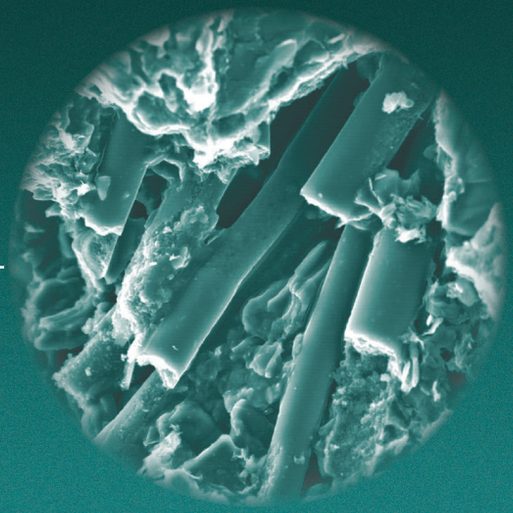
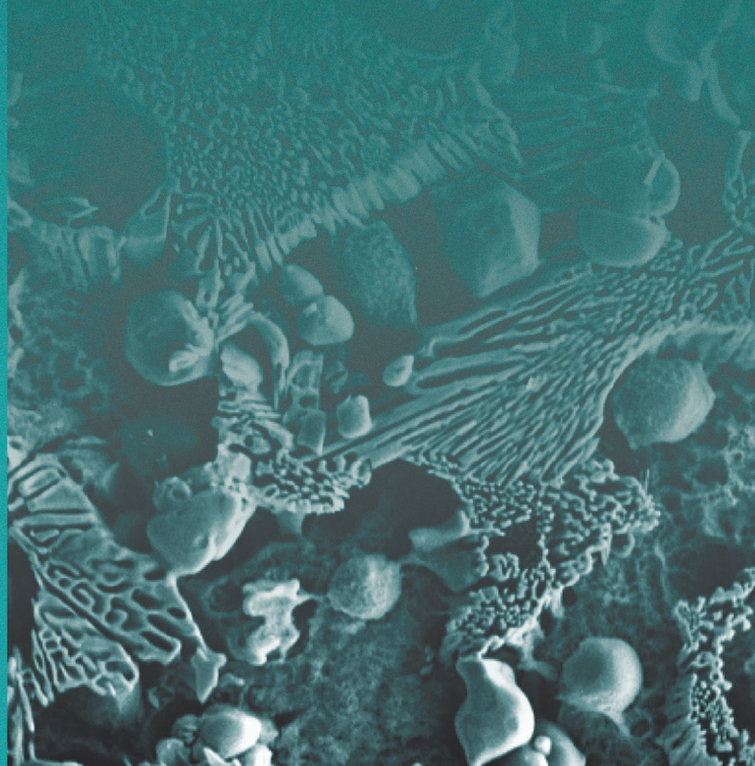
第 38 卷 第 9 期 Vol.38 No.9

ISSN 1000-3851
CN 11-1801/TB

复合材料学报

Acta Materiae Compositae Sinica





2021.9

北京航空航天大学
中国复合材料学会 主办

复合材料学报 Acta Materiae Compositae Sinica 第三十八卷 第九期 二〇二一年九月 Vol.38 No.9 2021

《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　陈礼清　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）

https://fhclxb.buaa.edu.cn
https://fhclxb.buaa.edu.cn

复合材料学报
Acta Materiae Compositae Sinica

第 38 卷 第 9 期
(月刊) 2021 年 9 月

目 次

树脂基复合材料

取向碳纳米管/环氧树脂复合薄膜制备及结构与性能表征 …… 李强，殷新意，于妍妍，杨文刚，吕卫帮 (2759)

纳米 SiO_2 改性竹纤维/乙烯基树脂复合材料界面相容性…… 徐灿，陆继倾，白天，程万里，王戈，程海涛，韩广萍 (2768)

乳酸低聚物改性的纳米碳酸钙对聚乳酸性能的影响 …… 王晓茹，陈支泽 (2779)

不同氧化程度氧化石墨烯/聚乙烯醇气凝胶对亚甲基蓝的吸附 …… 张宏伟，谢鸿，肖欣荣，方志强 (2788)

聚磷酸铵-三聚氰胺-三嗪成炭剂协同阻燃改性环氧树脂及玻璃纤维增强树脂复合材料 …… 李想，陈润华，魏毅，蔡欢欢，刘万双 (2796)

湿热环境对碳纤维增强聚苯硫醚层合板感应焊接接头性能的影响 …… 路鹏程，李志歆，邱运朋，王志平 (2807)

碳纤维-玻璃纤维混杂增强环氧树脂三维编织复合材料薄壁圆管压溃吸能特性与损伤机制 …… 张徐梁，阳玉球，阎建华，马岩 (2814)

基于空耦换能器的碳纤维增强环氧树脂编织复合材料激光超声检测技术 …… 刘旭，吴俊伟，何勇，袁懋诞，邓丽军，张永康，曾吕明，纪轩荣 (2822)

碳纤维增强聚醚醚酮复合材料的形状记忆效应 …… 朱世杰，张金纳，王朝阳，杨向涛，王培，郭海伟，吴海宏，仝立勇 (2832)

DOPO 衍生物/聚乳酸复合材料的热降解、阻燃及力学性能 …… 徐文静，龙丽娟，徐国敏，黄绍文，向宇姝，李娟，秦舒浩，何敏，于杰 (2841)

拟薄水铝石包覆氧化石墨烯改性环氧树脂-氰酸酯复合材料的微观表征及力学性能 …… 陈宇飞，刘宇龙，赵辉，滕成君，陈思敏 (2855)

玻璃纤维-不锈钢网混杂增强环氧树脂层合板对球形弹斜冲击响应特性实验研究 …… 邓云飞，蔡雄峰，李想，张伟岐，魏刚 (2862)

碳纤维/环氧树脂预浸带铺放应力场及制品微观结构的模拟与实验 …… 张宏基，葛媛媛，万增利，拓耀飞，孙志勇，唐虹，史耀耀 (2875)

碳纤维增强环氧树脂复合材料圆管多胞填充结构吸能特性的准静态压缩试验 …… 王雪琴，张震东，马大为，高原，王玺，王尚龙，米莹娟 (2887)

圆弧形单向纤维增强树脂复合材料的 I 型层间断裂韧性测试及分析 … 康永胜，张小章，王黎明，李武胜 (2897)

环氧树脂灌封结构固化行为数值模拟和工艺优化 …… 李小阳，康峻铭，朱子钊，杨鹏，王继辉，丁安心 (2907)

随机结构复合材料等效导热系数的理论预测 …… 孙海浩，石义雷，刘伟强，石卫波，粟斯尧，肖雨 (2918)

编织碳纤维/环氧树脂复合材料热扩散仿真 …… 吴恩启，张泽祺，孙海力，吴天华 (2927)

https://fhclxb.buaa.edu.cn

复合层压板单螺栓连接的刚度建模 …… 李玲，张东，王晶晶，史小辉，仝美娟 (2935)
复合材料固化工艺的直热模具温度场均匀性分析 …… 陆阳，齐俊伟，肖军，石甲琪 (2946)

金属和陶瓷基复合材料

TiC_p/Cr15 高铬铸铁复合材料的制备与性能 …… 吕蓉，肖平安，顾景洪，古思敏，赵吉康 (2956)
钆螯合氧化钨纳米复合材料的制备及光热性能 …… 高晓飞，李雪姣，刘东岳，陈国龙，付海洋，董丽敏 (2965)
叠层缝合结构碳纤维/Al 复合材料微观特征与高温弯曲性能 …… 兰泽宇，余欢，徐志锋，王振军，蔡长春，冯景
…… 兰泽宇，余欢，徐志锋，王振军，蔡长春，冯景鹏 (2971)
Al_3Ti/A356 铝基复合材料的显微组织及拉伸力学性能
…… 孙建波，曾广凯，邹杰，王雨辰，饶德旺，潘利文，胡治流 (2981)
三维角联锁机织铝基复合材料面内拉伸力学行为与失效机制 ……
…… 王忠远，蔡长春，王振军，熊博文，杨伟，徐志锋，余欢 (2989)

其　他

CeO_2/ZnO 复合光催化剂制备及其可见光催化性能 …… 陈奕桦，胡俊俊，丁同悦，杨本宏，黄智锋 (3000)
负载纳米银/石墨烯复合物的海藻酸钠水凝胶薄膜的制备及应用
…… 王婷婷，王金清，岳铭强，范增杰，杨生荣 (3008)
双键超支化聚硅氧烷在芳纶纤维表面的原位生长 …… 杨旋，涂群章，沈新民，黄皓，房中行 (3018)
甲基硅酸钠刻蚀聚多巴胺涂层构建超疏水木材及表征 …… 易泽德，廖木荣，康帆，赵波，秦志永 (3027)
TiO_2-g-C_3N_4-Bi_2O_3 复合异质结构催化材料在水处理中的应用
…… 谢若兰，何欢，杨世利，刘权锋，王艺蒸，余江 (3036)
热阻塞效应在有机硅树脂-碳纤织物复合材料烧蚀防热中的作用
…… 黄鹏，郑振荣，毛科铸，罗丽娟，徐依朋，杨铁鑫 (3045)
ZIF-8-SiO_2 的制备及其对 U(VI) 的吸附 …… 樊元睿，张炜，陈元涛，覃建娴 (3056)
聚乙烯亚胺改性磁性酵母复合材料去除铀 (VI) 的性能 ……
…… 伍随意，李仕友，胡俊毅，贺俊钦，王国华，荣丽杉，金远远 (3065)
新型碳纤维增强复合材料-钢复合管海水海砂混凝土圆柱轴压试验 … 柏佳文，魏洋，张依睿，缪坤廷，郑开启 (3076)
纤维掺量对聚乙烯醇纤维增强水泥基复合材料动态压缩性能的影响 …… 谢磊，李庆华，徐世烺 (3086)
典型多向 2.5D 机织预制体近净形编织结构设计 …… 陆慧中，孙颖，焦亚男，陈利，李嘉禄 (3101)
氧化石墨烯/水泥复合净浆的化学收缩特性及预测模型 …… 李贝贝，柴磊磊，李明厚，张玉 (3110)
纤维织物 FEM-SPH 耦合单胞模型及超高速碰撞特性 …… 徐铧东，王玉林，刘蕾，刘文翔，苗常青 (3123)

期刊基本参数：CN 11 – 1801/TB * 1984 * m * A4 * 374 * zh * P * ￥60.00 * 700 * 38 * 2021 – 9

编辑：李博涵　万玉敏　韩东蔚

审校：吴红丽

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

Vol. 38 No. 9
Acta Materiae Compositae Sinica (Monthly) September 2021

CONTENTS

Resin Matrix Composite

Preparation and characterization of aligned carbon nanotubes/epoxy composite films ····· LI Qiang, YIN Xinyi, YU Yanyan, YANG Wengang, LYU Weibang (2759)
Interfacial compatibility of nano-SiO_2 modified bamboo fiber/vinyl ester resin composites ····· XU Can, LU Jiqing, BAI Tian, CHENG Wanli, WANG Ge, CHENG Haitao, HAN Guangping (2768)
Effect of nano-calcium carbonate modified by lactic acid oligomers on the properties of polylactic acid ····· WANG Xiaoru, CHEN Zhize (2779)
Adsorption of methylene blue by graphene oxide/polyvinyl alcoholaerogels with different oxidation degrees ····· ZHANG Hongwei, XIE Hong, XIAO Xinrong, FANG Zhiqiang (2788)
Flame retardant epoxy resins and glass fiber reinforced epoxy composites synergistically modified by ammonium polyphosphate, melamine and triazine carbon-forming agent ····· LI Xiang, CHEN Runhua, WEI Yi, CAI Huanhuan, LIU Wanshuang (2796)
Effect of hygrothermal environment on properties of induction welding joint of carbon fiber reinforced polyphenylene sulfide laminate ····· LU Pengcheng, LI Zhixin, QIU Yunpeng, WANG Zhiping (2807)
Crushing energy absorption characteristics and damage mechanism of carbon fiber-glass fiber hybrid reinforced epoxy 3D braided composite thin-walled circular tube ····· ZHANG Xuliang, YANG Yuqiu, YAN Jianhua, MA Yan (2814)
Laser ultrasonic testing technology for carbon fiber reinforced resin braided composites based on air-coupled transducer ····· LIU Xu, WU Junwei, HE Yong, YUAN Maodan, DENG Lijun, ZHANG Yongkang, ZENG Lvming, JI Xuanrong (2822)
Shape memory effect of carbon fibers reinforced PEEK composite ····· ZHU Shijie, ZHANG Jinna, WANG Chaoyang, YANG Xiangtao, WANG Pei, GUO Haiwei, WU Haihong, TONG Liyong (2832)
Thermal degradation, flame retardancy and mechanical properties of DOPO derivatives/poly(lactic acid) composites ····· XU Wenjing, LONG Lijuan, XU Guomin, HUANG Shaowen, XIANG Yushu, LI Juan, QIN Shuhao, HE Min, YU Jie (2841)
Micro-characterization and mechanical properties of pseudo-boehmite stone-coated graphene oxide/epoxy resin-cyanate composites ····· CHEN Yufei, LIU Yulong, ZHAO Hui, TENG Chengjun, CHEN Simin (2855)
Experimental study on oblique impact of steel balls on glass fiber-stainless steel mesh hybrid reinforced epoxy laminates ····· DENG Yunfei, CAI Xiongfeng, LI Xiang, ZHANG Weiqi, WEI Gang (2862)
Simulation and experiment study of stress field and microstructure of carbon fiber/epoxy resin prepreg laying products ····· ZHANG Hongji, GE Yuanyuan, WAN Zengli, TUO Yaofei, SUN Zhiyong, TANG Hong, SHI Yaoyao (2875)
Quasi-static compression experimental study on energy absorption characteristics of multicellular structures filled with carbon fiber reinforced epoxy composite tubes ····· WANG Xueqin, ZHANG Zhendong, MA Dawei, GAO Yuan, WANG Xi, WANG Shanglong, MI Yingjuan (2887)
Test and analysis of the mode I delamination toughness of arc unidirectional fiber-reinforced resin composites ····· KANG Yongsheng, ZHANG Xiaozhang, WANG Liming, LI Wusheng (2897)
Numerical simulation on cure behavior and optimization on cure cycle for encapsulation structure of epoxy resin ····· LI Xiaoyang, KANG Junming, ZHU Zizhao, YANG Peng, WANG Jihui, DING Anxin (2907)
Theoretical prediction for effective thermal conductivity of composite materials with random structure ····· SUN Haihao, SHI Yilei, LIU Weiqiang, SHI Weibo, SU Siyao, XIAO Yu (2918)
Simulation study on thermal diffusion of woven carbon fiber/epoxy resin composite ····· WU Enqi, ZHANG Zeqi, SUN Haili, WU Tianhua (2927)
Stiffness modeling of single bolt connection in composite laminate ····· LI Ling, ZHANG Dong, WANG Jingjing, SHI Xiaohui, TONG Meijuan (2935)

https://fhclxb.buaa.edu.cn

Analysis on the uniformity of temperature field of direct heating mold for composite material curing process ····· LU Yang, QI Junwei, XIAO Jun, SHI Jiaqi (2946)

Metal and Ceramic Matrix Composite

Preparation and properties of TiCp/Cr15 high chromium cast iron composites ····· LV Rong, XIAO Ping'an, GU Jinghong, GU Simin, ZHAO Jikang (2956)
Preparation and photothermal properties of gadolinium chelated tungsten oxide nanocomposite ····· GAO Xiaofei, LI Xuejiao, LIU Dongyue, CHEN Guolong, FU Haiyang, DONG Limin (2965)
Microscopic feature and high temperature bending properties of carbon fiber/Al composites with laminated stitch structure ····· LAN Zeyu, YU Huan, XU Zhifeng, WANG Zhenjun, CAI Changchun, FENG Jingpeng (2971)
Microstructure and high temperature mechanical properties of Al_3Ti/A356 aluminum matrix composite by in-situ reaction ····· SUN Jianbo, ZENG Guangkai, ZOU Jie, WANG Yuchen, RAO Dewang, PAN Liwen, HU Zhiliu (2981)
Mechanical behavior and failure mechanism of the 3D angle interlocking woven reinforced aluminum matrix composites under in-plane tensile loading ····· WANG Zhongyuan, CAI Changchun, WANG Zhenjun, XIONG Bowen, YANG Wei, XU Zhifeng, YU Huan (2989)

Others

Preparation and visible light catalytic performance of CeO_2/ZnO composite photocatalyst ····· CHEN Yihua, HU Junjun, DING Tongyue, YANG Benhong, HUANG Zhifeng (3000)
Preparation and application of sodium alginate hydrogel film loaded with nano-silver/graphene composite ····· WANG Tingting, WANG Jinqing, YUE Mingqiang, FAN Zengjie, YANG Shengrong (3008)
Study on the in-situ growth of hyperbranched polysioxane with double bonds on the surface of aramid fiber ····· YANG Xuan, TU Qunzhang, SHEN Xinmin, HUANG Hao, FANG Zhonghang (3018)
Fabrication and characterization of superhydrophobic wood by etching polydopamine coating with sodium methylsilicate ····· YI Zede, LIAO Murong, KANG Fan, ZHAO Bo, QIN Zhiyong (3027)
Application of TiO_2-g-C_3N_4-Bi_2O_3 composite heterogeneous catalytic materials in water treatment ····· XIE Ruolan, HE Huan, YANG Shili, LIU Quanfeng, WANG Yizheng, YU Jiang (3036)
Effect of heat blockage on ablative thermal protection of silicone resin-carbon fiber fabrics ····· HUANG Peng, ZHENG Zhenrong, MAO Kezhu, LUO Lijuan, XU Yipeng, YANG Tiexing (3045)
ZIF-8-SiO_2 and adsorption on U(VI) ····· FAN Yuanrui, ZHANG Wei, CHEN Yuantao, QIN Jianxian (3056)
Adsorption properties of polyethyleneimine modified magnetic yeast composites for uranium (VI) ····· WU Suiyi, LI Shiyou, HU Junyi, HE Junqin, WANG Guohua, RONG Lishan, JIN Yuanyuan (3065)
Axial compression behavior of new seawater and sea sand concrete filled circular carbon fiber reinforced polymer-steel composite tube columns ····· BAI Jiawen, WEI Yang, ZHANG Yirui, MIAO Kunting, ZHENG Kaiqi (3076)
Influence of fiber volume fraction on dynamic compressive properties of polyvinyl alcohol fiber reinforced cementitious composites ····· XIE Lei, LI Qinghua, XU Shilang (3086)
Near net-shaped design on the architecture of typical multi-directional 2.5D woven preform ····· LU Huizhong, SUN Ying, JIAO Yanan, CHEN Li, LI Jialu (3101)
Chemical shrinkage behavior and prediction model of cement-based composite paste with the addition of graphene oxide ····· LI Beibei, CHAI Leilei, LI Minghou, ZHANG Yu (3110)
A fiber fabric unit-cell model based on FEM-SPH coupling algorithm and application on analyses of hypervelocity impact ····· XU Huadong, WANG Yulin, LIU Lei, LIU Wenxiang, MIAO Changqing (3123)

https://fmr.buaa.edu.cn

复合材料学报
Acta Materiae Compositae Sinica

第 38 卷 第 9 期 9 月 2021 年
Vol. 38 No. 9 Sep 2021

DOI：10.13801/j.cnki.fhclxb.20210215.003

取向碳纳米管/环氧树脂复合薄膜制备及结构与性能表征

李强[1,2]，殷新意[2,3]，于妍妍[4]，杨文刚[2]，吕卫帮*[2]

（1. 中国科学技术大学 纳米科学技术学院，苏州 215123；2. 中国科学院苏州纳米技术与纳米仿生研究所，苏州 215123；
3. 华南理工大学 化学与化工学院，广州 510641；4. 中国商飞上海飞机制造有限公司 复合材料中心，上海 201324）

摘 要：碳纳米管 (Carbon nanotube, CNT)/环氧树脂 (Epoxy resin, EP) 纳米复合材料中树脂含量、分布、CNT 取向及其与树脂间界面结合是制备高性能纳米复合材料的关键因素。为了探究树脂分布和 CNT/EP 复合材料性能之间的关系，采用浮动催化化学气相沉积法制备的 CNT 薄膜和 EP 为原料，通过浸渍、牵伸、清洗和热压固化工艺制备 CNT/EP 复合薄膜。利用聚焦离子束结合扫描电子显微镜定性表征树脂在复合膜中的分布状态。结果表明，随着树脂含量增加，树脂在复合薄膜表面富集程度增加。在最优工艺条件下制备的纳米复合材料中 CNT 含量为 66.14wt%, 拉伸强度和拉伸模量达到 1 405 MPa 和 46.7 GPa。

关键词：碳纳米管；取向；树脂分布；力学性能；纳米复合材料

中图分类号：TB332 **文献标志码**：A **文章编号**：1000-3851(2021)09-2759-09

Preparation and characterization of aligned carbon nanotubes/epoxy composite films

LI Qiang[1,2], YIN Xinyi[2,3], YU Yanyan[4], YANG Wengang[2], LYU Weibang[*2]

(1. School of Nano Science and Technology Institute, University of Science and Technology of China, Suzhou 215123, China; 2. Chinese Academy of Sciences, Suzhou Institute of Nano-Tech and Nano-Bionics, Suzhou 215123, China; 3. School of Chemistry and Chemical Engineering, South China University of Technology, Guangzhou 510641, China; 4. Composites Center, COMAC Shanghai Aircraft Manufacturing Co.Ltd., Shanghai 201324, China)

Abstract: In carbon nanotube (CNT)/epoxy resin (EP) nanocomposites, the resin content and distribution, CNT orientation and CNT-resin interfacial strength are the key factors to fibrate the high-performance composites. In order to study the relationship between the resin distribution and the CNT/EP composite properties, CNT films prepared by floating catalytic chemical vapor deposition were impregnated by using EP and then stretched, washed and hot-press cured. The focus ion beam and scanning electron microscope were used to characterize the distribution of resin in the CNT/EP composites. The results show that, with the increase of resin content, the amount of resin on the composite surface is increasing and the average tensile strength and tensile modulus of CNT/EP composite with CNT content of 66.14wt% can be up to 1 405 MPa and 46.7 GPa, respectively.

Keywords: carbon nanotubes; alignment; resin distribution; mechanical property; nanocomposites

大量的理论计算以及实验已经表明，碳纳米管 (Carbon nanotube, CNT) 具有优异的力学[1-4]、电学[5-6]、热学性能[7-8]，被认为是下一代轻质多功能复合材料最理想的增强材料。但是由于纳米级的 CNT 具有较大的比表面积，CNT 之间较强的范德华力相互作用使其在树脂中存在难分散、易团聚、含量低等挑战[9]。此外，分散在树脂中的 CNT 取向无序，CNT 优异的性能在纳米复合材料中不能得到充分的体现。

近年来，为了克服 CNT 直接分散在树脂中的

收稿日期：2020-11-05; 修回日期：2021-01-07 ; 录用日期：2021-01-22 ; 网络首发时间：2021-02-18 08:57:39
网络首发地址：https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20210215.003
通信作者：吕卫帮，博士，研究员，博士生导师，研究方向为纳米复合材料 E-mail: wblv2013@sinano.ac.cn

引用格式：李强，殷新意，于妍妍，等. 取向碳纳米管/环氧树脂复合薄膜制备及结构与性能表征 [J]. 复合材料学报, 2021, 38(9): 2759-2767.
LI Qiang, YIN Xinyi, YU Yanyan, et al. Preparation and characterization of aligned carbon nanotubes/epoxy composite films [J]. Acta Materiae Compositae Sinica, 2021, 38(9): 2759-2767(in Chinese).

https://fhclxb.buaa.edu.cn

种种困难，研究人员们将 CNT 预制成一维纤维[10-11]或二维薄膜[12]等连续宏观材料，然后与树脂进行复合，制备 CNT/树脂复合材料。碳纳米管薄膜(Carbon nanotube film, CNTF)是由大量互相搭接和缠绕的碳纳米管构成，具有面积大、孔隙率高、以及自支撑等结构特点。将 CNTF 与树脂溶液进行复合，可以制备 CNT 质量分数高于 50% 的纳米复合材料。通过机械牵伸[12-18]、热压固化等工艺使得 CNT 在纳米复合材料中能够沿着受力方向取向紧密排列，和树脂形成紧密的界面结合。均匀分布且合适的树脂含量、取向密排的 CNT、紧密结合的界面使得 CNT/树脂复合薄膜拥有好的力学性能的同时还拥有优异的导电、导热性能[19]。因此逐渐成为了近年来的研究热点。

利用浮动催化化学气相沉积法(Floating catalyst c chemical vapor deposition, FCCVD)可以直接制备大面积的 CNTF，并且操作简单成本低。利用该法制备的 CNTF 与树脂复合制备的复合膜中存在着 CNT 无序取向、树脂难以充分浸渍 CNT 等现象，严重限制了 CNT 发挥其优异力学性能。通过牵伸、热压等工艺可以将复合膜中无序的 CNT 有序致密化，进而最大程度上发挥 CNT 的各项性能。目前取向 CNT 的方法包括阵列制膜法[20-21]、机械牵伸法[12-18]、压滚法[22-23]等。其中机械牵伸法操作简单、成本低、效率高、利于大面积制备。许多研究人员将薄膜浸渍树脂后进行机械牵伸以获得好的 CNT 取向进而制备高性能纳米复合材料。Wang 等[24]研究了不同液体在四类巴基纸的全厚度方向上的渗透行为，发现大的孔隙、高的孔隙率、小的比表面积有利于提高巴基纸的渗透率。Cheng 等[25]将 CNTF 与双马来酰亚胺树脂溶液进行浸渍并且牵伸不同比例，随着牵伸比例的增加，复合膜中 CNT 的取向程度增加。Li 等[26]将 CNTF 牵伸后与热塑性树脂 Parmax 进行复合，详细考察了 CNT 体积分数、排列程度和长度对复合薄膜力学性能的影响。刘千立等[15]将 CNT 薄膜与氰基树脂进行浸渍并且进行热牵伸到 40%，探究了热牵伸温度、固化工艺对复合膜力学性能的影响。牵伸完成后的复合膜中的 CNT 沿着取向方向致密化程度增加，小的 CNT 束汇聚成大束。

树脂在复合膜内部的分布情况以及如何改善树脂在复合膜中的均匀分布，CNT 与树脂的组装结构、树脂浸润方式、含量及分布状态对纳米复合材料性能的影响规律的相关研究亟需开展。本文采用 FCCVD 法制备的 CNTF 和环氧树脂(Epoxy resin, EP)/丙酮溶液为原料，通过浸渍、牵伸、清洗、二次浸渍、热压固化工艺制备 CNT 复合薄膜。利用聚焦离子束(Focused ion beam, FIB)，结合扫描电子显微镜(SEM)同步表征复合薄膜表面与内部的 CNT 与树脂组装结构，探究 CNT 取向程度、树脂含量及分布、浸渍工艺条件等因素对复合薄膜力学性能的影响规律。从树脂在 CNTF 中的含量、结构分布等方面探讨复合膜力学性能的强化机制。

1 实验材料及方法

CNTF 厚度为 9~11 μm (苏州捷迪纳米材料科技有限公司提供)。将 CNTF (80 mm×40 mm)35℃下浸润于质量分数为 5wt%、10wt%、15wt% 的 EP/丙酮溶液(树脂与固化剂质量配比为 100∶34) 2 h 后制得预浸膜；将预浸膜放置于 50℃ 真空烘箱中 0.5 h 以去除预浸膜中的丙酮；经热压固化后制备复合膜。对不同质量分数的树脂溶液浸润的预浸膜进行机械牵伸，机械牵伸在万能材料力学试验机(E44.104，美特斯工业系统有限公司)上选择 1 kN 传感器进行，牵伸速率为 0.3 mm/min，试样尺寸为 40 mm×10 mm，跨距为 20 mm。牵伸率为预浸膜初始长度的 20%。复合膜的力学测试在万能材料力学试验机(Instron 3365，美国英斯特朗公司)上进行，选用 10 N 传感器，拉伸速率为 0.5 mm/min，试样尺寸为 20 mm×2 mm，跨距为 10 mm，每组样品为 10 个[17, 27-29]。采用聚焦离子束显微镜(FEI Scios，美国 FEI 公司)结合热场发射扫描电子显微镜(Quanta 400 FEG，美国 FEI 公司)分析取向前后复合膜的截面、表面微观形貌。

结合力学与 SEM 选择 10wt% 树脂溶液制备预浸膜进行最大比例牵伸到 30%、丙酮清洗表面富集树脂及 5wt% 树脂溶液的再次浸渍、热压固化。复合膜中 CNT 的质量分数采用热重分析仪(209 F1 Libra，德国耐驰仪器制造有限公司)进行表征。丙酮由国药集团化学试剂有限公司提供。环氧树脂 Araldite LY 1564 SP CIN (Huntsman 公司)，固化剂 Aradur 3486 Blue CI (Huntsman 公司)，固化工艺 100℃ 下恒温 5 h，压力 10 MPa。采用拉曼光谱仪(LABRAM HR，日本 Horriba-JY 公司)表征 CNT 的取向程度。拉曼光谱平行与垂直时 G 峰强度的比值越高，取向度越好[12, 30-32]。

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

2　结果与讨论

2.1　不同质量分数 CNTF/EP 复合膜的力学及结构

各工艺下的复合膜名称如表 1 所示。图 1 和图 2 为 CNTF/EP 复合膜的力学性能。可知，经 EP 复合后，复合膜的力学强度较原膜分别提升 122%、215%、166%。其中 CNTF/10%EP 复合膜的强度和模量均达到最高，为 592 MPa、21.2 GPa。随着树脂浓度的增加，复合膜的塑性变形能力下降，断裂伸长率由 17% 降至 5% 左右。由表 1 可知，CNTF/5% EP 复合膜中的树脂含量不足，仅为 27.29wt%，树脂未完全填充 CNT 薄膜中的孔隙实现对 CNTF 网络结构的固定，未能使得 CNT 的强度得到充分发挥。14% 左右的断裂伸长率同样说明了这一现象。随着复合膜中树脂含量的增加，树脂对 CNT 网络结构的固定作用加强，复合膜的断裂伸长率下降。CNTF/10%EP 和 CNTF/15%EP 复合膜的断裂伸长率相近，分别为 6% 和 5%，相应的树脂含量分别为 50.91wt% 和 55.64wt% (见图 3)，表明合适的树脂含量能够使得 CNT 的性能得到发挥。

为了进一步说明复合膜中树脂的分布，使用 SEM 对复合膜表面以及内部形貌进行表征。CNTF 表面孔隙大小及分布、CNT 管束的尺寸、错排、缠结等结构差异影响树脂在薄膜中的流动，最终导致复合膜中的树脂分布不均匀。图 4 为 5wt%、10wt%、15wt% 树脂溶液浸渍后 CNTF/EP 复合膜表面形貌和截面形貌。由图 4(a)~4(c) 复合膜表面形貌可知，随着树脂浓度的增加，复合膜表面孔隙逐渐减少。CNTF/5%EP 复合膜表面存在明显的孔隙，CNT 网络清晰可见。CNTF/15%EP 复合膜孔隙很少，但是存在树脂富集。说明复合膜中树脂含量趋于饱和，进一步提高树脂含量将造成树脂在复合膜表面的富集，降低复合膜的力学性能。CNTF/10%EP 复合膜表面未见明显的树脂富集，相比较其他两种复合膜，CNTF/10%EP 复合膜中树脂有效地填充了 CNTF 的绝大部分孔隙，复合膜整体更均匀。

表 1　取向碳纳米管薄膜/环氧树脂 (CNTF/EP) 复合膜树脂含量

Table 1　Resin content of aligned carbon nanotube film/epoxy resin (CNTF/EP) composite film

Name	Sample	Resin content /wt%
CNTF/5%EP	CNTF impregnated 5wt% EP solution	27.29
CNTF/10%EP	CNTF impregnated 10wt% EP solution	50.91
CNTF/15%EP	CNTF impregnated 15wt% EP solution	55.64
CNTF/5%EP (20%S)	CNTF/5%EP stretched 20%	-
CNTF/10%EP (20%S)	CNTF/10%EP stretched 20%	-
CNTF/15%EP (20%S)	CNTF/15%EP stretched 20%	-
CNTF/10%EP (30%S)	CNTF/10%EP stretched 30%	-
CNTF/10%EP (30%S-W)	CNTF/10%EP stretched 30% washed by acetone	18.91
CNTF/10%EP (30%S-W-5%EP)	CNTF/10%EP (30%S-W) impregnated 5wt% EP solution again	33.86

Notes: “W” —Washing; 20%S and 30%S—Stretching rates.

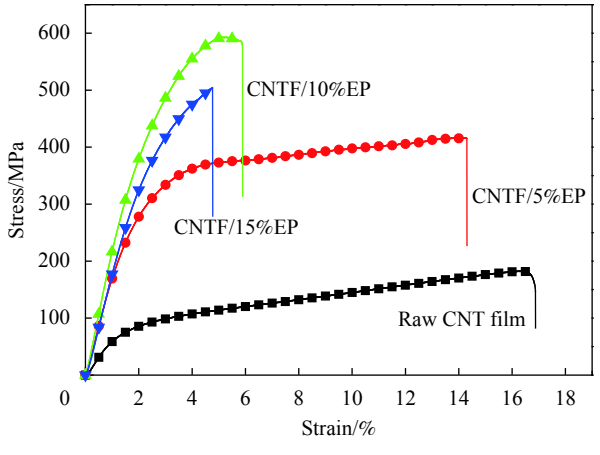


图 1　不同 CNTF/EP 复合膜力学性能代表性拉伸曲线

Fig. 1　Representative tensile curves of mechanical properties of different CNTF/EP composite films

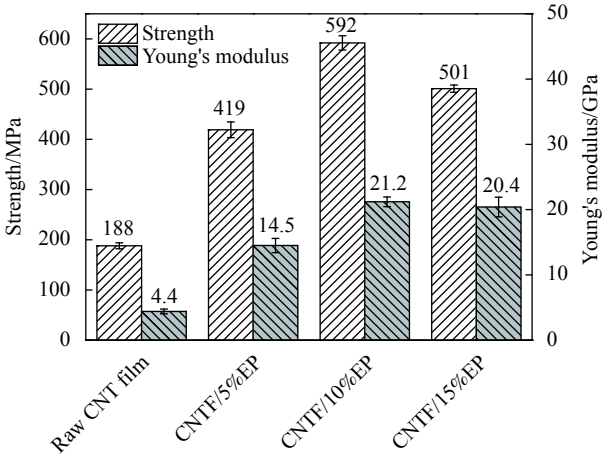


图 2　不同 CNTF/EP 复合膜拉伸强度和拉伸模量柱状图

Fig. 2　Histogram of tensile strength and modulus of different CNTF/EP composite films

https://fhclxb.buaa.edu.cn

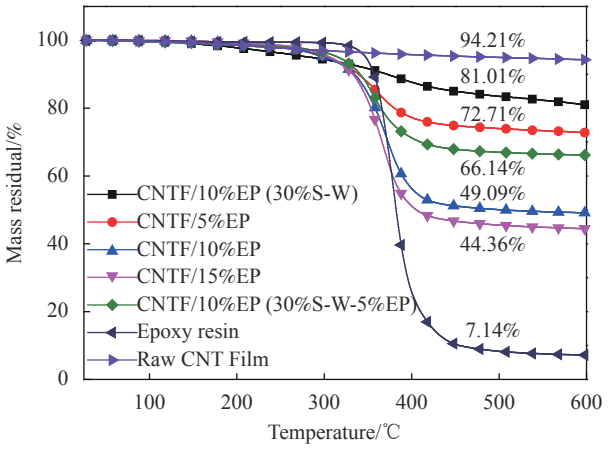


图 3　不同 CNTF/EP 复合膜 TGA 曲线

Fig. 3　TGA curves of different CNTF/EP composite films

由图 4(d)~4(f) 不同复合膜截面形貌可知，树脂浸渍浓度对复合膜微观形貌结构影响较大。在浸润过程中，溶液中的树脂分子通过吸附作用富集于 CNTF 表面，随着浸润时间的增加，表面富集的树脂分子不断向 CNTF 内的孔隙中渗透，最终达到动态平衡状态。5wt% 的树脂溶液浸渍时，单位体积溶液中树脂分子含量较低，不易对 CNTF 的孔隙造成阻塞，表面树脂富集程度较低，同时通过渗透作用进入 CNT 薄膜内部的树脂较少，制备的复合材料内部孔隙率较高，存在着较多缺陷，孔隙的形貌多为扁平状，与热压过程中薄膜受到上下压板的压力有关。由于填充树脂含量不足，在后续的热压工艺下孔隙中和 CNT 壁上的树脂分子不足以很好的粘合在一起，导致最终复合膜中依旧存在孔隙，表现出较差的力学性能。15wt% 浓度的树脂溶液浸渍时，由于溶液中树脂含量较高，单位体积树脂溶液中树脂分子增加，在 CNTF 中孔隙尺寸相同的情况下，树脂分子易导致浸渍时在孔隙处造成堵塞，阻碍树脂溶液对 CNTF 的渗透，在表观界面上形成的富集区，呈现表面树脂富集、内部浸胶不均现象。CNT 的增强作用得不到充分体现，导致最终力学性能较差。10wt% 浓度的树脂溶液浸渍时，树脂含量适中，不会对 CNTF 的孔隙造成堵塞，能够实现吸附作用与渗透作用的动态平衡，树脂分子可以很好的渗透到 CNTF 内部，表面树脂不易富集。最终实现对 CNT 薄膜的均匀浸润。内部 CNT 及孔隙间有足够的树脂填充，经热压固化后形成均匀度高、缺陷少、力学性能良好的纳米复合材料。局部少量树脂富集，这与 CNTF 的微观形貌有关。

2.2　机械牵伸 CNTF/EP 预浸膜树脂溶液浓度的选择及力学性能

图 5 和图 6 为 CNTF/5%EP、CNTF/10%EP、CNTF/15%EP 牵伸 20% 后的力学性能。可知，机械牵伸 20% 后，复合膜的力学性能明显提升，断裂伸长率降低。其中 CNTF/10%EP 预浸膜牵伸后力学性能最高，拉伸强度为 989 MPa，拉伸模量为 41.3 GPa。CNTF/5%EP 预浸膜牵伸后，断裂伸长率由原来的 15% 降低至 8%，而 CNTF/10%EP、

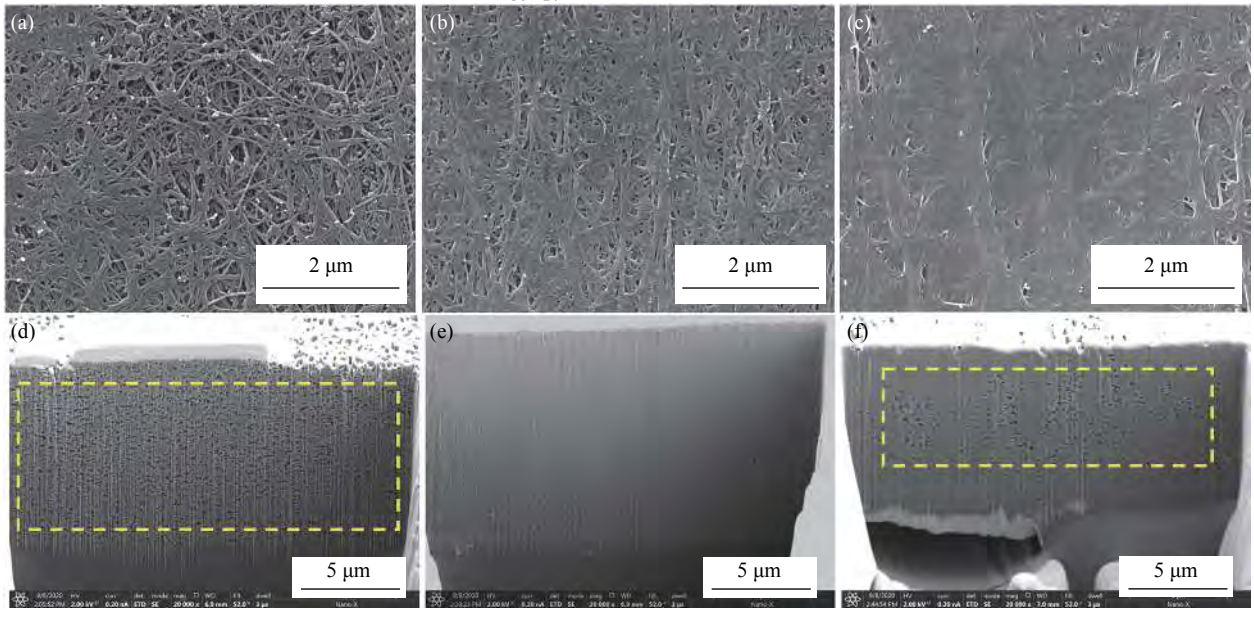


图 4　5wt%、10wt%、15wt% 树脂溶液浸渍后 CNTF/EP 复合膜表面形貌 ((a)~(c)) 和截面形貌 ((d)~(f))

Fig. 4　Surface ((a)-(c)) and section morphology ((d)-(f)) of CNTF/EP composite film after 5wt%, 10wt% and 15wt% resin solution impregnation

http://fhclxb.buaa.edu.cn

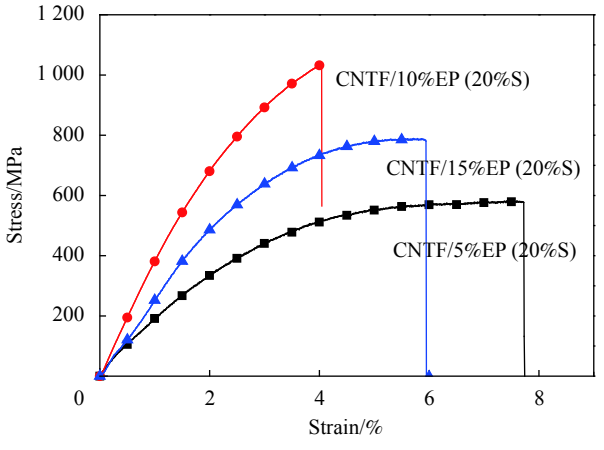


图 5　CNTF/5%EP、CNTF/10%EP、CNTF/15%EP 牵伸 20% 后力学性能代表曲线

Fig. 5　Representative tensile curves of mechanical properties of CNTF/5%EP, CNTF/10%EP and CNTF/15%EP after 20% stretched

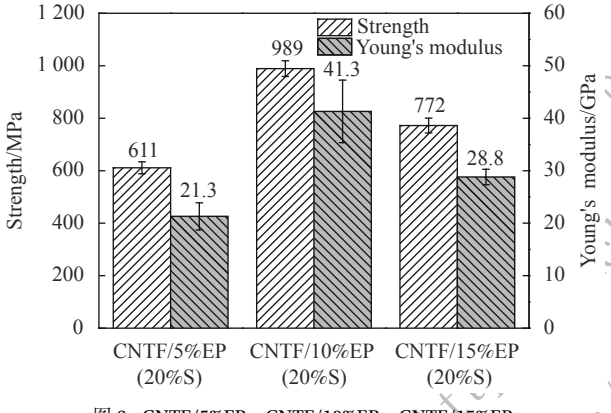


图 6　CNTF/5%EP、CNTF/10%EP、CNTF/15%EP 牵伸 20% 后拉伸强度和拉伸模量柱状图

Fig. 6　Histogram of tensile strength and modulus of CNTF/5%EP, CNTF/10%EP and CNTF/15%EP after 20% stretched

CNTF/15%EP 预浸膜牵伸后的断裂伸长率和未牵伸的复合膜相比相差无几。较长的断裂伸长率说明牵伸后的样品中的树脂含量仍然较低，牵伸过后的复合膜中树脂没能完全固定 CNT。CNTF/10% EP、CNTF/15%EP 复合膜牵伸后的断裂伸长率和未牵伸的复合膜相比相差无几，说明牵伸后的复合膜中的树脂含量均已达到饱和。在浸渍过程中，使用浓度相对较高的 15wt% 树脂溶液，树脂分子对 CNTF 的吸附作用大于渗透作用，表面富集的树脂阻碍了对内部 CNT 的浸渍，形成表面树脂富集、内部树脂含量不足的缺陷结构。CNTF/15%EP 复合膜牵伸后的断裂伸长率高于 CNTF/10%EP 复合膜，说明在制备复合膜时，预浸膜表面富集的树脂在牵伸的过程中进一步富集在表面，复合膜内部的孔隙没能得到足够的树脂填充，受力时，内部的 CNT 网络依然能够进行一定程度的形变。对于表面层 CNT，形成一种树脂富集严重现象，而非每一束 CNT 上包裹一层树脂。最终导致复合膜中有效承载的 CNT 比例降低。CNTF/10%EP 复合膜经牵伸后的强度和模量均达到最高。归因于 10wt% 的树脂溶液对 CNTF 有着好的浸润效果，在浸润时，合适浓度的溶液携带着树脂分子进入到薄膜内部包裹住 CNT 的同时填充了孔隙，再进行牵伸热压工艺，使复合膜中 CNT 获得取向，最终受力时载荷能够有效从树脂传递向 CNT，进而表现出好的力学性能。综上，最终选择 10wt% 树脂溶液进行 CNTF 的浸渍过程。

2.3　CNTF/EP 复合膜牵伸最大比例结构性能

图 7 和图 8 为不同 CNTF/10%EP 复合膜经不同处理后的力学性能。可知，将 CNTF/10%EP 牵伸 10%、20%、30% 后，牵伸 30% 的复合膜力学性能下降，拉伸强度和拉伸模量分别为 614 MPa、26.8 GPa。由图 9(a)~9(c) 不同牵伸率下复合膜的 SEM 图像可以看出，复合膜表面树脂富集程度随着牵伸比例的增加而增加。牵伸 10% 后，预浸膜表面仍有大量孔隙存在，树脂未能填满薄膜中的孔隙，包裹着树脂的取向 CNT 清晰可见。牵伸 20% 后，可见孔隙减少，在孔隙中可见取向后的 CNT，树脂较均匀地覆盖在薄膜表面。牵伸 30% 后，可见孔隙极少，树脂大量富集在薄膜表面，取向后的 CNT 几乎不可见。表明随着牵伸率的提高，CNT 管束间距减小，表面树脂富集程度增加，存在于表面的树脂对复合材料内部载荷传递并无贡献，并会造成截面面积增加，导致拉伸性能下降。

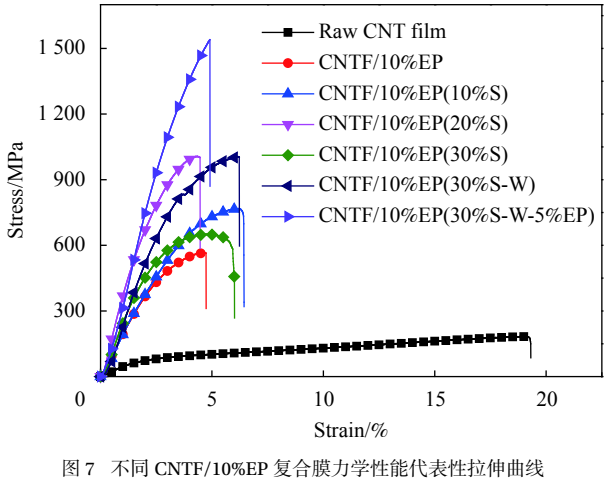


图 7　不同 CNTF/10%EP 复合膜力学性能代表性拉伸曲线

Fig. 7　Representative tensile curves of the mechanical properties of different CNTF/10%EP composite films

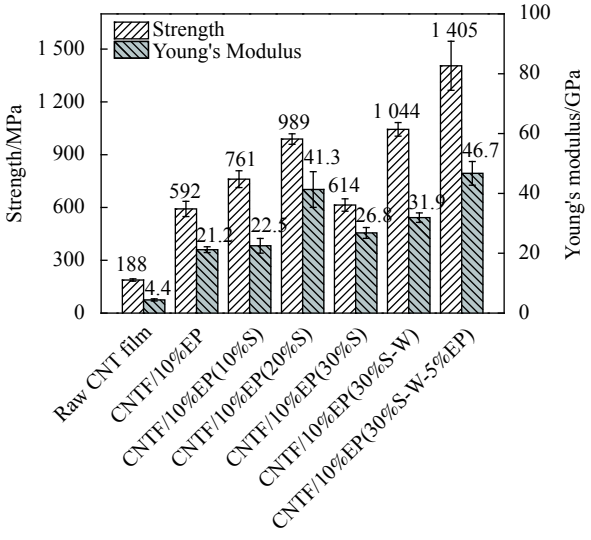


图 8　CNTF/10%EP 复合膜拉伸强度和拉伸模量柱状图

Fig. 8　Histogram of tensile strength and modulus of CNTF/10%EP composite film

不同牵伸率下的预浸膜在丙酮中清洗 24 h 后的偏光拉曼测试结果如图 10 所示。可知：初始的 CNTF 在 0°和 90°的入射光源入射下，G 峰强度之比为 1.37，具有一定的取向。G 峰强度之比随着牵伸率的增加而增加，牵伸率为 30% 时，偏光拉曼之比为 2.71。说明随着牵伸率的增加，复合膜中 CNT 取向程度增加，致密化程度增加。致密且取向的 CNT，分布均匀、含量适中的树脂，利于载荷传递的树脂/CNT 界面是制备高性能复合材料的重要因素。

对 CNTF/10%EP (30%S-W) 热压固化后进行力学测试。由图 7 和图 8 可知，洗去富集的树脂后，复合膜的力学性能由洗去之前的 614 MPa、26.8 GPa 提升到洗去之后的 1 044 MPa、31.9 GPa，分别提升了 70.0% 和 19.0%。由图 3 复合膜 TGA 曲线可知，洗去富集树脂后，复合膜的树脂含量由 50.91wt% 降低到 19wt%，降低了 62.7%，有效洗去了复合膜中的富集树脂。从图 9(d) 可以看出，CNT 薄膜中管束束径明显变大，在牵伸的过程中 CNT 由无序态转变为取向态并且汇聚成大管束，管束与管束之间间隙较大，大管束内部小管束之间仍然存在着树脂。CNTF/10%EP (30%S-W) 中少量的树脂不能有效固定取向后的 CNT，受力时树脂和 CNT 之间不能有效传递载荷，影响复合膜的力学性能。为进一步提高复合膜的力学性能，将 CNTF/10%EP (30%S-W) 复合膜再次浸润 5wt% 树脂溶液 1 h，热压固化后得到 CNTF/10%EP (30%S-W-5%EP) 复合膜，进行力学性能测试。图 11 为再次浸渍 5wt% 树脂溶液后 CNTF/EP 复合膜应力-应变曲线。由

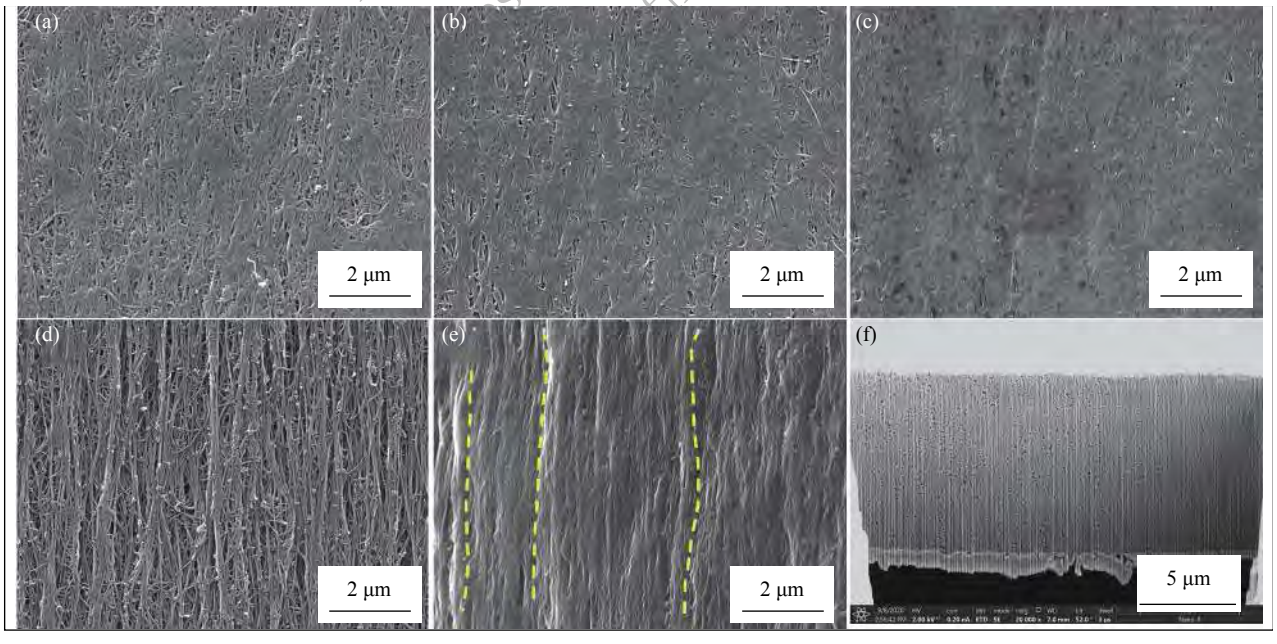


图 9　牵伸率 10%、20%、30%CNTF/EP 复合膜表面形貌 ((a)~(c))；牵伸 30% 洗去树脂后表面形貌 (d)；再次浸渍 5wt% 树脂溶液 CNTF/EP 复合膜表面、截面形貌 ((e)、(f))

Fig. 9　Surface morphology of CNTF/EP composite film with stretched 10%, 20% and 30% ((a)-(c)); Surface morphology of CNTF/EP composite film with 30% stretched after resin washing(d); Surface and section morphology of the CNTF/EP composite film impregnated with 5wt% resin solution again ((e), (f))

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

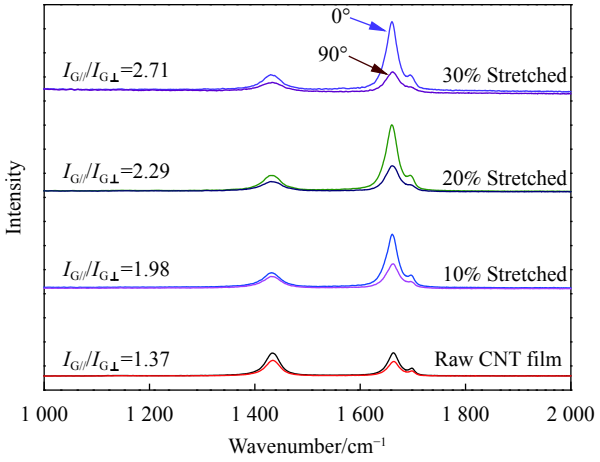


图 10　不同牵伸率 CNTF/EP 复合膜偏光拉曼曲线

Fig. 10　Polarizing Raman curves of CNTF/EP composite films with different stretching rates

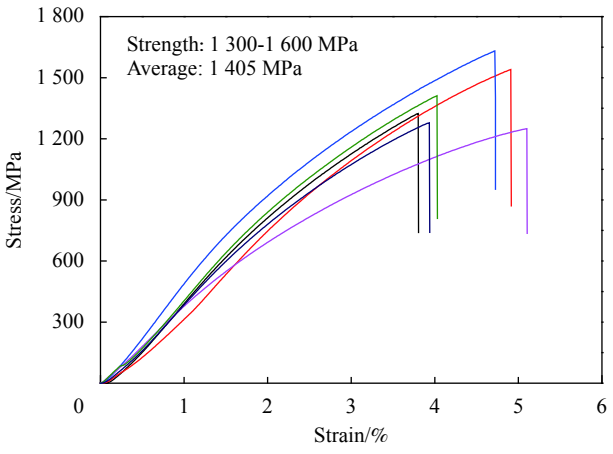


图 11　再次浸渍 5%wt 树脂溶液后 CNTF/EP 复合膜应力-应变曲线

Fig. 11　Stress-strain curves of CNTF/EP composite film impregnated with 5wt% resin solution again

图 8、图 11 可知，CNTF/10%EP (30%S-W-5%EP) 复合膜平均强度达到 1 405 MPa，模量达到 46.7 GPa，较初始 CNTF 拉伸强度提升 647%，拉伸模量提升 954%。较 CNTF/10%EP复合膜，拉伸强度提升 164%，拉伸模量提升 142%。说明复合膜中高度取向且致密的 CNT、合适的树脂含量是制备高性能纳米复合膜的重要影响因素。

由图 3 TGA 曲线可以看出，CNTF/10%EP (30%S-W-5%EP) 复合膜中树脂含量由 18.91wt% 增加至 33.86wt%，再次浸渍 5wt% 树脂溶液有效补充了复合膜中树脂含量，由图 9(e) 也可看出，CNTF/10%EP (30%S-W-5%EP) 复合膜表面树脂得到明显补充，取向 CNT 轮廓清晰可见，复合膜表面树脂分布均匀，有利于载荷传递。由图 9(f) 复合膜的截面 SEM 图像可以看出，复合膜的内部存在明显的孔隙。在机械牵伸过程中，树脂未经热压固化，CNT 网络发生变形，其中的 CNT 发生取向过程，预浸膜发生颈缩现象，横截面上宽度尺寸变小，CNT 致密化，原 CNT 网络孔隙中的树脂部分被挤出到表面，留下尺寸更小的孔隙。被挤出到表面树脂经后续的丙酮清洗工艺洗去。再次浸渍 5wt% 的树脂稀溶液时高度取向且致密的碳管会阻碍浸渍过程。导致复合膜经热压固化后还是留有部分微小孔隙，牵伸过后再次补充树脂的复合膜中的孔隙较未牵伸直接热压固化的复合膜的孔隙小。再次浸渍低浓度树脂溶液 (5wt%) 后 CNTF/10%EP (30%S-W-5%EP) 复合膜力学性能得到进一步提升，说明 CNTF/10%EP (30%S-W-5%EP) 复合膜中 CNT 管束经牵伸后变得致密取向，复合膜中的缺陷减少，整体更为均匀，载荷能够在 CNT 束之间有效的传递。取向且致密的 CNT、合适的树脂分布、含量 (33.86wt%) 等均有利于复合膜的力学性能的提升。表 2 总结了不同工艺制备得到的 CNT/EP 复合膜拉伸力学性能。

3　结 论

(1) 采用浮动催化化学气相沉积法制备的碳纳米管薄膜 (Carbon nanotubes film, CNTF) 和环氧树

表 2　CNTF/EP 复合薄膜力学性能

Table 2　Mechanical properties of CNTF/EP composite films

Sample	Fracture force/N	Strength/MPa	Modulus/GPa	Strain at break/%
CNTF/5%EP	2.88-3.65	400-450	13.5-16	14.30-19.72
CNTF/10%EP	3.9-5.75	570-620	20-22	4.23-5.90
CNTF/15%EP	4.08-5.84	490-510	18-21	3.59-4.77
CNTF/5%EP (20%S)	4.72-5.49	580-650	18-22	5.54-8.48
CNTF/10%EP (20%S)	5.64-6.51	950-1 040	40-49	3.86-4.38
CNTF/15%EP (20%S)	5.27-6.37	750-820	27-31	3.96-4.74
CNTF/10%EP (30%S)	4.36-5.44	581-651	21-24	5.94-6.01
CNTF/10%EP (30%S-W)	5.71-6.99	1 005-1 044	31-33	3.71-6.23
CNTF/10%EP (30%S-W-5%EP)	6.33-7.06	1 300-1 600	47-54	3.85-4.72

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

脂 (Epoxy resin, EP) 为原料制备 CNTF/EP 复合薄膜。浸渍时树脂溶液浓度影响树脂在复合膜中的含量，进而影响复合膜的力学性能。树脂在复合膜中的分布情况由聚焦离子束和扫描电子显微镜表征。适宜的树脂含量 (10wt%) 制备的复合膜中树脂分布均匀，内部无明显孔隙，最高复合膜抗拉强度和模量分别为 592 MPa 和21.2 GPa，牵伸 20% 后的力学性能为 989 MPa、41.3 GPa。

(2) CNTF/10%EP (30%S)(S 代表牵伸率) 复合膜的拉伸强度较 CNTF/10%EP (20%S) 有所下降。但是偏光拉曼光谱表明牵伸 30% 后的复合膜中 CNT 较 20% 牵伸率复合膜中 CNT 取向程度增加，说明复合膜高牵伸率下力学性能的下降与复合膜表面的树脂富集有关。

(3) 洗去富集的树脂后，复合膜力学性能得到提升，再次浸渍 5wt% 的树脂溶液后，复合膜的力学性能进一步提升，拉伸强度达到 1 405 MPa，拉伸模量达到 46.7 GPa。复合膜内部存在较多微小孔隙，说明取向后的 CNT 会阻碍低浓度树脂溶液 (5wt%) 的再次浸渍。CNT 的取向程度、复合膜中树脂含量、分布对提升纳米复合材料的力学性能至关重要。

参考文献:

[1] PARK J G, SMITHYMAN J, LIN C Y, et al. Effects of surfactants and alignment on the physical properties of single-walled carbon nanotube buckypaper[J]. Journal of Applied Physics, 2009, 106(10): 185710.

[2] YU M F, LOURIE O, DYER M J, et al. Strength and breaking mechanism of multiwalled carbon nanotubes under tensile load[J]. Science, 2000, 287(5453): 637-640.

