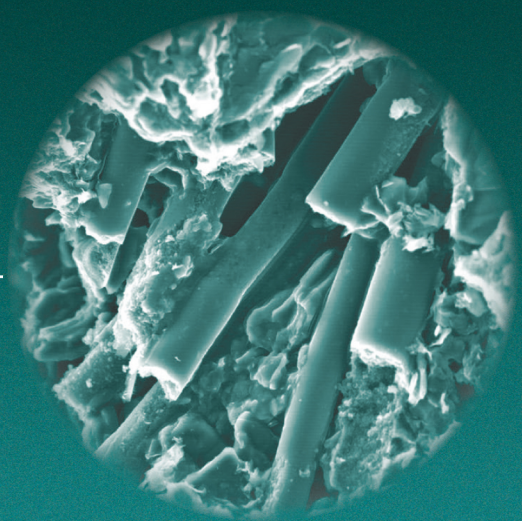
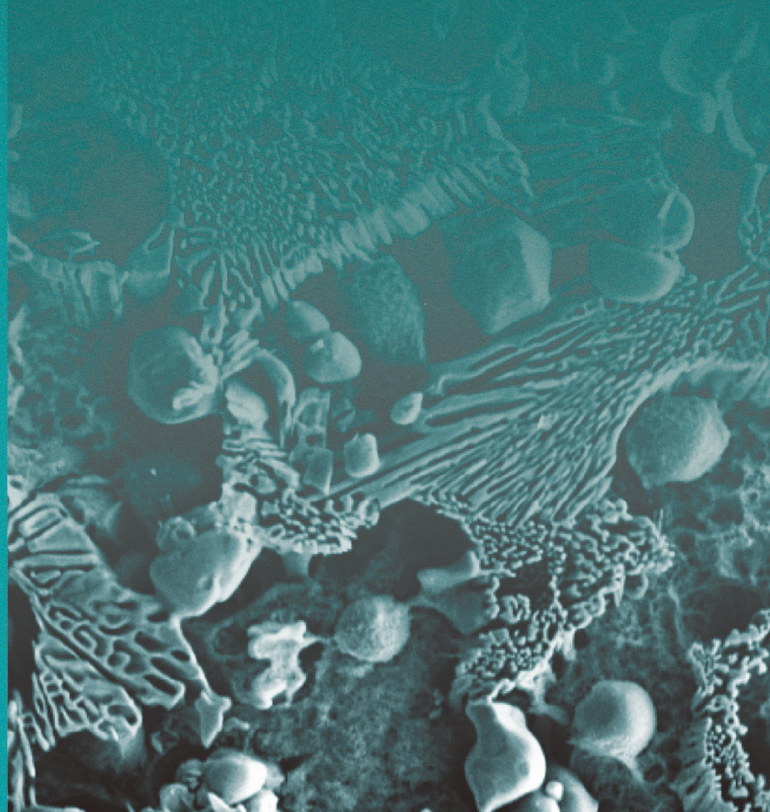
第 37 卷 第 9 期 Vol.37 No.9

ISSN 1000-3851
CN 11-1801/TB

复合材料学报



Acta Materiae Compositae Sinica



2020. 9

北京航空航天大学
中国复合材料学会 主办

《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(北京航空航天大学《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)　吴智深(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　陈祝清　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　顾伯洪

顾轶卓　关志东　胡祖明　黄玉东　韩小平　贾德昌　矫桂琼

李爱军　李贺军　李　垚　李　炜　李亚智　李忠明　梁　伟

梁　军　罗瑞盈　刘　丽　马宗义　孟令辉　孟松鹤　邱志平

隋　刚　吴　超　吴红丽　武湛君　万怡灶　王继辉　王　军

许并社　解孝林　杨继萍　杨庆生　杨勇新　曾庆敦　周储伟

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(中国香港)

http://fhclxb.buaa.edu.cn

复合材料学报
Acta Materiae Compositae Sinica

第 37 卷　第 9 期
（月刊）　2020 年 9 月

目　　次

综述

水泥基复合材料热电效应综述：机制、材料、影响因素及应用…… 崔一纬，魏亚（2077）

树脂基复合材料

空心玻璃微珠 / 硬质聚氨酯泡沫复合材料的制备及性能 ……
…… 刘秀玉，张冰，韩祥祥，刘亚辉，赵石旭，唐刚（2094）
基于界面相互作用构建纳米纤维素 - 羧基化碳纳米管 - 石墨 / 聚吡咯柔性电极复合材料 ……
…… 顾升，王雪，徐国祺（2105）
含磷聚芳醚酮 - 双马来酰亚胺树脂 (PAEK-P-BMI) 及碳纤维 /PAEK-P-BMI 复合材料 ……
…… 胡晓兰，刘文军，余荣绿，周川，李伟东，周玉敬，刘刚，益小苏（2117）
磷钨酸插层 ZnAl 层状双金属氢氧化物协同膨胀阻燃剂对环氧 - 聚酰胺树脂的阻燃作用 ……
…… 汤连东，吴意乐，袁利萍，胡云楚，刘月姣，范友华（2125）
基于界面结构调控硅粒子 / 聚偏氟乙烯复合材料介电性能 …… 周文英，张财华，李旭，张帆，张祥林（2137）
SiO_2 表面改性对高填充 SiO_2/ 聚四氟乙烯复合薄膜性能的影响 …… 周茜，张瑶，陈蓉，沈佳斌，郭少云（2144）
基于 RTM 技术的碳纤维 / 聚酰亚胺复合材料舵面一体化制备与验证 ……
…… 江晟达，罗楚养，张朋，文子豪，蔡培培（2152）
碳纤维 / 环氧树脂复合材料缠绕接头拉伸失效机制 ……
…… 郭丽君，陆文兵，李想，蔡登安，张庆茂，陈建农，刘伟先，周光明（2163）
基于数字图像相关技术的木纤维 / 高密度聚乙烯复合材料界面力学行为 ……
…… 丁春香，潘明珠，杨舒心，梅长彤（2173）
填隙补偿对碳纤维 / 环氧树脂复合材料 - 铝合金装配结构力学性能的影响 ……
…… 叶鑫，安鲁陵，岳烜德，高国强（2183）
复合材料货舱地板立柱压溃响应试验…… 汪洋，吴志斌，刘富（2200）
基于剪切非线性三维损伤本构模型的复合材料层合板失效强度预测……
…… 杨凤祥，陈静芬，陈善富，刘志明（2207）

金属和陶瓷基复合材料

复合区体积分数对氧化锆增韧氧化铝颗粒 /40Cr 空间结构复合材料冲击磨损性能的影响 ……
…… 胥长龙，卢德宏，唐露，李明宇（2223）
泡沫填充蜂窝材料动态力学性能的物质点法模拟…… 刘平，王相玉，黄舟（2230）

http://fhclxb.buaa.edu.cn

基于高 Q 腔法测试氮化硅纤维的介电性能 ……
…… 李庆辉，孔维纳，李喆，王少敏，王绍凯，顾轶卓，李敏（2240）
不同 ZrC 含量的 (C/C)/SiC-ZrC 复合材料的抗烧蚀性能…… 王玲玲，闫联生，郭春园，张宏亮，王坤杰（2250）

其他

原位聚合法制备聚丙烯酸修饰的 ZnS 量子点 ……杨春风，李勰，张颖鑫，王婷婷，王会（2258）
Co 修饰 CeO_2 复合材料的晶面调控及其光热催化脱硝性能 ……
…… 马恬，朱晨，刘成宝，余辰辰，张文雅，钱君超，陈志刚（2265）
纳米 SiO_2 改性聚合物水泥基复合材料早期微观结构及性能 ……
…… 李刊，魏智强，乔宏霞，路承功，黄尚攀，杨博（2272）
不同损伤源对玄武岩纤维增强混凝土孔隙结构变化特征的影响……
…… 薛维亮，刘晓媛，姚直书，程桦，李昊鹏（2285）
冻融循环对 CFRP- 烧结粘土砖界面粘结性能影响 ……刘新文强，赵建昌，王琦，郭乐乐，聂丹（2294）
结构型纤维对混凝土弯曲韧性和裂缝表面形态的影响…… 曾伟，丁一宁（2303）
荷载作用下结构型纤维对混凝土裂缝渗透率演化的影响…… 曾伟，丁一宁（2314）
灰粉比对苯丙乳液基水泥复合材料静态力学性能及破坏形态的影响……
…… 王腾蛟，许金余，朱从进，任韦波（2324）
聚丙烯 - 钢纤维 / 混凝土柱大偏心受压承载力计算 …… 张广泰，曹银龙，李瑞祥，张路杨，陈勇（2336）
混合配筋钢纤维增强混凝土梁受弯承载力试验及理论计算……
…… 徐可，陆春华，宣广宇，张灵灵，倪铭志，刘荣桂（2348）
基于 Griffith 破坏准则的 FRP 约束未损伤混凝土和损伤混凝土的抗压强度统一模型 ……
…… 张扬，曹玉贵，胡志礼（2358）

期刊基本参数:CN 11 – 1801/TB * 1984 * m * A4 * 290 * zh * P * ￥60.00 * 700 * 28 * 2020 – 9

编辑:李　蓓

审校:吴红丽　万玉敏

http://fhclxb.buaa.edu.cn

Vol. 37 No. 9
Acta Materiae Compositae Sinica (Monthly) Sep 2020

CONTENTS

Reviews

A review of thermoelectric effect of cement-based composites: Mechanism, material, factor and application ····· CUI Yiwei, WEI Ya (2077)

Resin Matrix Composite

Preparation and properties of hollow glass microspheres/rigid polyurethane foam composites ····· LIU Xiuyu, ZHANG Bing, HAN Xiangxiang, LIU Yahui, ZHAO Shixu, TANG Gang (2094)
Construction of nanocellulose-carboxylated carbon nanotube-graphite/polypyrrole flexible electrode composite based on interface interaction ····· GU Sheng, WANG Xue, XU Guoqi (2105)
Phosphorus-containing polyaryletherketone-bismaleimide resin (PAEK-P-BMI) and carbon fiber/PAEK-P-BMI composites ····· HU Xiaolan, LIU Wenjun, YU Ronglu, ZHOU Chuan, LI Weidong, ZHOU Yujing, LIU Gang, YI Xiaosu (2117)
Flame retardant effect of phosphotungstic acid intercalated ZnAl layered double hydroxides and intumescent flame retardant on epoxy-polyamide resin ····· TANG Liandong, WU Yuanbo, YUAN Liping, HU Yunchu, LIU Yuejiao, FAN Youhua (2125)
Tailoring the dielectric properties of silicone particles/poly(vinylidene fluoride) composites based on interface structures ····· ZHOU Wenying, ZHANG Caihua , LI Xu, ZHANG Fan, ZHANG Xianglin (2137)
Effect of surface modification of SiO_2on properties of highly filledSiO_2/polytetrafluoroethylene composite films ····· ZHOU Qian, ZHANG Yao, CHEN Rong, SHEN Jiabin, GUO Shaoyun (2144)
Integration manufacturing and testing verification for RTMable carbon fiber/polyimide composite rudder ····· JIANG Shengda, LUO Chuyang, ZHANG Peng, WEN Zihao, CAI Peipei (2152)
Tensile failure mechanism of carbon fiber/epoxy composite winding joint ····· GUO Lijun , LU Fangzhou , LI Xiang , CAI Deng'an, ZHANG Qingmao, CHEN Jiannong, LIU Weixian, ZHOU Guangming (2163)
Interfacial mechanical behavior of wood fiber/high density polyethylene composites based on digital image correlation ····· DING Chunxiang, PAN Mingzhu, YANG Shuxin, MEI Changtong (2173)
Effect of gap-filling compensation on mechanical properties of carbon fiber/epoxy composite-aluminum assembly structure ····· YE Xin, AN Luling, YUE Xuande, GAO Guoqiang (2183)
Crush experiment of composite cargo floor stanchions ····· WANG Yang, WU Zhibin, LIU Fu (2200)
Failure strength prediction of composite laminates using 3D damage constitutive model with nonlinear shear effects ····· YANG Fengxiang, CHEN Jingfen, CHEN Shanfu, LIU Zhiming (2207)

Metal and Ceramic Matrix Composite

Effect of composite volume fraction on impact wear properties of zirconium oxide toughened alumina particles/40Cr architecture composites ····· XU Changlong, LU Dehong, TANG Lu, LI Mingyu (2223)
Dynamic behavior simulation of foam filled honeycomb using material point method ····· LIU Ping, WANG Xiangyu, HUANG Zhou (2230)
Dielectric properties measurements on silicon nitride fiber based on high-Q cavity method ····· LI Qinghui, KONG Weina , LI Zhe, WANG Shaomin, WANG Shaokai , GU Yizhuo, LI Min (2240)
Anti-ablative property of (C/C)/SiC-ZrC composites with different ZrC content ····· WANG Lingling, YAN Liansheng, GUO Chunyuan, ZHANG Hongliang, WANG Kunjie (2250)

Others

In-situ polymerization approach for preparation polyacrylic acid coated ZnS quantum dots ····· YANG Chunfeng, LI Xie, ZHANG Yingxin, WANG Tingting, WANG Hui (2258)

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

Facet control of Co-modified CeO_2 composite and its thermal-photocatalytic denitration property ····· MA Tian, ZHU Chen, LIU Chengbao, YU Chenchen, ZHANG Wenya, QIAN Junchao, CHEN Zhigang（2265）
Microstructure and properties of polymer cement-based compositesmodified by nano SiO_2 in early age ····· LI Kan, WEI Zhiqiang, QIAO Hongxia, LU Chenggong, HUANG Shangpan, YANG Bo（2272）
Effects of different damage sources on pore structure change characteristics of basalt fiber reinforced concrete ····· XUE Weipei, LIU Xiaoyuan, YAO Zhishu, CHENG Hua, LI Haopeng（2285）
Effects of freeze-thaw cycles on interfacial bonding property of CFRP-sintered clay brick ····· JIN Wenqiang, ZHAO Jianchang, WANG Qi, GUO Lele, NIE Dan（2294）
Effect of macro fibers on flexural toughness and crack surface topography of concrete ····· ZENG Wei, DING Yining（2303）
Effects of macro fibers on crack permeability evolution of concrete under loading ····· ZENG Wei, DING Yining（2314）
Effects of cement-powder ratio on static mechanical properties and failure forms of styrene-acrylic emulsion-based cement composites ····· WANG Tengjiao, XU Jinyu, ZHU Congjin, REN Weibo（2324）
Calculation of bearing capacity of polypropylene-steel fiber reinforced concretecolumn under large eccentric loading ····· ZHANG Guangtai, CAO Yinlong, LI Ruixiang, ZHANG Luyang, CHEN Yong（2336）
Experimental and theoretical calculation on the flexural capacity of steel fiber reinforcedconcrete beams with hybrid reinforcing bars ····· XU Ke, LU Chunhua, XUAN Guangyu, ZHANG Lingling, NI Mingzhi, LIU Ronggui（2348）
Unified strength model based on Griffith failure criterion for FRP-confined undamaged and damaged concrete ····· ZHANG Yang, CAO Yugui, HU Zhili（2358）

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

复合材料学报
Acta Materiae Compositae Sinica

第 37 卷 第 9 期 9 月 2020 年
Vol. 37 No. 9 Sep 2020

DOI：10.13801/j.cnki.fhclxb.20200423.002

水泥基复合材料热电效应综述：机制、材料、影响因素及应用

崔一纬，魏亚*

（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：在水泥基复合材料中掺入功能填料会使其获得将热能转化为电能的热电效应，可用于环境热量转换收集、混凝土结构健康检测传感器和智慧交通系统等方面。本文总结了热电水泥基复合材料 (TECC) 的热电效应机制、常用的功能填料、制备过程及主要工程应用，重点分析了不同功能填料对 TECC 热电效应的增强效果和机制，及材料分散程度、水分、疲劳荷载、温度循环等因素对 TECC 热电效应的影响机制。本综述指明了 TECC 在理论和应用方面的研究新方向，对今后水泥基复合材料热电效应的实验设计和性能提升具有指导作用。

关键词：热电效应；水泥基复合材料；热电性能；功能填料；Seebeck 系数

中图分类号：TB332 **文献标志码**：A **文章编号**：1000-3851(2020)09-2077-17

A review of thermoelectric effect of cement-based composites: Mechanism, material, factor and application

CUI Yiwei , WEI Ya*

(Key Laboratory of Civil Engineering Safety and Durability of China Education Ministry, Department of Civil Engineering, Tsinghua University, Beijing 100084, China)

Abstract: Incorporating functional fillers into the cement-based material can enable them to obtain the thermoelectric effect of converting thermal energy into electrical energy, which can be used in energy harvesting, concrete structure health monitoring and intelligent transportation system. This paper summarizes the thermoelectric effect mechanism, functional fillers, fabrication process and engineering application of thermoelectric cement-based composites (TECC). Particularly, this paper mainly focuses on the enhancement effect and mechanism of different functional fillers on the thermoelectric effect of TECC, as well as the effect of dispersion degree of functional filler, moisture, fatigue load, temperature cycle and other factors on the thermoelectric effect of TECC. This review points out the new research direction of TECC in theory and application, which will guide the experimental design and performance improvement of the thermoelectric effect of cement-based composites.

Keywords: thermoelectric effect; cement-based composite; thermoelectric properties; functional filler; Seebeck coefficient

http://fhclxb.buaa.edu.cn

水泥基复合材料作为当今使用最广泛的人造建筑材料之一，其凭借良好的耐久性能和力学性能被广泛应用于建筑领域[1]。但随着对环境保护和资源高效利用的要求不断提高，水泥结构物的功能性和智慧性的新兴需求日益增长[1-2]。针对上述问题，各国学者开展大量研究，在保障其力学及耐久性能的基础上试图拓宽水泥基复合材料的适用范围。其中，热电水泥基复合材料 (TECC) 受到国内外学者的关注。TECC 是指在原有水泥基复合材料中添加功能填料 (如碳纤维、碳纳米管、

收稿日期：2020-03-23; **录用日期**：2020-04-19 ; **网络首发时间**：2020-04-24 08:51:06
网络首发地址：https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20200423.002
基金项目：国家重点研发计划 (2018YFB1600200)
通信作者：魏亚，博士，副教授，博士生导师，研究方向为水泥基材料变形力学性能多尺度模拟表征、长寿命道路材料与结构、结构新材料研发
E-mail: yawei@tsinghua.edu.cn

引用格式：崔一纬，魏亚. 水泥基复合材料热电效应综述：机制、材料、影响因素及应用 [J]. 复合材料学报, 2020, 37(9): 2077-2093.
CUI Yiwei, WEI Ya. A review of thermoelectric effect of cement-based composites: Mechanism, material, factor and application[J]. Acta Materiae Compositae Sinica, 2020, 37(9): 2077-2093(in Chinese).

石墨烯纳米片、膨胀石墨、金属材料及金属氧化物等) 而形成的具有热电效应的新型水泥基复合材料。相比原有水泥基复合材料，合适功能填料的掺入不仅会使水泥基复合材料的力学性能和耐久性能得到提升，还能使其获得显著的热电效应。基于热电效应，TECC 能够在感知到外界温度变化后将热能转化为电能，因此其在能量收集和温度自感知领域有广阔的应用前景[3-5]。

自 1998 年 Sun 等[6] 发现碳纤维增强水泥基复合材料 (CFRC) 具有显著的热电效应以来，各国学者致力于研究各种功能填料对水泥基复合材料热电效应的增强效果，显著提升了 TECC 的热电效率。同时，许多学者还致力于研究 TECC 在能量收集领域的应用[1-2]，并证实 TECC 在太阳能、工厂废热及城市余热等能量收集方面的巨大潜力。此外，亦有学者关注 TECC 的温度自感应性能及温度自监测系统相关领域[5, 7-8]。研究表明，TECC 的温度自感应性能已经可以达到商用热电偶的标准，其作为水泥基结构物温度自监测系统的元件有着良好的应用前景。

但就目前 TECC 的研究现状而言，TECC 的热电效率仍低于半导体材料的热电效率。功能填料对于水泥基复合材料热电效应的增强机制和实际环境中的各种因素对于其热电效应的影响机制亟待进一步研究。本文在近 20 年来水泥基复合材料热电效应研究的基础上，总结了水泥基复合材料热电效应基本原理，综述了常用的功能填料对水泥基复合材料热电效应的增强机制及其主要工程应用。此外，本文分析了 TECC 制备过程及水分、疲劳荷载、温度循环等因素对于热电效应的影响机制，并对 TECC 今后的研究方向进行了展望。

1 导电机制

水泥基复合材料的导电性是其热电效应的基础，决定了复合材料内部载流子的运输效率。传统水泥基复合材料的电导率在 10^{-6}~10^{-7} S·cm^{-1} 左右，既不是绝缘体，也不是良导体[9]。在水泥中加入一定量的导电相 (即功能填料)，可以显著提高水泥的电导率，使其成为导电性能良好的导电材料。含有功能填料的水泥基复合材料中存在三种类型的导电模式，即离子导电、电子导电和空穴导电[6, 9]。

在水泥基复合材料中，存在两种可能的导电机制，即隧道效应理论和渗流理论。根据隧道效应理论，在导电水泥基复合材料中导电相含量较少时，即使两个导电相没有实际接触，载流子也可能穿过电阻率较大的水泥基体，从而产生电流[10]；根据渗流理论，当水泥基体中导电相含量超过一定阈值时，导电相之间相互搭接，形成一个联通的导电网络。此时，电流几乎全部从导电相形成的导电通路中通过，水泥基体的电导率可以忽略不计，此时导电相的体积分数称为“渗流阈值”。根据隧道效应理论和渗流理论，TECC 中的功能填料可以想象为许多可供载流子通过的通路[11]。图 1 为 TECC 电阻率随功能填料含量变化示意图。可知，当水泥基体中的功能填料含量较少时，它们之间完全隔离(如图 1(a) 所示)，因此电阻率几乎没有降低。随着填料含量的增加，相互搭接的填料形成了易于载流子通过的局部导电网络，从而降低了电阻率 (如图 1(b) 所示)。在这两种情况下，载流子通过隧道效应在导电相之间进行跃迁，但仍然需要克服具有高电阻的水泥基体形成的能量壁垒。随着填料含量达到渗流阈值，功能填料之间可以形成一条连续但曲折的导电路径，从而显著降低了电阻率 (如图 1(c) 所示)。当功能填料的掺量达到渗流阈值时，随着填料含量的进一步增加，导电路径将趋于直线 (如图 1(d) 所示)，TECC 的电阻率不再发生显著变化 (如图 1(e) 所示)。

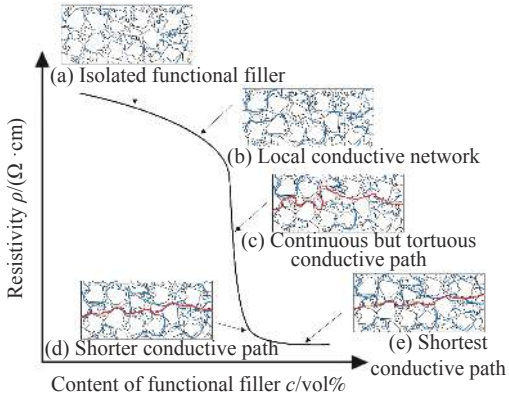


图 1 热电水泥基复合材料 (TECC) 电阻率随功能填料含量变化示意图

Fig. 1 Scheme of resistivity variation of thermoelectric cement-based composites (TECC) with content of functional filler

2 热电效应原理

在水泥基体中掺入导电性较好的功能填料会使其获得良好的导电性，从而使其具有许多新的功能特性，如热电效应。热电效应 (或 Seebeck 效应) 是指材料内部温差导致载流子沿温度场方向运动形成电动势的现象，这种效应由 Seebeck 于

http://fhclxb.buaa.edu.cn

1821 年首次提出[12]。Seebeck 效应的大小可由 Seebeck 系数 (也为热电动势率，TEP) 来表征，其计算公式如下：

$$S = \frac{\Delta V}{\Delta T} \tag{1}$$

式中：S为 Seebeck 系数；ΔV为电势差；ΔT为温度差。

复合材料的 Seebeck 系数越大，代表在单位温度梯度下产生电压的能力越强。一般规定电子从热端移动到冷端对应的 Seebeck 系数为负值，材料体现 n 型半导体特性如图 2(a) 所示；而空穴从热端移动到冷端对应的 Seebeck 系数为正值，材料展现 p 型半导体特性如图 2(b) 所示[13]。

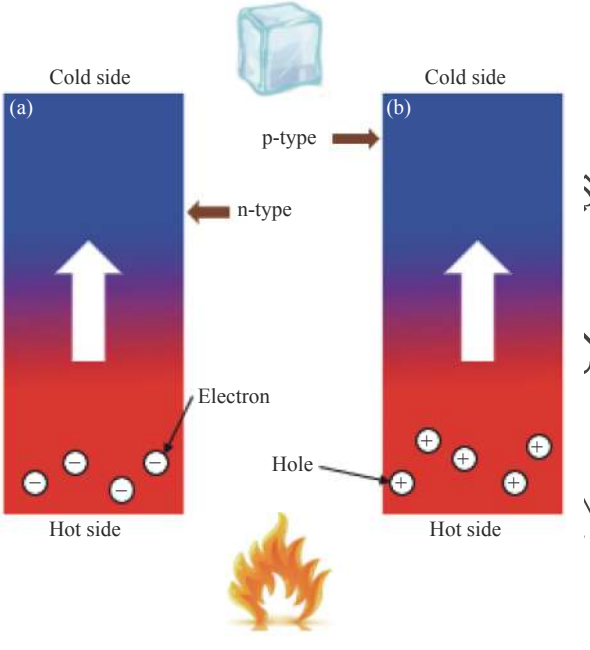


图 2　温差作用下热端到冷端的载流子流动示意图

Fig. 2　Schematic representation of carrier flow from hot side to cold side under temperature difference((a) Electrons flow from hot side to cold side; (b) Holes flow from hot side to cold side)

此外，Seebeck 系数可用于进一步计算复合材料的功率因数 (P_F)[1]，其定义为

$$P_F = \sigma S^2 \tag{2}$$

式中，σ为电导率。

P_F 是衡量材料热电效率高低的一个重要参数。由于其恒为正值，因此可以用于比较不同半导体类型材料热电效率的高低。

对于热电材料，为了最大限度地降低电损耗，材料必须具有较高的电导率。为了使材料在单位温度梯度下产生较高的电压，要求材料的 Seebeck 系数尽可能地增大。同时，材料要维持一定的温差，要求材料具有较低的热导率。因此，用一个无量纲的系数热电优值 (Z_T) 来综合衡量热电材料的性能，计算如下：

$$Z_T = \frac{P_F}{k}T = \frac{\sigma S^2}{k}T \tag{3}$$

式中：k为热导率；T为绝对温度。

热电材料的 Z_T 值越大，材料的热电性能越好。但σ、S与k三者之间往往是相互冲突的。这三个参数都是载流子浓度n的函数，σ、S和k分别可以由下式计算：

$$\sigma = ne\mu \tag{4}$$

式中：n是电荷载体浓度；μ是电荷载流子的迁移率；e是单位载流子的电荷量。

Seebeck 系数 S 计算如下：

$$S = \frac{8\pi^2 k_B}{3eh^2} m^* T \left(\frac{\pi}{3n}\right)^{2/3} \tag{5}$$

式中：k_B和h分别为玻尔兹曼常数和普朗克常数；m^*为载流子的有效质量。

热导率 k 计算如下：

$$k = k_e + k_c \tag{6}$$

其中：

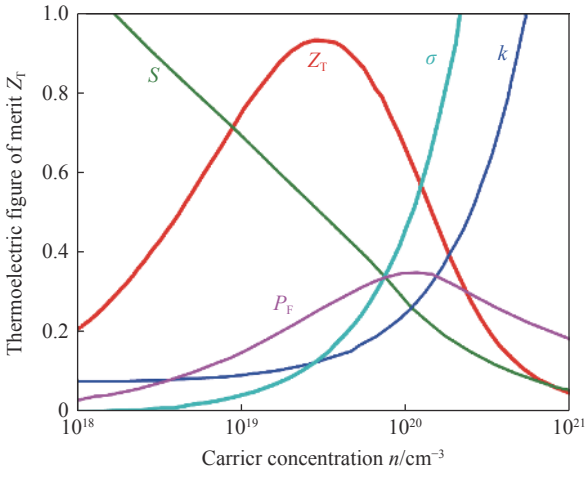
$$k_e = L\sigma T = Lne\mu T \tag{7}$$

式中：k_e为电子热导率；k_c为晶格热导率。

由式 (4)~(7) 可知，在提高材料电导率的同时，载流子浓度的增大，会降低 Seebeck 系数，如图 3 所示。此外，在热电材料中，电子热导率k_e的贡献一般在总热导率的 1/3 左右，且随着载流子浓度的增加而增大，因此在提高电导率的同时，也导致热导率 k 的增加。研究发现，当载流子浓度在 10^{19}~10^{21} cm^{-3} 之间时，材料的 Z_T 值达到峰值 (如图 3 所示)[14-15]。

3　功能填料

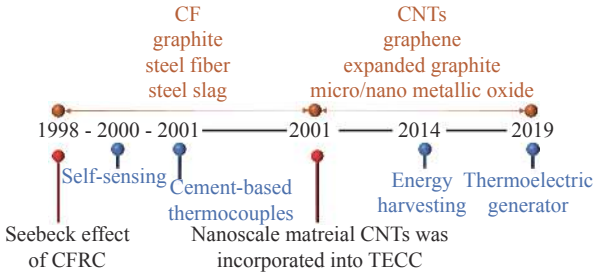
1998 年，Sun 等[16] 首次报道了碳纤维增强水泥基复合材料 (CFRC) 具有 Seebeck 效应。随后，越来越多的研究人员开始关注水泥基复合材料热电应用方面的潜力 (如图 4 所示)。为进一步提高水泥基复合材料的 Seebeck 系数及 Z_T 值，研究人员尝试将各种不同种类的功能填料 (如表 1 所示) 掺入水泥基复合材料中，以增强水泥基复合材料的热电效应。2011 年以前，学者们主要研究了碳纤维、鳞片石墨、钢纤维和钢渣等较为宏观的材料对水泥基复合材料热电效应的增强效果。随着



S—Seebeck coefficient; P_F—Power factor; *k*—Thermal conductivity; *σ*—Electrical conductivity

图 3　热电优值 Z_T 与载流子浓度的关系[14-15]

Fig. 3　Relationship between thermoelectric figure of merit Z_T and carrier concentration[14-15]



CF—Carbon fiber; CNTs—Carbon nanotubes; CFRC—Carbon fiber reinforced cement-based composite

图 4　TECC 的发展历史

Fig. 4　History of TECC

材料技术的发展，碳纳米管、石墨烯纳米片、膨胀石墨及各类金属氧化物颗粒等具有纳米级粒径或层厚、高比表面积、高导电性和高 Seebeck 系数的材料被掺入到水泥基复合材料中，以研究其对于 TECC 热电效应的增强效果。表 2 为已有文献中掺入各种功能填料的 TECC 的 Seebeck 系数、P_F 及 Z_T 值。由表 2可以看出，相较于碳纤维、石墨、钢纤维和钢渣等宏观材料，纳米级的功能填料对于 TECC 的 Seebeck 系数、P_F 及 Z_T 值的提高尤为明显[17]。

理论上，掺入水泥基体中的纳米级功能填料可通过“隧道效应”增强 TECC 的导电性和 Seebeck 系数；此外，由于其巨大的比表面积，纳米级功能填料会在水泥基体中引入大量界面，这类界面有助于过滤界面势垒处的低能载流子，降低载流子浓度 (即“载流子散射效应”)，提高材料的 Seebeck 系数。同时，研究证明，这类界面对于声子的散射比载流子更有效，并优先散射那些对热导率贡献最大的声子，导致材料热导率降低。因此，近年来纳米级功能填料成为提高水泥基复合材料热电效应的重点研究对象。

为了方便介绍各种功能填料对水泥基复合材料热电效应的增强效果，下文将功能填料分为碳材料、金属材料及金属氧化物材料进行详述。

3.1　碳材料对水泥基复合材料热电效应的影响

3.1.1　碳纤维

Sun 等[16] 指出 CFRC 展现了 p 型半导体的热电特性，而不掺碳纤维的水泥净浆则没有 Seebeck 效应。然而，Wen 等[18] 在研究中发现，水泥净浆的 Seebeck 系数约为-2 μV/℃，这可能是由于水泥净浆中的离子导电，导致其展现出 n 型半导体特性。

表 1　TECC 中功能填料总结

Table 1　Summary of functional fillers for TECC

Classification		Typical conductive phase material
Criteria	Category	
Material component	Carbonaceous material	CF, CNTs, graphene, graphite, EG
	Metal or metal oxide	SF, ZnO, Fe_2O_3, Bi_2Te_3, $Ca_3Co_4O_8$, Bi_2O_3, MnO_2
	Others	SS, MSFA
Filler scale	Macroscale	SS, MSFA, SF
	Microscale	CF, graphite, Fe_2O_3, $Ca_3Co_4O_8$, Bi_2O_3
	Nanoscale	CNT, graphene, nano MnO_2, nano ZnO, nano Fe_2O_3, EG
Dimension	2D	Graphene
	1D	CNT
	0D	Nano MnO_2, nano ZnO, nano Fe_2O_3
p/n type	p-type	CF, CNTs, graphene, ZnO, Fe_2O_3, Bi_2Te_3, $Ca_3Co_4O_8$, Bi_2O_3, SS, MSFA
	n-type	SF, Graphite, EG, MnO_2

Notes: MSFA—Magnetically separated fly ash; SF—Steel fiber; SS—Steel slag; EG—Expanded graphite.

http://fhcxb.buaa.edu.cn
http://fhcxb.buaa.edu.cn

表 2 已有文献中水泥基复合材料热电性能总结

Table 2 Summary of thermoelectric properties of cement-based composites in the existing literatures

Matrix	Functional filler	Thermoelectric property					Type	Year	Ref.
		σ/(S·m^{-1})	S/(μV·℃$^{-1}$)	k/(W(m·K)$^{-1}$)	P_F/(μW·m^{-1}·K^{-2})	Z_T			
Cement paste	—	—	–2	—	—	—	n	1999	[18]
Cement paste	0.5wt% CF	—	12	—	—	—	p	1999	[19]
Cement paste	1.0wt% CF	0.2	19.73	0.22	—	1.334×10^{-7}(27℃)	p	2014	[21]
Concrete	0.5wt% CF	—	125.1	—	—	—	p	2008	[22]
Cement paste	0.5wt% Bromine-intercalated CF	—	14.93	—	—	—	p	2000	[23]
Mortar	50vol% MSFA+0.4vol% CF	3.3	2 637.16	—	—	—	p	2017	[7]
Cement paste	200wt% SS+0.4wt% CF	0.17	12.4	—	—	—	p	2013	[24]
Concrete	300wt% SS	—	48	—	—	—	p	2008	[25]
Cement paste	0.2vol% SF	0.313×10^{-2}	–68	—	—	—	n	2004	[13]
Cement paste	0.3wt% $Ca_3Co_4O_8$+CF	—	58.6	—	—	—	p	2013	[26]
Cement paste	5.0wt% Fe_2O_3+CF	—	90.23	—	—	—	p	2014	[27]
	5.0wt% Bi_2O_3+ CF	—	97.94	—	—	—	p		
Cement paste	1.0wt% Bi_2Te_3+0.4wt% CF	0.16	21.4	—	—	—	p	2014	[28]
Cement paste	5.0wt% Nano α-Fe_2O_3	1.7×10^{-6}	2 500	—	—	—	p	2016	[29]
	5.0wt% Nano ZnO	0.2×10^{-6}	3 300	—	—	—	p		
Cement paste	5.0wt% Fe_2O_3+1.0wt% CF	~0.5×10^{-4}	2 750	0.22	2.08(55.5℃)	3.11×10^{-3}(55.5℃)	p	2016	[14]
Cement paste	5.0wt% Nano MnO_2	1.88×10^{-4}	–3 085	0.72	—	7.60×10^{-7}(34.5℃)	n	2018	[30]
Cement paste	3.56wt% Al doped ZnO	25×10^{-3}	0.187	—	—	—	p	2017	[31]
Cement paste	5.0wt% nano NiO	6.76×10^{-3}	4 050	—	—	—	P	2019	[32]
Cement paste	20wt% Graphite+1.2wt% CF	—	17.29	—	—	—	p	2011	[33]
	30wt% Graphite+0.6wt% CF	—	–52.23	—	—	—	n		
Concrete	5.0wt% Graphite	—	2 270	—	—	—	p	2008	[34]
Cement paste	5.0wt% EG+1.2wt% CF	0.78	–11.59	—	7.85×10^{-4}(33℃)	—	n	2017	[35]
Cement paste	15wt% EG	24.8	–~51	3.213	6.38(79℃)	6.82×10^{-4}(75℃)	n	2018	[2]
Cement paste	1.0wt% CNTs+0.4wt% CF	0.0014	2206	—	—	—	p	2013	[36]
Cement paste	15wt% CNTs	0.8	57.98	0.818	0.25(75℃)	9.33×10^{-5}(75℃)	p	2018	[37]
Cement paste	1.0wt% p-CNTs	0.69	20		2.2×10^{-4}	—	p	2019	[1]
	1.0wt% n-CNTs	2.18	–58		0.007	—	n		
Cement paste	15.0wt% Graphene	1 620	34	1.327	—	0.44×10^{-3}(70℃)	p	2019	[38]

研究表明，在 0~50℃ 温差范围内，CFRC 的 Seebeck 系数与温差呈线性变化，并随着温差的增加而增大[19]。在加热和冷却过程中，CFRC 的 Seebeck 效应线性度和可逆性随碳纤维含量的增加而增大[18]。这些性能会影响 CFRC 作为温度传感器时的稳定性和可重复性，在 TECC 的应用中有十分重要作用。此外，碳纤维的长度会影响 CFRC 的热电效应。陈兵等[20]研究了碳纤维长度对水泥砂浆 Seebeck 系数的影响。结果发现，碳纤维长度为 1 mm 和 5 mm 时，CFRC 的 Seebeck 系数的稳定性和可逆性较好；而碳纤维长度为10 mm 和 15 mm 时，加热与冷却过程中 CFRC 的 Seebeck 系数差异较大 (如图 5 所示)。这可能是由于较长的碳纤维在水泥砂浆中难以均匀分散，而较短的碳纤维在水泥基体中的分散性较好[20]。因此，碳纤维在水泥基体中的分散程度可能会影响 CFRC 热电效应的稳定性和可逆性。

此外，CFRC 的热电效应与导电性随着碳纤维含量的变化具有明显的渗流现象。有研究指出[16]，当碳纤维含量在 0.2wt%~1.0wt% 之间时，CFRC 的 Seebeck 系数和电导率随碳纤维含量的增加而增大，如图 6 所示。当碳纤维含量达到 1.2wt% 时，CFRC 的 Seebeck 系数急剧下降，而电导率大幅增加。这可能由于此时碳纤维含量达到渗透阈值，载流子通过碳纤维相互搭接形成的导电通路进行传输，载流子浓度显著增大而导致的。此后，随着碳纤维含量进一步增加，Seebeck 系数和电导率变化不大。关于这种现象存在另一种解释，即 CFRC 的 Seebeck 系数减小与碳纤维含量达到渗流阈值无关，而与水泥基复合材料孔隙率的增加有关[18]。随着碳纤维掺量的增大，水泥基体中的孔隙率会随之增大，从而影响载流子的传输，导致 Seebeck 系数减小。但最近的文献表明，在水泥基复合材料中掺入高掺量纳米级功能填料 (碳纳

http://fhclxb.buaa.edu.cn

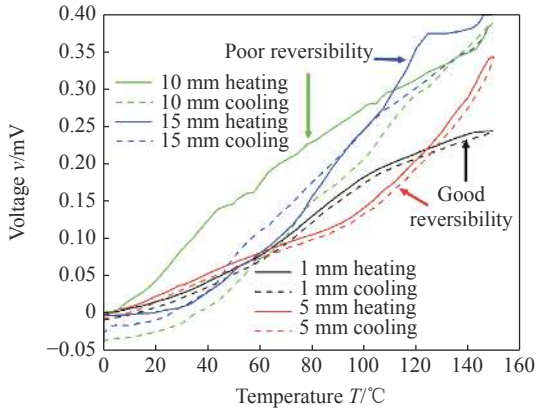


图 5　掺入不同长度碳纤维的水泥砂浆在加热和冷却过程中电压随温差的变化[20]

Fig. 5　Variation of Seebeck voltage vs temperature difference during heating and cooling of cement mortars containing carbon fiber with different lengths[20]

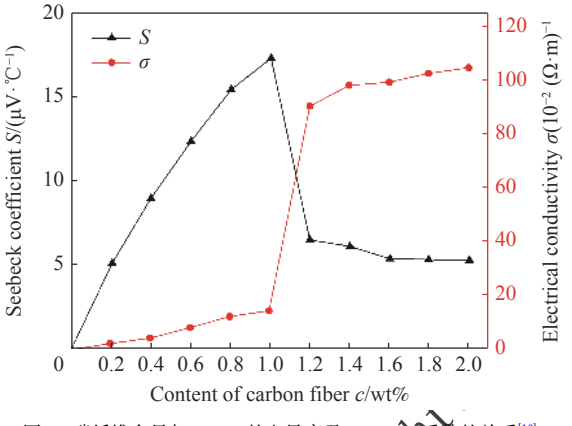


图 6　碳纤维含量与 TECC 的电导率及 Seebeck 系数的关系[16]

Fig. 6　Relationship between content of carbon fiber vs. conductivity and Seebeck coefficient of TECC[16]

米管掺量达到 15wt%，石墨烯纳米片掺量达到 20wt%，而研究表明，石墨烯纳米片和碳纳米管增强水泥基复合材料的渗透阈值接近 1%[10]) 可在提高 TECC 电导率的同时增强其 Seebeck 系数[37-38]。证实了纳米级材料的“隧道效应”对于增强 TECC 热电效应的优越性。如果能通过提高功能填料掺量来同时提高 TECC 的 Seebeck 系数和电导率，TECC 的 Z_T 值会得到显著提升。目前渗流现象对水泥基复合材料热电效应的影响尚无统一结论。

亦有学者研究了矿物掺合料对 CFRC 的 Seebeck 系数的影响。Wen 等[23] 研究了硅灰对 CFRC 热电效应的影响。认为 CFRC 中的孔隙会影响载流子的迁移，而在其中掺入硅灰会降低复合材料的孔隙率，从而增加 CFRC 的 Seebeck 系数。Bahar 等[22] 研究了矿物掺合料 (粉煤灰和硅灰) 对碳纤维增强轻质混凝土 Seebeck 效应的影响。研究发现，CFRC、掺入粉煤灰的 CFRC、掺入硅灰的 CFRC 的 Seebeck 系数分别为 125.1、65.3、49.7，说明掺入粉煤灰和硅灰后，使 CFRC 的热电效应有所降低。这可能是由于矿物掺合料的掺入降低了水泥基复合材料的导热性，从而减少了复合材料中从热端到冷端的载流子数量。

3.1.2　石墨

与碳纤维相比，石墨具有更好的导电性和导热性。研究表明，掺入石墨的水泥基复合材料具有显著的热电效应，且以电子导电为主，复合材料展现 n 型半导体导电特性[39-40]。

Cao 等[33] 研究了石墨含量对 CFRC 热电效应的影响。研究发现，随着石墨掺量的增加，CFRC 的 Seebeck 系数由正变负，石墨含量越高，Seebeck 系数的负性越大。这是由于在碳纤维和石墨中占主导地位的载流子分别是空穴和电子。当 CFRC 中石墨含量较低时，空穴主导了水泥基复合材料的 Seebeck 效应；而随着石墨含量的增加，电子逐渐主导了复合材料的 Seebeck 效应。因此，理想的 TECC 中应只存在一种半导体导电特性的功能填料[15]。复掺 n 型和 p 型功能填料会导致两种载流子都从热端向冷端移动，从而在一定程度上抵消了由于温差而产生的电压。

此外，过量的石墨含量会降低水泥基复合材料的力学性能。因此，石墨不是一种提高 TECC 热电效应的理想功能填料。

3.1.3　膨胀石墨

膨胀石墨是一种加入氧化剂的石墨快速加热后产生的轻质材料，可显著提高水泥基复合材料的热电效应[41-42]。Wei 等[2] 研究了掺入膨胀石墨的水泥基复合材料 (EGCC) 的热电效应。研究发现，膨胀石墨掺量为 5wt% 的 EGCC 在温差为 65℃ 时的 Seebeck 系数达到最高，约为−54.5 μV/℃。说明膨胀石墨的掺入使水泥基复合材料展现优异的 n 型半导体特性，即电子导电在 EGCC 中起主导作用。

此外，Wei 等[35] 还研究了复掺 1.2wt% 碳纤维和 5.0wt% 膨胀石墨的水泥基复合材料，得到其 Seebeck 系数的最大值为−11.59 μV/℃，说明相较于 EG 掺量为 5wt% 的 EGCC，复掺 1.2wt% 碳纤维和 5.0wt% 膨胀石墨的水泥基复合材料展现出较弱的 n 型半导体特性。与上 3.1.2 节所述的复掺石墨和碳纤维的水泥基复合材料热电效应类似，这可

http://fhclxb.buaa.edu.cn

能是由于碳纤维与膨胀石墨中的载流子类型不同，导致产生的热电压相互抵消。

3.1.4 碳纳米管

碳纳米管作为一维纳米材料[43]，由于其特殊的无缝层状空管结构，具有多种优异的力学、电磁和热电性能[44-45]。图 7 为单层石墨烯、单壁碳纳米管和多壁碳纳米管的结构[46]。在水泥基复合材料中掺入多壁碳纳米管可显著提高水泥基复合材料的热电效应，使其表现出 p 型半导体特性，由于单壁碳纳米管造价昂贵，其对水泥基复合材料热电效应的增强效果有待研究。

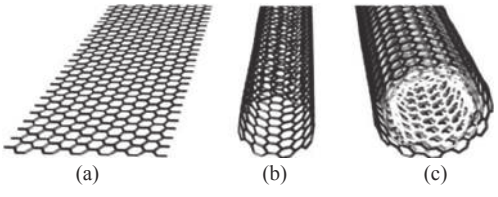


图 7 单层石墨烯 (a)、单壁碳纳米管 (b) 和多壁碳纳米管 (c) 的结构[46]

Fig. 7 Structures of single-layer graphene(a), single wall carbon nanotubes(b) and multiwall carbon nanotubes(c)[46]

Zuo 等[36] 研究了碳纤维复掺多壁碳纳米管的水泥基复合材料的 Seebeck 效应，其中碳纤维掺量始终为 0.4wt%。结果表明，当碳纳米管含量达到 0.5wt% 时，水泥基复合材料的电阻率最低，Seebeck 系数最高，如图 8 所示。当 CFRC 的碳纳米管含量小于 0.5wt% 时，碳纳米管可以均匀分布在水泥基体中。此时，均匀分散的碳纳米管可以起到“缝合”水泥基体的作用，从而改善水泥基复合材料的电导率和 Seebeck 系数。当碳纳米管含量高于 0.5wt% 时，碳纳米管难以均匀分散，在水泥基体中团聚在一起，复合材料的电导率和 Seebeck 系数反而有所降低。

为了提升掺碳纳米管增强水泥基复合材料的热电效应，有必要在保证碳纳米管在水泥基体中良好分散的同时，提高碳纳米管的掺量。Wei 等[37] 通过压剪法将高掺量的碳纳米管 (5wt%、10wt% 和 15wt%) 均匀地分散到水泥中，显著提高了碳纳米管增强水泥基复合材料的热电效应。研究发现，碳纳米管增强水泥基复合材料的 Seebeck 系数最高达到 57.98 μV/℃，而未掺碳纳米管的水泥净浆的 Seebeck 系数几乎为 0 μV/℃(如图 9(a) 所示)。此外，随着碳纳米管掺量的增加，水泥基复合材料的导电性得到显著提高 (如图 9(b) 所示)。同时，碳纳米管的掺入引入了大量界面，水泥基复合材料中出现更多的微/纳米级孔隙，声子被这类界面分散，从而降低了水泥基复合材料的热导率 (如图 9(c) 所示)。因此，随着碳纳米管掺量的提升，水泥基复合材料的 Z_T 值也得到显著提高 (如图 9(d) 所示)。在 75℃ 时，碳纳米管掺量为 15.0wt% 的水泥基复合材料的 Z_T 值达到为 9.33×10^{-5}。

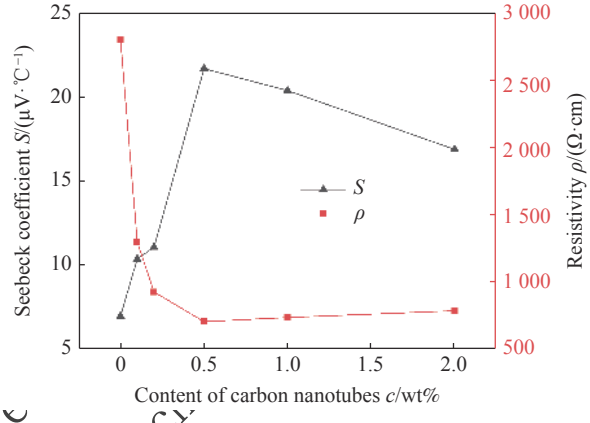


图 8 加入不同含量碳纳米管的碳纤维增强水泥基复合材料 (CFRC) 的 Seebeck 系数和电阻率[36]

Fig. 8 Seebeck coefficient and resistivity of carbon fiber reinforced cement-based composites(CFRC) with variable carbon nanotubes contents[36]

将不同半导体特性的碳纳米管 (n 型或 p 型) 掺入到水泥基体中，使水泥基复合材料会展现出与碳纳米管一致的半导体特性。Tzounis 等[1] 以环己烷为前驱体，合成了具有 p 型半导体特性的非掺杂碳纳米管；以乙腈为原料，在碳纳米管的晶格中引入氮原子，制备了 n 型掺杂碳纳米管，并分别将其掺入到水泥基体中，研究其导电性和 Seebeck 效应[11]。研究结果表明，掺入 p 型非掺杂碳纳米管增强水泥基复合材料展现出 p 型半导体特性，其 Seebeck 系数约为 20 μV/℃，电导率为 0.69 S/m；而 n 型掺杂碳纳米管增强水泥基复合材料展现出 n 型半导体特性，其 Seebeck 系数约为-58 μV/℃，电导率高达 2.19 S/m。因此，水泥基复合材料的半导体特性取决于掺入功能填料的半导体特性。

3.1.5 石墨烯

石墨烯是人类分离出的第一个二维晶体 (如图 7(a) 所示)，具有轻质、优异的机械性能、导电性能和导热性能等[47]。由于石墨烯具有巨大的比表面积及高导电性等特性，将石墨烯掺入水泥基体中，可在增强水泥基复合材料导电性的同时降低其导热性，对增强 TECC 的热电效应最为有利[48-49]。Ghosh 等[38] 于 2019 年首次报道了石墨烯

http://zhclxb.buaa.edu.cn

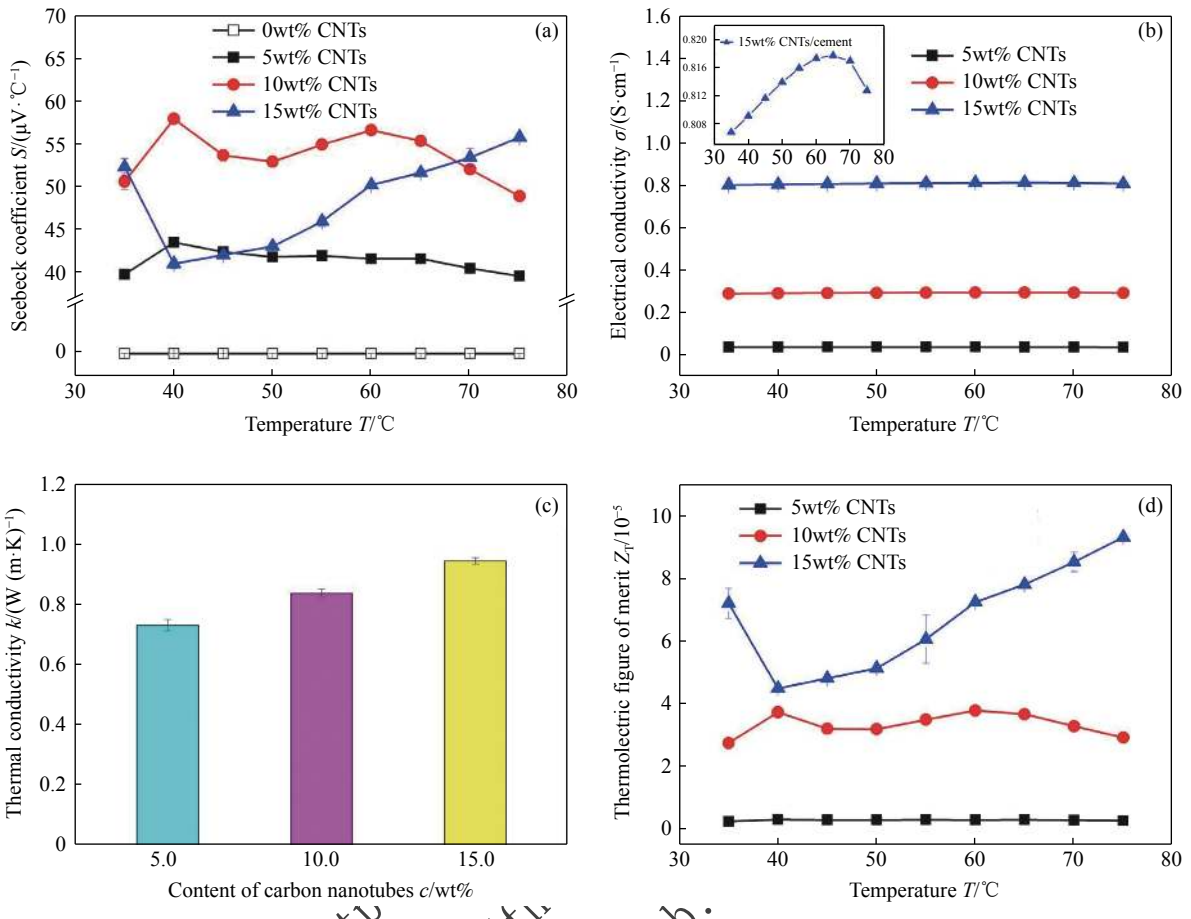


图 9　不同碳纳米管掺量的碳纳米管增强水泥基复合材料的 Seebeck 系数、电导率 (插图是掺量为 15.0wt% 碳纳米管的复合材料放大图)、热导率及热电优值[37]

Fig. 9　Seebeck coefficient, electrical conductivity (Insert is a magnified image of the composite with 15.0wt% carbon nanotubes), thermal conductivity and thermoelectric figure of merit of carbon nanotubes reinforced cement-based composites with variable carbon nanotubes addition[37]

http://tu
http://hclib.

纳米片增强水泥基复合材料的热电性能，石墨烯纳米片的掺量高达 5wt%、10wt%、15wt% 和 20wt%。研究发现，石墨烯纳米片增强水泥基复合材料的电导率最高可达 16.2 S/cm，Seebeck 系数可达 34.0 μV/K。此外，石墨烯纳米片增强水泥基复合材料均呈 p 型半导体特性，说明石墨烯纳米片增强水泥基复合材料的主要载体是空穴。温度为 70℃ 时，石墨烯纳米片掺量为 15wt% 的石墨烯纳米片增强水泥基复合材料的 Z_T 值达到最大，为 0.44×10^{-3}，比文献 [37] 中同等碳纳米管掺量的碳纳米管增强水泥基复合材料的 Z_T 值 (9.33×10^{-5} (75℃)) 高了近一个数量级。这证明了石墨烯纳米片对增强水泥基复合材料的 Z_T 值具有显著效果。

3.2　金属材料对水泥基复合材料热电效应的影响

钢纤维增强水泥基复合材料也具有 Seebeck 效应。Wen 等[50] 的研究表明，钢纤维掺量为 0.2vol% 时，钢纤维增强水泥基复合材料的 Seebeck 系数达到–68 μV/℃。这是由于钢纤维提供了丰富的电子，因此钢纤维增强水泥基复合材料表现出较强的 n 型导电性。但随后的研究表明，这一观点是错误的[13,51]。研究发现，钢纤维掺量对于水泥基复合材料 Seebeck 系数的影响，当钢纤维掺量超过 0.20vol% 时，钢纤维增强水泥基复合材料的 Seebeck 系数逐渐由负值变为正值，且最高达 31±3 μV/℃，如图 10 所示。因此，认为是载流子散射效应主导了钢纤维增强水泥基复合材料的 Seebeck 效应，而不是电子导电。这是由于钢纤维与水泥浆体之间的界面是不同电性材料的交界 (类似一个 pn 结)，影响了载流子的流动。

其他热电金属材料，如 Bi_2Te_3、Bi_2S_3、PbTe[52-54] 等，也具有良好的热电效应。姚武等[28] 将 1.0wt% Bi_2Te_3 掺入到 CFRC 中，获得其 Seebeck 系数约为 23.78 μV/℃。但由于此类金属材料有毒，且价格昂贵，难以大规模生产，从而限制了其更广泛的应用。

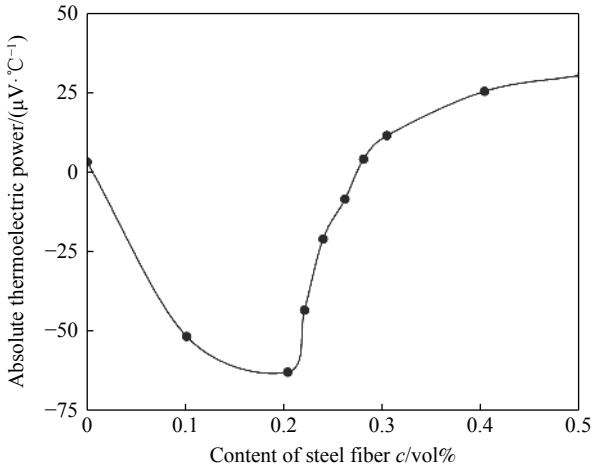


图 10　不同钢纤维体积分数的水泥基复合材料的绝对热电动势率[13]

Fig. 10　Absolute thermoelectric power of cement-based composites with various volume fractions of steel fiber[13]

3.3　金属氧化物对水泥基复合材料热电效应的影响

金属氧化物材料在改善水泥基复合材料的热电效应方面具有巨大的潜力。这是由于氧化物/水泥界面可以被看为一个界面势垒，低能量的载流子可以被势垒散射，导致载流子浓度降低，从而增大 Seebeck 系数。Wei 等[26] 研究了掺入 $Ca_3Co_4O_9$ 的 CFRC 的热电效应，CFRC 的 Seebeck 系数达到 58.6 μV/℃。还将微米级 Bi_2O_3 和 Fe_2O_3 颗粒掺入水泥基质中，得到 CFRC 的 Seebeck 系数分别为 92.57 μV/℃ 和 100.28 μV/℃[27]。此外，钢渣[55] 和磁分离粉煤灰[7] 中均含有丰富的金属氧化物，如 Fe_2O_3、Al_2O_3 及 MgO 等。因此，钢渣和磁分离粉煤灰对水泥基复合材料的 Seebeck 系数具有一定的增强效果。

近年来，研究人员发现相比微米级金属氧化物颗粒，纳米级金属氧化物对水泥基材料热电效应增强效果尤为显著。Ji 等[29] 把纳米级的 ZnO 和 Fe_2O_3 颗粒掺入到水泥基体中，其 Seebeck 系数均超过 1 000 μV/K。此外，肖龙等[32] 将 5.0wt% 的纳米 NiO 颗粒掺入水泥基复合材料，水泥基复合材料的 Seebeck 系数达 4 050 μV/℃。Ji 等[30] 将 5.0wt% 的纳米 MnO_2 掺入水泥基复合材料，测得其 Seebeck 系数达到−3 085 μV/K。综上可知，纳米级金属氧化物颗粒比微米级金属氧化物颗粒更能有效增强水泥基复合材料的 Seebeck 系数。这可能是由于纳米颗粒可以更好地填充水泥基质的空隙，且由于其更大的比表面积，可以在水泥基体中引入更多的界面，从而散射低能量载流子，降低载流子浓度，提高水泥基复合材料的 Seebeck 系数[31]。

4　制备工艺

TECC 的导电性能和热电性能与功能填料的分散程度及水泥基复合材料中的孔隙和含水量密切相关。而 TECC 制作过程中的混合方法、分散方法、成型方式和养护方式会直接影响水泥基复合材料的孔隙率、含水率及功能填料的分散程度，从而对其热电效应产生显著影响。图 11 为 TECC 的一般制作过程。研究 TECC 的制备工艺对于其热电效应的影响十分重要。

4.1　分散方法对水泥基复合材料热电效应的影响

微/纳米尺度的功能填料具有较大的比表面积，使填料之间存在较高的范德华力相互作用[56]。有效的分散方法可以防止功能性填料的团聚，直接影响水泥基复合材料中填料的均匀性。因此，填料的分散是制备 TECC 过程中最重要的步骤之一。目前功能填料的分散方法可分为化学分散法和物理分散法两大类 (如图 11 所示)。

化学分散方法包括表面处理和表面活性剂[10,46]。表面处理 (如酸处理和氧化剂处理) 可以改变填料的表面结构，改善其润湿性，减少其团聚倾向，但可能会使材料的力学性能和电学性能恶化[57]。赵莉莉[58] 将酸处理的碳纤维掺入水泥基体中，测得 CFRC 的 Seebeck 系数达到 1.24×10^4 μV/℃，比掺入未经处理的碳纤维的水泥基复合材料的 Seebeck 系数高了三个数量级。但掺入酸处理碳纤维的 CFRC 电导率比掺入未处理碳纤维的 CFRC 电导率约低了一个数量级。这是由于碳纤维经过酸处理后，表面的石墨微晶片层结构被破坏，同时表面粗糙度和比表面积的增加，增大了其与水泥基体的结合界面密度，阻碍了载流子沿碳纤维表层的迁移，导致复合材料电导率降低，而 Seebeck 系数有所增大。

与表面处理方法不同，表面活性剂可以保持功能填料完整的结构，对功能填料没有损伤。许多表面活性剂已被用于水泥基复合材料电导率和压电性能的研究。其中，甲基纤维素、聚羧酸盐高效减水剂、十二烷基硫酸钠、十二烷基苯磺酸钠、辛基酚乙氧基酯等表面活性剂被广泛用于碳纤维、碳纳米管、石墨纳米片和氧化石墨烯的分散[5,7,18,22-24,26,36,50,59-60]。但表面活性剂对水泥基复合材料热电效应影响的研究目前还很少。

物理分散方法包括机械搅拌、球磨、压剪法

http://fhclxb.buaa.edu.cn

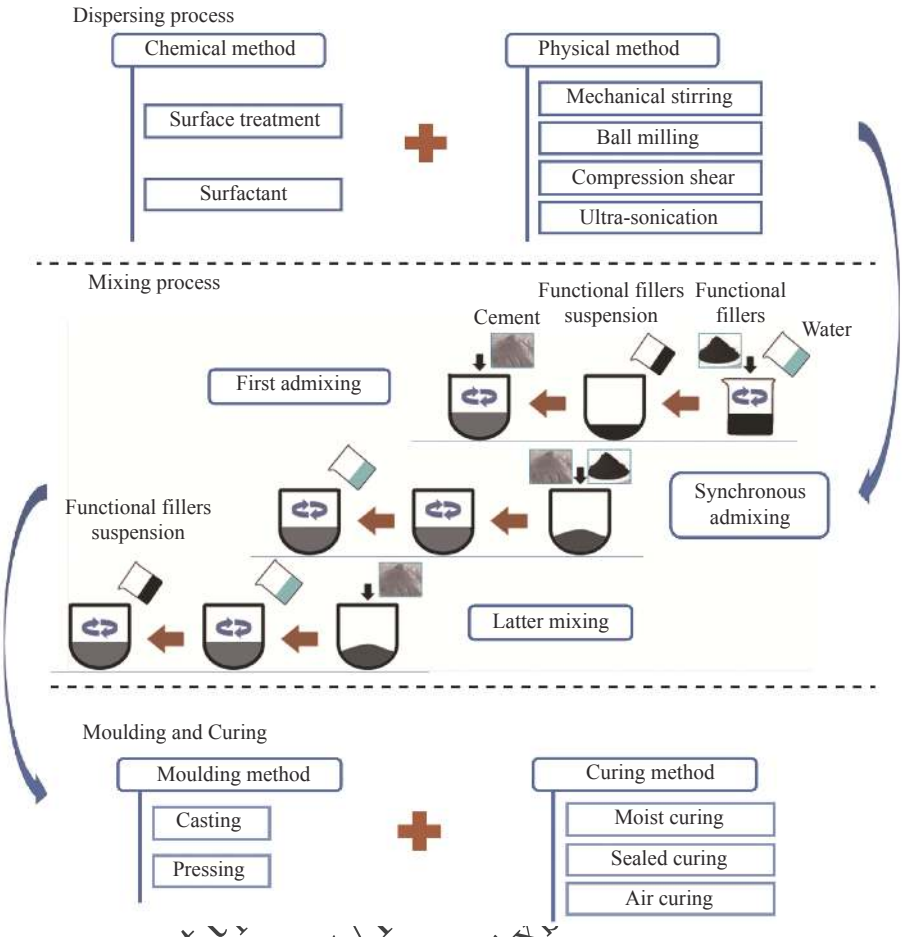


图 11　TECC 的制造工艺

Fig. 11　Fabrication process of TECC

和超声。单靠机械搅拌或超声处理很难将微/纳米尺度的功能填料分散[61-62]。因此，最好将表面活性剂、机械搅拌和超声分散等方法结合在一起，以获得功能填料较为均匀的分散状态，防止其再团聚[1,3,21,28,63]。此外，球磨和压剪法适用于粉末状和纳米尺度的功能填料，不适用于易损坏的纤维状材料[64]。同时，球磨法和压剪法这类干混法不需要将功能填料先分散在水溶液中。因此，用此类方法分散功能填料不需考虑水灰比的限制，适用于高掺量功能填料的分散。Ghosh 等[38] 采用球磨法制备了石墨纳米片增强水泥基复合材料，石墨纳米片含量高达 20wt% 时，水泥基复合材料在 70℃ 左右的 Z_T 值为 0.44×10^{-3}。Wei 等[37] 采用压剪法制备了碳纳米管增强水泥基复合材料，碳纳米管含量高达 15wt% 时，水泥基复合材料的 Seebeck 系数高达 57.98 μV/℃ 。

4.2　混合过程对水泥基复合材料热电效应的影响

根据功能填料的添加顺序，混合过程可分为先掺法、同掺法和后掺法，如图 11 所示。为保证功能填料分散的均匀性，先掺法的使用较为广泛。当功能填料使用球磨机、压剪等物理方法分散时，往往采用同掺法。此外，制作水泥基复合材料时水灰比往往是恒定的，因此后掺法中用于分散功能填料的水量是有限的，此部分的水需要计入拌合水中。综上所述，应根据功能填料的类型综合考虑分散方法和混合方法。

4.3　成形方法和养护方式对水泥基复合材料热电效应的影响

TECC 内孔隙会阻碍载流子的传输，从而影响复合材料的热电效应。成型工艺决定了复合材料的压实程度，直接影响 TECC 内部的孔隙结构。浇筑是水泥基复合材料制作中最常用的方法，通常使用振动台来减少 TECC 中气泡的含量。在近十年 TECC 的研究中，诸多学者也使用干压成型的方法来提高 TECC 的压实程度，减少水泥基体中的气泡[2,14,35,38,60,65]。

水泥基复合材料的养护方式与水泥的水化程度密切相关。潮湿养护、密闭养护和空气养护是较为常用的养护方法。此外，TECC 的含水量对于其热电效应有显著的影响 (详见 5.1 节)。采取不同养护方式的 TECC 中含水量不同。因此，在测定 TECC 热电效应前通常将试件放入烘箱内 60℃ 或 80℃ 烘干 1 天，以排除 TECC 中大部分水分。

5 环境因素

5.1 水分对水泥基复合材料热电效应的影响

Cao 等[59] 报道了水分对 CFRC 的 Seebeck 效应的影响，测量了未干燥、80℃ 干燥 24 h 及 80℃ 干燥 10 天后 CFRC 的 Seebeck 系数。研究发现，干燥后 CFRC 的 Seebeck 系数基本没有变化，而电导率显著减小。认为水分中丰富的离子会提高水泥基复合材料的导电性。而离子对温度梯度的反应并不敏感，因此水分损失对 Seebeck 系数没有影响。

Wei 等[35] 发现水分对掺入膨胀石墨的 CFRC 的电导率有减弱作用，但对其 Seebeck 效应[41] 有增强作用，与 Cao 等[59] 的研究结果相反。功能填料表面的水膜构成一个势垒，可以过滤低能量的载流子，从而在提高 Seebeck 效应的同时降低电导率[66]。Tzounis 等[1] 也研究了水分对 p 型非掺杂碳纳米管增强水泥基复合材料和 n 型掺杂碳纳米管增强水泥基复合材料的热电效应的影响，其结果与 Wei 等[35] 的结果一致。失水可以增强碳纳米管网络中的载流子输运，从而导致水泥基复合材料具有更高的导电性 (如图 12(a) 所示)。此外，还发现 p 型非掺杂碳纳米管增强水泥基复合材料在干燥前表现为 n 型半导体特性，干燥后表现为 p 型半导体特性 (如图 12(b) 所示)。这是由于碳纳米管表面吸收的水分子可以作为电子给体，从而促进电子导电，导致未干燥的 TECC 表现出 n 型半导体特性。

以上两个不同的结论应该与功能填料的渗透阈值有关。对水泥基复合材料导电性的研究表明，当功能填料含量尚未超过渗透阈值时，功能填料之间没有形成连续的通路，而水的导电性强于水泥基体的导电性，此时含水量的增加对水泥基复合材料的导电性有增强作用；当功能填料含量超过渗透阈值时，水泥基复合材料通过连通的功能填料形成的导电通路进行导电，而水的导电性低于功能填料的导电性，因此功能填料表面覆盖的水膜会阻碍功能填料之间相互搭接，此时含水量的增加会降低水泥基复合材料的导电性。这一解释可能是造成 Cao 等[59] 与 Wei 等[35] 在水分对水泥基复合材料电导率影响方面结论不同的原因。但目前水分对 TECC 热电效应的影响仍然没有统一定论。

5.2 疲劳荷载对水泥基复合材料热电效应的影响

道路和桥梁等混凝土结构物由于反复承受不同大小的压力载荷，容易发生内部结构的疲劳损伤，并对 TECC 的热电性能造成严重影响。因此，研究疲劳载荷与热电性能的关系对 TECC 的工程应用有着重要价值。Wei 等[67] 研究了疲劳荷载对膨胀石墨-碳纤维增强水泥基复合材料热电效应的影响。采用 1.5 kN 的荷载值对试件进行 2 500 次、5 000 次、7 500 次 10 000 次疲劳荷载试验。研究表明，膨胀石墨-碳纤维增强水泥基复合材料的微裂缝随着疲劳次数的增加而增加，从而导致电导率降低 (如图 13(a) 所示)。此外，疲劳次数为 2 500 次时，微裂缝会在水泥基复合材料内部产生大量界面，其通过载流子散射效应散射部分低能量的载流子，从而导致 Seebeck 系数相较于没有进行疲劳加载时有所增加 (如图 13(b) 所示)。但随着疲劳次数的进一步增加，Seebeck 系数减小。这可能与水泥基复合材料内部界面的变化有关。疲劳荷载的进一步增加破坏了水泥基复合材料的内部结构，从而降低了膨胀石墨-碳纤维增强水泥基复合材料的 Seebeck 系数。

5.3 温度循环和冻融循环对水泥基复合材料热电效应的影响

在实际工程中，水泥基复合材料所处环境的温度、湿度及其含水量等因素不断变化，昼夜间及四季内均存在差异，较大的温差会改变材料的内在状态，进而对材料的性能产生直接影响。有学者研究了 1 次、2 次、3 次、4 次、5 次室温~-40℃~室温低温循环[60] 和 10 次、20 次、30 次、40 次、50 次冻融循环[67] 对膨胀石墨-碳纤维增强水泥基复合材料热电效应的影响。结果表明，低温循环和冻融循环会增加水泥基复合材料内部的微裂纹，并降低其含水量。随着微裂纹的增加，载流子的迁移率降低，因此导致膨胀石墨-碳纤维增强水泥基复合材料的导电性降低。理论上，微裂纹的增多会增大基体对载流子的散射，进而提高复合材料的 Seebeck 效应。但研究结果表明，低温循环和冻融循环会对膨胀石墨-碳纤维增强水

http://hcxb.buaa.edu.cn http://hc1xb.buaa.edu.cn

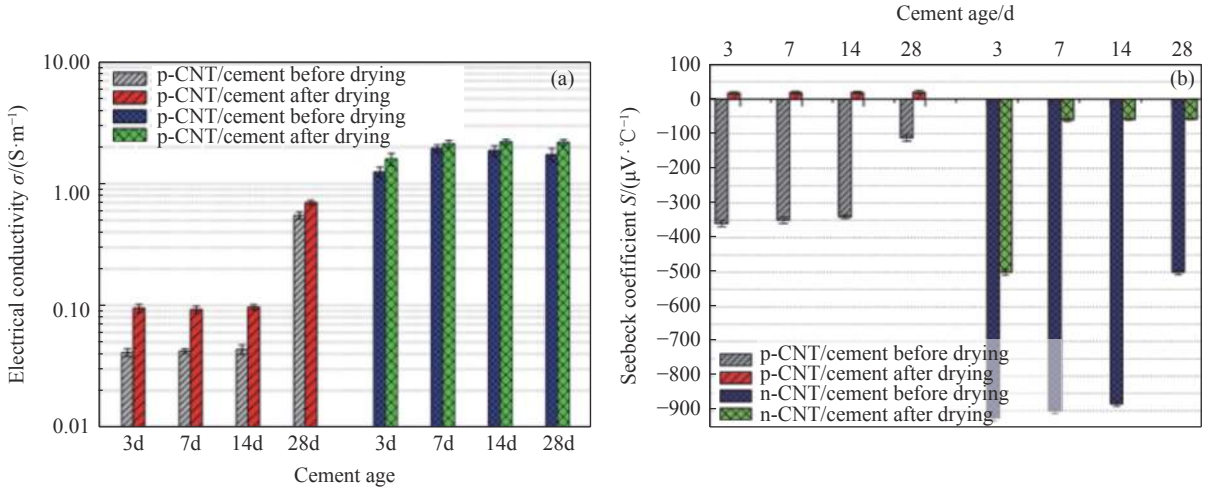


图 12　p 型碳纳米管增强水泥基和 n 型碳纳米管增强水泥基复合材料在干燥前后的电导率和 Seebeck 系数[1]

Fig. 12　Electrical conductivity and Seebeck coefficient of p-type carbon nanotubes reinforced cement-based and n-type carbon nanotubes reinforced cement-based composites measured before and after drying[1]

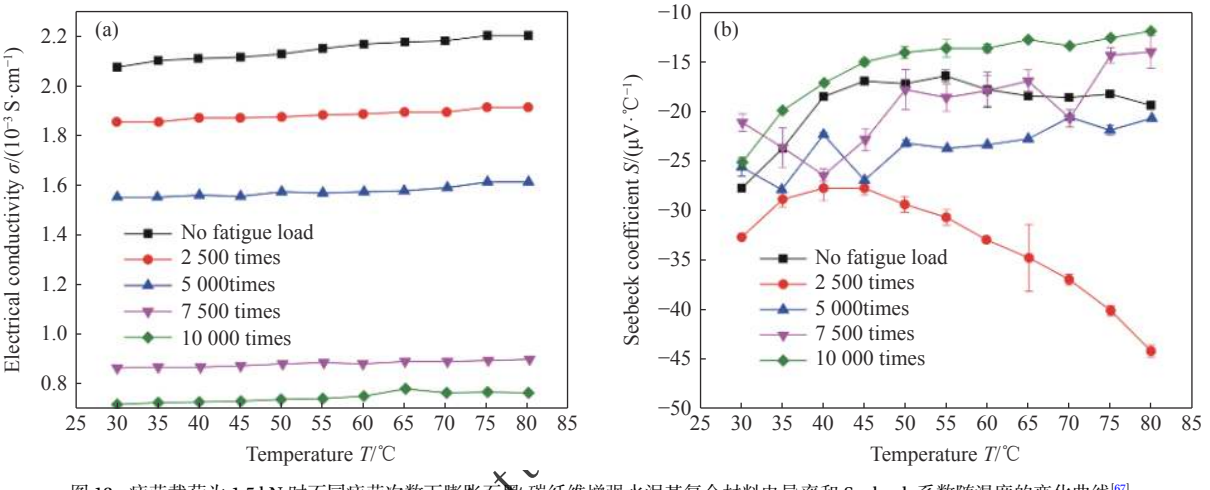


图 13　疲劳载荷为 1.5 kN 时不同疲劳次数下膨胀石墨-碳纤维增强水泥基复合材料电导率和 Seebeck 系数随温度的变化曲线[67]

Fig. 13　Variation of conductivity and Seebeck coefficient of expanded graphite-carbon fiber reinforced cement-based composite with temperature under different fatigue times at fatigue load of 1.5 kN[67]

泥基复合材料的 Seebeck 系数产生削弱。这可能是由于在膨胀石墨-碳纤维增强水泥基复合材料中存在大量与水分有关的界面，如水分与膨胀石墨间的界面、水分与碳纤维间的界面、水分与水泥基体间的界面、水分与水化产物间的界面，而含水率的降低则会减少此类界面的数量，降低复合材料内界面对载流子的散射作用，而界面变化对复合材料 Seebeck 效应的影响大于微裂纹增加所产生的影响，从而降低水泥基复合材料的 Seebeck 系数。

6　应 用

6.1　温度感应与健康检测系统

基于热电效应，TECC 可以通过测量由温差产生的电压来实现对外界温度变化的自感知。将水泥基温度传感器埋入水泥结构内部进行温度自监测，无需埋入其他金属传感器和导线，提高了水泥结构的安全性、可靠性和耐久性，降低了成本。Wen 等[5] 将两种不同的水泥基复合材料浇注一起组成热电偶，并研究了其温度测量性能。结果表明，当展现出 p 型半导体特性的 CFRC(Seebeck 系数为 (0.48±0.11) μV/℃) 与展现出 n 型半导体特性的钢纤维增强水泥基复合材料 (Seebeck 系数为 (−53.3±4.8) μV/℃) 同时浇注在一起时，水泥基复合材料热电偶的灵敏度和可逆性最佳。研究发现，水泥基复合材料热电偶的温度灵敏度达到 70 μV/℃，甚至大于 p 型与 n 型的水泥基复合材

料 Seebeck 系数的绝对值之和(约为 54 μV/℃)。Tzounis 等[1] 对 p 型与 n 型水泥基复合材料组合成热电发电机结构进行了研究，也得到类似的结论(详见 6.2 节)。这可能是由于 p 型与 n 型 TECC 结合的几何结构有助于载流子运动的增强，导致电压的测量值高于理论值。

为了研究 TECC 温度传感器长期温度监测的稳定性和灵敏度，有学者对埋入建筑隔墙内的膨胀石墨增强水泥砂浆试件的环境温度监测功能进行了 7 天的长期实验，每 15 min 自动记录一次砂浆电压(如图 14(a) 所示) 和温度梯度(如图 14(b) 所示)[8]。结果表明，由于室内外温差产生的电压信号与建筑物隔墙内外温差的变化几乎完全匹配，证明了 TECC 作为温度传感器的稳定性，且能对外界的温度变化迅速做出反应。

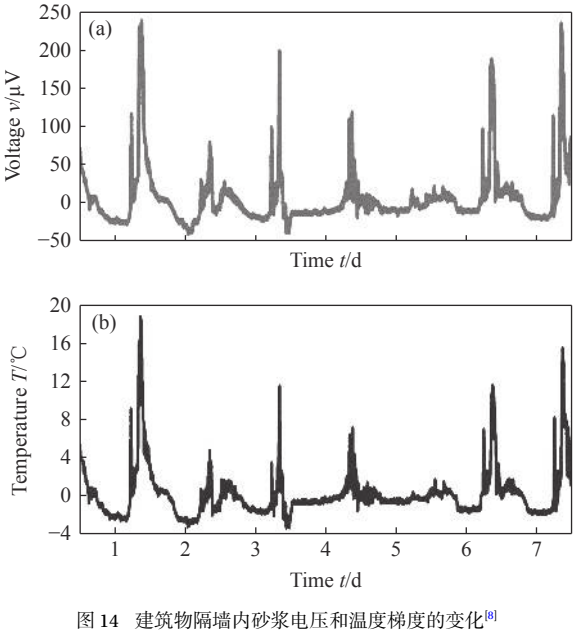


图 14　建筑物隔墙内砂浆电压和温度梯度的变化[8]

Fig. 14　Change of voltage of mortar and temperature gradient in building partition[8]

此外，许多学者还研究了基于热电效应的水泥基结构温度自诊断和自适应系统[4,7]。将 TECC 作为温度传感器埋入水泥结构物中，通过 TECC 由于温差产生的电压信号作为控制加热器电路连通的信号，当外界温差与水泥结构内部温差过大时，电路自动联通开始加热水泥结构物。结果表明，TECC 作为温度传感器可以控制水泥结构的温度与外界温度的差异保持在一定范围内。

6.2　能量收集与自供能系统

TECC 可以作为热电发电机结构的热电元件，通过 Seebeck 效应进行能量转换，在水泥结构的能量收集和自供能系统方面有着广阔的应用前景。与其他常见的能源采集技术相比，由 TECC 组成的热电发电机设备显示出多种优势，如应用范围广、无运动部件、无噪音、使用寿命长等。其最大输出功率的计算公式如下：

$$P_{\max}=\frac{NS^2(T_h-T_c)}{4R}=\frac{NS^2(T_h-T_c)}{4(l/\sigma s)} \tag{8}$$

式中：T_h为热端温度；T_c为冷端温度；N 为 p 型或 n 型 TECC 的数量；l和s分别为 TECC 的长度和电极表面积。

Wei 等[2] 用 500 W 卤素灯模拟了 CFRC 在太阳照射下的能量收集行为。在 62℃ 的温差下，20 mm 厚的 CFRC 最大输出电能约为 4~5 μW/m^2。此外，在 420 min 的辐照时间内，可收集到的能量达 8.4×10^{-6} J，计算公式如下：

$$E=0.5CU^2 \tag{9}$$

式中，C 和 U 分别为四个并联的外储电容器的电容和电压。

Tzounis 等[1] 研究了 p 型碳纳米管增强水泥基和 n 型碳纳米管增强水泥基复合材料 (Seebeck 系数分别为 19 μV/K、−59 μV/K) 组成的热电发电机结构，如图 15(a)[11] 所示。研究发现，在 10℃ 的温差下，热电发电机结构产生的电压为−0.848 mV，大于理论值(−0.780 mV，(0.019 mV/K+0.059 mV/K)×10 K=0.780 mV)。根据式 (8)，在 10 K 的温差下，可以计算出水泥基复合材料组成的热电发电机结构最大输出功率为 0.08 nW。因此，在 10℃ 的温差下，48 个水泥基复合材料组成的热电发电机结构产生的电压约为 20 mV。利用输出电压为 20~50 mV 的热电发电机结构，可以为结构健康监测的低功耗电子设备供电能[68]。

在 Ghosh 等[38] 的研究中，温差为 70℃ 时，石墨烯纳米片掺量为 15wt% 的石墨烯纳米片增强水泥基复合材料的 Z_T 值达 0.44×10^{-3}。其最大热电效率约为 0.0016 %，其计算公式为[69]

$$\eta=\frac{T_h-T_c}{T_h}\frac{\sqrt{1+Z_T}-1}{\sqrt{1+Z_T}+T_c/T_h} \tag{10}$$

若能将目前水泥基复合材料的 Z_T 值提高 3 个数量级，其效率可达 0.3%~0.5%，则可实现为小型家用电器供电。理论上，可以通过串联多个 TECC 元件实现 (如图 15(b) 所示)。

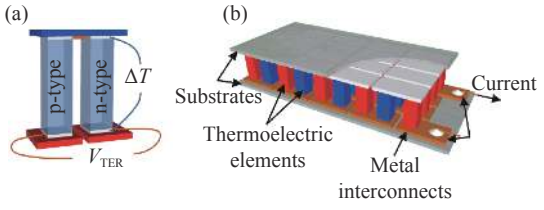


图 15　p 型与 n 型 TECC 组成的热电发电机结构模型及多个 p/n 型 TECC 组成的热电模型

Fig. 15　Cement-based thermoelectric generator module consisting of a p-type and n-type TECC and thermoelectric module containing many p/n-type TECCs

在目前的研究中，TECC 的能量收集效率仍然不足以将其应用在实际工程中。TECC 的 Seebeck 系数和能量转换效率有待进一步提高。因此，TECC 组成的热电发电机结构的发电效率亟待提高。同时，TECC 为热电元件的相关设备结构应进行重点研究，以保证 TECC 在工程应用中的实用性，实现从“材料研究”到“应用研究”的过渡。此外，需要从宏观和微观角度研究 TECC 作为热电发电机结构的稳定性和耐久性，以满足水泥结构实际工程应用的需求。

7　结 论

针对目前热电水泥基复合材料 (TECC) 存在的热电效率、灵敏度及可重复性不能满足工程实际需求的现状，本文在近 20 年水泥基复合材料热电效应研究的基础上，总结了不同功能填料对 TECC 热电效应的增强效果，分析了制备过程及水分、荷载、冻融循环等外部环境因素对 TECC 热电效应的影响机制。

TECC 中的载流子类型包括离子、电子和空穴，各种载流子通过“隧道效应”和“渗流效应”在导电网络中运动。碳材料、金属及金属氧化物等类型的功能填料均可在一定程度上增强水泥基复合材料的热电效应。此外，纳米功能填料在提高水泥基复合材料的热电效率方面具有巨大潜力。由于纳米功能填料的“隧道效应”和“载流子散射效应”，可在提高 Seebeck 系数和电导率的同时降低热导率，从而显著提高 TECC 的热电优值。因此，随着纳米技术的发展，纳米材料对水泥基复合材料热电效应的增强机制是未来的重要研究方向。

制备过程对功能填料的分散性和 TECC 的微观结构有显著影响，进而影响水泥基复合材料的电导率和热电效应。微米级和纳米级材料之间存在较大的范德华力作用，导致其难以均匀分散，且易于再次团聚。将功能填料均匀地分散在水泥基体中，是 TECC 制备过程的关键。因此，研究功能填料在水泥基体中的分散方法对提高水泥基复合材料的热电效应至关重要。

水分、疲劳载荷、温度循环等因素会改变水泥基复合材料的内部结构，从而影响载流子在 TECC 内部的传输，导致 TECC 的热电性能发生显著变化。目前，外部环境因素对 TECC 热电性能的影响机制有待进一步实验论证。为了在实际工程中广泛应用 TECC，应重点研究环境及荷载因素 (如温度、湿度、微裂纹、应力、疲劳载荷等) 对水泥基复合材料热电效应的干扰机制。此外，从宏观和微观角度研究 TECC 的稳定性和耐久性，也是 TECC 未来重要的研究方向。

TECC 的研究对未来的展望是实现从“材料研究”到“应用研究”的过渡。从 TECC 研究中获得的知识将为其他水泥基复合材料的研究提供有用思路。

参考文献：

[1] TZOUNIS L, LIEBSCHER M, FUGE R, et al. P- and n-type thermoelectric cement composites with CVD grown p- and n-doped carbon nanotubes: Demonstration of a structural thermoelectric generator[J]. Energy and Buildings, 2019, 191: 151-163.

[2] WEI J, ZHAO L, ZHANG Q, et al. Enhanced thermoelectric properties of cement-based composites with expanded graphite for climate adaptation and large-scale energy harvesting[J]. Energy and Buildings, 2018, 159: 66-74.

[3] GOMIS J, GALAO O, GOMIS V, et al. Self-heating and deicing conductive cement: Experimental study and modeling[J]. Construction and Building Materials, 2015, 75: 442-449.

[4] SUN M, LI Z, LIU Q, et al. A study on thermal self-diagnostic and self-adaptive smart concrete structures[J]. Cement and Concrete Research, 2000, 30(8): 1251-1253.

[5] WEN S, CHUNG D D L. Cement-based thermocouples[J]. Cement and Concrete Research, 2001, 31(3): 507-510.

[6] SUN M, LI Z, MAO Q, et al. Study on the hole conduction phenomenon in carbon fiber-reinforced concrete[J]. Cement and Concrete Research, 1998, 28(4): 549-554.

[7] WANG Z, WANG Z, NING M, et al. Electro-thermal properties and Seebeck effect of conductive mortar and its use in self-heating and self-sensing system[J]. Ceramics International, 2017, 43(12): 8685-8693.

[8] PICHÓR W, FRĄC M. Multifunctional cement composites

http://fhclxb.buaa.edu.cn

with expanded graphite for temperature monitoring of buildings[J]. Advances in Cement Research，2020，32(9)：413-420.

[9] 魏剑, 赵莉莉, 张倩, 等. 碳纤维水泥基复合材料Seebeck效应研究现状[J]. 材料导报, 2017, 31(1)：84-89.
WEI Jian, ZHAO Lili, ZHANG Qian, et al. Development of Seebeck effect of carbon fiber reinforced cement-based composites[J]. Materials Reports，2017，31(1)：84-89(in Chinese).

[10] DONG W, LI W, TAO Z, et al. Piezoresistive properties of cement-based sensors: Review and perspective[J]. Construction and Building Materials，2019，203：146-163.

[11] GARCÍA Á, SCHLANGEN E, VAN DE VEN M, et al. Electrical conductivity of asphalt mortar containing conductive fibers and fillers[J]. Construction and Building Materials，2009，23(10)：3175-3181.

[12] TZOUNIS L, GRAVALIDIS C, VASSILIADOU S, et al. Fiber yarns/CNT hierarchical structures as thermoelectric generators[J]. Materials Today: Proceedings，2007，4(7)：7070-7075.

[13] WEN S, CHUNG D D L. Effect of fiber content on the thermoelectric behavior of cement[J]. Journal of Materials Science，2004，39(13)：4103-4106.

[14] WEI J, ZHANG Q, ZHAO L, et al. Enhanced thermoelectric properties of carbon fiber reinforced cement composites[J]. Ceramics International，2016，42(10)：11568-11573.

[15] SNYDER G J, TOBERER E S. Complex thermoelectric materials[J]. Nature Materials，2008，7(2)：105-114.

[16] SUN M, LI Z, MAO Q, et al. Thermoelectric percolation phenomena in carbon fiber-reinforced concrete[J]. Cement and Concrete Research，1998，28(12)：1707-1712.

[17] DRESSELHAUS M S, CHEN G, TANG M Y, et al. New directions for low-dimensional thermoelectric materials[J]. Advanced Materials，2007，19(8)：1043-1053.

[18] WEN S, CHUNG D D L. Seebeck effect in carbon fiber-reinforced cement[J]. Cement and Concrete Research，1999，29(12)：1989-1993.

[19] SUN M, LI Z, MAO Q, et al. A study on thermal self-monitoring of carbon fiber reinforced concrete[J]. Cement and Concrete Research，1999，29(5)：769-771.

[20] 陈兵, 姚武, 吴科如. 掺碳纤维和微细钢纤维水泥砂浆热电性能研究[J]. 建筑材料学报, 2004, 7(3)：261-268.
CHEN Bing, YAO Wu, WU Keru. Studies on the thermoelectric property of cement mortar with carbon fiber and micro steel fiber[J]. Journal of Building Materials，2004，7(3)：261-268(in Chinese).

[21] WEI J, NIE Z, HE G, et al. Energy harvesting from solar irradiation in cities using the thermoelectric behavior of carbon fiber reinforced cement composites[J]. RSC Advances，2014，4(89)：48128-48134.

[22] BAHAR D, SALIH Y. Thermoelectric behavior of carbon fiber reinforced lightweight concrete with mineral admixtures[J]. New Carbon Materials，2008，23(1)：21-24.

[23] WEN S, CHUNG D D L. Enhancing the Seebeck effect in carbon fiber-reinforced cement by using intercalated carbon fibers[J]. Cement and Concrete Research，2000，30(8)：1295-1298.

[24] ZUO J, YAO W, QIN J. Enhancing the thermoelectric properties in carbon fiber/cement composites by using steel slag[J]. Key Engineering Materials，2013，539：103-107.

[25] 唐祖全, 童成丰, 钱觉时, 等. 钢渣混凝土的Seebeck效应研究[J]. 重庆建筑大学学报, 2008, 30(3)：125-128.
TANG Zuquan, TONG Chengfeng, QIAN Jueshi, et al. Study on the Seebeck effect in steel-slag concrete[J]. Journal of Chongqing Jianzhu University，2008，30(3)：125-128(in Chinese).

[26] WEI J, HAO L, HE G, et al. Thermoelectric power of carbon fiber reinforced cement composites enhanced by $CaCo_4O_9$[J]. Applied Mechanics and Materials，2013，320：354-357.

[27] WEI J, HAO L, HE G, et al. Enhanced thermoelectric effect of carbon fiber reinforced cement composites by metallic oxide/cement interface[J]. Ceramics International，2014，40(6)：8261-8263.

[28] 姚武, 夏强. 碲化铋-碳纤维水泥基材料的制备及热电性能[J]. 功能材料, 2014, 45(15)：15134-15137,15142.
YAO Wu, XIA Qiang. Preparation and thermoelectric properties of bismuth telluride-carbon fiber reinforced cement composites[J]. Journal of Functional Materials，2014，45(15)：15134-15137,15142(in Chinese).

[29] JI T, ZHANG X, LI W. Enhanced thermoelectric effect of cement composite by addition of metallic oxide nanopowders for energy harvesting in buildings[J]. Construction and Building Materials，2016，115：576-581.

[30] JI T, ZHANG X, ZHANG X, et al. Effect of manganese dioxide nanorods on the thermoelectric properties of cement composites[J]. Journal of Materials in Civil Engineering，2018，30(9)：04018224.

[31] GHAHARI S A, GHAFARI E, LU N. Effect of ZnO nanoparticles on thermoelectric properties of cement composite for waste heat harvesting[J]. Construction and Building Materials，2017，146：755-763.

[32] 肖龙, 季涛, 廖晓, 等. 氧化镍水泥基复合材料热电性能研究[J]. 新型建筑材料, 2019, 46(3)：32-35.
XIAO Long, JI Tao, LIAO Xiao, et al. Thermoelectric property of cement composites with nickel oxide[J]. New Building Materials，2019，46(3)：32-35(in Chinese).

[33] CAO H, YAO W, QIN J. Seebeck effect in graphite-carbon

http://fhclxb.buaa.edu.cn

fiber cement based composite[J]. Advanced Materials Research, 2010, 177: 566-569.

[34] 赵文艳, 张文福, 马昌恒, 等. 石墨导电混凝土力学性能与热电特性[J]. 大庆石油学院学报, 2008, 32(6): 83-85,92.
ZHAO Wenyan, ZHANG Wenfu, MA Changheng, et al. Mechanical and thermoelectric property of graphite electrically conductive concrete[J]. Journal of Daqing Petroleum Institute, 2008, 32(6): 83-85,92(in Chinese).

[35] WEI J, ZHANG Q, ZHAO L, et al. Effect of moisture on the thermoelectric properties in expanded graphite/carbon fiber cement composites[J]. Ceramics International, 2017, 43(14): 10763-10769.

[36] ZUO J, YAO W, WU K. Seebeck effect and mechanical properties of carbon nanotube-carbon fiber/cement nanocomposites[J]. Fullerenes, Nanotubes and Carbon Nanostructures, 2015, 23(5): 383-391.

[37] WEI J, FAN Y, ZHAO L, et al. Thermoelectric properties of carbon nanotube reinforced cement-based composites fabricated by compression shear[J]. Ceramics International, 2018, 44(6): 5829-5833.

[38] GHOSH S, HARISH S, ROCKY K A, et al. Graphene enhanced thermoelectric properties of cement based composites for building energy harvesting[J]. Energy and Buildings, 2019, 202: 109419.

[39] WEN S, CHUNG D D L. Thermoelectric behavior of carbon cement composites[J]. Carbon, 2002, 13(40): 2495-2497.

[40] 蒋正武, 孙振平, 王新友. 导电混凝土技术[J]. 混凝土, 2000(9): 55-58.
JIANG Zhengwu, SUN Zhenping, WANG Xinyou. The techniques of conductive concrete[J]. Concrete, 2000(9): 55-58(in Chinese).

[41] PICHÓR W. Dynamic electrical properties of lightweight cement mortars with waste graphite additive[J]. Kompozyty (Composites), 2010, 19: 175.

[42] PICHÓR W, FRĄC M. Thermoelectric properties of expanded graphite as filler of multifunctional cement composites[J]. Composites Theory and Practice, 2012, 12(3): 205-209.

[43] HAN B, SUN S, DING S, et al. Review of nanocarbon-engineered multifunctional cementitious composites[J]. Composites Part A: Applied Science and Manufacturing, 2015, 70: 69-81.

[44] 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.

[45] 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 and Concrete Composites, 2012, 34(10): 1104-1113.

[46] FOLDYNA J, FOLDYNA V, ZELEŇÁK M. Dispersion of carbon nanotubes for application in cement composites[J]. Procedia Engineering, 2016, 149: 94-99.

[47] TAO J, WANG X, WANG Z, et al. Graphene nanoplatelets as an effective additive to tune the microstructures and piezoresistive properties of cement-based composites[J]. Construction and Building Materials, 2019, 209: 665-678.

[48] LI C, THOSTENSON E T, CHOU T W. Dominant role of tunneling resistance in the electrical conductivity of carbon nanotube-based composites[J]. Applied Physics Letters, 2007, 91(22): 223114.

[49] BALANDIN A A. Thermal properties of graphene and nanostructured carbon materials[J]. Nature Materials, 2011, 10(8): 569-581.

[50] WEN S, CHUNG D D L. Seebeck effect in steel fiber reinforced cement[J]. Cement and Concrete Research, 2000, 30(4): 661-664.

[51] WEN S, CHUNG D D L. Origin of the thermoelectric behavior of steel fiber cement paste[J]. Cement And Concrete Research, 2002, 32(5): 821-823.

[52] LIANG D, YANG H, FINEFROCK S W, et al. Flexible nanocrystal-coated glass fibers for high-performance thermoelectric energy harvesting[J]. Nano Letters, 2012, 12(4): 2140-2145.

[53] MADAN D, WANG Z, CHEN A, et al. Enhanced performance of dispenser printed MA n-type Bi_2Te_3 composite thermoelectric generators[J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2012, 4(11): 6117-6124.

[54] GE Z, QIN P, HE D, et al. Highly enhanced thermoelectric properties of Bi/Bi_2S_3 nanocomposites[J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2017, 9(5): 4828-4834.

[55] 童成丰. 钢渣导电混凝土的温敏性研究[D]. 重庆: 重庆大学, 2007.
DONG Chengfeng. Study on temperature sensitivity of steel-slag conductive concrete[D]. Chongqing: Chongqing University, 2007(in Chinese).

[56] WANG L, ASLANI F. A review on material design, performance, and practical application of electrically conductive cementitious composites[J]. Construction and Building Materials, 2019, 229: 116892.

[57] VAISMAN L, WAGNER H D, MAROM G. The role of surfactants in dispersion of carbon nanotubes[J]. Advances in Colloid and Interface Science, 2006, 128: 37-46.

[58] 赵莉莉. 碳材料增强水泥基复合材料热电性能研究[D]. 西安: 西安建筑科技大学, 2017.

http://fhclxb.buaa.edu.cn

ZHAO Lili. Study on thermoelectric properties of carbon materials reinforced cement-based composites[D]. Xi'an: Xi'an University of Architecture and Technology, 2017(in Chinese).

[59] CAO J, CHUNG D D L. Role of moisture in the Seebeck effect in cement-based materials[J]. Cement and Concrete Research, 2005, 35(4): 810-812.

[60] 魏剑, 薛飞, 王佳敏, 等. 低温循环载荷对碳纤维增强硫铝酸盐水泥基复合材料热电性能的影响研究[J]. 硅酸盐通报, 2018, 37(11): 3503-3509,3521.
WEI Jian, XUE Fei, WANG Jiamin, et al. Effect of low temperature cyclic loads on thermoelectric properties of carbon fiber reinforced sulphoaluminate cementitious composites[J]. Bulletin of the Chinese Ceramic Society, 2018, 37(11): 3503-3509,3521(in Chinese).

[61] YANG Y, LAN J, LI X. Study on bulk aluminum matrix nanocomposite fabricated by ultrasonic dispersion of nano-sized SiC particles in molten aluminum alloy[J]. Materials Science and Engineering A, 2004, 380(1-2): 378-383.

[62] 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, 2006, 203(6): 1076-1081.

[63] ZUO J, YAO W, QIN J, et al. Measurements of thermoelectric behavior and microstructure of carbon nanotubes/carbon fiber-cement based composite[J]. Key Engineering Materials, 2011, 492: 242-245.

[64] LIEW K M, KAI M F, ZHANG L W. Carbon nanotube reinforced cementitious composites: An overview[J]. Composites Part A: Applied Science and Manufacturing, 2016, 91: 301-323.

[65] CHENG X, WANG S, LU L, et al. Influence of preparation process on piezo-conductance effect of carbon fiber sulfoaluminate cement composite[J]. Journal of Composite Materials, 2011, 45(20): 2033-2037.

[66] LIU M, QIN X Y. Enhanced thermoelectric performance through energy-filtering effects in nanocomposites dispersed with metallic particles[J]. Applied Physics Letters, 2012, 101(13): 132103.

[67] 薛飞. 环境载荷对膨胀石墨/碳纤维增强水泥基复合材料热电性能的影响研究[D]. 西安: 西安建筑科技大学, 2018.
XUE Fei. Effect of environmental load on thermoelectric properties of expanded graphite/carbon fiber reinforced cement composites[D]. Xi'an: Xi'an University of Architecture and Technology, 2018(in Chinese).

[68] TZOUNIS L. Organic thermoelectrics and thermoelectric generators (TEGs)[M]. London: IntechOpen, 2019.

[69] GAURAV K, PANDEY S K. Efficiency calculation of a thermoelectric generator for investigating the applicability of various thermoelectric materials[J]. Journal of Renewable and Sustainable Energy, 2017, 9(1): 014701.

http://fhclxb.buaa.edu.cn

复合材料学报
Acta Materiae Compositae Sinica
第 37 卷 第 9 期 9 月 2020 年
Vol. 37 No. 9 Sep 2020

DOI：10.13801/j.cnki.fhclxb.20200115.002

空心玻璃微珠/硬质聚氨酯泡沫复合材料的制备及性能

刘秀玉[1,2]，张冰[1]，韩祥祥[1]，刘亚辉[3]，赵石旭[3]，唐刚*[1]

（1. 安徽工业大学 建筑工程学院，马鞍山 243032；2. 南京工大开元环保科技（滁州）有限公司，滁州 239000；
3. 中钢集团马鞍山矿院新材料科技有限公司，马鞍山 243004）

摘 要：以空心玻璃微珠（HGM）为添加剂，采用一步法全水发泡制备了一系列 HGM/硬质聚氨酯泡沫（RPUF）复合材料。通过 SEM、TG、极限氧指数（LOI）和水平燃烧，研究了 HGM/RPUF 复合材料的泡孔结构、炭层形貌、热稳定性及阻燃性能。采用万能材料试验机测试了 HGM/RPUF 复合材料的压缩强度和压缩弹性模量。采用热重-傅里叶红外光谱（TG-FTIR）研究了 HGM/RPUF 复合材料燃烧过程中的气相产物。研究表明，HGM 有成核剂作用，可以缩小 HGM/RPUF 复合材料泡孔孔径。HGM 在燃烧过程中迁移到炭层表面，促进形成致密厚实的炭层。当加入 5.4wt% HGM 时，HGM/RPUF 复合材料的压缩强度及压缩弹性模量分别提高至 0.14 MPa 和 4.53 MPa，相对 RPUF，分别提高了 37.30% 和 67.16%。同时发现，HGM 能明显抑制 HGM/RPUF 复合材料在燃烧过程中 CO 的释放，有效提高了其火灾安全性。

关键词：硬质聚氨酯泡沫；空心玻璃微珠；复合材料；力学性能；热稳定性

中图分类号：TQ 328.3 **文献标志码**：A **文章编号**：1000-3851(2020)09-2094-11

Preparation and properties of hollow glass microspheres/rigid polyurethane foam composites

LIU Xiuyu[1,2], ZHANG Bing[1], HAN Xiangxiang[1], LIU Yahui[3], ZHAO Shixu[3], TANG Gang*[1]

(1. School of Architecture and Civil Engineering, Anhui University of Technology, Ma'anshan 243032, China; 2. Nanjing Gongda Kaiyuan Environmental Protection Technology (Chuzhou) Co. Ltd., Chuzhou 239000, China; 3. Sinosteel Maanshan New Material Technology Co. Ltd., Ma'anshan 243004, China)

Abstract: The hollow glass microspheres(HGM) were used as additives to prepare a series of HGM/rigid polyurethane foam(RPUF) composites by one-step water-blown method. SEM, TG, limiting oxygen index(LOI) and horizontal combustion were applied to investigate the cell structure, char layer morphology, thermal stability and flame retardancy of the HGM/RPUF composites. The universal material testing machine was applied to study the compressive strength and compressive elastic modulus of the HGM/RPUF composites. Thermogravimetric analysis-Fourier transform infrared spectrophotometer(TG-FTIR) was applied to investigate the gaseous phase products of the HGM/RPUF composites. The results show that the HGM work as nucleating agent, which can reduce the pore diameter of the HGM/RPUF composites. In combustion, the HGM particles migrate to the surface of the char layer, promoting the formation of the compact char layer. When 5.4wt% of HGM were added, the compressive strength and compressive elastic modulus of the HGM/RPUF composites are increased to 0.14 MPa and 4.53 MPa, respectively, which are increased by 37.30% and 67.16% compared with those of the RPUF. At the same time, it is found that the HGM can significantly inhibit the release of toxic CO in combustion process, enhancing the fire safety of the HGM/RPUF composites.

Keywords: rigid polyurethane foam; hollow glass microspheres; composite; mechanical property; thermal stability

收稿日期：2019-10-16; **录用日期**：2020-01-13；**网络首发时间**：2020-01-15 10:24:14
网络首发地址：https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20200115.002
基金项目：国家自然科学基金 (51403004); 中国博士后科学基金面上项目 (2017M610399); 四川省非金属复合与功能材料重点实验室-省部共建国家重点实验室培育基地开放基金 (17kffk14)
通信作者：唐刚，博士，副教授，硕士生导师，研究方向为阻燃聚合物复合材料、有机建筑保温材料 E-mail: gangtang@mail.ustc.edu.cn

引用格式：刘秀玉，张冰，韩祥祥，等. 空心玻璃微珠/硬质聚氨酯泡沫复合材料的制备及性能 [J]. 复合材料学报，2020，37(9)：2094-2104.
LIU Xiuyu, ZHANG Bing, HAN Xiangxiang, et al. Preparation and properties of hollow glass microspheres/rigid polyurethane foam composites[J]. Acta Materiae Compositae Sinica, 2020, 37(9): 2094-2104(in Chinese).

http://fhclxb.buaa.edu.cn

硬质聚氨酯泡沫(RPUF)是一种具有优异隔热性能、高耐老化性、低密度的多孔聚合物材料，被广泛应用于包装材料、建筑保温材料、冰箱、化学管道和运输等领域[1-3]。然而，RPUF中的脂肪族段和多孔结构使其高度易燃，着火后容易在短时间内达到放热峰值，释放大量热量[4]。同时，RPUF燃烧过程中释放的有毒气体HCN和CO严重威胁着人们的生命和财产安全。此外，由于RPUF常用作结构材料和绝缘材料，对其物理力学性能的要求也越来越高[5]。以上不足限制了RPUF在相关领域的应用。因此，提高RPUF的阻燃和力学性能是亟待解决的突出问题。

目前，在RPUF中添加阻燃剂是提高RPUF阻燃特性的主要方法。常用阻燃剂主要包括卤素阻燃剂、磷系阻燃剂、膨胀型阻燃剂、纳米材料等[6-10]。卤素阻燃剂阻燃效率高，但其在燃烧过程中会产生二恶英及卤化氢等有毒有害气体，严重危害环境及人员安全，因此逐渐被人类摒弃。磷系阻燃剂常被用来阻燃RPUF，如Cao等[7]采用三聚氰胺甲醛树脂包覆红磷阻燃RPUF，研究发现，添加11.5wt%的微胶囊化红磷使复合材料压缩强度提升至0.57 MPa，添加9.4wt%的微胶囊化红磷使复合材料极限氧指数(LOI)达到24.5%，燃烧生成的有毒气体明显下降。Luo等[8]采用原位聚合法制备了以聚乙烯醇-三聚氰胺-甲醛树脂为壳的微胶囊化聚磷酸铵阻燃RPUF，微胶囊化聚磷酸铵添加量为16.7wt%时，复合材料LOI达到25.5%，且UL-94达到V-0级别。近年来，集酸源、炭源和气源于一体的膨胀型阻燃剂得到快速发展，其具有良好的阻燃效果，但膨胀型阻燃剂由于其与基体材料相容性不佳造成材料的力学性能受到一定影响[11-12]。纳米材料的添加在一定程度上降低了聚氨酯的总烟气释放量，提高了阻燃效率和热稳定性[10,13]。但纳米颗粒制备工艺复杂，成本高昂，且存在极易团聚的缺点。因此，研究开发无卤、高效、环保的阻燃剂成为业界关注的焦点。

空心玻璃微珠(HGM)是一种中空、球形、轻质的无机功能粉末[14-16]。由于HGM具有低密度、低导热性、优异的分散性、良好的流动性和化学稳定性等特征，被广泛的应用于酚醛树脂(PR)、热塑性聚氨酯(TPU)、环氧树脂等材料中[17-21]。Yang等[17]将HGM加入PR，研究发现，随着HGM与PR的质量比从0.7增加到1.3，复合材料的导热系数从0.1024 W/(m·K)降低到0.0723 W/(m·K)，700℃时的残炭率从47.6wt%增加到61wt%。Jiao等[18]采用1-乙酸乙酯基-3-甲基咪唑六氟磷酸盐离子液体改性HGM并添加到TPU中，研究发现，当添加1wt%的改性HGM时，HGM/TPU复合材料的LOI达到24.5%，与TPU相比，总热释放和总生烟量分别下降了50%和38%。Xiang等[19]将HGM与二异丁基次磷酸铝复合用于阻燃环氧树脂，研究发现，当加入10wt%HGM和15wt%二乙丁基次磷酸铝时，复合材料LOI达到29%，且UL-94达到V-0级别。王彩华等[20]将HGM加入环氧树脂中，研究发现，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加趋势，体积比一定时，大粒径HGM对HGM/环氧树脂复合材料的储能模量和损耗模量峰值较大。

目前对于HGM阻燃RPUF的研究鲜有公开报道。基于此，本文将HGM作为填料，采用一步法全水发泡工艺制备一系列HGM/RPUF复合材料，研究了HGM/RPUF复合材料的泡孔结构、炭层形貌、热稳定性、阻燃性能、力学性能及气相产物生成变化规律。

1 实验材料及方法

1.1 原材料

聚醚多元醇(LY-4110)、三乙烯二胺(A33)，工业级，江苏绿源新材料科技有限公司；多亚甲基多苯基多异氰酸酯(PM-200)，工业级，万华化学集团有限公司；二月桂酸二丁基锡(LC)，化学纯，空气化工有限公司；硅油泡沫稳定剂(AK-8805)，工业级，济宁恒泰化工有限公司；三乙醇胺(TEOA)，化学纯，国药集团化学试剂有限公司；空心玻璃微珠(HGM)，GS25型号，真密度为(0.25±0.02) g·cm^{-3}，抗压强度为5~7 MPa，平均粒径为60 μm，工业级，中钢集团马鞍山矿院新材料科技有限公司；蒸馏水：实验室自制。

1.2 复合材料的制备

HGM/RPUF复合材料的制备采用一步法全水发泡工艺。将LY-4110、A33、LC、蒸馏水、AK-8805、TEOA、HGM一次性加入到500 mL塑料烧杯中，采用JJ-1型电动搅拌器(江苏大中仪器厂)搅拌3~5 min至均匀。然后将既定配比的PM200快速加入烧杯中，同时采用电动搅拌器继续搅拌约10 s，当混合物中有气泡溢出、泡沫混合物发白时，快速将其倒入准备好的模具中自然发泡，即得到HGM/RPUF复合材料。表1为RPUF和

http://fhclxb.buaa.edu.cn

HGM/RPUF 复合材料的组成。待泡沫涨定成型，放入 101-1AB 型电热鼓风干燥箱 (天津泰斯特仪器有限公司) 中，80℃ 条件下熟化 6 h，最后按实验所需进行切割裁样，测试。

表 1　硬质聚氨酯泡沫 (RPUF) 和空心玻璃微珠 (HGM)/RPUF 复合材料组成

Table 1　Composition of rigid polyurethane foam(RPUF) and hollow glass microspheres(HGM)/RPUF composites

Sample	LY-4110/g	PM-200/g	LC/g	AK-8805/g	A33/g	Water/g	TEOA/g	HGM/g	HGM/wt%
RPUF	100	150	0.5	2	1	4	3	0	0
$HGM_{1.9}$/RPUF	100	150	0.5	2	1	4	3	5	1.9
$HGM_{3.7}$/RPUF	100	150	0.5	2	1	4	3	10	3.7
$HGM_{5.4}$/RPUF	100	150	0.5	2	1	4	3	15	5.4
$HGM_{7.1}$/RPUF	100	150	0.5	2	1	4	3	20	7.1
$HGM_{8.8}$/RPUF	100	150	0.5	2	1	4	3	25	8.8
$HGM_{10.3}$/RPUF	100	150	0.5	2	1	4	3	30	10.3

Notes: LY-4110—Polyether polyol; PM-200—Polyaryl polymethylene isocyanate; LC—Dibutyltin dilaurate; AK-8805—Silicone surfactant; A33—Triethylene diamine; TEOA—Triethanolamine; $HGM_{1.9}$/RPUF—Hollow glass microspheres/rigid polyurethane foam composites (subscript number represents the mass fraction of hollow glass microspheres).

1.3　测试与表征

采用江宁分析仪器厂 HC-2 型氧指数测定仪，依据 ASTM D2863—19[22] 测试 HGM/RPUF 复合材料的 LOI，样品尺寸为 127 mm×10 mm×10 mm。

采用江宁分析仪器厂 CFZ-2 型水平垂直燃烧测定仪，依据 GB/T 2408—2008[23] 测试 HGM/RPUF 复合材料水平燃烧速率，样品尺寸为 127 mm×13 mm×10 mm。

采用日本电子株式会社 JSM-6490LV 型 SEM 分析 HGM/RPUF 复合材料的泡孔结构，放大倍数为 50，工作电压为 10 kV。

根据样品质量/样品体积，依据 GB/T 6343—2009[24] 测试 HGM/RPUF 复合材料密度，样品尺寸为 50 mm×50 mm×50 mm。

采用西安夏溪电子科技有限公司 TC3000E 型导热仪，按照 GB/T 10297—2015[25] 测试 HGM/RPUF 复合材料导热系数，样品尺寸为 50 mm×50 mm×25 mm。

采用美国 TA 公司 TGA Q5000 型热重分析仪研究 HGM/RPUF 复合材料热稳定性，空气氛围，温度范围为室温至 800℃，升温速率为 20℃/min。

HGM/RPUF 复合材料在马弗炉中 600℃ 下获得炭渣，采用日本电子株式会社 JSM-6490LV 型 SEM 分析炭层形貌，放大倍数为 100，工作电压为 10 kV。

将 209F3 型热重分析仪 (德国耐驰) 与 TENSOR 型红外分析仪 (德国布鲁克) 用气体传送管连接，监测 HGM/RPUF 复合材料热降解的动态过程，实时分析样品在热解过程中产生的气体成分，N_2 氛围，温度范围为室温至 800℃，升温速率为 20℃/min。

采用美国 MTS 公司 CMT6104 型万能材料试验机，根据 GB/T 8813—2008[26] 测试 HGM/RPUF 复合材料压缩强度，样品尺寸为 50 mm×50 mm×50 mm。

2　结果与讨论

2.1　HGM 的微观结构及组成

图 1(a) 是 HGM 的 SEM 图像。可以看出，HGM 为球形，且表面较为光滑。图中有部分破损 HGM，可知 HGM 内部为中空、壁薄。这种特殊的中空结构赋予 HGM 较小的密度及较好的热屏蔽作用。表 2 为 HGM 的 EDS 分析结果。可以看出，HGM 主要由 C、O、Na、Si、Ca 等元素组成。其中 Si 作为阻燃元素，能在固相中促进燃烧成炭，且能够在气相状态捕获活性自由基，对于提高 HGM/RPUF 复合材料的阻燃性能有一定促进作用[27]。图 1(b) 为 HGM 的 XPS 图谱。可知，HGM 在 103 eV、285 eV、350 eV、533 eV、1 073 eV 处有明显的峰出现，分别对应 Si、C、Ca、O、Na 元素。

2.2　HGM 对 HGM/RPUF 泡孔结构的影响

图 2 为 RPUF 和 HGM/RPUF 复合材料断口形貌的 SEM 图像。从图 2(a) 可以看出，RPUF 泡孔呈近似圆形结构，泡孔之间有明显的边界面，且泡孔均匀程度较高，表面比较光滑。这是由于在发泡过程中氢氧根基团与异氰酸酯基反应释放出 CO_2，产生气泡，气泡在形成过程中各向同性膨胀，形成了泡孔细小均匀的闭孔结构。从图 2(b) 和图 2(c) 可以看出，随着 HGM 含量的增加，HGM/RPUF 复合材料泡孔逐渐减小，主要是由于

http://fhclxb.buaa.edu.cn

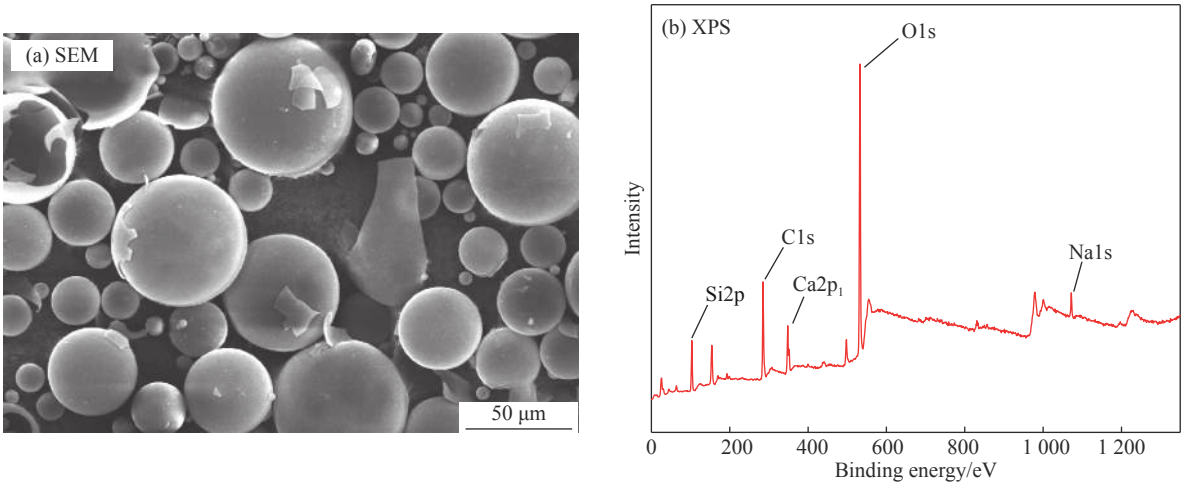


图 1　HGM 的 SEM 图像及 XPS 图谱

Fig. 1　SEM image and XPS spectrum of HGM

表 2　HGM 的 EDS 结果

Table 2　EDS results of HGM

Element	C	O	Na	Si	Ca
Mass fraction/wt%	27.50	46.57	2.63	18.78	4.52
Atom fraction/at%	37.56	47.75	1.88	10.97	1.85

hgxb.buaa.edu.cn

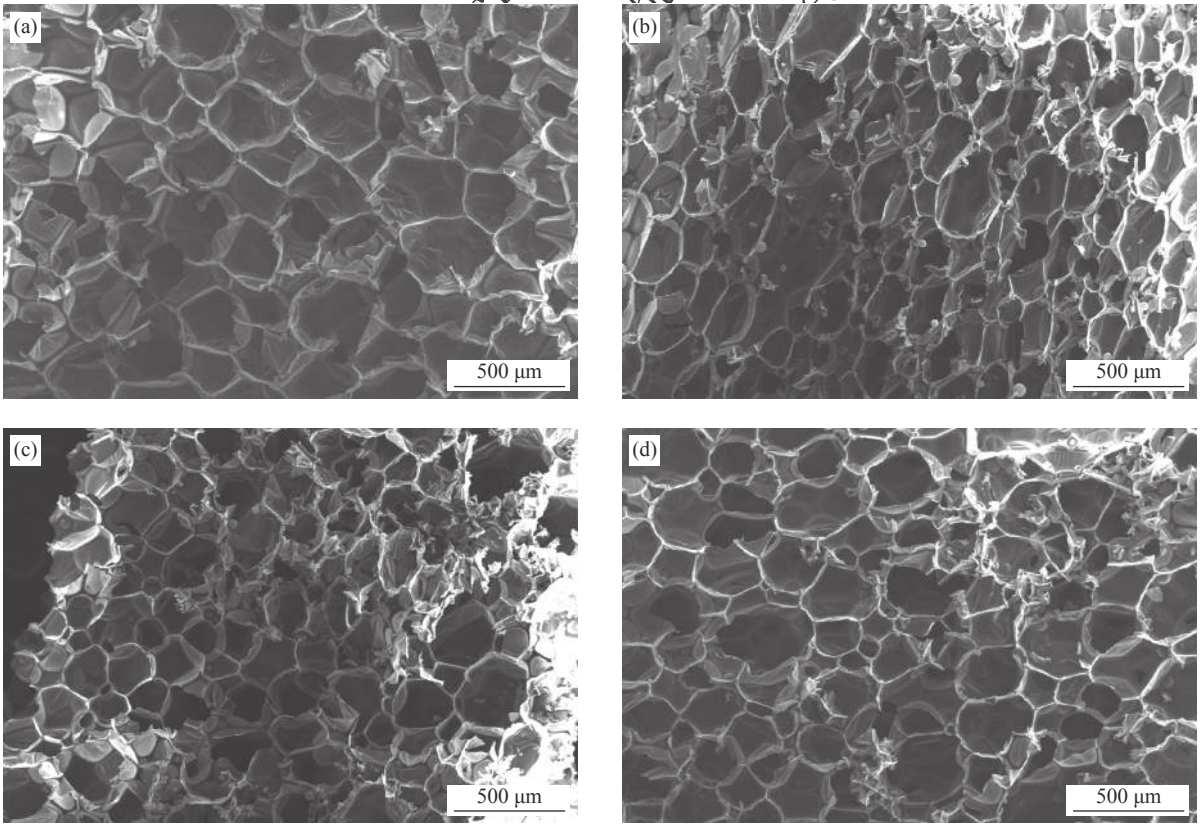


图 2　RPUF 和 HGM/RPUF 复合材料的 SEM 图像

Fig. 2　SEM images of RPUF and HGM/RPUF composites((a) RPUF; (b) $HGM_{3.7}$/RPUF; (c) $HGM_{7.1}$/RPUF; (d) $HGM_{10.3}$/RPUF)

HGM 的加入使发泡初期反应体系的黏度增加，气泡发展受到阻碍，同时，HGM 在一定程度上起到成核剂的作用[28]，发泡过程中异相成核所需的自由能较低，气泡成核会在 HGM 颗粒表面发生，

导致气泡尺寸减小，数目增多。但泡孔均匀性受到影响，且部分 HGM 颗粒贯穿泡孔。从图 2(d)可以看出，由于 HGM 含量过多而发生团聚现象，在基体中的分散能力降低，使 HGM/RPUF 复合材料泡孔孔径有变大趋势 (仍小于 RPUF)，且泡孔出现破裂现象。

2.3 HGM 对 HGM/RPUF 导热系数及密度的影响

表 3 为 RPUF 和 HGM/RPUF 复合材料的导热系数及密度。可以看出，RPUF 密度为 38.55 kg·m^{-3}。随着 HGM 含量的增加，发泡初期反应体系的黏度增大，气泡发展受到阻力，泡孔孔径减小，均匀性降低，HGM/RPUF 复合材料密度发生不同程度的变化。当添加 8.8wt% HGM 时，HGM/RPUF 复合材料密度最大，为 41.64 kg·m^{-3}，较纯 RPUF 仅增加了 8%。RPUF 导热系数为 0.0363 W/(m·K)，加入 HGM 后，HGM/RPUF 复合材料的导热系数基本没有变化。这主要是由于 HGM 密度较低，内部是稀薄的气体，具有隔热特性，HGM 的加入并不会明显增大 HGM/RPUF 复合材料的密度和导热系数。

表 3 RPUF 和 HGM/RPUF 复合材料的密度及导热系数

Table 3 Density and thermal conductivity of RPUF and HGM/RPUF composites

Sample	ρ/(kg·m^{-3})	λ/(W·(m·K)$^{-1}$)
RPUF	38.55	0.0363
$HGM_{1.9}$/RPUF	39.18	0.0365
$HGM_{3.7}$/RPUF	38.89	0.0373
$HGM_{5.4}$/RPUF	39.78	0.0379
$HGM_{7.1}$/RPUF	39.49	0.0363
$HGM_{8.8}$/RPUF	41.64	0.0363
$HGM_{10.3}$/RPUF	40.95	0.0371

Notes: ρ—Density; λ—Thermal conductivity.

2.4 HGM 对 HGM/RPUF 阻燃性能的影响

图 3 为 HGM 添加量对 HGM/RPUF 复合材料 LOI 的影响。表 4 为 RPUF 和 HGM/RPUF 复合材料的 LOI 及水平燃烧速度。可以看出，RPUF 的 LOI 为 19.6%，水平燃烧速度为 313.5 mm·min^{-1}，随着 HGM 含量的增加，HGM/RPUF 复合材料的 LOI 逐渐提高，水平燃烧速度逐渐降低，可见，HGM 可以提高 HGM/RPUF 复合材料的阻燃性能。当 HGM 添加量为 10.3wt% 时，HGM/RPUF 复合材料的 LOI 提高至 20.9%，水平燃烧速度降低至 184.6 mm·min^{-1}。

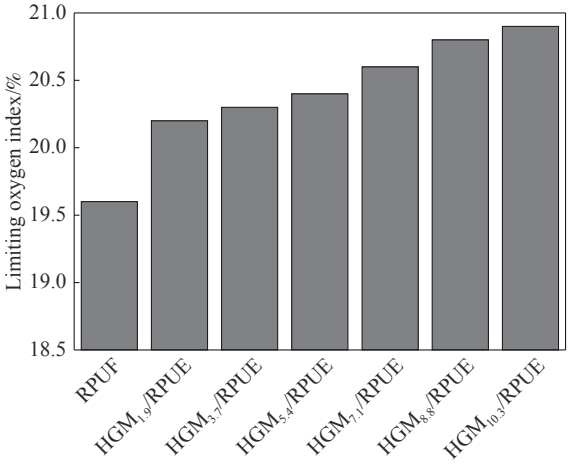


图 3 HGM 添加量对 HGM/RPUF 复合材料极限氧指数 (LOI) 的影响

Fig. 3 Effect of HGM loading on limiting oxygen index(LOI) of HGM/RPUF composites

表 4 RPUF 和 HGM/RPUF 复合材料的 LOI 及水平燃烧速度

Table 4 LOI and horizontal burning rate of RPUF and HGM/RPUF composites

Sample	LOI/%	V/(mm·min^{-1})
RPUF	19.6	313.5
$HGM_{1.9}$/RPUF	20.2	290.3
$HGM_{3.7}$/RPUF	20.3	261.2
$HGM_{5.4}$/RPUF	20.4	243.0
$HGM_{7.1}$/RPUF	20.6	228.7
$HGM_{8.8}$/RPUF	20.8	200.0
$HGM_{10.3}$/RPUF	20.9	184.6

Note: V—Horizontal burning rate.

2.5 HGM 对 HGM/RPUF 力学性能的影响

根据 GB/T 8813—2008[26]，压缩强度 σ(MPa) 计算如下：

$$\sigma = \frac{F_m}{A_0} \tag{1}$$

式中：F_m 为相对形变 ε<10% 时的最大压缩力 (N)；A_0 为试样初始横截面积 (mm^2)。

压缩弹性模量 E(MPa) 计算公式：

$$E = \sigma_c \frac{h_0}{x_c} \tag{2}$$

$$\sigma_c = \frac{F_c}{A_0} \tag{3}$$

式中：h_0 为试样初始厚度 (mm)；F_c 为在比例极限内的压缩力 (力-位移曲线中有明显的直线部分)；σ_c 为 F_c 时的压缩强度；x_c 为 F_c 时的位移 (mm)。

图 4 为 RPUF 及 HGM/RPUF 复合材料压缩强度和压缩弹性模量。可以看出，RPUF 压缩强度和压缩弹性模量分别为 0.102 MPa 和 2.71 MPa。随

http://fhclxb.buaa.edu.cn

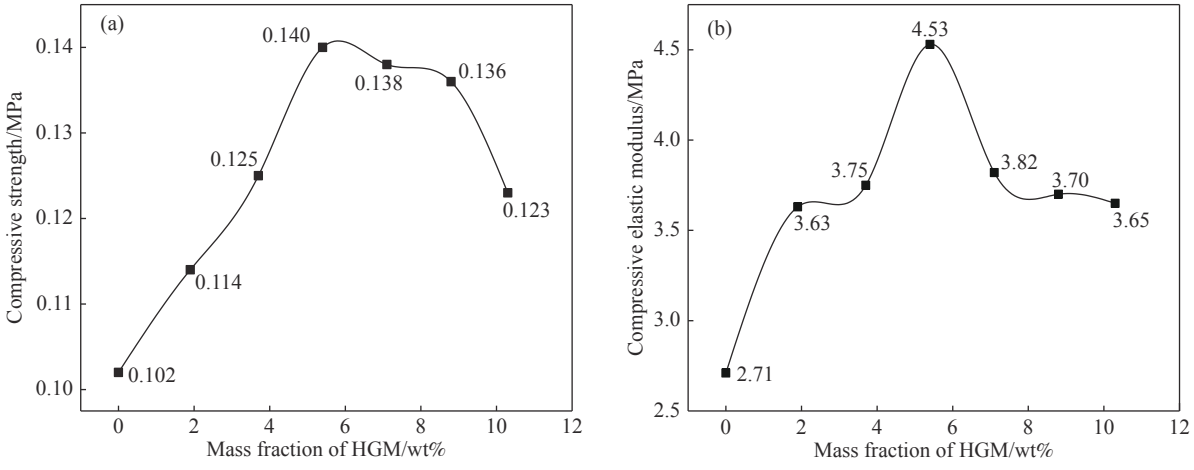


图 4　RPUF 和 HGM/RPUF 复合材料压缩强度和压缩弹性模量

Fig. 4　Compressive strength and compressive elastic modulus of RPUF and HGM/RPUF composites

着 HGM 的加入，HGM/RPUF 复合材料的压缩强度和压缩弹性模量逐渐增大，当 HGM 添加量为 5.4wt% 时，二者均达到最大值，分别为 0.14 MPa 和 4.53 MPa，较 RPUF 分别提高了 37.30% 和 67.16%。继续添加 HGM，HGM/RPUF 复合材料的压缩强度和压缩弹性模量逐渐减小。这是由于当 HGM/RPUF 复合材料中 HGM 含量较低时，HGM 颗粒可均匀分散在基质中，当基质被压缩时，应力可以由基质转移到 HGM 颗粒，HGM 颗粒分担部分应力。此外，HGM/RPUF 复合材料的断裂主要发生在 HGM 颗粒与树脂之间的界面。由于 HGM 呈球形结构，随着 HGM 含量的增加，表面积增大，破坏 HGM/RPUF 复合材料所需的能量也随之增加[29]。但当 HGM 添加量大于 5.4wt% 时，HGM 出现团聚现象，导致 HGM/RPUF 复合材料的压缩强度和压缩弹性模量减小，此现象与 HGM/RPUF 复合材料的泡孔结构测试结果一致。

2.6　HGM 对 HGM/RPUF 热稳定性的影响

图 5 为 RPUF 和 HGM/RPUF 复合材料的 TG 及 DTG 曲线。表 5 为 RPUF 和 HGM/RPUF 复合材料在空气条件下的 TG 及 DTG 数据。由图 5 可知，HGM/RPUF 复合材料呈现出两个降解过程：(1)260~360℃，此阶段主要是聚氨酯分子链硬段的降解，降解产物主要为异氰酸酯、胺类、直链碳氢化合物及 CO_2 等[30-31]；(2)360~600℃，这一阶段对应于聚氨酯分子链软段异氰酸酯和芳香化合物的氧化分解[32]。由表 5 可知，RPUF 的初始分解温度为 254℃，两个阶段对应的最大热分解温度分别为 337℃ 和 568℃，在 700℃ 时的残炭率为 2.0wt%。当添加 3.7wt% HGM 时，HGM/RPUF 复合材料的初始分解温度升高到 280℃，可见 HGM 在初始阶段就延缓了复合材料的热降解，在 700℃ 的残炭率上升至 7.1wt%，两阶

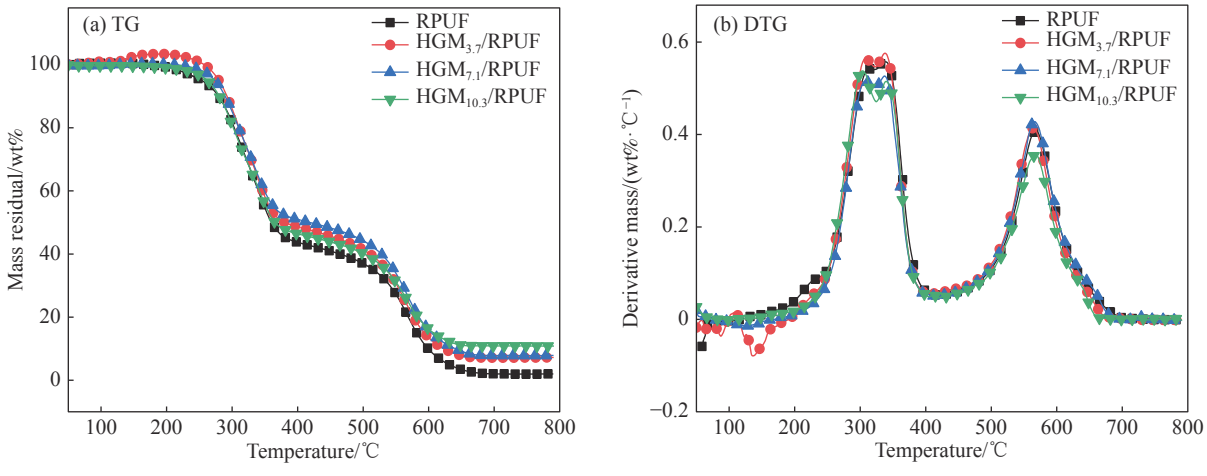


图 5　RPUF 和 HGM/RPUF 复合材料在空气条件下的 TG 及 DTG 曲线

Fig. 5　TG and DTG curves of RPUF and HGM/RPUF composites under air condition

http://hclxb.buaa.edu.cn

表 5　RPUF 和 HGM/RPUF 复合材料在空气条件下的 TG 及 DTG 数据

Table 5　TG and DTG data of RPUF and HGM/RPUF composites under air condition

Sample	$T_{-5\%}$/℃	$T_{-50\%}$/℃	T_{max1}/℃	T_{max2}/℃	Residue at 700℃/wt%
RPUF	254	360	337	568	2.0
$HGM_{3.7}$/RPUF	280	380	338	564	7.1
$HGM_{7.1}$/RPUF	274	418	337	566	7.8
$HGM_{10.3}$/RPUF	262	365	339	568	10.9

Notes: $T_{-5\%}$—Onset degradation temperature; $T_{-50\%}$—Midpoint temperature of degradation; T_{1max}, T_{2max}—Maximum decomposition temperature in the first and second stage, respectively.

段最大热分解温度分别为 338℃ 和 564℃，较 RPUF 变化不大。从图 5(b) 可以看出，当加入 10.3wt% HGM 后，HGM/RPUF复合材料第二阶段峰值明显低于 RPUF，表明 HGM/RPUF 复合材料在较高温度下的分解速率明显减慢，700℃ 的残炭率上升至 10.9wt%。主要是由于在燃烧过程中，HGM 颗粒能够迁移到炭层外表面，促进形成更厚实致密的炭层，有效抑制了可燃区域内物质及能量的运输，阻止了 HGM/RPUF 复合材料的进一步燃烧。

2.7　HGM 对 HGM/RPUF 炭层微观形貌的影响

图 6 为 RPUF 和 HGM/RPUF 复合材料外表面炭层的 SEM 图像。可以看出，RPUF 的炭层表面有炭颗粒堆积，炭层松散且有大量裂缝，表明 RPUF 在燃烧过程中虽有一定的成炭性能，但裂解产生的气体冲击炭层使炭层破裂，上述结构对于可燃气体及热量传递的阻隔效果有限，导致 RPUF 的阻燃性能较低。当加入 3.7wt% HGM 后，HGM/RPUF 复合材料有少量 HGM 颗粒均匀分布在炭层表面，使炭层致密性得到一定提升，但其表面仍有部分破损。添加 7.1wt% HGM 时，HGM/RPUF 复合材料炭层表面均匀分布较多 HGM 颗粒，呈镶嵌或穿插结构，炭层较为致密，主要是由于 HGM 表面能较低，燃烧过程中 HGM 从复合材料内部迁移到表面，有效阻隔燃烧过程中物质及能

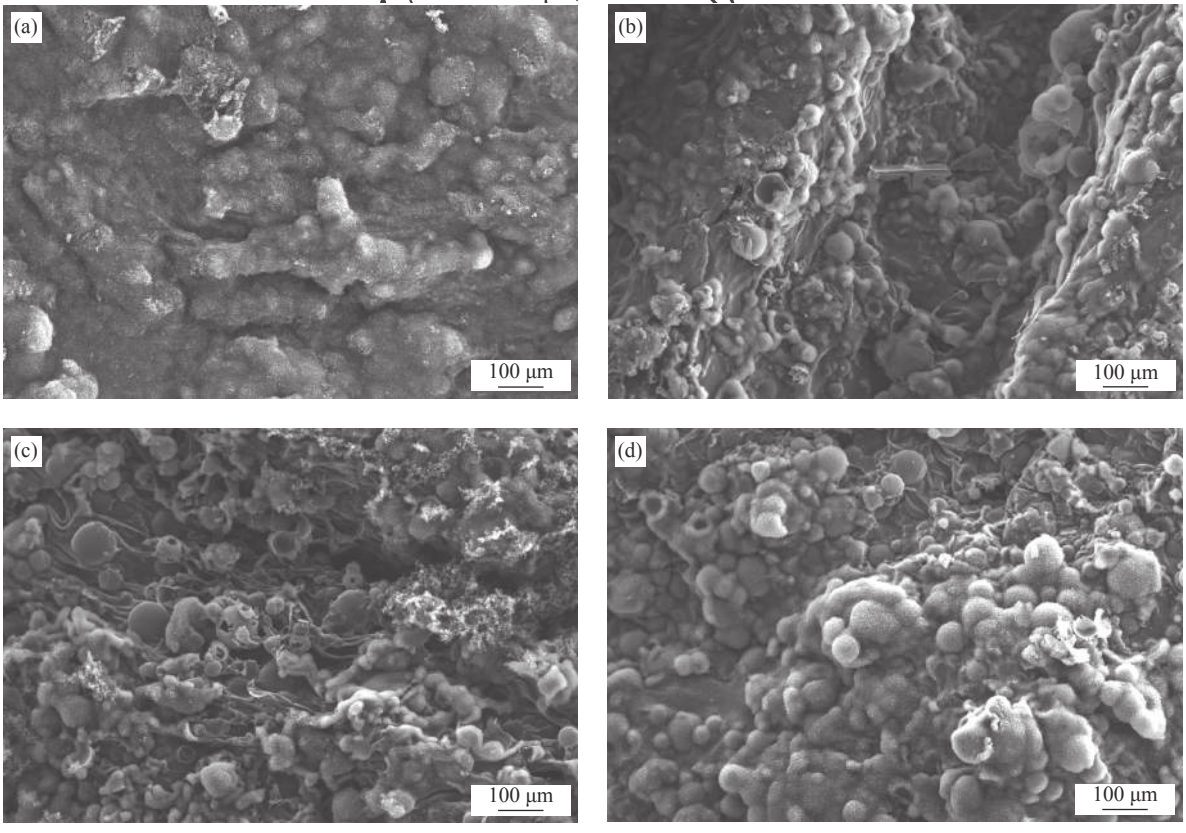


图 6　RPUF 和 HGM/RPUF 复合材料炭渣的 SEM 图像

Fig. 6　SEM images of char residues for RPUF and HGM/RPUF composites((a) RPUF; (b) $HGM_{3.7}$/RPUF; (c) $HGM_{7.1}$/RPUF; (d) $HGM_{10.3}$/RPUF)

量输运。当 HGM 添加量为 10.3wt% 时，HGM/RPUF 复合材料的炭层表面分布大量 HGM 颗粒，炭层致密程度进一步提高。

2.8 HGM/RPUF 复合材料的气相产物

图 7 为 RPUF 和 $HGM_{10.3}$/RPUF 复合材料在 N_2 条件下从室温到 800℃ 的 3D TG-FTIR 图谱。可以看出，降解生成的气相产物峰值主要分布在 3 700~3 800 cm^{-1}、3 300~3 400 cm^{-1}、2 200~2 400 cm^{-1}、1 700~1 800 cm^{-1}、1 500~1 600 cm^{-1}、1 100~1 300 cm^{-1} 几个波段区间。

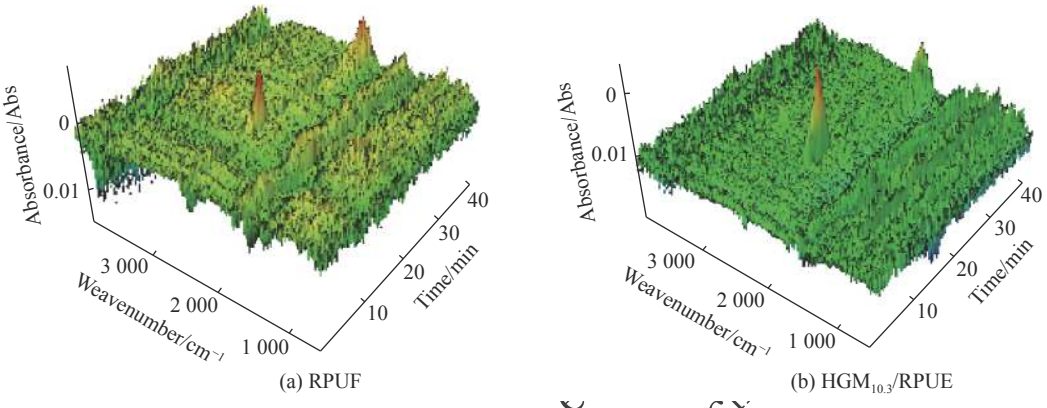


图 7 RPUF 和 $HGM_{10.3}$/RPUF 复合材料气相产物的 3D TG-FTIR 图谱

Fig. 7 3D TG-FTIR spectra of volatilized products of RPUF and $HGM_{10.3}$/RPUF composite

图 8 为 RPUF 和 $HGM_{10.3}$/RPUF 复合材料在最大热失重速率时的 FTIR 图谱。可知，3 730 cm^{-1} 处为氨基甲酸酯中 N—H 键的伸缩振动峰，3 370 cm^{-1} 处为裂解产生的水分子的 O—H 伸缩振动峰，2 310 cm^{-1} 处为裂解产生的异氰酸酯化合物中—NCO 基团特征峰，2 360 cm^{-1} 处为裂解产生的 CO_2 特征峰，1 730 cm^{-1} 处为羰基化合物的特征峰，1 510 cm^{-1} 处为芳香族化合物特征峰，1 260 cm^{-1} 和 1 110 cm^{-1} 处为酯类化合物特征峰[33]。RPUF 及 $HGM_{10.3}$/RPUF 复合材料中均出现上述产物特征峰，说明 HGM 的添加并未改变聚氨酯分子链裂解历程。但 RPUF 及 $HGM_{10.3}$/RPUF 复合材料裂解生成的产物对应的峰强度不同，表明在燃烧过程中裂解产物量存在差异。

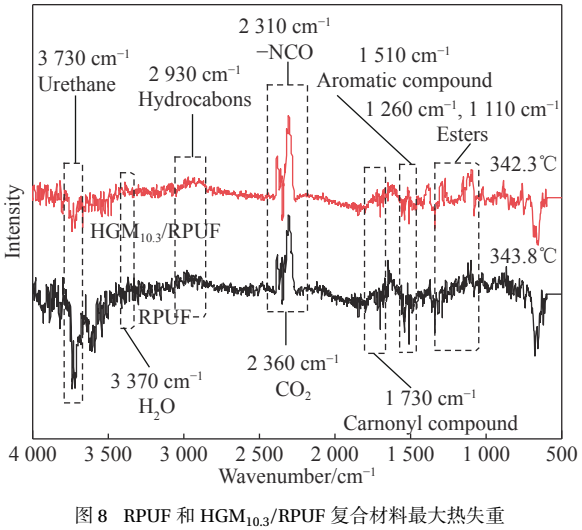


图 8 RPUF 和 $HGM_{10.3}$/RPUF 复合材料最大热失重速率裂解产物的 FTIR 图谱

Fig. 8 FTIR spectra of pyrolysis products at maximum decomposition rate for RPUF and $HGM_{10.3}$/RPUF composite

图 9(a) 为 RPUF 和 $HGM_{10.3}$/RPUF 复合材料总裂解产物释放强度曲线 (即 Gram-Schmidt 曲线)。可以看出，RPUF 和 $HGM_{10.3}$/RPUF 复合材料的热降解分两个阶段，即聚氨酯分子链硬段和软段的降解，在整个分解过程中 $HGM_{10.3}$/RPUF 复合材料的裂解强度均比 RPUF 低，且 $HGM_{10.3}$/RPUF 复合材料的两个最大裂解强度均出现延后现象，表明 HGM 的加入能提升 HGM/RPUF 复合材料的热稳定性，延缓硬质聚氨酯基体的降解。图 9(b)~9(d) 分别为 RPUF 和 $HGM_{10.3}$/RPUF 复合材料热解产生的碳氢化合物、CO_2 及异氰酸酯化合物强度随时间的变化曲线。可以看出，$HGM_{10.3}$/RPUF 复合材料的碳氢化合物、CO_2 及异氰酸酯化合物产物的释放强度均高于 RPUF。图 9(e) 为 RPUF 和 $HGM_{10.3}$/RPUF 复合材料热解产生的 CO 强度随时间的变化曲线，$HGM_{10.3}$/RPUF 复合材料的 CO 释放强度明显低于 RPUF，且最大裂解强度也出现延后现象，表明 HGM 的加入能降低 HGM/RPUF 复合材料燃烧过程中高毒性 CO 的浓度，提高复合材料的火灾安全性。

http://fhcl.xb.buaa.edu.cn

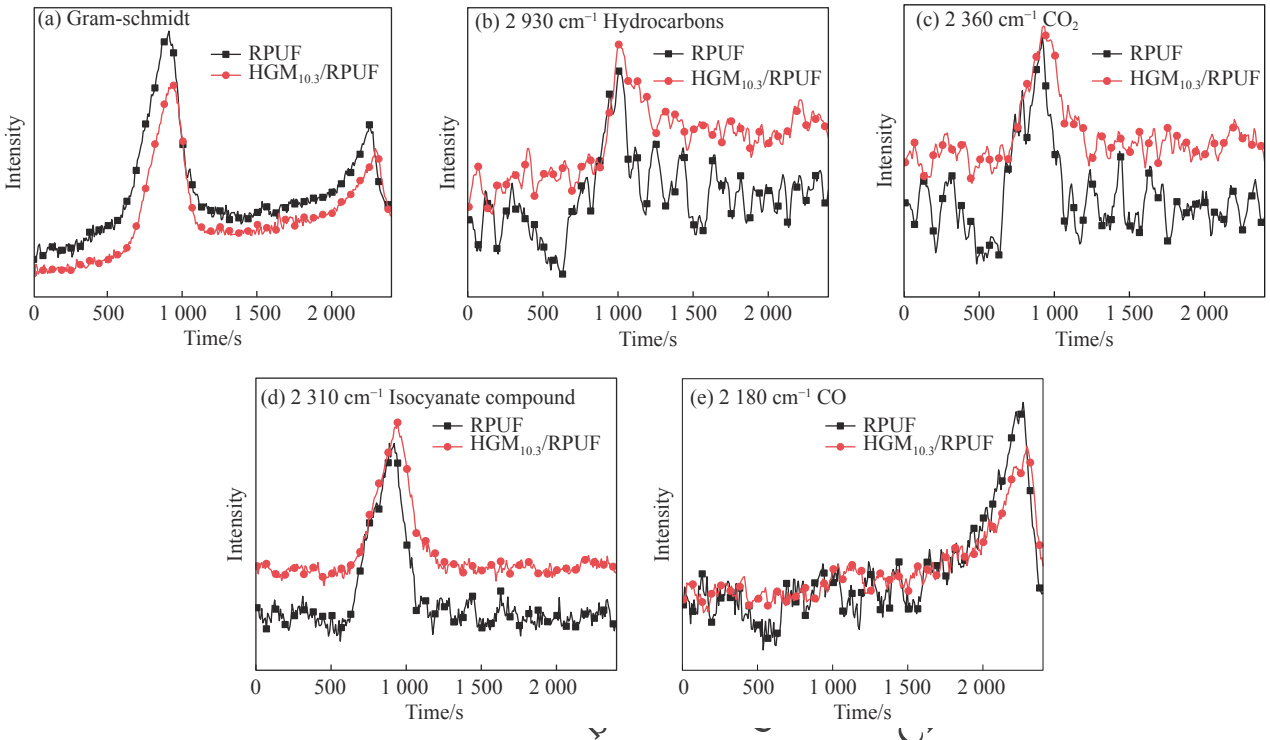


图 9　RPUF 和 $HGM_{10.3}$/RPUF 复合材料的裂解产物强度随时间的变化曲线

Fig. 9　Absorbance changes of pyrolysis products for RPUF and $HGM_{10.3}$/RPUF composite with time

2.9　HGM 对 HGM/RPUF 的阻燃机制

图 10 为 HGM 对 HGM/RPUF 复合材料的阻燃机制。可知，在 HGM/RPUF 复合材料中添加适量 HGM，HGM 颗粒能均匀的分布在 RPUF 基体内，基体被压缩时，由于 HGM 颗粒的球形结构，能较好地分担部分压力，提高 HGM/RPUF 复合材料的压缩强度和压缩弹性模量。当 HGM/RPUF 复合材料燃烧分解时，HGM 由于表面能低，从基质内迁移到炭层外表面，改变炭层结构，形成致密的保护屏障，阻止了可燃区域内 O_2、可燃气体及能量的运输，减少了 CO 有毒气体的生成，从而达到阻燃目的，降低复合材料火灾危险性。

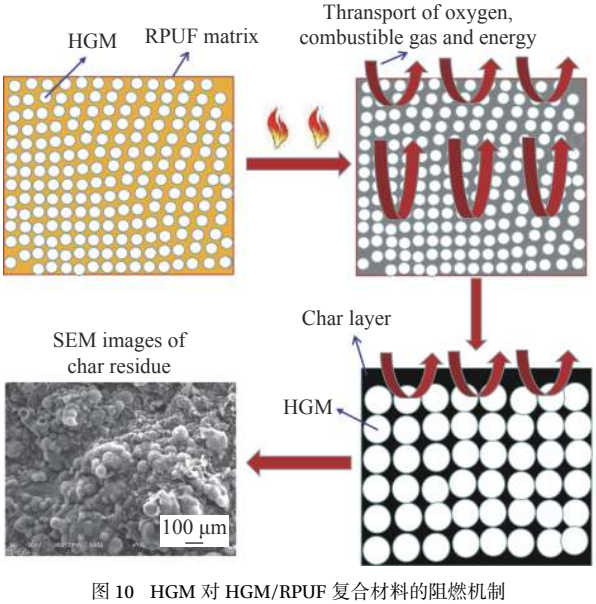


图 10　HGM 对 HGM/RPUF 复合材料的阻燃机制

Fig. 10　Flame retardant mechanism of HGM to HGM/RPUF composites

3　结 论

(1) 空心玻璃微珠 (HGM) 的加入具有成核剂作用，添加适量的 HGM，使 HGM/硬质聚氨酯泡沫 (RPUF) 复合材料的泡孔孔径减小，但 HGM 添加量较大时，HGM 颗粒在基体内团聚，HGM/RPUF 复合材料的泡孔孔径逐渐变大 (仍小于 RPUF)，并对泡孔完整性有一定影响。

(2) 随着 HGM 添加量的增加，HGM/RPUF 复合材料的力学性能逐渐提高，当添加 5.4wt% HGM 时，HGM/RPUF 复合材料的压缩强度和压缩弹性模量达到最大，分别为 0.14 MPa 和 4.53 MPa，较 RPUF 分别提高了 37.3% 和 67.16%。

(3) HGM 的加入可以提高 HGM/RPUF 复合材料的热稳定性，当加入 10.3wt% HGM 时，HGM/RPUF 复合材料在 700℃ 条件下的残炭率高达 10.9wt%。

(4) HGM 的添加不会改变 HGM/RPUF 复合材

http://fhclxb.buaa.edu.cn

料的热解途径，但会延迟裂解气体的产生，明显降低 CO 气体浓度，提高 HGM/RPUF 复合材料的火灾安全性。

参考文献：

[1] PARUZEL A, MICHALOWSKI S, HODAN J, et al. Rigid polyurethane foam fabrication using medium chain glycerides of coconut oil and plastics from end-of-life vehicles[J]. ACS Sustainable Chemistry & Engineering, 2017, 5(7): 6237-6246.

[2] FURTWENGLER P, AVEROUS L. Renewable polyols for advanced polyurethane foams from diverse biomass resources[J]. Polymer Chemistry, 2018, 9(32): 4258-4287.

[3] YANG R, HU W T, XU L, et al. Synthesis, mechanical properties and fire behaviors of rigid polyurethane foam with a reactive flame retardant containing phosphazene and phosphate[J]. Polymer Degradation and Stability, 2015, 122: 102-109.

[4] XU W Z, WANG G S, XU J Y, et al. Modification of diatomite with melamine coated zeolitic imidazolate framework-8 as an effective flame retardant to enhance flame retardancy and smoke suppression of rigid polyurethane foam[J]. Journal of Hazardous Materials, 2019, 379: 120819.

[5] BIAN X C, TANG J H, LI Z M. Flame retardancy of whisker silicon oxide/rigid polyurethane foam composites with expandable graphite[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2008, 110(6): 3871-3879.

[6] PIELICHOWSKI K, SLOTWINSKA D. Morphological features and flammability of MDI/HMDI-based segmented polyurethanes containing 3-chloro-1,2-propanediol in the main chain[J]. Polymer Degradation and Stability, 2003, 80(2): 327-331.

[7] CAO Z J, DONG X, FU T, et al. Coated vs. naked red phosphorus: A comparative study on their fire retardancy and smoke suppression for rigid polyurethane foams[J]. Polymer Degradation and Stability, 2017, 136: 103-111.

[8] LUO F B, WU K, LU M G, et al. Thermal degradation and flame retardancy of microencapsulated ammonium polyphosphate in rigid polyurethane foam[J]. Journal of Thermal Analysis and Calorimetry, 2015, 120(2): 1327-1335.

[9] XU D M, LIU X, FENG J, et al. Preparation of boron-coated expandable graphite and its application in flame retardant rigid polyurethane foam[J]. Chemical Research in Chinese Universities, 2015, 31(2): 315-320.

[10] ZHENG X R, WANG G J, XU W. Roles of organically-modified montmorillonite and phosphorous flame retardant during the combustion of rigid polyurethane foam[J]. Polymer Degradation and Stability, 2014, 101: 32-39.

[11] LUO F B, WU K, LI Y W, et al. Reactive flame retardant with core-shell structure and its flame retardancy in rigid polyurethane foam[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2015, 132(46): 42800.

[12] ACUNA P, LI Z, SANTIAGO-CALVO M, et al. Influence of the characteristics of expandable graphite on the morphology, thermal properties, fire behaviour and compression performance of a rigid polyurethane foam[J]. Polymers, 2019, 11(1): 168.

[13] KIM H, PARK J, MINN K S, et al. Flame retardant composite foam modified by silylated nanocellulose and tris(2-chloropropyl) phosphate[J]. Fibers and Polymers, 2019, 20(11): 2280-2288.

[14] GENG H T, LIU J C, GUO A R, et al. Fabrication of heat-resistant syntactic foams through binding hollow glass microspheres with phosphate adhesive[J]. Materials & Design, 2016, 95: 32-38.

[15] REN S, LIU J C, GUO A R, et al. Mechanical properties and thermal conductivity of a temperature resistance hollow glass microspheres/borosilicate glass buoyance material[J]. Materials Science and Engineering A, 2016, 674: 604-614.

[16] VAHTRUS M, ORAS S, ANTSOV M, et al. Mechanical and thermal properties of epoxy composite thermal insulators filled with silica aerogel and hollow glass microspheres[J]. Proceedings of the Estonian Academy of Sciences, 2017, 66(4): 339-346.

[17] YANG H Y, JIANG Y P, LIU H Y, et al. Mechanical, thermal and fire performance of an inorganic-organic insulation material composed of hollow glass microspheres and phenolic resin[J]. Journal of Colloid and Interface Science, 2018, 530: 163-170.

[18] JIAO C M, WANG H Z, CHEN X L. Preparation of modified fly ash hollow glass microspheres using ionic liquids and its flame retardancy in thermoplastic polyurethane[J]. Journal of Thermal Analysis and Calorimetry, 2018, 133(3): 1471-1480.

[19] XIANG Y S, WANG L J, YANG Z, et al. Effect of aluminum phosphinate on the flame-retardant properties of epoxy syntactic foams[J]. Journal of Thermal Analysis and Calorimetry, 2019, 137(5): 1645-1656.

[20] 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 C H, LI H J, YU W, 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).

[21] 余为, 薛海龙, 钱蒙, 等. 浸泡腐蚀对玻璃纤维-空心玻璃微珠/

http://fhclxb.buaa.edu.cn

环氧树脂复合泡沫材料弯曲性能的影响[J]. 复合材料学报, 2015, 32(6): 1688-1695.
YU W, XUE H L, QIAN M, et al. Influence of soak corrosion on flexural properties of glass fiber-hollow glass microsphere/epoxy syntactic foam material[J]. Acta Materiae Compositae Sinica, 2015, 32(6): 1688-1695(in Chinese).

[22] ASTM International. Standard test method for measuring the minimum oxygen concentration to support candle-like combustion of plastics (oxygen index): ASTM D2863—19[S]. West Conshohocken: ASTM International, 2019.

[23] 中国国家标准化管理委员会. 塑料燃烧性能的测定水平法和垂直法: GB/T 2408—2008[S]. 北京: 中国标准出版社, 2009.
Standardization Administration of the People's Republic of China. Plastics: Determination of burning characteristics: Horizontal and vertical test: GB/T 2408—2008[S]. Beijing: China Standards Press, 2009(in Chinese).

[24] 中国国家标准化管理委员会. 泡沫塑料及橡胶表观密度的测定: GB/T 6343—2009[S]. 北京: 中国标准出版社, 2009.
Standardization Administration of the People's Republic of China. Cellular plastics and rubbers: Determination of apparent density: GB/T 6343—2009[S]. Beijing: China Standards Press, 2009(in Chinese).

[25] 中国国家标准化管理委员会. 非金属固体材料导热系数的测定热线法: GB/T 10297—2015[S]. 北京: 中国标准出版社, 2016.
Standardization Administration of the People's Republic of China. Test method for thermal conductivity of nonmetal solid materials: Hot-wire method: GB/T 10297—2015[S]. Beijing: China Standards Press, 2016(in Chinese).

[26] 中国国家标准化管理委员会. 硬质泡沫塑料压缩性能的测定: GB/T 8813—2008[S]. 北京: 中国标准出版社, 2008.
Standardization Administration of the People's Republic of China. Rigid cellular plastics: Determination of compression properties: GB/T 8813—2008[S]. Beijing: China Standards Press, 2008(in Chinese).

[27] 王洪志. 离子液体改性空心材料阻燃TPU的研究[D]. 青岛: 青岛科技大学, 2018.
WANG H Z. Study on flame retardant thermoplastic polyurethane based on modified hollow materials with ionic liquid[D]. Qingdao: Qingdao University of Science & Technology, 2018(in Chinese).

[28] 刘娟, 李青芳, 韩悦, 等. 磷/硅比值对硬质聚氨酯泡沫性能的影响[J]. 塑料, 2017, 46(2): 54-57.
LIU J, LI Q F, HAN Y, et al. Effect of the P/Si ratio on properties of rigid polyurethane foam[J]. Plastics, 2017, 46(2): 54-57(in Chinese).

[29] BIAN X C, TANG J H, LI Z M. Flame retardancy of hollow glass microsphere/rigid polyurethane foams in the presence of expandable graphite[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2008, 109(3): 1935-1943.

[30] CHATTOPADHYAY D K, WEBSTER D C. Thermal stability and flame retardancy of polyurethanes[J]. Progress in Polymer Science, 2009, 34(10): 1068-1133.

[31] YUAN Y, MA C, SHI Y Q, et al. Highly-efficient reinforcement and flame retardancy of rigid polyurethane foam with phosphorus-containing additive and nitrogen-containing compound[J]. Materials Chemistry and Physics, 2018, 211: 42-53.

[32] MODESTI M, LORENZETTI A, BESCO S, et al. Synergism between flame retardant and modified layered silicate on thermal stability and fire behaviour of polyurethane nanocomposite foams[J]. Polymer Degradation and Stability, 2008, 93(12): 2166-2171.

[33] YUAN Y, YU B, SHI Y Q, et al. Highly efficient catalysts for reducing toxic gases generation change with temperature of rigid polyurethane foam nanocomposites: A comparative investigation[J]. Composites Part A: Applied Science and Manufacturing, 2018, 112: 142-154.

http://fhclxb.buaa.edu.cn

复合材料学报
Acta Materiae Compositae Sinica

第 37 卷 第 9 期 9 月 2020 年
Vol. 37 No. 9 Sep 2020

DOI：10.13801/j.cnki.fhclxb.20200210.002

基于界面相互作用构建纳米纤维素-羧基化碳纳米管-石墨/聚吡咯柔性电极复合材料

顾升，王雪，徐国祺*

（东北林业大学 工程技术学院，哈尔滨 150040）

摘 要：以纳米纤维素（CNF）、羧基化碳纳米管（CNTs—COOH）、铅笔石墨（PGr）、聚吡咯（PPy）为原料，通过真空抽滤、涂覆、氧化聚合等方法，同时基于氢键界面相互作用的原理，制备出具有石墨层结构的 CNF-CNTs—COOH-PGr/PPy 柔性电极复合材料。结果表明，CNF-CNTs—COOH-PGr/PPy 柔性电极复合材料在平直、折叠和拉伸时不会断裂，展现出较强的力学性能，其拉伸强度达到 28.90 MPa。亲水性 CNF 与 CNTs—COOH 构筑的多孔结构增强了离子和电子的扩散路径。PGr 的加入有效增加了 CNF-CNTs—COOH-PGr/PPy 柔性电极复合材料的导电路径，赋予其优良的导电性能。氧化聚合后得到的 CNF-CNTs—COOH-PGr/PPy 柔性电极复合材料的电导率达到 5.403 S·cm^{-1}。在 1 mol·L^{-1} H_2SO_4 溶液中，0.5 A·g^{-1} 电流密度下，CNF-CNTs—COOH-PGr/PPy 柔性电极复合材料具有 521 F·g^{-1} 的高比电容量，且经过 1 500 次充放电循环后，其电容保持率高达 68%。基于柔性电极优良的力学性能、电化学性能和导电性能，CNF-CNTs—COOH-PGr/PPy 柔性电极复合材料具备成为柔性储能器件电极材料的基本特性。

关键词：纳米纤维素；铅笔石墨；羧基化碳纳米管；聚吡咯；复合材料；柔性电极；界面相互作用；比电容量

中图分类号：TB332；TM53 **文献标志码**：A **文章编号**：1000-3851(2020)09-2105-12

Construction of nanocellulose-carboxylated carbon nanotube-graphite/polypyrrole flexible electrode composite based on interface interaction

GU Sheng, WANG Xue, XU Guoqi*

(College of Engineering and Technology, Northeast Forestry University, Harbin 150040, China)

Abstract: Using nanocellulose(CNF), carboxylated carbon nanotubes(CNTs —COOH), pencil graphite(PGr) and polypyrrole(PPy) as raw materials, the CNF-CNTs —COOH-PGr/PPy flexible electrode composite with graphite layer structure was prepared by vacuum filtration, coating, oxidative polymerization and based on the principle of hydrogen bonding interface interaction. The results show that the CNF-CNTs—COOH-PGr/PPy flexible electrode composite does not break when it is flatted, folded and stretched, and exhibits strong mechanical properties, and its tensile strength reaches 28.90 MPa. The porous structure of hydrophilic CNF and CNTs—COOH enhances the diffusion path of ions and electrons. The addition of PGr effectively improves the conductive path of CNF-CNTs —COOH-PGr/PPy flexible electrode composite and gives it excellent conductive properties. The conductivity of CNF-CNTs —COOH-PGr/PPy flexible electrode composite obtained after the oxidative polymerization reaches 5.403 S·cm^{-1}. In the 1 mol·L^{-1} H_2SO_4 solution, the CNF-CNTs—COOH-PGr/PPy flexible electrode composite has a high specific capacitance of 521 F·g^{-1} at the current density of 0.5 A·g^{-1}. And its capacitance retention rate is as high as 68% after 1 500 charge and discharge cycles. Based on the excellent mechanical properties, the electrochemical properties and electrical conductivity of the flexible electrodes, the CNF-CNTs —COOH-PGr/PPy flexible electrode composite has the basis characteristics for becoming the electrode

收稿日期：2019-10-30；**录用日期**：2019-12-29；**网络首发时间**：2020-02-11 09:29:25
网络首发地址：https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20200210.002
基金项目：中央高校基本科研业务费专项资金 (2572017CB03)
通信作者：徐国祺，博士，副教授，硕士生导师，研究方向为新能源材料 E-mail: xuguoqi_2004@126.com

引用格式：顾升，王雪，徐国祺. 基于界面相互作用构建纳米纤维素-羧基化碳纳米管-石墨/聚吡咯柔性电极复合材料 [J]. 复合材料学报, 2020, 37(9): 2105-2116.
GU Sheng, WANG Xue, XU Guoqi. Construction of nanocellulose-carboxylated carbon nanotube-graphite/polypyrrole flexible electrode composite based on interface interaction[J]. Acta Materiae Compositae Sinica, 2020, 37(9): 2105-2116(in Chinese).

http://fhclxb.buaa.edu.cn

material for flexible energy storage devices.

Keywords: nanocellulose; pencil graphite; carboxylated carbon nanotubes; polypyrrole; composites; flexible electrode; interface interaction; specific capacitance

柔性电子器件是现代生活中不可缺少的组成部分，广泛应用于移动电器产品、便携式电子器件、柔性显示器件、交通、能源等领域[1-4]。电化学超级电容器因功率密度高、循环寿命长、充放电速度快和安全绿色等优点而成为柔性轻量化电子设备的有前途的动力源[5-6]。作为柔性超级电容器的核心部件，柔性电极的电化学性能至关重要。因此，开发一种质量轻、容量大、力学性能优异的柔性电极材料引起了人们的广泛关注[7-8]。

聚吡咯 (PPy)、聚苯胺 (PANI)、聚噻吩等导电聚合物具有优异的导电性、可控的合成过程和低密度等性能，在柔性电极材料领域有着广泛的应用[9]。特别是 PPy 具有较低的质量密度、高比电容和较低的材料成本而成为有前途的候选材料[10-11]，在电池、电容器、光电器件等领域受到研究人员的格外重视[12-13]。但受充电/放电速率能力差、循环稳定性低和力学性能不足的影响，PPy 在实际应用中难以充分发挥材料本身的优势[14-15]。为了克服这些障碍，引入大孔/纳米孔碳材料作为 PPy 的增强材料，是一种有效提升 PPy 基超级电容器的循环稳定性和充放电速率的方法[16]。其中，碳纳米管 (CNTs) 具有比表面积大、高电导率、优良的力学性能和超长的循环稳定性等优点，是提高 PPy 电化学性能的理想选择[17]。CNTs 的优异性能使其在柔性电极材料的制备领域中得到越来越广泛的应用。Sun 等[18] 以氨纶弹性纤维包芯纱 (UY) 作为承载导电 CNTs 和电容式 PPy 的可穿戴支架，制备了 CNTs-PPy 柔性电极材料，其面电容可达 69 mF·cm^{-2}。Lee 等[19] 采用化学气相沉积法 (CVD) 在陶瓷织物上生长 CNTs，然后用化学聚合法在其上包覆 PPy，在 1 mA·cm^{-2} 电流密度下，其比电容可达 152.78 F·g^{-1}。此外，作为碳材料的重要组成部分，石墨具有类似于石墨烯的片层结构、巨大的比表面积和良好的化学稳定性，常用作提高导电聚合物循环稳定性和导电性的填充材料。Alcaraz-Espinoza 等[20] 通过在砂纸石墨笔迹上电聚合 PPy 与 PANI，经过 3 000 次循环后，其电容保持率达 80%，展现出良好的循环稳定性。但由于 PPy 与碳材料之间的弱相互作用，活性材料从电极表面或界面上剥离，导致所制备的电极材料存在能量密度低、电荷转移速率慢、循环稳定性差等问题，进而大大增加了其实际应用的难度[21-22]。

目前，通过物理或化学方法构建界面相互作用是提高各种活性材料相互附着能力的有效方法。Li 等[23] 通过 π-π 堆积、氢键和静电相互作用，将导电聚合物 PANI 纤维和石墨烯氧化物 (GO) 纳米片制成电极，用于柔性超级电容器。Wu 等[24] 通过 π-π 共轭建和氢键的协同界面相互作用，及羟基磷灰石 (HA)-PANI 复合材料与 GO 纳米片之间的静电相互作用，制备了 HA-PANI-还原氧化石墨烯 (rGO) 复合膜电极，并组装成柔性储能装置。但受范德华力和 π-π 共轭效应的影响，碳材料易发生团聚 (如 CNTs) 或相互重排现象 (包括石墨、石墨烯等)，导致碳材料比表面积减小，电荷转移速率下降，其实际比容量远小于理论值。因此，选择一种能有效提升碳材料分散性能且利于构建界面相互作用的基底是研究的关键。纳米纤维素 (CNF) 具有 1D 的纳米结构、良好的亲水性和丰富的羟基，在界面间相互作用的构建方面有着广泛的应用。Hou 等[25] 通过氢键界面相互作用，将 CNF 引入 PPy-rGO 复合材料，有效改善了 GO 片层的分散性，促进了电解质离子在层状石墨烯中的扩散，提高了 PPy-rGO 活性复合材料间的附着强度，在 0.5 A·g^{-1} 电流密度下，获得了 304 F·g^{-1} 的高比电容。刘馨月等[26] 通过氢键相互作用，将 CNF 引入 rGO-PANI 复合材料中制备了三元杂化电极，CNF 的多孔结构解决了石墨烯片层堆积问题，促进了苯胺单体在 CNF-rGO 复合材料表面和孔道内部的聚合，所得电极比电容量为 85.9 F·g^{-1}。虽然通过界面相互作用成功制备了柔性电极，但电极的力学性能和比容量有待进一步提高。因此，如何利用 CNF 合理组装导电聚合物与碳材料，进而生成一种高比电容柔性电极材料是目前国内外研究的热点。

本文在界面相互作用理论基础上，在不添加任何黏结剂的情况下，通过真空抽滤、涂覆和化学氧化聚合等方法，构建一种基于氢键界面协同作用组装的 CNF-羧基化碳纳米管 (CNTs—COOH)-铅笔石墨 (PGr)/PPy 柔性电极复合材料。在 CNF-CNTs—COOH-PGr/PPy 柔性电极复合材料中，通过对 CNTs 进行酸化处理，使其表面生长大量含氧官能团，然后利用 CNF 与 CNTs—COOH 构

http://fhclxb.buaa.edu.cn

筑具有多孔结构的柔性骨架。以涂覆方式引入PGr充当导电涂层，有效解决了CNF掺杂过量碳基材料导致柔性降低的问题，最后将吡咯(Py)单体氧化聚合在CNF-CNTs—COOH-PGr复合物表面。在氢键界面相互作用下，PGr被稳定的包覆在PPy与CNF-CNTs—COOH界面之间，从而形成了有效的界面包覆，保证了CNF-CNTs—COOH-PGr/PPy柔性电极复合材料具有优良的导电性，增强了PPy与碳材料之间的结合能力，同时也拓宽了CNF在柔性储能器件的应用范围。

1　实验材料及方法

1.1　原材料

针叶木浆，青岛中易国际贸易有限公司提供；NaClO、2,2,6,6-四甲基哌啶-1-氧自由基(TEMPO)、多壁碳纳米管(MWCNTs，>95%，内径为5~10 nm，外径为10~20 nm，长度为10~30 μm)等，麦克林试剂；HNO_3、H_2SO_4、NaOH、NaBr，均为分析纯，北京化工厂。

1.2　复合材料制备

CNF的制备参照文献[27-29]，利用TEMPO氧化法制备氧化纤维素，依次超声粉碎、高速均质并分离，将所得CNF配置成质量分数为0.5wt%的溶液备用。

CNTs—COOH的制备：参照文献[30]，将2.0 g MWCNTs在200 mL H_2SO_4/HNO_3(3∶1)的混酸中超声(900 W)处理12 h。然后，将样品磁力搅拌8 h，控制温度为65℃。将所得产物CNTs—COOH混合液在8 000 r/min转速下离心15 min，过0.22 μm滤膜用去离子水洗至中性并在40℃下真空干燥，待用。

1.3　CNF-CNTs—COOH-PGr复合物的制备

将一定量的CNTs—COOH加入到CNF悬浮液中，超声处理30 min制得分散均匀的CNF-CNTs—COOH悬浮液，真空抽滤成膜，并在40℃下真空干燥。用8B铅笔在干燥后的CNF-CNTs—COOH膜表面涂覆均匀，保持正、反面各涂覆2次，制得CNF-CNTs—COOH-PGr复合物。

1.4　CNF-CNTs—COOH-PGr/PPy柔性电极复合材料的制备

CNF-CNTs—COOH-PGr/PPy柔性电极复合材料的制备流程如图1所示。将CNF-CNTs—COOH-PGr复合物依次置于20%吡咯乙醇溶液10 min，质量分数为2.5wt%的$FeCl_3$盐酸(0.3 mol/L)溶液中，控制反应温度为0℃，分别控制聚合时间为30 min、60 min、120 min和240 min，并将其标记为CNF-CNTs—COOH-PGr/$PPy_{0.5}$、CNF-CNTs—COOH-PGr/PPy_1、CNF-CNTs—COOH-PGr/PPy_2、CNF-CNTs—COOH-PGr/PPy_3。取出柔性电极依次用去离子水和无水乙醇溶液清洗。将所得CNF-CNTs—COOH-PGr/PPy柔性电极复合材料置于通风处自然干燥。具体样品标记如表1所示。

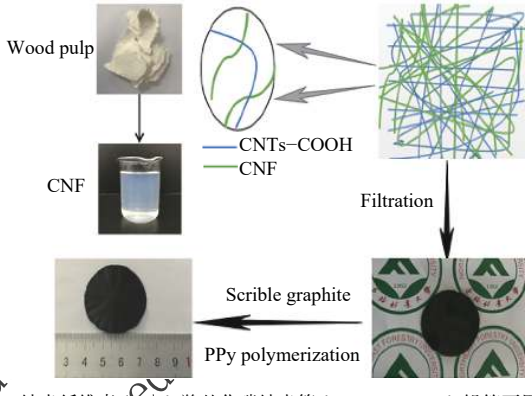


图1　纳米纤维素(CNF)-羧基化碳纳米管(CNTs—COOH)-铅笔石墨(PGr)/聚吡咯(PPy)柔性电极复合材料的制备过程

Fig. 1　Preparation process of nanocellulose(CNF)-carboxylated carbon nanotubes(CNTs—COOH)-pencil graphite(PGr)/polypyrrole (PPy) flexible electrode composite

表1　不同聚合时间下CNF-CNTs—COOH-PGr/PPy柔性电极复合材料的样品标记

Table 1　Sample labeling of CNF-CNTs—COOH-PGr/PPy flexible electrode composites at different polymerization times

Sample	*t*/min
CNF-CNTs—COOH	0
CNF-CNTs—COOH-PGr	0
CNF-CNTs—COOH/$PPy_{0.5}$	30
CNF-CNTs—COOH-PGr/$PPy_{0.5}$	30
CNF-CNTs—COOH-PGr/PPy_1	60
CNF-CNTs—COOH-PGr/PPy_2	120
CNF-CNTs—COOH-PGr/PPy_3	240

Note: *t*—Reaction time of PPy.

1.5　测试与分析

采用数码相机观察CNF-CNTs—COOH-PGr/PPy柔性电极复合材料的表面形貌。采用SEM(Hitachi Su-8010，日本日立公司)和TEM(Hitachi H-7650，日本日立公司)观测干燥后CNF-CNTs—COOH-PGr/PPy柔性电极复合材料表面微观形貌。采用美国Thermo Scientific公司的Nicolet iS10型FTIR(光谱范围为4 000~500 cm^{-1})对柔性电极复合

http://fhclxb.buaa.edu.cn

材料的官能团化学结构进行分析。

参照文献[31]，采用RST-8型四探针测试仪(广州四探针科技公司)进行电导率测试。其中，探针间距为1 mm，样品尺寸为3 cm×3 cm。

采用深圳SUNS公司的UTM2203型电子万能试验机进行力学性能测试，传感器量程为100 N，拉条长度为35 mm，宽度为5 mm，加载速度为1 mm·min^{-1}。

采用VMP3-1法国Bio-Logic多通道电化学工作站上进行电化学性能测试，将电极材料剪切成1 cm×1 cm的工作电极，Ag/AgCl作参比电极，碳棒作对电极，1 mol·L^{-1} H_2SO_4作电解质溶液，恒电流充放电(GCD)和循环伏安测试(CV)电压区间为–0.2~0.8 V，电化学阻抗谱(EIS)频率范围为10 mHz~100 kHz。

比电容量的计算如下：

$$C=\frac{I\Delta t}{m\Delta V} \tag{1}$$

式中：I为恒定电流常数；m为活性电极材料总质量；Δt为放电时间；ΔV为工作电压窗口。

2 结果与讨论

2.1 CNF和CNTs—COOH的微观结构及形貌

图2为CNF和CNTs—COOH的FTIR图谱。可知，CNF在3 340 cm^{-1}、2 911 cm^{-1}、1 368 cm^{-1}和1 110 cm^{-1}处特征峰分别对应—OH的伸缩振动、C—H的伸缩振动、O—H的面内弯曲振动和C—O的伸缩振动。CNTs—COOH在1 718 cm^{-1}和1 396 cm^{-1}处特征峰分别对应C=O的伸缩振动和COO^-的对称伸缩振动，说明CNTs已被成功氧化成CNTs—COOH[32]。

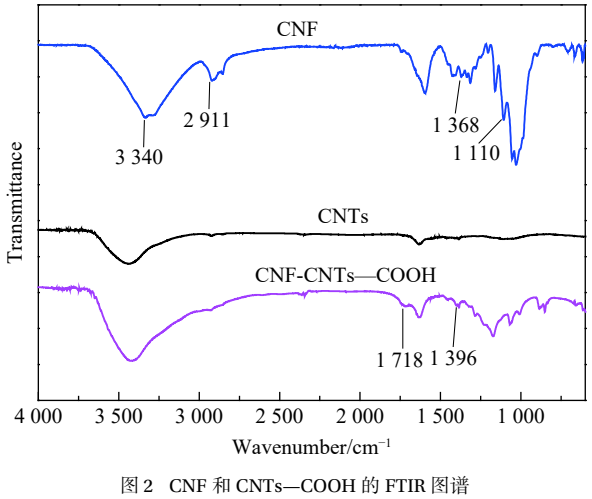


图2 CNF和CNTs—COOH的FTIR图谱

Fig. 2 FTIR spectra of CNF and CNTs—COOH

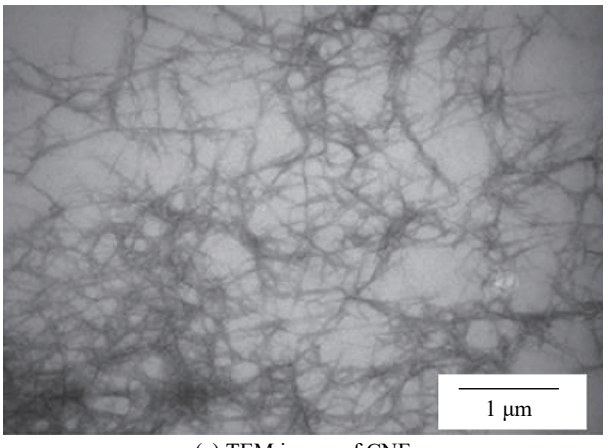
图3(a)~3(c)分别为CNF、CNTs和CNTs—COOH的TEM图像。图3(d)为CNF-CNTs—COOH复合物的SEM图像。从图3(a)可以看出，CNF具有较大的长径比、丰富的孔隙结构和优异的三维多孔结构。由图3(b)~3(c)可以看出，酸化处理后CNTs分散更加均匀，没有呈团聚状，且长度更短。由图3(d)可以看到，利用氢键作用构建的CNF-CNTs—COOH柔性骨架具有丰富的多孔结构，且两者之间紧密结合，为下一步制备CNF-CNTs—COOH-PGr/PPy柔性电极复合材料奠定了基础。

图4为超声30 min、静置6 h后CNTs和CNTs—COOH的水分散性对比。可以看出，酸化处理CNTs后，未出现明显分层，其水溶液保持良好的均匀分散状态，而原始CNTs产生明显的分层现象，表明CNTs—COOH亲水活性更强，其表面润湿性得到有效提升，增加了CNTs与电解液的可接触面积，对材料比电容的增加产生积极效应。进一步证明CNTs酸化后被氧化成CNTs—COOH，与图2红外结果一致[33]。

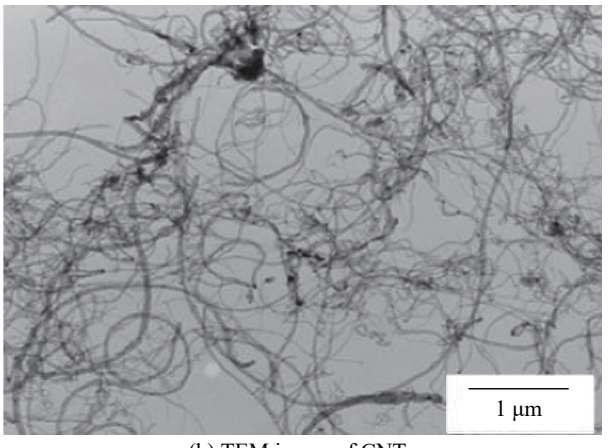
2.2 CNF-CNTs—COOH-PGr/PPy柔性电极的力学性能及微观形貌

图5为PPy包覆CNF-CNTs—COOH-PGr复合物的过程机制。可知，PPy通过N—H键与CNF-CNTs—COOH-PGr复合物中的含氧官能团相互作用形成稳定的氢键，保证活性物质不会轻易脱落。图6为CNF-CNTs—COOH-PGr/PPy柔性电极复合材料的数码照片。可以看到，CNF-CNTs—COOH-PGr/PPy柔性电极复合材料展现出良好的柔性和优异的弯曲性能，可沿玻璃棒完全卷曲，弯曲折叠180°，均无断裂和脱落现象，在100 g砝码承重下，不会断裂，表现出较强的力学性能。图7为CNF-CNTs—COOH-PGr复合物和CNF-CNTs—COOH-PGr/PPy柔性电极复合材料的应力-应变曲线。可知，由于CNF与CNTs—COOH之间较弱的相互作用，CNF-CNTs—COOH-PGr复合物的拉伸强度为5.04 MPa。氧化聚合后，PPy在CNF-CNTs—COOH-PGr复合物表面形成稳定的包覆层，CNF-CNTs—COOH-PGr/PPy柔性电极复合材料的拉伸强度达到28.90 MPa，较CNF-CNTs—COOH-PGr复合物提高了近6倍。这主要是由于PPy通过氢键与CNF和CNTs—COOH相互作用，提升了CNF-CNTs—COOH-PGr/PPy柔性电极复合材料间的结合能力。

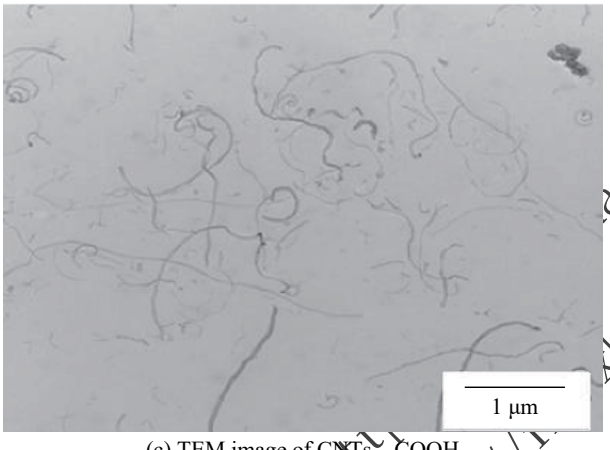
http://fhclxb.buaa.edu.cn



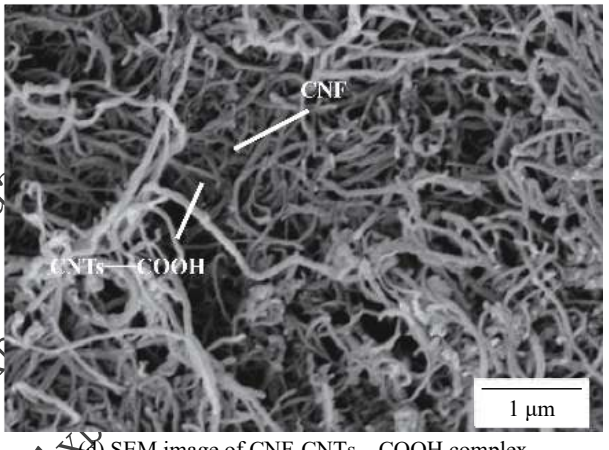
(a) TEM image of CNF



(b) TEM image of CNTs



(c) TEM image of CNTs—COOH



(d) SEM image of CNF-CNTs—COOH complex

图 3　CNF、CNTs、CNTs—COOH 的 TEM 图像和 CNF-CNTs—COOH 复合物的 SEM 图像

Fig. 3　TEM images of CNF, CNTs, CNTs—COOH and SEM image of CNF-CNTs—COOH complex

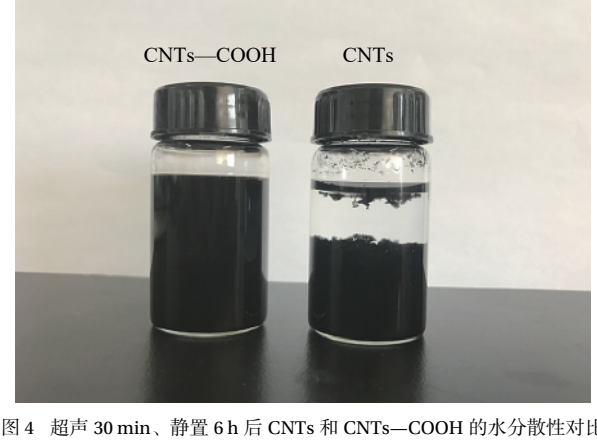


图 4　超声 30 min、静置 6 h 后 CNTs 和 CNTs—COOH 的水分散性对比

Fig. 4　Comparison of water dispersibility of CNTs and CNTs—COOH after ultrasonic for 30 min standing for 6 h

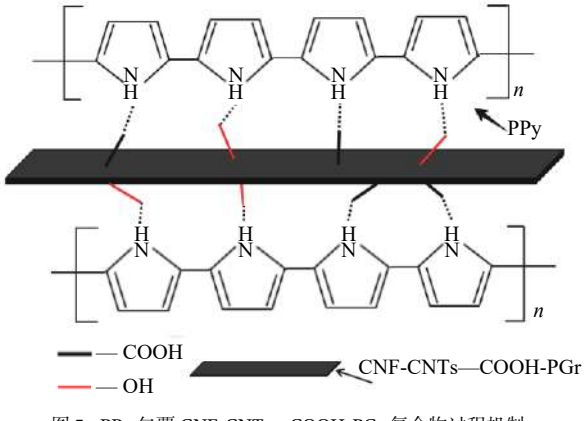


图 5　PPy 包覆 CNF-CNTs—COOH-PGr 复合物过程机制

Fig. 5　Process mechanism of PPy coated CNF-CNTs—COOH-PGr complex

图 8 为 CNF-CNTs—COOH-PGr 复合物和 PPy 聚合不同时间的 CNF-CNTs—COOH-PGr/PPy 柔性电极复合材料的 SEM 图像及 CNF-CNTs—COOH-PGr/PPy 柔性电极复合材料断面的 SEM 图像。由图 8(a) 可知，在 CNF-CNTs—COOH 复合物表面涂覆适量铅笔石墨后，其表面形成层状鳞片结构。由图 8(b)~8(e) 可知，随着 PPy 聚合时间从 30 min 增加到 240 min，CNF-CNTs—COOH-

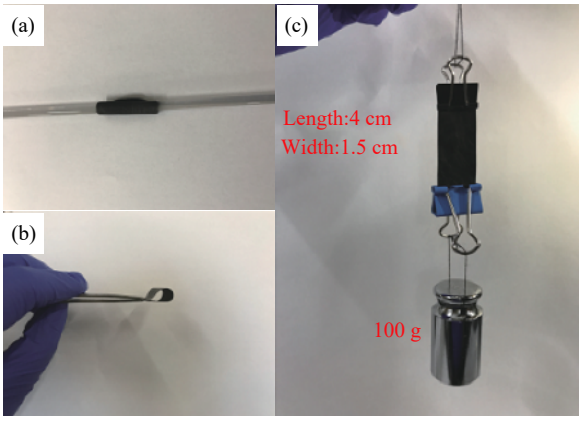


图 6　CNF-CNTs—COOH-PGr/PPy 柔性电复合材料的数码照片

Fig. 6　Digital photos of CNF-CNTs—COOH-PGr/PPy flexible electrode composite

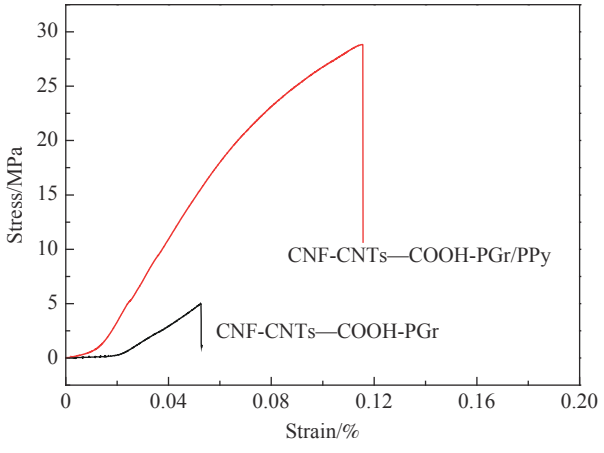


图 7　CNF-CNTs—COOH-PGr 复合物和 CNF-CNTs—COOH-PGr/PPy 柔性电极复合材料的应力-应变曲线

Fig. 7　Stress-strain curves of CNF-CNTs—COOH-PGr complex and CNF-CNTs—COOH-PGr/PPy flexible electrode composite

PGr/PPy 柔性电极复合材料的形貌也不断发生变化。在聚合时间为 30 min 时，PPy 均匀地包覆在 CNF-CNTs—COOH-PGr 复合物表面，由于聚合时间短，PPy 负载量较少，其表面大量孔隙结构未得到有效利用。聚合反应时间从 30 min 增加到 60 min，CNF-CNTs—COOH-PGr 复合物表面形成连续的包覆层，且伴有大量的孔隙结构。随聚合反应时间进一步延长，PPy 大量沉积在 CNF-CNTs—COOH-PGr 复合物表面，形成致密的包覆层，堵塞孔隙结构，从而降低了电荷转移速率，抑制离子在电极表面的快速嵌入和脱出。由图 8(f) 可见，CNF-CNTs—COOH-PGr 复合物上下两端被 PPy 包裹，并形成包覆层。

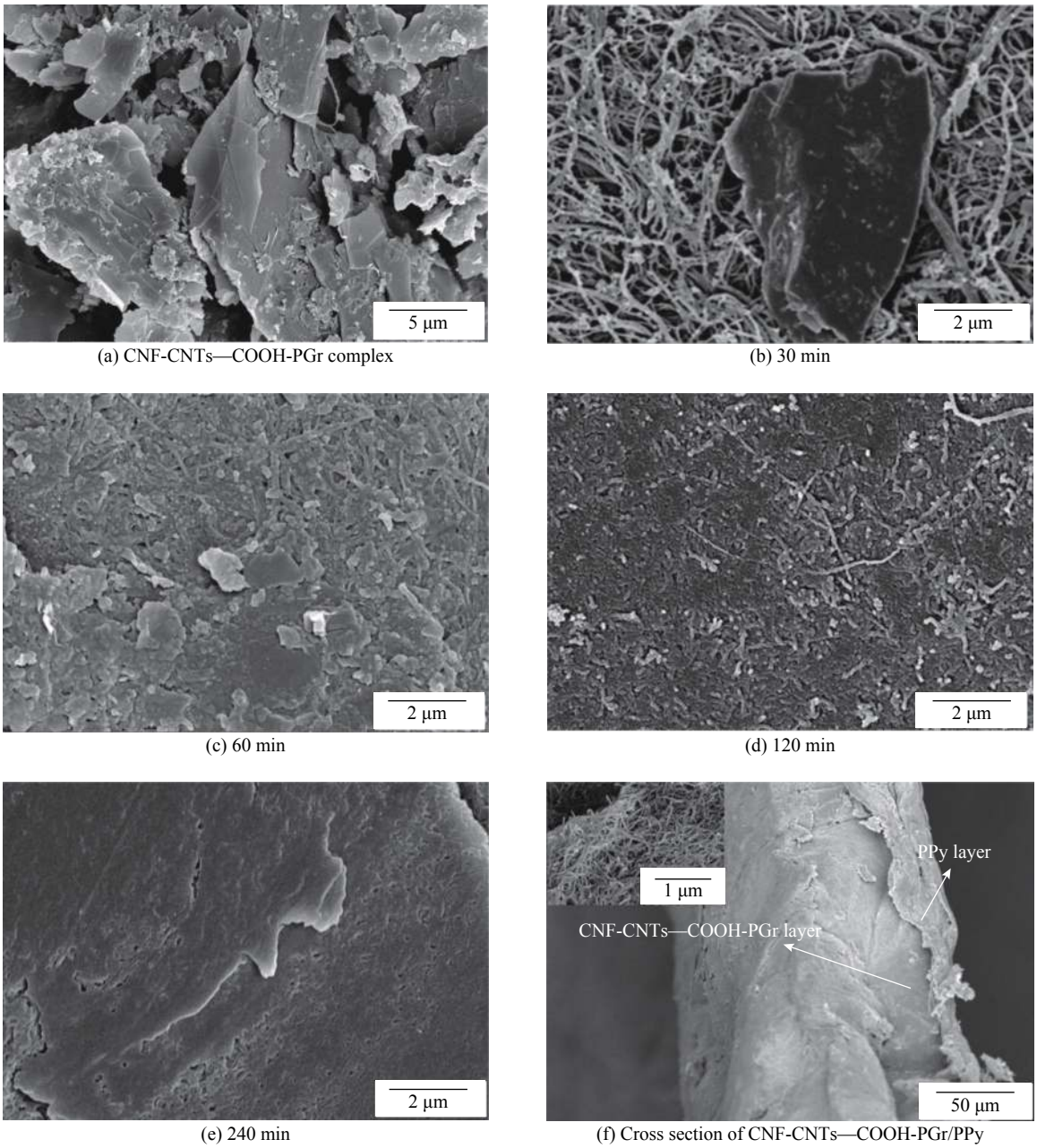
2.3　CNF-CNTs—COOH-PGr/PPy 柔性电极的微观结构

图 9 为 CNF-CNTs—COOH、CNF-CNTs—COOH-PGr 复合物和 CNF-CNTs—COOH-PGr/PPy 柔性电极复合材料的 FTIR 图谱。可知，CNF-CNTs—COOH 在 3340 cm^{-1}、2902 cm^{-1} 和 1052 cm^{-1} 处的特征峰分别对应 O—H、C—H 键和 C—O 键的伸缩振动[34]。CNF-CNTs—COOH-PGr 复合物在 1 643 cm^{-1} 处对应 C=O 的伸缩振动。CNF-CNTs—COOH-PGr/PPy 柔性电极复合材料在 1 615 cm^{-1}、1 078 cm^{-1} 和 988 cm^{-1} 处的特征峰分别为 C=C 键和 C—C 键的环内伸缩振动及 C—H 键的面外形变振动[35]，1 510 cm^{-1} 和 1 269 cm^{-1} 处分别对应 PPy 链上的 C—N 键的伸缩振动，1 125 cm^{-1} 处对应 N—H 面内弯曲振动[36]。综上可知，PPy 成功包覆在 CNF-CNTs—COOH-PGr 复合物表面，并形成外包覆层，与图 8 的 SEM 结果一致。

2.4　CNF-CNTs—COOH-PGr/PPy 柔性电极的电导率

图 10 为 CNF-CNTs—COOH、CNF-CNTs—COOH-PGr 复合物和 CNF-CNTs—COOH-PGr/PPy 柔性电极复合材料的电导率。可以看出，由于难以形成有效的连续导电网络，充当柔性骨架的 CNF-CNTs—COOH 电导率值仅为 5.8×10^{-3} S·cm^{-1}。在其表面涂覆 PGr 后，使 CNF-CNTs—COOH-PGr 复合物具备了一定的导电性，电导率可达 0.14 S·cm^{-1}。在相同聚合时间下，无石墨涂层的 CNF-CNTs—COOH/$PPy_{0.5}$ 电极复合材料的电导率为 3.124 S·cm^{-1}，有石墨涂层的 CNF-CNTs—COOH-PGr/$PPy_{0.5}$ 柔性电极复合材料的电导率为 4.306 S·cm^{-1}，表明石墨层的引入有效提升了 CNF-CNTs—COOH-PGr/PPy 柔性电极复合材料的导电路径。在聚合反应中，CNF-CNTs—COOH-PGr/PPy 柔性电极复合材料的电导率随聚合反应时间的增加而大幅增大，当聚合时间增加到 1 h 时，其电导率最高可达 5.403 S·cm^{-1}。当聚合时间进一步延长，CNF-CNTs—COOH-PGr/PPy 柔性电极复合材料的电导率逐渐降低，这是因为随聚合时间增加，吡咯单体在 CNF-CNTs—COOH-PGr 复合物表面聚合达到饱和状态，继续聚合会堵塞电极的网状孔隙，所以导致 CNF-CNTs—COOH-PGr/PPy 柔性电极复合材料的电导率下降，与图 8(b)~8(e) 的 SEM 观察结果一致。图 11 为 CNF-CNTs—COOH-PGr/PPy 柔性电极复合材料充当导线点亮发光二极管 (LED) 的照片，

http://fhclxb.buaa.edu.cn



(a) CNF-CNTs—COOH-PGr complex　(b) 30 min

(c) 60 min　(d) 120 min

(e) 240 min　(f) Cross section of CNF-CNTs—COOH-PGr/PPy

图 8　CNF-CNTs—COOH-PGr 复合物 (a) 和 PPy 聚合不同时间的 CNF-CNTs—COOH-PGr/PPy 柔性电极复合材料的 SEM 图像 ((b)~(e)) 及 CNF-CNTs—COOH-PGr/PPy 柔性电极复合材料断面的 SEM 图像 (f)(内置图为断面的放大 SEM 图像)

Fig. 8　SEM images of CNF-CNTs—COOH-PGr complex(a) and CNF-CNTs—COOH-PGr/PPy flexible electrode composites with different PPy polymerization times((b)-(e)), SEM image of cross section of CNF-CNTs—COOH-PGr/PPy flexible electrode composite(f) (Inset is a magnified SEM image of the section)

其中，纽扣电池为 3.0 V，发光二极管最低开启电压为 2.5 V。可知，CNF-CNTs—COOH-PGr/PPy 柔性电极复合材料具有优异的导电性，可充当导线点亮二极管。

2.5　CNF-CNTs—COOH-PGr/PPy 柔性电极的电化学性能

图 12为CNF-CNTs—COOH-PGr 复合物、CNF-CNTs—COOH/PPy 和 CNF-CNTs—COOH-PGr/PPy 柔性电极复合材料在电流密度 1 $A·g^{-1}$ 的恒电流充放电 (GCD) 曲线。可知，在 1 $A·g^{-1}$ 电流密度下，CNF-CNTs—COOH-PGr/PPy 柔性电极复合材料显示出最长的放电时间，表明 CNF-CNTs—COOH-PGr/PPy 柔性电极复合材料具有最佳的电化学性能。

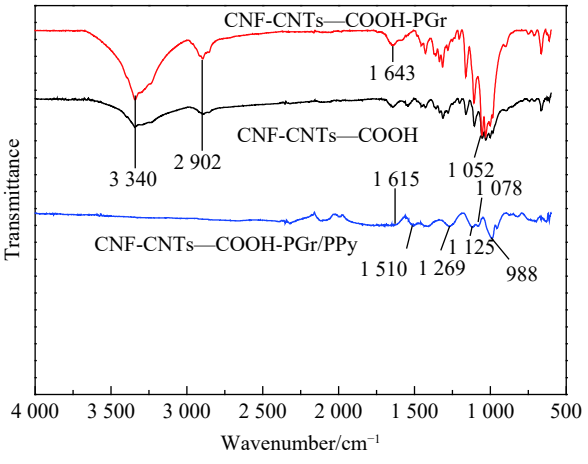


图 9 CNF-CNTs—COOH、CNF-CNTs—COOH-PGr 复合物和 CNF-CNTs—COOH-PGr/PPy 柔性电极复合材料的 FTIR 光谱

Fig. 9 FTIR spectra of CNF-CNTs—COOH, CNF-CNTs—COOH-PGr complex and CNF-CNTs—COOH-PGr/PPy flexible electrode composite

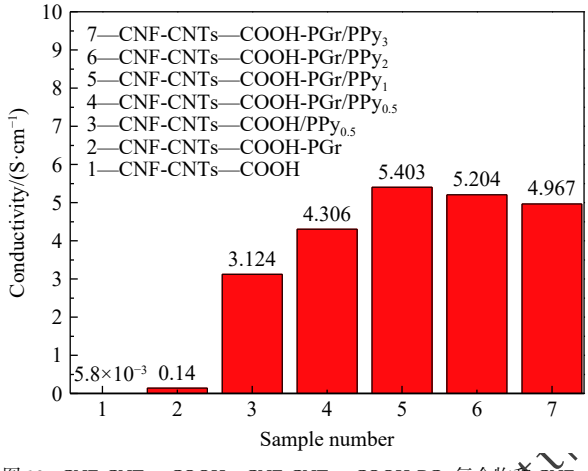


图 10 CNF-CNTs—COOH、CNF-CNTs—COOH-PGr 复合物和 CNF-CNTs—COOH-PGr/PPy 柔性电极复合材料的电导率

Fig. 10 Conductivity of CNF-CNTs—COOH, CNF-CNTs—COOH-PGr complex and CNF-CNTs—COOH-PGr/PPy flexible electrode composites

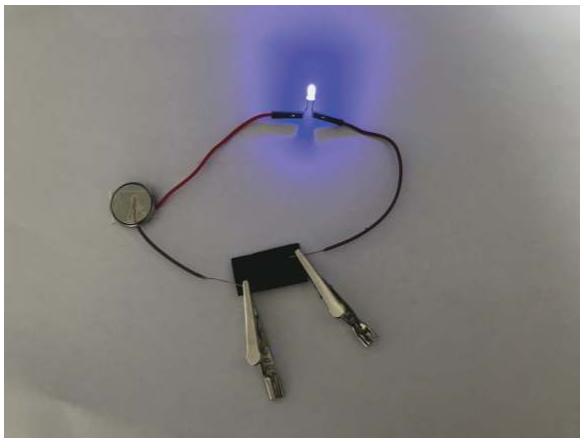


图 11 CNF-CNTs—COOH-PGr/PPy 柔性电极复合材料充当导线点亮发光二极管 (LED) 的照片

Fig. 11 Photograph of CNF-CNTs—COOH-PGr/PPy flexible electrode composite acting as a wire to illuminate light emitting diode (LED)

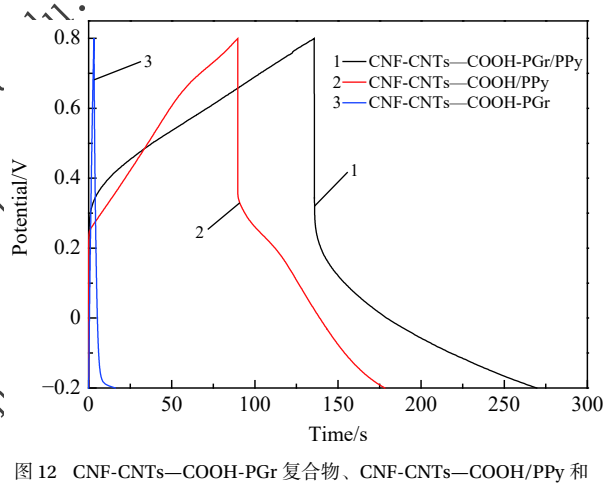


图 12 CNF-CNTs—COOH-PGr 复合物、CNF-CNTs—COOH/PPy 和 CNF-CNTs—COOH-PGr/PPy 柔性电极复合材料在电流密度 1 A·g⁻¹ 的恒电流充放电 (GCD) 曲线

Fig. 12 Galvanostatic charge-discharge(GCD) curves of CNF-CNTs—COOH-PGr complex, CNF-CNTs—COOH/PPy and CNF-CNTs—COOH-PGr/PPy flexible electrode composites at 1 A·g⁻¹ current density

图 13 为 0.5 A·g⁻¹ 电流密度下不同聚合时间的 CNF-CNTs—COOH-PGr/PPy 柔性电极复合材料的 GCD 曲线。可知，随着聚合时间从 30 min 增加到 60 min，CNF-CNTs—COOH-PGr/PPy 柔性电极复合材料的放电时间显著增加，表明 PPy 的负载量增加。但当反应时间进一步延长至 120 min 时，CNF-CNTs—COOH-PGr/PPy 柔性电极复合材料的放电时间减少，说明 PPy 聚合的最佳时间为 60 min。造成这种变化的主要原因是随聚合时间的增加，在电极表面沉积的 PPy 厚度增加，导致电解液难以扩散到电极内部，电荷转移严重受阻，内阻增大[37]。因此，CNF-CNTs—COOH-PGr/PPy 柔性电极复合材料的比电容量逐渐降低。

图 14 为 CNF-CNTs—COOH-PGr/PPy$_1$ 柔性电极复合材料在 0.5~5 A·g⁻¹ 电流密度下的 GCD 曲线。可知，GCD 曲线几乎呈对称形状，表明 CNF-CNTs—COOH-PGr/PPy$_1$ 柔性电极复合材料具有优良的电容可逆性。根据 GCD 曲线计算出电流密度分别为 0.5 A·g⁻¹、1 A·g⁻¹、2 A·g⁻¹、3 A·g⁻¹、5 A·g⁻¹ 时 CNF-CNTs—COOH-PGr/PPy$_1$ 柔性电极复合材料的比电容量分别为 521 F·g⁻¹、370 F·g⁻¹、258 F·g⁻¹、177 F·g⁻¹、56 F·g⁻¹。

图 15 为不同扫描速率下 CNF-CNTs—COOH-PGr/PPy$_1$ 柔性电极复合材料的循环伏安 (CV) 曲

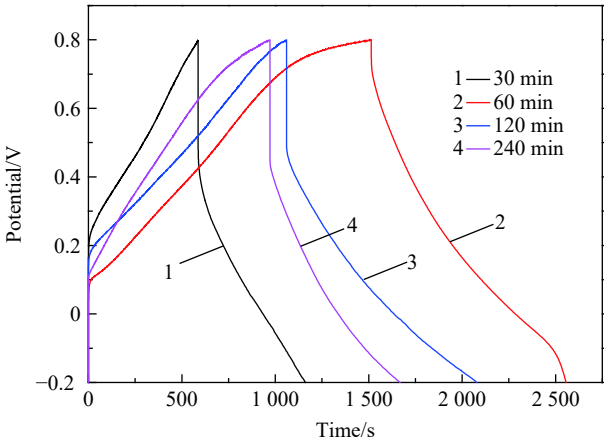


图 13　电流密度 0.5 A·g^{-1} 下不同聚合时间的 CNF-CNTs—COOH-PGr/PPy 柔性电极复合材料的 GCD 曲线

Fig. 13　GCD curves of CNF-CNTs—COOH-PGr/PPy flexible electrode composites at different polymerization times and 0.5 A·g^{-1} current density

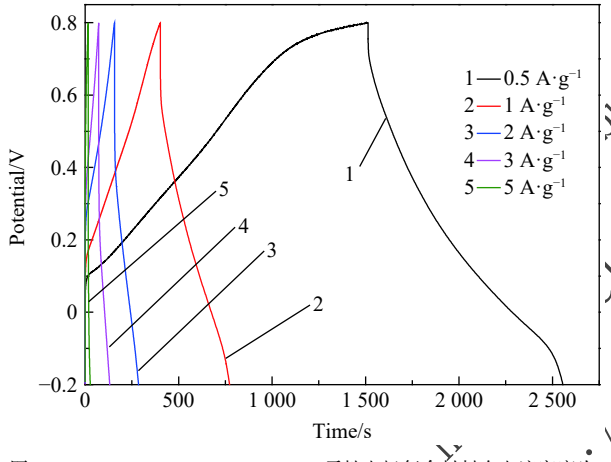


图 14　CNF-CNTs—COOH-PGr/PPy$_1$ 柔性电极复合材料在电流密度为 0.5~5 A·g^{-1} 下的 GCD 曲线

Fig. 14　GCD curves of CNF-CNTs—COOH-PGr/PPy$_1$ flexible electrode composite at current density of 0.5–5 A·g^{-1}

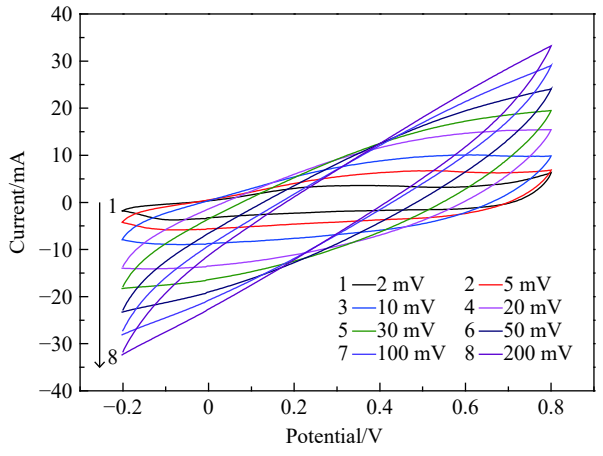


图 15　不同扫描速率下 CNF-CNTs—COOH-PGr/PPy 柔性电极复合材料的循环伏安 (CV) 曲线

Fig. 15　Cyclic voltammetry(CV) curves of CNF-CNTs—COOH-PGr/PPy flexible electrode composite at different scan rates

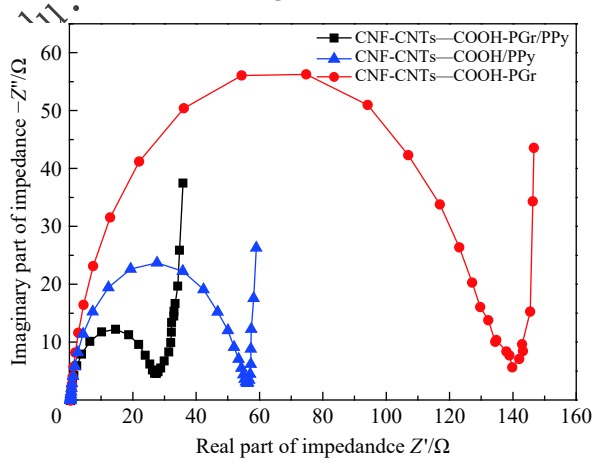


图 16　CNF-CNTs—COOH-PGr 复合物、CNF-CNTs—COOH/PPy 和 CNF-CNTs—COOH-PGr/PPy 柔性电极复合材料的 Nyquist 曲线

Fig. 16　Nyquist curves of CNF-CNTs—COOH-PGr complex，CNF-CNTs—COOH/PPy and CNF-CNTs—COOH-PGr/PPy flexible electrode composite

线。可知，在低扫描速率下，CV 曲线近似矩形，表明 CNF-CNTs—COOH-PGr/PPy$_1$ 柔性电极复合材料具有良好的倍率性能，但随扫描速率增加，CV 曲线出现明显偏差。这可能是由于扫描速度过快，电极/电解液界面没有呈现及时吸附和脱附过程而出现的极化状态[38]。

图 16 为 CNF-CNTs—COOH-PGr 复合物、CNF-CNTs—COOH/PPy 和 CNF-CNTs—COOH-PGr/PPy 柔性电极复合材料的 Nyquist 曲线，其中氧化聚合时间控制为 1 h。可知，典型的电化学阻抗 (EIS) 图谱包括高频区半圆和低频区直线两部分，高频区半圆 CNF-CNTs—COOH-PGr/PPy 柔性电极复合材料的电荷转移电阻为 26.4 Ω，分别小于 CNF-CNTs—COOH/PPy 柔性电极复合材料的 55.1 Ω 和 CNF-CNTs—COOH-PGr 聚合物的 139.8 Ω，表明 CNF-CNTs—COOH-PGr/PPy 柔性电极复合材料具有良好的电化学动力特性。低频区带有斜率部分的直线表明材料具有良好的电容特性，因此 CNF-CNTs—COOH-PGr/PPy 柔性电极复合材料的垂直线比 CNF-CNTs—COOH-PGr 聚合物和 CNF-CNTs—COOH/PPy 柔性电极复合材料具有更好的电容特性[39-40]。

图 17 为不同电流密度下 CNF-CNTs—COOH-PGr/PPy 柔性电极复合材料的比电容。可知，当电流密度为 0.5 A·g^{-1} 时，CNF-CNTs—COOH-PGr/PPy 柔性电极复合材料的比电容达到最大，为 521 F·g^{-1}；在电流密度为 4 A·g^{-1} 时，CNF-CNTs—

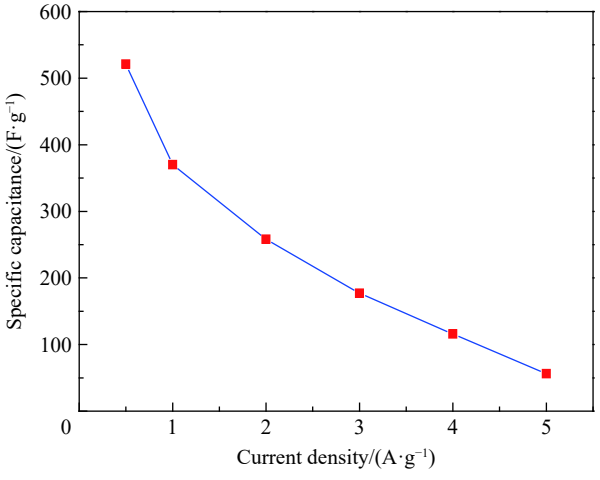


图 17　不同电流密度下 CNF-CNTs—COOH-PGr/PPy 柔性电极复合材料的比电容量

Fig. 17　Specific capacitance of CNF-CNTs—COOH-PGr/PPy flexible electrode composite at different current densities

COOH-PGr/PPy 柔性电极复合材料的比电容仍可以达到 116 F·g^{-1}，表明 CNF-CNTs—COOH-PGr/PPy 柔性电极复合材料具有一定的倍率性能。

图 18 为 CNF-CNTs—COOH-PGr/PPy 柔性电极复合材料的循环稳定性曲线。可知，在 1.5 A·g^{-1} 电流密度下，CNF-CNTs—COOH-PGr/PPy 柔性电极复合材料经过 1 500 次循环后电容保持率为 68%。表明 CNF-CNTs—COOH-PGr/PPy 柔性电极复合材料具有良好的电化学稳定性能。

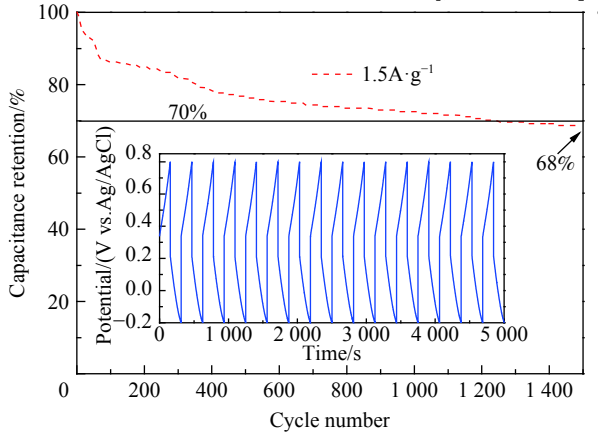


图 18　CNF-CNTs—COOH-PGr/PPy 柔性电极复合材料循环稳定性曲线(内置图为 1 485~1 500 次循环的 GCD 曲线)

Fig. 18　Cycle stability curve of CNF-CNTs—COOH-PGr/PPy flexible electrode composite (Inset is 1 485–1 500 circles GCD curve)

3　结 论

(1) 以纳米纤维素 (CNF)、羧基化碳纳米管 (CNTs—COOH)、铅笔石墨 (PGr)、聚吡咯 (PPy) 为原料，通过真空抽滤、涂覆、氧化聚合制备出基于氢键界面协同作用下具有石墨夹层结构的 CNF-CNTs—COOH-PGr/PPy 柔性电极复合材料，其具有良好的导电性能，其电导率达 5.403 S·cm^{-1}。

(2) CNF-CNTs—COOH-PGr/PPy 柔性电极复合材料具有优良的柔性和较强的力学性能。在弯曲折叠 180°时，无断裂和脱落现象。可承受 100 g 砝码重力拉伸。

(3) CNF-CNTs—COOH-PGr/PPy 柔性电极复合材料具有 521 F·g^{-1} 的高比电容和良好的循环稳定性，在 1 500 次循环后，电容保持率维持在 68%。

参考文献：

[1] ZOU J D, ZHANG M, HUANG J R, et al. Coupled supercapacitor and triboelectric nanogenerator boost biomimetic pressure sensor[J]. Advanced Energy Materials, 2018, 8(10): 1702671-1702679.

