S}}^r$ 分别为等效平衡柔度张量和等效瞬态柔度张量, 定义为 $\tilde{\mathbf{S}}^e = \mathbf{S}^e : \mathbf{Q}(\omega)$, $\Delta \tilde{\mathbf{S}}^r = \Delta \mathbf{S}^r : \mathbf{P}(\omega)$, 其中 $\mathbf{Q}(\omega)$ 和 $\mathbf{P}(\omega)$ 为引入的损伤映射张量, 是损伤内变量 ω 的函数; r 为黏性内变量的数目。

根据式(1), 材料的等效蠕变柔量为

$$\tilde{\mathbf{S}}(t) = \mathbf{S}^e : \mathbf{Q}(\omega) - \sum_r \Delta \mathbf{S}^r e^{-t/\tau_r} : \mathbf{P}(\omega) \quad (2)$$

式(2)表明, 当 $\mathbf{Q}(\omega) \neq \mathbf{P}(\omega)$ 时, 损伤对材料的平衡柔量和瞬态柔量有着不同的影响。对于复合固体推进剂, Jung 等^[6]开展了不同伸长比(不同损伤程度)下的应力松弛实验, 结果如图 3 所示。可见, 不同损伤程度的应力松弛曲线近乎平行分布, 在纵坐标方向相差一个平移量, 因此可以令 $\mathbf{Q}(\omega) = \mathbf{P}(\omega)$ 。

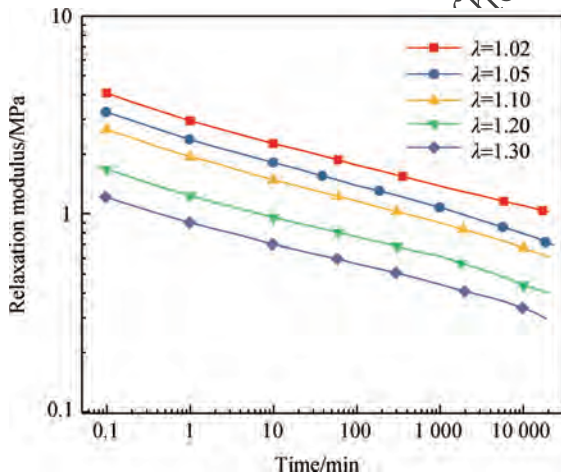


图 3 复合固体推进剂在不同伸长比 λ 下的松弛模量
Fig. 3 Relaxation modulus of solid composite propellant at different stretch ratios λ

利用不可逆热力学耗散原理和叠加原理, 不难得到如下本构方程^[8]:

$$\boldsymbol{\varepsilon} = \int_{0^-}^t \mathbf{S}(t-\tau) : \frac{\partial \tilde{\boldsymbol{\sigma}}}{\partial \tau} d\tau \quad (3)$$

式中: $\boldsymbol{\varepsilon}$ 为应变张量; $\mathbf{S}(t)$ 为材料的无损柔度张量; $\tilde{\boldsymbol{\sigma}}$ 为等效应力, 定义为 $\tilde{\boldsymbol{\sigma}} = \mathbf{P}(\omega) : \boldsymbol{\sigma}$ 。

3 细观损伤演化模型

为了建立完整的本构模型, 还需要补充损伤内

变量的演化方程。Abdel-Tawab 等^[4]在各向同性损伤假设下, 采用 Kachanov-Rabotnov 的经验公式建立了损伤内变量的演化方程, 并给出了损伤映射张量的具体形式。但在实际问题中, 加载诱导的损伤通常是各向异性, 为此需要建立更为一般的损伤演化方程和损伤映射张量。

3.1 损伤内变量

定义损伤内变量 ω 为

$$\omega = \sum_i \omega_i = \sum_i a_i^3 n_i \otimes n_i \quad (4)$$

式中: ω_i 为第 i 个微裂纹引入的损伤内变量; a_i 为微裂纹的半径; n_i 为裂纹面的法向矢量; $\otimes$ 表示并矢。

一般而言, 材料的初始缺陷(微裂纹)是空间随机分布, 可以用概率密度函数表示为

$$w(a, n) = \eta g(a) r(n) \quad (5)$$

式中: η 为微裂纹的体密度; $g(a)$ 为微裂纹的尺寸分布函数; a 为半径; $r(n)$ 为空间方向分布函数; n 为裂纹的法向矢量。

假定含缺陷的材料在初始状态的损伤内变量为零, 因此修正式(4)为

$$\omega = \eta \sum_{i=1}^m g(a_i) r(n_i) (a_i^3 - a_{i0}^3) n_i \otimes n_i \quad (6)$$

式中: m 为裂纹的空间取向数目; a_{i0} 为第 i 个微裂纹的初始半径。

3.2 损伤映射张量

Abdel-Tawab 虽然提出了损伤映射张量的概念, 但并未给出其求解方法。下文基于微裂纹均匀化理论进行推导。由于涉及到时间效应, 黏弹性材料的均匀化问题一般较为复杂^[14-15]。当采用 $\mathbf{Q}(\omega) = \mathbf{P}(\omega)$ 的假定时, 对于具有相同微裂纹分布的弹性和黏弹性材料, 两者具有相同的损伤映射张量, 极大地简化了问题的求解。

采用稀疏估计方法, 并忽略裂纹面之间的摩擦作用, 则微裂纹引入的柔度增量可以表示为^[16]

$$\Delta S_{ijkl} = \frac{8(1-\nu_0^2)}{3E_0(2-\nu_0)} (\omega_{ik} \delta_{jl} + \omega_{il} \delta_{jk} + \omega_{jk} \delta_{il} + \omega_{jl} \delta_{ik}) \quad (7)$$

式中: E_0 和 ν_0 分别为无损材料的弹性模量和泊松比; δ_{ij} 为狄拉克函数; ω_k 为损伤内变量 ω 的分量。

损伤材料的等效柔度张量 $\tilde{\mathbf{S}}$ 可以表示为

$$\tilde{\mathbf{S}}(\omega) = \mathbf{S}_0 + \Delta \mathbf{S}(\omega) \quad (8)$$

式中: $\mathbf{S}_0$ 为无损材料的柔度张量; $\Delta \mathbf{S}(\omega)$ 为柔度增量, 由式(7)给出。



另一方面,根据 $\mathbf{P}(\omega)$ 的定义,有

$$\mathbf{P}(\omega) = \mathbf{C}_0 : \tilde{\mathbf{S}}(\omega) \quad (9)$$

式中, $\mathbf{C}_0 = \mathbf{S}_0^{-1}$ 为无损材料的刚度张量,表示为

$$\mathbf{C}_0 = 2\mu_0 \left(\mathbf{I}^1 + \frac{\nu_0}{1-2\nu_0} \mathbf{I}^2 \right) \quad (10)$$

式中: μ_0 为无损材料的剪切模量; $\mathbf{I}^1$ 为单位四阶张量, $I_{ijkl}^2 = \delta_{ij}\delta_{kl}$ 。

将式(7)、式(8)和式(10)代入式(9),整理得

$$\mathbf{P}(\omega) = \mathbf{I}^1 + \frac{8}{3} \frac{1-\nu_0}{2-\nu_0} \left(\mathbf{I}^1 + \frac{\nu_0}{1-2\nu_0} \mathbf{I}^2 \right) : \mathbf{H}(\omega) \quad (11)$$

式中, $H_{ijkl} = \omega_{ik}\delta_{jl} + \omega_{il}\delta_{jk} + \omega_{jk}\delta_{il} + \omega_{jl}\delta_{ik}$ 。由式(11)可见,损伤映射张量 $\mathbf{P}(\omega)$ 仅与材料的泊松比 ν_0 和微裂纹的空间分布有关。

3.3 黏弹性微裂纹扩展模型

从微裂纹的扩展机制建立材料的损伤演化模型,需要解决两个问题,一是微裂纹的萌生或扩展判据,二是微裂纹的生长模型。前者给出了微裂纹在何种条件下扩展,后者明确了扩展速率的大小。应力强度因子作为黏弹性微裂纹的扩展判据是不合适的。这是由于根据黏弹性-弹性对应原理,蠕变加载下,裂纹尖端的应力强度因子为恒定值。如果加载初期未到达扩展的临界值,则在后续的加载中裂纹仍不会发生扩展,换言之,材料不发生损伤,这与材料发生蠕变损伤的现象矛盾。因此,Zhou等^[12]和彭威等^[13]建立的损伤模型并不适用于蠕变加载的情况。对于第二个问题,较早的模型中采用了微裂纹迅速扩展到一定尺寸的假设^[17-18]。为了使模型更贴合实际,近年来的脆性损伤模型中放弃了这一假设,而采用了裂纹扩展的动态模型^[19]。而对于黏弹性材料,这一方法尚未见诸于报道。

对于 I 型开裂,弹性材料的 Griffith 判据为

$$G_1 = \frac{K_1^2}{E} \geq G_{1c} = \sigma_s \delta_c \quad (12)$$

式中: G_1 为裂尖的应变能释放率; K_1 为应力强度因子; E 为杨氏模量; G_{1c} 为临界断裂能; σ_s 为裂尖失效区的屈服应力; δ_c 为临界张开位移。

对于黏弹性断裂,Williams 认为式(12)仍是适用的,只需要将杨氏模量替换为松弛模量 $E(t)$,屈服应力 σ_s 替换为银纹应力 σ_c ^[20],即

$$G_1(t) = \frac{K_1^2}{E(t)} \geq G_{1c}(t) = \sigma_c(t) \delta_c(t) \quad (13)$$

由式(13)可见,在蠕变加载下,对于一定尺寸的裂纹,虽然其应力强度因子为常数,但其应变能释放

率 $G_1(t)$ 为时间的递增函数,这样即使在加载初期稳定的裂纹,在加载中后期也可能发生扩展,换言之,Griffith 能量准则作为裂纹的扩展判据可以描述材料的蠕变损伤行为。

进一步假定临界张开位移 δ_c 和银纹应力 σ_c 均与裂纹扩展速率 $\dot{a}$ 无关,并且将材料的松弛模量表示为 $E = E_0 t^{-\alpha}$,则微裂纹的扩展速率为^[20]

$$\dot{a} = \frac{\pi}{8} \frac{K_1^{2(1+1/\alpha)}}{(G_{1c} E_0)^{1/\alpha} \sigma_c^2} \quad (14)$$

上式即为黏弹性微裂纹动态扩展模型。根据式(14),当 G_{1c} 和 σ_c 为常数,并且材料不发生卸载时,则随加载呈递增趋势,换言之,裂纹一旦发生扩展便不会停止,这与 Liu^[21]实验观测的“生长-停止-生长”的裂纹扩展现象不符。

对于准脆性材料而言,裂纹的扩展一般要经历稳定扩展和失稳扩展两个阶段,可以用图 4 所示的裂纹扩展阻力曲线 R 来说明。图中 $G(\sigma_0)$ 表示在恒定应力 σ_0 下不同长度裂纹的应变能释放率。 G_0 和 G_m 分别表示长度为 a_0 和 a_m 的裂纹发生稳定扩展和失稳扩展时的所需的临界断裂能。

当材料受力增加时, G 逐渐增大。当加载应力 σ 增加到 σ_0 时,尺寸为 a_0 的裂纹达到临界扩展点。在后续的加载中,当加载应力 $\sigma < \sigma_m$ 、并且裂纹尺寸 $a < a_m$ 前,裂纹发生稳定扩展。在此过程的任意瞬时,裂纹的应变能释放率 G 与材料抵抗裂纹扩展的阻力 R 是平衡的,并且有 $\partial G/\partial a < \partial R/\partial a$ 。当加载应力 σ 达到 σ_m 时,长度为 a_m 的裂纹达到失稳扩展点,此时只要 σ 稍许增加,裂纹即刻发生失稳扩展,并且有 $\partial G/\partial a > \partial R/\partial a$ 。由此可见,裂纹发生稳定扩展的充要条件为

$$G = R \text{ 且 } \partial G/\partial a < \partial R/\partial a \quad (15)$$

弹性材料的曲线可以通过实验获得,而对于黏弹性材料,在未知曲线的具体形状时,不妨将条件

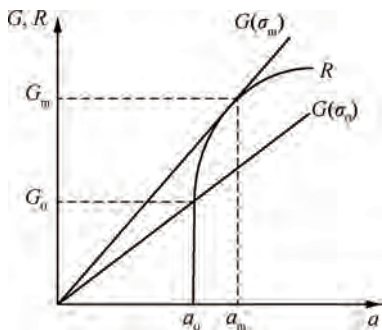


图 4 裂纹扩展阻力曲线

Fig. 4 Resistance curve of crack growth

放宽, 在式(15)中取 $R = G$, 而暂不考虑 $\partial G/\partial a$ 与 $\partial R/\partial a$ 的关系。后文的数值结果表明, 这是一个不错的近似。因此, 将式(14)中的 G_{1c} 用式(13)中的 $G_1(t)$ 替代, 有

$$\dot{a} = \frac{\pi}{8} \frac{K_I^{2(1+1/a)}}{(G_1 E_0)^{1/a} \sigma_c^2} \left(\frac{G_1}{\sigma_c \delta_c} - 1 \right) \quad (16)$$

式中, $\langle \cdot \rangle$ 表示 $\cdot$ 不小于 0 时取 1, 其余取 0。

假定初始微裂纹空间均匀分布, 尺寸为其统计平均值, 并发生 I 型自相似扩展, 则损伤演化方程可以表示为

$$\dot{\omega} = 3\eta \sum_{i=1}^m r(n_i) a_i^2 \dot{a}_i n_i \otimes n_i \quad (17)$$

式中, $\dot{a}_i$ 由式(16)给出。

对于初始各向同性的材料, 内部微裂纹通常是随机均匀分布, 并无特定的取向。因此可以采用文献[22]的方法, 将整个球面空间离散为若干独立的方向, 进行求解计算。

4 参数研究

利用 UMAT 子程序接口, 将文中模型嵌入 ABAQUS 进行计算分析。取参数初值 $a_0 = 0.05 \text{ mm}$, $\delta_c = 0.0025 \text{ mm}$, $\sigma_c = 1 \text{ MPa}$, $\eta = 5 \text{ mm}^{-3}$, $m = 192$ 。研究单轴拉伸下参数不同取值对应力响应的影响, 结果如图 5 所示。

图 5(a)为初始微裂纹尺寸 a_0 对宏观应力-应变曲线的影响。可见, a_0 越大, 应力越小, 材料损伤

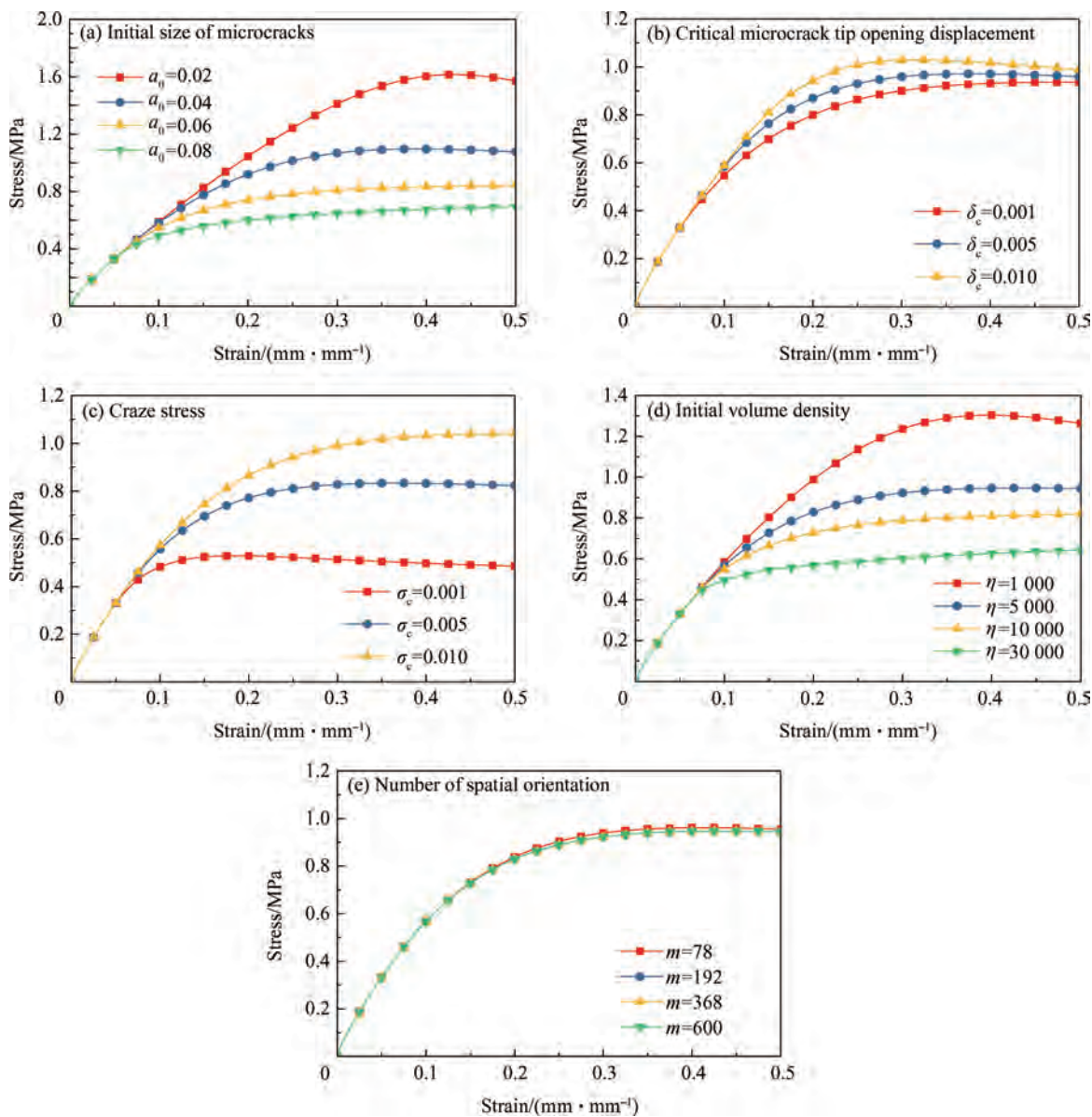


图 5 不同细观参数对复合固体推进剂单轴应力-应变曲线的影响

Fig. 5 Effects of different micro-parameters on uniaxial stress-strain curves for solid composite propellant

的程度越大,且发生损伤的时间也越早。这表明,初始缺陷的尺寸越大,材料的承载能力越低。图 5(b)为临界张开位移 δ_c 对应力-应变曲线的影响。可见 δ_c 越小,应力越小,材料发生损伤的时机也越早,这与 a_0 的影响不同。图 5(c)为银纹应力 σ_c 对应力-应变曲线的影响。可见 σ_c 越小,应力越小,材料越容易损伤,这与 δ_c 的影响相同。图 5(d)为初始微裂纹体密度对应力-应变曲线的影响。可见,微裂纹体密度越大,应力越小,变化趋势与 a_0 的影响相似。这表明,在尺寸相同的情况下,初始缺陷的数目越多,材料的承载能力越低。图 5(e)为空间取向数目对应力-应变曲线的影响。可见,不同数目下,应力-应变曲线的差别并不大,并且当方向数达到一定值(如 192 个)时,预测的应力值收敛于同一曲线。

5 模型验证

为验证模型的有效性,图 6 为不同温度和应变率下模型的预测值和实验数据^[6](图中离散点)的对比。表 1 为 δ_c 和 σ_c 的拟合值,其余 a_0 、 η 和 m 分别取 0.05 mm、5 mm⁻³和 192。可见,预测值与实测数据具有较好的吻合性,这表明文中建立的模型合理有效。同时注意到,表 1 中的参数具有如下取值规律:相同温度、不同应变率下,微裂纹的临界张开位移 δ_c 近似相同。银纹应力 σ_c 随着应变率的降低而减小,并且其取值略大于微裂纹扩展的临界应力 σ_d (σ_d 和下文的 ϵ_d 为图 7 中虚线与实线交点对应的应力和应变;材料未出现损伤前,定应变率下的应力曲线近似为一条直线,而直线发生偏折处即为损伤的临界点)。不同温度相同应变率下, δ_c 随着温度的升高而增大,而 σ_c 随着温度的升高而减小。

对于上述取值规律,可做以下解释。由图 6 可见,同一温度、不同应变率下, ϵ_d 几乎相同,与之对应, δ_c 近似相等。对于 σ_c ,由于采用了稀疏估计的方法,微裂纹周围的平均应力为远场的加载应力。

表 1 复合固体推进剂微裂纹损伤模型的细观拟合参数
Table 1 Fitted micro-parameters for the micro-cracking damage model of solid composite propellant

T/℃	δ_c /mm	σ_c /MPa			
		5·min ⁻¹	0.5·min ⁻¹	0.05·min ⁻¹	0.005·min ⁻¹
20	0.0025	1.10	0.91	0.75	0.60
-40	0.0018	4.10	2.62	1.82	1.38
60	0.0028	0.79	0.68	0.56	0.45

Notes: T—Loading temperature; δ_c —Critical microcrack tip opening displacement; σ_c —Craze stress.

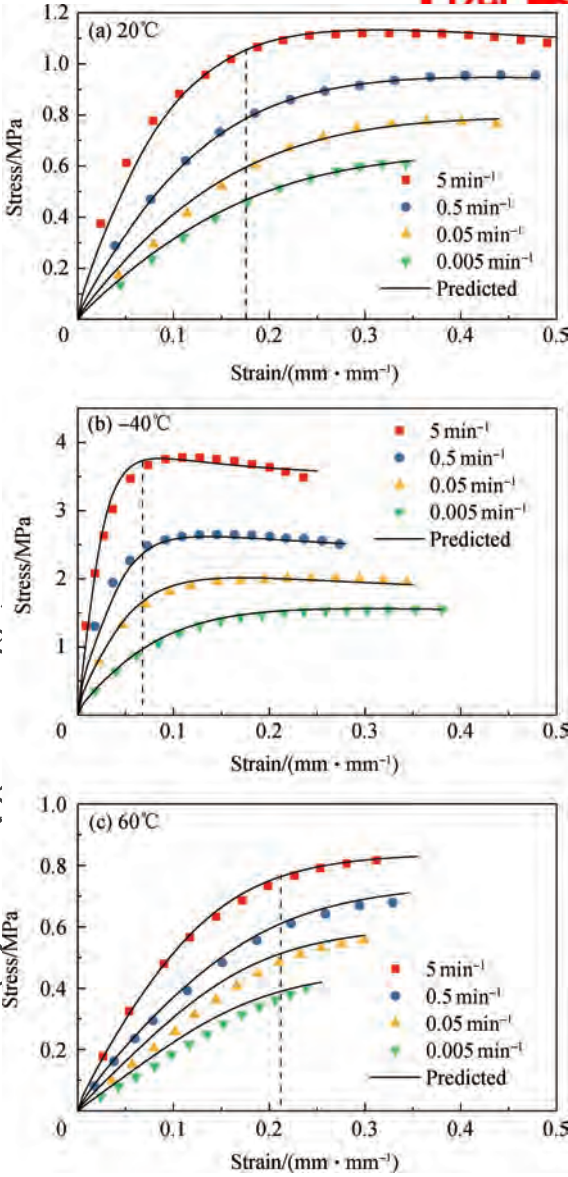


图 6 不同温度和应变率下复合固体推进剂单轴拉伸
预测结果与实验数据的对比
Fig. 6 Comparisons of the predicted and test datas under uniaxial loading condition for solid composite propellant at different temperatures with varied strain rates

另一方面,受裂尖的应力放大效应和脱湿等微损伤的卸载效应共同影响,裂尖失效区内的平均应力稍大于微裂纹周围的平均应力;温度升高时,材料的韧性增加,微裂纹容易变形,故而 δ_c 随温度的升高而增大。

图 7 给出了 x_2 方向单轴加载的某一时刻,半空间 ($x_2 \geq 0$) 上微裂纹扩展后的尺寸分布。可见,微裂纹的尺寸呈轴对称分布,并且节点坐标的 x_2 值越大,裂纹扩展后的尺寸越大,而 $x_2 = 0$ 平面上的微裂纹几乎未发生扩展,这与微裂纹 I 型开裂的

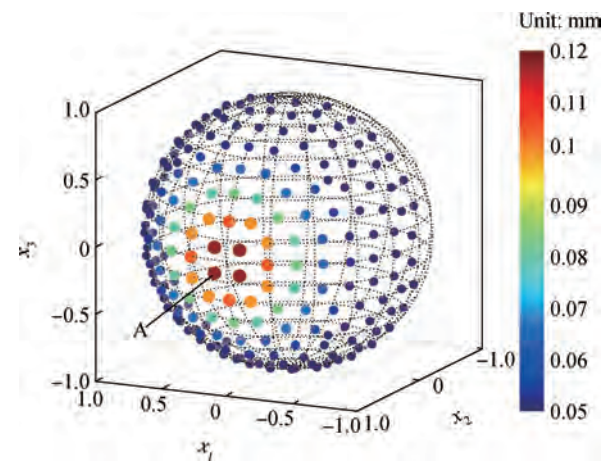


图7 半空间中($x_2 \geq 0$)微裂纹扩展后复合固体推进剂的尺寸分布
Fig. 7 Size distribution of microcraks of solid composite propellant after growth in half space ($x_2 \geq 0$)

假定相吻合。微裂纹扩展尺寸轴对称的分布特点从细观结构上解释了单轴拉伸导致材料横贯各向同性损伤的物理现象。

$$P = \begin{bmatrix} 39.70 & 88.46 & 38.59 & 0 & 0 & 0 \\ 38.59 & 90.57 & 38.59 & 0 & 0 & 0 \\ 38.59 & 88.46 & 39.70 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 1.15 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0.03 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 1.15 \end{bmatrix} \quad (18)$$

$$S^e = \begin{bmatrix} 0.55 & -0.06 & -0.06 & 0 & 0 & 0 \\ -0.06 & 1.11 & -0.06 & 0 & 0 & 0 \\ -0.06 & -0.06 & 0.55 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 1.27 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 1.14 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 1.27 \end{bmatrix} \quad (19)$$

式(18)给出了对应上述微裂纹分布的损伤映射张量 $\boldsymbol{P}$ 。可见，在单轴拉伸加载下，损伤映射张量 $\boldsymbol{P}$ 并非完全对称，这不同于经典损伤力学中定义的损伤效应张量 $^{[23]}$ ，但其映射的等效柔量仍具有主(完全)对称性，如式(19)所示，并且不难验证此时的材料为横观各向同性。

为解释损伤映射张量 $\boldsymbol{P}$ 所具有的重要物理意义，以上述单轴加载为例进行说明，此时的应力状态为 $\{0, \sigma_2, 0, 0, 0, 0\}^T$ ，根据式(3)中等效应力的定义，有

$$\bar{\sigma} = \{88.46\sigma_2, 90.57\sigma_2, 88.46\sigma_2, 0, 0, 0\}^T \quad (20)$$

由式(20)可见，等效应力在三个主方向上的分

量均不为零。表明，对于单轴拉伸导致的横观各向同性损伤而言，损伤映射张量 $\boldsymbol{P}$ 的作用是将真实应力空间中横观各向同性材料的单轴加载映射为等效应力空间中各向同性材料的三轴加载。将此结论进行推广，不难得到损伤映射张量 $\boldsymbol{P}$ 的物理意义是，将真实应力空间中各向异性材料的多轴加载映射为等效应力空间中各向同性材料的更为复杂的多轴加载。由此可见，式(3)中的等效应力并不同于经典损伤力学中的定义 $^{[23]}$ ，后者只改变了应力的 $大小$ ，而前者同时改变了应力的作用方向。

为了考察模型的蠕变损伤预测能力，图8给出了0.25 MPa单轴加载下，应变的预测值与无损蠕变应变的对比。图中微裂纹扩展曲线所对应的方向为图7中的A点。可见，在加载初期，微裂纹保持为初始尺寸0.05 mm，并未发生扩展。当加载至200 min时，微裂纹开始发生扩展。与无损的蠕变应变相比，微裂纹的扩展对材料的蠕变响应具有较大的影响。表明，本研究建立的模型能够一定程度上反映材料的蠕变损伤行为。

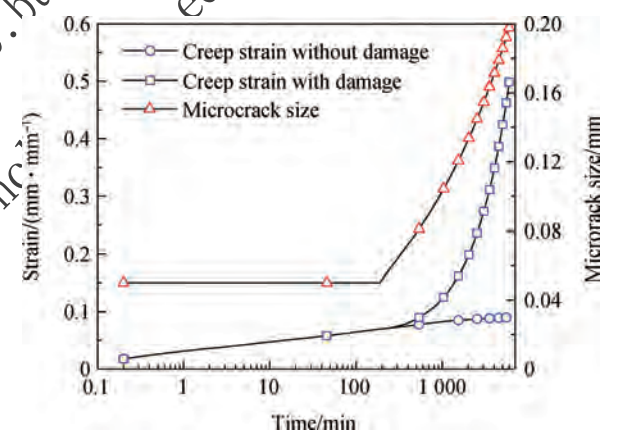


图8 考虑损伤和不计损伤时复合固体推进剂单轴拉伸蠕变曲线
Fig. 8 Creep curves of solid composite propellant under uniaxial tension loading with and without damage

6 结 论

- (1) 基于黏弹性微裂纹扩展模型建立的损伤本构模型能够有效反映材料损伤的应变率和温度依赖性、各向异性及蠕变损伤行为。
- (2) 宏观应力随初始微裂纹尺寸 a_0 和微裂纹体密度 η 的增大而减小，随临界张开位移 δ_c 和银纹应力 σ_c 的减小而减小。空间取向数目不影响参数 a_0 、 η 、 δ_c 和 σ_c 的取值。
- (3) 临界张开位移 δ_c 在同一温度、不同应变率下近乎相同，而银纹应力 σ_c 随着应变率的降低而减

小,其值略大于初始损伤应力 σ_d 。

(4) 损伤映射张量具有非完全对称性,其物理意义是,用等效应力空间中各向同性材料的复杂的多轴加载,模拟真实应力空间中各向异性材料的多轴加载。

参考文献:

- [1] XU F, ARAVAS N, SOFRONIS P. Constitutive modeling of solid propellant materials with evolving microstructural damage[J]. *Journal of the Mechanics and Physics of Solids*, 2008, 56(5): 2050-2073.
- [2] 王建祥, 陈建康, 白树林. 基于损伤演化的共混/填充高聚物体系本构关系研究进展[J]. *复合材料学报*, 2002, 6(19): 1-7.
WANG J X, CHEN J K, BAI S L. Advances in study of constitutive relations of blended/filled polymeric composites considering damage evolution[J]. *Acta Materiae Compositae Sinica*, 2002, 6(19): 1-7 (in Chinese).
- [3] PARK S W, SCHAPERY R A. A viscoelastic constitutive model for particulate composites with growing damage[J]. *International Journal of Solids and Structures*, 1997, 34(8): 931-947.
- [4] HA K, SCHAPERY R A. A three-dimensional viscoelastic constitutive model for particulate composites with growing damage and its experimental validation[J]. *International Journal of Solids and Structures*, 1998, 35(26): 3497-3517.
- [5] OZUPEK S, BECKER E B. Constitutive equations for solid propellants [J]. *Journal of Engineering Materials and Technology*, 1997, 119(2): 125-132.
- [6] JUNG G D, YOUN S K. A nonlinear viscoelastic constitutive model of solid propellant[J]. *International Journal of Solids and Structures*, 1999, 36(25): 3755-3777.
- [7] YUN K S, PARK J B, JUNG G D, et al. Viscoelastic constitutive modeling of solid propellant with damage[J]. *International Journal of Solids and Structures*, 2016, 80: 118-127.
- [8] ABDEL-TAWAB K, WEITSMAN Y. A coupled viscoelasticity/damage model with application to swirl-mat composites [J]. *International Journal of Damage Mechanics*, 1998, 7(4): 351-380.
- [9] CHEN J K, HUANG Z P, YUAN M. A constitutive theory of particulate-reinforced viscoelastic materials with partially debonded microvoids[J]. *Computational Materials Science*, 2008, 41(3): 334-343.
- [10] TOHGO K, ITOH Y, SHIMAMURA Y. A constitutive model of particulate-reinforced composites taking account of particle size effects and damage evolution [J]. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, 2010, 41(2): 313-321.
- [11] HUR J, PARK J B, JUNG G D, et al. Enhancements on a micromechanical constitutive model of solid propellant [J]. *International Journal of Solids and Structures*, 2016, 87: 110-119.
- [12] ZHOU J P, LU Y C. A damage evolution equation of particle-filled composite materials [J]. *Engineering Fracture Mechanics*, 1991, 40(3): 499-506.
- [13] 彭威, 郑坚, 白鸿柏, 等. 复合推进剂微裂纹损伤本构模型研究[J]. *固体火箭技术*, 2003, 26(1): 33-37.
PENG W, ZHENG J, BAI H B, et al. Study on micro-cracking damage constitutive model of HTPB composite solid propellant[J]. *Journal of Solid Rocket Technology*, 2003, 26(1): 33-37 (in Chinese).
- [14] KOURI M E, BAKKALI A, AZRAR L. Mathematical modeling of the overall time-dependent behavior of non-ageing viscoelastic reinforced composites[J]. *Applied Mathematical Modelling*, 2016, 40(7-8): 4302-4322.
- [15] 钟铁峰, 杨旦旦, 周小平, 等. 聚合物基复合材料有效蠕变响应与单轴拉伸行为的细观力学模拟[J]. *复合材料学报*, 2016, 33(12): 2911-2917.
ZHONG Y G, YANG D D, ZHOU X P, et al. Effective creep response and uniaxial tension behavior of polymer matrix composites simulated by mesomechanics [J]. *Acta Materiae Compositae Sinica*, 2016, 33(12): 2911-2917 (in Chinese).
- [16] GRECHKA V, KACHANOV M. Effective elasticity of fractured rocks: A snapshot of the work in progress[J]. *Geophysics*, 2006, 71(6): 45-58.
- [17] PENG X Q, YU S W. Damage micromechanics for constitutive relations and failure of microcracked quasi-brittle materials[J]. *International Journal of Damage Mechanics*, 2010, 19(8): 911-948.
- [18] JU J W, LEE X. Micromechanical damage models for brittle solids. Part I: Tensile loadings[J]. *Journal of Engineering Mechanics*, 1991, 117(7): 1495-1514.
- [19] HU G, LIU J W, GRAHAM B L, et al. A 3D mechanistic model for brittle materials containing evolving flaw distributions under dynamic multiaxial loading[J]. *Journal of the Mechanics and Physics of Solids*, 2015, 78: 269-297.
- [20] BRADLEY W, CANTWELL W J, KAUSCH H H. Viscoelastic creep crack growth: A review of fracture mechanical analyses[J]. *Mechanics of Time-Dependent Materials*, 1997, 1(3): 241-268.
- [21] LIU C T. Crack growth behavior in a solid propellant[J]. *Engineering Fracture Mechanics*, 1997, 56(1): 127-135.
- [22] XU Y, HEO S. Constructing fully symmetric cubature formulae for the sphere[J]. *Mathematics of Computation*, 2001, 70(233): 269-279.
- [23] MURAKAMI S. *Continuum damage mechanics: A continuum mechanics approach to the analysis of damage and fracture* [M]. London: Springer, 2012.

Al 含量对漂珠/镁合金可溶复合材料组织与性能的影响

纪志康, 于思荣*, 刘丽, 姜倩, 刘迪

(中国石油大学(华东)机电工程学院, 青岛 266580)

摘要: 采用搅拌铸造法制备了不同 Al 含量下的漂珠(FAC)/镁合金可溶复合材料。采用金相显微镜、SEM 及 XRD 观察分析了 FAC/镁合金可溶复合材料的微观组织、溶解表面形貌及溶解产物的物相组成, 采用力学性能试验机研究了复合材料的压缩性能, 采用电化学工作站对复合材料进行电化学性能测试, 在常温及水浴锅内进行复合材料在不同温度下的 KCl 溶液中的溶解试验。结果表明: 该 FAC/镁合金可溶复合材料主要由 α -Mg 基体相、 β - $\text{Mg}_{17}\text{Al}_{12}$ 相、 Mg_2Si 相和 MgO 相组成。随着 Al 含量的增加, FAC/镁合金可溶复合材料的溶解速率先变快后减慢, 在 80℃ 的 3wt% KCl 溶液中, 含 15wt% Al 的 FAC/镁合金复合材料溶解速率最快, 为 56 mg/(h·cm²)。Al-FAC/镁合金可溶复合材料的抗压强度随 Al 含量的增加先提高后下降, 四种合金的抗压强度均大于 300 MPa, 最高强度达到 372 MPa。

关键词: 漂珠(FAC); Al 含量; 镁合金; 可溶复合材料; 抗压强度; 溶解速率

中图分类号: TB3333

文献标志码: A

文章编号: 1000-3851(2018)05-1211-08

Effect of Al content on the microstructure and properties of fly ash cenospheres/Mg alloy dissolvable composites

JI Zhikang, YU Sirong*, LIU Li, JIANG Qian, LIU Di

(College of Mechanical and Electronic Engineering, China University of Petroleum, Qingdao 266580, China)

Abstract: The fly ash cenospheres(FAC)/Mg alloy dissolvable composites with different contents of Al were prepared by stirring cast method. Optical microscopy, SEM and XRD were used to study the microstructure, surface morphology after the dissolution and phases of the dissolution product of the FAC/Mg alloy dissolvable composites. The compression property of the FAC/Mg alloy composite was tested using a mechanical performance testing machine. The electrochemical properties were investigated using electrochemical workstation. The immersion tests of the composites were conducted in potassium chloride (KCl) solution at different temperatures. The results show that the FAC/Mg alloy dissolvable composites are mainly composed of α -Mg matrix, β - $\text{Mg}_{17}\text{Al}_{12}$ phase, Mg_2Si phase and MgO phase. The dissolving rate of the FAC/Mg alloy dissolvable composites first enhances and then weakens with the increase of the content of Al. When the content of Al is 15wt%, the FAC/Mg alloy composite has the fastest dissolving rate of 56 mg/(h·cm²) in 3wt% potassium chloride (KCl) at 80℃. The compression strength of FAC/Mg alloy dissolvable composites first increases and then decreases with the increase of Al content, and the compression strengths of the FAC/Mg alloy composites are higher than 300 MPa, the highest strength is 372 MPa.

Keywords: fly ash cenospheres (FAC); Al content; Mg alloy; dissolvable composites; compressive strength; dissolved rate

收稿日期: 2017-05-05; 录用日期: 2017-06-17; 网络出版时间: 2017-06-23 08:10

网络出版地址: <https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20170623.001>

基金项目: 山东省重点研发项目(2016GGX102041)

通讯作者: 于思荣, 博士, 教授, 博士生导师, 研究方向为金属基复合材料的制备及界面 E-mail: yusr@upc.edu.cn

引用格式: 纪志康, 于思荣, 刘丽, 等. Al 含量对漂珠/镁合金可溶复合材料组织与性能的影响[J]. 复合材料学报, 2018, 35(5): 1211-1218.
JI Zhikang, YU Sirong, LIU Li, et al. Effect of Al content on the microstructure and properties of fly ash cenospheres/Mg alloy dissolvable composites[J]. Acta Materiae Compositae Sinica, 2018, 35(5): 1211-1218 (in Chinese).

多级投球滑套压裂技术被广泛应用于国内外非常规油气田开发中,主要有直井分层和水平井分段压裂,其原理是根据地质和工艺要求,采用封隔器把油气井裸眼段分成若干段,在改造位置下加入投球滑套,工作过程中依靠向井中投入压裂球,依次打开滑套系统,实现分级压裂^[1-4]。压裂完成后,压裂球在地层压力作用下会返排至地面,但有时存在地层压力不足或压裂球变形导致压裂球卡在通道内无法排至地面的现象,此时需要下钻具将压裂球和球座钻掉,以保证油气的正常生产^[5]。压裂球在KCl等电解质溶液中具备快速溶解性能,成为有效的解决措施之一,即压裂作业完成之后,压裂球自行分解,无需返排至地面。此外,用于分层压裂的压裂球需要承受的压差为70 MPa以上^[6],采用ANSYS有限元软件分析,发现压裂作业时压裂球与球座之间的应力应大于300 MPa^[1]。因此,在生产中要求压裂球具有高强度及快速溶解等特点^[7]。张磊等^[8]利用碳纤维(CF)和聚醚芳酮(PEAK)为原料,制备了高性能CF/PEAK复合材料压裂球,但其强度较低(100 MPa)。Carrejo等^[9]研究发现,使用金属复合材料制备的高强度可降解压裂球表现出了优良的力学性能和快速的溶解速率。

镁合金具有密度低、比强度和比刚度高、化学性质活泼等特点,可以作为高强度快速分解压裂球的材料^[10-14]。相关研究^[15]表明,镁合金中通过添加Al、Zn、Cu、Ni等材料,形成包含Mg、Al、Zn等元素的 α -Mg相核体材料,在核体材料外包裹着 β -Mg₁₇Al₁₂相。此外,还会有Mg-Cu、Mg-Ni等相的析出,通过调控 α 相、 β 相及其余第二相的成分与分布,达到调控压裂材料晶界与晶内电位差,从而实现压裂材料快速溶解的目的。但是,Al、Zn、Cu、Ni等材料的添加量不宜过多,过高的添加对于压裂材料的密度控制不利。

镁基复合材料中添加陶瓷颗粒增强相可以进一步改善其强度和硬度等^[16-18]。理想的增强颗粒有SiC、SiO₂、Al₂O₃等,但是其成本较高。漂珠(FAC)是热电厂煤燃烧后形成的副产品。研究表明,FAC作为增强体加入到镁合金中,能有效地增加镁合金的硬度和压缩强度^[19-20]。本文拟通过半固态搅拌铸造法制备高Al含量的Al-FAC/镁合金可溶复合材料,研究Al含量的变化对Al-FAC/镁合金可溶复合材料的显微组织、抗压强度、溶解速率等的影响,为研制具有自主知识产权的高强度、

低密度及快速降解的压裂球提供参考。

1 实验材料及方法

实验所用的原材料主要有:AZ91D镁合金铸锭、漂珠(FAC)、工业纯Al锭(99.6%)、纯Zn粉(95.0%)、纯Ni粉(99.5%)、纯Cu粉(99.7%)。AZ91D镁合金铸锭成分和FAC的物相组成如表1和表2所示,FAC主要由SiO₂、Al₂O₃及Fe₂O₃组成,三者的质量分数之和超过了98%。铸造的Al-FAC/镁合金可溶复合材料的名义成分如表3所示。

表1 AZ91D 镁合金铸锭的化学成分

Elements	Al	Zn	Mn	Si	Cu	Mg
Mass fraction/wt%	9.07	0.62	0.21	0.034	0.003	Balance

表2 漂珠(FAC)的物相组成

Phases	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	K ₂ O
Mass fraction/wt%	55.00	38.90	4.27	0.40	0.73	0.74

表3 Al-FAC/镁合金可溶复合材料的名义成分

Table 3 Composition of Al-FAC/Mg alloy dissolvable composites							wt%
Sample	Al	FAC	Zn	Cu	Ni	Mg	
Alloy 1	9	6	3	0.5	1	Balance	
Alloy 2	12	6	3	0.5	1	Balance	
Alloy 3	15	6	3	0.5	1	Balance	
Alloy 4	18	6	3	0.5	1	Balance	

试验前首先对FAC进行预处理,即筛分、碱洗、过滤、烘干。经过处理的大部分FAC呈完整的球状,薄壁中空,其微观形貌如图1所示。

采用半固态搅拌铸造法制备FAC/镁合金可溶

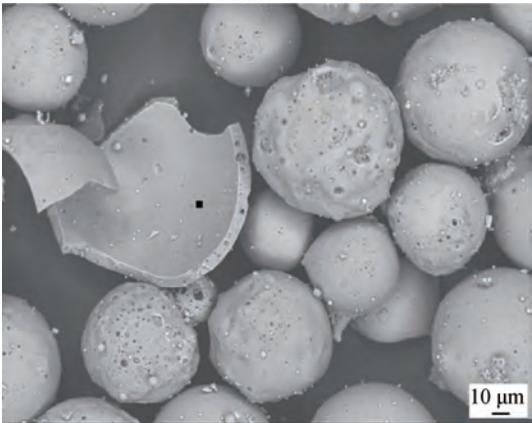


图1 处理后FAC的SEM图像

Fig. 1 SEM image of FAC after cleaning

复合材料。称取一定量的 AZ91D 镁合金铸锭及纯 Al 锭, 放在电阻炉的坩埚中进行加热熔化, 待其熔化后将用铝箔包好的纯 Zn 粉、纯 Ni 粉及纯 Cu 粉加入到坩埚中, 并加热到 720℃, 保温 10 min, 然后降温至 590℃, 并加入 6wt% 的 FAC, 在半固态下以 675 r/min 的速度搅拌 3 min, 使 FAC 均匀分布。最后迅速升温至 720℃, 搅拌 1 min 后, 浇铸入石墨模具中。整个熔炼及浇铸过程均采用 3vol% ($\text{SF}_6 + \text{CO}_2$) 混合气体保护, 防止氧化。

材料的金相组织试样经过粗磨和细磨后, 用绒布抛光, 抛光剂选用 0.5 μm 的金刚石研磨膏, 然后采用 5wt% 草酸溶液腐蚀 10 s, 在 Nikon Eiphot-300 型金相显微镜上进行组织观察。采用 S-3400 型扫描电子显微镜观察复合材料溶解后的表面形貌。在 WDW-300 型力学性能测试机上进行压缩性能测试, 试样尺寸为 $\varphi 10 \text{ mm} \times 20 \text{ mm}$, 加载速度为 2 mm/min。采用 D/MAX-2000PC 型 X 射线衍射仪对复合材料及其溶解产物进行物相分析。采用 180 g/L 的 CrO_3 溶液去除试样表面的腐蚀产物。

采用 CS350 型电化学工作站进行电化学性能测试, 测试系统为三电极体系, 辅助电极是铂电极, 参比电极为饱和甘汞电极, 试样工作面积为 1 cm^2 , 非工作面用环氧树脂封装, 扫描速度为 1 mV/s, 电化学阻抗谱扫描频率范围为 100 kHz ~ 0.01 Hz。为了确定 Al 含量的变化对 FAC/镁合金可溶复合材料溶解性能的影响规律, 把四组铸态复合材料分别在不同温度下的 3wt% KCl 水溶液中进行挂片浸泡实验, 每 3 h 称重一次, 试样尺寸为 $\varphi 28 \text{ mm} \times 20 \text{ mm}$, 溶解速率采用下式计算:

$$V = \frac{M_0 - M_t}{tS}$$

式中: V 为溶解速率($\text{mg}/(\text{h} \cdot \text{cm}^2)$); M_0 为试样溶解前质量(mg); M_t 为试样溶解 t 小时后的质量(mg); t 为浸泡时间(h); S 为试样的表面积(cm^2)。

2 结果与讨论

2.1 Al-FAC/镁合金可溶复合材料显微组织及物相

图 2 为不同 Al 含量下四组 Al-FAC/镁合金可溶复合材料的 XRD 图谱。可知, 该可溶复合材料主要由 $\alpha\text{-Mg}$ 、 $\beta\text{-Mg}_{17}\text{Al}_{12}$ 、 Mg_2Si 和 MgO 相组成。从图谱变化可以看出, 随着 Al 含量的增加, $\beta\text{-Mg}_{17}\text{Al}_{12}$ 相衍射峰的相对强度逐渐增强, 表明 Al-FAC/镁合金可溶复合材料中 $\beta\text{-Mg}_{17}\text{Al}_{12}$ 相的体积分数逐渐增加。

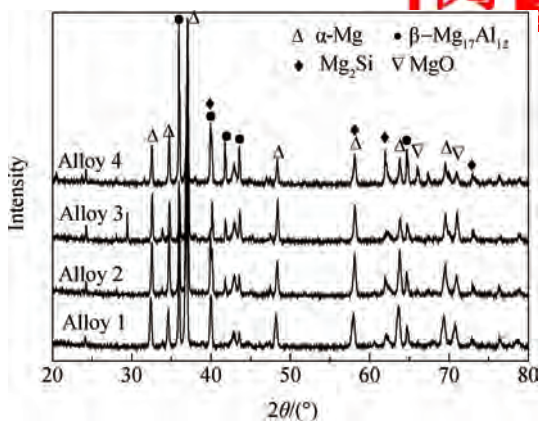


图 2 Al-FAC/镁合金可溶复合材料的 XRD 图谱

Fig. 2 XRD patterns of Al-FAC/Mg alloy composites

图 3 为四组不同 Al 含量的 Al-FAC/镁合金可溶复合材料金相组织。发现, FAC 已被成功加入到镁合金中, FAC 内部已被基体金属填充, 在 FAC 壁附近生成了块状的 Mg_2Si 相, 并紧贴 FAC 外壁, $\beta\text{-Mg}_{17}\text{Al}_{12}$ 相在 FAC 内外均有分布。由图 3(a)~3(d)可以看出, Al-FAC/镁合金可溶复合材料中随着 Al 含量的增加, β 相的数量明显增多, 当 Al 含量较低时, β 相呈现出狭长的条状及分散的块状, 以一种不连续弥散形式分布于晶界上。当 Al 添加量继续增加到 18wt% 时, β 相在晶界上呈现连续网状分布。

2.2 Al-FAC/镁合金可溶复合材料溶解性能

图 4 为 Al-FAC/镁合金可溶复合材料在不同温度(25℃、50℃及 80℃)下的溶解速率。可以看出, 在 25℃的 3wt% KCl 溶液中, 随着 Al 含量的增加, Al-FAC/镁合金可溶复合材料的溶解速率先变快后减慢, Al 含量从 9wt% 增加到 15wt% 时, 合金溶解速率逐渐变快, 这主要是由于随着 Al 含量的增加, β 相在镁合金中所占的体积分数变大, 复合材料中的腐蚀微电池数量增多, 因此溶解速率加快。当 Al 添加量达到 18wt% 时, 复合材料中的 β 相呈连续网状分布, 起到阻碍镁合金复合材料溶解的作用, 因此溶解速率变慢。在 50℃及 80℃溶液中, Al-FAC/镁合金可溶复合材料的溶解速率也出现了相同的变化。在 80℃的 3wt% KCl 溶液中, Al-FAC/镁合金可溶复合材料的溶解速率较 25℃提高了 5 倍, 可见温度的提高大大促进了复合材料的溶解。在 25℃溶液中, 合金的溶解速率为 11 $\text{mg}/(\text{h} \cdot \text{cm}^2)$, 在 80℃溶液中, 15wt% Al 的 FAC/Mg 合金复合材料的溶解速率最快, 达到了

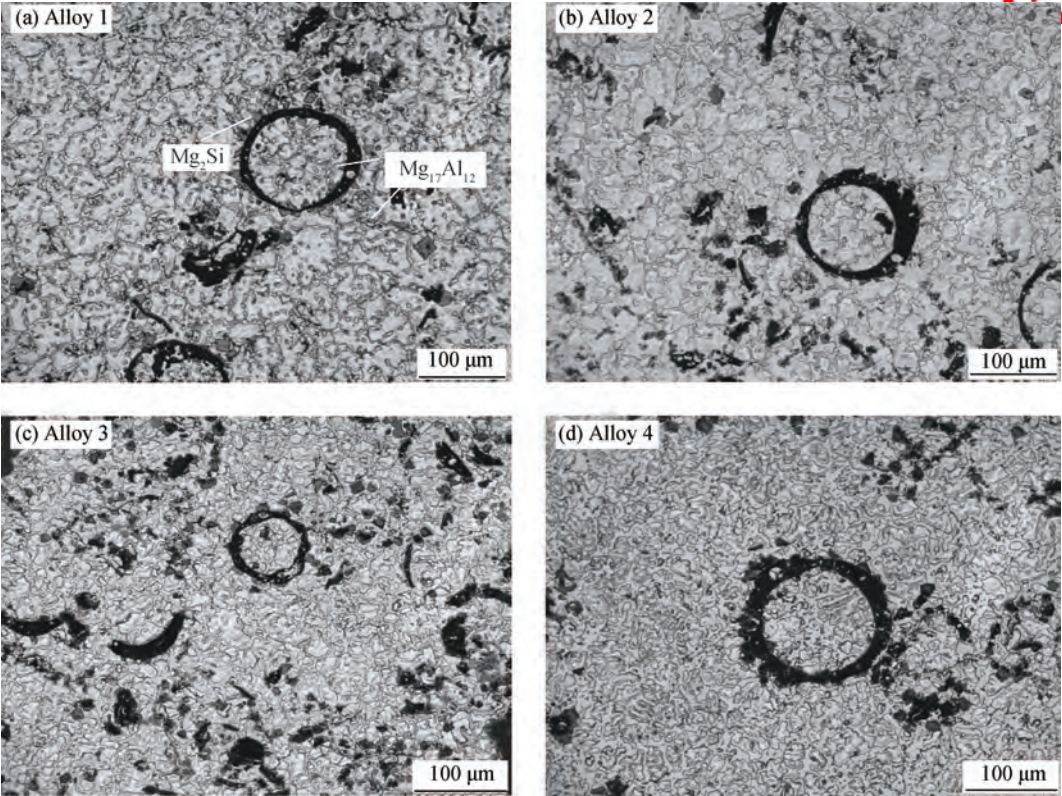


图3 Al-FAC/镁合金可溶复合材料的金相组织

Fig.3 Microstructures of Al-FAC/Mg alloy dissolvable composites

56 mg/(h·cm²)。

图5为不同Al含量下FAC/镁合金可溶复合材料的电化学塔菲尔曲线,表4为不同Al含量下的FAC/镁合金可溶复合材料的经线性拟合后的极化曲线参数。由图5和表4可知,Al添加量的变化改变了Al-FAC/镁合金可溶复合材料的自腐蚀电位,添加12wt%Al的复合材料的自腐蚀电位 U_{corr} 为-1.3432 V,当Al添加量提高至15wt%时, U_{corr} 负向移至-1.351 V,而当Al添加量达到18wt%时, U_{corr} 正向偏移至-1.3214 V, U_{corr} 越低则复合材料的耐蚀性能越差,溶解性越好。根据表

4中复合材料极化曲线拟合后的参数,Al的添加改变了复合材料的自腐蚀电流密度 I_{corr} ,当Al添加量从12wt%增加到15wt%时,复合材料的 I_{corr} 从 $7.445\times10^{-4}\text{ A}\cdot\text{cm}^{-2}$ 增加到 $6.761\times10^{-3}\text{ A}\cdot\text{cm}^{-2}$,当Al添加量为18wt%时,复合材料的 I_{corr} 降低至 $1.427\times10^{-4}\text{ A}\cdot\text{cm}^{-2}$ 。这说明,随着Al含量的增加,复合材料的溶解率先变快后减慢,与浸泡腐蚀得到的试验结果一致。

图6为Al-FAC/镁合金可溶复合材料的电化学阻抗谱。可知,在腐蚀过程中只出现了一个容抗弧特征,且随着Al含量的增加,阻抗谱半径先减小后变大,其半径反映了腐蚀过程中电荷传递阻抗大小,半径越小耐蚀性越差,溶解速率越快,15wt%Al含量的合金溶解速率最快,符合宏观浸泡溶解试验得到的结果。

图7为Al-FAC/镁合金可溶复合材料在3wt% KCl溶液中溶解不同时间的SEM图像。可以看出,Al-FAC/镁合金可溶复合材料在KCl溶液中的溶解具有典型的局部点蚀特征。随着溶解时间的延长,腐蚀点逐渐变大,最后腐蚀从点蚀转变成了全面腐蚀。Al-FAC/镁合金可溶复合材料溶解之后形

表4 Al-FAC/镁合金可溶复合材料在25℃的3wt% KCl溶液中的极化曲线参数

Table 4 Electrochemical parameters of Al-FAC/Mg alloy dissolvable composites in 3wt% KCl solution at 25℃

Al mass fraction/wt%	U_{corr}/V	$I_{\text{corr}}/10^{-4} (\text{A}\cdot\text{cm}^{-2})$	$R_p/(\Omega\cdot\text{cm}^{-2})$
12	-1.3432	7.445	25.36
15	-1.3510	67.61	25.22
18	-1.3214	1.427	25.45

Notes: U_{corr} —Corrosion potential; I_{corr} —Corrosion current density; R_p —Impedance spectrum radius.

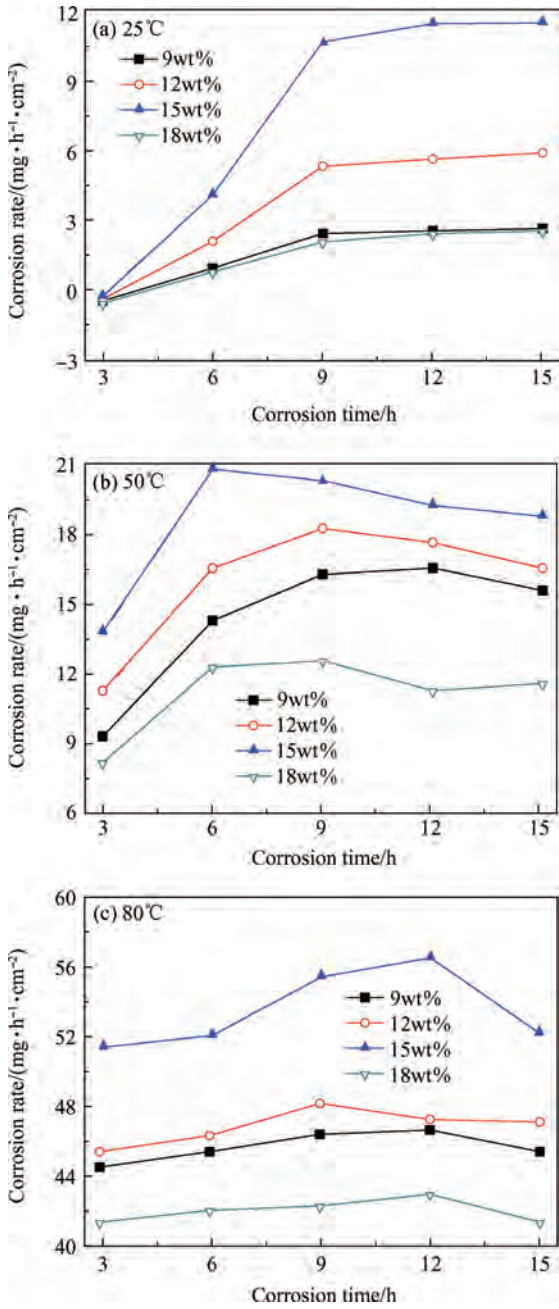


图 4 Al-FAC/镁合金可溶复合材料在不同温度下的溶解速率
Fig. 4 Dissolved rate of Al-FAC/Mg alloy dissolvable composites at different temperatures

成了一些纵横交错的蜂窝状的腐蚀坑。在溶解过程中, α -Mg 基体为阳极, β 相等第二相为阴极, 经过一段时间, 基体金属部分溶解脱落, β 相等第二相以不完整的疏松层堆积在合金表面。随着 Al 添加量的增加, β -Mg₁₇Al₁₂ 相数量增多, 复合材料的腐蚀微电池数量增加, 从而溶解速率变快。但添加过多的 Al, β -Mg₁₇Al₁₂ 相由块状弥散分布转向网状连续分布, 对复合材料的溶解起到了阻碍作用, 降低

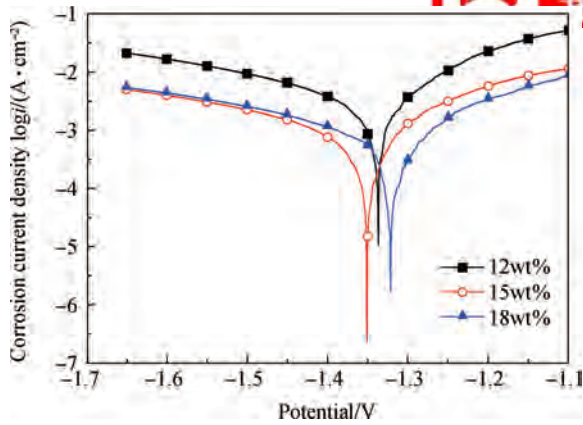


图 5 Al-FAC/镁合金可溶复合材料的极化曲线
Fig. 5 Polarization curves of Al-FAC/Mg alloy dissolvable composites

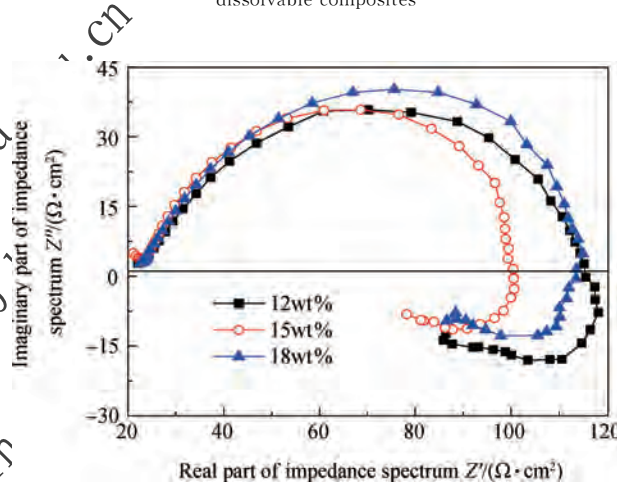


图 6 Al-FAC/镁合金可溶复合材料的电化学阻抗谱
Fig. 6 Electrochemical impedance spectroscopies of Al-FAC/Mg alloy dissolvable composites

了溶解速率。

相关研究表明, 镁比较活泼, 标准电极电位为 $-2.37 V^{[21]}$, 镁及镁合金在含 Cl^- 溶液中的腐蚀机制是一种物理与化学过程^[22], 当与其它合金接触时, 镁合金作为阳极加速腐蚀, 第二相或其它杂质元素作为阴极, 阳极和阴极的反应分别为
阳极反应: $Mg \rightarrow Mg^{2+} + 2e^-$ (1)
阴极反应: $2H_2O + 2e^- \rightarrow H_2 \uparrow + 2OH^-$ (2)
总反应: $Mg + 2H_2O \rightarrow Mg(OH)_2 + H_2 \uparrow$ (3)

Song 等^[23]发现, 镁合金在腐蚀过程中, 表面覆盖一层疏松的 $Mg(OH)_2$ 膜, $Mg(OH)_2$ 膜疏松多孔不紧密, 极易被 Cl^- 穿透, 形成化合物 $MgCl_2$ 脱落, 从而造成复合材料的溶解。图 8 为 Al-FAC/镁合金可溶复合材料在 3wt% KCl 水溶液中溶解 12 h 后溶解产物的 XRD 分析结果。可知, 溶解产物

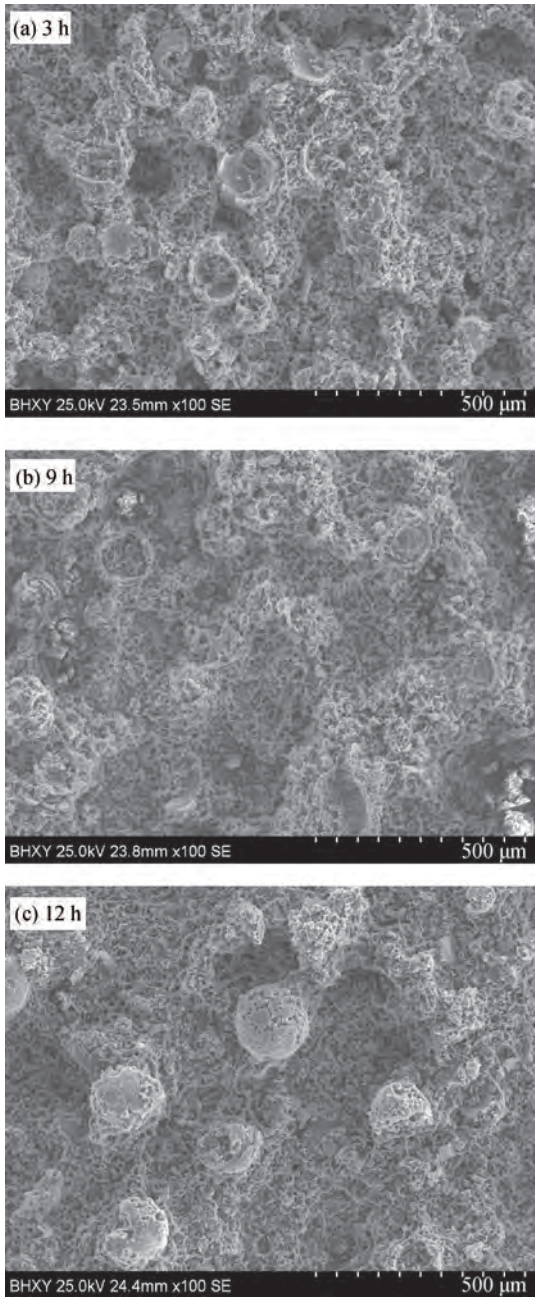


图 7 Al-FAC/镁合金可溶复合材料经不同时间溶解后的 SEM 图像

Fig. 7 SEM images of Al-FAC/Mg alloy dissolvable composites at different time

中存在大量的 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 和 MgCl_2 ，此结果与理论分析结果一致。

2.3 Al-FAC/镁合金可溶复合材料压缩性能

图 9 为 Al 含量对 Al-FAC/镁合金可溶复合材料抗压强度影响规律。可以看出，随着 Al 添加量的增加，Al-FAC/镁合金可溶复合材料抗压强度先提高后下降，添加 9wt%Al 时，复合材料抗压强度

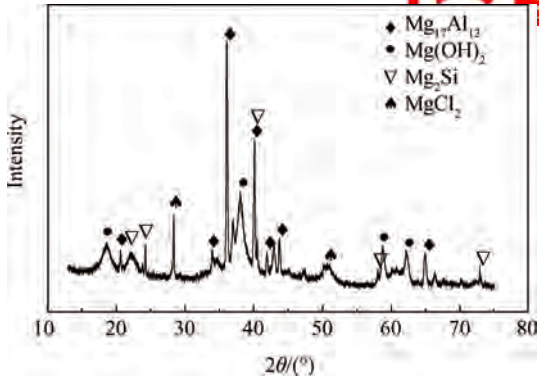


图 8 Al-FAC/镁合金可溶复合材料溶解产物的 XRD 图谱

Fig. 8 XRD pattern of the dissolution product of Al-FAC/Mg alloy dissolvable composite

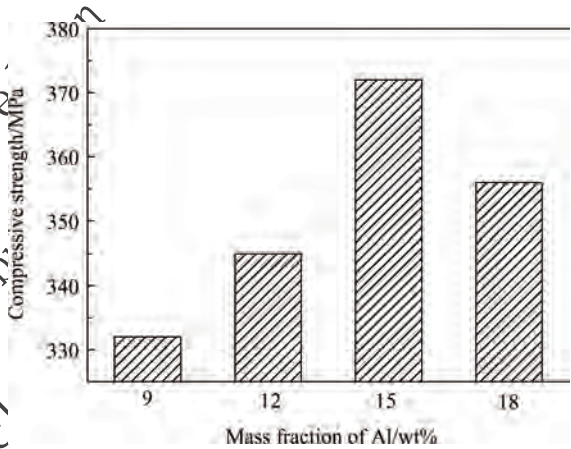


图 9 不同 Al 含量下 Al-FAC/镁合金可溶复合材料的抗压强度

Fig. 9 Compressive strengths of Al-FAC/Mg alloy dissolvable composites with different Al contents

为 333 MPa，添加 15wt%Al 时，复合材料抗压强度达到 372 MPa，提高了 12%；当添加 18wt%Al 时，复合材料抗压强度降至 355 MPa，表明对于 Al-FAC/镁合金可溶复合材料抗压强度，Al 的添加量并不是越多越好，而是有一最佳值。文献[24]表明， $\beta\text{-Mg}_{17}\text{Al}_{12}$ 相为一种硬脆相，强度超过了 $\alpha\text{-Mg}$ 相，随着 Al 的添加量增大，合金中 $\beta\text{-Mg}_{17}\text{Al}_{12}$ 相增多，抗压强度提高，但当过多的 Al 添加后， $\beta\text{-Mg}_{17}\text{Al}_{12}$ 相成为主要相，则会导致合金的脆性增加，因此抗压强度出现了下降。

3 结 论

- (1) Al-漂珠(FAC)/镁合金可溶复合材料主要由 $\alpha\text{-Mg}$ 、 $\beta\text{-Mg}_{17}\text{Al}_{12}$ 、 Mg_2Si 及 MgO 相组成。
- (2) 随着 Al 含量的增加，Al-FAC/镁合金可溶复合材料的溶解速率先变快后减慢，在 80℃ 的

3wt%KCl 水溶液中, 含 15wt%Al 的可溶复合材料溶解速率最快, 为 56 mg/(h·cm²)。

(3) Al-FAC/镁合金可溶复合材料的抗压强度随 Al 含量的增加先提高后下降, Al 含量分别为 9wt%、12wt%、15wt%、18wt% 的四种可溶复合材料的抗压强度均大于 300 MPa, 最高强度达 372 MPa, 该可溶复合材料的抗压强度满足压裂球的使用要求。

参考文献:

[1] 秦金立, 吴姬昊, 崔晓杰, 等. 裸眼分段压裂投球式滑套球座关键技术研究[J]. 石油钻探技术, 2014, 42(5): 52-56.
QIN J L, WU J H, CUI X J, et al. Key technology on ball-activated sleeve for open hole staged fracturing[J]. Petroleum Drilling Techniques, 2014, 42(5): 52-56 (in Chinese).

[2] 李宗田. 水平井压裂技术现状与展望[J]. 石油钻采工艺, 2009, 31(6): 13-18.
LI Z T. Prospect of horizontal well fracturing technology[J]. Oil Drilling & Production Technology, 2009, 31(6): 13-18 (in Chinese).

[3] 周俊然, 王益山, 郭贤伟, 等. 组合式滑套压裂管柱研究及现场应用[J]. 石油钻采工艺, 2016, 38(4): 483-486.
ZHOU J R, WANG Y S, GUO X W, et al. Development and field application of combined sliding sleeve staged fracturing string[J]. Oil Drilling & Production Technology, 2016, 38(4): 483-486 (in Chinese).

[4] 韩永亮, 李世恒, 刘志斌, 等. 水平井分段压裂可钻式投球滑套的研制与应用[J]. 石油机械, 2012, 40(12): 21-24.
HAN Y L, LI S S, LIU Z B, et al. Development and application of drillable dropping sleeve for horizontal staged fracture[J]. China Petroleum Machinery, 2012, 40(12): 21-24 (in Chinese).

[5] XU Z Y, AGRAWAL G, SALINAS B J. Smart nanostructured materials deliver high reliability completion tools for gas shale fracturing[C]//SPE Annual Technical Conference and Exhibition. Colorado: Society of Petroleum Engineers, 2011: 1-6.

[6] 冯长清, 张华光, 赵粉霞, 等. 分层压裂滑套与密封球受力分析研究[J]. 石油机械, 2013, 41(2): 75-78.
FENG C Q, ZHANG H G, ZHAO F X, et al. Force analysis of layered fracture sliding sleeve and seal ball[J]. China Petroleum Machinery, 2013, 41(2): 75-78 (in Chinese).

[7] 何慧. 可降解压裂球试验与现场应用[J]. 石化技术, 2016, 23(5): 70-72.

HE H. Tests and onsite application of degradable fracturing ball[J]. Petrochemical Industry Technology, 2016, 23(5): 70-72 (in Chinese).

[8] 张磊, 彭志刚, 余金陵, 等. 非常规油气压裂球的研制及分析[J]. 石油与天然气化工, 2013, 42(2): 165-167.
ZHANG L, PENG Z G, YU J L, et al. Preparation and structure analysis of unconventional oil-gas fracturing ball[J]. Chemical Engineering of Oil & Gas, 2013, 42(2): 165-167 (in Chinese).

[9] CARREJO N, WIBOWO H, ESPINOZA O R, et al. Smart-engineered ball seat system to optimize flow area in multi-zone fracturing treatments [C]//SPE Unconventional Resources Conference Canada. Alberta: Society of Petroleum Engineers, 2013: 1-13.

[10] KERKLAND N T, WILLIAMS G, BIRBILIS N. Observations of the galvanic static dissolution of pure magnesium[J]. Corrosion Science, 2012, 65(8): 5-9.

[11] SONG G, ATRENS A. Recent insights into the mechanism of magnesium corrosion and research suggestions [J]. Advance Engineering Materials, 2007, 9(3): 177-183.

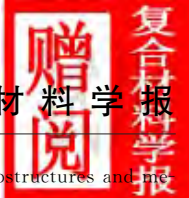
[12] SONG G, ATRENS A. Understanding magnesium corrosion: a framework for improved alloys performance [J]. Advance Engineering Materials, 2003, 5(12): 837-835.

[13] CHEN X B, BIRBILIS N, ABBOTT T B. Review of corrosion-resistant conversion coating for magnesium and its alloys[J]. Corrosion, 2011, 67(3): 1-16.

[14] 魏辽, 肖代红, 朱敏涛, 等. 高强快速分解 Mg-xAl 合金的组织与性能[J]. 材料热处理学报, 2015, 36(3): 101-104.
WEI L, XIAO D H, ZHU M T, et al. Microstructure and properties of high strength and rapidly decomposed Mg-xAl alloys[J]. Transactions of Materials and Heat Treatment, 2015, 36(3): 101-104 (in Chinese).

[15] 魏辽, 马兰荣, 朱敏涛, 等. 大通径球塞压裂用可溶解球研制及性能评价[J]. 石油钻探技术, 2016, 44(1): 90-94.
WEI L, MA L R, ZHU M T, et al. Development and performance evaluation of dissolvable balls for large borehole bridge plug fracturing[J]. Petroleum Drilling Techniques, 2016, 44(1): 90-94 (in Chinese).

[16] 邓坤坤, 王翠菊, 王晓军. SiCp/AZ91 复合材料的显微组织、力学性能及强化机制[J]. 复合材料学报, 2014, 31(2): 388-395.
DENG K K, WANG C J, WANG X J. Microstructure, mechanical properties and strengthening mechanism of SiCp/AZ91 composites [J]. Acta Materiae Compositae Sinica, 2014, 31(2): 388-395 (in Chinese).



- [17] HUANG Z Q, YU S R. Microstructure characterization on the formation of in situ Mg_2Si and MgO reinforcements in AZ91D/fly ash composites[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2011, 509(2): 311-315.
- [18] 张云鹤, 李庚, 苗孟河, 等. 粉末冶金法碳纳米管增强镁基复合材料的微观组织及力学性能[J]. *复合材料学报*, 2013, 30(s1): 102-106.
- ZHANG Y H, LI G, MIAO M H, et al. Microstructure and mechanical properties of carbon reinforced magnesium matrix composites by powder metallurgy [J]. *Acta Materiae Compositae Sinica*, 2013, 30(s1): 102-106 (in Chinese).
- [19] HUANG Z Q, YU S R, LI M Q. Microstructures and compressive properties of AZ91D/fly-ash cenospheres composites [J]. *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*, 2010, 20 (s2): 458-462.
- [20] 李景达, 于思荣, 刘恩洋, 等. 漂珠/AZ91D 镁合金复合材料的显微组织与力学性能[J]. *机械工程材料*, 2016, 40(3): 19-22+26.
- LI J D, YU S R, LIU E Y, et al. Microstructures and mechanical properties of fly ash cenospheres/AZ91D magnesium alloy composite[J]. *Materials for Mechanical Engineering*, 2016, 40(3): 19-22+26 (in Chinese).
- [21] HAWKE D L, HILLIS J E, PEKGULERYUZ M, et al. *Magnesium and Magnesium Alloys* [M]. Ohio: Materials Park, 1999.
- [22] 张新, 张奎. 镁合金腐蚀行为及机理研究进展[J]. *腐蚀科学与防护技术*, 2015, 37(1): 78-84.
- ZHANG X, ZHANG K. Research on corrosion behavior and mechanism of magnesium alloy[J]. *Corrosion Science and Protection Technology*, 2015, 37(1): 78-84 (in Chinese).
- [22] SONG G. Recent progress in corrosion and protection of magnesium alloys [J]. *Advanced Engineering Materials*, 2005, 7(7): 563-586.
- [24] XIAO D H, SONG M, ZHANG F Q, et al. Characterization and preparation of Mg-Al-Zn alloys with minor Sc[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2009, 484(1-2): 416-421.

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

基于双树复小波变换的 SiC_p/Al 复合材料加工表面质量评价



段春争^{*}, 冯占, 孙伟, 张方圆
(大连理工大学 机械工程学院, 大连 116024)

摘要: SiC_p/Al 复合材料切削加工表面存在大量的凸起、凹坑和沟槽等缺陷, 获取表面粗糙度信息时易将缺陷信息计入到粗糙度中, 从而影响加工表面质量的合理评价。为提取加工表面粗糙度信息, 合理评价 SiC_p/Al 复合材料加工表面质量, 提出一种基于双树复小波变换(DT-CWT)的滤波方法。采用最小二乘法、高斯滤波法和 DT-CWT 变换的滤波方法对已加工表面进行粗糙度提取, 从稳定性及受缺陷影响程度两个方面对三种方法的粗糙度信息提取效果进行对比。结果表明: 基于 DT-CWT 的滤波方法具有较高的稳定性, 并能够更有效区分表面粗糙度及缺陷信息, 更适于 SiC_p/Al 复合材料加工表面粗糙度信息提取。应用基于 DT-CWT 的滤波方法, 对不同 Al 基体的 SiC_p/Al 复合材料切削加工表面质量评价的结果表明: SiC_p/2024Al 复合材料表面质量明显优于 SiC_p/6063Al 复合材料。

关键词: SiC_p/Al 复合材料; 表面质量; 缺陷; 双树复小波变换(DT-CWT); Al 基体
中图分类号: TB332 **文献标志码:** A **文章编号:** 1000-3851(2018)05-1219-08

Evaluation of machined surface quality of SiC_p/Al composites based on dual tree complex wavelet transform

DUAN Chunzheng^{*}, FENG Zhan, SUN Wei, ZHANG Fangyuan
(School of Mechanical Engineering, Dalian University of Technology, Dalian 116024, China)

Abstract: The machining surface of SiC_p/Al composites contains of lots of bumps, potholes and defects, leading to the confusion of roughness and defect information and unreasonable evaluation of the machining surface. In order to extracting the surface roughness and evaluating of the machining surface of SiC_p/Al composites reasonably, a filtering method based on dual tree complex wavelet transform(DT-CWT) was put forward in this paper. The least squares method, Gaussian filtering method and the filtering method based on DT-CWT were adopted to extract the information of surface roughness and evaluated from two aspects including stability and degree of influence by defects. The results show that filtering method based on DT-CWT has high stability and can distinguish surface roughness from defect information more effectively. Therefore, it is more suitable for the extract of the surface roughness of SiC_p/Al composites. According to comparison between the machining surface of SiC_p/Al whose Al-matrix includes of 2024 and 6063 aluminum alloy by the filtering method base on DT-CWT, it is found that the quality of 2024 aluminum matrix composite surface is better than that of 6063 aluminum composite.

Keywords: SiC_p/Al composites; machined surface quality; defects; dual-tree complex wavelet transform (DT-CWT); Al matrix

收稿日期: 2017-05-05; 录用日期: 2017-07-14; 网络出版时间: 2017-07-27 17:26
网络出版地址: <https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20170727.002>
基金项目: 国家自然科学基金(51775083)
通讯作者: 段春争, 博士, 副教授, 博士生导师, 研究方向为高速高效切削加工理论及技术 E-mail: duancz@dlut.edu.cn
引用格式: 段春争, 冯占, 孙伟, 等. 基于双树复小波变换的 SiC_p/Al 复合材料加工表面质量评价[J]. 复合材料学报, 2018, 35(5): 1219-1226.
DUAN Chunzheng, FENG Zhan, SUN Wei, et al. Evaluation of machined surface quality of SiC_p/Al composites based on dual tree complex wavelet transform[J]. Acta Materiae Compositae Sinica, 2018, 35(5): 1219-1226 (in Chinese).

金属基复合材料 (Metal Matrix Composites, MMC) 是以金属或合金为基体, 以纤维、晶须和颗粒为增强体的复合材料。其中, SiC 颗粒增强铝基复合材料 (SiC_p/Al) 是以铝或铝合金为基体, 以 SiC 硬脆颗粒为增强体的一种复合材料, 具有质量轻、比强度和比刚度高、热膨胀系数低、热稳定性好、导热和导电性能好、耐磨及耐腐蚀性优异的特点, 在先进武器系统、汽车、光学精密仪器、电子封装和体育用品等领域获得了非常广阔的应用前景^[1]。但是, 高硬度增强相的加入导致 SiC_p/Al 复合材料切削加工变得极为困难, 材料加工变形复杂, 加工表面难以控制, 严重制约了该材料的广泛应用。现阶段, 国内外学者针对 SiC_p/Al 复合材料加工表面质量及其评价方法进行了大量研究。Zhou 等^[2]采用 TalyScan150 型表面粗糙度测试仪获取了复合材料表面三维粗糙度信息, 并运用高斯滤波对三维表面信息进行了提取, 但该微观形貌评定方法没能考虑高斯滤波的野点畸变性。刘赛等^[3]采用高斯滤波法、最小二乘法 and 扩展高斯滤波法对 SiC_p/Al 复合材料加工表面粗糙度基准平面进行了提取, 并认为最小二乘法由于没有边界与野点畸变更适合于 SiC_p/Al 复合材料加工表面质量评价, 但其结论是在假定测量面为平面的条件下得到的, 严重制约了该评价方法的应用。任志英等^[4]应用双树复小波变换 (DT-CWT) 和双边滤波构建的双树复小波稳健滤波对缺陷表面进行了粗糙度基准提取, 从而有效改善了 DT-CWT 的野点畸变性, 但其在计算表面粗糙度时将缺陷信息计入到粗糙度中, 并未将表面粗糙度与缺陷进行区分描述。

实际上, SiC_p/Al 复合材料切削加工表面上存在大量的凸起、凹坑和沟槽等缺陷。凸起会对功能表面磨合期工况产生影响, 导致工件配合密闭性降低^[5]; 凹坑和沟槽会引起应力集中, 导致镀层结合力降低和零件局部磨损^[6]。然而, 工件正常磨损过程主要受表面粗糙度影响^[5, 7]。因此, 对 SiC_p/Al 复合材料表面粗糙度和表面缺陷分别进行描述才能更有效地对加工表面质量做出评价。

为合理评价高体分比 SiC_p/Al 复合材料表面质量, 本文建立了基于 DT-CWT 的粗糙度提取方法, 将 SiC_p/Al 复合材料表面缺陷和表面粗糙度分离, 并验证了该方法的有效性。然后, 对不同铝基体 SiC_p/Al 复合材料切削加工表面质量进行评价, 研究了铝基体材料对 SiC_p/Al 复合材料加工表面粗糙

度的影响。

1 缺陷提取方法

1.1 离散小波变换理论

离散小波变换 (Discrete Wavelet Transform, DWT) 是在连续小波变换基础上提出的, 主要是对尺度和平移进行离散化。一般尺度按幂级数进行离散, 平移因子 k 按二进整数倍的方式进行离散。对应的离散小波函数 $\psi_{j,k}(t)$ 为^[8]

$$\psi_{j,k}^*(t) = a_0^{-j/2} \psi(a_0^{-j}t - k) \quad (1)$$

式中: a_0 为尺度因子; k 为平移因子。

离散化小波系数可表示为

$$C_{j,k} = \int_{-\infty}^{\infty} f(t) \psi_{j,k}^*(t) dt = \langle f, \psi_{j,k} \rangle \quad (2)$$

设 $H_0(Z)$ 和 $H_1(Z)$ 分别是小波变换的低通和高通滤波器, $H_0(Z^{-1})$ 和 $H_1(Z^{-1})$ 为重构滤波器, 此时低频和低频重构信号分别为^[9]

$$X_l^1(Z) = [X(Z)H_0(Z)H_0(Z^{-1}) + X(-Z)H_0(-Z)H_0(Z^{-1})]/2 \quad (3)$$

$$X_h^1(Z) = [X(Z)H_1(Z)H_1(Z^{-1}) + X(-Z)H_1(-Z)H_1(Z^{-1})]/2 \quad (4)$$

若对信号 $X(Z)$ 做平移变换, 得到信号 $X(-Z)$, 此时低频和高频重构信号为

$$\begin{aligned} X_l^1(Z) &= [Z^{-1}X(Z)H_0(Z)H_0(Z^{-1}) + (-Z)^{-1}X(-Z)H_0(-Z)H_0(Z^{-1})]/2 \\ &= Z^{-1}[X(Z)H_0(Z)H_0(Z^{-1}) - X(-Z)H_0(-Z)H_0(Z^{-1})]/2 \\ &\neq Z^{-1}X_l^1(Z) \end{aligned} \quad (5)$$

$$X_h^1(Z) \neq Z^{-1}X_h^1(Z) \quad (6)$$

由式(3)~(6)可知, DWT 具有平移变性。可以看出采样得到的 $X(-Z)$ 导致了平移变性产生, 因此, 为解决 DWT 的平移变性需尽量避免下采样的产生。

在三维表面缺陷提取中, 由于 DWT 分别作用于行和列, 第 j 层分解到第 $j+1$ 层之后能得到水平细节部分 $cd_{j+1}^{(h)}$ 、垂直细节部分 $cd_{j+1}^{(v)}$ 和对角细节部分 $cd_{j+1}^{(d)}$, 因此, DWT 只具备 0° 、 90° 和 45° 方向上的识别性^[9]。

1.2 DT-CWT 理论

复小波变换具有 90° 相位差, 具备良好的方向选择性, 但其不具备重构特性和频率域特性, 不适用于加工表面粗糙度基准及微观信息提取。为此, Kingsbury^[10]提出了 DT-CWT, 该变换在冗余度为

2^d : 1(d 为信号维数)的前提下, 拥有良好的 6 方向识别性和近似平移不变性。三维 DT-CWT^[11] 可定义为

$$\psi^{(c)}(x, y) = \psi_h(x)\psi_g(y) - \psi_g(x)\psi_h(y) + j[\psi_h(x)\psi_h(y) + \psi_g(x)\psi_g(y)] \quad (7)$$

Q-shift 双树复小波变换(Q-shift DT-CWT)作为一种常用的 DT-CWT, 在第一层采用 Odd/Even 滤波器, 第二层之后采用群延迟 1/4 采样的滤波器组, 在保证近似平移不变性的前提下实现了具有高度对称性的 A 树和 B 树变换。Q-shift DT-CWT 具有近似的平移不变性, 对于三维信号 $f(s)$ 的 DT-CWT^[12] 可以表示为

$$f(s) = \sum_{m \in \mathbb{Z}^2} a_{j,m} \varphi_{j,m}(s) + \sum_{b \in B} \sum_{j \leq J} \sum_{m \in \mathbb{Z}^2} d_{j,m}^{(b)} \psi_{j,m}^{(b)}(s) \quad (8)$$

式中: $s=(s_1, s_2)$; J 代表最粗糙的分解层; $a_{j,m}$ 和 $d_{j,m}$ 分别代表信号的低频与高频部分; m 代表细节的分解层; $B=\{\pm 15^\circ, \pm 45^\circ, \pm 75^\circ\}$, B 内 6 个元素代表子带的 6 个方向, 各个子带的函数可由下式表示:

$$\left. \begin{aligned} \psi^{s, +15^\circ}(x, y) &= \varphi^c(x) \psi^c(y) \\ \psi^{s, +45^\circ}(x, y) &= \psi^c(x) \psi^c(y) \\ \psi^{s, +75^\circ}(x, y) &= \psi^c(x) \varphi^c(y) \\ \psi^{s, -15^\circ}(x, y) &= \varphi^c(x) \overline{\psi^c(y)} \\ \psi^{s, -45^\circ}(x, y) &= \psi^c(x) \overline{\psi^c(y)} \\ \psi^{s, -75^\circ}(x, y) &= \psi^c(x) \overline{\varphi^c(y)} \end{aligned} \right\} \quad (9)$$

由式(9)可知, DT-CWT 具有 6 个方向的识别性, 大大提高了对表面缺陷信息的检索性能。

1.3 两种小波变换在缺陷识别中的比较

根据 DWT 和 DT-CWT 的基本理论, 发现相对于 DWT, DT-CWT 具有良好的平移不变性和 6 方向选择性。但是, DT-CWT 中引入了冗余度, 会造成计算量增大, 可以看出两种方法在缺陷识别过程中均具有优劣性。

利用灰度值代表高度信息, 对不同缺陷形状的图像分别进行两层的 DWT 和 Q-shift DT-CWT 变换, 图 1 为各层细节图像和第二层尺度图像, 对比发现 DWT 丢失了一些特定方向的边缘信息, 而 Q-shift DT-CWT 的细节信息可以精确地识别突变位置和形状。由此可见, 在 SiC_p/Al 复合材料三维表面粗糙度的提取和评价过程中, Q-shift DT-CWT 优势明显, 可以更精确地实现缺陷识别。

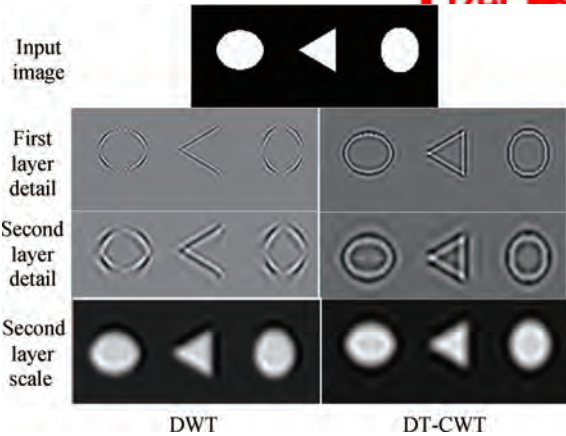


图 1 DT-CWT 与 DWT 对奇异信息的识别

Fig. 1 Recognition of singular information by DT-CWT and DWT

2 SiC_p/Al 加工表面质量

2.1 滤波流程

为在 SiC_p/Al 复合材料加工表面粗糙度提取过程中有效区分粗糙度和缺陷信息, 有两条滤波流程可以实现: (1)提取表面粗糙度之后滤除缺陷信息; (2)滤除缺陷信息之后提取表面粗糙度。图 2(a)和图 2(b)分别为这两种粗糙度提取方法在缺陷边缘的野点畸变值。可知, 采用滤除缺陷信息之后再提取表面粗糙度值的滤波流程可以有效减小缺陷区域附近的野点畸变性, 即可以得到更加精确的粗糙度基准平面和粗糙度表面。因此, 采用该滤波流程实现 SiC_p/Al 复合材料加工表面粗糙度提取, 其具体过程如图 3 所示。

采用 DT-CWT 对已提取的 SiC_p/Al 复合材料加工表面信息进行多层分解。之后利用分解后的 6 方向的细节部分进行小波模值计算, 利用小波模极大值(Wavelet Transform Modulus Maxima, WT-MM)进行缺陷提取^[13], 并采用二值图像表征缺陷区域。对二值图像进行连通区域标定, 分别对单个连通区域进行处理: 提取连通区域边缘线并对其对应的三维表面信息进行最小二乘表面构建, 之后利用构建的最小二乘表面替代该缺陷区域, 缺陷边界采用最小二乘表面和实际 SiC_p/Al 复合材料加工表面高度信息的加权平均值代替。对所有连通区域进行处理后得到重构的 SiC_p/Al 复合材料加工表面形貌。对该三维表面进行基于频带能量法的 DT-CWT 分解层数确定^[14], 并对该层尺度信息进行重构得到粗糙度基准平面, 之后得到表面粗糙度信息。

2.2 滤波效果评价

为验证基于 DT-CWT 滤波方法的可靠性, 构

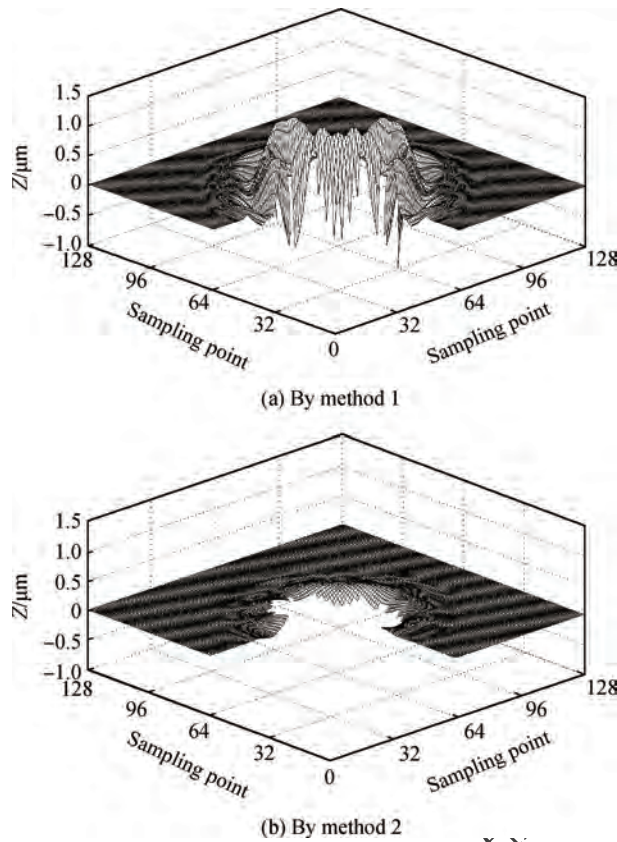


图2 两种滤波方法对SiCp/Al复合材料野点畸变值比较
Fig.2 Comparison of distortion in outliers of SiCp/Al composite between two filtering methods

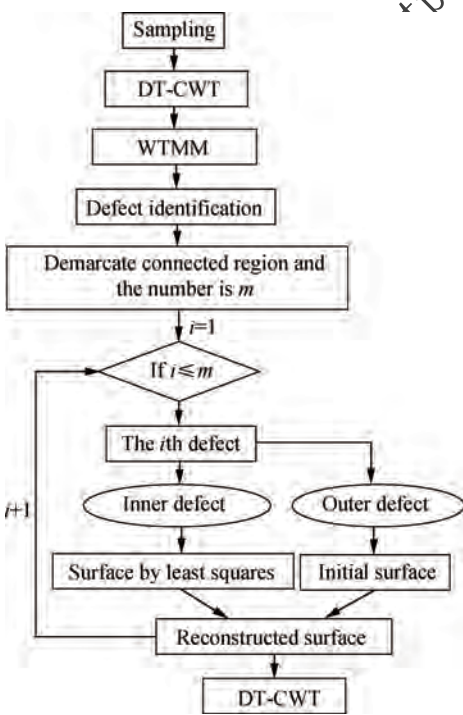


图3 滤波流程图
Fig.3 Flow chart of the filter

建表面粗糙度信号，运用谐波信号作为表面粗糙度信息，分别对二维和三维表面粗糙度信息进行提取并比较。所构建二维信号如图4(a)所示。

图4(b)为缺陷位置的提取，可以看出，DT-CWT能够精准确定二维表面缺陷位置。利用过该曲线缺陷处的点构成直线段代替缺陷处的粗糙度信息，之后滤波得到表面粗糙度 R_a 值为0.3813，与利用DT-CWT对无缺陷轮廓进行粗糙度提取时得到的粗糙度值偏差为0.58%。因此，采用基于DT-CWT的滤波方法能够将二维表面中的粗糙度信息和缺陷信息分离，得到精确的表面粗糙度值。

所构建三维信号如图6(a)所示，运用基于DT-CWT的滤波方法对三维表面粗糙度进行提取。二值图像能够很好地体现缺陷位置，图5为缺陷提取

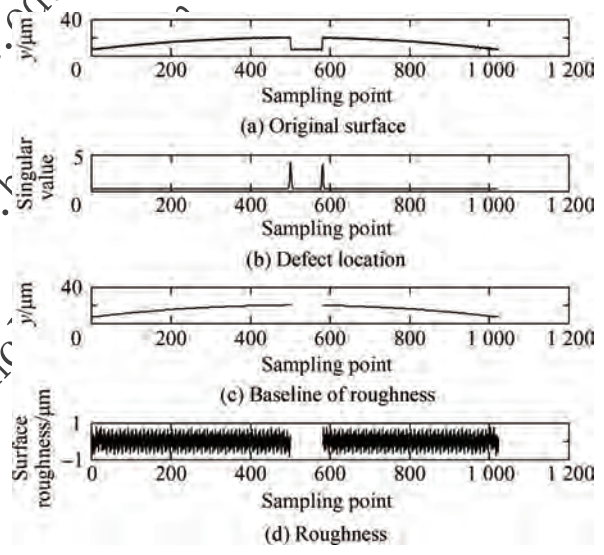


图4 基于DT-CWT滤波方法的SiCp/Al复合材料二维粗糙度
Fig.4 Two dimensional roughness the three-dimensional surface roughness of SiCp/Al composite by the filtering method based on DT-CWT

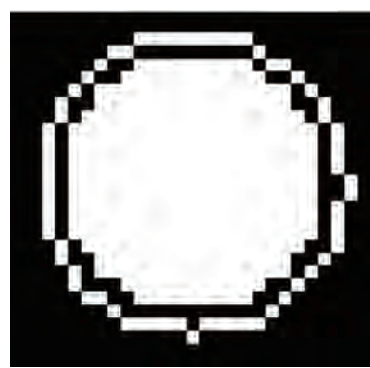


图5 SiCp/Al复合材料缺陷提取边界和实际缺陷位置
Fig.5 Defect extraction boundary and the actual defect position

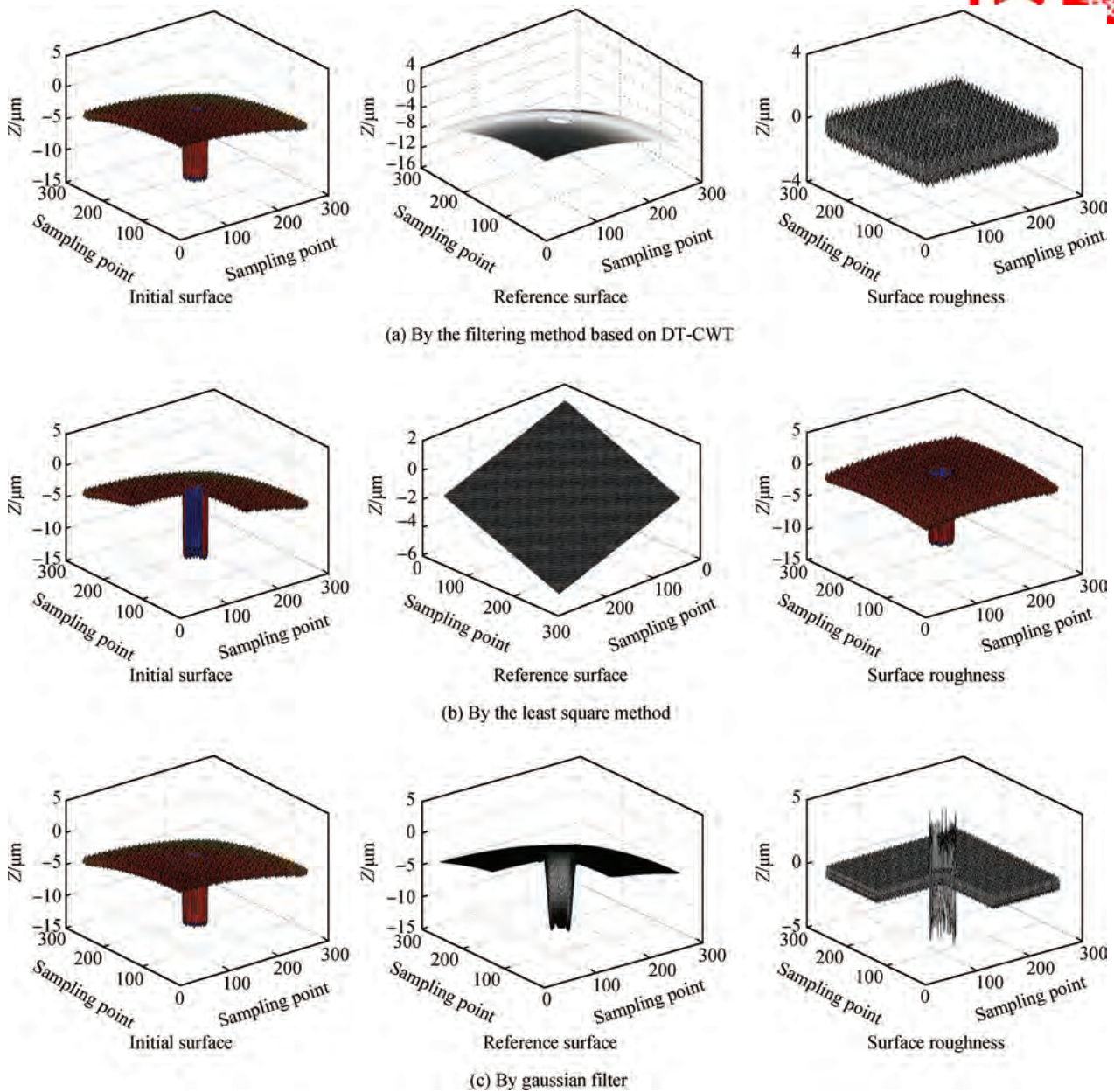


图 6 SiC_p/Al 复合材料三维表面滤波

Fig. 6 Filter of the three-dimensional surface roughness of SiC_p/Al composite

边界和实际缺陷位置的二值图像, 白色区域为缺陷位置, 白色边框为缺陷边缘提取线。对比白色区域与白色边框发现缺陷边缘信息提取精确。采用最小二乘法基准面替换缺陷区域, 边界处的表面信息采用加权平均值代替, 之后再滤波得到粗糙度基准表面如图 6(a) 所示。滤波得到表面粗糙度 S_q 为 0.4073, 与利用 DT-CWT 对无缺陷表面进行粗糙度提取时得到的粗糙度值偏差为 0.025%。因此, 基于 DT-CWT 的粗糙度表面提取方法在三维粗糙度提取中可以有效地将表面粗糙度和缺陷信息分

离, 并得到精确的表面粗糙度值。

2.3 不同表面粗糙度提取方法的比较

建立一个含空洞缺陷的三维表面, 采用最小二乘法、高斯滤波法和基于 DT-CWT 的滤波法对表面粗糙度信息进行提取, 并利用 MATLAB 软件编译 3 种粗糙度信息提取方法的计算程序, 得到三种粗糙度信息提取方法的粗糙度基准表面和粗糙度表面, 结果如图 6 所示。

由图 6(b) 可知, 对缺陷表面应用最小二乘法提取粗糙度, 表面形状尺寸与加工缺陷完全被计入

粗糙度中,导致粗糙度计算值为 $1.6655\text{ }\mu\text{m}$,明显大于理论值 $0.4112\text{ }\mu\text{m}$,使粗糙度评价失去意义。由图 6(c)发现,高斯基准面在野点附近发生了明显畸变,导致提取的粗糙度表面产生不可控制的畸变值,造成粗糙度计算值产生误差。由图 6(a)发现,应用基于 DT-CWT 的粗糙度基准提取方法,可以在区分表面缺陷与粗糙度的前提下,有效地减小高斯滤波和双树复小波存在的野点畸变性,能够准确提取加工表面粗糙度。

对体积分数为 50%、颗粒尺寸为 $15\text{ }\mu\text{m}$ 的 $\text{SiC}_\text{p}/6063\text{Al}$ 复合材料进行切削实验,切削速度为 120 m/min ,进给量为 0.1 mm/r ,对获得的加工表面进行粗糙度提取和测量。考虑到颗粒尺寸为 $15\text{ }\mu\text{m}$,坑洞大小在颗粒尺寸的三倍左右^[15],因此取样长度设定在 $3\text{ }\mu\text{m}$ 。分别采用最小二乘法、高斯滤波法和基于 DT-CWT 的滤波方法对同一表面四个点(a、b、c、d)进行粗糙度提取与计算,其测量值如表 1 所示。可知,最小二乘法和高斯滤波在四个点处的测量值偏差较大,而基于 DT-CWT 的滤波方法分布比较平均,且粗糙度值大于最小二乘法最大,高斯滤波次之,基于 DT-CWT 的滤波方法最小。 $\text{SiC}_\text{p}/\text{Al}$ 复合材料切削表面存在大坑洞和凸起等缺陷,并且缺陷分布位置随机且不均匀,最小二乘法会将表面缺陷作为表面粗糙度信息;高斯滤波方法可以在一定程度上滤除表面缺陷信息,但在加工表面存在大缺陷时,缺陷边缘会引入大量畸变值,导致提取表面粗糙度值增大。而基于 DT-CWT 的滤波方法采用具有近似平移不变性和良好的 6 方向识别性的 DT-CWT 识别缺陷,能够完全将表面粗糙度和表面缺陷分离,实现对两者的区分。由此可见,基于 DT-CWT 的滤波方法优势明显,适于 $\text{SiC}_\text{p}/\text{Al}$ 复合材料加工表面质量评价。

2.4 SiC_p/Al 表面粗糙度实测数据

图 7(a)为 $\text{SiC}_\text{p}/6063\text{Al}$ 复合材料经抛光加工后的实际表面微观几何形貌。观察发现,其表面粗

表 1 不同滤波方法得到的 $\text{SiC}_\text{p}/\text{Al}$ 复合材料粗糙度 S_q 值
Table 1 Roughness of $\text{SiC}_\text{p}/\text{Al}$ composite by different filtering methods

Filtering method	a	b	c	d
Least square method	3.682	1.689	1.747	2.437
Gaussian filter	2.732	1.662	1.731	2.023
Filtering method based on DT-CWT	1.533	1.418	1.447	1.503

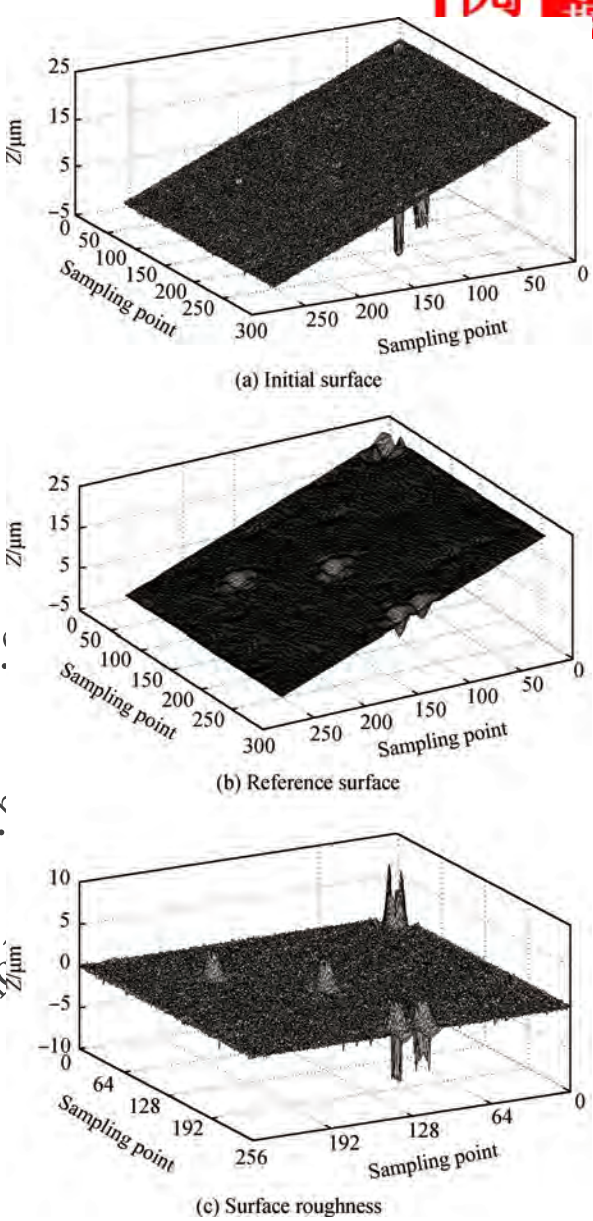


图 7 $\text{SiC}_\text{p}/\text{Al}$ 复合材料 DT-CWT 处理的实测数据
Fig. 7 Measured data of $\text{SiC}_\text{p}/\text{Al}$ composite by DT-CWT

糙度成分复杂,缺陷分布位置随机且形状不规则。图 7(b)和图 7(c)分别为直接应用 DT-CWT 的滤波方法得到的基准平面和粗糙度平面。可以看出,该方法能够在一定程度上滤除表面缺陷,但在缺陷边缘附近产生了大量的畸变值,导致提取的表面粗糙度值增大。图 8(a)和图 8(b)分别为应用基于 DT-CWT 的滤波方法得到的基准平面和粗糙度平面。相对于图 7 中直接应用 DT-CWT,改进之后的滤波方法野点畸变性明显减小,能够得到更加精确的粗糙度表面,更适合对 $\text{SiC}_\text{p}/\text{Al}$ 复合材料加工表面粗糙度进行评价。

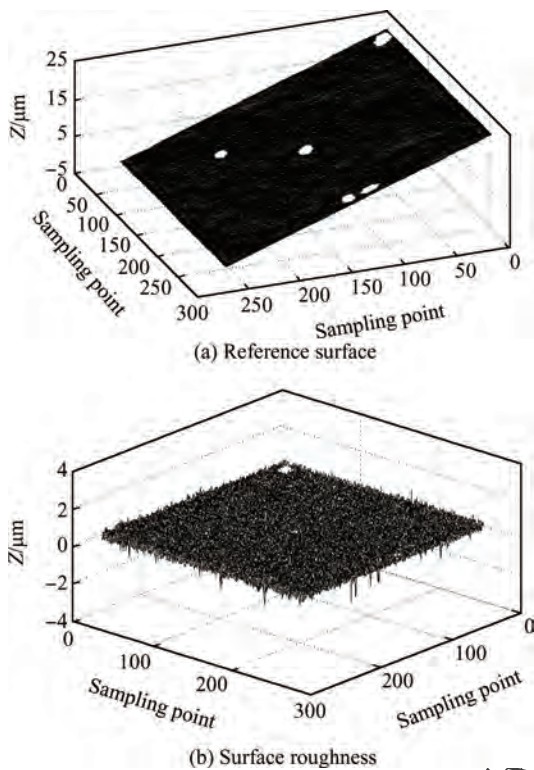


图 8 SiC_p/Al 复合材料基于 DT-CWT 处理的实测数据
Fig. 8 Measured data of SiC_p/Al composite by the filtering method based on DT-CWT

3 SiC_p/Al 复合材料表面质量

3.1 实验方案

采用沈阳机床厂生产的 CA6140 车床, 前角 5° 和后角 7° 的 PCD 刀具对体积分数为 50%、颗粒尺寸为 15 μm 的铝基体分别为 2024 和 6063 铝合金的 SiC_p/Al 复合材料进行切削实验。三维表面形貌测量采用 ZYGO 公司生产的 NV50005022S 型表面轮廓仪, 工件的测量参数: 采样范围为 768 μm × 768 μm, 采样间距为 3 μm。

3.2 SiC_p/Al 复合材料表面质量

图 9 为运用基于 DT-CWT 的滤波方法得到的不同切削速度下两种铝基体复合材料粗糙度对比。可以看出, 切削速度增加并不会明显影响高体分比的 SiC_p/Al 复合材料加工表面质量, 这是由于切削高体分比复合材料时, 颗粒与颗粒之间连成网状结构用来承受力和变形, 材料去除过程基本呈现脆性去除; 同时, 随着切削速度增加, 切屑与前刀面之间摩擦系数基本不变, 切削力均值及其波动性随切削速度变化不明显, 表面粗糙度基本不受切削速度影响。

另外, 由图 9 还可以看出, SiC_p/6063Al 复合材料粗糙度明显高于 SiC_p/2024Al 复合材料。2024

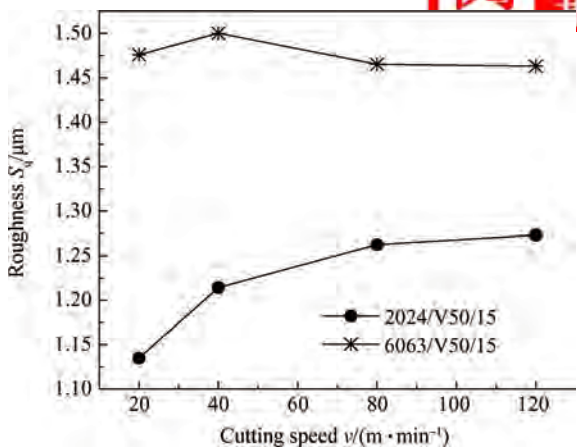


图 9 两种铝基 SiC_p/Al 复合材料粗糙度对比
Fig. 9 Comparison of the roughness of two kinds of SiC_p/Al composite with different aluminum

铝合金本身强度优于 6063 铝合金, 并且 2024 铝合金含有适量的 Ti 元素, 有效减弱了铝合金中 Mg 等元素和增强颗粒的化学反应, 从而避免了其对界面纤维组织的破坏, 进而明显提升了界面强度^[16]。界面强度的提升也使 SiC_p/2024Al 复合材料界面、SiC 颗粒及铝基体力学性能相差不大, 导致切削 SiC_p/2024Al 复合材料的切削力波动频率明显低于 SiC_p/6063Al 复合材料, 使 SiC_p/2024Al 复合材料更容易得到较低的表面粗糙度值。另外, 相对于 2024 铝合金, 6063 铝合金对温度更加敏感, 材料软化引起塑性侧流, 也导致 SiC_p/2024Al 复合材料加工表面粗糙度值低于 SiC_p/6063Al 复合材料。因此, 切削以 2024 铝合金为基体的 SiC_p/Al 复合材料更容易得到优异的加工表面质量。

4 结 论

(1) 相对于离散小波变换(DWT), 双树复小波变换(DT-CWT)具有良好的平移不变性和 6 方向选择性, 能够更精确地实现 SiC_p/Al 复合材料加工表面缺陷提取。

(2) 基于 DT-CWT 的滤波方法可以得到精确的基准平面。相比于最小二乘法和高斯滤波法, 基于 DT-CWT 的滤波方法具有较高的稳定性, 并能够有效区分表面粗糙度及缺陷信息, 更适于 SiC_p/Al 复合材料加工表面粗糙度信息提取。

(3) 通过对 2024 和 6063 铝基的 SiC_p/Al 复合材料切削表面粗糙度的测量与对比, 发现表面粗糙度随切削速度增加变化不明显, 其中 SiC_p/2024Al 复合材料表面质量明显优于 SiC_p/6063Al 复合材料。



参考文献:

- [1] 李奎, 汤爱涛, 潘复生. 金属基复合材料原位反应合成技术现状与展望[J]. 重庆大学学报, 2002, 25(9): 155-160.
LI K, TANG A T, PAN F S. Present statue and future of the in-situ reaction synthesis technology for metal matrix composites fabricated[J]. Journal of Chongqing University, 2002, 25(9): 155-160 (in Chinese).
- [2] ZHOU P. 3D evaluation method of cutting surface topography of carbon/phenolic (C/Ph) composite[J]. Journal of Wuhan University of Technology, 2011, 26(3): 459-463.
- [3] 刘赛, 周明, 王阳俊. SiC_p/Al 复合材料三维表面粗糙度信息提取方法[J]. 哈尔滨工业大学学报, 2012, 44(3): 40-43.
LIU S, ZHOU M, WANG Y J. Method to extract information of surface roughness in three dimensions of particle reinforced aluminum matrix composites[J]. Journal of Harbin Institute of Technology, 2012, 44(3): 40-43 (in Chinese).
- [4] 任志英, 高诚辉, 申丁, 等. 双树复小波稳健滤波在工程表面粗糙度评定中的应用[J]. 光学精密工程, 2014, 22(7): 1820-1827.
REN Z Y, GAO C H, SHEN D, et al. Application of DT-CWT robust filtering to evaluation of engineering surface roughness[J]. Optics and Precision Engineering, 2014, 22(7): 1820-1827 (in Chinese).
- [5] 张耕培. 基于表面形貌的滑动磨合磨损预测和方法研究[D]. 武汉: 华中科技大学, 2013.
ZHANG G P. Research on the theory and method of sliding wear and wear prediction based on surface topography[D]. Wuhan: Huazhong University of Science and Technology, 2013 (in Chinese).
- [6] 汪恺. 表面结构[M]. 北京: 中国计划出版社, 2004.
WANG K. Surface texture [M]. Beijing: China Planning Press, 2004 (in Chinese).
- [7] 戈晓岚. SiC_p/Al 复合材料摩擦学特性及其分形研究[D]. 镇江: 江苏大学, 2010.
YE X L. Investigation on wear behavior and Fractal of SiC_p/Al composite[D]. Zhenjiang: Jiangsu University, 2010 (in Chinese).
- [8] 崔锦泰, 程正兴(译). 小波分析导论[M]. 西安: 西安交通大学出版社, 1995.
CHUI J T, CHENG Z X (Translation). An introduction to wavelets[M]. Xi'an: Xi'an Jiaotong University Press, 1995 (in Chinese).
- [9] 徐月美. 多尺度变换的多聚焦图像融合算法研究[D]. 徐州: 中国矿业大学, 2012.
XU Y M. Study on multi-focus image fusion based on multi-scale transform[D]. Xuzhou: China University of Mining and Technology, 2012 (in Chinese).
- [10] KINGSBURY N. A dual-tree complex wavelet transform with improved orthogonality and symmetry properties[C]// The IEEE International Conference on Image Processing. Vancouver: Institute of Electrical and Electronics Engineers Computer Society, 2000: 375-378.
- [11] COSKUN S B, ATAY M T. Determination of critical buckling load for elastic columns of constant and variable cross-sections using variational iteration method[J]. Computers and Mathematics with Applications, 2009, 58 (11): 2260-2266.
- [12] JIANG X Q, BLUNT L. Third generation wavelet for the extraction of morphological features from micro and nano scalar surfaces[J]. Wear, 2004, 257(12): 1235-1240.
- [13] 陈庆虎, 周轶尘. 表面奇异特征的小波提取[J]. 武汉交通科技大学学报, 1999, 23(4): 343-346.
CHEN Q H, ZHOU Y C. The extraction of surface singular characteristics by wavelet transform[J]. Journal of Wuhan Transportation University, 1999, 23 (4): 343-346 (in Chinese).
- [14] 张志航. 基于小波分析的微细电火花线切割表面三维粗糙度评定研究[D]. 哈尔滨: 哈尔滨工程大学, 2012.
ZHANG Z H. Research on three-dimensional roughness assessment of MWEDM Surface based on wavelet analysis[D]. Harbin: Harbin Engineering University, 2012 (in Chinese).
- [15] 王阳俊. SiC_p/Al 复合材料高速铣削表面质量及刀具磨损研究[D]. 哈尔滨: 哈尔滨工业大学, 2012.
WANG Y J. Research on surface quality and tool wear in high-speed milling of SiC_p/Al composites[D]. Harbin: Harbin Institute of Technology, 2012 (in Chinese).
- [16] 张定国. 金属基复合材料界面问题[J]. 材料研究学报, 1997, 11(6): 649-657.
ZHANG D G. The matter of Interface of metal matrix composites[J]. Chinese Journal of Materials Research, 1997, 11 (6): 649-657 (in Chinese).