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

[4] LI S, PARK J G, LIANG Z Y, et al. In situ characterization of structural changes and the fraction of aligned carbon nanotube networks produced by stretching[J]. Carbon, 2012, 50(10): 3859-3867.

[5] THOSTENSON E T, LI C Y, CHOU T W. Nanocomposites in context[J]. Composite Science and Technology, 2005, 65(3-4): 491-516.

[6] EBBESEN T W, LEZEC H J, HIURA H, et al. Electrical conductivity of individual carbon nanotubes[J]. Nature, 1996, 382(6586): 54-56.

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

[8] HAN Z D, FINA A. Thermal conductivity of carbon nanotubes and their polymer nanocomposites: A review[J]. Progress in Polymer Science, 2011, 36(7): 914-944.

[9] XIE X L, MAI Y W, ZHOU X P. Dispersion and alignment of carbon nanotubes in polymer matrix: A review[J]. Materials Science and Engineering R: Reports, 2005, 49(4): 89-112.

[10] LIU J L, GONG W B, YAO Y G, et al. Strengthening carbon nanotube fibers with semi-crystallized polyvinyl alcohol and hot-stretching[J]. Composite Science and Technology, 2018, 164: 290-295.

[11] MA W J, LIU L Q, ZHANG Z, et al. High-strength composite fibers: Realizing true potential of carbon nanotubes in polymer matrix through continuous reticulate architecture and molecular level couplings[J]. Nano Letter, 2009, 9(8): 2855-2861.

[12] JOLOWSKY C, SWEAT R, PARK J G, et al. Microstructure evolution and self-assembling of CNT networks during mechanical stretching and mechanical properties of highly aligned CNT composites[J]. Composite Science and Technology, 2018, 166: 125-130.

[13] WANG X, BRADFORD P D, LIU W, et al. Mechanical and electrical property improvement in CNT/Nylon composites through drawing and stretching[J]. Composite Science and Technology, 2011, 71(14): 1677-1683.

[14] SEVERINO J, YANG J M, CARLSON L, et al. Progression of alignment in stretched CNT sheets determined by wide angle X-ray scattering[J]. Carbon, 2016, 100: 309-317.

[15] LIU Qianli, WANG Xiaolei, LI Min, et al. Preparation and property strengthening mechanism of carbon nanotube membrane/cyanogen resin composites[J]. Acta Materiae Compositae Sinica, 2017, 34(12): 2653-2660.

[16] DOWNES R, WANG S K, HALDANE D, et al. Strain-induced alignment mechanisms of carbon nanotube networks[J]. Advanced Engineering Materials, 2015, 17(3): 349-358.

[17] DOWNES R D, HAO A, PARK J G, et al. Geometrically constrained self-assembly and crystal packing of flattened and aligned carbon nanotubes[J]. Carbon, 2015, 93: 953-966.

[18] HUANG C J, CHENG Q F. Learning from nacre: Constructing polymer nanocomposites[J]. Composite Science and Technology, 2017, 150: 141-166.

[19] DIEZ-PASCUAL A M, GUAN J W, SIMARD B, et al. Poly(phenylene sulphide) and poly(ether ether ketone) composites reinforced with single-walled carbon nanotube buckypaper II: Mechanical properties, electrical and thermal conductivity[J]. Compos Part A: Applied Science and Manufacturing, 2012, 43(6): 1007-1015.

https://fhclxb.buaa.edu.cn

[20] DI J T, HU D M, CHEN H Y, et al. Ultrastrong, foldable, and highly conductive carbon nanotube film[J]. ACS Nano, 2012, 6(6): 5457-5464.

[21] SUN X M, CHEN T, YANG Z B, et al. The alignment of carbon nanotubes: An effective route to extend their excellent properties to macroscopic scale[J]. Accounts for Chemical Research, 2013, 46(2): 539-549.

[22] WANG J N, LUO X G, WU T, et al. High-strength carbon nanotube fibre-like ribbon with high ductility and high electrical conductivity[J]. Nature Communications, 2014, 5: 3848.

[23] TRAN T Q, FAN Z, LIU P, et al. Super-strong and highly conductive carbon nanotube ribbons from post-treatment methods[J]. Carbon, 2016, 99: 407-415.

[24] WANG S, HALDANE D, LIANG R, et al. Nanoscale infiltration behaviour and through-thickness permeability of carbon nanotube buckypapers[J]. Nanotechnology, 2013, 24(1): 015704.

[25] CHENG Q F, BAO J W, PARK J, et al. High mechanical performance composite conductor: Multi-walled carbon nanotube sheet/bismaleimide nanocomposites[J]. Advanced Functional Materials, 2009, 19(20): 3219-3225.

[26] LI Z R, LIANG Z Y. Optimization of buckypaper-enhanced multifunctional thermoplastic composites[J]. Scientific Reports, 2017, 7: 42423.

[27] LIU X H, XU F J, ZHANG K, et al. Characterization of enhanced interfacial bonding between epoxy and plasma functionalized carbon nanotube films[J]. Composite Science and Technology, 2017, 145: 114-121.

[28] MARRIAM I, XU F J, TEBYETEKERWA M, et al. Synergistic effect of CNT films impregnated with CNT modified epoxy solution towards boosted interfacial bonding and functional properties of the composites[J]. Composites Part A: Applied Science and Manufacturing, 2018, 110: 1-10.

[29] ZHANG L, XU W, LUO X G, et al. High performance carbon nanotube based composite film from layer-by-layer deposition[J]. Carbon, 2015, 90: 215-221.

[30] GAO Y, LI L Y, TAN P H, et al. Application of Raman spectroscopy in carbon nanotube-based polymer composites[J]. Chinese Science Bulletin, 2010, 55(35): 3978-3988.

[31] LEFRANT S, BAIBARAC M, BALTOG I. Raman and FTIR spectroscopy as valuable tools for the characterization of polymer and carbon nanotube based composites[J]. Journal of Materials Chemistry, 2009, 19(32): 5690-5704.

[32] ZHAO Q, WAGNER H D. Raman spectroscopy of carbon-nanotube-based composites[J]. Philosophical Transactions of the Royal Society A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences, 2004, 362(1824): 2407-2424.

https://fhclxb.buaa.edu.cn

复合材料学报
Acta Materiae Compositae Sinica

第 38 卷 第 9 期 9 月 2021 年
Vol. 38 No. 9 Sep 2021

DOI：10.13801/j.cnki.fhclxb.20210104.003

纳米 SiO_2 改性竹纤维/乙烯基树脂复合材料界面相容性

徐灿[1]，陆继倾[1]，白天[1]，程万里[1]，王戈[2]，程海涛[2]，韩广萍*[1]

（1. 东北林业大学 生物质材料科学与技术教育部重点实验室，哈尔滨 150040；2. 国际竹藤中心，北京 100102）

摘 要：以乙烯基树脂 (VE) 为基体，竹纤维 (BF) 为增强材料，通过偶联剂 KH602 对纳米 SiO_2 进行改性处理，并利用改性后纳米 SiO_2 分别对竹纤维和树脂进行改性处理，采用真空辅助树脂传递模塑成型工艺 (VARTM) 制备了 BF/VE 复合材料。采用 FTIR、SEM 对改性后纤维和树脂的表面物理化学状态进行表征，结果表明：改性纳米 SiO_2 成功化学接枝到竹纤维表面且分散到树脂基体中，改性纳米 SiO_2 在 BF1/VE0.5 (用 1.0wt% 改性纳米 SiO_2 改性纤维和 0.5wt% 改性纳米 SiO_2 改性树脂) 复合材料中分散更为均匀；采用力学试验机和 SEM 对复合材料力学、断口和表面形貌进行分析，考察改性纳米 SiO_2 的添加量对 BF/VE 复合材料力学性能、界面性能的影响。结果表明：BF1/VE0.5 复合材料的拉伸、弯曲及冲击强度分别达到最大值 49.0 MPa、70.6 MPa 和 150.4 J/m，与未处理的复合材料相比分别提高了 18.9%、26.1%、70.7%。此外，还初步探讨了改性纳米 SiO_2 的界面增强机制。

关键词：纳米 SiO_2；竹纤维；乙烯基树脂；VARTM；复合材料

中图分类号：TB332 **文献标志码**：A **文章编号**：1000-3851(2021)09-2768-11

Interfacial compatibility of nano-SiO_2 modified bamboo fiber/vinyl ester resin composites

XU Can[1], LU Jiqing[1], BAI Tian[1], CHENG Wanli[1], WANG Ge[2], CHENG Haitao[2], HAN Guangping*[1]

(1. Key Laboratory of Bio-based Material Science and Technology of Ministry of Education, Northeast Forestry University, Harbin 150040, China; 2. International Center Bamboo and Rattan, Beijing 100102, China)

Abstract: Bamboo fiber/vinyl ester resin (BF/VE) composites were prepared via vacuum-assisted resin transfer molding (VARTM). Nano-SiO_2 modified by coupling agent KH602 was used to modify BF and VE resin, the surface physical and chemical properties of modified fibers and resin were characterized by scanning electron microscope (SEM) and Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR). Analysis of SEM and FTIR results show that nano-SiO_2 is successfully grafted onto the BF surface and dispersed into the resin matrix; Nano-SiO_2 is more evenly dispersed in BF1/VE0.5 (1.0wt% modified nano-SiO_2 was used to modify BF and 0.5wt% modified nano-SiO_2 was used to modify resin) composites. The mechanical properties, fracture and surface morphologies of BV/VE composites were analyzed by mechanical testing machine and SEM. Effects of the modified nano-SiO_2 addition content on the mechanical properties and interfacial properties of BF/VE composites were investigated and analyzed. Through mechanical tests, the tensile, flexural and impact strengths of the BF1/VE0.5 composites reach to the maximum value of 49.0 MPa, 70.6 MPa, and 150.4 J/m, which are increased by 18.9%, 26.1% and 70.7% respectively compared with the untreated composites. Besides, the interface enhancement mechanism of modified nano-SiO_2 was preliminarily discussed.

收稿日期：2020-10-08; **修回日期**：2020-12-11；**录用日期**：2020-12-28；**网络首发时间**：2021-01-05 11:52:10
网络首发地址：https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20210104.003
基金项目：“十三五”国家重点研发计划项目 (2017YFD0600802)；国家自然科学基金 (32071850)
通信作者：韩广萍，博士，教授，博士生导师，研究方向为静电纺丝功能型纳米复合材料的制备及表征等 E-mail: guangping.han@nefu.edu.cn

引用格式：徐灿，陆继倾，白天，等. 纳米 SiO_2 改性竹纤维/乙烯基树脂复合材料界面相容性 [J]. 复合材料学报，2021，38(9)：2768-2778.
XU Can, LU Jiqing, BAI Tian, et al. Interfacial compatibility of nano-SiO_2 modified bamboo fiber/vinyl ester resin composites[J]. Acta Materiae Compositae Sinica, 2021, 38(9): 2768-2778(in Chinese).

Keywords：nano-SiO_2；bamboo fiber；vinyl ester resin；VARTM；composites

天然植物纤维如麻纤维[1]、竹纤维[2]等凭借成本低及可天然降解等优点逐渐受到人们的青睐。中国是世界上竹资源最丰富的国家，素有“竹子王国”之称[3]，竹材是可再生、韧性好、比强度高的天然材料[4-6]。天然竹纤维是从竹材茎部分离制取的一种高比强度、高比模量和低伸长型的纤维[7-8]，具有“天然玻璃纤维”的美誉[9]。竹纤维凭借优异的力学性能在纤维增强树脂基复合材料领域受到越来越多的关注[10]，但是竹材的利用率低且附加值不高[11]。

真空辅助树脂传递模塑成型技术(Vacuum assisted resin transfer molding，VARTM)是将纤维预制体放入模具中，经合模、抽真空排除模具中的气体，在一定温度和压力下将树脂基体注入模具中，充分浸润预制体，固化后脱模得到复合材料的一种新型大型材料结构件制造技术,具有低成本、高性能及高效率等特点[12-13]。将VARTM工艺与竹纤维利用相结合，可以实现竹纤维的高效利用和复合材料强度的提升。乙烯基树脂是由环氧树脂和含双键的不饱和一元羧酸加成聚合的产物，其工艺性能和不饱和聚酯相似，化学结构上又和环氧树脂相近，为结合不饱和聚酯和环氧两种树脂长处的一种新型树脂。乙烯基树脂由于具有优良的力学性能、耐高温性能以及快速固化、粘度小易于流动等优点，完全适用于VARTM工艺。

复合材料的性能与纤维增强体、树脂基体以及二者之间的界面相容性高度相关。在一定的范围内提高纤维的含量[14-15]可以有效改善复合材料的力学性能。纤维增强体的不同组合形态[16]对复合材料的性能也会产生影响。纤维增强体与树脂基体间的界面相容性是决定复合材料能否很好地承受载荷的关键因素。对纤维或树脂改性是获得复合材料良好界面相容性的有效途径。常规的改性方法如热处理[17]、碱处理纤维[18-20]，可使纤维与树脂间的黏合性增强，但同时也会对纤维自身造成损伤。硅烷偶联剂[21-22]可以在不损伤纤维的前提下，在纤维与树脂间形成更多的化学键连接从而使得复合材料的界面相容性增强。此外，也可利用微量纳米粒子改性纤维[23-24]以增强二者的界面形容性。树脂改性的方法一般为添加同极性材料或者增强材料到树脂基体中，如添加纳米 SiO_2 [25]以改善复合材料的耐摩擦性能；加入羧基化碳纳米管[26]改性树脂，可以有效传递负载以提高复合材料的力学性能；添加松油[27]可以改善纤维与树脂界面的灵活性，使其拥有更高的断裂伸长率；添加植物油[28]可以改善纤维与树脂间的界面附着力，降低复合材料表面的粗糙度；添加改性硅烷偶联剂[29]可以提升复合材料的热稳定性能。

KH602为双氨基硅烷偶联剂，可用来改善有机材料和无机材料的表面粘接性能，提高其力学性能，在体系中具有良好的稳定性，适用于环氧树脂等。纳米 SiO_2 具有粒径小、微孔多、比表面积大、表面羟基含量高等特点，与有机高分子材料的相容性好，极大地拓宽了产品的应用领域；在高温下还具有高强、高韧、高稳定性等优良性能，可被广泛应用于电子封装材料、高分子复合材料、橡胶、塑料等诸多行业，应用领域十分广泛。本研究以乙烯基树脂(VE)为基体，竹纤维(BF)为增强体，利用经KH602处理的改性纳米 SiO_2 对BF和VE进行改性处理，通过VARTM技术制备BF/VE复合材料，在保留纤维、树脂自身特性的前提下，可提高纤维与树脂间的界面相容性，获得轻质高强的BF/VE复合材料，实现竹材资源的高效利用。

1　实验材料及方法

1.1　原材料及试剂

竹纤维(BF)，平均长度10.26cm，直径257.86μm，表面粗糙度为0.24 μm，福建海博斯化学试剂有限公司；RIPOXY R-806乙烯基树脂(VE，液态，双酚A型，苯乙烯含量45%)，上海昭和高分子有限公司；引发剂，过氧化异辛酸叔丁酯(TBPO, Trigo Nox 21S型)，青岛飞洋商贸有限公司；硅烷偶联剂KH602，耀华化学试剂有限公司；气相纳米 SiO_2(NS)，粒径7~40 nm，上海麦克林生化科技有限公司；乙醇，98%，天津市天力化学试剂有限公司。

1.2　改性竹纤维与乙烯基树脂体系的制备

将硅烷偶联剂KH602和乙醇以1∶10的质量比加入到烧杯中，利用JY92-Ⅱ DN型超声波细胞粉碎机在室温及600 W的条件下超声处0.5 h。获得两组相同的KH602/乙醇溶液，随后分别加入不同质量分数的纳米 SiO_2，并以相同的条件超声处理0.5 h，获得改性纳米 SiO_2。

BF的改性：将碱处理过的竹纤维浸入上述溶

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

液中 (固/液比为 1∶20)，设置纳米 SiO_2 的添加量分别为 0.5wt%、0.75wt%、1.0wt%，超声处理 0.5 h 后取出竹纤维，在 60℃ 条件下干燥 24 h 获得改性 BF。

VE 的改性：按照 BF 改性方法，将一定质量的 VE 分别加入到 0.5wt%、1.0wt%、1.5wt% 的 SiO_2 的 KH602/乙醇溶液中，相同条件下超声 0.5 h，最后在加热和磁力搅拌作用下将乙醇溶液挥发，冷却至室温后得到改性 VE。

1.3　BF/VE 复合材料的制备

利用 VARTM(定制，北京鸿鹄雄狮技术开发有限公司，注射压力 0~0.8 MPa、真空度−0.1~0 MPa) 制备 BF/VE 复合材料。简言之，将 200 g 的 BF 均匀铺装，在 10 MPa 的压力下冷压至 3 mm 厚，得到尺寸为 35 mm×35 mm×3 mm 的 BF 预制体，将预制体放入 VARTM 设备中，将 1.5wt% 的 TBPO 加入到树脂中，机械搅拌 (600 r/min) 0.5 h 后倒入料罐中，调整模具和料罐的真空度为−0.08 MPa，保持真空 0.5 h，然后以 0.2 MPa 的注射压力从料罐向模具中注射 VE 体系；注射完毕后，对模具进行加热，在 80℃ 条件下加热 2 h。待模具自然冷却，陈放 12 h 后拆模得到 BF/VE 复合材料，BF 与 VE 的混合比例为 40∶60 (质量比)。复合材料的改性方法和命名如表 1 所示，复合材料制备流程如图 1 所示。

表 1　竹纤维/乙烯基树脂 (BF/VE) 复合材料的改性及命名
Table 1　Modification and naming of bamboo fiber/vinyl ester resin (BF/VE) composites

Name of sample	Content of nano-SiO_2 modifying bamboo fiber/wt%	Content of nano-SiO_2 modifying resin/wt%
BF/VE	0	0
BF/VE0.5	0	0.5
BF/VE1	0	1
BF/VE1.5	0	1.5
BF0.5/VE	0.5	0
BF0.75/VE	0.75	0
BF1/VE	1	0
BF0.5/VE0.5	0.5	0.5
BF0.75/VE0.5	0.75	0.5
BF1/VE0.5	1	0.5

1.4　性能测试与表征

采用傅里叶红外光谱分析仪 (Nicolet Magna IR 560，Madison，WI，USA) 分析 BF 和 VE 改性前后的官能团变化，波数范围为 4 000~400 cm^{-1}，分辨率为 4 cm^{-1}，扫描次数为 32 次，并使用 OMNIC 软件进行基线自动校正。

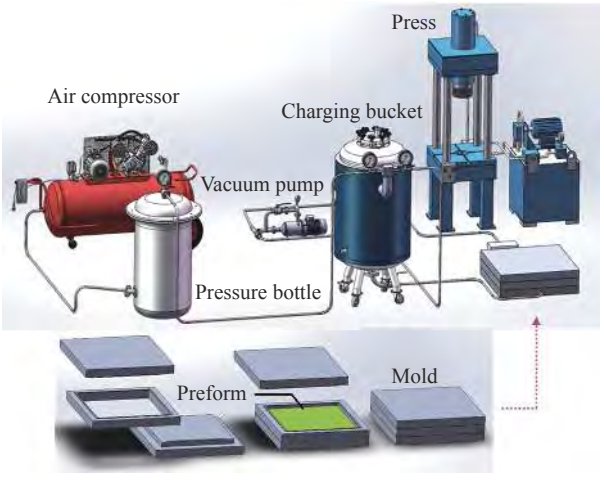


图 1　真空辅助树脂传递模塑成型技术 (VARTM) 制备 BF/VE 复合材料

Fig. 1　Preparation of BF/VE composites by vacuum-assisted resin transfer molding (VARTM)

改性纤维和树脂以及复合材料表面、断面的形貌表征和能谱分析采用 JME-7500F 型冷场发射 SEM (荷兰飞利浦公司)，将样品在真空下进行喷金处理，在真空及 5 kV 的加速电压下进行测试分析。

采用万能力学试验机 (WDW-3050,长春科新试验仪器有限公司) 对试样进行拉伸、弯曲性能测试，其中拉伸性能根据 ASTM D638—14 标准[30] 测试，试样的尺寸为 165 mm×19 mm×3.5 mm，加载速度为 5 mm/min；弯曲强度根据 ASTM D790—17 标准[31] 测试，试样尺寸为 140 mm×13 mm×3.5 mm，跨距为 112 mm，加载速度为 1 mm/min；采用摆锤式冲击试验机 (XJC-15W，承德精密试验机有限公司) 对试样进行抗冲击性能测试，悬臂梁无缺口冲击强度按照 ASTM D256—2010 标准[32] 测试，试样尺寸为 63.5 mm×12.7 mm×3.5 mm，每种材料测试五个平行试样，取其测试数据的平均值。

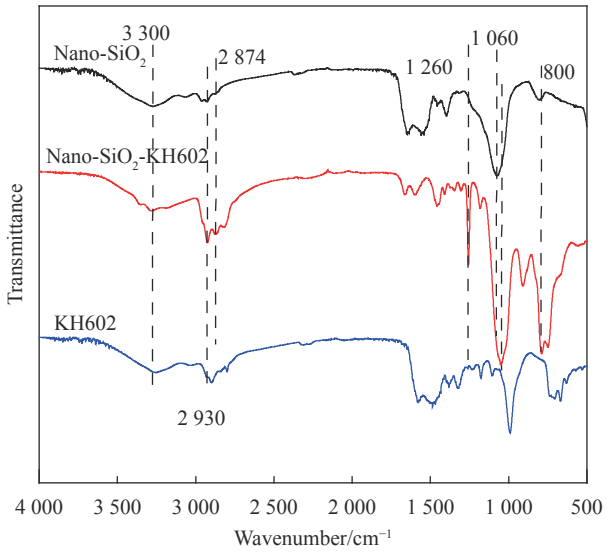
2　结果与讨论

2.1　改性 BF 和 VE 的化学组成

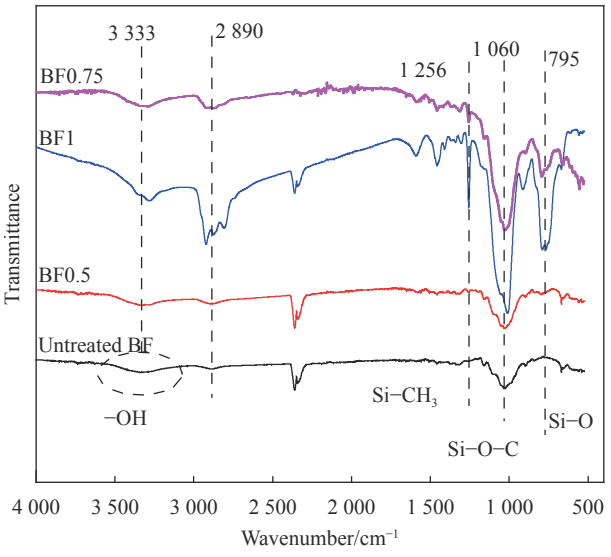
图 2(a) 为纳米 SiO_2 改性前后的 FTIR 图谱。对于改性后的纳米 SiO_2，3 300 cm^{-1} 附近的宽带为 Si—OH 的伸缩振动峰；2 930 cm^{-1} 与 2 874 cm^{-1} 间的峰为—CH_2 的对称与不对称伸缩振动峰；1 260 cm^{-1} 处产生的新峰为 Si—CH_3 的特征峰；1 060 cm^{-1} 与 800 cm^{-1} 附近为 Si—O—Si 的特征峰[33]，以上特征峰的出现表明偶联剂的官能团成功接枝到纳米 SiO_2 表面。

图 2(b) 为 BF 改性前后的 FTIR 图谱。对于

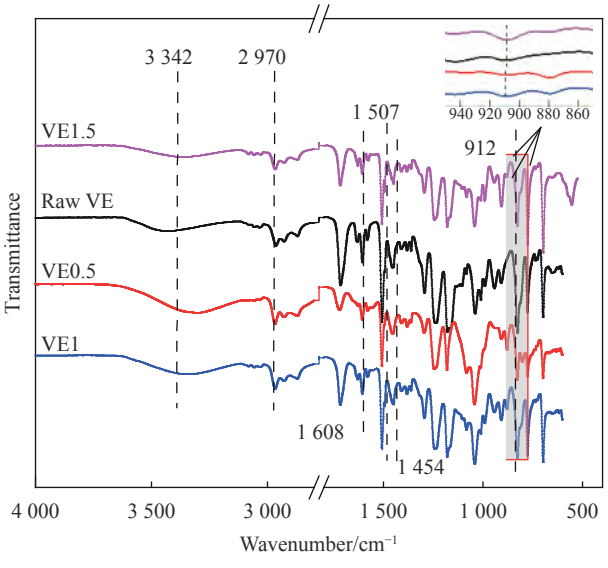
https://fhclxb.buaa.edu.cn



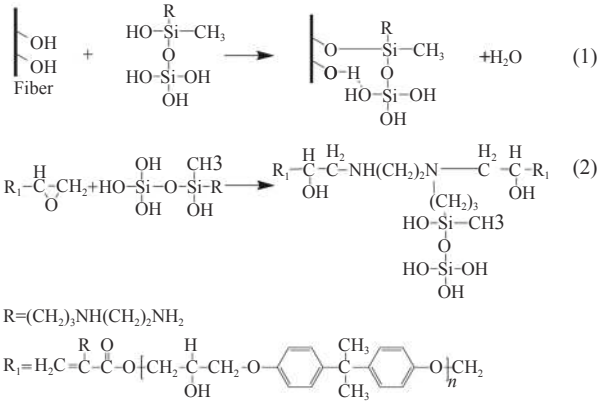
(a) FTIR spectra of nano-SiO_2 modified by KH602



(b) FTIR spectra of BF modified by nano-SiO_2



(c) FTIR spectra of VE modified by nano-SiO_2



(d) Mechanisms of nano-SiO_2 modified BF and VE

图 2　纳米 SiO_2 改性 BF 和 VE 的化学组成

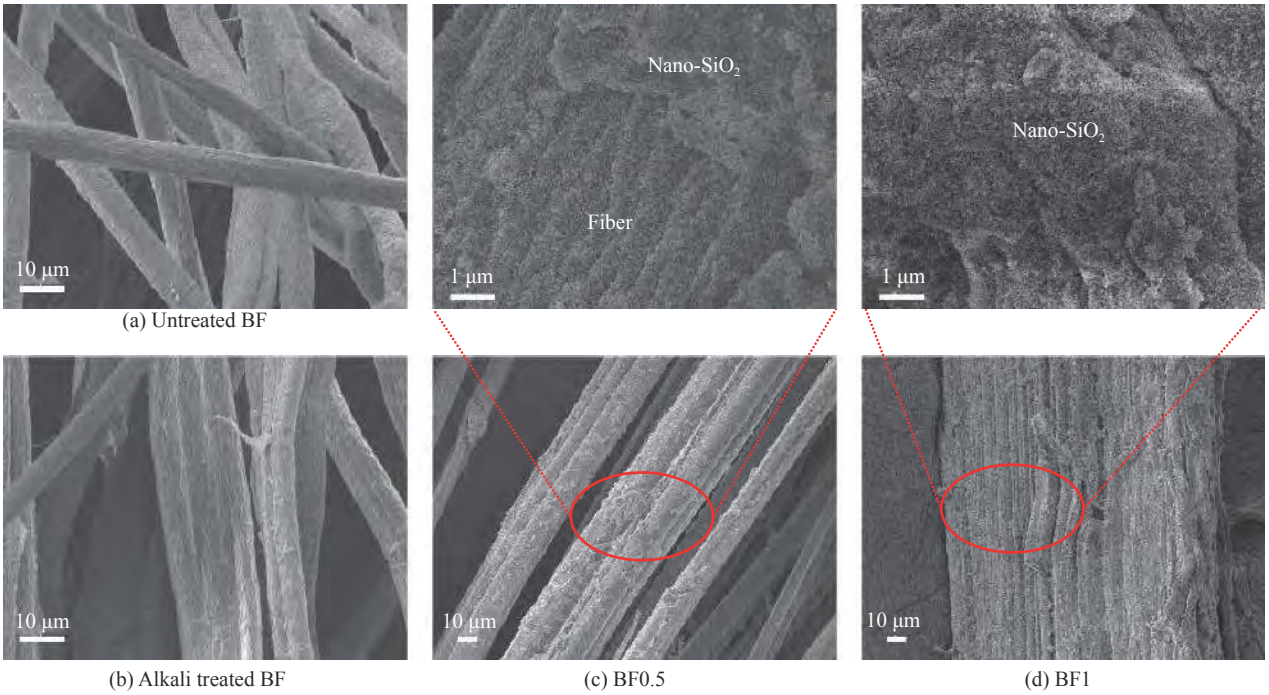
Fig. 2　Chemical compositions of BF and VE modified by nano-SiO_2

SiO_2 处理的 BF 样品，3 333 cm^{-1} 附近的宽带为 BF 上 O—H 的特征吸收峰；2 890 cm^{-1} 处为纤维素上 $—CH_2$ 的对称振动峰；1 256 cm^{-1} 处为偶联剂中 $Si—CH_3$ 的特征峰；1 060 cm^{-1} 处为 Si—O—C 的伸缩振动峰和 C—O—C 的不对称振动峰的重叠[34]，与未处理 BF 相比该峰的强度上升，795 cm^{-1} 处生成的新峰为 Si—O—Si 的伸缩振动峰，这两个特征峰表明纳米 SiO_2 成功化学接枝到 BF 表面 (图 2(d) 式 (1))。

图 2(c) 为 VE 改性前后的红外光谱图。对于所有的 VE 样品，1 608 cm^{-1}、1 507 cm^{-1}、880 cm^{-1} 处为 VE 基体中苯环的特征吸收峰；3 450 cm^{-1} 处为 O—H 的特征峰。对于纳米 SiO_2 改性的树脂样品，3 342 cm^{-1} 处为 O—H 与 N—H 特征峰的重叠；2 970 cm^{-1}、1 454 cm^{-1} 处分别为 $—CH_3$ 的伸缩和弯曲振动峰；912 cm^{-1} 处为环氧基的特征吸收峰，与未改性 VE 相比，环氧基峰强度下降，这是由于接枝到纳米 SiO_2 上的硅烷偶联剂 KH602 中的 $—NH_2$、N—H 与树脂基体中的环氧基团发生开环反应[35]，从而环氧基的数量下降 (图 2(d) 式 (2))。

2.2　改性 BF 和 VE 的表面形貌

图 3 为 BF 改性前后的表面微观形貌。未处理



(a) Untreated BF

(b) Alkali treated BF (c) BF0.5 (d) BF1

图 3　BF 改性前后的 SEM 图像

Fig. 3　SEM images of untreated and treated BF fiber

BF 表面整洁且纹理清晰 (图 3(a))，碱处理后的 BF 表面粗糙并出现沟槽型纹理 (图 3(b))。随着纳米 SiO_2 添加量的增加，BF 表面接枝的改性纳米 SiO_2 的数量增加，主要原因是改性后的纳米 SiO_2 表面富含羟基，可以与纤维表面的羟基形成分子间氢键相互作用，偶联剂分子上的羟基与纤维表面的羟基形成共价键作用。在低添加量时，分子间氢键和共价键相互作用弱，导致接枝到竹纤维表面的纳米 SiO_2 数量少 (图 3(c))。在高添加量时，分子间氢键和共价键相互作用增强，从而接枝到 BF 表面的纳米 SiO_2 增多 (图 3(d))。

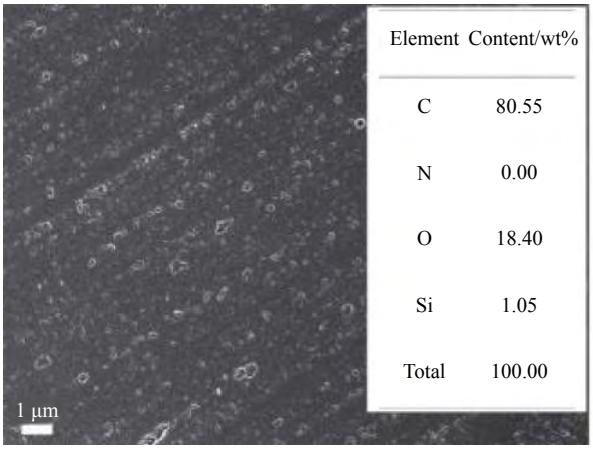
图 4 为 0.5wt% 改性纳米 SiO_2 和 1.0wt% 改性纳米 SiO_2 改性 VE 的固态微观形貌和元素分布图。Si 元素来自纳米 SiO_2 组分和 KH602 组分。如图所示，0.5wt% 纳米 SiO_2 改性树脂基体和 1.0wt% 纳米 SiO_2 改性树脂基体中 Si 元素的质量分数分别为 1.05%、0.96% (图 4(a)、4(c))，质量分数下降是由于纳米 SiO_2 的添加量过多时，纳米粒子的团聚效应增强，与 KH602的接枝反应强度下降。选取两种改性 VE 中的 Si 进行元素扫描分析 (图 4(b)、4(d))，可以看出纳米 SiO_2 添加量为 0.5wt% 时，Si 元素的分布更加均匀。

2.3　BF/VE 复合材料微观形貌

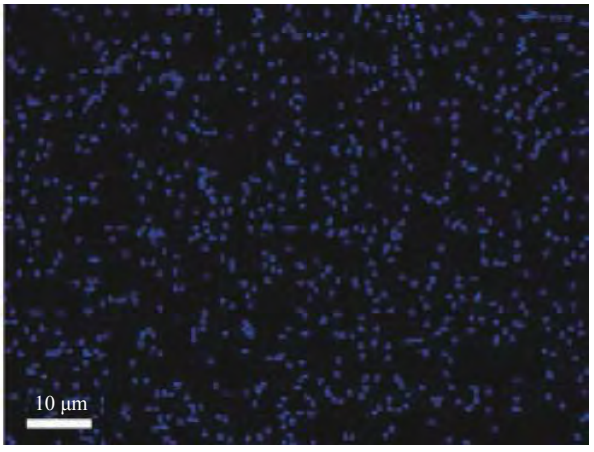
图 5 为纳米 SiO_2 在复合材料中分布的微观形貌。对于 BF/VE0.5 复合材料，从图 5(a) 可以看出纳米 SiO_2 在复合材料中分散均匀且粒子间的距离较大，这是由于纳米 SiO_2 的添加量较低导致粒子间的尺寸效应和表面效应较弱。对于 BF0.5/VE0.5 复合材料，从图 5(b) 可以看出纳米 SiO_2 在复合材料中分散较为均匀 (圆圈内)，没有观察到纳米粒子的团聚现象。对于 BF/VE1 复合材料 (图 5(c))，可以清楚观察到纳米 SiO_2 的团聚现象，这是由于纳米 SiO_2 的添加量过高，尺寸效应和表面效应剧烈。图 5(d) 为 BF1/VE0.5 复合材料表面微观形貌，可以看出纳米 SiO_2 分布均匀且数量较多，这是由于树脂中纳米 SiO_2 的含量较低，纤维表面多余的部分纳米 SiO_2 在复合材料制备过程中转移到树脂基体中。

图 6 为 BF/VE 复合材料拉伸断面的微观形貌。对于未经改性的 BF/VE 复合材料的断面，从图 6(a) 可以看到多处纤维与树脂脱粘形成的孔洞，纤维拔出现象严重，此外，在纤维与树脂的交界处可以清晰的观察到二者之间的裂缝，这是由于纤维与树脂间的界面结合强度低，当复合材料承受外部载荷时，应力集中在树脂基体。图 6(b) 为 BF0.5/VE 复合材料断面微观形貌，与未处理复合材料相比，可以看到更多处的纤维拔出孔洞，纤维与树脂极易脱粘，这是由于 0.5wt% 改性纳米 SiO_2 处

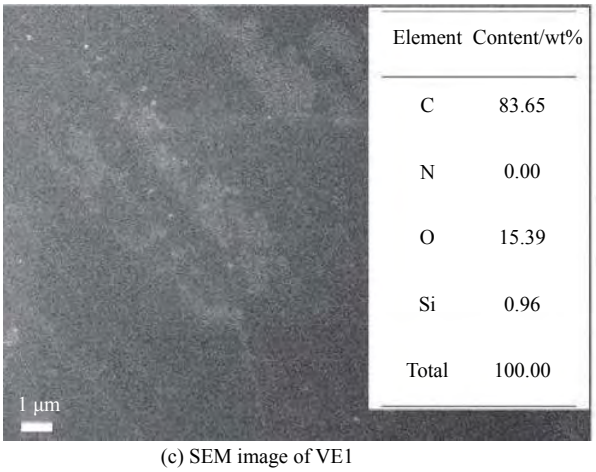
http://hclzb.xu
https://fhclxb.buaa.edu.cn



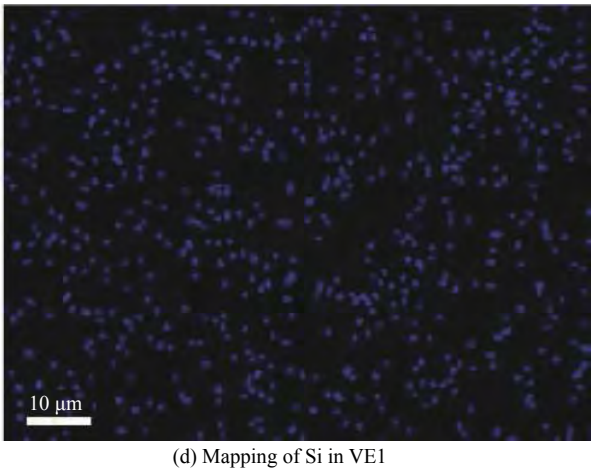
(a) SEM image of VE0.5



(b) Mapping of Si in VE0.5



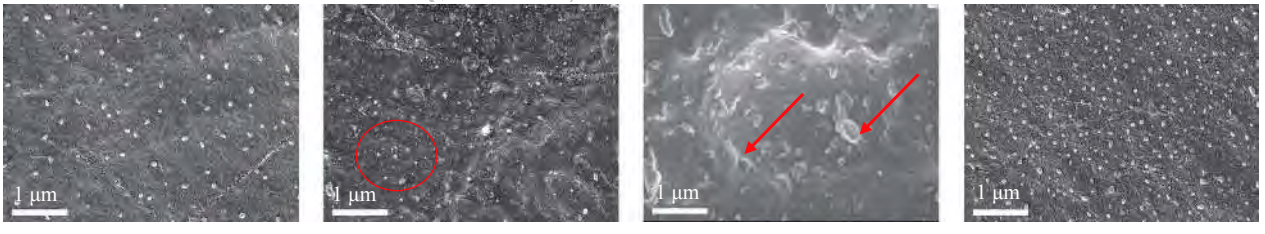
(c) SEM image of VE1



(d) Mapping of Si in VE1

图 4　纳米 SiO_2 改性 VE 的 SEM 图像

Fig. 4　SEM images of VE modified by nano-SiO_2



(a) BF/VE0.5 composites　(b) BF0.5/VE0.5 composites　(c) BF/VE1 composites　(d) BF1/VE0.5 composites

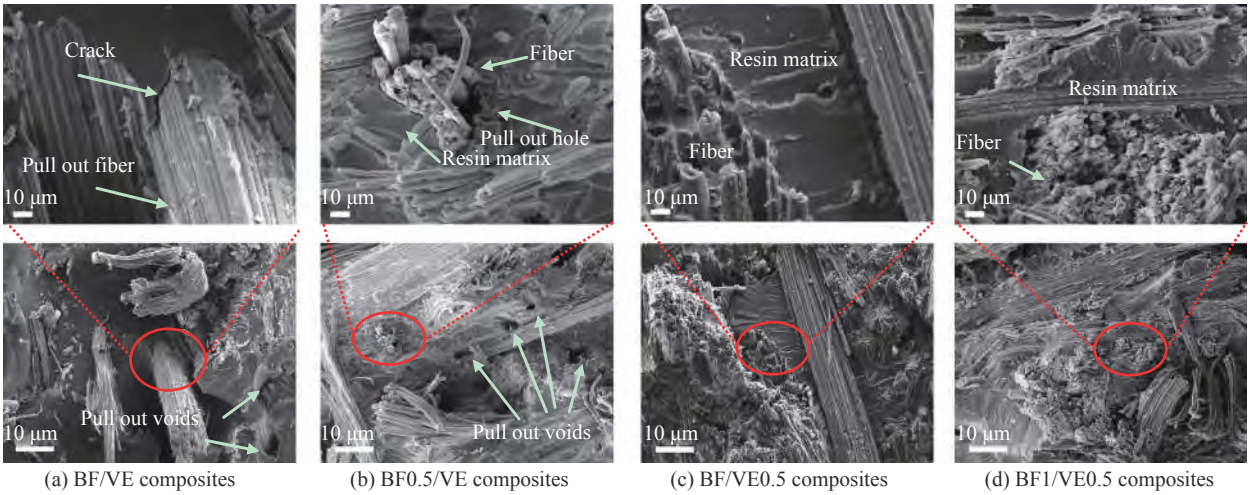
图 5　纳米 SiO_2 在 BF/VE 复合材料中的分散均匀性

Fig. 5　Dispersion uniformity of nano-SiO_2 in BF/VE composites

理 BF 时，纤维表面接枝的改性纳米 SiO_2 数量较少，偶联剂的过度自缩聚反应使得纤维与树脂间的润湿性减弱。图 6(c) 为 BF/VE0.5 复合材料的断面，与未处理复合材料相比，纤维拔出形成的孔洞明显减少，同时可以观察到部分纤维被拔断在树脂基体中，且在树脂基体部分可以观察到“阶梯式”的裂痕，这是由于改性纳米 SiO_2 的加入使得应力能更好地分散并向内传递。图 6(d) 为 BF1/VE0.5 复合材料的断面，可以观察到纤维拔出现象基本消失；纤维与树脂基体间形成了致密结合，导致纤维的断面与树脂断面平齐，这是由于改性纳米 SiO_2 的加入使得纤维间、树脂间、纤维与树脂间的氢键和共价键作用进一步增强，纤维与树脂间的界面相容性进一步提升。

2.4　改性处理对 BF/VE 复合材料力学性能的影响

单改性树脂时，改性 BF/VE 复合材料的拉伸、弯曲和冲击性能变化规律如图 7(a) 所示。随着树脂中纳米 SiO_2 添加量的增加，复合材料的各项力



(a) BF/VE composites (b) BF0.5/VE composites (c) BF/VE0.5 composites (d) BF1/VE0.5 composites

图 6 BF/VE 复合材料断面 SEM 图像

Fig. 6 SEM images of the fractured surface of BF/VE composites

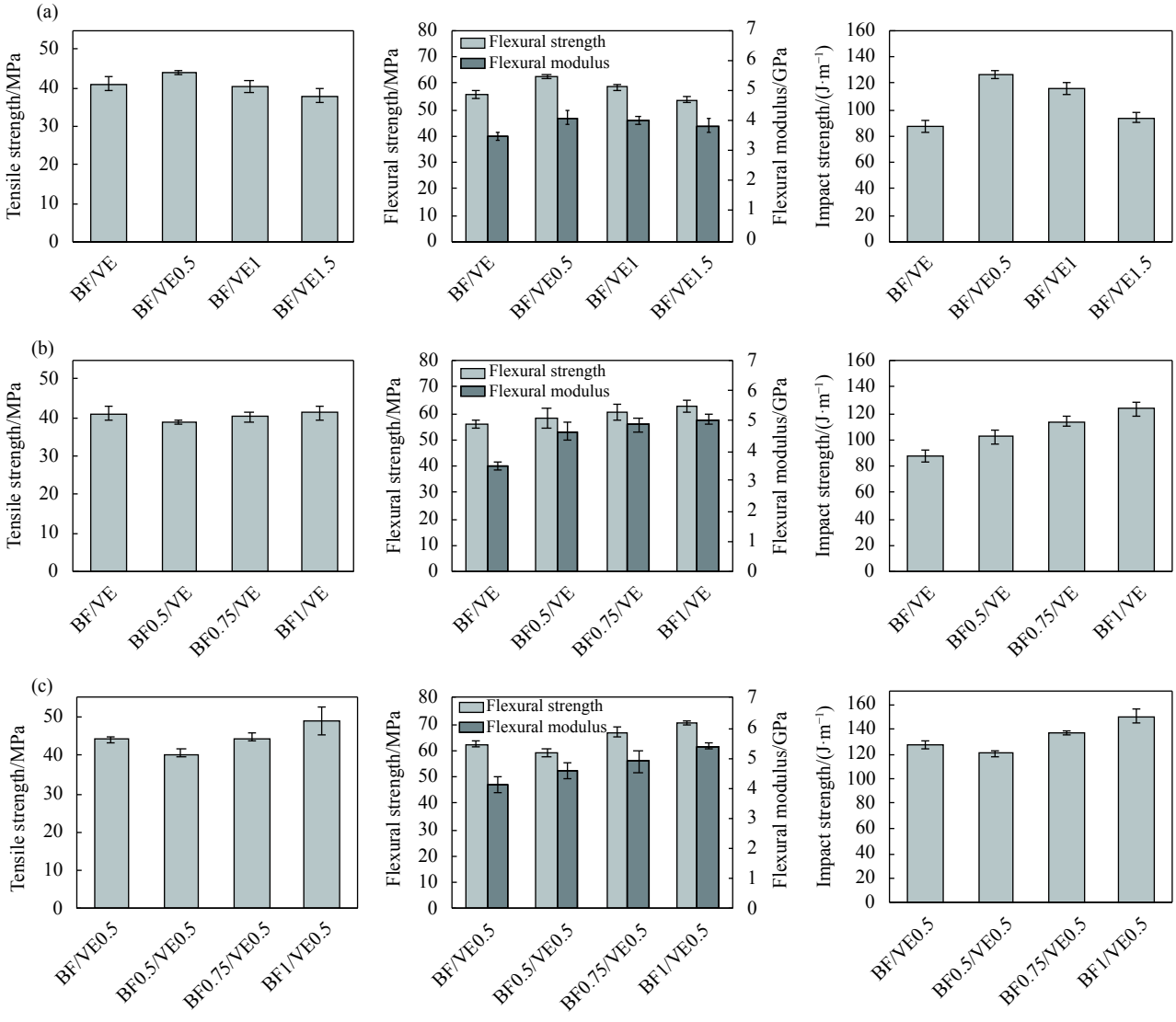


图 7 改性处理对 BF/VE 复合材料力学性能的影响

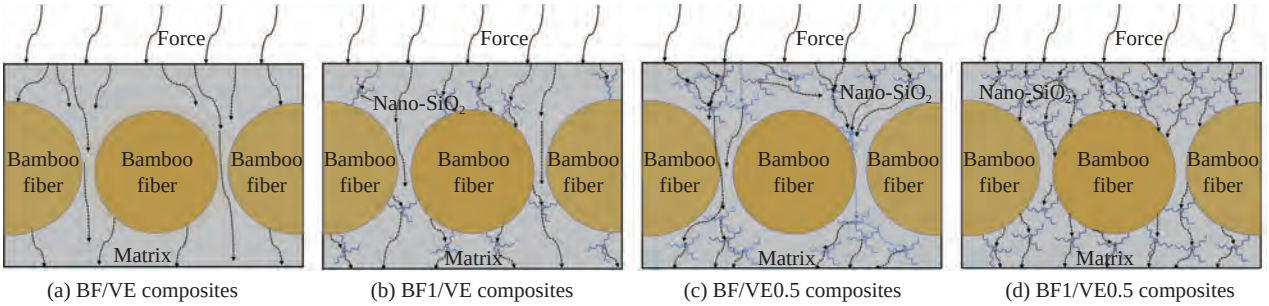
Fig. 7 Effect of modification on the mechanical properties of BF/VE composites

学性能呈现先上升后下降的趋势；当树脂中纳米 SiO_2 的添加量为 0.5wt% 时，复合材料的拉伸强度、弯曲强度与模量、冲击强度到达最大值分别为 44.1 MPa、62.4 MPa 与 4.1 GPa、126.9 J/m，与未处理 BF/VE 复合材料相比提升 7.2%、11.6% 与 17.8%、44.0%。对于 BF/VE 复合材料 (图 8(a))，由于纤维与树脂间的界面结合较差，应力集中在树脂基体部分，纤维与树脂极易产生脱粘现象 (如图 6(a) 所示)，复合材料的力学性能较差，而改性纳米 SiO_2 的加入改善了树脂对纤维的润湿性，同时，在承受外部载荷时，纳米 SiO_2 能够将应力更好地分散并向内传递 (图 8(c))，树脂能更好地承受载荷从而使复合材料的力学性能增强；当纳米 SiO_2 的含量过高时，由于纳米 SiO_2 的团聚效应增强[36] (图 5(c))，纤维与树脂间的界面结合变差，当复合材料承受外部载荷时，纳米 SiO_2 的过度团聚导致应力集中在团聚体，界面遭到破坏，复合材料的力学性能下降。综上所述，树脂中纳米 SiO_2 的适宜添加量为 0.5wt%。

单改性纤维时，改性 BF/VE 复合材料的力学性能变化规律如图 7(b) 所示。改性 BF/VE 复合材料的拉伸性能随着纤维中改性后纳米 SiO_2 添加量的增加呈现先略微下降后上升趋势；而弯曲与冲击性能则表现为上升趋势。BF 的长径比有一定的差异且纤维为无定向分布，当树脂注入时，纤维可能因为压力而造成局部的不均匀分布，从而导致拉伸性能略微下降；当纤维中纳米 SiO_2 的添加量上升时，纤维表面被纳米 SiO_2 均匀覆盖，表面缺陷被修复，纤维表面游离羟基增多，纤维与纤维之间的相互作用增强，纤维与树脂间的氢键和共价键作用增强，纤维与树脂间的黏结性增强，界面的破坏需要更多的能量，同时纤维消耗了部分应力 (图 8(b))，从而复合材料的力学性能得到提升。

当树脂中纳米 SiO_2 的添加量恒定为 0.5wt%，纤维中纳米 SiO_2 添加量的变化对改性 BF/VE 复合材料的力学性能的影响如图 7(c) 所示。所有改性后 BF/VE 复合材料的力学性能均优于单改性纤维的 BF/VE 复合材料的力学性能。随着纤维中纳米 SiO_2 添加量的增多，改性 BF/VE 复合材料的各项力学性能均呈先略微下降后上升趋势。当树脂中纳米 SiO_2 添加量为 0.5wt%、纤维中纳米 SiO_2 的添加量为 1.0wt% 时，复合材料的拉伸、弯曲和冲击强度达到最大值分别为 49.0 MPa、70.6 MPa 和 150.4 J/m，与未处理 BF/VE 复合材料相比分别提高 18.9%、26.1%、70.7%。当纤维中纳米 SiO_2 含量较低时，由于硅烷偶联剂过度自缩聚反应导致纤维与树脂的界面润湿性变差，从而复合材料的力学性能出现下降趋势；当纤维中纳米 SiO_2 的含量增多时，纤维表面纳米 SiO_2 的数量增多，纳米 SiO_2 丰富的比表面积为纤维与树脂间的连接提供更多的位点，纤维与树脂间的氢键和共价键作用进一步增强，纤维与树脂的界面相容性进一步提高，纤维消耗了更多的应力；树脂中的纳米 SiO_2 在分散转移应力的同时使得树脂分子间的氢键和共价键作用增强，树脂与纤维的界面结合强度得到显著地提升 (图 8(d))，复合材料的力学性能得到极大增强。

综上所述，当 BF 中改性纳米 SiO_2 添加量为 1.0wt%、VE 中改性纳米 SiO_2 添加量为 0.5wt% 时，复合材料 BF1/VE0.5 的拉伸、弯曲、冲击性能最佳。



(a) BF/VE composites　(b) BF1/VE composites　(c) BF/VE0.5 composites　(d) BF1/VE0.5 composites

图 8　纳米 SiO_2 界面改性机制

Fig. 8　Interface modification mechanism of nano-SiO_2

3　结 论

探讨了改性纳米 SiO_2 添加量对竹纤维/乙烯基树脂 (BF/VE) 复合材料形貌、力学性能的影响。通过调控 BF 和 VE 中改性纳米 SiO_2 的添加量制备不同性能的复合材料。当 BF 中改性纳米 SiO_2 添加量和 VE 中改性纳米 SiO_2 添加量分别为 1.0wt%、

https://fhclxb.buaa.edu.cn

0.5wt% 时，所制备的材料具有良好的力学性能和界面微观形貌。研究主要结论如下：

(1) SEM 结果显示，改性纳米 SiO_2 成功接枝到 BF 表面，1.0wt% 添加量的改性纳米 SiO_2 包覆了纤维表面；改性纳米 SiO_2 在 BF1/VE0.5(改性 BF 纳米 SiO_2 含量为 1wt%，改性 VE 纳米 SiO_2 含量为 0.5wt%) 复合材料体系中分散更为均匀；

(2) FTIR 结果显示，改性 SiO_2 表面的羟基与纤维表面的羟基形成共价键，从而成功接枝到 BF 表面；偶联剂中的氨基与树脂基体中的环氧基发生开环反应，从而成功改性树脂基体；

(3) 力学性能结果显示，当用 1.0wt% 改性纳米 SiO_2 改性纤维、0.5wt% 改性纳米 SiO_2 改性树脂时，复合材料的拉伸、弯曲、冲击强度分别达到最大值 49.0 MPa、70.6 MPa、150.4 J/m，较未处理复合材料分别提高 18.9%、26.1%、70.7%。

参考文献：

[1] 徐贵海, 任子龙, 贾瑞婷, 等. 苎麻、黄麻织物增强环氧树脂复合材料力学性能的研究[J]. 纤维复合材料, 2015(3)：13-17.
XU Guihai, REN Zilong, JIA Ruiting, et al. Study on the mechanical properties of ramie and jute fabrics reinforced epoxy resin composites[J]. Fiber Composites, 2015(3): 13-17(in Chinese).

[2] 陈康, 何啸宇, 李文豪, 等. 乳酸接枝竹纤维/聚乳酸复合材料的制备与性能表征[J]. 材料导报, 2020, 34(20)：20171-20176, 20181.
CHEN Kang, HE Xiaoyu, LI Wenhao, et al. Preparation and property characterization of lactic acid grafted bamboo fiber/polylactic acid composite[J]. Materials Reports, 2020, 34(20): 20171-20176, 20181(in Chinese).

[3] 李霞镇, 任海青, 徐明, 等. 中国竹业概况及发展建议[J]. 综合述评, 2008, 6(4)：1-4.
LI Xiazhen, REN Haiqing, XU Ming, et al. Overview and development suggestions of Chinese bamboo industry[J]. Comprehensive Review, 2008, 6(4): 1-4(in Chinese).

[4] 郭豫吉, 邓首哲. 竹纤维性能及发展展望[J]. 中国麻业科学, 2008, 30(6)：321-325.
GUO Yuji, DENG Shouzhe. Performance and development prospect of bamboo fiber[J]. Plant Fiber Sciences in China, 2008, 30(6): 321-325(in Chinese).

[5] 李春燕, 吕春艳, 于丽丽, 等. 竹材阻燃处理及对其材性的影响[J]. 世界竹藤通讯, 2019, 17(6)：16-20, 24.
LI Chunyan, LV Chunyan, YU Lili, et al. Flame retardant treatment of bamboo and its effect on its properties[J]. World Bamboo and Rattan, 2019, 17(6): 16-20, 24(in Chinese).

[6] 李红波, 申胜平, 郭建刚. 基于修正剪滞模型的竹纤维/基体界面应力理论[J]. 复合材料学报, 2018, 35(8)：2252-2259.
LI Hongbo, SHEN Shengping, GUO Jiangang. Stress theory of bamboo fiber/matrix interface based on modified shear lag model[J]. Acta Materiae Compositae Sinica, 2018, 35(8): 2252-2259(in Chinese).

[7] 吴楠, 王康建, 刘才容, 等. 竹原纤维的性能及应用[J]. 纺织科技进展, 2016(3)：4-5, 7.
WU Nan, WANG Kangjian, LIU Cairong, et al. Performance and application of bamboo fiber[J]. Progress in Textile Science & Technology, 2016(3): 4-5, 7(in Chinese).

[8] 邢声远, 刘政, 周湘祁. 竹原纤维的性能及其产品开发[J]. 纺织导报, 2004(4)：43, 46, 48.
XING Shengyuan, LIU Zheng, ZHOU Xiangqi. Properties and product development of bamboo fiber[J]. China Textile Leader, 2004(4): 43, 46, 48(in Chinese).

[9] 林天扬, 王春红, 王威, 等. 碱处理提取竹黄纤维的响应曲面优化[J]. 复合材料学报, 2018, 35(4)：876-884.
LIN Tianyang, WANG Chunhong, WANG Wei, et al. Response surface optimization for extraction of bamboos fiber by alkali treatment[J]. Acta Materiae Compositae Sinica, 2018, 35(4): 876-884(in Chinese).

[10] 唐启恒, 任一萍, 郭文静, 等. 三聚氰胺聚磷酸盐添加量对竹/聚丙烯复合材料燃烧性能的影响[J]. 木材工业, 2020, 34(3)：23-26, 31.
TANG Qiheng, REN Yiping, GUO Wenjing, et al. Effect of the addition of melamine polyphosphate on the combustion properties of bamboo/polypropylene composites[J]. China Wood Industry, 2020, 34(3): 23-26, 31(in Chinese).

[11] 杨峰, 张淑琴, 崔艺铭, 等. 竹材缠绕复合材料推广应用中的耐久性问题[J]. 木材加工机械, 2018, 29(5)：30-33.
YANG Feng, ZHANG Shuqin, CUI Yiming, et al. Durability problems in promotion and application of bamboo filament wound composite materials[J]. Wood Processing Machinery, 2018, 29(5): 30-33(in Chinese).

[12] 陈吉平, 苏佳智, 韩小勇, 等. 复合材料工型肋的RTM工艺模拟与优化[J]. 玻璃钢/复合材料, 2017(7)：82-87.
CHEN Jiping, SU Jiazhi, HAN Xiaoyong, et al. Simulation and optimization of RTM process of composite rib[J]. Fiber Reinforced Plastics/Composites, 2017(7): 82-87(in Chinese).

[13] 孙赛, 刘木金, 王海, 等. RTM成型工艺及其派生工艺[J]. 宇航材料工艺, 2010(6)：21-23.
SUN Sai, LIU Mujin, WANG Hai, et al. RTM molding process and its derivative process[J]. Aerospace Materials & Technology, 2010(6): 21-23(in Chinese).

https://fhclxb.buaa.edu.cn

[14] SUDARISMAN, MUHAMMAD B N R, AZIZ R H. Tensile and flexural properties of bamboo (Gigantochloa apus) fiber/epoxy green composites[J]. Applied Mechanics and Materials, 2015, 758: 119-123.

[15] ZEGAOUI A, DERRADJI M, MA R-K, et al. Influence of fiber volume fractions on the performances of alkali modified hemp fibers reinforced cyanate ester/benzoxazine blend composites[J]. Materials Chemistry and Physics, 2018, 213: 146-156.

[16] 唐启恒, 程海涛, 王戈, 等. 竹纤维组合形态对竹纤维/聚丙烯复合材料性能的影响[J]. 复合材料学报, 2019, 36(11): 2561-2567.
TANG Qiheng, CHENG Haitao, WANG Ge, et al. Effect of bamboo fiber combination on the properties of bamboo fiber/polypropylene composites[J]. Acta Materiae Compositae Sinica, 2019, 36(11): 2561-2567(in Chinese).

[17] SREEKUMAR P A, THOMAS S P, SAITER J M, et al. Effect of fiber surface modification on the mechanical and water absorption characteristics of sisal/polyester composites fabricated by resin transfer molding[J]. Composites Part A: Applied Science and Manufacturing, 2009, 40(11): 1777-1784.

[18] HUANG J-K, YOUNG W-B. The mechanical, hygral, and interfacial strength of continuous bamboo fiber reinforced epoxy composites[J]. Composites Part B: Engineering, 2019, 166: 272-283.

[19] WANG D, BAI T, CHENG W, et al. Surface modification of bamboo fibers to enhance the interfacial adhesion of epoxy resin-based composites prepared by resin transfer molding[J]. Polymers (Basel), 2019, 11(12): 2107.

[20] WANG F, LU M, ZHOU S, et al. Effect of fiber surface modification on the interfacial adhesion and thermo-mechanical performance of unidirectional epoxy-based composites reinforced with bamboo fibers[J]. Molecules, 2019, 24(15): 2682.

[21] DUN M, HAO J, WANG W, et al. Sisal fiber reinforced high density polyethylene pre-preg for potential application in filament winding[J]. Composites Part B: Engineering, 2019, 159: 369-377.

[22] XIE Y, HILL C A S, XIAO Z, et al. Silane coupling agents used for natural fiber/polymer composites: A review[J]. Composites Part A: Applied Science and Manufacturing, 2010, 41(7): 806-819.

[23] WANG A, XIAN G, LI H. Effects of fiber surface grafting with nano-clay on the hydrothermal ageing behaviors of flax fiber/epoxy composite plates[J]. Polymers (Basel), 2019, 11(8): 1278.

[24] WANG H, XIAN G, LI H. Grafting of nano-TiO_2 onto flax fibers and the enhancement of the mechanical properties of the flax fiber and flax fiber/epoxy composite[J]. Composites Part A: Applied Science and Manufacturing, 2015, 76: 172-180.