[2] ZHI C, ZHANG W L, DANG L Q, et al. Holey nickel-cobalt layered double hydroxide thin sheets with ultrahigh areal capacitance[J]. Journal of Power Sources, 2018, 387: 108-116.

[3] YANG P H, MAI W J. Flexible solid-state electrochemical supercapacitors[J]. Nano Energy, 2014, 8: 274-290.

[4] HUANG Y, LI H F, WANG Z F, et al. Nanostructured polypyrrole as a flexible electrode material of supercapacitor[J]. Nano Energy, 2016, 22: 422-438.

[5] YUE Y, LIU N S, MA Y N, et al. Highly self-healable 3D microsupercapacitor with MXene-graphene composite aerogel[J]. ACS Nano, 2018, 12(5): 4224-4232.

[6] TAO J Y, LIU N S, RAO J Y, et al. Series asymmetric supercapacitors based on free-standing inner-connection electrodes for high energy density and high output voltage[J]. Nanoscale, 2014, 6(24): 15073-15079.

[7] YU Z, TETARD L, ZHAI L, et al. Supercapacitor electrode materials: Nanostructures from 0 to 3 dimensions[J]. Energy Environmental Science, 2015, 8(3): 702-730.

[8] DI J T, ZHANG X H, YONG Z Z, et al. Carbon-nanotube fibers for wearable devices and smart textiles[J]. Advanced Materials, 2016, 28(47): 10529-10538.

[9] ZHOU H H, HAN G Y, XIAO Y M, et al. Facile preparation of polypyrrole/graphene oxide nanocomposites with large areal capacitance using electrochemical codeposition for supercapacitors[J]. Journal of Power Sources, 2014, 263: 259-267.

[10] XU Y X, LIN Z Y, HUANG X Q, et al. Flexible solid-state supercapacitors based on three-dimensional graphene hydrogel films[J]. ACS Nano, 2013, 7(5): 4042-4049.

[11] LV W, LI Z G, ZHOU G M, et al. Tailoring microstructure of

http://fhclxb.buaa.edu.cn

graphene-based membrane by controlled removal of trapped water inspired by the phase diagram[J]. Advanced Functional Materials，2014，24(22)：3456-3463.

[12] 任丽, 韩阳. 聚吡咯/磷酸铁锂复合正极材料的制备与表征[J]. 复合材料学报, 2012, 29(5)：41-46.
REN Li, HAN Yang. Preparation and characterization of PPy/$LiFePO_4$ composite material as cathode[J]. Acta Materiae Compositae Sinica，2012，29(5)：41-46(in Chinese).

[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 Changjing, LI Shuang, SONG Chunlai, 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] ZHENG X Y, LV W, TAO Y, et al. Oriented and interlinked porous carbon nanosheets with an extraordinary capacitive performance[J]. Chemistry of Materials，2014，26(23)：6896-6903.

[15] HOU Y, ZHANG L, CHEN L Y, et al. Raman characterization of pseudocapacitive behavior of polypyrrole on nanoporous gold[J]. Physical Chemistry Chemical Physics，2014，16(8)：3523-3528.

[16] LI Q, MAHMOOD N, ZHU J H, et al. Graphene and its composites with nanoparticles for electrochemical energy applications[J]. Nanotoday，2014，9(5)：668-683.

[17] LU Z, CHAO Y F, GE Y, et al. High-performance hybrid carbon nanotube fibers for wearable energy storage[J]. Nanoscale，2017，9(16)：5063-5071.

[18] SUN J F, HUANG Y, FU C X, et al. High-performance stretchable yarn supercapacitor based on PPy@CNTs@urethane elastic fiber core spun yarn[J]. Nano Energy，2016，27：230-237.

[19] LEE H, KIM H, CHO M S, et al. Fabrication of polypyrrole (PPy)/carbon nanotube (CNT) composite electrode on ceramic fabric for supercapacitor applications[J]. Electrochimica Acta，2011，56(22)：7460-7466.

[20] ALCARAZ-ESPINOZA J J, OLIVEIRA H P. Flexible supercapacitors based on a ternary composite of polyaniline/polypyrrole/graphite on gold coated sandpaper[J]. Electrochimica Acta，2018，274：200-207.

[21] SONG Y, LIU T Y, YAO B, et al. Amorphous mixed-valence vanadium oxide/exfoliated carbon cloth structure shows a record high cycling stability[J]. Small，2017，13(16)：1700067.

[22] ZHOU X, CHEN Q, WANG A, et al. Bamboo-like composites of V_2O_5/polyindole and activated carbon cloth as electrodes for all-solid-state flexible asymmetric supercapacitors[J]. ACS Applied Materials Interfaces，2016，8(6)：3776-3783.

[23] LI P, JIN Z, PENG L, et al. Stretchable all-gel-state fiber-shaped super- capacitors enabled by macromolecularly interconnected 3D graphene /nanostructured conductive polymer hydrogels[J]. Advanced Materials，2018，30(18)：180012-180018.

[24] WU C, ZHOU T Z, DU Y, et al. Strong bioinspired HPA-rGO nanocomposite films via interfacial interactions for flexible supercapacitors[J]. Nano Energy，2019，58：517-527.

[25] HOU M J, XU M J, HU Y M, et al. Nanocellulose incorporated grapheme/polypyrrole film with a sandwich-like architecture for preparing flexible supercapacitor electrodes[J]. Electrochimica Acta，2019，313：245-254.

[26] 刘馨月, 齐晓俊, 管宇鹏, 等. 纤维素纳米纤丝-还原氧化石墨烯/聚苯胺气凝胶柔性电极复合材料的制备与性能[J]. 复合材料学报, 2019, 36(7)：1583-1590.
LIU Xinyue, QI Xiaojun, GUAN Yupeng, et al. Preparation and properties of cellulose nanofiber-reduced graphene oxide/polyaniline composite aerogels as flexible electrodes[J]. Acta Materiae Compositae Sinica，2019，36(7)：1583-1590(in Chinese).

[27] IWAMOTO S, KAI W H, ISOGAI T, et al. Comparison study of TEMPO-analogous compounds on oxidation efficiency of wood cellulose for preparation of cellulose nanofibrils[J]. Polymer Degradation and Stability，2010，95(8)：1394-1398.

[28] BENHAMOU K, DUFRESNE A, MAGNIN A, et al. Control of size and viscoelastic properties of nanofibrillated cellulose from palm tree by varying the TEMPO-mediated oxidation time[J]. Carbohydrate Polymers，2014，99：74-83.

[29] GAMELAS J A F, PEDROSA J, LOURENCO A F, et al. On the morphology of cellulose nanofibrils obtained by TEMPO-mediated oxidation and mechanical treatment[J]. Micron，2015，72：28-33.

[30] ZHU X L, WU G L, LU N, et al. A miniaturized electrochemical toxicity biosensor based on graphene oxide quantum dots/carboxylated carbon nanotubes for assessment of priority pollutants[J]. Journal of Hazardous Materials，2017，324：272-280.

[31] CHINNAPPAN A, LEE J K Y, JAYATHILAKA W A D M,et al. Fabrication of MWCNT/Cu nanofibers via electro-spinning method and analysis of their electrical conductivity by four-probe method[J]. International Journal of Hydrogen Energy，2018，43(2)：721-729.

[32] LIU P, WANG X, LI H D. Preparation of carboxylated carbon nanotubes/polypyrrole composite hollow microspheres via chemical oxidative interfacial polymerization and their electrochemical performance[J]. Synthetic Metals，2013，181：72-78.

http://fhclxb.buaa.edu.cn

[33] 李莉香, 刘永长, 耿新, 等. 氮掺杂碳纳米管的制备及其电化学性能[J]. 物理化学学报, 2011, 27(2): 443-448.
LI Lixiang, LIU Yongchang, GENG Xin, et al. Synhesin and electrochemical performance of nitrogen-doped carbon nanatubes[J]. Acta Physico-Chimica Sinica, 2011, 27(2): 443-448(in Chinese).

[34] LI Q Q, RENNECKAR S. Supramolecular structure characterization of molecularly thin cellulose I nanoparticles[J]. Biomacromolecules, 2011, 12(3): 650-659.

[35] LI X G, LI A, HUANG M R, et al. Efficient and scalable synthesis of pure polypyrrole nanoparticles applicable for advanced nano composites and carbon nanoparticles[J]. The Journal of Physical Chemistry C, 2010, 114(45): 19244-19255.

[36] QU L T, SHI G Q, CHEN F E, et al. Electrochemical growth of polypyrrole microcontainers[J]. Macromolecules, 2003, 36(4): 1063-1067.

[37] HU C C, CHANG K H, LIN M C, et al. Design and tailoring of the nanotubular arrayed architecture of hydrous RuO_2 for next generation supercapacitors[J]. Nano Letters, 2006, 6(12): 2690-2695.

[38] 吴中, 张新波. 高容量超级电容器电极材料的设计与制备[J]. 物理化学学报, 2017, 33(2): 305-313.
WU Zhong, ZHANG Xinbo. Design and preparation of electrode materials for supercapacitors with high specific capacitance[J]. Acta Physico-Chimica Sinica, 2017, 33(2): 305-313(in Chinese).

[39] CHEN J J, HUANG Y, LI C, et al. Synthesis of NiO@MnO_2 core/shell nanocomposites for supercapacitor application[J]. Applied Surface Science, 2016, 360: 534-539.

[40] UMESHBABU E, RAJESHKHANNA G, RAO G R. Urchin and sheaf-like $NiCo_2O_4$ nanostructures: Synthesis and electrochemical energy storage application[J]. International Journal of Hydrogen Energy, 2014, 39(28): 15627-15638.

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

复合材料学报
Acta Materiae Compositae Sinica

第 37 卷 第 9 期 9 月 2020 年
Vol. 37 No. 9 Sep 2020

DOI：10.13801/j.cnki.fhclxb.20200115.001

含磷聚芳醚酮-双马来酰亚胺树脂 (PAEK-P-BMI) 及碳纤维/PAEK-P-BMI 复合材料

胡晓兰*[1,2]，刘文军[1]，余荣禄[1]，周川[1]，李伟东[2]，周玉敬[3]，刘刚[2,4]，益小苏[2]

（1. 厦门大学 材料学院 福建省防火阻燃材料重点实验室，厦门 361005；2. 中航复合材料有限责任公司 航空工业复合材料技术中心先进复合材料重点实验室，北京 101300；3. 北京机科国创轻量化科学研究院有限公司 先进成型技术与装备国家重点实验室，北京 100083；4. 东华大学 先进低维材料中心，上海 201602）

摘 要：为提高树脂传递模塑 (RTM) 复合材料的整体韧性，结合“离位”复合增韧技术和 RTM 制造技术，应用新型热塑性含磷聚芳醚酮 (PAEK-P) 对碳纤维/双马来酰亚胺树脂 (CF/BMI) 复合材料进行增韧改性，研究了 PAEK-P-BMI 复合树脂的流变性能、分相行为及 PAEK-P 对 CF/BMI 复合材料韧性的影响。结果表明，分子链的刚性结构使 PAEK-P 具有高的耐热性，玻璃化转变温度达到 268.8℃，PAEK-P 在 BMI 树脂中的溶解性较差，PAEK-P-BMI 复合树脂凝胶时间和黏度急增拐点时间受 PAEK-P 含量的影响很小；PAEK-P-BMI 复合树脂在 110℃/300 min 条件下未出现相分离，但在后期的高温固化过程形成了分相结构，并在 CF/PAEK-P-BMI 复合材料中保持了分相形貌；与 CF/BMI 复合材料相比，CF/PAEK-P-BMI 复合材料的冲击后损伤投影面积降低了 69%，冲击后压缩强度提高了 16.6%，冲击凹坑深度减小了 34.4%。

关键词：双马来酰亚胺树脂；碳纤维；复合材料；热塑性树脂；冲击后压缩性能；增韧

中图分类号：TB332 **文献标志码**：A **文章编号**：1000-3851(2020)09-2117-08

Phosphorus-containing polyaryletherketone-bismaleimide resin (PAEK-P-BMI) and carbon fiber/PAEK-P-BMI composites

HU Xiaolan*[1,2], LIU Wenjun[1], YU Ronglu[1], ZHOU Chuan[1], LI Weidong[2], ZHOU Yujing[3], LIU Gang[2,4], YI Xiaosu[2]

(1. Fujian Provincial Key Laboratory of Fire Retardant Materials, College of Materials, Xiamen University, Xiamen 361005, China; 2. National Key Laboratory of Advanced Composites, AVIC Composite Technology Center, AVIC Composite Corporation Ltd., Beijing 101300, China; 3. State Key Laboratory of Advanced Forming Technology & Equipment, Beijing Jike Guochuang Lightweight Science Research Institute Co. Ltd., Beijing 100083, China; 4. Center for Advanced Low-dimension Materials, Donghua University, Shanghai 201602, China)

Abstract: In order to improve the toughness of resin transfer molding(RTM) composites, combining the “ex-situ” composite toughening technology and RTM processing, a novel thermoplastic phosphorus-containing polyaryletherketone(PAEK-P) was used to toughen the carbon fiber/bismaleimide resin(CF/BMI) composites. The rheological properties, phase separation behavior of the PAEK-P-BMI resin and the effect of PAEK-P upon the toughness of the CF/BMI composites were investigated. The results show that the PAEK-P resin has high heat resistance at the glass transition temperature of 268.8℃ for its rigid structure. The gel time and viscosity increase inflection point time of the PAEK-P-BMI composite resin are little affected by the PAEK-P content because of its poor solubility in BMI resin. The PAEK-P-BMI composite resin shows no phase separation at 110℃/300 min. However, the phase separation structure is formed in the late high temperature curing process, and the phase separation morphology is main-

收稿日期：2019-10-30; 录用日期：2019-12-18 ; 网络首发时间：2020-01-15 09:47:24
网络首发地址：https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20200115.001
基金项目：航空科学基金 (2016ZF68011); 福建省科技创新平台建设计划 (2014H2006); 厦门大学石墨烯工业技术研究院资助项目 (2014I2005)
通信作者：胡晓兰，博士，副教授，研究方向为高性能树脂基复合材料 E-mail: xlhu@xmu.edu.cn

引用格式：胡晓兰，刘文军，余荣禄，等. 含磷聚芳醚酮-双马来酰亚胺树脂 (PAEK-P-BMI) 及碳纤维/PAEK-P-BMI 复合材料 [J]. 复合材料学报，2020，37(9)：2117-2124.
HU Xiaolan, LIU Wenjun, YU Ronglu, et al. Phosphorus-containing polyaryletherketone-bismaleimide resin (PAEK-P-BMI) and carbon fiber/PAEK-P-BMI composites[J]. Acta Materiae Compositae Sinica, 2020, 37(9): 2117-2124(in Chinese).

http://fhclxb.buaa.edu.cn

tained in the cured CF/PAEK-P-BMI composites. Compared with CF/BMI composites, the CF/PAEK-P-BMI composites have a 69% reduction in damage area after impact, a 16.6% increase in compressive strength after impact, and a 34.4% reduction in impact pit depth.

Keywords: bismaleimide resin; carbon fiber; composites; thermoplastic resin; compressive performance after impact; toughening

树脂传递模塑 (RTM) 作为先进复合材料低成本制造技术的典型代表，是当前国际复合材料领域研究和发展的主流[1-2]。RTM 技术的关键之一是要有黏度一般小于 0.5 Pa·s 的专用树脂，而较成熟的高性能 RTM 树脂基体如环氧树脂、双马来酰亚胺树脂 (BMI) 等，应用橡胶[3-4]、热塑性树脂[5-6]、纳米粒子[7-8] 等常规原位增韧方法进行增韧，都会不同程度地使树脂体系的黏度增大，难以应用于 RTM 技术中[9]。为满足树脂低黏度的特性，国内外主流 RTM 专用树脂一般不增韧。使 RTM 复合材料的整体韧性相对较低，抗冲击损伤能力较差。“离位”复合增韧技术[10-12] 是将基体树脂与增韧组分分离，对层间薄弱环节进行增韧，在不改变主组分功能特征的同时，可大幅度提高复合材料的韧性。此技术可以结合 RTM 工艺成型复合材料制件，为 RTM 技术的矛盾提供了一个较为良好的解决方案。

“离位”复合增韧技术要求增韧树脂能与基体树脂发生反应诱导相分离，且与能形成双连续分相结构作为增韧层而实现良好增韧效果，其中增韧层树脂与热固性树脂基体间相分离过程和相形态对复合材料的性能至关重要[13-15]。BMI 树脂作为 RTM 工艺的重要树脂基体[16-18]，因其优异的综合性能已经成为新一代战机的主要树脂基体[19]。目前热塑性树脂酚酞聚芳醚酮 (PAEK-C) 层间增韧改性的 BMI 复合材料在部分航空型号中已经得到良好应用。但在大型、复杂复合材料制件制备过程中，因树脂的注射时间较长，会出现树脂充模后期因增韧层 PAEK-C 树脂的逐渐溶解而造成基体树脂的黏度突变，由此带来树脂宏观流动及对纤维增强体微观浸润性下降，影响复合材料的工艺性能及整体性能。

为更好地结合 RTM 工艺和“离位”复合增韧技术制备具有良好整体韧性的复合材料制件，本文面向新型热塑性含磷聚芳醚酮 (PAEK-P) 树脂，研究了 PAEK-P 与 BMI 树脂的溶解特性、流变特性、工艺特性及热塑性树脂在 BMI 树脂及碳纤维 (CF)/BMI 复合材料中的分相行为，并通过冲击后压缩性能表征了 PAEK-P 树脂对 CF/BMI 复合材料的增韧改性效果，探究适于 BMI 基复合材料“离位”复合增韧的新型增韧热塑性树脂的可行性。

1　实验材料及方法

1.1　原材料

双马来酰亚胺 6421 树脂 (BMI)，北京航空材料研究院；酚酞聚芳醚酮 (PAEK-C)，薄膜，厚度为 15~20 μm，徐州航材工程塑料公司；含磷聚芳醚酮 (PAEK-P)，薄膜，厚度为 15~20 μm，吉林大学；CCF300 编织的 CF3031 缎纹织物，织物单层面密度为 (220±7) g/m^2，威海拓展纤维有限公司。

1.2　复合材料制备

BMI 浇铸体制备：将 O,O′-二烯丙基双酚 A、2-烯丙基苯酚按比例配置，加热至 120~130℃ 后，加入计量的 N,N′-4,4′-二苯甲烷双马来酰亚胺，130℃ 预聚 30 min 得到 BMI 预聚物。将预聚物浇入模具中抽真空直至没有气泡放出，放入烘箱中固化，固化工艺为 150℃/1 h+160℃/1 h+180℃/2 h+200℃/2 h，得到 BMI 树脂浇铸体。

CF/BMI 复合材料制备：CF 铺层方式为 $[45°/0°/-45°/90°]_{3S}$，热塑性树脂 (PAEK-P 或 PAEK-C) 铺放在每层 CF 织物的层间，将纤维预制体铺放到模具中，应用 RTM 工艺制备复合材料，按固化工艺 150℃/1 h+160℃/1 h+180℃/2 h+200℃/8 h 升温固化，得到 CF/PAEK-P-BMI 或 CF/PAEK-C-BMI 复合材料，纤维体积分数为 50vol%~55vol%。

1.3　测试与表征

流变性能测试采用 AR2000 流变仪，测试模式为时间扫描振动模式，采用直径为 25 mm 的平行铝板，两板间距为 1 000 μm，频率为 1 Hz，应变为 1%。室温下将 BMI 树脂预聚物涂覆于流变仪的上下平行铝板间，热塑性树脂膜与膜之间涂少量预聚物，每层膜面积稍小于流变仪圆片，控制预聚树脂总量约为 500 mg。加热样品至一定温度，除去多余树脂，保持预定恒温，测试黏度随时间的变化。每个样品至少重复进行 2 次。热分析采用 DSC Q10 型差示扫描量热仪，测试条件为：N_2 氛围，升温速率为 5℃/min。材料的微观形貌采用 Quanta 600 环境扫描电子显微镜观察，样品脆

http://fhclxb.buaa.edu.cn

断后放入 N,N-二甲基甲酰胺 (DMF) 中刻蚀 72 h，期间进行超声清洗，试样断口喷金处理，喷金时间为 45 s。采用带热台的倒置光学显微镜观察材料的分相形貌，热台升温至 110℃，将 BMI 预聚物和 PAEK-P 热塑性树脂薄膜放置在两片玻璃片间，于热台上观察。采用德国 KK 公司的超声 C 扫描仪对复合材料层合板进行超声波 C 扫描。复合材料冲击后压缩性能 (CAI) 测试参照 ASTM D7137M—17[20] 进行，试样尺寸为 150 mm×100 mm×4 mm，试样以直径为 16 mm 的钢质冲头冲击固定在卡具上，冲击能量为 6.67 J/mm，在有左右边缘支持条件下对冲击后的试样进行压缩试验，试样破坏时的压缩强度即为冲击后压缩强度。

2 结果与讨论

2.1 PAEK-P 的化学结构及性能

图 1 是 PAEK-P 和 PAEK-C 的化学结构。可知，相比于 PAEK-C，PAEK-P 结构中多一个连在 P 上的侧基苯环。图 2 为 PAEK-P 和 PAEK-C 的 DSC 曲线。可知，PAEK-C 的玻璃化转变温度为 225.8℃，PAEK-P 的玻璃化转变温度为 268.8℃。从 PAEK-C 到 PAEK-P 分子结构的变化，使 PAEK-P 的玻璃化转变温度比 PAEK-C 提高了 43℃。作为复合材料层间增韧组分的热塑性树脂需要具有良好的耐热性，以保证在增韧的同时兼顾复合材料的耐热性能。PAEK-P 拥有较高的玻璃化转变温度，使其可以更好地保持复合材料的使用温度。

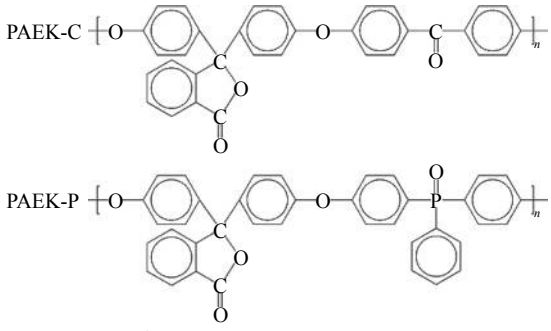


图 1 含磷聚芳醚酮 (PAEK-P) 和酚酞聚芳醚酮 (PAEK-C) 的化学结构

Fig. 1 Chemical structures of phosphorus-containing polyarylether-ketone(PAEK-P) and polyether-ether ketone(PAEK-C)

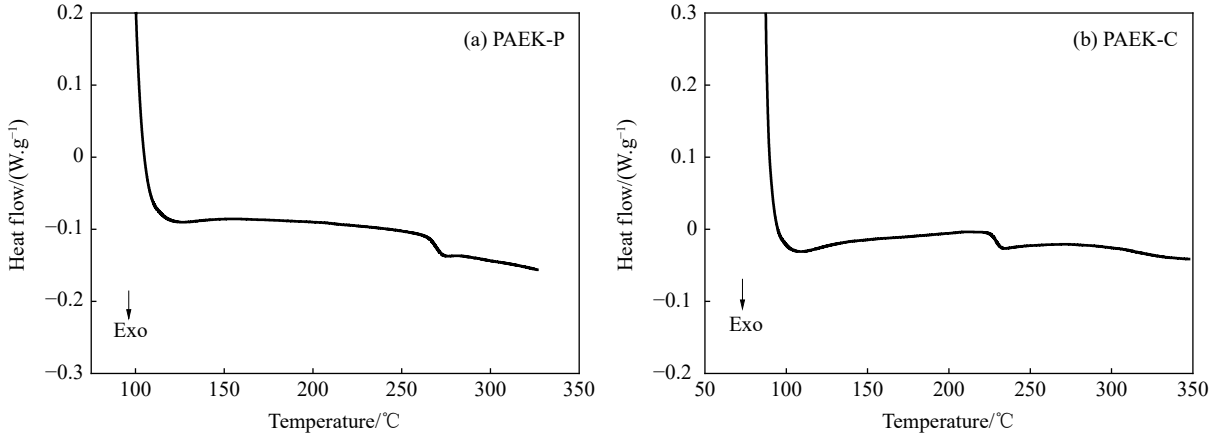


图 2 PAEK-P 和 PAEK-C 的 DSC 曲线

Fig. 2 DSC curves of PAEK-P and PAEK-C

表 1 为 PAEK-P 和 PAEK-C 的溶解性质。可见，PAEK-C 在四氢呋喃 (THF) 和 DMF 中均可快速溶解，在注射温度为 110℃ 下的 BMI 树脂中，也溶解成均一透明的澄清液体。而 PAEK-P 在 THF 中不溶，在 DMF 中溶解缓慢，在 110℃ 下的 BMI 树脂中小部分溶解，并形成大量沉淀。“离位” RTM 增韧技术的理想状态是增韧层热塑性树脂在注射时不易被热固性基体树脂溶解，不会引起热固性基体树脂黏度的突变，保证热固性树脂能够顺利充满模具及对纤维良好浸润。

2.2 PAEK-P-BMI 复合树脂的流变性能

图 3(a) 为升温速率为 2℃/min 时 BMI 树脂的黏度-温度关系曲线。可见，当温度升至 105℃ 时，BMI 树脂的黏度在 1 Pa·s 以下，BMI 树脂黏度的降低主要是物理变化。当温度大于 105℃ 时，BMI 树脂黏度进入一个低黏度的稳定阶段，这时 BMI 树脂因温度升高而产生的化学固化反应带来的黏度增加不足以与热活化导致的黏度降低相比，此阶段 BMI 树脂黏度变化是物理变化和化学变化竞争的结果。随着温度继续升高，BMI 树脂的化

学交联反应以指数关系加速，在高于 145℃ 后黏度迅速增加，之后凝胶形成三维交联网状结构。BMI 树脂在 105~145℃ 之间的黏度低于 1 Pa·s，将注射温度定在 110~130℃ 间，可以使胶液在注射过程中保持较低黏度的时间足够长，以满足注射树脂的需求。图 3(b) 为 BMI 树脂在 110℃ 的黏度-时间曲线。可知，随着时间的增加，BMI 树脂分子链不断增长，相对分子质量逐渐增大，在 5 400 s 时达到临界时间后，BMI 树脂发生凝胶作用，黏度急剧增大。

表 1　PAEK-P 和 PAEK-C 的溶解性能

Table 1　Solubility properties of PAEK-P and PAEK-C

Thermoplastic resin	THF	DMF	BMI (110℃)
PAEK-C	Rapid dissolution	Rapid dissolution	Transparent
PAEK-P	Insoluble	Slow dissolution	Large amount of precipitation

Notes: THF—Tetrahydrofuran; DMF—N,N-dimethyformamide; BMI—Bismaleimide resin.

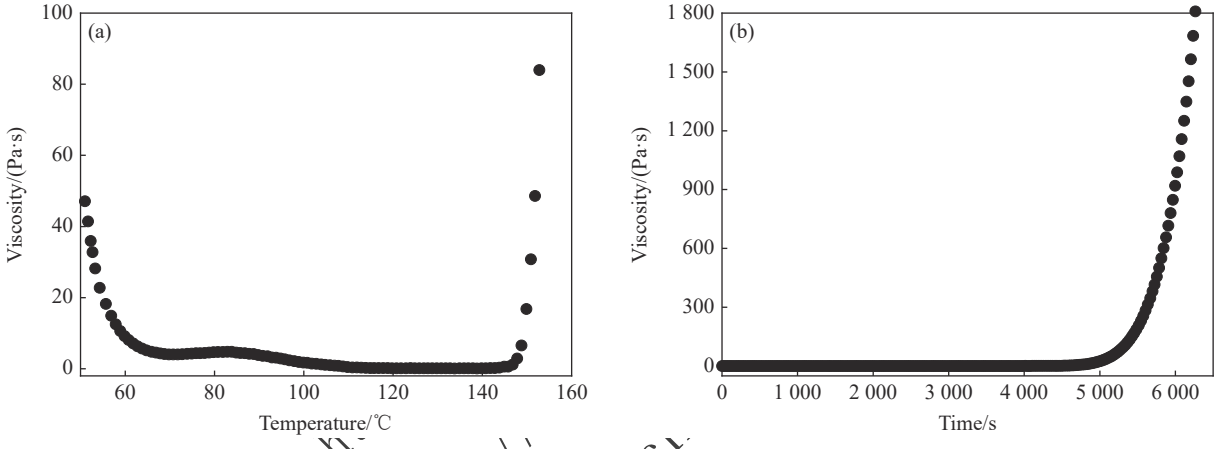
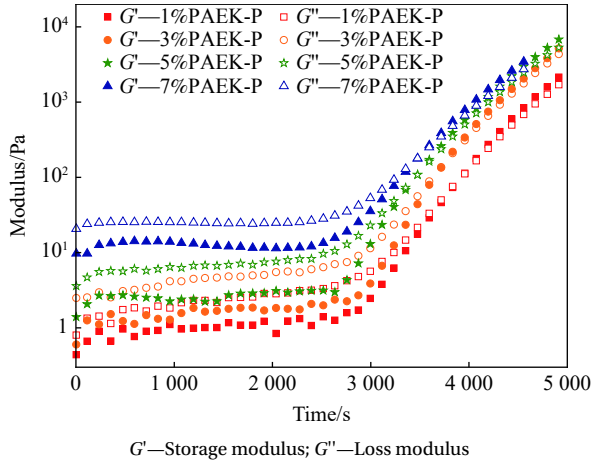


图 3　BMI 树脂的黏度-温度曲线 (a) 及恒温 110℃ 下黏度-时间曲线 (b)

Fig. 3　Viscosity-temperature curve of BMI resin (a) and viscosity-time curve of BMI resin at constant temperature of 110℃(b)

图 4 为 PAEK-P-BMI 复合树脂 110℃ 下模量随时间的变化。可见，不同 PAEK-P 含量的 PAEK-P-BMI 复合树脂的储能模量 (G') 和损耗模量 (G'') 均随时间的增加而逐渐增大，相交于化学凝胶点。凝胶点作为体系能否流动的临界点，对工艺参数的设定起到一定的指导作用。表 2 为 PAEK-P-BMI 复合树脂的凝胶特性。可以看出，不同 PAEK-P 含量的 PAEK-P-BMI 复合树脂的凝胶时间相差不多，但随 PAEK-P 含量从 1% 增加至 7%，PAEK-P-BMI 的 G' 和 G'' 分别由 0.438 Pa 和 0.800 Pa 增大到 9.73 Pa 和 20.68 Pa。这是由于在 110℃ 下，PAEK-P 在液态 BMI 树脂中的溶解性较小，对树脂体系的凝胶时间干扰较小，而高耐热性的 PAEK-P 在 110℃ 时还远未达到其熔点，其在 BMI 树脂中呈固态，使 PAEK-P-BMI 复合树脂的储能模量和损耗模量表现为随 PAEK-P 含量的增加而增大。

图 5(a) 为 PAEK-P-BMI 复合树脂在恒温 110℃ 下的黏度曲线。可见，不同 PAEK-P 含量的 PAEK-P-BMI 复合树脂黏度开始急剧增加的拐点时间均



G'—Storage modulus; G''—Loss modulus

图 4　不同 PAEK-P 含量 (质量比) 的 PAEK-P-BMI 复合树脂的凝胶特性曲线

Fig. 4　Gel characteristic curves of PAEK-P-BMI resin with different PAEK-P contents (mass ratio)

在约 3 700 s 左右，而随着 PAEK-P 含量的增加，PAEK-P-BMI 复合树脂的黏度不断增加。PAEK-P 在 BMI 树脂中的溶解性较差，对 PAEK-P-BMI 复合树脂的黏度及固化反应影响较小。但未溶于 BMI 中的固态 PAEK-P 的存在使 PAEK-P-BMI 复合树脂的黏度表现为随 PAEK-P 含量的增加而增大。

表 2 PAEK-P-BMI 复合树脂的凝胶特性

Table 2 Gel properties of PAEK-P-BMI composite resin

Mass ratio of PAEK-P/%	G' /Pa	G''/Pa	Gel point modulus/Pa	Gel point time/s
1	0.438	0.80	95.48	3 910
3	0.601	2.50	149.24	3 747
5	1.390	3.59	108.85	3 477
7	9.730	20.68	175.53	3 472

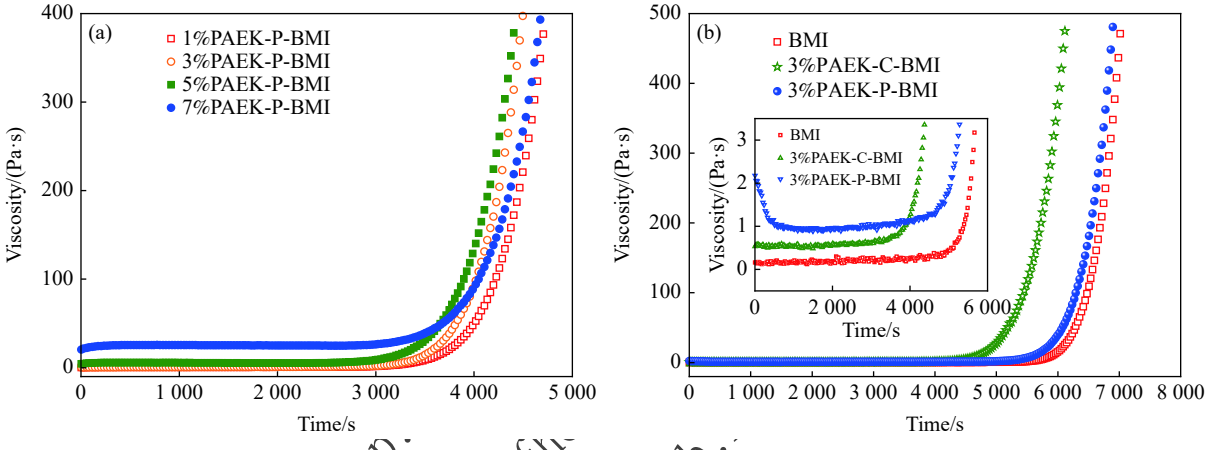


图 5 恒温 110℃ 下不同 PAEK-P 含量的 PAEK-P-BMI 复合树脂 (a) 及 BMI 树脂、3%PAEK-C-BMI 复合树脂和 3%PAEK-P-BMI 复合树脂 (b) 的黏度曲线

Fig. 5 Viscosity curves of PAEK-P-BMI composite resins with different PAEK-P contents(a) and BMI resin, 3%PAEK-C-BMI composite resin, 3%PAEK-P-BMI composite resin(b) at constant temperature of 110℃

http://fhclxb.

图 5(b) 为 BMI 树脂、3%PAEK-C-BMI 复合树脂和 3%PAEK-P-BMI 复合树脂的黏度曲线。可见，纯 BMI 树脂的黏度拐点时间为 6 020 s，PAEK-C-BMI 复合树脂的黏度拐点时间在 4 920 s，PAEK-P-BMI 复合树脂的黏度拐点时间为 5 910 s，PAEK-P-BMI 复合树脂的黏度拐点时间与纯 BMI 树脂接近。还发现，热塑性树脂的加入增加了复合树脂的初始黏度。BMI 的初始黏度为 0.16 Pa·s，PAEK-C-BMI 复合树脂的初始黏度为 0.53 Pa·s；而 PAEK-P-BMI 复合树脂的初始黏度为 0.99 Pa·s，高于 PAEK-C-BMI 复合树脂的初始黏度。随着时间延长，PAEK-C 不断溶解于 BMI 树脂中，使 PAEK-C-BMI 复合树脂的表观黏度增大，PAEK-C-BMI 复合树脂出现黏度拐点的时间较纯 BMI 树脂提前。而在 PAEK-P-BMI 复合树脂中，由于 PAEK-P 在 BMI 树脂中的溶解性较差，仪器测得的表观初始黏度增大，但 PAEK-P-BMI 复合树脂出现黏度拐点的时间较 PAEK-C-BMI 复合树脂长，使 PAEK-P-BMI 复合树脂在充模过程中能够保持低黏度较长的时间，对 PAEK-C-BMI 复合树脂的“离位”复合增韧技术中充模黏度过大的问题有一定缓解作用。可见，PAEK-P-BMI 复合树脂的增韧层 PAEK-P 树脂在基体树脂充模过程中溶解性小，使其黏度突变时间与纯 BMI 树脂相近，可保持 BMI 树脂良好的宏观流动及对纤维增强体的微观浸润性，更有益于结合“离位”增韧技术应用 RTM 工艺制备高性能复合材料，提高复合材料的工艺性能及整体韧性。

2.3 PAEK-P-BMI 复合树脂的分相行为

图 6 为 PAEK-P-BMI 复合树脂的形貌变化。可见，初始阶段 PAEK-P 薄膜在 110℃ 的 BMI 树脂中发生部分溶解，薄膜原本清晰的边缘变模糊。这是由于 PAEK-P 中相对分子质量较小的部分大分子链溶解。在后续的加热固化过程中，PAEK-P 并没有完全溶解，仍有部分固体状的 PAEK-P 存在。且在 110℃/300 min 条件下 PAEK-P-BMI 复合树脂未出现富热塑性树脂区域和富热固性树脂区

域的相分离结构。

PAEK-P 在 BMI 树脂中的溶解性小，使其在注射过程中不会引起热固性基体树脂的黏度突变，有助于“离位”RTM 增韧技术的应用。而 PAEK-P-BMI 复合树脂是否能形成分相结构，对于复合材料韧性的改善有决定性影响。图 7 为 PAEK-P-BMI 复合树脂浇铸体脆断后经 DMF 刻蚀的 SEM 图像。可知，经过 110℃/300 min 并没有观察到 PAEK-P 在 BMI 中形成分相结构(如图 6(d) 所示)，但 PAEK-P-BMI 复合树脂在后期较高温度的热固化过程中，PAEK-P 树脂与 BMI 树脂形成了分相结构。PAEK-P-BMI 复合树脂浇铸体断口经 DMF 化学刻蚀后，留下了刻蚀不掉的球形颗粒结构，说明球形颗粒为热固相的 BMI 树脂。相分离结构表明，PAEK-P 树脂与 BMI 树脂之间也发生了相分离，此区域出现 PAEK-P 组分形成连续相包裹在 BMI 颗粒相表面，形成了典型的分相结构。

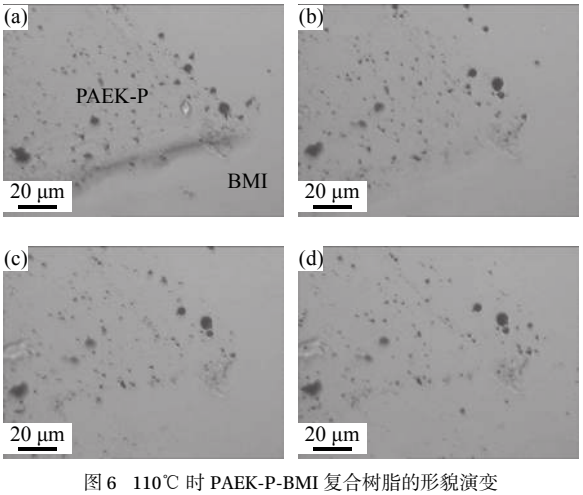


图 6　110℃ 时 PAEK-P-BMI 复合树脂的形貌演变

Fig. 6　Morphological evolution of PAEK-P-BMI composite resin at 110℃ ((a) 110℃/2 min; (b) 110℃/6 min; (c) 110℃/60 min; (d) 110℃/300 min)

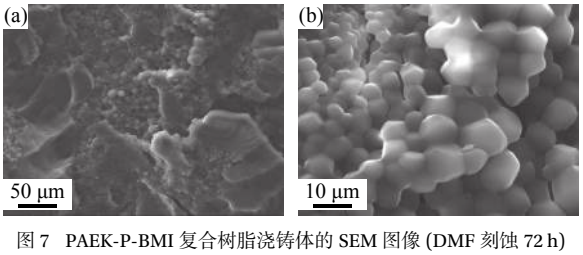


图 7　PAEK-P-BMI 复合树脂浇铸体的 SEM 图像 (DMF 刻蚀 72 h)

Fig. 7　SEM images of PAEK-P-BMI resin castings (DMF etching 72 h)

“离位”增韧技术的核心是在复合材料层间建立高损伤阻抗的双连续韧化结构，目的是提高层状复合材料的抗冲击分层损伤能力，因此技术的关键是控制层状化复合材料的热塑性树脂/热固性树脂的界面相结构，使其形成以热固性树脂为主体的热塑性树脂/热固性树脂双连续颗粒界面相结构。图 8 为 CF/PAEK-P-BMI 复合材料的 SEM 图像。可以看到，CF/PAEK-P-BMI 复合材料中存在双连续相结构，颗粒状的 PAEK-P 经刻蚀脱离基体，留下球状的 BMI 结构。与 CF/PAEK-C-BMI 复合材料的层间分相形貌一致[14]。

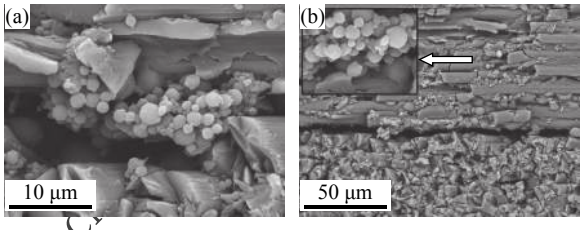


图 8　碳纤维 (CF)/PAEK-P-BMI 复合材料的 SEM 图像

Fig. 8　SEM images of carbon fiber(CF)/PAEK-P-BMI composites

2.4　CF/PAEK-P-BMI 复合材料增韧效果

表 3 为 CF/BMI、CF/PAEK-P-BMI 和 CF/PAEK-C-BMI 复合材料冲击后损伤情况及冲击后压缩强度。图 9 为 CF/BMI、CF/PAEK-P-BMI 和 CF/PAEK-C-BMI 复合材料冲击前后 C 扫描图像。可知，CF/BMI 复合材料冲击后损伤投影面积为 3 750 mm^2，冲击后压缩强度为 162.1 MPa。而 CF/PAEK-P-BMI 复合材料冲击后损伤面积减小为 1 156 mm^2，表现出良好的损伤阻抗，且冲击后压缩强度提高到 189.0 MPa。与 CF/BMI 复合材料相比，CF/PAEK-P-BMI 复合材料的损伤面积降低了 69%，冲击后压缩强度提高了 16.6%。说明采用 PAEK-P 增韧使 CF/PAEK-P-BMI 复合材料获得了较好的增韧效果。

此外，复合材料层合板在低速冲击过程中往往会产生分层和基体开裂，主要是受到Ⅱ型高剪切力的作用，从而引发裂纹横向和纵向扩展，形成类似锥形的损伤形貌，而在冲击后的压缩过程中，Ⅰ型张开型裂纹的扩展在复合材料破坏过程中起主导作用。由表 3 可知，增韧后的 CF/PAEK-P-BMI 复合材料的凹坑深度比未增韧的 CF/BMI 复合材料减小了 34.4%，表明 PAEK-P 增韧层在受外力过程中吸收了大量能量，有效阻止了裂纹沿树脂扩展。说明增韧后 CF/PAEK-P-BMI 复合材料在遭受低速冲击时，阻止Ⅱ型裂纹扩展的能力得到提高。相比于未增韧 CF/BMI 复合材料，CF/PAEK-P-BMI 复合材料在冲击后压缩阶段有力地抑制了Ⅰ型裂纹张开，从而有效地将压缩载荷分配到 CF 层内，而不使富树脂层在较低压缩载荷下屈曲和

http://fhclxb.buaa.edu.cn

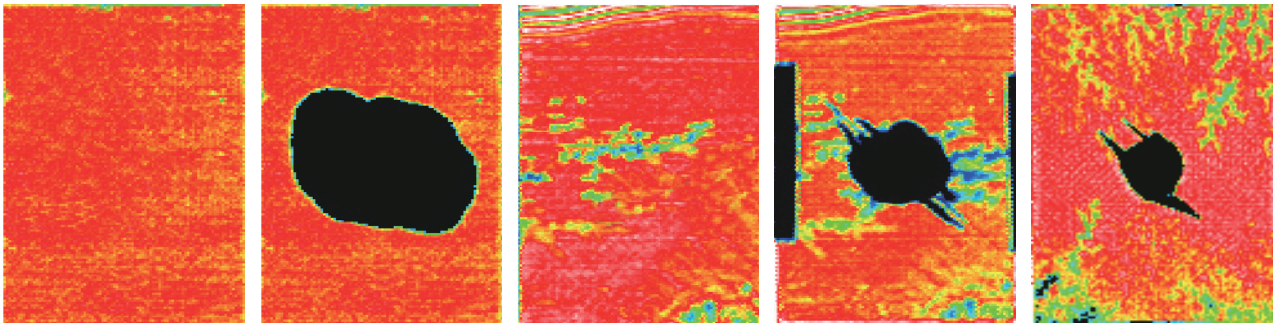
表 3 CF/BMI、CF/PAEK-P-BMI 和 CF/PAEK-C-BMI 复合材料冲击后损伤情况及冲击后压缩强度

Table 3 Damage and compressive strength of CF/BMI, CF/PAEK-P-BMI and CF/PAEK-C-BMI composites after impact

Composite	Surface density/(g·m^{-2})	Pit depth/mm	Compressive strength after impact/MPa	Damage area/mm^2
CF/BMI	0	0.90	162.1	3 750
CF/PAEK-P-BMI	11.4	0.59	189.0	1 156
CF/PAEK-C-BMI	12.2	0.60	210.8	660

开裂，从而提高 CF/PAEK-P-BMI 复合材料的冲击后压缩强度。

正是由于 CF 层间的热塑性树脂层经过热固性树脂的溶解、扩散和交联固化及经过相分离、相反转而形成的层间双连续相结构，且双连续结构的边界由浅层扩散进入了 CF 的层内，浅层扩散可能是由于热塑性树脂层的溶胀，也可能是由于固化压力的挤压，浅层扩散形成的双连续结构产生了一种机械咬合作用，导致裂纹扩展和分层的阻力增大，使 CF/PAEK-P-BMI 复合材料的韧性得到提高。



(a) CF/BMI (before impact) (b) CF/BMI (after impact) (c) CF/PAEK-P-BMI (before impact) (d) CF/PAEK-P-BMI (after impact) (e) CF/PAEK-C-BMI (after impact)

图 9 CF/BMI、CF/PAEK-P-BMI 和 CF/PAEK-C-BMI 复合材料冲击前后 C 扫描图像

Fig. 9 C-scan images of CF/BMI, CF/PAEK-P-BMI, CF/PAEK-C-BMI composites before and after impact

但与 CF/PAEK-C-BMI 复合材料相比，CF/PAEK-P-BMI 复合材料的冲击后压缩强度略小，损伤面积增大。说明不同热塑性树脂与热固性树脂之间形成的分相结构和形貌的控制等对复合材料的增韧效果存在影响，有待进一步研究。

3 结 论

(1) 热塑性含磷聚芳醚酮 (PAEK-P) 的高刚性结构使其具有高耐热性，玻璃化转变温度达到 268.8℃；PAEK-P 在双马来酰亚胺树脂 (BMI) 中的溶解性较差，使 PAEK-P-BMI 复合树脂的凝胶时间受 PAEK-P 含量的影响很小；同时不同含量的 PAEK-P-BMI 复合树脂与纯 BMI 树脂的黏度急增拐点时间基本接近。

(2) PAEK-P-BMI 复合树脂在 110℃/300 min 未形成分相结构，但在 PAEK-P-BMI 浇铸体的后期高温固化过程中形成了分相结构，并在 CF/PAEK-P-BMI 复合材料中保持了分相形貌。

(3) 相比于未增韧的 CF/BMI 复合材料，CF/PAEK-P-BMI 复合材料的冲击后损伤面积从 3 750 mm^2 减小到 1 156 mm^2，冲击后压缩强度提高了 16.6%，冲击凹坑深度减小了 34.4%。

参考文献：

[1] 益小苏, 李宏运. 航空液态成型复合材料关键技术研究[J]. 新材料产业, 2009(11)：6-15.
YI Xiaosu, LI Hongyun. Research on key technologies of aviation liquid forming composites[J]. Advanced Materials Industry, 2009(11)：6-15(in Chinese).

[2] 李伟东, 刘刚, 安学锋, 等. Z向流动RTM工艺树脂的流动浸润行为[J]. 复合材料学报, 2013, 30(6)：82-89.
LI Weidong, LIU Gang, AN Xuefeng, et al. Investigation of resin flowing and infiltration behavior during Z direction flowing RTM process[J]. Acta Materiae Compositae Sinica, 2013，30(6)：82-89(in Chinese).

[3] 杨海冬, 曲春艳, 王德志, 等. 乙烯基橡胶增韧双马来酰亚胺树脂的研究[J]. 化学与粘合, 2014, 36(1)：20-23.
YANG Haidong, QU Chunyan, WANG Dezhi, et al. Study on toughening bismaleimide resin by vinyl rubber[J]. Chemistry and Adhesion，2014，36(1)：20-23(in Chinese).

[4] 王超, 黄玉东, 张斌, 等. 液体端羧基丁腈橡胶改性双马来酰亚胺结构胶粘剂(Ⅰ)双马来酰亚胺树脂及胶粘剂的合成[J]. 高

http://fhclxb.buaa.edu.cn

分子材料科学与工程, 2003, 19(2)：86-88.
WANG Chao, HUANG Yudong, ZHANG Bin, et al. CTBN modified BMI construction adhesive (Ⅰ) synthesis of BMI and the adhesive[J]. Polymeric Materials Science & Engineering, 2003, 19(2)：86-88(in Chinese).

[5] 陈宇飞, 郭红缘, 耿成宝, 等. 聚醚醚酮和烯丙基化合物改性双马来酰亚胺复合材料微观结构及力学性能[J]. 复合材料学报, 2018, 35(11)：3081-3087.
CHEN Yufei, GUO Hongyuan, GENG Chengbao, et al. Microstructure and mechanical properties of bismaleimide composites modified with poly(etheretherketone) and allyl compounds[J]. Acta Materiae Compositae Sinica, 2018, 35(11)：3081-3087(in Chinese).

[6] BABKIN A V, ERDNI-GORYAEV E M, SOLOPCHENKO A V, et al. Mechanical and thermal properties of modified bismaleimide matrices toughened by polyetherimides and polyimide[J]. Polymers for Advanced Technologies, 2016, 27(6)：774-780.

[7] LIU M, DUAN Y, WANG Y, et al. Diazonium functionalization of graphene nanosheets and impact response of aniline modified graphene/bismaleimide nanocomposites[J]. Materials & Design, 2014, 53：466-474.

[8] MANDHAKINI M, CHANDRAMOHAN A, JAYANTHI K, et al. Carbon black reinforced C8 ether linked bismaleimide toughened electrically conducting epoxy nanocomposites[J]. Materials & Design, 2014, 64：706-713.

[9] 肖杰, 顾轶卓, 李敏, 等. 多壁碳纳米管改性环氧树脂胶黏剂实验研究[J]. 复合材料学报, 2011, 28(3)：20-26.
XIAO Jie, GU Yizhuo, LI Min, et al. Experiment study on epoxy resin adhesive modified by multi-walled carbon nanotubes[J]. Acta Materiae Compositae Sinica, 2011, 28(3)：20-26(in Chinese).

[10] 益小苏, 安学锋, 唐邦铭, 等. 一种提高层状复合材料韧性的方法: 中国, ZL01100981.0[P]. 2011-03-26.
YI Xiaosu, AN Xuefeng, TANG Bangming, et al. A method for improving toughness of layered composite material: China, ZL01100981.0[P]. 2011-03-26(in Chinese).

[11] 益小苏, 安学锋, 唐邦铭, 等. 一种增韧的复合材料层合板及其制备方法: 中国, CN1923506[P]. 2007-03-07.
YI Xiaosu, AN Xuefeng, TANG Bangming, et al. A toughening composite laminate and its preparation: China, CN1923506[P]. 2007-03-07(in Chinese).

[12] 益小苏, 许亚洪, 程群峰, 等. 层间韧化的碳纤维复合材料层压板的力学性能[J]. 材料研究学报, 2008, 22(4)：337-346.
YI Xiaosu, XU Yahong, CHENG Qunfeng, et al. Interlaminar toughness and characteristic morphology of laminated graphite composites interlaminar-toughened[J]. Chinese Journal of Materials Research, 2008, 22(4)：337-346(in Chinese).

[13] RATNA D, SIMON G P. Thermomechanical properties and morphology of blends of a hydroxy-functionalized hyperbranched polymer and epoxy resin[J]. Polymer, 2001, 42(21)：8833-8839.

[14] QIN H, MATHER P T, BAEK J B, et al. Modification of bisphenol: A based bismaleimide resin (BPA-BMI) with an allyl-terminated hyperbranched polyimide (AT-PAEKI)[J]. Polymer, 2006, 47(8)：2813-2821.

[15] CHENG Q F, FANG Z P, XU Y H, et al. Morphological and spatial effects on toughness and impact damage resistance of PAEK-toughened BMI and graphite fiber composite laminates[J]. Chinese Journal of Aeronautics, 2009, 22(1)：87-96.

[16] 石凤, 殷跃新, 梁志勇, 等. RTM专用双马来酰亚胺树脂体系化学流变特性[J]. 复合材料学报, 2006, 23(1)：56-62.
SHI F, DUAN Y X, LIANG Z Y, et al. Rheological behavior of a bismaleimide resin system for RTM process[J]. Acta Materiae Compositae Sinica, 2006, 23(1)：56-62(in Chinese).

[17] YI X S, CHENG Q F, LIU Z Z. Preform-based toughening technology for RTMable high-temperature aerospace composites[J]. Science China Technological Sciences, 2012, 55(8)：2255-2263.

[18] LIU P, QU C Y, WANG D Z, et al. High-performance bismaleimide resins with low cure temperature for resin transfer molding process[J]. High Performance Polymers, 2017, 29(3)：298-304.

[19] 陈祥宝, 张宝艳, 邢丽英. 先进树脂基复合材料技术发展及应用现状[J]. 中国材料进展, 2009, 28(6)：2-12.
CHEN Xiangbao, ZHANG Baoyan, XING Liying. Application and development of advanced polymer matrix composites[J]. Materials China, 2009, 28(6)：2-12(in Chinese).

[20] ASTM International. Standard test method for compressive residual strength properties of damaged polymer matrix composite plates: ASTM D7137M —17[S]. West Conshohocken: ASTM International, 2017.

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

复合材料学报
Acta Materiae Compositae Sinica

第 37 卷 第 9 期 9 月 2020 年
Vol. 37 No. 9 Sep 2020

DOI：10.13801/j.cnki.fhclxb.20200512.001

磷钨酸插层 ZnAl 层状双金属氢氧化物协同膨胀阻燃剂对环氧-聚酰胺树脂的阻燃作用

汤连东[1]，吴袁泊[2]，袁利萍*[1]，胡云楚[1]，刘月姣[1]，范友华[3]

（1. 中南林业科技大学　材料科学与工程学院，长沙 410004；2. 中南林业科技大学　理学院，长沙 410004；
3. 湖南省林科院，长沙 410004）

摘　要：采用 $[PW_{12}O_{40}]^{3-}$离子柱撑插层共沉淀法合成的 ZnAl 硝酸根 (NO_3-ZnAl) 层状双金属氢氧化物 (LDHs)，制备了 $PW_{12}O_{40}$-ZnAl LDHs，并利用 XRD、FTIR、电感耦合等离子体 (ICP)、SEM 等进行组成和结构的表征。将 NO_3-ZnAl LDHs 和 $PW_{12}O_{40}$-ZnAl LDHs 分别与含聚磷酸铵、三聚氰胺、季戊四醇的膨胀阻燃剂 (IFRs) 复合阻燃环氧-聚酰胺树脂 (EP-PA)，采用 TGA、背温实验和锥形量热实验评价不同 ZnAl LDHs 与 IFRs 复合阻燃 EP-PA 的热及烟气的释放规律。TGA 结果表明，$PW_{12}O_{40}$-ZnAl-IFRs/(EP-PA) 复合材料的最大降解速率最小，残炭率最高，说明 $PW_{12}O_{40}$-ZnAl LDHs 提高了 IFRs/(EP-PA) 复合材料高温下的抗氧化能力。背温实验表明，相同热辐射强度下，$PW_{12}O_{40}$-ZnAl-IFRs/(EP-PA) 复合材料的背温达到 200℃ 和 300℃ 用时最长，具有最低的背温升温速率，说明 $PW_{12}O_{40}$-ZnAl LDHs 使 IFRs/(EP-PA) 复合材料耐火能力明显增强。从锥形量热实验数据可知，$PW_{12}O_{40}$-ZnAl-IFRs 使 $PW_{12}O_{40}$-ZnAl-IFRs/(EP-PA) 复合材料具有最低的热释放速率峰值 (PHRR)、平均热释放速率 (MHRR)、平均有效燃烧热 (MEHC) 和总热释放量 (THR)，其火灾增长指数 (FGI) 仅为 IFRs/(EP-PA) 复合材料的 14.5%，烟释放总量 (TSP) 比 NO_3-ZnAl-IFRs/(EP-PA) 复合材料减少了 27.6%，比 IFRs/(EP-PA) 复合材料减少了 55.3%。说明 $PW_{12}O_{40}$-ZnAl-IFRs 比 NO_3-ZnAl-IFRs 更能有效地减少 EP-PA 的热量释放，抑制烟气生成。

关键词：ZnAl 层状双金属氢氧化物；插层改性；环氧-聚酰胺树脂；阻燃；背温速率

中图分类号：TB332；TQ323.5　　**文献标志码：**A　　**文章编号：**1000-3851(2020)09-2125-12

Flame retardant effect of phosphotungstic acid intercalated ZnAl layered double hydroxides and intumescent flame retardant on epoxy-polyamide resin

TANG Liandong[1], WU Yuanbo[2], YUAN Liping*[1], HU Yunchu[1], LIU Yuejiao[1], FAN Youhua[3]

(1. College of Materials Science and Engineering, Central South University of Forestry and Technology, Changsha 410004, China; 2. School of Science, Central South University of Forestry and Technology, Changsha 410004, China; 3. Hunan Academy of Forestry, Changsha 410004, China)

Abstract: The $PW_{12}O_{40}$-ZnAl layered double hydroxides(LDHs) was prepared by using $[PW_{12}O_{40}]^{3-}$ ion pillared intercalation NO_3-ZnAl LDHs. The composition and structure were analyzed by XRD, FTIR, inductively coupled plasma(ICP) and SEM. The flame retardant epoxy-polyamide resin(EP-PA) were prepared by NO_3-ZnAl LDHs or $PW_{12}O_{40}$-ZnAl LDHs compound with intumescent flame retardants(IFRs) containing ammonium polyphosphate, melamine, pentaerythritol. The heat and smoke release rules of different ZnAl LDHs-IFRs flame retardant EP-PA were evaluated by back temperature experiment and cone calorimetry experiment. TGA result shows that the maximum degradation rate of $PW_{12}O_{40}$-ZnAl-IFRs/(EP-PA) composite is the lowest, and the carbon residue rate is the

收稿日期：2019-11-06; **录用日期：**2020-04-22 ; **网络首发时间：**2020-05-12 13:37:26
网络首发地址：https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20200512.001
基金项目：国家自然科学基金 (31670563); 湖南省高校生物质复合材料创新平台基金 (18K058)
通信作者：袁利萍，博士，副教授，硕士生导师，研究方向为材料阻燃　E-mail: tiansiyuan@126.com

引用格式：汤连东，吴袁泊，袁利萍，等. 磷钨酸插层 ZnAl 层状双金属氢氧化物协同膨胀阻燃剂对环氧-聚酰胺树脂的阻燃作用 [J]. 复合材料学报，2020，37(9)：2125-2136.
TANG Liandong, WU Yuanbo, YUAN Liping, et al. Flame retardant effect of phosphotungstic acid intercalated ZnAl layered double hydroxides and intumescent flame retardant on epoxy-polyamide resin[J]. Acta Materiae Compositae Sinica, 2020, 37(9): 2125-2136(in Chinese).

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

highest, which indicate that $PW_{12}O_{40}$-ZnAl LDHs improve the oxidation resistance of $PW_{12}O_{40}$-ZnAl-IFRs/(EP-PA) composite at high temperature. The back temperature experiment results show that under the same heat radiation intensity, the back temperature of $PW_{12}O_{40}$-ZnAl-IFRs/(EP-PA) composite reaches to 200℃ and 300℃ with the longest time and the lowest rate of back temperature rise. The results show that $PW_{12}O_{40}$-ZnAl LDHs can obviously enhance the fire resistance of EP-PA. From cone calorimetry experimental data, it can be seen that $PW_{12}O_{40}$-ZnAl-IFRs makes $PW_{12}O_{40}$-ZnAl-IFRs/(EP-PA) composite have the lowest peak of heat release rate(PHRR), mean heat release rate(MHRR), mean effective heat of combustion(MEHC) and total heat release(THR). Its fire growth index (FGI) is only 14.5% of IFRs/(EP-PA) composite, and the total smoke production (TSP) is 27.6% lower than NO_3-ZnAl-IFRs/(EP-PA) composite and 55.3% lower than IFRs/(EP-PA) composite. The results suggest that $PW_{12}O_{40}$-ZnAl-IFRs is more effective than NO_3-ZnAl-IFRs in reducing the heat release and inhibiting the generation of flue gas.

Keywords: ZnAl layered double hydroxides; intercalation modification; epoxy-polyamide resin; flame retardant; back temperature rate

层状双金属氢氧化物 (LDHs) 的主体一般由两种或两种以上金属元素的氢氧化物构成，也被称为类水滑石或层状复合金属氢氧化物。这类材料是由相互平行且带有正电荷的层板组成，层间由平衡层板正电荷的阴离子及层间水分子构成，其化学通式为 $\left[M^{2+}_{1-x}M^{3+}_{x}(OH)_2\right]\bullet[(A^{n-})_{x/n}\bullet mH_2O]$[1-3] (M 代表金属阳离子，A 代表阴离子)。由于 LDHs 具有主体层板金属离子组成可调变性、主体层板电荷密度及其分布可调控性、插层阴离子客体种类及数量可调变性、层内空间可调变性、主-客体相互作用可调变性等特点，因此 LDHs 使用范围非常广泛，在电化学、吸附、催化、药物载体等领域备受青睐[4-6]。作为一种低烟、无毒的绿色环保型阻燃剂，LDHs 已在多种聚合物中得到应用[7-10]。徐文总等[11] 分别以水热法及离子交换法制备了三元层状双氢氧化物 NO_3-ZnMgAl LDHs 和 Mo-ZnMgAl LDHs，并将制得的 NO_3-ZnMgAl LDHs 和 Mo-ZnMgAl LDHs 添加到聚氨酯弹性体中，NO_3-ZnMgAl LDHs 和 Mo-ZnMgAl LDHs对聚氨酯弹性体均有较好的阻燃抑烟效果，能促进聚氨酯基复合材料催化成炭，提高残炭率，且能够提高炭层的石墨化程度，使炭层的抗热氧化能力增强；Mo-ZnMgAl LDHs 的效果更显著。李茜等[12] 采用共沉淀法合成了锌镁铝类水滑石 (ZnMgAl LDHs)，以油酸钠为表面改性剂改性 ZnMgAl LDHs，用于阻燃聚丙烯，发现改性处理的 ZnMgAl LDHs 对复合材料力学性能的影响更小。杨保俊等[13] 采用共沉淀法制备了镁铝类水滑石前驱体，加入少量聚磷酸铵 (APP) 制得 APP-LDHs 后，与季戊四醇 (PER) 和硅烷偶联剂 KH550 粉末混合，制备了包覆改性的 LDHs。结果表明：改性 LDHs 可显著提高 LDHs/聚丙烯复合材料的热稳定性，促使复合材料高温成炭，表现出良好的阻燃效果，同时确保不降低复合材料的冲击强度、弯曲强度等力学性能。Ding 等[14] 研究了 2-羟乙基苯基次膦酸 (CEPPA) 改性 NiAl-LDHs 用于阻燃聚乳酸 (PLA)薄膜。结果表明，CEPPA-NiAl LDHs 使 PLA 薄膜的总热释放量 (THR) 随着 CEPPA-NiAl LDHs 含量的增加而降低，当 CEPPA-NiAl LDHs 的含量达到 10wt% 时，CEPPA-NiAl/PLA 复合材料的 THR 相比于纯 PLA 下降了 19.2%。Huang 等[15] 采用多环芳烃改性的 LDHs 制备了一种新型阻燃剂，结果表明，明显提高了乙烯-醋酸乙烯共聚物 (EVA) 的热稳定性，降低了树脂的可燃性。Wang 等[16] 采用离子交换法将偶氮苯-4,4′-二羧酸插层，得到有机改性的 NiZnAl-LDHs，将 LDHs 与膨胀型阻燃剂熔融共混入聚乙烯中，显著降低了烟气和热量释放率。

本研究采用共沉淀法合成 ZnAl 硝酸根 (NO_3-ZnAl) LDHs 前驱体，经 $[PW_{12}O_{40}]^{3-}$ 离子交换插层改性后得到 $PW_{12}O_{40}$ -ZnAl LDHs。将 NO_3-ZnAl LDHs 或 $PW_{12}O_{40}$-ZnAl LDHs 与自制的含聚磷酸铵和季戊四醇的膨胀阻燃剂 (IFRs) 与环氧树脂 (EP) 和聚酰胺树脂 (PA) 搅拌混合均匀，得到 LDHs-IFRs/EP-PA 复合材料。采用 XRD、FIIR、SEM 等对两种 LDHs 的结构和形貌进行表征。采用 TGA、背温实验、锥形量热仪 (CONE) 实验研究了 $PW_{12}O_{40}$-ZnAl LDHs 对 $PW_{12}O_{40}$-ZnAl-IFRs/EP-PA 复合材料的热性能、烟释放性能等的影响规律。

1 实验材料及方法

1.1 原材料

$Zn(NO_3)_2{\cdot}6H_2O$，$Al(NO_3)_3{\cdot}9H_2O$、环氧树脂 (EP，E-44(6101))、聚酰胺树脂 (PA)，香港荣发装饰材料国际集团有限公司；PMR 脱模剂、硅烷偶联剂或表面活性剂，国药集团化学试剂有限公司。

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

1.2 复合材料制备

1.2.1 ZnAl 硝酸根层状双金属氢氧化物 (NO_3-ZnAl LDHs) 的制备

按照 Zn^{2+}与 Al^{3+}摩尔比为 3∶1，准确称取一定质量的 $Zn(NO_3)_2{\cdot}6H_2O$ 和 $Al(NO_3)_3{\cdot}9H_2O$ 溶于 60 mL 去离子水中，配制得混合盐溶液；另外称取一定质量的 NaOH 溶于 40 mL 去离子水中配制得碱溶液。在 N_2 氛围下，将两种溶液以适当速度同时滴加至盛有 20 mL 去离子水的三口烧瓶中，剧烈搅拌；至 pH 值达到 7.0 停止滴加碱溶液。使浆液于 70℃ 下反应 12 h，经去离子水反复洗涤至中性，离心分离；于 50℃ 下常压干燥 24 h，即得到 NO_3-ZnAl LDHs 白色固体。

1.2.2 $PW_{12}O_{40}$-ZnAl LDHs 的制备

采用离子交换法，按照 NO_3-ZnAl LDHs 与 $[PW_{12}O_{40}]^{3-}$质量比=1∶2，准确称取 NO_3-ZnAl LDHs 主体浆液置于三口烧瓶内；同时，准确称取一定质量 $H_3PW_{12}O_{40}$ 溶于去离子水中，使用定量的 NaOH 中和得到 $Na_3O_{40}PW_{12}{\cdot}xH_2O$ 溶液。在 N_2 氛围下，将 $Na_3O_{40}PW_{12}{\cdot}xH_2O$ 溶液以适当速度逐滴滴加至 NO_3-ZnAl LDHs 主体浆液中，剧烈搅拌；使反应液在 60℃ 下反应 14 h。经去离子水反复洗涤后，在 50℃ 下常压干燥 24 h，即得到 $PW_{12}O_{40}$-ZnAl LDHs 白色固体。

1.2.3 LDHs-膨胀阻燃剂 (IFRs)/(EP-PA) 复合材料制备

将自制的含聚磷酸铵 (APP)、三聚氰胺 (MEL)、季戊四醇 (PER) 的 IFRs 用剪切分散机剪切分散 1 h 后，按照表 1 配比称量 IFRs 和 LDHs 溶于 10 mL 水，搅拌均匀，加入 10 g EP，在 80℃ 下搅拌 5 min，再加入 10 g 的 PA 树脂并继续搅拌均匀后将其导入模具固化成型，对成型试样进行背温实验和锥形量热实验。

表 1 层状双金属氢氧化物-膨胀阻燃剂/(环氧-聚酰胺树脂)(LDHs-IFRs/(EP-PA)) 复合材料配比

Table 1 Proportion of layered double hydroxides- intumescent flame retardants/(epoxy-polyamide resin) (LDHs-IFRs/(EP-PA)) composites

Sample	EP/g	PA/g	IFRs/g	LDHs/g	
				NO_3-ZnAl	$PW_{12}O_{40}$-ZnAl
IFRs/(EP-PA)	10	10	5.00	0	0
NO_3-ZnAl-IFRs/(EP-PA)	10	10	3.75	1.25	0
$PW_{12}O_{40}$-ZnAl-IFRs/(EP-PA)	10	10	3.75	0	1.25

1.3 测试与表征

采用日本理学公司生产的 D/Max 2500 型 XRD (Cu$K\alpha$，操作电流为 80 mA，电压为 40 kV，λ=0.15405 nm，扫描范围 (2θ) 为 5°~80°，扫描速率为 5°/min) 测定 NO_3-ZnAl LDHs 的结晶特性。

采用美国 Nicolet 公司生产的 Nicolet Avatar 330 型 FTIR(KBr 压片，波数范围为 400~4 000 cm^{-1}) 测定改性前后 ZnAl-NO_3 LDHs 的红外光谱。

采用美国 PerkinElmer 公司生产的 AVIO 500 型电感耦合等离子体发射光谱仪 (ICP)(HNO_3 溶样) 测定改性前后 NO_3-ZnAl LDHs 中 Zn、Al、W 元素的比例。

采用日本电子公司生产的 JSM-6490LV 型 SEM (扫描加速电压为 20 kV，样品室真空度优于 2.7×10^{-5} Pa) 对改性前后 NO_3-ZnAl LDHs 进行形貌分析。

采用美国 TA 公司生产的 TGA Q50 型热重分析仪 (N_2 氛围，升温速率为 10℃/min，升温范围为室温~700℃) 测定试样的热稳定性。

采用美国 OMEGA 公司生产的 XC-24-K-12 型热电偶、FTT 锥形量热仪辐射锥和 OM-DAQ-USB-2400 型数据采集记录仪评价 LDHs-IFRs/(EP-PA) 复合材料的耐火性能。将复合材料置于钢板上面，热电偶置于钢板背面，记录试样背温随时间的变化曲线[17]。图 1 为 LDHs-IFRs/(EP-PA) 复合材料背温实验示意图。

按照 ISO 5660-1—2002[18] 标准，采用锥形量热仪 (CONE)，将试样除受热面外的所有面用铝箔纸包裹，放入不锈钢样品架中，在铝箔底部阻隔热传递，在 35 kW·m^{-2}热辐照功率下对样品进行系统研究，每个试样进行 2 次平行实验。

采用万能力学试验机 INSTRON 5982，按照 GB/T 528—2009[19] 和 GB/T 529—2008[20] 分析不同复合材料拉伸和撕裂强度，每组测试 3 个平行试样。

http://fhclxb.buaa.edu.cn

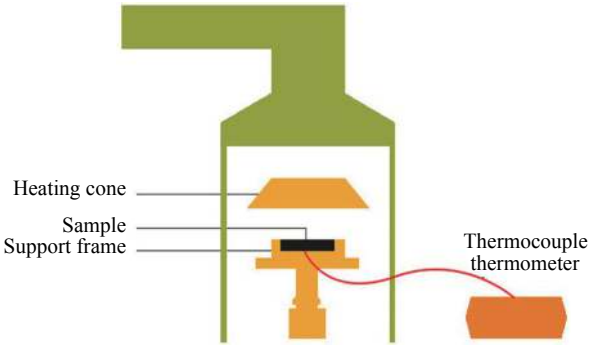


图 1　LDHs-IFRs/(EP-PA) 复合材料背温实验示意图

Fig. 1　Schematic diagram of back temperature experiment for LDHs-IFRs/(EP-PA) composites

2　结果与讨论

2.1　NO_3-ZnAl LDHs 和 $PW_{12}O_{40}$-ZnAl LDHs 的微观结构及形貌

2.1.1　NO_3-ZnAl LDHs 和 $PW_{12}O_{40}$-ZnAl LDHs 的微观结构

图 2 是 NO_3-ZnAl LDHs 和 $PW_{12}O_{40}$-ZnAl LDHs 的 XRD 图谱。可知，NO_3-ZnAl LDHs 在 2θ=9.94°(003)、19.92°(006)、33.76°(009)、60.36°(110)处出现表征水滑石菱形堆积结构的晶面特征衍射峰，衍射峰强度大，峰形尖锐且窄，基线平稳，说明 NO_3-ZnAl LDHs 具有较好的晶形和较高的层间规整度。通过布拉格公式 ($d=n\lambda/2\sin\theta$，其中 d 为晶面间距，衍射级数 n=1，Cu$K\alpha$ 波长 λ=0.154 nm，θ 为衍射角) 和谢乐公式 ($D_{hkl}=K\lambda/\beta\cos\theta$，其中 D_{hkl} 为沿晶面垂直方向的晶粒尺寸，K=0.89 为 Scherrer 常数，β 为 (003) 晶面衍射峰的半峰宽) 计算 NO_3-ZnAl LDHs 的晶面间距和晶粒尺寸，分别为 $d_{(003)}$=0.8888 nm 和 D_{hkl}=0.2448 nm。

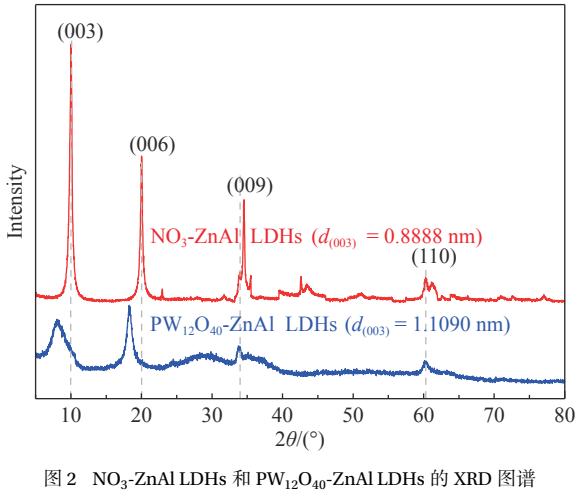


图 2　NO_3-ZnAl LDHs 和 $PW_{12}O_{40}$-ZnAl LDHs 的 XRD 图谱

Fig. 2　XRD patterns of NO_3-ZnAl LDHs and $PW_{12}O_{40}$-ZnAl LDHs

可知，$PW_{12}O_{40}$-ZnAl LDHs 的 (003)、(006) 和 (009) 晶面的特征衍射峰均向低角度方向移动，这是层间结构中引入 $[PW_{12}O_{40}]^{3-}$ 取代 NO_3^- 导致层间距增大的结果。同时，$PW_{12}O_{40}$-ZnAl LDHs 的 (110) 晶面衍射峰的位置未发生明显改变，说明改性后 $PW_{12}O_{40}$-ZnAl LDHs 的层板结构和组成并未发生改变。表 2 为 NO_3-ZnAl LDHs 和 $PW_{12}O_{40}$-ZnAl LDHs 的 XRD 衍射参数。可见，$PW_{12}O_{40}$-ZnAl LDHs 各晶面衍射峰的 d 值间并无良好的倍数关系，且衍射峰峰宽明显变宽，峰强度相对减弱，说明经 $[PW_{12}O_{40}]^{3-}$ 插层改性后，类水滑石的结晶度和规整度有所降低。由于 $[PW_{12}O_{40}]^{3-}$ 进入层间使层板电荷密度增加，从而导致相邻金属原子的平均间距减小，$PW_{12}O_{40}$-ZnAl LDHs 的 $2d_{(110)}$ 值有所减小，$3d_{(003)}$ 值则明显增大。已知 $PW_{12}O_{40}$-ZnAl LDHs 的 (003) 衍射峰对应 2θ=7.96°处，根据布拉格公式计算得对应层间距为 d=1.109 nm。

表 2　NO_3-ZnAl LDHs 和 $PW_{12}O_{40}$-ZnAl LDHs 的 XRD 衍射参数

Table 2　XRD parameters of NO_3-ZnAl LDHs and $PW_{12}O_{40}$-ZnAl LDHs

Crystal face	NO_3-ZnAl LDHs		$PW_{12}O_{40}$-ZnAl LDHs	
	2θ/(°)	d/nm	2θ/(°)	d/nm
(003)	9.94	0.8888	7.96	1.1090
(006)	19.92	0.4452	18.24	0.4858
(009)	33.76	0.2651	33.36	0.2682
(110)	60.30	0.1533	60.40	0.1531
a/nm	0.3066		0.3061	
c/nm	2.6660		3.3270	

Notes: d—Interplanar distance; θ—Angle of deviation; $a=2d_{(110)}$; $c=3d_{(003)}$.

2.1.2　NO_3-ZnAl LDHs 和 $PW_{12}O_{40}$-ZnAl LDHs 的元素组成

表 3 为 NO_3-ZnAl LDHs 和 $PW_{12}O_{40}$-ZnAl LDHs 的元素分析结果。可以发现，NO_3-ZnAl LDHs 和 $PW_{12}O_{40}$-ZnAl LDHs 的化学式分别为 $Zn_{0.76}Al_{0.24}(OH)_2(NO_3)_{0.24}\cdot 0.59H_2O$ 和 $Zn_{0.73}Al_{0.27}(OH)_2(PW_{12}O_{40})_{0.037}(NO_3)_{0.16}\cdot 0.58H_2O$。

2.1.3　NO_3-ZnAl LDHs 和 $PW_{12}O_{40}$-ZnAl LDHs 的官能团

图 3 为 $H_3PW_{12}O_{40}\cdot xH_2O$、$NO_3$-ZnAl LDHs 和 $PW_{12}O_{40}$-ZnAl LDHs 的 FTIR 图谱。可见，NO_3-ZnAl LDHs 和 $PW_{12}O_{40}$-ZnAl LDHs 均具有类水滑石的红外特征吸收峰，但 $PW_{12}O_{40}$-ZnAl LDHs 在 1 386 cm^{-1} 处归属于 NO_3^- 的特征振动峰明显减弱。

http://fhclxb.buaa.edu.cn

表 3 NO_3-ZnAl LDHs 和 $PW_{12}O_{40}$-ZnAl LDHs 的元素分析结果

Table 3 Elemental analysis results of NO_3-ZnAl LDHs and $PW_{12}O_{40}$-ZnAl LDHs

Sample	Zn/wt%	Al/wt%	W/wt%	Chemical formula
NO_3-ZnAl LDHs	5.57	42.80	–	$Zn_{0.76}Al_{0.24}(OH)_2(NO_3)_{0.24}\cdot 0.59H_2O$
$PW_{12}O_{40}$-ZnAl LDHs	3.47	22.50	37.13	$Zn_{0.73}Al_{0.27}(OH)_2(PW_{12}O_{40})_{0.037}(NO_3)_{0.16}\cdot 0.58H_2O$

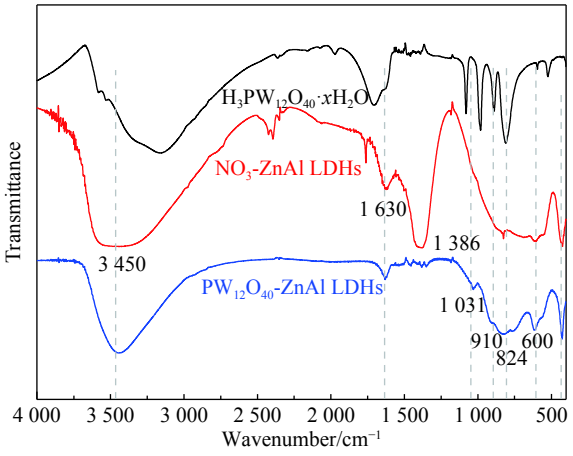


图 3 $H_3PW_{12}O_{40}\cdot xH_2O$、$NO_3$-ZnAl LDHs 和 $PW_{12}O_{40}$-ZnAl LDHs 的 FTIR 图谱

Fig. 3 FTIR spectra of $H_3PW_{12}O_{40}\cdot xH_2O$, NO_3-ZnAl LDHs and $PW_{12}O_{40}$-ZnAl LDHs

此外，与 $H_3PW_{12}O_{40}\cdot xH_2O$ 对比可以发现，$PW_{12}O_{40}$-ZnAl LDHs 在 1 392~1 461 cm^{-1} 处存在 P—O 键的伸缩振动吸收峰，1 042 cm^{-1} 处归属于 PO_4^{3-} 的反对称伸缩振动峰。同时，1 031、910、824、545 cm^{-1} 处分别归属于 $[PW_{12}O_{40}]^{3-}$ 中 W—O 和 W—O—W 的特征振动峰。结果表明，$[PW_{12}O_{40}]^{3-}$ 已成功改性 NO_3-ZnAl LDHs。

2.1.4 NO_3-ZnAl LDHs 和 $PW_{12}O_{40}$-ZnAl LDHs 的微观形貌

图 4 为 NO_3-ZnAl LDHs 和 $PW_{12}O_{40}$- ZnAl LDHs 的 SEM 图像。由图 4(a) 可见，NO_3-ZnAl LDHs 的形貌为明显的单层片状结构，层层连续堆叠成大团聚体。NO_3-ZnAl LDHs 各层形貌均一，排列紧密有序，表明 NO_3-ZnAl LDHs 具有较为理想的均匀性和规整性。由图 4(b) 可见，$PW_{12}O_{40}$-ZnAl LDHs 呈小片颗粒状，片状颗粒平均粒径宽度约为 100~200 nm，整体分散性有所改善，但局部存在大团聚体，结晶形态相对变差，与 $PW_{12}O_{40}$-ZnAl LDHs 的 XRD 分析结果一致。

2.2 ZnAl-IFRs/(EP-PA) 的热稳定性

图 5 为 IFRs/(EP-PA)、NO_3-ZnAl-IFRs/(EP-PA) 和 $PW_{12}O_{40}$-ZnAl-IFRs/(EP-PA) 复合材料的 TG 曲线。表 4 为 IFRs/(EP-PA)、NO_3-ZnAl-IFRs/(EP-PA) 和 $PW_{12}O_{40}$-ZnAl-IFRs/(EP-PA) 复合材料的 TG 数据。可见，NO_3 -ZnAl LDHs 和 $PW_{12}O_{40}$-ZnAl LDHs 的加入影响了 IFRs/(EP-PA) 复合材料的热分解行为，复合材料最大降解速率减小，高温区的残炭率增加。ZnAl LDHs 的加入使 IFRs/(EP-PA) 复合材料提前降解，这可能是吸附水的受热脱附或 LDHs 与 IFRs 的相互作用使 EP-PA 提前成炭。随着温度的升高，NO_3-ZnAl-IFRs/(EP- PA) 和 $PW_{12}O_{40}$-ZnAl-IFRs/(EP-PA) 复合材料的降解速率减缓，尤其是 400℃ 以后，$PW_{12}O_{40}$-ZnAl-IFRs/(EP-PA) 复合材料降解速率明显低于 IFRs/(EP-PA) 和 NO_3-ZnAl-IFRs/(EP-PA) 复合材料，700℃ 的残炭最高，为 6.05%，高于 NO_3-ZnAl-IFRs/(EP-PA) 复合材料的 4.42% 和 IFRs/(EP-PA) 复合材料的 3.47%。这可能是由于 APP、MEL、PER 组成的 IFRs 炭层容易在高温下氧化，使被阻燃的 EP-PA 在高温下的耐火性能降低，而无机物 ZnAl LDHs 的加入可以提高 IFRs 的抗高温氧化能力，形成坚固的金属-含氧磷酸盐炭层，有效阻止了 IFRs 在高温下熔融氧化而失去屏障阻隔[21-23]。

2.3 ZnAl-IFRs/(EP-PA) 的耐火性能

表 5 是 IFRs/(EP-PA)、NO_3-ZnAl-IFRs/(EP-PA) 和 $PW_{12}O_{40}$-ZnAl-IFRs/(EP-PA) 复合材料的背温实验结果。可知，IFRs/(EP-PA) 复合材料达到 200℃ 的时间为 459.5 s，而 NO_3-ZnAl-IFRs/(EP-PA) 复合材料的时间为 618.0 s，均低于 $PW_{12}O_{40}$-ZnAl-IFRs/(EP-PA) 复合材料达到 200℃ 的时间 (764.0 s)。达到 200℃ 时 $PW_{12}O_{40}$- ZnAl-IFRs/(EP-PA) 复合材料的背温升温速率最小，为 0.26℃·s^{-1}，低于 IFRs/(EP-PA) 复合材料 (0.44℃·s^{-1}) 和 NO_3-ZnAl-IFRs/(EP-PA) (0.32℃·s^{-1})。同样，$PW_{12}O_{40}$-ZnAl-IFRs/(EP-PA) 复合材料达到 300℃ 时的时间最长，为 1 526 s，远高于 IFRs/(EP-PA) 和 NO_3-ZnAl-IFRs/(EP-PA) 复合材料；达到 300℃ 时 $PW_{12}O_{40}$-ZnAl-IFRs/(EP-PA) 复合材料的背温升温速率最低，仅为 0.20℃·s^{-1}，低于 IFRs/(EP-PA) 复合材料 (0.33℃·s^{-1}) 和 NO_3-ZnAl-IFRs/(EP-PA) 复合材料 (0.32℃·s^{-1})。

http://fhclxb.buaa.edu.cn

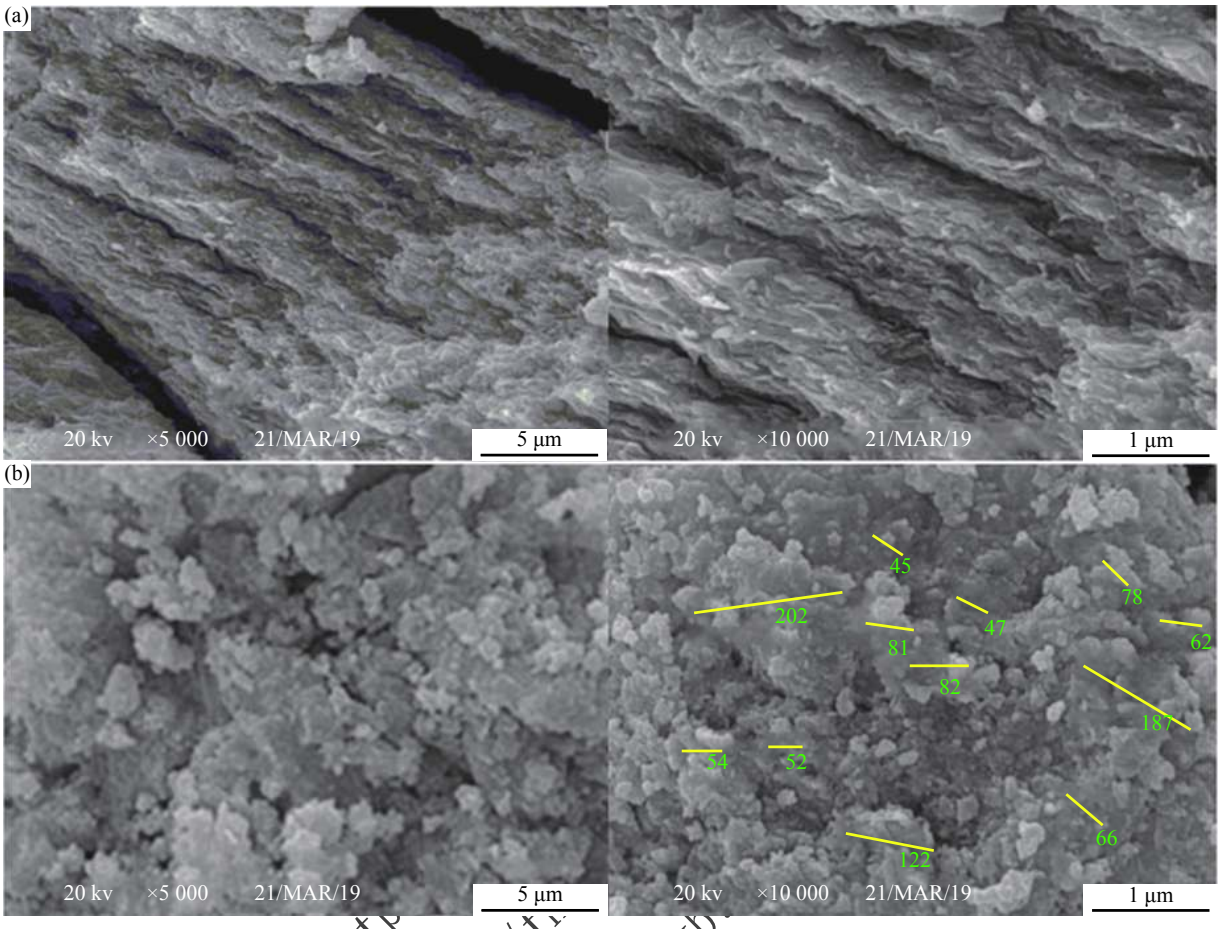


图 4　NO_3-ZnAl LDHs(a) 和 $PW_{12}O_{40}$-ZnAl-LDHs(b) 的 SEM 图像

Fig. 4　SEM images of NO_3-ZnAl LDHs(a) and $PW_{12}O_{40}$- ZnAl LDHs(b)

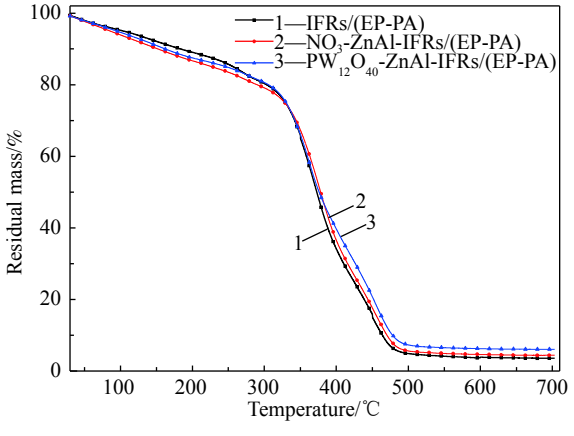


图 5　IFRs/(EP-PA)、NO_3-ZnAl-IFRs/(EP-PA) 和 $PW_{12}O_{40}$-ZnAl-IFRs/(EP-PA) 复合材料的 TG 曲线

Fig. 5　TG curves of IFRs/(EP-PA), NO_3-ZnAl-IFRs/(EP-PA) and $PW_{12}O_{40}$-ZnAl-IFRs/(EP-PA) composites

图 6 是 IFRs/(EP-PA)、NO_3-ZnAl-IFRs/(EP-PA) 和 $PW_{12}O_{40}$-ZnAl-IFRs/(EP-PA) 复合材料的背温升温曲线。可知，$PW_{12}O_{40}$-ZnAl-IFRs/(EP-PA) 复合材料的背温升温曲线一直在 IFRs/(EP-PA) 复合材料和 NO_3-ZnAl- IFRs/(EP-PA) 复合材料下方，说明在相同热辐射下，$PW_{12}O_{40}$-ZnAl-IFRs/(EP-PA) 复合材料比 IFRs/(EP-PA) 和 NO_3-ZnAl-IFRs/(EP-PA) 复合材料更能抑制热的传导。说明 NO_3-ZnAl LDHs 的加入能降低单一 IFRs/(EP-PA) 复合材料的导热性，但 870 s 后，NO_3-ZnAl LDHs 对 EP-PA 热传导的抑制作用减弱，289.6℃ 后 NO_3-ZnAl- IFRs/(EP-PA) 复合材料的背温速率反而比 IFRs/(EP-PA) 复合材料略有升高，这可能是由于 NO_3-ZnAl LDHs 在基材中的分散均匀性有待提高；而 $PW_{12}O_{40}$-ZnAl LDHs 对降低 EP-PA 的导热性作用明显，$PW_{12}O_{40}$-ZnAl -IFRs/(EP-PA) 复合材料一直比 NO_3-ZnAl-IFRs/(EP-PA) 复合材料和 IFRs/(EP-PA) 复合材料具有更佳的耐火性能。说明 $[PW_{12}O_{40}]^{3-}$插层改性使 $PW_{12}O_{40}$ -ZnAl LDHs 热稳定性增强，使 $PW_{12}O_{40}$-ZnAl-IFRs/(EP-PA) 复合材料更耐受高温。

2.4　ZnAl-IFRs/(EP-PA) 的阻燃抑烟性能

表 6 是 IFRs/(EP-PA)、NO_3-ZnAl-IFRs/(EP-PA) 和 $PW_{12}O_{40}$-ZnAl-IFRs/(EP-PA) 复合材料的锥形量

表 4 IFRs/(EP-PA)、NO_3-ZnAl-IFRs/(EP-PA) 和 $PW_{12}O_{40}$-ZnAl-IFRs/(EP-PA) 复合材料的 TG 数据

Table 4 TG data of IFRs/(EP-PA), NO_3-ZnAl-IFRs/(EP-PA) and $PW_{12}O_{40}$-ZnAl-IFRs/(EP-PA) composites

Sample	$T_{5\%}$/℃	$T_{50\%}$/℃	$T_{70\%}$/℃	R_{max1}/(%·℃$^{-1}$)	Residue at 700℃/%
IFRs/(EP-PA)	104.9	329.1	410.2	0.71	3.47
NO_3-ZnAl-IFRs/(EP-PA)	86.1	328.3	415.7	0.69	4.42
$PW_{12}O_{40}$-ZnAl-IFRs/(EP-PA)	95.1	330.1	426.2	0.66	6.05

Notes: $T_{5\%}$, $T_{50\%}$, $T_{70\%}$—Temperature corresponding to 5%, 50% and 70% of degradation mass, respectively; R_{max1}—Maximum degradation rate.

表 5 IFRs/(EP-PA)、NO_3-ZnAl-IFRs/(EP-PA) 和 $PW_{12}O_{40}$-ZnAl-IFRs/(EP-PA) 复合材料的背温实验结果

Table 5 Back temperature test results of IFRs/(EP-PA), NO_3-ZnAl-IFRs/(EP-PA) and $PW_{12}O_{40}$-ZnAl-IFRs/(EP-PA) composites

Sample	Fire resistance time/s		$V_{200℃}$/(℃·s^{-1})	$V_{300℃}$/(℃·s^{-1})
	$t_{200℃}$	$t_{300℃}$		
IFRs/(EP-PA)	459.5	942.5	0.44	0.33
NO_3-ZnAl-IFRs/(EP-PA)	618.0	916.0	0.32	0.32
$PW_{12}O_{40}$-ZnAl-IFRs/(EP-PA)	764.0	1 526.0	0.26	0.20

Notes: $V_{200℃}$—Back temperature rising rate at 200℃; $V_{300℃}$—Back temperature rising rate at 300℃.

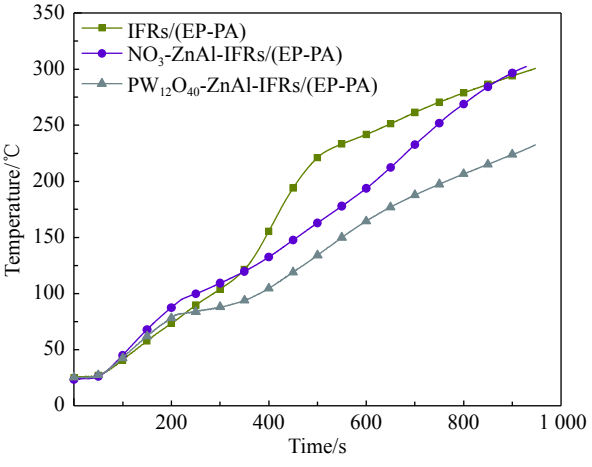


图 6 IFRs/(EP-PA)、NO_3-ZnAl-IFRs/(EP-PA) 和 $PW_{12}O_{40}$-ZnAl-IFRs/(EP-PA) 复合材料的背温升温曲线

Fig. 6 Experimental curves of back temperature of IFRs/(EP-PA), NO_3-ZnAl-IFRs/(EP-PA) and $PW_{12}O_{40}$-ZnAl-IFRs/(EP-PA) composites

热实验数据。可知，IFRs/(EP-PA) 复合材料的点燃时间为 154.0 s，NO_3-ZnAl-IFRs/(EP-PA) 和 $PW_{12}O_{40}$-ZnAl-IFRs/(EP-PA) 复合材料的点燃时间分别为 227.0 s 和 281.0 s，说明 $PW_{12}O_{40}$-ZnAl-IFRs/(EP-PA) 复合材料的耐火能力增强，与背温实验结果一致。

从表 6 还可知，与 IFRs/(EP-PA) 复合材料的热释放速率峰值 (PHRR) 相比，NO_3-ZnAl-IFRs/(EP-PA) 和 $PW_{12}O_{40}$-ZnAl-IFRs/(EP-PA) 复合材料的 PHRR 分别为 317.5 kW·m^{-2} 和 136.3 kW·m^{-2}，分别下降了 18.2% 和 64.9%；且 $PW_{12}O_{40}$-ZnAl-IFRs/(EP-PA) 复合材料的火势增长指数 (FGI)(即 PHRR 与到达峰值时间 (t_{PHRR}) 的比值) 仅为 0.34 kW·(s·m^2)$^{-1}$，为 IFRs/(EP-PA) 复合材料 14.5%，为 NO_3-ZnAl-IFRs/(EP-PA) 复合材料的 23%。FGI 越大，表明达到较高 PHRR 所用时间越短，则火灾危险性越大。因此，FGI 较小的 $PW_{12}O_{40}$-ZnAl-IFRs/(EP-PA) 复合材料具有更好地抵制火势蔓延的能力。相比 IFRs/(EP-PA) 复合材料，NO_3-ZnAl-IFRs/(EP-PA) 和 $PW_{12}O_{40}$-ZnAl- IFRs/(EP-PA) 复合材料的平均热释放速率 (MHRR) 也下降明显，分别为 IFRs/(EP-

表 6 IFRs/(EP-PA)、NO_3-ZnAl-IFRs/(EP-PA) 和 $PW_{12}O_{40}$-ZnAl-IFRs/(EP-PA) 复合材料的锥形量热实验数据

Table 6 Cone calorimetry test data of IFRs/(EP-PA), NO_3-ZnAl-IFRs/(EP-PA) and $PW_{12}O_{40}$-ZnAl-IFRs/(EP-PA) composites

Sample	TTI/s	PHRR/(kW·m^{-2})	MHRR/(kW·m^{-2})	THR/(MJ·m^{-2})	MEHC/(MJ·kg^{-1})	TSP/(m^2·m^{-2})	FGI/(kW·(s·m^2)$^{-1}$)
IFRs/(EP-PA)	154.0	388.3	140.8	60.6	20.3	4.7	2.35
NO_3-ZnAl-IFRs/(EP-PA)	227.0	317.5	118.5	39.4	20.2	2.9	1.48
$PW_{12}O_{40}$-ZnAl-IFRs/(EP-PA)	281.0	136.3	62.3	28.2	14.5	2.1	0.34

Notes: TTI—Ignition time; PHRR—Peak of heat release rate; MHRR—Mean heat release rate; THR—Total heat release; MEHC—Mean effective heat of combustion; TSP—Total smoke produce; FGI—Fire growth index.

http://fhclxb.buaa.edu.cn

PA) 复合材料的 84.2% 和 44.2%；$PW_{12}O_{40}$-ZnAl-IFRs/(EP-PA) 复合材料的平均有效燃烧热 (MEHC) 为 14.5 MJ·kg^{-1}，只有 IFRs/(EP-PA) 复合材料的 71.7%，$PW_{12}O_{40}$-ZnAl-IFRs/(EP-PA) 复合材料的 MEHC 最小，说明 $PW_{12}O_{40}$-ZnAl-IFRs/(EP-PA) 复合材料分解放出的挥发物燃烧消耗的 O_2 少，可能热解过程产生的可燃性气体大量减少，也有可能气体产物燃烧不完全，或分解的气体产物不燃。NO_3-ZnAl-IFRs/(EP-PA) 和 $PW_{12}O_{40}$-ZnAl-IFRs/(EP-PA) 复合材料的总热释放量 (THR) 分别为 39.4 MJ·m^{-2} 和 28.2 MJ·m^{-2}，为 IFRs/(EP-PA) 复合材料的 65.0% 和 46.5%。

图 7 为 IFRs/(EP-PA)、NO_3-ZnAl-IFRs/(EP-PA) 和 $PW_{12}O_{40}$-ZnAl-IFRs/(EP-PA) 复合材料的热释放速率 (HRR) 曲线。图 8 为 IFRs/(EP-PA)、NO_3-ZnAl-IFRs/(EP-PA) 和 $PW_{12}O_{40}$-ZnAl-IFRs/(EP-PA) 复合材料的 THR 曲线。可以发现，$PW_{12}O_{40}$-ZnAl-IFRs/(EP-PA) 复合材料的 HRR 和 THR 曲线位于 NO_3-ZnAl-IFRs/(EP-PA) 和 IFRs/(EP-PA) 复合材料曲线的下方，其 HRR 值和 THR 值明显最小。说明 $PW_{12}O_{40}$-ZnAl-IFRs/(EP-PA) 复合材料比 NO_3-ZnAl-IFRs/(EP- PA) 和 IFRs/(EP-PA) 复合材料更能有效地抑制热量的释放，$PW_{12}O_{40}$-ZnAl-IFRs/(EP-PA) 复合材料的阻燃效果优于 NO_3-ZnAl-IFRs/(EP-PA) 复合材料，更优于 IFRs/(EP-PA) 复合材料。

图 9 为 IFRs/(EP-PA)、NO_3-ZnAl-IFRs/(EP-PA) 和 $PW_{12}O_{40}$-ZnAl-IFRs/(EP-PA) 复合材料的烟释放总量 (TSP) 曲线。由表 6 和图 9 可知，IFRs/(EP-PA) 复合材料的 TSP 为 4.7 m^2·m^{-2}，加入 NO_3-ZnAl LDHs 后，NO_3-ZnAl-IFRs/(EP-PA) 复合材料的 TSP 下降到 3.9 m^2·m^{-2}，是 IFRs/(EP-PA) 复合材料的 61.7%；加入 $PW_{12}O_{40}$-ZnAl LDHs 后，$PW_{12}O_{40}$-ZnAl-IFRs/(EP-PA) 复合材料的 TSP 下降到 2.1 m^2·m^{-2}，较 IFRs/(EP-PA) 复合材料减小了 55.3%，较 NO_3-ZnAl-IFRs/(EP-PA) 复合材料减小了 27.6%。说明 NO_3-ZnAl LDHs 能有效减少 IFRs/(EP-PA) 复合材料中烟气的释放，而 $PW_{12}O_{40}$-ZnAl-IFRs/(EP-PA) 复合材料烟释放能力较 NO_3-ZnAl-IFRs/(EP-PA) 复合材料进一步提高。由此可知，NO_3-ZnAl LDHs 的加入能有效地降低 IFRs/(EP-PA) 复合材料的热释放和烟气释放；$PW_{12}O_{40}$-ZnAl LDHs 的加入使

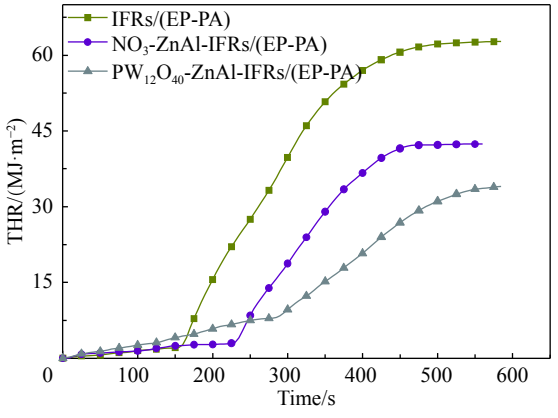


图 8 IFRs/(EP-PA)、NO_3-ZnAl-IFRs/(EP-PA) 和 $PW_{12}O_{40}$-ZnAl-IFRs/(EP-PA) 复合材料的总热释放量 (THR) 曲线

Fig. 8 Total heat release (THR) curves of IFRs/(EP-PA), NO_3-ZnAl-IFRs/(EP-PA) and $PW_{12}O_{40}$-ZnAl-IFRs/(EP-PA) composites

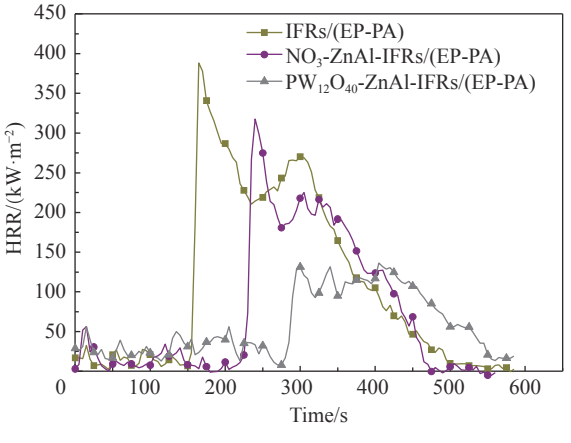


图 7 IFRs/(EP-PA)、NO_3-ZnAl-IFRs/(EP-PA) 和 $PW_{12}O_{40}$-ZnAl-IFRs/(EP-PA) 复合材料的热释放速率 (HRR) 曲线

Fig. 7 Heat release rate(HRR) curves of IFRs/(EP-PA), NO_3-ZnAl-IFRs/(EP-PA) and $PW_{12}O_{40}$-ZnAl-IFRs/(EP-PA) composites

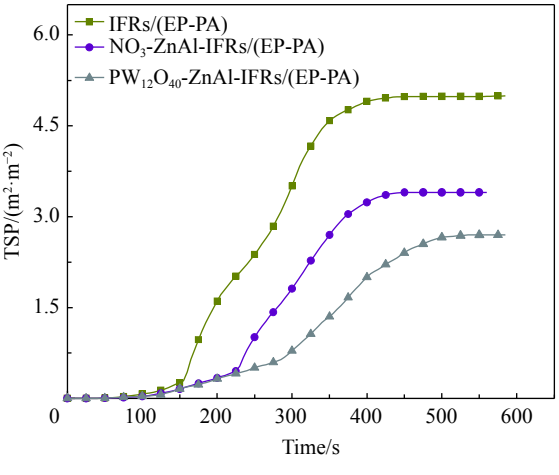


图 9 IFRs/(EP-PA)、NO_3-ZnAl-IFRs/(EP-PA) 和 $PW_{12}O_{40}$-ZnAl-IFRs/(EP-PA) 复合材料的烟释放总量 (TSP) 曲线

Fig. 9 Total smoke produce(TSP) curves of IFRs/(EP-PA), NO_3-ZnAl-IFRs/(EP-PA) and $PW_{12}O_{40}$-ZnAl-IFRs/(EP-PA) composites

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

IFRs/(EP-PA) 复合材料的热释放和烟释放进一步降低。这可能是由于含有大量羟基、无定形水和结晶水的 NO_3-ZnAl LDHs 受热分解时，释放出的 H_2O 和 CO_2 能够稀释 O_2 并吸收大量的热，降低聚合物体系的温度；无机物 NO_3-ZnAl LDHs 的加入能有效提高 IFRs 的抗氧化能力，并形成致密坚实的 Zn-Al-含氧磷酸盐炭层，更高效地发挥隔热隔氧的屏障作用，抑制燃烧。且 NO_3-ZnAl LDHs 经 500~600℃ 高温分解后形成多孔隙和比表面积大的复合金属氧化物，可吸附燃烧过程中产生的烟雾，起到抑烟作用[24-25]。$PW_{12}O_{40}$-ZnAl LDHs 阻燃效果更佳，尤其较 NO_3-ZnAl LDHs 能显著地降低 IFRs/(EP-PA) 复合材料的 MEHC，复合材料分解放出的挥发物燃烧消耗的 O_2 减少。这可能是由于 $[PW_{12}O_{40}]^{3-}$作为客体分子，可显著提高 NO_3-ZnAl LDHs 的热稳定性和阻燃性。$[PW_{12}O_{40}]^{3-}$结构受热降解生成的 HPO_3、偏磷酸等强脱水性磷含氧酸将覆盖于复合材料表面，形成黏稠状液膜，催化基材提前脱水酯化炭化，高温分解生成的 ZnO、Al_2O_3、WO_3、$W(PO_4)_2$ 等化合物促使基材形成具有保护性的金属 W-Zn-Al-含氧磷酸盐固态炭膜，提高膨胀炭层的抗氧化能力，并进一步减小炭层的透气性，使分解产生的可燃性气体减少，起到稳定的屏障作用。屏障炭层不仅隔绝基材与 O_2、热的接触而抑制燃烧的进行，也避免更多烟气的生成。

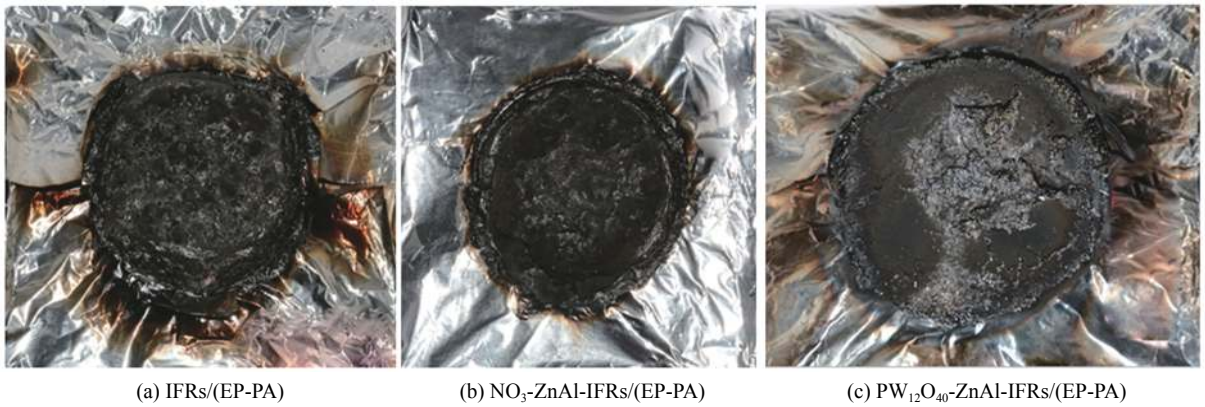
2.5 ZnAl-IFRs/(EP-PA) 的残余物形貌

图 10 是 IFRs/(EP-PA)、NO_3-ZnAl-IFRs/(EP-PA) 和 $PW_{12}O_{40}$-ZnAl-IFRs/(EP-PA) 复合材料锥形量热实验后残余物的数码照片。可见，IFRs/(EP-PA)、NO_3-ZnAl-IFRs/(EP-PA) 和 $PW_{12}O_{40}$-ZnAl-IFRs/(EP-PA) 复合材料燃烧后残余物表面完整性均较好，但 IFRs/(EP-PA) 和 NO_3-ZnAl-IFRs/(EP-PA) 复合材料的四周被烧蚀程度明显较深，且 IFRs/(EP-PA) 复合材料的炭层膨胀后，继续受热后坍塌严重，NO_3-ZnAl-IFRs/(EP-PA) 复合材料的膨胀炭层有轻微坍塌，而 $PW_{12}O_{40}$-ZnAl-IFRs/(EP-PA) 复合材料(残炭表层取下时磕掉) 的整个残余物烧蚀程度明显轻于 IFRs/(EP-PA) 和 NO_3-ZnAl-IFRs/(EP-PA) 复合材料，膨胀炭层没有任何塌陷，且炭层明显较 IFRs/(EP-PA) 和 NO_3-ZnAl- IFRs/(EP-PA) 复合材料的致密坚固。

图 11 为 IFRs/(EP-PA)、NO_3-ZnAl-IFRs/(EP-PA) 和 $PW_{12}O_{40}$-ZnAl-IFRs/(EP-PA) 复合材料锥形量热实验残余物的 SEM 图像。可知，IFRs/(EP-PA) 复合材料的残余炭的炭层较薄，有很多很深的断裂纹，因此无法有效地隔绝热和 O_2，耐受高温能力较弱；NO_3-ZnAl-IFRs/(EP-PA) 复合材料的残炭是绵延的整体，致密性增加，甚至有少量小气泡在高温时没有破裂；而 $PW_{12}O_{40}$-ZnAl-IFRs/(EP-PA) 复合材料的残余炭变得更加坚实，整个炭层形成了连续、均匀、致密的整体，能起到较好的屏障阻隔作用。

2.6 ZnAl-IFRs/(EP-PA) 的力学性能

表 7 为 EP-PA、IFRs/(EP-PA)、NO_3-ZnAl-IFRs/(EP-PA) 和 $PW_{12}O_{40}$-ZnAl-IFRs/(EP-PA) 复合材料的力学性能。可知，EP-PA 的拉伸强度和撕裂强度分别为 11.47 MPa 和 42.83 $N \cdot mm^{-1}$，阻燃剂的加入降低了 EP-PA 的拉伸强度和撕裂强度。IFRs/(EP-PA) 复合材料的拉伸强度和撕裂强度较 EP-PA 分别减小了 29% 和 27%，这可能是由于 IFRs 的添加

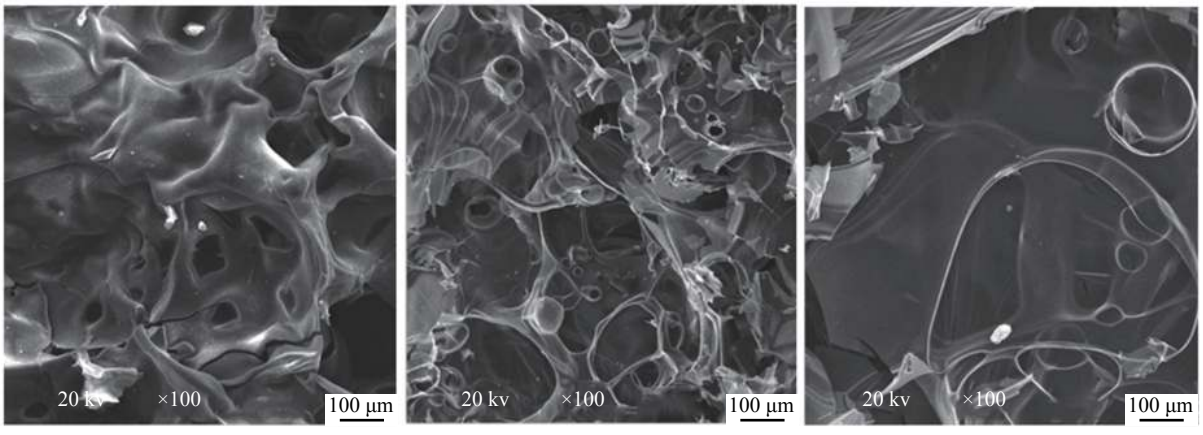


(a) IFRs/(EP-PA) (b) NO_3-ZnAl-IFRs/(EP-PA) (c) $PW_{12}O_{40}$-ZnAl-IFRs/(EP-PA)

图 10 IFRs/(EP-PA)、NO_3-ZnAl-IFRs/(EP-PA) 和 $PW_{12}O_{40}$-ZnAl-IFRs/(EP-PA) 复合材料锥形量热实验残炭的数码照片

Fig. 10 Digital photographs of residual carbon of IFRs/(EP-PA), NO_3-ZnAl-IFRs/(EP-PA) and $PW_{12}O_{40}$-ZnAl-IFRs/(EP-PA) composites after cone calorimeter experiment

http://fhclxb.buaa.edu.cn



(a) IFRs/(EP-PA)　(b) NO_3-ZnAl-IFRs/(EP-PA)　(c) $PW_{12}O_{40}$-ZnAl-IFRs/(EP-PA)

图 11　IFRs/(EP-PA)、NO_3-ZnAl-IFRs/(EP-PA) 和 $PW_{12}O_{40}$-ZnAl-IFRs/(EP-PA) 复合材料锥形量热实验残余物的 SEM 图像

Fig. 11　SEM images of residue of IFRs/(EP-PA), NO_3-ZnAl-IFRs/(EP-PA) and $PW_{12}O_{40}$-ZnAl-IFRs/(EP-PA) composites after cone calorimeter experiment

影响了 EP-PA 的交联固化体系。NO_3-ZnAl-IFRs/(EP-PA) 和 $PW_{12}O_{40}$-ZnAl-IFRs/(EP-PA) 复合材料的拉伸强度和撕裂强度较 IFRs/(EP-PA) 复合材料稍有减小。IFRs/(EP-PA) 复合材料断裂伸长率较 EP-PA 增加了 55.7%。而 NO_3-ZnAl-IFRs/(EP-PA) 和 $PW_{12}O_{40}$-ZnAl-IFRs/(EP-PA) 复合材料的断裂伸长率进一步增大，较纯 EP-PA 分别增加了 80.3% 和 81.6%。这可能是由于 NO_3-ZnAl LDHs 和 $PW_{12}O_{40}$-ZnAl LDHs 的添加隔离了分子链间的范德华力，使分子链的柔性增加。

表 7　EP-PA、IFRs/(EP-PA)、NO_3-ZnAl-IFRs/(EP-PA) 和 $PW_{12}O_{40}$-ZnAl-IFRs/(EP-PA) 复合材料的力学性能

Table 7　Mechanical properties of EP-PA, IFRs/(EP-PA), NO_3-ZnAl-IFRs/(EP-PA) and $PW_{12}O_{40}$-ZnAl-IFRs/(EP-PA)composites

Sample	Tensile strength/MPa	Tear strength/(N·mm^{-1})	Elongation at break/%
EP-PA	11.47	42.83	10.87
IFRs/(EP-PA)	8.12	31.40	16.93
NO_3-ZnAl-IFRs/(EP-PA)	7.86	30.23	19.60
$PW_{12}O_{40}$-ZnAl-IFRs/(EP-PA)	8.03	30.62	19.39

http://fhclxb.buaa.edu.cn

3　结论

(1) 采用共沉淀法合成了 ZnAl 硝酸根层状双金属氢氧化物 (NO_3-ZnAl LDHs) 前驱体；然后采用离子柱撑插层改性 NO_3-ZnAl LDHs，合成了 ZnAl 磷钨酸根层状双金属氢氧化物 ($PW_{12}O_{40}$-ZnAl LDHs)。

(2) 相同热辐射下，膨胀阻燃剂 (IFRs)/环氧-聚酰胺树脂 (EP-PA) 复合材料达到 200℃ 和 300℃ 所需时间最短，升温速率最高；其次是 NO_3-ZnAl-IFRs/(EP-PA) 复合材料，而 $PW_{12}O_{40}$-ZnAl-IFRs/(EP-PA) 复合材料具有最低的升温速率，达到 200℃ 和 300℃ 所需时间分别为 764.0 s 和 1 526 s。说明 $PW_{12}O_{40}$-ZnAl-IFRs/(EP-PA) 复合材料较 IFRs/(EP-PA) 和 NO_3-ZnAl-IFRs/(EP-PA) 复合材料耐火能力更强，更能减少热的传导。

(3) 锥形量热实验表明，$PW_{12}O_{40}$-ZnAl-IFRs/(EP-PA) 复合材料的平均热释放速率 (MHRR)、平均有效燃烧热 (MEHC)、总热释放量最低，其火势增长指数 (FGI) 为 NO_3-ZnAl-IFRs/(EP-PA) 复合材料的 23%，为 IFRs/(EP-PA) 复合材料的 14.5%，其抵制火焰蔓延的能力最强。$PW_{12}O_{40}$-ZnAl-IFRs/(EP-PA) 复合材料的烟释放总量 (TSP) 较 IFRs/(EP-PA) 复合材料减少了 55.3%，较 NO_3-ZnAl-IFRs/(EP-PA) 复合材料减少了 27.6%。因此，$PW_{12}O_{40}$-ZnAl-IFRs/(EP-PA) 复合材料较 NO_3-ZnAl-IFRs/(EP-PA) 和 IFRs/(EP-PA) 复合材料更能有效地抑制热量和烟气的释放。这可能是由于$[PW_{12}O_{40}]^{3-}$的插层改性使 $PW_{12}O_{40}$-ZnAl LDHs 的规整度降低，分散性提高，与 EP-PA 树脂基体混合更均匀；另外，$[PW_{12}O_{40}]^{3-}$作为客体分子，与 IFRs 催化基材提前降解成炭。$PW_{12}O_{40}$-ZnAl-IFRs/(EP-PA) 复合材料受热，$PW_{12}O_{40}$-ZnAl LDHs 层间脱水吸热，降低了可燃性气体浓度，

层板和插层阴离子分解形成含 ZnO、Al_2O_3、WO_3、$W(PO_4)_2$ 等化合物与 IFRs 形成金属-含氧磷酸盐，而刚性支撑 IFRs 的致密炭层，提高其抗氧化能力，形成高温下的阻隔屏障，隔绝 O_2 和热的交换，抑制了燃烧的进行，也避免了更多烟气的生成。

参考文献：

[1] WILLIAMS G R, O'HARE D. Towards understanding, control and application of layered double hydroxide chemistry[J]. Journal of Materials Chemistry, 2006, 16(30): 3065-3074.

[2] 段雪, 陆军. 二维纳米复合氢氧化物结构、组装与功能[M]. 北京: 科学出版社, 2013.
DUAN Xue, LU Jun. Structure, assembly and function of two-dimensional nano composite hydroxide[M]. Beijing: Science Press, 2013(in Chinese).

[3] 张新可. 改性锌铝水滑石的制备及其协同膨胀阻燃聚烯烃的研究[D]. 哈尔滨: 哈尔滨理工大学, 2015.
ZHANG Xinke. Preparation of modified ZnAl hydrotalcite and study on its synergistic expansion and flame retardant polyolefin[D]. Harbin: Harbin University of Science and Technology, 2015(in Chinese).

[4] GUO D X, SONG X M, TAN L C, et al. A facile dissolved and reassembled strategy towards sandwich-like rGO@NiCoAl-LDHs with excellent supercapacitor performance[J]. Chemical Engineering Journal, 2019, 356: 955-963.

[5] SHEN Y L, YIN K J, AN C H, et al. Design of a difunctional Zn-Ti LDHs supported PdAu catalyst for selective hydrogenation of phenylacetylene[J]. Applied Surface Science, 2018, 456: 1-6.

[6] 丁娴, 殷凡文, 彭成栋, 等. Mg-Ni-Al-EDTA柱撑LDHs层状材料的水热合成、结构及性能[J]. 无机化学学报, 2012, 28(4): 763-772.
DING Xian, YIN Fanwen, PENG Chengdong, et al. Hydrothermal synthesis, structural analysis and performance of EDTA pillared Mg-Ni-Al layered double hydroxides (LDHs)[J]. Chinese Journal of Inorganic Chemistry, 2012, 28(4): 763-772(in Chinese).

[7] 刘跃军, 高鑫, 刘亦武, 等. 多元LDHs/EVA纳米复合材料的制备及性能研究[J]. 功能材料, 2012, 43(15): 2009-2013.
LIU Yuejun, GAO Xin, LIU Yiwu, et al. Preparation of plurality LDHs/EVA nanocomposites and its properties[J]. Journal of Functional Materials, 2012, 43(15): 2009-2013(in Chinese).

[8] 尚松川, 杨保俊, 张睿辰, 等. Sb_2O_3-ZnMgAl类水滑石的制备及其在软聚氯乙烯阻燃中的应用[J]. 复合材料学报, 2017, 34(8): 1667-1673.
SHANG Songchuan, YANG Baojun, ZHANG Ruichen, et al. Preparation of Sb_2O_3-LDHs and its assisting flame retardant effects on soft polyvinyl chloride[J]. Acta Materiae Compositae Sinica, 2017, 34(8): 1667-1673(in Chinese).

[9] 杨杰, 谢光银. 聚合物-层状双氢氧化物纳米复合材料的研究进展[J]. 合成纤维, 2014, 43(6): 41-47.
YANG Jie, XIE Guangyin. Progress in polymer-layered double hydroxides nano composites[J]. Synthetic Fiber in China, 2014, 43(6): 41-47(in Chinese).

[10] 郑怡磊, 陈晓, 陈英红, 等. 固相剪切碾磨制备聚丙烯/层状双金属氢氧化物纳米复合材料的力学性能及热稳定性[J]. 高分子材料科学与工程, 2011, 27(5): 47-50.
ZHENG Yilei, CHEN Xiao, CHEN Yinghong, et al. Mechanical properties and thermal stability of polypropylene/layered double hydroxides nanocomposites prepared by solid state shear milling[J]. Polymer Materials Science & Engineering, 2011, 27(5): 47-50(in Chinese).

[11] 徐文总, 李冲冲, 汪贵松, 等. 不同阴离子插层的ZnMgAl层状双氢氧化物对聚氨酯弹性体阻燃抑烟性能的影响[J]. 复合材料学报, 2017, 34(8): 1683-1692.
XU Wenzong, LI Chongchong, WANG Guisong, et al. Effect of ternary layered double hydroxide with different interlayer anions as flame retardant and smoke suppressant on polyurethane elastomer[J]. Acta Materiae Compositae Sinica, 2017, 34(8): 1683-1692(in Chinese).

[12] 李茜, 杨保俊, 王百年, 等. ZnMgAl-LDHs阻燃剂的改性及其在聚丙烯中的应用[J]. 合肥工业大学学报(自然科学版), 2014, 37(11): 1294-1299, 1340.
LI Xi, YANG Baojun, WANG Bainian, et al. Surface modification of flame retardant ZnMgAl-LDHs and its application to polypropylene[J]. Journal of Hefei University of Technology (Natural Science), 2014, 37(11): 1294-1299, 1340(in Chinese).

[13] 杨保俊, 薛中华, 王百年,等. 类水滑石的制备与改性及其在聚丙烯阻燃中的应用[J]. 复合材料学报, 2014, 31(2): 353-361.
YANG Baojun, XUE Zhonghua, WANG Bainian, et al. Preparation and modification of layered double hydroxides and application in polypropylene as flame retardant[J]. Acta Materiae Compositae Sinica, 2014, 31(2): 353-361(in Chinese).

[14] DING P, KANG B, ZHANG J, et al. Phosphorus-containing flame retardant modified layered double hydroxides and their applications on polylactide film with good transparency[J]. Journal of Colloid And Interface Science, 2015, 440: 46-52.

[15] HUANG G B, FEI Z D, CHEN X Y, et al. Functionalization of layered double hydroxides by intumescent flame retardant: Preparation, characterization, and application in ethylene vinyl acetate copolymer[J]. Applied Surface Science, 2012, 258(24): 10115-10122.

http://fhclxb.buaa.edu.cn

[16] WANG P J, HU X P, LIAO D J, et al. Dual fire retardant action: The combined gas and condensed phase effects of Azo-modified NiZnAl layered double hydroxide on intumescent polypropylene[J]. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2017, 56(4): 920-932.

[17] 周友, 刘秀, 王芳, 等. 金属氧化物对膨胀阻燃涂层耐火及成炭性能的影响[J]. 无机材料学报, 2014, 29(9): 972-978.
ZHOU You, LIU Xiu, WANG Fang, et al. Effect of metal oxides on fire resistance and char formation of intumescent flame retardant coating[J]. Journal of Inorganic Materials, 2014, 29(9): 972-978(in Chinese).

[18] International Organization for Standardization. Reaction-to-fire tests: Heat release, smoke production and mass loss rate Part 1: Heat release rate (cone calorimeter method): ISO 5660—1—2002[S]. Geneva: International Organization for Standardization, 2002.

[19] 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).

[20] 中国国家标准化管理委员会. 硫化橡胶或热塑性橡胶撕裂强度的测定(裤形、直角形和新月形试样): GB/T 529—2008[S]. 北京: 中国标准出版社, 2008.
Standardization Administration of the People's Republic of China. Rubber vulcanized or thermoplastic: Determination of tear strength (Trouser, angle and crescent test pieces): GB/T 529—2008[S]. Beijing: China Standards Press, 2008(in Chinese).

[21] MARIAPPAN T. Recent developments of intumescent fire protection coatings for structural steel: A review[J]. Journal of Fire Sciences, 2016, 34(2): 120-163.

[22] BOURIGOT S, LE-BRAS M, DELOBEL R, et al. Synergistic effect of zeolite in an intumescence process. Study of the interactions between the polymer and the additives[J]. Journal of the Chemical Society Faraday Transactions, 1996, 92(18): 3435-3444.

[23] XUE Y D, ZHANG S P, YANG W L. Influence of expanded vermiculite on fire protection of intumescent fireproof coatings for steel structures[J]. Journal of Coatings Technology and Research, 2015, 12(2): 357-364.

[24] COSTANTINO U, GALLIPOLIA A, NOCCHETTIA M, et al. New nanocomposites constituted of polyethylene and organically modified ZnAl-hydrotalcites[J]. Polymer Degradation and Stability, 2005, 90(3): 586-590.

[25] LIN Y J, WANG J R, G. EVANS D, et al. Layered and intercalated hydrotalcite-like materials as thermal stabilizers in PVC resin[J]. Journal of Physics and Chemistry of Solids, 2006, 67(5): 998-1001.

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

复合材料学报
Acta Materiae Compositae Sinica
第 37 卷 第 9 期 9 月 2020 年
Vol. 37 No. 9 Sep 2020

DOI：10.13801/j.cnki.fhclxb.20200210.001

基于界面结构调控硅粒子/聚偏氟乙烯复合材料介电性能

周文英*[1]，张财华[1]，李旭[1]，张帆[1]，张祥林[2]

（1.西安科技大学 化学与化工学院，西安 710054；2.咸阳天华电子科技有限公司，咸阳 721000）

摘 要：为降低硅粒子/聚偏氟乙烯 (Si/PVDF) 复合材料体系的介电损耗 (tanδ) 及提高其击穿强度 (E_b)，采用高温氧化及聚苯乙烯 (PS) 包覆法，制备出两种分别具有 SiO_2 单壳及 SiO_2@PS 双壳的 Si@SiO_2 和 Si@SiO_2@PS 核壳结构粒子。采用 FTIR、XRD 和 TEM 分析测试了核壳粒子的壳层结构。分析测试证明，Si 粒子表面存在 SiO_2 和 PS 壳层。结果表明，相比未改性 Si/PVDF 复合材料，SiO_2 外壳显著降低和抑制了 Si@SiO_2/PVDF 复合材料的 tanδ 和漏导电流；PS 层改进了 Si/PVDF 复合材料的界面相容性，促进其在基体中均匀分散。双壳结构 Si@SiO_2@PS/PVDF 复合材料呈现出最低 tanδ 和最高 E_b。Si@SiO_2/PVDF 和 Si@SiO_2@PS/PVDF 复合材料介电性能的改善归因于 Si 表面 SiO_2 及 SiO_2@PS 绝缘界面层有效阻止了半导体 Si 粒子间的直接接触，极大抑制了损耗。此外，Si/PVDF 复合材料相界面缺陷减少及界面相容性改善均有效降低了局部电场畸变，提高了体系的 E_b。Si@SiO_2@PS/PVDF 复合材料在 1 kHz 下介电常数高达 48，tanδ 低至 0.07，E_b 约为 6 kV/mm，在微电子器件及电力设备领域具有潜在的应用价值。

关键词：Si；聚偏氟乙烯；界面结构；核壳结构；复合材料；介电性能

中图分类号：TM **文献标志码**：A **文章编号**：1000-3851(2020)09-2137-07

Tailoring the dielectric properties of silicone particles/poly(vinylidene fluoride) composites based on interface structures

ZHOU Wenying*[1], ZHANG Caihua[1], LI Xu[1], ZHANG Fan[1], ZHANG Xianglin[2]

(1. College of Chemistry and Chemical Engineering, Xi'an University of Science & Technology, Xi'an 710054, China;
2. Xianyang Tianhua Electronics Technology Co. Ltd., Xianyang 721000, China)

Abstract: To reduce the dielectric loss(tanδ) and increase the dielectric breakdown strength(E_b) of silicon particles/poly(vinylidene fluoride)(Si/PVDF) composites, two kinds of core-shell structured Si particles, i.e., Si@SiO_2 and Si@SiO_2@PS were prepared by high temperature oxidation and polystyrene(PS) coating. The FTIR, XRD and TEM measurements were used to characterize the formed shell structure. The measurements results verify the existence of SiO_2 and SiO_2@PS shells on the surface of Si. The results show that the Si@SiO_2 interlayer significantly suppresses the tanδ and reduces the leakage conductivity of the Si@SiO_2/PVDF composites compared with Si/PVDF composites, and the double-shell Si@SiO_2@PS/PVDF composites exhibit the lowest tanδ and the highest E_b among the three composites because the organic PS interlayer enhances the interfacial compatibility and promotes the fillers' homogeneous dispersion in PVDF. The improvement in dielectric properties of Si@SiO_2/PVDF and Si@SiO_2@PS/PVDF composites can be ascribed to the facts that the insulating SiO_2 and SiO_2@PS shells effectively prevent the semi-conducting Si particles from direct contacting, thereby remarkably reducing the tanδ. The enhanced phase interfacial compatibility between the Si@SiO_2 or Si@SiO_2@PS and PVDF matrix reduces the inter-

收稿日期：2019-10-30；录用日期：2020-01-06；网络首发时间：2020-02-10 10:52:26
网络首发地址：https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20200210.001
基金项目：国家自然科学基金 (51937007; 51577154)
通信作者：周文英，博士，教授，博士生导师，研究方向为导热电子封装与电气绝缘聚合物电介质材料 E-mail: wyzhou2004@163.com

引用格式：周文英，张财华，李旭，等. 基于界面结构调控硅粒子/聚偏氟乙烯复合材料介电性能 [J]. 复合材料学报，2020，37(9)：2137-2143.
ZHOU Wenying, ZHANG Caihua, LI Xu, et al. Tailoring the dielectric properties of silicone particles/poly(vinylidene fluoride) composites based interface structures[J]. Acta Materiae Compositae Sinica, 2020, 37(9): 2137-2143(in Chinese).

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

face defects and suppresses the local electrical field distortion, thereby improving E_b of the core-shell structured Si/PVDF composites. The prepared Si@SiO_2@PS/PVDF composites with a high dielectric constant of 48 and tanδ of 0.07, E_b of 6 kV/mm, have potential applications in the field of microelectronic devices and power equipment.

Keywords: Si; poly(vinylidene fluoride); interface structure; core-shell structure; composites; dielectric properties

高介电常数 (ε') 及低介电损耗因子 (tanδ) 聚合物电介质在电力设备、储能器件、生物工程及电磁武器等领域具有重要用途[1-4]。聚合物具有综合的优越性能，但其自身 ε'非常低，因此，常采用金属[5-7]、碳等导体粒子[8-10]、无机铁电粒子及其他无机粒子填充聚合物来制备高介低耗的聚合物基复合电介质，降低介电材料的损耗，同时保持其高 ε'及击穿强度 (E_b)，依然是当今介电高分子领域面临的重要挑战[11-17]。与传统的导体或无机铁电粒子等相比，半导体 Si 具有廉价、原料易得，较高热导率和低密度等特性，将 Si 粒子与聚偏氟乙烯 (PVDF) 复合可获得具有高 ε'电介质[18-20]，但在填料临界用量下，体系的高 ε'伴随着高 tanδ，当前有关 Si/PVDF 复合材料的介电性能研究相对较少。为有效降低 Si/PVDF 复合材料损耗，提高 E_b，本文首先于高温空气下在 Si 粒子表面形成绝缘 SiO_2 层，改变 Si 粒子电性能；为进一步降低损耗和促进 Si@SiO_2 在基体内均匀分散，再在 Si@SiO_2 表面包覆一层聚苯乙烯 (PS)，借助于绝缘 PS 层与基体间的界面相容性降低界面缺陷，改善填料均匀分散，提高体系介电强度的同时，进一步抑制介电损耗。考察了单壳 SiO_2 及双壳 SiO_2@PS 界面层结构、填料用量及频率对 Si/PVDF 复合材料的微结构和介电性能影响及调控机制，期望在 Si 表面构筑不同界面层，以达到调控复合材料介电性能的目的，为制备高介低耗的聚合物电介质开辟新途径。

1　实验材料及方法

1.1　原材料

聚偏氟乙烯 (PVDF)，Solef 6008，聚合度为 200 000，上海特种塑料苏威公司；Si 粒子，1~2 μm，上海巷田纳米材料有限公司；苯乙烯、聚乙烯醇，试剂级，天津福晨化学试剂厂；N,N-二甲基甲酰胺 (DMF)，分析纯，天津化工试剂厂；偶氮二异丁腈 (AIBN)，分析纯，阿拉丁；其他药品市场采购。

1.2　核壳 Si 粒子制备

Si@SiO_2 核壳粒子的制备：将装有 Si 粉的石英舟置于管式炉内，通入 O_2，排除空气 30 min；在 O_2 流速为 100 cm^3/min 下升温至 700℃，保温 30 min 后，冷却至室温，得到 Si@SiO_2 核壳粒子。

Si@SiO_2@PS 双壳复合粒子的制备：将一定量 Si@SiO_2 和苯乙烯分散在 120 mL 去离子水中，超声 20 min 后，依次加入 8% 聚乙烯醇 (PVA) 水溶液 6 mL 及一定比例偶氮二异丁腈引发剂，磁力搅拌 10 min，升温至 60℃，苯乙烯开始聚合，沉积在 Si 粒子表面，持续搅拌约 5 h，反应完毕，经过滤后的包覆粒子使用去离子水和无水乙醇多次洗涤，然后在烘箱中 100℃ 下恒温干燥 12 h，得 Si@SiO_2@PS 双壳结构 Si 粒子。

1.3　复合材料制备

称取不同质量的三种填料粒子 (Si、Si@SiO_2、Si@SiO_2@PS)，用 N,N-二甲基甲酰胺分散后，超声 1 h。将所需 PVDF 用 DMF 溶解。将填料分散液加入到 PVDF 溶液中，经 10 min 超声，室温 24 h 快速搅拌后，蒸发掉溶剂，所得试样在 110℃ 烘箱中放置 10 h。随后在热压机上热压，温度为 200℃，压力为 10 MPa，获得不同含量及种类的 Si/PVDF 复合材料。

1.4　测试与表征

采用美国 Perkin-Elmer 公司的 Paragon 1000 型红外光谱仪表征样品的化学结构，样品预先在 100℃ 干燥 2 h，后与 KBr 粉末研磨混合压片，进行测试。

采用日本 Shimadzu 公司的 XRD-6000 型 XRD 对样品的晶体结构进行分析表征。

采用日本 JEOL 公司的 JSM-7000F 型 SEM 观察填料的微观形貌，样品先于液氮环境中进行脆断，然后对断面喷金，置于扫描电镜室中观察。

采用日本 JEOL 公司的 JEM-2100 型 TEM 观察样品的微观形貌。

采用美国安捷伦公司的 Agilent-4294A 型阻抗分析仪对复合材料进行介电性能测量。

采用北京北广精仪仪器有限公司 BDJC-50kV 型电击穿试验仪测试复合材料的击穿强度。

2　结果与讨论

2.1　Si@SiO_2 和 Si@SiO_2@PS 粒子的微观结构

图 1 为 Si、Si@SiO_2 粒子和 Si@SiO_2@PS 粒子

http://fhclxb.buaa.edu.cn

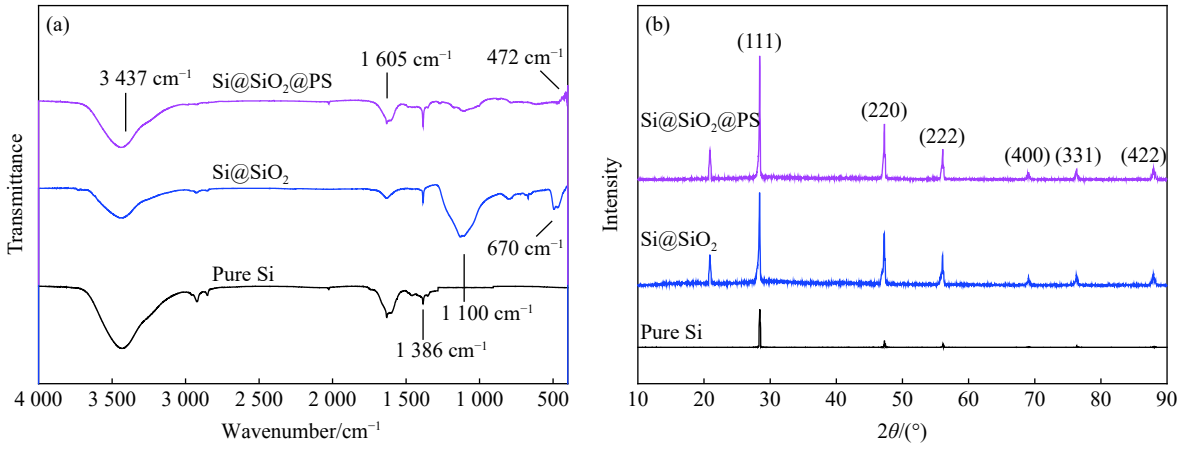


图 1 Si、Si@SiO_2、Si@SiO_2@PS 粒子的 FTIR(a) 和 XRD(b) 图谱

Fig. 1 FTIR spectra(a) and XRD patterns(b) of Si, Si@SiO_2 and Si@SiO_2@PS particles

的 FTIR 和 XRD 图谱。由图 1(a) 可见，3 425 cm^{-1} 处为 Si 表面羟基基团伸缩振动峰，1 376 cm^{-1} 处为 Si—OH 伸缩振动吸收峰。1 116 cm^{-1} 为 Si—O—Si 不对称伸缩振动峰，670 cm^{-1} 为 Si—O—Si 对称伸缩振动峰，472 cm^{-1} 为 Si—O—Si 弯曲振动峰，表明 Si 表面高温氧化生成了 SiO_2。此外，在 1 612 cm^{-1} 处归属于苯环特征吸收峰，2 936 cm^{-1} 处为苯环 C—H 伸缩振动吸收峰，表明 PS 包覆在 Si@SiO_2 粒子表面。从图 1(b) 可以看出，28.44°、47.30°、58.86°、76.38°附近分别对应 (111)、(220)、(222)、(331) 晶面的 Si 特征衍射峰，而 Si@SiO_2 粒子则出现了对应 SiO_2 的 (400) 和 (422) 晶面特征衍射峰，表明生成了 Si@SiO_2 粒子。Si@SiO_2@PS 粒子的 XRD 图谱与 Si@SiO_2 特征峰位置一样，表明 PS 属于非晶结构，包覆不影响 Si@SiO_2@PS 晶体结构。

2.2 Si@SiO_2 和 Si@SiO_2@PS 粒子及其复合材料微观形貌

图 2 为核壳结构 Si@SiO_2 粒子和 Si@SiO_2@PS 复合粒子的 TEM 图像。由图 2(a) 可以看出，高温氧化后 Si 核表面存在厚度约为 20 nm 的 SiO_2 层，即 Si@SiO_2 核壳粒子。图 2(b) 可以看到，PS 厚度约为 5 nm，可清晰观察到 Si 核表面的双壳结构，即单核双壳 Si@SiO_2@PS 复合粒子。

图 3 为 40wt% 填料用量下 Si/PVDF、Si@SiO_2/PVDF、Si@SiO_2@PS/PVDF 复合材料的 SEM 图像。可见，Si 粒子表面光滑，与 PVDF 界面作用弱。Si@SiO_2 表面的 SiO_2 表面羟基和基体间较强的作用力改善了相界面作用力[21]，相比无机粒子，有机 PS 层和 PVDF 基体间的界面相容性进一步减少了界面缺陷，促进 Si 粒子的均匀分散[22]。相比

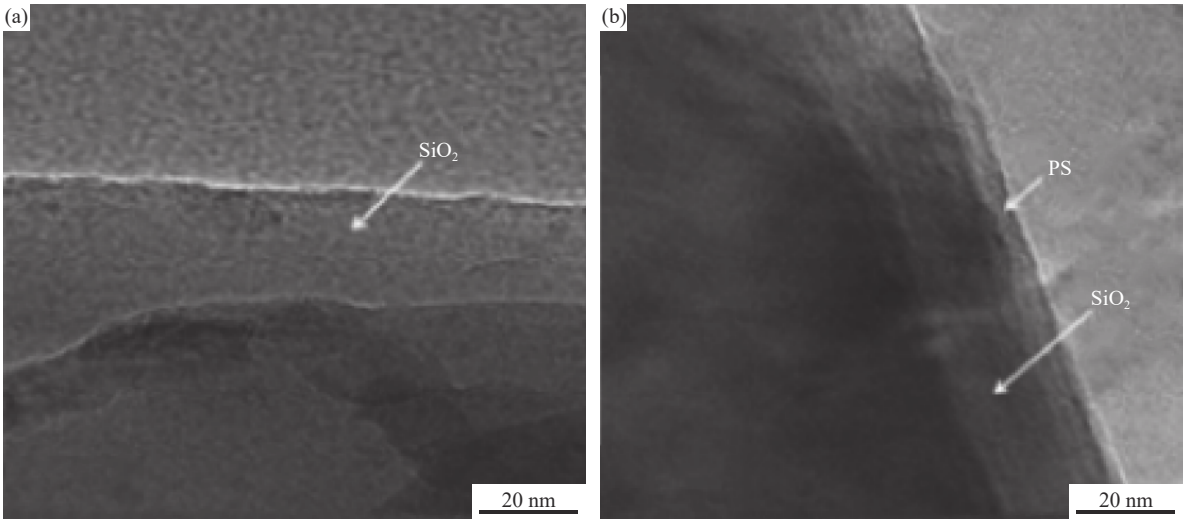


图 2 核壳结构 Si@SiO_2 粒子 (a) 和 Si@SiO_2@PS 复合粒子 (b) 的 TEM 图像

Fig. 2 TEM images of Si@SiO_2 particles (a) and Si@SiO_2@PS composite particles with core-shell structure (b)

http://fhclxb.buaa.edu.cn

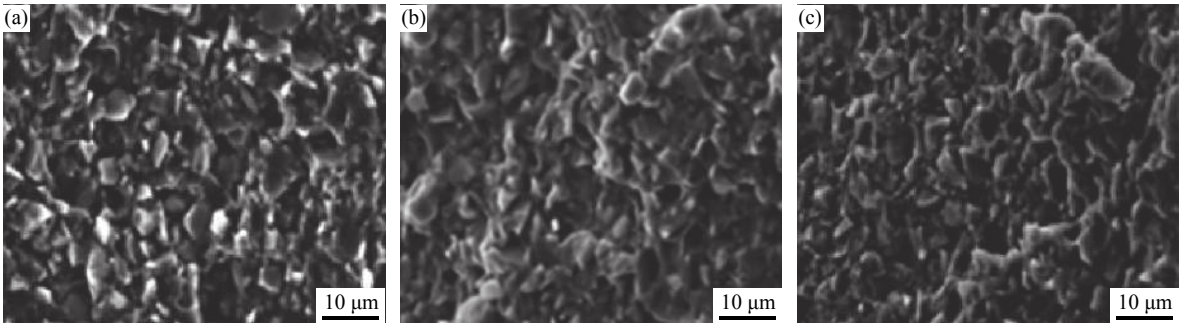


图 3　40wt% Si/PVDF(a)、40wt% Si@SiO_2/PVDF(b) 和 40wt% Si@SiO_2@PS/PVDF(c) 复合材料的 SEM 图像

Fig. 3　SEM images of 40wt% Si/PVDF(a), 40wt% Si@SiO_2/PVDF(b) and 40wt% Si@SiO_2@PS/PVDF(c) composites

Si/PVDF 复合材料，具有单壳的 Si@SiO_2 和双壳结构的 Si@SiO_2@PS 与 PVDF 相界面作用增强。因此，通过设计和构筑不同界面结构及界面作用力利于改善复合材料的介电及其他性能。

2.3　Si@SiO_2/PVDF 和 Si@SiO_2@PS/PVDF 复合材料介电性能

图 4 为 Si/PVDF、Si@SiO_2/PVDF、Si@SiO_2@PS/PVDF 复合材料的介电性能。可见，室温下 Si/PVDF、Si@SiO_2/PVDF、Si@SiO_2@PS/PVDF 复合材料的介电常数均随不同结构的填料用量 (f) 增加而增大，随频率增加而减小，为典型 Maxwell-Wager-Sillars (MWS) 极化特性。由图 4(a) 可知，Si/PVDF 复合材料的介电常数 ε'随 f 演化过程可分为 3 个阶段：(1) 起始 $f<f_c$(填料临界用量) 时，分散在 PVDF 内少量 Si 粒子彼此分离，形成的微电容数量较少，ε'较 PVDF 略有增加，ε'与频率几乎无关，表明 Si/PVDF 复合材料内部没有大量空间电荷积累；(2) 当 $f\to f_c$，大量 Si 粒子被非常薄的基体层隔开，

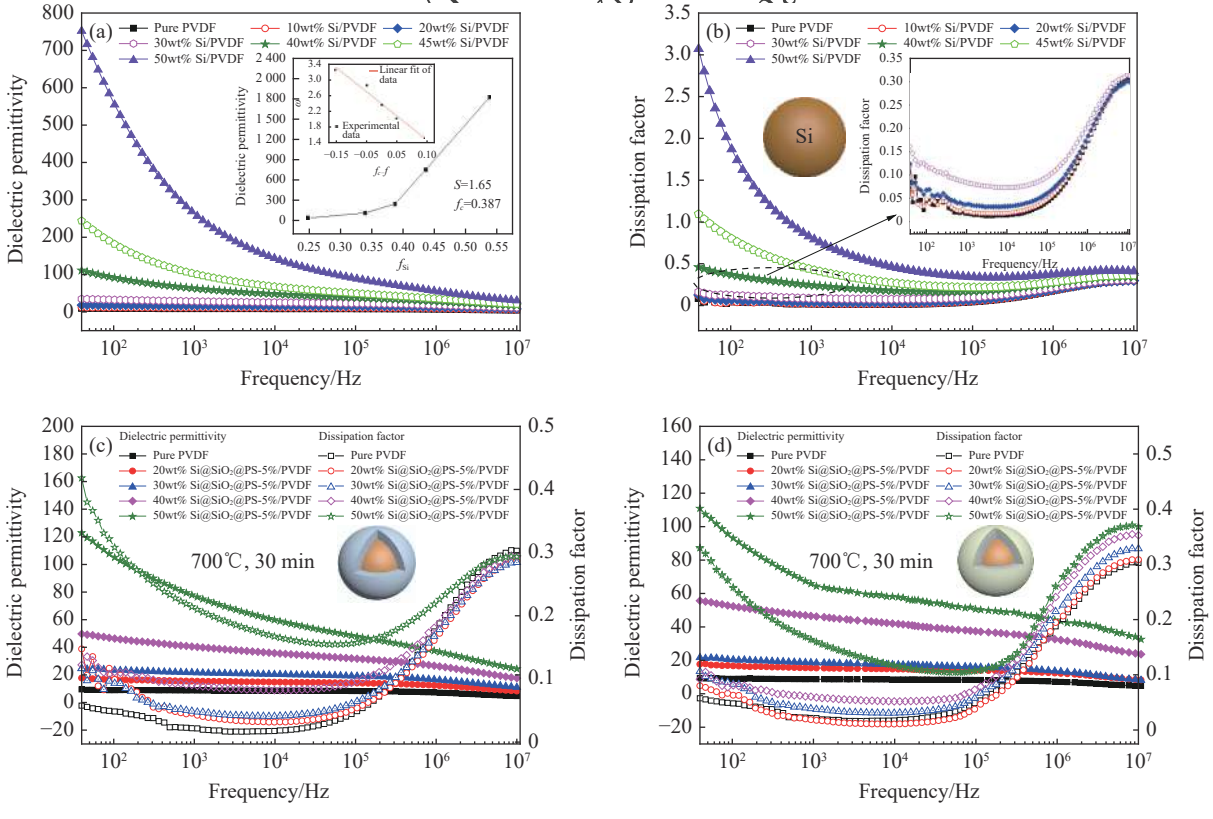


图 4　Si/PVDF、Si@SiO_2/PVDF、Si@SiO_2@PS/PVDF 复合材料的介电性能 (内图分别为 Si/PVDF 复合材料介电常数渗流理论计算及不同结构的核壳粒子结构示意图)

Fig. 4　Dielectric properties of Si/PVD SiO_2/PVDF and Si@SiO_2@PS/PVDF composites(Insets in Fig. 4 show the theoretical calculation diagram of permittivity of Si/PVDF composites and the schematic diagram of core-shell particles with different structures)

MWS 效应致使电荷集聚在 Si 与基体界面，产生大量微电容，引起低频介电常数突然增大，低频范围内 ε'明显依赖于频率。随频率增加，界面极化落后于外部电场变化，ε'降低。当频率超过 10^4 Hz 时，ε'主要由微电容结构模型(与频率无关)决定；(3) 当 $f>f_c$ 时，极化效应显著增强，微电容数目激增，在低频范围内表现出显著频率依赖性，低频 ε'显著增大。由图 4(b) 可见，低频下 Si/PVDF 复合材料的介电损耗 tanδ 随 f 增加而增大，当 $f>f_c$ 时，半导体 Si 趋于相互接触，损耗急剧增大，出现漏导电流。

从图 4(c) 和图 4(d) 可以看出，在 Si 表面构筑不同结构绝缘层后，同等填料含量下的 Si@SiO_2/PVDF 和 Si@SiO_2@PS/PVDF 复合材料的 ε' 低于 Si/PVDF 复合材料，这是由于 SiO_2 及 SiO_2@PS 绝缘层降低了半导体 Si 的电导率，抑制了 Si/PVDF 复合材料界面极化，因此 ε'减小。此外，相比于 Si，绝缘 SiO_2 及 SiO_2@PS 外壳不仅增大了 Si 的绝缘电阻，还有效阻挡了 Si 粒子之间的直接接触，极大降低了体系的损耗[22]，有效提高了 f_c。PS 层进一步降低了体系损耗，因此 Si@SiO_2@PS/PVDF 复合材料具有最低 tanδ，如当填料用量为 50wt%、频率为 10^2 Hz 时，Si/PVDF、Si@SiO_2/PVDF 和 Si@SiO_2@PS/PVDF 复合材料的 tanδ 分别为 2.4、0.33、0.27；当填料用量为 40wt%、频率为 10^3 Hz 时，Si/PVDF、Si@SiO_2/PVDF 和 Si@SiO_2@PS/PVDF 复合材料的 tanδ 分别为 0.3、0.12、0.07。当填料用量为 40wt% 时，Si@SiO_2@PS/PVDF 复合材料在 10^3 Hz 下介电常数高达 48，而 tanδ 低至 0.07。

对于复合材料，损耗 ε''可以表示为

$$\varepsilon'' = \varepsilon''_{DC} + \varepsilon''_{MW} + \varepsilon''_{D} \tag{1}$$

式中：ε''_{DC}和ε''_{MW}分别为电导和界面极化引起的损耗；ε''_{D}为偶极损耗因子。而电导损耗为

$$\varepsilon''_{DC} = \sigma_{DC}/2\pi F \tag{2}$$

式中，σ_{DC}和 F 分别为直流电导和频率。

单壳 Si@SiO_2 及双壳 Si@SiO_2@PS 的引入显著降低了 Si/PVDF 复合材料的电导损耗，因此总损耗和电导率迅速下降。可见，绝缘外壳有效阻止了 PVDF 内半导体 Si 粒子间直接接触，避免了漏导电流产生，相比单壳 Si@SiO_2，Si@SiO_2@PS 更进一步降低了 Si/PVDF 复合材料的 tanδ，极大地抑制了漏导电流，降低了电导率。Si、Si@SiO_2 和 Si@SiO_2@PS 粒子在 PVDF 内部分布结构示意图如图 5 所示。

图 6 为 Si/PVDF、Si@SiO_2/PVDF、Si@SiO_2@PS/PVDF 复合材料的击穿强度 E_b 及 Weibull 分布曲线。由图 6(a) 可见，随填料量的增加，Si/PVDF、Si@SiO_2/PVDF 和 Si@SiO_2@PS/PVDF 复合材料的 E_b 均减小，这是由于填料量增加，体系载流子浓度增大，泄露电流升高；此外，随填料量增加，相界面缺陷增多。同等填料含量下，与 Si/PVDF 复合材料相比，Si@SiO_2/PVDF 和 Si@SiO_2@PS/PVDF 复合材料的 E_b 均大于 Si/PVDF 复合材料，表明 Si 粒子表面绝缘层一方面提高了 Si 绝缘强度，另一方面有效减少了 Si 与 PVDF 间的介电常数失配现象，利于抑制局域电场畸变，增大复合材料的 E_b。双壳结构 Si@SiO_2@PS 比单壳结构 Si@SiO_2 更明显改善了 Si/PVDF 复合材料的 E_b，如当填料量为 40wt% 时，Si@SiO_2@PS/PVDF 复合材料的 E_b 达 6 kV/mm，远高于 Si@SiO_2/PVDF 和 Si@SiO_2@PS/PVDF 复合材料。介电强度的改善归因于 PS 与 PVDF 基体之间良好的界面相容性及较强界面作用力，促进了 Si 粒子在基体内的均匀分散，减少了填料粒子与基体相界面缺陷，进一步降低了 Si/PVDF 复合材料内部界面处的局部电场畸变，促进了界面区域空间电荷的均匀分布，增大了击穿过程的活化能，因此复合材料的 E_b 增大。

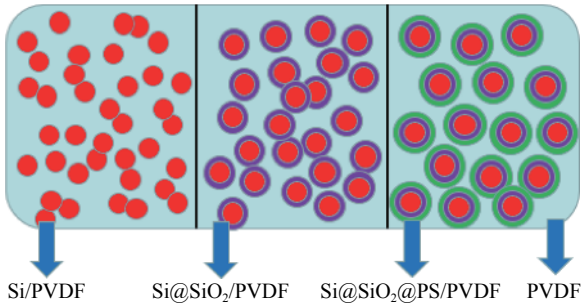


图 5 Si、Si@SiO_2 和 Si@SiO_2@PS 粒子在 PVDF 基体内的分布结构示意图

Fig. 5 Schematic diagram of distribution structures of Si, Si@SiO_2 and Si@SiO_2@PS particles in PVDF matrix

Weibull 分布函数为

$$P(E) = 1 - \exp[-(E/E_b)]^{\beta} \tag{3}$$

$$\ln\{\ln[1/1-P(E)]\} = \beta(\ln E - \ln E_b) \tag{4}$$

特征击穿强度 (E_b) 定义为破坏概率 (P) 累积到 63.2% 的电场，威布尔模量 (β) 是曲线斜率，量化了实验数据的散射。由图 6(b)~6(d) 可知，Si/PVDF、Si@SiO_2/PVDF 和 Si@SiO_2@PS/PVDF 复合

http://fhlxb.buaa.edu.cn

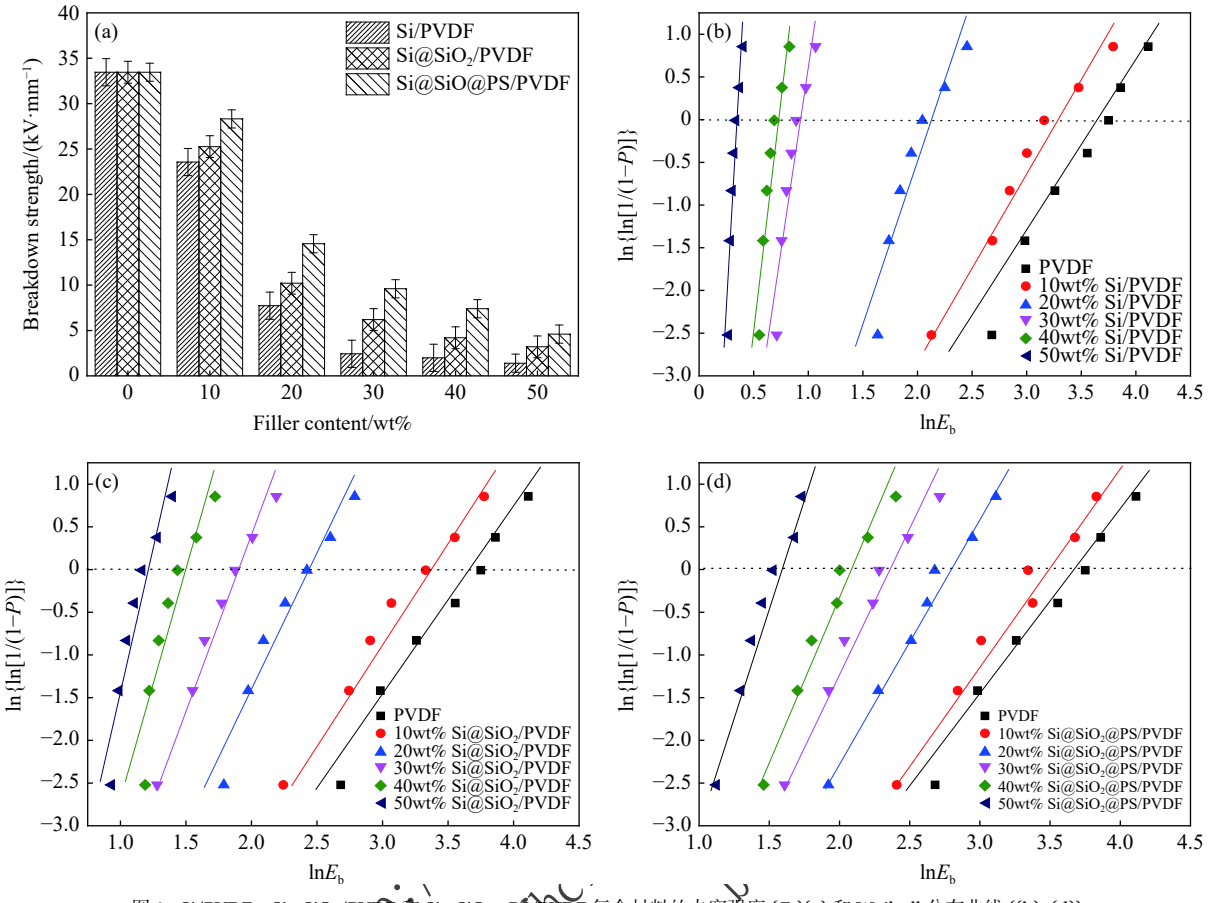


图 6　Si/PVDF、Si@SiO_2/PVDF 和 Si@SiO_2@PS/PVDF 复合材料的击穿强度 (E_b)(a) 和 Weibull 分布曲线 ((b)~(d))

Fig. 6　Dielectric breakdown strength(E_b)(a) and Weibull distribution curves((b)~(d)) of Si/PVDF, Si@SiO_2/PVDF and Si@SiO_2@PS/PVDF composites

材料的击穿电压随填料含量增加而减小，与 Si/PVDF 和 Si@SiO_2/PVDF 复合材料相比，Si@SiO_2@PS/PVDF 复合材料具有最高的 E_b。

3　结 论

选用 Si 粒子为填料，利用直接氧化法和悬浮聚合法分别对 Si 进行表面改性，制备了 Si@SiO_2 和 Si@SiO_2@聚苯乙烯 (PS) 复合粒子，与聚偏氟乙烯 (PVDF) 复合获得 Si@SiO_2/PVDF 及 Si@SiO_2@PS/PVDF 复合材料。

(1) 高温氧化后在 Si 粒子表面形成了 SiO_2 薄层，PS 成功包覆于 Si@SiO_2 表面。相比未包覆 Si/PVDF 复合材料，Si@SiO_2 和 Si@SiO_2@PS 与 PVDF 界面作用力得到改善，均匀地分散在 PVDF 基体中。

(2) Si 粒子表面 SiO_2 和 PS 绝缘层显著降低了 Si/PVDF 复合材料的介电损耗 (tanδ)，且保留较高介电常数 (ε')，这是由于单壳的 Si@SiO_2 和双壳结构的 Si@SiO_2@PS 的单绝缘层和双绝缘层有效阻碍了半导体 Si 粒子间的直接接触，抑制了载流子跃迁和漏导电流。相比单一核壳 Si@SiO_2/PVDF 复合材料，双壳结构的 Si@SiO_2@PS/PVDF 复合材料的 tanδ 进一步降低，而 E_b 增大。PS 包覆层改善了 Si@SiO_2 与 PVDF 界面相容性，减少了界面缺陷，降低了 Si@SiO_2 与 PVDF 界面间的介电常数差异，抑制了界面处的电场畸变，因此，Si/PVDF 复合材料的 E_b 明显增大。

(3) Si@SiO_2@PS/PVDF 复合材料在 1 kHz 下介电常数高达 48，损耗低至 0.07，击穿电压为 6 kV/mm，在电子器件及电力设备领域具有潜在应用。

参考文献：

[1] DANG Z M, ZHENG M S, ZHA J W. 1D/2D carbon nanomaterial-polymer dielectric composites with high permittivity for power energy storage applications[J]. Small, 2016, 12(13): 1688-1701.

[2] WANG Z, HAN N M, WU Y, et al. Ultrahigh dielectric constant and low loss of highly-aligned graphene aerogel/poly(vinyl alcohol) composites with insulating barriers[J]. Carbon, 2017, 123: 385-394.

[3] ZHOU W Y, KOU Y J, YUAN M X, et al. Polymer composites

http://fhcl...
https://fhcl...

filled with core@double-shell structured fillers: Effects of multiple shells on dielectric and thermal properties[J]. Composites Science and Technology, 2019, 181: 107686.

[4] CHEN Y, ZHANG H B, YANG Y B, et al. High-performance epoxy nanocomposites reinforced with three-dimensional carbon nanotube sponge for electromagnetic interference shielding[J]. Advanced Functional Materials, 2016, 26(3): 447-455.

[5] DANG Z M, WANG L, WANG H Y, et al. Rescaled temperature dependence of dielectric behavior of ferroelectric polymer composites[J]. Applied Physics Letters, 2005, 86(17): 172905.

[6] QI L, LEE B I, CHEN S, et al. High-dielectric-constant silver-epoxy composites as embedded dielectrics[J]. Advanced Materials, 2005, 17(14): 1777-1781.

[7] HE F, LAU S, CHAN H L, et al. High dielectric percolation threshold in nanocomposites based on poly(vinylidene fluoride) and exfoliated graphite nanoplates[J]. Advanced Materials, 2009, 21(6): 710-715.

[8] ZHAO Y H, LUO L, TANG H F, et al. Preparation of high-k composites with low dielectric loss based on the double-layer coaxial structure of inorganic/polymer[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2018, 135(21): 46299.

[9] WANG L, DANG Z M. Carbon nanotube composites with high delectric constant at low percolation threshold[J]. Applied Physics Letters, 2005, 87(4): 042903.

[10] WU Y, LIN X, SHEN X, et al. Exceptional dielectric properties of chlorine-doped graphene oxide/poly(vinylidene fluoride) nanocomposites[J]. Carbon, 2015, 89: 102-112.

[11] ZHOU W Y, GONG Y, TU L, et al. Dielectric properties and thermal conductivity of core-shell structured Ni@NiO/poly(vinylidene fluoride) composites[J]. Journal of Alloys & Compounds, 2017, 693: 1-8.

[12] WANG D, BAO Y, ZHA J W, et al. Improved dielectric properties of nanocomposites based on poly(vinylidene fluo ride) and poly(vinyl alcohol)-functionalized graphene[J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2012, 4(11): 6273-6279.

[13] GONG Y, ZHOU W Y, WANG Z J, et al. Towards suppressing dielectric loss of GO/PVDF nanocomposites with TA-Fe coordination complexes as an interface layer[J]. Journal of Materials Science & Technology, 2018, 34(12): 2415-2423.

[14] LI Y, HUANG X, HU Z, et al. Large dielectric constant and high thermal conductivity in poly(vinylidene fluoride)/barium titanate/silicon carbide three-phase nanocomposites[J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2011, 3(11): 4396-4403.

[15] WEI H, WU Y, LUN N, et al. Preparation and photocatalysis of TiO_2 nanoparticles co-doped with nitrogen and lanthanum[J]. Journal of Materials Science, 2004, 39(4): 1305-1308.

[16] XIE L, HUANG X, HUANG Y, et al. Core@double-shell structured $BaTiO_3$-polymer nanocomposites with high dielectric constant and low dielectric loss for energy storage application[J]. Journal of Physical Chemistry C, 2013, 117(44): 22525-22537.

[17] XU X L, YANG C J, YANG J H, et al. Excellent dielectric properties of poly(vinylidene fluoride) composites based on partially reduced graphene oxide[J]. Composites Part B: Engineering, 2017, 109: 91-100.

[18] LI Q, HAN K, GADINSKI M R, et al. High energy and power density capacitors from solution-processed ternary ferroelectric polymer nanocomposites[J]. Advanced Materials, 2014, 26(36): 6244-6249.

[19] TANAKA T, KOZAKO M, FUSE N, et al. Proposal of a multi-core model for polymer nanocomposite dielectrics[J]. IEEE Transactions on Dielectrics and Electrical Insulation, 2005, 12(4): 669-681.

[20] XU H P, DANG Z M, JIANG M J, et al. Enhanced dielectric properties and positive temperature coeffcient effect in the binary polymer composites with surface modified carbon black[J]. Journal of Materials Chemistry, 2008, 18(2): 229-234.

[21] LIU L P, LV F Z, ZHANG Y H, et al. Enhanced dielectric performance of polyimide composites with modified sandwich-like SiO_2@GO hybrids[J]. Composites Part A: Applied Science and Manufacturing, 2017, 99: 41-47.

[22] DANG Z M, YUAN J K, ZHA J W, et al. Fundamentals, processes and applications of high-permittivity polymer-matrix composites[J]. Progress in Materials Science, 2012, 57(4): 660-672.

http://fhclxb.buaa.edu.cn

复合材料学报
Acta Materiae Compositae Sinica

第 37 卷 第 9 期 9 月 2020 年
Vol. 37 No. 9 Sep 2020

DOI：10.13801/j.cnki.fhclxb.20191219.002

SiO_2 表面改性对高填充 SiO_2/聚四氟乙烯复合薄膜性能的影响

周茜，张瑶，陈蓉*，沈佳斌，郭少云

（四川大学 高分子材料工程国家重点实验室，成都 610065）

摘 要：选用三种具有不同疏水官能团的硅烷偶联剂，即含苯基的偶联剂 1(Ph-1)、含氟基的偶联剂 2(F-2) 和含环氧丙氧基的偶联剂 3(GP-3) 对 SiO_2 进行表面改性，并采用空气辅助干法共混、冷压烧结并车削成膜的方法制备了 SiO_2 填充量为 35wt%、厚度为 50 μm 的 SiO_2/聚四氟乙烯 (PTFE) 复合薄膜。改性后 SiO_2 在 PTFE 中分散均匀。研究了不同含量 F-2 对 SiO_2/PTFE 复合薄膜性能的影响，发现当含氟基的硅烷偶联剂 F-2 用量 (与 SiO_2 质量比) 为 0.3% 时，SiO_2/PTFE 复合薄膜的针孔缺陷最少，拉伸强度由 9.2 MPa 提高至 16.2 MPa；在 10 GHz 下，SiO_2/PTFE 复合薄膜的介电常数由 2.475 降低至 2.416，介电损耗由 2.66×10^{-3} 降低至 2.01×10^{-3}，SiO_2/PTFE 复合薄膜显示出优异的综合性能。

关键词：聚四氟乙烯；SiO_2；硅烷偶联剂；介电性能；力学性能

中图分类号：TB332 **文献标志码**：A **文章编号**：1000-3851(2020)09-2144-08

Effect of surface modification of SiO_2 on properties of highly filled SiO_2/polytetrafluoroethylene composite films

ZHOU Qian , ZHANG Yao , CHEN Rong* , SHEN Jiabin , GUO Shaoyun

(State Key Laboratory of Polymer Materials Engineering, Sichuan University, Chengdu 610065, China)

Abstract: Three silane coupling agents with different hydrophobic groups, namely phenyl-containing coupling agent 1(Ph-1), fluorine-containing coupling agent 2(F-2) and a glycidoxy-containing coupling agent 3(GP-3) were used to modify SiO_2. The SiO_2/polytetrafluoroethylene(PTFE) composite films with 35wt% SiO_2 and thickness of 50 μm were prepared by air-assisted dry blending, cold-pressing, sintering and skiving techniques. The dispersion of SiO_2 throughout the PTFE matrix is uniform after the modification. The effects of F-2 contents on the properties of SiO_2/PTFE composite film were studied. The results show that when the content(mass ratio to SiO_2) of the coupling agent is 0.3%, the pinhole defects of SiO_2/PTFE composite film are rarely observed, and the tensile strength increases from 9.2 MPa to 16.2 MPa. Meanwhile, the dielectric constant decreases from 2.475 to 2.416 at 10 GHz, and the dielectric loss decreases from 2.66×10^{-3} to 2.01×10^{-3}, exhibiting improved dielectric properties.

Keywords: polytetrafluoroethylene; SiO_2; silane coupling agents; dielectric properties; mechanical properties

随着现代通讯、信息产业等的迅猛发展及人们对信息传输系统的高速度和宽带宽的需求，对微电子材料提出了更高的要求[1]。由于聚四氟乙烯 (PTFE) 具有很低的介电常数和较小的介电损耗，使其满足信息高速、无损传播的要求[2]，但纯 PTFE 材料的线型热膨胀系数大，且易蠕变，导致材料长期使用时易发生变形、剥离甚至断裂[3]。因此，一般采用填充无机粒子 (如玻璃纤维、SiO_2、TiO_2、Al_2O_3 等) 和有机填料等方法对 PTFE 进行复合改性，使其既能保持 PTFE 的优良性能又能够提高 PTFE 的尺寸稳定性和耐磨性等[4-7]。

SiO_2 广泛存在于自然界，原料易得，热稳定

收稿日期：2019-10-30；录用日期：2019-11-26；网络首发时间：2019-12-19 13:44:37
网络首发地址：https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20191219.002
基金项目：国家自然科学基金创新研究群体科学基金 (51721091)
通信作者：陈蓉，博士，副研究员，硕士生导师，研究方向为氟塑料高性能化与功能化 E-mail: rongchen@scu.edu.cn

引用格式：周茜，张瑶，陈蓉，等. SiO_2 表面改性对高填充 SiO_2/聚四氟乙烯复合薄膜性能的影响 [J]. 复合材料学报，2020，37(9)：2144-2151.
ZHOU Qian, ZHANG Yao, CHEN Rong, et al. Effect of surface modification of SiO_2 on properties of highly filled SiO_2/polytetrafluoroethylene composite films[J]. Acta Materiae Compositae Sinica, 2020, 37(9): 2144-2151(in Chinese).