梯度微结构对金属玻璃拉伸增韧的影响



吴青青¹, 姜云鹏^{*2}, 孙龙港¹, 邱昆¹, 史雪萍¹

(1. 河海大学 力学与材料学院, 南京 211100; 2. 南京航空航天大学 航空宇航学院, 南京 210016)

摘要: 本文通过数值模拟分析了梯度微结构对 $Ti_{46}Zr_{20}V_{12}Cu_5Be_{17}$ 金属玻璃 (Metallic Glass, MG) 拉伸性能的影响。将自由体积理论以 UMAT 子程序形式导入 ABAQUS 中, 模拟分析 MG 基体中剪切带的演化。在此模型中, 颗粒和初始自由体积被以各种梯度方程的形式分布于 MG 基体中, 对材料模型施加单轴拉伸荷载。结果表明: 含有颗粒按凹槽状梯度分布的 MG 基复合材料拉伸塑性最好, 并且变形呈现颈缩现象; 对于初始自由体积呈凸形分布的 MG 塑性被很好改善; 当改变自由体积梯度分布程度时, 梯度越小, 塑性提高越明显; 而就颗粒来说, 两侧密集区层数越多, 变形中越不容易出现穿透试样的主剪切带。

关键词: 金属玻璃(MG); 拉伸塑性; 梯度微结构; 有限元; 剪切带

中图分类号: TB330.1 **文献标志码:** A **文章编号:** 1000-3851(2018)05-1227-09

Effect of gradient microstructure on the tensile toughening of metallic glasses

WU Qingqing¹, JIANG Yunpeng^{*2}, SUN Longgang¹, QIU Kun¹, SHI Xueping¹

(1. College of Mechanics and Materials, Hohai University, Nanjing 211100, China;

2. College of Aerospace Engineering, Nanjing University of Aeronautics, Nanjing 210016, China)

Abstract: In this contribution, numerical modeling was performed to interpret the effects of gradient microstructure on the tensile behaviors of $Ti_{46}Zr_{20}V_{12}Cu_5Be_{17}$ metallic glass (MG). The free volume theory was incorporated into the ABAQUS code as a user material subroutine UMAT, which was used to depict the shear banding evolution in the MG matrix. Particles and initial free volume were assumed to be distributed in form of various gradient functions, and the resulting material models were loaded under uniaxial tension. The results show that the tensile plasticity of MG matrix composites containing groove shape gradient distribution of particle is best, and appear necking deformation during plastic deformation; For the initial free volume containing the convex gradient distribution, MG plastic is improved well; When the free volume gradient distribution span is changed, the smaller gradient span in MG, the more obvious plastic is increased; And as for particles, the number of plies on both sides is more, the main shear zone through in the sample is not easy to appear during plastic deformation.

Keywords: metallic glass(MG); tensile plasticity; gradient microstructure; finite element method (FEM); shear banding

作为一种新颖的材料, 金属玻璃 (Metallic Glass, MG) 的发展与研究已有几十年的历史^[1-3]。相对于其他普通材料, MG 有着许多优异的力学性能, 如高强度、高硬度及良好的抗腐蚀性能等^[4]。但是 MG 的塑性很差, 块体 MG 在室温下的拉伸塑性几乎为零, 表现出严重的脆性断裂, 这种缺陷极大

限制了 MG 的应用范围^[5]。在提高 MG 塑性研究中, 余鹏等^[6]提出了高压加工、包裹及喷丸三种实验方法提高 MG 的塑性。然而, 材料的性能主要取决于它们相应的内部微观结构, 因此设计一种新型的复合材料微结构将有助于提高 MG 的拉伸塑性。

收稿日期: 2017-04-26; 录用日期: 2017-06-09; 网络出版时间: 2017-06-27 17:14

网络出版地址: <https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20170627.001>

基金项目: 高校新世纪人才项目 (NCET-12-0840); 中央高校研究基金 (YAH16056)

通信作者: 姜云鹏, 博士, 教授, 研究方向为复合材料力学 E-mail: yojiang@nuaa.edu.cn

引用格式: 吴青青, 姜云鹏, 孙龙港, 等. 梯度微结构对金属玻璃拉伸增韧的影响[J]. 复合材料报, 2018, 35(5): 1227-1235.

WU Qingqing, JIANG Yunpeng, SUN Longgang, et al. Effect of gradient microstructure on the tensile toughening of metallic glasses[J]. Acta Materiae Compositae Sinica, 2018, 35(5): 1227-1235 (in Chinese).

目前许多国内外学者为提高 MG 拉伸塑性展开了一系列研究。Liu 等^[7]通过形状记忆 CuZr 相使 CuZr 基 MG 复合材料达到增韧效果。调节颗粒大小和颗粒间距而产生微结构使 MG 复合材料强度和韧性这对自相矛盾的力学性能有了显著改善。Qiao 等^[8]基于拉伸变形的模型分析了含有内生枝晶的 Ti₄₆Zr₂₀V₁₂Cu₅Be₁₇ MG 基复合材料变形行为,其拉伸强度达到 1 510 MPa,断裂应变为 7.6%。该变形分为五个阶段,类似于普通的碳素钢拉伸行为,同时采用有限元模拟,并与试验和理论分析进行对比。Sun 等^[9]对 Qiao 的拉伸变形模型进行了改善。对于复合材料中内生枝晶的拉伸行为,在试验中利用纳米压痕测量得到,同时用有限元进行了首次模拟。而改进的拉伸变形主要分为四个阶段,省去了塑性-塑性(屈服平台)段。Wu 等^[10]用临界的标准应变硬化率描述 Ti 基复合材料的拉伸塑性变形。得出当应变硬化率达到某一临界值时,其塑性变形趋于稳定,颈缩及应变局部化被抑制,出现均匀的塑性变形。Qiao 等^[11]合成了 Ti₄₆Zr₂₀V₁₂Cu₅Be₁₇ MG 基复合材料,包括 Ti₃₃Zr₂₃V₇Cu₇Be₃基体和 43%体积分数的 Ti_{64.5}Zr_{14.5}V_{18.5}Cu_{2.5}枝晶,此复合材料塑性变形最终达到了 8.0%。Zhai 等^[12]将 Nb 添加到 Ti₄₇Zr₂₅Nb₆Cu₅Be₁₇ 的 MG 基体中,使它成功地完成了玻璃基体的应变诱导软化,最后达到了约 10%的塑性。Wu 等^[13]探讨了含有各种体积分数的晶体 ZrCu-MG 基复合材料的拉伸塑性性能,当在 MG 复合材料中晶体相体积分数为 32.6%时,拉伸塑性会超过 10%。Sha 等^[14]在 MG 中引入第二枝晶相,讨论分析了横纵比、间距及枝晶分布对 MG 拉伸塑性的影响,最终得出大横纵比且间距较小的枝晶,以及枝晶分布的方向沿最大拉应力方向都能提高 MG 的塑性。Mayuresh 等^[15]将 MG 与纳米玻璃层合,当加入的纳米玻璃层达到某一临界值时, MG 在拉伸荷载下出现均匀变形,塑性得到明显提高。Jiang 等^[16-18]和邱昆等^[19]分析了颗粒浓度和颗粒形体对 MG 基复合材料拉伸性能的影响。随着颗粒浓度的增加,颗粒可能会形成相互连接的网状形态,因此引发出一种含有新的网状微结构的复合材料。Wang 等^[20]通过有限元分析了初始自由体积按梯度分布对 MG 力学性能的影响,并指出随着梯度跨度的增加, MG 的强度得到提高,且梯度增加越大,效果越明显。

对于前期学者们的研究, MG 塑性的改善对满

足工程需要还具有一定的差距。为了更好的满足工程需要, 本文从梯度微结构出发, 研究其对 Ti₄₆Zr₂₀V₁₂Cu₅Be₁₇ MG 拉伸塑性的影响。MG 基体的剪切带演化通过自由体积原理描述, 分析了非晶合金基复合材料单轴拉伸时, 颗粒及初始自由体积缺陷的梯度形态在拉伸荷载作用下对其力学性能的影响。重点探讨了梯度形态对增韧效应的影响, 并与其他无梯度分布的材料, 如随机和均匀的结构进行比较。此研究将为新型复合材料设计提供一些新的指导。

1 本构模型

1.1 MG 基体模型

在 MG 中, 剪切带的萌生、增长和传播形成了基本的变形机制。从微观尺度上看, 剪切带形成与 MG 局部的结构秩序演化是有关的。Steif 等^[21]后期改进的自由体积理论是从原子层面上捕捉到剪切带的形成和演化。从连续介质力学分析, 剪切带是应变软化的结果, 是一种应变局部化的现象。自由体积模型将自由体积作为一个内部状态变量, 在原子水平上去控制 MG 结构的演化。

该模型假设在纯剪切情况下, 宏观的塑性流动以净原子沿着外加应力方向跃迁的形式出现。MG 在温度 T 及剪切应力 τ 作用下, 宏观塑性应变率为

$$\frac{\partial \gamma^p}{\partial t} = 2f \exp\left(-\frac{\alpha v^*}{v_f}\right) \exp\left(-\frac{\Delta G^m}{k_B T}\right) \sinh\left(\frac{\alpha \Omega}{2k_B T}\right) \quad (1)$$

式中: f 是原子振动的频率; $\alpha=1$ 是几何因子; v^* 是原子硬球模型体积; v_f 是每个原子的平均自由体积; ΔG^m 是活化能; k_B 是玻尔兹曼常数; T 是绝对温度; τ 是外加的剪切应力; Ω 是原子体积。

在 MG 微观结构中, 当受到外加应力时, 结构中原子沿着应力的方向跃迁。当外加应力较低时, 原子跃迁的过程基本不产生新的自由体积; 而外加应力较高时, 将使原子被挤入临近较小的空位中, 以至于自由体积数量增加。同时在变形过程中也存在着结构弛豫, 这将使部分自由体积湮灭, 因此在金属玻璃的整个变形过程中, 自由体积的净生产数量为应力作用下产生的自由体积与结构弛豫下湮灭的自由体积之差。自由体积变化为

$$\frac{\partial v_f}{\partial t} = v^* f \exp\left(-\frac{\alpha v^*}{v_f}\right) \exp\left(-\frac{\Delta G^m}{k_B T}\right) \left\{ \frac{2\alpha k_B T}{v_f S} \left(\cosh\left(\frac{\alpha \Omega}{2k_B T}\right) - 1 \right) - \frac{1}{n_D} \right\} \quad (2)$$

式中: n_D 是湮灭 v^* 大小的自由体积时原子所需跳跃的步数, 通常取 $3 \sim 10$; $S = E / (3(1-\nu))$, ν 是泊松比。

根据 J_2 -type, 在小应变的黏塑性结构中, 自由体积理论可以被引用至多轴应力状态。令无量纲化时间 $t^* = t \exp(-\Delta G^m / k_B T)$, 并用于下列各方程

$$\dot{\epsilon}_{ij} = \dot{\epsilon}_{ij}^e + \dot{\epsilon}_{ij}^p \quad (3)$$

弹性部分根据胡克定律得

$$\dot{\epsilon}_{ij}^e = \frac{1+\nu}{E} \left(\dot{\sigma}_{ij} - \frac{\nu}{1+\nu} \dot{\sigma}_{kk} \delta_{ij} \right) \quad (4)$$

塑性部分流动方程如下:

$$\frac{\partial \epsilon_{ij}^p}{\partial t^*} = \exp\left(-\frac{1}{v_f}\right) \sinh\left(\frac{\sigma_e}{\sigma_0}\right) \frac{S_{ij}}{\sigma_e} \quad (5)$$

式中: 标准化自由体积 $v_f = v_f / \alpha v^*$; 偏应力张量 $S_{ij} = \sigma_{ij} - \sigma_{kk} \delta_{ij} / 3$; 参考应力 $\sigma_0 = 2k_B T / \Omega$; 有效应力 $\sigma_e = (3S_{ij}S_{ij} / 2)^{1/2}$ 。多轴应力状态下自由体积演变的方程为

$$\frac{\partial v_f}{\partial t^*} = \frac{1}{\alpha} \exp\left(-\frac{1}{v_f}\right) \left\{ \frac{3(1-\nu)}{E} \left(\frac{\sigma_0}{\beta v_f} \right) \left(\cosh\left(\frac{\sigma_e}{\sigma_0}\right) - 1 \right) - \frac{1}{\beta v_f} \right\} \quad (6)$$

式中: $\beta = v^* / \Omega$; 初始自由体积 $v_f(t=0)$ 在 MG 中被看作是材料初始随机缺陷。

1.2 颗粒模型

塑性颗粒遵循屈服原理:

$$\frac{\epsilon_{eq}}{\epsilon_y} = \left(\frac{\sigma_{eq}}{\sigma_y} \right)^{\frac{1}{N}} - 1, \quad \sigma_{eq} \geq \sigma_y$$

式中: σ_y 、 σ_{eq} 、 ϵ_y 和 ϵ_{eq} 分别是屈服应力、von-Mises 应力、屈服应变和等效应变; N 是硬化指数; MG 基的材料参数^[22]为: $E = 130$ GPa, $\nu = 0.36$, $n_D = 3$, $\alpha = 0.35$, $\beta = 1.0$, $\sigma_0 = 100$ MPa。颗粒相的材料参数^[23-24]为: $E = 150$ GPa, $\nu = 0.35$, $\epsilon_y = 0.0067$, $\sigma_y = 1\,200$ MPa, $N = 0.2$ 。

2 有限元计算模型

MG 基体的本构方程以 UMAT 子程序被 ABAQUS 调用^[25]。在此模型中, 剪切带演化被看作是一个内部状态变量。在 ABAQUS 中剪切带的演化用自由体积描述, 被称为状态依赖变量 (SDV), 也就是标准自由体积 v_f 。初始未变形的计算模型如图 1 所示, 其中图 1(a) 是颗粒按梯度分布于 MG 基体中计算模型图, 图 1(b) 是初始自由体积按梯度分布于 MG 中计算模型图。计算模型的初始横纵比为 2 : 1。在计算过程中, 底部所有的节

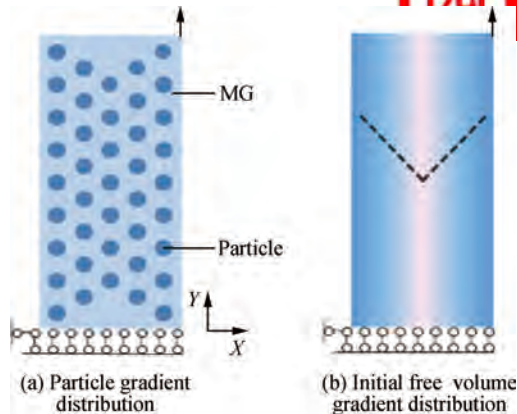


图 1 有限元中颗粒和初始自由体积按梯度分布于

$Ti_{46}Zr_{20}V_{12}Cu_5Be_{17}$ 金属玻璃 (MG)

中的二维平面应变拉伸及对应的边界条件的计算模型图

Fig. 1 Computational model of particle and initial free volume gradient distribution in $Ti_{46}Zr_{20}V_{12}Cu_5Be_{17}$ metallic glass (MG) adopted in finite element method for 2D modeling of plane-strain tension and the corresponding boundary conditions

点都沿 Y 轴被约束, 在上侧最右边的一个节点沿 Y 轴施加位移荷载, 顶部的其他结点约束方式为多点约束 (MPC), 与最右侧的节点保持一致的变形协调。为防止发生刚体移动, 在左下侧节点处沿 X 轴施加约束, 其他节点保持 X 轴方向的自由。在此模型中采用的是 4 节点平面应变线性减缩积分单元 (CPE4R) 连续的平面应变单元。

为了描述复合材料中 MG 基体的剪切带演化, 随机选取一些单元赋予较低初始自由体积值, 作为剪切转化区的起始点, 并诱发剪切带的萌生。在含有颗粒分布的复合材料中, 初始自由体积 v_0 以高斯分布加入模型的各单元中, 其平均值为 0.05, 标准差为 0.005。而对于初始自由体积按梯度分布的 MG 来说, 假定梯度变化沿 Y 方向, 某一局部区域的初始自由体积 v_x 则将是当前 Y 轴上的值, v_x 被看作是平均值, 在同一 Y 坐标下采用 0.005 标准差。颗粒和初始自由体积分别以一些简单的梯度函数形式分布于 MG 基体中, 且梯度仅沿着 Y 轴变化。图 2 是含有不同颗粒梯度分布的 MG 基复合材料结构示意图。在 P1 中颗粒分数由两侧向中间、从高到低递减, 以 V 形状分布于 MG 基体中, 颗粒由最外侧体积分数 40% 递减为中间体积分数 2%, 而 P2 的分布形式与 P1 正好相反。在 P3 中颗粒分布趋于凹槽状, 由最外侧的高体积分数骤减到中间最低区, 外侧颗粒体积分数 40% 骤减到中间体积分数 6%, P4 与之相反。P5 颗粒是均匀分布,

P6 颗粒是随机分布。然而, 初始自由体积的梯度分布形式类似于颗粒分布, 如图 3 所示, F1 中初始自由体积随机分布, F2 是由两边向中间区域呈线

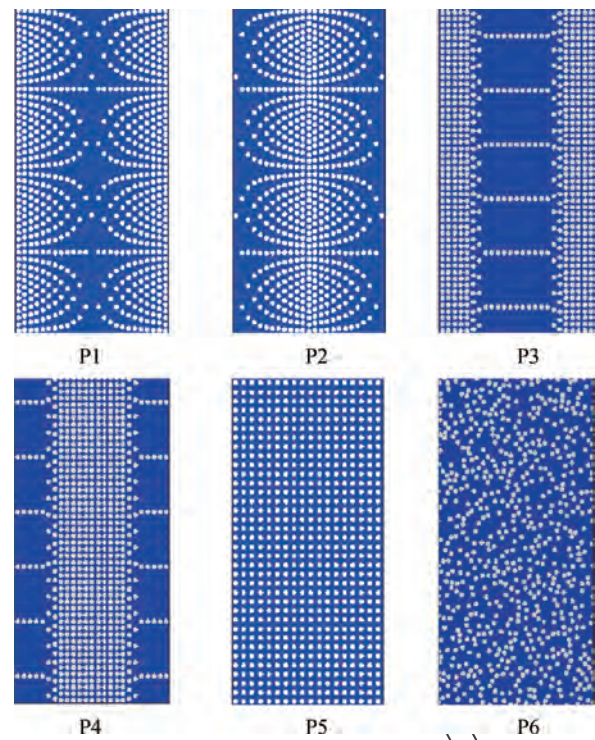


图 2 颗粒按各种梯度分布在 MG 基体中的结构示意图
Fig. 2 Schematic of the MG structures containing varied gradient particle distribution

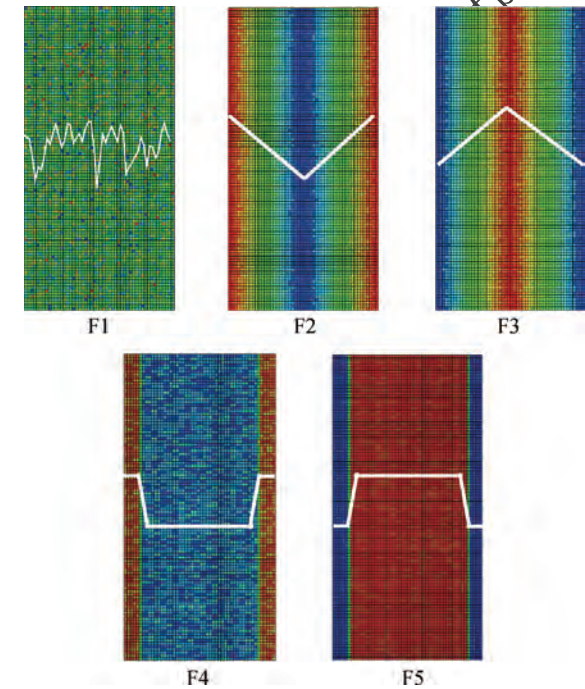


图 3 初始自由体积以各种梯度分布在 MG 中的结构示意图
Fig. 3 Schematic of the MG containing varied gradient distribution of initial free volume

性递减的趋势分布, F3 与之相反。F4 的初始自由体积梯度分布呈一种凹槽状, F5 与之相反。在 MG 基体中保持颗粒和初始自由体积的体积分数相同。

3 结果与讨论

3.1 颗粒梯度分布对 MG 基复合材料的影响

图 4 是不同颗粒梯度分布时 MG 基复合材料的应力-应变关系。可以明显看出, 含有均匀分布颗粒的 MG 基复合材料拉伸塑性最低, 在 $\epsilon_{yy} = 2.8\%$ 时, 应力达到最高值, 随后应力骤降, 在 $\epsilon_{yy} = 5\%$ 时, 应力已基本趋于稳定。如图 5 中剪切带云图所示, 在 $\epsilon_{yy} = 3\%$ 时, P5 中剪切带开始萌生, 随后剪切带迅速传播, 在 $\epsilon_{yy} = 5\%$ 时, 贯穿了整个试样。而其他按不同颗粒梯度分布的 MG 基复合材料的塑性都得到改善, 其中含有按凹槽状分布的 P3 拉伸塑性提高最明显。由应力-应变曲线可以看出, P3 的应力达到最高点时, 并没有骤降而是平缓的减少, 对应图 6 的 P3 剪切带云图中始终没有主剪切带贯穿整个试样, 试样最终出现了颈缩现象。同时, 也可以看到颗粒随机分布的 P6 拉伸塑性相对于 P5 提高了许多, 在 P6 的云图中出现了多条剪切带相互交错在一起。图 5 是 P1、P2、P4、P5 的剪切带演化云图。从这些云图中可以看出一个共同点, 在变形最终阶段整个试样都被一条主剪切带穿透, 导致材料失效破坏。在曲线图中也可以得出, 相对于 P3 和 P6, 这四个试样的应力值在达到最高点时都出现明显的下降段, 此时正对应着剪切带迅速扩展至整个试样。从上述六种试样可以得出, MG 基复合材料的拉伸塑性主要依赖于剪切带寻找演化路径的难易程度。因此, 在 P5 中颗粒分布均

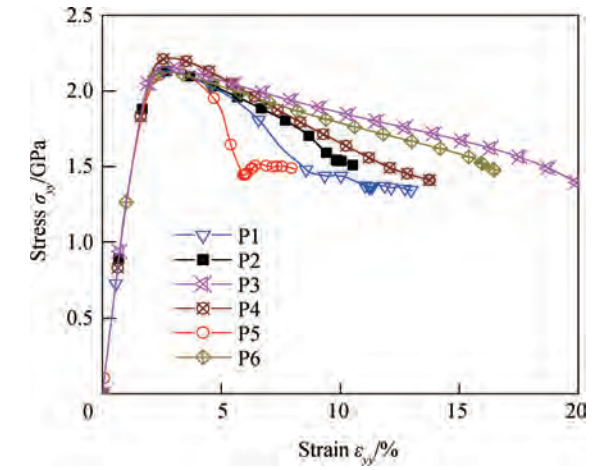


图 4 不同颗粒梯度分布时 MG 基复合材料的应力-应变关系
Fig. 4 Stress-strain relations of MG matrix composites containing varied gradient particle distribution

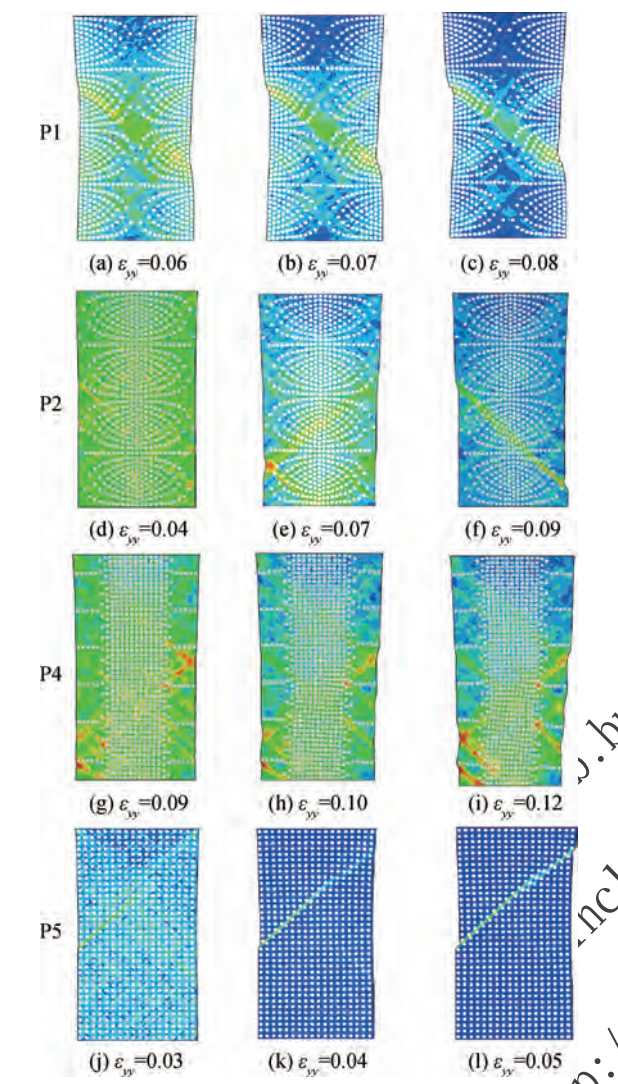


图5 不同颗粒梯度分布于P1、P2、P4、P5 MG 试样中剪切带形成云图

Fig.5 Snapshots of shear banding formation for P1, P2, P4 and P5 MG samples containing varied gradient particle distribution

匀, 剪切带演化较顺畅, 导致了其拉伸塑性最低。

此模型中, 颗粒都是以不同的梯度形式分布于MG基体中, 因此在变形过程中不同的颗粒分布使试样中局部应力场变得复杂化, 同时剪切带扩展受阻的概率也提高了, 这些都将导致试样中出现次级剪切带延迟材料的失效破坏。图6是P3和P6的剪切带演化云图。可以看出, P3在变形初始阶段仅在中间颗粒分布较稀疏区域多处出现剪切带形核。随着外载荷增加, P3出现了颈缩现象, 中间多处的剪切带形核始终没有形成主剪切带贯穿整个试样, 这也很好地解释了P3的应力-应变曲线中平缓下降段。P6的剪切带云图中颗粒是随机分布的, 在应变达到0.13时, 试样中出现了3条剪切带并相互

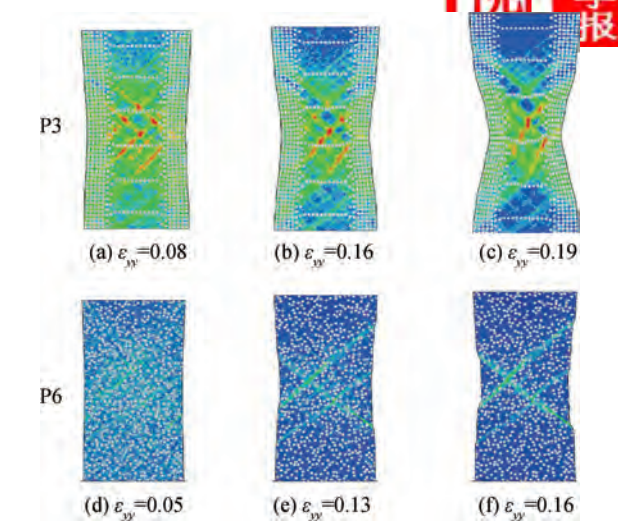


图6 颗粒呈凹槽状分布的P3和颗粒随机分布的P6 MG 样品剪切带演化云图

Fig.6 Snapshots of shear banding formation for P3 containing groove shape particle distribution and P6 containing randomly particle distribution

交叉在一起。在加载过程中, 由于P6中颗粒随机分布导致试样中局部的应力场变复杂, 剪切带的萌生与局部的应力集中程度有关, 因此在复杂的局部应力中出现了多条剪切带。Zhou等^[26]提出过在MG中预先引入一些剪切带, 这些剪切带会在试样屈服之前引发应变波动, 使塑性分散, 因而提高整个试样的塑性。目前所建模型已能明确证实通过将颗粒按某一特定的梯度分布于MG基体中, MG基复合材料表现出良好的拉伸塑性。

3.2 颗粒梯度分布与自由分布对MG基复合材料影响的比较

从图4的应力-应变曲线可以看出, P3和P6的拉伸塑性明显高于其他试样。再从图6的剪切带演化云图来看, 在颗粒随机分布的MG基复合材料P6中出现了多重剪切带并相互交错, P6试样几乎发生了均匀变形。这主要可以从以下两方面解释: 首先, 由于颗粒的随机分布使P6的局部应力场变得更加复杂, 因此, 诱发剪切带的概率也随之增加; 其次, 试样中颗粒的随机分布表明会有更多的颗粒位于剪切带的传播路径中, 阻碍了剪切带演化。这些都将导致试样P6最终出现多条剪切带并相互交错在一起。

然而, 在P3中并没有出现贯穿整个试样的剪切带, 这也是其与颗粒随机分布试样P6最大的不同。P3在变形过程中, 颗粒以凹槽状的梯度形式

分布,中间区域颗粒分布较少而两侧颗粒突然骤增变得十分密集,变形初始阶段,在中间颗粒稀疏区域多处都出现了剪切带形核现象,随着变形进入后期,剪切带形核区依然没有出现贯穿整个试样的剪切带。这主要由于两侧骤增的颗粒阻挡了剪切带传播路径。同时,对于中间颗粒稀疏区域,此处类似于纯 MG 基体,塑性极差,因此出现了多处剪切带形核,但随着向外侧扩展时,颗粒分布密集,剪切带无法传播演化,因此, P3 最终出现了颈缩现象。对比 P3 和 P6 可以得出,相对于随机分布的复合材料,颗粒按凹槽状梯度分布的复合材料在改善 MG 基体的塑性方面更具有优势。

3.3 初始自由体积梯度分布对 MG 基复合材料的影响

图 7 是初始自由体积按梯度分布时 F1~F5 的应力-应变关系,图 8 为含有不同初始自由体积梯度分布的 MG 剪切带形成云图。可以看出, F3 的拉伸塑性最低,同时和 F2 两个试样的曲线在应力最高点处都出现了骤减,对应着图 8 的剪切带云图,一条显眼的剪切带穿过整个试样。F2 和 F3 初始自由体积分布都是呈线性递增或递减,这对剪切带的传播毫无阻拦效果,剪切带在整个试样中顺畅的扩展。F1、F4、F5 三条曲线在应力下降段都先出现了一段平缓段再出现骤降,这主要是由于初始自由体积的分布趋于复杂化,使剪切带传播更加困难。其中, F5 的拉伸塑性达到最高。由图 8 可以看出, F5 整个变形最后出现均匀变形,且只在两侧初始自由体积较低处出现剪切带萌芽,但并没有穿透整个试样。对于 F5 的初始自由体积呈凸状梯度

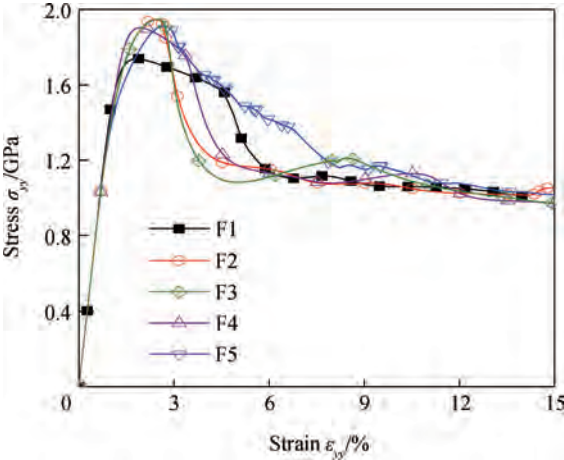


图 7 初始自由体积按梯度分布时 MG 的应力-应变关系
Fig. 7 Stress-strain relations of MG containing gradient distribution of initial free volume

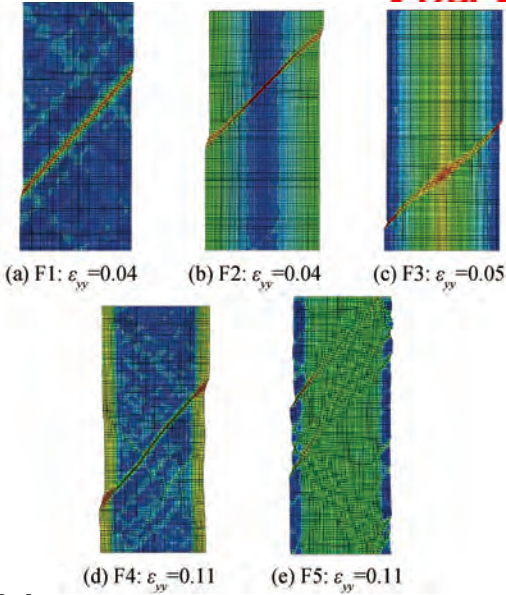


图 8 含有不同初始自由体积梯度分布的 MG 剪切带形成云图
Fig. 8 Snapshots of shear banding final formation for MG containing gradient distribution of initial free volume

分布,外低内高,就好比一个金属壳体结构,中间部分的高自由体积区类似于中空状态,在变形过程中含有较低的初始自由体积外侧区域出现局部应力集中导致剪切带形核,但由于接近 80% 的中间区域处是高自由体积,类似空心状,剪切带无法传播,因此 F5 出现了均匀变形。相对于 F4 来说,初始自由体积呈凹槽状分布,中间大部分区域为较低的初始自由体积区,变形过程中,在中间区出现剪切带萌芽,当剪切带传播至两侧高自由体积区时,由于所占区域较小,很容易被剪切带冲破,从而形成贯穿整个试样的剪切带,导致材料破坏。

3.4 MG 基复合材料的梯度效应

基于上述模拟,试样 P3 和 F5 梯度微结构表现出更好的拉伸塑性,都近似于均匀拉伸。为深入了解这种微结构的影响,在原有两种梯度分布基础上将梯度分布进行调整。试样中分别保证总的初始自由体积和颗粒数是不变的,仅改变它们的梯度分布。对初始自由体积具体分布如下: FG1: (0.02)₂₂(0.03)₂(0.077)₅₂(0.03)₂(0.02)₂₂, FG2: (0.02)₁₄(0.03)₂(0.067)₆₈(0.03)₂(0.02)₁₄和 FG3: (0.02)₈(0.03)₂(0.06)₈₀(0.03)₂(0.02)₈,下标表示括号里初始自由体积的百分数。MG 中初始缺陷按不同梯度效应分布对应力-应变的影响如图 9 所示。可以得出, MG 的塑性高低明显依赖于初始自由体积的梯度分布。随着将高低自由体积跨度从

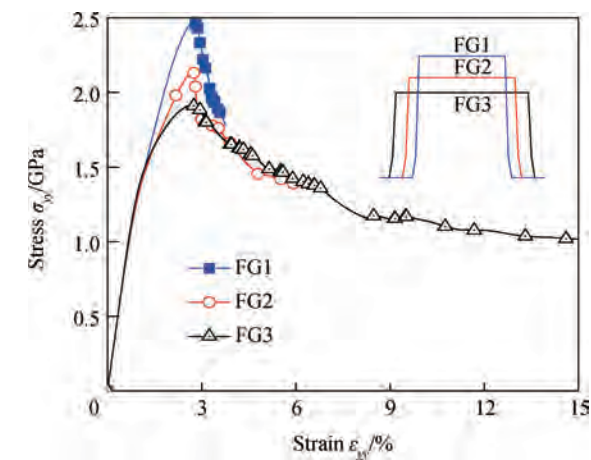


图 9 初始自由体积按不同梯度跨度分布时 MG 的应力-应变曲线
Fig. 9 Stress-strain relations of MG containing gradient degree distribution of initial free volume

0.02~0.077 缩小到 0.02~0.06, 两侧低自由体积区域从 44% 缩小到 16%, 中间高自由体积区域从 52% 增加到 80%, MG 试样的拉伸塑性明显提高。图 10 为 FG1~FG3 试样的剪切带演化云图。可以看出, FG1~FG3 的变形模式从局部剪切过渡到均匀变形, FG1 出现了一条主剪切带, 而 FG3 中仅有两侧出现剪切带萌芽。对于 FG1~FG3 这三种试样, 初始自由体积外低内高, 正如前面 3.3 节中 F5 的结构, 对于中间较高的初始自由体积, 类似于中空的圆柱结构, 随着两侧低初始自由体积值的区域不断增加, 两侧剪切带同时演化最终穿透整个试样。对应图 9 曲线可看出, FG1 和 FG2 在应力达到最高点时, 突然骤降, 而 FG3 应力曲线则平缓下降。同时 FG3 的强度相对于 FG1 明显降低, 这主要是和初始自由体积分布的均匀性有关。初始自由体积在 FG3 中分布更加均匀, 因此塑性更好。但

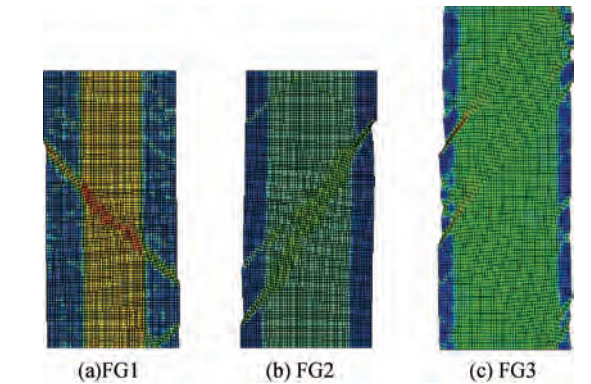


图 10 初始自由体积按不同梯度跨度分布时对应的 FG1~FG3 试样剪切带云图
Fig. 10 Snapshots of shear banding evolutions for FG1~FG3 samples containing gradient degree distribution of initial free volume

是自由体积作为材料缺陷直接决定材料的强度降低。在 FG1 中外侧的低自由体积好像一个金属壳体结构, 起到主要的承载作用, 因此当两侧较低的初始自由体积所占区域越多时, 对应着强度越高。

对于颗粒的梯度分布, 主要是通过减少两侧高浓度颗粒层数来改变颗粒梯度分布。PG1 两侧高浓度颗粒层数为 4 层, 随之递减到 PG4 剩下 1 层。同时保证颗粒体积分数不变, 中间颗粒稀疏区也随之增加, 这导致从中间稀疏区到两侧密集区骤增的跨度减小, 颗粒分布越来越趋向于均匀分布。图 11 为颗粒梯度分布对 MG 复合材料应力-应变关系的影响。可知, MG 基复合材料总的塑性变形也取决于颗粒的梯度分布, 当外侧高浓度颗粒层数逐渐较少时, MG 复合材料的拉伸塑性也略有降低。随着两侧高浓度颗粒层数减少, 试样中的颗粒分布越来越趋近于颗粒均匀分布的试样 P5, 剪切带传播越来越畅通, 导致塑性越来越低。图 12 为颗粒按不同梯度分布时 MG 基复合材料的剪切带云图。可以看出, 随着高颗粒层数减少, 在试样中慢慢形成了一条主剪切带。但变形模式也从略微的颈缩变形变成了局部剪切。

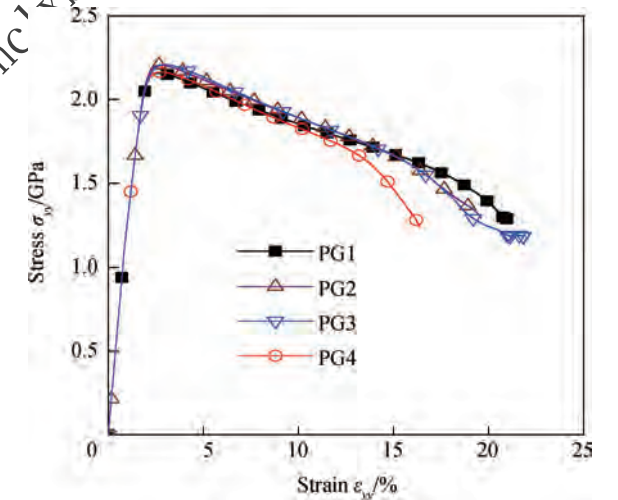


图 11 颗粒按不同梯度分布时 MG 基复合材料应力-应变曲线
Fig. 11 Stress-strain relations of MG matrix composite containing gradient degree distribution of particle

4 结 论

(1) 在金属玻璃(MG)基体中按各种梯度形式添加颗粒相, 颗粒按凹槽状梯度分布的 MG 基复合材料拉伸塑性最大, 比颗粒随机分布的复合材料塑性提高更加明显。而按均匀分布的颗粒对 MG 的

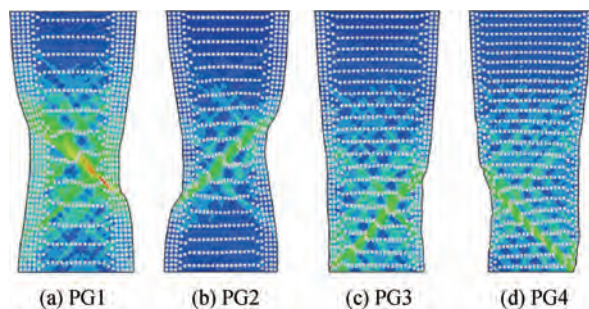


图12 颗粒按不同梯度分布时MG基复合材料剪切带云图
Fig.12 Snapshots of shear banding evolutions for MG matrix composite containing gradient degree distribution of particle

增韧效果最差。

(2) 通过改变MG中初始自由体积分布也可以改善其塑性效果,初始自由体积按凸形梯度分布的MG表现出均匀变形,MG中没有出现主剪切带,相对于其他梯度分布形式来说,其拉伸塑性最好。

(3) 同一类型的梯度分布,通过改变梯度跨度,MG及其复合材料表现出的拉伸塑性也截然不同。初始自由体积随着梯度跨度越来越大,其MG的变形由均匀变形逐渐变成局部剪切变形,而改变颗粒梯度跨度分布也出现相似情况,随着两侧颗粒密集层数的减少,MG基复合材料由颈缩变形变成了局部剪切,塑性降低。

参考文献:

[1] 陈光. 金属玻璃及其复合材料[M]. 哈尔滨: 哈尔滨工业大学出版社, 2007.
CHEN G. Metallic glass and its composites[M]. Harbin: Harbin Institute of Technology Press, 2007 (in Chinese).

[2] 汪卫华. 金属玻璃研究简史[J]. 物理, 2013, 40(11): 701-709.
WANG W H. A brief history of metallic glasses[J]. Physics, 2013, 40(11): 701-709 (in Chinese).

[3] QIAO J W, JIA H L, LIAW P K. Metallic glass matrix composites[J]. Materials Science and Engineering R, 2016, 100: 1-69.

[4] CHEN M W. Mechanical behavior of metallic glasses: Microscopic understanding of strength and ductility[J]. Annual Review of Materials Research, 2008, 38: 445-469.

[5] 张哲峰, 屈锐涛, 刘增乾. 金属玻璃的断裂行为与强度理论研究进展[J]. 金属学报, 2016, 52(10): 1171-1182.
ZAHNG Z F, QU R T, LIU Z Q. Advances in fracture behavior and strength theory of metallic glasses[J]. Acta

Metallurgica Sinica, 2016, 52(10): 1171-1182 (in Chinese).

[6] 余鹏, 孙宝安, 白海洋, 等. 探索塑性金属玻璃[J]. 物理, 2008, 37(6): 421-425.
YU P, SUN B A, BAI H Y, et al. Exploring plastic metallic glasses[J]. Physics, 2008, 37(6): 421-425 (in Chinese).

[7] LIU Z Q, LIU G, QU R T, et al. Microstructural percolation assisted breakthrough of trade-off between strength and ductility in CuZr-based metallic glass composites[J]. Scientific Reports, 2014, 4: 4167.

[8] QIAO J W, ZHANG T, YANG F Q, et al. A tensile deformation model for in-situ dendrite/metallic glass matrix composites[J]. Scientific Reports, 2013, 3: 2816.

[9] SUN X H, QIAO J W, JIAO Z M, et al. An improved tensile deformation model for in-situ dendrite/metallic glass matrix composites[J]. Scientific Reports, 2015, 5: 13964.

[10] WU F F, WEI J S, CHAN K C, et al. Revealing homogeneous plastic deformation in dendrite-reinforced Ti-based metallic glass composites under tension[J]. Scientific Reports, 2017, 7: 42598.

[11] QIAO J W, SHI A C, HUANG E W, et al. Tensile deformation micromechanisms for bulk metallic glass matrix composites: From work-hardening to softening[J]. Acta Materialia, 2011, 59(10): 4126-4137.

[12] CHAI H M, WANG H F, LIU F. A strategy for designing bulk metallic glass composites with excellent work-hardening and large tensile ductility[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2016, 685: 322-330.

[13] WU F F, CHAN K C, LI S T, et al. Stabilized shear banding of ZrCu-based metallic glass composites under tensile loading[J]. Journal of Materials Science, 2014, 49(5): 2164-2170.

[14] SHA Z D, PAULO S B, LEE H P, et al. Strong and ductile nanolaminate composites combining metallic glasses and nanoglasses[J]. International Journal of Plasticity, 2017, 90: 231-241.

[15] MAYURESH K S, TANMAY D, SINGH I, et al. Tensile stress-strain response of metallic glass matrix composites reinforced with crystalline dendrites: Role of dendrite morphology[J]. Intermetallics, 2017, 83: 70-82.

[16] JIANG Y P, SUN L G, WU Q Q, et al. Enhanced tensile ductility of metallic glass matrix composites with novel microstructure[J]. Journal of Non-Crystalline Solids, 2017, 459: 26-31.

[17] JIANG Y P, QIU K. Computational micromechanics analysis of toughening mechanisms of particle-reinforced bulk metallic

glass composites[J]. *Materials & Design*, 2015, 65: 410-416.

[18] JIANG Y P, SHI X P, QIU K. Numerical study of shear banding evolution in bulk metallic glass composites [J]. *Materials & Design*, 2015, 77: 32-40.

[19] 邱昆, 姜云鹏, 史雪萍, 等. 新型金属玻璃复合材料的拉伸增韧机制[J]. *复合材料学报*, 2018, 35(1): 124-131.

QIU K, JIANG Y P, SHI X P, et al. Tensile toughening mechanism of new particle reinforced metallic glass composites[J]. *Acta Materialiae Compositae Sinica*, 2018, 35(1): 124-131 (in Chinese).

[20] WANG Y W, LI M, XU J W. Free volume gradient effect on mechanical properties of metallic glasses[J]. *Scripta Materialia*, 2017, 130: 12-16.

[21] STEIF P S, SPAEPEN F, HUTCHINSON J W. Strain localization in amorphous metals [J]. *Acta Metallurgica*, 1982, 30(2): 447-455.

[22] THAMBURAJA P. Length scale effects on the shear localization process in metallic glasses: A theoretical and computational study[J]. *Journal of the Mechanics and Physics of Solids*, 2011, 59(8): 1552-1575.

[23] NARAYAN R L, BOOPATHY K, SEN I, et al. On the hardness and elastic modulus of bulk metallic glass matrix composites[J]. *Scripta Materialia*, 2010, 63(7): 768-771.

[24] LEE M L, LI Y, SCHUH C A. Effect of a controlled volume fraction of dendritic phases on tensile and compressive ductility in La-based metallic glass matrix composites [J]. *Acta Materialia*, 2004, 52(14): 4121-4131.

[25] GAO Y F. An implicit finite element method for simulating inhomogeneous deformation and shear bands of amorphous alloys based on the free-volume model[J]. *Modelling Simulation in Materials Science Engineering*, 2006, 14 (8): 1329-1345.

[26] ZHOU H F, ZHONG C, CAO Q P, et al. Non-localized deformation in metallic alloys with amorphous structure[J]. *Acta Materialia*, 2014, 68: 32-41.

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

制备均匀粒度分布的棕榈醇-棕榈酸-月桂酸@
(Ce-La-TiO₂)光-热-湿复合材料全文
下载张浩^{*1,3}, 杨小妮², 徐远迪¹, 刘秀玉¹

(1. 安徽工业大学 建筑工程学院, 马鞍山 243032; 2. 西安建筑科技大学 华清学院, 西安 710043;

3. 冶金减排与资源综合利用教育部重点实验室(安徽工业大学), 马鞍山 243002)

摘要: 以 Ce-La-TiO₂ 空心微球作为载体材料, 棕榈醇(H)-棕榈酸(PA)-月桂酸(LA)作为相变材料, 采用溶胶-凝胶法和真空吸附法制备 H-PA-LA@ (Ce-La-TiO₂) 光-热-湿复合材料。通过均匀设计与径向基函数(RBF)神经网络结合, 考察制备因素(如磁力搅拌转速、恒温回流温度、煅烧升温速度和真空恒温干燥箱真空度)对 H-PA-LA@ (Ce-La-TiO₂) 光-热-湿复合材料粒度分布的影响, 并且对粒度分布最均匀的 H-PA-LA@ (Ce-La-TiO₂) 光-热-湿复合材料进行表征与测试。结果表明, 当扩展系数为 0.45~0.55 时, RBF 神经网络具有最佳的逼近效果。粒度分布最均匀 H-PA-LA@ (Ce-La-TiO₂) 光-热-湿复合材料的制备工艺参数为: 磁力搅拌转速为 1 762 r/min、恒温回流温度为 66.9℃、煅烧升温速度为 2.43℃/min 和真空恒温干燥箱真空度为 0.58 MPa。基于上述制备参数, 中位径 d_{50} 为 190.02 nm, 粒径分布区间的实测值为 180.50 nm, 实测值与预测值吻合较好, 相对误差为 3.58%。在相对湿度 35%~85% 的平衡含湿量为 0.0369~0.1702 g/g, 相变温度为 28.21~29.48℃, 相变焓为 31.24~33.07 J/g, 经过 5 h 对甲醛的降解效率为 56.92%。

关键词: 均匀粒度分布; 径向基函数(RBF)神经网络; 棕榈醇-棕榈酸-月桂酸; Ce-La-TiO₂; 光-热-湿复合材料; 相变调温性能; 储湿调湿性能; 光催化性能

中图分类号: TU522.1 **文献标志码:** A **文章编号:** 1000-3851(2018)05-1236-08

Preparation of hexadecanol-palmitic acid-lauric acid@ (Ce-La-TiO₂) photocatalytic-heat-mositure
composites with uniform particle size distributionZHANG Hao^{*1,3}, YANG Xiaoni², XU Yuandi¹, LIU Xiuyu¹

(1. School of Civil Engineering and Architecture, Anhui University of Technology, Ma'anshan 243032, China;

2. Huaqing College, Xi'an University of Architecture and Technology, Xi'an 710043, China;

3. Key Laboratory of Metallurgical Emission Reduction & Resources Recycling (Anhui University of Technology),
Ministry of Education, Ma'anshan 243002, China)

Abstract: With Ce-La-TiO₂ hollow microspheres and hexadecanol (H)-palmitic acid (PA)-lauric acid (LA) as carrier material and phase change material respectively, H-PA-LA@ (Ce-La-TiO₂) photocatalytic-heat-mositure composites were made by sol-gel method and the vacuum adsorption method. By combining the uniform design and radial basis function(RBF) neural network, the effect of preparation factors (i. e. speed of the magnetic stirring, temperature of constant temperature reflow, rate of increase in calcining and vacuum degree of vacuum thermostatic oven) on particle size distribution of the H-PA-LA@ (Ce-La-TiO₂) photocatalytic-heat-mositure composites was in-

收稿日期: 2017-05-11; 录用日期: 2017-07-01; 网络出版时间: 2017-07-13 15:12

网络出版地址: <https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20170713.003>

基金项目: 中国博士后科学基金(2017M612051); 陕西省教育厅专项科学研究计划(16JK2092); 冶金减排与资源综合利用教育部重点实验室(安徽工业大学)开放基金(KF17-08)

通讯作者: 张浩, 博士, 副教授, 研究方向为环保型建筑节能材料 E-mail: fengxu19821018@163.com

引用格式: 张浩, 杨小妮, 徐远迪, 等. 制备均匀粒度分布的棕榈醇-棕榈酸-月桂酸@ (Ce-La-TiO₂) 光-热-湿复合材料[J]. 复合材料学报, 2018, 35(5): 1236-1243.

ZHANG Hao, YANG Xiaoni, XU Yuandi, et al. Preparation of hexadecanol-palmitic acid-lauric acid@ (Ce-La-TiO₂) photocatalytic-heat-mositure composites with uniform particle size distribution[J]. Acta Materiae Compositae Sinica, 2018, 35(5): 1236-1243 (in Chinese).

vestigated experimentally. In addition, the H-PA-LA@ (Ce-La-TiO₂) photocatalytic-heat-mositure composites with optimal uniform particle size distribution was tested and characterized. The results show that RBF neural network has the best approximation effect when spreading coefficient is 0.45~0.55. To obtain H-PA-LA@ (Ce-La-TiO₂) photocatalytic-heat-mositure composites with optimal uniform particle size distribution, the preparation parameters were identified as follows: magnetic stirring speed of 1 762 r/min, temperature of constant temperature reflow of 66.9℃, increase rate in calcining of 2.43℃/min and vacuum of vacuum thermostatic oven of 0.58 MPa. On the base of the above preparation parameters, median diameter d_{50} is 190.02 nm, the measured value of particle size distribution range is 180.50 nm. The measured value agrees well with the predictive value (relative error is 3.58%). In the case of relative humidity between 35% and 85%, the equilibrium moisture content is obtained to be between 0.0369 g/g and 0.1702 g/g, phase transition temperature between 24.21℃ and 29.48℃, phase change enthalpy between 31.24 J/g and 33.07 J/g, and formaldehyde degradation rate reaches 56.92% after 5 h.

Keywords: uniform particle size distribution; radial basis function(RBF) neural network; hexadecanol-palmitic acid-lauric acid; Ce-La-TiO₂; photocatalytic-heat-mositure composites; phase change and temperature controlling property; humidity storage and humidity controlling property; photocatalytic property

改善室内环境品质与降低建筑能耗^[1-2],虽然可以通过建筑技术、构造设计和环境净化的方法解决,但是如何利用复合材料的多功能化,突出材料“被动调节能力”^[3-6],即相变调湿性能、储湿调湿性能、光催化性能的一体化,达到改善室内环境品质、降低建筑能耗的目的,显然是多尺度、多学科、交叉融合的难题。

目前,对于相变调湿材料、储湿调湿材料、光催化材料的研究普遍关注性能优异且工艺稳定的复合材料。Kuznik 等^[7]研究了加入相变材料的相变墙体的调湿效果,并与普通墙体进行了对比研究,结果表明相变材料墙体对温度的调节稳定性明显优于普通墙体;Yang 等^[8]和黄子硕等^[9]分别从材料的孔结构对吸湿性能的影响方面进行了一系列的实验和模拟研究,研究结果表明多孔调湿材料可以用于调节室内微环境;Liu 等^[10]以溶胶-凝胶法和水热结晶法制得 N 掺杂纳米 TiO₂溶胶,通过喷涂法使 N 掺杂纳米 TiO₂溶胶形成薄膜催化材料,实验结果表明,N 掺杂使 TiO₂的吸收光谱红移至可见光区,具有稳定的光催化活性。Roales 等^[11]将改性 TiO₂复合薄膜在紫外光下降解挥发性有机物,结果显示不同的复合改性方法对 TiO₂光催化降解的效果有较大影响。上述研究成果一方面普遍存在复合材料性能单一、无法真正实现改善室内环境品质与降低建筑能耗的问题;另一方面普遍关注复合材料性能与其结构的关系,极少关注与其粒度分布的关系。粒度分布作为材料重要的表征,其均匀性不仅影响材料的形貌,而且影响材料的性能,尤其对于材料的比表面积和吸附性有重要影响^[12]。

为此本研究以 Ce-La-TiO₂空心微球^[13]作为载体材料,棕榈醇(Hexadecanol, H)-棕榈酸(Palmitic Acid, PA)-月桂酸(Lauric Acid, LA)作为有机相变材料,采用溶胶-凝胶法^[14-15]与真空吸附法^[16]制备 H-PA-LA@ (Ce-La-TiO₂)光-热-湿复合材料。通过均匀设计与径向基函数(Radial Basis Function, RBF)神经网络结合,考察磁力搅拌转速、恒温回流温度、煅烧升温速度和真空恒温干燥箱真空度对 H-PA-LA@ (Ce-La-TiO₂)光-热-湿复合材料粒度分布的影响,建立制备工艺与粒度分布的 RBF 粒度分布预测模型,获得粒度分布最均匀 H-PA-LA@ (Ce-La-TiO₂)光-热-湿复合材料的制备工艺参数;利用激光粒度分析仪(Laser Particle Size Analysis, LPSA)、SEM、DSC、动态水分吸附分析仪(Dynamic Vapor Sorption, DVS),以及依据相关标准对 H-PA-LA@ (Ce-La-TiO₂)光-热-湿复合材料进行性能测试及表征,验证粒度分布最均匀 H-PA-LA@ (Ce-La-TiO₂)光-热-湿复合材料的制备工艺参数,为数学模型在环境协调型多功能材料制备和粒度分布预测领域应用提供一定的理论基础和技术支持。

1 实验材料与方法

1.1 原材料

正硅酸四乙酯、钛酸四丁酯、Ce(NO₃)₃·6H₂O、La(NO₃)₃·6H₂O,均为 AR,上海麦克林生化科技有限公司;无水乙醇,AR,天津市天力化学试剂有限公司;NaOH、HCl、NH₃·H₂O,均为 AR,上海山浦化工有限公司;聚乙烯吡咯烷酮,AR,攻碧克新材料科技(上海)有限公司;棕榈醇(Hexade-



canol, H)、棕榈酸(Palmitic Acid, PA)和月桂酸(Lauric acid, LA),均为AR,天津市福晨化学试剂厂;实验用水均为去离子水。

1.2 实验方法

首先,将50 mL无水乙醇、20 mL去离子水和2.5 mL NH₃·H₂O置于锥形瓶中,在一定转速下进行磁力搅拌20 min使之混合均匀;逐滴滴加3 mL正硅酸四乙酯和30 mL无水乙醇组成的混合液控制30 min滴完。然后继续磁力搅拌4 h使之充分反应,将制备出的纳米SiO₂小球用无水乙醇离心洗涤3次,并分散在20 mL无水乙醇中成为纳米SiO₂小球分散液。

其次,向纳米SiO₂小球分散液中依次加入50 mL无水乙醇、0.5 g聚乙烯吡咯烷酮、0.015 g Ce(NO₃)₃·6H₂O与0.015 g La(NO₃)₃·6H₂O,经过超声分散30 min,使之成为分散均匀的混合物I;将1.5 mL钛酸丁酯滴入30 mL无水乙醇中搅拌均匀形成混合物II;并将混合物II逐滴加入混合物I中,控制30 min滴完,获得混合液。

然后,将上述混合液缓慢升温至一定温度,恒温回流并磁力搅拌90 min,经过无水乙醇离心洗涤5次,60℃真空干燥,获得TiO₂-SiO₂复合空心微球凝胶;将TiO₂-SiO₂复合微球凝胶以一定升温速度,升至500℃下进行煅烧,保温2 h,获得TiO₂-SiO₂复合微球;将TiO₂-SiO₂复合微球分散在30 mL去离子水中,加入50 mL浓度为0.3 mol/L的NaOH溶液,然后进行磁力搅拌,升温至85℃,反应3 h,用去离子水离心洗涤4次,以去除SiO₂模板,并置于60℃的真空干燥箱干燥,获得Ce-La-TiO₂空心微球。

最后,将H、PA和LA按质量分数比(30wt%:20wt%:50wt%)混合并称量放入烧杯中,在60℃水浴条件下溶解并搅拌2 h使其分散均匀,获得H-PA-LA;同时将Ce-La-TiO₂空心微球与H-PA-LA(H-PA-LA与Ce-La-TiO₂空心微球的质量比为

1:2)进行混合,置于温度为50℃真空恒温干燥箱中,控制一定真空度,将H-PA-LA压入Ce-La-TiO₂空心微球的空腔中,充分反应1 h,打开通气阀,重复3次,获得H-PA-LA@(Ce-La-TiO₂)光-热-湿复合材料。

1.3 性能测试及表征

粒度分布:采用德国NANOPHOX型激光粒度分析仪进行测试,测试范围为0.5~1.0×10⁴ nm,折射率为2.49~2.56,精度为0.01 nm。

微观形貌:采用日本S4800冷场发射型扫描电子显微镜进行测试,放大倍率为2.0×10~2.0×10³倍(低倍模式)和1.0×10²~8.0×10⁵倍(高倍模式),低加速电压下的分辨率为2.0 nm,高加速电压下的分辨率为1.0 nm。

热性能:采用美国TA 2910型差示扫描量热仪进行测试,温度范围为-10.0~725.0℃,量热精度为±0.08℃,气氛为N₂。

湿性能:采用英国DVS Intrinsic型动态水分吸附分析仪进行测试,灵敏度为0.1 μg,测试温度为25.0℃,湿度RH范围为0~80.0%,湿度准确度为±0.50%RH,气氛为N₂。

光催化性能:采用国标GB 18580—2001^[17]。

1.4 实验方案

在单因素实验基础上,以制备H-PA-LA@(Ce-La-TiO₂)光-热-湿复合材料的磁力搅拌转速、恒温回流温度、煅烧升温速度和真空恒温干燥箱真空度作为考察因素,以H-PA-LA@(Ce-La-TiO₂)光-热-湿复合材料粒度分布范围作为指标,按4因素4水平设计实验方案,同时考虑到由于均匀设计法选用的试验点均匀分散,没有整齐可比性,故任一次试验的误差对最后的试验分析结果都会产生较大影响,因此为了提高均匀试验设计结果的准确度,本试验设计选用试验次数增加一倍的均匀设计表。表1为H-PA-LA@(Ce-La-TiO₂)光-热-湿复合材料的U_s^{*}(8^s)^[18-19]实验因素及水平。

表1 H-PA-LA@(Ce-La-TiO₂)光-热-湿复合材料的U_s^{*}(8^s)实验因素与水平

Table 1 Factors and levels of U_s^{*}(8^s) experiments of H-PA-LA@(Ce-La-TiO₂) photocatalytic-heat-mositure composites

Factor	Code	Level			
		1	2	3	4
Speed of the magnetic stirring/(r·min ⁻¹)	A	800	1200	1600	2000
Temperature of constant temperature reflow/℃	B	60	70	80	90
Rate of increase in calcining/(℃·min ⁻¹)	C	1.0	1.5	2.0	2.5
Vacuum of vacuum thermostatic oven/MPa	D	0.2	0.4	0.6	0.8

Note: U_s^{*}(8^s)—U is uniform design, * is optimal uniform design table.

1.5 数据处理方法

RBF 神经网络是一种新颖有效的前馈式神经网络, 它具有最佳逼近和全局最优的性能, 同时训练方法快速易行, 不存在局部最优问题^[20]。

RBF 神经网络是包含输入层、隐含层和输出层的三层前向网络, 其中输入层由信号源结点组成; 隐含层是隐单元数视所描述问题的需要而定, 隐单元的变换函数是对中心点径向对称且衰减的非负非线性函数; 输出层是对输入模式的作用作出响应。从输入空间到隐含层空间的变换是非线性的, 而从隐含层空间到输出层空间的变换是线性的。各层神经元仅与相邻层神经元之间相互全连接, 同层内神经元之间无连接, 各层神经元之间无反馈连接, 构成具有层次结构的前馈型神经网络系统。在 RBF 神经网络中, 输入层至输出层之间的所有权值固定为 1, 隐含层 RBF 单元的中心及半径通常也预先确定, 仅隐含层至输出层之间的权值可调。RBF 神经网络的隐含层执行一种固定不变的非线性变换, 将输入空间映射到一个新的隐含层空间, 输出层在该新的空间中实现线性组合^[21]。

径向基神经网络中常用的 RBF 是高斯函数, 因此径向基神经网络的激活函数可表示为

$$R(x_p - c_i) = \exp\left(-\frac{1}{2\sigma^2} \|x_p - c_i\|^2\right) \quad (1)$$

式中: $x_p = (x_1^p, x_2^p, \dots, x_m^p)$ 为第 p 个输入样本; $p=1, 2, 3, \dots, m$, p 为样本总数; c_i 为网络隐含层结点的中心; $\|x_p - c_i\|$ 为欧式范数; σ 为高斯函数的方差。

由径向基神经网络的结构可得到网络的输出为

$$y_j = \sum_{i=1}^h \omega_{ij} \exp\left(-\frac{1}{2\sigma^2} \|x_p - c_i\|^2\right) \quad (2)$$

式中: ω_{ij} 为隐含层到输出层的连接权值; $i=1, 2, \dots, h$ 为隐含层的节点数; y_j 为与输入样本对应的网络的第 j 个输出结点的实际输出。

2 结果与讨论

2.1 均匀实验结果

依据表 1, 按 4 因素 4 水平设计 $U_8^*(8^4)$ 均匀实验方案, 在不同的实验条件下分别进行 8 次实验。制备出的 H-PA-LA@ (Ce-La-TiO₂) 光-热-湿复合材料采用德国 NANOPHOX 型激光粒度分析仪进行测试, 获得 d_{10} 、 d_{50} 和 d_{90} 的数值。

表 2 为 H-PA-LA@ (Ce-La-TiO₂) 光-热-湿复合材料的均匀设计及粒度分布。可以看出, 1[#] ~ 8[#] 的 H-PA-LA@ (Ce-La-TiO₂) 光-热-湿复合材料的 d_{50} 基本稳定在 171.83 ~ 225.47 nm 之间, 这是因为 H-PA-LA@ (Ce-La-TiO₂) 光-热-湿复合材料的 H-PA-LA 与 Ce-La-TiO₂ 空心微球的质量比均为 1 : 2, 所以试样中 Ce-La-TiO₂ 空心微球对 H-PA-LA 的包裹程度基本稳定, H-PA-LA@ (Ce-La-TiO₂) 光-热-湿复合材料的中位径 d_{50} 波动较小。进一步分析表 2 可以看出, 1[#] ~ 8[#] 的 H-PA-LA@ (Ce-La-TiO₂) 光-热-湿复合材料的粒度分布区间存在较大差异, 这是由于磁力搅拌转速、恒温回流温度、煅烧升温速度和真空恒温干燥箱真空度对制备 H-PA-LA@ (Ce-La-TiO₂) 光-热-湿复合材料过程中纳米 SiO₂ 小球分散的分散性、Ce-La-TiO₂ 空心微球的晶体结构和 H-PA-LA 的吸附程度均有显著影响, 将直接影响 H-PA-LA@ (Ce-La-TiO₂) 光-热-湿复合材料粒度分布的均匀性, 为了获得粒度分布均匀的 H-PA-LA@ (Ce-La-TiO₂) 光-热-湿复合材料, 还需要进行深入的探究。

表 2 H-PA-LA@ (Ce-La-TiO₂) 光-热-湿复合材料的均匀设计及粒度分布

NO.	Factor				Particle size distribution/nm			
	A/(r·min ⁻¹)	B/℃	C/(℃·min ⁻¹)	D/MPa	d_{90}	d_{50}	d_{10}	$d_{90} - d_{10}$
1 [#]	800	70	2.5	0.2	78.72	204.47	723.48	644.76
2 [#]	1200	90	2.5	0.2	33.81	187.82	613.33	579.52
3 [#]	1600	70	2.0	0.4	132.88	197.57	353.83	220.95
4 [#]	2000	90	2.0	0.4	76.74	177.26	429.88	353.14
5 [#]	800	60	1.5	0.6	136.45	213.41	446.69	310.24
6 [#]	1200	80	1.5	0.6	71.96	192.39	545.05	473.09
7 [#]	1600	60	1.0	0.8	158.44	225.47	432.57	274.13
8 [#]	2000	80	1.0	0.8	15.93	171.83	414.70	398.77

Notes: d_{10} —When the cumulative 10% volume fraction of particle size; d_{50} —When the cumulative 50% volume fraction of particle size; d_{90} —When the cumulative 90% volume fraction of particle size.

2.2 RBF 神经网络模型

2.2.1 RBF 神经网络的训练

依据 H-PA-LA@ (Ce-La-TiO₂) 光-热-湿复合材料的均匀设计及粒度分布,以 H-PA-LA@ (Ce-La-TiO₂) 光-热-湿复合材料制备工艺中的磁力搅拌转速、恒温回流温度、煅烧升温速度和真空恒温干燥箱真空度,以及 H-PA-LA@ (Ce-La-TiO₂) 光-热-湿复合材料的粒度分布区间作为建模对象,引入 RBF 粒度分布预测模型。由于 RBF 神经网络的训练及测试过程中,扩展系数对精度的影响很大^[22-23]。因此,取不同的扩展系数值计算 RBF 神经网络的预报精度,以确定所建 RBF 粒度分布预测模型的最佳扩展系数,不同扩展系数对应的 RBF 神经网络逼近误差。

表 3 为不同扩展系数的 RBF 神经网络逼近误差。可以看出,扩展系数为 0.45~0.55 时,RBF 网络的逼近效果最好,因此,可将扩展系数的最佳值设定为 0.45~0.55,对 H-PA-LA@ (Ce-La-TiO₂) 光-热-湿复合材料的粒度分布最均匀进行预测。

2.2.2 RBF 神经网络的预测与优选

为获得粒度分布最均匀 H-PA-LA@ (Ce-La-TiO₂) 光-热-湿复合材料的制备工艺参数,利用逐项密集扫描技术对 RBF 网络模型各因素,即磁力搅拌转速、恒温回流温度、煅烧升温速度和真空恒

温干燥箱真空度进行依次取值,并自动剔除不符合要求的数据,以符合要求的数据作为 RBF 神经网络的训练样本直接输入 RBF 粒度分布预测模型进行预测,可得到预测样本,即 H-PA-LA@ (Ce-La-TiO₂) 光-热-湿复合材料的粒度分布。从预测样本中选取粒度分布最均匀对应的参数即为粒度分布最均匀 H-PA-LA@ (Ce-La-TiO₂) 光-热-湿复合材料的制备工艺参数。

表 4 为粒度分布最均匀 H-PA-LA@ (Ce-La-TiO₂) 光-热-湿复合材料的制备参数、预测值及实测值,可以看出,利用 RBF 粒度分布预测模型,获得粒度分布最均匀 H-PA-LA@ (Ce-La-TiO₂) 光-热-湿复合材料的制备工艺参数:磁力搅拌转速为 1 762 r/min、恒温回流温度为 66.9℃、煅烧升温速度为 2.43℃/min、真空恒温干燥箱真空度为 0.58 MPa。

2.3 优选结果的性能测试及表征

依据 1.2 节和 1.3 节进行粒度分布最均匀 H-PA-LA@ (Ce-La-TiO₂) 光-热-湿复合材料的制备,并进行表征。

图 1 为粒度分布最均匀 H-PA-LA@ (Ce-La-TiO₂) 光-热-湿复合材料的 SEM 图像。可以看出,粒度分布最均匀 H-PA-LA@ (Ce-La-TiO₂) 光-热-湿复合材料的外形呈现良好的球体,其表面光滑且无明显缺陷,分散性良好。

表 3 不同扩展系数的径向基函数(RBF)神经网络逼近误差

Table 3 Approximation error of radial basis function(RBF) neural network corresponding to different spreading coefficients											
No.	Measured value of $d_{90}-d_{10}/\text{nm}$	0.35		0.45		0.55		0.65		0.75	
		Predictive value of $d_{90}-d_{10}/\text{nm}$	Relative error/%	Predictive value of $d_{90}-d_{10}/\text{nm}$	Relative error/%	Predictive value of $d_{90}-d_{10}/\text{nm}$	Relative error/%	Predictive value of $d_{90}-d_{10}/\text{nm}$	Relative error/%	Predictive value of $d_{90}-d_{10}/\text{nm}$	Relative error/%
1 [#]	644.76	603.04	6.47	630.25	2.25	656.56	−1.83	670.29	−3.96	706.72	−9.61
2 [#]	579.52	624.03	−7.68	590.94	−1.97	567.41	2.09	547.24	5.57	629.88	−8.69
3 [#]	220.95	202.48	8.36	215.78	2.34	215.93	2.27	231.64	−4.84	198.81	10.02
4 [#]	353.14	328.70	6.92	347.56	1.58	360.27	−2.02	334.11	5.39	382.66	−8.36
5 [#]	310.24	339.51	−9.43	316.23	−1.93	304.93	1.71	294.88	4.95	340.74	−9.83
6 [#]	473.09	432.26	8.63	481.09	−1.69	482.46	−1.98	495.42	−4.72	509.75	−7.75
7 [#]	274.13	294.55	−7.45	268.59	2.02	280.57	−2.35	258.56	5.68	248.61	9.31
8 [#]	398.77	363.52	8.84	390.04	2.19	392.23	1.64	375.60	5.81	365.11	8.44

表 4 粒度分布最均匀 H-PA-LA@ (Ce-La-TiO₂) 光-热-湿复合材料的制备工艺参数、预测值及实测值

Table 4 Preparation parameters, predictive value and measured value of H-PA-LA@ (Ce-La-TiO ₂) photocatalytic-heat-mositure composites with optimal uniform particle size distribution						
Factor				$d_{90}-d_{10}/\text{nm}$		Relative error/%
$A/(\text{r}\cdot\text{min}^{-1})$	$B/^\circ\text{C}$	$C/(\text{r}\cdot\text{min}^{-1})$	D/MPa	Predictive value	Measured value	
1 762	66.9	2.43	0.58	187.20	180.50	-3.58

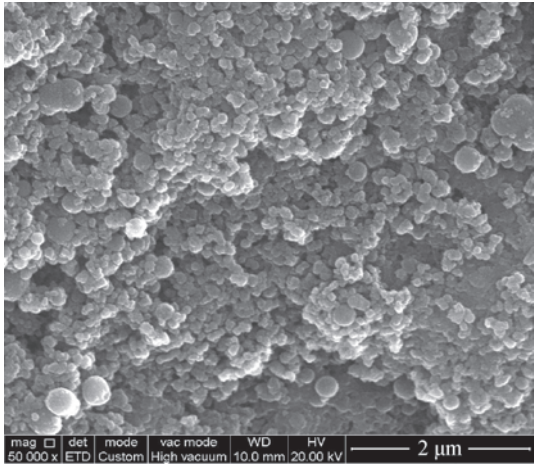


图 1 粒度分布最均匀 H-PA-LA@（Ce-La-TiO₂）光-热-湿复合材料的 SEM 图像

Fig.1 SEM image of H-PA-LA@（Ce-La-TiO₂） photocatalytic-heat-mositure composites with optimal uniform particle size distribution

图 2 为粒度分布最均匀 H-PA-LA@（Ce-La-TiO₂）光-热-湿复合材料的 LPSA 曲线。可以看出，粒度分布最均匀 H-PA-LA@（Ce-La-TiO₂）光-热-湿复合材料的 d_{10} 为 121.21 nm， d_{50} 为 190.02 nm， d_{90} 为 301.71 nm，其 $d_{90}-d_{10}$ 实测值为 180.50 nm，相比于 $d_{90}-d_{10}$ 预测值为 187.20 nm，相对误差仅为 3.58%。一方面说明当磁力搅拌转速为 1 762 r/min、恒温回流温度为 66.9℃、煅烧升温速度为 2.43℃/min 和真空恒温干燥箱真空度为 0.58 MPa 时，所制备的 H-PA-LA@（Ce-La-TiO₂）光-热-湿复合材料具有优良的均匀粒度分布；另一方面说明所建 RBF 粒度

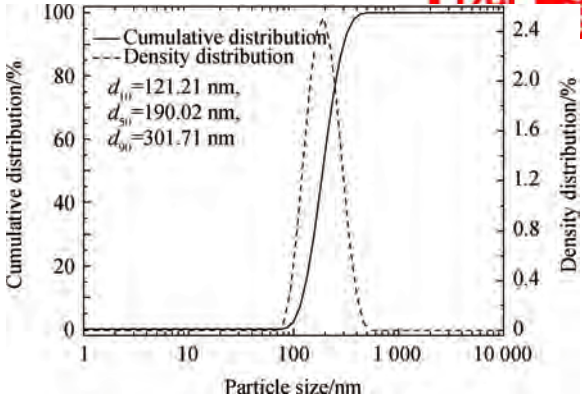


图 2 粒度分布最均匀 H-PA-LA@（Ce-La-TiO₂）光-热-湿复合材料的 LPSA 曲线

Fig.2 LPSA curves of H-PA-LA@（Ce-La-TiO₂） photocatalytic-heat-mositure composites with optimal uniform particle size distribution

分布预测模型具有极高的吻合性，可以用来预测与优选 H-PA-LA@（Ce-La-TiO₂）光-热-湿复合材料的粒度分布。

表 5 为粒度分布最均匀 H-PA-LA@（Ce-La-TiO₂）光-热-湿复合材料的性能。可以看出，粒度分布最均匀 H-PA-LA@（Ce-La-TiO₂）光-热-湿复合材料在相对湿度为 35%~85% 的平衡含湿量为 0.0369~0.1702 g/g，相变温度为 24.21~29.48℃，相变焓为 31.24~33.07 J/g，经过 5 h 对甲醛的降解效率为 56.92%，同时对比文献[13]和文献[24]，说明粒度分布最均匀 H-PA-LA@（Ce-La-TiO₂）光-热-湿复合材料具有良好的光-热-湿综合性能。

表 5 粒度分布最均匀 H-PA-LA@（Ce-La-TiO₂）光-热-湿复合材料的性能

Table 5 Performance of H-PA-LA@（Ce-La-TiO₂） photocatalytic-heat-mositure composites with optimal uniform particle size distribution

Humidity storage and humidity controlling property		Phase change and temperature controlling property		Photocatalytic property under visible light
Relative humidity/%	Equilibrium moisture content/(g·g ⁻¹)	Phase transition temperature/℃	Phase change enthalpy/(J·g ⁻¹)	Formaldehyde degradation efficiency after 5 h/%
35—85	0.0369—0.1702	24.21—29.48	31.24—33.07	56.92

3 结 论

(1) 在径向基函数（Radial Basis Function, RBF）神经网络的训练及测试过程中，当扩展系数为 0.45~0.55 时，所建 RBF 粒度分布预测模型具有最佳的逼近效果。

(2) 粒度分布最均匀的棕榈醇（Hexadecanol, H）-棕榈酸（Palmitic Acid, PA）-月桂酸（Lauric

Acid, LA）@（Ce-La-TiO₂）光-热-湿复合材料的制备工艺参数为：磁力搅拌转速为 1 762 r/min、恒温回流温度为 66.9℃、煅烧升温速度为 2.43℃/min 和真空恒温干燥箱真空度为 0.58 MPa。

(3) 粒度分布最均匀的 H-PA-LA@（Ce-La-TiO₂）光-热-湿复合材料的中位径 d_{10} 为 121.21 nm，粒径分布区间的实测值为 180.50 nm，相比于粒径

分布区间的预测值为 187.20 nm, 相对误差为 3.58%。

(4) 粒度分布最均匀的 H-PA-LA@ (Ce-La-TiO₂) 光-热-湿复合材料具有良好的光-热-湿综合性能, 即在相对湿度为 35%~85% 的平衡含湿量为 0.0369~0.1702 g/g, 相变温度为 24.21~29.4℃, 相变焓为 31.24~33.07 J/g, 经过 5 h 对甲醛的降解效率为 56.92%。

参考文献:

- [1] RAO Z H, WANG S F, ZHANG Z G. Energy saving latent heat storage and environmental friendly humidity-controlled materials for indoor climate[J]. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 2012, 16(5): 3136-3145.
- [2] HUYNH C K. Building energy saving techniques and indoor air quality: A dilemma[J]. *International Journal of Ventilation*, 2010, 9(1): 93-98.
- [3] BAKER J. New technology and possible advances in energy storage[J]. *Energy Policy*, 2008, 36(12): 4368-4373.
- [4] PACHECO R, ORDÓÑEZ J, MARTÍNEZ G. Energy efficient design of building: A review[J]. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 2012, 16(6): 3559-3573.
- [5] YU C L, FAN C F, YU J M, et al. Preparation of bismuth oxyiodides and oxides and their photooxidation characteristic under visible/UV light irradiation[J]. *Materials Research Bulletin*, 2011, 46(1): 140-146.
- [6] LI P, DENG S H, LI Y B, et al. First-principles study on neutral nitrogen impurities in zinc oxide[J]. *Chinese Journal of Chemical Physics*, 2012, 25(1): 48-52.
- [7] KUZNIK F, VIRGONE J, JOHANNES S. In-situ study of thermal comfort enhance mention a renovated building equipped with phase change material wallboard[J]. *Renewable Energy*, 2011, 36(5): 1458-1462.
- [8] YANG H, PENG Z, ZHOU Y, et al. Preparation and performances of a novel intelligent humidity control composite material[J]. *Energy and Buildings*, 2011, 43(2-3): 386-392.
- [9] 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): 310-313.
HUANG Z S, YU H, ZHANG M L. Humidity-control materials and their humidity absorption and desorption rate variation[J]. *Journal of Tongji University (Natural Science)*, 2014, 42(2): 310-313 (in Chinese).
- [10] LIU W X, JIANG P J, SHAO W H, et al. A novel approach for the synthesis of visible-light-active nanocrystalline N-doped TiO₂ photocatalytic hydrosol[J]. *Solid State Sciences*, 2014, 33(24): 45-48.
- [11] ROALES J, PEDROSA J, CANO M, et al. Anchoring effect on (tetra) carboxyphenyl porphyrin/TiO₂ composite films for VOC optical detection[J]. *RSC Advances*, 2014, 4(4): 1974-1981.
- [12] 张浩, 曹现雷, 刘秀玉, 等. 基于 RBF 网络优化制备粒度均匀分布的 Cu-Ce/TiO₂ [J]. *过程工程学报*, 2016, 16(6): 1064-1068.
ZHANG H, CAO X L, LIU X Y, et al. Optimizing preparation of Cu-Ce/TiO₂ with uniform particle size distribution based on RBF neural network[J]. *The Chinese Journal of Process Engineering*, 2016, 16(6): 1064-1068 (in Chinese).
- [13] 尚建丽, 宗志芳. 基于湿效应 Ce-La/TiO₂ 空心微球制备及光-湿性能[J]. *浙江大学学报(工学版)*, 2017, 51(2): 304-311.
SHANG J L, ZONG Z F. Preparation of Ce-La/TiO₂ hollow microspheres and its photocatalysis and humidity control performance based on humidity absorption and desorption[J]. *Journal of Zhejiang University (Engineering Science)*, 2017, 51(2): 304-311 (in Chinese).
- [14] 张浩, 黄凯, 黄新杰. Ce-TiO₂ 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-TiO₂ photocatalyst coating on formaldehyde solution and its prediction model[J]. *Chinese Rare Earths*, 2014, 35(4): 18-24 (in Chinese).
- [15] 张浩, 刘守城, 胡义, 等. 基于正交设计与 BP 神经网络优化制备 Cu-Ce/TiO₂ 的预测模型[J]. *稀土*, 2015, 36(2): 72-77.
ZHANG H, LIU S C, HU Y, et al. Prediction model for optimizing preparation of Cu-Ce/TiO₂ based on orthogonal design and back-propagation neural network[J]. *Chinese Rare Earths*, 2015, 36(2): 72-77 (in Chinese).
- [16] 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): 672-675.
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): 672-675 (in Chinese).
- [17] 中华人民共和国国家质量监督检验检疫总局. 室内装饰装修材料人造板及其制品中甲醛释放限量: GB 18580—2001[S]. 北京: 中国标准出版社, 2001.
General Administration of Quality Supervision, Inspection and Quarantine of the People's Republic of China. Indoor decorating and refurbishing materials: Limit of formaldehyde emission of wood-based panels and finishing products: GB 18580—2001[S]. Beijing: China Standards Press, 2001 (in Chinese).

[18] AMJADY N, KEYNIA F. A new neural network approach to short term load forecasting of electrical power systems[J]. Energies, 2011, 4(3): 488-503.

[19] NAWI N M, KHAN A, REHMAN M Z. A new levenberg marquardt based back propagation algorithm trained with cuckoo search[J]. Procedia Technology, 2013, 11: 18-23.

[20] 贾明兴, 赵春晖, 王福利, 等. 基于 RBF 神经网络的非线性主元分析方法[J]. 仪器仪表学报, 2008, 29(3): 453-457.
JIA M X, ZHAO C H, WANG F L, et al. Nonlinear principal component analysis based on RBF neural network and principal curve[J]. Chinese Journal of Scientific Instrument, 2008, 29(3): 453-457 (in Chinese).

[21] 杨铎. 基于 Gauss-Newton 法的空间管形拟合算法的研究[J]. 大连大学学报, 2014, 35(3): 19-23.
YANG D. Space tube-shaped fitting slgorithm based on spatial Gauss-Newton method[J]. Journal of Dalian University, 2014, 35(3): 19-23 (in Chinese).

[22] 韩敏, 王亚楠. 求解非线性回归问题的 Newton 算法[J]. 计算机学报, 2010, 33(5): 841-846.
HAN M, WANG Y N. A newton algorithm for nonlinear regression[J]. Chinese Journal of Computers, 2010, 33(5): 841-846 (in Chinese).

[23] 王岩, 隋思涟. 试验设计与 MATLAB 数据分析[M]. 北京: 清华大学出版社, 2012.
WAGN Y, SUI S L. Experimental design and MATLAB data analysis[M]. Beijing: Tsinghua University Press, 2012 (in Chinese).

[24] 张浩, 黄新杰, 刘秀玉. 十六醇-十六酸-十二酸/SiO₂ 三元相变体系复合材料的热湿性能[J]. 复合材料学报, 2016, 33(12): 2869-2876.
ZHANG H, HUANG X J, LIU X Y. Heat-moisture performance of hexadecanol-palmitic acid-lauric acid/SiO₂ ternary phase change system composites[J]. Acta Materiae Compositae Sinica, 2016, 33(12): 2869-2876 (in Chinese).

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



油酸修饰 Cu₂O 微晶/石蜡相变驱动复合材料的制备及性能

徐斌¹, 周静¹, 张彩霞¹, 王博诣¹, 鲁聪达^{*2}

(1. 浙江工业大学 材料科学与工程学院, 杭州 310014; 2. 浙江工业大学 机械工程学院, 杭州 310014)

摘要: 以油酸(OA)为分散稳定剂, 在石蜡(PW)中热分解甲酸铜-辛胺配合物前驱体, 制备了 OA 修饰 Cu₂O 微晶/PW(Cu₂O-OA/PW)复合材料。通过 XRD、SEM、TEM、FTIR 和 DSC 对复合材料的物相、微观形貌、化学状态及相变行为进行了表征, 并对其热敏性、热膨胀性和热稳定性及影响因素进行了分析研究。结果表明: 通过改变 OA 浓度和前驱体浓度能够获得十二面体和立方体 Cu₂O 微晶。OA 分子化学吸附在 Cu₂O 微晶表面。与纯 PW 相比, Cu₂O-OA/PW 复合材料的相变温度基本不变, 但其相变潜热明显降低。Cu₂O-OA/PW 复合材料的热敏性随前驱体浓度的增加而提高, 但其热膨胀性有所下降。经过多次加热后, Cu₂O-OA/PW 复合材料未出现分层现象, 体现了其优异的热稳定性。

关键词: 复合材料; Cu₂O 微晶; 石蜡(PW); 相变驱动; 热性能

中图分类号: TB333 **文献标志码:** A **文章编号:** 1000-3851(2018)05-1244-09

Preparation and properties of oleic acid decorated Cu₂O microcrystals/paraffin wax composites for phase change actuation

XU Bin¹, ZHOU Jing¹, ZHANG Caixia¹, WANG Boyi¹, LU Congda^{*2}

(1. College of Materials Science and Engineering, Zhejiang University of Technology, Hangzhou 310014, China;
2. College of Mechanical Engineering, Zhejiang University of Technology, Hangzhou 310014, China)

Abstract: Oleic acid (OA) decorated Cu₂O microcrystals/paraffin wax (Cu₂O-OA/PW) composites were synthesized by thermal decomposition of Cu(CH₃)₂ formate-octylamine complexes in the PW using OA as a dispersing agent. The phase structure, morphology, chemical state and phase transition behavior were investigated by means of XRD, SEM, TEM, FTIR and DSC. The thermal sensitivity, thermal expansion and thermal stability of composites were also investigated. The results show that rhombic dodecahedron and cubic Cu₂O microcrystals are synthesized by changing OA concentration and precursor concentration. OA molecules are adsorbed on Cu₂O microcrystals by chemisorption way. The latent heats of Cu₂O-OA/PW composites shift to lower values compared to those of pure PW; however, the melting and freezing temperatures are kept almost the same as pure PW. With the increase of precursor concentration, the thermosensitivity of Cu₂O-OA/PW composites increases significantly, but the volume expansibility of composites decreases. There is no sediment in Cu₂O-OA/PW composites after being heated for many times, reflecting its excellent thermal stability.

Keywords: composites; Cu₂O microcrystals; paraffin wax(PW); phase-change actuation; thermal performance

微机电系统(MEMS)是未来机械发展的必然趋势, 微驱动器作为 MEMS 的关键器件, 对 MEMS 的发展具有十分重要的意义。以石蜡(PW)为热膨胀材料的微驱动器具有驱动力和驱动位移大、易成型、价格低廉和环保等优势, 可用于微流体系统中驱动微型泵和阀, 对此一些学者进行了大

收稿日期: 2017-04-27; 录用日期: 2017-06-05; 网络出版时间: 2017-06-19 14:20
网络出版地址: <https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20170619.001>
基金项目: 国家自然科学基金(51775510); 浙江省公益技术应用研究项目(LGG18E060002); 义乌市科技重点研发计划项目(2017-Z-09)
通讯作者: 鲁聪达, 博士, 教授, 研究方向为纳米复合材料 E-mail: lcd@zjut.edu.cn
引用格式: 徐斌, 周静, 张彩霞, 等. 油酸修饰 Cu₂O 微晶/石蜡相变驱动复合材料的制备及性能[J]. 复合材料学报, 2018, 35(5): 1244-1252.
XU Bin, ZHOU Jing, ZHANG Caixia, et al. Preparation and properties of oleic acid decorated Cu₂O microcrystals/paraffin wax composites for phase-change actuation[J]. Acta Materiae Compositae Sinica, 2018, 35(5): 1244-1252 (in Chinese).