[25] 王春红, 王利剑, 任子龙, 等. SiO_2-竹纤维协同改性对环氧树脂基复合材料摩擦磨损性能的影响[J]. 复合材料学报, 2019, 7(7): 1633-1639.
WANG Chunhong, WANG Lijian, REN Zilong, et al. Influence of the synergistic modification of SiO2-bamboo fiber on the friction and wear properties of epoxy resin matrix composites[J]. Acta Materiae Compositae Sinica, 2019, 7(7): 1633-1639(in Chinese).

[26] SHEN X, JIA J, CHEN C, et al. Enhancement of mechanical properties of natural fiber composites via carbon nanotube addition[J]. Journal of Materials Science, 2014, 49(8): 3225-3233.

[27] NGO T T, LAMBERT C A, BEN Z L, et al. Improving the compostability of natural fiber-reinforced thermoset composites with a tertiary oil phase[J]. Journal of Macromolecular Science: Part D—Reviews in Polymer Processing, 2013, 52(7): 710-717.

[28] SAHOO S K, MOHANTY S, NAYAK S K. Mechanical, thermal and interfacial characterization of randomly oriented short sisal fibers reinforced epoxy composite modified with epoxidized soybean oil[J]. Journal of Natural Fibers, 2016, 14(3): 357-367.

[29] 狄凯莹, 吕佳帅男, 蔡鹏麟, 等. 氟化硅氧烷改性环氧树脂的制备与性能[J]. 精细化工, 2021, 38(04): 774-781.
DI Kaiying, LV Jiashuainan, CAI Penglin, et al. Preparation and properties of fluorinated siloxane modified epoxy resin[J]. Fine Chemical Engineering, 2021, 38(04): 774-781 (in Chinese).

[30] ASTM. Standard test method for tensile properties of plastics: ASTM D638—14[S]. United States: ASTM International, 2014.

[31] ASTM. Standard test methods for flexural properties of unreinforced and reinforced plastics and electrical insulating materials: ASTM D790—17[S]. United States: ASTM International, 2017.

[32] ASTM. Standard test methods for determining the izod pendulum impact resistance of plastics: ASTM D256—2010[S]. United States: ASTM International, 2010.

[33] WANG H, SUN T, PENG C, et al. Effect of different silane coupling agents on cryogenic properties of silica-reinforced epoxy composites[J]. High Performance Polymers, 2016, 30(1): 24-37.

[34] DILFI K F A, CHE Z J, XIAN G J. Grafting of nano-silica onto ramie fiber for enhanced mechanical and interfacial properties of ramie/epoxy composite[J]. Journal of Zhejiang

https://fhclxb.buaa.edu.cn

University-Science A，2019，20(9)：660-674.

[35] 杨芳. 环氧树脂/KH602双重改性水性聚氨酯胶粘剂的合成及性能研究[J]. 涂料技术与文摘, 2015, 36(10)：29-33, 38.
YANG Fang. Synthesis and properties of epoxy resin/KH602 double modified waterborne polyurethane adhesive[J]. Coatings Technology and Abstract，2015，36(10)：29-33, 38(in Chinese).

[36] 冯跃战. 聚碳酸酯/SiO_2纳米复合材料的制备及力学与热性能研究[D]. 郑州: 郑州大学, 2015.
FENG Yuezhan. Preparation and mechanical and thermal properties of polycarbonate SiO_2 nanocomposites[D]. Zhengzhou: Zhengzhou University, 2015 (in Chinese).

https://fhclxb.buaa.edu.cn
https://fhclxb.buaa.edu.cn
https://fhclxb.buaa.edu.cn

复合材料学报
Acta Materiae Compositae Sinica

第 38 卷 第 9 期 9 月 2021 年
Vol. 38 No. 9 Sep 2021

DOI：10.13801/j.cnki.fhclxb.20201116.004

乳酸低聚物改性的纳米碳酸钙对聚乳酸性能的影响

分享本文

王晓茹，陈支泽*

（东华大学 化学化工与生物工程学院，上海 201620）

摘　要：采用直接缩聚法制备了乳酸低聚物，用该物质对纳米碳酸钙（$CaCO_3$）进行改性，得到改性纳米碳酸钙（g-$CaCO_3$）。将 g-$CaCO_3$ 与聚乳酸（PLA）通过溶液共混制备了 g-$CaCO_3$/PLA 复合材料。通过 FTIR、吸油值等对 g-$CaCO_3$ 进行了表征，并采用 SEM、DSC、万能试验机、流变测试仪、透湿仪、紫外-可见-近红外（UV-Vis-AIR）分光光度计研究了 g-$CaCO_3$ 对 PLA 结构和性能的影响。结果表明，乳酸低聚物的改性降低了 $CaCO_3$ 的吸油值，改善了 $CaCO_3$ 与 PLA 的界面相容性，促进了 $CaCO_3$ 在 PLA 基体中的分散；同时，g-$CaCO_3$ 在 PLA 基体中起到成核剂的作用，改善了 PLA 材料的结晶能力；随着 g-$CaCO_3$ 添加量的增加，g-$CaCO_3$/PLA 复合材料的拉伸强度和断裂延伸率呈先上升后下降的趋势，当添加 5wt% 的 g-$CaCO_3$ 时，拉伸强度比 5%$CaCO_3$/PLA 复合材料高 50%，比纯 PLA 高 20%，当添加量达到 10wt% 时，拉伸强度仍比纯 PLA 高出 13%；加入 g-$CaCO_3$ 能够提高复合材料的储能模量和复数黏度；此外，g-$CaCO_3$ 的加入，提高了 PLA 材料对紫外可见光和水蒸气的阻隔性能。

关键词：乳酸低聚物；纳米碳酸钙；改性；聚乳酸；复合材料；力学性能

中图分类号：TB332　　**文献标志码**：A　　**文章编号**：1000-3851(2021)09-2779-09

Effect of nano-calcium carbonate modified by lactic acid oligomers on the properties of polylactic acid

WANG Xiaoru, CHEN Zhize*

(College of Chemistry, Chemical Engineering and Biochemistry, Donghua University, Shanghai 201620, China)

Abstract: Lactic acid oligomer was prepared by direct condensation method and used as modifier of nano-calcium carbonate ($CaCO_3$) to developed modified nano-calcium carbonate (g-$CaCO_3$). g-$CaCO_3$ was blended with polylactic acid (PLA) by solution blending to prepare g-$CaCO_3$/PLA composites. The g-$CaCO_3$ was characterized by FTIR and oil absorption value etc. SEM, DSC, universal testing machine, rheometer, water vapor transmission tester and UV-Vis-AIR spectrophotometer were used to study the g-$CaCO_3$ on the structure and performances of the PLA. The results show that the modification of lactic acid oligomer reduces the absorption value of $CaCO_3$, promotes compatibility between $CaCO_3$ and PLA and improves the dispersion of $CaCO_3$ in PLA matrix. At the same time, the g-$CaCO_3$ acts as nucleating agent in PLA matrix, improving the crystallization ability of the PLA. The tensile strength and strain at break of the g-$CaCO_3$/PLA composites first rise and then fall as the g-$CaCO_3$ content increasing. When the g-$CaCO_3$ content is 5wt%, the tensile strength is 50% higher than that of 5%$CaCO_3$/PLA composite. When the addition amount of g-$CaCO_3$ reaches 10wt%, the tensile strength is still 13% higher than that of pure PLA. The storage modulus and complex viscosity of the composites are improved by adding g-$CaCO_3$. In addition, the addition of g-$CaCO_3$ enhances the barrier property of PLA to ultraviolet visible light and water vapor.

Keywords: lactic acid oligomer; nano-calcium carbonate; modification; PLA; composite; mechanical property

收稿日期：2020-09-10；**修回日期**：2020-10-30；**录用日期**：2020-11-08；**网络首发时间**：2020-11-16 16:54:19
网络首发地址：https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20201116.004
基金项目：国家自然科学基金 (51503029)
通信作者：陈支泽，博士，副教授，硕士生导师，研究方向为环境友好高分子材料的制备及应用，纳米粉体材料的改性与应用　E-mail: chenzhize@dhu.edu.cn

引用格式：王晓茹，陈支泽. 乳酸低聚物改性的纳米碳酸钙对聚乳酸性能的影响 [J]. 复合材料学报，2021，38(9)：2779-2787.
WANG Xiaoru, CHEN Zhize. Effect of nano-calcium carbonate modified by lactic acid oligomers on the properties of polylactic acid[J]. Acta Materiae Compositae Sinica, 2021, 38(9): 2779-2787(in Chinese).

https://fhclxb.buaa.edu.cn

近年来，大量石油基塑料的使用造成了严重的环境污染，这使开发可降解和生物来源的环保型塑料成为了研究热点。聚乳酸 (PLA) 是一种环保型高分子材料，具有良好的生物相容性和可降解性，被认为是具有广阔发展前景的绿色生物基塑料，可作为包装、纺织和汽车工业中石油基塑料的良好替代品[1-3]。但 PLA 在成本、力学性能及阻隔性能等方面存在的缺陷，限制了其更广泛的应用[4-5]。为了改善 PLA 的性能，降低材料成本，扩大其在生产和生活中的应用范围，对其进行改性具有一定的必要性。根据以往的研究经验，采用纳米填料对 PLA 进行填充改性是一种方便、高效率的改性方法[6]。

纳米碳酸钙 ($CaCO_3$) 具有较好的稳定性和生物相容性，是世界上产量最高、成本最低的无机纳米粒子。将它作为填料，能在改善 PLA 固有缺陷的同时，降低材料成本，还能保持材料的生物降解性能[7-8]。据报道，$CaCO_3$ 已成为塑料、橡胶和涂料工业中重要的无机填料之一[9-10]。

然而，$CaCO_3$ 表面的亲水特性，使其与 PLA 基体的相容性较差，极易在材料中发生团聚现象。而这种现象，会使复合材料产生界面缺陷，导致 PLA 的力学性能劣化。因此，改善界面相容性将是提高 $CaCO_3$/PLA 复合材料力学性能的关键所在。常用的表面改性剂有脂肪酸、磷酸盐、硅烷偶联剂等，但这些改性剂存在的难生物降解问题和与 PLA 不相容的问题是改性 $CaCO_3$ 填充 PLA 改性效果的关键障碍[11]。

通过直接缩聚法制备乳酸低聚物，再将其接枝到 $CaCO_3$ 表面。采用溶液共混法制备 g-$CaCO_3$/PLA 复合材料，评价了 g-$CaCO_3$ 的添加量对 PLA 复合材料结晶能力、力学、流变及阻隔性能的影响。为制备低成本、高性能且保持原有生物降解性能的 PLA 复合材料提供一条新途径。

1 实验材料及方法

1.1 原材料

PLA，2003D，美国Natureworks 公司；g-$CaCO_3$，平均粒径 50~100 nm，福建鸿丰纳米技术有限公司；L-乳酸和 1,4-二氧六环，国药集团化学试剂有限公司；二氯甲烷，上海联宇化工有限公司。

1.2 乳酸低聚物的制备

取 200 mL 的 L-乳酸加入到 500 mL 的三颈烧瓶中，调节反应真空度至 0.09 MPa，油浴加热至 100℃，在磁力搅拌下预脱水 1 h。随后保持真空度不变，升温至 135℃ 继续脱水 2 h。最后，保持温度恒定在 135℃，调节真空度至 100 Pa，持续反应 4 h 后得到乳酸低聚物。

1.3 g-$CaCO_3$ 的制备

将 8 g $CaCO_3$ 分散到 50 mL 二氧六环溶液中，加入 2 g 乳酸低聚物，得到的分散液在室温下机械搅拌 1 h，然后在 80℃ 和 0.09 MPa 真空度的条件下保持 20 min，除去溶剂。此后每升温 10℃，保持 3 min，直到 140℃，反应 20 min。反应结束后，用二氯甲烷反复洗涤反应产物，直至最后一次洗涤残液的红外曲线中羰基特征峰完全消失，表明完全去除了游离的乳酸低聚物，残液的红外曲线如图 1 所示。最后，产物在 40℃ 条件下真空干燥 4 h，制得 g-$CaCO_3$。制备原理如图 2 所示，乳酸低聚物分子中的羧基基团可与 $CaCO_3$ 表面的钙离子形成羧酸钙沉淀，从而附着在 $CaCO_3$ 表面，而另一端的烷基链与 PLA 完全相容，并且与 PLA 链发生缠结，从而可以使 $CaCO_3$ 更好的分散。

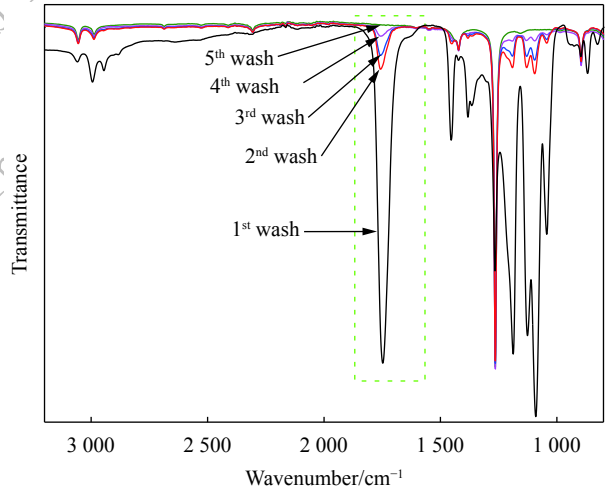


图 1 乳酸低聚物改性纳米碳酸钙 (g-$CaCO_3$) 洗涤残液的 FTIR 图谱

Fig. 1 FTIR spectra of washing liquor of lactic acid oligomer modified nano-calcium carbonate (g-$CaCO_3$)

1.4 $CaCO_3$/PLA 及 g-$CaCO_3$/PLA 复合材料的制备

将 PLA 颗粒在真空烘箱中于 50℃ 干燥 24 h 后加入二氯甲烷溶液中，剧烈搅拌至溶解均匀。按表 1 中的配比称取 $CaCO_3$ 和 g-$CaCO_3$ 研磨后加入上述混合液中。将混合液机械搅拌和超声处理后浇铸成膜，蒸发去除溶剂，样品在 60℃ 条件下真空干燥 24 h。最后，在 175℃ 和 0.25M Pa 的条件下将复合材料热压，时间 5 min，淬火冷却后制得尺寸为 75 mm×6 mm×0.3 mm 的哑铃型 $CaCO_3$/PLA

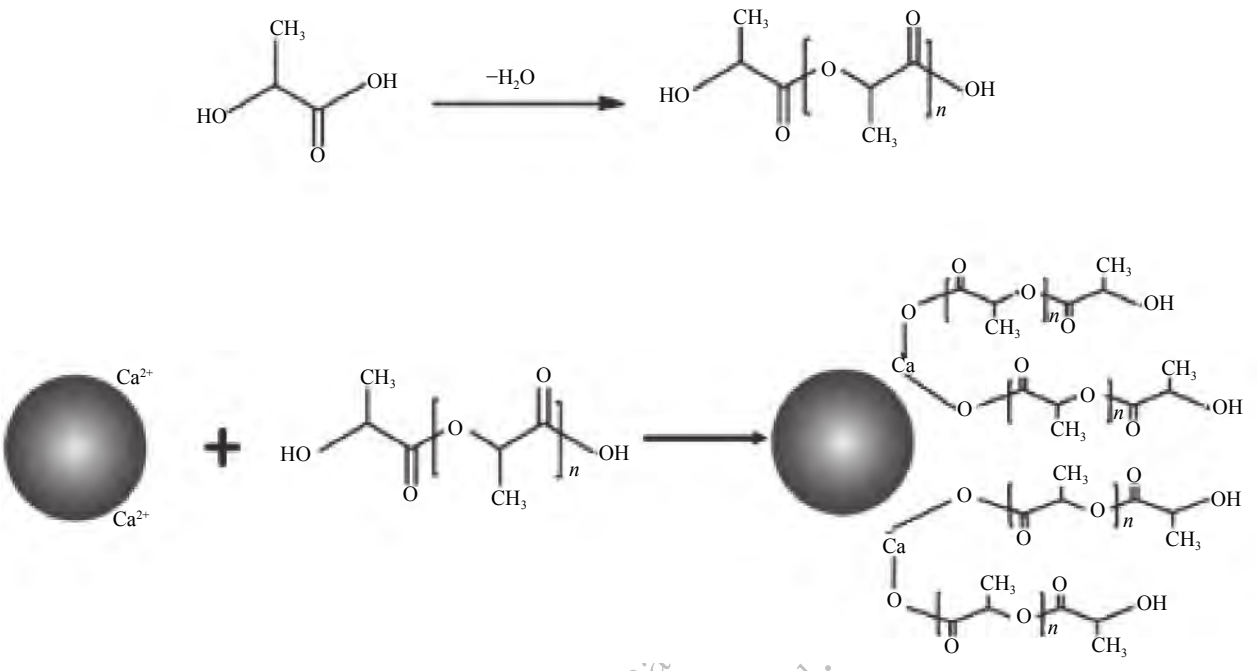


图 2　乳酸低聚物的合成及其在纳米碳酸钙 ($CaCO_3$) 表面的接枝

Fig. 2　Synthesis of lactic acid oligomers and its graft on the surface of $CaCO_3$

表 1　聚乳酸 (PLA) 基复合材料的组分

Table 1　Component of polylactic acid (PLA) matrix composites

Sample number	Mass fraction/wt%		
	PLA	g-$CaCO_3$	$CaCO_3$
5% $CaCO_3$/PLA	95	—	5
Pure PLA	100	0	—
2.5% g-$CaCO_3$/PLA	97.5	2.5	—
5% g-$CaCO_3$/PLA	95	5	—
10% g-$CaCO_3$/PLA	90	10	—
20% g-$CaCO_3$/PLA	80	20	—
30% g-$CaCO_3$/PLA	70	30	—

及 g-$CaCO_3$/PLA 复合材料样条。

1.5　测试与表征

采用 PerkinElmer Spectrum Ⅱ 型 (珀金埃尔默仪器有限公司) 傅里叶变换红外光谱仪采集红外光谱。扫描范围为 4 000~400 cm^{-1}。

称取 1.00 g $CaCO_3$ 或 g-$CaCO_3$ 置于玻璃板上，滴加 DOP(邻苯二甲酸二辛酯) 的同时用调刀连续翻动研磨，粉末呈粘稠团状后停止滴加[12]。吸油值 (g/100 g) 以下式计算：

$$X=\frac{\text{滴加DOP的质量(g)}}{\text{样品质量(g)}}\times 100 \tag{1}$$

用 S-4800 型 (日本日立公司) 场发射扫描电子显微镜观察热压后 PLA 基复合材料的断面。断面经喷金后进行形貌观察。

采用 204 F1 型 (德国 NETZSCH 公司) 差示扫描量热仪 (DSC) 研究 PLA 及 g-$CaCO_3$/PLA 复合材料在 N_2 环境中的结晶行为。所有样品从 20℃ 升温至 200℃ 保持 2 min 以消除热历史，再降至 20℃ 保持 2 min 并再次升温至 200℃。加热和冷却速率均为 10℃/min，记录降温与二次升温过程曲线。样品的结晶度根据下式计算：

$$X_C=\left[\frac{\Delta H_m-\Delta H_{CC}}{\Delta H_0\cdot(1-\alpha)}\right]\times 100\% \tag{2}$$

其中：ΔH_m 为熔融焓；ΔH_{CC} 为冷结晶焓；ΔH_0 为理想熔融焓值 (93.0 J/g)；α为 PLA 复合材料中 g-$CaCO_3$ 的含量。

根据拉伸强度测试标准 GB/T 1040—2006[13]，采用 H5K-S 型 (英国亨斯菲尔德公司) 万能电子试验机进行拉伸测试，加载速率为 10 mm/min。

采用 HAAKE-MARS 60 型流变仪 (美国 Thermo) 测试流变性能，测试温度 175℃，平行板直径为 25 mm，间隔 1 mm，频率扫描在应变为 1% 的条件下进行，角频率范围为 0.06~100 rad/s。

采用 UV-3600 型 (日本岛津公司) 紫外-可见-近红外分光光度计在 250~800 nm 的波长范围内对热压后片状样品的透光率进行评价。

采用 YG601H 型电脑型织物透湿仪 (宁波纺织

https://fhclxb.buaa.edu.cn

仪器) 研究薄膜的水蒸气阻隔性能。在 38℃、相对湿度 90% 条件下测量。水蒸气透过率 R_{WVT}(g/m^2/d) 的计算方式如下：

$$R_{WVT}=\frac{G}{A\cdot t}\times 24 \tag{3}$$

其中：G 为透湿杯的质量变化 (g)；A 为测试面积 (0.00283 m^2)；t 为测试时间 (h)。

2 结果与讨论

2.1 g-$CaCO_3$ 的改性效果评价

$CaCO_3$、g-$CaCO_3$ 和乳酸低聚物的 FTIR 图谱如图 3 所示。$CaCO_3$ 在 711、873 和 1 406 cm^{-1} 处有三个特征峰，分别对应于 C—O—C、CO_3^{2-}和 C—O[14]。改性后，在 1 765 cm^{-1} 处出现了新的吸收带，是 $CaCO_3$ 表面接枝的乳酸低聚物的羰基峰 (C=O)[15]。结果表明，乳酸低聚物成功接枝在 $CaCO_3$ 的表面。

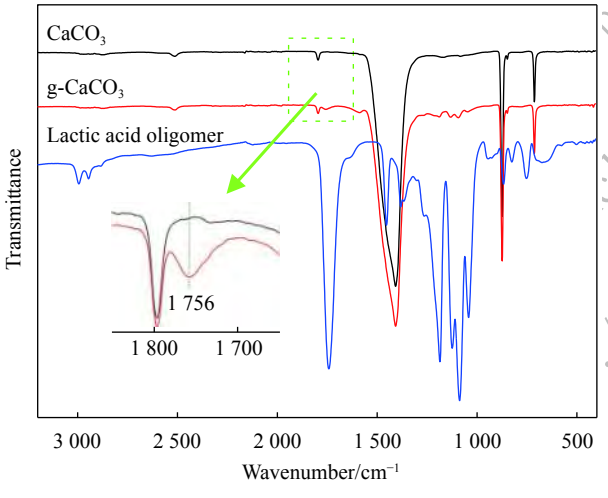


图 3 $CaCO_3$、g-$CaCO_3$ 和乳酸低聚物的 FTIR 图谱

Fig. 3 FTIR spectra of $CaCO_3$, g-$CaCO_3$ and lactic acid oligomer

吸油值对 $CaCO_3$ 的质量和性能有直接的影响，吸油值越低，$CaCO_3$ 表面的亲油性越好。如图 4 所示，g-$CaCO_3$ 的吸油值为 18.0 (g/100g)，与未改性 $CaCO_3$ 相比，吸油值降低了 45%，这是因为用乳酸低聚物对 $CaCO_3$ 进行改性后，降低了 $CaCO_3$ 的表面能，堆积密度降低，粒子间的间隙减小，从而粉体的吸油量也减小。通过对比改性前后 $CaCO_3$ 的吸油值，说明乳酸低聚物对 $CaCO_3$ 的改性是有效的。

图 5 中，将 $CaCO_3$ 和 g-$CaCO_3$ 分别分散在二氯甲烷中。由于 $CaCO_3$ 具有较高的表面能，外加自重，很快形成聚集并沉淀在底部，10 min 后混合液的上层接近澄清。但 g-$CaCO_3$ 保持良好的分散和稳定性，证实 g-$CaCO_3$ 的确具有亲油性表面。

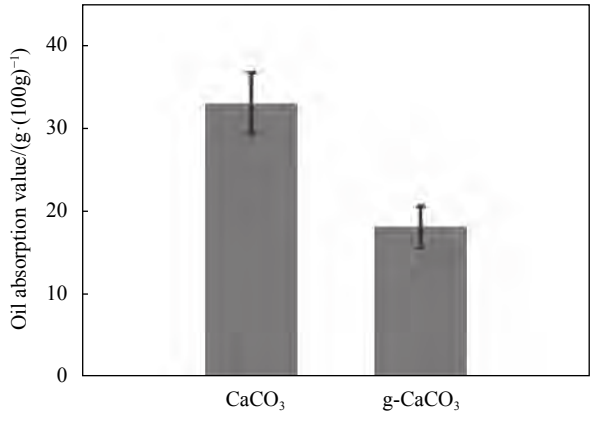


图 4 $CaCO_3$ 和 g-$CaCO_3$ 的吸油值

Fig. 4 Oil absorption value of $CaCO_3$ and g-$CaCO_3$

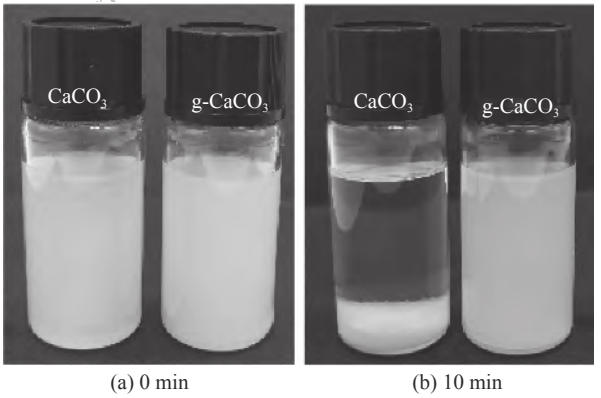


图 5 $CaCO_3$ 和 g-$CaCO_3$ 在二氯甲烷中的分散性

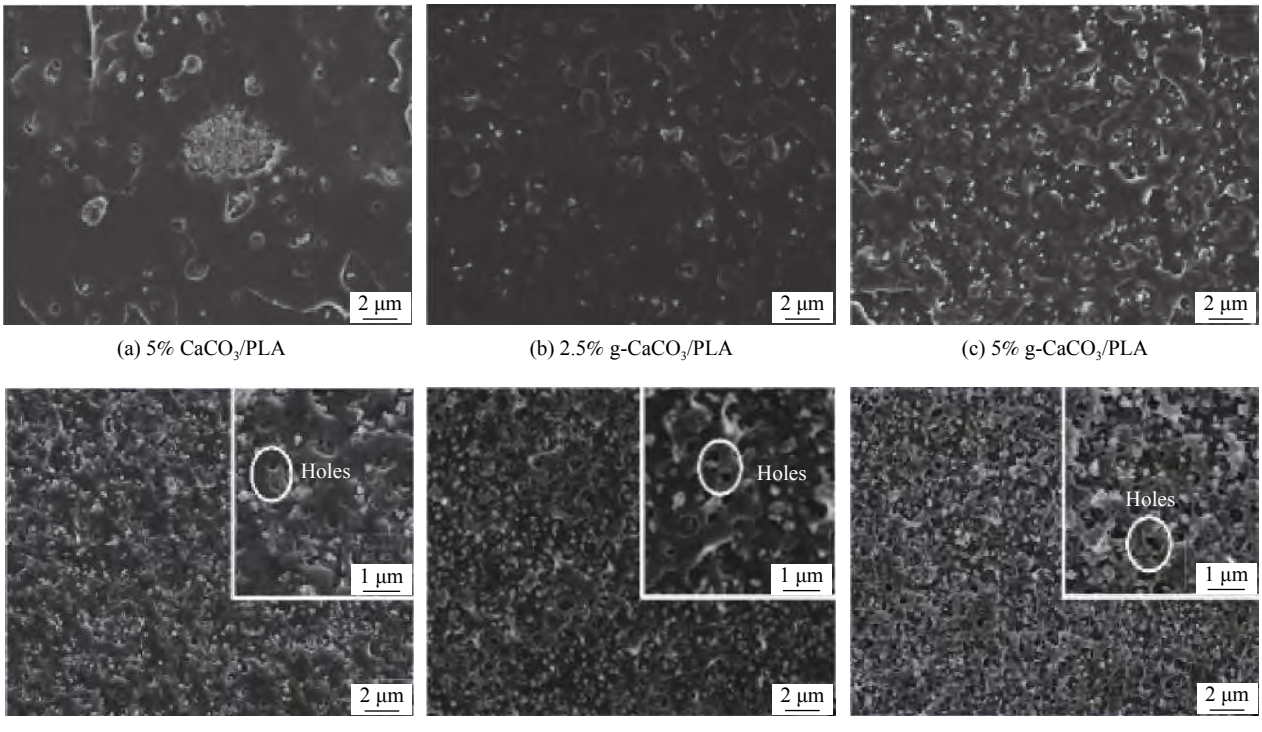
Fig. 5 Dispersion of $CaCO_3$ and g-$CaCO_3$ in dichloromethane

2.2 g-$CaCO_3$/PLA 复合材料的断面形貌

图 6 是 $CaCO_3$/PLA 及 g-$CaCO_3$/PLA 复合材料的 SEM 图像。所有材料的断面均表现出脆性断裂，观察到的白色颗粒是 $CaCO_3$。由图 6(a) 可见，$CaCO_3$ 在 PLA 基体中分散性很差，呈现大尺寸聚集，严重的地破坏了复合材料的结构。由图 6(b)~6(f) 可知，g-$CaCO_3$ 填充到 PLA 基体中分散的更均匀，团聚现象减弱，颗粒较小，说明乳酸低聚物改善了 $CaCO_3$ 与 PLA 之间的相容性，促进了 $CaCO_3$ 的分散。进一步增加 g-$CaCO_3$ 的添加量，复合材料断面变得粗糙，可观察到 g-$CaCO_3$ 在复合材料断裂时脱离基体留下的孔洞，这表明少量的 g-$CaCO_3$ 可以与 PLA 基体良好结合，超过一定限度后，g-$CaCO_3$ 仍然会从 PLA 基体中脱离[16]。

2.3 g-$CaCO_3$/PLA 复合材料的结晶性能

图 7 为纯 PLA 及 g-$CaCO_3$/PLA 复合材料 DSC 曲线。图 7(a) 所示的所有降温曲线中没有出现结



(a) 5% $CaCO_3$/PLA (b) 2.5% g-$CaCO_3$/PLA (c) 5% g-$CaCO_3$/PLA

(d) 10% g-$CaCO_3$/PLA (e) 20% g-$CaCO_3$/PLA (f) 30% g-$CaCO_3$/PLA

图 6 $CaCO_3$ 和 g-$CaCO_3$ 对 PLA 复合材料断面形貌的影响

Fig. 6 Influence of $CaCO_3$ and g-$CaCO_3$ on the fracture appearance of PLA

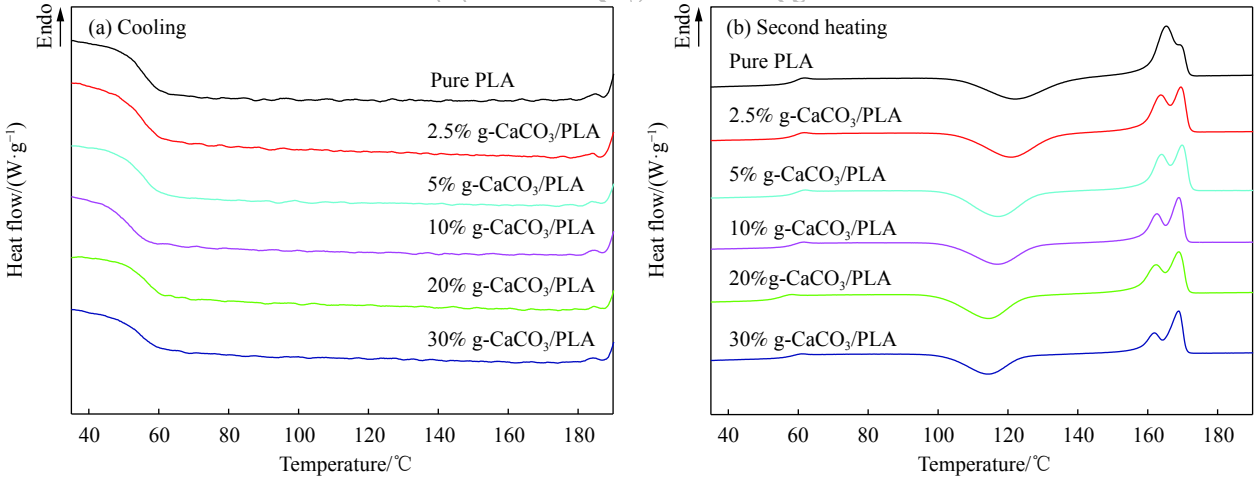


图 7 纯 PLA 及 g-$CaCO_3$/PLA 复合材料的 DSC 曲线

Fig. 7 DSC thermograms of pure PLA and g-$CaCO_3$/PLA composites

晶峰，原因是 PLA 结晶速率较慢，添加 g-$CaCO_3$ 对 PLA 结晶性能的改善不够明显，所有样品在 10℃/min 或更高的冷却速率下都无法结晶[17-18]。通过分析图 7(b) 所示的二次升温曲线及对应的相关数据，发现 g-$CaCO_3$ 对 PLA 的玻璃化转变温度 T_g 无明显影响，冷结晶温度 T_{cc} 随 g-$CaCO_3$ 添加量的增加而逐渐降低，这是由于 g-$CaCO_3$ 起到成核剂的作用，改善了 PLA 的结晶能力，使其可以在较低的温度下结晶[19-21]。同时，由于 g-$CaCO_3$ 的加入，模糊的双熔融峰变得更容易辨别，并且随着 g-$CaCO_3$ 添加量的增加，处于较高温度的肩峰逐渐增强，进一步转化为主峰，这是由于 PLA 中较无序和亚稳的 α′型晶体转变为更完善的 α 晶体[22]。此外，所有复合材料的 X_c 均高于纯 PLA，且随 g-$CaCO_3$ 添加量的增加而增加，由于 g-$CaCO_3$ 在 PLA 基质中作为异相成核剂，可以有效促进晶核的形成，有助于提高 PLA 的结晶度和结晶速率，表 2 列出了所有的特征温度和结晶度。

表 2　纯 PLA 和 g-$CaCO_3$/PLA 复合材料 DSC 二次升温曲线对应的数据

Table 2　DSC data of pure PLA and g-$CaCO_3$/PLA composites during the second heating scan

Sample number	T_g/℃	T_{cc}/℃	T_{m1}/℃	T_{m2}/℃	ΔH_{cc}/(J·g^{-1})	ΔH_m/(J·g^{-1})	X_c/%
Pure PLA	61.0	122.8	165.3	169.7	35.9	38.5	2.8
2.5% g-$CaCO_3$/PLA	61.2	120.7	163.7	169.7	35.3	38.1	3.1
5% g-$CaCO_3$/PLA	61.4	117.1	163.7	169.6	33.7	37.0	3.7
10% g-$CaCO_3$/PLA	60.9	116.7	162.7	169.1	29.2	33.9	5.6
20% g-$CaCO_3$/PLA	58.7	114.2	162.4	169.1	27.6	32.7	6.9
30% g-$CaCO_3$/PLA	60.7	113.7	161.9	168.8	21.3	26.0	7.2

Notes: T_g is glass transition temperature; T_{cc} is cold crystallization temperature; T_{m1} and T_{m2} are the melting temperature; ΔH_{cc} is the enthalpy of cold crystallization; ΔH_m is the enthalpy of melting; X_c is the crystallization.

2.4　g-$CaCO_3$/PLA 复合材料的拉伸性能

图 8 为 5% $CaCO_3$/PLA、纯 PLA 和不同填料含量的 g-$CaCO_3$/PLA 复合材料的拉伸性能。当填料含量为 5wt% 时，$CaCO_3$ 导致 PLA 的拉伸强度和断裂延伸率降低，g-$CaCO_3$/PLA 复合材料的拉伸强度比 $CaCO_3$/PLA 复合材料高 50%。因此乳酸低聚物的改性有利于 $CaCO_3$ 在 PLA 中的分散，从而使得力学性能得到一定程度的提高[23]。

与纯 PLA 相比，随着 g-$CaCO_3$ 添加量的增加，g-$CaCO_3$/PLA 复合材料的拉伸强度和断裂延伸率呈先上升后下降的趋势。当添加量达到 5wt% 时，拉伸强度达到峰值，比纯 PLA 高 20%。当添加 10wt% 的 g-$CaCO_3$ 时，拉伸强度仍比纯 PLA 高出 13%。这是因为乳酸低聚物充当 $CaCO_3$ 与 PLA 间的桥梁，提高了界面相互作用。将 g-$CaCO_3$ 混入 PLA 基体中，当复合材料受外力作用时，应力可以从分子链传递到填料中，材料受力更加均匀。

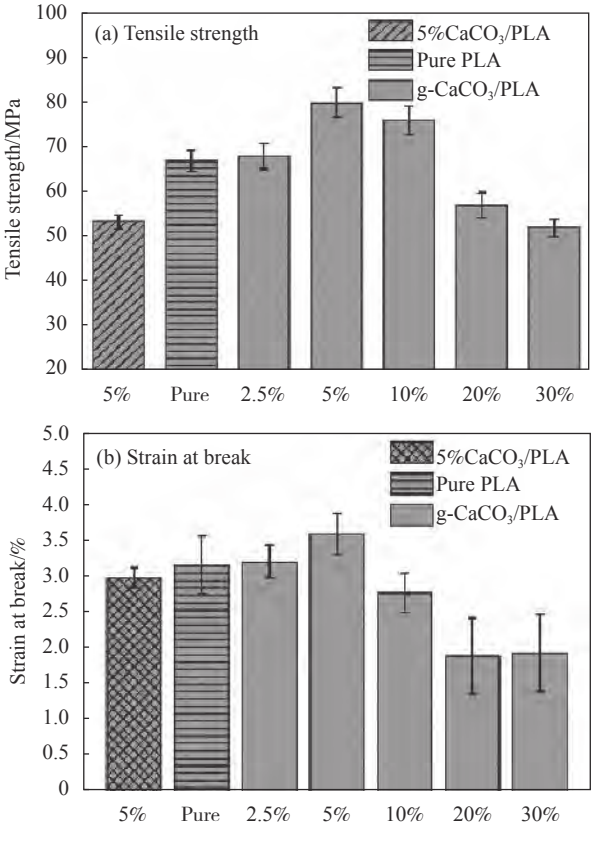


图 8　5% $CaCO_3$/PLA、纯 PLA 和不同填料含量的 g-$CaCO_3$/PLA 复合材料的拉伸性能

Fig. 8　Tensile performance of 5% $CaCO_3$/PLA, pure PLA and g-$CaCO_3$/PLA composites with different filler contents

2.5　g-$CaCO_3$/PLA 复合材料的流变性能

复合材料的熔融流变对填料与基体的特性和相互作用等方面表现出极强的敏感性。因此，研究复合材料的流变性能对于了解两相之间的相互作用以及复合材料的熔体加工性能具有重要意义。

从图 9(a) 可以看到纯 PLA 和所有复合材料的复数黏度 (η^*) 在高频区均表现出“剪切变稀”行为，并且所有复合材料的黏度随着 g-$CaCO_3$ 添加量增加而逐渐增大。这是由于 g-$CaCO_3$ 和 PLA 较强的相互作用阻碍了聚合物的流动，从而获得更高的黏度[24]。

如图 9(b) 所示，纯 PLA 的储能模量 (G') 高度遵循均聚物的终端行为[25]，而复合材料的储能模量明显偏离这一行为。这些结果表明在 g-$CaCO_3$/PLA 复合材料中形成了纳米网络，复合材料发生了从类液相到类固相的行为转变，象征着 g-$CaCO_3$ 的良好分散。

2.6　g-$CaCO_3$/PLA 复合材料的阻隔性能

纯 PLA 及 g-$CaCO_3$/PLA 复合材料薄膜的光学性能如图 10 所示。从图 10(a) 可见，纯 PLA 呈透明色，由于碳酸钙本身为白色，且对光线有一定的阻隔作用，g-$CaCO_3$ 添加量越大，PLA 薄膜的透明度越低，最终变为白色。图 10(b) 为薄膜的透光率，PLA 在整个波长范围内都是透明的，具

https://fzcl.buaa.edu.cn/fzclxb

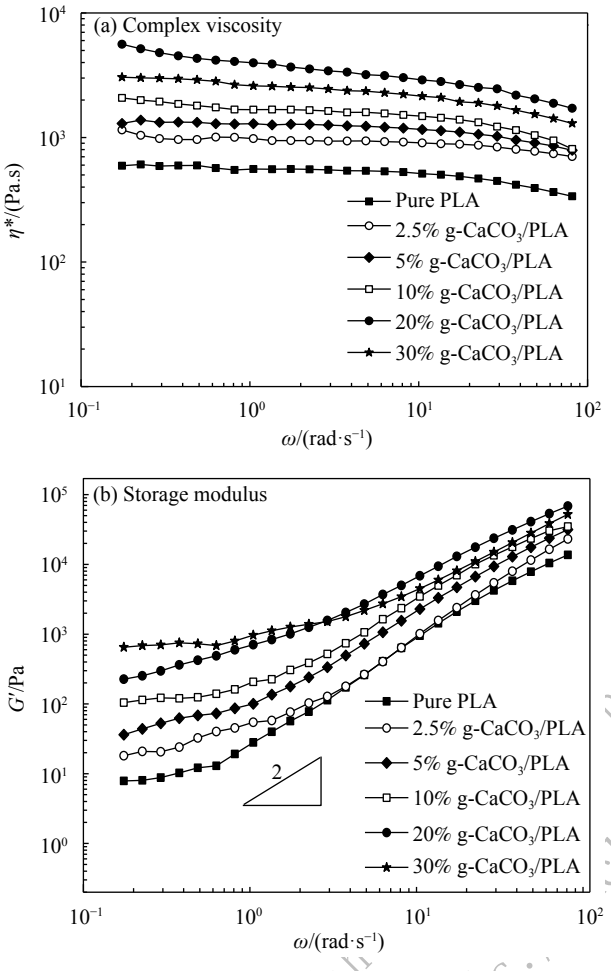


图 9 纯 PLA 及 g-$CaCO_3$/PLA 复合材料的动态频率扫描曲线

Fig. 9 Dynamic frequency scanning curves of pure PLA and g-$CaCO_3$/PLA composites

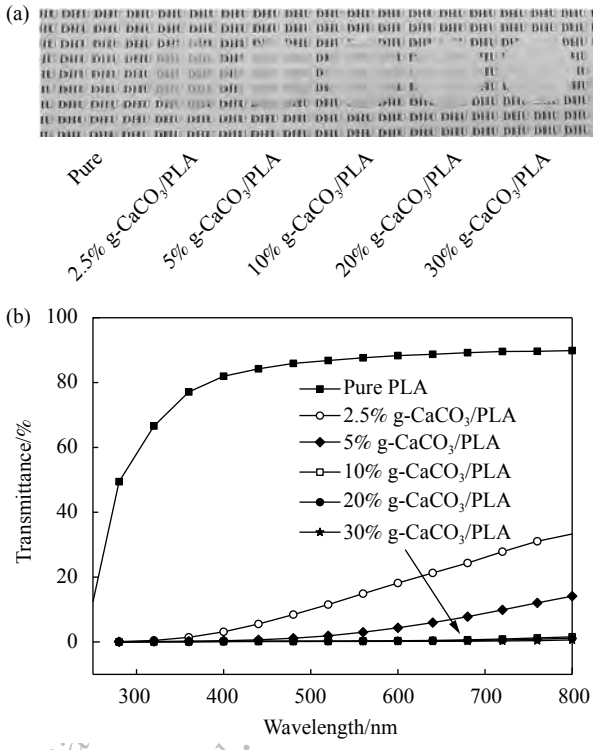


图 10 纯 PLA 及 g-$CaCO_3$/PLA 复合材料的外观 (a) 和透过率 (b) 曲线

Fig. 10 Appearance (a) and transmittance (b) of pure PLA and g-$CaCO_3$/PLA composites

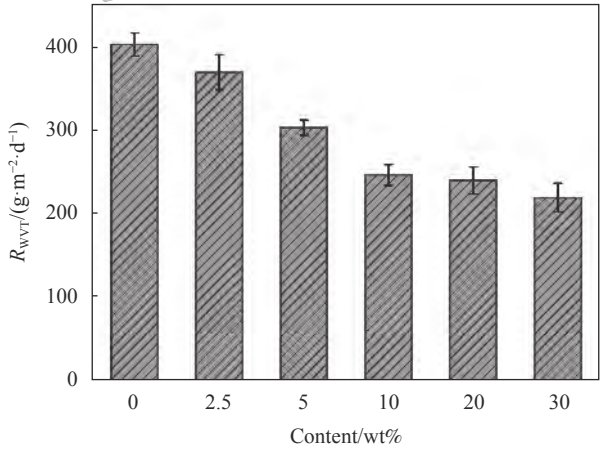


图 11 纯 PLA 和 g-$CaCO_3$/PLA 复合材料的水蒸气透过率 (R_{WVT})

Fig. 11 Water vapor transmission rate (R_{WVT}) for pure PLA and g-$CaCO_3$/PLA composites

有较弱的紫外光屏蔽能力。与纯 PLA 相比，所有 g-$CaCO_3$/PLA 复合材料的透光率都比较低，这与视觉外观结果一致。因此，g-$CaCO_3$ 的加入可提高 PLA 材料的紫外光阻隔性能，扩大 PLA 在避光药瓶和食品包装中的应用。

水蒸气透过薄膜时，首先接触并溶解到薄膜中，然后在膜的高分子链间扩散，最后从膜的另一侧解吸[26]。纯 PLA 及 g-$CaCO_3$/PLA 复合材料薄膜的水蒸气透过率 (R_{WVT}) 如图 11 所示。所有复合材料的 R_{WVT} 均低于纯 PLA。随着 g-$CaCO_3$ 添加量的增加，复合材料的 R_{WVT} 明显降低，原因是 g-$CaCO_3$ 在 PLA 基体中具有较好的分散性，且表面与 PLA 基体完全相容，界面结构致密，延长了水蒸气透过薄膜材料的有效路径，导致水蒸气的扩散更加曲折[27]；同时，g-$CaCO_3$ 起成核剂的作用，提高了 PLA 复合材料的结晶度，增加了结晶区域的面积[28]，使屏障效应更加有效。

3 结 论

(1) 乳酸低聚物的改性降低了 $CaCO_3$ 的吸油值，促进了 $CaCO_3$ 在聚乳酸 (PLA) 基体中的分散。改性纳米碳酸钙 (g-$CaCO_3$) 起成核剂的作用，提高 PLA 材料的结晶能力。

(2) g-$CaCO_3$/PLA 复合材料的拉伸强度和断裂

延伸率随 g-$CaCO_3$ 添加量的增加先上升后下降，g-$CaCO_3$ 的添加量为 5wt% 时，拉伸强度比 5%$CaCO_3$/PLA 复合材料高 50%，比纯 PLA 高 20%。添加 10wt% 的 g-$CaCO_3$，拉伸强度仍比纯 PLA 高 13%。

(3) g-$CaCO_3$ 的加入能够提高复合材料的储能模量和复数黏度，改善了 PLA 材料对紫外可见光和水蒸气的阻隔性能，扩大了 PLA 材料在更多领域的应用。

参考文献：

[1] 洪浩群, 刘灏, 张海燕. 甘蔗渣的改性方法对甘蔗渣/聚乳酸复合材料结构与性能的影响[J]. 复合材料学报, 2018, 35(9): 2369-2378.
HONG Haoqun, LIU Hao, ZHANG Haiyan. Effect of modifying methods of bagasse on structure and properties of bagasse/polylactic acid composites[J]. Acta Materiae Compositae Sinica, 2018, 35(9): 2369-2378(in Chinese).

[2] ZHANG Y, DENG B Y, LIU Q S. Rheology and crystallisation of PLA containing PLA-grafted gsilica[J]. Plastics, Rubber and Composites, 2014, 43(9): 309-314.

[3] 贾仕奎, 朱艳, 王忠, 陈立贵, 付蕾. POE-g-MA对纳米$CaCO_3$/聚乳酸复合材料热及流变性能影响[J]. 复合材料学报, 2017, 34(2): 256-262.
JIA Shikui, ZHU Yan, WANG Zhong, et al. Influences of POE-g-MA on thermal and rheological properties of nano-$CaCO_3$/PLA composites[J]. Acta Materiae Compositae Sinica, 2017, 34(2): 256-262(in Chinese).

[4] MAHMOODI A, GHODRATI S, KHORASANI M. High-strength, low-permeable, and light-protective composite films based on a hybrid gpigment and biodegradable PLA for food packaging applications[J]. ACS Omega, 2019, 4(12): 14947-14954.

[5] CHOW W S, LEU Y Y, ISHAK Z A M. Mechanical, thermal and morphological properties of injection molded poly (lactic acid)/calcium carbonate composites[J]. Periodica Polytechnica, Mechanical Engineering, 2016, 60(1): 15-20.

[6] BOUAKAZ B S, PILLIN I, HABI A, et al. Synergy between fillersin organomontmorillonite/graphene-PLA nanocomposites[J]. Applied Clay Science, 2015, 116: 69-77.

[7] LIANG J Z, ZHOU L, TANG C Y, et al. Crystalline properties of poly (L-lactic acid) composites filled with gmeter calcium carbonate[J]. Composites Part B: Engineering, 2013, 45: 1646-1650.

[8] 王红娟, 容腾, 容敏智, 等. $CaCO_3$增强马来酸化蓖麻油树脂及其泡沫塑料[J]. 复合材料学报, 2014, 31(6): 1383-1393.
WANG Hongjuan, RONG Teng, RONG Zhimin, et al. $CaCO_3$ reinforced maleated castor oil resin and its foam plastics[J]. Acta Materiae Compositae Sinica, 2014, 31(6): 1383-1393(in Chinese).

[9] KIM D W, LEE J Y, LEE S M, et al. Surface modification of calcium carbonate gparticles by fluorosurfactant[J]. Colloids and Surfaces, 2018, 536: 213-223.

[10] SHIMPI N, MALI A, HANSORA D P, et al. Synthesis and surface modification of calcium carbonate particles using ultrasound cavitation technique[J]. Gscience and Gengineering, 2015, 3(1): 8-12.

[11] YAN S F, YIN J B, YANG Y, et al. Surface-grafted silica linked with L-lactic acid oligomer: A novel nanofiller to improve the performance of biodegradable poly(L-lactide)[J]. Polymer, 2007, 48: 1688-1694.

[12] 常迎星, 王丹丹, 巩艳萍, 等. 纳米碳酸钙吸油值的研究[J]. 化学试剂, 2019, 41(6): 577-580.
CHANG Yingxing, WANG Dandan, GONG Yanping, et al. Oil absorption value of nano-calcium carbonate[J]. Huaxue Shiji, 2019, 41(6): 577-580(in Chinese).

[13] 中国国家标准化管理委员会(标准制定单位). 塑料拉伸性能的测定: GB/T 1040—2006[S]. 北京: 中国标准出版社, 2006.
Standardization Administration of the People's Republic of China. Plastics: Determination of tensile properties: GB/T 1040—2006[S], Beijing: China Standards Press, 2006(in Chinese).

[14] SHIRSATH S R, BHANVASE B A, SONAWANE S H, et al. A novel approach for continuous synthesis of calcium carbonate using sequential operation of two sonochemical reactors[J]. Ultrasonics Sonochemistry, 2017, 35(Pt A): 124-133.

[15] TVERDOKHLEBOV S I, BOLBASOV E N, SHESTERIKOV E V, et al. Modification of polylactic acid surface using RF plasma discharge with sputter deposition of a hydroxyapatite target for increased biocompatibility[J]. Applied Surface Science, 2015, 329: 32-39.

[16] 高成涛, 谢海波, 郭建兵, 等. 海藻酸盐协效碳酸钙对聚乳酸热性能及断面形貌的影响[J]. 塑料科技, 2019, 47(12): 83-88.
GAO Chengtao, XIE Haibo, GUO Jianbing, et al. Synergistic effect of alginate blended with calcium carbonate on thermal behavior and morphology of polylactic acid[J]. Plastics Science and Technology, 2019, 47(12): 83-88(in Chinese).

[17] YOKOHARA T, YAMAGUCHI M. Structure and properties for biomass-based polyester blends of PLA and PBS[J]. European Polymer Journal, 2008, 44(3): 677-685.

[18] MAHDAVI M, YOUSEFZADE O, GARMABI H. A simple method for preparation of microcellular PLA/calcium carbonate gcomposite using super critical nitrogen as a blowing agent: Control of microstructure[J]. Advances in Polymer Technology, 2018, 37(8): 3017-3026.

https://fhclxb.buaa.edu.cn

[19] 袁彩霞, 罗卫华, 袁光明, 等. 增容纳米纤维素/聚乳酸复合材料的制备与性能[J]. 复合材料学报, 2016, 33(12)：2718-2724.
YUAN Caixia, LUO Weihua, YUAN Guangming, et al. Prepartion and properities of compatobilizad cellulose gcrystal/poly(lactic acid) composites[J]. Acta Materiae Compositae Sinica，2016，33(12)：2718-2724(in Chinese).

[20] FRONE A N, PANAITESCU D M, CHIULAN I, et al. The effect of cellulose gfibers on the crystallinity and structure of poly (lactic acid) composites[J]. Journal of Materials Science，2016，51(21)：9771-9791.

[21] JIANG L, ZHANG J W, WOLCOTT M P. Comparison of polylactide/g-sized calcium carbonate and polylactide/montmorillonite composites: Reinforcing effects and toughening mechanisms[J]. Polymer Testing，2007，48(26)：7632-7644.

[22] ZHANG Y C, WU J, WANG B J, et al. Cellulose gfibril-reinforced biodegradable polymer composites obtained via a Pickering emulsion approach[J]. Cellulose，2017，24(8)：3313-3322.

[23] LI X H, TJONG S C, MENG Y Z, et al. Fabrication and properties of poly (propylene carbonate)/calcium carbonate composites[J]. Journal of Polymer Science, Part B: Polymer Physics，2003，41(15)：1806-1813.

[24] DI Y W, IANNACE S, NICOLAIS L. Poly(lactic acid)/organoclay nanocomposites: Thermal, rheological properties and foam processing[J]. Journal of Polymer Science, Part B: Polymer Physics，2005，43(6)：689-698.

[25] GONG G, WU J S, LIN Y, et al. Dynamic rheological behavior of isotactic polypropylene filled with nano-calcium carbonate modified by stearic acid coating[J]. Journal of Macromolecular Science, Part B: Physics，2009，48(2)：329-343.

[26] 郜晶磊. 聚乳酸涂布—热压复合纸的制备及其水蒸汽渗透行为的研究[D]. 广州: 华南理工大学, 2014.
TAI Jinglei. The preparation of polylactic acid coating-hot pressing composite paper and its water vapor permeability behavior research[D]. Guangzhou: South China University of Technology, 2014(in Chinese).

[27] 宋志勇, 李乃状, 张蕾, 等. 改性二氧化硅对SiO_2/PLA复合膜性能的影响[J]. 包装工程, 2020, 41(15)：142-148.
SONG Zhiyong, LI Naizhuang, ZHANG Lei, et al. Effect of modified silica on properties of SiO_2/PLA composite films[J]. Packaging Engineering，2020，41(15)：142-148(in Chinese).

[28] KARKHANIS S S, STARK N M, SABO R C, et al. Water vapor and oxygen barrier properties of extrusion-blown poly (lactic acid)/cellulose crystals composite films[J]. Composites Part A: Applied Science and Manufacturing，2018，114：204-221.

https://fhclxb.buaa.edu.cn

复合材料学报
Acta Materiae Compositae Sinica
第 38 卷 第 9 期 9 月 2021 年
Vol. 38 No. 9 Sep 2021

DOI：10.13801/j.cnki.fhclxb.20201203.002

不同氧化程度氧化石墨烯/聚乙烯醇气凝胶对亚甲基蓝的吸附

分享本文

张宏伟*，谢鸿，肖欣荣，方志强
（华南理工大学 制浆造纸工程国家重点实验室，广州 510640）

摘 要：氧化石墨烯 (GO) 对水中染料有着优异的吸附性能，但其氧化程度对复合材料吸附性能和机制的影响还未被充分研究。采用 Hummer 法，制备 3 种不同氧化程度的氧化石墨烯，与聚乙烯醇 (PVA) 复合得到三种 GO/PVA 气凝胶。利用红外光谱 (FTIR)、元素分析 (EA) 和热重分析 (TG) 分析了 3 种 GO 的氧化程度；以亚甲基蓝 (MB) 为模拟污染物，通过静态吸附实验考察了 GO 氧化程度对 GO/PVA 气凝胶在不同溶液 pH、吸附时间、初始浓度下对 MB 吸附性能的影响。通过吸附动力学模型、吸附等温线模型和吸附热力学模型探究了 GO 氧化程度对 GO/PVA 气凝胶吸附机制的影响。研究结果表明：GO/PVA 气凝胶对 MB 的吸附行为受 pH 影响较小；提高 GO 的氧化程度可以明显提升 GO/PVA 气凝胶的吸附容量和吸附速度，GO 氧化程度的提高增加了气凝胶上的吸附位点，有利于吸附。此外，GO 氧化程度对 GO/PVA 气凝胶的吸附机制无明显影响。

关键词：氧化石墨烯；聚乙烯醇；气凝胶；吸附；亚甲基蓝
中图分类号：TB332 **文献标志码**：A **文章编号**：1000-3851(2021)09-2788-08

Adsorption of methylene blue by graphene oxide/polyvinyl alcohol aerogels with different oxidation degrees

ZHANG Hongwei*, XIE Hong, XIAO Xinrong, FANG Zhiqiang
(State Key Lab of Pulp and Paper Engineering, South China University of Technology, Guangzhou 510640, China)

Abstract: Graphene oxide (GO) has excellent adsorption performance for dyes in water, but the effect of its oxidation degree on the adsorption performance and mechanism of composite materials has not been fully studied. Three kinds of graphene oxide (GO) with different oxidation degrees were synthesized by the Hummers and then compounded with polyvinyl alcohol (PVA) to synthesize three kinds of GO/PVA aerogels. The oxidation degree of GO was characterized by infrared spectroscopy (FTIR), elemental analysis (EA) and thermogravimetric analysis (TG). Using methylene blue (MB) as a simulated pollutant, the effect of GO oxidation degree of GO/PVA aerogels on MB adsorption performance under different solution pH, adsorption time and initial concentration was investigated through static adsorption experiments. The absorption mechanism of GO/PVA aerogels had been explored by adsorption kinetics model, model of adsorption isotherm and adsorption thermodynamic model. The results show that the adsorption behavior of GO/PVA aerogels on MB is slightly affected by pH. Increasing the oxidation degree of GO can significantly improve the adsorption capacity and adsorption speed of GO/PVA aerogels. And the adsorption sites on aerogel can be increase by improving the oxidation degree of GO , which is conducive to adsorption. In addition, the degree of GO oxidation has no obvious effect on the adsorption mechanism of GO/PVA aerogels.

Keywords: graphene oxide; polyvinyl alcohol; aerogel; adsorption; methylene blue

https://fhclxb.buaa.edu.cn

收稿日期：2020-09-17; **修回日期**：2020-11-20；**录用日期**：2020-11-25；**网络首发时间**：2020-12-03 14:34:11
网络首发地址：https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20201203.002
基金项目：国家自然科学青年科学基金 (31700508); 广州市珠江科技新星专项 (201806010141)
通信作者：张宏伟, 博士, 副教授, 硕士生导师, 研究方向为特种纸与功能纸、造纸湿部化学及造纸化学品 E-mail: hwzhang@scut.edu.cn

引用格式：张宏伟, 谢鸿, 肖欣荣, 等. 不同氧化程度氧化石墨烯/聚乙烯醇气凝胶对亚甲基蓝的吸附 [J]. 复合材料学报, 2021, 38(9): 2788-2795.
ZHANG Hongwei, XIE Hong, XIAO Xinrong, et al. Adsorption of methylene blue by graphene oxide/polyvinyl alcoholaerogels with different oxidation degrees[J]. Acta Materiae Compositae Sinica, 2021, 38(9): 2788-2795(in Chinese).