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

性好，线型热膨胀系数低，因此常用来填充改性PTFE。研究发现，在SiO_2含量较高(≥30wt%)时，其改性的PTFE复合材料线性热膨胀系数显著降低，有利于提高PTFE材料的尺寸稳定性及加工稳定性[8-9]。目前相关文献多集中于SiO_2/PTFE复合板材(>0.5 mm)的改性研究，随着电子产品日益小型化、轻量化和高可靠化，高填充PTFE复合膜材料越来越受到国内外研究人员的广泛关注，可用于高频介电领域的应用。而现阶段对高填充PTFE复合膜(厚度为微米级)的制备及性能研究较少，由于PTFE悬浮树脂粉料颗粒粒径较大(35~500 μm)，高填充复合膜成型困难，填料分散均匀性差，结构缺陷明显。虽已通过车削的加工方式制备了厚度达50 μm的SiO_2/PTFE复合膜材料[10]，但SiO_2表面亲水性强，易发生团聚，与PTFE基体相互作用差，在实现填料较高含量填充(35wt%)的同时其力学性能和介电性能亦发生弱化。因此，在薄膜体系中，SiO_2粒子的分散及其与PTFE基体的界面结合已成为制约高填充SiO_2/PTFE复合膜材料成型和性能提升的关键问题。而采用偶联剂对无机填料表面进行改性，使其表面极基转化为非极性基团，是提高无机填料与高分子基体界面相容性的有效途径[11]。目前已有大量关于不同种类的偶联剂及复配偶联剂改性SiO_2/PTFE复合板材的报道[12-14]，但暂未见偶联剂改性对高填充SiO_2/PTFE复合膜成型和性能影响的系统研究。因此，选用适当的偶联剂改性SiO_2，增强其与PTFE的界面相互作用，制备结构和性能优异的SiO_2/PTFE复合膜材料，从而进一步拓展PTFE膜质介电材料的应用具有重要意义。

考虑到PTFE的疏水性，本文选用三种具有代表性的含不同疏水基团的硅烷偶联剂，即含苯基的偶联剂1(Ph-1)、含氟基的偶联剂2(F-2)和含环氧丙氧基的偶联剂3(GP-3)，采用干法改性的方式对SiO_2进行表面改性，并采用空气辅助干法共混、冷压烧结并车削成膜的方法制备了SiO_2质量分数为35wt%、厚度为50 μm的SiO_2/PTFE复合薄膜，探讨了偶联剂加入对SiO_2与PTFE界面作用的影响，并系统研究了偶联剂种类和含量与SiO_2/PTFE复合薄膜的成膜性能、力学性能和介电性能的关系。

1　实验材料及方法

1.1　原材料

SiO_2为无定形熔融硅微粉，SiO_2的中位直径D_{50}为12 μm；聚四氟乙烯(PTFE)，大金氟化工有限公司，型号为M18F，D_{50}为30 μm；含苯基的硅烷偶联剂1(Ph-1)、含氟基的硅烷偶联剂2(F-2)、含环氧丙氧基的硅烷偶联剂3(GP-3)，均为分析纯，合作公司提供。

1.2　复合材料制备

不同种类偶联剂改性SiO_2的制备：称取三份SiO_2细粉，分别加入0.3%(与SiO_2质量比)预水解后的Ph-1、F-2、GP-3，采用高速搅拌机使SiO_2与硅烷偶联剂均匀混合，并在80~90℃下进行脱水缩合反应，反应20 min后取出，得改性后SiO_2。将采用Ph-1、F-2和GP-3改性的SiO_2分别命名为Ph-SiO_2、F-SiO_2和GP-SiO_2。

不同含量偶联剂改性SiO_2的制备：称取适量SiO_2细粉，在SiO_2中分别加入0.3%、0.6%、0.9%、1.5%和2.1%(与SiO_2质量比)的F-2，采用高速搅拌机将其混合均匀并进行SiO_2表面改性。具体组分配比如表1所示。

表1　硅烷偶联剂改性SiO_2的配比

Table 1　Contents of silane coupling agent modifying SiO_2

Name	Mass ratio to SiO_2/%		
	Ph-1	GP-3	F-2
Ph-SiO_2	0.3	—	—
GP-SiO_2	—	0.3	—
F-SiO_2	—	0.3	—
	—	—	0.9
	—	—	1.5
	—	—	2.1

改性后SiO_2/PTFE复合膜的制备：将上述改性后的SiO_2与PTFE按35∶65的质量比混合，采用高速搅拌机混合均匀，将上述混合料预压成型得圆柱形坯体，并置于可程序控温烘箱中，在375℃下自由烧结4 h，坯料在烘箱中自然冷却，经过车削成膜和压延工艺，最终制得厚度为50 μm的SiO_2/PTFE复合膜。

1.3　测试与表征

采用德国Kruss公司DSA25S型接触角测试仪测试SiO_2及复合薄膜的亲水接触角。采用美国FEI公司Nova Nano SEM 450型SEM测试SiO_2/PTFE复合薄膜断面微观形貌。采用日本奥林巴斯公司Olympus BX51型光学显微镜观察薄膜的微观结构，选用透射模式分析填料在基体中的分散情况及薄膜的孔洞缺陷。采用美国TA公司Q800型DMA的薄膜拉伸模式分析SiO_2与PTFE的界面作用。采用美国Thermo Nicolet公司IS10型FTIR的透射

http://fhclxb.buaa.edu.cn

模式对 F-2 及改性前后 SiO_2 进行化学结构测试。采用中国厦门群隆仪器公司 GH-120M 型密度仪测试复合薄膜密度。参照 GB/T 1040.3—2006[15]，采用美国英斯特朗公司 Instron 5966 型万能材料试验机测试复合薄膜的拉伸强度及断裂伸长率。参照 GB/T 4722—2017[16] 测试吸水率。参照 GB/T 4722—2017[16]，采用矢量网络分析仪 (美国安捷伦) 进行样品高频介电性能测试。

2 结果与讨论

2.1 改性前后 SiO_2 的亲水性

图 1 为 SiO_2 和不同偶联剂改性 SiO_2 的亲水接触角。可以看到，SiO_2 改性前呈超亲水，在进行接触角测试时，蒸馏水很快被吸收。而 SiO_2 改性后亲水接触角均提高到 120°以上，其中 Ph-SiO_2 亲水接触角最大，达 129.7°±3.4°。说明三种硅烷偶联剂均成功包覆在 SiO_2 颗粒表面，改性后 SiO_2 由超亲水变为疏水，且由于不同的硅烷偶联剂疏水端化学结构不同，改性后的 SiO_2 疏水性能也不尽相同，其中 Ph-SiO_2 的疏水性能最好。

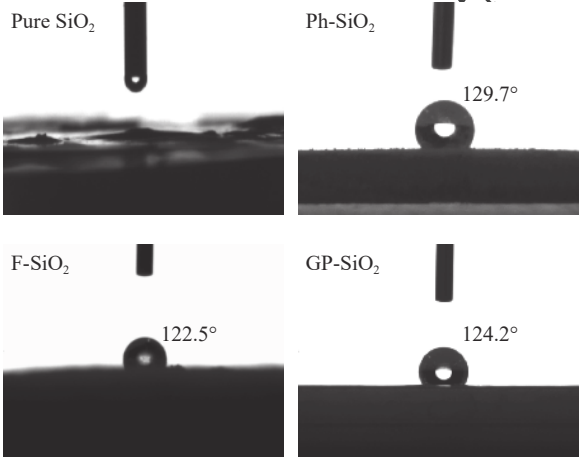


图 1 SiO_2 和不同偶联剂改性 SiO_2 的亲水接触角

Fig. 1 Water contact angles of SiO_2 and different silanes treating SiO_2

2.2 不同偶联剂处理对 SiO_2/PTFE 复合薄膜微观结构的影响

图 2 为不同偶联剂改性前后 SiO_2/PTFE 复合薄膜的 SEM 图像。由图 2(a) 可以看到，改性前 SiO_2/PTFE 复合薄膜中 SiO_2 有明显团聚现象，且 SiO_2 与 PTFE 间界面结合较差，界面间隙较大。无机 SiO_2 具有亲水的极性表面，由于表面作用能强，同时其与 PTFE 界面间相互作用较弱，SiO_2 易与 PTFE 脱黏，造成界面缺陷。由图 2(b)~2(d) 可以看到，当 SiO_2 颗粒表面被偶联剂包覆后，SiO_2 在 PTFE 中分散均匀性提高，与 PTFE 界面黏合变好，界面间隙减小，形成的薄膜结构紧密。这是由于三种偶联剂的结构特征所致，Ph-1 的端基和 GP-3 的端基增加了 SiO_2 与 PTFE 间的分子间相互作用，而 F-2(端基为—$(CF_2)_n$—CF_3，n≥5) 中大量 C—F 键形成的长氟碳链则由于相似相容原理对 PTFE 分子形成了物理缠结作用[17]，使 SiO_2 与 PTFE 间相容性变好，颗粒间团聚减少。

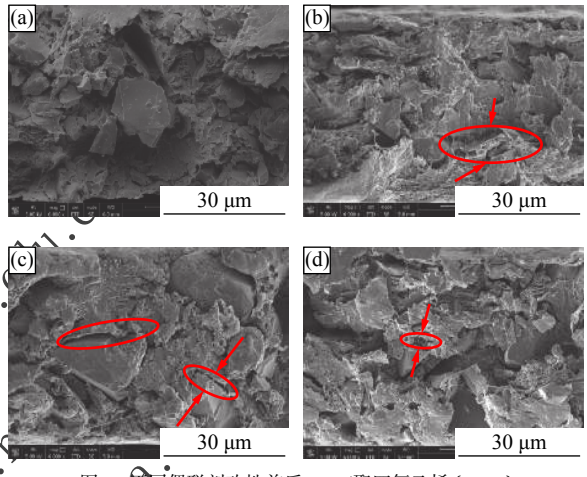


图 2 不同偶联剂改性前后 SiO_2/聚四氟乙烯 (PTFE) 复合薄膜的 SEM 图像

Fig. 2 SEM images of SiO_2/polytetrafluoroethylene(PTFE) composite films before and after treated by different silanes ((a) Pure SiO_2;(b) Ph-SiO_2; (c) F-SiO_2; (d) GP-SiO_2)

图 3 为不同偶联剂改性前后 SiO_2/PTFE 复合薄膜表面光学显微镜图像。可以看到，与未改性 SiO_2/PTFE 复合薄膜相比，改性后 SiO_2/PTFE 复合薄膜针孔缺陷 (白色亮点) 显著减少，其中 F-SiO_2/PTFE 和 GP-SiO_2/PTFE 复合薄膜在观察范围内无明显针孔缺陷。说明改性后 SiO_2 与 PTFE 基体的界面黏结变好，同时促使 SiO_2 在 PTFE 基体中均匀分散，使 SiO_2 与 PTFE 的界面缺陷减少，因此改性后 SiO_2/PTFE 复合薄膜的针孔缺陷减少。

2.3 不同偶联剂处理对 SiO_2/PTFE 复合薄膜动态力学性能的影响

图 4 为不同偶联剂改性前后 SiO_2/PTFE 复合薄膜的储能模量。可知，改性后 SiO_2/PTFE 复合薄膜的储能模量在 0~250℃ 温度范围内均高于未改性 SiO_2/PTFE 复合薄膜，其中 Ph-SiO_2/PTFE 复合薄膜的储能模量最高，GP-SiO_2/PTFE 复合薄膜次之，F-SiO_2/PTFE 复合薄膜最低。说明当 SiO_2 改性后，其与 PTFE 的界面相容性变好，阻碍了 PTFE 分子链的运动，因此，改性后 SiO_2/PTFE 复

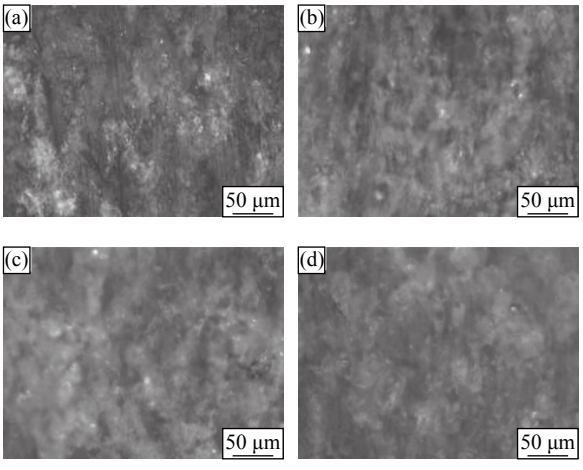


图 3　不同偶联剂改性前后 SiO_2/PTFE 复合薄膜表面光学显微镜图像

Fig. 3　Optical microscope images of SiO_2/PTFE composite films before and after treated by different silanes((a) Pure SiO_2; (b) Ph-SiO_2; (c) F-SiO_2; (d) GP-SiO_2)

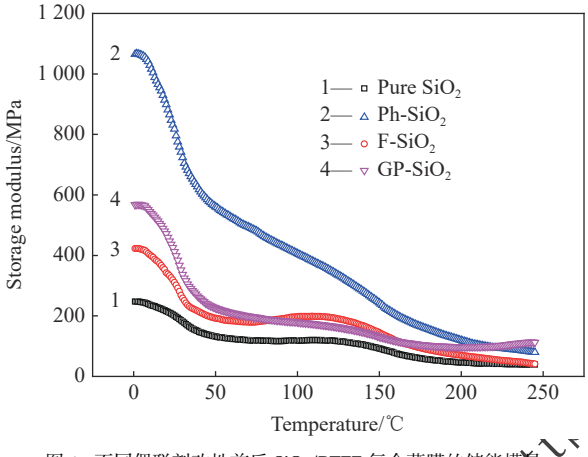


图 4　不同偶联剂改性前后 SiO_2/PTFE 复合薄膜的储能模量

Fig. 4　Storage modulus of SiO_2/PTFE composite films before and after treated by different silanes

合薄膜的储能模量增大，刚性提高[18]。

2.4　不同偶联剂处理对 SiO_2/PTFE 复合薄膜性能的影响

2.4.1　改性前后 SiO_2/PTFE 复合薄膜的力学性能

图 5 为不同偶联剂改性前后 SiO_2/PTFE 复合薄膜的力学性能。可见，改性后 SiO_2/PTFE 复合薄膜的拉伸强度均高于未改性 SiO_2/PTFE 复合薄膜，Ph-SiO_2/PTFE、F-SiO_2/PTFE 和 GP-SiO_2/PTFE 复合薄膜的拉伸强度由 9.2 MPa 分别提高至 16.2 MPa、16.2 MPa 和 16.4 MPa，这是由于偶联剂增强了 SiO_2 与 PTFE 的界面作用，提高了 SiO_2 与 PTFE 间的结合强度，从而提高了 SiO_2/PTFE 复合薄膜的拉伸强度。但偶联剂改性后的 SiO_2/PTFE 复合膜材料断裂伸长率稍低于未改性 SiO_2/PTFE 复合薄膜，这是由于 SiO_2 是一种刚性粒子，当其与聚合物界面黏结增强时，也会影响聚合物链的相对滑移，导致聚合物断裂伸长率减小[19]。但当 SiO_2 与 PTFE 界面作用增大到一定程度时，SiO_2 与 PTFE 的接触面积增大，有利于引发 PTFE 塑性变形吸收能量，使 SiO_2/PTFE 复合薄膜的断裂伸长率增大。当采用 F-SiO_2 和 GP-改性 SiO_2 填充 PTFE 时，由于 F-2 中的长氟碳链及 GP-3 中的环氧丙氧基团，通过提高物理缠结和分子间作用力，使改性后的 SiO_2 与 PTFE 界面相容性更好，因此 F-SiO_2/PTFE 和 GP-SiO_2/PTFE 复合薄膜的断裂伸长率有所增大，分别为 15.9% 和 17.9%。

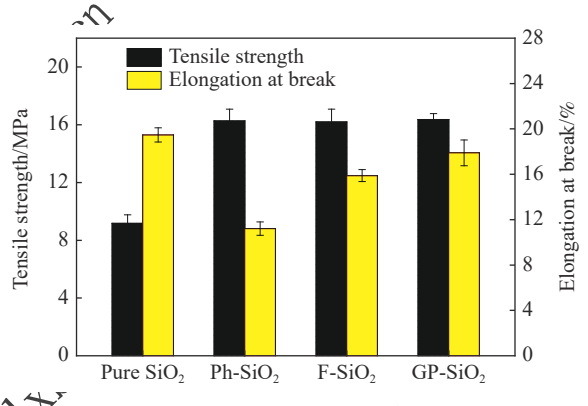


图 5　不同偶联剂改性前后 SiO_2/PTFE 复合薄膜的力学性能

Fig. 5　Mechanical properties of SiO_2/PTFE composite films before and after treated by different silanes

2.4.2　改性前后 SiO_2/PTFE 复合薄膜的介电性能

PTFE 基复合介电材料的介电常数和介电损耗是决定信号传播速度和传输过程中信号损失的重要因素之一[20]。图 6 为不同偶联剂改性前后 SiO_2/PTFE 复合薄膜在 10 GHz 下的介电性能。可知，纯 PTFE 的介电常数为 2.2，介电损耗为 0.0009，与文献 [21] 相符。添加 SiO_2 后，SiO_2/PTFE 复合薄膜的介电常数和介电损耗均增大，由于极性填料 SiO_2 的加入破坏了 PTFE 整个非极性体系，同时填料 SiO_2 与 PTFE 基体间相容性较差也导致薄膜结构完整性下降，进而使 SiO_2/PTFE 复合薄膜介电性能变差。

但经过偶联剂表面处理后，SiO_2/PTFE 复合薄膜的介电常数和介电损耗均有一定程度的降低，当采用 F-2 改性时，SiO_2/PTFE 复合薄膜的介电常数从 2.475 降低至 2.416，介电损耗由 2.66×10^{-3} 降低至 2.01×10^{-3}。由于 GP-3 的有机基团为环氧丙氧基，极化能力较强[22]，因此 GP-3 改性的 SiO_2/

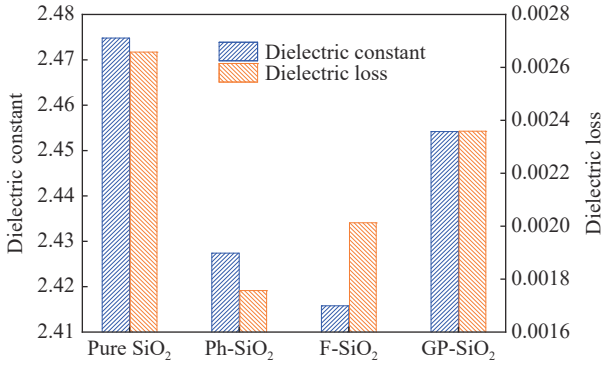


图 6　不同偶联剂改性前后 SiO_2/PTFE 复合薄膜的介电性能

Fig. 6　Dielectric properties of SiO_2/PTFE composite films before and after treated by different silanes

PTFE 复合薄膜的介电常数和介电损耗较 Ph-1 和 F-2 改性的 SiO_2/PTFE 复合薄膜明显提高；而 F-2 结构对称，不含极性官能团，因此 F-2 改性的 SiO_2/PTFE 复合薄膜具有最低的介电常数。

2.5　偶联剂处理对 SiO_2/PTFE 复合薄膜性能的影响机制

综上可知，经偶联剂改性后，SiO_2 在 PTFE 中分散均匀性提高，SiO_2/PTFE 复合薄膜结构更为紧密，因此，经偶联剂改性后的 SiO_2/PTFE 复合薄膜的力学性能和介电性能均有所改善。综合三种偶联剂改性效果发现，采用 F-2 和 GP-3 为改性剂时，SiO_2/PTFE 复合薄膜力学性能改善效果显著。这是由于改性填料 SiO_2 与 PTFE 的相互作用更强所致，F-2(端基为—$(CF_2)_n$—CF_3，n≥5)中大量 C—F 键形成的长氟碳链由于相似相容原理，对 PTFE 分子形成物理缠结作用，而 GP-3 的端基则增加了填料 SiO_2 与 PTFE 间的分子间相互作用。但比较 F-2 改性的 SiO_2/PTFE 复合薄膜与 GP-3 改性的 SiO_2/PTFE 复合薄膜的介电性能，F-2 改性的 SiO_2/PTFE 复合薄膜具有最低的介电常数。这是由于 GP-3 的有机基团为环氧丙氧基，极化能力较强，而 F-2 结构对称，不含极性官能团。因此，结合 SiO_2 与 PTFE 界面相容性及改性后 SiO_2/PTFE 复合薄膜力学性能和介电性能的改善情况，当采用 F-2 为改性剂时，SiO_2/PTFE 复合薄膜的综合性能较优。因此选用 F-2 作为改性剂，研究偶联剂表面改性 SiO_2 对 SiO_2/PTFE 复合薄膜结构和性能的影响机制。

2.5.1　改性前后 SiO_2 的化学结构

图 7 为 F-2 和不同含量 F-2 改性后 SiO_2 的 FTIR 图谱。可见，纯 F-2 偶联剂在 1 718 cm^{-1} 处存在较强的吸收峰[23]。与改性前 SiO_2 相比，偶联剂 F-2 含量为 0.3% 的改性后 SiO_2 在 1 718 cm^{-1} 处无明显出峰，这是由于偶联剂含量太少导致的。当偶联剂 F-2 含量为 0.6%~2.1% 时，改性后的 SiO_2 在 1 718 cm^{-1} 处有微弱出峰，且随着偶联剂含量的增加，F-2 的特征峰逐渐变强。说明 F-2 成功包覆在 SiO_2 表面，且随 F-2 用量的增加，SiO_2 表面的偶联剂含量增多。

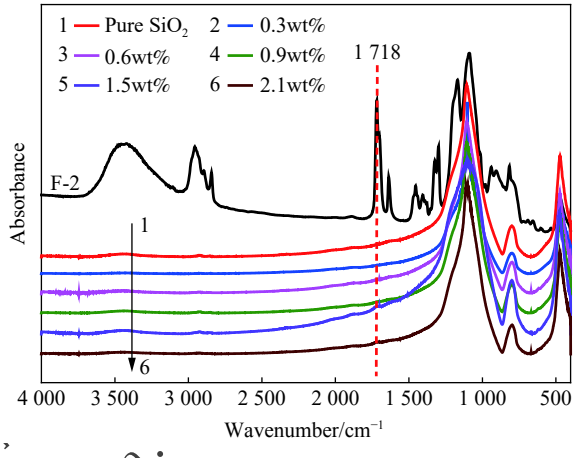


图 7　F-2 和不同含量 F-2 改性的 SiO_2 的 FTIR 图谱

Fig. 7　FTIR spectra of F-2 and SiO_2 modified with different contents of F-2

2.5.2　改性前后 SiO_2/PTFE 复合薄膜的微观结构

图 8 为不同含量 F-2 改性 SiO_2/PTFE 复合薄膜的 SEM 图像。可见，改性后 SiO_2/PTFE 复合薄膜结构均较为紧密，说明经 F-2 改性后，SiO_2 与 PTFE 界面间相互作用提高，界面黏合性变好，从而减少了界面间隙。但当 F-2 含量>0.6% 时，SiO_2 出现明显的团聚现象，SiO_2 颗粒与 PTFE 的界面间隙逐渐增大。偶联剂在对填料改性时除了与填料表面的—OH 发生脱水缩合，当其浓度增加时，也会发生自聚反应[24]，而自聚的偶联剂分子对提

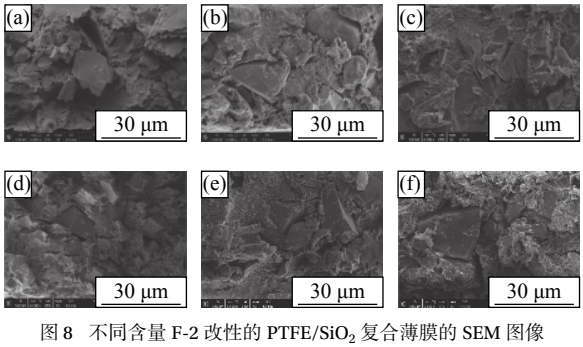


图 8　不同含量 F-2 改性的 PTFE/SiO_2 复合薄膜的 SEM 图像

Fig. 8　SEM images of SiO_2/PTFE composite films modified with different contents of F-2 ((a) Pure SiO_2; (b) 0.3%; (c) 0.6%; (d) 0.9%; (e) 1.5%; (f) 2.1%)

http://fhclxb.buaa.edu.cn

高填料与聚合物集体之间的界面相互作用贡献不大，且会增加界面缺陷，因此当偶联剂含量>0.6%时，偶联剂改性 SiO_2 效果变差，SiO_2 发生团聚，且增大了与 PTFE 的界面间隙。

图 9 为不同含量 F-2 改性的 SiO_2/PTFE 复合薄膜表面光学显微镜图像。可见，F-2 改性后的 SiO_2/PTFE 复合薄膜的针孔缺陷(白色亮点)较未改性的 SiO_2/PTFE 复合薄膜均显著减少，但当偶联剂 F-2 含量>0.6%时，SiO_2/PTFE 复合薄膜的针孔缺陷增多，同时 SiO_2 分散尺寸变大(黑色区域)。说明当偶联剂 F-2 添加量较多时，F-2 在改性 SiO_2 时缩合自聚，SiO_2 的改性效果变差，并在 PTFE 基体中团聚，分散均匀性变差，使界面间空隙增多，从而形成较多的针孔缺陷。结合图 8 可知，当 F-2 含量<0.6%时，SiO_2 与 PTFE 间界面相容性较好，SiO_2 在 PTFE 基体中分散均匀，SiO_2/PTFE 复合薄膜内部结构致密，针孔缺陷较少，成膜性能优异。

由偶联剂改性前后 SiO_2 的化学结构、不同含量 F-2 改性的 SiO_2/PTFE 复合薄膜微观结构可知，适量偶联剂通过对 SiO_2 实现最大程度的表面包覆，利用充当中建桥梁作用的偶联剂来改善无机 SiO_2 与 PTFE 基体间的相容性，图 10 为偶联剂改性 SiO_2 对 SiO_2/PTFE 复合薄膜的作用机制。其中 F-2 是一种含长氟碳链的硅烷偶联剂，与 PTFE 分子链的结构类似，根据相似相容原理，C—F 键的存在使 F-2 与 PTFE 分子间作用较强，因此 F-2 改性的 SiO_2/PTFE 复合薄膜界面缺陷较少。

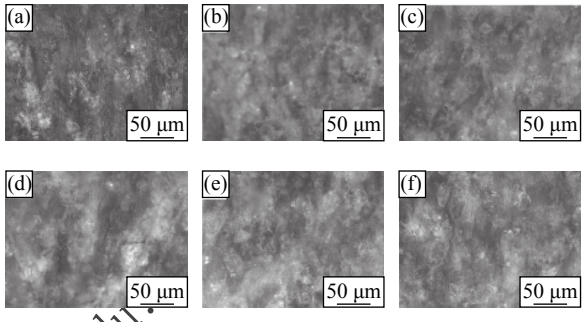


图 9　不同含量 F-2 改性的 SiO_2/PTFE 复合薄膜表面光学显微镜图像

Fig. 9　Optical microscope images of SiO_2/PTFE composite films modified with different contents of F-2

((a) Pure SiO_2; (b) 0.3%; (c) 0.6%;(d) 0.9%; (e) 1.5%; (f) 2.1%)

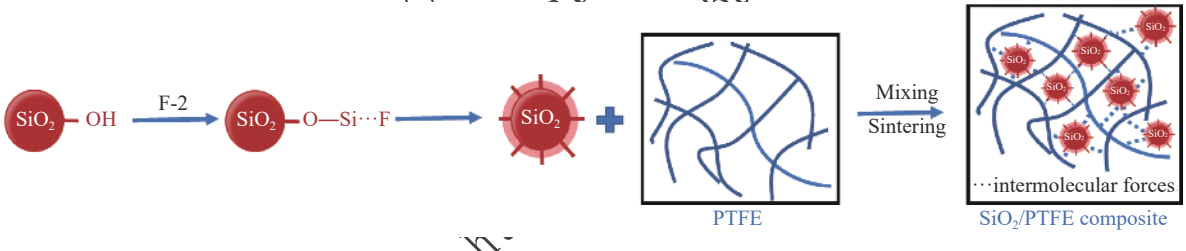


图 10　偶联剂改性 SiO_2 对 SiO_2/PTFE 复合薄膜的作用机制

Fig. 10　Mechanism of coupling agent modified SiO_2 on SiO_2/PTFE composite films

2.5.3　改性前后 SiO_2/PTFE 复合薄膜的宏观性能

表 2 为不同含量 F-2 的 SiO_2/PTFE 复合薄膜的密度、吸水率、力学性能和介电性能。可以看出，改性后 SiO_2/PTFE 复合薄膜的致密度均高于未改性 SiO_2/PTFE 复合薄膜，说明改性后 SiO_2/PTFE 复合薄膜界面相容性好，孔隙率低，因此改性后 SiO_2/PTFE 复合薄膜的致密度较高。当偶联剂 F-2 含量超过 0.3%时，SiO_2/PTFE 复合薄膜的致密度显著降低，从薄膜的微观形貌可知，偶联剂 F-2 含量过高使 SiO_2 在 PTFE 中团聚，并降低了界面相容性，复合薄膜的针孔缺陷增加，因此 SiO_2/PTFE 复合薄膜的致密度显著降低。

而随着硅烷偶联剂 F-2 含量的增加，SiO_2/PTFE 复合薄膜的吸水率先减小再缓慢增加；当偶联剂 F-2 含量为 0.9%时，SiO_2/PTFE 复合薄膜吸水率最小，为 0.025%。这是由于当偶联剂 F-2 含量为 0.3%时，虽然 SiO_2/PTFE 复合薄膜的孔隙率最低，但其表面疏水性能相对较差，因此吸水率虽有一定降低，但仍高于偶联剂 F-2 含量≥0.9%的 SiO_2/PTFE 复合薄膜。当偶联剂 F-2 含量进一步增加到 1.5%时，SiO_2/PTFE 复合薄膜致密度下降，因而吸水率有一定程度的增加，但增幅较小。

由表 2 还可以看出，SiO_2/PTFE 复合薄膜的拉伸强度和断裂伸长率在偶联剂 F-2 含量为 0.3%时达到最大，当偶联剂 F-2 添加量>0.3%时，薄膜的力学性能略微下降，变化不大。当偶联剂 F-2 含

表 2　不同 F-2 含量的 SiO_2/PTFE 复合薄膜的宏观性能数据

Table 2　Macroscopic performance data of SiO_2/PTFE composite films with different contents of F-2

Mass ratio of F-2 to SiO_2/%	Density/($g·cm^{-3}$)	Water absorption/10^{-6}	Tensile strength/MPa	Elongation at break/%	Dielectric constant	Dielectric loss/10^{-3}
0	2.18	4.63±2.61	9.18±0.58	19.5±0.6	2.475	2.66
0.3	2.21	4.05±1.05	16.20±0.89	15.9±0.5	2.416	2.01
0.9	2.19	2.50±1.54	9.22±0.50	15.5±1.4	2.431	1.65
1.5	2.19	2.57±0.59	11.08±0.79	13.2±0.4	2.421	1.53
2.1	2.19	2.88±1.53	9.55±1.21	13.5±2.5	2.409	1.48

量为 0.3% 时，SiO_2 分散较好，与 PTFE 的界面相容性好，增加了 SiO_2/PTFE 复合薄膜的刚性，因此复合薄膜的拉伸强度大幅提高，但由于 SiO_2 刚性颗粒的存在影响了 PTFE 塑性形变，SiO_2/PTFE 复合薄膜的断裂伸长率比纯 PTFE 有所下降。但当偶联剂 F-2 含量≥0.9% 时，偶联剂 F-2 发生严重自聚，其自聚的产物存在于 SiO_2 颗粒间，降低了 SiO_2 与 PTFE 的界面相容性，因此 SiO_2/PTFE 复合薄膜的力学性能较偶联剂 F-2 含量为 0.3% 的 SiO_2/PTFE 复合薄膜有所弱化。结果表明，适量的偶联剂 F-2 对 SiO_2 改性效果较好，有利于提高 SiO_2/PTFE 复合薄膜的力学性能。

复合材料的介电性能与材料的组成、界面缺陷和吸水率等有很大关系。当 F-2 含量为 0.3% 时，SiO_2 的改性效果较好，增强了 SiO_2 与 PTFE 之间的界面黏结，SiO_2/PTFE 复合薄膜的界面缺陷减少，使 SiO_2/PTFE 复合薄膜介电常数和介电损耗均减小。当 F-2 含量进一步增加到 1.5% 及以上时，SiO_2/PTFE 复合薄膜的疏水性能提高，吸水率显著降低，因此 SiO_2/PTFE 复合薄膜的介电性能有一定程度的改善。

3　结 论

利用干法改性工艺制备了含苯基的硅烷偶联剂 1(Ph-1)、含氟基的硅烷偶联剂 2(F-2) 和含环氧丙氧基的硅烷偶联剂 3(GP-3) 三种不同硅烷偶联剂改性的 SiO_2，并采用空气辅助干法共混、冷压烧结并车削成膜的方法制备了 SiO_2 填充量为 35wt%、厚度为 50 μm 的 SiO_2/聚四氟乙烯 (PTFE) 复合薄膜。研究了硅烷偶联剂的分子结构和含量对 SiO_2 表面化学结构和性能的影响，并对改性 SiO_2 与 PTFE 的界面作用及其对 SiO_2/PTFE 复合薄膜性能的影响进行了分析。

(1) FTIR 和接触角测试结果表明，改性后的 SiO_2 表面羟基被偶联剂的有机基团取代，表面由超亲水变为疏水，亲水接触角提高到 120°以上。

(2) 偶联剂 Ph-1、F-2 和 GP-3 改性后，SiO_2 表面的疏水基团提高了其与 PTFE 基体界面相容性，同时减少了颗粒间团聚，促进了 SiO_2 在 PTFE 中均匀分散，因此 SiO_2/PTFE 复合薄膜的针孔缺陷减少，性能提高。其中偶联剂 F-2(端基为 $—(CF_2)_n—CF_3$，n≥5) 中存在由大量 C—F 键形成的长氟碳链，当采用 F-2 为改性剂时，由于其与 PTFE 分子结构相似，存在物理缠结作用，且结构对称，不含极性官能团，因此 F-2 改性的 SiO_2/PTFE 复合薄膜的综合性能更优，拉伸强度由 9.2 MPa 提高至 16.2 MPa，介电常数从 2.475 降低至 2.416。

(3) 随着偶联剂 F-2 含量的增加，偶联剂 F-2 发生自聚，使其对 SiO_2 的改性效果逐渐变差，SiO_2/PTFE 复合薄膜性能无明显提高。当偶联剂 F-2 含量 (与 SiO_2 质量比) 为 0.3% 时，偶联剂 F-2 能较好地与 SiO_2 表面发生反应，并提高其与 PTFE 界面相容性，从而使 SiO_2/PTFE 复合薄膜的针孔缺陷减少，并提高其介电性能，10 GHz 下，SiO_2/PTFE 复合薄膜的介电损耗为 $2.01×10^{-3}$，同时也具有良好的力学性能，有望应用于信息高速传输领域。

参考文献：

[1] DHANYA J, UNNIMAYA A N, RATHEESH R. Dielectric resonators with complex crystal structures in the La_2O_3-Al_2O_3-TiO_2 system for microwave applications[J]. Journal of Materials Science: Materials in Electronics, 2014, 25(10): 4617-4622.

[2] CUI Z, DRIOLI E, LEE Y M. Recent progress in fluoropolymers for membranes[J]. Progress in Polymer Science, 2014, 39(1): 164-198.

[3] 钱知勉. 氟树脂性能与加工应用[J]. 化工生产与技术, 2004, 11(4): 1-8.
QIAN Z M. Performance of fluoro resin and its processing[J]. Chemical Production and Technology, 2004,

http://fhclxb.buaa.edu.cn

11(4)：1-8(in Chinese).

[4] SAWYER W G, FREUDENBERG K D, BHIMARAJ P, et al. A study on the friction and wear behavior of PTFE filled with alumina nanoparticles[J]. Wear，2003，254(5-6)：573-580.

[5] CHO M H, BAHADUR S, POGOSIAN A K. Friction and wear studies using Taguchi method on polyphenylene sulfide filled with a complex mixture of MoS_2, Al_2O_3, and other compounds[J]. Wear，2005，258(11-12)：1825-1835.

[6] SHI X B, WU C L, RONG M Z, et al. Improvement of creep resistance of polytetrafluoroethylene films by nano-inclusions[J]. Chinese Journal of Polymer Science，2013，31(3)：377-387.

[7] 叶素娟, 范清, 邓联勇, 等. 铜粉对PTFE复合材料力学及摩擦学性能的影响[J]. 润滑与密封, 2007, 32(9)：60-64.
YE S J, FAN Q, DENG L Y, et al. The mechanical and tribological properties of copper filled PTFE composites[J]. Lubrication Engineering，2007，32(9)：60-64(in Chinese).

[8] CHEN Y C, TSAI C C, LEE Y D. Preparation and properties of silylated PTFE/SiO_2 organic–inorganic hybrids via sol-gel process[J]. Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry，2004，42(7)：1789-1807.

[9] MURALI K P, RAJESH S, PRAKASH O, et al. Preparation and properties of silica filled PTFE flexible laminates for microwave circuit applications[J]. Composites Part A: Applied Science and Manufacturing，2009，40(8)：1179-1185.

[10] 张瑶, 陈蓉, 郭少云. SiO_2/聚四氟乙烯复合薄膜的制备及力学性能[J]. 复合材料学报, 2019, 36(3)：624-629.
ZHANG Y, CHEN R, GUO S Y. Preparation and mechanical properties of SiO_2/polytetrafluoroethylene composite films[J]. Acta Materiae Compositae Sinica，2019，36(3)：624-629(in Chinese).

[11] VAN ROOYEN L J, BISSETT H, KHOATHANE M C, et al. Preparation of PTFE/graphene nanocomposites by compression moulding and free sintering: A guideline[J]. Journal of Applied Polymer Science，2016，133(17)：43369.

[12] CHEN Y C, LIN H C, LEE Y D. The effects of phenyltrimethoxysilane coupling agents on the properties of PTFE/silica composites[J]. Journal of Polymer Research，2004，11(1)：1-7.

[13] 游媛媛, 袁颖. 复配偶联剂对SiO_2/聚四氟乙烯复合材料性能的影响[J]. 复合材料学报, 2015, 32(2)：465-470.
YOU Y Y, YUAN Y. Influences of compound coupling agent on properties of SiO_2/polytetrafluoroethylene composites[J]. Acta Materiae Compositae Sinica，2015，32(2)：465-470(in Chinese).

[14] YUAN Y, YIN Y, YU D D, et al. Effects of compound coupling agents on the properties of PTFE/SiO_2 microwave composites[J]. Journal of Materials Science: Materials in Electronics，2017，28(4)：3356-3363.

[15] 中国国家标准化管理委员会. 塑料拉伸性能的测定第3部分: 薄膜和薄片的试验条件: GB/T 1040.3—2006[S]. 北京: 中国标准出版社, 2007.
Standardization Administration of the People's Republic of China. Plastics: Determination of tensile properties Part 3: Test conditions for films and sheets: GB/T 1040.3—2006[S]. Beijing: China Standards Press, 2007(in Chinese).

[16] 中国国家标准化管理委员会. 印制电路用刚性覆铜箔层压板试验方法: GB/T 4722—2017 [S]. 北京: 中国标准出版社, 2017.
Standardization Administration of the People's Republic of China. Test methods for rigid copper clad laminates for printed circuits board: GB/T 4722—2017[S]. Beijing: China Standard Press, 2017(in Chinese).

[17] 胡福田. 高性能聚四氟乙烯覆铜板研究[D]. 广州: 华南理工大学, 2005.
HU F T. Studies on high performance of copper clad laminates based on polytetrafluoroethylene[D]. Guangzhou: South China University of Technology, 2005(in Chinese).

[18] 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(11)：147-150.
LIANG J Z. Storage modulus and characterization of inorganic particle-filled polymer composites[J]. Journal of South China University of Technology(Natural Science Edition)，2008(11)：147-150(in Chinese).

[19] 王文广. 塑料配方设计[M]. 北京: 化学工业出版社, 2004.
WANG W G. Plastic formula design[M]. Beijing: Chemical Industry Press, 2004(in Chinese).

[20] 杨盟辉. 高频PCB基材介电常数与介电损耗的特性与改性进展[J]. 印制电路信息, 2009(4)：27-31.
YANG M H. The dielectrics characteristics of base materials for high frequency printed circuit boards and the progress in modification[J]. Printed Circuit Information，2009(4)：27-31(in Chinese).

[21] GHASEMI I, FARSI M. Interfacial behaviour of wood plastic composite: Effect of chemical treatment on wood fibres[J]. Iranian Polymer Journal，2010，19(10)：811-818.

[22] SATIA M S D, JAAFAR M. Properties of treated calcium copper titanate filled epoxy thin film composites for electronic applications[J]. Journal of Applied Polymer Science，2016，133(16)：43313.

[23] NAYINI M M R, BASTANI S, RANIBAR Z. Synthesis and characterization of functionalized carbon nanotubes with different wetting behaviors and their influence on the wetting properties of carbon nanotubes/polymethylmethacrylate coatings[J]. Progress in Organic Coatings，2014，77(6)：1007-1014.

[24] YUAN Y, LIN H, YU D D, et al. Effects of perfluorooctyltriethoxysilane coupling agent on the properties of silica filled PTFE composites[J]. Journal of Materials Science: Materials in Electronics，2017，28(12)：8810-8817.

http://fhclxb.buaa.edu.cn

复合材料学报
Acta Materiae Compositae Sinica
第 37 卷 第 9 期 9 月 2020 年
Vol. 37 No. 9 Sep 2020

DOI：10.13801/j.cnki.fhclxb.20200429.002

基于 RTM 技术的碳纤维/聚酰亚胺复合材料舵面一体化制备与验证

江晟达[1]，罗楚养*[1,2]，张朋[3]，文子豪[1]，蔡培培[2]

（1.东华大学 民用航空复合材料协同创新中心，上海 201620；2.中国空空导弹研究院，洛阳 471009；
3.航空工业复合材料技术中心 先进复合材料重点实验室，北京 101300）

摘 要：设计了一种碳纤维/聚酰亚胺复合材料舵面结构，采用 PAM-RTM 软件模拟了舵面在注胶过程中的树脂流动，根据模拟结果设计了成型模具，并通过树脂传递模塑 (RTM) 工艺制备了耐高温碳纤维/聚酰亚胺复合材料舵面，对其进行了力学试验，并将三维有限元分析结果与试验结果对比。试验结果表明，碳纤维/聚酰亚胺复合材料舵面在 150% 的使用载荷下保持了结构的完整性，骨架的最大应变为 $2\,408\times10^{-6}$，复合材料蒙皮的最大应变为 $2\,371\times10^{-6}$。有限元分析结果表明，金属骨架的最大应力出现在舵轴根部圆弧过渡区，而碳纤维/聚酰亚胺复合材料蒙皮的最大应力出现在与垫片外圆弧接触处；碳纤维/聚酰亚胺复合材料舵面的初始破坏为蒙皮单向带横向拉伸失效。

关键词：复合材料；舵面；聚酰亚胺；树脂传递模塑；破坏机制

中图分类号：TB332；V214.8 **文献标志码**：A **文章编号**：1000-3851(2020)09-2152-11

Integration manufacturing and testing verification for RTMable carbon fiber/polyimide composite rudder

JIANG Shengda[1], LUO Chuyang*[1,2], ZHANG Peng[3], WEN Zihao[1], CAI Peipei[2]

(1. Collaborative Innovation Center for Civil Aviation Composites, Donghua University, Shanghai 201620, China;
2. China Airborne Missile Academy, Luoyang 471009, China; 3. Science and Technology on Advanced Composites Laboratory, AVIC Composite Technology Center, Beijing 101300, China)

Abstract: The carbon fiber/polyimide composite rudder was designed. And the PAM-RTM software was used to simulate the resin flow of the rudder during the injection process. The forming die was designed according to the simulation results. The high-temperature resistant carbon fiber/polyimide composite rudder was fabricated via resin transfer molding (RTM) process accordingly and the mechanical properties under bending load were investigated to compare with the 3D finite element analysis (FEA) results. The experimental results show that the carbon fiber/polyimide composite rudder maintains the structural integrity under 150% of the service load. The maximum strain of the metal skeleton is $2\,408\times10^{-6}$, and the maximum strain of the carbon fiber/polyimide composite skin is $2\,371\times10^{-6}$. The FEA results reveal that the maximum stress of the metal skeleton appears at the arc transitional region of the rudder shaft root, while the maximum stress of the carbon fiber/polyimide composite skin emerges in the resin junctional area of the gasket outer arc. The initial damage of the carbon fiber/polyimide composite rudder is the transverse tensile failure of the skin unidirectional tape.

Keywords: composite; rudder; polyimide; resin transfer molding; failure mechanism

采用先进树脂基复合材料进行弹体结构减重设计，对提高导弹性能具有重要意义[1-2]。与飞机不同，导弹通常以高马赫数在大气层中飞行，其结构表面受到强烈气动加热作用。当飞行速度超

收稿日期：2020-03-16；**录用日期**：2020-04-25；**网络首发时间**：2020-04-30 08:58:23
网络首发地址：https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20200429.002
基金项目：航空科学基金 (20180112008)；青年人才托举工程 (2016QNRC001)；东华大学青年教师科研启动基金
通信作者：罗楚养，博士，高级工程师，研究方向为复合材料结构设计与分析 E-mail: cyluo@dhu.edu.cn

引用格式：江晟达，罗楚养，张朋，等. 基于 RTM 技术的碳纤维/聚酰亚胺复合材料舵面一体化制备与验证 [J]. 复合材料学报，2020，37(9)：2152-2162.
JIANG Shengda, LUO Chuyang, ZHANG Peng, et al. Integration manufacturing and testing verification for RTMable carbon fiber/polyimide composite rudder[J]. Acta Materiae Compositae Sinica, 2020, 37(9): 2152-2162(in Chinese).

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

过3马赫时，弹体结构表面温度将达到350℃以上[3]，飞机上常用的环氧树脂和双马来酰胺树脂复合材料均不能承受此高温。因此，如何制备耐高温、低成本且轻质高强的树脂基复合材料弹体结构是一个亟待解决的问题。

单体反应物聚合(PMR)型热固性聚酰亚胺复合材料是目前耐温等级最高的结构用树脂基复合材料之一，已被广泛应用于飞行器的耐高温结构部件[4-6]。杨灿[7]基于热压罐工艺制备了高速飞行器的耐高温聚酰亚胺复合材料整流罩，并研究了其高温力学行为。罗楚养等[8]采用模压工艺制备了耐高温的碳纤维/聚酰亚胺复合材料舵面。Yang等[9]分别基于模压工艺和热压罐工艺制备了航空推进系统用短纤维和长纤维增强聚酰亚胺复合材料轴承管结构。尽管PMR型聚酰亚胺复合材料已经得到广泛应用，但由于其固化反应难以控制且工艺窗口过窄等问题[10]，成型条件严格，目前大多是基于纤维增强树脂预浸料，采用热压罐或模压等工艺成型[11]，制造成本较高，对设备要求严格，难以制备复杂结构，严重阻碍了其应用[12-15]。

树脂传递模塑(RTM)工艺由于具有高效率、低成本、高精度、工艺适应性强、部件成形效果好等优点，已被广泛应用于航空航天复合材料结构中[16]。通过RTM工艺成型复杂制品，可以大幅度降低工艺成本并提高工作效率，实现低成本制造，还有望解决聚酰亚胺树脂热稳定性与加工性之间的矛盾问题[17-18]。然而，与热压成型工艺不同，RTM工艺是通过低黏度树脂在闭合模具中的流动来完成对纤维预成型体的浸渍，因此，如何通过树脂流动模拟来指导模具设计和优化成型工艺是RTM工艺的关键[19]。尽管RTM工艺已广泛应用于整体翼盒[20]、连杆[21-22]、接头[23]等典型航空复合材料结构件，但基于RTM工艺的聚酰亚胺复合材料结构的研究仍鲜有公开报道。因此，本文选用U3160单向无纬帘子布和CF3031斜纹碳纤维机织物作为增强体，采用耐高温的RTM350聚酰亚胺树脂作为基体，基于PAM-RTM[24]软件树脂流动模拟结果设计了成型模具，通过RTM工艺制备了碳纤维/聚酰亚胺复合材料舵面，并对其进行了力学验证，探索了高温复合材料舵面的结构设计和制备技术。

1 碳纤维/聚酰亚胺复合材料舵面的制备

1.1 结构与铺层设计

舵面作为导弹最主要的受力部件之一，在导弹高速飞行过程中，将面临较为严酷的气动加热，其前缘也将会受到巨大的气流冲刷；为避免静气动弹性发散，舵面的质心应尽可能靠近前缘；但为了与舵机连接，舵面根部通常采用金属结构。因此，需对舵面结构前缘进行特殊设计，以承受高热环境及气流冲刷，同时还需保证根部金属结构与复合材料蒙皮的连接强度。本文根据舵面的外形及装配要求，同时考虑复合材料的成型工艺，设计了如图1所示的复合材料舵面。考虑到舵面主要承受弯曲和扭转载荷，且蒙皮较薄，因此主要采用0°和±45°铺层，具体铺层如下：蒙皮铺层为[0/45/0/−45/45/0/−45/0/45]，中间插层铺层为$[0/45/0/-45/90/45/0/-45/0]_S$，带下划线的45°层代表表层织物，其他铺层采用单向带。

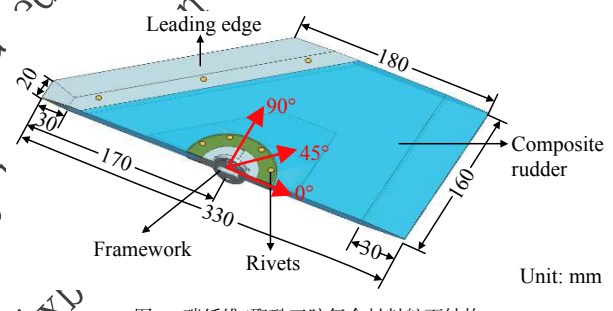


图1 碳纤维/聚酰亚胺复合材料舵面结构

Fig. 1 Structure of carbon fiber/polyimide composite rudder

1.2 原材料

选用国产T300级碳纤维的U3160单向无纬帘子布和CF3031斜纹碳纤维机织物作为增强体，其材料性能如表1所示。基体采用航空工业复合材料技术中心研制的RTM350聚酰亚胺树脂[25]，其材料性能如表2所示。270℃树脂黏度仅为0.61 Pa·s，开放期可达3~4 h(树脂黏度<1 Pa·s)，长期使用温度在350℃以上。

1.3 树脂传递模塑(RTM)流动模拟

树脂在纤维中流动可认为是流体(树脂)在多孔介质中的渗流过程，假设预成型体在模腔中固定不动，且模具的型腔尺寸比纤维增强体的孔隙大得多，忽略惯性效应和表面张力，用描述牛顿流体流过多孔介质的Darcy定律[26]来代替动量方程描述树脂流动行为，在直角坐标系下的三维流动体系中，速度矢量是由对应的x、y和z三个方向上的v_x、v_y和v_z组成，于是，Darcy定律可以表示为

http://fhclxb.buaa.edu.cn

$$\begin{bmatrix} v_x \\ v_y \\ v_z \end{bmatrix} = -\frac{1}{\mu}\begin{bmatrix} S_{xx} & S_{xy} & S_{xz} \\ S_{yx} & S_{yy} & S_{yz} \\ S_{zx} & S_{zy} & S_{zz} \end{bmatrix}\begin{bmatrix} \dfrac{\partial P}{\partial x} \\ \dfrac{\partial P}{\partial y} \\ \dfrac{\partial P}{\partial z} \end{bmatrix} \tag{1}$$

式中：$S_{ij}(i,j=x,y,z)$为渗透率张量；P为注射压力；μ为树脂黏度。对不可压缩性流体其连续性方程可简化为

$$\frac{\partial v_x}{\partial x}+\frac{\partial v_y}{\partial y}+\frac{\partial v_z}{\partial z}=0 \tag{2}$$

许多复合材料液态成型制件的厚度尺寸远小于平面尺寸，因此，在薄模腔的充模过程式(2)可简化为二维 Darcy 定律，如下：

$$\begin{bmatrix} v_x \\ v_y \end{bmatrix} = -\frac{1}{\mu}\begin{bmatrix} S_{xx} & S_{xy} \\ S_{yx} & S_{yy} \end{bmatrix}\begin{bmatrix} \dfrac{\partial P}{\partial x} \\ \dfrac{\partial P}{\partial y} \end{bmatrix} \tag{3}$$

采用三维有限元模型，设定树脂黏度μ=0.1 Pa·s，预成型体渗透率$k_0=1.0\times10^{-11}$ m^2，孔隙率为0.5，注射压力P=0.1 MPa，将舵面与模具贴合的边设置为快速流道，渗透率$k_1=1.0\times10^{-10}$ m^2。图 2 为碳纤维/聚酰亚胺复合材料舵面前缘注射时树脂流动情况。可以看到，树脂沿前缘的斜边平行向后缘流动，由于根部快速流动的影响，树脂在根部的流动速度比舵面稍部要快，由于稍部弦向较小，因此树脂首先到达稍部后缘，然后树脂沿弦向从前缘往后缘推进，沿展向则由稍部向根部推进，最终填满整个舵面。图 3 为碳纤维/聚酰亚胺复合材料舵面后缘注射时树脂流动情况。可以看到，树脂沿后缘的直边平行向前缘流动，当稍部弦向流动完成后，树脂开始沿弦向由后缘向前缘流动，并沿展向由稍部向根部流动，最后填充部位为前缘根部三角形区域。对比图 2(b) 和图 3(b) 可知，由于前缘为斜边，前缘注射时，充模压力分布较不均匀，容易在后缘形成气泡，从而影响成型质

表 1　U3160 单向无纬帘子布碳纤维布和 CF3031 斜纹碳纤维机织物材料性能

Table 1　Material properties of U3160 no-weft carbon-fiber cord fabric and CF3031 twill carbon-fiber woven fabric

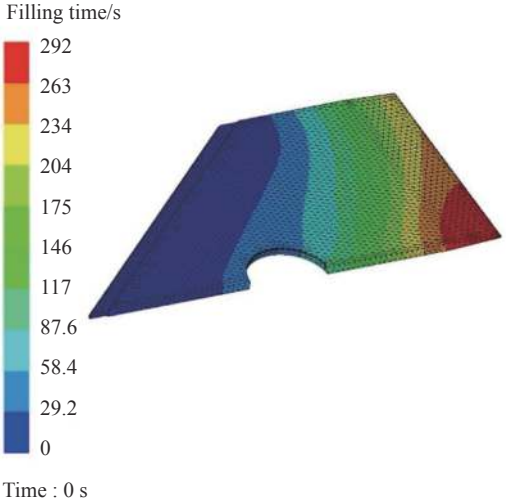
Project	Direction	CF3031	U3160
Ply thickness/mm		0.30±0.02	0.167
Areal density/(g·m^{-2})		220±7	160±10
Fabric density/(tow·(100 mm)$^{-1}$)	warp-wise	54±2	80±4
	weft-wise	54±2	40±2
Tensile breaking strength/(N·25 mm)	warp-wise	≥1 600	1 800
	weft-wise	≥1 600	—

表 2　RTM350 聚酰亚胺树脂基本性能

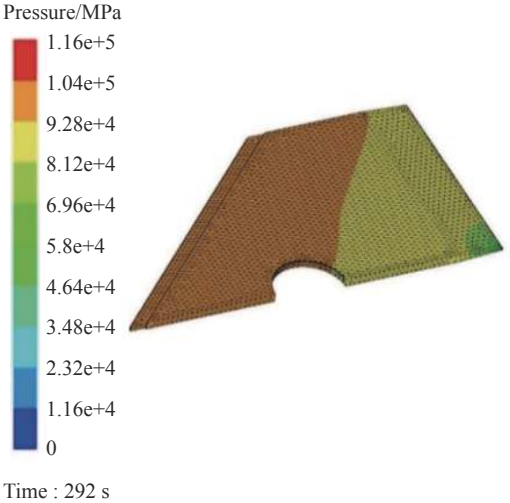
Table 2　Basic properties of RTM350 polyimide

Molecule weight/(g·mol^{-1})	Minimum viscosity/ (Pa·s)	270℃ viscosity/(Pa·s)	Process period/h
1 066	0.39	0.61	3–4
T_g(E′) /℃	T_g (tanδ) /℃	5% decomposition temperature/℃	
361	392	537	

Notes: T_g(E′)—Glass transition temperatures; T_g(tanδ)—Glass transition temperatures based on onset decline of storage modulus.



(a) Filling time distribution

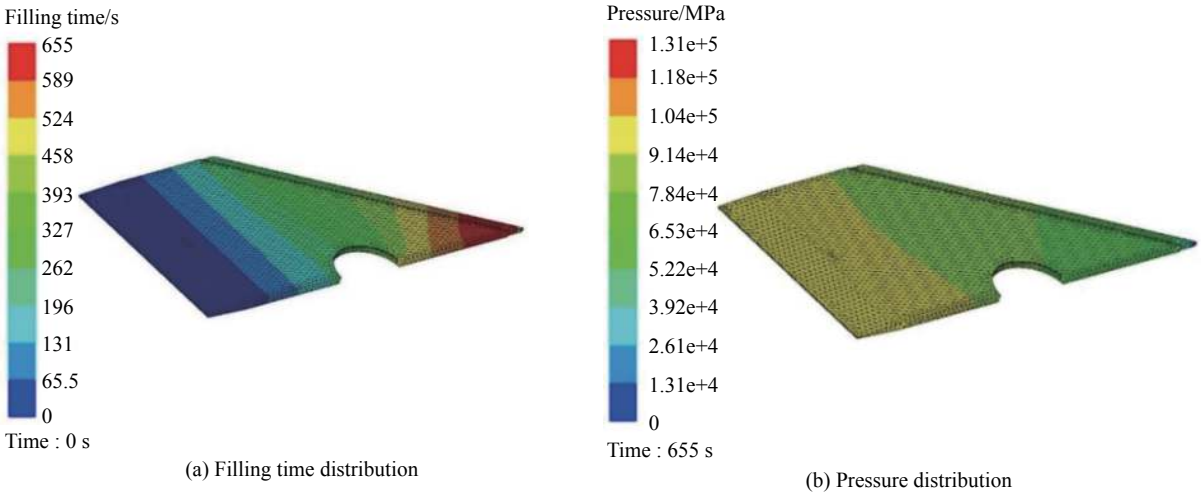


(b) Pressure distribution

图 2　碳纤维/聚酰亚胺复合材料舵面前缘注射时树脂流动情况

Fig. 2　Resin flow of carbon fiber/polyimide composite rudder by leading edge injection

http://hcclxb.buaa.edu.cn
http://hcclxb.buaa.edu.cn



(a) Filling time distribution　　(b) Pressure distribution

图3　碳纤维/聚酰亚胺复合材料舵面后缘注射时树脂流动情况

Fig. 3　Resin flow of carbon fiber/polyimide composite rudder by trailing edge injection

量；而后缘注射时，由于后缘为直边，树脂平行向前流动，不存在快速流动区，因此不容易形成气泡。综上分析，选取后缘注射方式进行注胶，并依此来设计成型模具。

模具的设计和制造是RTM成型的关键，模具应满足包括合模、注胶、开模等工艺环节的使用要求。根据上述流动模拟结果，舵面RTM注胶模具采用上下对合模，注射方式为后缘线注射，在前缘设置出胶口，如图4所示。

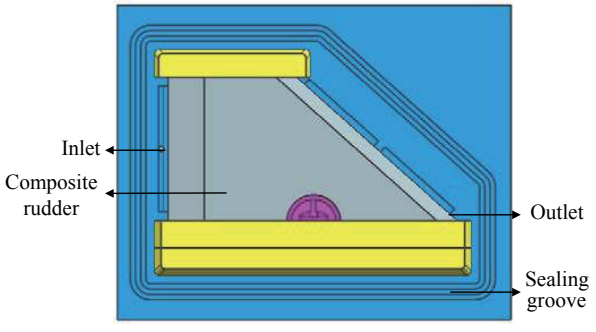


图4　碳纤维/聚酰亚胺复合材料舵面注胶模具

Fig. 4　Injection mold of carbon fiber/polyimide composite rudder

1.4　制备工艺

根据舵面外形尺寸，并充分考虑RTM350聚酰亚胺树脂的固化要求，基于RTM成型工艺制备碳纤维/聚酰亚胺复合材料舵面。首先将含有适量丙酮的定型剂均匀喷涂在碳纤维布上，然后根据所设计的铺层顺序进行铺层操作，在蒙皮最外层铺覆CF3031斜纹碳布，其余均采用U3160单向带，每层铺覆后用熨斗熨烫使其紧密贴合，并对上下端进行修边，铺覆完成后的舵面如图5所示，接着将其放置在模具里并合模。在注胶管路连接好后，对模具进行升温并抽真空(真空度为-0.1 MPa)，同时将模塑粉加入注胶罐中加热并抽真空。当注胶罐内温度达到270℃时，开始注射(树脂达到RTM工艺要求的黏度)，待树脂全部注入后，关上所有阀门，拆除管路，模具继续升温至375℃，保温3 h，然后关闭烘箱，自然冷却至室温。脱模后，将成型时预留的工艺边切除，并装配上金属前缘和根部垫片，得到耐高温碳纤维/聚酰亚胺复合材料舵面如图6所示。



图5　铺覆完成的碳纤维/聚酰亚胺复合材料舵面

Fig. 5　Carbon fiber/polyimide composite rudder after draping

2　碳纤维/聚酰亚胺复合材料舵面静强度力学试验

图7为碳纤维/聚酰亚胺复合材料舵面静强度试验。根据图7(a)所示在压心正下方距离舵面中心线10 mm的舵面金属骨架根部及骨架正上方距

http://hclxb.buaa.edu.cn
http://hclxb.buaa.edu.cn

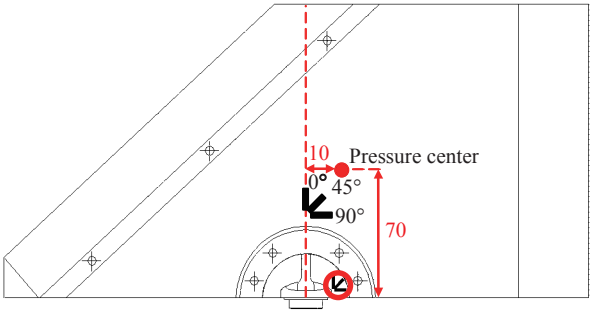


图 6　碳纤维/聚酰亚胺复合材料舵面成品

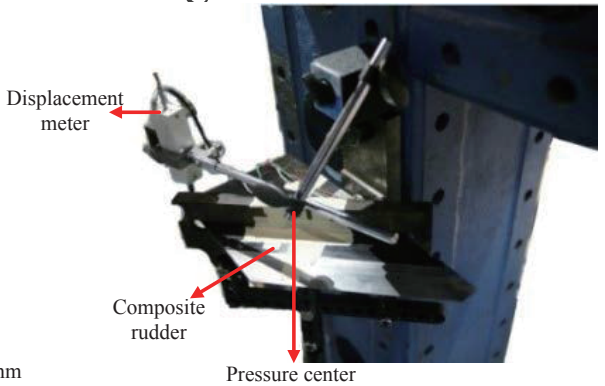
Fig. 6　Carbon fiber/polyimide composite rudder product

离舵面根部 50 mm 处的复合材料蒙皮上各粘贴 1 个应变花，然后将复合材料舵面按图 7(b) 所示装夹在试验台上，采用液压伺服机进行加载，加载点在压心位置，采用千分尺进行位移测量，试验环境为室温大气。试验中以试件发出异常声响、载荷-位移曲线发生明显下降或观察到裂纹产生等方式来判断初始损伤。以力作为控制方式，每加载 200 N 作为一个控制点，并记录舵面位移。图 8 为碳纤维/聚酰亚胺复合材料舵面的载荷-位移曲线。可知，碳纤维/聚酰亚胺复合材料舵面从加载开始至加载结束均表现出良好的线弹性。碳纤维/聚酰亚胺复合材料舵面加载至使用载荷的 150%(3 600 N) 时仍保持结构完整性。图 9 为金属骨架载荷-应变曲线。图 10 为碳纤维/聚酰亚胺复合材料蒙皮载荷-应变曲线。可知，当载荷大于 3 400 N 时，载荷-应变曲线从线性变为非线性，这可能是舵面内部出现微损伤导致。骨架的 0°最大应变为 $2\,408\times10^{-6}$，90°最大应变为 277.7×10^{-6}；碳纤维/聚酰亚胺复合材料蒙皮的 0°最大应变为 $2\,371\times10^{-6}$，90°最大应变为 -131.2×10^{-6}。

edu.cn



(a) Locations of strain gauges on rudder　　Unit：mm



(b) Test fixture diagram of composite rudder

图 7　碳纤维/聚酰亚胺复合材料舵面静强度试验

Fig. 7　Static strength test of carbon fiber/polyimide composite rudder

http

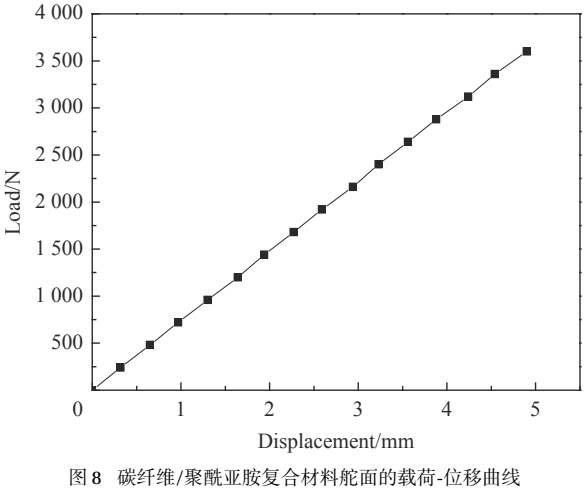


图 8　碳纤维/聚酰亚胺复合材料舵面的载荷-位移曲线

Fig. 8　Load-displacement curve of carbon fiber/polyimide composite rudder

3　碳纤维/聚酰亚胺复合材料舵面力学性能有限元分析

采用 ABAQUS 有限元分析软件建立碳纤维/聚酰亚胺复合材料舵面三维有限元模型如图 11 所示。舵轴处的网格尺寸为 2 mm，其余部分网格尺寸为 4 mm，复合材料蒙皮采用 20 节点六面体缩减积分单元 (C3D20R)，骨架和前缘除不规则部分采用 10 节点四面体单元 (C3D10) 外，其他部位均采用 20 节点六面体缩减积分单元 (C3D20R)，共 22 336 个单元，84 640 个节点。建立局部坐标系 (1, 2, 3)，使其与纤维铺层方向一致，其中 1 代表纤维 0°方向，2 代表纤维 90°方向，3 代表叠层方向。由于骨架根部月牙形台阶处复合材料蒙皮和骨架仅靠树脂连接，因此，为了精确分析此处的应力分布情况，有限元建模时在台阶处嵌入 1 mm 的树脂

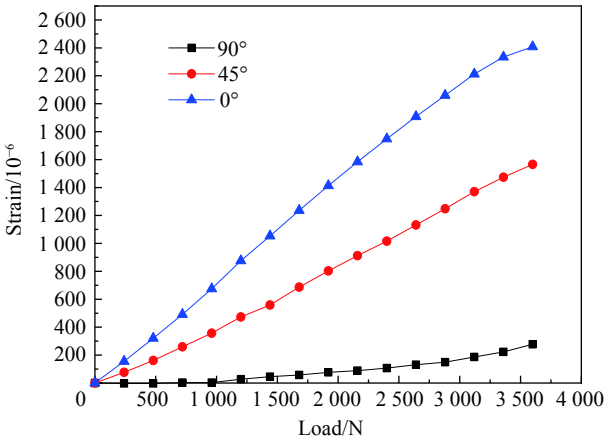


图 9　金属骨架载荷-应变曲线

Fig. 9　Load-strain curves of metal framework

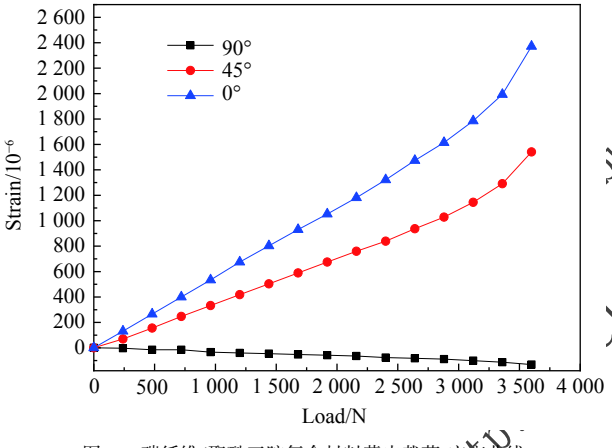


图 10　碳纤维/聚酰亚胺复合材料蒙皮载荷-应变曲线

Fig. 10　Load-strain curves of carbon fiber/polyimide composite skin

层，如图 11(a) 所示。约束舵接头底面处节点的所有自由度，并在舵面压心(压心位置如图 11(a) 所示) 附近选取 16 个节点，将集中力均匀分布在该 16 个节点上，形成局部均布载荷，以减轻集中加载造成的应力集中。骨架、垫片和前缘采用不锈钢 1Cr18Ni9Ti，铆钉采用钛合金 TC4，胶层采用 RTM350 树脂，计算所用的材料参数如表 3 所示。

图 12 为碳纤维/聚酰亚胺复合材料舵面的载荷-位移曲线有限元分析与实验结果对比。可知，有限元结果与试验结果吻合良好。图 13 为碳纤维/聚酰亚胺复合材料蒙皮纵向载荷-应变曲线有限元分析与试验结果对比。图 14 为金属骨架应力-载荷曲线有限元分析与试验结果对比。可以看出，有限元分析结果与试验结果吻合良好。图 15 为碳纤维/聚酰亚胺复合材料舵面位移分布。可见，碳纤维/聚酰亚胺复合材料舵面的最大位移为 4.7 mm，满足舵面设计载荷下最大位移不超过 8 mm(5% 展

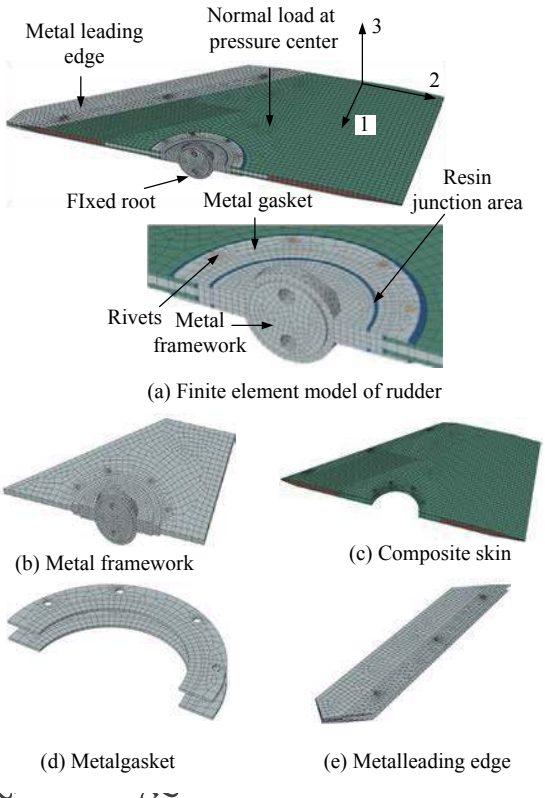


图 11　碳纤维/聚酰亚胺复合材料舵面有限元模型

Fig. 11　Finite element model of carbon fiber/polyimide composite rudder

表 3　材料力学性能参数

Table 3　Mechanical properties of materials

	U3160/RTM350	CF3031/RTM350
X_t/Y_t/MPa	1 397/47.9	612.9/470.8
E_{1t}/E_{2t}/GPa	117/9.65	68/52
υ_{12}	0.3	0.035
$\upsilon_{13}/\upsilon_{23}$	0.15	0.15
X_c/Y_c/MPa	1 004/223	608/507.5
G_{12}/GPa	4.69	4.4
τ_{12}/MPa	86	86
G_{13}/G_{23}/GPa	3.5	3.5
τ_{13}/τ_{23}/MPa	93	93
Ply thickness/mm	0.167	0.2
	RTM350	TC4	Stainless steel
X_t/Y_t/MPa	47.9	900	850
E_{1t}/E_{2t}/GPa	3.5	110	200
υ_{12}	0.3	0.3	0.3

Notes: E_{1t}, E_{2t}—Tensile elastic moduli; υ_{12}, υ_{13}, υ_{23}—Poisson's ratios; G_{12}, G_{13}, G_{23}—Shear moduli; X_t—Longitudinal tensile strength; X_c—Longitudinal compressive strength; Y_t—Transverse tensile strength; Y_c—Transverse compressive strength; τ_{12}—In-plane shear stress; τ_{13}, τ_{23}—Interlaminar shear stresses.

长) 的设计要求。图 16(a) 为金属骨架的等效应力分布。可知，金属骨架的最大应力为 799.2 MPa，最大应力点位于舵接头圆柱体与台阶过渡处，并

http://fhclxb.buaa.edu

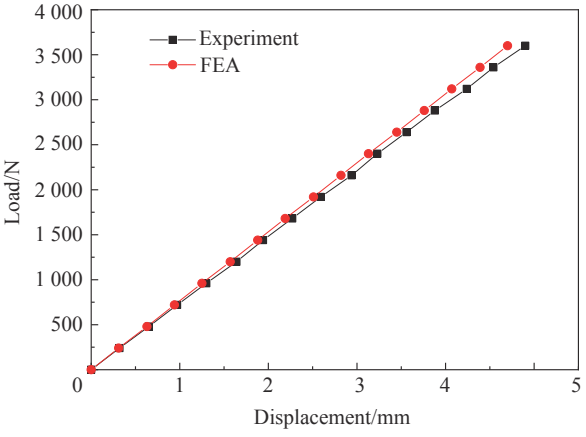


图 12　碳纤维/聚酰亚胺复合材料舵面载荷-位移曲线

Fig. 12　Load-displacement curves of carbon fiber/polyimide composite rudder

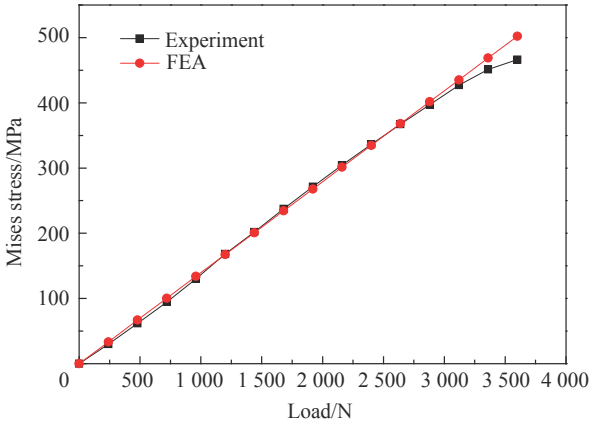


图 14　金属骨架应力-载荷曲线

Fig. 14　Stress-load curves of metal framework

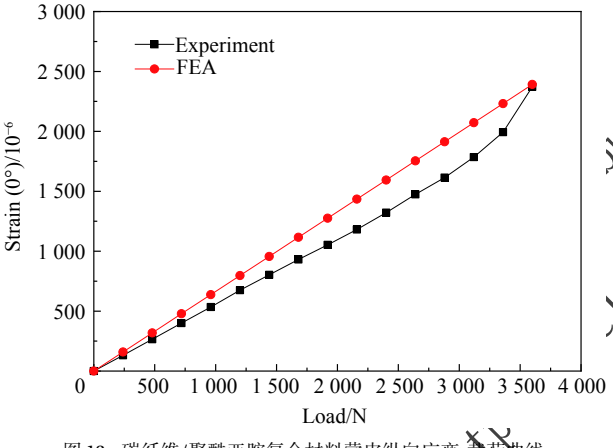


图 13　碳纤维/聚酰亚胺复合材料蒙皮纵向应变-载荷曲线

Fig. 13　Longitudinal strain-load curves of carbon fiber/polyimide composite skin

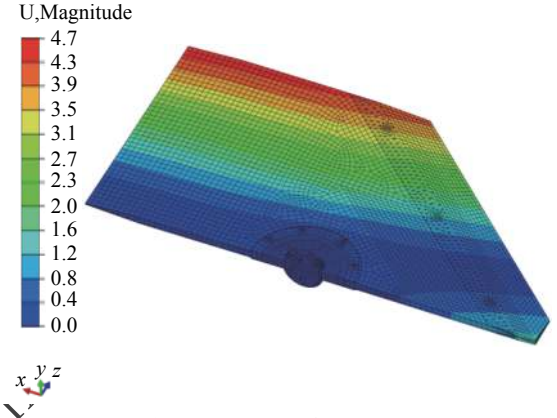


图 15　碳纤维/聚酰亚胺复合材料舵面位移分布

Fig. 15　Displacement distribution of carbon fiber/polyimide composite rudder

在局部出现应力集中，由于此处为圆角过渡区，圆角处的网格为四面体单元，而月牙形台阶处的网格为六面体单元，因此，圆角过渡区的应力集中是由网格奇异引起的，而非金属骨架的真实应力，剔除应力集中，最大应力约为 500 MPa。图 16(b) 为根部树脂连接区的等效应力分布。可见，根部树脂连接区的最大应力为 42.9 MPa，出现在金属垫片的外圆弧和内圆弧的树脂填充区处。图 17 为金属垫片及胶层的应力分布。可见，胶层最大应力为 10.4 MPa，出现在垫片内外圆弧的边缘；垫片的最大应力为 289.2 MPa，出现在垫片中部的金属骨架与复合材料蒙皮连接处。图 18 为铆钉及金属前缘的应力分布。可见，铆钉的最大应力出现在连接金属垫片的中间两个铆钉上，最大应力为 237.7 MPa，前缘的最大应力出现在与复合材料蒙皮连接的边缘处，最大应力为 128.2 MPa。对比表 3 中材料的力学性能参，根据第四强度准则[27]判断可知，在设计载荷下，碳纤维/聚酰亚胺复合材料舵面的金属结构强度余量较大，而树脂连接区的 Mises 应力接近 RTM350 聚酰亚胺树脂的拉伸强度，易发生破坏。

由于蒙皮表层为织物，内部为单向带，对于织物而言，纤维 0°方向和纤维 90°方向的拉伸和压缩强度差别不大，而单向带的纤维 0°方向和纤维 90°方向的拉伸和压缩强度差别很大，因此，对于纵向和横向应力需要对两种铺层分别读取。对于层间正应力，则主要关注层间拉伸正应力，是导致分层的主要原因。图 19 为碳纤维/聚酰亚胺复合材料蒙皮的应力分布。由图 19(a) 可知，单向带的纵向正应力 σ_1 最大值为 352.6 MPa，表层织物的纵向正应力 σ_1 最大值为 202.6 MPa，最大值均出现在与垫片外圆弧接触处，存在明显的应力集中，应力向稍部方向逐渐降低。由图 19(b) 可知，

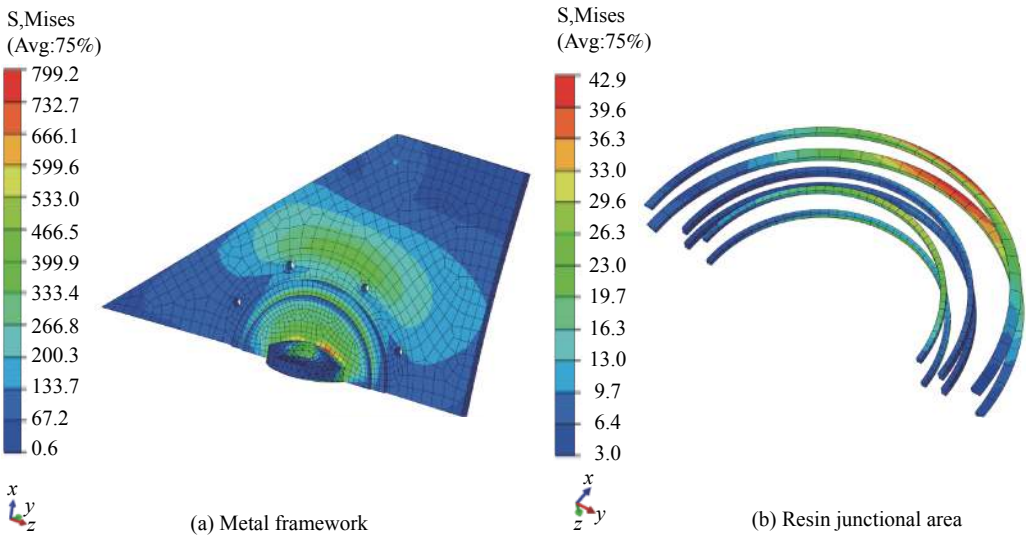


图 16 金属骨架和树脂连接区等效应力分布

Fig. 16 Equivalent stress distribution of metal framework and resin junctional area

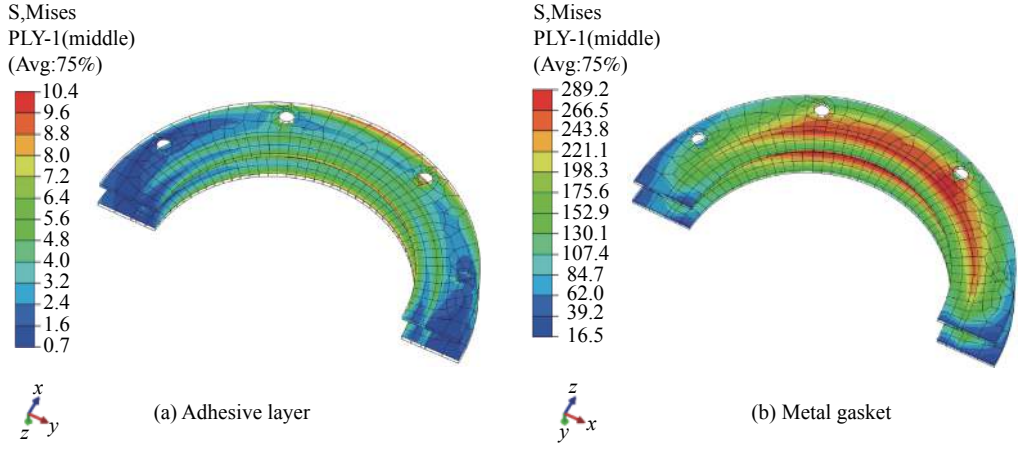


图 17 胶层及金属垫片应力分布

Fig. 17 Stress distribution of adhesive layer and metal gasket

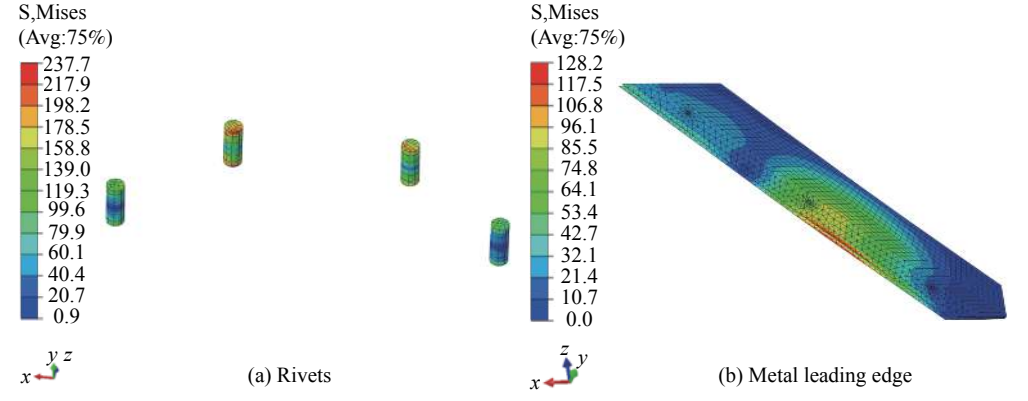
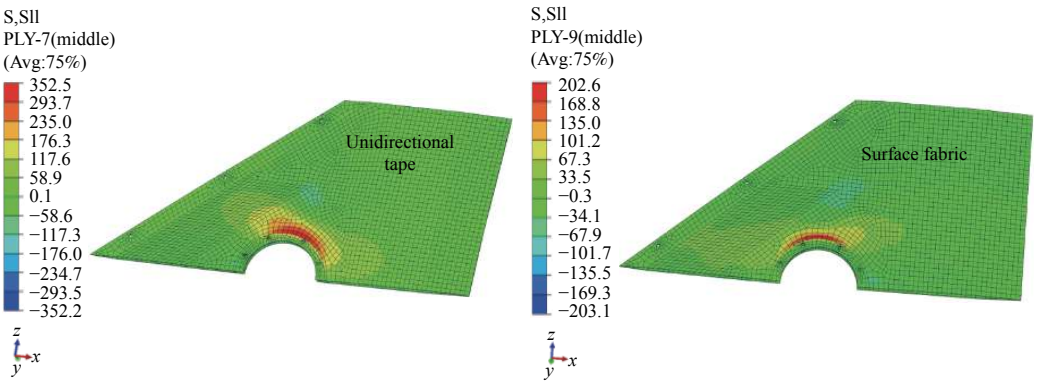
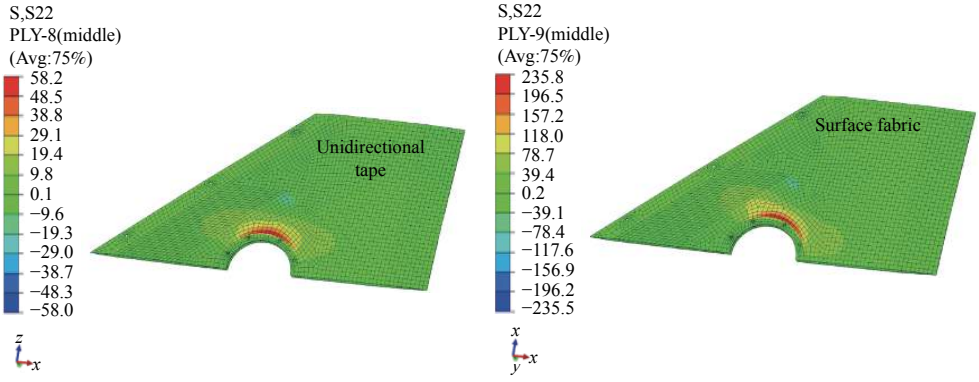


图 18 铆钉及金属前缘应力分布

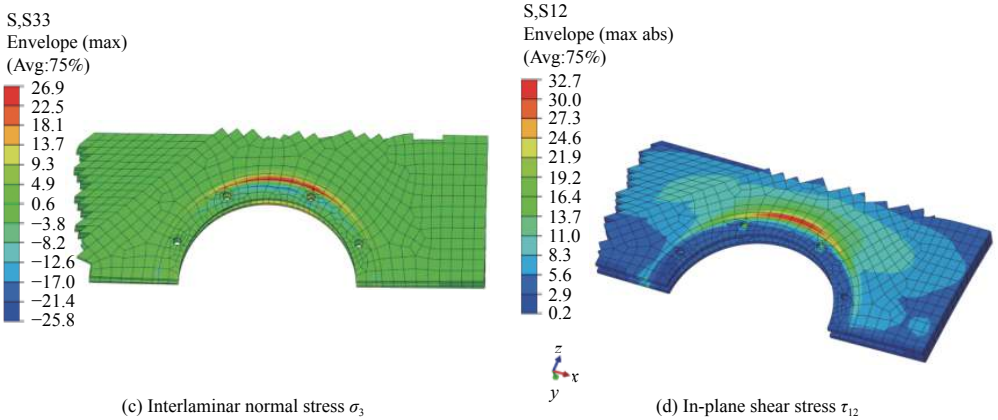
Fig. 18 Stress distribution of rivets and metal leading edge



(a) Longitudinal normal stress σ

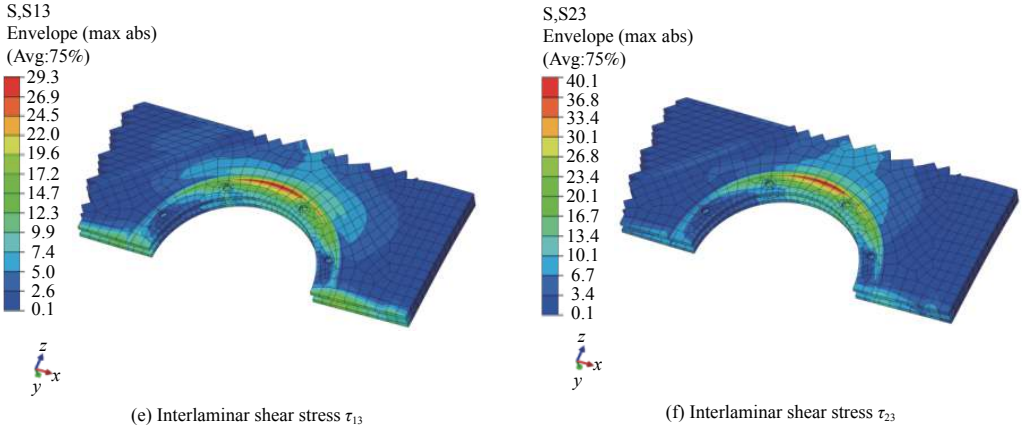


(b) Transverse normal stress σ_2



(c) Interlaminar normal stress σ_3

(d) In-plane shear stress τ_{12}



(e) Interlaminar shear stress τ_{13}

(f) Interlaminar shear stress τ_{23}

图 19　碳纤维/聚酰亚胺复合材料蒙皮应力分布

Fig. 19　Stress distribution of carbon fiber/polyimide composite skin

单向带的横向正应力 σ_2 最大值为 58.2 MPa，表层织物的横向正应力 σ_2 最大值为 235.8 MPa，最大值均出现在与垫片外圆弧接触处，也同样存在明显的应力集中。其余 4 个应力分量 (σ_3、τ_{12}、τ_{13}、τ_{23}) 的应力分布最大值分别为 26.9 MPa、32.7 MPa、29.3 MPa、40.1 MPa，最大值均出现在与垫片外圆弧接触处的中部。由最大应力准则[28]可知，蒙皮织物 6 个应力分量的失效指数分别为 0.33、0.50、0.56、0.38、0.32、0.43，仍有一定强度余量，但蒙皮单向带的 6 个应力分量的失效指数为 0.25、1.22(>1，发生破坏)、0.56、0.38、0.32、0.43。由图 10 也可以发现，当加载载荷从 3 400 N 升至 3 600 N 时，所对应碳纤维/聚酰亚胺复合材料蒙皮应变花处的应变值斜率较先前有小幅提高，有限元结果分析表明，这是由于蒙皮单向带横向方向发生破坏引起的。

综上所述，对于骨架，最大应力出现在舵轴根部圆弧过渡区；对于碳纤维/聚酰亚胺复合材料蒙皮，最大应力出现在与垫片外圆弧接触处，骨架、前缘、铆钉、垫片的强度余量较大，而碳纤维/聚酰亚胺复合材料蒙皮 (单向带) 横向方向最先出现拉伸破坏，其次是树脂连接区的拉伸破坏。

4 结 论

(1) 设计了一种复合材料舵面结构，碳纤维作为增强体，聚酰亚胺树脂为基体，骨架、垫片和前缘选用不锈钢，铆钉选用钛合金，采用树脂传递模塑 (RTM) 工艺成功制备了耐高温碳纤维/聚酰亚胺复合材料舵面。

(2) 试验结果表明：弯曲载荷下，碳纤维/聚酰亚胺复合材料舵面在加载至使用载荷的 150% 时仍表现出良好的线弹性，结构保持完整，最大位移为 4.7 mm，满足舵面设计要求。

(3) 有限元分析结果表明：骨架的最大应力出现在根部舵轴圆角过渡区，碳纤维/聚酰亚胺复合材料蒙皮最大应力出现在与垫片外圆弧接触处；且碳纤维/聚酰亚胺复合材料蒙皮 (单向带) 的横向方向最先出现拉伸破坏，其次是树脂连接区的拉伸破坏，有限元分析结果与试验结果吻合良好。

参考文献：

[1] 宋健朗. 先进聚合物基结构复合材料在导弹和航天中的应用[J]. 工程塑料应用, 2008, 36(7)：50-54.
SONG Jianlang. Application of advanced polymer matrix composites in missile and aerospace[J]. Engineering Plastics Application，2008，36(7)：50-54(in Chinese).

[2] 杨鸿昌. 飞航导弹复合材料的应用概况、需求及发展前景[J]. 飞航导弹, 2000(4)：60-63.
YANG Hongchang. Application overview, demand and development prospect of aerospace missile composites[J]. Winged Missiles Journal，2000(4)：60-63(in Chinese).

[3] 罗楚养, 张朋, 李伟东, 等. 高温复合材料在空空导弹上的应用研究[J]. 航空科学技术, 2017, 28(1)：19-24.
LUO Chuyang, ZHANG Peng, LI Weidong, et al. Application research of high temperature composite on airborne missile[J]. Aeronautical Science and Technology，2017，28(1)：19-24(in Chinese).

[4] MEADOR M A. Recent advances in the development of processable high-temperature polymers[J]. Annual Review of Materials Science，1998，28(1)：599-630.

[5] FACCIANO A. High-temperature organic composite applications for supersonic missile airframes[J]. SAMPE Journal，2000，36(1)：9-23.

[6] STOFFLER C L. Quiet, powered-lift: Propulsion, NASA CP-2077[R]. NASA, 1979.

[7] 杨灿. 耐高温复合材料整流罩性能及热力学分析[D]. 哈尔滨: 哈尔滨工程大学, 2014.
YANG Can. Study on the high temperature-resistant composites fairing and its mechanical properties under high service temperature[D]. Harbin: Harbin Engineering University, 2014 (in Chinese).

[8] 罗楚养, 吴催生, 魏仲委, 等. 高温复合材料舵面研制与试验验证[J]. 复合材料学报, 2014, 31(5)：1312-1320.
LUO Chuyang, WU Cuisheng, WEI Zhongwei, et al. Manufacturing and testing verification for high temperature composite rudder[J]. Acta Materiae Compositae Sinica，2014，31(5)：1312-1320(in Chinese).

[9] YANG S Y, GAO S Q, LI J Z. Short carbon fiber-reinforced PMR-15 polyimide composites[C]//International SAMPE Symposium and Exhibition. Anaheim: SAMPE Inc, 1998.

[10] 赵伟栋, 王磊, 董波, 等. PMR型聚酰亚胺树脂基复合材料研究及应用[J]. 宇航材料工艺, 2009, 39(4)：1-5.
ZHAO Weidong, WANG Lei, DONG Bo, et al. PMR-type polyimide matrix composites and their applications[J]. Aerospace Materials & Technology，2009，39(4)：1-5(in Chinese).

[11] 杨士勇, 高生强, 胡爱军, 等. 耐高温聚酰亚胺树脂及其复合材料的研究进展[J]. 宇航材料工艺, 2000, 30(1)：1-6.
YANG Shiyong, GAO Shengqiang, HU Aijun, et al. Progress in high temperature polyimide matrix resins and carbon fiber reinforced composites[J]. Aerospace Materials & Technology，2000，30(1)：1-6(in Chinese).

[12] 刘强, 王晓亮, 蒋蔚, 等. BMP系列热固性聚酰亚胺树脂基复合

http://fhclxb.buaa.edu.cn

材料的应用进展[J]. 航空制造技术, 2009(s1)：22-24.
LIU Qiang, WANG Xiaoliang, JIANG Wei, et al. Application progress of BMP thermosetting polyimide resin matrix composites[J]. Aeronautical Manufacturing Technology, 2009(s1)：22-24(in Chinese).

[13] 刘志真, 郭恩玉, 邢军, 等. “离位”增韧技术在碳纤维/RTM聚酰亚胺复合材料中的应用[J]. 复合材料学报, 2010, 27(6)：1-8.
LIU Zhizhen, GUO Enyu, XING Jun, et al. Application of carbon fiber/RTMable polyimide composites by ex-situ toughness method[J]. Acta Materiae Compositae Sinica, 2010, 27(6)：1-8(in Chinese).

[14] 余瑞莲, 汪明, 李弘瑜, 等. RTM成型聚酰亚胺复合材料研究[J]. 宇航材料工艺, 2008, 38(2)：6-8.
YU Ruilian, WANG Ming, LI Hongyu, et al. Polyimide composite fabricated by RTM[J]. Aerospace Materials and Technology, 2008, 38(2)：6-8(in Chinese).

[15] 刘志真, 李宏运, 邢军, 等. RTM聚酰亚胺树脂性能优化设计研究[J]. 材料工程, 2007(s1)：80-84.
LIU Zhizhen, LI Hongyun, XING Jun, et al. Research on the optimization and design of resin transform moldable polyimides[J]. Journal of Materials Engineering, 2007(s1)：80-84(in Chinese).

[16] 益小苏. 先进复合材料技术研究与发展[M]. 北京: 国防工业出版社, 2006.
YI Xiaosu. Research and development of advanced composites technology[M]. Beijing: National Defense Industry Press, 2006(in Chinese).

[17] 陈建升, 左红军, 杨海霞, 等. 适用于RTM成型聚酰亚胺树脂的合成与性能研究[J]. 航空材料学报, 2006, 26(3)：183-186.
CHEN Jiansheng, ZUO Hongjun, YANG Haixia, et al. Synthesis and characterization of high temperature transfer molding polyimide resins[J]. Journal of Aeronautical Materials, 2006, 26(3)：183-186(in Chinese).

[18] 刘志真, 李宏运, 邢军, 等. RTM聚酰亚胺复合材料力学性能研究[J]. 材料工程, 2007(s1)：98-101.
LIU Zhizhen, LI Hongyun, XING Jun, et al. Study on the mechanical property of RTMable polyimide composite[J]. Journal of Materials Engineering, 2007(s1)：98-101(in Chinese).

[19] 李海晨, 王彪, 周振功. RTM工艺树脂流动过程数值模拟[J]. 复合材料学报, 2002, 19(2)：18-23.
LI Haichen, WANG Biao, ZHOU Zhengong. Numerical simulation of resin flow in RTM[J]. Acta Materiae Compositae Sinica, 2002, 19(2)：18-23(in Chinese).

[20] 罗楚养, 熊峻江, 益小苏, 等. 基于水溶性型芯的RTM成型的整体化复合材料翼盒研制[J]. 复合材料学报, 2011, 28(3)：203-209.
LUO Chuyang, XIONG Junjiang, YI Xiaosu, et al. Design and manufacture of RTM-made composite wing box based on the water-soluble mandrel[J]. Acta Materiae Compositae Sinica, 2011, 28(3)：203-209(in Chinese).

[21] 刘刚, 罗楚养, 李雪芹, 等. 复合材料厚壁连杆RTM成型工艺模拟及制造验证[J]. 复合材料学报, 2012, 29(4)：105-112.
LIU Gang, LUO Chuyang, LI Xueqin, et al. Process simulation and manufacture testing of composite thick-wall drag brace via RTM technology[J]. Acta Materiae Compositae Sinica, 2012, 29(4)：105-112(in Chinese).

[22] LIU G, LUO C Y, ZHANG D J, et al. Mechanical performance and failure mechanism of thick-walled composite connecting rods fabricated by resin transfer molding technique[J]. Applied Composite Materials, 2015 , 22(4)：423-436.

[23] 刘刚, 罗楚养, 张代军, 等. 基于NCF技术的RTM成型复合材料T型接头高效制造与验证[J]. 复合材料学报, 2012, 29(4)：99-104.
LIU Gang, LUO Chuyang, ZHANG Daijun, et al. Manufacture and testing of composite T-joint fabricated via RTM process based on NCF technology[J]. Acta Materiae Compositae Sinica, 2012, 29(4)：99-104(in Chinese).

[24] RENAUD L, RUIZ E, BENOIT Y, et al. PAM-RTM user's guide & tutorials version 2004.1[M]. Rungis Cedex: ESI Group, 2004.

[25] 张朋, 周立正, 包建文, 等. 耐350℃ RTM聚酰亚胺树脂及其复合材料性能[J]. 复合材料学报, 2014, 31(2)：345-352.
ZHANG Peng, ZHOU Lizheng, BAO Jianwen, et al. Properties of 350℃ temperature-resistant RTM polyimide matrix resin and its composites[J]. Acta Materiae Compositae Sinica, 2014, 31(2)：345-352(in Chinese).

[26] TIMOTHY G G. Advanced composites manufacturing[M]. New York: John Wiley & Sons, Inc, 1997.

[27] 俞茂宏, YOSHIMINE M, 强洪夫, 等. 强度理论的发展和展望[J]. 工程力学, 2004, 21(6)：1-20.
YU Maohong, YOSHIMINE M, QIANG Hongfu, et al. Advances and prospects for strength theory[J]. Engineering Mechanics, 2004, 21(6)：1-20(in Chinese).

[28] 沈观林, 胡更开, 刘彬. 复合材料力学[M]. 北京: 清华大学出版社, 2006.
SHEN Guanlin, HU Gengkai, LIU Bin. Mechanics of composite materials[M]. Beijing: Tsinghua University Press, 2006(in Chinese).

http://fhclxb.buaa.edu.cn

复合材料学报
Acta Materiae Compositae Sinica

第 37 卷 第 9 期 9 月 2020 年
Vol. 37 No. 9 Sep 2020

DOI：10.13801/j.cnki.fhclxb.20200102.001

碳纤维/环氧树脂复合材料缠绕接头拉伸失效机制

郭丽君[1]，陆方舟[1]，李想[1]，蔡登安[1]，张庆茂[2]，陈建农[2]，刘伟先[2]，周光明*[1]

（1. 南京航空航天大学 机械结构力学及控制国家重点实验室，南京 210016；2. 成都飞机设计研究所，成都 610091）

摘 要：通过试验及数值模拟对碳纤维/环氧树脂复合材料缠绕接头轴向拉伸失效机制进行研究。基于ABAQUS有限元软件，通过连续介质损伤模型及内聚区模型，分别对碳纤维/环氧树脂复合材料缠绕接头各部件及界面进行模拟，编写用户自定义材料子程序(UMAT)，建立复合材料的渐进损伤模型，最终得到碳纤维/环氧树脂复合材料缠绕接头的应力分布和载荷-位移曲线，并与试验结果对比确定结构的失效机制。结果表明：有限元分析所得碳纤维/环氧树脂复合材料缠绕接头损伤部位及失效模式与试验吻合，失效载荷与试验值相差较小，证明仿真分析方法的有效性。通过对比失效模式发现，拉伸载荷作用下，链环是主承力部件，其弧形端部是应力集中处，纤维断裂即从此处开始发生并向外扩展，导致链环断裂及整体结构破坏。

关键词：缠绕接头；复合材料；轴向拉伸；失效机制；内聚区模型

中图分类号：TB332 **文献标志码**：A **文章编号**：1000-3851(2020)09-2163-10

Tensile failure mechanism of carbon fiber/epoxy composite winding joint

GUO Lijun[1], LU Fangzhou[1], LI Xiang[1], CAI Deng'an[1], ZHANG Qingmao[2], CHEN Jiannong[2], LIU Weixian[2], ZHOU Guangming*[1]

(1. State Key Laboratory of Mechanics and Control of Mechanical Structures, Nanjing University of Aeronautics and Astronautics, Nanjing 210016, China; 2. Chengdu Aircraft Design & Research Institute, Chengdu 610091, China)

Abstract: The axial tensile failure mechanism of carbon fiber/epoxy composite winding joint was studied by means of experiment and simulation. Based on ABAQUS, the continuum damage model and cohesive zone model were used to simulate each part and interface of the carbon fiber/epoxy composite winding joint, respectively. The progressive damage model of the carbon fiber/epoxy composite was established by writing user-defined material subroutine(UMAT). As a result, the stress distribution and load-displacement curve of the carbon fiber/epoxy composite winding joint were obtained and the failure mechanism of the structure was determined by comparison with the experimental results. The results show that the calculated damage position and failure modes of the carbon fiber/epoxy composite winding joint agree well with the experimental results, and the difference between the calculated value and test value of the failure load is small, which proves the validity of the simulation analysis method. By comparing the failure modes, it is found that under tensile load, the loop plies are the main bearing component, and the curved end of which is the position where the stress is concentrated. The fiber fracture starts from here and gradually spreads outward until the loop plies fracture, which leads to the structural damage.

Keywords: winding joint; composite; axial tensile; failure mechanism; cohesive zone model

复合材料因其轻质高强、可设计性强等优良特性，现已被广泛应用于航空航天领域。且随着科技的不断发展，适用范围逐渐扩展至机身、机翼甚至接头等主承力部件[1]。美国的一些复合材料计划更是将复合材料设计和制造理念作为研究重点，复合材料接头的设计和制造则是其中重要的组成部分[2-4]。

为满足不同的使用条件，复合材料接头的结构形式多种多样，总体而言可分为平面内接头和非平面内接头两大类[5]。其中，研究较多的平面

收稿日期：2019-10-23；录用日期：2019-12-13；网络首发时间：2020-01-02 18:27:04
网络首发地址：https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20200102.001
基金项目：江苏高校优势学科建设工程 (PAPD)；江苏省基础研究计划 (自然科学基金)(BK20190394)；中央高校基本科研业务费专项资金 (NS2019001)
通信作者：周光明，博士，教授，博士生导师，研究方向为先进复合材料结构设计及工程问题的计算机建模 E-mail: zhougm@nuaa.edu.cn

引用格式：郭丽君，陆方舟，李想，等. 碳纤维/环氧树脂复合材料缠绕接头拉伸失效机制 [J]. 复合材料学报，2020，37(9)：2163-2172.
GUO Lijun, LU Fangzhou, LI Xiang, et al. Tensile failure mechanism of carbon fiber/epoxy composite winding joint[J]. Acta Materiae Compositae Sinica, 2020, 37(9): 2163-2172(in Chinese).

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

内接头主要有整体层压板式接头和三维编织接头[6]，整体层压板式接头成型工艺成熟，制作过程简易；三维编织接头整体性较好，不易分层。非平面内接头主要有T型接头、L型接头、π型接头等[7]，结构形式复杂，主要通过试验测试和仿真分析对其进行研究[8]。

Chang等[9]结合Yamada破坏准则，研究出预测复合材料接头破坏强度及失效模式的方法。Wolff等[10]根据试验分析结果，建立了基于Weibull形状参数的结合分散数据法。Kassapoglou等[11]提出有效截面应力方程预测复合材料耳片接头拉伸失效。Wallin等[12]通过试验和仿真相结合的方式，得到复合材料连接耳片的刚度强度及破坏模式。

总体而言，目前广泛使用的依然是整体层压式接头，不少学者提出通过长纤维缠绕的方式提高复合材料接头的承载能力。史坚忠等[13-14]提出一种缠绕铺层方式，采用解析法推导出复合材料接头受内外压力时的应力表达式。程家林[15]推导了平面环绕型复合材料承力接头危险部位的强度解析式，用于预测其承载能力。张文荣[16]通过试验研究了复合材料耳片接头的拉伸、剪切和弯曲承载能力及破坏模式，确定环绕铺层对接头承载能力的增强效果。王强等[17]通过试验研究发现，改用平面缠绕铺层成型可有效解决复合材料接头成型过程中温度引起的层间开裂问题。

Havar等[18-19]研制出了用于转子叶片连接的复合材料缠绕型接头，并对其进行了轴向拉压、横向及复合载荷加载试验，发现后两种加载方式容易导致接头层间剥离，通过试验和仿真相结合，证明对缠绕型接头进行3D加强可以很好地减轻接头的剥离情况，提高接头承载能力。在此基础上，雷良超等[20-21]提出了一种新型复合材料缠绕接头，该种接头可充分利用纤维方向的连续性，并通过有限元仿真验证该结构的合理性。

本文基于连续介质损伤力学，进一步修正了碳纤维/环氧树脂复合材料缠绕接头的有限元分析模型。并通过与拉伸试验结果对比，明确了碳纤维/环氧树脂复合材料缠绕接头的拉伸失效模式及损伤机制，为碳纤维/环氧树脂复合材料缠绕接头的结构优化及实际应用提供有效指导。

1 拉伸试验

1.1 原材料

本文所研究的复合材料缠绕接头由链环、中间件和内衬环三部分胶接而成。碳纤维/环氧树脂复合材料缠绕接头的结构及具体尺寸如图1所示，内衬环内半径为7 mm，外半径为9 mm，链环外半径为11 mm，中间件长度(即圆心距)为200 mm，缠绕接头厚度为10 mm。其中，内衬环由CF3031/BA9916-Ⅱ碳纤维双向布预浸料沿0°方向缠绕成型，共9层，中间件由CCF300/BA9916-Ⅱ碳纤维单向布预浸料沿z轴方向按$[45/0/-45/0/90/0/45/0/-45/0]_{4S}$的方式铺设成型，链环由CCF300/BA9916-Ⅱ碳纤维单向带预浸料沿0°方向在中间件和内衬环外表面缠绕成型，共16层。部件间选用J-116B结构胶粘连，复合材料性能参数如表1所示。试件共4件，编号分别为T-1~T-4。

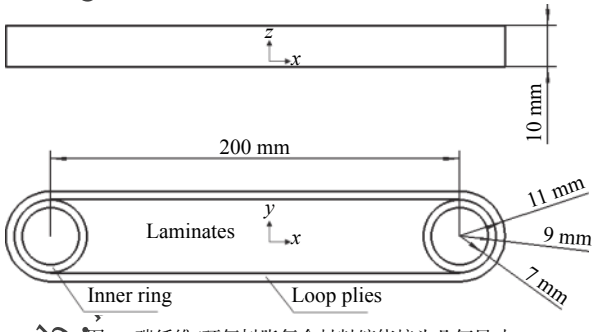


图1 碳纤维/环氧树脂复合材料缠绕接头几何尺寸

Fig. 1 Geometry configuration of carbon fiber/epoxy composite winding joint

表1 碳纤维/环氧树脂复合材料的性能参数

Table 1 Properties of carbon fiber/epoxy composite

	CCF300/BA9916-Ⅱ	CF3031/BA9916-Ⅱ
E_{11}/GPa	120	60
E_{22}/GPa	7.7	59
E_{33}/GPa	7.7	7.7
$\mu_{12}=\mu_{13}=\mu_{23}$	0.27	0.05
$G_{12}=G_{13}$/GPa	5.5	6.4
G_{23}/GPa	5.5	6.4
X_T/MPa	1 400	500
X_C/MPa	1 300	450
Y_T/MPa	35	450
Y_C/MPa	160	455
Z_T/MPa	35	50
Z_C/MPa	160	155
$S_{12}=S_{13}$/MPa	163	105
S_{23}/MPa	86	83

Notes: E_{ii} (i, j=1, 2, 3)—Elastic modulus in direction of fibre, perpendicular to fibre in plane and out of plane; X_T, Y_T, Z_T—Tensile strength in the three directions above, respectively; X_C, Y_C, Z_C—Compress strength in the three directions above, respectively; μ_{ij}, G_{ij}, S_{ij} (i, j=1, 2, 3)—Poisson's ratio, shear modulus and shear strength for 1-2, 1-3, 2-3 plane, respectively.

http://fhclxb.buaa.cn

1.2 试验方法

拉伸试验在MTS370.25疲劳试验机上进行，该试验机精度为0.2%。试验夹具为自行设计所得，由夹具主体、螺栓和金属衬套组成，试件通过螺栓与夹具主体相连，金属衬套用于限位，防止试件在加载过程中发生滑动，从而保证拉伸载荷的对心，最终将夹具装夹到试验机上，如图2所示。图3为试件一端装夹示意图。



图2 复合材料缠绕接头试件加载示意图

Fig. 2 Loading diagram of composite winding joint specimen

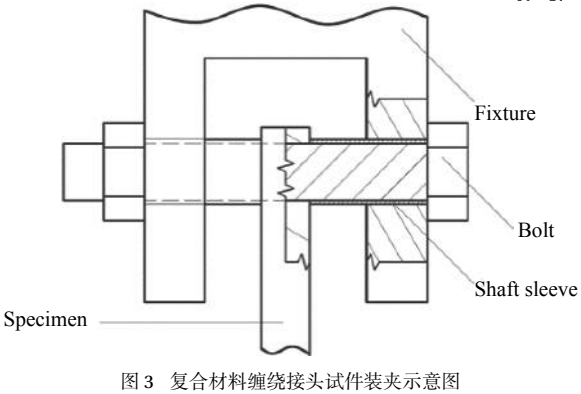


图3 复合材料缠绕接头试件装夹示意图

Fig. 3 Clamping diagram of composite winding joint specimen

为研究缠绕接头的变形行为，需要在特定位置粘贴应变片获取应变数据并分析。为了掌握界面处脱胶情况，在链环、中间件和内衬环三者界面处对称布置对应的应变片，此外，为了掌握链环不同位置及中间件中心处应变情况，在这些位置也布置一定数量的应变片(花)，应变片(花)布置如图4所示，共计28个通道(括号内数字为反面对应位置应变片编号)。采用DH3816静态应变测试系统采集应变数据，精度为0.5%。

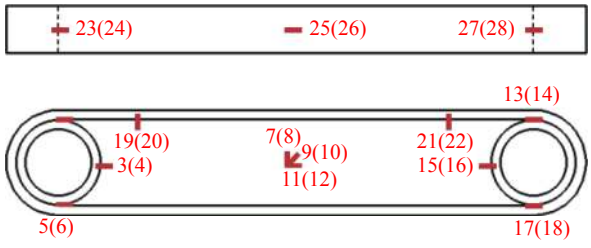


图4 复合材料缠绕接头应变片布置示意图

Fig. 4 Schematic of strain gauge positions of composite winding joint

试验前进行预试，消除间隙，拉紧试件，并检查加载系统等是否处于良好状态。正式试验时以0.5 mm/min的速率加载，每隔1 kN记录一次应变数据，直至试件破坏。

1.3 试验结果

表2为碳纤维/环氧树脂复合材料缠绕接头轴向拉伸试验结果。可知，破坏载荷的离散系数较小，表明试验具有较好的重复性。图5为碳纤维/环氧树脂复合材料缠绕接头的载荷-位移曲线。可

表2 碳纤维/环氧树脂复合材料缠绕接头轴向拉伸试验结果

Table 2 Axial tensile load test results of carbon fiber/epoxy composite winding joint

Specimen number	Failure load/kN	Average load/kN	Coefficient of variation/%
T-1	41.94	41.07	6.49
T-2	38.73		
T-3	38.56		
T-4	45.06		

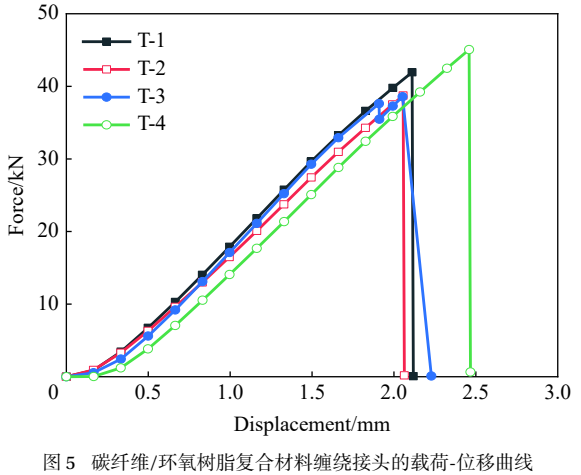


图5 碳纤维/环氧树脂复合材料缠绕接头的载荷-位移曲线

Fig. 5 Load-displacement curves of carbon fiber/epoxy composite winding joint

http://fhclxb.buaa.edu.cn

知，试件 T-3 在最终破坏前出现短暂掉载现象，是由于链环-中间件界面处突然脱粘所致，其余试件均未出现此情况。

图 6 为碳纤维/环氧树脂复合材料缠绕接头试件 T-1 的应变-载荷曲线，根据粘贴位置，将应变片数据分成 5 组。由于接近最终破坏时，大量应变片无法继续采集数据，因此图中仅给出载荷为 34 kN 之前的应变。可知，由于粘贴位置的偏差及试验误差的影响，碳纤维/环氧树脂复合材料缠绕接头对应位置数据未完全重合，但各组数据大致呈线性，且一致性较好。

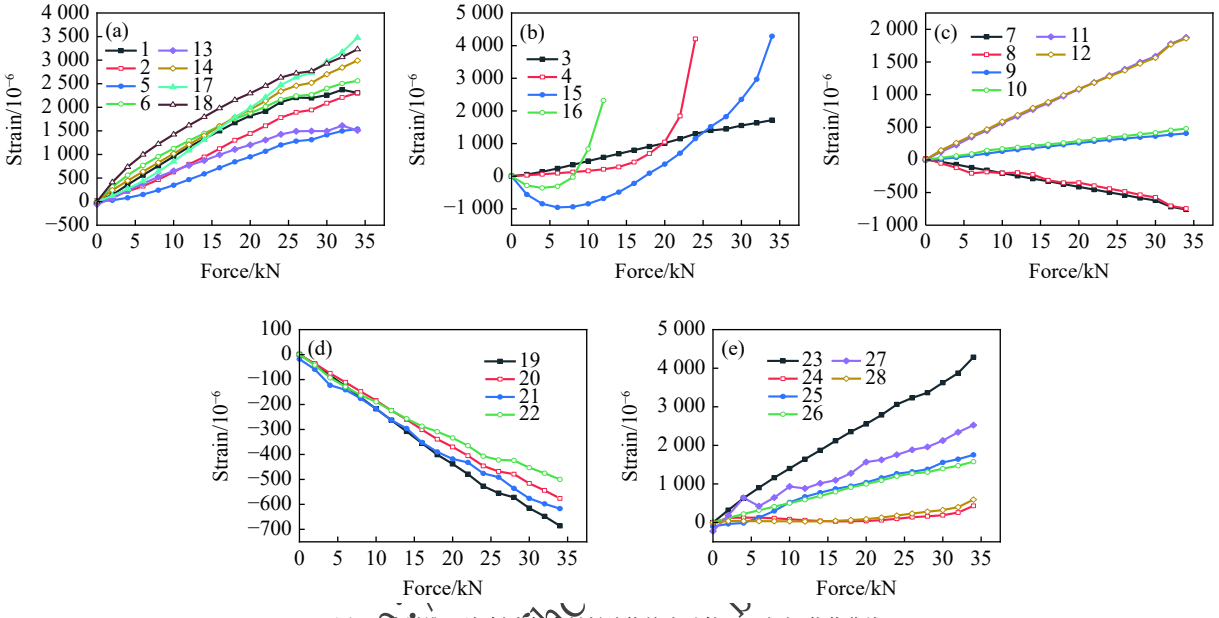


图 6 碳纤维/环氧树脂复合材料缠绕接头试件 T-1 应变-载荷曲线

Fig. 6 Strain-load curves of carbon fiber/epoxy composite winding joint specimen T-1

从图 6(a) 可以看出，链环、中间件、内衬环三者界面处应变缓缓增大，在此过程中该处胶层未失效。从图 6(b) 可以看出，内衬环-中间件界面处随载荷增大而应变增大速度较快，且在较早时就无法采集数据，这是由于该界面处胶层较早破坏所致。从图 6(c) 可以看出，中间件外表面中心处应变较小，沿加载方向最大，载荷为 34 kN 时，应变为 1 861×10^{-6}，垂直于加载方向应变为−745×10^{-6}，沿纤维方向应变为 479×10^{-6}。从图 6(d) 可以看出，链环-中间件界面处应变较小，在此过程中该处胶层未失效。从图 6(e) 可以看出，链环两端测点应变较大，载荷为 34 kN 时，应变最大可达 4 285×10^{-6}；中间测点应变较小，载荷为 34 kN 时，应变为 1 754×10^{-6}。

2 数值模拟方法

运用 ABAQUS 有限元软件，基于连续介质损伤力学理论，建立缠绕接头三维渐进损伤有限元模型。分析时，将链环、中间件和内衬环均简化为层合板，单层板本构关系由经典层合板理论[22]确定。初始失效准则选用加入了 Yeh 分层失效准则的三维 Hashin 准则[23]，纤维拉伸失效、纤维压缩失效、基体拉伸失效、基体压缩失效、拉伸分层失效及压缩分层六种失效模式分别为

纤维拉伸失效 ($\sigma_{11} \geqslant 0$)：

$$\left(\frac{\sigma_{11}}{X_{\mathrm{T}}}\right)^2+\left(\frac{\tau_{12}}{S_{12}}\right)^2+\left(\frac{\tau_{13}}{S_{13}}\right)^2 \geqslant 1 \tag{1}$$

纤维压缩失效 ($\sigma_{11} < 0$)：

$$\left(\frac{\sigma_{11}}{X_{\mathrm{C}}}\right)^2 \geqslant 1 \tag{2}$$

基体拉伸失效 ($\sigma_{22}+\sigma_{33} \geqslant 0$)：

$$\left(\frac{\sigma_{22}+\sigma_{33}}{Y_{\mathrm{T}}}\right)^2+\left(\frac{1}{S_{23}^2}\right)\left(\tau_{23}^2-\sigma_{22}\sigma_{33}\right)+\left(\frac{\tau_{12}}{S_{12}}\right)^2+\left(\frac{\tau_{13}}{S_{13}}\right)^2 \geqslant 1 \tag{3}$$

基体压缩失效 ($\sigma_{22}+\sigma_{33} < 0$)：

http://fhclxb.buaa.edu.cn

$$\left(\frac{\sigma_{22}+\sigma_{33}}{2S_{23}}\right)^2+\left(\frac{\sigma_{22}+\sigma_{33}}{Y_C}\right)\left[\left(\frac{Y_C}{2S_{23}}\right)^2-1\right]+\left(\frac{1}{S_{23}^2}\right)(\tau_{23}^2-\sigma_{22}\sigma_{33})+\left(\frac{\tau_{12}}{S_{12}}\right)^2+\left(\frac{\tau_{13}}{S_{13}}\right)^2\geqslant 1 \tag{4}$$

拉伸分层失效 ($\sigma_{33}\geqslant 0$)：

$$\left(\frac{\tau_{23}}{S_{23}}\right)^2+\left(\frac{\tau_{13}}{S_{13}}\right)^2+\left(\frac{\sigma_{33}}{Z_T}\right)^2\geqslant 1 \tag{5}$$

压缩分层失效 ($\sigma_{33}<0$)：

$$\left(\frac{\tau_{23}}{S_{23}}\right)^2+\left(\frac{\tau_{13}}{S_{13}}\right)^2\geqslant 1 \tag{6}$$

复合材料层合板出现损伤后，损伤单元的性能严重降低，工程弹性常数应做相应的折减处理，当用初始失效判据判定复合材料出现某种损伤后，一般通过建立相应的刚度退化准则折减相应单元的刚度来表征单元的损伤。

本文选用较为简单的 Camanho[24] 线性退化准则，具体退化方式如表 3 所示。结合本构方程、三维 Hashin 准则及 Camanho 线性退化方法编写用户自定义材料子程序 (UMAT)，研究各复合材料部件的渐进损伤过程及失效机制，其中，损伤状态变量 SDV1~6 分别对应纤维拉伸、纤维压缩、基体拉伸、基体压缩、拉伸分层、压缩分层六种失效模式。

表 3　碳纤维/环氧树脂复合材料缠绕接头性能退化方式

Table 3　Degradation modes of carbon fiber/epoxy composite winding joint

Failure mode	Stiffness degradation of material
Tensile fracture of fiber	$E'_{11}=0.07E_{11}$
Compression fracture of fiber	$E'_{11}=0.14E_{11}$
Tensile cracking of matrix	$E'_{22}=0.2E_{22},G'_{12}=0.2G_{12},G'_{23}=0.2G_{23}$
Compression cracking of matrix	$E'_{22}=0.4E_{22},G'_{12}=0.4G_{12},G'_{23}=0.4G_{23}$
Delamination	$E'_{33}=G'_{13}=G'_{23}=\nu'_{13}=\nu'_{23}=0$

为了探究界面胶层损伤情况，运用内聚区模型 (CZM) 模拟胶层，即在不同部件之间插入内聚力单元对界面破坏进行仿真。内聚力单元本构基于牵引-分离准则，判断单元初始失效时采用二次应力准则，即假设当各个方向应力比的平方和达到 1 时，单元开始发生损伤，表达式如下：

$$\left\{\frac{\langle t_n\rangle}{t_n^0}\right\}^2+\left\{\frac{t_s}{t_s^0}\right\}^2+\left\{\frac{t_t}{t_t^0}\right\}^2=1 \tag{7}$$

式中：t_n、t_s、t_t分别为内聚力单元法向、第一切向及第二切向应力；t_n^0、t_s^0、t_t^0分别为内聚力单元三个方向对应的损伤应力阀值；< >为 Macaulay 括弧，表示压应力或压应力状态均不能引起内聚力单元损伤。

损伤演化准则控制内聚力单元起始损伤后界面刚度的退化方式和退化速率[25]。本文采用基于能量的线性损伤扩展准则，损伤因子 D 计算如下：

$$D=\frac{\delta_m^f\left(\delta_m^{max}-\delta_m^0\right)}{\delta_m^{max}\left(\delta_m^f-\delta_m^0\right)} \tag{8}$$

式中：δ_m^0为单元开始损伤时的位移；δ_m^{max}为加载历程中的最大位移；$\delta_m^f=2G_C/T_{eff}$为单元完全损伤时的位移，其中G^C为内聚力单元完全损伤时总的断裂能，T_{eff}为满足损伤判据时的有效应力。

3　仿真分析

3.1　复合材料缠绕接头有限元模型

由于复合材料缠绕接头在几何形式上的对称性，可建立其四分之一模型以简化计算，实际所受载荷值及位移值均为模型计算所得值的两倍。在 CATIA 中建立复合材料缠绕接头的实体模型，如图 7 所示。实际建模时考虑胶层厚度为 0.1 mm，链环内外半径对应分别增大为 9.1 mm 和 11.1 mm。

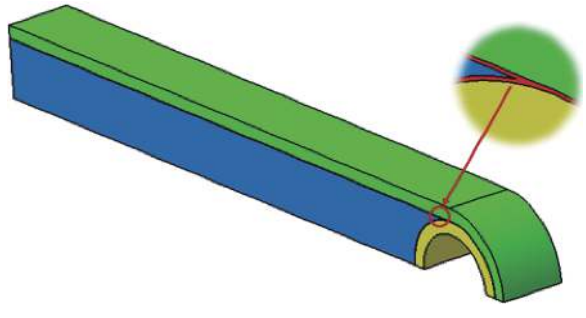


图 7　复合材料缠绕接头三维实体模型

Fig. 7　3D solid model of composite winding joint

运用 Hypermesh 按实际铺层数划分实体网格，并导入 ABAQUS 中完成材料属性的赋予、单元类型的选择及约束加载等。复合材料部件均选用 8 节点六面体减缩积分单元 (C3D8R)，胶层选用三维内聚力单元 (COH3D8)，计算时所用材料 (J-

http://fhclxb.buaa.edu.cn

116B 结构胶) 参数如表 4 所示。对模型边界处采用对称约束，各复合材料部件与胶层之间采用绑定 (Tie) 约束。由于螺栓的变形不是本次研究重点，可使用解析刚体模拟螺栓，通过对其参考点施加沿 x 轴正向的位移，从而对整个模型施加载荷，螺栓与内衬环之间为面面接触。图 8 为模型约束加载示意图，最后调用 UMAT 子程序实现计算。

表 4　J-116B 结构胶材料属性

Table 4　Material properties of J-116B

E/E_{nn}/(MPa·mm^{-1})	G_1/E_{ss}/(MPa·mm^{-1})	G_2/E_{tt}/(MPa·mm^{-1})	t_n^0/MPa	t_s^0/MPa	t_t^0/MPa	G^C/(J·m^{-2})
1 000	300	300	20	30	30	2

Notes: E/E_{nn}, G_1/E_{ss}, G_2/E_{tt}—Interface stiffness for three directions, respectively; t_n^0, t_t^0, t_t^0—Interface strength for three directions, respectively.

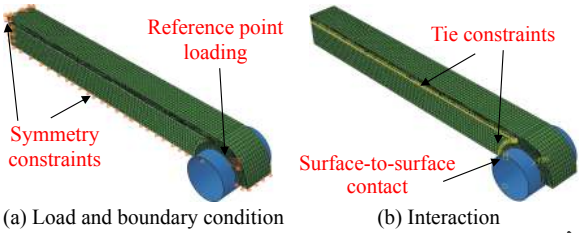


图 8　复合材料缠绕接头有限元模型约束加载示意图

Fig. 8　Schematic of constraint and load for finite element model of composite winding joint

3.2　复合材料缠绕接头有限元结果

图 9 为碳纤维/环氧树脂复合材料缠绕接头有限元计算所得载荷-位移曲线。可知，破坏载荷为 40.14 kN。根据载荷-位移曲线，有限元模型受载过程可分为四个阶段 (分别对应于图中Ⅰ、Ⅱ、Ⅲ和Ⅳ区域)：(1) 载荷与位移呈线性递增关系；(2) 曲线斜率有所减小，但载荷与位移依然大致呈线性关系；(3) 随着位移的增加，载荷缓慢增大并很快达到最大载荷值；(4) 随着位移的增加，载荷减小，计算终止。

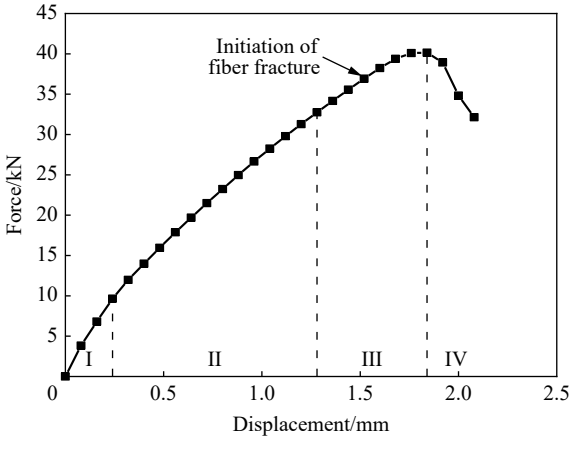


图 9　碳纤维/环氧树脂复合材料缠绕接头有限元模型载荷-位移曲线

Fig. 9　Load-displacement curve of finite element model for carbon fiber/epoxy composite winding joint

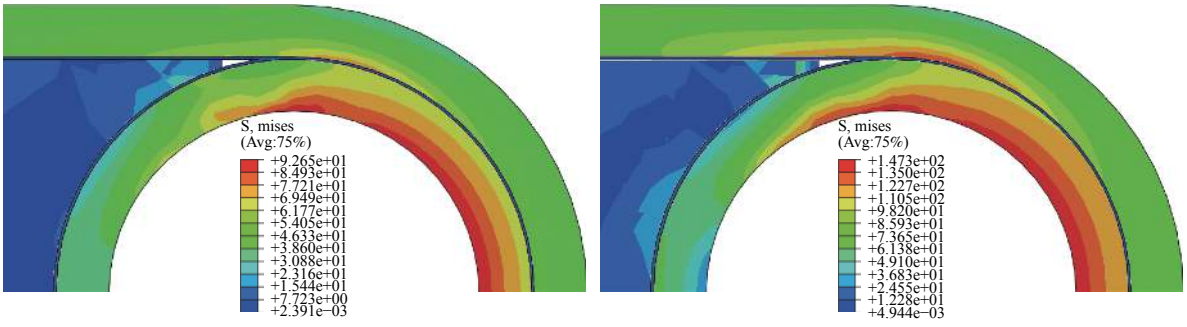
结合碳纤维/环氧树脂复合材料缠绕接头载荷-位移曲线、应力-应变云图及损伤状态变量可得缠绕接头渐进损伤过程及失效机制，其中第四阶段对应结构破坏过程，不再分析，主要分析缠绕接头受载的前三个阶段。

图 10 为碳纤维/环氧树脂复合材料缠绕接头第一阶段应力云图变化。可知，内衬环的应力主要集中在与螺栓接触的部分，而链环的最大应力位置则比较接近链环的转角位置处，此时结构完整，各部件共同承载。

图 11 为碳纤维/环氧树脂复合材料缠绕接头第二阶段胶层的损伤演化过程及对应的应力云图。可知，当碳纤维/环氧树脂复合材料缠绕接头所受载荷达到 9.65 kN 时，内衬环-中间件界面胶层出现损伤并向外扩展，随着内衬环-中间件界面的损伤，中间件承受载荷减小，链环成为主要承力部件。内衬环-中间件界面基本完全失效时，碳纤维/环氧树脂复合材料缠绕接头所受载荷为 32.75 kN 时，位移为 1.28 mm。

图 12 为碳纤维/环氧树脂复合材料缠绕接头第三阶段主要为链环的损伤演化过程。可知，碳纤维/环氧树脂复合材料缠绕接头第三阶段的损伤演化过程中主要出现了纤维拉伸断裂损伤及基体压缩损伤。图 13 为碳纤维/环氧树脂复合材料缠绕接头第三阶段链环应力云图。由图 12 和图 13 可知，当载荷达到 36.92 kN 时，两种损伤同时发生，而纤维拉伸断裂损伤发生于应力集中处 (该点已在图 9 中标出)，基体压缩损伤发生于链环内侧受压处。随后，集中应力区域逐渐向初始损伤单元相邻外层处转移，链环纤维断裂损伤迅速扩展，结构很快达到最大承载力 (40.14 kN)，此时链

http://fhclxb.buaa.edu.cn

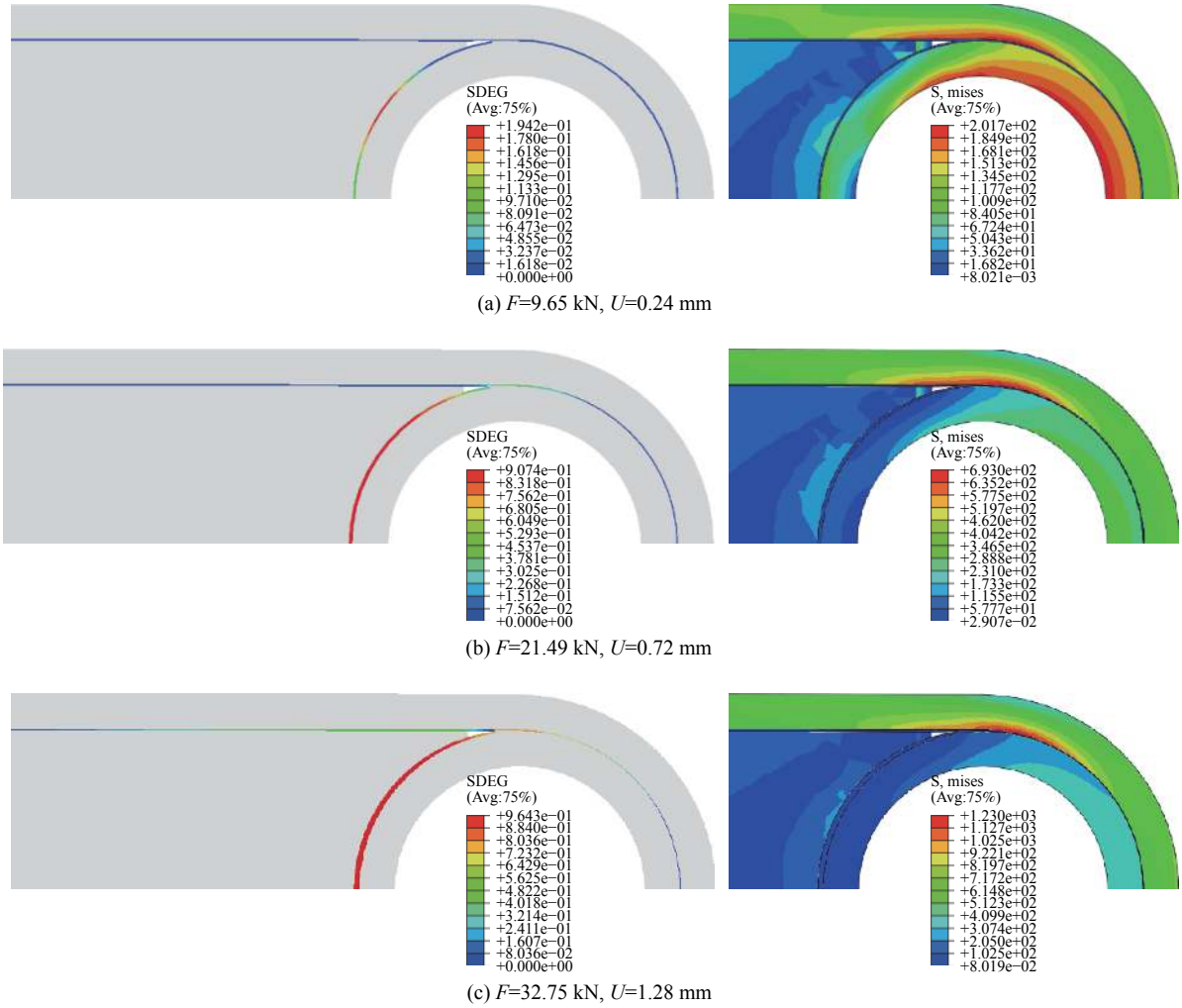


(a) F=3.83 kN, U=0.08 mm　　(b) F=6.81 kN, U=0.16 mm

F—Force; U—Displacement

图 10　碳纤维/环氧树脂复合材料缠绕接头第一阶段应力云图

Fig. 10　Contour of stress of carbon fiber/epoxy composite winding joint in the first stage



(a) F=9.65 kN, U=0.24 mm

(b) F=21.49 kN, U=0.72 mm

(c) F=32.75 kN, U=1.28 mm

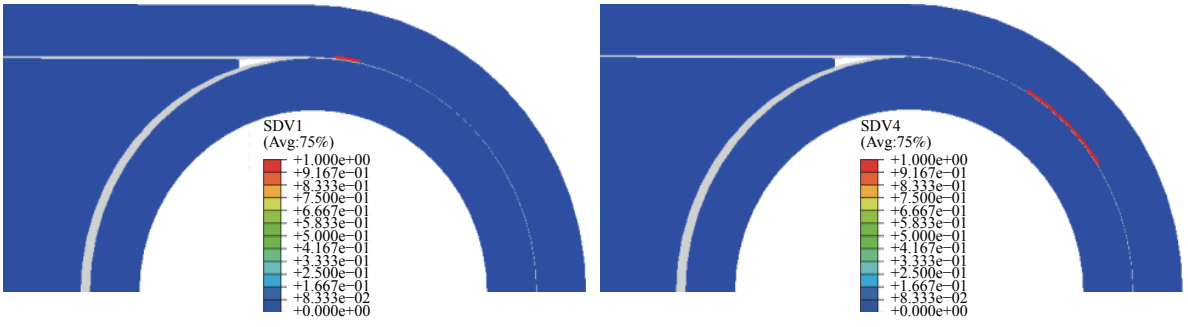
图 11　碳纤维/环氧树脂复合材料缠绕接头第二阶段胶层损伤演化及对应应力云图

Fig. 11　Contour of damage evolution and corresponding stress for adhesive layer of carbon fiber/epoxy composite winding joint in the second stage

环纤维断裂损伤基本完全，基体压缩损伤也有所扩展，但主要沿环向，因此链环断裂，结构破坏主要由纤维断裂造成。

4　结果与讨论

由图 6 可以看出，对应位置处应变数据一致性较好，说明试验夹具设计的合理性保证了碳纤



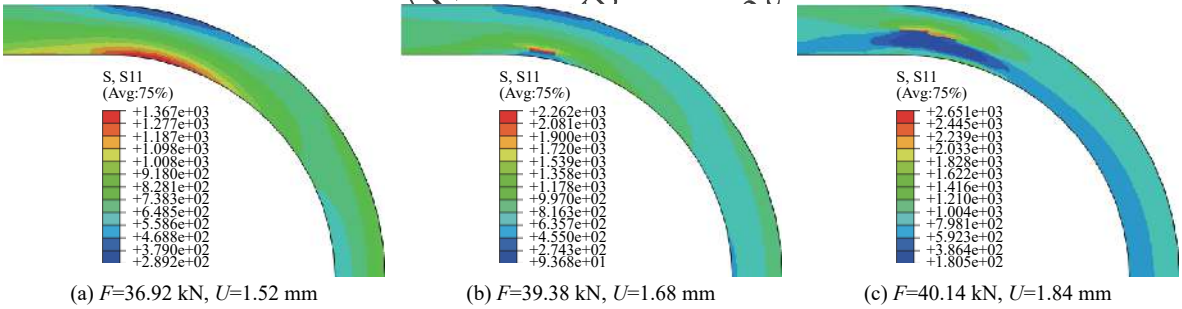
(a) F=36.92 kN, U=1.52 mm



(b) F=40.14 kN, U=1.84 mm

图 12　碳纤维/环氧树脂复合材料缠绕接头第三阶段链环损伤演化过程

Fig. 12　Contour of damage evolution for loop plies of carbon fiber/epoxy composite winding joint in the third stage



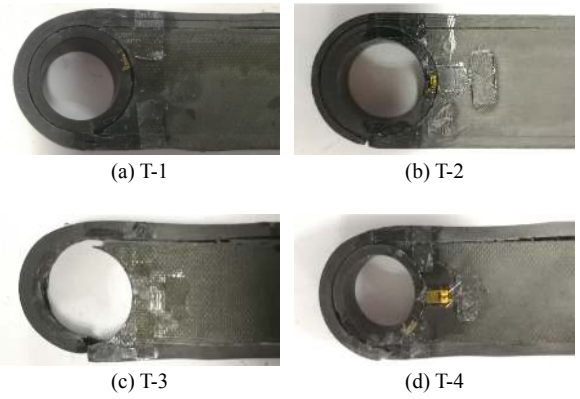
(a) F=36.92 kN, U=1.52 mm　(b) F=39.38 kN, U=1.68 mm　(c) F=40.14 kN, U=1.84 mm

图 13　碳纤维/环氧树脂复合材料缠绕接头第三阶段链环应力云图

Fig. 13　Contour of stress for loop plies of carbon fiber/epoxy composite winding joint in the third stage

维/环氧树脂复合材料缠绕接头试件的对心，从而也提高了试验结果的可靠性。由图 5 可知，破坏载荷平均值为 41.07 kN，仿真计算所得结果 (40.14 kN) 与试验结果相差 2.26%，说明所建立的渐进损伤有限元模型的有效性。

图 14 为碳纤维/环氧树脂复合材料缠绕接头试件 T-1~T-4 失效模式。可以看出，破坏位置为链环弧形端部，内衬环-中间件界面脱开，而链环-中间件界面损伤区域较小。图 15 为碳纤维/环氧树脂复合材料缠绕接头胶层最终损伤形式。可知，至最终破坏时，链环-中间件界面胶层有所损伤但并未失效，链环与内衬环之间胶层亦有所损伤，同时在链环与内衬环接触上端区域胶层损伤程度



(a) T-1　(b) T-2　(c) T-3　(d) T-4

图 14　碳纤维/环氧树脂复合材料缠绕接头试件 T-1~T-4 失效模式

Fig. 14　Failure modes of carbon fiber/epoxy composite winding joint specimens T-1–T-4



图 15 碳纤维/环氧树脂复合材料缠绕接头胶层最终损伤形式

Fig. 15 Final form of damage for adhesive layer of carbon fiber/epoxy composite winding joint

略高，仅中间件与内衬环界面基本完全脱胶失效。对比结果表明，仿真与试验所得胶层损伤模式吻合较好。

为了验证有限元计算所得应变分布的准确性，取计算载荷为 34.17 kN 时，链环上及中间件中心这几个具有代表性的应变测点(7、9、11、23、25)处的应变值与试验值进行比对。表 5 为碳纤维/环氧树脂复合材料缠绕接头部分测点应变仿真值与试验值对比。可知，除测点 7 处应变仿真值与试验值相差较大外(在合理范围内)，其余测点处均吻合较好，再次说明有限元计算方法的可靠性。

表 5 碳纤维/环氧树脂复合材料缠绕接头部分测点应变仿真值与试验值对比

Table 5 Comparison of simulation and test values of some stain gauges on carbon fiber/epoxy composite winding joint

Strain gauge number	Simulation value/10^{-6}	Test value/10^{-6}	Error/%
7	−420	−745	43.62
9	619	479	29.23
11	1 993	1 861	7.09
23	4 124	4 285	3.76
25	1 863	1 754	6.21

5 结 论

(1) 对碳纤维/环氧树脂复合材料缠绕接头在轴向拉伸载荷作用下的失效机制进行试验研究，自行设计了专用夹具保证满足试验加载的要求，结果表明该方法有效。

(2) 采用有限元法，基于 ABAQUS 软件平台，采用内嵌的用户自定义子程序(UMAT)，编制了碳纤维/环氧树脂复合材料失效判据及失效扩展方法。同时结合内聚区模型，建立了相应的渐进损伤有限元模型，得到碳纤维/环氧树脂复合材料缠绕接头载荷-位移曲线、应力分布情况及损伤过程。

(3) 计算所得破坏载荷与试验值平均值相差较小；相近载荷下，计算所得对应应变测点处应变与试验值相差较小；预测碳纤维/环氧树脂复合材料缠绕接头的损伤部位也与试验吻合，均表明仿真分析方法的有效性。分析发现，碳纤维/环氧树脂复合材料缠绕接头先后发生胶层损伤和链环损伤，随着内衬环-中间件界面胶层的损伤扩展，链环逐渐成为主要承力部件，链环弧形端部成为应力集中区域，此处产生由内而外的纤维拉伸断裂损伤造成接头结构最终破坏。采用本文的研究方法可以有效预测碳纤维/环氧树脂复合材料缠绕接头的失效模式。

参考文献：

[1] 杨乃宾, 章怡宁. 复合材料飞机结构设计[M]. 北京: 航空工业出版社, 2002.
YANG N B, ZHANG Y N. Composite structure design of aircraft[M]. Beijing: Aviation Industry Press, 2002(in Chinese).

[2] HOLZWARTH R C. The structural cost and weight reduction potential of more unitized aircraft structure: AIAA-98-1872[R]. Reston: American Institute of Aeronautics and Astronautics, 1998.

[3] BUTLER B, FELLOW A. Composites affordability initiative: AIAA-2000-1379[R]. Reston: American Institute of Aeronautics and Astronautics, 2000.

[4] ENGELSTAD S P, BERRY O T, RENIERI G D, et al. A high fidelity composite bonded joint analysis validation study Part Ⅰ: Analysis: AIAA-2005-2166[R]. Reston: American Institute of Aeronautics and Astronautics, 2005.

[5] PHILIPS H J, SHENOI R A. Damage tolerance of laminated tee-joints in FRP structures[J]. Composites Part A: Applied Science & Manufacturing，1998，29 (4)：465-478.

[6] 王国平, 黄领才, 王冠. 复合材料层板多钉连接设计与试验研究[C]//第19届全国直升机年会论文. 哈尔滨: 中国航空学会, 2003: 65-70.
WANG G P, HUANG L C, WANG G. Design and experimental research of composite laminate multi-bolted joint[C]// The 19th National Helicopter Conference. Harbin: Chinese Society of Aeronautics and Astronautics, 2003: 65-70(in Chinese).

[7] 孙旋, 童明波, 陈智, 等. 碳纤维复合材料接头力学性能试验与

http://fhclxb.buaa.edu.cn

仿真分析[J]. 复合材料学报, 2016, 33(11)：2517-2527.
SUN X, TONG M B, CHEN Z, et al. Test and simulation analysis of mechanical properties for joint of carbon fiber composites[J]. Acta Materiae Compositae Sinica，2016，33(11)：2517-2527(in Chinese).

[8] 石好男, 王继辉, 张桂明. 复合材料L型接头的损伤与破坏模式研究[J]. 玻璃钢/复合材料, 2019(3)：16-20.
SHI H N, WANG J H, ZHANG G M. The research on damage and failure modes of composite L-joint[J]. Fiber Reinforced Plastics/Composites，2019(3)：16-20(in Chinese).

[9] CHANG F K, SCOTT R A, SPRINGER G S. Strength of mechanically fastened composite joints[J]. Journal of Composite Materials，1982，16(6)：470-494.

[10] WOLFF R V, LEMON G H. Reliability prediction for composite joints-bonded and bolted: AD-A026408[R]. [s. l.]: [s. n.], 1976.

[11] KASSAPOGLOU C, TOWNSEND W A. Failure prediction of composite lugs under axial loads[J]. AIAA Journal，2003，41(11)：2239-2243.

[12] WALLIN M, SAARELA O, LAW B, et al. RTM composite lugs for high load transfer applications[C]//Congress of the International Council of the Aeronautical Sciences. Hamburg: Helsinki University of Technology, 2006.

[13] 史坚忠, 黄维扬. 复合材料缠绕接头几种受力状态的解析分析[J]. 南京航空航天大学学报, 1999, 31(6)：722-726.
SHI J Z, HUANG W Y. Analysis of winding composite joints at several load conditions[J]. Journal of Nanjing University of Aeronautics & Astronautics，1999，31(6)：722-726(in Chinese).

[14] 史坚忠, 黄维杨. 复合材料承力接头设计的相关理论与应用概述[J]. 洪都科技, 1999(1)：1-7.
SHI J Z, HUANG W Y. A survey of related theory and application of bearing-load joints of composite materials[J]. Hongdu Science and Technology，1999(1)：1-7(in Chinese).

[15] 程家林. 层压复合材料连接接头设计及其在大飞机中的应用[J]. 航空学报, 2008, 29(3)：640-644.
CHENG J L. Design of composite laminated joint and its application in large aircrafts[J]. Acta Aeronautica et Astronautica Sinica，2008，29(3)：640-644(in Chinese).

[16] 张文荣. 复合材料耳片接头承载能力试验[J]. 洪都科技, 2001(1)：38-42, 54.
ZHANG W R. Test for load-bearing capacity of lug connector of composite material[J]. Hongdu Science and Technology，2001(1)：38-42, 54(in Chinese).

[17] 王强, 王建华, 黎小宝, 等. 环绕型复合材料接头层间开裂问题分析和改进措施[J]. 教练机, 2013(2)：62-65.
WANG Q, WANG J H, LI X B, et al. Analysis and improvement on laminated cracking of circular composite joint[J]. Trainer，2013(2)：62-65(in Chinese).

[18] HAVAR T, WERCHNER C, MIDDENDORF J. Design and manufacturing of composite aerospace load introduction structures[C]//AIAA/ASME/ASCE/AHS /ASC Structures, Structural Dynamics and Materials Conference. Reston: American Institute of Aeronautics and Astronautics, 2011.

[19] HAVAR T, DRECHSLER K. Design and progressive failure analysis of 3D-reinforced composite force introduction loops[C]//49th AIAA/ASME/ASCE/AHS/ASC Structures, Structural Dynamics, and Materials Conference. Reston: American Institute of Aeronautics and Astronautics, 2008.

[20] 雷良超, 周光明, 陆方舟, 等. 复合材料缠绕接头拉伸失效性能有限元分析[J]. 兵器装备工程学报, 2018, 39(4)：174-178.
LEI L C, ZHOU G M, LU F Z, et al. Finite element analysis on tensile properties of composite winding joint[J]. Journal of Ordnance Equipment Engineering，2018，39(4)：174-178(in Chinese).

[21] 雷良超. 复合材料缠绕接头力学性能研究[D]. 南京: 南京航空航天大学, 2018.
LEI L C. Research on mechanical properties of the winding composite lug[D]. Nanjing: Nanjing University of Aeronautics & Astronautics, 2018(in Chinese).

[22] 王耀先. 复合材料力学与结构设计[M]. 上海: 华东理工大学出版社, 2012.
WANG Y X. Mechanics and structural design of composite materials [M]. Shanghai: East China University of Science and Technology Press, 2012(in Chinese).

[23] HASHIN Z. Fatigue failure criteria for unidirectional fiber composites[J]. Journal of Applied Mechanics，1981，48(4)：846-852.

[24] CAMANHO P P, DÁVILA C G. Mixed-mode decohesion elements for the simulation of delamination in composite materials: NASA/TM-2002-211737[R]. Washington: NASA, 2002.

[25] 陈丁丁, 朱萌, 胡其高, 等. 含拼接铺层碳纤维增强树脂复合材料拉伸破坏机制[J]. 复合材料学报, 2020, 37(6)：1312-1320.
CHEN D D, ZHU M, HU Q G, et al. Tensile failure mechanism of carbon fiber reinforced polymer composites with ply splice[J]. Acta Materiae Compositae Sinica，2020，37(6)：1312-1320(in Chinese).

http://fhclxb.buaa.edu.cn

复合材料学报
Acta Materiae Compositae Sinica
第 37 卷 第 9 期 9 月 2020 年
Vol. 37 No. 9 Sep 2020

DOI：10.13801/j.cnki.fhclxb.20200122.001

基于数字图像相关技术的木纤维/高密度聚乙烯复合材料界面力学行为

丁春香，潘明珠*，杨舒心，梅长彤*
（南京林业大学 材料科学与工程学院，南京 210037）

摘 要：以木纤维/高密度聚乙烯 (WF/HDPE) 复合材料界面应变为研究对象，采用数字图像相关技术 (DIC) 探究 WF(质量分数为 10wt%~40wt%) 及改性聚磷酸铵 (mAPP) 阻燃剂 (质量分数为 10wt%~25wt%) 对 WF/HDPE 复合材料应变分布及传递的演变规律，并结合力学性能测试和 SEM 对其拉伸性能、冲击性能、界面结合进行分析。结果表明：随着 WF 添加量从 10wt% 增至 30wt%，WF/HDPE 复合材料应变传递较为平稳，由受力两端向复合材料轴中心均匀传递，当 WF 添加量为 30wt% 时，高应变在复合材料上约 1/2 区域得到了有效传递，此时，复合材料的拉伸强度和冲击强度分别达 21.5 MPa 和 10.22 kJ/m^2。但当 WF 添加量增加至 40wt% 时，WF/HDPE 复合材料的拉伸承载端部出现应力集中，阻碍了其内部应变的均匀传递。mAPP 阻燃剂加剧了 WF 与 HDPE 界面间的脱粘行为，削弱了 WF 与 HDPE 之间的机械啮合作用力。当 mAPP 阻燃剂添加量从 10wt% 增加至 25wt% 时，WF/HDPE 复合材料开始出现多个分散的高应变区域，全场应变传递出现不规则分布。当 mAPP 阻燃剂添加量达 25wt% 时，WF/HDPE 复合材料应变分布呈两极化趋势，导致复合材料的拉伸强度和冲击强度分别降低为 15.5 MPa 和 5.49 kJ/m^2。

关键词：木纤维；高密度聚乙烯；复合材料；阻燃；数字图像相关技术；应变传递
中图分类号：TB332 **文献标志码**：A **文章编号**：1000-3851(2020)09-2173-10

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

Interfacial mechanical behavior of wood fiber/high density polyethylene composites based on digital image correlation

DING Chunxiang, PAN Mingzhu*, YANG Shuxin, MEI Changtong*
(College of Materials Science and Engineering, Nanjing Forestry University, Nanjing 210037, China)

Abstract: The interfacial strain of wood fiber/high density polyethylene(WF/HDPE) composites was studied. Digital image correlation(DIC) was used to investigate the effects of WF mass fraction (10wt%–40wt%) and modified ammonium polyphosphate(mAPP) flame retardant mass fraction (10wt%–25wt%) on the strain distribution and transmission evolution of WF/HDPE composites. The mechanical properties and interfacial bonding of WF/HDPE composites were analyzed by mechanical tests and SEM, respectively. With WF mass fraction rising from 10wt% to 30wt%, the strain transfers stably and uniformly from both ends to the axial center of the WF/HDPE composite. When the WF amount reaches 30wt%, the high strain transfers within 1/2 region of WF/HDPE composite and its tensile strength and impact strength are 21.5 MPa and 10.22 kJ/m^2, respectively. However, when WF mass fraction is 40wt%, the stress concentration occurs at tensile bearing end of the WF/HDPE composite, and prevents uniform transmission of strain in WF/HDPE composites. mAPP exacerbates debonding and impedes mechanical meshing between WF and

收稿日期：2019-10-16; **录用日期**：2019-12-18 ; **网络首发时间**：2020-01-22 17:37:41
网络首发地址：https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20200122.001
基金项目：国家自然科学基金 (31670556); 南京林业大学杰出青年项目 (NLJQ2015-02); 江苏省“青蓝工程”; 江苏省研究生科研与实践创新计划项目 (KYCX19_1085)
通信作者：潘明珠, 教授, 博士生导师, 研究方向为先进生物质复合材料 E-mail: mzpan@njfu.edu.cn;
梅长彤, 教授, 博士生导师, 研究方向为木质复合材料 E-mail: mei@njfu.edu.cn

引用格式：丁春香, 潘明珠, 杨舒心, 等. 基于数字图像相关技术的木纤维/高密度聚乙烯复合材料界面力学行为 [J]. 复合材料学报, 2020, 37(9): 2173-2182.
DING Chunxiang, PAN Mingzhu, YANG Shuxin, et al. Interfacial mechanical behavior of wood fiber/high density polyethylene composites based on digital image correlation[J]. Acta Materiae Compositae Sinica, 2020, 37(9): 2173-2182(in Chinese).

HDPE. As WF mass fraction increases from 10wt% to 25wt%, several scattered high strain regions appear and the full-field strain transfers irregularly. When the WF mass fraction reaches 25wt%, the strain distribution of WF/HDPE composite becomes polarized, resulting in a decrease of the tensile strength and impact strength to 15.5 MPa and 5.49 kJ/m^2, respectively.

Keywords: wood fiber; high density polyethylene; composites; flame retardancy; digital image correlation; strain transmission

植物纤维增强热塑性树脂复合材料通常采用植物纤维与热塑性树脂熔融共混而成[1-2]，其中，植物纤维以木纤维 (WF) 为主。WF 含有大量活性醇羟基和酚羟基，表现出较强的极性[3-4]，热塑性树脂聚烯烃主要有 C—H、C—C、C=C 等化学键，不含极性基团，表现出较强的非极性，因此二者界面间只存在物理作用[5]，且 WF 本身易团聚缠结，削弱了复合材料组分间的界面结合，降低了从热塑性树脂到 WF 的应力传递效率，导致复合材料拉伸、冲击强度等力学性能不佳[6-9]。此外，功能改性剂，如阻燃剂[10-12]、抗老化剂[13] 等的引入易导致 WF 与热塑性树脂的界面作用减弱，进一步削弱复合材料界面应力传递。根据 Griffith[14] 的能量释放率原理，界面载荷传递过程中，界面裂纹扩展所需能量应大于或等于产生新表面所需能量。在 WF/热塑性树脂复合材料中，WF 弹性模量高于热塑性树脂基体，但热塑性树脂的变形对能量释放贡献率呈正相关，因此通过对 WF/热塑性树脂复合材料形变进行研究，可获得 WF 与热塑性基体界面载荷传递的演变规律，从而实现界面的可控设计，完善 WF/热塑性树脂复合材料结构设计理论，进一步提升其综合力学性能[15]。

数字图像相关法 (DIC)作为一种非接触式、全场应变测试技术，可有效表征材料全场的位移和应变演化，实现形变测量[16-18]，具有再现性好、精度高、灵活性高等优点。目前，DIC 多用于沥青[19]、混凝土[20-21]、金属材料[22] 等的形变性能研究，但其在复合材料[23] 领域，尤其在 WF/热塑性树脂复合材料中应用较少。Sretenovic 等[24] 通过 DIC 技术研究发现，单根 WF 增强的低密度聚乙烯 (LDPE) 中，WF 所受应力沿其长度方向及其端部传递给 LDPE，WF 端部的高应变区反映了其与 LDPE 间存在较大的应力传递。在此基础上，Schwarzkopf 等[25-26] 通过 DIC 研究发现，当 WF 排列方向与载荷施加方向平行时，其与 LDPE 间存在有效的应力传递，当 WF 排列方向垂直于载荷施加方向时，其与 LDPE 间不存在有效的应力传递，此外，根据反推法验证了 DIC 形变测试方法的准确性。目前，形变研究仍局限于单根 WF 因素对 WF/热塑性树脂复合材料的影响，多根 WF 对其应力-应变传递的影响还有待进一步探讨。

本文以 WF/高密度聚乙烯 (HDPE) 复合材料界面应变为研究对象，采用 DIC 技术探究 WF/HDPE 复合材料受拉伸载荷时的全场应变分布趋势，进一步分析了阻燃剂对其应变传递影响规律。结合 WF/HDPE 复合材料的界面、宏观力学性能及应变传递，揭示 WF/HDPE 复合材料应力-应变传递机制。

1 实验材料及方法

1.1 原材料

高密度聚乙烯 (HDPE)，5000S，密度为 0.95 g/cm^3，中国扬子石化有限公司；木纤维 (WF)，长度为 2.8~3.2 mm(60~80 目) 的杨木木粉，南京林业大学速生木材与农作物秸秆材料工程技术研究中心；改性聚磷酸铵 (mAPP) 阻燃剂，自制，聚乙烯亚胺含量为 7.63wt%，纤维素纳米晶含量为 7.63wt%，聚磷酸铵含量为 84.74wt%。

1.2 WF/HDPE 复合材料的制备

表 1 为 WF/HDPE 复合材料组分配比。取适量 HDPE 与 WF 置于电热恒温鼓风干燥箱 (DHG-9030A，上海精宏实验设备有限公司) 中，在 103℃ 的条件下干燥 48 h。将干燥后的 HDPE 及 WF 置于双辊筒炼塑机 (ZG-160，东莞市正工机电设备科技有限公司) 中，如图 1(a) 所示，175℃ 开炼共混 8 min，将开炼后的复合材料模压制成力学性能测试的试样。加入 mAPP 后的 WF/HDPE(mAPP-WF/HDPE) 复合材料制备方法同上。

1.3 测试与表征

采用 TEM(JEM-1400，JEOL，日本) 观察阻燃剂的形貌，并采用软件 ImageJ 1.46r 对 mAPP 阻燃剂的径级尺寸进行计算。

采用氧指数仪 (JF-3，南京江宁区分析仪器厂，中国)，按照 GB/T 2406.2—2009[27] 测试加入 mAPP 阻燃剂后复合材料在氮氧混合气体内的燃烧特性，采用顶面燃烧法，试样尺寸为 100 mm×10 mm×4 mm。

http://fhclxb.buaa.edu.cn

表 1 木纤维/高密度聚乙烯 (WF/HDPE) 复合材料组分配比

Table 1 Mass fractions of components of wood fiber/high density polyethylene(WF/HDPE) composites

Sample	Mass fraction of HDPE/wt%	Mass fraction of wood fiber/wt%	Mass fraction of mAPP/wt%
10WF/HDPE	90	10	–
20WF/HDPE	80	20	–
30WF/HDPE	70	30	–
40WF/HDPE	60	40	–
10mAPP-30WF/HDPE	60	30	10
15mAPP-30WF/HDPE	55	30	15
20mAPP-30WF/HDPE	50	30	20
25mAPP-30WF/HDPE	45	30	25

Note: mAPP—Modified ammonium polyphosphate.

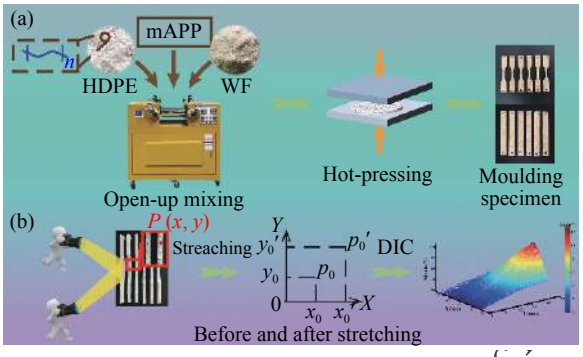


图 1 木纤维/高密度聚乙烯 (WF/HDPE) 复合材料的制备和表征示意图

Fig. 1 Schematic illustration of preparation and characterization of WF/HDPE composites ((a)Compression molding; (b)Digital image correlation(DIC) technique)

采用环境 SEM(Quanta 200，FEI，美国) 观察复合材料拉伸断裂面形貌，测试前对样品进行 60 s 喷金处理。

采用万能力学试验机 (INSTRON 5966，美国)，按照 GB/T 1040.2—2006[28] 对试样进行拉伸性能测试，拉伸速度为 5 mm/min，试样尺寸为 60 mm×10 mm×4 mm，每组试样重复 6 次，取平均值。

采用摆锤冲击试验机 (ZBC1251-1，新三思材料检测公司，中国)，按照 GB/T 29500—2013[29]，对试样进行冲击性能测试。试样尺寸为 80 mm×10 mm×4 mm，每组试样均重复 10 次，取平均值。

采用全场应变测试设备 (VIC-2D 2010，Correlated Solutions，美国) 与万能力学试验机联用，选用两个 25 mm 微距电荷耦合器件 (CCD) 相机，采集拉伸测试过程中复合材料试样散斑图像，图片采集帧率为 10 Hz。将采集的图片导入 VIC-2D 2010 系统进行对比分析，并采用 Matlab 软件绘制全场应变分布曲线。测试前，根据王潇舷等[30] 的方法，通过人工方法制作的散斑图样如图 1(b) 所示。

加载变形前后，试样散斑位移与 DIC 模拟位移间存在一定的函数关系。选取试样散斑上以点 $P(x,y)$为中心的子区作为观察对象，当其受载荷变形至另一以 $P'(x', y')$ 为中心的子区时，DIC 模拟子区上以 $P_0(x_0, y_0)$ 为中心的子区变形移动到以点 $P_0'(x_0', y_0')$ 为中心的子区。本文主要研究拉伸纵向的单轴应变，根据 Zhang 等[31]的研究，若将两个正交方向上的标距记为 2Δ 像素，则纵向 Y 单轴上的变形 e_{yy}为

$$e_{yy}=\frac{\partial v}{\partial y}=\frac{(y'_{0+\Delta}-y'_{0-\Delta})-(y_{0+\Delta}-y_{0-\Delta})}{2\Delta} \tag{1}$$

忽略镜头像差，则试样形变与 DIC 模拟形变图像间的关系为

$$y'-y=R_y\left(y'_0-y_0\right) \tag{2}$$

考虑像差误差的存在，则

$$y=R_y[y_0-\delta_y(x_0,y_0)] \tag{3}$$

式中：R_y为放大倍数；δ_y为像差误差。

根据式 (1)~(3)，可得纵向单轴上的拉伸应变 e_{yy}为

$$e_{yy}=\frac{\left(y'_{0+\Delta}-y'_{0-\Delta}\right)-\left(y_{0+\Delta}-y_{0-\Delta}\right)-\delta_y\left(x'_0,y'_{0+\Delta}\right)}{\left(y_{0+\Delta}-y_{0-\Delta}\right)-\left[\delta_y\left(x_0,y_{0+\Delta}\right)-\delta_y\left(x_0,y_{0-\Delta}\right)\right]}-\frac{\delta_y\left(x'_0,y'_{0-\Delta}\right)-\left[\delta_y\left(x_0,y_{0+\Delta}\right)-\delta_y\left(x_0,y_{0-\Delta}\right)\right]}{\left(y_{0+\Delta}-y_{0-\Delta}\right)-\left[\delta_y\left(x_0,y_{0+\Delta}\right)-\delta_y\left(x_0,y_{0-\Delta}\right)\right]} \tag{4}$$

2 结果与分析

2.1 mAPP 的微观形貌及 mAPP-30WF/HDPE 的阻燃性能

图 2 为 mAPP 阻燃剂的 TEM 图像。可见，mAPP 阻燃剂的平均直径为 41 nm±10 nm，平均长度为 682 nm±117 nm，其中，纤维素纳米晶呈典型的短棒状结构，聚磷酸铵和聚乙烯亚胺吸附于纤维素纳米晶表面。

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

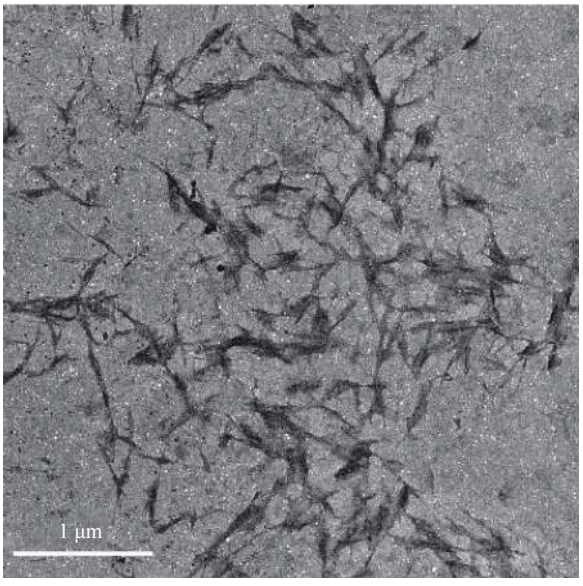


图 2　改性聚磷酸铵 (mAPP) 阻燃剂的 TEM 图像

Fig. 2　TEM image of modified ammonium polyphosphate(mAPP) flame retardant

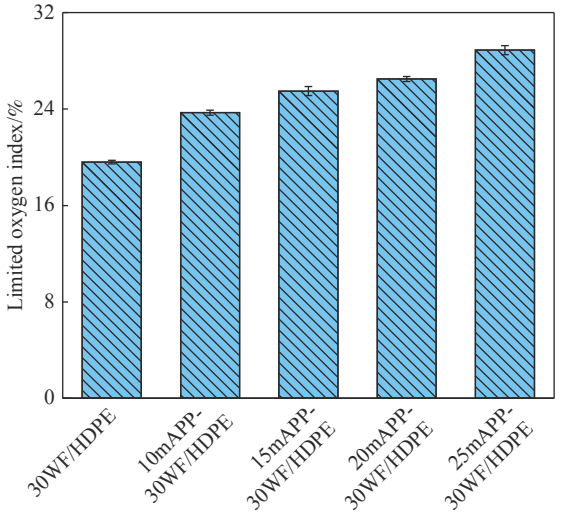


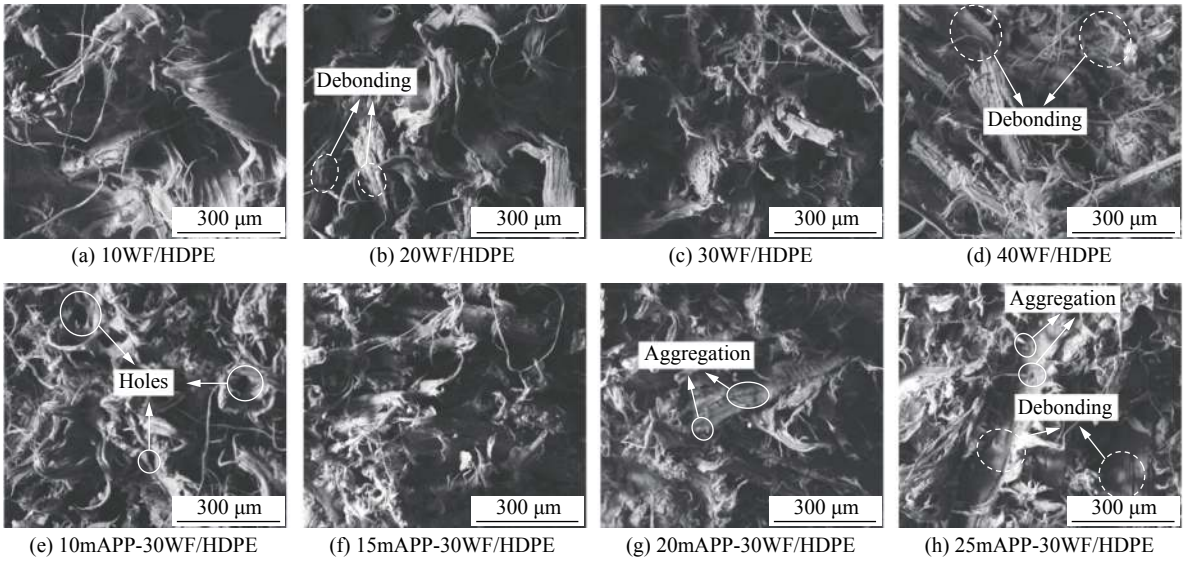
图 3　mAPP 添加量对 WF/HDPE 复合材料极限氧指数 (LOI) 的影响

Fig. 3　Effect of mAPP mass fraction on limited oxygen index(LOI) of WF/HDPE composites

图 3 为 mAPP 添加量对 WF/HDPE 复合材料极限氧指数 (LOI) 的影响。可知，WF/HDPE 复合材料的 LOI 为 19.6%，属于易燃材料。mAPP 的加入提高了 WF/HDPE 复合材料的 LOI，且随 mAPP 添加量的增加而逐渐增大。当 mAPP 添加量达到 25wt% 时，mAPP-WF/HDPE 复合材料的 LOI 最高，为 28.9%，较 WF/HDPE 复合材料增大了 9.3%，表明 mAPP 提高了 WF/HDPE 复合材料的阻燃性能。

2.2　WF/HDPE 复合材料的微观形貌

图 4 为 WF/HDPE 和 mAPP-WF/HDPE 复合材料拉伸断面的 SEM 图像。由图 4(a) 可见，当 WF 添加量为 10wt% 时，WF/HDPE 复合材料断面出现大量的 HDPE 基体撕裂棱。由图 4(b) 可见，当 WF 添加量为 20wt% 时，WF 与 HDPE 基体发生分离，表明 WF 与 HDPE 间出现了界面脱粘。由图 4(c) 可见，当 WF 添加量为 30wt% 时，WF/HDPE 复合材料断口趋于平齐，与图 4(a) 和图 4(b) 中的断面形貌相比，其断裂面出现较多残留的断裂 WF。由图 4(d) 可见，当 WF 添加量为 40wt% 时，WF/HDPE 复合材料的脱粘界面明显地裸露出来，可能是由于 HDPE 添加量较低，部分 WF 间缺少



(a) 10WF/HDPE　(b) 20WF/HDPE　(c) 30WF/HDPE　(d) 40WF/HDPE

(e) 10mAPP-30WF/HDPE　(f) 15mAPP-30WF/HDPE　(g) 20mAPP-30WF/HDPE　(h) 25mAPP-30WF/HDPE

图 4　WF/HDPE 和 mAPP-WF/HDPE 复合材料拉伸断面的 SEM 图像

Fig. 4　SEM images of fractured surfaces of WF/HDPE and mAPP-WF/HDPE composites

http://fhclxb.buaa.edu.cn

HDPE 将其“黏连”在一起，与图 4(a)~4(c) 的断面形貌相比，其各组分间的结合更加薄弱。随着 WF 添加量的增加，WF/HDPE 复合材料中 HDPE 基体的连续性显著降低，虽然 WF 系多孔状，但复合材料中的 HDPE 很难渗透进入 WF 的孔穴中与其形成理想的界面结合，界面成为复合材料中 WF 与基体间的薄弱环节，因此当 WF/HDPE 复合材料受载时，界面成为产生裂纹的主要来源。

由图 4(e) 可知，当 mAPP 添加量为 10wt% 时，mAPP-WF/HDPE 复合材料中 WF 与 HDPE 间出现明显的孔洞。由图 4(g) 和图 4(h) 可见，随着 mAPP 添加量的增加，越来越多的 mAPP 趋向于分散在 HDPE 与 WF 界面之间。当 mAPP 添加量达 25wt% 时，mAPP 在界面间的聚集缩小了 HDPE 与 WF 的接触面积，削弱了 HDPE 与 WF 的界面结合力，大片脱粘，界面裸露出来。

2.3 WF/HDPE 复合材料的力学性能

2.3.1 WF 添加量对 WF/HDPE 力学性能的影响

图 5 为 WF 添加量对 WF/HDPE 复合材料应力-应变曲线及拉伸强度、杨氏模量、冲击强度的影响。可知，当 WF 添加量为 10wt% 时，由于 WF 添加量较低，WF/HDPE 复合材料内部应力主要由 HDPE 进行传递，随着载荷的增加，HDPE 中互相缠绕的长分子链段逐渐打开，WF/HDPE 复合材料的拉伸断裂伸长率达 18.8%。随着 WF 添加量的进一步增加，WF/HDPE 复合材的料断裂伸长率、拉伸强度、冲击强度均出现不同程度的减小。当 WF 添加量为 30wt% 时，WF/HDPE 复合材料的拉伸强度和冲击强度分别为 21.5 MPa 和 10.22 kJ/m^2。相对于 WF 添加量为 10wt% 的 WF/HDPE 复合材料，WF 添加量为 40wt% 时，WF/HDPE 复合材料的断裂伸长率、拉伸强度、冲击强度分别下降了 74%、15%、80%。这是由于 WF 添加量为 40wt% 的 WF/HDPE 复合材料中 HDPE 添加量较少，拉伸过程中，参与弹性和塑性形变的 HDPE 减少，而 WF 趋于团聚缠绕，WF/HDPE 复合材料界面愈发薄弱 (如图 4(d) 所示)，加速了其内部裂纹的产生，因此 WF/HDPE 复合材料的拉伸性能及冲击性能均呈降低趋势。但 WF/HDPE 复合材料的杨氏模量与 WF 添加量呈正相关。WF/HDPE 复合材料拉伸弹性形变区的斜率随着 WF 添加量的增加逐渐增大。当 WF 添加量为 40wt% 时，WF/HDPE 复合材料的弹性形变区的斜率最大，相应的杨氏模量最大，达 2 750 MPa，较 WF 添加量为 10wt% 的 WF/HDPE 复合材料杨氏模量提高了 95.6%，这是由于 WF 具有高补强性，与 WF/HDPE 复合材料的杨氏模量密切相关。

2.3.2 mAPP 添加量对 mAPP-WF/HDPE 力学性能的影响

图 6 为 mAPP 添加量对 mAPP-WF/HDPE 复合材料力学性能的影响。可知，随着 mAPP 添加量的增加，mAPP-WF/HDPE 复合材料的拉伸强度、冲击强度、断裂伸长率均出现不同程度的减小。由图 6(a) 可知，mAPP-WF/HDPE 复合材料的曲线峰值随 mAPP 添加量变化尤为显著。由图 6(b) 可知，mAPP-WF/HDPE 复合材料的拉伸强度受 mAPP 添加量影响较大。相对于 mAPP 添加量为 10wt% 的 mAPP-WF/HDPE 复合材料，当 mAPP 添加量为 25wt% 时，mAPP-WF/HDPE 复合材料的拉伸强度、冲击强度和断裂伸长率分别降低了 24%、15.5%、25.5%，mAPP-WF/HDPE 复合材料的拉伸强度和冲击强度分别降低为 15.5 MPa 和 5.49 kJ/m^2。由于 mAPP 和 WF 与 HDPE 极性的差异，颗粒状 mAPP 在 mAPP-WF/HDPE 复合材料内聚集团簇，

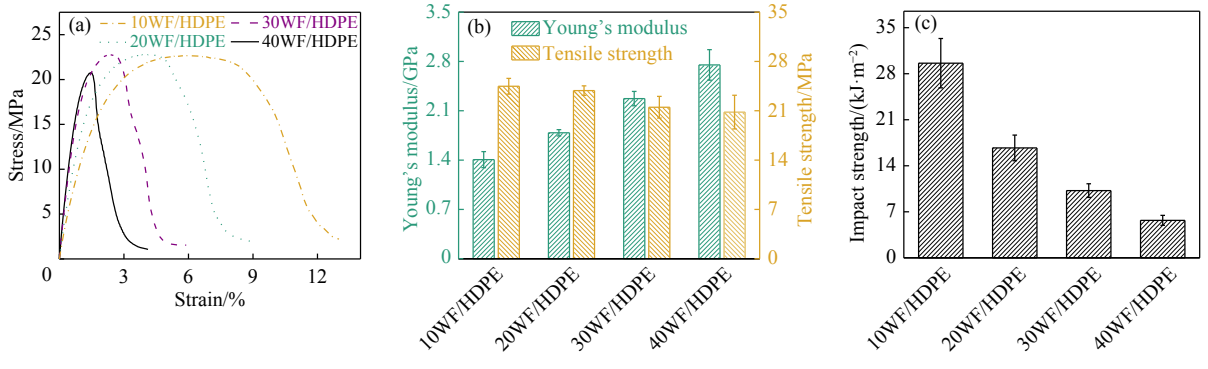


图 5 WF 添加量对 WF/HDPE 复合材料力学性能的影响

Fig. 5 Effect of WF mass fraction on mechanical properties of WF/HDPE composites

http://fhclxb.buaa.edu.cn

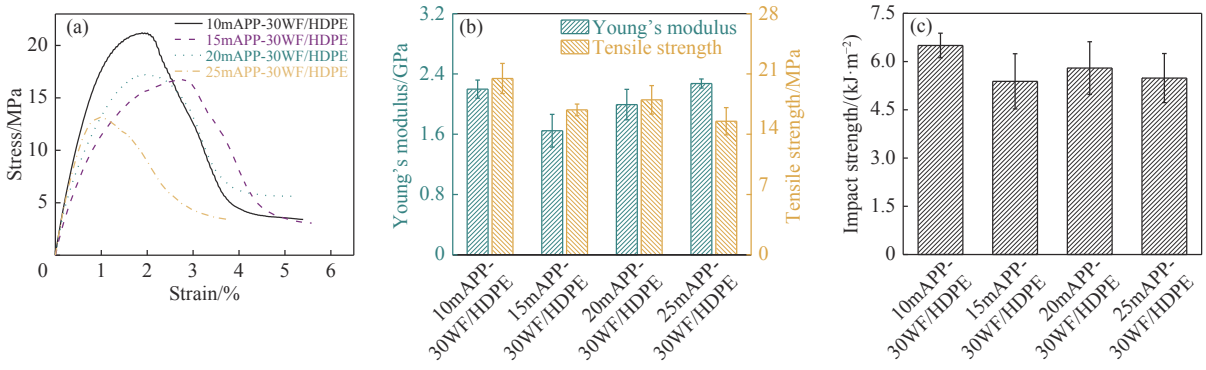


图 6　mAPP 添加量对 mAPP-WF/HDPE 复合材料力学性能的影响

Fig. 6　Effect of mAPP mass fraction on mechanical properties of mAPP-WF/HDPE composites

形成局部的应力集中，阻碍拉伸载荷在复合材料内的均匀传递[32]，且 mAPP 与 WF 和 HDPE 间没有化学键合，导致复合材料组分间出现大片的界面脱粘及明显的空洞 (如图 4(e)~4(h) 所示)，削弱组分间的机械啮合力。与 WF/HDPE 复合材料相比，加入 mAPP 阻燃剂后，mAPP-WF/HDPE 复合材料的杨氏模量得到了部分提高，其中 mAPP 阻燃剂添加量为 25wt% 时，其杨氏模量最高，达 2 272 MPa。

2.4　WF/HDPE 复合材料的应变传递

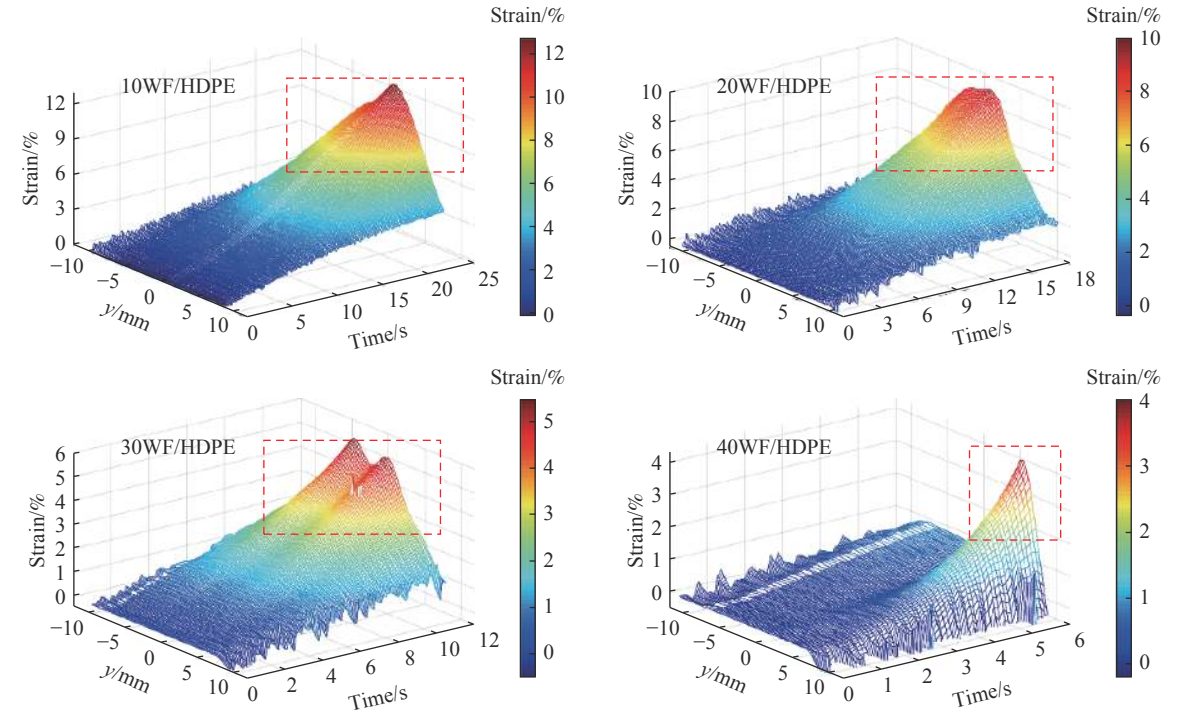
2.4.1　WF 添加量对 WF/HDPE 应变传递的影响

图 7 为 WF 添加量对 WF/HDPE 复合材料全场应变分布的影响。由图 7(a) 可知，随着拉伸时间的延长，WF/HDPE 复合材料的全场应变呈增大趋势，但 WF 添加量对复合材料高应变区 (即图中虚线框区域) 鼓包分布及高应变峰值影响显著。当 WF 添加量为 10wt% 时，WF/HDPE 复合材料的高应变区域逐渐向其轴向中心转移，应变分布曲面出现一个高应变包。此时 WF 在 HDPE 基体内的分散良好 (如图 4(a) 所示)，应变能够较好地由受力试样两端向中心传递。随着 WF 添加量的增加，WF 在 HDPE 中的团聚倾向显著，当 WF 添加量为 40wt% 时，WF/HDPE 复合材料的高应变包集中于试样的一端，应变无法从受力端向轴中心均匀传递和扩散，因此 WF/HDPE 复合材料的高应变峰值最低，约为 4%。由图 7(b) 可知，当 WF/HDPE 复合材料达到最大应变时，其传递高应变形变的轴向区域长度不一。当 WF 添加量从 10wt% 增加至 40wt% 时，WF/HDPE 复合材料传递高应变形变的轴向区域长度 (图中箭头所示) 先增大后减小。其中，WF 添加量为 30wt% 时，WF/HDPE 复合材料的高应变在试样中心点下方 7 mm 至中心点上方 4.5 mm 区域得到了有效传递；而 WF 添加量为 40wt% 时，WF/HDPE 复合材料的高应变传递区域缩小至其中心点上方 4~7 mm 处。若 WF 与 HDPE 间界面结合良好时，WF/HDPE 复合材料的受力载荷可在相与相间进行有效地传递，反之，界面结合力较差，由于两相间的承载能力 (模量) 存在梯度差，载荷传递时薄弱界面处会产生微小裂隙，并随载荷的增大沿两相的界面进行扩展至试样断裂。因此，WF 添加量为 10wt% 时，WF 与 HDPE 间界面结合良好 (如图 4(a) 所示)，载荷传递时间得以延长，WF/HDPE 复合材料的拉伸断裂伸长率最大。

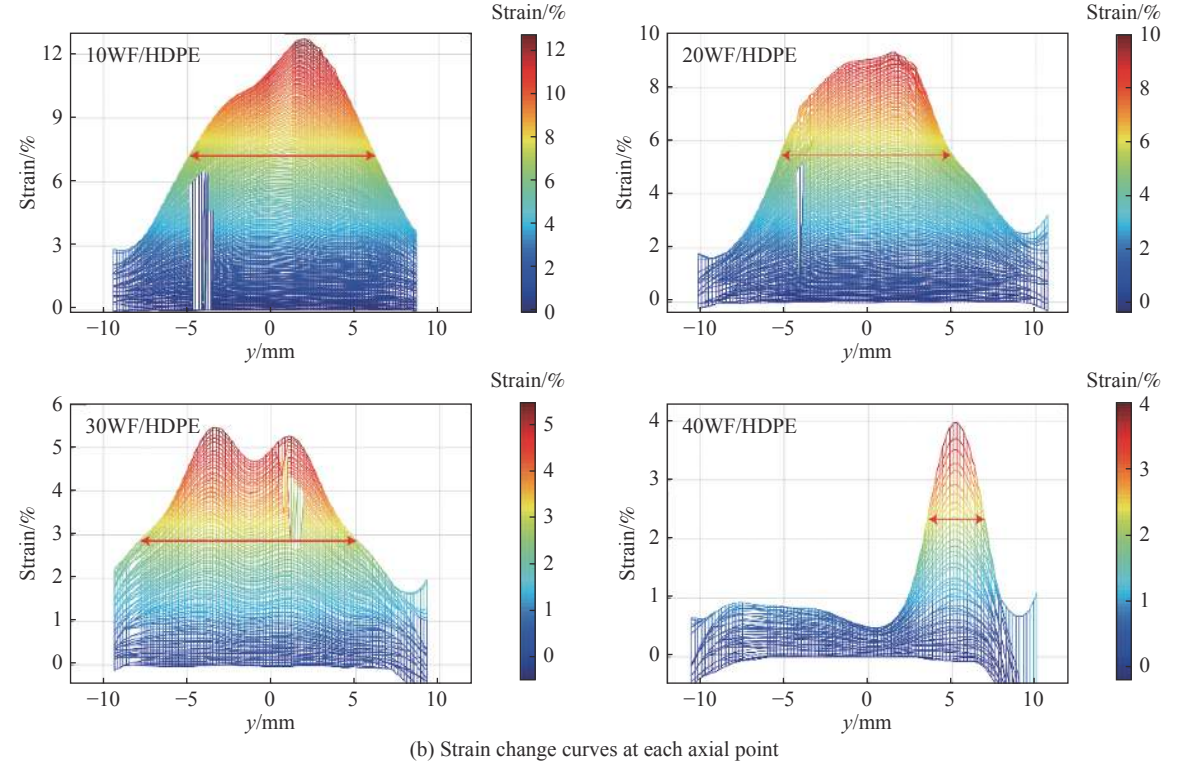
2.4.2　mAPP 添加量对 mAPP-WF/HDPE 应变传递的影响

图 8 为 mAPP 添加量对 mAPP-WF/HDPE 复合材料应变传递的影响。由图 8(a) 可知，随着拉伸载荷的增加，拉伸时间的延长，mAPP-WF/HDPE 复合材料轴向各点的应变呈增大趋势。当 mAPP 添加量为 10wt% 时，mAPP-WF/HDPE 复合材料的应变传递最为平稳均匀，其受拉伸载荷作用后，应变从试样的受力两端均匀传递至轴向中心并形成高应变鼓包 (即图中虚线框区域)，表明 mAPP-WF/HDPE 复合材料内各组分均匀分布。但随着 mAPP 添加量进一步增加，mAPP-WF/HDPE 复合材料高应变区域的鼓包数量开始增多且零散分布。由图 8(b) 可见，载荷的增加导致 mAPP-WF/HDPE 复合材料的全场应变出现不规则化分布。当 mAPP 添加量为 25wt% 时，mAPP-WF/HDPE 复合材料应变最大，纵向单轴上各点的应变呈两极化分布趋势，在试样的受力两端形成两个高应变集中点，阻碍了载荷和应变向轴向中心的传递，拉大了复合材料内部组分间承载的梯度差，加快了其断裂，

http://fhclxb.buaa.edu.cn



(a) Strain change surface of each axial point with the change of stretching time



(b) Strain change curves at each axial point

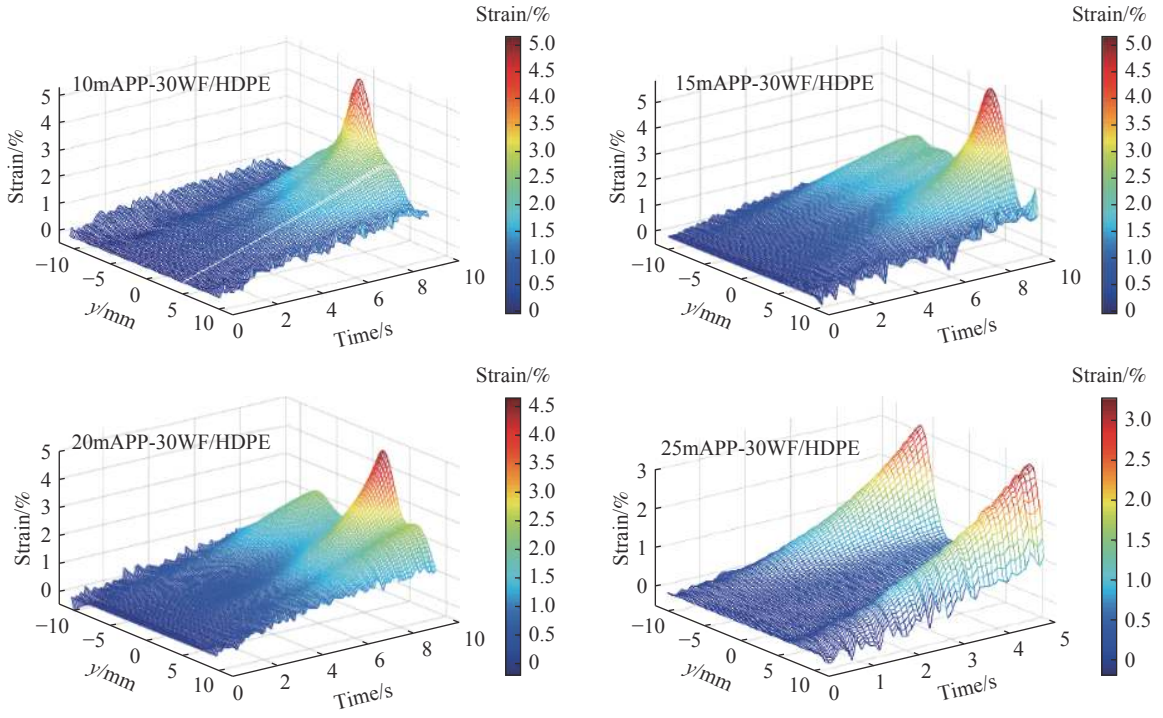
图 7　WF 添加量对 WF/HDPE 复合材料轴向应变传递的影响

Fig. 7　Axial strain transferring of WF/HDPE composites with different mass fractions of WF

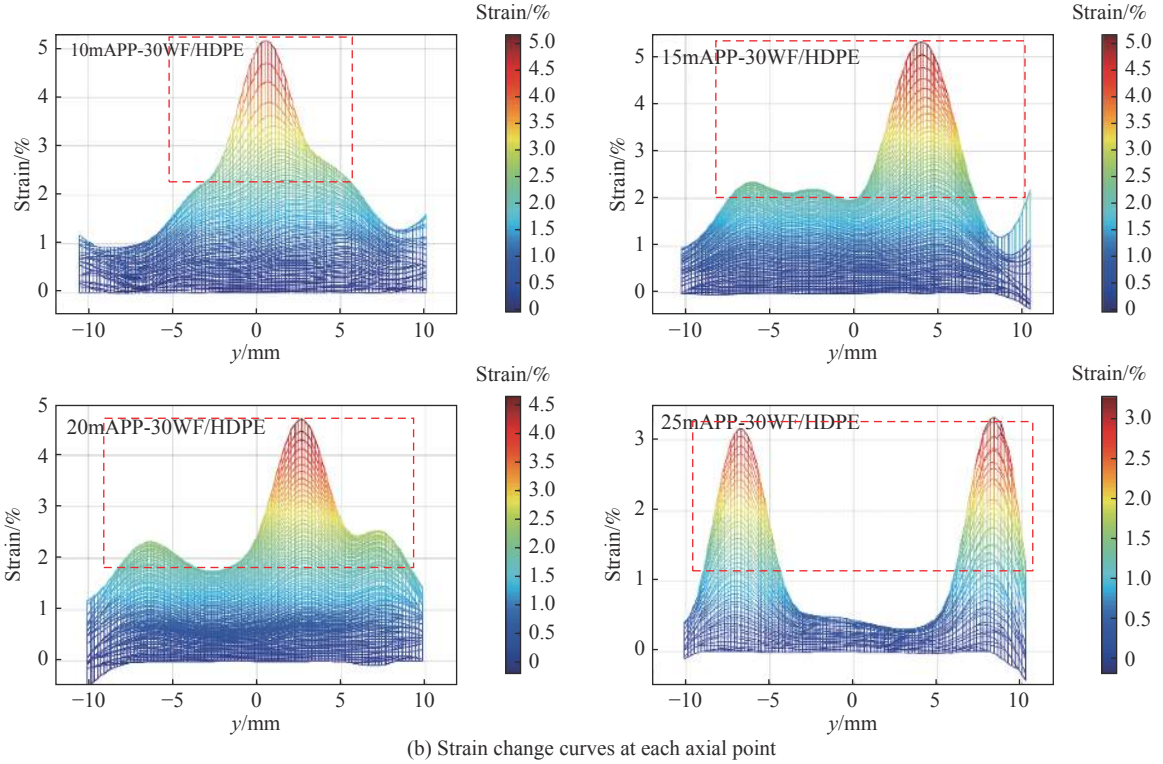
因此其断裂伸长率最低，约为 4%。

3　结 论

(1) 木纤维 (WF) 作为补强相，与高密度聚乙烯 (HDPE) 间只存在单纯的机械啮合，当 WF 添加量为 10wt%~30wt% 时，WF/HDPE 复合材料中应变传递及分布较为均匀连续，其中 WF 添加量为



(a) Strain change surface of each axial point with the change of stretching time



(b) Strain change curves at each axial point

图 8　mAPP 添加量对 mAPP-30WF/HDPE 复合材料轴向应变传递的影响

Fig. 8　Axial strain transferring of mAPP-30WF/HDPE composites with different mass fractions of mAPP

30wt% 时，WF/HDPE 复合材料的高应变区域分布最广，而当 WF 添加量为 40wt% 时，WF/HDPE 复合材料出现端部应力集中，应力-应变传递不均。

(2) 改性聚磷酸铵 (mAPP) 阻燃剂破坏了组分间的黏连性，导致 mAPP-WF/HDPE 复合材料界面间出现明显的孔隙和脱粘，加速裂纹扩展，加快了界面应力-应变传递的失效。

(3) 采用数字图像相关技术 (DIC) 成功分析了

WF/HDPE 复合材料 (WF 添加量为 40wt% 以下) 的微观界面应力-应变传递，该技术有望应用于复合材料的界面力学行为分析。

参考文献：

[1] KUMAR V, TYAGI L, SINHA S. Wood flour-reinforced plastic composites: A review[J]. Reviews in Chemical Engineering，2011，27(5-6)：253-264.

[2] CLEMONS C. Wood-plastic composites in the United States: The interfacing of two industries[J]. Forest Products Journal，2002，52(6)：10-18.

[3] MATUANA L M, STARK N M. The use of wood fibers as reinforcements in composites[M]//FARUK O, SAIN M. Biofiber reinforcements in composite materials. Woodhead Publishing, 2015: 648-688.

[4] 朱凌波, 李新功, 杨凯, 等. 几种不同改性剂对稻草/丙烯腈-丁二烯-苯乙烯复合材料性能的影响[J]. 复合材料学报, 2018, 35(7)：1791-1799.
ZHU Lingbo, LI Xingong, YANG Kai, et al. Performance enhancement of straw/acrylonitrile-butadiene-styrene composites modified by several different kinds of modifiers[J]. Acta Materiae Compositae Sinica，2018，35(7)：1791-1799(in Chinese).

[5] CHOTIRAT L, CHAOCHANCHAIKUL K, SOMBATSOMPOP N. On adhesion mechanisms and interfacial strength in acrylonitrile-butadiene-styrene/wood sawdust composites[J]. International Journal of Adhesion and Adhesives，2007，27(8)：669-678.

[6] 张庆法, 杨科研, 蔡红珍, 等. 稻壳/高密度聚乙烯复合材料与稻壳炭/高密度聚乙烯复合材料性能对比[J]. 复合材料学报, 2018, 35(11)：3044-3050.
ZHANG Qingfa, YANG Keyan, CAI Hongzhen, et al. Comparison of properties between rice husk/high density polyethylene and rice husk biochar/high density polyethylene composites[J]. Acta Materiae Compositae Sinica，2018，35(11)：3044-3050(in Chinese).

[7] BENGTSSON M, OKSMAN K. Silane crosslinked wood plastic composites: Processing and properties[J]. Composites Science and Technology，2006，66(13)：2177-2186.

[8] XIE Y, XIAO Z, GRÜNEBERG T, et al. Effects of chemical modification of wood particles with glutaraldehyde and 1,3-dimethylol-4,5-dihydroxyethyleneurea on properties of the resulting polypropylene composites[J]. Composites Science and Technology，2010，70(13)：2003-2011.

[9] 王清文, 易欣, 沈静. 木塑复合材料在家具制造领域的发展机遇[J]. 林业工程学报, 2016, 1(3)：1-8.
WANG Qingwen, YI Xin, SHEN Jing. Tailoring wood-plastic composites for furniture production: Possibilities and opportunities[J]. Journal of Forestry Engineering，2016，1(3)：1-8(in Chinese).

[10] JIANG S, YANG Y, GE S, et al. Preparation and properties of novel flame-retardant PBS wood-plastic composites[J]. Arabian Journal of Chemistry，2018，11(6)：844-857.

[11] KIM N K, DUTTA S, BHATTACHARYYA D. A review of flammability of natural fibre reinforced polymeric composites[J]. Composites Science and Technology，2018，162：64-78.

[12] 杨鑫, 李学敏, 王奉强, 等. 木质素-木粉/高密度聚乙烯复合材料的制备及阻燃性能[J]. 复合材料学报, 2020, 37(3)：530-538.
YANG Xin, LI Xuemin, WANG Fengqiang, et al. Preparation and flame retardancy of lignin-wood fiber/high density polyethylene composites[J]. Acta Materiae Compositae Sinica，2020，37(3)：530-538(in Chinese).

[13] 徐冰, 梅长彤, 潘明珠, 等. 核壳结构木塑复合材料抗紫外老化性能试验[J]. 林业工程学报, 2017, 2(2)：33-38.
XU Bing, MEI Changtong, PAN Mingzhu, et al. Ultraviolet weathering of HDPE/wood-flour composites with core-shell structure[J]. Journal of Forestry Engineering，2017，2(2)：33-38(in Chinese).

[14] GRIFFITH A A. The phenomena of rupture and flow in solids[J]. Philosophical Transactions of the Royal Society A，1921，221(582-593)：163-198.

[15] 杨寿禄, 姬宁, 黄安香, 等. 木塑复合材料界面调控及其表征技术研究进展[J]. 化工新型材料, 2018, 46(11)：25-30.
YANG Shoulu, JI Ning, HUANG Anxiang, et al. Literature overview on interface control and characterization technique of wood-plastic composite[J]. New Chemical Materials，2018，46(11)：25-30(in Chinese).

[16] YAMAGUCHI I. A laser-speckle strain gauge[J]. Journal of Physics E: Scientific Instruments，1981，14(11)：1270-1273.

[17] BARILE C, CASAVOLA C, PAPPALETTERA G, et al. Characterization of adhesive bonded CFRP laminates using full-field digital image stereo-correlation and finite element analysis[J]. Composites Science and Technology，2019，169：16-25.

[18] CATALANOTTI G, CAMANHO P P, XAVIER J, et al. Measurement of resistance curves in the longitudinal failure of composites using digital image correlation[J]. Composites Science and Technology，2010，70(13)：1986-1993.

[19] JIANG J W, NI F J. Evaluation of fatigue property of asphalt mixtures based on digital image correlation method[J]. Journal of Southeast University (English Edition)，2017，33(2)：216-223.

[20] 时金娜, 赵燕茹, 郝松, 等. 基于DIC技术的高温后混凝土变形性能[J]. 建筑材料学报, 2019, 22(4)：584-591.
SHI Jinna, ZHAO Yanru, HAO Song, et al. Deformation be-

http://fhclxb.buaa.edu.cn

havior of concrete under uniaxial compression after high temperature by DIC technology[J]. Journal of Building Materials, 2019, 22(4): 584-591(in Chinese).

[21] MCGINNIS M J, PESSIKI S, TURKER H. Application of three-dimensional digital image correlation to the core-drilling method[J]. Experimental Mechanics, 2005, 45(4): 359.

[22] 李婧宇, 朱飞鹏, 雷冬. 三维DIC在铸铁拉伸试验中的应变测量精度研究[J]. 力学季刊, 2015, 36(3): 434-441.
LI Jingyu, ZHU Feipeng, LEI Dong. Study on strain measurement accuracy in tensile test for cast iron using three-dimensional digital image correlation[J]. Chinese Quarterly of Mechanics, 2015, 36(3): 434-441(in Chinese).