量研究^[1-3]。但是 PW 的导热系数很低, 其较长的热响应时间降低了传热效率, 限制了 PW 微驱动器的进一步发展。

金属氧化物颗粒较纯 PW 具有较高的导热系数, 因此一些学者尝试在 PW 中添加金属氧化物纳米颗粒来提高其导热系数。例如, Wang 等^[4]将 γ -Al₂O₃ 纳米粒子添加到 PW 中形成纳米 γ -Al₂O₃/PW 复合材料, 发现复合材料的导热系数明显提高, 但经历相变实验后, 纳米粒子会从基体中沉降出来, 出现分层现象。Moghadassi 等^[5]研究了纳米 CuO 对 PW 导热系数的影响, 结果发现, 纳米颗粒浓度越高, 颗粒尺寸越小, 改善效果越明显。Arasu 等^[6]采用数值模拟方法, 研究了纳米 Al₂O₃ 和纳米 CuO 的体积分数对 PW 熔化和凝固速率的影响。研究发现, 添加低体积分数的纳米颗粒能明显提高 PW 的传热速率。和纳米 CuO 相比, 纳米 Al₂O₃ 更有助于提高 PW 的热性能。但是, 将 Cu₂O 颗粒添加到 PW 中, 形成复合材料来提高导热系数还未见公开报道, 这主要是由于 Cu₂O 并不稳定, 在空气中能被进一步氧化为 CuO^[7]。在众多分散稳定剂中, 油酸(OA)由于其自身特殊的结构和性质, 能有效防止纳米粒子的团聚, 而常被应用于制备单分散性的金属和氧化物纳米粒子。例如, Le 等^[8]和 Shi 等^[9]分别以 OA 及 OA、烷基胺为表面活性剂, 合成了粒径为 9~10 nm 的单分散的纳米 Ag 和粒径为 5.4~22.1 nm 的油溶性 Ag 纳米晶。Wen 等^[10]合成了平均粒径为 30 nm 的 OA 包覆的纳米 Cu。Wang 等^[11]合成了由 OA 和聚乙二醇单十二烷基醚共同包覆的粒径为 2 nm 的能稳定分散于有机溶剂的 Cu₂O 纳米粒子。

本文采用 OA 为分散稳定剂, 以 Cu(HCOO)₂-辛胺配合物为前驱体在 PW 中热分解制备 OA 修饰 Cu₂O 微晶及 Cu₂O 微晶/石蜡(Cu₂O-OA/PW)复合材料。研究了不同反应条件对 Cu₂O 微晶微观形貌的影响, 并对 Cu₂O-OA/PW 复合材料的热性能及影响因素进行了分析讨论。

1 实验材料及方法

1.1 原材料

四水合甲酸铜(Cu(HCOO)₂·4H₂O): 分析纯, 光华化学厂有限公司; 辛胺: 分析纯, 阿拉丁试剂; 油酸(OA): 分析纯, 杭州双林化工试剂厂; 正己烷: 分析纯, 永华精细化学品公司; 高效切片石蜡

(PW): 熔点60~62℃, 上海华灵康复器械厂。

1.2 甲酸铜-辛胺配合物的制备

将 Cu(HCOO)₂·4H₂O 与辛胺以摩尔比 1:2 混合, 在 35℃ 搅拌 1 h, 使两者充分反应, 形成 Cu(HCOO)₂-辛胺配合物。

1.3 Cu₂O-OA/PW 复合材料的制备

将一定量 OA 添加到 Cu(HCOO)₂-辛胺配合物前驱体/PW 混合物中, 其中 Cu(HCOO)₂-辛胺配合物前驱体浓度为 0.01 mol 或 0.05 mol, PW 质量为 6 g, 在 70℃ 加热搅拌 1 h 后, 注入到已装有 6 g 熔化液态 PW 的 50 mL 三口蒸馏烧瓶中, 进行油浴加热。在 N₂ 保护下, 前驱体开始热分解, 反应物颜色由淡蓝色逐渐转变为棕褐色, 反应一定时间后, 停止加热, 即为所得产物。Cu₂O-OA/PW 含量及其编号见表 1。

表 1 Cu₂O-OA/PW 复合材料试样编号
Table 1 Sample identifier of Cu₂O-OA/PW composites

Sample	Reaction temperature/℃	Amount of substance/mol	
		OA	Precursor
0.01Cu ₂ O-OA/PW	110	0.02	0.01
0.05Cu ₂ O-OA/PW	150	0.02	0.05

Notes: OA—Oleic acid; PW—Paraffin wax.

1.4 样品的性能及表征

用 XRD(X'PERT PRO, 荷兰 Panalytical 公司)进行热分解产物的物相分析。取少量热分解产物装入 5 mL 离心管中, 加入正己烷溶解, 反复离心、洗涤 3~5 次, 经超声分散后, 取适量悬浮液分别滴于铜网或铝箔上, 置于红外灯下干燥 1 min 后, 用 TEM(Tecnai G2 F30 荷兰 FEI 公司)和 SEM(VEGA 3 LMU 捷克 Tescan 公司)观察 Cu₂O 微晶的微观形貌和结构。用 DSC(STARe System, 瑞士 Mettler Toledo 公司)测定复合材料的相变温度和潜热。用导热系数仪(TC3000, 中国 Xiotech 公司)测量复合材料的导热系数。采用热压成型工艺, 把复合材料装入活塞式微驱动器原型至 1.5 mL 处, 用自制恒温水浴加热性能测试装置^[12]测量复合材料的热敏性、热膨胀性和热稳定性。将一定温度下复合材料从初始温度开始加热至固-液相变基本结束所需的时间定义为升温时的热敏性。进行时间-温度测试时, 数据采集时间间隔为 1 s, 恒温水浴锅温度波动为 ±0.01℃, T 型热电偶测量精度为 ±0.1℃。将复合材料在某一特定温度下水浴加热一段时间(理论上为无限长)至复合材料整体

温度与水温保持一致时的伸长量，即最大伸长量，定义为热膨胀性，用体膨胀率表示。圆柱形复合材料的体膨胀率为

$$R = \frac{V - V_0}{V_0} \times 100\% = \frac{LS - L_0S}{L_0S} \times 100\% \\ = \frac{\Delta L}{L_0} \times 100\%$$

式中： V 为复合材料膨胀后的体积； V_0 为复合材料初始体积； L 为复合材料膨胀后的长度； L_0 为复合材料初始长度； S 为微驱动器原型截面积。进行温度-体膨胀率测试时，数据采集温度间隔为 2°C ，位移传感器测量精度为 $\pm 0.2\% \text{ F.S.}$ (满量程)。将复合材料初次加热和第十次加热的熔化时间变化定义为热稳定性。

2 结果与讨论

2.1 Cu_2O -OA/PW 的物相

图 1 为 $\text{Cu}(\text{HCOO})_2$ -辛胺配合物前驱体热分解反应所得产物的 XRD 图谱。由谱线 a 可以看出，产物衍射峰的 2θ 角位置 21.48° 、 23.85° 、 29.74° 和 40.45° 分别对应 PW 的 (110)、(200)、(210) 和 (310) 晶面 (JCPDF 0401995)。衍射峰的 2θ 角位置 36.49° 、 42.39° 、 61.43° 和 73.56° 分别对应 Cu_2O 的 (111)、(200)、(220) 和 (311) 晶面 (JCPDF 0770199)，其衍射峰非常尖锐，说明结晶度良好，在 2θ 为 43.37° 和 50.40° 处的衍射峰则对应 Cu 的 (111) 和 (200) 晶面 (JCPDF 040836)，与 Cu_2O 尖锐的衍射峰相比，Cu 的衍射峰强度较低，峰形明显宽化，说明其含量少且晶粒较小。这是由于当 $\text{Cu}(\text{HCOO})_2$ 受热时，少量 $\text{Cu}(\text{HCOO})_2$ 首先热分

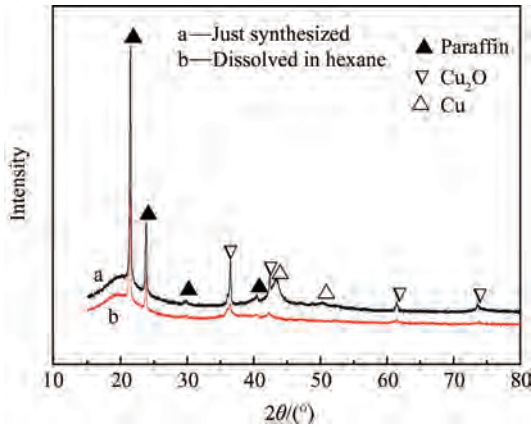


图 1 $\text{Cu}(\text{HCOO})_2$ -辛胺配合物前驱体热分解反应所得产物的 XRD 图谱

Fig. 1 XRD pattern of the resulting product by thermal decomposition of $\text{Cu}(\text{II})$ formate-octylamine complexes

解生成零价 Cu 原子，Cu 原子吸附在 $\text{Cu}(\text{HCOO})_2$ 中，并进一步与其反应，生成 $\text{Cu}(\text{HCOO})$ ， $\text{Cu}(\text{HCOO})$ 是一种不稳定的中间态，能进一步热分解生成 $\text{Cu}^{[13]}$ ，而这种热分解反应在碱性条件下更有利于进行。当加热 OA 后，改变了反应环境的 pH 值，因此抑制了 $\text{Cu}(\text{HCOO})$ 的分解，使其热分解后得到 Cu_2O 。而少量单质 Cu 则来自于 $\text{Cu}(\text{HCOO})_2$ 初始热分解生成的零价 Cu 原子的形核和长大所形成的 Cu 粒。取部分产物放入正己烷中，发现其易溶于正己烷，形成黑色稳定的悬浮液，1 min 后，悬浮液颜色开始变浅，3 min 后颜色变绿。将绿色悬浮液中的正己烷蒸发后，进行 XRD 检测，发现 Cu 的衍射峰完全消失，说明产物中的少量单质 Cu 已被氧化为 Cu_2O (如图 1 中谱线 b 所示)。这是由于包覆在 Cu 粒表面的 PW 在正己烷中溶解后，失去 PW 包覆的 Cu 粒，由于其较高的表面活性，在弱酸环境中极易被氧化所致。Yin 等^[14] 和 Sun 等^[15] 均发现了类似的现象。

2.2 反应条件对 Cu_2O 微晶形貌的影响

2.2.1 OA 浓度影响

图 2 为前驱体浓度为 0.01 mol、不同 OA 浓度 110°C 反应 2 h 制备的 Cu_2O 颗粒的形貌。由图 2(a) 可见，OA 浓度为 0.005 mol 时， Cu_2O 颗粒以类菱形十二面体为主，平均棱长为 215 nm。由图 2(c) 可见，这些类菱形十二面体近似六边形，棱角处以小圆弧相连。当 OA 浓度增加到 0.02 mol 时，由图 2(b) 可见， Cu_2O 颗粒全部转变为菱形十二面体，平均棱长为 $1.20 \mu\text{m}$ ，由 12 个具有光滑平面和尖锐棱角的 {110} 面所围成。通过图 2(d) 观察到菱形十二面体颗粒呈完整的六边形。图 2(e) 为该晶粒的选区电子衍射 (SAED) 图谱。可见，其衍射斑点具有良好的对称性，与中心斑点相邻的两个衍射斑点分别为 Cu_2O 的 (110) 和 (020) 晶面，衍射面的晶带轴为 $[001]$ ，表明晶粒为单晶。

2.2.2 前驱体浓度影响

图 3 为前驱体浓度为 0.05 mol、OA 浓度为 0.02 mol、 150°C 反应 2 h 制备的 Cu_2O 颗粒的形貌。可见，当前驱体浓度从 0.01 mol 增加至 0.05 mol 时，菱形十二面体 Cu_2O 颗粒全部转变为立方体，且具有均匀尺寸和明锐的棱边及棱角，由 6 个 {100} 面组成，边长约为 320 nm，粒径分布

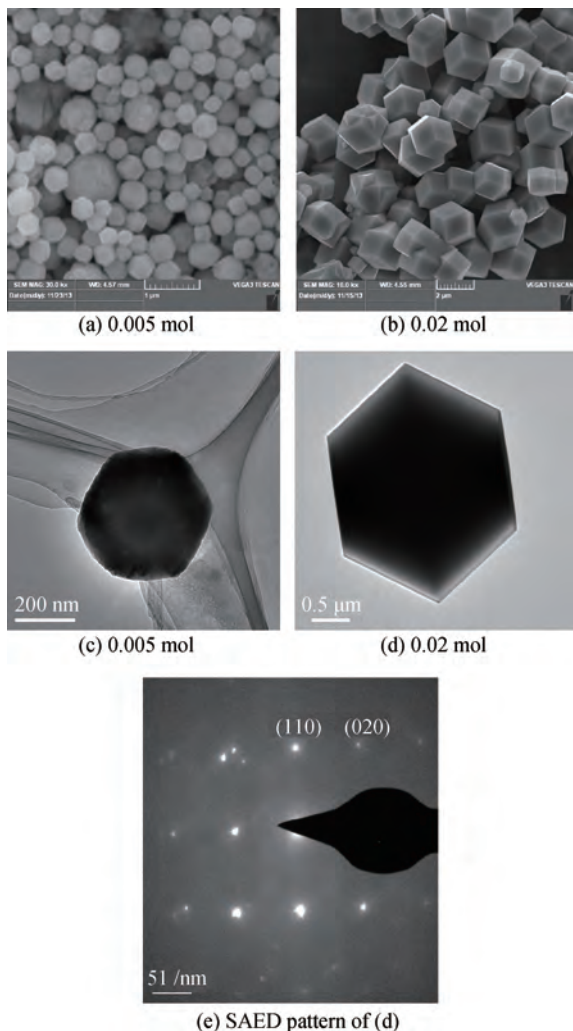


图2 不同油酸(OA)浓度制备的 Cu₂O 微晶的 SEM ((a), (b)) 和 TEM 图像及其选区电子衍射(SAED)图谱((c), (d), (e))

Fig. 2 SEM images of Cu₂O microcrystals prepared with different concentrations of oleic acid(OA)((a), (b)) and TEM images and corresponding micro selected area electron diffraction(SAED) pattern((c), (d), (e))

较集中。图 3(d)为该晶粒的 SAED 图谱。可见, 其衍射斑点具有良好的对称性, 与中心斑点相邻的两个衍射斑点分别为 Cu₂O 的(200)和(110)晶面, 衍射面的晶带轴为[001], 表明晶粒为单晶。

2.2.3 Cu₂O-OA 微晶生长机制

在晶体生长过程中, 少量无机或有机添加物加入到反应体系中, 添加物根据晶体晶面的结构特点有选择地吸附在特定的晶面, 这种择优吸附降低该面表面能, 阻碍其垂直生长, 导致形貌发生改变。OA 作为一种常见的表面活性剂, 包含一个烯键—CH=CH—和一个羧基—COOH, 其中 OA 分子

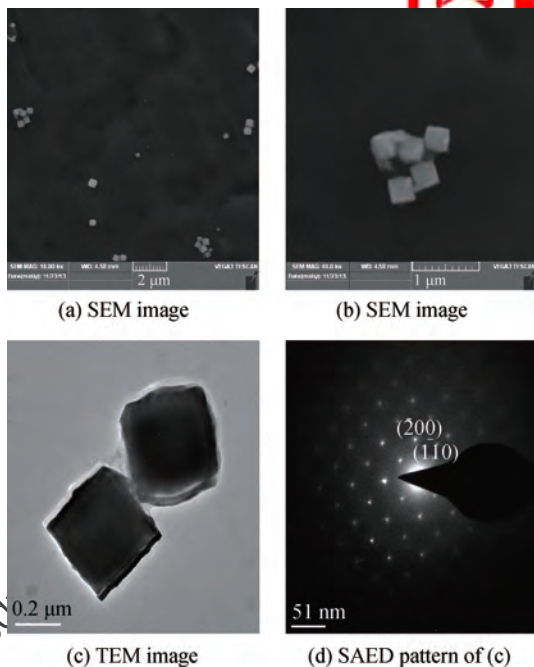


图3 立方体 Cu₂O 微晶的 SEM 和 TEM 图像及其相应的 SAED 图谱

Fig. 3 SEM images and TEM image of cubic Cu₂O microcrystals and corresponding micro SAED pattern

中的—COOH 基团不仅能以单原子配位基的形态使一个 Cu 和单个 O 原子产生结合; 也能以螯合式的配位基形态使一个 Cu 原子和两个 O 原子产生键结^[16]。当前驱体浓度为 0.01 mol、加热温度为 110℃时, 体系的 Cu₂O 单体过饱和度较低, 形核数少, 颗粒更倾向于生长, 意味着生成的 Cu₂O 颗粒的数量较少, OA 浓度相对过量。当 OA 浓度为 0.005 mol 时, {100} 面和 {111} 面开始出现饱和面覆盖, OA 开始吸附到 {110} 面, 降低了 {110} 面的表面能, 使 {110} 面的生长速度明显减小, 出现了由 {111} 面和 {110} 面组成的类菱形十二面体, 随着 OA 浓度增加到 0.02 mol, {110} 面不断增大, {111} 面逐步消失, 最后形成全部由 {110} 面组成的菱形十二面体 Cu₂O。前驱体浓度为 0.05 mol, 在 150℃反应 2 h, 得到了立方体 Cu₂O, 这是由于前驱体浓度较高, 且在较高温度下反应, 体系的 Cu₂O 单体过饱和度高, 形核数多, 意味着生成的 Cu₂O 颗粒的数量较多, 0.02 mol 的 OA 浓度对颗粒表面的吸附不会出现饱和覆盖, 而是更倾向于吸附在 {100} 面, 从而导致立方体 Cu₂O 的形成。

2.3 Cu₂O-OA/PW 的结构

图 4 为纯 OA、PW 和 Cu₂O-OA/PW 复合材

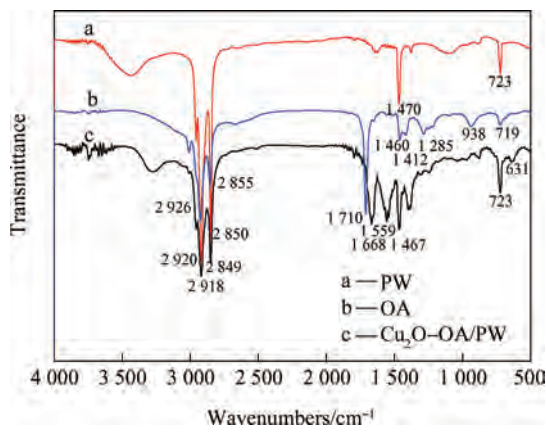


图4 纯PW、OA和Cu₂O-OA/PW复合材料的红外光谱
Fig. 4 Infrared spectroscopy of PW, OA and Cu₂O-OA/PW composites

料的红外光图谱。可见，在曲线a中，2 920 cm⁻¹和2 850 cm⁻¹处的吸收峰是由PW中的C—H键的伸缩振动引起，1 470 cm⁻¹处的吸收峰属于CH₂和CH₃的变形振动，723 cm⁻¹处的吸收峰为CH₂的摇摆振动峰。在曲线b中，2 926 cm⁻¹和2 855 cm⁻¹处的2个尖锐的吸收峰分别对应OA的CH₂非对称和对称伸缩振动峰。1 412 cm⁻¹处的吸收峰对应OA的CH₃的全式模型^[17]。在1 710 cm⁻¹处的吸收峰来自于OA的C=O振动峰，在1 285 cm⁻¹处的吸收峰显示了C—O振动峰的存在。O—H的面内弯曲振动和面外弯曲振动所引起的吸收峰则分别出现在1 460 cm⁻¹和938 cm⁻¹处。在曲线c中，CH₂的非对称和对称伸缩振动峰的位置蓝移到了2 918 cm⁻¹和2 849 cm⁻¹处，这可能是由于包覆在Cu₂O颗粒表面的OA分子运动受到限制，形成了相对紧密堆积的包覆层^[18]。在631 cm⁻¹处的吸收峰来自于Cu(I)—O振动，表明Cu₂O-OA/PW复合材料中存在Cu₂O^[19]。来自于OA的1 710 cm⁻¹处的C=O振动峰并未出现在复合材料的红外光谱中，而是在1 668 cm⁻¹和1 559 cm⁻¹处出现了两个新峰，分别对应非对称COO—和对称COO—伸缩振动峰。利用非对称COO—和对称COO—的波长位移Δ能够判断羧酸头基和金属原子间相互作用的类型。

本研究中，Δ为1 668—1 559=109 cm⁻¹，对应双齿螯合作用，表明COO—和Cu原子间是以共价键的形式相互作用的(如图5所示)。和Zhang等^[18]的研究结果相同。

以上结果表明，OA作为羧酸，化学吸附在Cu₂O微晶的表面，OA分子的疏水尾链朝外，形成了非极性壳(如图6所示)，使OA包覆的Cu₂O微晶能够稳定分散在熔化液态PW中。



图5 OA中的COO—和Cu原子双齿螯合作用示意图
Fig. 5 Chelating bidentate interaction between COO—group of OA and copper atom

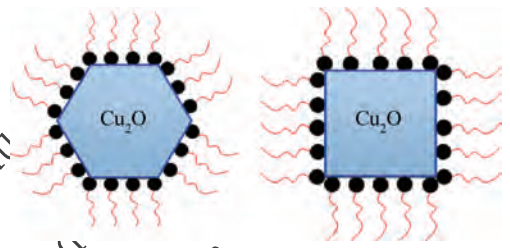


图6 OA修饰Cu₂O微晶示意图
Fig. 6 Scheme of OA decorated Cu₂O microcrystals

2.4 Cu₂O-OA/PW复合材料的相变行为

图7为纯PW和Cu₂O-OA/PW复合材料的DSC曲线，下部曲线为升温过程，上部曲线为降温过程。由DSC曲线所得纯PW和复合材料加热熔化时的外推起始温度T_{sm}、峰顶温度T_{pm}和熔化潜热ΔH_m，以及冷却凝固时的外推起始温度T_{sf}、峰顶温度T_{pf}和结晶潜热ΔH_f，结果见表2。可见，Cu₂O-OA/PW复合材料的DSC曲线形状和纯PW基本相同，升温 and 降温过程均存在两个明显的峰，其中主峰为石蜡的固-液相变峰，次峰为固-固相变峰，固-固相变的开始温度约为30℃。熔化前，PW

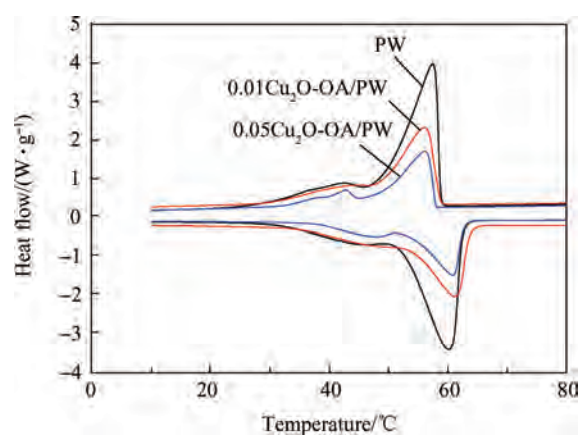


图7 纯PW和Cu₂O-OA/PW复合材料DSC曲线
Fig. 7 DSC thermograms of PW and Cu₂O-OA/PW composites

表 2 PW 和 Cu₂O-OA/PW 复合材料相变温度和相变潜热
Table 2 Phase change temperature and latent heat of PW and Cu₂O-OA/PW composites

Sample	$T_{sm}/^{\circ}\text{C}$	$T_{pm}/^{\circ}\text{C}$	$\Delta H_m(\text{J}\cdot\text{g}^{-1})$	$T_{sf}/^{\circ}\text{C}$	$T_{pf}/^{\circ}\text{C}$	$\Delta H_f(\text{J}\cdot\text{g}^{-1})$
PW	51.17	59.85	190.96	58.95	57.86	191.79
0.01Cu ₂ O-OA/PW	51.56	60.66	121.49	58.81	56.57	121.19
0.05Cu ₂ O-OA/PW	51.66	60.63	80.80	58.55	57.01	82.47

Notes: T_{sm} —Starting melting temperature; T_{pm} —Peak melting temperature; T_{sf} —Starting freezing temperature; T_{pf} —Peak freezing temperature; ΔH_m —Melting enthalpy value; ΔH_f —Freezing enthalpy value.

发生固-固相变是由于其晶体结构将变为六边形或旋转体相, 即 C 链可以围绕周围链轴自由旋转。

对于平均 C 原子数 n 为 18~36 的纯正构烷烃, 存在三种不同的方式: $18 \leq n \leq 20$ 时, 加热后直接熔化; $22 \leq n \leq 32$ 时, 熔化前, 首先发生一个固-固相变; $34 \leq n \leq 36$ 时, 则有两个这样的固相转变^[20]。实验中选用的 PW 熔点为 60~62℃, 其平均 C 原子数为 28, 因此只发生一个固-固相变。由表 2 可知, 复合材料的相变温度和纯 PW 基本相同, 这可能是由于添加 OA 后制备的 Cu₂O 颗粒较大, OA 对 Cu₂O 颗粒具有较好的分散稳定性, 削弱了 PW 分子和 Cu₂O 颗粒之间的弱吸引力, 使复合材料的相变温度保持基本不变, 这也进一步说明 OA 对 PW 分子结构没有影响。复合材料相变潜热的减少是由于其相变潜热全部来自于 PW, Cu₂O 颗粒和 OA 的添加导致了 PW 含量的减少^[21-22]。

2.5 Cu₂O-OA/PW 复合材料的热敏性

图 8 为纯 PW 和 Cu₂O-OA/PW 复合材料的温度-导热系数曲线。可见, 尽管低导热系数 OA 的添加一定程度会影响复合材料导热系数的提高, 但是和纯 PW 相比, Cu₂O-OA/PW 复合材料的导热

系数明显提高, 并随着 Cu₂O 体积分数的增加而增大。Maxwell^[23] 和 Bruggeman 等^[24] 研究发现, 对于悬浮有微米或毫米级固体粒子的固-液混合物, 其导热系数随着固体粒子体积份额的增加而增大。0.05Cu₂O-OA/PW 中所含 Cu₂O 体积分数为 2.94%, 远高于 0.01Cu₂O-OA/PW 所含 Cu₂O 体积分数 0.60%。显然, 随着 Cu₂O 含量的增加, 提高复合材料导热系数的作用就越明显。此外, 当温度低于 40℃ 和高于 60℃ 时, PW 和复合材料的导热系数随温度变化不明显, 波动幅度约为 1.5%。但是, 当温度接近熔点时, PW 和复合材料导热系数有一个迅速上升的过程。这是由于随着温度升高, PW 有序固态结构下的分子振动加剧导致其导热系数迅速上升。在达到熔点后, PW 转变为液态, 其固态有序结构变为液态无序结构, 使其导热系数又迅速下降^[25-26]。纯 PW 在 30℃ 固态和 80℃ 液态时, 导热系数分别为 0.26 W/(m·K) 和 0.22 W/(m·K)。而 0.01Cu₂O-OA/PW 在 30℃ 固态和 80℃ 液态时的导热系数分别为 0.27 W/(m·K) 和 0.23 W/(m·K), 较纯 PW 分别提高了 3.85% 和 4.55%。0.05Cu₂O-OA/PW 在 30℃ 固态和 80℃ 液态时的导热系数分别为 0.33 W/(m·K) 和 0.30 W/(m·K), 较纯 PW 分别提高了 26.92% 和 36.36%。

图 9 为纯 PW、0.01Cu₂O-OA/PW 和 0.05Cu₂O-OA/PW 加热时的时间-温度曲线。可见, 三者并未出现明显的恒温相变, 而是将熔化过程分为三个阶段, 即固相显热蓄热阶段(AB 阶段), 相变潜热蓄热阶段(BC 阶段)和液相显热蓄热阶段(CD 阶段)。在 BC 阶段, 相变开始温度和相变结束温度分别约为 50℃ 和 60℃, 这与 DSC 所得结果基本吻合。

在 AB 阶段, 0.05Cu₂O-OA/PW 的升温速度略快于 0.01Cu₂O-OA/PW 和纯 PW, 这是由于 0.05Cu₂O-OA/PW 中所含 Cu₂O 体积分数为 2.94%, 其较高的含量有利于在固态 PW 中形成有效的导热网链, 使热流沿着导通网络以较快的速度传导^[27]。

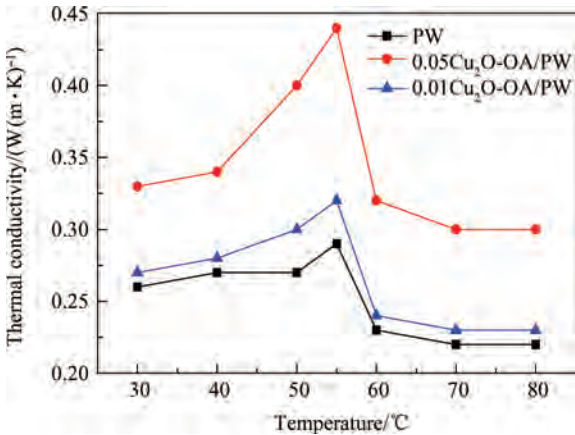


图 8 纯 PW 和 Cu₂O-OA/PW 复合材料的温度-导热系数曲线

Fig. 8 Temperature-thermal conductivity curves of PW and Cu₂O-OA/PW composites

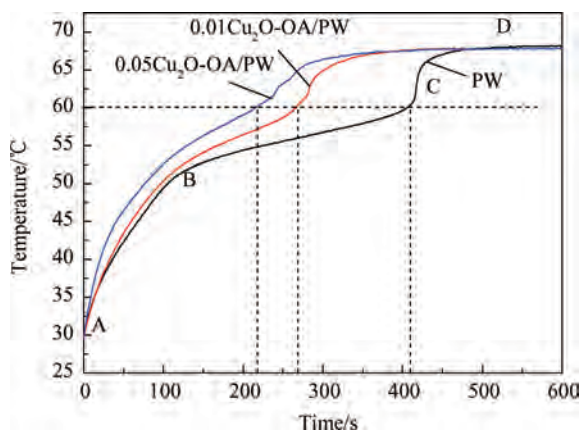


图9 纯PW和 Cu_2O -OA/PW复合材料加热时的时间-温度曲线

Fig. 9 Time-temperature curves of PW and Cu_2O -OA/PW composites

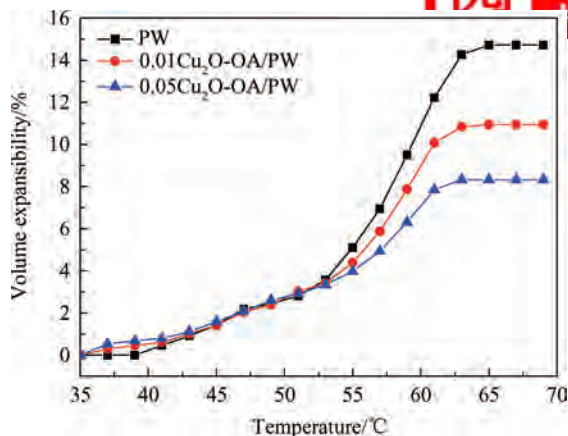


图10 纯PW和 Cu_2O -OA/PW复合材料的温度-体膨胀率曲线

Fig. 10 Time-volume expansibility curves of PW and Cu_2O -OA/PW composites

BC阶段,复合材料的升温速度明显快于纯PW,这是由于当PW由固态逐步转变为液态时, Cu_2O -OA/PW颗粒悬浮在液态PW中,并受到周围液态PW分子的轰击,开始作无规则行走和扩散,随着温度的进一步提高,其微运动强度增加,颗粒与颗粒之间和颗粒与周围液态PW间碰撞的频率加大,能量传递的频率与强度加大。同时, Cu_2O 颗粒之间的碰撞频率加大,使其更易形成粒子簇团,这些粒子簇团会进一步分形生长,形成具有枝形分叉状的聚集体,在液态PW内部起到导热网链的作用,从而有效提高了复合材料的导热系数,在宏观上表现为 Cu_2O -OA/PW复合材料的熔化时间明显减少^[28-30]。

从初始环境温度 30°C 开始加热到约 60°C 熔化为液态(AC阶段), $0.01\text{Cu}_2\text{O}$ -OA/PW和 $0.05\text{Cu}_2\text{O}$ -OA/PW熔化时间比纯PW分别减少了34.9%和47.8%,有效提高了其对环境温度的热响应速度。

2.6 Cu_2O -OA/PW复合材料的热膨胀性

图10为纯PW、 $0.01\text{Cu}_2\text{O}$ -OA/PW和 $0.05\text{Cu}_2\text{O}$ -OA/PW温度-体膨胀率曲线。可见,三者均出现了固相膨胀、固-液相变膨胀和液相膨胀三个阶段。PW固-液相变时,由于原子或分子紧密堆积的晶体结构将转变为松弛非晶态原子结构的液相,原子间距增大,导致其体膨胀率近似线性快速增加。其中,发生固-液相变膨胀的起始温度和结束温度分别约为 52°C 和 61°C 。这与DSC所得结果基本吻合。纯PW、 $0.01\text{Cu}_2\text{O}$ -OA/PW和 $0.05\text{Cu}_2\text{O}$ -OA/

PW最终体膨胀率分别14.72%、10.94%和8.33%。和纯PW相比,复合材料的最终体膨胀率有所下降,这是由于在PW熔点附近加热时,可忽略 Cu_2O 颗粒和OA的体积热膨胀,复合材料的体膨胀主要来自于PW相变产生的热膨胀,当 Cu_2O 颗粒和OA加入到PW中,体系中低热膨胀系数相体积分数增加,使复合体系的热膨胀系数降低。由于 $0.05\text{Cu}_2\text{O}$ -OA/PW所含 Cu_2O 颗粒的体积分数大于 $0.01\text{Cu}_2\text{O}$ -OA/PW,因此前者的最终体膨胀率小于后者。

2.7 Cu_2O -OA/PW复合材料的热稳定性

图11为 Cu_2O -OA/PW复合材料初次加热和第十次加热的时间-温度曲线。可见, $0.05\text{Cu}_2\text{O}$ -OA/PW和 $0.01\text{Cu}_2\text{O}$ -OA/PW的初次加热和第十次加热的时间-温度曲线基本重合,表明 Cu_2O -OA/PW复合材料具有较好的热稳定性。图12为 $0.01\text{Cu}_2\text{O}$ -OA/PW和 $0.05\text{Cu}_2\text{O}$ -OA/PW初次加热前和第10次加热后的照片。可以看出,复合材料经过十次加热后,整体仍呈现棕褐色,未出现分层现象。在对 Cu_2O -OA/PW复合材料分别进行离心分离时发现,当将转速设定为12 000 r/min时,尽管所含 Cu_2O 晶粒尺寸较大,但仍未见沉淀析出,直到将转速增加至15 000 r/min时, Cu_2O -OA/PW复合材料才出现分层现象,这表明在非极性溶剂中,OA对颗粒具有优异的分散稳定作用。OA作为分散稳定剂,其COO—和Cu原子间以共价键的形式相互作用,化学吸附在 Cu_2O 颗粒表面,OA分子的疏水尾链朝外,深入到液态PW中,被完全

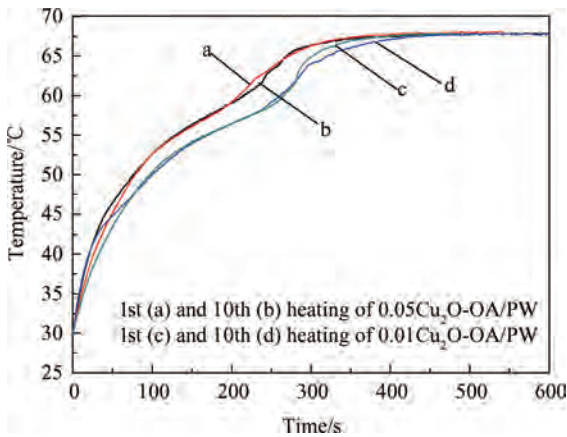


图 11 Cu₂O-OA/PW 复合材料加热时的时间-温度曲线
Fig. 11 Time-temperature curves of Cu₂O-OA/PW composites

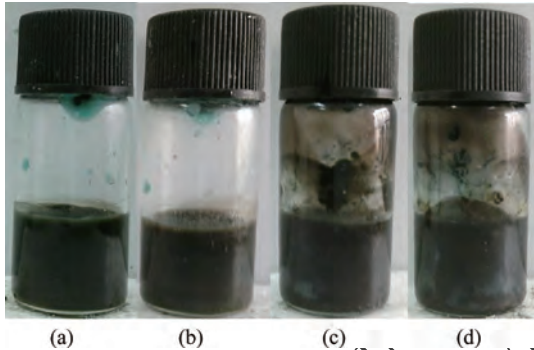


图 12 0.01Cu₂O-OA/PW 和 0.05Cu₂O-OA/PW
初次加热前((a), (b))和第 10 次加热后((c), (d))的照片
Fig. 12 Photos of 0.01Cu₂O-OA/PW and 0.05Cu₂O-OA/PW
before heating((a), (b)) and after the tenth heating run((c), (d))

溶剂化, OA 长链中的双键引起空间结构的弯曲, 产生空间壁垒, 阻碍了邻近链的集束, 提供了一个很强的排斥力, 从而改变了 Cu₂O 颗粒与液态 PW 及颗粒与颗粒之间的相互作用。因此, 尽管 Cu₂O 粒径较大, 但在各种相互作用力和势的作用下, 能够稳定分散在熔化液态 PW 中。

3 结 论

(1) 采用溶剂热分解法, 以 Cu(HCOO)₂-辛胺配合物为前驱体、石蜡(PW)为反应溶剂、油酸(OA)为分散稳定剂, 单步制备了十二面体和立方体 Cu₂O 微晶及其与 PW 形成的复合材料, PW 包覆在 Cu₂O 微晶表面能够有效避免其进一步氧化。

(2) OA 分子化学吸附在 Cu₂O 微晶表面, 有效提高了其在 PW 中的分散稳定性。与纯 PW 相比, OA 修饰 Cu₂O 微晶/PW(Cu₂O-OA/PW)复合

材料的相变温度基本不变, 但其相变潜热明显降低。复合材料的热敏性随前驱体浓度的增加而提高, 但其热膨胀性随之下降。经过多次加热后, 复合材料未出现分层现象, 体现了其优异的热稳定性。

参考文献:

[1] CARLEN E T, MASTRANGELO C H. Paraffin actuated surface micromachined valves[C]//Proceedings of the IEEE International Conference on Microelectromechanical Systems (MEMS). USA: IEEE, 2000: 381-385.

[2] LIU R L, BONANNO J. Single-use, thermally actuated paraffin valves for microfluidic applications[J]. Sensors and Actuators B, 2004, 98(2): 328-336.

[3] SYEDBERG M, NIKOLAJEFF F. On the integration of flexible circuit boards with hot embossed thermoplastic structures for actuator purposes[J]. Sensors and Actuators A, 2005, 125(2): 534-547.

[4] WANG J F, XIE H Q, LI Y, et al. PW based phase change microcomposites containing γ-Al₂O₃[J]. Journal of Thermal Analysis and Calorimetry, 2010, 102(2): 709-713.

[5] MOGHADASSI A R, MASOUD H S, HENNEKE D E. Effect of CuO nanoparticles in enhancing the thermal conductivities of monoethylene glycol and paraffin fluids[J]. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2010, 49(4): 1900-1904.

[6] ARASU A V, SASMITO A P, MUJUMDARB A S. Thermal performance enhancement of paraffin wax with Al₂O₃ and CuO nanoparticles-A numerical study[J]. Frontiers in Heat and Mass Transfer, 2012, 2(4): 043005.

[7] THOMAS K, RAYMOND K, CHADWICK J, et al. The effects of short-term changes in environmental parameters on the release of biocides from antifouling coatings: Cuprous oxide and tributyltin[J]. Applied Organometallic Chemistry, 1999, 13(6): 453-460.

[8] LE A T, TAM L T, TAM P D, et al. Synthesis of oleic acid-stabilized silver nanoparticles and analysis of their antibacterial activity[J]. Materials Science and Engineering C, 2010, 30(6): 910-916.

[9] SHI Y, SUN B, ZHOU Z, et al. Size-controlled and large-scale synthesis of organic-soluble Ag nanocrystals in water and their formation mechanism[J]. Progress in Natural Science: Materials International, 2011, 21(6): 447-454.

[10] WEN J, LI J, LIUS, et al. Preparation of copper nanoparticles in a water/oleic acid mixed solvent via two-step reduction method[J]. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 2011, 373(1-3): 29-35.

[11] WANG Y X, TANG X F, YANG Z G. A novel wet-chemical



- method of preparing highly monodispersed Cu_2O nanoparticles[J]. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 2011, 388(1-3): 38-40.
- [12] 徐斌, 楼白杨, 麻琼彤, 等. 纳米铜/石蜡相变驱动复合材料制备及热物理性能[J]. *复合材料学报*, 2013, 30(2): 124-131.
- XU B, LOU B Y, MA Q T, et al. Preparation and thermal performance of nano-copper/paraffin phase change composites for actuation[J]. *Acta Materiae Compositae Sinica*, 2013, 30(2): 124-131 (in Chinese).
- [13] GALWEY A K, JAMIESO D M, BROWN M E. Thermal decomposition of three crystalline modifications of anhydrous copper(II) formate[J]. *The Journal of Physical Chemistry*, 1974, 78(26): 2664-2670.
- [14] YIN M, WU C K, LOU Y, et al. Copper oxide nanocrystals [J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2005, 127(7): 9506-9511.
- [15] SUN X, ZHANG Y W, SI R, et al. Metal (Mn, Co, and Cu) oxide nanocrystals from simple formate precursors[J]. *Small*, 2005, 1(11): 1081-1086.
- [16] SHUKLA N, LIU C, JONES P M, et al. FTIR study of surfactant bonding to FePt nanoparticles[J]. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 2003, 266(1-2): 178-184.
- [17] WU N, FU L, SU M, et al. Interaction of fatty acid monolayers with cobalt nanoparticles[J]. *Nano Letters*, 2004, 4(2): 383-386.
- [18] ZHANG L, HE R, GU H C. Oleic acid coating on the mono-disperse magnetite nanoparticles [J]. *Applied Surface Science*, 2006, 253(5): 2611-2617.
- [19] GAO G, WU H, HE R, et al. Corrosion inhibition during synthesis of Cu_2O nanoparticles by 1, 3-diaminopropane in solution[J]. *Corrosion Science*, 2010, 52(9): 2804-2812.
- [20] SRIVASTAVA S P, HANDOO J, AGARWAL K M, et al. Phase transition studies in n-alkanes and petroleum-related waxes: A review[J]. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 1993, 54(6): 639-670.
- [21] SARI A, ALKAN C, KARAIPEKLI A, et al. Preparation, characterization and thermal properties of styrene maleic anhydride copolymer (SMA)/fatty acid composites as form stable phase change materials[J]. *Energy Conversion and Management*, 2008, 49(2): 373-380.
- [22] 詹建, 邹得球, 李乐园, 等. 高温相变石蜡-脲醛树脂微胶囊的制备及表征[J]. *复合材料学报*, 2017, 34(2): 284-290.
- ZHAN J, ZOU D Q, LI L Y, et al. Preparation and characterization of high temperature phase change paraffin microcapsules with urea-formaldehyde resin shell materials[J]. *Acta Materiae Compositae Sinica*, 2017, 34(2): 284-290 (in Chinese).
- [23] MAXWELL J C. A treatise on electricity and magnetism, Part II. 3rd ed[M]. London: Clarendon Press, 1904.
- [24] BRUGGEMAN D A G. Berechnung verschiedener physikalischer konstanten von heterogenen substanzen I: Dielektrizitätskonstanten und leitfähigkeiten der mischkörper aus isotropen substanzen[J]. *Annalen Der Physik*, 1935, 416(7): 536-664.
- [25] WANG J, XIE H, XIN Z, et al. Enhancing thermal conductivity of palmitic acid based phase change materials with carbon nanotubes as fillers[J]. *Solar Energy*, 2010, 84(2): 339-344.
- [26] WANG J, XIE H, XIN Z. Thermal properties of paraffin based composites containing multi-walled carbon nanotubes [J]. *Thermochimica Acta*, 2009, 488(1): 39-42.
- [27] AGARI Q, UEDA A, NAGAI S. Thermal conductivity of polymer composite[J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 1993, 4(9): 1625-1634.
- [28] KEBLINSKI P, PHILLPOT S R, CHOI U S, et al. Mechanisms of heat flow in suspensions of nano-sized particles (nanofluids) [J]. *International Journal of Heat Mass Transfer*, 2002, 45(4): 855-863.
- [29] 谢华清, 奚同庚, 王锦昌. 纳米流体介质导热机理初探[J]. *物理学报*, 2003, 52(6): 1144-1149.
- XIE H Q, XI T, WANG J C. Study on the mechanism of heat conduction in nanofluid medium [J]. *Acta Physica Sinica*, 2003, 52(6): 1144-1149 (in Chinese).
- [30] 宣益民, 李强. 纳米流体能量传递理论与应用[M]. 北京: 科学出版社, 2010.
- XUAN Y M, LI Q. Energy transfer theory and application of nanofluids[M]. Beijing: Science Press, 2010 (in Chinese).

还原氧化石墨烯/天然橡胶-丁腈橡胶复合材料的
制备与性能

方正平, 殷俊, 张玉红*, 何培新

(湖北大学 化学化工学院 功能材料绿色制备与应用教育部重点实验室 有机化工新材料湖北省协同创新中心, 武汉 430062)

摘要: 采用水合肼还原氧化石墨烯(GO)制备了还原氧化石墨烯(RGO), 以 RGO 作为分散介质加入到天然橡胶(NR)和丁腈橡胶(NBR)基体中, 通过乳液共混法制备了 RGO/NR-NBR 复合材料。采用 FTIR、Raman、XRD 及 SEM 等手段表征了 RGO 的结构和形貌, 测试结果表明, 水合肼还原 GO 效果较好, 基本除去含氧官能团, 同时 RGO 还保留了 GO 的片层结构。RGO/NR-NBR 复合材料的 SEM 测试结果显示, 纳米尺寸的 RGO 均匀分散在橡胶基体中, 且复合材料的拉伸断面粗糙程度显著增加。RGO/NR-NBR 复合材料的硫化性能测试结果表明, 随 RGO 的含量增加, 复合材料的交联密度、最大扭矩及扭矩差均增大。RGO/NR-NBR 复合材料的力学性能随 RGO 含量的增加而提高, 当 RGO 含量为 3.0% 时, 材料的拉伸强度、100% 定伸强度和邵氏硬度分别提高了 65.7%、90.3% 和 21.1%, 断裂伸长率降低了 13.1%。

关键词: 还原氧化石墨烯(RGO); 天然橡胶(NR); 丁腈橡胶(NBR); 乳液共混; 力学性能

中图分类号: TQ333 **文献标志码:** A **文章编号:** 1000-3851(2018)05-1253-07

Manufacture and properties of reduced graphene oxide/natural
rubber-nitrile butadiene rubber composites

FANG Zhengping, YIN Jun, ZHANG Yuhong*, HE Peixin

(Hubei Collaborative Innovation Center for Advanced Organic Chemical Materials, Ministry-of-Education Key Laboratory for the Green Preparation and Application of Functional Materials, College of Chemistry and Chemical Engineering, Hubei University, Wuhan 430062, China)

Abstract: Reduced graphene oxide (RGO) was synthesized via chemical reduction of graphene oxide (GO) with hydrazine hydrate. By adding RGO in blending system of the natural rubber(NR) and nitrile butadiene rubber(NBR), the RGO/NR-NBR composites were prepared by latex co-coagulation method. The structure and morphology of RGO were analyzed by FTIR, Raman spectroscopy, XRD and SEM. The results show that oxygen functional group can be removed by the reduction of GO with hydrazine hydrate, meanwhile, RGO has maintained the monolayer structure of GO. SEM images of RGO/NB-NBR composites indicate that RGO is homogeneously dispersed in composites and the stretching section of composites becomes rough obviously. Analysis on vulcanization characteristics indicate that the cross-linking density, maximum torque and torque difference of the RGO/NR-NBR composite increase with the RGO mass fraction increasing. The mechanical properties of RGO/NR-NBR compsites have been greatly improved after the addition of RGO. When RGO/NR-NBR composites with 3.0% RGO, the tensile strength, tensile strength at 100% elongation and the shore A hardness of RGO/NR-NBR composites increase by 65.7%, 90.3% and 21.1%, respectively; the elongation at break decreases by 13.1%.

Keywords: reduced graphene oxide(RGO); natural rubber(NR); nitrile butadiene rubber(NBR); latex co-coagulation; mechanical properties

收稿日期: 2017-05-19; 录用日期: 2017-07-16; 网络出版时间: 2017-08-14 15:39

网络出版地址: <https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20170814.004>

基金项目: 有机功能分子合成与应用教育部重点实验室开放基金(2016-KL-011)

通讯作者: 张玉红, 博士, 教授, 硕士生导师, 研究方向为有机-无机杂化材料与功能高分子 E-mail: zhangyuhong@hubu.edu.cn

引用格式: 方正平, 殷俊, 张玉红, 等. 还原氧化石墨烯/天然橡胶-丁腈橡胶复合材料的制备与性能[J]. 复合材料学报, 2018, 35(5): 1253-1259.

FANG Zhengping, YIN Jun, ZHANG Yuhong, et al. Manufacture and properties of reduced graphene oxide/natural rubber-nitrile butadiene rubber composites[J]. Acta Materiae Compositae Sinica, 2018, 35(5): 1253-1259 (in Chinese).

橡胶是社会发展的一个重要基础产业之一,橡胶的存在对日常生产及生活有着极大的影响,小到家用产品,大到航天航空及国防建设。天然橡胶(NR)作为一种通用橡胶,具有优良的力学性能,并且加工性良好,其用途最为广泛。但由于NR里面有双键存在,使NR在抗热氧化性、抗臭氧性及抗紫外照射性较差,从而限制了NR在一些特定场合的使用;合成橡胶中,丁腈橡胶(NBR)的性能较为优异,如磨损率小、耐油性好、耐老化等,已在众多领域中得以应用,但是它的加工性能和力学性能较差^[1]。

为了弥补单一橡胶的性能缺陷,通常采用化学改性和共混改性两种方式来改善其性能^[2-3]。相较于化学改性,共混改性的特点在于改性方法简单,改性时间快,在改性的同时可以降低生产成本和生产周期。通过共混,可以使不同橡胶达到性能互补的目的,利用两种橡胶的差价来降低生产成本,还可以提高某种橡胶的加工性能。NBR和NR共混改性,可以使两种橡胶性能之间互补^[4]。王小平等^[5]在研究NR-NBR共混胶时发现,NR-NBR硫化胶相较于NR和NBR单一硫化胶有更好的综合力学性能。

为了达到降低橡胶成本及提高性能要求,通常会在橡胶中加入补强填料,如炭黑、高岭土、碳纳米管、氧化石墨烯(GO)等^[6-11]。Mao等^[12]制备出的GO/丁苯橡胶(SBR)复合物表现出优异的耐磨性及低表面滚动阻力;殷俊等^[13]利用GO的特殊电子结构和纳米尺寸所表现出的特殊性能,将GO共混到NR-NBR共混胶中,使共混胶的静态力学性能及表观交联密度增加。还原氧化石墨烯(RGO)物理结构与GO类似,但由于不同还原法得到的不同功能化的RGO可以满足在应用中的特殊要求,例如气敏性、磁性、半导体、导电导热等^[14-17]。利用RGO的特殊电子结构及纳米效应,将RGO和橡胶共混后可以使复合材料的化学性能、力学性能及阻隔性能得到改善^[18-19]。

考虑到RGO特殊的结构和性能,本文采用RGO作为补强剂、水做为分散剂,采用制备工艺简单、成本低廉的乳液共混法制备RGO/NR-NBR共混材料,进而探讨RGO对共混材料的结构及性能的影响。

1 实验材料及方法

1.1 主要原料

氧化石墨烯(GO):自制^[13];氨水($\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$, 氨水含量28%)、水合肼($\text{N}_2\text{H}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$, 85%)、无水乙醇($\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$)、无水氯化钙(CaCl_2)、硬脂酸(SA)、氧化锌(ZnO):国药集团化学试剂有限公司,AR;天然胶乳(NR质量分数为60wt%):广东成一橡胶公司;丁腈橡胶(NBR质量分数为45wt%):广东良丰化工有限公司;促进剂(N-环己基-2-苯并噻唑次磺酰胺,CZ)、促进剂(2,2'-二硫代二苯并噻唑,DM)、硫磺(S)工业级:广州立本橡胶原料贸易公司。

1.2 RGO的制备

首先,将100 mg GO分散于100 mL去离子水中,超声4 h;然后,向分散液中加入80 μL 、85%的水合肼和360 μL 的28%氨溶液,搅拌10 min,将反应液升温至95 $^{\circ}\text{C}$,保温1 h。反应结束后,抽滤,用无水乙醇洗涤,烘干保存备用。

1.3 RGO/NR-NBR复合材料的制备

首先称取一定份数的RGO,超声分散2 h,获得10 mg/mL的RGO溶液;再按配方称取NR胶乳和NBR胶乳置于烧杯中,加入200 mL水稀释,再加入RGO溶液搅拌30 min后,加入饱和 CaCl_2 溶液破乳絮凝,制得RGO和橡胶共混物胶乳,剪碎水洗数次,洗去残余的 CaCl_2 后放入50 $^{\circ}\text{C}$ 的真空干燥箱烘干。

RGO/NR-NBR干胶先在密炼机里塑炼2~3 min,然后按照ZnO、SA-DM、CZ-S的加料顺序进行混炼;最后在双辊开炼机上薄通10次,下片;停放过夜后,用平板硫化机硫化成型,硫化条件为150 $^{\circ}\text{C} \times \text{Tc}90$,即可得到RGO/NR-NBR复合材料。裁样,标记,待用。制备RGO/NR-NBR复合材料的基本配方见表1。复合材料中RGO与干胶NR-NBR的质量比分别为0%、0.5%、1.0%、2.0%、3.0%。

1.4 测试与分析

采用Perkin-Elmer公司的Spectrum One型傅里叶变换红外光谱仪,将GO和RGO样品研磨成粉,用KBr压片后进行测试。

采用英国Renishaw公司生产的Invia型拉曼光谱仪对GO和RGO样品进行测试,发射波长为532 nm,激发功率为10%,频率范围为500~3 200 cm^{-1} 。

表 1 还原氧化石墨烯/天然橡胶 (RGO/NR-NBR)
复合材料基本配方

Table 1 Typical recipe for reduced graphene oxide/natural rubber-nitrile butadiene rubber (RGO/NR-NBR) composites

Component	Mass ratio/%
NR (dry)	70
NBR (dry)	30
RGO	0—3
ZnO	5
SA	1.0
CZ	1.0
DM	0.3
S	1.8

采用德国 Bruker 公司的 D8 Advance X 射线衍射仪对 GO、RGO、NR-NBR 及 RGO/NR-NBR 复合材料进行测试，测试扫描衍射角范围为 5°~60°，扫描速度为 10°/min；衍射仪工作电压为 40 kV，电流为 40 mA。

采用日本电子公司产的 JSM6510LV 扫描电子显微镜，将干燥的粉末状 RGO 试样涂抹在导电胶上，固定在样品台上，再对其进行喷金处理，进行电镜观察；将 RGO/NR-NBR 复合材料拉伸断裂的样品断面进行喷金处理，进行电镜观察。

采用溶胀法测试表观交联密度。将已知质量 (m_0) 的复合材料，于室温下在甲苯中溶胀至平衡。取出用滤纸擦干，称重 m_1 。再将此试样放入真空干燥箱中于 80℃ 下干燥，称重 m_2 。按下式计算试样的表观交联密度 (V_r)：

$$V_r = \frac{(\omega m_0)/\rho_r}{(\omega m_0)/\rho_r + (m_1 - m_2)/\rho_s}$$

式中： ω 为配方中生胶的质量分数； ρ_r 为橡胶的密度（此橡胶密度为复合材料中 NR 与 NBR 的总密度）（g/cm³）； ρ_s 为溶剂甲苯的密度（0.865 g/cm³）。

根据国家标准 GB/T 16584—1996^[20] 采用德国哈克公司生产的哈克流变仪测试复合材料的最大扭矩 M_H 和扭矩差（最大扭矩 M_H —最小扭矩 M_L ）。

根据国家相应标准对 RGO/NR-NBR 复合材料进行力学性能测试。拉伸强度、100% 定伸强度和断裂伸长率依据国家标准 GB/T 528—1998^[21] 中的规定在 CMT4104 型材料力学试验机上进行测试；邵氏 A (ShoreA) 硬度按国家标准 GB/T 531—1999^[22] 中的规定在邵氏 A 型硬度计上测定。

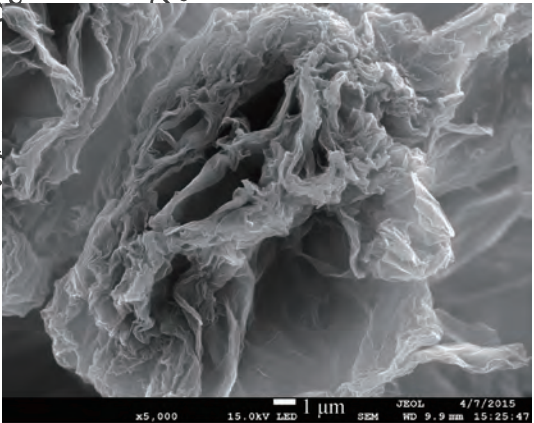
2 结果与讨论

2.1 RGO 的结构

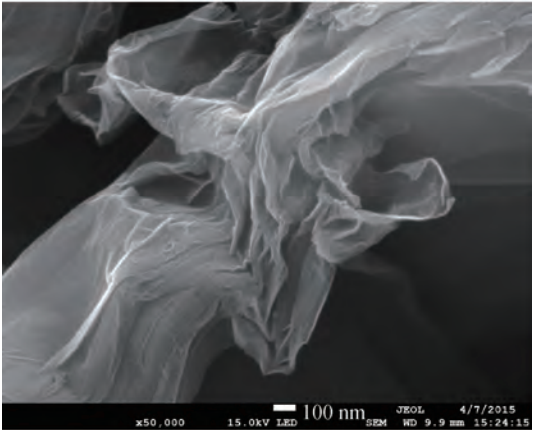
图 1 为 RGO 的 SEM 图像。可以清晰地看到，RGO 呈透明绢丝状的层状结构，其厚度在纳米尺寸，图中可以观察到单层 RGO 的存在。

图 2 为 GO 和 RGO 的红外光谱图。从 GO 的红外图中可以看出，1 725 cm⁻¹、1 256 cm⁻¹ 和 1 065 cm⁻¹ 处所对应的含氧官能团的吸收峰，采用水合肼还原 GO 后，上述含氧官能团吸收峰基本消失，表明水合肼还原 GO 后成功制得 RGO。

图 3 为 GO 还原为 RGO 程度的拉曼图谱。将 GO 的水悬浮液通过水合肼和氨水还原后，D 峰和 G 峰的峰位无明显变化，但是峰强发生变化。表 2 为 GO 和 RGO 的 D 峰、G 峰的位置以及 D 带和 G 带的强度比 (I_D/I_G)。可以看出，将 GO 还原成 RGO 后， I_D/I_G 值由 GO 的 0.73 增大到 1.06，表明 GO 经过水合肼和氨水的处理能够被有效还原^[23]



(a) Low magnification



(b) High magnification

图 1 RGO 的 SEM 图像

Fig. 1 SEM images of RGO

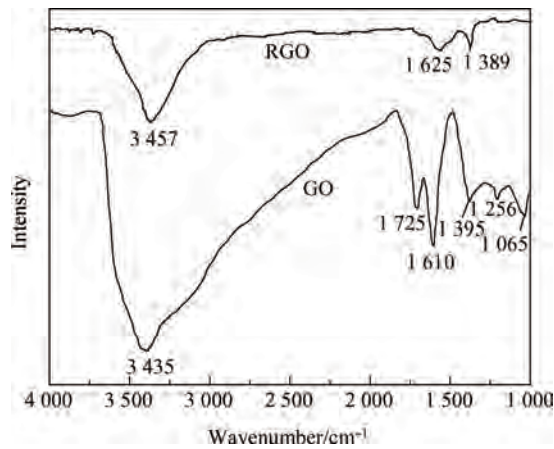


图2 GO和RGO的FTIR图谱
Fig.2 FTIR spectra GO and RGO

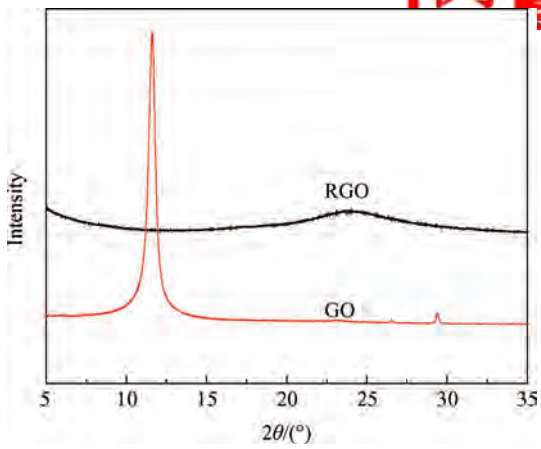


图4 GO和RGO的XRD图谱
Fig.4 XRD patterns of GO and RGO

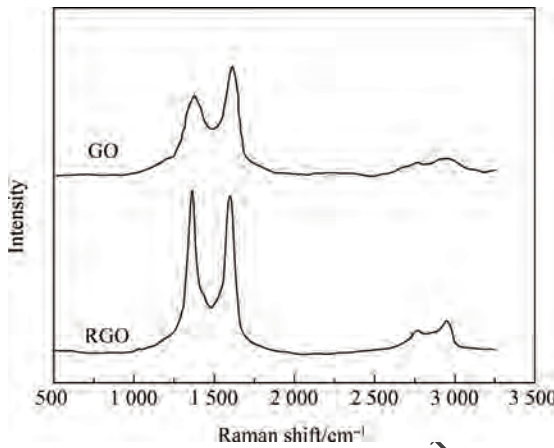


图3 GO和RGO的拉曼图谱
Fig.3 Raman spectra of GO and RGO

表2 GO和RGO的Raman谱图分析结果
Table 2 Raman spectra analyses results of GO and RGO

Sample	D peak position/cm ⁻¹	G peak position/cm ⁻¹	I _D /I _G
GO	1347	1594	0.73
RGO	1342	1589	1.06

图4为GO和RGO的XRD图谱。可以看到，经水合肼和氨水还原后，GO的尖衍射峰 $2\theta=11.6^\circ$ （层间距为0.77 nm）消失，出现了一个新的宽衍射峰 $2\theta=24^\circ$ （层间距为0.38 nm），这与石墨的典型（002）衍射峰（ $2\theta=26.5^\circ$ ，层间距为0.34 nm）很接近，可能是由于化学还原后的RGO上会残留极少量的含氧基团，使重新堆砌的层间距比原始石墨的层间距大。对照GO和RGO的XRD图谱，可以证实成功制备RGO。

2.2 RGO/NR-NBR 的断面形貌

图5为添加RGO前后NR-NBR和RGO/NR-NBR复合材料的SEM图像。从图5(a)中可以看到，NR-NBR硫化胶拉伸断面较平整，而RGO含量为2.0%的RGO/NR-NBR复合材料，其断面（如图5(b)所示）呈层状断裂，界面较粗糙。片层结构的RGO均匀分散在橡胶相中，RGO的团聚并不明显，RGO与NR-NBR基体之间有一定的作用，因此可以很好地改善橡胶的综合性能。

2.3 RGO/NR-NBR 的晶相

图6为NR-NBR硫化胶和2.0wt% RGO/NR-NBR复合材料的XRD图谱。NR-NBR硫化胶的XRD图谱中，在 20° 附近有一个很宽的衍射峰，表明混炼胶的无定形结构； 29.5° 、 32° 和 34.5° 附近的几个衍射峰，代表共混过程中添加的氧化锌和硬脂酸^[24]。图中RGO/NR-NBR复合材料在 26° 附近出现了一个较弱的石墨（002）特征峰，这表明当RGO含量为2.0%时，有一定程度的团聚发生。

2.4 RGO/NR-NBR 的表现交联密度

图7为RGO/NR-NBR复合材料的表现交联密度与RGO含量的关系。可以看出，随RGO含量增加，复合材料表现交联密度呈增大趋势。这是因为随RGO含量增加，其表面会吸附更多橡胶分子链，起到物理交联剂的作用，形成更多的物理交联点，导致石墨烯与橡胶之间相互作用增强，所以表现交联密度增大。

图8是 150°C 下，RGO/NR-NBR复合材料的最大扭矩 M_H 和扭矩差与RGO含量的关系。扭矩反映的是复合材料的动态剪切模量，而动态剪切模

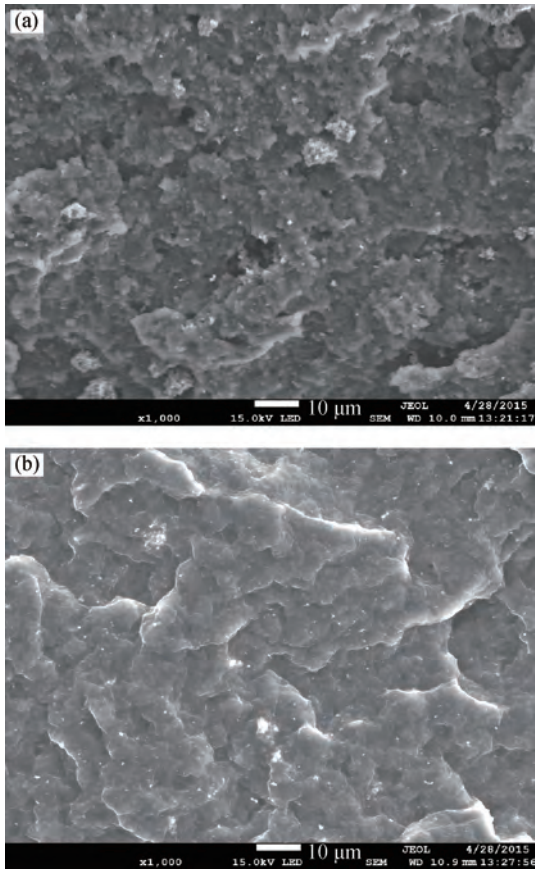


图5 NR-NBR 硫化胶(a)和2.0% RGO/NR-NBR 复合材料(b)的SEM图像

Fig. 5 SEM images of NR-NBR vulcanized rubber (a) and 2.0% RGO/NR-NBR composite (b)

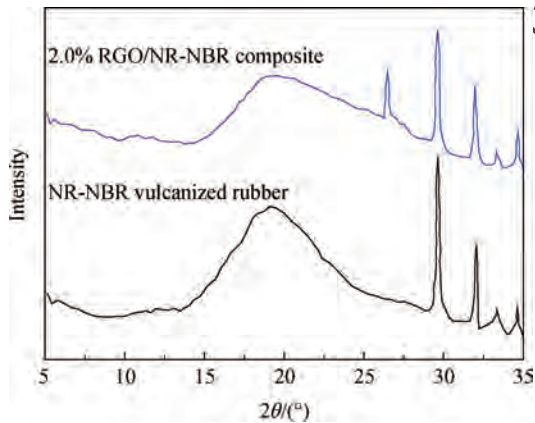


图6 NR-NBR 硫化胶和2.0% RGO/NR-NBR 复合材料的XRD图谱

Fig. 6 XRD patterns of NR-NBR vulcanized rubber and 2.0% RGO/NR-NBR composite

量与复合材料的交联密度呈线性关系，最大扭矩可以反映硫化胶的交联密度，扭矩越大，交联密度越大。可以看出，随RGO含量增大，RGO/NR-NBR

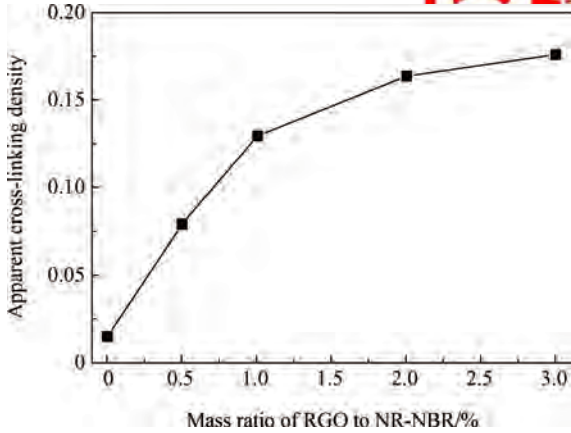


图7 RGO/NR-NBR 复合材料的表观交联密度与RGO含量的关系
Fig. 7 Relationship between apparent cross linking density and RGO content of RGO/NR-NBR composites

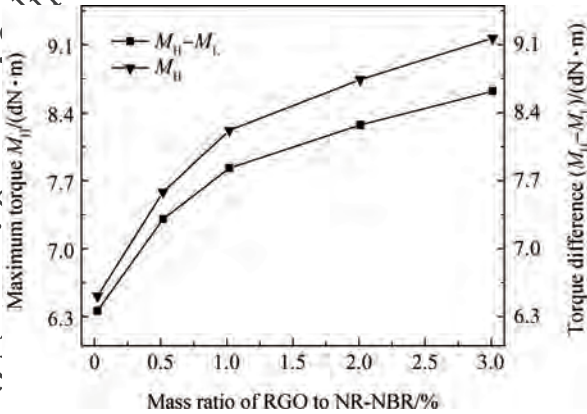


图8 150℃时RGO/NR-NBR 复合材料的最大扭矩和扭矩差与RGO含量的关系

Fig. 8 Relationship between maximum torque and torque difference with RGO content of RGO/NR-NBR composites at 150°C

复合材料的最大扭矩和扭矩差均增大。这表明RGO可以增强橡胶之间的相互作用，因此复合材料的交联密度随RGO含量增加而增大。这一结果和RGO/NR-NBR复合材料的交联密度的测试规律相符合。

2.5 RGO/NR-NBR 复合材料的力学性能

图9是不同RGO含量的RGO/NR-NBR复合材料力学性能。可知，RGO/NR-NBR复合材料的拉伸强度、100%定伸强度和邵A硬度比纯NR-NBR好，且均随RGO添加量的增加逐渐增大，断裂伸长率随RGO含量的增加有所降低，表明复合材料具有优异的静态力学性能。当填充RGO的质量比为3%时，材料相应的拉伸强度、100%定伸强度和邵氏硬度分别提高了65.7%、90.3%和

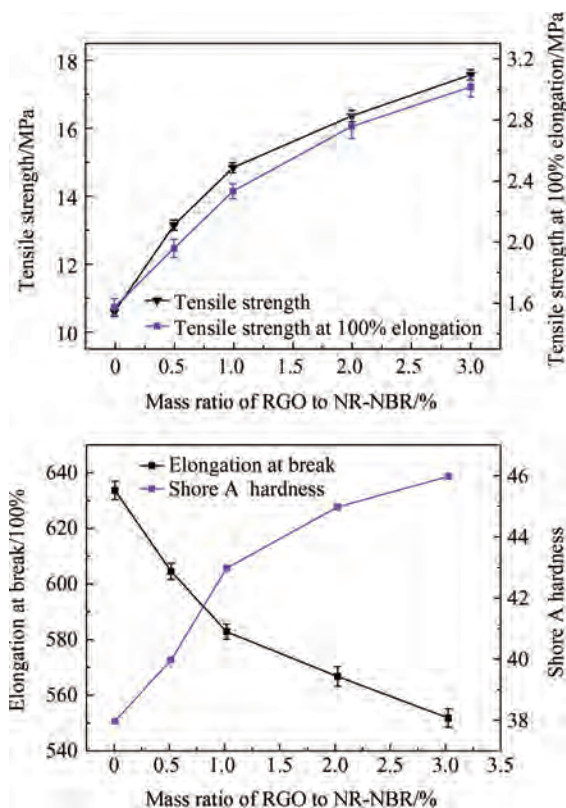


图9 不同RGO含量的RGO/NR-NBR复合材料的力学性能

Fig.9 Mechanical properties of RGO/NR-NBR composites with different RGO contents

21.1%，断裂伸长率降低了13.1%。这表明分散良好的RGO对混炼胶具有显著的补强作用。这可能是由于RGO大的片层尺寸，与橡胶分子充分结合，会在界面处产生一种玻璃体层。拉伸时，玻璃体层内的分子链很容易沿着填料表面发生重新取向，而这也避免了应力的集中^[25]。而断裂伸长率的下降是由于石墨烯与橡胶分子链强的相互作用限制了分子链的运动造成的。另一方面，随着RGO的增加，复合材料力学性能增加的幅度减小，这可能是由于RGO含量超过一定量时，填料容易发生团聚，分散性变差，导致对橡胶力学性能的改善作用减小。

3 结论

(1) 利用水合肼和氨水还原氧化石墨烯(GO)制备了还原氧化石墨烯(RGO)，并对其进行了FTIR、SEM、Raman和XRD分析和表征，结果表明，GO经水合肼和氨水还原成功制备得到RGO，SEM图像表明，RGO呈单层透明绢丝状。

(2) 将RGO加入到天然橡胶(NR)-丁腈橡胶

(NBR)中，制备了不同RGO含量的RGO/NR-NBR复合材料。RGO/NR-NBR复合材料的SEM图像表明，RGO均匀分散在橡胶相中，复合材料的拉伸断面较粗糙，且断面呈阶梯状，层状断裂明显。另外，随RGO含量增大，RGO/NR-NBR复合材料的交联密度、最大扭矩及扭矩差均增大。RGO/NR-NBR复合材料的拉伸强度、100%定伸强度和邵氏硬度均随RGO填充量的增加逐渐增大，断裂伸长率随RGO含量的增加有所降低，表明RGO/NR-NBR复合材料具有较好的静态力学性能。

参考文献:

- [1] SIKHINHA C, BAULEK-LIMCHAROEN S, THUNYARITTIKORN J. Relationships among blending conditions, size of dispersed phase, and oil resistance in natural rubber and nitrile rubber blends[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2001, 82(5): 1232-1237.
- [2] ABADYAN M, KHADEMI V, BAGHERI R, et al. Use of rubber modification technique to improve fracture-resistance of hoop wound composites[J]. Materials & Design, 2009, 30(6): 1819-1824.
- [3] 刘军. 天然橡胶的化学改性[J]. 特种橡胶制品, 2001, 22(1): 57-60.
- [4] LIU J. NR chemical modification[J]. Special Purpose Rubber Products, 2001, 22(3): 57-60 (in Chinese).
- [5] SAU K P, CHAKI T K, KHASTGIR D. Carbon fibre filled conductive composites based on nitrile rubber (NBR), ethylene propylene diene rubber (EPDM) and their blend[J]. Polymer, 1998, 39(25): 6461-6471.
- [6] 王小萍, 张安强, 曹斌, 等. NR/NBR并用胶硫化体系的研究[J]. 橡胶工业, 1999(9): 521-523.
- [7] WANG X P, ZHANG A Q, CAO B, et al. Study on curing systems of NR/NBR blends[J]. Rubber Industry, 1999(9): 521-523 (in Chinese).
- [8] VIJAY V R, ANITHA A M, MENTON A R R. Studies on blends of natural rubber and butadiene rubber containing silica; Organomodified kaolin hybrid filler systems [J]. Polymer, 2016, 89: 135-142.
- [9] AHMADI M, SHOJAEI A. Reinforcing mechanisms of carbon nanotubes and high structure carbon black in natural rubber/styrene-butadiene rubber blend prepared by mechanical mixing-effect of bound rubber[J]. Polymer International, 2015, 64(11): 1627-1638.
- [10] 黄英, 刘平, 廉超, 等. 炭黑填充导电橡胶的温度传感器灵敏系数[J]. 复合材料学报, 2012, 29(3): 30-35.
- [11] HUANG Y, LIU P, LIAN C, et al. Sensitive coefficient of temperature sensor based on conductive rubber filled by

- carbon black[J]. *Acta Materiae Compositae Sinica*, 2012, 29 (3): 30-35 (in Chinese).
- [9] ZHANG Y, LIU Q, ZHANG Q, et al. Gas barrier properties of natural rubber/kaolin composites prepared by melt blending[J]. *Applied Clay Science*, 2010, 50 (2): 255-259.
- [10] MARIA H J, LYCZKO N, NZIHO A, et al. Stress relaxation behavior of organically modified montmorillonite filled natural rubber/nitrile rubber nanocomposites[J]. *Applied Clay Science*, 2014, 87: 120-128.
- [11] KUESENG P, SAEOUI P, RATTANASOM N. Mechanical and electrical properties of natural rubber and nitrile rubber blends filled with multi-wall carbon nanotube; Effect of preparation methods[J]. *Polymer Testing*, 2013, 32 (4): 731-738.
- [12] MAO Y, WEN S, CHEN Y, et al. High performance graphene oxide based rubber composites[J]. *Scientific Reports*, 2013, 3: 2508.
- [13] 殷俊, 张玉红, 张伟丽, 等. 氧化石墨烯/天然橡胶-丁腈橡胶复合材料的制备与性能[J]. *复合材料学报*, 2016, 33(9): 1879-1885.
- YIN J, ZHANG Y H, ZHANG W L, et al. Manufacture and properties of graphite oxide/natural rubber-nitrile-butadiene rubber composites[J]. *Acta Materiae Compositae Sinica*, 2016, 33(9): 1879-1885 (in Chinese).
- [14] PEI S, CHENG H M. The reduction of graphene oxide[J]. *Carbon*, 2012, 50(9): 3210-3228.
- [15] LU G, OCOLA L E, CHEN J. Reduced graphene oxide for room-temperature gas sensors[J]. *Nanotechnology*, 2009, 20(44): 445502.
- [16] HSIAO S T, MA C C M, LIAO W H, et al. Lightweight and flexible reduced graphene oxide/water-borne polyurethane composites with high electrical conductivity and excellent electromagnetic interference shielding performance[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2014, 6 (13): 10667-10678.
- [17] ZHANG Y, CHENG Y, CHEN N, et al. Recyclable removal of bisphenol A from aqueous solution by reduced graphene oxide-magnetic nanoparticles: Adsorption and desorption[J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2014, 421: 85-92.
- [18] YAN N, BUONOCORE G, LAVORGNA M, et al. The role of reduced graphene oxide on chemical, mechanical and barrier properties of natural rubber composites[J]. *Composites Science and Technology*, 2014, 102: 74-81.
- [19] GONG L X, ZHAO L, TANG L C, et al. Balanced electrical, thermal and mechanical properties of epoxy composites filled with chemically reduced graphene oxide and rubber nanoparticles[J]. *Composites Science and Technology*, 2015, 121: 104-114.
- [20] 国家技术监督局. 橡胶用无转子硫化仪测定硫化特性: GB/T 16584—1996[S]. 北京: 中国标准出版社, 1997.
- State Bureau of Technical Supervision. Rubber: Measurement of vulcanization characteristics with rotorless curemeters: GB/T 16584—1996[S]. Beijing: China Standards Press, 1997 (in Chinese).
- [21] 国家质量技术监督局. 硫化橡胶或热塑性橡胶拉伸应力应变性能的测定: GB/T 528—1998[S]. 北京: 中国标准出版社, 1998.
- State Bureau of Technical Supervision. Rubber, vulcanized or thermoplastic: Determination of tensile stress-strain properties: GB/T 528—1998[J]. Beijing: China Standards Press, 1998 (in Chinese).
- [22] 国家质量技术监督局. 橡胶袖珍硬度计压入硬度试验方法: GB/T 531—1999[S]. 北京: 中国标准出版社, 1999.
- State Bureau of Technical Supervision. Rubber: Determination of indentation hardness by means of pocket hardness meters: GB/T 531—1999 [J]. Beijing: China Standards Press, 1999 (in Chinese).
- [23] STANKOVICH S, DIKIN D A, PINER R D, et al. Synthesis of graphene-based nanosheets via chemical reduction of exfoliated graphite oxide[J]. *Carbon*, 2007, 45(7): 1558-1565.
- [24] XING W, TANG M, WU J, et al. Multifunctional properties of graphene/rubber nanocomposites fabricated by a modified latex compounding method[J]. *Composites Science and Technology*, 2014, 99: 67-74.
- [25] 万里. 石墨烯/橡胶纳米复合材料的研究[D]. 青岛: 青岛科技大学, 2014.
- WAN L. Study on the TRG/rubber nanocomposites[D]. Qingdao: Qingdao University of Science and Technology, 2014 (in Chinese).

用于超级电容器的还原氧化石墨烯/ $\text{Ni}_x\text{Mn}_{1-x/2}\text{O}_2$ 复合材料的电化学性能

吴可嘉¹, 董丽敏^{*1, 2}, 张琬琪¹, 李雪姣¹, 金立国¹, 张显友¹

(1. 哈尔滨理工大学 材料科学与工程学院, 哈尔滨 150040;

2. 哈尔滨理工大学 工程电介质及其应用教育部重点实验室, 哈尔滨 150080)

摘要: MnO_2 为有前景的超级电容器正极材料, 具有较高的理论比电容及良好的循环稳定性, 但电子导电性不佳限制了其应用。采用一步水热法制备了还原氧化石墨烯(RGO)/ $\text{Ni}_x\text{Mn}_{1-x/2}\text{O}_2$ 复合材料。通过 XRD、SEM、TEM、FTIR、电化学分析等手段对制备的 RGO/ $\text{Ni}_x\text{Mn}_{1-x/2}\text{O}_2$ 物相组成、微观形貌和电化学性能进行了表征和分析。电化学测试结果表明: Ni 元素的引入提高了 MnO_2 的电容性能, 以水热法制备的 MnO_2 的比电容为 66 F/g (扫描速度 10 mV/s), 而 Ni 元素掺杂量 $x=0.02$ 时, $\text{Ni}_{0.02}\text{Mn}_{0.99}\text{O}_2$ 比电容为 111 F/g; 材料中引入 RGO 后, RGO/ $\text{Ni}_x\text{Mn}_{1-x/2}\text{O}_2$ 复合材料电容性能进一步提高, 加入 2wt% 的 RGO 时, RGO/ $\text{Ni}_{0.02}\text{Mn}_{0.99}\text{O}_2$ 的比电容为 136 F/g。RGO 的引入提高了活性材料的电子迁移速率, Ni 元素的掺杂造成了 MnO_2 晶格中存在适量的点缺陷, 提高了其导电性。以 RGO/ $\text{Ni}_x\text{Mn}_{1-x/2}\text{O}_2$ 为正极的超级电容器可同时具备双电层电容器和赝电容器的优点, 以 Ni 掺杂 MnO_2 和 RGO 的负载协同提高了该复合材料电化学性能。

关键词: 超级电容器; MnO_2 ; 还原氧化石墨烯(RGO); 水热合成; 电化学性能

中图分类号: TB332 **文献标志码:** A **文章编号:** 1000-3851(2018)05-1260-09

Electrochemical properties of reduced graphene oxide/ $\text{Ni}_x\text{Mn}_{1-x/2}\text{O}_2$ composites for supercapacitors

WU Kejia¹, DONG Limin^{*1, 2}, ZHANG Wanqi¹, LI Xuejiao¹, JIN Liguang¹, ZHANG Xianyou¹

(1. School of Materials Science and Engineering, Harbin University of Science and Technology, Harbin 150040, China;

2. Key Laboratory of Engineering Dielectrics and Its Application, Ministry of Education,

Harbin University of Science and Technology, Harbin 150080, China)

Abstract: As a kind of promising cathode materials of supercapacitor, MnO_2 has higher theoretical capacitance and better cycle stability, but its application is limited by poorer electronic conductivity. The reduced graphene oxide (RGO)/ $\text{Ni}_x\text{Mn}_{1-x/2}\text{O}_2$ composites were synthesized by hydrothermal method. The phase composition, microstructure and electrochemical properties of the prepared RGO/ $\text{Ni}_x\text{Mn}_{1-x/2}\text{O}_2$ composites were characterized by XRD, SEM, TEM, FTIR and electrochemical analysis. The electrochemical tests show that, the capacitor performance of MnO_2 is enhanced by partial substitution of Mn by Ni. The specific capacitance of MnO_2 synthesized by hydrothermal method is 66 F/g (scanning speed is 10 mV/s), when $x=0.02$, the specific capacitance of $\text{Ni}_{0.02}\text{Mn}_{0.99}\text{O}_2$ is 111 F/g. When the RGO is added, the capacitance performance of RGO/ $\text{Ni}_x\text{Mn}_{1-x/2}\text{O}_2$ composites is further improved. As a result, the specific capacitance of 2wt% RGO/ $\text{Ni}_{0.02}\text{Mn}_{0.99}\text{O}_2$ is 136 F/g. The addition of RGO increases the electron mobility of the active materials. Meanwhile, the conductivity is enhanced because of the doping of Ni, which results in the existence of appropriate point defects in the MnO_2 lattice. The super capacitor with RGO/

收稿日期: 2017-05-05; 录用日期: 2017-06-15; 网络出版时间: 2017-06-20 14:35

网络出版地址: <https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20170620.001>

基金项目: 国家自然科学基金(21273060); 哈尔滨市科技创新人才研究专项资金(2016RQXXJ054)

通讯作者: 董丽敏, 博士, 教授, 硕士生导师, 研究方向为无机光电功能材料 E-mail: donglimin@hrbust.edu.cn

引用格式: 吴可嘉, 董丽敏, 张琬琪, 等. 用于超级电容器的还原氧化石墨烯/ $\text{Ni}_x\text{Mn}_{1-x/2}\text{O}_2$ 复合材料的电化学性能[J]. 复合材料学报, 2018, 35(5): 1260-1268.

WU Kejia, DONG Limin, ZHANG Wanqi, et al. Electrochemical properties of reduced graphene oxide/ $\text{Ni}_x\text{Mn}_{1-x/2}\text{O}_2$ composites for supercapacitors[J]. Acta Materiae Compositae Sinica, 2018, 35(5): 1260-1268 (in Chinese).

$\text{Ni}_x\text{Mn}_{1-x/2}\text{O}_2$ as the cathode material has advantages of electrical double-layer capacitor and faradaic pseudocapacitor at the same time. The electrochemical properties of $\text{RGO}/\text{Ni}_x\text{Mn}_{1-x/2}\text{O}_2$ composites are enhanced by the synergistic action of doping of Ni ions and loading of RGO.

Keywords: supercapacitor; MnO_2 ; reduced graphene oxide(RGO); hydrothermal synthesis; electrochemical properties

伴随能源供需不平衡情况加剧及环境可持续发展的需求, 开发低成本、体积小、重量轻、克服普通电池“记忆效应”并且能够在短时间内实现充放电的储能设备成为研究发展趋势^[1]。超级电容器是一种新型储能设备, 具有功率密度高、使用寿命长、绿色环保等特点。电极是超级电容器的重要组成构件。过渡金属氧化物是目前超级电容器电极材料的研究热点, 如 RuO_2 ^[2-4]、 NiO ^[5-7]、 Co_3O_4 ^[8-10]、 MoO_3 ^[11-12]和 V_2O_5 ^[13-14] 等, 但由于价格昂贵、材料本身的毒性、资源紧缺等因素限制了这些氧化物的应用和发展, 而 Mn 的氧化物则由于具有理论比电容高、来源广泛、电位窗口较宽且环境友好等优势在众多过渡金属氧化物中脱颖而出, 成为了超级电容器电极材料的研究重点。尽管 MnO_2 具有较高的理论比容量, 约为 1 370 F/g, 但从大部分文献报道的结果来看, 实际合成的 MnO_2 的比电容通常都较低, 电子导电性差是造成该类材料比容量不高的主要因素之一。Guo 等^[15]将三维多孔碳纳米管与 MnO_2 进行复合, 得到高性能电极材料。这种材料在 1 A/g 的电流密度下比电容为 160.5 F/g; Singh 等^[16]设计了 $\text{MnO}_2\text{-Co}_3\text{O}_4\text{-NiO}$ 三元混合一维纳米管阵列作为高性能超级电容器的电极活性材料, 等效电容为 2 525 F/g; 崔丽华等^[17]以水热法在阳极氧化的 TiO_2 纳米阵列上修饰 MnO_2 , $\text{MnO}_2/\text{TiO}_2$ 复合物电极在 1 A/g 电流密度测试下比电容为 429.3 F/g; Xiong 等^[18]设计了 $\text{TiO}_2/\text{MnO}_2\text{-C}$ 纳米管/纳米核壳阵列, 在 2.5 A/g 电流密度测试下比电容为 880 F/g; 李赵华等^[19]以西瓜瓜瓢为碳源, 制备了三维石墨烯, 并以水热法构筑 $\text{CeO}_2\text{-MnO}/3\text{D}$ 石墨烯复合电极, 在 1 A/g 电流密度测试下比电容为 308.5 F/g; Naderi 等^[20]制备了 MnO_2/N 掺杂石墨烯纳米复合材料, 在 2 mV/s 的扫描速度下比电容值为 522 F/g。碳材料由于安全稳定、循环寿命长等优点多用于双电层电容器的制备。付长璟^[21]以化学原位聚合法合成了聚吡咯/氧化石墨(GO)复合材料, 在 0.5 A/g 的电流密度测试下比电容值为 500 F/g, 经 1 000 次恒电流(2 A/g)充放电后复合材料的比电容保持率为 97.2%。

本文采用 Hummers 法制备 GO, 然后以水热

法进行还原制备还原氧化石墨烯(RGO)。采用一步水热法以 Ni 掺杂来提高 MnO_2 的电容性能, 并与 RGO 复合以进一步提高其导电性, 研究了 RGO 对 MnO_2 电化学性能的影响。

1 实验材料及方法

1.1 $\text{Ni}_x\text{Mn}_{1-x/2}\text{O}_2$ 的制备

将 MnSO_4 与 $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 配置成一定比例的溶液缓慢加入到 KMnO_4 的溶液中, Ni^{2+} 的掺杂摩尔比分别为 1 : 100、2 : 100、4 : 100 和 8 : 100, 利用 $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 缓慢调节 pH 值到 7, 磁力搅拌 6 h, 陈化, 去掉上层清液, 放入反应釜中反应若干小时, 将所得产物离心(高速离心机, TG16G, 盐城市凯特实验仪器有限公司), 水洗 3 次, 乙醇洗 3 次, 80℃烘干, 利用玛瑙研钵磨样待用。本实验所用药品均为分析纯, 且使用时未进行进一步纯化处理。

1.2 RGO 的制备

采用 Hummers 法制备 GO, 首先将箱式电阻加热炉(SX2-2.8-8, 哈尔滨丞焱热处理设备制造有限公司)升温至 800℃, 石英坩埚放入加热炉中加热 30 s, 进而将天然石墨放入石英坩埚中, 移至加热炉持续加热 30 s, 即得到膨胀石墨; 取 2 g 膨胀石墨加入三口瓶, 加入 120 mL 浓 H_2SO_4 和 40 mL 浓 HNO_3 (确保体积比 $V(\text{浓 } \text{H}_2\text{SO}_4)$ 与 $V(\text{浓 } \text{HNO}_3)$ = 3 : 1), 在冰水浴中机械搅拌, 称取 12 g 的 KMnO_4 , 分 6 次加入, 每次相隔 5 min, 待 KMnO_4 全部加入后, 继续强烈搅拌 1 h; 将三口瓶转入 35℃水浴锅(DK-98-1, 天津市泰斯特仪器有限公司)内继续搅拌 1.5 h, 进而把水浴锅升温至 85℃, 加入 200 mL 去离子水, 继续搅拌 2 h, 将产生的亮黄色产物放入烧杯中, 随室温冷却后缓慢滴加 H_2O_2 , 直至不再有气泡产生; 将样品灌入透析袋(注意透析袋两端留有少许余地), 在去离子水中透析至 pH=7, 利用电热恒温干燥箱(DHG202-0, 沪越仪器设备厂)60℃干燥即得到 GO。

采用水热法将 GO 还原。首先将实验制得的 GO 分散于去离子水中, 浓度为 0.2 mg/mL, 超声 30 min(数控超声波清洗器, KQ-400KDB, 昆山市超声仪器有限公司)后, 将分散液移至聚四氟乙烯

为内衬的高压反应釜中,在 180℃ 的水热温度下反应 24 h,然后利用真空干燥箱(DZ-3BC II,天津市泰斯特仪器有限公司)在 60℃ 的条件下烘干样品,研磨待用。

1.3 RGO/Ni_xMn_{1-x/2}O₂ 的制备

将 MnSO₄ 与一定摩尔比(1 mol%、2 mol%、4 mol%和 8 mol%)的 NiCl₂·6H₂O 充分混合配置成溶液 A,并且 A 中加入一定质量比(RGO:(Mn-SO₄+NiCl₂·6H₂O)=1:100、2:100、4:100、8:100)的 RGO,将 KMnO₄ 溶解后充分搅拌得到溶液 B,缓慢的将溶液 A 加入到溶液 B 中,利用数显 pH 计(PHS-25,上海精密科学仪器有限公司)调节 pH 值到 7,继续搅拌 6 h,陈化,去掉上层清液,将下层沉淀放入高压反应釜中水热若干小时,将所得产物离心,水洗 3 次,乙醇洗 3 次,80℃ 烘干,即得到所需的电极活性材料。

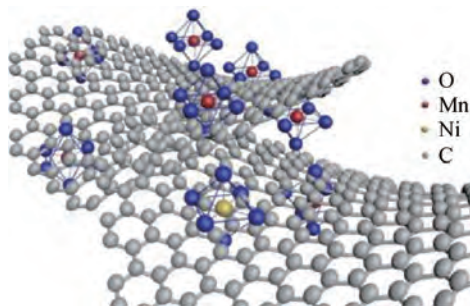


图 1 RGO/Ni_xMn_{1-x/2}O₂ 的结构示意图

Fig.1 Schematic drawing of RGO/Ni_xMn_{1-x/2}O₂

1.4 测试与表征

采用荷兰 PANalytical 公司的 X'Pert PRO MPD 型 X 射线衍射仪对样品物相进行表征;采用荷兰 Philips 公司的 Sirion200 型扫描电子显微镜和日本 JEOL 公司的 JEM-2100 型透射电子显微镜观察样品的形貌及尺寸;采用美国 Thermo Nicolet 公司的 Avatar370 型红外光谱仪,检测 GO 被还原前后的官能团变化;实验利用循环伏安(CV)曲线对活性材料的电化学性能进行判断,通过测得的 CV 曲线可以判断反应的可逆性及所制样品的比电容。本实验利用三电极进行测试,以甘汞电极为参比电极,铂片为辅助电极。实验选用的测试仪器来自思瑞科技公司,型号为 RST5000。活性材料比电容的计算方法如下式:

$$C = \frac{\int IdV}{2mv\Delta U} \quad (1)$$

式中: C 为活性材料比电容(F/g); $\int IdV$ 为 CV 曲线积分面积; v 为扫描速度(V/s); ΔU 为电位范围(V); m 为泡沫镍上所涂覆的样品质量。实验利用交流阻抗对所制的不同活性材料进行检测,测试仪器为思瑞科技公司 RST5000 型电化学工作站。

2 结果与讨论

2.1 RGO 的特征官能团表征

图 2 为 GO 与利用水热法还原的 RGO 的红外光谱图。可见,GO 在 3 387 cm⁻¹和 3 132 cm⁻¹处出现的较宽红外吸收峰来自于水分子的伸缩振动和与含氧官能团形成的 O—H 的伸缩振动峰,1 719 cm⁻¹处出现的吸收峰源于 C=O 的伸缩振动,1 617 cm⁻¹处的吸收峰为未经氧化的石墨碳骨架 C=C 的红外吸收峰,1 400 cm⁻¹处为 C—OH 中 C—H 的变形振动吸收峰,而 1 061 cm⁻¹处存在的吸收峰则归于 C—O—C 中 C—O 的伸缩振动。对比 GO 的红外吸收光谱可以发现,利用水热法还原得到的 RGO 在 3 387 cm⁻¹及 3 132 cm⁻¹处的吸收峰较还原前强度下降。含氧官能团的伸缩振动峰,包括 1 719 cm⁻¹处的 C=O 吸收峰、1 400 cm⁻¹处的 O—H 吸收峰及 1 061 cm⁻¹处的 C—O 吸收峰也较还原前出现了强度下降的现象。1 617 cm⁻¹处的 C=C 吸收峰几乎完全消失。然而在 1 560 cm⁻¹附近出现了一个吸收峰,该峰源于 RGO 片层骨架 —C=C— 的伸缩振动,综上所述可以证实,利用 Hummers 法制备的 GO 在很大程度上被有效还原。

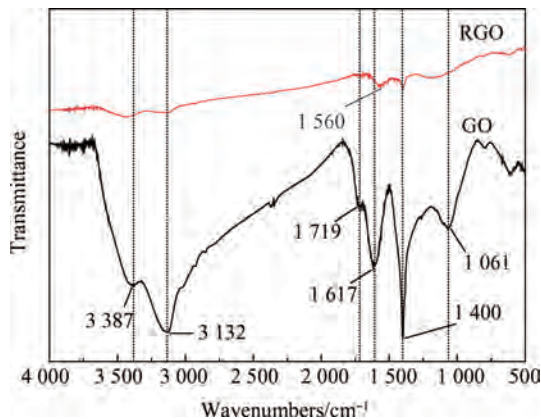


图 2 氧化石墨烯(GO)和还原氧化石墨烯(RGO)的红外光谱图

Fig.2 FTIR spectra of graphene oxide(GO) and reduced graphene oxide(RGO)

2.2 GO 与 RGO 的物相及微观形貌

图 3 为 Hummers 法制备的 GO 和水热法还原的 RGO 的 XRD 图谱。可见,GO 在 11°左右出现

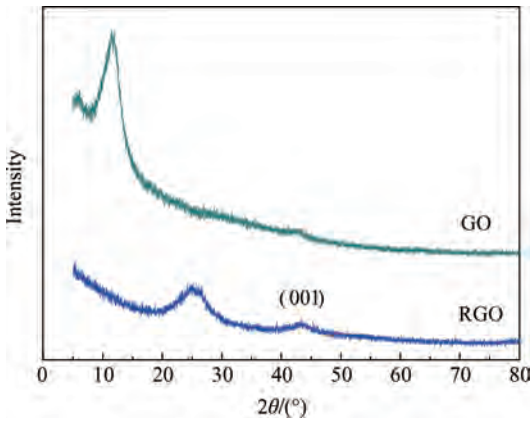


图 3 GO 和 RGO 的 XRD 图谱

Fig. 3 XRD patterns of GO and RGO

了一个尖锐的衍射峰, 利用布拉格方程 $2d\sin\theta=n\lambda$ 进行计算, 层间距 d 约为 0.77 nm, 相比石墨的层间距 0.34 nm 左右^[22], GO 的层间距有明显增加, 这是由于 KMnO_4 的强氧化特性与强酸的插层作用相结合致使 GO 的片层间形成了大量的含氧官能团, 从而导致 GO 的片层间距变大^[23]。实验利用水热法还原 GO 后, 发现 XRD 图谱在 25°左右出现了一个比较宽泛的衍射峰, 衍射峰的强度明显下降。利用布拉格方程计算, RGO 的层间距为 0.354 nm 左右, 略大于石墨的层间距, 这是由于还原后的 RGO 并不能完全的去掉含氧集团, 而且 RGO 还有为数不少的褶皱结构, 因此衍射峰的位置与石墨相比略有不同。同时还可以发现, 25°处的特征峰比较宽泛, 这说明经过还原后 RGO 的片层无序排列, 并且堆积的不够紧密, 43°附近出现的衍射峰对应于 RGO 的(001)晶面, 表明由于 GO 的还原, RGO 片层之间的范德华力致使 RGO 的片层变得团聚、堆积, 形成了较差的石墨化材料^[24]。

图 4 为 RGO 的 TEM 图像。可以观察到, 利用水热法还原后得到的 RGO 整体出现了大量的褶皱, 并且褶皱程度较大, 由图 2 的红外光图谱分析可以发现, GO 在还原的过程中去掉了大量的官能团, 此时在范德华力的强烈作用下, 造成 RGO 的片层出现大量且明显的褶皱现象, 严重时甚至可以引起少量的团聚、堆叠, 导致 RGO 形成了较差的石墨化现象, 这也与图 3 中 RGO 的 XRD 图谱在 43°处出现的宽泛衍射峰相符合。

褶皱状态的 RGO 拥有更大的比表面积, 与电解液的接触面积也有所增长, RGO 表面与电解液可以形成性能良好的双电层电容; 同时, 褶皱状态

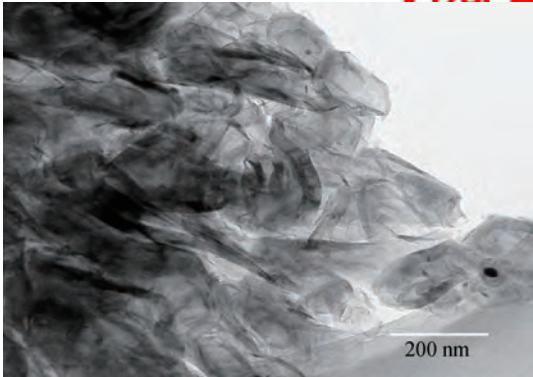


图 4 RGO 的 TEM 图像

Fig. 4 TEM image of RGO

的 RGO 也可以起到缓冲作用, 避免在充放电的过程中产生较大的形变。

2.3 $\text{Ni}_x\text{Mn}_{1-x/2}\text{O}_2$ 的物相及形貌

图 5(a)为 MnO_2 和 $\text{Ni}_{0.02}\text{Mn}_{0.99}\text{O}_2$ 的 XRD 对比图谱。对比图中的两条 XRD 图谱可以观察到, 掺杂 Ni 元素后的 XRD 图谱在 2θ 为 12.6°、18.2°、28.6°、37.5°、42.4°、50.1°、56.5°和 60.2°存在衍射峰, 与纯 MnO_2 (PDF72-1982, α 相) 相比衍射峰的位置并没有出现明显的移动, 也没有出现 Ni 氧化物的衍射峰, 或是新的其他杂质成分, 推测 Ni^{2+} 与 Mn^{4+} 之间形成了置换型固溶体的结构, 而不是引入了新的物相。

图 6 为 MnO_2 和 $\text{Ni}_{0.02}\text{Mn}_{0.99}\text{O}_2$ 的 XRD 图谱的局部图。结合图 5(a)和图 6 还可以发现, 虽然衍射峰的位置并没有发生明显移动, 但掺杂 Ni 元素后, 相同位置的衍射峰强度存在一定的减弱, 导致这种现象的原因可能是 Ni^{2+} 扩散到 MnO_2 中时造成了 MnO_2 的晶格缺陷, 导致结晶度降低。通过对 MnO_2

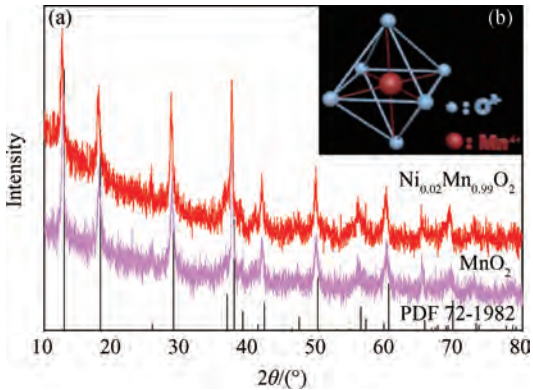


图 5 MnO_2 、 $\text{Ni}_{0.02}\text{Mn}_{0.99}\text{O}_2$ 的 XRD 图谱(a)和 MnO_2 的结构示意图(b)

Fig. 5 XRD patterns of MnO_2 and $\text{Ni}_{0.02}\text{Mn}_{0.99}\text{O}_2$ (a) and schematic drawing of MnO_2 (b)

和 $\text{Ni}_{0.02}\text{Mn}_{0.99}\text{O}_2$ 的 XRD 谱线的拟合计算, 水热合成的 MnO_2 的晶胞参数为 $a=b=0.984854\text{ nm}$, $c=0.286248\text{ nm}$; $\text{Ni}_{0.02}\text{Mn}_{0.99}\text{O}_2$ 的晶胞参数为 $a=b=0.986198\text{ nm}$, $c=0.285609\text{ nm}$ 。XRD 分析结果表明, Ni 的引入不会显著改变 MnO_2 的晶体结构。