当今世界，水体中染料污染已对人类生命健康造成了严重的危害，治理水污染、保护水源已经是当务之急。吸附法是处理水中染料污染的快速且有效的方法。其中，吸附材料是决定吸附效果优劣的关键环节[1-3]。

氧化石墨烯 (GO) 作为二维纳米材料，具有比表面积大、含氧官能团多等特点，在吸附领域有着巨大的应用潜力[4-5]。GO 对水中染料污染物的吸附机制已被大量研究，其中静电吸附被认为是 GO 吸附染料的主要机制[6-8]；此外，Π-Π 堆积效应[9]、氢键效应[10] 和共价键的生成[11] 也可能是 GO 的吸附机制。GO 的吸附能力来源于其表面结构和官能团性质[12-14]，而 GO 氧化程度对其表面性质影响很大[15]。Han 等[16] 研究了 GO 氧化程度对吸附亚甲基蓝 (MB) 的影响，结果表明提高 GO 氧化程度可提高其对 MB 的吸附容量，且 GO 氧化程度的变化会影响其吸附机制。

气凝胶有着发达的三维网络结构，孔隙丰富，在吸附领域有着很高的应用价值。但传统的无机气凝胶、纤维素气凝胶和壳聚糖气凝胶存在力学性能差、易碎裂和吸附容量低等缺点，因此，制备有较优力学性能和吸附性能的复合气凝胶已成为其在吸附领域的研究重点[17]。聚乙烯醇 (PVA) 是具有良好生物相容性的聚合物，广泛应用于水凝胶和气凝胶的制备。Alhwaige 等[18] 通过将 PVA 和石墨烯/皂石复合制备气凝胶，相比于纯 PVA 气凝胶，其拉伸强度提升了 130%，抗压强度提高了 40%；Xiao等[19] 将 GO 与 PVA 混合后通过水热还原法将 GO 还原为 RGO，再冷冻干燥得到复合气凝胶，该气凝胶对多种油类和染料有着广谱的吸附效应，且拥有较好的力学性能。但目前为止，少有报道 GO 的氧化程度对其 PVA 复合气凝胶吸附性能的影响；由于 GO 难以从水中回收，通过将 GO 与 PVA 复合成气凝胶能较好的提高其应用价值，而 GO 的氧化程度对其吸附性能有着较大影响，因此氧化程度对复合气凝胶吸附性能的影响有着较高的研究价值。

本文采用 Hummer 法[20] 制备 GO，通过调控氧化剂 $KMnO_4$ 的用量，制备出 3 种不同氧化程度的 GO，再与 PVA 复合得到 GO/PVA 气凝胶。以 MB 为模拟污染物，研究了 GO 氧化程度对 GO/PVA 气凝胶在不同吸附条件下对 MB 的吸附性能的影响，并对气凝胶吸附机制进行了探讨。

1 实验材料及方法

1.1 原材料

石墨粉、$NaNO_3$(分析纯，天津市福晨化学试剂厂)；Na_2SO_4(分析纯，上海凌风化学试剂有限公司)；$KMnO_4$、98%H_2SO_4、36%~38%HCl(分析纯，衡阳市凯信化工实际有限公司)；30%H_2O_2(分析纯，广东光华科技股份有限公司)；PVA (分析纯，国药集团化学试剂有限公司，型号 1799)；亚甲基蓝 (分析纯，天津市天新精细化工开发中心)。

1.2 材料制备

GO 的制备：采用改进 Hummers 法，将 2 g 石墨粉和 2 g $NaNO_3$ 加入到三口烧瓶中，加入 100 mL H_2SO_4(98wt%)，冰水浴搅拌 0.5 h；加入 5 g $KMnO_4$，搅拌 1 h；35℃ 下，搅拌 2 h；缓慢加入 150 mL 去离子水；95℃ 下，搅拌 0.5 h；加去离子水稀释后加入 25 mL H_2O_2(30%)；待混合液变黄亮色后，加入少量盐酸；将混合液装入析袋中透析 1 周，离心 (10^4r/min) 3 次；冷冻干燥备用；将粉末加去离子水后超声 0.5 h，制成分散液备用。

将 $KMnO_4$ 的用量改为 15 g 和 20 g，重复上述步骤，制得 GO-1 (5 g $KMnO_4$)、GO-2 (15 g $KMnO_4$)、GO-3 (20 g $KMnO_4$)。

GO/PVA 气凝胶的制备：将 PVA (6wt%) 水溶液和 GO 分散液 (5 mg/L)，按 GO∶PVA 质量比为 15∶1，混合并搅拌均匀；倒入模具中，在–20℃ 下预冷冻 4 h，室温下解冻 10 h，重复此过程 5 次；冷冻干燥 48 h，得到 GO/PVA 气凝胶备用。

使用 GO-1、GO-2、GO-3 制备 GO/PVA-1、GO/PVA-2、GO/PVA-3 气凝胶。

1.3 材料表征

采用德国 Bruker 公司 Vector33 型傅里叶红外变换红外光谱仪进行 GO 表面官能团分析，扫描范围 400~4 000 cm^{-1}。

采用 TA 公司 TGA Q500 型热重分析仪进行 GO 热稳定性测试，在氮气保护条件下，升温速度 20℃/min，升温至 700℃。

采用 Elementar Vario EL 型元素分析仪，取三种 GO 样品各少许，对碳、氢、氧的含量进行定量分析。

1.4 GO/PVA 气凝胶吸附实验

1.4.1 初始 pH 对其吸附性能的影响

准确量取 25 mL 浓度为 100 mg/L 的 MB 溶液至锥形瓶中，通过 HCl 和 NaOH 溶液调节 pH，加

http://fhclxb.buaa.edu.cn

入 0.04 g GO/PVA 气凝胶，在 30℃ 下震荡 3 h，用紫外分光光度计 (S3 150 韩国 Scino) 测定吸附后溶液中 MB 浓度。平衡吸附容量 (q_e) 计算公式如下：

$$q_e = \frac{(C_0 - C)V}{m} \tag{1}$$

其中：q_e 为气凝胶对 MB 的平衡吸附容量 (mg/g)；C_0 为 MB 的初使浓度 (mg/L)；C 为吸附后 MB 的浓度 (mg/L)；V 为溶液体积 (L)；m 为气凝胶添加量 (g)。

1.4.2　吸附时间对其吸附性能的影响

准确量取 25 mL 浓度为 100 mg/L 的 MB 溶液至锥形瓶中，用 NaOH 溶液调节 pH 到 10，加入 0.04 g GO/PVA 气凝胶，在 30℃ 下震荡 30 min、60 min、90 min、120 min、150 min 和 180 min，测定不同吸附时间后 MB 的浓度。

1.4.3　初始浓度对其吸附性能的影响

准确量取 25 mL 初始浓度为 20 mg/L、50 mg/L、100 mg/L、150 mg/L、200 mg/和 250 mg/L 的 MB 溶液至锥形瓶中，用 NaOH 溶液调节 pH 到 10，加入 0.04 g GO/PVA 气凝胶，在 30℃ 下震荡 2 h，测定吸附后溶液中 MB 浓度；按上述条件，再在 20℃ 和 40℃ 下震荡 2 h，测定吸附后溶液中 MB 浓度。

2　结果与讨论

2.1　GO 的性能

2.1.1　GO 表面官能团

图 1 为 GO-1、GO-2、GO-3 的 FTIR 图谱。图上 1 727 cm^{-1} 属于羰基 C=O 的伸缩振动峰，1 625 cm^{-1} 属于 C=C 的伸缩振动峰，1 405 cm^{-1} 属于醇酚羟基中 C—OH 的伸缩振动峰，1 080 cm^{-1} 的伸缩振动峰是环氧基中含有的 C—O 键所引起的[21-22]。表明三种 GO 表面均含有环氧基、羧基、羟基等含氧基团。

2.1.2　GO 的含氧量

表 1 是不同氧化程度 GO 的元素分析表，随着氧化剂 $KMnO_4$ 用量的提高，GO 的含氧量从 29.21% 增加到了 34.48%，说明提高氧化剂 $KMnO_4$ 的用量可以提高 GO 的氧化程度。$KMnO_4$ 用量的提高可使 GO 上生成更多的含氧官能团。

2.1.3　GO 热稳定性

图 2 为石墨和 GO 的热重图。可知石墨的热稳定性能极好，在 50~700℃ 的范围内几乎无分解。GO-1、GO-2、GO-3 在 100℃ 前损失的质量主要是样品上水分的损失；三种 GO 的质量都在 200℃ 左右快速损失，是样品中的大量羟基、羧基、羰基、环氧基等被分解的结果[23-24]；还可观察到样品在 400~700℃ 之间还有少部分的质量损失，这是 GO 表面相对稳定的含氧官能团被分解的结果[24]。三种 GO 热分解后的质量 GO-3<GO-2<GO-1，表明 $KMnO_4$ 用量越高，其含氧官能团越多，热失重越大，与元素分析的结果相一致。

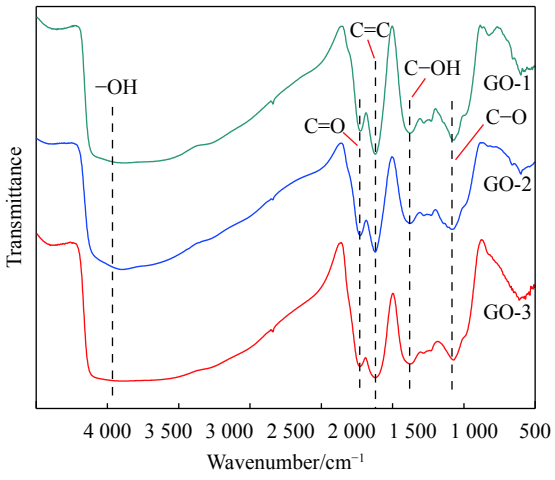


图 1　氧化石墨烯 (GO)FTIR 图谱

Fig. 1　FTIR spectra of graphene oxide (GO)

表 1　不同氧化程度 GO 的元素分析结果

Table 1　Elemental analysis of GO with different oxidation degrees

Label	C/wt%	H/wt%	O/wt%
GO-1	65.11	5.68	29.21
GO-2	59.24	6.67	34.09
GO-3	58.31	7.21	34.48

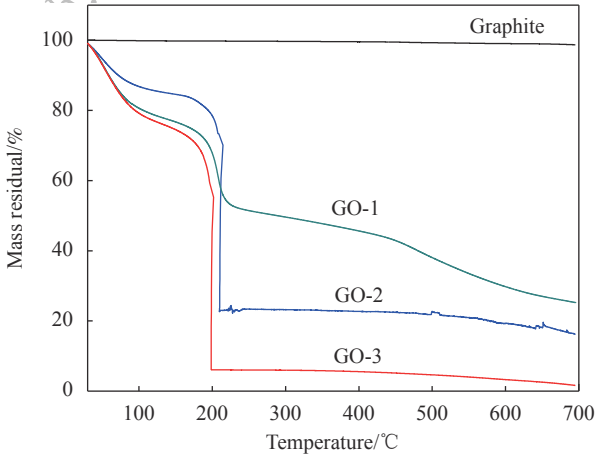


图 2　石墨及 GO 热重曲线

Fig. 2　TG curves of graphite and GO

https://fhclxb.buaa.edu.cn

2.2 GO 氧化程度对 GO/PVA 气凝胶吸附 MB 的影响

2.2.1 溶液 pH 的影响

图 3 为溶液 pH 对 GO/PVA 系气凝胶吸附 MB 的影响。GO 表面含有大量的含氧官能团，其在各 pH 条件下对 MB 都有较好的吸附性能[15]，提高 GO 的氧化程度可明显提升气凝胶对 MB 的吸附容量。随着溶液 pH 的升高，三种气凝胶对 MB 的吸附容量缓慢增大，这是因为 GO 上的含氧官能团的电离程度随着 pH 的升高而增大[25]，使 GO 对含正电荷的 MB 产生更强的静电吸引。后续实验 pH 都设置为 10。

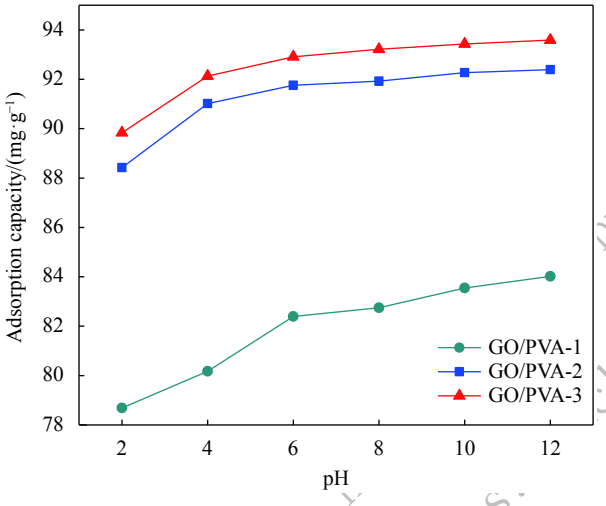


图 3 溶液 pH 对 GO/聚乙烯醇 (PVA) 气凝胶吸附亚甲基蓝 (MB) 的影响

Fig. 3 Effect of solution pH on the adsorption performance of GO/polyvinyl alcohol (PVA) aerogels to methylene blue (MB)

2.2.2 吸附时间的影响

图 4 为吸附时间对 GO/PVA 气凝胶吸附 MB 的影响。可知，在 120 min 前，三种气凝胶的吸附容量都随时间增加而快速提升，这是由于此时气凝胶的吸附位点充足；而达到 120 min 后，三种气凝胶的吸附容量随时间延长增加缓慢，这是由于此时吸附剂的大部分吸附位点已被占据，表现为吸附能力明显减弱。此外，GO/PVA-3 气凝胶在前 60 min 的吸附容量显著高于其它两种气凝胶，说明提高 GO 的氧化程度可明显提升其吸附效率。

2.2.3 初始浓度的影响

图 5 是初始浓度对 GO/PVA 气凝胶的吸附 MB 的影响。可以看出，在溶液初始浓度较低时，三种气凝胶对 MB 的吸附容量相差不大；随着溶液初始浓度不断提高，氧化程度更高的 GO/PVA-2 气凝胶和 GO/PVA-3 气凝胶表现出了更高的吸附

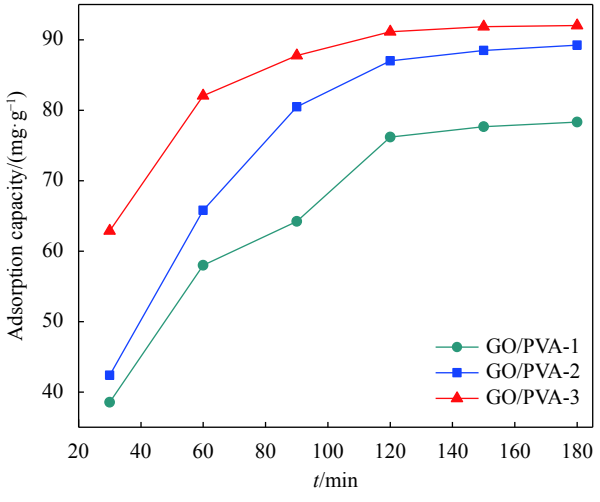


图 4 吸附时间对 GO/PVA 气凝胶吸附 MB 的影响

Fig. 4 Effect of adsorption time on the adsorption performance of GO/PVA aerogels

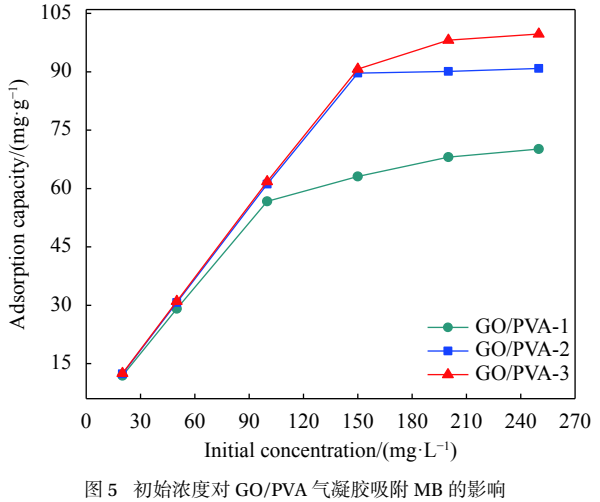


图 5 初始浓度对 GO/PVA 气凝胶吸附 MB 的影响

Fig. 5 Effect of initial concentration on the adsorption performance of GO/PVA aerogels

容量。当初始浓度为 250 mg/L 时，GO/PVA-1、GO/PVA-2、GO/PVA-3 气凝胶吸附接近饱和，平衡吸附量分别为 70.1 mg/g、90.9 mg/g 和 99.7 mg/g。实验结果表明，提高 GO 的氧化程度，增加了其气凝胶上的吸附位点，进而增加了气凝胶的吸附量。

2.3 GO/PVA 气凝胶吸附动力学

图 6 和表 2 为 GO/PVA 气凝胶的吸附动力学研究，图 6(a)、图 6(b) 分别为准一级、准二级动力学模型的拟合曲线，表 2 为 GO/PVA 气凝胶吸附 MB 的准一级和准二级动力学模型参数。

准一级动力学方程为

$$\lg(q_e - q_t) = -K_1 + \lg q_e \tag{2}$$

准二级动力学方程为

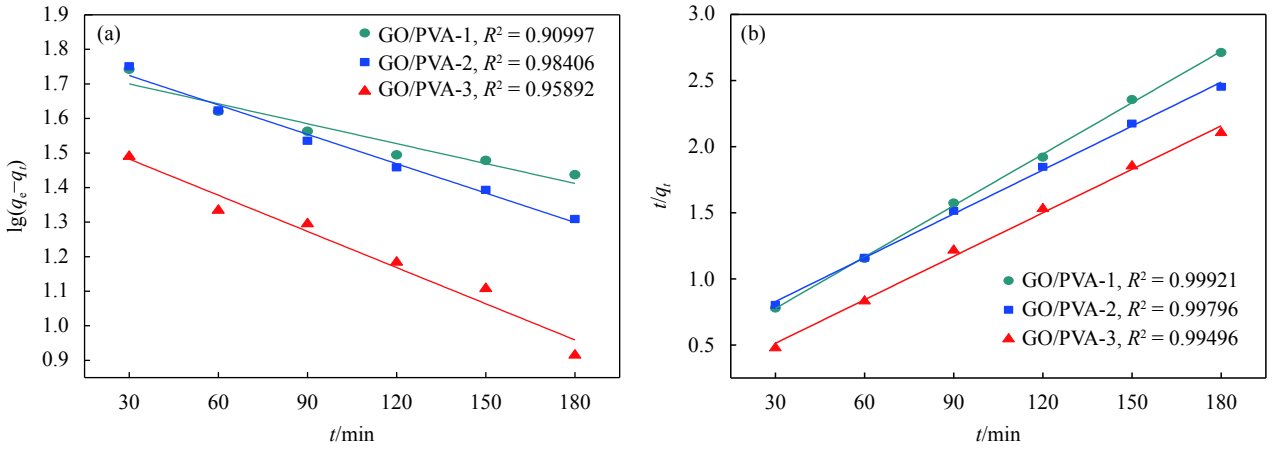


图 6　GO/PVA 气凝胶吸附 MB 的准一级 (a) 和准二级 (b) 动力模型拟合曲线

Fig. 6　Fitting curves of pseudo-first-order (a) and pseudo-second-order (b) models for MB adsorption by GO/PVA aerogels

表 2　GO/PVA 气凝胶吸附 MB 的准一级和准二级动力模型参数

Table 2　Pseudo-first-order and pseudo-second-order model parameters for MB adsorption by GO/PVA aerogels

Aerogel	Pseudo-first-order			Pseudo-second-order		
	q_e(cal)/(mg·g^{-1})	K_1/min^{-1}	R^2	q_e(cal)/(mg·g^{-1})	K_2/(g(mg·min)$^{-1}$)	R^2
GO/PVA-1	57.26	0.0044	0.9099	77.52	0.00043	0.9992
GO/PVA-2	64.48	0.0057	0.9840	90.91	0.00024	0.9999
GO/PVA-3	38.65	0.0078	0.9589	91.74	0.00065	0.9949

Notes: K_1,K_2—Pseudo-first-order kinetic constant and pseudo-second-order kinetic constant; q_e(cal)—Calculation amount of MB removed per unit mass of adsorbent.

$$\frac{t}{q_t}=\frac{1}{K_2 q_e^{\,2}}+\frac{t}{q_e} \tag{3}$$

式中：q_t表示时间 t 时的吸附量 (mg/g)；q_e表示吸附平衡时的平衡吸附量 (mg/g)；k_1 和 k_2 分别为准一级和准二级吸附动力学常数。

从吸附动力学的研究可以看出，由准一级吸附动力学模型得到的三种 GO/PVA 气凝胶吸附容量，与实验值相差较大；而由准二级动力学模型得到的吸附容量与实验值接近，且 R^2 更接近 1，说明三种 GO/PVA 气凝胶对 MB 的吸附过程都更倾向于化学吸附[26]。GO 的氧化程度对 GO/PVA 气凝胶的吸附动力学没有明显的影响。

2.4　GO/PVA 气凝胶吸附等温线模型

采用 Langmuir 模型[25] 和 Freundlich 模型[27] 对三种 GO/PVA 气凝胶进行吸附等温线拟合，参数如表 3 所示。其中 Langmuir 模型假定了固体表面吸附活性中心能量相近且均匀分布，吸附是单分子层吸附；而 Freundlich 模型是多次实验的经验公式，可以描述表面不均匀的吸附行为，两种吸附模型都适用于物理吸附和化学吸附。

Langmuir 模型的数学表达式为

$$\frac{c_e}{q_e}=\frac{c_e}{Q_{max}}+\frac{1}{k_L q_{max}} \tag{4}$$

Freundlich 模型的数学表达式为

$$\lg q_e=\lg k_f+\frac{1}{n}\lg c_e \tag{5}$$

式中：c_e表示吸附平衡时 MB 溶液浓度 (mg/L)；q_e表示平衡吸附量 (mg/g)；q_{max}表示最大吸附容量 (mg/g)；k_L 表示平衡吸附常数；k_f 和 n 是与吸附强度和能力有关的经验值。

从两种模型的拟合结果可以看出，在温度为 291.15 K、303.15 K 和 313.15 K 时，三种气凝胶吸附 MB 的 Langmuir 模型的 R^2 都高于 0.99，而 Freundlich 模型的 R^2 均低于 0.90，且气凝胶在 303.15 K 下，通过 Langmuir 模型得到的 q_{max} 均与实验值接近，说明三种气凝胶的吸附过程更符合 Langmuir 模型，三种气凝胶对 MB 的吸附属于均匀的单分子层吸附。GO 的氧化程度并不会对 GO/PVA 气凝胶的吸附等温线有明显影响。

2.5　GO/PVA 气凝胶吸附热力学

表 4 是 GO/PVA 气凝胶吸附 MB 的热力学参数。应用 Gibbs 方程[28] 计算吸附熵 (ΔS)、吸附焓 ΔH、吸附自由能ΔG，来判断温度对吸附的影响。

表 3 不同温度下 GO/PVA 气凝胶吸附 MB 的 Langmuir 和 Freundlich 等温吸附模型参数

Table 3 Langmuir and Freundlich isotherm adsorption model parameters for MB adsorption by GO/PVA aerogels at different temperatures

Aerogel	T/K	Langmuir isotherm			Freundlich isotherm		
		q_{max}/(mg·g^{-1})	K_L/(L·mg^{-1})	R^2	K_f/(L·mg^{-1})	n	R^2
GO/PVA-1	293.15	80.97	0.21	0.9934	20.36	3.17	0.8682
	303.15	76.51	0.24	0.9983	17.24	2.91	0.8159
	313.15	73.86	0.15	0.9984	13.91	2.71	0.8091
GO/PVA-2	293.15	94.34	1.93	0.9999	40.23	4.02	0.6667
	303.15	92.59	0.90	0.9998	31.90	3.45	0.8039
	313.15	90.91	0.24	0.9985	20.42	2.79	0.8564
GO/PVA-3	293.15	100.00	2.88	0.9999	43.88	4.17	0.7662
	303.15	94.34	1.43	0.9999	35.95	3.64	0.7737
	313.15	92.68	0.34	0.9999	23.87	2.93	0.8826

Notes: q_{max}—Langmuir adsorption maximum; K_L—Langmuir coefficient of distribution of the adsorption; K_F—Freundlich coefficient of distribution of the adsorption; n—Freundlich isotherm constant.

表 4 GO/PVA 气凝胶对 MB 吸附过程的热力学参数

Table 4 Thermodynamic dynamic parameters of the MB adsorption process onto GO/PVA aerogels

Aerogel	T/K	ΔG/(kJ·mol^{-1})	ΔH/(kJ·mol^{-1})	ΔS/(J·mol^{-1}·K^{-1})	R^2
GO/PVA-1	293.13	−10.86			
	303.15	−9.77	−30.91	−88.89	0.8894
	313.15	−6.72			
GO/PVA-2	293.13	−6.51			
	303.15	−5.48	−35.70	−99.59	0.9994
	313.15	−4.52			
GO/PVA-3	293.13	−12.62			
	303.15	−10.61	−82.89	−239.29	0.9867
	313.15	−7.82			

Notes: ΔG—Gibbs free energy variation of the adsorption process; ΔH—Enthalpy change of the adsorption process; ΔS—Entropy change of the adsorption process.

热力学计算公式如下：

$$k_c = \frac{q_e}{c_e} \tag{6}$$

$$\ln k_c = -\frac{\Delta H}{RT} + \frac{\Delta S}{R} \tag{7}$$

$$\Delta G = -RT\ln k_c \tag{8}$$

式中：c_e表示吸附平衡时 MB 溶液浓度 (mg/L)；q_e表示平衡吸附量 (mg/g)；R表示热力学常数 (8.314 J/(mol·K))；T表示热力学温度 (K)；k_c表示标准平衡吸附常数，是曲线$k_c - c_e$与Y轴的交点；ΔH和ΔS的值可以从$\ln k_c$对$1/T$线性拟合而得。

从表 4 可以看出，三种气凝胶的ΔH和ΔG都小于 0，说明三种气凝胶对 MB 的吸附过程都是自发的放热、熵减过程。随着温度的升高，ΔG的绝对值减小，说明降低温度对吸附有利。

3 结 论

(1) 通过调控氧化剂 $KMnO_4$ 用量制备了三种氧化石墨烯 (GO)，并与聚乙烯醇 (PVA) 复合得到 GO/PVA 气凝胶。结合 FTIR、EA 和 TG 表征了 GO 含氧官能团种类和含量，GO 的氧化程度随氧化剂 $KMnO_4$ 用量的增加而提高。

(2) 通过吸附实验表明，高氧化程度的 GO/PVA-3 气凝胶在不同吸附条件下，对亚甲基蓝 (MB) 均表现出最优的吸附效果。GO 表面含有大量含氧基团，可对 MB 在广泛的 pH 范围内进行有效吸附；提高 GO 的氧化程度，增加了其气凝胶的吸附位点，提升了吸附速度和吸附容量。

(3) 通过吸附模型探究可知，三种 GO/PVA 气凝胶的吸附行为符合准二级吸附动力学模型，吸附行为主要为化学吸附；吸附等温线都符合 Langmuir 模型，吸附为材料表面的单分子层吸附，通过模型模拟得到 GO/PVA-3 气凝胶在 293.15 K 下的最大吸附容量为 100 mg/g；三种 GO/PVA 气凝胶热力学模型表明吸附过程为自发的放热、熵减

https://fhclxb.buaa.edu.cn

过程。GO 氧化程度对其气凝胶的吸附机制没有明显影响。

参考文献:

[1] 杨二帅, 蔡晓君, 周梅, 等. 重金属废水的处理技术研究[J]. 当代化工, 2018, 47(1): 167-170.
YANG E S, CAI X J, ZHOU M, et. al. Study on treatment technologies of heavy metal wastewater[J]. Contemporary Chemical Industry, 2018, 47(1): 167-170(in Chinese).

[2] BAI H, ZAN X, JUAY J, et al. Hierarchical heteroar-chitectures functionalized membrane for high efficientwater purification[J]. Journal of Menbrane Science, 2015, 475: 245-251.

[3] WILLNER M R, VIKESLAND P J, et al. Nanomaterial enabled sensors for environmental contaminants[J]. Journal of Nanobiotechnology, 2018, 16(1): 95.

[4] 毕玉玺, 凌辉, 唐振平, 等. 磁性介孔TiO_2/氧化石墨烯复合材料的制备及其对U(Ⅵ)的吸附[J]. 复合材料学报, 2019, 36(9): 2176-2186.
BI Y X, LING H, TANG Z P, et al. Preparation of magnetic mesoporous TiO_2/graphene oxide composites and their adsorption for U(Ⅵ)[J]. Acta Materiae Compositae Sinica, 2019, 36(9): 2176-2186(in Chinese).

[5] CHENG Z, LIAO J, HE B, et al. One-step fabrication of graphene oxide enhanced magnetic composite gel for highly efficient dye adsorption and catalysis[J]. ACS Sustainable Chemistry & Engineering, 2015, 3(7): 1677-1685.

[6] LI Y H, DU Q J, LIU T H, et al. Comparative study of methylene blue dye adsorption onto activated carbon, graphene oxide, and carbon nanotubes[J]. Chemical Engineering Research & Design, 2013, 92(2): 361-368.

[7] SHARMA P, DAS M R, et al. Removal of a cationic dye from aqueous solution using graphene oxide nanosheets: Investigation of Adsorption[J]. Journal of Chemical and Engineering Data, 2013, 58(1): 151-158.

[8] RAMESHA G K, KUMARA A V, MURALIDHARA H B, et al. Graphene and graphene oxide as effective adsorbents toward anionic and cationic dyes[J]. Journal of Colloid and Interface Science, 2011, 361(1): 270-277.

[9] ERSAN G, KAYA Y, APUL O G, et al. Adsorption of organic contaminants by graphene nanosheets, carbon nanotubes and granular activated carbons under natural organic matter preloading conditions[J]. Science of the Total Environment, 2016, 565: 811-817.

[10] PERREAULT F, DEFARIA A F, ELIMELECH M, et al. Environmental applications of graphene-based nanomaterials[J]. Chemical Society Reviews, 2015, 44(16): 5861-5896.

[11] ERSAN G, APUL O G, PERREAULT F, et al. Adsorption of organic contaminants by graphene nanosheets: A review[J]. Water Research, 2017, 126: 385-398.

[12] WANG J, CHEN B L, XING B S, et, al. Wrinkles and folds of activated graphene nanosheets as fast and efficient adsorptive sites for hydrophobic organic contaminants[J]. Environmental Science & Technology, 2016, 50(7): 3798-3808.

[13] CHEN X X, CHEN B L, et, al. Macroscopic and spectroscopic investigations of the adsorption of nitroaromatic compounds on graphene oxide, reduced graphene oxide, and graphene nanosheets[J]. Environmental Science & Technology, 2015, 49(10): 6181-6189.

[14] AMADEI C A, MONTESSORI A, KADOW J P, et, al. Role of oxygen functionalities in graphene oxide architectural laminate subnanometer spacing and water transport[J]. Environmental Science & Technology, 2017, 51(8): 4280-4288.

[15] COMPTON O C, NGUYEN S T, et, al. Graphene oxide, highly reduced graphene oxide, and graphene: Versatile building blocks for carbon-based materials[J]. Small, 2010, 6(6): 711-723.

[16] HAN Y, XUE T, ZHEN Y, et al. Effects of the oxidation degree of graphene oxide on the adsorption of methylene blue[J]. Journal of Hazardous Materials, 2014, 268(15): 191-198.

[17] 林本兰, 吴兰兰, 崔升, 等. 新型重金属离子吸附剂的研究进展[J]. 材料导报, 2015, 29(19): 18-23.
LIN B L, WU L L, CUI S, et al. Research progress of novel adsorbents of heavy metal ions[J]. Materials Reports, 2015, 29(19): 18-23(in Chinese).

[18] ALHWAIGE A A, HERBERT M M, ALHASSAN S M, et al. Laponite/multigraphene hybrid-reinforced poly(vinyl alcohol) aerogels[J]. Polymer, 2016, 91: 180-186.

[19] XIAO J, ZHANG J, LV W, et al. Multifunctional graphene/poly(vinyl alcohol) aerogels: In situ hydrothermal preparation and applications in broad-spectrum adsorption for dyes and oils[J]. Carbon, 2017, 123: 354-363.

[20] HUMMERS W S, OFFEMAN R E. Preparation of graphitic oxide[J]. Journal of the American Chemical, 1958, 80(6): 1339.

[21] DEY R S, HAJRA S, SAHU R K, et al. A rapid room temperature chemical route for the synthesis of graphene: Metal-mediated reduction of graphene oxide[J]. Chemical Communications, 2012, 48(12): 1787.

[22] FENG Y, FENG N, DU G, et al. A green reduction of graphene oxide via starch-based materials[J]. RSC Advances, 2013, 3(44): 21466.

[23] PARK S, RUOFF R S, et al. Chemical methods for the pro-

https://fhclxb.buaa.edu.cn

duction of graphenes[J]. Nature Nanotechnology, 2009, 4(4): 217-224.

[24] SHEN J, HU Y, SHI M, et al. Fast and facile preparation of graphene oxide and reduced graphene oxide nanoplatelets[J]. Chemistry of Materials, 2009, 21(15): 3514-3520.

[25] 唐振平, 毕玉玺, 刘迎九等. 氧化石墨烯/有机改性膨润土复合材料的制备及其对Cd (Ⅱ) 的吸附[J]. 复合材料学报, 2018, 35(11): 3196-3204.
TANG Z P, BI Y X, LIU Y J, et al. Preparation of graphene oxide/organo-modified bentonite composites and their adsorption on Cd (Ⅱ)[J]. Acta Materiae Compositae Sinica, 2018, 35(11): 3196-3204(in Chinese).

[26] LI Q, LI Y H, MA X M, et al. Filtration and adsorption properties of porous calcium alginate membranefor methylene blue removal from water[J]. Chemical Engineering Journal, 2017, 316: 623-630.

[27] 王磊, 白成玲, 朱振亚. 氧化石墨烯/海藻酸钠复合膜对Pb(Ⅱ)的吸附性能和机制[J]. 复合材料学报, 2020, 37(3): 195-203.
WANG L, BAI C L, ZHU Z Y. Adsorption properties and mechanism of Pb(Ⅱ) adsorbed by graphene oxide/sodium alginate composite membrane[J]. Acta Materiae Compositae Sinica, 2020, 37(3): 195-203(in Chinese).

[28] 郭成, 郝军杰, 李明阳, 等. 海藻酸钠/聚乙烯亚胺凝胶球的合成及对Cr(Ⅵ)的吸附性能和机制[J]. 复合材料学报, 2021, 38(7): 2140-2151.
GUO C, HAO J J, LI M Y, et al. Adsorption of Cr(Ⅵ) on polyethyleneimine grafted porous sodium alginate beads and its mechanistic study[J]. Acta Materiae Compositae Sinica, 2021, 38(7): 2140-2151(in Chinese).

https://fhclxb.buaa.edu.cn
https://fhclxb.buaa.edu.cn
https://fhclxb.buaa.edu.cn

复合材料学报
Acta Materiae Compositae Sinica
第 38 卷 第 9 期 9 月 2021 年
Vol. 38 No. 9 Sep 2021

DOI：10.13801/j.cnki.fhclxb.20201116.001

聚磷酸铵-三聚氰胺-三嗪成炭剂协同阻燃改性环氧树脂及玻璃纤维增强树脂复合材料

分享本文

李想[1]，陈润华[1]，魏毅[2]，蔡欢欢[1]，刘万双*[2]

（1. 中国船舶重工集团公司第七二五研究所，洛阳 471039；2. 东华大学 民用航空复合材料协同创新中心，上海 201620）

摘　要：采用聚磷酸铵 (APP) 与不同比例三聚氰胺 (MA) 和三嗪成炭剂 (CFA) 复配对环氧树脂进行阻燃改性。系统研究了不同配比阻燃剂 (总量保持 40wt%) 的加入对环氧树脂流变特性、固化行为、热机械性能、力学性能及阻燃性能的影响。将优化后的阻燃改性环氧树脂用于制备玻璃纤维增强环氧树脂复合材料 (GFRC)，对并其力学和阻燃性能进行了研究。结果表明，APP 单独与 MA 或 CFA 复配改性环氧树脂并未表现出明显的协同阻燃效应，但它们组成的三元复配阻燃体系 (30wt%APP-5wt%MA-5wt%CFA) 具有良好的协同阻燃效应。相比未改性环氧树脂，APP-MA-CFA 改性环氧树脂的极限氧指数 (LOI) 由 18.0% 提高到了 50.2%，热释放峰值速率 (PHRR) 下降了 84%，总热释放量 (THR) 下降了 78%。树脂基体中加入阻燃剂后，GFRC 的力学性能有所下降，尤其是层间剪切强度。同样地，基于 APP-MA-CFA 复配改性环氧树脂的 GFRC 表现出最佳阻燃性能，相比未改性的 GFRC，其 LOI 值由 22.8% 提高到了 66.0%，PHRR 由 354 kW/m^2 下降到 93 kW/m^2，THR 由 49.3 MJ/m^2 下降到 22.8 MJ/m^2。

关键词：热固性树脂；聚合物基复合材料；层压板；力学性能；阻燃性能

中图分类号：TB332；TQ323.5　　**文献标志码**：A　　**文章编号**：1000-3851(2021)09-2796-11

Flame retardant epoxy resins and glass fiber reinforced epoxy composites synergistically modified by ammonium polyphosphate, melamine and triazine carbon-forming agent

LI Xiang[1], CHEN Runhua[1], WEI Yi[2], CAI Huanhuan[1], LIU Wanshuang*[2]

(1. Luoyang Ship Material Research Institute, Luoyang 471023, China;
2. Center for Civil Aviation Composites, Donghua University, Shanghai 201620, China)

Abstract: Epoxy resins were modified by ammonium polyphosphate (APP) and its combination with different contents of melamine (MA) and triazine carbon-forming agent (CFA). The effects of flame retardants with different proportions(total content of 40wt%) on the rheological, curing, thermomechanical, mechanical and flame-retardant properties of epoxy resins were investigated systematically. The optimized flameretardant epoxy resin was used to fabricate glass fiber reinforced epoxy composite (GFRC), and the mechanical as well as flame retardancy of the resulting GFRC were studied. The results show that the epoxy resins modified by APP-MA and APP-CFA combinations do not show apparent synergistic flame retardancy effects, but the ternary APP-MA-CFA system (30wt%APP-5wt% MA-5wt%CFA) demonstrates superior synergistic flame retardancy effects. Compared with the unmodified epoxy resin, the epoxy resin modified by APP-MA-CFA exhibits an increase in limit oxygen index (LOI) from 18% to 50.2%, a 84% decrease in peak heat release rate (PHRR) and a 78% decrease in total hear release (THR). With the addition of flame retardants in the epoxy matrix, the GFRC shows deteriorative mechanical properties, especially for interlam-

收稿日期：2020-09-14; **修回日期**：2020-10-22；**录用日期**：2020-11-12；**网络首发时间**：2020-11-16 13:19:18
网络首发地址：https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20201116.001
基金项目：上海市自然科学基金 (18ZR1400700)
通信作者：刘万双, 博士, 副教授, 硕士生导师, 研究方向为环氧树脂及其纤维增强复合材料　E-mail: wsliu@dhu.edu.cn

引用格式：李想, 陈润华, 魏毅, 等. 聚磷酸铵-三聚氰胺-三嗪成炭剂协同阻燃改性环氧树脂及玻璃纤维增强树脂复合材料 [J]. 复合材料学报, 2021, 38(9): 2796-2806.
LI Xiang, CHEN Runhua, WEI Yi, et al. Flame retardant epoxy resins and glass fiber reinforced epoxy composites synergistically modified by ammonium polyphosphate, melamine and triazine carbon-forming agent[J]. Acta Materiae Compositae Sinica, 2021, 38(9): 2796-2806(in Chinese).

https://fhclxb.buaa.edu.cn

inar shear strength. Again, the GFRC based on the epoxy matrix modified by APP-MA-CFA presents the best flame-retardant performance. Compared with the unmodified GFRC, the modified GFRC shows an increased LOI (from 22.8% to 66.0%), a decreased PHRR (from 354 kW/m^2 to 93 kW/m^2) and a decreased THR (from 49.3 MJ/m^2 to 22.8 MJ/m^2).

Keywords: thermosetting resins; polymer-matrix composites; laminates; mechanical properties; flame-retardant properties

环氧树脂作为一类重要的热固性聚合物材料，从日常民用到微电子制造、航空航天等高新领域，在国民经济中多个部门发挥着重要作用[1-2]。特别是近年来在交通工具轻量化的发展趋势下，纤维增强环氧树脂基复合材料越来越多地被用于替代传统金属材料。环氧树脂具有配方种类丰富、力学性能好、粘结强度高、固化收缩率小、电绝缘性能优良及耐化学腐蚀等优良特性，但由于自身化学结构特点，环氧树脂在空气中极易燃烧，其氧指数 (LOI) 通常低于 25%[3-5]。因此，环氧树脂的阻燃改性一直以来是学术界和工业界的一个重要研究课题[6]。

环氧树脂的阻燃改性方法主要有反应型改性和添加型改性[7]。反应型改性是指在环氧树脂或固化剂中引入阻燃元素，这种改性方法具有阻燃元素或基团不易渗出、阻燃效能稳定及对环氧树脂热学和力学性能影响较小等优点。但是，反应型阻燃改性往往涉及复杂的化学合成过程，工艺复杂，成本高。而添加型阻燃改性虽然会一定程度上牺牲环氧树脂的耐热和力学性能，但其工艺简单，具有较高的性价比，在目前工业生产中被广泛使用。在诸多添加型阻燃剂中，聚磷酸铵 (APP) 由于具有较高的含磷量 (31wt%~32wt%) 和含氮量 (14wt%~15wt%)，并且燃烧过程中具有低烟、低毒、无卤等特点，是一种高效的聚合物类阻燃剂[8-9]。APP 可单独作为阻燃剂改性环氧树脂，也可以作为膨胀型阻燃体系中的酸源和气源使用[10]。此外，研究表明，当 APP 与某些其它阻燃剂复配使用，可以获得更好的协同阻燃效果。如 Yuan 等[11] 利用炭磺酸和 APP 复配阻燃改性环氧树脂，研究发现，当炭磺酸和 APP 比例为 1∶3 时，改性环氧树脂具有比单独添加 APP 更低的总热释放量、峰值热释放速率及生烟量。Khalili 等[12] 采用氢氧化铝和 APP 协同阻燃改性天然纤维增强环氧树脂复合材料，研究表明，氢氧化铝和 APP 具有明显的协同阻燃效应，主要是由于燃烧过程中氢氧化铝释放了结晶水，并生成了具有热稳定的金属氧化物和磷酸铝层，阻断了和氧气的接触。陈仕梅等[10] 报道了一种磷杂菲类阻燃剂 (DOPS) 并与 APP 复合对环氧树脂进行阻燃改性，结果表明，复配阻燃剂的阻燃效果要比采用相应含量单一阻燃剂的效果好。当添加 10wt% 的 DOPS 和 20wt% 的 APP 时，改性树脂 LOI 值可达 29.2%，且其垂直燃烧等级能够达到 UL-94 V-0 级。王正州等[13] 采用 APP 与季戊四醇成炭剂复配阻燃改性环氧树脂，发现复配阻燃剂相比单一使用 APP，可降低阻燃树脂的最大热释放速率。但值得注意的是，上述研究工作虽然取得了较好的协同阻燃效果，但研究重点大多集中在改性树脂的阻燃性能，而对于加入阻燃剂后对环氧树脂其它性能的综合影响研究较少。

本文从膨胀阻燃体系通常需包含酸源、气源和炭源角度出发，以 APP 为酸源及主阻燃剂，氮含量较高的三聚氰胺 (MA) 为气源，并结合三嗪类成炭剂 (CFA) 对环氧树脂进行阻燃改性。三嗪类成炭剂相比传统季戊四醇成炭剂具有不易吸湿、热稳定性优良、有机相容性好等优点，在膨胀型阻燃体系中可发挥明显的协同效应[14-16]，但目前关于 APP-MA-CFA 三元体系对环氧树脂进行协同阻燃改性的研究工作还鲜有报道，它们之间是否存在协同效应值得研究。在本研究中，通过极限氧指数 (LOI)、垂直燃烧等级 (UL-94) 及锥形量热测试，表征了不同比例 APP-MA-CFA 改性环氧树脂的阻燃性能，探究了它们之间的协同阻燃效应，为该三元阻燃体系进一步的开发设计和应用提供了参考依据。此外，还系统研究了阻燃剂的加入对环氧树脂流变特性、固化行为、热机械性能和力学性能的影响。最后，将优化后的协同阻燃改性环氧树脂用于制备玻纤增强环氧树脂复合材料 (GFRC)，并将其阻燃性能和力学性能与未改性和单独使用 APP 改性的 GFRC 进行了对比研究。

1　实验材料及方法

1.1　原材料

双酚 A 环氧树脂 EP828 (环氧当量：190)，江

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

苏三木集团；新戊二醇二缩水甘油醚 (环氧当量 137)，湖北绿色家园技术股份有限公司；甲基环己二胺 (HTDA，活泼氢当量 32)，深圳业旭实业有限公司；APP、MA 及玻纤缎纹织物 7781 (面密度：302 g/m^2)，浙江百合航太复合材料有限公司；三嗪大分子成炭剂 (CFA) 2200，清远市一丞阻燃材料有限公司。

1.2 阻燃改性环氧树脂的制备

将质量比为 3∶2 的 EP828 和新戊二醇二缩水甘油醚混合均匀，得到环氧混合物，其环氧当量为 165。将不同质量分数的阻燃剂加入到上述环氧混合物中，机械搅拌均匀后，水浴超声分散 30 min。冷却至室温后，加入固化剂 HTDA，将得到的混合物机械搅拌均匀，水浴超声分散 10 min，随后置于真空烘箱，在室温下脱气 40 min 后，倒入涂有脱模剂的金属模具中，进行固化，固化条件为：80℃×4 h+140℃×2 h。所制备未改性及阻燃改性环氧树脂配方如表 1 所示。

表 1 未改性和阻燃改性环氧树脂组成配方

Table 1 Formulations of unmodified and flame retardant modified epoxy resins

Sample	EP828/wt%	Neopentyl diglycidyl ether/wt%	HTDA/wt%	APP/wt%	MA/wt%	CFA/wt%
Neat	30	20	10	0	0	0
20APP/EP	30	20	10	15	0	0
30APP/EP	30	20	10	26	0	0
40APP/EP	30	20	10	40	0	0
35APP-5MA/EP	30	20	10	35	5	0
30APP-10MA/EP	30	20	10	30	10	0
35APP-5CFA/EP	30	20	10	35	0	5
30APP-10CFA/EP	30	20	10	30	0	10
30APP-5MA-5CFA/EP	30	20	10	30	5	5

Notes: EP—Epoxy; HTDA—Methyl cyclohexandiamine; APP—Ammonium polyphosphate; MA—Melamine; CFA—Triazine carbon-forming agent.

1.3 GFRC 的制备

采用电动剪刀裁剪 8 片尺寸为 20 cm×20 cm 的玻璃纤维缎纹织物备用。在尺寸为 40 cm×40 cm 的金属模具表面铺一层隔离膜，用压敏胶带固定。在隔离膜上铺放第一层玻璃纤维织物，用毛刷蘸取配好的树脂，从左到右均匀刷在玻璃纤维织物表面，直到织物完全浸透且没有多余的树脂残留。将第二层玻璃纤维织物与第一层四周对齐铺放，此时用毛刷蘸取树脂从右向左均匀的刷在第二层玻璃纤维织物上，直到织物完全浸透。重复此过程直至 8 层玻璃纤维织物铺放浸润完成。再取一层隔离膜铺在织物最上层，置入热压机上进行固化，在 0.3 MPa 压力下，固化条件为 80℃×4 h+140℃×2 h。GFRC 板的树脂含量采用煅烧法进行测试[17]。

1.4 测试与表征

采用 NDJ-8S 旋转黏度计 (上海魅宇) 测试环氧树脂的黏度；采用 DSC214 差示扫描量热仪 (德国耐驰) 表征环氧树脂的固化行为，升温速率为 10℃/min；采用 DMA-Q800 动态力学分析仪 (美国 TA) 表征环氧树脂的热机械性能，采用双悬臂梁模式，升温速率为 3℃/min；采用 5801-YZ01 氧指数测试仪 (苏州阳屹沃尔奇) 测试环氧树脂及 GFRC 的 LOI 值，测试标准：GB/T2406.2—2009[18]；采用 5402-A11 垂直燃烧测试仪 (苏州阳屹沃尔奇) 测试环氧树脂及 GFRC 的垂直燃烧等级，测试标准：GB/T2408—2008[19]；采用 6810-A00 锥形量热仪 (苏州阳屹沃尔奇) 表征环氧树脂和 GFRC 的燃烧行为；采用 Hitachi S4800 扫描电子显微镜 (SEM) 对燃烧后残炭的表面形貌进行观察。借助 ETM203B-TS 电子万能力学试验机 (深圳万测) 对环氧树脂及 GFRC 的力学性能进行表征。依据 ASTM-D638 标准[20] 测试环氧树脂的拉伸性能，依据 ASTM D7264[21] 和 ASTMD2344[22] 标准测试 GFRC 板的弯曲和层间剪切性能。

2 结果与讨论

2.1 APP 含量对环氧树脂性能的影响

为了初步优化 APP 的用量，首先对不同含量 APP 改性环氧树脂的流变特性和阻燃性能进行了测试。图 1 为加入不同质量分数 APP (20wt%~40wt%) 后环氧树脂的黏度。随着 APP 添加量的增

https://fhclxb.buaa.edu.cn

大，树脂黏度不断增大。APP 含量为 40wt% 时黏度为 721 mPa·s，这对于 GFRC 制备仍具有良好的可操作性。表 2 为不同含量 APP 改性环氧树脂的 LOI 值和垂直燃烧等级。未改性环氧树脂 LOI 值为 18.0%，无燃烧等级。当加入 20wt% 的 APP 时，改性树脂的 LOI 值提高到了 34.0%，且垂直燃烧等级达到了 UL-94 V0 级。当 APP 的含量继续增加时，改性树脂 LOI 值进一步提升，特别是当 APP 含量增加到 40wt% 时，改性树脂的 LOI 值会大幅度提升到 47.3%。综合考虑改性树脂的黏度和阻燃性能，本文中阻燃剂总添加质量分数确定为 40wt%。

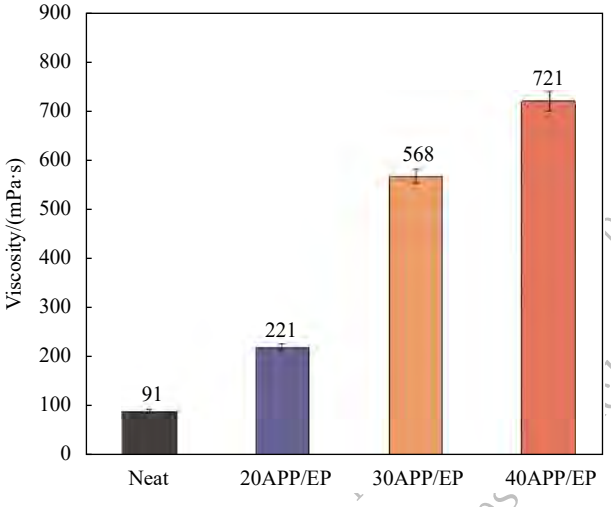


图 1　加入不同质量分数聚磷酸铵 (APP) 后环氧树脂黏度值

Fig. 1　Viscosity values of epoxy resins with different contents of ammonium polyphosphate (APP)

表 2　不同含量 APP 改性环氧树脂的极限氧指数 (LOI) 和 UL-94 测试结果

Table 2　Limiting oxygen index (LOI) and UL-94 rating of epoxy resins with different APP contents

Sample	LOI/%	UL-94
Neat	18.0	No rating
20APP/EP	34.0	V0
30APP/EP	36.5	V0
40APP/EP	47.3	V0

2.2　阻燃改性环氧树脂的黏度及固化行为

图 2 为在保持阻燃剂质量分数为 40wt% 时，加入不同配比阻燃剂后环氧树脂的黏度测试结果。可见，仅加入 APP 对于环氧树脂的黏度影响相对较小，而加入 MA 和 CFA 都会使树脂黏度发生较大的提升，尤其是加入 MA 后，黏度增加更为明显。这主要是由于 MA 和 CFA 两种粉体粒径较小，具有较大的比表面积，导致改性环氧树脂吸油量

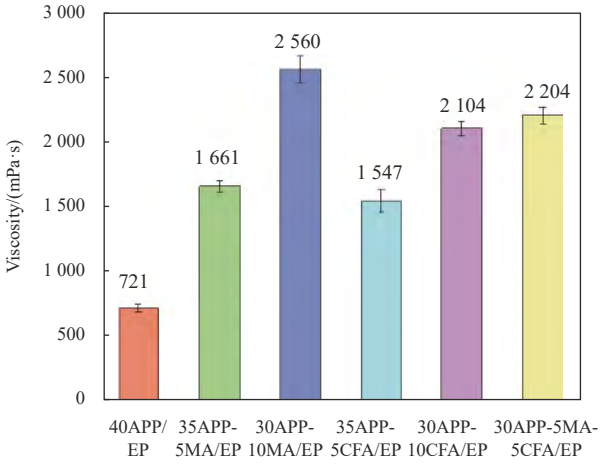


图 2　加入 APP、三聚氰胺 (MA) 和三嗪成炭剂 (CFA) 后环氧树脂黏度值

Fig. 2　Viscosity values of epoxy resins with the addition of APP, melamine (MA) and triazine carbon-forming agent (CFA)

增加。其中，30APP-10MA 改性环氧树脂具有最高的黏度，其值为 2 560 mPa·s。

图 3 为未改性及加入不同阻燃剂后环氧树脂 DSC 测试结果，相应数据参见表 3。阻燃剂的加入对环氧树脂的初始固化反应温度 (T_i) 影响不大，改性后树脂仍保持脂环胺/环氧体系可常温固化的特性。但是加入阻燃剂后环氧树脂的固化峰值温度 (T_p) 有所提高，且固化反应焓变 (ΔH) 减小。这是由于添加 40wt% 的阻燃剂在一定程度上稀释了环氧树脂和固化剂，降低了固化过程中的自加速效应，导致 T_p 升高，同时也降低了单位质量树脂的固化反应放热。上述结果表明，不同阻燃剂的

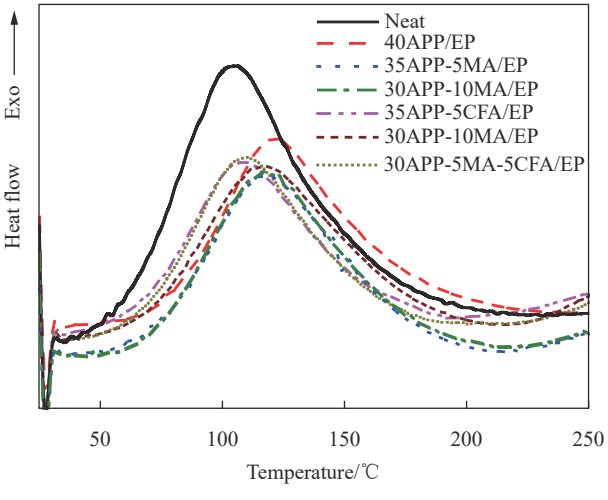


图 3　未改性和阻燃改性环氧树脂的 DSC 曲线

Fig. 3　DSC curves of unmodified and flame retardant modified epoxy resins

https://fhlxb.buaa.edu.cn

表 3　未改性和阻燃改性环氧树脂的 DSC 和动态力学分析测试数据

Table 3　DSC and dynamic mechanic alanalysis data of unmodified and flame retardant modified epoxy resins

Sample	ΔH/(J·g^{-1})	T_i/℃	T_p/℃	Storage modulus at 30℃/MPa	T_g/℃
Neat	446	52	106	2 675	94
40APP/EP	290	58	122	4 064	108
35APP-5MA/EP	295	50	116	3 854	108
30APP-10MA/EP	293	46	117	3 651	107
35APP-5CFA/EP	283	53	109	3 802	111
30APP-10CFA/EP	287	50	116	3 458	110
30APP-5MA-5CFA/EP	275	52	110	3 639	110

Notes: ΔH—Enthalpy change of curingreaction; T_i—Initial curing temperature; T_p—Peak temperature; T_g—Glass transition temperature.

加入不会显著影响环氧树脂的固化条件。

2.3　阻燃改性环氧树脂的热学和力学性能

图 4 为未改性和阻燃改性环氧树脂的热机械性能测试结果，相应数据参见表 3。其中，图 4(a) 为未改性和阻燃改性环氧树脂储能模量随温度变化曲线。储能模量实质为杨氏模量，可反映出材料的刚性。未改性环氧树脂在玻璃态下 (30℃) 的储能模量为 2 675 MPa，加入 40wt% 的 APP 后储能模量提高到了 4 064 MPa，提高了近 52%。这是由于 APP 相对环氧树脂是一种更为刚性的粒子。对于协同阻燃体系，加入 MA 和/或 CFA 后环氧树脂的储能模量有所降低，这可能是由于 MA 和 CFA 粒子的刚性低于 APP，但相比未改性环氧树脂，储能模量仍有较大幅度的提升。图 4(b) 为未改性和阻燃改性环氧树脂损耗模量随温度变化曲线。损耗模量与聚合物材料分子链段内摩擦所引起的能量损耗有关，其峰值温度通常被作为玻璃化转变温度 (T_g)。由表 3 中数据可见，所有阻燃改性环氧树脂的 T_g 相比未改性环氧树脂提升 13~17℃。这可能是因为 APP 和 MA 粒子表面的胺基可部分参与固化反应，限制了邻近环氧树脂分子链段的运动并增加交联程度。

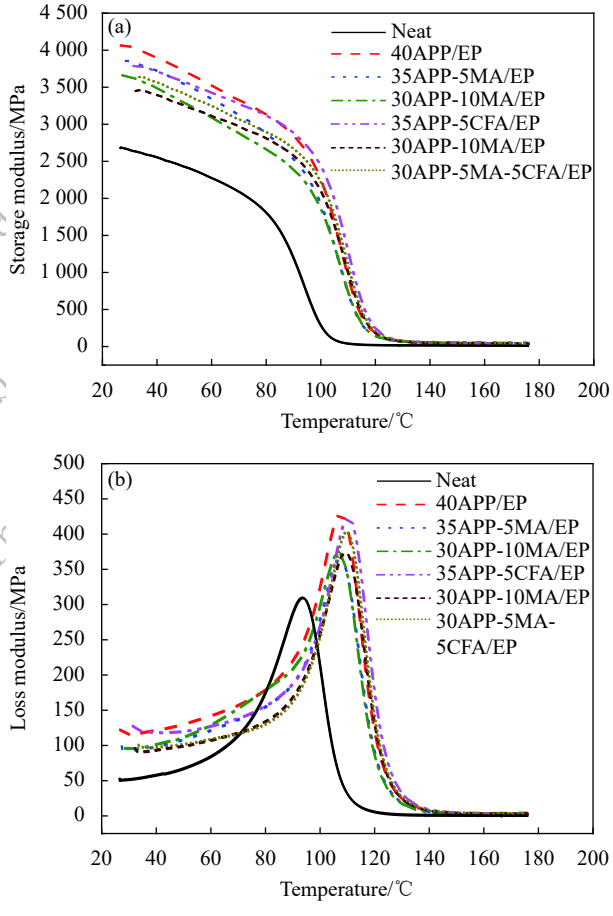


图 4　未改性和阻燃改性环氧树脂的储能模量 (a) 和损耗模量 (b) 随温度变化曲线

Fig. 4　Storage modulus (a) and loss modulus (b) versus temperature curves of unmodified and flame retardant modified epoxy resins

图 5 为未改性和阻燃改性的环氧树脂拉伸性能测试结果。如图 5(a) 所示，未改性环氧树脂的拉伸强度为 74.8 MPa，阻燃改性后环氧树脂的拉伸强度明显降低，但不同阻燃剂改性环氧树脂的拉伸强度相差不大 (44.0~50.0 MPa)。这是由于在树脂中加入大量刚性 APP 阻燃剂粒子后，APP 团聚可形成应力集中点，导致拉伸强度下降[23-24]。图 5(b) 为未改性和阻燃改性环氧树脂的拉伸模量。未改性环氧树脂的拉伸模量为 3 370 MPa，与储能模量变化趋势一样，加入 40wt% 的 APP 后，改性树脂的拉伸模量也得到了大幅度提升，提高到 6 146 MPa。对于协同阻燃体系，当加入 MA 和/或 CFA 取代部分 APP 时，改性环氧树脂的拉伸模量有所下降，但仍明显高于未改性环氧树脂。

2.4　改性环氧树脂的阻燃性能

表 4 为未改性及阻燃改性环氧树脂的 LOI 和垂直燃烧等级测试结果。相比未改性环氧树脂，

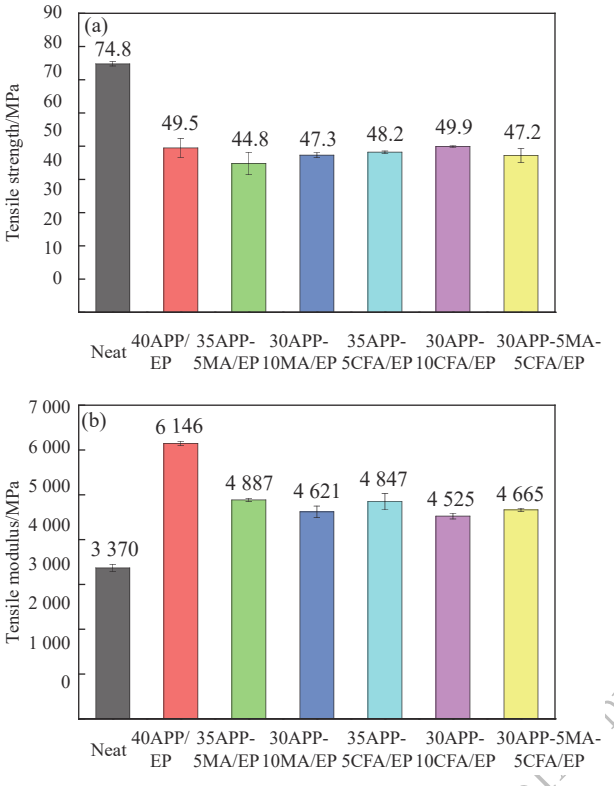


图 5　未改性和阻燃改性环氧树脂的拉伸强度 (a) 和拉伸模量 (b)

Fig. 5　Tensile strength (a) and modulus (b) of unmodified and flame retardant modified epoxy resins

表 4　未改性和阻燃改性环氧树脂的 LOI 和 UL-94 测试结果

Table 4　LOI and UL-94 rating of unmodified and flame retardant modified epoxy resins

Sample	LOI/%	UL-94
Neat	18.0	No rating
40APP/EP	47.3	V0
35APP-5MA/EP	46.1	V0
30APP-10MA/EP	47.6	V0
35APP-5CFA/EP	46.7	V0
30APP-10CFA/EP	48.9	V0
30APP-5MA-CFA/EP	50.2	V0

所有改性环氧树脂的 LOI 值都得到了大幅度的提升，且垂直燃烧等级均达到了 UL-94V0 级。相比单独使用 40wt% 的 APP 阻燃剂，加入 MA 后协同效果不明显。加入 CFA 后有一定协同作用，30APP-10CFA 复配改性环氧树脂的 LOI 值提高到 48.9%。30APP-5MA-5CFA 三元复配阻燃改性环氧树脂具有最高的 LOI 值 (50.2%)。

图 6 和表 5 为未改性和阻燃改性环氧树脂的锥形量热测试数据。其中，图 6(a) 为未改性及阻燃改性环氧树脂的热释放速率 (HRR) 随时间变化曲线。可见，未改性环氧树脂在点燃后燃烧非常

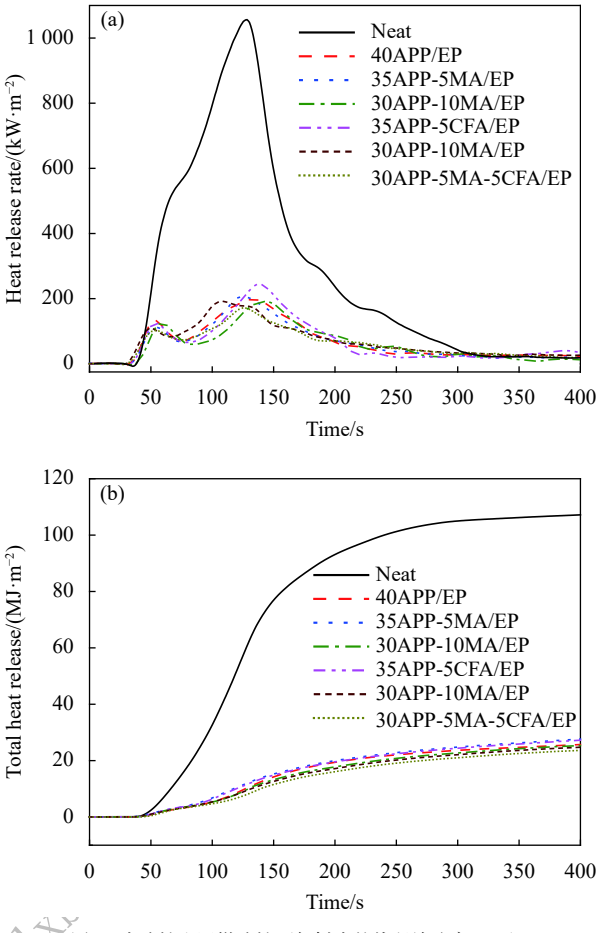


图 6　未改性和阻燃改性环氧树脂的热释放速率 (a) 和总热释放 (b) 随时间变化曲线

Fig. 6　Heat release rate (a) and total heat release (b) versus time curves of unmodified and flame retardant modified epoxy resins

迅速，在点燃 124 s 时产生一个很尖锐的放热峰，热释放速率峰值 (PHRR) 为 1 055 kW/m^2。加入阻燃剂后，热释放速率显著降低，并产生两个较宽的小峰。这主要是 APP 在受热过程中会生成多聚磷酸等中强酸促进树脂燃烧成炭，在炭层形成前出现第一个热释放峰，随着温度的升高，残留炭层和被保护的树脂进一步燃烧分解，并形成更稳定致密的炭层，出现第二个热释放峰[25-26]。当加入 40wt% 的 APP 阻燃剂时，改性环氧树脂的 PHRR 值降低至 200 kW/m^2。30APP-10MA 和 30APP-10CFA 改性环氧树脂的 PHRR 进一步有所降低，分别为 194 kW/m^2 和 192 kW/m^2。三元复配 30APP-5MA-5CFA 改性环氧树脂表现出最低的 PHRR 值，为 172 kW/m^2，相比未改性环氧树脂的 PHRR 值降低了约 84%。

图 6(b) 为未改性及阻燃改性环氧树脂的总热释放 (THR) 随时间变化曲线。未改性环氧树脂燃

https://fhclxb.buaa

表 5　未改性和阻燃改性环氧树脂的锥形量热测试数据

Table 5　Data of cone calorimeter tests for unmodified and flame retardant modified epoxy resins

Sample	PHRR/(kW·m^{-2})	THR/(MJ·m^{-2})	av-ECH/(MJ·kg^{-1})	av-CO/(kg·kg^{-1})	av-CO_2/(kg·kg^{-1})	Mass loss/%
Neat	1 055	107.0	18.30	0.21	1.99	98.6
40APP/EP	200	26.2	2.50	0.049	0.64	58.9
35APP-5MA/EP	211	27.5	2.33	0.035	0.52	61.5
30APP-10MA/EP	194	25.8	1.88	0.036	0.49	67.3
35APP-/5CFA/EP	249	27.0	4.37	0.051	0.61	40.3
30APP-10CFA/EP	192	25.0	2.06	0.035	0.50	61.3
30APP-5MA-CFA/EP	172	24.0	1.52	0.031	0.42	44.5

Notes: PHRR—Peak heat release rate; THR—Total heat release; av-ECH—Average effective heat of combustion; av-CO—Average release rate of CO; av-CO_2—Average release rate of CO_2.