[23] 姜益军. 散斑检测技术在复合材料测试中的应用研究[D]. 南京: 东南大学, 2006.
JIANG Yijun. Speckle metrology for testing of composite material[D]. Nanjing: Southeast University, 2006(in Chinese).

[24] SRETENOVIC A, MÜLLER U, GINDL W. Mechanism of stress transfer in a single wood fibre-LDPE composite by means of electronic laser speckle interferometry[J]. Composites Part A: Applied Science and Manufacturing, 2006, 37(9): 1406-1412.

[25] SCHWARZKOPF M, MUSZYNSKI L. Strain distribution and load transfer in the polymer-wood particle bond in wood plastic composites[J]. Holzforschung, 2015, 69(1): 53-60.

[26] SCHWARZKOPF M, MUSZYŃSKI L, HAMMERQUIST C C, et al. Micromechanics of the internal bond in wood plastic composites: Integrating measurement and modeling[J]. Wood Science and Technology, 2017, 51(5): 997-1014.

[27] 中国国家标准化管理委员会. 塑料用氧指数法测定燃烧行为第2部分: 室温试验: GB/T 2406.2—2009[S]. 北京: 中国标准出版社, 2010.
Standardization Administration of the People's Republic of China. Plastic: Determination of burning by oxygen index Part 2: Ambient-temperature test: GB/T 2406.2—2009[S]. Beijing: China Standards Press, 2010(in Chinese).

[28] 中国国家标准化管理委员会. 塑料 拉伸性能的测定 第2部分: 模塑和挤塑塑料的试验条件: GB/T 1040.2—2006[S]. 北京: 中国标准出版社, 2007.
Standardization Administration of the People's Republic of China. Plastics: Determination of tensile properties Part 2: Test conditions for moulding and extrusion plastics: GB/T 1040.2—2006[S]. Beijing: China Standards Press, 2007(in Chinese).

[29] 中国国家标准化管理委员会. 建筑模板用木塑复合板: GB/T 29500—2013[S]. 北京: 中国标准出版社, 2013.
Standardization Administration of the People's Republic of China. Wood-plastic composite boards for concrete-form: GB/T 29500—2013[S]. Beijing: China Standards Press, 2013(in Chinese).

[30] 王潇舷, 金祖权, 姜玉丹, 等. 基于DIC与应变测试的混凝土中钢筋锈胀应力分析[J]. 材料导报, 2019, 33(8): 2690-2696.
WANG Xiaoxian, JIN Zuquan, JIANG Yudan, et al. Analysis of stress in concrete induced by corrosion of reinforcing bar based on DIC and strain test[J]. Materials Reports, 2019, 33(8): 2690-2696(in Chinese).

[31] ZHANG D S, LUO M, AROLA D D. Displacement/strain measurements using an optical microscope and digital image correlation[J]. Optical Engineering, 2006, 45(3): 033605.

[32] GUO X, CAO J, PENG Y, et al. Incorporation of microencapsulated dodecanol into wood flour/high-density polyethylene composite as a phase change material for thermal energy storage[J]. Materials and Design, 2016, 89: 1325-1334.

http://fhclxb.buaa.edu.cn

复合材料学报
Acta Materiae Compositae Sinica

第 37 卷 第 9 期 9 月 2020 年
Vol. 37 No. 9 Sep 2020

DOI：10.13801/j.cnki.fhclxb.20191207.002

填隙补偿对碳纤维/环氧树脂复合材料-铝合金装配结构力学性能的影响

叶鑫，安鲁陵*，岳烜德，高国强

（南京航空航天大学 江苏省精密与微细制造技术重点实验室，南京 210016）

摘 要：碳纤维/环氧树脂复合材料和铝合金作为主要的航空材料，在飞机结构中存在着大量装配关系，但受成型工艺方法的限制，两种材料在制造和装配偏差的情况下，构件配合面间会产生装配间隙，当间隙超过一定大小时，需要采取填隙补偿措施。本研究基于实际结构抽象出碳纤维/环氧树脂复合材料-铝合金装配模型，使用装配试验台模拟施加螺栓预紧力，通过应变片实验比较强迫装配及垫片补偿情况下试件局部表面的应变分布，结合三维数字图像相关 (3D-DIC) 实验测得的试件表面应变场分析变形规律；通过有限元进行层间应力分析，提取内聚力单元各应力分量和损伤情况，研究填隙补偿对碳纤维/环氧树脂复合材料层间应力和局部损伤的影响。结合实验和仿真分析结果表明：强迫装配时，碳纤维/环氧树脂复合材料-铝合金试件主要受弯曲变形和螺栓头挤压的影响，且随着装配间隙的增大，各应变值均增大；垫片补偿在改善弯曲变形引起的应变状态的同时，也使中间贴合部位的螺栓头挤压区应变增大，但总体而言，垫片的引入使碳纤维/环氧树脂复合材料-铝合金试件表面应变分布趋于均匀，降低了碳纤维/环氧树脂复合材料损伤情况，且液体垫片补偿效果略好于可剥垫片。

关键词：飞机装配；填隙补偿；三维数字图像相关 (3D-DIC)；有限元；液体垫片；可剥垫片

中图分类号：TB332 **文献标志码**：A **文章编号**：1000-3851(2020)09-2183-17

Effect of gap-filling compensation on mechanical properties of carbon fiber/epoxy composite-aluminum assembly structure

YE Xin, AN Luling*, YUE Xuande, GAO Guoqiang

(Jiangsu Key Laboratory of Precision and Micro-manufacturing Technology, Nanjing University of Aeronautics and Astronautics, Nanjing 210016, China)

Abstract: As main aviation materials, there are a lot of assembly relationships between carbon fiber/epoxy composites and aluminum in aircraft structures. However, due to limitation of the composite forming process, assembly gaps will be created between the mating surfaces in the case of manufacturing and assembly deviations. When the gap exceeds a certain size, gap-filling compensation is necessary. Based on the actual structure, the carbon fiber/epoxy composite-aluminum assembly model was abstracted, the assembly test bench was used to simulate the pre-tightening force of the bolt, and the strain gauge and 3D digital image correlation(3D-DIC) experiment were used to compare the strain on the surface under the condition of forced assembly and gap-filling compensation in older to analyze the deformation rule of the component. The interlaminar stress analysis was carried out by finite element method, and the effects of gap-filling compensation on the interlaminar stress and local damage of the carbon fiber/epoxy composite-aluminum assembly structure were studied by extracting the stress components and damage of the cohesive element. The results of experimental and simulation analysis show that with the as-

收稿日期：2019-10-23；录用日期：2019-12-02；网络首发时间：2019-12-09 09:54:05
网络首发地址：https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20191207.002
基金项目：国家自然科学基金 (51975280)；国家商用飞机制造工程技术研究中心项目 (COMAC-SFGS-2018-3008)
通信作者：安鲁陵，博士，教授，博士生导师，研究方向为飞机装配技术 E-mail: anllme@nuaa.edu.cn

引用格式：叶鑫，安鲁陵，岳烜德，等. 填隙补偿对碳纤维/环氧树脂复合材料-铝合金装配结构力学性能的影响 [J]. 复合材料学报，2020，37(9)：2183-2199.
YE Xin, AN Luling, YUE Xuande, et al. Effect of gap-filling compensation on mechanical properties of carbon fiber/epoxy composite-aluminum assembly structure[J]. Acta Materiae Compositae Sinica, 2020, 37(9): 2183-2199(in Chinese).

http://fhclxb.buaa.edu.cn

sembly gap increasing, the strain values increase; Gap-filling compensation improves the strain state caused by the bending deformation, while the strain of the bolt head extrusion zone is also increased. In general, gap-filling compensation makes the strain distribution more uniform and reduces damage of the carbon fiber/epoxy composite, and the liquid shim effect is slightly better than the peelable shim.

Keywords: aircraft assembly; gap-filling compensation; 3D digital image correlation(3D-DIC); finite element; liquid shim; peelable shim

新一代飞机以减轻结构重量、提高结构寿命、降低制造成本为目标，因此必须采用高性能、长寿命的新材料和新结构[1]。先进聚合物基复合材料具有高比强度、高比模量、耐高温、耐腐蚀、抗疲劳等优点[2-4]，应用在飞机上可以大幅度减轻机体结构质量，增加飞机结构的整体性，提高飞机的综合性能[5]。其中空客 A350 聚合物基复合材料使用量达到了 52%[6]。而铝合金作为当前主要的航空工程材料，在飞机制造中仍占有较高比例，聚合物基复合材料与铝合金构件之间的装配连接情况越来越多。由于聚合物基复合材料成型精度较低，零部件的实际形状及尺寸与理论设计模型之间存在制造及装配偏差，从而导致装配面处产生间隙或干涉问题，而本文关注装配间隙问题。聚合物基复合材料属于脆性材料，层间强度较弱，存在较大间隙时，如果采用螺栓载荷将装配间隙强行闭合，即强迫装配，不仅会影响飞机结构的气动外形，且可能会造成聚合物基复合材料构件损伤[7]。因此间隙较大时不能通过紧固件夹紧力消除，必须采用一定的补偿方法。

美国国家科学研究委员会[8]规定，复合材料结构件进行装配时允许小于 0.005 英寸 (0.127 mm) 的间隙。Campbell[9]得出，当连接件间隙大于 0.005 英寸 (0.127 mm) 时，需要进行填隙；连接面间隙在 0.005~0.03 英寸 (0.762 mm) 时，可以使用液体垫片；当连接面间隙大于 0.03 英寸时，可以在工程允许条件下使用固体垫片进行填隙。但间隙不能超过 0.06 英寸 (1.524 mm)。徐福泉等[10]认为，连接件表面的间隙超过 0.2 mm 小于 0.8 mm 时，可以使用液态垫片填隙；当间隙超过 0.8 mm 时，建议使用固态垫片填隙，否则可能会导致基体开裂、分层等破坏。

张桂书[11]通过实验研究了不同装配间隙在未填隙状态、填补液体垫片和填补固体垫片状态下，对单孔复合材料试件应变和应力的影响，结果表明：试件间隙支点处和载荷连接孔周边的应变较未填隙试件应变具有很大改善。云一珅[12]研究了液体垫片和可剥垫片对连接结构应力和应变的影响，研究表明：液体垫片补偿有助于应变分布的均匀化，可剥垫片基于应变的补偿效果不如液体垫片。岳烜德等[13]研究了液体垫片对复合材料装配结构应力和应变的影响，结果表明：液体垫片的使用可以改善间隙边缘区的应变，但也会增大螺栓头贴合区域的应变，且当装配间隙大于 0.7 mm 后，液体垫片补偿提升作用呈明显的下降趋势。Attahu 等[14]通过实验和有限元研究了液体垫片和可剥垫片对复合材料-铝合金螺栓连接结构应力和应变的影响，研究表明：应力主要集中在孔边区域，且间隙为 0.1~0.7 mm 时，液体垫片补偿效果好；间隙为 0.9 mm 时，可剥垫片补偿效果更好。

研究中对复合材料连接件的分析基本通过试验与有限元仿真分析相结合的方式进行。Dhôte 等[15]采用三维数字图像相关技术 (3D-DIC) 研究了液体垫片对复合材料单搭接头的影响。结果表明：液体垫片的引入造成了载荷偏心，影响了单螺栓和双螺栓连接件的平面内应变和平面外特性。Hühne 等[16]运用三维 Hashin 失效准则和连续退化模型，分析了含有液体垫片层的复合材料构件螺栓连接渐进损伤机制，研究表明，垫片层厚度的增加导致接头刚度减小，而对极限载荷基本没有影响。Comer 等[17]研究了使用液体垫片的复合材料-铝合金混合连接结构疲劳载荷循环的性能，结果表明：在每个循环中，液体垫片的刚度退化不明显，且在拉伸过程中，液体垫片的使用导致接头刚度降低，而降低幅度取决于液体垫片的厚度。Liu[18]研究了液体垫片厚度对复合材料-钛合金螺栓结构力学性能的影响，结果表明，连接结构的最大载荷、初始刚度和设计载荷会随着液体垫片厚度的增加而减小，且液体垫片的影响程度还会随着构件刚度的增大而降低。

目前对填隙补偿问题的研究大多集中在垫片对复合材料接头拉伸力学性能的影响，且间隙范围普遍在 0~1.2 mm 之间。事实上，构件之间可能产生更大间隙。如果进行强迫装配或采用不恰当的填隙补偿方法，会使装配结构中存在较大的应力和应变，进而在使用服役阶段引起复合材料分

http://fhclxb.buaa.edu.cn

层、裂纹扩展等损伤，最终削弱连接结构的力学性能。F/A-18、AV-8B 和 UK-5B 等国外军机[19-21]都曾因装配存在间隙而导致蒙皮产生裂痕和分层。因此，研究填隙补偿对复合材料-铝合金装配结构力学性能的影响变得尤为重要。本文首先对碳纤维/环氧树脂复合材料-铝合金装配结构进行分析，然后建立装配模型，再对该模型进行实验和有限元仿真分析。在 0~2 mm 间隙范围内，探求不同垫片填隙补偿对碳纤维/环氧树脂复合材料-铝合金结构装配时应力和应变及碳纤维/环氧树脂复合材料层间局部损伤的影响规律。

1　模型的建立

飞机复合材料装配过程中，复合材料与铝合金装配连接结构广泛存在，如飞机翼盒、筒段、舱门处等。本研究的复合材料翼盒结构如图 1 所示，其中，壁板和前后梁为复合材料层压板结构，三根翼肋为铝合金肋，零构件之间用高锁螺栓连接。当壁板与翼肋装配后，在制造和装配偏差的情况下，壁板下表面与翼肋缘条上表面会产生装配间隙。装配间隙的形状通常是不规则的，但为便于研究间隙大小对装配结构力学性能的影响，实验中采用均匀的间隙大小，如图 2 所示，利用两边加入的钢垫片来控制不同厚度的均匀间隙。

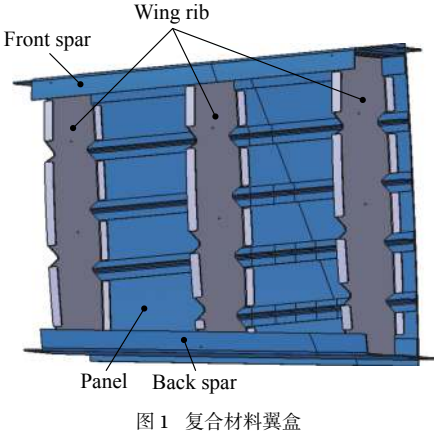


图 1　复合材料翼盒

Fig. 1　Composite wing box

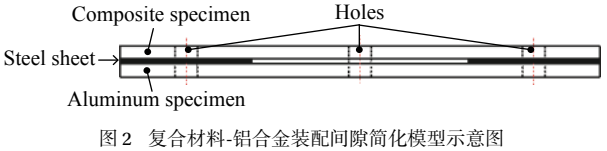


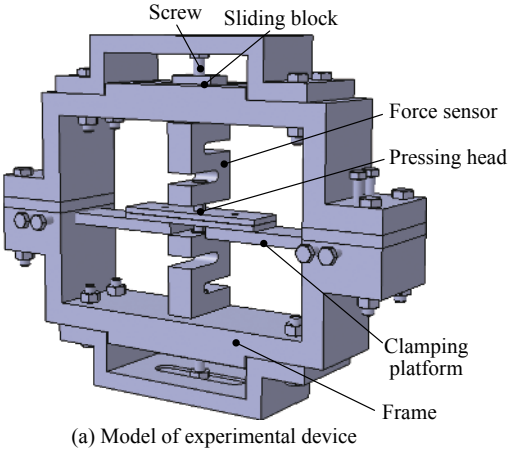
图 2　复合材料-铝合金装配间隙简化模型示意图

Fig. 2　Schematic diagram of simplified model of composite-aluminum assembly gap

2　实验设计及方法

2.1　实验设计

基于简化后的装配模型，通过实验装置[22]来模拟高锁螺栓预紧力的加载，如图 3 所示。本研究的目的在于探究不同的填隙补偿工艺方案对装配结构力学特性的影响规律，因此分析所用间隙范围主要参考文献中提到的补偿应用范围，并做适当放宽。确定装配间隙大小范围为 0.2~2.0 mm，间隔为 0.2 mm。每种大小的间隙均考虑了强迫装配、液体垫片和可剥垫片三种补偿情况。实验时提取模型表面的应力和应变，分析其大小、分布范围、集中程度。实验采用两种实验方法来提取模型表面的应变值，即应变片和三维数字图像相关技术(3D-DIC)，通过两种实验的补充对比来验证实验设置的准确性。



(a) Model of experimental device



(b) Practical experimental device

图 3　高锁螺栓预紧力加载实验装置

Fig. 3　Experimental device for preloading high-lock bolts

2.2　施加液体垫片和可剥垫片

液体垫片牌号为 Henkel Loctite Hysol EA9394，

http://jnciqbuaa.edu.cn//fh

在室温下即可固化，在180℃高温下依然能保持较高的压缩强度[23]。液体垫片制备时，基体树脂与固化剂质量比为100∶17[24]，通过两边钢垫片来控制间隙大小，将配置好的液体垫片涂抹在复合材料试件表面，与之相配合的铝合金试件表面用塑料薄膜隔开，最后将两块试件装配在一起，用C型夹加压并固定，在室温条件下固化3~5天即可。实验采用玻璃纤维可剥垫片，其具有耐热性、抗腐蚀性、绝缘性等特点，使用时裁剪相应厚度和尺寸即可。最终施加垫片效果如图4所示。

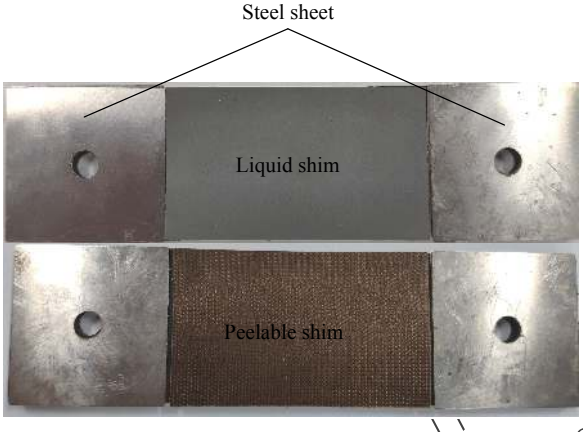


图4 施加垫片试样

Fig. 4 Specimens with shim

2.3 试件设计与操作

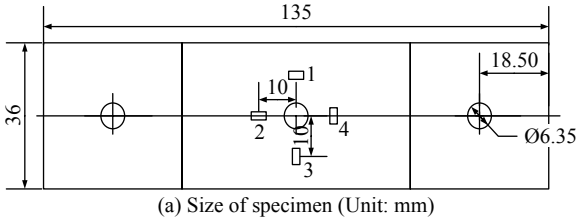
2.3.1 应变片实验

在设计复合材料连接时，为防止复合材料机械连接出现低强度破坏模式(如剪切破坏、劈裂破坏等)，并具有较高的强度，被连接板几何参数的选取要满足一定规则，如边距/孔径≥2.5、端距/孔径≥3、1≤孔径/板厚≤2[25]。试件尺寸在满足上述条件下，依照ASTM D5961M—17标准[26]确定尺寸。复合材料和铝合金试件尺寸及应变片的布置如图5所示。

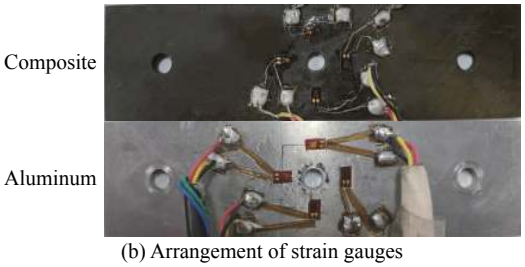
实验操作如图3所示。根据文献[27]，设置高锁螺栓的预紧力最大为8 000 N。通过加载螺钉对试件施加载荷，通过显示器实时监控载荷变化。通过以上操作模拟复合材料-铝合金试件的装配连接过程。

2.3.2 3D-DIC实验

实验采用Correlation Solutions Inc. (CSI)公司的3D-DIC系统对试件的表面应变进行全场3D测量，如图6所示。该系统以DIC技术为基础，实现了非接触式3D测量。测量需要两个相机和光源，其原理是通过采集装置，获取样件变形前后的散斑图像，对散斑图像的灰度场做相关性匹配，求解出位移和变形的相关性，进而得到全场的位移和应变信息。



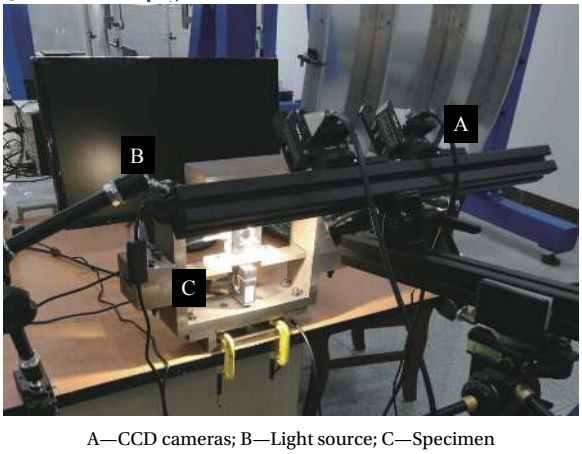
(a) Size of specimen (Unit: mm)



(b) Arrangement of strain gauges

图5 复合材料和铝合金试件尺寸及应变片布置

Fig. 5 Size of composite and aluminum specimens and arrangement of strain gauges



A—CCD cameras; B—Light source; C—Specimen

图6 三维数字图像相关(3D-DIC)操作系统

Fig. 6 Operating system of 3D digital image correlation(3D-DIC)

3 有限元分析

3.1 复合材料属性

本文采用ABAQUS有限元软件，建立复合材料-铝合金装配结构三维有限元模型。实验使用的碳纤维/环氧树脂复合材料为CYCOM 977-2-35-24K/IMS-194，单层名义厚度为0.188 mm，铺层顺序为$[45/90/-45/0/90/0/-45/90/45/-45]_S$，共铺叠20层，总厚度为3.76 mm。碳纤维/环氧树脂复合材料的力学参数参考文献[13]，如表1所示。铝合金采用的材料是7050-T7，弹性模量为72 GPa，

http://fhclxb.buaa.edu.cn

表 1　碳纤维/环氧树脂复合材料和可剥垫片的性能参数[13, 29]

Table 1　Performance parameters of carbon fiber/epoxy composite and peelable shim[13, 29]

Material	E_{11}/GPa	E_{22}/GPa	E_{33}/GPa	G_{12}/GPa	G_{13}/GPa	G_{23}/GPa	ν_{12}	ν_{13}	ν_{23}
Carbon fiber/epoxy composite	156.0	8.35	8.35	4.20	4.20	2.52	0.33	0.33	0.55
Peelable shim	20.1	20.10	8.10	3.30	3.30	3.30	0.18	0.18	0.18

Notes: E_{11}, E_{22}, E_{33}—Young's modulus; G_{12}, G_{13}, G_{23}—Shear modulus; ν_{12}, ν_{13}, ν_{23}—Poisson's ratio.

泊松比为 0.33，厚度为 4 mm。紧固件采用 HST10 抗剪型钛合金高锁螺栓，材料为 Ti6Al4V，弹性模量为 110 GPa，泊松比为 0.29[28]。可剥垫片的参数参考文献 [29]，如表 1 所示。

EA9394 液体垫片是黏弹性材料，其力学性能受应力-应变状态、温度等因素影响较为明显，在承受压缩载荷时，其应力-应变并不是线性关系，如图 7[18] 所示，最终从曲线上取点输入材料属性。

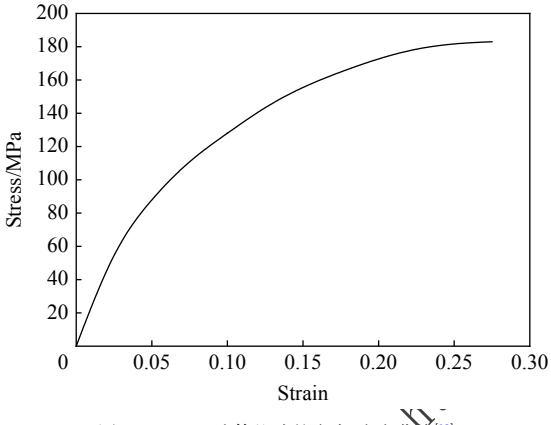


图 7　EA9394 液体垫片的应力-应变曲线[18]

Fig. 7　Stress-strain curve of EA9394 liquid shim[18]

3.2　网格和边界条件

为了减少接触面，缩短计算时间，将高锁螺栓、螺母和垫圈组合成一个整体来简化分析模型，如图 8 所示。在螺栓头和螺母与试件接触区域，由于预紧力作用，会形成局部的应力集中，为较精确地得到这一区域的应力和应变，在螺栓孔附近区域采取局部网格细化的方法。各零件网格均使用六面体线性减缩积分单元 C3D8R，它可以缓解完全积分单元可能导致的单元过于刚硬和计算挠度偏小的问题，避免剪切闭锁问题，且单元形状对减缩积分单元的计算精度影响不大。

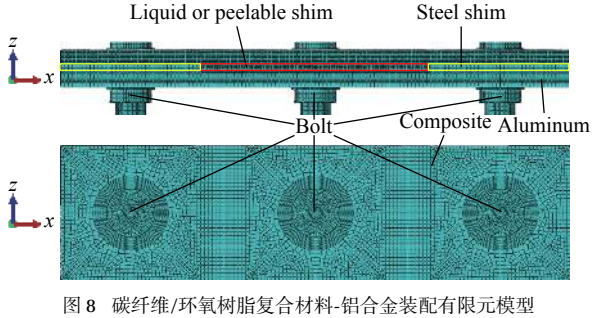


图 8　碳纤维/环氧树脂复合材料-铝合金装配有限元模型

Fig. 8　Finite element model of carbon fiber/epoxy composite-aluminum assembly

模型共有三类接触对和一个绑定关系。在实际装配结构中，垫片与一个零件粘结，与另一个零件发生接触，因此模型中垫片与上层零件为接触设置，与下层零件为绑定设置。另外两类接触对是螺栓杆与螺栓孔的接触及螺栓头、螺母端面与试件的接触。接触属性的定义中考虑了摩擦作用，除金属和金属间的摩擦系数为 0.2 外，其余摩擦系数均设为 0.1[30]。

图 9 为碳纤维/环氧树脂复合材料-铝合金装配有限元模型边界条件。处于下方的试件将其左右两个孔所在底面完全固定，高锁螺栓和螺母使用轻弹簧约束 x、y、z 三个方向位移，处于上方的试件左右两个端面也使用轻弹簧约束 x、y、z 三个方向。螺栓载荷通过 ABAQUS 软件中 Load 模块的 Bolt Load 施加 8 000 N 预紧力。

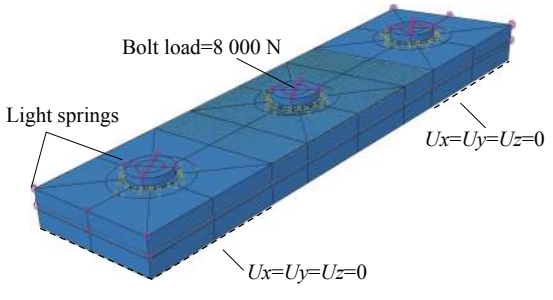


图 9　碳纤维/环氧树脂复合材料-铝合金装配有限元模型边界条件

Fig. 9　Finite element model with boundary conditions of carbon fiber/epoxy resin composite-aluminum assembly

3.3　内聚力单元的设置

碳纤维/环氧树脂复合材料层合板是由预浸料多层铺设而成，层与层之间用粘结剂粘连在一起，层间强度较低，抗分层能力差，尤其间隙存在的情况下，由于复合材料的弯曲，层间性能会进一步下降。ABAQUS 有限元软件中内聚力单元是专门用于解决模拟粘结剂、粘结界面等问题而引入

http://fhlxb.buaa.edu.cn

的一种特殊单元内聚力单元层，可以用于模拟仿真材料或结构开裂过程。有限元仿真中，在复合材料层间加入了一层内聚力单元层(如图 10 所示)，可以根据该层在螺栓预紧力作用下的失效情况，直观地表现层间脱黏失效过程及最终的分层损伤情况。内聚力单元属性如表 2 所示[31]。

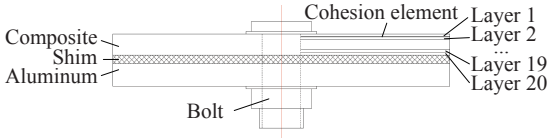


图 10　内聚力单元示意图

Fig. 10　Diagram of cohesion element

表 2　内聚力单元属性

Table 2　Properties of cohesive element

K_n/(10^5 N·mm^{-3})	K_s=K_t/(10^5 N·mm^{-3})	G_n/(N·mm^{-1})	G_s =G_t/(N·mm^{-1})	t_n/MPa	t_s=t_t/MPa
1	1	0.352	1.45	60	80

Notes: K_n —Normal modulus; K_s, K_t —Tangential modulus; G_n,G_s,G_t —Fracture energy of mode Ⅰ, Ⅱ, Ⅲ, respectively; t_n—Normal strength; t_s, t_t—Tangential strength.

4　结果与讨论

4.1　碳纤维/环氧树脂复合材料-铝合金无装配间隙的应变

试件装配时，即使相互配合的碳纤维/环氧树脂复合材料-铝合金试件间无装配间隙，连接时紧固件的夹紧力依然会使试件表面产生一定的变形，从而影响试件表面应变分布情况。碳纤维/环氧树脂复合材料-铝合金无装配间隙装配时，各测点实验应变片测量值如表 3 所示。无论是碳纤维/环氧树脂复合材料试件还是铝合金试件，测点 1 和 4 应变都为负，测点 2 和 3 应变都为正，其中测点 1 和 4 沿螺栓孔环向分布，测点 2 和 3 沿螺栓孔径向分布。结合各个测点应变值的正负及其分布方向可知，在螺栓载荷预紧力的作用下，螺栓头和螺母夹紧，挤压试件表面，造成孔边材料的挤压下陷，试件表面靠近螺栓区域的材料会向孔边聚集，进而导致试件表面沿螺栓孔的径向处于拉伸状态，应变值显示为正，如测点 2 和 3；螺栓孔附近表面径向拉伸必导致环向处于压缩状态，应变值显示为负，如测点 1 和 4。碳纤维/环氧树脂复合材料-铝合金无装配间隙时各个测点变形情况如图 11 所示，其中 x 方向代表试件的纵向，y 方向代表试件的横向。

应变片实验仅能获得应变片贴合面处的表面应变，而 3D-DIC 实验作为补充实验，可以分析整块区域的应变，观察全场应变趋势，在一定程度上辅助应变片实验。图 12 为 3D-DIC 应变分析区，矩形框内区域是本次实验 DIC 计算区域，圆内的黑点处位置相当于测点 1 和 3 应变片所在位置。表 4 为碳纤维/环氧树脂复合材料-铝合金无间隙时测点 1 和 3 应变片与 3D-DIC 测量值对比。可知，碳纤维/环氧树脂复合材料板 x、y 方向应变的实验测量值与 3D-DIC 测量值分别相差 1.75% 和 1.44%，铝合金板 x、y 方向应变的实验测量值与 3D-DIC 测量值分别相差 0.30% 和 6.39%，可以保证应变片实验和 3D-DIC 实验的准确性。图 13 为碳纤维/环氧树脂复合材料-铝合金无装配间隙

表 3　碳纤维/环氧树脂复合材料-铝合金无装配间隙时各测点实验应变片测量值

Table 3　Measurement of experimental strain gauges at each measuring point of carbon fiber/epoxy composite-aluminum without assembly gap

Measuring point	1	2	3	4
Carbon fiber/epoxy composite	−436.8	601.8	393.7	−337.4
Aluminum	−181.5	142.5	245.1	−248.9

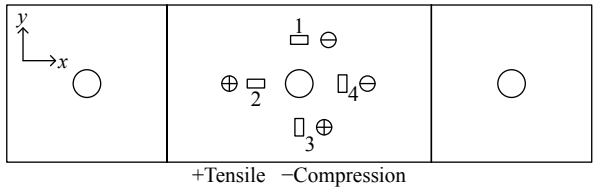


图 11　碳纤维/环氧树脂复合材料-铝合金无装配间隙时各测点变形情况

Fig. 11　Deformation of each measuring point of carbon fiber/epoxy composite-aluminum without assembly gap

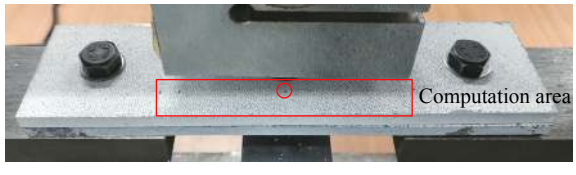


图 12　3D-DIC 应变分析区

Fig. 12　Strain analysis area of 3D-DIC

http://fhclxb.buaa.edu.cn

表 4　碳纤维/环氧树脂复合材料-铝合金无间隙时测点 1 和 3 应变片与 3D-DIC 测量值对比

Table 4　Strain comparison of measured values of strain gauges and 3D-DIC at points 1 and 3 of carbon fiber/epoxy composite-aluminum under no-gap conditions

Measuring method	Strain gauge		3D-DIC	
Measuring point	1	3	e_{xx}	e_{yy}
Carbon fiber/epoxy composite	−436.8	393.7	−444.5	399.3
Aluminum	−181.5	245.1	−180.9	229.4

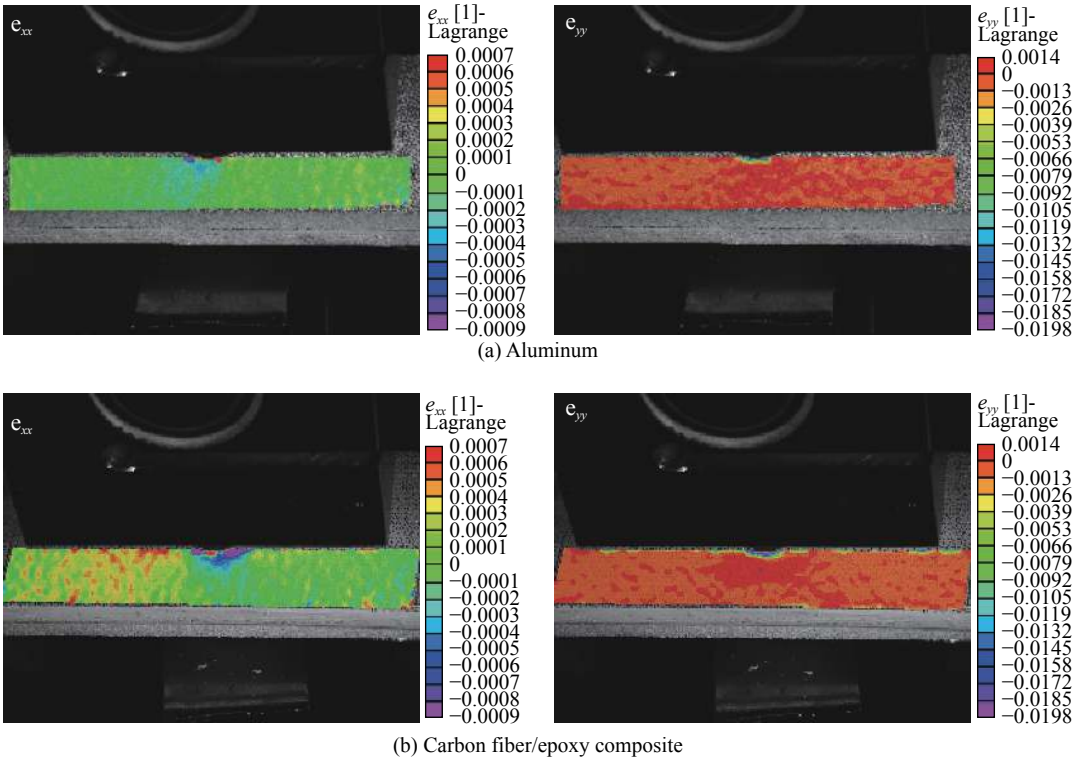
下全场应变云图。可以看出，除孔边存在一些应变集中范围，其余测量区域内应变分布都较均匀。相比之下，碳纤维/环氧树脂复合材料板的应变大于铝合金板的应变，这与两者的厚度有关，铝合金板厚度略大于碳纤维/环氧树脂复合材料板，因此变形较小。

4.2　碳纤维/环氧树脂复合材料-铝合金填隙补偿状态下的应变

4.2.1　强迫装配应变

强迫装配时，当施加螺栓预紧力后，试件会因配合面存在装配间隙而发生严重的弯曲变形。图 14 为碳纤维/环氧树脂复合材料-铝合金强迫装配时各测点应变。可知，弯曲变形状态使沿纵向布置的测点 1 和 2 趋于压缩，横向布置的测点 3 和 4 趋于拉伸。因此，在强迫装配下产生的弯曲变形会使测点 1 和 2 的应力值为负，测点 3 和 4 的应力值为正。且随着装配间隙的增加，试件弯曲程度越大，各个测点的应变趋势逐渐变大。强迫装配实验过程中测量发现，试件中间孔附近装配间隙消除，局部相互贴合，因此在螺栓载荷继续施加的情况下，局部贴合区域相当于无装配间隙，应变情况与无装配间隙下相同。

图 15 为碳纤维/环氧树脂复合材料-铝合金强迫装配对各测点变形的影响。可以发现，测点 1 和 3 在表面挤压和弯曲变形作用下的应变变化趋势相同，与图 14 结果一致。测点 2 在载荷挤压情况下呈拉伸状态，应变为正；在弯曲情况下，呈压缩状态，应变为负。而图 14 中测点 2 的应变值为负，由此可以得出，在测点 2 处，碳纤维/环氧树脂复合材料-铝合金试件弯曲产生的应变程度大于表面挤压产生的应变程度，则在试件 x 方向上，试件弯曲变形产生的应变起主要作用。与测点 2 相反，测点 4 在载荷挤压情况下，呈压缩状态，应变为负；在试件弯曲情况下，呈拉伸状态，应变为正。而图 14 中测点 4 的应变值为负，且随着



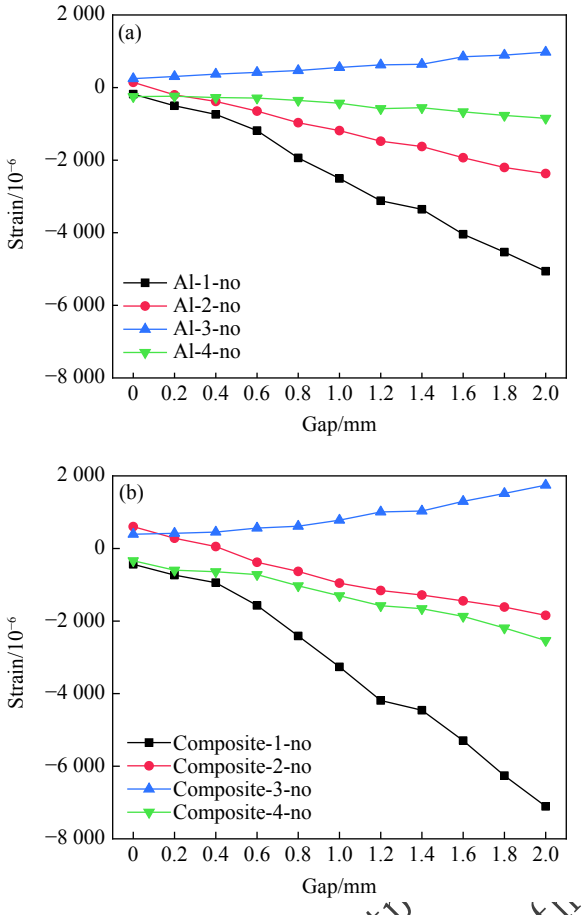
(a) Aluminum

(b) Carbon fiber/epoxy composite

图 13　碳纤维/环氧树脂复合材料-铝合金无装配间隙下全场应变云图

Fig. 13　Full-field strain nephogram of carbon fiber/epoxy composite-aluminum without assembly gap

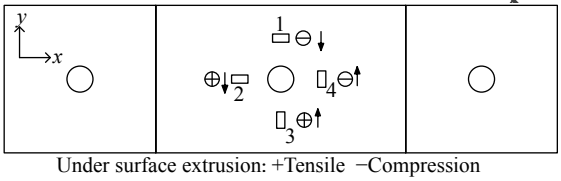
http://fhclxb.buaa.edu.cn
fhclxb.buaa.edu.cn



Al—Aluminum; Composite—Carbon fiber/epoxy composite; no—Forced assembly; 1, 2, 3, 4—Measuring point

图 14　碳纤维/环氧树脂复合材料-铝合金强迫装配时各测点应变

Fig. 14　Strain of each measuring point of carbon fiber/epoxy composite-aluminum with forced assembly



Under surface extrusion: +Tensile −Compression
Under bending deformation: ↑Tensile ↓Compression

图 15　碳纤维/环氧树脂复合材料-铝合金强迫装配对各测点变形的影响

Fig. 15　Effect of forced assembly on deformation of each measuring point of carbon fiber/epoxy composite-aluminum

间隙的增加应变值不断变小，由此可以得出，在测点 4 处，碳纤维/环氧树脂复合材料-铝合金试件表面挤压产生的应变程度大于弯曲产生的应变程度，在试件 y 方向上，表面挤压产生的应变起主要作用。

图 16 为碳纤维/环氧树脂复合材料-铝合金强迫装配下测点 1 和 3 应变片与 3D-DIC 测量值对比。可知，3D-DIC 实验与应变片实验在测点 1 和 3 处的应变值对应趋势大致相同，铝合金板 x、y 方向 3D-DIC 实验与应变片实验的应变值分别相差 6.72% 和 6.74%；碳纤维/环氧树脂复合材料板 x、y 方向 3D-DIC 实验与应变片实验的应变值分别相差 4.62% 和 10.26%，再次验证了应变片实验与 3D-DIC 实验的一致性。

图 17 为在 0.2 mm 和 2.0 mm 间隙下碳纤维/环氧树脂复合材料-铝合金强迫装配时表面全场应变云图。可以发现，铝合金和碳纤维/环氧树脂复合材料随着间隙的增大，强迫装配应变趋势基本相同。在 x 方向上呈现从板中心的压应变逐渐向两端的拉应变过渡，板中心弯曲变形引起的压应变最大，而两端因边界条件，螺栓的固定上表面为拉应变。在 y 方向上则呈应变从孔边逐渐放大扩散到板边缘的趋势。

4.2.2　液体垫片和可剥垫片应变

图 18 为碳纤维/环氧树脂复合材料-铝合金填隙补偿下各测点应变，表 5 为碳纤维/环氧树脂复合材料-铝合金在 0.2 mm 和 2.0 mm 装配间隙下各测点应变片测量值。

可知，对于测点 1，相比于强迫装配状态，在垫片补偿后应变出现大幅度降低。在间隙为 0.2 mm 时，铝合金板在液体垫片和可剥垫片补偿后应变分别降低了 59.9% 和 27.0%；碳纤维/环氧树脂复合材料板在液体垫片和可剥垫片补偿后应变分别降低了 7.1% 和 0.5%。在间隙为 2.0 mm 时，铝合金板在液体垫片和可剥垫片补偿后应变分别降低了 71.0% 和 74.3%；碳纤维/环氧树脂复合材料板在液体垫片和可剥垫片补偿后应变分别降低了 72.4% 和 66.5%。图 19 为碳纤维/环氧树脂复合材料-铝合金在 2.0 mm 装配间隙下 ε_{xx} 应变云图。可知，垫片的引入使碳纤维/环氧树脂复合材料-铝合金试件因装配间隙而产生的弯曲变形大幅度降低，且间隙越大，抑制效果越好。

对于测点 2，相比于强迫装配状态，碳纤维/环氧树脂复合材料-铝合金填隙补偿垫片后应变由负转正。在间隙为 0.2 mm 时，铝合金板在液体垫片补偿后应变降低了 37.1%，在可剥垫片补偿后应变提高了 14.1%；碳纤维/环氧树脂复合材料板在液体垫片和可剥垫片补偿后应变分别提高了 117.9% 和 156.9%。在间隙为 2.0 mm 时，铝合金板在液体垫片和可剥垫片补偿后应变分别降低了 81.2% 和 85.8%；碳纤维/环氧树脂复合材料板在液体垫片补偿后降低了 51.0%，可剥垫片补偿后

http://fhclxb.buaa.edu.cn

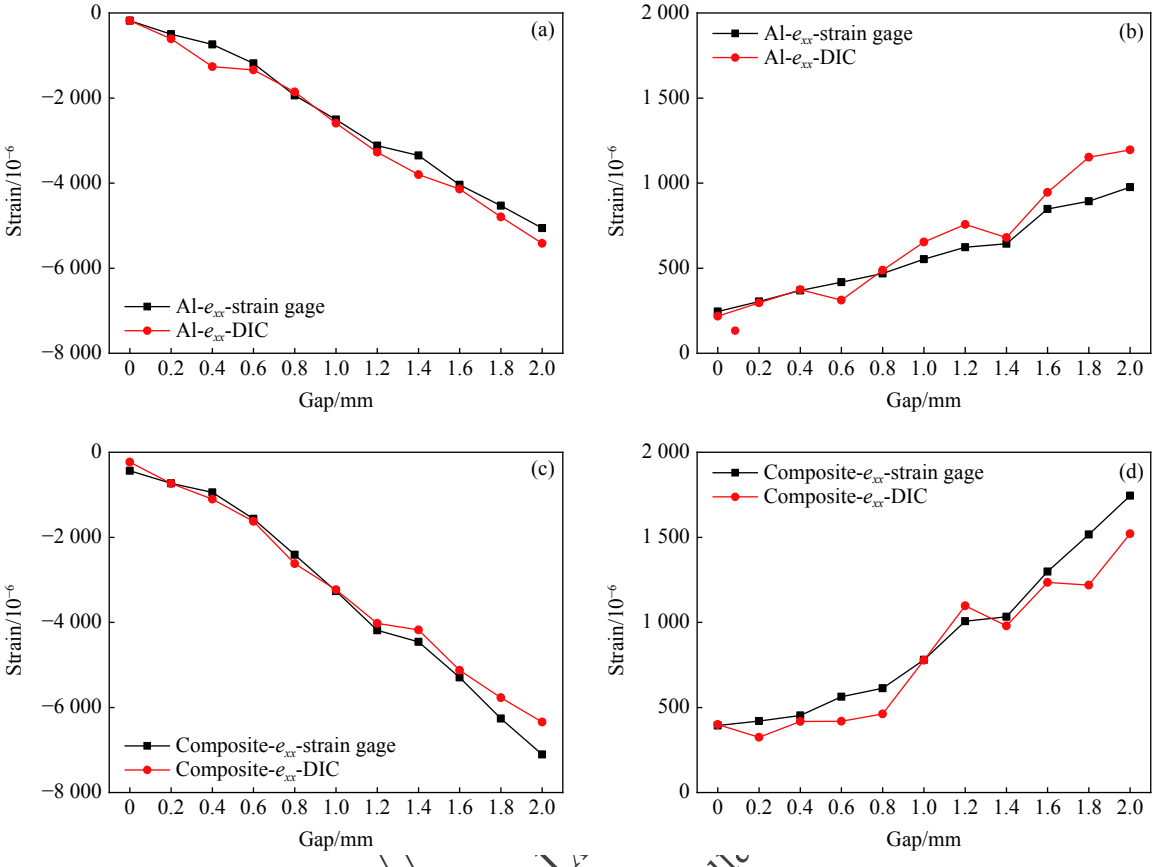


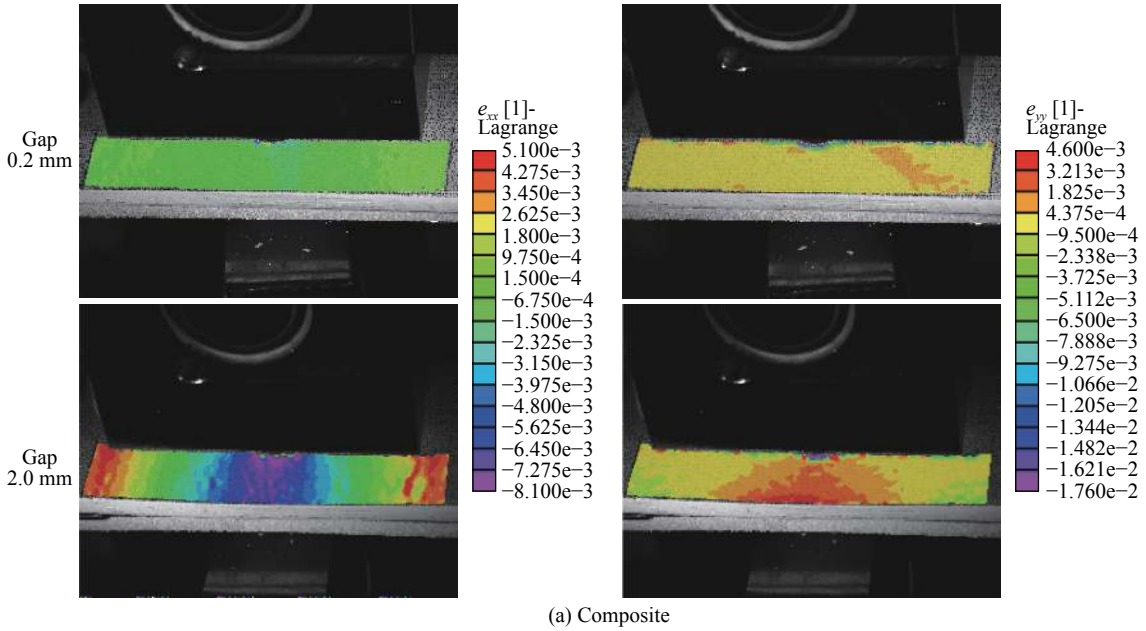
图 16　碳纤维/环氧树脂复合材料-铝合金强迫装配下测点 1 和 3 应变片与 3D-DIC 测量值对比

Fig. 16　Comparison of measured values of strain gauges and 3D-DIC at points 1 and 3 of carbon fiber/epoxy composite-aluminum under forced assembly

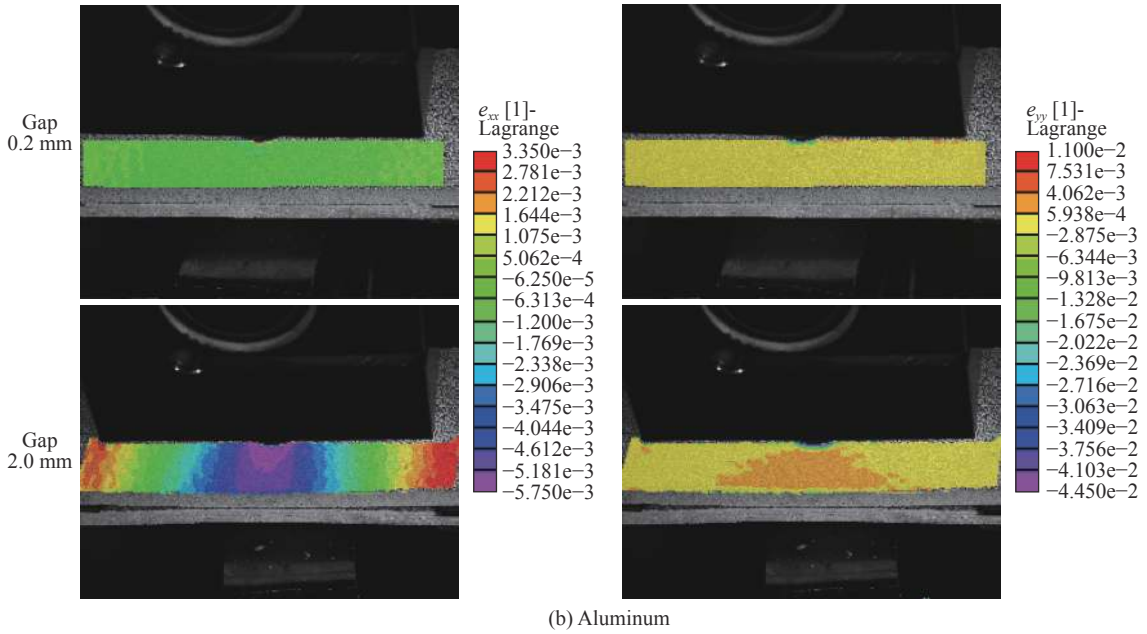
http://fhclxb.buaa

提高了 3.9%。结合图 15 可知，垫片的引入使碳纤维/环氧树脂复合材料-铝合金试件的弯曲变形大幅度降低，测点 2 处应变由强迫装配时弯曲变形为主转变为填隙补偿后表面挤压变形为主，因此测点 2 处主要受拉伸作用，应变值为正。

对于测点 3，在间隙为 0.2 mm 时，铝合金板



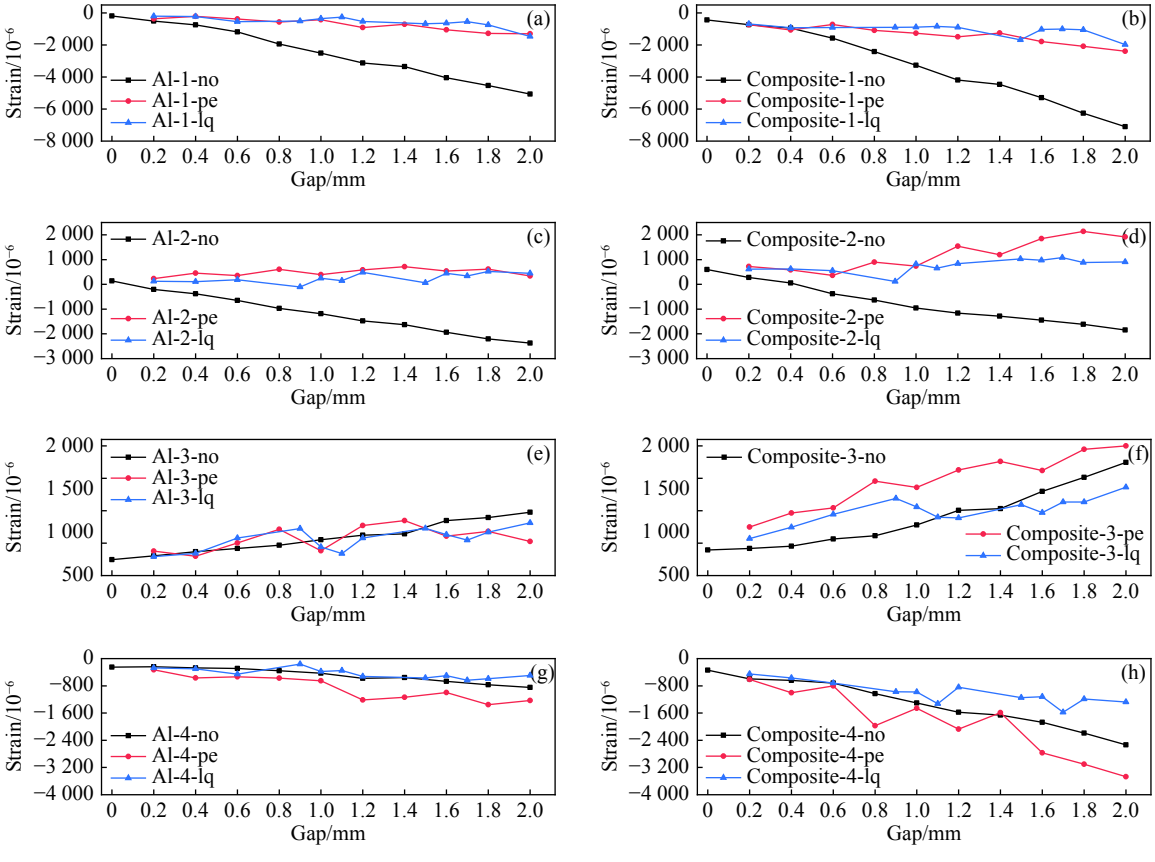
(a) Composite



(b) Aluminum

图 17　碳纤维/环氧树脂复合材料-铝合金强迫装配时试件表面全场应变云图

Fig. 17　Full-field strain nephogram of carbon fiber/epoxy composite-aluminum under forced assembly



lq—Liquid shim; pe—Peelable shim

图 18　碳纤维/环氧树脂复合材料-铝合金填隙补偿下各测点应变

Fig. 18　Strain of each measuring point of carbon fiber/epoxy composite-aluminum under gap-filling compensation

表 5　碳纤维/环氧树脂复合材料-铝合金在 0.2 mm 和 2.0 mm 装配间隙下各测点应变片测量值

Table 5　Measurements of strain gauges at each points of carbon fiber/epoxy composite-aluminum with gaps of 0.2 mm and 2.0 mm

Measuring point	Gap/mm	Strain of aluminum/10^{-6}			Strain of composite/10^{-6}		
		Forced assembly	Liquid shim	Peelable shim	Forced assembly	Liquid shim	Peelable shim
1	0.2	−500.4	−200.9	−365.5	−733.1	−681.3	−729.8
	2.0	−5 059.6	−1 469.5	−1 300.9	−7 140.8	−1 974.1	−2 389.5
2	0.2	−200.9	126.4	229.4	281.8	613.9	723.8
	2.0	−2 370.4	444.5	337.4	−1 842.9	903.5	1 914.2
3	0.2	304.1	293.4	377.4	419.5	569.3	748.1
	2.0	975.9	811.9	525.3	1 744.7	1 363.9	1 999.8
4	0.2	−236.9	−273.8	−326.4	−598.6	−451.5	−612.4
	2.0	−845.9	−495.1	−1 233.7	−2 535.9	−1 276.1	−3 473.1

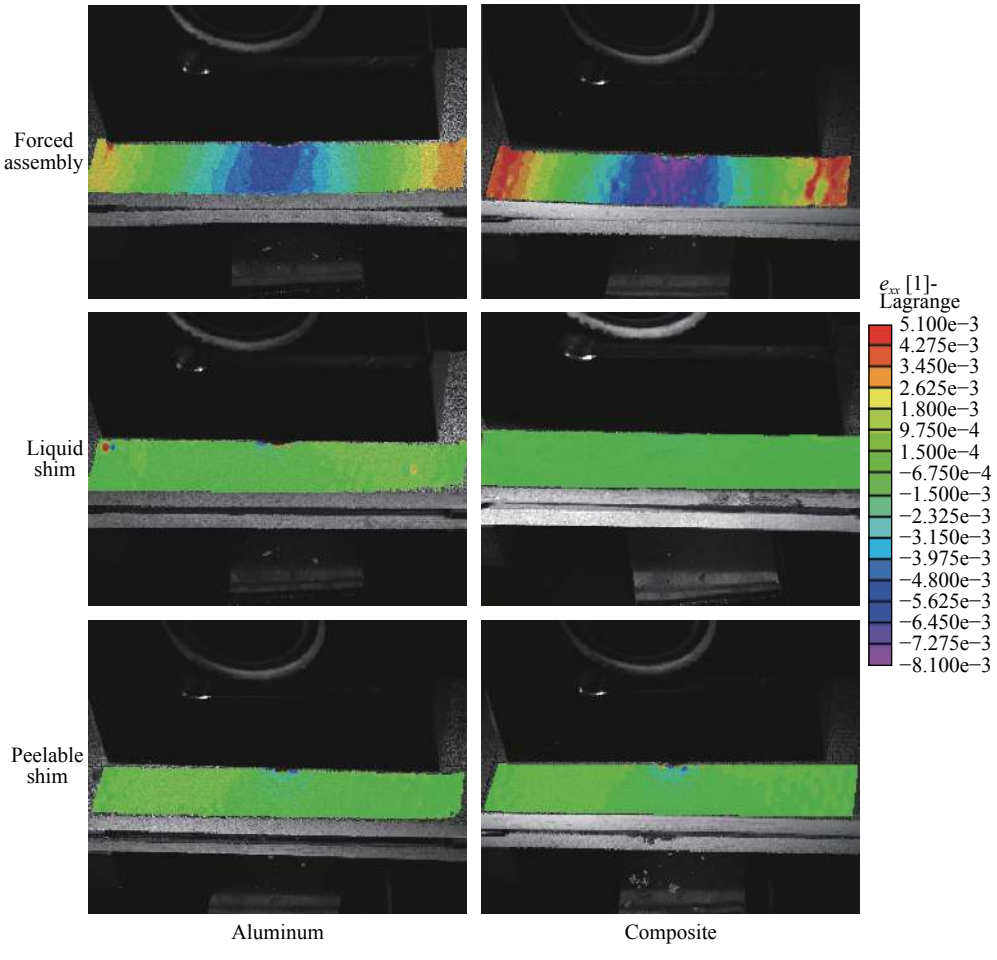


图 19　碳纤维/环氧树脂复合材料-铝合金在 2.0 mm 装配间隙下 e_{xx} 应变云图

Fig. 19　e_{xx} strain nephogram of carbon fiber/epoxy composite-aluminum at 2.0 mm gap

在液体垫片补偿后应变降低了 3.5%，在可剥垫片补偿后应变提高了 24.1%；碳纤维/环氧树脂复合材料板在液体垫片和可剥垫片补偿后应变分别提高了 35.7% 和 78.3%。在间隙为 2.0 mm 时，铝合金板在液体垫片和可剥垫片补偿后应变分别降低了 16.8% 和 46.2%；碳纤维/环氧树脂复合材料板在液体垫片补偿后应变降低了 21.8%，在可剥垫片补偿后应变提高了 14.6%。图 20 为碳纤维/环氧树脂复合材料-铝合金在 2.0 mm 装配间隙下 e_{yy} 应变云图。可见，垫片的补偿明显降低了碳纤维/环氧树脂复合材料-铝合金边缘的应变。

对于测点 4，在间隙为 0.2 mm 时，铝合金板

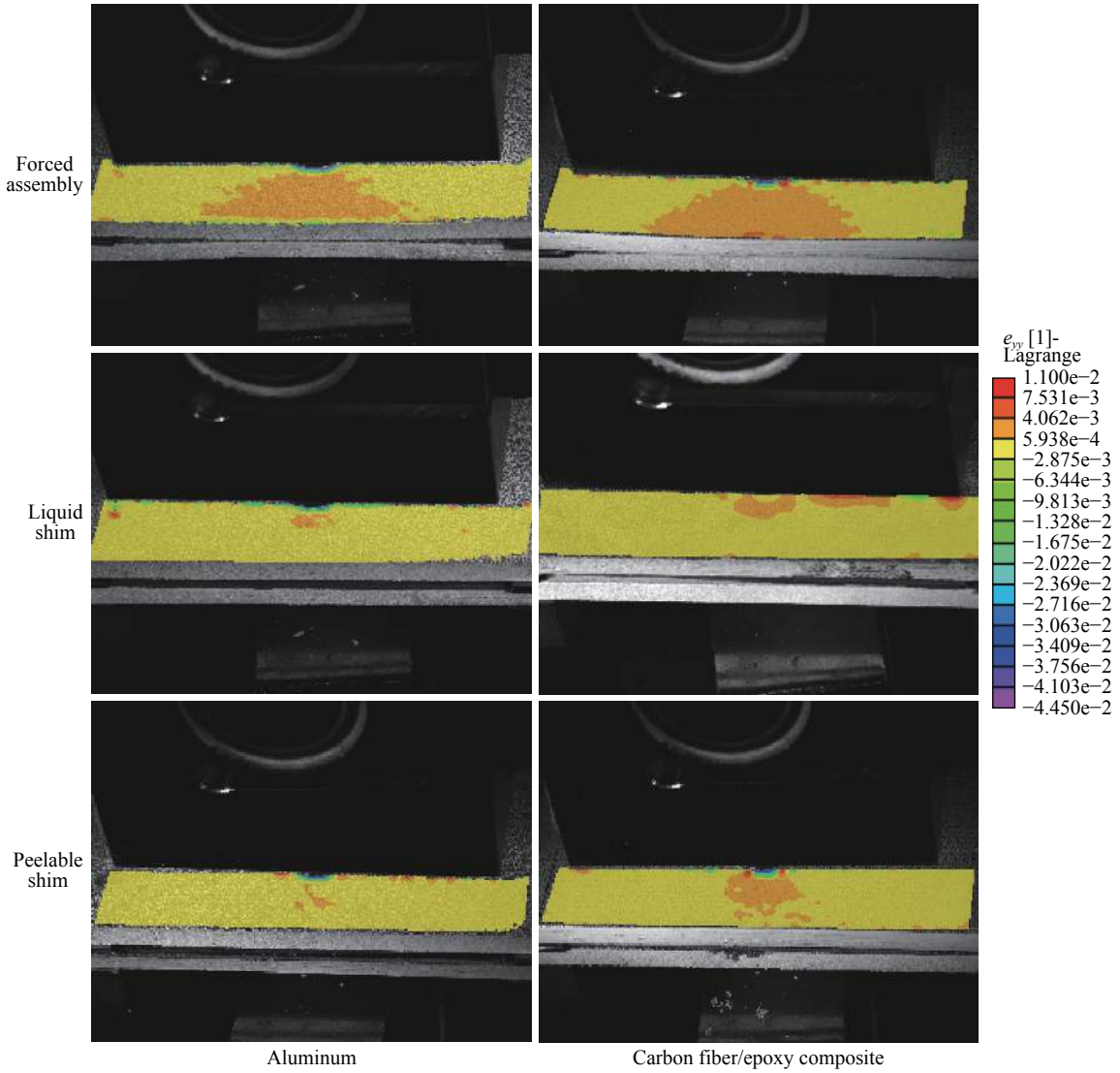


图 20　碳纤维/环氧树脂复合材料-铝合金在 2.0 mm 装配间隙下 e_{yy} 应变云图

Fig. 20　e_{yy} strain nephogram of carbon fiber/epoxy composite-aluminum at 2.0 mm gap

在液体垫片和可剥垫片补偿后应变分别提高了 15.5% 和 37.7%；碳纤维/环氧树脂复合材料板在液体垫片补偿后应变降低了 24.6%，在可剥垫片补偿后应变提高了 2.3%。在间隙为 2.0 mm 时，铝合金板在液体垫片补偿后应变降低了 41.5%，在可剥垫片补偿后应变提高了 45.8%；碳纤维/环氧树脂复合材料板在液体垫片补偿后应变降低了 49.7%，在可剥垫片补偿后应变提高了 36.9%。

综上可得，在填隙补偿垫片后，大幅降低了由弯曲变形引起的应变，且随着间隙的增大，效果越明显，但同时会增大孔边表面的挤压变形。如加入可剥垫片后，由于表面挤压，测点 3 处应变甚至大于强迫装配时的应变。这是由于在强迫装配时，碳纤维/环氧树脂复合材料-铝合金试件弯曲，螺栓垫圈与板的纵向发生接触，孔边 x 方向上挤压严重，y 方向变形较小。当垫片补偿后，螺栓垫圈与板贴合度较高，造成孔周围附近下陷，测点 3 处被拉伸，应变增大。而液体垫片在降低弯曲变形的应变，虽然在小间隙下孔边表面挤压的应变略大于强迫装配，但在间隙超过 1.2 mm 后，也缓解了表面挤压的应变。这是由于可剥垫片在厚度上的弹性模量大于液体垫片的弹性模量模量，可剥垫片不易变形，液体垫片在厚度较大时，在螺栓载荷的作用下，发生弹性变形，缓解试件的挤压作用。

4.3　碳纤维/环氧树脂复合材料层间应力

图 21 为碳纤维/环氧树脂复合材料的 3D-DIC 全场应变云图和有限元仿真应变云图。可以发现，

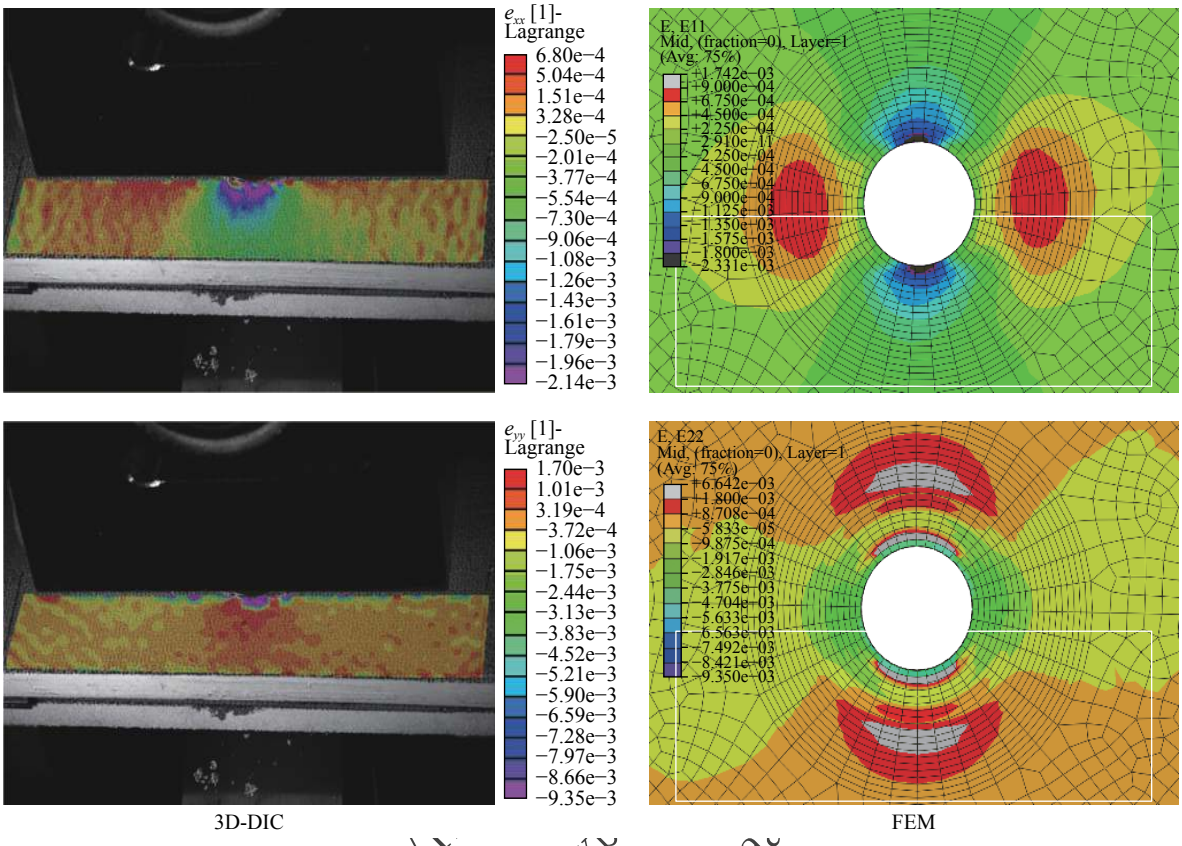


图 21　碳纤维/环氧树脂复合材料的 3D-DIC 全场应变云图和有限元仿真应变云图

Fig. 21　Full-field strain nephogram of 3D-DIC and finite element model(FEM) of carbon fiber/epoxy composite

有限元分析结果与 3D-DIC 实验结果吻合度较好，有限元仿真建模方法较好地反映了真实变形情况，可以在此基础上使用有限元方法进行复合材料层合板层间应力分析。

4.3.1　内聚力单元各应力分量

图 22 为碳纤维/环氧树脂复合材料填隙补偿下各应力峰值变化曲线。可知，强迫装配下，层间应力 σ_{33} 在间隙小于 1.0 mm 时，随着间隙的增大而减小，大于 1.0 mm 后，随着间隙的增大而增大。剪切应力 τ_{13} 在间隙小于 0.6 mm 时，随着间隙的增大而减小，大于 0.6 mm 后，随着间隙的增大而增大。剪切应力 τ_{23} 始终随间隙增大而缓慢减小。

在液体垫片和可剥垫片补偿的情况下，层间应力 σ_{33}、剪切应力 τ_{13} 和剪切应力 τ_{23} 三个层间应力分量均随间隙的增大而平缓减小，且液体垫片各应力值略小于可剥垫片各应力值。对于层间应力 σ_{33} 和剪切应力 τ_{13}，在间隙小于 1.2 mm 时，补偿垫片后的应力值大于强迫装配时的应力值；间隙大于 1.2 mm 后，补偿垫片后的应力值小于强迫装配时的应力值。而对于剪切应力 τ_{23}，在间隙小于 1.2 mm 时，补偿垫片后的应力值小于强迫装配时的应力值；间隙大于 1.2 mm 后，补偿垫片后的应力值大于强迫装配时的应力值。

综上所述，在 0~1.2 mm 小间隙下，垫片的补偿会略微增大层间的应力；但在 1.2~2.0 mm 大间隙下，垫片补偿起到很好的效果，大幅降低了层间应力。

4.3.2　内聚力单元受力与损伤

在有限元仿真分析中，以二次名义应力准则为判断基础的 QUADSCRT 和损伤发展破坏变量 SDEG 分别表示内聚力单元的受力和损伤状态。当内聚力单元的应力逐渐增大到最大值时，QUADSCRT 的值从 0 增加至 1，当 QUADSCRT 等于 1 时，表明单元在不损伤的情况下应力达到最大值，在这个阶段内，SDEG 值始终为 0；如果之后继续加载，单元将会出现损伤，SDEG 值将从 0 逐渐增加至 1，当 SDEG 等于 1 时，表明内聚力单元完全损伤破坏，失去承载能力。

图 23 为碳纤维/环氧树脂复合材料无装配间

http://fhclxb.buaa

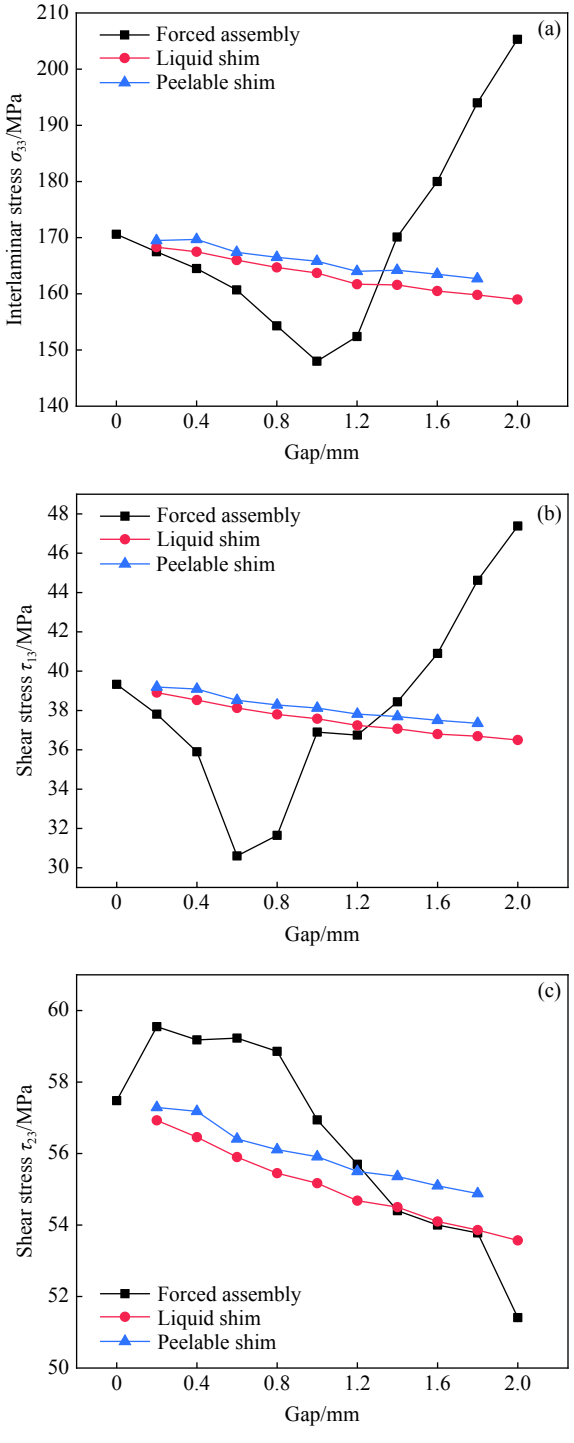


图 22　碳纤维/环氧树脂复合材料填隙补偿下各应力峰值变化曲线

Fig. 22　Peak stress curves of carbon fiber/epoxy composite under gap-filling compensation

隙下内聚力单元应力分布及损伤情况。图 24 为碳纤维/环氧树脂复合材料填隙补偿下内聚力单元应力分布及损伤情况。由图 23(a) 和图 24(a) 可知，在施加螺栓载荷预紧力后，主要在孔的上下边缘及螺栓垫圈边缘产生较大的应力集中。随着装配

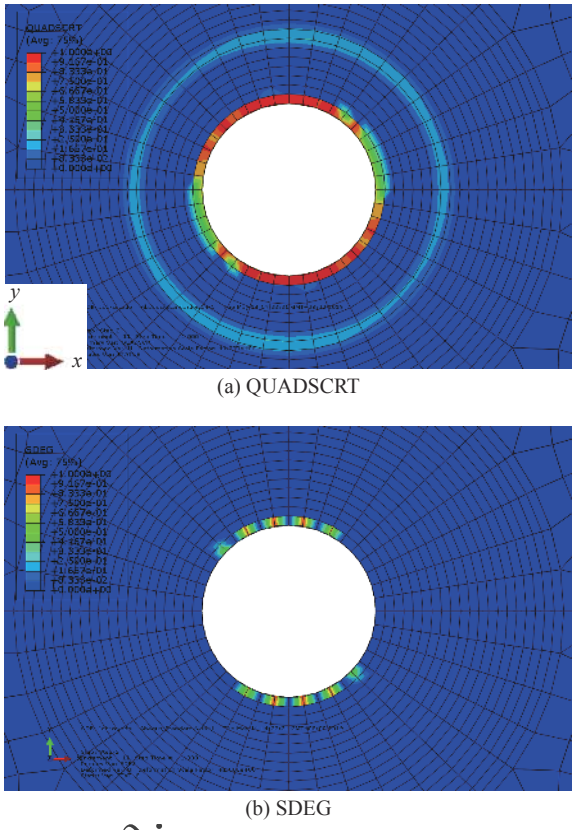


图 23　碳纤维/环氧树脂复合材料无装配间隙下内聚力单元应力分布及损伤情况

Fig. 23　Stress distribution and damage of cohesive element of carbon fiber/epoxy composite without assembly gap

间隙的增加，在孔边 y 方向应力集中程度略微降低；装配间隙大于 1.2 mm 后，在孔边与垫圈的 x 方向开始出现应力集中，且应力集中范围不断增加。加入垫片补偿后，在孔边 y 方向应力集中范围变广，随着装配间隙的增加，在孔边 y 方向应力集中范围基本保持不变，但减小了在 x 方向上孔边及螺栓垫圈边缘的应力集中程度。

由图 23(b) 和图 24(b) 可知，无装配间隙下受螺栓挤压作用，内聚力单元损伤较为明显，孔边 y 方向上局部出现完全损伤。随着间隙的不断增加，损伤范围略有减小，装配间隙大于 1.2 mm 后，在孔边 x 方向开始出现损伤，且损伤范围不断变大。加入垫片后，损伤程度有所下降，且对孔边 x 方向损伤抑制效果更明显。

综上所述，在间隙小于 1.2 mm 时，垫片的补偿会使孔边局部应力集中范围变大，这是由于弯曲作用发生在整块板上，作用效果比较分散，挤压发生在小区域内，作用效果比较集中。小间隙情况下局部挤压起主导作用，但在间隙大于 1.2 mm

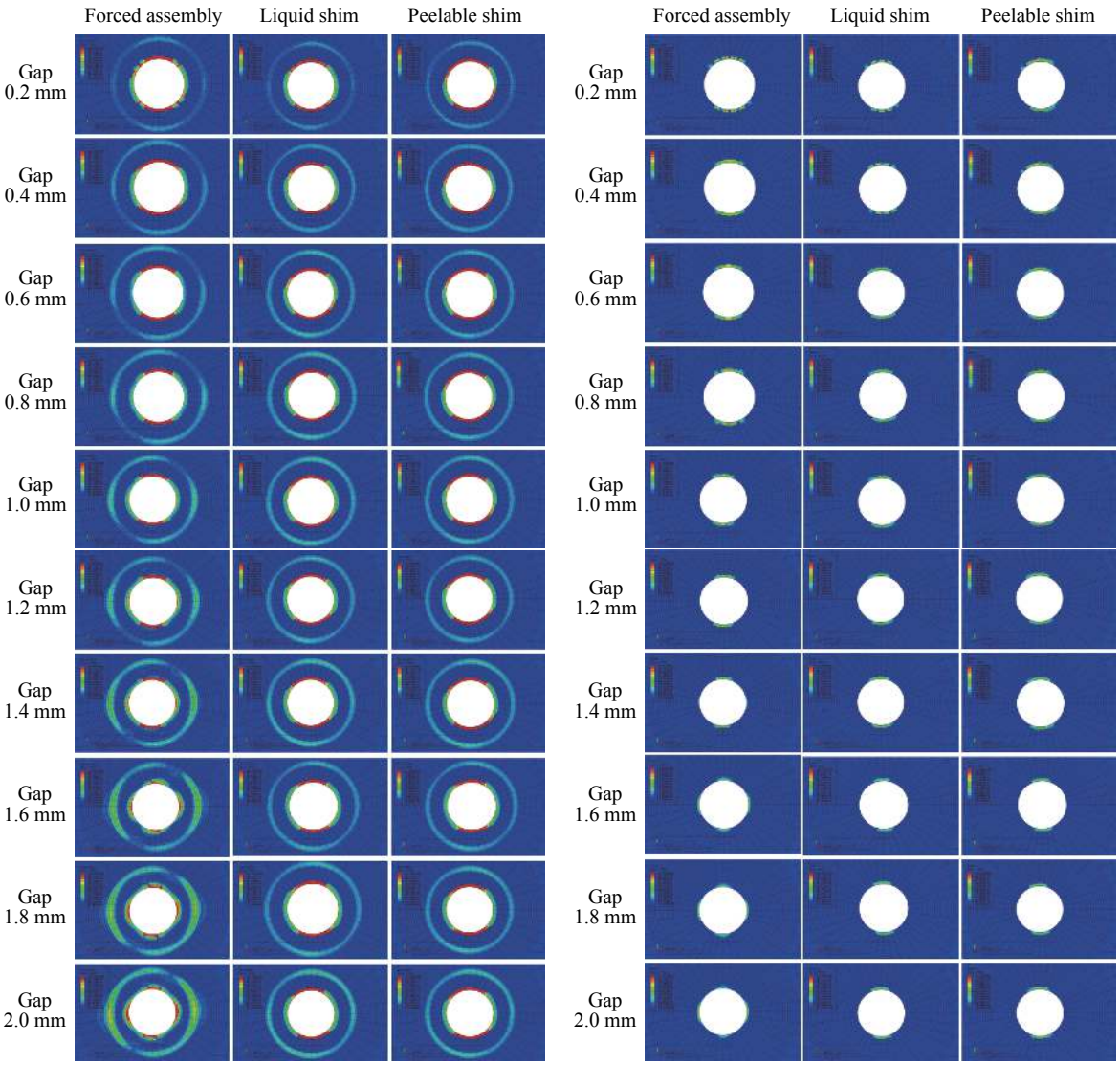


图 24　碳纤维/环氧树脂复合材料填隙补偿下内聚力单元应力分布及损伤情况

Fig. 24　Stress distribution and damage of cohesive element of carbon fiber/epoxy composite under gap-filling compensation

后，试件弯曲变形起主导作用，试件变形曲率较大，导致孔边 x 方向出现应力集中甚至损伤。加入垫片后，可以减小试件弯曲变形，从而减小孔边及螺栓垫圈边缘 x 方向上的应力集中程度，缓解损伤情况。两种垫片相比，液体垫片的效果优于可剥垫片的效果。

5　结 论

(1) 强迫装配时，碳纤维/环氧树脂复合材料-铝合金构件应变主要受弯曲变形和螺栓头挤压影响，且随着装配间隙的不断增大，应变增大。碳纤维/环氧树脂复合材料-铝合金试件在 x 方向上的应变主要受弯曲变形影响，在 y 方向上的应变主要受螺栓头挤压试件影响，且碳纤维/环氧树脂复合材料的应变值大于铝合金材料，即碳纤维/环氧树脂复合材料变形更严重。

(2) 垫片填隙补偿后，会使挤压区的变形有所增大，但显著改善了由于碳纤维/环氧树脂复合材料-铝合金试件弯曲变形引起的应变，即补偿垫片后，试件弯曲变形大幅降低。总体而言，垫片的引入使应变分布趋于均匀。与可剥垫片相比，液体垫片在改善弯曲变形作用相同情况下，在间隙超过 1.2 mm 时，也缓解了表面挤压所产生的应变。

(3) 基于内聚力单元应力和损伤分析可知，孔边与螺栓垫圈边缘应力集中最严重，间隙在 0.2~

1.2 mm 范围内，在 y 方向孔边应力集中程度逐渐降低，螺栓垫圈边缘应力分布范围逐渐变广。当装配间隙大于 1.2 mm 后，孔边在 x 方向出现应力集中，且应力集中范围不断增加，螺栓垫圈边缘应力集中范围也不断增加。加入垫片补偿后，损伤程度有所下降，随着间隙的增加，抑制效果更明显。在间隙为 0~1.2 mm 时，垫片的补偿会降低应力幅值，但使局部应力集中范围变大，在间隙大于 1.2 mm 后，减小了在 x 方向上孔边及螺栓垫圈边缘的应力集中程度及应力损伤。且液体垫片对层间应力和损伤情况补偿效果略优于可剥垫片。

参考文献：

[1] 李东升, 翟雨农, 李小强. 飞机复合材料结构少无应力装配方法研究与应用进展[J]. 航空制造技术, 2017(9)：30-34.
LI D S, ZHAI Y N, LI X Q. Research and application advances of stress-less assembly methods forcomposite airframe[J]. Aeronautical Manufacturing Technology, 2017(9)：30-34(in Chinese).

[2] 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).

[3] COLEMAN R M. The effects of design, manufacturing processes and operations management on the assembly of aircraft composite structure[D]. Massachusetts: Massachusetts Institute of Technology, 1991.

[4] 杜善义. 先进复合材料与航空航天[J]. 复合材料学报, 2007, 24(1)：1-12.
DU S Y. Advanced composite materials and aerospace engineering[J]. Acta Materiae Compositae Sinica, 2007, 24(1)：1-12(in Chinese).

[5] 赵稼祥. 碳纤维复合材料在民用航空上的应用[J]. 高科技纤维与应用, 2003, 28(3)：1-4, 35.
ZHAO J X. Application of carbon composite materials for civil aviation[J]. Hi-Tech Fiber & Application, 2003, 28(3)：1-4, 35(in Chinese).

[6] MARSH G. Airbus A350 XWB update[J]. Reiforced Plastics, 2010, 54(6)：20-24.

[7] Department of Defense. Composite materials handbook Volume 1: Polymer matrix composites guidelines for characterization of structural materials[M]. Washington: Department of Defense, 2002.

[8] STEINBERG M A. Net shape technology in aerospace structures volume 4: Future composite manufacturing technology[M] Washington: National Research Council, 1986.

[9] CAMPBELL F C. Manufacturing processes for advanced composites[M]. Amsterdam: Elsevier, 2004.

[10] 徐福泉, 高大伟. 复合材料结构装配过程中的制孔和连接[J]. 航空制造技术, 2010(17)：72-74.
XU F Q, GAO D W. Drilling and linking during composites structure assembly process[J]. Aeronautical Manufacturing Technology, 2010(17)：72-74(in Chinese).

[11] 张桂书. 飞机复合材料构件装配间隙补偿研究[D]. 南京: 南京航空航天大学, 2015.
ZHANG G S. Research on assembly gap compensation for aircraft composite components[D]. Nanjing: Nanjing University of Aeronautics and Astronautics, 2015(in Chinese).

[12] 云一珅. 填隙补偿参数对复材螺栓连接结构的力学性能的影响研究[D]. 南京: 南京航空航天大学, 2017.
YUN Y S. Research on the effect of gap-filling parameters on mechanical behavior of the bolt connected composite structure[D]. Nanjing: Nanjing University of Aeronautics and Astronautics, 2017 (in Chinese).

[13] 岳烜德, 安鲁陵, 云一珅, 等. 液体垫片对复合材料装配结构应力和应变的影响[J]. 复合材料学报, 2018, 35(10)：2665-2677.
YUE X D, AN L L, YUN Y S, et al. Influences of the liquid shim on the mechanical properties of single-lap composite bolted joint[J]. Acta Materiae Compositae Sinica, 2018, 35(10)：2665-2677(in Chinese).

[14] ATTAHU C Y, AN L L. Influence of assembly gap and shims on the strain and stress of bolted composite-aluminum structures[J]. ARPN Journal of Engineering and Applied Sciences, 2017, 12(5)：1593-1617.

[15] DHÔTE J X, COMER A J, STANLEY W F, et al. Investigation into compressive properties of liquid shim for aerospace bolted joints[J]. Composite Structures, 2014, 109：224-230.

[16] HÜHNE C, ZERBST A K, KUHLMANN G, et al. Progressive damage analysis of composite bolted joints with liquid shim layers using constant and continuous degradation models[J]. Composite Structures, 2010, 92(2)：189-200.

[17] COMER A J, DHÔTE J X, STANLEY W F, et al. Thermo-mechanical fatigue analysis of liquid shim in mechanically fastened hybrid joints for aerospace applications[J]. Composite Structures, 2012, 94(7)：2181-2187.

[18] LIU L. The influence of the substrate's stiffness on the liquid shim effect in composite-to-titanium hybrid bolted joints[J]. Proceedings of the Institution of Mechanical Engineers Part G: Journal of Aerospace Engineering, 2014, 228(3)：470-479.

[19] PAUL D, KELLY L, VENKAYYA V. Evolution of U. S. military aircraft structures technology[J]. Journal of Aircraft, 2002, 39(1)：18-29.

[20] GOERING J, BOHLMANN R E, WANEHAL S, et al. As-

http://fhclxb.buaa.edu.cn

sembly Induced delamination in composite structures[C]// Proceedings of ninth DoD/NASA/FAA Conference on Fibrous Composites in Structural Design. Lake Tahoe: NASA, 1992.

[21] CAMPONESCHI E T, BOHLMANN R E, FOGARTY J H. Composite to metal joints for the ARPA man-rated demonstration article[J]. Journal of Thermoplastic Composite Materials，1995，8(1)：56-79.

[22] 肖睿恒, 云一珅, 胡坚皓, 等. 一种用于复合材料结构装配填隙补偿分析的方法和装置: 中国, CN108507764A[P]. 2018-09-07.
XIAO R H, YUN Y S, HU J H, et al. A method and device for gap-filling compensation analysis of composite structure assembly: China, CN108507764A[P]. 2018-09-07(in Chinese).

[23] THOPPUL S D, FINEGAN J, GIBSON R F. Mechanics of mechanically fastened joints in polymer-matrix composite structures: A review[J]. Composites Science & Technology，2009，69(3-4)：301-329.

[24] BRESSON G, JUMEL J, SHANAHAN M E R, et al. Statistical aspects of the mechanical behaviour a paste adhesive[J]. International Journal of Adhesion & Adhesives，2013，40(1)：70-79.

[25] 谢鸣九. 复合材料连接[M]. 上海: 上海交通大学出版社, 2011.
XIE M J. Joints for composites materials[M]. Shanghai: Shanghai Jiaotong University Press, 2011(in Chinese).

[26] ASTM International. Standard test method for bearing response of polymer matrix composite laminates: ASTM D5961M —17[S]. West Conshohocken: ASTM International, 2017.

[27] 部标准编制组. 部标准《高锁螺栓、螺母》介绍[J]. 航空标准化与质量, 1981(3)：1-4.
Department Standard Establishment Group. The standard of high lock bolt and nut[J]. Aeronautic Standardization & Quality，1981(3)：1-4(in Chinese).

[28] KAPIDŽIĆ Z, NILSSON L, ANSELL H. Finite element modeling of mechanically fastened composite-aluminum joints in aircraft structures[J]. Composite Structures，2014，109：198-210.

[29] ZHAI Y N, LI X Q, WANG L, et al. Three-dimensional layer-by-layer stress analysis of single-lap, countersunk composite joints with varying joining interface conditions[J]. Composite Structures，2018，202：1021-1031.

[30] MCCARTHY M A, MCCARTHY C T, LAWLOR V P, et al. Three-dimensional finite element analysis of single-bolt, single-lap composite bolted joints Part I: Model development and validation[J]. Composite Structures，2005，71(2)：159-175.

[31] ATAS A, SOUTI C. Strength prediction of bolted joints in CFRP composite laminates using cohesive zone elements[J]. Composites Part B: Engineering，2014，58：25-34.

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

复合材料学报
Acta Materiae Compositae Sinica

第 37 卷 第 9 期 9 月 2020 年
Vol. 37 No. 9 Sep 2020

DOI：10.13801/j.cnki.fhclxb.20200111.001

复合材料货舱地板立柱压溃响应试验

汪洋*，吴志斌，刘富
（上海飞机设计研究院，上海 201210）

摘　要：复合材料已经在民用飞机结构上得到广泛应用，并逐渐应用到主承力结构中，复合材料的脆性特点给飞机的适坠性设计和评估提出了新的挑战。复合材料机身货舱地板支撑立柱作为坠撞过程中的重要吸能元件，对机身结构抗坠撞性能有重要影响。复合材料货舱地板支撑立柱在压溃失效模式下吸收的能量明显多于整体弯曲失效模式。根据民用飞机复合材料货舱地板立柱的设计需求，对不同试件触发模式、高度、截面形式、截面面积等设计参数变化的 T700GC 碳纤维/环氧树脂复合材料立柱开展准静态和动态压溃试验，得到立柱吸能特性的关键影响参数和设计因子。

关键词：复合材料结构；适坠性；能量吸收；压溃试验；复合材料失效模式
中图分类号：V216.1+1；V216.2+3　　**文献标志码**：A　　**文章编号**：1000-3851(2020)09-2200-07

Crush experiment of composite cargo floor stanchions

WANG Yang*, WU Zhibin, LIU Fu
(Shanghai Aircraft Design and Research Institute, Shanghai 201210, China)

Abstract: Composite materials have been widely used in aircraft structures, and gradually applied to the main load-bearing structures. However, the brittle characteristic of composite materials has brought new challenges for aircraft crashworthiness design and evaluation. As the important energy-absorbing element, the composite stanchions for the cargo floor structure seriously affect the crashworthiness properties of composite fuselage. Composite stanchions can be designed to absorb much more energy through crushing failures than in a brittle global buckling mode. Based on the design requirements of the civil aircraft composite cargo floor stanchion, the trigger configuration, height, section, and section area were evaluated using quasi-static and dynamic crushing tests. The key influence factors of energy absorption characteristic properties for woven T700GC carbon fiber/epoxy composite stanchions were estimated. It provides reference for the structure design.

Keywords: composite structures; crashworthiness; energy absorption; crush test; composites failure modes

http://fhclxb.buaa.edu.cn

近年来，复合材料在民用飞机结构上得到广泛应用，如 B787 和 A350 飞机均在机身、机翼等结构上使用了大量复合材料，分别占总质量的 50% 和 53%。相较于传统的铝合金材料，复合材料可以有效降低飞机质量，并大幅降低针对机体疲劳程度相关检查的需要，但由于复合材料的脆性特点，给飞机的适坠性设计和评估也提出了新的挑战。货舱地板以下结构是坠撞过程中最先触地的部位，其结构响应和吸能效率将影响到整体机身的抗坠撞效果，因此在抗坠撞设计中需要加以重点研究，其中复合材料货舱地板支撑立柱不仅可以支撑货舱地板，也是货舱下部结构坠撞吸能的关键元件。

国外对复合材料立柱试验和分析的研究相对较多，Feraboli 等[1-3] 建立了一种测量平板试件压溃吸能的测试装置，研究了平板、波纹板及圆管试件的压溃力学行为，并采用 LS-Dyna 软件进行数值模拟分析，研究了软件分析的敏感参数。研究发现，能够自稳定的波纹型试件可以得到材料的吸能特性，平板试件由于不稳定难以获得相关

收稿日期：2019-10-30；录用日期：2019-12-20；网络首发时间：2020-01-13 09:56:46
网络首发地址：https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20200111.001
通信作者：汪洋，硕士，高级工程师，研究方向为冲击动力学及复合材料结构设计　E-mail: wangyang3@comac.cc

引用格式：汪洋，吴志斌，刘富. 复合材料货舱地板立柱压溃响应试验 [J]. 复合材料学报，2020，37(9)：2200-2206.
WANG Yang, WU Zhibin, LIU Fu. Crush experiment of composite cargo floor stanchions[J]. Acta Materiae Compositae Sinica, 2020, 37(9): 2200-2206(in Chinese).

特性，小转角截面的立柱试件的单位质量吸收能量最高。David 等[4] 和 Joosten[5] 分别研究了圆管型和“DLR”型立柱的触发形式对试件压溃性能的影响。Deepak[6] 通过准静态压溃实验和仿真分析，研究了不同触发形式对复合材料 C 型立柱结构吸能特性的影响，研究表明，在试件顶端设置 45°倒角触发形式能够使 C 型立柱获得较低的初始峰值载荷，进而获得较高的比吸能。国外对于立柱元件的吸能特性研究比较全面，部分研究成果已经在民用飞机结构设计、验证及适航审定中得到应用[7]。而国内的研究主要集中在复合材料立柱和波纹梁的准静态压溃响应[8-17] 及结构坠撞仿真分析方面[18-20]，难以直接应用到民机抗坠撞货舱地板立柱结构设计中。因此，有必要进一步研究不同设计参数对货舱地板支撑立柱适坠性能的影响。

本研究从民机复合材料机身抗坠撞设计角度出发，开展了复合材料机身货舱地板支撑立柱的准静态和动态压溃试验，考虑试件触发模式、高度、截面形式、截面面积等设计参数，研究立柱元件的吸能特性。

1　试验材料及方法

1.1　参数定义

渐进稳定压溃破坏是复合材料立柱理想的吸能模式。理想的压溃过程的载荷与位移的关系如图 1 所示，整个过程可以分为三个阶段：触发/初始压溃阶段 (A)、稳定压溃阶段 (B)、卸载阶段 (C)。为了对比不同构型立柱压溃过程的性能，定义如下几个参数[5]。

触发力 (F_{max}) 为触发/初始压溃阶段的峰值载荷，表示立柱开始有压溃破坏，触发力表征了立柱进入压溃破坏的难易程度，触发力越低，立柱越容易进入压溃状态，反之触发力过大可能会导致立柱整体弯曲失效；稳定压缩载荷 (F_{ave}) 为立柱在稳定压溃阶段的平均载荷；吸收能量 (E_A) 为立柱在触发/初始压溃阶段和稳定压溃阶段吸收的总能量，即从初始时刻到稳定压溃阶段结束时刻之间的载荷-位移曲线下的面积，计算如下：

$$E_A = \int_0^l F\mathrm{d}l \tag{1}$$

式中：F 为压溃载荷；l 为压溃位移。

比吸能 (E_{SEA}) 为结构有效破坏长度内单位质量 (m) 所吸收的能量，计算如下：

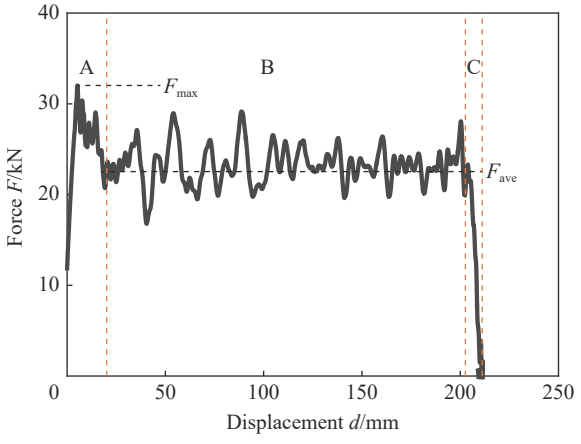


图 1　典型复合材料立柱压溃载荷-位移曲线

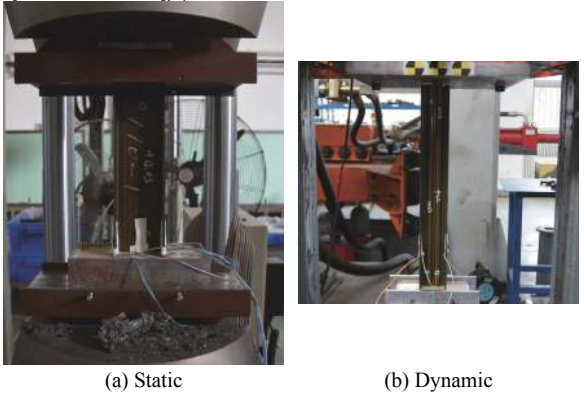
Fig. 1　Typical load-displacement curve of composite crush element

$$E_{SEA} = \frac{E_A}{m} = \frac{\int_0^l F\mathrm{d}l}{\rho A l} \tag{2}$$

式中：ρ 为材料密度；A 为立柱横截面积。

1.2　试验方法

试验安装加载图如图 2 所示。



(a) Static　　(b) Dynamic

图 2　试验装置

Fig. 2　Experimental setup

立柱准静态压溃试验在 Instron 8804 上实施，以 5 mm/min 恒速压缩试件。通过试验机载荷传感器和位移控制系统测量载荷-时间数据、位移-时间数据，从而获得载荷-位移数据，采样频率为 10 Hz。

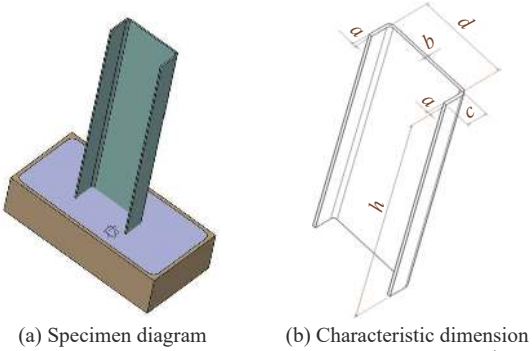
立柱动态压溃试验在双立柱导引式落震台进行，落体自由下落冲击试件，落体质量为 216 kg，冲击速度为 6.1 m/s。通过测力平台的压电载荷传感器测量载荷-时间数据，采样帧频为 10 kHz；结合 TEMA 非接触分析软件逐帧计算跟踪落体标示中心位置在坠撞过程的轨迹变化，计算输出标示位置的垂向位移-时间数据，拍摄频率为 10 000

http://fhclxb.buaa.edu.cn

frame/s，从而获得载荷-位移数据。

1.3 试件设计

试件为T700GC碳纤维/环氧树脂复合材料，一端采用树脂约束，另一端自由，复合材料立柱选型示意图和特征尺寸标注如图3所示，其中缘条宽度 c 为27 mm，腹板宽度 d 为68 mm。高度 h 指立柱未夹持部分的长度，本试验设计两种立柱高度(250 mm和550 mm)，分别代表单通道和双通道客机货舱地板立柱的典型高度。

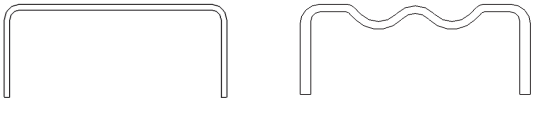


(a) Specimen diagram (b) Characteristic dimension

图3 T700GC碳纤维/环氧树脂复合材料立柱示意图和特征尺寸标示图

Fig. 3 Diagram and characteristic dimension of woven T700GC carbon fiber/epoxy composite stanchions

为研究截面形式对立柱吸能特性的影响，选取了两种截面形式：C型和波纹型，如图4所示，C型是飞机结构中传统货舱地板立柱截面，波纹型在不影响制造和装配的基础上进行了设计。



(a) Ctype (b) Waved type

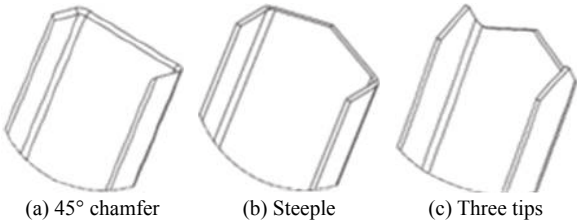
图4 T700GC碳纤维/环氧树脂复合材料立柱截面示意图

Fig. 4 Plan view of woven T700GC carbon fiber/epoxy composite stanchions

初始压溃A阶段如图1所示，为了尽量减小触发力，使立柱尽早进入稳定压溃阶段，在试件压溃的一端进行三种形式的削弱，制作出应力集中点，分别为45°倒角、削尖、三削尖等三种触发模式，如图5所示。

2 结果与讨论

综合考虑触发模式、立柱高度、截面形式及截面面积，本文将T700GC碳纤维/环氧树脂复合材料试件分成了7个构型，其准静态和动态压溃结果如表1所示。



(a) 45° chamfer (b) Steeple (c) Three tips

图5 试件触发模式示意图

Fig. 5 Trigger configuration of tested specimens

2.1 加载速率对T700GC碳纤维/环氧树脂复合材料立柱吸能特性的影响

图6为T700GC碳纤维/环氧树脂复合材料立柱准静态和动态加载变形。图7为T700GC碳纤维/环氧树脂复合材料立柱准静态和动态加载载荷-位移曲线。由表1可看出，与同构型准静态压溃相比，动态压溃的稳定压缩载荷平均值降低了18%~59%，动态压溃比吸能平均值降低了35%~67%。静态压溃过程中，试件在加载面缓慢匀速加载下，沿轴向发生断裂，同时伴随层间分层破坏，而在动态压溃过程中，由于加载速度较快，试件缘条和腹板连接处迅速断开，腹板和缘条分层呈花瓣状，因此试件的动态压溃能量吸收不如静态压溃高。

动态压溃下稳定压缩载荷和吸能比的下降，与文献[4-5]中圆管形和DLR型立柱试件的试验结论一致，不同加载速度下破坏模式的区别是导致这种现象发生的主要宏观原因。复合材料本身的材料应变率特性及不同加载速率下摩擦系数的变化可能会影响试件的稳定压缩载荷，需要在后续工作中进一步研究。

2.2 触发模式对T700GC碳纤维/环氧树脂复合材料立柱吸能特性的影响

图8为削尖和三削尖触发的T700GC碳纤维/环氧树脂复合材料立柱试件变形。由于三种触发形式均可以使立柱进入稳定压溃阶段，因此图8与图6的倒角触发试件相比，变形没有明显差别。但三削尖触发构型在动态压溃下相比准静态压溃比吸能下降最明显，主要是由于三削尖触发在端部削弱最严重，试件没有充分破坏导致的，因此推荐在结构设计中采用45°倒角或削尖的触发模式。

2.3 试件高度对T700GC碳纤维/环氧树脂复合材料立柱吸能特性的影响

由表1可知，不同高度的立柱触发力、稳定压缩载荷和比吸能没有明显区别，这是由于端部设置了触发模式，使两种高度的立柱均进入了理

http://fhclxb.buaa.edu.cn

表 1　T700GC 碳纤维/环氧树脂复合材料立柱准静态和动态压溃试验结果

Table 1　Static and dynamic test results of woven T700GC carbon fiber/epoxy composite stanchions

CN	SN	a/mm	b/mm	h/mm	Section type	Trigger type	Loading rate	F_{max}/kN	F_{ave}/kN	E_A/J	E_{SEA}/(J·g^{-1})
1-1	150-1	1.8	1.8	550	C	45°chamfer	Static	35.40	17.00	3 636.20	52.60
	150-2							30.67	19.20	3 796.00	54.90
	Average							33.04	18.10	3 716.10	53.75
1-2	150-3	1.8	1.8	550	C	45°chamfer	Dynamic	54.52	16.10	4 810.80	40.80
	150-4							50.63	10.70	5 123.50	29.00
	Average							52.58	13.40	4 967.15	34.90
2-1	160-1	2.5	2.5	550	C	45°chamfer	Static	44.01	29.20	5 319.00	55.40
	160-2							38.24	26.60	5 383.00	56.00
	Average							41.13	27.90	5 351.00	55.70
2-2	160-3	2.5	2.5	550	C	Steeple	Dynamic	42.78	19.80	4 813.30	35.30
	160-4							59.68	18.00	4 821.40	34.80
	Average							51.23	18.90	4 817.35	35.05
3-1	170-1	3.5	2.5	550	C	45°chamfer	Static	58.46	27.60	5 849.70	51.70
	170-3							57.37	26.40	5 768.00	51.00
	Average							57.92	27.00	5 808.85	51.35
3-2	170-4	3.5	2.5	550	C	45°chamfer	Dynamic	58.82	21.80	4 731.90	31.00
	170-5							56.58	22.40	4 744.10	33.00
	Average							57.70	22.10	4 738.00	32.00
4-1	180-2	3.5	2.5	550	Wave	45°chamfer	Static	61.47	40.00	8 766.10	73.50
	180-3							60.48	37.60	8 390.40	70.40
	Average							60.98	38.80	8 578.25	71.95
4-2	180-4	3.5	2.5	550	Wave	45°chamfer	Dynamic	63.38	24.90	4 584.00	36.80
	180-5							57.47	23.30	4 572.70	33.80
	Average							60.43	24.10	4 578.35	35.30
5-1	190-1	3.5	2.5	250	C	45°chamfer	Static	59.71	25.10	5 531.80	48.90
	190-2							55.76	29.40	5 802.90	51.30
	Average							57.74	27.25	5 667.35	50.10
5-2	190-3	3.5	2.5	250	C	45°chamfer	Dynamic	56.52	22.40	4 669.00	33.00
	190-4							46.36	18.70	4 738.20	27.10
	Average							51.44	20.55	4 703.60	30.05
6-1	210-3	3.5	3.5	550	C	45°chamfer	Static	51.45	28.10	6 079.90	45.20
	210-4							63.60	42.40	8 935.00	66.40
	Average							57.53	35.25	7 507.45	55.80
6-2	210-5	3.5	3.5	550	C	45°chamfer	Dynamic	85.97	28.10	4 467.50	32.20
7-1	220-1	4	4	550	C	Three tips	Static	80.40	66.70	12 048.00	78.40
	220-2							73.90	57.70	11 864.00	77.20
	Average							77.15	62.20	11 956.00	77.80
7-2	220-5	4	4	550	C	Three tips	Dynamic	35.08	21.90	4 720.00	23.30
	220-6							37.15	28.70	4 551.00	27.50
	Average							36.12	25.30	4 635.50	25.40

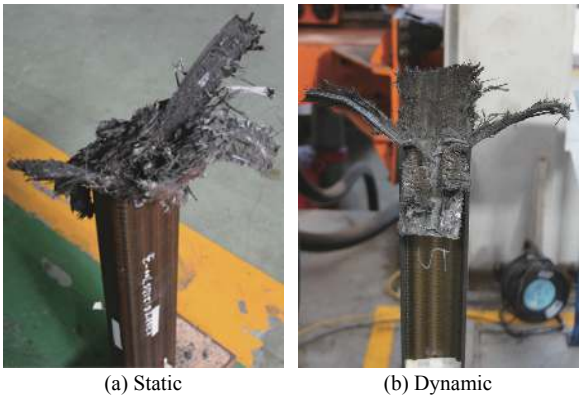
Notes: CN—Configuration number of test specimens; SN—Serial number of test specimens; *a*, *b*, *h*—Characteristic dimension of tested specimens(see Fig.3); F_{max}—Triggering load; F_{ave}—Steady state crushing load; E_A—Energy absorbed; E_{SEA}—Specific energy absoption.

想压溃状态。

2.4　截面形式对 T700GC 碳纤维/环氧树脂复合材料立柱吸能特性的影响

图 9 为波纹型 T700GC 碳纤维/环氧树脂复合材料立柱变形。可知，T700GC 碳纤维/环氧树脂复合材料立柱的破坏形式与 C 型截面试件没有明显区别。图 10 为 C 型和波纹型 T700GC 碳纤维/环氧树脂复合材料立柱压溃试验载荷-位移曲线比较。可知，波纹型和 C 型相比，触发力和稳定压缩载荷均有提高，比吸能在准静态和动态压溃下，分别提高了 40% 和 10%，准静态和动态压溃破坏模式的区别导致提高的比例不同。

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



(a) Static　　(b) Dynamic

图 6　T700GC 碳纤维/环氧树脂复合材料立柱准静态和动态加载变形

Fig. 6　Post-test images of woven T700GC carbon fiber/epoxy composite stanchions for static and dynamic tests

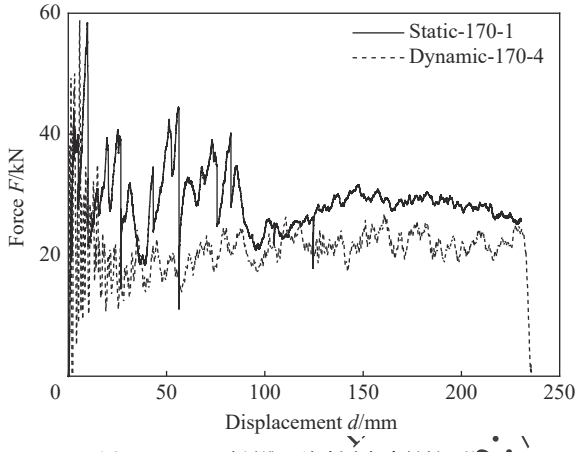
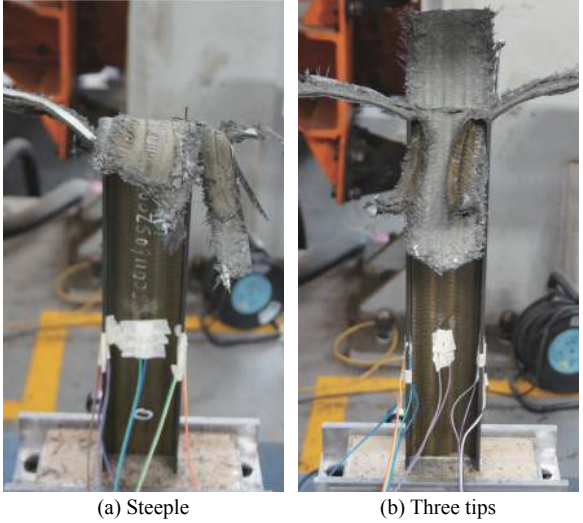


图 7　T700GC 碳纤维/环氧树脂复合材料立柱准静态和动态加载载荷-位移曲线

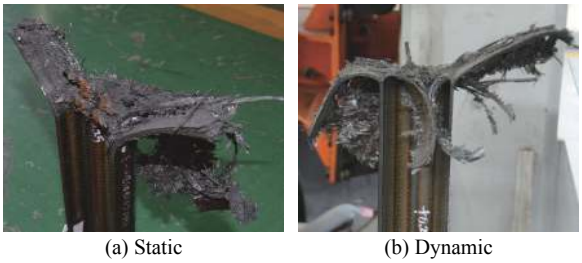
Fig. 7　Load vs. displacement curves of woven T700GC carbon fiber/epoxy composite stanchions for static and dynamic tests



(a) Steeple　　(b) Three tips

图 8　削尖和三削尖触发的 T700GC 碳纤维/环氧树脂复合材料立柱试件变形

Fig. 8　Post-test images of woven T700GC carbon fiber/epoxy composite stanchions for steeple and three tips trigger configurations



(a) Static　　(b) Dynamic

图 9　波纹型 T700GC 碳纤维/环氧树脂复合材料立柱变形

Fig. 9　Post-test images for waved type woven T700GC carbon fiber/epoxy composite stanchions

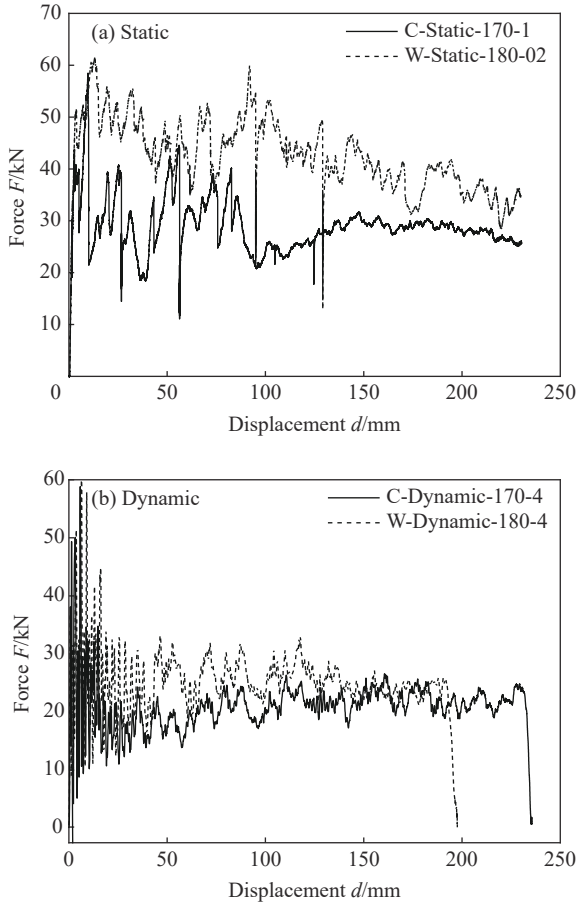


图 10　C 型和波纹型 T700GC 碳纤维/环氧树脂复合材料立柱压溃试验载荷-位移曲线比较

Fig. 10　Comparison of load-displacement curves for C type and waved type woven T700GC carbon fiber/epoxy composite stanchions

2.5　截面面积对 T700GC 碳纤维/环氧树脂复合材料立柱吸能特性的影响

图 11 为 C 型/倒角触发 T700GC 碳纤维/环氧树脂复合材料立柱的稳定压缩载荷与截面积的关系。可见，C 型/倒角触发 T700GC 碳纤维/环氧树脂复合材料立柱的稳定压缩载荷与截面积呈一定的线性关系。

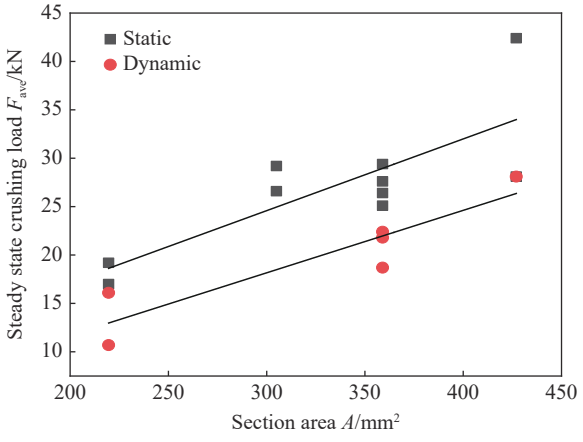


图 11　C 型/45°倒角触发 T700GC 碳纤维/环氧树脂复合材料立柱的稳定压缩载荷与截面积的关系

Fig. 11　Variation of load with increasing cross section area for C type/45° chamfer triggered woven T700GC carbon fiber/epoxy composite stanchions

2.6　不同构型 T700GC 碳纤维/环氧树脂复合材料立柱比吸能比较

图 12 为所有构型 T700GC 碳纤维/环氧树脂复合材料立柱比吸能 E_{SEA} 平均值。可以看出，动态压溃比吸能值整体小于静态压溃比吸能值；动态压溃下，构型 4 的比吸能值最大，构型 7 的比吸能值最小；静态压溃下构型 7 的比吸能值最大，构型 5 的比吸能值最小。对于倒角触发模式的 C 型立柱，腹板厚度为 2.5 mm、缘条厚度为 3.5 mm 的构型 4 吸能水平最高。

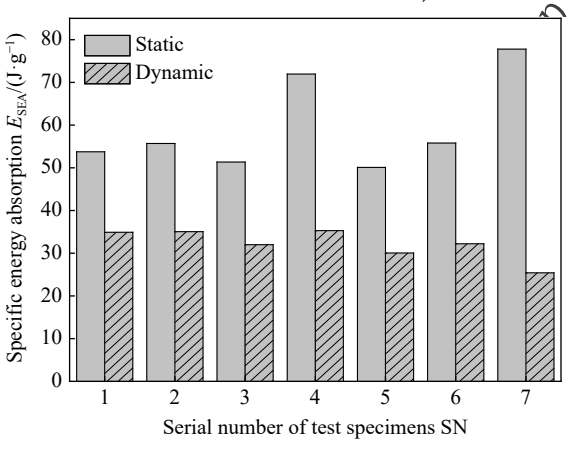


图 12　所有构型 T700GC 碳纤维/环氧树脂复合材料立柱比吸能 E_{SEA} 平均值

Fig. 12　Average specific energy absorption E_{SEA} of woven T700GC carbon fiber/epoxy composite stanchions of all configurations

3　结 论

对 T700GC 碳纤/环氧树脂复合材料立柱进行准静态和动态压溃试验，分析了试验加载速率、端部触发模式、高度、截面形式、截面面积对立柱吸能元件的影响。

(1) T700GC 碳纤维/环氧树脂复合材料立柱的动态压溃稳定压缩载荷和比吸能与静态压溃相比显著降低，这是由于不同加载速率下破坏模式不同导致的。

(2) 不同端部触发模式 (45°倒角、削尖、三削尖) 下，T700GC 碳纤维/环氧树脂试件均进入稳定压溃模式，但端部三削尖触发在端部削弱过多，试件没有充分破坏，导致动态压溃下比吸能严重下降，因此推荐在结构设计中采用 45°倒角或端部削尖触发。

(3) 由于 T700GC 碳纤维/环氧树脂立柱端部设置了触发模式，两种高度的立柱均进入理想压溃状态，触发力、稳定压缩载荷及比吸能没有明显差距。

(4) 波纹型 T700GC 碳纤维/环氧树脂立柱的触发力、稳定压缩载荷及比吸能，与 C 型 T700GC 碳纤维/环氧树脂立柱相比均有提高。

(5) C 型/倒角触发 T700GC 碳纤维/环氧树脂立柱的稳定压缩载荷与试件截面积呈一定的线性关系。

(6) 对于倒角触发模式的 C 型 T700GC 碳纤维/环氧树脂立柱，腹板厚度为 2.5 mm、缘条厚度为 3.5 mm 构型的单位质量吸能水平最高。

参考文献：

[1] FERABOLI P. Development of a modified flat-plate test specimen and fixture for composite material crush energy absorption[J]. Journal of Composite Material, 2009, 43(19): 1967-1990.

[2] FERABOLI P, GARATTONI F, DELEO F. Toward the development of a test standard for characterizing the energy absorption of composite materials: Part Ⅱ [C]//The 17th International Committee on Composite Material Meeting. Scotland: [s. n.], 2009.

[3] DELEO F, FERABOLI P. Crashworthiness energy absorption of carbon fiber composites: Experiment and simulation[C]//AMTAS Fall Meeting. Seattle: [s. n.], 2012.

[4] DAVID M, JOHNSON A F, VOGGENREITER H. Analysis of crushing response of composite crashworthy structures[J]. Applied Composite Materials, 2013, 20(5): 773-787.

[5] JOOSTEN M W. Experimental and numerical investigation of triggered composite energy absorbing structures[D]. Sydney: School of Mechanical and Manufacturing Engineering University of New South Wales, 2011.

http://fhclxb.buaa.edu.cn

[6] DEEPAK S. Crashworthy design and analysis of aircraft structures[D]. Philadelphia: Drexel University, 2013.

[7] BOLUKAASI A O, BAXTER T R, NGUYEN T A, et al. Energy absorbing structure for aircraft: America, US 8376275[P]. 2013-2-19.

[8] 程群峰, 许亚洪, 廖建伟, 等. 引发机制对复合材料波形梁吸能性能的影响及其破坏形貌分析[J]. 复合材料学报, 2008, 25(1): 161-167.
CHENG Qunfeng, XU Yahong, LIAO Jianwei, et al. Effects of triggers on the energy absorption behavior of sine-wave beam and the crush morphology[J]. Acta Materiae Compositae Sinica, 2008, 25(1): 161-167(in Chinese).

[9] 印春伟, 徐建, 童明波. 复合材料的应用对波纹梁吸能能力的改进分析[J]. 江苏航空, 2012(s1): 130-132.
YIN Chunwei, XU Jian, TONG Mingbo. Improvement of energy absorbing capacity of waved beams by using composite material[J]. Jiangsu Aeronautics, 2012(s1): 130-132(in Chinese).

[10] 冯振宇, 袁鹏, 邹田春, 等. 不同波纹梁结构吸能特性仿真分析[J]. 机械科学与技术, 2014, 33(6): 948-952.
FENG Zhenyu, YUAN Peng, ZOU Tianchun, et al. Simulation analysis of energy absorption characteristics for different waved beams[J]. Mechanical Science and Technology for Aerospace Engineering, 2014, 33(6): 948-952(in Chinese).

[11] 孟祥吉, 燕瑛, 罗海波, 等. 复合材料波纹梁冲击试验与数值模拟[J]. 复合材料学报, 2015, 32(1): 196-203.
MENG Xiangji, YAN Ying, LUO Haibo, et al. Fabrication and axial compression properties of composite corrugated sandwich cylindrical shells[J]. Acta Materiae Compositae Sinica, 2015, 32(1): 196-203(in Chinese).

[12] 牟浩蕾, 邹田春, 杜月娟, 等. 复合材料波纹板轴向压溃仿真及机身框段适坠性分析[J]. 航空材料学报, 2015, 35(4): 55-62.
MOU Haolei, ZOU Tianchun, DU Yuejuan, et al. Simulation of axial crush characteristic of composite sinusoidal specimen and analysis of crashworthiness of fuselage section[J]. Journal of Aeronautical Materials, 2015, 35(4): 55-62(in Chinese).

[13] 冯丽娜, 熊健, 郑伟, 等. 复合材料波纹夹层圆柱壳设计及轴压性能[J]. 复合材料学报, 2016, 33(2): 418-429.
FENG Lina, XIONG Jian, ZHENG Wei, et al. Fabrication and axial compression properties of composite corrugated sandwich cylindrical shells[J]. Acta Materiae Compositae Sinica, 2016, 33(2): 418-429(in Chinese).

[14] 解江, 马骢瑶, 周建, 等. 复合材料机身C型柱准静态压溃仿真及失效模式[J]. 航空材料学报, 2017, 37(2): 73-80.
XIE Jiang, MA Congyao, ZHOU Jian, et al. Quasi-static crushing simulation research and failure mode analysis of composite thin-walled C-channel specimen[J]. Journal of Aeronautical Materials, 2017, 37(2): 73-80(in Chinese).

[15] 解江, 牟浩蕾, 邹田春, 等. 货舱载荷对复合材料机身框段适坠性影响分析[J]. 机械强度, 2017, 39(1): 100-105.
XIE Jiang, MOU Haolei, ZOU Tianchun, et al. Simulation analysis of cargo loading on crashworthiness of composite fuseluge section[J]. Journal of Mechanical Strength, 2017, 39(1): 100-105(in Chinese).

[16] 蒋宏勇, 任毅如, 袁秀良, 等. 基于非线性渐进损伤模型的复合材料波纹梁耐撞性能研究[J]. 航空学报, 2017, 38(6): 160-172.
JIANG Hongyong, REN Yiru, YUAN Xiuliang, et al. Crashworthiness of composite corrugated beam based on nonlinear progressive damage model[J]. Acta Aeronautica et Astronautica Sinica, 2017, 38(6): 160-172(in Chinese).

[17] 张平, 桂良进, 范子杰. 编织复合材料圆管准静态轴向压缩吸能特性的试验研究[J]. 复合材料学报, 2017, 24(1): 146-150.
ZHANG Ping, GUI Liangjin, FAN Zijie. Experimental investigation on the energy absorption characteristic of braided composite circular tubes subjected to quasistatic axial compression[J]. Acta Materiae Compositae Sinica, 2017, 24(1): 146-150(in Chinese).

[18] 苟仲秋, 孙侠生, 宋笔锋. 民机地板以下结构参数变化对机身适坠性能的影响研究[J]. 航空计算技术, 2007, 37(6): 32-35.
GOU Zhongqiu, SUN Xiasheng, SONG Bifeng. Research of influence of sub floor structural parameters to crashworthiness of civil aircraft fuselage[J]. Aeronautical Computing Technique, 2007, 37(6): 32-35(in Chinese).

[19] 苟仲秋, 孙侠生, 宋笔锋. 民机地板以下结构参数变化对复合材料机身适坠性能的影响研究[J]. 机械科学与技术, 2008, 27(5): 620-624.
GOU Zhongqiu, SUN Xiasheng, SONG Bifeng. Influence of subfloor structural parameters on the fuselage crashworthiness of composite material civil aircraft[J]. Mechanical Science and Technology for Aerospace Engineering, 2008, 27(5): 620-624(in Chinese).

[20] 张景新, 邱光荣. 环氧树脂基直升机复合材料耐坠性性能试验研究[J]. 直升机技术, 2008(2): 47-50.
ZHANG Jingxin, QIU Guangrong. The research of crashworthness performance for helicopter epoxy composite[J]. Helicopter Technique, 2008(2): 47-50(in Chinese).

http://fhclxb.buaa.edu.cn

复合材料学报
Acta Materiae Compositae Sinica

第 37 卷 第 9 期 9 月 2020 年
Vol. 37 No. 9 Sep 2020

DOI：10.13801/j.cnki.fhclxb.20200110.002

基于剪切非线性三维损伤本构模型的复合材料层合板失效强度预测

杨凤祥，陈静芬*，陈善富，刘志明

（暨南大学 力学与建筑工程学院 “重大工程灾害与控制”教育部重点实验室，广州 510632）

摘 要：基于连续损伤力学，建立了同时考虑复合材料剪切非线性效应和损伤累积导致材料属性退化的三维损伤本构模型。模型能够区分纤维损伤、基体损伤和分层损伤不同的失效模式，并定义了相应损伤模式的损伤变量。复合材料层合板层内纤维初始损伤采用最大应力准则判定，基体初始损伤采用三维 Puck 准则中的基体失效准则判定，分层初始损伤采用三维 Hou 准则中的分层破坏准则判定，为了计算 Puck 失效理论中的基体失效断裂面角度，本文提出了分区抛物线法，通过 Matlab 软件编写计算程序并进行分析。结果表明，与 Puck 遍历法和分区黄金分割法对比，本文提出的分区抛物线法有效地降低了求解断裂面角度的计算次数，提高了计算效率和计算精度。推导了本构模型的应变驱动显式积分算法以更新应力和解答相关的状态变量，开发了包含数值积分算法的用户自定义子程序 VUMAT，并嵌于有限元程序 Abaqus v6.14 中。通过对力学行为展现显著非线性效应的 AS4 碳纤维/3501-6 环氧树脂复合材料层合板进行渐进失效分析，验证了本文提出的材料本构模型的有效性。结果显示，已提出的模型能够较准确地预测此类复合材料层合板的力学行为及其失效强度，为复合材料构件及其结构设计提供一种有效的分析方法。

关键词：复合材料本构模型；渐进失效分析；剪切非线性；三维 Puck 准则；分区抛物线法；刚度退化

中图分类号：TB33 **文献标志码**：A **文章编号**：1000-3851(2020)09-2207-16

http://fhclxb.buaa.edu.cn

Failure strength prediction of composite laminates using 3D damage constitutive model with nonlinear shear effects

YANG Fengxiang, CHEN Jingfen*, CHEN Shanfu, LIU Zhiming

(MOE Key Laboratory of Disaster Forecast and Control in Engineering, School of Mechanics and Construction Engineering, Jinan University, Guangzhou 510632, China)

Abstract: Based on the continuum damage mechanics, a 3D damage constitutive model which takes into account the nonlinear shear behavior of composites and material properties degradation due to damage development was proposed. The model differentiates between different failure modes, such as fiber failure mode, matrix failure mode and delamination. The damage variables corresponding to each failure mode were defined. The onsets of fiber damage, matrix damage and delamination of composite laminates were predicted using maximum stress failure criteria, Puck's matrix failure criteria and Hou's delamination criteria, respectively. In order to predict the angle of fracture surface in Puck's matrix fracture failure theory, a selective parabola algorithm was proposed and coded using Matlab procedure. Compared with the Puck's algorithm and the selective range golden section search algorithm, it shows that the selective parabola algorithm effectively reduces the number of calculations and improves the calculation efficiency and accuracy. A strain-driven explicit integration algorithm for the proposed material constitutive model was developed to update stresses and solution dependent state variables. The user-defined material

收稿日期：2019-10-30; **录用日期**：2020-01-02；**网络首发时间**：2020-01-10 14:08:25

网络首发地址：https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20200110.002

基金项目：国家自然科学基金青年项目 (11502095)；广东省自然科学基金博士启动项目 (2015A030310306)；中央高校基本科研业务费专项资金 (暨南大学科研培育与创新基金)(21615306)

通信作者：陈静芬，博士，副研究员，硕士生导师，研究方向为复合材料及其结构静动力非线性分析 E-mail: tjingfen.chen@jnu.edu.cn

引用格式：杨凤祥，陈静芬，陈善富，等. 基于剪切非线性三维损伤本构模型的复合材料层合板失效强度预测 [J]. 复合材料学报，2020，37(9)：2207-2222.
YANG Fengxiang, CHEN Jingfen, CHEN Shanfu, et al. Failure strength prediction of composite laminates using three-dimensional damage constitutive model with nonlinear shear effects[J]. Acta Materiae Compositae Sinica, 2020, 37(9): 2207-2222(in Chinese).

subroutine VUMAT containing the numerical integration algorithm was coded and implemented in the finite element procedure Abaqus v6.14. The efficiency of the material constitutive model was demonstrated through progressive failure analyses of AS4 carbon fiber/3501-6 epoxy composite laminates, the mechanical behavior of which demonstrates significant nonlinear shear effects. The numerical results show that the proposed model is able to predict the mechanical behavior and failure strength of composites with sufficient accuracy. The proposed approach provides an efficient method for the design of composite components and structures.

Keywords: composite constitutive model; progressive failure analysis; nonlinear shear behavior; Puck's 3D failure criteria; selective parabola algorithm; stiffness degradation

纤维增强树脂复合材料具有高比模量、高比强度、优良的能量吸收性能、各向刚度和强度可设计性等特点，被广泛应用在航空航天、军事、海洋、土木和机械等工程领域。由于基体材料具有塑性特点，已有大量试验研究[1-2]表明，很多纤维增强树脂复合材料(如AS4碳纤维/3501-6环氧树脂、AS4碳纤维/聚醚醚酮树脂(PEEK)和T300碳纤维/914环氧树脂复合材料等)展现出显著的非线性行为。Lafarie-Frenot等[1]对铺层角度为[±45°]的T300碳纤维/914环氧树脂和AS4碳纤维/PEEK热塑性树脂复合材料层合板进行了加/卸载反复拉伸试验，结果表明，两种复合材料均展现出显著的残余应变。Carlsson等[2]对铺层角度为[±45°]的AS4碳纤维/3501-6环氧树脂复合材料层合板进行拉伸试验，结果表明，AS4碳纤维/3501-6环氧树脂复合材料层合板的剪切方向展现出显著的非线性行为。由于复合材料的组分(即纤维和基体)存在不同的力学属性，导致其力学行为和破坏模式非常复杂，比如纤维断裂、基体开裂和分层损伤等破坏模式能够独立或同时发生。复合材料层合板内部微裂纹、纤维断裂、基体开裂和分层损伤等会随着外荷载的增加发生损伤初始和演化，由损伤演化导致的材料属性退化是复合材料另一重要的力学特性。因此，为了准确预测复合材料的失效强度，在建立描述复合材料力学行为的本构关系时，应同时包含材料非线性和属性退化两个特性。

基于传统的板壳理论，许多学者建立了二维线弹性损伤本构模型[3-5]。其中，Chang等[3]和Tan[4]分别提出了一个二维线弹性损伤本构模型，模型皆考虑了层内可能发生的破坏模式，即纤维断裂和基体开裂，且模型材料属性退化都采用突降式刚度退化方式，采用该退化方式有可能使有限元分析结果低估材料损伤后的剩余强度。同时，如果参数选择不合适，容易使刚度矩阵产生奇异而导致计算困难。另外，模型没有考虑分层损伤，无法模拟分层损伤与层内损伤之间的耦合作用。Matzenmiller等[5]提出的模型采用二维Hashin准则进行损伤初始判断，认为损伤的演化与断裂面上的有效应力分量有关，采用Weibull损伤演化律，提出了损伤变量的指数型表达式，该表达式的参数不仅与材料类型有关，还与加载速率及有限元分析时所采用的网格大小有关，模型不能分开模拟加载及破坏后阶段的力学行为，限制了模型的适用性。二维线弹性损伤本构模型适用于描述线弹性复合材料层合板的面内力学行为，难以准确描述具有显著非线性效应和面外效应的复合材料力学行为，因此，有必要开发包含非线性效应、面外效应和损伤效应的三维强度理论。

为了同时考虑非线性效应、面外效应和损伤效应，较合理的做法是在连续损伤力学框架内建立考虑复合材料层合板非线性效应的三维损伤本构模型[6-9]。其中，龙舒畅[6]提出了三维损伤本构模型，模型采用三维Hashin准则来判断层内初始损伤。针对层间分层破坏行为，采用了粘结域模型和粘结接触模型进行模拟，对比两种模型的计算效率，有限元分析发现，粘结接触模型的计算效率比粘结域模型高，但仍不太理想。Hashin准则虽然可以区分纤维与基体的不同损伤模式，但无法说明损伤产生的物理机制，对于适当的横向压缩能抑制剪切破坏发生的现象无法给出较为合理的解释。为了解决这些问题，基于Coulomb-Mohr断裂面假设[10]提出了二维及三维Puck准则[11]。许多学者基于三维Puck准则建立了三维损伤本构关系[7-9]。李力等[7]基于三维Puck准则提出一个三维损伤本构模型，损伤累积导致的刚度退化采用突降式退化方式考虑，由纤维损伤导致的刚度退化是直接在其刚度前面乘以一个较小的系数进行折减，系数取0.01；由基体损伤引起的刚度退化是引用Deuschle等[12]提出的裂纹密度来对其刚度进行折减。材料属性退化采用突降式退化方式可能导致材料提前发生破坏，使计算结果偏保守。

http://fhclxb.buaa.edu.cn

该模型采用具有显著剪切非线性力学行为的 AS4 碳纤维/3501-6 环氧树脂复合材料进行验证，但模型并未考虑复合材料的非线性效应，无法模拟复合材料的非线性力学行为。现有研究[13]表明，采用未考虑材料非线性效应的本构模型对复合材料进行失效分析可能会低估其能量吸收能力。吴义韬等[8]基于三维 Puck 准则提出损伤主轴系下损伤因子经坐标转换得到的材料主轴系下的三维损伤本构模型，模型在纤维方向刚度退化采用突降式退化方式，直接将刚度值折减为原来的 0.01 倍；在垂直于纤维方向采用等效应变线性软化模型来描述基体损伤演化，当基体产生压缩损伤时，模型考虑了正应变对损伤变量的影响。而现有研究[14]表明，当基体处于压缩状态时，能量只被剪应力吸收，即断裂面上法向压应力和压应变对基体损伤演化不会产生促进作用，且可能会抑制损伤的产生。李秋漳等[9]采用三维 Puck 准则来判断层内初始损伤(即纤维和基体损伤)，为了模拟分层损伤，在层间插入粘结单元，并将牵引力-相对位移本构关系赋予在单元上。模型未对应力-应变曲线软化段进行规则化，未建立有限单元尺寸与材料断裂能之间的联系，以减轻采用含应变软化段本构模型进行有限元计算的分析结果网格敏感性。

Puck 准则能更好地描述基体损伤产生的物理机制，对适当的横向压缩抑制剪切破坏的产生能给出合理解释，但使用 Puck 准则需要对基体失效断裂面角度进行求解。文献 [7-9] 均采用 Puck 等[11]最早提出的逐角度遍历法来求解，该方法用于有限元计算时，每个增量步内每个积分点上至少需要迭代 180 次，导致有限元模型计算量极大。Wiegand 等[15]提出了黄金分割法结合抛物线法，是快速求解基体失效断裂面角度的算法，该算法每个增量步内每个积分点上仅需不超过 6 次计算即可得到基体损伤断裂面角度，大大提高了计算效率，但该方法在基体应力危险系数曲线含有多个局部极大值的情况下，得到的可能是局部极大值而非全局最大值，可靠性较差。Schirmaier 等[16]在 Wiegend 的基础上提出了分区黄金分割算法(SRGSS)，该算法首先需要计算出含有基体应力危险系数局部极大值的搜索区间，然后在每个具有局部极大值的区间内使用黄金分割法进行搜索求解，得到每个区间内的局部极大值，最后对比所有局部极大值得到全局最大值，避免了所求解的最大值是局部极大值的问题。但此方法在含有局部极大值区间内还需多次使用黄金分割法进行分割点的寻找计算，直到求解得到局部极大值所在的角度满足精度要求，计算效率仍然不太理想，且仅能无限接近真实解，却无法得到真实解。

为了考虑复合材料层合板的分层损伤，常用的做法是采用粘结单元来模拟层间的胶合层，由于在复合材料层合结构中，子层与子层是胶合在一起的，从表面上看，更符合实际，但在有限元模拟过程中，为了保证分层损伤发生前层合结构的整体位移连续性，界面层的厚度一般要控制在单层厚度的十分之一以内，且不超过 0.02 mm[6]。划分网格时，最小单元尺寸会受该界面层厚度的控制，在有限元分析中，采用显式求解器计算的最小增量迭代步步长会随着最小单元尺寸的减小而变小，导致计算时间大幅度增加，且由于插入了界面单元会导致模型的整体刚度增大。同时，为了在后处理中得到分层损伤的信息，需在界面单元中定义单元删除，单元删除容易引起附近单元畸变，导致计算提前终止。

为了忽略复合材料层合板面外效应影响，避免在复合材料层合板层间因插入粘结单元导致计算困难，Hou 等[17]基于 Chang-Chang 失效准则[18]提出了一个三维分层损伤判断准则，该准则考虑了层合板厚度方向的拉应力对分层损伤的促进作用及压应力对分层损伤的抑制作用，分层损伤的模拟结果与试验结果吻合良好。

针对现有模型存在的问题，本研究开发了同时考虑复合材料剪切非线性效应、面外效应和损伤累积导致材料属性退化的三维损伤本构模型。由于目前许多材料并没有通过试验测量三维 Puck 准则[19]中纤维损伤判断准则需要的部分材料参数，因此限制了其使用。本研究提出的模型对复合材料层内纤维初始损伤采用最大应力准则[20]进行判断，基体和分层初始损伤分别采用三维 Puck 准则中的基体失效准则[19]和三维 Hou 准则中的分层破坏准则[17]来判断。为了计算 Puck 失效理论中的基体失效断裂面角度，通过改进 Puck 逐角度遍历法，提出了分区抛物线法，通过采用 Matlab 软件编写计算程序进行分析，并与 Puck 遍历法[11]和分区黄金分割法[16]进行对比。模型对纤维损伤、基体损伤和分层损伤导致的材料刚度退化，采用 Bažant 等[21]提出的“断裂带模型”对应力-应变

http://fhclxb.buaa.edu.cn

曲线软化段进行规则化，以保证采用本模型所开发算法计算得到的单位面积损伤面上所有微裂纹的萌生和发展所耗散的能量与有限元网格大小无关，减轻了采用应变软化材料本构关系进行有限元数值分析所导致的结果网格敏感性问题。模型参数均可由试验获得，不需通过反演分析获得本构模型参数，以获得较精确的计算结果。开发了本构模型的显式积分算法并编写了该算法的用户自定义子程序 VUMAT，子程序被嵌于有限元程序 Abaqus v6.14 中，可用于展现显著剪切非线性效应的复合材料层合板的渐进失效分析，并预测层合板的破坏强度。

1　剪切非线性三维损伤本构模型

1.1　应力-应变关系

损伤会引起材料属性 (如弹性模量和泊松比) 的退化，通过采用连续损伤力学方法在材料刚度矩阵中引入损伤变量 d 来考虑。根据损伤力学理论，单轴加载条件下，含损伤材料的名义应力 σ 与有效应力 $\bar{\sigma}$ 之间的关系如下：

$$\sigma=(1-d)\bar{\sigma};\sigma=\frac{P}{A_0};\bar{\sigma}=\frac{P}{A_{\mathrm{e}}};d=\frac{A_0-A_{\mathrm{e}}}{A_0} \tag{1}$$

式中：P 为沿材料截面法线方向的外力；A_0 为含损伤材料截面的初始面积；A_{e} 为含损伤材料截面的有效面积。

损伤材料与未损伤材料的应力-应变关系为

$$\boldsymbol{\sigma}=\boldsymbol{C}(d):\boldsymbol{\varepsilon}^{\mathrm{e}};\bar{\boldsymbol{\sigma}}=\boldsymbol{C}:\boldsymbol{\varepsilon}^{\mathrm{e}} \tag{2}$$

式中：符号“:”表示对两个张量指标的缩并计算；$\boldsymbol{\sigma}$ 是名义应力张量；$\bar{\boldsymbol{\sigma}}$ 是有效应力张量，通常是指 Cauchy 应力张量；$\boldsymbol{\varepsilon}^{\mathrm{e}}$ 是弹性应变张量；$\boldsymbol{C}(d)$ 是含损伤单向复合材料层合板的四阶刚度张量；$\boldsymbol{C}$ 是未损伤单向复合材料层合板的四阶线弹性刚度张量。

基于应变等效性假设，可以得到复合材料主轴系下单层板的三维正交各向异性损伤本构模型如下：

$$\begin{Bmatrix}\sigma_1\\ \sigma_2\\ \sigma_3\\ \tau_{23}\\ \tau_{13}\\ \tau_{12}\end{Bmatrix}=\begin{bmatrix}C_{11}^{\mathrm{d}} & C_{12}^{\mathrm{d}} & C_{13}^{\mathrm{d}} & 0 & 0 & 0\\ & C_{22}^{\mathrm{d}} & C_{23}^{\mathrm{d}} & 0 & 0 & 0\\ & & C_{33}^{\mathrm{d}} & 0 & 0 & 0\\ & \mathrm{sym} & & C_{44}^{\mathrm{d}} & 0 & 0\\ & & & & C_{55}^{\mathrm{d}} & 0\\ & & & & & C_{66}^{\mathrm{d}}\end{bmatrix}\begin{Bmatrix}\varepsilon_1\\ \varepsilon_2\\ \varepsilon_3\\ \gamma_{23}\\ \gamma_{13}\\ \gamma_{12}\end{Bmatrix} \tag{3}$$

式中：

$C_{11}^{\mathrm{d}}=(1-d_1)E_1(1-\nu_{23}\nu_{12}(1-d_2)(1-d_3))\Delta$；$C_{12}^{\mathrm{d}}=(1-d_1)(1-d_2)E_1(\nu_{21}+\nu_{23}\nu_{31}(1-d_3))\Delta$；$C_{13}^{\mathrm{d}}=(1-d_1)(1-d_3)E_1(\nu_{31}+\nu_{32}\nu_{21}(1-d_2))\Delta$；$C_{22}^{\mathrm{d}}=(1-d_2)E_2(1-\nu_{13}\nu_{31}(1-d_1)(1-d_3))\Delta$；$C_{23}^{\mathrm{d}}=(1-d_2)(1-d_3)E_2(\nu_{32}+\nu_{31}\nu_{12}(1-d_1))\Delta$；$C_{33}^{\mathrm{d}}=(1-d_3)E_3(1-\nu_{12}\nu_{21}(1-d_1)(1-d_2))\Delta$；$\Delta=1/(1-\nu_{12}\nu_{21}(1-d_1)(1-d_2)-\nu_{13}\nu_{31}(1-d_1)(1-d_3)-\nu_{23}\nu_{32}(1-d_2)(1-d_3)-2\nu_{21}\nu_{32}\nu_{13}(1-d_1)(1-d_2)(1-d_3))$；$C_{44}^{\mathrm{d}}=(1-d_{23})G_{23}$；$C_{55}^{\mathrm{d}}=(1-d_{13})G_{13}$；$C_{66}^{\mathrm{d}}=(1-d_{12})G_{12}$；$\sigma_1$、$\sigma_2$ 和 σ_3 分别为 1、2、3 方向的正应力；τ_{23}、τ_{12} 和 τ_{13} 分别为 23、12、13 平面内的剪应力；ε_1、ε_2 和 ε_3 为工程正应变；γ_{23}、γ_{13} 和 γ_{12} 为工程剪应变；d_1、d_2、d_3 分别为纤维方向、平面内垂直于纤维方向和层间平面外方向描述纤维损伤、基体损伤和分层损伤的损伤变量；d_{12}、d_{23}、d_{13} 为三个剪切方向的损伤变量。E_1、E_2、E_3、G_{23}、G_{13}、G_{12} 和 ν_{12}、ν_{21}、ν_{13}、ν_{31}、ν_{23}、ν_{32} 为未损伤单向复合材料单层的弹性模量和泊松比，满足关系式 $\frac{\nu_{12}}{E_1}=\frac{\nu_{21}}{E_2}$，$\frac{\nu_{13}}{E_1}=\frac{\nu_{31}}{E_3}$，$\frac{\nu_{23}}{E_2}=\frac{\nu_{32}}{E_3}$。

1.2　损伤模型

1.2.1　损伤初始判断准则

为预测单层内各种损伤模式的损伤初始及评估加载过程中有效应力状态，解释基体损伤产生的物理机制，较准确地判定基体损伤，本文采用最大应力准则[20]、三维 Puck 准则中的基体失效准则[19] 和三维 Hou 准则中的分层破坏准则[17] 分别判断纤维断裂、基体开裂和分层损伤。

(1) 纤维破坏模式

纤维拉伸破坏 ($\bar{\sigma}_1\geqslant 0$)：

$$\phi_{\mathrm{ft}}=\frac{\bar{\sigma}_1}{S_{\mathrm{ft}}} \tag{4}$$

纤维压缩破坏 ($\bar{\sigma}_1<0$)：

$$\phi_{\mathrm{fc}}=-\frac{\bar{\sigma}_1}{S_{\mathrm{fc}}} \tag{5}$$

式中：S_{ft} 和 S_{fc} 分别为单向板纤维方向拉伸和压缩强度；ϕ_{ft} 和 ϕ_{fc} 分别为单向板纤维方向拉伸和压缩应力危险系数。

(2) 基体破坏模式

基于 Coulomb-Mohr 假设[10]：材料的失效强度由发生在断裂面上的应力水平决定。Puck 等[11] 认为复合材料基体损伤将发生在一个与纤维方向平行的断裂面上。图 1 为层合板子层应力状态与潜在断裂面的定义，其中：x_1-x_2-x_3 为单向板的材料坐标系，x_1-x_{n}-x_{t} 为断裂面的局部坐标系，两个

http://fhclxb.buaa.edu.cn

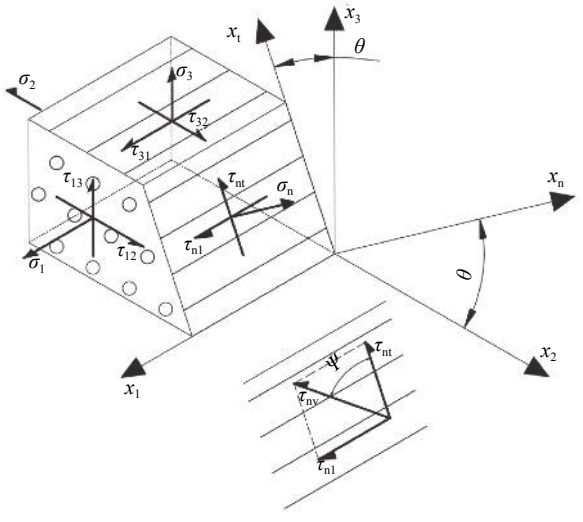


图 1 层合板子层应力状态与潜在断裂面的定义

Fig. 1 Definition of stress state and potential fracture surface for composite layer

坐标系下的x_1轴重合；θ为σ_2到最危险断面的旋转角度，θ的取值区间为 [−90°，90°]；$\sigma_n(\theta)$和$\varepsilon_n(\theta)$分别为潜在断裂面上的法向应力和法向应变；$\tau_{nl}(\theta)$和$\varepsilon_{nl}(\theta)$分别为潜在断裂面上平行于纤维方向剪应力和剪应变；$\tau_{nt}(\theta)$和$\varepsilon_{nt}(\theta)$分别为潜在断裂面上垂直于纤维方向剪应力和剪应变；$\tau_{nv}(\theta)$为$\tau_{nl}(\theta)$与$\tau_{nt}(\theta)$的合力，ψ为$\tau_{nv}(\theta)$与$\tau_{nt}(\theta)$的夹角，则断裂面上的有效应力和应变分量计算如下：

$$\begin{aligned}&\bar{\sigma}_n(\theta)=\bar{\sigma}_2\cos^2\theta+\bar{\sigma}_3\sin^2\theta+2\bar{\tau}_{23}\sin\theta\cos\theta\\&\bar{\tau}_{nt}(\theta)=(\bar{\sigma}_3-\bar{\sigma}_2)\sin\theta\cos\theta+\bar{\tau}_{23}(\cos^2\theta-\sin^2\theta)\\&\bar{\tau}_{nl}(\theta)=\bar{\tau}_{31}\sin\theta+\bar{\tau}_{21}\cos\theta\end{aligned}\tag{6}$$

$$\begin{aligned}&\varepsilon_n(\theta)=\varepsilon_2\cos^2\theta+\varepsilon_3\sin^2\theta+\gamma_{23}\sin\theta\cos\theta\\&\varepsilon_{nt}(\theta)=2(\varepsilon_3-\varepsilon_2)\sin\theta\cos\theta+\gamma_{23}(\cos^2\theta-\sin^2\theta)\\&\varepsilon_{nl}(\theta)=\gamma_{31}\sin\theta+\gamma_{21}\cos\theta\end{aligned}\tag{7}$$

基体拉伸破坏 ($\bar{\sigma}_n(\theta)\geqslant 0$)：

$$\phi_{mt}(\theta)=\sqrt{\left[\left(\frac{1}{R_\perp^t}-\frac{P_{\perp\psi}^t}{R_{\perp\psi}^A}\right)\bar{\sigma}_n(\theta)\right]^2+\left(\frac{\bar{\tau}_{nt}(\theta)}{R_{\perp\perp}^A}\right)^2+\left(\frac{\bar{\tau}_{nl}(\theta)}{R_{\perp\parallel}^A}\right)^2}+\frac{P_{\perp\psi}^t}{R_{\perp\psi}^A}\bar{\sigma}_n(\theta)\tag{8}$$

基体压缩破坏 ($\bar{\sigma}_n(\theta)<0$)：

$$\phi_{mc}(\theta)=\sqrt{\left[\left(\frac{P_{\perp\psi}^c}{R_{\perp\psi}^A}\right)\bar{\sigma}_n(\theta)\right]^2+\left(\frac{\bar{\tau}_{nt}(\theta)}{R_{\perp\perp}^A}\right)^2+\left(\frac{\bar{\tau}_{nl}(\theta)}{R_{\perp\parallel}^A}\right)^2}+\frac{P_{\perp\psi}^c}{R_{\perp\psi}^A}\bar{\sigma}_n(\theta)\tag{9}$$

$$\begin{cases}R_{\perp\perp}^A=\dfrac{R_\perp^c}{2(1+P_{\perp\perp}^c)}\\\cos^2\psi=\dfrac{\bar{\tau}_{nt}^2}{\bar{\tau}_{nt}^2+\bar{\tau}_{nl}^2},\sin^2\psi=\dfrac{\bar{\tau}_{nl}^2}{\bar{\tau}_{nt}^2+\bar{\tau}_{nl}^2}\\\dfrac{P_{\perp\psi}^{t,c}}{R_{\perp\psi}^A}=\dfrac{P_{\perp\perp}^{t,c}}{R_{\perp\perp}^A}\cos^2\psi+\dfrac{P_{\perp\parallel}^{t,c}}{R_{\perp\parallel}^A}\sin^2\psi\end{cases}\tag{10}$$

式中：ϕ_{mt}和ϕ_{mc}分别为基体拉伸和压缩应力危险系数；$R_\perp^t$和$R_\perp^c$分别为单向板垂直于纤维方向的拉伸和压缩强度；$R_{\perp\parallel}^A$是纵向剪切应力$\bar{\tau}_{\perp\parallel}(\theta)$所在作用面的失效强度；$R_{\perp\perp}^A$是横向剪切应力$\bar{\tau}_{\perp\perp}(\theta)$所在作用面的失效强度；$P_{\perp\perp}^t$和$P_{\perp\parallel}^t$($P_{\perp\perp}^c$和$P_{\perp\parallel}^c$)为潜在断裂面上的法向应力对基体失效的促进 (抑制) 参数，根据文献 [22] 推荐，对于碳纤维增强树脂复合材料，本文取值分别为 0.27 和 0.35(0.27 和 0.3)。

(3) 分层破坏模式

拉伸分层破坏 ($\bar{\sigma}_3\geqslant 0$)：

$$\phi_{zt}=\sqrt{\left(\frac{\bar{\sigma}_3}{S_{zt}}\right)^2+\left(\frac{\bar{\tau}_{23}}{S_{23}}\right)^2+\left(\frac{\bar{\tau}_{13}}{S_{13}}\right)^2}\tag{11}$$

压缩分层破坏 ($\sqrt{(\bar{\tau}_{13}^2+\bar{\tau}_{23}^2)/8}\leqslant\bar{\sigma}_3<0$)：

$$\phi_{zc}=\sqrt{\frac{\bar{\tau}_{13}^2+\bar{\tau}_{23}^2-8\bar{\sigma}_3^2}{S_{13}^2}}\tag{12}$$

式中：ϕ_{zt}和ϕ_{zc}分别为拉伸和压缩分层应力危险系数；S_{zt}为单向板的法向拉伸强度；S_{23}和S_{13}分别为单向板 23 和 13 平面内的剪切强度；当由有效应力确定的$\phi_I(I=\{\mathrm{ft},\mathrm{fc},\mathrm{mt},\mathrm{mc},\mathrm{zt},\mathrm{zc}\})$等于损伤初始阈值 1 时，损伤开始萌生；若由当前有效应力状态得到的ϕ_I值超过先前加载的历史损伤阈值时，损伤进一步发展。

1.2.2 分区抛物线法

由式 (6)~(9) 可知，基体应力危险系数ϕ_{mt}和ϕ_{mc}是断裂面角度θ的一元函数，断裂面角度随应力状态的变化而变化，每一种应力状态下都有其最危险的潜在断裂面，可以通过一维搜索优化算法求基体应力危险系数最大值的方法来求解断裂面角度θ_{fp}。本文基于 Schirmaier 等[16] 的研究结论，即基体损伤阈值的局部极大值不超过 3 个且极大值对应的角度间距不低于 25°，提出了采用分区抛物线法来求解基体失效断裂面角度，此方法只需使用现成的三个相邻间隔点上的角度就可以通过抛物线法得到局部极大值，计算效率高且可靠性良好，可以解决 Puck 遍历法[11] 计算效率低、黄金分割法和抛物线法相结合的方法[15] 计算效率高

http://fhclxb.buaa.edu.cn

但可靠性差、分区黄金分割法[16]在含局部极大值区间内仍需多次进行黄金分割点寻找计算等问题。分区抛物线法首先以10°的间隔将 [−90°,90°] 区间等分为18个子区间，分别计算18个间隔点上的应力危险系数，并对每相邻的3个间隔点上的应力危险系数进行比较，如果中间点的应力危险系数高于两侧间隔点上的应力危险系数，则可以确定这个区间内必定存在一个局部极大值。图2为基体应力危险系数含局部极大值点的搜索区间。三个点的坐标分别为 $A(\theta_1,\phi_m(\theta_1))$、$B(\theta_2,\phi_m(\theta_2))$ 和 $C(\theta_3,\phi_m(\theta_3))$，然后采用抛物线法进行求解即可得到区间 $[\theta_1,\theta_2]$ 内的局部极大值，以此类推，最后对比所有局部极大值可以得到全局最大值。分区抛物线法只需在每个具有局部极大值的区间进行一次插值计算即可得到局部极大值。通过抛物线法构造函数为

$$F(\theta)=\phi_m(\theta_1)\frac{(\theta-\theta_2)(\theta-\theta_3)}{(\theta_1-\theta_2)(\theta_1-\theta_3)}+\phi_m(\theta_2)\frac{(\theta-\theta_1)(\theta-\theta_3)}{(\theta_2-\theta_1)(\theta_2-\theta_3)}+\phi_m(\theta_3)\frac{(\theta-\theta_1)(\theta-\theta_2)}{(\theta_3-\theta_1)(\theta_3-\theta_2)} \tag{13}$$

对函数 $F(\theta)$ 求最大值，可以得到“潜在”最危险断裂角为

$$\theta_{fp}=\theta_2-\frac{1}{2}\times\frac{(\theta_2-\theta_1)^2(\phi_m(\theta_2)-\phi_m(\theta_3))-(\theta_2-\theta_3)^2(\phi_m(\theta_2)-\phi_m(\theta_1))}{(\theta_2-\theta_1)(\phi_m(\theta_2)-\phi_m(\theta_3))-(\theta_2-\theta_3)(\phi_m(\theta_2)-\phi_m(\theta_1))} \tag{14}$$

本文以三种典型三维应力状态，即一个局部极大值 (Case 1)、两个局部极大值 (Case 2)、3个局部极大值 (Case 3)，及材料参数为例，表1为三种典型的三维应力状态及材料参数，采用Matlab软件进行编程计算，在相同硬件环境下进行测试，

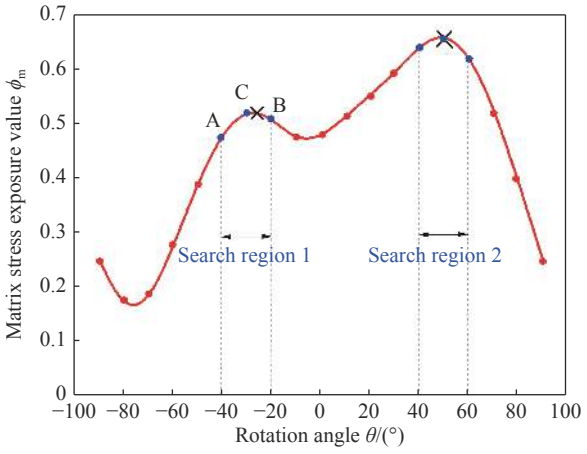


图2　基体应力危险系数含局部极大值点的搜索区间

Fig. 2　Search region with local maximum value of matrix stress exposure

对比了Puck遍历法[11]、分区黄金分割法[16]和分区抛物线法在这三种应力状态下断裂面角度的计算精度和计算效率，如表2所示 (由于计算1次的时间非常短，不方便对比，因此本文计算时间为循环1 000次的计算时间)。在1°的精度要求下，每次求解采用Puck遍历法需计算180个状态点，采用分区黄金分割法分别需计算24个、31个、

表1　三种典型的三维应力状态及材料参数

Table 1　Typical 3D stress states and material properties

Material property		Stress state	σ_2/MPa	σ_3/MPa	τ_{12}/MPa	τ_{13}/MPa	τ_{23}/MPa
$R_{\perp}^{t}$/MPa	25	Case 1	0	0	0	0	59.1
$R_{\perp}^{c}$/MPa	120	Case 2	−231.2	0	0	0	0
$R_{\perp\parallel}^{A}$/MPa	70	Case 3	34.0	−87.0	22.0	46.0	29.0

Notes: $R_{\perp}^{t}$, $R_{\perp}^{c}$—Tensile strength and compressive strength in the transverse direction, respectively; $R_{\perp\parallel}^{A}$—Strength of the fracture plane against failure due to longitudinal shear stress; σ_2, σ_3—Normal stresses in the transverse and through-thickness directions, respectively; τ_{12}, τ_{13}, τ_{23}—Shear stresses for the 1-2, 1-3, 2-3 plane, respectively.

表2　三种典型三维应力状态下断裂角计算精度和计算效率对比

Table 2　Comparison of accuracy and efficiency for fracture angle calculation under three typical 3D stress states

Stress state	Precision/(°)	Theoretical solution/(°)	Puck's algorithm[11]			SRGSS[16]			Proposed method		
			θ/(°)	N	T/s	θ/(°)	N	T/s	θ/(°)	N	T/s
Case 1	1	45.000	45.0	180	0.437	44.854	24	0.107	45.000	19	0.101
	0.1		45.0	1 800	4.160	44.985	29	0.148	45.000	19	0.101
Case 2	1	±51.137	51.0	180	0.428	51.245	31	0.109	51.044	21	0.104
	0.1		51.1	1 800	4.162	51.145	41	0.151	51.044	21	0.104
Case 3	1	14.901	15.0	180	0.432	14.854	38	0.112	14.974	23	0.107
	0.1		14.9	1 800	4.187	14.916	53	0.156	14.974	23	0.107

Notes: θ—Fracture angle; N—Number of state points; T—Calculated time by different search methods; SRGSS—Selective range golden section search algorithm.

http://fhclxb.buaa.edu.cn

38 个状态点，而采用分区抛物线法分别只需计算 19 个、21 个、23 个状态点。采用 Puck 遍历法计算效率最低，分区抛物线法较分区黄金分割法计算效率具有略微优势。在 0.1°的精度要求下，每次求解采用 Puck 遍历法需计算 1 800 个状态点，采用分区黄金分割法分别需计算 29 个、41 个、53 个状态点，而分区抛物线法仍分别只需计算 19 个、21 个、23 个状态点，分区抛物线法计算效率具有显著优势。由于每个单元每个增量步都需计算这些状态点数，当模型单元数量和增量步数较多时，分区抛物线法可显著提高模型的计算效率。

图 3(a) 为三种典型应力状态下应力危险系数随旋转角度的变化曲线。可以看出，在不同应力状态下，应力危险系数随旋转角度的变化规律差异很大，且局部极大值的位置和数量均不同。图 3(b) 为第三种应力状态下应力危险系数及潜在断裂面应力分量随旋转角度的变化。可以看出，当旋转角度发生变化时，潜在断裂面上正应力σ_n的符号会发生变化，σ_n的正负分别表示断裂面法向受拉和受压，同时，该应力状态下有三个局部极大值。从图 2 和图 3 可以看出，应力危险系数与角度的关系，局部极大值点附近的曲线均呈抛物线特征，因此采用分区抛物线法来进行断裂角度一维搜索能得到更高的求解效率。

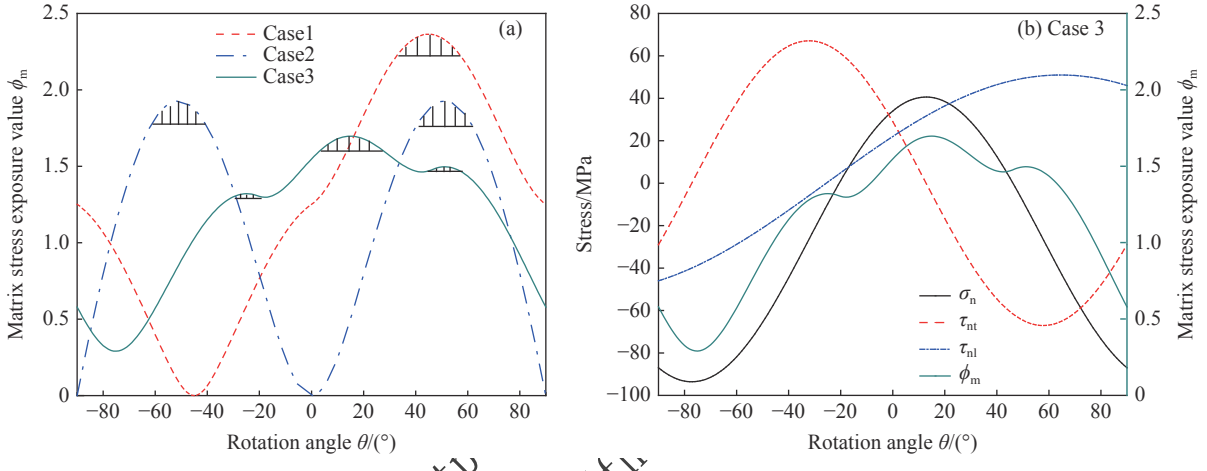


图 3　三种应力状态下应力危险系数随旋转角度的变化曲线及 Case 3 的应力和应力危险系数随旋转角度的变化曲线

Fig. 3　Variation of matrix stress exposure with rotation angle in three stress states and variation of stresses and matrix stress exposure for case 3

1.2.3　损伤演化

当材料内部有效应力水平达到相应损伤面时，有效应力增加会导致损伤的进一步演化。损伤的演化伴随着应变能的释放，在应变能的释放过程中材料发生软化，宏观表现为材料属性的退化和承载能力的下降。根据损伤后材料力学性能退化的不同方式可以将退化模型分为突降退化模型和渐进退化模型。突降退化模型即直接对材料工程系数按照设定的值进行折减，如果设定的值不适当可能会引起刚度矩阵奇异；渐进退化模型是采用基于连续损伤力学的损伤变量对含损伤材料属性进行连续退化，退化形式又可以分为线性和指数型式，如图 4 所示，其中 A 点为材料损伤起始点，B 点为损伤过程中的当前点，C 点为材料完全失效点，当材料点的应变能释放密度 (面积 S_{OAB}) 等于其断裂能密度 (面积 S_{OAC}) 时，意味着该材料点发生完全失效。σ_{eq}和ε_{eq}分别为当前时刻的等效应力和等效应变，E^0和E^d分别为无损材料的弹性模量和有损伤材料的弹性模量。采用突降式刚度退化方式的本构模型可能会低估材料损伤

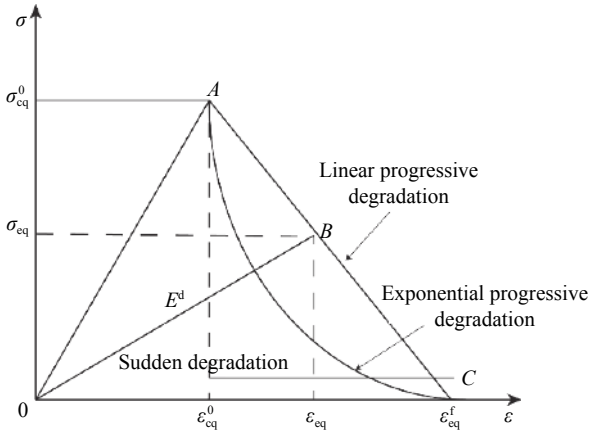


图 4　材料属性退化模式

Fig. 4　Material property degradation modes

http://xu

后的剩余强度。为了更真实地模拟材料初始损伤后的力学行为，本文模型假定损伤初始发生后材料属性的退化方式满足等效应变线性软化关系。

在有限元程序中采用应力-应变曲线含软化段的本构关系模拟材料的失效过程，不同尺寸的有限单元采用相同的材料本构关系，将导致有限元计算结果展现网格相关性。Bažant 等[21] 提出的断裂带模型根据单元的特征长度来调整材料应力-应变关系曲线的软化段，以保证有限元模型计算得到的单位面积损伤面上微裂纹的萌生和发展所耗散的能量与网格大小无关。引入单元特征长度有利于减轻有限元分析结果的网格敏感性[23]，本文采用 Bažant 等[21] 提出的断裂带模型建立有限元单元特征长度与材料断裂能之间的联系，假设材料服从线性应变软化行为 (如图 4 所示)，材料本构关系中的最终失效应变$\varepsilon_{\rm eq}^{\rm f}$定义如下：

$$\varepsilon_{\rm eq}^{\rm f}=\frac{2g_{\rm c}}{\sigma_{\rm eq}^{0}},g_{\rm c}=\frac{G_{\rm C}}{l} \tag{15}$$

式中：$G_{\rm C}$为不同破坏模式的材料断裂能，本文模型采用简单断裂能的复合模式，采用加权平均方式来确定不同破坏模式的材料断裂能[24]，简单断裂模式分别为张开型、滑开型和撕开型裂纹，其对应的断裂能分别为$G_{\rm IC}$、$G_{\rm IIC}$和$G_{\rm IIIC}$；l为单元特征长度；$\sigma_{\rm eq}^{0}$为损伤萌生时的等效应力；$g_{\rm c}$为能量释放率。

假定材料服从等效应变线性软化行为，从材料发生损伤初始到完全失效，可以建立关于等效应变的损伤状态变量来表征材料的渐进损伤过程，其损伤演化法则如下：

$$d_I=\max\left\{0,\min\left\{d^*,\frac{\varepsilon_{{\rm eq},I}^{\rm f}(\varepsilon_{{\rm eq},I}-\varepsilon_{{\rm eq},I}^{0})}{\varepsilon_{{\rm eq},I}(\varepsilon_{{\rm eq},I}^{\rm f}-\varepsilon_{{\rm eq},I}^{0})}\right\}\right\},\quad I=\{{\rm ft},{\rm fc},{\rm mt},{\rm mc},{\rm zt},{\rm zc}\} \tag{16}$$

式中：ft、fc、mt、mc、zt、zc分别表示纤维拉伸、纤维压缩、基体拉伸、基体压缩、拉伸分层、压缩分层；d_I为有限元计算某一时刻与 6 种失效模式相对应的损伤状态变量，其大小表示材料点某种损伤模式的损伤程度；由于损伤的发展是不可逆的，这里用 max 函数来表示；$\varepsilon_{{\rm eq},I}^{0}$为损伤萌生时的等效应变；$\varepsilon_{{\rm eq},I}$为当前时刻的等效应变；$\varepsilon_{{\rm eq},I}^{\rm f}$为完全失效时的等效应变。当材料未发生损伤时，$d_I=0$；当材料发生完全失效时，$d_I=1$；为了防止有限元计算过程中材料刚度矩阵产生奇异，本文设$d_I=d^*=0.99$。材料是否发生损伤是通过损伤断裂面上的有效应力代入损伤初始判断准则来判定的，当材料未发生损伤时，$\varepsilon_{{\rm eq},I}$是“潜在”损伤断裂面上应变的组合形式，当发生初始损伤后，$\varepsilon_{{\rm eq},I}$是损伤断裂面上应变的组合形式。对于纤维损伤模式，断裂面上的应力有σ_1、τ_{12}和τ_{13}，但τ_{12}和τ_{13}一般都较小，本文模型在考虑等效应变时直接由纤维方向的应变代替。对于基体损伤模式，损伤断裂面上的应力有$\sigma_{\rm n}$、$\tau_{\rm nt}$和$\tau_{\rm nl}$，因此，$\varepsilon_{\rm eq}$可由$\varepsilon_{\rm n}$、$\varepsilon_{\rm nt}$和$\varepsilon_{\rm nl}$的组合形式来表示。根据不同的损伤模式，任意时刻等效应变$\varepsilon_{{\rm eq},I}$的计算如下：

$$\varepsilon_{{\rm eq},I}=|\varepsilon_1|,\ I=\{{\rm ft},{\rm fc}\} \tag{17}$$

$$\varepsilon_{{\rm eq},I}=\sqrt{\langle\varepsilon_{\rm n}\rangle^2+\varepsilon_{\rm nt}^2+\varepsilon_{\rm nl}^2},\ I=\{{\rm mt},{\rm mc}\} \tag{18}$$

$$\varepsilon_{{\rm eq},I}=\sqrt{\langle\varepsilon_3\rangle^2+\gamma_{13}^2+\gamma_{23}^2},\ I=\{{\rm zt},{\rm zc}\} \tag{19}$$

式中：“$\langle\cdot\rangle$”为 Macauley 符号，当$x\in R$时，$\langle x\rangle=(x+|x|)/2$；初始损伤等效应变$\varepsilon_{{\rm eq},I}^{0}$由相应的损伤判断准则确定，当损伤初始阈值$\phi_I=1$时，当前的等效应变就是损伤起始等效应变。当单元的应变能释放密度等于断裂能密度时，材料完全失效，此时损伤断裂面上的等效应变为$\varepsilon_{{\rm eq},I}^{\rm f}$。

(1) 纤维初始损伤等效应变和最终失效等效应变为

$$\begin{cases}\varepsilon_{{\rm eq},I}^{0}=\dfrac{S_I}{E_1}\\ \varepsilon_{{\rm eq},I}^{\rm f}=\dfrac{2G_I}{S_I l}\end{cases},\ I=\{{\rm ft},{\rm fc}\} \tag{20}$$

(2) 基体初始损伤等效应变和最终失效等效应变为

$$\begin{cases}\sigma_{{\rm eq},I}^{0}=\dfrac{\langle\sigma_{\rm n}^{0}\rangle\langle\varepsilon_{\rm n}^{0}\rangle+\sigma_{\rm nt}^{0}\varepsilon_{\rm nt}^{0}+\sigma_{\rm nl}^{0}\varepsilon_{\rm nl}^{0}}{\varepsilon_{{\rm eq},I}^{0}}\\ G_{\rm m}=G_{\rm IC}\left(\dfrac{\langle\sigma_{\rm n}^{0}\rangle}{\sigma_{\rm eq,I}^{0}}\right)^2+G_{\rm IIC}\left(\dfrac{\sigma_{\rm nt}^{0}}{\sigma_{\rm eq,I}^{0}}\right)^2+G_{\rm IIIC}\left(\dfrac{\sigma_{\rm nl}^{0}}{\sigma_{\rm eq,I}^{0}}\right)^2\\ \varepsilon_{{\rm eq},I}^{0}=\sqrt{\langle\varepsilon_{\rm n}^{0}\rangle^2+\left(\varepsilon_{\rm nt}^{0}\right)^2+\left(\varepsilon_{\rm nl}^{0}\right)^2}=\varepsilon_{{\rm eq},I}/\phi_I\\ \varepsilon_{{\rm eq},I}^{\rm f}=\dfrac{2G_{\rm m}}{\sigma_{{\rm eq},I}^{0}l}\end{cases},\ I=\{{\rm mt},{\rm mc}\} \tag{21}$$

(3) 分层初始损伤等效应变和最终失效等效应变为

http://fhclxb.buaa.edu.cn

$$\begin{cases} \sigma^0_{\mathrm{eq},I}=\dfrac{\langle\sigma^0_3\rangle\langle\varepsilon^0_3\rangle+\tau^0_{13}\gamma^0_{13}+\tau^0_{23}\gamma^0_{23}}{\varepsilon^0_{\mathrm{eq},I}} \\ G_{\mathrm{z}}=G_{\mathrm{IC}}\left(\dfrac{\langle\sigma^0_3\rangle}{\sigma^0_{\mathrm{eq},I}}\right)^2+G_{\mathrm{IIC}}\left(\dfrac{\tau^0_{13}}{\sigma^0_{\mathrm{eq},I}}\right)^2+G_{\mathrm{IIIC}}\left(\dfrac{\tau^0_{23}}{\sigma^0_{\mathrm{eq},I}}\right)^2 \\ \varepsilon^0_{\mathrm{eq},I}=\sqrt{\langle\varepsilon^0_3\rangle^2+\left(\varepsilon^0_{13}\right)^2+\left(\varepsilon^0_{23}\right)^2}=\varepsilon_{\mathrm{eq},I}/\phi_I \\ \varepsilon^{\mathrm{f}}_{\mathrm{eq},I}=\dfrac{2G_{\mathrm{z}}}{\sigma^0_{\mathrm{eq},I}l} \end{cases},$$

$$I=\{\mathrm{zt},\mathrm{zc}\} \tag{22}$$

式(20)~(22)中：$\sigma^0_{\mathrm{eq},I}$为不同破坏模式损伤初始时的等效应力；G_{ft}和G_{fc}分别为纤维拉伸和压缩断裂能；G_{m}为基体损伤断裂能的复合形式；G_{z}为分层损伤断裂能的复合形式；σ^0_{n}、σ^0_{nt}、σ^0_{nl}、σ^0_3、τ^0_{13} τ^0_{23}和$\varepsilon^0_{\mathrm{n}}$、$\varepsilon^0_{\mathrm{nt}}$、$\varepsilon^0_{\mathrm{nl}}$、$\varepsilon^0_3$、$\gamma^0_{13}$、$\gamma^0_{23}$分别为损伤初始时的应力分量和应变分量。当确定了不同损伤模式的损伤变量后，可以利用式(3)确定含损伤材料的本构关系，在该损伤模型中损伤变量的主值可以定义为如下形式：

$$\begin{cases} d_1=\max(d_{\mathrm{ft}},d_{\mathrm{fc}}) \\ d_2=\max(d_{\mathrm{mt1}},d_{\mathrm{mc1}}) \\ d_3=\max(d_{\mathrm{mt2}},d_{\mathrm{mc2}},d_{\mathrm{zt}},d_{\mathrm{zc}}) \end{cases} \tag{23}$$

式中，$\begin{cases} d_{I1}=d_I\cos\theta_{\mathrm{fp}} \\ d_{I2}=d_I\sin\theta_{\mathrm{fp}} \end{cases}$

1.3 非线性剪切关系

由于复合材料基体具有塑性特点，通常展现出显著的剪切非线性或不可逆的塑性变形行为。本文采用Shi等[25]提出的半经验表达式来表征材料的剪切非线性，如下：

$$\bar{\tau}_{ij}=S_{ij}\left(1-\exp\left(-\frac{AG_{ij}\gamma_{ij}}{S_{ij}}\right)\right),\ (ij=12,23,13) \tag{24}$$

式中，参数A可通过对单向复合材料层合板的偏轴拉伸或压缩试验进行非线性回归分析获得[26]。

剪切非线性损伤初始判断准则采用Shi等[25]提出的准则：

$$\phi_{ij}=\frac{|\bar{\tau}_{ij}|}{S_{ij}} \tag{25}$$

式中：S_{ij}为12、23和13平面内的剪切强度；$\bar{\tau}_{ij}$为12、23和13平面内的剪切非线性有效应力；当$\phi_{ij}=1$时，认为发生剪切初始损伤，剪切损伤演化同样采用线性软化方案，如图5所示。

定义剪切损伤变量为

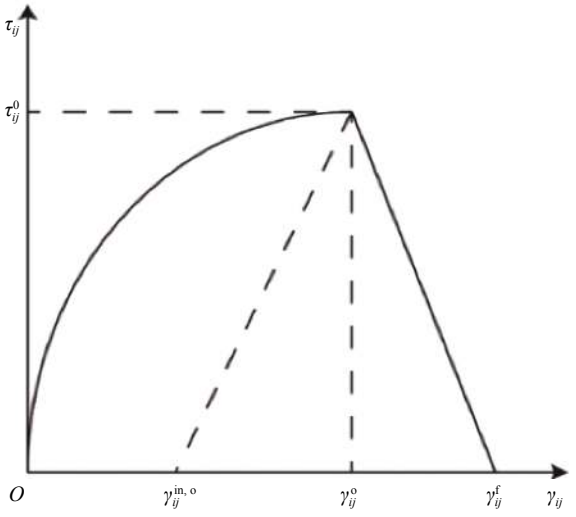


图5 剪切损伤演化方案

Fig. 5 Shear damage evolution program

$$d_{ij}=\frac{\gamma_{ij}-\gamma^0_{ij}}{\gamma^{\mathrm{f}}_{ij}-\gamma^0_{ij}} \tag{26}$$

式中，γ^0_{ij}为损伤初始应变；γ_{ij}为当前时刻剪切应变。对于剪切非线性，可假设总剪切应变γ_{ij}由弹性剪切应变γ^{e}_{ij}和非弹性剪切应变$\gamma^{\mathrm{in}}_{ij}$组成。

$$\begin{cases} \gamma^{\mathrm{in}}_{ij}=\gamma_{ij}-\gamma^{\mathrm{e}}_{ij}=\gamma_{ij}-\dfrac{\bar{\tau}_{ij}}{G_{ij}} \\ \gamma^{\mathrm{in},0}_{ij}=\gamma^0_{ij}-\dfrac{\bar{\tau}_{ij}}{G_{ij}} \\ \gamma^{\mathrm{f}}_{ij}=\gamma^{\mathrm{in},0}_{ij}+\dfrac{2G_{\mathrm{IIC}}}{S_{ij}l} \end{cases} \tag{27}$$

式中：γ^{f}_{ij}为完全损伤应变，其值可通过材料断裂能G_{IIC}计算；$\gamma^{\mathrm{in},0}_{ij}$为损伤初始时的非弹性剪切应变；$G_{ij}$为初始剪切模量。

2 数值分析

2.1 数值计算程序

本文所考虑的非线性问题是在一系列的应变增量$\Delta\varepsilon_{n+1}$驱动下，把损伤本构模型所描述的连续性问题进行离散，离散问题可以描述为在第$(n+1)$步增量开始时的已知变量$\{\varepsilon_{n+1},\gamma^{\mathrm{in}}_n,\bar{\sigma}_n,\sigma_n,\bar{\tau}_n,\tau_n,\phi_{I,n},d_{I,n}\}$，求解第$(n+1)$步增量步末更新后的变量值$\{\gamma^{\mathrm{in}}_{n+1},\bar{\sigma}_{n+1},\sigma_{n+1},\bar{\tau}_{n+1},\tau_{n+1},\phi_{I,n+1},d_{I,n+1}\}$，更新后的应力及与解答相关的状态变量将通过用户子程序VUMAT传递至下一增量步作为初始条件，具体步骤如下：

(1) 初始条件

$$\varepsilon_{n+1},\ \Delta\varepsilon_{n+1},\ \gamma^{\mathrm{in}}_n,\ \bar{\sigma}_n,\ \sigma_n,\ \tau_n,\ \phi_{I,n},\ d_{I,n} \tag{28}$$

(2) 预测步

http://fhclxb.buaa.edu.cn

(a) 计算状态变量值：

$$\begin{aligned}
&\varepsilon_{n+1}=\varepsilon_n+\Delta\varepsilon_{n+1};\\
&\bar{\sigma}_{1,n+1}=C_{11}^0\varepsilon_{1,n+1}+C_{12}^0\varepsilon_{2,n+1}+C_{13}^0\varepsilon_{3,n+1};\\
&\bar{\sigma}_{2,n+1}=C_{12}^0\varepsilon_{1,n+1}+C_{22}^0\varepsilon_{2,n+1}+C_{23}^0\varepsilon_{3,n+1};\\
&\bar{\sigma}_{3,n+1}=C_{13}^0\varepsilon_{1,n+1}+C_{23}^0\varepsilon_{2,n+1}+C_{33}^0\varepsilon_{3,n+1};\\
&\bar{\tau}_{ij,n+1}=S_{ij}\left[1-\exp\left(-\frac{\mathrm{A}G_{ij}\gamma_{ij,n+1}}{S_{ij}}\right)\right],(ij=12,23,13);\\
&\gamma_{ij,n+1}^{\mathrm{in}}=\gamma_{ij,n+1}-\frac{\bar{\tau}_{ij,n+1}}{G_{ij}^0};\\
&\phi_{I,n+1}=\phi(\bar{\sigma}_{n+1});(I=\mathrm{ft},\mathrm{fc},\mathrm{mt},\mathrm{mc},\mathrm{zt},\mathrm{zc})
\end{aligned}\tag{29}$$

(b) 求解断裂面角度：

$$\theta_{\mathrm{fp}}=\theta_2-\frac{1}{2}\times\frac{(\theta_2-\theta_1)^2(\phi_{\mathrm{m}}(\theta_2)-\phi_{\mathrm{m}}(\theta_3))-(\theta_2-\theta_3)^2(\phi_{\mathrm{m}}(\theta_2)-\phi_{\mathrm{m}}(\theta_1))}{(\theta_2-\theta_1)(\phi_{\mathrm{m}}(\theta_2)-\phi_{\mathrm{m}}(\theta_3))-(\theta_2-\theta_3)(\phi_{\mathrm{m}}(\theta_2)-\phi_{\mathrm{m}}(\theta_1))}\tag{30}$$

(c) 检查判断准则：$\phi_{I,n+1}=\phi(\bar{\sigma}_{n+1})$，若$\phi_{I,n+1}<1$，则重新开始计算第 2 步；否则，继续第 3 步。

式中，$C_{ij}^0(i=1,2,3;j=1,2,3)$为初始刚度矩阵中对应的元素。

(3) 损伤修正步 (更新名义应力)

(a) 计算损伤变量d_I；

(b) 更新名义应力$\boldsymbol{\sigma}=\boldsymbol{C}(d):\boldsymbol{\varepsilon}^{\mathrm{e}}$。

2.2　数值模拟

将已开发的剪切非线性三维损伤本构模型及其算法通过用户自定义材料子程序 VUMAT 嵌于 Abaqus/Explicit v6.14 显式积分求解器，并通过对 AS4 碳纤维/3501-6 环氧树脂单向复合材料层合板的准静态偏轴压缩试验和含缺口 AS4 碳纤维/3501-6 环氧树脂多向复合材料层合板的拉伸试验进行渐进失效分析，验证模型的有效性。

数值分析采用 AS4 碳纤维/3501-6 环氧树脂复合材料属性及模型参数值均来自于已报道的同种复合材料的相应数值。复合材料的弹性模量、纤维方向强度、剪切方向强度即 12 和 13 方向泊松比均取自文献[2]，12 和 13 方向的剪切模量、基体方向强度取自文献[27]，23 方向的剪切模量和泊松比取自文献[8]，纤维方向的断裂能取自文献[28]，层间强度取基体强度值，AS4 碳纤维/3501-6 环氧树脂复合材料属性如表 3 所示。

表 3　AS4 碳纤维/3501-6 环氧树脂复合材料单向板材料属性

Table 3　Material properties of unidirectional AS4 carbon fiber/3501-6 epoxy composite laminate

E_1/GPa	$E_2=E_3$/GPa	S_{fc}/MPa	S_{ft}/MPa	$G_{12}=G_{13}$/GPa	G_{23}/GPa	ν_{23}
138	10.1	1690	1450	7.0	1.57	0.34
$\nu_{12}=\nu_{13}$	$R_{\perp}^{\mathrm{t}}$/MPa	$R_{\perp}^{\mathrm{c}}$/MPa	$S_{\perp}$/MPa	S_{zc}/MPa	$S_{13}=S_{23}$/MPa	A
0.29	65	285	65	285	81	1.3
$R_{\perp\parallel}^{\mathrm{A}}$/MPa	G_{ft}/(N·mm^{-1})	G_{fc}/(N·mm^{-1})	G_{IC}/(N·mm^{-1})	G_{IIC}/(N·mm^{-1})	G_{IIIC}/(N·mm^{-1})	
81	220.6	220.6	0.22	0.65	0.65	

Notes: E_1, E_2, E_3—Elastic moduli in the fiber, transverse and through-thickness directions; S_{fc}, S_{ft}—Tensile strength and compressive strength in the fiber direction; S_{zt}, S_{zc}— Tensile and compressive strengths in the through-thickness directions; ν_{ij}, G_{ij}(ij=12, 13, 23)—Poisson's ratios and shear moduli for 1-2, 1-3, 2-3 plane, respectively; S_{13}, S_{23}—Shear strengths for 1-3 and 2-3 planes; G_{ft} and G_{fc}—Tensile and compressive fracture energies in the fiber direction; G_{IC}, G_{IIC}, G_{IIIC}—Fracture energies for mode Ⅰ, Ⅱ and Ⅲ in the through-thickness direction, respectively; A—Parameter in the Soutis' formula related to the composite material.