图 7 为 MnO_2 和 $\text{Ni}_{0.02}\text{Mn}_{0.99}\text{O}_2$ 活性材料的 SEM 图像。将掺杂 Ni 元素前后两张 SEM 图像对比可见, 少量 Ni 的加入后, MnO_2 颗粒由球状变为

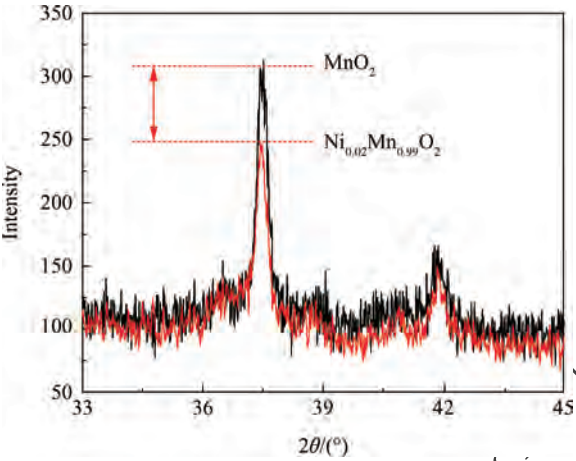


图 6 MnO_2 和 $\text{Ni}_{0.02}\text{Mn}_{0.99}\text{O}_2$ 的 XRD 图谱的局部图
Fig. 6 Local XRD patterns of MnO_2 and $\text{Ni}_{0.02}\text{Mn}_{0.99}\text{O}_2$

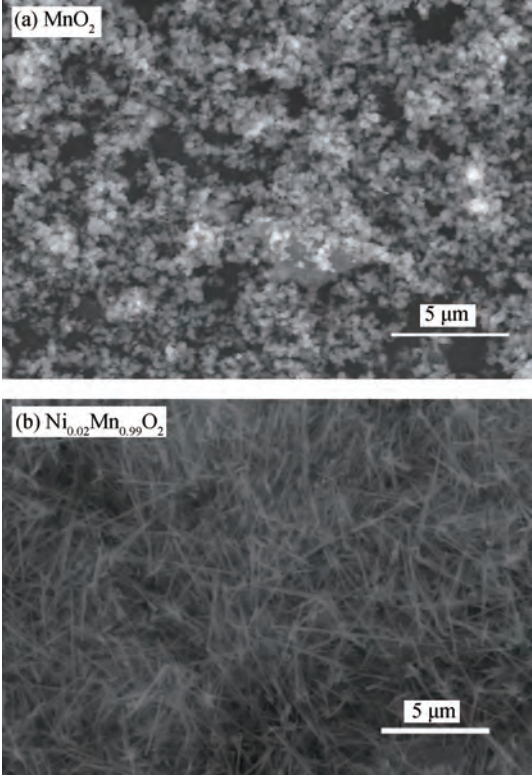


图 7 MnO_2 和 $\text{Ni}_{0.02}\text{Mn}_{0.99}\text{O}_2$ 活性材料的 SEM 图像
Fig. 7 SEM images of $\text{Ni}_{0.02}\text{Mn}_{0.99}\text{O}_2$ and MnO_2

线状, 分析为 Ni 的引入诱导水热合成的 $\alpha\text{-MnO}_2$ 晶体发生了沿着 c 轴生长的特性, 形成了一维线状形貌^[25-26]。结合 XRD 分析与 SEM 分析证明, 活性材料已经成功的掺杂了 Ni 元素。

2.4 $\text{Ni}_x\text{Mn}_{1-x/2}\text{O}_2$ 活性材料的电化学性能

图 8 为 $\text{Ni}_x\text{Mn}_{1-x/2}\text{O}_2$ ($x=0, 0.01, 0.02, 0.04, 0.08$) 的循环伏安曲线, 扫描速度为 10 mV/s 。根据式(1) 计算, $x=0, 0.01, 0.02, 0.04, 0.08$ 的 $\text{Ni}_x\text{Mn}_{1-x/2}\text{O}_2$ 的比电容分别为 66、93、111、98 和 91 F/g 。图 9 为 $\text{Ni}_x\text{Mn}_{1-x/2}\text{O}_2$ ($x=0, 0.01, 0.02, 0.04, 0.08$) 的比电容值变化。可见, 当 MnO_2 掺杂不同摩尔比的 Ni 元素后, 所制得的活性材料比电容有不同程度的提高, 其中 $x=0.02$ 时, 即 $\text{Ni}_{0.02}\text{Mn}_{0.99}\text{O}_2$ 的比电容达到测试系列中的最高值 (111 F/g), 与 MnO_2 相比, 比电容提高了近 68%, 但随着 Ni 掺杂量的继续增加, 活性材料的比电容呈现下降态势。这种现象的原因可能是掺杂的 Ni 原子作为电子的施主改善了 MnO_2 的电子结构, 同时 Ni 的引入导致 MnO_2 晶格出现氧空位, 氧空位缺陷把 $\alpha\text{-MnO}_2$ 自身具有用于电解质离子传输的通道结构相连接, 进而提升了活性材料的电导率。但过量的 Ni 原子掺杂会造成过多的不必要缺陷, 降低活性材料的结晶度, 同时过量的掺杂也使电荷转移阻力增大, 影响电解质离子在通道中的输运, 这解释了 $x=0.02\sim 0.08$ 样品出现比电容下降的现象^[27-28]。

图 10 为 $\text{Ni}_x\text{Mn}_{1-x/2}\text{O}_2$ ($x=0, 0.01, 0.02, 0.04, 0.08$) 的交流阻抗图谱(起始频率为 100 kHz 。

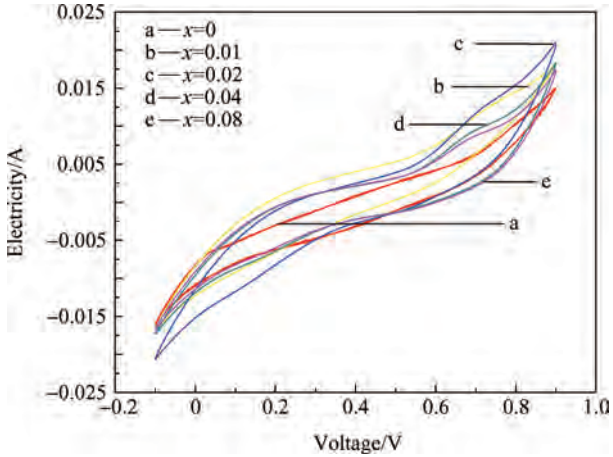


图 8 $\text{Ni}_x\text{Mn}_{1-x/2}\text{O}_2$ ($x=0, 0.01, 0.02, 0.04, 0.08$) 的循环伏安曲线
Fig. 8 Cyclic voltammetry curves of $\text{Ni}_x\text{Mn}_{1-x/2}\text{O}_2$ ($x=0, 0.01, 0.02, 0.04, 0.08$)

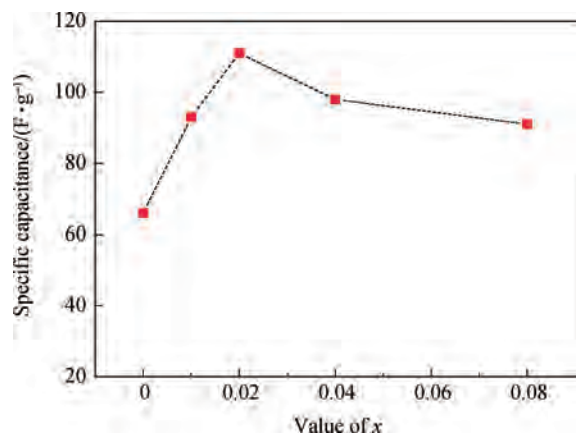


图9 $\text{Ni}_x\text{Mn}_{1-x/2}\text{O}_2$ ($x=0, 0.01, 0.02, 0.04, 0.08$) 的比电容值变化

Fig. 9 Specific capacitance changing curve of $\text{Ni}_x\text{Mn}_{1-x/2}\text{O}_2$ ($x=0, 0.01, 0.02, 0.04, 0.08$)

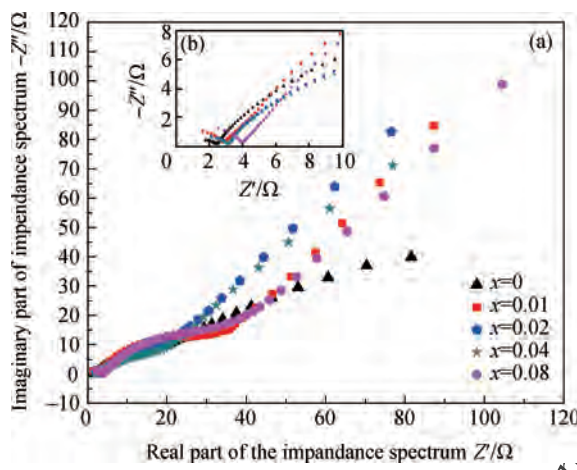


图10 $\text{Ni}_x\text{Mn}_{1-x/2}\text{O}_2$ ($x=0, 0.01, 0.02, 0.04, 0.08$) 的交流阻抗谱(a)及其局部放大图(b)

Fig. 10 Alternating current impedance spectroscopy of $\text{Ni}_x\text{Mn}_{1-x/2}\text{O}_2$ ($x=0, 0.01, 0.02, 0.04, 0.08$) (a) and the partial enlarged drawing (b)

终止频率为 0.01 Hz, 交流振幅为 0.005 V)。可知, 交流阻抗谱的高频区为一个不完整的半圆状, 经过对比可以发现, $x=0.02$ 与 $x=0.04$ 时, $\text{Ni}_x\text{Mn}_{1-x/2}\text{O}_2$ 活性材料的半圆直径基本一致, 在测试系列中处于较小水平, 说明此时活性材料的电荷转移电阻较低, 同时观察交流阻抗的低频区可以发现, 低频区的图谱为一条笔直的直线, 并且与实轴成一定的角度, 对比图中五条曲线可以看出, 当未掺杂 Ni 元素时, 阻抗图谱低频区的直线倾斜角度小于 45° , 说明这种活性材料的离子扩散电阻较大, 电容性较差, 但掺杂 Ni 元素后发现, 剩下的四条阻抗图谱在低频区所表现出的直线与实轴的倾斜角

全部都在 45° 左右, 说明此时的扩散电阻较小, 电容性能良好, 但从图中也可以发现, 并不是 Ni 元素的含量越多活性材料的电容性能越好, 这可能是由于 Ni 掺杂比例的增加提高了质子传递过程中的阻力^[27], 使 $\text{Ni}_x\text{Mn}_{1-x/2}\text{O}_2$ 活性材料导电性变差, 致使活性材料的电容性能下降, 这也与上文所述的循环伏安曲线的结果相匹配, 结合图 8、图 9 和图 10 可以证明, $\text{Ni}_{0.02}\text{Mn}_{0.99}\text{O}_2$ 是性能较优异的电极活性材料。

2.5 RGO/ $\text{Ni}_x\text{Mn}_{1-x/2}\text{O}_2$ 的微观形貌

图 11 为 RGO/ $\text{Ni}_x\text{Mn}_{1-x/2}\text{O}_2$ 的 TEM 图像。可以观察到, MnO_2 颗粒均匀分布于 RGO 片层上, 没有出现明显的团聚现象, RGO 存在大量的褶皱结构, 这样的结构可以缓冲 RGO/ $\text{Ni}_x\text{Mn}_{1-x/2}\text{O}_2$ 活性材料在形成赝电容的过程中发生氧化还原反应时引起的体积变化, 不过实验所得的 RGO 片层较厚, 较厚的片层会降低 RGO 比表面积, 减小与电解液接触面积, 从而影响 RGO 的电化学性能。由图 11 可以证明, $\text{Ni}_x\text{Mn}_{1-x/2}\text{O}_2$ 已经成功与 RGO 进行了复合。

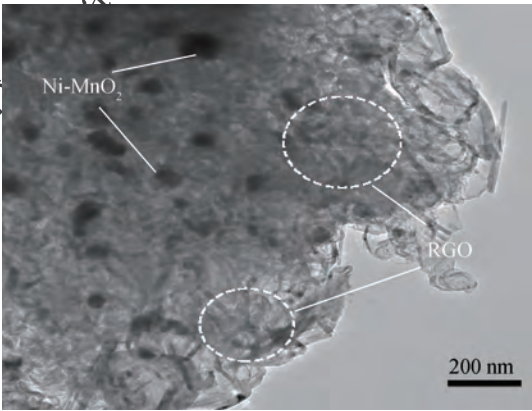


图 11 RGO/ $\text{Ni}_x\text{Mn}_{1-x/2}\text{O}_2$ 的 TEM 图像

Fig. 11 TEM image of RGO/ $\text{Ni}_x\text{Mn}_{1-x/2}\text{O}_2$

2.6 RGO/ $\text{Ni}_x\text{Mn}_{1-x/2}\text{O}_2$ 的电化学性能

图 12 为复合不同质量比 RGO 的 RGO/ $\text{Ni}_{0.02}\text{Mn}_{0.99}\text{O}_2$ 循环伏安曲线 (扫描速度为 10 mV/s)。利用式(1)计算比电容, 比电容值如图 13 所示。可以看出未复合 RGO 的活性材料比电容为 111 F/g, 按照质量比复合 RGO 后, 1% RGO/ $\text{Ni}_{0.02}\text{Mn}_{0.99}\text{O}_2$ 的比电容为 126 F/g, 复合少量的 RGO 后, RGO/ $\text{Ni}_{0.02}\text{Mn}_{0.99}\text{O}_2$ 活性材料的比电容有所提高, 按照倍率提高 RGO 的复合质量比, 经计算, RGO 复合量为 2% 时, 所制材料比电容可达 136 F/g, RGO

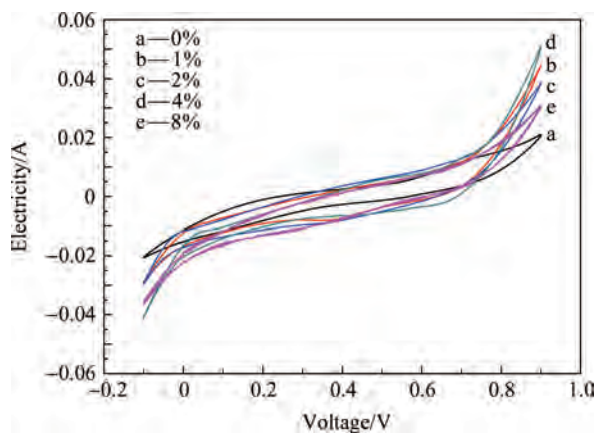


图 12 不同 RGO 质量比的 RGO/Ni_{0.02}Mn_{0.99}O₂ 的循环伏安曲线

Fig. 12 Cyclic voltammetry curves of RGO/Ni_{0.02}Mn_{0.99}O₂ with different RGO mass ratios

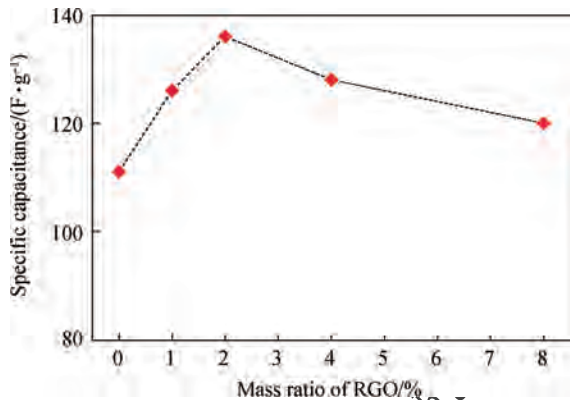


图 13 不同 RGO 质量比的 RGO/Ni_{0.02}Mn_{0.99}O₂ (y=0、1、2、4、8) 复合材料的比电容值变化曲线

Fig. 13 Specific capacitance changing curve of RGO/Ni_{0.02}Mn_{0.99}O₂ (y=0、1、2、4、8) with different RGO mass ratios

复合量为 4% 时, 比电容下降至 128 F/g, 增大 RGO 的复合质量比至 8% 时, 比电容继续下降至 120 F/g, 这是由于 RGO 本身具有优异的导电性, 电子迁移速度快且电阻率低, 因此复合后活性材料的比电容有显著提高, 但当 RGO 的复合量过高时, 片层间的堆叠导致电解液在活性材料内部的传质阻力增加, 导致电极/电解液界面上极化不均匀, 因此要选择适当复合质量比。

图 14 为 RGO/Ni_{0.02}Mn_{0.99}O₂ 的交流阻抗谱。可知, 未复合 RGO 的 Ni_{0.02}Mn_{0.99}O₂ 活性材料在低频区的角度最小, 表明这种材料的电容性能比其余四种稍差一些, 但是相差不大, 五种材料在低频区的倾斜角都大于 45°, 均为良好的电极活性材料; 当 RGO 的复合质量比为 2% 时, 材料的交流阻抗

谱在高频区的半圆直径最小, 低频区的斜率最大, 相比而言是优异的电极活性材料。RGO 的复合量过多时, 材料的电容性能反而变差, 这可能是由于 RGO 的堆积与团聚会导致比表面积下降, 降低材料的比电容, 这也与循环伏安的结果一致, 两者结合可以证明 2% RGO/Ni_{0.02}Mn_{0.99}O₂ 为电化学性能较好的电极活性材料。

图 15 为 MnO₂、Ni_{0.02}Mn_{0.99}O₂、2% RGO/Ni_{0.02}Mn_{0.99}O₂ 的电极活性材料比电容对比图。可见, 掺杂 Ni 元素可以提高 MnO₂ 的比电容, 复合 RGO 后可以有效的提高 RGO/Ni_{0.02}Mn_{0.99}O₂ 活性材料的比电容。

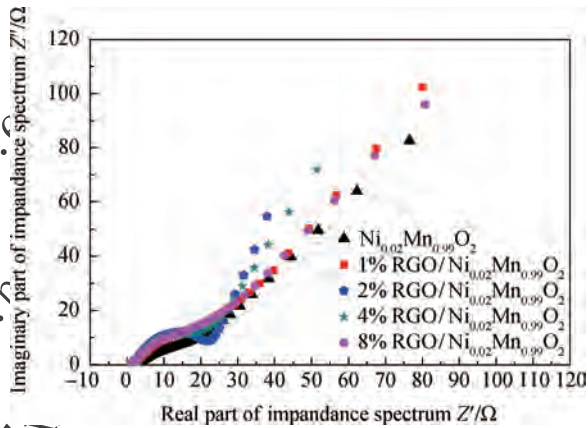


图 14 不同 RGO 质量比的 RGO/Ni_{0.02}Mn_{0.99}O₂ 的交流阻抗谱

Fig. 14 Alternating current impedance spectroscopy of RGO/Ni_{0.02}Mn_{0.99}O₂ with different RGO mass ratios

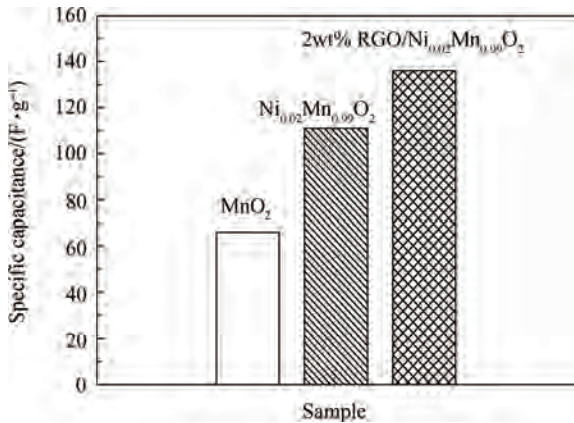


图 15 不同正极材料的比电容对比

Fig. 15 Specific capacitance of different positive electrode active material

3 结 论

(1) 对 MnO₂ 进行 Ni 元素掺杂后发现, 少量的元素掺杂可以有效提高 MnO₂ 活性材料的电容

性能, 其中 $\text{Ni}_{0.02}\text{Mn}_{0.99}\text{O}_2$ 比电容为 111 F/g, 与 MnO_2 相比, 比电容提高了 68%。

(2) 将 $\text{Ni}_x\text{Mn}_{1-x/2}\text{O}_2$ 活性材料与还原氧化石墨烯(RGO)复合后发现, 复合适当质量比的 RGO 可以有效提高 $\text{RGO}/\text{Ni}_x\text{Mn}_{1-x/2}\text{O}_2$ 复合材料的电容性能, 2% $\text{RGO}/\text{Ni}_{0.02}\text{Mn}_{0.99}\text{O}_2$ 的比电容为 136 F/g。

参考文献:

- [1] ZHANG L L, ZHAO X. Carbon-based materials as supercapacitor electrodes[J]. *Chemical Society Reviews*, 2009, 38(9): 2520-2531.
- [2] WANG Y G, WANG Z D, XIA Y Y. An asymmetric supercapacitor using $\text{RuO}_2/\text{TiO}_2$ nanotube composite and activated carbon electrodes[J]. *Electrochimica Acta*, 2005, 50(28): 5641-5646.
- [3] XIANG D, YIN L, WANG C, et al. High electrochemical performance of $\text{RuO}_2\text{-Fe}_2\text{O}_3$ nanoparticles embedded ordered mesoporous carbon as a supercapacitor electrode material[J]. *Energy*, 2016, 106: 103-111.
- [4] MUNIRAJ V K A, KAMAJA C K, SHELKE M V, et al. $\text{RuO}_2\cdot n\text{H}_2\text{O}$ nanoparticles anchored on carbon nano-onions: An efficient electrode for solid state flexible electrochemical supercapacitor[J]. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 2016, 4(5): 2528-2534.
- [5] ZHANG X, SHI W, ZHU J, et al. Synthesis of porous NiO nanocrystals with controllable surface area and their application as supercapacitor electrodes[J]. *Nano Research*, 2010, 3(9): 643-652.
- [6] KAHIMBI H, HONG S B, YANG M, et al. Simultaneous synthesis of NiO /reduced graphene oxide composites by ball milling using bulk Ni and graphite oxide for supercapacitor applications[J]. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 2017, 786(1): 14-19.
- [7] HU Q, GU Z, ZHENG X, et al. Three-dimensional Co_3O_4 @ NiO hierarchical nanowire arrays for solid-state symmetric supercapacitor with enhanced electrochemical performances[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2016, 304: 223-231.
- [8] XU K, YANG X, YANG J, et al. Synthesis of hierarchical Co_3O_4 @ NiCo_2O_4 core-shell nano-sheets as electrode materials for supercapacitor application[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2017, 700(5): 247-251.
- [9] XIA X H, TU J P, MAI Y J, et al. Self-supported hydrothermal synthesized hollow Co_3O_4 nanowire arrays with high supercapacitor capacitance[J]. *Journal of Materials Chemistry*, 2011, 21(25): 9319-9325.
- [10] XU D, MU C, XIANG J, et al. Carbon-encapsulated Co_3O_4 @ CoO @ Co nanocomposites for multifunctional applications

- in enhanced long-life lithium storage, supercapacitor and oxygen evolution reaction[J]. *Electrochimica Acta*, 2016, 220: 322-330.
- [11] PUJARI R, LOKHANDE V, KUMBHAR V, et al. Hexagonal microrods architected MoO_3 thin film for supercapacitor application[J]. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, 2016, 27(4): 3312-3317.
- [12] ZHOU K, ZHOU W, LIU X, et al. Ultrathin MoO_3 nanocrystals self-assembled on graphene nano-sheets via oxygen bonding as super-capacitor electrodes of high capacitance and long cycle life[J]. *Nano Energy*, 2015, 12: 510-520.
- [13] WEE G, SOH H Z, CHEAH Y L, et al. Synthesis and electrochemical properties of electrospun V_2O_5 nanofibers as supercapacitor electrodes[J]. *Journal of Materials Chemistry*, 2010, 20(32): 6720-6725.
- [14] PANDIT B, DUBAL D P, GOMEZ P, et al. V_2O_5 encapsulated MWCNTs in 2D surface architecture: Complete solid-state bendable highly stabilized energy efficient supercapacitor device[J]. *Scientific Reports*, 2017, 7: 43430.
- [15] GUO C, LI H, ZHANG X, et al. 3D porous CNT/ MnO_2 composite electrode for high-performance enzymeless glucose detection and supercapacitor application[J]. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 2015, 206: 407-414.
- [16] SINGH A K, SARKAR D, KARMAKAR K, et al. High-performance supercapacitor electrode based on cobalt oxide-manganese dioxide-nickel oxide ternary 1D hybrid nanotubes[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2016, 8(32): 20786-20792.
- [17] 崔丽华, 王岩, 舒霞, 等. $\text{MnO}_2/\text{TiO}_2$ 复合物电极的制备及超级电容性能[J]. *复合材料学报*, 2016, 33(8): 1794-1802.
- [18] CUI L H, WANG Y, SHU X, et al. Preparation and supercapacitive performance of $\text{MnO}_2/\text{TiO}_2$ composite electrodes[J]. *Acta Materialiae Compositae Sinica*, 2016, 33(8): 1794-1802 (in Chinese).
- [19] XIONG Q, ZHENG C, CHI H, et al. Re-construction of $\text{TiO}_2/\text{MnO}_2\text{-C}$ nanotube/nano-flake core/shell arrays as high-performance supercapacitor electrodes[J]. *Nanotechnology*, 2016, 28(5): 055405.
- [20] 李赵华, 刘成宝, 钱君超, 等. 超级电容器用 $\text{CeO}_2\text{-MnO}/3\text{D}$ 石墨烯复合材料的制备[J]. *复合材料学报*, 2017, 34(2): 423-429.
- LI Z H, LIU C B, QIAN J C, et al. Synthesis of $\text{CeO}_2\text{-MnO}/3\text{D}$ graphene composite for super-capacitors[J]. *Acta Materialiae Compositae Sinica*, 2017, 34(2): 423-429 (in Chinese).



- Surface Science, 2016, 366: 552-560.
- [21] 付长璟, 李爽, 宋春来, 等. 聚吡咯/氧化石墨复合材料的制备及其电容性能[J]. 复合材料学报, 2016, 33(3): 572-579.
FU C J, LI S, SONG C L, et al. Preparation of polypyrrole/graphite oxide composite and its capacitive properties[J]. Acta Materiae Compositae Sinica, 2016, 33(3): 572-579 (in Chinese).
- [22] 李兴鳌, 王博琳, 刘忠儒. 石墨烯的制备、表征与特性研究进展[J]. 材料导报, 2012, 26(1): 61-65.
LI X A, WANG B L, LIU Z R. Research progress in preparation, characterization and properties of graphene[J]. Materials Review, 2012, 26(1): 61-65 (in Chinese).
- [23] 张苏. 基于液相氧化法的石墨烯基功能材料的设计[D]. 北京: 北京化工大学, 2016.
ZHANG S. Preparation of graphene-based functional materials by liquid phase chemical oxidation[D]. Beijing: Beijing University of Chemical Technology, 2016 (in Chinese).
- [24] CHEN Z, LI J, CHEN Y, et al. Microwave-hydrothermal preparation of a graphene/hierarchy structure MnO_2 composite for a supercapacitor[J]. Particuology, 2014, 15: 27-36.
- [25] 陈俊磊. Ni 掺杂及立方形貌 MnO_2 的制备及其微波电磁性能研究[D]. 大连: 大连理工大学, 2015.
CHEN J L. Study of synthesis and microwave electromagnetic property of Ni-doped and cube-shaped MnO_2 [D]. Dalian: Dalian University of Technology, 2015 (in Chinese).
- [26] DAVID P, SOPHIE C, EMMANUEL B, et al. Morphology control of cryptomelane type MnO_2 nanowires by soft chemistry: Growth mechanisms in aqueous medium[J]. Chemistry of Materials, 2007, 19(22): 5410-5417.
- [27] WANG Z, WANG F, LI Y, et al. Interlinked multiphase Fe-doped MnO_2 nanostructures: A novel design for enhanced pseudocapacitive performance[J]. Nanoscale, 2016, 8(13): 7309-7317.
- [28] 庞旭, 马正青, 左列. Sn 掺杂二氧化锰超级电容器电极材料[J]. 物理化学学报, 2009, 25(12): 2433-2437.
PANG X, MA Z Q, ZUO L. Sn doped MnO_2 electrode material for supercapacitors[J]. Acta Physico-Chimica Sinica, 2009, 25(12): 2433-2437 (in Chinese).

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

多孔兰尼镍作单质硫载体的锂硫电池性能

朱希, 田建华, 刘肖燕, 单忠强*

(天津大学 化工学院, 天津 300350)

摘要: 提出以导电多孔兰尼镍(RNi)为锂硫电池中单质 S 的新载体材料, 探究了 S/RNi 复合材料在溶剂法、研磨高温法及球磨高温法下的电化学性能差异。结果表明, 溶剂法制备的 S/RNi 复合材料的电化学性能最好。预处理后的 RNi 为海绵状的导电多孔结构, 孔径分布在 12.5~50 nm 之间。SEM 和 XRD 表明, 溶剂法制备的 S/RNi 复合材料具备良好的孔结构, 单质 S 颗粒较小, 均匀分布在深层孔结构中, S 与 RNi 充分接触。其首次放电比容量达到 1 479 mAh/g, 经过 200 次充放电循环后放电比容量保持在 765 mAh/g, 库伦效率约为 99%。其循环性能也优于传统 S/C 复合材料。溶剂法制备的 S/RNi 复合材料的循环稳定性和高倍率性能得益于 RNi 的导电性及对单质 S 的物理和化学吸附。

关键词: 锂硫电池; 兰尼镍(RNi); 单质硫; 吸附; 制备方法

中图分类号: TQ152; TM912.9; O646.54; O613.51

文献标志码:

文章编号: 1000-3851(2018)05-1269-10

Performance of lithium sulfur batteries using porous raney nickel as sulfur immobilizer

ZHU Xi, TIAN Jianhua, LIU Xiaoyan, SHAN Zhongqiang*

(School of Chemical Engineering and Technology, Tianjin University, Tianjin 300350, China)

Abstract: A new electric and porous material named raney nickel(RNi) was proposed as S immobilizer for lithium sulfur batteries. The solvent method, grinding high temperature method and ball milling high temperature method were introduced to prepare S/RNi composite. The results show S/RNi composite exhibits the best electrochemical performance under solvent method. The pretreated raney nickel is a spongy and conductive porous structure with a pore size distribution between 12.5 nm and 50 nm. SEM and XRD demonstrate that S/RNi composite has good pore structure under solvent method. Elemental sulfur grains are evenly distributed and in close contact in the pore structure of raney nickel with a small size. S/RNi cathode under solvent method performs an initial discharge specific capacity of 1 479 mAh/g, and still remains a discharge specific capacity of 765 mAh/g after 200 cycles with a high coulombic efficiency of about 99%. The cycling performance of S/RNi composite under solvent method is still better than that of conventional S/C composite. The cyclic stability and high rate performance of S/RNi cathode under solvent method are contributed to the conductivity and the chemical adsorption on polysulfides of raney nickel.

Keywords: lithium-sulfur battery; raney nickel(RNi); elemental sulfur; adsorption; preparation method

锂硫电池具有较高理论比容量(1 675 mAh/g), 与锂封装成锂硫电池后理论比能量为 2 600 Wh/kg^[1], 是目前商业锂离子电池理论能量密度的 5 倍以上。此外, S 储量丰富, S 电极本身及反应过程都不会

产生有害物质, 因此成为新一代储能装置的研究热点。尽管锂硫电池相对于锂离子电池有诸多优势, 但是也存在一些制约其实际应用的问题, 例如活性物质利用率低、循环性能差、寿命周期短等问题,

收稿日期: 2017-05-12; 录用日期: 2017-07-25; 网络出版时间: 2017-08-14 15:39

网络出版地址: <https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20170814.003>

基金项目: 国家“973”计划资助项目(2015CB251100)

通讯作者: 单忠强, 教授, 博士生导师, 研究方向为锂硫电池和锂离子电池 E-mail: shanzq@tju.edu.cn

引用格式: 朱希, 田建华, 刘肖燕, 等. 多孔兰尼镍作单质硫载体的锂硫电池性能[J]. 复合材料学报, 2018, 35(5): 1269-1278.

ZHU Xi, TIAN Jianhua, LIU Xiaoyan, et al. Performance of lithium sulfur batteries using porous raney nickel as sulfur immobilizer[J]. Acta Materiae Compositae Sinica, 2018, 35(5): 1269-1278 (in Chinese).

具体表现在 S 的绝缘性、多 S 化物中间产物的穿梭效应、S 电极的体积膨胀及 Li 负极的枝晶生成问题^[2]。

由于 S 的绝缘性，通常会将单质 S 负载在导电碳材料上。但是碳材料与单质 S 的结合只是物理吸附，在循环过程中会由于多 S 化物的穿梭效应造成活性物质损失^[3-5]。目前对 S 电极改进方面，有两个突出的改进思路：一方面是寻找非碳的 S 负载材料^[6-7]。Zhao 等^[7]采用液相沉积的方式将单质 S 沉积在泡沫 Ni 上，S 能够以纳米级(2 nm)的方式沉积下来，利用泡沫 Ni 的导电性提升 S 电极的电化学性能；另一方面是通过在 C 载体中加入一些添加剂^[8-11]，例如 Ni 等，金属 Ni 添加剂不仅能增强电子传输速率，而且能与多 S 化合物之间产生化学吸附，从而减少活性物质的损失^[12]。

本文中提出一种新的载 S 材料——兰尼镍(RNi)。RNi 是一种由 Ni 和 Al 形成的合金催化剂，其为海绵状多孔结构。采用多孔 C 材料作为 S 载体材料时，通常选用溶剂法^[13-15]、研磨高温法(弱机械混合高温)^[5, 16]和球磨高温法(强机械混合高温)^[4, 17]制备 S/C 复合材料，S/C 复合材料在不同制备方法下表现出不同的电化学性能。因此，本文探究了 RNi 作为单质 S 载体在这三种制备方法下的电化学性能，结果表明，S/RNi 复合材料在溶剂法下制备的电化学性能最好。溶剂法有利于 S 在 RNi 载体中的均匀分布，S 渗透进 RNi 的孔结构中，与 RNi 充分接触，RNi 的导电性和对单质 S 的物理和化学吸附可提升材料的电化学性能。

1 实验材料及方法

1.1 含 S 复合材料的制备

1.1.1 RNi 的预处理

将商业兰尼 Ni(RNi，粒径为 50 μm)用 20wt% 的 NaOH 溶液浸泡，在 50℃ 水浴锅中机械搅拌反

应 24 h，然后用蒸馏水洗涤至 pH 值为 7，超声 20 min，得到预处理后的 RNi。

1.1.2 S/RNi 复合材料的溶剂法制备

称取一定量的升华 S，溶于 50 mL 四氢呋喃，磁力搅拌至完全溶解。称取预处理后的 RNi(S 与 RNi 的质量比为 2 : 3)，加入到 S 的四氢呋喃溶液中，超声 1 h，静置 2 h 后于旋转蒸发仪(真空度为 -0.06 MPa，温度为 30℃)上除去四氢呋喃，得到样品，标记为 S/RNi-LV。

1.1.3 S/RNi 复合材料的研磨高温法制备

以 2 : 3 的质量比称取升华 S 和预处理后的 RNi，于玛瑙研钵研磨 30 min。将混合好的样品在 N₂ 氛围的保护下于 155℃ 保温 10 h，冷却后得到样品，标记为 S/RNi-HG。

1.1.4 S/RNi 复合材料的球磨高温法制备

以 2 : 3 的质量比称取升华 S 和预处理后的 RNi 置于球磨罐，乙醇为分散剂，以 300 r/min 转速球磨 10 h，离心干燥后，在 N₂ 氛围保护下于 155℃ 保温 10 h，冷却后得到样品，标记为 S/RNi-HB。

1.1.5 S/C 复合材料的溶剂法制备

分别以 2 : 3、1 : 1 和 3 : 2 的质量比称取升华 S 和 BP2000 多孔 C，按照制备 S/RNi-LV 的溶剂法制备 S/C 复合材料，分别标记为 S/C-40、S/C-50 和 S/C-60。

S/RNi 和 S/C 复合材料的名称、载体、S 含量及制备方法如表 1 所示。

1.2 S/RNi 复合材料的物理性能测试

采用日立公司的 S-4800 型场发射扫描电子显微镜对材料形貌进行分析，加速电压为 5 kV。采用德国的布鲁克 AXS 有限公司的 D8-Focus 型 X 射线衍射仪进行材料结构分析，靶材：CKα，工作电压为 40 kV，电流为 100 mA，衍射角范围为 10°~ 80°，扫描速率为 8°/min。采用德国 NETZSCH 公司生产的 TG209 型热重分析仪对正

表 1 S/RNi 和 S/C 复合材料的载体、S 含量和制备方法

Table 1 Immobilizer, mass fraction of sulfur and preparation method of S/RNi and S/C composites

Name	Immobilizer	Mass fraction of sulfur/wt%	Preparation method
S/RNi-LV	Raney Ni	40	Solvent method
S/RNi-HG	Raney Ni	40	Grinding high temperature method
S/RNi-HB	Raney Ni	40	Ball milling high temperature method
S/C-40	C	40	Solvent method
S/C-50	C	50	Solvent method
S/C-60	C	60	Solvent method

极 S/RNi 复合材料中的 S 含量进行分析,温度范围为室温~700℃,升温速率为 10℃/min。采用美国 Perkin Elmer 公司生产的 PHI 1600 型 X-射线光电子能谱仪对材料表面的元素组成和价态进行分析。

1.3 含 S 复合材料的电化学性能测试

1.3.1 极片的制备与组装

将含 S 复合材料、导电剂(Super P)、粘结剂(PVDF)以 8:1:1 的质量比混合,以 N-甲基吡咯烷酮(NMP)为溶剂,研磨后涂在涂碳 Al 箔上,于 60℃ 真空烘箱中干燥 10 h,制成直径为 14 mm 的极片。负极为金属锂片,电解液为 1 mol/L 的 LiTFSI 的 DOL:DME 的混合溶液(体积比为 1:1,含 0.1 mol/L 的 LiNO₃ 添加剂),隔膜为 Celgard 2000 多孔聚乙烯膜,在充满 Ar 的手套箱(DELLIX, Chengtu, China)中组装成 CR2032 型扣式电池。静置 6 h 后进行电化学性能测试。

1.3.2 电化学性能测试

采用 Land CT-2001A 电池测试系统于 25℃ 恒温箱中进行测试,测试电压范围为 1.5~3.0 V。采用兰力科公司 LK3200 型电化学工作站,测试温度为 25℃,电压范围为 1.5~3.0 V;扫描速率为 0.1 mV/s。采用德国 Zahner 公司 IM6e 型电化学工作站对阻抗进行测试,测试电压为 3.0 V,测试频率范围为 1~0.01 MHz,振幅为 5 mV。阻抗图谱利用 Zview 拟合软件进行分析。

2 结果与讨论

图 1 为 20wt% 的 NaOH 溶液处理前后的 RNi 和多孔 C 的 N₂ 吸脱附曲线和孔径分布曲线,分别采用比表面积测试(BET)法和孔径分布测试(BJH)法计算比表面积和孔径分布。可以看出,用 NaOH 溶液处理之前的 RNi 的比表面积为 59.6 m²/g,孔体积为 0.032 cm³/g,孔径主要分布在 3~4 nm 之间。而经过 NaOH 处理后, RNi 的比表面积和孔体积明显增大,比表面积为 153.7 m²/g,孔体积增大为 0.16 cm³/g,孔径分布在 12.5~50 nm 之间,平均孔径为 18 nm。根据国际纯粹与应用化学联合会(IUPAC)的分类规定,处理后的 RNi 的 N₂ 吸脱附曲线表现出第 1 类和第 4 类曲线的特征,说明其存在微孔和介孔^[18]。多孔 C 的比表面积和孔体积分别为 1 458.2 m²/g 和 1.883 cm³/g,孔径主要分布在 2~4 nm 之间。

图 2 为不同方法制备的 S/RNi 复合材料的 XRD 图谱。可知, RNi 在 2θ=45°、53°和 77°附近出现的尖锐峰代表金属 Ni 的结晶状态,其中 45°处的峰最强;在 2θ=38°和 63°附近出现的尖锐峰代表 Ni_xAl_yO_z 合金的结晶态。可以看出, S/RNi-LV、S/RNi-HG 和 S/RNi-HB 三种复合材料在整个图谱范围内出现了多个衍射峰, 23°~29°之间的衍射峰较强,为单质 S 结晶态的特征衍射峰, 23°附近最强的峰代表 S 的(222)晶面^[19],说明这三种复合材料中都含有 S 的结晶状态。对比 S/RNi-LV 复合材料中 S 和 Ni 的衍射峰,可以看到二者的峰强度相差不大,说明单质 S 进入到 RNi 的孔结构中,表面覆盖的结晶 S 较少。而 S/RNi-HG 和 S/RNi-HB 复合材料中的 S 和 Ni 的衍射峰的强度相差较大,说明在材料表面有大尺寸 S 存在,单质 S 的衍射峰掩盖部分 Ni 衍射峰,其中 S/RNi-HB 复合材料中 S 衍射峰对 Ni 衍射峰的掩盖更加严重。此外,在 S/RNi-LV 的 XRD 图谱中,在 37°左右出现了一个新的衍射峰,代表 NiS 六方晶格中的(101)衍射, NiS 的衍射峰说明 S 和 RNi 在复合的过程存在化学键。

图 3 为不同方法制备的 S/RNi 复合材料的 SEM 图像。从图 3(a)可以看出,载体 RNi 具有良好的孔结构。当 S 和 RNi 的质量比一致时, S/RNi-LV、S/RNi-HG 和 S/RNi-HB 复合材料表现出完全不同的形貌。从图 3(b)可以看出, S/RNi-LV 复合材料中看不到大的单个 S 块,依旧保持良好的孔结构, S 在 RNi 的孔结构中均匀分布且充分接触。从图 3(c)可以看出, S/RNi-HG 复合材料虽然依旧具备一定的孔结构,但是 S 有结块现象,覆盖在 RNi 的表面,这可能是由于降温结晶过程 S 在表面能的作用下发生了二次团聚,但即使如此, RNi 的孔结构依旧保持,保证了 S 与 RNi 的接触。从图 3(d)可以看出, S/RNi-HB 复合材料孔结构已经消失,只有较碎的块状结构。说明在球磨过程中 RNi 的孔结构被破坏,单质 S 主要覆盖 RNi 表面, S 与 RNi 之间的接触程度降低。图 4 为 S/RNi-LV 复合材料的 EDS 分析图谱。可知, S/RNi-LV 复合材料主要由 S、Ni 和 Al 三种元素组成,单质 S 均匀分布在 RNi 孔洞中, Al 元素主要来源于合金 RNi 本身存在的 Al。

图 5 为不同制备方法下 S/RNi 复合材料的热重曲线。可知, S/RNi-LV、S/RNi-HG 和 S/RNi-

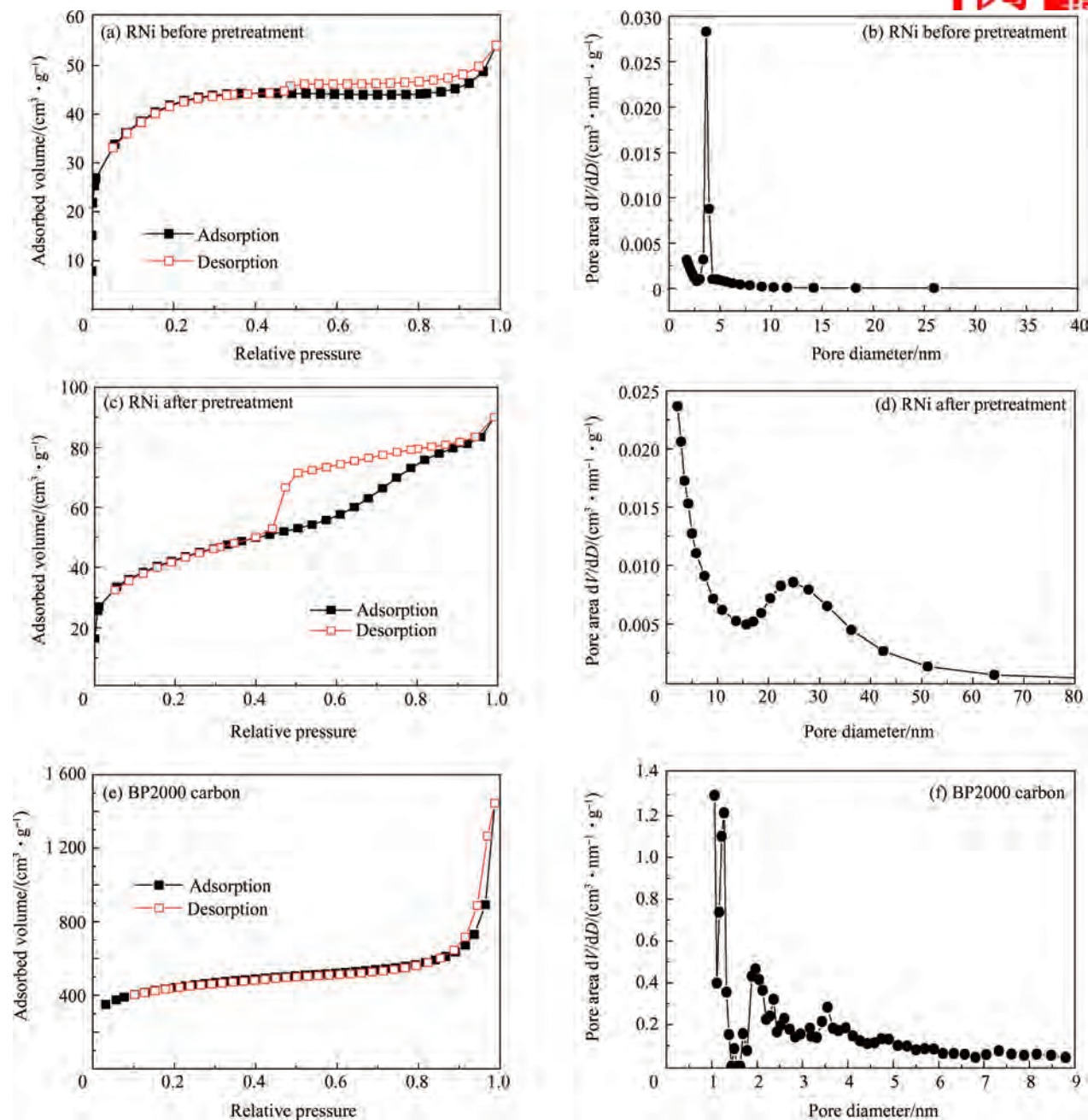


图1 NaOH处理前后的RNi与BP2000多孔C的N₂吸脱附曲线和孔径分布曲线

Fig. 1 BET nitrogen adsorption-desorption isotherms and pore size distribution plot of RNi before and after pretreatment and BP2000 porous carbon

HB三种复合材料开始损失S的温度分别为200℃、180℃和180℃,S损失最大的温度分别为400℃、390℃和260℃。三种材料的失重速率依次递增,起始的失重是由于材料表面S的挥发,逐步拓展到RNi孔洞中的S,由此推算S/RNi-LV、S/RNi-HG和S/RNi-HB复合材料的S含量分别为39.6wt%、40.0wt%和40.8wt%。S失重速率的高低可以判断S在RNi中所处的位置(处于RNi表面还是孔结

构中)。失重速率低说明S进入RNi的深层孔结构中,需要更高的温度使S挥发^[19]。由此可见,S/RNi-LV复合材料中S与RNi之间有更充分的接触,S能够沉积到RNi更深孔道中;S/RNi-HG复合材料中的S有一部分进入到RNi的孔结构中,也有一部分覆盖在RNi的表面;S/RNi-HB复合材料中大部分S覆盖在RNi表面。

图6为不同方法制备的S/RNi复合电极的前3

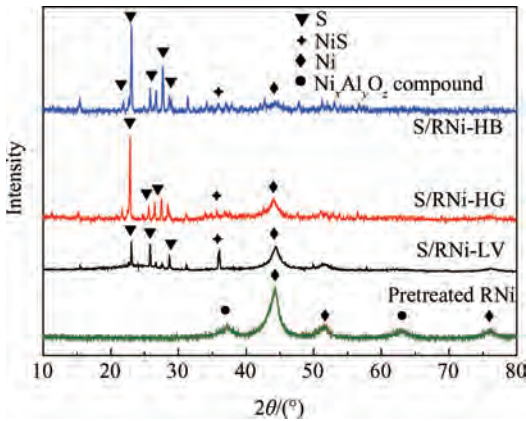


图 2 不同制备方法下 S/RNi 复合材料的 XRD 图谱
Fig. 2 XRD patterns of S/RNi composite using different preparation methods

次循环伏安(CV)曲线。可以看出，CV 曲线由两个还原峰和一个重叠的氧化峰组成。S/RNi-LV (2.34 V 和 2.05 V)、S/RNi-HG(2.32 V 和 2.03 V) 和 S/RNi-HB(2.31 V 和 2.01 V) 复合电极的还原峰位置依次向低电位偏移，而氧化峰位置逐渐向高电位偏移(分别为 2.37 V、2.47 V 和 2.49 V)，这说明 S/RNi-LV 复合电极的可逆性最好，极化程度较弱，S/RNi-HG 复合电极的可逆性次之，S/

RNi-HB 复合电极可逆性最差，电池发生了严重的极化。比较三种复合电极的氧化还原峰面积，S/RNi-LV、S/RNi-HG 和 S/RNi-HB 复合电极的氧化还原峰面积依次递减，说明比容量依次递减。

图 7(a)为不同方法制备的 S/RNi 复合电极在电流密度为 0.5 C 时的首次充放电曲线。可以看出，所有样品的首次放电曲线都有两个较大的平台(2.3 V 和 2.0 V)组成，位于 2.3 V 处的平台代表 S₈ 或者 Li₂S₈ 分子转化为可溶性多 S 化物 Li₂S_n (2<n≤8)，2.0 V 处的平台代表可溶性多 S 化物 Li₂S_n 转化为放电终产物不可溶性 S 化物 Li₂S₂ 和 Li₂S 的反应过程；所有样品的首次充电曲线由位于 2.4 V 外的一个平台组成，代表放电终产物 Li₂S₂ 和 Li₂S 转化为 Li₂S_n (2<n≤8) 进而转化为终产物 S₈ 分子的过程[41]。从图 7(a)还可以看出，S/RNi-LV、S/RNi-HG 和 S/RNi-HB 复合电极的首次放电比容量分别为 1 470、1 309 和 831 mAh/g。S/RNi-HB 复合电极的首次放电比容量最低，这主要是由于球磨后 RNi 的孔结构被破坏，S 主要覆盖在 RNi 的表面，容易结块，没有实现与 RNi 之间的良好接触，降低了活性物质的利用率。比较

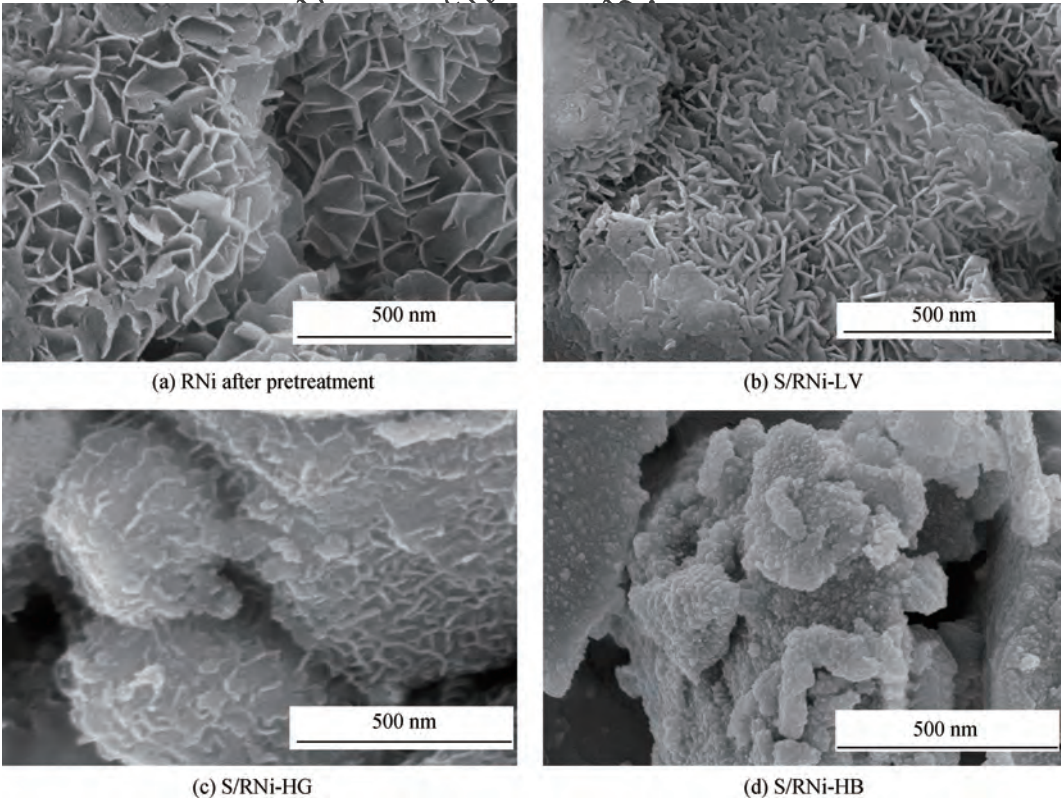


图 3 预处理后 RNi 和不同方法制备的 S/RNi 复合材料的 SEM 图像

Fig. 3 SEM images of RNi after pretreatment and S/RNi composite using different preparation methods

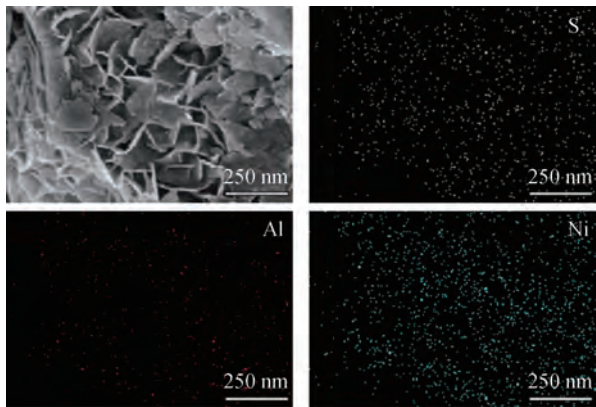


图 4 S/RNi-LV 复合材料的 SEM 图像及相应的 EDS 分析图像
Fig. 4 SEM image and EDS mapping images of S/RNi-LV composite

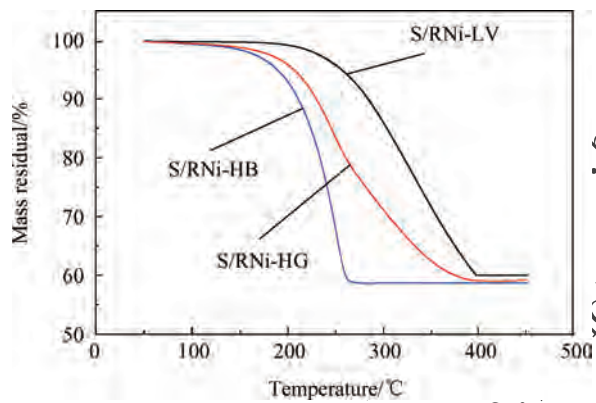


图 5 不同方法制备的 S/RNi 复合材料热重曲线
Fig. 5 TGA curves of S/RNi composite using different preparation methods

充放电平台, S/RNi-LV、S/RNi-HG 和 S/RNi-HB 三种复合电极的放电平台逐渐降低, 充电平台逐渐增加, 这说明 S/RNi-LV 复合电极的可逆性最好, S/RNi-HG 次之, S/RNi-HB 复合电极的可逆性最差。

图 7(b)为不同方法制备的 S/RNi 复合电极在电流密度为 0.5 C 时充放电 200 次的循环性能。S/RNi-LV、S/RNi-HG 和 S/RNi-HB 复合电极的载 S 量分别为 1.24、1.19 和 1.21 mg/cm²。三种复合电极充放电循环 200 次后放电比容量分别保持在 765、605 和 308 mAh/g。由此可见, S/RNi-LV、S/RNi-HG 和 S/RNi-HB 复合电极的循环稳定性依次降低, 这归因于 S/RNi-LV 复合材料能保持良好的导电孔结构和均匀的 S 分布, 在循环过程中 Ni 对多 S 化物有一定的化学吸附作用, 会减弱多 S 化物的穿梭效应, 降低活性物质的损失^[12], 而且在

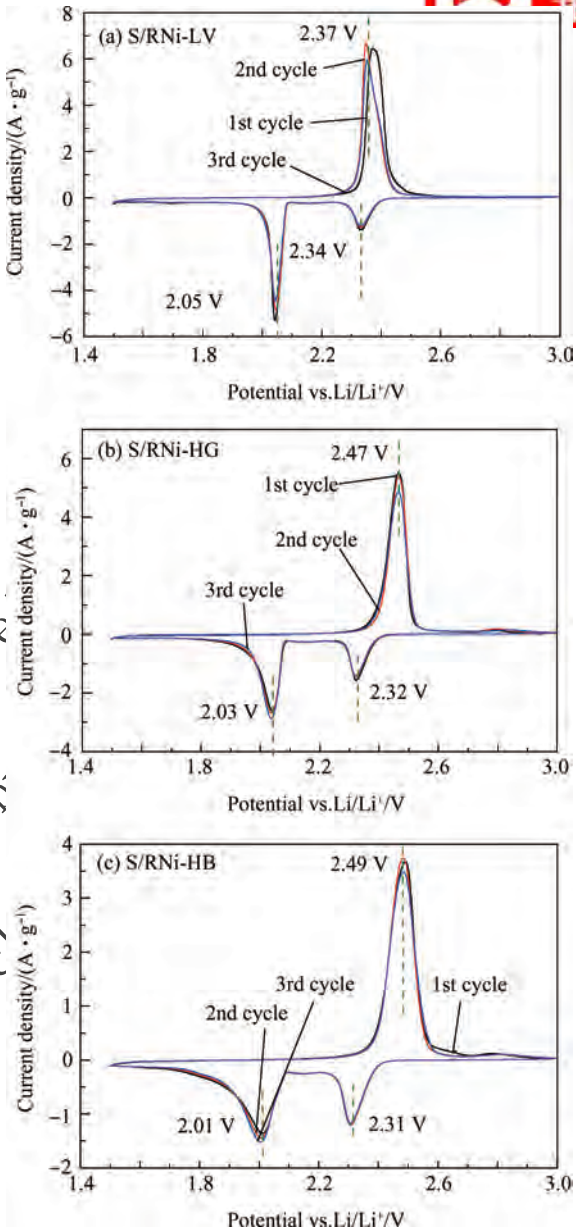


图 6 不同方法制备的 S/RNi 复合电极的前三圈循环伏安(CV)曲线
Fig. 6 Initial three cyclic voltammetry(CV) curves of S/RNi cathode using different preparation methods

RNi 中存在单质 Al, 单质 Al 可能会被氧化为 Al₂O₃, Al₂O₃ 对多 S 化物也有吸附作用^[10]。S/RNi-HG 复合材料制备的过程中, 降温过程会发生 S 团聚, 大尺寸 S 覆盖在 RNi 的表面, 造成 S 和 RNi 的失衡分布^[19], 这些大尺寸 S 在循环过程中会发生不可逆比容量损失。S/RNi-HB 复合电极的循环性能最差, 这是由于大部分 S 会不均匀覆盖在 RNi 的表面, 这些位置是 S 失活的高发区。从图 7(b)还可以看出, S/RNi-LV(~99%)、S/RNi-HG

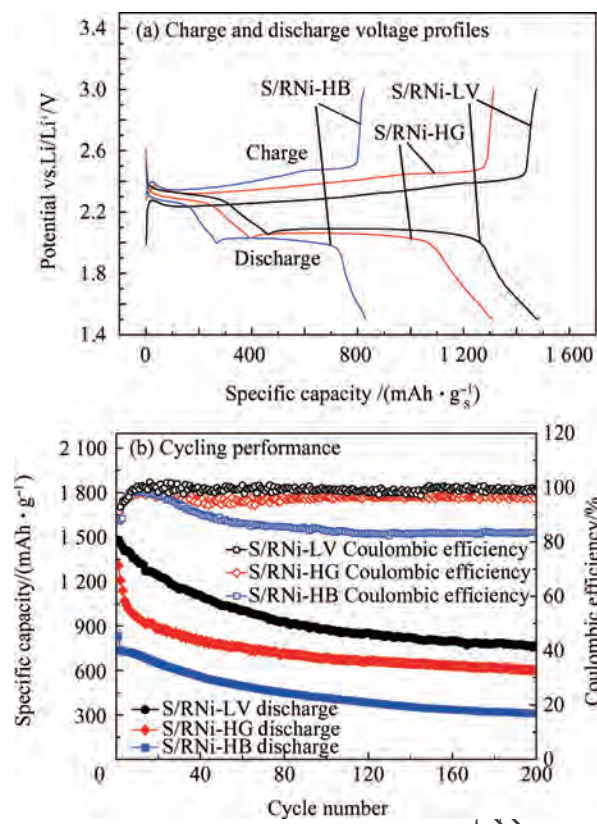


图 7 不同方法制备的 S/RNi 复合电极在 0.5 C 电流密度下的首次充放电曲线和循环性能
Fig. 7 Charge and discharge voltage profiles at the initial cycle and cycling performance of S/RNi cathode using different preparation methods at the rate of 0.5 C

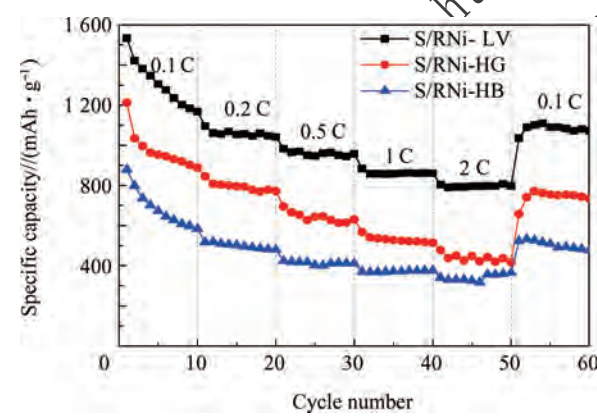


图 8 不同方法制备的 S/RNi 复合电极的倍率性能
Fig. 8 Rate performance of S/RNi cathode using different preparation methods

(~97%) 和 S/RNi-HB (~83%) 库伦效率依次降低, 这说明三种复合电极的穿梭效应依次严重, 活性物质的利用率损失较快。

图 8 为不同方法制备的 S/RNi 复合电极的倍率性能对比。可以看出, 随着充放电电流的增大,

所有电极的放电比容量均下降, 但是 S/RNi-LV 复合电极在所有倍率条件下的放电比容量均高于 S/RNi-HG 和 S/RNi-HB 复合电极。S/RNi-LV 复合电极在 0.1 C 倍率下经过 10 次的循环, 放电比容量保持在 1 168 mAh/g, 随后增加充放电电流密度, 电极放电比容量进一步减少, 但在不同倍率下放电比容量基本保持稳定, 经过 0.2、0.5、1 及 2 C 的充放电循环, 放电比容量保持在 1 041、956、860 及 798 mAh/g, 当充放电电流密度回到 0.1 C 时, 放电比容量能够快速回到 1 035 mAh/g, 表明 S/RNi-LV 复合电极具有良好的倍率性能。S/RNi-HG 和 S/RNi-HB 复合电极在所有的充放电电流下的放电比容量均小于 S/RNi-LV 复合电极, 这是由于 S/RNi-HG 和 S/RNi-HB 表面覆盖着大尺寸 S, 导电性变差所致, 其中 S/RNi-HB 复合材料表面覆盖的 S 更多, 导电性最差, 因此倍率性能也最差。

图 9 为不同方法制备的 S/RNi 复合电极循环前的交流阻抗和等效电路。可以看出, 所有的图谱都由高中频的一个半圆和低频区的一条斜线构成, 高频区半圆与实轴的截距代表电池的欧姆阻抗, 用 R_e 代替; 中频区的半圆直径代表电极与电解液之间的界面电荷转移阻抗, 用 R_{ct} 表示^[21]。利用 Zview 软件对三种复合电极的阻抗图谱进行拟合, 拟合数据如表 2 所示。可以看出, S/RNi-LV 复合

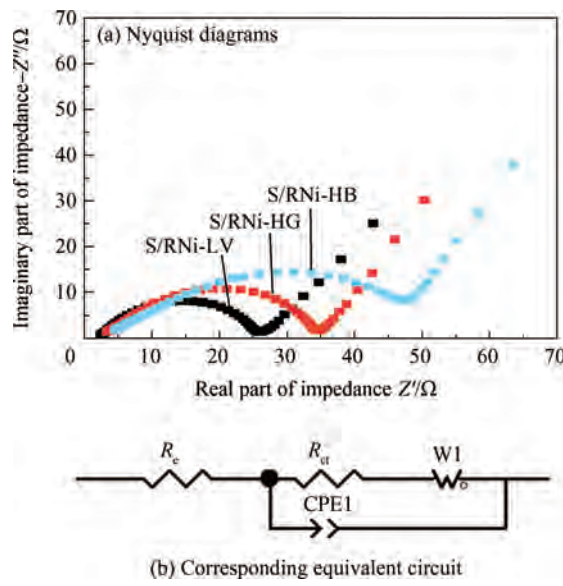


图 9 不同方法制备的复合电极循环前的交流阻抗和等效电路
Fig. 9 Nyquist diagrams and corresponding equivalent circuit of S/RNi cathode using different preparation methods before discharge/charge cycling

电极的 R_e 值和 R_{ct} 值都最小,这是由于 S/RNi-LV 复合材料上的 S 颗粒较小,且分布均匀, S 与 RNi 之间紧密接触,导电性较好,因此欧姆阻抗较小; S/RNi-LV 复合材料保持良好的导电孔结构,缩短了离子扩散途径,因此电荷转移能力提升,界面电荷转移阻抗较小。S/RNi-HG 复合电极的 R_e 值比 S/RNi-LV 复合电极大,说明其欧姆阻抗较大,这可能是由于在高温灼烧的过程中,会形成颗粒较大的 S 负载在 RNi 的表面, S 与 RNi 的接触减弱,大尺寸 S 在有机电解液中溶解增加电解液阻抗,最终增加欧姆阻抗;其 R_{ct} 值较大是由于材料表面块状的 S 会影响材料的导电性,降低电荷转移速率,引起界面电荷转移阻抗增加。S/RNi-HB 复合电极的 R_e 和 R_{ct} 值都最大,这主要是由于载体材料的结构被破坏,表面负载的 S 更多, S 和 RNi 载体之间的接触进一步减弱,大尺寸 S 在电解液中的溶解引起电解液浓度增加更加严重,从而引起欧姆阻抗增加更加严重;同时 R_{ct} 值的增大主要是由于整个材料导电性下降,影响了电荷的快速转移和传递。

图 10 为 S/RNi-LV、S/C-60、S/C-50 和 S/C-40

表 2 不同方法制备的 S/RNi 复合电极循环前的交流阻抗拟合数据

Table 2 Impedance parameters calculated according to equivalent circuits of S/RNi cathode using different preparation methods before cycling

Samples	R_e/Ω	R_{ct}/Ω
S/RNi-LV	2.264	24.30
S/RNi-HG	2.452	34.34
S/RNi-HB	3.387	51.86

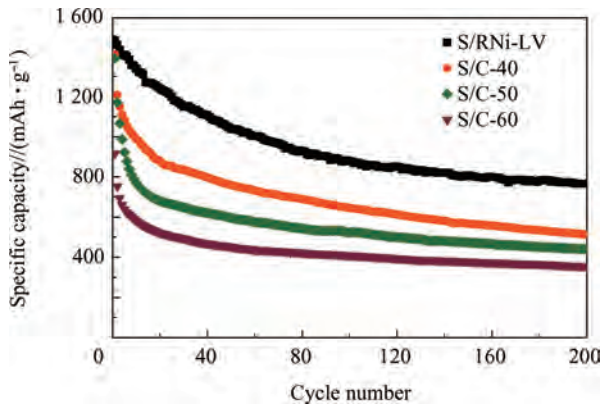


图 10 S/RNi-LV、S/C-60、S/C-50 和 S/C-40 复合电极的循环性能

Fig. 10 Cycling performance of S/RNi-LV, S/C-60, S/C-50 and S/C-40 cathode

40 复合材料的循环性能图。可知, S/RNi-LV、S/C-60、S/C-50 和 S/C-40 复合电极的载 S 量分别为 1.24、1.57、1.38 和 1.01 mg/cm^{-2} 。在 0.5 C 电流密度下的首次放电比容量分别为 1 479、917、1 391 和 1 410 mAh/g , 循环 200 次后放电比容量分别为 765、357、440 和 512 mAh/g 。由此可见, 尽管 S/RNi-LV 复合材料中 S 含量略低, 但是以 0.5 C 的电流密度循环 200 次后, S/RNi-LV 复合材料的放电比容量依旧高于传统 S/C-60、S/C-50 和 S/C-40 复合材料。

图 11 为 S/RNi-LV 和 S/C-40 循环前 S2p 的 XPS 图谱。图 11(a)中, 位于 164.0 eV 和 162.4 eV 的双自旋-轨道峰分别代表 S_8 分子中的 $\text{S}2\text{p}_{1/2}$ 和 $\text{S}2\text{p}_{3/2}$ 的结合能; 位于 170.6 eV 和 168.7 eV 处有两个卫星峰, 代表较小的链状 S 分子 $\text{S}_{2-4}^{[22]}$ 。图 11(b)中, S/C-40 复合材料在 164.4 eV 和 162.8 eV 双自旋-轨道峰, 但在 169.1 eV 处只能显示出一个较弱的卫星峰, 说明 S/C-40 复合材料中链状小分子 S 含量较少。根据文献显示^[23], 链状小分子 S_{2-4} 有利于增强锂硫电池的电化学性能。此外, S/RNi-LV 复合材料中 S2p 的结合能小于 S/C-40 复合材料, 这可能是 Ni—S 化学键的存在引起的, 金属 Ni 会提供电子, 增加了电场强度, 减少了用 X 射线进行 S2p 轰击时所需要的能量^[24]。因此图 11(c)和图 11(d)中, S/RNi-LV 的 $\text{Ni}2\text{p}_{3/2}$ 的结合能 (861.9 eV 和 856.2 eV) 高于 RNi 中的结合能 (861.5 eV 和 855.8 eV)。此外, 在 S/RNi-LV 的 S2p 图中, 于 160.1 eV 处出现的峰代表 S^{2-} , 这进一步表明 S 和 RNi 形成复合材料的过程发生化学反应, 形成化学键。

图 11(c)和图 11(d)代表原料 RNi 和 S/RNi-LV 复合材料循环前的 $\text{Ni}2\text{p}_{3/2}$ 的 XPS 图谱。在图 11(c)中, 位于 855.8 eV 和 852.0 eV 的峰分别代表 Ni^{3+} 和 Ni^0 ^[25], Ni^{3+} 的出现可能是由于形成 RNi 合金的过程中 Ni 和 Al 发生了相互作用。此外, 在 S/RNi-LV 复合材料的 $\text{Ni}2\text{p}_{3/2}$ 图中存在一个双自旋-轨道峰 (856.2 eV) 和振动卫星峰 (861.9 eV)。和图 11(c)相比, 图 11(d)在 853.8 eV 处出现了一个新峰, 代表 Ni—S 键中的 Ni^{2+} , 反映 S 与 Ni 之间存在相互作用。上述分析充分证明了在 S/RNi-LV 复合材料中存在 Ni—S 键, 增强 RNi 和 S 之间的结合力。此外, 文献中也表明 Ni 金属对多 S 化物有化学吸附作用^[12, 26]。

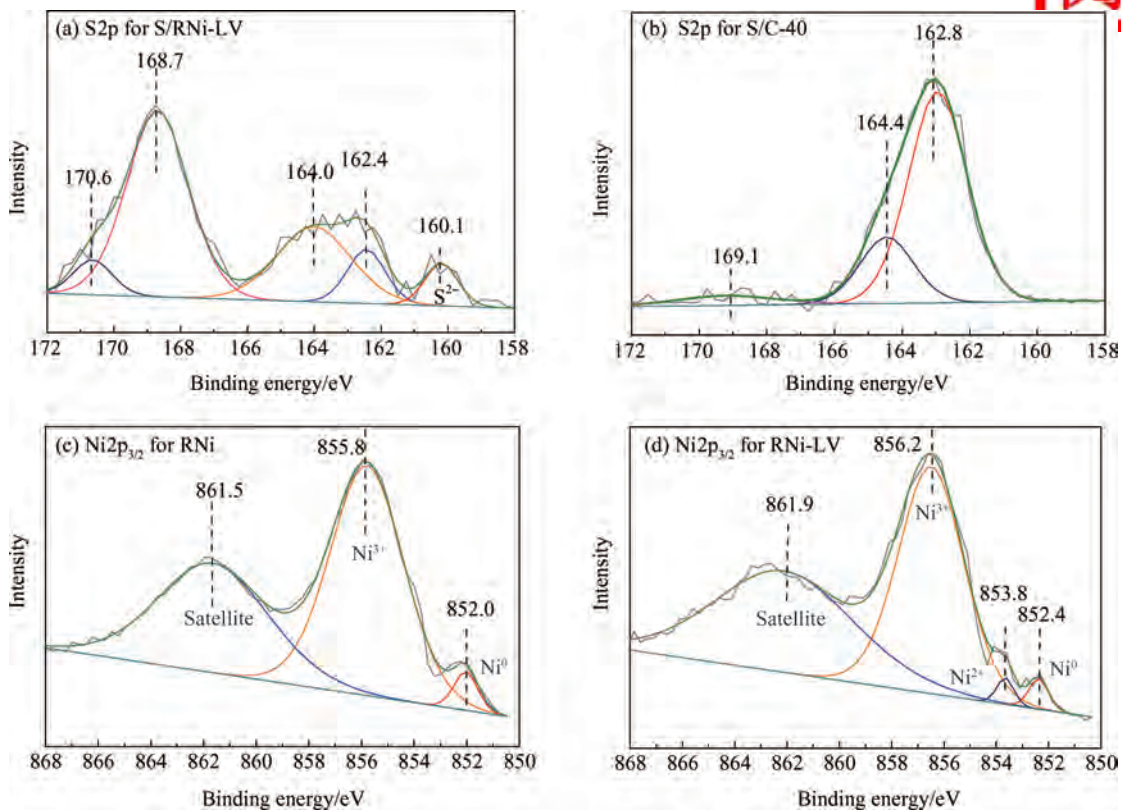


图 11 S/RNi-LV、S/C-40 复合材料循环前 S2p 和预处理后的 RNi、S/RNi-LV 复合材料循环前 Ni2p_{3/2} 的 XPS 图谱

Fig. 11 High-resolution XPS spectra of S2p for S/RNi-LV and S/C-40 composite before cycling and Ni2p_{3/2} for pretreated RNi and S/RNi-LV composite before cycling

3 结 论

(1) 溶剂法制备的硫/兰尼 Ni 复合材料 (S/RNi-LV) 表现出最好的电化学性能。S/RNi-LV 复合材料中的 S 与 RNi 分布均匀, S 与 RNi 充分接触且 S 颗粒较小, 能看到明显的孔结构, 单质 S 大部分沉积在 RNi 的深层孔结构中。

(2) S/RNi-LV 复合电极首次放电比容量分别为 1 479 mAh/g, 循环 200 次后比容量依旧能保持在 765 mAh/g, 库伦效率约为 99%。RNi 的孔结构起到固 S 的作用, 能实现对单质 S 的物理和化学吸附, 抑制活性物质的损失。金属 Ni 良好的导电性也能提升复合材料的电化学性能。

(3) S/RNi-LV 复合材料的循环性能高于传统 S/C 复合材料。

参考文献:

[1] 刘珍红, 孙晓刚, 邱治文, 等. 多壁碳纳米管纸作正极集流体的锂硫电池性能[J]. 复合材料学报, 2017, 34(4): 645-652.

LIU Z H, SUN X G, QIU Z W, et al. Performance of lithium sulfur batteries using multiwalled carbon nanotube paper as cathode current collector[J]. Acta Materiae Compositae Sinica, 2017, 34(4): 645-652 (in Chinese).

[2] 施再发, 杨少彬, 刘景东, 等. 化学沉淀法制备 S-FeS/介孔碳复合材料及其电化学性能[J]. 复合材料学报, 2015, 32(2): 341-346.

SHI Z F, YANG S B, LIU J D, et al. Preparation of S-FeS/mesoporous carbon composite by chemical precipitation and its electrochemical properties[J]. Acta Materiae Compositae Sinica, 2015, 32(2): 341-346 (in Chinese).

[3] LI Z, LI C, GE X, et al. Reduced graphene oxide wrapped MOFs-derived cobalt-doped porous carbon polyhedrons as sulfur immobilizers as cathodes for high performance lithium sulfur batteries[J]. Nano Energy, 2016, 23: 15-26.

[4] GU X, TONG C J, WEN B, et al. Ball-milling synthesis of ZnO@sulphur/carbon nanotubes and Ni(OH)₂@sulphur/carbon nanotubes composites for high-performance lithium-sulphur batteries[J]. Electrochimica Acta, 2016, 196: 369-376.

[5] DING K, LIU Q, BU Y, et al. High surface area porous polymer frameworks: Potential host material for lithium-sulfur batteries[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2016,



- 657; 626-630.
- [6] YANG X, QIAN X, JIN L, et al. Mesoporous TiO₂ nanosheet with a large amount of exposed {001} facets as sulfur host for high-performance lithium-sulfur batteries[J]. *Journal of Solid State Electrochemistry*, 2016, 20(8): 2161-2168.
 - [7] ZHAO Q, HU X, ZHANG K, et al. Sulfur nanodots electrodeposited on Ni foam as high-performance cathode for Li-S batteries[J]. *Nano Letters*, 2015, 15(1): 721-726.
 - [8] ZHANG Y, BAKENOV Z, ZHAO Y, et al. Effect of nano-sized Mg_{0.6}Ni_{0.4}O prepared by self-propagating high temperature synthesis on sulfur cathode performance in Li/S batteries [J]. *Powder Technology*, 2013, 235(2): 248-255.
 - [9] NIU X Q, WANG X L, XIE D, et al. Nickel hydroxide-modified sulfur/carbon composite as a high-performance cathode material for lithium sulfur battery[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2015, 7(30): 16715-16722.
 - [10] LIU X, SHAN Z, ZHU K, et al. Sulfur electrode modified by bifunctional nafion/ γ -Al₂O₃ membrane for high performance lithium-sulfur batteries[J]. *Journal of Power Sources*, 2015, 274: 85-93.
 - [11] LI X, PAN L, WANG Y, et al. High efficiency immobilization of sulfur on Ce-doped carbon aerogel for high performance lithium-sulfur batteries[J]. *Electrochimica Acta*, 2016, 190: 548-555.
 - [12] SALEM H A, BABU G, RAO C V, et al. Electrochemical polysulfide traps for controlling redox shuttle process of Li-S batteries[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2015, 137(36): 11542-11545.
 - [13] LIU X, ZHU K, TIAN J, et al. Preparation of yolk-shell sulfur/carbon nanocomposite via an organic solvent route for lithium-sulfur batteries[J]. *Journal of Solid State Electrochemistry*, 2014, 18(8): 2077-2085.
 - [14] LI X, RAO M, LI W. Sulfur encapsulated in porous carbon nanospheres and coated with conductive polyaniline as cathode of lithium-sulfur battery[J]. *Journal of Solid State Electrochemistry*, 2015, 20(1): 153-161.
 - [15] MI K, JIANG Y, FENG J, et al. Hierarchical carbon nanotubes with a thick microporous wall and inner channel as efficient scaffolds for lithium-sulfur batteries[J]. *Advanced Functional Materials*, 2016, 26(10): 1571-1579.
 - [16] FANG X, WENG W, REN J, et al. A cable shaped lithium sulfur battery [J]. *Advanced Materials*, 2016, 28(3): 491-496.
 - [17] LI L, LIU X, ZHU K, et al. PEO-coated sulfur-carbon composite for high-performance lithium-sulfur batteries[J]. *Journal of Solid State Electrochemistry*, 2015, 19(11): 3373-3379.
 - [18] REHMAN S, GU X, KHAN K, et al. 3D vertically aligned and interconnected porous carbon nanosheets as sulfur immobilizers for high performance lithium-sulfur batteries [J]. *Advanced Energy Materials*, 2016, 6(12): 1502518.
 - [19] 袁艳. 锂硫电池硫基正极材料与电解液研究[D]. 长沙: 中南大学, 2014.
 - YUAN Y. Research on sulfur cathode materials and electrolytes for lithium-sulfur batteries [D]. Changsha: Central South University, 2014 (in Chinese).
 - [20] QIAN X, JIN L, ZHAO D, et al. Ketjen black-MnO composite coated separator for high performance rechargeable lithium-sulfur battery[J]. *Electrochimica Acta*, 2016, 192: 346-353.
 - [21] LIU S L, ZHANG H Z, XU L Q, et al. Solvothermal preparation of AlP phosphide as a long-life anode for advanced lithium and sodium ion batteries [J]. *Journal of Power Sources*, 2016, 304: 346-353.
 - [22] ZHANG L, LI L, GUO J, et al. Understanding the redox obstacles in high sulfur-loading Li-S batteries and design of an advanced gel cathode [J]. *Journal of Physical Chemistry Letters*, 2016, 7(7): 1392-1399.
 - [23] BARCHASZ C, LEPRETRE J C, ALLOIN F, et al. New insights into the limiting parameters of the Li/S rechargeable cell[J]. *Journal of Power Sources*, 2012, 199(1): 322-330.
 - [24] MA L, ZHUANG H L, WEI S Y, et al. Enhanced Li-S batteries using amine-functionalized carbon nanotubes in the cathode[J]. *ACS Nano*, 2016, 10(1): 1050-1059.
 - [25] LIU L J, CHEN Y, ZHANG Z F, et al. Electrochemical reaction of sulfur cathodes with Ni foam current collector in Li-S batteries[J]. *Journal of Power Sources*, 2016, 325: 301-305.
 - [26] CHENG J J, ZHU J T, PAN Y, et al. Sulfur-nickel foam as cathode materials for lithium-sulfur batteries [J]. *ECS Electrochemistry Letters*, 2014, 4(2): A19-A21.

单壁碳纳米管-CoFe₂O₄ 双层复合材料的微波吸收特性

孙星, 盛雷梅*, 方阳皓, 安康, 赵新洛

(上海大学 物理系 低维炭材料与器件物理研究所, 上海 200444)

摘要: 通过直流电弧放电法制备了高结晶性单壁碳纳米管(SWCNTs), 采用溶胶凝胶自燃法制备 CoFe₂O₄, 并将两种材料复合制成 SWCNTs-CoFe₂O₄ 双层吸波材料。使用 Raman 光谱、XRD、SEM、TEM 和矢量网络分析仪对 SWCNTs 和 CoFe₂O₄ 的形貌、结构和电磁性能进行了表征, 并利用传输线理论分析了 SWCNTs-CoFe₂O₄ 双层吸波材料在 2~18 GHz 频带内的微波吸收性能。结果表明, 相对于单一材料, SWCNTs-CoFe₂O₄ 双层复合材料的吸波性能得到了极大提高。当 CoFe₂O₄ 作为匹配层、SWCNTs 作为吸收层时, 通过调节匹配层和吸收层的厚度, SWCNTs-CoFe₂O₄ 双层复合材料的最强反射损耗可以达到 -61.13 dB, 低于 -10 dB 的吸收带宽达到 7 GHz (8~15 GHz)。因此, SWCNTs-CoFe₂O₄ 双层复合材料是一种新型的有应用前景的高吸收宽频带吸波材料。

关键词: 单壁碳纳米管(SWCNTs); CoFe₂O₄; 微波吸收; 电磁干扰; 复合材料

中图分类号: TM 25

文献标志码: A

文章编号: 1000-3851(2018)05-1279-09

Microwave absorption properties of single-walled carbon nanotubes-CoFe₂O₄ double-layer composites

SUN Xing, SHENG Leimei*, FANG Yanghao, AN Kang, ZHAO Xinluo

(Institute of Low-dimensional Carbons and Device Physics, Department of Physics, Shanghai University, Shanghai 200444, China)

Abstract: The high crystalline single-walled carbon nanotubes(SWCNTs) were prepared by direct current arc-discharge method and the CoFe₂O₄ nanoparticles were prepared by sol-gel method. The double-layer composites for microwave absorption were fabricated by compositing SWCNTs and CoFe₂O₄. Their phase structures, surface morphologies and electromagnetic parameters were characterized by Raman spectrum, XRD, SEM, TEM and vector network analyzer. The microwave absorption properties of SWCNTs-CoFe₂O₄ double-layer composites were calculated according to transmission line theory in the frequency range of 2—18 GHz. The results show that the absorption property of SWCNTs-CoFe₂O₄ double-layer composites is improved greatly. The best reflection loss of SWCNTs-CoFe₂O₄ double-layer composite reaches -61.13 dB as the match layer is CoFe₂O₄ and the absorbing layer is SWCNTs. The absorbing bandwidth with the reflection loss values below -10 dB of SWCNTs-CoFe₂O₄ double-layer composites is 7 GHz which from 8 GHz to 15 GHz. SWCNTs-CoFe₂O₄ nanoparticles double-layer composites could be described as an excellent absorbing material with high reflection loss and broad absorbing bandwidth.

Keywords: single-walled carbon nanotubes (SWCNTs); CoFe₂O₄; microwave absorption; electromagnetic interference; composites

随着科学技术及现代电子工业的快速发展, 各类电子设备和网络通讯带来的电磁辐射也越来

重, 电磁波成为了一种备受关注的新污染源。另外, 现代军事产业武器装备的隐身性能也越来越成

收稿日期: 2017-05-05; 录用日期: 2017-06-05; 网络出版时间: 2017-06-20 14:35

网络出版地址: <https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20170620.002>

基金项目: 国家自然科学基金(51202137)

通讯作者: 盛雷梅, 博士, 副教授, 硕士生导师, 研究方向为碳纳米材料物性及应用 E-mail: shenglm@staff.shu.edu.cn

引用格式: 孙星, 盛雷梅, 方阳皓, 等. 单壁碳纳米管-CoFe₂O₄ 双层复合材料的微波吸收特性[J]. 复合材料学报, 2018, 35(5): 1279-1287.
SUN Xing, SHENG Leimei, FANG Yanghao, et al. Microwave absorption properties of single-walled carbon nanotubes-CoFe₂O₄ double-layer composites[J]. Acta Materiae Compositae Sinica, 2018, 35(5): 1279-1287 (in Chinese).

为关注重点。因此,高性能的电磁波吸收材料^[1-4]的研制与开发成为近期研究的热点话题。

单元吸波材料的研究^[5-6]已有很多,但由于其材料本身性质的限制,通常很难同时拥有高吸收、宽频带和低厚度的性能。因此,多元材料成为了该研究的重点。多数研究工作集中于各向同性均匀混合复合材料的微波吸收性能^[7-12],Lu等^[8]设计了多壁碳纳米管负载 ZnO 纳米颗粒的复合材料,其最佳反射损耗能够达到-20 dB,并且小于-10 dB 的频带可以覆盖整个 X 波段。对于多层复合材料^[13-14]微波吸收性能的研究也逐渐展开,Melvin等^[14]设计了 Ag/碳纳米管单层和双层复合材料,研究结果表明,其最佳反射损耗达到了-52.9 dB。相较于单元吸波材料,多元复合材料表现出了更强的微波吸收性能。

电弧法制备的单壁碳纳米管(SWCNTs)结晶性高,介电性能好,且质量较轻,并拥有独特的微观结构^[15]。但受限于其较差的阻抗匹配,SWCNTs 的吸波性能较差。尖晶石型铁氧体磁损耗大,阻抗匹配高,被广泛应用于电磁波吸收领域,但其密度高和介电性能差的缺点限制了其吸波性能的提升。本文利用 SWCNTs 和 CoFe_2O_4 组成了双层吸波材料,结合两种材料各自优点,分析评估了其电磁特性和微波吸收性能。

1 实验材料及方法

1.1 SWCNTs 的制备

利用直流电弧放电法制备单壁碳纳米管(SWCNTs)。主要制备过程如下:将一定质量的石墨粉与作为催化剂的纯度为 99.8% 的 Ni 粉、99.99% 的 Y_2O_3 粉及 99.8% 的 Co 粉按 C : Ni : Y : Co 原子比为 94 : 4 : 1 : 1 的比例进行混合并球磨 48 h,而后将球磨好的粉末压塑成棒。以含催化剂石墨棒为阳极,以纯石墨棒为阴极,在充满 200 torr 氦气保护气的电弧炉内进行直流电弧放电。为了保持电弧的稳定,阳极与阴极之间的间距保持在 1~2 mm,并维持 120 A 的直流电流。在直流电弧放电过程中,阳极将会一直被消耗,棉絮状的产物不断生成,最终沉积到电弧炉内壁上。沉积的棉絮状物质就是制备得到的 SWCNTs。

1.2 CoFe_2O_4 纳米颗粒的制备

CoFe_2O_4 纳米颗粒的制备是利用硝酸盐柠檬酸溶胶凝胶自燃法^[16]。其主要过程是将 $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$

和 $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ 按摩尔比为 1 : 2 进行称量并溶于去离子水中,之后称量与金属离子摩尔数等量的柠檬酸加入到混合溶液,适当加热搅拌,使其完全溶解。然后向目标溶液逐滴加入乙二醇使溶液 pH 值升高到 7,将溶液倒入坩埚加热,待溶液形成凝胶,继续加热,凝胶发生自燃,最终得到纳米级 CoFe_2O_4 。

1.3 电磁性能测试及样品制备

将一定质量的 SWCNTs 与 CoFe_2O_4 纳米颗粒分别按质量比为 1 : 1 与石蜡均匀混合,而后在室温下压强为 3 MPa 条件下,压制成外径为 7 mm、内径为 3.05 mm、厚度为 2.5 mm 左右的硬质圆环样品,用于电磁性能测试。

1.4 测试与表征

SWCNTs 的结构和形貌的表征主要利用带有能量色散分析(EDS, Oxford Inca)的场发射扫描电镜(FESEM, JEOL JSM-7500F)、场发射透射电镜(FETEM, JEOL JEM-2100F)及拉曼光谱仪(激光波长为 633 nm,功率为 10 mW, RENISHAW, InVia Plus)。 CoFe_2O_4 纳米颗粒的磁性和结构表征利用了 X 射线衍射仪(XRD, Rigaku D/MAX-2000)和振荡样品磁强计(VSM, Lakeshore 7407)。另外,对圆环样品的电磁性能测试使用矢量网络分析仪(VNA, Agilent E8363B)。

2 结果与讨论

2.1 SWCNTs 和 CoFe_2O_4 纳米颗粒的形貌与结构

图 1 是 SWCNTs 的 SEM 和 TEM 图像。由图 1(a)可以观察到,大量的纳米颗粒附着在棉絮状的 SWCNTs 管束上。由图 1(b)可以清楚看到网状的碳纳米管束,并且在管壁上负载了很多金属纳米颗粒。金属纳米颗粒和碳纳米管束的直径分别在 3~34 nm 和 2~30 nm 之间。由图 1(c)可以清晰看到 SWCNTs 管束,直径约在 1~2 nm 左右。图 2 为 SWCNTs 的 EDS 扫描图谱。发现 SWCNTs 样品中催化剂 Ni 和 Co 的含量较高,而 Y 的含量很低。对样品某一区域的 EDS 面扫描可以看到, C、Ni 和 Co 元素在扫描区域内都有较密集的分布,而 Y 元素的分布则较稀薄。因此,出现在碳纳米管管束上的纳米颗粒多数为 Ni-Co 金属颗粒。

图 3(a)为 SWCNTs 的拉曼光图谱。可以看出,碳纳米管的呼吸模(RBM)特征峰在 190 cm^{-1} 处。根据 RBM 特征峰频率与 SWCNTs 直径 d (nm)的关系^[17]:

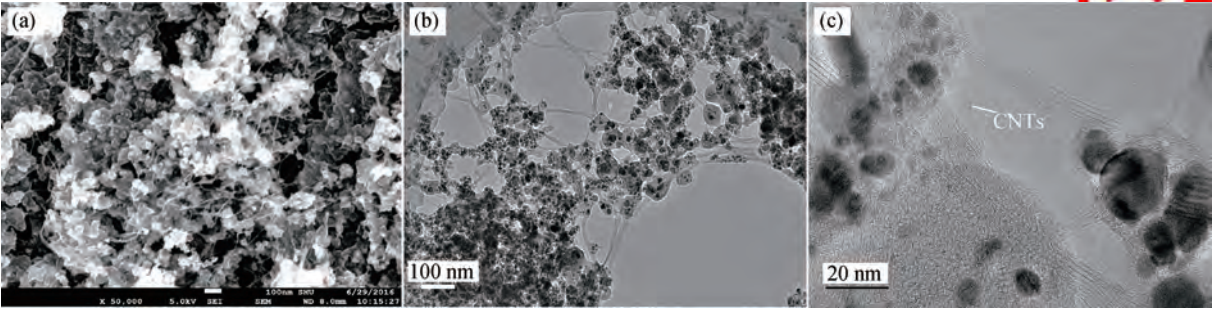


图1 SWCNTs的SEM (a)、TEM (b)及HRTEM(c)图像
Fig.1 SEM (a), TEM (b) and HRTEM (c) images of SWCNTs

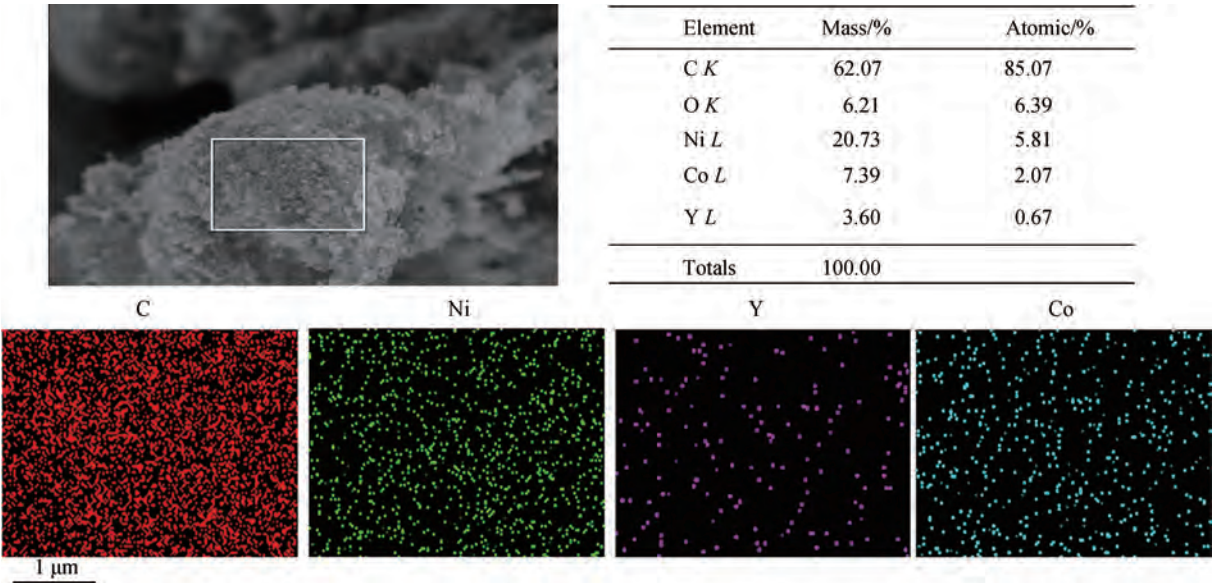


图2 SWCNTs的EDS分析及元素面扫描图
Fig.2 EDS analysis of SWCNTs and element mapping

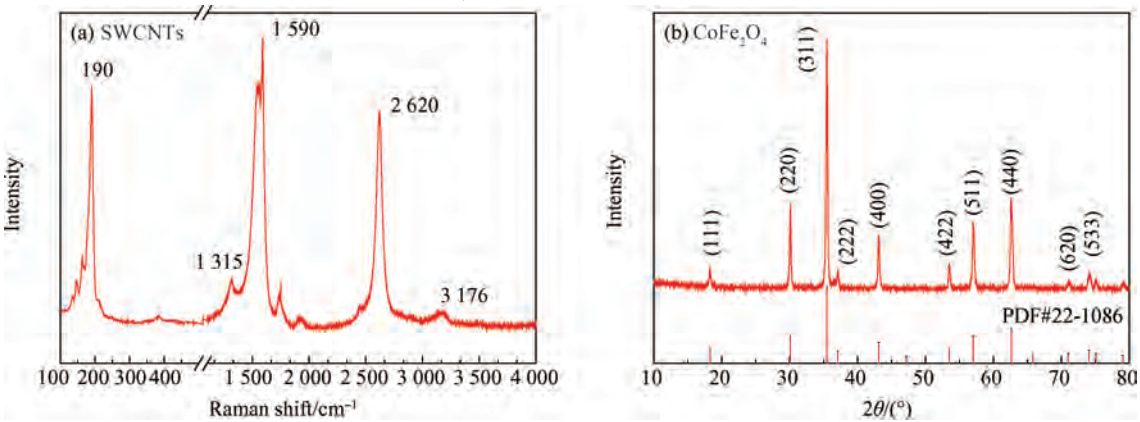


图3 SWCNTs的拉曼光谱(a)和CoFe₂O₄ 纳米颗粒的XRD图谱(b)
Fig.3 Raman spectrum of SWCNTs (a) and XRD patterns for pristine CoFe₂O₄ nanocrystals (b)

$f_{\text{RBM}} = 234/d + 10$ (1)
计算出此样品中SWCNTs的RBM特征峰对应的管径约为1.3 nm。另外碳纳米管的G峰在

1590 cm⁻¹左右，D峰在1315 cm⁻¹左右。从D峰与G峰的强度比I_D/I_G的值可以反映出碳纳米管的缺陷含量，对于该SWCNTs，其I_D/I_G值为0.17，

说明其结晶性非常好，缺陷很少。

图 3(b)是 CoFe₂O₄ 纳米颗粒的 XRD 图谱。通过与 PDF 卡 JCPDS-22-1086 对比, CoFe₂O₄ 纳米颗粒的所有衍射峰都与其相符合, 表现出了完美的尖晶石型铁氧体晶格结构。根据谢勒公式^[18]:

$$D = k\lambda / \beta_{1/2} \cos\theta \tag{2}$$

式中: D 为颗粒平均粒径大小; k 为一常数, 其值为 0.9; λ 是 X 射线的波长; $\beta_{1/2}$ 是 (311) 峰的半高宽; θ 是入射角。利用 XRD 数据计算纳米颗粒的平均粒径, 得到 CoFe₂O₄ 纳米颗粒的平均粒径为 32 nm。

2.2 SWCNTs-CoFe₂O₄ 双层材料电磁性能

材料的电磁性能可以用相对复介电常数($\epsilon_r = \epsilon' - j\epsilon''$)和相对复磁导率($\mu_r = \mu' - j\mu''$)决定, 其中 ϵ' 和 μ' 分别与介质的电场能量和磁场能量储存能力有关, ϵ'' 和 μ'' 分别与介质对电场能量和磁场能量的损耗能力有关^[19]。对于纯 SWCNTs 和纯 CoFe₂O₄ 纳米颗粒的电磁性能测试可以利用材料的圆环样品在网络适量分析仪中完成, 并利用 Nicolson-Ross-Weir (NRW) 算法^[20] 计算得出材料的与频率相关的介电常数和磁导率。图 4 分别是 SWCNTs 和 CoFe₂O₄ 纳米颗粒的复介电常数和复磁导率。从图

4(a)和图 4(b)可以得出, SWCNTs 在 2~18 GHz 的测试范围内拥有较高的介电性能。根据自由电子理论^[21], $\epsilon'' \approx 1/2\pi\epsilon_0\rho f$ (ρ 是电阻率, ϵ_0 是真空介电常数), SWCNTs 具有极佳的导电性能, 因此电阻率较低, 这也就解释了其拥有较大的 ϵ'' 值的原因。但是 SWCNTs 的磁性能较差, 仅有碳管中残留的催化剂颗粒带来的微弱磁性, 其磁导率实部约为 1, 磁导率虚部稍高于 0。CoFe₂O₄ 纳米颗粒的电磁参数可从图 4(c)和图 4(d) 中得出, 作为一种典型的尖晶石型铁氧体, 其介电性能很差, 复介电常数维持在 5 以下, 表明其较差的电损耗能力。而其复磁导率与碳材料相比有了明显的变化, 尤其是 μ'' , 有明显提高, 说明该磁性材料有明显的磁损耗效应。

此外, 对于这种介电常数与磁导率数值相当的材料来说, 其阻抗匹配程度较高。阻抗匹配值可由下式得出

$$Z = \frac{\mu_r}{\epsilon_r} \tag{3}$$

式中: μ_r 和 ϵ_r 分别为材料的复磁导率和复介电常数, 当 Z 值越接近于 1 时, 材料的阻抗匹配程度越

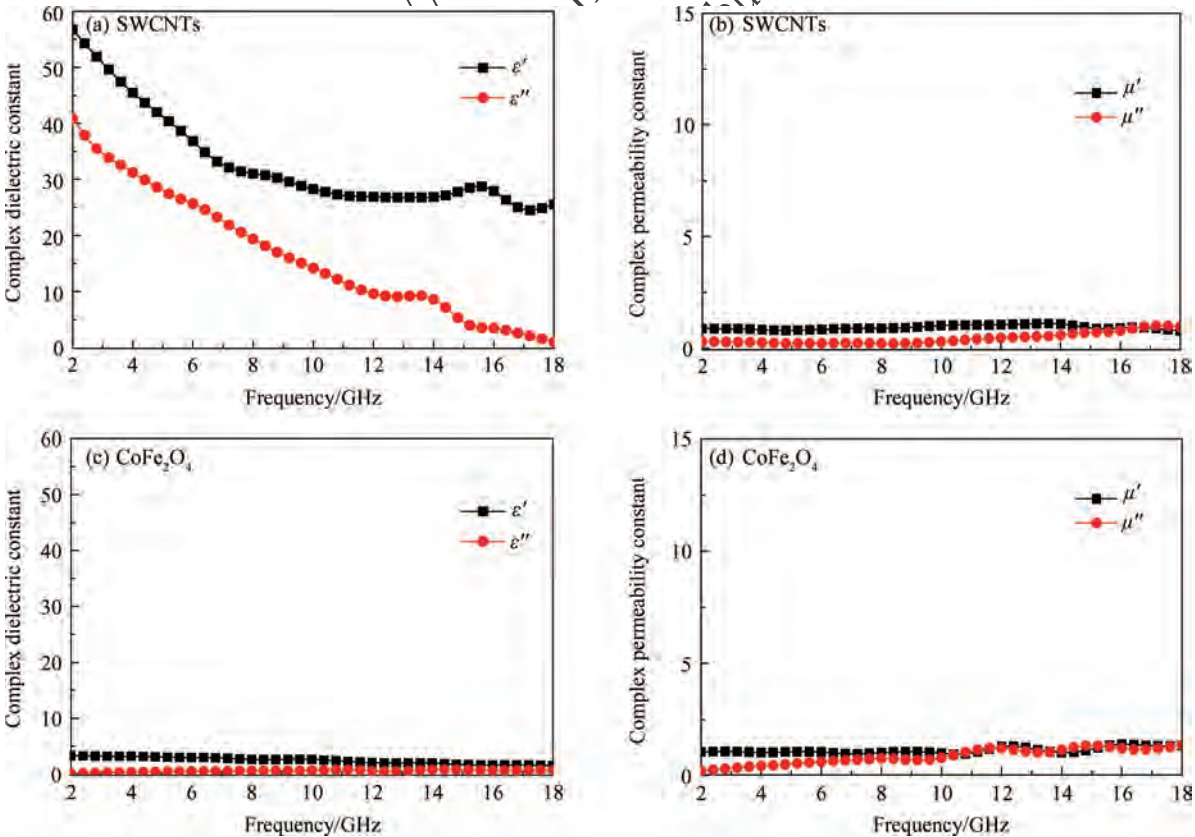


图 4 SWCNTs 和 CoFe₂O₄ 的复介电常数和复磁导率

Fig. 4 Complex permittivity and complex permeability of SWCNTs and CoFe₂O₄ nanocrystals

好, 说明材料导入电磁波能力越高, 也就是说, 电磁波会更容易进入到材料内部, 而不是被直接反射。

图 5 分别为 SWCNTs 和 CoFe₂O₄ 在 2~18 GHz 范围内的阻抗匹配和反射损耗。由图 5(a) 可见, CoFe₂O₄ 的阻抗匹配值更加接近于 1, 并且随着测试频率的提升, 该值不断向 1 靠近; 反观 SWCNTs,

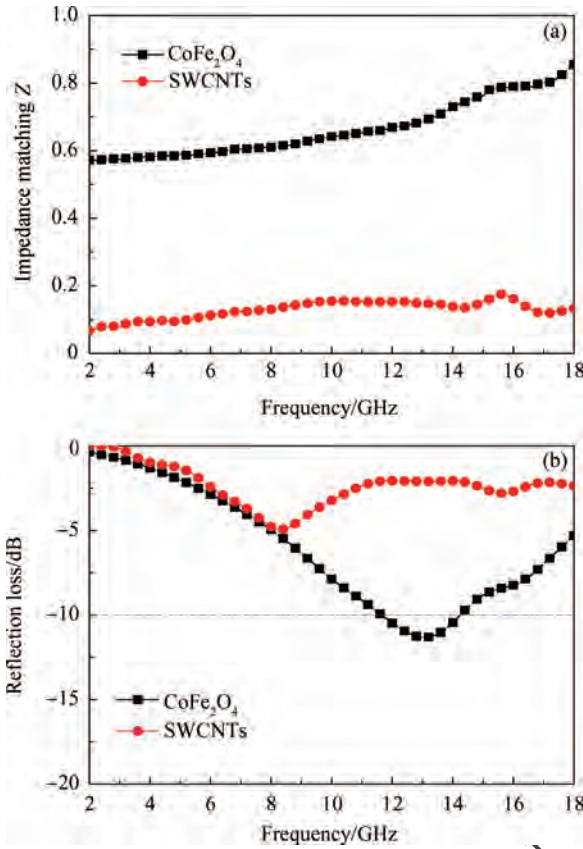


图 5 SWCNTs 和 CoFe₂O₄ 的阻抗匹配(a)及其反射损耗(2 mm 厚度)(b)

Fig. 5 Impedance matching (a) and reflection loss (b) of SWCNTs and CoFe₂O₄

$$Z_{in} = \frac{\sqrt{\frac{\mu_2}{\epsilon_2}} \left(\sqrt{\frac{\mu_1}{\epsilon_1}} \tanh \left[j \left(\frac{2\pi f d_1}{c} \right) \sqrt{\mu_1 \epsilon_1} \right] + \sqrt{\frac{\mu_2}{\epsilon_2}} \tanh \left[j \left(\frac{2\pi f d_2}{c} \right) \sqrt{\mu_2 \epsilon_2} \right] \right)}{\sqrt{\frac{\mu_2}{\epsilon_2}} + \sqrt{\frac{\mu_1}{\epsilon_1}} \tanh \left[j \left(\frac{2\pi f d_1}{c} \right) \sqrt{\mu_1 \epsilon_1} \right] \tanh \left[j \left(\frac{2\pi f d_2}{c} \right) \sqrt{\mu_2 \epsilon_2} \right]} \quad (6)$$

式中: μ_1 、 ϵ_1 和 μ_2 、 ϵ_2 分别是各层材料的相对复磁导率和相对复介电常数; d_1 和 d_2 分别为各材料的厚度。SWCNTs-CoFe₂O₄ 复合材料的反射损耗由式(5)给出。

图 7 为 SWCNTs-CoFe₂O₄ 双层复合吸波材料的组装示意图。图 7(a) 为将 SWCNTs 作为匹配层、CoFe₂O₄ 作为吸收层的示意图。由于碳纳米管较差的阻抗匹配性能, 在电磁波射入时, 会出现较

其阻抗匹配值一直保持在 0.2 以下。这说明 CoFe₂O₄ 相较于 SWCNTs 来说是非常好的阻抗匹配材料。当将这两种材料单独应用于微波吸收中时, 其反射损耗值利用下式给出^[22]:

$$Z_{in} = \sqrt{\frac{\mu_r}{\epsilon_r}} \tanh \left(j \frac{2\pi f d}{c} \sqrt{\mu_r \epsilon_r} \right) \quad (4)$$

$$R = 20 \lg \left| \frac{Z_{in} - 1}{Z_{in} + 1} \right| \quad (5)$$

式中: Z_{in} 为入射阻抗; c 为光速; d 为样品厚度; f 为微波频率。反射损耗值越小, 微波吸收性能越好。另外, 以 -10 dB 以下(90%微波能量耗散)的吸收带宽为一个指标, 这个频带越宽, 该材料适用范围越广。图 5(b) 为计算得出的 SWCNTs 和 CoFe₂O₄ 在 2 mm 材料厚度时 2~18 GHz 的反射损耗值。可以看出, 两种材料的反射损耗均不是很理想。CoFe₂O₄ 的反射损耗能力略强于 SWCNTs, 但其有效吸收也仅仅出现在 13 GHz 左右, 而且反射损耗极值也仅仅到 -12 dB 左右。因此, 单独的 SWCNTs 和 CoFe₂O₄ 材料并不能成为很好的电磁波吸收材料。

图 6 为 SWCNTs-CoFe₂O₄ 双层微波吸收复合材料。该模拟图分为三部分: 位于最上层的为匹配层, 其主要功能是负责电磁波的引入, 使入射电磁波最大限度的导入材料内部来减少反射; 第二层为吸收层, 其主要负责电磁波的衰减, 使入射电磁波在材料内部实现能量转化, 将电磁波的能量以热能的形式耗散, 从而达到吸波效果; 第三层则为一金属基板, 对电磁波有全反射效应。在双层材料中, 每层材料都拥有各自独立的电磁参数和厚度, 其电磁参数已经在文章前段给出。

双层材料的复合阻抗 Z_{in} 可由下式给出^[13]:

多的反射, 这就使该组装方式无法达到足够优异的反射损耗性能。表 1 为该组合方式下, 选取的不同层厚配比样品的计算结果。为了使 SWCNTs-CoFe₂O₄ 双层材料能够满足实际需求, 尽可能保证组合出的材料总厚度在 5 mm 以下。S1~S3 为给定 L1 厚度、改变 L2 厚度的样品, 其反射损耗性能很差, 甚至都没有超过 -5 dB。S4~S5 为给定 L2 厚度、改变 L1 厚度的样品, 同样, 反射损耗性能也

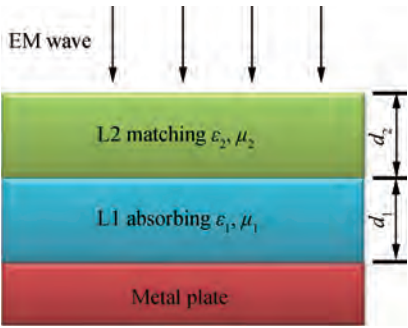


图 6 SWCNTs-CoFe₂O₄ 双层微波吸收复合材料
组装模型示意图

Fig. 6 Assembly model of SWCNTs-CoFe₂O₄ double layers
microwave absorbing composites

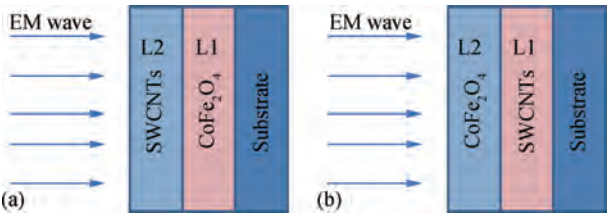


图 7 双层复合吸波材料组装示意图

Fig. 7 Assembly schematic of double-layer microwave
absorbing materials

很差。这说明当匹配层使用具有一定厚度阻抗匹配的碳材料时, SWCNTs-CoFe₂O₄ 双层复合材料的吸波性能很难得到提升。

这种较差的反射损耗主要是由于匹配层的阻抗失配, 因此尝试尽可能降低 L2 层的厚度, 使电磁波可以透射进入吸收体, 从而避免直接在材料表面被反射, 然后再计算其反射损耗值。

表 2 为将 L2 降低为 0.1 mm 后的一组 SWCNTs-CoFe₂O₄ 双层复合材料反射损耗数据。可以

表 1 图 7(a)模式下 SWCNTs-CoFe₂O₄ 双层复合材料的
微波吸收性能

Table 1 Absorbing properties of SWCNTs-CoFe₂O₄
double-layer composites in Fig. 7(a) mode

	d_1 (CoFe ₂ O ₄)/mm	d_2 (SWCNTs)/mm	RL value/ dB	RL peak/ GHz
S1	2.4	1.0	-4.93	3.68
S2	2.4	1.1	-4.72	3.28
S3	2.4	1.2	-4.57	3.28
S4	2.7	1.8	-3.86	2.56
S5	2.8	1.8	-3.88	2.24
S6	2.9	1.8	-3.96	2.24

Notes: d_1 —Thickness of absorbing layer; d_2 —Thickness of matching layer; RL value—Best reflection loss value; RL peak—Frequency value under the best reflection loss value (similarly hereinafter).