烧 400 s 后的 THR 值高达 107.0 MJ/m^2。加入阻燃剂后可显著降低环氧树脂燃烧的 THR 值，且变化趋势基本与 PHRR 一致。当加入 40wt% 的 APP 阻燃剂时，改性树脂的 THR 降低至 26.2 MJ/m^2。三元复配 30APP-5MA-5CFA 改性环氧树脂具有最低的 THR 值 (24.0 MJ/m^2)，相比未改性环氧树脂下降了 77%。

此外，表 5 中还归纳了未改性及阻燃改性环氧树脂平均有效燃烧热 (av-ECH)、平均一氧化碳气体释放量 (av-CO)、平均二氧化碳气体释放量 (av-CO_2) 和燃烧后质量损失的实验数据。可见，未改性环氧树脂的 av-ECH、av-CO 和 av-CO_2 值分别为 18.3 MJ/kg、0.21 kg/kg 和 1.99 kg/kg。阻燃改性后环氧树脂的 av-ECH、av-CO 和 av-CO_2 值均显著下降。特别是对于三元复配 30APP-5MA-5CFA 改性树脂，其 av-ECH、av-CO 和 av-CO_2 值相比未改性环氧树脂分别下降了 92%、85% 和 79%。阻燃改性环氧树脂相比未改性环氧树脂在燃烧后的质量损失同样大幅度降低。未改性环氧树脂燃烧后质量损失可高达 98.6%，几乎燃烧殆尽。当加入 40wt% 的 APP 时，由于 APP 受热分解、脱水形成偏磷酸或聚偏磷酸，具有促进成炭的作用，改性环氧树脂燃烧后的质量损失下降为 58.9%。当加入 5wt% 的成炭剂 CFA 时，35APP-5CFA 和 30APP-5MA-5CFA 阻燃改性环氧树脂燃烧后的质量损失进一步下降，分别为 40.3% 和 44.5%。低燃烧质量损失 (高成炭率) 通常被认为有助于隔绝氧气的进入，提高改性树脂的阻燃性能。上述阻燃性能测试结果表明，在阻燃剂总量为 40wt% 的情况下，APP 单独与 MA 和 CFA 复配改性环氧树脂，协同阻燃效应并不明显。而 APP、MA 和 CFA 三元复配，表现出较明显的协同阻燃效应。这主要是由于 APP 作为酸源，燃烧受热生成偏磷酸或聚偏磷酸，可促进炭层的形成。MA 在燃烧时受热分解产生氨气、水蒸气、氮气等气体，这些不燃性气体不仅可以稀释可燃挥发分和氧气，还可起到发泡作用，与 APP 共同促进形成磷-碳膨胀隔热层，降低热传导[27]。而三嗪类成炭剂可在 APP 阻燃改性环氧树脂体系中提高燃烧过程中成炭能力[28]。

图 7(a) 和图 7(b) 为锥形量热测试后 40APP 和 40APP-5MA-5CFA 改性环氧树脂残炭的照片，其残炭高度分别为 88 mm 和 113 mm，表明三元复配体系燃烧时具有更好的膨胀效果。对于膨胀型阻燃环氧树脂，在燃烧过程中是否能够形成优质、致密的炭层，是影响其阻燃效果的一个重要因素。图 7(c)~7(h) 为未改性环氧树脂、40APP 和 40APP-5MA-5CFA 改性环氧树脂燃烧后残炭 SEM 图像。由图 7(c) 和图 7(d) 可见，未改性环氧树脂燃烧后炭层表面存在大量的孔洞，不能有效地隔氧、隔热，这些孔洞还有助于材料内部受热产生可燃挥发分的扩散，进一步促进环氧树脂燃烧。而 40APP 和 40APP-5MA-5CFA 改性环氧树脂燃烧后形成较为连续、致密的炭层，未见有明显孔洞，如图 7(e)~7(h) 所示。此外，40APP 和 40APP-5MA-5CFA 改性环氧树脂在燃烧后的炭层表面均呈现一定的凹凸褶皱形貌，这可能是由于燃烧产生的气体未能突破炭层阻隔所致，表明形成的炭层能够较充分地起到隔离作用，有助于提高改性环氧树脂阻燃性能。

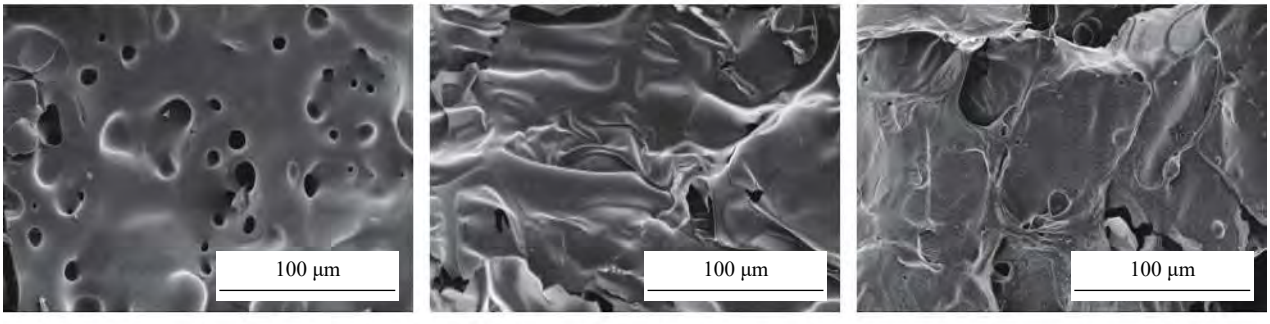
2.5　GFRC 的力学性能

图 8 为基于未改性环氧树脂、40APP 和 30APP-5MA-5CFA 改性环氧树脂的 GFRC 弯曲性能测试结果，三种 GFRC 的树脂含量分别为 41%、48% 和 52%。其中，图 8(a) 为三种 GFRC 的弯曲强度数据，未改性 GFRC 的弯曲强度为 306 MPa，APP 和三元阻燃剂复配改性 GFRC 的弯曲强度有所下降，

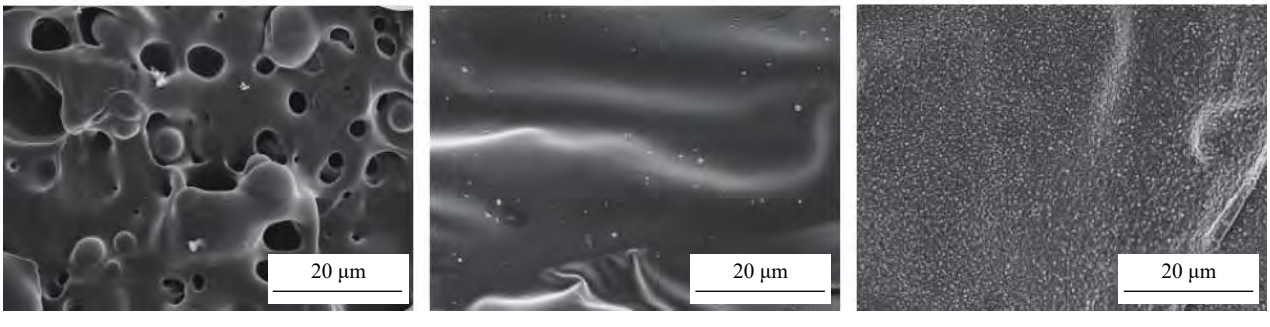
https://zhclxb.buaa.edu.cn
https://fhclxb.buaa.edu.cn



(a) 40APP/EP　(b) 30APP-5MA-5CFA/EP



(c) Unmodified epoxy　(e) 40APP/EP　(g) 30APP-5MA-5CFA/EP



(d) Unmodified epoxy　(f) 40APP/EP　(h) 30APP-5MA-5CFA/EP

图 7　40APP/EP (a) 和 30APP-5MA-CFA/EP (b) 试样燃烧后照片；未改性环氧树脂 ((c)、(d))、40APP((e)、(f)) 和 30APP-5MA-CF/EP ((g)、(h)) 试样燃烧后残炭在 500 和 2 000 倍下 SEM 图像

Fig. 7　Images of 40APP/EP (a) and 30APP-5MA-CFA/EP (b) after combustion；SEM images of char residues after combustion for unmodified epoxy ((c), (d)), 40APP/EP ((e), (f)) and 30APP-5MA-CFA/EP ((g), (h)) at 500 and 2000 magnification

分别为 262 MPa 和 257 MPa，降低了 14% 和 16%。这主要是由于阻燃剂在树脂基体中的不均匀分散，会形成应力集中点，引起了弯曲强度的下降。图 8(b) 为三种 GFRC 的弯曲模量数据。未改性 GFRC 的弯曲模量为 14.1 GPa，APP 和三元复配改性 GFRC 的弯曲模量降低为 13.4 GPa 和 12.1 GPa，分别降低了 5% 和 14%。值得注意的是，虽然加入阻燃剂增加改性树脂的模量，但同时也会增加改性树脂的黏度，导致制备的 GFRC 树脂含量有所提高。

图 9 为未改性和两种阻燃改性 GFRC 的层间剪切强度 (ILSS) 测试数据。未改性 GFRC 的 ILSS 值为 47 MPa，而经 APP 和三元复配阻燃剂改性后，GFRC 的 ILSS 值明显下降，均降至约 30 MPa，下降了近 36%。这是由于环氧树脂在 GFRC 层间起到粘结作用，加入大量的阻燃剂后，一方面阻燃剂聚集会引起应力集中，另一方面阻燃剂的存在不利于环氧树脂和玻纤之间形成高质量连续的粘结界面。

2.6　GFRC 的阻燃性能

表 6 为未改性和两种阻燃改性 GFRC 的阻燃性能测试数据。未改性 GFRC 的 LOI 值仅为 22.8%，无垂直燃烧等级。两种阻燃改性 GFRC 垂直燃烧

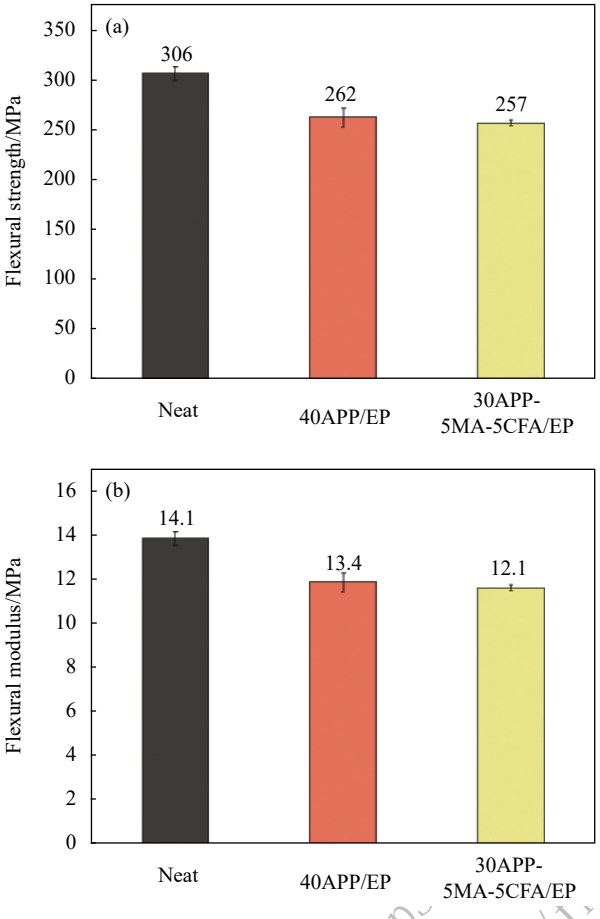


图 8　未改性和阻燃改性玻璃纤维增强环氧树脂复合材料 (GFRC) 的弯曲强度 (a) 和弯曲模量 (b)

Fig. 8　Flexural strength (a) and modulus (b) of unmodified and flame retardant modified glass fiber reinforced epoxy composites (GFRC)

等级均可达到 UL-94 V0 级。APP 阻燃改性 GFRC 的 LOI 值为 56%，而三元复配阻燃改性 GFRC 的 LOI 值可高达 66%。图 10(a) 为未改性及阻燃改性 GFRC 的 HRR 随时间变化曲线。未改性 GFRC 的 PHRR 值为 354 kW/m^2，且其 HRR 曲线峰很宽，说明燃烧过程中长时间处于高热释放状态。APP 和三元复配阻燃改性 GFRC 的 PHRR 值为 114 kW/m^2 和 93 kWm^2，较未改性 GFRP 分别降低了 68% 和 74%。APP 改性 GFRC 的 HRR 曲线由数个小峰组成，而三元复配改性 GFRC 的 HRR 曲线仅有一个

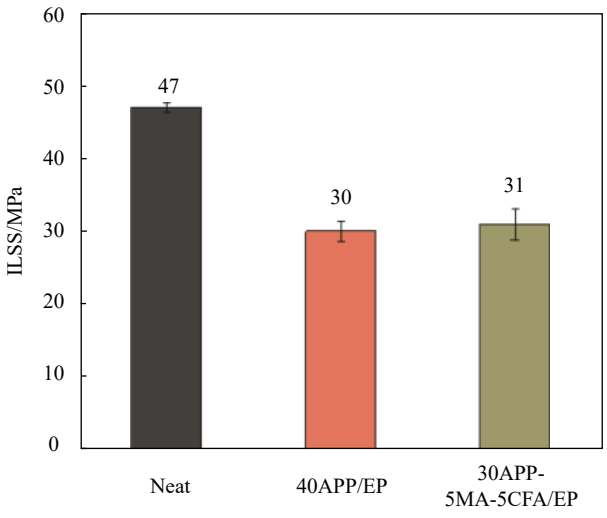


图 9　未改性和阻燃改性 GFRC 的层间剪切强度

Fig. 9　Interlaminar shear strength (ILSS) of unmodified and flame retardant modified GFRC

明显的热释放峰，其余部分较为平坦，且处于较低值。图 10(b) 为未改性及阻燃改性 GFRC 的 THR 随时间变化曲线。未改性 GFRP 层合板在测试 400 s 时的 THR 值为 49.3 MJ/m^2，APP 和三元复配改性 GFRC 的 THR 值降至 31.2 MJ/m^2 和 22.8 MJ/m^2，相比未改性 GFRP 分别降低了 37% 和 53%。上述阻燃性能测试结果再次证实了 APP、MA 和 CFA 之间存在协同阻燃效应。

3　结 论

(1) 对于本研究所选用的几种阻燃剂，加入聚磷酸铵 (APP) 对环氧树脂的黏度影响相对较小，而加入三聚氰胺 (MA) 和三嗪成炭剂 (CFA) 可大幅度提高环氧树脂的黏度。在阻燃剂含量为 40wt% 时，加入 APP 及其与 MA 和 CFA 复配阻燃剂对环氧树脂的初始固化温度影响不大，但可导致固化峰值温度略微升高。

(2) 加入 APP 及其与 MA 和 CFA 复配阻燃剂可提高环氧树脂的玻璃化转变温度 (T_g)、储能模量及拉伸模量，但会降低环氧树脂的拉伸强度。

(3) 加入 APP 及其与 MA 和 CFA 复配阻燃剂可

表 6　未改性和阻燃改性玻璃纤维增强环氧树脂复合材料 (GFRC) 的 LOI、UL-94 和锥形量热测试数据

Table 6　LOI, UL-94 rating and data of cone calorimeter tests for unmodified and flame retardant modified GFRC

Sample	LOI/%	UL-94	PHRR/(kW·m^{-2})	THR/(MJ·m^{-2})
Neat	22.8	No rating	354	49.3
40APP/EP	56.0	V0	114	31.2
30APP-5MA-5CFA/EP	66.0	V0	93	22.8

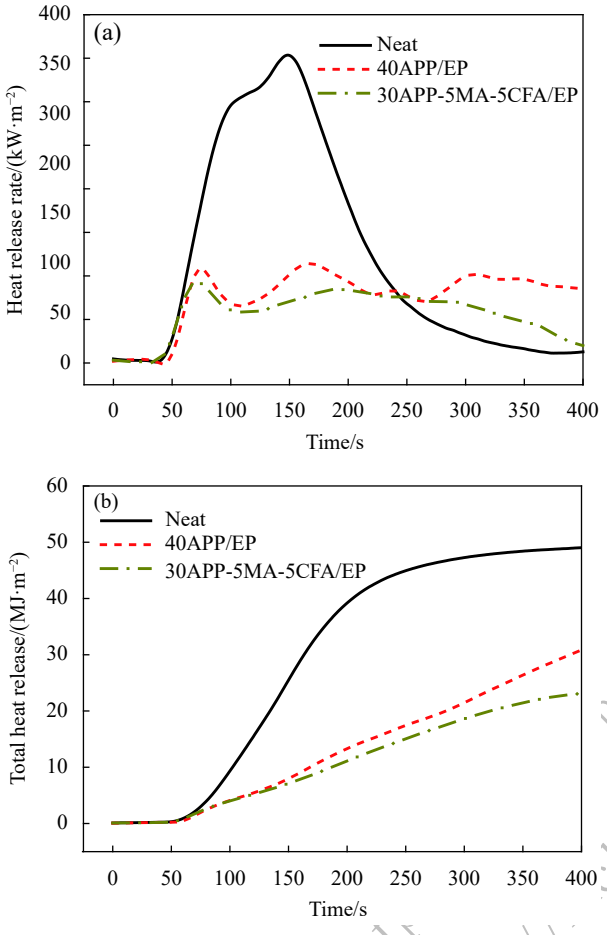


图 10　未改性和阻燃改性 GFRC 的热释放速率 (a) 和总热释放 (b) 随时间变化曲线

Fig. 10　Heat release rate (a) and total heat release (b) versus time curves of unmodified and flame retardant modified GFRC

显著提升环氧树脂和相应玻璃纤维增强环氧树脂复合材料 (GFRC) 的阻燃性能。APP 与 MA 和 CFA 单独复配协同阻燃效应并不明显，而 APP、MA 和 CFA 三元复配，表现出明显的协同阻燃效应。相比未改性环氧树脂，当同时添加 30wt% 的 APP、5wt% 的 MA 和 5wt% 的 CFA 时，改性环氧树脂的热释放速率峰值 (PHRR) 下降了 84%，总热释放 (THR) 下降了 77%。相比未改性的 GFRC，基于三元复配改性环氧树脂的 GFRC，其 PHRR 下降了 74%，THR 下降了 53%。

(4) 加入阻燃剂可降低 GFRC 的弯曲强度、弯曲模量及层间剪切强度。特别是层间剪切强度的下降较为明显。

参考文献：

[1] 孙曼灵, 吴良义. 环氧树脂应用原理与技术[M]. 北京: 机械工业出版社, 2002.
SUN Manling, WU Liangyi. Application principle and technology of epoxy resin[M]. Beijing: China Machine Press, 2002(in Chinese).

[2] JIN F, LI X, PARK S. Synthesis and application of epoxy resins: A review[J]. Journal of Industrial and Engineering Chemistry, 2015, 29: 1-11.

[3] LIU J, DAI J, WANG S, et al. Facile synthesis of bio-based reactive flame retardant from vanillin andguaiacol for epoxy resin[J]. Composites Part B: Engineering, 2020, 190: 107926.

[4] CHENG J, DUAN H, YANG S, et al. A P/N-containing flame retardant constructed byphosphaphenanthrene, phosphonate, and triazole and itsflame retardant mechanism in reducing fire hazards of epoxy resin[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2020: e49090.

[5] CHU F, MA C, ZHANG T, et al. Renewable vanillin-based flame retardant toughening agent with ultra-low phosphorus loading for the fabrication of high-performance epoxy thermoset[J]. Composites Part B: Engineering, 2020, 190: 107925.

[6] 邹政平, 肖啸, 田杰, 等. 无卤阻燃型环氧树脂的研究进展[J]. 合成树脂及塑料, 2020, 37(1): 97-102.
ZOU Zhengping, XIAO Xiao, TIAN Jie, et al. Research progress of halogen-free flame-retardant epoxy resins[J]. China Synthetic Resin and Plastics, 2020, 37(1): 97-102(in Chinese).

[7] WANG X, GUO W, SONG L, et al. Intrinsically flame retardant bio-based epoxy thermosets: A review[J]. Composites Part B: Engineering, 2019, 179: 107487.

[8] SZOLNOKI B, TOLDY A, KONRAD P, et al. Comparison of additive and reactive phosphorus-based flame retardants in epoxy resins[J]. Periodica Polytechnica Chemical Engineering, 2013, 57(1-2): 85-91.

[9] 刘成娟, 陈葵, 纪利俊, 等. 环氧树脂包覆聚磷酸铵微胶囊的制备及其对聚丙烯的阻燃效果[J]. 复合材料学报, 2015, 32(3): 728-736.
LIU Chengjuan, CHEN Kui, JI Lijun, et al. Preparation of epoxy resin coated ammonium polyphosphate microcapsules and their flame retardant effects on polypropylene[J]. Acta Materiae Compositae Sinica, 2015, 32(3): 728-736(in Chinese).

[10] 陈仕梅, 来方, 李霈, 等. 磷杂菲类阻燃剂的合成及其与聚磷酸铵复合膨胀体系对环氧树脂的阻燃性能研究[J]. 高分子学报, 2017, 8: 1358-1365.
CHEN Shimei, LAI Fang, LI Pei, et al. Synthesis of flame retardant based on phosphaphenanthrene and flame retardancy study of epoxy resin modified by intumescent flame retardant system composed of ammonium polyphosphate[J]. Acta Polymerica Sinica, 2017, 8:

1358-1365(in Chinese).

[11] YUAN L, FENG S, HU, Y, et al. Effect of char sulfonic acid andammonium polyphosphate onflame retardancy and thermalproperties of epoxy resin andpolyamide composites[J]. Journal of Fire Sciences, 2017, 35(6): 521-534.

[12] KHALILI P, TSHAI K Y, HUI D, et al. Synergistic of ammonium polyphosphate and alumina trihydrate asfire retardants for natural fiber reinforced epoxy composite[J]. Composites Part B: Engineering, 2017, 114: 101-110.

[13] 王正洲, 王云, 胡源. 聚磷酸铵及季戊四醇膨胀型阻燃环氧树脂的阻燃性能[J]. 高分子材料科学与工程, 2009, 25(11): 86-89.
WANG Zhengzhou, WANG Yun, HU Yuan. Intumescent flame retardation of epoxy resins containing ammonium polyphosphate and pentaerythritol[J]. Polymer Materials Science and Technology, 2009, 25(11): 86-89(in Chinese).

[14] 王灏, 陈琦, 王瑞菲, 等. 三嗪类大分子高效成炭剂的制备[J]. 山东化工, 2017, 46: 7-9.
WANG Hao, CHEN Qi, WANG Ruifei, et al. Preparation of high-efficiency triazine-based macromolecular carbonizing agent[J]. Shandong Chemical Engineering, 2017, 46: 7-9(in Chinese).

[15] LAI X, ZENG X, LI, H, et al. Synergistic effect between a triazine-based macromolecule and melamine pyrophosphate in flame retardant polypropylene[J]. Polymer Composites, 2012, 33(1): 35-43.

[16] LI J, KE C, XU, L, et al. Synergistic effect between a hyperbranched charring agent and ammonium polyphosphate on the intumescent flame retardance of acrylonitrile-butadiene-styrenepolymer[J]. Polymer Degradation and Stability, 2012, 97: 1107-1113.

[17] 石宝, 张林彦. 玻璃纤维复合材料纤维体积含量的测定方法[J]. 上海纺织科技, 2012, 40(9): 61-62.
SHI Bao, ZHANG Linyan. Determination method of the fiber volume of glass fiber composites[J]. Shanghai Textile Science and Technology, 2012, 40(9): 61-62(in Chinese).

[18] 中国石油和化学工业协会. 塑料用氧指数法测定燃烧行为第二部分: 室温实验: GB/T 2406.2—2009[S]. 北京: 中国标准出版社, 2010.
China Petroleumand Chemical Industry Association. Plastics: Determination of burning behaviour by oxygen index Part 2: Guidance: GB/T 2406.2—2009[S]. Beijing: China Standards Press, 2010(in Chinese).

[19] 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).

[20] American Society for Testing and Materials. ASTM Standard test method for tensile propertiesof plastic: ASTM D638—10[S]. West Conshohocken: ASTM International, 2010.

[21] American Society for Testing and Materials. Standard test methods for flexural properties of unreinforced and reinforced plastics and electrical insulating materials: ASTM D790 [S]. Meeting of Committee D30, 2006, 3.

[22] American Society for Testing and Materials. Standard test method for short-beam strength of polymer matrix composite materials and their laminates: ASTM2344 [S]. Meeting of Committee D30, 2006, 3.

[23] 何达, 赵春霞, 王毅, 等. 聚磷酸铵-苯并噁嗪微胶囊的制备及其对环氧树脂燃烧性能影响[J]. 高分子学报, 2017, 5: 858-866.
HE Da, ZHAO Chunxia, WANG Yi, et al. Preparation of polybenzoxazine-ammonium polyphosphate microcapsules and their effects on the flame properties of epoxy resins[J]. Acta Polymerica Sinica, 2017, 5: 858-866(in Chinese).

[24] TAN Y, SHAO Z, YU, L, et al. Piperazine-modified ammonium polyphosphate asmonocomponent flame-retardant hardener for epoxy resin: Flame retardance, curing behavior and mechanical property[J]. Polymer Chemistry, 2016, 7: 3003-3012.

[25] 王学宝, 杨守生. 三聚氰胺包覆聚磷酸铵阻燃环氧树脂的研究[J]. 塑料科技, 2010, 38(5): 46-49.
WANG Xuebao, YANG Shousheng. Study on the flame retardation of epoxy resin containingmelamine-coated ammonium polyphosphate[J]. Plastics Science and Technology, 2010, 38(5): 46-49(in Chinese).

[26] ZHAO C X, LI Y T, XING Y L, et al. Flame retardant and mechanical properties of epoxy composites containing APP-PSt Core-Shell Microspheres[J]. Journal Applied Polymer Science, 2014, 131: 40218.

[27] 王海军, 陈立新, 缪桦. 氮系阻燃剂的研究及应用概[J]. 热固性树脂, 2005(4): 36-41.
WANG Haijun, CHEN Lixin, MIAO Hua. The study on nitrogen-containing flame retardants and its application in plastics[J]. ThermosettingResin, 2005(4): 36-41(in Chinese).

[28] LIU Y, XU B, QIAN L, et al. Impact on flame retardancy and degradation behavior of intumescent flame-retardant EP composites by a hyperbranched triazine-based charring agent[J]. Polymers for Advanced Technologies, 2020, 31: 3316-3327.

https://fhclxb.buaa.edu.cn

复合材料学报
Acta Materiae Compositae Sinica
第 38 卷 第 9 期 9 月 2021 年
Vol. 38 No. 9 Sep 2021

DOI：10.13801/j.cnki.fhclxb.20201030.007

湿热环境对碳纤维增强聚苯硫醚层合板感应焊接接头性能的影响

路鹏程*[1]，李志歆[2]，邱运朋[2]，王志平[1]

（1. 中国民航大学 航空工程学院 天津市民用航空器适航与维修重点实验室，天津 300300；
2. 民航维修工程技术研究中心，沈阳 110000）

摘 要：以碳纤维增强聚苯硫醚 (Carbon fiber reinforced polyphenylene sulfide, CF/PPS) 复合材料层合板为研究对象，采用感应焊接方法对 CF/PPS 层板进行了焊接，重点研究了湿热环境对 CF/PPS 层板焊接接头性能的影响，实验结果表明：吸湿前后 PPS 树脂未发生化学变化；室温环境下，随着吸湿时间的增加，焊接接头剪切强度逐渐下降，与干态焊接接头相比分别降低了 15%、18%、23%、32% 和 38%，不锈钢网-树脂基体-碳纤维界面处的湿应力不断增大，削弱了焊接接头界面的结合性能，影响了焊接接头的失效形式；120℃ 环境下，不同吸湿时间焊接接头剪切强度的下降率分别为 12%、15%、22%、37% 和 44%，高温高湿使不锈钢网-树脂基体-碳纤维界面处热应力和湿应力增大，加剧了界面结合的损伤，界面脱粘成为焊接接头主要的失效形式。

关键词：热塑性复合材料；感应焊接；湿热处理；单搭接剪切强度；断口分析

中图分类号：TB332; TQ327.3 **文献标志码**：A **文章编号**：1000-3851(2021)09-2807-07

Effect of hygrothermal environment on properties of induction welding joint of carbon fiber reinforced polyphenylene sulfide laminate

LU Pengcheng*[1], LI Zhixin[2], QIU Yunpeng[2], WANG Zhiping[1]

(1. Tianjin Key Laboratory of Civil Aircraft Airworthiness and Maintenance, College of Aeronautical Engineering, Civil Aviation University of China, Tianjin 300300, China; 2. Engineering Research Center of Maintenance CAAC, Shenyang 110000, China)

Abstract: The carbon fiber reinforced polyphenylene sulfide (CF/PPS) composite laminate was taken as the research object, and the induction welding method was used to weld the CF/PPS laminate. It was focused on the effect of hygrothermal on the welded joint performance of the CF/PPS laminate. The experimental results show that the PPS resin does not undergo chemical changes before and after moisture absorption. At room temperature, the shear strengths of the welded joints gradually decrease with the increase of moisture absorption time, and compared with the dry welded joints, they are reduced by 15%, 18%, 23%, 32%, and 38%, respectively. The wet stress increases at the interface of the stainless steel mesh, resin matrix and carbon fiber, which weakens the bonding performance of the welded joint interface, and affects the failure mode of the welded joint. Under the environment of 120℃, the shear strength values of the welded joints with different moisture absorption times decrease by 12%, 15%, 22%, 37% and 44%, respectively. High temperature and high humidity make the thermal stress and wet stress at the interface of the stainless steel mesh, resin matrix and carbon fiber greater, which aggravates the damage of interface bonding performance. Interface debonding is the main failure form of the welded joints.

收稿日期：2020-09-21；**修回日期**：2020-10-16；**录用日期**：2020-10-19；**网络首发时间**：2020-10-30 16:49:54
网络首发地址：https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20201030.007
基金项目：天津市自然科学基金 (19JCQNJC02500)；中央高校中国民航大学专项 (3122018L001)
通信作者：路鹏程，硕士，实验师，研究方向为复合材料 E-mail: pclu@cauc.edu.cn

引用格式：路鹏程，李志歆，邱运朋，等. 湿热环境对碳纤维增强聚苯硫醚层合板感应焊接接头性能的影响 [J]. 复合材料学报，2021，38(9)：2807-2813.
LU Pengcheng, LI Zhixin, QIU Yunpeng, et al. Effect of hygrothermal environment on properties of induction welding joint of carbon fiber reinforced polyphenylene sulfide laminate[J]. Acta Materiae Compositae Sinica, 2021, 38(9): 2807-2813(in Chinese).

Keywords: thermoplastic composite material; induction welded; hygrothermal treatment; lap shear strength; fracture analysis

以聚苯硫醚 (PPS)、聚醚醚酮 (PEEK) 和聚醚酰亚胺 (PEI) 等为代表的热塑性复合材料基于韧性好、冲击损伤容限高、可再熔融成型或回收利用、环境友好等特性[1-3]，使其在航空航天、国防、军工、汽车轻量化等领域获得广泛应用，为高性能航空飞行器结构件的选材提供了更多方向。然而，航空飞行器的服役环境不断变化，湿热环境对其结构性能的影响较为显著，尤其对复合材料的力学性能、抗疲劳性能等将产生一些不利的影响[4-5]。

近年来国内外众多研究学者针对湿热环境对树脂基复合材料性能影响的问题已有一些研究。Zhang A 等[6] 研究了湿热环境对碳/环氧复合材料层合板静态弯曲强度、弯曲疲劳和残余弯曲强度的影响，结果表明，吸湿能促进复合材料损伤的扩散，循环载荷下结构损伤的积累导致复合材料宏观力学性能的改变，弯曲强度和残余强度保持率随着吸湿时间的延长而降低。Zhong 等[7] 研究了树脂基复合材料在不同湿热环境下材料性能参数的变化，结果显示，随着复合材料吸湿时间的延长，材料的压缩强度和压缩模量均出现了显著的降低。回丽等[8] 研究了树脂基复合材料在不同吸湿率和测试环境下的湿热性能，结果表明，湿热作用导致复合材料基体/界面发生脱粘，弯曲强度随着吸湿量的增加呈现下降的趋势。

由于复合材料连接结构是民用航空结构件中较为薄弱的环节，且焊接后复合材料层合板焊接接头力学性能的演化在湿热环境下将会变得更为敏感，同时，针对热塑性复合材料焊接接头在湿热环境中的吸湿特性、性能变化、失效机制的研究报道甚少。因此本文针对碳纤维增强聚苯硫醚 (Carbon fiber reinforced polyphenylene sulfide, CF/PPS) 复合材料层合板感应焊接接头为研究对象，分别选取 0 天、2 天、5 天、9 天、14 天、20 天这几个时间作为吸湿时间节点，探讨焊接接头的吸湿特性；分析湿热前后 PPS 树脂的化学结构；研究焊接接头在湿热环境下的力学性能变化规律以及焊接接头的失效机制。

1 实验材料及方法

1.1 原材料

CF/PPS 平纹织物预浸料，纤维体积含量为 54vol%，由加拿大 Barrday 公司提供；PPS 树脂薄膜，厚度为 0.2 mm，由日本东丽公司提供；感应加热元件选用 304 平纹编织不锈钢网，丝直径为 0.04 mm、孔径为 0.05 mm。

1.2 试样制备

层板制备：采用平板硫化机 (XLB-660.660.3，青岛鑫业飞机械有限公司) 制备了铺层结构为 $[0°]_8$ 的 CF/PPS 层合板，然后，依据 ASTM-D5868(2014)[9] 测试标准，将 CF/PPS 层合板切割成 100 (径向)× 25 mm 的试样条。

感应焊接：利用中国民航大学研制的感应焊接设备 (CAUC-CW100)，选用不锈钢网作为感应加热元件，并在不锈钢网上下各放置一层 PPS 树脂薄膜，保证焊缝树脂含量。采用前期研究获得的最佳工艺参数 (焊接功率为 2.0 kW、焊接压力为 1.5 MPa、焊接时间为 3 min) 对 CF/PPS 层板试样进行焊接[10]，同时在焊缝中间布置 K 型铂铑热电偶，对焊缝温度进行检测，设备及焊接试样尺寸如图 1 所示。

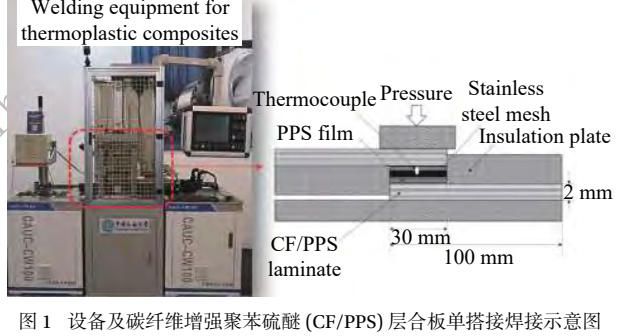


图 1 设备及碳纤维增强聚苯硫醚 (CF/PPS) 层合板单搭接焊接示意图

Fig. 1 Equipment and schematic diagram of single lap welding of carbon fiber reinforced polyphenylene sulfide (CF/PPS) laminates

1.3 湿热试验

根据 HB7401—1996[11] 标准，使用恒温环境箱 (TW20，上海坤科仪器设备有限公司) 对 CF/PPS 层合板母材及焊接试样进行吸湿处理。首先，将 CF/PPS 层合板母材及焊接接头试样放入 70℃ 真空干燥箱中进行干燥处理，每间隔 24 h 称重一次，按照下式计算其脱湿率：

$$M_i = \frac{m_0 - m_i}{m_0} \times 100\% \tag{1}$$

式中：M_i 为试样的脱湿率 (%)；m_i 为试样干燥后质量 (g)；m_0 为试样干燥前质量 (g)。当试样的脱湿率在 0.02% 以内时停止烘干。

https://fhclxb.buaa.edu.cn

然后，环境箱温度设定为 71℃，将烘干后的试样浸泡在去离子水中，每间隔 24 h 取出试样，擦干后称其质量，吸湿时间分为：0 天、2 天、5 天、9 天、14 天、20 天。吸湿率按下式计算：

$$W_i = \frac{G_i - G_0}{G_0} \times 100\% \tag{2}$$

式中：W_i 为试样的吸湿率 (%)；G_i 为试样吸湿后质量 (g)；G_0 为试样吸湿前质量 (g)。

1.4 化学结构分析

使用傅里叶红外变换光谱仪 (Nicolet-10，ThermoFisher) 对 PPS 树脂湿热前后的化学结构进行测试分析。首先将 PPS 树脂粉末与 KBr 在玛瑙罐中混合，然后将研磨好的混合物压制成片，置入红外光谱仪中，对 PPS 树脂粉末进行红外测试。根据吸收峰位置和强度等信息分析湿热前后 PPS 树脂是否有化学反应发生。

1.5 单搭接剪切性能测试

根据 ASTM D5868—2014 标准[9]，采用电子万能材料试验机 (Instron 5982)，加载速度为 1.3 mm/min，对经过不同吸湿时间处理的试样在不同环境条件下 (室温 25℃ 和高温 120℃) 的单搭接剪切性能进行测试，每组试件数量为 5 个，单搭接剪切强度由下式计算：

$$S_{SLS} = \frac{F_{max}}{L \times b} \tag{3}$$

式中：S_{SLS} 为单搭接剪切强度 (MPa)；L 为焊接长度 (mm)；b 为焊接宽度 (mm)；F_{max} 为最大拉力 (N)。

最后利用激光共聚焦显微镜 (OLYMPUS-4100) 对 CF/PPS 层合板感应焊接接头的剪切断口进行观察，分析湿热环境下 CF/PPS 感应焊接接头的失效机制。

2 结果与讨论

2.1 CF/PPS 层合板焊接接头的吸湿特性

CF/PPS 层合板母材和焊接接头在湿热环境中吸湿率与吸湿时间平方根的关系如图 2 所示。可以看出，母材和焊接接头的吸湿曲线在湿热环境中均呈现先明显上升、后趋向稳定的趋势，分为两个阶段：阶段 I，试样的吸湿率随吸湿时间的增加而增加，吸湿率正比于吸湿时间的平方根，该阶段的吸湿行为符合 Fick 第二定律[12]；阶段 II，试样的吸湿率随吸湿时间的增加而趋于稳定，并逐渐达到吸湿饱和状态，该阶段的吸湿行为 Fick 第二定律已不适用。这是由于吸湿初期主要通过复合材料的制造缺陷 (如微裂纹、孔洞等) 吸收水分，因此吸湿率增加较快；而吸湿后期还会发生 PPS 树脂与层合板或不锈钢网脱粘等不可逆过程，其吸湿行为偏离 Fick 定律[13]。

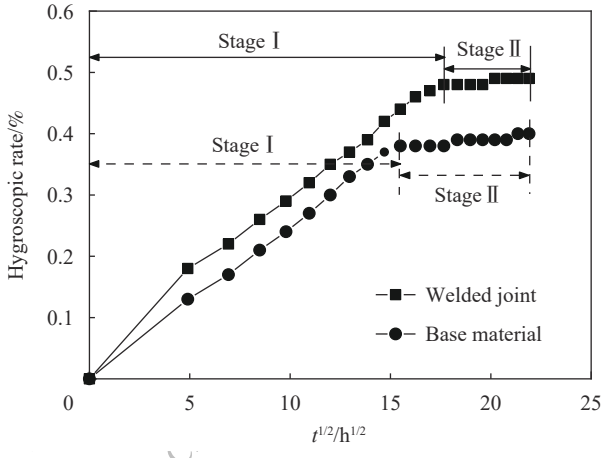


图 2 CF/PPS 层合板母材及焊接接头的吸湿曲线

Fig. 2 Moisture absorption curves of CF/PPS laminates and welded joints

表 1 为两种试样达到吸湿饱和所用时间、饱和吸湿率以及吸湿速率的数值。结合图 2 结果可以看出，在相同湿热环境下，在阶段 I 中 CF/PPS 层合板焊接接头的吸湿速率略大于 CF/PPS 层合板母材，达到吸湿饱和所用的时间也有延长，致使阶段 II 中饱和吸湿率也高于母材试样。这是由于 CF/PPS 层合板焊接接头在制作过程中，由于焊接工艺的影响以及感应加热元件的植入，使其制造缺陷相对于 CF/PPS 层合板母材结构多，水分子可迅速通过焊接接头的缺陷进入材料的内部，吸湿速率较大；饱和吸湿率主要与树脂基体本身的性能、焊接接头内部的制造缺陷以及界面结合状态有关，然而 PPS 树脂分子内无极性基团和亲水基团的存在，则其饱和吸湿率的差异主要体现在焊接接头内部缺陷以及 PPS 树脂与层合板和不锈钢的界面结合上[14]。

2.2 CF/PPS 层合板焊接接头化学结构

PPS 树脂湿热处理前后红外光谱如图 3 所示。可以看到，3 065 cm^{-1} 处是 PPS 树脂分子链中 C—H 伸缩振动峰；1 573、1 471、1 387 cm^{-1} 为苯环 C—C 面内伸缩振动峰；1 092 cm^{-1} 为 C—S 面内伸缩振动峰；1 295 cm^{-1} 是 C—CH 面内变形振动峰，963 cm^{-1} 归属为苯环 C—H 面外变形振动峰；1 075 cm^{-1} 为亚砜基伸缩振动峰，这些都是聚苯硫醚的特征峰[15]。可以发现吸湿前后，PPS 树脂基

表 1　CF/PPS 层合板母材及焊接接头的吸湿参数

Table 1　Moisture absorption parameters of intact specimens and welded joints of CF/PPS laminates

Sample	Time for hygroscopic equilibrium/h	Saturated moisture absorption/%	Hygroscopic rate/h^{-1}
CF/PPS laminate	240	0.3812	0.0249
CF/PPS welding sample	312	0.4801	0.0264

体的红外图谱整体上无明显差别，只是部分特征峰的强弱即相应官能团浓度有所不同，这表明 PPS 树脂湿热前后未发生化学反应，即化学变化不是引起湿热环境下 CF/PPS 层合板焊接接头性能变化的主要原因，其在湿热环境中主要发生的是物理变化。

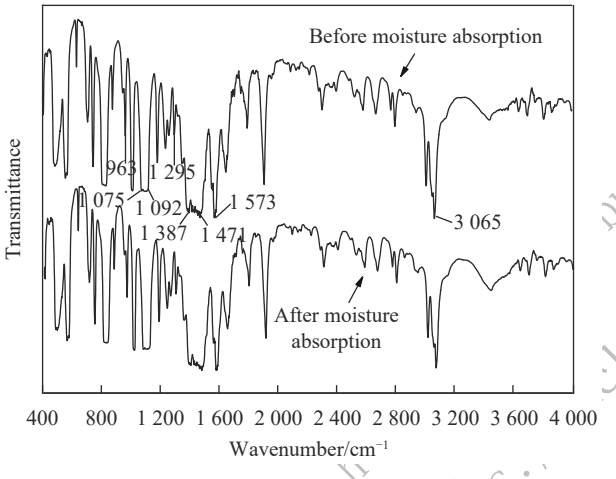


图 3　PPS 树脂湿热处理前后红外光谱

Fig. 3　Infrared spectra of PPS resin before and after hygrothermal treatment

2.3　CF/PPS 层合板焊接接头的剪切性能

图 4 为吸湿前后及不同吸湿时长试样在室温和 120℃ 测试环境中的单搭接剪切强度。可以看出，两种测试温度下随着吸湿时间的延长焊接接头的剪切强度均表现出不同程度的降低；在室温环境下，各吸湿时间焊接接头的剪切强度相对于干态焊接接头分别降低了 15%、18%、23%、32% 和 38%；而 120℃ 环境下，各吸湿时间焊接接头的剪切强度相对于干态焊接接头分别降低了 12%、15%、22%、37% 和 44%；这表明随着吸湿处理时间的延长，水分不断进入焊接接头，使裂纹空隙等制造缺陷进一步扩展，从而削弱了 PPS 树脂与不锈钢网和碳纤维间的界面粘接力，另外由于 PPS 树脂与碳纤维和不锈钢网的湿膨胀系数不同，在其界面处会产生湿应力，最终降低了焊接接头的剪切性能[16-17]。同时发现，相同吸湿时间的焊接接头在室温环境下的剪切强度要高于在 120℃ 环境下的接头强度；120℃ 环境下吸湿时间 20 天焊接接头的剪切强度相对于室温下干态接头强度下降了 47%；这说明高温会加速水分对焊接接头剪切性能的损伤，而且碳纤维、PPS 树脂和不锈钢网三者之间的热膨胀系数存在差异，由此在接头内部会产生较大的湿应力和热应力，使焊接接头的剪切强度下降更加明显。

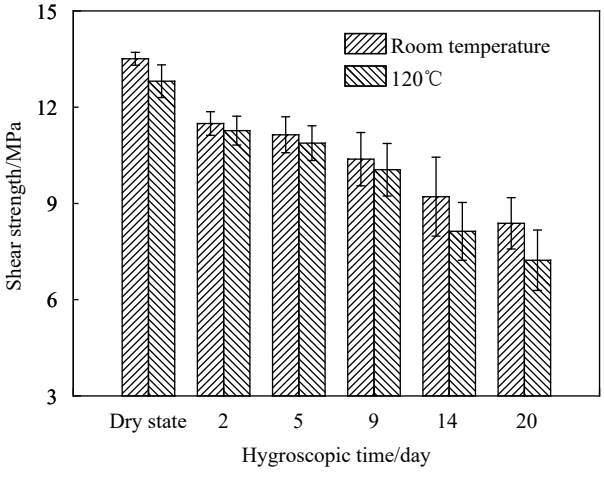


图 4　不同测试温度和吸湿条件下 CF/PPS 层合板焊接接头的剪切强度

Fig. 4　Shear strength of CF/PPS laminate welded joints under different test temperatures and moisture absorption conditions

不同环境温度下 PPS 板材的拉伸载荷-位移曲线如图 5 所示。结果发现在 120℃ 环境下 PPS 树脂的最大拉伸载荷发生下降，其最大拉伸载荷只有室温下的 75%。原因是 120℃ 超过了 PPS 树脂的玻璃化转变温度，虽然此温度下 PPS 树脂的分子链没有移动，但其链段发生运动，表现出高弹性质，直接影响到 PPS 树脂的使用性能，继而会降低 PPS 树脂与碳纤维和不锈钢网界面结合能力，造成焊接接头的剪切强度在高温环境下大幅度下降[18-19]。由此可见，高温和吸湿同时作用时焊接接头剪切性能降低幅度要大于两者分别作用时焊接接头剪切性能降低的幅度。

2.4　CF/PPS 层合板焊接接头剪切断口

图 6 为室温下 CF/PPS 层合板焊接接头经不同吸湿时间处理后的剪切断口形貌。干态焊接接头剪切断口形貌如图 6(a) 所示，断口处不锈钢网和

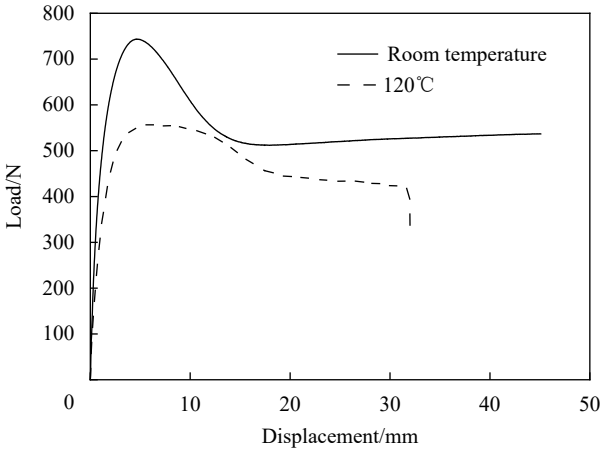


图 5　不同测试温度下 PPS 板材的载荷-位移曲线

Fig. 5　Load-displacement curves of PPS sheet at different test temperatures

碳纤维均出现断裂，其表面均匀附着大量的 PPS 树脂，表明焊接接头呈现良好的结合状态，在剪切试验中，不锈钢网起到了增强的作用，焊接接头显示出较强的剪切性能。从图 6(b)~6(d) 可以看出，吸湿时间为 2 天、5 天、9 天焊接接头的剪切断口形貌与干态接头的断裂形式相似，都是以不锈钢网破坏为主，部分不锈钢网表面树脂含量较少，没有明显的界面脱粘现象，说明在剪切应力作用下大部分的不锈钢网-树脂基体-碳纤维界面黏结性能良好，没有提前破坏；这是由于虽然提高环境湿度会导致焊接接头不锈钢网-树脂基体-碳纤维界面湿应力的产生，但由于对焊接接头吸湿处理的时间较短，其吸湿率较低，湿应力较小，湿热环境对不锈钢网-树脂基体-碳纤维界面造成的总体损伤较轻，使焊接接头剪切强度发生小幅度下降[20]。图 6(e) 和图 6(f) 分别为吸湿时间 14 天和 20 天焊接接头的剪切断口形貌。与干态焊接接头相比，经 14 天和 20 天吸湿处理的接头断口处不锈钢网和碳纤维表面黏附的树脂含量明显减少，部分表面比较光滑，在剪切载荷作用下不锈钢网及碳纤维均出现脱粘现象，表明在高湿环境下，不锈钢网-树脂基体-碳纤维界面产生较大湿应力，对焊接接头造成严重损伤，界面失效后剪切应力无法在焊缝处实现有效传递，最终导致宏观上焊接接头剪切强度下降。

高温下不同吸湿时间 CF/PPS 层合板焊接接头的剪切断口形貌如图 7 所示。可以看出，高温下干态焊接接头剪切断口不锈钢网断裂较为整齐，而且树脂形态也比较完整，断口处几乎不存在因

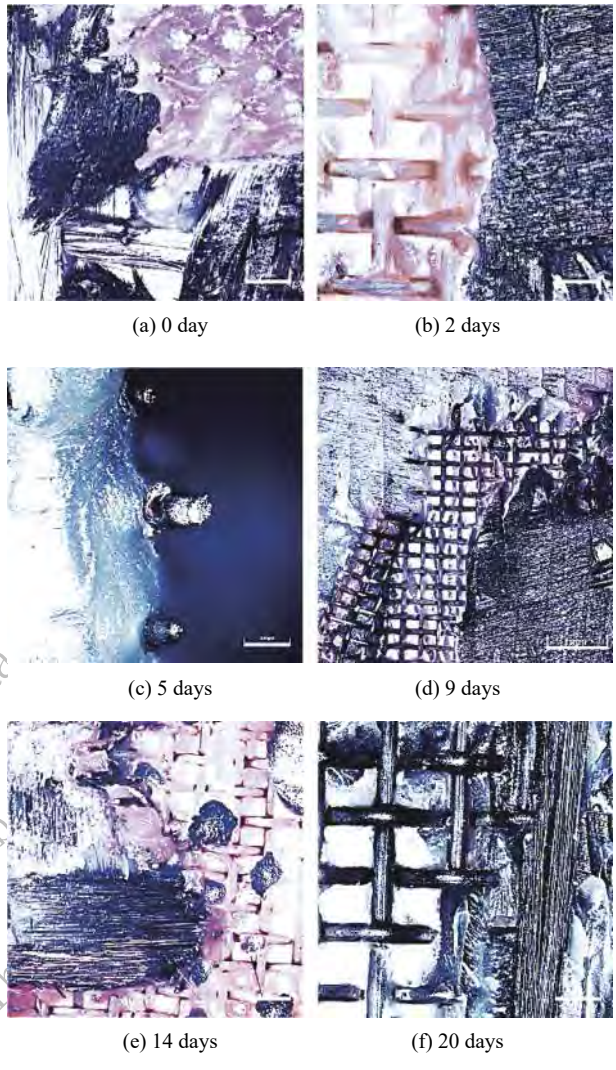


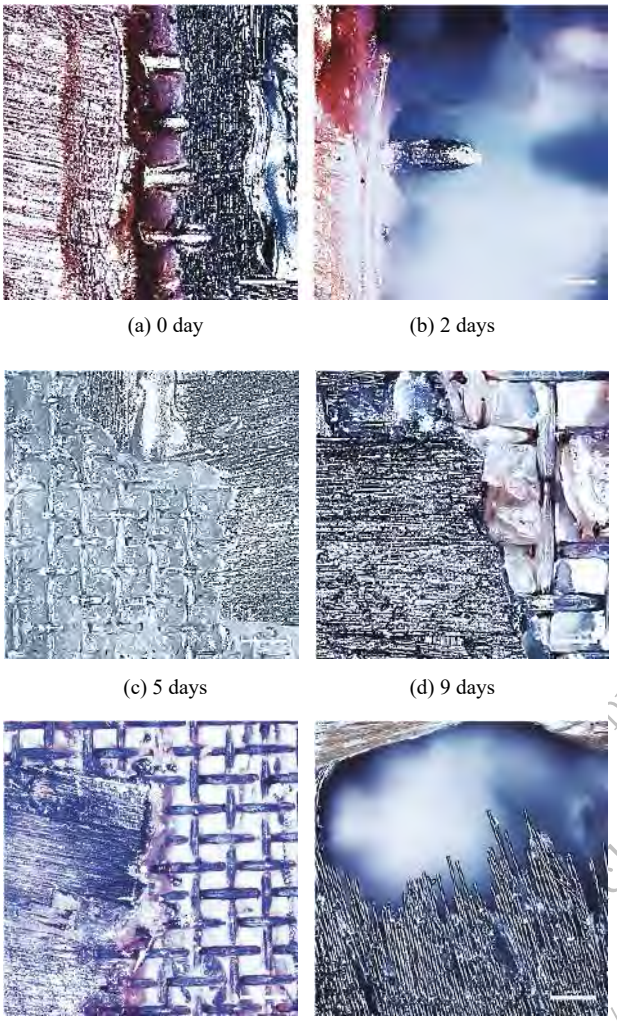
图 6　室温下不同吸湿条件 CF/PPS 层合板焊接接头剪切断口形貌

Fig. 6　Shear fracture morphologies of CF/PPS laminate welded joints under different moisture absorption conditions at room temperature

不锈钢网断裂而产生的明显裂纹和孔洞，这说明高温对干态焊接接头剪切强度的影响较小。

然而，高温下经不同吸湿时间处理的焊接接头剪切断口形貌存在明显差异，当吸湿时间为 2~5 天时，焊接接头的断口形貌与干态焊接接头相比基本一致，不锈钢网均发生断裂，树脂与碳纤维和不锈钢网结合较好，具有一定的界面黏合力，焊接接头剪切性能退化不大；当吸湿时间超过 9 天时，焊接接头剪切断口处裂缝与孔洞增多，部分树脂从纤维上和不锈钢网上脱粘，对不锈钢网-树脂基体-碳纤维界面造成了一定损伤，导致焊接接头剪切性能降低；当吸湿时间达到 20 天时，焊接接头剪切断口处的碳纤维上黏附的树脂明显减少，碳纤维表面存在大量絮状树脂，树脂脱粘现象严重，在剪切实验中，界面脱粘为主要的接

https://zhclxb.buaa



(a) 0 day (b) 2 days

(c) 5 days (d) 9 days

(e) 14 days (f) 20 days

图 7 高温下不同吸湿条件 CF/PPS 层合板焊接接头剪切断口形貌

Fig. 7 Shear fracture morphologies of CF/PPS laminate welded joints under different moisture absorption conditions at high temperature

头失效形式，最终导致焊接接头剪切性能下降明显。这表明在 120℃ 高温环境下，提升环境湿度会加剧不锈钢网-树脂基体-碳纤维的界面损伤，使焊接接头的界面结合弱化。原因是对于湿热处理后的试样，高温环境一方面会促进水分子进入焊接接头裂缝空隙等缺陷，使制造缺陷进一步扩展，另一方面碳纤维、PPS 树脂和不锈钢网三者之间的湿膨胀系数存在差异，接头吸水后在其界面处产生一定的湿应力，而高温环境会加剧界面湿应力的扩大，同时接头内部也会产生显著的热应力，造成界面严重损伤，导致焊接接头的剪切性能在高温高湿的环境下出现大幅度下降[21]。

3 结 论

(1) 碳纤维增强聚苯硫醚 (Carbon fiber reinforced polyphenylene sulfide, CF/PPS) 层合板母材和焊接接头的吸湿曲线均分为两个阶段：阶段 I，试样的吸湿行为遵守 Fick 定律；阶段 II，试样逐渐达到吸湿饱和状态，Fick 定律不再适用。在相同湿热条件下，焊接接头相对于层合板母材在吸湿初期的吸湿速率略大，在吸湿后期达到吸湿饱和所用时间与饱和吸湿率也明显大于层合板母材。

(2) 红外光谱测试结果表明：湿热环境未造成 PPS 树脂化学结构的改变，即在湿热环境下 CF/PPS 层合板焊接接头性能变化的原因不是化学反应，其吸湿行为主要为水分子的渗透与扩散作用。

(3) 经湿热处理后，在室温或 120℃ 环境下 CF/PPS 层合板焊接接头的剪切强度均发生下降，且接头剪切强度下降的幅度随着吸湿时间的增加而逐渐增大，但是在 120℃ 环境下，相同吸湿时间焊接接头的剪切强度下降幅度要比室温下幅度大，120℃ 吸湿 20 天焊接接头剪切强度降低率高达 47%。

(4) CF/PPS 层合板感应焊接接头剪切断口观察分析结果表明：室温干态下焊接接头不锈钢网和碳纤维的断裂是主要失效形式，而高温高湿下界面脱粘为焊接接头典型的失效特征，继而使宏观上焊接接头具有不同的剪切强度，原因是在高温高湿作用下不锈钢网-树脂基体-碳纤维界面上会产生较大的热应力和湿应力，并且高温环境使 PPS 树脂基体由玻璃态转变为高弹态，导致焊接接头的剪切性能严重下降。

https://fhclxb.buaa.edu.cn

参考文献：

[1] 秦明. 热塑性聚芳醚酮类树脂基复合材料的制备及连接技术研究[D]. 杭州：浙江大学, 2004.
QIN M, Study on poly aryl ether ketone matrix thermo plastic composites: Processing and fusion bonding technologies[D]. Hangzhou: Zhejiang University, 2004(in Chinese).