2.2.1　准静态下单向层合板偏轴压缩

为验证已开发模型的剪切非线性效应，对已报道的 AS4 碳纤维/3501-6 环氧树脂复合材料层合板在准静态下的偏轴压缩试验[27]进行数值模拟，试件铺层方式分别为 $[15°]_{80}$、$[30°]_{80}$、$[45°]_{80}$、$[60°]_{80}$ 和 $[75°]_{80}$，试件尺寸：长为 12.7 mm，宽为 6.5 mm，厚为 8.0 mm。试件几何形状及尺寸如图 6 所示。有限元模型使用 C3D8R 实体单元进行模拟，由于试件为单向板，假定各层界面为完全粘结，不考虑分层破坏的影响。

图 7 为准静态荷载下不同偏轴角度 AS4 碳纤维/3501-6 环氧树脂复合材料层合板的试验和预测应力-应变曲线。可知，本文所开发的剪切非线性三维损伤本构模型与试验结果吻合良好，能够有效预测展现显著剪切非线性效应的复合材料力学行为。

2.2.2　含缺口复合材料层合板拉伸

模型还被应用于已报道的含缺口的 AS4 碳纤

http://fhclxb.buaa.edu.cn

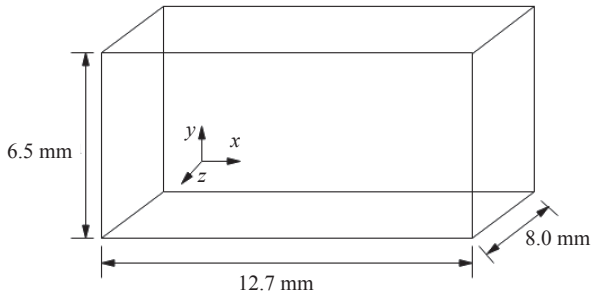


图 6 AS4 碳纤维/3501-6 环氧树脂复合材料偏轴压缩试件的几何形状及尺寸

Fig. 6 Geometry and dimensions of AS4 carbon fiber/3501-6 epoxy composite specimen under off-axis compression

维/3501-6 环氧树脂复合材料层合板拉伸试验[2]的渐进失效分析中，并预测其破坏强度。AS4 碳纤维/3501-6 环氧树脂复合材料层合板铺层方式分别为 $[0°/90°/\pm45°]_{2S}$ 和 $[\pm45°]_{4S}$，单层厚度为 0.125 mm，承受轴向拉伸荷载，总长度为 280 mm，其中试验区长为 200 mm，宽 W 为 76.2 mm，其余部分为试验夹持端，中间圆孔直径 D 分别为 6.35 mm、12.7 mm 和 25.4 mm，AS4 碳纤维/3501-6 环氧树脂复合材料层合板几何尺寸如图 8 所示。层合板铺层角度沿厚度方向中平面对称布置，为减少计算量，有限元分析沿厚度方向设置对称边界条件只模拟 1/2 厚层合板，每一层厚度方向只划分 1 个单元，模型包含 8 层 C3D8R 实体单元。由于孔边周围存在应力集中现象，且损伤也是由此开始延伸，因此需对孔边周围区域进行网格细分。受拉荷载均采用位移加载方式，左加载面施加固支约束，右端自由端面外设置一个参考点，将位移荷载施加在参考点上，建立参考点与自由端面之间的位移一致性约束条件。此时，通过输出参考点的反力和位移即可获得作用在加载面上的荷载与荷载作用下产生的位移。

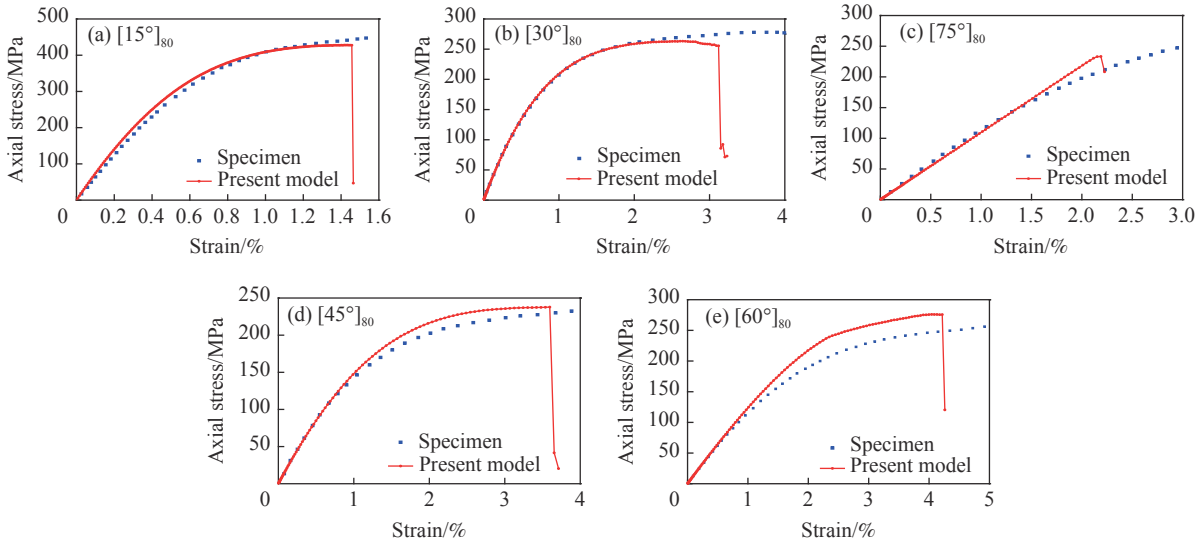


图 7 准静态荷载下不同偏轴角度 AS4 碳纤维/3501-6 环氧树脂复合材料层合板的试验和预测应力-应变曲线

Fig. 7 Experimental and predicted stress-strain curves of off-axis AS4 carbon fiber/3501-6 epoxy unidirectional composite laminates under quasi-static load

由于本文分析的含孔层合板的圆孔尺寸对其损伤演化模式影响较小，因此以孔径 D=12.7 mm 的 AS4 碳纤维/3501-6 环氧树脂复合材料层合板的渐进失效为例讨论损伤演化过程。图 9 为铺层角度为 $[0°/90°/\pm45°]_{2S}$ 的层合板达到破坏荷载时 0°、45°和−45°单层纤维断裂的损伤变量 d_f 的预测分布图。可知，0°单层纤维断裂导致的损伤集中在缺口周围，并沿横向扩展，纤维一旦发生断裂，层合板将很快沿薄弱截面发生破坏，使层合板达到极限承载力。对于 90°单层，由于荷载作用方向与纤维方向垂直，层内未见由纤维断裂引起的损伤。45°和−45°单层内圆孔截面处仅少量单元出现了纤维断裂导致的损伤。

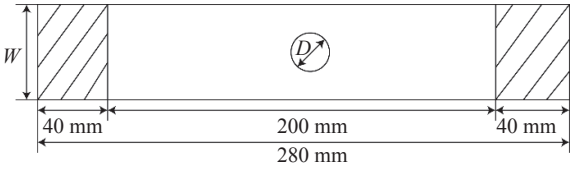


图 8 含缺口 AS4 碳纤维/3501-6 环氧树脂复合材料层合板的几何尺寸

Fig. 8 Geometry of notched ASAS4 carbon fiber/3501-6 epoxy composite

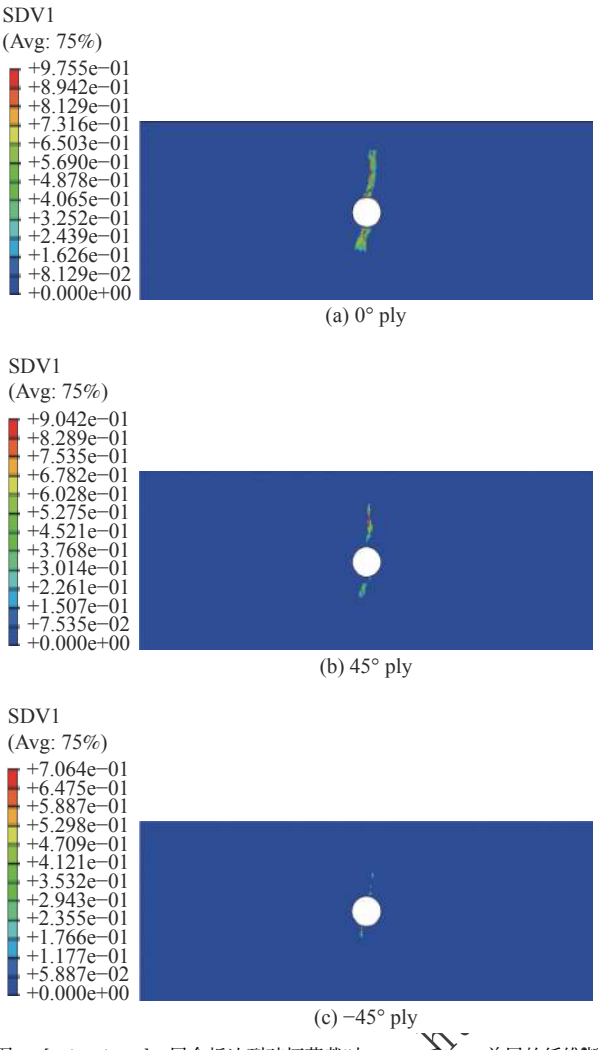


图 9　$[0°/90°/\pm45°]_{2S}$ 层合板达到破坏荷载时 0°、45°和−45°单层的纤维断裂损伤变量d_f预测分布图 (D=12.7 mm)

Fig. 9　Predicted patterns of damage variables d_f in 0°, 45° and −45° plies of $[0°/90°/\pm45°]_{2S}$ laminates at maximum load(D=12.7 mm)

图 10 为铺层角度 $[0°/90°/\pm45°]_{2S}$ 的层合板达到破坏荷载时 0°、90°、45°和−45°单层的基体开裂损伤变量d_m的预测分布图。可知，各单层损伤变量d_m的分布面积主要发生在缺口截面处，并沿横向迅速扩展，由于各单层纤维方向不同，相应的损伤面积大小不等，分布方式也有区别。0°单层基体损伤分布面积最小，当纤维断裂达到一定程度时，整个层合板才发生承载力破坏。90°单层内损伤变量d_m分布面积基本关于圆孔对称，该单层纤维方向与荷载作用方向垂直，层内主要发生基体开裂，开裂面积最大，表明层合板即使发生较大面积的基体开裂仍能继续承受荷载。45°和−45°单层内损伤变量d_m分布面积大致相等，损伤沿横向扩展。

图 11 为铺层角度 $[0°/90°/\pm45°]_{2S}$ 的层合板达到破坏荷载时 0°、90°、45°和−45°单层的分层损伤变量d_z的预测分布图。可知，各分层损伤受基体损伤和纤维损伤的影响，主要分布在缺口周围并沿横向扩展，各层之间出现的分层损伤面积和形状大致相同。图 12 为 $[0°/90°/\pm45°]_{2S}$ 层合板达到破坏荷载时 0°/90°、90°/45°、45°/−45°层间粘结单元分层损伤预测分布图。由图 11 和图 12 可知，分层损伤形状和位置大致相同，表明采用本文提出的方法能有效地模拟分层损伤发展，且本文提出的方法能显著提高计算效率。

图 13 为铺层角度为 $[\pm45°]_{4S}$ 的层合板达到破坏荷载时 45°和−45°单层的基体开裂损伤变量d_m的预测分布图。可知，45°和−45°单层内，损伤变量d_m主要分布在缺口周围，沿±45°方向朝板外扩展，且这两单层内损伤变量d_m的分布面积大致相等，损伤演化方向大致相反。采用本文分层准则模拟和粘结单元模拟的分层损伤均未见明显的纤维断裂和分层损伤。

图 14(a) 为采用本文开发的本构模型、Li 模型[9]和 Abaqus 自带模型得到的 $[0°/90°/\pm45°]_{2S}$ 层合板拉伸预测应力-应变曲线。可知，Abaqus 自带模型为二维线弹性损伤本构模型，采用二维 Hashin 破坏准则来判断纤维和基体损伤，使用等效位移线性软化方式。Abaqus 自带模型分析中，当孔边出现基体损伤后，复合材料层合板承载能力有所下降，表现为应力-应变曲线出现小幅度下降；基体损伤发生一段时间后，纤维仍未发生损伤，仍然能够承载，因此，当增加载荷时复合材料的承载能力继续增加，表现为应力-应变曲线整体呈上升趋势；随着纤维损伤出现和发展，应力-应变曲线出现小幅度波动，直到纤维损伤达到一定程度后，应力-应变曲线出现大幅度下降。因此，预测曲线在加载的前阶段呈线性，但后阶段出现了较为明显的非线性。非线性是基体损伤和纤维损伤共同萌生和发展的结果。本文提出的模型和 Li 模型[9]由于考虑了剪切非线性，预测应力-应变曲线在加载前阶段的斜率均略小于采用 Abaqus 自带模型预测得到的斜率。且由于模型在纤维和垂直于纤维方向均未考虑非线性，应力-应变曲线的非线性不明显。由于采用本文模型的有限元分析中纤维与基体损伤萌生和发展较快，因此复合材料层合板很快达到其承载能力，应力-应变曲线急剧下降。表 4 为 $[0°/90°/\pm45°]_{2S}$ 及 $[\pm45°]_{4S}$ 带孔层合板

http://fhclxb.buaa.edu.cn

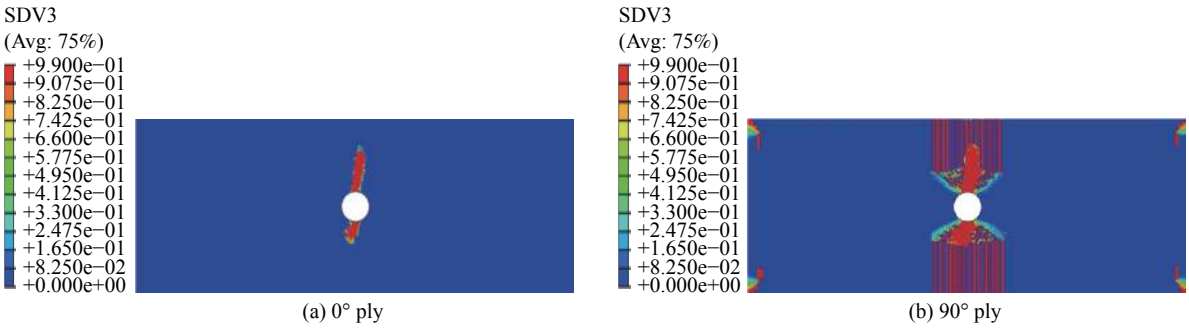


图 10 $[0°/90°/\pm45°]_{2S}$ 层合板达到破坏荷载时 0°、90°、45°和−45°单层的基体断裂损伤变量d_m预测分布图 (D=12.7 mm)

Fig. 10 Predicted patterns of damage variables d_m in 0°, 90°, 45° and −45°plies of $[0°/90°/\pm45°]_{2S}$ laminates at maximum load(D=12.7 mm)

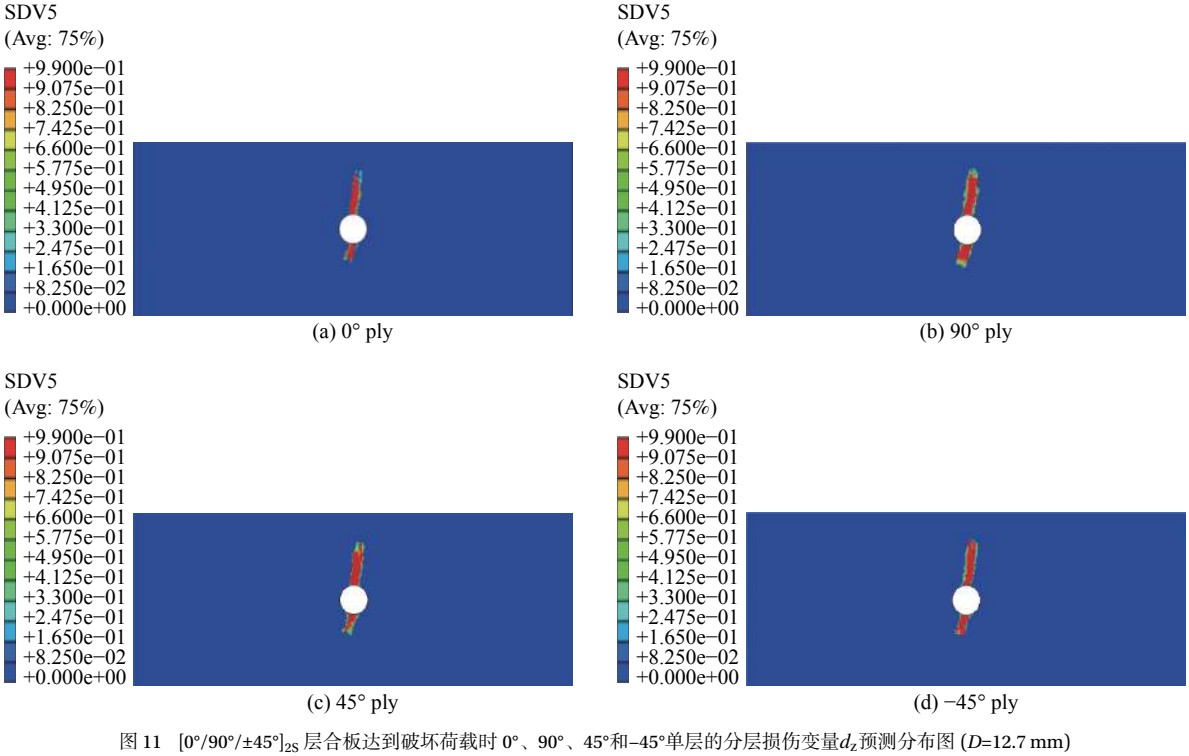
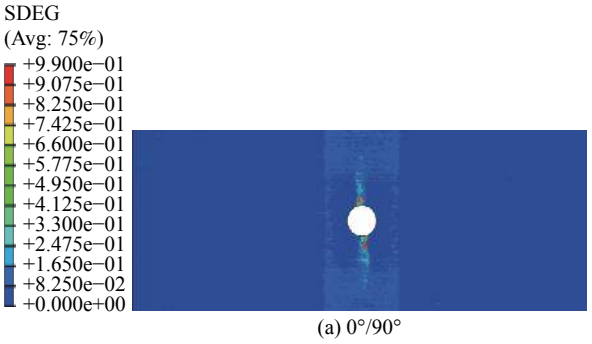


图 11 $[0°/90°/\pm45°]_{2S}$ 层合板达到破坏荷载时 0°、90°、45°和−45°单层的分层损伤变量d_z预测分布图 (D=12.7 mm)

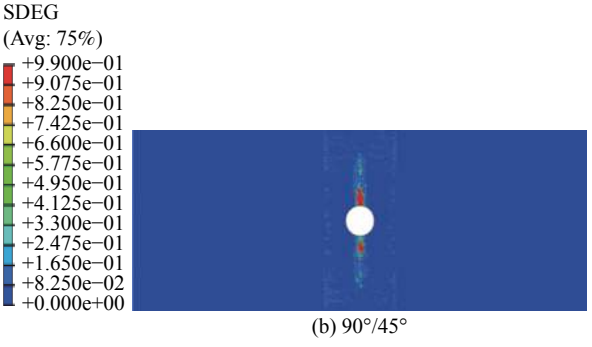
Fig. 11 Predicted patterns of damage variables d_z in 0°, 90°, 45° and −45° plies of $[0°/90°/\pm45°]_{2S}$ laminates at maximum load(D=12.7 mm)

拉伸破坏强度预测值与试验结果对比。可知，本文开发的本构模型和 Li 模型[9] 预测的复合材料失效强度与试验值误差均控制在 4% 以内，而采用 Abaqus 自带模型的数值模拟高估了复合材料层合板的失效强度，分析得到的失效强度预测值最大误差为 74.8%。

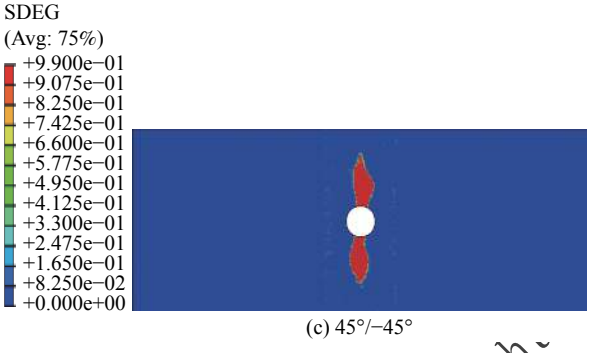
图 14(b) 为采用本文开发的本构模型、Li 模型[9] 和 Abaqus 自带模型得到的 $[\pm45°]_{4S}$ 带孔层合板拉



(a) 0°/90°



(b) 90°/45°



(c) 45°/−45°

图 12　$[0°/90°/\pm45°]_{2S}$ 层合板达到破坏荷载时 0°/90°、90°/45°、45°/−45° 层间粘结单元分层损伤预测分布图 (D=12.7 mm)

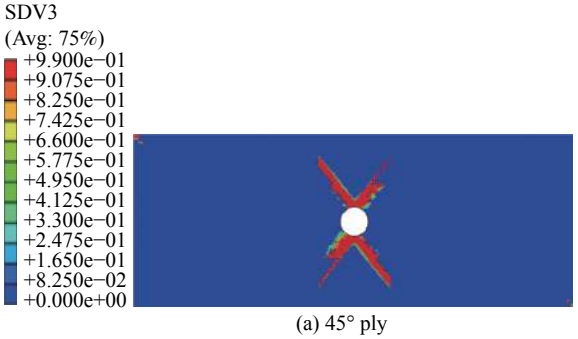
Fig. 12　Predicted patterns of delamination in 0°/90°, 90°/45°, 45°/ −45° interfaces of $[0°/90°/\pm45°]_{2S}$ laminates at maximum load using cohesive element method (D=12.7 mm)

伸预测应力-应变曲线。可知，本文开发的本构模型和 Li 模型[9] 均考虑了复合材料的剪切非线性行为，预测曲线整体呈明显的非线性，但由于采用的剪切非线性经验公式和相关材料参数取值不同，因此，曲线斜率出现了较大差异。有必要指出的是，本文在 2.2.1 节验证了本文模型模拟剪切非线性效应的有效性，但 Li 等[9] 并未对此进行验证，且文中虽然采用与文献 [8] 相同的剪切非线性经验公式形式和复合材料，但公式相关参数取值却与文献 [8] 不同。Abaqus 自带模型未考虑剪切非线性效应，因此曲线仅呈线性特征。由表 4 可知，采用本文开发的本构模型进行数值分析得到的失效强度预测值与试验值吻合良好，最大误差为 6.3%，Li 模型[9] 得到的失效强度预测值与试验值最大误差为 9.4%，Abaqus 自带模型得到的失效强度预测值与试验值误差值达 50%。

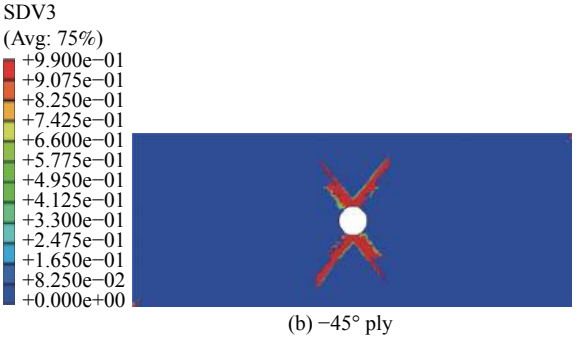
综上可知，采用本文提出的剪切非线性三维损伤本构模型能较准确地预测力学行为展现显著非线性效应，尤其是剪切非线性效应的复合材料的失效强度，可为复合材料的破坏模式及失效强度预测提供一种有效的分析方法，有利于更好地设计和利用复合材料。

3　结 论

(1) 提出了同时考虑复合材料剪切非线性效应和损伤累积导致材料属性退化的三维损伤本构模型。该模型采用最大应力准则和三维 Puck 准则中的基体损伤判断准则分别对纤维损伤和基体损伤进行判定，采用三维 Hou 准则中的分层破坏准则对层间分层损伤进行判定。提出了在实体单元内预测分层损伤的数值计算方法，有效减小了有限元模型的规模。模型被用于复合材料层合板的渐



(a) 45° ply



(b) −45° ply

图 13　$[\pm45°]_{4S}$ 层合板达到破坏荷载时，45°和−45°单层的基体断裂损伤变量d_m预测分布图 (D=12.7 mm)

Fig. 13　Predicted patterns of damage variables d_m in 45° and −45° plies of $[\pm45°]_{4S}$ laminates at maximum load(D=12.7 mm)

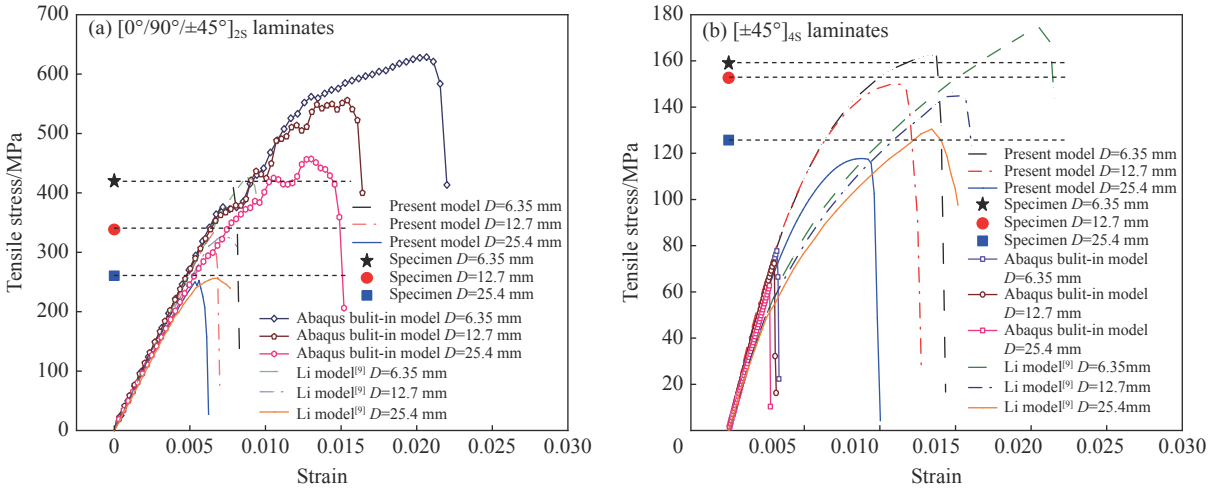


图 14 $[0°/90°/±45°]_{2S}$ 及 $[±45°]_{4S}$ 带孔层合板拉伸应力-应变预测曲线

Fig. 14 Predicted tensile stress-strain curves of $[0°/90°/±45°]_{2S}$ and $[±45°]_{4S}$ laminates with holes

表 4 $[0°/90°/±45°]_{2S}$ 及 $[±45°]_{4S}$ 带孔层合板拉伸破坏强度预测值与试验结果对比

Table 4 Comparison between predicted and experimental tensile failure strengths of $[0°/90°/±45°]_{2S}$ and $[±45°]_{4S}$ composite laminates

Lay-up	D/mm	Test value/MPa	Present model		Li model[9]		Abaqus built-in model	
			Predicted value/MPa	Error/%	Predicted value/MPa	Error/%	Predicted value/MPa	Error/%
$[0°/90°/±45°]_{2S}$	6.35	420±25	416	−1.0	426	1.4	629	49.8
	12.70	340±13	338	−0.6	352	3.5	557	63.8
	25.40	262±3	253	−3.4	256	−2.3	458	74.8
$[±45°]_{4S}$	6.35	159±7	163	2.5	174	9.4	78	−50.9
	12.70	153±7	150	−2.0	148	−3.2	74	−51.6
	25.40	126±2	118	−6.3	130	3.2	63	−50.0

http://fhclxb.buaa.edu.cn

进失效分析中，预测值与试验值对比表明，本文开发的本构模型能够较为准确地反映含剪切非线性效应的复合材料层合板的力学行为，为复合材料构件和结构设计提供一种有效的分析方法。

(2) 针对 Puck 失效理论中需要求解的基体失效断裂面角度问题，提出了分区抛物线法。采用 Matlab 软件编程计算对比了 Puck 遍历法、分区黄金分割法和本文提出的分区抛物线法三种算法求解基体失效断裂面角度的计算精度和计算效率。研究表明，本文提出的分区抛物线法有效降低了求解断裂面角度的计算次数，显著提高了计算效率。由于对搜索区间进行了初始筛选，避免所求解可能为非全局最优解的情况，使计算结果更加可靠。

参考文献:

[1] LAFARIE-FRENOT M C, TOUCHARD F. Comparative in-plane shear behaviour of long-carbon-fibre composites with thermoset or thermoplastic matrix[J]. Composites Science and Technology, 1994, 52(3): 417-425.

[2] CARLSSON L A, ARONSSON C G, BÄCKLUND J. Notch sensitivity of thermoset and thermoplastic laminates loaded in tension[J]. Journal of Materials Science, 1989, 24(5): 1670-1682.

[3] CHANG F K, LESSARD L B. Damage tolerance of laminated composites containing an open hole and subjected to compressive loadings Part I: Analysis[J]. Journal of Composite Materials, 1991, 25(1): 2-43.

[4] TAN S C. A progressive failure model for composite laminates containing openings[J]. Journal of Composite Materials, 1991, 25(5): 556-577.

[5] MATZENMILLER A, LUBLINER J, TAYLOR R L. A constitutive model for anisotropic damage in fiber-composites[J]. Mechanics of Materials, 1995, 20(2): 125-152.

[6] 龙舒畅. 含初始缺陷复合材料的低速冲击损伤与剩余强度研究[D]. 广州: 华南理工大学, 2014.
LONG S C. The research on low energy impact damage and residual strength of composites with initial imperfection[D]. Guangzhou: South China University of Techno-

logy, 2014(in Chinese).

[7] 李力, 黄哲峰, 杨增钦, 等. 基于三维Puck失效准则及唯象模量退化的复合材料臂杆屈曲分析[J]. 复合材料学报, 2019, 36(2): 42-52.
LI L, HUANG Z F, YANG Z Q, et al. Bulking analysis of composite arm based on 3D Puck failure criterion and phenomenological modulus degradation method[J]. Acta Materiae Compositae Sinica, 2019, 36(2): 42-52(in Chinese).

[8] 吴义韬, 姚卫星, 吴富强. 复合材料层合板面内渐进损伤分析的CDM模型[J]. 力学学报, 2014, 46(1): 94-104.
WU Y T, YAO W X, WU F Q. CDM model for intarlaminar progressive damage analysis of composite laminates[J]. Chinese Journal of Theoretical and Applied Mechanics, 2014, 46(1): 94-104(in Chinese).

[9] 李秋漳, 姚卫星, 陈方. 复合材料层合板缺口强度的CDM三维数值模型[J]. 复合材料学报, 2016, 33(12): 2766-2774.
LI Q Z, YAO W X, CHEN F. CDM three-dimensional numerical model for notched strength of composite laminates[J]. Acta Materiae Compositae Sinica, 2016, 33(12): 2766-2774(in Chinese).

[10] PAUL B. A modification of the Coulomb-Mohr theory of fracture[J]. Journal of Applied Mechanics, 1961, 28(2): 259-268.

[11] PUCK A, SCHRMANN H. Failure analysis of FRP laminates by means of physically based phenomenological models[M]//HINTON M J, KADDOUR A S, SODEN P D. Failure criteria in fibre-reinforced-polymer composites. Oxford: Elsevier, 2004: 832-876.

[12] DEUSCHLE H M, KRÖPLIN B H. Finite element implementation of Puck's failure theory for fibre-reinforced composites under three-dimensional stress[J]. Journal of Composite Materials, 2012, 46(19-20): 2485-2513.

[13] XIAO X R. Modeling energy absorption with a damage mechanics based composite material model[J]. Journal of Composite Materials, 2009, 43(5): 427-444.

[14] PINHO S T, IANNUCCI L, ROBINSON P. Physically-based failure models and criteria for laminated fibre-reinforced composites with emphasis on fibre kinking Part I: Development[J]. Composites Part A: Applied Science and Manufacturing, 2006, 37(1): 63-73.

[15] WIEGAND J, PETRINIC N, ELLIOTT B. An algorithm for determination of the fracture angle for the three-dimensional Puck matrix failure criterion for UD composites[J]. Composites Science and Technology, 2008, 68(12): 2511-2517.

[16] SCHIRMAIER F J, WEILAND J, KÄRGER L, et al. A new efficient and reliable algorithm to determine the fracture angle for Puck's 3D matrix failure criterion for UD composites[J]. Composites Science and Technology, 2014, 100: 19-25.

[17] HOU J P, PETRINIC N, RUIZ C. A delamination criterion for laminated composites under low-velocity impact[J]. Composites Science and Technology, 2001, 61(14): 2069-2074.

[18] CHANG F K, CHANG K Y. A progressive damage model for laminated composites containing stress concentrations[J]. Journal of Composite Materials, 1987, 21(9): 834-855.

[19] DEUSCHLE H M, PUCK A. Application of the Puck failure theory for fibre-reinforced composites under three-dimensional stress: Comparison with experimental results[J]. Journal of Composite Materials, 2013, 47(6-7): 827-846.

[20] 贾利勇, 廖斌斌, 于龙, 等. 基于Puck理论的复合材料层合板横向剪切失效分析[J]. 复合材料学报, 2019, 36(10): 2286-2293.
JIA L Y, LIAO B B, YU L, et al. Failure analysis of composite laminates with Puck's theory under transverse shear load[J]. Acta Materiae Compositae Sinica, 2019, 36(10): 2286-2293(in Chinese).

[21] BAŽANT Z P, OH B H. Crack band theory for fracture of concrete[J]. Matériaux et Construction, 1983, 16(3): 155-177.

[22] DEUSCHLE H M. 3D failure analysis of UD fibre reinforced composites: Puck's theory within FEA[D]. Stuttgart: University of Stuttgart, 2010.

[23] CHEN J F, MOROZOV E V, SHANKAR K. Simulating progressive failure of composite laminates including in-ply and delamination damage effects[J]. Composites Part A: Applied Science and Manufacturing, 2014, 61: 185-200.

[24] 李彪. 基于失效机理的复合材料层合板强度分析方法[D]. 西安: 西北工业大学, 2015.
LI B. Failure mechanism based strength analysis method for laminated composites[D]. Xi'an: Northwestern Polytechnical University, 2015(in Chinese).

[25] SHI Y, SWAIT T, SOUTIS C. Modelling damage evolution in composite laminates subjected to low velocity impact[J]. Composite Structures, 2012, 94(9): 2902-2913.

[26] 罗鹏. 含率相关非线性剪切关系的复合材料损伤模型[D]. 广州: 暨南大学, 2018.
LUO P. Composite material damage model including strain rate-dependent nonlinear shear stress strain relationship[D]. Guangzhou: Jinan University, 2018(in Chinese).

[27] DANIEL I M, WERNER B T, FENNER J S. Strain-rate-dependent failure criteria for composites[J]. Composites Science and Technology, 2011, 71(3): 357-364.

[28] 陈静芬. 基于弹塑性损伤本构模型的复合材料层合板破坏荷载预测[J]. 复合材料学报, 2017, 34(4): 545-557.
CHEN J F. Failure loads prediction of composite laminates using a combined elastoplastic damage model[J]. Acta Materiae Compositae Sinica, 2017, 34(4): 545-557(in Chinese).

http://fhclxb.buaa.edu.cn

复合材料学报
Acta Materiae Compositae Sinica

第 37 卷 第 9 期 9 月 2020 年
Vol. 37 No. 9 Sep 2020

DOI：10.13801/j.cnki.fhclxb.20200220.002

复合区体积分数对氧化锆增韧氧化铝颗粒/40Cr 空间结构复合材料冲击磨损性能的影响

胥长龙，卢德宏*，唐露，李明宇
（昆明理工大学 材料科学与工程学院，昆明 650032）

摘 要：为研究空间结构复合材料中复合区体积分数对复合材料冲击磨损性能的影响，采用挤压铸造法制备了不同复合区体积分数（35vol%、50vol%、65vol%）的氧化锆增韧氧化铝颗粒（ZTA_P）三维网络增强 40Cr 钢基复合材料（ZTA_P/40Cr 空间结构复合材料），经过 850℃ 淬火和 460℃ 回火，在冲击功为 1.5 J 下进行无磨料冲击磨损实验。结果表明：复合区体积分数为 35vol%、50vol%、65vol% 的 ZTA_P/40Cr 空间结构复合材料磨损率分别为 4.68×10^{-3} cm^3/h、3.40×10^{-3} cm^3/h、1.04×10^{-3} cm^3/h，ZTA_P/40Cr 复合材料和 40Cr 钢的磨损率分别为 13.41×10^{-3} cm^3/h 和 79.87×10^{-3} cm^3/h。ZTA_P/40Cr 空间结构复合材料的耐磨性随复合区体积分数增加而提高。进一步分析表明，ZTA_P/40Cr 空间结构复合材料的冲击磨损机制包含表面发生的磨粒磨损和黏着磨损，主要是基体黏着和整个表面被犁削及亚表层萌生的疲劳磨损，是由反复冲击过程中产生的 ZTA_P 破碎和 ZTA_P 与 40Cr 界面开裂导致的材料块状脱落。

关键词：空间结构；复合区体积分数；冲击磨损；挤压铸造；钢基复合材料
中图分类号：TB333 **文献标志码**：A **文章编号**：1000-3851(2020)09-2223-07

Effect of composite volume fraction on impact wear properties of zirconium oxide toughened alumina particles/40Cr architecture composites

XU Changlong, LU Dehong*, TANG Lu, LI Mingyu
(School of Materials Science and Engineering, Kunming University of Science and Technology, Kunming 650032, China)

Abstract: In order to study the effect of composite volume fraction on the impact wear properties of composites in architecture composites, the zirconium oxide toughened alumina particles(ZTA_P) 3D network reinforced 40Cr steel matrix composites(ZTA_P/40Cr architecture composite) with different composite volume fractions(35vol%, 50vol%, 65vol%) were fabricated by squeeze casting, which were subjected to no abrasives impact wear test with an impact energy of 1.5 J after quenching at 850℃ and tempering at 460℃. The results show that when the volume fraction of the composite area is 35vol%, 50vol% and 65vol%, the wear rates of the ZTA_P/40Cr architecture composites are 4.7×10^{-3} cm^3/h, 3.4×10^{-3} cm^3/h and 1.0×10^{-3} cm^3/h, respectively. The wear rates of the ZTA_P/40Cr composite and the 40Cr steel are 13.41×10^{-3} cm^3/h and 79.87×10^{-3} cm^3/h, respectively. The wear resistance of the ZTA_P/40Cr architecture composite increases as the volume fraction of the composite area increases. Further analysis show that the impact wear mechanism of the ZTA_P/40Cr architecture composite includes abrasive wear and adhesive wear on the surface, mainly the adhesion of the matrix and the ploughing of the entire surface, as well as the fatigue wear of the subsurface, which is a blockage of materials caused by ZTA_P breakage and ZTA_P/40Cr interfacial cracking during repeated impact.

收稿日期：2019-10-30; **录用日期**：2020-01-09；**网络首发时间**：2020-02-20 18:11:23
网络首发地址：https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20200220.002
基金项目：国家自然科学基金 (51461025)
通信作者：卢德宏，博士，教授，博士生导师，研究方向为金属基复合材料 E-mail: ldhongkust@126.com

引用格式：胥长龙，卢德宏，唐露，等. 复合区体积分数对氧化锆增韧氧化铝颗粒/40Cr 空间结构复合材料冲击磨损性能的影响 [J]. 复合材料学报，2020，37(9)：2223-2229.
XU Changlong, LU Dehong, TANG Lu, et al. Effect of composite volume fraction on impact wear properties of zirconium oxide toughened alumina particles/40Cr architecture composites[J]. Acta Materiae Compositae Sinica, 2020, 37(9): 2223-2229(in Chinese).

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

Keywords: architecture structure; composite volume fraction; impact wear; squeeze casting; steel matrix composites

在工业领域，传统钢铁材料作为主要的耐磨材料，安全和成本往往是首先要考虑的问题，在运输、冶金等行业中材料失效的主要形式是由冲击磨损造成的，这也直接导致了安全问题和经济损失[1-3]。耐磨金属基复合材料(MMCs)由于其具有优异的力学性能而被广泛研究和应用[4-7]。郑开宏等[8]通过铸渗法制备出具有蜂窝结构的铁基表层复合材料，强度高，韧性好。Ziejewska 等[9]通过粉末冶金法研究了 WC 的体积分数对复合材料性能的影响。结果表明，加入适量的 WC 可以减少复合材料在磨损过程中的质量损失。Qiu 等[10]通过流动混合和压力复合成功制备出氧化锆增韧氧化铝颗粒(ZTA_p)增强铁基复合材料，且复合材料在 1.5~4.5 J 的冲击功下，展现出比高铬铸铁更好的耐磨性能。

冲击磨损是由反复冲击造成的材料表面疲劳和失效[11]，传统耐磨材料如高锰钢在高冲击下具有良好的耐磨性[12]，但在低冲击功或磨损初期并不耐磨[13]，塑性较差。田山雪等[14]采用消失模铸造法制备出 Al_2O_3 陶瓷颗粒增强高锰钢基复合材料，结果表明，Al_2O_3 颗粒增强高锰钢基复合材料耐磨性优于高锰钢，但由于其韧性较低，在高冲击下并不耐磨。近年来，有研究人员提出对 MMCs 进行构型设计，结果证明，是一种有效提高 MMCs 塑性和韧性的措施[15-17]。

根据本课题组前期的研究[18-20]，确定了具有圆柱截面的空间结构复合材料力学性能最好，且强度和韧性均比纯基体有所提高，但没有研究无磨料冲击磨损性能，所以本文研究了不同复合区体积分数(复合区占整体复合材料的体积百分数)对空间结构复合材料无磨料冲击磨损性能的影响，并讨论了其磨损机制。

1 实验材料及方法

1.1 原材料

选用漳州晶洁辉有限公司生产的 120~160 μm (90~120 目)40%ZrO_2 增韧 60%Al_2O_3 颗粒(ZTA_p)作为增强体。40Cr 钢作为基体，由于其具有良好的综合力学性能，对于保证复合材料整体强度韧性有益[15]，直读光谱测定其化学成分主要为 0.394wt%C、0.312wt%Si、0.625wt%Mn、1.030wt%Cr，其余为 Fe。

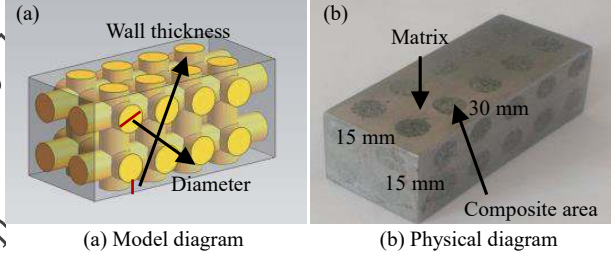
1.2 复合材料设计与制备

为了研究复合区体积分数对 ZTA_p/40Cr 空间结构复合材料耐磨性的影响，设计了三种体积分数，如表 1 所示，复合区体积分数为 50vol% 的 ZTA_p/40Cr 空间结构复合材料模型和实物如图 1 所示。

表 1 氧化锆增韧氧化铝颗粒三维网络增强 40Cr 钢基(ZTA_p/40Cr)空间结构复合材料的模型设计

Table 1 Model designs of zirconium oxide toughened alumina particles 3D network reinforced 40Cr steel matrix(ZTA_p/40Cr) architecture composite

Volume fraction/vol%	Diameter/mm	Wall thickness/mm	Mode size/mm
35	3.4	2.7	15×15×30
50	4.3	2.1	15×15×30
65	5.2	1.6	15×15×30



(a) Model diagram (b) Physical diagram

图 1 复合区体积分数为 50vol% 的 ZTA_p/40Cr 空间结构复合材料的模型和实物

Fig. 1 Model and physical diagrams of ZTA_p/40Cr architecture composites with composite area of 50vol% volume fraction

首先采用 3D 打印机打印出基体区塑料框架；然后将混匀粘结剂(水玻璃，模数为 3.3，波美度为 40%)的 ZTA_p 填入塑料框架进行烧结，去除塑料，制成陶瓷预制体；最后采用 YQ32-160 型四柱液压机进行挤压铸造，制备 ZTA_p/40Cr 空间结构复合材料。

1.3 冲击磨损试验

采用 MLD-10 型动载磨损试验机进行冲击磨损实验，如图 2 所示。标准冲击磨损试样的尺寸为 10 mm×10 mm×30 mm，但为保证磨损面有足够的结构单元，试样尺寸均定为 15 mm×15 mm×30 mm，如图 1 所示。下摩擦副为 40Cr，硬度为 50HRC，转速为 180 r/min。冲击功为 1.5 J，冲击频率为 75 次/min。试样夹入模具中，模具做上下反复的冲击动作，使试样与摩擦副进行接触，造

http://fhclxb.buaa.edu.cn

成冲击磨损。首先，进行30 min预磨损。随后每磨损1 h取下试样进行称重。磨损前后试样都用JJ124BC型电子天平称取质量，其差值即为磨损失重。每个试样共磨损8 h。每种材料测量3个试样，取平均值作为磨损结果。

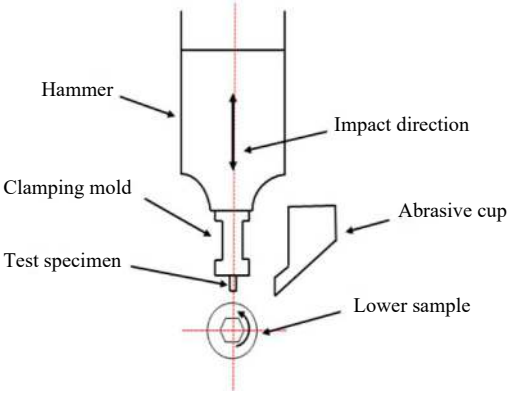


图2 MLD-10型动载磨损试验机

Fig. 2 MLD-10 dynamic load abrasion tester

1.4 体积磨损量折算方法

由于所测量数据是质量磨损量，为保证实验的准确性，需要采用体积磨损量来表征。由于在磨损过程中，磨损面在发生变化，由基体连续区到复合连续区再到基体连续区循环往复，因此，采用面积分数算出的平均值来代替体积分数。利用Image Pro软件计算得出ZTA_p所占的面积分数约为50%。采用混合法则计算复合区及整体复合材料的密度，如下：

$$\rho_C V_C = \rho_M V_M + \rho_{ZTA} V_{ZTA}$$

式中：ρ_M为40Cr钢基体的密度，为7.9 g/cm^3；ρ_{ZTA}为ZTA陶瓷的密度，为4.65 g/cm^3。40Cr和ZTA_p各占总体积的50vol%，因此可以得到

$$\rho_C = 1/2\rho_{40Cr} + 1/2\rho_{ZTA} = 6.275\ \text{g/cm}^3$$

对空间结构复合材料密度的计算方法，以复合区体积分数为50vol%的构型复合材料为例，可得：

$$\rho_A V_A = \rho_{40Cr} V_{40Cr} + \rho_C V_C$$

当磨损面为基体连续区时，基体区占总面积的74.2%，复合区占总面积的25.8%，可以得到

$$\rho_A = 0.7420 \times 7.9 + 0.2580 \times 6.275 = 7.481\ \text{g/cm}^3$$

当磨损面为复合连续区时，基体区占总面积的18.2%，复合区占总面积的81.8%，可以得到

$$\rho_A = 0.182 \times 7.9 + 0.818 \times 6.275 = 6.571\ \text{g/cm}^3$$

磨损前后试样的质量分别为m_1和m_2。因此，试样的体积磨损量为

$$\Delta V = \frac{m_1 - m_2}{\rho_A}$$

$$\rho_A = \rho_{AC}$$

1.5 测试与表征

采用尼康M300光学显微镜观察试样的金相组织。采用THB-3000型电子布氏硬度计对试样进行硬度测量。采用蔡司EVO18-21-57型SEM对冲击磨损后的形貌和亚表层组织进行分析。

2 结果与讨论

2.1 ZTA_p/40Cr空间结构复合材料复合区的金相组织

图3为ZTA_p/40Cr空间结构复合材料复合区金相组织。从图3(b)可以看出，40Cr钢基体为细小片层组织，结合热处理参数可知，其为屈氏体组织。由图3(c)、图3(e)和图3(f)可以看到，复合区中ZTA_p均匀分散在40Cr钢基体中，二者界面结合紧密。由图3(d)可以看到，基体区与复合区分隔明显，组织致密，并无明显缺陷。

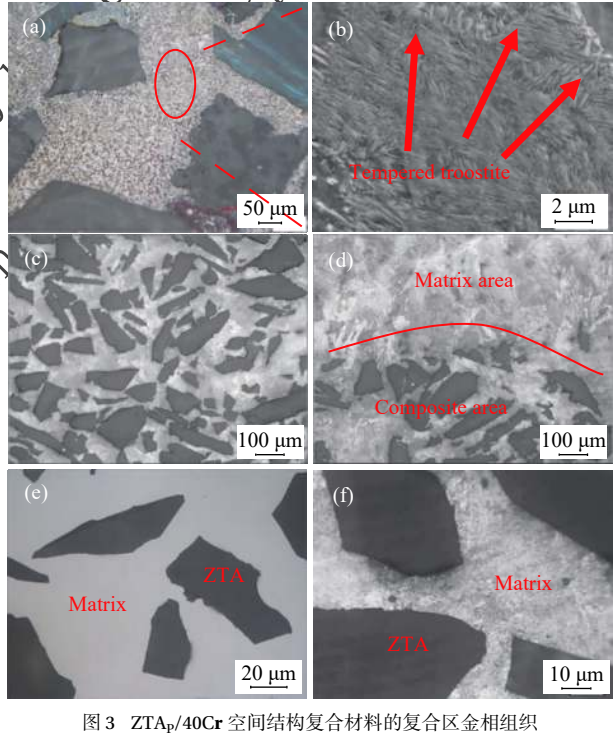


图3 ZTA_p/40Cr空间结构复合材料的复合区金相组织

Fig. 3 Metallographic structure of composite area of ZTA_p/40Cr architecture composites

2.2 ZTA_p/40Cr空间结构复合材料基体及复合区硬度

图4为ZTA_p/40Cr空间结构复合材料的基体硬度和复合区硬度。可以看出，纯基体硬度约为HBW358.8，均匀复合材料硬度约为HBW479.5，由于复合区体积分数分别为35vol%、50vol%和65vol%的ZTA_p/40Cr空间结构复合材料硬度相近，

http://hcxb.buaa.edu.cn
http://fhcxb.buaa.edu.cn

因此只选择了复合区体积分数为 50vol% 的 ZTA_p/40Cr 空间结构复合材料的硬度。ZTA_p/40Cr 空间结构复合材料基体区硬度约为 HBW397.5，复合区硬度约为 HBW492.8。

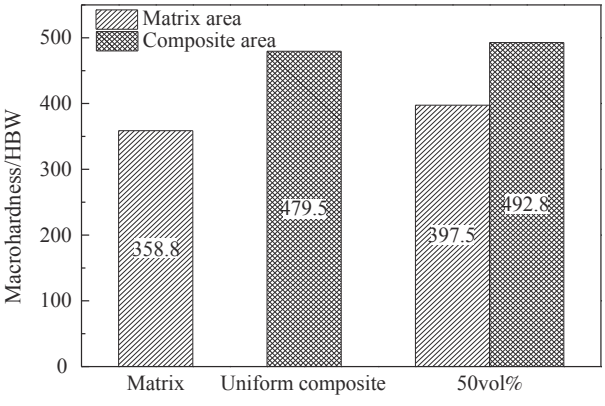


图 4　ZTA_p/40Cr 空间结构复合材料基体硬度及复合区硬度

Fig. 4　Matrix hardness and composite area hardness of ZTA_p/40Cr architecture composites

2.3　ZTA_p/40Cr 空间结构复合材料的冲击磨损性能

图 5 为 ZTA_p/40Cr 空间结构复合材料的体积磨损量和体积磨损率，插图为图 5(a) 中阴影部位的放大图。可知，复合区体积分数分别为 35vol%、50vol% 和 65vol% 的 ZTA_p/40Cr 空间结构复合材料的平均磨损率分别为 4.68×10^{-3} cm^3/h、3.40×10^{-3} cm^3/h、1.04×10^{-3} cm^3/h，均匀复合材料和纯基体的磨损率分别为 13.41×10^{-3} cm^3/h 和 79.87×10^{-3} cm^3/h。ZTA_p/40Cr 空间结构复合材料的耐磨性随复合区体积分数的增加而提高。但不是复合区体积分数越高，耐磨性越好。其中，复合区体积分数为 65vol% 的 ZTA_p/40Cr 空间结构复合材料的耐磨性约是复合区体积分数为 35vol% 的 ZTA_p/40Cr 空间结构复合材料的 4.5 倍，约是纯基体的 75.8 倍，约是均匀复合材料的 11.9 倍。

2.4　ZTA_p/40Cr 空间结构复合材料的冲击磨损形貌

图 6 为 ZTA_p/40Cr 空间结构复合材料冲击磨损的 SEM 图像。可以看出，磨损表面没有观察到陶瓷颗粒破碎的痕迹，大部分陶瓷颗粒表面被磨损光滑，出现少量台阶，有些地方出现少许凹坑，没有明显裂纹。由图 6(b)、图 6(d) 和图 6(f) 可以看出，磨损表面出现许多划痕，且随着复合区体积分数的增加，划痕逐渐变少，这是由于在冲击磨损过程中，法向载荷较大，ZTA_p/40Cr 空间结构复合材料和底部滑块表面接触产生相对滑动，复合材料表面上一些凸起的陶瓷颗粒支撑了整个

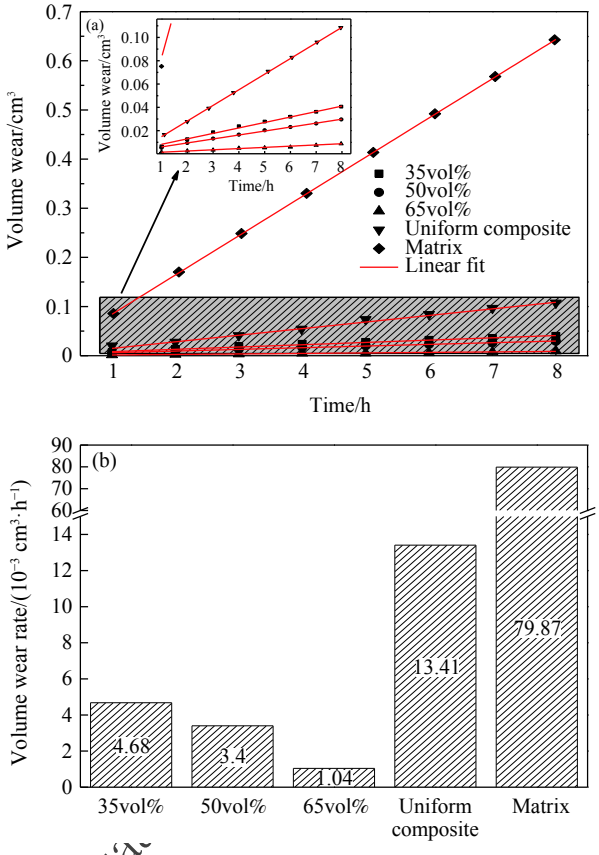


图 5　ZTA_p/40Cr 复合材料的体积磨损量和体积磨损率

Fig. 5　Volume wear and volume wear rate of ZTA_p/40Cr architecture composites

载荷，承受很大的冲击力，产生磨粒磨损。陶瓷颗粒数量越多，基体承受的载荷就越小。在向前的运动过程中，很多微突体发生了塑形变形。与此同时，实际接触面积增加，一直增加到足以承受全部外加载荷而不变形为止。在相互接触的金属之间没有表面膜存在时，两个接触表面将通过原子间的作用力发生黏着。产生相对滑动时，黏着带将被剪掉，产生黏着磨损，在复合材料的磨损面留下很小的凹坑，且凹坑和划痕的数量随着复合区体积分数的增加逐渐变少。由图 6(g) 可以看出，有许多剥落坑产生，这是由于先由裂纹的萌生，再到裂纹的扩展，最后连通，造成材料的剥落。由图 6(h) 可以看出，磨损表面凹凸不平，有台阶，也有凹坑，主要是由于黏着磨损产生的，当同种金属相接触时，由于晶格常数接近，产生的焊合力大，再分开时会产生黏着，表面也会留存一些金属碎屑，磨损较严重。

2.5　ZTA_p/40Cr 空间结构复合材料的亚表层组织

图 7 为不同复合区体积分数的 ZTA_p/40Cr 空间结构复合材料冲击磨损后亚表层的组织。由

http://fhclxb.buaa

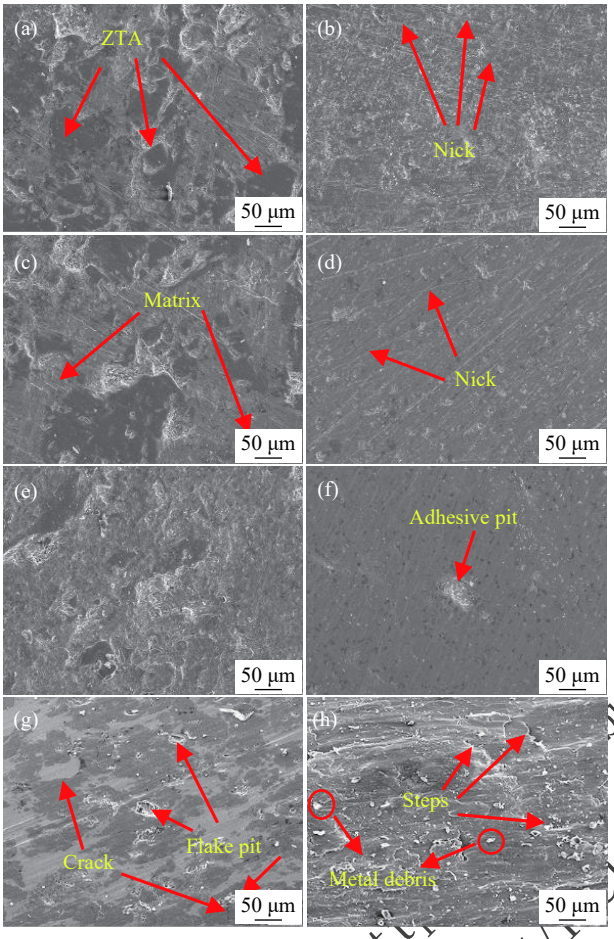


图 6 ZTA_p/40Cr 空间结构复合材料冲击磨损的 SEM 图像

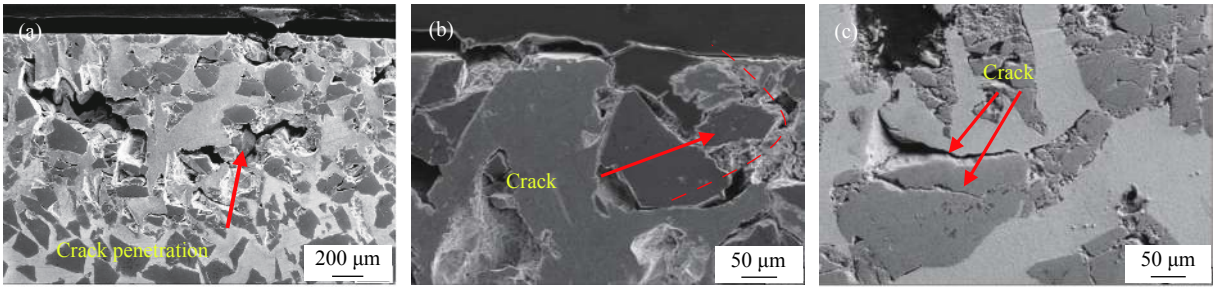
Fig. 6 SEM images of impact wear of ZTA_p/40Cr architecture composites ((a), (b) 35vol%; (c), (d) 50vol%; (e), (f) 65vol%; (g) Uniform composite; (h) Matrix)

图 7(a) 可以看到，在冲击磨损后，复合区体积分数为 35vol% 的 ZTA_p/40Cr 空间结构复合材料磨损表面比较平滑，没有出现突起的表面，发现少量颗粒破碎，基体与陶瓷颗粒之间界面有开裂，裂纹相互贯通，裂纹容易继续扩展，如果裂纹与磨损表面连通，容易造成材料块状脱落。从图 7(b) 和图 7(c) 可以看出，复合区体积分数分别为 50vol% 和 65vol% 的 ZTA_p/40Cr 空间结构复合材料的基体与陶瓷之间有裂纹生成，但没有造成裂纹贯通。界面开裂造成的材料剥落是冲击磨损失效的主要形式。

2.6 ZTA_p/40Cr 空间结构复合材料的磨损机制

综上所述，在冲击磨损表面形貌中，复合区高于基体区，复合区中的颗粒又高于基体。这是由于在复合区中，陶瓷颗粒 ZTA_p 的硬度高，基体硬度低，在多次冲击过程中，发生磨粒磨损和黏着磨损，基体磨损比颗粒严重，因此基体表面比颗粒降低更多。同时，由于塑性变形的不断累积，也使基体产生加工硬化，耐磨性提高，从而使颗粒与周围基体的磨损达到平衡和协调。一方面，基体对颗粒起到支撑和吸收能量的作用；另一方面由于颗粒高于基体，在磨损过程中，颗粒承受主要载荷，从而对基体产生保护作用，二者相辅相成，协同促进。图 8 为 ZTA_p/40Cr 空间结构复合材料的冲击磨损示意图。由图 8(b) 可知，复合区与基体区的磨损协调作用与上述类似，由于复合区中存在陶瓷颗粒，因此复合区中的宏观硬度高于基体区，在多次冲击磨损过程中，基体区比复合区下凹，同时产生加工硬化，基体区对复合区起到支撑和吸收能量的作用，另一方面由于复合区承受主要载荷，从而对基体产生保护作用。结合 2.3 节可知，对于复合区体积分数越高的 ZTA_p/40Cr 空间结构复合材料，复合区中的陶瓷颗粒 ZTA_p 抵抗变形的能力越强，由于加工硬化引起的脱层剥落会降低，因此复合区的体积分数越高，ZTA_p/40Cr 空间结构复合材料的冲击磨损性能越好。

由图 8(c) 可知，在复合区内部，陶瓷颗粒 ZTA_p 塑性和韧性较差，基体的塑性较好，且陶瓷



(a) 35vol% (b) 50vol% (c) 65vol%

图 7 不同复合区体积分数的 ZTA_p/40Cr 空间结构复合材料冲击磨损后亚表层组织

Fig. 7 Subsurface organizations of ZTA_p/40Cr architecture composites with different composite volume fractions after impact wear

http://fhclxb.buaa.edu.cn

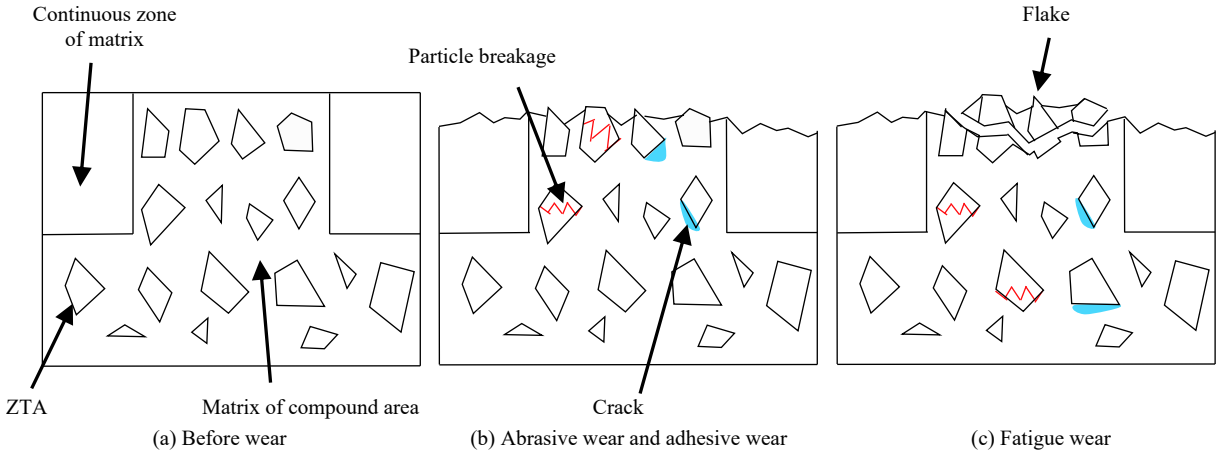


图 8　ZTA_p/40Cr 空间结构复合材料的冲击磨损示意图

Fig. 8　Impact wear diagrams of ZTA_p/40Cr architecture composites

颗粒与基体之间属于机械结合，当发生塑性变形时，ZTA_p 颗粒易开裂，陶瓷与基体之间变形不协调，界面处容易开裂。这些裂纹逐步连通，最终导致复合材料大块状脱落，从而使 ZTA_p/40Cr 空间结构复合复合材料耐磨性受限。

从磨损数据可知，ZTA_p/40Cr 空间结构复合材料的耐磨性最好，均匀复合材料次之，纯基体耐磨性最差。这是由于 ZTA_p/40Cr 空间结构复合材料同时存在基体区和复合区，基体区与复合区在磨损时相互协调，相互促进，复合区中基体和增强体又可以相互取长补短，共同提高 ZTA_p/40Cr 空间结构复合材料的耐磨性能。而均匀复合材料不存在基体区，全部都是复合区，只能发挥复合区中增强体与基体的协调作用，缺少复合区与基体区之间的促进作用，其耐磨性次之。对于纯基体，因为不存在复合区，无法发挥空间结构和复合区对其的保护作用，所以耐磨性最差。

总之，对于 ZTA_p/40Cr 三维互穿结构复合材料，冲击磨损机制包含表面发生的磨粒磨损和黏着磨损，主要是基体黏着和整个表面被犁削，及亚表层萌生的疲劳磨损，是由反复冲击过程中产生的颗粒破碎和界面开裂导致的材料块状脱落。结果表明，复合区体积分数为 65vol% 的 ZTA_p/40Cr 空间结构复合材料耐磨性最好。

3　结 论

(1) 在冲击磨损的工况下，复合区体积分数分别为 35vol%、50vol%、65vol% 的氧化锆增韧氧化铝颗粒 (ZTA_p)/40Cr 空间结构复合材料的体积磨损率分别为 4.68×10^{-3} cm^3/h、3.40×10^{-3} cm^3/h、1.04×10^{-3} cm^3/h，均匀复合材料和纯基体的磨损率分别为 13.41×10^{-3} cm^3/h 和 79.87×10^{-3} cm^3/h。

(2) 随着复合区体积分数的增加，ZTA_p/40Cr 空间结构复合材料的磨损率逐渐减小，耐磨性提高。较均匀复合材料和纯基体的耐磨性好。

(3) ZTA_p/40Cr 空间结构复合材料无磨料冲击磨损失效的主要机制为疲劳磨损、黏着磨损、磨粒磨损。

参考文献：

[1] 周谟金, 蒋业华, 温放放, 等. 热处理对高铬铸铁基蜂窝陶瓷复合材料耐磨性的影响[J]. 材料导报, 2017, 31(14)：117-121.
ZHOU M J, JIANG Y H, WEN F F, et al. Effect of heat treatment on wear resistance of high chromium cast iron based honeycomb ceramic composites[J]. Materials Reports, 2017，31(14)：117-121(in Chinese).

[2] LU J, YU H, KANG P F, et al. Study of microstructure, mechanical properties and impact-abrasive wear behavior of medium-carbon steel treated by quenching and partitioning (Q & P) process[J]. Wear，2018，414–415：21-30.

[3] WANG C Y, LI X D, CHANG Y, et al. Comparison of three-body impact abrasive wear behaviors for quenching-partitioning-tempering and quenching-tempering 20Si2Ni3 steels[J]. Wear，2016，362–363：121-128.

[4] BAI W, ROY A, SUN R L, et al. Enhanced machinability of SiC-reinforced metal-matrix composite with hybrid turning[J]. Journal of Materials Processing Technology，2019，268：149-161.

[5] 陈奉锐, 山泉, 李祖来, 等. 重熔温度对WC_p/Fe复合材料界面特征及压缩断裂机制的影响[J]. 复合材料学报, 2018, 35(11)：3106-3113.
CHEN F R, SHAN Q, LI Z L, et al. Effect of remelting tempera-

http://fhclxb.buaa.edu.cn

ture on interface characteristics and compression fracture mechanism of WC_P/Fe composites[J]. Acta Materiae Compositae Sinica，2018，35(11)：3106-3113(in Chinese).

[6] 韩远飞, 孙相龙, 邱培坤, 等. 颗粒增强钛基复合材料先进加工技术研究与进展[J]. 复合材料学报, 2017, 34(8)：1625-1635.
HAN Y F, SUN X L, QIU P K, et al. Research and progress on advanced processing technology of particle reinforced titanium matrix composites[J]. Acta Materiae Compositae Sinica，2017，34(8)：1625-1635(in Chinese).

[7] 韦贺, 李祖来, 山泉, 等. WC体积分数对WC_P/Fe复合材料组织及压缩性能的影响[J]. 复合材料学报, 2016, 33(11)：2560-2568.
WEI H, LI Z L, SHAN Q, et al. Effect of WC volume fraction on structure and compressive properties of WC_P/Fe composites[J]. Acta Materiae Compositae Sinica，2016，33(11)：2560-2568(in Chinese).

[8] 郑开宏, 高义民, 李烨飞, 等. 具有钉扎效应的CTC_P/Cr26复合材料制备及界面结构[J]. 稀有金属材料与工程, 2014, 43(3)：698-702.
ZHENG K H, GAO Y M, LI Y F, et al. Preparation and interface structure of CTC_P/Cr26 composites with pinning effect[J]. Rare Metal Materials and Engineering，2014，43(3)：698-702(in Chinese).

[9] ZIEJEWSKA C, MARCZYK J, SZEWCZYK-NYKIEL A, et al. Influence of size and volume share of WC particles on the properties of sintered metal matrix composites[J]. Advanced Powder Technology，2019，30(4)：835-842.

[10] QIU B, XING S M, DONG Q. Fabrication and wear behavior of ZTA particles reinforced iron matrix composite produced by flow mixing and pressure compositing[J]. Wear，2019，428–429：167-177.

[11] HASAN Y, RECEP S. Impact wear behavior of ball burnished 316L stainless steel[J]. Surface and Coatings Technology，2019，363：369-378.

[12] 包昂, 卢德宏. WC_P/高锰钢基复合材料及复合结构的冲击磨损性能[J]. 材料工程, 2018, 46(4)：91-98.
BAO A, LU D H. Impact wear properties of WC_P/high manganese steel matrix composites and composite structures[J]. Journal of Materials Engineering，2018，46(4)：91-98(in Chinese).

[13] 何翠. ZGMn13Cr2高锰钢不同条件下加工硬化及冲击磨损行为研究[D]. 长沙: 湖南大学, 2016.
HE C. Study on work hardening and impact wear behavior of ZGMn13Cr2 high manganese steel under different conditions[D]. Changsha: Hunan University, 2016(in Chinese).

[14] 田山雪, 涂小慧, 杨浩, 等. Al_2O_3陶瓷增强高锰钢基复合材料耐磨性能的研究[J]. 铸造, 2017, 66(5)：476-480.
TIAN S X, TU X H, YANG H, et al. Study on wear resistance of Al_2O_3 ceramic reinforced high manganese steel matrix composites[J]. Foundry，2017，66(5)：476-480(in Chinese).

[15] 宋怀江, 张国赏. 碳化钨增强高锰钢基复合材料冲击磨损性能的研究[J]. 铸造技术, 2005, 26(6)：468-469, 477.
SONG H J, ZHANG G S. Study on impact wear properties of tungsten carbide reinforced high manganese steel matrix composites[J]. Foundry Technology，2005，26(6)：468-469, 477(in Chinese).

[16] 张荻, 张国定, 李志强. 金属基复合材料的现状与发展趋势[J]. 中国材料进展, 2010, 29(4)：1-7.
ZHANG D, ZHANG G D, LI Z Q. Current status and development trend of metal matrix composites[J]. Materials China，2010，29(4)：1-7(in Chinese).

[17] 李响, 周幼辉, 童冠, 等. 超轻多孔类蜂窝夹心结构创新构型及其力学性能[J]. 西安交通大学学报, 2014, 48(9)：88-94.
LI X, ZHOU Y H, TONG G, et al. Innovative configuration and mechanical properties of ultra-light porous honeycomb sandwich structure[J]. Journal of Xi'an Jiaotong University，2014，48(9)：88-94(in Chinese).

[18] 廖冲. 空间结构形式对钢基复合材料力学性能的影响[D]. 昆明: 昆明理工大学, 2017.
LIAO C. Effect of spatial structure on mechanical properties of steel matrix composites[D]. Kunming: Kunming University of Science and Technology, 2017(in Chinese).

[19] 廖冲, 卢德宏, 余晶, 等. Ti活化Al_2O_{3P}/65钢复合材料的组织和性能[J]. 特种铸造及有色合金, 2017, 37(2)：190-193.
LIAO C, LU D H, YU J, et al. Microstructure and properties of Ti-activated Al_2O_{3P}/65steel composites[J]. Special Casting & Nonferrous Alloys，2017，37(2)：190-193(in Chinese).

[20] 赵馨月, 卢德宏, 郭红星, 等. 球状结构钢基MMCs/钢三维互穿网络复合材料的制备[J]. 特种铸造及有色合金, 2016, 36(8)：852-855.
ZHAO X Y, LU D H, GUO H X, et al. Preparation of composites of MMCs and steel with three dimensional interpenetrating network structure[J]. Special Casting & Nonferrous Alloys，2016，36(8)：852-855(in Chinese).

http://fhclxb.buaa.edu.cn

复合材料学报
Acta Materiae Compositae Sinica

第 37 卷 第 9 期 9 月 2020 年
Vol. 37 No. 9 Sep 2020

DOI：10.13801/j.cnki.fhclxb.20191224.001

泡沫填充蜂窝材料动态力学性能的物质点法模拟

刘平*，王相玉，黄舟
（中国工程物理研究院 总体工程研究所，绵阳 621900）

摘 要：为了研究泡沫填充蜂窝材料 (FFH) 在动态加载下的力学响应和吸能效果，采用物质点法建立了 FFH 的细观物质点模型。泡沫细观物质点模型的应力-应变曲线与理论模型和实验结果吻合较好，FFH 细观物质点模型的变形失效模式与实验结果一致。研究发现，填充泡沫和蜂窝分别通过塑性变形和屈曲变形吸能，填充泡沫对蜂窝吸能效果增强效应显著。获得了填充泡沫密度和加载应变率对 FFH 变形损伤和吸能效果的影响。填充泡沫密度增加，FFH 动态力学性能提高，吸能总量增加，蜂窝吸能增加。填充泡沫增强了蜂窝的屈曲强度，促进蜂窝抵抗更多的变形。FFH 的应力-应变曲线对加载应变率敏感，其吸能效果受加载应变率一定程度的影响，但总量变化不超过 15%。吸能总量和组分吸能比例由 FFH 整体结构决定，与加载应变率无关。

关键词：泡沫填充蜂窝材料；动态力学性能；数值模拟；物质点法；细观物质点模型
中图分类号：TB331；O347；TB301 **文献标志码**：A **文章编号**：1000-3851(2020)09-2230-10

Dynamic behavior simulation of foam filled honeycomb using material point method

LIU Ping*, WANG Xiangyu, HUANG Zhou
(Institute of System Engineering, China Academy of Engineering Physics, Mianyang 621900, China)

Abstract: To investigate the dynamic behavior and energy absorption performance of foam filled honeycomb (FFH) under impact loading, a series of meso-structure models were established by material point method (MPM). The stress-strain curves of foam meso-structure models agree well with the theoretical model and experimental data. The deformation and damage morphologies of FFH models are consistent with those of experiments. The result shows that the filled foam and honeycomb consume energy through plastic deformation and buckling separately, and the filled-foam makes a remarkable enhancement effect on the energy absorption of the honeycomb. The influences of the filled-foam density and loading strain rate were investigated. As the filled-foam density increases, the dynamic behavior of FFH turns better, the total energy absorption and that of honeycomb component increase as well. Since the filled-foam intensifies the buckling strength of the honeycomb, the honeycomb could withstand more deformation. The stress-strain curves of FFH are sensitive to the loading strain rate, which has a certain impact on the energy absorption performance, and the total energy absorptions are confined to less than 15%. The total energy absorption and those of each component are determined by the FFH structure, and not irrelevant with the loading strain rate.

Keywords: foam filled honeycomb; impact behavior; computational modeling; material point method; meso-structure material point model

泡沫材料和蜂窝均为多孔轻质材料，在各工程领域都有广泛应用。在相同密度情况下，泡沫材料比蜂窝芯质缓冲吸能效果好，但承载能力较差。蜂窝芯质的比强度高、比模量高，比泡沫材料的承载能力强，但缓冲吸能效果较差[1]。而泡沫材料和蜂窝材料的结合可扬长避短，大大提高

收稿日期：2019-10-30；录用日期：2019-12-14；网络首发时间：2019-12-24 11:13:14
网络首发地址：https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20191224.001
基金项目：泡沫填充蜂窝材料冲击载荷下的缓冲吸能机理研究 (11602255)
通信作者：刘平，博士，助理研究员，研究方向为力学、机械设计等 E-mail: liuping_caep@163.com

引用格式：刘平，王相玉，黄舟. 泡沫填充蜂窝材料动态力学性能的物质点法模拟 [J]. 复合材料学报，2020，37(9)：2230-2239.
LIU Ping, WANG Xiangyu, HUANG Zhou. Dynamic behavior simulation of foam filled honeycomb using material point method[J]. Acta Materiae Compositae Sinica, 2020, 37(9): 2230-2239(in Chinese).

http://fhclxb.buaa.edu.cn

材料的动态力学性能[2-4]。将泡沫填充入蜂窝制成泡沫填充蜂窝材料(FFH)，可发挥各自优势，获得更高的承载能力和更好的缓冲吸能效果。FFH在轮船[5]、飞机[6]和高铁[7]上均有应用，其作为缓冲防护结构不仅具有更好的承载能力和缓冲吸能效果，且比单一材料体积更小，提升了可使用空间。

FFH性能优良，应用前景广阔，成为近年来国内外研究的热点。大量的实验研究发现，FFH克服了泡沫强度小和蜂窝易失稳的弊端[8]，静态吸能量和吸能效率都明显增加[9]，且蜂窝的结构参数变化对FFH的静态力学性能影响显著[10]。冲击载荷下的实验研究发现，FFH的平均压溃强度提高[11]，应变率对其平均压溃强度几乎没有影响[12]。实验研究难以定量描述动态冲击载荷下的力学过程，可重复性差，成本高，而数值研究则无此类限制。

FFH的数值模拟多为静态或准静态研究。数值模型多为代表体积单元模型或全尺寸模型，这两种模型均为有限元模型。蜂窝芯质主要用壳单元模拟，泡沫主要用均匀化材料参数的实体单元模拟。代表体积单元模型为FFH中周期重复的结构，并施加周期边界条件。代表体积单元方法可得到材料的宏观力学常数[13-15]，进而可进行宏观力学响应分析。Mahmoudabadi等[16]考虑了蜂窝芯质孔壁与泡沫之间的相互作用，得到了填充蜂窝结构材料在准静态压缩情况下的压溃强度，结果发现，填充蜂窝结构的压溃强度比单独蜂窝和泡沫的压溃强度之和还要高出30%。全尺寸结构模型重构整个试件的泡沫和蜂窝材料，可直接进行宏观力学响应分析。Mozafari等[7]发现在填充泡沫质量仅为整体质量2%的情况下，泡沫填充的蜂窝结构压溃强度大大提高，局部刚度提高达到45%，能量吸收提高了232%。于渤等[17]和Han等[18]还对泡沫填充的金属波纹板进行了研究，发现填充的波纹板在冲击载荷下撕裂和芯质压缩更小，后面板变形更大，比未填充的波纹板更具优势，且填充泡沫对波纹板的横向剪切性能增强效果明显。

有限元模型可以给出FFH的弹性常数，计算结果显示，FFH在静态加载下承载能力大大提高，动态冲击载荷下缓冲吸能效率大大增加。在静态加载下，变形和受力是缓慢且均匀连续传播的，将材料均匀化处理对其力学响应的影响不大。但动态冲击载荷下材料的变形模式更为复杂，材料的变形和受力呈局部化，细观不连续结构对局部力学响应影响凸显，且需要考虑材料的大变形和断裂、破碎等失效形式，已有文献中的有限元模型均少有考虑。因此，泡沫填充材料在动态冲击载荷下的缓冲吸能机制研究需要采用一种既能重现细观结构，又能描述动态冲击载荷下大变形和失效形式的数值方法。

本文重点是研究填充泡沫对蜂窝的增强效果，此效果反映到宏观尺度就是应力-应变曲线和吸能总量等，而反映到细观尺度就是泡沫变形吸能机制和蜂窝吸能变形机制。通过分析泡沫和蜂窝的变形机制来解释宏观尺度的力学行为变化。为了能反映泡沫和蜂窝的变形，需要重构泡沫和蜂窝的细观模型及描述其在动态加载过程中的大变形。首先，前处理方面，有限元方法不能有效处理泡沫和蜂窝结构的交接区域，尤其是泡沫和蜂窝连接区域。其次，在计算多孔材料大变形过程中，有限元将面临大量自接触、大变形、失效等复杂问题，目前有限元在解决这些问题方面还存在不足。

物质点法能描述材料的大变形和动态加载下的失效模式，且前处理可以方便重构各种复杂结构的计算模型。因此，物质点法适于研究FFH在动态冲击下的力学响应。FFH的细观结构全尺寸建模涉及蜂窝材料和泡沫材料的内部结构。物质点法对蜂窝材料内部结构的建模方便，其在冲击动态载荷下的大变形和失效模式也被准确描述[19-20]。Liu等[21]重构了泡沫铝的微结构，采用物质点模型进行了高速撞击研究，得到了与实验一致的结果。

本文采用物质点法建立了FFH的全尺寸细观模型，并与理论模型和实验结果对比验证。通过表征内部细观结构的变形和失效模式，研究了填充泡沫材料对FFH的动态力学性能和吸能效果的影响，分析了质量分数和加载速率对吸能效果的影响。

1　方法和模型

1.1　物质点法

物质点法是一种稳定高效的无网格算法，能有效分析冲击变形问题[22]。物质点法采用拉格朗日质点和欧拉背景网格的双重描述。拉格朗日质点携带历史变量，如质量、密度、速度、应力、应变等，欧拉背景网格用于求解动量方程和计算空间导数。在每一个物质点法求解步开始时，重

http://fhclxb.buaa.edu.cn

构规则的背景网格，将质点上的物理量映射到背景网格上，相当于将质点固连在背景网格上，背景网格和质点一起变形。在欧拉背景网格节点上求解动量方程，并用节点的物理量增量来更新拉格朗日质点的物理量。求解步结束时，丢弃变形后的背景网格。采用拉格朗日质点克服欧拉方法不易跟踪历史变量和界面弥散的缺陷，采用欧拉网格克服拉格朗日方法中大变形导致的单元畸变。因此，物质点法兼具两种描述的优势，并克服它们的缺点。同时，物质点法易于建立复杂的计算模型，计算时间步长不会随变形改变，接触算法高效，适合求解大变形问题和描述材料的动态力学响应。

在物质点法模拟材料的动态力学行为时，采用 Mie-Gruneisen 状态方程和带损伤的 Johnson-Cook 强度模型来描述金属材料在高应变率下的材料行为[23-24]。其中，状态方程用来更新压力，强度模型用来更新偏应力。损伤和失效模型用来描述金属大变形损伤和失效后的力学行为。本文涉及的材料包括 AlSi10Mg、Al2024 和 Al5052，具体材料参数如表 1 所示。

表 1　材料参数[19-20, 25]

Table 1　Parameters of materials[19-20, 25]

Material		AlSi10-Mg	Al2024	Al5052
Mie-Grüneisen equation of state	c_0/(m·s^{-1})	5 330	5 330	5 330
	s	1.34	1.34	1.34
	γ_0	2.0	2.0	2.0
Johnson-Cook strength model	ρ/(g·cm^{-3})	2.86	2.77	2.68
	E/GPa	6.9	73	73
	ν	0.33	0.33	0.33
	A/MPa	250	265	265
	B/MPa	—	426	426
	n	—	0.34	0.34
	C	—	0.015	0.015
	m	—	1.0	1.0
	T_{melt}/K	—	775	775
	T_{room}/K	—	293	293
	c_v/(J·kg^{-1}·K)	—	875	875
Failure model	D_1	—	−0.77	0.13
	D_2	—	1.45	0.13
	D_3	—	−0.47	−0.15
	D_4	—	0.0	0.011
	D_5	—	1.6	0

Notes: c_0—Sound speed; s—Material constant; γ_0—Mie-Grüneisen parameter; ρ—Material density; E—Young's modulus; ν—Poisson's ratio; A, B, n, C, m—Material parameters determined by experiments; T_{melt}—Melting temperature; T_{room}—Room temperature; c_v—Specific heat; D_1, D_2, D_3, D_4, D_5—Material constants.

1.2　泡沫铝细观物质点模型

泡沫铝的微观结构比较复杂，采用扫描图片重构泡沫铝的微结构，但扫描精度对模拟结构影响较大。Giorgi 等[25]提出了采用随机分布椭球壳体重构泡沫的方法，得到了与试验一致的平台应力段。本文基于该方法，将泡沫铝的细观结构用物质点法重现。建立泡沫铝的细观物质点模型的主要流程为：(1) 确定代表体元 (或整体) 区域范围；(2) 随机生成第 1 个薄壁椭球体，正交布点；(3) 随机生成第 n(n=2,3,4,……) 个薄壁椭球体，当与前 n−1 个椭球体相交时，相交的部分不生成；(4) 计算生成的泡沫密度，当已生成的泡沫密度满足指定密度要求，则停止生成椭球体；(5) 若整体区域范围较大，则对代表体元进行周期重复，生成整体泡沫铝模型；反之，直接生成整体泡沫模型。

依据以上流程，生成泡沫铝的细观结构模型如图 1 所示，不同的颜色代表随机生成的不同椭球壳体。泡沫铝的细观物质点模型通过这些随机生成的椭球壳体构建，该模型[25]中泡沫铝结构参数胞元大小为 10 mm×10 mm，壁厚为 0.11 mm，胞元椭球壳体椭圆率为 1~2，椭球长半轴为 2~3 mm。物质点离散精度为 0.05 mm，背景网格离散精度为 0.1 mm。

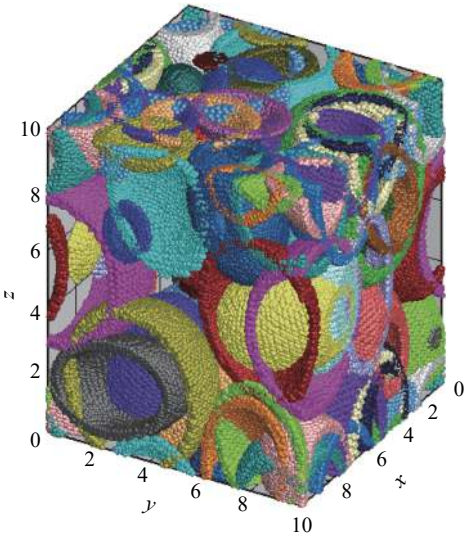


图 1　泡沫铝代表体元细观模型

Fig. 1　Meso-structure model of aluminum foam representative volume element

1.3　泡沫填充蜂窝材料 (FFH) 细观物质点模型

蜂窝为 FFH 的主体，先建立蜂窝材料的物质点模型，蜂窝的生成过程在物质点法中已经实

http://fhclxb.buaa.edu.cn

现[20]。然后，在蜂窝的空隙处填充泡沫，生成的流程与1.2节一致。泡沫铝填充蜂窝材料的物质点细观结构模型如图2所示。其中，FFH材料包括蜂窝组分和填充泡沫组分。

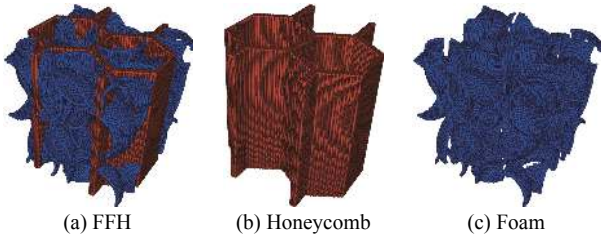


图2　泡沫填充蜂窝材料 (FFH) 细观结构模型

Fig. 2　Meso-structure model of foam filled honeycomb(FFH)

2　模型验证

2.1　理论模型

针对建立的椭球壳体泡沫模型开展理论验证。文献 [25] 中的泡沫铝采用AlSi10Mg材料。数值模型采用的材料参数如表1所示。

FFH细观结构物质点模型与理论模型的应力-应变曲线 (静态加载) 对比结果如图3所示。其中，σ 为名义应力，ε 为名义应变。物质点法采用动态加载，加载速度为10 mm/ms[26] (该加载速度下材料行为与准静态加载一致，且可节省计算成本)。由于采用显式求解，且计算中跨越网格产生噪声的问题，得到的应力-应变曲线存在一定震荡。对这些噪声进行降噪处理后，得到相对平滑的应力-应变曲线。可以看出，物质点细观模型与理论模型结果吻合较好。

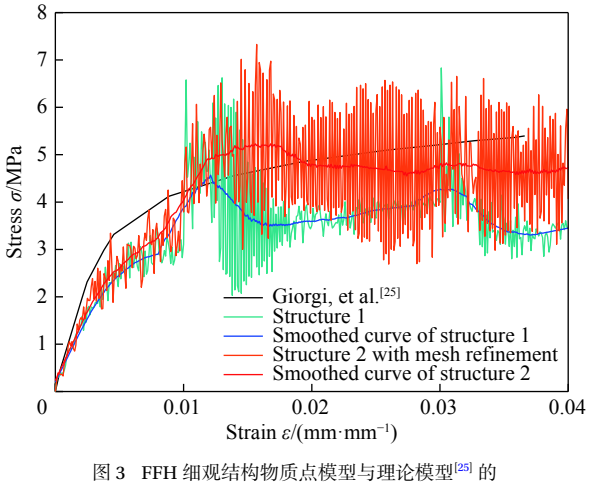


图3　FFH细观结构物质点模型与理论模型[25]的应力-应变曲线 (静态加载) 对比

Fig. 3　Comparison of stress-strain curves between FFH meso-structure material point model and theoretical model[25](under static loading)

2.2　实验验证

对圆柱形闭孔泡沫铝进行3次压缩实验。3次实验样品尺寸均为100 mm×100 mm×80 mm，密度为0.467 g/cm^3，测试加载速度为10 mm/min。依据GB/T 7314—2005[27]，在材料力学试验机上对圆柱形闭孔泡沫铝进行准静态压缩实验。对圆柱形闭孔泡沫铝压缩实验建立细观物质点模型，泡沫铝壁厚为0.1 mm，胞元椭球壳体椭圆率为1~2，椭球长半轴为3~5 mm。物质点离散精度为0.1 mm，背景网格离散精度为0.2 mm。数值模拟加载速度为10 mm/ms。

泡沫铝的物质点细观模型和实验得到的应力-应变曲线如图4所示。可以看出，物质点细观模型与实验结果吻合较好。由于实验本身的随机分散性和泡沫结构的随机性，不同试件仅在弹性区重合，平台区和压实区应力-应变曲线规律一致。弹性区边界位移约为2 mm，平台区边界位移约为25 mm。物质点细观模型结果的弹性区界线为2 mm，但加载力稍大于实验结果。物质点法的结果平台区界限为30 mm，但加载力与实验结果基本一致。物质点法压实区曲线变化趋势符合一般多孔材料变化趋势。相比于实验结果，物质点细观模型得到的应力-应变曲线在各个阶段的变化更清晰。

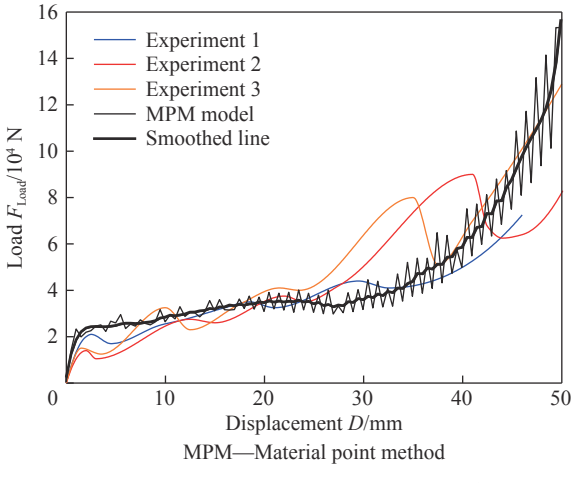


图4　泡沫铝的细观物质点模型与3次实验的力-位移曲线对比

Fig. 4　Comparison of load-displacement curves between meso-structure material point models and three experiments

图5为泡沫铝准静态压缩变形示意图，等效应力云图变化范围为0~600 MPa。可知，随着压缩位移的增加，在压缩到2 mm时，大部分泡沫材料的等效应力已经超过265 MPa(Al2024的屈服极限)，开始进入塑性变形，泡沫向其中孔隙内变

http://fhclxb.buaa.edu.cn



(a) D=0 mm　(b) D=2 mm　(c) D=30 mm　(d) D=50 mm

图 5　泡沫铝准静态压缩变形示意图 (D:压缩位移)

Fig. 5　Deformation morphologies of aluminum foam under quasi-static compression(D: Compressive displacement)

形垮塌。在压缩位移达到 30 mm 时，平台区结束，此时垮塌泡沫填满孔隙，泡沫壁自相接触。随后，泡沫进入压实区，即金属材料本身被压缩，并最终到达压缩极限，直至加载结束。

综上可知，物质点法建立的泡沫细观模型与实验结果吻合较好，可为 FFH 的动态加载力学行为分析提供基础和参考。

2.3　FFH 动态加载力学性能

建立 0.8 g/cm^3(实际为 0.78 g/cm^3)FFH 细观物质点模型，尺寸为 20 mm×20 mm×20 mm。其中蜂窝密度为 0.4 g/cm^3，填充泡沫密度为 0.4 g/cm^3。考虑到泡沫填充后的重叠部位为蜂窝材料，FFH 密度略小于两种材料的密度之和。该模型中，泡沫铝壁厚为 0.1 mm，胞元椭球壳体椭圆率为 1~2，椭球长半轴为 3~5 mm。蜂窝壁厚为 0.178 mm，高度为 5 mm，孔径为 2 mm。物质点离散精度为 0.1 mm，背景网格离散精度为 0.2 mm。泡沫铝材料为 Al2024，蜂窝材料为 Al5052，两种铝合金材料的参数如表 1 所示。

图 6 为 FFH 动态加载的应力-应变曲线，不同加载响应阶段的分界线用虚线给出，其中加载速度为 10 mm/ms。可知，0.4 g/cm^3 FFH 弹性区到应变为 0.02 截止，平台区到应变为 0.5 截止，随后是压实区。0.8 g/cm^3 FFH 平台区和压实区的分界线并不明显，这里划分的平台区可以看作是相对稳定的泡沫孔壁压溃过程。0.4 g/cm^3 FFH 的密度较小，孔隙率较大，供泡沫垮塌的空间大，在完全垮塌之前的变形较大，因此产生较平稳的平台区。0.8 g/cm^3 FFH 的密度较大，孔隙率较小，供泡沫垮塌的空间小，材料易压实然后变形，因此材料大变形和破坏是主要的吸能途径，没有明显的平台区。

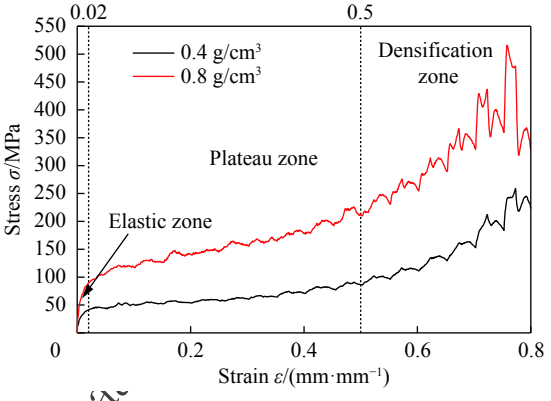
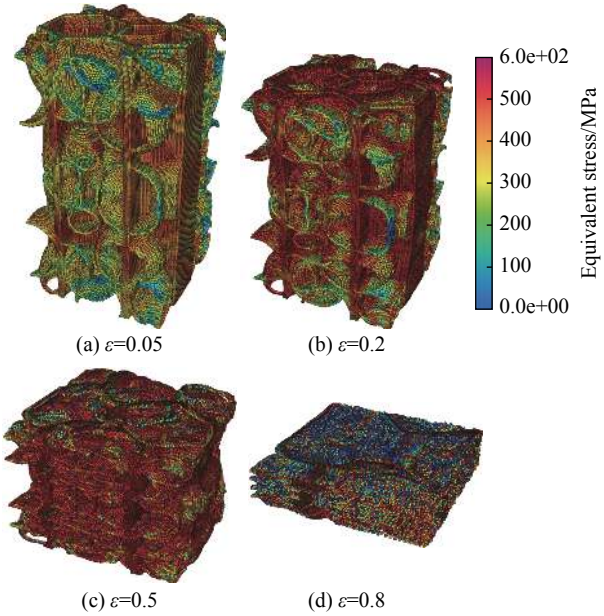


图 6　FFH 动态加载应力-应变曲线 (加载速度为 10 mm/ms)

Fig. 6　Stress-strain curves of FFH under impact velocity of 10 mm/ms

图 7 为 0.8 g/cm^3 FFH 的加载变形过程。可知，在应变为 0.05 时，FFH 中泡沫和蜂窝的绝大部分



(a) ε=0.05　(b) ε=0.2

(c) ε=0.5　(d) ε=0.8

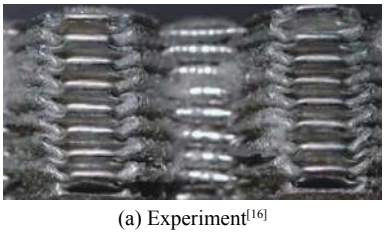
图 7　0.8 g/cm^3 FFH 变形过程

Fig. 7　Deformation morphologies of 0.8 g/cm^3 FFH

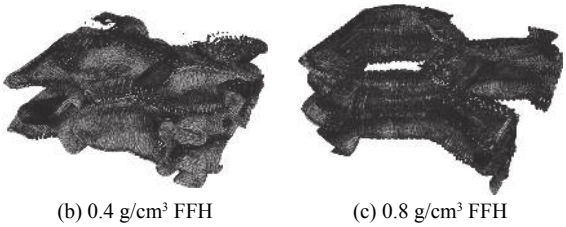
http://fhclxb.buaa

材料已经进入塑性区，其中，蜂窝完全进入塑性段，且早于泡沫，泡沫在与蜂窝相接处较早开始塑性变形。随后，FFH 从弹性区进入平台区。在应变为 0.2 时，泡沫被压溃，蜂窝屈曲变形，几乎全部 FFH 均处于塑性区。在应变为 0.5 时，孔隙基本被填满，此时平台区结束，FFH 进入压实区。直至应变为 0.8，FFH 停止变形，压实区结束。

图 8 为压缩后 FFH 中蜂窝变形损伤与实验观测结果的对比。可见，虽然实验和数值模拟的 FFH 填充材料分别为聚氨酯泡沫[16] 和泡沫铝，变形模式存在差异，但数值模拟得到动态压缩后蜂窝呈周期性的褶皱变形和损伤，与实验结果类似。因此，FFH 蜂窝在压缩后出现褶皱，且损伤主要集中在褶皱位置。0.8 g/cm³ FFH 的褶皱略多于 0.4 g/cm³ FFH，且损伤区域较多。



(a) Experiment[16]



(b) 0.4 g/cm³ FFH　　(c) 0.8 g/cm³ FFH

图 8　FFH 中蜂窝损伤形貌

Fig. 8　Damage morphologies of honeycomb in FFH

3　结果与分析

3.1　FFH 动态力学性能

图 9 为 0.8 g/cm³ FFH、0.4 g/cm³ FFH、0.4 g/cm³ 纯蜂窝和 0.4 g/cm³ 纯泡沫的动态应力-应变曲线。其中，两种不同种密度的 FFH 中泡沫的质量分数均为 50wt%，即填充泡沫的密度分别为 0.4 g/cm³ 和 0.2 g/cm³。可知，弹性区大约在应变为 0.03 处结束，平台区大约在应变为 0.5 处结束。考虑到压实区不是主要吸能区域，因此暂不考虑压实区，均以应变为 0.5 作为加载结束，以便分析吸能特性。

可以看出，相同密度 (0.4 g/cm³) 的 FFH、纯蜂窝、纯泡沫的应力-应变曲线趋势不同。FFH、纯蜂窝、纯泡沫的弹性区宽度基本相同，但纯蜂窝弹性模量最大，泡沫最小，FFH 介于两者之间。

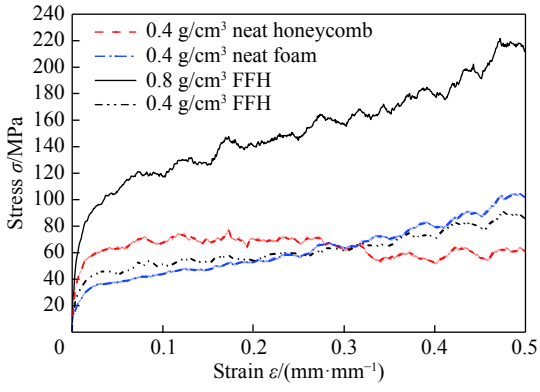


图 9　FFH、纯蜂窝和纯泡沫动态应力-应变曲线

Fig. 9　Stress-strain curves of FFH, neat honeycomb and neat foam under impact

纯蜂窝材料的各向异性结构决定了在面外强度较高，因此与各向同性的泡沫相比，弹性模量更大。在平台区，蜂窝进入屈曲后对变形的抵抗能力变小，吸能减少，泡沫孔洞较多，可以保证持续不断地抵抗变形和吸能，FFH 综合了两者的优势，在平台区平缓吸能。还可以看出，纯蜂窝和纯泡沫组成的 0.8 g/cm³ FFH 的应力-应变曲线高于纯蜂窝和纯泡沫的叠加，即 FFH 中蜂窝和泡沫可相互增强。这是由于填充泡沫增强了蜂窝的屈曲强度，蜂窝增强了泡沫的压溃强度，进而提高了 FFH 抵抗变形的能力。

图 10 为 0.8 g/cm³ FFH、0.4 g/cm³ FFH、纯蜂窝和纯泡沫的吸能总量。可见，相同密度 (0.4 g/cm³) 的 FFH、纯蜂窝和纯泡沫的吸能总量基本一致。0.8 g/cm³ FFH 比纯蜂窝和纯泡沫的吸能之和大得多。0.8 g/cm³ FFH 中泡沫的吸能量与纯泡沫相当，

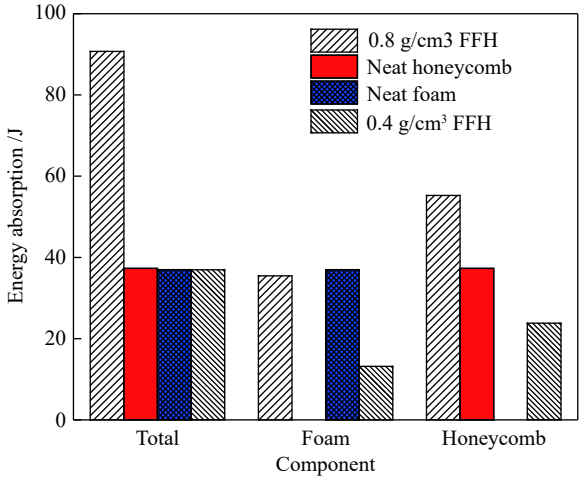
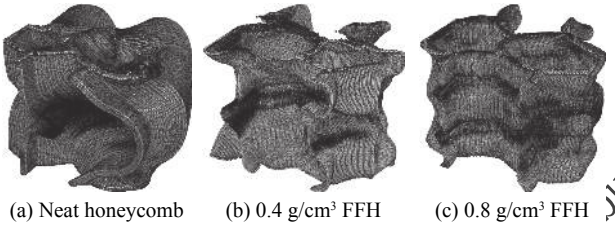


图 10　FFH、纯蜂窝和纯泡沫的吸能总量

Fig. 10　Energy absorption of FFH, neat honeycomb and neat foam

FFH 中蜂窝的吸能量比纯蜂窝增加较多。表明泡沫对蜂窝有显著增强作用。0.4 g/cm³ FFH 和 0.8 g/cm³ FFH 中蜂窝吸能分数分别为 64.4% 和 60.9%，蜂窝在吸能过程中占主导作用。

图 11 为纯蜂窝、0.4 g/cm³ FFH 及 0.8 g/cm³ FFH 变形后的蜂窝损伤形貌，图中黑色区域为损伤区域。可见，纯蜂窝屈曲出现 1 个较大褶皱，损伤比较集中；0.4 g/cm³ FFH 屈曲出现 2 个褶皱，损伤分散在褶皱变形较大处；0.8 g/cm³ FFH 出现 3 个褶皱，变形呈周期性，损伤较为均匀地分散在整个材料中。填充的泡沫改变了蜂窝变形模式，使变形趋于均匀，损伤区域更加分散。



(a) Neat honeycomb　(b) 0.4 g/cm³ FFH　(c) 0.8 g/cm³ FFH

图 11　FFH 和纯蜂窝的损伤形貌

Fig. 11　Damage morphologies of FFH and neat honeycomb

3.2　不同填充泡沫密度对 FFH 力学性能和吸能的影响

图 12 为不同填充泡沫密度的 FFH 的应力-应变曲线。可知，随着填充泡沫密度的增加，FFH 的应力-应变曲线趋势基本相同。弹性区的宽度基本相同，但弹性模量随着填充密度的增加而增大。平台区随着填充密度的增加变得不平稳，平台区的宽度基本相同，但平台应力随着填充密度的增加而增大。

图 13 为不同填充泡沫密度的 FFH 蜂窝损伤形貌。可知，随着填充泡沫密度的增加，FFH 的变形褶皱数目略微增多，损伤区域相应增加。

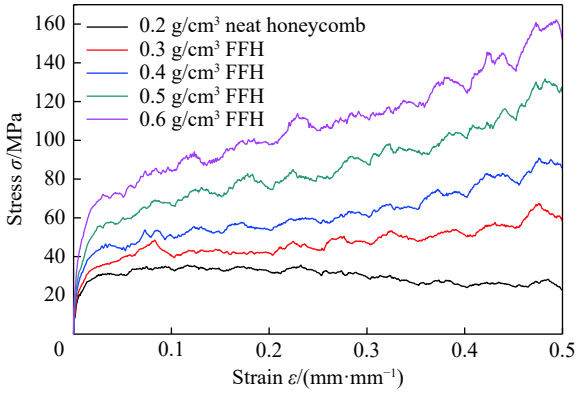
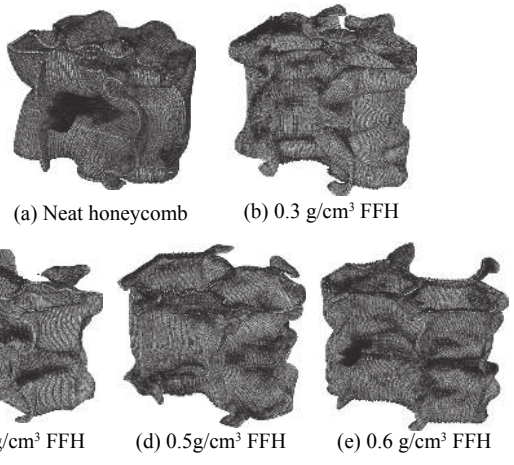


图 12　不同填充泡沫密度的 FFH 的应力-应变曲线

Fig. 12　Stress-strain curves of FFH with different filled-foam densities



(a) Neat honeycomb　(b) 0.3 g/cm³ FFH　(c) 0.4 g/cm³ FFH　(d) 0.5g/cm³ FFH　(e) 0.6 g/cm³ FFH

图 13　不同填充泡沫密度的 FFH 中蜂窝损伤形貌

Fig. 13　Damage morphologies of honeycomb component in FFH with different filled-foam densities

图 14 为不同填充泡沫密度下的 FFH 吸能效果。可知，随着填充泡沫密度的增加，FFH 吸能总量增加。泡沫吸能大大增加，蜂窝的吸能总量变化不大，但有缓慢增加趋势。随着填充泡沫的增加，可供垮塌的泡沫增加，蜂窝可提升其阻挡变形的能力，从而 FFH 吸能量大幅增加。可以看出，蜂窝结构不变的情况下，随着填充泡沫密度的增加，FFH 的吸能总量增加。结合图 12 和图 13 可以看出，随着填充泡沫密度增加，FFH 的曲线平台段提升，填充泡沫对蜂窝的增强作用加强，蜂窝的屈曲强度得到进一步增强，即填充泡沫增强了蜂窝的屈曲强度，蜂窝抵抗变形能力增大，蜂窝吸能增大。表明填充泡沫可以促进蜂窝本身发挥更好的吸能效果，使 FFH 中的蜂窝得到更充分的利用。

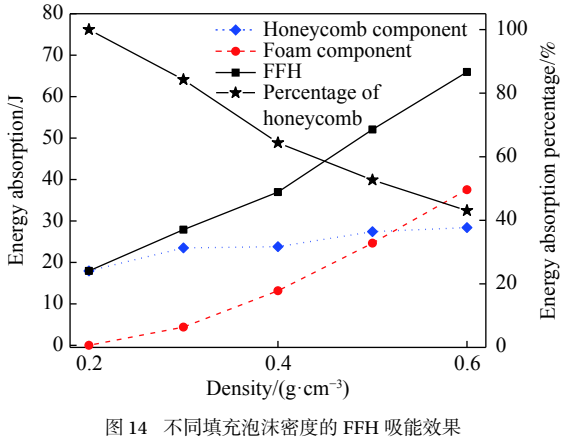


图 14　不同填充泡沫密度的 FFH 吸能效果

Fig. 14　Energy absorption performance of FFH with different filled-foam densities

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

3.3　不同加载速度对 FFH 力学性能和吸能的影响

图 15 为不同加载速度下 FFH 的应力-应变曲线。可以看到，随着加载速度增加，平台区域略微上升，弹性区和平台区宽度基本一致。当加载速度小于 100 mm/ms 时，应力-应变曲线变化趋势一致，应变率效应对曲线影响不明显，弹性区和塑性区基本重合。当加载速度大于 100 mm/ms 时，动态加载导致曲线产生较大震荡，且在加载初始出现较大瞬时冲击压力。总体来说，在本研究分析的加载速度范围内，应力-应变曲线的应变率效应是敏感的。

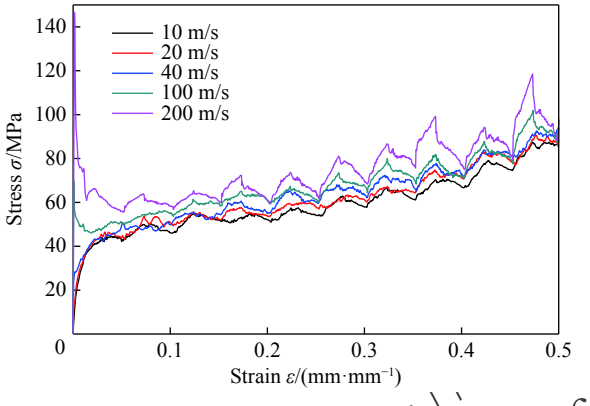


图 15　不同加载速度下 FFH 的应力-应变曲线

Fig. 15　Stress-strain curves of FFH under different impact velocities

图 16 为不同加载速度下 FFH 中的蜂窝损伤形貌。可见，变形褶皱数和损伤变化不明显。图 17 为不同加载速度下 FFH 的吸能效果。可见，不同加载速度下 FFH 的吸能总量、泡沫吸能、蜂窝吸能变化趋势一致。在加载速度小于 100 mm/ms 时，FFH 的吸能随着加载速度增大而减小；在加载速度大于 100 mm/ms 时，FFH 的吸能随着加载速度增大而增大。但变化量值相对较小，在 15% 以内。考虑到动态加载过程中，数值模拟震荡、噪声和精度等的限制，15% 的相对变化可近似结果基本一致。也就是说，虽然吸能有一定的变化，但可看作变化不明显，即吸能效果由结构决定。

蜂窝吸能分数在不同加载速度下基本保持一致，变化幅度在 1.6% 以内。表明当 FFH 结构确定时，不同加载速度下各组分的吸能比例基本一致。也就是说蜂窝吸能能力与加载速度无关，蜂窝结构确定，吸能比例确定。

因此，在本研究的加载速度及填充泡沫密度范围内，当 FFH 结构确定时，吸能效果基本确定。在对 FFH 动态加载过程中，可供泡沫垮塌的空间和蜂窝变形褶皱的空间一致，FFH 变形吸能一致；泡沫和蜂窝材料损伤区域变化不大，FFH 损伤吸能确定。因此，当 FFH 结构确定后，其结构变形和损伤失效所消耗的能量也基本确定，吸能总量和各组分的吸能量确定。

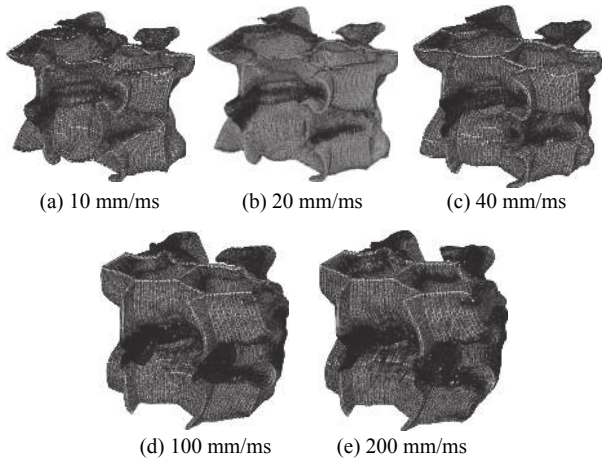


图 16　不同加载速度下 FFH 中蜂窝损伤形貌

Fig. 16　Damage morphologies of honeycomb under different velocities

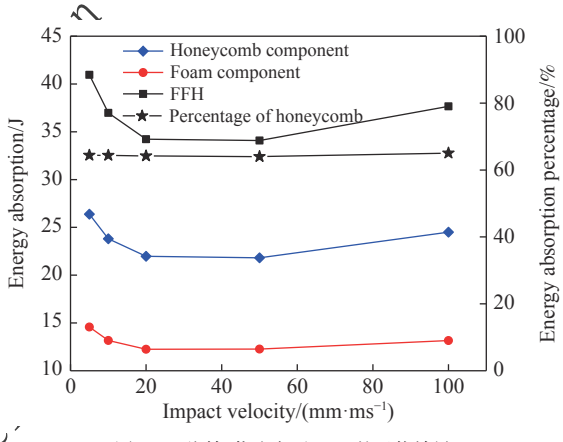


图 17　不同加载速度下 FFH 的吸能效果

Fig. 17　Energy absorption performance of FFH under different velocities

4　结 论

(1) 建立了泡沫填充蜂窝材料 (FFH) 的细观物质点模型，重现了蜂窝和填充泡沫的细观结构。泡沫细观物质点模型与理论模型和实验结果吻合较好，FFH 细观物质点模型得到与实验类似的褶皱变形。

(2) 分析 FFH 动态加载下的吸能机制表明，泡沫依靠垮塌塑性变形来吸收能量，蜂窝通过屈曲变形来耗能。填充泡沫增强蜂窝屈曲强度，促进蜂窝吸能。FFH 结构确定后，吸能总量和各组分吸能比例确定，与加载应变率无关。

(3) 本研究结果可为 FFH 的结构设计和工程应

http://fhclxb.buaa

用提供参考。后续拟开展针对不同填充泡沫材料(如聚氨酯泡沫)FFH 的动态力学性能、蜂窝褶皱变形与结构参数和外载能量等的关系，及 FFH 工程化和实验验证等方面的研究。

参考文献:

[1] ZAREI H R, KRÖGER M. Crashworthiness optimization of empty and filled aluminum crash boxes[J]. International Journal of Crashworthiness，2007，12(3)：255-264.

[2] 卢子兴, 陈伟. 泡沫变形模式对泡沫填充圆管压溃行为的影响[J]. 复合材料学报, 2011, 28(5)：168-173.
LU Zixing, CHEN Wei. Effect of the foam deformation modes on the crushing behavior of foam-filled circular tube[J]. Acta Materiae Compositae Sinica，2011，28(5)：168-173(in Chinese).

[3] 闫晓刚, 张勇, 林继铭, 等. 新颖圆形多胞复合填充结构的耐撞性[J]. 复合材料学报, 2018, 35(8)：190-200.
YAN Xiaogang, ZHANG Yong, LIN Jiming, et al. Crashworthiness for novel circular multi-cell composite filling structures[J]. Acta Materiae Compositae Sinica，2018，35(8)：190-200(in Chinese).

[4] 高华, 熊超, 殷军辉, 等. 多层异质复合结构的动力学响应及抗侵彻性能[J]. 复合材料学报, 2019, 36(5)：228-238.
GAO Hua, XIONG Chao, YIN Junhui, et al. Dynamic response and anti-penetration performance of multi-layered heterogeneous composite structure[J]. Acta Materiae Compositae Sinica，2019，36(5)：228-238(in Chinese).

[5] YASHRUTI E K. Foam-filled honeycomb offers versatility[J]. Reinforced Plastics，1995，39(12)：36-37.

[6] SADOWSKI T, BĘC J. Effective properties for sandwich plates with aluminium foil honeycomb core and polymer foam filling: Static and dynamic response[J]. Computational Materials Science，2011，50(4)：1269-1275.

[7] MOZAFARI H, KHATAMI S, MOLATEFI H. Out of plane crushing and local stiffness determination of proposed foam filled sandwich panel for Korean Tilting Train eXpress: Numerical study[J]. Materials & Design，2015，66：400-411.

[8] 甄建伟, 安振涛, 陈玉成, 等. 蜂窝增强泡沫塑料的静动态力学性能[J]. 复合材料学报, 2011, 28(3)：223-228.
ZHEN Jianwei, AN Zhentao, CHEN Yucheng, et al. Quasi-static and dynamic mechanical properties of honeycomb reinforced plastic foam[J]. Acta Materiae Compositae Sinica，2011，28(3)：223-228(in Chinese).

[9] 张勇, 谢卫红, 陈力, 等. 填充聚氨酯泡沫蜂窝纸板缓冲性能试验[J]. 解放军理工大学学报(自然科学版), 2014, 15(2)：139-145.
ZHANG Yong, XIE Weihong, CHEN Li, et al. Experimental research on static and dynamic energy absorbing capacity of honeycomb paperboard filled with polyurethane[J]. Journal of PLA University of Science and Technology (Natural Science Edition)，2014，15(2)：139-145(in Chinese).

[10] NIA A A, SADEGHI M Z. The effects of foam filling on compressive response of hexagonal cell aluminum honeycombs under axial loading-experimental study[J]. Materials & Design，2010，31(3)：1216-1230.

[11] NIKNEJAD A, LIAGHAT G H, NAEINI H M, et al. Theoretical and experimental studies of the instantaneous folding force of the polyurethane foam-filled square honeycombs[J]. Materials and Design，2011，32(1)：69-75.

[12] NIA A A, SADEGHI M Z. An experimental investigation on the effect of strain rate on the behaviour of bare and foam-filled aluminium honeycombs[J]. Materials and Design，2013，52：748-756.

[13] BURLAYENKO V N, SADOWSKI T. Analysis of structural performance of sandwich plates with foam-filled aluminum hexagonal honeycomb core[J]. Computational Materials Science，2009，45(3)：658-662.

[14] BURLAYENKO V N, SADOWSKI T. Application of homogenization FEM analysis to aluminum honeycomb core filled with polymer foams[J]. PAMM，2010，10(1)：403-404.

[15] BURLAYENKO V N, SADOWSKI T. Effective elastic properties of foam-filled honeycomb cores of sandwich panels[J]. Composite Structures，2010，92(12)：2890-2900.

[16] MAHMOUDABADI M Z, SADIGHI M. A study on the static and dynamic loading of the foam filled metal hexagonal honeycomb: Theoretical and experimental[J]. Materials Science & Engineering A，2011，530：333-343.

[17] 于渤, 韩宾, 倪长也, 等. 空心及PMI泡沫填充铝波纹夹芯梁冲击性能实验研究[J]. 西安交通大学学报, 2015, 49(1)：86-91.
YU Bo, HAN Bin, NI Changye, et al. Experimental investigation on impact response of aluminum corrugated sandwich beams with empty and PMI foam filling[J]. Journal of Xi' an Jiaotong University，2015，49(1)：86-91(in Chinese).

[18] HAN B, YU B, XU Y, et al. Foam filling radically enhances transverse shear response of corrugated sandwich plates[J]. Materials & Design，2015，77：132-141.

[19] LIU P, LIU Y, ZHANG X, et al. Investigation on high-velocity impact of micron particles using material point method[J]. International Journal of Impact Engineering，2015，75：241-254.

[20] LIU P, LIU Y, ZHANG X. Internal-structure-model based simulation research of shielding properties of honeycomb

http://fhclxb.buaa.edu.cn

sandwich panel subjected to high-velocity impact[J]. International Journal of Impact Engineering, 2015, 77: 120-133.

[21] LIU Y, GONG W W, ZHANG X. Numerical investigation of influences of porous density and strain-rate effect on dynamical responses of aluminum foam[J]. Computational Materials Science, 2014, 91: 223-230.

[22] 张雄, 刘岩, 廉艳平. 物质点法[M]. 北京: 清华大学出版社, 2015.
ZHANG Xiong, LIU Yan, LIAN Yanping. Material point method[M]. Beijing: Tsinghua University Press, 2015(in Chinese).

[23] JOHNSON G R, COOK W H. A constitutive model and data for metals subjected to large strains, high strain rates and high temperatures[C]//Proceedings of the 7th International Symposium on Ballistics. Hague: [s. n.], 1983.

[24] JOHNSON G R, COOK W H. Fracture characteristics of three metals subjected to various strains, strain rates, temperatures and pressures[J]. Engineering Fracture Mechanics, 1985, 21(1): 31-48.

[25] GIORGI M D, CAROFALO A, DATTOMA V, et al. Aluminium foams structural modelling[J]. Computers & Structures, 2010, 88(1-2): 25-35.

[26] YANG P F, MEGUID S A, ZHANG X. Accurate modelling of the crush behaviour of thin tubular columns using material point method[J]. Science China Physics Mechanics & Astronomy, 2013, 56(6): 1209-1219.

[27] 中国国家标准化管理委员会. 金属材料室温压缩试验方法: GB/T 7314—2005[S]. 北京: 中国标准出版社, 2005.
Standardization Administration of the People's Republic of China. Metallic materials-compression testing at ambient temperature: GB/T 7314—2005[S], Beijing: China Standards Press, 2005(in Chinese).

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

复合材料学报
Acta Materiae Compositae Sinica

第 37 卷 第 9 期 9 月 2020 年
Vol. 37 No. 9 Sep 2020

DOI：10.13801/j.cnki.fhclxb.20200115.003

基于高 Q 腔法测试氮化硅纤维的介电性能

李庆辉，孔维纳，李喆，王少敏，王绍凯，顾轶卓，李敏*

（北京航空航天大学 材料科学与工程学院，北京 100191）

摘 要：氮化硅纤维具有优异的耐高温性能和透波能力，是理想的高温透波增强材料。本文对高 Q 腔法测试陶瓷纤维介电性能的样品制备和测试方法进行了研究和优化。研究发现，介电测试试样中纤维含量应不低于 20wt%，含量过低易导致计算所得的纤维介电常数偏低；同时短切纤维的长度主要影响介电测试数据的离散性，由长度不大于 1.0 mm 的短纤维所制试样质量高，介电测试结果稳定性更佳。对比讨论了 Lichtenecker、Bruggeman 和 Looyenga 三种介电混合模型的适用性，最终基于 Lichtenecker 介电常数对数混合法则计算得到石英纤维的相对介电常数与文献报道数据较一致。分析表明，氮化硅纤维在 10 GHz 频率下的相对介电常数为 4.4，损耗角正切值为 0.0005，是优异的低介电高透波材料。同时，表面上浆剂通过改变纤维表面极性特征，对氮化硅纤维介电性能尤其介电损耗产生显著影响。

关键词：陶瓷纤维；介电性能；高透波材料；高 Q 腔法；表面极性

中图分类号：TB332 **文献标志码**：A **文章编号**：1000-3851(2020)09-2240-10

Dielectric properties measurements on silicon nitride fiber based on high-Q cavity method

LI Qinghui , KONG Weina , LI Zhe , WANG Shaomin , WANG Shaokai , GU Yizhuo , LI Min*

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

Abstract: The silicon nitride fiber has excellent high temperature resistance and wave transmission capability, which is an ideal reinforcement using for high-temperature wave-transparent composites. In this paper, preparation and test methods for the dielectric properties of ceramic fibers tested by high-Q cavity method were studied and optimized for continuous ceramic fibers. The study shows that the fiber content in the dielectric test sample should be no less than 20wt%, and less fiber content tended to result in a relatively smaller value of the fiber dielectric constant. Meanwhile, the length of chopped fiber has effect on the repeatability of the fiber dielectric properties. The samples made by the chopped fiber with the length no more than 1.0 mm are of high quality and the resulted fiber dielectric data are more reliable. In terms of data processing, the applicability of three dielectric mixing models of Lichtenecker, Bruggeman and Looyenga was discussed in comparison. Finally, the permittivity of quartz fibers was calculated based on Lichtenecker dielectric constant logarithmic mixing rule, which was consistent with the reported data. It has been found that the silicon nitride fiber has a permittivity of 4.4 and a loss tangent of 0.0005 at 10 GHz, demonstrating excellent low dielectric. Furthermore, it shows that the surface sizing agent has a significant effect on the dielectric properties particularly the loss tangent of the silicon nitride fiber, which is associated with its surface polarity characteristics of the silicon nitride fiber.

Keywords: ceramic fiber; dielectric properties; high wave-transmissivity materials; high-Q cavity method; surface polarity

氮化硅纤维是一种透波性能及耐高温性能优异的新型陶瓷纤维[1-4]，其具有介电常数较低、介电损耗低、温度敏感性小、电磁波透过性好等优点。对比传统陶瓷纤维，氮化硅纤维具有更好的力学性能、抗热冲击性和高温抗氧化性，有望应用于运载火箭、返回式卫星及航天飞行器等需要

收稿日期：2019-10-16；录用日期：2020-01-14；网络首发时间：2020-01-16 09:12:06
网络首发地址：https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20200115.003
通信作者：李敏，教授，博士生导师，研究方向为先进树脂基复合材料 E-mail: leemy@buaa.edu.cn

引用格式：李庆辉，孔维纳，李喆，等. 基于高 Q 腔法测试氮化硅纤维的介电性能 [J]. 复合材料学报，2020，37(9)：2240-2249.
LI Qinghui, KONG Weina, LI Zhe, et al. Dielectric properties measurements on silicon nitride fiber based on high-Q cavity method[J]. Acta Materiae Compositae Sinica, 2020, 37(9): 2240-2249(in Chinese).

http://fhclxb.buaa.edu.cn

高温透波材料的航天航空领域[5]。

准确测试陶瓷纤维的介电常数和介电损耗是科学评价纤维性能和合理设计透波复合材料的关键。目前对纤维介电性能的评价方式一般通过制成复合材料后进行测量。Zhou 等[6] 将两种不同氧含量的氮化硅纤维与环氧树脂复合，选用波导法，使用矢量网络分析仪对氮化硅纤维/环氧树脂复合材料的相对复介电常数进行测试，研究发现，由具有较低氧含量的氮化硅纤维制备的氮化硅纤维/环氧树脂复合材料具有较高的相对介电常数，从而推论低氧含量的氮化硅纤维较高氧含量纤维具有更高的相对介电常数。赵晓明等[7] 利用介电阻抗谱仪测试涤纶纤维/石蜡复合材料的介电常数，探讨了纤维长度、纤维含量、纱线粗细及排列密度对复合材料介电性能的影响。以上研究均未计算分析纤维的相对介电常数等数值，但复合材料介电性能与增强纤维的取向[8-10]、铺层方式[11-13] 及基体材料的介电性能[14-15]、温度稳定性[16-17] 等多种因素有关，因此无法直接反映纤维本身的性能。另外，纤维的微观结构、结晶程度等与陶瓷块体不同，其在电场中的极化机制也异于陶瓷块体，因此不能简单地用陶瓷块体材料的介电性能来代表陶瓷纤维的性能。

高 Q 腔法是基于谐振腔原理表征介电性能的方法，适用于低损耗电介质的测量，且测量精度较高。上世纪 70 年代初美国麻省理工学院[18] 建立了 X 波段高 Q 腔法高温测试系统，获得了室温~800℃ 的测试数据。前苏联研制了室温~1200℃ 的高 Q 腔法测试系统[19]，该系统能够获得一个频率点的测试数据。Li 等[20] 研制了室温~1 500℃ 的高 Q 腔法变温复介电常数测试系统，该系统采用一腔多模技术，能够实现 7~18 GHz 的多个频点测试。高 Q 腔法测试的样品一般要求为各向同性材料，对于纤维状材料，一般采用石蜡作为粘结剂[21]，将其与纤维进行混合后对混合物进行介电性能测试。该方法制样困难，且样品表面平整度对测试结果影响显著[22]，加大了制样难度。

胡暄等[23] 将氮化硅纤维磨成粉与石蜡混合，采用高 Q 腔法对纤维粉末/石蜡复合材料进行介电测试，最后通过 Lichtenecker 对数混合定律[24-25] 反推出纤维的相对介电常数。张娟等[26] 也采用类似方式制备了不同氮化硅纤维粉末含量 (9vol%~51.3vol%) 的氮化硅纤维粉末/石蜡复合材料，结果显示，氮化硅纤维含量较低时，氮化硅纤维粉末/石蜡复合材料介电常数结果分散性大，当氮化硅纤维含量增加至 43.8vol% 以上时，计算得到的氮化硅纤维粉末/石蜡复合材料室温介电常数才基本稳定在 6 左右，更接近氮化硅纤维的本征参数。以上两项研究均通过 Lichtenecker 对数混合定律由复合材料的介电常数反推出“纤维组分”的介电常数，但其测试用样品均为纤维磨制而成的粉末状态，这一处理方法忽略了纤维自身结构特征对介电性能的影响，所得结果仅代表“类氮化硅粉末”而非氮化硅纤维初始状态的介电性能。因此，研究一种纤维分布均匀、样品整体各向同性且保留纤维初始状态的制样方法具有重要意义。

在此背景下，本文开展了基于高 Q 腔法测试氮化硅纤维和石英纤维等介电性能的研究，特别对其制样方法、计算模型选取及测试结果的重复性等进行了细致分析，考察了氮化硅纤维的表面状态对其相对介电常数 ε 和介电损耗 $\tan\delta$ 的影响规律，并通过纤维表面形貌、表面能[27] 及极性特征深入分析了其内在机制。

1 实验材料及方法

1.1 原材料

本研究涉及的具有不同表面状态的国产氮化硅纤维包括：无浆裸纤 SIN-B、带浆纤维原样 SIN-S、带浆纤维丙酮提洗样品 SIN-A、带浆纤维水提洗样品 SIN-H。石英纤维，湖北菲利华石英玻璃股份有限公司。介电测试用高效切片石蜡，熔点为 60~62℃，上海华灵康复器械有限公司。表面能测试使用溶剂：去离子水，市售；甲酰胺，分析纯，天津市大茂化学试剂厂；二碘甲烷，化学纯，国药集团化学制剂有限公司；各试剂表面能及极性和色散分量参数如表 1 所示。

表 1 表面能测试试剂相关参数

Table 1 Parameters of surface energy test reagent

Reagent	Surface energy/(mJ·m^{-2})		
	γ_L	γ_L^d	γ_L^p
H_2O	72.8	21.8	51.0
Formamide	58.2	39.5	18.7
Methylene iodide	50.8	48.5	2.3

Notes: γ_L, γ_L^d, γ_L^p—Solid-liquid surface tension, dispersion and polarity property, respectively.

1.2 复合材料的制备

本文在探究高 Q 腔法介电测试样品的制备时涉及两种方法，分别为超声共混 (UB) 法和抽滤纤

http://fhclxb.buaa.edu.cn

维毡共混 (FMB) 法。

UB 法制备流程：首先，将纤维短切成 1 mm，然后称取约 0.5 g 短切纤维与石蜡加热混合，经大功率超声 30 min 分散均匀。由于含硅陶瓷纤维的密度超过石蜡密度的 2 倍，停止分散后纤维很快沉降，最终大部分纤维集中在容器底部不到 1 mm 的范围内，此时迅速将容器放入冰水混合物中冷却。待完全冷却后，把石蜡和纤维混合物取出，切除顶部多余的石蜡，底部约 4~5 mm 的厚度范围内有纤维。为了制备符合高 Q 腔法测试要求的样品，依次使用 250~10 μm 砂纸打磨上述分散好的纤维和石蜡混合物至厚度为 3.2 mm，然后用割圆刀划出一个直径为 50.5 mm 的圆，切除边缘多余的石蜡，制备得到符合测试要求的氮化硅纤维/石蜡复合材料。

FMB 法制备流程：首先，将连续纤维切短至 1 mm 并分散于水中，经过磁力搅拌和超声分散制得纤维分散液，采用砂芯抽滤装置进行抽滤，所得滤饼干燥后得到具有自支撑结构的短切氮化硅纤维毡。进而按照质量比为 1∶4 添加液体石蜡，在模具中压制成 Φ50.5 mm 的圆片氮化硅纤维/石蜡复合材料，双面打磨至平行。

1.3　测试与表征

采用日本电子株式社 (JEOL) 的 JSM7500型 FESEM 对纤维的表面形貌进行观察分析。

参照 GB/T 5597—1999[28]，首先将纤维/石蜡复合材料制备成均匀的各向同性样品，然后通过高 Q 腔法，测试样品在 7~18 GHz 频率范围内的介电常数和损耗角正切值。该方法使用的 AV3672C 矢量网络分析仪 (中国电子科技集团公司第四十一研究所) 要求样品的直径为 50.5 mm、厚度为 3.2 mm，且样品应干燥、均匀、表面平整、无孔隙凹陷等可见缺陷。对样品的上下表面分别进行介电测试，通过两组测试结果的比对，分析样品质量，进而采用两组介电常数的测试平均值进行后续计算。已知复合材料样品中石蜡基质的相对介电常数为 2.32[21]，依据适宜的混合法则，利用测试得到样品中陶瓷纤维和石蜡的体积含量，则可计算出陶瓷纤维的相对介电常数。

针对复合陶瓷材料的介电常数和介电损耗与组成成分的关系，Lichtenecker[24-25]、Bruggeman[29] 和 Looyenga[30] 相继提出多种理论描述，这些理论为后续多相复合材料介电特性的研究打下了基础。

1.3.1　Lichtenecker 对数模型

Lichtenecker[24-25] 提出适用于计算多相混合物介电常数的对数法则，当混合物中各个组分都是各向同性、对称、均匀材料时，如果各个组分能均匀混合，则各个组分的相对介电常数和混合物的相对介电常数满足如下关系：

$$\ln\varepsilon=\sum_i v_i\ln\varepsilon_i \tag{1}$$

$$\sum_i v_i=1 \tag{2}$$

式中：ε 为混合物的相对介电常数；ε_i 为混合物中第 i 种材料的相对介电常数；v_i 为混合物中第 i 种材料所占的体积分数。

1.3.2　Bruggeman 模型

Bruggeman[29] 提出一种新的混合规则，表达式如下：

$$2\varepsilon^2+\varepsilon[\varepsilon_a(v_b-2v_a)+\varepsilon_b(v_a-2v_b)]-\varepsilon_a\varepsilon_b=0 \tag{3}$$

式中：ε 为混合物的相对介电常数；ε_a 和 ε_b 分别为混合物中 a 组分和 b 组分的相对介电常数；v_a 和 v_b 分别为混合物中 a 组分和 b 组分的体积分数。Simpkin[31] 证明了 Bruggeman 模型可以从 Lichtenecker 模型派生而来。

1.3.3　Looyenga 模型

Looyenga[30] 提出了与 Lichtenecker 模型类似、但权重因子为 1/3 的 Looyenga 模型，表达式如下：

$$\varepsilon^{\frac{1}{3}}=\sum_i v_i\varepsilon_i^{\frac{1}{3}} \tag{4}$$

$$\sum_i v_i=1 \tag{5}$$

式中各符号意义与 Lichtenecker 对数模型相同。

Looyenga 模型多用于描述粉末状和多孔系统的介电性能。Tuncer[32] 提出 Looyenga 模型适用于具有自相似分形性质系统，如具有胶体聚集体和多孔材料的复合材料。Marquardt 等[33] 证明当混合物中含有强耗散粒子时，Looyenga 模型比 Bruggeman 模型更可靠。

Lichtenecker 模型、Looyenga模型和 Bruggeman 模型均有其各自的适用范围[34-37]。总体上，三种模型均要求复合材料中分散物组分处于均匀的随机分布状态。不同的是，Bruggeman 模型和 Looyenga 模型均是在“分散物组分的形状为球体”的假设基础上提出的，而 Lichtenecker 对数模型则未对分散物形状提出规定和要求。

http://fhclxb.buaa.edu.cn

1.4 纤维表面能及其极性分量、色散分量测试

利用 Dataphysics 公司的 OCA 20 型视频光学接触角测量仪，采用躺滴法[38]测得处理前后上浆剂薄膜与去离子水、甲酰胺和二碘甲烷等 3 种测试液体的接触角，并采用 OWRK 法[27]处理得出上浆剂薄膜的表面能及其极性、色散分量。OWRK 法是建立在 Fowkes[39]固体表面能加和理论基础之上，将固/液界面的作用力分为色散分量和包含氢键在内的极性分量两部分，分别反映接触相之间不同类型的作用力，并利用几何平均的方式将两部分结合起来，关系如下：

$$\gamma_L(1+\cos\theta)=2\sqrt{\gamma_S^d\gamma_L^d}+2\sqrt{\gamma_S^p\gamma_L^p} \tag{6}$$

式中：γ_L、γ_L^d和γ_L^p分别为测试用液体表面能及其色散分量和极性分量；γ_S、γ_S^d和γ_S^p分别为待测固体表面能及其色散分量和极性分量；θ为待测固体表面与测试液滴切线的夹角，即接触角。将由躺滴法测得的接触角分别代入式 (6)，即可求得待测固体表面能等参数。

2 结果与讨论

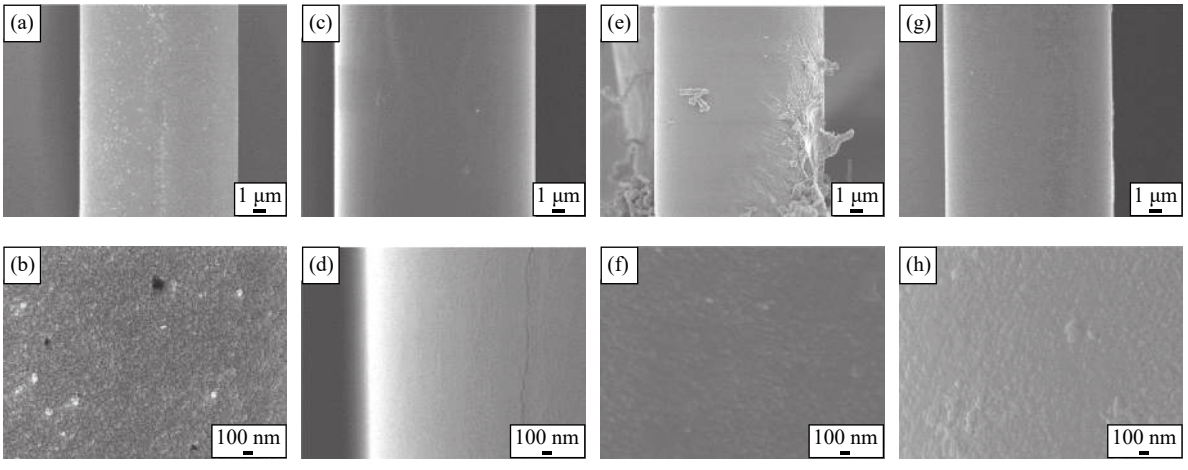
2.1 氮化硅纤维的表面微观形貌

图 1 为氮化硅纤维表面的 SEM 图像。可以看出，SIN-B 纤维表面粗糙，说明未上浆氮化硅纤维表面有少量环境杂质污染及一定的缺陷存在；相比之下，SIN-S 纤维表面很光滑，几乎观察不到杂质；SIN-A 纤维在较多区域可以观察到明显附着物，即处理后纤维表面仍有大量上浆剂残余；SIN-H 纤维表面较粗糙，且有些许颗粒感，说明上浆剂处理效果较好，仅有极少量残余。

记录处理前后纤维的质量变化，两种去剂方法所得的氮化硅纤维表面上浆剂含量明显不同，其中丙酮去剂测得的上浆剂含量仅为 1.0wt%，而水洗测得的上浆剂含量达到 1.7wt%。综合 SEM 表面形貌图像可以得出结论，水洗方法可以较好地去除氮化硅纤维表面的浆料，而丙酮对浆料的溶解性较差，处理后纤维表面存在大量残余。

2.2 氮化硅纤维的高 Q 腔法介电测试

图 2 为 UB 法和 FMB 法制备的氮化硅纤维/石蜡复合材料，这些测试样品表面光滑平整，没有气泡划痕等缺陷。表 2 为不同方法制备的氮化硅纤维/石蜡复合材料及反演的氮化硅纤维的介电性能。由图 2(a) 和表 2 可以看到，UB 法制备的氮化硅纤维/石蜡复合材料经测试得到的两组介电常数差值均不超过 0.02，说明该方法制备的氮化硅纤维/石蜡复合材料均匀性较好。由 Lichtenecker 对数模型计算得到氮化硅纤维的性能结果显示，由两个面的数据反演出的氮化硅纤维相对介电常数出现很大的波动性，在不同频率下的相对介电常数为 2.33~4.47，最大差值为 2.14。说明 UB 法制备的氮化硅纤维/石蜡复合材料中氮化硅纤维含量 (为 3.2wt%) 过少，导致复合材料测试结果中氮化硅纤维性能的占比过小，通过 Lichtenecker 对数模型反演后系统误差相对较大，难以准确计算得到氮化硅纤维的介电性能。因此，基于高 Q 腔法的介电测试需要制备更高纤维含量的氮化硅纤维/石蜡复合材料。



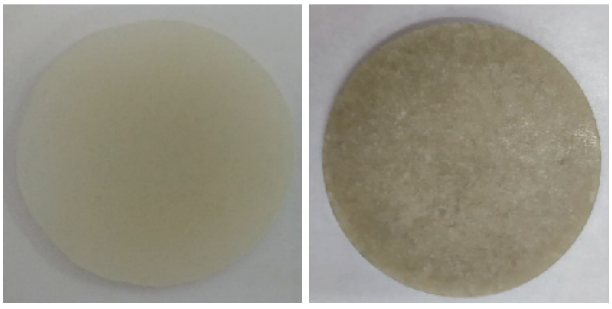
SIN-B—Bare fibers; SIN-S—As-received fibers; SIN-A—Fibers removed sizing agent with acetone; SIN-H—Fibers removed sizing agent with water

图 1 不同方式去剂前后氮化硅纤维表面的 SEM 图像

Fig. 1 SEM images of surface of silicon nitride fibers before and after sizing removal in different ways

(((a), (b)) SIN-B; ((c), (d)) SIN-S; ((e), (f)) SIN-A; ((g), (h)) SIN-H)

http://fhclxb.buaa.edu.cn



(a) UB sample (sample prepared by ultrasonic blending pump)　(b) FMB sample (sample prepared by filtration fiber mat blending)

图 2　不同方法制备的氮化硅纤维/石蜡复合材料介电测试试样

Fig. 2　Dielectric test samples of silicon nitride fiber/paraffin wax composites prepared by different methods

由图 2(b) 和表 2 可知，FMB 法制备的氮化硅纤维/石蜡复合材料两个面的相对介电常数差值均不超过 0.02，说明氮化硅纤维/石蜡复合材料均匀性较好。利用 Lichtenecker 对数模型初步计算得到氮化硅纤维在不同频率下的相对介电常数介于 4.85~4.38，最大差值为 0.47，数据非常稳定。说明 FMB 法制备的氮化硅纤维/石蜡复合材料可以满足高 Q 腔法氮化硅纤维介电测试的相关要求。

确定用于测试的氮化硅纤维/石蜡复合材料的成型方法后，还需对介电测试复合材料中氮化硅纤维含量的影响进行分析，采用 FMB 法制备了不同纤维含量的氮化硅纤维/石蜡复合材料进行测试。结果表明，随着氮化硅纤维含量由 11.28wt% 增加至 21.97wt%，氮化硅纤维/石蜡复合材料的相对介电常数由 2.33 增加至 2.45 左右。

图 3 为采用 Lichtenecker、Bruggeman 和 Looyenga 三种模型计算的氮化硅纤维相对介电常数。可以看到，当氮化硅纤维含量为 11.28wt% 时，Lichtenecker、Bruggeman 和 Looyenga 三种模型计算得到的氮化硅纤维介电常数基本相同；当氮化硅纤维含量分别增加到 17.11wt% 和 21.97wt% 时，Bruggeman 和 Looyenga 模型计算结果仍基本相同，而 Lichtenecker 对数模型计算结果数值偏大，最大差值为 0.25。推测这一细小差别来源于各个模型的假设，Bruggeman 模型和 Looyenga 模型均对混合体中分散物的形状提出要求，即为均质小球体，而 Lichtenecker 对数模型则未对分散物的形状提出要求。本研究中，介电测试氮化硅纤维/石蜡复合材料中分散物组分为初始长径比为 77 左右的短切纤维，当复合材料中氮化硅纤维含量较少时，纤维之间相隔较远，彼此相互作用较小，因此与“均质小球体”差别不明显；而随着氮化硅纤维含量增加，纤维之间可能形成搭接结构，此时若仍将其视为“均质小球体”，则会对结果造成一定的偏差。因此，当纤维含量较大时，采用 Lichtenecker 对数模型计算得到纤维介电常数会相对更准确。本研究后续讨论均基于 Lichtenecker 对数模型的计算结果，探究测试方法的重复性及

http://fhclxb.buaa.edu.cn

表 2　不同方法制备的氮化硅纤维/石蜡复合材料及反演的氮化硅纤维的介电性能

Table 2　Dielectric properties of silicon nitride fiber/paraffin wax composites and silicon nitride fiber prepared by different methods

Type	Frequency/MHz	Permittivity by test			Permittivity of fiber calculated by Lichtenecker formula			
		ε_1	ε_2	Average	ε_1	ε_2	Difference	Average
UB	7 382	2.33	2.34	2.34	2.33	3.23	0.90	2.74
	8 173	2.33	2.35	2.34	2.33	4.47	2.14	3.23
	9 335	2.33	2.35	2.34	2.33	4.47	2.14	3.23
	10 736	2.33	2.35	2.34	2.33	4.47	2.14	3.23
	12 283	2.33	2.35	2.34	2.33	4.47	2.14	3.23
	13 914	2.34	2.35	2.35	3.23	4.47	1.24	3.80
	15 607	2.33	2.35	2.34	2.33	4.47	2.14	3.23
	17 348	2.33	2.34	2.34	2.33	3.23	0.90	2.74
FMB	7 382	2.49	2.49	2.49	4.75	4.75	0	4.75
	8 173	2.49	2.50	2.50	4.75	4.95	0.20	4.85
	9 334	2.49	2.50	2.50	4.75	4.95	0.20	4.85
	10 733	2.49	2.49	2.49	4.75	4.75	0	4.75
	12 277	2.47	2.49	2.48	4.38	4.75	0.37	4.56
	13 905	2.47	2.49	2.48	4.38	4.75	0.37	4.56
	15 592	2.47	2.48	2.48	4.38	4.56	0.18	4.47
	17 331	2.46	2.48	2.47	4.20	4.56	0.36	4.38

Notes: ε_1, ε_2—Permittivity of the front and back of the samples or fibers; Difference and average are the differences and averages of ε_1 and ε_2.

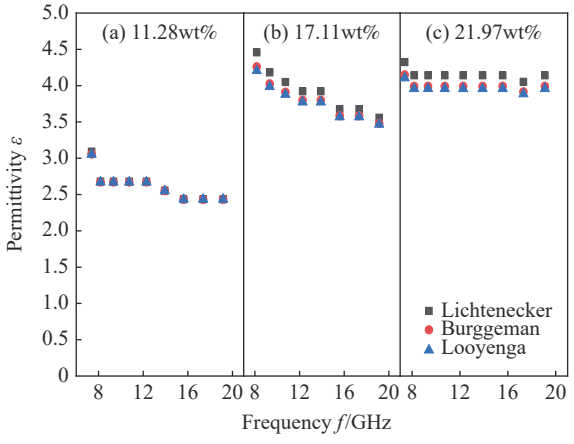


图 3 不同纤维含量的氮化硅纤维/石蜡复合材料依据三种混合模型估算所得氮化硅纤维的相对介电常数

Fig. 3 Permittivities of silicon nitride fiber evaluated by three dielectric mixture models according to silicon nitride fiber/paraffin wax composites with different fiber contents

不同因素的影响作用。

随氮化硅纤维/石蜡复合材料中纤维含量增加，Lichtenecker 对数模型计算得到的氮化硅纤维的相对介电常数由约 2.68 增加至 4.14 左右。氮化硅纤维含量由 11.28wt% 增加到 17.11wt% 时，反演得到的纤维介电常数差异相对显著；而氮化硅纤维含量由 17.11wt% 增加到 21.97wt% 时，反演得到的纤维介电常数在低频阶段基本一致，随频率的增大略有增加，总体差异不大。由此可知，基于高 Q 腔法表征氮化硅纤维的介电常数时，用于测试的氮化硅纤维/石蜡复合材料中氮化硅纤维含量以不低于 20wt%。

测试复合材料中另一个重要变量是纤维长度，因此有必要进一步探讨氮化硅纤维/石蜡复合材料中氮化硅纤维长度对其介电测试结果的影响。保持氮化硅纤维含量不低于 20wt% 前提下，分别制备纤维切割长度为 1.0 mm、1.5 mm 和 2.0 mm 的氮化硅纤维/石蜡复合材料。实际上，经 FMB 法成型后氮化硅纤维/石蜡复合材料中纤维长度会低于原始切割长度，并出现一定范围的长度分布。为尽可能保留氮化硅纤维自身结构特征，其切割长度不宜低于 1.0 mm。

图 4 为不同切割长度氮化硅纤维制备的氮化硅纤维/石蜡复合材料的相对介电常数。可知，不同切割长度纤维制备的氮化硅纤维/石蜡复合材料测试结果在较低频率时差距较大，随频率增加彼此差异减小。相比 1.0 mm，氮化硅纤维切割长度为 1.5 mm 的复合材料介电常数的测试结果波动性较大。推测其原因与氮化硅纤维在石蜡基质中的分散均匀性有关，纤维长度增加，易形成团聚和自搭接结构，降低氮化硅纤维/石蜡复合材料的“均匀性”和“各向同性”特征。氮化硅纤维切割长度为 2.0 mm 的复合材料介电常数与纤维切割长度为 1.0 mm 的复合材料介电常数测试结果基本一致。图 5 为不同纤维切割长度的氮化硅纤维/石蜡复合材料的照片。可以看出，纤维切割长度分别为 1.5 mm 和 2.0 mm 的复合材料中含有一定的空隙缺陷，纤维切割长度为 2.0 mm 的复合材料缺陷更为明显。由于空气的介电常数低，空隙缺陷的存在会对复合材料的介电测试结果造成影响。相比之下，纤维切割长度为 1.0 mm 的氮化硅纤维/石蜡复合材料均匀一致，纤维与石蜡的浸润较完全。因此，综合考虑介电测试结果的稳定性和样品成型质量，推荐高 Q 腔法介电测试所用氮化硅纤维的原始切割长度为 1.0 mm。

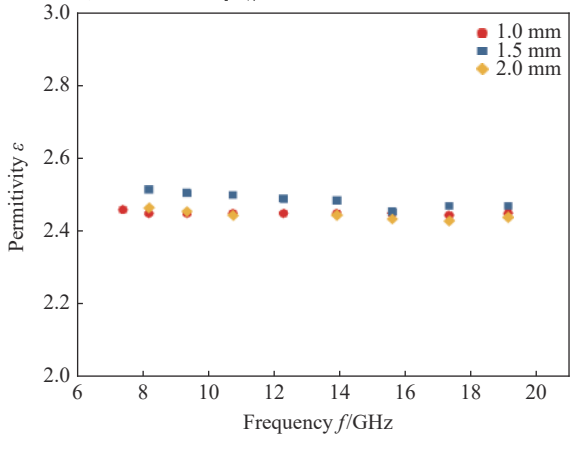
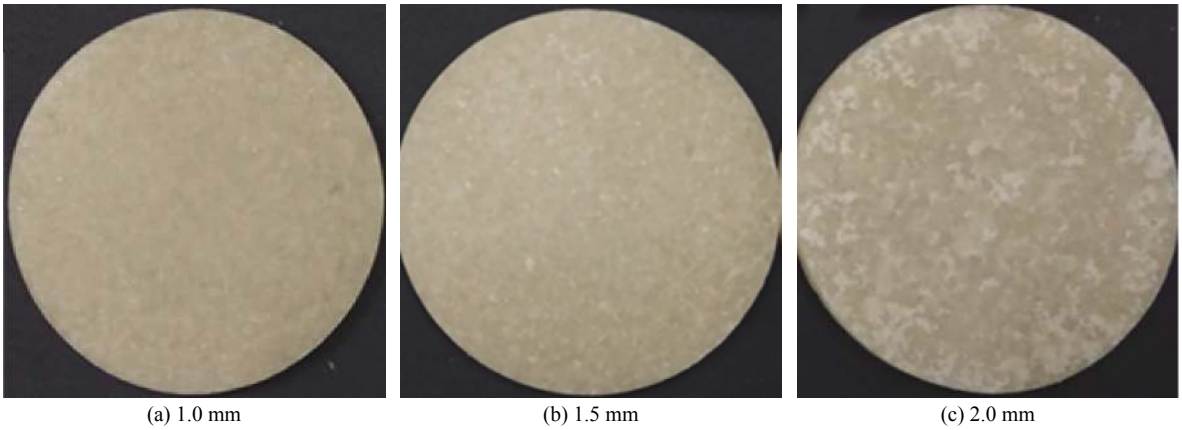


图 4 不同切割长度的氮化硅纤维/石蜡复合材料的相对介电常数

Fig. 4 Relative permittivity of silicon nitride fiber/paraffin wax composites with different chopped lengths of silicon nitride fiber

为进一步分析高 Q 腔法测试纤维介电性能的重复性和准确性，在 2018~2019 年间对同一氮化硅纤维/石蜡复合材料样品进行了 3 次测试，相对介电常数测试结果如图 6 所示。可以看出，设备检修前后同一氮化硅纤维/石蜡复合材料测得的相对介电常数最大相差 0.06，而时间相近的两次测试结果则只相差 0.01。假设氮化硅纤维/石蜡复合材料中纤维含量为 20wt%，则可估算设备检修前后测试所得的氮化硅纤维介电常数相差约为 1.2，而后一种情况纤维的介电常数仅相差 0.2。说明基于高 Q 腔法测试氮化硅纤维介电常数的方法能够很好地保证结果的重复性。

http://hcxb.buaa.edu.cn
http://hcxb.buaa.edu.cn



(a) 1.0 mm　(b) 1.5 mm　(c) 2.0 mm

图 5　不同切割长度的氮化硅纤维/石蜡复合材料的照片

Fig. 5　Photographs of silicon nitride fiber/paraffin wax composites with different chopped lengths of silicon nitride fiber

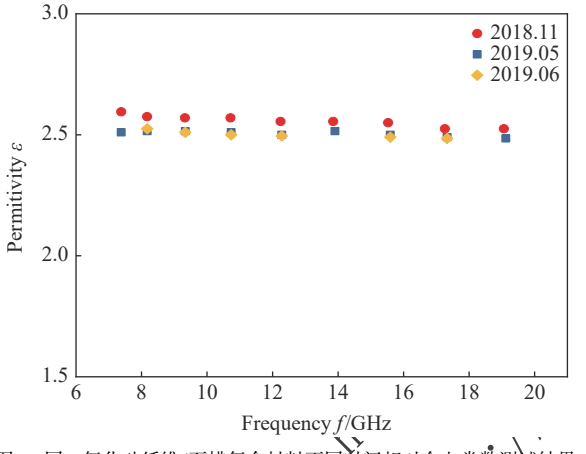


图 6　同一氮化硅纤维/石蜡复合材料不同时间相对介电常数测试结果

Fig. 6　Permitvities of silicon nitride fiber/paraffin wax composites sample obtained at different times

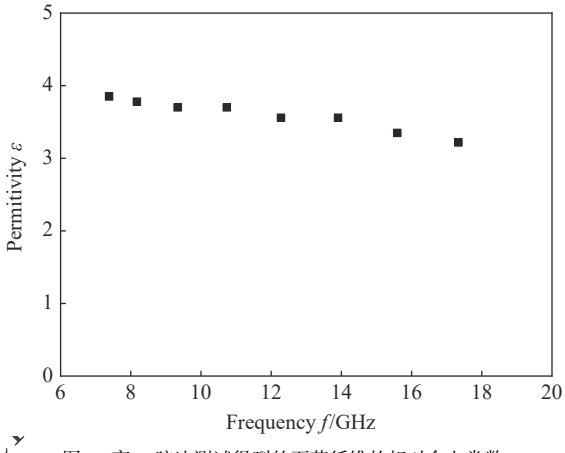


图 7　高 Q 腔法测试得到的石英纤维的相对介电常数

Fig. 7　Permittivities of quartz fiber based on high-Q cavity method

另外，为分析高 Q 腔法所测纤维介电常数绝对值的准确性，实验采用前述方法制备了石英纤维/石蜡复合材料，其中石英纤维质量分数为 21.42wt%。图 7 为经高 Q 腔法测试并由 Lichtenecker 对数模型反演得到石英纤维的介电常数。可知，在 8~19 GHz 范围内石英纤维的相对介电常数为 3.15~3.85，随频率增加介电常数稍有降低，介电损耗稳定在 6×10^{-4}~9×10^{-4} 范围内。频率为 10 GHz 时，石英纤维的相对介电常数为 3.70，与标准理论值 3.74[40] 很接近，证明高 Q 腔法在表征纤维相对介电常数方面的可靠性。

2.3　氮化硅纤维表面状态对介电性能的影响

图 8 为不同方式去剂的氮化硅纤维的相对介电常数及损耗角正切。由图 8(a) 可以发现，SIN-B、SIN-S、SIN-A 和 SIN-H 纤维的相对介电常数存在明显差异。其中，SIN-B 与 SIN-S 两种纤维的相对介电常数在 8~11 GHz 的低频段差异显著，约为 0.7 左右；随着频率升高，纤维介电常数的差异逐渐减小，在 19 GHz 处氮化硅纤维的表面状态对其介电常数的影响可以忽略。这是由于氮化硅纤维表面上浆剂的存在影响了纤维的介电性能。众所周知，材料的相对介电常数随材料极性增加而增大，因此带有极性上浆剂的氮化硅纤维相对介电常数要高于无浆裸纤维，但随着电磁波频率的增加，偶极子及原子等各层次极化逐渐跟不上电磁波的变化，因此随频率增加，氮化硅纤维的相对介电常数均有所下降且差距变小。

同样，SIN-A 与 SIN-H 两种纤维的相对介电常数也存在显著差异，其中，SIN-H 纤维的相对介电常数与 SIN-B 纤维基本相同，进一步说明水洗处理有着良好的上浆剂去除效果，且此操作未对纤维本体产生影响；但经去剂效果较差的丙酮洗提后，SIN-A 纤维的相对介电常数不仅没有下降反而大幅提高，甚至超过了 SIN-S 纤维。由图 8(b) 也可以看出，只有 SIN-A 纤维的损耗角正切值明

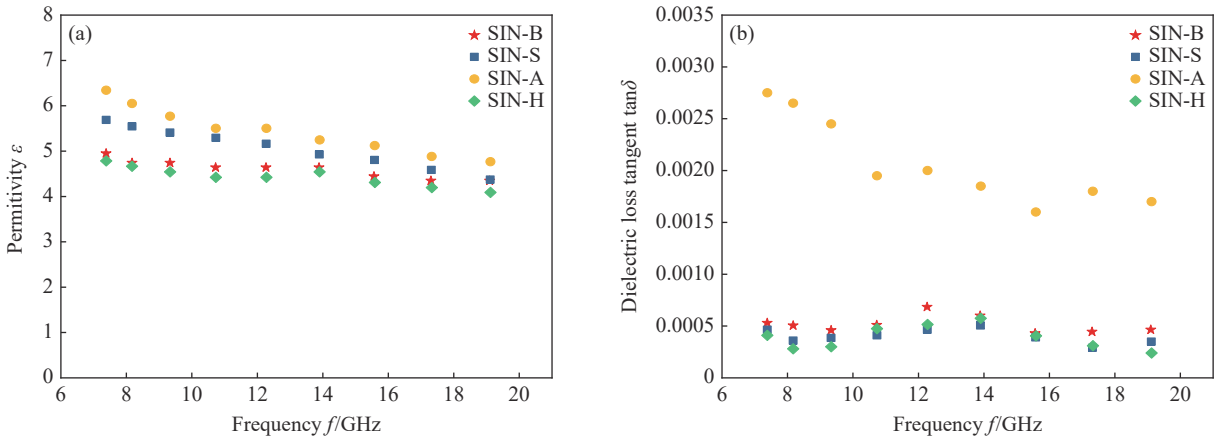


图 8 不同方式去剂的氮化硅纤维的相对介电常数及损耗角正切

Fig. 8 Permittivities and dielectric loss tangent of silicon nitride fibers after sizing removal by different methods

显不同于其他三种状态纤维 (SIN-B、SIN-S 和 SIN-H 纤维)。由此推测，丙酮处理可能显著改变了氮化硅纤维表面的理化特性，即丙酮与上浆剂发生了一定的相互作用。

为验证此推测，将氮化硅纤维表面上浆剂进行提取制膜，并使用丙酮对其进行与纤维去剂相同的洗提处理，最后利用接触角测量及 OWRK 法计算得到上浆剂薄膜的表面能、色散分量和极性分量，计算结果及经丙酮处理后薄膜的表面特性如表 3 所示。可以看到，丙酮处理后的上浆剂表面能稍有增加，但极性分量与色散分量的比值较处理前增大了近一倍，说明丙酮确实会与上浆剂发生相互作用，可发生极化的偶极子数目增多，上浆剂极性有所增大，最终导致 SIN-A 纤维相对介电常数及介电损耗增大。

表 3 氮化硅纤维上浆剂薄膜丙酮处理前后的表面能及极性/色散比

Table 3 Surface energy and ratio of polarity to dispersion of silicon nitride fibers' sizing film before and after treated by acetone

Sample	Surface energy			
	γ_S/(mJ·m^{-2})	γ_S^p/(mJ·m^{-2})	γ_S^d/(mJ·m^{-2})	γ_S^p/γ_S^d
Sizing film	63.6	22.3	41.4	0.54
Acetone treated sizing film	67.2	34.1	33.1	1.03

Notes: γ_S, γ_S^d, γ_S^p—Solid surface energy, dispersion and polarity property, respectively.

综上可知，纤维的表面状态对其介电性能存在显著影响，纤维表面极性越大，其相对介电常数越大。水洗处理得到的 SIN-H 不仅有效去除了上浆剂的干扰，且由图 1 可知，其表面比原本就无上浆剂保护的 SIN-B 更加洁净，不存在因长时裸露存放而有外界污染物附着的情况，因此 SIN-H 的介电测试结果更能体现氮化硅纤维的真实介电性能。由图 8可知，10 GHz 频率下 SIN-H 氮化硅纤维的相对介电常数为 4.4，损耗角正切值为 0.0005，表明该纤维具有很高的透波性。

3 结论

(1) 通过搭建类似于砂芯抽滤装置的成型装置，利用抽滤法成功制备了既具有较高纤维质量分数又保证纤维结构特征基本保留的高 Q 腔介电测试氮化硅纤维/石蜡复合材料。

(2) 采用 Lichtenecker、Bruggeman 和 Looyenga 三种模型，由氮化硅纤维/石蜡复合材料的介电测试结果反演氮化硅纤维的介电常数。结果表明，纤维原始长度不大于 1.0 mm、纤维含量不低于 20wt% 的氮化硅纤维/石蜡复合材料介电测试结果重复性较好，选用 Lichtenecker 对数模型反演得到的氮化硅纤维相对介电常数较准确。

(3) 上浆剂通过改变氮化硅纤维表面极性特征，对其介电性能测试结果影响显著，表面极性越大，氮化硅纤维相对介电常数越高，介电损耗增加越显著。

(4) 排除表面上浆剂的影响后，氮化硅纤维在 10 GHz 频率下的相对介电常数为 4.4，损耗角正切值为 0.0005，是优异的低介电高透波材料。

参考文献：

[1] TAKI T, INUI M, OKAMURA K, et al. A study of nitridation process of polycarbosilane fibers by solid-state high-resolution NMR[J]. Applied Magnetic Resonance, 1991, 2(1):

http://fhclxb.buaa.edu.cn

61-68.

[2] PETZOW G, HERRMANN M. Silicon nitride ceramics[J]. Structure and Bonding，2009，102：47-167.

[3] TAKI T, OKAMURA K, SATO M, et al. A study on the electron irradiation curing mechanism of polycarbosilane fibres by solid-state^{29}Si high-resolution nuclear magnetic resonance spectroscopy[J]. Journal of Materials Science Letters，1988，7(3)：209-211.

[4] 邹春荣, 张长瑞, 肖永栋, 等. 高性能透波陶瓷纤维的研究现状和展望[J]. 硅酸盐通报, 2013, 32(2)：274-279.
ZOU Chunrong, ZHANG Changrui, XIAO Yongdong, et al. Progress and prospect of high performance wave-transparent ceramic fibers[J]. Bulletin of the Chinese Ceramic Society，2013，32(2)：274-279(in Chinese).

[5] 李端, 张长瑞, 李斌, 等. 氮化硅高温透波材料的研究现状和展望[J]. 宇航材料工艺, 2011, 41(6)：4-9.
LI Duan, ZHANG Changrui, LI Bin, et al. High temperature wave-transparent silicon nitride materials[J]. Aerospace Materials & Technology，2011，41(6)：4-9(in Chinese).

[6] ZHOU J, YE F, CUI X, et al. Mechanical and dielectric properties of two types of Si_3N_4 fibers annealed at elevated temperatures[J]. Materials，2018，11(9)：1498.

[7] 赵晓明, 李卫斌, 赵家琪, 等. 涤纶纤维介电性能研究[J]. 成都纺织高等专科学校学报, 2016, 33(1)：89-93.
ZHAO Xiaoming, LI Weibin, ZHAO Jiaqi, et al. Research on dielectric properties of polyester fiber[J]. Journal of Chengdu Textile College，2016，33(1)：89-93(in Chinese).

[8] 伏金刚, 朱冬梅, 罗发, 等. 短切碳纤维/环氧树脂复合材料的介电性能研究[J]. 材料导报, 2012, 26(18)：58-60.
FU Jingang, ZHU Dongmei, LUO Fa, et al. Dielectric properties of short carbon fiber filled epoxy resins composites[J]. Materials Review，2012，26(18)：58-60(in Chinese).

[9] 陈平, 张显友, 陈辉. 纤维含量及排列方向对单向纤维复合材料介电性能的影响[J]. 复合材料学报, 1993, 10(2)：61-67.
CHEN Ping, ZHANG Xianyou, CHEN Hui. Influence of content and orientation of fiber on the electrical properties of unidirectional composites[J]. Acta Materiae Compositae Sinica，1993，10(2)：61-67(in Chinese).

[10] 伏金刚, 朱冬梅, 周万城, 等. 定向分布碳纤维复合材料介电性能研究[J]. 无机材料学报, 2012, 27(11)：1223-1227.
FU Jingang, ZHU Dongmei, ZHOU Wancheng, et al. Anisotropic dielectric properties of short carbon fiber composites[J]. Journal of Inorganic Materials，2012，27(11)：1223-1227(in Chinese).

[11] 张灵林. 碳纤维增强树脂基复合材料微波固化机理[D]. 南京: 南京航空航天大学, 2018.
ZHANG Linglin. Microwave curing mechanism of carbon fiber reinforced polymer composites[D]. Nanjing: Nanjing University of Aeronautics and Astronautics, 2018(in Chinese).

[12] 高正平, 王晓红. 多层吸波材料的电磁参数反演[J]. 材料工程, 2006(7)：19-22, 27.
GAO Zhengping, WANG Xiaohong. Inverse for EM parameters of multilayer absorbing material[J]. Journal of Materials Engineering，2006(7)：19-22, 27(in Chinese).

[13] 饶克谨, 高正平. 碳纤维多向铺层板的雷达反射特性[J]. 电子科技大学学报, 1998, 27(4)：397-402.
RAO Kejin, GAO Zhengping. Radar reflection characteristics of multi-plies carbon fiber[J]. Journal of University Electronic Science and Technology of China，1998，27(4)：397-402(in Chinese).

[14] GAO H, LUO F, WEN Q, et al. Effect of preparation conditions on mechanical, dielectric and microwave absorption properties of SiC fiber/mullite matrix composite[J]. Ceramics International，2019，45(9)：11625-11632.

[15] OMRI M A, SANJAY M R, TRIKI A, et al. Dielectric properties and interfacial adhesion of jute, kenaf and E-glass fabrics reinforcing epoxy composites[J]. Polymer Composites，2019，40(6)：2142-2153.

[16] KUANG J, HOU X, XIAO T, et al. Enhanced dielectric permittivity and microwave absorbing properties of Au-decorated SiC nanowires[J]. Japanese Journal of Applied Physics，2019，58(6)：060916.

[17] 曾娟娟. 碳纳米纤维/聚合物基复合材料的结晶行为和介电性能研究[D]. 北京: 北京化工大学, 2013.
ZENG Juanjuan. The crystallization behavior and dielectric properties of carbon nanofibers/polymer composites[D]. Beijing: Beijing University of Chemical Technology, 2013(in Chinese).

[18] WESTPHAL W B, IGLESIAS J. Dielectric measurements on high-temperature materials: AFML TR70-138[R]. Cambridge: Massachusetts Institute of Technology Cambridge, 1970.

[19] 黎义, 李建保, 何小瓦. 采用谐振腔法研究透波材料的高温介电性能[J]. 红外与毫米波学报, 2004, 23(2)：157-160.
LI Yi, LI Jianbao, HE Xiaowa, et al. Study on high temperature dielectric properties of magnetic window materials by cavity resonator method[J]. Journal of Infrared and Millimeter Waves，2004，23(2)：157-160(in Chinese).

[20] LI E, LI Z, NIE Z, et al. Measurement of complex permittivity of dielectrics at high temperatures by using cylindrical cavity[C]//2008 China-Japan Joint Microwave Conference. Shanghai: IEEE, 2008: 707-709.

[21] 李军奇, 周万城, 罗发, 等. 晶相组成对Si_3N_4陶瓷介电性能的影响[J]. 稀有金属材料与工程, 2009, 38(s2)：384-386.
LI Junqi, ZHOU Wancheng, LUO Fa, et al. Influence of crystal phase on dielectric properties of silicon nitride cera-

http://fhclxb.buaa.edu.cn

mics[J]. Rare Metal Materials and Engineering，2009，38(s2)：384-386(in Chinese).

[22] 李巍. 低耗介质介电参数的圆柱腔测量方法研究[D]. 西安: 西北工业大学, 2006.
LI Wei. Research on cylindrical cavity measurement method for low-consumption dielectric parameters[D]. Xi'an: Northwestern Polytechnical University, 2006(in Chinese).

[23] 胡暄, 纪小宇, 邵长伟, 等. 连续氮化硅陶瓷纤维的组成结构与性能研究[J]. 功能材料, 2016, 47(s1)：123-126.
HU Xuan, JI Xiaoyu, SHAO Changwei, et al. Composition, structure and properties of continuous silicon nitride fibers[J]. Journal of Functional Materials，2016，47(s1)：123-126(in Chinese).

[24] LICHTENECKER K. Die Dielektrizitätskonstante natürlicher und künstlicher mischkörper[J]. Physikalische Zeitschrift，1926，27：115-158.

[25] LICHTENECKER K, ROTHER K. Die herleitung des logarithmischen mischungs-gesetzes aus allegemeinen prinzipien der stationaren stromung[J]. Physikalische Zeitschrift，1931，32：255-260.

[26] 张娟, 周明星, 张敬义, 等. 透波氮化硅纤维的综合性能评价表征研究[J]. 宇航材料工艺, 2019, 49(4)：72-75, 94.
ZHANG Juan, ZHOU Mingxing, ZHANG Jingyi, et al. Characterization and properties of new silicon nitride fibers for wave-transmitting[J]. Aerospace Materials & Technology，2019，49(4)：72-75, 94(in Chinese).

[27] OWENS D K, WENDT R C. Estimation of the surface free energy of polymers[J]. Journal of Applied Polymer Science，1969，13(8)：1741-1747.

[28] 中国国家标准化管理委员会. 固体电介质微波复介电常数的测试方法: GB/T 5597—1999[S]. 北京: 中国标准出版社, 2009.
Standardization Administration of the People's Republic of China. Test method for complex permittivity of solid dielectric materials at microwave frequencies: GB/T 5597—1999[S]. Beijing: China Standards Press, 2009(in Chinese).

[29] BRUGGEMAN D A G. Berechnung verschiedener physikalischer Konstanten von heterogenen Substanzen Ⅱ: Dielektrizitätskonstanten und Leitfähigkeiten von Vielkristallen der nichtregulären Systeme[J]. Annalen der Physik，1936，417(7)：645-672.

[30] LOOYENGA H. Dielectric constants of homogeneous mixture[J]. Molecular Physics，1965，9(6)：501-511.

[31] SIMPKIN R. Derivation of Lichtenecker's logarithmic mixture formula from Maxwell's equations[J]. IEEE Transactions on Microwave Theory and Techniques，2010，58(3)：545-550.

[32] TUNCER E. The Landau-Lifshitz/Looyenga dielectric mixture expression and its self-similar fractal nature[EB/OL]. (2005-03-31) [2019-10-16]. http://arxiv.org/abs/cond-mat/0503750.

[33] MARQUARDT P, NIMTZ G. Size-governed electromagnetic absorption by metal particles[J]. Physical Review B，1989，40(11)：7996-7998.

[34] GONCHARENKO A V, LOZOVSKI V Z, VENGER E F. Lichtenecker's equation: Applicability and limitations[J]. Optics Communications，2000，174(1-4)：19-32.

[35] MACKAY T G. Bruggeman formalism versus "Bruggeman formalism": Particulate composite materials comprising oriented ellipsoidal particles[J]. Journal of Nanophotonics，2012，6(1)：069501.

[36] MACKAY T G, LAKHTAKIA A. A limitation of the Bruggeman formalism for homogenization[J]. Optics Communications，2004，234(1-6)：35-42.

[37] KAMPIA R D, LAKHTAKIA A. Bruggeman model for chiral particulate composites[J]. Journal of Physics D: Applied Physics，1992，25(10)：1390-1394.

[38] STAICOPOLUS D N. The computation of surface tension and of contact angle by the sessile-drop method[J]. Journal of Colloid Science，1962，17(5)：439-447.

[39] FOWKES F M. Determination of interfacial tensions, contact angles, and dispersion forces in surfaces by assuming additivity of intermolecular interactions in surfaces[J]. Journal of Physical Chemistry，1962，66(2)：382.

[40] 李刚, 欧书方, 赵敏健. 石英玻璃纤维的性能和用途[J]. 玻璃纤维, 2007(4)：9-13, 16.
LI Gang, OU Shufang, ZHAO Minjian. Properties and uses of quartz glass fiber[J]. Fiber Glass，2007(4)：9-13, 16(in Chinese).

http://fhclxb.buaa.edu.cn

复合材料学报
Acta Materiae Compositae Sinica
第 37 卷 第 9 期 9 月 2020 年
Vol. 37 No. 9 Sep 2020

DOI：10.13801/j.cnki.fhclxb.20200110.003

不同 ZrC 含量的 (C/C)/SiC-ZrC 复合材料的抗烧蚀性能

王玲玲*[1]，闫联生[1]，郭春园[1]，张宏亮[2]，王坤杰[1]
（1. 西安航天复合材料研究所，西安 710025；2. 空军装备部驻西安第八军事代表室，西安 710065）

摘　要：采用先驱体转化 (PIP) 法制备了不同 ZrC 含量的 (C/C)/SiC-ZrC 复合材料，考察了 ZrC 含量对复合材料微观结构和抗烧蚀性能的影响。结果表明，氧乙炔烧蚀 600 s 后，(C/C)/SiC 复合材料表面疏松，出现了较大的烧蚀凹坑；而 (C/C)/SiC-ZrC 复合材料表面相对较致密，被白色氧化物质覆盖，烧蚀率均有所降低。在较低的 ZrC 含量下，(C/C)/SiC-ZrC 复合材料表面形成 ZrO_2-SiO_2 二元共熔体系氧化膜，有效抑制氧化性气氛向复合材料内部渗透，同时氧化物不断熔化和挥发，降低了复合材料烧蚀表面的温度；而当 ZrC 体积分数为 12.4vol% 时，在烧蚀过程中 (C/C)/SiC-ZrC 复合材料表面能形成一个 ZrO_2 外层/SiO_2 内层的双层结构保护膜，ZrO_2 是一种优异的热障材料，且导热系数较低，使烧蚀过程中烧蚀区域热扩散降低，因此 (C/C)/SiC-ZrC 复合材料表现为较高的表面温度，但双层氧化膜阻挡了氧气氛进一步进入复合材料内部，使复合材料表现出优异的抗烧蚀性能。

关键词：(C/C)/SiC-ZrC；复相陶瓷；抗烧蚀性能；表面温度；烧蚀机制
中图分类号：TB332　　**文献标志码**：A　　**文章编号**：1000-3851(2020)09-2250-08

Anti-ablative property of (C/C)/SiC-ZrC composites with different ZrC content

WANG Lingling*[1], YAN Liansheng[1], GUO Chunyuan[1], ZHANG Hongliang[2], WANG Kunjie[1]
(1. Xi'an Aerospace Composites Research Institute, Xi'an 710025, China; 2. The Eighth military Representative Room of air force equipment department in Xi'an, Xi'an 710065, China)

Abstract: The (C/C)/SiC-ZrC composites with different ZrC content were fabricated by precursor infiltration and pyrolysis (PIP) process, and effects of the ZrC content on the microstructures and anti-ablative properties of the (C/C)/SiC-ZrC composites were investigated. The results show that after oxyacetylene ablation 600 s, the surface of (C/C)/SiC composites are loose, and a rather large ablation pit appeared. Whereas the surface of (C/C)/SiC-ZrC composites are compact relatively and coverd by white oxide. Compared with (C/C)/SiC composites, ablation rate of (C/C)/SiC-ZrC composites with different ZrC content decreases. When the ZrC content is low, ZrO_2-SiO_2 binary eutectic systems a oxide film is formed on the surface, which can effectively prevent the infiltration of oxidation atmosphere, and also the oxide melt and volatilize continuously, which can reduce temperature of ablation surface of the (C/C)/SiC-ZrC composites. When the ZrC volume fraction rises to 12.4vol%, outer ZrO_2 and inner SiO_2 are formed by the oxidation of ZrC and SiC, respectively. ZrO_2 is a excellent heat barrier material with low heat conduction coefficient, which can alleviate the heat diffusion of ablation area during ablation, leading the higher surface temperature of the (C/C)/SiC-ZrC composites, but two dense oxidation film can prevent the corrosion of oxidation atmosphere, resulting in a good ablation resistance of (C/C)/SiC-ZrC composites.

Keywords: (C/C)/SiC-ZrC; multiphase ceramics; anti-ablative property; surface temperature; ablation mechanism

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

收稿日期：2019-10-23；录用日期：2019-12-14；网络首发时间：2020-01-10 15:12:42
网络首发地址：https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20200110.003
基金项目：国家自然科学基金 (21676163)
通信作者：王玲玲，硕士，高级工程师，研究方向为碳纤维增强陶瓷基复合材料性能　E-mail: 1985wllzpz@sina.com

引用格式：王玲玲，闫联生，郭春园，等. 不同 ZrC 含量的 (C/C)/SiC-ZrC 复合材料的抗烧蚀性能 [J]. 复合材料学报，2020，37(9)：2250-2257.
WANG Lingling, YAN Liansheng, GUO Chunyuan, et al. Anti-ablative property of (C/C)/SiC-ZrC composites with different ZrC content[J]. Acta Materiae Compositae Sinica, 2020, 37(9): 2250-2257(in Chinese).

(C/C)/SiC 复合材料具有密度低、力学性能优异、耐磨损、耐高温、抗氧化等良好的综合性能，得到广泛应用。但 (C/C)/SiC 复合材料短时间服役温度不超过 1 800℃，长时间服役温度不超过 1 650℃，在 2 000℃ 以上的燃气或气动温度环境中会由于剧烈的氧化和烧蚀而破坏，不能满足超高温环境的使用要求，因此还需进一步提高 (C/C)/SiC 复合材料的耐高温抗烧蚀性能[1-5]。

ZrC 具有高熔点 (3 540℃)、高强度、低挥发率等特点，是一种颇具应用前景的超高温陶瓷，已作为改性组元用于提高 (C/C)/SiC 复合材料抗烧蚀性能，并显示出良好效果[6-7]。由于 ZrC 具有较高的断裂脆性、较差的抗热震性及与碳材料热匹配性差，使其难以单独用于 C/C 复合材料的改性。通常采用 SiC-ZrC 复相陶瓷来改性 C/C 复合材料，以充分发挥 SiC 和 ZrC 陶瓷的协同抗氧化和抗烧蚀作用[8-12]。

本研究前期采取前驱体浸渍裂解法将 ZrC 复相陶瓷引入 (C/C)/SiC 复合材料，结果表明，复合材料具有良好的力学性能和烧蚀性能[13-15]，但有关 SiC 和 ZrC 陶瓷相对含量对 (C/C)/SiC-ZrC 复合材料烧蚀性能影响的研究鲜有公开报道。为了进一步探究 (C/C)/SiC-ZrC 复合材料的抗氧化性能及抗烧蚀性能，系统研究了 SiC 和 ZrC 基体含量对复合材料的组成、微观形貌及烧蚀性能的影响，结合复合材料烧蚀过程表面温度，探讨了 (C/C)/SiC-ZrC 复合材料的高温抗烧蚀机制。

1 实验材料及方法

1.1 原材料

碳纤维针刺预制体：采用 3K 斜纹碳布/碳纤维网胎针刺预制体，密度约为 0.45 g/cm^3，江苏天鸟高新技术股份有限公司。

聚碳硅烷 (PCS)，国防科技大学新型陶瓷纤维及其复合材料国防科技重点实验室，在 N_2 气氛中 900℃ 热处理陶瓷产率约为 60%。

ZrC 有机前驱体 (PZC)，中国科学院过程工程所，72wt% 二甲苯溶液，陶瓷产率为 28%~30%。

1.2 复合材料制备

以丙烯为碳源，通过化学气相渗透 (CVI) 法对其进行反复致密化，经高温处理后得到 C/C 复合材料坯体。以 PCS 为 SiC 前驱体，通过聚合物浸渍裂解 (PIP) 法对 C/C 坯体进行浸渍-固化-裂解 4~7 周期，得到 (C/C)/SiC 复合材料；再以 PZC 为浸渍剂，对 (C/C)/SiC 复合材料进行浸渍-固化-裂解若干周期，最终得到不同密度 (ZrC 含量) 的 (C/C)/SiC-ZrC 复合材料。

1.3 测试与表征

利用氧-乙炔焰对试样的烧蚀性能进行测试，喷嘴直径、氧气、乙炔气压等烧蚀条件、试样尺寸及个数均参照 GJB 323A—1996[16]，但氧-乙炔枪口到试样表面中心的距离为 20 mm，氧气和乙炔流量比为 2∶1；烧蚀时间均为 600 s。烧蚀试验前后分别用千分表 (分辨率为 0.01 mm) 和电子天平 (分辨率为 0.1 mg) 测试试样的烧蚀中心厚度和质量，线烧蚀率和质量烧蚀率按照下式计算：

$$R_l = (l_0 - l_t)/t \tag{1}$$

$$R_m = (m_0 - m_t)/t \tag{2}$$

式中：R_l 和 R_m 分别为线烧蚀率 (mm/s) 和质量烧蚀率 (g/s)；l_0 和 l_t 分别为烧蚀前和烧蚀后中心厚度 (mm)；m_0 和 m_t 分别为烧蚀前和烧蚀后试验质量 (g)；t 为烧蚀时间 (s)。采用 Marathon 双色集成式红外测温仪实时测试试样烧蚀中心表面的温度。

采用 Archimedes 排水法测量材料的体积密度和开孔率；采用 D8-advance 型 XRD 对材料进行物相组成分析，测试条件为：Cu 靶，Kα 射线，测试波长为 0.1542 nm，工作电压为 40 kV，工作电流为 30 mA，扫描范围为 10°~80°；采用 JSM-6460LV 型 SEM 观察复合材料表面和烧蚀表面的微观形貌，并进行元素分析。

2 结果与分析

2.1 (C/C)/SiC-ZrC 复合材料的材料组成

根据 (C/C)/SiC-ZrC 复合材料制备工艺的特点，碳纤维的体积分数 V_f、热解碳的体积分数 V_C、SiC 的体积分数 V_{SiC} 及 ZrC 的体积分数 V_{ZrC} 计算如下：

$$\begin{cases} V_f = m_f/(\rho_f V) \\ V_c = \dfrac{(m_c - m_f)}{\rho_c V} \\ V_{SiC} = \dfrac{(m_{SiC} - m_c)}{\rho_{SiC} V} \\ V_{ZrC} = \dfrac{(m_{ZrC} - m_{SiC})}{\rho_{ZrC} V} \end{cases} \tag{3}$$

式中：m_f 为预制体的质量；m_c 是沉积后的质量；m_{SiC} 是 SiC 前驱体反复浸渍裂解后的质量；m_{ZrC} 是 ZrC 前驱体反复浸渍裂解后的质量；ρ_f 为碳纤维的密度；ρ_c 为热解碳的密度；ρ_{SiC} 为 β-SiC 的密度；ρ_{ZrC} 为 ZrC 的密度；V 为 (C/C)/SiC-ZrC 复合

http://fhclxb.buaa.edu.cn

材料的体积。根据上式，计算 (C/C)/SiC-ZrC 复合材料各组分的体积分数如表 1 所示。可以看出，随着 ZrC 含量的增加，(C/C)/SiC-ZrC 复合材料的密度逐渐增加，这是由于复合材料中 ZrC 的密度远高于 SiC 的密度，但复合材料中开孔率并未发生明显下降。

表 1　(C/C)/SiC-ZrC 复合材料各组分的体积分数

Table 1　Volume fraction of different components of (C/C)/SiC-ZrC composites

Sample	Density/(g·cm^{-3})	Volume fraction/vol%				Porosity/%
		V_f	V_C	V_{SiC}	V_{ZrC}	
(C/C)/SiC	1.820	24.5	38.9	28.8	0	7.83
(C/C)/SiC-ZrC-1#	1.861	24.3	38.9	27.8	4.02	4.98
(C/C)/SiC-ZrC-2#	1.870	24.0	38.9	25.1	7.22	4.78
(C/C)/SiC-ZrC-3#	1.950	23.5	38.9	21.3	12.40	3.90

Notes: V_f—Volume fraction of carbon fiber; V_C—Volume fraction of pyrolytic carbon; V_{SiC}—Volume fraction of SiC; V_{ZrC}—Volume fraction of ZrC fraction of SiC; V_{ZrC}—Volume fraction of ZrC.

2.2　(C/C)/SiC-ZrC 复合材料的微观结构

图 1 为不同 ZrC 含量的 (C/C)/SiC-ZrC 复合材料的 XRD 图谱。可知，基体的主要成分为 C、SiC 和 ZrC，说明 PCS 和 PZC 经过高温处理后分别转变成 SiC 和 ZrC。但同时也观察到 ZrO_2 的部分衍射峰，且衍射峰不明显，表明 ZrO_2 含量很低，这主要是由于 PZC 中含有一定量氧引起的。ZrO_2 在高温裂解中也发生碳热还原反映，生成 ZrC 及 CO，因此对 (C/C)/SiC-ZrC 复合材料性能的影响不大。随着 (C/C)/SiC-ZrC 复合材料中陶瓷基体含量的增加，SiC 及 ZrC 的衍射峰更明显，衍射峰强度增强，而基体 C 的衍射峰有所减弱。

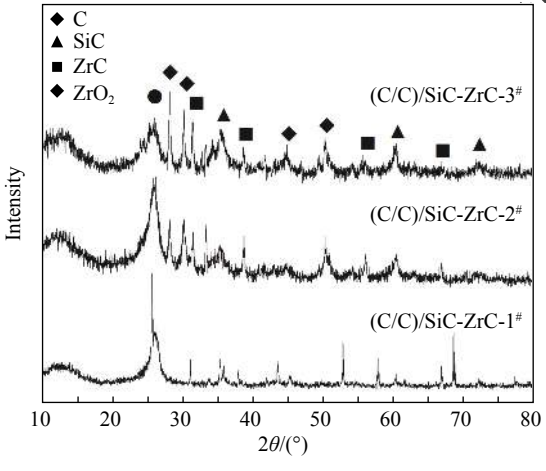


图 1　(C/C)/SiC-ZrC 复合材料的 XRD 图谱

Fig. 1　XRD patterns of (C/C)/SiC-ZrC composites

图 2 为不同 ZrC 含量的 (C/C)/SiC-ZrC 复合材料的 SEM 图像及 EDS 图谱。由图 2(a) 和图 2(b) 可见，碳纤维被一层连续的热解碳包裹，形成“包鞘”结构 [13]，该结构有助于避免碳纤维在复合材料制备过程中受到损伤。

(C/C)/SiC-ZrC 复合材料的基体主要由衬度较低的灰色块状物和衬度较高的白色碎片状或颗粒状及团聚物组成，且各相弥散分布于纤维束之间，说明 (C/C)/SiC-ZrC 复合材料前驱体具有良好的流动性，能充分浸渍复合材料的内部孔隙。由图 2(d)~2(f) 可见，灰色块状物为 SiC 基体，而白色物质为 ZrC 基体。同时对比图 2(a)~图 2(c) 可以看出，随着 ZrC 基体的增加，(C/C)/SiC-ZrC 复合材料表面的白色颗粒及团聚物含量明显增加，且 (C/C)/SiC-ZrC-3#复合材料密度高，陶瓷含量最高，可看到基体附着于整个纤维及纤维束表面。

2.3　(C/C)/SiC-ZrC 的烧蚀性能

表 2 为 (C/C)/SiC 和 (C/C)/SiC-ZrC 复合材料的线烧蚀率、质量烧蚀率及烧蚀深度。可知，当 ZrC 体积分数由 0vol% 增加到 12.4vol% 时，(C/C)/SiC-ZrC 复合材料的质量烧蚀率由 0.0033 g/s 降低到 0.0004 g/s，线烧蚀率从 0.0047 mm/s 降低到 0.0012 mm/s。从数据宏观反映出，通过先驱体浸渍裂解法引入 ZrC 基体后，其含量对 (C/C)/SiC-ZrC 复合材料抗烧蚀性能有很大影响，复合材料中 ZrC 的含量越高，复合材料的抗烧蚀性能越好。

图 3 为 (C/C)/SiC 和 (C/C)/SiC-ZrC 复合材料烧蚀后的照片。可以看出，(C/C)/SiC 复合材料表面出现了烧蚀凹坑，烧蚀坑表面纤维明显被氧化，烧蚀中心并有冲刷的痕迹。而 (C/C)/SiC-ZrC 复合材料烧蚀后表面凹凸不平，烧蚀中心均有一层白色氧化物质，且氧化物比较致密，周围纤维没有被氧化的痕迹，特别是 (C/C)/SiC-ZrC-3#复合材料烧蚀坑被白色氧化物覆盖，保护内部复合材料，同

http://fhclxb.buaa.edu.cn

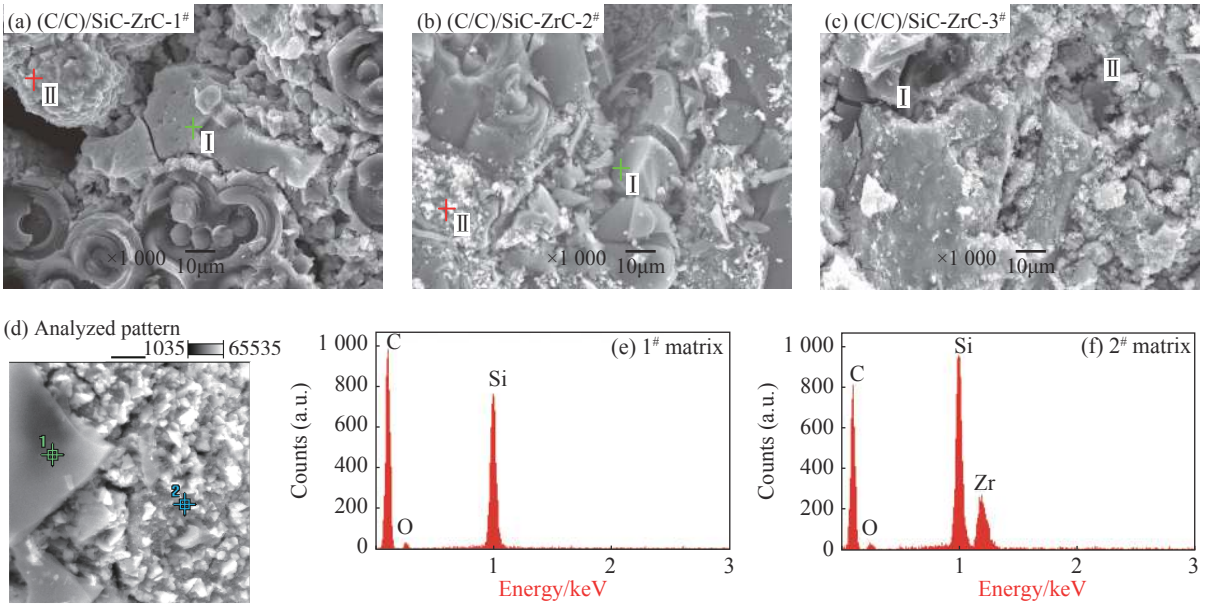


图 2 (C/C)/SiC-ZrC 复合材料的 SEM 图像 ((a)~(c)) 及 EDS 图谱 ((d)~(f))

Fig. 2 SEM images ((a)–(c)) and EDS spectra((d)–(f)) of (C/C)/SiC-ZrC composites

表 2 (C/C)/SiC 和 (C/C)/SiC-ZrC 复合材料的线烧蚀率、质量烧蚀率及烧蚀深度

Table 2 Linear ablation rate, mass ablation rate and ablation depth of (C/C)/SiC and (C/C)/SiC-ZrC composites

Sample	Ablation time/s	Linear ablation rate/(mm·s^{-1})	Mass ablation rate/(g·s^{-1})	Ablation depth/mm
(C/C)/SiC	600	0.0047	0.0033	2.79
(C/C)/SiC-ZrC-1#	600	0.0027	0.0019	1.61
(C/C)/SiC-ZrC-2#	600	0.0019	0.0016	1.14
(C/C)/SiC-ZrC-3#	600	0.0012	0.0004	0.72



图 3 (C/C)/SiC 和 (C/C)/SiC-ZrC 复合材料烧蚀后的照片

Fig. 3 Photographs of (C/C)/SiC and (C/C)/SiC-ZrC composites after ablation((a) (C/C)/SiC; (b) (C/C)/SiC-ZrC-1#; (c) (C/C)/SiC-ZrC-2#; (d) (C/C)/SiC-ZrC-3#)

时观察到白色氧化物有裂纹，但并未出现剥落现象。

图 4~图 6 为不同 ZrC 含量的 (C/C)/SiC-ZrC 复合材料烧蚀中心的 SEM 图像。可见，C/C)/SiC-ZrC 复合材料表面烧蚀后生成了一层连续致密的氧化膜，还有气态物质挥发留下的气孔。同时可以看出氧化膜均由灰黑色的氧化物 A#和白色氧化物 B#组成，对两种氧化物进行 EDS 分析，如图 7 所示。可见，A#氧化物为 SiO_2，为连续的玻璃态物质；B#氧化物为 ZrO_2，为颗粒状的团聚物覆盖在 SiO_2 之上。氧化物未覆盖的区域露出了端部成钝状或尖锐状的碳纤维，为碳纤维氧化烧蚀及冲刷导致。由图 4~图 6 可见，随着 ZrC 含量的增加，(C/C)/SiC-ZrC 复合材料表面的 ZrO_2 熔融物明显增多，其中 (C/C)/SiC-ZrC-3#复合材料表面有较多 ZrO_2 熔融物，覆盖在纤维、碳基体及 SiO_2 熔融物上，保护内部复合材料免受高温氧化烧蚀及气流

http://fhclxb.buaa.edu.cn

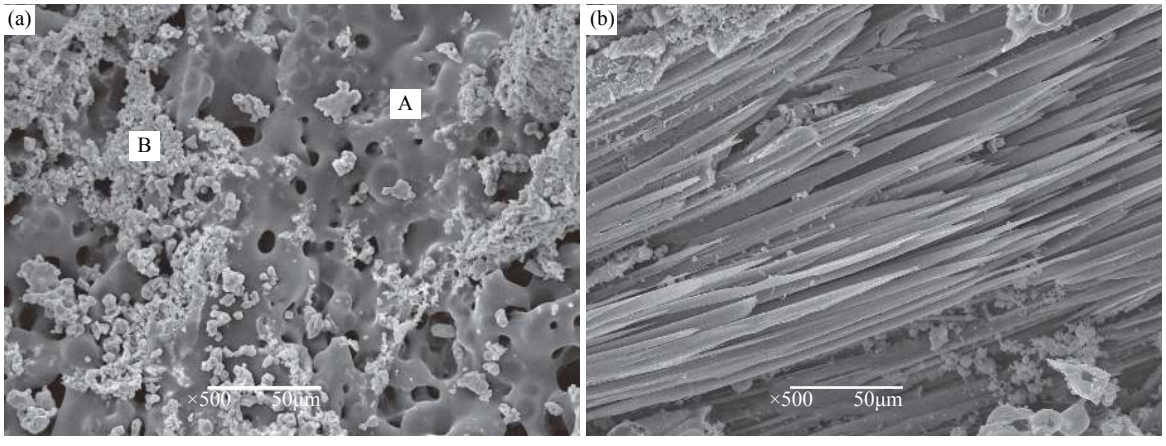


图 4 (C/C)/SiC-ZrC-1#复合材料烧蚀中心的 SEM 图像

Fig. 4 SEM images of ablation left of (C/C)/SiC-ZrC-1# composites((a) glassy mixture; (b) surface fibers)

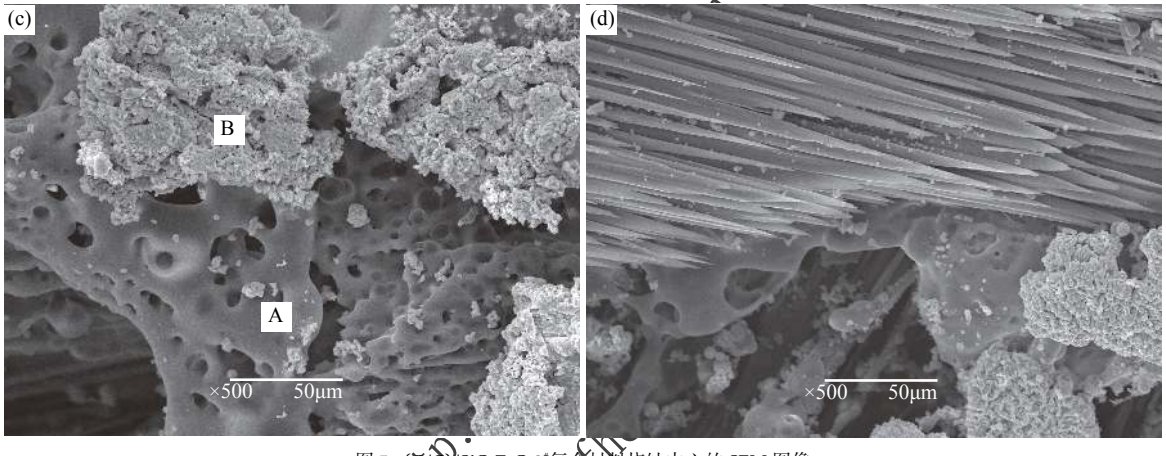


图 5 (C/C)/SiC-ZrC-2#复合材料烧蚀中心的 SEM 图像

Fig. 5 SEM images of ablation left of (C/C)/SiC-ZrC-2# composites((a) glassy mixture; (b) surface fibers)

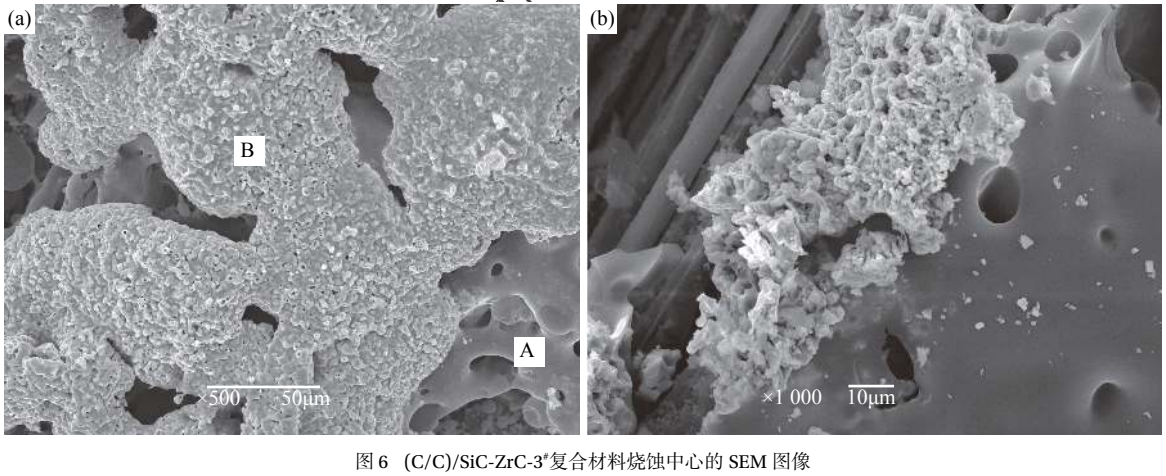


图 6 (C/C)/SiC-ZrC-3#复合材料烧蚀中心的 SEM 图像

Fig. 6 SEM images of ablation left of (C/C)/SiC-ZrC-3# composites((a) glassy mixture; (b) surface fibers)

冲刷，因此 (C/C)/SiC-ZrC-3#复合材料的线烧蚀率和质量烧蚀率均较低。

2.4 (C/C)/SiC-ZrC 复合材料的烧蚀机制

图 8 为 (C/C)/SiC 和 (C/C)/SiC-ZrC 复合材料烧蚀过程的表面温度。可以看出，(C/C)/SiC 复合材料烧蚀中心的表面温度为 1 810~1 950℃；引入 ZrC 后，ZrC 含量为 4.02vol% 和 7.22vol% 时，(C/C)/SiC-ZrC 复合材料烧蚀中心的表面温度降低，其

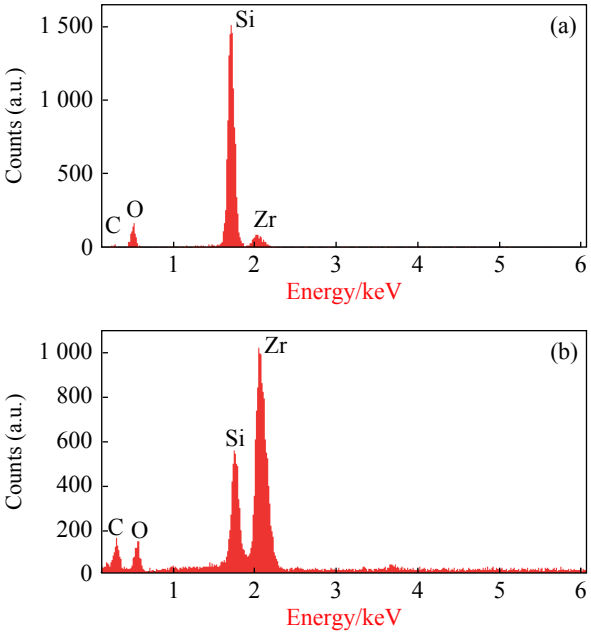


图 7 图 4~图 6 中 (C/C)/SiC-ZrC 复合材料的两种氧化物的 EDS 图谱

Fig. 7 EDS spectra of two oxidates of (C/C)/SiC-ZrC composites in Fig.4-Fig.6((a) A#; (b) B#)

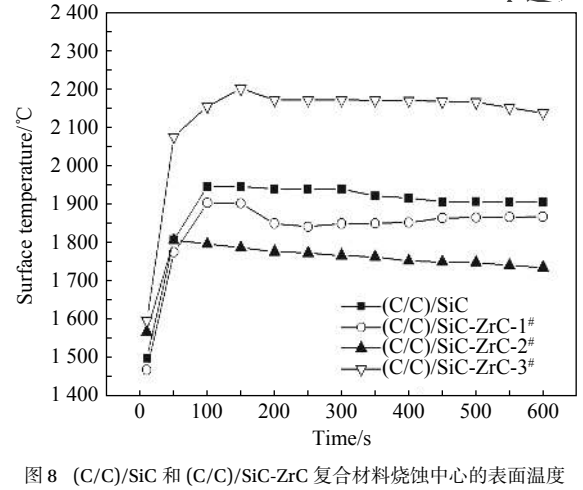


图 8 (C/C)/SiC 和 (C/C)/SiC-ZrC 复合材料烧蚀中心的表面温度

Fig. 8 Surface temperature of ablation left of (C/C)/SiC and (C/C)/SiC-ZrC composites

中 ZrC 含量为 7.22vol% 的 (C/C)/SiC-ZrC 复合材料的表面温度最低，较 (C/C)/SiC 复合材料表面温度降低了约 150℃；而当 ZrC 体积分数增加到 12.4vol% 时，(C/C)/SiC-ZrC 复合材料烧蚀中心温度较高，且高于 (C/C)/SiC 复合材料。此现象也与 (C/C)/SiC-ZrC 复合材料烧蚀过程中的烧蚀机制相关。

(C/C)/SiC-ZrC 复合材料烧蚀中心区对应火焰的中心，此处温度最高，复合材料表面受高温高速燃气流的剧烈冲击，受到的气流冲刷最为严重。初始状态时，(C/C)/SiC-ZrC 复合材料烧蚀过程中碳 (碳纤维及少量的基体碳) 氧化消失，SiC 相被氧化成液态的 SiO_2，ZrC 相被氧化成 ZrO_2。由图 4(a) 和图 5(a) 可知，对于 SiC 含量较多而 ZrC 含量较少的 (C/C)/SiC-ZrC-1#和 (C/C)/SiC-ZrC-2#复合材料，少量 ZrO_2 氧化物不能完全覆盖 (C/C)/SiC-ZrC 复合材料表面，而 SiO_2 可形成连续的玻璃态物质覆盖在复合材料表面，起到保护复合材料的作用。SiO_2 的熔点为 1 670℃，而 ZrO_2 熔点高达 2 677℃ [17-19]，随着烧蚀的进行，(C/C)/SiC-ZrC 复合材料表面温度升高，SiO_2 开始熔化，因其黏度较低，被氧乙炔气流吹走；另外 SiO_2 一部分在高温下不断地挥发，同时烧蚀产生的气体不断增加，在表面留下了孔洞。但 SiO_2 在高温下持续不断的挥发会带走大量热量，从而减小氧乙炔火焰对 (C/C)/SiC-ZrC 复合材料表面的冲击，降低复合材料烧蚀中心表面的温度。同时对于 (C/C)/SiC-ZrC 复合材料，在高温氧化环境中，ZrO_2 和 SiO_2 有一个低共熔点，介于 SiO_2 熔点和 ZrO_2 熔点之间，约为 1 730℃ [15, 20-21]，ZrO_2 部分熔融在液态 SiO_2 中，也会从环境中吸收一定的热量，降低了复合材料表面温度，因此一定 ZrC 含量的 (C/C)/SiC-ZrC 复合材料较 (C/C)/SiC 复合材料表面温度低，如图 8 所示。最终形成黏稠的 ZrO_2-SiO_2 玻璃态氧化膜，可以封填 (C/C)/SiC-ZrC 复合材料表面的裂纹和孔洞，有效降低氧化性气氛向复合材料内部扩散的速率，对复合材料基体形成较好的保护，因此 (C/C)/SiC-ZrC 复合材料较 (C/C)/SiC 复合材料具有较好的抗烧蚀性能。

对于 (C/C)/SiC-ZrC-3#复合材料，其氧化过程与上述过程相同，较 SiO_2，ZrO_2 具有低饱和蒸气压，高溶解热 (ZrO_2 为 215.4 kJ/mol，SiO_2 为 8.82 kJ/mol)，能够承受高温烧蚀而不会大量气化流失。同时，在高温下 ZrO_2 黏度大，可以黏附在 (C/C)/SiC-ZrC 复合材料表面，保护复合材料内部不被进一步烧蚀。(C/C)/SiC-ZrC-3#复合材料 ZrC 含量较高，ZrO_2 在烧蚀表面首先形成一层较完整的氧化膜，以阻挡火焰对复合材料的冲蚀，与图 6(a) 的 SEM 结果一致，与较低的质量烧蚀率也相呼应。可以推断，(C/C)/SiC-ZrC 复合材料在烧蚀过程中能形成一个 ZrO_2 外层/SiO_2 内层的双层结构保护膜。ZrO_2 层能减缓烧蚀火焰对复合材料内部的热力学和热化学烧蚀；而致密的 SiO_2 层能够弥合复合材料的裂纹、孔洞等缺陷，阻挡氧

http://fhclxb.buaa.edu.cn

化性气氛进一步进入复合材料内部。外层 ZrO_2 是一种优异的热障材料，ZrO_2 导热系数较低，导热系数的降低使烧蚀区域热扩散降低，导致 (C/C)/SiC-ZrC 复合材料表现为较高的表面温度，与图 8 结果一致。即使表面温度很高，双层结构保护膜可以降低热量和含氧气氛向 (C/C)/SiC-ZrC 复合材料内部扩散传递[17, 22-24]，因此 (C/C)/SiC-ZrC 材料表现出优异的抗烧蚀性能，其线烧蚀率和质量烧蚀率均很低。

3 结 论

(1) 采用“化学气相沉积和先驱体浸渍裂解”(CVI 和 PIP)混合工艺，制备了不同 ZrC 含量的 (C/C)/SiC-ZrC 复合材料，且随着 ZrC 含量的增加，(C/C)/SiC-ZrC 复合材料的质量烧蚀率和线烧蚀率不断减小。(C/C)/SiC 复合材料表面疏松，纤维明显被氧化，留下较大的烧蚀凹坑；而 (C/C)/SiC-ZrC 复合材料表面被白色氧化物质覆盖，相对较致密。

(2) 与 (C/C)/SiC 复合材料相比，较低 ZrC 含量的 (C/C)/SiC-ZrC 复合材料在高温氧化环境中形成了黏稠的 ZrO_2-SiO_2 玻璃态氧化膜，可以封填复合材料表面的裂纹和孔洞，有效降低了氧化性气氛向复合材料内部扩散的速率，对复合材料基体形成了较好的保护作用，同时氧化物的不断熔化及挥发也降低了复合材料表面的温度。

(3) ZrC 体积分数为 12.4vol% 的 C/C-SiC-ZrC 复合材料材料在烧蚀过程中表面会形成一个 ZrO_2 外层/SiO_2 内层的双层结构保护膜，阻挡有氧气氛进一步进入复合材料内部，使复合材料表现出优异的抗烧蚀性能。同时 ZrO_2 是一种优异的热障材料且导热系数较低，导热系数的降低使烧蚀区域热扩散降低，因此 C/C-SiC-ZrC 复合材料表现为较高的表面温度。

参考文献:

[1] 刘小冲, 成来飞, 张立同, 等. C/SiC复合材料在空间环境中的性能研究进展[J]. 材料导报, 2013, 27(9): 127-130.
LIU Xiaochong, CHENG Laifei, ZHANG Litong, et al. Research progress on properties of the C/SiC composites under the space environment[J]. Materials Review, 2013, 27(9): 127-130(in Chinese).