表 2 图 7(a)模式下降低匹配层厚度后 SWCNTs-CoFe₂O₄
双层复合材料的微波吸收性能

Table 2 Absorbing properties of SWCNTs-CoFe₂O₄
double-layer composites after reducing the matching layer
thickness in Fig. 7(a) mode

d_1 (CoFe ₂ O ₄)/mm	d_2 (SWCNTs)/mm	RL value/dB
1.0	0.1	-33.39
1.2	0.1	-26.73
1.4	0.1	-41.22
1.6	0.1	-38.78
1.8	0.1	-30.02
2.0	0.1	-27.65
2.2	0.1	-30.92
2.4	0.1	-33.59
2.6	0.1	-32.60
2.8	0.1	-33.81
3.0	0.1	-28.67

表 3 图 7(b)模式下 SWCNTs-CoFe₂O₄ 双层复合材料的
微波吸收性能

Table 3 Absorbing properties of SWCNTs-CoFe₂O₄
double-layer composites in Fig. 7(b) mode

	d_1 (SWCNTs)/mm	d_2 (CoFe ₂ O ₄)/mm	RL value/ dB	RL peak/ GHz
S7	1.5	2.4	-38.60	11.80
S8	1.6	2.4	-43.85	9.84
S9	1.7	2.4	-30.69	8.96
S10	2.6	2.1	-25.40	12.30
S11	1.6	2.7	-28.05	11.30

看到, 当匹配层降低到 0.1 mm 后, 双层复合材料的反射损耗有了明显提升。并且, 随着吸收层厚度的变化, 反射损耗值依然保持在较高水平。对于这种性能的显著提升, 主要是由于较薄的厚度避免了电磁波的直接反射, 使尽可能多的电磁波进入吸收体内部。当电磁波进入吸收体后, 材料本身的界面效应带来了单一材料所无法拥有的反射损耗^[23-24]。这种界面效应主要是界面极化和多层反射。另外, 纯铁氧体与碳纳米管中较多的 Ni-Co 颗粒产生的自然共振和交换共振带来了较强的磁损耗, 从而使电磁波能量得到衰减^[25-28]。

改变双层复合材料的匹配层和吸收层的组装模式, 令 SWCNTs 作为吸收层、CoFe₂O₄ 作为匹配层, 其组装示意图如图 7(b)所示。而后, 对双层材料的不同层的厚度进行了几组匹配, 得到了如表 3 所示的结果。S7~S9 为给定 L2 厚度、改变 L1 厚度的三组样品, S8、S10 和 S11 为给定 L1 厚度、改变 L2 厚度的三组样品。从表 3 可以看出, 整体上,

对于 CoFe₂O₄ 作为匹配层的复合材料吸收体, 均有不错的反射损耗值, 其最强的反射损耗均低于 -20 dB, 并且对于 S8 样品, 最强反射损耗值为 -43.85 dB。当双层材料总厚度偏离 4 mm (S8) 时, 最强反射损耗值降低, 说明此种双层复合材料的理论最优厚度为 4 mm。

图 8(a) 为 S7~S9 样品的反射损耗值随频率的变化。S7~S9 样品的匹配层厚度为 2.4 mm, 吸收层则从 1.5~1.7 mm 进行调节。对于这三种组合, 其反射损耗值都处于不错的水平, 并且都拥有两个明显的损耗峰, 低于 -10 dB 的吸收带宽达到 7 GHz (8~15 GHz)。随着复合材料整体厚度的提升 (S7~S9), 损耗峰的位置明显向低频移动, 其有效带宽频率范围也向低频移动, 这种性质满足下式^[13]:

$$t_m = \frac{n\lambda}{4} = \frac{nc}{4f_m \sqrt{\epsilon_r \mu_r}} \quad (7)$$

式中: t_m 是材料厚度; c 是真空光速; f_m 是反射损耗极值对应频率。从式 (7) 可以看出, 随着厚度提

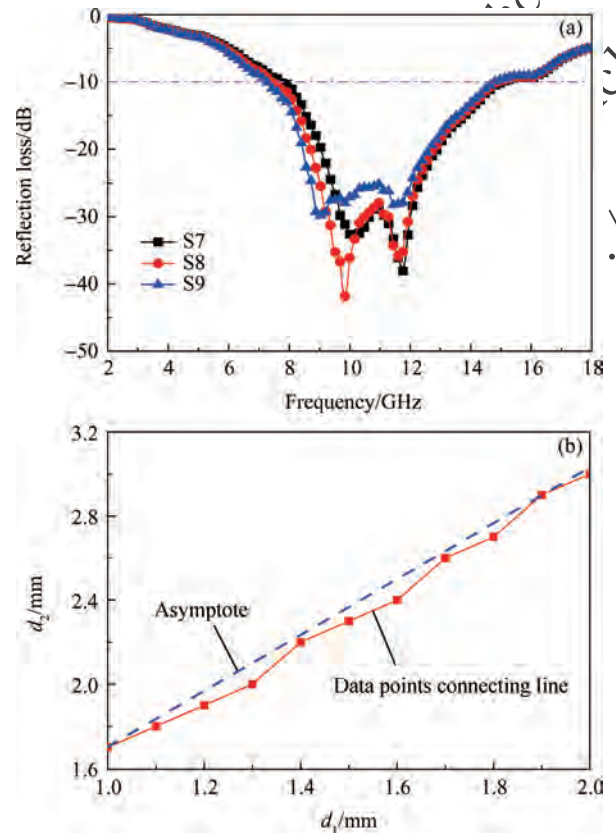


图 8 SWCNTs-CoFe₂O₄ 双层材料 S7~S9 反射损耗值(a)和 d_1 与 d_2 在最强反射损耗值时的对应关系(b)
Fig. 8 Reflection losses of SWCNTs-CoFe₂O₄ double-layer material S7~S9(a) and relationship of d_1 and d_2 with the best reflection loss(b)

升, 其最大峰值对应频率向低频移动。对于以 CoFe₂O₄ 为匹配层、SWCNTs 为吸收层这种组合模式, 通过改变各层的厚度, 计算得出了 d_1 在 1~2 mm 变化取得最佳反射损耗时 d_2 的厚度值, 如表 4 所示。可以看出, 对应一直上升的 d_1 值, 其取得最佳反射损耗值时所对应的 d_2 值也相应上升, 并且其反射损耗最佳值并没有减弱, 一直处于较高水平, 最强反射损耗可达到 -61.13 dB。

表 4 SWCNTs-CoFe₂O₄ 双层复合材料最佳反射损耗下 d_1 与 d_2 各自厚度对比

Table 4 Thickness of d_1 and d_2 when samples possess best reflection loss		
d_1 (SWCNTs)/mm	d_2 (CoFe ₂ O ₄)/mm	RL value/dB
1.0	1.7	-38.74
1.1	1.8	-58.43
1.2	1.9	-50.07
1.3	2.0	-44.30
1.4	2.2	-53.93
1.5	2.3	-53.64
1.6	2.4	-43.85
1.7	2.6	-52.11
1.8	2.7	-61.13
1.9	2.9	-46.85
2.0	3.0	-57.94

图 8(b) 为 d_1 与 d_2 在最佳反射损耗值时的对应关系。随着 d_1 厚度的提升, 双层材料对应最佳反射损耗时的 d_2 厚度也与之对应, 其厚度基本处于一种线性上升关系。这说明对于双层复合材料, 其两种组分的厚度存在一定的线性关系, 在这样的线性关系下, 将会拥有最佳的反射损耗值, 若脱离了这种线性关系, 复合材料的反射损耗能力将会降低。双层复合材料的微波吸收性能不是依托于单独一种材料的变化, 而是双层材料的相互协同。

3 结 论

- (1) 单壁碳纳米管(SWCNTs)拥有较好的介电性能, CoFe₂O₄ 纳米颗粒则拥有较好的阻抗匹配。但这两种单一材料的微波吸收性能均表现很差。结合两种材料的优异性能, 将两种材料进行了双层组装, 获得了高吸收性能的 SWCNTs-CoFe₂O₄ 双层复合材料。
- (2) 当以 CoFe₂O₄ 作为匹配层、以 SWCNTs 作为吸收层时, SWCNTs-CoFe₂O₄ 双层复合材料拥有极佳的吸波性能。
- (3) SWCNTs-CoFe₂O₄ 双层复合材料性能的



提升首先是由于匹配层材料高的阻抗匹配减少了入射电磁波的直接反射；其次， CoFe_2O_4 本身的自然共振与交换共振带来的磁损耗和 SWCNTs 优越的介电性能带来的电损耗的结合；最后，双层材料间的界面效应及 SWCNTs 构建的网状结构增加了电磁波在吸收体内部的反射，从而最终实现了电磁波能量的衰减。

(4) SWCNTs- CoFe_2O_4 双层复合材料是一种具有应用前景的微波吸收材料。

参考文献：

- [1] LV H, LIANG X, CHENG Y, et al. Coin-like $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ @ CoFe_2O_4 core-shell composites with excellent electromagnetic absorption performance[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2015, 7(8): 4744-4750.
- [2] LI G, SHENG L, YU L, et al. Electromagnetic and microwave absorption properties of single-walled carbon nanotubes and CoFe_2O_4 nanocomposites[J]. *Materials Science and Engineering B*, 2015, 193: 153-159.
- [3] ZHANG Y, HUANG Y, ZHANG T, et al. Broadband and tunable high-performance microwave absorption in an ultralight and highly compressible graphene foam[J]. *Advanced Materials*, 2015, 27(12): 2049-2053.
- [4] CAO M S, YANG J, SONG W L, et al. Ferroferric oxide/multiwalled carbon nanotube vs polyaniline/ferroferric oxide/multiwalled carbon nanotube multiheterostructures for highly effective microwave absorption[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2012, 4(12): 6949-6956.
- [5] CHE R C, PENG L M, DUAN X F, et al. Microwave absorption enhancement and complex permittivity and permeability of Fe encapsulated within carbon nanotubes[J]. *Advanced Materials*, 2004, 16(5): 401-405.
- [6] ZHANG X F, DONG X L, HUANG H, et al. Microwave absorption properties of the carbon-coated nickel nanocapsules[J]. *Applied Physics Letters*, 2006, 89(5): 053115.
- [7] HE H, LUO F, QIAN N, et al. Improved microwave absorption and electromagnetic properties of $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ -poly(vinylidene fluoride) composites by incorporating reduced graphene oxides[J]. *Journal of Applied Physics*, 2015, 117(8): 085502.
- [8] LU M M, CAO W Q, SHI H L, et al. Multi-wall carbon nanotubes decorated with ZnO nanocrystals: Mild solution-process synthesis and highly efficient microwave absorption properties at elevated temperature[J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2014, 2(27): 10540-10547.
- [9] 贺可强, 郁黎明, 盛雷梅, 等. 单壁碳纳米管/六角铁氧体复合材料的微波吸收性能[J]. *复合材料学报*, 2011, 28(4): 112-116.
- [10] HE K Q, YU L M, SHENG L M, et al. Microwave absorption properties of single-wall carbon nanotubes/barium hexaferrite composite[J]. *Acta Materiae Compositae Sinica*, 2011, 28(4): 112-116 (in Chinese).
- [11] 王睿, 万怡灶, 何芳, 等. 碳纤维连续镀镍生产工艺及其屏蔽复合材料的[J]. *复合材料学报*, 2010, 27(5): 19-23.
- [12] WANG R, WAN Y Z, HE F, et al. Nickel-plated carbon fiber continuous production process and its shielding composites[J]. *Acta Materiae Compositae Sinica*, 2010, 27(5): 19-23 (in Chinese).
- [13] CHEN Y H, HUANG Z H, LU M M, et al. 3D Fe_3O_4 nanocrystals decorating carbon nanotubes to tune electromagnetic properties and enhance microwave absorption capacity[J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2015, 3(24): 12621-12625.
- [14] LU M M, CAO M S, CHEN Y H, et al. Multiscale assembly of stripe-like ferroferric oxide and carbon nanotubes: A smart absorber prototype varying temperature to tune intensities[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2015, 7(34): 19408-19415.
- [15] LIU P, ZHANG V M H, YAO Z, et al. Microwave absorption properties of double-layer absorbers based on $\text{Co}_{0.2}\text{Ni}_{0.4}\text{Zn}_{0.4}\text{Fe}_2\text{O}_4$ ferrite and reduced graphene oxide composites[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2017, 701: 841-849.
- [16] MELVIN G J H, NI Q Q, NATSUKI T, et al. Ag/CNT nanocomposites and their single- and double-layer electromagnetic wave absorption properties[J]. *Synthetic Metals*, 2015, 209: 383-388.
- [17] MIAO W, ZHAO X, MASATO O, et al. Carbon nanotubes grown on the surface of cathode deposit by arc discharge[J]. *Fullerenes Nanotubes & Carbon Nanostructures*, 1996, 4(5): 1027-1039.
- [18] YU L, CAO S, LIU Y, et al. Thermal and structural analysis on the nanocrystalline NiCuZn ferrite synthesis in different atmospheres[J]. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 2006, 301(1): 100-106.
- [19] KUZMANY H, PLANK W, HULMAN M, et al. Determination of SWCNT diameters from the Raman response of the radial breathing mode[J]. *The European Physical Journal B*, 2001, 22(3): 307-320.
- [20] RAJENDRAN M, PULLAR R C, BHATTACHARYA A K, et al. Magnetic properties of nanocrystalline CoFe_2O_4 powders prepared at room temperature: variation with crystallite size[J]. *Journal of Magnetism & Magnetic Materials*, 2001, 232(1-2): 71-83.
- [21] HASAR U C. A new microwave method based on transmis-

sion scattering parameter measurements for simultaneous broadband and stable permittivity and permeability determination[J]. Progress in Electromagnetics Research, 2009, 93(4): 161-176.

[20] LUUKKONEN O, MASLOVSKI S I, TRETYAKOV S A. A stepwise Nicolson-Ross-Weir-based material parameter extraction method[J]. IEEE Antennas & Wireless Propagation Letters, 2011, 10(4): 1295-1298.

[21] ZHANG X F, DONG X L, HUANG H, et al. Microwave absorption properties of the carbon-coated nickel nanocapsules[J]. Applied Physics Letters, 2006, 89(5): 053115.

[22] WU F, XIA Y, WANG Y, et al. Two-step reduction of self-assembled three-dimensional (3D) reduced graphene oxide (RGO)/zinc oxide (ZnO) nanocomposites for electromagnetic absorption[J]. Journal of Materials Chemistry A, 2014, 2(47): 20307-20315.

[23] CAO M S, SONG W L, HOU Z L, et al. The effects of temperature and frequency on the dielectric properties, electromagnetic interference shielding and microwave-absorption of short carbon fiber/silica composites [J]. Carbon, 2010, 48(3): 788-796.

[24] SONG W L, CAO M S, HOU Z L, et al. High dielectric loss and its monotonic dependence of conducting-dominated multi-walled carbon nanotubes/silica nanocomposite on temperature ranging from 373 to 873 K in X-band[J]. Applied Physics Letters, 2009, 94(23): 233110.

[25] XIANG J, LI J, ZHANG X, et al. Magnetic carbon nanofibers containing uniformly dispersed Fe/Co/Ni nano-particles as stable and high-performance electromagnetic wave absorbers[J]. Journal of Materials Chemistry A, 2014, 2(40): 16905-16914.

[26] JING L, WANG G, DUAN Y, et al. Synthesis and electromagnetic characteristics of the flake-shaped barium titanate powder[J]. Journal of Alloys & Compounds, 2009, 475(1): 862-868.

[27] LIU J, CAO M S, LUO Q, et al. Electromagnetic property and tunable microwave absorption of 3D Nets from nickel chains at elevated temperature[J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2016, 8(34): 22615-22622.

[28] WEN H, CAO M S, HOU Z L, et al. Temperature dependent microwave attenuation behavior for carbon-nanotube/silica composites[J]. Carbon, 2013, 65: 124-139.

活性 MgO 改性流化床炉底渣-硅灰复合材料的力学性能及产物

全文
下载

陈硕, 王立久*

(大连理工大学 建设工程学部, 大连 116024)

摘要: 为了充分利用流化床炉底渣, 采用活性 MgO 改性法制备了具有良好力学性能的流化床炉底渣(CFB)-硅灰(SF)复合材料。研究了养护温度、MgO 及 SF 掺量对 MgO-CFB-SF 复合材料的抗压强度、水化产物及微观结构的影响。初步研究了 MgO 活性和细度对抗压强度的影响。利用流变仪研究新拌浆体的屈服应力和塑性黏度。利用 XRD、TGA、FTIR 和 SEM 对不同龄期试样的反应产物及微观结构进行分析。掺入 SF 有助于提高该体系的强度, 适量的 SF(16wt%~20wt%) 和 20wt% MgO 有助于提高 MgO-CFB-SF 浆体的流动性。常温条件下养护 540 天的试样微观分析结果表明: 产物中的主要相是细小致密的网络状水化硅酸镁(M-S-H)、类水滑石相(Ht)或富铝硅酸盐相(M-S(A)-H)。

关键词: 水化硅酸镁; 流化床炉底渣; 流变性; 反应产物; 微观结构

中图分类号: TU526

文献标志码: A

文章编号: 1000-3851(2018)05-1288-10

Mechanical properties and reaction products of reactive MgO modified circulating fluidized bed combustion slag-silica fume composites

CHEN Shuo, WANG Lijiu*

(Faculty of Infrastructure Engineering, Dalian University of Technology, Dalian 116024, China)

Abstract: In order to make full use of the ground circulating fluidized bed combustion slag (CFB), reactive MgO, CFB and silica fume (SF) were used to prepare MgO-CFB-SF composites. The good fluidity, high strength and low cost MgO-CFB-SF composites were gained. The effects of curing temperature, SF and MgO dosage on the strength, reaction products and microstructures of MgO-CFB-SF were investigated. The effect of MgO's activity and fineness on compressive strength of MgO-CFB-SF was preliminarily studied. The yield stress and plastic viscosity of the MgO-CFB-SF paste were studied by rheometer. The reaction products and microstructure of MgO-CFB-SF with different ages were analyzed by XRD, TGA, FTIR and SEM. It is found the mixing of SF helps to improve the strength of the MgO-CFB-SF composites, and the composite paste with 16wt%-20wt% SF and 20wt% MgO has good flowability. The microanalysis results of MgO-CFB-SF samples maintained for 540 days at room temperature show that the main phase is magnesium silicate hydration (M-S-H), and hydrotalcite-like phase (Ht) or Al-rich magnesium silicate hydration (M-S(A)-H).

Keywords: magnesium silicate hydrated; circulating fluidized bed combustion slag; rheology; reaction products; microstructure

煤炭是我国重要的能源, 采煤过程中大量劣质煤及煤矸石的排放导致粉尘、重金属离子渗出、自燃排放硫氧化物等环境问题。我国煤矸石的积存量在 7×10^{12} kg 以上, 占地约 70 km², 并以每年

1.5×10^{11} kg 增加^[1]。循环流化床燃煤技术较好的解决了劣质煤和煤矸石的燃烧和脱硫问题, 因此广泛用于煤矸石电厂^[2-3], 我国各地因此积累了大量的循环流化床粉煤(CFB)灰渣。内蒙古鄂尔多斯地区是我国重

收稿日期: 2017-05-11; 录用日期: 2017-07-20; 网络出版时间: 2017-08-08 19:03

网络出版地址: <https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20170808.002>

基金项目: “十二五”国家科技支撑计划项目(2013BAC05B03)

通讯作者: 王立久, 硕士, 教授, 研究方向为工业废弃物综合利用、黄土高原水土流失治理、碱激发材料等 E-mail: bmlwj@dlut.edu.cn

引用格式: 陈硕, 王立久. 活性 MgO 改性流化床炉底渣-硅灰复合材料的力学性能及产物[J]. 复合材料学报, 2018, 35(5): 1288-1297.

CHEN Shuo, WANG Lijiu. Mechanical properties and reaction products of reactive MgO modified circulating fluidized bed combustion slag-silica fume composites[J]. Acta Materiae Compositae Sinica, 2018, 35(5): 1288-1297 (in Chinese).

要的煤炭能源基地, 当地坑口电站排放大量高铝灰渣, 其主要矿物组分为煅烧高岭石和勃姆石^[4-5]。

活性 MgO 改性的硅灰(MgO-SF)或 MgO-矿渣材料具有碱度低(约 10.5~12.5^[6-7])、重金属离子固化效果好^[8]、低碳等优点。活性 MgO-SF 体系具有良好的力学性能, 原材料性质稳定, 并能在室温条件下制备, 受到广泛关注。但 SF 价格高, 比表面积大导致需水量大, 从而收缩较大^[9]。

由于 MgO 饱和溶液 pH 较低(10.5), 远低于钙基水泥(约 12.5)或者碱激发材料(>13), 难以激发低活性的火山灰材料。因此缺乏廉价易得的活性硅质材料是制约水化硅酸镁基水泥的关键因素之一^[10]。

本研究以活性 MgO 激发磨细 CFB 制备低水灰比、流动性良好的镁基胶凝材料, 考察了 MgO、SF 掺量及养护温度对 MgO-CFB SF 体系抗压强度的影响。研究了 SF 掺量对新拌浆体的屈服应力及塑性黏度的影响。利用 XRD、TGA、FTIR 和 SEM 研究了室温及蒸汽养护试样的反应产物及微观结构。

1 实验材料及方法

循环流化床炉底渣(CFB)产自内蒙古鄂尔多斯准格尔能源集团矸石电厂, 炉前原料为煤矸石, Al₂O₃ 含量较高(氧化物组分如表 1 所示), 硅灰(SF)为冀青 920[#], MgO 产自辽宁营口。利用 ND7-4L 型行星磨球磨 CFB。原料球磨后 80 μm 方孔筛余量为 6.4wt%, 45 μm 方孔筛筛余量为 41.6wt%(负压筛析)。使用两种 MgO(1[#] 和 2[#], 化学组成如表 1 所示)。两种 MgO 均过 125 μm 方孔筛, 依据柠檬酸中和法^[11]测定的 1[#] MgO 活性为 73 S, 2[#] MgO 活性 97 S。依据水合法测得的 1[#] MgO 和 2[#] MgO 活性分别为 81.3wt% 和 58.4wt%; 表 2 为各原料质量分数配比。

采用日本 Shimadzu 公司 XRF-1800 型 X 射线荧光分析仪; 采用德国 Bruker 公司生产的 D8 advanced XRD 作 X 射线衍射测试(Cu Kα radiation, λ=0.15406 nm, 40 kV, 40 mA, 扫描范围 2θ=10°~70°, 步长为 0.01°); 采用瑞士 Mettler Toledo 公司的 TGA/DSC1 型同步热分析仪器作热重分析(N₂ 环境升温速率为 10℃/min)对原料及产物物相分析; 采用日本 JEOL 公司 JSM-6460LV 型扫描电镜作微观形貌分析。采用美国 Brookfield 公司 RST-SST 型旋转流变仪分析浆体流变性。设置剪切速率上行 75 s 从 0 增至 150 r/min, 下行 75 s 从 150 r/min 减至 0 r/min, 原料接触水后 10 min 开始测试。

样品中掺入 2wt% (外掺)六偏磷酸钠(CSMFB)作为减水剂和催化剂^[12-13]。使用快速搅拌机混匀浆体, 然后转移至 20 mm×20 mm×20 mm 或 40 mm×40 mm×40 mm 钢模中, 震实 1 min 后转移至控温恒温箱中养护至相应龄期后进行测试。强度测试在 3.0×10⁴ kg WAW-300 型液压机(长春新特试验机有限公司)上进行, 每组设置 3 个平行试样取平均值。参照文献^[14]方法合成水化硅酸镁凝胶(M-S-H)作为对比试样。制备方法为: 按摩尔比为 1:1 的比例将 Mg(NO₃)₂·5H₂O 溶液逐滴加到冰水浴的 Na₂SiO₃·6H₂O 溶液中, 产物经过滤, 用去离子水洗涤三次, 并置于真空干燥箱内 20℃干燥 7 天。

表 2 为原料的编号及相应的质量配比, 按照质量比配制试样, 水灰比(*m_w* : *m_s*)均为 0.35。A1、

表 1 MgO-CFB-SF 原料的氧化物组成
Table 1 Chemical composition of MgO-CFB-SF

Chemical component	Mass fraction/wt%			
	CFB	SF	1 [#] MgO	2 [#] MgO
SiO ₂	37.03	96.34	4.72	5.90
Al ₂ O ₃	44.95	1.34	0.72	0.62
Fe ₂ O ₃	4.33	0.8	0.85	0.81
CaO	6.18	0.32	0.98	1.91
SO ₃	1.68	—	0.15	0.10
TiO ₂	2.98	0.09	0.05	0.03
K ₂ O	0.56	0.90	0.03	0.02
Na ₂ O	0.07	0.07	—	—
MgO	0.24	0.08	92.40	90.41
LOI	8.30	1.80	2.20	3.70

Notes: CFB—Ground circulating fluidized bed combustion; SF—Silica fume.

表 2 MgO-CFB-SF 样品的编号和配比
Table 2 Number and mix proportions of MgO-CFB-SF pastes

Number	Raw material mixture mass fraction/wt%		
	CFB	SF	MgO
A1	90		10
A2	80	0	20
A3	70		30
B1	86		10
B2	76	4	20
B3	66		30
C1	82		10
C2	72	8	20
C3	62		30
D1	78		10
D2	68	12	20
D3	58		30
E1	74		10
E2	64	16	20
E3	54		30
F1	70		10
F2	60	20	20
F3	50		30

A2、A3 试样只包含磨细 CFB 和 MgO。相应的，MgO 掺量分别占总量的 10wt%、20wt% 及 30wt%；B 至 F 组为 SF 取代磨细 CFB 量为 4wt%~20wt%，MgO 掺量取 10wt%、20wt% 及 30wt% 三个值。

2 结果与讨论

2.1 新拌浆体的流变性

图 1(a)和图 1(b)为水灰比($m_w : m_s$)为 0.3 时新拌浆体 A2 和 E2(10 min)的流变曲线，两者均具有典型的 Bingham 流体特点，如下式：

$$\tau = G\dot{\gamma}, \text{ 当 } \tau < \tau_0 \quad (1)$$

$$\tau = \tau_0 + \mu\dot{\gamma}, \text{ 当 } \tau \geq \tau_0 \quad (2)$$

式中： τ —剪切应力(Pa)； τ_0 —屈服应力(Pa)； G —剪切模量； μ —塑性黏度(Pa·s)； $\dot{\gamma}$ —剪切速率(s^{-1})。

图 1(a)所示 A2 曲线中，剪切速率较高时，观察到反触变性(下行段处于上行段上方)，说明水灰比低($m_w : m_s = 0.3$)时，较粗的炉底渣形成悬浮体使体系的流动性下降。图 2(a)和图 2(b)是 MgO 活性和细度对 A2 浆体流变性的影响。表 3 为 MgO-CFB-SF 浆体的流变参数结果，经不同时间研磨后，MgO 活性显著增加，80 μm 筛余量明显减小，而 45 μm 筛余量显著增加。球磨使较粗的 MgO 粒径

减少而使较细的颗粒团聚。适当球磨(1[#] 球磨 4 min, 2[#] 球磨 8 min)的 MgO 颗粒级配较好，活性适中(1[#] 为 72 S, 2[#] 为 77 S)，使浆体屈服应力减小(1[#] 为 64.485 Pa, 2[#] 为 21.376 Pa)。对于掺加 SF 的 E2 试样对应的曲线中，上升段和下降段线性度良好，且观察到明显的滞回环，说明掺入 SF 有利于体系微结构的优化，快速剪切破坏了体系中的微结构。图 1(c)和图 1(d)是依据 Bingham 模型^[15]拟合的曲线，表 3 列出了相应的方程。

由实验结果可知，磨细 CFB 掺入 10wt% 或 30wt% 的 1[#] MgO 时，浆体的屈服应力均较大，当掺入约 20wt% 活性 MgO 时，体系具有最低屈服应力及塑性黏度，表现出良好的流动性。对于活性较低的 2[#] MgO，以 SF (4wt%~20wt%) 取代磨细 CFB 时，SF 取代量增加，浆体的屈服应力先增大后减小，SF 取代量为 12wt% 时，浆体的屈服应力最大(> 300 Pa)；少量(4wt%)SF 增大了体系的塑性黏度，SF 取代量进一步增加，体系塑性黏度显著降低。当 MgO 掺量为 20wt%、SF 取代量为 16wt% 和 20wt% 时，体系塑性黏度均小于 2 Pa·s，浆体具有良好的流动性。

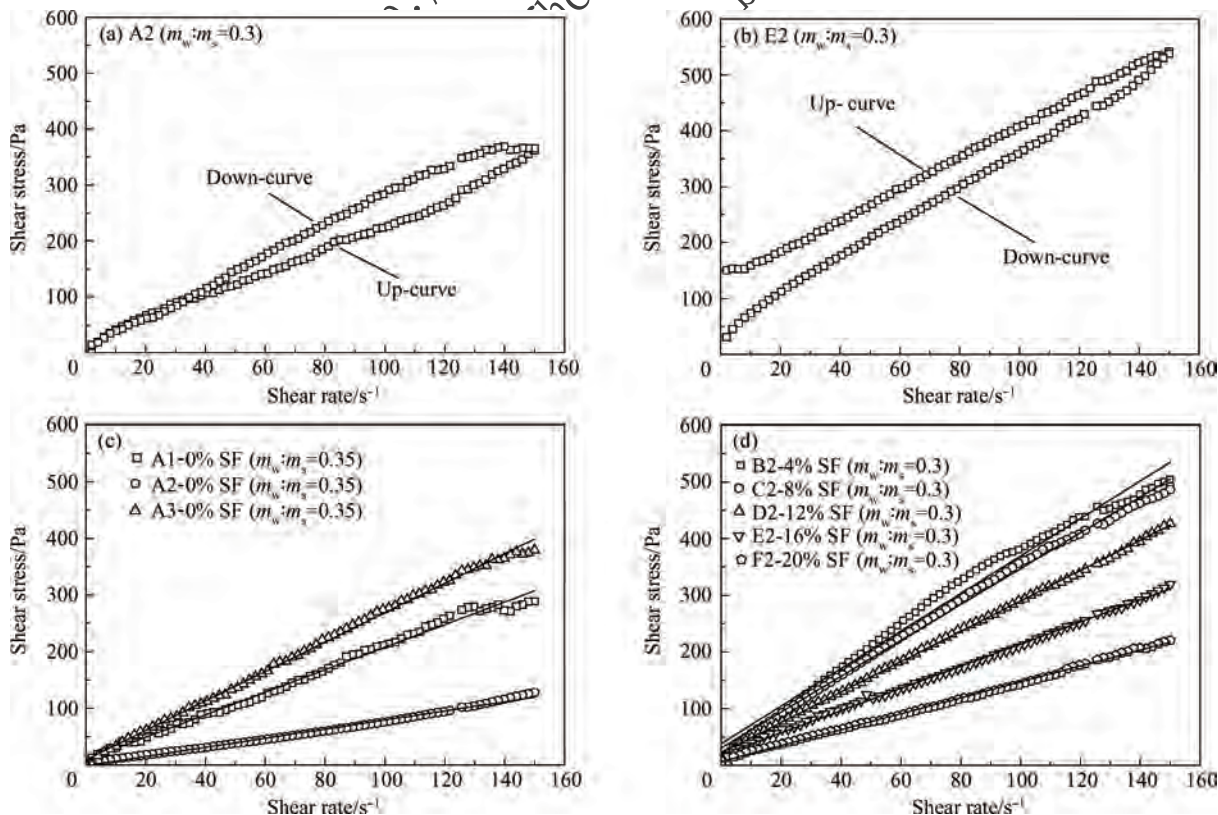


图 1 新拌 MgO-CFB-SF 浆体的流变曲线

Fig. 1 Flow curves of the fresh pastes of reactive MgO-CFB-SF

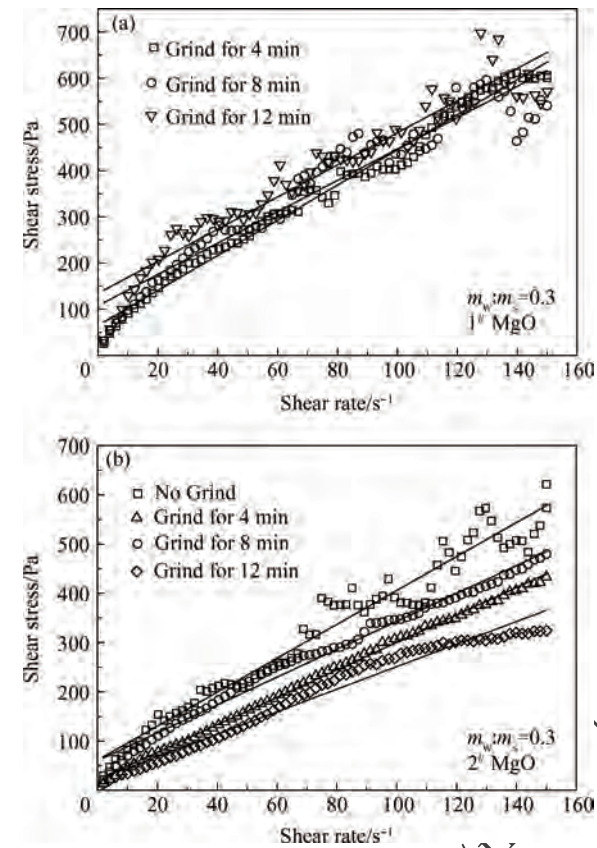


图 2 MgO 研磨处理对 A2 MgO-CFB 浆体流变性的影响
Fig. 2 Effect of grind of MgO on the rheology of A2 MgO-CFB pastes

表 3 MgO-CFB-SF 浆体的流变参数结果
Table 3 Results of rheological parameters of reactive MgO-CFB-SF pastes

No.	Yield stress/ Pa	Plastic viscosity/ (Pa·s)	Regression formula	R ²
A1	9.34	1.986	$\tau=9.343+1.986 \dot{\gamma}$	0.993
A2	—	0.8028	$\tau=-0.888+0.803 \dot{\gamma}$	0.992
A3	9.266	2.595	$\tau=9.266+2.595 \dot{\gamma}$	0.998
B2	3.307	38.345	$\tau=3.307+38.345 \dot{\gamma}$	0.985
C2	3.16	30.918	$\tau=3.16+30.918 \dot{\gamma}$	0.996
D2	22.364	2.677	$\tau=2.677+22.364 \dot{\gamma}$	0.999
E2	18.636	1.952	$\tau=18.636+1.952 \dot{\gamma}$	0.998
F2	7.039	1.4	$\tau=7.039+1.4 \dot{\gamma}$	0.997
A2-1	64.485	3.802	$\tau=64.485+3.802 \dot{\gamma}$	0.986
A2-2	107.425	3.392	$\tau=107.425+3.392 \dot{\gamma}$	0.921
A2-3	134.142	3.3477	$\tau=134.142+3.477 \dot{\gamma}$	0.913
A2-4	61.365	3.444	$\tau=61.365+3.444 \dot{\gamma}$	0.954
A2-5	21.376	2.787	$\tau=21.376+2.787 \dot{\gamma}$	0.998
A2-6	59.901	2.831	$\tau=59.901+2.831 \dot{\gamma}$	0.988
A2-7	22.194	2.289	$\tau=22.194+2.289 \dot{\gamma}$	0.971

2.2 反应产物的抗压强度

图 3(a)为表 2 中所示样品($m_w:m_s=0.35$)在

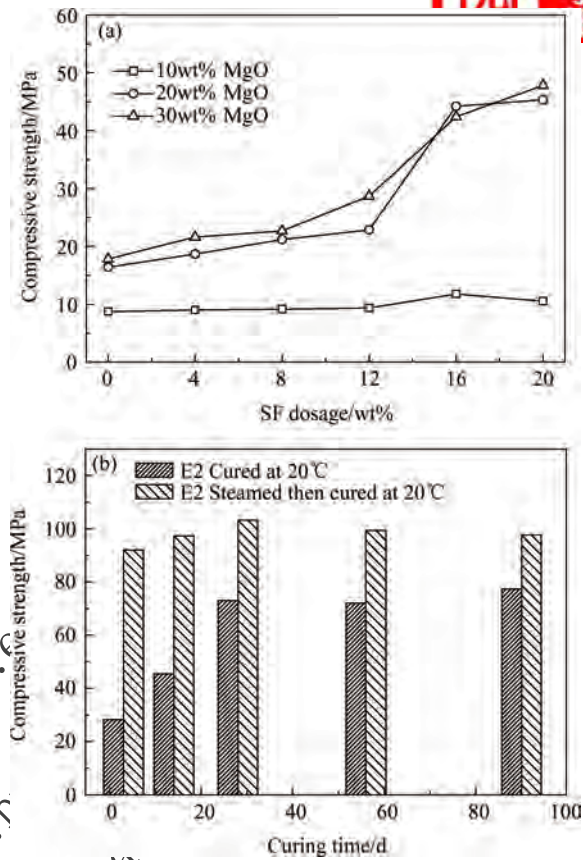


图 3 MgO 及 SF 掺量对 E2 MgO-CFB-SF 试样抗压强度的影响
Fig. 3 Effects of SF and MgO dosage on compressive strength of E2 ($m_w:m_s=0.35$, 28 d) (a) 及养护时间对 E2 强度的影响 ($m_w:m_s=0.26$) (b)
Fig. 3 Effects of SF and MgO dosage on compressive strength of E2 ($m_w:m_s=0.35$, 28 d) (a) and effect of curing time on the compressive strength of E2 MgO-CFB-SF specimen ($m_w:m_s=0.26$) (b)

20℃(湿度≥95%)养护 28 天后的无侧限抗压强度 (UCS)。所有原料均按质量百分比配料,当 MgO 掺量为 10wt%时,SF 掺量增加,强度增加不显著。当 MgO 掺量增加至 20wt%时,SF 取代量越大,强度越高,其掺量超过 16wt% 时,强度增加不明显。当 MgO 掺量从 20wt%增加至 30wt%时,各组强度增加均不显著。

表 4 为 MgO 活性及细度对 A2 MgO-CFB 蒸汽养护强度的影响。可以看出,MgO 经不同时间球磨后,按 A2 配比浇筑 40 mm×40 mm×40 mm 立方体,经 80℃蒸汽养护 8 h 后,测试其抗压强度。1# MgO 和 2# MgO 研磨至 80 μm 和 45 μm 筛余量分别为 78wt%、13.6wt% 和 61.6wt%、13.2wt% 时抗压强度最高。表 5 为 $m_w:m_s=0.26$ 、不同养护温度条件下 E2 样品获得的抗压强度,当养护温度为 20℃时,强度缓慢增加,12 h 时强度约为 13 MPa;

当养护温度从 20℃ 增加至 40℃，12 h 时强度增加至 46.5 MPa。当养护温度升高为 80℃ 时，强度增长迅速，2 h 时强度约为 30 MPa，而 12 h 时强度约为 91.7 MPa，其强度是 20℃ 时的 7 倍。当养护温度升至 95℃ 时，2 h 时强度约为 44 MPa，而 12 h 时强度约为 91.8 MPa，进一步升高养护温度有利于短期强度的提高，但当养护温度超过 80℃ 时，强度增加不显著。当高温养护时(80 及 95℃)，养护时间超过 24 h 后，强度下降。图 3(b) 为室温及 80℃ 蒸汽养护 12 h 后室温养护的 E2 试样不同龄期的强度 ($m_w : m_s = 0.26$)。室温养护时，强度快速增长，3 天强度约为 30 MPa，28 天强度超过 70 MPa，56 天和 90 天强度增加不明显。蒸汽养护后室温养护 28 天试样强度约增长 10%，后期强度略有下降(约 3%)。

表 4 MgO 活性及细度对 A2 MgO-CFB 蒸汽养护强度的影响
Table 4 Effect of fineness and reactivity of MgO on the strength of A2 MgO-CFB

Paste	MgO	Ground time/min	Residue on 45/ 80 μm sieve/ wt%	MgO activity/ S	UCS/ MPa
A2	1	0	73.6/19.2	73	24.6
A2-1	1	4	78/13.6	72	35.8
A2-2	1	8	83.2/10.8	61	28.4
A2-3	1	12	86.4/9.6	60	27.6
A2-4	2	0	46.4/16.8	97	19.7
A2-5	2	4	46/14.0	83	26.9
A2-6	2	8	61.6/13.2	77	30.2
A2-7	2	12	71.2/9.6	77	26.2

Note: UCS—Unconfined compression strength.

表 5 养护温度及时间对 E2 MgO-CFB-SF 抗压强度的影响
Table 5 Effect of curing temperature and time on the compressive strength of E2 MgO-CFB-SF pastes

Curing time/h	Temperature/℃				
	20	40	60	80	95
2	—	—	—	29.9	44.1
4	8.9	13.1	24.3	57.3	76.8
6	9.0	27.1	47.0	75.6	84.5
8	10.2	33.4	56.3	88.4	89.6
12	12.8	46.5	65.1	91.7	91.8
24	15.7	64.8	81.1	89.7	95.3
48	20.6	67.3	83.9	86.0	93.3
72	28.9	75.9	85.7	85.6	98.2

2.3 产物物相分析

图 4(a)、图 4(b)、图 4(c) 分别是 CFB 渣、1# MgO 和 SF、2# MgO 的 XRD 图谱。CFB 渣的 XRD 数据显示其主要结晶相为高岭石 (PDF 14-0164, $Al_2Si_2O_5(OH)_4$)、石英 (PDF 46-1045, SiO_2)、 Al_2O_3 (PDF 79-1558, $\gamma-Al_2O_3$) 及 $2\theta = 22^\circ$

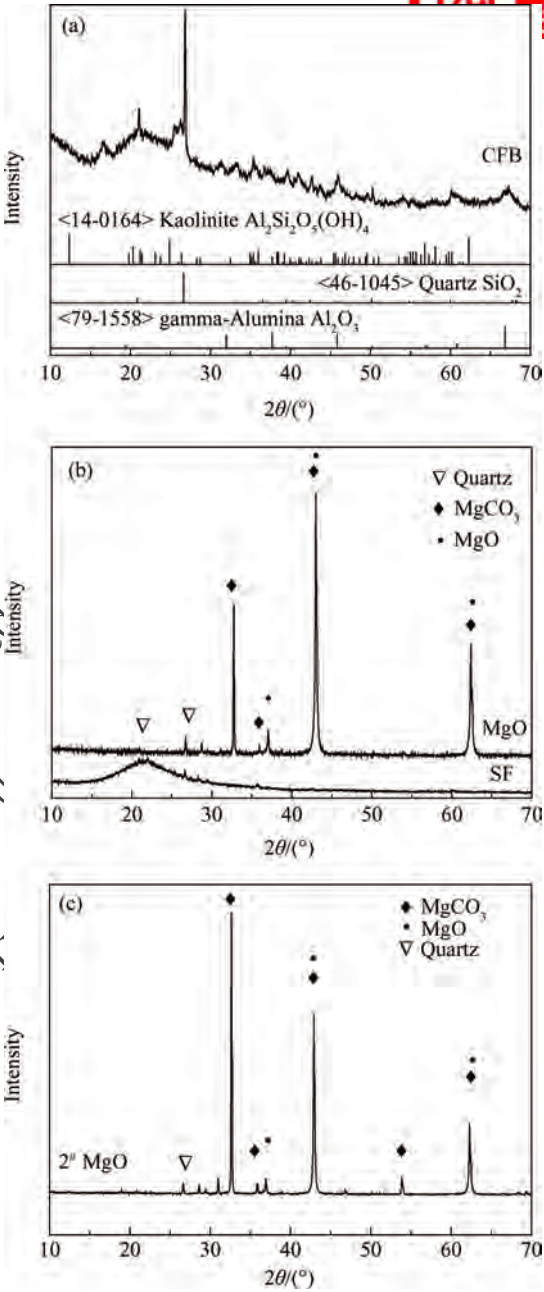


图 4 CFB 渣(a)、1# MgO 和 SF(b)及 2# MgO(c)的 XRD 图谱
Fig. 4 XRD patterns of CFB (a), 1# MgO and SF(b) and 2# MgO(c)

附近弥散峰所对应的无定型 SiO_2 。两种原材料 MgO 中主要相均为 MgO、未分解的 $MgCO_3$ 及石英；SF 的 XRD 图显示，其主要相为 $2\theta = 22^\circ$ 附近弥散峰对应的无定形 SiO_2 及少量磷石英。图 5 是 M-S-H 凝胶、E2 及 E3 经 80℃ 蒸汽养护 12 h 后的 XRD 图谱。对比 A2 和 E2 发现，与未掺 SF 的样品相比，掺入 SF 的样品中 MgO、 $MgCO_3$ 、 $Mg(OH)_2$ 衍射峰强度显著减弱。M-S-H 凝胶中 $2\theta = 35^\circ \sim 39^\circ$ 和 $59^\circ \sim 62^\circ$ 处存在高宽比较小的衍射峰，是 M-S-H 凝

胶的特征衍射峰^[9]。对比 CFB 渣的 XRD 图谱发现, 样品 A2、E2 及 E3 的 XRD 图谱中均检测到明显的 M-S-H 凝胶衍射峰, 掺入 SF 的样品具有更明显的 M-S-H 凝胶的衍射峰。E2 样品中, 观察到较强的 MgO 衍射峰, 可能是由于生成的 M-S-H 凝胶覆盖在 MgO 颗粒表面阻止其水化^[16-17]。图 6 是 A2 和 E2 经室温养护 540 天后的 XRD 图谱, A2 试样的 XRD 图谱中观察到明显的 MgO 及 MgCO₃ 衍射峰, E2 试样 XRD 图谱中 MgO 衍射峰显著减弱, 仍然存在明显的 MgCO₃ 衍射峰。对比图 5 和图 6 发现, 高温养护、掺入 SF 时, Al₂O₃ 能被溶出和消耗; 而常温养护至 540 天, E2 试样的 XRD 图谱中 MgO 特征峰显著减弱, 同时 $2\theta=11^\circ$ 附近观察到尖锐的对应于类水滑石的衍射峰; 说明常温养护有利于 MgCO₃ 的溶出及类水滑石的形成。

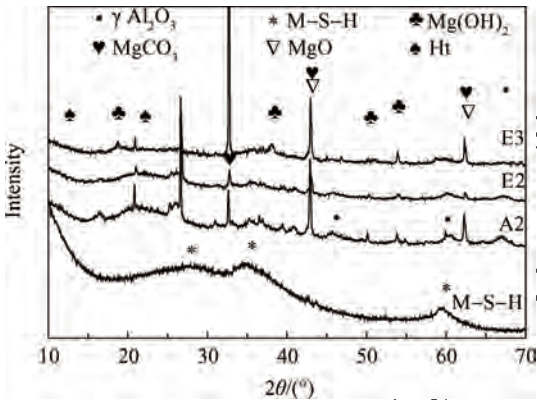


图 5 A2、E2、E3 试样 80℃ 养护 12 h 及 M-S-H 凝胶的 XRD 图谱
Fig. 5 XRD patterns of M-S-H gel, A2, E2 and E3 with steaming-cure(80℃ for 12 h)

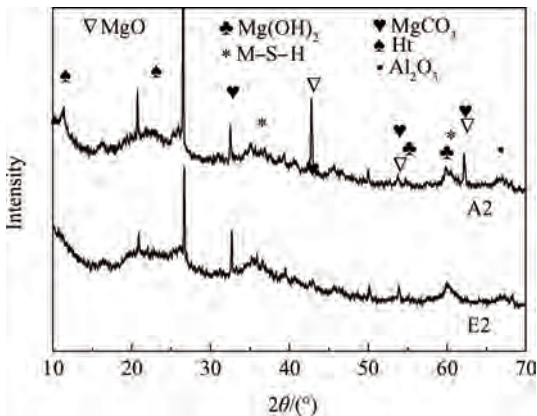


图 6 A2 和 E2 室温养护 540 天的 XRD 图谱
Fig. 6 XRD patterns of A2 and E2 cured at room temperature for 540 days

2.4 反应产物的半定量分析

图 7 是 M-S-H 凝胶的热重曲线, 78.8~217℃

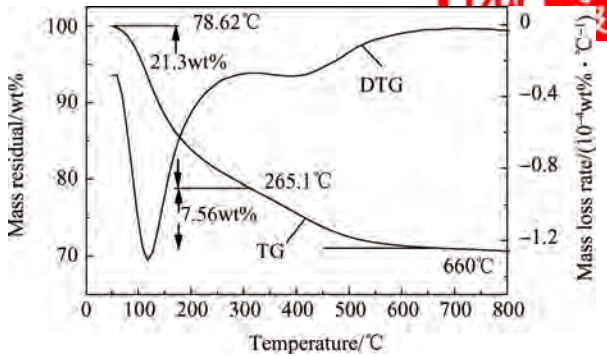


图 7 合成纯 M-S-H 凝胶的 TG 和 DTG 曲线
Fig. 7 TG and DTG curves of pure M-S-H gel by synthesized

失重为第一阶段脱去凝胶中的结合水, 约 217~650℃缓慢失重进一步失去结合水。第一阶段约失重 67wt%, 第二阶段 260~600℃失重约 32wt%, 总失重约 29.8wt%。图 8(a)是样品 A2 及 E2 经过 80℃蒸汽养护 12 h 后的 TG 和 DTG 曲线。可见, 试样 A2 热重曲线位于 78.8~217℃范围存在明显的失重, 说明反应产物中存在 M-S-H 凝胶, 约 260~486℃处的失重对应于类水滑石 (Hydrotalcite-Like Phase, Ht) 及 Mg(OH)₂ 的失水 (2.98wt%), 480~600℃范围的失重对应水化碳酸镁 (Hydrated Magnesium Carbonates) 的脱水 (1.36wt%)^[18]。样品 E2 的 DTG 曲线 260~48℃及 480~600℃段失重分别为 3.03wt% 和 1.38wt%, 与 A2 接近, 但前一阶段的 DTG 曲线向 350℃偏移, 并在 450~480℃观察到失重, 与水滑石失重曲线相似。CFB 中存在一定量的 CaO, 同时 MgO 中也含少量 CaO 使体系中的 pH 值增高^[7], 有利于 Al₂O₃ 的溶出, 进而与 Mg(OH)₂ 及 MgCO₃ 形成 Ht 相或其他富铝相。图 8(b) 是 A₂ 和 E₂ 在室温下养护 540 天的热重曲线。80~240℃、260~480℃ (4.23wt%、3.70wt%)、480~600℃ (1.94wt%、3.01wt%) 存在三段明显的失重, 分别对应 M-S-H 凝胶失水^[16, 19]、Ht/Mg(OH)₂ 失水^[7] 和水合镁碳酸盐的分解^[20]。说明相对于蒸汽养护试样, 室温养护 540 天时, M-S-H 胶体、Mg(OH)₂ 及水合碳酸镁增加, 残余 MgO 不断水化并形成 M-S-H 胶体。

2.5 反应产物的化学结构

图 9(a)是 A1、A2、A3、E2 室温养护 28 天及 E2 先经 80℃蒸汽养护 12 h 再经室温养护 28 天的红外光谱。图 9(b)是 CFB 渣、M-S-H 凝胶与 E2 经过不同温度养护 4 h 后的红外光谱。1 110 cm⁻¹ 处的吸收峰对应于 Si—O—Si 键的不对称伸缩振

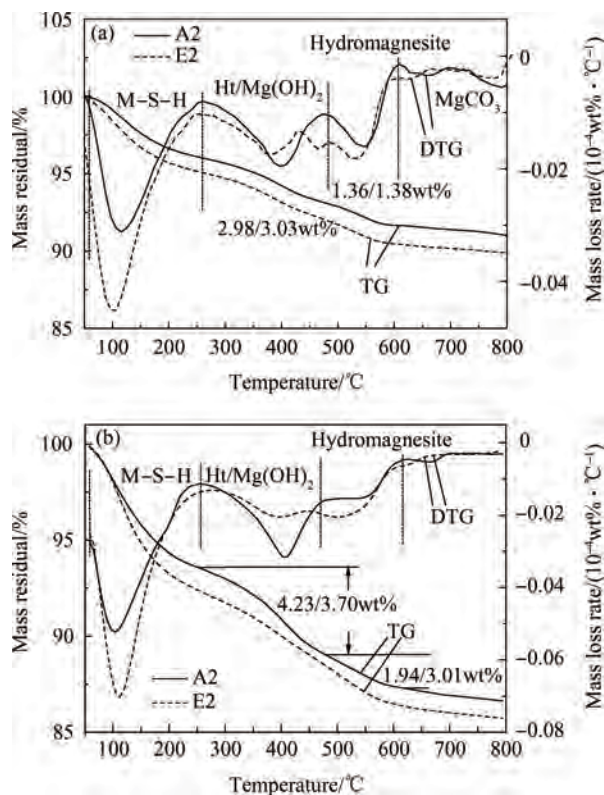


图8 A2、E2试样经80℃养护12 h后(a)和室温养护540天后(b)的TG和DTG曲线

Fig. 8 TG and DTG curves of A2, E2 with steaming-cure (80℃ for 12 h)(a) and cured for 540 days at room temperature (b)

动。470 cm^{-1} 、800 cm^{-1} 和1 050 cm^{-1} 处的吸收峰分别对应的是Si—O键弯曲振动、伸缩振动和不对称伸缩振动。1 462 cm^{-1} 处的吸收峰对应为C—O—C的伸展振动^[21],说明产物中存在部分碳酸盐。1 640 cm^{-1} 处的吸收峰为O—H伸缩振动,3 450 cm^{-1} 处为结晶水的H—O—H伸缩振动^[22]。3 695 cm^{-1} 对应于M—OH伸缩振动,550 cm^{-1} 和470 cm^{-1} 附近的弱吸收峰对应于Mg—O伸缩振动^[12]。1 050 cm^{-1} 和1 009 cm^{-1} 处的吸收峰对应于M-S-H中Si—O伸缩振动^[13]。图9(a)中,对于A1、A2、A3, MgO掺量增加,相对应1 110 cm^{-1} 处的吸收峰强度逐渐减弱,并且1 050 cm^{-1} 处的吸收峰逐渐增强。说明高MgO掺量的样品中,结晶态的SiO₂溶出较多。对比掺入SF的样品E2和不掺SF的样品A2,其反应产物中吸收峰出现的位置和个数一致,说明两者的产物没有差别。样品E2中,1 110 cm^{-1} 处的强吸收峰对应于未反应的SF中结晶态SiO₂,1 050 cm^{-1} 处及接近1 009 cm^{-1} 处的吸收峰强度增加说明产物中更多的M-S-H生成。而3 695 cm^{-1} 处明显的吸收峰说明掺入SF试样的

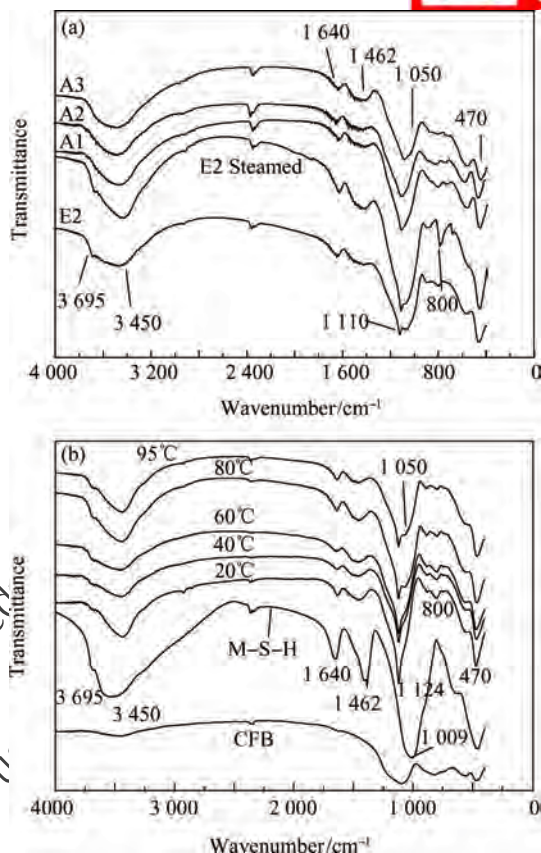


图9 A1、A2、A3、E2室温养护28天及E2蒸汽养护后室温养护28天(a)以及CFB渣、M-S-H及E2在不同温度条件下养护4 h(b)的红外光谱图

Fig. 9 FTIR spectra of A1, A2, A3, E2 and E2 (steamed at 80℃ for 12 h) cured at room temperature for 28 d (a) as well as the CFB, M-S-H gel and specimen of E2 cured at different temperatures for 4 h(b)

产物中残留部分Mg(OH)₂。对比常温和蒸汽养护条件下的E2光谱图可知,蒸养后试样的Mg—O吸收峰明显减弱,约800 cm^{-1} 处对应的Si—O吸收峰增强,说明经过高温养护后,再经室温养护28天时,试样中SiO₂溶出较多。对比图9(b)中不同温度养护的E2光谱图,1 124 cm^{-1} 处的尖锐吸收峰接近于Si—O—Si键的不对称伸缩振动,属于SF中的无定型SiO₂,其强度随养护温度的升高而减弱。1 050 cm^{-1} 及1 009 cm^{-1} 处吸收峰明显增强,表明原料中的无定型SiO₂溶出形成M-S-H。1 640 cm^{-1} 及3 450 cm^{-1} 处的吸收峰增加,表明产物中结晶水增多。

2.6 反应产物的微观结构

图10(a)~10(d)分别为E2经过80℃蒸汽养护12 h后、A2及A3试样室温条件下养护540天后

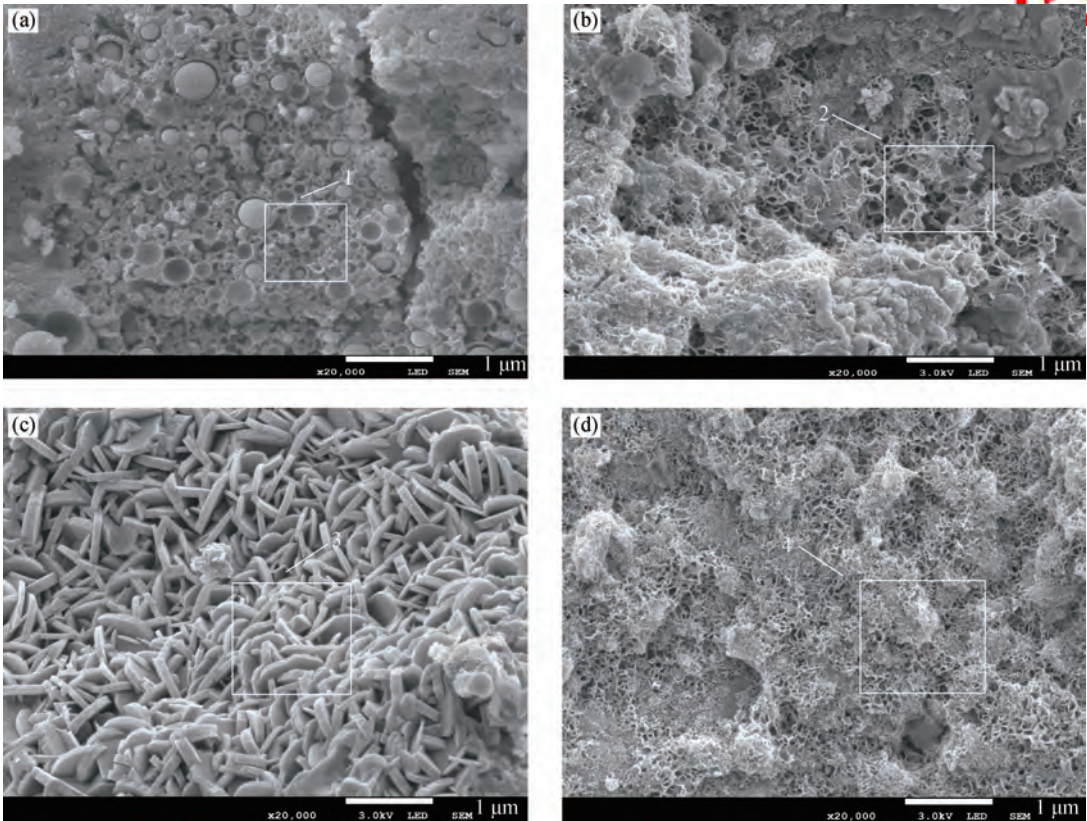


图 10 E2 经 80℃ 蒸汽养护 12 h (a)、A2 (b、c) 及 A3 室温条件下养护 540 天 (d)
Fig. 10 E2 pastes steamed at 80℃ for 8 h (a), A2 (b, c) and A3, cured at room temperature for 540 d (d)

的 SEM 图像。由图 10(a) 可见圆球状的 SF 颗粒及生长在其周围的网片状晶体，及球状 SF 微珠溶蚀后残留的圆坑。可见 SF 表面的 SiO₂ 先溶出后迁移至 MgO 颗粒周围形成 M-S-H 凝胶，符合 MgO 颗粒溶解沉淀模型^[23]。同时也说明硅质材料的反应活性是影响 M-S-H 胶体形貌的关键因素。图 10(b) 及图 10(c) 为 A2 养护 540 天时，产物中呈现两种典型的形貌结构：网格状细小胶体 (如图 10(b) 所示) 及板片状晶体 (如图 10(c) 所示)。图 10(d) 可见细小分散的网格状晶体及少量残留的 CFB 渣，反应产物均匀致密的包裹在固体颗粒的表面。

采用 EDX 分析特定区域元素组成，其平均原子百分含量如表 6 所示，图 10(a) 中 Mg/Si 原子比约为 0.71，接近 M-S-H 的原子比 (0.75 ~ 1.5)^[14, 19]，而图 10(b) 中的网格状反应产物的 Mg : Si 原子比约为 1.2，Al : Si 约为 1.08，说明存在产物是富铝硅酸镁相 (M-S(A)-H)。图 10(c) 中板片状反应产物 Mg : Si 原子比约为 0.3，远低于 M-S-H 的原子比，同时其 Al : Si 约为 0.74，比图 10(b) 中网格状晶体的 Al : Si 小，该晶体结晶度

高，具有明显的取向性，说明在活性 MgO 掺量低时形成两种 M-S(A)-H。A3 试样中网格状晶体的 Mg : Si 原子比约为 1.73，而 Al : Si 约为 1.65，两者均显著高于 A2 试样中原子摩尔比，说明掺入更多的活性 MgO 有利于 Al 的溶出。

表 6 A2、A3、E2 中元素平均含量 (图 10)

Table 6 Composition of element in reacted product calculated from EDX (Fig. 10)

Average content/mol%	Specimens			
	E2 (Region 1)	A2 (Region 2)	A2 (Region 3)	A3 (Region 4)
C	18.20	12.50	17.00	11.23
O	53.07	53.10	58.51	56.87
Na	0.50	0.27	0.51	0.24
Mg	10.12	11.62	3.37	11.86
Al	1.89	10.45	8.28	11.29
Si	14.23	9.65	11.16	6.85
K	0.17	0.04	0.15	0.05
Ca	0.36	0.41	0.45	0.56

3 结 论

(1) 以六偏磷酸钠为减水剂及催化剂，活性

MgO能够激发磨细流化床炉底渣(CFB),掺入硅灰(SF)有利于获得更高的强度,提高蒸汽养护温度有助于强度的提高,当SF掺量为16wt%、水灰比为0.26、在80℃及95℃蒸汽养护12 h时,抗压强度均超过90 MPa。

(2) 配比为20wt%活性MgO及80wt%磨细CFB体系具有最佳流动性,新拌浆体(10 min)的屈服应力及塑性黏度均为最小值。细度适中的MgO(80 μm和45 μm筛余量分别为13.2wt%~13.6wt%和61.6wt%~78wt%),活性为72~77 S所配置的试样(20wt% MgO+80wt% 磨细CFB)具有良好的流动性和高抗压强度。以SF取代CFB后,当取代量小于12wt%时,SF取代量增加,屈服应力减小,塑性黏度增大;当取代量为12wt%至20wt%时,SF取代量增加,屈服应力和塑性黏度均减小。

(3)活性MgO-CFB渣体系中,产物的微观形貌呈细小致密的富铝网格状晶体结构,EDX分析显示Al元素含量高;当活性MgO掺量为20wt%时,其产物为两种形态,一种是板片状高取向性晶体,另一种为网格状晶体;活性MgO掺量为30wt%时,产物为单一致密网格状晶体。MgO-CFB渣-SF体系中产物的微观形貌呈致密网片状晶体及球状SF溶蚀后残留的圆坑,EDX分析显示其网片状晶体含Al元素含量显著降低。

参考文献:

- [1] 崔乃鑫,赵芳芳,梁冰,等. 研石山内部粒径分布规律的实验研究[J]. 山东大学学报(工学版),2012,42(2):52-57.
CUI N X, ZHAO F F, LIANG B, et al. Experiment on internal particle size distribution law of a waste dump[J]. Journal of Shandong University (Engineering Science), 2012, 42 (2): 52-57 (in Chinese).
- [2] BEËR J M. Combustion technology developments in power generation in response to environmental challenges[J]. Progress in Energy & Combustion Science, 2000, 26 (4-6): 301-327.
- [3] 熊飞,王金华. 煤矸石电厂及劣质煤的合理利用[J]. 煤炭科学技术, 2004, 32(8): 4-6.
XIONG F, WANG J H. Coal refuse-fired electric power plant and rational utilization of low rank-coal[J]. Coal Science and Technology, 2004, 32(8): 4-6 (in Chinese).
- [4] 杨殿范,魏存弟,蒋引珊,等. 鄂尔多斯盆地北缘煤炭固体废弃物中铝的特征[J]. 吉林大学学报(地球科学版),2012,42(3): 827-831.

- YANG D F, WEI C D, JANG Y S, et al. Aluminum characteristics of solid wastes from coals fields in north side of Ordos basin[J]. Journal of Jilin University (Earth Science), 2012, 42(3): 827-831 (in Chinese).
- [5] 邵龙义,陈江峰,石玉珍,等. 准格尔电厂炉前煤矿物组成及其对高铝粉煤灰形成的贡献[J]. 煤学报,2007,32(4): 411-415.
SHAO L Y, CHEN J F, SHI Y Z, et al. Minerals in feed coal and their contribution to high alumina fly ash in the Juangar Power Plant[J]. Journal of Coal Science, 2007, 32 (4): 411-415 (in Chinese).
- [6] ZHANG T, CHEESEMAN C R, VANDEPERRE L J. Development of low pH cement systems forming magnesium silicate hydrate (MSH)[J]. Cement and Concrete Research, 2007, 41(4): 439-442.
- [7] JIN F, GU K, ABDOLLAHZADEH A, et al. Effects of different reactive MgOs on the hydration of MgO-activated GG-BS paste[J]. Journal of Materials in Civil Engineer, 2015, 27 (7): 1239-1247.
- [8] JIN F, AL-TABBA A. Evaluation of novel reactive MgO activated slag binder for the immobilisation of lead and zinc [J]. Chemosphere, 2014, 117: 285-294.
- [9] ZHANG T, LIANG X M, LI C M, et al. Control of drying shrinkage in magnesium silicate hydrate (M-S-H) gel mortars [J]. Cement and Concrete Research, 2016, 88: 36-42.
- [10] WALLING S A, PROVIS J L. Magnesia-based cements: A journey of 150 years, a cements for the future? [J]. Chemical Reviews, 2016, 116(7): 4170-4204.
- [11] 中华人民共和国国家发展和改革委员会. 轻烧氧化镁化学活性测定方法: YB/T 4019—2006[S]. 北京:冶金工业出版社, 2007.
National Development and Reform Commission. Test method for chemical activity of caustic burned magnesia: YB/T 4019—2006[S]. Beijing: Metallurgical Industry Press, 2007 (in Chinese).
- [12] ZHANG T, CHEESEMAN C R, VANDEPERRE L J. Formation of magnesium silicate hydrate (M-S-H) cement pastes using sodium hexametaphosphate[J]. Cement and Concrete Research, 2014, 65: 8-14.
- [13] WALLING S A, KINOSHITA H, BERNAL S A, et al. Structure and properties of binder gels formed in the system Mg(OH)₂-SiO₂-H₂O for immobilisation of Magnox sludge [J]. Dalton Transactions, 2015, 44(17): 8126-8137.
- [14] BREWD R M, GLASSER F P. Synthesis and characterisation of magnesium silicate hydrate gels[J]. Cement and Con-

crete Research, 2005, 35(1): 85-98.

[15] BARNES H A, HUTTON J F, WALTERS K. An introduction to rheology[M]. Elsevier Science Pub. Co, 1989.

[16] JIN F, AL-TABBAA A. Thermogravimetric study on the hydration of reactive magnesia and silica mixture at room temperature[J]. Thermochemica Acta, 2013, 566: 162-168.

[17] JIN F, AL-TABBAA A. Strength and hydration products of reactive MgO silica pastes[J]. Cement Concrete Composite, 2014, 52(9): 27-33.

[18] UNLUER C, AL-TABBAA A. Characterization of light and heavy hydrated magnesium carbonates using thermal analysis [J]. Journal of Thermal Anaysis and Calorimetry, 2014, 115 (1): 595-607.

[19] MITSUDA T, TAGUCHI H. Formation of magnesium silicate hydrate and its crystallization to talc[J]. Cement and Concrete Research, 1977, 7(3): 223-230.

[20] REN H, CHEN Z, WU Y, et al. Thermal characterization and kinetic analysis of nesquehonite, hydromagnesite, and brucite, using TG-DTG and DSC techniques[J]. Journal of Thermal Analysis and Calorimetry, 2014, 115(2): 1949-1960.

[21] AMIN N, FAISAL M, MUHAMMAD K, et al. Geopolymerization with bagasse bottom ash and china clay, effect of calcination temperature and silica to alumina ratio[J]. RSC Advances, 2015, 5(83): 67814-67819.

[22] TEMUJIN J, OKADA K, MACKENZIE K J D. Role of water in the mechanochemical reactions of MgO-SiO₂ systems [J]. Journal of Solid State Chemistry, 1998, 138 (1): 169-177.

[23] FRUHWIRTH O, HERZOG G W, HOLLERER I, et al. Dissolution and hydration kinetics of MgO[J]. Surface Technology, 1985, 24: 301-317.

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

基于田口方法的橡胶砂浆受风沙冲蚀性能

郝寅洪^{*1,2}, 王雨夏^{*1}, 郭健¹, 赵呈光¹

(1. 内蒙古工业大学 土木工程学院, 呼和浩特 010051;

2. 内蒙古工业大学 内蒙古自治区土木工程结构与力学重点实验室, 呼和浩特 010051)

摘要: 针对内蒙古中西部风沙环境特征, 利用模拟风沙环境侵蚀实验系统, 采用 $L_{16}(5^4)$ 田口方法进行实验设计, 研究了不同橡胶粒径和掺量的橡胶砂浆在风沙环境下的冲蚀磨损行为, 应用 SEM 观测橡胶砂浆冲蚀后的微观形貌。结果表明: 在冲蚀速度为 17 m/s、橡胶粒径为 1.70 mm、橡胶掺量为 5%、冲蚀角度为 45° 和下沙量为 45 g/min 的条件下, 橡胶砂浆的冲蚀率最小; 下沙量和冲蚀速度是影响橡胶砂浆冲蚀磨损性能的显著因素; 相同冲蚀条件下, 各粒径的橡胶砂浆冲蚀率大小为: 1.70 mm 的橡胶砂浆 < 普通水泥砂浆 < 0.18 mm 的橡胶砂浆 < 0.42 mm 的橡胶砂浆; 橡胶砂浆的冲蚀磨损主要体现为沙粒对其表面的切削和挤压作用, 其中 1.70 mm 的橡胶颗粒对沙粒有较好的抵抗作用, 0.42 mm 的胶粉颗粒易剥落, 加剧沙粒的磨损作用。

关键词: 田口方法; 风沙环境; 橡胶砂浆; 冲蚀损伤; 冲蚀率

中图分类号: TU528

文献标志码: A

文章编号: 1000-3851(2018)05-1298-08

Sand erosion performance of rubber mortar based on Taguchi method

HAO Yunhong^{*1,2}, WANG Yuxia¹, GUO Jian¹, ZHAO Chengguang¹

(1. School of Civil Engineering, Inner Mongolia University of Technology, Hohhot 010051, China;

2. Inner Mongolia Key Laboratory of Civil Engineering Structure and Mechanics, Inner Mongolia University of Technology, Hohhot 010051, China)

Abstract: According to the characteristics of sandstorm environment in central and Western Inner Mongolia, the erosion simulation system of wind-blow sand environment was utilized to study the erosion wear behavior of rubber mortar of different rubber particle size and content in sandy environment. An $L_{16}(5^4)$ Taguchi orthogonal array was adopted to design the experiment, and SEM was used to observe the micro morphology of rubber mortar after erosion. The Taguchi results show that the minimum rubber mortar erosion rate is obtained under the condition of erosion velocity of 17 m/s, rubber particle size of 1.70 mm, rubber content of 5%, impact angle of 45° and abrasive feed rate of 45 g/min. The abrasive feed rate and erosion velocity are significant factors influencing erosion performance of rubber mortar. Under the same erosion conditions, the erosion rate of each size of the rubber mortar is as follows: 1.70 mm rubber mortar < cement mortar < 0.18 mm rubber mortar < 0.42 mm rubber mortar. Rubber mortar erosion is mainly sand on the surface of the cutting and squeezing action, of which 1.70 mm rubber grain has good resistance effects on the sand, 0.42 mm powder particles is easy to spalling, which aggravate the wear of abrasive action.

Keywords: Taguchi method; sandstorm environment; rubber mortar; erosion damage; erosion rate

内蒙古中西部地区是沙尘暴多发区, 位于该地区的巴丹吉林沙漠、腾格里沙漠等更是我国沙尘暴

的主要来源^[1-2]。目前, 沙尘暴有频率增加、强度加大、范围扩展和危害程度加剧的趋势^[3], 这使沙漠

收稿日期: 2017-05-12; 录用日期: 2017-07-20; 网络出版时间: 2017-08-08 19:03

网络出版地址: <https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20170808.005>

基金项目: 国家自然科学基金 (11162011; 11662012; 51468049)

通讯作者: 郝寅洪, 博士, 教授, 博士生导师, 研究方向为区域特殊环境下工程结构及材料耐久性损伤及评价

E-mail: 13947133205@163.com

王雨夏, 硕士研究生, 研究方向为橡胶砂浆耐久性损伤及其评价 E-mail: 973113488@qq.com

引用格式: 郝寅洪, 王雨夏, 郭健, 等. 基于田口方法的橡胶砂浆受风沙冲蚀性能[J]. 复合材料学报, 2018, 35(5): 1298-1305.

HAO Yunhong, WANG Yuxia, GUO Jian, et al. Sand erosion performance of rubber mortar based on Taguchi method[J]. Acta Materiae Compositae Sinica, 2018, 35(5): 1298-1305 (in Chinese).

地区的混凝土路面、桥梁等常年遭受净风压和沙粒冲击压的复合作用^[4], 从而造成结构表面的水泥浆剥落及水泥石与骨料之间微裂纹的加速扩展, 对混凝土结构体系的耐久性有很大影响^[5-6]。因此, 提高混凝土的抗冲蚀磨损性能对沙漠地区的混凝土路面、桥梁等服役期质量保障具有重要的现实意义。

从保护环境和节约能源的角度出发, 对橡胶混凝土的研究已被广泛关注^[7-8], 其基本配制原理是将废旧橡胶轮胎经过研磨后得到的橡胶颗粒按一定比例加入到水泥混凝土中。已有研究表明, 橡胶颗粒的掺入会使混凝土的强度降低, 但混凝土的韧性、变形能力、抗冲击性能和抗冻性显著提高^[9-13]。由于橡胶混凝土路面、桥梁等结构在施工时的振捣作用会造成结构表面材料主要以橡胶颗粒、水泥和细骨料为主, 即橡胶砂浆。因此, 研究橡胶砂浆在风沙环境下的冲蚀磨损机制, 可以为评价该环境下橡胶混凝土的冲蚀磨损性能提供理论依据。目前国内外对于橡胶砂浆的研究主要集中在基本力学性能和橡胶颗粒的改性研究方面^[14-16], 而对于橡胶砂浆在风沙环境冲蚀下的磨损机制和影响因素研究还鲜见报道。本文利用模拟风沙环境侵蚀实验系统对橡胶砂浆进行风沙冲蚀试验研究, 运用田口方法分析橡胶粒径、橡胶掺量、冲蚀角度、冲蚀速度和下沙量对橡胶砂浆在风沙环境下冲蚀率的影响, 应用 SEM 分析橡胶砂浆冲蚀后的微观形貌。

1 实验材料与方法

1.1 原材料

根据 JGJ/T 98—2011^[17] 设计橡胶砂浆的配合比, 按普通砂浆强度 M30 设计。水泥采用冀东牌 42.5 级普通硅酸盐水泥; 细骨料采用中砂, 细度模数为 2.81, 表观密度为 2 600 kg/m³; 橡胶颗粒由石家庄雨馨建筑材料有限公司提供, 选用 1.70 mm (10 目)、0.42 mm (40 目)、0.18 mm (80 目) 3 种橡胶颗粒, 表观密度分别为 1 150 kg/m³、1 060 kg/m³、1 040 kg/m³, 其主要物理组成为丁苯橡胶, 是丁二烯和苯乙烯的共聚物; 拌合水为自来水。以普通水泥砂浆的配合比 (水泥 : 水 : 砂子 = 1 : 0.54 : 2.3) 为基准, 橡胶颗粒采用等体积替代砂的方式掺入, 保持水灰比不变, 体积代换率分别为 5%、10%、15%、20%。试件尺寸为 40 mm × 40 mm × 40 mm 的立方体试件成型后自然

养护 24 h 后拆模, 将试件移入温度为 (20 ± 2) °C、相对湿度为 90% 以上的标准养护室内养护 28 天后, 用于后续冲蚀试验。

1.2 风沙环境侵蚀用沙

风沙环境侵蚀试验用沙取自内蒙古西部的腾格里沙漠, 该沙漠是我国第四大沙漠, 也是我国沙尘暴的主要来源, 因此选用该沙漠的沙子进行冲蚀试验有很好的实际意义。通过对该地区沙漠进行现场采样, 经筛分析法得到沙粒粒径的分布情况, 如表 1 所示。可知, 沙粒粒径主要分布在 0.05 ~ 0.25 mm 之间, 所占比例在 80% 以上, 即沙粒级配不良。利用 FEI Quanta 400 型 SEM 对风沙粒子的形状进行观察和分析, 观测结果如图 1 所示。可以看出, 沙粒基本为尖角粒子, 只有少数的圆形或椭圆形。

表 1 内蒙古中西部沙漠沙粒粒径分布
Table 1 Size of sand in Midwestern Inner Mongolia desert

Particle size/mm	Variation range of content/%	Average content/%
0.5	0.60—0.72	0.66
0.5—0.25	1.64—1.84	1.74
0.25—0.1	49.88—52.44	50.82
0.1—0.05	36.44—38.20	37.53
0.05	8.16—9.72	8.96

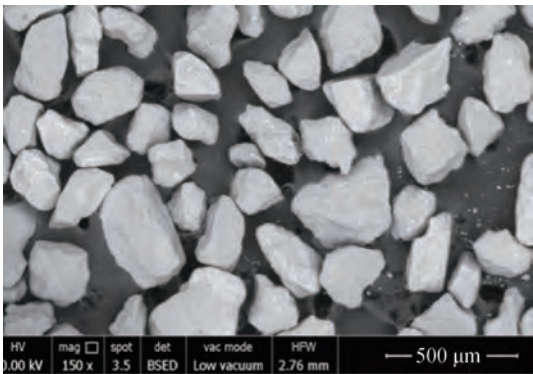


图 1 内蒙古中西部沙漠沙粒 SEM 图像
Fig. 1 SEM image of sand in Midwestern Inner Mongolia desert

1.3 实验设备及原理

为了能够真实有效地模拟实际风沙环境特征, 本实验采用模拟风沙环境侵蚀实验系统对橡胶砂浆进行风沙冲蚀实验研究^[18], 该系统可以准确控制冲蚀角度、冲蚀速度及下沙量等冲蚀参数, 操作合理简单。图 2 为实验系统原理示意图, 该系统由高压气源、供沙系统、冲蚀控制系统和沙粒回收室四

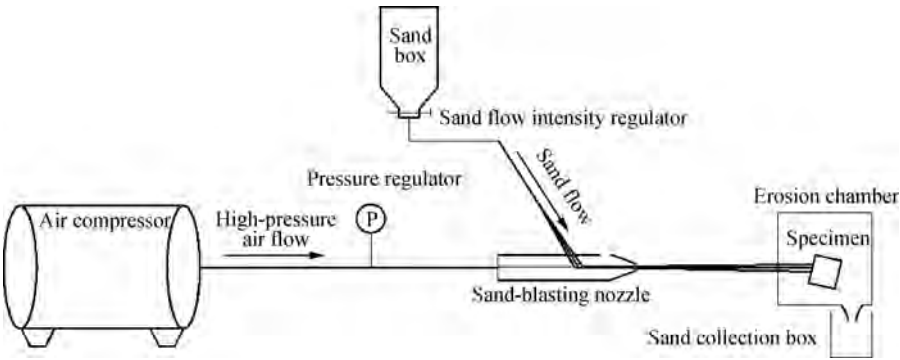


图 2 侵蚀实验系统原理示意图
Fig. 2 Schematic diagram of the erosion system

部分组成。其中，空气压缩机用来提供高压气源，并通过气流控制阀和风速测定仪控制冲蚀速度，下沙量由沙量控制阀调控，冲蚀角度由冲蚀室内设有的可调角度的夹具调节。

1.4 冲蚀损伤评价指标

橡胶砂浆的冲蚀磨损程度通过冲蚀率来评价。试件冲蚀前后的质量均由 OUHAUS-EP214 电子精密分析天平(精度为 0.1 mg，量程为 220 g)测量，橡胶砂浆冲蚀率 α (mg/g)为

$$\alpha = \frac{m_1 - m_2}{m_s t} \times 100\%$$

式中： m_1 为冲蚀前试件质量(mg)； m_2 为冲蚀后试件质量(mg)； m_s 为下沙量($\text{g} \cdot \text{min}^{-1}$)； t 为冲蚀时间(min)。

1.5 实验方法

考虑到影响橡胶砂浆冲蚀率的因素较多，为提高实验效率，本实验采用由日本田口玄一博士提出的田口方法进行设计。田口方法是一种有效的稳健性优化设计方法，用正交表安排实验方案，以误差因素模拟造成产品质量波动的各种干扰，通过对各种实验方案的统计分析，找出性能最稳定、可靠的设计方案，同时得出各因素对试验结果的影响程度。该方法的核心工具是正交实验和信噪比(S/N)分析^[19-21]，通过对正交实验结果作信噪比变异数分析，从而得出各个影响因子的贡献率。

本研究过程选取的控制因素有橡胶粒径、橡胶掺量、冲蚀角度、冲蚀速度和下沙量，分别用 A、B、C、D、E 表示，每个控制因素均有 4 个水平，因此选择 $L_{16}(5^4)$ 为本实验方案，具体见表 2。为了使实验结果更加精确，在相同的实验条件下重复测量三次取平均。

表 2 橡胶砂浆风沙冲蚀控制因素和对应的水平值

Table 2 Control factors and levels in sandstorm erosion of rubber mortar

Control factors	Level 1	Level 2	Level 3	Level 4
A Rubber particle size/mm	0	1.70	0.42	0.18
B Rubber content/%	5	10	15	20
C Impact angle/(°)	45	60	75	90
D Erosion velocity/($\text{m} \cdot \text{s}^{-1}$)	17	20	24	28
E Abrasive feed rate/($\text{g} \cdot \text{min}^{-1}$)	25	35	45	55

2 结果与分析

2.1 数据信噪比

在田口方法中，强调用信噪比衡量指标的波动以评价产品质量特性，静态质量特性分为望目特性、望小特性和望大特性。在本实验中，希望得到橡胶砂浆在模拟风沙环境冲蚀下的最小冲蚀率，故选择望小特性信噪比，计算公式为

$$S/N = -10 \lg(1/n \sum_{i=1}^n y_i^2) \tag{2}$$

式中：S 为信号的平均功率；N 为噪声的平均功率；n 为试验次数； y_i 为每次试验橡胶砂浆的冲蚀率。

根据实验所得数据和式(1)计算橡胶砂浆的冲蚀率，通过式(2)得出 16 组实验条件下橡胶砂浆冲蚀率的信噪比，具体数值见表 3。表 3 列出了按望小特性公式所得的不同因素下不同水平的信噪比，田口方法正是通过分析这些信噪比而得出不同因素下不同水平对试验结果的影响。

进行田口法分析的第一步就是对信噪比做极差分析，具体分析数据如表 4 所示。可以看出，当冲蚀速度为 1 水平时，信噪比达到最大 17.63，其次是橡胶粒径为 2 水平和下沙量为 3 水平时，信噪比分别达到 17.25 和 16.94。当下沙量从 25 g/min 变

表 3 L₁₆ (5⁴) 正交表和橡胶砂浆冲蚀率的信噪比

Table 3 L₁₆ (5⁴) orthogonal array and corresponding S/N ratio for rubber mortar

No.	Rubber particle size/mm	Rubber content/%	Impact angle/(°)	Erosion velocity/(m·s ⁻¹)	Abrasive feed rate/(g·min ⁻¹)	Mean of erosion rate/(mg·g ⁻¹)	S/N for rubber mortar erosion rate
1	0	5	45	17	25	0.17317	15.2305
2	0	10	60	20	35	0.09444	20.4969
3	0	15	75	24	45	0.20319	13.8419
4	0	20	90	28	55	0.49288	6.1452
5	1.70	5	60	24	55	0.18283	14.7591
6	1.70	10	45	28	45	0.10741	19.3791
7	1.70	15	90	17	35	0.06984	23.1179
8	1.70	20	75	20	25	0.25900	11.7340
9	0.42	5	75	28	35	0.34286	9.2977
10	0.42	10	90	24	25	1.02000	-0.1720
11	0.42	15	45	20	55	0.13556	17.3574
12	0.42	20	60	17	45	0.13272	17.5413
13	0.18	5	90	20	45	0.14136	16.9935
14	0.18	10	75	17	55	0.18551	14.6326
15	0.18	15	60	28	25	1.25033	-1.9405
16	0.18	20	45	24	35	0.25000	12.0412

表 4 表 3 中信噪比平均效应响应

Table 4 Average effect response for S/N in table 3

Level	Rubber particle size/mm	Rubber content/%	Impact angle/(°)	Erosion velocity/(m·s ⁻¹)	Abrasive feed rate/(g·min ⁻¹)
1	13.93	14.07	16.00	17.63	6.21
2	17.25	13.58	12.71	16.65	16.24
3	11.01	13.09	12.38	10.12	16.94
4	10.43	11.86	11.52	8.22	13.22
Delta	6.82	2.21	4.48	9.41	10.73
Rank	3	5	4	2	1

化到 55 g/min 的过程中，信噪比的变化范围最大，即信噪比的极差最大，冲蚀速度和橡胶粒径的信噪比极差次之，而橡胶掺量的信噪比极差最小。由此可见，各因素对橡胶砂浆冲蚀率的影响程度由大到小的顺序为：下沙量>冲蚀速度>橡胶粒径>冲蚀角度>橡胶掺量，与对正交实验直接做极差分析的结果相一致。

正交实验对信噪比的极差分析只是定性的给出了各因素对橡胶砂浆冲蚀率的影响程度，未能具体得到各因素对橡胶砂浆冲蚀率的影响规律，因此研究了各因素水平下橡胶砂浆冲蚀率的信噪比响应曲线，具体影响如图 3 所示。

2.1.1 橡胶粒径的影响

由图 3(a)可以看出，橡胶砂浆冲蚀率的信噪比随橡胶粒径的增大先增大后减小，橡胶粒径为 1.70 mm 时信噪比最大，冲蚀率最小。从 0~1.70 mm 时，信噪比增加；从 1.70~0.18 mm 时，

信噪比降低，且 1.7~0.42 mm 时降低幅度较大。这主要是由于橡胶在 1.70 mm 时呈颗粒状，在沙粒子的冲击作用下，橡胶砂浆表面的水泥砂浆逐渐被冲蚀掉从而露出橡胶颗粒，此时承受风沙冲蚀作用的除了水泥砂浆本身以外还有橡胶颗粒。由于橡胶颗粒属于弹性材料，从而能吸收、耗散部分冲蚀能量，同时对于凸出的橡胶颗粒，由于其下部与水泥砂浆的粘结作用，在风沙的冲击下不易剥蚀、脱落，在一定程度上降低了风沙的冲蚀磨损作用。

橡胶粒径为 0 时，即普通水泥砂浆。此时只有水泥砂浆自身承受风沙的冲蚀磨损作用，因此在风沙粒子的不断冲击下，水泥砂浆表面材料由于沙粒的撞击和切削作用而逐渐剥落，从而使冲蚀率大于 1.70 mm 的橡胶砂浆。橡胶粒径为 0.42 mm 和 0.18 mm 时，橡胶呈粉末状，经沙粒子冲蚀后露出细小的橡胶颗粒，此时橡胶颗粒虽与水泥砂浆共同承受风沙的冲蚀作用，但由于橡胶粒径太小，使其

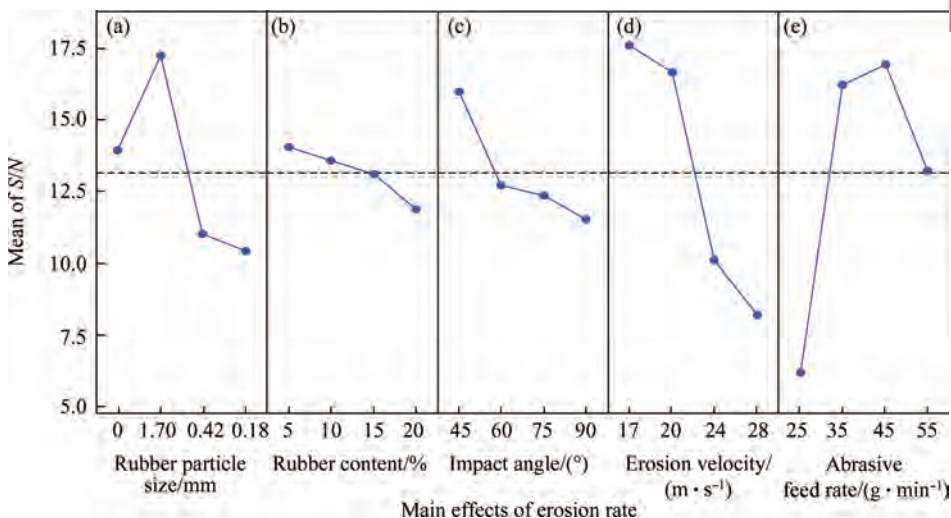


图3 橡胶砂浆冲蚀率的信噪比主效应
Fig. 3 Main effects of control factors on rubber mortar erosion rate

与水泥砂浆基体的粘结作用较小，在风沙的冲击作用下易从基体剥离，进而导致橡胶颗粒周围的水泥砂浆加速流失。

2.1.2 橡胶掺量的影响

在五个因素中，橡胶掺量对橡胶砂浆冲蚀率的影响较小。从图3(b)可以看出，橡胶砂浆冲蚀率的信噪比随橡胶掺量的增加而逐渐降低，即橡胶掺量越大，冲蚀率越大。这主要是由于掺入水泥砂浆中的胶粉属于憎水性材料，使其与水泥砂浆界面的结合较弱，从而形成大量的薄弱界面。随着橡胶掺量的增加，这种薄弱界面的不利影响也就越显著。在风沙粒子的连续冲击下，界面处很容易产生微裂纹进而产生剥落，导致橡胶砂浆的冲蚀率增加。

2.1.3 冲蚀角度的影响

从图3(c)可以看出，橡胶砂浆冲蚀率的信噪比随冲蚀角度的增加而逐渐降低，在冲蚀角度为45°时信噪比最大，即冲蚀率最小。这主要是由于沙粒子对橡胶砂浆表面的冲击力可分解为平行于表面的切向力和垂直于表面的法向力，切向力主要对基体产生切削和刮擦作用，而法向力起到一个锻打及挤压材料的作用，是橡胶砂浆表面材料脱落的主要原因。随着冲蚀角度的增加，作用于橡胶砂浆表面的法向力逐渐增大，因此产生的冲蚀率也越大。

2.1.4 冲蚀速度的影响

从图3(d)可以看出，橡胶砂浆冲蚀率的信噪比随冲蚀速度的增加而降低，即冲蚀速度为17 m/s时信噪比最大，冲蚀率最小。17 m/s和20 m/s时冲蚀率的信噪比较大，即冲蚀率较小；24 m/s和

28 m/s时冲蚀率的信噪比较小，即冲蚀率较大。这主要是由于橡胶砂浆在风沙冲蚀磨损过程中，造成材料流失所需的能量都是由沙粒的动能提供的，而冲蚀速度越大其动能也就越大，橡胶砂浆的冲蚀率也随之增大。

2.1.5 下沙量的影响

从图3(e)可以看出，橡胶砂浆冲蚀率的信噪比随下沙量的增大先增加后降低，下沙量为45 g/min时信噪比最大，即冲蚀率最小。这主要是由于初期随着下沙量的增大，沙粒的浓度虽然增大但沙粒回弹后发生二次碰撞时所耗散冲击粒子的动能增加^[22]，使实际作用于橡胶砂浆表面的沙粒动能减小，从而导致橡胶砂浆的冲蚀率减小；下沙量持续增大时，作用在橡胶砂浆表面的粒子增多，当橡胶砂浆的表面强度不足以抵抗大量沙粒的冲击能量时会导致表面材料的剥落，从而导致橡胶砂浆的冲蚀率增大。

2.2 方差分析

通过方差分析可计算出各因素的贡献率，即影响的大小，从而定量给出各个因素对橡胶砂浆冲蚀率的影响程度，具体计算方法见表5。

表5中， A_1 为A因素在1水平的信噪比之和，以此类推。其中， T 、 S_A 和 S_T 的计算如下：

$$T = A_1 + A_2 + A_3 + A_4 \quad (3)$$

$$S_A = (A_1^2 + A_2^2 + A_3^2 + A_4^2)/4 - T^2/16 \quad (4)$$

$$S_T = S_A + S_B + S_C + S_D + S_E \quad (5)$$

图4为控制因素对橡胶砂浆冲蚀率的贡献率。可以看出，在试验所选取的各因素水平条件下，下

表 5 方差计算表
Table 5 Variance calculation method

Level	Rubber particle size	Rubber content	Impact angle	Erosion velocity	Abrasive feed rate
1	A_1	B_1	C_1	D_1	E_1
2	A_2	B_2	C_2	D_2	E_2
3	A_3	B_3	C_3	D_3	—
4	A_4	B_4	C_4	D_4	—
Sum of squares deviations	S_A	S_B	S_C	S_D	S_E
Contribution/%	S_A/S_T	S_B/S_T	S_C/S_T	S_D/S_T	S_E/S_T

Notes: A_1, A_2, A_3, A_4 —Sum of signal to noise ratio of A factors at all levels; B_1, B_2, B_3, B_4 —Sum of signal to noise ratio of B factors at all levels; C_1, C_2, C_3, C_4 —Sum of signal to noise ratio of C factors at all levels; D_1, D_2, D_3, D_4 —Sum of signal to noise ratio of D factors at all levels; E_1, E_2 —Sum of signal to noise ratio of E factors at all levels; S_A, S_B, S_C, S_D, S_E —Square sum of the deviations of each factor; S_T —Sum of square sum of deviations from A to E.