[2] 肖德凯, 张晓云, 孙安垣. 热塑性复合材料研究进展[J]. 山东化工, 2007, 36(2)：15-21.
XIAO D K, ZHANG X Y, SUN A H. Research progress of thermoplastic composites[J]. Shandong Chemical Industry, 2007, 36(2)：15-21(in Chinese).

[3] MENG F, MCGRATH K P, HOVEYDA A H. Multifunctional organoboron compounds for scalable natural product synthesis[J]. Nature, 2014, 513(7518)：367-374.

[4] PEI S, YAN Z, LUO Y, et al. Effect of temperature and cyclic hygrothermal aging on the interlaminar shear strength of

carbon fiber/bismaleimide(BMI) composite[J]. Materials & Design，2011，32(8)：4341-4347.

[5] RAY B C, RATHORE D. Environmental damage and degradation of FRP composites: A review report[J]. Polymer Composites，2015，36(3)：410-423.

[6] ZHANG A, LU H, ZHANG D. Synergistic effect of cyclic mechanical loading and moisture absorption on the bending fatigue performance of carbon/epoxy composites[J]. Journal of Materials Science，2014，49(1)：314-320.

[7] ZHONG Y, ZHOU J. Study of thermal and hygrothermal behaviors of glass/vinyl ester composites[J]. Journal of Reinforced Plastics and Composites，1999，18(17)：1619-1629.

[8] 回丽, 张旭, 许梁, 等. 碳纤维/QY9611复合材料湿热性能研究[J]. 化工新型材料, 2015, 43(8)：155-157.
HUI L, ZHANG X, XU L, et al. Study on hygrothermal properties of carbon fiber/QY9611 composites[J]. New Chemical Materials，2015，43(8)：155-157(in Chinese).

[9] American Society for Testing Material. Standard test method for lap shear adhesion for fiber reinforced plastic (FRP) bonding: ASTM D—5868[S]. West Conshohocken USA: American Society for Testing Material, 2014.

[10] 韩志勇, 陈栋, 路鹏程. 碳纤维增强聚苯硫醚复合材料感应焊接研究[J]. 塑料工业, 2019, 47(11)：134-140.
HAN Z Y, CHEN D, LU P C. Induction welding of carbon fiber reinforced polyphenylene sulfide composites[J]. China Plastics Industry，2019，47(11)：134-140(in Chinese).

[11] 中国航空工业公司. 树脂基复合材料层板湿热环境吸湿试验方法: HB 7401—96[S]. 中国: 航空工业公司, 2005.
China's Aviation Industry Corporation. Standard test method for moisture absorption of resin-based composite laminates in hygrothermal environment: HB 7401—96[S]. China: Aviation Industry Corporation, 2005 (in Chinese).

[12] MAGGANA C, PISSIS P. Water sorption and diffusion studies in an epoxy resin system[J]. Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics，1999，37(11)：1165-1182.

[13] 冯振宇, 解江, 迟琪琳. 湿热环境对复合材料单向板拉伸性能的影响[J]. 高分子材料科学与工程, 2018, 34(11)：41-47.
FENG Z Y, XIE J, CHI Q L. Effect of hygrothermal environment on tensile properties of unidirectional composite plates[J]. Polymeric Materials Science and Engineering，2018，34(11)：41-47(in Chinese).

[14] 郑路, 常新龙, 赵峰. 湿热环境中复合材料吸湿性研究[J]. 湖北航天科技, 2008(1)：46-49.
ZHEN L, CHANG X L, ZHAO F. Study on hygroscopicity of composites in hot and humid environment[J]. Hubei Aerospace Science and Technology，2008(1)：46-49(in Chinese).

[15] 李文刚, 路海冰, 黄标. 热处理聚苯硫醚的红外光谱分析[J]. 合成纤维工业, 2012, 35(2)：71-73.
LI W G, LU H B, HUANG B. Infrared spectrum analysis of heat treated polyphenylene sulfide[J]. China Synthetic Fiber Industry，2012，35(2)：71-73(in Chinese).

[16] 冯青, 李敏, 顾轶卓. 不同湿热条件下碳纤维/环氧复合材料湿热性能实验研究[J]. 复合材料学报, 2010, 27(6)：16-20.
FENG Q, LI M, GU Y Z. Experimental study on hygrothermal properties of carbon fiber/epoxy composites under different hygrothermal conditions[J]. Acta Materiae Compositae Sinica，2010，27(6)：16-20(in Chinese).

[17] BOTELHO E C, PARDINI L C, REZENDE M C. Hygrothermal effects on the shear properties of carbon fiber/epoxy composites[J]. Journal of Materials Science，2006，41(21)：7111-7118.

[18] 高坤, 史汉桥, 孙宝岗. 湿热老化对玻璃纤维/环氧树脂复合材料性能的影响[J]. 复合材料学报, 2016, 33(6)：1147-1152.
GAO K, SHI H Q, SUN B G. Effect of hygrothermal aging on properties of glass fiber/epoxy resin composites[J]. Acta Materiae Compositae Sinica，2016，33(6)：1147-1152(in Chinese).

[19] 管清宇, 李卫平. 湿热环境对7781/CYCOM 7701玻璃纤维/环氧复合材料典型力学性能的影响[J]. 复合材料学报, 2018, 35(12)：60-69.
GUAN Q Y, LI W P. Effect of hygrothermal environment on typical mechanical properties of 7781/CYCOM 7701 glass fiber/epoxy composites[J]. Acta Materiae Compositae Sinica，2018，35(12)：60-69(in Chinese).

[20] 刘淑峰, 程小全, 包建文. 湿热环境对树脂基复合材料性能影响的分析[J]. 高分子材料科学与工程, 2014, 30(9)：183-190.
LIU S F, CHENG X Q, BAO J W. Analysis of the influence of hygrothermal environment on the properties of resin matrix composites[J]. Polymeric Materials Science and Engineering，2014，30(9)：183-190(in Chinese).

[21] 巩天琛. 湿热环境对CFRP层板性能影响及机理研究[D]. 天津：中国民航大学, 2017.
GONG T C. Effect of hot and humid environment on properties of CFRP laminates and its mechanism[D]. Civil Aviation University of China, 2017(in Chinese).

https://fhclxb.buaa.edu.cn

复合材料学报
Acta Materiae Compositae Sinica

第 38 卷 第 9 期 9 月 2021 年
Vol. 38 No. 9 Sep 2021

DOI：10.13801/j.cnki.fhclxb.20201210.001

碳纤维-玻璃纤维混杂增强环氧树脂三维编织复合材料薄壁圆管压溃吸能特性与损伤机制

张徐梁[1]，阳玉球*[2]，阎建华[3]，马岩*[4]

（1. 东华大学 纺织学院 上海市高性能纤维复合材料省部共建协同创新中心，上海 201620；2. 东华大学 产业用纺织品教育部工程研究中心，上海 201620；3. 东华大学 纺织科技中心，上海 201620；4. 南通大学 纺织服装学院，南通 226019）

摘 要：基于三维编织成型及真空辅助树脂传递成型技术，制备了编织纱和轴纱不同混杂方式（编织纱/轴纱：碳纤维-碳纤维（CF-CF）、碳纤维-玻璃纤维（CF-GF）；玻璃纤维-碳纤维（GF-CF））增强环氧树脂（EP）的三类三维编织复合材料薄壁圆管，通过准静态轴向压溃及详细的破坏断面观察，研究了纤维混杂方式对薄壁圆管的能量吸收性能和破坏模式的影响。研究发现：CF-CF/EP 样品的比能量吸收值分别比 GF-CF/EP 大 36%，比 CF-GF/EP 大 12%。编织纱为碳纤维时（CF-CF/EP 及 CF-GF/EP），圆管的破坏模式均为折叠破坏模式，编织纱采用碳纤维能有效地遏制中央裂纹的轴向扩展，折叠变形的三维结构内部发生了较多细小的微观破坏。而编织纱为玻璃纤维的 GF-CF/EP，破坏模式则为开花内外弯曲式，中央裂纹产生，三维结构呈现分层并向圆管内外弯曲。

关键词：三维编织；纤维混杂；复合材料；能量吸收机制；轴向准静态压缩

中图分类号：TB332 **文献标志码**：A **文章编号**：1000-3851(2021)09-2814-08

Crushing energy absorption characteristics and damage mechanism of carbon fiber-glass fiber hybrid reinforced epoxy 3D braided composite thin-walled circular tube

ZHANG Xuliang[1], YANG Yuqiu*[2], YAN Jianhua[3], MA Yan*[4]

(1. Shanghai Collaborative Innovation Center for High Performance Fiber Composites, School of Textiles, Donghua University, Shanghai 201620, China; 2. Key Laboratory of Textile Technology of Ministry of Education, Donghua University, Shanghai 201620, China; 3. Donghua University, Textile Technology Center, Shanghai 201620, China; 4. School of Textile and Clothing, Nantong University, Nantong 226019, China)

Abstract: Based on 3D braiding and vacuum assisted resin transfer molding, three types of epoxy (EP) matrix three-dimensional braided composite thin-walled circular tubes with different hybrid modes (braided yarn/axial yarn: carbon fiber-carbon fiber (CF-CF), carbon fiber-glass fiber (CF-GF), glass fiber-carbon fiber (GF-CF)) were prepared. Through quasi-static axial crushing and detailed observation of failure section, the influence of fiber hybrid mode of thin-walled tube on energy absorption performance and failure mode was studied. The results show that: the specific energy absorption values of CF-CF/EP samples are 36% and 12% higher than those of GF-CF/EP and CF-GF/EP, respectively. When the braided yarns are made of carbon fiber (CF-CF/EP and CF-GF/EP), the failure mode of circular tube is folding failure mode. Carbon fiber is used in braided yarn to effectively restrain the axial expan-

收稿日期：2020-09-14；修回日期：2020-10-17；录用日期：2020-12-02；网络首发时间：2020-12-11 14:11:48
网络首发地址：https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20201210.001
基金项目：国家商用飞机制造工程技术研究中心创新基金项目（COMAC-SFGS-2019-342）；江苏省高校自然科学研究面上项目（19KJB430029）
通信作者：阳玉球，博士，教授，博士生导师，研究方向为纺织复合材料 E-mail: amy_yuqiu_yang@dhu.edu.cn；
马岩，博士，副教授，研究方向为纺织复合材料 E-mail: mayan0416@ntu.edu.cn

引用格式：张徐梁，阳玉球，阎建华，等. 碳纤维-玻璃纤维混杂增强环氧树脂三维编织复合材料薄壁圆管压溃吸能特性与损伤机制 [J]. 复合材料学报，2021，38(9)：2814-2821.
ZHANG Xuliang, YANG Yuqiu, YAN Jianhua, et al. Crushing energy absorption characteristics and damage mechanism of carbon fiber-glass fiber hybrid reinforced epoxy 3D braided composite thin-walled circular tube[J]. Acta Materiae Compositae Sinica, 2021, 38(9): 2814-2821(in Chinese).

https://fhclxb.buaa.edu.cn
https://fhclxb.buaa.edu.cn

sion of central crack, and more tiny micro damage occurs in the 3D structure of folding deformation. However, when the braided yarn is made of glass fiber (GF-CF/EP), and the failure mode is flowering and bending inside and outside, the central crack is produced, and the 3D structure presents delamination and bends to the inside and outside of circular tube.

Keywords: three dimensional braiding; fiber hybrid; composite; energy absorption mechanism; quasi-static axial compression

近年来，随着交通事故频发，人们对汽车安全性提出了更高的要求。纤维增强复合材料因其具有性能可设计、比刚度大、比强度高、抗疲劳、高吸能等优点[1-2]，受到汽车领域的广泛青睐。传统的纤维增强复合材料，一般是通过采取短纤维增强基体，或采取长纤维以及二维织物预浸料通过铺层工艺获得复合材料制件。但此类复材的层间无纤维通过，层间性能差，特别是轴向压缩时易产生分层，导致材料底部失稳[3-6]。三维编织预成形的纤维增强复合材料，具有完全整体的增强系统，纤维在面内和面外的各个方向取向。尤其是厚度方向的增强，理论上有可能消除复合材料的分层现象[7]，其在航空航天领域的机翼上和汽车领域的一些内饰件以及承力件上的得到了应用[8]。

目前三维编织预成型的纤维增强复合材料的能量吸收研究以碳纤维增强复合材料为主。Zhou H L[9] 等对三维编织碳纤维复合材料管的横向冲击性能进行了实验和数值研究。通过改变编织层数制备了三种编织复合管。在改进的分离式Hopkinson压杆 (SHPB) 装置上进行了三种冲击气压下的横向冲击试验。其试验结果表明，吸收能量随气体压力的增大而增大。编织层数的增加会增加能量吸收。Gu B H[10] 等分析了三维编织碳纤维复合材料在不同应变率压缩下的能量吸收特性。在材料试验机 MTS810.23 和分离式 Hopkinson 压杆 (SHPB) 装置上对三维四步矩形编织复合材料试件进行了测试，获得了准静态和高应变率状态下的面外和面内压缩应力-应变曲线。发现了三维编织复合材料吸收的能量随应变速率的增加而增加。三维编织复合材料的能量吸收功率随应变速率的增加而增大，主要集中在高频区。而对于准静态压缩，其功率分布在很窄的频率范围内，并且比高应变率下的功率要小。Zhang D[11] 等对八种不同编织结构的三维编织复合材料和传统的二维层状复合材料进行了低速冲击和冲击后压缩试验。瞬态冲击力响应表明，对于三维编织复合材料，纤维和基体作为一个整体来承受冲击载荷，并表现出渐进的破坏过程，这与二维层合板有很大不同。三维编织复合材料的能量吸收率比二维层合板低3.53 %~7.6 %，这意味着基体和纤维损伤所消耗的冲击能量更少。Chiu C H[12] 等研究了三维编织复合材料方管的破碎特性。结果表明，三维碳纤维/环氧编织复合材料管的破坏模式包括压剪破坏、轴向弯曲和局部屈曲、编织物的剪切和拉伸破坏。轴向纱线在能量吸收占主导地位，而编织纱线控制着破坏模式。

考虑到碳纤维成本较高，本研究通过采用玻璃纤维取代部分碳纤维来降低成本，同时还可以得到独特的单项或组合的性质，考察只用单一类型纤维所不易得到的吸能特性。本文基于三维编织成型及真空辅助树脂传递成型技术，制备了编织纱和轴纱不同混杂方式的三维编织复合材料薄壁圆管，通过准静态轴向压溃及光学观察，重点研究薄壁圆管的混杂方式对能量吸收性能和破坏模式的影响，并讨论其压溃失效机理。

1 实 验

1.1 材料与试样

本文采用东丽公司生产的 12K T700 碳纤维 (CF) 和浙江巨石集团生产的 1200 tex 398 E6 玻璃纤维 (GF) 为增强体，以 JC-02A 型环氧树脂作为基体制备复合材料薄壁圆管。具体性能参数如表 1 所示。

表 1 原材料性能

Table 1 Properties of raw materials

Property	T700 CF	398 GF	JC-02A epoxy
σ/MPa	4 900	2 450	—
E/GPa	230	81.95	—
ρ/(g·cm^{-3})	1.8	2.64	1.12

Notes: CF—Carbon fiber; GF—Glass fiber; σ—Tensile strength; E—Tensile modulus; ρ—Density.

1.2 编织及固化

三维编织排纱示意图如图 1 所示。纱线分为编织纱和轴纱两个系统。编织纱挂在机器底盘上可以运动的携纱器上，而轴纱直接挂在机器底盘上。在编织过程中，每个携纱器按一定的规律在机器底盘上沿不同的方向运动，从而带动编织纱

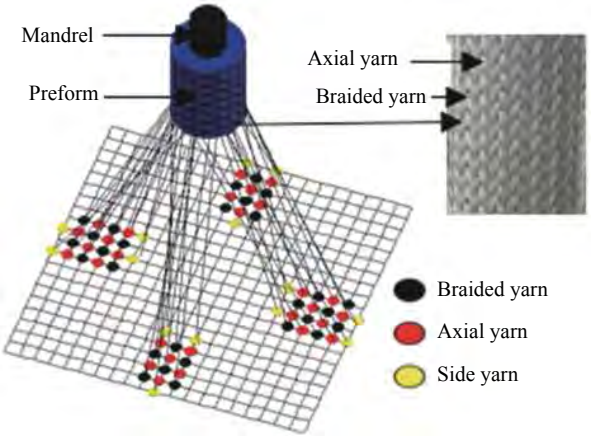


图 1　三维五向编织 (2 层 14 列) 排纱示意图

Fig. 1　Schematic diagram of 3D five direction braided yarn arrangement with 2 layers and 14 rows

运动，但轴纱不动。所以编织纱在三维空间中相互交织、交叉在一起，同时又把轴纱包围起来，形成一个不分层的整体结构[13-19]。加入轴纱的编织结构称为三维五向结构，而没有轴纱的结构称为三维四向结构。在编织过程中，由于纱线的交织和交叉，就形成了预制件。三维五向圆管编织预制件使用四步法进行编织[20-22]。其中，编织角为编织纱与预制件轴向的夹角，编织纱线根数以下式计算：

$$N = n(2m+1) \tag{1}$$

其中：N 为总纱线根数；n 为列数；m 为层数。主体携纱器按周向和径向排列成主体纱阵，沿径向排列的编织纱携纱器数量代表编织层数 m，圆周方向编织纱携纱器数量为编织列数 n，边纱在主体纱内、外围间隔排列。图 1 作为例子，显示了 2 层 14 列的三维五向编织的排纱示意图。

预制件制成后，如图 2 所示，通过真空辅助树脂传递成型法 (Vacuum assisted resin transfer molding，VARTM) 浸润树脂后固化成型。芯模使用实心硅胶棒易于脱模，环氧树脂与固化剂配比为 100∶85，固化工艺为：90℃ 条件下保温 2 h 后，升温至 110℃ 并保温 1 h，继续升温至 130℃ 并保温 4 h 完成固化。试样首先冷却至室温，再进行脱模处理。

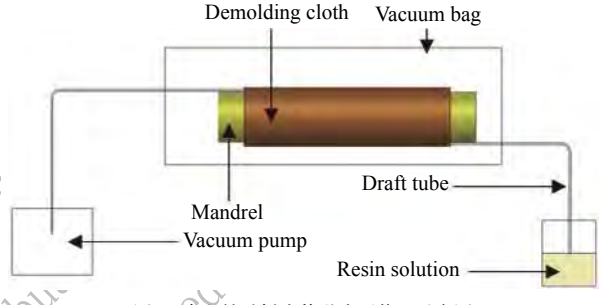


图 2　真空辅助树脂传递成型装置示意图

Fig. 2　Schematic diagram of vacuum assisted resin transfer molding device

本文制备了编织纱和轴纱不同混杂方式的三类三维编织复合材料薄壁圆管，以“编织纱-轴纱/基体”方式命名，具体为：碳纤维-碳纤维 (CF-CF/EP)、碳纤维-玻璃纤维 (CF-GF/EP)、玻璃纤维-碳纤维 (GF-CF/EP)。三类编织复合材料薄壁圆管具体参数如表 2 所示。

表 2　三维编织复合材料薄壁圆管的参数

Table 2　Parameters of 3D braided composite thin-walled circular tube

Specimen	θ/(°)	T/mm	V_{cf}/%	V_{gf}/%
CF-CF/EP	32	3.28	45.56	0
CF-GF/EP	33	3.47	27.67	18.86
GF-CF/EP	35	3.88	19.98	26.56

Notes: CF—Carbon fiber; GF—Glass fiber; EP—Epoxy resin; CF-CF/EP—Braiding yarn is CF, axial yarn is CF; CF-GF/EP—Braiding yarn is CF, axial yarn is GF; GF-CF/EP—Braiding yarn is GF, axial yarn is CF; V_{cf}—Fiber volume fraction of carbon fiber, V_{gf}—Fiber volume fraction of glass fiber; T—Thickness of wall; θ—Braiding angle.

1.3　准静态压缩测试及光学观察

薄壁圆管被切割成高度为 50 mm 的标准试样，一端打磨 45 °的倒角使管件在压缩过程中获得渐进破坏模式；准静态压缩测试在 INSTRON(4206) 型的万能试验机上进行，压缩速度为 5 mm/min；利用摄像机记录压缩全程；对压溃后的管件，放入长方体塑料容器中，灌入处理好的树脂没过试样一定高度，进行包埋，再放入烘箱中进行二次固化，固化好后的试样选取截面切割、抛光等处理后，通过光学显微镜观察薄壁管压溃过程中的

http://fhclxb.buaa.edu.cn

微观损伤。

2 结果和讨论

2.1 三维编织复合材料薄壁圆管压缩过程

CF-CF/EP 和 CF-GF/EP 在准静态压缩过程中的破坏过程和载荷-位移曲线分别如图 3 和图 4 所示。

由图 3(a) 和图 3(b) 可见，CF-CF/EP 在整个压缩过程中，管壁被压缩产生了较小程度的折叠，其压缩后折叠部分的高度为 13.44 mm，折叠的数目为 10 个，一个折叠高度为 1.344 mm；由图 3(c) 可以看出，CF-CF/EP 的压缩载荷在到达最高点后仅有较小的波动，所以这一压缩破坏过程属于稳定的渐进破坏过程。

而由图 4(a) 和图 4(b) 可见，CF-GF/EP 在整在压缩过程中，管壁被压缩产生了较大的折叠，其压缩后折叠部分的高度为 15.48 mm，折叠的数目为 6 个，一个折叠的高度为 2.58 mm。图 4(c) 表明其压缩破坏过程也是稳定的渐进破坏过程。CF-CF/EP 和 CF-GF/EP 的破坏模式属于渐进式折叠破坏模式。

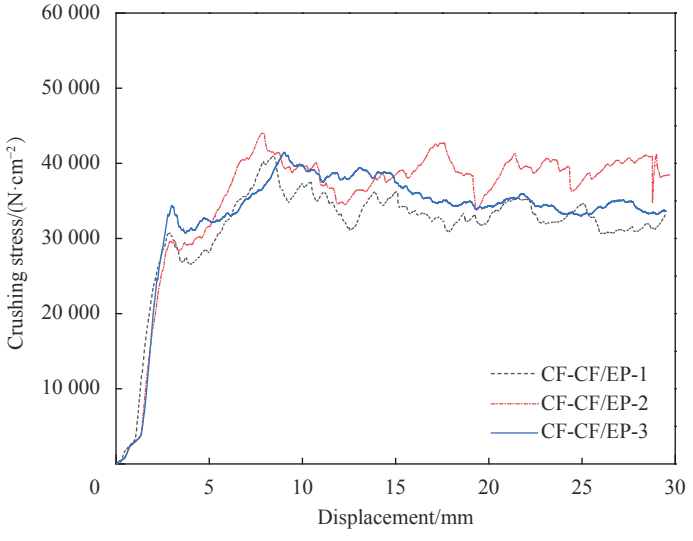
GF-CF/EP 的准静态压缩过程中的破坏形式和载荷-位移曲线图如图 5 所示。



(a) CF-CF/EP axial compression process diagram



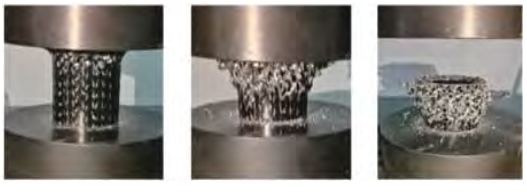
(b) Observation of sample after CF-CF/EP compression



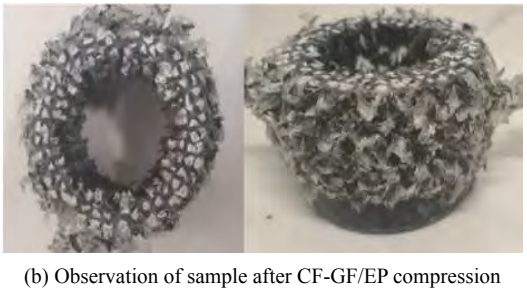
(c) CF-CF/EP axial compression load-displacement curves

图 3 CF-CF/EP 轴向压缩过程图及载荷-位移曲线

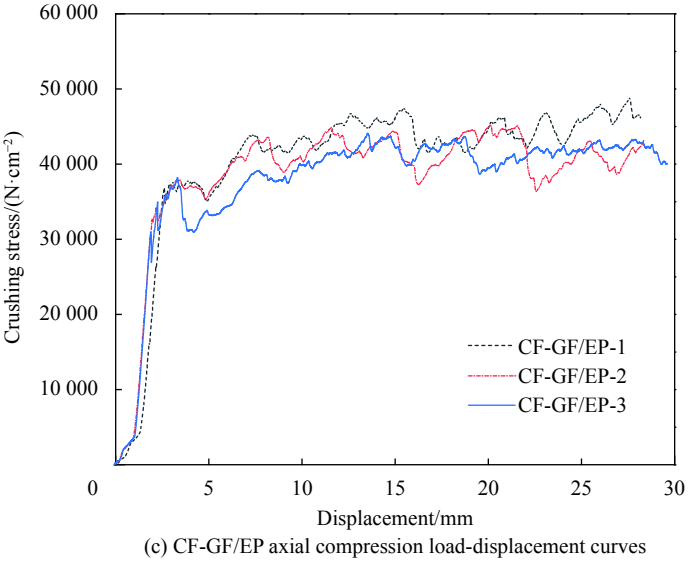
Fig. 3 CF-CF/EP axial compression process diagram and load-displacement curves



(a) CF-GF/EP axial compression process diagram



(b) Observation of sample after CF-GF/EP compression



(c) CF-GF/EP axial compression load-displacement curves

图 4 CF-GF/EP 轴向压缩及载荷-位移曲线

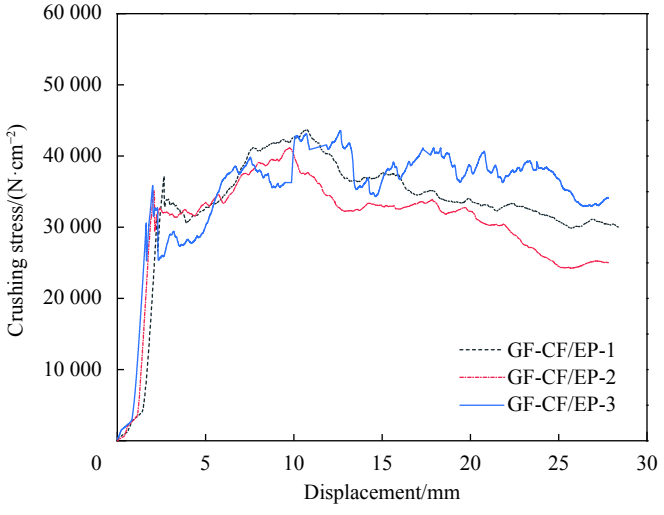
Fig. 4 CF-GF/EP axial compression process diagram and load-displacement curves



(a) GF-CF/EP axial compression process diagram



(b) Observation of sample after GF-CF/EP compression



(c) GF-CF/EP axial compression load displacement diagram

图 5　GF-CF/EP 轴向压缩过程及载荷-位移曲线

Fig. 5　GF-CF/EP axial compression process diagram and load-displacement curves

由图 5(a) 和图 5(b) 可见，在整个压缩过程中，GF-CF/EP 管壁被压缩而破裂成众多的碎叶，且具有树脂及纤维脱落，并且分别向管内和管外弯曲；由图 5(c) 可见，GF-CF/EP 载荷在达到最高点后仅有较小的波动，属于稳定的渐进破坏形式，而由从图 5 可以看出，不同于折叠破坏模式的 CF-CF/EP 和 CF-GF/EP，GF-CF/EP 在压缩过程中破坏模式为明显的开花内外弯曲式。

2.2　三维编织复合材料薄壁圆管能量吸收性能

比能量吸收值 *Es* 是评价材料吸能特性的重要指标，即总吸收能量 (数值上等于轴向压缩载荷-位移曲线下方面积大小) 与压缩质量的比值[23-24]。典型的复合材料管件物轴向压缩载荷-位移曲线如图 6 所示，压缩复材管件在压缩过程中达到第一个峰值载荷之后，载荷会围绕平均载荷上下波动。开花内外弯曲破坏式和渐进式折叠破坏总能量吸收如以下两式所示：

$$U_{\mathrm{T}} = U_{\mathrm{ff}} + U_{\mathrm{bend}} + U_{\mathrm{lc}} + U_{\mathrm{sf}} + U_{\mathrm{fr}} + \mathrm{others} \tag{2}$$

$$U_{\mathrm{T}} = U_{\mathrm{fold}} + U_{\mathrm{ff}} + U_{\mathrm{fr}} + \mathrm{others} \tag{3}$$

式中：U_{ff} 为纤维断裂所吸收的能量；U_{bend} 为叶片弯曲所吸收的能量；U_{lc} 为管壁纵向开裂所吸收的能量；U_{sf} 为筒壁分裂成碎叶所吸收的能量；U_{fr} 为摩擦所吸收的能量；U_{fold} 为管壁折叠所吸收的能量。

总能量吸收值 U_{T} 计算如下：

$$U_{\mathrm{T}} = \int_0^{S_{\mathrm{b}}} P\mathrm{d}S \tag{4}$$

式中：S_{b} 为压缩位移；P 为载荷；S 为位移。

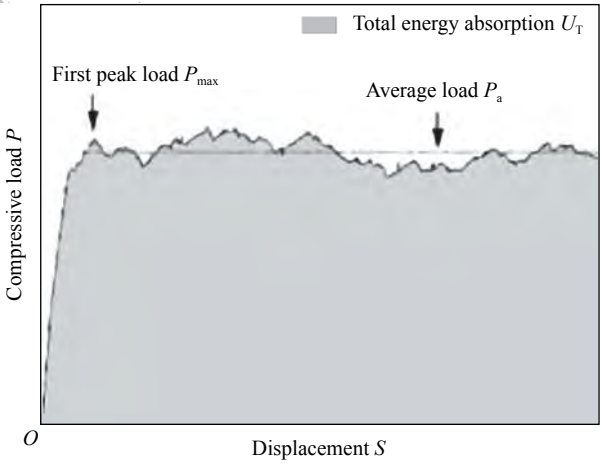


图 6　典型的复合材料管件物轴向压缩载荷-位移曲线[25]

Fig. 6　Typical axial compression load-displacement curve of composite pipe[25]

比能量吸收值 *Es* 为单位质量的材料所吸收的能量值，其计算公式为

$$Es = \int_0^{S_{\mathrm{b}}} P\mathrm{d}S / AL\rho \tag{5}$$

式中：A 为试样截面积；L 为试样压缩长度；ρ 为试样密度。

由此方法计算得到的复合材料试样的比能量吸收值如表 3 所示。可以看出，轴纱相同时，编织纱为碳纤维的 CF-CF/EP 要比编织纱为玻璃纤维的 GF-CF/EP 比能量吸收值大 36 %，编织纱相同时，轴纱为碳纤维的 CF-CF/EP 要比轴纱为玻璃纤维的 CF-GF/EP 比能量吸收值大 12 %，由图 3~5 还可以看出，它们能量吸收的差异与它们之间

https://zhclxb.buaa.edu.cn

表 3 三维编织复合材料薄壁圆管的能量吸收性能

Table 3 Energy absorption properties of 3D braided composite thin-walled circular tube

Type specimen	P_{max}/N	S_{Pmax}	U_T/J	S_{UT}	E_s/(kJ·kg^{-1})	S_{Es}
CF-CF/EP	42 606.31	1 205.96	996.36	47.34	80.58	4.12
CF-GF/EP	46 503.92	1 794.68	1 124.13	9.24	70.45	0.37
GF-CF/EP	43 561.49	1 267.68	902.15	28.42	51.64	1.81

Notes: P_{max}—Maximum load; U_T—Total energy absorption; E_s—Specific energy absorption; S_{Pmax} and S_{Es} , S_{UT}—Standard deviation of P_{max} and standard deviation of Es, U_T.

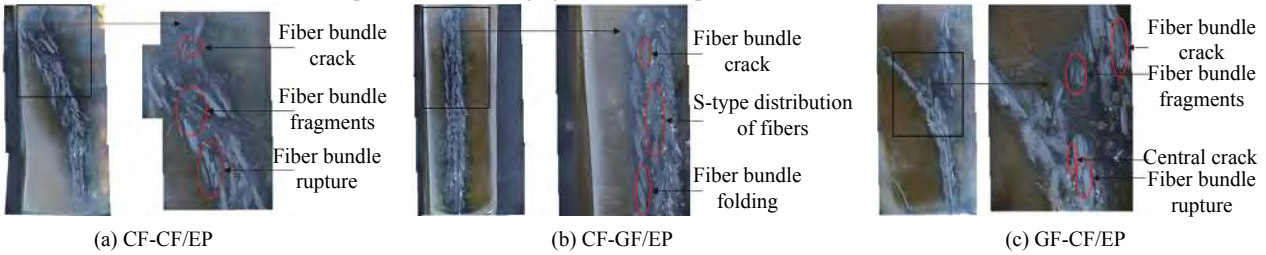
的压缩破坏机理有关，破坏机理为渐进式折叠破坏的复合材料薄壁圆管比能量吸收值要比破坏机理为开花内外弯曲式的复合材料薄壁圆管大。

2.3 三维编织复合材料薄壁圆管能量吸收机制

由于能量吸收能力取决于结构破坏的机理，因此本实验通过绘制试样的截面观察图和模式图，研究其能量吸收机制。

图 7 为三维编织复合材料薄壁圆管试样轴向压缩后的截面观察图。可知，CF-CF/EP 其在压缩的上半部分出现了大量的纤维断裂以及纤维束间裂纹，部分纤维出现了碎片化的特征，三维编织结构发生了严重破坏。CF-GF/EP 为明显的渐进式折叠破坏模式，该破坏模式中纤维束具有明显的折叠状态，试样呈 s 型分布。其出现了少量的纤维束裂纹和纤维束断裂，三维编织结构基本上没有发生破坏。这两种结构，可以有效限制中央裂纹的扩展。GF-CF/EP 从中间劈开分成了两个侧叶，其出现了中央裂纹，在侧叶上也能观察到少量的纤维断裂和纤维束间裂纹，三维编织结构出现了破坏，以编织纱为玻璃纤维的三维结构不能有效控制中央裂纹的扩展。

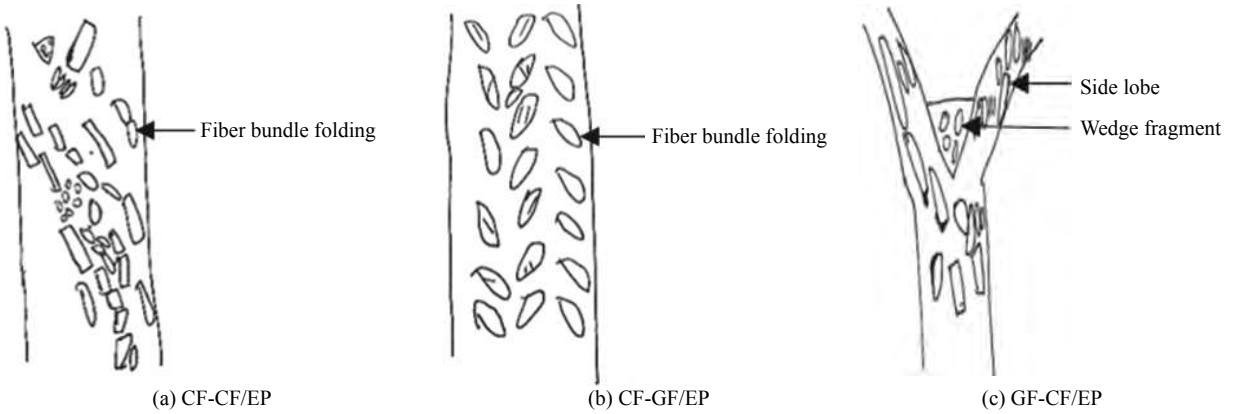
图 8 为三维编织复合材料薄壁圆管试样的截面破坏模式。可知，CF-CF/EP 的破坏模式为渐进式折叠破坏模式，该破坏模式下，编织纱和轴纱纤维发生了大量的折叠，且发生了纤维的大量断裂，因此吸收能量最大。CF-GF/EP 的破坏模式也为渐进式折叠破坏模式，在压缩的过程中，编织纱和轴纱纤维发生大量的折叠，产生了一些纤维



(a) CF-CF/EP (b) CF-GF/EP (c) GF-CF/EP

图 7 三维编织复合材料薄壁圆管试样轴向压缩后的截面观察图

Fig. 7 Section view of 3D braided composite thin-walled circular tube sample after axial compression



(a) CF-CF/EP (b) CF-GF/EP (c) GF-CF/EP

图 8 三维编织复合材料薄壁圆管试样的截面破坏模式

Fig. 8 Failure mode diagram of 3D braided composite thin-walled circular tube sample section

层间裂纹，但并没有产生大量的纤维断裂，主要靠纤维的屈曲吸收能量。GF-CF/EP 的破坏模式为开花破坏模式，该模式中，管壁出现中央裂纹，裂纹扩展，管壁从中间被劈开成向内和向外的叶片，此模式中，裂纹扩展是主要的能量吸收机制，轴纱和编织纱纤维断裂较少，因此其能量吸收性能最小。由图 8 试样的模式图还可知，编织纱采用碳纤维的 CF-CF/EP 和 CF-GF/EP，其能够有效地遏制中央裂纹的轴向扩展，折叠变形的三维结构内部发生了较多细小的微观破坏，如纤维断裂、纤维屈曲。而编织纱为玻璃纤维的 GF-CF/EP，破坏模式则为开花内外弯曲式，中央裂纹产生，三维结构呈现分层并向圆管内外弯曲。这表明编织纱控制了破坏机制。

3 结论

(1) 编织纱为碳纤维、轴纱为碳纤维的环氧树脂基三维编织复合材料薄壁圆管 CF-CF/EP 和编织纱为碳纤维、轴纱为玻璃纤维的环氧树脂基三维编织复合材料薄壁圆管 CF-GF/EP 轴向压缩破坏模式为稳定渐进的折叠破坏模式；编织纱为玻璃纤维、轴纱为碳纤维的环氧树脂基三维编织复合材料薄壁圆管 GF-CF/EP 轴向压缩破坏模式为稳定渐进的开花破坏模式。

(2) CF-CF/EP 和 CF-GF/EP 的折叠破坏吸能特性较 GF-CF/EP 开花破坏的更优异。

(3) 与编织纱为玻璃纤维的 GF-CF/EP 相比，编织纱为碳纤维的 CF-CF/EP 及 CF-GF/EP 更能有效控制中央裂纹的扩展。

(4) CF-CF/EP 压溃过程中，大量纤维发生断裂实现高效吸能；GF-CF/EP 出现中央裂纹并扩展，侧叶弯曲变形而纤维断裂较少，吸收能量有限。

参考文献：

[1] 王宏雁, 周升波. 复合材料在汽车轻量化中的应用[J]. 汽车研究与开发, 2005(9)：20-23.
WANG H Y, ZHOU S B. Application of composite materials in automobile lightweight[J]. Automotive Research and Development，2005(9)：20-23(in Chinese).

[2] 凌静, 王庆明. 复合材料部件在汽车轻量化中的应用[J]. 现代零部件, 2013(2)：34-37.
LING J, WANG Q M. Application of composite components in automobile lightweight[J]. Modern Parts，2013(2)：34-37(in Chinese).

[3] 曾汉民. 高分子复合材料的进展——纤维增强树脂基复合材料Ⅰ：略论高分子复合材料的发展及其结构和性能的关系[J]. 材料工程, 1989(5)：6-13.
ZENG H M. Progress of polymer composites fiber reinforced resin matrix composites Ⅰ. Development of polymer composites and relationship between structure and properties[J]. Materials Engineering，1989(5)：6-13(in Chinese).

[4] 曾汉民. 高分子复合材料的进展——纤维增强树脂基复合材料(续)Ⅱ：纤维增强材料和纤维增强热固性树脂复合材料[J]. 材料工程, 1989(6)：8-20.
ZENG H M. Progress of polymer composites fiber reinforced resin matrix composites (Continued) Ⅱ：Fiber reinforced materials and fiber reinforced thermosetting resin composites[J]. Materials Engineering，1989(6)：8-20(in Chinese).

[5] 曾汉民. 高分子复合材料的进展——纤维增强树脂基复合材料(续)Ⅲ：纤维增强热塑性树脂复合材料最近的进展[J]. 材料工程, 1990(1)：6-15.
ZENG H M. Progress of polymer composites—— fiber reinforced resin matrix composites(Continued)Ⅲ. Recent progress of fiber reinforced thermoplastic resin composites[J]. Materials Engineering，1990(1)：6-15(in Chinese).

[6] BOISSE P, BAI R, COLMARS J, et al. The need to use generalized continuum mechanics to model 3D textile composite forming[J]. Springer Netherlands，2018，25(4)：58-67.

[7] 肖丽华, 李嘉禄. 三维纺织复合材料[J]. 材料导报, 1993(6)：68-73.
XIAO L H, LI J L. 3D textile composites[J]. Materials Guide，1993(6)：68-73(in Chinese).

[8] 郝新超, 胡杰. 三维编织技术在航空航天中的应用[J]. 中国科技信息, 2019(21)：25-26.
HAO X C, HU J. Application of 3D braiding technology in aerospace[J]. China Science and Technology Information，2019(21)：25-26(in Chinese).

[9] ZHOU H L, HU D M, GU B H, et al. Transverse impact performance and finite element analysis of three dimensional braided composite tubes with different braiding layers[J]. Composite Structures，2017，168(15)：345-359.

[10] GU B H, CHANG F K. Energy absorption features of 3-D braided rectangular composite under different strain rates compressive loading[J]. Aerospace Science and Technology，2007，11(7-8)：535-545.

[11] ZHANG D, ZHENG X T, WANG Z B, et al. Effects of braiding architectures on damage resistance and damage tolerance behaviors of 3D braided composites[J]. Composite Structures，2020(232)：55-65.

[12] CHIU C H, LU C K, WU C M. Energy absorption character-

https://fhclxb.buaa.edu.cn

istics of 3-D braided composite square tubes[J]. Composite Material，1997(31)：2309-2327.

[13] 荆云娟, 韦鑫, 张元, 等. 三维编织复合材料的发展及应用现状[J]. 棉纺织技术, 2019, 47(11)：79-84.
JING Y J, WEI X, ZHANG Y, et al. Development and application status of 3D braided composites[J]. Cotton Textile Technology，2019，47(11)：79-84(in Chinese).

[14] XIE C, TAO G Q, LI Q, et al. Experiments and progressive damage analyses of three-dimensional five-directional braided composite joints for propeller[J]. Polymer Composites，2020，41(8)：123-129.

[15] XIANG Y, DA Y L, ZHONG Z, et al. Thermo-mechanical stress analyses of solid oxide fuel cell anode based on three-dimensional microstructure reconstruction[J]. International Journal of Hydrogen Energy，2020，45(38)：156-157.

[16] WANG Z Y, REN J, LIU R, et al. Three dimensional core-shell structured liquid metal/elastomer composite via coaxial direct ink writing for electromagnetic interference shielding[J]. Composites Part A: Applied Science and Manufacturing，2020，136：167-179.

[17] JEE Y C, MUSTAFA M, et al. Three dimensional optimisation for the enhancement of astaxanthin recovery from shrimp shell wastes by Aeromonas hydrophila[J]. Biocatalysis and Agricultural Biotechnology，2020，27：367-350.

[18] 陈利, 李嘉禄, 李学明. 三维四步法圆型编织结构分析[J]. 复合材料学报, 2003(02)：76-80.
CHEN L, LI J L, LI X M. Three dimensional four step circular braiding structure analysis[J]. Acta Materiae Compositae Sinica，2003(02)：76-80(in Chinese).

[19] ADARSH R, BHASKAR K. Three- dimensional analysis of composite FGM rectangular plates with in-plane heterogeneity[J]. International Journal of Mechanical Sciences，2019，160：156-168.

[20] 陈旭元. 三维编织复合材料力学性能分析及其方法初探[J]. 建材与装饰, 2019(28)：68-69.
CHEN X Y. Analysis of mechanical properties of 3D braided composites and preliminary study on its methods[J]. Building Materials and Decoration，2019(28)：68-69(in Chinese).

[21] LI Y Y, PAN Z J, GU B H, et al. Numerical analysis of punch shear failure and stress characteristics of three-dimensional braided composite with different braiding angles[J]. International Journal of Damage Mechanics，2019，28(9)：198-210.

[22] ZHANG W, MA Q S, DAI K W, et al. Fabrication and properties of three-dimensional braided carbon fiber reinforced SiO_2-rich mullite composites[J]. Journal of Wuhan University of Technology(Materials Science)，2019，34(4)：569-577.

[23] FARLEY G L. Effect of specimen geometry on the energy absorption capability of composite materials[J]. Journal of Composite Materials，1986，20(4)：390-400.

[24] THORNTON P H, EDWARDS P J. Energy absorption in composite tubes[J]. Journal of Composite Material，1982，16(6)：521-545.

[25] 马岩, 阳玉球. 圆-方异形截面复合材料管件物能量吸收机制[J]. 复合材料学报, 2015, 32(1)：243-249.
MA Y, YANG Y Q. Energy absorption mechanism of composite pipe with round square cross section[J]. Acta Composite，2015，32(1)：243-249(in Chinese).

https://fhclxb.buaa.edu.cn

复合材料学报
Acta Materiae Compositae Sinica

第 38 卷 第 9 期 9 月 2021 年
Vol. 38 No. 9 Sep 2021

DOI：10.13801/j.cnki.fhclxb.20201210.003

基于空耦换能器的碳纤维增强环氧树脂编织复合材料激光超声检测技术

刘旭[1]，吴俊伟[1]，何勇[1]，袁懋诞[1]，邓丽军[1,2]，张永康[1]，曾吕明*[1,2]，纪轩荣*[1]

（1. 广东工业大学 精密电子制造技术与装备国家重点实验室，广州 510006；
2. 江西科技师范大学 光电子与通信省重点实验室，南昌 330038）

摘 要：激光超声技术具有无需耦合剂、快速及高分辨等特点，适用于各向异性碳纤维增强树脂编织复合材料的缺陷检测。运用有限元法分析了激励位置和编织结构对激光点源激发超声波信号的影响，获得了弹性波在材料内部的传播规律以及能量分布特征，并采用 1 MHz 空气耦合换能器搭建了一套小型化、低成本的非接触激光超声 C 扫描成像系统，开展了斜纹和缎纹碳纤维增强树脂编织复合材料的近表微结构和内部缺陷检测实验。结果表明，基于空气耦合换能器的激光超声成像可以高精度地再现碳纤维增强树脂编织复合材料的近表树脂囊、碳纤维束形状、取向、尺寸及其内部缺陷等空间分布特征，有望为航空复合材料提供一种原位的微结构表征和缺陷检测方法。

关键词：编织复合材料；激光超声；空耦换能器；无损检测；缺陷

中图分类号：TB332；TG115.28 **文献标志码**：A **文章编号**：1000-3851(2021)09-2822-10

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

Laser ultrasonic testing technology for carbon fiber reinforced resin braided composites based on air-coupled transducer

LIU Xu[1], WU Junwei[1], HE Yong[1], YUAN Maodan[1], DENG Lijun[1,2], ZHANG Yongkang[1], ZENG Lvming*[1,2], JI Xuanrong*[1]

(1. State Key Laboratory of Precision Electronic Manufacturing Technology and Equipment, Guangdong University of Technology, Guangzhou 510006, China; 2. Key Lab of Optic-Electronic and Communication, Jiangxi Science and Technology Normal University, Nanchang 330038, China)

Abstract: Due to its non-contact, no coupling agent, fast and high resolution nature, laser ultrasonic technology has great potential in the detection of defects of anisotropic carbon fiber braided composites. In this paper, the finite element method was used to analyze the effect of the excitation position and braided structure on the ultrasonic signal excited by the laser point source, also the propagation law and energy distribution characteristics of the elastic wave inside the material were obtained. A non-contact laser ultrasonic C-scan imaging system was built based on a 1 MHz air-coupled transducer, and the experiments of near-surface micro structure and internal defect detection in plain and satin carbon fiber braided composites were carried out. The experimental results have shown that the spatial distribution characteristics of the near-surface resin capsule, carbon fiber bundle shape, orientation, size and internal defects and so on in the carbon fiber braided composites can be observed with high resolution by employing the laser air-coupled ultrasonic imaging technique. It provides an effective method of the micro structure characterization and defect detection for the aerospace composites.

Keywords: braided composites; laser ultrasound; air-coupled transducer; non-destructive testing; defect

收稿日期：2020-09-21；**修回日期**：2020-11-16；**录用日期**：2020-12-01；**网络首发时间**：2020-12-11 14:43:35
网络首发地址：https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20201210.003
基金项目：广东省珠江人才计划 (2016ZT06G375)；国家重点研发计划 (2018YFB1107703)
通信作者：曾吕明，副研究员，硕士生导师，研究方向为激光超声成像 E-mail: zenglvming@163.com；
纪轩荣，教授，博士生导师，研究方向为超声无损检测 E-mail: xr.ji@gdut.edu.cn

引用格式：刘旭，吴俊伟，何勇，等. 基于空耦换能器的碳纤维增强环氧树脂编织复合材料激光超声检测技术 [J]. 复合材料学报，2021，38(9)：2822-2831.
LIU Xu, WU Junwei, HE Yong, et al. Laser ultrasonic testing technology for carbon fiber reinforced resin braided composites based on air-coupled transducer[J]. Acta Materiae Compositae Sinica, 2021, 38(9): 2822-2831(in Chinese).

飞机制造中应用织物复合材料可使其质量降低30%~40%，并能够有效提高运行的安全性和可靠性，在新一代大型飞机中，比如空客A380、波音B787等，织物复合材料的重量占比分别为25%和50%左右[1-4]。传统层压复合材料作为结构材料，在抗冲击性、断裂韧性和剪切强度等性能上均有致命的弱点，而应用编织技术可以制造出整体性好、韧性高、耐冲击性强等性能优异的复合材料预制件[5-7]。二维编织技术由于具有设计灵活、近净尺寸成型、工艺自动化程度高、经济性好、织物的柔顺性和铺覆性好等优点受到工程界的普遍关注，在航空航天、生物医学、船舶和军事等高端技术领域得到广泛应用[8-10]。然而先进复合材料涉及到多样组分以及各向异性的材料属性，在制造过程中尚不能够对各项工艺参数做到精确控制，无法避免孔隙、分层和裂纹等缺陷的产生，在运输、装配和使用过程中也会产生损伤[11-13]。在二维碳纤维增强树脂编织复合材料中，碳纤维增强体相互缠绕使其整体性和机械力学性能都优于传统的层合复合材料，但同时也增加了内部细观结构的复杂性，使其在生产过程中易于产生缺陷。

构件内部初始的微小缺陷无法从外观上判断，为保证结构使用过程中的安全，射线照相、红外热成像和超声波成像等各种无损检测方法已经应用于结构件内部缺陷检测[14-17]。射线检测适合于检测先进复合材料中的孔隙和夹杂等体积型缺陷，但对最为常见的分层缺陷检测比较困难，对平行于材料表面的裂纹也不敏感。红外热成像技术受复合材料热传导系数和表面发射率的影响较大，在实际的的应用中具有一定的局限性[12-13]。这些方法中超声检测是最有效、最广泛应用的方法之一，但是传统超声检测为了换能器与样品之间的声阻抗匹配常常使用耦合剂，这一点暴露了它在许多场合的应用限制，比如无法使用耦合剂、大面积、形状复杂的结构件等[13, 17]。此外，碳纤维增强树脂编织复合材料的分层各向异性使超声波在材料中的传播衰减较大，而且航空航天领域中所使用的先进复合材料构件多为薄形结构，导致反射信号的信噪比低，不易分辨[13]。

激光超声是将声学和光学合而为一的检测技术，具有非接触、快速和高分辨等优点可以很好的解决上述限制，在复合材料缺陷检测中的优势不断凸显，近年来得到了广泛的关注。激光超声信号的非接触探测方法主要是基于光干涉原理的激光测振仪一类的光学设备，这种设备造价昂贵，体积庞大难以集成，通常应用于制造阶段的大型构件检测，并且在使用过程中必须得到足够强的反射光才能达到较高的检测精度，针对表面各向异性的碳纤维增强树脂编织复合材料具有一定的应用局限性[18]。基于空气耦合换能器的非接触超声信号探测方法与光学方法相比成本较低，并且更少依赖样品表面条件，小体积和非接触的特点使其适合于叶片、弯管、蒙皮等薄型复杂构件的高分辨在役检测[19]。在实际的激光超声检测中往往使用较小的聚焦光斑以获得较高的分辨率，但是针对碳纤维增强树脂编织复合材料而言，直径微米级的聚焦光斑扩大了材料各向异性和编织结构复杂性对由激光产生的超声波信号的影响。因此，研究碳纤维增强树脂编织复合材料中激光超声波的产生与传播对微小缺陷的精确检测具有重要意义。

为了直观地理解碳纤维增强树脂编织复合材料中激光超声波的产生与传播，本文首先使用有限元法建立了二维编织结构的几何模型，分析了不同激励位置所产生的激光超声波，揭示了材料各向异性和编织结构对激光超声波传播路径的影响。同时，基于自主研制的1 MHz空气耦合换能器搭建了一套非接触的激光超声C扫描系统，并开展了模拟样品与飞机后梁层压板的检测实验，实现了样品近表编织结构特征以及内部缺陷的精确重构。

1　理论模型与有限元方法

1.1　热传导与热弹方程

呈高斯分布的激光束辐照在材料表面，采用柱坐标系，当不考虑热力学参数随温度的变化时，多层碳纤维增强树脂编织复合材料内部的热传导可用经典热传导方程表示为[20-21]

$$\frac{\partial}{\partial t}\left[\rho_i c_i T_i(r,z,t)\right]=\frac{1}{r}\frac{\partial}{\partial r}\left[rk_i\frac{\partial T_i(r,z,t)}{\partial r}\right]+\frac{\partial}{\partial z}\left[k_i\frac{\partial T_i(r,z,t)}{\partial z}\right] \tag{1}$$

式中：$T_i(r,z,t)$表示材料i中t时刻的温度分布；ρ_i、c_i、k_i表示材料i的密度、比热和热传导系数；i表示第i层材料。

对于多层碳纤维增强树脂编织复合材料的结构特征，考虑激光在层状材料内部引起的温升时，在相邻两层界面处需要满足温度和热流连续，即

$$T_i(r,z,t)=T_{i+1}(r,z,t)\quad z=\sum_{j=1}^{i}h_j \tag{2}$$

$$-k_i\frac{\partial T_i(r,z,t)}{\partial z}=-k_{i+1}\frac{\partial T_{i+1}(r,z,t)}{\partial z}\quad z=\sum_{j=1}^{i}h_j \tag{3}$$

http://fhclxb.buaa.edu.cn

式中，h_j表示第j层的厚度。

材料上表面吸收入射激光能量并作为热流载荷，在忽略表面与外界的热对流和热辐射时，材料的上下表面边界条件为

$$-k\frac{\partial T(r,z,t)}{\partial z}\Big|_{z=0}=I_0A(T)f(r)g(t) \tag{4}$$

$$-k\frac{\partial T(r,z,t)}{\partial z}\Big|_{z=h}=0 \tag{5}$$

式中：I_0表示入射光斑中心处的最大功率密度；$A(T)$表示材料表面的光吸收率；$f(r)$和$g(t)$别表示激光的空间、时间分布；h表示为样品的厚度。初始时，$T(r,z,0)=0$。

在热弹机制下，材料上表面吸收入射激光能量并在辐照区域附近形成温度梯场，由于局部区域温升不均匀在材料内部产生应变力场和位移场。根据热弹理论，在热弹性体中位移场满足 Navier-Stokes 方程：

$$(\lambda_i+2\mu_i)\nabla(\nabla\cdot U_i)-\mu_i\nabla\times\nabla\times U_i-\alpha_i(3\lambda_i+2\mu_i)\nabla T_i(r,z,t)=\rho_i\frac{\partial^2U_i}{\partial t^2} \tag{6}$$

式中，λ_i、μ_i表示材料i的Lame常数；$U_i(r,z,t)$表示瞬态位移；α_i表示热膨胀系数。

层状材料的上下表面满足自由边界条件：

$$n\cdot[\sigma_1-(3\lambda_1+2\mu_1)\alpha_1T_1(r,z,t)I]=0\quad z=0 \tag{7}$$

$$n\cdot[\sigma N-(3\lambda_N+2\mu_N)\alpha_NT_N(r,z,t)I]=0\quad z=\sum_{i=1}^{N}h_i \tag{8}$$

式中：n表示垂直表面的单位向量；I表示单位张量；σ表示应力张量。

在相邻层界面处还应满足应力和位移连续，即

$$\begin{aligned}&\sigma_{zz,i}=\sigma_{zz,i+1},\sigma_{rz,i}=\sigma_{rz,i+1}\\&U_{z,i}=U_{z,i+1},U_{r,i}=U_{r,i+1}\end{aligned} \tag{9}$$

初始条件为

$$U_i(r,z,t)|_{t=0}=\frac{\partial U_i(r,z,t)}{\partial t}\Big|_{t=0}=0 \tag{10}$$

1.2　热弹耦合的有限元方程

使用有限元方法模拟由激光产生的超声波在样品体内的传播是近年来迅速发展起来的数值技术，它不仅能对复杂结构和介质中的声场分布进行模拟，而且能够建立激光输入参数和产生的超声波特征之间的定量关系[22]。对于材料内部瞬态热传导和忽略阻尼时弹性波的传播问题，上述热传导和热弹方程可以用限元的形式表示为

$$[K]\{T\}+[C]\{\dot{T}\}=\{p_1\}+\{p_2\} \tag{11}$$

$$[M]\{\ddot{U}\}+[S]\{U\}=\{F_{\rm ext}\} \tag{12}$$

式中：[K]表示热传导矩阵；{T}表示温度；[C]表示热容量矩阵；{$\dot{T}$}表示温度随着时间的变化率；{p_1}表示热通量矢量；{p_2}表示热源矢量；[M]表示质量矩阵；{$\ddot{U}$}表示加速度矢量；[S]表示刚度矩阵；{U}表示位移矢量；{$F_{\rm ext}$}表示瞬态温度应变形成的热应力矢量，其表达式为

$$\{F_{\rm ext}\}=\int_{V_{\rm e}}[B]^{\rm T}[D]\{\varepsilon_{\rm th}\}{\rm d}V \tag{13}$$

式中：$V_{\rm e}$表示热应变体积；[B]表示应变-位移矩阵；[D]表示材料参数的特征矩阵；{$\varepsilon_{\rm th}$}表示热应变矢量。采用 Newmark 时间积分法求解式 (11) 和 (12)，从而可得到位移的时间曲线。

1.3　几何模型

为了准确地预测碳纤维增强树脂编织复合材料的热力学响应，展开对其几何模型的研究工作是有必要的，通过对样品截面的光学显微分析，确定了编织结构的几何形状，如图 1(a) 所示。没有扭曲的丝束截面形状接近窄透镜，图 1(b) 为本研究构建的二维编织结构有限元几何模型，它定义了材料内部结构和增强体分布[5]。织物被认为是平衡的，经向丝束和纬向丝束的波状比和体积分数相同，相邻丝束之间存在基体填充间隙。根据理论模型设定材料的 ρ_i、c_i、k_i、α_i 和 Lame 常数，每一层的厚度 h_j 设为 0.2 mm。在两层碳纤维界面处设置温度 T、应力 σ 和位移 U 连续。假定模型在理想条件下，假设入射激光能量被模型全部吸收，忽略模型与外界的热交换，即 $A(T)$=1。为了模拟材料的各向异性，定义沿纤维束轴向和法向不同的机械和热学特性参数，如纤维束轴向的弹性模量和热传导率为法向的 15 倍。表 1 给出了碳纤维增强体和环氧树脂基体的机械和热学特性。另外，考虑到感兴趣区域的超声波与编织结构的相互作用，为了减少计算时间和资源，只研

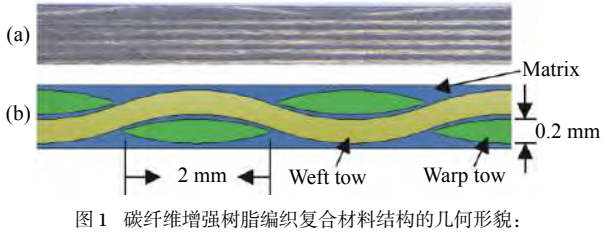


图 1　碳纤维增强树脂编织复合材料结构的几何形貌：(a) 横截面显微照片；(b) 几何模型

Fig. 1　Geometrical morphology of carbon fiber reinforced polymer braided composites structure: (a) Micrograph of cross-section; (b) Geometric model

表 1　碳纤维增强体与环氧树脂基体材料的机械和热学特性

Table 1　Mechanical and thermal properties of carbon fiber reinforcement and epoxy matrix

Material	Carbon fiber	Epoxy
ρ/(kg·m^{-3})	1 550	1 200
E_1/GPa	150	3.5
E_2=E_3/GPa	10	–
G_{12}=G_{13}/GPa	4.9	–
G_{23}/GPa	3.2	–
ν_{12}=ν_{13}	0.33	0.35
ν_{23}	0.44	–
C/(J·kg^{-1}·K^{-1})	981	981
λ_1/(W·m^{-1}K^{-1})	60	0.2
λ_2=λ_3/(W·m^{-1}K^{-1})	4	–
α_1/K^{-1}	1×10^{-7}	2×10^{-5}
α_2=α_3/K^{-1}	2.5×10^{-7}	–

Notes: ρ—Density; E—Young's modulus; G—Shear modulus; ν—Poisson's ratio; C—Specific heat capacity; λ—Coefficient of thermal conductivity; α—Coefficient of thermal expansion.