[2] 张立同, 成来飞. 连续纤维增韧陶瓷基复合材料可持续发展战略探讨[J]. 复合材料学报, 2007, 24(2): 1-6.
ZHANG Litong, CHENG Laifei. Discussion on strategies of sustainable development of continous fiber reinforced ceramic matrix composites[J]. Acta Materiae Compositae Sinica, 2007, 24(2): 1-6(in Chinese).

[3] TRIANTOU K I, MERGIA K, PEREZ B, et al. Thermal shock performance of carbon-bonded carbon fiber composite and ceramic matrix composite joints for thermal protection re-entry applications[J]. Composites Part B: Engineering, 2017, 111: 270-278.

[4] JAYASEELAN D D, XIN Y, VANDEPERRE L, et al. Development of multilayered thermal protection system (TPS) for aerospace applications[J]. Composites Part B: Engineering, 2015, 79: 392-405.

[5] PAUL A, VENUGOPAL S, BINNER J G P, et al. UHTC carbon fibre composites: Preparation, oxyacetylene torch testing and characterization[J]. Journal of the European Ceramic Society, 2013, 33(2): 423-432.

[6] ZHAO L Y, JIA D C, DUAN X M, et al. Oxidation of ZrC-30vol% SiC composite in air from low to ultrahigh temperature[J]. Journal of the European Ceramic Society, 2012, 32(4): 947-954.

[7] LI K Z, XIE J, FU Q G, et al. Effects of porous C/C density on the densification behavior and ablation property of C/C-ZrC-SiC composites[J]. Carbon, 2013, 57: 161-168.

[8] 武海棠, 魏玺, 于守泉, 等. 整体抗氧化C/C-ZrC-SiC复合材料的超高温烧蚀性能研究[J]. 无机材料学报, 2011, 26(8): 852-856.
WU Haitang, WEI Xi, YU Shouquan, et al. Ablation performances of multi-phased C/C-ZrC-SiC ultra-high temperature composites[J]. Journal of Inorganic Materials, 2011, 26(8): 852-856(in Chinese).

[9] WANG Z, DONG S M, DING Y S, et al. Mechanial poperties and microstructures of C_f/SiC-ZrC composites using T700SC carbon fibers as reinforcements[J]. Ceramics International, 2011, 37(3): 695-700.

[10] LIU C X, CAO L X, CHEN J X, et al. Microstructure and ablation behavior of SiC coated C/C-SiC-ZrC composites prepared by a hybrid infiltration process[J]. Carbon, 2013, 65: 196-205.

[11] LI Y, CHEN S A, MA X, et al. Effects of high-tempenrature annealing on the microstructure and properties of C/SiC-ZrC composites[J]. Ceramic International, 2016, 42(4): 5171-5176.

[12] XIE J, LI K Z, LI H J, et al. Ablation behavior and mechanism of C/C-ZrC-SiC composites under an oxyacetylene torch at 3 000℃[J]. Ceramics International, 2013, 39(4): 4171-4178.

[13] 王玲玲, 嵇阿琳, 崔红, 等. ZrC改性C/C-SiC复合材料的力学和抗烧蚀性能[J]. 复合材料学报, 2016, 33(2): 373-378.
WANG Lingling, JI Alin, CUI Hong, et al. Mechanical and anti-ablative preformances of C/C-SiC composites modi-

http://fhclxb.buaa.edu.cn

fied by ZrC[J]. Acta Materiae Compositae Sinica，2016，33(2)：373-378(in Chinese).

[14] 杨星, 崔红, 闫联生, 等. 陶瓷前驱体配比对C/C-ZrC-SiC复合材料烧蚀性能的影响[J]. 材料导报, 2015, 29(2)：52-56.
YANG Xing, CUI Hong, YAN Liansheng, et al. Effects of ceramic precursor ratio on ablation properties of C/C-ZrC-SiC composites[J]. Materials Review，2015，29(2)：52-56(in Chinese).

[15] 杨星, 崔红, 闫联生, 等. ZrC改性C/C-SiC复合材料的烧蚀性能研究[J]. 化工新型材料, 2014, 42(11)：169-171.
YANG Xing, CUI Hong, YAN Liansheng, et al. Investigation on ablation performance of ZrC modified C/C-SiC composites[J]. New Chemical Materials，2014，42(11)：169-171(in Chinese).

[16] 国防科学技术工业委员会. 烧蚀材料烧蚀试验方法: GJB 323A—96[S]. 北京: 国防科工委军标出版社, 1997.
National Defense Science and Technology Commission. Test methods for ablation of ablators: CJB 323A —96[S]. Beijing: National Defense Science and Technology Commission Military Publishing House, 1997(in Chinese).

[17] 庄磊, 付前刚, 李贺军, 等. 聚合物浸渍裂解法制备C/C-ZrC-SiC复合材料的氧化行为及抗烧蚀性能研究[J]. 中国材料进展, 2015, 34(6)：425-431.
ZHUANG Lei, FU Qiangang, LI Hejun, et al. Oxidation behavior and ablation resistance of C/C-ZrC-SiC composites prepared by polymer infiltration and pyrolysis[J]. Materials China，2015，34(6)：425-431(in Chinese).

[18] 王其坤, 胡海峰, 陈朝辉, 等. 先驱体转化法制备2D C/SiC-ZrB_2复合材料及其性能[J]. 复合材料学报, 2009, 26(1)：108-112.
WANG Qikun, HU Haifeng, CHEN Zhaohui, et al. Preparation and property of 2D C/SiC-ZrB_2 composites via precursor infiltration and pyrolysis[J]. Acta Materiae Compositae Sinica，2009，26(1)：108-112(in Chinese).

[19] 童长青, 成来飞, 刘永胜, 等. 2D C/SiC-ZrB_2复合材料的烧蚀性能[J]. 航空材料学报, 2012, 32(2)：69-72.
TONG Changqing, CHENG Laifei, LIU Yongsheng, et al. Ablation properties of 2D C/SiC-ZrB_2 composite[J]. Journal of Aeronautical Materials，2012，32(2)：69-72(in Chinese).

[20] FENG B, LI H J, ZHANG Y L, et al. Effect of SiC/ZrC ratio on the mechanical and ablation properties of C/C-SiC-ZrC composites[J]. Corrosion Science，2014，82：27-35.

[21] 王少雷, 李红, 任慕苏, 等. ZrC-SiC-C/C复合材料的制备及其烧蚀性能[J]. 复合材料学报, 2017, 34(5)：1040-1047.
WANG Shaolei, LI Hong, REN Musu, et al. Fabrication and ablation performances of ZrC-SiC-C/C composites[J]. Acta Materiae Compositae sinica，2017，34(5)：1040-1047(in Chinese).

[22] LI Z Q, LI H J, ZHANG S Y, et al. Microstructures and ablation properties of C/C-SiC-ZrC composites prepared using C/C skeletons with various densities[J]. Ceramic International，2013，39(7)：8173-8181.

[23] 解静, 李克智, 付前刚, 等. 聚合物浸渍裂解法制备C/C-ZrC-SiC-ZrB_2复合材料及其性能研究[J]. 无机材料学报, 2013, 28(6)：605-610.
XIE Jing, LI Kezhi, FU Qiangang, et al. Preparation and properties of C/C-ZrC-SiC-ZrB_2 composites via polymer infiltration and pyrolysis[J]. Journal of Inorganic Materials，2013，28(6)：605-610(in Chinese).

[24] 张强, 赵景鹏, 崔红, 等. C/C-ZrB_2-SiC 复合材料的制备及其性能[J]. 硅酸盐学报, 2016, 44(7)：1003-1007.
ZHANG Qiang, ZHAO Jingpeng, CUI Hong, et al. Preparation and properties of C/C-ZrB_2-SiC composites[J]. Journal of the Chinese Ceramic Society，2016，44(7)：1003-1007(in Chinese).

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

复合材料学报
Acta Materiae Compositae Sinica

第 37 卷 第 9 期 9 月 2020 年
Vol. 37 No. 9 Sep 2020

DOI：10.13801/j.cnki.fhclxb.20200103.003

原位聚合法制备聚丙烯酸修饰的 ZnS 量子点

杨春风*[1]，李勰[1]，张颖鑫[1]，王婷婷[1]，王会[2]

（1. 宁波工程学院 材料与化学工程学院，宁波 315211；2. 中国科学院 上海高等研究所，上海 201210）

摘 要：采用原位聚合法对 ZnS 量子点表面进行聚丙烯酸 (PAA) 的修饰。利用 XRD、FTIR、TEM、TGA、荧光测试等对 ZnS@PAA 复合纳米粒子进行系列表征。XRD 分析表明，修饰后的 ZnS 仍为立方晶相。FTIR 和 TGA 结果证明，ZnS 纳米粒子表面存在 PAA。TEM 结果表明，修饰后 ZnS@PAA 复合纳米粒子在去离子水中分散良好，其直径有所增加，约为 28 nm，且呈较明显的核-壳结构。荧光测试发现，修饰 PAA 前后 ZnS@PAA 复合纳米粒子的发光特性没有发生明显改变。实验表明，经 PAA 修饰后，ZnS@PAA 复合纳米粒子在水溶液中的分散性和稳定性得到提高，抗氧化性和荧光稳定性也得到了一定的增强。

关键词：ZnS；量子点；聚丙烯酸；原位聚合；表面修饰；水溶性高聚物；荧光性能

中图分类号：TQ322 **文献标志码**：A **文章编号**：1000-3851(2020)09-2258-07

In-situ polymerization approach for preparation polyacrylic acid coated ZnS quantum dots

YANG Chunfeng*[1], LI Xie[1], ZHANG Yingxin[1], WANG Tingting[1], WANG Hui[2]

(1. Department of Material and Chemical Engineering, Ningbo University of Technology, Ningbo 315211, China;
2. Shanghai Advanced Research Institute, Chinese Academy of Sciences, Shanghai 201210, China)

Abstract: The surface of ZnS quantum dots was modified with polyacrylic acid(PAA) by situ polymerization. The resulting ZnS@PAA composite nanoparticles were characterized by XRD, TEM, FTIR, TGA and fluorescence test. XRD results indicat that the ZnS@PAA composite nanoparticles exhibite a pure cubic phase. FTIR and TGA results reveal that the ZnS nano particles are coated with PAA. TEM results reveal that PAA coated ZnS quantum dots monodisperse and spherical shape in the water phase, the size of spherical particles is estimated to be 28 nm. The fluorescence tests show that after PAA coated, the fluorescent position and intensity of ZnS@PAA composite nanoparticles do not changed significantly. The test results display that PAA coated ZnS quantum dots have more favorable dispersion stability than that of the uncoated ones in aqueous system. The ZnS@PAA composite nanoparticles with excellen oxidation resistance, fluorescence stability, water-solubility and carboxyl-functionalization could be used for biological detection and bio-imaging.

Keywords: ZnS; quantum dots; polyacrylic acid; in-situ polymerization; surface modification; water-soluble polymer; fluorescence properties

ZnS 量子点是Ⅱ~Ⅶ族宽禁带直接带隙半导体化合物，被广泛应用于电致发光器件、激光二极管、半导体及光伏器件等方面[1-6]。同时，由于掺杂 ZnS 纳米发光材料具有优良的光致发光性能而在蛋白质标记[7]、细胞生物学[8]、基因组学[9] 等研究领域有极大的应用前景。但其在使用过程中出现易于团聚和水溶性差的缺点，且其表面缺乏活性基团，不利于应用于生物荧光标记领域[10]。采用水溶性高分子材料对其进行表面修饰，是一种改善表面性能较好的方法。根据已有文献报道，目前一些研究者尝试用配位交换法和微乳液法在 ZnS 量子点表面修饰水溶性高聚物，结果表明，

收稿日期：2019-10-16；录用日期：2019-11-06；网络首发时间：2020-01-03 15:58:44
网络首发地址：https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20200103.003
基金项目：国家自然科学基金 (21405085)；宁波市自然科学基金 (2017A6100232)
通信作者：杨春风，硕士，讲师，研究方向为功能纳米材料 E-mail: ycf@nbut.edu.cn

引用格式：杨春风，李勰，张颖鑫，等. 原位聚合法制备聚丙烯酸修饰的 ZnS 量子点 [J]. 复合材料学报，2020，37(9)：2258-2264.
YANG Chunfeng, LI Xie, ZHANG Yingxin, et al. In-situ polymerization approach for preparation poly acrylic acid coated ZnS quantum dots[J]. Acta Materiae Compositae Sinica, 2020, 37(9): 2258-2264(in Chinese).

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

修饰后的纳米粒子虽然水溶性得到一定程度的增强，但其在去离子水中的分散性并不好，出现了团聚现象，且其实验过程较繁琐，实验条件较苛刻，实验产率较低[11]。本研究尝试在不改变其荧光特性的条件下，采用原位聚和法对 ZnS 量子点进行聚丙烯酸 (PAA) 表面修饰，以增强其在水溶液中的分散性和稳定性，使其易于和生物大分子结合，从而达到较好的使用效果。与配位交换法、微乳液法及其他化学方法相比，原位聚合法的特点在于：(1) 聚合物分子链上特有的官能团对金属离子络合和吸附，反应物受到纳米级的空间限制，从而控制纳米颗粒直径，并稳定纳米颗粒防止其发生团聚，使其在溶液中分散均匀、稳定；(2) 聚合物与无机纳米粒子之间通过化学键相互结合，且结合牢固，使合成的复合纳米粒子性质稳定；(3) 该方法具有操作简单方便、重复性好、温度要求低、可大量生产、成本低等优点[12]。

1 实验材料及方法

1.1 原材料

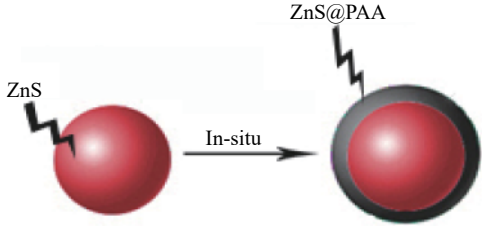
环已烷、三氯乙酸、丙烯酸，国药集团化学试剂公司；过硫酸钾 ($K_2S_2O_8$)，上海青析化工科技有限公司，以上药品均为分析纯。戊二醛 25% 水溶液，国药集团化学试剂公司；ZnS 量子点按照李勰等[13] 的方法自制。实验用水均为去离子水。

1.2 ZnS@PAA 复合纳米粒子制备

原位聚合法制备 ZnS@PAA 复合纳米粒子的基本路线：首先用表面活化剂对基质材料 ZnS 进行表面活化，然后加入引发剂和单体进行反应，使 ZnS 量子点表面形成一些聚合度较低的预聚体，最后加入偶联剂，将这些预聚体偶联起来。整个反应过程在 N_2 保护下进行。

具体实验步骤：称取一定量的 ZnS 量子点加入到 30 mL 环已烷的三颈烧瓶中，用 SK2200H 超声波清洗器 (上海科导超声仪器公司) 超声 20 min 达到完全分散；然后在 HJ-3 恒温磁力搅拌器 (常州国华电器有限公司) 快速磁力搅拌下加入 0.6 g 三氯乙酸，搅拌 10 min 后，将速度调至慢速，室温下表面活化 72 h。

将表面活化后的 ZnS 量子点从环已烷中析出，加入到装有适量去离子水的 100 mL 三颈烧瓶中，之后抽真空充 N_2，充 N_2 20 min 以保证溶液完全脱氧。然后通过注射针管分 3 次依次向三颈烧瓶中滴加引发剂 2 mL $K_2S_2O_8$ (10 mg/mL) 和 1 mL 一定浓度的丙烯酸水溶液，每次滴加间隔为 30 min。滴加完毕 90 min 后，再向反应体系滴加 0.3 mL 25% 戊二醛水溶液，偶联 30 min。整个反应过程温度控制在 60℃。产物离心分离，水洗 3 次，即得 ZnS@PAA 复合纳米粒子。图 1 为原位聚合前后 ZnS 量子点结构示意图。



PAA—Polyacrylic acid

图 1 原位聚合前后 ZnS 量子点结构示意图

Fig. 1 Structure diagram of ZnS quantum dots before and after in-situ polymerization

1.3 测试与表征

采用德国 Bruker 公司的 D8 Advance 型 XRD 测定样品的晶体结构，采用 Cu$K\alpha$ 射线 (λ=0.15418 nm)。样品直接滴加到微量样品台上然后真空烘干进行测试。

采用美国热电集团的 Avatar380 型 FTIR 进行红外分析。样品经反复超声水洗，离心分离，60℃烘干，采用 KBr 压片。

采用美国 FEI 公司 FEI TECNAI G2 F20 型 TEM 进行形貌观察，拍摄前取少量样品滴于铜网上，红外灯加热烘干。

采用德国耐驰仪器制造有限公司 TG 209 F1 Iris 型热重分析仪对样品进行热重分析，样品经离心、洗涤、抽真空成白色粉末，测试时取样 0.01 g 并暴露在 N_2 气氛中，升温速率为 10℃/min 条件下进行热分析。

采用日本日立 (Hitachi) 公司 FL-4500 型荧光分光光度计对样品进行了荧光测试，激发波长为 320 nm。

分别将 500 mg ZnS 量子点及 ZnS@PAA 复合纳米粒子分散于 50 mL 去离子水中，超声分散 30 min，每隔一段时间取出 5 mL 上层液体，干燥去除去离子水。根据质量法得到 ZnS@PAA 复合纳米粒子含量剩余质量分数 (m)，m 越大，表明颗粒的分散性能越好。

取相同质量的 ZnS 量子点和 ZnS@PAA 复合纳米粒子在 320 nm 紫外灯下进行照射，每照射 1 h 后进行荧光测试，测试其抗氧化性。

http://hclxb.buaa.edu.cn

量子点应用与生物探针需要将生物探针置于缓冲溶液中 24 h，甚至更长时间，因此考察量子点在缓冲溶液中的稳定性具有很大的现实意义。称取等量的 ZnS 和 ZnS@PAA 复合纳米粒子放置于相同的磷酸盐 (PBS) 缓冲液中，测试其荧光强度的稳定性。

2 结果与讨论

2.1 ZnS@PAA 复合纳米粒子的晶粒尺寸及结晶度

图 2 是 ZnS 和 ZnS@PAA 复合纳米粒子的 XRD 图谱。可知，ZnS 的 2θ=28.58°、47.81°、56.53°处分别对应 (111)、(220) 和 (311) 晶面，与 JCPDS 卡 No.00-005-0566 一致，表明产物为立方晶型。这些峰的峰型尖锐，且半峰宽较窄，表明 ZnS 具有很高的结晶度，同时没有出现其他衍射峰，表明 ZnS 纯度较高。ZnS@PAA 复合纳米粒子中除出现了 ZnS 的衍射峰外，还在 2θ=9.17°和 18.42°处出现了衍射峰，应该是 PAA 的特征峰[14-18]。另外，根据 X 射线衍射线宽化法，按 Scherrer 公式计算 ZnS 及 ZnS@PAA 的平均晶粒尺寸 D 为

$$D=\frac{K\lambda}{\beta\cos\theta}$$

式中：β 为特征衍射峰半峰宽；λ 为入射光波长 (0.154 nm)；θ 为衍射角；K 为 Scherrer 常数，若 β 为衍射峰的半高宽，则 K=0.89。表 1 为 ZnS 量子点和 ZnS@PAA 复合纳米粒子的平均晶粒尺寸。可以看出，ZnS 量子点的平均晶粒尺寸为 19.06 nm，而 ZnS@PAA 复合纳米粒子平均晶粒尺寸为 26.12 nm，略有增加。

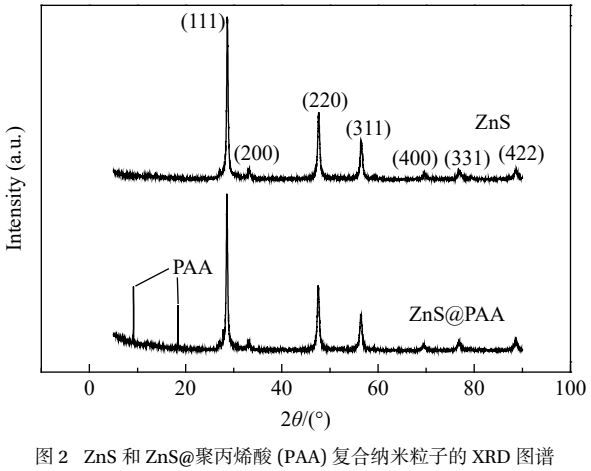


图 2 ZnS 和 ZnS@聚丙烯酸 (PAA) 复合纳米粒子的 XRD 图谱

Fig. 2 XRD patterns of ZnS and ZnS@polyacrylicacid(PAA) composite nanoparticles

表 1 ZnS 和 ZnS@PAA 复合纳米粒子的平均晶粒尺寸

Table 1 Average grain sizes of ZnS and ZnS@PAA composite nanoparticles

Sample	Average grain size D/nm
ZnS	19.06
ZnS@PAA	26.12

2.2 ZnS@PAA 复合纳米粒子的微观结构

图 3 是 ZnS 和 ZnS@PAA 复合纳米粒子的 FTIR 图谱。可以看出，ZnS 的峰位置出现在 1 627 cm^{-1}、1 105 cm^{-1} 和 614 cm^{-1} 处。据文献 [19-20] 报道，1 105 cm^{-1} 和 614 cm^{-1} 处为 ZnS 特有的伸缩振动峰，而 1 627 cm^{-1} 处为 ZnS 纳米晶表面水分子的振动。而 ZnS@PAA 复合纳米粒子可以明显看到在 1 631 cm^{-1} 处出现强烈的 COO 反对称伸缩振动，1 431 cm^{-1} 处是 COO 的对称伸缩振动，1 275 cm^{-1} 和 2 073 cm^{-1} 处是 CO 伸缩振动产生的吸收峰，666 cm^{-1} 处是 OC—O 面内弯曲振动产生的吸收峰，这些吸收峰证明 ZnS@PAA 复合纳米粒子表面存在 PAA[21]。

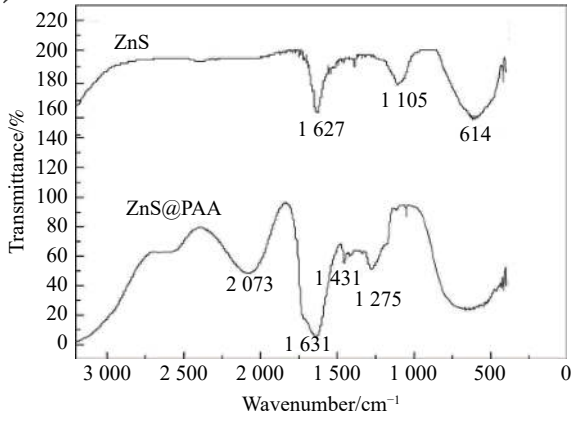


图 3 ZnS 和 ZnS@PAA 复合纳米粒子的 FTIR 图谱

Fig. 3 FTIR spectra of ZnS and ZnS@PAA composite nanoparticles

2.3 ZnS@PAA 复合纳米粒子的热性能

图 4 是 ZnS 和 ZnS@PAA 复合纳米粒子的 TGA 曲线。从图 4 (a) 可以看出，ZnS 从室温升温至 1 000℃ 的过程中几乎没有失重。从图 4 (b) 可以看出，ZnS@PAA 复合纳米粒子的失重主要有三个阶段：(1) 30~251℃，这一阶段主要是 PAA 亲水基团所吸附的水分蒸发；(2) 252~413℃，这一阶段的失重主要是 PAA 侧链 C=O、C—H 等基团的分解；(3) 324~630℃，这一阶段的失重幅度较大，主要归因于 PAA 主链的降解。从热失重的比例来看，ZnS@PAA 复合纳米粒子表面修饰的 PAA 约

http://fhclxb.buaa.edu.cn

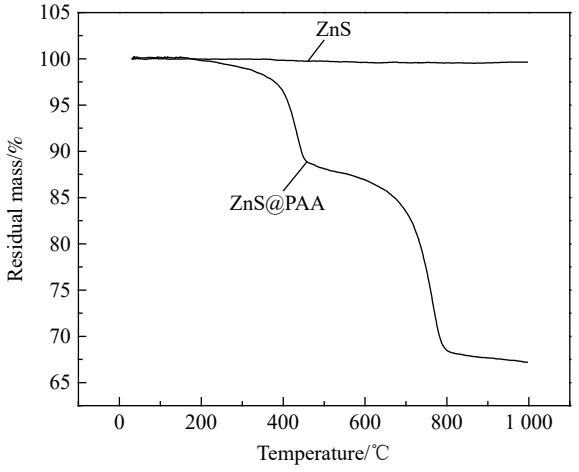


图 4　ZnS 和 ZnS@PAA 复合纳米粒子的 TGA 曲线

Fig. 4　TGA curves of ZnS and ZnS@PAA composite nanoparticles

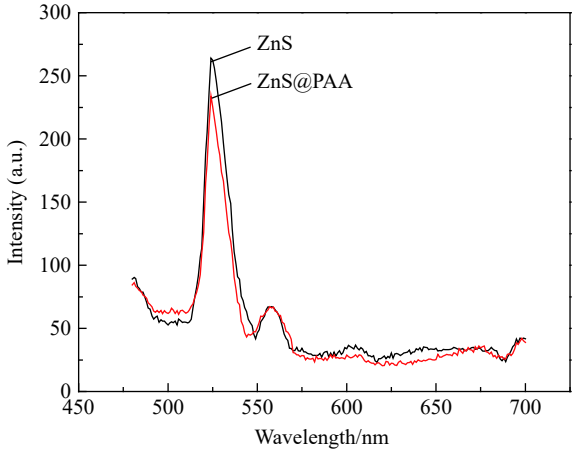


图 5　ZnS 和 ZnS@PAA 复合纳米粒子的荧光光谱

Fig. 5　Fluorescence spectra of ZnS and ZnS@PAA composite nanoparticles

占总质量的 35%。也从侧面说明 ZnS@PAA 复合纳米粒子的主要成分还是以 ZnS 为主，因此 PAA 不会对 ZnS@PAA 复合纳米粒子的荧光性能产生太大影响[22-23]。

2.4　ZnS@PAA 复合纳米粒子的荧光性能

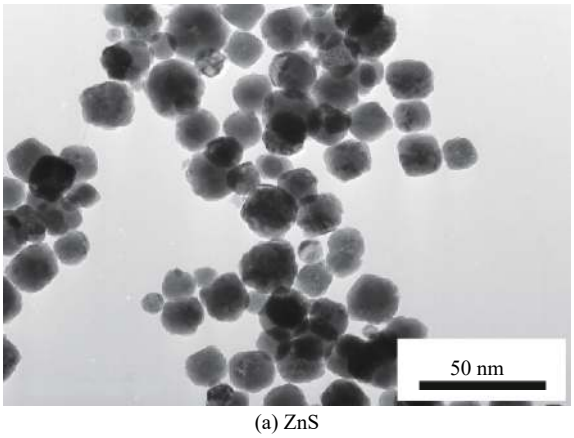
图 5 是 ZnS 和 ZnS@PAA 复合纳米粒子的荧光光谱。可以看出，相较于 ZnS，ZnS@PAA 复合纳米粒子的发射波长和荧光强度没有发生明显改变，说明 PAA 表面修饰对 ZnS 量子点的发光特性没有影响。ZnS@PAA 复合纳米粒子的发光强度较 ZnS 略有下降，原因可能是 PAA 中含有高能振动能量的 CH 和 CC 有机配体，会猝灭靠近 Zn 离子的荧光，造成发光核的晶体缺陷[24-25]，但 ZnS@PAA 复合纳米粒子的发光强度下降幅度很小，因此，不影响其作为生物芯片荧光探针的使用[26]。

2.5　ZnS@PAA 复合纳米粒子的微观形貌

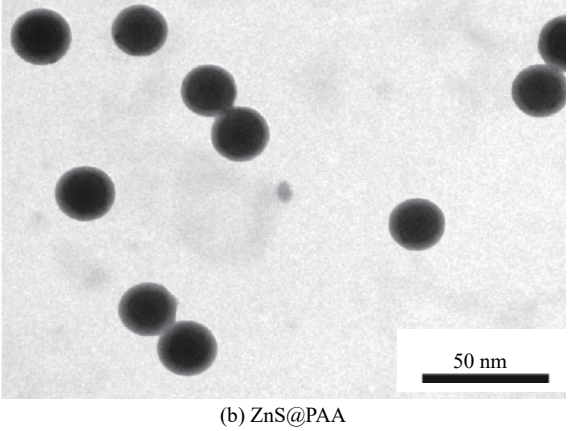
图 6 是 ZnS 和 ZnS@PAA 复合纳米粒子的 TEM 图像。通过计算可知，ZnS 纳米粒子颗粒的平均直径约为 18 nm，且出现了团聚现象。ZnS@PAA 复合纳米粒子的平均直径约为 28 nm，明显增大，且分散良好，这是由于经原位聚合后丙烯酸单体在 ZnS 颗粒表面聚合成 PAA，且包覆状态较好 (粒子内部为深黑色，为 ZnS 粒子；外部为浅灰色，为包覆的丙烯酸酯类共聚物)，使其表面具有 COOH 等亲水基团，易与水相容，因此，ZnS@PAA 复合纳米粒子可以在水溶液中均匀分散[27-29]。

2.6　ZnS@PAA 复合纳米粒子的分散性能

图 7 是 ZnS 和 ZnS@PAA 复合纳米粒子的分散性能。可以看出，ZnS 量子点放置 1 h 后在去离子水中的剩余质量分数均下降为零，说明完全沉降；



(a) ZnS



(b) ZnS@PAA

图 6　ZnS 和 ZnS@PAA 复合纳米粒子的 TEM 图像

Fig. 6　TEM images of ZnS and ZnS@PAA composite nanoparticles

http://hclxb.buaa.edu.cn

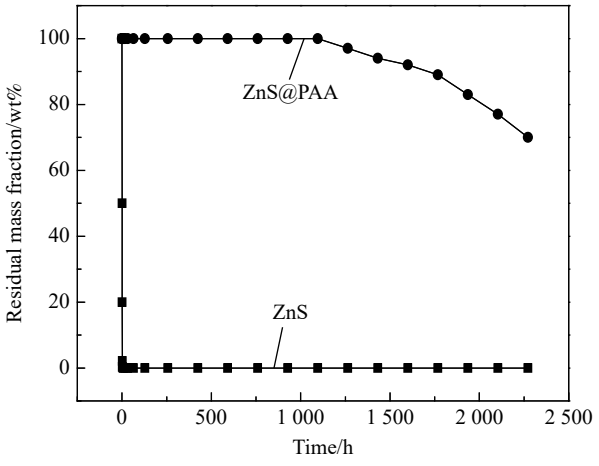


图 7　ZnS 和 ZnS@PAA 复合纳米粒子的分散性能

Fig. 7　Dispersion performance of ZnS and ZnS@PAA composite nanoparticles

而 ZnS@PAA 复合纳米粒子放置 2 272 h 后在去离子水中的剩余质量分数为 71.3wt%。因此，与 ZnS 相比，ZnS@PAA 复合纳米粒子在去离子水中的分散性能得到很大提高，这是因为相比于 ZnS@PAA 复合纳米粒子，未修饰的 ZnS 粒度较小，密度较大，容易团聚，且表面没有亲水性基团，所以很快沉降；而修饰 PAA 后的 ZnS 虽然颗粒直径有所增大，但由于 PAA 具有优良的水溶性，易与水相容，使 ZnS@PAA 复合纳米粒子可以均匀分散在水溶液中，以胶体状态稳定存在[30-31]。

2.7　ZnS@PAA 复合纳米粒子的抗氧化性能

图 8 是 ZnS 和 ZnS@PAA 复合纳米粒子的抗氧化性能。可以看出，经过 6 h 紫外灯照射后，ZnS 的荧光强度从 240 降低到 46，下降幅度为 85%，而 ZnS@PAA 复合纳米粒子的荧光强度从 240 降低到 163，下降幅度仅为 32%。这可能是由于经 PAA 修饰后，ZnS 量子点表面被 PAA 所包裹，减缓了 ZnS 量子点的氧化。因此，经 PAA 修饰后，ZnS@PAA 复合纳米粒子的荧光稳定性和抗氧化能力得到大幅度提高[32]。

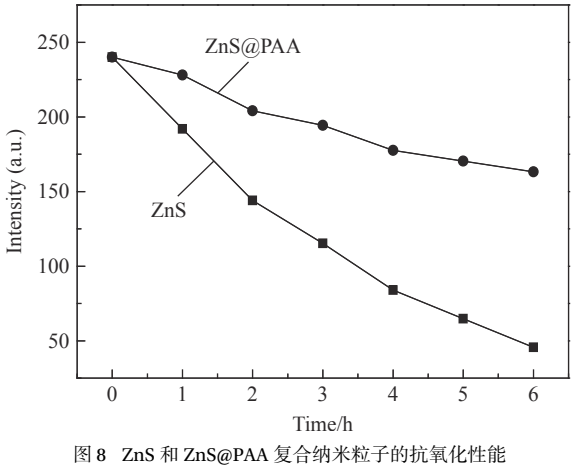


图 8　ZnS 和 ZnS@PAA 复合纳米粒子的抗氧化性能

Fig. 8　Antioxidant performance of ZnS and ZnS@PAA composite nanoparticles

2.8　ZnS@PAA 复合纳米粒子的荧光稳定性能

图 9 是 ZnS 和 ZnS@PAA 复合纳米粒子的荧光稳定性能。可以看出，纯 ZnS 在缓冲溶液放置 7 天后荧光强度从 240 下降到 48，下降幅度为 80%，而 ZnS@PAA 复合纳米粒子的荧光强度从 240 下降到 150，下降幅度仅为 37.5%，表现出较好的荧光稳定性[33-34]。

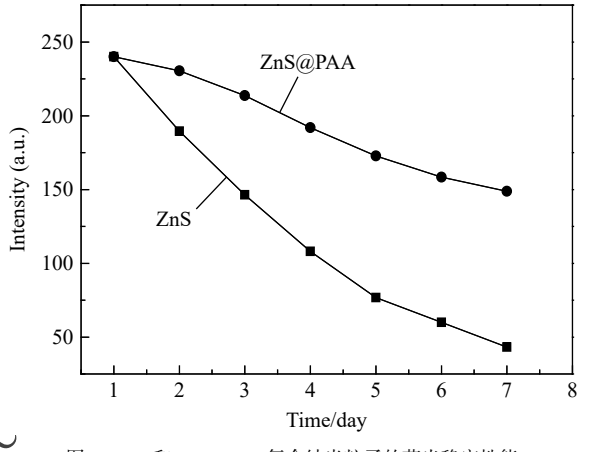


图 9　ZnS 和 ZnS@PAA 复合纳米粒子的荧光稳定性能

Fig. 9　Fluorescence stability performance of ZnS and ZnS@PAA composite nanoparticles

3　结 论

(1) 与 ZnS 量子点相比，修饰聚丙烯酸 (PAA) 后 ZnS@PAA 复合纳米粒子仍然为立方晶相，其粒径明显增大。分散性实验结果表明，ZnS@PAA 复合纳米粒子在水溶液中能够保持 2 272 h 不沉降，在水溶液中的分散性和稳定性得到大幅度提高。

(2) 荧光检测结果表明，PAA 修饰前后 ZnS 量子点的荧光强度和荧光发射波长没有发生明显改变。

(3) 抗氧化性实验结果表明，ZnS 量子点经过 6 h 的照射后荧光强度下降了 85%，而经 PAA 修饰后，ZnS@PAA 复合纳米粒子的荧光强度仅下降了 32%，由此可见，其抗氧化性得到大幅度提高。

(4) 荧光稳定性实验表明，在缓冲溶液放置 7 天后，ZnS 量子点的荧光强度下降了 80%，而经 PAA 修饰后的 ZnS@PAA 复合纳米粒子的荧光强度仅下降了 37.5%，具有较好的荧光稳定性。

http://hcclxb.buaa
http://hcclxb.
http://hc

参考文献：

[1] KHAN Z M S H, RAHMAN R S, SHUMAILA, et al. Hydrothermal treatment of red lentils for the synthesis of fluorescent carbon quantum dots and its application for sensing Fe^{3+}[J]. Optical Materials，2019，91：386-395.

[2] FENG S A, GAO Z, LIU H, et al. Feasibility of detection valence speciation of Cr(Ⅲ) and Cr(Ⅵ) in environmental samples by spectrofluorimetric method with fluorescent carbon quantum dots[J]. Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy，2019，212：286-292.

[3] CHANDAN H R, SCHIFFMAN J D, BALAKRISHNA R G, et al. Quantum dots as fluorescent probes: Synthesis, surface chemistry, energy transfer mechanisms, and applications[J]. Sensors and Actuators B: Chemical，2018，258：1191-1214.

[4] NSIBANDE S A, FORBES P B C. Fluorescence detection of pesticides using quantum dot materials: A review[J]. Analytica Chimica Acta，2016，945：9-22.

[5] RESHMA V G, MOHANAN P V. Quantum dots: Applications and safety consequences[J]. Journal of Luminescence，2019，205：287-298.

[6] 周万万, 王丽, 李军荣, 等. ZnS量子点/纤维素复合材料的制备及光催化性能[J]. 应用化工, 2019, 48(9)：2021-2025.
ZHOU W W, WANG L, LI J R, et al. Preparation and photocatalytic performance of ZnS quantum dots cellulose matrix composites[J]. Applied Chemical Industry，2019，48(9)：2021-2025(in Chinese).

[7] KATHIRESAN R, GOPALAKRISHNAN S, KOLANDAIVEL P. Interaction and bioconjugation of CdSe/ZnS core/shell quantum dots with maltose-binding protein[J]. Computational and Theoretical Chemistry，2017 ，1101：96-101.

[8] ARGUDO P G, MARTÍN-ROMERO M T, CAMACHO L, et al. Fluorinated CdSe/ZnS quantum dots: Interactions with cell membrane[J]. Colloids and Surfaces B: Biointerfaces，2019，173：148-154.

[9] BARDI G, MALVINDI M A, GHERARDINI L, et al. The biocompatibility of amino functionalized CdSe/ZnS quantum-dot doped SiO_2 nanoparticles with primary neural cells and their gene carrying performance[J]. Biomaterials，2010，31(25)：6555-6566.

[10] 庄庆一, 由芳田, 彭洪尚. 基于CdSe@ZnS量子点水溶性纳米粒子的制备及荧光性能[J]. 发光学报, 2018, 39(10)：1339-1346.
ZHUANG Q Y, YOU F T, PENG H S. Synthesis and fluorescence properties research of water-soluble nanoparticles based on CdSe@ZnS quantum dots[J]. Chinese Journal of Luminescence，2018，39(10)：1339-1346(in Chinese).

[11] LIU B X, TONG C Y, FENG L J, et al. Water-soluble polymer functionalized CdTe/ZnS quantum dots: A facile ratiometric fluorescent probe for sensitive and selective detection of nitroaromatic explosives[J]. Chemistry，2014，20(8)：2132-2138.

[12] DENG N T, ZHOU X P, LI X, et al. Synthesis of $NaYF_4$: Yb, Er/$NaYF_4$ nanoparticle coated with PAM by in-situ polymerization[J]. Journal of Physics and Chemistry of Solids，2013，74(3)：480-486.

[13] 李勰, 朱晓东, 王婷婷, 等. La掺杂纳米ZnO/硅藻土复合材料的制备及其对甲醛气体的降解性能[J]. 材料研究学报, 2018, 32(9)：685-690.
LI X, ZHU X D, WANG T T, et al. Degradation of formaldehyde gas by composites of La-doped nano ZnO/diatomite[J]. Chinese Journal of Materials Research，2018，32(9)：685-690(in Chinese).

[14] BASHIR S, TEO Y Y, RAMESH S, et al. Synthesis and characterization of Karaya gumg-poly(acrylic acid) hydrogels and in vitro release of hydrophobic quercetin[J]. Polymer，2018，147：108-120.

[15] GAO D G, ZHANG Y H, LYU B, et al. Nanocomposite based on poly(acrylic acid)/attapulgite towards flame retardant of cotton fabrics[J]. Carbohydrate Polymers，2019，206：245-253.

[16] 崔冉, 魏媛媛, 陈晶晶, 等. Cu/PAA的制备及其抗菌性能研究[J]. 工业微生物, 2019, 49(3)：13-18.
CUI R, WEI Y Y, CHEN J J, et al. Preparation and antibacterial activity of Cu/PAA[J]. Industrial Microbiology，2019，49(3)：13-18(in Chinese).

[17] CHELMINIAK D, ZIEGLER-BOROWSKA M, KACZMAREK H. Synthesis of magnetite nanoparticles coated with poly(acrylic acid) by photo polymerization[J]. Materials Letters，2016，164：464-467.

[18] WANG R, ZHAO L J, LI L, et al. Rose spherical structure $Ag_2S/ZnIn_2S_4$/ZnS composites with visible light response: Enhanced photodegradation and hydrogen production performance[J]. Journal of Physics and Chemistry of Solids，2020，136：109-148.

[19] LALITHADEVI B, RAO K M, RAMANANDA D. Investigations on structural and optical properties of starch capped ZnS nanoparticles synthesized by microwave irradiation method[J]. Chemical Physics Letters，2018，700：74-79.

[20] JABEEN U, ADHIKARI T, SHAH S M, et al. Synthesis, characterization and photovoltaic applications of noble metal: Doped ZnS quantum dots[J]. Chinese Journal of Physics，2019，58：348-362.

[21] JACOB J M, RAJAN R, AJI M, et al. Bio-inspired ZnS quantum dots as efficient photo catalysts for the degradation of methylene blue in aqueous phase[J]. Ceramics In-

http://fhclxb.buaa.edu.cn

ternational，2019，45(4)：4857-4862.

[22] 张舰, 郝和群. ZnS/PAA纳米复合材料的制备及发光性能研究[J]. 合成技术与应用, 2015, 30(3)：13-16.
ZHANG J, HAO H Q. Preparation and luminescent performance of ZnS/PAA nanocomposite[J]. Synthetic Technology and Application，2015，30(3)：13-16(in Chinese).

[23] NGUYEN T P, LAM Q V, VU T B. Energy transfer in poly (vinyl alcohol)-encapsulated Mn-doped ZnS quantum dots[J]. Journal of Luminescence，2018，203：533-539.

[24] 胡新军, 胡勇, 谢文玲, 等. ZnS/还原氧化石墨烯复合材料的制备及光催化性能[J]. 复合材料学报, 2019, 36(1)：207-212.
HU X J, HU Y, XIE W L, et al. Preparation and photocatalytic properties of ZnS/reduced graphene oxide composite[J]. Acta Materiae Compositae Sinica，2019，36(1)：207-212(in Chinese).

[25] AMIRIAN F, MOLAEI M, KARIMIPOUR M, et al. A new and simple UV-assisted approach for synthesis of water soluble ZnS and transition metals doped ZnS nanoparticles (NPs) and investigating optical and photocatalyst properties[J]. Journal of Luminescence，2018，196：174-180.

[26] CHEN X B, LI H, CHEN M F, et al. Visible-light-driven photocatalytic activities of monodisperse ZnS-coated reduced graphene oxide nanocomposites[J]. Materials Chemistry and Physics，2019，227：368-374.

[27] AGORKU E S, MITTAL H, MAMBA B B, et al. Fabrication of photocatalyst based on Eu^{3+}-doped ZnS-SiO_2 and sodium alginate core shell nanocomposite[J]. International Journal of Biological Macromolecules，2014，70：143-149.

[28] GAO Z K, LUAN Y, LU Y, et al. Fluorometric determination of sulfadiazine by using molecularly imprinted poly (methyl methacrylate) nanobeads doped with manganese(Ⅱ)-doped ZnS quantum dots[J]. Microchimica Acta，2019，186(9)：625.

[29] 章建忠, 徐国财, 王艳丽, 等. 纳米银镓合金/聚甲基丙烯酸甲酯复合粒子的结构表征[J]. 复合材料学报, 2007, 24(4)：67-70.
ZHANG J Z, XU G C, WANG Y L, et al. Characterization of the structure of Ag-Ga/PMMA nanoparticles[J]. Acta Materiae Compositae Sinica，2007，24(4)：67-70(in Chinese).

[30] 杨冰. 用于纳米二氧化硅水体系的聚丙烯酸类分散剂的制备及性能研究[D]. 武汉: 武汉科技大学, 2019.
YANG B. A dissertation submitted in partial fulfillment of the requirements for the degree of master in engineering[D]. Wuhan: Wuhan University of Science and Technology, 2019(in Chinese).

[31] WAHLANDER M, NILSSON F, LARSSON E, et al. Polymer-grafted Al_2O_3-nanoparticles for controlled dispersion in poly(ethylene-co-butylacrylate) nanocomposites[J]. Polymer，2014，55(9)：2125-2138.

[32] 铁伟伟, 杜兆禹, 高远浩, 等. 原位反应制备ZnS还原氧化石墨烯复合材料及其光催化性能[J]. 复合材料学报, 2017, 34(5)：1082-1087.
TIE W W, DU Z Y, GAO Y H, et al. In situ reaction fabrication of ZnS/reduced grapheme oxide composite an its photocatalytic property[J]. Acta Materiae Compositae Sinica，2017，34(5)：1082-1087(in Chinese).

[33] 王芳. 巯基丙酸修饰的CdTe@ZnS量子点的合成及其分析应用[D]. 太原: 山西医科大学, 2019.
WANG F. Synthesis and applications of mercapto propionic acid capped CdTe@ZnS quantum dots[D]. Taiyuan: Shanxi Medical University, 2019(in Chinese).

[34] AHMADPOER H, HOSSEINI S M M. A solid-phase luminescence sensor based on molecularly imprinted polymer-CdSeS/ZnS quantum dots for selective extraction and detection of sulfasalazine in biological samples[J]. Talanta，2019，194：534-541.

http://fhclxb.buaa.edu.cn

复合材料学报
Acta Materiae Compositae Sinica

第 37 卷 第 9 期 9 月 2020 年
Vol. 37 No. 9 Sep 2020

DOI：10.13801/j.cnki.fhclxb.20200323.001

Co 修饰 CeO_2 复合材料的晶面调控及其光热催化脱硝性能

马恬，朱晨，刘成宝*，余辰辰，张文雅，钱君超，陈志刚
（苏州科技大学 化学生物与材料工程学院 江苏省环境功能材料重点实验室，苏州 215009）

摘 要：采用一步水热法，通过调节 Co 与 Ce 的摩尔比，制备出暴露高活性晶面的 Co 修饰 CeO_2 复合材料。利用比表面和孔径分析仪、TG-DSC、TEM、SEM、XRD、紫外-可见分光光度计 (UV-vis)、XPS、光热催化脱硝技术对 Co 修饰 CeO_2 复合材料进行全面表征。结果表明，随着 Co 元素含量的增加，Co 修饰 CeO_2 复合材料的比表面积增大，CeO_2 呈纳米棒状结构，Co 与表面氧生成 Co_3O_4，二者的共结晶过程降低了复合材料的结晶表面能，使 CeO_2 主要暴露 (200) 和 (220) 高活性晶面，且暴露比例增大。光热催化脱硝结果表明，当 Co 与 Ce 摩尔比为 15%、煅烧温度为 400℃ 时，Co 修饰 CeO_2 复合材料的光热催化效率达到最高，为 98%。

关键词：Co；CeO_2；催化材料；晶面调控；光催化脱硝

中图分类号：TQ426.6 **文献标志码**：A **文章编号**：1000-3851(2020)09-2265-07

Facet control of Co-modified CeO_2 composite and its thermal-photocatalytic denitration property

MA Tian , ZHU Chen , LIU Chengbao* , YU Chenchen , ZHANG Wenya , QIAN Junchao , CHEN Zhigang
(Jiangsu Key Laboratory for Environment Functional Materials, School of Chemistry, Biology and Materials Engineering, Suzhou University of Science and Technology, Suzhou 215009, China)

Abstract: The Co-modified CeO_2 composites with high active crystal planes were synthesized by simple one step hydrothermal method. The structure of Co-modified CeO_2 composites was characterized by specific surface area and porosity analyzer, TG-DSC, TEM, SEM, XRD, ultraviolet-visible spectrophotometer (UV-vis), XPS and photo-thermal catalytic denitration. The results show that as the amount of Co increases, the specific surface area of the Co-modified CeO_2 composites increases. The exposed high active surface is (200) and (220) crystal face, while the Co-modified CeO_2 composites mainly show rod-like structure; when the concentration of Co content precursor increases, CeO_2 has a nanorod structure, and the Co produces in the form of Co_3O_4 by chemical band connection with surface oxygen. The results of thermal-photocatalytic denitration test show that the catalytic efficiency of the Co-modified CeO_2 composites reaches 98% with 15% molar ratio of Co to Ce at 400℃ calcination temperature.

Keywords: Co; CeO_2; catalytic material; facet control; thermal-photocatalytic denitrification

大气污染严重影响着人类的生产和生活，当废弃物进入大气中，并积累到一定含量时，由于短时间内无法分解，最终对人们的身体和生态环境造成不良危害[1-2]。大气中最主要的污染物是 SO_2 和 NO_x，在前几年，我国加大了对 SO_2 的管控，有效降低了 SO_2 的浓度，而 NO_x 的排放问题还未得到解决，污染情况仍十分严峻[3]。通过 NO_x 脱除技术，可将废气中的 NO_x 转化为无毒的 N_2 排放到空气中，能有效减小 NO_x 的危害[4]。

脱硝技术是降低废气中 NO_x 含量最为行之有效的办法[5]。脱硝技术分成湿法[6] 和干法[7] 两类。其中，湿法脱硝又分成碱液吸收法、还原吸收法、

收稿日期：2019-10-16; 录用日期：2020-03-12 ; 网络首发时间：2020-03-23 17:13:45
网络首发地址：https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20200323.001
基金项目：江苏省自然科学基金 (BK20180103; BK20180971); 江苏省高校自然科学基金 (16KJA430008); 江苏省高校优势学科建设工程资助项目; 江苏高校水处理技术与材料协同创新中心; 苏州市科技发展计划项目 (重点产业技术创新—前瞻性应用研究)(SYG201742; SYG201818); 苏州市微纳光电材料与传感器重点实验室 (SZS201812)
通信作者：刘成宝，博士，副教授，研究方向为光催化材料的结构设计及其在能源和环境领域的应用 E-mail: Lcb@mail.usts.edu.cn

引用格式：马恬，朱晨，刘成宝，等. Co 修饰 CeO_2 复合材料的晶面调控及其光热催化脱硝性能 [J]. 复合材料学报, 2020, 37(9): 2265-2271.
MA Tian, ZHU Chen, LIU Chengbao, et al. Facet control of Co-modified CeO_2 composite and its thermal-photocatalytic denitration property[J]. Acta Materiae Compositae Sinica, 2020, 37(9): 2265-2271(in Chinese).

http://fhclxb.buaa.edu.cn

络合吸收法、液相催化法和生物法等[6,8-11]；干法脱硝分为选择性非催化还原法(SNCR)、选择性催化还原法(SCR)和联合工艺(SNCR-SCR)三种方法[12-14]。SCR技术最为成熟，应用最广泛。SCR技术需要解决的主要问题是如何制备出具有高活性的催化材料。

研究表明，CeO_2拥有高的储/放氧能力、良好的光催化性能、价格低、不污染环境等优点[15]，使其在SCR还原NO_x方面的应用成为可能[16]。此外，CeO_2具有优异的SO_2耐受性能，硫酸化的CeO_2与SO_2在NH_3-SCR中显示出良好的抗SO_2中毒能力[17]。Tang等[18]发现硫酸型CeO_2在NH_3-SCR反应中的NO转化率随硫酸温度的改变而变化。CeO_2催化剂虽具有好的抗硫和低温脱硝性能，但仍存在催化活性较差、NO转化效率不高、材料性能不够稳定等问题。这些问题可通过两种方式解决：(1)制备特定形状的氧化物，形成高活性面或多孔结构，提高催化活性[19]；(2)添加另外的活性成分，制备复合氧化物[20]。

水热法制备的催化材料具有较高的纯度和分散度，结构一致且成本较低。王金果等[21]以硫酸高铈作为铈源，与无水硫酸钠和氟化铵混合后采用水热法成功制备出高活性的多孔空壳状结构的CeO_2。文叶轩等[22]以SO_4^{2-}为形貌控制剂，采用简单的一步水热法制备了Ce掺杂的高活性(001)面的硫酸化TiO_2，并考察了其脱NO性能。结果表明，由于Ce掺杂的高活性(001)面的硫酸化TiO_2具有较高的表面积、磺化作用和优异的高活性(001)面，有利于生成丰富的酸性位点、化学吸附氧和活化的NO_x吸附物，从而更适于NO的中高温SCR反应[23]。

本文以$Ce(NO_3)_3$•$6H_2O$为Ce源，以$Co(NO_3)_2$•$3H_2O$为Co源，通过高浓度NaOH水热调控，制备出暴露高活性晶面的Co修饰CeO_2复合材料，调节Co与Ce的摩尔比和煅烧温度，研究摩尔比和煅烧温度对Co修饰CeO_2复合材料形貌和催化性能的影响规律。

1 实验材料及方法

1.1 原材料

三水合硝酸钴($Co(NO_3)_2$·$3H_2O$)、NaOH、无水乙醇，分析纯，国药集团化学试剂有限公司；六水合硝酸铈($Ce(NO_3)_2$·$6H_2O$)，分析纯，阿拉丁公司。

1.2 Co修饰CeO_2复合材料的制备

分别称取1.737 g的$Ce(NO_3)_3$•$6H_2O$和$Co(NO_3)_2$•$3H_2O$(Co与Ce的摩尔比分别为0%、5%、10%、15%、20%)放入烧杯中，加入20 mL去离子水，搅拌器匀速搅拌，得到不同浓度配比的金属盐混合溶液。称取19.2 g NaOH并加入60 mL去离子水，放在搅拌机上搅拌(盖上一层保鲜膜)。用滴管在搅拌条件下将冷却至室温的NaOH溶液分别逐滴加入不同浓度的金属盐混合溶液中，反应结束后，继续搅拌30 min。将溶液移入高压反应釜中，置于120℃烘箱中水热反应24 h。冷却后，除去上层清液，将下层固体转移到离心管中，用无水乙醇洗涤固体，以4 000 r/min离心6 min，重复洗涤3次，再用去离子水洗涤3次。洗涤后的产品再次放入烘箱中烘干24 h。将得到的样品放入马弗炉中进行煅烧，温度控制在400℃，空气气氛下保温2 h，升温速率为5℃/min，经研磨得到Co与Ce的摩尔比分别为0%、5%、10%、15%、20%的Co修饰CeO_2复合材料。

1.3 测试与表征

采用美国Perkin Elmer公司的SDT-Q600型热重分析仪测试样品，温度区间为室温~800℃，升温速率为10℃/min，空气流速为100 mL/min；采用Bruker公司的D8 Advance型XRD测试样品，Cu靶*Ka*射线(λ=0.154056 nm)，工作电压和工作电流分别为40 kV和40 mA，扫描步长为0.02°/s，扫描时间间隔为0.5 s，扫描范围为10°~80°；采用日本Hitachi公司的S-4800型FESEM观察样品；采用日本JEOL公司的JEM 2010F型TEM对样品进行观察；采用美国Micromeritics公司的Micromeritics ASAP-2020型比表面与孔径分析仪测试样品的比表面积、孔体积及孔径分布，测试条件为：将前驱体样品预先在600℃条件下真空活化处理2 h，之后于77 K(-196℃)液氮超低温进行吸-脱附测试；采用Thermo Fisher Scientific公司ESCALAB 250型XPS测试样品；采用北京普析SHIMADZU UV-245型紫外-可见分光光度计测试样品，光源为氘灯和钨灯，光的波长范围为200~800 nm。

1.4 催化剂性能测试

样品的催化性能由光热催化脱硝性能测试装置(图1所示)进行评价，尾气中NO_x浓度由气相色谱在线检测。具体实验步骤：称取0.2 g研磨过筛后的粉末样品装入填有石英棉的反应管中，然后将反应管接入光热催化装置的气路系统，通入

http://fhclxb.buaa.edu.cn



图 1　光热催化脱硝性能测试装置

Fig. 1　Test apparatus for thermal-photocatalytic denitration property

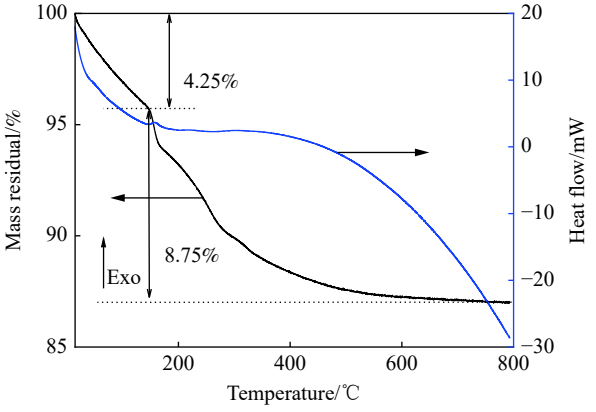


图 2　Co 修饰 CeO_2 复合材料的 TG-DSC 曲线

Fig. 2　TG-DSC curves of Co-modified CeO_2 composites

NO、NH_3 和 O_2 的混合反应气，三种反应气体的浓度比稳定在 4∶4∶1，空速为 3 690 mL/h。在氙灯光照条件下，测试样品在 100~400℃ 不同温度下 NO 的转化率。转化率计算公式为

$$R_{NO}=\frac{C_{into}-C_{out}}{C_{into}}\times 100\% \quad (1)$$

式中：C_{into} 为 NO 进样浓度；C_{out} 为 NO 出样浓度。

NH_3-选择性催化还原法 (SCR) 催化反应方程式为

$$4NO+4NH_3+O_2\rightarrow 4N_2+6H_2O \quad (2)$$

$$6NO_2+8NH_3\rightarrow 7N_2+12H_2O \quad (3)$$

$$NO_2+NO+2NH_3\rightarrow 2N_2+3H_2O \quad (4)$$

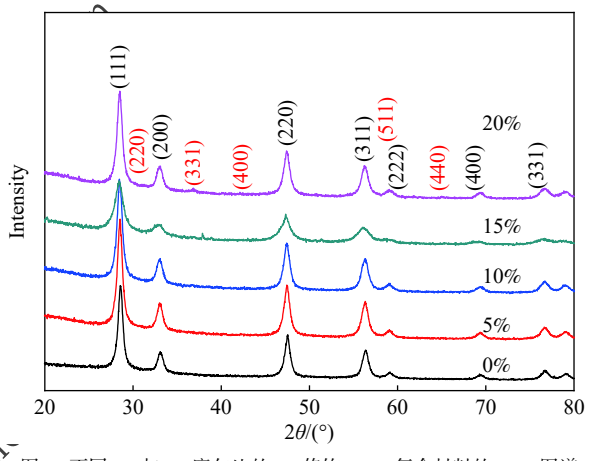


图 3　不同 Co 与 Ce 摩尔比的 Co 修饰 CeO_2 复合材料的 XRD 图谱

Fig. 3　XRD patterns of Co-modified CeO_2 composites with different molar ratios of Co to Ce

2　结果与讨论

2.1　Co 修饰 CeO_2 复合材料的热分解

图 2 为 Co 修饰 CeO_2 复合材料的的 TG-DSC 曲线。可知，Co 修饰 CeO_2 复合材料在 180℃ 前存在吸热反应，同时伴随着 4.25% 失重，这是由于反应物前驱体中吸附的水蒸发导致的。Co 修饰 CeO_2 复合材料在 180~400℃ 时发生放热反应，并伴随明显失重，说明复合材料发生了分解反应。此时，氢氧化铈和氢氧化钴经过脱水后分解为 CeO_2 和 Co_3O_4。400℃ 后 Co 修饰 CeO_2 复合材料质量几乎不发生变化，因此 Co 修饰 CeO_2 复合材料前驱体的最佳煅烧温度为 400℃。

2.2　Co 修饰 CeO_2 复合材料的晶体结构

图 3 为不同 Co 与 Ce 摩尔比的 Co 修饰 CeO_2 复合材料的 XRD 图谱。可知，2θ 为 28.549°、33.083°、47.486°、54.346°、59.093°、69.419°、76.706° 处的峰分别与面心立方萤石结构 CeO_2 的 (111)、(200)、(220)、(311)、(222)、(400)、(331) 晶面 (JCPDS65-2975 卡片) 相对应。除 Co 与 Ce 摩尔比为 15% 和 20% 的 Co 修饰 CeO_2 复合材料有较弱 Co_3O_4 的吸收峰外，Co 与 Ce 摩尔比为 0%、5%、10% 的 Co 修饰 CeO_2 复合材料几乎没有出现 Co_3O_4 的特征衍射峰。其中 Co 与 Ce 摩尔比为 20% 的 Co 修饰 CeO_2 复合材料在 2θ 为 31.270°、36.845°、44.808°、59.354°、65.233° 处出现较弱的衍射峰，分别与 Co_3O_4 的 (220)、(311)、(400)、(511)、(440) 晶面 (JCPDS 74-2120) 相对应，说明形成了少量 Co_3O_4。立方相结构 CeO_2 的特征衍射峰强度随着 Co 含量的增加而变弱，半峰宽变宽。由谢乐公式可知，Co 与 Ce 摩尔比分别为 5%、10%、15%、20% 的 Co 修饰 CeO_2 复合材料的 CeO_2 晶粒大小分别为 11.8 nm、11.7 nm、11.5 nm、11.1 nm。CeO_2 晶粒逐渐变小，这是由于 Co 离子附着在 CeO_2 晶

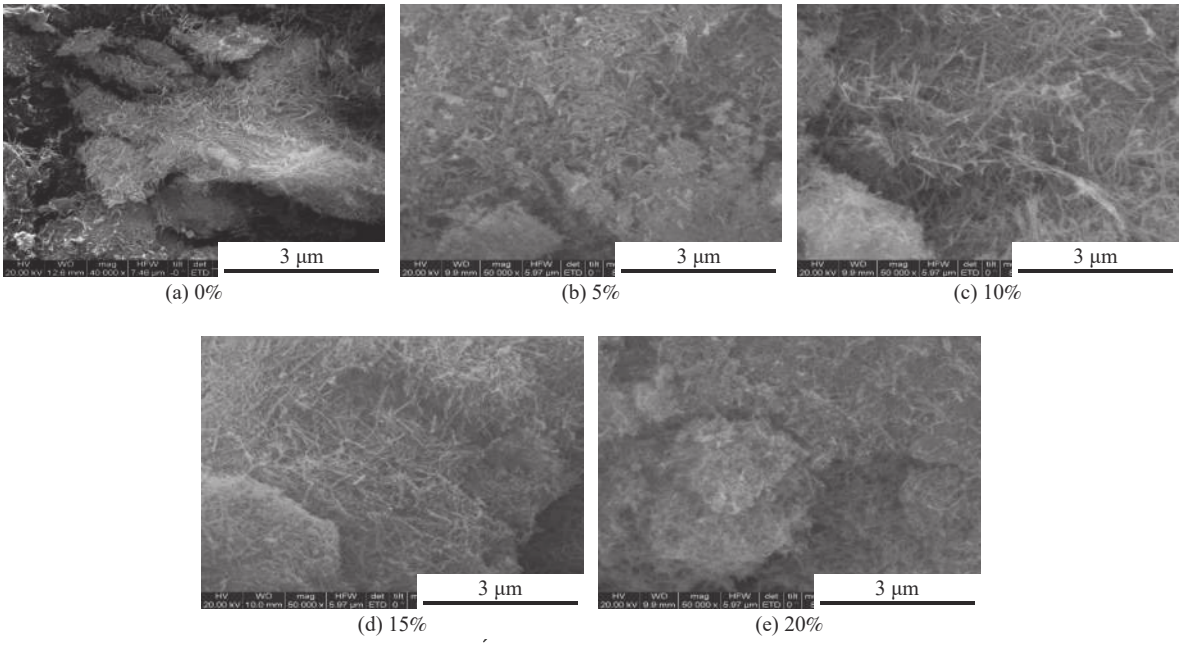
http://fhclxb.buaa.edu.cn

体表面，并与表面氧相键合，限制了 CeO_2 晶体的生长所致；当 Co 元素含量较高时，Co 与表面氧生成 Co_3O_4，而 Co_3O_4 与 CeO_2 之间的协同效应使 Co 修饰 CeO_2 复合材料表面能降低，颗粒之间作用力增大，从而抑制 CeO_2 晶体的生长，实现 CeO_2 晶粒细化。

2.3 Co 修饰 CeO_2 复合材料的微观形貌

图 4 为不同 Co 与 Ce 摩尔比的 Co 修饰 CeO_2 复合材料的 SEM 图像。可以看出，不同 Co 与 Ce 摩尔比的 Co 修饰 CeO_2 复合材料均为形貌规则的纳米棒状结构，且随着 Co 含量的增加，纳米棒尺寸先增加后减小。这可能是由于 Co 离子与 CeO_2 之间出现连接键导致的。

图 5 为 Co 与 Ce 摩尔比为 15% 的 Co 修饰 CeO_2 复合材料的 TEM 图像。可以看出，CeO_2 纳米棒的直径为 5~10 nm，长度为 50~200 nm。由图 5(b) 可知，晶面间距为 0.19 nm 处对应 CeO_2 的 (220) 晶面，晶面间距为 0.27 nm 对应 CeO_2 的 (200) 晶面。由此可知，相对普通 CeO_2 主要暴露低表面能的 (111) 晶面，Co 元素的引入实现了 CeO_2 纳米棒的形貌调控，且实现了高活性晶面的暴露。

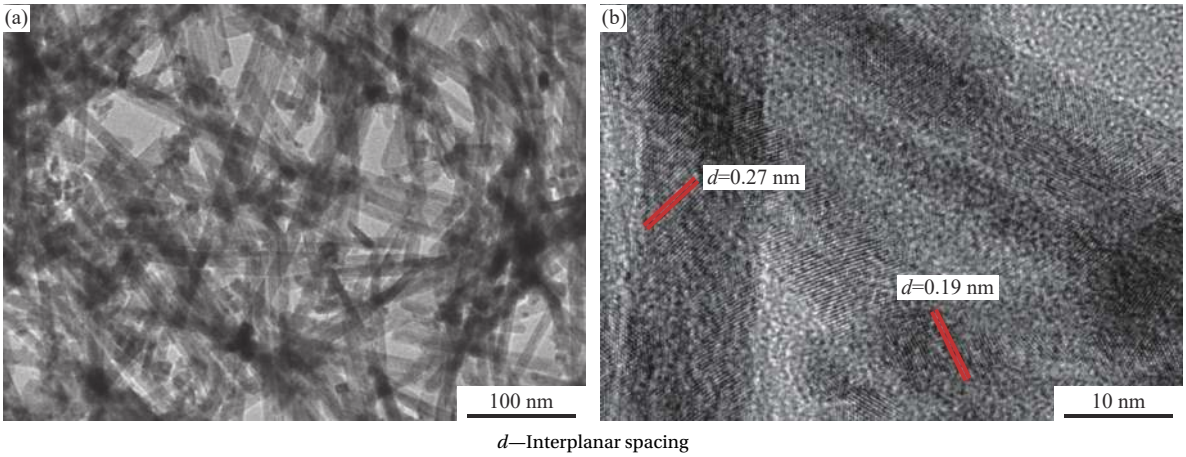


(a) 0% (b) 5% (c) 10%

(d) 15% (e) 20%

图 4 不同 Co 与 Ce 摩尔比的 Co 修饰 CeO_2 复合材料的 SEM 图像

Fig. 4 SEM images of Co-modified CeO_2 composites with different molar ratios of Co to Ce



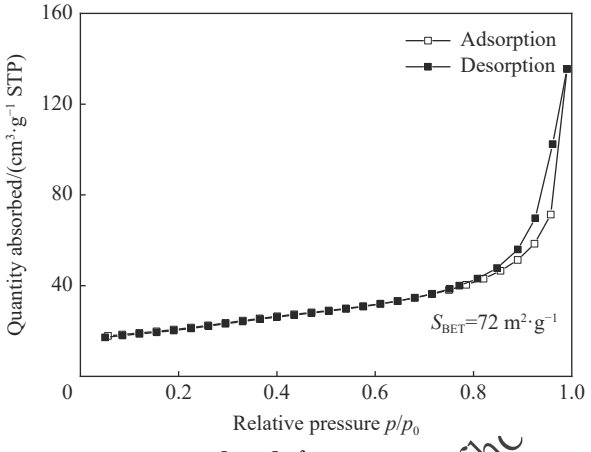
d—Interplanar spacing

图 5 Co 与 Ce 摩尔比为 15% 的 Co 修饰 CeO_2 复合材料的 TEM 图像

Fig. 5 TEM images of Co-modified CeO_2 composites with 15% molar ratio of Co to Ce

2.4　Co 修饰 CeO_2 复合材料的比表面积及孔径分布

图 6 为 Co 与 Ce 摩尔比为 15% 的 Co 修饰 CeO_2 复合材料的 N_2 吸附-脱附曲线。可知，Brunauer 中的Ⅲ型等温线与 Co 修饰 CeO_2 复合材料等温线相对应，H_3 型回滞环出现在高压区并伴随毛细管凝聚现象，说明 Co 修饰 CeO_2 复合材料主体为纳米级结构。经计算，Co 修饰 CeO_2 复合材料的平均孔径为 11.64 nm，比表面积为 72 m^2/g。



S_{BET}—Surface area

图 6　Co 与 Ce 摩尔比为 15% 的 Co 修饰 CeO_2 复合材料的 N_2 吸附-脱附曲线

Fig. 6　N_2 adsorption-desorption curves of Co-modified CeO_2 composites with 15% molar ratio of Co to Ce

2.5　Co 修饰 CeO_2 复合材料的表面能态分布

图 7 为 Co 与 Ce 摩尔比为 15% 的 Co 修饰 CeO_2 复合材料的 XPS 图谱。由图 7(a) 可知，Co 修饰 CeO_2 复合材料的峰归于 Ce 3d、Co 2p、O 1s 和 C 1s。由图 7(b) 可知，Co 修饰 CeO_2 复合材料出现了 Ce^{3+}和 Ce^{4+}的峰，说明 Co 修饰 CeO_2 复合材料中含有两种价态的 Ce，占比分别为 10.3% 和 89.7%，表明 Ce 主要以 Ce^{4+}形式存在，三价 Ce 较纯 CeO_2 有所减少。而 Ce3d 峰形并没有由于 Co 的加入发生变化，说明 Co 离子未进入 Ce 元素的晶格，即 Co 原子仅与表面 O 原子键合，对 Ce 3d 的电子能态没有影响。由图 7(c) 可知，Co 修饰 CeO_2 复合材料中存在两种氧物种，531.54 eV 处为复合材料表面吸附氧的特征峰，在 529.32 eV 处为复合材料晶格氧的特征峰，晶格氧与表面氧吸收峰的面积比为 2.47，Co 修饰 CeO_2 复合材料表面氧缺陷较纯 CeO_2 纳米棒减少，这是由于 Co 吸附在 CeO_2 表面并与表面氧结合所致。由图 7(d) 可知，Co 修饰 CeO_2 复合材料在 284.8 eV 和 285.4 eV 处分别为 C—O 和 C—O 的特征峰，在 289.4 eV 处为 C=C 的特征峰。由图 7(e) 可知，Co 修饰 CeO_2 复合材料在 780.93 eV 处出现的特征峰为 Co^{3+}，在 785~788 eV 处出现微弱的峰为 Co^{2+}，表明 Co 修饰 CeO_2 复合材料存在 Co^{2+}和 Co^{3+}两种价态，因此 Co 以 Co_3O_4 形式分散在 CeO_2 纳米棒表面。

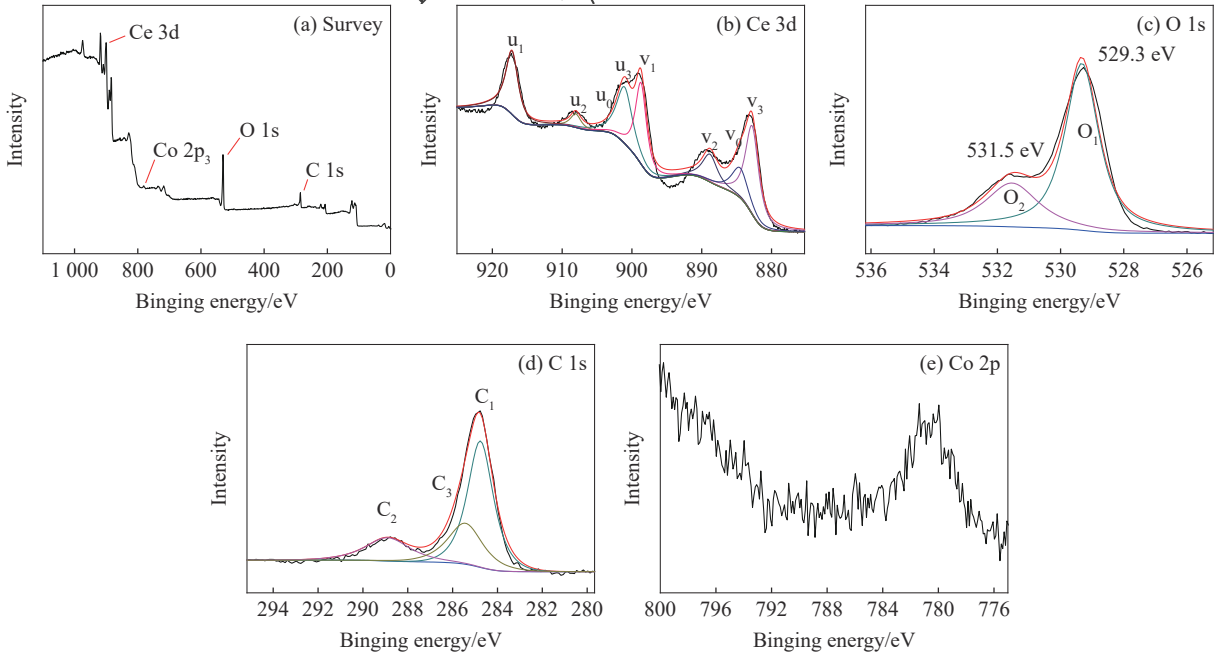


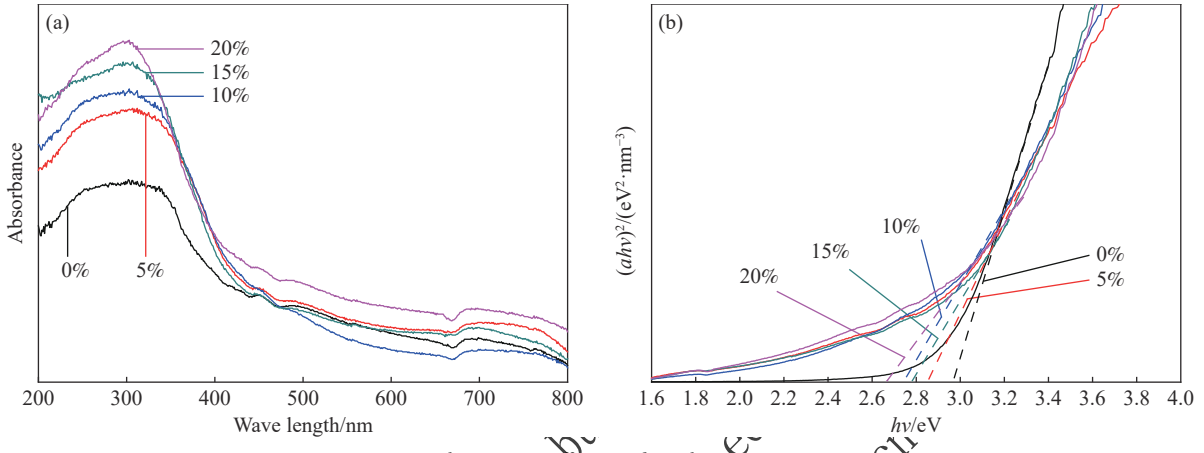
图 7　Co 与 Ce 摩尔比为 15% 的 Co 修饰 CeO_2 复合材料的 XPS 图谱

Fig. 7　XPS spectra of Co-modified CeO_2 composites with 15% molar ratio of Co to Ce

http://fhclxb.buaa.edu.cn

2.6 Co 修饰 CeO_2 复合材料的吸光性能

图 8 为不同 Co 与 Ce 摩尔比的 Co 修饰 CeO_2 复合材料的紫外-可见光谱和 $(\alpha h\nu)^2$-$h\nu$ 曲线。可知，与纯 CeO_2 纳米棒相比，Co 修饰 CeO_2 复合材料发生了红移，对可见光有明显响应，随着 Co 元素的加入，CeO_2 暴露高活性面的比例增加，活性提高，并能激发较低能量的光。由图 8(b) 可知，随着 Co 元素的增加，Co 修饰 CeO_2 复合材料的带隙从 2.96 eV 降至 2.66 eV，禁带宽度减小，复合材料对低能量光的利用效率提高，使 Co 修饰 CeO_2 复合材料光催化性能增强。



α—Absorption coefficiency; $h\nu$—Photon energy

图 8 不同 Co 与 Ce 摩尔比的 Co 修饰 CeO_2 复合材料的紫外-可见光谱和 $(\alpha h\nu)^2$-$h\nu$ 曲线

Fig. 8 UV-vis spectra and $(\alpha h\nu)^2$-$h\nu$ curves of Co-modified CeO_2 composites with different molar ratios of Co to Ce

2.7 Co 修饰 CeO_2 复合材料的光热催化性能

图 9 为不同 Co 与 Ce 摩尔比的 Co 修饰 CeO_2 复合材料的 NO 光热催化曲线。可知，随反应温度的升高，Co 修饰 CeO_2 复合材料的光热催化效率逐步提高，且在 300℃ 时达到最高的处理效率。其中，Co 与 Ce 摩尔比为 15% 的 Co 修饰 CeO_2 复合材料光热催化性能最优，且在温度为 400℃ 时光热催化效率达到最高，为 98%。

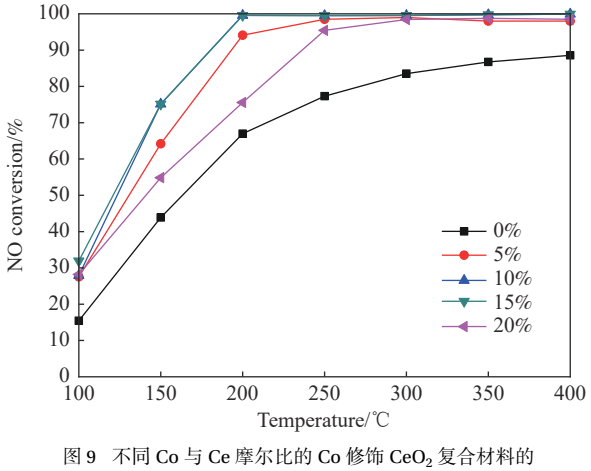


图 9 不同 Co 与 Ce 摩尔比的 Co 修饰 CeO_2 复合材料的 NO 光热催化曲线

Fig. 9 NO catalytic curves of Co-modified CeO_2 composites with different molar ratios of Co to Ce

3 结论

(1) 采用水热法成功制备出 Co 修饰 CeO_2 复合材料，Co 与 Ce 摩尔比为 15% 的 Co 修饰 CeO_2 复合材料中，CeO_2 主体结构为棒状，直径为 5~10 nm，长度为 50~200 nm，平均孔径为 11.64 nm，比表面积为 72 m^2/g。

(2) Co 修饰 CeO_2 复合材料具有较好的光热催化脱硝活性，当 Co 与 Ce 摩尔比为 5%~20% 时，Co 修饰 CeO_2 复合材料的棒状结构最为清晰。在煅烧温度为 400℃、Co 与 Ce 摩尔比为 15% 的 Co 修饰 CeO_2 复合材料光热催化活性较高，对 NO 的光催化效率达 98%。

参考文献：

[1] SONG C, WU L, XIE Y, et al. Air pollution in China: Status and spatiotemporal variations[J]. Environmental Pollution, 2017, 227: 334-347.

[2] ZHAN D, KWAN M P, ZHANG W, et al. Spatiotemporal variations and driving factors of air pollution in China[J]. International Journal of Environmental Research and Public Health, 2017, 14(12): 1538.

[3] 鲁浈浈, 张琪, 栗思琪. CdS-石墨相氮化碳复合光催化剂的制备及其光催化性能[J]. 复合材料学报, 2020, 37(3): 662-673.
LU Zhenzhen, ZHANG Qi, LI Siqi. Preparation and photo-

http://fhclxb.buaa.edu.cn

catalytic performance of CdS-graphite phase carbon nitride composite photocatalyst[J]. Acta Materiae Compositae Sinica，2020，37(3)：662-673(in Chinese).

[4] 申敏, 牛峰. 基于专利数据分析我国脱硝催化剂产业技术发展状况[J]. 现代化工, 2017, 37(9)：12-16.
SHEN Min, NIU Feng. Analysis on Chinese development situation of denitration catalyst industrial technology based on data of patents[J]. Modern Chemical Industry，2017，37(9)：12-16(in Chinese).

[5] LING S H, JING C Y, ZHANG L J. Analysis flue gas denitration technology for small and medium sized coal-fired industrial boilers[J]. Advanced Materials Research，2015，1092-1093：810-813.

[6] 杨加强, 梅毅, 王驰, 等. 湿法烟气脱硝技术现状及发展[J]. 化工进展, 2017, 36(2)：695-704.
YANG Jiaqiang, MEI Yi, WANG Chi, et al. Current status and development of wet flue gas denitration technology[J]. Chemical Industry and Engineering Progress，2017，36(2)：695-704(in Chinese).

[7] LUO G, YONEDA A, KATO K. A novel dry process for simultaneous removal of SO_2 and NO from flue gas in a powder-particle fluidized bed[J]. Chemical Engineering & Technology，2015，24(4)：361-366.

[8] LI M, PENG B F, WEI L S, et al. Research on the simultaneous desulfurization and denitrification of fumes by combining ozone oxidation and the double alkali method[J]. Advanced Materials Research，2014，1073-1076：759-763.

[9] PANDEY R A, CHANDRASHEKHAR B. Physicochemical and biochemical approaches for treatment of gaseous emissions containing NO_x[J]. Critical Reviews in Environmental Science and Technology，2014，44(1)：34-96.

[10] 邹海强, 杨隽逸, 郑玉婴, 等. 液相共沉淀法制备MnO_2/CNFs催化剂及其低温脱硝性能[J]. 材料工程, 2018, 46(9)：53-58.
ZOU Haiqiang, YANG Junyi, ZHENG Yuying, et al. Preparation of MnO_2/CNFs by liquid phase coprecipitation method and its performance in low-temperature denitrification[J]. Journal of Materials Engineering，2018，46(9)：53-58(in Chinese).

[11] YANG A, ZHANG G, YANG G, et al. Denitrification of aging biogas slurry from livestock farm by photosynthetic bacteria[J]. Bioresource Technology，2017，232：408-411.

[12] 王巍然, 陈会来, 王元. 燃煤锅炉固态还原剂选择性非催化还原法脱硝[J]. 煤气与热力, 2018, 38(10)：1-3, 37.
WANG Weiran, CHEN Huilai, WANG Yuan. Powder selective non-catalytic reduction for denitrification in coal-fired chain boiler[J]. Gas & Heat，2018，38(10)：1-3, 37(in Chinese).

[13] 汪立忠. 选择性催化还原法(SCR)催化剂在玻璃熔窑烟气脱硝中的应用研究[J]. 玻璃与搪瓷, 2019, 47(1)：44-48.
WANG Lizhong. Application of selective catalytic reduction (SCR) catalyst in flue gas denitration of glass furnace[J]. Glass and Enamel，2019，47(1)：44-48(in Chinese).

[14] CHOI S W, CHOI S K, BAE H K. Hybrid selective noncatalytic reduction (SNCR)/selective catalytic reduction (SCR) for NO_x removal using low-temperature SCR with Mn-V_2O_5/TiO_2 catalyst[J]. Journal of the Air & Waste Management Association，2015，65(4)：485-491.

[15] 魏强, 孙慧, 钱君超, 等. CeO_2/石墨烯的合成及其在光催化制氢中的应用[J]. 复合材料学报, 2018, 35(3)：684-689.
WEI Qiang, SUN Hui, QIAN Junchao, et al. Synthesis of CeO_2/graphene and its application in photocatalytic hydrogen production[J]. Acta Materiae Compositae Sinica，2018，35(3)：684-689(in Chinese).

[16] ZHANG L I, PIERCE J, LEUNG V L, et al. Characterization of ceria's interaction with NO_x and NH_3[J]. The Journal of Physical Chemistry C，2013，117(16)：8282-8289.

[17] TUMULURI U, ROTHER G, WU Z. Fundamental understanding of the interaction of acid gases with CeO_2: From surface science to practical catalysis[J]. Industrial & Engineering Chemistry Research，2016，55(14)：3909-3919.

[18] TANG K, LIU W, LI J, et al. The Effect of exposed facets of ceria to the nickel species in nickel-ceria catalysts and their performance in a NO+CO reaction[J]. ACS Applied Materials & Interfaces，2015，7(48)：26839-26849.

[19] HUANG B, YUAN D, SHENG Z, et al. Novel CeO_2@TiO_2 core-shell nanostructure catalyst for selective catalytic reduction of NO with NH_3[J]. Journal of Environmental Sciences，2017，55(5)：129-136.

[20] PENG Y, QU R, ZHANG X, et al. The relationship between structure and activity of MoO_3-CeO_2 catalysts for NO removal: Influences of acidity and reducibility[J]. Chemical Communications (Cambridge, England)，2013，49(55)：6215-6217.

[21] 王金果, 陈菲菲, 曹锋雷, 等. 多孔单晶CeO_2空壳球的制备及其CO催化氧化性能研究[J]. 上海师范大学学报(自然科学版), 2013, 42(3)：288-292.
WANG Jinguo, CHEN Feifei, CAO Fenglei, et al. Preparation of porous single crystal CeO_2 shell and its catalytic performance for CO catalytic oxidation[J]. Journal of Shanghai Normal University(Natural Sciences)，2013，42(3)：288-292(in Chinese).

[22] 文叶轩, 曹爽, 费晓琦, 等. 一步水热法合成具有(001)高能晶面的SO_4^{2-}-TiO_2及其NH_3-SCR脱硝性能[J]. 催化学报，2018，39(4)：771-778.
WEN Yexuan, CAO Shuang, FEI Xiaoqi, et al. Synthesis of SO_4^{2-}-TiO_2 with (001) high energy crystal plane and its NH3-SCR denitrification performance by one-step hydrothermal method[J]. Chinese Journal of Catalysis，2018，39(4)：771-778(in Chinese).

[23] CHANDRASHEKHAR B, PAI P, MORONE A, et al. Reduction of NO_x in Fe-EDTA and Fe-NTA solutions by an enriched bacterial population[J]. Bioresource Technology，2013，130：644-651.

http://fhclxb.buaa.edu.cn

复合材料学报
Acta Materiae Compositae Sinica

第 37 卷 第 9 期 9 月 2020 年
Vol. 37 No. 9 Sep 2020

DOI：10.13801/j.cnki.fhclxb.20200218.002

纳米 SiO_2 改性聚合物水泥基复合材料早期微观结构及性能

李 刊[1]，魏智强[1,2]，乔宏霞*[1,3]，路承功[1]，黄尚攀[2]，杨 博[1]

（1. 兰州理工大学 土木工程学院，兰州 730050；2. 兰州理工大学 省部共建有色金属先进加工与再利用国家重点实验室，兰州 730050；3. 兰州理工大学 西部土木工程防灾减灾教育部工程研究中心，兰州 730050）

摘 要：利用纳米 SiO_2(nano SiO_2) 早期可促进聚合物水泥基复合材料水化速率、提升其力学性能、改善其界面过渡区 (ITZ) 性能及优化其孔隙结构等特点，借助 XRD、SEM、EDS、显微硬度 (MH) 及压汞 (MIP) 等试验，揭示了 nano SiO_2 对聚合物水泥基复合材料早期性能影响的微观机制。结果表明：当 nano SiO_2 掺量为 2wt% 时，聚合物水泥基复合材料的力学性能最优，3 d 和 7 d 龄期抗压强度分别为 57.5 MPa 和 67.3 MPa，较仅仅掺加聚合物的水泥基复合材料分别提高了 12.7% 和 13.9%；nano SiO_2 的掺入改变了聚合物水泥基复合材料水化产物数量及微观形貌。对于 ITZ 性能，nano SiO_2 掺入后，聚合物水泥硬化浆体-骨料的 ITZ 厚度减小，形貌变得更加致密；ITZ 的钙硅比因 nano SiO_2 的加入变小而其显微硬度变大；此外，nano SiO_2 加入后可以进一步填充聚合物水泥基复合材料更加细小的孔隙，使其凝胶孔比例变高，最可几孔径变小，大大优化了聚合物水泥基复合材料的孔隙结构。

关键词：纳米 SiO_2；聚合物水泥基复合材料；微观结构；界面过渡区；力学性能

中图分类号：TU528 **文献标志码**：A **文章编号**：1000-3851(2020)09-2272-13

Microstructure and properties of polymer cement-based composites modified by nano SiO_2 in early age

LI Kan[1], WEI Zhiqiang[1,2], QIAO Hongxia*[1,3], LU Chenggong[1], HUANG Shangpan[2], YANG Bo[1]

(1. School of Civil Engineering, Lanzhou University of Technology, Lanzhou 730050, China; 2. State Key Laboratory of Advanced Processing and Recycling of Non-ferrous Metals, Lanzhou University of Technology, Lanzhou 730050, China; 3. Western Center of Disaster Mitigation in Civil Engineering of Ministry of Education, Lanzhou University of Technology, Lanzhou 730050, China)

Abstract: Owing to the addition of nano SiO_2 can promote the hydration rate, improve the mechanical properties and interfacial transition zone (ITZ) and refine the pore structure of polymer cement-based composites, the microscopic mechanism of influence of nano SiO_2 on the early properties of polymer cement-based composites was revealed by means of XRD, SEM, EDS, microhardness (MH) and mercury intrusion porosimetry (MIP) experiments. The results show that when nano SiO_2 content is 2wt%, the mechanical properties of the polymer cement-based composites are the best. The compressive strength is 57.5 MPa and 67.3 MPa in 3 d and 7 d age, respectively, which is 12.7% and 13.9% higher than that of the polymer cement-based composites with polymer simply. The addition of nano SiO_2 changes the hydration products and microstructure of the polymer cement-based composites. As for ITZ, the thickness of ITZ between polymer cement hardened paste and aggregate decreases, its morphology becomes denser, the calcium-silicate ratio in ITZ declines and the microhardness in ITZ increases by nano SiO_2 incorporation. Since nano SiO_2 can further fill finer pores of the polymer cement-based composites, there is higher propor-

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

收稿日期：2019-10-23；**录用日期**：2020-01-03；**网络首发时间**：2020-02-19 11:44:17
网络首发地址：https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20200218.002
基金项目：国家自然科学基金 (51868044)；硅酸盐建筑材料国家重点实验室 (武汉理工大学) 开放基金 (SYSJJ2018-20)；兰州理工大学红柳一流学科建设计划
通信作者：乔宏霞，博士，教授，博士生导师，研究方向为高性能混凝土耐久性 E-mail: Hongxia_Qiao@163.com
引用格式：李刊，魏智强，乔宏霞，等. 纳米 SiO_2 改性聚合物水泥基复合材料早期微观结构及性能 [J]. 复合材料学报，2020，37(9)：2272-2284.
LI Kan, WEI Zhiqiang, QIAO Hongxia, et al. Microstructure and properties of polymer cement-based composites modified by nano SiO_2 in early age[J]. Acta Materiae Compositae Sinica, 2020, 37(9): 2272-2284(in Chinese).

tion of gel pores and the mean pore diameter tends to be smaller so that the pore structure of the polymer cement-based composites is greatly optimized by nano SiO_2 addition.

Keywords: nano SiO_2; polymer cement-based composites; microstructure; interfacial transition zone; mechanical properties

聚合物改性水泥基复合材料是一种兼具有机材料和无机材料优势的典型复合材料，具有强度高、韧性高、黏结性能好、耐久性好等优点，在结构修补领域得到广泛应用和迅速发展。但目前聚合物对水泥基复合材料的改性仍存在一定的局限性，研究已发现[1-2]，聚合物掺入水泥基复合材料早期会明显延缓水泥水化，使复合胶凝材料早期抗压强度大大下降，因此，大大限制了聚合物水泥基复合材料的应用范围。

纳米 SiO_2(nano SiO_2) 作为一种纳米材料，由于其超细尺寸而表现出与传统材料不同的物理性能和化学性能，作为混凝土的添加剂，在混凝土水化硬化过程中，能够发挥出更为优良的物理填充效应和化学作用(又称火山灰活性)[3]。大量研究表明[4-10]，混凝土中引入 nano SiO_2 后对其微观结构、水化性能、力学性能及耐久性均产生巨大影响，且目前已有部分研究发现，nano SiO_2 应用于聚合物水泥基复合材料可以大大弥补聚合物对水泥带来的负面影响，如杨潮军[11]研究发现，nano SiO_2 的掺入能显著提高聚合物水泥基复合材料早期水化速率，促进聚合物在复合胶凝体系中成膜，改善孔隙结构，因此 nano SiO_2 的掺入可改善聚合物水泥基复合材料的各项性能。王茹等[12]研究表明，由于 nano SiO_2 对 C_3S 水化的极大促进作用，且早期能迅速与 $Ca(OH)_2$ 反应生成 C-S-H 凝胶，因此 nano SiO_2 能促进丁苯聚合物/水泥复合胶凝材料的凝结硬化，大大缩短凝结时间，提高早期强度。

但目前国内外关于 nano SiO_2 对聚合物水泥基复合材料性能影响的发展规律及微观结构影响机制的研究还不够完善，为了深入了解 nano SiO_2 对聚合物水泥基复合材料早期性能的影响，本研究对 nano SiO_2 改性聚合物水泥基复合材料早期力学性能及微观特性进行了研究。通过将 nano SiO_2 掺入聚合物水泥基复合材料，测试其早期力学性能，研究了 nano SiO_2 对聚合物水泥基复合材料早期力学性能的影响。采用 XRD、SEM、EDS、显微硬度(MH)、压汞(MIP)等各种微细观测试手段对 nano SiO_2 改性聚合物水泥基复合材料的早期水化产物种类及数量、微观形貌、孔隙结构、界面过渡区(ITZ)的微观形貌、钙硅比及显微硬度进行了表征及分析，揭示了 nano SiO_2 对聚合物水泥基复合材料的影响机制，以期为纳米聚合物水泥基复合材料的工程应用提供参考。

1　试验材料及方法

1.1　原材料

水泥为 PO·52.5 级普通硅酸盐水泥；细骨料为 ISO 标准砂；粗骨料为级配 5~10 mm 的石灰岩碎石；Ⅱ级粉煤灰；粉剂聚羧酸减水剂；有机硅消泡剂；聚合物为可再分散醋酸乙烯/乙烯共聚(VAE)胶粉，型号为 WACKER VINNAPAS 5010N，主要性能如表 1 所示；纳米 SiO_2(nano SiO_2) 化学成分和物理性能如表 2 所示，TEM 微观结构如图 1 所示。

表 1　可再分散醋酸乙烯/乙烯共聚 (VAE) 胶粉基本性能
Table 1　Basic properties of redispersible vinyl acetate/ethylene(VAE) copolymer latex powder

Performance	Index
Solid content/%	99±1
Apparent density/(g·L^{-1})	540±50
Appearance	White powder
Steady state material	Poval
Film-forming temperature/℃	4
Particle size/μm	0.5–8

表 2　纳米 SiO_2(nano SiO_2) 基本性能
Table 2　Basic properties of nano SiO_2

SiO_2/%	Appearance	Average size/nm	Specific surface area/(m^2·g^{-1})
≥99.5	White powder	20±5	250±30

本次试验设计水胶比为 0.3，胶砂比为 1∶1.5，其中，聚合物掺量为胶凝材料质量的 4wt%，nano SiO_2 掺量为胶凝材料质量的 2wt%，粉煤灰掺量为胶凝材料质量的 10wt%。设计三种砂浆分别为基准水泥砂浆(NCM)、聚合物水泥砂浆(PCM)及 nano SiO_2 改性聚合物水泥砂浆(nano SiO_2/PCM)，样品编号及配合比分别如表 3 所示；故对应的三种水泥净浆为基准水泥净浆(NCP)、聚合物水泥净(PCP)及 nano SiO_2 改性聚合物水泥净浆(nano SiO_2/PCP)。

1.2　复合材料制备

按表 3 的配合比称量各种材料后，将 nano SiO_2 加入掺有高效减水剂和消泡剂的部分拌合水，

http://fhclxb.buaa.edu.cn

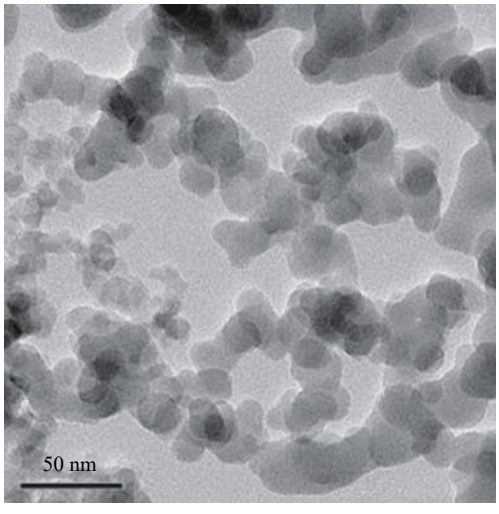


图 1　nano SiO_2 的 TEM 图像

Fig. 1　TEM image of nano SiO_2

倒入高速搅拌机中搅拌 1~2 min，然后将其移至数控超声波清洗器中，超声分散 15 min，把水泥、石英砂、聚合物、粉煤灰倒入砂浆搅拌机中，慢速干拌 1 min 后，将剩余用水与上述制备好的 nano SiO_2 悬浊液一同加入砂浆搅拌机中，慢速搅拌 2 min 后再快速搅拌 2 min，直至材料变成流动性能极佳的浆体。其余两组砂浆成型步骤类似，只是省去了 nano SiO_2 悬浊液的制备，并通过调整减水剂的用量，保证三组砂浆流动度相近，控制在 160~180 mm。除此之外，界面过渡区 SEM 及 EDS 试验和界面显微硬度试验试样是采用和表 3 所示砂浆相同配合比的净浆和粗骨料制成，胶凝材料与粗骨料质量比为 3∶1。所采用水泥净浆也是仅仅调整减水剂用量，保证各组配比净浆流动度控制在 160~180 mm 之间。

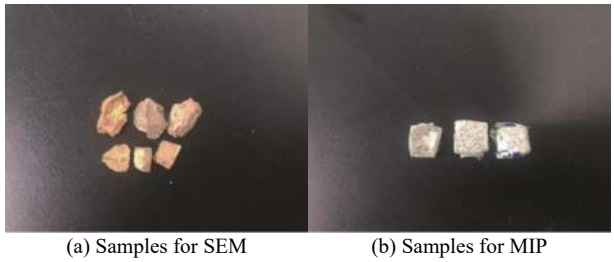
表 3　基准水泥砂浆 (NCM)、聚合物水泥砂浆 (PCM) 及 nano SiO_2 改性 PCM(nano SiO_2/PCM) 复合材料配合比

Table 3　Mix proportions of normal cement mortar(NCM), polymer cement mortar(PCM) and PCM modified by nano SiO_2(nano SiO_2/PCM) composite

Sample	Cement/g	Water/g	Sand/g	Fly ash/g	nano SiO_2/wt%	VAE/wt%	Water reducer/wt%	Defoamer/wt%	Fluidity/mm
NCM	720	240	1 200	80	0	0	0.20	0	160
PCM	720	240	1 200	80	0	4	0.15	0.1	180
nano SiO_2/PCM	704	240	1 200	80	2	4	0.45	0.1	160

1.3　测试与表征

将制备好的砂浆依据 GB/T 17671−1999[13] 进行成型、养护及测试。试件尺寸为 40 mm×40 mm×160 mm，在温度为 (20±1)℃、相对湿度不低于 95% 的标准条件下进行养护，采用上海华龙测试仪器厂生产的 YA-3000 型电液式压力试验机测试砂浆养护 3 d 和 7 d 的强度；水化物相测试的样品均为 3 d 龄期的砂浆试件，将砂浆试件破碎后用无水乙醇浸泡 48 h，终止水化，并在 60℃ 真空干燥箱中烘干。研磨砂浆试样至颗粒粒径在 80 μm 以下，采用德国 BRUKER AXS 公司 D8ADVANCE 型 X 射线粉末衍射仪进行 XRD 测试；砂浆及浆体-骨料界面过渡区 (ITZ)SEM 及 EDS 试样制备时，将试件养护至 7 d 龄期并破碎，取其中 1 cm×1 cm×1 cm 左右的块体，放入无水乙醇中终止水化 48 h，试件断面不作任何处理，采用美国 FEI 公司 Quanta450FEG 型 FESEM 进行 SEM 及 EDS 测试。压汞试验取样在砂浆试件上切下体积尺寸不大于 0.5 cm×0.5 cm×1 cm 的块体，并在 60℃ 真空干燥箱中烘干，采用美国麦克公司生产的 AutoPoreIV9510 型高性能全自动压汞仪进行测试。显微硬度试验试样采用切割机在试件正中间切取 1 段厚度为 15 mm 左右的试样，然后打磨抛光，采用山东烟台华银试验仪器有限公司的 HVS-1000A 型维氏显微硬计测试时从骨料一侧向水泥石基体方向依次打点得到距骨料边缘不同位置处的显微硬度值，共 7 个打点位置，第 1 点距骨料边缘 10 μm，以后每 2 个点间隔 20 μm，最后 1 个点距骨料边缘 130 μm。各点位置的显微硬度值取该点弧线位置距骨料边缘相同距离 5 次打点的平均值。图 2 为 SEM 及压汞试验待测试样。



(a) Samples for SEM　(b) Samples for MIP

图 2　SEM 及压汞 (MIP) 试验待测试样

Fig. 2　Test samples of SEM and mercury intrusion porosimetry(MIP) tests

http://fhclxb.buaa.edu.cn

2　结果与讨论

2.1　nano SiO_2 对 PCM 力学性能的影响

图 3 为 NCM、PCM 及 nano SiO_2/PCM 复合材料的早期力学性能。可见，与 NCM 相比，掺加聚合物胶粉的 PCM 在龄期为 3 d 和 7 d 时的抗压强度均有所减小，分别减小了 11.6% 和 4.1%。这是由于加入聚合物胶粉后，聚合物会吸附在水泥颗粒表面，并最终逐渐成膜，延缓水泥水化，大大降低水泥的水化速率，并最终降低抗压强度，这种作用尤其是在早期更加明显。而复合掺加聚合物和 nano SiO_2 的 nano SiO_2/PCM 复合材料在 3 d 和 7 d 龄期的抗压强度较 PCM 均有一定幅度的增加，抗压强度分别为 57.5 MPa 和 67.3 MPa，分别增加了 12.7% 和 13.9%，3 d 龄期的抗压强度与 NCM 基本持平，7 d 龄期的抗压强度甚至超过了 NCM。nano SiO_2/PCM 复合材料强度的增大主要是由于 nano SiO_2 的火山灰活性和物理填充效应。一方面，nano SiO_2 具有高的早期火山灰活性，7 d 内能与水泥水化产物 $Ca(OH)_2$ 反应生成更多的黏结力强、比表面积大的水化硅酸钙，有效细化了 $Ca(OH)_2$ 晶粒，反应放出的热量促进了水泥水化反应的进行[14]，很好地弥补了聚合物对水泥水化速率的延缓作用。另一方面，未水化的 nano SiO_2 填充于水泥颗粒及水化产物的空隙之间，起到微集料填充的作用，从而提高了水泥砂浆的早期抗压强度。且与 PCM 相比，nano SiO_2/PCM 复合材料 7 d 龄期的抗压强度提高率均大于 3 d 龄期的抗压强度提高率。

还可知，NCM、PCM 及 nano SiO_2/PCM 复合材料的抗折强度变化规律与抗压强度变化规律基本一致，PCM 的抗折强度较 NCM 在 3 d 和 7 d 龄期时分别减小了 4.9% 和 4.5%；nano SiO_2/PCM 复合材料在 3 d 和 7 d 龄期的抗折强度分别为 11.0 MPa 和 12.3 MPa，较 PCM 分别增加了 12.2% 和 17.1%，均超过 NCM。且与抗压强度发展规律一致，与 PCM 相比，nano SiO_2/PCM 复合材料 7 d 龄期的抗折强度提高率均大于 3 d 龄期的抗折强度提高率。除此之外，砂浆抗折强度增幅较抗压强度增幅明显。

2.2　nano SiO_2 对 PCM 物相组成的影响

图 4 为 NCM、PCM 和 nano SiO_2/PCM 复合材料在标准养护条件下 3 d 水化产物的 XRD 图谱。可知，NCM、PCM 和 nano SiO_2/PCM 复合材料中均主要含有 C_2S、C_3S 和 $Ca(OH)_2$ 三种晶体物相，

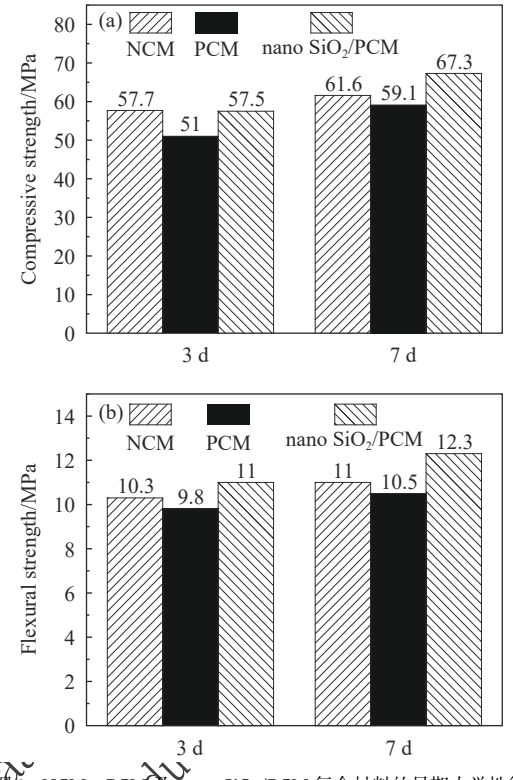


图 3　NCM、PCM 及 nano SiO_2/PCM 复合材料的早期力学性能

Fig. 3　Mechanical properties of NCM, PCM and nano SiO_2/PCM composite in early age

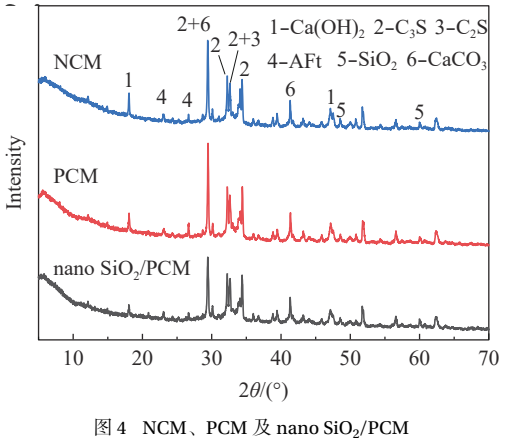


图 4　NCM、PCM 及 nano SiO_2/PCM 复合材料 3 d 水化产物的 XRD 图谱

Fig. 4　XRD patterns of hydrate of NCM, PCM and nano SiO_2/PCM composite at 3 d age

且变化较明显，其中 C_2S 和 C_3S 为水泥的主要晶体成分，在水泥水化过程中为主要反应物质，而 $Ca(OH)_2$ 为水泥水化反应的生成物，说明聚合物和 nano SiO_2 的加入并未改变水泥水化产物的种类。比较 $Ca(OH)_2$ 在 2θ=18.00°处的衍射峰强度，NCM 的 $Ca(OH)_2$ 衍射峰强度最高，PCM 的 $Ca(OH)_2$ 衍射峰强度降低，研究均表明[15-16]，聚合物分子基团可在水泥水化高碱性溶液中发生水解，酯基团

http://zhclxb.buaa.edu.cn

水解释放出的醋酸根离子 CH_3COO^- 与 Ca^{2+} 发生反应，生成有机盐，上述研究认为此种有机盐可能为甲酸钙 ($Ca(HCOO)_2$) 或乙酸钙 ($Ca(CH3COO)_2·H_2O$)，从而降低了 $Ca(OH)_2$ 的生成量，通过 X 射线显微镜也观察到了此类有机盐为一种多孔状物相。nano SiO_2/PCM 复合材料的 $Ca(OH)_2$ 衍射峰强度进一步降低，主要是由于 nano SiO_2 早期高火山灰活性，与 $Ca(OH)_2$ 发生反应，生成 C-S-H 凝胶，进一步消耗了 $Ca(OH)_2$。此外，2θ=32.21°和 2θ=34.36°左右的峰为 C_3S 的特征峰，2θ=32.60°左右的峰为 C_3S 和 C_2S 的共同特征峰，衍射峰的峰强对比可知，加入聚合物后，PCM 的衍射峰峰强均高于 NCM，说明聚合物掺入对水泥水化早期具有明显的抑制作用，再加入 nano SiO_2 后，相比于 PCM，nano SiO_2/PCM 复合材料的峰值有减弱的趋势，甚至可能会低于 NCM，说明 nano SiO_2/PCM 复合材料在 3 d 龄期时的水泥水化程度最大，与 $Ca(OH)_2$ 生成量的变化趋势吻合，也与强度数据吻合，说明了 nano SiO_2 的加入促进了水泥水化。

2.3 nano SiO_2 对 PCM 微观形貌的影响

图 5 为 NCM、PCM 及 nano SiO_2/PCM 复合材料 3 d 龄期的 SEM 图像。由图 5(a) 可知，NCM 生成了部分水化产物，整个基体较为密实，但还可明显地观察到生成的水化产物没有良好的搭接，水化产物结构较疏松，并有孔洞存在，浆体中还存在未水化的水泥颗粒。由图 5(b) 可知，由于 PCM 掺加了聚合物，延缓了水泥水化，硬化浆体内部结构致密性降低，水化产物数量明显减少，并可以看到片状的 $Ca(OH)_2$ 和大量未水化水泥颗粒存在。还可以看出，聚合物也可能更多的以粒子形式存在，成膜现象并不明显，无法更好地填充一些大的孔隙或更好地连接水化产物，因此 PCM 浆体最不密实。由图 5(c) 可知，nano SiO_2/PCM 复合材料水泥水化浆体结构基本完好，浆体明显变得密实，甚至比 NCM 浆体更加密实，且水化产物变得更加细小，连接变得更加紧密，水泥基表面趋于平滑，这可能是由于 nano SiO_2 高火山灰活性能迅速与 $Ca(OH)_2$ 反应，生成大量 C-S-H 凝胶填充孔洞，并进一步促进水泥水化，这也很好地弥补了聚合物延缓水泥水化的效应[17]。

2.4 nano SiO_2 对 PCP 硬化浆体-骨料 ITZ 性能的影响

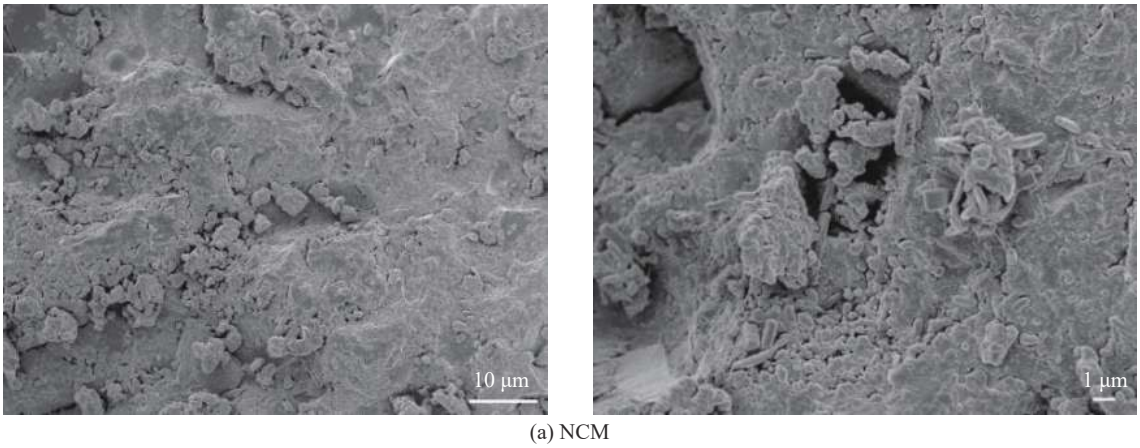
2.4.1 nano SiO_2 对 PCP 硬化浆体-骨料 ITZ 微观形貌的影响

图 6 为 NCP、PCP 及 nano SiO_2/PCP 硬化浆体-骨料 ITZ 7 d 龄期的 SEM 图像。可知，NCP 硬化浆体-骨料 ITZ 黏结较紧密，但有微裂缝存在；PCP 硬化浆体-骨料 ITZ 发现了几处明显的贯通裂缝，水泥石与骨料黏结不紧密；而 nano SiO_2/PCP 复合材料硬化浆体-骨料 ITZ 的孔隙和缺陷显著减少，水泥石与骨料结合更为紧密，几乎无裂纹产生。放大 ITZ 可观察到，NCP 的 ITZ 有一定量的簇状 C-S-H 凝胶，还生成了部分层片状的 $Ca(OH)_2$ 晶体和针状 AFt 晶体。PCP 的 ITZ 中 C-S-H 凝胶相较少，存在大量层片状的 $Ca(OH)_2$ 晶体和零星的针状 AFt 晶体，这主要是由于聚合物的加入对水泥水化的早期有延缓作用，大量 C-S-H 凝胶生成缓慢；且 ITZ 的孔洞处、水化产物之间出现了少量片状的聚合物薄膜，虽然早期聚合物成膜可以填充 ITZ 部分孔洞和裂缝，并将部分水化产物连接在一起，使 ITZ 进一步得到密实，但由于相同水胶比下 ITZ 水化产物少，相互搭接不密实，ITZ 还是可以看到明显的孔洞。nano SiO_2/PCP 复合材料 ITZ 水化产物丰富密集，可明显观察到簇状和网状的 C-S-H 凝胶，大尺寸定向排列的层片状 $Ca(OH)_2$ 晶体明显变少，这是由于 nano SiO_2 颗粒具有很高的火山灰活性，与 $Ca(OH)_2$ 反应很快，有效地细化了 $Ca(OH)_2$ 晶粒，且 $Ca(OH)_2$ 与 nano SiO_2 反应，转化成比表面积大、胶结力强的 C-S-H 凝胶，骨料表面 $Ca(OH)_2$ 降低，纳米材料的小尺寸效应填充了 ITZ 上的孔隙，改善了 ITZ 的结构和密实度[18]。还可以看出，nano SiO_2/PCP 复合材料 ITZ 中聚合物部分以颗粒状密集分布在水化产物上，可以封闭孔洞和微裂纹，且部分聚合物逐渐出现成膜的趋势，以薄膜状分布在水化产物之间，形成较 PCP 的 ITZ 连续的聚合物网膜结构，形成空间网络结构，可进一步填充孔洞和水泥水化产物之间的缝隙，使 ITZ 更加密实，也说明 nano SiO_2 的加入促进了聚合物成膜。

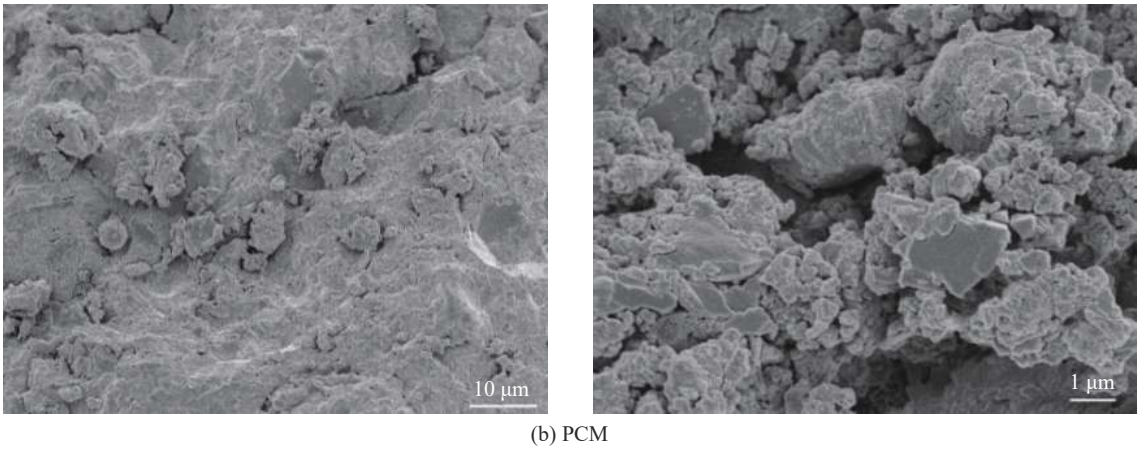
2.4.2 nano SiO_2 对 PCP 硬化浆体-骨料 ITZ 钙硅比的影响

钙硅比是区分水化产物是 C-S-H 凝胶还是 CH 富集的重要参数，C-S-H：当钙硅比≤2.5 时，是 C-S-H 凝胶富集；当钙硅比≥10 时，是 CH 富集[19]。图 7(a)~7(c) 为 NCP、PCP 及 nano SiO_2/PCP 复合材料硬化浆体-骨料 ITZ 的采样点分布。图 8 为 NCP、PCP 及 nano SiO_2/PCP 复合材料硬化浆体-骨料 ITZ 的钙硅原子比。由图 8 可知，NCP、

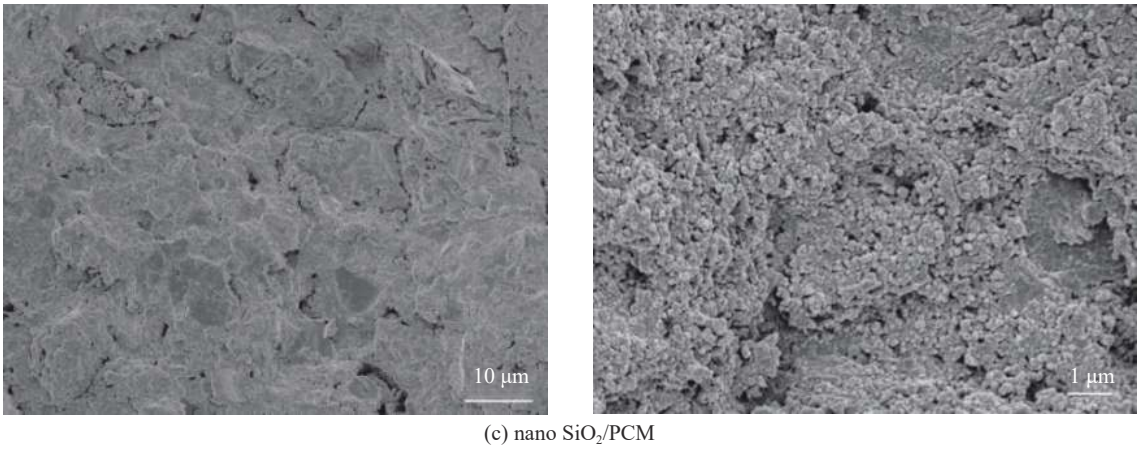
http://fhclxb.buaa.edu.cn



(a) NCM



(b) PCM



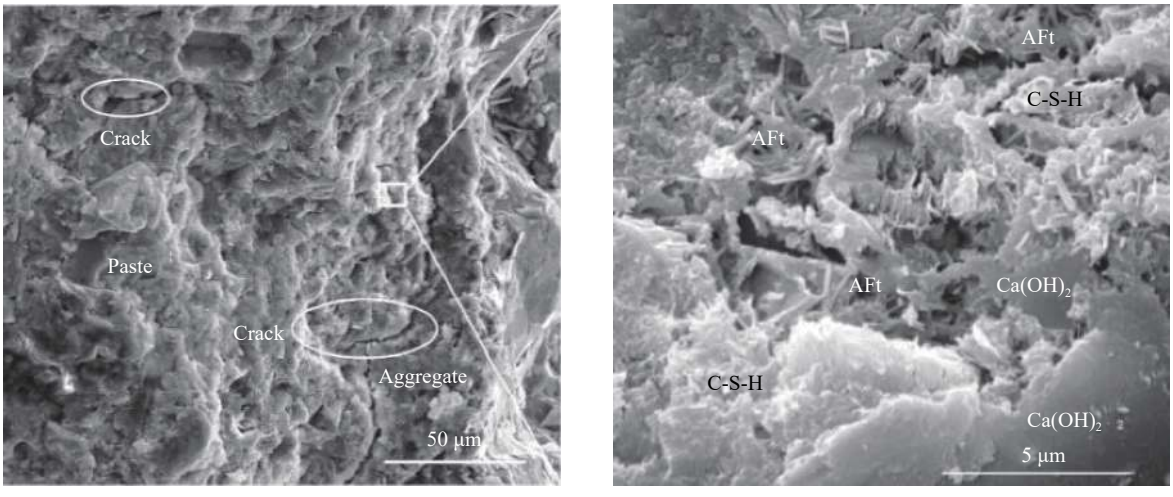
(c) nano SiO_2/PCM

图 5　NCM、PCM 及 nano SiO_2/PCM 复合材料 3 d 的 SEM 图像

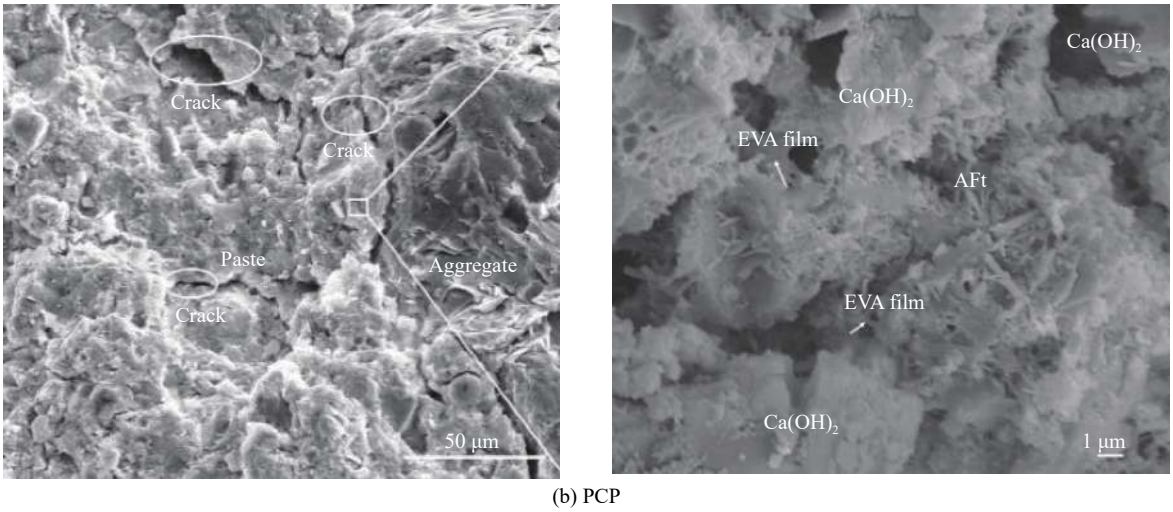
Fig. 5　SEM images of NCM, PCM and nano SiO_2/PCM composite at 3 d age

PCP 及 nano SiO_2/PCP 复合材料的钙硅比随距骨料表面距离的变化规律基本相似，其中骨料部分钙硅比最小，随着背向骨料方向的距离增加，钙硅比均呈逐渐减小的趋势。NCP、PCP 及 nano SiO_2/PCP 复合材料的钙硅比随着离骨料表面距离的不同，钙硅比发展大致为 PCP>NCP>nano SiO_2/PCP 复合材料，且钙硅比分别在 60 μm、60 μm、50 μm 处出现拐点，最后趋于稳定。根据钙硅比的变化划分 NCP、PCP 及 nano SiO_2/PCP 复合材料硬化浆体-骨料 ITZ 宽度大致分别为 60 μm、60 μm 和 50μm。图 7(d)~7(f)为 NCP、PCP及nanoSiO_2/PCP 复合材料的 EDS 图谱。可以看出，聚合物加入延缓了水化，PCP 的 ITZ 存在较多 $Ca(OH)_2$ 和 AFt 晶体，而 C-S-H 凝胶很少；而相比于 PCP，NCP

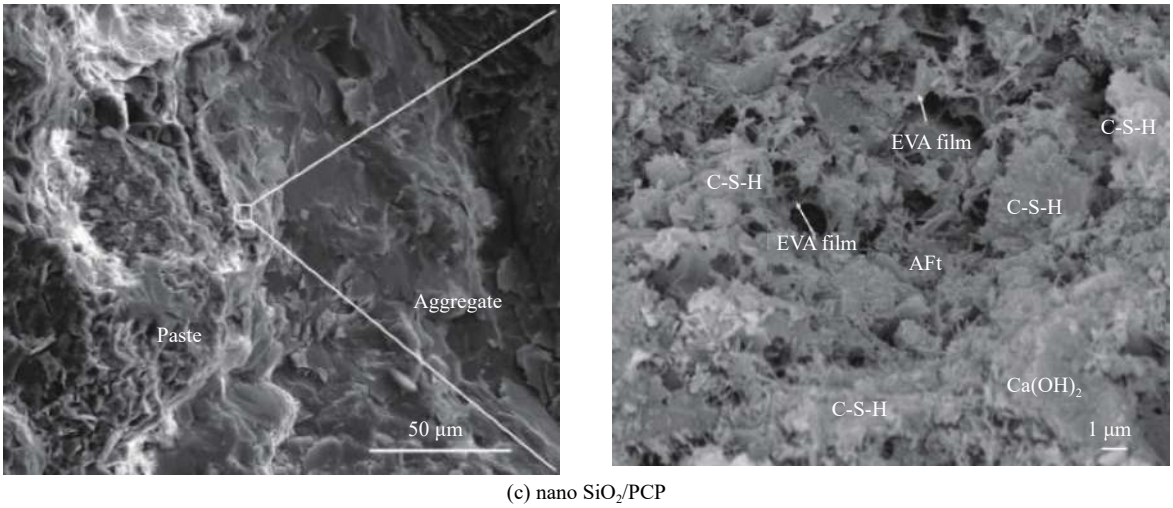
的 ITZ 观察到更多 C-S-H 凝胶，因此 NCP 的 ITZ 钙硅比高于 PCP。nano SiO_2 的掺入降低了 ITZ 钙硅比并减小了 ITZ 宽度，这主要是由于 nano SiO_2 的高火山灰活性进行二次水化反应，促进了胶凝



(a) NCP



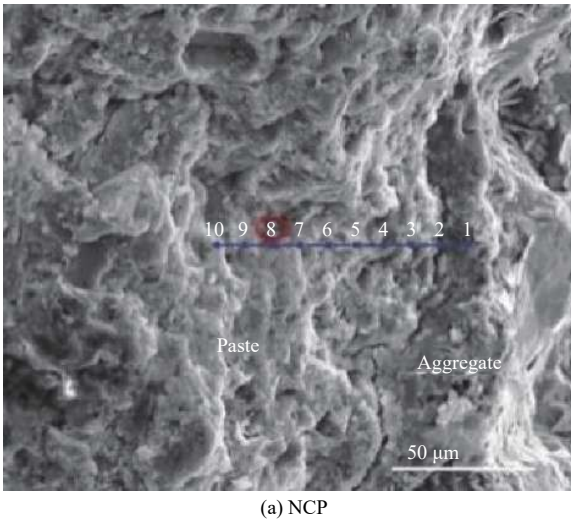
(b) PCP



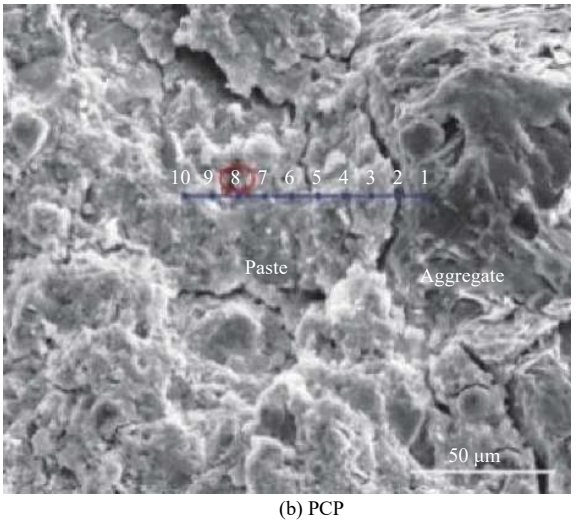
(c) nano SiO_2/PCP

图 6　基准水泥净浆 (NCP)、聚合物水泥净浆 (PCP) 及 nano SiO_2 改性 PCP(nano SiO_2/PCP) 复合材料硬化浆体-骨料界面过渡区 (ITZ) 7 d 龄期的 SEM 图像

Fig. 6　SEM images of hardened cement paste-aggregate bonding ITZ of normal cementpaste(NCP), polymer cement paste(PCP) and PCP modified by nano SiO_2(nano SiO_2/PCP) composite at 7 d age



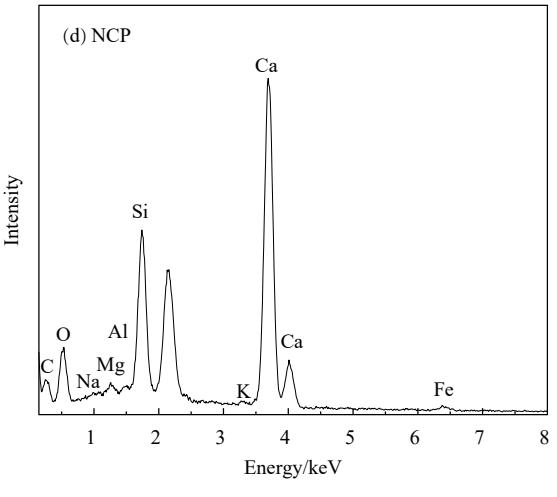
(a) NCP

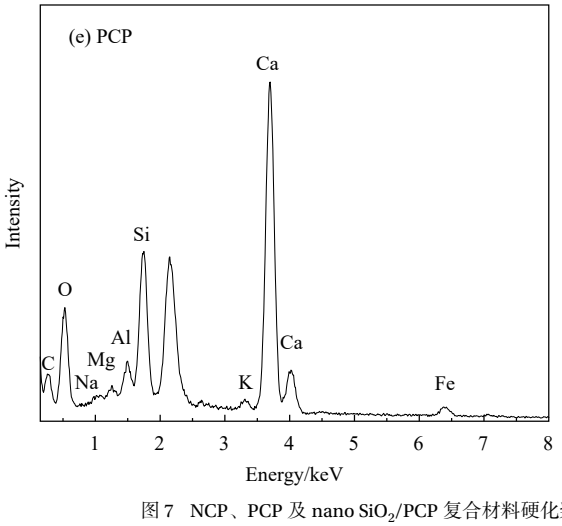


(b) PCP



(c) nano SiO_2/PCP





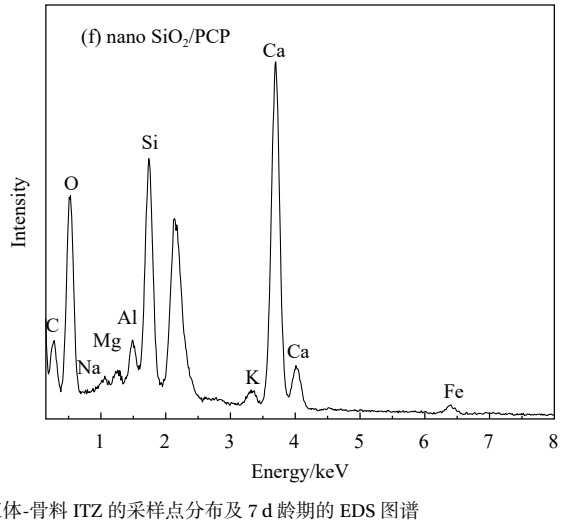


图 7　NCP、PCP 及 nano SiO_2/PCP 复合材料硬化浆体-骨料 ITZ 的采样点分布及 7 d 龄期的 EDS 图谱

Fig. 7　Distribution of sampling points and EDS spectra of hardened cement paste-aggregate bonding ITZ of NCP, PCP and nano SiO_2/PCP composite at 7 d age

材料的水化进程，并消耗了部分 $Ca(OH)_2$，生成了低碱度的 C-S-H 凝胶，进而降低了 ITZ 宽度和钙硅比。有研究表明[20]，当水化产物的钙硅比小于 2.5 时，C-S-H 凝胶含量较高；当 ITZ $Ca(OH)_2$

晶体或 AFt 晶体所占比例较高时，钙硅比会显著增大，$Ca(OH)_2$ 晶体在 ITZ 的定向排列生长和 AFt 晶体在 ITZ 的富集分布均会降低 ITZ 的致密性，对应的 ITZ 结构孔隙率高。由图 8 可知，nano SiO_2/PCP 复合材料在距离骨料表面超过 40 μm 后，钙硅比基本低于 2.5。从钙硅比也可以推测出，nano SiO_2/PCP 复合材料 ITZ 中 C-S-H 凝胶含量更高一些，这一结果与图 6 结果一致。相比于 nano SiO_2/PCP 复合材料，NCP 和 PCP 的 ITZ 片状 $Ca(OH)_2$ 分布较多，还有部分 AFt 晶体，且 ITZ 较为疏松，而 nano SiO_2/PCP 复合材料 ITZ 看不到大量的片状 $Ca(OH)_2$，水化产物以水化 C-S-H 凝胶为主，ITZ 更加致密，说明 ITZ 水化更为充分，有更低的钙硅比，因此 nano SiO_2/PCP 复合材料具有良好的 ITZ 性能。

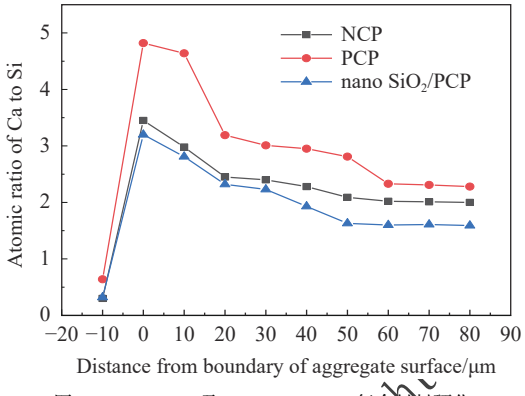


图 8　NCP、PCP 及 nano SiO_2/PCP 复合材料硬化浆体-骨料 ITZ 的钙硅原子比

Fig. 8　Ca/Si atomic ratios of hardened cement paste-aggregate bonding ITZ of NCP, PCP and nano SiO_2/PCP composite

2.4.3　nano SiO_2 对 PCP 硬化浆体-骨料 ITZ 显微硬度的影响

图 9 为 NCP、PCP 及 nano SiO_2/PCP 复合材料硬化浆体-骨料 ITZ 的 7 d 龄期显微硬度。可知，nano SiO_2/PCP 复合材料硬化浆体-骨料 ITZ 的显微硬度明显高于 NCP 和 PCP，而 PCP 硬化浆体-骨料 ITZ 的显微硬度最低；根据显微硬度值的变化可划分 NCP 和 PCP 硬化浆体-骨料 ITZ 约为 70 μm，而 nano SiO_2/PCP 复合材料硬化浆体-骨料的 ITZ 约为 50 μm。ITZ 的厚度与 $Ca(OH)_2$ 的富集程度有关，富集越显著，ITZ 厚度越大；由图 6 也可以看出，NCP 和 PCP 的 ITZ $Ca(OH)_2$ 富集程度高于 nano SiO_2/PCP 复合材料。由图 9 还可知，nano SiO_2/PCP 复合材料的显微硬度范围为 44.8~73.0，NCP 的显微硬度范围为 32.4~61.4，PCP 的

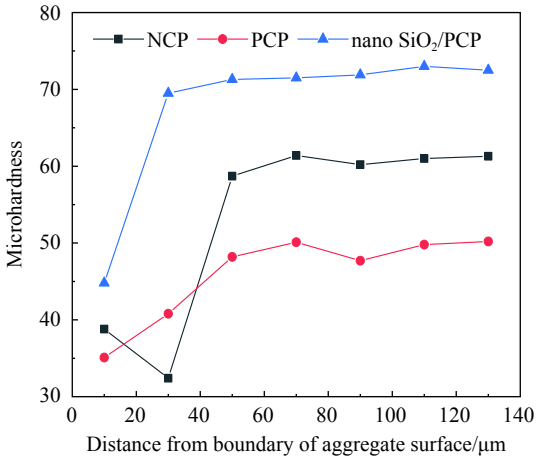


图 9　NCP、PCP 及 nano SiO_2/PCP 复合材料硬化浆体-骨料 ITZ 的 7 d 龄期显微硬度

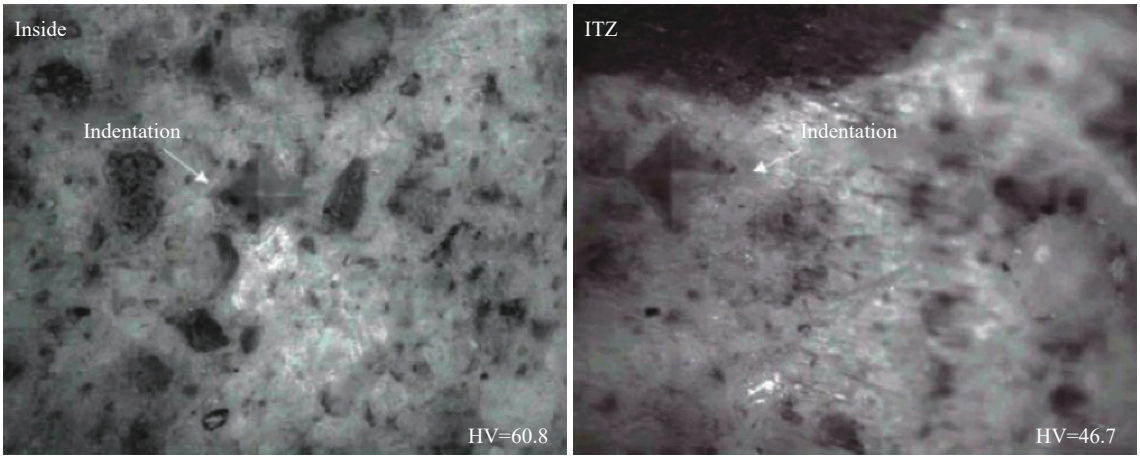
Fig. 9　Microhardness of hardened cement paste-aggregate bonding ITZ of NCP, PCP and nano SiO_2/PCP composite at 7 d age

显微硬度范围为 35.1~50.2。图 10 为 NCP、PCP 及 nano SiO_2/PCP 复合材料硬化浆体-骨料 ITZ 及硬化浆体内部 7 d 龄期的显微硬度。可知，界面力学性能优劣排序为 nano SiO_2/PCP>NCP>PCP，与对应的宏观力学性能基本一致。有研究表明[21]，ITZ 的钙硅比与其显微硬度有良好的对应关系，钙硅比越低则显微硬度越高。由图 8 可知，NCP、PCP 及 nano SiO_2/PCP 复合材料 ITZ 钙硅比由小到大的排序为 nano SiO_2/PCP<NCP<PCP，与 ITZ 显微硬度也具有良好的对应关系。加入聚合物后，PCP 的显微硬度低于 NCP，主要是由于聚合物延缓水泥水化，PCP 的 ITZ 存在裂缝孔洞，且定向排列的 $Ca(OH)_2$ 晶体含量高，水化 C-S-H 凝胶很少。nano SiO_2/PCP 复合材料 ITZ 的显微硬度最高，主要是由于 nano SiO_2 的小尺寸效应，可以大量填充 ITZ 的孔洞和水化产物之间的缝隙，ITZ 孔隙率减小，且其早期高的火山灰效应可以与 ITZ 富集的 $Ca(OH)_2$ 发生反应，生成对强度更加有利的水化 C-S-H 凝胶，ITZ 孔隙率进一步降低，密实度大大提高，显微硬度增大，甚至超过了 NCP。

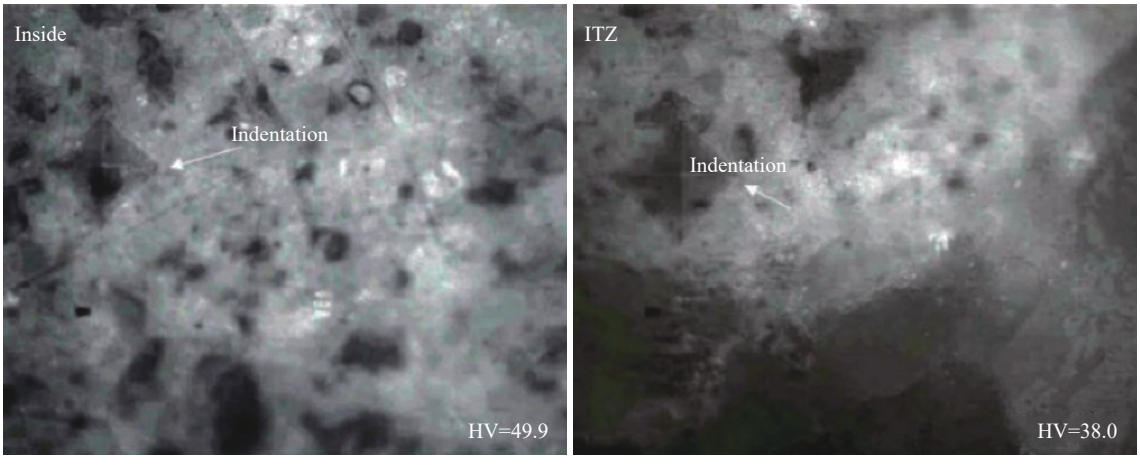
2.5　nano SiO_2 对 PCM 孔结构的影响

表 4 为标准养护条件下 3 d 龄期时 NCM、PCM 及 nano SiO_2/PCM 复合材料的孔结构参数。可知，与 NCM 相比，PCM 平均孔径和中值孔径减小，孔隙率和总孔隙面积增加。与 PCM 相比，nano SiO_2/PCM 复合材料的平均孔径和中值孔径进一步减小，孔隙率高于 NCM，低于 PCM，总孔表面积最高。

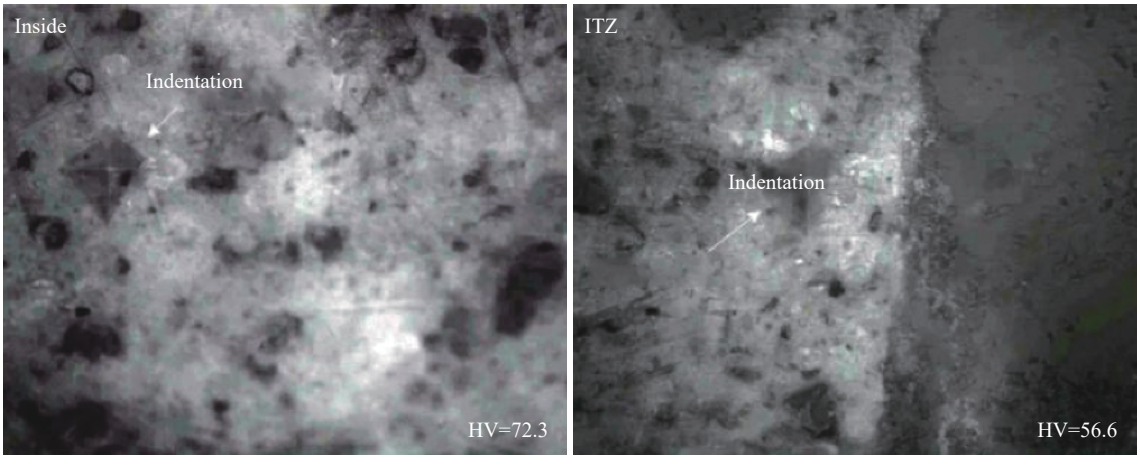
http://fhcxb.buaa.edu.cn



(a) NCP



(b) PCP



(c) nano SiO_2/PCP

图 10　NCP、PCP 及 nano SiO_2/PCP 复合材料硬化浆体-骨料 ITZ 及硬化浆体内部 7 d 龄期的显微硬度

Fig. 10　Microhardness of hardened cement paste-aggregate bonding ITZ and inside hardened cement paste of NCP, PCP and nano SiO_2/PCP composite at 7 d age

有研究表明[22]，总孔隙面积、平均孔径和孔隙率与抗压强度之间均存在一定相关性。其中，总孔隙面积与抗压强度为正相关关系，且相关性较高，这是由于总孔隙面积可在一定程度上表征试件内部孔结构的复杂程度，总孔隙面积越大，试件内部孔结构越复杂，宏观上表现为抗压强度的增大。平均孔径与抗压强度相关性也很高，且呈负相关，平均孔径越小，抗压强度越大。但抗

表 4　NCM、PCM 及 nano SiO_2/PCM 复合材料 3 d 龄期的孔结构参数

Table 4　Pore structure parameters of NCM, PCM and nano SiO_2/PCM composite at 3 d age

Sample	Porosity/%	Total pore area/($m^2 \cdot g^{-1}$)	Average pore diameter/nm	Median pore diameter/nm
NCM	19.2	19.7	19.8	31.1
PCM	21.0	25.7	17.9	18.3
nano SiO_2/PCM	20.2	28.3	15.5	17.9

压强度与孔隙率的相关性不高。由表 4 可知，NCM、PCM 和 nano SiO_2/PCM 复合材料总孔隙面积依次增大，平均孔径依次减小，与抗压强度数据并不完全吻合，PCM 抗压强度最低。文献 [23] 表明，强度还和孔径分布有一定关系，还应分析试件强度与孔径分布之间的关系。

将孔分为大孔 (>1 000 nm)、毛细孔 (100~1 000 nm)、过渡孔 (10~100 nm) 和凝胶孔 (<10 nm) 四类。图 11 为 NCM、PCM 及 nano SiO_2/PCM 复合材料 3 d 龄期孔径分布。可知，NCM、PCM 和 nano SiO_2/PCM 复合材料孔径小于 10 nm 以下的凝胶孔比例依次提升；PCM 的过渡孔比例较 NCM 减小，nano SiO_2/PCM 复合材料的过渡孔比例较 PCM 有所增加，但低于 NCM；NCM、PCM 和 nano SiO_2/PCM 复合材料的毛细孔比例相差不大；PCM 的大孔比例明显高于 NCM 和 nano SiO_2/PCM 复合材料。这是因为早期聚合物以粒子形式或成膜填充部分细小的孔隙，所以 PCM 凝胶孔比例高于 NCM，具有细化水泥砂浆孔隙的作用，加入 nano SiO_2 后可以进一步填充更细小的孔隙，nano SiO_2/PCM 复合材料凝胶的孔比例最高；但聚合物掺入后，早期延缓水泥水化，未能生成大量水化产物填充大的孔隙，因此 PCM 大孔比例最高，而加入 nano SiO_2 后，由于其微填充效应及早期火山灰活性生成大量水化产物，且高表面活性的 nano SiO_2 在浆体中作为晶核可以进一步提高水化反应率，使水泥浆体更加均匀且更加密实，孔结构被大大细化，nano SiO_2/PCM 复合材料大孔比例下降明显，从图 5 也可以看出，PCM 水泥浆体结构疏松，存在部分大的孔洞，加入 nano SiO_2 后，nano SiO_2/PCM 复合材料浆体结构致密，基本观察不到大的孔洞。综上所述，nano SiO_2/PCM 复合材料的孔径分布最优，凝胶孔比例最高，大孔比例较 PCM 大大下降，略高于 NCM。由文献 [22] 可知，试件抗压强度与凝胶孔和过渡孔无关，而与毛细孔和大孔数量有关。PCM 虽然其平均孔径和总孔表面积参数优于 NCM，但由于其大孔比例远高于 NCM 和 nano SiO_2/PCM 复合材料，因此 PCM 的强度最低。虽然 nano SiO_2/PCM 复合材料的毛细孔和大孔比例略高于 NCM，但其平均孔径大大降低，总孔表面积高，孔径分布合理，孔隙结构优化明显，因此 nano SiO_2/PCM 复合材料的宏观强度最高。

图 12 为 NCM、PCM 及 nano SiO_2/PCM 复合材料 3 d 龄期的孔径微分分布曲线，其中微分曲线峰值为最可几孔径，即孔出现概率最大的孔径。

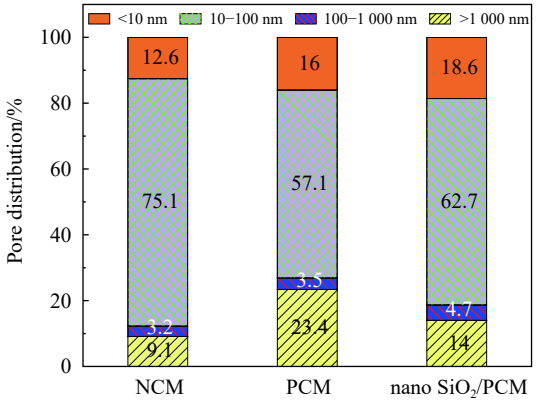


图 11　NCM、PCM 及 nano SiO_2/PCM 复合材料 3 d 龄期孔径分布

Fig. 11　Pore diameter distribution of NCM, PCM and nano SiO_2/PCM composite at 3 d age

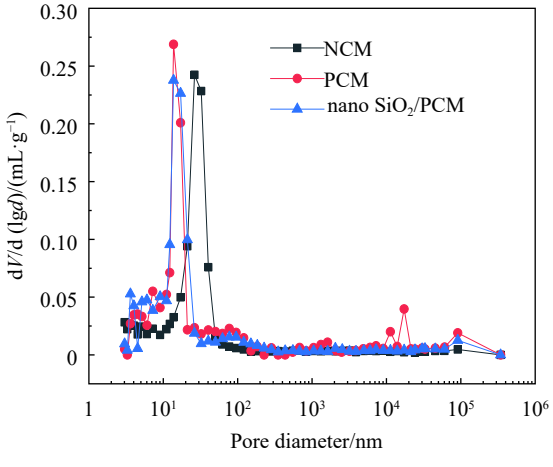


图 12　NCM、PCM 及 nano SiO_2/PCM 复合材料 3 d 龄期的孔径微分分布曲线

Fig. 12　Differential distribution of NCM, PCM and nano SiO_2/PCM composite at 3 d age

http://fhclxb.buaa.edu.cn

可知，与 NCM 相比，掺加聚合物的 PCM 及掺加纳米材料和聚合物的 nano SiO_2/PCM 复合材料最可几孔径向小尺寸方向移动，最可几孔径分别为 14 nm 和 13 nm，而 NCM 的最可几孔径为 27 nm。表明 PCM 和 nano SiO_2/PCM 复合材料在一定范围内具有更小的孔径分布特征，因此一定程度上优化了浆体孔隙结构，但 PCM 在 17 μm 附近出现进汞量突增现象，属于大孔范围，因此其对孔隙结构的优化不如 nano SiO_2/PCM 复合材料。

3　结 论

(1) 纳米 SiO_2(nano SiO_2) 可以大大提高聚合物水泥基复合材料的早期力学性能，其中相较 3 d 龄期的强度，nano SiO_2 对聚合物水泥砂浆 7 d 龄期的强度提升更加明显，且相较于抗压强度，对抗折强度提升更加明显。nano SiO_2 加入后，聚合物水泥基复合材料强度明显提升，这是由于 nano SiO_2 具有高的早期火山灰活性，7 d 内可与水泥水化产物 $Ca(OH)_2$ 反应，生成大量 C-S-H 凝胶，反应放出热量大大促进了水泥水化反应的进行，在 7 d 龄期时的强度甚至超过了基准砂浆。

(2) 由 XRD 和 SEM 结果可知，加入聚合物和 nano SiO_2 并没有改变复合胶凝材料的水化矿物组成，但聚合物使早期水泥水化反应有所延缓，并导致砂浆 $Ca(OH)_2$ 含量降低；加入 nano SiO_2 后，促进了聚合物水泥水化，且反应消耗一部分 $Ca(OH)_2$，使硬化砂浆中 $Ca(OH)_2$ 含量进一步降低。且加入 nano SiO_2 后，硬化浆体的早期微观结构较为密实，水化产物的数量多且连接紧密。

(3) nano SiO_2 可以改善聚合物水泥硬化浆体-骨料界面过渡区 (ITZ) 的微观形貌，降低 ITZ 钙硅比，提升 ITZ 显微硬度。nano SiO_2 加入后，与 $Ca(OH)_2$ 反应生成大量 C-S-H 凝胶，ITZ 定向排列的层片状 $Ca(OH)_2$ 晶体明显变少，因此降低了 ITZ 钙硅比；nano SiO_2 的加入还促进了聚合物成膜，可进一步填充 ITZ 的孔洞和 ITZ 水泥水化产物之间的缝隙，密实了 ITZ，因此 ITZ 显微硬度也明显增大。

(4) nano SiO_2 的加入明显使聚合物水泥砂浆的平均孔径大大减小，总孔表面积增大，孔径被大大细化，大孔比例下降明显，凝胶孔比例最高，使孔径分布优化，且最可几孔径向小尺寸方向移动，为最小，孔隙结构优化明显。

参考文献：

[1] 王培铭, 赵国荣, 张国防, 等. 聚合物水泥混凝土的微观结构的研究进展[J]. 硅酸盐学报, 2014, 42(5)：653-660.
WANG P M, ZHAO G R, ZAHNG G F, et al. Research progress on microstructure of polymer cement concrete[J]. Journal of the Chinese Ceramic Society，2014，42(5)：653-660(in Chinese).

[2] 王培铭, 刘恩贵. 苯丙共聚乳胶粉水泥砂浆的性能研究[J]. 建筑材料学报, 2009, 12(3)：253-258, 265.
WANG P M, LIU E G. Study on properties of styrene-acrylate copolymer powder modified cement mortar[J]. Journal of Building Materials，2009，12(3)：253-258, 265(in Chinese).

[3] 劳有盛, 张磊, 王雪平, 等. 纳米颗粒对水泥基材料性能影响的研究进展[J]. 材料导报, 2014, 28(3)：93-96.
LAO Y S, ZHANG L, WANG X P, et al. Research progress in effect of nanoparticles on the performance of cement-based materials[J]. Materials Review，2014，28(3)：93-96(in Chinese).

[4] 徐晶, 王先志. 纳米二氧化硅对混凝土界面过渡区的改性机制及其多尺度模型[J]. 硅酸盐学报, 2018, 46(8)：1053-1058.
XU J, WANG X Z. Effect of nano-silica modification on interfacial transition zone in concrete and its multiscale modeling[J]. Journal of the Chinese Ceramic Society，2018，46(8)：1053-1058(in Chinese).

[5] 朱靖塞, 许金余, 白二雷, 等. 纳米材料对混凝土动态力学性能的影响[J]. 复合材料学报, 2016, 33(3)：597-605.
ZHU J S, XU J Y, BAI E L, et al. Effects of composite nanomaterials on dynamic mechanical properties of concretes[J]. Acta Materiae Compositae Sinica，2016，33(3)：597-605(in Chinese).

[6] 徐晶, 王彬彬, 赵思晨. 纳米改性混凝土界面过渡区的多尺度表征[J]. 建筑材料学报, 2017, 20(1)：7-11.
XU J, WANG B B, ZHAO S C. Multi-scale characterization of interfacial transition zone in nano-modified concrete[J]. Journal of Building Materials，2017，20(1)：7-11(in Chinese).

[7] SUN J F, XU Z Q, LI W F, et al. Effect of nano-SiO_2 on the early hydration of alite-ulphoaluminate cement[J]. Nanomaterials，2017，7(5)：102.

[8] WANG L G, ZHENG D P, ZHANG S P, et al. Effect of nano-SiO_2 on the hydration and microstructure of portland cement[J]. Nanomaterials，2016，6(12)：241.

[9] BEIGI M H, BERENJIAN J, OMRAN O L, et al. An experimental survey on combined effects of fibers and nanosilica on the mechanical, rheological, and durability properties of self-compacting concrete[J]. Materials & Design，2013，50：1019-1029.

[10] RONG Z, JIANG G, SUN W. Effects of nano-SiO_2 and nano-

http://fhclxb.buaa.edu.cn

$CaCO_3$ on properties of ultra-high performance cementitious composites[J]. Journal of Southeast University, 2015, 45(2): 393-398.

[11] 杨潮军. 纳米改性聚合物水泥基材料的性能和修复试验研究[D]. 杭州: 浙江大学, 2016.
YANG C J. Research on properties and repair test of nano-modified polymer cementitious material[D]. Hangzhou: Zhejiang University, 2016(in Chinese).

[12] 王茹, 张绍康, 王高勇. 矿物外加剂对丁苯聚合物/水泥复合胶凝材料凝结硬化过程的影响及机制[J]. 材料导报, 2017, 31(24): 69-73, 95.
WANG R, ZHANG S K, WANG G Y. Influence and mechanism of mineral admixture on setting and hardening of styrene-butadiene copolymer/cement composite cementitious material[J]. Materials Review, 2017, 31(24): 69-73, 95(in Chinese).

[13] 国家质量技术监督局. 水泥胶砂强度检验方法(ISO法): GB/T 17671—1999[S]. 北京: 中国标准出版社, 1999.
State Bureau of Quality Technical Supervision. Method of testing cements: Determination of strength: GB/T 17671—1999[S]. Beijing: China Standards Press, 1999(in Chinese).

[14] 张秀芝, 刘明乐, 杜笑寒, 等. 纳米SiO_2与粉煤灰协同改性水泥基材料性能研究[J]. 材料导报, 2017, 31(24): 50-55, 62.
ZHANG X Z, LIU M L, DU X H, et al. Synergistic effect of nano silica and fly ash on the cement-based materials[J]. Materials Review, 2017, 31(24): 50-55, 62(in Chinese).

[15] SILVA D A, MONTEIRO P J M. Hydration evolution of C_3S-EVA composites analyzed by soft X-ray microscopy[J]. Cement and Concrete Research, 2005, 35(2): 351-357.

[16] WANG M, WANG R, ZHENG S, et al. Research on the chemical mechanism in the polyacrylate latex modified cement system[J]. Cement and Concrete Research, 2015, 76: 62-69.

[17] TOROPOVS N, BAJARE D, SAHMENKO G, et al. The formation of microstructure in high strength concrete containing micro and nanosilica[J]. Key Engineering Materials, 2014, 604: 83-86.

[18] LIU M, TAN H, HE X. Effects of nano-SiO_2 on early strength and microstructure of steam-cured high volume fly ash cement system[J]. Construction and Building Materials, 2019, 194: 350-359.

[19] 董淑慧, 张宝生, 葛勇, 等. 轻骨料-水泥石界面区微观结构特征[J]. 建筑材料学报, 2009, 12(6): 737-741.
DONG S H, ZHANG B S, GE Y, et al. Microstructure characteristics of interfacial transition zone(ITZ) between lightweight aggregate and cement paste[J]. Journal of Building Materials, 2009, 12(6): 737-741(in Chinese).

[20] 石妍, 杨华全, 陈霞, 等. 骨料种类对混凝土孔结构及微观界面的影响[J]. 建筑材料学报, 2015, 18(1): 133-138.
SHI Y, YANG H Q, CHEN X, et al. Influence of aggregate variety on pore structure and microscopic interface of concrete[J]. Journal of Building Materials, 2015, 18(1): 133-138(in Chinese).

[21] 董芸, 杨华全, 张亮, 等. 骨料界面特性对混凝土力学性能的影响[J]. 建筑材料学报, 2014, 17(4): 598-605.
DONG Y, YANG H Q, ZHANG L, et al. Effect of aggregate interface characteristics on the mechanical property of concrete[J]. Journal of Building Materials, 2014, 17(4): 598-605(in Chinese).

[22] 薛翠真, 申爱琴, 郭寅川. 基于孔结构参数的掺CWCPM混凝土抗压强度预测模型的建立[J]. 材料导报, 2019, 33(8): 1348-1353.
XUE C Z, SHEN A Q, GUO Y C. Prediction model for the compressive strength of concrete mixed with CWCPM based on pore structure parameters[J]. Materials Review, 2019, 33(8): 1348-1353(in Chinese).

[23] 郭晓潞, 宋猛. 蒸压加气混凝土的孔结构及表征方法研究进展[J]. 材料导报, 2018, 32(s2): 440-445.
GUO X L, SONG M. Development on pore structure and characterization of autoclaved aerated concrete[J]. Materials Review, 2018, 32(s2): 440-445(in Chinese).

http://fhclxb.buaa.edu.cn

复合材料学报
Acta Materiae Compositae Sinica
第 37 卷 第 9 期 9 月 2020 年
Vol. 37 No. 9 Sep 2020

DOI：10.13801/j.cnki.fhclxb.20200219.001

不同损伤源对玄武岩纤维增强混凝土孔隙结构变化特征的影响

薛维培*[1,2]，刘晓媛[1]，姚直书[1]，程桦[1]，李昊鹏[1]

（1. 安徽理工大学 土木建筑学院，淮南 232001；2. 安徽理工大学 安全科学与工程博士后科研流动站，淮南 232001）

摘 要：为了研究玄武岩纤维增强混凝土在高温和力学两种损伤源下的孔隙结构变化特征，采用核磁共振(NMR)和扫描电镜(SEM)技术，观察试件 T_2 谱分布、孔径分布、孔洞和裂隙发育情况。结果表明，高温作用后基准混凝土、短玄武岩纤维增强混凝土、长玄武岩纤维增强混凝土均呈微孔数量不断减小、介孔数量不断增加的趋势。通过对比发现，长玄武岩纤维增强混凝土 T_2 谱主峰孔隙数量最多，孔径分布最大。以长玄武岩纤维增强混凝土为例，研究在高温和力学两种损伤源下玄武岩纤维增强混凝土的孔隙结构变化特征。发现弛豫时间在 0.1~10 ms 内高温损伤下玄武岩纤维增强混凝土的孔隙数量大于力学损伤下的孔隙数量，且随着温度升高，T_2 谱主峰向右偏移，随着荷载增加，T_2 谱主峰几乎不发生变化，表明温度升高更能加剧损伤，每级温度作用下新生孔径不断增大。T_2 谱主峰幅值和孔径分布随温度升高不断增大，随荷载增加出现先减小后增大的现象，表明高温作用对混凝土直接构成损伤，而力学作用使混凝土先密实再产生损伤，SEM 观察得到了相同的结论。

关键词：玄武岩纤维增强混凝土；高温损伤；力学损伤；孔隙结构；核磁共振；扫描电镜

中图分类号：TB528 **文献标志码**：A **文章编号**：1000-3851(2020)09-2285-09

Effects of different damage sources on pore structure change characteristics of basalt fiber reinforced concrete

XUE Weipei[1,2], LIU Xiaoyuan[1], YAO Zhishu[1], CHENG Hua[1], LI Haopeng[1]

(1. School of Civil Engineering and Architecture, Anhui University of Science and Technology, Huainan 232001, China;
2. Post-doctoral Research Station of Safety Science and Engineering, Anhui University of Science and Technology, Huainan 232001, China)

Abstract: In order to study the pore structure change characteristics of basalt fiber reinforced concrete under two sources of damage, high temperature and mechanics, nuclear magnetic resonance(NMR) and scanning electron microscopy(SEM) techniques were used to observe the T_2 spectrum distribution, pore size distribution and flaw development of the basalt fiber reinforced concrete. The results show that normal concrete, short basalt fiber reinforced concrete and long basalt fiber reinforced concrete show a trend of decreasing the number of micropores and increasing the number of mesopores after high temperature. By comparison, it is found that long basalt fiber reinforced concrete has the largest number of pores in the main peak of the T_2 spectrum and the largest pore size distribution. The long basalt fiber reinforced concrete was taken as an example to illustrate the change characteristics of pore structure under two kinds of damage sources. The number of pores under high temperature damage with a relaxation time of 0.1–10 ms is greater than the number of pores under mechanical damage. And the main peak of T_2 spectrum shiftes to the right as the temperature increases. However, the main peak of T_2 spectrum hardly changes with the in-

收稿日期：2019-10-23；**录用日期**：2020-01-03；**网络首发时间**：2020-02-19 14:16:25
网络首发地址：https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20200219.001
基金项目：安徽省自然科学基金青年项目 (1908085QE185)；中国博士后科学基金面上项目 (2018M642502)；安徽省高等学校自然科学研究重点项目 (KJ2018A0098)；国家自然科学基金面上项目 (51674006; 51874005)
通信作者：薛维培，博士，副教授，硕士生导师，研究方向为混杂纤维混凝土水力耦合特性及耐久性 E-mail: xueweipei@163.com

引用格式：薛维培，刘晓媛，姚直书，等. 不同损伤源对玄武岩纤维增强混凝土孔隙结构变化特征的影响 [J]. 复合材料学报，2020，37(9)：2285-2293.
XUE Weipei, LIU Xiaoyuan, YAO Zhishu, et al. Effects of different damage sources on pore structure change characteristics of basalt fiber reinforced concrete[J]. Acta Materiae Compositae Sinica, 2020, 37(9): 2285-2293(in Chinese).

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

crease of load, indicating that the increase in temperature can aggravate the damage more than mechanical. And the new pore diameter increases continuously under each temperature. The main peak of T_2 spectrum and pore size distribution increase with temperature increasing, and decrease at first and then increase with increasing load, which indicates that the high temperature directly causes damages to the concrete, while the mechanical makes the concrete dense at first and then damage. The same conclusion is obtained by electron microscope observation.

Keywords: basalt fiber reinforced concrete; high temperature damage; mechanical damage; pore structure; nuclear magnetic resonance; scanning electron microscope

普通混凝土韧性差、抗拉强度低、抗裂性弱、高温后易爆裂和剥落等特点制约了其进一步发展。因此，近年来学者们提出了一系列改善混凝土性能的方法。如掺杂玄武岩纤维能够有效提高混凝土的延性、抗拉强度，并在一定程度上起到阻裂作用[1-5]。其中，Ren 等[6] 研究了玄武岩纤维增强混凝土高温作用下的动力特性，发现不同温度下玄武岩纤维混凝土的动态强度、临界应变、冲击韧性随动荷载速率的增加而增大，表现出明显的速率敏感性。陈炜等[7] 研究高温作用后玄武岩纤维增强混凝土静态力学性能变化情况，发现抗压强度随温度升高呈先增大后减小的趋势。刘俊良等[8] 研究了不同温度下玄武岩纤维增强混凝土圆柱体抗压强度、纵波波速等变化情况，发现玄武岩纤维增强混凝土圆柱体内部缺陷随温度的升高而增加，纵波波速出现明显下降。文献调研发现，目前关于玄武岩纤维增强混凝土在高温和力学两种损伤作用下虽然进行了相关研究[9-11]，但更多关注的是其在两种不同损伤源下的物理力学性能变化，对其微观孔隙结构、孔径分布研究较少，而内部孔隙结构是影响其宏观物理力学性能的根源[12]。黄大观等[13] 通过含气量、比表面积等参数，对不同掺量下的玄武岩-聚丙烯混杂纤维增强混凝土的孔隙结构特征进行了初步研究。刘子璐等[14] 将孔隙结构作用机制与混凝土抗压强度变化相结合，开展了相关研究。部分研究虽然涉及玄武岩纤维增强混凝土内部孔隙数量变化[15-17]，但没有具体到微观孔隙结构特征层面。此外，不同损伤源对玄武岩纤维增强混凝土的影响势必存在差异，然而这一点也没有从孔隙结构变化方面进行很好地揭示。

因此，为了弄清不同损伤源下玄武岩纤维增强混凝土孔隙结构特征，本文以玄武岩纤维增强混凝土为研究对象，研究了高温和力学两种损伤源下其内部孔隙结构变化情况。通过核磁共振试验，分析经历高温和力学损伤的玄武岩纤维增强混凝土孔隙率、T_2 谱分布、孔径分布等参数指标，再利用扫描电镜观察两种损伤源下玄武岩纤维增强混凝土孔洞裂隙发育情况。从微细观方面对玄武岩纤维增强混凝土损伤研究进行补充，并从孔隙结构变化方面揭示宏观性能变化的原因。

1　实验材料及方法

1.1　原材料

采用海螺牌 P. O 42.5 普通硅酸盐水泥，细度模数为 2.65 的淮滨河砂，粒径分布为 5~10 mm 和 10~16 mm 的玄武岩 (分别占粗骨料总质量的 80% 和 20%)，外加剂采用 NF-F 复合外加剂，由矿渣、硅粉、减水剂组成，分别占其总质量的 73.5%、20%、6.5%。并在基准混凝土配合比的基础上，分别掺杂长度为 12 mm 和 24 mm 的两种玄武岩纤维，纤维掺量均为水泥质量的 0.5%，具体配合比如表 1 所示。本试验采用海宁安捷复合材料有限责任公司生产的 BC3-12 型玄武岩纤维，具有价格低廉、抗压缩强度高、剪切强度高、天然的相容性和抗老化性等优异的综合性能，外观形貌及主要性能指标如图 1 和表 2 所示。

http://fhclxb.buaa.edu.cn

表 1　混凝土配合比

Table 1　Mix proportion of concrete

Type of concrete	Material utilization amount/(kg·m^{-3})					
	Cement	Water	Sand	Stone	NF-F	Fiber
Normal concrete	380	176	662.11	1 151.89	50	–
Short basalt fiber/concrete	380	176	662.11	1 151.89	50	1.9
Long basalt fiber/concrete	380	176	662.11	1 151.89	50	1.9

Note: NF-F——Compound admixture.

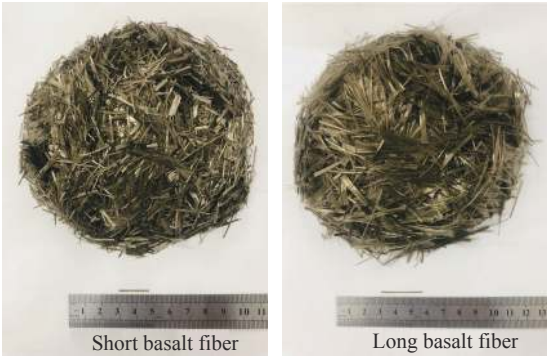


图 1　玄武岩纤维

Fig. 1　Basalt fibers

1.2　测试与表征

按照表 1 配合比浇筑 150 mm×150 mm×150 mm 立方体试块，18 h 后拆模随即放入标准养护箱养护 28 d，再采用取芯机、切割机、磨石机按照 GB/T 50266—2013[18] 制成圆柱体试件。同时采用声波测试仪对其波速进行检测，选出波速相近的一批试件，减小离散性的影响。

为弄清不同因素对试件构成的损伤影响，设计了两种实验方案：(1) 为研究高温损伤对试件孔隙结构特征的影响，将基准混凝土、短玄武岩纤维增强混凝土、长玄武岩纤维增强混凝土试件分别放入 SX5-12 型箱式电阻炉内加热，目标温度分别设置为 100℃、300℃、600℃、900℃，加热速率为 10℃/min，达到目标温度后恒温 1 h，随后停机并逐渐降至室温；(2) 为研究力学损伤对试件孔隙结构特征的影响，针对长玄武岩纤维增强混凝土，分别对其试件施加 5 MPa、10 MPa、15 MPa、25 MPa 的轴向荷载，反复加载 20 次。两种方案下的试件制备完成后置于真空饱水装置使其达到饱水状态，再采用苏州纽迈分析仪器股份有限公司生产的 MesoMR23-060V-1 型核磁共振仪测试试件孔隙率、T_2 谱分布、孔径分布等特征参数，实验设备如图 2 所示。

表 2　玄武岩纤维主要性能指标

Table 2　Main performance indexes of basalt fibers

Fiber length/mm	Monofilament diameter/μm	Stretch strength/MPa	Density/(g·cm^{-3})	Elastic modulus/GPa
12, 24	11	3 900	2.64	105

http://fhclxb.buaa.edu.cn



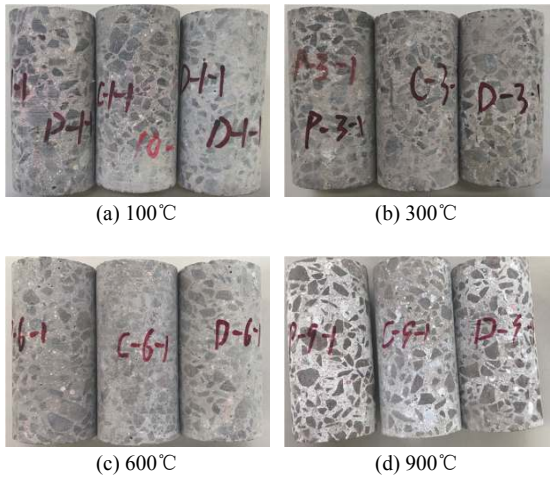
图 2　MesoMR23-060V-1 型核磁共振仪

Fig. 2　MesoMR23-060V-1 nuclear magnetic resonance

2　结果与讨论

2.1　高温损伤下玄武岩纤维增强混凝土外观形貌变化

图 3 为经历高温损伤后基准混凝土、短玄武岩纤维增强混凝土、长玄武岩纤维增强混凝土的外观形貌，P 表示基准混凝土、D 表示短玄武岩纤维增强混凝土、C 表示长玄武岩纤维增强混凝土。采用 15 倍手持放大镜观察发现，100℃ 作用后试件呈青灰色、表面无裂纹，敲击声清脆；300℃ 作用后试件呈微褐色、出现少许细裂纹和微孔，



(a) 100℃　(b) 300℃　(c) 600℃　(d) 900℃

P—Normal concrete; D—Short basalt fiber reinforced concrete; C—Long basalt fiber reinforced concrete

图 3　高温损伤后不同玄武岩纤维增强混凝土外观形貌

Fig. 3　Appearances and morphologies of different basalt fiber reinforced concretes after different high temperatures damaging

敲击声趋平缓；600℃ 作用后试件呈淡灰色、裂纹与微孔数量增多且更为明显，敲击声闷沉；900℃ 作用后试件呈灰白色、裂纹增多变宽，微孔数量也随着增加。高温作用使混凝土产生质量损失，损失幅度在 0.53%~8.90%。其中，同级温度下长玄武岩纤维增强混凝土质量损失率变化最明显，900℃ 作用后质量损失率最大。

2.2　高温损伤下玄武岩纤维增强混凝土核磁共振 T_2 谱分布

利用核磁共振试验对试件孔隙结构特征进行分析，其中 T_2 图谱中横坐标与孔径尺寸有关，峰面积与孔隙数量有关；弛豫时间 T_2 越长，则孔隙半径越大，孔隙水自由度越大，受约束力越小，反之亦然[19-20]。弛豫时间 T_2 和孔隙尺寸的关系如下：

$$\frac{1}{T_2}=\rho\frac{S}{V} \tag{1}$$

式中：ρ 为材料的弛豫强度，大小与材料性质有关；S 为孔隙的表面积；V 为孔隙的体积。

图 4 为不同温度下玄武岩纤维增强混凝土的 T_2 图谱，其中纵坐标表示幅值，横坐标表示弛豫时间 T_2。可知，在高温作用下基准混凝土、短玄武岩纤维增强混凝土、长玄武岩纤维增强混凝土孔隙结构均发生明显变化。可以看到，基准混凝土、短玄武岩纤维增强混凝土、长玄武岩纤维增强混凝土的 T_2 图谱分布曲线均出现三个波峰，在 100~900℃ 之间，长玄武岩纤维增强混凝土在第一个波峰位置幅值最大，说明弛豫时间在 0.0123~10.3532 ms 范围内孔隙数量最多。表 3 为不同温度下玄武岩纤维增强混凝土的 T_2 图谱主峰幅值和面积。可知，与 100℃ 相比，900℃ 作用下基准混凝土、短玄武岩纤维增强混凝土、长玄武岩纤维增强混凝土的第一个波峰幅值分别增加了 61.8%、53.6%、30.9%。由图 4 可知，当温度为 600℃ 和 900℃ 时，与基准混凝土和短玄武岩纤维增强混凝土相比，长玄武岩纤维增强混凝土的第三个波峰幅值最大，说明在该范围内长玄武岩纤维增强混凝土的大孔隙数量最多。且随着温度升高，基准混凝土、短玄武岩纤维增强混凝土、长玄武岩纤维增强混凝土的“主峰”(从左往右第一个波峰)的位置均向右偏移，表明混凝土随着温度升

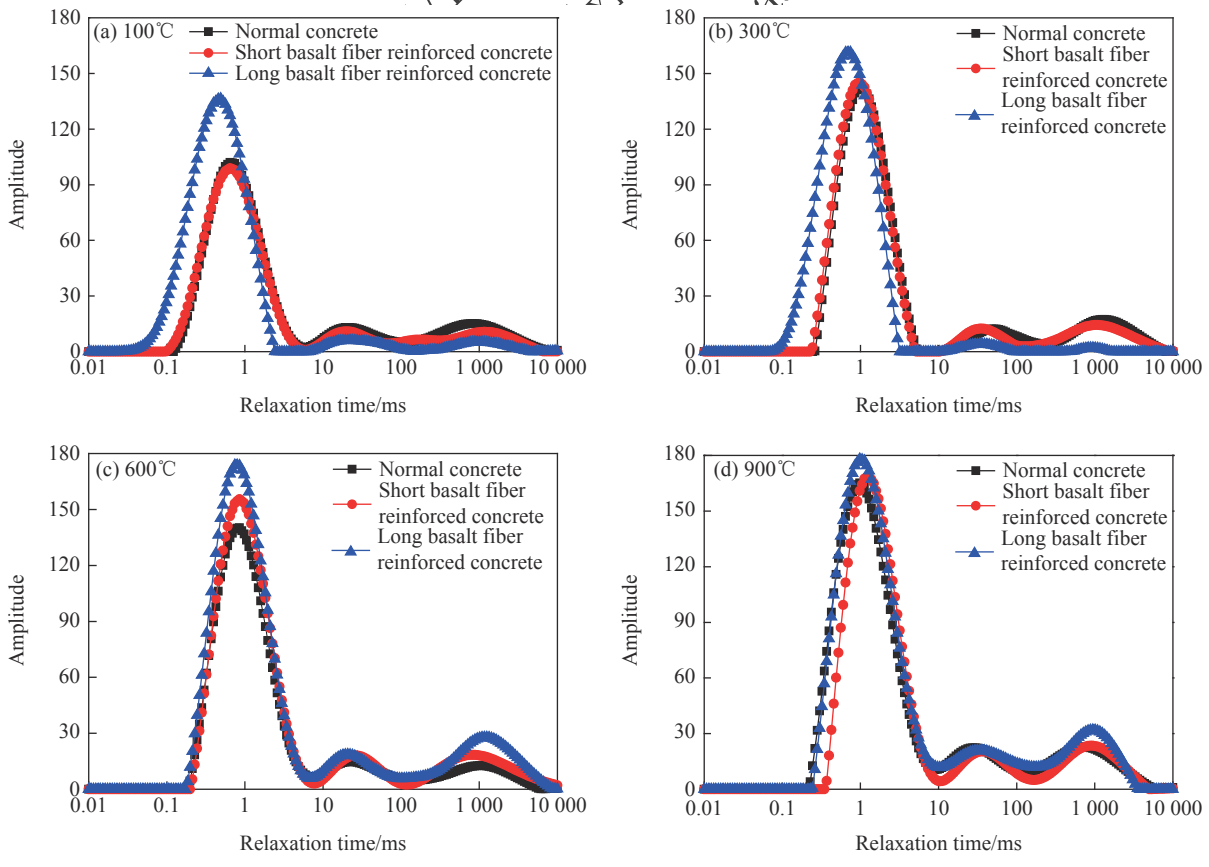


图 4　不同温度下玄武岩纤维增强混凝土的 T_2 图谱

Fig. 4　T_2 spectra of basalt fiber reinforced concretes at different temperatures

表 3 不同温度下玄武岩纤维增强混凝土的 T_2 图谱主峰幅值和面积

Table 3 Main peak amplitude and area of T_2 spectra of basalt fiber reinforced concretes at different temperatures

Concrete type	100℃		300℃		600℃		900℃	
	Amplitude	Area (a. u.)	Amplitude	Area (a. u.)	Amplitude	Area (a. u.)	Amplitude	Area (a. u.)
Normal concrete	102	179	143	324	140	312	165	493
Short basalt fiber reinforced concrete	110	172	145	313	155	350	169	535
Long basalt fiber reinforced concrete	136	153	161	253	174	370	178	566

高，小孔隙不断向大孔隙演变，大孔隙最终形成贯通裂隙的细观特征。

由于第二和第三个波峰(从左往右)面积易受测试过程中试件摆放位置的影响，且主峰所占的孔隙分布比例最大，因此本文仅针对主峰面积进行分析。从表 3 可以看到，基准混凝土、短玄武岩纤维增强混凝土、长玄武岩纤维增强混凝土随温度升高，波峰面积越来越大，高温作用使混凝土内部自由水和结合水先后蒸发，胶凝结构遭到破坏，出现了越来越多的孔洞和裂隙。其中 100℃ 和 300℃ 作用后，较短玄武岩纤维增强混凝土和长玄武岩纤维增强混凝土，基准混凝土的波峰面积最大，说明掺杂玄武岩纤维可以阻止孔结构劣化，使混凝土内部更加致密。600℃ 和 900℃ 作用后，长玄武岩纤维增强混凝土波峰面积达到最大，说明此时温度达到玄武岩纤维使用温度极限，经历高温作用后，混凝土中的玄武岩纤维逐渐失去作用，并通过周边孔隙被浆体吸收，纤维留下的空间与浆体中原有孔洞连成更大的孔隙结构，此时在一定程度上纤维收缩无法进一步阻止孔隙结构劣化，从而使混凝土微观结构松散，破坏严重，出现了所谓的“纤维坑”，使小孔隙不断变大形成大孔隙，大孔隙数量越来越多。

2.3 高温损伤下玄武岩纤维增强混凝土孔径分布

图 5 为不同温度下玄武岩纤维增强混凝土的孔径分布。可知，在高温作用下基准混凝土、短玄武岩纤维增强混凝土、长玄武岩纤维增强混凝土均呈现出三个波峰，孔径分布范围主要在 0.001~200 μm 之间。其中，长玄武岩纤维增强混凝土主峰幅值最大，说明其在 0.001~0.1 μm 范围内孔径分布最大。还可以发现，与 100℃ 相比，900℃ 作用下基准混凝土、短玄武岩纤维增强混凝土、长玄武岩纤维增强混凝土随温度升高，孔径分布“主峰”峰值均呈增加趋势，分别增加了 0.024%、0.027%、0.020%。当温度为 100℃ 时，长玄武岩纤维增强混凝土与基准混凝土的“主峰”峰值相差 0.94%；而当温度为 900℃ 时，长玄武岩纤维增强混凝土与基准混凝土的“主峰”峰值相差减少至 0.55%，说明长玄武岩纤维增强混凝土与基准混凝土的孔径占比越来越接近。当温度不断升高时，孔径分布曲线整体出现明显向右偏移的迹象，波峰位置随之发生右移，说明基准混凝土、短玄武岩纤维增强混凝土、长玄武岩纤维增强混凝土随着温度升高，孔径越来越大。为了掌握不同温度下混凝土孔隙分类特征，根据张二锋等[21]提出的孔隙分类标准，即微孔的孔径小于 0.1 μm，介孔孔径介于 0.1~1 000 μm 之间。对不同温度作用后的基准混凝土、短玄武岩纤维增强混凝土、长玄武岩纤维增强混凝土孔隙特征进行统计整理，如表 4 所示。

可知，混凝土内部主要由微孔和介孔两类孔隙组成，且大部分以较小的微孔分布为主。微孔在基准混凝土、短玄武岩纤维增强混凝土、长玄武岩纤维增强混凝土中所占比例逐渐减小，介孔所占比例逐渐增加。900℃ 作用后基准混凝土、短玄武岩纤维增强混凝土、长玄武岩纤维增强混凝土中的微孔占比与 100℃ 相比分别减少了 10.04%、4.97%、17.70%；300~600℃ 范围内，基准混凝土、短玄武岩纤维增强混凝土、长玄武岩纤维增强混凝土微孔比例降低幅度最少，分别减少了 0.7%、0.6% 和 5.4%。在孔隙结构中，介孔中的水以毛细水为主，微孔中的水以吸附水为主。随着温度升高，基准混凝土、短玄武岩纤维增强混凝土、长玄武岩纤维增强混凝土中的吸附水和结合水逐渐蒸发逸出，孔洞和裂隙慢慢增大变宽。根据热胀冷缩原理，温度不断升高，微孔逐渐膨胀，体积慢慢增大，进而演变成介孔，介孔数量增加。由于混凝土孔隙中微孔与介孔尺寸较为接近，因此导致微孔向介孔进一步转化。

http://fhclxb.buaa.edu.cn

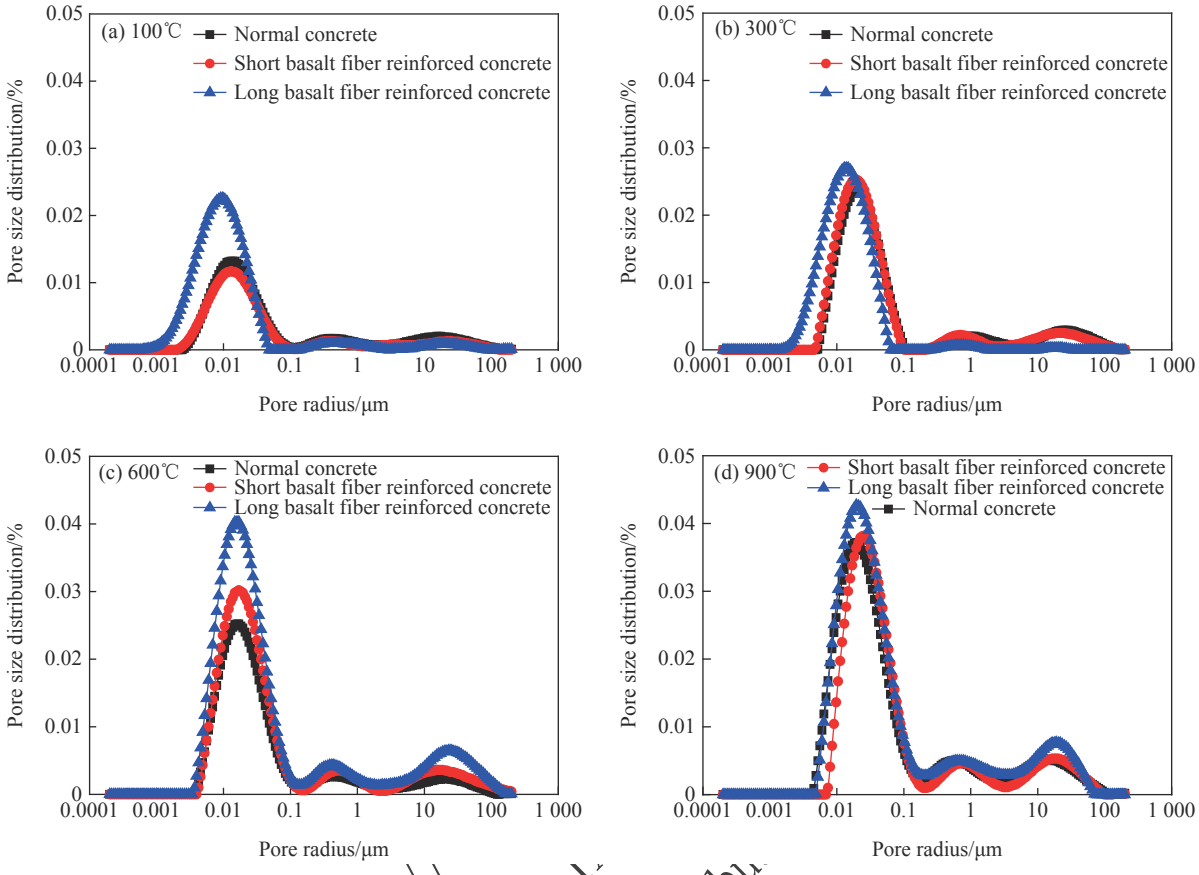


图 5　不同温度下玄武岩纤维增强混凝土的孔径分布

Fig. 5　Pore size distribution of basalt fiber reinforced concretes at different temperatures

表 4　不同温度下玄武岩纤维增强混凝土孔径分布特征

Table 4　Pore size distribution characteristics of basalt fiber reinforced concretes at different temperatures

Temperature/℃	Normal concrete/%			Short basalt fiber reinforced concrete/%			Long basalt fiber reinforced concrete/%		
	Micropores	Mesoporous	Porosity	Micropores	Mesoporous	Porosity	Micropores	Mesoporous	Porosity
100	87.4	12.6	0.48	83.7	16.3	0.57	93.9	6.1	0.71
300	84.0	14.0	0.66	84.8	15.2	0.77	87.2	12.8	0.77
600	83.3	16.7	0.83	82.6	17.4	1.02	81.8	18.2	1.04
900	77.4	22.6	0.92	78.7	21.3	1.24	76.2	23.8	1.58

2.4　力学损伤下长玄武岩纤维增强混凝土孔隙结构变化

图 6 为长玄武岩纤维增强混凝土在不同力学损伤下的 T_2 图谱和孔径分布。由图 6(a) 可知，随着荷载增加，长玄武岩纤维增强混凝土在第一个波峰的幅值呈先减小后增大的趋势，荷载由 5 MPa 增加至 10 MPa 时，第一个波峰的幅值减小了 8.26%；荷载由 10 MPa 增加至 25 MPa 时，第一个波峰的幅值增加了 21.69%。当荷载为 25 MPa 时，长玄武岩纤维增强混凝土在三个波峰下的孔隙数量均最多。由图 6(b) 可以看出，半径在 0.001~0.1 μm 范围内，孔径分布最多，且随着荷载增加，孔径分布也呈先减小后增大的趋势；当施加荷载为 25 MPa 时，长玄武岩纤维增强混凝土在三个波峰下孔径分布占比均最大；孔径在 2.52~200 μm 范围内，当施加荷载为 10 MPa 时，孔径分布占比最小。

表 5 为不同力学损伤下长玄武岩纤维增强混凝土 T_2 图谱主峰面积。可以看到，长玄武岩纤维增强混凝土随着轴向荷载水平增大，波峰面积呈先减小后增大的趋势，荷载由 5 MPa 增加至 10 MPa 时，波峰面积减小了 12.9%；荷载由 10 MPa 增加至 25 MPa，波峰面积增大了 35.2%。出现这种现

http://fhclxb.buaa.edu.cn

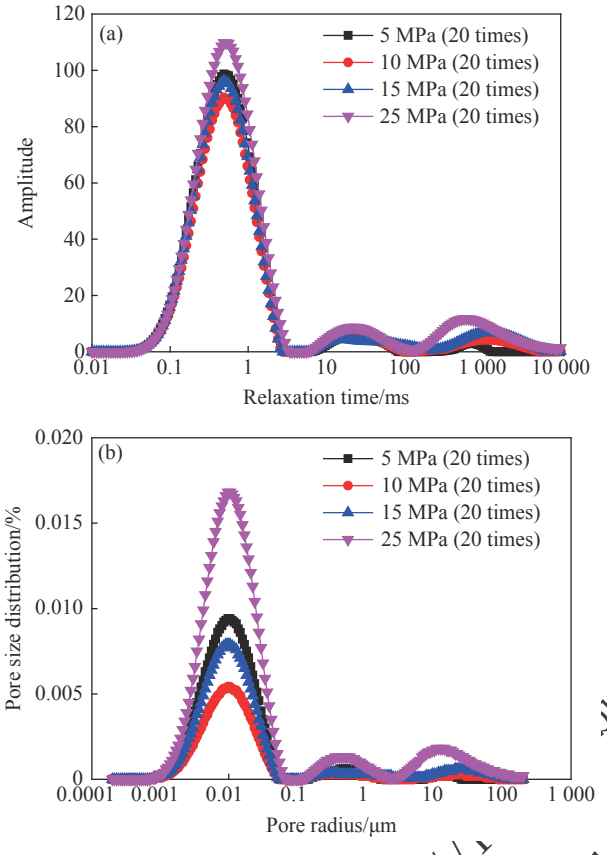


图 6 不同力学损伤下长玄武岩纤维增强混凝土 T_2 图谱及孔径分布

Fig. 6 T_2 spectra and pore size distribution of long basalt fiber reinforced concrete under different mechanical damage

表 5 不同力学损伤下长玄武岩纤维增强混凝土 T_2 图谱主峰面积

Table 5 Main peak area of T_2 spectra of long basalt fiber reinforced concrete under different mechanical damage

Mechanical load/MPa	5	10	15	25
Main peak area (a.u.)	124	108	114	146

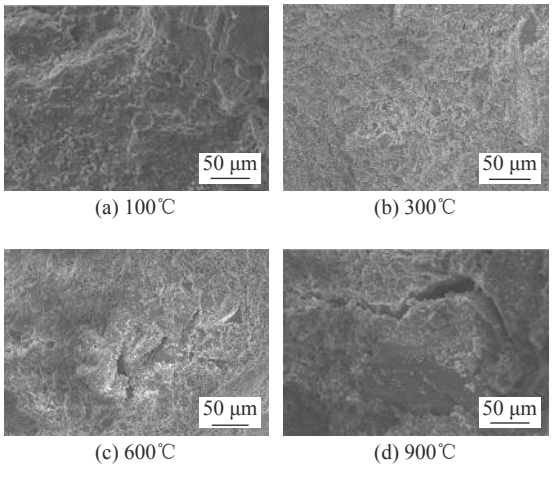
象的原因是由于最初施加的轴向荷载较小，反复加载使混凝土内部结构更加密实，孔隙数量不断减少；当施加的轴向荷载为 15 MPa 时，达到混凝土抗压强度的 40%，且反复加载，对混凝土内部造成较为明显的损伤；之后施加的荷载水平越来越大，损伤不断累积，孔隙数量不断增加。

2.5 两种损伤源下长玄武岩纤维增强混凝土孔隙结构变化比较

由图 4、图 5 和图 6 可知，高温损伤和力学损伤下长玄武岩纤维增强维混凝土 T_2 图谱和孔径分布均出现 3 个波峰，弛豫时间在 0.1~10 ms 范围内受高温作用的幅值比受力学作用下的幅值要大，说明高温作用对长玄武岩纤维增强混凝土造成的孔隙数量更多。随着温度升高，长玄武岩纤维增强混凝土“主峰”向右偏移，而随着施加荷载增加并没有出现此现象，说明随着温度升高，混凝土出现新生孔隙时，孔隙半径越来越大；而轴向荷载增大对孔径并没有影响；受高温作用时，长玄武岩纤维增强混凝土在第一个波峰下的幅值和孔径分布随着温度升高不断增大，而其在力学作用下第一个波峰的幅值和孔径分布随着荷载增大呈先减小后增大的趋势，说明高温作用对混凝土直接造成了损伤，使孔隙数量和孔径不断增大；而力学作用使混凝土先密实后产生损伤。

2.6 两种损伤源下长玄武岩纤维增强混凝土孔洞与裂隙发育情况比较

对基准混凝土、短玄武岩纤维增强混凝土、长玄武岩纤维增强混凝土进行扫描电镜试验，观察高温和力学损伤后混凝土孔隙结构特征的微观形貌，但限于文章篇幅原因仅以长玄武岩纤维增强混凝土为例进行说明。图 7 为长玄武岩纤维增强混凝土孔洞和裂隙经过高温作用后发展情况。可以看出，随着温度升高，长玄武岩纤维增强混凝土孔洞和裂隙逐渐形成，且裂隙宽度不断加深，孔洞数量也进一步增多。当温度为 100℃ 时，骨料与浆体黏结较好，表面密实完整；当温度为 300℃ 时，水泥浆体产生微小孔洞，但观察不到裂隙，这是由于混凝土中 C-S-H 凝胶体的结合水和小部分 $Ca(OH)_2$ 受热分解的结合水蒸发逸出，形成了肉眼可见的微小孔洞；当温度为 600℃ 时，可以明显看到孔洞开始增大，裂隙也开始增多，主要是由于水泥水化产生的 $Ca(OH)_2$ 等脱水所致；



(a) 100℃ (b) 300℃

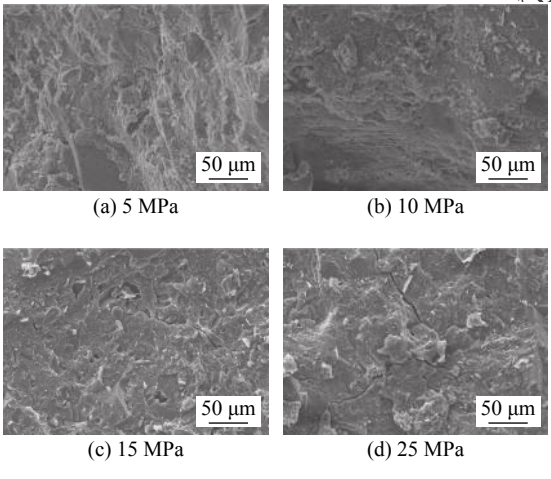
(c) 600℃ (d) 900℃

图 7 长玄武岩纤维增强混凝土孔洞和裂隙经过高温作用后发展情况

Fig. 7 Development of holes and fissures in long basalt fiber reinforced concrete after high temperatures

http://fhclxb.buaa.edu.cn

当温度为900℃时，骨料与浆体界面黏结进一步松散，水泥浆体中孔洞也进一步增大和增多，裂隙明显迅速扩展，隙宽大大增加。图8为长玄武岩纤维增强混凝土孔洞和裂隙经过力学损伤后发展情况。可以看到，随着荷载增大，长玄武岩纤维增强混凝土孔洞和裂隙呈先减少后增多的特点。当荷载为5 MPa时，混凝土内有少许裂隙，可能是由于混凝土本身初始微缺陷所致；当荷载为10 MPa时，水泥浆体较为紧致，肉眼很难观察到裂隙，出现这种现象的原因是由于刚开始施加的轴向荷载较小，反复加载使混凝土内部更加密实；随着荷载逐渐增大至15 MPa时，明显看到孔洞开始增大，裂隙开始增多；当荷载为25 MPa时，隙宽大大增加，且呈现出贯通现象，这是由于施加的荷载越来越大，损伤不断累积，孔隙数量不断增加。通过图7和图8比较可以看到，力学损伤下孔洞和裂隙发育小于高温损伤下的情况，高温损伤对混凝土的影响更大。



(a) 5 MPa (b) 10 MPa (c) 15 MPa (d) 25 MPa

图8 长玄武岩纤维增强混凝土孔洞和裂隙经过力学损伤后发展情况

Fig. 8 Development of holes and fissures in long basalt fiber reinforced concrete after mechanical damage

3 结 论

(1) 高温作用下基准混凝土、短玄武岩纤维增强混凝土、长玄武岩纤维增强混凝土三种类型混凝土中，长玄武岩纤维增强混凝土在主峰下的孔隙数量最多，在0.001~0.1 μm范围内孔径分布最大。

(2) 弛豫时间在0.1~10 ms范围内，长玄武岩纤维增强混凝土受高温作用下的幅值大于受力学作用下的幅值。随着温度升高，长玄武岩纤维增强混凝土主峰向右偏移，说明孔隙半径越来越大；而随着施加荷载的增加并没有出现此类现象。

(3) 基准混凝土、短玄武岩纤维增强混凝土、长玄武岩纤维增强混凝土随着温度升高，波峰面积越来越大，表明温度越高，孔隙数量越多。300℃以下，基准混凝土波峰面积最大，此时孔隙数量最多；600℃以上，长玄武岩纤维增强混凝土波峰面积最大。随着荷载增加，波峰面积先减小后增大，孔隙数量呈现类似规律。

(4) 温度和力学两种损伤源分别作用下，长玄武岩纤维增强混凝土 T_2 图谱主峰和孔径分布变化规律表现出明显区别。温度升高，长玄武岩纤维增强混凝土主峰幅值和孔径分布不断增大，孔隙半径也不断变大；荷载水平增大，长玄武岩纤维增强混凝土主峰幅值和孔径分布呈先减小后增大的趋势，孔隙半径呈类似变化规律。

参考文献：

[1] 张向冈, 秦文博, 田琦, 等. 玄武岩纤维混凝土材料性能研究进展[J]. 混凝土, 2018(2): 94-97.
ZHANG Xianggang, QIN Wenbo, TIAN Qi, et al. Research progress of the material properties on basalt fiber reinforced concrete[J]. Concrete, 2018(2): 94-97(in Chinese).