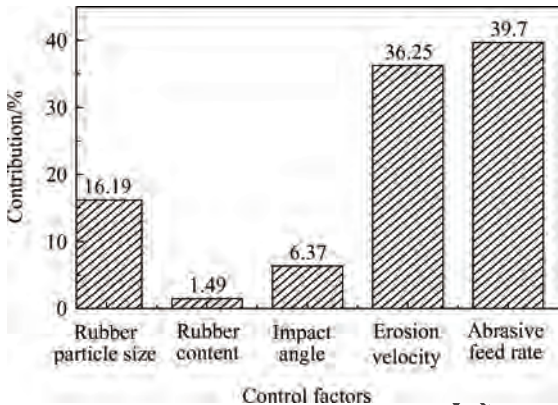


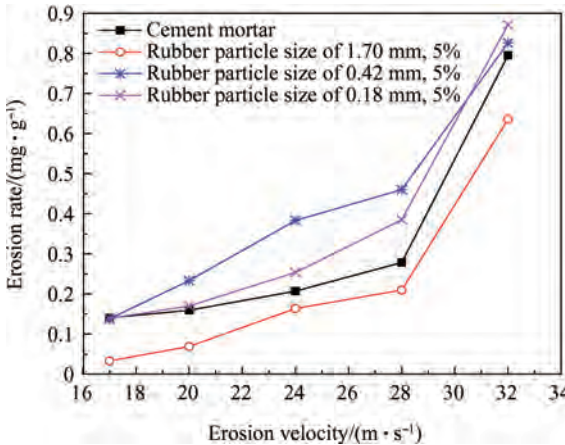
图 4 控制因素对橡胶砂浆冲蚀率的贡献率

Fig. 4 Contribution of control factors on rubber mortar erosion rate

沙量和冲蚀速度对橡胶砂浆冲蚀率的贡献率最大，分别达到 39.70% 和 36.25%，是影响橡胶砂浆冲蚀率的重要因素，其次为橡胶粒径，贡献率为 16.19%，而冲蚀角度和橡胶掺量的影响最小，仅为 6.37% 和 1.49%。

3 验证试验

综合信噪比的极差分析和田口方法的方差分析



结果，得到影响橡胶砂浆冲蚀率的重要因素是下沙量、冲蚀速度和橡胶粒径，下沙量的选取与实际环境中的沙尘浓度有对应关系，故就外因冲蚀速度和内因橡胶粒径对冲蚀率的影响规律进行进一步研究。在冲蚀时间为 12 min、冲蚀角度 90°、下沙量 35 g/min 的条件下进行冲蚀磨损试验，研究不同粒径橡胶砂浆在不同冲蚀速度下的冲蚀磨损规律。

图 5 是橡胶掺量分别为 5% 和 10% 时，不同粒径橡胶砂浆冲蚀率与冲蚀速度的关系曲线。可知，橡胶掺量一定时，不同粒径橡胶砂浆冲蚀率随冲蚀速度的增大而增大；与信噪比主效应图的结果一致；同等条件下，1.70 mm 的橡胶砂浆冲蚀率小于普通水泥砂浆，0.42 mm 的橡胶砂浆冲蚀率 > 0.18 mm 的橡胶砂浆 > 普通水泥砂浆。这主要由于 1.70 mm 的橡胶砂浆在风沙冲蚀下橡胶颗粒外露，在一定程度上阻挡了沙粒的冲击和切削作用，从而降低了橡胶砂浆的冲蚀率；0.42 mm 和 0.18 mm 的橡胶砂浆由于胶粉粒径小，粘结作用差，容易在风沙粒子的挤压和磨损作用下脱离基体，而 0.42 mm 的橡胶砂浆冲蚀率大于 0.18 mm 的橡胶砂浆主要

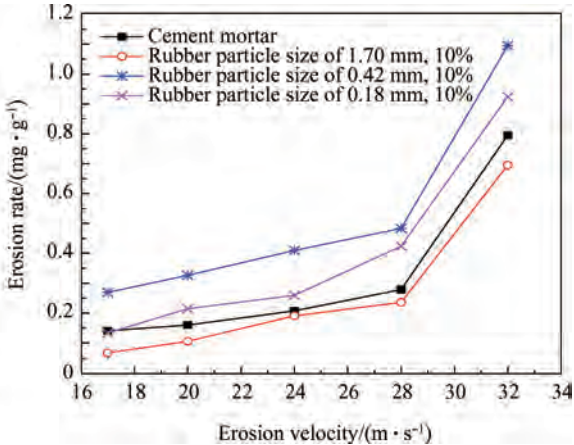


图 5 不同粒径橡胶砂浆冲蚀率与冲蚀速度的关系

Fig. 5 Curves of rubber mortar under different erosion velocities and rubber particle sizes and contents

是由于 0.42 mm 的胶粉颗粒在剥离基体时造成的质量损失大于 0.18 mm 的橡胶颗粒,导致橡胶砂浆冲蚀率增大。

因此,在将橡胶砂浆或橡胶混凝土运用于风沙地区的结构体系设计时,除了考虑该地区的风速情况,还应该着重考虑橡胶粒径的选取,本试验建议优先选用 1.70 mm 的橡胶粉。

4 橡胶砂浆冲蚀后的微观形貌

图 6(a)是橡胶粒径为 1.70 mm 时橡胶砂浆在风沙冲蚀后的 SEM 图像。橡胶砂浆在受到沙粒的反复冲击作用时,首先在表面产生径向和横向裂纹,随着裂纹的逐渐扩展,便发生了橡胶砂浆表面水泥浆的剥落,从而露出部分橡胶颗粒。由图可见,橡胶颗粒露出表面的面积较大,由于橡胶颗粒是典型的弹性材料,对风沙粒子的撞击有很强的吸收作用,因此能很好的抵抗沙粒的冲击和切削作用,同时也使其周围的水泥浆体承受的由橡胶颗粒传来的撞击作用得以减少,对水泥砂浆的流失起到一定的保护作用。而未露出表面的 1.70 mm 橡胶

颗粒由于具有较大的粒径可以获得较大的粘结面积,有利于提高其与水泥浆体的界面粘结强度,因而在风沙冲击下不易拔出、脱落。因此,在长期风沙冲蚀环境下,1.70 mm 的橡胶砂浆抗冲蚀磨损性能比普通水泥砂浆有所提高。

图 6(b)是橡胶粒径为 0.42 mm 时橡胶砂浆在风沙冲蚀后的 SEM 图像。可见,胶粉颗粒凸出表面的不是很多,有橡胶粉“聚堆”的现象出现,且其周围有大量经风沙冲蚀磨损后形成的颗粒。由于橡胶粉这种惰性材料在水泥砂浆内部分布时不太均匀,且随着粒径的增加,比表面积越大,越不易拌和,容易导致“聚堆”现象的出现,从而形成界面粘结强度较低的区域,在沙粒的冲击作用下易剥落,从而加剧橡胶砂浆的冲蚀破坏;同时 0.42 mm 的橡胶粉粒径太小,导致其与水泥浆体间的粘结界面较小,在沙粒的冲蚀磨损下橡胶砂浆表面材料易发生冲击破碎,从而形成凹凸不平的表面,当表面的粗糙程度达到胶粉颗粒难以与水泥浆体连成一体时,胶粉颗粒脱离基体被冲走,从而使橡胶砂浆的冲蚀率增大。

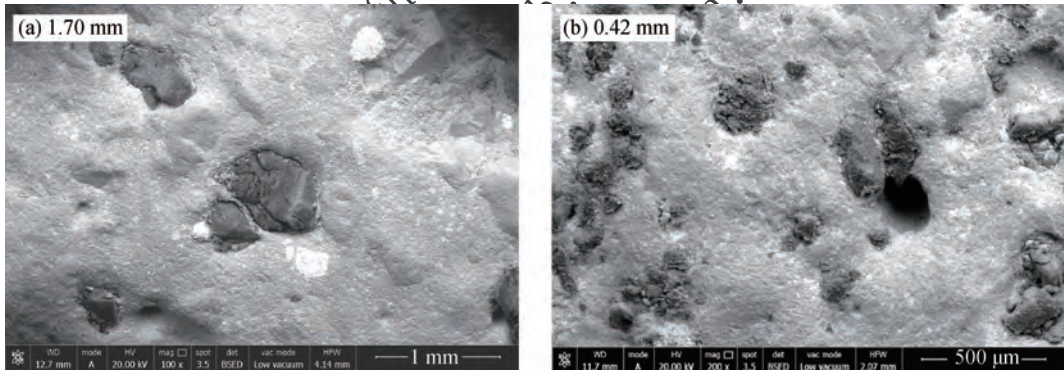


图 6 橡胶砂浆冲蚀后的 SEM 图像
Fig. 6 SEM images of rubber mortar after wear

5 结 论

(1) 根据橡胶砂浆冲蚀率的信噪比分析结果可知,在冲蚀速度为 17 m/s、橡胶粒径为 1.70 mm、橡胶掺量为 5%、冲蚀角度为 45°和下沙量为 45 g/min 的组合下,橡胶砂浆的冲蚀率最小。

(2) 方差分析结果表明,在影响橡胶砂浆冲蚀率的 5 个因素中,下沙量(占 39.70% 贡献率)和冲蚀速度(占 36.25% 贡献率)是影响橡胶砂浆冲蚀率的主要因素,其次是橡胶粒径(占 16.19% 贡献率),而冲蚀角度(占 6.37% 贡献率)和橡胶掺量(占 1.49% 贡献率)对冲蚀率的影响较小。

(3) 通过验证试验及观测冲蚀后橡胶砂浆的 SEM 图像,并结合橡胶砂浆冲蚀率的信噪比主效应图,得出相同冲蚀条件下橡胶砂浆冲蚀率大小为:1.70 mm 的橡胶砂浆<普通水泥砂浆<0.18 mm 的橡胶砂浆<0.42 mm 的橡胶砂浆,即 1.70 mm 的橡胶砂浆具有较好的抗风沙冲蚀磨损性能。

参考文献:

[1] 刘景涛,郑新江,康玲,等. 蒙古气旋爆发性发展导致的强沙尘暴个例研究[J]. 气候与环境研究, 2003, 8(2): 94-105. LIU J T, ZHENG X J, KANG L, et al. A case study of a severe dust storm resulted from a explosive Mongolia cyclone [J]. Climatic and Environmental Research, 2003, 8(2): 94-

105 (in Chinese).

[2] 康玲, 孙鑫, 侯婷, 等. 内蒙古地区沙尘暴的分布特征[J]. 中国沙漠, 2010, 30(2): 176-185.
KANG L, SUN X, HOU T, et al. Distribution characteristics of sandstorm in Inner Mongolian area[J]. Journal of Desert Research, 2010, 30(2): 176-185 (in Chinese).

[3] 冯鑫媛, 王式功, 程一帆, 等. 中国北方中西部沙尘暴气候特征[J]. 中国沙漠, 2010, 30(2): 394-399.
FENG X Y, WANG S G, CHENG Y F, et al. Climatic characteristics of dust storms in central and Western China[J]. Journal of Desert Research, 2010, 30(2): 394-399 (in Chinese).

[4] 李驰, 高瑜, 黄浩. 沙漠公路风蚀破坏规律的数值模拟研究[J]. 岩土力学, 2011, 32(s1): 642-647.
LI C, GAO Y, HUANG H. Numerical simulation of wind erosion damage rules for desert highway[J]. Rock and Soil Mechanics, 2011, 32(s1): 642-647 (in Chinese).

[5] 王彦平, 龚卓, 王起才. 风沙环境下混凝土桥梁墩身固体颗粒冲蚀磨损及防护材料试验研究[J]. 硅酸盐通报, 2015, 34(7): 1941-1946.
WANG Y P, GONG Z, WANG Q C. Solid-particle erosion of concrete bridge piers and protective material under blown sand environment[J]. Bulletin of the Chinese Ceramic Society, 2015, 34(7): 1941-1946 (in Chinese).

[6] 郝负洪, 冯玉江, 樊金承, 等. 混凝土受气固两相流冲蚀损伤机理与评价研究[J]. 建筑材料学报, 2016, 4(19): 642-645.
HAO Y H, FENG Y J, FAN J C, et al. Damage mechanism and evaluation of under the erosion of gas-solid two phase flow[J]. Journal of Building and Materials, 2016, 4(19): 642-645 (in Chinese).

[7] 李悦, 吴玉生, 王敏, 等. 橡胶集料混凝土物理力学性能研究[J]. 武汉理工大学学报, 2008, 30(1): 63-65.
LI Y, WU Y S, WANG M, et al. Physical and mechanical properties of rubber concrete[J]. Journal of Wuhan University of Technology, 2008, 30(1): 63-65 (in Chinese).

[8] 王旻, 朱涵, 胡鹏, 等. 结构用橡胶轻集料混凝土的性能实验研究[J]. 天津理工大学学报, 2007, 23(1): 23-26.
WANG M, ZHU H, HU P, et al. Experimental study on structure of crumb rubber light weight concrete[J]. Journal of Tianjin University of Technology, 2007, 23(1): 23-26 (in Chinese).

[9] 亢景付, 任海波, 张平祖. 橡胶混凝土的抗裂性能和弯曲变形性能[J]. 复合材料学报, 2006, 23(6): 158-162.
KANG J F, REN H B, ZHANG P Z. Cracking-resistance and flexural property of rubberized concrete[J]. Acta Materialae Compositae Sinica, 2006, 23(6): 158-162 (in Chinese).

[10] 于泳, 朱涵. 橡胶对水泥基材料干燥收缩性能的影响[J]. 复合材料学报, 2017, 34(11): 2624-2630.
YU Y, ZHU H. Influences of rubber on drying shrinkage performance of cement based materials[J]. Acta Materialae Compositae Sinica, 2017, 34(11): 2624-2630 (in Chinese).

[11] 李悦, 王玲. 橡胶集料混凝土研究进展综述[J]. 混凝土, 2006(4): 91-95.
LI Y, WANG L. The research progress of Portland cement concrete containing crumb rubber[J]. Concrete, 2006(4): 91-95 (in Chinese).

[12] 朱涵, 刘春生, 张永明, 等. 橡胶集料掺量对混凝土压弯性能的影响[J]. 天津大学学报, 2007, 40(7): 761-765.
ZHU H, LIU C S, ZHANG Y M, et al. Effect of crumb rubber proportion on compressive and flexural behavior of concrete[J]. Journal of Tianjin University, 2007, 40(7): 761-765 (in Chinese).

[13] 赵志远, 毕乾, 王立燕, 等. 废橡胶颗粒改性水泥基材料的塑性开裂和抗冲击性能[J]. 混凝土与水泥制品, 2008(4): 1-5.
ZHAO Z Y, BI Q, WANG L Y, et al. Plastic cracking and impact resistance of waste rubber particle modified cement based materials[J]. China Concrete and Cement Products, 2008(4): 1-5 (in Chinese).

[14] ANGELIN A F, ANDRADE M F F, BONATTI R, et al. Effects of spheroid and fiber-like waste-tire rubbers on interrelation of strength-to-porosity in rubberized cement and mortars[J]. Construction and Building Materials, 2015, 95: 525-536.

[15] YU Y, ZHU H. Influence of rubber size on properties of crumb rubber mortars[J]. Materials, 2016, 9(7): 527-539.

[16] BOUTOUR S, BENMALEK M L. Performance evaluation of a resinous cement mortar modified with crushed clay brick and tire rubber aggregate[J]. Construction and Building Materials, 2016, 120: 473-481.

[17] 中华人民共和国住房和城乡建设部. 砌筑砂浆配合比设计规程: JGJ/T 98—2011[S]. 北京: 中国建筑工业出版社, 2011.
Ministry of Housing and Urban-Rural Development of the People's Republic of China. Specification for mix proportion design of masonry mortar: JGJ/T 98—2011[S]. Beijing: China Architecture & Building Press, 2011 (in Chinese).

[18] 冯艳玲, 魏琪, 李辉, 等. 高温冲蚀磨损测试方法及机理的研究概述[J]. 锅炉技术, 2008, 39(4): 62-67.
FENG Y L, WEI Q, LI H, et al. Sum-marization of the research on high-temperature erosion test method and mechanisms[J]. Boiler Technology, 2008, 39(4): 62-67 (in Chinese).

[19] 赵伟, 储满生, 汤雅婷, 等. 基于田口法的钒钛磁铁矿热压块抗压强度的优化[J]. 东北大学学报(自然科学版), 2015, 36(10): 1441-1444.
ZHAO W, CHU M S, TANG Y T, et al. Compressive strength of vanadium titanium magnetite hot briquette based on Taguchi method[J]. Journal of Northeastern University (Natural Science), 2015, 36(10): 1441-1444 (in Chinese).

[20] 张军, 潘尔顺. 基于田口方法的多质量特性优化研究[J]. 工业工程与管理, 2005(5): 98-102.
ZHANG J, PAN E S. The study of multiple quality characteristics optimization based on Taguchi methods[J]. Industrial Engineering and Management, 2005(5): 98-102 (in Chinese).

[21] 郝负洪, 樊金承, 邢永明, 等. 田口方法下混凝土受盐冻循环和风沙侵蚀研究[J]. 建筑材料学报, 2017, 20(1): 124-129.
HAO Y H, FAN J C, XING Y M, et al. Study of concrete under salt freeze-thaw cycles and wind-blown sand erosion by using Taguchi method[J]. Journal of Building Materials, 2017, 20(1): 124-129 (in Chinese).

[22] SHIPWAY P H, HUTCHINGS I M. A method for optimizing the particle flux in erosion testing with a gas-blast apparatus[J]. Wear, 1994, 174(1-2): 169-175.

钢纤维及陶粒掺量对轻质混凝土 基本力学性能的影响



权长青², 焦楚杰^{*2}, 苏永亮³, 杨云英¹, 李胜强¹, 张磊¹

(1. 广东石油化工学院 建筑工程学院, 茂名 525000; 2. 广州大学 土木工程学院, 广州 510006;

3. 无锡市宝能房地产有限公司工程部, 无锡 214071)

摘要: 制备了 3 种强度等级共 13 组组合比的钢纤维增强轻质混凝土 (Steel Fibre Reinforced Lightweight Aggregate Concrete, SFRLAC), 测量了立方体抗压强度、劈裂抗拉强度和轴心抗压强度, 得到了 SFRLAC 轴心受压应力-应变曲线。试验结果表明, 钢纤维能小幅度提高轻质混凝土 (Lightweight Concrete, LC) 的抗压强度, 随陶粒比率 (Haydite Ratio, V_h) 的增大, 抗压强度降低, 且强度等级越低, 降幅越大。钢纤维能显著提高 LC 的劈裂抗拉强度, 钢纤维对低强度等级 LC 劈裂抗拉强度的贡献优于对高强度等级 LC 的贡献。低强度等级 SFRLAC (LC30 和 LC40) 的劈裂抗拉强度受 V_h 的影响较大, 而高强度等级 SFRLAC (LC50) 与之相反。当 V_h 达到 80% 时, V_h 不再是影响 SFRLAC 劈裂抗拉强度的主要因素, 而钢纤维的增强效应显著。试块的破坏形态表明钢纤维能改善 LC 的塑性。 V_h 对抗拉强度的降低效应远大于对抗压强度的降低效应。建立了 SFRLAC 轴心抗压强度与立方体抗压强度的关系式。SFRLAC 应力-应变曲线综合体现了钢纤维的增强效应和陶粒的削减作用, 陶粒降低 LC 的峰值应力和韧性, 钢纤维主要提高 LC 的韧性。

关键词: 钢纤维; 轻质混凝土; 力学性能; 强度; 塑性; 韧性

中图分类号: TU528

文献标志码: A

文章编号: 1000-3851(2018)05-1306-09

Influence of steel fibre and haydite adding content on the basic mechanical properties of lightweight concrete

QUAN Changqing², JIAO Chujie^{*2}, SU Yongliang³, YANG Yunying¹, LI Shengqiang¹, ZHANG Lei¹

(1. Architecture and Civil Engineering Institute, Guangdong University of Petrochemical Technology, Maoming

525000, China; 2. School of Civil Engineering, Guangzhou University, Guangzhou 510006, China;

3. Engineering Department of Wuxi Baoneng Real Estate Co. Ltd, Wuxi 214071, China)

Abstract: 13 groups of steel fibre reinforced lightweight aggregate concrete (SFRLAC) with three kinds of strength grades were prepared. The cube compressive strength, splitting tensile strength and axial compressive strength were measured, the stress-strain curves of SFRLSC axial compression were obtained. The results show that the steel fibre can improve the compressive strength of lightweight concrete (LC) slightly, the compressive strength decreases with the increase of the haydite ratio (V_h), and the lower the strength grade is, the greater the degree decreases. Steel fibre have a significant improvement on the splitting tensile strength of LC, steel fibre on the low strength grade LC splitting tensile strength contribution is better than that of high strength grade LC. The splitting tensile strength of the low strength grade SFRLAC (LC30 and LC40) is strongly influenced by V_h , while the high strength grade SFRLAC (LC50) is opposite. When V_h reaches 80%, the V_h is no longer the main factor influencing the splitting tensile strength of SFRLAC, but the enhancement of steel fibres is remarkable. The failure of

收稿日期: 2017-05-19; 录用日期: 2017-07-20; 网络出版时间: 2017-08-08 19:03

网络出版地址: <https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20170808.007>

基金项目: 国家自然科学基金(51778158; 51278135; 51478128; 41502262); 广东石油化工学院自然科学研究项目(2017qn33); 广东省水利科技创新重点项目(2017-32); 住房和城乡建设部科研开发项目(2010-K3-27; 2010-k4-18); 广州大学重点科技培育项目(2015); 广东省普通高校特色创新类教育科研项目(2017GXJK118); 茂名市科技计划项目(2017306)

通讯作者: 焦楚杰, 博士, 教授, 博导, 研究方向为高强与高性能混凝土 Email: jiaochujie@sina.com

引用格式: 权长青, 焦楚杰, 苏永亮, 等. 钢纤维及陶粒掺量对轻质混凝土基本力学性能的影响[J]. 复合材料学报, 2018, 35(5): 1306-1314.

QUAN Changqing, JIAO Chujie, SU Yongliang, et al. Influence of steel fibre and haydite adding content on the basic mechanical properties of lightweight concrete[J]. Acta Materiae Compositae Sinica, 2018, 35(5): 1306-1314 (in Chinese).

the specimen shows that steel fibre can improve the plasticity of LC. The reduction effect of the V_f on tensile strength is much greater than that of compressive strength. The relationship between axial compressive strength and cube compressive strength of SFRLAC was established. The SFRLAC stress-strain curves reflect the reinforcing effect of steel fibre and the reduction effect of haycite. The haycite decreases the peak stress and toughness of LC, while the steel fibre mainly enhances the toughness of LC.

Keywords: steel fibre; lightweight concrete; mechanical propertie; strength grade; plasticity; toughness

轻质混凝土 (Lightweight Concrete, LC) 能较好满足超大跨度结构对材料的要求, 一直是建筑行业研究学者和技术人员的追求^[1-4]。LC 的粗骨料为密度较小的陶粒或其他轻质颗粒, 具有轻质环保^[5-6]、保温隔热^[7-8]、吸音隔声^[9-10]、抗震抗冲击性能好^[11-13]等优点, 但是 LC 强度较低, 在荷载作用下不能有效抑制裂缝的发展, 因而一定程度限制了其在工程上的应用范围。大量研究表明^[14-18], 钢纤维的掺入, 可以有效改善混凝土的性能, 大幅提高混凝土的强度和韧性^[19-20]。高丹盈等^[21]通过对混凝土试块进行高温试验发现, 纤维的掺入可以抑制高温条件下的质量损失和提高混凝土高温后的强度, 并建立了混杂纤维混凝土质量损失、抗压强度和抗折强度随温度变化的关系式。上述文献的研究成果推动了 LC 在行业内的发展, 但主要集中于纤维种类和含量对各种性能的影响, 暂未找到有关基体强度等级、陶粒比率 (Haydite Ratio, V_h) 对 LC 研究的公开报道。由此, 本研究制备 3 种强度等级共 13 组钢纤维增强轻质混凝土 (Steel Fibre Reinforced Lightweight Aggregate Concrete, SFRLAC), 展开不同基体强度等级、钢纤维体积率 (Steel Fibre Volume Fraction, V_f) 和 V_h 对 SFRLAC 基本力学性能的研究。

1 实验材料与方法

1.1 原材料

SFRLAC 的原材料为 P. O 42.5R 水泥、Ⅱ级粉煤灰、中砂、石子、减水剂、圆球形页岩陶粒、钢纤维、自来水。P. O 42.5R 水泥, 密度为 3.20 g/cm^3 , 28 天抗压强度和抗折强度分别为 46.8 MPa 和 7.8 MPa 。Ⅱ级粉煤灰表观密度为 2.2 g/cm^3 , 中砂表观密度为 $1\,570\text{ kg/m}^3$, 细度模数为 2.5。花岗岩石粒径为 $5\sim 25\text{ mm}$, 堆积密度为 $1\,480\text{ kg/m}^3$,

表观密度为 $2\,642\text{ kg/m}^3$, 含泥量为 0.4% , 压碎指标为 9.8% 。页岩陶粒的性能如表 1 所示。钢纤维长 32 mm , 等效直径为 0.8 mm , 抗拉强度为 600 MPa 以上。

基于本课题组的研究经验, 主要考虑的因素有 LC 的强度等级 (LC30、LC40 和 LC50)、冷轧薄板剪切型 V_f (0% 、 0.5% 、 1% 和 1.5%)、 V_h 为 0% 、 60% 、 80% 和 100% , 设计了 13 种配合质量比, 其中 C40V₀H₀ 为普通混凝土 (Ordinary Concrete, OC) 对照组。 $V_f=1\%$ 表示每立方米混凝土中掺入钢纤维的质量为 78 kg , 钢纤维密度为 $7\,800\text{ kg/m}^3$, $\frac{78\text{ kg/m}^3}{7\,800\text{ kg/m}^3}\times 100\%=1\%$ 。 V_h 为每立方米混凝土中陶粒质量与粗骨料 (陶粒、石子) 质量比, $V_h=60\%$ 表示每立方米混凝土中陶粒质量为 316 kg , 石子质量为 396 kg , $(\frac{316\text{ kg}}{1\,362\text{ kg/m}^3})/(\frac{316\text{ kg}}{1\,362\text{ kg/m}^3}+\frac{396\text{ kg}}{2\,642\text{ kg/m}^3})\times 100\%=60\%$, 具体配合比如表 2 所示。

1.2 试验设计与测试方案

确定配合比之前进行试拌时, 发生骨料上浮现象, 后通过增大砂率缓解了骨料上浮问题; 试块制备采用 SJD60 型强制式单卧轴混凝土搅拌机拌和, 搅拌过程中先将砂石和胶材干拌, 再加入水、减水剂和钢纤维进行湿拌。试块制备过程中, 发现随 V_f 的增加, 坍落度减小, 容重有所增大, 但对骨料的上浮影响不大; V_h 增大后, 坍落度减小 (由于陶粒吸水), 容重减小, 骨料更多上浮。

根据 GB/T 50081—2002^[22]、CECS 13—2009^[23] 的要求, 每组材料制作 6 个 $100\text{ mm}\times 100\text{ mm}\times 100\text{ mm}$ 立方体试块和 6 个 $100\text{ mm}\times 100\text{ mm}\times 300\text{ mm}$ 棱柱体试块。其中 3 个 $100\text{ mm}\times 100\text{ mm}\times$

表 1 陶粒的性能指标
Table 1 Performances of haydite

Apparent density/ ($\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$)	Bulk density/ ($\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$)	Haydite grades	1 h water absorption/%	Cylindrical compress strength/MPa	Grain composition
1362	770	800	3.4	7.0	5—25 mm continuous Grading



表 2 钢纤维增强轻质混凝土(SFRLAC)配合比

Table 2 Proportion of steel fiber reinforced lightweight aggregate concrete(SFRLAC)

kg/m³

Serial Number	Material types	Water	Cement	Fly ash	Medium sand	Water reducing agent	Haydite	Gravel	Steel fibre
1	LC30V _{0.5} H _{0.6}	199	365	80	774	4	316	396	39
2	LC30V _{1.0} H _{0.6}	199	365	80	774	4	316	396	78
3	LC30V _{1.0} H _{0.8}	199	365	80	774	4	422	198	78
4	LC30V _{1.0} H _{1.0}	200	365	80	774	3.8	527	0	78
5	LC30V _{1.5} H _{0.6}	199	365	80	774	4.8	316	396	117
6	C40V ₀ H ₀	165	340	90	680	9	0	1095	0
7	LC40V ₀ H _{1.0}	186	415	75	743	3.7	527	0	0
8	LC40V _{0.5} H _{1.0}	186	415	75	743	4.2	527	0	39
9	LC40V _{1.0} H _{0.6}	186	415	75	743	4.5	316	396	78
10	LC40V _{1.0} H _{1.0}	186	415	75	743	4	527	0	78
11	LC40V _{1.5} H _{1.0}	186	415	75	743	4.8	527	0	117
12	LC50V _{1.0} H _{0.6}	167	495	70	731	5.6	310	388	78
13	LC50V _{1.0} H _{1.0}	167	495	70	731	5.8	518	0	78

Notes: LC30V_{0.5}H_{0.6}—Strength grade of LC is 30 MPa, the steel fiber volume(V_f) is 0.5% and the haydite ratio(V_h) is 60%; LC40V_{1.0}H_{1.0}—LC strength grade is 40 MPa, V_f is 1%, V_h is 100%, and other material type meaning and so on.

100 mm 立方体试块用于测试抗压强度, 3 个 100 mm×100 mm×100 mm 立方体试块用于测试劈裂抗拉强度, 3 个 100 mm×100 mm×300 mm 棱柱体试块用于测试轴心抗压强度, 3 个 100 mm×100 mm×300 mm 棱柱体试块用于测试轴心受压应力-应变全曲线。

根据规范要求, SFRLC 试块抗压强度试验采用浙江中科仪器有限公司生产的 SYE-2000 型压力试验机, 劈裂抗拉强度试验采用济南试验机厂生产的 UH-250 型材料试验机, 轴心抗压强度和轴心受压应力-应变曲线的测试采用深圳市新三思计量技术有限公司生产的 SHT4000 系列微机控制电液伺服万能试验机。

2 结果与分析

试块龄期达 28 天进行强度测试, 表 3 为 SFRLAC 试验测试所得的立方体抗压强度、劈裂抗拉强度、轴心抗压强度。

2.1 SFRLAC 立方体抗压强度

混凝土的立方体抗压强度在结构设计中是最为重要和基本的一项力学性能, 混凝土材料在建筑结构中以承压构件为主。图 1 为 V_f 与 SFRLAC 抗压强度的关系。可知, 同强度等级的 SFRLAC 随 V_f 的增大, 立方体抗压强度略有增大。V_h 为 60% 时, 随着 V_f 从 1.0% 增加到 1.5%, LC30H_{0.6} 的抗压强度增加幅度从 3.7% 增加到 6.3%; 而 V_h 为 100% 时, 随着 V_f 从 1.0% 增加到 1.5%, LC40H_{1.0} 的抗

表 3 SFRLAC 力学性能参数

Table 3 Mechanical property parameters of SFRLAC

Serial Number	Material types	Cube compressive strength/MPa	Splitting tensile strength/MPa	Axial compressive strength/MPa
1	LC30V _{0.5} H _{0.6}	35.2	3.12	28.9
2	LC30V _{1.0} H _{0.6}	36.5	4.23	30.3
3	LC30V _{1.0} H _{0.8}	34.8	3.45	27.1
4	LC30V _{1.0} H _{1.0}	33.1	3.29	25.2
5	LC30V _{1.5} H _{0.6}	37.4	5.38	31.1
6	C40V ₀ H ₀	44.7	4.44	34.8
7	LC40V ₀ H _{1.0}	43.9	3.06	34.5
8	LC40V _{0.5} H _{1.0}	45.2	4.17	35.2
9	LC40V _{1.0} H _{0.6}	48.2	6.18	38.7
10	LC40V _{1.0} H _{1.0}	46.3	4.91	35.4
11	LC40V _{1.5} H _{1.0}	47.1	6.22	36.7
12	LC50V _{1.0} H _{0.6}	55.8	7.14	46.8
13	LC50V _{1.0} H _{1.0}	53.6	6.79	40.1

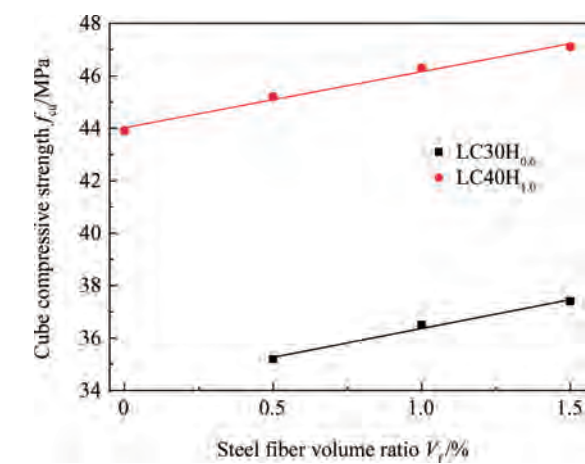


图1 钢纤维体积率(V_f)对 SFRLAC 立方体抗压强度的影响

Fig.1 Effects of steel fibre volume fraction (V_f) on the cube compressive strength of SFRLAC

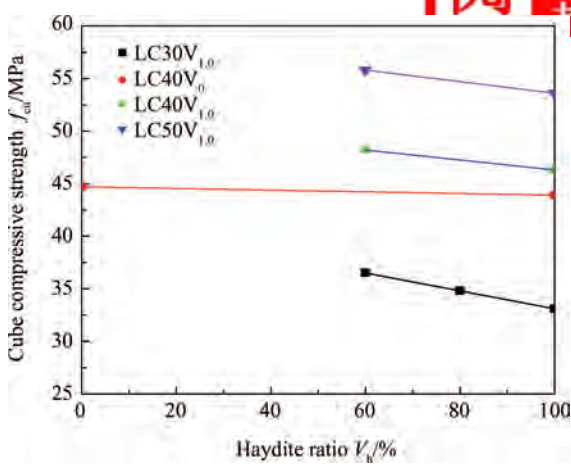


图2 陶粒比率对 SFRLAC 立方体抗压强度的影响

Fig.2 Effects of haydite ratio (V_h) on the cube compressive strength of SFRLAC

压强度增加幅度从 2.4% 增加到 4.2%。由此可知， V_h 保持不变时，钢纤维对 SFRLAC 抗压强度的提升幅度随基体强度的提高略有增加。经线性回归分析，得到 LC30H_{0.6} 和 LC40H_{1.0} 两类材料抗压强度与 V_f 的关系式如下：

$$f_{cu} = f_{cu}(0) + K_f V_f \quad (1)$$

式中： f_{cu} —SFRLAC 立方体抗压强度 (MPa)； V_f —钢纤维体积率； $f_{cu}(0)$ — V_f 为 0 时，SFRLAC 的抗压强度 (MPa)； K_f —钢纤维增强系数，与纤维类别有关，冷轧薄板剪切型钢纤维取 217。

对于 LC30H_{0.6} 和 LC40H_{1.0}， $f_{cu}(0)$ 分别为 34.2 MPa 和 43.9 MPa， K_f 分别为 220 和 217。两类材料 K_f 相差较小，可认为 V_f 对混凝土的增强效应一致，取 217。

如将表 3 中的立方体抗压强度乘以尺寸系数 0.95 后，分析所得的结果与式 (1) 相同，因此式 (1) 可直接代用 150 mm×150 mm×150 mm 标准立方体抗压强度。

图 2 为 V_h 与 SFRLAC 抗压强度的关系。可以看出，SFRLAC 的抗压强度随 V_h 的增大而降低（降低幅度如表 4 所示），结果表明，SFRLAC 的强度很大程度上取决于粗骨料各组分（石子和陶粒）的含量，这是由于 V_h 越大，陶粒吸水越多，降低了水泥水化反应程度。 V_f 为 1% 时，随 V_h 的增大，LC30 级 SFRLAC 抗压强度的降低幅度大于 LC40 级和 LC50 级 SFRLAC 的降低幅度，这是由于 LC30 级 SFRLAC 的水胶比大，胶凝材料硬化后，较之于 LC40 级和 LC50 级 SFRLAC，密实度低，基体中微裂缝多，内部孔隙多。而 V_f 为 0 时， V_h 从 0 增加到 100%，LC40 级 SFRLAC 抗压强度只降低 1.8%， V_f 不为 0 时降低幅度大于 1.8%，说明钢纤维掺入后未能完全与 LC 基体充分混合，致使 SFRLAC 材料内部不均匀性增大。

对 LC30V_{1.0}、C40V₀、LC40V_{1.0}、LC50V_{1.0} 四组混凝土进行线性回归分析，得到各组的斜率绝对值分别为 0.085、0.008、0.0475、0.055，C40V₀ 没

表 4 SFRLAC 立方体抗压强度

Table 4 Cube compressive strength of SFRLAC

Strength grades	Serial number	Material types	Cube compressive strength/MPa	Decreased degree/%
LC30	2	LC30V _{1.0} H _{0.6}	36.5(calculation basis)	
	3	LC30V _{1.0} H _{0.8}	34.8	4.7
	4	LC30V _{1.0} H _{1.0}	33.1	9.3
LC40	6	C40V ₀ H ₀	44.7(calculation basis)	
	7	LC40V ₀ H _{1.0}	43.9	1.8
	9	LC40V _{1.0} H _{0.6}	48.2(calculation basis)	
	10	LC40V _{1.0} H _{1.0}	46.3	3.9
LC50	12	LC50V _{1.0} H _{0.6}	55.8(calculation basis)	
	13	LC50V _{1.0} H _{1.0}	53.6	3.9

有钢纤维的掺入，材料内部较均匀，空隙少，薄弱区域少。针对 V_f 不为 0 时，可以取 0.085、0.0475、0.055 三者的平均值，为 0.0625。结合式(1)，建立 SFRLAC 立方体抗压强度与 V_f 和 V_h 之间的关系如下：

$$f_{cu} = f_{cu}(0) + K_f V_f - K_h V_h \tag{2}$$

式中： V_h —陶粒比率； K_h —陶粒减弱系数，与陶粒类别有关，取 0.0625。

利用式(2)计算了 LC30H_{0.6} 和 LC40H_{1.0} 两组混凝土的立方体抗压强度，表 5 为式(2)计算所得值与试验值的对比。

表 5 LC30H_{0.6} 和 LC40H_{1.0} 立方体抗压强度
Table 5 Cube compressive strength of LC30H_{0.6} and LC40H_{1.0}

Serial number	Material types	Test value/MPa	Calculated/MPa	Relative error/%
1	LC30V _{0.5} H _{0.6}	35.2	35.25	0.14
2	LC30V _{1.0} H _{0.6}	36.5	36.33	0.47
5	LC30V _{1.5} H _{0.6}	37.4	37.42	0.05
7	LC40V ₀ H _{1.0}	43.9	43.84	0.14
8	LC40V _{0.5} H _{1.0}	45.2	44.92	0.62
10	LC40V _{1.0} H _{1.0}	46.3	46.01	0.63
11	LC40V _{1.5} H _{1.0}	47.1	47.09	0.02

图 3 为混凝土试块抗压强度试验的破坏形态。可以发现，OC 和 LC 的裂缝较宽，且 LC 的破坏形态更严重；SFRLAC 试块基本保持完整性，裂而不散，表面偶有碎片崩落，且钢纤维外露。由于钢纤维在混凝土基体中乱向分布，能在裂缝之间构建桥接作用，形成纤维网络结构。当裂缝长度大于钢纤维间距时，基体中的钢纤维横跨裂缝的两侧，当裂缝进一步扩张时，钢纤维承受了裂缝区的全部拉力，改变了混凝土基体的受荷载方式，使裂缝处的应力集中现象得到钝化，抑制了裂缝的进一步发展。当裂缝长度小于钢纤维间距时，裂缝在基体中

的扩展会受到钢纤维的阻隔，进一步扩展就需要耗损更大的能量，实现延缓裂缝扩展的目的。因此钢纤维的掺入可以改善 LC 的脆性，使其具有一定的塑形破坏形态。

总体上，钢纤维对 LC 立方体抗压强度的增强效果不够明显，焦楚杰等^[10]和 Wang 等^[12]也有同样的结论。这种现象可以从以下方面解释，尽管钢纤维一定程度上能起到阻裂增强作用，但由于 LC 基体强度低，钢纤维掺入后， V_f 越大，纤维相、砂浆基体相、骨料相三相界面之间的薄弱层越多。因此，SFRLAC 在受压过程中首先在强度相对薄弱的三相界面处发生破坏，导致抗压强度的提高幅度有限。

2.2 SFRLAC 劈裂抗拉强度

抗拉强度是混凝土力学性能的重要参数，工程上常用劈裂抗拉强度来表征混凝土的抗拉强度。从表 3 计算有， V_h 为 60% 时， V_f 从 0.5% 增加到 1.0% 和 1.5%，LC30H_{0.6} 的劈裂抗拉强度分别提高 35.6% 和 72.4%； V_h 为 100% 时， V_f 从 0.5% 增加到 1.0% 和 1.5%，LC40H_{1.0} 的劈裂抗拉强度分别提高 17.7% 和 49.2%。由此可知， V_h 保持不变时， V_f 越大，参与“边壁效应”的钢纤维越多，抗拉强度越大。图 4(a)给出了 SFRLAC 劈裂抗拉强度 f_{ts} 与 V_f 的关系，回归分析后得到 LC40H_{1.0} 材料 f_{ts} 与 V_f 之间的关系式：

$$f_{ts} = 3.1 + 200V_f \tag{3}$$

式中， f_{ts} —混凝土劈裂抗拉强度(MPa)。

图 4(b)为 SFRLAC 劈裂抗拉强度与 V_h 的关系，可知，与抗压强度一样，SFRLAC 劈裂抗拉强度随 V_h 的增大而减小(降低幅度如表 6 所示)。LC30 级和 LC40 级 SFRLAC 的劈裂抗拉强度受 V_h 的影响较大，降低幅度可达 30%，而 LC50 级 SFRLAC 劈裂抗拉强度降低幅度仅为 4.2%。LC30V_{1.0}H_{1.0} 的劈



图 3 混凝土试块受压破坏形态
Fig. 3 Failure modes of concrete specimen under compression

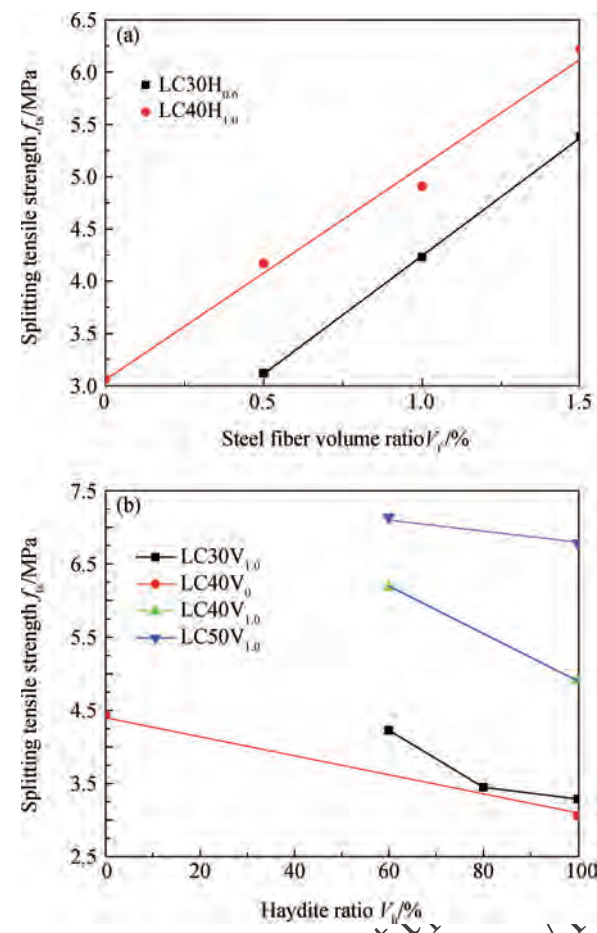


图 4 V_f 和 V_h 对SFRLAC劈裂抗拉强度的影响
Fig. 4 Effects of V_f and V_h on split tensile strength of SFRLAC

裂抗拉强度仅比 LC30V_{1.0}H_{0.8}降低 2%，可见当 V_f 达到 80%时， V_h 对SFRLAC劈裂抗拉强度的削减作用不再明显，而钢纤维的增强效应显著，因此建议在满足自重的条件下，可选 V_h 为 80%，达到提高结构强度和安全储备的目的。

图 5 为混凝土试块劈裂抗拉试验后的破坏结果。可以发现，LC 断裂面齐平，陶粒直接被拉断，且试验过程中没有破坏征兆，属脆性破坏，由此可

见 LC 的劈裂抗拉强度主要取决于陶粒的抗拉强度。OC 试块的断面呈锯齿形，裂缝沿骨料相与砂浆基体相之间的薄弱区发展，劈裂抗拉强度主要取决于砂浆基体与骨料的粘结强度。由于有钢纤维的拉结作用，SFRLAC 试块没有被完全劈裂成两部分，表层部分混凝土剥落，钢纤维外露。SFRLAC 试块的破坏过程具有明显的征兆，随着荷载的增大，陶粒首先被拉断，出现微小裂缝，接着裂缝向砂浆基体相扩张，当裂缝碰到钢纤维时，钢纤维承担全部的拉应力，由于钢纤维的抗拉强度大，裂缝只能绕开钢纤维继续发展，体现了 SFRLAC 的塑性破坏。从破坏形态分析同样得到钢纤维对 SFRLAC 劈裂抗拉强度的增强效应明显。

2.3 SFRLAC 轴心抗压强度

由 SFRLAC 轴心抗压强度(如表 3 所示)可知，轴心抗压强度随 V_f 的增大而提高，随 V_h 增大而降低。 V_h 为 60%时，随着 V_f 从 1.0%增加到 1.5%，LC30H_{0.6}的轴心抗压强度增加幅度从 4.8%增加到 7.6%；而 V_h 为 80%时，随着 V_f 从 0.5%增加到 1.5%，LC40H_{1.0}的轴心抗压强度增加幅度从 2.0%增加到 6.4%。 V_f 为 1.0%时，SFRLAC 轴心抗压强度随 V_h 增大而降低的幅度如表 7 所示。从上述分析可得到如下结论：(1) V_f 对 SFRLAC 轴心抗压强度的增强效应不显著，这是由于 LC 的空隙大于 OC，钢纤维不能完全与水泥浆混合，致使钢纤维在受荷载作用时不能有效地限制裂缝的发展；(2)混凝土基体强度主要由水胶比决定，水胶比越小，基体强度越高，胶凝材料硬化后，内部密实度高，胶凝浆体与陶粒之间的薄弱区域小，因此 V_h 对 SFRLAC 轴心抗压强度的降低幅度随强度等级的增大而减小。

对比表 4、表 6 和表 7 可以知道， V_h 对抗拉强度的降低幅度远大于抗压强度的降低幅度，特别是 LC30 级和 LC40 级。

表 6 SFRLAC 劈裂抗拉强度
Table 6 Split tensile strength of SFRLAC

Strength grades	Serial Number	Material types	Splitting tensile strength/MPa	Decreased degree/%
LC30	2	LC30V _{1.0} H _{0.6}	4.2(calculation basis)	
	3	LC30V _{1.0} H _{0.8}	3.4	19
	4	LC30V _{1.0} H _{1.0}	3.3	21
LC40	6	C40V ₀ H ₀	4.4(calculation basis)	
	7	LC40V ₀ H _{1.0}	3.1	29.5
	9	LC40V _{1.0} H _{0.6}	6.2(calculation basis)	
	10	LC40V _{1.0} H _{1.0}	4.9	21
LC50	12	LC50V _{1.0} H _{0.6}	7.1(calculation basis)	
	13	LC50V _{1.0} H _{1.0}	6.8	4.2

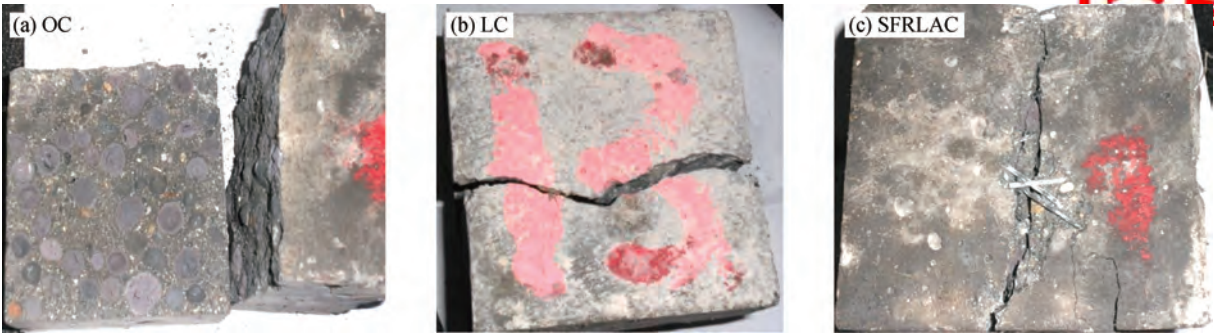


图 5 混凝土试块劈裂抗拉破坏形态

Fig. 5 Failure modes of concrete block under splitting tensile

表 7 SFRLAC 轴心抗压强度

Table 7 Axial compressive strength of SFRLAC

Strength grades	Serial number	Material types	Axial compressive strength/MPa	Decreased degree/%
LC30	2	LC30V _{1.0} H _{0.6}	30.3(calculation basis)	—
	3	LC30V _{1.0} H _{0.8}	27.1	10.6
	4	LC30V _{1.0} H _{1.0}	25.5	16.8
LC40	9	LC40V _{1.0} H _{0.6}	38.7(calculation basis)	—
	10	LC40V _{1.0} H _{1.0}	35.4	8.5
LC50	12	LC50V _{1.0} H _{0.6}	55.8(calculation basis)	—
	13	LC50V _{1.0} H _{1.0}	53.6	3.9

图 6 为 SFRLAC 立方体轴心抗压强度与轴心抗压强度之间的关系, 可知, LC30 级、LC40 级和 LC50 级的立方体抗压强度分别集中在 36 MPa、47 MPa 和 54 MPa。经线性回归分析得到轴心抗压强度与立方体抗压强度之间的关系式

$$f_c = 0.77 f_{cu} \quad (4)$$

式中, f_c —SFRLAC 轴心抗压强度(MPa)。

图 7 为 LC30 级、LC40 级和 LC50 级 SFRLAC 的单轴压缩应力-应变全曲线。可知, SFRLAC 在轴心压力作用下, 其应力-应变曲线的外形与钢纤

维混凝土的曲线非常相似, 可分为 4 个阶段: 弹性阶段、裂缝稳定发展阶段、裂缝失稳阶段和破坏阶段。SFRLAC 应力-应变曲线综合体现了钢纤维的增强效应和陶粒的削减作用, V_h 一致时, 峰值应力(轴心抗压强度 f_c)随 V_f 的增大而提高, 当 V_f 一致时, f_c 随 V_h 的增大而减小。

从图 7(a)可知, LC30V_{1.0}H_{0.6}、LC30V_{1.0}H_{0.8} 和 LC30V_{1.0}H_{1.0} 三类材料的 f_c 和曲线下面积的大小关系为: LC30V_{1.0}H_{0.6} > LC30V_{1.0}H_{0.8} > LC30V_{1.0}H_{1.0}, 图 7(b)和图 7(c)中应力-应变曲线的 f_c 和曲线下面积的大小关系为: C40V₀H₀ > LC40V₀H_{0.6}、LC40V_{1.0}H_{0.6} > LC40V_{1.0}H_{1.0} 和 LC50V_{1.0}H_{0.6} > LC50V_{1.0}H_{1.0}, 这表明陶粒能显著降低 f_c 和韧性, 同时降低材料的弹性模量。从图 7(b)可以发现, LC40V₀H_{1.0}、LC40V_{0.5}H_{1.0}、LC40V_{1.0}H_{1.0} 和 LC40V_{1.5}H_{1.0} 的 f_c 和曲线下面积依次增大, 但是在曲线上升段区别不大, 因此可以得出结论: 在曲线上升段, 钢纤维的掺入对 LC 力学性能的影响不大, 曲线下降段, 试块出现裂缝后, 与裂缝相交的钢纤维才明显地发挥作用, 抑制裂缝的进一步发展, 从而曲线下降段平缓, 直至钢纤维从 LC 中拔出(如图 8 所示), 钢纤维掺入 LC 主要提高了其韧性。

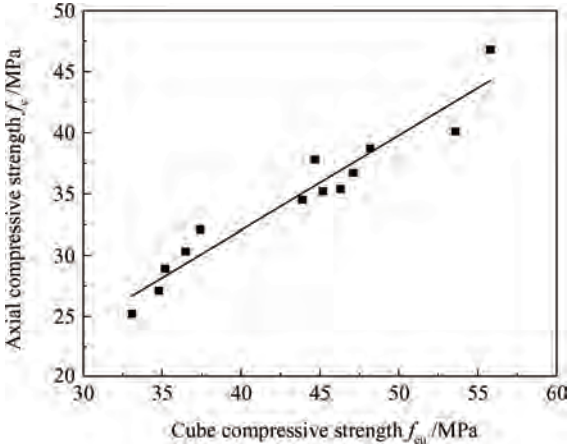


图 6 SFRLAC 轴心抗压强度与立方体抗压强度的关系

Fig. 6 Relationship between axial compressive strength and cubic compressive strength of SFRLAC

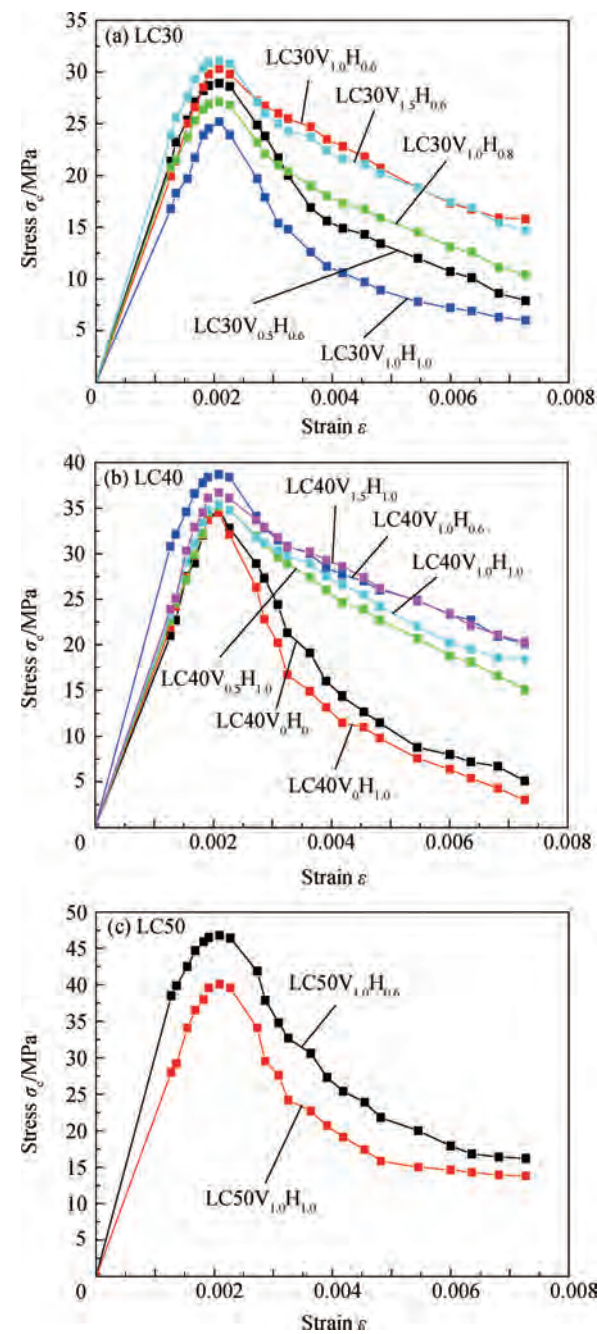


图7 等级为LC30、LC40和LC50的SFRLAC应力-应变曲线
Fig. 7 Stress-strain curves of SFRLAC with strength grade of LC30, LC40 and LC50

3 结 论

制备了三种强度等级共13组钢纤维增强轻质混凝土(Steel Fibre Reinforced Lightweight Aggregate Concrete, SFRLAC),测量了立方体抗压强度、劈裂抗拉强度和轴心抗压强度、获得了应力-应变曲线,并对试验数据和破坏形态进行了讨论分析。



图8 SFRLAC试块典型破坏图
Fig. 8 Failure patterns of SFRLAC specimen

- (1) 钢纤维体积率(V_f)能够提高 SFRLAC 的抗压强度,但效果不显著, V_f 为 1.5% 时,最高可提高 6.3%。钢纤维的提升幅度随混凝土强度等级的提高略有增加,建立了 SFRLAC 立方体抗压强度与 V_f 的关系式。SFRLAC 立方体抗压强度试验破坏结果表明,钢纤维的掺入,可以改善轻质混凝土(Lightweight Concrete, LC)的脆性,使其具有一定的塑形破坏形态。抗压强度随陶粒比率(Naydite Ratio, V_h)增大而降低的幅度也与强度等级有关,LC30 级的降低幅度最大。
- (2) 钢纤维对 SFRLAC 劈裂抗拉强度的增强效应显著,建立了 LC40 $H_{1.0}$ 劈裂抗拉强度与 V_f 的关系式。钢纤维对低强度等级 LC 抗拉性能的贡献大于高强度等级 LC, V_h 为 100% 时,钢纤维对 SFRLAC 抗拉强度的提高幅度小于对 V_h 为 60% 的 SFRLAC 抗拉强度提高幅度。
- (3) 低强度等级(LC30 和 LC40)的 SFRLAC 劈裂抗拉强度随 V_h 的增大降低幅度较大,而高强度等级(LC50)的 SFRLAC 劈裂抗拉强度,受 V_h 的影响较小,降低幅度仅为 4.2%。可见当 V_h 达到 80% 时, V_h 对 SFRLAC 劈裂抗拉强度的削减作用不再明显,而钢纤维的增强效应显著,因此建议在满足自重的条件下,可选 V_h 为 80%,达到提高结构强度和安全储备的目的。SFRLAC 的劈裂抗拉试验有明显的破坏征兆,体现了其良好的塑性特征。
- (4) V_f 对 SFRLAC 轴心抗压强度的增强效应不显著, V_h 对 SFRLAC 轴心抗压强度的降低幅度随强度等级的增大而减小。 V_h 对抗拉强度的降低

效应远大于对抗压强度的降低效应。建立了 SFRLAC 轴心抗压强度与钢纤维体积率 V_f 和 V_h 的关系式。

(5) SFRLAC 应力-应变曲线综合体现了钢纤维的增强效应和陶粒的削减作用, V_h 一致时, 峰值应力(轴心抗压强度 f_c)随 V_f 的增大而提高, 当 V_f 一致时, f_c 随 V_h 的增大而减小。陶粒能显著降低 LC 的 f_c 和韧性, 而钢纤维掺入 LC 主要是提高了其韧性。

参考文献:

- [1] DANETI S B, WEE T H. Behaviour of hybrid fibre reinforced high-strength lightweight aggregate concrete[J]. Magazine of Concrete Research, 2011, 63(11): 785-796.
- [2] YUVARAJ P, MURTHY A R, IYER N R, et al. Support vector regression based models to predict fracture characteristics of high strength and ultra high strength concrete beams[J]. Engineering Fracture Mechanics, 2013, 98: 29-43.
- [3] MA H L, CUI C, LI X, et al. Study on mechanical properties of steel fiber reinforced autoclaved lightweight shell-aggregate concrete[J]. Materials & Design, 2013, 52(24): 565-571.
- [4] 王海涛, 王立成. 钢纤维改善轻骨料混凝土力学性能的试验研究[J]. 建筑材料学报, 2007, 10(2): 188-194.
WANG H T, WANG L C. Experimental study on mechanical properties of steel fiber reinforced lightweight aggregate concrete[J]. Journal of Building Structures, 2007, 10(2): 188-194 (in Chinese).
- [5] LIBRE N A, SHEKARCHI M, MAHOUTIAN M, et al. Mechanical properties of hybrid fiber reinforced lightweight aggregate concrete made with natural pumice[J]. Construction & Building Materials, 2011, 25(5): 2458-2464.
- [6] SURANENI P, ANLEU P C B, FLATT R J. Factors affecting the strength of structural lightweight aggregate concrete with and without fibers in the 1, 200-1, 600 kg/m³ density range[J]. Materials & Structures, 2016, 49(1-2): 677-688.
- [7] WANG H T, JIA J Q. Relationship between impact energy and flexural toughness energy of steel fiber reinforced lightweight aggregate concrete[J]. Advanced Materials Research, 2011, 261-263: 385-388.
- [8] GO C G, TANG J R, CHI J H, et al. Fire-resistance property of reinforced lightweight aggregate concrete wall[J]. Construction & Building Materials, 2012, 30(5): 725-733.
- [9] CHI J M, HUANG R, YANG C C, et al. Effect of aggregate properties on the strength and stiffness of lightweight concrete[J]. Cement & Concrete Composites, 2003, 25(2): 197-205.
- [10] 焦楚杰, 余其俊. 钢纤维轻骨料混凝土的力学性能试验研究[J]. 工业建筑, 2014, 44(3): 119-122.
JIAO C J, YU Q J. Test research on mechanical properties of steel fiber reinforced lightweight aggregate concrete[J]. Industrial Construction, 2014, 44(3): 119-122 (in Chinese).
- [11] SONG H W, WANG H T. Static mechanical properties and impact resistance of steel fiber reinforced high-strength lightweight aggregate concrete[J]. Advanced Materials Research, 2011, 261-263: 115-119.
- [12] WANG H T, WANG L C. Experimental study on static and dynamic mechanical properties of steel fiber reinforced lightweight aggregate concrete[J]. Construction & Building Materials, 2013, 38(2): 1146-1151.
- [13] 王海涛, 王立成. 钢纤维高强轻骨料混凝土弯曲韧性与抗冲击性能[J]. 建筑材料学报, 2013, 16(6): 1082-1086.
WANG H T, WANG L C. Flexural toughness and impact resistance of steel fiber reinforced high-strength lightweight aggregate concrete[J]. Journal of Building Structures, 2013, 16(6): 1082-1086 (in Chinese).
- [14] SONG H W, WANG H T. Statistical evaluation for impact resistance of steel fiber reinforced lightweight aggregate concrete[J]. Advanced Materials Research, 2011, 250-253: 609-613.
- [15] HADDAD R H, ASHOUR D M. Thermal performance of steel fibrous lightweight aggregate concrete short columns[J]. Journal of Composite Materials, 2013, 47(16): 2013-2025.
- [16] YAP S P, ALENGARAM U J, JUMAAT M Z, et al. Torsion and cracking characteristics of steel fiber-reinforced oil palm shell lightweight concrete[J]. Journal of Composite Materials, 2016, 50(1): 115-128.
- [17] 曾志兴, 胡云昌. 钢纤维轻骨料混凝土力学性能的试验研究[J]. 建筑结构学报, 2003, 24(5): 78-81.
ZENG Z X, HU Y C. Experimental study on mechanical properties of steel fiber reinforced lightweight aggregate concrete[J]. Journal of Building Structures, 2003, 24(5): 78-81 (in Chinese).
- [18] 卿龙邦, 聂雅彤, 慕儒. 钢纤维对水泥基复合材料抗起裂特性的影响[J]. 复合材料学报, 2017, 34(8): 1862-1869.
- [19] QING C B, NIE Y T, MU R. Influence of steel fibres on the resistance to crack initiation of cementitious composites[J]. Acta Materiae Compositae Sinica, 2017, 34(8): 1862-1869 (in Chinese).
- [20] LI F, LI Z. Continuum damage mechanics based modeling of fiber reinforced concrete in tension[J]. International Journal of Solids & Structures, 2001, 38(5): 777-793.
- [21] 徐世煌, 阎轶群. 低配网率纤维编织网增强混凝土轴拉力学性能[J]. 复合材料学报, 2011, 28(5): 206-213.
XU S L, YAN Y Q. Mechanical properties of textile reinforced concrete plate at low textile ratios[J]. Acta Materiae Compositae Sinica, 2011, 28(5): 206-213 (in Chinese).
- [22] 高丹盈, 李哈, 杨帆. 聚丙烯-钢纤维增强高强混凝土高温性能[J]. 复合材料学报, 2013, 30(1): 187-193.
GAO D Y, LI H, YANG F. Performance of polypropylene-steel hybrid fiber reinforced concrete after being exposed to high temperature[J]. Acta Materiae Compositae Sinica, 2013, 30(1): 187-193 (in Chinese).
- [23] 国家质量监督检验检疫总局. 普通混凝土力学性能试验方法标准: GB/T 50081—2002[S]. 北京: 中国建筑工业出版社, 2003.
General Administration of Quality Supervision, Inspection and Quarantine of the People's Republic of China. Standard for test method of mechanical properties on ordinary concrete: GB/T 50081—2002[S]. Beijing: China Architecture & Building Press, 2003 (in Chinese).
- [24] 中国工程建设标准化协会. 纤维混凝土试验方法标准: CECS 13—2009[S]. 北京: 中国计划出版社, 2010.
China Association for Engineering Construction Standardization. Standard test methods for fiber reinforced concrete: CECS 13—2009[S]. Beijing: China Planning Press, 2010 (in Chinese).

纤维增强聚合物基复合材料加固锈蚀钢筋混凝土
圆柱轴心受压性能于爱民¹, 李趁趁¹, 高丹盈^{*1, 2}

(1. 郑州大学 新型建材与结构研究中心, 郑州 450002; 2. 河南工程学院, 郑州 451191)

摘要: 为了给纤维增强聚合物基复合材料(FRP)加固腐蚀环境下钢筋混凝土圆柱的设计和施工提供参考, 促进 FRP 加固钢筋混凝土圆柱的应用, 本文通过加速腐蚀得到类似实际环境中已锈蚀钢筋混凝土圆柱, 采用碳纤维增强聚合物基复合材料(CFRP)条带和玻璃纤维增强聚合物基复合材料(GFRP)条带分别对锈蚀钢筋混凝土圆柱进行加固, 最后对加固后圆柱进行轴心受压试验, 重点研究钢筋锈蚀率、FRP 层数和种类对钢筋混凝土圆柱受压承载力的影响; 基于对 FRP 条带间隔约束效应、钢筋锈蚀对混凝土截面及钢筋力学性能影响的研究与分析, 提出 FRP 条带间隔约束锈蚀钢筋混凝土圆柱轴心受压承载力计算模型, 试验实测值与模型计算值之比的平均值为 1.020, 变异系数为 0.063, 二者符合较好。

关键词: 腐蚀环境; 加速腐蚀; 纤维增强聚合物; 锈蚀钢筋混凝土圆柱; 承载力; 计算模型

中图分类号: TV 332.11

文献标志码: A

文章编号: 1000-3851(2018)05-1315-10

Axial compressive behavior of corroded reinforced concrete columns
strengthened by fiber reinforced polymer compositeYU Aimin¹, LI Chenchen¹, GAO Danying^{*1, 2}

(1. Research Center for New Construction Material and Structure, Zhengzhou University, Zhengzhou 450002, China; 2. Me'nan University of Engineering, Zhengzhou 451191, China)

Abstract: In order to provide reference for the design and construction of reinforced concrete columns strengthened with fiber reinforced polymer composite (FRP) under corrosive environment, and to promote its application, the accelerated corrosion was conducted to get the damaged reinforced concrete column which was similar to the action of actual environment. Then, the carbon fiber reinforced polymer composite (CFRP) strips and glass fiber reinforced polymer composite (GFRP) strips were used to strengthen the corroded reinforced concrete columns respectively. Finally, the axial compression tests were carried out on the corroded reinforced concrete columns strengthened with FRP to investigate the effect of rebar corrosion rate, FRP layers and types on the compressive bearing capacity of columns. Based on the research and analysis of the action effect of FRP with interval constraints, rebar corrosion on concrete section and mechanical properties of corroded reinforcement, the calculation model of the axial compressive bearing capacity of corroded reinforced concrete columns strengthened with FRP was presented. The average value of the ratios of measured compressive bearing capacity to calculated by the model is 1.020, and the coefficient of variation is 0.063, which indicates that the calculation model is in good agreement with the test results.

Keywords: corrosive environment; accelerated corrosion; fiber reinforced polymer; corroded reinforced concrete column; bearing capacity; calculation model

收稿日期: 2017-09-07; 录用日期: 2017-11-12; 网络出版时间: 2017-11-28 08:39

网络出版地址: <https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20171128.001>

基金项目: 国家自然科学基金(50579068)

通讯作者: 高丹盈, 教授, 博士生导师, 研究方向为纤维混凝土及 FRP 增强加固钢筋混凝土结构 E-mail: gdy@zzu.edu.cn

引用格式: 于爱民, 李趁趁, 高丹盈. 纤维增强聚合物基复合材料加固锈蚀钢筋混凝土圆柱轴心受压性能[J]. 复合材料学报, 2018, 35(5): 1315-1324.

YU Aimin, LI Chenchen, GAO Danying. Axial compressive behavior of corroded reinforced concrete columns strengthened by fiber reinforced polymer composite[J]. Acta Materiae Compositae Sinica, 2018, 35(5): 1315-1324 (in Chinese).

在水工、海工、桥梁及工业与民用建筑中的钢筋混凝土柱常处在不利乃至恶劣环境中,易发生耐久性破坏。例如,工业厂房柱^[1]一般在室内裸露,受酸、碱、盐、油和二氧化碳等有害液体及气体侵蚀的几率大,容易引起钢筋锈蚀。钢筋锈蚀后,锈蚀物的体积是锈蚀前的若干倍。以钢筋混凝土柱为例,其中的纵向钢筋锈蚀、局部箍筋锈蚀乃至锈断、混凝土锈胀开裂等引起其承载力的降低及破坏,甚至危及建筑物的安全。国内许多仍在设计使用期内的建(构)筑物出现了不同程度的损伤破坏,甚至倒塌,造成了巨大的经济损失和资源浪费^[2-4]。因此,对研究已有损伤的钢筋混凝土柱的性能,提出其修复对策具有理论意义和实用价值。

纤维增强聚合物基复合材料(FRP)在加固锈蚀损伤钢筋混凝土柱方面具有快速高效的优势,国内外对 FRP 加固锈蚀损伤钢筋混凝土柱已开展了一系列研究^[5-12]。陈红秋等^[5]研究了 12 根钢筋混凝土柱在轴心受压情况下承载力的降低规律和碳纤维增强聚合物基复合材料布(CFRP)加固后锈蚀钢筋混凝土柱承载力恢复的规律。邓宗才等^[6-7]研究了 CFRP 加固锈蚀钢筋混凝土试件再次受到腐蚀作用时的抗腐蚀能力和黏结性能。结果表明,CFRP 能阻止混凝土中钢筋的进一步锈蚀,提高锈蚀钢筋与混凝土之间的黏结强度,恢复混凝土构件因钢筋锈蚀所损失的承载力。李金波等^[8]研究了碳纤维布包裹对不同锈蚀程度的钢筋混凝土柱抗震性能的影响。结果表明,碳纤维布约束作用改善了试件的延性与抗震性能。Lee 等^[9]研究表明,碳纤维布修复可以提高构件的强度和延缓构件修复后的腐蚀率,而且当再次腐蚀时,碳纤维布修复柱的强度或刚度没有损失,延展性只轻微减少。Leea 等^[10]研究了锈蚀钢筋混凝土柱的性能和破坏后的钢筋混凝土柱再次经过 CFRP 修复后的性能。结果表明,混凝土结构性能的劣化主要是由于混凝土保护层的脱落和锈蚀钢筋力学性能降低导致约束效应下降引起的。此外,抗剪加固采用 CFRP 是一种非常有效的加固技术,可以防止粘结劈裂裂缝和剪切裂缝生长并提高锈蚀钢筋混凝土柱的延性。Bae 等^[11]研究了 CFRP 片材保护锈蚀钢筋混凝土柱的有效性。结果表明,虽然 CFRP 片材的包裹降低了腐蚀速率,但是钢筋的腐蚀可以继续发生,CFRP 片材加固的锈蚀钢筋混凝土柱最终表现出轴向极限抗压能力的降低。Ahmed 等^[12]讨论了 FRP 片材

包裹钢筋混凝土柱的受力性能,并开发了数值分析程序,采用分步方法预测柱的性能。为了考虑由传统的钢及外部 FRP 包裹所提供的约束,作者在现有模型的基础上对该程序进行了修改。结果表明,该模型可进一步预测钢筋混凝土柱与钢筋腐蚀和 CFRP 包裹组合的性能。

总体看来,目前国内外关于 FRP 加固锈蚀钢筋混凝土圆柱受压性能的研究还十分有限,特别是 FRP 种类和加固方式对锈蚀钢筋混凝土圆柱受压承载力的研究较少,在 FRP 加固锈蚀损伤受压钢筋混凝土构件承载力计算方面未见相关研究文献。因此,本文通过 FRP 条带加固锈蚀钢筋混凝土圆柱的轴心受压试验,重点研究钢筋锈蚀率、FRP 种类和层数对钢筋混凝土圆柱轴心受压承载力的影响,建立 FRP 条带加固锈蚀钢筋混凝土圆柱轴心受压承载力的计算方法,为 FRP 条带加固锈蚀损伤钢筋混凝土构件的研究与设计提供试验数据与理论参考。

1 试验方法

以钢筋混凝土圆柱外缠 FRP 层数、FRP 种类和理论钢筋锈蚀率为试验参数,设计了 16 个系列共 48 根钢筋混凝土圆柱,其直径为 100 mm,高为 700 mm。纵筋配置为 4 ϕ 8,配筋率为 2.56%,箍筋为 ϕ 6@70,纵筋和箍筋一起作为加速锈蚀的阳极,外接一个铜板作为锈蚀的阴极。试验分为 5 个阶段:第 1 阶段对混凝土柱中的钢筋通电锈蚀,以模拟混凝土柱中钢筋已锈蚀损伤的工况,如图 1 所示。为了确保所有试件达到各自拟定的腐蚀电流和通电时间,相同理论锈蚀率的试件采用串联方式连接,不同理论锈蚀率的试件采用并联方式连接,其中 I_0 对应理论锈蚀率 20%、 I_1 对应理论锈蚀率 15%、 I_2 和 I_3 对应理论锈蚀率 10%、 I_4 对应理论锈蚀率 5%;参照 GB/T 3354—2014^[13] 的规定,在第 2 阶段对锈蚀损伤后的钢筋混凝土圆柱采用湿粘法环向粘贴 FRP 条带,粘贴过程中,两种纤维布条带的宽度均为 30 mm,间距为 70 mm。CFRP 条带和玻璃纤维增强聚合物基复合材料(GFRP)条带的环向搭接长度分别取 200 mm 和 150 mm;为了量测 FRP 布和混凝土的应变及柱的轴向位移,第 3 阶段分别在 FRP 布和混凝土表面粘贴应变片,并沿圆柱两侧对称布置位移计,如图 2 所示;第 4 阶段为加载试验,在 200 000 kg 液压伺服压力试验机(吉

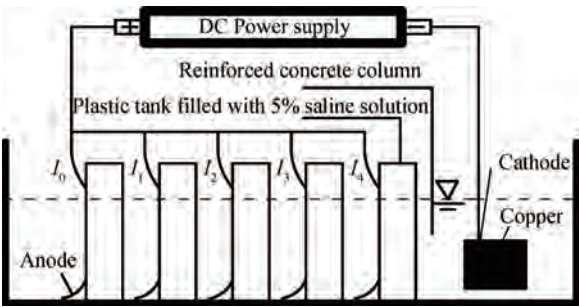


图 1 加速腐蚀过程示意图
Fig. 1 Schematic drawing of accelerated corrosion process

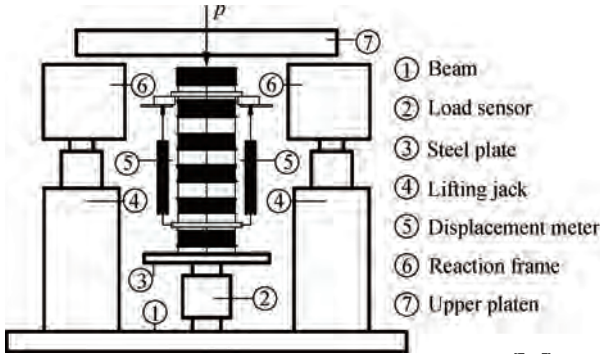


图 2 位移计布置及试件加载装置
Fig. 2 Arrangement of displacement meters and loading device of specimen

林长春凯新试验仪器有限公司生产,型号为 CMT4000 系列)上按照混凝土结构试验规程^[14]对柱试件进行加载,如图 2 所示,其中荷载、应变和位移均采用数据采集系统(IMP)同步记录。在第 5 阶段中,从轴压破坏后的试件中取出锈蚀钢筋,对其进行酸洗、石灰水中和、清洗、干燥、测量和称重,并采用法拉第公式^[11]计算出对应理论锈蚀率的钢筋实际锈蚀率,最后测试锈蚀钢筋的拉伸性能。

试验所用 FRP 条带的性能参数详见文献^[15]。CFRP 条带和 GFRP 条带的拉伸强度分别是 3 619.4 MPa和 1 328.2 MPa。实测混凝土轴心抗压强度为 31.5 MPa。本文中的试件代号统一采用 C 或 G- N_n - $a\%$ 的形式,其中,C、G 分别表示 CFRP 条带和 GFRP 条带; N_n 表示条带的层数,分别为 1 层、2 层和 3 层; $a\%$ 表示钢筋的理论锈蚀率,分别为 5%、10%、15%和 20%。

2 结果与分析

2.1 FRP 加固钢筋混凝土柱的破坏形态

FRP 加固钢筋混凝土柱的破坏模式较多,常见的有剪切破坏、弯剪破坏及弯曲破坏。本文试验中,未加固柱发生的是剪切破坏,试件破坏形状如图 3(a)所示。由于未加固柱的内部和外部在承受压力之前就已经存在锈胀裂缝,在加载过程中,混凝土柱中不断产生新裂缝,同时原有锈蚀裂缝也缓慢、持续地发展,最终在加载点和柱底座之间形成一条斜向的剪切主裂缝,当荷载达到最大值时,剪切主裂缝宽度很大,箍筋断裂,伴随着混凝土保护层大面积剥落和纵筋屈服等现象,柱轴向承载力迅速下降,最后突然破坏。试件最后的受压破坏斜面基本是在原有锈胀裂缝的基础上发展形成,属于典型的脆性剪切破坏。采用 CFRP 条带和 GFRP 条带加固的钢筋混凝土圆柱(除 C- N_2 -0%、C- N_2 -5%试件外)发生的是弯剪破坏,如图 3(b)所示。由于 FRP 条带与混凝土柱体表面粘结良好,FRP 条带处于均匀受力状态,无应力集中。加载初期,首先在柱底出现横向裂缝;加载中期,柱身出现斜向的剪切裂缝,柱身局部纤维发生断裂;加载后期,随着侧向位移进一步增加,FRP 发生大面积断裂,试件破坏,其承载力迅速下降。采用

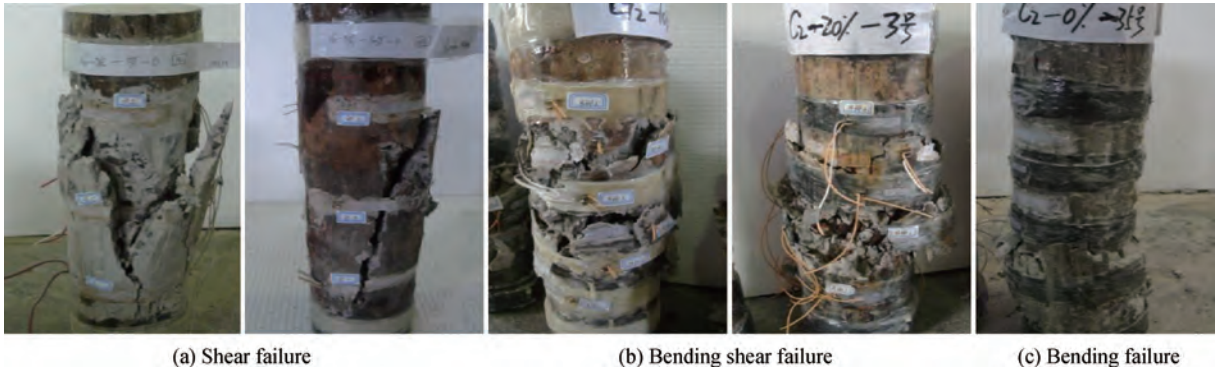


图 3 混凝土柱试件的破坏模式
Fig. 3 Failure forms of concrete cylinder specimens

CFRP 条带加固的钢筋混凝土圆柱 C-N₂-0% 与 C-N₂-5% 发生的是弯曲破坏, 如图 3(c) 所示。此种情况下, 裂缝的发展、混凝土的压碎及 FRP 的断裂均发生在柱底塑性铰区域(柱底端 1/2~1/3 范围内), FRP 加固钢筋混凝土圆柱是一个逐渐破坏的过程, 其承载力下降缓慢, 表现出很好的耗能能力和延性。

2.2 FRP 加固钢筋混凝土柱的轴向荷载-位移曲线

图 4 为实测的 FRP 条带加固锈蚀钢筋混凝土圆柱轴向荷载-位移曲线。可见, 从加载到破坏其轴向荷载-位移曲线可分为三个阶段: 第 1 阶段为加载开始到混凝土开裂之前, 此阶段中的锈蚀钢筋、混凝土和 FRP 均处于弹性工作阶段, 轴向荷载-位移曲线呈线性, 如图 4(a)~4(c) 所示, 在该阶段的末端, 由于混凝土膨胀使 FRP 约束作用开始发挥, 轴向荷载-位移曲线出现拐点; 第 2 阶段为混凝土开裂到锈蚀钢筋屈服的阶段, 轴向荷载-位移曲线斜率减小, 混凝土内部裂缝继续发展且增多, FRP 约束作用限制了混凝土内部裂缝的发展, 使混

凝土处于三向受压状态, FRP 横向变形增大, 锈蚀钢筋在这一阶段末端受压屈服, 轴向荷载-位移曲线出现第二个拐点; 锈蚀钢筋受压屈服之后为第 3 阶段, 由于锈蚀钢筋受压屈服, 其对圆柱承载力的贡献不大, 此时 FRP 充分发挥约束作用, 混凝土在 FRP 约束下, 内部虽然破坏但还可以形成一个整体继续受力, 直到某一薄弱截面混凝土破坏严重, 横向膨胀使 FRP 达到极限拉应变或者由于应力集中而被拉断^[16], 荷载达到极限承载力随即下降, 由于其它部位未拉断的 FRP 条带还可以继续约束混凝土, 圆柱还能保留一部分承载力, 直到卸载。

从图 4(a) 可以看出, 随着 GFRP 条带层数的增加, 锈蚀柱轴向荷载-位移曲线与横坐标围成的面积总体是增加的。但是, 当 FRP 加固层数达到一定值后, 随着荷载的增加, 由于核心混凝土被压碎, 若再增加 GFRP 的层数, 则锈蚀柱耗能能力提高的幅度不大。

图 4(b) 与图 4(c) 可以看出, 随着锈蚀率的

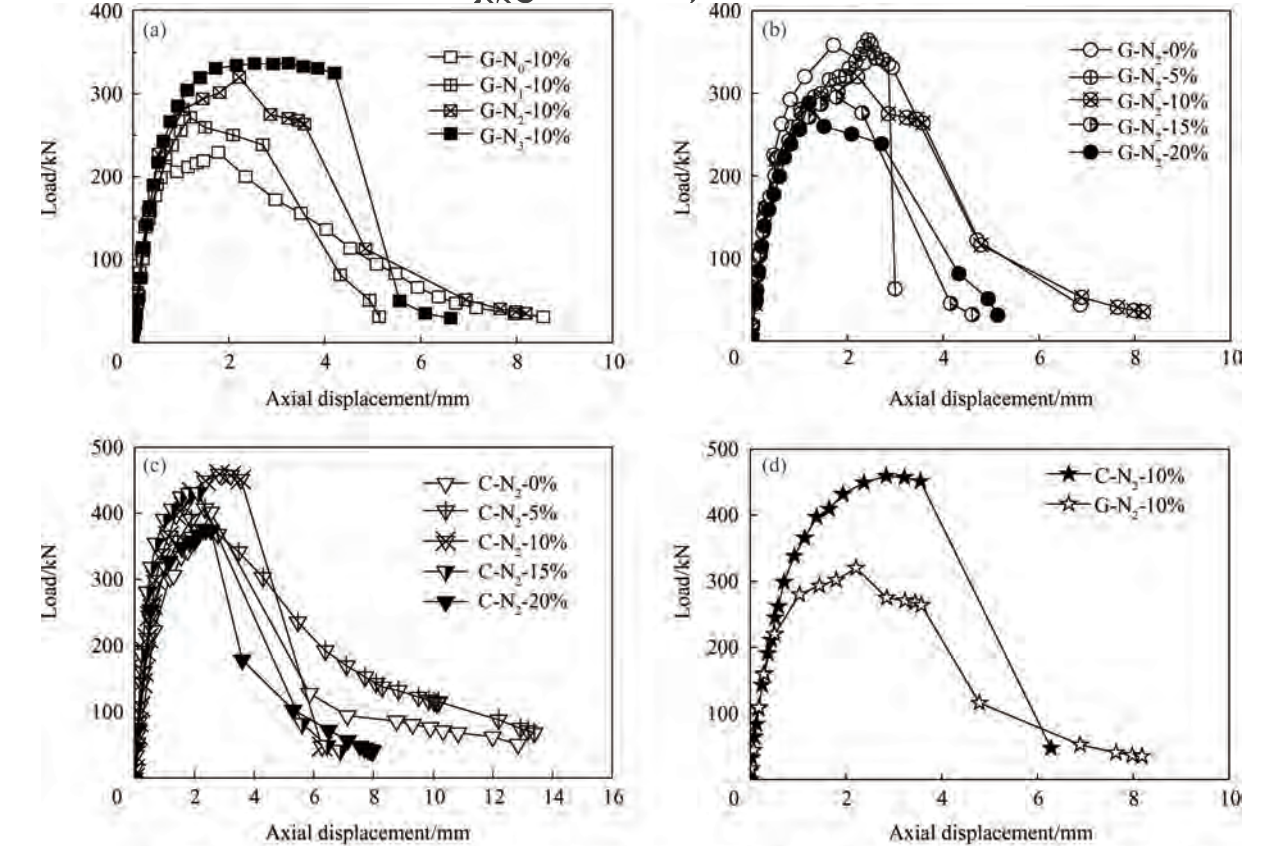


图 4 CFRP 和 GFRP 条带加固钢筋混凝土圆柱的轴向荷载-位移曲线

Fig. 4 Load-axial displacement curves of reinforced concrete cylinders strengthened with CFRP and GFRP strips

增加,CFRP条带与GFRP条带加固锈蚀柱轴向荷载-位移曲线与横坐标围成的面积均减小,在钢筋锈蚀率相同的情况下,CFRP条带柱的耗能能力较GFRP条带柱大,如图4(d)所示。

2.3 FRP加固钢筋混凝土柱的轴向极限荷载与锈蚀率的关系

根据实测结果,图5为锈蚀率对FRP条带加固锈蚀钢筋混凝土轴向极限荷载的影响。由图5(a)可以看出,相对于未锈蚀钢筋混凝土圆柱,随着锈蚀率的增加,FRP条带加固锈蚀钢筋混凝土圆柱的轴向极限荷载先增加后降低。当锈蚀率小于5%时,GFRP条带加固锈蚀钢筋混凝土圆柱的极限承载力有所提高;当锈蚀率高于5%时,其极限承载力降低。对于CFRP条带加固锈蚀钢筋混凝土圆柱,当锈蚀率小于10%时,其极限承载力提高;当锈蚀率高于10%时,极限承载力开始降低。

分析其原因,在无FRP条带约束的条件下,随着通电时间的增加,钢筋的锈蚀率增大,钢筋

截面面积减小,但由于锈蚀率较小时(光面钢筋从锈蚀开始到混凝土保护层出现锈胀开裂前),锈蚀钢筋体积的膨胀不仅约束了核心混凝土,增加混凝土中内应力的积累,使混凝土更加密实,而且增强了锈蚀钢筋与混凝土之间的粘结力,因此试件的承载力会略好于未锈蚀试件。随着锈蚀率的继续增大,锈蚀钢筋的截面面积减少,钢筋与混凝土之间的粘结被破坏,试件的承载力迅速降低^[17]。钢筋通电锈蚀结束之后,其腐蚀过程继续发生,经FRP条带加固后的钢筋混凝土圆柱,由于FRP条带的约束作用,使锈蚀残余物不能膨胀且在混凝土表面产生拉裂缝。相反,锈蚀残余物会使钢筋周围更加密实,形成一个屏障层,这个屏障层不仅阻止了锈蚀残余物的溢出,而且阻止了空气中水分和氧气与钢筋的进一步接触,因此可以抑制混凝土的膨胀,降低钢筋在空气中进一步腐蚀的速率。此外,CFRP条带加固锈蚀钢筋混凝土圆柱的轴向极限荷载均高于GFRP条带加固锈蚀钢筋混凝土圆柱的轴向极限荷载,这主要是由于CFRP单丝的抗拉强度高于GFRP单丝的抗拉强度。

图5(b)为层数对GFRP条带加固锈蚀钢筋混凝土圆柱轴向极限荷载的影响。可知,与G-N₀-a%相比,随着锈蚀率的增加,G-N₁-a%系列圆柱的轴向极限荷载分别提高了6.50%、18.39%和25.23%;G-N₂-a%系列圆柱的轴向极限荷载分别提高了19.41%、39.54%和53.71%;G-N₃-a%系列圆柱的轴向极限荷载分别提高了22.92%、46.88%和64.93%。可以看出,锈蚀率一定时,层数越多,圆柱的轴向极限荷载越大,而且当GFRP条带为2层时,圆柱的极限承载力提高的幅度最大,超过2层FRP条带,圆柱的极限承载力提高的幅度降低。另外,从图中折线斜率变化还可以看出,随着锈蚀率的增加,层数越多,锈蚀钢筋混凝土圆柱的轴向极限承载力降低得越慢,说明FRP条带加固可以提高钢筋混凝土圆柱的极限荷载,但提高幅度与层数并非线性增加关系,本文试验中2层FRP条带时增加幅度最大;而且FRP条带加固可以延缓钢筋的腐蚀速度,从0层增加到3层,层数越多效果越好。

国外学者也研究了FRP条带层数对FRP加固柱抗腐蚀性能的影响。Kwangsuk等^[18]比较了1至4层CFRP和GFRP加固柱的抗腐蚀性能,结果表

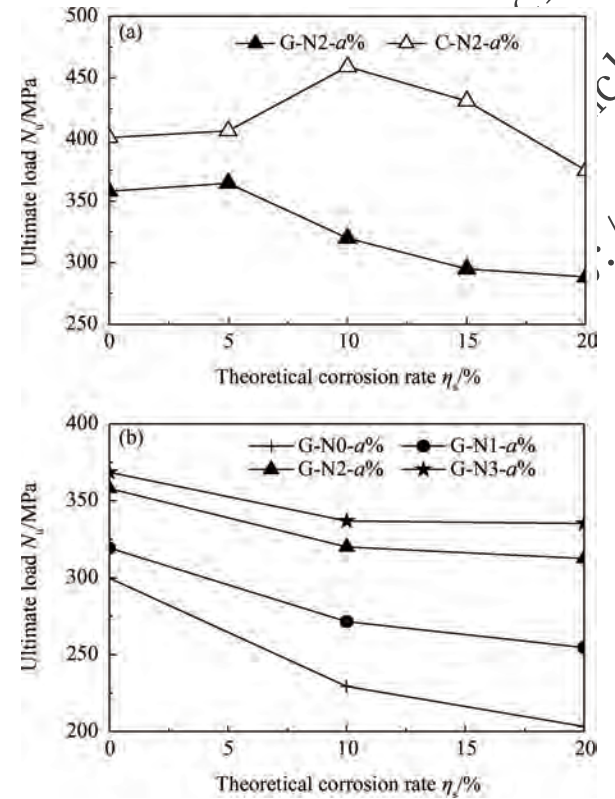


图5 CFRP和GFRP条带加固钢筋混凝土圆柱的轴向极限荷载与锈蚀率的关系

Fig. 5 Relationship between axial ultimate load and corrosion rate of reinforced concrete cylinders strengthened with CFRP and GFRP strips

明,当 FRP 由 1 层增加到 2 层时,FRP 加固柱的抗腐蚀性得到了进一步提高,继续增加 FRP 的层数,对加固柱抗腐蚀性的改善较小。Isaac 等^[19]研究了 1 至 3 层 CFRP 加固钢筋混凝土柱的抗腐蚀性,研究表明,当 CFRP 从 1 层增加到 2 层时,钢筋的平均日锈蚀率减少了 29.07%,而从 2 层增加到 3 层时,日平均锈蚀率增加了 1.46%。

2.4 FRP 加固钢筋混凝土柱中钢筋的实际锈蚀率

轴压试验后,对柱子进行破型,取出柱中的钢筋,对钢筋依次进行酸洗、石灰水中和、清洗、干燥、测量和称重,采用质量损失率计算钢筋的实际锈蚀率。最后,采用法拉第公式^[11]计算得到钢筋的实际锈蚀率分别为 0%、8.34%、15.44%、17.21%和 19.24%,其对应的理论锈蚀率分别为 0%、5%、10%、15%和 20%。从钢筋的实际锈蚀率数值可见,随着时间的增加(0、12.5、24.9、37.3、49.8 天),锈蚀率实测值增加的幅度呈降低趋势,而且实测值与理论计算值并不一致。这主要是由于混凝土的存在,随着锈蚀时间的增加,钢筋混凝土柱中会产生越来越多的杂散电流,这部分杂散电流又通过其他方式流失,即实际测得的电流并不能全部用于钢筋的阳极锈蚀。这与文献^[20-21]中的试验现象一致。曾严红等^[22]研究了直接采用裸筋和间接采用钢筋混凝土构件两种方法制取锈蚀钢筋的区别,结果表明,采用裸筋通电锈蚀方法制取锈蚀钢筋时,实际锈蚀率与预测锈蚀率比较接近,而采用钢筋混凝土构件加速通电锈蚀的方法制取锈蚀钢筋时,实际锈蚀率与预测锈蚀率差异较大。

3 FRP 加固钢筋混凝土圆柱轴心受压承载力计算模型

本文试验中,由于 FRP 条带是在钢筋混凝土圆柱表面环向粘贴的,可不考虑其对轴向承载力的直接贡献。因此,FRP 条带间隔约束锈蚀钢筋混凝土圆柱轴心受压承载力的计算模型为

$$N_u = N_c + N_s = f_{cc}A_c + f'_{yc}A'_s \quad (1)$$

式中: N_u 为 FRP 条带间隔约束锈蚀钢筋混凝土圆柱轴心受压承载力; N_c 和 N_s 分别为钢筋锈蚀后混凝土和钢筋对轴压承载力的贡献; f_{cc} 为 FRP 约束混凝土的轴心抗压强度; A_c 为柱的截面面积; f'_{yc} 为锈蚀钢筋的屈服强度; A'_s 为受压区全部纵向钢筋截面面积。

3.1 FRP 条带间隔约束混凝土抗压强度计算模型

FRP 对核心混凝土的约束属于被动约束,提供给核心混凝土的是沿周边不均匀的侧向约束力。假设一个条带在 s 范围内所提供的侧向约束应力 f_l 在柱纵向是均匀分布的,如图 6 所示,这个假设带来的误差可由侧向应力系数 k_l 值修正。由极限状态时 FRP 的受力平衡可得

$$\int_0^\pi f_l s \frac{D}{2} \sin \alpha d\alpha = 2f_l A_f \quad (2)$$

式中: f_l 为条带约束时的侧向约束应力; s 为 FRP 条带中心间距(mm), $s = s_f + b_f$, s_f 为 FRP 条带之间的净间距(mm), b_f 为 FRP 条带的宽度(mm); D 为钢筋混凝土柱的直径(mm); f_l 为 FRP 条带的极限抗拉强度; A_f 为 FRP 条带的截面面积, $A_f = t_f b_f t_f$, t_f 为 FRP 条带的总厚度(mm), $t_f = n t_n$, n 为层数, t_n 为单层 FRP 条带的厚度。

由式(2)得侧向约束应力 f_l 的计算式为

$$f_l = \frac{2f_t A_f}{D s} \quad (3)$$

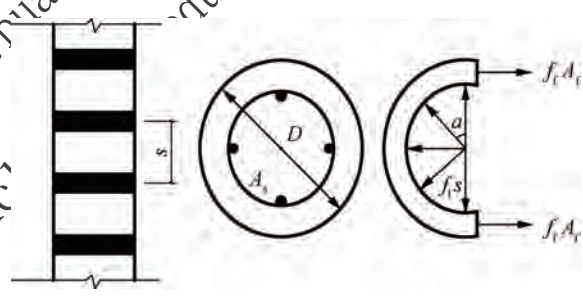


图 6 FRP 加固钢筋混凝土圆柱截面及侧向约束应力的分布
Fig. 6 Section and lateral stress distribution of reinforced concrete cylinders strengthened with FRP

基于文献^[23-25]的研究结果,FRP 条带间隔约束混凝土抗压强度计算模型仍沿用以下归一化形式,即

$$\frac{f_{cc}}{f_c} = 1 + k_l \frac{f_l}{f_c} \quad (4)$$

式中: f_c 为未约束混凝土的轴心抗压强度; k_l 为侧向应力系数。

3.2 钢筋锈蚀后混凝土截面损失模型

钢筋锈蚀后,混凝土截面损失对柱截面承载力也有较大影响,由于混凝土截面损失会直接导致柱的有效承压截面减小,特别是对于截面较小的柱,损失截面面积所占总截面面积的比例较大,其对承载力的影响尤为突出。基于惠云玲等^[26]和石泉彬等^[27]对钢筋锈蚀后矩形混凝土截面损失的研究成

果, 纵筋在严重锈蚀情况下的圆形混凝土截面损失模型可取为

$$A_c = \pi r_c^2 \tag{5}$$

$$r_c = r - \alpha c \tag{6}$$

式中: r_c 和 A_c 分别为钢筋锈蚀后钢筋混凝土圆柱的有效半径和有效截面面积; r 为钢筋未锈蚀时混凝土圆柱的半径; α 为柱截面受压区混凝土保护层的几何损伤系数, 可根据混凝土表面的裂缝宽度 w 取值^[27]: 当 $0 < w < 2$ 时, $\alpha = 0.30w$; 当 $2 \leq w < 3$ 时, $\alpha = 0.30w - 0.25(w - 2)$; 当 $w \geq 3$ 时, $\alpha = 1$ 。 c 为柱截面高度方向位于受压区的混凝土保护层厚度。

3.3 锈蚀钢筋的强度模型

图 7 为根据本文及收集到的相关文献的不同锈蚀率下的锈蚀钢筋屈服强度的试验结果。可以看出, 随着锈蚀率的增加, 锈蚀钢筋的屈服强度随锈蚀率的增大基本呈线性下降。通过对本文及已有文献[28-34]中数据的回归分析, 锈蚀钢筋屈服强度折减系数(锈蚀后钢筋的屈服强度与锈蚀前钢筋屈服强度的比值)与锈蚀率的关系式为

$$\gamma_s = -1.106\eta_s + 1 \tag{7}$$

式中: γ_s 为柱中钢筋屈服强度折减系数; η_s 为钢筋的实际锈蚀率。

基于上述对 FRP 条带间隔约束效应及锈蚀对混凝土截面及钢筋力学性能影响的研究与分析, 结合式(1)~式(7), 可以得到

$$N_u = f_c A_c + k_f f_t A_t + \gamma_s f'_y A'_s \tag{8}$$

式中: k_f 为 FRP 条带约束对承载力影响的系数, $k_f = k_1 \frac{2A_c}{DS}$, 基于文献[35]的结果, 取 $k_1 = 2.15$;

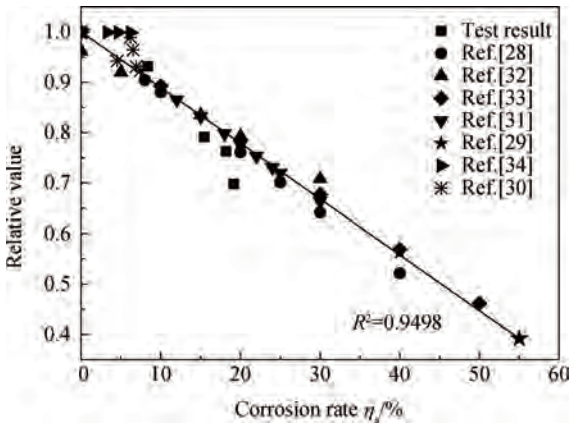


图 7 锈蚀钢筋的折减系数与锈蚀率的关系

Fig. 7 Relationship between relative value and corrosion rate of corroded reinforced

f'_y 为未锈蚀钢筋的屈服强度。

将本文及相关文献[7, 36]中的试验数据代入式(8), 得到 FRP 条带间隔约束锈蚀钢筋混凝土柱受压承载力计算值, 见表 1。其中, 本文中: $f_c = 31.5$ MPa, $f_y = 210$ MPa, $d_s = 8$ mm, $d = 100$ mm, $b_t = 15$ mm; 文献[7]中: $f_c = 45.2$ MPa, $f_y = 210$ MPa, $d_s = 10$ mm, $d = 150$ mm, $b_t = 471$ mm; 文献[36]中: $f_c = 30$ MPa, $f_y = 335$ MPa, $d_s = 6$ mm, $d = 200$ mm, $b_t = 320$ mm。从表 1 可以看出, 试验实测值与式(8)计算值之比的平均值为 1.020, 变异系数为 0.063, 二者符合较好。

4 结 论

(1) 纤维增强聚合物基复合材料(FRP)加固锈蚀钢筋混凝土柱的破坏模式有剪切破坏、弯剪破坏及弯曲破坏。其中未加固柱发生的是脆性剪切破坏, 采用碳纤维增强聚合物基复合材料(CFRP)条带和玻璃纤维增强聚合物基复合材料(GFRP)条带加固的锈蚀钢筋混凝土圆柱发生的是弯剪破坏和弯曲破坏, 其中弯曲破坏承载力下降最缓慢, 表现出较好的耗能能力和延性。

(2) FRP 条带加固锈蚀钢筋混凝土圆柱的轴向荷载-位移曲线从加载到破坏可以分为三个阶段。随着 GFRP 条带层数的增加, 加固柱的极限承载力呈增加趋势, 曲线与横坐标围成的面积逐渐增大。与 GFRP 条带加固锈蚀钢筋混凝土圆柱的轴向荷载-位移曲线相比, CFRP 条带加固锈蚀钢筋混凝土圆柱的轴向荷载曲线与横坐标围成的面积较大。

(3) 随着锈蚀率的增加, CFRP 条带和 GFRP 条带加固的锈蚀钢筋混凝土圆柱的轴向极限荷载先增加后降低。随着锈蚀率的增加, 层数越多, 锈蚀钢筋混凝土圆柱轴向极限承载力降低得越慢; 在锈蚀率一定时, FRP 层数越多, 圆柱的轴向极限荷载越大, 而且当 GFRP 条带为 2 层时, 圆柱极限承载力提高的幅度最大; 超过 2 层时, FRP 圆柱极限承载力提高的幅度降低。

(4) 基于对 FRP 条带间隔约束效应及锈蚀对混凝土截面及钢筋力学性能影响的研究与分析, 提出的 FRP 条带间隔约束锈蚀钢筋混凝土圆柱轴心受压承载力简化计算模型的计算值与试验实测值符合较好。



表 1 FRP 条带间隔约束锈蚀钢筋混凝土柱受压承载力计算值与试验值比较

Table 1 Comparison of calculating value and experimental value of compressive bearing capacity of corroded reinforced concrete columns strengthened with interval constraints FRP

Number	Main parameters and calculation results								Ratio	
	f_t /GPa	t_f /mm	w /mm	N /kN	A_{cor} /mm ²	γ_s	K_f	N_u /kN	N/N_u	
Control	0	0	0	299.8(0.13)	7850	1	4.82	289.48	1.03	
G-N ₁ -0%	1342.6	0.27	0	319.3(1.17)	7850	1	4.82	315.39	1.01	
G-N ₂ -0%	1342.6	0.53	0	358.0(1.04)	7850	1	4.82	341.31	1.05	
G-N ₃ -0%	1342.6	0.80	0	368.5(1.32)	7850	1	4.82	367.23	1.00	
G-N ₀ -10%	0	0	0.425(0.51)	263.9(1.77)	7069.72	0.83	4.34	257.69	1.02	
G-N ₁ -10%	1342.6	0.27	0.425(0.51)	271.5(1.60)	7069.72	0.83	4.34	281.03	0.97	
G-N ₂ -10%	1342.6	0.53	0.425(0.51)	320.0(2.29)	7069.72	0.83	4.34	304.36	1.05	
G-N ₃ -10%	1342.6	0.80	0.425(0.51)	336.8(1.41)	7069.72	0.83	4.34	327.70	1.03	
G-N ₀ -20%	0	0	0.623(0.60)	250.3(0.43)	6720.14	0.78	4.13	247.71	1.01	
G-N ₁ -20%	1342.6	0.27	0.623(0.60)	258.6(1.45)	6720.14	0.78	4.13	269.92	0.96	
G-N ₂ -20%	1342.6	0.53	0.623(0.60)	288.5(1.61)	6720.14	0.78	4.13	292.12	0.99	
G-N ₃ -20%	1342.6	0.80	0.623(0.60)	318.3(2.04)	6720.14	0.78	4.13	314.33	1.01	
G-N ₂ -5%	1342.6	0.53	0.243(0.23)	364.5(0.07)	7398.86	0.91	4.54	320.25	1.12	
G-N ₂ -15%	1342.6	0.53	0.540(0.68)	295.0(2.06)	6865.60	0.81	4.22	298.94	0.99	
C-N ₂ -0%	3872.2	0.44	0	403.5(0.32)	7850	1	4.82	412.71	0.98	
C-N ₂ -5%	3872.2	0.44	0.243(0.23)	407.0(1.34)	7398.86	0.91	4.54	387.53	1.04	
C-N ₂ -10%	3872.2	0.44	0.425(0.51)	459.1(1.02)	7069.72	0.83	4.34	368.33	1.22	
C-N ₂ -15%	3872.2	0.44	0.540(0.68)	431.1(2.05)	6865.60	0.81	4.22	361.37	1.18	
C-N ₂ -20%	3872.2	0.44	0.623(0.60)	374.8(0.85)	6720.14	0.78	4.13	353.21	1.05	
BZ ^[7]	0	0	0	807.5	17662.5	1	10.9	864.29	0.94	
XS ^[7]	0	0	0.387	784.3	15386	0.91	9.45	761.39	1.03	
W ^[7]	0	0	0.462	339.9	6756	0.88	7.41	363.27	0.94	
C ^[7]	4420	0.17	0.411	162.0	6829	0.90	2.18	1139.76	1.01	
U ^[36]	0	0	0	261.9	10900	1	2.11	1237.89	1.02	
R2C2 ^[36]	3500	0.44	0.262	1933.6	38103.04	0.92	1.58	1991.49	0.97	
R2G2 ^[36]	1500	0.54	0.260	1510.6	38103.04	0.92	1.50	1566.63	0.97	
R2C4 ^[36]	3500	0.68	0.314	2338.4	38103.04	0.93	1.69	2282.72	1.02	
R2G4 ^[36]	1500	1.08	0.218	1878.7	38103.04	0.92	1.69	1955.64	0.96	
Average value									1.020	
Coefficient of variation									0.063	

Notes: The data in brackets is the absolute value of data error rate; f_t , t_f —Tensile strength and thickness of FRP sheet, respectively; C—CFRP sheet; G—GFRP sheet; N_n—Number of FRP sheet layers is n layer ($n=0, 1, 2, 3$); $a\%$ —Theoretical corrosion rate of rebar is $a\%$ ($a=0, 5, 10, 15, 20$); w —Crack width of concrete; A_{cor} —Effective sectional area of reinforced concrete columns; k_f —Coefficient of the influence of FRP strip restraint on bearing capacity; γ_s —Yield strength reduction factor of rebar in columns; N —Measured compressive bearing capacity; N_u —Calculated compressive bearing capacity.