究近表编织层对激光超声的影响。

2　检测系统设置

基于空气耦合换能器的激光超声检测系统设置如图 2 所示。系统采用调 Q 脉冲激光 (PD-1064-1-KD，POWER LASER) 作为激发光源，其波长 1 064 nm，脉宽 15 ns，脉冲能量 0~0.76 mJ，重复频率 0~100 kHz。脉冲激光器激发出的光束首先通过耦合器 (SMA905) 进入单模光纤 (HCSUV)，经传输到达透镜组 (R20，R20，R7.5)，聚焦后的光斑直径为 0.2 mm。使用自主研制的基于 1-3 型压电复合材料的空气耦合换能器来接收超声波，其中心频率 1 MHz，–6 dB 相对带宽 18.23%，相对回波灵敏度–66.74 dB，–20 dB 回波脉冲宽度 9 700 ns。光纤头位于样品上侧 15 mm 处垂直激发，两个空气耦合换能器位于样品两侧 5 mm 处接收超声波。一个基于 LABVIEW(18.0，NI) 的精确控制程序被开发用于机械扫描和同步数据采集，执行扫描时程序控制电动扫查平台 (GCD-202100M，Daheng Optics) 带动样品在 X 和 Y 两个方向以 0.2 mm 步长精确移动。在同步信号源 (DG5352，RIGOL) 的触发下，激光发射脉冲至样品表面并产生热激励超声波，空气耦合换能器同步接收在样品中传播后的超声波，然后移动样品至下一个激励点，往复循环至扫查结束。携带样品特征信息的超声波被空气耦合换能器接收到后经过 54 dB 低噪声放大器 (5662，Olympus) 和 1.9 MHz 低通滤波器 (BLP-1.9+，Mini Circuits) 后到达 2 GSa/s 采样率的高精度数字示波器 (DS2102A，RIGOL)，随后被传输到计算机做图像重建处理。

3　结果与讨论

3.1　碳纤维增强环氧树脂编织复合材料激光超声检测有限元仿真结果

基于上述理论分析，建立有限元模型模拟激光产生的超声波在二维碳纤维增强树脂编织复合材料中的传播以及与编织结构的相互作用。选择能量为 0.36 mJ 和作用直径 0.2 mm 呈高斯分布的表面热流载荷模拟激光脉冲，分别对经纬丝束展平区域、丝束弯曲区域和传统单向层压复合材料中激光所激发出的超声波在材料内部的传播进行模拟。同时，为了模拟激光穿过透明环氧树脂基体，将载荷施加在第一层丝束上表面，位置如图 3(a) 所示。为了避免不同载荷所激励出的超声波之间的相互干扰，分四次对模型进行仿真，总的求解时

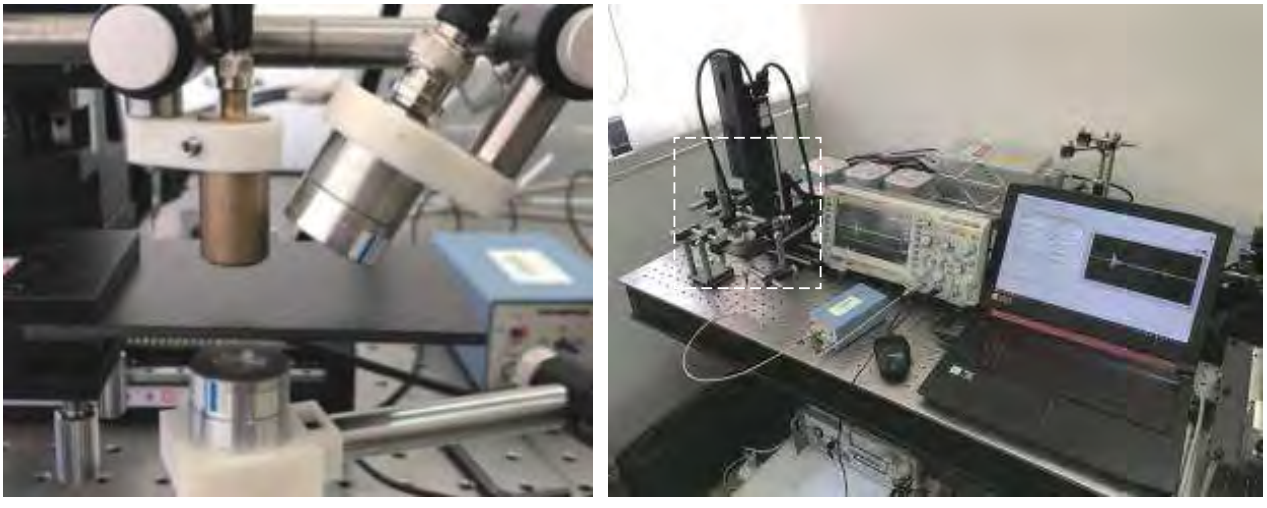


图 2　基于空耦换能器的激光超声系统

Fig. 2　Laser ultrasound system based on air-coupled transducer

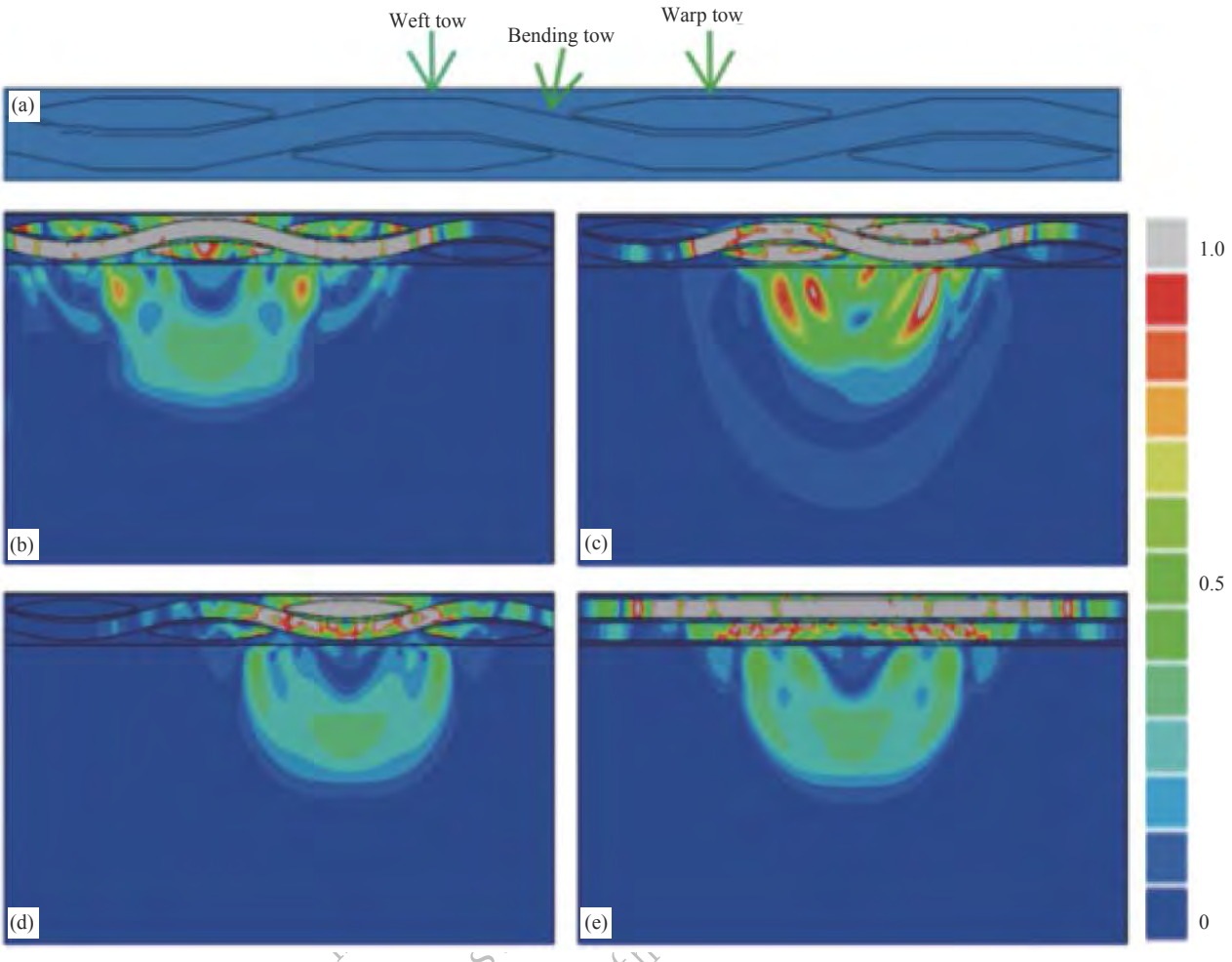


图 3　碳纤维增强树脂编织复合材料有限元仿真结果：(a) 载荷施加位置示意图；(b) 激励在纬向丝束处；(c) 激励在弯曲丝束处；(d) 激励在经向丝束处；(e) 单向层压复合材料

Fig. 3　Finite element simulation results of carbon fiber reinforced polymer braided composites: (a) Schematic diagram of load application position; (b) Excitation at the weft tow; (c) Excitation at the bending tow; (d) Excitation at the warp tow; (e) Unidirectional laminated composites

间设为 2 μs，设置网格尺寸为 20 μm 以保证能量在相邻两个节点间的传递以得到足够的空间分辨率。

图 3(b)~3(d) 分别对应图 3(a) 中从左至右纬纱、丝束弯曲、和经纱的三个位置所激励出的 0.5 μs 时弹性波的传播快照，图 3(e) 为单向层压复合材料用来与二维编织复合材料做对比。从上述结果可以看出，弹性波能量主要集中在距离激发源较近的近表丝束传播，并且基于所设置的参数沿丝束轴向的传播速度约为法向的 1.5 倍，透射波能量相对较低。由图 3(b) 和 3(c) 可观察到在由脉冲激光产生的弹性波向材料内部扩散时丝束弯曲区域相对于经纬丝束展平区域减少两个个丝束-基体界面，因此具有较少的界面能量损失和较为简单的传播路径，使得透射波能量相对较大，并且在传播较短距离后由结构引起场能量分布的微弱不对称。为了直观的观察透射波能量的差异，在激励点的对侧同轴位置获取位移随时间的变化曲线，如图 4 所示。计算得纵波传播速度约为 3 000 m/s，

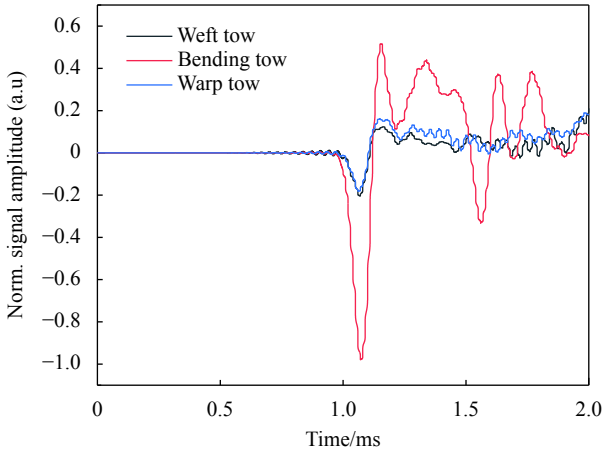


图 4　碳纤维/环氧树脂编织复合材料垂直位移随时间的变化曲线

Fig. 4　Variation curves of vertical displacement with time of carbon fiber reinforced resin braided composites

与样品实测声速 (2 850 m/s) 误差为 5.3%，并且丝束弯曲区域所对应的峰峰值信号强度为其它区域的 4.5 倍。由此可以推断，波场的不均匀性是由编织结构特性引起的。这意味着，当使用直径微米级激光束的高精度脉冲激光在各向异性编织复合材料中激发超声波时，透射波和反射波信号的测量幅度将随着激励位置呈现周期性波动和偏移，将对内部缺陷的检测造成影响。

3.2　碳纤维增强环氧树脂编织复合材料 C 扫描成像

基于以上分析，采用典型的 C 扫描方法对斜纹和缎纹编织样品近表微结构以及内部缺陷进行检测成像。在 C 扫描过程中，脉冲激光能量为 0.36 mJ。图 5(a) 是典型的二维斜纹碳纤维增强环氧树脂编织复合材料，2 mm 宽的丝束在样品表面形成交织结构特征以及相邻丝束间的基体填充缝隙特征，另外，由于光线反射造成样品表面黑色和灰色相间分布。使用透射法对 3 mm 厚试样进行 C 扫描,基于获取的数据采用极小值投影结果如图 5(b) 所示，较亮的区域反映的是样品表面经纬丝束及其分布,较暗的区域反映的是样品表面树脂囊及其分布，这表明尽管各向异性材料对激光产生的超声波有较强的衰减，但仍然有足够的能

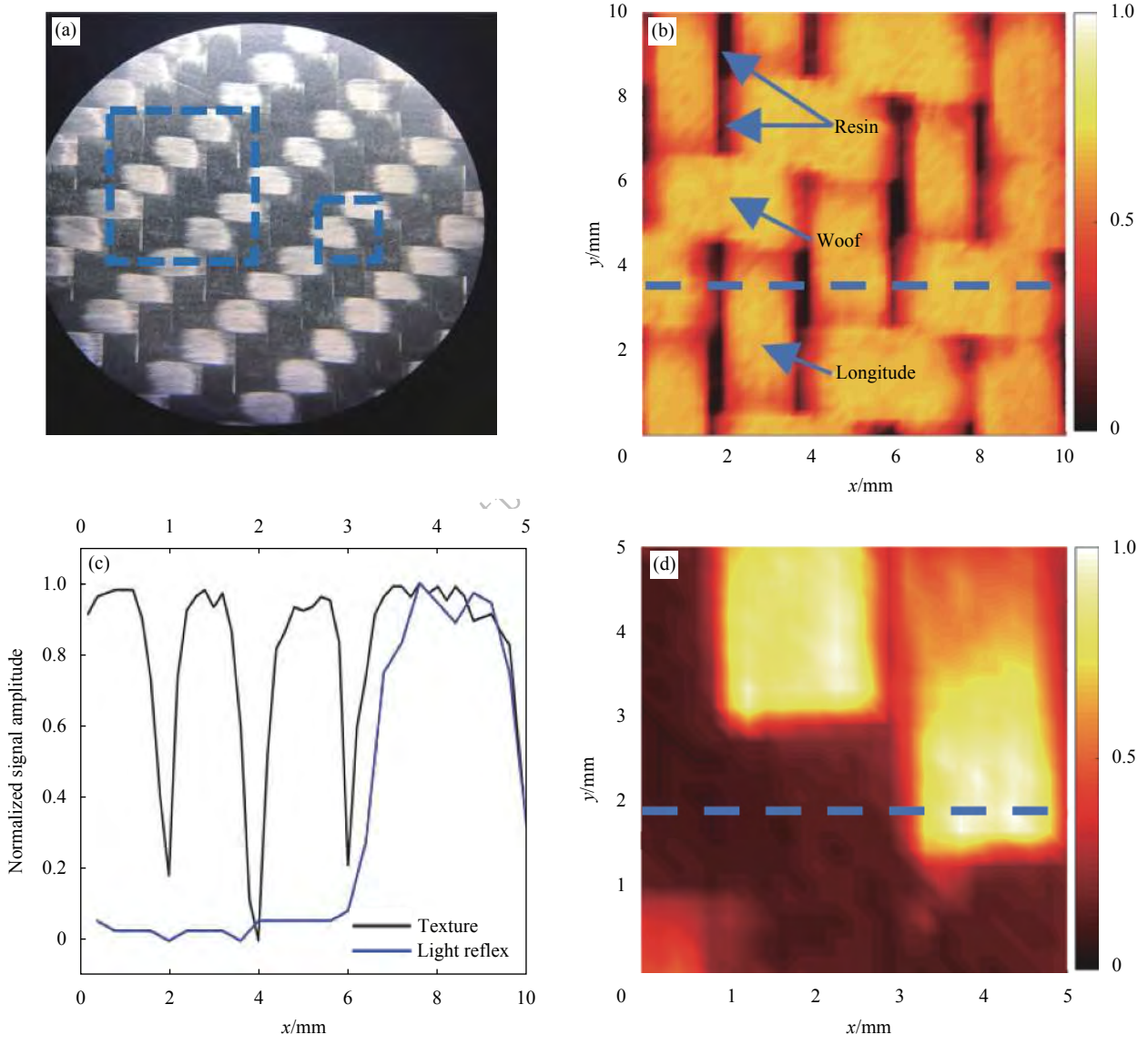


图 5　碳纤维增强树脂编织复合材料微结构 C 扫描成像: (a) 斜纹; (b) 近表纹理; (c) 沿 (b) 和 (d) 中虚线分布的信号强度; (d) 表面光反射率测量

Fig. 5　Micro structure C-scan imaging of carbon fiber reinforced polymer braided composites: (a) Plain weave; (b) Near surface veins; (c) Signal intensity distributed along the dotted line in (b) and (c); (d) Surface light reflectance measurement

量经样品内部到达底部，并且近表层编织结构对透射波能量有着较大的影响。图 5(c) 中黑色和蓝色曲线分别是是沿图 5(b) 和图 5(d) 中蓝色虚线分布的信号强度，经纬丝束、相邻丝束间隙和丝束弯曲三个区域所对应的信号强度比值为 1∶5∶4，黑色曲线幅值的变化与丝束弯曲和相邻丝束间的基体填充缝隙特征相对应，相邻两个尖峰之间的距离为 2 mm 与碳纤维束宽度 2 mm 高度一致，中间峰值大于相邻峰值是由于激光透过相邻丝束间的基体填充间隙直接辐照在第二层丝束上导致的。在图 5(d) 中将空气耦合换能器放置在激发源同侧，利用匹配层吸收经样品表面微弱散射激光所产生超声信号对样品表面经纱进行再现，结果与眼睛观察到的表面特征一致，具有较高的表面结构分辨率。

为了模拟材料内部缺陷，在样品背侧加工直径为 3 mm、4 mm、5 mm、6 mm 深为 2.6 mm 的四个盲孔。对 3 mm 直径盲孔的 C 扫描检测结果如图 6(b) 所示，使用极小值投影的成像结果较好地再现了近表编织结构特征与背部缺陷，缺陷区域信号强度的波动是由于近表层结构引起的。图 6(c) 是沿图 6(b) 中蓝色虚线分布的信号强度，缺陷所对应的两个尖峰之间的距离为 2.4 mm，与实际值 3 mm 存在 20% 的误差，考虑与激光超声波在各

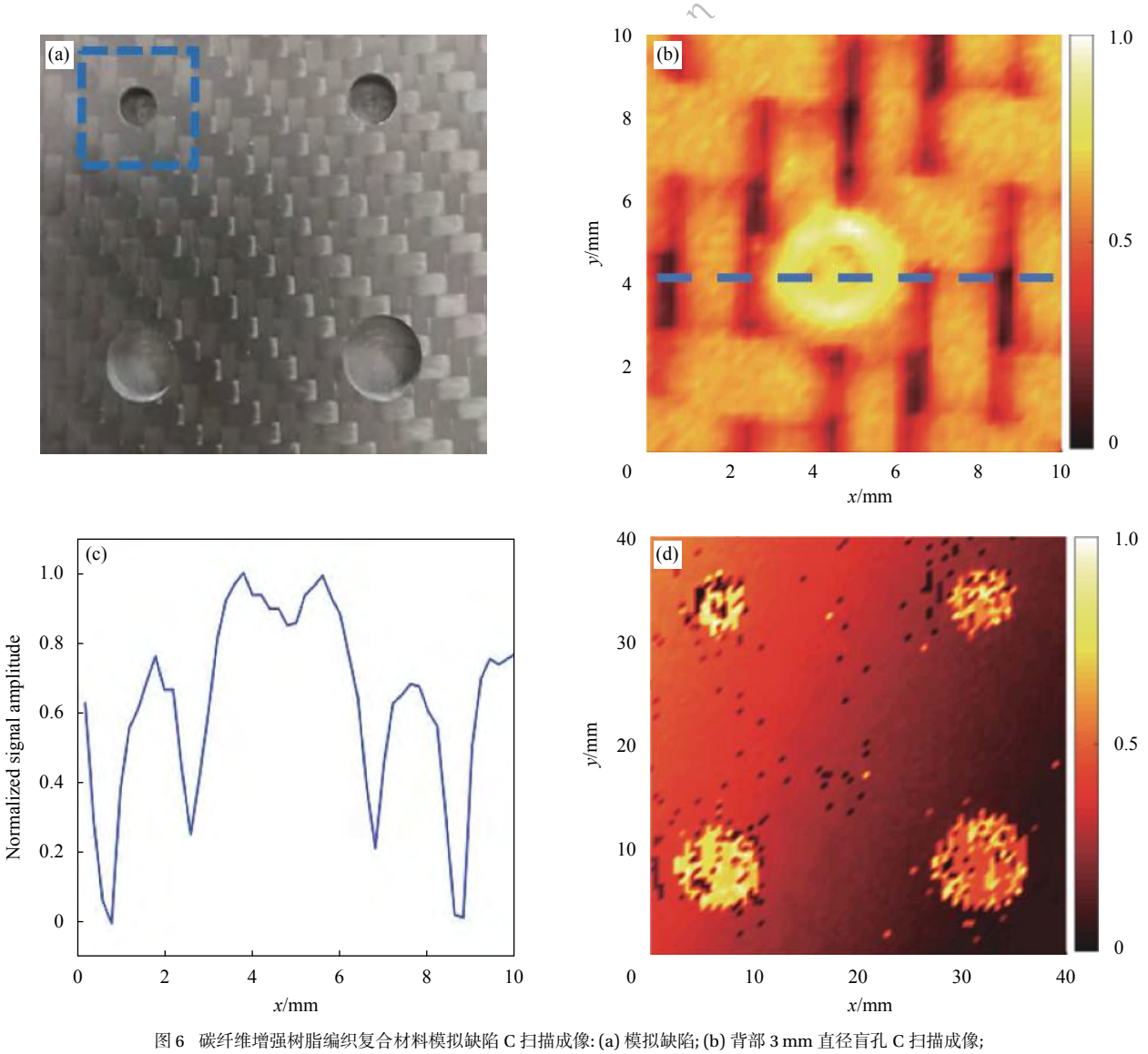


图 6　碳纤维增强树脂编织复合材料模拟缺陷 C 扫描成像: (a) 模拟缺陷; (b) 背部 3 mm 直径盲孔 C 扫描成像; (c) 沿 (b) 中虚线分布的信号强度; (d) 基于声程的 C 扫描成像

Fig. 6　Simulated defect sample C-scan imaging (a) Simulated defects (b) Backside 3 mm diameter blind hole C-scan imaging (c) Signal intensity distributed along the dotted line in (b) (d) Sound path-based C-scan imaging

向异性层状编织结构中的非对称传播和畸变有关。基于本研究所设计的模拟缺陷样品，在有缺陷与无缺陷处超声波的传播时间存在 6.74 μs 差异，当使用信号峰值到达时间可以较好的避免由材料各向异性所引起的信号强度的波动对检测结果的影响，使用 0.5 mm 扫查步长的 C 扫描检测结果如图 6(d) 所示。

为验证所搭建系统检测表面下缺陷的能力，开展了飞机后梁缎纹碳纤维增强树脂编织复合材料层压板粘结质量的相控阵超声与激光空气耦合超声对比检测实验。试块厚度 1.78 mm，内部有直径 3 mm、6 mm 和 9 mm，深度 0.5 mm 的分层缺陷，其分布如图 7(a) 所示。相控阵超声扫查系统由多浦乐 PHASCAN 便携式超声相控阵检测仪搭载 20L64-0.4x5 高频超声相控阵探头，并配合 MOS-01 型扫查器组成。该试块实测纵波声速约为 2 750 m/s，经过声速及楔块延迟校准，完成波形定位。相控阵超声扫查过程中起始阵元为 1，末阵元为 64，虚拟孔径阵元数设置为 8，进行多次沿线扫查完成试块的整体覆盖。20 MHz 相控阵超声 C 扫描成像如图 7(b) 所示，可以看出三个分层缺陷的相对大小及空间位置，但缺陷的轮廓有所缺失，无缺陷区域的对比度差异考虑是由样品内部结构引起的声阻抗差异造成的。基于透射法对样品的激光空气耦合超声 C 扫描成像结果如图 7(c) 所示，结果与样品内部分层特征一致，可以较好的再现缺陷与近表结构特征。近表结构成像对比度下降是由于加大扫查步长至 0.4 mm 所导致的，当我们使用 0.2 mm

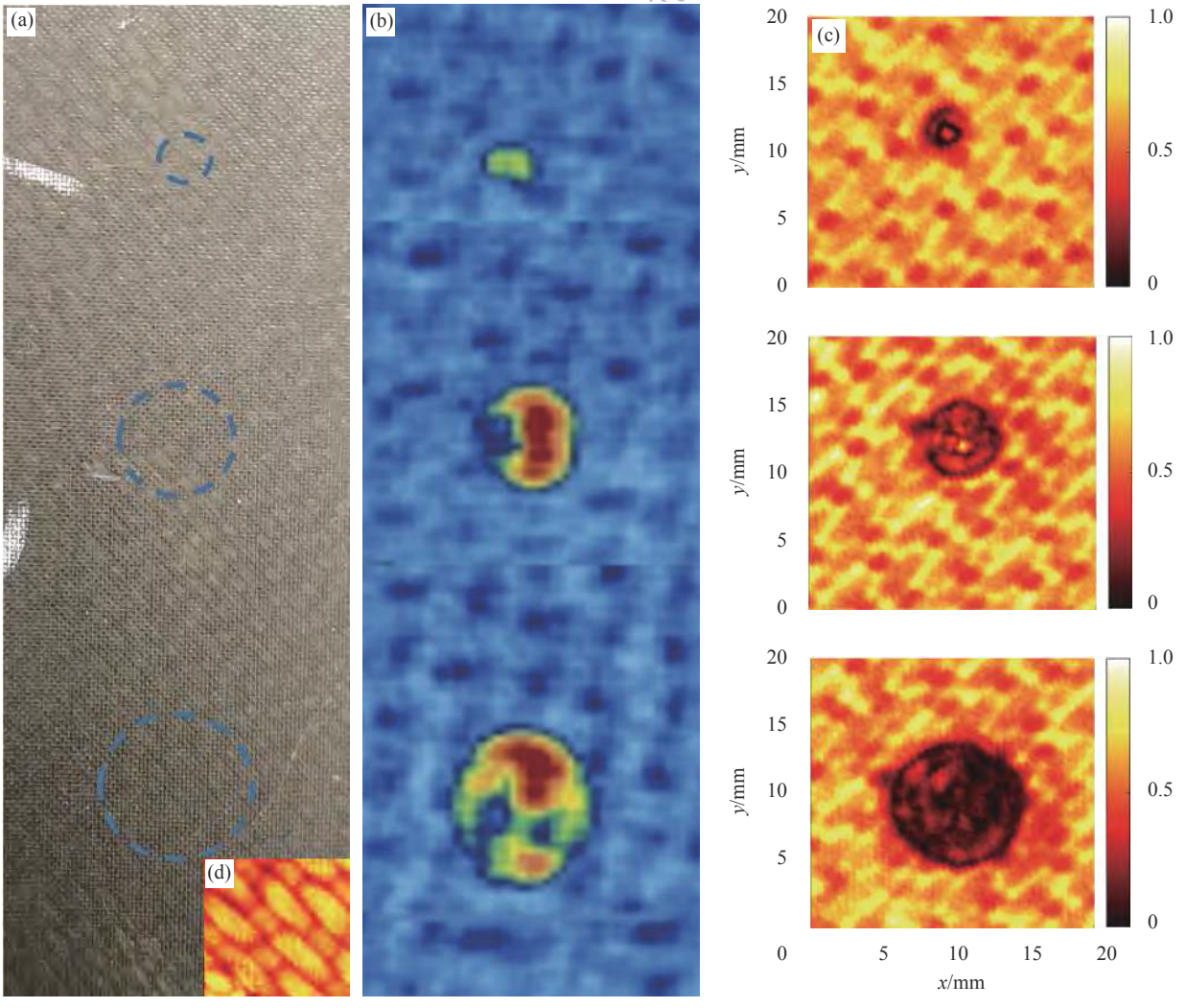


图 7　缎纹碳纤维增强树脂编织复合材料分层样品 C 扫描成像: (a) 复合材料；(b) 20 MHz 相控阵 C 扫描成像；(c) 激光空气耦合超声 C 扫描成像；(d) 表面纹理

Fig. 7　Delamination sample C-scan imaging of satin braided carbon fiber reinforced polymer composites: (a) Satin braided carbon fiber composites; (b) 20 MHz phased array C-scan imaging; (c) Laser air-coupled ultrasound C-scan imaging; (d) Near surface veins

步长仍然可以清晰观察到近表丝束的形状、尺寸和方向特征以及基体填充特征，如图 7(d) 所示。

4 结 论

使用有限元方法和实验方法研究了二维碳纤维增强环氧树脂编织复合材料的各向异性属性对由激光产生的超声波传播的影响，理论与实验结果较为吻合，得出结论列举如下：

(1) 对于二维碳纤维增强树脂编织复合材料而言，由脉冲激光产生的超声波受材料各向异性属性的影响，弹性波能量主要沿着碳纤维束轴向方向呈狭长带状分布；

(2) 当使用直径微米级激光束的高精度脉冲激光在各向异性二维碳纤维增强树脂编织复合材料中激发超声波时，透射波或者反射波的信号强度将随着激励位置呈现周期性波动和偏移，并在丝束弯曲区域透射能量较大；

(3) 基于空气耦合换能器的激光超声 C 扫描成像技术可以重构样品近表填充基体、丝束形状、尺寸和取向等特征以及内部缺陷，证明了所提出的系统在二维碳纤维增强树脂编织复合材料质量和损伤检测方面的价值；

(4) 未来结合高频空气耦合超声传感器，有望为二维碳纤维增强树脂编织复合材料内部三维结构重建提供一种高效的非接触无损检测成像方法。

参考文献：

[1] 马保全, 周正干. 航空航天复合材料结构非接触无损检测技术的进展及发展趋势[J]. 航空学报, 2014, 35(7)：1787-1803.
MA B Q, ZHOU Z G. Progress and development trend of non-contact non-destructive testing technology for aerospace composite structures[J]. Acta Aeronauticale Sinica，2014，35(7)：1787-1803(in Chinese).

[2] 陈祥宝. 先进树脂基复合材料的发展和应用[J]. 航空材料学报, 2003, 023(z1)：198-204.
CHEN X B. Development and application of advanced polymer matrix composites[J]. Journal of Aeronautical Materials，2003，023(z1)：198-204(in Chinese).

[3] 陈绍杰. 复合材料技术与大型飞机[J]. 航空学报，2008，0239(3)：605-610.
CHEN S J. Composite material technology and large aircraft[J]. Journal of Aeronautical，2008，0239(3)：605-610(in Chinese).

[4] SUN G, ZHOU Z. Non-contact detection of delamination in layered anisotropic composite materials with ultrasonic waves generated and detected by lasers[J]. Optik International Journal for Light & Electron Optics，2016，127(16)：6424-6433.

[5] WANG L, WU J, CHEN C, et al. Progressive failure analysis of 2D woven composites at the meso-micro scale[J]. Composite Structures，2017，178：395-405.

[6] KIER Z T, SALVI A, THEIS G, et al. Estimating mechanical properties of 2D triaxially braided textile composites based on microstructure properties[J]. Composites，2015，68b：288-299.

[7] 张爽, 吴晓青, 程勇. 二维编织理论研究进展[J]. 玻璃钢/复合材料, 2017(8): 53+103-110.
ZHANG S, WU X Q, CHENG Y. Research progress of two-dimensional weaving theory[J]. Fiber Glass Reinforced Plastics/Composite, 2017(8): 53+103-110(in Chinese).

[8] 章亚东, 段跃新, 左璐, 等. 经编织物法制备连续纤维增强热塑性复合材料的微观形貌和浸润过程分析[J]. 复合材料学报, 2004, 21(6)：63-69.
ZHANG Y D, DUAN Y X, ZUO L, et al. Analyses of microstructure and impregnation process of FRTP composites manufactured from warp-knitting fabric[J]. Acta Materiae Compositae Sinica，2004，21(6)：63-69(in Chinese).

[9] 张超, 许希武, 郭树祥. 二维二轴1×1编织复合材料细观结构模型及力学性能有限元分析[J]. 复合材料学报, 2011(6)：221-228.
ZHANG C, XU X W, GUO S X. Mesoscopic structural model and finite element analysis of mechanical properties of two-dimensional two-axis 1×1 braided composites[J]. Journal of Composites，2011(6)：221-228(in Chinese).

[10] 钟智丽, 王子帅. 二维碳纤维编织增强复合材料管件耐冲击性能研究[J]. 纺织科学与工程学报, 2019, 36(3)：32-35.
ZHONG Z L, WANG Z S. Research on impact resistance of two-dimensional braided carbon fiber reinforced composite pipe fittings[J]. Journal of Textile Science and Engineering，2019，36(3)：32-35(in Chinese).

[11] 刘松平，郭恩明，张谦琳. 复合材料深度方向超声C扫描检测技术[J]. 无损检测, 2001(1)：13-15.
LIU S P, GUO E M, ZHANG Q L, et al. Ultrasonic C-scan inspection technology of composite materials in depth direction[J]. Nondestructive Testing，2001(1)：13-15(in Chinese).

[12] 李圣贤, 朱永凯, 王海涛, 等. 复合材料分层缺陷的激光超声检测[J]. 无损检测, 2019, 41(5)：1-5.
LI S X, ZHU Y K, WANG H T, et al. Laser ultrasonic testing of delamination in composite material[J]. Nondestructive Testing，2019，41(5)：1-5(in Chinese).

[13] 王小永, 钱华. 先进复合材料中的主要缺陷与无损检测技术评价[J]. 无损探伤, 2006, 30(4)：1-7.
WANG X Y, QIAN H. Main defects in advanced composite materials and evaluation of nondestructive testing techno-

https://fhclxb.buaa.edu.cn

logy[J]. Nondestructive Testing, 2006, 30(4): 1-7(in Chinese).

[14] ANGELIDIS N, IRVING P E. Detection of impact damage in CFRP laminates by means of electrical potential techniques[J]. Composites Science and Technology, 2007, 67(3/4): 594-604.

[15] LIANG T, REN W, TIAN G Y, et al. Low energy impact damage detection in CFRP using eddy current pulsed thermography[J]. Composite Structures, 2016, 143: 352-361.

[16] LI C, PAIN D, WILCOX P D, et al. Imaging composite material using ultrasonic arrays[J]. NDT & E international, 2013, 53: 8-17.

[17] XU W, CAO M, LI X, et al. Delamination monitoring in CFRP laminated plates in noisy conditions using complex-wavelet 2D curvature mode shapes[J]. Smart Materials & Structures, 2017, 26(10): 104008.

[18] 吕宏诗, 刘彬. 激光多普勒测振技术的最新 进展[J]. 激光技术, 2005, 29(2): 176-179.
LU H S, LIU B. The latest development of laser Doppler vibration measurement technology[J]. Laser Technology, 2005, 29(2): 176-179(in Chinese).

[19] 季宏丽, 张超, 裘进浩. 激光超声技术在复合材料检测中的应用[J]. 航空制造技术, 2017(15): 16-22.
JI H L, ZHANG C, QIU J H. Application of laser ultrasonic technology in composite material testing[J]. Aviation Manufacturing Technology, 2017(15): 16-22(in Chinese).

[20] 陈刚, 王开圣, 赵志敏. 基于有限元方法的双层材料激光超声数值模拟[J]. 理化检验(物理分册), 2011(7): 9-12.
CHEN G, WANG K S, ZHAO Z M. Numerical simulation of Laser ultrasound of two-layer material based on finite element method[J]. Physical and Chemical Inspection (Physical Volume), 2011(7): 9-12(in Chinese).

[21] SHI Y J, WOOH S C, OWART M. Laser-ultrasonic generation of Lamb waves in the reaction force range[J]. Ultrasonics, 2003, 41(8): 623-633.

[22] BALAKHNINA I A, BRANDT N N, CHIKISHEV A Y, et al. Optoacoustic measurements of the porosity of paper samples with foxings[J]. Applied Physics Letters, 2012, 101(17): 16.

https://fhclxb.buaa.edu.cn
https://fhclxb.buaa.edu.cn
https://fhclxb.buaa.edu.cn

复合材料学报
Acta Materiae Compositae Sinica

第 38 卷 第 9 期 9 月 2021 年
Vol. 38 No. 9 Sep 2021

DOI：10.13801/j.cnki.fhclxb.20201229.001

碳纤维增强聚醚醚酮复合材料的形状记忆效应

朱世杰[1]，张金纳[1]，王朝阳[1]，杨向涛[1]，王培[1]，郭海伟[1]，吴海宏*[1,3]，仝立勇[2]

（1. 河南工业大学 碳纤维复合材料国际合作实验室，郑州 450001；2. 悉尼大学 机械电子与航空学院，悉尼 2006，澳大利亚；
3. 郑州仿弦新材料科技有限公司，郑州 450001）

摘 要：为推动形状记忆聚合物在空间等极端恶劣环境中的应用，以超薄碳纤维增强聚醚醚酮（Carbon fibers reinforced polyether-ether-ketone，CF/PEEK）预浸料为实验对象，采用薄膜叠层与热压成型工艺制备厚度为 0.036 mm 超薄预浸料的层合片材，研究了其在热应力驱动下的形状记忆行为。结果表明，在 320℃ 加热-冷却热循环温度场的作用下，CF/PEEK 复合材料超薄层合板的初始变形的形状回复率近似可达 100%，当变形循环达到 100 次时，其形状回复率仍然可以保持在 90% 以上。此外，根据层合板变形的温度与应力-应变关系，解释了 CF/PEEK 复合材料的热应力驱动变形机制。在此基础上，改变 CF/PEEK 层合板厚度进行仿真设计，实现了初始状态与深海珊瑚形状、立方体、灯笼草形状之间的变形与回复。利用记忆变形产生的机械夹紧力，完成了硬币抓取实验，验证了 CF/PEEK 复合材料在主动变形结构应用的可行性。

关键词：聚醚醚酮；碳纤维薄层；形状记忆复合材料；热应力；形状回复率

中图分类号：TB332 **文献标志码**：A **文章编号**：1000-3851(2021)09-2832-09

Shape memory effect of carbon fibers reinforced PEEK composite

ZHU Shijie[1], ZHANG Jinna[1], WANG Chaoyang[1], YANG Xiangtao[1], WANG Pei[1], GUO Haiwei[1], WU Haihong*[1,3], TONG Liyong[2]

(1. Carbon Fiber Composites International Joint Research Lab in Henan, Henan University of Technology, Zhengzhou 450001, China; 2. School of Aerospace, Mechanical and Mechatronic Engineering, The University of Sydney, Sydney 2006, Australian; 3. Zhengzhou Fangstring Advanced Material Science and Technology Company Limited, Zhengzhou 450001, China)

Abstract: In order to improve the application of shape memory polymers in extreme harsh environments, the ultrathin carbon fibers reinforced polyether-ether-ketone (CF/PEEK) composite with 0.036 mm thickness was fabricated by overlapping and hot-pressing technologies, and the shape memory behaviors of the composite under the action of thermal stress were investigated. The results show the shape recovery rate of CF/PEEK composite ultrathin laminate is approximately 100%, and still has above 90% reversion rate after 100 times tests of thermal cycling action at 320℃. The stress-driving deformation mechanism of CF/PEEK composite is explained based on the relationship between temperature and stress-strain. The CF/PEEK composites with variable thickness were designed to simulate the deformation and recovery of complex shapes, containing deep-sea coral, cube and pitcher plant. Using mechanical clamping force during the deformation of CF/PEEK composite, the grasping coin experiment was carried out, which verifies the application feasibility for the active deformed structure of CF/PEEK composite.

Keywords: PEEK; ultrathin carbon fiber layer; shape memory composite; thermal stress; shape reversion rate

收稿日期：2020-09-30；**修回日期**：2020-12-06；**录用日期**：2020-12-18；**网络首发时间**：2020-12-29 14:35:44
网络首发地址：https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20201229.001
基金项目：国家自然科学基金委-河南省联合基金重点项目 (U1604253)；国家重点研发计划 (2016YFB0101602)
通信作者：吴海宏，博士，教授，硕士生/博士生导师，研究方向为碳纤维复合材料结构-功能一体化 E-mail: hhwu@haut.edu.cn

引用格式：朱世杰，张金纳，王朝阳，等. 碳纤维增强聚醚醚酮复合材料的形状记忆效应 [J]. 复合材料学报，2021，38(9)：2832-2840.
ZHU Shijie, ZHANG Jinna, WANG Chaoyang, et al. Shape memory effect of carbon fibers reinforced PEEK composite[J]. Acta Materiae Compositae Sinica, 2021, 38(9): 2832-2840(in Chinese).

http://fhclxb.buaa.edu.cn
https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20201229.001

智能材料是继天然材料、人工合成材料、人工设计材料之后的第四代功能材料，是现代高技术新材料发展的重要方向之一，其特别之处在于拥有像生物一样能感应周围环境变化并做出响应，如形状记忆效应 (Shape memory effect，SME)[1]。人们最早发现 SME 是在金-镉合金中[2]，随后美国海军军械研究所的 Buehle 在镍-钛合金也发现了 SME[3]，由此开启了形状记忆合金 (Shape memory alloy，SMA) 的实际工程应用。虽然镍-钛基等 SMA 具有良好的生物相容性及应用价值，但是其制造成本较高、可回复形变性能有限，微观结构的调控灵活性仍有一定的局限性[4]。

与 SMA 相比较，形状记忆聚合物 (Shape-memory polymers，SMPs)[5] 具有制造工艺简单、响应速度快、质量轻、可回复形变量大 (通常在 100% 以上，而镍钛合金的最大应变为 8%) 等优点[6-7]，迅速成为智能材料与结构研究领域的热点之一。SMPs 按激励形式可分为电致[8]、光致[9] 和溶液驱动[10]、热致[11] 等多种类型[12]。例如，电致驱动的碳纳米管电活性形状记忆聚氨酯复合材料[13]、光致驱动的 SMPs[14-15]、溶液驱动的水凝胶[16-17] 及形状记忆聚氨酯[18-19]、热致驱动的形状记忆苯乙烯[20] 及其他形状记忆共聚物[21]。其中，热致驱动的 SMPs 因材料的形变温度控制方法简单、易加工成型，应用范围比较广。Martin L. Dunn 等[22] 设计了一种基于二维热响应形状记忆聚合物/弹性体双层层压板制备的三维结构模型，并根据 SMPs 材料随温度变化的热力学行为和两层材料之间热应变差创建了自折叠双层结构。Hu Jinlian 等[23] 采用 1 mm 厚度的形状记忆聚氨酯 (SMPU) 活性层与 1 mm 厚度的 PBAG600 基聚氨酯基体层制备了具有双向形状记忆效应的新型聚合物层合板，SMPs 活性层弹性应变在加热时释放，基体层在冷却时弯曲力引起的弹性应变回复，实现了层合板结构加热弯曲和冷却反向弯曲的双向形状记忆行为。Leonid Ionov 等[24] 采用光刻技术设计了由热响应聚 N 异丙基丙烯酰胺热响应水凝胶 (PNIPAM) 和疏水性聚己内酯 (PCL) 构成的部分可生物降解聚合物基热响应自折叠胶囊，PNIPAM 层可以随温度的变化膨胀或者收缩，PCL 层则在一个方向上可限制 PNIPAM 的膨胀，通过热应力差的作用实现胶囊的折叠和展开，从而控制细胞的捕获和释放。

虽然 SMPs 可回复形变量较大，但是它存在低刚度、低强度、运动稳定性差、回复力小、蠕变和应力松弛现象严重等缺点，限制了其在空间恶劣环境下的应用[25]。形状记忆复合材料 (Shape memory composites，SMCs) 一方面可以突破纯的 SMPs 的应用局限，克服 SMPs 的力学缺陷，另一方面在形状记忆回复过程中刚度、强度较高，运动稳定性和可靠性较高，变形回复力较大，形状保持能力较好。SMCs 按增强相的种类大致分为三类：颗粒填充复合材料[26]、短纤维增强复合材料[27]、纤维增强复合材料[28]。Gall K 等 [29] 研究了 SiC 纳米颗粒填充的形状记忆环氧复合材料的力学和热力学特性，SiC 颗粒的添加，增强了该体系的弹性模量及回复力，形状记忆材料的最大拉伸应变为 15%，回复应力在 10~100 MPa 量级，但强度及承载能力等综合力学性能不高。Ni Qing Qing 等[30] 学者研究发现在不同温度条件下，随着纤维质量分数的增加，短切玻璃纤维增强聚氨酯形状记忆复合材料的最大应力可提高近 44%，弹性模量有近 50 倍的变化量，应力保持率在近 90% 以上，但未对其可变形程度进行描述。Yu Xiang 等[31] 采用真空辅助树脂灌注成型技术制备的形状记忆碳纤维增强环氧树脂基复合材料虽然具有稳定的力学性能，关于试样可回复形变量与最大可变形程度同样未进行描述。

目前关于碳纤维增强形状记忆复合材料[32] 的研究多是采用环氧等热固性基体、短切纤维或其他填料，难以满足主动变形结构部件在高温、腐蚀磨损等空间极端恶劣环境的使用需要。为实现形状记忆复合材料更广泛的工程应用，本文以超薄碳纤维增强聚醚醚酮 (Carbon fibers reinforced polyether-ether-ketone，CF/PEEK) 预浸料为实验对象，采用薄膜叠层与热压成型工艺制备了纤维体积分数为 83% 的层合片材，利用双层层合板结构中 PEEK 层与 CF 层之间的热应力差作为驱动，实现初始形状和最终形状之间的形状记忆。根据层合板变形的温度与应力-应变关系，阐明了 CF/PEEK 热应力驱动变形机制。在此基础上，对 CF/PEEK 层合板采用变厚度设计，实现了初始状态与深海珊瑚形状、立方体、灯笼草形状之间的变形与回复。利用其变形结构产生的机械夹紧力，完成了硬币抓取实验，验证了 CF/PEEK 复合材料在主动变形结构[33] 应用的可行性。

http://fzclxb.buaa.edu.cn https://fzclxb.yiad.cn

1 实验及材料

1.1 实验材料

超薄碳纤维带来自郑州仿弦新材料科技有限公司，型号为 12K T700S CF，厚度为 0.03 mm，CF 直径为 7 μm，热膨胀系数为-0.38×10^{-6} ℃$^{-1}$，拉伸强度为 4 900 MPa，拉伸模量为 230 GPa。PEEK 薄膜来自英国 Victrex 公司，厚度为 0.006 mm，玻璃化转变温度 T_g 为 143 ℃，熔融温度为 343 ℃，T_g 以上、以下线性热膨胀系数分别为120×10^{-6} ℃$^{-1}$、47×10^{-6} ℃$^{-1}$，泊松比为 0.45，拉伸强度 120 MPa，弹性模量为 2.4 GPa。

1.2 试样制备

首先利用薄膜叠层技术将 CF 层与 PEEK 预成型，随后进行热压成型 (通过超薄 CF 带表面上浆剂的黏结作用将 CF 层与 PEEK 复合为一体)，制得形状记忆 CF/PEEK 复合材料片材。铺层方式分别为：1 层 CF，1 层 PEEK；3 层 CF，1 层 PEEK；5 层 CF，1 层 PEEK。热压成型工艺为：加热温度为 135℃，加热时间为 15 min、20 min、25 min，模压压力为 0.1 MPa，保压时间为 60 s。制备得到 CF/PEEK 形状记忆片材尺寸分别为 250 mm×260 mm×0.036 mm、250 mm×260 mm×0.096 mm、250 mm×260 mm×0.156 mm，纤维体积分数分别为 83%、93%、96%。

使用水切割方法切割尺寸为 15 mm×15 mm×0.036 mm 的 CF/PEEK 层合板试样，用于形状记忆性能测试；切割尺寸为 140 mm×20 mm×0.036 mm、140 mm×20 mm×0.096 mm、140 mm×20 mm×0.156 mm 的 CF/PEEK 试样用于主动变形结构设计。

1.3 形状记忆实验及测试方法

1.3.1 初始形状的变形

试样形状变化是由热驱动的，实验采用加热平台提供热源来激活这一过程。首先，将加热平台升温至 240℃。放置试样，以 15℃/s 的加热速率将试样加热至设定温度，保温 5 s；随后取下试样，以 74℃/s 的冷却速率冷却至室温，此状态定义为试样初始形状，如图 1(a) (Original shape) 所示。

1.3.2 变形与回复的热循环

将获得的初始形状以 15℃/s 的加热速率依次从室温加热至 180℃、210℃、240℃、270℃、300℃、320℃ 温度，每次加热结束保温 5 s。随后，取下试样，以 74℃/s 的冷却速率冷却至室温。将 320℃ 温度下试样的完全展开形状定义为最终形状，如图 1(a) (Actuated shape) 所示。记录试样升温与冷却过程的展开长度、卷曲直径与回复率。其中，320℃ 下进行循环测试 100 次，记录可重复率。在加热平台前方 2 mm 处架置刻度尺，采用高速摄像机 (Acuteye-1hs-M-1900，德国) 拍照记录不同

https://fmclxb.buaa.edu.cn
tps://fmclxb.buaa.edu.cn
//fmclxb.buaa.edu.cn

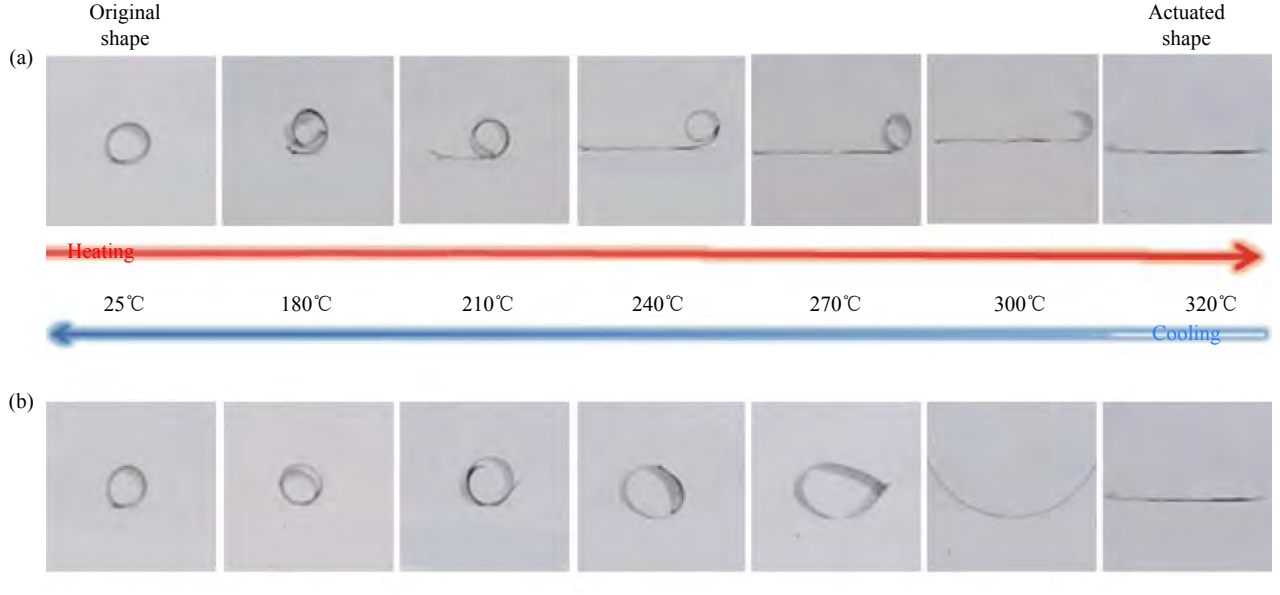


图 1 纤维增强聚醚醚酮 (CF/PEEK) 复合材料超薄层合板试样在不同加热-冷却热循环温度场作用下的形状记忆效应 (SME) 示意图：(a) 初始形状升温过程展开示意图；(b) 最终形状冷却过程卷曲示意图

Fig. 1 Schematic diagram of shape memory effect (SME) of carbon fibers reinforced polyether-ether-ketone (CF/PEEK) composite ultra-thin laminates under the action of different heating-cooling thermal cycling temperature field: (a) Expansion diagram of original shape specimen under heating process; (b) Curl diagram of actuated shape specimen under cooling process

温度下的形变状态，拍摄速度为 5 000 帧/s。

试样加热变形展开长度与冷却卷曲直径采用图像测量法进行测试。为减小测量误差，取十组试样测试平均值为实验值大小。

2 结果与讨论

2.1 CF/PEEK 复合材料超薄层合板的形状记忆效应

通过对 CF/PEEK 复合材料结构变化的早期实验探究，发现 CF/PEEK 复合材料超薄层合板在加热-冷却过程可以产生主动变形，并且具有一定的形状回复能力。图 1 为 CF/PEEK 复合材料超薄层合板试样在不同加热-冷却热循环温度场作用下的 SME 示意图。初始形状在 25~320℃ 升温过程展开示意图如图 1(a) 所示，试样在 180℃ 开始出现变形，在 320℃ 完全展开。最终形状冷却过程卷曲示意图如图 1(b) 所示，其可在 4 s 左右的时间内自然冷却至室温，并重新卷曲成空心圆柱状的初始形状。其在不同加热-冷却循环温度场作用下的 SME 参数见表 1、表 2。随着加热温度的上升，CF/PEEK 热应变增大，展开长度增加。180℃ 时，试样展开长度仅为 1.85 mm。温度低于 210℃，试样展开长度缓慢增长；高于 210℃，试样展开程度急剧增大，并在 320℃ 完全展开，展开长度为 15.53 mm。反之，从高温冷却到室温时，CF 与 PEEK 之间热膨胀系数失配而引起的热应力在材料内部不断储存，在热应力差的作用下，试样可由最终形状主动变形至直径为 Φ2.3 mm 的初始形状。CF/PEEK 的热响应时间小于 4 s，该值低于其他碳纤维增强形状记忆聚合物[34] 及形状记忆聚合物[35] 复合材料，这是由于薄层状 CF/PEEK 的碳纤维层具有导热系数高、受热均匀的特点。

表 1 CF/PEEK 复合材料超薄层合板试样在不同加热温度场作用下的 SME 相关性能参数

Table 1 SME performance parameters of CF/PEEK composite ultra-thin laminates under the action of different heating temperature fields

Simulation							
Heating temperature/℃	25	180	210	240	270	300	320
Time/s	0	10.5	12.5	14.5	16.5	18.5	20
Developed length/mm	0	1.85	3.42	7.76	9.56	13.17	15.53
Thermal stress/MPa	—	2.96	1.80	1.72	1.45	1.34	1.02
Thermal strain/10^{-3}	—	14.9	24.3	29.2	31.5	33.7	35.1

表 2 CF/PEEK 复合材料超薄层合板试样在不同冷却温度场作用下的 SME 相关性能参数

Table 2 SME performance parameters of CF/PEEK composite ultra-thin laminates under the action of different cooling temperature fields

Simulation							
Cooling temperature/℃	320	300	270	240	210	180	25
Time/s	4	3.7	3.3	2.9	2.5	2.1	0
Crimp diameter/mm	∞	11.2	4.9	3.7	3.2	2.7	2.3
Thermal stress/MPa	1.02	1.34	1.45	1.72	1.80	2.96	—
Thermal strain/10^{-3}	−34.1	−32.3	−30.4	−28.4	−23.4	−14.5	—

为分析温度对 CF/PEEK 复合材料超薄层合板形状记忆回复率的影响，在不同温度 (180~320℃) 条件下对层合板试样进行了回复率测试，测试结果如图 2 所示。180℃ 温度以下加热时，试样无形状变化，回复率近似为零。当温度达到 180℃ 时，回复率为 12%。随着温度的不断升高，基体相向着高弹态快速转变，温度达到 320℃ 时，回复率近似为 100%。

为了研究 CF/PEEK 复合材料层合板形状记忆行为的可重复性，对层合板在 320℃ 加热-冷却热循环温度场作用下不同循环次数的响应变形的回复率进行了分析，如图 3。10 次加热-冷却循环以

https://fhclxb.buaa.edu.cn

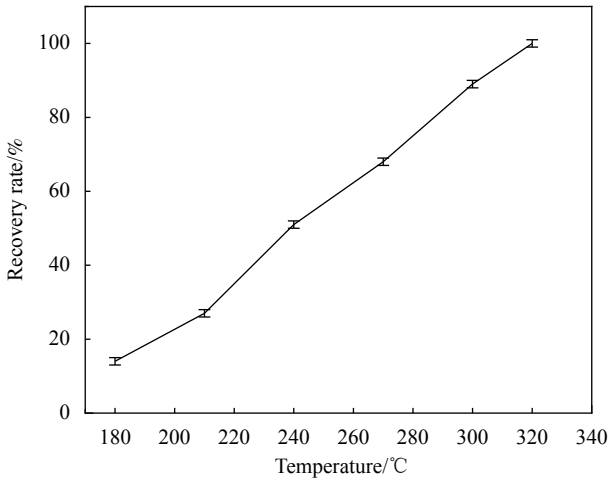


图 2　CF/PEEK 复合材料超薄层合板试样的回复率随温度变化曲线

Fig. 2　Recovery rate curve of CF/PEEK composite ultra-thin laminate samples with temperature change

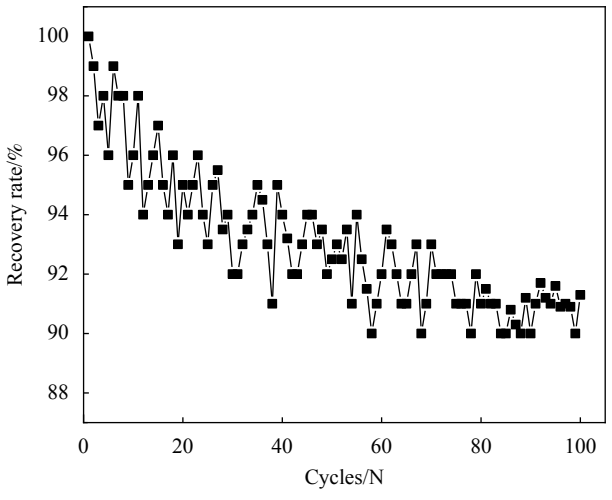


图 3　CF/PEEK 复合材料超薄层合板试样在 320℃ 加热-冷却温度场下不同循环次数的可重复率曲线

Fig. 3　Repeatability rate of CF/PEEK composite ultra-thin laminate sample in different cycle times under the action of heating-cooling thermal cycle temperature field at 320℃