[2] AYUB T, SHAFIQ N, NURUDDIN M F. Mechanical properties of high-performance concrete reinforced with basalt fibers[J]. Procedia Engineering, 2014, 77: 131-139.

[3] 赵庆新, 董进秋, 潘慧敏, 等. 玄武岩纤维增韧混凝土冲击性能[J]. 复合材料学报, 2010, 27(6): 120-125.
ZHAO Qingxin, DONG Jinqiu, PAN Huimin, et al. Impact behavior of basalt fiber reinforced concrete[J]. Acta Materiae Compositae Sinica, 2010, 27(6): 120-125(in Chinese).

[4] LUDOVICO D M, PROTA A, MANFREDA G. Structural upgrade using basalt fibers for concrete confinement[J]. Composites of Construction, 2010, 5(14): 541-552.

[5] RAMBO D A S, SILVA F D A, FILHO R D T, et al. Effect of elevated temperatures on the mechanical behavior of basalt textile reinforced refractory concrete[J]. Materials & Design, 2015, 65: 24-33.

[6] REN W B, XU J Y, SU H Y. Dynamic compressive behavior of basalt fiber reinforced concrete after exposure to elevated temperatures[J]. Fire and Materials, 2016, 40(5): 738-755.

[7] 陈炜, 何耀, 林可心, 等. 高温后玄武岩纤维高强混凝土的力学特性[J]. 硅酸盐通报, 2014, 33(5): 1246-1250.
CHEN Wei, HE Yao, LIN Kexin, et al. Mechanical properties of basalt fiber reinforced high strength concrete after high temperature[J]. Bulletin of the Chinese Ceramic Socie-

http://fhclxb.buaa.edu.cn

ty，2014，33(5)：1246-1250(in Chinese).

[8] 刘俊良, 许金余, 董宗戈, 等. 玄武岩纤维混凝土高温损伤的声学特性研究[J]. 混凝土, 2016(2)：56-59.
LIU Junliang, XU Jinyu, DONG Zongge, et al. Study on the ultrasonic properties of basalt fiber reinforced concrete after elevated temperature[J]. Concrete，2016(2)：56-59(in Chinese).

[9] 许金余, 刘健, 李志武, 等. 高温中与高温后混凝土的冲击力学特性[J]. 建筑材料学报, 2013, 16(1)：1-5.
XU Jinyu, LIU Jian, LI Zhiwu, et al. Impact mechanical properties of concrete at and after exposure to high temperature[J]. Journal of Building Materials，2013，16(1)：1-5(in Chinese).

[10] 张白, 陈俊, 杨鸥, 等. 高温后混凝土质量损失及抗压强度退化规律试验[J]. 建筑结构, 2019, 49(4)：76-81.
ZHANG Bai, CHEN Jun, YANG Ou, et al. Experimental study on mass loss and compressive strength degradation law of concrete after high temperature exposure[J]. Building Structure，2019，49(4)：76-81(in Chinese).

[11] 吴波, 袁杰, 王光远. 高温后高强混凝土力学性能的试验研究[J]. 土木工程学报, 2000, 33(2)：8-12, 34.
WU Bo, YUAN Jie, WANG Guangyuan. Experimental research on the mechanical properties of HSC after high temperature[J]. China Civil Engineering Journal，2000，33(2)：8-12, 34(in Chinese).

[12] 石东升, 王安. 矿渣细骨料混凝土孔隙结构对抗压强度的影响[J]. 混凝土, 2016(3)：80-83.
SHI Dongsheng, WANG An. Effect of fine aggregate concrete pore structure on compressive strength[J]. Concrete，2016(3)：80-83(in Chinese).

[13] 黄大观, 牛荻涛, 傅强, 等. 玄武岩-聚丙烯混杂纤维混凝土孔结构分析[J]. 混凝土, 2018(7)：51-53.
HUANG Daguan, NIU Ditao, FU Qiang, et al. Pore structure analysis of concrete with hybrid basalt-polypropylene fiber[J]. Concrete，2018(7)：51-53(in Chinese).

[14] 刘子璐, 陈新明, 韩振宇, 等. 孔隙结构对玄武岩纤维混凝土力学性能的影响研究[J]. 混凝土与水泥制品, 2019(1)：47-50.
LIU Zilu, CHEN Xinming, HAN Zhenyu, et al. The influence study of pore structures on mechanical properties of basalt fiber concrete[J]. China Concrete and Cement Products，2019(1)：47-50(in Chinese).

[15] 刘倩, 申向东, 董瑞鑫, 等. 孔隙结构对风积沙混凝土抗压强度影响规律的灰熵分析[J]. 农业工程学报, 2019, 35(10)：108-114.
LIU Qian, SHEN Xiangdong, DONG Ruixin, et al. Grey entropy analysis on effect of pore structure on compressive strength of aeolian sand concrete[J]. Transactions of the Chinese Society of Agricultural Engineering，2019，35(10)：108-114(in Chinese).

[16] 焦华喆, 韩振宇, 陈新明, 等. 玄武岩纤维对喷射混凝土力学性能及微观结构影响机制[J]. 复合材料学报, 2019, 36(8)：1926-1934.
JIAO Huazhe, HAN Zhenyu, CHEN Xinming, et al. Influence mechanism of basalt fiber on the toughness and microstructure of spray shotcrete[J]. Acta Materiae Compositae Sinica，2019，36(8)：1926-1934(in Chinese).

[17] 刘倩, 申向东, 薛慧君, 等. 基于核磁共振技术对不同粗骨料混凝土孔隙特征试验研究[J]. 功能材料, 2017, 48(10)：10066-10070.
LIU Qian, SHEN Xiangdong, XUE Huijun, et al. Experimental study on pore characteristics of different coarse aggregate concrete based on NMR technique[J]. Journal of Functional Materials，2017，48(10)：10066-10070(in Chinese).

[18] 中华人民共和国住房和城乡建设部. 工程岩体试验方法标准: GB/T 50266—2013[S]. 北京: 中国计划出版社, 2013.
Ministry of Housing and Urban-Rural Development of the People's Republic of China. Standard for test methods of engineering rock mass: GB/T 50266 —2013[S]. Beijing: China Planning Press, 2013(in Chinese).

[19] 周科平, 李杰林, 许玉娟, 等. 冻融循环条件下岩石核磁共振特性的试验研究[J]. 岩石力学与工程学报, 2012, 31(4)：731-737.
ZHOU Keping, LI Jielin, XU Yujuan, et al. Experimental study on NMR characteristics in rock under freezing and thawing cycles[J]. Chinese Journal of Rock Mechanics and Engineering，2012，31(4)：731-737(in Chinese).

[20] 王萧萧. 寒冷地区盐渍溶液环境下天然浮石混凝土耐久性研究[D]. 呼和浩特: 内蒙古农业大学, 2015.
WANG Xiaoxiao. Research on the durability of natural pumice concrete in saline solution environment of cold regions[D]. Hohhot: Inner Mongolia Agricultural University, 2015(in Chinese).

[21] 张二锋, 杨更社, 刘慧. 冻融循环作用下砂岩细观损伤演化规律试验研究[J]. 煤炭工程, 2018, 50(10)：50-55.
ZHANG Erfeng, YANG Gengshe, LIU Hui. Experimental study on meso-damage evolution of sandstone under freeze-thaw cycles[J]. Coal Engineering，2018，50(10)：50-55(in Chinese).

http://fhclxb.buaa.edu.cn

复合材料学报
Acta Materiae Compositae Sinica

第 37 卷 第 9 期 9 月 2020 年
Vol. 37 No. 9 Sep 2020

DOI：10.13801/j.cnki.fhclxb.20200111.002

冻融循环对 CFRP-烧结粘土砖界面粘结性能影响

靳文强[1,2]，赵建昌*[1,2]，王琦[3]，郭乐乐[1]，聂丹[1]

（1. 兰州交通大学 土木工程学院，兰州 730070；2. 兰州交通大学 道桥工程灾害防治技术国家地方联合工程实验室，兰州 730070；
3. 中国铁路设计集团有限公司，天津 300308）

摘 要：为考察冻融循环对碳纤维增强聚合物复合材料 (CFRP)-烧结粘土砖界面粘结性能的影响，通过模拟自然冻融环境，在试件经过不同次数的冻融循环后对其进行单面剪切试验。结果表明：在冻融循环作用下，CFRP-烧结粘土砖试件界面粘结性能发生了显著的退化，即随着冻融循环次数的增加，界面承载力和剪应力不断降低；界面剪应力在不同冻融次数下的分布具有相似性，均表现为随着荷载的增加剪应力逐渐由加载端向自由端传递，在传递过程中，有效传递长度变化不显著。在已有界面理论的基础上，根据试验提出了考虑冻融循环时间的界面粘结-滑移模型，通过对比分析，该模型能够很好地反映冻融循环作用下界面粘结性能退化规律。

关键词：冻融循环；CFRP；复合材料；粘土砖；粘结性能；耐久性

中图分类号：TB332 **文献标志码**：A **文章编号**：1000-3851(2020)09-2294-09

Effects of freeze-thaw cycles on interfacial bonding property of CFRP-sintered clay brick

JIN Wenqiang[1,2], ZHAO Jianchang*[1,2], WANG Qi[3], GUO Lele[1], NIE Dan[1]

(1. School of Civil Engineering, Lanzhou Jiaotong University, Lanzhou 730070, China; 2. National and Provincial Joint Engineering Laboratory of Road Bridge Disaster Prevention and Control, Lanzhou Jiaotong University, Lanzhou 730070, China; 3. China Railway Design Corporation, Tianjin 300308, China)

Abstract: In order to investigate the effects of freeze-thaw cycles on the interface bonding performance of carbon fiber reinforced polymer composite(CFRP)-sintered clay brick, a single-sided shear test was conducted on the test specimens after different times of freeze-thaw cycles by simulating the natural freeze-thaw environment. The test results show that under the action of freeze-thaw cycles, the bond performance of the CFRP-sintered clay brick has been obviously degraded. Therefore, as the number of freeze-thaw cycles increases, the interface bearing capacity and shear stress continuously decrease. The distribution of the interface shear stress under different freeze-thaw times is similar, and they all show that the shear stress gradually passes from the loading end to the free end, while the effective transfer length doesn't change significantly. Based on the existing interface theory, the interface bond-slip model considering the freeze-thaw cycles was proposed according to the experiment. Through contrast analysis, the model can well reflect the degradation law of the interface bond performance under the action of freeze-thaw cycles.

Keywords: freeze-thaw cycle; CFRP; composite; clay brick; interfacial bond behavior; durability

碳纤维增强聚合物复合材料 (CFRP) 具有高强、质轻、抗疲劳性能好和施工方便等优点，目前不仅被广泛应用于钢筋混凝土结构的加固中，同时也用在砌体结构的加固中[1-6]。CFRP 加固砌体结构是通过 CFRP 与砌体材料界面间的粘结力，使两种材料组合在一起协同工作并传递荷载。因此，CFRP 与砌体材料之间良好的粘结性能是保证 CFRP 与砌体结构共同受力变形的基础[7-8]。关于

收稿日期：2019-10-30；录用日期：2019-12-20；网络首发时间：2020-01-13 09:32:48
网络首发地址：https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20200111.002
基金项目：甘肃省教育厅项目 (2016A-017)
通信作者：赵建昌，博士，教授，博士生导师，研究方向为工程结构加固 E-mail: 13609382011@163.com

引用格式：靳文强，赵建昌，王琦，等. 冻融循环对 CFRP-烧结粘土砖界面粘结性能影响 [J]. 复合材料学报，2020，37(9)：2294-2302.
JIN Wenqiang, ZHAO Jianchang, WANG Qi, et al. Effects of freeze-thaw cycles on interfacial bonding property of CFRP-sintered clay brick[J]. Acta Materiae Compositae Sinica, 2020, 37(9): 2294-2302(in Chinese).

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

CFRP 加固砌体结构，国内外学者做了大量研究，而关于 CFRP-砌体界面性能只有少部分学者进行了研究并提出不同的界面粘结-滑移模型，这些模型基本上能准确模拟粘结界面的受力情况[9]，但对于冻融环境下界面粘结-滑移模型未见公开报道。在冻融环境中，粘土砖的性能会随着时间的推移有所退化，在一定程度上会影响界面粘结性能，最终引起不可避免的耐久性问题[10-12]。因此，对冻融循环作用下 CFRP 与粘土砖之间粘结性能进行相应研究具有十分重要的意义。

通过简单可靠的单剪试验探究了冻融循环作用下 CFRP-粘土砖界面在外力作用的破坏过程及破坏形态，得到了界面剥离承载力在循环作用下的变化规律，通过试验测得的应变得到了冻融循环过程中剪应力的发展及分布规律，并给出了考虑冻融循环影响的界面粘结-滑移关系。

1 实验材料及方法

1.1 试件设计及制作

试验所使用碳纤维增强聚合物复合材料(CFRP)和树脂均为上海滗口实业有限公司生产，其主要性能如表 1 所示。试验所使用粘土砖的抗压强度平均值为 9.28 MPa，吸水率约为 17.58%，平均密度约为 1 700 kg/m^3。试验所用胶粘剂为 SKO-碳纤维浸渍胶，其主要性能如表 2 所示。

表 1 碳纤维增强聚合物复合材料 (CFRP) 的性能

Table 1 Properties of carbon fiber reinforced polymer(CFRP)

Sample	Tensile strength/MPa	Modulus/GPa	Elongation/%	Thickness/mm
CFRP	≥3 500	220	1.458	0.111

表 2 粘结树脂的性能

Table 2 Properties of impregnation resin

Tensile shear strength/MPa	Tensile strength/GPa	Compressive strength/MPa	Bending strength/MPa	Positive tensile bond strength/MPa	Modulus/MPa	Elongation/%
24.29	40.12	73.62	72.95	4.44	2 605.7	2.45

本试验选用的粘土砖尺寸为 235 mm×115 mm×55 mm，CFRP 片材粘贴在粘土砖的一个表面(如图 1 所示)，CFRP 粘贴尺寸设计为 6 种规格，试件的具体参数如表 3 所示。

参照 CECS 146—2003[13] 中相关要求将 CFRP 粘贴在粘土砖表面。为防止粘土砖出现局部拉剪破坏，粘结 CFRP 时在加载端留出 30 mm 非粘结区，制作完成的试件如图 1 所示，标准试件示意图如图 2 所示。

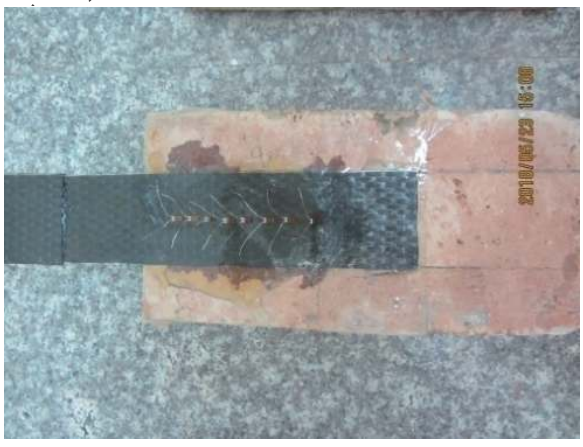


图 1 单剪试验试件

Fig. 1 Single shear specimens

1.2 实验装置及加载程序

冻融循环试验参照 GB/T 2542—2012[14] 进行。将试件清理干净，在鼓风干燥箱内烘干达到质量要求后，将其在 20℃ 的水中浸泡 24 h 后取出拭干

表 3 CFRP-粘土砖单剪试验试件参数

Table 3 Specimen parameters of CFRP-clay brick specimens for single shear test

CFRP size(Length×width)/mm	Number of CFRP-clay brick specimen				
	0 cycle	20 cycles	40 cycles	60 cycles	80 cycles
80×50	5	5	5	5	5
100×80	5	5	5	5	5
80×80	5	5	5	5	5
100×80	5	5	5	5	5
80×100	5	5	5	5	5
100×100	5	5	5	5	5

http://fhclxb.buaa.edu.cn

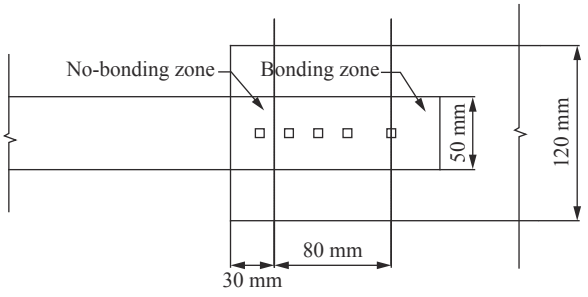


图 2　CFRP-粘土砖试件示意图

Fig. 2　Diagram of CFRP-clay bricks specimen

水分，在冷冻箱内温度降至–15℃ 时开始计时。每次冷冻时间为 3 h，融化 2 h，控制冷冻温度为 (–17±2)℃，融化水的温度控制在 (15±2)℃。冻融循环次数分别取 0 次、20 次、40 次、60 次和 80 次。

所有试件的单剪试验均在济南恒思盛大仪器有限公司生产的 WDW-50 微机控制电子万能试验机上通过自制单剪试验盒进行 (如图 3(a) 所示)，通过电脑控制加载速度，由荷载传感器输出 CFRP 与粘土砖的粘结荷载，CFRP 的应变值通过江苏东华 DH3816 静态应变测试系统采集 (如图 3(b) 所示)。为了使 CFRP 片材在加载过程中受力均匀，在试件加载端片材上下各粘贴一层 30 mm 长的 CFRP 加强片，加强片与试件同宽。加载过程采用位移控制，加载速率为 0.5 mm/min。在 CFRP 试件拉伸前，先施加约为破坏荷载 5% 的预拉荷载 (约为 0.4 kN)，检查夹具、拉力机和应变采集系统运行是否正常。

2　试验现象

2.1　冻融循环对 CFRP-烧结粘土砖界面的作用效果

试验发现，在经过若干次冻融循环后，CFRP-烧结粘土试件界面发生了较为明显的变化，以粘贴长度×宽度为 80 mm×50 mm 的单剪试件为例，图 4 为不同冻融循环作用下 CFRP-烧结粘土砖界面破坏情况。可知，室温下试件破坏发生后，CFRP 片材上粘有大颗粒粘土砖碎屑 (如图 4(a) 所示)；冻融 20 次和 40 次的试件破坏后，CFRP 片材上粘有的粘土砖颗粒较小 (如图 4(b) 所示)；冻融 60 次后，其中 2 个试件破坏面较 40 次严重，界面上粘有大量粘土砖颗粒 (如图 4(c) 所示)，另 1 个试件与冻融 40 次的形态基本相同；冻融 80 次后，试件破坏发生在粘土砖，界面发生剪切破坏 (如图 4(d) 所示)，说明冻融循环作用对界面粘结性能有不利影响。

表 4 为粘贴长度×宽度为 80 mm×50 mm 的 CFRP-粘土砖单剪试件试验结果。可以看出，随着冻融次数的增加，界面承载力逐渐降低，60 次冻融后减小了约 12%，表明冻融循环作用对 CFRP-粘土砖的界面承载力有着不利影响。因此，当使用 CFRP 对粘土砖结构进行加固时，如果是在北方寒冷地区应适当考虑界面粘结折减系数。

从试验及文献分析可知，造成界面承载力降低的原因主要有两点：(1) 冻融作用导致粘土砖自身材料强度降低而引起 CFRP-粘土砖试件粘结强度降低；(2) CFRP-粘土砖之间的胶体面层的粘结



(a)　(b)

图 3　CFRP-粘土砖试件纵向拉伸试验系统

Fig. 3　Longitudinal tensile test system for CFRP-brick specimens

http://fhclxb.buaa.edu.cn



(a) 0 cycle



(b) 20 cycles



(c) 60 cycles



(d) 80 cycles

图 4　不同冻融循环作用下 CFRP-烧结粘土砖界面破坏情况

Fig. 4　Interface failure modes of CFRP-sintered clay brick under different freeze-thaw cycles

表 4　CFRP-粘土砖界面承载力平均值和降低幅度

Table 4　Average interfacial bearing capacity and reduction of CFRP-brick specimens

CFRP size(Length×width)/mm	Interfacial baring capacity/kN					Decrease of bearing capacity/%				
	0 cycle	20 cycles	40 cycles	60 cycles	80 cycles	0 cycle	20 cycles	40 cycles	60 cycles	80 cycles
80×50	7.63	7.52	6.85	5.93	5.34	—	1.44	10.22	22.28	30.01
100×50	7.95	7.88	7.07	6.95	6.43	—	0.88	11.07	12.58	19.12
120×50	8.12	8.15	7.26	7.06	6.65	—	-0.37	10.59	13.05	18.10
80×80	12.40	12.00	11.40	11.00	10.30	—	3.23	8.06	11.29	16.94
100×80	13.00	12.80	12.30	11.60	10.50	—	1.54	5.38	10.77	19.23
120×80	13.50	13.20	12.50	11.70	11.00	—	2.22	7.41	13.33	18.52

性能退化。由于 CFRP 的特殊构造，其聚合物基体的孔径较小，冻融循环作用下，其孔隙中的水不会冻结[15]。因此，可能是胶体吸水后，在冻融作用下，当溶胀和温度应力共同作用时，界面产生微裂纹，从而导致介质水在界面上冻结产生应力。

2.2　CFRP-粘土砖单剪试验破坏形态

由于本次试验在 CFRP-粘土砖试件加载端预留了 30 mm 非粘结区，所有 CFRP-粘土砖试件均是 CFRP 与粘土砖之间发生界面剥离而破坏的，没有发生 CFRP 布的撕裂破坏，也没有发生粘土砖的拉剪破坏。

所有 CFRP-粘土砖试件剥离破坏是由纤维布传递荷载到粘土砖，从而使粘土砖内部产生的微小裂缝逐渐发展导致的。对于没有经过冻融循环的 CFRP-粘土砖试件，其破坏过程是初始加载时除了碳纤维布开始绷紧外，试件并无明显变化，加载端的应变基本呈线性增加；当荷载增加至剥离荷载的 40% 左右时，可以听到“噼啪声”，加

载端附近的应变迅速增加，粘土砖内部微裂缝逐渐开展，试件开始发生局部粘结破坏，总的粘结面积开始减少；随着荷载的进一步增大，应变急速增加，剥离深度也在加大，距离加载端较远处应变片的应变也逐渐增大，说明剥离逐渐向自由端发展。当剩余的粘结面积不足以抵抗荷载时，破坏瞬间发生。而在冻融循环作用下，破坏具有相似性，只是由于粘土砖与胶层之间的界面被削弱、粘土砖材料本身强度降低，开裂速度较未经循环试件更迅速，破坏更突然。

3 结果与分析

3.1 冻融循环作用下粘土砖孔隙结构损伤

粘土砖为多孔材料，在水冻作用下，粘土砖内部孔隙中的水分子会出现冻结现象，造成孔隙体积膨胀，从而使粘土砖内部出现较大的微孔隙损伤和拉应力，使砖体的缝隙和节理出现加深和扩大；当粘土砖处于融化状态时，粘土砖内部微孔隙会出现迁移现象。当粘土砖在不同温度下进行反复冻结和溶解时，张力使孔隙壁的损伤不断加剧，最终造成砖体损伤。这种损伤反映到 CFRP-粘土砖的粘结上，便会出现粘结退化现象。

图 5 为不同冻融循环作用下粘土砖孔隙度变化。图 6 为不同冻融循环作用下粘土砖弛豫时间 T_2 谱分布。从图 5 可以看出，随着冻融循环次数的增加，粘土砖的孔隙度逐渐增大。由图 6 可知，随着冻融循环次数的增加，T_2 谱的峰值向右移动，说明大孔径比例增加，冻融使冻胀力逐渐大于颗粒间的粘聚力，造成砖样的孔隙发育和扩展程度加剧。

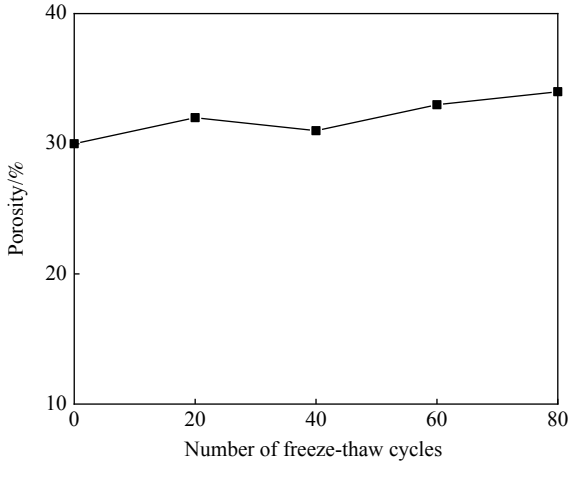


图 5 不同冻融循环作用下粘土砖孔隙度变化曲线

Fig. 5 Change curve of clay brick porosity under different freezing-thawing cycles

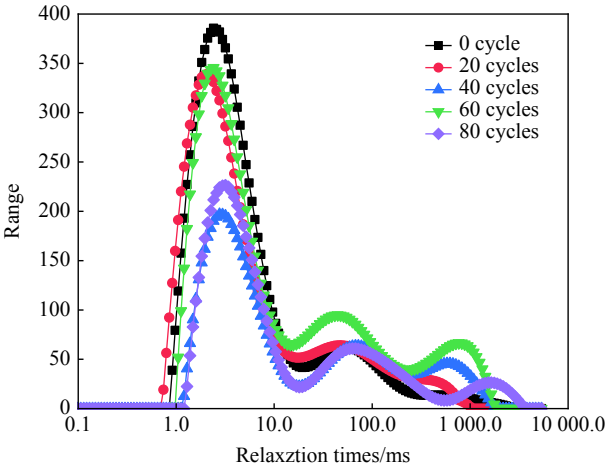


图 6 不同冻融循环作用下粘土砖的弛豫时间 T2 谱分布

Fig. 6 Relaxztion time T2 distribution of clay bricks under different freezing-thawing cycles

由 CFRP-粘土砖单剪试验结果分析可知，冻融作用下，粘结界面破坏模式的变化与粘土砖微观变化是相统一的(如图 4 所示)。从单剪试件的破坏过程可以看出，不同冻融次数下，CFRP-粘土砖试件破坏后，粘土砖的表层破坏模式不尽相同。未经冻融的 CFRP-粘土砖试件以 CFRP 粘结区域内靠近加载端部位的粘土砖剪切破坏为主。剪切破坏面被拉出的近似三角形粘土砖块与 CFRP 粘结较好，其余部位 CFRP 粘有大量被拉下的粘土砖碎屑与颗粒，破坏面一般在粘土砖基层一侧，深度约为 2~5 mm。经过冻融循环的 CFRP-粘土砖试件在冻融次数较低时，破坏模式与未受冻融的 CFRP-粘土砖试件基本一致，冻融达到 40 次后，在加载端出现三角破坏区的概率随之减小，破坏以界面剥离破坏为主；当冻融时间达到 60 次时，所有试件均为剥离破坏，加载端不再出现三角破坏区，在 CFRP 上粘下的粘土砖层越来越均匀；当冻融时间达到 80 次时，在加载端出现类似三角区域的破坏情况，说明粘土砖的强度减弱。

3.2 CFRP-粘土砖界面承载力及平均粘结强度

图 7 为 CFRP-粘土砖界面承载力随冻融循环次数的变化曲线。由表 4 和图 7 可知，随着冻融循环次数的增加，CFRP-粘土砖界面承载力总体呈下降趋势，而后期的下降速度要快于前期。同时，还可以看到，在 CFRP 的粘结宽度及冻融循环次数相同的情况下，当粘结长度从 80 mm 增加至 120 mm 时，CFRP-粘土砖界面承载力增加的幅度并不大，但当粘结宽度从 50 mm 增加到 80 mm 时，CFRP-粘土砖界面承载力却提高了 60%~70%，说

http://fhclxb.buaa.edu.cn

明 CFRP 的粘结宽度是影响界面承载力的主要因素之一，与以混凝土为基材的复合材料结果相似[16-18]。

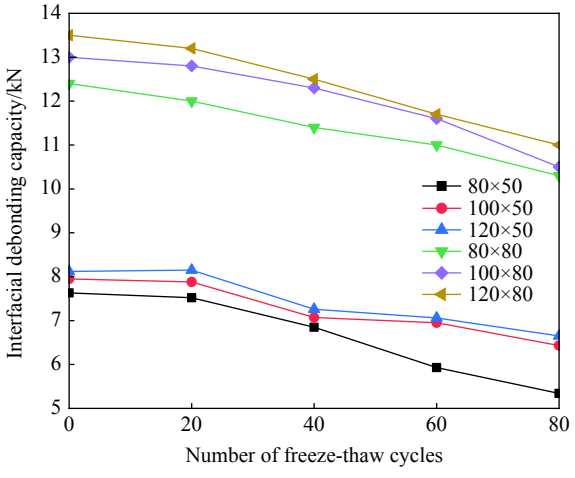


图 7 CFRP-粘土砖的界面承载力曲线

Fig. 7 Interfacial capacity curves of CFRP-clay bricks

在不考虑相关几何参数因素对试件界面粘结性能的影响下，通过界面粘结强度平均值来考察界面在冻融循环作用下的劣化情况，界面粘结强度平均值计算如下：

$$\tau_{\mathrm{f}}=\frac{P_{\mathrm{u}}}{A} \tag{1}$$

式中：τ_{f}为试件平均粘结强度(MPa)；P_{u}为 CFRP-粘土砖界面承载力(kN)；A为粘结面积(mm²)。

图 8 为 CFRP-粘土砖界面平均粘结强度曲线。可知，平均粘结强度曲线根据长度和宽度组合分为三组，同一长度不同宽度的图形在位置上比较接近，再次证明粘结宽度对承载力的贡献较大，即只要保证粘结长度足够，CFRP-粘土砖试件的

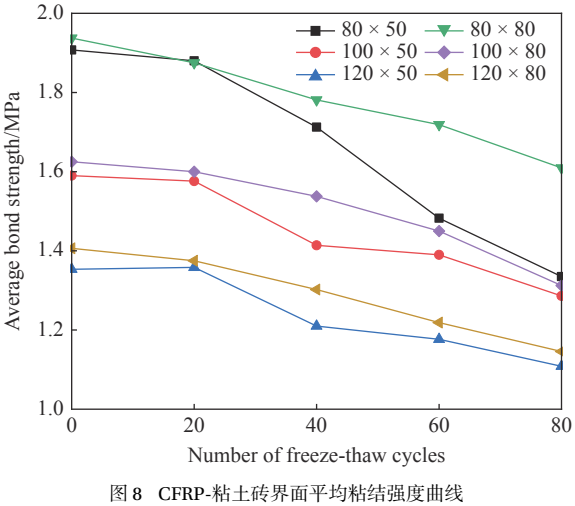


图 8 CFRP-粘土砖界面平均粘结强度曲线

Fig. 8 Average bonding strength curves of CFRP-clay brick interface

平均粘结强度基本和粘结宽度呈正相关关系。

3.3 CFRP-粘土砖界面剪应力的分布规律

由于试验无法得到粘结界面上任意点的应变值，因此在计算中以两个相邻应变片之间的平均剪应力作为界面剪应力。由于 CFRP 非常薄，可以假定 CFRP 在轴向力方向上的应力σ_{f}在横截面内是均匀分布的，并假定相邻两应变片间的应变线性分布，现取长度为微元长度 dx 的 CFRP 单元作为对象进行研究，CFRP-烧结粘土砖界面单元体剪应力分布如图 9 所示。

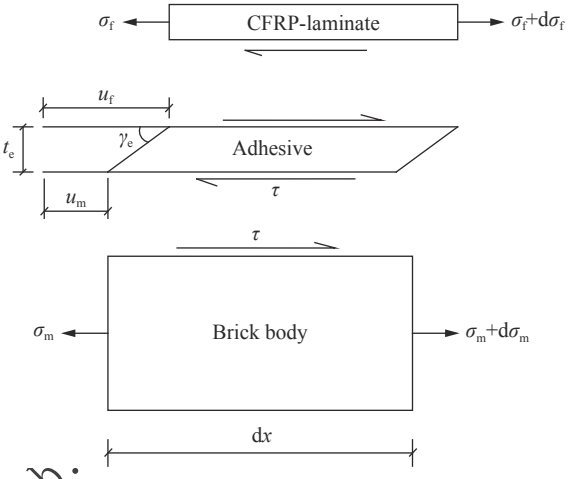


图 9 CFRP-粘土砖界面单元体剪应力分布

Fig. 9 Shear stress distribution of CFRP-clay brick interface

由力的平衡条件可以得到粘结剪应力的计算公式为

$$\begin{aligned}\tau(x)&=\frac{\mathrm{d}F}{b_{\mathrm{f}}\mathrm{d}x}=\frac{\mathrm{d}\sigma_{\mathrm{f}}}{\mathrm{d}x}t_{\mathrm{f}}=E_{\mathrm{f}}t_{\mathrm{f}}\frac{\mathrm{d}\varepsilon_x}{\mathrm{d}x}\\&=E_{\mathrm{f}}t_{\mathrm{f}}\frac{\varepsilon_{\mathrm{i}+1}-\varepsilon_{\mathrm{i}}}{\Delta x_{\mathrm{i}}}\end{aligned} \tag{2}$$

式中：F为界面承载力；b_{f}、t_{f}、E_{f}和ε_{i}分别为 CFRP 片材的宽度、厚度、弹性模量和应变。

由于各个试件剪应力的分布具有一定相似性，因此以粘贴长度×宽度为 80 mm×50 mm 的单剪试件为例，其不同冻融循环作用下的剪应力分布如图 10 所示。可知，当荷载较小时，剪应力的峰值出现在加载端，而粘结剪应力只分布在距加载端 20 mm 左右的范围内；当荷载逐渐增加时，加载端附近的剪应力也随之逐渐增加，增加到峰值后剪应力开始向远端传递，此时的剪应力集中分布在一定区域内，区域外剪应力几乎为零，这一区域即为有效粘结区域，该区域的长度称为“有效粘结长度”，本试验中有效粘结长度基本保持不变，大约为 60~80 mm，且其不随 CFRP 粘结尺寸

http://fhclxb.buaa

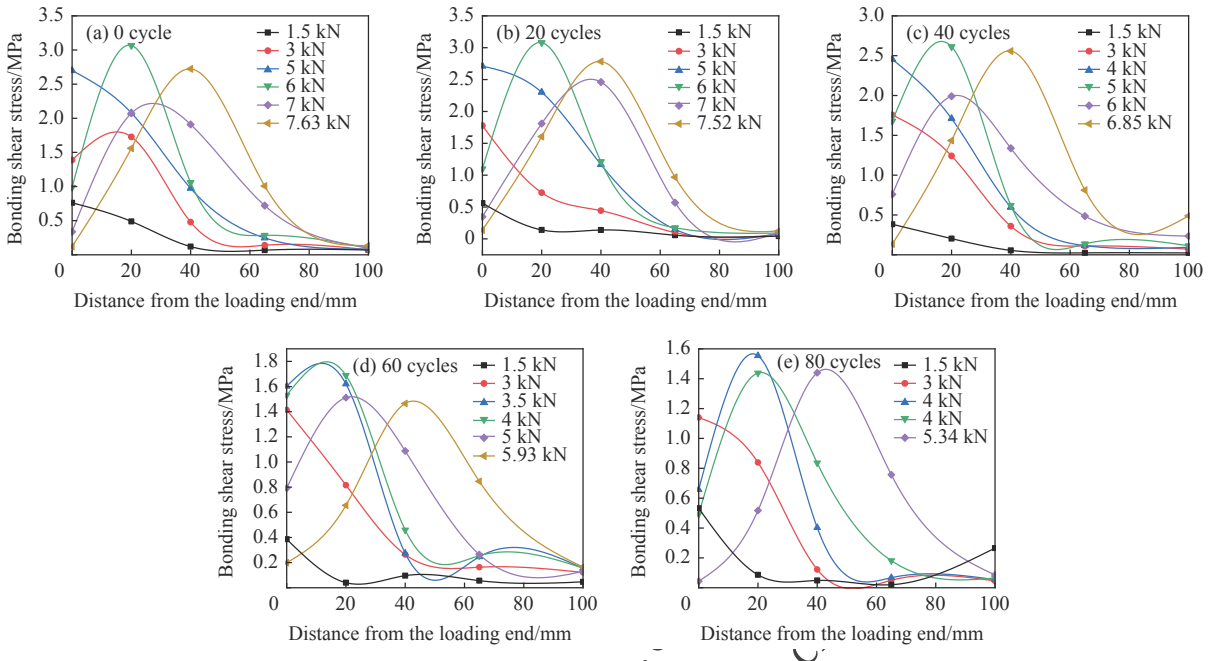


图 10　不同冻融循环作用下 CFRP-粘土砖界面剪应力分布

Fig. 10　Shear stress distribution of CFRP-clay brick under different freeze-thaw cycles

及冻融循环次数而变化，说明随着荷载的增加，有效粘结区域在破坏过程中会以近似不变的长度由加载端向自由端平行移动，从而使剥离区域逐渐增加，直至试件破坏，与 CFRP-混凝土试件的研究结果一致[19-20]。

3.4　CFRP-粘土砖界面粘结-滑移本构关系

为建立准确可靠的粘结-滑移曲线，需要进一步了解界面剥离机制及破坏过程中粘结剪应力与滑移值的变化情况，即$\frac{\tau}{\tau_{\max}}-\frac{s}{s_0}$曲线。其中，滑移值为 CFRP 与粘土砖的位移差，计算如下：

$$s(x)=s(0)+\int_0^x \varepsilon(u)\,\mathrm{d}u \tag{3}$$

式中：$s(0)$为最大剪应力对应的滑移值；$s(x)$为 CFRP 上任一点滑移值；ε为应变值。

关于粘结-滑移关系，目前国内外学者对纤维增强聚合物复合材料 (FRP)-混凝土界面深入研究较多，而对于 FRP-粘土砖的研究鲜见报道。粘结-滑移模型的提出有试验方法、有限元模拟方法、理论推导方法等，图 11 为几种典型粘结-滑移关系模型曲线。由图 11(a) 可以看到，直角三角形模型属于早期模型，把界面近似看做弹性体，缺点是忽略了界面在加载后期的软化行为；由图 11(b)~11(d) 可知，粘结-滑移关系模型均为两阶段曲线模型，曲线由上升段和下降段组成，目前对 CFRP-混凝土界面的研究大多采用该类型曲线模型。通过对比发现，图 11(d) 的 Popovics 模型比较适合本试验数据，如下式：

$$\frac{\tau}{\tau_{\max}}=\frac{s}{s_0}\frac{n}{(n-1)+\left(\dfrac{s}{s_0}\right)^n} \tag{4}$$

通过式 (4) 拟合效果较好 (拟合系数 n=3.032)，可以较准确地表示 CFRP-粘土砖面粘结-滑移的有关特征，如图 12 所示。可以看出，CFRP-粘土砖界面粘结-滑移曲线分为上升段和下降段，上升段为强化阶段，下降段为软化阶段。开始加载时，界面粘结剪应力和滑移均不大，粘结-滑移曲线近似呈线性关系，试件处于弹性状态；随着粘结剪应力逐步增大，粘结-滑移曲线表现出非线性，此时滑移量增加速度较剪应力增加速度要快，当界面逐渐达到最大剪应力，界面的粘结不足以抵抗剪应力时，试件开始出现滑移；当粘结剪应力增大至最大后，曲线进入下降段，此时剪应力下降速度和滑移量增加的速度均较快，且滑移量增加的速度越来越大，当粘结应力几乎为零时，滑移量达到最大值，此时 CFRP 和粘土砖在界面处完全剥离。对比 Popovics 曲线和实验数据可以发现，Popovics 模型可以较好地描述 CFRP-粘土砖界面粘结-滑移关系，上升段试验数据点几乎与 Popovics 模型曲线重合，下降段的试验数据分布于 Popovics 模型曲线两侧，但偏差较小，表明采用 Popovics

http://fhclxb.buaa.edu.cn

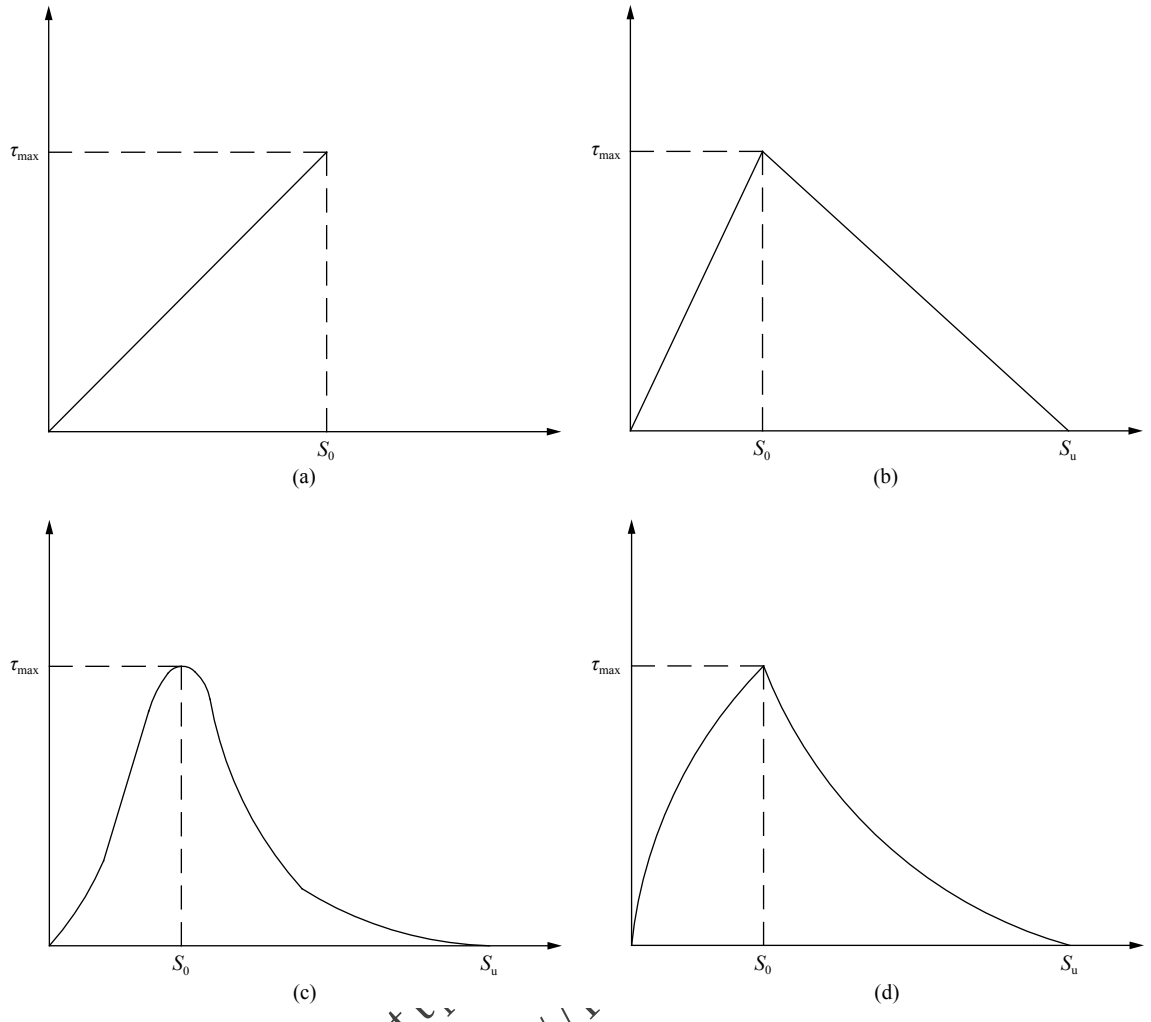


图 11　几种典型粘结-滑移关系模型曲线

Fig. 11　Typical bond-slip relationship curves of CFRP-clay brick interface

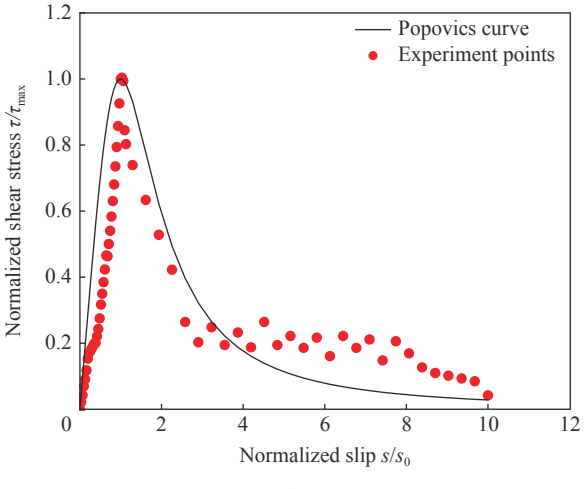


图 12　CFRP-粘土砖界面粘结-滑移关系

Fig. 12　Bond-slip relationship curves of CFRP-clay brick interface

模型来描述 CFRP-粘土砖界面的粘结-滑移本构关系是较准确的。

4　结 论

分析了冻融循环作用和粘结尺寸对 CFRP-粘土砖界面承载力及粘结强度的影响，通过试验数据和理论比较，建立了考虑冻融循环影响下的 CFRP-粘土砖界面粘结-滑移模型。

(1) 在冻融循环作用下，CFRP-粘土砖界面的破坏模式是由剪切破坏转变为粘结剥离破坏，剥离是从 CFRP 加载端开始逐渐向自由端发展。相对于长度，CFRP 的宽度对试件界面承载力影响更为显著。

(2) 随着冻融循环次数的增加，CFRP-粘土砖界面承载力总体呈下降趋势，而后期的下降速度要快于前期。

(3) CFRP-粘土砖界面粘结剪应力分布曲线具有相似性，当荷载水平逐渐增加，剪应力也随之逐渐增大，并从加载端向自由端传递，且所有剪应力集中分布在一定的“有效粘结区域”内，而

区域外的剪应力几乎为零，有效粘结区域的长度约为 60~80 mm，且与冻融循环次数无关。

(4) CFRP-粘土砖界面粘结-滑移关系有明显的上升段和下降段，上升段为强化阶段，下降段为软化阶段，Popovics 模型可以很好地描述 CFRP-粘土砖的界面粘结-滑移关系。

参考文献：

[1] SATO Y, KIMURA K, KOBATAKE Y. Bond behavior between CFRP sheet and concrete (Part 1)[J]. Journal of Structural and Construction Engineering，1997，500：75-82.

[2] 邓宗才, 牛翠兵, 杜修力, 等. FRP加固混凝土结构耐久性研究[J]. 北京工业大学学报, 2006, 32(2)：133-137.
DENG Zongcai, NIU Cuibing, DU Xiuli, et al. Durability of FRP strengthened concrete structure[J]. Journal of Beijing University of Technology，2006 ，32(2) ：133-137(in Chinese).

[3] 滕锦光, 陈建飞, SMITH S T, 等. FRP加固混凝土结构[M]. 北京: 中国建筑工业出版社, 2004.
TENG Jinguang, CHEN Jianfei, SMITH S T, et al. FRP reinforced concrete structure[M]. Beijing: China Architecture & Building Press, 2004(in Chinese).

[4] 冯鹏, 陆新征, 叶列平. 纤维增强复合材料建设工程应用技术[M]. 北京: 中国建筑工业出版社, 2009.
FENG Peng, LU Xinzheng, YE Lieping. Infrastructure application of FRP composites[M]. Beijing: China Architecture & Building Press, 2009(in Chinese).

[5] PETERSEN R B, MASIA M J, SHRACINO R. In-plane shear behavior of masonry panels strengthened with NSM CFRP strips Ⅱ: Finite-element model[J]. Journal of Composites for Construction，2010，14(6)：764-774.

[6] MAHINI S. S. Smeared crack material modeling for the nonlinear analysis of CFRP-strengthened historical brick vaults with adobe piers[J]. Construction and Building Materials，2015，74：201-218.

[7] 谷倩, 彭波, 刘卫国, 等. 碳纤维布抗震加固开门窗洞口砌体墙片的试验研究与受剪承载力分析[J]. 建筑结构学报, 2007, 28(1)：80-88.
GU Qian, PENG Bo, LIU Weiguo, et al. Experimental investigations and analysis of shear capacity ofmasonry wall-swith window and door openings reinforced with CFRP sheets[J]. Journal of Building Structures，2007 ，28(1)：80-88(in Chinese).

[8] 郭樟根, 刘佳亮, 孙伟民, 等. FRP加固砌体结构的研究与应用[J]. 南京工业大学学报(自然科学版), 2008(1)：105-110.
GUO Zhanggen, LIU Jialiang, SUN Weimin, et al. Research and application of FRP reinforced masonry structures[J]. Journal of Nanjing University of Technology(Natural Science Edition)，2008(1)：105-110(in Chinese).

[9] 王作虎, 杨文雄, 刘杜. FRP布加固砌体结构界面粘结性能的研究进展[J]. 玻璃钢/复合材料, 2018(1)：103-107.
WANG Zuohu, YANG Wenxiong, LIU Du. Research progress on interface bonding properties ofmasonry structures strengthened by FRP sheets[J]. Fiber Reinforced Plastics/Composites，2018(1)：103-107(in Chinese).

[10] 宦文娟, 张云升, 刘国建, 等. 冻融环境下黏土红砖的性能劣化规律与微结构演化[J]. 东南大学学报, 2014, 44(2)：401-405.
HUAN Wenjuan, ZHANG Yunsheng, LIU Guojian, et al. Performance deterioration and microstructure evolution ofclay brick submitted to freeze-thaw cycles[J]. Journal of Southeast University(Natural Science Edition)，2014，44(2)：401-405(in Chinese).

[11] 王亮, 詹予忠, 沈国鹏, 等. 粘土砖的腐蚀劣化机理[J]. 四川建筑科学研究, 2008, 34(1)：142-145.
WANG Liang, ZHAN Yuzhong, SHEN Guopeng, et al. The weathering and deteriorating mechanism of clay brick[J]. Sichuan Building Science，2008 ，34(1) ：142-145(in Chinese).

[12] 童丽萍, 雷小娟. 黄河淤泥烧结多孔砖抗冻性能研究[J]. 新型建筑材料, 2008, 35(10)：23-26.
TONG Liping, LEI Xiaojuan. Study on frost resistance of Yellow River silt sintered cellular brick[J]. New Building Materials，2008，35(10)：23-26(in Chinese).

[13] 中国工程建设标准化协会. 碳纤维片材加固混凝土结构技术规程: CECS 146—2003[S]. 北京: 中国计划出版社, 2007.
China Association for Engineering Construction Standardization. Technical specification for strengthening concrete structures with carbon fiber reinforced polymer laminate: CECS 146 —2003[S]. Beijing: China Planning Press, 2007(in Chinese).

[14] 中国国家标准化管理委员会. 砌墙砖试验方法: GB/T 2542—2012[S]. 北京: 中国标准出版社, 2013.
Standardization Administration of the People's Republic of China. Test methods for wall bricks: GB/T 2542 —2012[S]. Beijing: China Standards Press, 2013(in Chinese).

[15] 王吉忠, 杨俊龙, 崔文佳. 盐溶液干湿循环对 CFRP-混凝土界面粘结性能影响[J]. 复合材料学报, 2018, 35(8)：2055-2064.
WANG Jizhong, YANG Junlong, CUI Wenjia. Effect of wet and dry cycles in salt solution on the interfacial bonding property of CFRP-concrete[J]. Acta Materiae Compositae Sinica，2018，35(8)：2055-2064(in Chinese).

[16] XU T, HE Z J, TANG C A, et al. Finite element analysis of width effect in interface debonding of FRP plate bonded to concrete[J]. Finite Elements in Analysis & Design，2015，93：30-41.

[17] ZHENG X H, HUANG P Y, GUO X Y, et al. Experimental study on bond-slip constitutive relation between CFL and concrete[J]. Applied Mechanics & Materials，2013，302：359-364.

[18] 廖志刚, 姚谏, 汪光满. 表面粘贴FRP加固混凝土单剪粘结试件的拉剪破坏[J]. 科技通报, 2010, 26(6)：919-925.
LIAO Zhigang, YAO Jian, WANG Guangman. Analysis of tension-shear failure on externally bonded FRP single shear test[J]. Bulletin of Science and Technology，2010，26(6)：919-925(in Chinese).

[19] NAKABA K, KANAKUBO T, FURUTA T, et al. Bond behavior between fiber-reinforced polymer laminates and concrete[J]. ACI Structural Journal，2001，98(3)：359-367.

[20] YUN Y, WU Y F. Durability of CFRP-concrete joints under freeze-thaw cycling[J]. Cold Regions Science and Technology，2011，65(3)：401-412.

http://fhclxb.buaa.edu.cn

复合材料学报
Acta Materiae Compositae Sinica

第 37 卷 第 9 期 9 月 2020 年
Vol. 37 No. 9 Sep 2020

DOI：10.13801/j.cnki.fhclxb.20191213.002

结构型纤维对混凝土弯曲韧性和裂缝表面形态的影响

曾伟，丁一宁*

（大连理工大学 海岸与近海工程国家重点实验室，大连 116024）

摘 要：为了研究结构型聚丙烯纤维、结构型钢纤维及混杂纤维（包括结构型聚丙烯纤维和结构型钢纤维）对混凝土弯曲韧性及裂缝表面形态的影响，参照 RILEM TC 162-TDF[10] 标准进行混凝土开口梁的三点弯曲试验。利用激光扫描仪对每个试件裂缝表面形态进行信息采集。基于裂缝表面信息，计算了四种裂缝表面粗糙程度参数（即裂缝粗糙度（R_N）、分形维数（D）、z 坐标正态分布的标准差（σ_z）和裂缝曲折度（τ）），并比较分析了裂缝表面粗糙程度参数与弯曲韧性参数之间的相关性。研究表明：随着纤维掺量的增多，混凝土弯曲韧性和裂缝表面粗糙程度均随之增大。与结构型聚丙烯纤维和结构型钢纤维相比，混杂纤维在提高混凝土弯曲韧性和增大混凝土裂缝表面粗糙度方面均展现出正混杂效应。与分形维数 D、z 坐标正态分布标准差 σ_z 和裂缝曲折度 τ 相比，裂缝粗糙度 R_N 与纤维增强混凝土梁弯曲韧性参数的相关性最为显著，且存在指数函数关系。基于该函数关系，可借助纤维增强混凝土梁的弯曲试验快速估测裂缝表面的粗糙程度。

关键词：结构型纤维；弯曲韧性；激光扫描；裂缝表面形态；粗糙度

中图分类号：TU528.572 **文献标志码**：A **文章编号**：1000-3851(2020)09-2303-11

Effect of macro fibers on flexural toughness and crack surface topography of concrete

ZENG Wei , DING Yining*

(State Key Laboratory of Coastal and Offshore Engineering, Dalian University of Technology, Dalian 116024, China)

Abstract: In order to study the effect of different macro fibers (including macro polypropylene fiber, macro steel fiber and hybrid fiber of polypropylene fiber and steel fiber) on the flexural toughness and crack surface topography of concrete, three-point bending test was conducted on notched beams in accordance with RILEM TC 162-TDF[10]. The laser scanning equipment was utilized to measure the information of crack surface topography. The four roughness parameters (roughness number (R_N), fractal dimension (D), standard deviation of height distribution (σ_z) and crack tortuosity (τ)) were calculated according to the information of crack surface topography and the correlation between four crack roughness parameters and flexural toughness parameters were then analyzed and compared. The results show that with the increasing of fiber content, the flexural toughness and crack surface roughness increase. Compared to polypropylene fiber and steel fiber, the hybrid fiber illustrates the positive synergistic effect on the flexural toughness and crack surface roughness of concrete. Compared to ractal dimension D, standard deviation of height distribution σ_z and crack tortuosity τ, the correlation between R_N and flexural toughness of fiber reinforced concrete beam is the most satisfactory. Meanwhile, the relationship between roughness number R_N and flexural toughness parameters follows the exponential function, which can be applied to quickly estimate crack surface roughness by the bending test of fiber reinforced concrete.

Keywords: macro fiber; flexural toughness; laser scanning; topography of crack surface; roughness

混凝土结构在正常使用阶段均带裂缝工作。当混凝土结构出现裂缝时，外界的水和空气会携带有害物质通过裂缝进入混凝土内部，从而加剧混凝土结构的腐蚀并影响结构的耐久性和使用寿

收稿日期：2019-10-23；**录用日期**：2019-12-04；**网络首发时间**：2019-12-16 09:30:56
网络首发地址：https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20191213.002
基金项目：国家自然科学基金 (51578109)
通信作者：丁一宁，博士，教授，博士生导师，研究方向为高性能混凝土 Email: ynding@hotmail.com

引用格式：曾伟，丁一宁. 结构型纤维对混凝土弯曲韧性和裂缝表面形态的影响 [J]. 复合材料学报, 2020, 37(9): 2303-2313.
ZENG Wei, DING Yining. Effect of macro fibers on flexural toughness and crack surface topography of concrete[J]. Acta Materiae Compositae Sinica, 2020, 37(9): 2303-2313(in Chinese).

http://fhclxb.buaa.edu.cn

命。已有研究[1-2]表明，当裂缝宽度一定时，外界物质通过裂缝进入混凝土的难易程度主要取决于混凝土裂缝表面的粗糙程度，即裂缝表面越粗糙，外界物质越难渗入混凝土中。因此，增加混凝土裂缝表面粗糙程度是提高开裂混凝土结构耐久性的有效手段。

近些年，一些学者将研究重点集中在水泥基材料裂缝表面粗糙程度与其力学性能的相关性。Issa 等[3]使用 Slit-Island 测量法研究了普通混凝土断裂韧性与裂缝表面粗糙程度的关系并发现普通混凝土断裂面越粗糙，其断裂韧性越高。Kurtis 等[4]借助共聚焦显微镜探究了纤维增强砂浆试件裂缝表面形态，并发现其断裂韧性和裂缝表面的粗糙程度具有线性关系。Ficker 等[5]使用共聚焦显微镜分析了水灰比从 0.4 到 1.0 的混凝土抗压强度与其裂缝表面粗糙程度的关系，并发现裂缝表面粗糙度随水灰比的增加而逐渐增大，随抗压强度的增大而逐渐减小。Erdem 等[6]研究了不同种类的粗骨料混凝土断裂能与裂缝表面形态的关系，并发现棱角较多的骨料会导致裂缝表面更加粗糙。Cai 等[7]通过对冻融作用后碱矿渣混凝土断裂韧性的研究，发现随着冻融循环次数的增加，其断裂韧性逐渐降低，且裂缝表面粗糙程度逐渐增加。以上研究表明，普通混凝土和砂浆的断裂面粗糙程度与其韧性具有一定的相关性。但目前仍缺少关于纤维增强混凝土 (FRC) 的韧性与裂缝表面粗糙程度的相关研究。

FRC 已成为应用广泛的建筑复合材料，其优势在于通过纤维改善混凝土脆性，并显著增加混凝土材料韧性性能。同时，纤维也会增加混凝土裂缝表面粗糙程度，降低裂缝的渗透率，进而提高开裂混凝土结构的耐久性和使用寿命[8-9]。然而，FRC 耐久性试验 (如气体/水渗透性能) 存在试验操作复杂、试验结果离散程度大和试验时间长等缺点。考虑到 FRC 弯曲测试方法已经趋于成熟，主要规范包括 RILEM TC 162—TDF[10]、ASTM C1609M—19a[11]、CECS 13：2009[12]、JCI-S-001—2003[13]，相比于耐久性 (气体/水渗透性能) 试验，FRC 的弯曲试验具有操作简单、时间短和结果离散程度低等优势，如果可通过 FRC 的弯曲韧性间接评估出其耐久性能，则可节省试验的时间和成本，并显著提高对 FRC 耐久性能评测的准确性，可为 FRC 结构设计做出指导性建议。

本研究定量分析了普通混凝土 (NC)、结构型钢纤维增强混凝土 (SF/NC)、结构型聚丙烯纤维增强混凝土 (PP/NC) 和钢-聚丙烯混杂纤维增强混凝土 (SF-PP/NC) 的弯曲韧性与裂缝表面粗糙程度的相关性。借鉴 RILEM TC 162-TDF 标准[10]，分别对各组试件开口梁进行三点弯曲试验，利用课题组自行设计的激光扫描仪对混凝土裂缝表面形态进行信息采集和重构。研究了结构型纤维对混凝土弯曲韧性及裂缝表面形态的影响，从而探究 FRC 裂缝表面粗糙程度与其弯曲韧性参数的相关性，并为 FRC 韧性与其耐久性能的相关性研究提供有力支撑。

1　试验材料及方法

1.1　原材料与配比

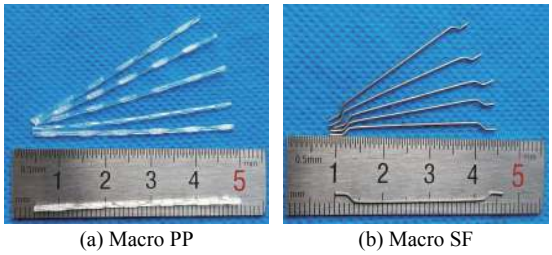
普通硅酸盐水泥 (P·O42.5R)；Ⅰ级粉煤灰；石英砂 (粒径为 0~5 mm，细度模数为 2.65)；机制碎石 (粒径为 5~10 mm 连续级配)；聚羧酸高效减水剂，减水率为 30%。混凝土基准配比如表 1 所示。钢纤维为端部弯钩型钢纤维 (SF)，聚丙烯纤维为平直型聚丙烯纤维 (PP)。SF 和 PP 的形状和参数分别如图 1 和表 2 所示。SF 的掺量为 20 kg/m^3 (0.25vol%)、40kg/m^3(0.5vol%) 和60kg/m^3(0.75vol%)，PP 的掺量为2.3kg/m^3(0.25vol%)、4.6kg/m^3 (0.5vol%) 和 6.9 kg/m^3(0.75vol%)，混杂纤维掺量为 2.3 kg/m^3 PP 和 20 kg/m^3 SF(纤维总体积掺量为 0.5vol%) 及 2.3 kg/m^3 PP 和 40 kg/m^{3}SF(纤维总体积掺量为 0.75vol%)，根据纤维掺量将试件编号分组，如 SF40/NC，表示钢纤维掺量为 40 kg/m^3 的混凝土试样。

表 1　混凝土基准配比

Table 1　Basic mix proportion of concrete

kg·m^{-3}

Cement	Fly ash	Fine aggregate	Coarse aggregate	Water	Superplasticizer
390	155	822	848	272.5	5.5



(a) Macro PP　　(b) Macro SF

图 1　结构型钢纤维 (SF) 和结构型聚丙烯纤维 (PP) 的形状

Fig. 1　Geometries of macro steel fiber(SF) and macro polypropylene fiber(PP)

http://fhclxb.buaa.edu.cn

1.2　试件制备

根据 CECS 13：2009[12]，采用强制式单卧轴混凝土搅拌机对拌合物进行搅拌。然后将混凝土分别装入 100 mm×100 mm×400 mm 和 100 mm×100 mm×100 mm 的钢模具中振捣。一天后拆模，并将试件放置在温度为 (20±2)℃ 且相对湿度为 95% 的标准养护室养护至 28 天。养护完成后对立方体试件进行混凝土抗压试验，28 天龄期混凝土试件抗压强度的试验结果如表 3 所示。在混凝土梁的侧面跨中位置处预制深度为 10 mm、宽度为 3 mm 的开口，并进行三点弯曲试验。

1.3　三点弯曲试验

开口梁的三点弯曲试验借鉴 RILEM TC 162-TDF[10] 的试验方法。该试验在 MTS Landmark 伺服试验机上进行。试验装置如图 2 所示。试验加载速度为 0.2 mm/min，直到混凝土梁完全断开时试验停止。两个位移传感器 (LVDT) 分别布置于混凝土梁的两个侧面记录梁跨中变形。

表 2　纤维性能参数

Table 2　Properties of fibers

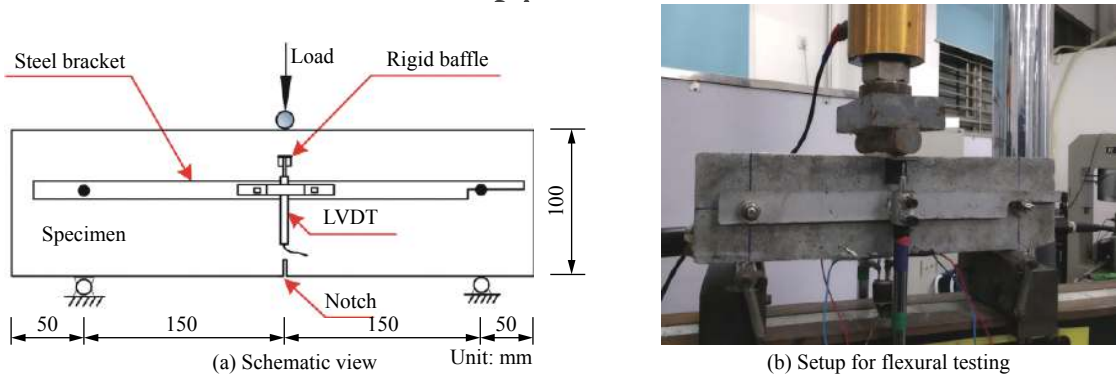
Type	Shape of fiber	Length/mm	Diameter/mm	Aspect ratio	Tensile strength/MPa	Elastic modulus/GPa	Number/(10^4 pieces·kg^{-1})
Macro PP	Straight	45	0.75	60	490	3.9	5.76
Macro SF	Hooked-end	35	0.55	65	1 150	200.0	1.45

表 3　28 天龄期混凝土试件抗压强度

Table 3　Compressive strength (28 d) of concrete specimens

Composite	SF	PP	Compressive strength/MPa
NC	—	—	37.3
SF20/NC	20 kg/m^3 (0.25vol%)	—	41.7
SF40/NC	40 kg/m^3 (0.5vol%)	—	35.4
SF60/NC	60 kg/m^3 (0.75vol%)	—	34.1
PP2.3/NC	—	2.3 kg/m^3 (0.25vol%)	36.5
PP4.6/NC	—	4.6 kg/m^3 (0.5vol%)	35.4
PP6.9/NC	—	6.9 kg/m^3 (0.75vol%)	37.5
SF20-PP2.3/NC	20 kg/m^3 (0.25vol%)	2.3 kg/m^3 (0.25vol%)	37.2
SF40-PP2.3/NC	40 kg/m^3 (0.5vol%)	2.3 kg/m^3 (0.25vol%)	38.5

http://fhclxb.buaa.edu.cn



(a) Schematic view　(b) Setup for flexural testing

LVDT—Linear variable differential transformer

图 2　混凝土开口梁弯曲试验

Fig. 2　Flexural test of concrete notched beam

1.4　裂缝表面形态测量方法

在三点弯曲试验结束后，混凝土梁沿裂缝被分为两部分。切断暴露于试件裂缝表面的纤维后使用自行设计的激光扫描仪对裂缝表面进行形貌扫描和信息收集 (如图 3 所示)。利用 Mach3 程序编写 G 代码控制激光位移计的扫描路径，如图 4 所示。扫描区域投影尺寸为 90 mm×100 mm。每个混凝土试件裂缝表面信息包含约 23 000 个数据点，每个数据点为裂缝表面各点的空间坐标 (x, y, z) 信息。其中，y 轴坐标借助于扫描路径的数据

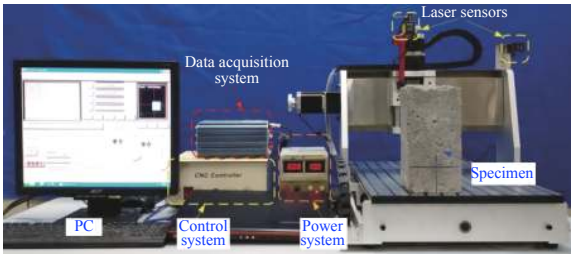


图 3　激光扫描仪

Fig. 3　Laser scanner

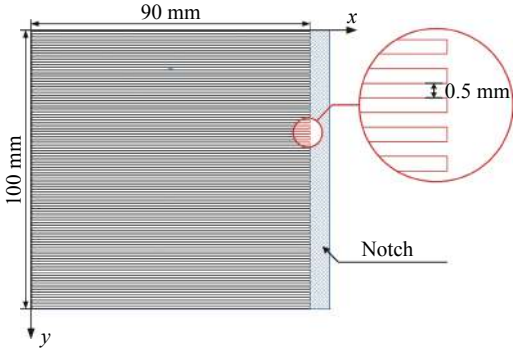


图 4　激光扫描路径

Fig. 4　Laser scanning trace

获得，x 轴和 z 轴坐标数据通过精度为 7 μm 的激光位移计采集。

1.5　粗糙程度参数

为表征各组混凝土裂缝表面粗糙程度的差异化，四种参数 (R_N)、分形维数 (D)、z 坐标正态分布的标准差 (σ_z) 和裂缝曲折度 (τ)) 分别被用于衡量各组试件裂缝表面的粗糙程度。

1.5.1　裂缝粗糙度

图 5 为混凝土裂缝表面形态示意图，左图为裂缝表面网格示意图，S_o 为扫描区域投影面积，即 90 mm×100 mm；右图为裂缝表面 S_t 的一个单元网格模型。N 为裂缝表面 S_t 中单元网格的个数。每个单元内的裂缝表面面积被分为两个三角形 (S_a 和 S_b)，它们的面积根据 Heron 式[1] 计算。裂缝粗糙度数 R_N 计算方法如下式[5-6, 14-17]：

$$S_t = \sum_{i,j=1}^{N} S_{i,j} = \sum_{i,j=1}^{N} (S_a + S_b) \tag{1}$$

$$R_N = \frac{S_t}{S_o} \tag{2}$$

1.5.2　分形维数

由于混凝土裂缝具有分形特征，因此分形维数可用于评估混凝土裂缝表面的粗糙程度[18]。盒子计数法是分形维数常用的测量方法，其中“盒子”的尺寸 δ 和裂缝表面粗糙程度决定了裂缝表面所能覆盖“盒子”的最大数量 $N(\delta)$。随着“盒子”的尺寸 δ 变化，$N(\delta)$ 也随之变化。因此裂缝表面的分形维数可以通过不同“盒子”的尺寸 δ 对应的“盒子”最大数量 $N(\delta)$ 的关系计算得出，图 6 为盒子计数法示意图，“盒子”的尺寸 δ 与“盒子”最大数量 $N(\delta)$ 的关系如下[3, 7, 14, 19-20]：

$$N(\delta) \sim \delta^{-D} \tag{3}$$

式中，D 为裂缝表面分形维数。

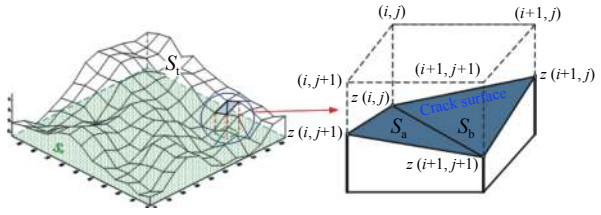


图 5　混凝土裂缝表面形态示意图

Fig. 5　Schematic view of cracked surface topography of concrete

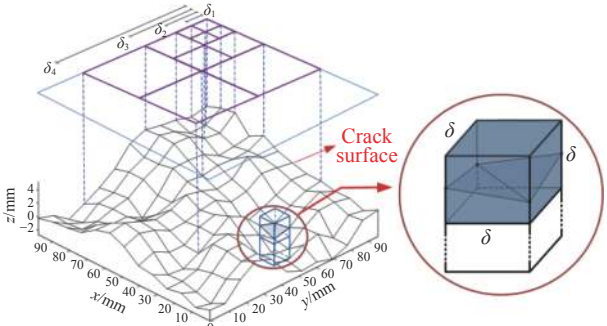


图 6　盒子计数法示意图

Fig. 6　Schematic view of cubic covering method

1.5.3　z 坐标正态分布标准差值

对每个混凝土试件裂缝表面信息中 23 000 个数据点的高程信息 (即每个数据点的 z 坐标) 进行统计和分析。研究发现，每组数据点的 z 坐标都有其独特的正态分布曲线，如图 7 所示。说明每组数据点 z 坐标的正态分布标准差 σ_z 可用于表征混凝土裂缝表面高程信息的离散程度，从而间接反映出混凝土试件裂缝表面的粗糙程度，z 坐标的正态分布标准差 σ_z 计算如下[21]：

$$\sigma_z = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^{N} (z_i - \bar{z})^2}{N}} \tag{4}$$

式中：$\bar{z}$ 为扫描区域上所有数据点 z 坐标的平均值；N 为数据点的个数。

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

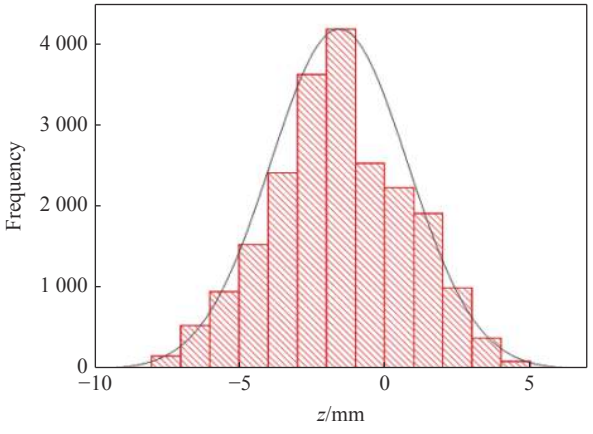


图 7　混凝土试件裂缝表面 z 坐标分布直方图

Fig. 7　Distribution histogram of z coordinates from concrete cracked surface

1.5.4　裂缝曲折度

裂缝曲折度是用来衡量混凝土表面裂缝弯曲程度的常用指标，可用来间接反映裂缝表面的粗糙程度。图 8 为混凝土裂缝曲折度计算方法。混凝土裂缝曲折度计算如下[18, 22]：

$$L_t = \sum_{i=1}^{N} \sqrt{\Delta^2 + (z(i+1) - z(i))^2} \tag{5}$$

$$L_o = N\Delta \tag{6}$$

$$\tau = \left(\frac{L_o}{L_t}\right)^2 \tag{7}$$

式中：L_o 为混凝土表面的裂缝的投影长度；L_t 为混凝土表面的裂缝实际长度；$z(i)$ 为数据点 i 所对应的 z 轴坐标值；各数据点投影的距离 Δ 为 0.2 mm；N 为混凝土表面裂缝数据点个数。

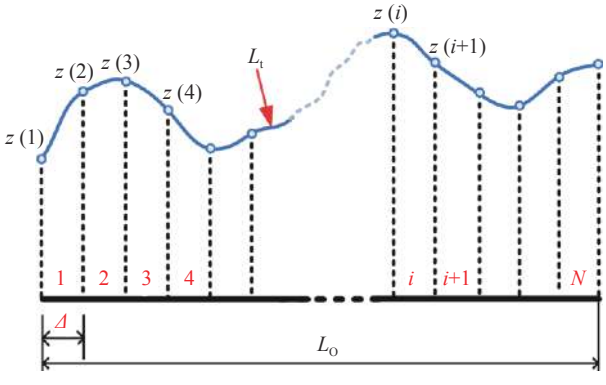
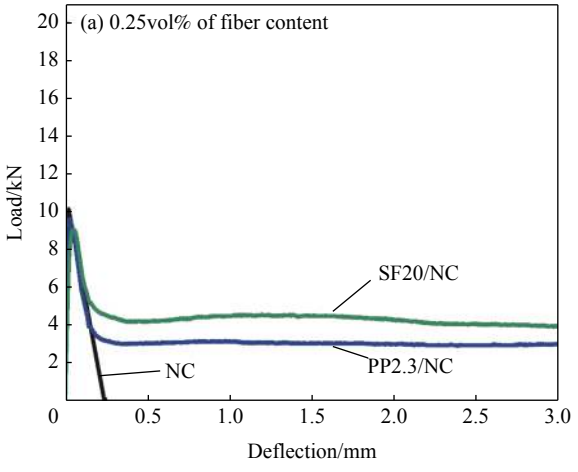
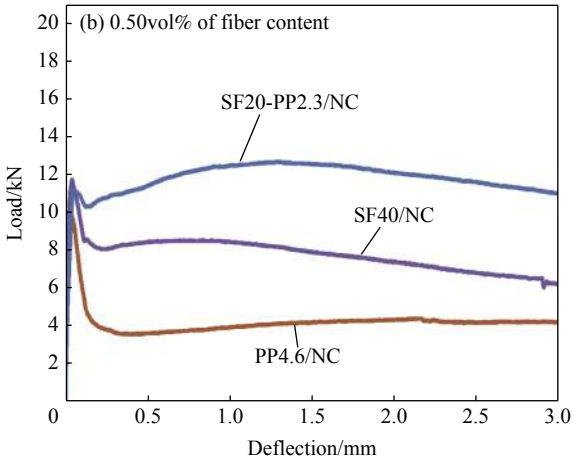


图 8　混凝土裂缝曲折度计算方法

Fig. 8　Computational method of crack tortuosity of concrete





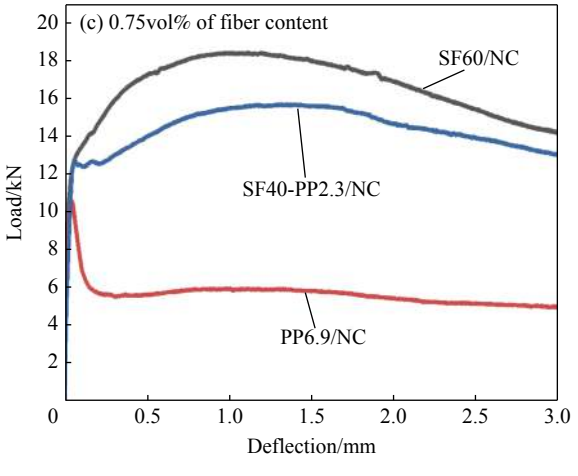


图 9　普通混凝土 (NC)、钢纤维增强混凝土 (SF/NC)、聚丙烯纤维增强混凝土 (PP/NC) 和混杂纤维增强混凝土 (SF-PP/NC) 试件的荷载-挠度曲线

Fig. 9　Load-deflection curves of normal concrete(NC), steel fiber reinforced concrete(SF/NC), polypropylene fiber reinforced concrete(PP/NC) and hybrid fiber reinforced concrete (SF-PP/NC) specimens

2　结果与讨论

2.1　纤维增强混凝土 (FRC) 的弯曲性能

图 9 为 NC、SF/NC、PP/NC 和 SF-PP/NC 试件的荷载-挠度曲线。表 4 为 NC、SF/NC、PP/NC 和 SF-PP/NC 试件的比例极限荷载、极限荷载、弯

表 4　NC、SF/NC、PP/NC 和 SF-PP/NC 试件的比例极限荷载、极限荷载、能量吸收能力、等效抗弯强度和裂缝表面纤维根数

Table 4　Load at limit of proportionality, ultimate load, energy absorption capacity, equivalent flexural tensile strength and parameters of flexural toughness of NC, SF/NC, PP/NC and SF-PP/NC specimens

Fiber content/vol%	Specimen	F_L/kN	F_u/kN	$D^f_{BZ,2}$/(N·m)	$f_{eq,2}$/MPa	$D^f_{BZ,3}$/(N·m)	$f_{eq,3}$/MPa	N_f
0	NC	10.0	10.0	0	0	0	0	0
0.25	SF20/NC	9.1	9.1	2.0	2.23	11.3	2.52	60.0
	PP2.3/NC	9.7	9.7	1.1	1.20	7.4	1.65	50.7
0.50	SF40/NC	11.4	11.9	4.3	4.82	25.3	5.63	125.0
	PP4.6/NC	9.8	9.8	1.4	1.53	9.7	2.16	108.0
	SF20-PP2.3/NC	11.2	13.0	5.1	5.67	29.5	6.56	134.7
0.75	SF60/NC	12.4	18.4	9.1	10.12	45.1	10.03	199.3
	PP6.9/NC	10.6	10.6	2.3	2.51	13.9	3.10	169.0
	SF40-PP2.3/NC	12.3	15.7	6.2	6.89	36.2	8.04	194.3

Notes: F_L—Maximum load in the interval of 0.05 mm; F_u—Ultimate load; $D^f_{BZ,2}$, $D^f_{BZ,3}$ —Energy absorption of the influence of fiber at the deflections of (δ_L+0.65 mm) and (δ_L+2.65 mm), respectively; $f_{eq,2}$, $f_{eq,3}$—Equivalent flexural tensile strengths by the deflections of (δ_L+0.65 mm) and (δ_L+2.65 mm), respectively; N_f—Number of fibers on the cracked surface.

曲韧性参数 (能量吸收能力和等效抗弯强度) 及桥接于裂缝表面的纤维根数。由于能量吸收能力和等效抗弯强度均为弯曲韧性参数[23]，且它们之间呈正比[10]，因此本文仅使用能量吸收能力 ($D^f_{BZ,2}$ 和 $D^f_{BZ,3}$) 作为衡量 FRC 梁弯曲韧性的参数进行研究。

由表 4 可知，与 PP2.3/NC 试件相比，SF20/NC 试件的 $D^f_{BZ,2}$ 和 $D^f_{BZ,3}$ 值分别增大了 82% 和 53%，与 PP4.6/NC 试件相比，SF40/NC 试件的 $D^f_{BZ,2}$ 和 $D^f_{BZ,3}$ 值分别增大了 207% 和 161%, SF20-PP2.3/NC 试件的 $D^f_{BZ,2}$ 和 $D^f_{BZ,3}$ 值分别增大了 264% 和 204%。与 PP6.9/NC 试件相比，SF60/NC 试件的 $D^f_{BZ,2}$ 和 $D^f_{BZ,3}$ 值分别增大了 296% 和 224%, SF40-PP2.3/NC 试件的 $D^f_{BZ,2}$ 和 $D^f_{BZ,3}$ 值分别增大了 170% 和 160%。

对于 SF/NC，与 SF20/NC 试件相比，SF40/NC 试件的 $D^f_{BZ,2}$ 和 $D^f_{BZ,3}$ 值分别增大了 115% 和 124%，SF60/NC 试件的 $D^f_{BZ,2}$ 和 $D^f_{BZ,3}$ 值分别增大了 355% 和 298%，且 SF40/NC 和 SF60/NC 试件裂缝表面上纤维根数分别增加了 108% 和 232%。同时，SF20/NC 和 SF40/NC 试件表现出挠度软化行为，SF60/NC 试件表现出挠度硬化行为。

对于 PP/NC，与 PP2.3/NC 试件相比，PP4.6/NC 试件的 $D^f_{BZ,2}$ 和 $D^f_{BZ,3}$ 值分别增大了 27% 和 31%，PP6.9/NC 试件的 $D^f_{BZ,2}$ 和 $D^f_{BZ,3}$ 值分别增大了 109% 和 88%，且 PP4.6 和 PP6.9 试件裂缝表面上纤维根数分别增加了 118% 和 233%。同时，PP2.3/NC、PP4.6/NC 和 PP6.9/NC 试件均表现出挠度软化行为。

综上所述，SF40/NC 和 SF60/NC 试件的钢纤维掺量分别是 SF20/NC 试件的 2 倍和 3 倍，但 SF40/NC 和 SF60/NC 试件裂缝表面纤维数量分别为 SF20/NC 试件的 2.08 和 3.32 倍。且 PFRC 试件也有相似的现象。由此可以推断，随着纤维掺量的增加，裂缝表面的纤维数量增长率高于纤维掺量的增加率。

对于 SF-PP/NC，结合表 4 可知，相比于 PP2.3/NC 试件和 SF20/NC 试件的能量吸收能力之和，SF20-PP2.3/NC 试件的 $D^f_{BZ,2}$ 和 $D^f_{BZ,3}$ 值分别增大了 65% 和 57%。同时，相比于 PP2.3/NC 和 SF40/NC 的能量吸收能力之和，SF40-P2.3/NC 的 $D^f_{BZ,2}$ 和 $D^f_{BZ,3}$ 值分别增大了 14% 和 10%。综上所述，混杂纤维对增强混凝土弯曲韧性展现出正混杂效应。

2.2　FRC 裂缝的表面形态

图 10 为 NC、SF/NC、PP/NC 和 SF-PP/NC 试件裂缝表面的重构图。可以发现，与 NC 试件相比，FRC 试件的裂缝表面更加粗糙；对于相同纤维种类，随着纤维掺量的增加，混凝土裂缝表面粗糙程度随之增加；对于纤维体积掺量相同的 FRC 试件，SF-PP/NC 和 SF/NC 较 PP/NC 具有更加粗糙的裂缝表面。

为了量化不同组试件裂缝表面的粗糙程度，基于裂缝表面形貌信息得出四种粗糙程度参数，即裂缝粗糙度 (R_N)、分形维数 (D)、z 坐标正态分布标准差 (σ_z) 和裂缝曲折度 (τ)，NC、SF/NC、PP/NC 和 SF-PP/NC 试件粗糙程度参数的平均值如表 5 和图 11 所示。

由表 5 可知，对于不同试件，裂缝粗糙度 R_N、分形维数 D 和 z 坐标正态分布标准差 σ_z 与裂缝表

http://fhclxb.buaa.edu.cn

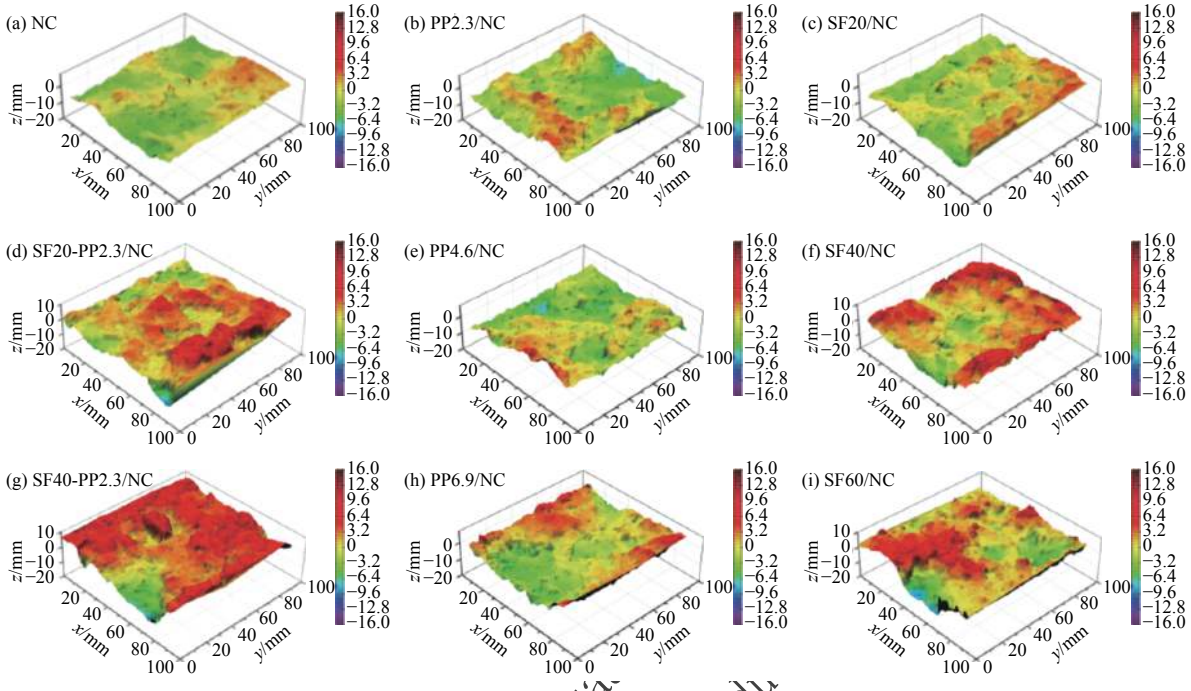


图 10　NC、SF/RC、PP/NC 和 SF-PP/NC 试件裂缝表面的重构图

Fig. 10　Reconstruction views of cracked surface of NC, SF/RC, PP/NC and SF-PP/NC specimens

表 5　NC、SF/NC、PP/NC 和 SF-PP/NC 试件的裂缝表面粗糙程度参数

Table 5　Roughness parameters of NC, SF/NC, PP/NC and SF-PP/NC specimens

Parameter	NC	SF20/NC	SF40/NC	SF60/NC	PP2.3/NC	PP4.6/NC	PP6.9/NC	SF20-PP2.3/NC	SF40-PP2.3/NC
R_N	1.20 (C_v=2.5%)	1.47 (C_v=4.8%)	1.89 (C_v=2.0%)	1.98 (C_v=3.3%)	1.23 (C_v=5.9%)	1.58 (C_v=3.2%)	1.74 (C_v=2.3%)	1.96 (C_v=0.9%)	2.04 (C_v=1.6%)
D	2.068 (C_v=3.5%)	2.082 (C_v=1.9%)	2.124 (C_v=5.0%)	2.149 (C_v=4.0%)	2.076 (C_v=2.0%)	2.117 (C_v=1.7%)	2.125 (C_v=2.3%)	2.143 (C_v=2.9%)	2.157 (C_v=5.1%)
σ_z/mm	2.173 (C_v=3.4%)	2.411 (C_v=3.0%)	2.805 (C_v=1.9%)	2.994 (C_v=2.8%)	2.250 (C_v=2.2%)	2.542 (C_v=1.0%)	2.587 (C_v=5.5%)	2.896 (C_v=3.5%)	3.384 (C_v=2.5%)
τ	0.824 (C_v=1.1%)	0.758 (C_v=1.8%)	0.742 (C_v=2.2%)	0.740 (C_v=3.3%)	0.792 (C_v=6.7%)	0.777 (C_v=6.1%)	0.754 (C_v=2.6%)	0.722 (C_v=1.8%)	0.715 (C_v=2.1%)

Note: C_v—Coefficient of variation; R_N—Roughness number; D—Fractal dimension; σ_z—Standard deviation of height distribution; τ—Crack tortuosity.

面粗糙程度呈正相关关系。而随着混凝土表面裂缝越曲折，裂缝曲折度 τ 越小。由图 11 可知，通过裂缝粗糙度 R_N、分形维数 D、z 坐标正态分布标准差 σ_z 和裂缝曲折度 τ 评价的 NC、SF/NC、PP/NC 和 SF-PP/NC 试件的裂缝粗糙程度展现出相似的排列顺序。

图 12 为混凝土裂缝表面粗糙程度参数与弯曲韧性参数的统计关系。可知，混凝土裂缝粗糙度 R_N 与其弯曲韧性的相关系数 R^2 分别为 0.67 (R_N-$D^f_{BZ,2}$) 和 0.74 (R_N-$D^f_{BZ,3}$)，且高于其他参数与弯曲韧性的相关系数。说明相比于其他参数，裂缝粗糙度 R_N 更适用于评估混凝土裂缝表面粗糙程度与其弯曲韧性的相关性。其原因可以归结为：(1) 裂缝曲折度 τ 为裂缝表面粗糙程度在混凝土表面二维平面的显现形式，而裂缝曲折度的投影长度仅为 90 mm，相比于针对混凝土裂缝表面的三维结构所计算的裂缝粗糙度 R_N，混凝土骨料大小、形状和纤维方向均会导致所计算的裂缝曲折度具有较大随机性；(2) 对于裂缝表面分形维数 D，由于该参数的基础值为 2，试验中各组试件最大分形维数值仅为 2.157，同时，混凝土试件具有较大的离散性，因此分形维数未能充分区分不同试件之间裂缝粗糙程度；(3) 由于每组试件 z 坐标正态分布标准差 σ_z 和裂缝粗糙度 R_N 均通过裂缝表面的形态信息统计获得，且对不同试件的裂缝表面区分程度较高，因此 z 坐标正态分布标准差 σ_z 和裂缝粗糙度 R_N 均与混凝土梁弯曲韧性具有相对较高的相关系数 R^2，而裂缝粗糙度 R_N 与混凝土梁弯

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

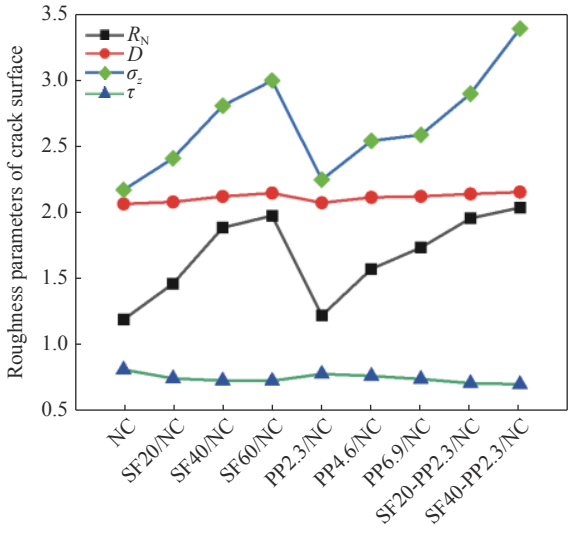


图 11　NC、SF/NC、PP/NC 和 SF-PP/NC 试件的粗糙程度参数

Fig. 11　Roughness parameters of NC, SF/NC, PP/NC and SF-PP/NC specimens

曲韧性展现出更高的相关性。因此，本文使用裂缝粗糙度 R_N 表征不同试件裂缝表面粗糙程度。

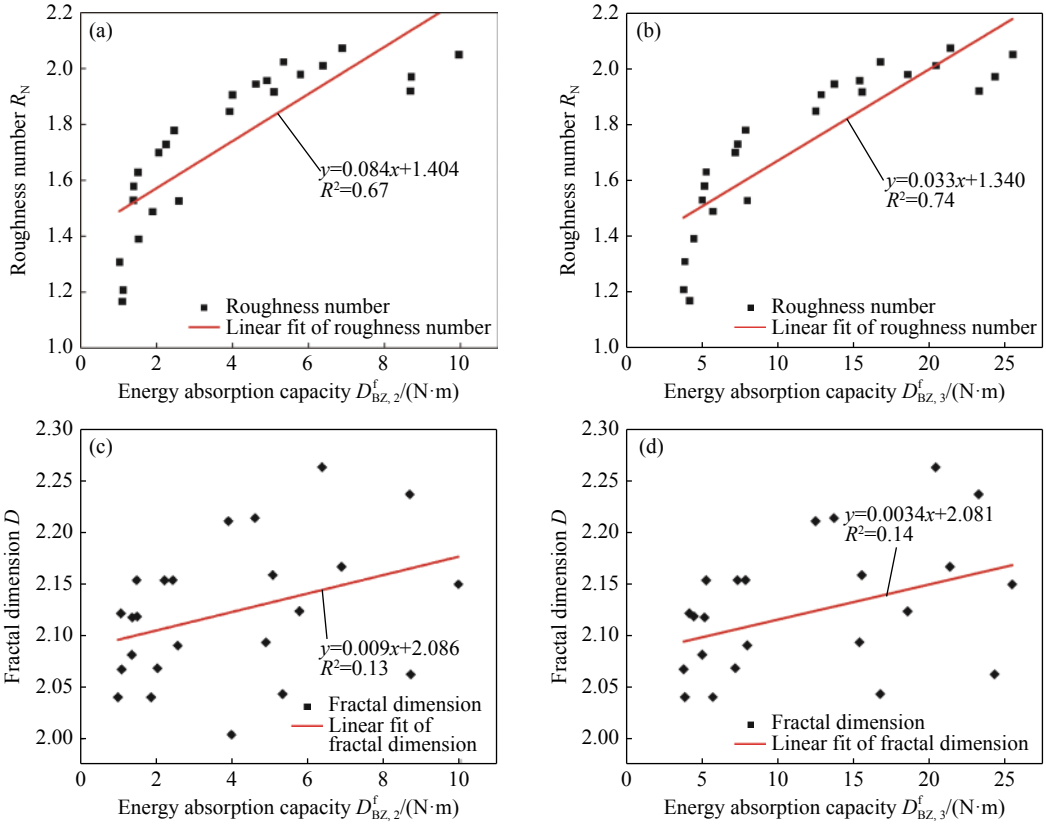
2.3　FRC 裂缝的粗糙度

图 13 为 NC、SF/NC、PP/NC 和 SF-PP/NC 试件的裂缝粗糙度对比。可知，与 NC 相比，PP2.3/NC 和 SF20/NC 试件裂缝粗糙度 R_N 分别增加了 2.5% 和 22.5%。与 SF20/NC 试件相比，SF40/NC 和 SF60/NC 试件裂缝粗糙度 R_N 分别增加了 28.6% 和 34.7%。与 PP2.3/NC 试件相比，PP4.6/NC 和 PP6.9/NC 试件裂缝粗糙度 R_N 分别增加了 28.5% 和 41.5%。与 PP2.3/NC 试件相比，SF20-PP2.3/NC 和 SF40-PP2.3/NC 试件的裂缝粗糙度 R_N 分别增加了 59.3% 和 65.9%。

此外，SF-PP/NC 试件的裂缝粗糙度 R_N 高于相同纤维体积掺量的 SF/NC 和 PP/NC 试件。即与 SF40/NC 和 PP4.6/NC 试件相比，SF20-PP2.3/NC 试件的裂缝表面 R_N 分别增加了 3.7% 和 24.1%。与 SF60/NC 和 PP6.9/NC 试件相比，SF40-PP2.3/NC 试件的裂缝粗糙度 R_N 分别增加了 3.0% 和 17.2%。

综上所述，纤维增加了混凝土裂缝表面粗糙程度，且随着纤维掺量的增加，混凝土裂缝表面的粗糙程度也随之提高。Armandei 等[24] 研究发现，纤维会将混凝土中的骨料和净浆组成更加坚固的区域，该区域的强度比混凝土基体更高且尺寸比混凝土中的粗骨料更大。根据已有研究[3, 25] 可知，混凝土裂缝表面的粗糙程度与粗骨料粒径呈正相关关系。而纤维、骨料和净浆组成了尺寸更大、强度更高的“粗骨料”，可有效阻止裂缝穿过该

http://hclxb.buaa.edu.cn
/hclxb.buaa.edu.cn



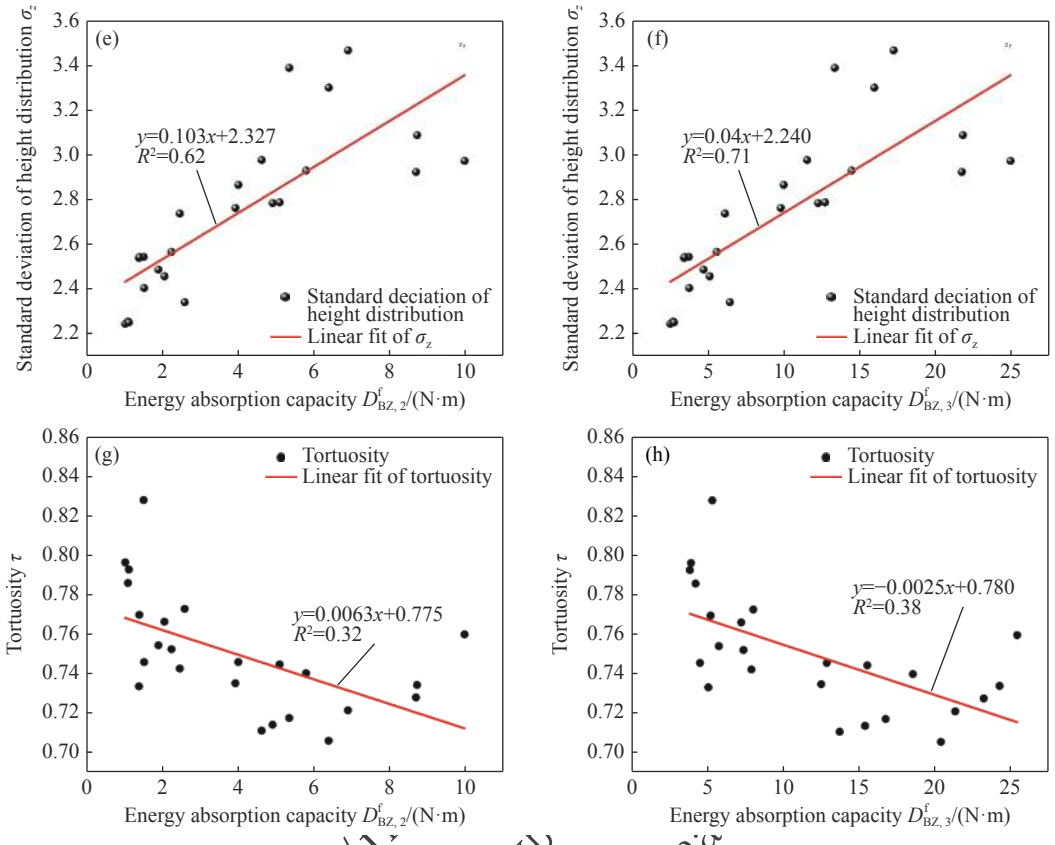


图 12　混凝土裂缝表面粗糙程度参数与弯曲韧性参数的统计关系

Fig. 12　Statistical relationship between roughness parameters and flexural toughness parameters of concrete

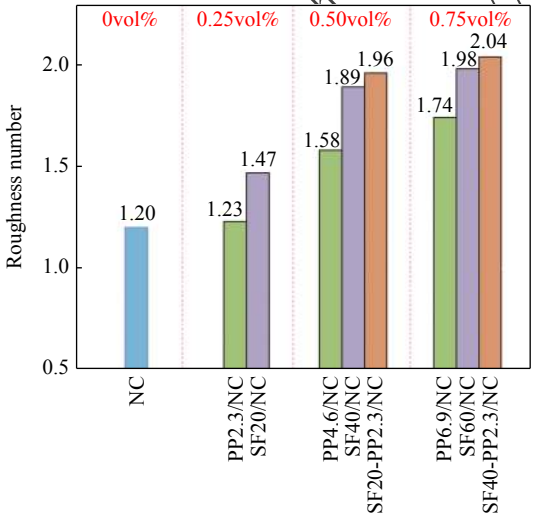


图 13　NC、SF/NC、PP/NC 和 SF-PP/NC 试件的裂缝粗糙度 R_N 对比

Fig. 13　Comparison of crack surface roughness number R_N of NC, SF/NC, PP/NC and SF-PP/NC specimens

区域，并使裂缝路径偏向强度较低的混凝土基体区域继续扩展，从而改变了裂缝的扩展方向，增加了裂缝表面的粗糙程度。

同时，当纤维体积掺量相同时，SF-PP/NC 较单掺纤维的 SF/NC 和 PP/NC 具有更粗糙的裂缝表面。由此可推断，混杂纤维对增强混凝土裂缝表面粗糙程度展现出正混杂效应。

2.4　裂缝粗糙度 R_N 与 FRC 梁弯曲韧性的关系

图 14 为 SF/NC、PP/NC 和 SF-PP/NC 试件裂缝表面粗糙程度与弯曲韧性参数关系曲线。其中，SF-PP/NC 试件包括 SF20-PP2.3/NC 和 SF40-PP2.3/NC，PP2.3/NC 试件可作为对照组被用于表征 SF-PP/NC 试件裂缝表面形态与其弯曲韧性的关系。可知，FRC 裂缝表面粗糙度参数 R_N 与能量吸收能力 ($D^f_{BZ,2}$ 和 $D^f_{BZ,3}$) 即弯曲韧性参数之间存在指数函数关系，如下式：

$$Y = a \cdot \exp(b \cdot X) + c \tag{8}$$

式中：a、b 和 c 为拟合参数；X 为裂缝粗糙度 R_N 值；Y 为 FRC 梁能量吸收能力 ($D^f_{BZ,2}$ 和 $D^f_{BZ,3}$) 值。

由图 14 还可以看到，随着粗糙度参数 R_N 的增加，SF/NC、PP/NC 和 SF-PP/NC 试件的弯曲韧性参数呈指数函数增长，且与 Kurtis 等[4] 和 Ding[26] 的研究数据展示出相似的结果。说明本研究所得结果具有普遍适用性。原因可归结为：当纤维在

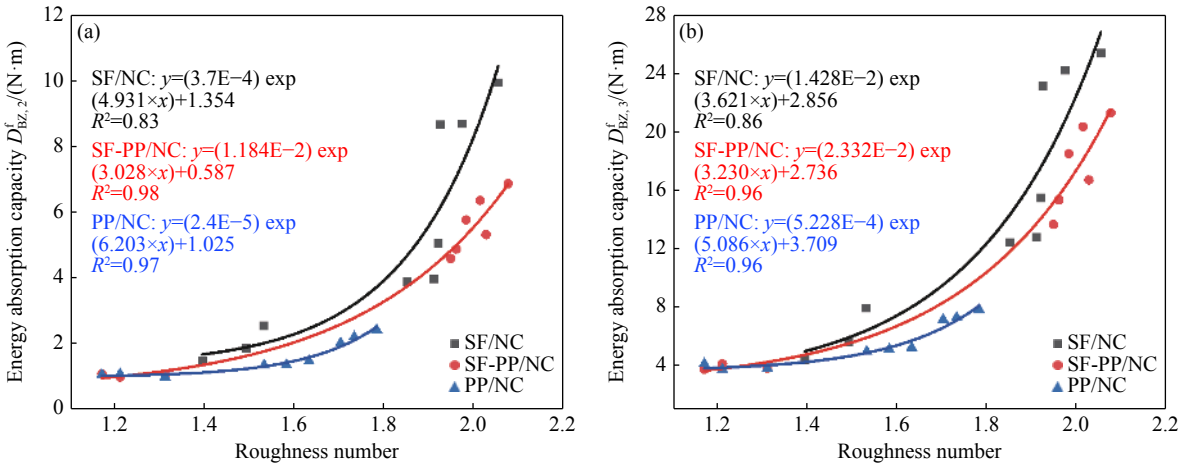


图 14　SF/NC、PP/NC 和 SF-PP/NC 试件裂缝粗糙度与弯曲韧性的关系

Fig. 14　Relationship between cracked surface roughness and parameters of flexural toughness of SF/NC, PP/NC and SF-PP/NC specimens

混凝土基体中呈三维乱向分布时，随着纤维掺量的增加，裂缝表面的粗糙程度随之增大，即裂缝表面积变大，进而增加了桥接裂缝的纤维数量。由于桥接于裂缝的纤维数量由试件的纤维掺量和裂缝表面积决定，导致随纤维掺量的增加，桥接于裂缝表面纤维数量的增加率高于纤维掺量的增长率。进而导致随纤维掺量的增加，FRC 梁弯曲韧性的增长率也显著增加 (如表 4 所示)。然而通过试验可发现，裂缝表面粗糙程度的增长率随纤维掺量的增加而逐渐减小 (如图 13 所示)，说明随着纤维掺量的增加，FRC 梁的弯曲韧性较裂缝表面粗糙程度增长更快。因此，裂缝表面粗糙程度与弯曲韧性之间的关系呈指数函数关系。

基于不同 FRC 的裂缝表面粗糙度与弯曲韧性函数关系，可通过弯曲韧性试验快速且方便地评估出裂缝表面的粗糙程度。由于混凝土裂缝粗糙度与其耐久性能 (渗透性能) 之间存在密切的关系，未来的研究将专注于建立混凝土裂缝形态与开裂混凝土耐久性能之间的关系，从而为通过混凝土力学性能试验快速准确地评估开裂混凝土结构耐久性能的研究提供理论支持。

3　结 论

(1) 采用自行设计的激光扫描仪可有效获取混凝土裂缝表面形态信息，进而可计算出用于表征裂缝表面粗糙程度的参数，即裂缝粗糙度 (R_N)、分形维数 (D)、z 坐标正态分布标准差 (σ_z) 和裂缝曲折度 (τ)。

(2) 与分形维数 D、z 坐标正态分布标准差 σ_z 和裂缝曲折度 τ 相比，纤维增强混凝土 (FRC) 裂缝粗糙度 R_N 与弯曲韧性参数的相关性最为显著。

(3) 与结构型钢纤维和结构聚丙烯纤维相比，混杂纤维在提高混凝土弯曲韧性和增大混凝土裂缝表面粗糙程度方面均展现出正混杂效应。

(4) FRC 裂缝表面粗糙度与其弯曲韧性参数展现出指数函数关系。基于该函数关系，可以通过 FRC 梁的弯曲试验快速估测裂缝表面的粗糙程度，并为 FRC 韧性与其耐久性能的相关性研究提供理论支持。

参考文献：

[1] DING Y, LI D, ZHANG Y. Quantitative analysis of macro steel fiber influence on crack geometry and water permeability of concrete[J]. Composite Structures, 2018, 187: 325-335.

[2] RASTIELLO G, BOULAY C, PONT S D, et al. Real-time water permeability evolution of a localized crack in concrete under loading[J]. Cement and Concrete Research, 2014, 56: 20-28.

[3] ISSA M A, ISSA M A, ISLAM M S, et al. Fractal dimension: A measure of fracture roughness and toughness of concrete[J]. Engineering Fracture Mechanics, 2003, 70(1): 125-137.

[4] KURTIS K E, EL-ASHKAR N H, COLLINS C L, et al. Examining cement-based materials by laser scanning confocal microscopy[J]. Cement & Concrete Composites, 2003, 25(7): 695-701.

[5] FICKER T, MARTIŠEK D, JENNINGS H M. Roughness of fracture surfaces and compressive strength of hydrated cement pastes[J]. Cement and Concrete Research, 2010, 40(6): 947-955.

[6] ERDEM S, BLANKSON M A. Fractal-fracture analysis and

http://fhclxb.buaa.edu.cn

characterization of impact-fractured surfaces in different types of concrete using digital image analysis and 3D nano-map laser profilometery[J]. Construction and Building Materials，2013，40：70-76.

[7] CAI W, CEN G, WANG H. Fracture surface fractal characteristics of alkali-slag concrete under freeze-thaw cycles[J]. Advances in Materials Science and Engineering，2017，2017：1689893.

[8] 丁一宁, 郝晓卫, 门旭. 纤维对混凝土裂缝宽度、曲折度及渗透性的影响[J]. 复合材料学报, 2019, 36(2)：491-497.
DING Yining, HAO Xiaowei, MEN Xu. Effect of fiber on the crack width, tortuosity and permeability of concrete[J]. Acta Materiae Compositae Sinica，2019，36(2)：491-497(in Chinese).

[9] 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 Zongcai. 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).

[10] RILEM Technical Committees. Test and design methods for steel fiber reinforced concrete: Bending test: Rilem TC 162-TDF[J]. Materials and Structures，2002，35(9)：579-582.

[11] ASTM International. Standard test method for flexural performance of fiber reinforced concrete (using beam with three-point loading): ASTM C1609—19a[S]. Weat Conshohocken: ASTM International, 2012.

[12] 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).

[13] Japan Concrete Institute. Method of test for fracture energy of concrete by use of notched beam: JCI-S-001-2003[S]. Tokyo: Japan Concrete Institute, 2003.

[14] XIN Y B, HSIA K J, LANGE D A. Quantitative characterization of the fracture surface of Si single crystals by confocal microscopy[J]. Journal of the American Ceramic Society，2010，78(12)：3201-3208.

[15] APEDO K L, MONTGOMERY P, SERRES N, et al. Geometrical roughness analysis of cement paste surfaces using coherence scanning interferometry and confocal microscopy[J]. Materials Characterization，2016，118：212-224.

[16] LANGE D A, JENNINGS H M, SHAH S P. Relationship between fracture surface roughness and fracture behavior of cement paste and mortar[J]. Journal of the American Ceramic Society，1993，76(3)：589-597.

[17] ZHOU H W, XIE H. Direct estimation of the fractal dimensions of a fracture surface of Rock[J]. Surface Review & Letters，2008，10(5)：751-762.

[18] AKHAVAN A, SHAFAATIAN S M H, RAJABIPOUR F. Quantifying the effects of crack width, tortuosity, and roughness on water permeability of cracked mortars[J]. Cement and Concrete Research，2012，42(2)：313-320.

[19] FICKER T, MARTIŠEK D. Roughness and fractality of fracture surfaces as indicators of mechanical quantities of porous solids[J]. Central European Journal of Physics，2011，9(6)：1440-1445.

[20] CARPINTERI A. A fractal analysis of size effect on fatigue crack growth[J]. International Journal of Fatigue，2004，26(2)：125-133.

[21] LIMANDRI S, GALVÁN JOSA V, VALENTINUZZI M C, et al. 3D scanning electron microscopy applied to surface characterization of fluorosed dental enamel[J]. Micron，2016，84：54-60.

[22] BEAR J. Dynamics of fluids in porous media[M]. New York: American Elsevier Publishing Company, Inc., 1972.

[23] DING Y, AZEVEDO C, AGUIAR J B, et al. Study on residual behaviour and flexural toughness of fibre cocktail reinforced self compacting high performance concrete after exposure to high temperature[J]. Construction and Building Materials，2011，26(1)：21-31.

[24] ARMANDEI M, FILHO E D S S. Correlation between fracture roughness and material strength parameters in SFRCs using 2D image analysis[J]. Construction and Building Materials，2017，140：82-90.

[25] YAN A, WU K R, ZHANG D, et al. Effect of fracture path on the fracture energy of high-strength concrete[J]. Cement and Concrete Research，2001，31(11)：1601-1606.

[26] DING Y. Investigations into the relationship between deflection and crack mouth opening displacement of SFRC beam[J]. Construction and Building Materials，2011，25(5)：2432-2440.

http://fhclxb.buaa.edu.cn

复合材料学报
Acta Materiae Compositae Sinica
第 37 卷 第 9 期 9 月 2020 年
Vol. 37 No. 9 Sep 2020

DOI：10.13801/j.cnki.fhclxb.20191213.001

荷载作用下结构型纤维对混凝土裂缝渗透率演化的影响

曾伟，丁一宁*

（大连理工大学 海岸与近海工程国家重点实验室，大连 116024）

摘 要：为研究荷载作用下结构型钢纤维和结构型聚丙烯纤维对混凝土裂缝渗透率演化的影响，通过劈拉试验引入混凝土裂缝，同时利用真空渗水试验装置对不同裂缝宽度下混凝土裂缝渗透率进行实时测量和分析。借助激光扫描仪对混凝土裂缝表面形态进行信息采集和形态重构。对比分析了结构型钢纤维、结构型聚丙烯纤维及混杂纤维（包括结构型钢纤维和结构型聚丙烯纤维）对混凝土裂缝渗透率及裂缝表面形态的影响。研究表明：结构型纤维可通过增大裂缝表面粗糙程度降低混凝土裂缝渗透率，且随着纤维掺量的增高，混凝土裂缝渗透率随之减小。对比单掺纤维混凝土，混杂纤维混凝土具有更粗糙的裂缝表面，且展现出更显著的裂缝抗渗性能；随着裂缝的扩展，混凝土裂缝渗透率更接近于泊肃叶渗流模型；相比于泊肃叶渗流模型修正系数 ξ，本文所用渗透率参数 α 更适合量化结构型纤维对混凝土裂缝渗透率的影响。

关键词：结构型纤维；裂缝渗透率；裂缝表面形态；泊肃叶渗流模型；粗糙度

中图分类号：TU528.572 **文献标志码**：A **文章编号**：1000-3851(2020)09-2314-10

Effects of macro fibers on crack permeability evolution of concrete under loading

ZENG Wei, DING Yining*

(State Key Laboratory of Coastal and Offshore Engineering, Dalian University of Technology, Dalian 116024, China)

Abstract: In order to study the effects of macro fibers on the crack permeability evolution of concrete under loading, the splitting test was adopted to generate cracks on the concrete specimens. The crack permeability of different crack widths was measured in real time using the vacuum permeability test. The laser scanning equipment was adopted for the measurement of information and the reconstruction of the topography of crack surface. The effects of macro steel fiber, macro polypropylene fiber and hybrid fiber(including macro polypropylene fiber and macro steel fiber) on the crack permeability of concrete and the topography of crack surface were analyzed and compared. The results show that the macro fibers increase the crack surface roughness of concrete and indirectly decrease the crack permeability of concrete. With the increasing of fiber content, the crack permeability decreases. Compared to mono fiber reinforcement, the crack surface of hybrid fiber reinforced concrete is rough and the crack permeability of hybrid fiber reinforced concrete is small. With the increase of crack width, the crack permeability is closer to the value predicted by the Poiseuille flow model. Compared to modified factor ξ of Poiseuille flow model, parameter α of permeability is suitable for quantifying the effect of macro fibers on the crack permeability of concrete.

Keywords: macro fiber; crack permeability; crack surface topography; Poiseuille flow model; roughness number

由于混凝土材料受拉承载力较低，在正常使用阶段混凝土结构均带裂缝工作[1-3]。裂缝会成为外界物质进入混凝土基体的有效通道，使水和有害物质更容易进入混凝土内部，从而引起混凝土碳化、钢筋锈蚀膨胀及碱骨料反应等一系列问题，严重影响混凝土结构的耐久性和使用寿命[4-6]。因

收稿日期：2019-10-23；录用日期：2019-12-06；网络首发时间：2019-12-13 16:11:42
网络首发地址：https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20191213.001
基金项目：国家自然科学基金 (51578109)
通信作者：丁一宁，博士，教授，博士生导师，研究方向为高性能混凝土 E-mail: ynding@hotmail.com

引用格式：曾伟，丁一宁. 荷载作用下结构型纤维对混凝土裂缝渗透率演化的影响 [J]. 复合材料学报, 2020, 37(9): 2314-2323.
ZENG Wei, DING Yining. Effects of macro fibers on crack permeability evolution of concrete under loading[J]. Acta Materiae Compositae Sinica, 2020, 37(9): 2314-2323(in Chinese).

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

此，混凝土裂缝的渗透性能与结构的耐久性能密切相关。目前评价混凝土抗渗性的方法主要包括抗渗标号法、渗水高度法、电通量法及快速氯离子迁移系数法等[7-9]，但以上方法均针对未开裂混凝土的渗透性能，因此这些方法并不能准确地评估带裂缝混凝土的渗透性能。而许多研究已经发现，混凝土裂缝的渗透率要远远高于混凝土基体的渗透率[10-11]，因此研究带裂缝混凝土的渗透性能对于评价混凝土结构的耐久性和使用寿命具有重要意义。

目前，一些学者已针对带裂缝混凝土的渗透性能进行了研究。Wang 等[12] 通过反馈劈拉试验研究了不同裂缝宽度下混凝土渗透性能。Aldea 等[13] 通过反馈劈拉试验评估了带裂缝的水泥净浆、砂浆及混凝土试件的渗透性能，并指出不同水泥基材料对裂缝渗透性能的影响。Rapoport 等[14] 通过劈裂试验和自然水头渗透试验研究了开裂后钢纤维/混凝土的渗透系数与裂缝宽度之间的关系。结果表明，由于纤维的桥接作用和多裂缝效应，纤维掺量越高，开裂后混凝土的渗透性越低。Yi 等[15] 研究了水压力和裂缝宽度对混凝土渗透性的影响，利用劈裂试验和混凝土试件再拼接的方法达到准确预制一定宽度的裂缝的目的。结果表明，当裂缝宽度小于 50 μm 时，渗透系数随着水压力的增大而迅速增大，当裂缝宽度为 100 μm 时，水压力从 0.01 MPa 增大至 0.025 MPa，渗透系数增大了约 190 倍。Akhavan 等[16] 基于泊肃叶渗流模型研究了砂浆试件的裂缝形态(裂缝宽度、曲折度和粗糙度)对裂缝渗透率的影响。以上研究均针对卸载后不同裂缝宽度对混凝土渗透性能的影响，而工程中混凝土构件均处在受力状态继续工作。因此，研究荷载作用下开裂混凝土随裂缝扩展的渗透性能的演化具有实际工程意义。

本研究参照劈拉-渗水试验方法，分别对普通混凝土(NC)、结构型钢纤维增强混凝土(SF/NC)、结构型聚丙烯纤维增强混凝土(PP/NC)和混杂纤维增强混凝土(SF-PP/NC)圆饼试件在荷载作用下借助真空渗水试验装置进行裂缝渗水试验；同时结合泊肃叶渗流模型探讨以往研究中常用来表征裂缝渗透率整体趋势的修正系数 ξ 的适用性，并引入渗透率参数 α 量化结构型纤维对混凝土裂缝渗透率的影响。同时，利用自行研发的激光扫描仪对试件裂缝表面形貌进行信息采集和形貌重构，从而探究结构型纤维对混凝土裂缝表面形态的影响。

1　试验材料及方法

1.1　原材料与配合比

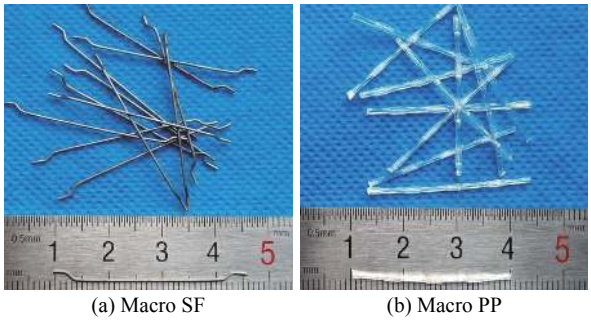
普通硅酸盐水泥 P·O42.5R；Ⅰ级粉煤灰，0.045 mm 方孔筛筛余≤9.2%；细骨料为石英砂，粒径为 0~5 mm，细度模数为 2.65；粗骨料为碎石，粒径为 5~10 mm；聚羧酸高效减水剂，减水率为 30%；拌和水为城市自来水。混凝土基准配比如表 1 所示。混凝土设计强度等级为 C40 级，结构型钢纤维(SF)和结构型聚丙烯纤维(PP)的尺寸和参数分别如图 1 和表 2 所示。结构型 SF 和结构型 PP 掺量如表 3 所示。所有试件均在尺寸为 100 mm(直径)×200 mm(高度)的圆柱形钢模内成型。24 h 后拆除试模，转移入标准养护室养护 28 天。养护结束后将试件切割成厚度为 50 mm 的圆饼试件，并将每个试件两面磨平，每组共 12 个圆饼试件。

表 1　混凝土基准配比

Table 1　Basic mix proportion of concrete

kg·m^{-3}

Cement	Fly ash	Fine aggregate	Coarse aggregate	Water	Superplasticizer
390	155	822	848	272.5	5.5



(a) Macro SF　(b) Macro PP

图 1　结构型钢纤维(SF)和结构型聚丙烯纤维(PP)的形状

Fig. 1　Geometry of macro steel fiber(SF) and macro polypropylene fiber(PP)

表 2　结构型 SF 和结构型 PP 的性能参数

Table 2　Properties of macro SF and macro PP

Type	Length/mm	Diameter/mm	Aspect ratio	Tensile strength/MPa	E-modulus/GPa	Number/(pieces·kg^{-1})
Macro SF	35	0.54	65	1 345	200.0	14 500
Macro PP	30	0.67	45	490	3.9	96 000

http://fhclxb.buaa.edu.cn

表 3　结构型 SF 和结构型 PP 掺量

Table 3　Contents of macro SF and macro PP

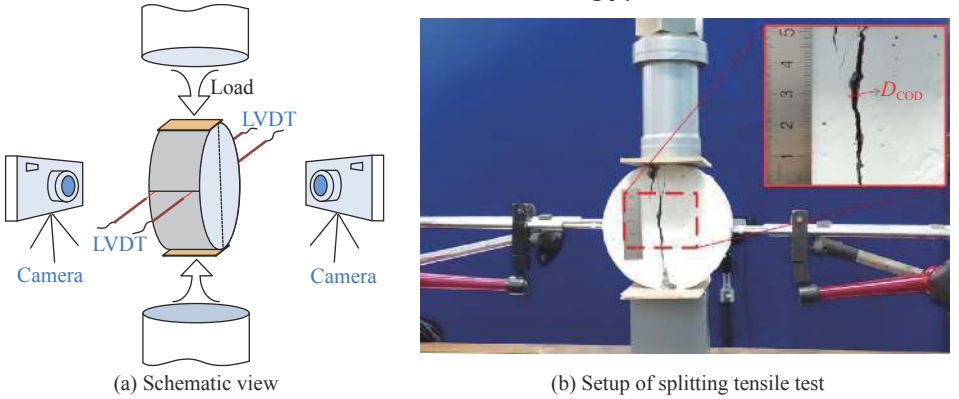
Type	Macro SF	Macro PP
NC	—	—
SF20/NC	20 kg/m^3 (0.25vol%)	—
SF40/NC	40 kg/m^3 (0.50vol%)	—
SF60/NC	60 kg/m^3 (0.75vol%)	—
PP6.9/NC	—	6.9 kg/m^3 (0.75vol%)
SF40-PP2.3/NC	40 kg/m^3 (0.50vol%)	2.3 kg/m^3 (0.25vol%)

1.2　劈拉试验

由于渗水试验中铝制渗水槽的存在，试验过程中混凝土试件裂缝形态不能被记录和测量，因此在渗水试验前通过劈拉试验探究有效裂缝面积 A_f^{eff} 与裂缝中心扩展宽度 (D_{COD}) 之间的关系 (见 1.4 节)。

本试验采用 MTS 250 kN 液压伺服试验机，加载速度为 0.012 mm/min。参照 Boulay 等[17] 提出的试验方法 (如图 2 所示)，将两台高清摄像机分别布置于试件前后两面，并记录各组试件在荷载作用下裂缝形态的变化图像，通过 IPP 图像测量软件对垂直于渗流面的裂缝面积进行测量和计算，如图 3 所示。同时，将 4 个位移传感器 (LVDT) 分别沿中轴线方向布置于试件左右两侧。通过四个 LVDT 测得位移值 d_1、d_2、d_3 和 d_4，计算圆饼试件在荷载下的径向变形 (D_v) 如下：

$$D_v = \frac{d_1 + d_2 + d_3 + d_4}{2} \tag{1}$$



(a) Schematic view　　(b) Setup of splitting tensile test

LVDT—Linear variable differential transformer

图 2　混凝土劈拉试验

Fig. 2　Splitting tensile test of concrete

http://

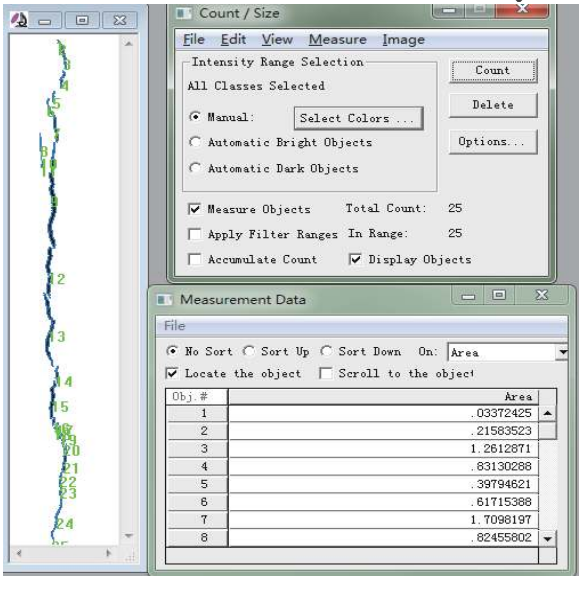


图 3　混凝土裂缝面积测量

Fig. 3　Measuring crack area of concrete

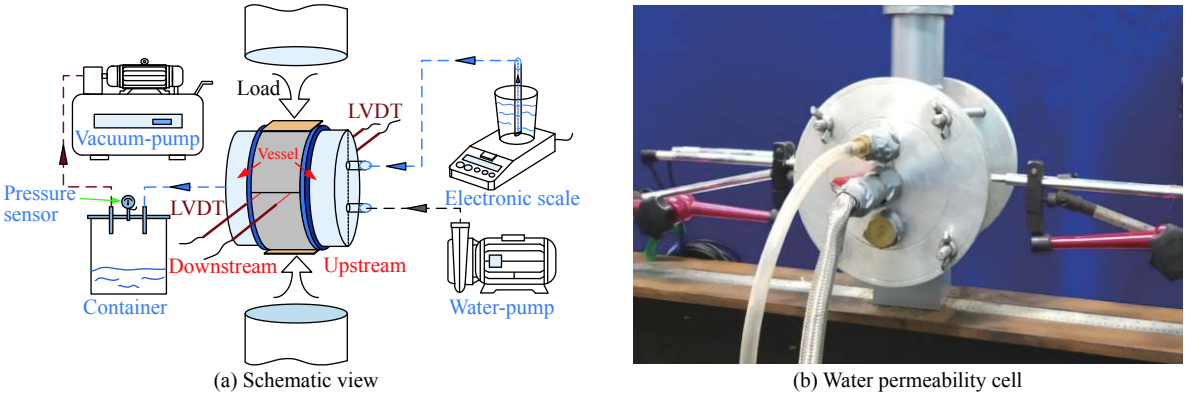
根据 Rastiello 等[18] 研究表明，开裂后试件的两个部分仍可视为弹性体，因此 D_{COD} 计算方法如下：

$$D_{COD} = D_v - \Delta_{d,e} \tag{2}$$

式中，$\Delta_{d,e}$ 为弹性径向变形。

1.3　劈拉-渗水试验

为研究荷载作用下混凝土裂缝渗透性能，参照 Rastiello 等[18] 提出的真空渗水试验装置并施加劈拉荷载产生裂缝 (如图 4 所示)。具体如下：试验开始前，借助水泵使进水端水槽充满水，关闭水泵后，将进水槽上端进水口的橡胶管放入盛水的烧杯中，使用高精度电子秤对盛水烧杯的质量进行实时监测。运行真空泵，安装在容器皿上的压力传感器可实时测出水端的气压值。由于进水端气压值为标准大气压，从而可获得渗水装置进水端与出水端的气压差值。当混凝土试件出现裂缝时，烧杯内的水会进入进水端水槽，通过混凝



(a) Schematic view　　(b) Water permeability cell

图 4　混凝土真空渗水试验

Fig. 4　Vacuum permeability test of concrete

土裂缝流入出水端水槽，再汇集到密封的容器皿中。通过电子秤上烧杯中水减少的速率即可计算出水流量。

由于渗水试验的压力梯度不超过 1.8 MPa/m，其雷诺数 R_e<100，水为层流状态[18]。因此，达西定律可以被用于计算裂缝渗透率，图 5 为混凝土有效裂缝宽度计算方法，其计算公式如下：

$$\kappa_c = \frac{Q}{A_f^{eff}}\frac{\mu}{\rho}\left(\frac{\Delta p}{\Delta x}\right)^{-1} = \frac{Q}{wL}\frac{\mu}{\rho}\left(\frac{\Delta p}{\Delta x}\right)^{-1} \tag{3}$$

式中：κ_c 为裂缝渗透率 (m^2)；Q 为水流量 (kg/s)；μ为水的动力黏滞系数，为 0.001 Pa·s；ρ 为水的密度，为 998 kg/m^3；$\Delta p/\Delta x$ 为水压力梯度 (Pa/m)；A_f^{eff} 为有效裂缝面积 (m^2)；w为有效裂缝宽度 (m)；L 为裂缝在渗水区域内垂直于水流方向的长度 (m)。其中，由于渗水槽和防水胶垫的存在，混凝土试件渗水区域为以圆饼状试件中心为圆心、直径为 80 mm 的圆形区域。

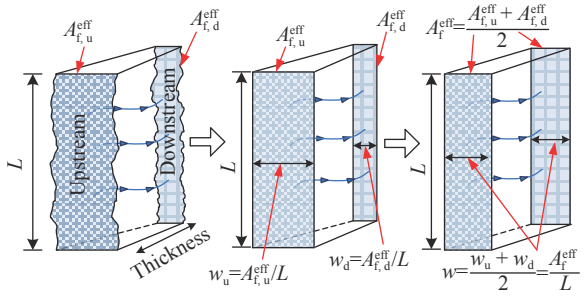


图 5　混凝土有效裂缝宽度计算方法[18]

Fig. 5　Computational method of effective crack width of concrete[18]

依据 Navier-stokes 方程所推导出的泊肃叶渗流模型可用来评估绝对平行光滑的裂缝渗透性能[3, 16]，如下：

$$\kappa_p = \frac{w^2}{12} \tag{4}$$

但混凝土裂缝表面是粗糙的，且不同位置处的裂缝开口宽度存在差异性，因此在以往的研究中[16, 18-19]，引入修正系数 ξ 来表征裂缝表面形貌对裂缝渗透性能的影响，如下：

$$\kappa_c = \xi\frac{w^2}{12} \tag{5}$$

式中：κ_p 为泊肃叶渗流模型的渗透率 (m^2)；ξ 为泊肃叶渗流模型修正系数，其意义是对于相同裂缝宽度下，混凝土裂缝渗透率是泊肃叶渗流模型理论值的 ξ 倍。

1.4　裂缝中心扩展宽度 D_{COD} 与有效裂缝面积 A_f^{eff} 的关系

图 6 为混凝土试件中心扩展宽度 D_{COD} 与有效裂缝面积 A_f^{eff} 的统计关系。通过该关系可得出该组混凝土有效裂缝面积 A_f^{eff} 约为裂缝中心扩展宽度 D_{COD} 的 0.0355 倍。NC、SF/NC、PP/NC 和 SF-PP/NC 试件拟合参数与相关性系数 R^2 如表 4 所示。

从表 4 可知，各组试件的 D_{COD} 与有效裂缝面积 A_f^{eff} 线性统计关系的拟合系数均介于 0.029~0.043 之间，相关性系数 R^2>0.95，且该数据与 Rastiello 等[18] 所得结果相似。说明当 D_{COD} 已知时，即可根据 D_{COD} 与有效裂缝宽度的线性统计关系得到混凝土试件的有效裂缝面积 A_f^{eff}。

1.5　连续位移加载与持载下混凝土裂缝渗透率的对比

为评估试验中位移加载速度 (0.012 mm/min) 是否能使裂缝形态达到稳定状态，参照文献 [20] 的方法，将连续位移加载条件下所测得的裂缝渗透率与同一试件在某些特定裂缝宽度时持载 30 min 所测得的裂缝渗透率进行比较，如图 7 所示。可知，对于连续位移加载和持载条件下所测得的裂缝渗透率与有效裂缝宽度曲线较为相似。说明 0.012 mm/min 的位移加载速率可以使裂缝达

http://fhclxb.buaa.edu.cn

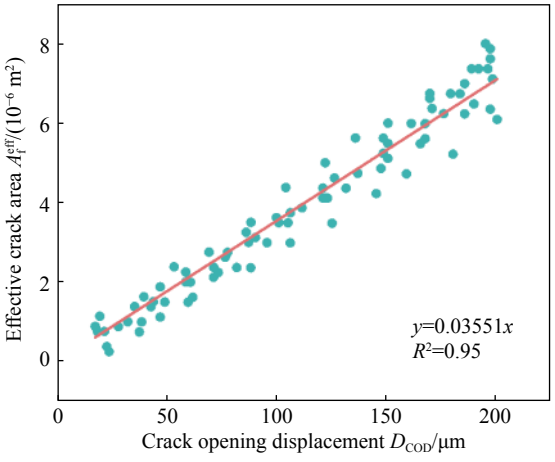


图 6　混凝土试件裂缝中心扩展宽度 (D_{COD}) 与有效裂缝面积 (A_f^{eff}) 的统计关系

Fig. 6　Statistical relationship between crack opening displacement(D_{COD}) and effective crack area(A_f^{eff}) of a representative concrete sample

到稳定状态。

1.6　混凝土裂缝渗透率参数 α

在以往的研究中[3, 16, 19]，修正系数 ξ 通常被认为是一个常数而被用于衡量裂缝渗透率整体趋势。但本研究中修正系数 ξ 是一个逐渐增大的参数而非一个常数。因此，它可被用来评价某一裂缝宽度下纤维对混凝土裂缝渗透率的影响，但并不适用于衡量纤维对裂缝渗透率演化趋势的影响。为了能够准确评估纤维对混凝土试件裂缝渗透率演化趋势的影响，参考 Rastiello 等[18] 提出的泊肃叶渗流模型修正系数 ξ 的预测模型，如下：

$$\xi = \xi(w) = \alpha w^{\beta} \tag{6}$$

联立式 (5) 与式 (6) 可得：

$$\kappa_c = \xi\kappa_p = \xi(w)\kappa_p = \alpha w^{\beta}\kappa_p = \frac{\alpha w^{\beta+2}}{12} \tag{7}$$

式中，α 和 β 是渗透率参数。

表 4　普通混凝土 (NC)、结构型钢纤维增强混凝土 (SF/NC)、结构型聚丙烯纤维增强混凝土 (PP/NC) 和混杂纤维增强混凝土 (SF-PP/NC) 的 D_{COD} 与 A_f^{eff} 的拟合曲线参数的对比

Table 4　Comparison of fitted parameter between D_{COD} and A_f^{eff} of normal concrete(NC), macro steel fiber reinforced concrete(SF/NC), macro polypropylene fiber reinforced concrete(PP/NC) and hybrid fiber reinforced concrete(SF-PP/NC)

NC	SF20/NC	SF40/NC	SF60/NC	PP6.9/NC	SF40-PP2.3/NC
0.02906 (R^2=0.99)	0.03256 (R^2=0.99)	0.03551(R^2=0.95)	0.04039 (R^2=0.98)	0.03016 (R^2=0.96)	0.04237 (R^2=0.97)

Note: R^2—Coefficient of determination.

由式 (7) 可知，当有效裂缝宽度和参数 β 确定时，渗透率参数 α 与裂缝渗透率 κ_c 成正比。因此渗透率参数 α 可作为量化分析结构型纤维对混凝土裂缝渗透率影响的有效工具。

1.7　混凝土裂缝表面形貌

采用自行设计的激光扫描仪对开裂试件裂缝表面进行形态扫描，并收集裂缝表面扫描区域的各点空间坐标 (x, y, z)，如图 8 所示。利用 Mach3 程序所编写 G 代码控制激光断面扫描仪。扫描路径的行间隔为 0.2 mm，如图 9 所示。裂缝表面各点的 y 轴坐标通过预先确定的扫描路径数据获得，x 轴和 z 轴的坐标通过精度为 7 μm 的激光位移计采集。扫描区域裂缝表面投影面积为 75 mm×35 mm。根据激光扫描仪所采集的数据重构裂缝表面形态，并使用裂缝粗糙度 (R_N) 评估裂缝表面的粗糙程度，计算方法如下：

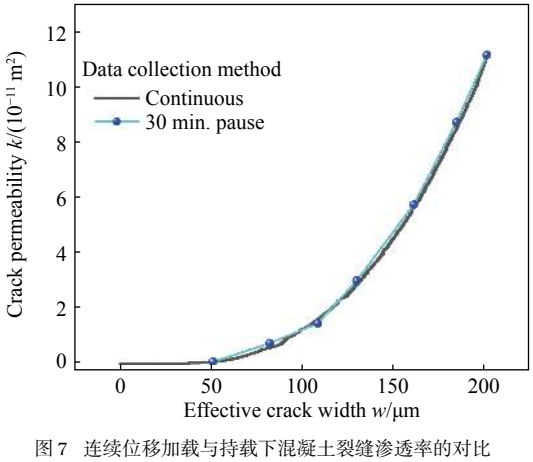


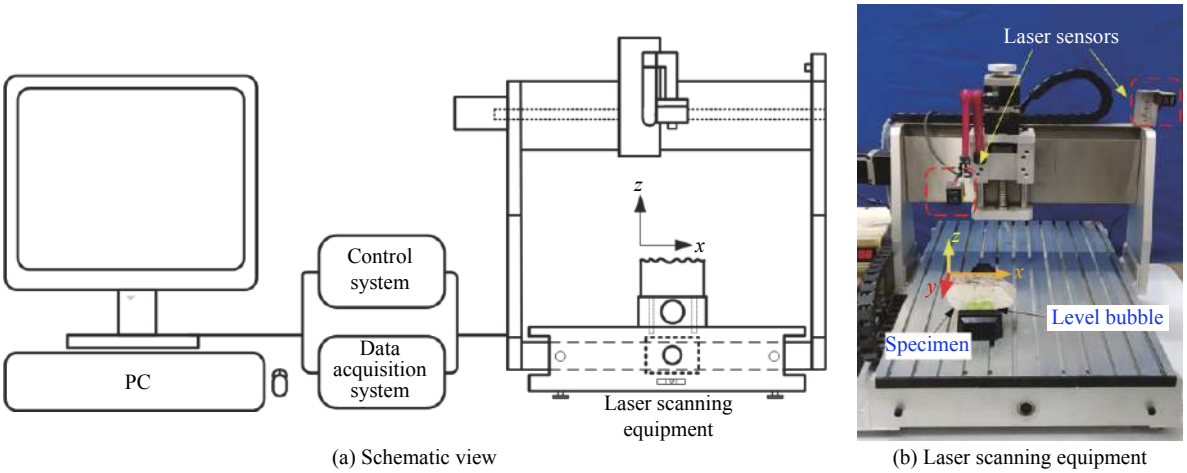
图 7　连续位移加载与持载下混凝土裂缝渗透率的对比

Fig. 7　Comparison of crack permeability of concrete taken between continuous displacement loading and constant load

$$R_N = \frac{S_t}{S_o} \tag{8}$$

式中：S_o 为裂缝表面投影面积，即 75 mm×35 mm；S_t 为裂缝表面面积。图 10 为混凝土裂缝表面形态示意图，为了计算裂缝表面面积 S_t，将裂缝表面划分为 N 个方形网格。其中，每个网格边长 δ 为 0.2 mm。$z(i, j)$、$z(i, j+1)$、$z(i+1, j)$、$z(i+1, j+1)$ 分别为网格四个角点的高度坐标。首先，将单个网格内的裂缝表面分成两个三角形 S_1 和 S_2，三角形面积 (如 S_1) 可根据海伦公式求得，计算如下：

http://fhclxb.buaa.edu.cn



(a) Schematic view　(b) Laser scanning equipment

图 8　激光扫描仪

Fig. 8　Experimental set-up of the laser scanning equipment

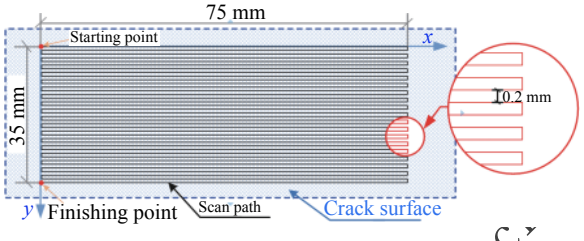


图 9　扫描线路

Fig. 9　Scanning path

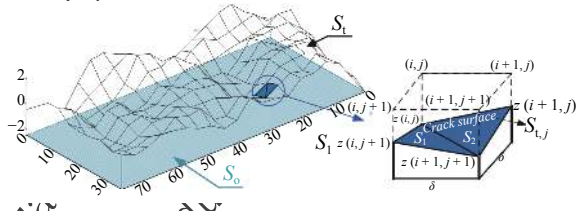


图 10　混凝土裂缝表面形态示意图

Fig. 10　Schematic view of crack surface topography of concrete

$$S_1 = \sqrt{l_1(l_1-a_1)(l_1-b_1)(l_1-c_1)} \tag{9}$$

式中：a_1、b_1、c_1 为三角形的边长；l_1 为三角形周长的一半，各参数的计算方法如下：

$$l_1 = \frac{1}{2}(a_1+b_1+c_1) \tag{10}$$

$$a_1 = \sqrt{(z(i,j)-z(i,j+1))^2+\delta^2} \tag{11}$$

$$b_1 = \sqrt{(z(i,j+1)-z(i+1,j+1))^2+\delta^2} \tag{12}$$

$$c_1 = \sqrt{(z(i,j)-z(i+1,j+1))^2+2\delta^2} \tag{13}$$

$$S_t = \sum_{i,j=1}^{N} S_{i,j} = \sum_{i,j=1}^{N} (S_1+S_2) \tag{14}$$

同理可以求得 S_2。一个网格内的裂缝表面面积 $S_{i,j}$ 近似为 S_1+S_2。将所有网格内的裂缝表面面积进行累加即可得到整个裂缝表面面积 S_t，如式 (14) 所示。

2　结果与分析

2.1　混凝土的裂缝渗透率

图 11 为 NC、SF/NC、PP/NC 和 SF-PP/NC 试件有效裂缝宽度与裂缝渗透率关系曲线及其与泊肃叶渗流模型对比，有效裂缝宽度范围为 0~200 μm。可知，NC、SF/NC、PP/NC 和 SF-PP/NC 试件的裂缝渗透率均小于泊肃叶渗流模型理论值。且随着有效裂缝宽度的增加，NC、SF/NC、PP/NC 和 SF-PP/NC 试件的裂缝渗透率均随之增大。

由图 11(a) 可知，当有效裂缝宽度为 50 μm 时，NC 试件的裂缝渗透率为 8.72×10^{-12} m^2，与 NC 试件相比，SF20/NC、SF40/NC 和 SF60/NC 试件的裂缝渗透率分别下降了 63.7%、92.7% 和 98.8%；当有效裂缝宽度为 100 μm 时，NC 试件的裂缝渗透率为 8.06×10^{-11} m^2，与 NC试件相比，SF20/NC、SF40/NC 和 SF60/NC 试件的裂缝渗透率分别下降了 49.6%、84.5% 和 98.7%；当有效裂缝宽度为 200 μm 时，NC 试件的裂缝渗透率为 1.18×10^{-9} m^2，与 NC 试件相比，SF20/NC、SF40/NC 和 SF60/NC 试件的裂缝渗透率分别下降了 64.5%、90.7% 和 98.8%。综上可知，SF/NC 试件的渗透率均低于 NC 试件，且随着 SF 掺量的增加，混凝土裂缝渗透率显著降低。

由图 11(b) 可知，当有效裂缝宽度为 50 μm 时，PP6.9/NC 试件的渗透率为 4.13×10^{-13} m^2，与 PP6.9/NC 的渗透率相比，SF60/NC 和 SF40-PP2.3/NC 的渗透率分别降低了 75.1% 和 90.3%；当有效裂缝宽

度为 100 μm 时，PP6.9/NC 试件的渗透率为 6.28×10^{-12} m^2，与 PP6.9/NC 的渗透率相比，SF60/NC 和 SF40-PP2.3/NC 的渗透率分别降低了 83% 和 91.4%；当有效裂缝宽度为 200 μm 时，PP6.9/NC 试件的渗透率为 6.52×10^{-11} m^2，与 PP6.9/NC 的渗透率相比，SF60/NC 和 SF40-PP2.3/NC 的渗透率分别降低了 77.9% 和 80.1%。综上可知，当有效裂缝宽度相同时，SF40-PP2.3/NC 试件的裂缝渗透率最低，SF60/NC 试件的裂缝渗透率小于 PP6.9/NC 试件。即 SF40-PP2.3/NC 试件的裂缝抗渗性能优于 SF60/NC 和 PP6.9/NC 试件。因此，可推断混杂纤维在混凝土裂缝的抗渗性能方面展现出正混杂效应。

2.2 混凝土泊肃叶渗流模型修正系数 ξ

图 12 为 NC、SF/NC、PP/NC 和 SF-PP/NC 试件的有效裂缝宽度与泊肃叶渗流模型修正系数 ξ 关系曲线。可知，当有效裂缝宽度 w≤25 μm 时，NC、SF/NC、PP/NC 和 SF-PP/NC 试件的修正系数 ξ 出现明显波动。随着有效裂缝宽度的增加 (如 w 为 150~175 μm 时)，上述现象逐渐消失。这种现象可以归结为当试件裂缝刚出现时，裂缝的宽度很小且裂缝渗流面并未完全分开。随着荷载的增加，裂缝继续扩展，渗流面上的骨料可能会发生咬合和挫动。导致裂缝的部分区域发生“扩展-闭合-再扩展”的现象，从而使裂缝渗透率的波动较

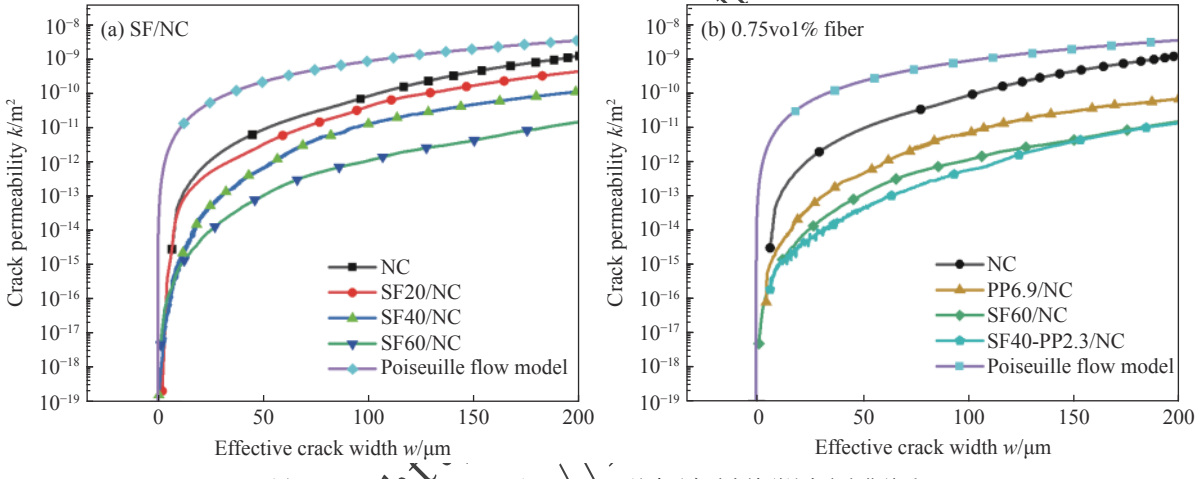


图 11 NC、SF/NC、PP/NC 和 SF-PP/NC 缝渗透率随有效裂缝宽度变化关系

Fig. 11 Relationship between crack permeability and the effective crack width of NC, SF/NC, PP/NC and SF-PP/NC

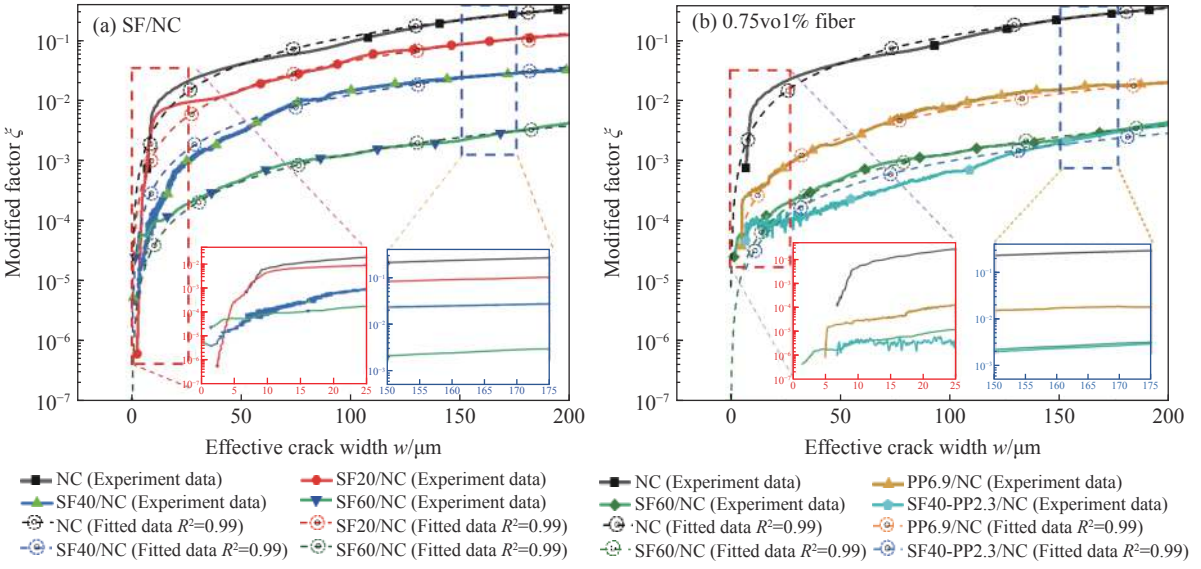


图 12 NC、SF/NC、PP/NC 和 SF-PP/NC 修正系数 ξ 随有效裂缝宽度变化关系

Fig. 12 Relationship between modified factor ξ and effective crack width of NC, SF/NC, PP/NC and SF-PP/NC

明显。随着裂缝宽度的增大，裂缝的渗流面完全分开，这种现象也逐渐消失。

由图 12 还可知，随着有效裂缝宽度的增加，混凝土修正系数 ξ 的整体趋势逐渐增大。表明随着有效裂缝宽度的增加，NC、SF/NC、PP/NC 和 SF-PP/NC 试件的裂缝渗透率更接近泊肃叶渗流模型。其原因在于混凝土裂缝渗透率主要由有效裂缝宽度和裂缝表面粗糙程度两个因素决定：(1) 对于有效裂缝宽度，由泊肃叶渗流模型 (式 (4)) 可知，裂缝渗透率与平行板之间距离的平方成正比，由此可推断，随着混凝土试件有效裂缝宽度的增加，裂缝渗透率显著增大；(2) 对于裂缝表面粗糙程度，裂缝表面越粗糙，裂缝渗透率也会随之减小。但当混凝土裂缝渗流面完全分离时，裂缝表面的粗糙程度几乎不变。因此，随着有效裂缝宽度不断增加，裂缝渗透率增长幅度越来越快，而几乎不变的裂缝表面粗糙程度对裂缝渗透率的影响逐渐趋于稳定，即表现为当裂缝宽度逐渐增大，混凝土裂缝渗透率更接近泊肃叶渗流模型。因此，NC、SFRC、PFRC 和 HFRC 试件的修正系数 ξ 均随着有效裂缝宽度的增加而逐渐增大。

当有效裂缝宽度 w 大于 10 μm 时，NC、SF/NC、PP/NC 和 SF-PP/NC 试件的修正系数 ξ 展现出明显的高低排布规律。由图 12(a) 和图 12(b) 可知，随着钢纤维掺量的增加，试件的修正系数 ξ 随着有效裂缝宽度的增加而增长缓慢。相比于单掺纤维增强混凝土 (SF60/NC 和 PP6.9/NC)，混杂纤维增强混凝土 (SF40-PP2.3/NC) 试件的修正系数 ξ 随着有效裂缝宽度的增加而增大的最为缓慢。

2.3　混凝土裂缝渗透率演化趋势的评估

为了评估纤维对混凝土裂缝渗透率演化趋势的影响，基于式 (6) 对 NC、SF/NC、PP/NC 和 SF-PP/NC 试件的修正系数 ξ 和有效裂缝宽度数据进行线性拟合。其中，参考 Rastiello 等[18] 研究结果，对渗透率参数 β 取值为 1.541。NC、SF/NC、PP/NC 和 SF-PP/NC 试件的修正系数 ξ 和有效裂缝宽度拟合曲线如图 12 所示。根据 NC、SF/NC、PP/NC 和 SF-PP/NC 试验数据拟合得到的渗透率参数 α 平均值如表 5 所示。

由表 5 可知，与 NC 试件相比，SF20/NC、SF40/NC 和 SF60/NC 试件的渗透率参数 α 值分别减小了 60.9%、89.2% 和 98.9%。对于纤维体积掺量为 0.75vol% 的 PP6.9/NC、SF60/NC 和 SF40-PP2.3/NC 试件，与 PP6.9/NC 和 SF60/NC 试件相比，SF40-PP2.3/NC 试件的渗透率参数 α 值分别降低了 85.7% 和 26.3%。综上可知，渗透率参数 α 可有效衡量不同试件裂缝渗透率的差异性。为衡量结构型纤维对开裂混凝土渗透性能影响提供了量化方法。

2.4　结构型纤维对混凝土裂缝表面形貌特征的影响

图 13 为 NC、SF/NC、PP/NC 和 SF-PP/NC 试件裂缝表面重构图。可知，与 NC 试件相比，SF/NC、PP/NC 和 SF-PP/NC 试件的裂缝表面更加粗糙。同时，SF40-PP2.3/NC 和 SF60/NC 较 PP6.9/NC 具有更粗糙的裂缝表面。为量化结构型纤维对裂缝表面形貌特征的影响，NC、SF/NC、PP/NC 和 SF-PP/NC 试件的裂缝粗糙度 R_N 平均值如表 6 所示。

由表 6 可知，与 NC 试件相比，SF20/NC、SF40/NC 和 SF60/NC 试件的裂缝粗糙度 R_N 分别增大了 7.2%、14.7% 和 26.2%。同时与 PP6.9/NC 和 SF60/NC 试件相比，SF40-PP2.3/NC 试件的裂缝粗糙度 R_N 分别增大了 13.5% 和 3.5%。纤维改变了混凝土试件裂缝形态，使混凝土裂缝表面变粗糙。同时，随着纤维掺量的增加，裂缝表面变得更加粗糙。通过对比发现，混杂纤维对裂缝粗糙度的提高程度大于 SF 和 PP，即混杂纤维对提高混凝土裂缝粗糙度表现出正混杂效应。

结合表 5 可知，混凝土试件裂缝表面越粗糙，裂缝渗透率越小。由此可推断，纤维增强混凝土中，纤维可通过增加混凝土裂缝表面的粗糙程度来减小裂缝的渗透性能。值得注意的是，随着裂缝宽度的增加，粗糙的裂缝表面所产生的抗渗效果也会逐渐减弱。对于纤维增强混凝土，纤维虽然不能阻止裂缝渗透率随裂缝宽度的增加而增大，但可有效延缓裂缝渗透率的增长程度。同时，桥

表 5　NC、SF/NC、PP/NC 和 SF-PP/NC 拟合曲线的参数

Table 5　Fitted parameters of curves of NC, SF/NC, PP/NC and SF-PP/NC

Parameter β	Fitted parameter α					
	NC	SF20/NC	SF40/NC	SF60/NC	PP6.9/NC	SF40-PP2.3/NC
1.541	171 465.3(C_v=6.1%)	66 963.0(C_v=8.9%)	18 477.5(C_v=5.4%)	1 942.1(C_v=7.6%)	10 020.3(C_v=3.8%)	1 431.0(C_v=5.1%)

Note: C_v—Coefficient of variation.

http://fhclxb.buaa.edu.cn

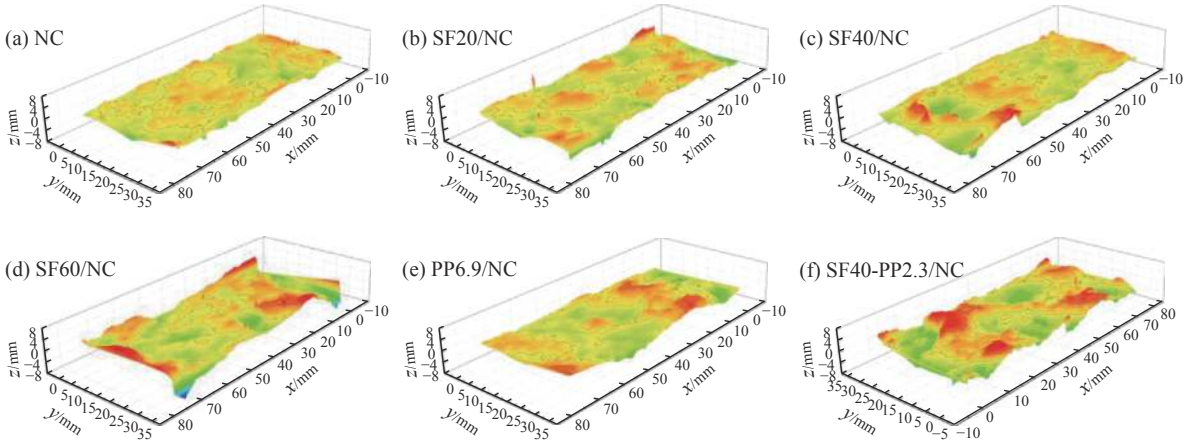


图 13　NC、SF/NC、PP/NC 和 SF-PP/NC 裂缝表面重构图

Fig. 13　Reconstruction views of crack surface of NC, SF/NC, PP/NC and SF-PP/NC

表 6　NC、SF/NC、PP/NC 和 SF-PP/NC 裂缝粗糙度

Table 6　Crack roughness number of NC, SF/NC, PP/NC and SF-PP/NC

NC	SF20/NC	SF40/NC	SF60/NC	PP6.9/NC	SF40-PP2.3/NC
1.133 (C_v=1.9%)	1.214 (C_v=3.6%)	1.299 (C_v=6.9%)	1.430 (C_v=4.7%)	1.304(C_v=3.7%)	1.480(C_v=4.1%)

接于裂缝的纤维具有提高混凝土韧性和限制裂缝扩展的作用，因此掺入纤维会提高开裂混凝土的抗渗性能[21-22]。同时根据工程实际情况选用合理的纤维种类并提高纤维掺量均，可提高混凝土结构的抗渗性能。

通过研究可知，当裂缝宽度较大时，相比于粗糙的裂缝表面，裂缝的宽度将成为影响开裂混凝土渗透性能的主要因素。裂缝总宽度一定时，若可诱导出更多宽度较小的裂缝，则可大幅度提高混凝土工程的抗渗性能。而纤维可有效地将宏观裂缝变为细观裂缝，并增加裂缝的分枝和数量[19, 23]，因此未来的研究将集中于纤维的种类和掺量对混凝土多裂缝效应的影响。

3　结 论

(1) 真空渗水装置可用于实时测量荷载作用下通过混凝土裂缝的水流量，从而有效评估混凝土裂缝渗透率随裂缝扩展时的演变过程。

(2) 结构型纤维可降低混凝土裂缝渗透率，且纤维掺量越高，混凝土裂缝的抗渗性越显著。同时，与相同纤维体积掺量的单掺纤维增强混凝土相比，混杂纤维增强混凝土表现出更显著的裂缝抗渗性能。

(3) 通过裂缝表面形态分析发现，纤维增大了混凝土裂缝表面的粗糙程度，且随着纤维掺量的增加，混凝土裂缝表面的粗糙程度越大，同时裂缝表面越粗糙，混凝土裂缝渗透率越小。与相同纤维体积掺量的单掺纤维相比，混杂纤维对混凝土裂缝粗糙度的提高表现出正混杂效应。

(4) 随着有效裂缝宽度的增加，混凝土试件裂缝渗透率越接近泊肃叶渗流模型。同时也发现泊肃叶渗流模型修正系数ξ是随裂缝的扩展而不断增大的参数。相比于泊肃叶渗流模型修正系数ξ，本文所用的渗透率参数α更适合用于量化结构型纤维对混凝土裂缝渗透率的影响。

参考文献：

[1] NILSON A H, DARWIN D, DOLAN C. Design of concrete structures[M]. New York: McGraw Hill, 2011.

[2] Fédération Internationale du Béton. Model code for concrete structures 2010[M]. Berlin: Wilhelm Ernst & Sohn, 2013.

[3] DING Y, LI D, ZHANG Y. Quantitative analysis of macro steel fiber influence on crack geometry and water permeability of concrete[J]. Composite Structures, 2018, 187: 325-335.

[4] 施锦杰, 孙伟. 混凝土中钢筋锈蚀研究现状与热点问题分析[J]. 硅酸盐学报, 2010, 38(9): 1753-1764.
SHI Jinjie, SUN Wei. Recent research on steel corrosion in concrete[J]. Journal of the Chinese Ceramic Society, 2010, 38(9): 1753-1764(in Chinese).

[5] 牛荻涛, 孙丛涛. 混凝土碳化与氯离子侵蚀共同作用研究[J]. 硅酸盐学报, 2013, 41(8): 1094-1099.

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

NIU Ditao, SUN Congtao. Study on interaction of concrete carbonation and chloride corrosion[J]. Journal of the Chinese Ceramic Society, 2013, 41(8): 1094-1099(in Chinese).

[6] 丁一宁, 王卿, 林宇栋. 纤维对开裂后混凝土渗透性及裂缝恢复的影响[J]. 复合材料学报, 2017, 34(8): 1853-1861.
DING Yining, WANG Qing, LIN Yudong. Effect of fibers on permeability and crack relaxation of cracked concrete[J]. Acta Materiae Compositae Sinica, 2017, 34(8): 1853-1861(in Chinese).

[7] 杨成蛟, 黄承逵, 车轶, 等. 混杂纤维混凝土的力学性能及抗渗性能[J]. 建筑材料学报, 2008, 11(1): 89-93.
YANG Chengjiao, HUANG Chengkui, CHE Yi, et al. Mechanical properties and impermeability of hybrid fiber reinforced concrete[J]. Journal of Building Materials, 2008, 11(1): 89-93(in Chinese).

[8] 孙家瑛. 应力作用下纤维混凝土抗渗特征研究[J]. 建筑材料学报, 2012, 15(4): 474-477.
SUN Jiaying. Study on influence of external load on fiber concrete impermeability[J]. Journal of Building Materials, 2012, 15(4): 474-477(in Chinese).

[9] 中华人民共和国住房和城乡建设部. 普通混凝土长期性能和耐久性能试验方法标准: GB/T 50082—2009[S]. 北京: 中国建筑工业出版社, 2009.
Ministry of Housing and Urban-Rural Development of the People's Republic of China. Standard for test methods of long-term performance and durability of ordinary concrete: GB/T 50082—2009[S]. Beijing: China Architecture & Building Press, 2009(in Chinese).

[10] 丁一宁, 任县伟, 李冬. 结构型钢纤维对混凝土单裂缝渗透特性的影响[J]. 水利学报, 2017, 48(1): 13-20.
DING Yining, REN Xianwei, LI Dong. Investigation of the fiber effect on the permeability of cracked concrete[J]. Journal of Hydraulic Engineering, 2017, 48(1): 13-20(in Chinese).

[11] BODIN J, DELAY F, MARSILY G D. Solute transport in a single fracture with negligible matrix permeability: 1. Fundamental mechanisms[J]. Hydrogeology Journal, 2003, 11(4): 418-433.

[12] WANG K, JANSEN D C, SHAH S P, et al. Permeability study of cracked concrete[J]. Cement and Concrete Research, 1997, 27(3): 381-393.

[13] ALDEA C M, SHAH S P, KARR A. Permeability of cracked concrete[J]. Materials and Structures, 1999, 32(5): 370-376.

[14] RAPOPORT J, ALDEA C, SHAH S P, et al. Permeability of cracked steel fiber-reinforced concrete[J]. Journal of Materials in Civil Engineering, 2002, 14(4): 355-358.

[15] YI S T, HYUN T Y, KIM J K. The effects of hydraulic pressure and crack width on water permeability of penetration crack-induced concrete[J]. Construction and Building Materials, 2011, 25(5): 2576-2583.

[16] AKHAVAN A, SHAFAATIAN S M H, RAJABIPOUR F. Quantifying the effects of crack width, tortuosity, and roughness on water permeability of cracked mortars[J]. Cement and Concrete Research, 2012, 42(2): 313-320.

[17] BOULAY C, PONT S D, BELIN P. Real-time evolution of electrical resistance in cracking concrete[J]. Cement and Concrete Research, 2009, 39(9): 825-831.

[18] RASTIELLO G, BOULAY C, PONT S D, et al. Real-time water permeability evolution of a localized crack in concrete under loading[J]. Cement and Concrete Research, 2014, 56: 20-28.

[19] PICANDET V, KHELIDJ A, BELLEGOU H. Crack effects on gas and water permeability of concretes[J]. Cement and Concrete Research, 2009, 39(6): 537-547.

[20] JOHN S L, DAVIDE Z, SURENDRA P S. Permeability of cracked hybrid fiber-reinforced mortar under load[J]. ACI Materials Journal, 2002, 99(4): 379-385.

[21] 丁一宁, 李林泽, 曾伟. 纤维对混凝土的损伤、裂缝曲折度及裂缝恢复的影响[J]. 复合材料学报, 2019, 36(10): 2439-2447.
DING Yining, LI Linze, ZENG Wei. Fibers effect on the concrete damage, crack tortuosity and crack recovery[J]. Acta Materiae Compositae Sinica, 2019, 36(10): 2439-2447(in Chinese).

[22] 丁一宁, 郝晓卫, 门旭. 纤维对混凝土裂缝宽度、曲折度及渗透性的影响[J]. 复合材料学报, 2019, 36(2): 491-497.
DING Yining, HAO Xiaowei, MEN Xu. Effect of fiber on the crack width, tortuosity and permeability of concrete[J]. Acta Materiae Compositae Sinica, 2019, 36(2): 491-497(in Chinese).

[23] WAGNER C, VILLMANN B, SLOWIK V, et al. Water permeability of cracked strain-hardening cement-based composites[J]. Cement and Concrete Composites, 2017, 82: 234-241.

http://fhclxb.buaa.edu.cn

复合材料学报
Acta Materiae Compositae Sinica
第 37 卷 第 9 期 9 月 2020 年
Vol. 37 No. 9 Sep 2020

DOI：10.13801/j.cnki.fhclxb.20200212.002

灰粉比对苯丙乳液基水泥复合材料静态力学性能及破坏形态的影响

王腾蛟[1]，许金余*[1,2]，朱从进[1]，任韦波[1]

（1.空军工程大学 航空工程学院，西安 710038；2.西北工业大学 力学与土木建筑学院，西安 710072）

摘 要：对不同灰粉比的苯丙乳液基水泥复合材料进行定伸、拉伸和剪切试验，通过测量弹性恢复率、拉伸剪切力学性能指标、变形性能指标、能耗性能指标和负荷位移，研究了灰粉比对苯丙乳液基水泥复合材料定伸黏结性能、拉伸力学性能、剪切力学性能及破坏形态的影响，结合 FESEM 试验和压汞测孔 (MIP) 试验结果，分析了灰粉比对苯丙乳液基水泥复合材料力学性能及破坏形态影响规律的微观机制。结果表明：适当增大灰粉比能够改善苯丙乳液基水泥复合材料的微观形貌，优化孔隙结构，提高密实度，显著增强了复合材料的力学性能；随着灰粉比的增大，苯丙乳液基水泥复合材料的定伸黏结性能逐渐降低，拉伸剪切力学性能不断增强，拉伸剪切变形性能和能耗性能均先提升后降低。灰粉比为 30%~35% 时，苯丙乳液基水泥复合材料的拉伸剪切力学性能最佳；灰粉比为 45% 时，苯丙乳液基水泥复合材料的拉伸剪切变形性能和能耗性能均低于灰粉比为 20% 的苯丙乳液基水泥复合材料。随着灰粉比的增大，苯丙乳液基水泥复合材料能够承受的拉伸和剪切负荷位移均先增大后减小，其破坏形态逐步由“内聚破坏”转为“黏结破坏”。

关键词：灰粉比；苯丙乳液基水泥复合材料；定伸黏结性能；拉伸力学性能；剪切力学性能；破坏形态

中图分类号：TU528 **文献标志码**：A **文章编号**：1000-3851(2020)09-2324-12

Effects of cement-powder ratio on static mechanical properties and failure forms of styrene-acrylic emulsion-based cement composites

WANG Tengjiao[1], XU Jinyu*[1,2], ZHU Congjin[1], REN Weibo[1]

(1. Aeronautics Engineering College, Air Force Engineering University, Xi'an 710038, China; 2. College of Mechanics and Civil Architecture, Northwest Polytechnic University, Xi'an 710072, China)

Abstract: Fixed tensile, tensile and shear tests were carried out on styrene-acrylic emulsion-based cement composite specimens with six different cement-powder ratios to measure the elastic recovery rate, tensile and shear mechanical performance indicators, deformation performance indicators, energy consumption performance indicators and load displacement of the specimens, thereby the effects of cement-powder ratio on the fixed tensile bonding performance, tensile mechanical properties, shear mechanical properties and failure forms of the specimens were studied. And the microscopic mechanism of cement-powder ratio influencing on the mechanical properties and failure forms of the composite was analyzed based on the results of FE-SEM test and Mercury Intrusion Porosimeter(MIP) test. The results show that increasing the cement-powder ratio appropriately can improve the microstructure and optimize the pore structure of the composite. In addition, it can also improve the compactness and significantly enhance the mechanical properties of the composite. With the increase of the cement-powder ratio, the fixed tensile and bonding performance of the specimens gradually decreases, the tensile and shear mechanical performance are continuously improved, and the tensile and shear deformation performance and energy consump-

收稿日期：2019-10-23；录用日期：2020-01-03；网络首发时间：2020-02-13 13:41:31
网络首发地址：https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20200212.002
基金项目：国家自然科学基金 (51208507; 51378497)
通信作者：许金余，博士，教授，博士生导师，研究方向为结构工程与防护工程 E-mail: xujinyuafeu@163.com

引用格式：王腾蛟，许金余，朱从进，等. 灰粉比对苯丙乳液基水泥复合材料静态力学性能及破坏形态的影响 [J]. 复合材料学报，2020，37(9)：2324-2335.
WANG Tengjiao, XU Jinyu, ZHU Congjin, et al. Effects of cement-powder ratio on static mechanical properties and failure forms of styrene-acrylic emulsion-based cement composites[J]. Acta Materiae Compositae Sinica, 2020, 37(9): 2324-2335(in Chinese).

http://fhclxb.buaa.edu.cn

tion performance of the specimens firstly increase and then decrease. When the cement-powder ratio is between 30% and 35%, the tensile and shear mechanical properties of the specimens are the best. When the cement-powder ratio is 45%, the tensile and shear deformation performance and energy consumption performance of the specimens are worse than the specimens with the cement-powder ratio of 20%. As the cement-powder ratio increases, the load displacement that the specimens can withstand gradually increases firstly and decreases, and the failure form of the specimens gradually changes from “cohesive failure” to “bond failure”.