参考文献:

[1] 牛荻涛, 王艳, 连晖. 工业厂房耐久性评定及剩余寿命预测[J]. 工业建筑学报, 2010, 40(6): 40-44.
NIU D T, WANG Y, LIAN H. The durability assessment and residual life prediction of industrial plant[J]. Industrial Construction Journal, 2010, 40 (6): 40-44 (in Chinese).
[2] 覃维祖. 混凝土结构耐久性的整体论[J]. 建筑技术, 2003, 34(1): 19-22.
TAN W Z. The whole theory of durability of concrete structure[J]. Building Technology, 2003, 34(1): 19-22 (in Chinese).
[3] 金伟良, 赵羽立. 混凝土结构耐久性[M]. 北京: 科学出版

社, 2002.
JIN W L, ZHAO Y X. Durability of concrete structure[M]. Beijing: Science Press, 2002 (in Chinese).
[4] 牛荻涛. 混凝土结构耐久性与寿命预测[M]. 北京: 科学出版社, 2003.
NIU D T. Durability of concrete structure and life prediction [M]. Beijing: Science Press, 2003 (in Chinese).
[5] 陈红秋, 蒋凤昌, 周桂香, 等. CFRP 加固锈蚀钢筋混凝土柱承载力试验研究[J]. 建筑技术学报, 2011, 42(12): 1134-1138.
CHEN H Q, JIANG F C, ZHOU G X, et al. Experimental study on the bearing capacity of corroded reinforced concrete columns[J]. Journal of Building Technology, 2011, 42(12):

- 1134-1138 (in Chinese).
- [6] 邓宗才,李朋远,师亚军. CFRP 加固锈蚀钢筋混凝土的抗腐蚀性能和黏结性能[J]. 北京工业大学学报, 2010, 36(10): 1357-1362.
- DENG Z C, LI P Y, SHI Y J. The corrosion resistance and bond behavior of corroded reinforced concrete strengthened by CFRP[J]. Journal of Beijing University of Technology, 2010, 36(10): 1357-1362 (in Chinese).
- [7] 邓宗才,李朋远. CFRP 加固锈蚀钢筋混凝土柱抗腐蚀性能试验研究[J]. 北京工业大学学报, 2010, 36(1): 18-24.
- DENG Z C, LI P Y. Experimental study on corrosion resistance of corroded reinforced concrete columns strengthened CFRP[J]. Journal of Beijing University of Technology, 2010, 36(1): 18-24 (in Chinese).
- [8] 李金波,贡金鑫. 碳纤维布包裹改善锈蚀钢筋混凝土柱延性试验研究[J]. 大连理工大学学报, 2010, 50(2): 220-227.
- LI J B, GONG J X. Study on the ductility of corroded reinforced concrete columns wrapped with carbon fiber sheets[J]. Journal of Dalian University of Technology, 2010, 50(2): 220-227 (in Chinese).
- [9] LEE C, BONACCI J F, THOMAS M D A, et al. Accelerated corrosion and repair of reinforced concrete columns using carbon fibre reinforced polymer sheets[J]. Canadian Journal of Civil Engineering, 2000, 27(5): 941-948.
- [10] LEEA H S, KAGEB T, NOGUCHI T, et al. An experimental study on the retrofitting effects of reinforced concrete columns damaged by rebar corrosion strengthened with carbon fiber sheets[J]. Cement and Concrete Research, 2003, 33(4): 563-570.
- [11] BAE S W, BELARBI A, ASCE F. Effects of corrosion of steel reinforcement on rc columns wrapped with FRP sheets[J]. Journal of Performance of Constructed Facilities, 2009, 23(1): 20-31.
- [12] DEBAIKY A S, DEBAIKY M F, HOPE B B. Modeling of corroded FRP-wrapped reinforced concrete columns in axial compression[J]. Journal of Composites for Construction, 2007, 11(6): 556-564.
- [13] 中国国家标准化管理委员会. 定向纤维增强聚合物基复合材料拉伸性能试验方法: GB/T 3354—2014[S]. 北京: 中国标准出版社, 2014.
- Standardization Administration of the People's Republic of China. Test method for tensile properties of orientation fiber reinforced polymer matrix composites materials: GB/T 3354—2014[S]. Beijing: China Standards Press, 2014 (in Chinese).
- [14] 国家质量监督检验检疫总局. 普通混凝土力学性能试验方法标准: GB/T 50081—2002[S]. 北京: 中国建筑工业出版社, 2003.
- General Administration of Quality Supervision, Inspection and Quarantine of the People's Republic of China. Standard for test method of mechanical properties on ordinary concrete: GB/T 50081—2002[S]. Beijing: China Architecture & Building Press, 2003 (in Chinese).
- [15] 于爱民,李趁趁,高丹盈,等. 恶劣环境下纤维增强聚合物片材拉伸性能[J]. 复合材料学报, 2017, 34(7): 1496-1504.
- YU A M, LI C C, GAO D Y, et al. Tensile properties of fiber reinforced polymer sheet exposed to severe environment[J]. Acta Materiae Compositae Sinica, 2017, 34(7): 1496-1504 (in Chinese).
- [16] 周长东. 玻璃纤维聚合物加固混凝土柱的力学性能研究[D]. 大连: 大连理工大学, 2003.
- ZHOU C D. Study on the mechanical properties of reinforced concrete columns strengthened with glass fiber reinforced polymer[D]. Dalian: Dalian University of Technology, 2003 (in Chinese).
- [17] 李金波. 锈蚀钢筋混凝土柱抗震加固研究[D]. 大连: 大连理工大学, 2009.
- LI J B. Study on seismic strengthening of corroded reinforced concrete columns[D]. Dalian: Dalian University of Technology, 2009 (in Chinese).
- [18] SUH K, MULLINS G, SEN R, et al. Effectiveness of fiber-reinforced polymer in reducing corrosion in marine environment[J]. ACI Structural Journal, 2007, 104(1): 76-83.
- [19] WOOTTON I A, SPAINHOUR L K, YAZDANI N. Corrosion of steel reinforcement in carbon fiber-reinforced polymer wrapped concrete cylinders[J]. Journal of Composites for Construction, 2003, 7(4): 339-347.
- [20] 何世钦,贡金鑫. 荷载钢筋混凝土梁钢筋锈蚀及使用性能试验研究[J]. 东南大学学报, 2004, 34(4): 474-479.
- HE S Q, GONG J X. Experimental study on corrosion and performance of steel reinforced concrete beams with loads[J]. Journal of Southeast University, 2004, 34(4): 474-479 (in Chinese).
- [21] 张力. 局部区段锈蚀的钢筋混凝土柱承载力试验研究[D]. 上海: 同济大学, 2008.
- ZHANG L. Experimental study on the bearing capacity of corroded reinforced concrete columns with partial section[D]. Shanghai: Tongji University, 2008 (in Chinese).
- [22] 曾平红,顾祥林,张伟平,等. 混凝土中钢筋加速锈蚀方法探讨[J]. 结构工程师, 2009, 25(1): 101-105.
- ZENG Y H, GU X L, ZHANG W P, et al. Discussion on accelerated corrosion of reinforcing steel in concrete[J]. Structural Engineer, 2009, 25(1): 101-105 (in Chinese).
- [23] HUANG L, GAO C, YAN L, et al. Reliability assessment of confinement models of carbon fiber reinforced polymer-confined concrete[J]. Journal of Reinforced Plastics & Composites, 2016, 35(12): 996-1026.
- [24] BENZAID R, MESBAH H, CHIKH N E. FRP-confined concrete cylinders: Axial compression experiments and strength model[J]. Journal of Reinforced Plastics & Compos-

- ites, 2010, 29(16): 2469-2488.
- [25] GIRGIN Z C. Modified Johnston failure criterion from rock mechanics to predict the ultimate strength of fiber reinforced polymer(FRP) confined columns[J]. *Polymers*, 2014, 6(1): 59-75.
- [26] 惠云玲, 林志伸, 李荣. 腐蚀钢筋性能研究分析[J]. *工业建筑*, 1997, 27(6): 10-13.
- HUI Y L, LIN Z S, LI R. Research and analysis of corrosion reinforcement performance[J]. *Industrial Building*, 1997, 27(6): 10-13 (in Chinese).
- [27] 石泉彬, 姜晔, 蒋凤昌, 等. 锈蚀钢筋混凝土柱承载力评估理论与方法[J]. *淮海工学院学报*, 2011, 20(4): 65-70.
- SHI Q B, JIANG Y, JIANG F C, et al. Theory and method for evaluating bearing capacity of corroded reinforced concrete columns[J]. *Journal of Huaihai Institute of Technology*, 2011, 20(4): 65-70 (in Chinese).
- [28] 张伟平, 商登峰, 顾祥林. 锈蚀钢筋应力-应变关系研究[J]. *同济大学学报*, 2006, 34(5): 586-592.
- ZHANG W P, SHANG D F, GU X L. Study on stress strain relationship of corroded steel bars[J]. *Journal of Tongji University*, 2006, 34(5): 586-592 (in Chinese).
- [29] 张伟平, 顾祥林, 金贤玉, 等. 混凝土中钢筋锈蚀机理及锈蚀钢筋力学性能研究[J]. *建筑结构学报*, 2010(s1): 327-332.
- ZHANG W P, GU X L, JIN X Y, et al. Study on Mechanism of reinforcement corrosion and mechanical properties of corroded reinforcement in concrete[J]. *Journal of Building Structures*, 2010(s1): 327-332 (in Chinese).
- [30] 李凤兰, 侯维玲, 侯朋兵. 锈蚀钢筋的力学性能试验研究[J]. *华北水利水电学院学报*, 2013, 34(4): 61-64.
- LI F L, HOU W L, HOU P B. Experimental study on mechanical properties of corroded steel bars[J]. *North China Institute of Water Conservancy and Hydroelectric Power*, 2013, 34(4): 61-64 (in Chinese).
- [31] 李士彬, 张鑫, 贾留东, 等. 箍筋锈蚀钢筋混凝土梁的抗剪承载力分析[J]. *工程力学*, 2011, 28(s1): 60-63+79.
- LI S B, ZHANG X, JIA L D, et al. The shear bearing capacity analysis of stirrups corroded reinforced concrete beams[J]. *Engineering Mechanics*, 2011, 28(s1): 60-63+79 (in Chinese).
- [32] 袁迎曙, 贾福萍, 蔡跃. 锈蚀钢筋的力学性能退化研究[J]. *工业建筑*, 2000, 30(1): 43-46.
- YUAN Y S, JIA F P, CAI Y. Experimental study on properties of corroded steel bars[J]. *Industrial Construction*, 2000, 30(1): 43-46 (in Chinese).
- [33] 牛荪涛, 卢梅, 王庆霖. 锈蚀钢筋混凝土梁正截面受弯承载力计算方法研究[J]. *建筑结构*, 2002, 32(10): 14-16.
- NIU S T, LU M, WANG Q L. Study on calculation method of flexural capacity of corroded reinforced concrete beams[J]. *Building Structure*, 2002, 32(10): 14-16 (in Chinese).
- [34] 吴庆, 袁迎曙, 顾祥林. 锈蚀钢筋力学性能退化规律试验研究[J]. *土木工程学报*, 2008, 41(12): 42-47.
- WU Q, YUAN Y S, GU X L. Experimental study on mechanical properties of corroded steel bars[J]. *Chinese Journal of Civil Engineering*, 2008, 41(12): 42-47 (in Chinese).
- [35] 李趁趁. FRP加固混凝土结构耐久性试验研究[D]. 大连: 大连理工大学, 2006.
- LI C C. FRP reinforced concrete structure durability test research[D]. Dalian: Dalian University of Technology, 2006 (in Chinese).
- [36] TASTANI S P, PANTAZOPOULOU S J. Experimental evaluation of FRP jackets in upgrading RC corroded columns with substandard detailing [J]. *Engineering Structures*, 2004, 26(6): 817-829.

基于数字图像相关的钢纤维增强水泥基复合材料的冲击损伤特性



赵燕茹*, 郝松, 王磊, 刘宇蛟, 时金娜

(内蒙古工业大学 土木工程学院, 呼和浩特 010051)

摘要: 本文采用数字图像相关(DIC)技术对钢纤维增强水泥基复合材料三点弯落球冲击试验过程中试件表面位移场和应变场进行计算与研究, 基于开裂点附近位移变化确定初裂冲击次数, 并对全场水平应变值进行统计分析, 得到冲击过程的损伤程度因子(D_t)表征曲线, 进一步探讨纤维掺量对试件弯曲冲击损伤的影响规律。试验结果表明: 钢纤维的掺入对水泥基材料破坏次数的提高较初裂次数更明显; D_t 曲线能够较好反映冲击荷载作用下试件弯曲冲击破坏各阶段; 试件弯曲冲击损伤过程经历缓慢、加速、再缓慢三个阶段; 纤维掺量越多, D_t 曲线发展越缓慢, 冲击损伤三阶段中的再缓慢阶段所占比例越大, 即钢纤维增韧作用主要表现在三阶段损伤过程中的再缓慢阶段。

关键词: 混凝土; 钢纤维; 弯曲冲击; 数字图像相关(DIC); 损伤

中图分类号: TU528 **文献标志码:** A **文章编号:** 1000-3851(2018)05-1325-07

Impact damage characteristics of steel fiber reinforced cement matrix composites based on digital image correlation

ZHAO Yanru*, HAO Song, WANG Lei, LIU Yujiao, SHI Jinna

(School of Civil Engineering, Inner Mongolia of Technology, Hohhot 010051, China)

Abstract: The surface displacement field and strain field of steel fiber reinforced cement matrix composites at three-point bending falling ball impact test were calculated and studied by the digital image correlation (DIC) technology. The impact times of initial crack was determined by the displacement near the crack point. And the whole horizontal strain was statistically analyzed to obtain damage factor (D_t) characterization curve under impact. The influence law of bending impact damage with different fiber dosage was further investigated. The experimental results indicate that compared with the effect to the initial crack impact times, the steel fibers effect to the crack impact times is more obvious; D_t curve can better reflect the impact of shock load and the bending impact of the specimen is destroyed, based on the damage factor characterization curve, the impact bending process has tardiness, acceleration and tardiness stages; The more fiber content, the slower D_t curve development, the greater the proportion of the tardiness stage of the three impact damage stages. And steel fiber toughening effect mainly displays in the tardiness stage.

Keywords: concrete; steel fiber; flexural impact; digital image correlation(DIC); damage

纤维增强水泥基复合材料是由水泥净浆、砂浆或水泥混凝土作基材, 以非连续短纤维或连续长纤维作增强材料组合而成的一种复合材料^[1]。它具有抗拉、抗弯强度高, 耐冲击、高韧性等特点^[2-3], 进

而被广泛应用于土木工程的各个领域。其中, 钢纤维水泥基复合材料是目前应用最广泛的一种。

随着钢纤维混凝土被逐渐应用于桥梁路面、机场跑道^[4]等承受动力荷载的环境中, 其动态力学性

收稿日期: 2017-05-05; 录用日期: 2017-07-07; 网络出版时间: 2017-08-02 17:11

网络出版地址: <https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20170802.002>

基金项目: 国家自然科学基金(11362013)

通讯作者: 赵燕茹, 博士, 教授, 博士生导师, 研究方向为纤维混凝土复合材料 E-mail: zhaoyanru710523@126.com

引用格式: 赵燕茹, 郝松, 王磊, 等. 基于数字图像相关的钢纤维增强水泥基复合材料的冲击损伤特性[J]. 复合材料学报, 2018, 35(5): 1325-1331.

ZHAO Yanru, HAO Song, WANG Lei, et al. Impact damage characteristics of steel fiber reinforced cement matrix composites based on digital image correlation[J]. Acta Materiae Compositae Sinica, 2018, 35(5): 1325-1331 (in Chinese).

能也成为研究的热点。Mohammadi 等^[5]研究发现,长纤维比短纤维更能有效地提高混凝土抗冲击性能。文献[6]提出:钢纤维掺量为 1.5%时,其抗冲击性能最佳。文献[7]提出:钢纤维对混凝土的阻裂作用明显,但对其初裂限制作用不明显。目前,衡量纤维混凝土冲击性能指标多数采用冲击次数、冲击能等^[8-10],评价指标过于单一,无法反映试件表面全场的应变信息及表征冲击过程中试件的损伤情况。同时,对于初裂冲击次数的确定,研究者多采用应变片测量方法^[4, 11-12],以应变突变或应变片被折断确定初裂冲击次数。也有研究者采用肉眼观察的方法^[13],但由于观察者视力等因素容易产生较大误差。

数字图像相关(DIC)方法是采用光学手段对试件表面全场变形进行非接触、高精度的测量方法,在岩石受压损伤试验方面已取得一些成果。文献[14-16]研究发现:岩石表面应变较大点的应变值能够反映试件损伤程度。本文采用 DIC 与混凝土抗冲击试验相结合的方法,利用实时测得的变形场数据分析钢纤维增强水泥基复合材料冲击损伤全过程,从而确定试件初裂冲击次数,同时对其初裂发生的时间及位置进行准确预测;对试件表面应变场进行统计分析,描述水泥基复合材料冲击损伤破坏过程,从而研究不同钢纤维掺量对试件损伤破坏的影响规律,为混凝土受冲击损伤程度的鉴定及后期修复提供全新视角及思路。

1 实验材料与方法

1.1 原材料

水泥选用 P. O42.5 级普通硅酸盐水泥;细集料为天然水洗河沙,细度模量为 2.45;选用长度为 29.6 mm、直径为 0.85 mm 端钩型钢纤维,抗拉强度大于 1 000 MPa。本试验试件基体强度等级为 C30,配比为水泥:水:砂子=1:0.5:3.89,钢纤维掺量为 4 种,分别占试件总体积 0vol%、0.5vol%、1.0vol%、1.5vol%,每种掺量 3 个试件。试件尺寸为 40 mm×40 mm×160 mm。

1.2 实验方法

冲击试验系统由两部分组成:冲击装置和 DIC 测试系统。冲击装置参考美国混凝土学会(ACI) 544 委员会提出的落重法^[17],采用自行设计的三点弯冲击试验装置。落球质量为 150 g 实心钢球,冲击高程为 500 mm,梁两端简支,净跨为 100 mm。

冲击面放置一块 40 mm×40 mm 薄铁片,防止钢球连续冲击引起试件上钢球落点的局部破坏。落球从规定高度自由落下冲击试件,即完成一次冲击,每个试件经多次冲击,直至试件破坏。同时采用北京睿拓时创科技有限公司生产的 DIC 测试系统对试件表面冲击变形过程进行记录,如图 1 所示,由 CCD 镜头对试件表面的散斑图像进行拍摄,并传到图像采集卡保存下来,通过图像分析系统对散斑图像进行计算,得到试件表面位移和应变信息。

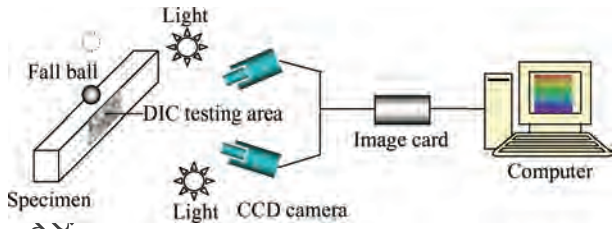


图 1 数字图像相关(DIC)测试系统

Fig. 1 Schematic illustration of digital correlation (DIC) experimental system

2 结果与分析

2.1 钢纤维增强水泥基复合材料初裂冲击次数的确定

图 2 为钢纤维掺量为 1.0vol%的试件 3 水平方向位移云图。可知,冲击初期($N=4$)水平位移值较小且呈连续分布特征,如图 2(a)所示。当 $N=8$ 时,如图 2(b)所示,位移云图出现不明显的色带,

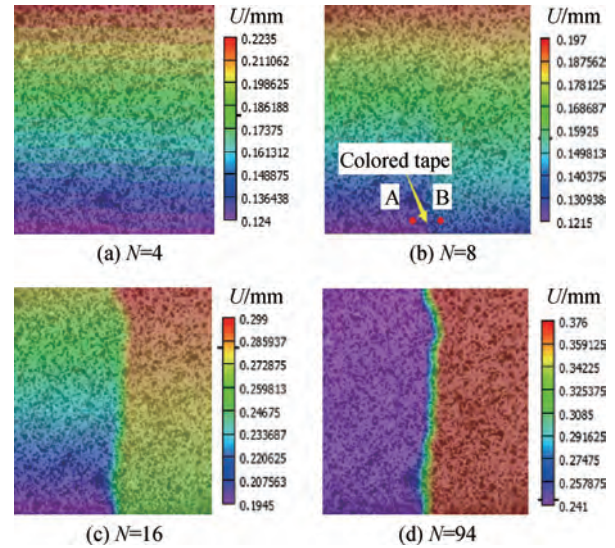


图 2 1.0vol%钢纤维掺量水泥基复合材料试件冲击损伤全场水平位移图(N 为冲击次数)

Fig. 2 Impact damage to the horizontal displacement diagram of cement matrix composite specimens with steel fiber dosage of 1.0vol% (N for the impact number of times)

即试件表面出现位移不连续现象(水平位移场中左侧呈紫色, 右侧呈深蓝色, 紫色和蓝色区域间存在位移间断)。冲击次数增加到 $N=16$ 时, 色带贯穿整个试件, 如图 2(c) 所示。随冲击次数继续增加, 位移场左右两侧颜色对比明显(右侧呈红色, 左侧呈紫色)并且中间色带更加明显, 如图 2(d) 所示。

通过以上对位移云图的分析可以发现, 色带作为位移云图中重要特征, 其萌发、贯穿、加剧可在一定程度上反映裂纹出现的位置及发展情况。因此, 找到水平位移云图中首先出现色带的图像, 在此图中色带底端的两侧选取分析点 A 和 B, 如图 2(b) 所示。图 3 为 A 点和 B 点间位移差-冲击次数关系曲线。可以看出, 冲击初期, 位移差值较小且增长缓慢; 随后位移差迅速增长至 0.1 mm, 期间冲击至 16 次时, 位移差首次出现跳跃, 如图 3 内插图所示。继续冲击, 位移差增大但速率放缓。将图中位移差首次突变时对应的冲击次数定义为初裂冲击次数 N_1 。

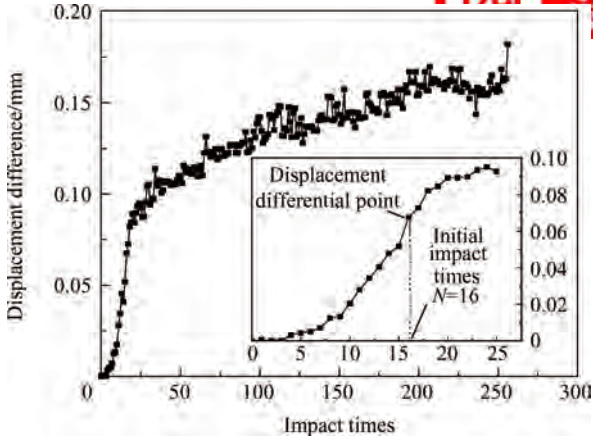
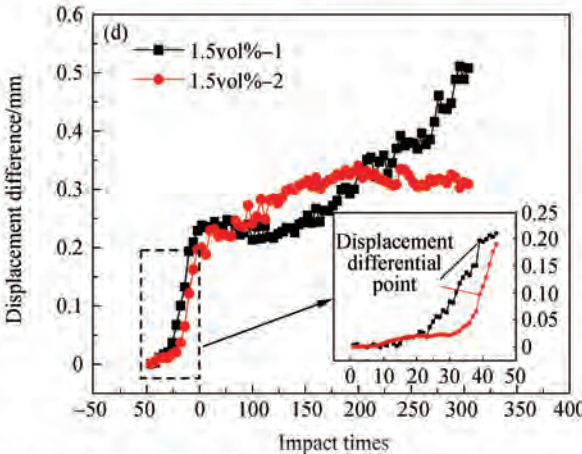
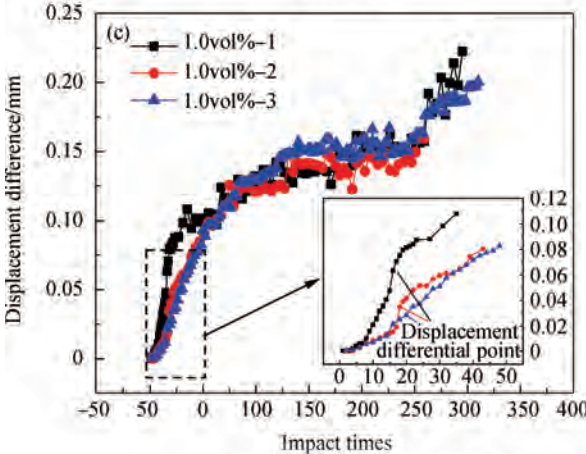
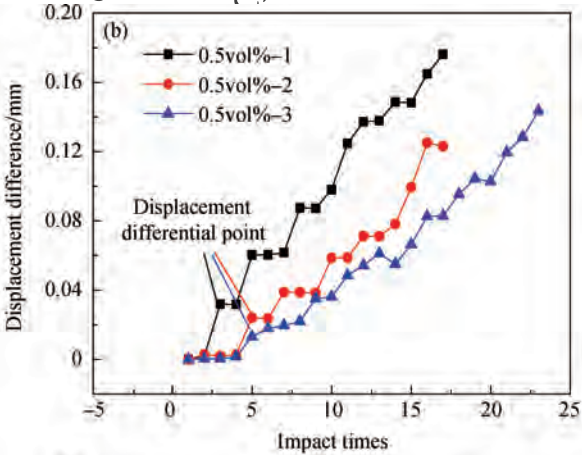
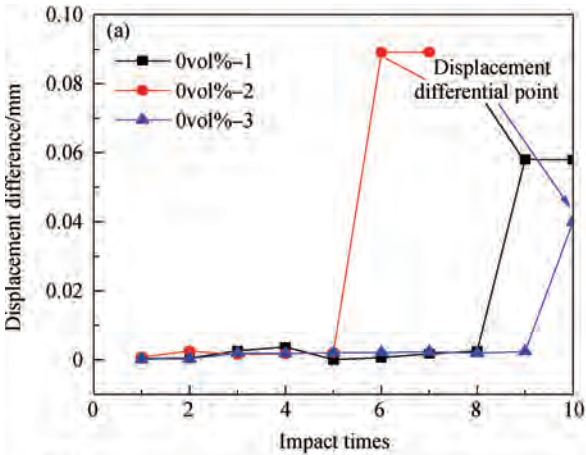


图 3 1.0 vol% 钢纤维掺量水泥基复合材料试件
位移差-冲击次数关系曲线

Fig. 3 Curves of displacement difference-impact time of cement matrix composite specimens with steel fiber dosage of 1.0 vol%

图 4 为不同钢纤维掺量下所有试件位移差-冲击次数 N_1 。



(Notes: Due to operate miss, DIC can't extract the whole displacement date of the third specimen of 1.5 vol%. So only the first two specimen date is given in Fig.4(d))

图 4 钢纤维增强水泥基复合材料位移差-冲击次数曲线

Fig. 4 Curves of displacement difference-impact time of steel fiber reinforced cement-based composites

击次数曲线。可知，同纤维掺量的不同试件在相近冲击次数都有位移差突变点，同时，不同纤维掺量的试件也都有位移差突变点。因此，位移差突变现象是试验中各种试件存在的普遍现象，本文采用位移差-冲击次数曲线中首次出现突变时的冲击次数定义为初裂冲击次数，具有可重复性。

2.2 钢纤维增强水泥基复合材料抗弯冲击性能

冲击能 $W(N\cdot m)^{[18]}$ 及冲击延性指标 $\beta^{[10]}$ 按下式计算：

$$W=mghN_2 \tag{1}$$

$$\beta=N_2-N_1 \tag{2}$$

式中： N_1 为平均初裂冲击次数（按 2.1 节方法确定）； N_2 为平均冲击破坏次数（按裂缝贯穿试件时的冲击次数确定）； m 为落球质量(kg)； g 为重力加速度，取 9.8 m/s^2 ； h 为落球高程(mm)。

表 1 为钢纤维增强水泥基复合材料抗弯冲击性能试验结果。可知，钢纤维能够明显提高水泥基复合材料的抗弯冲击性能，且掺量越多，其破坏次数、冲击能、延性指标越高。另外，由表 1 还可以看出，钢纤维对水泥基复合材料抗弯冲击性能的提高作用主要在初裂之后，这是由于基体初裂后，钢纤维与基体的粘结和锚固作用明显，抑制了裂缝的继续发展。

表 1 钢纤维增强水泥基复合材料抗弯冲击性能

Table 1 Flexural impact performance of steel fiber reinforced cement-based composite

Fiber content/vol%	N_1	N_2	$W/(N\cdot m)$	β
0	8	9	6.62	1
0.5	4	18	13.23	14
1.0	17	254	186.69	237
1.5	38	280	205.80	242

Notes: N_1 —Impact times of initial crack; N_2 —Impact times of destroy; W —Impact energy; β —Impact ductility index.

2.3 钢纤维增强水泥基复合材料冲击损伤演化过程

2.3.1 基于 DIC 的试件冲击破坏过程

图 5 展示了钢纤维混凝土试件由初始损伤到裂缝贯通全过程中其表面水平应变场的时实演化规律。冲击初期，如图 5(a)所示，试件表面水平应变场较均匀，应变值较小，局部出现应变较大的红色区域，这是由于材料内部缺陷处及试件薄弱处应力集中造成。随冲击次数增加，如图 5(b)所示，全场应变值增大，同时试件底部出现一处火焰状红色应变集中区域，但此时裂缝尚未形成。此阶段为裂缝选择阶段。当冲击次数 $N=18$ 时，如图 5(c)所示，试件底部应变集中区域变大，且呈向上扩展趋势，拉应变

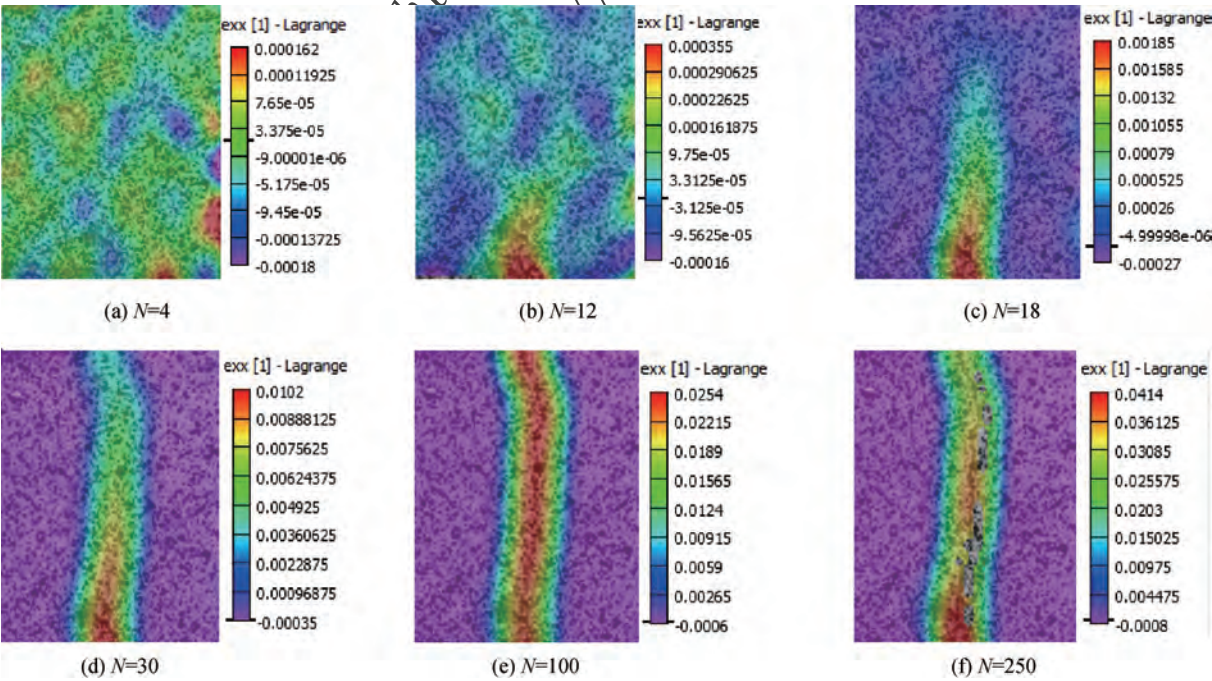


图 5 不同冲击次数下钢纤维增强水泥基复合材料水平应变 ϵ_{xx} 的分布云图(1.0vol% 掺量)

Fig. 5 Horizontal strain distribution under different impact times of steel fiber reinforced cement-based composites (1.0vol% fiber content)

数值增大。说明此时在水泥基体最薄弱处形成了宏观裂缝。随冲击次数增加, 如图 5(d) 所示, 应变集中区域继续向上发展。此时裂缝只是水泥基体的开裂, 横跨裂缝两侧的纤维仍能够通过界面传递应力, 说明此时试件底部尚未形成真裂缝, 此区域为假塑性区。因此该过程可称为假塑性区形成、发展阶段。

冲击次数继续增加, 如图 5(e) 所示, 红色应变集中区域贯穿试件, 此时裂缝底部钢纤维脱粘拔出, 纤维脱粘处应力得到释放, 应变下降, 形成真裂缝区。当冲击次数 $N=250$ 时, 局部红色应变集中区域消失, 如图 5(f) 所示, 这表明横跨裂缝的钢纤维不断脱粘, 直至试件破坏。此阶段可称为宏观裂缝扩展阶段。

2.3.2 水平应变场统计分析

通过对 DIC 获得的水平应变云图分析可知, 试件冲击过程的水平应变 ϵ_{xx} 能够较好的反映试件损伤破坏过程, 同时, 水平应变值较大的点一定程度上能表示试件损伤和裂缝形成过程。为进一步研究试件的损伤过程, 对全场水平应变进行统计分析。

由于 DIC 获得的水平应变数据量大, 本文在 DIC 整个计算区域内均匀选取 3000 个点, 分别对所有点、水平应变最大的前 300 个点 (即 10%) 和前 150 个点 (即 5%) 的水平应变统计求均值, 以 1.0vol% 钢纤维掺量的试件为例, 如图 6 所示。可知, 所有点的水平应变均值随冲击次数增加呈缓慢增长趋势, 而前 300 个点与前 150 个点的水平应变

均值变化趋势相似, 冲击次数 10 次之前应变均值缓慢增长, 约在 10~50 次之间, 水平应变增长速率明显增大, 50 次以后, 水平应变再次缓慢增大直至破坏。此过程可对应图中试件破坏的裂缝弥散、假塑性区形成发展、宏观裂缝扩展各个阶段, 能够较好反映试件的损伤破坏过程。而所有点的水平应变均值在整个冲击过程中始终呈缓慢增长, 没有明显的阶段特征, 不能反映试件的损伤破坏过程。较水平应变最大的前 300 个点应变均值变化, 前 150 个点的应变变化趋势更明显, 起伏更大, 能更好反映损伤的过程。因此本文将采用前 150 个点的水平应变来进一步分析试件的冲击损伤过程。

2.3.3 损伤程度因子

由 2.3.2 节统计分析可知, 前 150 个较大水平应变点的数值特征能够有效描述试件的损伤演化及破坏过程。以 1.0vol% 钢纤维掺量的混凝土试件为例, 采用损伤程度因子 D_f 来表征试件的冲击损伤破坏过程。统计前 150 个较大水平应变点的平均值与 3000 个点的水平应变平均值之差:

$$\bar{\epsilon} = \frac{1}{150} \sum_{i=1}^{150} (\epsilon_{xx})_i - \frac{1}{3000} \sum_{i=1}^{3000} (\epsilon_{xx})_i \quad (3)$$

式中, $\frac{1}{150} \sum_{i=1}^{150} (\epsilon_{xx})_i$ 为前 150 个较大水平应变的均值; $\frac{1}{3000} \sum_{i=1}^{3000} (\epsilon_{xx})_i$ 为所有点的水平应变均值。

定义损伤程度因子 D_f 为

$$D_f = \bar{\epsilon} / \bar{\epsilon}_{\max} \quad (4)$$

式中, $\bar{\epsilon}_{\max}$ 为 $\bar{\epsilon}$ 的最大值, 即试件破坏时的 $\bar{\epsilon}$ 。

图 7 为 1.0vol% 钢纤维掺量混凝土试件的损伤程度因子随冲击过程的变化曲线, 可知, 冲击损伤过程可分为三个阶段: I 缓慢阶段, 冲击次数 $N=0 \sim 10$ ($0 \sim 3.9\% N_2$), 对应的损伤程度因子较小, 其数值小于 0.1。由 2.3.1 节对表面水平应变云图分析可知该阶段对应受载过程裂缝选择阶段。此阶段, 试件将大部分冲击能转化为弹性能储存起来, 只有小部分冲击能转化为损伤能; II 加速阶段, $N=10 \sim 50$ ($3.9\% \sim 20\% N_2$) 损伤程度因子迅速增大到 0.6, 此阶段水泥基体迅速开裂, 由于钢纤维的掺入, 此时裂缝较小, 对应 2.3.1 节假塑性区形成、发展阶段; III 再缓慢阶段, $N=50 \sim 256$ ($20\% \sim 100\% N_2$), 损伤程度因子缓慢增长, 由于钢纤维本身强度高, 且与水泥基体的锚固粘结作用强, 因此试件的继续损伤需要吸收更大能量来克服纤维与水

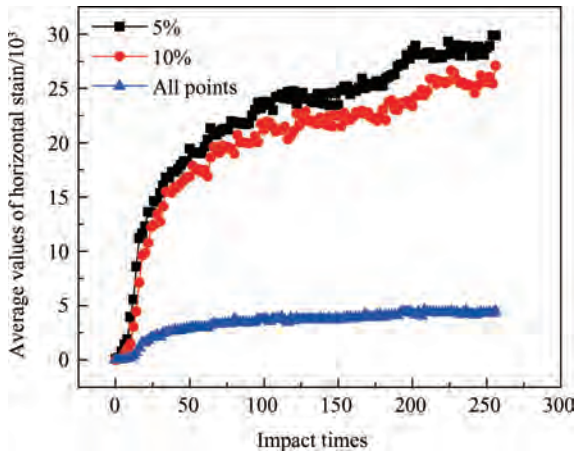


图 6 1.0vol% 钢纤维掺量水泥基复合材料全场水平应变均值与前 10%、5% 点水平应变均值随冲击循环次数的变化曲线

Fig. 6 Average values of horizontal strain of different percentage points versus load of steel fiber reinforced

cement-based composites with 1.0vol% steel fiber content

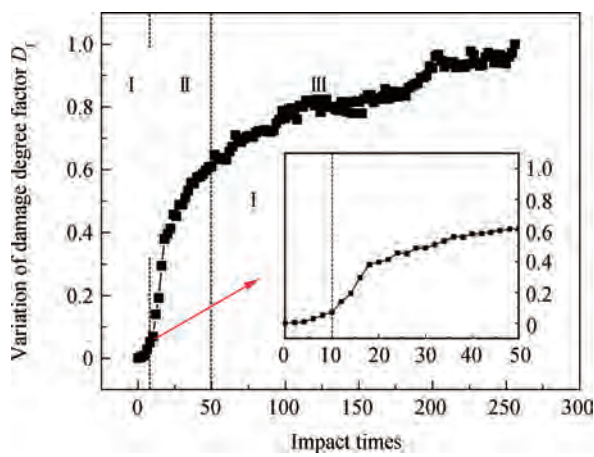


图7 钢纤维增强水泥基复合材料损伤程度因子(D_f)随冲击次数的变化曲线(1.0vol%掺量试件)

Fig.7 Variation of damage degree factor (D_f) with impact times of steel fiber reinforced cement-based composite (1.0vol% fiber content)

泥基界面的粘结力,所以Ⅲ阶段损伤速度再次放慢,对应2.3.1节宏观裂缝扩展阶段。

2.3.4 钢纤维掺量对损伤程度因子的影响

图8为不同钢纤维掺量下试件损伤程度因子随冲击次数变化曲线。由图8(a)可知,未掺纤维试件 D_f 曲线近似直线上升,冲击10次左右其数值迅速达到1,冲击寿命短暂。当纤维掺量为0.5vol%时, D_f 曲线与未掺纤维时类似,虽在 $D_f=0.8$ 处有缓慢增长趋势,但随后便迅速增至1。这是由于纤维掺量过少,其抑制损伤的作用不明显。同时,由图8(a)内插图可以发现,冲击初期, $D_{f,0.5\%}>D_{f,0\%}$,这是由于纤维掺量过少,抑制损伤作用不明显,反而由于纤维的掺入,增加了试块内部的薄弱界面层,使纤维对试件的不利作用明显。这与2.2节得

到的 $N_{1,0.5\%}<N_{1,0\%}$ 结论相符。当纤维掺量为1.0vol%时, D_f 曲线与未掺纤维时明显不同,起初虽发展迅速,但 $D_f>0.6$ 后,便缓慢增长,其冲击寿命得到显著提高。这是由于钢纤维的掺入明显提高了水泥基材料的韧性。当纤维掺量为1.5vol%时, D_f 曲线与掺量为1.0vol%时类似。 $N<100$ 时,冲击次数一定, $D_{f,1.5\%}<D_{f,1.0\%}$,但当 $N>100$ 次后,两条 D_f 曲线基本重合。这表明:纤维掺量超过某一定值后,随冲击次数的增加,钢纤维抑制水泥基材料损伤的作用提高不再明显。通过以上分析可知: D_f 曲线能够较好反映不同纤维掺量下水泥基材料的冲击损伤过程。

图8(b)为冲击次数归一化处理后各纤维掺量 D_f 曲线。可知,除未掺纤维试件外,其余各钢纤维掺量的试件冲击损伤三阶段依然存在,但因钢纤维对水泥基的阻裂效应不同,使冲击损伤三阶段的特征产生明显变化,随着纤维掺量的增加,损伤第Ⅲ阶段占整个冲击过程的比例增加,即试件破坏过程更加缓慢。而未掺纤维试件不具备损伤第Ⅲ阶段,表现出一裂即坏的脆性特征。由此可以看出,冲击损伤第Ⅲ阶段所占比例的大小反映了钢纤维对水泥基材料的增强增韧效果的不同。即钢纤维的增强增韧作用主要体现在冲击过程第Ⅲ阶段,在一定的纤维掺量内,冲击损伤第Ⅲ阶段占的比例越高,其钢纤维增韧效果越明显。

3 结 论

(1) 钢纤维能够提高水泥基复合材料的弯曲冲击性能。当钢纤维掺量为1.0vol%时,其增强增韧效果最佳。钢纤维的掺入对水泥基材料破坏冲击次

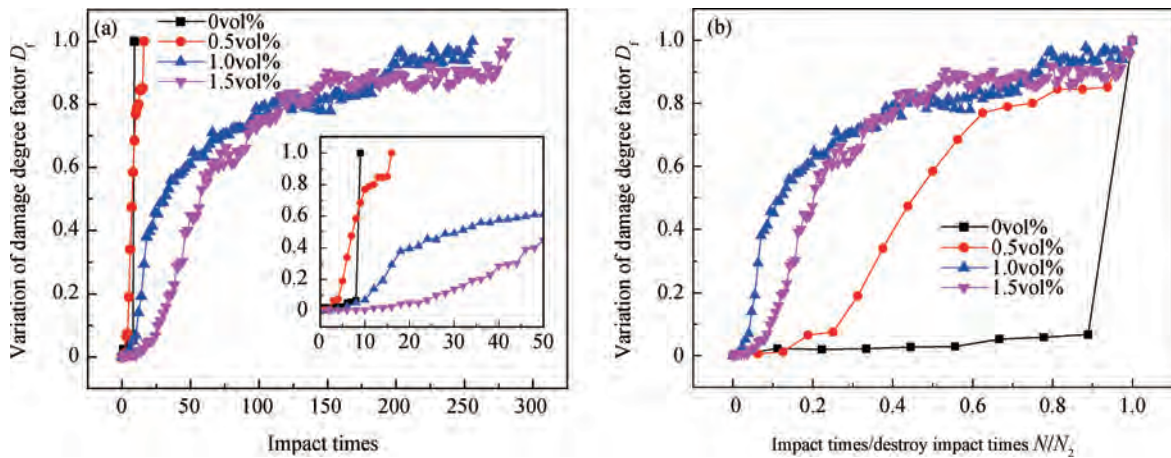


图8 钢纤维增强水泥基复合材料损伤程度因子(D_f)随冲击次数变化曲线

Fig.8 Variation of damage degree factor(D_f) with impact times of steel fiber reinforced cement-based composites

数的提高较初裂次数更明显。

(2) 由数字图像相关(DIC)技术得到的试件水平应变云图可知,钢纤维增强水泥基复合材料弯曲冲击破坏过程可分为三个阶段:裂缝选择阶段、假塑性区形成发展阶段、宏观裂缝扩展阶段。

(3) 损伤程度因子 D_f 曲线能够较好地反映冲击荷载作用下试件弯曲冲击破坏各阶段。冲击荷载作用下,试件弯曲冲击损伤过程经历缓慢、加速、再缓慢三个阶段。

(4) D_f 曲线能够表征不同钢纤维掺量对试件损伤的抑制程度,纤维掺量越多, D_f 曲线发展越缓慢,冲击损伤三阶段的再缓慢阶段所占比例越大,即钢纤维增韧作用主要表现在三阶段损伤过程的再缓慢阶段。

参考文献:

- [1] 沈荣熹,王璋水,崔玉忠.纤维增强水泥基与纤维增强混凝土[M].北京:化工工业出版社,2006.
SHEN R X, WANG Z S, CUI Y Z. Fiber reinforced cement-based composite and fiber reinforced concrete[M]. Beijing: Chemical Industry Press, 2006 (in Chinese).
- [2] 汤奇予,高丹盈,朱海堂.钢纤维对高强混凝土弯曲性能影响的试验研究[J].建筑材料学报,2010,13(1):85-89.
TANG J Y, GAO D Y, ZHU H T. Influence of steel fiber on flexural property of high strength concrete[J]. Journal of Building Materials, 2010, 13(1): 85-89 (in Chinese).
- [3] 王海涛,王立成.钢纤维高强轻骨料混凝土弯曲韧性与抗冲击性能[J].建筑材料学报,2013,16(6):1082-1086.
WANG H T, WANG L C. Flexural toughness and impact resistance of steel fiber reinforced high-strength lightweight aggregate concrete[J]. Journal of Building Materials, 2013, 16(6): 1082-1086 (in Chinese).
- [4] 赵国藩,彭少民,黄承逵.钢纤维混凝土结构[M].北京:中国建筑工业出版社,1999.
ZHAO G F, PENG S M, HUANG C K. Reinforced concrete structure[M]. Beijing: China Architecture & Building Press, 1999 (in Chinese).
- [5] MOHAMMADI Y, CARKON-AZAD R, SINGH S K. Impact resistance of steel fibrous concrete containing fibers of mixed aspect ratio[J]. Construction and Building Materials, 2009, 23(1): 183-189.
- [6] 白敏,牛荻涛,姜磊.钢纤维改善混凝土力学性能和微观结构的研究[J].硅酸盐通报,2013,32(10):2085-2089.
BAI M, NIU D T, JIANG L. Research on improving the mechanical properties and microstructure of concrete with steel fiber[J]. Bulletin of the Chinese Ceramic, 2013, 32(10): 2085-2089 (in Chinese).
- [7] 刘聚磊.纤维对混凝土韧性与抗弯冲击性能的影响[D].大连:大连理工大学,2012.
LIU J L. Effect of fibers on the toughness and flexural impact resistance and concrete[D]. Dalian: Dalian University of Technology, 2012 (in Chinese).

- [8] 王海涛,王立成.钢纤维改善轻骨料混凝土力学性能的试验研究[J].建筑材料学报,2007,10(2):188-194.
WANG H T, WANG L C. Experimental study on mechanical properties of steel fiber reinforced lightweight aggregate concrete[J]. Journal of Building Materials, 2007, 10(2): 188-194 (in Chinese).
- [9] 于泳,朱涵,朱学超.玄武岩纤维混凝土抗冲击性能研究[J].建筑结构学报,2015,36(S2):354-358.
YU Y, ZHU H, ZHU X C. Study on impact resistance of basalt fiber reinforced concrete[J]. Journal of Building Structures, 2015, 36(S2): 354-358 (in Chinese).
- [10] 王伯昕,黄承逵.大直径合成纤维增强混凝土抗冲击性能的研究[J].建筑材料学报,2006,9(5):608-612.
WANG B X, HUANG C K. Experimental study on impact resistance of large diameter synthetic fiber reinforced concrete[J]. Journal of Building Materials, 2006, 9(5): 608-612 (in Chinese).
- [11] 邓宗才,李建辉,孙宏俊,等.纤维混凝土的抗弯冲击性能[J].公路交通科技,2005,22(6):24-26.
DENG Z C, LI J H, SUN H J, et al. Flexural impact resistance of fiber reinforced concrete[J]. Journal of Highway Communication Technology, 2005, 22(6): 24-26 (in Chinese).
- [12] 李丹,陶俊林,王宁,等.玄武岩纤维混凝土抗弯冲击的声发射特性研究[J].武汉理工大学学报,2013,35(4):84-89.
LI D, TAO J L, WANG N, et al. Research on acoustic emission characteristics for basalt fiber reinforced concrete during flexural impact tests[J]. Journal of Wu Han University of Technology, 2013, 35(4): 84-89 (in Chinese).
- [13] 李冬,于一宁.钢筋与结构型合成纤维对混凝土抗冲击性能混杂效应的分析[J].振动与冲击,2017,36(2):123-128.
LI D, DING Y N. Hybrid effect of steel rebar and polypropylene fiber on the impact resistance of concrete[J]. Journal of Vibration and Shock, 2017, 36(2): 123-128 (in Chinese).
- [14] ZHANG H, HUANG G Y, SONG H P, et al. Experimental characterization of strain localization in rock[J]. Geophysical Journal International, 2013, 194(3): 1554-1558.
- [15] 马少鹏,周辉.岩石破坏过程中试件表面应变场演化特性研究[J].岩石力学与工程学报,2008,8(27):1667-1673.
MA S P, ZHOU H. Surface strain field evolution of rock specimen during failure process[J]. Chinese Journal of Rock Mechanics and Engineering, 2008, 8(27): 1667-1673 (in Chinese).
- [16] 宋海鹏.数字图像相关方法及其在材料损伤破坏实验中的应用[D].天津:天津大学,2013.
SONG H P. Digital image correlation method and experimental investigation on damage and failure of material[D]. Tianjin: Tianjin University, 2013 (in Chinese).
- [17] NAAMAN A, FISCHER G, KRSTULOVIC N. Measurement of properties of fiber reinforced concrete: ACI 544.2R—1989[S]. Farmington Hills: American Concrete Institute, 1989.
- [18] 中国工程建设标准化协会.纤维混凝土试验方法标准:CECS 13—2009[S].北京:中国计划出版社,2010.
China Association for Engineering Construction Standardization. Standard test methods for fiber reinforced concrete: CECS 13—2009[S]. Beijing: China Planning Press, 2010 (in Chinese).

B 或 N 掺杂端部封闭碳纳米管吸附 Pt 的第一性原理计算

刘扬¹, 安立宝^{*1}, 龚亮¹, 刘涛², 代利峰¹

(1. 华北理工大学 机械工程学院, 唐山 063210; 2. 华北理工大学 理学院, 唐山 063210)

摘 要: 由于碳纳米管(CNTs)载 Pt 催化剂中, CNTs 与 Pt 纳米颗粒间的交互作用弱, 导致两者间导电性较差, 并且容易引起 Pt 脱落或团聚。本文采用第一性原理对 Pt 原子在 CNTs 封闭端部的吸附行为进行了研究, 发现 B 掺杂可以使(5, 5)型和(9, 0)型 CNTs 与 Pt 间的平均吸附能分别提高 12.7% 和 19.6%, N 掺杂可以使(5, 5)型和(9, 0)型 CNTs 与 Pt 间的平均吸附能分别提高 22.4% 和 18.4%, 并且 CNTs 与 Pt 间的电荷转移量较管壁吸附也得到了明显提升, 同时 B 或 N 掺杂使 CNTs-Pt 体系的稳定性最高可分别提升 133.8% 和 237.3%, 说明在 CNTs 端部掺杂 B 或 N 可提高 CNTs 载 Pt 催化剂的性能。

关键词: 第一性原理; 端部封闭碳纳米管; B 或 N 掺杂; 碳纳米管载 Pt 催化剂

中图分类号: TB333 **文献标志码:** A **文章编号:** 1000-3851(2018)05-1332-07

Adsorption of Pt atom on capped carbon nanotubes doped with B or N:
The first principles studyLIU Yang¹, AN Libao^{*1}, GONG Liang¹, LIU Tao², DAI Lifeng¹

(1. College of Mechanical Engineering, North China University of Science and Technology, Tangshan 063210, China;

2. College of Sciences, North China University of Science and Technology, Tangshan 063210, China)

Abstract: Because of the poor interaction between carbon nanotubes(CNTs) and Pt nanoparticles in CNTs-supported Pt catalyst, the electrical conductivity between them is poor and the Pt nanoparticles may fall off or agglomerate. In this paper, the adsorption of Pt atom at different sites of the CNTs cap was investigated using the first principles theory. It is found that the average adsorption energy between (5,5) CNTs-Pt and (9,0) CNTs-Pt at different sites can be increased respectively by 12.7% and 19.6% by doping B, and 22.4% and 18.4% by doping N. The charge transfer between CNTs and Pt can also be significantly elevated compared with Pt adsorption at the tube side. In addition, the stability of the CNTs-Pt system can be increased by up to 133.8% (B-doping) and 237.3% (N-doping). The research indicates that doping B or N at the CNTs end can both improve the efficiency of CNTs-supported Pt catalyst.

Keywords: the first principles; capped carbon nanotubes; B or N doping; carbon nanotubes-supported Pt catalyst

燃料电池通过小分子的氧化反应将化学能转化为电能, 相对于其他传统电池, 这种方式具有能量转化率高、环境污染小、启动速度快^[1]等优点。

燃料电池的性能很大程度上取决于催化剂的性能, 选择性能优异的催化剂可以极大地提高燃料电池

池中氧化反应的效率。目前广泛采用的 Pt 类催化剂除了存在 Pt 资源匮乏、成本高等问题外, 还存在活性易衰退、抗毒能力差、载体材料不稳定^[2]等问题, 极大地阻碍了燃料电池的商业化进程。

催化剂载体及其表面特征是形成高催化活性催

收稿日期: 2017-04-26; 录用日期: 2017-06-23; 网络出版时间: 2017-07-02 15:47

网络出版地址: <https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20170702.003>

基金项目: 国家自然科学基金(51472074; 51172062); 河北省引进海外高层次人才“百人计划”(E2012100005); 华北理工大学研究生创新项目(2017S26)

通讯作者: 安立宝, 教授, 硕士生导师, 研究方向为微纳制造技术、先进纳米材料制备、特性及应用 E-mail: lan@ncst.edu.cn

引用格式: 刘扬, 安立宝, 龚亮, 等. B 或 N 掺杂端部封闭碳纳米管吸附 Pt 的第一性原理计算[J]. 复合材料学报, 2018, 35(5): 1332-1338.

LIU Yang, AN Libao, GONG Liang, et al. Adsorption of Pt atom on capped carbon nanotubes doped with B or N: The first principles study[J]. Acta Materiae Compositae Sinica, 2018, 35(5): 1332-1338 (in Chinese).

化剂的关键因素之一。理想的低温燃料电池催化剂载体应具备良好的电子传导能力、较大的比表面积、合理的孔结构及优异的抗腐蚀能力等特性。碳纳米管(CNTs)作为一种新兴的碳纳米功能材料,自问世以来便因其独特的一维纳米结构、良好的化学稳定性、较大的比表面积和优异的电学特性^[3]等受到广泛关注。研究人员发现与炭黑作为催化剂载体相比,少量的 Pt 负载于 CNTs 展现出更优异的催化性能^[4]。但是实验表明,无论是以炭黑还是以 CNTs 作为载体, C 载 Pt 催化剂的化学和力学稳定性都不理想。因此,如何改进 CNTs 载 Pt 催化剂的化学和力学稳定性成为当前研究重点。

已有研究表明,对 CNTs 表面进行掺杂能够提高 CNTs 载 Pt 的催化活性和稳定性。Sheng 等^[5]发现直接使用 B 掺杂 CNTs 作为催化剂时,在可见光作用下展现出良好的光催化活性。Ning 等^[6]对 CNTs 进行 N 掺杂,并在 N 掺杂 CNTs 表面负载 Pt 纳米颗粒作为 CO 电氧化催化剂,发现 Pt 负载于 N 掺杂 CNTs 表面时, Pt 纳米颗粒分散更均匀和稳定,并且其催化活性提高了两倍以上。在研究 CNTs 与金属间电子输运规律时,由于实验条件的限制,一些微观的物理化学信息很难收集,人们通常会采用基于密度泛函理论的第一性原理进行理论计算。Chi 等^[7]研究了 Pt 原子在端部开放的 CNTs 表面的吸附特性,发现 CNTs 与 Pt 的吸附性能最好的位置是在 CNTs 外壁两个相邻 C 原子的中心。Li 等^[8]比较了在(5,5)型端部开放的 CNTs 上掺杂 B 或 N 对于 Pt 催化剂吸附性能的影响,发现掺杂 B 或 N 均能够改善 Pt 在 CNTs 表面的吸附。Ganji 等^[9]计算了 Al 掺杂对端部开放的 CNTs 吸附单个 Pt 原子性能的影响,发现 Pt 的最佳吸附位置在与 Al 原子距离最近的 C 原子上方,其吸附性能相较于本征 CNTs 提高了近 38%。但目前大部分的研究均集中在端部开放的 CNTs 上,缺少 CNTs 端部位置对 Pt 吸附性能影响的分析。Shao 等^[10]通过计算发现,由于 CNTs 端部独特的五元环和六元环交错结构, CNTs 端部对原子的吸附作用和电荷转移量大于 CNTs 管壁,更有利于 Pt 催化性能的提升。基于此,本文采用第一性原理模拟 B 或 N 掺杂端部封闭的(5,5)型和(9,0)型 CNTs 对 Pt 的吸附过程,通过计算吸附能、电荷转移量、电荷密度和体系稳定性等,探究 B 或 N 掺杂对改善 CNTs 载 Pt 催化剂性能的影响。

1 计算模型与方法

1.1 计算模型

选取 C60 的半球分别作为(5,5)型和(9,0)型 CNTs 的端帽,另一端通过加 H 来消除悬挂键对 CNTs 电子结构的影响^[11]。根据计算资源和精度要求,(5,5)型本征 CNTs 和(9,0)型本征 CNTs 分别设有 80 和 84 个原子。选取不同的掺杂位置对 B 或 N 进行掺杂^[10],并在掺杂原子的上方吸附 Pt,如图 1 所示。

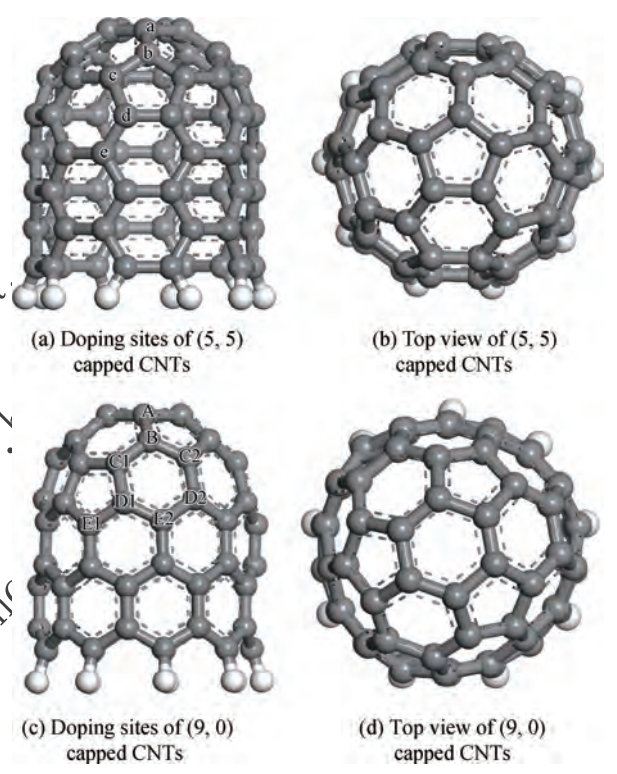


图 1 闭口碳纳米管(CNTs)计算模型
Fig. 1 Computational models of capped carbon nanotubes(CNTs)

1.2 计算方法

本文采用基于第一性原理的 Dmol3 模块进行计算,通过求解 Kohn-Sham 方程^[12]来求解电子密度函数 $\rho(r)$,并利用电子密度函数来描述体系的基态物理性质。Kohn-Sham 方程式为

$$\left\{ -\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2 + \left[V_{\text{ext}}(r) + \int \frac{\rho(r')}{|r-r'|}dr' + \frac{\delta E_{\text{xc}}[\rho]}{\delta \rho} \right] \right\} \cdot \Psi_i(r) = \epsilon \Psi_i(r) \quad (1)$$

式中: $\hbar = \frac{h}{2\pi}$ (h 是普朗克常数); ∇ 为电场梯度; m 是电子质量; r 为电子的坐标值; $E_{\text{xc}}[\rho]$ 为交换关联泛函; $V_{\text{ext}}(r)$ 为第 i 个原子的总势; $\Psi_i(r)$ 为第 i 个原子的波函数; ϵ 为电子的基态能量, $i = 1, 2, \dots$,

N 为电子序号。

在广义梯度近似 (Generalized Gradient Approximation, GGA)^[12] 的条件下, 交换关联能 $E_{xc}[\rho]$ 既是电子密度 $\rho(r)$ 的泛函, 又是电子密度梯度 $|\nabla\rho|$ 的泛函。相比于局部密度近似 (Local Density Approximation, LDA)^[12], 采用 GGA 计算结果更为准确。因此, 本文采用广义梯度泛函进行计算, 其数学表达式为

$$E_{xc}[\rho] = \rho(r)\epsilon_{xc}[\rho(r), |\nabla\rho(r)|]d^3r$$

(2)

式中, ϵ_{xc} 为交换关联函数。

选择 Perdew-Burke-Ernzerh 交换关联泛函^[13], 其中价电子波函数采用双值基极化函数(DNP)展开基组。优化参数设置如下: 模型能量差收敛标准为 1.0×10^{-4} Ha (1 Ha=27.212 eV), 模型最大收敛标准为 0.02 Ha/nm, 原子间最大位移收敛标准为 0.0005 nm。达到以上收敛标准即判定为完成几何优化。

为研究掺杂对 CNTs 吸附 Pt 原子吸附能的影响, 吸附能 E 的计算公式如下^[14]:

$$E = E_{\text{CNT}} + E_{\text{P}} - E_{\text{CNT-P}}$$

(3)

式中: E_{CNT} 为吸附前 CNTs 的总能量; E_{P} 为单个吸附原子 Pt 的能量; $E_{\text{CNT-P}}$ 是 CNTs 吸附 Pt 原子后的体系总能量。

2 结果与讨论

2.1 掺杂对 CNTs 几何结构及吸附能的影响

在 CNTs 吸附 Pt 原子前首先对本征 CNTs 和

掺杂 CNTs 进行了几何优化, 最后收敛模型中不同位置 C—C、C—B、C—N 键长范围如表 1 所示, 与文献相近^[15-17], 说明优化结果可靠。由键长范围可知, 尽管掺杂 B/N 使 CNTs 键长发生了一些微小变化, 但并没有影响 CNTs 端帽五元环和六元环交错的结构。在研究掺杂原子对 Pt 原子吸附的影响时, C—Pt、B—Pt 和 N—Pt 的初始距离设定为单键共价键键长, 分别为 0.213 nm、0.192 nm 和 0.195 nm^[18]。

表 2 和表 3 分别列出了 Pt 原子与 (5, 5)型和 (9, 0)型 CNTs 间的吸附能。由表 2 可以看出, (5, 5)型本征 CNTs 与 Pt 间的吸附能平均值为 2.77 eV, 与 Li 等^[8]的结果近似, 并且在端帽上的吸附位置越接近于 CNTs 管壁, 吸附能越低, 和 Shao 等^[10]的计算结果一致。掺杂 B 使 (5, 5)型 CNTs 与 Pt 间吸附能平均增加了 12.7%, 掺杂 N 使 (5, 5)型 CNTs 与 Pt 间吸附能平均增加了 22.4%。由表 3 可以看出, (9, 0)型本征 CNTs 与 Pt 间的吸附能同样随着吸附位置接近于管壁而逐渐降低, 并且相较于本征 (9, 0)型 CNTs 与 Pt 原子间的平均吸附能 2.74 eV, 掺杂 B 和 N 分别使 CNTs 与 Pt 原子间的平均吸附能增加了 19.6%和 18.4%。同时, 计算数据显示, 五环中的 C 原子对 Pt 原子的吸附能高于六元环, 其原因可能是在 CNTs 中, 六元环结构更加稳定, 不易与其他原子发生交互作用^[19]。此外, 在 N 掺杂 CNTs 端部吸附 Pt 原子时, 除了在 a 和 A 两个位置(见图 1), Pt

表 1 选定 C 和掺杂 B/N 原子与相邻三个 C 原子的键长范围

Table 1 Distance between C(B/N) and its nearest three carbon atoms

Bond length/nm	C—C	C—B	C—N
(5, 5)CNTs	0.1427—0.1468	0.1495—0.1552	0.1392—0.1441
(9, 0)CNTs	0.1434—0.1465	0.1483—0.1557	0.1385—0.1489

表 2 Pt 与 (5, 5)型 CNTs 在不同吸附位置的吸附能

Table 2 Adsorption energy between Pt and (5, 5) CNTs at different sites

Adsorption energy/eV	a	b	c	d	e
Intrinsic CNTs	2.82	2.81	2.80	2.73	2.70
Doping B	3.05	3.02	3.33	3.02	3.19
Doping N	3.44	3.45	3.39	3.37	3.30

表 3 Pt 与 (9, 0)型 CNTs 在不同吸附位置的吸附能

Table 3 Adsorption energy between Pt and (9, 0) CNTs at different sites

Adsorption energy/eV	A	B	C1	C2	D1	D2	E1	E2
Intrinsic CNTs	2.81	2.73	2.75	2.78	2.80	2.67	2.71	2.64
Doping B	3.24	3.59	3.36	3.50	3.23	3.08	3.04	3.18
Doping N	2.74	3.44	3.32	3.36	3.34	3.31	3.27	3.17

最终吸附在 N 原子正上方以外, Pt 最终的吸附位置往往是与 N 相邻的 C 原子上方, 这一情况可能与 Pt 和 CNTs 间的电子转移有关。

2.2 CNTs 载 Pt 催化剂的电荷转移量及电荷密度分析

表 4 和表 5 分别为 Pt 与 (5, 5) 型和 (9, 0) 型 CNTs 在不同吸附位置的电荷转移量。可以看出, 除去 (5, 5) 型 CNTs a 处和 (9, 0) 型 CNTs A 处 N 掺杂吸附 Pt 外, 总体来说, 吸附位置越接近于 CNTs 管壁, B 掺杂 CNTs 与 Pt 间电荷转移量越高, 而 N 掺杂 CNTs 与 Pt 间电荷转移量越低, 其原因可能在于两者不同的掺杂方式。在 CNTs 端部掺杂 B 时, B 原子本身电子会向周围 C 原子转移, 形成空穴, 促进了 Pt 原子上的电子向 B 原子转移^[20]。在 CNTs 端部掺杂 N 时, N 原子会使周围 C 原子中的电子向 N 原子转移, 使周围 C 原子形成空穴^[20], 进而使 Pt 中电子向 C 原子转移, 同时, Pt 原子也逐渐向 C 原子靠近。

比较 D1、D2、E1、E2 这四个位置可以看出, 对于掺杂 B 而言, 在六元环位置掺杂电荷转移量明显高于在五元环中进行掺杂, 而掺杂 N 则刚好相反。综合表 4 和表 5 可以看出, N 掺杂对于促进 Pt 与 CNTs 端帽间的电荷转移作用优于 B 掺杂。以上情况的原因可能是 CNTs 端部五元环的存在进一步促进了临近 C 原子中电子向 N 原子转移^[20], 进而促进了 Pt 与掺杂 N 的 CNTs 端部的电荷转移。在 (5, 5) 型 CNTs 中, B 或 N 的平均带电荷量分别为 0.285 e 和 -0.506 e, 均高于在 (5, 5) 型 CNTs 管壁上进行 B 掺杂的 0.13 e 和 N 掺杂的 -0.12 e^[8], 说明相较于在 CNTs 管壁上进行 B 或 N 掺杂, 在端帽处掺杂 B 或 N 可以更好地促进 Pt 与 CNTs 间的电荷转移。

研究表明, CNTs 载 Pt 催化剂的催化活性直接取决于 CNTs 与 Pt 间的电荷转移量, 两者间的电荷转移量越高, 催化剂催化活性越强^[6]。实验数据显示, 相比于本征石墨烯而言, 采用退火处理的方式对碳纳米材料表面构造缺陷形成空位掺杂会使碳纳米材料与 Pt 纳米颗粒间的电荷转移量提高 31.1% 左右, 其相应的催化速率也有明显的提高^[21]; 而使用 N 对石墨烯表面进行掺杂可以发现, 浓度为 5.64% 的 N 掺杂石墨烯与 Pt 间的电荷转移量提高了 20%~45%, 相对应的催化速率提高了 3 倍左右^[22]。如果能够降低石墨烯中含氧官能团的数量, 其催化速率能够进一步提高^[22]。因此, 在 CNTs 端部进行 B 或 N 掺杂能够很好地促进两者间的电荷转移, 进而改善 CNTs 载 Pt 催化剂的固有活性。

由于 Pt 催化剂与 CNTs 间的电荷转移量将直接决定 Pt 催化剂的性能。因此, 本研究在后续部分将重点针对 (5, 5) 型和 (9, 0) 型 CNTs 吸附 Pt 时各种掺杂类型中电荷转移量最大的吸附位置, 即 (5, 5) 型 CNTs 中本征 CNTs 的 b 处、B 掺杂 CNTs 的 e 处、N 掺杂 CNTs 的 b 处和 (9, 0) 型 CNTs 中本征 CNTs 的 C1 处、B 掺杂 CNTs 的 E2 处、N 掺杂 CNTs 的 B 处, 进行后续分析与讨论。

为进一步说明掺杂 B 或 N 对封闭 CNTs 吸附 Pt 的影响, 计算得到了 (5, 5) 型 CNTs 中本征 CNTs 的 b 处、B 掺杂 CNTs 的 e 处、N 掺杂 CNTs 的 b 处和 (9, 0) 型 CNTs 中本征 CNTs 的 C1 处、B 掺杂 CNTs 的 E2 处、N 掺杂 CNTs 的 B 处吸附 Pt 原子的差分电荷密度, 如图 2 所示。可以看出, 图中颜色由蓝到红表示电荷密度逐渐提高, 电荷密度有效重叠达到 $1.000 \times 10^2 \text{ e/nm}^3$ 以上表示形成了

表 4 Pt 与 (5, 5) 型 CNTs 在不同吸附位置的电荷转移量

Table 4 Electrical charge transfer between Pt and (5, 5) CNTs at different sites

Charge transfer/e	a	b	c	d	e
Intrinsic CNTs	0.185	0.188	0.183	0.169	0.156
Doping B	0.203	0.207	0.221	0.212	0.257
Doping N	0.336	0.351	0.337	0.331	0.315

表 5 Pt 与 (9, 0) 型 CNTs 在不同吸附位置的电荷转移量

Table 5 Electrical charge transfer between Pt and (9, 0) CNTs at different sites

Charge transfer/e	A	B	C1	C2	D1	D2	E1	E2
Intrinsic CNTs	0.192	0.191	0.194	0.188	0.183	0.169	0.174	0.153
Doping B	0.203	0.205	0.221	0.214	0.206	0.235	0.218	0.251
Doping N	0.296	0.357	0.332	0.340	0.332	0.289	0.310	0.290

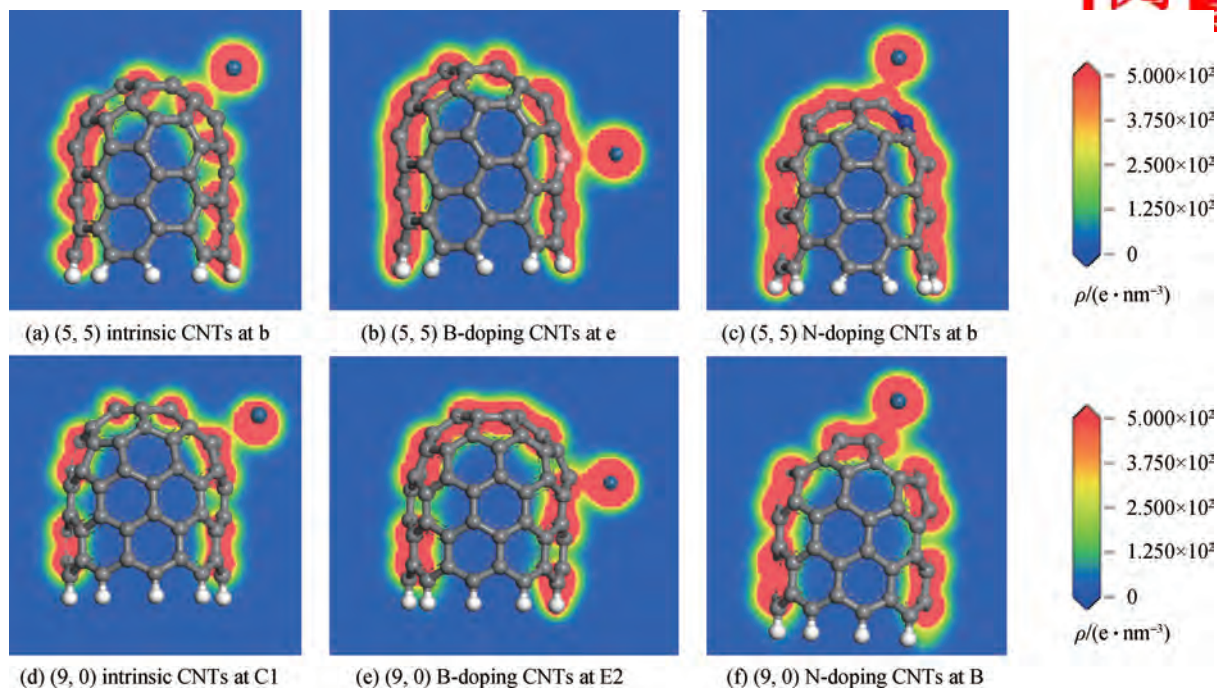


图2 掺杂CNTs的电荷密度

Fig. 2 Charge density contour of doped CNTs

化学吸附^[23]。由图2(a)和图2(d)可知,本征CNTs与Pt间的电荷密度在 $1.000 \times 10^2 \text{ e/nm}^3$ 附近形成了较弱的化学吸附;图2(b)和图2(e)显示,B掺杂CNTs与Pt间的电荷密度平均值分别为 $1.523 \times 10^2 \text{ e/nm}^3$ 和 $1.839 \times 10^2 \text{ e/nm}^3$,电荷密度发生了有效重叠,形成了化学吸附;图2(c)和图2(f)显示N掺杂CNTs与Pt间电荷密度平均值分别为 $2.936 \times 10^2 \text{ e/nm}^3$ 和 $2.960 \times 10^2 \text{ e/nm}^3$,说明形成了较强的化学吸附。

2.3 CNTs载Pt催化剂的布居数及前线轨道

研究表明,CNTs载Pt催化剂的催化稳定性很大程度上取决于Pt在载体上的稳定性^[24]。因此,提高Pt纳米颗粒与载体间的化学稳定性对于制备性能优异的Pt催化剂至关重要^[7]。Mulliken布居数^[23]的大小反应了原子间共价键的强弱,布居数越大,原子间共价键越强。表6列出了(5,5)型本征CNTs的b处、B掺杂CNTs的e处、N掺杂CNTs的b处和(9,0)型本征CNTs的C1处、B掺杂CNTs的E2处、N掺杂CNTs的B处吸附Pt原子时原子间的布居数。可以看出,B/N掺杂的(5,5)型和(9,0)型CNTs与本征CNTs相比,Pt原子与其距离最近的原子间的布居数均有不同程度的提高,且均大于0.1,说明B或N掺杂使Pt与CNTs

间形成了更加稳定的化学吸附^[19]。此外,对比数据可知,B掺杂的效果好于本征CNTs,但不如N掺杂与上述电荷密度分析一致。

前线轨道理论^[25]将分子周围分布的电子云根据能量细分为不同能级的分子轨道,并且认为前线轨道,即最高分子占据轨道HOMO和最低分子未占据轨道LUMO是决定一个体系化学反应的关键,其他能量的分子轨道对于化学反应的影响可以忽略不计。HOMO和LUMO可以揭示分子体系的稳定性,其中最高占据分子轨道能量用 Q_{HOMO} 表示,最低未占据分子轨道能量用 Q_{LUMO} 表示, ΔQ ($\Delta Q = Q_{\text{LUMO}} - Q_{\text{HOMO}}$)是描述分子体系稳定性的重要参数, ΔQ 越高,分子体系越稳定。表7列出了上述六个体系的 Q_{HOMO} 、 Q_{LUMO} 和 ΔQ 值,与Wen等^[17]计算结果相近。研究发现,在(5,5)型CNTs的e处掺杂B和b处掺杂N吸附Pt均能使体系的稳定性提高,相比于(5,5)型本征CNTs的b处吸附Pt,掺杂B/N分别使体系的稳定性提高了23.1%和69.7%;相较于(9,0)型本征CNTs的C1处吸附Pt,掺杂B/N分别使体系的稳定性提高了133.8%和237.3%。对照表2、表3和表7可以看出, ΔQ 越大吸附能越大,与文献中一致^[19]。

实验数据显示,对碳材料表面进行N掺杂,可

表 6 Pt 与 CNTs 在不同吸附位置下的布居数
Table 6 Population analysis between Pt and CNTs at different sites

	(5, 5) pure site b	(5, 5) doping B site e	(5, 5) doping N site b	(9, 0) pure site C1	(9, 0) doping B site E2	(9, 0) doping N site B
Bond	C—Pt	B—Pt	C—Pt	C—Pt	B—Pt	C—Pt
Population	0.140	0.167	0.208	0.132	0.185	0.28

表 7 Pt 与 CNTs 在不同吸附位置下的 Q_{HOMO} 、 Q_{LUMO} 、 ΔQ 值
Table 7 Values of Q_{HOMO} , Q_{LUMO} , ΔQ between Pt and CNTs at different sites

System	$Q_{\text{HOMO}}/\text{eV}$	$Q_{\text{LUMO}}/\text{eV}$	$\Delta Q/\text{eV}$
(5, 5) intrinsic CNTs site b	-4.501	-4.267	0.234
(5, 5) doping B CNTs site e	-4.291	-3.519	0.288
(5, 5) doping N CNTs site b	-4.408	-4.011	0.397
(9, 0) intrinsic CNTs site C1	-4.414	-4.272	0.142
(9, 0) doping B CNTs site E2	-4.550	-4.218	0.332
(9, 0) doping N CNTs site B	-4.667	-4.188	0.479

以使碳材料表面形成嘧啶型 N, 有效地改善 Pt 纳米颗粒在碳材料表面的分布情况, 增强 Pt 与碳材料表面的结合强度^[22]。研究表明, N 掺杂碳纳米材料载 Pt 在循环使用 1×10^3 次后, Pt 纳米颗粒在其表面分布情况及其自身催化活性几乎没有改变, 在循环使用 4×10^3 次后仍能保持高催化活性和结构稳定性^[26]。此外, 研究还显示, 在对石墨烯进行 N 掺杂的基础上循环使用 H_2 和 D_2 进行交换反应, 能够增强 Pt 纳米颗粒在石墨烯表面的吸附, 使其催化效率在 N 掺杂石墨烯的基础上再提高一个数量级^[24]。因此, 在 CNTs 端部进行 B 或 N 掺杂可以有效地提高 Pt 纳米颗粒在 CNTs 表面的稳定性, 进而提高 Pt 催化剂的使用寿命和催化稳定性。

3 结 论

- (1) 掺杂 B 可以使(5, 5)型和(9, 0)型碳纳米管(CNTs)端部与 Pt 间的平均吸附能分别提升 12.7%和 19.6%, 而掺杂 N 可以使其平均吸附能分别提升 22.4%和 18.4%。
- (2) 尽管掺杂方式不同, B 或 N 掺杂均能促进 CNTs 端部与 Pt 间的电荷转移, 进而改善两者间的电荷输运能力, 增强 CNTs 载 Pt 催化剂的导电性。
- (3) 通过 B 或 N 掺杂可以使 CNTs 端部与 Pt 间形成稳定的化学吸附, 使 CNTs-Pt 复合体系的稳定性最高可提高 237.3%。
- (4) 相较于 CNTs 管壁掺杂, 在 CNTs 端部进行掺杂可以更有效地增强 CNTs 与 Pt 间的交互作用, 改善 CNTs 载 Pt 催化剂的导电能力; 相较于

B, N 更适宜作为 CNTs 端部的掺杂元素。

参考文献:

[1] 杨冀, 罗来明, 杜娟娟, 等. 电位置换反应在空心结构 Pt 基燃料电池纳米催化剂中的研究进展[J]. 物理化学学报, 2016, 32(4): 834-847.
YANG Y, LUO L M, DU J J, et al. Hollow Pt-based nanocatalysts synthesized through galvanic replacement reaction for application in proton exchange membrane fuel cells[J]. Acta Physico-Chimica Sinica, 2016, 32(4): 834-847 (in Chinese).

[2] 曹春晖, 林瑞, 赵天天, 等. 用于燃料电池 Co@Pt/C 核壳结构催化剂的制备及表征[J]. 物理化学学报, 2013, 29(1): 95-101.
CAO C H, LIN R, ZHAO T T, et al. Preparation and characterization of core-shell Co@Pt/C catalysts for fuel cell[J]. Acta Physico-Chimica Sinica, 2013, 29(1): 95-101 (in Chinese).

[3] AN L B, YANG X X, CHANG C R. On contact resistance of carbon nanotubes[J]. International Journal of Theoretical Applied Nanotechnology, 2013, 1(2): 30-40.

[4] GUO L, JIANG W J, ZHANG Y, et al. Embedding Pt nanocrystals in N-doped porous carbon/carbon nanotubes toward highly stable electrocatalysts for the oxygen reduction reaction[J]. Acs Catalysis, 2015, 5(5): 2903-2909.

[5] SHENG Z H, GAO H L, BAO W J, et al. Synthesis of boron doped graphene for oxygen reduction reaction in fuel cells[J]. Journal of Materials Chemistry, 2011, 22(2): 390-395.

[6] NING X, YU H, PENG F, et al. Pt nanoparticles interacting with graphitic nitrogen of N-doped carbon nanotubes: Effect of electronic properties on activity for aerobic oxidation of glycerol and electro-oxidation of CO[J]. Journal of Catalysis,



- 2015, 325: 136-144.
- [7] CHI D H, CUONG N T, TUAN N A, et al. Electronic structures of Pt clusters adsorbed on (5, 5) single wall carbon nanotube[J]. *Chemical Physics Letters*, 2006, 432(1-3): 213-217.
- [8] LI Y H, HUNG T H, CHEN C W. A first-principles study of nitrogen-and boron-assisted platinum adsorption on carbon nanotubes[J]. *Carbon*, 2009, 47(3): 850-855.
- [9] GANJI M D, AHANGARI M G, KHOSRAVI A. Doping of carbon nanotubes with aluminum atom to improve Pt adsorption[J]. *Applied Surface Science*, 2014, 290(3): 86-91.
- [10] SHAO X, LUO H, CAI J, et al. First-principles study of single atom adsorption on capped single-walled carbon nanotubes[J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2014, 39(19): 10161-10168.
- [11] LIU W, XU S, YUAN G, et al. Role of alkaline earth metals adsorption on capped single-walled carbon nanotubes based on first-principles calculations [J]. *Physica B: Condensed Matter*, 2013, 408: 46-50.
- [12] PERDEW J P, CHEVARY J A, VOSKO S H, et al. Atoms, molecules, solids, and surfaces: Applications of the generalized gradient approximation for exchange and correlation[J]. *Physical Review B: Condensed Matter*, 1992, 46(11): 6671-6687.
- [13] PERDEW J P, BURKE K, ERNZERH M. Generalized gradient approximation made simple[J]. *Physical Review Letters*, 1996, 77(18): 3865-3868.
- [14] TARGHOLI E, MOLAEI M, MOUSAVI KHOSHDEL S M. (10, 10) Single walled carbon nanotube consisted of chemisorbed oxygen atoms as a promising super capacitor electrode material: A first principles study [J]. *Chemical Physical Letter*, 2016, 664: 96-100.
- [15] 张明昕, 章永凡, 李奕, 等. 有限长椅型(5, 5)碳纳米管吸附氟和氢的理论研究[J]. *结构化学*, 2003, 22(4): 447-453.
- ZHANG M X, ZHANG Y F, LI Y, et al. Theoretical studies of fluorine and hydrogen adsorbed on the armchair (5, 5) carbon nanotubes with finite length[J]. *Chinese Journal of Structural Chemistry*, 2003, 22(4): 447-453 (in Chinese).
- [16] 安博, 王六定, 陈国栋, 等. B/N/Si 掺杂的(9, 0)型碳纳米管电子结构第一性原理研究[J]. *功能材料*, 2009, 40(2): 322-324.
- AN B, WANG L D, CHEN G D, et al. A first-principles study on electronic structures of (9, 0) carbon nanotubes doped with B/N/Si[J]. *Journal Functional Materials*, 2009, 40(2): 322-324 (in Chinese).
- [17] WEN Q B, QIAO L, ZHENG W T, et al. Theoretical investigation on different effects of nitrogen and boron substitutional impurities on the structures and field emission properties for carbon nanotubes[J]. *Physica E: Low-dimensional Systems and Nanostructures*, 2008, 40(4): 890-893.
- [18] ONO S, TANIKAWA K, KUWAHARA R, et al. Capped carbon nanotube photovoltaic cells: Influence of distribution of the five-membered rings on the efficiency[J]. *Diamond & Related Materials*, 2015, 58: 24-30.
- [19] 代利峰, 安立宝. 含缺陷碳纳米管吸附 Al 原子的第一性原理研究[J]. *特种铸造及有色合金*, 2017, 37(3): 340-344.
- DAI L F, AN L B. The adsorption of Al atoms on defect carbon nanotubes: The first principles study[J]. *Special Casting & Nonferrous Alloys*, 2017, 37(3): 340-344 (in Chinese).
- [20] 代利峰, 龚亮, 刘涛, 等. B(N)掺杂碳纳米管吸附 Cu 原子的第一性原理研究[J]. *有色金属工程*, 2017, 7(5): 25-30.
- DAI L F, GONG L, LIU T, et al. First principles study on adsorption of Cu atoms on B(N) doped carbon nanotubes[J]. *Nonferrous Metals Engineering*, 2017, 7(5): 25-30 (in Chinese).
- [21] XIN Y, LIU J G, ZHOU Y, et al. Preparation and characterization of Pt supported on graphene with enhanced electrocatalytic activity in fuel cell[J]. *Journal of Power Sources*, 2011, 196(3): 1012-1018.
- [22] XIONG B, ZHOU Y, ZHAO Y, et al. The use of nitrogen-doped graphene supporting Pt nanoparticles as a catalyst for methanol electrocatalytic oxidation[J]. *Carbon*, 2013, 52(2): 181-192.
- [23] 王昆鹏, 师春生, 赵乃勤, 等. B(N)掺杂单壁碳纳米管的 Al 原子吸附性能的第一性原理研究[J]. *物理学报*, 2008, 57(12): 7833-7840.
- WANG K P, SHI C S, ZHAO N Q, et al. First-principle study of the effect of boron (nitrogen)-doping on adsorbing characteristics of aluminum on single-walled carbon nanotubes [J]. *Acta Physica Sinica*, 2008, 57(12): 7833-7840 (in Chinese).
- [24] KONDO T, SUZUKI T, NAKAMURA J. Nitrogen doping of graphite for enhancement of durability of supported platinum clusters[J]. *Journal of Physical Chemistry Letters*, 2011, 2(6): 577-580.
- [25] 张变霞, 杨春, 冯玉芳, 等. 碳纳米管吸附铜原子的密度泛函理论研究[J]. *物理学报*, 2009, 58(6): 4066-4071.
- ZHANG B X, YANG C, FENG Y F, et al. A density functional theory study of the absorption behavior of copper on single-walled carbon nanotubes [J]. *Acta Physica Sinica*, 2009, 58(6): 4066-4071 (in Chinese).
- [26] HE D P, JIANG Y L, LV H F, et al. Nitrogen-doped reduced graphene oxide supports for noble metal catalysts with greatly enhanced activity and stability[J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2013, 132-133(12): 379-388.

跨尺度模拟硬化水泥净浆力学性能：
微观物相的影响高翔^{1,2}, 魏亚², 黄卫^{*1}

(1. 东南大学 教育部智能运输系统研究中心, 南京 210096;

2. 清华大学 土木工程系 土木工程安全与耐久教育部重点实验室, 北京 100084)

摘要: 采用纳米压痕实验测量硬化水泥净浆中未水化物、水化产物和孔隙等微观物相的力学性能, 并基于背散射电镜(BSE)图像的灰度分析计算各微观物相的含量。在得到各微观物相含量和力学性能的基础上, 针对水泥净浆的弹性模量进行均一化建模, 并讨论各微观物相及其模量的选取对跨尺度模拟硬化水泥净浆力学性能的影响。通过微米压痕的实测净浆模量验证模型及参数选取的可靠性。提出在硬化水泥净浆力学性能的多尺度模型中, 需要选取 12 GPa 作为孔隙有效模量, 并将水化产物划分为低密度的水化硅酸钙凝胶(LD-CSH)和高密度的水化硅酸钙凝胶(HD-CSH)两种物相, 而不同种类的未水化物可被视作一种物相。在此基础上, 使用 Mori-Tanaka 模型或自洽模型计算得到的净浆模量与实测净浆模量吻合。

关键词: 硬化水泥净浆; 弹性模量; 仪器化压痕; 孔隙有效模量; 多尺度模型

中图分类号: TB321 **文献标志码:** A **文章编号:** 1000-3851(2018)05-1339-10

Modeling the mechanical properties of cement paste: Effect of different phases

GAO Xiang^{1,2}, WEI Ya^{*}, HUANG Wei^{*1}

(1. Ministry of Education ITS Engineering Research Center, Southeast University, Nanjing 210096, China;

2. Key Laboratory of Civil Engineering Safety and Durability of China Education Ministry,
Department of Civil Engineering, Tsinghua University, Beijing 100084, China)

Abstract: The mechanical properties and the fractions of individual phases at microscale were measured by nanoindentation and back scattered electron (BSE) image analysis, and they can be used as the input in modeling the mechanical properties of cement paste. The mechanical properties of cement paste were measured by microindentation. The effect of individual phases on the effective modulus of hardened cement paste was quantified by comparing the measured and homogenized paste modulus. It is found that the effective modulus of pore needs to be set to 12 GPa as input for homogenization. Meanwhile, the high density hydrated calcium silicate gel (HD-CSH) and the low density hydrated calcium silicate gel (LD-CSH) need to be viewed as two different phases in modeling. Whereas, different clinkers can be regarded a single phase. The effective paste moduli calculated by both Mori-Tanaka scheme and self-consistent scheme agree well with the measured paste modulus.

Keywords: hardened cement paste; elastic modulus; instrumented indentation; effective modulus of pore; multi-scale model

水泥基材料是一种典型的多尺度、多物相材料^[1-3]。从微观尺度入手研究, 代替大尺度大规模的宏观实验, 可以避免随着尺度的扩大引起的不确

定性, 节约研究成本, 缩短研究周期。因此基于水泥基材料微观尺度上的性质, 使用跨尺度模型自下而上进行逐级联系, 是近来研究的热点。比如将微

收稿日期: 2017-05-11; 录用日期: 2017-06-19; 网络出版时间: 2017-07-04 18:05

网络出版地址: <https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20170704.003>

基金项目: 国家自然科学基金(51578316; 51778331)

通讯作者: 黄卫, 博士, 教授, 博士生导师, 研究方向为道路与铁道工程和 ITS 研究 E-mail: highway_seu@163.com

引用格式: 高翔, 魏亚, 黄卫. 跨尺度模拟硬化水泥净浆力学性能: 微观物相的影响[J]. 复合材料学报, 2018, 35(5): 1339-1348.

GAO Xiang, WEI Ya, HUANG Wei. Modeling the mechanical properties of cement paste: Effect of different phases[J]. Acta Materialiae Compositae Sinica, 2018, 35(5): 1339-1348 (in Chinese).