Keywords: cement-powder ratio; styrene-acrylic emulsion-based cement composite; fixed tensile and bonding performance; tensile mechanical properties; shear mechanical properties; failure form

机场建设的快速发展，使机场的安全使用受到广泛重视[1]。在影响机场安全使用的诸多因素中，道面板接缝问题不容小觑。接缝是机场道面的薄弱环节[2-3]，道面板常因嵌缝料的断裂和老化而出现唧泥、剥落、碎裂、错台等病害[4-6]，严重影响飞机的安全飞行。目前常用的嵌缝料[7-9]有硅酮类[10-11]、聚硫类[12]、聚氨酯类[13]和聚硫氨酯类[14]有机高分子材料，这些材料具有优良的密封性和变形性能，但强度和耐候性普遍较差[15]。因此，研制一种兼具高强度、优良的变形性能、耐候性等优点的新型嵌缝复合材料，具有重要意义。

聚合物乳液具有成膜快、膜强度高、韧度大、耐久性好等特点[16-17]，与水泥混凝土混合后，有机高分子通过与无机分子相互交联[18-19]，能够显著改善聚合物水泥复合材料的各方面性能，可作为一种新型道面嵌缝料。目前，国内外学者对聚合物水泥复合材料性能的试验研究分为两大类[20-23]：一类是对聚合物水泥基复合材料的研究[24-26]；另一类是对聚合物基水泥复合材料的研究，两类研究均取得了有价值的研究成果。李悦等[27]研究了苯丙乳液水泥基复合材料和环氧乳液水泥基复合材料的力学性能、黏结强度和收缩率，相比于普通水泥基复合材料，苯丙乳液水泥基复合材料和环氧乳液水泥基复合材料的抗压强度和抗折强度均下降，黏结强度增大，收缩率减小。韩冬冬等[28]通过制备三种不同乳胶粒径的聚合物乳液，研究乳胶粒径对聚合物水泥基复合材料性能的影响，发现减小乳胶粒径能够增加聚合物水泥基复合材料的流动度和凝结时间，提高复合材料硬化后的抗折强度，降低抗压强度。Choi 等[29]研究了乙烯-醋酸乙烯酯聚合物乳液对聚合物水泥基复合材料性能的影响，发现乙烯-醋酸乙烯酯聚合物乳液能够提高复合材料的抗折强度和抗压强度，改善抗氯离子渗透性能；韩思聪等[30]研究了以苯丙乳液为基体的聚合物基水泥复合材料的拉伸性能和剪切性能，发现灰聚比为 0.4 时，聚合物基水泥复合材料具有良好的拉伸性能和剪切性能，变形能力比较强。当前两类聚合物水泥复合材料研究均主要分析聚合物种类、特性、聚灰比等因素对复合材料性能的影响，而考虑灰粉比对复合材料性能影响的相关报道较少。灰粉比是指水泥质量与复合材料中无机粉料总质量的比值，是影响复合材料“刚性”和“柔性”组合效果的重要指标，特别是对聚合物基水泥复合材料而言，研究灰粉比的影响效果具有重要意义。

基于机场道面板嵌缝料主要承受拉伸荷载和剪切荷载作用，因此，其需要兼具强度和变形“刚柔并济”的工作性能。本文研究了不同灰粉比对苯丙乳液基水泥复合材料定伸黏结性能、拉伸力学性能、剪切力学性能及破坏形态的影响规律，通过强度指标、变形指标和能耗指标反映复合材料的拉伸剪切力学性能，给出了复合材料的最佳灰粉比范围，并结合 SEM 试验和压汞测孔 (MIP) 试验讨论了灰粉比对复合材料力学性能及破坏形态影响的微观机制。

1 试验材料及方法

1.1 原材料

水泥，42.5 级的普通硅酸盐水泥，其相关性能指标如表 1 所示；聚合物乳液，德国生产的 Acronal S400F ap 型苯丙乳液，其相关性能指标如

表 1 水泥的性能指标

Table 1 Performance indicators of cement

Stability	Loss on ignition/%	Setting time/min		Compressive strength/MPa		Flexural strength/MPa	
		Initial condensation	Final condensation	3 d	28 d	3 d	28 d
Qualified	1.54	141	296	32.2	54.6	6.7	9.1

http://zhclxb.buaa.edu.cn

表 2 所示；分散剂，SN-DISPERSANT 5040 型分散剂，其相关性能指标如表 3 所示；成膜助剂，醇酯-12(DN-12)，其相关性能指标如表 4 所示；消泡剂，日本生产的 NOPCO NXZ 型消泡剂；滑石粉，超细滑石粉，其主要性能指标如表 5 所示。

表 2　Acronal S400F ap 型苯丙乳液的性能指标

Table 2　Performance indicators of Acronal S400F ap type styrene-acrylic emulsion

Exterior	Average granularity/μm	Glass transition temperature/℃	Solid content/%	Viscosity/(mPa·s)	pH
Milky white liquid	0.1	–6	55–57	400–1 800	7.0–8.4

表 3　SN-DISPERSANT 5040 型分散剂的性能指标

Table 3　Performance indicators of SN-DISPERSANT 5040 dispersant

Exterior	Ionicity	Solubility	Solid component/%	Proportion	pH	Viscosity /(mPa·s)	
						5℃	25℃
Light yellow liquid	Anion	Soluble in water	42.5	1.29	7.5	1 700	450

表 4　DN-12 的性能指标

Table 4　Performance indicators of DN-12

Exterior	Molecular formula	Content	Moisture	Acidity
Colorless and transparent, no mechanical impurities	$C_{12}H_{24}O_3$	≥ 99.0%	≤ 0.1%	≤ 0.05%

表 5　滑石粉的性能指标

Table 5　Performance indicators of talcum powder

Type	Grade	Color	Fineness	Silica content/%	Magnesium oxide content/%
Super fine talcum powder	First level	Pure white	600	60	30

http://fhclxb.buaa.edu.cn

1.2　复合材料制备

表 6 为苯丙乳液基水泥复合材料配合比，制备苯丙乳液基水泥复合材料过程如下：(1) 将苯丙乳液和分散剂同时倒入搅拌机中，搅拌 2 min，使苯丙乳液均匀分散。然后加入消泡剂和成膜助剂，搅拌 5 min，得到均匀的混合液；(2) 将水泥与滑石粉混合，搅拌均匀后缓缓加入制备好的混合液中，先低速搅拌 5 min，再高速搅拌 10 min，得到混合均匀、性质稳定的苯丙乳液基水泥复合材料；(3) 将制备好的苯丙乳液基水泥复合材料注入模具空腔内，置于标准条件 (温度为 21~25℃、相对湿度为 45%~55%) 下养护 28 d 后，拆模得到试验使用的复合材料试件，试件两侧黏结的是预制水泥砂浆基材，如图 1 所示。

1.3　测试与表征

将制备好的试件放入定伸 (固定拉伸位移) 试验模具 (如图 2 所示) 中，以 5 mm/min 的拉伸速度将试件拉伸至形变量为初始宽度的 60%，然后

表 6　苯丙乳液基水泥复合材料配合比

Table 6　Mix ratio of styrene-acrylic emulsion-based cement composite specimen

Specimen number	Cement-powder ratio/%	Powder-liquid ratio	Cement/g	Talcum powder/g	Styrene-acrylic emulsion/g	Dispersant/g	Defoamer/g	Filming aid/g
1#	20	0.40	8	32	100	1.12	0.7	5
2#	25	0.40	10	30	100	1.12	0.7	5
3#	30	0.40	12	28	100	1.12	0.7	5
4#	35	0.40	14	26	100	1.12	0.7	5
5#	40	0.40	16	24	100	1.12	0.7	5
6#	45	0.40	18	22	100	1.12	0.7	5

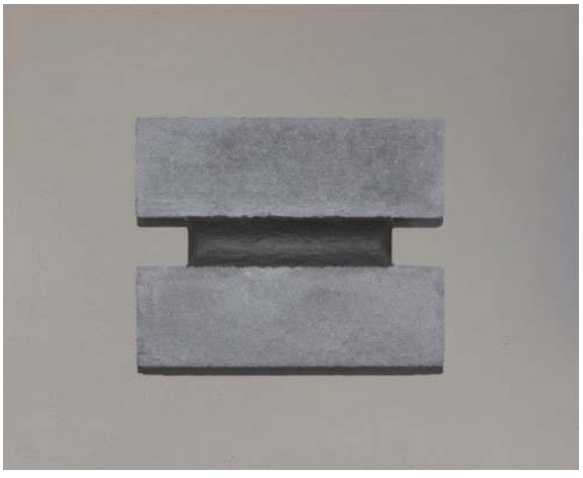


图 1 苯丙乳液基水泥复合材料试件

Fig. 1 Styrene-acrylic emulsion-based cement composite specimen

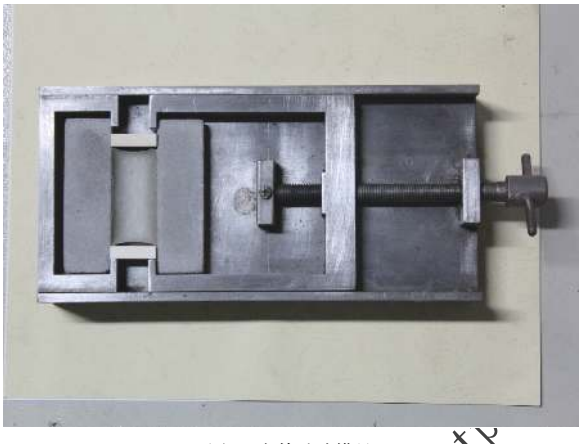


图 2 定伸试验模具

Fig. 2 Fixed tensile test mold



图 3 拉伸试验设备夹具

Fig. 3 Tensile test equipment fixture



图 4 剪切试验设备夹具

Fig. 4 Shear test equipment fixture

插入定位垫块，在标准试验条件下静置 24 h，检查试件的破坏情况。若试件未发生破坏，则取下垫块，将试件静置 24 h 后测量其宽度，并按照下式计算试件的弹性恢复率R_e：

$$R_e = \frac{w_1 - w_2}{w_1 - w_0} \times 100\% \tag{1}$$

式中，w_0、w_1和w_2分别为试件的初始宽度、定伸宽度及弹性恢复后的宽度。每组试验重复 3 次，结果取平均值。

采用 HS-3001B 型电子拉伸试验设备 (如图 3 所示) 对不同灰粉比的试件进行拉伸试验。拉伸过程中，拍摄试件的破坏过程，记录试件的破坏形式，拉伸设备记录负荷和位移数据。每组试验进行 3 次，结果取平均值。依据相关标准，嵌缝料的拉伸模量应不大于 0.4 MPa，拉伸峰值应变应大于其拉伸模量对应的应变。

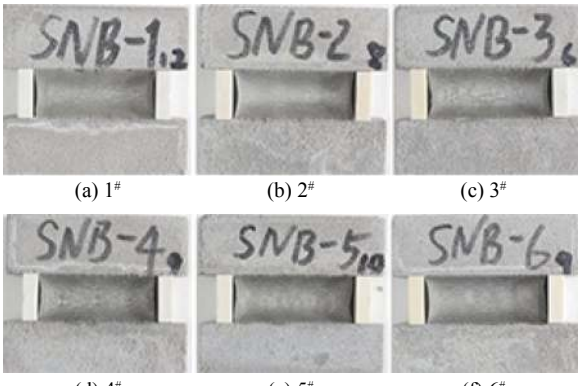
采用 HS-3001B 型电子剪切试验设备 (如图 4 所示) 对不同灰粉比的试件进行剪切试验。试验过程同拉伸试验。

采用 COX I EM-30 型 SEM 对苯丙乳液基水泥复合材料试件进行扫描，分析试件的微观形貌；借助 Pore Master-33 型压汞仪进行压汞测孔试验，分析试件的孔隙结构。

2 结果与分析

2.1 苯丙乳液基水泥复合材料的定伸黏结性能

图 5 为不同灰粉比的苯丙乳液基水泥复合材料的定伸试验破坏形态。可以看出，不同灰粉比的苯丙乳液基水泥复合材料在定伸试验后均未发生内聚或黏结破坏，具备良好的定伸黏结性能。图 6 为灰粉比对苯丙乳液基水泥复合材料弹性恢复率的影响。可以看出，随着灰粉比的增大，苯丙乳液基水泥复合材料的弹性恢复率不断减小，灰粉比增至 45% 时，苯丙乳液基水泥复合材料的弹性恢复率低于 60%，不满足苯丙乳液基水泥复合材料的弹性恢复率要求。由此可见，苯丙乳液



(a) 1# (b) 2# (c) 3# (d) 4# (e) 5# (f) 6#

图 5　不同灰粉比的苯丙乳液基水泥复合材料的定伸试验破坏形态

Fig. 5　Failure forms of fixed tensile test of styrene-acrylic emulsion-based cement composites with different cement-powder ratios

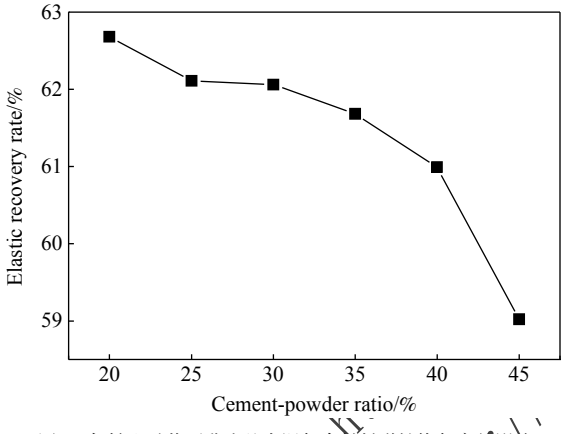


图 6　灰粉比对苯丙乳液基水泥复合材料弹性恢复率的影响

Fig. 6　Effect of cement-powder ratio on elastic recovery rate of styrene-acrylic emulsion-based cement composites

基水泥复合材料的灰粉比不宜过大，灰粉比过大导致苯丙乳液基水泥复合材料的弹性变形恢复能力显著下降，进而降低复合材料的定伸黏结性能。

2.2　苯丙乳液基水泥复合材料的拉伸力学性能

图 7 为灰粉比对苯丙乳液基水泥复合材料拉伸强度和拉伸模量的影响。可知，随着灰粉比的增大，苯丙乳液基水泥复合材料的拉伸强度和拉伸模量均不断增大。当灰粉比由 25% 增至 40% 时，苯丙乳液基水泥复合材料的拉伸强度增长较慢；当灰粉比由 40% 增至 45% 时，苯丙乳液基水泥复合材料的拉伸强度增长较快。苯丙乳液基水泥复合材料拉伸模量的增长速度随灰粉比的增大而逐渐降低；当灰粉比为 45% 时，苯丙乳液基水泥复合材料的拉伸强度和拉伸模量均达到最大值，较灰粉比为 20% 的苯丙乳液基水泥复合材料分别增加了 13.7% 和 48.8%。由此可见，增大灰粉比可显著提高苯丙乳液基水泥复合材料的拉伸力学性能。

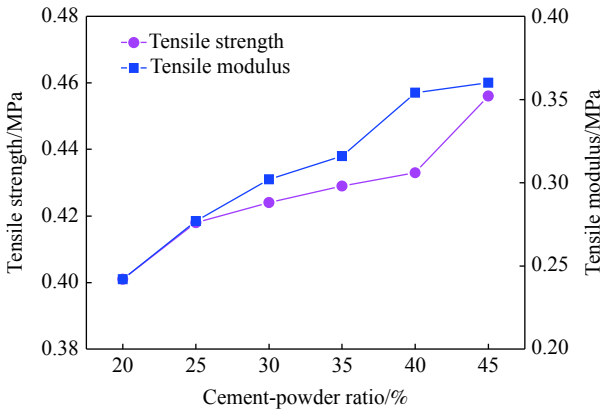


图 7　灰粉比对苯丙乳液基水泥复合材料拉伸性能的影响

Fig. 7　Effect of cement-powder ratio on tensile performance of styrene-acrylic emulsion-based cement composites

图 8 为灰粉比对苯丙乳液基水泥复合材料拉伸断裂伸长率和拉伸峰值应变的影响。可知，随着灰粉比的增大，苯丙乳液基水泥复合材料的拉伸断裂伸长率呈先增大后减小的变化规律，当灰粉比为 30% 时，苯丙乳液基水泥复合材料的拉伸断裂伸长率达到最大，较灰粉比为 20% 的苯丙乳液基水泥复合材料增加了 5.5%。苯丙乳液基水泥复合材料的拉伸峰值应变随灰粉比的增大而不断减小。当灰粉比为 20% 时，苯丙乳液基水泥复合材料的拉伸峰值应变最大；当灰粉比为 30% 时，苯丙乳液基水泥复合材料拉伸峰值应变虽有所减小，但仍然较大。由此可见，灰粉比为 30% 时，苯丙乳液基水泥复合材料的拉伸变形性能最佳。

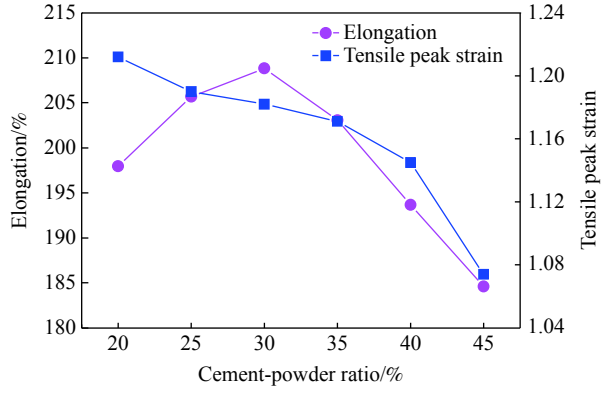


图 8　灰粉比对苯丙乳液基水泥复合材料拉伸变形性能的影响

Fig. 8　Effect of cement-powder ratio on tensile deformation performance of styrene-acrylic emulsion-based cement composites

图 9 为灰粉比对苯丙乳液基水泥复合材料拉伸韧度和拉伸峰前韧度的影响。可知，苯丙乳液基水泥复合材料拉伸韧度和拉伸峰前韧度均随灰粉比的增大呈先增大后减小的变化趋势。当灰粉

http://fhclxb.buaa.edu.cn

比为 35% 时，苯丙乳液基水泥复合材料拉伸韧度和拉伸峰前韧度均达到最大，较灰粉比为 20% 的苯丙乳液基水泥复合材料分别增加了 6.5% 和 9.2%。由此可见，灰粉比为 35% 时，苯丙乳液基水泥复合材料的拉伸能耗性能最佳。

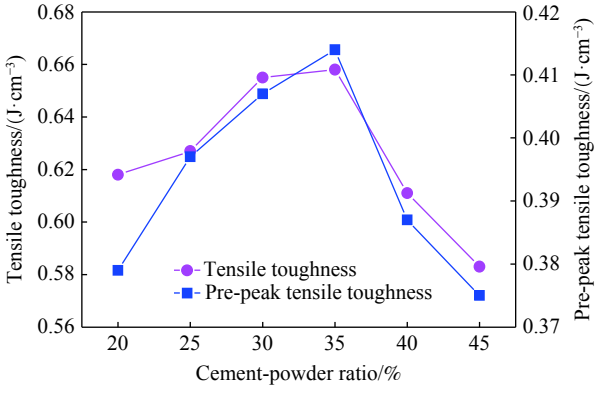


图 9 灰粉比对苯丙乳液基水泥复合材料拉伸能耗性能的影响

Fig. 9 Effect of cement-powder ratio on tensile energy consumption performance of styrene-acrylic emulsion-based cement composites

综上所述，灰粉比是影响苯丙乳液基水泥复合材料拉伸力学性能的重要因素，灰粉比为 30%~35% 时，苯丙乳液基水泥复合材料的综合拉伸力学性能最佳。

2.3 苯丙乳液基水泥复合材料的剪切力学性能

图 10 为灰粉比对苯丙乳液基水泥复合材料剪切性能的影响。可以看出，苯丙乳液基水泥复合材料的剪切强度和剪切模量均随灰粉比的增大呈“阶梯状”增加趋势，当灰粉比为 45% 时，苯丙乳液基水泥复合材料的剪切强度和剪切模量均达到最大值，较灰粉比为 20% 的苯丙乳液基水泥复合材料分别增加了 12.4% 和 43.9%；当灰粉比由 35% 增至 45% 时，苯丙乳液基水泥复合材料的剪切强度和剪切模量增加速度最快，其剪切力学性能显著增强。由此可见，增大灰粉比可显著提高苯丙乳液基水泥复合材料的剪切力学性能。

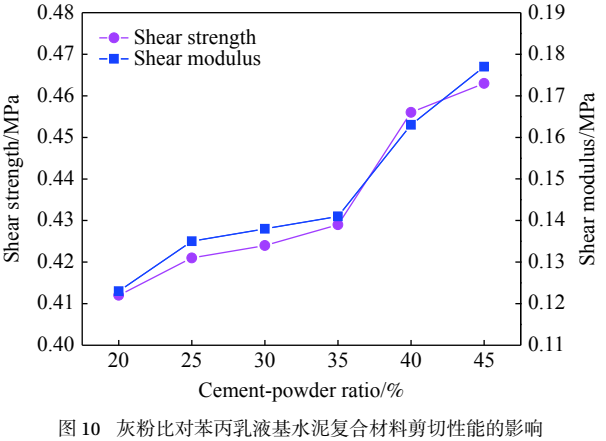


图 10 灰粉比对苯丙乳液基水泥复合材料剪切性能的影响

Fig. 10 Effect of cement-powder ratio on shear performance of styrene-acrylic emulsion-based cement composites

图 11 为灰粉比对苯丙乳液基水泥复合材料剪切变形性能的影响。可以看出，随着灰粉比的增大，苯丙乳液基水泥复合材料的剪切断裂伸长率和剪切峰值应变均呈先增大后减小的趋势，当灰粉比为 30% 时，苯丙乳液基水泥复合材料的剪切断裂伸长率和剪切峰值应变均达到最大值，较灰粉比为 20% 的苯丙乳液基水泥复合材料分别增加了 10.7% 和 32.7%；当灰粉比为 45% 时，苯丙乳液基水泥复合材料的剪切断裂伸长率和剪切峰值应变均小于灰粉比为 20% 的苯丙乳液基水泥复合材料。由此可见，适当增大灰粉比能有效改善苯丙乳液基水泥复合材料的剪切变形性能，当灰粉比为 30% 时，苯丙乳液基水泥复合材料的剪切变形性能最佳，灰粉比超过 30% 时会降低苯丙乳液基水泥复合材料的剪切变形性能。

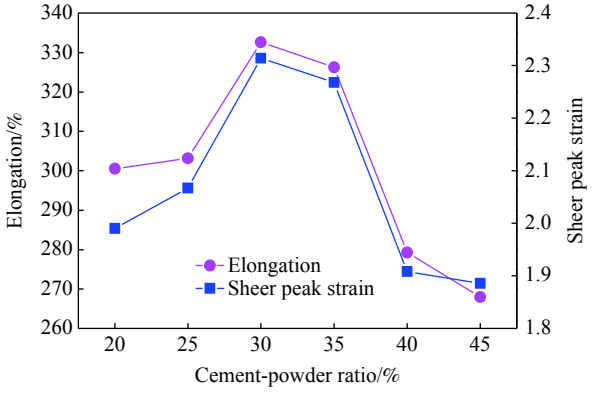


图 11 灰粉比对苯丙乳液基水泥复合材料剪切变形性能的影响

Fig. 11 Effect of cement-powder ratio on shear deformation performance of styrene-acrylic emulsion-based cement composites

图 12 为灰粉比对苯丙乳液基水泥复合材料剪切能耗性能的影响。可以看出，随着灰粉比的增大，苯丙乳液基水泥复合材料的剪切韧度和剪切峰前韧度均呈先增大后减小的趋势，当灰粉比为 30% 时，苯丙乳液基水泥复合材料的剪切韧度和剪切峰前韧度均达到最大值，较灰粉比为 20% 的苯丙乳液基水泥复合材料分别增加了 9.3% 和 18.4%；当灰粉比超过 30% 时，苯丙乳液基水泥复合材料的剪切韧度和剪切峰前韧度均迅速降低；当灰粉比为 45% 时，苯丙乳液基水泥复合材料的剪切韧

http://fhclxb.buaa.edu.cn

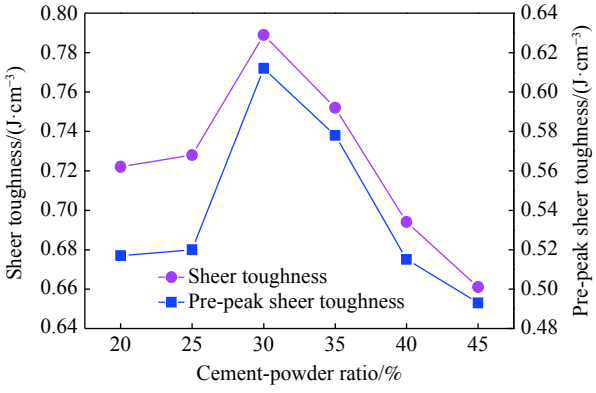


图 12　灰粉比对苯丙乳液基水泥复合材料剪切能耗性能的影响

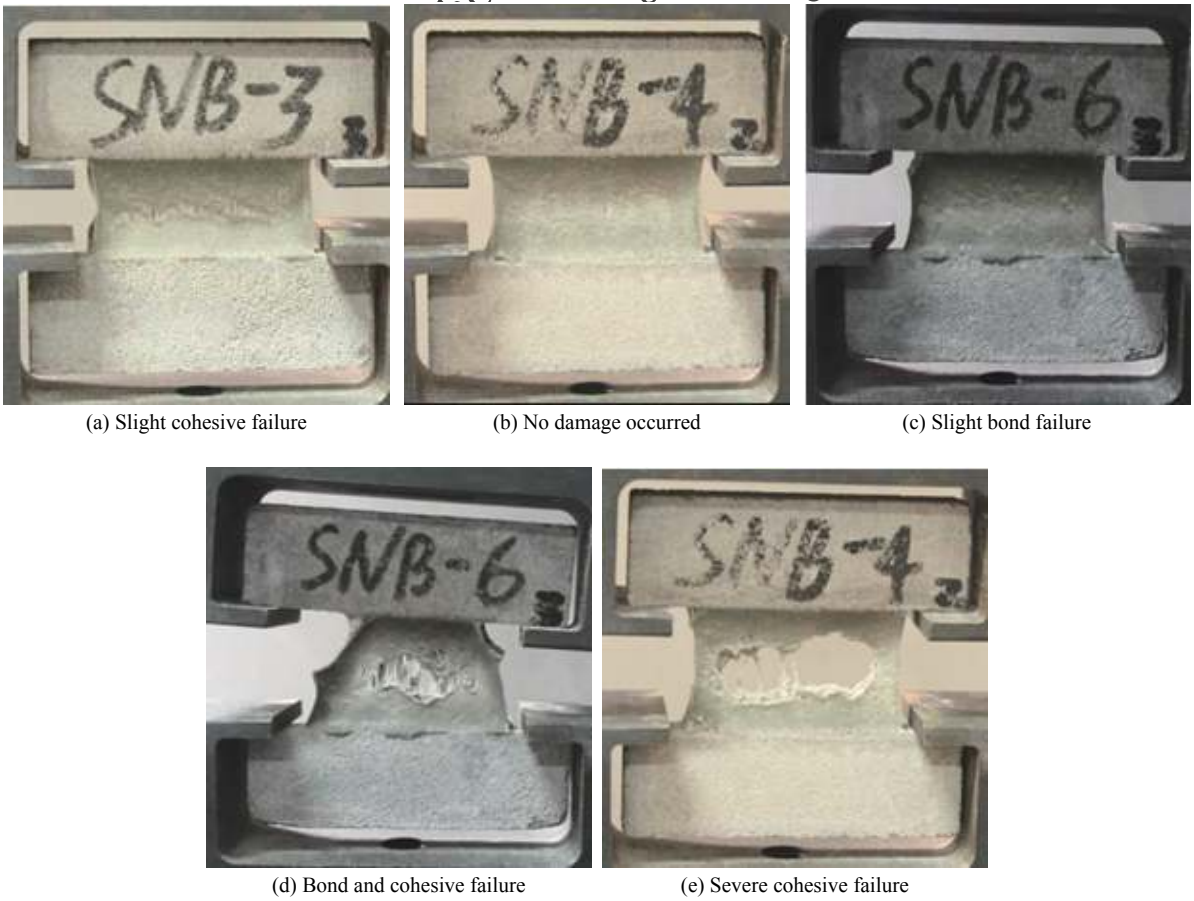
Fig. 12　Effect of cement-powder ratio on shear energy consumption performance of styrene-acrylic emulsion-based cement composites

度和剪切峰前韧度均小于灰粉比为 20% 的苯丙乳液基水泥复合材料。由此可见，灰粉比为 30% 时，苯丙乳液基水泥复合材料的剪切能耗性能最佳，灰粉比超过 30% 时会降低苯丙乳液基水泥复合材料的剪切能耗性能。

综上所述，灰粉比是影响苯丙乳液基水泥复合材料剪切力学性能的重要因素，灰粉比为 30% 时，苯丙乳液基水泥复合材料的综合剪切力学性能最佳。

2.4　苯丙乳液基水泥复合材料的破坏形态

图 13 为不同灰粉比的苯丙乳液基水泥复合材料在不同负荷位移下的部分典型拉伸破坏形态。可以看出，拉伸负荷位移为 15 mm 左右时，1#、2#、3#试件中部开始出现裂缝，逐步发生轻微“内聚破坏”，其典型破坏形态如图 13(a) 所示；4#和 5#试件表面光滑，未发生任何破坏，其典型拉伸形态如图 13(b) 所示；6#试件边角开始剥落，出现轻微“黏结破坏”，如图 13(c) 所示。拉伸负荷位移为 24 mm 左右时，6#试件边角剥落，中部出现孔洞，同时发生“黏结破坏”和“内聚破坏”，如图 13(d) 所示；1#、2#、3#、4#、5#五组试件中部出现多个较大孔洞，发生严重的“内聚破坏”，其典型破坏形态如图 13(e) 所示。结果表明，随着灰粉比的增大，苯丙乳液基水泥复合材料的拉伸破坏形态由“内聚破坏”逐渐过渡为



(a) Slight cohesive failure　(b) No damage occurred　(c) Slight bond failure

(d) Bond and cohesive failure　(e) Severe cohesive failure

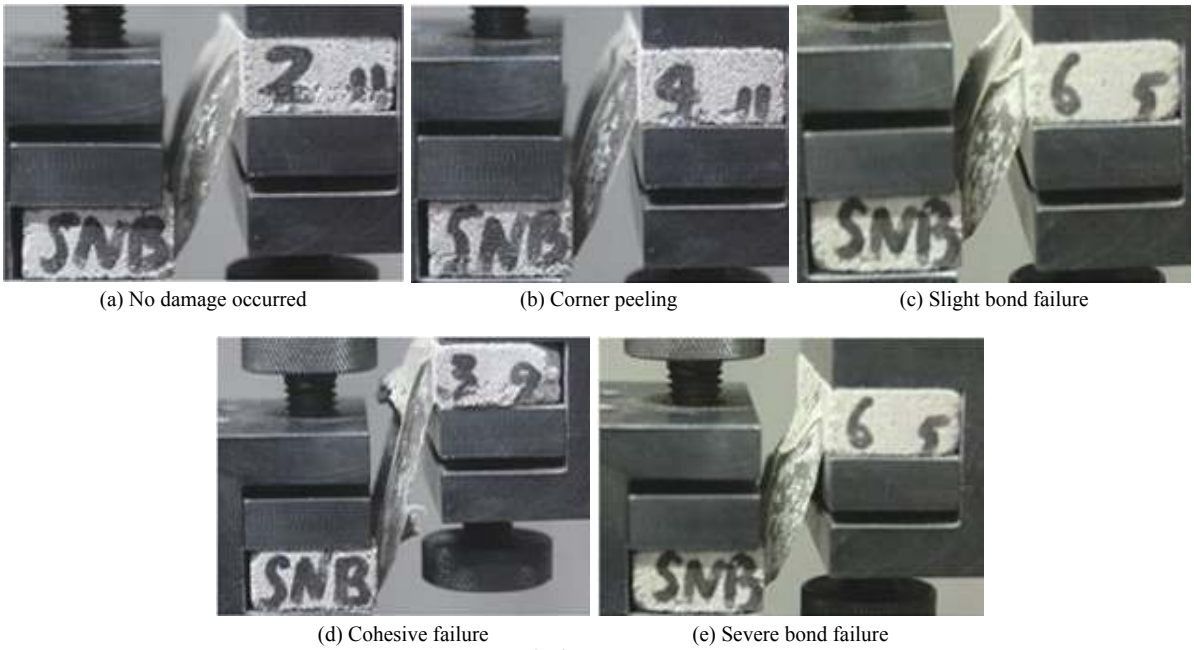
图 13　不同灰粉比的苯丙乳液基水泥复合材料典型的拉伸破坏形态

Fig. 13　Typical forms of tensile failure of styrene-acrylic emulsion-based cement composites with different cement-powder ratios

clxb.buaa.edu.cn
buaa.edu.cn

“黏结破坏”；灰粉比为 30%~35% 时，苯丙乳液基水泥复合材料抵抗拉伸破坏的能力较强。

图 14 为不同灰粉比的苯丙乳液基水泥复合材料在不同负荷位移下的部分典型剪切破坏形态。可以看出，剪切负荷位移为 23~28 mm 时，1#、2#、3#试件仍保持完好，在外荷载作用下发生弹性剪切变形，其典型剪切形态如图 14(a) 所示；4#和 5#试件开始出现轻微的边角剥离，其典型破坏形态如图 14(b) 所示；6#试件在 24.94 mm 的负荷位移下开始发生轻微“黏结破坏”，如图 14(c) 所示。剪切负荷位移为 31~40 mm 时，1#、2#、3#试件均发生显著的“内聚破坏”，其典型破坏形态如图 14(d) 所示；4#、5#、6#试件均发生严重的“黏结破坏”，其典型破坏形态如图 14(e) 所示。结果表明，随着灰粉比的增大，苯丙乳液基水泥复合材料的剪切破坏形态由“内聚破坏”逐渐过渡为“黏结破坏”；灰粉比为 30% 时，苯丙乳液基水泥复合材料抵抗剪切破坏的能力最强。



(a) No damage occurred (b) Corner peeling (c) Slight bond failure

(d) Cohesive failure (e) Severe bond failure

图 14 不同灰粉比的苯丙乳液基水泥复合材料典型的剪切破坏形态

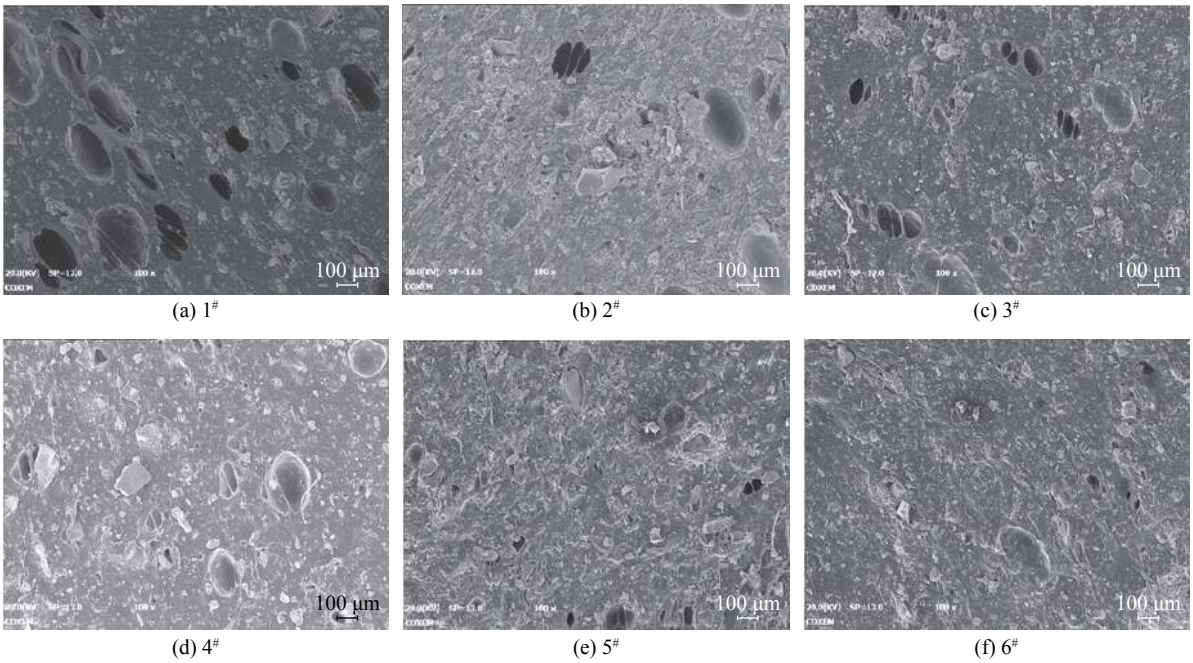
Fig. 14 Typical forms of shear failure of styrene-acrylic emulsion-based cement composites with different cement-powder ratios

综上所述，灰粉比是影响苯丙乳液基水泥复合材料拉伸破坏形态和剪切破坏形态的重要因素，灰粉比为 30%~35% 时，苯丙乳液基水泥复合材料能承受的拉伸负荷位移和剪切负荷位移较大，抗拉能力和抗剪能力较强。

3 微观分析

3.1 苯丙乳液基水泥复合材料的微观形貌

图 15 为灰粉比对苯丙乳液基水泥复合材料微观形貌的影响。图 16 为苯丙乳液基水泥复合材料典型的 SEM 图像。可以看出，灰粉比对苯丙乳液基水泥复合材料力学性能指标和破坏形态的影响体现在：(1) 随着灰粉比的增大，苯丙乳液基水泥复合材料内部的孔隙数量显著减少，孔径明显减小，复合材料的密实度不断增大，从而改善了苯丙乳液基水泥复合材料的拉伸力学性能和剪切力学性能，如图 15 所示；(2) 苯丙乳液中的水分由于水泥水化消耗和自身蒸发而不断减少，苯丙乳液逐渐形成膜结构，如图 16(a) 所示，灰粉比较小时，苯丙乳液膜与水泥水化生成的凝胶体之间相互交联，形成连续完整的网状结构，能有效抵抗外部荷载作用，从而提高苯丙乳液基水泥复合材料的定伸黏结性能、强度、变形性能和能耗性能，如图 16(b) 所示；(3) 灰粉比较小时，苯丙乳液因自身具有黏性，易成丝状黏结孔隙的上下壁，可抑制孔隙在荷载作用下的扩展，提高苯丙乳液基水泥复合材料的拉伸断裂伸长率和剪切断裂伸长率，苯丙乳液在被拉伸和剪切过程中吸收外界能量，从而提高复合材料的能耗性能，如图 16(c) 所示；(4) 灰粉比较大时，水泥水化生成大量的凝

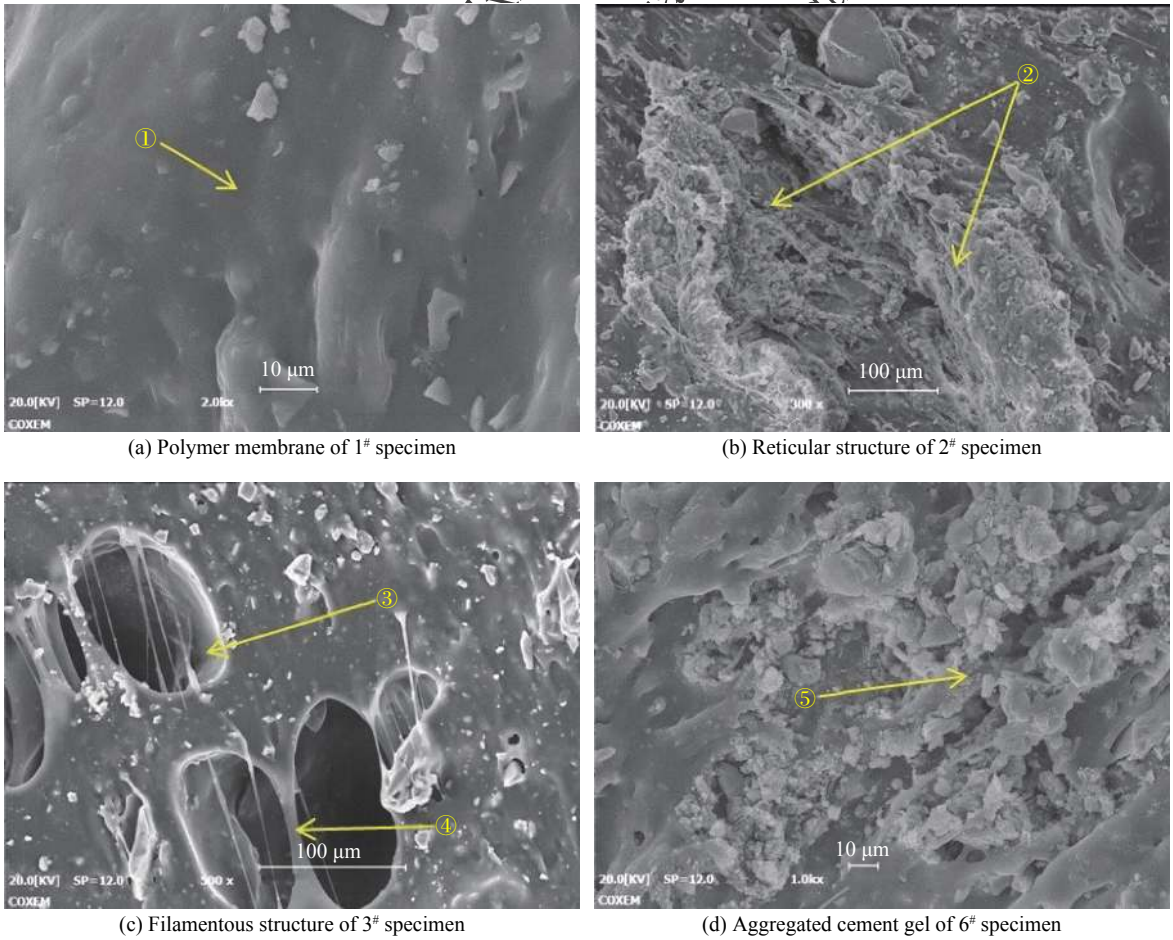


(a) 1# (b) 2# (c) 3#

(d) 4# (e) 5# (f) 6#

图 15 灰粉比对苯丙乳液基水泥复合材料微观形貌的影响

Fig. 15 Effect of cement-powder ratio on the microscopic appearance of styrene-acrylic emulsion-based cement composite specimens



(a) Polymer membrane of 1# specimen (b) Reticular structure of 2# specimen

(c) Filamentous structure of 3# specimen (d) Aggregated cement gel of 6# specimen

图 16 苯丙乳液基水泥复合材料典型的微观结构

Fig. 16 Typical microstructures of styrene-acrylic emulsion-based cement composites

胶体易聚集在一起，提高苯丙乳液基水泥复合材料的强度，同时凝胶体也阻断了苯丙乳液膜的连续性，限制了聚合物的伸缩和自由变形，从而降低了复合材料的变形性能和能耗性能，复合材料逐渐由“柔性”转为“刚性”，如图 16(d) 所示；(5) 随着灰粉比的增大，苯丙乳液的“柔性”逐渐被凝胶体的“刚性”所掩盖，苯丙乳液基水泥复合材料内部所承受的应力不断增大，直至拉应力或剪应力大于复合材料与水泥砂浆基材之间的黏聚力，复合材料相应的拉伸破坏形态或剪切破坏形态由“内聚破坏”转向“黏结破坏”。

3.2 苯丙乳液基水泥复合材料的孔隙结构

表 7 为苯丙乳液基水泥复合材料的孔隙结构参数。图 17 为苯丙乳液基水泥复合材料孔径分布微分曲线。图 18 为苯丙乳液基水泥复合材料孔隙量百分比。可以看出，随着灰粉比的增大，苯丙乳液基水泥复合材料的总孔隙量和特征孔径均不断减小，孔径分布逐渐向小孔径方向偏移，大孔(孔径>1 000 nm) 百分比明显下降，中小孔 (孔径<1 000 nm) 百分比均不断增大，苯丙乳液基水泥复合材料的孔隙结构得到明显改善，逐步趋于密实。其中，灰粉比为 45% 的苯丙乳液基水泥复合材料孔隙量为 0.0659 mL/g，平均孔径为 54.83 nm，中值孔径为 606.84 nm，最可几孔径为 11 962.32 nm，大孔百分比为 47.03%，与灰粉比为 20% 的苯丙乳液基水泥复合材料相比，分别降低了 72.62%、52.90%、95.95%、99.93%、43.79%。由此可见，增大灰粉比能够明显改善苯丙乳液基水泥复合材料内部的孔隙结构，减少孔隙量，减小孔径尺寸，且能够优化孔径分布，使孔径大小整体朝减小的方向发展，从而提高苯丙乳液基水泥复合材料的密实度，改善其各方面的性能。

表 7 苯丙乳液基水泥复合材料的孔隙结构参数

Table 7 Pore structure parameters of styrene-acrylic emulsion-based cement composites

Specimen number	Total pore volume/(mL·g^{-1})	Average aperture/nm	Median aperture/nm	Optimum aperture/nm	Percentage of porosity/%			
					<10 nm	10–100 nm	100–1 000 nm	>1 000 nm
1#	0.2407	116.40	14 980.21	11 962.32	3.15	7.51	5.67	83.67
2#	0.1401	103.15	9 067.39	10 955.03	4.43	9.80	12.35	73.42
4#	0.1023	72.39	2 211.74	10.35	8.16	27.51	8.16	56.17
6#	0.0659	54.83	606.84	7.16	9.15	30.66	13.16	47.03

http://fhclxb.buaa.edu.cn

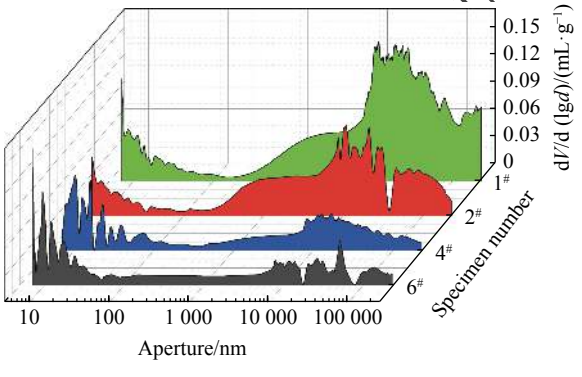


图 17 苯丙乳液基水泥复合材料孔径分布微分曲线

Fig. 17 Differential curves of pore diameter distribution for styrene-acrylic emulsion-based cement composites

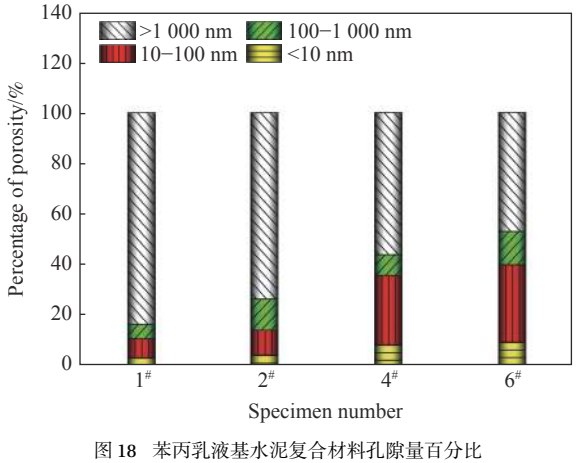


图 18 苯丙乳液基水泥复合材料孔隙量百分比

Fig. 18 Porosity percentage of styrene-acrylic emulsion-based cement composites

4 结 论

(1) 随着灰粉比的增大，苯丙乳液基水泥复合材料的定伸黏结性能不断降低，灰粉比超过 45%，复合材料的弹性恢复率低于 60%，且定伸黏结性能显著下降。

(2) 当灰粉比为 30%~35% 时，苯丙乳液基水泥复合材料的拉伸剪切力学性能最佳。随着灰粉比的增大，苯丙乳液基水泥复合材料的拉伸剪切力学性能不断增强，拉伸剪切变形性能和能耗性能均先提升后下降。当灰粉比为 30% 时，苯丙乳液基水泥复合材料的拉伸剪切变形性能和剪切能耗性能均达到最佳；当灰粉比为 35% 时，苯丙乳

液基水泥复合材料的拉伸能耗性能最佳。

(3) 随着灰粉比的增大，苯丙乳液基水泥复合材料的拉伸破坏形态和剪切破坏形态均逐步由“内聚破坏”转为“黏结破坏”，其能承受的拉伸负荷位移和剪切负荷位移均先增大后减小，当灰粉比为 30%~35% 时，苯丙乳液基水泥复合材料的拉伸负荷位移和剪切负荷位移达到最大。

(4) FESEM 试验和压汞测孔 (MIP) 试验从微观层面解释了灰粉比对苯丙乳液基水泥复合材料力学性能及破坏形态的影响机制。适当增大灰粉比可改善苯丙乳液基水泥复合材料的微观形貌，优化内部孔隙结构，增强复合材料的整体性和密实度，进而提高苯丙乳液基水泥复合材料的综合力学性能。

参考文献:

[1] 王洁宁, 赵晓鹏. 机场安全热点本体建模及智能划分研究[J]. 中国安全科学学报, 2016, 26(5): 47-52.
WANG Jiening, ZHAO Xiaopeng. Ontology modeling and intelligent division of airport security hotspots[J]. China Safety Science Journal, 2016, 26(5): 47-52(in Chinese).

[2] 张献民, 刘小兰, 张子文. 基于振动特性的机场刚性道面传荷性能[J]. 北京航空航天大学学报, 2018, 44(9): 1787-1796.
ZHANG Xianmin, LIU Xiaolan, ZHANG Ziwen. Transshipment performance of airport rigid pavement based on vibration characteristics[J]. Journal of Beijing University of Aeronautics and Astronautics, 2018, 44(9): 1787-1796(in Chinese).

[3] WANG D Y, FEI W S. Joint issue discussion on cement concrete pavement[J]. Advanced Materials Research, 2013, 671-674(2): 1179-1182.

[4] LIU Z G, LI J N, CAO G B. The treatment technology of void beneath cement concrete pavement bottom in cold area[J]. Advanced Materials Research, 2014, 1049-1050: 339-341.

[5] LIU Z G, XU F M, CAO G B. Study on cement concrete pavement treatment methods of common damage diseases[J]. Applied Mechanics and Materials, 2014, 716-717: 307-309.

[6] 马正军, 英红, 付琴, 等. 基于数字图像的水泥混凝土路面嵌缝料损坏识别[J]. 建筑材料学报, 2013, 16(2): 349-353, 359.
MA Zhengjun, YING Hong, FU Qin, et al. Damage identification of cement concrete pavement based on digital image[J]. Journal of Building Materials, 2013, 16(2): 349-353, 359(in Chinese).

[7] 王治, 王晋斌. 水泥混凝土路面嵌缝料及灌封工艺的研究[J]. 中国建筑防水, 2013(6): 35-41.
WANG Zhi, WANG Jinbin. Research on caulking material for cement concrete pavement and its construction[J]. China Building Waterproofing, 2013(6): 35-41(in Chinese).

[8] DONG E, LIU J, WU S. Study in the joint sealants of the concrete pavements[C]//2011 International Conference on Remote Sensing, Environment and Transportation Engineering. Nanjing: IEEE, 2011.

[9] LIU Y, PENG P. A key technique for cement concrete pavement joint filler construction in chilly regions[J]. Applied Mechanics and Materials, 2012, 170-173: 3255-3259.

[10] LAGO B D, BIONDINI F, TONIOLO G, et al. Experimental investigation on the influence of silicone sealant on the seismic behaviour of precast façades[J]. Bulletin of Earthquake Engineering, 2017, 15(4): 1771-1787.

[11] 伍家卫, 吕维华, 王艳, 等. PFS硅酮建筑密封胶的制备与性能研究[J]. 化工新型材料, 2011, 39(4): 71-73.
WU Jiawei, LV Weihua, WANG Yan, et al. Preparation and properties of PFS silicone building sealant[J]. New Chemical Materials, 2011, 39(4): 71-73(in Chinese).

[12] 滕晓波, 吴萍, 孙静, 等. 氧化石墨烯改性聚硫密封胶[J]. 高分子材料科学与工程, 2013, 29(6): 54-57.
TENG Xiaobo, WU Ping, SUN Jing, et al. Graphene oxide modified polysulfide sealant[J]. Polymer Materials Science and Engineering, 2013, 29(6): 54-57(in Chinese).

[13] 毛俊轩, 潘林, 熊婷. 硅烷改性聚氨酯密封胶与PC粘接性的研究[J]. 化学研究与应用, 2016, 28(11): 1654-1656.
MAO Junxuan, PAN Lin, XIONG Ting. Study of adhesion effect between silylated polyurethane sealant with polycarbonate[J]. Chemical Research and Application, 2016, 28(11): 1654-1656(in Chinese).

[14] QUAN Y, HE P, ZHOU B, et al. Modification of polysulfide sealant with polysulfide polythio-urethane-urea[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2007, 106(4): 2599-2604.

[15] 袁捷, 刘文博. 民用机场水泥混凝土道面接缝嵌缝材料性能指标分析[J]. 公路交通科技, 2016, 33(9): 7-13.
YUAN Jie, LIU Wenbo. Analysis of performance indexes of joints in cement concrete pavement joints for civil airports[J]. Journal of Highway and Transportation Research and Development, 2016, 33(9): 7-13(in Chinese).

[16] 张元霞, 马建中, 徐群娜. 阳离子聚合物乳液的研究进展[J]. 材料导报, 2017, 31(17): 64-70.
ZHANG Yuanxia, MA Jianzhong, XU Qunna. Research advances in cationic polymer emulsions[J]. Materials Review, 2017, 31(17): 64-70(in Chinese).

[17] 蒋凌飞, 卢子臣, 孔祥明, 等. 胶体粒子表面改性及其对水泥水化的影响[J]. 硅酸盐学报, 2017, 45(5): 601-607.
JIANG Lingfei, LU Zichen, KONG Xiangming, et al. Surface

http://fhclxb.buaa.edu.cn

modification of colloidal particles and its effect on cement hydration[J]. Journal of the Chinese Ceramic Society, 2017, 45(5): 601-607(in Chinese).

[18] 方征平, 许承威. 相分散-交联在聚合物共混中的协同作用[J]. 高分子材料科学与工程, 2016, 15(3): 116-118.
FANG Zhengping, XU Chengwei. Synergistic effect of phase dispersion-crosslinking in polymer blending[J]. Polymer Science and Engineering, 2016, 15(3): 116-118(in Chinese).

[19] XU S, LUO Y, TAN B. Recent development of hypercross-linked microporous organic polymers[J]. Macromolecular Rapid Communications, 2013, 34(6): 471-484.

[20] 刘鸿铭, 费逸伟, 孙世安, 等. 聚合物水泥基复合材料及其防腐性能应用研究[J]. 化工时刊, 2016, 30(12): 31-36.
LIU Hongming, FEI Yiwei, SUN Shian, et al. Application of polymer cement matrix composites and their anticorrosion properties[J]. Chemical Industry Journal, 2016, 30(12): 31-36(in Chinese).

[21] 衡艳阳, 赵文杰. 聚合物改性水泥基材料的研究进展[J]. 硅酸盐通报, 2014, 32(2): 365-371.
HENG Yanyang, ZHAO Wenjie. Research development of polymer modified cement based materials[J]. Bulletin of the Chinese Ceramic Society, 2014, 32(2): 365-371(in Chinese).

[22] 吴丽丽, 王云飞, 谢灵慧, 等. 玻璃纤维增强聚合物复合材料筋与工程水泥基复合材料黏结性能[J]. 复合材料学报, 2020, 37(3): 696-706.
WU Lili, WANG Yunfei, XIE Linghui, et al. Bonding behavior between glass fiber reinforced polymer composite bars and engineered cementitious composite[J]. Acta Materiae Compositae Sinica, 2020, 37(3): 696-706(in Chinese).

[23] 韦选纯, 汤盛文, 何真, 等. 聚乙烯醇纤维增强钢渣粉-水泥复合材料基本力学性能及微观结构[J]. 复合材料学报, 2019, 36(8): 1918-1925.
WEI Xuanchun, TANG Shengwen, HE Zhen, et al. Basic mechanical properties and microstructure of polyvinyl alcohol fiber reinforced steel slag powder-cement composites[J]. Acta Materiae Compositae Sinica, 2019, 36(8): 1918-1925(in Chinese).

[24] 郑少鹏, 牛开民, 田波, 等. 聚合物乳液对水泥砂浆流变性能的影响[J]. 建筑材料学报, 2017, 20(6): 962-969.
ZHENG Shaopeng, NIU Kaimin, TIAN Bo, et al. Effect of polymer emulsion on rheological properties of cement mortar[J]. Journal of Building Materials, 2017, 20(6): 962-969(in Chinese).

[25] 樊金杰, 郭锦棠, 胡苗苗, 等. 核壳型丁苯胶乳对水泥基复合材料力学性能的影响及其作用机制[J]. 复合材料学报, 2019, 36(2): 506-513.
FAN Jinjie, GUO Jintang, HU Miaomiao, et al. Effect of styrene-butadiene latex with core-shell structure on the mechanical properties of cement-based composite materials and its mechanism[J]. Acta Materiae Compositae Sinica, 2019, 36(2): 506-513(in Chinese).

[26] 潘文杰, 郭锦棠, 樊金杰, 等. 接枝改性聚丁二烯胶乳胶乳的制备及其在水泥基复合材料中的应用[J]. 复合材料学报, 2018, 35(4): 973-979.
PAN Wenjie, GUO Jintang, FAN Jinjie, et al. Preparation of graft-modified polybutadiene latex latex and its application in cement matrix composites[J]. Acta Materiae Compositae Sinica, 2018, 35(4): 973-979(in Chinese).

[27] 李悦, 朱金才, 吴玉生. 聚合物对超高韧性水泥基复合材料性能的影响[J]. 建筑材料学报, 2018, 21(1): 26-32.
LI Yue, ZHU Jincai, WU Yusheng. Effect of polymer on properties of ultra high toughness cementitious composites[J]. Journal of Building Materials, 2018, 21(1): 26-32(in Chinese).

[28] 韩冬冬, 陈维灯, 钟世云. 乳胶粒径对聚合物改性水泥基材料性能的影响[J]. 建筑材料学报, 2017, 20(6): 943-949.
HAN Dongdong, CHEN Weideng, ZHONG Shiyun. Effect of latex particle size on properties of polymer modified cement-based materials[J]. Journal of Building Materials, 2017, 20(6): 943-949(in Chinese).

[29] CHOI J Y, JOO M K, LHO B C. Effects of silica fume content and polymer-binder ratio on properties of ultrarapid-hardening polymer-modified mortars[J]. International Journal of Concrete Structures and Materials, 2016, 10: 249-256.

[30] 韩思聪, 白二雷, 郭创, 等. 苯丙乳液基水泥复合道面填缝料力学性能研究[J]. 硅酸盐通报, 2018, 37(11): 3398-3404, 3409.
HAN Sicong, BAI Erlei, GUO Chuang, et al. Research on mechanical properties of styrene-acrylic emulsion based cement composite pavement joint sealant[J]. Bulletin of the Chinese Ceramic Society, 2018, 37(11): 3398-3404, 3409(in Chinese).

http://fhclxb.buaa.edu.cn

复合材料学报
Acta Materiae Compositae Sinica

第 37 卷 第 9 期 9 月 2020 年
Vol. 37 No. 9 Sep 2020

DOI：10.13801/j.cnki.fhclxb.20200201.001

聚丙烯-钢纤维/混凝土柱大偏心受压承载力计算

张广泰*，曹银龙，李瑞祥，张路杨，陈勇

（新疆大学 建筑工程学院，新疆 830047）

摘 要：对 270 个聚丙烯纤维掺量 (体积分数) 分别为 0vol%、0.1vol%、0.2vol%、0.3vol%、0.4vol%、0.5vol%、钢纤维掺量 (体积分数) 分别为 0vol%、0.5vol%、1vol%、1.5vol%、2vol% 的聚丙烯-钢纤维/混凝土试块进行立方体抗压试验、轴心抗压试验和劈裂抗拉试验，基于复合材料力学理论，考虑纤维的取向系数、长度有效系数和界面黏结系数，对其建立强度预测模型并进行机制分析，同时选取掺量分别为 0vol%、0.1vol%、0.3vol% 的聚丙烯纤维、掺量分别为 0vol%、1.5vol% 的钢纤维制作 6 根聚丙烯-钢纤维/混凝土柱，对其进行大偏心受压试验，在强度预测模型的基础上进行承载力计算，提出聚丙烯-钢纤维/混凝土承载力计算方法。结果表明：钢纤维对聚丙烯-钢纤维/混凝土立方体抗压强度、轴心抗压强度和劈裂抗拉强度均有提高；聚丙烯纤维可提高聚丙烯-钢纤维/混凝土的劈裂抗拉强度，但不能提高聚丙烯-钢纤维/混凝土的抗压强度；聚丙烯-钢混杂纤维加入混凝土柱可有效提高其极限承载力。

关键词：钢纤维；聚丙烯纤维；混凝土柱；大偏心受压；极限承载力

中图分类号：TU528.58 **文献标志码**：A **文章编号**：1000-3851(2020)09-2336-12

Calculation of bearing capacity of polypropylene-steel fiber reinforced concrete column under large eccentric loading

ZHANG Guangtai*, CAO Yinlong, LI Ruixiang, ZHANG Luyang, CHEN Yong

(Architectural Engineering Institute, Xinjiang University, Xinjiang 830047, China)

Abstract: The cube compressive test, axial compressive test and splitting tensile test were conducted on 270 polypropylene-steel fiber/concrete test blocks with polypropylene fiber content (volume fraction) of 0vol%, 0.1vol%, 0.2vol%, 0.3vol%, 0.4vol%, 0.5vol% and steel fiber content (volume fraction) of 0vol%, 0.5vol%, 1vol%, 1.5vol% and 2vol% respectively. Based on the mechanical theory of polypropylene-steel fiber/concrete composites, the strength prediction model was established considering the fiber orientation coefficient, effective length coefficient and interfacial bond coefficient. The mechanism was also analyzed. Six polypropylene-steel fiber/concrete columns were made from polypropylene fiber with a content of 0vol%, 0.1vol%, 0.3vol% and steel fiber with a content of 0vol%, 1.5vol% to perform large eccentric compression test. On the basis of strength prediction model, the bearing capacity of polypropylene-steel fiber/concrete was calculated. The results show that steel fiber can improve the compressive strength, axial compressive strength and splitting tensile strength of polypropylene-steel fiber/concrete. Polypropylene fiber can improve the splitting tensile strength of polypropylene-steel fiber/concrete, but can't improve the compressive strength. The ultimate bearing capacity of concrete columns can be effectively increased by adding polypropylene-steel fibers.

Keywords: steel fiber; polypropylene fiber; concrete column; large eccentric compression; ultimate bearing capacity

混凝土在土木工程领域中应用广泛，但其存在抗拉强度低、变形能力差等缺点，一旦混凝土开裂，开裂区混凝土便会退出工作。在混凝土中加入纤维可以有效解决上述问题，提高混凝土的

收稿日期：2019-10-23; **录用日期**：2020-01-13；**网络首发时间**：2020-02-02 11:27:40
网络首发地址：https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20200201.001
基金项目：国家自然科学基金 (51968070)
通信作者：张广泰，教授，博士生导师，研究方向为工程材料与结构抗震 E-mail: zgtlxh@126.com

引用格式：张广泰，曹银龙，李瑞祥，等. 聚丙烯-钢纤维/混凝土柱大偏心受压承载力计算 [J]. 复合材料学报，2020，37(9)：2336-2347.
ZHANG Guangtai, CAO Yinlong, LI Ruixiang, et al. Calculation of bearing capacity of polypropylene-steel fiber reinforced concrete column under large eccentric loading[J]. Acta Materiae Compositae Sinica, 2020, 37(9): 2336-2347(in Chinese).

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

性能。纤维/混凝土是以混凝土为基材,通过加入纤维对混凝土进行增强。常用的纤维有钢纤维、聚丙烯纤维、玄武岩纤维等，将一定掺量的纤维加入混凝土可有效提高混凝土的受压性能、抗拉性能、抗渗性能及抗冲击性能等[1-5]。

关于纤维对混凝土性能的影响，国内外学者进行了大量研究。赵纪生等[6]对 8 根钢纤维/混凝土短柱的压弯性能进行研究，并用纤维间距理论建立了承载力计算公式，结果表明，钢纤维加入混凝土，提高了混凝土的抗拉和抗压性能，同时提高了偏压柱的极限承载力。徐礼华等[7]对 24 根钢-聚丙烯混杂纤维/混凝土柱进行拟静力试验，并建立了钢-聚丙烯混杂纤维/混凝土柱抗震受弯承载力计算公式，结果表明，当轴压比较大时,与普通混凝土试件相比,混杂纤维/混凝土柱承载力提高幅度为 15%~20%。朱海堂等[8]对 11 根玄武岩纤维增强树脂复合材料 (BFRP) 筋-钢纤维/高强混凝土梁进行受弯性能试验，并提出 BFRP 筋-钢纤维/高强混凝土梁受弯承载力计算方法，结果表明，钢纤维可提高混凝土梁的受弯承载力。Tokgoz 等[9]对正方形截面的钢筋-钢纤维/混凝土柱和复合柱试件进行试验，结果表明，钢纤维可显著改善高强钢筋/混凝土柱和复合柱的约束性能和延性。上述研究多考虑单一纤维对混凝土的增强作用，对于混杂纤维/混凝土构件的承载力计算公式尚未完善。

为研究聚丙烯纤维和钢纤维对混凝土的增强作用及聚丙烯-钢纤维/混凝土柱大偏心受压性能，本文对 270 个聚丙烯-钢纤维/混凝土柱试块进行基本力学试验，并通过复合材料力学理论，考虑纤维的取向系数、长度有效系数和界面黏结系数，建立聚丙烯-钢纤维/混凝土强度预测模型，同时，对 6 根聚丙烯-钢纤维/混凝土柱进行大偏心受压试验，建立聚丙烯-钢纤维/混凝土柱极限承载力计算方法，为聚丙烯纤维和钢纤维在工程中的应用推广提供理论依据。

1 试验材料及方法

1.1 原材料

新疆红雁池水泥厂生产的 P·O 42.5 水泥；细度模数为 2.9 的砂；6~25 mm 连续级配的卵石；自来水；聚羧酸高效减水剂；乌鲁木齐锂业有限公司生产的锂渣粉，锂渣具体的化学成分如表 1 所示；江苏苏博特新材料有限公司生产的润强丝抗裂防渗聚丙烯纤维Ⅰ型；上海盾坚钢纤维厂生产的 DJ-4 哑铃型钢纤维。聚丙烯纤维和钢纤维如图 1 和图 2 所示，主要参数如表 2 所示。

表 1 锂渣的化学成分

Table 1 Chemical composition of lithium slag

wt%

SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	CaO	MgO	SO_3	K_2O	Na_2O	Li_2O
54.39	19.83	1.40	7.98	0.24	8.30	0.14	0.26	0.77

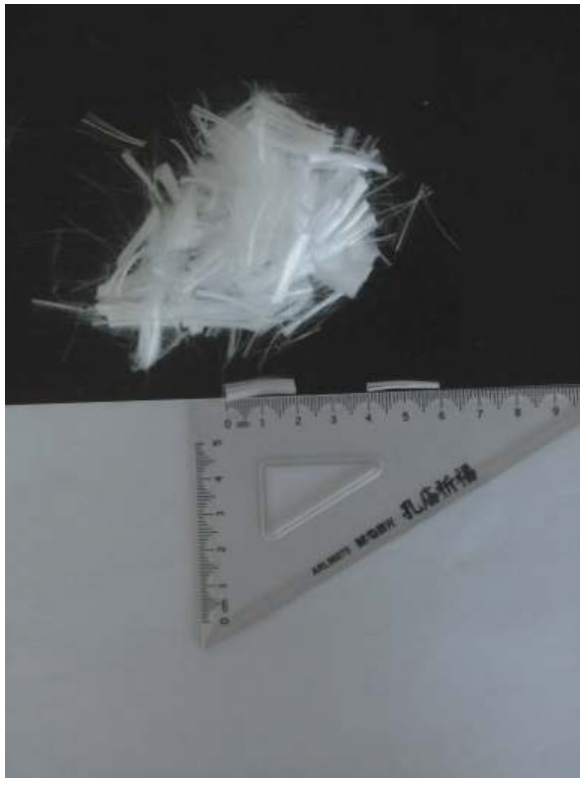


图 1 聚丙烯纤维

Fig. 1 Polypropylene fiber

1.2 试验配比

试验所采用的配比强度等级为 C50 级，在该强度配比的基础上用锂渣取代 20%(质量) 的水泥，具体混凝土的配比如表 3 所示。

1.3 试块制备

试块中聚丙烯纤维体积分数分别为 0vol%、0.1vol%、0.2vol% 、0.3vol% 、0.4vol% 、0.5vol%(即 0 kg/m^3、 0.9 kg/m^3、 1.8 kg/m^3、 2.7 kg/m^3、3.6 kg/m^3、4.5 kg/m^3)，钢纤维体积分数分别为 0vol%、0.5vol% 、1.0vol% 、1.5vol% 、 2.0vol% (即 0 kg/m^3、 39 kg/m^3、 78 kg/m^3、 117 kg/m^3、156 kg/m^3)。试块制作和试验按照 CECS 13：2009[10]、GB/T 50081—2002[11] 的规定进行。制作 180 个 150 mm×150 mm×150 mm 的立方体试块进行立方体抗压试验和劈裂抗拉试验、90 个 150 mm×

http://fhlxb.buaa



图 2　钢纤维

Fig. 2　Steel fiber

150 mm×300 mm 的棱柱体试块进行轴心抗压试验，全排列共计 30 组。为了减小纤维/混凝土的“球化效应[12]”，先将石子、水泥、锂渣粉、砂加入搅拌机干拌 30 s，后加入一半纤维搅拌 30 s，再加入另一半纤维搅拌 30 s，最后加入水，搅拌 120 s 后出料。

1.4　构件制作

构件制作参考 CECS38：2004[13] 的有关要求，确定聚丙烯纤维体积分数分别为 0vol%、0.1vol%、0.3vol%，钢纤维体积率分别为 0vol%、1.5vol%。采用全排列试验法，设计 1 根不掺纤维的对比柱及 5 根聚丙烯-钢纤维/混凝土柱，构件截面尺寸、配筋情况等如图 3 所示，大偏心受压试验如图 4 所示，位移计及应变片布置如图 5 所示。

2　聚丙烯-钢纤维/混凝土力学性能模型及机制

2.1　聚丙烯-钢纤维/混凝土劈裂抗拉强度模型

2.1.1　纤维取向系数

对于三维乱向分布的纤维，纤维的方向与其受力方向是否一致对复合材料力学性能的影响十分显著[14-16]，因此引入纤维取向系数来考虑纤维在混凝土中的增强作用。取直径为纤维长度 l 的球体来研究纤维取向系数。设 z 轴方向为混凝土的受力方向，对于与 z 轴夹角为 θ、在 x-z 面上投影与 x 轴夹角为 φ 的纤维，其取向系数可表示为

$$\eta_0(\theta) = l_{\mathrm{f}}\cos\theta\cos\varphi / l_{\mathrm{f}} = \cos\theta\cos\varphi \tag{1}$$

由于纤维在混凝土中呈三维乱向分布，因此每根纤维的取向系数都不同，假设任意一根纤维在复合材料中取任意方向的概率都相同，对于掺入 n 根纤维的复合材料，其平均取向系数可表示为

$$\eta_\theta = \frac{\sum_{i=1}^{n}\eta_i(\theta)}{n} = \int \cos\theta\cos\varphi d_{(\theta,\varphi)}d\theta d\varphi \tag{2}$$

式中，$d_{(\theta,\varphi)}$ 为纤维取向概率。

图 6 为纤维在混凝土中的取向模型，则纤维处于某一位置的概率可用图中阴影部分的面积与半球面积的比值确定，可表示为

$$d_{(\theta,\varphi)}d\theta d\varphi = rd\theta r\cos\theta d\varphi / 2\pi r^2 = \cos\theta d\theta d\varphi / 2\pi \tag{3}$$

将式 (3) 代入式 (2) 可得到纤维在复合材料中的平均取向系数为

表 2　聚丙烯纤维和钢纤维的主要参数

Table 2　Parameters of polypropylene fibers and steel fibers

Fiber type	Length/mm	Diameter/μm	Density/(g·cm^{-3})	Elasticity modulus /GPa	Tensile strength/MPa
Steel fiber	33	300	7.82	210	⩾600
Polypropylene fiber	19	33	0.91	>3.5	530

表 3　混凝土配比

Table 3　Mix proportions of concrete

kg·m^{-3}

	Water	Cement	Sand	Cobblestone	Water reducer	Lithium slag
C50 concrete composition	150	530	656	1 170	5.3	—
Concrete composition used in test	150	424	656	1 170	5.3	106

http://fhclxb.buaa.edu.cn

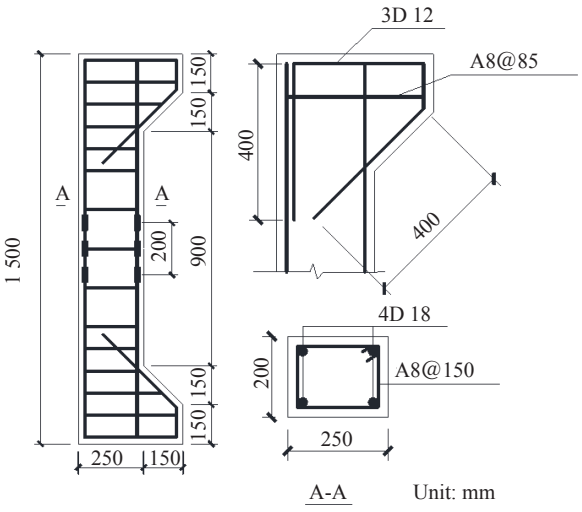


图 3　聚丙烯-钢纤维/混凝土柱配筋

Fig. 3　Reinforcement drawing of polypropylene-steel fiber/concrete column



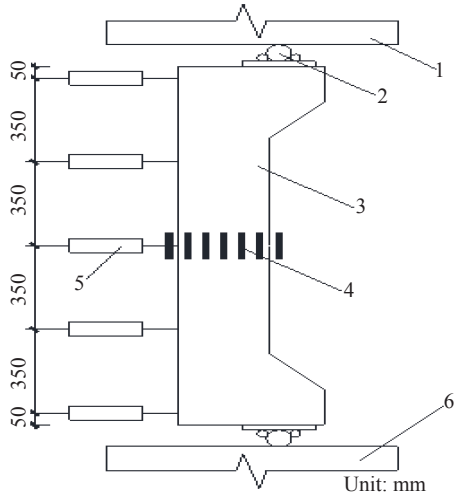
图 4　聚丙烯-钢纤维/混凝土柱大偏心受压试验

Fig. 4　Large eccentric compression test of polypropylene-steel fiber/concrete column

$$\eta_0 = \int_{-\pi/2}^{\pi/2}\int_{-\pi/2}^{\pi/2}\int \cos\theta\cos\varphi\cos\theta d_\theta d_\varphi/2\pi$$
$$= \int_{-\pi/2}^{\pi/2}\int_{-\pi/2}^{\pi/2}\int \frac{\cos\theta^2\cos\varphi d_\theta d_\varphi}{2\pi} = 0.5 \quad (4)$$

2.1.2　临界长径比

纤维长径比对混凝土力学影响显著[17]，定义纤维能承受的最大拉力等于分布在纤维周围沿纤维轴线方向分布的界面黏结力时的长径比为临界长径比。假定平均界面黏结应力为τ，纤维的极限拉应力为σ_u，纤维长度为l_f，直径为d_f，取$\frac{l_f}{2}$纤维长度上所受的界面黏结力为最大值，则



1−Top pressing plate of 5 000 kN hydraulic press
2−Roller bearing
3−Testing column
4−Concrete strain gauge
5−Electronic displacement meter
6−Loading plate of 5 000 kN hydraulic press

图 5　位移计及应变片布置

Fig. 5　Layout of displacement meter and strain gauge

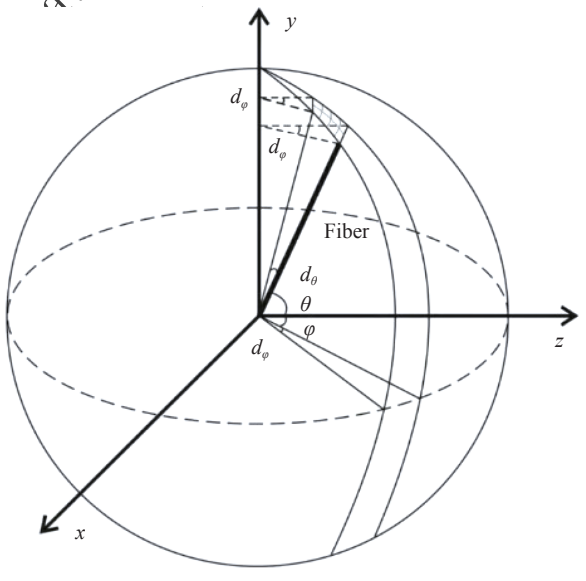


图 6　纤维在混凝土中的取向模型

Fig. 6　Orientation model of fibers in concrete

$$\sigma_u \pi \frac{d_f^2}{4} = \tau\pi d_f \frac{l_f}{2} \quad (5)$$

临界长径比为

$$(l_f/d_f)_{crit} = \sigma_u/2\tau \quad (6)$$

临界长度为

$$l_{fcrit} = \sigma_u d_f/2\tau \quad (7)$$

2.1.3　界面黏结系数

当复合材料受拉时，由于混凝土和纤维的变形存在差异，沿纤维轴向会产生切应力，通过纤

维的桥连作用，聚丙烯-钢纤维/混凝土可继续承担部分荷载，半长纤维周围产生的切应力[18]及其所受拉力如图 7 所示，则纤维拉应力可表示为

$$P_{\mathrm{f}}=\pi r_{\mathrm{f}}^2\sigma_{\mathrm{f}}=\int_0^{\frac{l_{\mathrm{f}}}{2}}2\pi r_{\mathrm{f}}\tau_x d_x \tag{8}$$

$$\sigma_{\mathrm{f}}=\frac{2}{r_{\mathrm{f}}}\int_0^{\frac{l_{\mathrm{f}}}{2}}\tau_x d_x \tag{9}$$

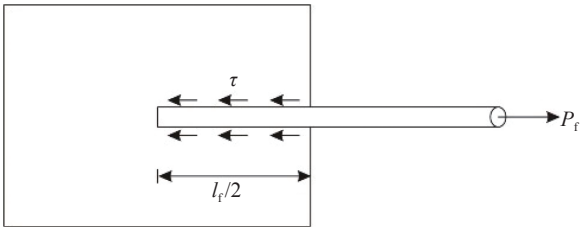


图 7　混凝土-纤维界面黏结力与纤维拉应力模型

Fig. 7　Concrete-fiber interfacial bonding force and fiber tensile stress model

界面黏结系数η_{b}为定向纤维的最大拉应力σ_{f}与纤维极限抗拉强度之比，即

$$\eta_{\mathrm{b}}=\frac{\sigma_{\mathrm{f}}}{\sigma_{\mathrm{fu}}} \tag{10}$$

当$l_{\mathrm{f}}<l_{\mathrm{crit}}$时，复合材料开裂后，定向纤维的最大拉应力为

$$\sigma_{\mathrm{f}}=2\tau\frac{l_{\mathrm{f}}}{d_{\mathrm{f}}} \tag{11}$$

界面黏结系数为

$$\eta_{\mathrm{b}}=\frac{l_{\mathrm{f}}}{l_{\mathrm{crit}}} \tag{12}$$

当$l_{\mathrm{f}}\geqslant l_{\mathrm{crit}}$时，复合材料开裂后，定向纤维的最大拉应力为

$$\sigma_{\mathrm{f}}=2\tau\frac{l_{\mathrm{crit}}}{d_{\mathrm{f}}} \tag{13}$$

界面黏结系数为

$$\eta_{\mathrm{b}}=\frac{l_{\mathrm{fcrit}}}{l_{\mathrm{crit}}}=\frac{\sigma_{\mathrm{fu}}}{\sigma_{\mathrm{fu}}}=1 \tag{14}$$

2.1.4　长度有效系数

当复合材料受拉出现裂缝后，由于纤维长度不同，其所受的拉应力也不同[19]。当$l_{\mathrm{f}}<l_{\mathrm{crit}}$时，纤维不能达到其极限抗拉强度，而是从基体中拔出，各纤维承担的拉应力在0~σ_{f}之间；当$l_{\mathrm{f}}\geqslant l_{\mathrm{crit}}$时，纤维可达到极限抗拉强度，被拉断，各纤维承担的拉应力在0~σ_{fu}之间。

取其中一根纤维进行分析，当复合材料开裂后，该纤维所能承担的拉应力取决于纤维埋置在基体中距断裂面较短的一段长度，定义埋深较短的那段纤维端部距断裂面为x时，该段纤维的增强效率与裂缝出现在该位置的概率的积分为纤维长度有效系数。当$l_{\mathrm{fc}}<l_{\mathrm{crit}}/2$时，纤维的拉应力$\sigma_{\mathrm{f}}=2\tau\frac{l_{\mathrm{fc}}}{d_{\mathrm{f}}}$，不能达到其极限抗拉强度，而从基体中拔出；当$l_{\mathrm{fc}}\geqslant l_{\mathrm{crit}}/2$时，纤维可达到极限抗拉强度，被拉断。

假设该纤维与裂缝交于任意一位置的概率相同。图 8 为混凝土中不同长度纤维的应力分布。则当$l_{\mathrm{f}}<l_{\mathrm{crit}}$时，纤维应力如图 8(a) 所示，设埋深较短的那段纤维端部距断裂面为x时，纤维增强效率为

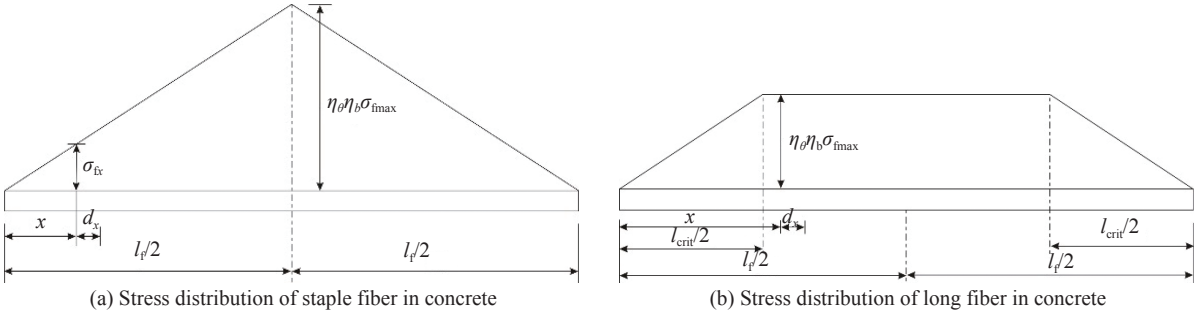
$$\frac{\sigma_{\mathrm{f}x}}{\eta_\theta\eta_{\mathrm{b}}\sigma_{\mathrm{fmax}}}=\frac{\eta_\theta\eta_{\mathrm{b}}2\tau\frac{x}{d_{\mathrm{f}}}}{\eta_\theta\eta_{\mathrm{b}}2\tau\frac{l_{\mathrm{f}}}{2d_{\mathrm{f}}}}=\frac{2x}{l_{\mathrm{f}}} \tag{15}$$

纤维处于此位置的概率为$2d_x/l_{\mathrm{f}}$，因此，纤维长度有效系数η_{l}为

$$\eta_{\mathrm{l}}=\int_0^{\frac{l_{\mathrm{f}}}{2}}\frac{2x}{l_{\mathrm{f}}}\frac{2d_x}{l_{\mathrm{f}}}=0.5 \tag{16}$$

当$l_{\mathrm{f}}\geqslant l_{\mathrm{crit}}$时，纤维应力如图 8(b) 所示，纤维增强效率为

$$\frac{\sigma_{\mathrm{f}}}{\eta_\theta\eta_{\mathrm{b}}\sigma_{\mathrm{fmax}}}=\frac{\eta_\theta\eta_{\mathrm{b}}2\tau\frac{x}{d_{\mathrm{f}}}}{\eta_\theta\eta_{\mathrm{b}}2\tau\frac{l_{\mathrm{crit}}}{2d_{\mathrm{f}}}}=\frac{2x}{l_{\mathrm{crit}}} \tag{17}$$



(a) Stress distribution of staple fiber in concrete　　(b) Stress distribution of long fiber in concrete

图 8　混凝土中不同长度纤维的应力分布

Fig. 8　Stress distribution of fibers of different lengths in concrete

http://fhclxb.buaa.edu.cn

纤维处于此位置的概率为$2d_x/l_f$，因此，纤维长度有效系数η_l为

$$\eta_l = \int_0^{\frac{l_{crit}}{2}} \frac{2x}{l_{crit}} \frac{2d_x}{l_f} + \int_{\frac{l_{crit}}{2}}^{\frac{l_f}{2}} \frac{2d_x}{l_f} = 1 - \frac{l_{crit}}{2l_f} \tag{18}$$

式中，η_b为纤维界面黏结系数。

2.1.5 劈裂抗拉强度模型

根据复合材料力学理论，将纤维/混凝土看作是一个多相体系，其中纤维为一相，基体为一相，则纤维/混凝土开裂后其抗拉强度可表示为

$$f_t = f_{tm}V_{tm} + \eta_f\sigma_f V_f \tag{19}$$

$$\eta_f = \eta_\theta\eta_l\eta_b \tag{20}$$

式中：η_θ、η_l、η_b分别为纤维取向系数、长度系数、黏结系数；η_f为纤维有效系数；V_{tm}、V_f分别为基体体积率和纤维体积率。

对于聚丙烯-钢纤维/混凝土，混凝土开裂后，其抗拉强度可表示为

$$f_t = f_{tm}V_{tm} + \eta_{\theta s}\eta_{ls}\eta_{bs}\sigma_s V_s + \eta_{\theta p}\eta_{lp}\eta_{bp}\sigma_p V_p \tag{21}$$

聚丙烯-钢纤维/混凝土试块进行劈裂抗拉试验时，高弹模钢纤维被拔出，低弹模聚丙烯纤维被拉断，因此，聚丙烯纤维达到其极限抗拉强度，钢纤维没有达到其极限抗拉强度，则其抗拉强度可表示为

$$f_t = f_{tm}V_{tm} + \eta_{\theta s}\eta_{ls}\eta_{bs}2\tau_s\frac{l_s}{d_s}V_s + \eta_{\theta p}\eta_{lp}\eta_{bp}\sigma_{pu}V_p \tag{22}$$

取$\eta_{\theta s} = \eta_{\theta p} = 0.5$，$\eta_{ls} = 0.5$，$\eta_{bs} = \frac{l_s}{l_{scrit}}$，$\eta_{lp} = 1 - \frac{l_{pcrit}}{2l_p}$，$\eta_{bp} = 1$，则

$$f_t = f_{tm}V_{tm} + \frac{1}{2}\frac{1}{2}\frac{l_s}{l_{scrit}}2\tau_s\frac{l_s}{d_s}V_s + \frac{1}{2}\left(1 - \frac{l_{pcrit}}{2l_p}\right)1\sigma_{pu}V_p \tag{23}$$

将$l_{scrit} = \sigma_{su}d_s/2\tau_s$、$l_{pcrit} = \sigma_{pu}d_p/2\tau_p$代入式 (23)，则

$$f_t = f_{tm}V_{tm} + \frac{\tau_s^2}{\sigma_{su}}\left(\frac{l_s}{d_s}\right)^2 V_s + \frac{1}{2}\sigma_{pu}V_p - \frac{1}{8}\frac{d_s}{l_s}\cdot\frac{\sigma_{pu}^2}{\tau_p}V_p \tag{24}$$

表 4 为聚丙烯-钢纤维/混凝土劈裂抗拉强度试验值及计算值，用 Origin 对试验数据进行三维曲面拟合，为方便拟合，将式 (24) 转化为

表 4 聚丙烯-钢纤维/混凝土劈裂抗拉强度试验值及计算值

Table 4 Test values and calculation values of splitting tensile strength of polypropylene-steel fiber/concretes

Test number	Volume fraction of polypropylene fiber/vol%	Volume fraction of steel fiber/vol%	Test value of split tensile strength/MPa	Calculated value of split tensile strength/MPa	Test value/Calculated value
P0S0	0	0	2.92	2.92	1.00
P0S1	0	0.5	3.51	3.59	0.98
P0S2	0	1	4.19	4.27	0.98
P0S3	0	1.5	4.84	4.94	0.98
P0S4	0	2	5.68	5.61	1.01
P1S0	0.1	0	3.07	2.97	1.03
P1S1	0.1	0.5	3.72	3.64	1.02
P1S2	0.1	1	4.30	4.31	1.00
P1S3	0.1	1.5	5.11	4.99	1.02
P1S4	0.1	2	5.74	5.66	1.01
P2S0	0.2	0	3.14	3.02	1.04
P2S1	0.2	0.5	3.44	3.69	0.93
P2S2	0.2	1	4.11	4.36	0.94
P2S3	0.2	1.5	5.01	5.04	0.99
P2S4	0.2	2	5.88	5.71	1.03
P3S0	0.3	0	3.03	3.07	0.99
P3S1	0.3	0.5	4.02	3.74	1.07
P3S2	0.3	1	4.17	4.41	0.95
P3S3	0.3	1.5	4.78	5.09	0.94
P3S4	0.3	2	5.97	5.76	1.04
P4S0	0.4	0	3.46	3.12	1.11
P4S1	0.4	0.5	4.22	3.79	1.11
P4S2	0.4	1	4.38	4.46	0.98
P4S3	0.4	1.5	5.17	5.13	1.01
P4S4	0.4	2	6.12	5.81	1.05
P5S0	0.5	0	3.35	3.16	1.06
P5S1	0.5	0.5	3.49	3.84	0.91
P5S2	0.5	1	4.03	4.51	0.89
P5S3	0.5	1.5	5.05	5.18	0.97
P5S4	0.5	2	6.03	5.86	1.03

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

$$z = f_t - f_{tm}V_{tm} - \frac{1}{2}\sigma_{pu}V_p = \alpha_S V_s + \alpha_P V_p \tag{25}$$

得到：

$$f_t = f_{tm}\rho_{tm} + 137.99V_s - 211.68V_p + \frac{1}{2}\sigma_{pu}V_p \tag{26}$$

图 9 为聚丙烯-钢纤维/混凝土劈裂抗拉强度拟合模型，调整 R^2=0.96。

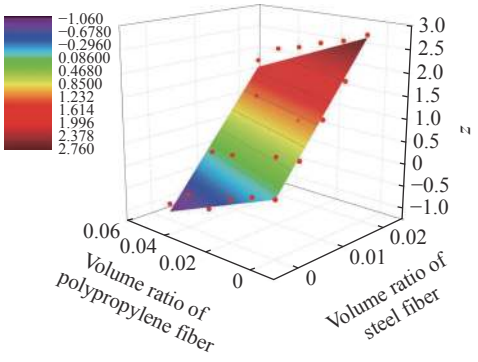


图 9　聚丙烯-钢纤维/混凝土劈裂抗拉强度拟合模型

Fig. 9　Splitting tensile strength fitting model of polypropylene-steel fiber/concrete

本试验σ_{pu}取 530 MPa，则聚丙烯-钢纤维/混凝土劈裂抗拉强度与纤维掺量的关系可表示为

$$f_t = f_{tm}V_{tm} + 137.99V_s + 53.32V_p \tag{27}$$

2.2　聚丙烯-钢纤维/混凝土抗压强度模型

2.2.1　聚丙烯-钢纤维/混凝土立方体抗压强度模型

根据复合材料力学理论，当外力与纤维方向一致时，复合材料的抗压强度f_{cu}可表示为

$$f_{cu} = f_m V_m + f_f V_f \tag{28}$$

式中：f_m为基体抗压强度；V_m为基体体积率；f_f为纤维的平均应力；V_f为纤维体积率。

当聚丙烯-钢纤维/混凝土受压时，将高弹模纤维钢纤维等效为短小的钢筋，假设其与混凝土充分黏结，由于纤维在复合材料中是乱向不连续分布的，因此考虑其取向对混杂纤维/混凝土力学性能的影响，对于低弹模聚丙烯纤维，引入纤维有效系数来考虑其对混杂纤维/混凝土力学性能的影响，则聚丙烯-钢纤维/混凝土的抗压强度可表示为

$$f_{cu} = f_m V_m + \eta_{\theta s} f_s V_s + \eta_p f_p V_p \tag{29}$$

式中：$\eta_{\theta s}$取 0.5；f_s、f_p分别为钢纤维和聚丙烯纤维的平均应力；η_p为聚丙烯纤维有效系数；V_s、V_p分别为钢纤维体积率和聚丙烯纤维体积分数。

表 5 为聚丙烯-钢纤维/混凝土立方体抗压强度试验值及计算值，根据复合材料力学理论，用 Origin 对试验数据进行三维曲面拟合，钢纤维取向系数取 0.5，为方便拟合，将式 (29) 转化为

$$f_{cu} - f_m V_m = 0.5 f_s V_s + \eta_p f_p V_p \tag{30}$$

则聚丙烯-钢纤维/混凝土立方体抗压强度可表示为

$$f_{cu} = f_m V_m + 0.5 \times 2.19 \times 10^3 V_s - 1.29 \times 10^3 V_p \tag{31}$$

图 10(a) 为聚丙烯-钢纤维/混凝土立方体抗压强度拟合模型，调整 R^2=0.91。

2.2.2　聚丙烯-钢纤维/混凝土轴心抗压强度模型

表 6 为聚丙烯-钢纤维/混凝土轴心抗压强度试验值及计算值，根据复合材料力学理论，得到

$$f_c = f_m V_m + 0.5 \times 1.62 \times 10^3 V_s - 0.617 \times 10^3 V_p \tag{32}$$

图 10(b) 为聚丙烯-钢纤维/混凝土轴心抗压强度拟合模型，调整 R^2=0.84。

2.3　聚丙烯-钢纤维/混凝土力学性能机制

当聚丙烯-钢纤维/混凝土受压时，由于聚丙烯纤维弹性模量较低(约为混凝土弹性模量的 1/10)，且纤维的加入使混凝土的内部缺陷增多，导致混凝土的密实性降低，因此本试验中单掺聚丙烯纤维的混凝土试块抗压强度反而有所降低；对于高弹模钢纤维，可将其等效为短小的钢筋，混凝土产生变形时，其也产生相应的变形，因此提高了混凝土的抗压强度；当聚丙烯-钢纤维/混凝土受拉开裂时，若基体强度足够，则可在纤维处产生多道裂缝，纤维发挥桥联作用，将荷载传递给裂缝上下处的混凝土，使其可继续承担一定的荷载，同时，横跨裂缝的纤维可降低裂尖的应力强度因子，阻碍裂缝扩展，纤维的掺入也有效减少了早期混凝土塑性裂缝的产生和发展，这些都有效提高了混凝土的抗拉强度。

3　聚丙烯-钢纤维/混凝土柱大偏心受压承载力计算

3.1　基本假定

为有效考虑钢筋和纤维的作用并方便计算，提出下列基本假定：(1) 变形前后柱截面保持平截面假定；(2) 钢筋应力-应变曲线采用理想弹塑性应力-应变曲线，由于在受弯构件中，当受拉钢筋达到屈服进入强化阶段后，也只能达到不大的范围，因此不考虑钢筋的强化阶段，采用如图 11 所示的本构模型，根据钢筋拉拔试验，确定f_y取 530 MPa；(3) 聚丙烯-钢纤维/混凝土拉压应力-应变关系曲线[20] 采用如图 12 所示的曲线。f_t、f_c与基体混凝土的劈裂抗拉强度、轴心抗压强度和纤

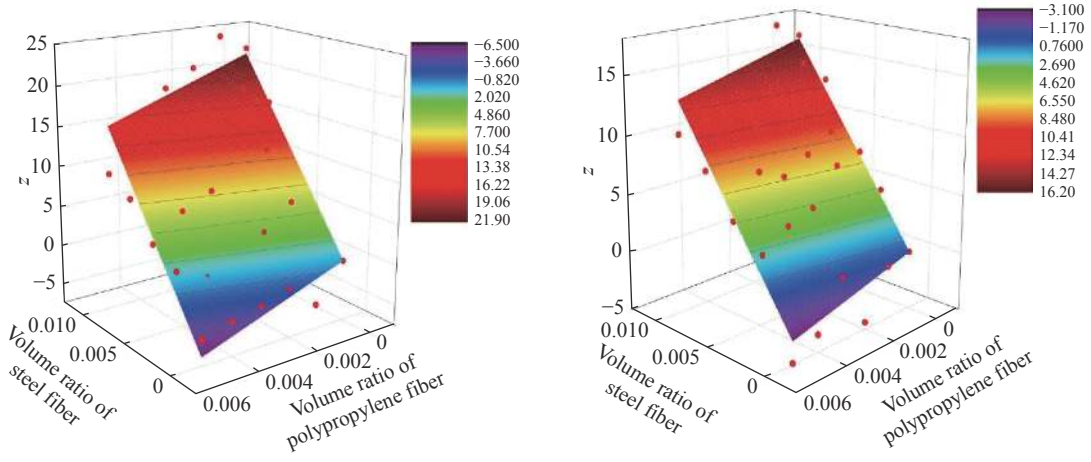
http://fhclxb.buaa.edu.cn

表 5 聚丙烯-钢纤维/混凝土立方体抗压强度试验值及计算值

Table 5 Test values and calculated values of cube compressive strength of polypropylene-steel fiber/concrete

Test number	Volume fraction of polypropylene fiber/vol%	Volume fraction of steel fiber/vol%	Test value of cube compressive strength/MPa	Calculated value of cube compressive strength/MPa	Test value/ Calculated value
P0S0	0	0	62.8	62.80	1.00
P0S1	0	0.5	64.2	67.96	0.94
P0S2	0	1	69.0	73.12	0.94
P0S3	0	1.5	78.3	78.28	1.00
P0S4	0	2	84.1	83.44	1.01
P1S0	0.1	0	58.2	61.45	0.95
P1S1	0.1	0.5	69.2	66.61	1.04
P1S2	0.1	1	74.2	71.77	1.03
P1S3	0.1	1.5	80.5	76.93	1.05
P1S4	0.1	2	86.0	82.09	1.05
P2S0	0.2	0	61.2	60.10	1.02
P2S1	0.2	0.5	66.3	65.26	1.02
P2S2	0.2	1	69.1	70.42	0.98
P2S3	0.2	1.5	74.8	75.58	0.99
P2S4	0.2	2	82.4	80.74	1.02
P3S0	0.3	0	60.0	58.76	1.02
P3S1	0.3	0.5	62.0	63.91	0.97
P3S2	0.3	1	70.4	69.07	1.02
P3S3	0.3	1.5	77.3	74.23	1.04
P3S4	0.3	2	80.3	79.39	1.01
P4S0	0.4	0	59.2	57.41	1.03
P4S1	0.4	0.5	62.5	62.57	1.00
P4S2	0.4	1	68.7	67.73	1.01
P4S3	0.4	1.5	69.5	72.88	0.95
P4S4	0.4	2	77.2	78.04	0.99
P5S0	0.5	0	58.1	56.06	1.04
P5S1	0.5	0.5	64.1	61.22	1.05
P5S2	0.5	1	65.5	66.38	0.99
P5S3	0.5	1.5	69.3	71.54	0.97
P5S4	0.5	2	70.8	76.70	0.92

http://fhclxb.buaa.edu.cn



(a) Cube compressive strength (b) Axial compressive strength

图 10 聚丙烯-钢纤维/混凝土抗压强度拟合模型

Fig. 10 Compressive strength fitting model of polypropylene-steel fiber/concrete

维掺量有关，其关系见式 (27) 和式 (32)。

3.2 聚丙烯-钢纤维/混凝土柱不同阶段受力情况

对于普通混凝土，当受拉区混凝土产生裂缝时，断裂区混凝土退出工作，受拉区应力主要由钢筋承担。对于聚丙烯-钢纤维/混凝土，当受拉区混凝土产生裂缝时，纤维发挥桥联作用，混凝土仍可以承担部分应力。图 13 为聚丙烯-钢纤维/混凝土柱不同阶段正截面受力情况。

3.3 聚丙烯-钢纤维/混凝土柱承载力计算

根据力平衡和弯矩平衡，可得

表 6　聚丙烯-钢纤维/混凝土轴心抗压强度试验值及计算值

Table 6　Test values and calculated values of axial compressive strength of polypropylene-steel fiber/concretes

Test number	Volume fraction of polypropylene fiber/vol%	Volume fraction of steel fiber/vol%	Test value of axial compressive strength/MPa	Calculated value of axial compressive strength/MPa	Test value/ Calculated value
P0S0	0	0	43.3	43.30	1.00
P0S1	0	0.5	47.7	47.13	1.01
P0S2	0	1	50.4	50.97	0.99
P0S3	0	1.5	55.7	54.80	1.02
P0S4	0	2	58.9	58.63	1.00
P1S0	0.1	0	42.8	42.64	1.00
P1S1	0.1	0.5	51.6	46.47	1.11
P1S2	0.1	1	52.4	50.31	1.04
P1S3	0.1	1.5	57.5	54.14	1.06
P1S4	0.1	2	60.1	57.97	1.04
P2S0	0.2	0	38.8	41.98	0.92
P2S1	0.2	0.5	51.0	45.81	1.11
P2S2	0.2	1	51.0	49.65	1.03
P2S3	0.2	1.5	53.3	53.48	1.00
P2S4	0.2	2	55.8	57.31	0.97
P3S0	0.3	0	43.5	41.32	1.05
P3S1	0.3	0.5	48.1	45.15	1.07
P3S2	0.3	1	49.7	48.99	1.01
P3S3	0.3	1.5	51.0	52.82	0.97
P3S4	0.3	2	53.0	56.65	0.94
P4S0	0.4	0	39.6	40.66	0.97
P4S1	0.4	0.5	47.3	44.49	1.06
P4S2	0.4	1	50.7	48.33	1.05
P4S3	0.4	1.5	50.3	52.16	0.96
P4S4	0.4	2	54.7	55.99	0.98
P5S0	0.5	0	38.2	40.00	0.96
P5S1	0.5	0.5	45.7	43.83	1.04
P5S2	0.5	1	47.3	47.67	0.99
P5S3	0.5	1.5	50.4	51.50	0.98
P5S4	0.5	2	52.5	55.33	0.95

http://fhclxb.buaa.edu.cn

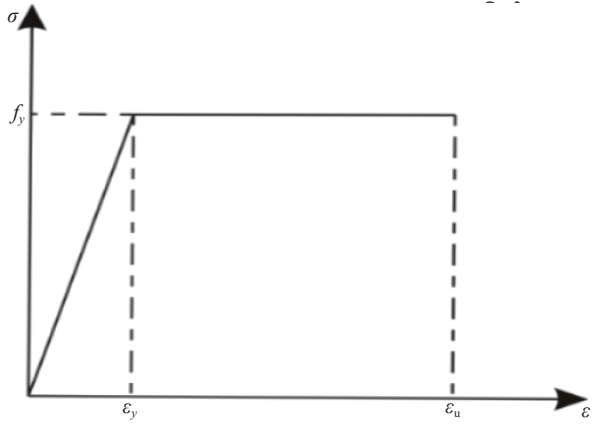


图 11　钢筋本构模型

Fig. 11　Constitutive model of steel bar

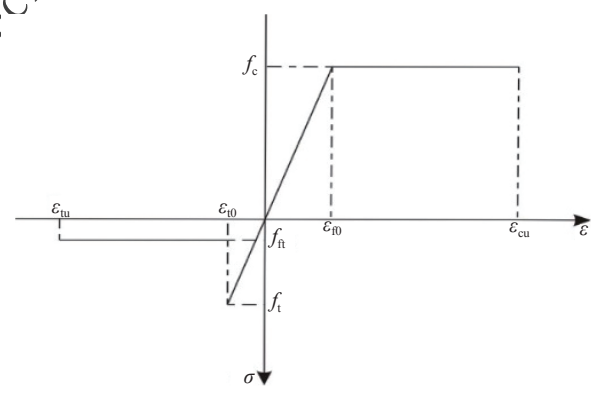


图 12　聚丙烯-钢纤维/混凝土拉-压本构模型

Fig. 12　Tension-compression constitutive model of polypropylene-steel fiber/concrete

$$N_{fu} = \alpha_1 f_c b x + f'_y A'_s - f_y A_s - f_{ft} b x_t \tag{33}$$

$$N_{fu} e = \alpha_1 f_c b x (h_0 - x/2) + f'_y A'_s (h_0 - a'_s) - \alpha_2 f_{ft} b x_t (x_t/2 - a_s) \tag{34}$$

其中：

$$f_{ft} = \alpha_2 f_t = \alpha_2 (f_{tm} V_{tm} + 137.99 V_s + 53.32 V_p) \tag{35}$$

$$x_t = h - x/\beta_1 \tag{36}$$

$$e = e_i + h/2 - a_s \tag{37}$$

式中：α_1取1；β_1取0.8；偏心距 e 考虑附加偏心距影响，取 280 mm。

将式 (33) 与式 (34) 联立得

$$Ax^2 + Bx + C = 0 \tag{38}$$

其中：

$$A = 0.5\alpha_1 f_c b + 0.5 f_{ft} b/\beta_1^2$$

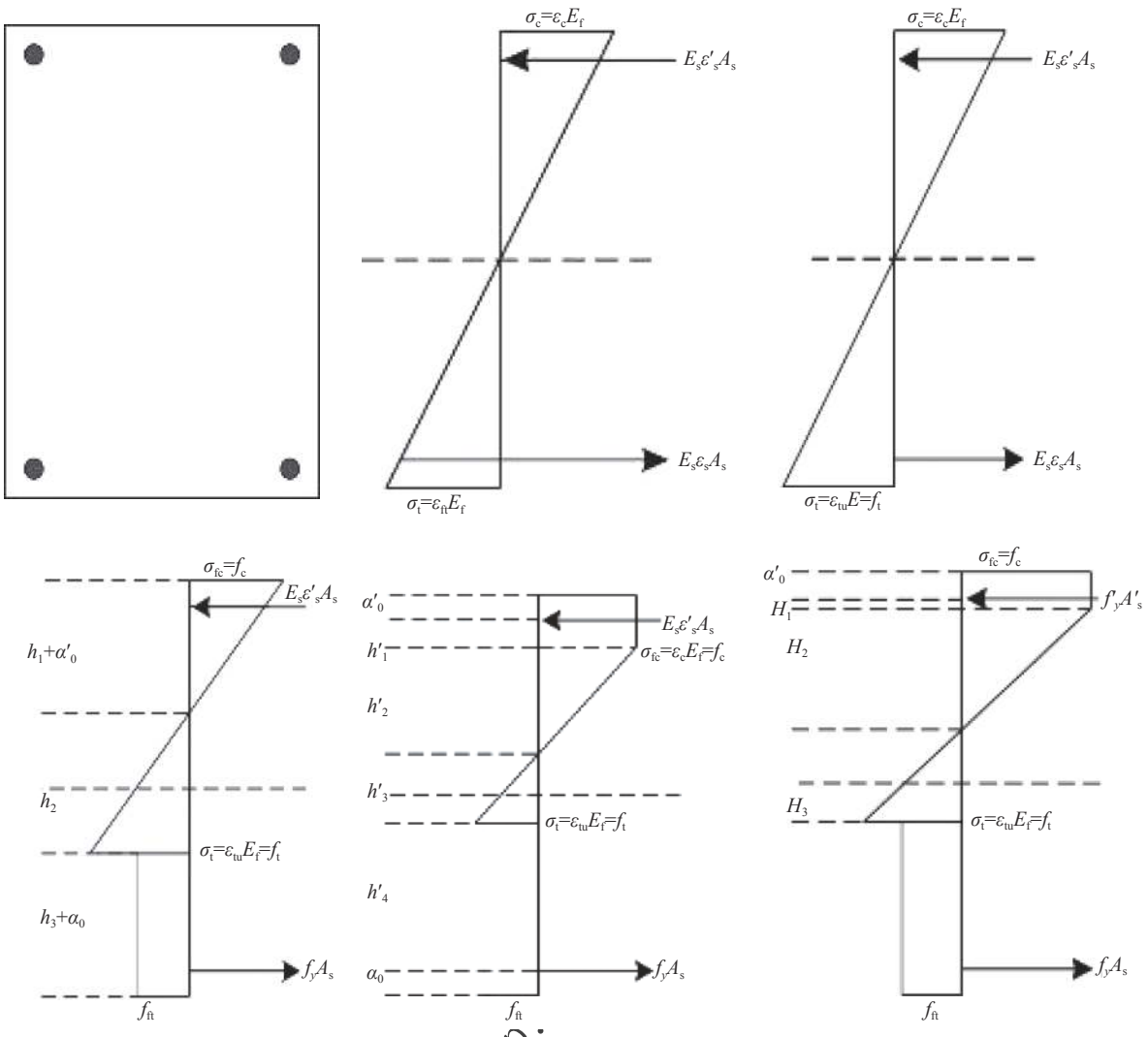


图 13 聚丙烯-钢纤维/混凝土柱不同阶段正截面受力情况

Fig. 13 Stress of normal section of polypropylene-steel fiber/concrete column at different stages

$$B=\alpha_1 f_c b(e-h_0)-f_{ft}b(e-h+a_0)/\beta_1$$

$$C=f_{ft}bh(h/2-a_s-e)-f'_y A'_s(h_0-a'_s)$$

当混凝土开裂后，断裂区基体混凝土失效，混凝土受拉区部分应力由纤维承担，根据式 (24) 可取

$$f_{ft}=137.99V_s+53.32V_p \tag{39}$$

根据式 (38) 求出等效受压区高度后，代入式 (33) 进行正截面极限承载力计算。表 7 为聚丙烯-钢纤维/混凝土大偏压柱承载力试验值及计算值。可知，试验值与计算值之比的平均值为 0.95，标准差为

表 7 聚丙烯-钢纤维/混凝土柱极限承载力试验值及计算值

Table 7 Test values and calculation values of ultimate bearing capacity of polypropylene-steel fiber/concrete column

Test number	Volume fraction of polypropylene fiber/vol%	Volume fraction of steel fiber/vol%	Equivalent compression zone height/mm	Test value of bearing capacity/kN	Calculated value of bearing capacity/kN	Test value/ Calculated value
P0S0	0	0	80.43	564.6	529.2	0.94
P1S0	0	0.001	81.60	572.0	561.4	0.98
P3S0	0	0.003	84.00	600.2	603.5	1.01
P0S3	0.015	0	78.95	638.4	576.8	0.91
P1S3	0.015	0.001	79.81	654.2	605.0	0.93
P3S3	0.015	0.003	81.58	651.7	609.5	0.94

0.0367，变异系数为0.0387，计算值与试验值吻合良好。

4 结 论

(1) 钢纤维和聚丙烯纤维能有效提高混凝土的抗压强度、轴心抗压强度和劈裂抗拉强拉强度。

(2) 单掺聚丙烯纤维并不能提高混凝土的抗压强度，由于低弹模纤维的加入使混凝土内部缺陷增多，反而使抗压强度降低；随着钢纤维掺量的增加，聚丙烯-钢纤维/混凝土的立方体抗压强度和轴心抗压强度均有所提高。

(3) 根据复合材料理论，建立了聚丙烯-钢纤维/混凝土强度预测模型，并在此基础上，提出聚丙烯-钢纤维/混凝土柱大偏心受压柱承载力计算方法，公式计算值与试验值吻合良好。

参考文献:

[1] 徐礼华, 夏冬桃, 夏广政, 等. 钢纤维和聚丙烯纤维对高强混凝土强度的影响[J]. 武汉理工大学学报, 2007, 29(4): 58-60, 98.
XU Lihua, XIA Dongtao, XIA Guangzheng, et al. Effect of steel fiber and polypropylene fiber on the strength of high strength concrete[J]. Journal of Wuhan University of Technology, 2007, 29(4): 58-60, 98(in Chinese).

[2] 高丹盈, 赵军, 汤寄予. 掺有纤维的高强混凝土劈拉性能试验研究[J]. 土木工程学报, 2005, 38(7): 21-26.
GAO Danying, ZHAO Jun, TANG Jiyu. An experimental study on the behavior of fiber reinforced high-strength concrete under splitting tension[J]. China Civil Engineering Journal, 2005, 38(7): 21-26(in Chinese).

[3] 潘慧敏, 马云朝. 钢纤维混凝土抗冲击性能及其阻裂增韧机理[J]. 建筑材料学报, 2017, 20(6): 956-961.
PAN Huimin, MA Yunchao. Impact resistance of steel fiber reinforced concrete and its mechanism of crack resistance and toughening[J]. Journal of Building Materials, 2017, 20(6): 956-961(in Chinese).

[4] 李传习, 聂洁, 石家宽, 等. 纤维类型对混凝土抗压强度和弯曲韧性的增强效应及变异性的影响[J]. 土木与环境工程学报(中英文), 2019, 41(2): 147-158.
LI Chuanxi, NIE Jie, SHI Jiakuan, et al. Effect of fiber type on compressive strength and flexural toughness of concrete and analysis of variability[J]. Journal of Civil and Environmental Engineering, 2019, 41(2): 147-158(in Chinese).

[5] 赵秋山, 徐慎春, 刘中宪. 钢纤维增强超高性能混凝土抗压性能的细观数值模拟[J]. 复合材料学报, 2018, 35(6): 1661-1673.
ZHAO Qiushan, XU Shenchun, LIU Zhongxian. Microscopic numerical simulation of the uniaxial compression of steel fiber reinforced ultra-high performance concrete[J]. Acta Materiae Compositae Sinica, 2018, 35(6): 1661-1673(in Chinese).

[6] 赵纪生, 陶夏新, 师黎静, 等. 钢纤维混凝土弯压构件承载力试验与理论分析[J]. 土木工程学报, 2005, 38(3): 12-16.
ZHAO Jishen, TAO Xiaxin, SHI Lijin, et al. Experimental and theoretical studies on the bearing capacities of steel-fiber reinforced structural members under compressive bending[J]. China Civil Engineering Journal, 2005, 38(3): 12-16(in Chinese).

[7] 徐礼华, 黄乐, 韦翠梅, 等. 钢-聚丙烯混杂纤维混凝土柱抗震承载力试验研究[J]. 建筑结构学报, 2014, 35(8): 95-103.
XU Lihua, HUANG Le, WEI Cuimei, et al. Experimental Tests of seismic bearing capacity of steel-polypropylene hybrid fiber reinforced concrete columns[J]. Journal of Building Structures, 2014, 35(8): 95-103(in Chinese).

[8] 朱海堂, 程晟钊, 高丹盈, 等. BFRP筋钢纤维高强混凝土梁受弯承载力试验与理论[J]. 复合材料学报, 2018, 35(12): 3313-3323.
ZHU Haitang, CHENG Shengzhao, GAO Danyin, et al. Exprimental and theoretical study on the flexural capacity on high-strength concrete beams reinforced with BFRP bars and steel fiber[J]. Acta Materiae Compositae Sinica, 2018, 35(12): 3313-3323(in Chinese).

[9] TOKGOZ S, DUNDAR C, TANRIKULU A K. Experimental behaviour of steel fiber high strength reinforced concrete and composite columns[J]. Journal of Constructional Steel Research, 2012, 74: 98-107.

[10] 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).

[11] 中华人民共和国住房和城乡建设部. 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.
Ministry of Housing and Urban-Rural Development of the People's Republic of China. Standard for test method of mechanical properties of ordinary concrete: GB/T 50081—2002[S]. Beijing: China Architecture & Building Press, 2003(in Chinese).

[12] GANESAN N, INDIRA P V, SABEENA M V. Bond stress slip response of bars embedded in hybrid fiber reinforced high performance concrete[J]. Construction and Building Materials, 2014, 50: 108-115.

[13] 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, 2005.
China Association for Engineering Construction Standardi-

http://fhclxb.buaa.edu.cn

zation. Technical specification for fiber reinforced concrete structures: CECS 38：2004[S]. Beijing: China Planning Press, 2005(in Chinese).

[14] 李秋义, 樊红, 赵景海. 三维乱向分布钢纤维方向效能系数的理论值[J]. 哈尔滨建筑大学学报, 1998, 31(1)：83-86.
LI Qiuyi, FAN Hong, ZHAO Jinghai. Theoretical value of efficiency coefficient of three dimensional random distribution steel fiber direction[J]. Journal of Harbin University of Civil Engineering and Architecture，1998，31(1)：83-86(in Chinese).

[15] 慕儒, 马艳奉, 李辉, 等. 定向钢纤维混凝土中的钢纤维分布X-ray CT分析[J]. 电子显微学报, 2015, 34(6)：487-491.
MU Ru, MA Yanfeng, LI Hui, et al. Analysis of the distribution of steel fiber in aligned steel fiber reinforced concrete using digital X-ray CT scanning[J]. Journal of Chinese Electron Microscopy Society，2015，34(6)：487-491(in Chinese).

[16] 俞家欢, 刘琼阳. 水泥基复合材料中纤维拉拔的变位约束细观力学模型[J]. 复合材料学报, 2008, 25(5)：147-150.
YU Jiahuan, LIU Qiongyang. Meso-scale variable engagement model for single fiber reinforced concrete under uniaxial tension[J]. Acta Materiae Compositae Sinica，2008，25(5)：147-150(in Chinese).

[17] 罗洪林, 杨鼎宜, 周兴宇, 等. 不同长径比聚丙烯纤维增强混凝土的力学特性[J]. 复合材料学报, 2019, 36(8)：1935-1948.
LUO Hongling, YANG Dingyi, ZHOU Xingyu, et al. Mechanical properties of polypropylene fiber reinforced concrete with different aspect ratios[J]. Acta Materiae Compositae Sinica，2019，36(8)：1935-1948(in Chinese).

[18] 王力, 徐礼华, 邓方茜, 等. 波纹型钢纤维-混杂纤维混凝土界面粘结性能[J/OL]. 建筑材料学报:1-15 [2020-08-10]. http://kns.cnki.net/kcms/detail/31.1764.TU.20190716.1323.009.html.
WANG Li, XU Lihua, DENG Fangqian, et al. The bonding performance of corrugated steel fiber-hybrid fiber concrete matrix interface[J]. Journal of Building Materials:1-15 [2020-08-10]. http://kns.cnki.net/kcms/detail/31.1764.TU.20190716.1323.009.html(in Chinese).

[19] 李秋义, 李家和, 袁杰. SFRC兼有阻裂作用的复合理论[J]. 哈尔滨建筑大学学报, 2002, 35(4)：81-83, 107.
LI Qiuyi, LI Jiahe, YUAN Jie. Composite theory of SFRC accompanied with action of crack arrest[J]. Journal of Harbin University of Civil Engineering and Architecture，2002，35(4)：81-83, 107(in Chinese).

[20] 郑建岚, 郑作樵. 钢纤维钢筋高强混凝土柱的变形与延性计算[J]. 工程力学, 1999, 16(1)：56-66.
ZHENG Jianlan, ZHENG Zuoqiao. Calculation of deformation and ductility of steel fiber reinforced high strength concrete columns[J]. Engineering Mechanics，1999，16(1)：56-66(in Chinese).

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

复合材料学报
Acta Materiae Compositae Sinica
第 37 卷 第 9 期 9 月 2020 年
Vol. 37 No. 9 Sep 2020

DOI：10.13801/j.cnki.fhclxb.20200212.003

混合配筋钢纤维增强混凝土梁受弯承载力试验及理论计算

徐可，陆春华*，宣广宇，张灵灵，倪铭志，刘荣桂
（江苏大学 土木工程与力学学院，镇江 212013）

摘 要：为研究玻璃纤维增强聚合物复合材料 (GFRP) 筋与普通钢筋混合配筋钢纤维增强混凝土 (SF/混凝土) 梁的受弯性能及其受弯承载力计算方法，在考虑受拉区混凝土抗拉强度的基础上，给出混合配筋 SF/混凝土梁的界限配筋率及受弯承载力计算公式；在此基础上设计制作了三种配筋方式的 SF/混凝土梁，重点探讨了混合配筋率及筋材面积比 (A_f/A_s) 对试验梁失效模式和受弯承载力的影响；同时，借助已有相关试验结果，对比分析了混凝土强度对混合配筋 SF/混凝土梁受弯性能的影响。试验和对比分析结果表明：混合配筋 SF/混凝土梁正截面应变仍符合平截面假定；相同配筋形式下，混合配筋 SF/混凝土梁的受弯承载力和跨中挠度随筋材面积比 A_f/A_s 的增加而增大；单层配筋梁的受弯承载力比双层配筋梁大；合理提高混凝土强度可在充分发挥 GFRP 筋抗拉作用的同时进一步提高混合配筋 SF/混凝土梁的受弯承载力；采用本文给出的界限配筋率公式能有效预测混合配筋 SF/混凝土梁的失效模式；梁受弯承载力建议公式的预测值与试验值吻合较好，具有良好的适用性。

关键词：GFRP 筋；混合配筋；钢纤维；混凝土梁；受弯承载力；建议计算公式
中图分类号：TU375.1；TU528.572 **文献标志码**：A **文章编号**：1000-3851(2020)09-2348-10

Experimental and theoretical calculation on the flexural capacity of steel fiber reinforced concrete beams with hybrid reinforcing bars

XU Ke , LU Chunhua* , XUAN Guangyu , ZHANG Lingling , NI Mingzhi , LIU Ronggui
(Faculty of Civil Engineering and Mechanics, Jiangsu University, Zhenjiang 212013, China)

Abstract: In order to investigate the flexural behaviors and the calculation method of the flexural capacity of steel fiber reinforced concrete(SF/concrete) beams with hybrid glass fiber reinforced polymer composites(GFRP) and steel bars, the proposed formula of the boundary reinforcement ration and the flexural capacity of hybrid reinforced SF/concrete beams were derived on the basis of considering the tensile strength of concrete in the tension zone. Based on this, three kinds of SF/concrete beams with different reinforcement methods were designed and fabricated, and the influence of the hybrid reinforcement ration and the area ratio of GFRP bars to steel bars(A_f/A_s) on the failure modes and the flexural capacity of test beams were mainly discussed. At the same time, the variation characteristics of the flexural behaviors of the hybrid reinforced concrete beams under different concrete strengths were compared and analyzed by relying on relevant test data. The results of the test and the comparative analysis show that the cross section of the hybrid reinforced SF/concrete beams still conform to the flat section assumption. The flexural capacity and the mid-span deflection of the hybrid reinforced SF/concrete beams under the same reinforcement form increase with the increase of the area ratio of GFRP bars to steel bars A_f/A_s. The flexural capacity of the concrete beams with single-layer reinforcement is larger than that of the double-layer reinforcement. Reason-

收稿日期：2019-10-16; 录用日期：2020-01-01 ; 网络首发时间：2020-02-13 13:38:41
网络首发地址：https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20200212.003
基金项目：国家自然科学基金 (51578267; 51878319); 江苏省“六大人才高峰”高层次人才选拔培养资助项目 (2015-JZ-008)
通信作者：陆春华, 博士, 教授, 博士生导师, 研究方向为混凝土结构性能及耐久性、FRP 筋混合配筋混凝土结构性能 E-mail: lch79@mail.ujs.edu.cn

引用格式：徐可, 陆春华, 宣广宇, 等. 混合配筋钢纤维增强混凝土梁受弯承载力试验及理论计算 [J]. 复合材料学报, 2020, 37(9): 2348-2357.
XU Ke, LU Chunhua, XUAN Guangyu, et al. Experimental and theoretical calculation on the flexural capacity ofsteel fiber reinforced concrete beams with hybrid reinforcing bars[J]. Acta Materiae Compositae Sinica, 2020, 37(9): 2348-2357(in Chinese).

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

ably increasing the concrete strength can further improve the flexural capacity of the hybrid reinforced concrete beams while fully satisfying the tensile effect of GFRP bars. The reliability of the failure modes of the hybrid reinforced concrete beams predicted by the theory of boundary reinforcement ration is higher. The predicted values of the proposed calculation formula of the flexural capacity are in good agreement with the experimentally measured values, and it has good applicability.

Keywords：GFRP bar；hybrid reinforcement；steel fiber；concrete beam；flexural capacity；proposed calculation formula

纤维增强聚合物复合材料(FRP)筋材凭借其轻质高强、电磁绝缘、耐腐蚀性和耐久性等良好性能在众多新型材料中脱颖而出，已被认为是钢筋的理想替代材料，可以从根本上解决由钢筋锈蚀导致的混凝土结构耐久性不足问题。近年来，多个国家已经将FRP筋应用于桥梁工程、海洋工程及抗电磁干扰的特殊工程[1-2]。然而，许多研究表明，纯FRP筋混凝土梁的破坏通常是突然的，呈脆性破坏特性，且正常使用状态下裂缝和挠度开展较大[3-4]。

为进一步推广FRP筋在混凝土结构中的应用，改善FRP筋混凝土结构的正常使用和承载性能，国内外学者开展了诸多尝试和应用研究。一方面从提高混凝土强度入手，采用高强混凝土以充分发挥FRP筋的高抗拉强度特性，如采用钢纤维增强混凝土(SF/混凝土)制作FRP筋混凝土构件[5-7]。另一方面采用FRP筋与普通钢筋混合配筋(以下简称“混合配筋”)的方式，在提高该类结构构件耐久性的同时，又改善了其正常使用性能[8-11]。

Yang等[12]研究了纤维类型(SF、聚烯烃纤维)及纤维体积分数(0vol%、1vol%)对配置玻璃纤维增强聚合物复合材料(GFRP)筋和碳纤维增强聚合物复合材料(CFRP)筋的纤维增强混凝土梁受弯性能的影响，试验结果表明，SF对FRP筋混凝土梁受弯性能的提升作用更为明显；SF体积分数为1vol%时，配置GFRP筋的SF/混凝土梁较普通混凝土梁的受弯承载力提高了25.12%。朱海堂等[13]以配筋率和SF体积分数为主要变量，对玄武岩纤维增强聚合物复合材料(BFRP)筋的SF/混凝土梁的受弯性能进行了试验研究，结果表明，增大配筋率和SF体积分数均可有效提高试验梁的受弯承载力，且最适宜的SF体积分数为1.5vol%。在混合配筋混凝土梁方面，Leung等[14]的研究结果表明，混合配筋(GFRP筋与钢筋)混凝土梁的受弯承载力随配筋率和混凝土强度(C30、C50等级)的增大而提高，混凝土强度的增大显著改变了梁的失效模式；张壮壮[15]对混合配筋(GFRP-BFRP筋与钢筋)混凝土梁和钢筋混凝土梁的受弯性能进行了试验对比分析，结果表明，两类试验梁均出现普通钢筋先屈服，随后受压区混凝土压碎而破坏(符合适筋破坏特征)；但混合配筋混凝土梁中的FRP筋并未出现断裂(未能充分发挥FRP筋抗拉强度高的特性)，梁的受弯承载力提高也不明显。

通过对课题组前期试验的结果分析认为，适当增大混凝土强度等级(原试验梁混凝土强度等级为C30)，在配筋率不变的情况下，可进一步发挥FRP筋的作用，提高混合配筋混凝土梁的受弯承载力。因此，本研究设计采用强度较高的SF/混凝土(CF50等级)，通过受弯性能试验，对比分析混合配筋(GFRP筋和钢筋)SF/混凝土梁和混合配筋普通混凝土梁受弯性能的变化特性。最后，结合国内外现有研究成果(共26根试验梁)，对提出的混合配筋SF/混凝土梁受弯承载力建议计算公式进行验证。相关研究可为混合配筋SF/混凝土构件的设计和实际工程应用提供理论依据。

1　基本概念及理论分析

1.1　配筋率

1.1.1　混合配筋率

对于混合配筋混凝土梁，参照文献[9]中“弹模等效”和“强度等效”方法，其混合配筋率$\rho_{h,E}$和$\rho_{h,F}$计算分别如下：

$$\rho_{h,E}=\frac{A_s}{bh_0}+\frac{E_f}{E_s}\frac{A_f}{bh_0}=\rho_s+\frac{E_f}{E_s}\rho_f \tag{1}$$

$$\rho_{h,F}=\frac{A_s}{bh_0}+\frac{f_{fd}}{f_y}\frac{A_f}{bh_0}=\rho_s+\frac{f_{fd}}{f_y}\rho_f \tag{2}$$

式中：A_s和A_f分别为受拉钢筋和纤维增强聚合物复合材料(FRP)筋的横截面面积；b和h_0分别为梁截面宽度和有效高度；E_s和E_f分别为钢筋和FRP筋的弹性模量；f_{fd}为FRP筋设计抗拉强度，取$f_{fd}=0.7f_{fu}$[16]，其中f_{fu}为FRP筋极限抗拉强度；f_y为钢筋屈服强度；ρ_s和ρ_f分别为钢筋和FRP筋的配筋率。

http://hclxb.buaa.edu.cn

1.1.2　界限 (平衡) 配筋率

根据文献 [5, 11] 中的相关理论，混合配筋 SF/混凝土梁受弯分析时可采用基本假定如下：(1) 平截面假定；(2)FRP 筋与混凝土黏结可靠，同一位置处的 FRP 筋与普通钢筋应变相等；(3) 各组成材料的应力-应变关系采用简化模型；(4) 考虑受拉区混凝土的抗拉能力。

对于混合配筋 SF/混凝土梁，其理想的适筋破坏模式可定义为：受拉钢筋先屈服，在 FRP 筋应力不大于设计抗拉强度时受压区混凝土被压碎。因此，满足上述破坏模式需要考虑两种平衡状态：(1) 受拉钢筋屈服与混凝土压碎同时发生，此时由筋材的应变 (取钢筋的屈服强度为 400 MPa 时，相应的应变为 0.002) 可知，FRP 筋的应力不是很大，远小于设计抗拉强度；由截面内力平衡可得两种筋材的配筋率满足下式：

$$\rho_s f_y+\frac{E_f}{E_s}\rho_f f_y=\left(\alpha_1\beta_1 f_c+\frac{f_{ft}}{\beta_1}\right)\frac{\varepsilon_{cu}}{\varepsilon_{cu}+\varepsilon_y}-\frac{f_{ft}h}{h_0} \tag{3}$$

(2) 受拉钢筋屈服后，FRP 筋应力达到设计抗拉强度与混凝土压碎同时发生，此时两种筋材的配筋率满足下式：

$$\rho_s f_y+\frac{f_{fd}}{f_y}\rho_f f_y=\left(\alpha_1\beta_1 f_c+\frac{f_{ft}}{\beta_1}\right)\frac{\varepsilon_{cu}}{\varepsilon_{cu}+\varepsilon_{fd}}-\frac{f_{ft}h}{h_0} \tag{4}$$

式中：α_1 和 β_1 为等效矩形应力图系数，分别取为 1.0 和 0.8[17]；f_c 为混凝土轴心抗压强度，按 $0.76f_{cu}$ 计算[17]，f_{cu} 为混凝土标准立方体 28 天抗压强度实测值；f_{ft} 为受拉区混凝土的等效抗拉强度，对于本文中的 SF/混凝土，f_{ft} 取为 1.17 MPa[18]；h 为梁截面高度；ε_{cu} 为混凝土极限压应变，分别取为 0.0045(CF50 级) 和 0.0033(C30 级)[13]；ε_y 为钢筋屈服应变；ε_{fd} 为 FRP 筋设计拉应变，$\varepsilon_{fd}=f_{fd}/E_f$。

因此，混合配筋 SF/混凝土梁适筋破坏时，其混合配筋率应不大于式 (3) 对应的配筋率，且不小于式 (4) 对应的配筋率。因此，结合混合配筋率的两种定义方法，由式 (1)~(4) 可得如下关系：

$$\begin{cases}\rho_{h,E}=\rho_s+\dfrac{E_f}{E_s}\rho_f\leqslant\rho_{bh,E}\\ =\left(\dfrac{\alpha_1\beta_1 f_c}{f_y}+\dfrac{f_{ft}}{\beta_1 f_y}\right)\dfrac{\varepsilon_{cu}}{\varepsilon_{cu}+\varepsilon_y}-\dfrac{f_{ft}h}{f_y h_0}\\ \rho_{h,F}=\rho_s+\dfrac{f_{fd}}{f_y}\rho_f\geqslant\rho_{bh,F}\\ =\left(\dfrac{\alpha_1\beta_1 f_c}{f_y}+\dfrac{f_{ft}}{\beta_1 f_y}\right)\dfrac{\varepsilon_{cu}}{\varepsilon_{cu}+\varepsilon_{fd}}-\dfrac{f_{ft}h}{f_y h_0}\end{cases} \tag{5}$$

式中，$\rho_{bh,E}$ 和 $\rho_{bh,F}$ 分别为上述两种平衡状态对应的界限 (平衡) 配筋率。

当 $\rho_{h,E}>\rho_{bh,E}$ 时，混合配筋 SF/混凝土梁为超筋梁；当 $\rho_{h,F}<\rho_{bh,F}$ 时，混合配筋 SF/混凝土梁为少筋梁。因此，为充分发挥梁内 FRP 筋的高抗拉强度特性，在满足适筋破坏条件下，可将混合配筋率 $\rho_{h,F}$ 尽可能设计成接近 $\rho_{bh,F}$ 值。

1.2　受弯承载力

根据文献 [9, 13] 中给出的简化计算模型，在考虑受拉区混凝土抗拉强度的基础上，混合配筋 SF/混凝土梁在适筋破坏情况下的受弯承载力计算公式为

$$\alpha_1 f_c b x=f_y A_s+f_f A_f+f_{ft}b x_t \tag{6}$$

$$f_f=E_f\frac{\varepsilon_{cu}}{x}(\beta_1 h_0-x) \tag{7}$$

$$M_u=\alpha_1 f_c b x\left(h_0-\frac{x}{2}\right)-f_{ft}b\left(h-\frac{x}{\beta_1}\right)\left(\frac{h}{2}-\frac{x}{2\beta_1}-a_s\right) \tag{8}$$

式中：x 为等效受压区高度；f_f 为 FRP 筋拉应力，可根据平截面假定按式 (7) 计算，且 $f_f\leqslant f_{fd}$；x_t 为等效受拉区高度，$x_t=h-x/\beta_1$；a_s 为受拉主筋合力点到截面受拉边缘的距离。

文献 [3] 研究结果表明，不同截面配筋形式对受弯承载力计算结果的影响不大，可忽略不计。因此，上述受弯承载力建议计算公式对单层配筋和双层配筋的混合配筋 SF/混凝土梁均适用。

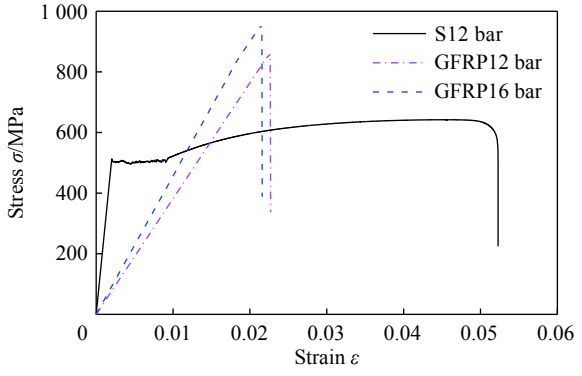
2　试验材料及方法

2.1　原材料

2.1.1　FRP 筋及钢筋

采用海宁安捷复合材料 (浙江) 有限责任公司生产的玻璃纤维增强聚合物复合材料 (GFRP) 筋，玻璃纤维含量均为 0.64(质量比)，公称直径为 12 mm 和 16 mm，分别记为 GFRP12 筋和 GFRP16 筋；GFRP 筋由特制的模具拉挤成型，硬化前对筋材表面进行喷砂处理和玻璃纤维绳螺旋缠绕。受拉钢筋为直径为 12 mm 的 HRB400 级钢筋，记为 S12 筋。为获取筋材的拉伸力学特性并保证结果的可靠性，选取一定数量的筋材试件 (每种直径的 GFRP 筋测试 5 个，HRB400 筋测试 2 个) 进行拉伸试验，GFRP 筋和钢筋的典型拉伸应力-应变曲线如图 1 所示，对应的力学性能参数 (取平均值) 见表 1 所示。架立筋和箍筋均采用直径为 8 mm 的 HRB400 级钢筋。

http://fhclxb.buaa.edu.cn



GFRP12—GFRP bar with a diameter of 12 mm; GFRP16—GFRP bar with a diameter of 16 mm; S12—Steel bar with a diameter of 12 mm

图 1　玻璃纤维增强聚合物复合材料 (GFRP) 筋和钢筋的典型拉伸应力-应变曲线

Fig. 1　Typical tensile stress-strain curves of glass fiber reinforced polymer(GFRP) and steel bars

表 1　GFRP 筋和钢筋的力学性能

Table 1　Mechanical properties of GFRP and steel bars

Type	Elastic modulus/GPa	Yield strength/MPa	Tensile strength/MPa
GFRP12 bar	40.06	–	868.22
GFRP16 bar	45.69	–	958.20
S12 bar	200.00	506.51	610.16

从图 1 可以看出，与钢筋相比，GFRP 筋的应力-应变曲线表现为典型线弹性，无屈服平台，呈脆性破坏特征，且其斜率远小于受拉钢筋，表明 GFRP 筋具有较小的弹性模量。

2.1.2　混凝土

采用 SF/混凝土，混凝土强度设计等级为 CF50。基于强度要求，SF 体积分数为 0.5vol%，具体配合比见表 2 所示。水泥采用江苏鹤林牌 P·O 42.5 普通硅酸盐水泥；粗骨料采用粒径为 2.5~16 mm 的连续级配碎石；细骨料采用细度模数为 2.7 的中砂；水为自来水；SF 由赣州大业金属纤维 (江西) 有限公司提供，其特征参数见表 3。

表 2　混凝土配合比

Table 2　Mix ratio of concrete

Water cement ratio	Material density/(kg·m^{-3})				
	Cement	Water	Sand	Stone	Steel fiber
0.36	447	160	658	1 146	39

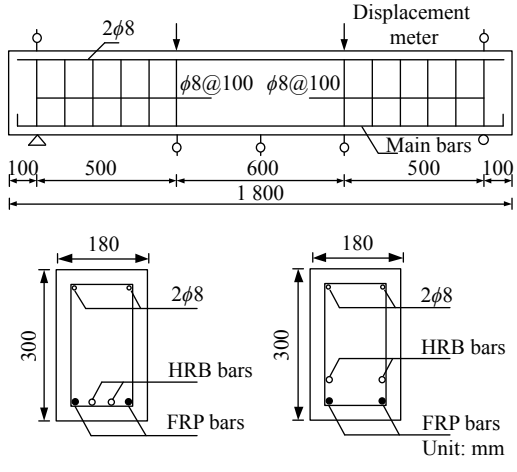
表 3　钢纤维 (SF) 特征参数

Table 3　Characteristic parameters of steel fiber(SF)

Fiber type	Length/mm	Equivalent diameter/mm	Tensile strength/MPa
Cold pull end hook	30	0.5	≥1 000

2.2　试验设计

为了与文献 [15] 中混合配筋混凝土梁的受弯性能进行对比分析，本次试验梁的受拉区所用筋材及试件设计参数与文献 [15] 相同。采用单层配筋和双层配筋两种配筋形式，共设计制作了 4 根混合配筋 (GFRP 筋和钢筋) 梁、2 根纯钢筋梁和 1 根纯 GFRP 筋梁，保护层厚度均为 30 mm，具体构造和主要参数分别如图 2 和表 4 所示。为了充分发挥梁内 GFRP 筋的高抗拉强度 (GFRP 筋出现断裂)，根据式 (5) 将其中 2 根梁 GFRP12-钢筋-SF/混凝土、GFRP12-钢筋-SF/混凝土 (D)(双层) 的混合配筋率 $\rho_{h,F}$ 设计与相应界限配筋率 $\rho_{bh,F}$ 近似相等，具体如表 5 所示。



FRP—Fiber reinforced polymer composites; HRP—hybrid reinforcing bars

图 2　试验混凝土梁尺寸及截面配筋示意图

Fig. 2　Schematic diagram of size and reinforcements of concrete specimens

2.3　受弯性能测试

采用三分点加载方式，参照 GB/T 50152—2012[18] 对试验梁进行分级单调加载，各级加载间隔为 10~15 min，直至试验梁破坏。在此过程中，测量并记录试验梁的挠度、实时荷载及混凝土应变。

3　结果与分析

经分析，试验梁的受弯承载力实测值 M_u^m、预测值 M_u^p、开裂弯矩实测值 M_{cr}^m 及破坏失效模式如表 5 所示。同时，为了与文献 [15] 中的试验结果进行对比分析，表 5 给出了相应的试验结果。对于表 5 中给出的失效模式，SY-CC1 表示钢筋屈服后受压区 SF/混凝土压碎；CC 表示受压区 SF/混凝土压碎；SY-CC-FF 表示钢筋屈服和受压区 SF/

http://fhclxb.buaa.cn

表 4　混合配筋 SF/混凝土梁设计参数

Table 4　Main parameters of SF/concrete beams with hybrid reinforcing bars

Form	Specimen	f_{cu}/MPa	Steel bar	GFRP bar	A_s/mm	A_f/mm	A_f/A_s
Single-layer reinforcement	Steel-SF/concrete	51.46	4S12	–	452	–	0
	GFRP12-SF/concrete	50.93	–	4G12	–	452	–
	GFRP12-steel-SF/concrete	50.82	2S12	2G12	226	226	1
	GFRP16-steel-SF/concrete	51.64	2S12	2G16	226	402	1.78
Double-layer reinforcement	Steel-SF/concrete(D)	51.31	4S12	–	452	–	0
	GFRP12-steel-SF/concrete(D)	51.88	2S12	2G12	226	226	1
	GFRP16-steel-SF/concrete(D)	52.17	2S12	2G16	226	402	1.78

Notes: D—Double-layer reinforcement; f_{cu}—Measured value of 28 days compressive strength of concrete standard cube; The symbol of "4S12" means 4 steel bars with a diameter of 12 mm; The symbol of "4G12" means 4 GFRP bars with a diameter of 12 mm; A_s—Cross-sectional area of steel bars; A_f—Cross-sectional area of GFRP bars; A_f/A_s—Area ratio of GFRP bars to steel bars.

表 5　混合配筋 SF/混凝土梁试验结果及对比分析

Table 5　Test results of SF/concrete beams with hybrid reinforcing bars and comparative analysis

Data source	Specimen	Strength grade	$\rho_{bh,F}$/%	$\rho_{bh,E}$/%	$\rho_{h,F}$/%	$\rho_{h,E}$/%	M_u^m/(kN·m)	M_u^p/(kN·m)	M_{cr}^m/(kN·m)	Failure modes	Beams corresponding to Ref. [15]
This paper	Steel-SF/concrete	CF50	–	–	0.98	0.98	68.52	62.25	14.00	SY-CC1	S-1
	GFRP12-SF/concrete	CF50	–	–	1.18	0.20	78.08	71.91	11.30	CC	–
	GFRP12-steel-SF/concrete	CF50	1.13	3.81	1.08	0.59	75.42	67.04	12.88	SY-CC-FF	GS-1
	GFRP16-steel-SF/concrete	CF50	1.23	3.88	1.64	0.69	81.23	85.28	12.63	SY-CC2	GS-2
	Steel-SF/concrete(D)	CF50	–	–	1.07	1.07	65.53	63.34	13.00	SY-CC1	S-3
	GFRP12-steel-SF/concrete(D)	CF50	1.13	3.87	1.17	0.64	69.64	64.60	13.79	SY-CC-FF	GS-5
	GFRP16-steel-SF/concrete(D)	CF50	1.22	3.89	1.79	0.75	76.52	75.91	10.01	SY-CC2	GS-6
Zhang[15]	S-1	C30	–	–	0.98	0.98	59.12	53.80	11.89	SY-CC1	–
	GS-1	C30	0.81	2.57	1.08	0.59	57.50	50.19	9.64	SY-CC2	–
	GS-2	C30	0.83	2.57	1.64	0.69	63.30	60.64	9.80	SY-CC2	–
	S-3	C30	–	–	1.07	1.07	60.77	55.97	12.01	SY-CC1	–
	GS-5	C30	0.81	2.57	1.17	0.64	53.79	51.14	9.70	SY-CC2	–
	GS-6	C30	0.83	2.57	1.79	0.75	50.56	54.20	9.87	SY-CC2	–

Notes: $\rho_{bh,F}$ and $\rho_{bh,E}$ are the limit (balance) reinforcement ratios corresponding to the two equilibrium states; $\rho_{h,F}$ and $\rho_{h,E}$ are two kinds of hybrid reinforcement ratios; M_u^m is the measured flexural capacity; M_u^p is the predicted flexural capacity; M_{cr}^m is the measured crack moment; SY-CC1 is the SF/Concrete crushing in the compression zone after the steel bar yielded; CC is the SF/Concrete crushing in the compression zone; SY-CC-FF is the GFRP bar fractured after the steel bar yielded and SF/Concrete crushing in compression zone; SY-CC2 is the SF/Concrete crushing in the compression zone after the steel bar yielded, and the GFRP bar is not fractured; S-1 is the single-layer reinforced concrete beam (the diameter of steel bars is 12 mm); GS-1 is the single-layer concrete beam reinforced with hybrid GFRP bars and steel bars (the diameter of steel bars and GFRP bars are 12 mm); GS-2 is the single-layer concrete beam reinforced with hybrid GFRP bars and steel bars (the diameter of steel bars is 12 mm and the diameter of GFRP bars is 16 mm); S-3 is the double-layer reinforced concrete beam (the diameter of steel bars is 12 mm); GS-5 is the double-layer concrete beam reinforced with hybrid GFRP bars and steel bars (the diameter of steel bars and GFRP bars are 12 mm); GS-6 is the double-layer concrete beam reinforced with hybrid GFRP bars and steel bars (the diameter of steel bars is 12 mm and the diameter of GFRP bars is 16 mm).

混凝土压碎后 GFRP 筋断裂；SY-CC2 表示钢筋屈服后受压区 SF/混凝土压碎、GFRP 筋未断裂。

3.1　混合配筋 SF/混凝土梁的受弯过程

图 3 为单层配筋的三类 SF/混凝土梁的弯矩-跨中挠度曲线。可知，试验梁的受弯过程可分为三个阶段：(1) 混凝土开裂前期，各试验梁的刚度相近，均表现为线性变形特征；(2) 混凝土开裂后 (由于开裂弯矩主要取决于混凝土强度，故三

http://fhclxb.buaa.edu.cn

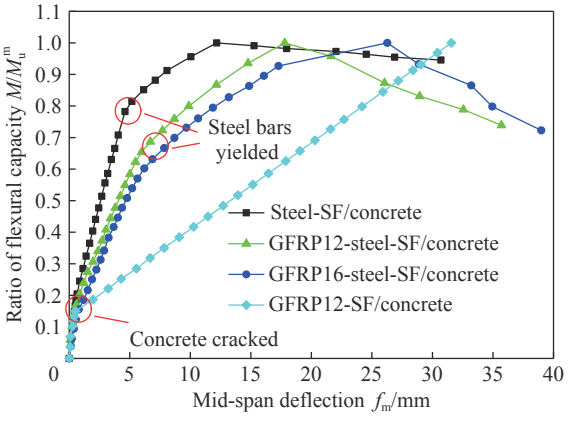


图 3　单层配筋和混合配筋 SF/混凝土梁的弯矩-挠度曲线

Fig. 3　Moment-deflection curves of SF/concrete beams with single-layer reinforcement and with hybrid reinforcing bars

类试验梁的开裂弯矩十分接近(如表 5 所示)，约为 (0.15~0.2)M_u^m)，试验梁的弯矩-挠度曲线均出现转折，钢筋-SF/混凝土梁的刚度下降最小，GFRP12-SF/混凝土梁的刚度下降最为明显，而混合配筋 SF/混凝土梁的刚度下降介于两者之间。对于 GFRP12-SF/混凝土梁，由于 GFRP 筋没有屈服点，混凝土开裂后其曲线一直保持直线，直至梁发生破坏；(3) 钢筋屈服后直至梁破坏，由于混合配筋梁的普通钢筋用量小于钢筋-SF/混凝土梁，因此 GFRP12-钢筋-SF/混凝土梁和 GFRP16-钢筋-SF/混凝土梁的屈服弯矩小于钢筋-SF/混凝土梁；随后钢筋-SF/混凝土梁的弯矩增加不多，而挠度继续增大，直至混凝土压碎而破坏；而混合配筋梁在钢筋屈服后，GFRP 筋仍可承担一定的荷载，其挠度随弯矩的增大而继续增大，直至混凝土压碎而破坏，其中 GFRP12-钢筋-SF/混凝土梁出现 GFRP 筋断裂的现象。对比钢筋-SF/混凝土梁的变形发展，GFRP12-钢筋-SF/混凝土梁和 GFRP16-钢筋-SF/混凝土梁在钢筋屈服直至破坏过程中仍有较长的塑性变形，破坏前有明显预兆，因此混合配筋 SF/混凝土梁 (包括发生 GFRP 筋断裂的 GFRP12-钢筋-SF/混凝土梁) 的破坏也可视为延性破坏。对于双层配筋 SF/混凝土试验梁，其受弯破坏过程与对应的单层配筋 SF/混凝土试验梁类似。

还可以看出，相同弯矩水平下，GFRP12-SF/混凝土梁的跨中挠度最大，钢筋-SF/混凝土梁的跨中挠度最小，而混合配筋梁的跨中挠度介于两者之间，表明正常使用状态下配置 GFRP 筋混凝土梁的挠度随筋材面积比 A_f/A_s 的增加而增大，与文献 [15, 19] 的研究结果相符。由此可见，可以通过优化两类筋材的面积比来控制混合配筋 SF/混凝土梁的挠度开展，从而满足构件的变形控制要求。

3.2　混合配筋 SF/混凝土梁的平截面假定

由本试验测得的试验梁跨中截面应变变化可知，平截面假定仍然适用于 SF/混凝土梁。其中，部分试验梁的跨中截面应变变化如图 4 所示。可以看出，由于 GFRP12-钢筋-SF/混凝土梁的挠度开展明显大于钢筋-SF/混凝土 (如图 3 所示)，因此 GFRP12-钢筋-SF/混凝土梁受拉区的混凝土应变远大于钢筋-SF/混凝土梁。

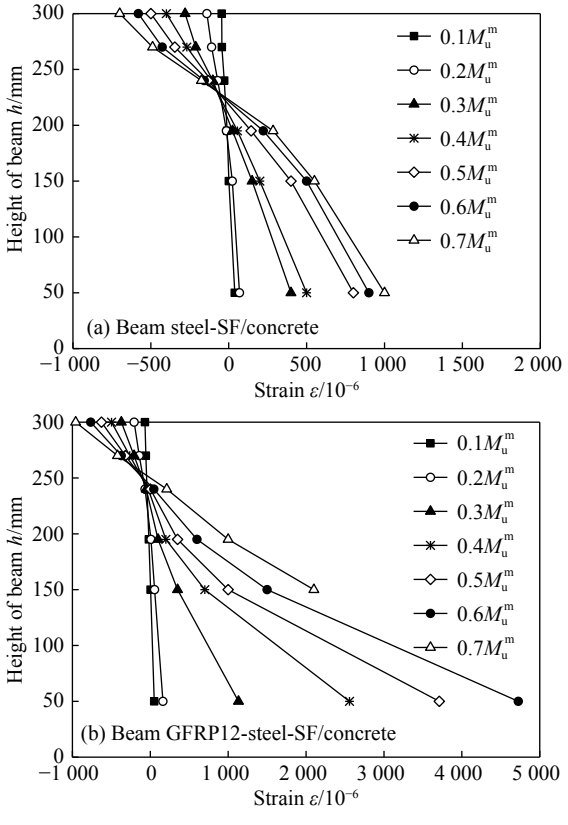


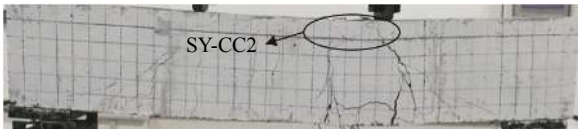
图 4　钢筋-SF/混凝土梁和 GFRP12-钢筋-SF/混凝土梁的跨中截面应变分布

Fig. 4　Strain distribution at mid-span section of steel-SF/concrete beam and GFRP12-steel-SF/concrete beam

3.3　混合配筋 SF/混凝土梁的破坏模式

图 5 为混合配筋 SF/混凝土梁的典型破坏形态。相比文献 [15] 中 GS-1 梁 (单层配筋 GFRP 筋与钢筋混合配筋混凝土梁，GFRP 筋和钢筋的直径均为 12 mm) 和 GS-5 梁 (双层配筋 GFRP 筋与钢筋混合配筋混凝土梁，GFRP 筋和钢筋的直径均为 12 mm)，GFRP12-钢筋-SF/混凝土和 GFRP12-钢筋-SF/混凝土 (D) 试验梁的混合配筋率 $\rho_{h,F}$ 和界限配筋率 $\rho_{bh,F}$ 接近，其失效模式也由 SY-CC2(GS-1 和 GS-5 梁，其

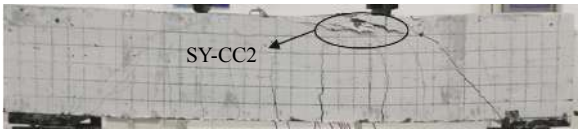
http://xbgcxb.buaa.edu.cn/fhclxb/ch/reader/



(a) GS-1 beam



(b) GFRP12-steel-SF/concrete beam



(c) GS-2 beam



(d) GFRP16-steel-SF/concrete beam

图 5　混合配筋 SF/混凝土梁的典型破坏形态

Fig. 5　Typical failure modes of SF/concrete beams with hybrid reinforcing bars

中 GS-1 梁如图 5(a) 所示) 转变为 SY-CC-FF(GFRP12-钢筋-SF/混凝土梁和 GFRP12-钢筋-SF/混凝土 (D) 梁)，即钢筋屈服、受压区混凝土压碎后其弯矩仍可继续上升直至 GFRP 筋出现断裂 (GFRP12-钢筋-SF/混凝土梁如图 5(b) 所示)，与文献 [20] 试验现象一致。究其原因，主要是由于混凝土强度等级的增大，使 GFRP 筋的抗拉强度能够得到充分发挥。因此，在混合配筋率适当的情况下，可以通过增大混凝土强度来实现适筋梁破坏的同时，GFRP 筋的强度得到充分利用，这种设计方式可认为是比较理想的混合配筋设计方式。

对比 GFRP16-钢筋-SF/混凝土与 GS-2 梁 (单层配筋 GFRP 筋与钢筋混合配筋混凝土梁，GFRP 筋的直径为 16 mm、钢筋的直径为 12 mm) 及 GFRP 16-钢筋-SF/混凝土 (D) 与 GS-6 梁 (双层配筋 GFRP 筋与钢筋混合配筋混凝土梁，GFRP 筋的直径为 16 mm、钢筋的直径为 12 mm)，当混合配筋率满足式 (5) 规定的适筋破坏条件时 (其中，混合配筋率 $\rho_{h,F}$ 均远大于界限配筋率 $\rho_{bh,F}$)，混合配筋梁的破坏模式均与预计的破坏结果一致 (GS-2 梁和 GFRP16-钢筋-SF/混凝土梁分别如图 5(c) 和图 5(d) 所示)，即破坏模式为 SY-CC2，GFRP 筋均未出现断裂。一方面说明式 (5) 定义的适筋破坏条件是有效的；另一方面也说明当混合配筋率 $\rho_{h,F}>\rho_{bh,F}$ 时，若想实现 GFRP 筋的高抗拉强度充分发挥，可以进一步提高混凝土的强度等级，使 $\rho_{bh,F}$ 增大至接近 $\rho_{h,F}$。

由上述试验结果和分析可知，采用界限配筋率理论 (式 (5)) 预测的破坏模式与试验结果吻合较好，可信度较高。已有研究表明[21]，当配筋率与界限配筋率相近时，预测的破坏模式并不能保证完全发生。此外，从结构的安全冗余度考虑，混合配筋 SF/混凝土梁破坏时，GFRP 筋不宜出现断裂，因此为保证实际工程中混合配筋 SF/混凝土混凝土梁发生适筋破坏且 GFRP 筋不断，基于文献 [3, 16]，将式 (5) 要求的混合配筋率调整为

$$\begin{cases}\rho_{h,E}\leqslant 0.75\rho_{bh,E}\\ \rho_{h,F}\geqslant 1.40\rho_{bh,F}\end{cases} \tag{9}$$

3.4　混合配筋 SF/混凝土梁的受弯承载力

图 6 为 C30 级和 CF50 级 SF/混凝土梁受弯承载力实测值 M_u^m 对比，可知：(1) 当混凝土强度等级从 C30 提高到 CF50 时，钢筋-SF/混凝土梁的受弯承载力本身也能得到提高。如单层配筋时，钢筋-SF/混凝土梁的承载力比 S-1 梁 (单层配筋钢筋混凝土梁，钢筋的直径为 12 mm) 提高了 15.90%。双层配筋时，钢筋-SF/混凝土 (D) 梁的承载力比 S-3 梁 (双层配筋钢筋混凝土梁，钢筋的直径为 12 mm) 提高了 7.83%；(2) 随着混凝土强度的提高，相同配筋情况的混合配筋 SF/混凝土梁承载力提高更为显著。由图 6(a) 可知，GFRP12-钢筋-SF/混凝土梁和 GFRP16-钢筋-SF/混凝土梁的受弯承载力比 GS-1 梁和 GS-2 梁分别提高了 31.16% 和 28.32%；扣除混凝土强度本身提高作用外 (提高了 15.90%)，可以认为进一步发挥 GFRP 筋的抗拉强度后梁承载力又分别提升了 15.26 % 和 12.42 %。这一现象在双层配筋混合配筋 SF/混凝土梁中得到更好的体现 (如图 6(b) 所示)。因此，合理地增大混凝土强度等级，使其与 GFRP 筋强度较好匹配，可在进一步发挥 GFRP 筋作用的同时提高混合配筋 SF/混凝土梁的受弯承载力。

图 7 为混合配筋 SF/混凝土梁的受弯承载力随筋材面积比 A_f/A_s 的变化。由图 7 和表 5 可以看出，相同配筋形式下，混合配筋 SF/混凝土梁的受弯承载力随 A_f/A_s 比值的增加而增大。当 A_f/A_s 由 0 增大到 1 和 1.78 时，单层配筋 SF/混凝土梁的受弯承载力分别增加了 10.07% 和 18.55%，双层配筋

http://fhclxb.buaa.edu.cn

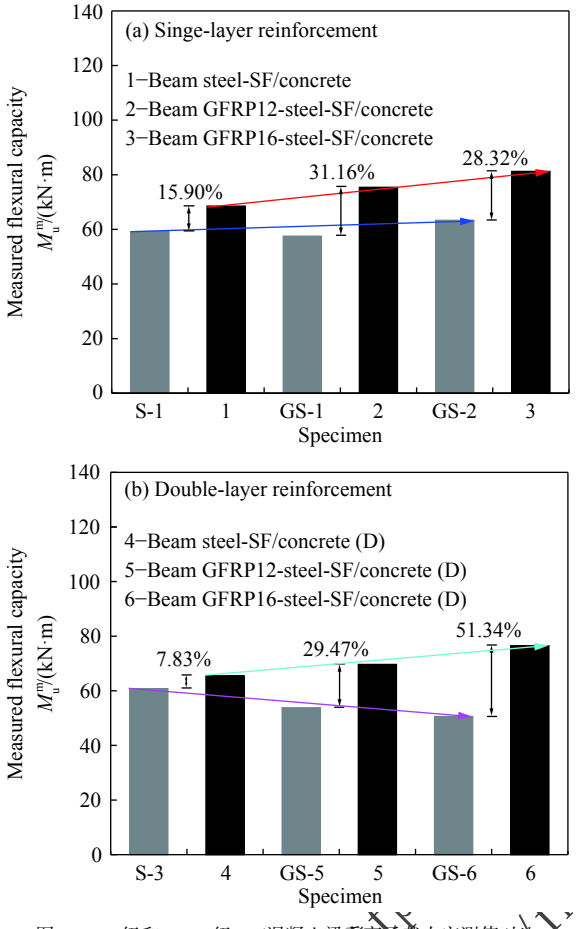


图 6　C30 级和 CF50 级 SF/混凝土梁受弯承载力实测值对比

Fig. 6　Comparison of measured values of flexural capacity of C30 and CF50 concrete beams

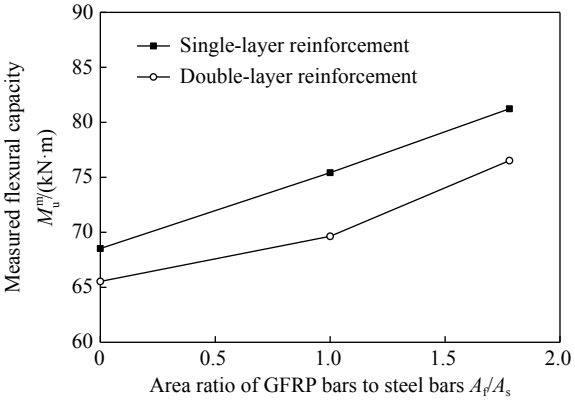


图 7　混合配筋 SF/混凝土梁受弯承载力与筋材面积比的关系

Fig. 7　Relationship between flexural capacity of SF/concrete beams with hybrid reinforcing bars and area ratio of GFRP bars to steel bars

SF/混凝土梁分别增加了 6.27% 和 16.77%。可见，合理地增大筋材面积比是提高混合配筋 SF/混凝土梁受弯承载力的有效途径之一。与此同时，对于筋材面积比 A_f/A_s 相等的试验梁，双层配筋 SF/混凝土梁的受弯承载力均比单层配筋 SF/混凝土梁小 (在 5%~8% 之间)，造成这种现象的原因是由于配筋形式的改变使等效受压区高度发生相应变化，即双层配筋 SF/混凝土梁截面的内力臂减小，使梁内受拉 GFRP 筋的强度没有被充分利用。

此外，从表 5 还可以看出，对于受拉主筋面积相等的试验梁 (钢筋-SF/混凝土、GFRP12-SF/混凝土和 GFRP12-钢筋-SF/混凝土)，GFRP12-钢筋-SF/混凝土梁的受弯承载力高于钢筋-SF/混凝土梁，但稍低于 GFRP12-SF/混凝土梁。说明配置 GFRP 筋对混凝土梁受弯承载力有提升作用，与文献 [20] 研究结果一致。

3.5　混合配筋 SF/混凝土梁受弯承载力的计算

由表 5 可知，由式 (6)~(8) 计算得到的两种混凝土梁的受弯承载力预测值 M_u^p 与实测值 M_u^m 吻合较好。此外，为进一步验证上述建议计算公式的有效性，本文收集了文献 [12-13,15 ,22] 共 13 个混合配筋高强混凝土梁试验结果，综合上述结果对受弯承载力的预测值 M_u^p 与实测值 M_u^m 进行对比分析，结果如图 8 所示 (对于本文试验，实心点表示混凝土破碎，空心点表示 GFRP 筋断裂)。经计算，M_u^m/M_u^p 的均值为 1.027，变异系数为 0.090。可见，采用式 (6)~(8) 计算混合配筋 SF/混凝土梁的受弯承载力是可行的。

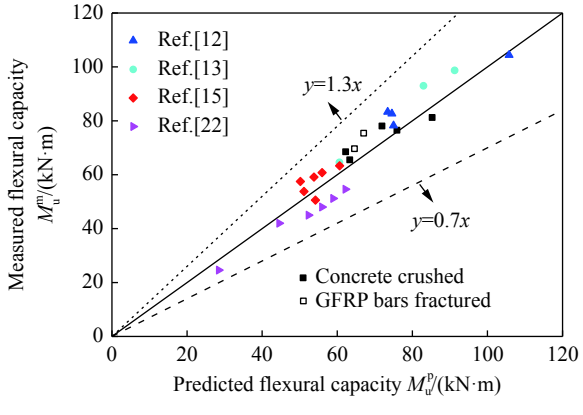


图 8　混合配筋混凝土梁受弯承载力实测值与预测值关系

Fig. 8　Relationship between measured values and predicted values of flexural capacity of concrete beams with hybrid reinforcing bars

4　结 论

(1) 定义了混合配筋钢纤维增强混凝土 (SF/混凝土) 梁的适筋破坏模式，在考虑混凝土抗拉强度基础上给出了该类梁的界限配筋率计算公式；为充分发挥梁内玻璃纤维增强聚合物复合材料 (GFRP) 筋抗拉强度高的特性 (GFRP 筋强度达到设计抗拉强度)，可在满足适筋破坏前提下，将试验

梁的混合配筋率 $\rho_{h,F}$ 设计成接近界限配筋率 $\rho_{bh,F}$；试验结果表明，采用上述界限配筋率理论预测混合配筋 SF/混凝土梁的破坏模式是可行的。为保证混合配筋 SF/混凝土梁有充分的安全裕度，建议其混合配筋率应满足：$\rho_{h,E} \leqslant 0.75\rho_{bh,E}$ 且 $\rho_{h,F} \geqslant 1.4\rho_{bh,F}$。

(2) 正常使用状态下混合配筋 SF/混凝土梁正截面沿梁高的应变仍符合平截面假定。对于受拉主筋具有相同面积的单层配筋试验梁 (钢筋-SF/混凝土、GFRP12-SF/混凝土和 GFRP12-钢筋-SF/混凝土 (GFRP12 表示 GFRP 筋的公称直径为 12 mm))，钢筋-SF/混凝土梁的跨中挠度和受弯承载力最小，GFRP12-SF/混凝土梁的跨中挠度和受弯承载力最大，GFRP12-钢筋-SF/混凝土梁的跨中挠度和受弯承载力介于两者之间；此外，对比单层配筋 GFRP12-钢筋-SF/混凝土梁和 GFRP16-钢筋-SF/混凝土梁，其跨中挠度和受弯承载力随筋材面积比的增加而增大，双层配筋试验梁有类似现象。单层配筋试验梁的受弯承载力比双层配筋试验梁大。

(3) 合理增大混凝土强度等级，使其与 GFRP 筋较好匹配，可进一步发挥 GFRP 筋作用的同时提高混合配筋 SF/混凝土梁的受弯承载力。以单层配筋梁为例，试验梁 GFRP12-钢筋-SF/混凝土梁与 GS-1 梁 (单层配筋 GFRP 筋与钢筋混合配筋混凝土梁，GFRP 筋和钢筋的直径均为 12 mm) 相比，其混合配筋率 $\rho_{h,F}$ 与界限配筋率 $\rho_{bh,F}$ 近似相等，失效模式发生变化，且其受弯承载力比 GS-1 梁提高了 31.16%，除去混凝土强度等级自身增大作用外，GFRP 筋抗拉作用的充分发挥使梁承载力又进一步提高；而通过对比 GS-2 梁 (单层配筋 GFRP 筋与钢筋混合配筋混凝土梁，GFRP 筋的直径为 16 mm、钢筋的直径为 12 mm) 和 GFRP16-Steel-SF/混凝土梁发现，两类梁的混合配筋率 $\rho_{h,F}$ 均远远大于界限配筋率 $\rho_{bh,F}$，且两类梁的失效模式一致，扣除混凝土强度作用后 GFRP 筋的进一步发挥使受弯承载力又提升了 12.42%。这一现象在双层配筋试验梁中得到了更好的体现。

(4) 基于假定给出了适筋破坏条件下混合配筋 SF/混凝土梁的受弯承载力建议计算公式。综合本文及国内外相关文献试验梁的实测值与预测值对比分析表明，建议计算公式具有良好的适用性。

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 Lieping, FENG Peng. Applications and development of fiber-reinforced polymer in engineering structures[J]. China Civil Engineering Journal, 2006, 39(3)：24-36(in Chinese).

[2] BENCAEDINO F, CONDELLO A, OMBRES L. Numerical and analytical modeling of concrete beams with steel, FRP and hybrid FRP-steel reinforcements[J]. Composite Structures, 2016, 140：53-65.

[3] 庞蕾, 屈文俊, 李昂. 混合配筋混凝土梁抗弯计算理论[J]. 中国公路学报, 2016, 29(7)：81-88.
PANG Lei, QU Wenjun, LI Ang. Calculation of flexural strength for concrete beams reinforced with hybrid (FRP and steel) bars[J]. China Journal of Highway and Transport, 2016, 29(7)：81-88(in Chinese).

[4] 张晓亮, 屈文俊. 无腹筋混合配筋混凝土梁抗剪性能试验研究[J]. 同济大学学报(自然科学版), 2010, 38(10)：1421-1427.
ZHANG Xiaoliang, QU Wenjun. Shear behavior of concrete beams reinforced with hybrid (GFRP and steel) bars without stirrups[J]. Journal of Tongji University (Natural Science), 2010, 38(10)：1421-1427(in Chinese).

[5] 韩全吉. FRP筋钢纤维高强混凝土梁正常使用时随性能研究[D]. 郑州: 郑州大学, 2015.
HAN Quanji. Study on the time-dependent behavior of steel fiber reinforced high-strength concrete beams with FRP bars under service condition[D]. Zhengzhou: Zhengzhou University, 2015(in Chinese).

[6] NGUYEN D L, KIM D J, RYU G S, et al. Size effect on flexural behavior of ultra-high-performance hybrid fiber-reinforced concrete[J]. Composites Part B: Engineering, 2013, 45(1)：1104-1116.

[7] 王仁龙. BFRP筋钢纤维高强混凝土梁受弯非线性有限元分析[D]. 郑州: 郑州大学, 2016.
WANG Renlong. Nonlinear finite element analysis of BFRP bar-reinforced high-strength concrete beams with steel fibers[D]. Zhengzhou: Zhengzhou University, 2016(in Chinese).

[8] KARA I F, ASHOUR A F, KÖROGLU M A. Flexural behavior of hybrid FRP/steel reinforced concrete beams[J]. Composite Structures, 2015, 129：111-121.

[9] 葛文杰, 张继文, 戴航, 等. FRP筋和钢筋混合配筋增强混凝土梁受弯性能[J]. 东南大学学报 (自然科学版), 2012, 42(1)：114-119.
GE Wenjie, ZHANG Jiwen, DAI Hang, et al. Flexural behavior of concrete beam with hybrid reinforcement of FRP bars and steel bars[J]. Journal of Southeast University (Natural Science Edition), 2012, 42(1)：114-119(in Chinese).

[10] ZHANG L, SUN Y, XIONG W. Experimental study on the flexural deflections of concrete beam reinforced with basalt FRP bars[J]. Materials and Structures, 2015,

http://fhclxb.buaa.edu.cn

48(10)：3279-3293.

[11] 陆春华, 阮向杰, 张壮壮, 等. 混合配筋混凝土梁裂缝宽度试验及计算方法探讨[J]. 中国公路学报, 2019, 32(9)：124-131, 142.
LU Chunhua, RUAN Xiangjie, ZHANG Zhuangzhuang, et al. Experiment and calculation of crack width of concrete beams reinforced with hybrid (FRP and steel) bars[J]. China Journal of Highway and Transport，2019，32(9)：124-131, 142(in Chinese).

[12] YANG J M, MIN K H, SHIN H O, et al. Effect of steel and synthetic fibers on flexural behavior of high-strength concrete beams reinforced with FRP bars[J]. Composites Part B: Engineering，2012，43(3)：1077-1086.

[13] 朱海堂, 程晟钊, 高丹盈, 等. BFRP筋钢纤维高强混凝土梁受弯承载力试验与理论[J]. 复合材料学报, 2018, 35(12)：3313-3323.
ZHU Haitang, CHENG Shengzhao, GAO Danying, et al. Experimental and theoretical study on the flexural capacity of high-strength concrete beams reinforced with BFRP bars and steel fiber[J]. Acta Materiae Compositae Sinica，2018，35(12)：3313-3323(in Chinese).

[14] LEUNG H Y, BALENDRAN R V. Flexural behavior of concrete beams internally reinforced with GFRP rods and steel rebars[J]. Structural Survey，2003，21(4)：146-157.

[15] 张壮壮. FRP筋与普通钢筋混合配筋梁受弯性能试验研究[D]. 镇江: 江苏大学, 2018.
ZHANG Zhuangzhuang. Experimental study on flexural behavior of FRP bars and ordinary steel bars[D]. Zhenjiang: Jiangsu University, 2018(in Chinese).

[16] American Concrete Institute. Guide for the design and structural of concrete reinforced with fiber-reinforced polymer (FRP) bars: ACI 440.1R—15 [S]. Michigan: American Concrete Institute, 2015.

[17] 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).

[18] 中华人民共和国住房和城乡建设部. 混凝土结构试验方法标准: GB/T 50152—2012[S]. 北京: 中国建筑工业出版社, 2012.
Ministry of Housing and Urban-Rural Construction of the People's Republic of China. Standard for test method of concrete structures: GB/T 50152—2012[S]. Beijing: China Architecture & Building Press, 2012(in Chinese).

[19] 孔祥清, 于洋, 邢丽丽, 等. BFRP筋与钢筋混合配筋混凝土梁抗弯性能试验研究[J]. 玻璃钢/复合材料, 2018(8)：49-55.
KONG Xiangqing, YU Yang, XING Lili, et al. Experiment study on the flexural behaviour of hybrid bfrp/steel reinforced concrete beams[J]. Fiber Reinforced Plastics/Composites，2018(8)：49-55(in Chinese).

[20] 刘华杰. 纤维塑料筋混凝土受弯构件试验研究与理论分析[D]. 上海: 同济大学, 2003.
LIU Huajie. Experimental and theory analytical studies on concrete flexural members reinforced with FRP rebars[D]. Shanghai: Tongji University, 2003(in Chinese).

[21] 郑乔文. FRP筋混凝土梁设计理论研究[D]. 上海: 同济大学, 2006.
ZHENG Qiaowen. Studies on design theory for concrete beams reinforced with FRP rebars[D]. Shanghai: Tongji University, 2006(in Chinese).

[22] 刘兰, 卢亦焱, 徐谦. 钢筋钢纤维高强混凝土梁的抗弯性能试验研究[J]. 铁道学报, 2010, 32(5)：130-135.
LIU Lan, LU Yiyan, XU Qian. Experimental study on flexural behavior of steel fiber reinforced high strength concrete beams[J]. Journal of the Railway，2010，32(5)：130-135(in Chinese).

http://fhclxb.buaa.edu.cn

复合材料学报
Acta Materiae Compositae Sinica
第 37 卷 第 9 期 9 月 2020 年
Vol. 37 No. 9 Sep 2020

DOI：10.13801/j.cnki.fhclxb.20191223.002

基于 Griffith 破坏准则的 FRP 约束未损伤混凝土和损伤混凝土的抗压强度统一模型

张扬[1]，曹玉贵*[1]，胡志礼[2]
（1.武汉理工大学 道路桥梁与结构工程湖北省重点实验室，武汉 430070；2.武汉市政工程设计研究院有限责任公司，武汉 430023）

摘 要：纤维增强聚合物复合材料(FRP)约束混凝土的抗压强度是进行 FRP 加固混凝结构设计的重要参数。现有的 FRP 约束混凝土柱抗压强度模型大部分采用试验数据回归分析获得，只有极少数模型基于理论推导建立，因此有必要对基于理论推导建立的抗压强度模型进行扩展。本文通过对现有的 FRP 约束混凝土柱的抗压强度模型进行归纳和总结，并采用已发表文献的大量试验数据对其进行评估。然后基于 Griffith 破坏准则，提出一个可以同时预测 FRP 约束未损伤混凝土和损伤混凝土抗压强度统一模型并进行评估。评估结果表明，新建立的抗压强度模型可以较准确地预测 FRP 约束未损伤混凝土和损伤混凝土的抗压强度。

关键词：FRP 约束；抗压强度；Griffith 破坏准则；未损伤混凝土；损伤混凝土；统一模型
中图分类号：TU375 **文献标志码**：A **文章编号**：1000-3851(2020)09-2358-09

Unified strength model based on Griffith failure criterion for FRP-confined undamaged and damaged concrete

ZHANG Yang[1], CAO Yugui*[1], HU Zhili[2]
(1. Hubei Key Laboratory of Roadway Bridge and Structure Engineering, Wuhan Universityof Technology, Wuhan 430070, China; 2. Wuhan Municipal Engineering Design & Research Institute Co. Ltd., Wuhan 430023, China)

Abstract: The compressive strength of fiber reinforced polymer(FRP) confined concrete is an important parameter in the design of FRP strengthen concrete structure. Most existing compressive strength models of FRP-confined concrete column were obtained by regression analysis of experimental data, and only few models were established based on theoretical derivation method. Therefore, it is necessary to expand the compressive strength model, which is established based on theoretical derivation. In this paper, the existing models of compressive strength of FRP-confined concrete columns were summarized and evaluated with a large number of published experimental data. Then based on the Griffith failure criterion, a unified model that could predict the compressive strength of both FRP-confined undamaged and damaged concrete was proposed and evaluated. The evaluation results show that the new compressive strength model can accurately predict the compressive strength of FRP-confined undamaged and damaged concrete.

Keywords: FRP-confinement; compressive strength; Griffith failure criterion; undamaged concrete; damaged concrete; unified model

纤维增强聚合物复合材料(FRP)作为一种修复加固材料，已被广泛应用于混凝土结构的加固和修复领域[1-5]。国内外研究学者对 FRP 约束混凝土结构的力学性能开展了大量研究，并取得了大

收稿日期：2019-10-16; **录用日期**：2019-12-06；**网络首发时间**：2019-12-23 16:26:24
网络首发地址：https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20191223.002
基金项目：国家自然科学基金 (51808419); 中国博士后科学基金 (2017M622540); 湖北省重大专项研发计划 (2018AAA001); 武汉理工大学自主创新基金 (2018IAV008; 2019IVB064; 2019IVA089)
通信作者：曹玉贵，博士，副研究员，研究方向为 FRP 约束混凝土 E-mail: yuguicao@whut.edu.cn
引用格式：张扬，曹玉贵，胡志礼. 基于 Griffith 破坏准则的 FRP 约束未损伤混凝土和损伤混凝土的抗压强度统一模型 [J]. 复合材料学报，2020，37(9)：2358-2366.
ZHANG Yang, CAO Yugui, HU Zhili. Unified strength model based on Griffith failure criterion for FRP-confined undamaged and damaged concrete[J]. Acta Materiae Compositae Sinica, 2020, 37(9): 2358-2366(in Chinese).

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

量研究成果[6-13]。FRP 约束混凝土柱的抗压强度模型作为混凝土结构加固设计的理论基础，也被广泛研究。现有 FRP 约束混凝土柱抗压强度模型[11, 14-27]的推导方法主要分为两类：(1) 以试验数据为基础的经验模型，以 Richart 等[28] 提出的含有未知系数的数学表达式为基础，采用试验数据对数学表达式中的系数进行非线性回归分析，从而得到抗压强度模型。如 Teng 等[29] 采用自己的试验数据和现有文献的试验数据，对 Richart 等[28] 的方程进行非线性拟合，得到 FRP 约束混凝土圆柱的抗压强度模型。Wu 等[26] 基于收集的试验数据，拟合得到 FRP 约束混凝土的抗压强度模型；(2) 基于不同强度准则的理论模型，采用现有的强度准则为理论基础，进行一系列理论推导，从而获得抗压强度模型。如 Wu 等[30] 基于 Hoek-Brown 破坏准则，建立 FRP 约束未损伤混凝土圆柱和方柱的抗压强度统一模型；敬登虎[31] 基于“过-王”五参数破坏准则，建立了 FRP 约束混凝土的抗压强度模型。

现有的抗压强度模型大都属于第一类，以试验数据为基础的经验模型，且主要用于预测 FRP 约束未损伤混凝土的抗压强度，只有少量关于 FRP 约束损伤混凝土和未损伤混凝土的抗压强度统一模型。由于 Griffith 破坏准则能够用于已存在裂缝或损伤的岩石材料[32]，且现有文献表明混凝土也是一种岩石材料[30]。因此，Griffith 破坏准则可以用于损伤混凝土的强度分析。

本文拟基于 Griffith 破坏准则理论，建立 FRP 约束未损伤混凝土柱和已损伤混凝土柱的抗压强度统一模型。首先，归纳总结现有抗压强度模型。然后，基于已发表文献的试验数据对现有抗压强度模型进行评估。最后，基于 Griffith 破坏准则，推导出 FRP 约束未损伤混凝土和损伤混凝土的抗压强度统一模型，并采用已发表文献的试验数据验证新提出模型的准确性。

1　现有抗压强度模型的推导方法

1.1　基于试验数据的经验模型

Richart 等[28] 基于试验数据和理论分析，建立了在静水压力作用下的混凝土极限强度 f_{cc} 和静水压力约束力 f_l 之间的关系式如下：

$$\frac{f_{cc}}{f_{co}} = 1 + k\frac{f_l}{f_{co}} \tag{1}$$

式中：f_{co} 为未约束混凝土的峰值应力；k 为常数，取值为 4.1。

现有的大部分 FRP 约束未损伤混凝土的强度模型均为基于式 (1) 提出的。典型的 FRP 约束混凝土柱的抗压强度模型如表 1 所示。

表 1　典型的 FRP 约束混凝土柱抗压强度模型和评估结果

Table 1　Typical strength model of FRP-confined concrete and its evaluation results

Strength model	Equation for f_{cc}/f_{co}	A	E
Matthys et al.[15]	$1+2.3(f_l/f_{co})^{0.85}$	1.080	0.168
Mirmiran et al.[16]	$1+4.269\left(f_l^{0.587}/f_{co}\right)$	0.840	0.319
Kumutha et al.[17]	$1+0.93(f_l/f_{co})$	0.768	0.359
Karabinis et al.[20]	$1+2.1(f_l/f_{co})^{0.87}$	1.029	0.181
Lam et al.[21]	$1+3.3(f_l/f_{co})$	0.978	0.173
Spoelstra et al.[24]	$0.2+3.0(f_l/f_{co})^{0.5}$	1.024	0.188
Fardis et al.[19]	$1+4.1(f_l/f_{co})$	1.348	0.328
Samaan et al.[22]	$1+6.0\left(f_l^{0.7}/f_{co}\right)$	1.064	0.170
Campione et al.[18]	$1+2.0(f_l/f_{co})$	0.964	0.183
Shehata et al.[23]	$1+1.25(f_l/f_{co})$	0.826	0.301
Youssef et al.[25]	$1+2.25(f_l/f_{co})^{1.25}$	0.937	0.157
Wu et al.[14]	$1+2.2(f_l/f_{co})^{0.94}$	1.022	0.164
Wu et al.[11]	$1+3.96(f_l/f_{co})^{1.13}$	1.250	0.264
Wang[27]	$1+3.2(f_l/f_{co})$	1.184	0.157

Notes: f_{cc}—FRP-confined compressive strength; f_{co}—Strength of concrete; f_l—Confinement pressure of FRP; A, E—Calculated by eq.(6) and eq.(7), respectively.

1.2　基于不同强度准则的理论模型

与基于试验数据的经验模型相比，基于不同强度准则建立的 FRP 约束未损伤混凝土和已损伤混凝土的抗压强度统一模型较少[27]。Wu 等[30] 基于 Hoek-Brown 破坏准则，得到 FRP 约束未损伤混凝土柱的强度模型为

$$\frac{f_{cc}}{f_{co}} = \frac{f_l}{f_{co}} + \sqrt{\left(\frac{16.7}{f_{co}^{0.42}} - \frac{f_{co}^{0.42}}{16.7}\right)\frac{f_l}{f_{co}} + 1} \tag{2}$$

$$f_l = \frac{2E_{FRP}\varepsilon_{FRP}t_{FRP}}{D} \tag{3}$$

式中：E_{FRP} 为 FRP 材料的弹性模量；t_{FRP} 为 FRP 材料的厚度；ε_{FRP} 为 FRP 的极限应变；D 为试件截面直径。

Wu 等[11] 基于自己的试验数据，将式 (2) 扩展到 FRP 约束损伤混凝土，提出 FRP 约束损伤混凝土的抗压强度模型为

$$\frac{f_{cc}}{f_{co}} = \frac{f_l}{f_{co}} + \sqrt{\left(\frac{121.8}{f_{co}^{0.78}} - \frac{f_{co}^{0.78}}{121.8}\right)\frac{f_l}{f_{co}} + (1-\delta)^2} \tag{4}$$

式中，δ 为混凝土的损伤程度，其函数表达式为

$$\delta = 1 - \frac{f_{cd}}{f_{co}} \tag{5}$$

式中，f_{cd} 为损伤混凝土的残余强度。图 1 为 FRP 约

http://fhclxb.buaa.edu.cn

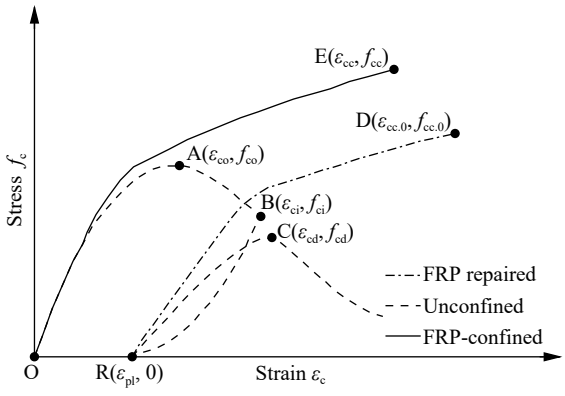


图 1　FRP 约束混凝土的应力-应变曲线[11]

Fig. 1　Stress-strain curves of FRP-confined concrete[11]

束混凝土的应力-应变曲线。f_{cd} 为如图 1 所示 C 点处。

在图 1 中，曲线 OABRC 表示素混凝土加载至点 B 点，进行卸载再加载直至破坏的应力-应变曲线；曲线 OE 是 FRP 约束未损伤混凝土的应力-应变曲线；曲线 OD 为 FRP 约束损伤混凝土的应力-应变曲线。图 1 中其他参数的含义见文献 [11]。

2　试验数据的收集

本文从已发表文献 [9-11, 33-38] 中收集了 327 个试验数据。其中，FRP 主要为碳纤维增强聚合物复合材料 (CFRP)、玻璃纤维增强聚合物复合材料 (GFRP) 和玄武岩纤维增强聚合物复合材料 (BFRP)，包含了普通弹性模量 FRP(弹性模量 E_{FRP}≤250 GPa) 和高弹性模量 FRP(弹性模量 E_{FRP}>250 GPa)[39]，CFRP 弹性模量介于 85~436 GPa 之间，GFRP 弹性模量介于 22~27 GPa 之间，BFRP 弹性模量为 70 GPa。FRP 的厚度 t_{FRP} 介于 0.111~5 mm 之间。混凝土为普通混凝土和高强混凝土，普通混凝土和高强混凝土强度 f_{co} 分别为 21~60 MPa 和 60~112 MPa。混凝土损伤程度 δ 介于 0%~58% 之间，具体参数如表 2 和表 3 所示。

3　已有抗压强度模型评价

本文采用均值 A 和整体绝对误差 E[6, 26, 40] 评估现有抗压强度模型和新提出的抗压强度模型，如下：

$$A=\frac{1}{n}\sum_{1}^{n}\frac{f_{cc.Theo.i}}{f_{cc.Expe.i}} \tag{6}$$

$$E=\frac{1}{\sum_{1}^{n}f_{cc.Expe.i}}\sum_{1}^{n}\left|f_{cc.Theo.i}-f_{cc.Expe.i}\right| \tag{7}$$

式中：$f_{cc.Theo.i}$ 为模型预测值；$f_{cc.Expe.i}$ 为试验值；n 为试验数据的个数。均值 A 和整体绝对误差 E 可反应预测值与试验值之间的准确程度，当 A 接近于 1，E 接近 0 时，说明理论值接近实验值。

3.1　基于试验数据的经验模型

采用均值 A 和整体绝对误差 E 对非线性拟合的强度模型进行评估，试验数据来自表 2，评估结果如表 1 所示。为了节省篇幅，对表 1 中部分典型强度模型详细讨论。

表 2　FRP 约束未损伤混凝土柱的数据

Table 2　Database of FRP-confined concrete columns

Reference	D/mm	FRP type	E_{FRP}/GPa	t_{FRP}/mm	f_{co}/MPa
Almusallam[33]	150	GFRP	27	1.3–3.9	48–108
Cui[34]	152	GFRP, CFRP	22, 85–436	1.25–5, 0.111–3	46–112
Karabinis et al.[10]	200	CFRP	240	0.117~0.351	35–40
Lam et al.[35]	152	CFRP, GFRP	25, 922	0.165–0.495, 1.24–2.54	34–39
Akogbe et al.[36]	100–300	CFRP	242	0.167~0.501	21–28
Wu et al.[37]	150	CFRP	242	0.167~0.835	21–37
Guo et al.[9]	150	CFRP	219	0.167~0.501	46–70

Notes: D—Diameter of circular column; E_{FRP}—Elastic modulus of FRP; t_{FRP}—Thickness of FRP.

表 3　FRP 约束损伤混凝土柱的数据

Table 3　Database of FRP-confined damaged concrete columns

Reference	D/mm	FRP type	E_{FRP}/GPa	t_{FRP}/mm	f_{co}/MPa	δ/%
Wu et al.[11]	150	CFRP	235	0.167–0.334	29–50	0–58
Guo et al.[9]	150	CFRP	219	0.167–0.501	46–70	8–21
Ma et al.[38]	150	BFRP	70	0.126–0.630	38	0–27
Cui[34]	152	GFRP, CFRP	2285–436	1.250–3.750, 0.111–3.00	46–48	2

Note: δ—Degree of damage of concrete[11] and calculated by eq.(5).

http://fhclxb.buaa.edu.cn

图 2 为 FRP 约束未损伤混凝土抗压强度经验模型的评估结果。可以看出，Wu 等[14] 模型与 Youssef 等[25] 模型的 E 值较小，相应的 A 也较小，即这两个强度模型是准确的。其原因是大部分抗压强度模型是基于文献中作者自己试验数据建立的，试验数据类型单一且数量不多。当采用多类型(如不同 FRP 类型和不同混凝土强度等级的试验数据)、大样本的试验数据对这些模型进行评估时，这些模型预测精度会降低，Lim 等[41] 也得到类似的结论。

3.2　基于不同强度准则的强度模型评估

依然采用均值 A 和整体绝对误差 E 对基于不同强度准则的强度模型的准确性进行量化，所采用的数据来自表 2，评估结果如图 3 所示。当 Wu 等[11] 模型进行 FRP 约束未损伤混凝土试件评估时，式 (4) 中的损伤程度 δ 值为 0。

可以看出，采用理论推导方法建立的抗压强度模型的精度高于大部分非线性拟合方法获得的抗压强度模型。因此，从理论上推导得到 FRP 约束混凝土抗压强度模型是可行的。

4　新抗压强度模型建立

Griffith 破坏准则认为岩石中裂隙是张开的，且形状接近于椭圆，在外力的作用下，裂缝端产生应力集中，一旦拉应力超过岩石的局部抗拉强度，裂缝扩展，最后导致破坏。图 4 为岩石内部裂纹方向及受力示意图，在岩石中任取一条裂隙，其长轴与第一主应力 σ_1 方向成 β 角，在裂缝端部会产生应力集中，裂缝开展会沿曲线 A 开展扩大，直至破坏。

由弹性力学英格里斯公式并略去高次项整理可得到 Griffith 破坏准则数学表达式如下：

$$\begin{cases} \sigma_3=-\sigma_t & \sigma_1+3\sigma_3<0 \\ (\sigma_1-\sigma_3)^2=8\sigma_t(\sigma_1+\sigma_3) & \sigma_1+3\sigma_3\geqslant 0 \end{cases} \tag{8}$$

式中：σ_1 为第一主应力；σ_3 为第三主应力；σ_t 为岩石的单轴抗拉强度。

由式 (8) 可见，Griffith 破坏准则是分段函数，在不同阶段表示不同的应力状态。图 5 为 Griffith 破坏准则几何示意图。其中，曲线 BCDE 表示岩石破坏的极限状态，在曲线内部是非破坏区域，是安全的，在曲线外部说明岩石已经破坏。

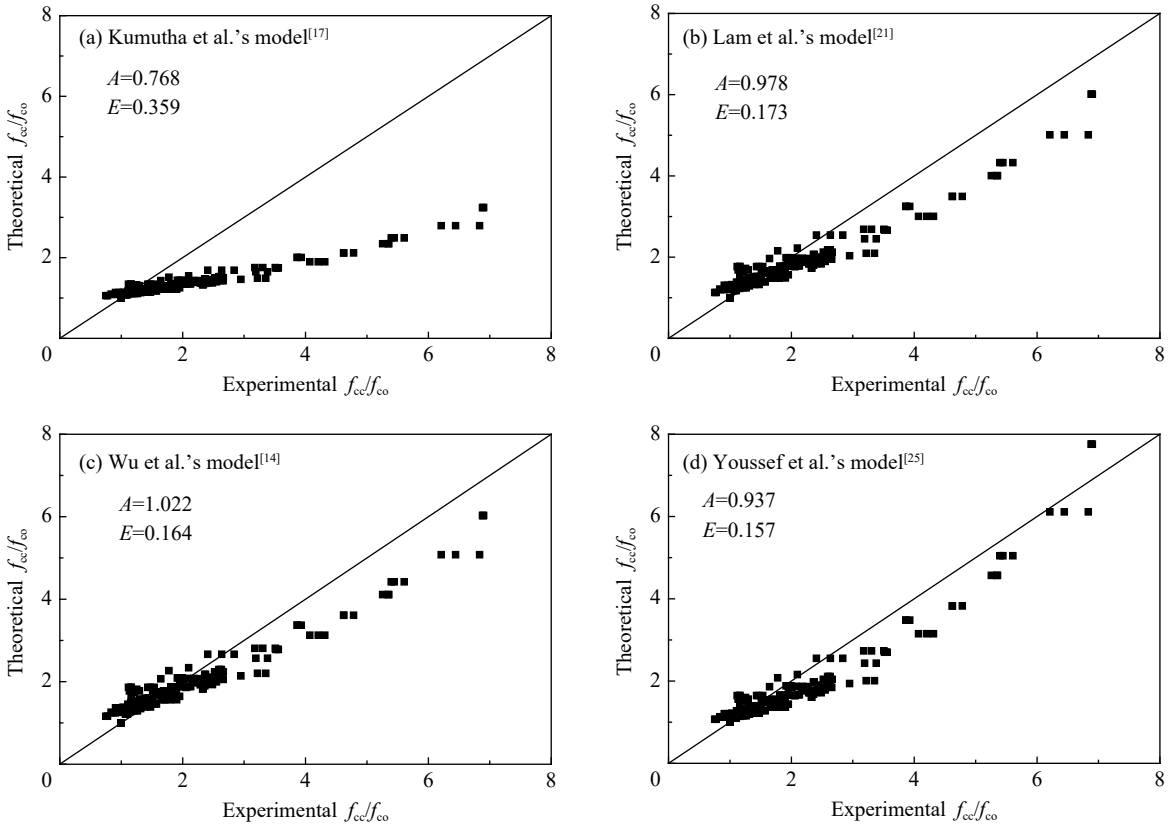


图 2　FRP 约束未损伤混凝土抗压强度经验模型的评估结果

Fig. 2　Performance of empirical strength models of FRP-confined undamaged concrete

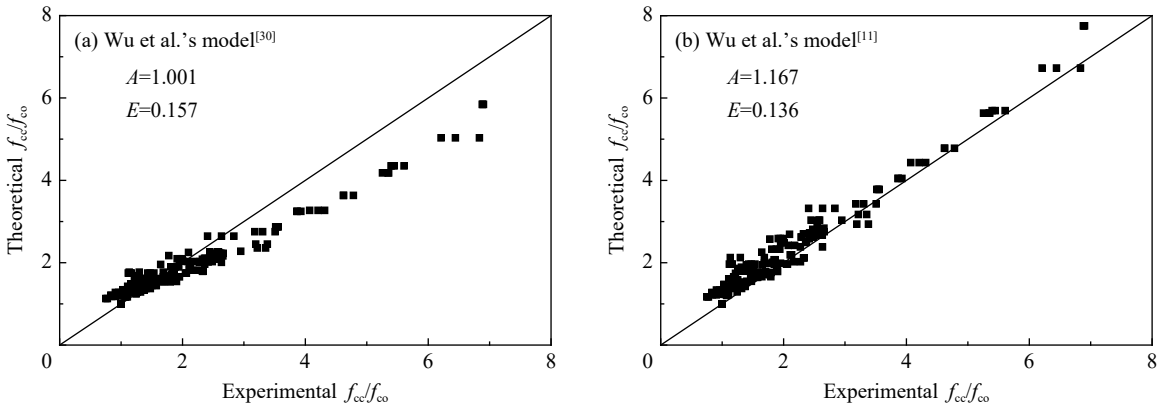


图 3　FRP 约束未损伤混凝土抗压强度理论模型的评估结果

Fig. 3　Performance of theoretical strength models of FRP-confined undamaged concrete

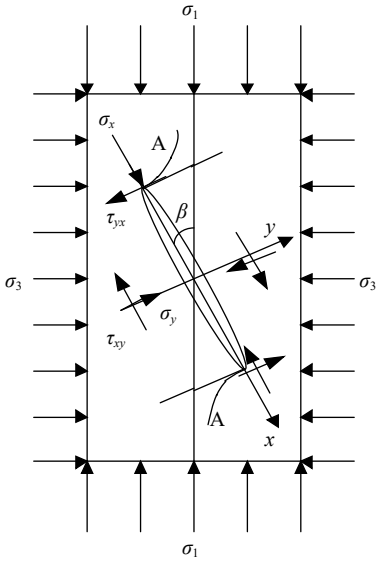


图 4　岩石内部裂纹方向及受力示意图

Fig. 4　Micro-crack direction and force diagram of rock

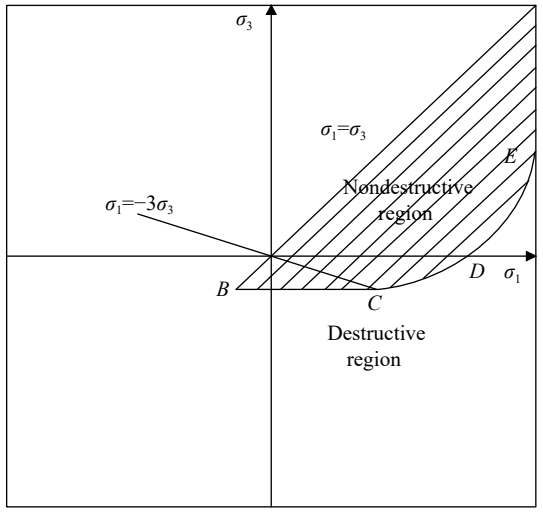


图 5　Griffith 破坏准则

Fig. 5　Griffith failure criterion

由于混凝土本身也是一种岩石，且岩石的受力与 FRP 约束混凝土柱的受力机制类似[30]，因此 Griffith 破坏准则也适应于损伤混凝土。当 Griffith 破坏准则应用于 FRP 约束混凝土柱时，相应的最大主应力 σ_1 转换为极限抗压强度 f_{cc}，围压 σ_3 转换为 FRP 提供的约束力 f_l，即

$$\begin{cases} \sigma_1 = f_{cc} \\ \sigma_3 = f_l \end{cases} \tag{9}$$

FRP 约束混凝土柱满足条件：$f_{cc}>f_l$、$f_{cc}>-3f_l$ 和 $f_l>0$，因此极限状态为曲线 DE。其对应 Griffith 破坏准则的数学表达式为式 (8) 的第二部分，并将式 (9) 代入式 (8) 的第二部分，得到：

$$(f_{cc}-f_l)^2 = 8f_t(f_{cc}+f_l) \tag{10}$$

式 (10) 两边同时除以 $(f_{co})^2$，得到：

$$\left(\frac{f_{cc}}{f_{co}}-\frac{f_l}{f_{co}}\right)^2 = 8\frac{f_t}{f_{co}}\left(\frac{f_{cc}}{f_{co}}+\frac{f_l}{f_{co}}\right) \tag{11}$$

式 (11) 整理得到：

$$\frac{f_{cc}}{f_{co}} = 4\sqrt{\frac{f_t f_l}{{f_{co}}^2}+\left(\frac{f_t}{f_{co}}\right)^2}+4\frac{f_t}{f_{co}}+\frac{f_l}{f_{co}} \tag{12}$$

式中，f_t 为单轴混凝土抗拉强度。

4.1　FRP 约束未损伤混凝土的抗压强度

对于未损伤混凝土，混凝土单轴抗拉强度是混凝土抗压强度的函数，Wu 等[30] 认为抗拉强度 f_t 和抗压强度 f_{co} 存在以下关系：

$$f_t = m_1 f_{co}^{m_2} \tag{13}$$

式中，系数 m_1 和 m_2 为需要确定的系数。

将式 (13) 代入式 (12) 得到 FRP 约束混凝土的抗压强度函数表达式为

$$\frac{f_{cc}}{f_{co}}=4\sqrt{\frac{\left(m_1 f_{co}^{m_2}\right)f_l}{f_{co}^2}+\left(\frac{m_1 f_{co}^{m_2}}{f_{co}}\right)^2}+4\frac{m_1 f_{co}^{m_2}}{f_{co}}+\frac{f_l}{f_{co}} \quad (14)$$

采用表 2 中的试验数据对式 (14) 进行非线性拟合，得到 FRP 约束未损伤混凝土抗压强度模型，如下：

$$\frac{f_{cc}}{f_{co}}=4\sqrt{\frac{\left(2.02f_{co}^{0.29}\right)f_l}{f_{co}^2}+\left(\frac{2.02f_{co}^{0.29}}{f_{co}}\right)^2}+\frac{8.08f_{co}^{0.29}}{f_{co}}+\frac{f_l}{f_{co}} \quad (15)$$

图 6 为采用表 2 中的试验数据对式 (15) 的评估结果。比较图 2、图 3 和图 6 可以看出，本文提出的新强度模型是最准确的，再一次说明 Griffith 破坏准则对 FRP 约束混凝土是适用的。新提出的抗压强度模型可以较准确地预测 FRP 约束混凝土强度。

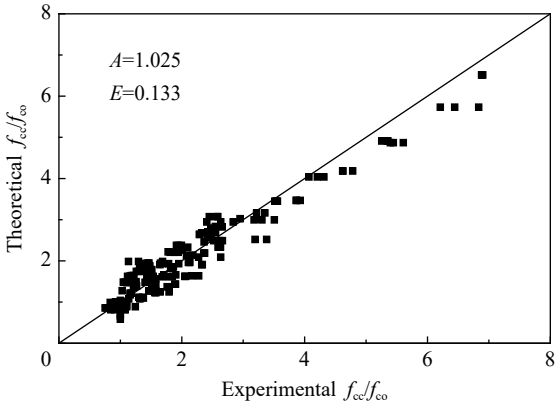


图 6　新提出 FRP 约束未损伤混凝土抗压强度模型的评估结果

Fig. 6　Performance of proposed compressive strength model of FRP-confined undamaged concrete

4.2　FRP 约束损伤混凝土的抗压强度

现有关于 FRP 约束损伤混凝土的试验过程为：采用加载设备对混凝土试件加载至预定荷载 (如图 1 中 B 处所示)，然后卸载至零 (如图 1 中 R 处所示)，再进行 FRP 包裹。Wu 等[11] 通过上述试验步骤对 FRP 约束损伤混凝土的受力性能进行分析，认为混凝土损伤程度 δ 对 FRP 约束损伤混凝土的抗压强度有显著影响，并讨论了损伤程度 δ 对抗压强度的影响方式。本文基于 Wu 等[11] 的讨论，在式 (15) 的基础上增加混凝土损伤程度 δ 对抗压强度的影响函数 $f(\delta)$，即

$$\frac{f_{cc.0}}{f_{co}}=4\sqrt{\frac{\left(2.02f_{co}^{0.29}\right)f_l}{f_{co}^2}+\left(\frac{2.02f_{co}^{0.29}}{f_{co}}\right)^2}+\frac{8.08f_{co}^{0.29}}{f_{co}}+\frac{f_l}{f_{co}}+f(\delta) \quad (16)$$

采用表 3 中的试验数据对式 (16) 进行拟合，获得 FRP 约束损伤混凝土抗压强度 $f_{cc.0}$ 的计算公式，即

$$\frac{f_{cc.0}}{f_{co}}=4\sqrt{\frac{\left(2.02f_{co}^{0.29}\right)f_l}{f_{co}^2}+\left(\frac{2.02f_{co}^{0.29}}{f_{co}}\right)^2}+\frac{8.08f_{co}^{0.29}}{f_{co}}+\frac{f_l}{f_{co}}-0.01\delta^{0.80} \quad (17)$$

当损伤程度 δ 为 0 时，式 (17) 回归到式 (15)，因此，式 (17) 是合理的。

图 7 为采用表 3 中的试验数据对新提出 FRP 约束损伤混凝土抗压强度模型的评估结果。可以看出，相比于图 2、图 3 和图 6，新提出的 FRP 约束损伤混凝土抗压强度模型的 A 和 E 均较小，充分说明新提出的 FRP 约束损伤混凝土抗压强度模型预测 FRP 约束损伤混凝土的强度准确度较高。

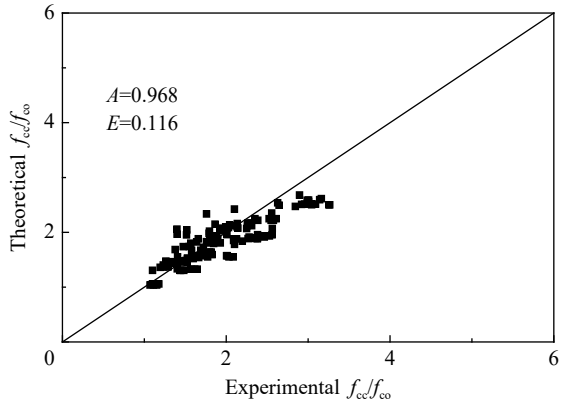


图 7　新提出 FRP 约束损伤混凝土抗压强度模型的评估结果

Fig. 7　Performance of proposed compressive strength model of FRP-confined damaged concrete

4.3　FRP 约束损伤混凝土抗压强度模型的应用

混凝土柱的高温损伤也是一种混凝土损伤类型。因此，本文提出的强度模型，即式 (17)，也可以用来预测 FRP 约束高温损伤混凝土柱的抗压强度。

式 (17) 预测 FRP 约束高温损伤混凝土柱强度结果如图 8 所示。其中，试验数据来自文献 [42-46]，共有 132 个试验数据，损伤程度 δ 采用式 (5) 计算。

可以看出，误差指标 A 和 E 分别为 0.956 和 0.174，相对较小，说明式 (17) 的预测结果与试验

buaa.edu.cn
-lxb.buaa.edu.cn
//fh
aa.edu.cn

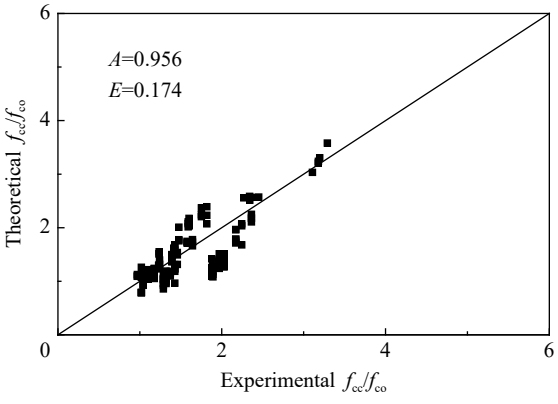


图 8　新提出 FRP 约束损伤混凝土抗压强度模型的应用

Fig. 8　Application of proposed strength model of FRP-confined fire-damaged concrete

值较吻合，进一步验证了式 (17) 的准确性。通过对 FRP 约束高温损伤混凝土的抗压强度进行分析发现，式 (17) 不仅可以用于预测 FRP 约束未损伤混凝土柱的抗压强度，也可以用于预测 FRP 约束高温损伤混凝土柱的抗压强度。

5　结 论

(1) 对现有抗压强度模型的预测精度进行评估发现，采用基于不同强度准则的理论模型精度优于大部分以试验数据为基础的经验模型。其中一个原因是，以试验数据为基础的经验模型大部分抗压强度模型是基于文献中作者自己试验数据建立的，试验数据类型单一，且数量不多。当采用多类型 (如不同 FRP 类型和不同混凝土强度等级的试验数据)、大样本的试验数据对这些模型进行评估时，经验模型预测精度会降低。

(2) 本文基于 Griffith 破坏准则提出了 FRP 约束混凝土柱的理论强度模型，通过与收集的试验数据进行对比评估发现，本文理论强度模型可以准确预测 FRP 约束混凝土强度。

(3) 本文建立的 FRP 约束损伤混凝土强度模型不仅适用于 FRP 约束未损伤混凝土，且适用于 FRP 约束损伤混凝土。

参考文献:

[1] CAO Y G, WU Y F, LI X Q. Unifie model for evaluating ultimate strain of FRP confined concrete based on energy method[J]. Construction and Building Materials, 2016, 103: 23-35.

[2] 徐扬, 魏洋, 程勋煜, 等. 碳纤维-箍筋约束倒角矩形混凝土柱的轴压性能[J]. 玻璃钢/复合材料, 2019(6): 5-11.
XU Yang, WEI Yang, CHENG Xunyu, et al. Axial compressive behavior of CFRP-stirrup confined rounded rectangular concrete[J]. Fiber Reinforced Plastics/Composites, 2019(6): 5-11(in Chinese).

[3] 魏洋, 吴刚, 吴智深, 等. FRP强约束混凝土矩形柱应力-应变关系的研究[J]. 建筑结构, 2007, 37(12): 75-78.
WEI Yang, WU Gang, WU Zhishen, et al. Study on stress-strain relationship for concrete rectangular columns sufficiently confined with FRP[J]. Building Structure, 2007, 37(12): 75-78(in Chinese).

[4] 张依睿, 魏洋, 柏佳文, 等. 纤维增强聚合物复合材料-钢复合圆管约束混凝土轴压性能预测模型[J]. 复合材料学报, 2019, 36(10): 2478-2485.
ZHANG Yirui, WEI Yang, BAI Jiawen, et al. Models for predicting axial compression behavior of fiber reinforced polymer-steel composite circular tube confined concrete[J]. Acta Materiae Compositae Sinica, 2019, 36(10): 2478-2485(in Chinese).

[5] WEI Y, ZHANG X, WU G, et al. Behaviour of concrete confined by both steel spirals and fiber-reinforced polymer under axial load[J]. Composite Structures, 2018, 192: 577-591.

[6] CAO Y G, JIANG C, WU Y F. Cross-setional unification on the stress-strain model of concrete subjected to high passive confinement by fiber-reinforced polymer[J]. Polymers, 2016, 8(5): 8050186.

[7] DALGIC K D, ISPIR M, ILKI A. Cyclic and monotonic compression behavior of CFRP-jacketed damaged noncircular concrete prisms[J]. Journal of Composites for Construction, 2016, 20(1): 04015040.

[8] FERROTTO M F, FISCHER O, CAVALERI L. Analysis-oriented stress-strain model of CRFP-confined circular concrete columns with applied preload[J]. Materials and Structures, 2018, 51(2): 44.

[9] GUO Y C, XIE J H, XIE Z H, et al. Experimental study on compressive behavior of damaged normal- and high-strength concrete confined with CFRP laminates[J]. Construction and Building Materials, 2016, 107: 411-425.

[10] KARABINIS A I, ROUSAKIS T C. Concrete confined by FRP material: A plasticity approach[J]. Engineering Structures, 2002, 24(7): 923-932.

[11] WU Y F, YUN Y C, WEI Y Y, et al. Effect of predamage on the stress-strain relationship of confined concrete under monotonic loading[J]. Journal of Structural Engineering, 2014, 140(12): 04014093.

[12] XIAO Y, WU H. Compressive behavior of concrete confined by carbon fiber composite jackets[J]. Journal of Materials in Civil Engineering, 2000, 12(2): 139-146.

[13] JIANG J F, WU Y F. Characterization of yield surfaces for

http://fhclxb.buaa.edu.cn

FRP-confined concrete[J]. Journal of Engineering Mechanics, 2014, 140(12): 04014096.

[14] WU Y F, WANG L M. Unified strength model for square and circular concrete columns confined by external jacket[J]. Journal of Structural Engineering, 2009, 135(3): 253-261.

[15] MATTHYS S, TOUTANJI H, AUDENAERT K, et al. Axial load behavior of large-scale columns confined with fiber-reinforced polymer composites[J]. ACI Structural Journal, 2005, 102(2): 258-267.

[16] MIRMIRAN A, SHAHAWY M. Behavior of concrete columns confined by fiber composites[J]. Journal of Structural Engineering, 1998, 123(5): 583-590.

[17] KUMUTHA R, VAIDYANATHAN R, PALANICHAMY M S. Behaviour of reinforced concrete rectan-gular columns strengthened using GFRP[J]. Cement & Concrete Composites, 2007, 29(8): 609-615.

[18] CAMPIONE G, MIRAGLIA N. Strength and strain capacities of concrete compression members reinforced with FRP[J]. Cement & Concrete Composites, 2003, 25(1): 31-41.

[19] FARDIS M N, KHALILI H H. FRP-encased concrete as a structural material[J]. Magazine of Concrete Research, 2015, 34(121): 191-202.

[20] KARABINIS A I, ROUSAKIS T C. Carbon FRP confined concrete elements under axial load[C]//FRP Composites in Civil Engineering International Conference on FRP Composites in Civil Engineering. Hong Kong: Elsevier, 2001: 309-316.

[21] LAM L, TENG J G. Design-oriented stress-strain model for FRP-confined concrete[J]. Construction and Building Materials, 2003, 17(6-7): 471-489.

[22] SAMAAN M, MIRMIRAN A, SHAHAWY M. Model of concrete confined by fiber composites[J]. Journal of Structural Engineering, 1998, 124(9): 1025-1031.

[23] SHEHATA I A E M, CARNEIRO L A V, SHEHATA L C D. Strength of short concrete columns confined with CFRP sheets[J]. Materials & Structures, 2002, 35(1): 50-58.

[24] SPOELSTRA M R, MONTI G. FRP-confined concrete model[J]. Journal of Composites for Costruction, 1999, 3(3): 143-150.

[25] YOUSSEF M N, FENG M Q, MOSALLAM A S. Stress-strain model for concrete confined by FRP composites[J]. Composites Part B: Engineering, 2005, 38(5-6): 614-628.

[26] WU Y F, WEI Y. General stress-strain model for steel- and FRP-confined concrete[J]. Journal of Composites for Construction, 2014, 19(4): 04014069.

[27] 王元丰. AFRP约束混凝土柱性能理论[M]. 北京: 科学出版社, 2011:13-16.
WANG Yuanfeng. AFRP confined concrete column performance theory[M]. Beijing: Science Press, 2011:13-16(in Chinese).

[28] RICHART F E, BRANDTZAEG A, BROWN R L. A study of the failure of concrete under combined compressive stresses[J]. University of Illinois Bulletin, 1928, 26(12): 185.

[29] TENG J G, HUANG Y L, YE L P. Theoretical model for fiber-reinforced polymer-confined concrete[J]. Journal of Composites for Construction, 2007, 11(2): 201-210.

[30] WU Y F, ZHOU Y W. Unified strength model based on Hoek-Brown failure criterion for circular and square concrete columns confined by FRP[J]. Journal of Composites for Construction, 2010, 14(2): 175-184.

[31] 敬登虎. 基于混凝土三轴破坏准则下FRP约束矩形柱的应力-应变模型[J]. 四川建筑科学研究, 2008, 34(2): 62-66.
JING Denghu. A model on stress-strain of rectangular column confined by FRP based on concrete failure rule under three axial compressions[J]. Sichuan Building Science, 2008, 34(2): 62-66(in Chinese).

[32] 尤明庆. 完整岩石的强度和强度准则[J]. 复旦学报(自然科学版), 2013, 52(5): 569-582.
YOU Mingqing. Strength and strength criteria for intact rocks[J]. Journal of Fudan University(Natural Science), 2013, 52(5): 569-582(in Chinese).

[33] ALMUSALLAM T H. Behavior of normal and high-strength concrete cylinders confined with E-glass/epoxy composite laminates[J]. Composites Part B: Engineering, 2007, 38(5-6): 629-639.

[34] CUI C Y. Behaviour of normal and high strength concrete confined with fibre reinforced polymers (FRP)[D]. Canada: University of Toronto, 2009.

[35] LAM L, TENG J G. Ultimate condition of fiber reinforced polymer-confined concrete[J]. Journal of Composites for Construction, 2004, 8(6): 539-548.

[36] AKOGBE R K, LIANG M, WU Z M. Size effect of axial compressive strength of CFRP con-fined concrete cylinders[J]. International Journal of Concrete Structures & Materials, 2011, 5(1): 49-55.

[37] WU Y F, JIANG J F. Effective strain of FRP for confined circular concrete columns[J]. Composite Structures, 2013, 95(1): 479-491.

[38] MA G, LI H, YAN L B, et al. Testing and analysis of basalt FRP-confined damaged concrete cylinders under axial compression loading[J]. Construction and Building Materials, 2018, 169: 762-774.

[39] WU G, LYU Z T, WU Z S. Strength and ductility of concrete cylinders confined with FRP composites[J]. Construction and Building Materials, 2006, 20(3): 134-148.

http://fhclxb.buaa.edu.cn

[40] WU Y F, JIANG C. Effect of load eccentricity on the stress-strain relationship of FRP-confined concrete columns[J]. Composite Structures, 2013, 98: 228-241.

[41] LIM J C, OZBAKKALOGLU T. Lateral strain-to-axial strain relationship of confined concrete[J]. Journal of Structural Engineering, 2014, 141(5): 04014141.

[42] BISBY L A, CHEN J F, LI S Q, et al. Strengthening fire-damaged concrete by confinement with fibre-reinforced polymer wraps[J]. Engineering Structures, 2011, 33(12): 3381-3391.

[43] 郭永昌, 钟健, 谢建和, 等. 碳纤维增强复合材料约束高温损伤高强混凝土轴压力学性能的试验研究[J]. 工业建筑, 2014, 44(10): 1-5.
GUO Yongchang, ZHONG Jian, XIE Jianhe, et al. Experimental study of axial compressive behavior of CFRP-confined high-strength concrete damaged by high temperature[J]. Industrial Construction, 2014, 44(10): 1-5(in Chinese).

[44] LENWARI A, RUNGAMORNRAT J, WOONPRASERT S. Axial compression behavior of fire-damaged concrete cylinders confined with CFRP sheets[J]. Journal of Composites for Construction, 2016, 20(5): 04016027.

[45] 刘静雅, 霍静思, 刘艳芝. CFRP约束高温后混凝土力学性能试验研究[J]. 工程力学, 2017, 34(9): 158-166.
LIU Jingya, HUO Jingsi, LIU Yanzhi. Experimental study on the mechanical performance of post-fire concrete confined by CFRP sheets[J]. Engineering Mechanics, 2017, 34(9): 158-166(in Chinese).

[46] 欧阳利军, 许峰, 陆洲导. 玄武岩纤维布增强树脂基复合材料约束高温损伤混凝土轴压力学性能[J]. 复合材料学报, 2018, 35(8): 2002-2013.
OUYANG Lijun, XU Feng, LU Zhoudao. Axial compressive behavior of basalt fiber reinforced polymer-confined damaged concrete after exposed to elevated temperatures[J]. Acta Materiae Compositae Sinica, 2018, 35(8): 2002-2013(in Chinese).

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

《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和重要意义的原始性高水平研究学术论文，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综述性研究论文。

刊载范围：先进功能（光热电磁等）、仿生、新能源、轻质、光催化、生物、（纳米）纤维、颗粒等改性或增强聚合物基、金属基、陶瓷基等复合材料的制备、性能及应用。

2 投稿要求和注意事项

（1）**网络远程投稿**，请登录本刊官方网站：http://fhclxb.buaa.edu.cn（百度搜索**复合材料学报**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）来稿应突出研究的创新性，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**（文章作者及单位在投稿时一旦确定，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**（包含必要的研究背景信息，英文摘要撰写具体要求请参见本刊网站“下载中心”的“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。公式应通篇顺序编号，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－图/文－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，未公开发表的、不相关的、未读过的资料请勿引用。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**，并加“(in Chinese).”。参考文献格式请参见本刊网站“参考文献著录格式”或近期学报刊载的文献。

（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，在此其间，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。

http://fhclxb.buaa.edu.cn

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,2019年获批列入《中国科技期刊卓越行动计划》择优支持的梯队期刊。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",入选"领跑者5000—中国科技期刊顶尖论文"库,荣获"中国百篇最具影响国内学术论文"。《复合材料学报》是美国工程索引《Ei Compendex》源期刊;同时被Elsevier《Scopus》、《EBSCO》(全文)、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,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

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

复合材料学报

Fuhe Cailiao Xuebao 月刊,1984年创刊

第37卷 第9期 2020年9月出版

Acta Materiae Compositae Sinica

Monthly, Started in 1984

Vol. 37 No. 9 Sep 2020

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

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: ISSN 1000-3851 (国际标准连续出版物号)
CN 11-1801/TB (中国标准连续出版物号)

国内定价: 60.00元　　**邮发代号:** 80-413

ISSN 1000-3851

09>

9 771000 385206