观尺度上不同物相的模量与体积含量作为输入参数,可以实现对不同水灰比、水化程度和养护条件下硬化水泥净浆模量的计算^[3-11]。

在上述跨尺度建模中,未水化物、水化产物及孔隙的模量和含量是基础输入参数,是保证建模结果准确的重要因素^[9]。已有的多尺度模拟文献^[3-11]主要是关于模型搭建的论述,侧重于建模结果与宏观实验数据的匹配,微观物相模量取值源自早期点阵纳米压痕的实测结果^[3, 12]。而近十余年来压痕技术在水泥基材料上的应用有了进一步的深入与发展,尤其是使用原位压痕实测各物相模量的方法^[13],比早期使用点阵盲压实测模量的方法^[3]更加准确,但这些新的成果却很少被应用到多尺度模拟净浆模量的研究中^[14]。在以往的建模中,未水化物的模量一般被取为 125~145 GPa^[3-11],该取值范围是参考水泥熟料的纳米压痕实测模量^[12]。但在水泥净浆中,残余未水化物的孔隙率大于水泥熟料的孔隙率,且实测未水化物的模量仅为 95~105 GPa^[15],远小于熟料的模量值。然而在净浆模量的模拟计算中却很少采用硬化水泥净浆中未水化物的实测模量值。此外,对于水化产物模量的选取也存在一些分歧,一部分文献^[3-7]考虑了低密度水化硅酸钙凝胶(LD-CSH)和高密度水化硅酸钙凝胶(HD-CSH)两种物相,并基于文献^[3]中纳米压痕的实测结果对其模量分别赋值 22 GPa 和 29 GPa;也有一部分文献^[8-11]考虑到两类水化产物的模量差距并不大,因此将水化产物视为单一物相,并对其模量赋值 22~25 GPa。对于孔隙相,文献中通常将其视为水化产物的一部分^[16],或者视作模量为零的物相^[3, 5, 8]。上述多样化的模量取值对于建模结果的影响尚未见有公开文献进行过讨论。此外,学者们基于背散射电镜(BSE)图像分析发展了测算各微观物相含量的方法^[17],但未见将这些测算得到的物相含量应用至水泥净浆力学性能的多尺度建模中。

本文采用纳米压痕技术实测水泥净浆中各微观物相的力学性能。使用 BSE 图像的灰度分析量化不同物相的含量。使用 Mori-Tanaka 模型和自洽模型实现净浆模量的模拟,并通过微米压痕实测净浆模量验证模拟结果。以此为基础,讨论不同微观物相及其模量选取对跨尺度模拟净浆模量的影响。

1 建模方法

1.1 水泥基材料多尺度模型

水泥基材料的多尺度合理划分是实现跨尺度建模的基础。Ulm 等^[1-3]提出的 4 尺度模型侧重于描述微观尺度上的材料组成,与本研究的尺度相符。水泥基材料的 4 尺度模型如图 1 所示。Level I 为水化硅酸钙(CSH)尺度,特征尺寸为 $10^{-8} \sim 10^{-6}$ m。CSH 作为净浆中的主要水化产物,由在原水泥颗粒范围内生成的高密度 CSH 凝胶(HD-CSH)和在原充水空间中生成的低密度 CSH 凝胶(LD-CSH)组成。水化产物与残余未水化物和毛细孔构成 Level II 上的水泥净浆,其特征尺寸为 $10^{-6} \sim 10^{-4}$ m。值得注意的是, $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 相在低水灰比净浆中不会以大块晶体的形式成片出现,而是以纳米颗粒形式夹杂在 HD-CSH 中^[18]。水泥净浆与细骨料组成了 Level III 上的水泥砂浆。水泥砂浆又与粗骨料组成了 Level IV 上的混凝土。从 Level I 出发,将各尺度逐级连接,可以进行水泥基材料的跨尺度建模。比较建模结果和实测的力学性能,可以验证模型的有效性,分析每一尺度上的组分对该尺度上物相力学性能的影响。本文研究的尺度为 Level I 和 Level II,即讨论微观尺度的水化产物、未水化物和毛细孔对水泥净浆模量的影响。

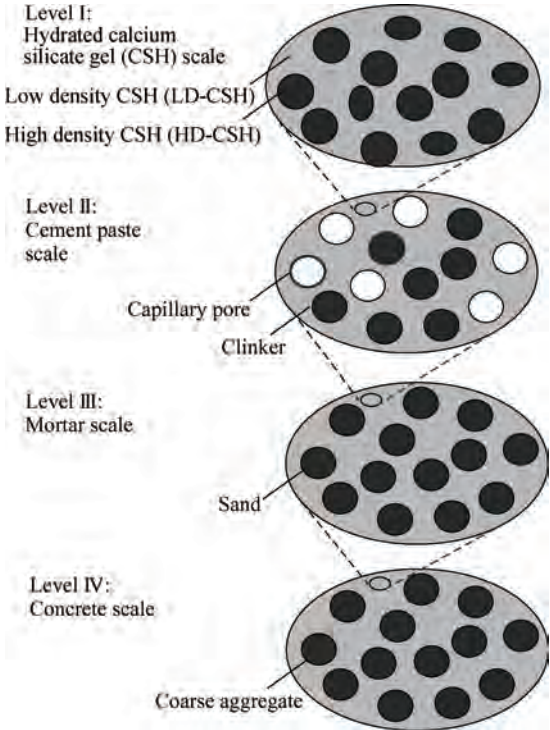


图 1 水泥基材料的多尺度模型

Fig. 1 Multiscale model of cementitious materials

1.2 水泥基材料均一化模型

在水泥基材料微观尺度力学性能建模研究中, 常使用自洽和 Mori-Tanaka(MT)模型, 二者的机制如图 2 所示, 自洽方法认为夹杂处于受远场应变作用的有效基体内, 而夹杂周围有效基体的弹性常数恰好就是复合材料的弹性常数^[19]; 而 MT 模型将夹杂嵌于无限大的基体中, 视远场作用的应变与基体的平均应变相同, 依此求解代表性单元的力学性能^[20]。

具体而言, 以各尺度组成成分的弹性模量 E_j 、泊松比 ν_j 和该成分在整体中的占比 f_j 作为基础参数, 求得对应的体积模量 K_j 和剪切模量 G_j 。在不同尺度上选择不同的夹杂和基体, 可以计算得到各尺度上代表性单元的力学性能。计算公式为

$$K_{\text{hom}} = \sum_{j=1}^n f_j K_j \left[1 + \alpha \left(\frac{K_j}{K_m} - 1 \right) \right]^{-1} \times \sum_{j=1}^n f_j \left[1 + \alpha \left(\frac{K_j}{K_m} - 1 \right) \right]^{-1} \quad (1)$$

$$G_{\text{hom}} = \sum_{j=1}^n f_j G_j \left[1 + \beta \left(\frac{G_j}{G_m} - 1 \right) \right]^{-1} \times \sum_{j=1}^n f_j \left[1 + \beta \left(\frac{G_j}{G_m} - 1 \right) \right]^{-1} \quad (2)$$

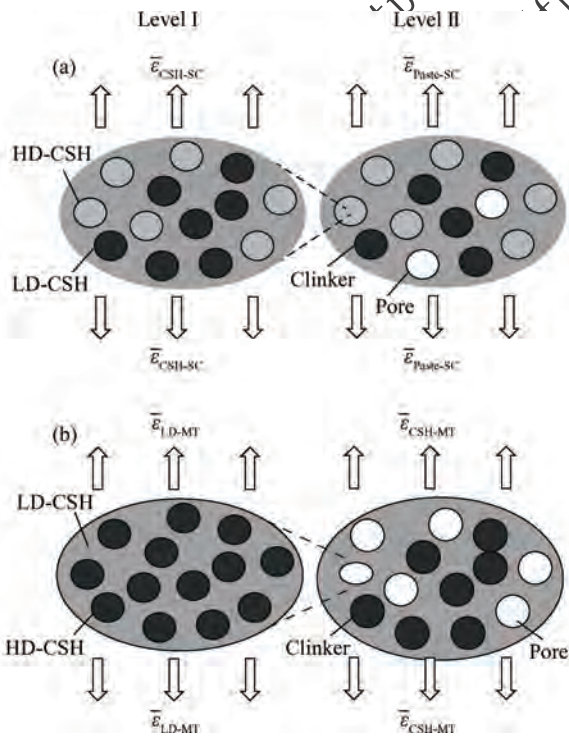


图 2 水泥基材料的均一化模型示意图

((a) 自洽(SC)模型; (b) Mori-Tanaka(MT)模型)

Fig. 2 Illustration of the homogenization schemes for cementitious materials ((a) Self-consistent(SC) scheme; (b) Mori-Tanaka (MT) scheme)

$$\text{式中: } \alpha = \frac{3K_m}{3K_m + 4G_m}; \beta = \frac{6(K_m + 2G_m)}{5(3K_m + 4G_m)}$$

在此基础上, 代表性单元的弹性模量和泊松比为

$$E_{\text{hom}} = \frac{9K_{\text{hom}}G_{\text{hom}}}{3K_m + G_m} \quad (3)$$

$$\nu_{\text{hom}} = \frac{3K_{\text{hom}} - 2G_{\text{hom}}}{2(3K_m + G_m)} \quad (4)$$

式中, 下标为 m 的参数代表基体的性质: 自洽模型将均匀化代表性单元视为基体, $K_m = K_{\text{hom}}$, $G_m = G_{\text{hom}}$; MT 模型将复合材料中占主要成分的物相视为基体, 如 Level I 中的 LD-CSH 和 Level II 中的 CSH, 此时 $K_m = K_0$, $G_m = G_0$, 下标 0 代表被当作基体的物相。

本文研究水化产物、未水化物和毛细孔对水泥净浆模量的影响。所使用的均一化模型通过两个步骤来实现, 如图 2 所示。对于自洽模型, 在 Level I 上将 LD-CSH 与 HD-CSH 视作夹杂来计算 CSH 的模量, 在 Level II 上将 CSH、未水化物和孔隙视作夹杂来计算净浆的模量。对于 MT 模型, 在 Level I 上将 LD-CSH 视作夹杂, 并将 LD-CSH 视作基体来计算 CSH 的模量, 在 Level II 上将未水化物和孔隙作为夹杂, 并将 CSH 视作基体来计算净浆的模量。

2 实验材料与方法

2.1 原材料与试件制备

实验所用水泥为 P.I 42.5 水泥, 水泥的化学组分及物理性质如表 1 所示。净浆试件的水灰比为 0.3。水泥加水搅拌均匀后, 装入 $\Phi 10$ mm 的塑料试管内进行密闭养护, 养护温度设为 20°C 。在终凝之前, 试管定时旋转, 通过变换方向减缓局部过度泌水, 减少局部水灰比的离散性^[21-22]。终凝后, 将试管储存至养护室。待养护至 180 天后, 从试管中间切出高度约为 10 mm 的圆柱状试样, 对其抽真空后采用低粘度环氧树脂进行冷镶, 脱模后采用 Buehler 自动抛光机进行打磨和抛光处理。打磨依次使用了 $78\ \mu\text{m}$ 、 $35\ \mu\text{m}$ 和 $15\ \mu\text{m}$ 的砂纸, 每级别砂纸打磨时间为 30 s; 抛光依次使用了 $9\ \mu\text{m}$ 、 $3\ \mu\text{m}$ 和 $1\ \mu\text{m}$ 的油基金刚石悬液, 每级别抛光时间为 1 h。每个步骤结束后将试件置于超声波清洗机中使用酒精进行清洗, 以除去表面的残留物。抛光后的试件使用原子力显微镜测量表面粗糙度, 合格的样品表面需满足在边长为 $50\ \mu\text{m}$ 正方形区域的粗

表 1 水泥的化学组分及物理性质

Table 1 Composition and physical property of cement

	Mass fraction/%									Specific gravity	Specific surface area/($\text{m}^2 \cdot \text{kg}^{-1}$)
	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	SO ₃	Na ₂ O	K ₂ O	LOI		
Cement	20.55	4.59	3.27	62.50	2.61	2.93	0.53	0.83	1.77	3.15	350

糙度值为 50 nm 以下的条件^[23]。

2.2 仪器化压痕

纳米压痕实验采用配备 Berkovich 压头的 TriboIndenter(Hysitron)纳米力学测试系统实施。其中,原位压痕在未水化物和水化产物上分别设置压痕点研究微观物相的力学性能;点阵压痕采用 15×15 的网格格式压入,压痕点间距设为 50 μm ,以避免相互干扰。最大荷载 P_{max} 设为 2 mN,在此荷载下,作用在残余未水化物上的压痕点最大压入深度 h_{max} 一般小于 100 nm,而水化产物上压痕点的 h_{max} 一般小于 500 nm,该压入深度小于微观物相特征尺寸的 1/10,从而减小或避免衬底物质对实测数据的影响。实验中,当压头接触试件表面后以 0.2 mN/s 的速度加载 10 s 至 2 mN,持荷 3 s,再以 0.2 mN/s 的速度进行线性卸载。基于卸载初始段的分析,可以计算得到弹性模量 E ^[24]。

微米压痕实验采用同样配备 Berkovich 压头的 Nano Indenter G200(Agilent)实施,实验所用试件与纳米压痕相同。微米压痕实验采用的最大荷载 $P_{\text{max}}=1.5\text{ N}$,保证了单个压痕点的影响范围基本涵盖了水泥基材料的所有微观物相。采用 8×8 的点阵压痕来实测水泥净浆的力学性能,点阵间距取为 500 μm 。实验中,加载过程为 10 s,持载过程为 40 s,卸载过程为 10 s。

2.3 电镜观测

本文采用 FEI QUANTA 200 扫描电镜在高真空模式下观测与拍摄材料的形貌特征。拍摄时所使用的加速电压为 15 kV,工作距离约为 11 mm。针对微米压痕点的 BSE 图像尺寸为 139 $\mu\text{m} \times 104\text{ }\mu\text{m}$ 。鉴于本文主要关注的是净浆的力学性能,考虑到大于 50 nm 的毛细孔对净浆强度影响较大^[25],在电镜拍摄时选择分辨率为 8192×6144 像素,使拍摄的电镜图像分辨下限约为 50 nm。

3 结果与分析

3.1 硬化水泥净浆中微观物相的力学性能

微观物相的力学性能由原位纳米压痕实验测得。压痕点布置在未水化物和距未水化物不同距离

的水化产物上,如图 3 所示。原位纳米压痕实验测得的微观物相的力学性能列于表 2 中。可以看出, C_3S 和 C_2S 的模量分别为 101.6 GPa 和 84.1 GPa。 C_3S 的模量高于 C_2S 。条状形貌 C_2S 较疏松,而 C_3S 更加密实导致了二者在力学性能上的差异^[26]。 C_3S 和 C_2S 的模量均小于针对水泥熟料的实测值,如表 2 所示,这是由于净浆中未水化物的孔隙率大于熟料的孔隙率所引起^[15]。LD-CSH 的模量为 25.5 GPa, HD-CSH 的模量为 35.5 GPa。HD-CSH 与 LD-CSH 的力学性能差异取决于不同的堆积密度。HD-CSH 的堆积密度高于 LD-CSH,因此 HD-CSH 的模量大于 LD-CSH^[27-28]。

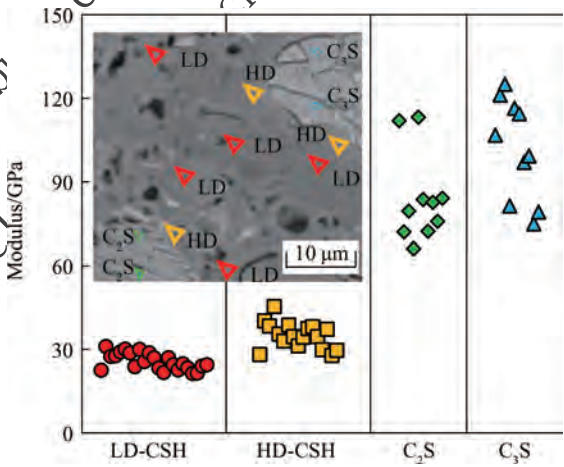


图 3 纳米压痕实测硬化水泥净浆中各物相的模量

Fig. 3 Modulus of individual phases in hardened cement paste measured by nanoindentation

表 2 纳米压痕实测硬化水泥净浆中各物相的模量统计

Table 2 Modulus of individual phases in hardened cement paste measured by nanoindentation

Phase	Number of indents	This study	Literature
		E/GPa	E/GPa
LD-CSH	23	25.5 ± 4.3	23.7 ± 5.9 ^[27]
HD-CSH	17	35.5 ± 4.2	36.1 ± 3.4 ^[27]
C_2S	10	84.1 ± 16.1	130.0 ± 20.0 ^[12]
C_3S	10	101.6 ± 18.2	135.0 ± 7.0 ^[12]

3.2 水泥净浆的力学性能

水泥净浆的力学性能由微米压痕实验测得。图 4 为 64 组微米压痕的实测结果。可以看出,净浆模

量集中分布在 25~34 GPa 区间内。单个压痕点覆盖了水化产物、未水化物和孔隙等三种微观物相。但在不同压痕点内, 各物相的含量不同。当压痕范围内未水化物占比较大时, 实测模量值可以达到 50 GPa, 残余压痕的边长为 48 μm ; 对于主要由水化产物构成的压痕点, 其模量值为 29 GPa, 残余压痕的边长为 61 μm ; 而当压痕点覆盖了较大的孔隙时, 其模量值仅为 22 GPa, 残余压痕的边长达到 78 μm 。说明微米压痕实测净浆力学性能的差异是由于不同压痕点影响范围内的各微观物相的含量不同引起的。

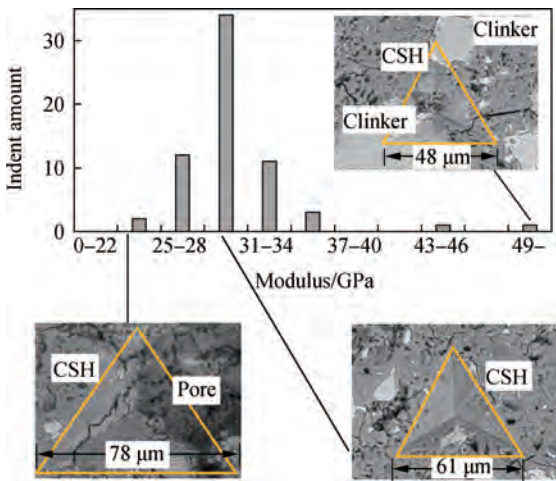


图4 微米压痕实测硬化水泥净浆模量统计及不同微米压痕点的背散射电镜(BSE)图像

Fig.4 Modulus of hardened cement paste measured by microindentation and the back scattered electron(BSE) images of different microindents

3.3 硬化水泥净浆中微观物相的含量

在水泥净浆的跨尺度建模中, 除了微观物相的力学性能外, 还需要各物相的体积含量作为基础参数。鉴于目前的技术难以测量净浆中各微观物相的实际体积含量, 文献中一般使用基于电镜图像分析面积含量的方法对物相的体积含量进行等效^[17, 26]。在 BSE 图像中, 各物相的平均原子序数不同, 会导致图像中衬度产生差异, 从而反映出不同的灰度。图 5(a)为净浆的 BSE 图像。可以看出, 未水化物呈现亮灰色, 而水化产物整体偏暗, 孔隙则是最暗的黑色。使用 Image Pro 软件进行物相划分, 基于不同物相灰度值差异进行物相提取, 可以得到如图 5(b)所示的灰度直方图。根据灰度直方图可以计算不同物相的含量。

值得注意的是, 在 BSE 图像中, 尽管较密实的

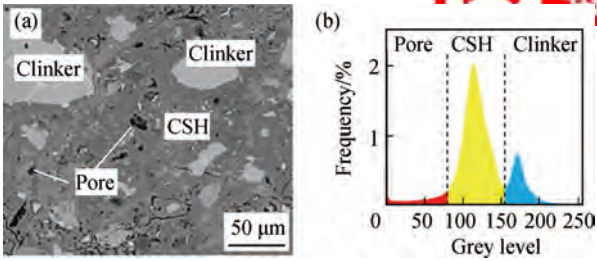


图5 硬化水泥净浆的 BSE 图像(a)和灰度值分布图(b)

Fig.5 Typical BSE image of hardened cement paste for fraction analysis of individual phases(a) and its grey level distribution (b)

HD-CSH 亮于 LD-CSH, 但二者的灰度值区间并未呈现出明显界限, 如图 5(b)所示。为了避免人工划分 HD-CSH 和 LD-CSH 灰度界限时的主观性, 本文使用结合 Jennings-Tennis 模型和 BSE 图像灰度分析的综合方法来量化 HD-CSH 和 LD-CSH 的含量^[29]。在 Jennings-Tennis 模型中, LD-CSH 占总体 CSH 的质量分数为

$$m_{LD} = 0.017\alpha_H(w/c) - 1.347\alpha_H + 0.538 \quad (5)$$

式中, $\alpha_H = 1 - \frac{f_{CL}}{f_{CL}^0}$ 为水化程度, f_{CL} 为基于 BSE 图像分析得到的残余未水化物的体积含量, $f_{CL}^0 = \frac{1}{1 + (w/c) \times \rho_{CE}}$ 为未水化物的初始体积含量, $\rho_{CE} = 3150 \text{ kg/m}^3$ 为水泥的密度。得到质量分数后, LD-CSH 和 HD-CSH 的体积分数可由下式算出:

$$\begin{cases} f_{LD}/f_{CSH} = \frac{m_{LD}\rho_{HD}}{\rho_{LD} + m_{LD}(\rho_{HD} - \rho_{LD})} \\ f_{HD}/f_{CSH} = 1 - f_{LD}/f_{CSH} \end{cases} \quad (6)$$

式中: f_{LD} 和 f_{HD} 是 LD-CSH 和 HD-CSH 的体积分数; $\rho_{LD} = 1700 \text{ kg/m}^3$ 和 $\rho_{HD} = 2000 \text{ kg/m}^3$ ^[30] 是二者的密度。

此外, 不同类型的未水化物的灰度值接近, 在 BSE 图像上难以进行区分^[31], 因此本节将全部未水化物视为一种物相, 计算其体积含量。

按照以上方法, 识别 64 片微米压痕区域内的不同物相并计算和统计各物相含量, 绘制于图 6 中。可以看出, 在 64 片区域内, CSH、未水化物和孔隙含量的均值分别为 0.69、0.13 和 0.18。而 HD-CSH 和 LD-CSH 分别占全部 CSH 的 80% 和 20%。该结果与基于点阵纳米压痕解卷积得到的不同水化产物的占比接近: 对于水灰比同样是 0.3 的试件, Vandamme 等^[32] 基于纳米压痕计算得到的 LD-CSH 含量约占全部 CSH 的 30%。

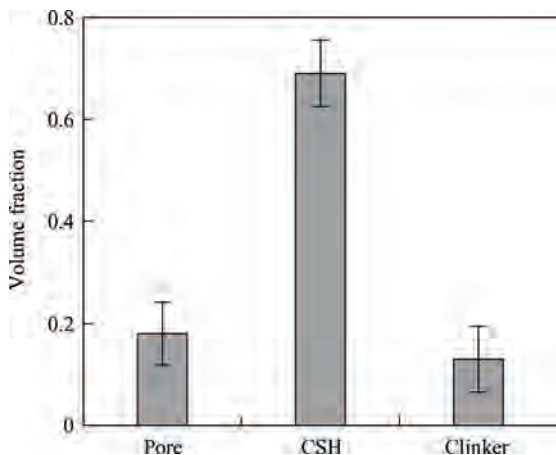


图6 硬化水泥净浆微米压痕区域各物相含量
Fig.6 Fractions of individual phases in hardened cement paste within the area of microindents

3.4 硬化水泥净浆中孔隙的有效力学性能

净浆在水化过程中会残留若干不同尺寸的孔隙。在点阵纳米压痕中,将不可避免地压在孔隙上。尽管孔隙本身并不具备力学性能,但压痕范围内围绕孔隙的固相会承受荷载,使这些压在孔隙上的压痕点也呈现出一定的力学性能。使用当下盛行的分析点阵压痕的解卷积方法时,这部分孔隙压痕数据会扰乱物相划分结果,使解析出来的不同物相的力学性能范围产生重叠^[33]。因此,在点阵压痕结果解卷积之前,通常会把这部分压至孔隙的压痕数据过滤,避免上述情况发生^[14, 34-35]。

但在针对水泥净浆的跨尺度建模中,考虑到各物相的含量是基于试件表面的BSE图像分析计算得到的,而表面孔隙对应的区域在深度方向存在水化产物或未水化物,这部分固相对材料的力学性质也有贡献,如图7所示。因此在本文的跨尺度建模中,孔隙相以孔隙有效模量的形式计入其周围固相对力学性能的贡献。

本文使用点阵纳米压痕中孔隙压痕点的实测力学性能作为孔隙有效力学性能的代表值。基于压痕

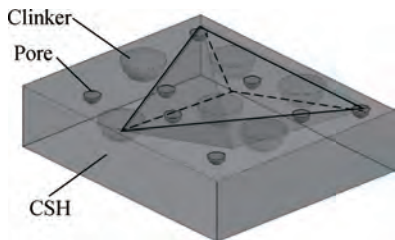


图7 硬化水泥净浆微米压痕区域示意图
Fig.7 Schematic illustration of a microindent in hardened cement paste

曲线的异常以及压痕点对应的SEM图像,可以来识别点阵压痕中的孔隙压痕点。图8(a)和图8(b)为水泥净浆中孔隙压痕点的SEM图像和相对应的压痕曲线。由图8(a)可知,图中的压痕点加载曲线出现了间断,该间断是由孔隙与压头的不正常接触引起。由图8(b)可知,图中的压痕点加载曲线明显偏离均质材料在Berkovich压头下的 $P \propto h^2$ 关系^[36],对照SEM图像也可以看出该压痕点的范围内含有孔隙。在纳米点阵压痕中可以找出33个类似于图8(a)和图8(b)的压痕点,约占225个点阵压痕点数量的15%。该比例与文献[18]中的孔隙压痕点占全体压痕点的比例近似。将这些孔隙压痕点的有效模量与压痕深度绘制于图8(c)中。可以看出,压痕范围内孔隙的存在会减弱材料对荷载的抵抗能力,因此这些孔隙压痕点的有效力学性能较小,其有效模量的平均值约为12 GPa。此外,孔隙压痕点的最

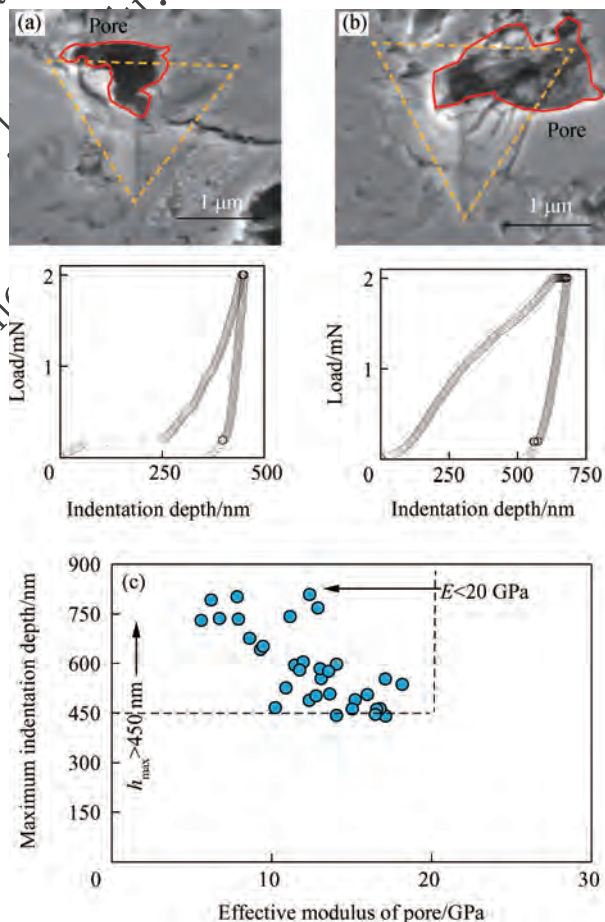


图8 硬化水泥净浆中孔隙压痕点的压痕曲线与SEM图像((a),(b))和实测孔隙压痕点的有效模量和压痕深度(c)
Fig.8 Indents made partially on pore in hardened cement paste and the corresponding load-depth curves((a),(b))and effective modulus and indentation depth of pores by nanoindentation (c)

大压痕深度一般大于450 nm, 与 Davydov 等^[33] 提出的孔隙压痕点的压入深度大于 500 nm 的结果近似。

4 跨尺度建模

4.1 硬化水泥净浆不同模型的计算结果

本节基于纳米压痕实测的各微观物相的力学性能, 使用 MT 和自洽两种模型来跨尺度模拟水泥净浆模量。建模所用的基础输入参数如表 3 所示。参考图 6 的实测数据, 水化产物、未水化物与孔隙含量的范围分别被设为 0.4~1.0、0~0.3 和 0~0.3。同时, 设置两组 LD-CSH 和 HD-CSH 的占比进行计算。提取计算结果中 8 组代表性数据点绘制于图 9 中。可以看出, MT 和自洽模型的计算结果基本一致, 拟合直线 $y=x$ 的相关系数达到了 0.99。该结论与文献[7]中使用不同模型计算 0.5 水灰比净浆模量的结论一致。因此, 后文关于不同物相对建模结果影响的讨论仅针对 MT 模型展开。

表 3 建模中使用的水泥净浆中微观物相的力学性能
Table 3 Mechanical properties of individual phases used in the homogenization model

Phase	Modulus/GPa	Poisson's ratio
Capillary pore	12	0.20
Outer product	25	0.24 ^[3]
Inner product	35	0.24 ^[3]
Residual clinker	93	0.30 ^[3]

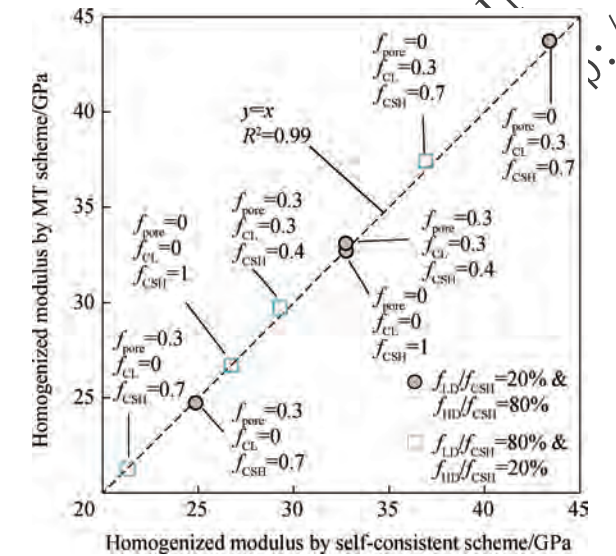


图 9 MT 和自洽模型计算得到的硬化水泥净浆模量比较
Fig.9 Comparison of the homogenized hardened cement paste modulus by MT and self-consistent schemes

4.2 硬化水泥净浆中未水化物模量的影响

纳米压痕的结果显示, 在水泥净浆中, 未水化的

C₃S 和 C₂S 的模量差距较大, 均值分别为102 GPa和 84 GPa。但在 BSE 图像中, 因为不同未水化物难以通过其灰度值的差异来识别, 所以无法量化未水化的 C₃S 和 C₂S 各自的含量。因此本节讨论若将未水化物简化为单一物相, 会对建模计算得到的净浆模量产生何种影响。

在本节建模中, 对未水化物的模量分别赋值 84 GPa和 102 GPa, 计算结果如图 10 所示。可以看出, 当各物相的含量一定时, 使用两种不同未水化物模量计算得到的净浆模量差异并不大。即便未水化物的含量达到 0.3, 两组净浆模量计算值的差异也只有 1.5 GPa, 约占净浆模量的 4%。未水化物模量对建模结果基本无影响的原因可能是由于未水化物含量较少导致。在本文研究的 180 天龄期且水灰比为 0.3 的试件中, 未水化物的平均含量为 0.13。而在早龄期试件中, 如文献[37]中水灰比为 0.3、龄期为 3 天的试件中, 未水化物的含量也只有 0.24。因此本节的讨论对早龄期和成熟龄期的试件均适用, 即在跨尺度建模中将未水化物简化为单一模量值的物相, 不会对建模计算得到的净浆模量产生影响。

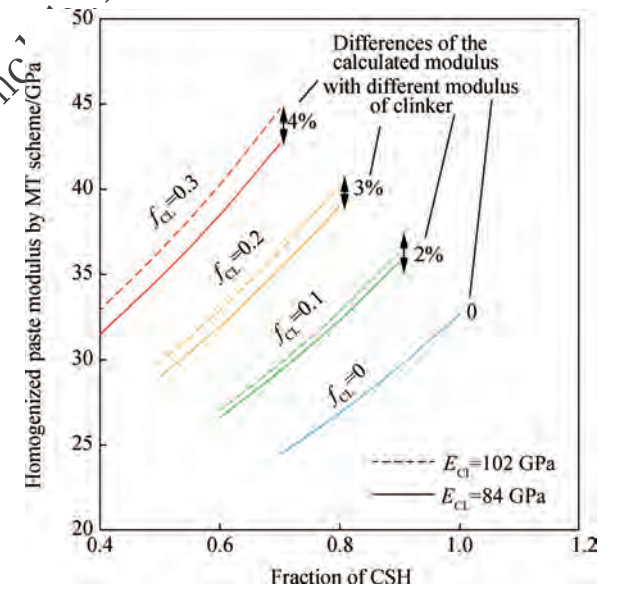


图 10 不同模量下未水化物模量对硬化水泥净浆模量模拟结果的影响
Fig.10 Influence of the clinker modulus on the homogenized hardened cement paste modulus

4.3 硬化水泥净浆中 LD-CSH 和 HD-CSH 占比的影响

水化产物由 LD-CSH 和 HD-CSH 组成。在本

节的建模中，设置 A 组为 LD-CSH 占比 80% 且 HD-CSH 占比 20%，B 组为 LD-CSH 占比 20% 且 HD-CSH 占比 80%，比较两组不同参数下建模计算得到的净浆模量。

图 11 为 LD-CSH 与 HD-CSH 占比对水泥净浆模量的影响。可以看出，A 组计算得到的净浆模量明显小于 B 组，最大的差异可以达到净浆模量的 22%。由此看来，一些文献中的模型将水化产物视为单一物相并赋予单一模量值^[8-11]，可能会影响建模结果的准确度。事实上，在不同水灰比的净浆试件中，LD-CSH 和 HD-CSH 的含量有所差异，如水灰比分别为 0.3 和 0.4 的试件，LD-CSH 在全部 CSH 中的占比分别为 30% 和 50%^[32]。较少的 LD-CSH 和较多的 HD-CSH 是导致低水灰比净浆模量较高的原因之一。因此在建模计算净浆模量时，不同的水化产物应该被视作不同物相。

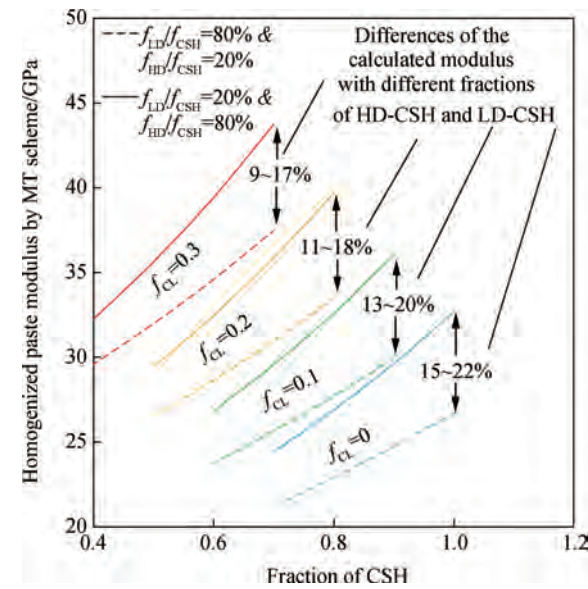


图 11 LD-CSH 与 HD-CSH 占比对硬化水泥净浆模量模拟结果的影响

Fig. 11 Effect of the fractions of LD-CSH and HD-CSH on the homogenized hardened cement paste modulus

4.4 硬化水泥净浆中孔隙有效模量的影响

基于前面几节的讨论，将 64 片微米压痕区域内的未水化物、HD-CSH、LD-CSH 与孔隙各自的含量作为基础输入数据，使用 MT 模型计算各压痕点的模量，计算结果与实测值的比较如图 12 所示。基于纳米压痕的实测孔隙有效模量均值约为 12 GPa，当使用该值进行建模时，计算得到的净浆模量与实测值相符，拟合曲线 $y=x$ 的相关系数为 0.51。若将孔隙视为 0 GPa 的物相，则计算得到的净浆模量

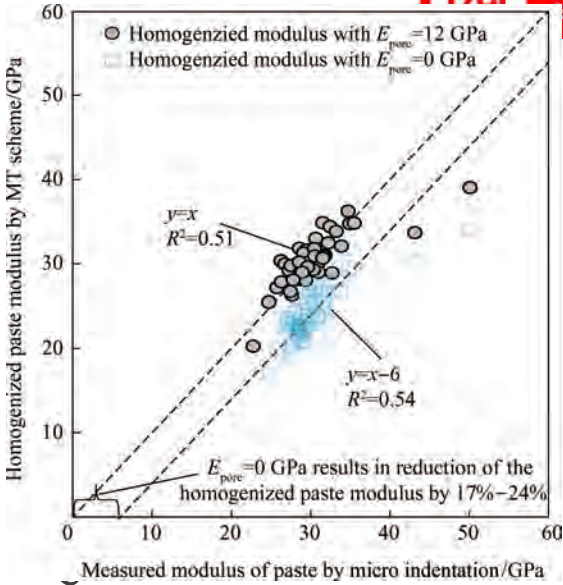


图 12 使用不同孔隙有效模量计算得到的硬化水泥净浆模量与实测模量的比较

Fig. 12 Relationship between the measured and the homogenized hardened cement paste modulus with different effective moduli of pore

远低于实测模量。在这种情况下，计算值与实测值之间的差距达到 6 GPa，约占净浆模量的 17%~24%。因此，考虑孔隙的有效模量，有助于计入孔隙周围固相的贡献，从而更加准确地模拟净浆模量。

此外，孔隙的有效模量也可以基于最小化平方差的思路，通过比较净浆模量的模拟值与实测值来反算。最小化平方差的思路常被用于水泥基材料微观力学性能的计算中，例如使用已知的水化产物和凝胶颗粒的力学性能，反推水化产物的堆积密度^[28]。而在基于净浆模量反算孔隙有效模量时，最小化平方差可由下式计算：

$$\text{Error} = \min \sum_{j=1}^n [E_{\text{paste}}^{\text{mea}} - E_{\text{paste}}^{\text{homo}}]^2 \quad (7)$$

式中： $n=64$ 为参与运算的样本数，即微米压痕实测的样本数； $E_{\text{paste}}^{\text{mea}}$ 为净浆模量的实测值； $E_{\text{paste}}^{\text{homo}}$ 为净浆模量的模拟值，在已知其他物相力学性质的基础上，是孔隙有效模量的函数，由式(1)~(4)算出。通过设置不同孔隙有效泊松比，由式(7)反算得到的孔隙有效模量列于表 4 中。可以看出，泊松比对计算结果的影响较小。当孔隙有效泊松比取值范围为 0.1~0.4 时，反算得到的孔隙有效模量波动不超过 5%。而孔隙有效模量的最佳范围是 12.0~12.7 GPa。该计算结果与 3.4 节得到的孔隙有效模量的平均值相符。

表 4 最小化平方差方法反算得到的硬化水泥净浆中
孔隙的有效模量
Table 4 Back-calculated effective modulus of pore in hardened
cement paste by error minimization between the measured and
the homogenized paste modulus

Poisson's ratio of pore	Back-calculated effective modulus of pore/GPa
0.1	12.30
0.2	12.66
0.3	12.66
0.4	12.05

5 结 论

(1) 使用纳米压痕技术可以测得硬化水泥净浆中各微观物相的模量; 使用微米压痕技术可以测得净浆模量; 使用背散射电镜图像分析可以量化各微观物相的体积分数。基于实测微观物相和水泥净浆的力学性能, 可以讨论不同微观物相对跨尺度模拟净浆模量的影响。

(2) 孔隙有效模量的实测均值约为 12 GPa, 在跨尺度建模中, 使用该值计入孔隙周围的固相材料力学性能的贡献后, 建模结果可以较好地吻合实测值。若在建模中使用 0 GPa 作为孔隙模量, 可能会低估净浆模量。

(3) 未水化的 C₂S 和 C₃S 的模量差距较大。但在建模中, 未水化物的模量对净浆模量的影响较小, 因此不同的未水化物可以被赋予同一模量值。但净浆模量受低密度水化硅酸钙凝胶(LD-CSH)和高密度水化硅酸钙凝胶(HD-CSH)的占比变化影响剧烈, 因此, LD-CSH 和 HD-CSH 水化产物在建模中应该被视作不同的物相。

(4) 在跨尺度模拟净浆模量时, 使用 Mori-Tanaka 和自洽模型的计算结果近似。且与微米压痕实测数据较吻合。

参考文献:

[1] 王彩辉, 孙伟, 蒋金洋, 等. 水泥基复合材料在多尺度方面的研究进展[J]. 硅酸盐学报, 2011, 39(4): 726-738.
WANG C H, SUN W, JIANG J Y, et al. Development on cement-based composite materials in multi-scale[J]. Journal of the Chinese Ceramic Society, 2011, 39(4): 726-738 (in Chinese).

[2] PICHLER C, LACKNER R, MANG H A. Multiscale model for creep of shotcrete-from logarithmic-type viscous behavior of CSH at the μm -scale to macroscopic tunnel analysis[J]. Journal of Advanced Concrete Technology, 2008, 6(1):

91-110.

[3] CONSTANTINIDES G, ULM F J. The effect of two types of CSH on the elasticity of cement-based materials: Results from nanoindentation and micromechanical modeling [J]. Cement and Concrete Research, 2004, 34(1): 67-80.

[4] JIANG L, ZHANG Y, HU C, et al. Calculation of elastic modulus of early-age cement paste[J]. Advances in Cement Research, 2012, 24(4): 193-201.

[5] SANAHUJA J, DORMIEUX L, CHANVILLARD G. Modelling elasticity of a hydrating cement paste[J]. Cement and Concrete Research, 2007, 37(10): 1427-1439.

[6] HONORIO T, BARY B, BENBOUDJEMA F. Multiscale estimation of ageing viscoelastic properties of cement-based materials: A combined analytical and numerical approach to estimate the behaviour at early age[J]. Cement and Concrete Research, 2016, 85: 137-155.

[7] NEMEČEK J, KRÁLÍK V, VONDŘEJC J. Micromechanical analysis of heterogeneous structural materials[J]. Cement and Concrete Composites, 2013, 36: 85-92.

[8] LEE S I, WILLAM K, et al. A multiscale model for modulus of elasticity of concrete at high temperatures[J]. Cement and Concrete Research, 2009, 39(9): 754-762.

[9] HAECKER E, GARBOCZI E J, BULLARD J W, et al. Modeling the linear elastic properties of Portland cement paste[J]. Cement and Concrete Research, 2005, 35(10): 1948-1960.

[10] 林枫, MEYER Christian. 硬化水泥浆体弹性模量细观力学模型[J]. 复合材料学报, 2007, 24(2): 184-189.
LIN F, MEYER C. Micromechanics model for the effective elastic properties of hardened cement pastes[J]. Acta Materiae Compositae Sinica, 2007, 24(2): 184-189 (in Chinese).

[11] STEFAN L, BENBOUDJEMA F, TORRENTI J M, et al. Prediction of elastic properties of cement pastes at early ages [J]. Computational Materials Science, 2010, 47(3): 775-784.

[12] VELEZ K, MAXIMILIEN S, DAMIDOT D, et al. Determination by nanoindentation of elastic modulus and hardness of pure constituents of Portland cement clinker[J]. Cement and Concrete Research, 2001, 31(4): 555-561.

[13] 高翔, 魏亚, 黄卫. 基于动态模量成像的硬化水泥浆体微观物相的识别[J]. 材料研究学报, 2016, 30(5): 321-328.
GAO X, WEI Y, HUANG W. Phase identification in cement paste by modulus mapping[J]. Chinese Journal of Materials Research, 2016, 30(5): 321-328 (in Chinese).

[14] WEI Y, GAO X, LIANG S. Nanoindentation-based study of the micro-mechanical properties, structure, and hydration degree of slag-blended cementitious materials[J]. Journal of Materials Science, 2016, 51(7): 3349-3361.

[15] HU C. Microstructure and mechanical properties of fly ash blended cement pastes[J]. Construction and Building Materials,



- 2014, 73: 618-625.
- [16] XI Y, JENNINGS H M. Shrinkage of cement paste and concrete modelled by a multiscale effective homogeneous theory[J]. *Materials and Structure*, 1997, 30(6): 329-339.
- [17] ZHAO H, DARWIN D. Quantitative backscattered electron analysis of cement paste[J]. *Cement and Concrete Research*, 1992, 22(4): 695-706.
- [18] CHEN J J, SORELLI L, VANDAMME M, et al. A coupled nanoindentation/SEM-EDS study on low water/cement ratio Portland cement paste: Evidence for C-S-H/Ca(OH)₂ nanocomposites[J]. *Journal of the American Ceramic Society*, 2010, 93(5): 1484-1493.
- [19] ZAOUI A. Continuum micromechanics: Survey[J]. *Journal of Engineering Mechanics*, 2002, 128(8): 808-816.
- [20] MORI T, TANAKA K. Average stress in matrix and average elastic energy of materials with misfitting inclusions [J]. *Acta Metallurgica*, 1973, 21(5): 571-574.
- [21] FENG X, GARBOCZI E J, BENTZ D P, et al. Estimation of the degree of hydration of blended cement pastes by a scanning electron microscope point-counting procedure[J]. *Cement and Concrete Research*, 2004, 34(10): 1787-1793.
- [22] WONG H S, BUENFELD N R. Determining the water-cement ratio, cement content, water content and degree of hydration of hardened cement paste: Method development and validation on paste samples[J]. *Cement and Concrete Research*, 2009, 39(10): 957-965.
- [23] MILLER M, BOBK O, VANDAMME M, et al. Surface roughness criteria for cement paste nanoindentation [J]. *Cement and Concrete Research*, 2008, 38(4): 467-476.
- [24] OLIVER W C, PHARR G M. An improved technique for determining hardness and elastic modulus using load and displacement sensing indentation experiments [J]. *Journal of Materials Research*, 1992, 7(6): 1564-1583.
- [25] MEHTA P K, MONTEIRO P J M. *Concrete structures, properties and materials* [M]. New York: McGraw-Hill, 2006.
- [26] SCRIVENER K L. Backscattered electron imaging of cementitious microstructures: Understanding and quantification[J]. *Cement and Concrete Composites*, 2004, 26(8): 935-945.
- [27] VANDAMME M, ULM F J. Nanogranular origin of concrete creep[J]. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, 2009, 106(26): 10552-10557.
- [28] ULM F J, VANDAMME M, BOBK O, et al. Statistical indentation techniques for hydrated nanocomposites: Concrete, bone, and shale[J]. *Journal of the American Ceramic Society*, 2007, 90(9): 2677-2692.
- [29] TENNIS P D, JENNINGS H M. A model for two types of calcium silicate hydrate in the microstructure of Portland cement pastes[J]. *Cement and Concrete Research*, 2000, 30(6): 855-863.
- [30] BERNARD O, ULM F J, LEMARCHAND E. A multiscale micromechanics-hydration model for the early-age elastic properties of cement based materials [J]. *Cement and Concrete Research*, 2003, 33(9): 1293-1309.
- [31] SCRIVENER K L. *The microstructure of anhydrous cement and its effect on hydration* [C]//MRS Proceedings. Cambridge: Cambridge University Press, 1986, 85: 39-46.
- [32] VANDAMME M, ULM F J, FONOLLOSA P. Nanogranular packing of C-S-H at stoichiometric conditions[J]. *Cement and Concrete Research*, 2010, 40(1): 14-26.
- [33] DAVYDOV D, JURÁSEK M, KOPECKÝ L. Critical aspects of nano-indentation technique in application to hardened cement paste[J]. *Cement and Concrete Research*, 2011, 41(1): 20-29.
- [34] DA-SILVA W R L, NĚMEČEK J, ŠTEMBERK P. Methodology for nanoindentation-assisted prediction of macroscale elastic properties of high performance cementitious composites[J]. *Cement and Concrete Composites*, 2014, 45: 57-68.
- [35] ZHAO S, SUN W. Nano-mechanical behavior of a green ultra-high performance concrete[J]. *Construction and Building Materials*, 2014, 63: 150-160.
- [36] CONSTANTINIDES G, ULM F J. The nanogranular nature of C-S-H[J]. *Journal of the Mechanics and Physics of Solids*, 2007, 55(1): 64-90.
- [37] YIO M H N, PHELAN J C, WONG H S, et al. Determining the slag fraction, water/binder ratio and degree of hydration in hardened cement pastes[J]. *Cement and Concrete Research*, 2014, 56: 171-181.

混杂纤维增强水泥基复合材料弯曲韧性与纤维增强指数的定量关系



李黎, 曹明莉*

(大连理工大学 建设工程学部, 大连 116024)

摘要: 基于掺加 CaCO_3 晶须的混杂纤维增强水泥基复合材料梁和板四点弯曲试验, 提出了确定弯曲韧性指标与纤维增强指数(S)关系的数学公式。 S 考虑了纤维抗拉强度和机械锚固性能对混杂纤维/水泥复合材料弯拉性能的影响, 物理意义明确。公式为二次函数形式, 可以反映混杂纤维体系对混杂纤维/水泥复合材料增韧效果, 而通过确定二次函数极值, 能对纤维配比进行优化。该数学模型对钢-合成纤维和钢-植物纤维增强水泥复合材料均有良好的适用性, 且无需考虑基体(水泥砂浆或混凝土)和试件形状(梁或板)。另外, 该公式不仅适用于指定挠度处弯曲韧性和等效抗弯强度表征的韧性指标, 对 ASTM C1018 规定的弯曲韧性指标, 如 I_5 、 I_{10} 、 I_{30} 和 I_{50} 等也同样适用。

关键词: 混杂纤维; 纤维混凝土; 韧性; 增强指数; 数学模型

中图分类号: TB332 **文献标志码:** A **文章编号:** 1000-3851(2018)05-1349-05

Quantitative relationship between flexural toughness and fiber reinforcing index of hybrid fiber reinforced cementitious composites

LI Li, CAO Mingli*

(Faculty of Infrastructure Engineering, Dalian University of Technology, Dalian 116024, China)

Abstract: On the basis of the four point bending experiments of beams and slabs of hybrid fiber reinforced cementitious composites with CaCO_3 whisker, a mathematical formula was proposed to determine the relationship between flexural toughness index and fiber reinforcing index (S). The S takes into account of the effect of the fiber tensile strength and mechanical anchorage on the flexural tensile properties of hybrid fiber/concrete, which has clear physical meaning. The quadratic function can reflect the toughness reinforcing effect of hybrid fiber system on the hybrid fiber/concrete, and it can be used to optimize fiber composition by determining the extreme value of the quadratic function. The mathematical model has good applicability on steel-synthetic and steel-plant fibers reinforced concrete, without considering the matrix (mortar or concrete) and specimen shape (beam or slab). In addition, the formula can be applied not only to the flexural toughness and equivalent flexural strength, but also to the flexural toughness index based on ASTM C1018, e. g. I_5 , I_{10} , I_{30} and I_{50} .

Keywords: hybrid fiber; fiber reinforced concrete; toughness; reinforcing index; mathematical model

在水泥基复合材料中掺入纤维可以有效改善其脆性, 提高其抗拉强度、延性、韧性和抗冲击等性能^[1-2]。而纤维的作用效果则主要由其掺量和纤维特性决定^[3-4]。CECS 38 : 2004^[5] 给出了钢纤维混凝土抗拉强度与纤维特征值(λ 为纤维体积掺量与

长径比乘积)的定量关系, 即若混凝土基体不变, 钢纤维混凝土的抗拉强度随 λ 呈线性关系增长。而 Said 等^[6-7] 研究证实, 聚乙烯和聚乙烯醇(PVA)纤维增强工程水泥基复合材料(ECC)的抗拉强度也随其 λ 线性增长; 此外, 聚乙烯和 PVA 纤维增强

收稿日期: 2017-05-11; 录用日期: 2017-06-21; 网络出版时间: 2017-07-07 13:41
网络出版地址: <https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20170707.002>
基金项目: 国家自然科学基金(51478082; 51678111)
通讯作者: 曹明莉, 博士, 副教授, 博士生导师, 研究方向为高性能水泥基材料 E-mail: Caomingli_Research@163.com
引用格式: 李黎, 曹明莉. 混杂纤维增强水泥基复合材料弯曲韧性与纤维增强指数的定量关系[J]. 复合材料学报, 2018, 35(5): 1349-1353.
LI Li, CAO Mingli. Quantitative relationship between flexural toughness and fiber reinforcing index of hybrid fiber reinforced cementitious composites[J]. Acta Materiae Compositae Sinica, 2018, 35(5): 1349-1353 (in Chinese).

ECC 的弯曲挠度和弯曲韧性也与 λ 线性相关,并给出了数学表达式。

由于单一纤维尺寸和性能所限,只能在某一尺度或某一方面发挥其对水泥基复合材料阻裂、增强或增韧的作用,而难以契合水泥基复合材料多尺度开裂的特征及多方面的性能要求^[1, 4, 8]。众多研究者开始对混杂纤维增强水泥基复合材料(HyFRCC)进行研究^[8-15]。对 HyFRCC 抗拉强度计算,目前的研究者大多以《纤维混凝土结构技术规程》^[5]中经验公式为基础采用线性回归的方法给出各自的经验公式^[9-12, 15],即 HyFRCC 抗拉强度与各混杂纤维的 λ 呈多元线性叠加关系。

既有研究主要集中于 λ 对 HyFRCC 抗拉强度影响的定量表述,而对于纤维特征参数与 HyFRCC 韧性间关系的定量研究则相对较少。Ou 等^[16]研究了不同长度和长径比 HyFRCC 的抗压性能,证明其压缩韧性与纤维增强指数(S 为各混杂钢纤维特征值 λ 之和)呈二次函数关系;Abadel 等^[1]研究发现钢、聚丙烯和芳纶纤维 HyFRCC 的压缩韧性与 S' 呈二次函数关系,为反映不同纤维种类的影响,这里 S' 引入了纤维弹性模量比;Almusallam 等^[17]采用三点弯曲梁断裂试验证明了钢、聚丙烯和芳纶纤维 HyFRCC 的断裂能随 S' 呈线性关系增长(S' 为引入纤维抗拉强度比)。

综上,弯曲韧性作为 HyFRCC 的基本力学性能之一,目前对其与纤维特征参数间定量关系的研究尚未见公开报道。笔者以文献[13-14]的试验为基础对此展开研究。本文主要讨论钢-聚乙烯醇(PVA)纤维水泥及引入 CaCO_3 晶须的新型钢-PVA- CaCO_3 W/水泥梁式构件及板式构件弯曲韧性与 S 的定量关系,为验证该数学模型的适用性,结合相关文献的试验数据进行分析。以期澄清纤维特征参数对钢-PVA- CaCO_3 W/水泥弯曲韧性的影响,为其进一步研究和工程应用提供参考。

1 试验

钢纤维由上海 Bekaert 公司生产,长度为 13 mm,直径为 0.2 mm;PVA 纤维由安徽万维公司生产,长度为 6 mm,直径为 31 μm ; CaCO_3 晶须由四川蜀阳公司生产,长度为 20~30 μm ,直径为 0.5~2 μm 。混杂纤维增强水泥基复合材料的配比如表 1 所示。

CaCO_3 晶须随砂和水泥一起拌合,而钢纤维和 PVA 纤维则在水泥砂浆拌匀后加入,参见文献

[14]。弯曲性能试验分别采用尺寸为 40 mm×40 mm×160 mm 的梁式试件和 15 mm×100 mm×400 mm 的薄板试件,加载方式均为四点加载,加载过程中采集试件荷载-挠度全曲线用以进行弯曲韧性分析。

2 结果与讨论

2.1 CaCO_3 晶须、钢-PVA 混杂纤维增强水泥砂浆

以荷载-挠度曲线下对应区域的面积表示弯曲韧性,分别计算梁式试件和薄板试件挠度从 0 至 3 mm 时的弯曲韧性 T_3^D 。同时还采用了试件规定挠度处的等效抗弯强度进行评价。定义其计算式如下:

$$f = \frac{T^D L}{\delta_{tb} b d^2} \quad (1)$$

式中: f 为等效抗弯强度(MPa); T^D 为试件挠度从 0 至 δ_{tb} 过程中所吸收的能量,即弯曲试验采集的荷载-挠度曲线中对应的 0 至 δ_{tb} 之间的曲线与横轴所包围的面积(J(N·m)); δ_{tb} 为特定挠度值(mm)(本文分别取 $L/150$ 、 $L/100$ 、 $L/50$ 、 $L/30$,其中 L 对于梁和板分别取 160 mm 和 300 mm); b 、 d 、 L 分别为试件宽度、高度和净跨(梁式试件分别为 40 mm、40 mm、160 mm;薄板试件分别为 100 mm、15 mm、300 mm)。试验所得弯曲韧性和等效抗弯强度数据如表 1 所示。

参考规范 CECS 38:2004^[5] 及文献[1, 17],结合试验数据分析,给出弯曲韧性指标 T 与 S 关系的表达式如下:

$$T = T_0 (1 + \alpha S^2 + \beta S) \quad (2)$$

$$S = \sum_i^n \delta_i \rho_i \frac{l_i}{d_i} \left(\frac{f_i}{f_s} \right)^m \quad (3)$$

式中: T 和 T_0 分别为钢-PVA- CaCO_3 W/水泥和素水泥基材料试件弯曲韧性评价指标,此处为弯曲韧性和等效抗弯强度值; α 和 β 分别为二次项和一次项系数; S 为各纤维增强指数之和; δ_i 为纤维与基体间机械锚固系数,此处钢纤维、PVA 纤维及晶须均取 0.1; ρ_i 、 l_i 、 d_i 分别为纤维的体积掺量、长度和直径; f_i 和 f_s 分别为纤维与钢纤维的抗拉强度; m 为与纤维类别有关的指数,钢纤维取 1,非金属纤维及晶须取 0.5。

模型采用二次函数而不是规范^[5]使用的一次函数形式,原因在于,当纤维掺量超过合理掺量后,纤维间距过小会相互干扰,导致 HyFRCC 性能劣化^[4],如规范 CECS 38:2004^[5]指出其经验公式中 λ 不应超过 1.2,因此二次函数的适用范围更广;式

(2)展开后 HyFRCC 的弯曲韧性等于纯水泥基材料的弯曲韧性与纤维增强指数决定的函数之和, 即 HyFRCC 韧性等于水泥基材料基体的韧性与混杂纤维体系韧性的线性叠加, 一定程度上符合传统复合材料理论的“叠加原理”^[18]; 纤维的体积掺量与长径比越大, 其对裂缝桥联和控制能力越强, 进而提高了 HyFRCC 的弯曲韧性^[4, 7, 11]; 一般来说异形纤维(如端钩、波纹等)、高强度纤维(如钢纤维、碳纤维等)对宏观裂缝的控制作用更显著^[19-20], 有利于弯曲韧性的提高, 因此本模型考虑纤维机械锚固作用和抗拉强度的影响。

对前述弯曲韧性指标及抗弯强度按式(2)进行

数据拟合, 结果见表 2。各弯曲韧性评价指标及抗弯强度与纤维增强指数相关性良好, 多数相关系数在 0.9 以上, 最小值为 0.77, 说明该模型可以准确表达混杂纤维体系的纤维特征对构件弯曲韧性的影响。另外, 表 2 中所有的二次项系数 α 均为负值, 曲线均开口向下, 即弯曲韧性指标 T 在确定点处存在最大值, 可用于纤维配比优化, 以获得最佳韧性的纤维掺配方式。另外, 表 2 数据拟合所用数据既包含掺入 CaCO_3 晶须的新型 CaCO_3 -W-钢-PVA/水泥复合材料, 也包含只掺入钢和 PVA 纤维的传统钢-PVA 纤维/水泥复合材料, 即本模型实现了二者统一。

表 1 掺入 CaCO_3 晶须的混杂纤维增强水泥砂浆各弯曲韧性指标^[13-14]
Table 1 Flexural toughness indexes of hybrid fiber reinforced mortar with CaCO_3 whisker^[13-14]

Group NO.	Flexural strength/MPa	Flexural toughness/(N·m)	L/150 EF/MPa	L/100 EF/MPa	L/50 EF/MPa	L/30 EF/MPa
Plain	8.7	0.37	0.87	0.58	0.29	—
S2	15.6	17.48	13.21	12.98	11.90	—
Sl. 75P0. 25	16.9	19.16	13.59	14.53	12.79	—
Sl. 75P0. 2W0. 5	18.1	19.82	14.63	14.77	13.42	—
Sl. 5P0. 5	18.8	20.01	14.07	13.19	13.71	—
Sl. 5P0. 4W1	20.1	21.15	14.49	16.14	14.77	—
Sl. 25P0. 75	18.3	19.45	14.29	15.44	13.26	—
Sl. 25P0. 55W2	19.3	21.41	14.41	16.27	15.22	—
SlP1	16.7	17.10	13.49	13.94	12.00	—
SlP0. 7W3	16	15.92	13.17	13.27	11.17	—
S0. 75P1. 25	14.8	14.27	12.21	11.93	10.03	—
S0. 75P0. 85W4	13.9	13.04	11.43	10.98	9.12	—
Plain*	3.25	0.12	0.8	0.53	0.27	0.16
S2*	35.7	1.8	6.6	8	8.6	7.5
Sl. 5P0. 5*	55.4	1.91	6.9	8.5	10	9.6
Sl. 5P0. 4W1*	31.4	2.1	7.3	9.3	12.1	12.6
Sl. 25P0. 75*	51.2	1.87	6.8	8.3	9.8	8.8
Sl. 25P0. 55W2*	40.9	2.15	7.9	9.6	11.4	11.5

Notes: S, P, W—Steel fiber, PVA fiber and CaCO_3 whisker, respectively, and the number after letter means the volume fraction of various fiber; *—Slabs and the others are beams; L—Span, 120 mm and 300 mm for beam and slab, respectively; EF—Equivalent flexural strength.

表 2 式(2)中各系数值
Table 2 Values of coefficient in formula (2)

Specimens	Flexural toughness index(T)	α	β	T_0	R^2
Beam	Flexural strength/MPa	−22.93	9.98	8.70	0.77
	Flexural toughness/(N·m)	−1 115.14	502.43	0.37	0.93
	L/150 equivalent flexural strength/MPa	−286.44	135.75	0.87	0.93
	L/100 equivalent flexural strength/MPa	−490.52	225.86	0.58	0.90
	L/50 equivalent flexural strength/MPa	−920.34	415.17	0.29	0.86
Slab	Flexural strength/MPa	−329.54	130.62	3.25	0.79
	Flexural toughness/(N·m)	−9 600.00	3 810.83	0.12	0.78
	L/150 equivalent flexural strength/MPa	−146.13	71.61	0.80	0.99
	L/100 equivalent flexural strength/MPa	−304.34	144.00	0.53	0.99
	L/50 equivalent flexural strength/MPa	−710.74	344.00	0.27	0.96
	L/30 equivalent flexural strength/MPa	−962.50	526.69	0.16	0.90

Notes: α , β —Regression coefficients of quadratic term and first term, respectively; T_0 —Toughness index of plain mortar; R^2 —Correlation coefficient.



2.2 钢-合成纤维混杂纤维增强水泥基复合材料

文献[20]讨论了钢纤维与两种合成纤维(聚丙烯和聚酯纤维)混杂增强混凝土的弯曲韧性,试件尺寸为100 mm×100 mm×500 mm的梁。与2.1节一样,该文献[20]采用的评价指标为3 mm挠度处的弯曲韧性和 $L/150$ 挠度处的等效抗弯强度。

利用2.1节给出的公式对抗弯强度及弯曲韧性指标试验数据进行拟合,此处所用钢纤维为端部弯钩钢纤维,因此锚固系数 δ_i 取为1,而合成纤维仍取0.1,其余参数同2.1节。数据拟合结果如下:

$$f = 5.21(1 - 10.20S^2 + 3.71S), R^2 = 0.83 \quad (4)$$

3 mm 挠度处弯曲韧性:

$$T = 1.74(1 - 59.77S^2 + 57.64S), R^2 = 0.87 \quad (5)$$

$L/150$ 挠度处等效抗弯强度:

$$T = 0.09(1 - 5.43S^2 + 124.57S), R^2 = 0.89 \quad (6)$$

各相关系数均在0.80以上,相关性良好,说明该数学关系对采用端部弯钩钢纤维的钢-合成纤维增强混凝土适用性较好。

文献[21]则研究了钢纤维与两种合成纤维(PVA和聚乙烯纤维)混杂增强水泥砂浆的弯曲韧性,试件尺寸为20 mm×75 mm×300 mm的板。文献[21]采用了ASTM C1018^[22]规定的弯曲韧性指标,即 I_5 、 I_{10} 、 I_{30} 和 I_{50} 。数据拟合结果如下:

$$I_5 = 1 - 1.42S^2 + 5.44S, R^2 = 0.91 \quad (7)$$

$$I_{10} = 1 - 2.95S^2 + 12.4S, R^2 = 0.88 \quad (8)$$

$$I_{30} = 1 - 16.80S^2 + 53.56S, R^2 = 0.87 \quad (9)$$

$$I_{50} = 1 - 50.85S^2 + 121.3S, R^2 = 0.94 \quad (10)$$

各相关系数均在0.85以上,相关性良好,说明该数学关系对采用ASTM C1018^[22]弯曲韧性指标评价的钢-合成纤维增强水泥砂浆也有较好的适用性。

2.3 钢-纤维素混杂纤维增强混凝土

文献[23]研究了两种不同的钢纤维与纤维素纤维混杂增强混凝土的弯曲韧性。与前文类似,文献[23]也采用了规定挠度处的等效抗弯强度对弯曲韧性进行评价,而规定挠度值有所不同,取0.5 mm、1 mm和2 mm。

同样利用2.1节给出的数学模型对各等效抗弯强度结果进行数据拟合,此处所用两种钢纤维分别为端部弯钩和两端压制变形的钢纤维,锚固系数 δ_i 取为1,而纤维素纤维仍取0.1,其余参数同2.1节。数据拟合结果如下:

0.5 mm 挠度:

$$T = 0.81(1 - 19.3S^2 + 24.20S), R^2 = 0.90 \quad (11)$$

1 mm 挠度:

$$T = 0.02(1 - 1171S^2 + 1268.5S), R^2 = 0.93 \quad (12)$$

2 mm 挠度:

$$T = -13.33S^2 + 21.54S, R^2 = 0.96 \quad (13)$$

各相关系数均在0.90以上,相关性良好,说明该数学关系除适用于钢-合成纤维混杂体系,亦适用于钢-植物纤维混杂体系。

3 结 论

(1) 基于掺入 CaCO_3 晶须的混杂纤维(CaCO_3 -W-钢-PVA)增强水泥基复合材料梁和板四点弯曲试验,提出了定量分析弯曲韧性指标与纤维增强指数(S)关系的数学公式。 S 考虑了纤维抗拉强度与机械锚固性能对 CaCO_3 -钢-PVA/水泥复合材料弯拉性能的影响,物理含义明确。该公式为二次函数形式,可以反映混杂纤维体系对 CaCO_3 -钢-PVA/水泥复合材料增韧效果,而通过确定二次函数极值,可以进行纤维配比的优化设计。

(2) 通过对笔者试验和相关文献的数据分析可以发现,上述数学模型对钢-合成纤维和钢-植物纤维混杂体系增强水泥基复合材料均有良好的适用性,且无需考虑基体(水泥砂浆或混凝土)和试件形状(梁或板)。

(3) 该数学模型不仅适用于指定挠度处弯曲韧性和等效抗弯强度表征的韧性指标,对ASTM C1018规定的弯曲韧性指标,即 I_5 、 I_{10} 、 I_{30} 和 I_{50} 等也适用。

参考文献:

- [1] ABADDEL A, ABBAS H, ALMUSALLAM T, et al. Mechanical properties of hybrid fibre-reinforced concrete-analytical modelling and experimental behaviour[J]. Magazine of Concrete Research, 2016, 68(16): 823-843.
- [2] 赵焕起, 李国忠. 混杂纤维增强水泥基复合材料的力学性能[J]. 复合材料学报, 2014, 31(1): 140-145.
ZHAO H Q, LI G Z. Mechanics performance of hybrid fiber reinforced cement-based composites [J]. Acta Materiae Compositae Sinica, 2014, 31(1): 140-145 (in Chinese).
- [3] MARTINIE L, ROSSI P, ROUSSEL N. Rheology of fiber reinforced cementitious materials: Classification and prediction[J]. Cement and Concrete Research, 2010, 40(2): 226-234.
- [4] 华渊, 连俊英, 周太全. 长径比对混杂纤维增强混凝土力学性能的影响[J]. 建筑材料学报, 2005, 8(1): 71-76.
HUA Y, LIAN J Y, ZHOU T Q. Relationship between the

- mechanical properties of hybrid fiber reinforced concrete and length diameter aspect ratio of hybrid fiber[J]. Journal of Building Materials, 2005, 8(1): 71-76 (in Chinese).
- [5] 中国工程建设标准化协会. 纤维混凝土结构技术规程: CECS 38: 2004[S]. 北京: 中国计划出版社, 2004.
- China Association for Engineering Construction Standardization. Technical specification for fiber reinforced concrete structures: CECS 38: 2004[S]. Beijing: China Planning Press, 2004 (in Chinese).
- [6] SAID S H, RAZAK H A, OTHMAN I. Flexural behavior of engineered cementitious composite (ECC) slabs with polyvinyl alcohol fibers[J]. Construction and Building Materials, 2015, 75: 176-188.
- [7] SAID S H, RAZAK H A. The effect of synthetic polyethylene fiber on the strain hardening behavior of engineered cementitious composite (ECC) [J]. Materials & Design, 2015, 86: 447-457.
- [8] 邓宗才. 混杂纤维增强超高性能混凝土弯曲韧性与评价方法[J]. 复合材料学报, 2016, 33(6): 1274-1280.
- DENG Z C. Flexural toughness and characterization method of hybrid fibers reinforced ultra-high performance concrete [J]. Acta Materiae Compositae Sinica, 2016, 33(6): 1274-1280 (in Chinese).
- [9] 徐礼华, 梅国栋, 黄乐, 等. 钢-聚丙烯混杂纤维混凝土轴心受拉应力-应变关系研究[J]. 土木工程学报, 2014, 47(7): 35-45.
- XU L H, MEI G D, HUANG L, et al. Study on uniaxial tensile stress-strain relationship of steel-polypropylene hybrid fiber reinforced concrete[J]. China Civil Engineering Journal, 2014, 47(7): 35-45 (in Chinese).
- [10] 陕亮, 张亮. 混杂钢-聚丙烯纤维混凝土的试验研究与强度计算[J]. 长江科学院院报, 2015, 32(12): 114-119.
- SHAN L, ZHANG L. Experimental research and strength calculation of hybrid steel-polypropylene fiber reinforced concrete[J]. Journal of Yangtze River Scientific Research Institute, 2015, 32(12): 114-119 (in Chinese).
- [11] 刘胜兵, 徐礼华. 混杂纤维高性能混凝土强度的计算方法探讨[J]. 武汉理工大学学报, 2012, 34(11): 109-113.
- LIU S B, XU L H. Calculation method of strength of hybrid fiber reinforced high performance concrete[J]. Journal of Wuhan University of Technology, 2012, 34(11): 109-113 (in Chinese).
- [12] 梅国栋, 徐礼华, 鲁维妙, 等. 纤维掺量对混杂纤维混凝土轴心抗拉性能的影响分析[J]. 武汉大学学报(工学版), 2013, 46(6): 752-758.
- MEI G D, XU L H, LU W M, et al. Effect of fiber content on axial tensile properties of hybrid fiber reinforced concrete [J]. Engineering Journal of Wuhan University, 2013, 46(6): 752-758 (in Chinese).
- [13] 曹明莉, 李黎, 李志文, 等. CaCO_3 晶须对钢-聚乙烯醇混杂纤维增强水泥基复合材料板弯曲性能的影响[J]. 复合材料学报, 2017, 34(11): 2614-2623.
- CAO M L, LI L, LI Z W, et al. Influence of CaCO_3 whisker on flexural behavior of steel-polyvinyl alcohol hybrid fiber reinforced cement matrix composite slabs[J]. Acta Materiae Compositae Sinica, 2017, 34(11): 2614-2623 (in Chinese).
- [14] 张聪, 曹明莉. 多尺度纤维增强水泥基复合材料力学性能试验[J]. 复合材料学报, 2014, 31(3): 661-668.
- ZHANG C, CAO M L. Mechanical property test of a multi-scale fiber reinforced cementitious composites[J]. Acta Materiae Compositae Sinica, 2014, 31(3): 661-668 (in Chinese).
- [15] XU L, HUANG L, CHI Y, et al. Tensile behavior of steel-polypropylene hybrid fiber-reinforced concrete [J]. ACI Materials Journal, 2016, 113(2): 219-229.
- [16] OU Y, TSAI M, LIU K, et al. Compressive behavior of steel fiber-reinforced concrete with a high reinforcing index [J]. Journal of Materials in Civil Engineering, 2012, 24(2): 207-215.
- [17] ALMUSAN LAM T, IBRAHIM S M, AL-SALLOUM Y, et al. Analytical and experimental investigations on the fracture behavior of hybrid fiber reinforced concrete[J]. Cement and Concrete Composites, 2016, 74: 201-217.
- [18] 贺晶晶, 师俊平, 王学志, 等. 混杂效应对混杂纤维混凝土力学性能的影响[J]. 玻璃钢/复合材料, 2016(9): 26-32.
- HE J J, SHI J P, WANG X Z, et al. Effect of hybrid effect on the mechanical properties of hybrid fiber reinforced concrete[J]. Fiber Reinforced Plastics/Composites, 2016(9): 26-32 (in Chinese).
- [19] KIM D J, PARK S H, RYU G S, et al. Comparative flexural behavior of hybrid ultra high performance fiber reinforced concrete with different macro fibers[J]. Construction and Building Materials, 2011, 25(11): 4144-4155.
- [20] SIVAKUMAR A, SANTHANAM M. Mechanical properties of high strength concrete reinforced with metallic and non-metallic fibres[J]. Cement and Concrete Composites, 2007, 29(8): 603-608.
- [21] AHMED S F U, MAALEJ M, PARAMASIVAM P. Flexural responses of hybrid steel-polyethylene fiber reinforced cement composites containing high volume fly ash[J]. Construction and Building Materials, 2007, 21(5): 1088-1097.
- [22] American Society for Testing and Materials. Standard test method for flexural toughness and first-crack strength of fiber-reinforced concrete using beam with third-point loading: ASTM C1018—1997 [S]. West Conshohocken: American Society for Testing and Materials, 1997.
- [23] BANTHIA N, MAJIDZADEH F, WU J, et al. Fiber synergy in hybrid fiber reinforced concrete (HyFRC) in flexure and direct shear[J]. Cement and Concrete Composites, 2014, 48: 91-97.



扩展有限元方法与内聚力模型耦合下斜接修补复合材料的胶层损伤和缺陷

冯威, 徐绯*, 由昊, 李梦琳

(西北工业大学 航空学院, 西安 710072)

摘要: 将扩展有限元方法(XFEM)与内聚力模型(CZM)耦合用于斜接修补复合材料的胶层分析, 实现了对复合材料与修补胶层之间的脱粘以及胶层内部裂纹扩展现象的描述, 模拟得到的结构强度与试验结果吻合较好。对复合材料与胶层的界面缺陷和胶层内部缺陷展开分析, 讨论了缺陷长度和缺陷位置对结构强度的影响。结果表明: 在相同条件下, 结构具有界面缺陷比具有胶层内部缺陷更加危险; 结构强度受缺陷长度和与缺陷尖端相邻复合材料铺层角度的共同影响, 随着缺陷长度的增加而降低, 降低速率大于缺陷长度增长比例; 当缺陷位置不同时, 结构强度主要与缺陷对应位置的平均剪应力水平相关。最后, 通过参数分析讨论了界面剪切强度的影响。

关键词: 斜接修补; 扩展有限元方法(XFEM); 胶层缺陷; 缺陷长度; 缺陷位置

中图分类号: TB330.1; V258 **文献标志码:** A **文章编号:** 1000-3851(2018)05-1354-07

Adhesive damage and defect analysis of scarf-repaired composite by combining extended finite element method and cohesive zone model

FENG Wei, XU Fei*, YOU Hao, LI Menglin

(School of Aeronautics, Northwestern Polytechnical University, Xi'an 710072, China)

Abstract: The extended finite element method(XFEM) and cohesive zone model(CZM) were combined to investigate the adhesive layer of scarf-repaired laminates, which could describe the debonding between composite and adhesive layer and the crack propagation in the adhesive at the same time. The numerical strength shows good agreement with test results. Both the interface defect and inner defect were taken into consideration, the influences of defect length and defect location were analyzed. The results indicate that the structure with inner defect is more dangerous than that with interface defect under the same condition. The structure strength which is influenced by both the defect length and the ply orientation near the defect tip decreases with the increased defect length. And the decrease rate is larger than the increase rate of defect length. When the defect location changes, the structure strength is mainly associated with the average shear stress level of adhesive layer at corresponding region. At last, parameter study was performed to investigate the influence of the interface shear strength.

Keywords: scarf repair; extended finite element method(XFEM); adhesive layer defect; defect length; defect location

复合材料在航空航天结构中的比重日益增加, 相比于传统的机械修理方法, 斜胶接修补可保持气动外形的光顺, 获得均匀的应力分布, 成为主要的修补手段之一^[3-4]。为了解斜接胶层的应力分布, 进行修理设计, 早期 Erdogan 等^[5]提出了平均

在制造及使用过程中易产生不同损伤, 修理问题成为了制约其进一步扩大应用的主要因素之一^[1-2]。深入开展修理方法和修理强度恢复研究迫在眉睫。

收稿日期: 2017-05-19; **录用日期:** 2017-07-20; **网络出版时间:** 2017-08-07 15:37
网络出版地址: <https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20170807.001>
基金项目: 民机预研基金(16Z0317); 中央高校基本科研业务费(G2017KY0003)
通讯作者: 徐绯, 博士, 教授, 博士生导师, 研究方向为复合材料结构力学分析 E-mail: xufei@nwpu.edu.cn.
引用格式: 冯威, 徐绯, 由昊, 等. 扩展有限元方法与内聚力模型耦合下斜接修补复合材料的胶层损伤和缺陷[J]. 复合材料学报, 2018, 35(5): 1354-1360.
FENG Wei, XU Fei, YOU Hao, et al. Adhesive damage and defect analysis of scarf-repaired composite by combining extended finite element method and cohesive zone model[J]. Acta Materiae Compositae Sinica, 2018, 35(5): 1354-1360 (in Chinese).

应力失效准则, 该方法对于各向同性材料能够得到较准确的胶层剪应力, 对于各向异性材料误差较大。Harman 等^[6]通过有限差分法求解胶层的微分控制方程, 在一定程度上反映胶层应力随复合材料铺层角度的变化。刘斌等^[7]引入复合材料刚度分布原则对 Harman 的方法进行了改进。理论方法对复合材料的修补提供一定的参考, 但在求解中假设胶层完好, 无法对存在缺陷的情况进行分析, 更无法反映胶层的损伤过程。

基于连续损伤力学的内聚力模型(CZM)能够模拟损伤起始和扩展, 因此被大量学者用于修补结构中胶层的分析^[8-12], 通过一层内聚力单元代表胶层, 在一定程度上促进了对胶层破坏过程的认识。但是上述方法通常在假设复合与胶层界面完好、胶层的内聚破坏为主导形式的前提下。然而 Tzetzis 等^[13]、Goh 等^[14]和 Liu 等^[15]的试验结果表明, 对于斜接修补结构, 在拉伸载荷作用下, 会出现胶层和复合材料界面之间的脱胶和胶层的内部破坏, 形成沿胶层厚度方向的裂纹。仅通过一层内聚力单元无法对界面和胶层内部分别描述, 更无法得到胶层内部的裂纹扩展。此外, 受工艺或环境的影响, 会导致修补结构中存在缺陷, Goh 等^[14]和 Kumar 等^[16]通过试验指出修补强度会随着胶层与复合材料界面脱粘尺寸的增加而降低。实际结构中除了存在界面脱粘的缺陷外, 还会有胶层内部缺陷, 通过简单的一层内聚力单元同样无法分别对界面缺陷和胶层内部缺陷进行分析。

为了更好的模拟斜接修补复合材料层合板中胶层的破坏过程, 本文将扩展有限元方法(XFEM)与 CZM 耦合, 实现了对复合材料与修补胶层之间的脱粘及胶层内部裂纹扩展现象的描述。并利用该方法进一步对复合材料与胶层的界面缺陷和胶层内部缺陷展开讨论, 分析了不同缺陷长度和缺陷位置对结构强度的影响。最后对界面剪切强度进行了参数分析。

1 XFEM 方法与 CZM 模型

为了能够更好的模拟斜接胶层的损伤, 实现复合材料与修补胶层之间的脱粘及胶层内部裂纹扩展, 本文将胶层分割成两个部分, 如图 1 所示。

利用 XFEM 方法模拟胶层内部的裂纹扩展所选择区域如图 1 所示。Belytschko 等^[17]提出的 XFEM 能够模拟任意方向的裂纹扩展, 无需对网格

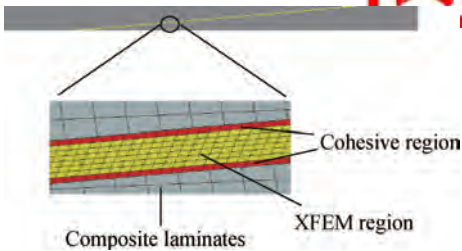


图 1 斜接修复复合材料板示意图
Fig. 1 Schematic of scarf-repaired composite laminates

进行重构。其核心是对单元的位移函数 u 进行增强, 公式如下^[18]:

$$u = u^{\text{FE}} + u^{\text{ENR}} \tag{1}$$

式中, u^{FE} 为常规的有限元位移, 表示为
$$u^{\text{FE}}(x) = \sum N_i(x) u_i \tag{2}$$

式中: $N_i(x)$ 为节点形状函数; u_i 为常规有限元节点自由度向量; u^{ENR} 对应增强部分的位移, 表示为
$$u^{\text{ENR}}(x) = \sum N_i(x) a_i \tag{3}$$

式中 a_i 为增强的节点自由度向量; $H(x)$ 是 Heaviside 阶跃函数, 在裂纹一侧 $H(x)$ 取 1, 另一侧取 -1。

Hansbo 等^[19-20]提出的虚拟节点法被用于 ABAQUS 中进行裂纹的扩展分析, 其原理如图 2 所示。当单元完好无裂纹经过时, 虚拟节点(对应图 2 中 $\tilde{n}_1 \sim \tilde{n}_4$)与其对应的真实节点(对应图 2 中 $n_1 \sim n_4$)约束在一起, 共同移动。当裂纹经过单元时, 该单元被切成两部分, 每一部分由真实节点和虚拟节点共同构成, 如图 2 中由节点 n_1 、 n_2 、 $\tilde{n}_3$ 和 $\tilde{n}_4$ 构成的部分。此时虚拟节点与其对应的真实节点分开, 能够分别移动, 从而实现了裂纹的扩展。

利用内聚力单元模拟所选区域如图 1 所示, 用于表示两侧复合材料与胶层之间的界面连接。利用平方应力准则进行损伤起始判断:

$$\left\{ \frac{\langle \tau_3 \rangle}{N} \right\}^2 + \left\{ \frac{\tau_1}{S} \right\}^2 + \left\{ \frac{\tau_2}{T} \right\}^2 = 1 \tag{4}$$

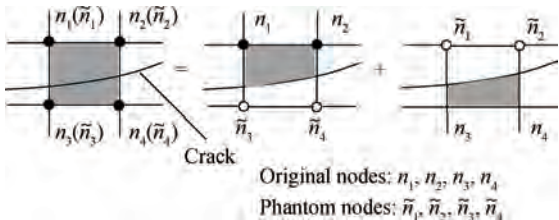


图 2 虚拟节点法
Fig. 2 Principle of the phantom node method

式中： τ_3 、 τ_1 和 τ_2 分别为 I 型、II 型和 III 型的应力； N 、 S 和 T 分别为对应的界面强度。

对于损伤演化，采用混合型断裂能量释放率准则中的 B-K 法则：

$$G_{IC} + (G_{IIC} - G_{IC}) \left(\frac{G_{shear}}{G_T} \right)^\eta = G_C$$

(5)

式中： G_{IC} 和 G_{IIC} 分别是 I、II 型断裂韧性； $G_{shear} = G_{II} + G_{III}$ ； $G_T = G_I + G_{shear}$ 。

2 方法验证

根据文献[14]的实验在 ABAQUS 中建立二维分析模拟，其中复合材料层合板长 135 mm，材料为 VTM264/T700，铺层为 $[45^\circ/0^\circ/0^\circ/90^\circ/-45^\circ]_{2S}$ ，每层厚度为 0.22 mm。斜接胶层材料为 VTA260 环氧树脂，斜接角度为 5° 。表 1 和表 2 分别为复合材料和胶层的材料参数。

表 1 VTM264/T700 的材料参数^[14]

Table 1 Material properties of VTM264/T700^[14]

E_1 / GPa	$E_2 = E_3$ / GPa	$\nu_{12} = \nu_{13}$	ν_{23}	$G_{12} = G_{13}$ / GPa	G_{23} / GPa
120	7.5	0.32	0.33	3.9	2.3

Notes: E —Elastic modulus; G —Shear modulus; ν —Poisson's ratio.

表 2 VTA260 的材料参数^[14]

Table 2 Material properties of VTA260^[14]

E /GPa	ν	σ_{ult} / MPa	τ_{ult} / MPa	G_{IC} / ($N \cdot mm^{-1}$)	G_{IIC} / ($N \cdot mm^{-1}$)
3	0.35	65.8	38	1.302	7.75

Notes: σ_{ult} —Normal strength; τ_{ult} —Shear strength; G_{IC} and G_{IIC} —Mode I and mode II fracture toughness.

首先通过无损模型分析斜接胶层的受力状态，图 3 为胶层的剪应力分布，纵坐标为胶层剪应力与平均剪应力比值。可以看出，胶层受力状态与相邻复合材料铺层角度相关，存在应力集中现象，与 0° 层连接处剪应力较大，在最外侧与 0° 连接处应力最大。

利用下式所示平均剪应力法对结构强度进行预估：

$$\tau_{ave} = \frac{1}{2} \sigma_{applied} \sin 2\alpha$$

(6)

式中： τ_{ave} 为胶层的平均剪应力； $\sigma_{applied}$ 为施加在结构上的拉伸应力； α 为斜接角度。当 τ_{ave} 等于胶的剪切强度时，对应的 $\sigma_{applied}$ 为结构强度。得到的强度为 438 MPa，远大于试验均值 365 MPa。因此对胶层开展损伤破坏分析非常有必要。

利用 XFEM 与 CZM 耦合的方法展开模拟分析。其中复合材料单元尺寸为 $0.15\text{ mm} \times 0.11\text{ mm}$ ，胶层单元尺寸为 $0.05\text{ mm} \times 0.025\text{ mm}$ ，通过绑定约束将层合板上的节点与胶层表面连接在一起。其中局部网格放大图同样可见图 1。

图 4 为拉伸作用下的载荷-位移曲线。曲线基本呈线性增长直至失去承载。图 5 为不同时刻胶层的破坏形式并与文献[14]中的最终裂纹示意图对比。在 A 点(最大载荷 54%)前，结构无损伤出现，A 点后与最外侧 0° 铺层相连的胶层内部出现多条微裂纹，如图 5(a)所示，随后复合材料和胶层界面出现轻微损伤，如图 5(b)所示；然后胶层内部裂纹逐渐扩展同时损伤逐渐增大，A 点到 B 点过程为胶层内部裂纹扩展和界面损伤的主要阶段，两种破坏

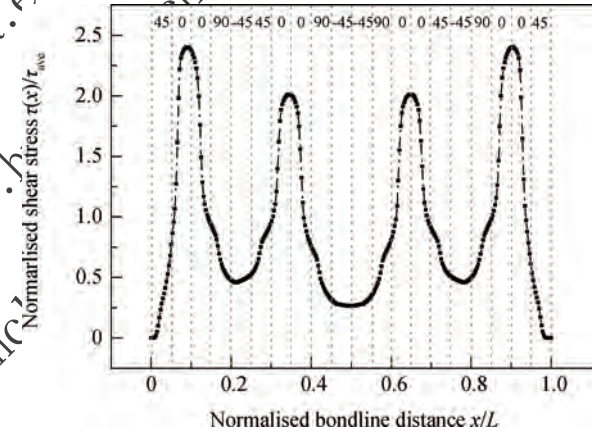


图 3 斜接修复合材料沿胶层的剪切应力分布
Fig. 3 Shear stress distribution along the adhesive layer for scarf-repaired composite

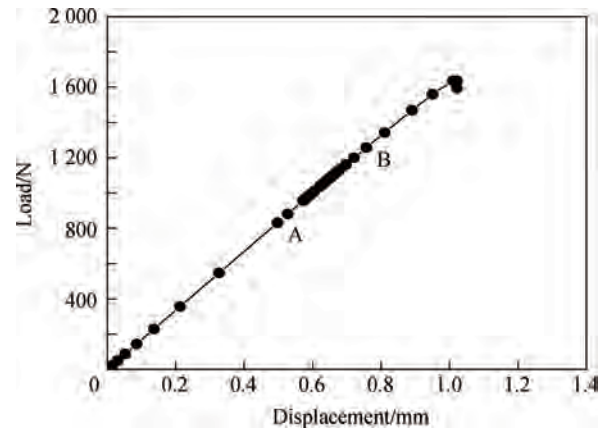


图 4 拉伸载荷下斜接修补 VTM264/T700 复合材料层板的
载荷-位移曲线
Fig. 4 Load-displacement curve of scarf-repaired VTM264/T700 composite laminates under tension

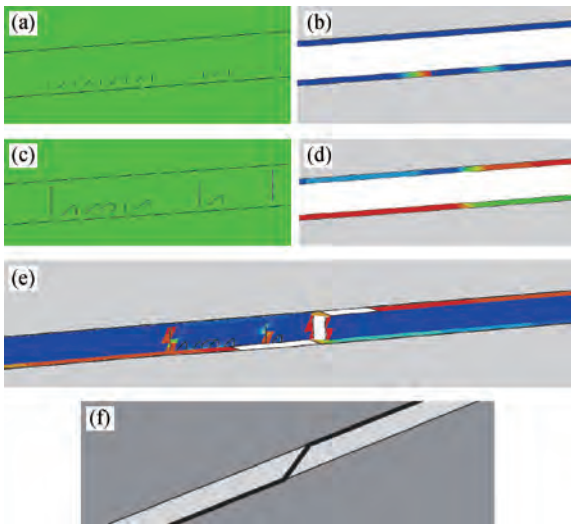


图 5 不同时刻胶层的破坏形式并与文献[14]中的最终裂纹示意图对比

Fig. 5 Damage form of adhesive at different time and comparison with final crack schematic in Ref.[14]

耦合作用, 计算迭代缓慢, 因此图中离散点密集, 到达 B 点(最大载荷 73%)时, 形成贯穿胶层内部的裂纹, 如图 5(c)所示, 界面损伤也加剧, 如图 5(d)所示, 损伤系数(即刚度折减系数 S_d)增大到约 0.6。B 点以后, 内部裂纹继续扩大; 界面损伤系数迅速增大, 载荷很快增加至破坏, 图 5(e)为最终破坏形式, 在最外侧与 0° 连接处出现界面脱粘并形成沿胶层厚度方向的裂纹, 与参考文献[14]给出的最终裂纹示意图一致, 如图 5(f)所示。模拟所得强度为 371 MPa, 与试验结果吻合很好。从上述分析可以看出, 将 XFEM 与 CZM 耦合用于模拟胶层能够很好的表现胶层与复合材料界面间的脱胶和胶层内部的裂纹, 为胶层的分析提供了新的思路。

3 缺陷分析

受工艺、环境及外载荷的影响会产生胶层与复合材料界面脱粘及胶层内部存在初始裂纹两种典型缺陷, 如图 6 所示。

文献[14]通过在斜接边缘预埋聚四氟乙烯分析界面缺陷的影响, 为了进一步验证本文方法, 对文献中相应的试样进行强度预测, 并不考虑胶层内部裂纹, 只使用内聚力单元进行模拟的对比, 不同缺陷长度下模拟与试验对比结果如图 7 所示。可以看出: (1)不考虑胶层内部裂纹, 只使用内聚力单元进行模拟得到的强度均比试验值偏高, 在缺陷尺寸

较小时与试验大致吻合, 但随着缺陷尺寸的增加, 两者误差越大, 在 6 mm 时模拟强度比试验均值约大 31%, 这对结构性能的评估极其不利; (2)将 XFEM 与 CZM 耦合考虑胶层内部裂纹扩展, 更符合实际胶层的破坏形式, 模拟得到的强度与试验值吻合较好。

为了深入分析两种缺陷的影响, 在图 8 所示边缘区域对不同缺陷长度(3 mm、6 mm 和 9 mm)进行模拟, 然后利用 6 mm 的情况讨论缺陷位置对强度的影响, 选取图 8 所示三个不同位置进行分析。

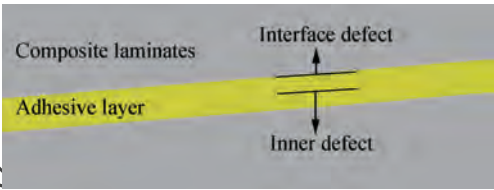


图 6 修复复合材料层合板界面缺陷和内部缺陷的示意图
Fig. 6 Schematic of interface defect and inner defect of scarf-repaired composite laminates

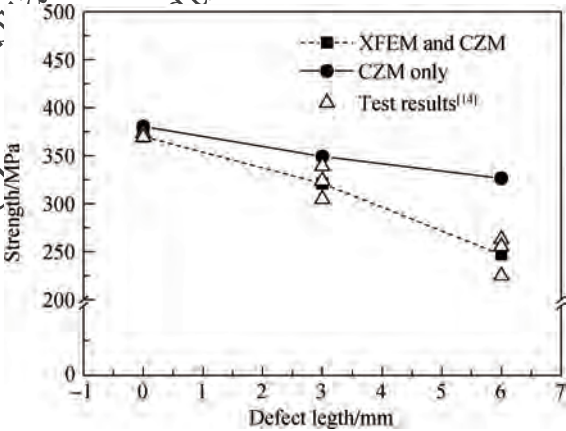


图 7 文献[14]中修复复合材料试样不同缺陷长度下强度的模拟与试验结果对比

Fig. 7 Comparison between numerical and experimental strength of scarf-repaired composite laminates in Ref. [14] at different defect lengths

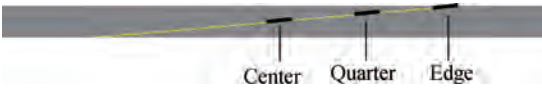


图 8 缺陷位于复合材料层合板三种不同位置的示意图
Fig. 8 Schematic of the defect at three different locations in composite laminates

3.1 缺陷尺寸对斜接修复 VTM264/T700 的影响

图 9 为不同缺陷长度下斜接修复 VTM264/T700 复合材料结构强度对比。结果表明, 无论是

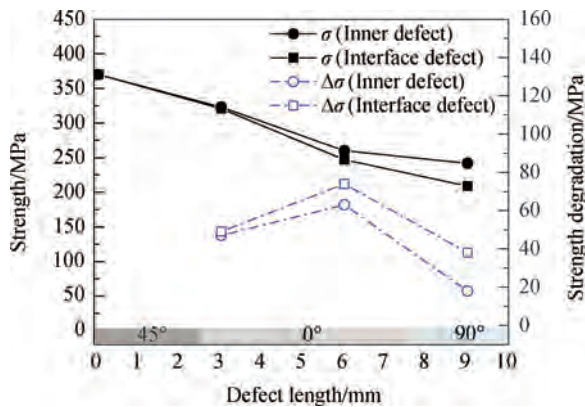


图9 缺陷尺寸对斜接修补 VTM264/T700 复合材料结构强度的影响

Fig. 9 Influences of defect length on the strength of scarf-repaired VTM264/T700 composite

界面缺陷还是胶层内部缺陷，随着缺陷长度的增加，结构的有效承载面积减小，导致结构强度逐渐降低。

对于本研究利用的 VTA260 胶连接的层合板 (VTM264/T700)，其强度降低的比例大于有效承载面积减小的比例。以胶层内部缺陷为例，缺陷长 3 mm 时，有效承载面积减小约 6%，而强度则降低约 13%。图 9 还表明，在 0~6 mm 强度下降梯度较大，6~9 mm 之间有所减缓。例如对于界面缺陷，从 3 mm 增加到 6 mm 时，强度下降了 74 MPa，而从 6 mm 增加到 9 mm 时只下降了 38 MPa。这与缺陷尖端相邻铺层角度有关，3 mm 和 6 mm 时缺陷尖端处在 0°铺层附近，对结构拉伸承载能力影响较大；9 mm 时缺陷尖端处在 90°铺层附近，由于 90°附近胶层应力水平较低，因此对结构强度影响较小。

此外，对比两种缺陷发现，当缺陷为内部缺陷时，强度比界面缺陷时偏高，界面缺陷的存在更加危险。表 3 为两种缺陷下胶层损伤过程的对比。

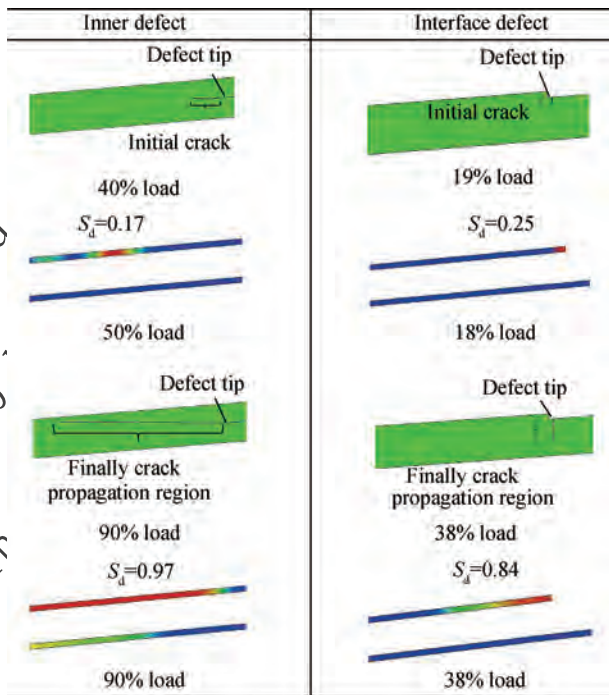
对于内部缺陷，在 40% 载荷时胶层内部出现裂纹，早于界面产生损伤(50% 载荷)，当载荷增加到 90%，胶层内部裂纹停止扩展，此时界面最大损伤系数为 0.97。而对于界面缺陷，胶层内部形成裂纹与界面产生损伤时刻几乎一致，约在 18% 载荷附近，当载荷增加到 38%，胶层内部裂纹停止扩展，此时界面最大损伤系数为 0.84，随着载荷的增加，界面损伤程度和区域增大导致承载下降。

对比表 3 所示两种情况下胶层裂纹的扩展形式

可以看出，当缺陷为内部缺陷时，胶层内部裂纹扩展的范围比界面缺陷的情况大，在扩展过程中能够消耗更多的能量，因此强度偏高；当裂纹经过原本应力水平较低的区域(如 90°铺层附近时)，使该区域应力增加，参与更多的耗能和承载，此时裂纹扩展范围的影响更加明显。

表 3 当缺陷长度为 3 mm 时两种不同缺陷的胶层损伤过程对比

Table 3 Comparison of damage propagation of adhesive layer with two different defects when the defect length is 3 mm



3.2 缺陷位置对斜接修补 VTM264/T700 结构强度的影响

图 10 为缺陷在三个不同位置时的强度对比。在相同位置，缺陷为内部缺陷时，强度同样比界面缺陷时偏高，原因与 3.1 节中一致，故不再赘述。同时可以看出，位置对强度的影响明显，无论是界面缺陷还是胶层内部缺陷，在斜接区域中心位置强度最高，在边缘处强度最低。

结合图 3 胶层完好时的剪应力分布可以看出，在中心位置胶层的平均应力水平最低，故该区域存在缺陷时对结构的承载影响最小，对应的强度也越大，在边缘区域位置胶层的平均剪应力水平较高，该区域存在缺陷时对结构的承载影响较大，对应的强度也越低，说明结构的强度主要受该位置无缺陷时剪应力水平的影响。

提取图 3 中三个位置对应的平均剪应力水平, 得到强度与其关系, 如图 11 所示。发现无论是界面缺陷还是内部缺陷, 结构强度与对应区域平均剪应力平方的倒数呈正比关系, 该规律对结构强度的预估具有一定的参考价值。

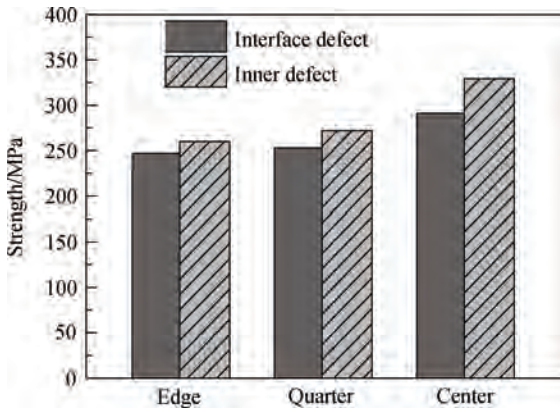


图 10 缺陷在三种不同位置时 VTM264/T700 复合材料结构强度的对比

Fig. 10 Comparison of structure strength at three different locations of VTM264/T700 composite

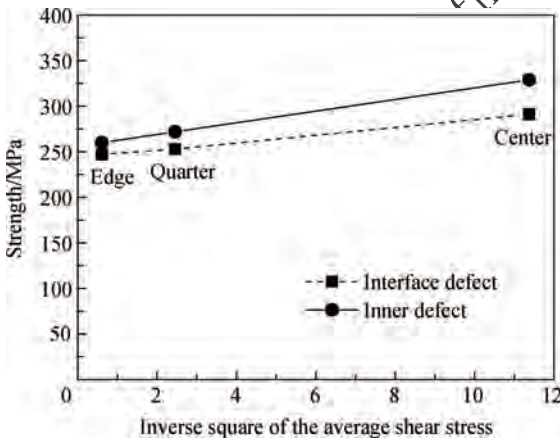


图 11 缺陷长度为 6 mm 时 VTM264/T700 复合材料强度与缺陷所在区域平均剪应力水平的关系

Fig. 11 Relationship between the strength and average shear stress level of defect region in VTM264/T700 composite with the defect length of 6 mm

4 参数分析

在上述分析中, 界面内聚力单元的材料参数与胶层内部区域一致, 考虑到界面处受复合材料和胶层共同影响, 其性能可能会发生变化, 故以边缘缺陷长度为 3 mm 的情况为例, 改变界面剪切强度进行参数分析。图 12 为结构承载与界面剪切强度的关系。结果表明两种缺陷情况下结构承载均随着剪

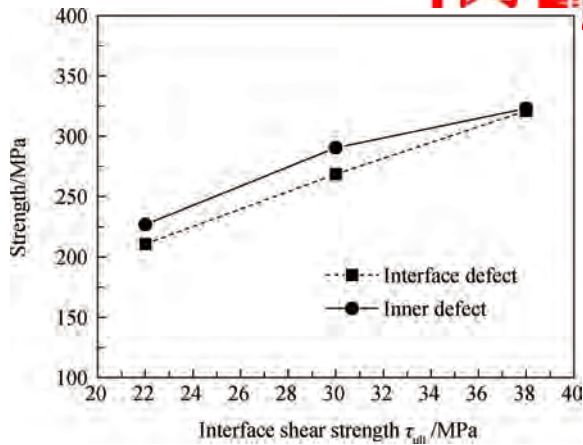


图 12 边缘缺陷长度为 3 mm 时 VTM264/T700 复合材料结构强度与界面剪切强度的关系

Fig. 12 Relationship between structure strength and the interface shear strength for 3 mm-defect located at edge region of VTM264/T700 composite

切强度参数的降低而降低。剪切强度参数降低对界面缺陷的情况影响更大, 当剪切强度下降 21% 时, 界面缺陷和胶层内部缺陷的结构强度分别下降了 18% 和 10%。这是由于对于界面缺陷的情况, 缺陷尖端处在胶层内部与界面连接处, 当界面剪切强度降低时, 越容易出现界面脱粘, 难以形成胶层内部裂纹扩展; 而对于胶层内部缺陷, 由于缺陷尖端处在胶层内部, 应力水平较大, 在受载过程中仍然会形成裂纹扩展, 能够消耗更多的能量。

5 结论

(1) 将扩展有限元方法 (XFEM) 与内聚力模型 (CZM) 耦合对斜接修补复合材料的胶层进行模拟, 能够很好的模拟界面脱胶和胶层内部裂纹, 胶层在最外侧与 0° 层连接处出现脱粘并形成沿胶层厚度方向的裂纹, 导致结构失去承载, 模拟预测强度与试验吻合较好, 为修补胶层的分析提供了新的思路。

(2) 在相同的条件下, 如缺陷长度相同或缺陷位置相同时, 存在界面缺陷比存在胶层内部缺陷更加危险。

(3) 对于本文研究的斜接修补层合板 (复合材料为 VTM264/T700, 胶层为 VTA260 合板), 其结构强度随着缺陷长度的增加而降低, 降低速率大于缺陷长度增长比例; 结构强度受缺陷长度和与缺陷尖端相邻复合材料铺层角度的共同影响, 在 90° 层附近降低梯度有所减缓。



(4) 缺陷位置不同时, 无论是界面缺陷还是胶层内部缺陷, 结构强度主要受胶层完好时所对应位置剪应力水平的影响, 结构强度与该区域平均剪应力平方的倒数呈正相关关系。

(5) 结构承载随着剪切强度参数的降低而降低, 剪切强度参数降低对界面缺陷的情况影响更大。

参考文献:

- [1] KATNAM K B, SILVA L F M D, YOUNG T M. Bonded repair of composite aircraft structures: A review of scientific challenges and opportunities[J]. *Progress in Aerospace Sciences*, 2013, 61: 26-42.
- [2] BUDHE S, BANEJA M D, BARROS S D, et al. An updated review of adhesively bonded joints in composite materials[J]. *International Journal of Adhesion & Adhesives*, 2017, 72: 30-42.
- [3] LIU S, CHENG X, XU Y, et al. Study on impact performances of scarf-repaired carbon fiber reinforced polymer laminates[J]. *Journal of Reinforced Plastics & Composites*, 2015, 34(1): 60-71.
- [4] YOO J S, TRUONG V H, PARK M Y, et al. Parametric study on static and fatigue strength recovery of scarf-patch-repaired composite laminates [J]. *Composite Structures*, 2016, 140: 417-432.
- [5] ERDOGAN F, RATWANI M. Stress distribution in bonded joints[J]. *Journal of Composite Materials*, 1971, 5(3): 378-393.
- [6] HARMAN A B, WANG C H. Improved design methods for scarf repairs to highly strained composite aircraft structure [J]. *Composite Structures*, 2006, 75(1-4): 132-144.
- [7] 刘斌, 徐绯, 季哲, 等. 改进的复合材料斜接结构胶层应力半解析法[J]. *复合材料学报*, 2015, 32(2): 526-533.
- LIU B, XU F, JI Z, et al. Modified semi-analytical method for adhesive stress of scarf joints in composite structure[J]. *Acta Materiae Compositae Sinica*, 2015, 32(2): 526-533 (in Chinese).
- [8] FERNÁNDEZ-CAÑADAS L M, IVÁÑEZ I, SANCHEZ-SAEZ S. Influence of the cohesive law shape on the composite adhesively-bonded patch repair behaviour [J]. *Composites Part B: Engineering*, 2016, 91: 414-421.
- [9] PINTO A M G, CAMPILHO R D S G, MOURA M F S F D, et al. Numerical evaluation of three-dimensional scarf repairs in carbon-epoxy structures[J]. *International Journal of Adhesion & Adhesives*, 2010, 30(5): 329-337.
- [10] RAMANTANI D A, CAMPILHO R D S G, MOURA M F S F D, et al. Stress and failure analysis of repaired sandwich composite beams using a cohesive damage model[J]. *Journal of Sandwich Structures & Materials*, 2010, 12(3): 369-390.
- [11] RIDHA M, TAN V B C, TAY T E. Traction-separation laws for progressive failure of bonded scarf repair of composite panel[J]. *Composite Structures*, 2011, 93(4): 1239-1245.
- [12] 关志东, 刘遂, 郭霞, 等. 含半穿透损伤层合板挖补修理后的拉伸性能[J]. *复合材料学报*, 2013, 30(2): 144-151.
- GUAN Z D, LIU S, GUO X, et al. Tensile behavior of scarfing repaired laminates with half-depth damage[J]. *Acta Materiae Compositae Sinica*, 2013, 30(2): 144-151 (in Chinese).
- [13] TZETZIS D, HOGG P J. Experimental and finite element analysis on the performance of vacuum-assisted resin infused single scarf repairs[J]. *Materials & Design*, 2008, 29(2): 436-449.
- [14] GOH J Y, GEORGIADIS S, ORIFICI A C, et al. Effects of bondline flaws on the damage tolerance of composite scarf joints[J]. *Composites Part A: Applied Science & Manufacturing*, 2013, 55: 110-119.
- [15] LIU B, XU F, PENG W, et al. Experiment and design methods of composite scarf repair for primary-load bearing structures[J]. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, 2016, 88: 27-38.
- [16] SUMAR R L V, BHAT M R, MURTHY C R L. Evaluation of kissing bond in composite adhesive lap joints using digital image correlation: Preliminary studies[J]. *International Journal of Adhesion & Adhesives*, 2013, 42(4): 60-68.
- [17] BELYTSCHKO T, BLACK T. Elastic crack growth in finite elements with minimal remeshing[J]. *International Journal for Numerical Methods in Engineering*, 1999, 45(5): 601-620.
- [18] ZARRINZADEH H, KABIR M Z, DEYLAMI A. Crack growth and debonding analysis of an aluminum pipe repaired by composite patch under fatigue loading[J]. *Thin-Walled Structures*, 2017, 112: 140-148.
- [19] HANSBO A, HANSBO P. An unfitted finite element method, based on Nitsche's method, for elliptic interface problems[J]. *Computer Methods in Applied Mechanics and Engineering*, 2002, 191(47-48): 5537-5552.
- [20] HANSBO A, HANSBO P. A finite element method for the simulation of strong and weak discontinuities in solid mechanics[J]. *Computer Methods in Applied Mechanics and Engineering*, 2004, 193(33-35): 3523-3540.

《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 and 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)**官网**,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。公式应通篇分别编号,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、术语统一为英文,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**,并应注意文一图/文一表的一致性(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,在此期间,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) 作者需交纳发表费;期刊出版后,赠寄当期《复合材料学报》2 册,单行本 6 份。

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,2017年再次被评选为“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 Compendex》源期刊;同时被 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》国内外公开发行人,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

复合材料学报

Fuhe Cailiao Xuebao 月刊,1984年创刊

第35卷 第5期 2018年5月出版

Acta Materiae Compositae Sinica

Monthly, Started in 1984

Vol.35 No.5 May 2018

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:章明秋

编辑出版:《复合材料学报》编辑部

电 话:(010) 82316907(5973),82338527

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:国内外公开发行人

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. Zhang Mingqiu

Edited and Published by Editorial Office of

Acta Materiae Compositae Sinica

Tel: 0086-010-82316907(5973), 82338527

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

Printed by Beijing Kexin Printing Co., Ltd

Distributed by Beijing Bureau for Distribution of

Newspapers and Journals

刊 号: $\frac{\text{ISSN } 1000-3851 \text{ (国际标准刊号)}}{\text{CN } 11-1801/\text{TB} \text{ (国内统一刊号)}}$

国内定价:60.00 元 邮发代号:80-413

ISSN 1000-3851