内，三种试样的回复率基本保持在 98% 左右。随着循环次数的再次增加，试样的形状回复率出现不同程度的下降。当循环次数增加至 50 次，形状回复率在 94% 左右。循环 100 次时，形状回复率在 91% 左右。在第一个加热冷却循环之后，可以观察到良好的可逆弯曲驱动，随着循环次数的不断增加，高温下 PEEK 基底的回复性能减弱，可重复率降低，但试样的整体形状回复率仍维持在 90% 以上。CF/PEEK 复合材料的形变回复率与现有的短碳纤维增强形状记忆聚合物复合材料[36] 相当。

2.2　CF/PEEK 复合材料超薄层合板的形状记忆变形机理

图 4 为 CF/PEEK 复合材料超薄层合板热应力驱动机制。当加热温度低于 T_g 时，内部连续排列的 CF 增强层与热塑性 PEEK 组成的基底层的热应变失配引起的应力差使得层合板产生弯曲行为[37]。重新加热到一定温度时，热应变增加，试样完全展开。形状记忆层合板 PEEK 层的应变 $\mathcal{E}_p$ 与 CF 层的应变 $\mathcal{E}_c$ 可由下式得到：

$$\mathcal{E}_c = (L_c - L_0)/L_0 \tag{1}$$

$$\mathcal{E}_p = \left(L_p - L_0\right)/L_0 \tag{2}$$

式中：L_0 为试样初始长度 (垂直碳纤维方向)；L_c 为试样 CF 层加热后长度；L_p 为 PEEK 层加热后的长度。随着 CF/PEEK 层合板的加热温度从室温增加至 320℃，CF 长度变化不明显，即 $\mathcal{E}_c \approx 0$，诱导产生的压应力 $\sigma_c \approx 0$，这是因为 CF 的热膨胀系数 $\alpha \approx 0$；但 PEEK 层应变值 $\mathcal{E}p=0.034$，其长度 L_p 从 15 mm 增加至 15.53 mm，引起拉应力 σ_p 产生。

根据纤维增强复合材料应力预测理论分析，应力上、下限值的计算公式[38] 如下：

$$\sigma_{zc} = \int_{T}^{T_s} \frac{\Delta\alpha E_m V_m}{(1-\nu_m)V_c} \mathrm{d}T \tag{3}$$

$$\sigma_{zc} = \int_{T}^{T_s} \frac{\Delta\alpha}{\dfrac{1}{E_f} + \dfrac{V_c}{E_m V_m}} \mathrm{d}T \tag{4}$$

式中：T 为室温；T_s 为加热温度；$\Delta\alpha$ 为 CF 与 PEEK 的热膨胀系数差值；E_c 和 E_m 分别为 CF 和 PEEK 在不同温度下的杨氏模量；V_c 和 V_m 分别为 CF 与 PEEK 所占的体积分数百分比；ν_m 为 PEEK 的泊松比。取热应力上、下限的平均值为理论热应力值 σ_p，不同温度下的热应力值详见表 1 和表 2。

加热过程中 PEEK 膨胀产生大的拉伸应变，CF 产生的压缩应变较小，随着温度的升高,PEEK 由玻璃态向着高弹态转化，储存的弹性模量及应力释放，试样向着 CF 一侧弯曲直至完全展开。反之，随着温度的降低，PEEK 收缩产生大的压缩应变，CF 与 PEEK 之间热膨胀系数失配而引起的热应力在材料内部不断储存，试样向着 PEEK 一侧弯曲直至完全回复至初始形状。

不同温度下 CF/PEEK 复合材料超薄层合板试样的温度与热应力-应变关系如图 5 所示。其中，不同温度下的热应变为实验测量值；不同温度的热应力为理论值。当温度低于 180℃ 时，试样的热应变值近似为零。随着温度的增加，试样完全展开，应变值从 14.9×10^{-3} 增加至 35.1×10^{-3}，应力

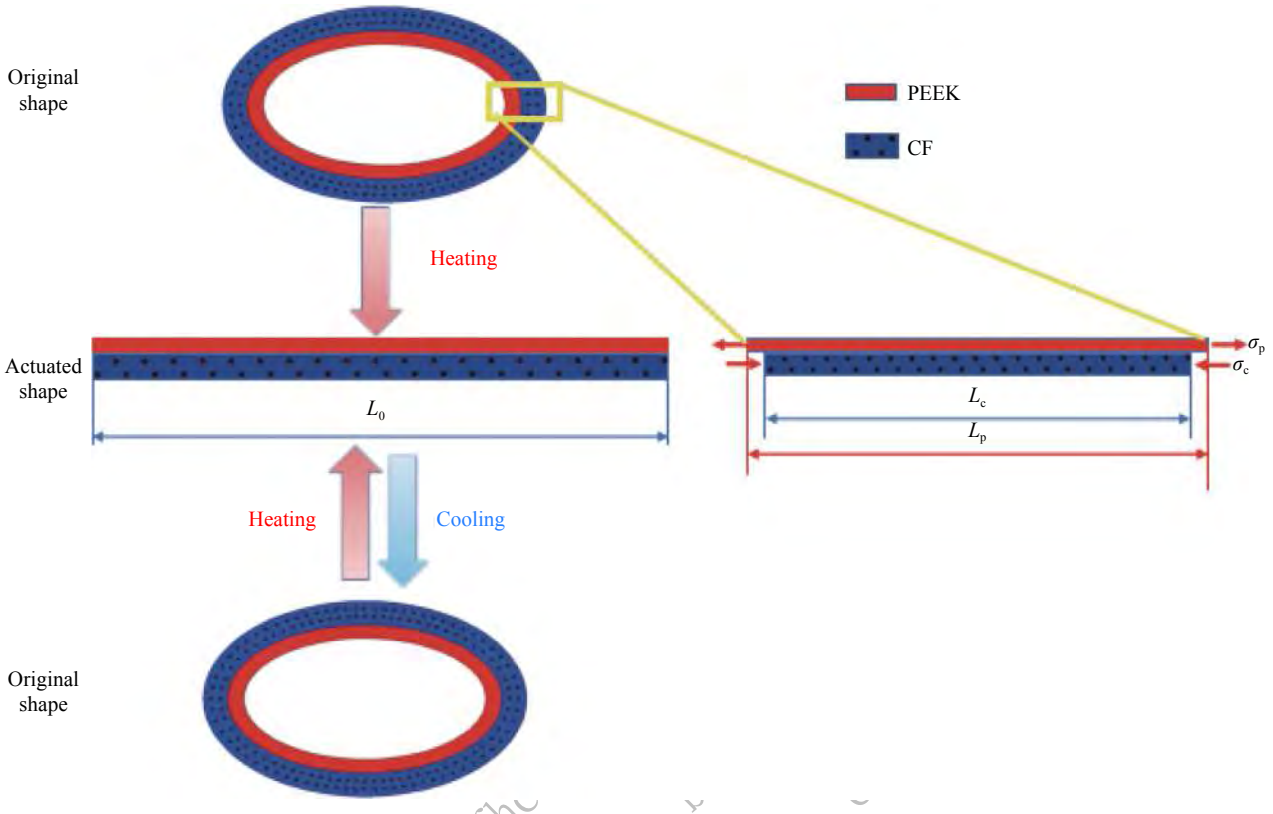


图 4　CF/PEEK 复合材料超薄层合板热应力驱动机制

Fig. 4　Thermal stress drive mechanism of CF/PEEK composite ultra-thin laminate

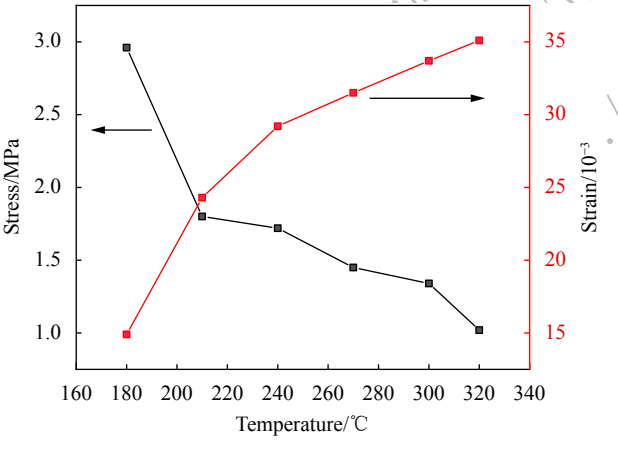


图 5　CF/PEEK 复合材料超薄层合板温度与热应力-应变的关系

Fig. 5　Relationship between temperature and thermal stress-strain of CF/PEEK composite ultrathin laminates

值从 2.96 MPa 降低为 1.02 MPa。其中，当温度从 180℃ 升高至 210℃，应变提高约 47%，应力降低约 60%。随着温度区间的进一步增大，PEEK 弹性模量变化量趋于稳定，每个温度区间内应变值以 10% 左右的变化递增，应力值以 10% 左右的变化递减。

因为大的热应力值的存在，高温加热冷却时试样容易发生大的形变，而工程应用中，工作状态的主动变形结构不适宜发生过大的卷曲变形，所以本实验通过对 CF/PEEK 纤维体积分数的控制，调控试样厚度，进一步进行变形结构的优化设计。

2.3　CF/PEEK 复合材料层合板的结构设计

为验证 CF/PEEK 复合材料在主动变形结构应用的可行性，采用尺寸为 140 mm×20 mm×0.036 mm、140 mm×20 mm×0.096 mm、140 mm×20 mm×0.156 mm 的样条分别进行海星状 (三个样条 60°交叉)、十字状初始结构设计 (两个样条 90°交叉)。交叉部位经 600 目 (14 μm) 砂纸轻打磨后使用环氧树脂胶粘结。图 6(a) 为 0.036 mm 厚度样条制备的海星状试样，该试样在室温至 260℃ 温度加热-冷却热循环温度场的作用下不能产生形状变形；加热至 280℃ 时，试样冷却后各边开始呈现一定尺度的卷曲；当将其继续加热至 320℃，随后冷却至室温时，试样主动卷曲成 6 mm×Φ5 mm 的深海珊瑚形状。图 6(b) 为 0.096 mm 厚度样条制备的十字状试样，同样其在室温至 260℃ 温度加热-冷却热循环温度场的作用下无主动变形。随着温度升高至 320℃，试样自然冷却后收卷成 4 mm×Φ15 mm 的深海珊瑚形

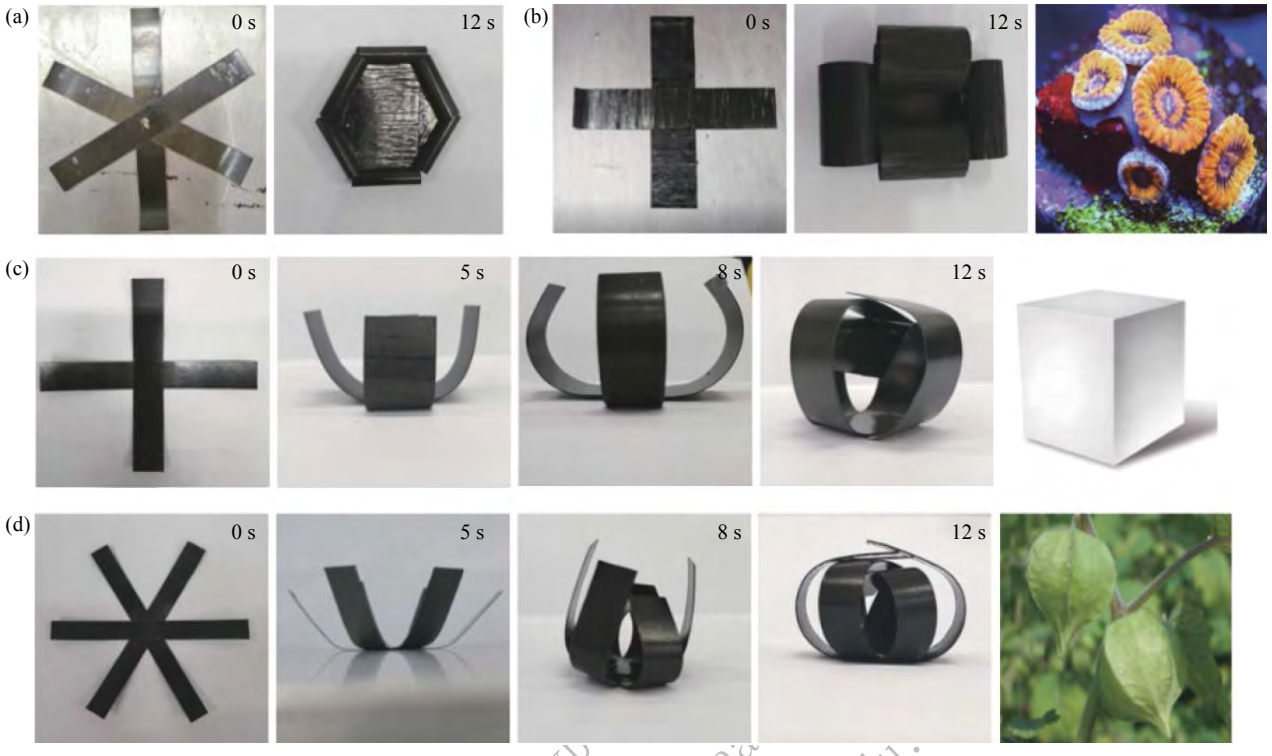


图 6　3D 形状记忆结构设计: (a) 0.036 mm 厚度海星状试样; (b) 0.096 mm 厚度十字状试样; (c) 0.156 mm 厚度十字状试样; (d) 0.156 mm 厚度海星状试样

Fig. 6　3D shape memory structure design: (a) Starfish sample with 0.036 mm thickness; (b) Cross sample with 0.096 mm thickness; (c) Cross sample with 0.156 mm thickness; (d) Starfish sample with 0.156 mm thickness

状。图 6(c) 为 0.156 mm 厚度样条制备的十字状试样，在室温至 260℃ 温度作用下无形状变化。加热至 280℃，冷却后试样产生 60°左右翘曲。300℃ 加热冷却后，试样收卷成近似 180°翘曲圆弧形状。320℃ 加热冷却后，试样进一步收卷成近似 270° 交叉折叠的立方体形状。由于试样厚度的增加，相同加热温度下，试样较图 6(b) 的卷曲程度进一步减小。图 6(d) 为采用厚度 0.156 mm 样条制备的海星状试样。加热至 280℃ 冷却后，试样产生 45° 左右翘曲。300℃ 加热冷却后，试验收卷成近似 100°翘曲形状。320℃ 加热冷却后，试样进一步收卷成三分之二圆卷曲交叉折叠的灯笼草形状结构。随着试样中纤维铺层从一层增加至五层，试样在相同温度下加热冷却后的卷曲程度明显减小。厚度的可设计性，为抓手等主动变形结构的设计提供了理论基础。

为使 CF/PEEK 热塑性形状记忆复合材料在药物抓取等领域具有更广泛的实际工程应用价值，我们设计了如图 7 所示的硬币抓取实验。通过 3D 形状记忆结构设计的初期设计实验，发现如若对试样进行变厚度设计，可以实现不同形状的结构

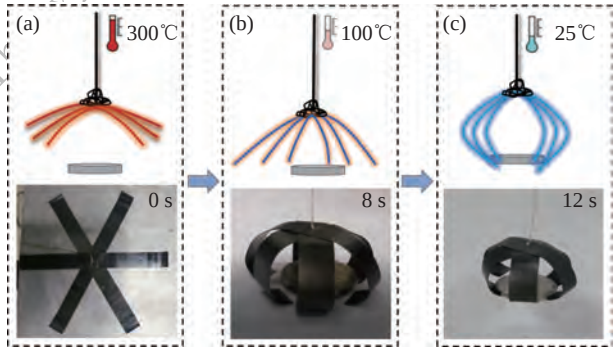


图 7　0.156 mm 厚度海星状形状记忆抓手硬币抓取模型设计与实物图: (a) 320℃ 高温; (b) 冷却过程; (c) 室温

Fig. 7　Design and real picture of the coin grasping model for starfish shape memory with 0.156 mm thickness: (a) 320℃ high temperature; (b) Cooling process; (c) At room temperature

变化。基于此基础，对海星状结构尺寸进一步优化，制备了 CF/PEEK 复合材料形状记忆抓手。裁取 70 mm×10 mm×0.156 mm 试样三条，采用上述相同工艺制备海星状抓手试样，并采用 PEEK 复丝作为悬挂丝线。硬币尺寸为 Φ24.5×1.598 mm，质量为 5.98 g。根据重力公式计算得到抓起硬币需要 58.6×10^{-3} N 的力，约为 125 Pa。140 mm×20 mm×0.156 mm 的最小热应力为 1.02 MPa，大于硬币抓

取所需要的力，故可以实现硬币抓取。

图 7(a) 为试样在 320℃ 高温作用下的模型设计与实物图，抓手处于完全展开状态。图 7(b) 为试样从 320℃ 冷却至室温过程的模型设计与实物图，抓手在自然冷却过程中卷曲程度不断增大。图 7(c) 为形状记忆抓手冷却至室温的模型设计与实物图，冷却至室温时形状固定，利用其变形结构产生的机械夹紧力，完成了硬币抓取实验，验证了 CF/PEEK 复合材料在主动变形结构应用的可行性。

3 结 论

(1) 碳纤维增强聚醚醚酮 (CF/PEEK) 复合材料超薄层合板，在加热-冷却热循环温度场的作用下具有高温形状记忆行为，其主动变形原理是基于加热-冷却时两层材料之间的热应变失配引起的热应力差。

(2) 在 320℃ 加热-冷却热循环温度场的作用下，CF/PEEK 复合材料超薄层合板的初次形变回复率近似可达 100%，在初始形状与最终形状之间的变形循环达到 100 次后，形状回复率仍保持在 90% 以上。

(3) CF/PEEK 复合材料层合板采用不同厚度设计，可实现初始状态与深海珊瑚形状、立方体、灯笼草形状之间的变形与回复。此外，利用CF/PEEK 复合材料变形结构产生的机械夹紧力，完成了硬币抓取实验，验证了该类型复合材料在主动变形结构应用的可行性。

参考文献：

[1] HARPER M, HABIB M, MICHAEL S, et al. Various shape memory effects of stimuli-responsive shape memory polymers[J]. Smart Material Structures., 2013, 22: 093001.

[2] HUANG W M, DING Z, WANG C C, et al. Shape memory materials[J]. Materials, 2010, 13: 54-61.

[3] 郭晓岗. 形状记忆聚合物及其复合材料的力学行为研究[D]. 哈尔滨: 哈尔滨工程大学, 2016.
GUO Xiaogang. The mechanical behaviors of shape memory polymers and their composites[D]. Harbin: Harbin Engineering University, 2016(in Chinese).

[4] SHI Ying. High temperature shape memory polymers & ionomer modified asphalts[D]. The University of Akron, 2013.

[5] MADBOULYSA, LENDLEIN A. Shape-memory polymer composites[J]. Advances in Polymer Science, 2009: 06-07.

[6] 谭巧. 形状记忆环氧聚合物及其复合材料的典型力学行为研究[D]. 哈尔滨: 哈尔滨工业大学, 2015.
TAN Q. Typical mechanical behavior of epoxy shape memory polymer and its composite[D]. Harbin: Harbin Engineering University, 2015(in Chinese).

[7] OHKI Takeru, NI Qingqing, OHSAKO Norihito, et al. Mechanical and shape memory behavior of composites with shape memory polymer[J]. Composites Part A: Applied Science and Manufacturing, 2004, 35: 1065-1073.

[8] LIU Y J, LV H B, LAN X, et al. Review of electro-active shape-memory polymer composite[J]. Composites Science and Technology, 2009, 69: 2064-2068.

[9] LENDLEIN A, JIANG H Y, JUNGER O, et al. Light-induced shapememory polymers[J]. Nature, 2005, 434: 879-882.

[10] HUANG W M, YANG B, ZHAO Y, et al. Thermo-moisture responsive polyurethane shape-memory polymer and composites: A review[J]. Journal of Materials Chemistry, 2010, 20: 3367-3381.

[11] LIU Y, GALL K, DUNN M L, et al. Thermomechanics of shape memory polymer nanocomposites[J]. Mechanics of Materials, 2004, 36: 929-940.

[12] BEHL M, LENDLEIN A. Shape-memory polymers[J]. Materials Today, 2007, 10: 20-28.

[13] JAE W C, JEONG W K, YONG C J, et al. Electroactive shape-memory polyurethane composites incorporating carbon nanotubes[J]. Macromolecular Rapid Communications, 2005, 26: 412-416.

[14] KOERNER H, PRICE G, PEARCE N A, et al. Remotely actuated polymer nanocomposites-stress-recovery of carbon-nanotube-filled thermoplastic elastomers[J]. Nature Materials, 2004, 3(2): 115-120.

[15] JIANGH Y, KELCH S, LENDLEINA. Polymers move in response to light[J]. Advanced Materials, 2006, 18: 1471-1475.

[16] OSADA Y, MATSUDA A. Shape memory in hydrogels[J]. Nature, 1995, 376(6537): 219.

[17] HU Xiaobo, ZHOU Jing. Programming temporal shape shifting[J]. Nature Communications, 7: 12919.

[18] LIU C, QIN H, MATHERP T. Review of progress in shape-memory polymers[J]. Journal of Materials Chemistry, 2007, 17(16): 1543-1558.

[19] HUANG W M, YANG B, AN L, et al. Water-driven programmable polyurethane shape memory polymer: Demonstration and mechanism[J]. Applied Physics Letters, 2005, 86: 114105.

[20] LENDLEIN A, LANGER R. Biodegradable, elastic shape-memory polymers for potential biomedical applications[J]. Science, 2002, 296(5573): 1673-1676.

[21] SCHUH C, GARNIER L, KRAFT A, et al. Shape-memory

http://fhclxb.buaa.edu.cn

properties of segmented polymers containing aramid hard segments and polycaprolactone soft segments[J]. Polymers, 2010, 2: 71-85.

[22] YUAN C, DUNNM L, QIH J. Shape forming by thermal expansion mismatch and shape memory locking in polymer/elastomer laminates[J]. Smart Material Structures, 2017: 1-23.

[23] CHEN Shaojun, HU Jinlian, ZHUO Haitao, et al. Two-way shape memory effect in polymer laminates[J]. Materials Letters, 2008, 62: 4088-4090.

[24] STOYCHEV G, PURETSKIY N, IONOV L. Self-folding all-polymer thermoresponsive microcapsules[J]. Soft Matter, 2011, 7: 3277-3279.

[25] 张蕊瑞. 形状记忆变刚度空间可展开结构的设计[D]. 哈尔滨: 哈尔滨工业大学, 2011.
ZHANG Ruixue. Design on variable stiffness space deployable structure based on shape memory polymer composite[D]. Harbin: Harbin Engineering University, 2011(in Chinese).

[26] LENG J S, LAN X, HUANG W M, et al. Electrical conductivity of shape memory polymer embedded with micro Ni chains[J]. Applied Physics Letters, 2008, 92: 014104.

[27] LENG J S, LV H B, LIU Y J, et al. Electro-activate shape memorypolymer filledwith nanocarbon particles and short carbon fibers[J]. Applied Physics Letters, 2007, 91: 144105.

[28] LAN X, WANG X H, LIU Y J, et al. Fiber reinforced shape-memory polymer composite and its application in a deployable hinge[J]. Smart Materials Structures, 2009, 18: 024002.

[29] KEN G, MARTIN L D, LIU Y P, et al. Shape memory polymer nanocomposites[J]. Acta Materialia, 2002, 50: 5115-5126.

[30] NI Qingqing. Bending behavior of shape memory polymer based laminates[J]. Composite Structures, 2007, 78: 153-161.

[31] LIU Yayun, YU Xiang, ZHANG Zhong, et al. Carbon fiber reinforced shape memory epoxy composites with superior mechanical performances[J]. Composites Science and Technology, 2019, 177: 49-56.

[32] 冷劲松, 兰鑫. 形状记忆聚合物复合材料及其在空间可展开结构中的应用[J]. Journal of Astronautics, 2010(31): 950-955.
LENG J S, LAN X. Shape memory polymers composites and their applications in deployable structures[J]. Journal of Astronautics, 2010(31): 950-955(in Chinese).

[33] JOHANSENB B, LOVALD S, et al. Applications of polyetheretherketone in arthroscopy[J]. PEEK Biomaterials Handbook, 2019: 291-300.

[34] DAO T D, HA N S, GOON S, et al. Design, fabrication, and bending test of shape memory polymer composite hinges for space deployable structures[J]. Journal of Intelligent Material Systems and Structures, 2017: 1-15.

[35] WU Jiangtao, YUAN Chao, DING Zhen, et al. Multi-shape active composites by 3D printing of digital shape memory polymers[J]. Scientific Reports, 6, 24224.

[36] ZENG Hao, LENG Jinsong, GU Jianping, et al. Modeling the thermomechanical behaviors of short fiber reinforced shape memory polymer composites[J]. International Journal of Mechanical Sciences, 2020, 166: 105212.

[37] YANG Chuncheng, WANG Bingjie, LI Dichen, et al. Modelling and characterisation for the responsive performance of CF/PLA and CF/PEEK smart materials fabricated by 4D printing[J]. Virtual and Physical Prototyping, 2017, 12(1): 69-76.

[38] 杨序纲. 复合材料界面[M]. 北京: 化学工业出版社, 2010, 182.
YANG Xugang. Composite interface[M]. Beijing: Chemical Industry Press, 2010, 182.

https://fhclxb.buaa.edu.cn

复合材料学报
Acta Materiae Compositae Sinica
第 38 卷 第 9 期 9 月 2021 年
Vol. 38 No. 9 Sep 2021

DOI：10.13801/j.cnki.fhclxb.20201124.003

DOPO 衍生物/聚乳酸复合材料的热降解、阻燃及力学性能

徐文静[1,2]，龙丽娟*[2]，徐国敏*[1,2]，黄绍文[2]，向宇姝[2]，李媚[2]，秦舒浩[2]，何敏[1]，于杰[1,2]

（1. 贵州大学 材料与冶金学院，贵阳 550025；2. 国家复合改性聚合物材料工程技术研究中心，贵阳 550014）

摘 要：研究 9, 10-二氢-9-氧杂-10-磷杂菲-10-氧化物 (DOPO)、10-(2, 5-二羟基苯基)-10-氢-9-氧杂-10-磷杂菲-10-氧化物 (DOPO-HQ)、6H-二苯并 [c, e][1, 2] 氧代磷酸甘油酯, 6, 6'-(1, 2-苯乙基) 双-, 6'-二氧化物 (DiDOPO) 三种衍生物的热分解行为，并考察了它们对聚乳酸 (PLA) 材料热降解、阻燃及力学性能的影响。热重分析结果表明，DOPO 阻燃剂初始分解温度 ($T_{5\%}$) 仅为 154℃，DOPO-HQ 的 $T_{5\%}$ 提高到 342℃，DiDOPO 的 $T_{5\%}$ 达到 363℃，明显高于 DOPO 与 DOPO-HQ。对比 DOPO 衍生物/PLA 复合材料的 $T_{5\%}$ 发现，$T_{5\%}$(DOPO/PLA，273.5℃)< $T_{5\%}$(DOPO-HQ/PLA，321.5℃)< $T_{5\%}$(DiDOPO/PLA，333.8℃)，呈现出与阻燃剂热稳定性相一致的递增趋势。另外，热降解动力学结果表明复合材料的热降解活化能提高。通过热重-红外光谱分析 (TG-IR)、裂解-气相色谱/质谱联用 (PY-GC/MS) 探究 DOPO 衍生物/PLA 复合材料的热降解行为，结果表明三种阻燃剂主要通过产生磷氧自由基实现气相阻燃作用，DOPO-HQ 和 DiDOPO 的特征基团可能在凝聚相中发挥作用。在垂直燃烧测试中三种体系均达到 V-0 级，其中 DOPO/PLA 熔滴最严重，DiDOPO/PLA 体系熔滴得以抑制。此外，力学测试结果表明，DOPO/PLA 拉伸强度比纯 PLA 下降 83.1%，而 DOPO-HQ/PLA 和 DiDOPO/PLA 仅分别下降 14.2% 和 15.6%。

关键词：聚乳酸；DOPO 衍生物；热降解；阻燃性能；力学性能

中图分类号: TB332 **文献标志码:** A **文章编号:** 1000-3851(2021)09-2841-14

Thermal degradation, flame retardancy and mechanical properties of DOPO derivatives/poly(lactic acid) composites

XU Wenjing[1,2], LONG Lijuan*[2], XU Guomin*[1,2], HUANG Shaowen[2], XIANG Yushu[2], LI Juan[2], QIN Shuhao[2], HE Min[1], YU Jie[1,2]

(1. College of Materials and Metallurgy, Guizhou University, Guiyang 550025, China; 2. National Engineering Research Center for Compounding and Modification of Polymer Materials, Guiyang 550014, China)

Abstract: The thermal decomposition behaviors of three kinds of derivatives, including 9, 10-dihydro-9-oxa-10-phosphaphenanthrene-10-oxide(DOPO), 10-(2, 5-dihydroxyphenyl)-10-hydro-9-oxa-10-phosphaphenanthrene-10-oxide(DOPO-HQ), 6H-dibenz[c, e][1, 2]oxaphosphorin, 6'6-(1, 2-phenethyl)bis-, 6'6-dioxide (DiDOPO), were studied. And effects of these DOPO derivatives on the thermal degradation behavior, flame retardancy and mechanical properties of poly(lactic acid) (PLA) were comparatively studied. TG results show that the initial decomposition temperature ($T_{5\%}$) of DOPO is 154℃, and an increased $T_{5\%}$ of DOPO-HQ of 342℃ is displayed. In addition, $T_{5\%}$ of DiDOPO reaches to as high as 363℃, which is higher than that of DOPO and DOPO-HQ. As for PLA composites, $T_{5\%}$ reveals an increase trend as follow: $T_{5\%}$(DOPO/PLA, 273.5℃) <$T_{5\%}$(DOPO-HQ/PLA, 321.5℃) <$T_{5\%}$(DiDOPO/PLA, 333.8℃). $T_{5\%}$ shows an progressively increase trend with the increased thermal stability of flame retardants.

收稿日期：2020-09-10; **修回日期**：2020-10-17；**录用日期**：2020-11-08；**网络首发时间**：2020-11-25 14:47:09
网络首发地址：https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20201124.003
基金项目：国家自然科学基金 (51463006); 黔科合成果 (项目号 [2018]4210); 白科合同 (项目号 [2019]15) 和黔科合平台人才 ([2019]5632 号)
通信作者：龙丽娟, 博士, 副研究员, 研究方向为聚合物的阻燃改性 E-mail: longlijuan.2006@aliyun.com;
徐国敏, 博士, 研究员, 硕士生导师, 研究方向为聚合物基导热复合材料 E-mail: 410034801@qq.com

引用格式：徐文静, 龙丽娟, 徐国敏, 等. DOPO 衍生物/聚乳酸复合材料的热降解、阻燃及力学性能 [J]. 复合材料学报, 2021, 38(9): 2841-2854.
XU Wenjing, LONG Lijuan, XU Guomin, et al. Thermal degradation, flame retardancy and mechanical properties of DOPO derivatives/poly(lactic acid) composites[J]. Acta Materiae Compositae Sinica, 2021, 38(9): 2841-2854(in Chinese).

https://fhclxb.buaa.edu.cn

Furthermore, the thermal degradation kinetics results indicate that the thermal degradation activation energy of the composites material is improved. The thermal degradation of DOPO derivatives/PLA composites was investigated by thermogravimetric-infrared spectroscopy analysis (TG-IR) and pyrolysis-gas chromatography/mass spectrometry (PY-GC/MS). It shows that the three flame retardants mainly exert their gas phase flame retardant effect by generating phosphorus oxygen free radicals, and the characteristic groups of DOPO-HQ and DiDOPO may play a role in the condensation phase. All the three systems have attained the V-0 rating (UL-94), what's more DOPO/PLA dripping is the most serious, on the contrary the dripping of DiDOPO/PLA is suppressed. Furthermore, the mechanical test results indicate that the tensile strength of DOPO/PLA decreases by 83.1% compared with pure PLA, while DOPO-HQ/PLA and DiDOPO/PLA only drops by 14.2% and 15.6%, respectively.

Keywords: PLA; DOPO derivatives; thermal degradation; flame retardancy; mechanical properties

随着人们环保意识日益增强和全球范围内“限塑令”、“禁塑令”的颁布，可降解塑料的优势更加突出，生物可降解聚合物成为近年来研究的热点。其中，聚乳酸 (PLA) 因具有良好的物理机械性能、生物可降解性、生物相容性等，广泛应用于生物医疗、包装材料、汽车及电子器件等领域[1-4]。然而，PLA 的极限氧指数 (LOI) 仅有 20% 左右，属于易燃材料，极大限制了它的应用范围。因此，对 PLA 开展大量阻燃改性研究。

目前 PLA 阻燃改性主要方法是阻燃剂添加法[5]，其中磷系阻燃剂因高效阻燃、环保无卤且价格适中等特点得以迅速发展，尤其以 9,10-二氢-9-氧杂-10-磷杂菲-10-氧化物 (DOPO) 及其衍生物为代表。例如，Jiang 等 [6] 合成出阻燃剂 HPAPC 用于 PLA 阻燃，仅添加 5wt% 氧指数提高到 34.7% 且达到 V-0 级。Xi 等[7] 制备了磷碳键 (P—C)DOPO 衍生物 TGIC-DOPO 用于 PLA 阻燃，当添加量 10wt% 时 TGIC-DOPO/PLA 可以达到 V-0 级。这些磷碳键 DOPO 衍生物具有较好的热稳定性和高效阻燃性[8]。虽然 P—C 键能 272 kJ/mol 低于 P—O (360 kJ/mol)、P—N (290 kJ/mol)[9]，但是 C 取代基不容易断裂，从而抑制了亲核反应[10]，所以赋予化合物较好的热稳定性和水解稳定性。基于 LONG 等[11] 对 P—C 桥链 DOPO 衍生物的研究基础，探究 DOPO 衍生物自身结构中 P—C 差异，能否会对聚乳酸的热降解行为、阻燃性能、力学性能产生一定影响。

采用阻燃剂 DOPO、10-(2, 5-二羟基苯基)-10-氢-9-氧杂-10-磷杂菲-10-氧化物 (DOPO-HQ)、6H-二苯并 [c, e][1, 2] 氧代磷酸甘油酯, 6, 6′-(1, 2-苯乙基) 双-, 66′-二氧化物 (DiDOPO)进行深入研究。首先对不同结构阻燃剂热性能特点进行探究，接下来通过熔融共混方式分别把质量分数 10wt% 的阻燃剂添加到 PLA 基体中，对 DOPO 衍生物/PLA 复合材料的热降解行为、阻燃性能、流变性能以及力学性能等进行测定，进一步探究 DOPO 衍生物对阻燃聚乳酸性能的影响。

1　实 验

1.1　原材料

DOPO，广东翁江试剂有限公司，熔点 119℃；DOPO-HQ，湖北德超化工有限公司，熔点 250℃；DiDOPO，自制[11]，熔点 182℃。三者分子结构式如图 1 所示。聚乳酸 4032D，美国 Natureworks。

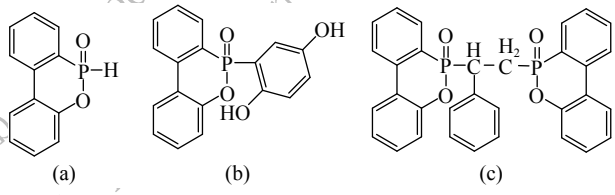


图 1　三种阻燃剂的结构：(a) 9, 10-二氢-9-氧杂-10-磷杂菲-10-氧化物 (DOPO)；(b) 10-(2, 5-二羟基苯基)-10-氢-9-氧杂-10-磷杂菲-10-氧化物 (DOPO-HQ)；(c) 6H-二苯并 [c, e][1, 2] 氧代磷酸甘油酯, 6, 6′-(1, 2-苯乙基) 双-, 66′-二氧化物 (DiDOPO)

Fig. 1　Structures of three flame retardants: (a) 9, 10-dihydro-9-oxa-10-phosphaphenanthrene-10-oxide(DOPO); (b) 10-(2, 5-dihydroxyphenyl)-10-hydro-9-oxa-10-phosphaphenanthrene-10-oxide(DOPO-HQ); (c) 6H-dibenz[c, e][1, 2]oxaphosphorin, 6′6-(1, 2-phenethyl)bis-, 6′6-dioxide (DiDOPO)

1.2　阻燃聚乳酸制备

将阻燃剂与 PLA 在 80℃ 真空干燥 4 h 后，添加 10wt% 阻燃剂，采用高速混合机混合均匀，利用熔融挤出法对复合体系挤出造粒 (挤出机 CTE35 科倍隆科亚机械制造有限公司；挤出温度 150~190℃)。复合粒料在 80℃ 干燥 4 h 后进行注塑成型 (注塑机 CJ80MZ2NC Ⅱ 震德塑料机械厂；注塑温度 165~190℃)，得到标准样条进行测试。各组分物料配方如表 1 所示。

1.3　测试与表征

热重分析 (TG, 美国 TA 公司 Q50 热重分析仪)，样品质量 5~10 mg，以 10℃/min 的升温速率分别在氮气、空气氛围下升温至 650℃，平衡气体流量和试样气体流量分别为 40 和 60 mL/min。

表 1 DOPO 衍生物/PLA 复合材料的配方及含 P 量

Table 1 Formulation and P content of DOPO derivatives/poly (lactic acid) composites

Sample	Components/wt%				P/wt%
	PLA	DOPO	DOPO-HQ	DiDOPO	
DOPO	–	–	–	–	14.4
DOPO-HQ	–	–	–	–	9.6
DiDOPO	–	–	–	–	11.6
DOPO/PLA	90	10	–	–	1.44
DOPO-HQ/PLA	90	–	10	–	0.96
DiDOPO/PLA	90	–	–	10	1.16

热重-红外光谱分析 (TG-IR，耐驰 TG209F3 布鲁克 TENSOR27)，5~10 mg 样品在氮气氛围下，10℃/min 升温至 750℃，红外气体池波数范围 4 500~400 cm^{-1}。

裂解-气相色谱/质谱联用 (PY-GC/MS, GCMS-QP2010 Ultra), 取 3 g 样品在氦气环境、目标测试温度下进行裂解。

垂直燃烧测试 (UL-94, CZF-5 型水平-垂直燃烧测定仪)，样品尺寸 (125±5)×(13±0.3)×(3.2±0.2) mm。

氧指数测试 (LOI, JF-3A 江苏卓恒测控技术有限公司)，按标准 GB/T 2406.1—2008[12] 进行测试，试样尺寸 (80±5) mm×(10±0.5) mm×(4±0.25) mm。

流变性能测试 (HAAKE MARS60 旋转流变仪)，夹具直径为 20 mm，在 175℃、1% 应变下，进行变频扫描测试 (频率 100~0.1 Hz)。

拉伸强度、弯曲强度采用微机控制电子万能试验机，分别按照 GB/T 1040.2—2006[13] 拉伸速率 50 mm/min 和 GB/T 9341—2008[14] 弯曲速率 2 mm/min 进行测试；缺口冲击强度按 GB/T 1843—2008[15] 进行测试。

2 结果与讨论

2.1 阻燃剂的热稳定性

对各阻燃剂进行 TG 测试来表征阻燃剂自身热性能，结果如图 2 所示，具体数据见表 2。氮气氛围下测试结果见图 2(a) 和 2(b)，可以看出 DOPO 初始分解温度 ($T_{5\%}$) 263.1℃，最大分解温度 (T_{max}) 332.5℃；DOPO-HQ 的 $T_{5\%}$ 提高到 361.8℃，T_{max} 为 422.9℃；DiDOPO 的 $T_{5\%}$ 进一步提高至 394.3℃，T_{max} 达到 429.4℃。三种阻燃剂的 $T_{5\%}$ 呈现出如下趋势：DOPO<DOPO-HQ<DiDOPO。这是由于：DOPO 含有活泼的 P-H，P-H 易发生断裂形成自由基[16]；DOPO-HQ 的对苯酚含两个羟基，热稳定性优于 DOPO，而 DiDOPO 没有可反应基团，热稳定性相对最好[17]。600℃ 下 DOPO-HQ 的残余率为 14.82%，高于 DOPO(3.13%) 与 DiDOPO(4.74%)。

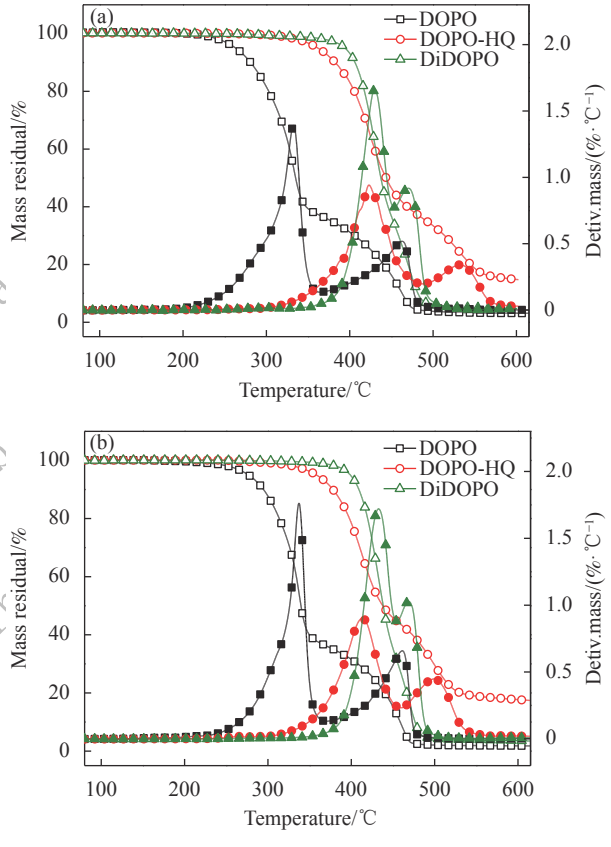


图 2 三种阻燃剂分别在氮气 (a) 和空气 (b) 下的 TG、DTG 曲线

Fig. 2 TG and DTG curves of three flame retardants: (a) N_2 atmosphere; (b) Air

空气氛围下测试结果如图 2(c) 和 2(d) 所示，结合表 2 数据分析可以得到，阻燃剂 DOPO 的 $T_{5\%}$ 为 276.6℃，DOPO-HQ 的 $T_{5\%}$ 提高到 358.1℃，DiDOPO 的 $T_{5\%}$ 进一步提高至 398.8℃。同样的，空气下三种阻燃剂热稳定性也呈现出递增趋势。

2.2 阻燃剂的热裂解行为

利用 PY-GC/MS 测试来探究三种阻燃剂的热裂解过程，DOPO、DOPO-HQ 和 DiDOPO 分别在 500℃、560℃、510℃ 氦气环境下进行裂解。测试所得 TIC 图见图 3，主要裂解过程如图 4 所示。分

表 2　三种阻燃剂在氮气和空气下的 TG、DTG 数据

Table 2　TG and DTG date of three flame retardants in N_2 atmosphere and air

	Sample	$T_{5\%}$/℃	T_{max1}/℃	T_{max2}/℃	Residue at 600℃/%
N_2	DOPO	263.1	332.5	463.1	3.13
	DOPO-HQ	361.8	422.9	535.2	14.82
	DiDOPO	394.3	429.4	473.5	4.74
Air	DOPO	276.6	337.2	461.3	1.82
	DOPO-HQ	358.1	412.6	501.2	17.71
	DiDOPO	398.8	431.6	472.3	3.58

Notes: $T_{5\%}$—Temperature corresponding to mass loss 5% of material; T_{max}—Temperature corresponding to maximum thermal degradation rate.

析裂解数据发现，小分子含磷片段最先被检测到，芳香族等大片段在较后时间被检测到。三种阻燃剂裂解均得到 CO_2(m/z 44)、PO·(m/z 47)、苯(m/z 77)、联苯(m/z 154)、二苯并呋喃(m/z 168)片段、联苯-2-酚(m/z 170)以及含 P 化合物片段(m/z 184、m/z 199)。三种阻燃剂 P 键接的特征基团不同裂解片段也存在差异，DOPO-HQ 裂解得到苯酚(m/z 94)、对苯二酚(m/z 110)，DiDOPO 裂解得到苯乙基(m/z 104)、联苯-2-(1-苯乙基)氧化磷(m/z 303)。

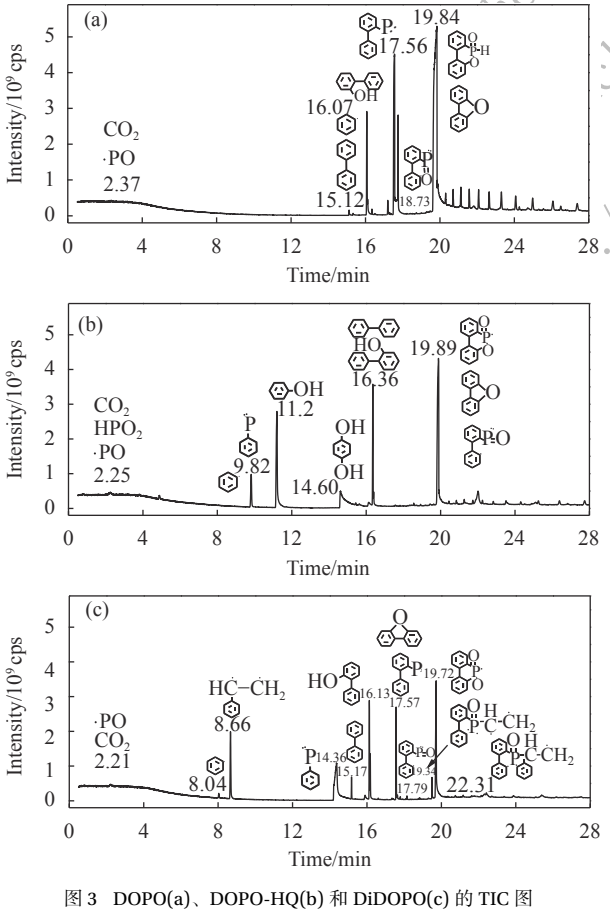


图 3　DOPO(a)、DOPO-HQ(b)和 DiDOPO(c)的 TIC 图

Fig. 3　Total ion chromatograms of three flame retardants: (a) DOPO; (b) DOPO-HQ; (c) DiDOPO

2.3　阻燃剂对 PLA 热稳定性的影响

对 DOPO 衍生物/PLA 复合材料进行 TG 测试来进一步探究阻燃剂对 PLA 热性能的影响。图 5(a)和 5(c)为纯 PLA 及其复合材料在氮气氛围下 TG 测试结果，空气下测试结果见图 5(b)和 5(d)，具体热分解数据见表 3。同时采用试样的长期使用温度 T_s 表征材料热稳定性[18-19]，T_s 计算如下式所示：

$$T_s = 0.49(0.4T_{5\%} + 0.6T_{30\%}) \quad (1)$$

其中，$T_{5\%}$ 和 $T_{30\%}$ 分别表示失重 5% 和 30% 时的温度。计算结果也列于表 3。

分析 N_2 氛围 TG 数据可发现，添加阻燃剂后 PLA 复合材料的初始分解温度均较纯 PLA 有所改变。纯 PLA 初始分解温度为 332.2℃；添加 DOPO 后 DOPO/PLA 的 $T_{5\%}$ 下降至 273.5℃，与 PLA 相比提前了约 59℃；DOPO-HQ/PLA 体系的 $T_{5\%}$ 提高至 321.5℃，比 PLA 的 $T_{5\%}$ 仅提前了 10℃ 左右；

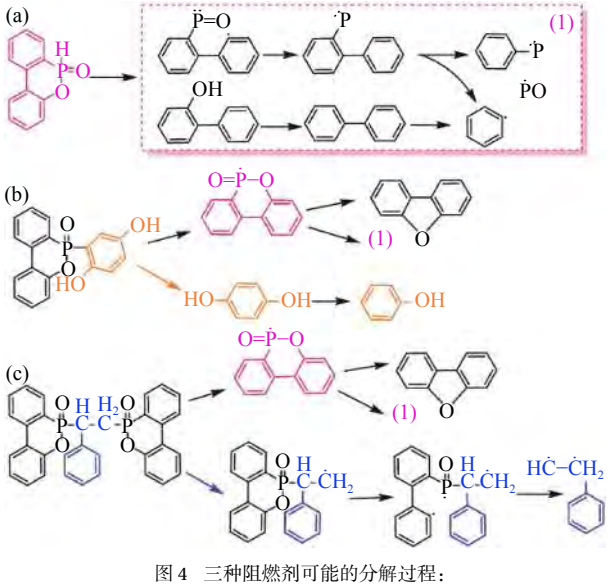


图 4　三种阻燃剂可能的分解过程：(a) DOPO；(b) DOPO-HQ；(c) DiDOPO

Fig. 4　Decomposition pathways for three flame retardants: (a) DOPO; (b) DOPO-HQ; (c) DiDOPO

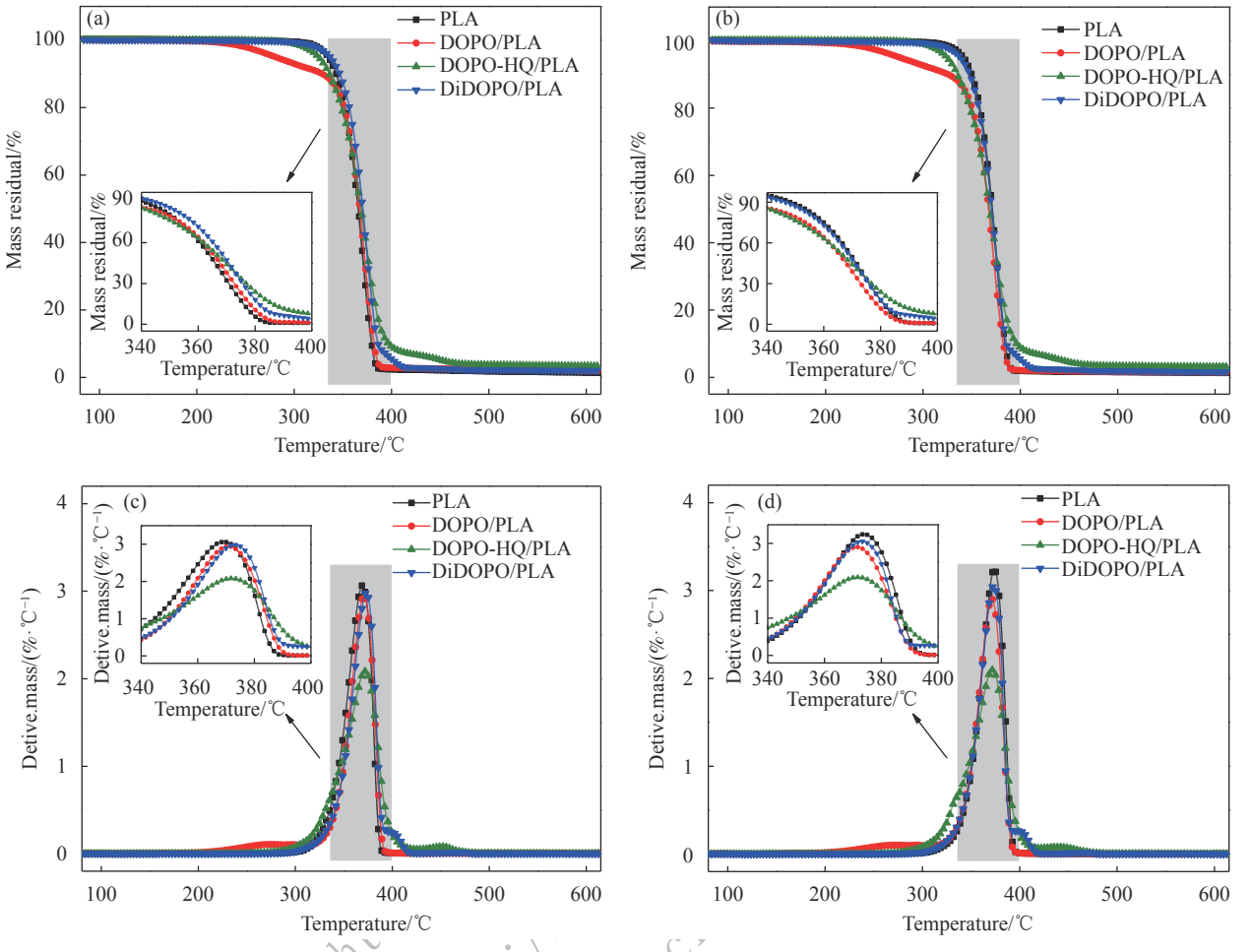


图 5 聚乳酸 (PLA) 及其复合材料分别在氮气下的 TG (a)、DTG (c) 曲线和在空气下的 TG (b)、DTG (d) 曲线

Fig. 5 Curves of poly(lactic acid) (PLA) and PLA composites: TG (a) and DTG (c) in N_2 atmosphere; TG (b) and DTG (d) in air

表 3 PLA 及其复合材料在氮气和空气下的 TG、DTG 和 T_s 数据

Table 3 TG, DTG and T_s date of PLA and its composites in N_2 and air

	Sample	$T_{5\%}$/℃	T_{max1}/℃	T_{max2}/℃	Residue at 600℃/%	T_s/℃
N_2	PLA	332.2	369.3	–	0	169.8
	DOPO/PLA	273.5	267.5	370.9	0.56	158.6
	DOPO-HQ/PLA	321.5	371.9	452.7	2.04	167.5
	DiDOPO/PLA	333.8	373.0	404.3	0.60	171.5
Air	PLA	318.3	358.0	–	0.12	173.2
	DOPO/PLA	271.4	266.3	371.4	0.33	158.1
	DOPO-HQ/PLA	322.2	371.7	444.9	2.05	167.6
	DiDOPO/PLA	336.1	373.0	404.1	0.47	172.2

Notes: T_s—Temperature corresponding to long-term service of the sample.

DiDOPO/PLA 复合材料 $T_{5\%}$ (333.8℃) 进一步提高，与纯 PLA ($T_{5\%}$ 332.2℃) 相当。DOPO/PLA 在 267℃左右出现第一段降解，主要是因为一方面 DOPO 热稳定性较差 ($T_{5\%}$ 263.1℃)，阻燃剂发生降解；另一方面 DOPO 的酸性促进了 PLA 的降解[20]，使初始分解温度大大提前。PLA 复合材料的长期使用温度 T_s：DOPO/PLA 158.6℃< DOPO-HQ/PLA 167.5℃<DiDOPO/PLA 171.5℃，这也说明了材料热稳定性的提高。综合分析可以看出，随着阻燃剂热稳定性增加，DOPO 衍生物/PLA 复合材料表现出更好的热稳定性。

空气下，DOPO/PLA 的 $T_{5\%}$ 为 271.4℃，与 PLA 的 $T_{5\%}$(318.3℃) 相比提前了约 47℃；DOPO-HQ/PLA 体系的 $T_{5\%}$ 提高至 322.2℃，比 PLA 的 $T_{5\%}$ 提

高了4℃左右；DiDOPO/PLA复合材料的$T_{5\%}$(336.1℃)进一步提高，与纯PLA相比提前约18℃。同样地表明随着阻燃剂热稳定性增加，阻燃PLA的热稳定性提高。

分析表3中PLA及其复合材料在600℃下的残余可以发现，在N_2氛围下，纯PLA几乎没有残余，DOPO/PLA、DOPO-HQ/PLA和DiDOPO的残余分别为0.56%、2.04%和0.6%，阻燃剂的加入促进了PLA成炭，可能起到一定的凝固相阻燃作用。同样地，DOPO-HQ/PLA残余率高于DOPO/PLA与DiDOPO/PLA，这主要是由于DOPO-HQ结构中含有两个羟基所致。空气条件下测试结果与N_2条件下相似。

通过PLA及阻燃材料的非等温热降解动力学研究，来进一步探究阻燃剂对PLA复合材料热稳定性的影响。Kissinger法可以更简便地计算出活化能[21, 22]，选用此方法进行分析。其经验方程如下式所示：

$$\ln\left(\frac{\beta}{T_P^2}\right)=-\frac{E_a}{RT_P}+\ln\left(\frac{AR}{E_a}\right) \tag{2}$$

式中：T_P为DTG的峰值温度；β为升温速率；E_a为活化能；α为失重速率；A为指前因子；R为气体常数。通过$\ln(\beta/T_P^2)$对$1/T_P$做拟合曲线得到斜率，活化能E_a可以通过计算得出：

$$E_a=-\text{slope}\times R \tag{3}$$

$\ln(\beta/T_P^2)$对$1/T_P$拟合曲线如图6所示，均具有较好的线性关系且相关系数都在0.95以上，活化能计算结果见表4。Kissinger法只能计算最大热失重下材料的活化能[23]，因此采用Flynn-Wall-Ozawa(FWO)法对复合体系TG数据进行深入分析，

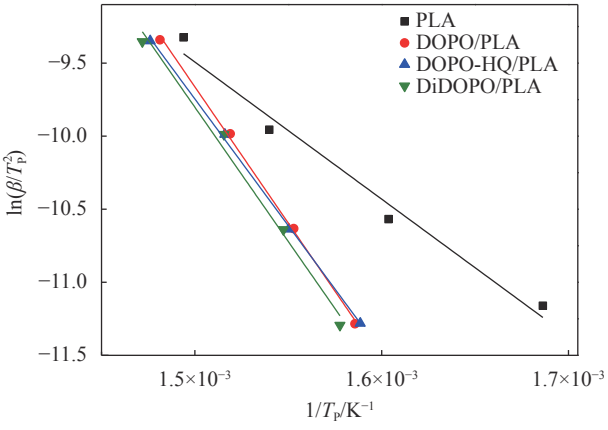


图6　PLA及其复合材料的Kissinger法线性关系

Fig. 6　Kissinger method linear relation of PLA and its composites

表4　根据Kissinger's法得到的PLA及其复合材料的活化能

Table 4　Activation energy of PLA and its composites according to Kissinger's method

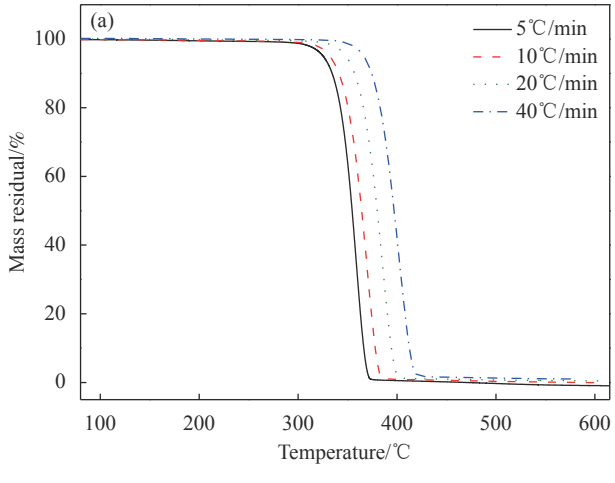
	Slope	R^2	E_a/(kJ·mol^{-1})
PLA	−9 381.46	0.9700	78.00
DOPO/PLA	−18 641.69	0.9982	154.99
DOPO-HQ/PLA	−17 337.76	0.9986	144.15
DiDOPO/PLA	−18 370.83	0.9858	152.74

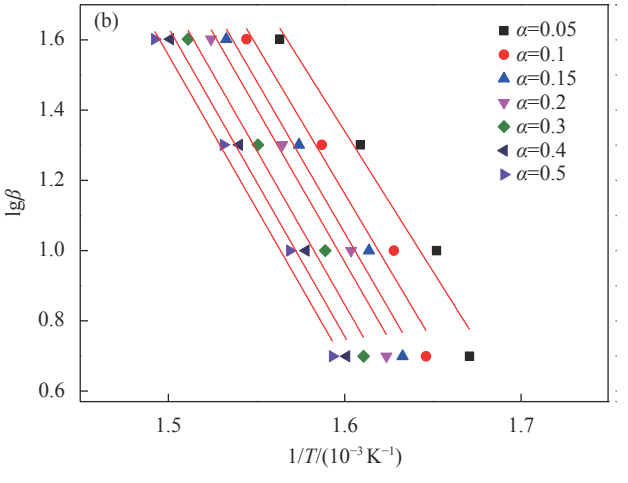
Notes: R^2—Linear correlation coefficient; E_a—Activation energy.

公式如下：

$$\lg\beta=\lg\frac{AE_a}{RF(a)}-2.315-0.4567\frac{E_a}{RT} \tag{4}$$

式中：$F(\alpha)$为$f(\alpha)$的积分形式；E_a可由lgβ对$1/T$拟合曲线的斜率求得。本文在N_2下，选用不同升温速率进行测试，经计算得到失重率(α)相同时不同升温速率(β)下lgβ对$1/T$的Ozawa拟合曲线。阻燃PLA复合材料的TG曲线以及Ozawa曲线见图7，活化能数据见表5。图7中TG曲线由于快





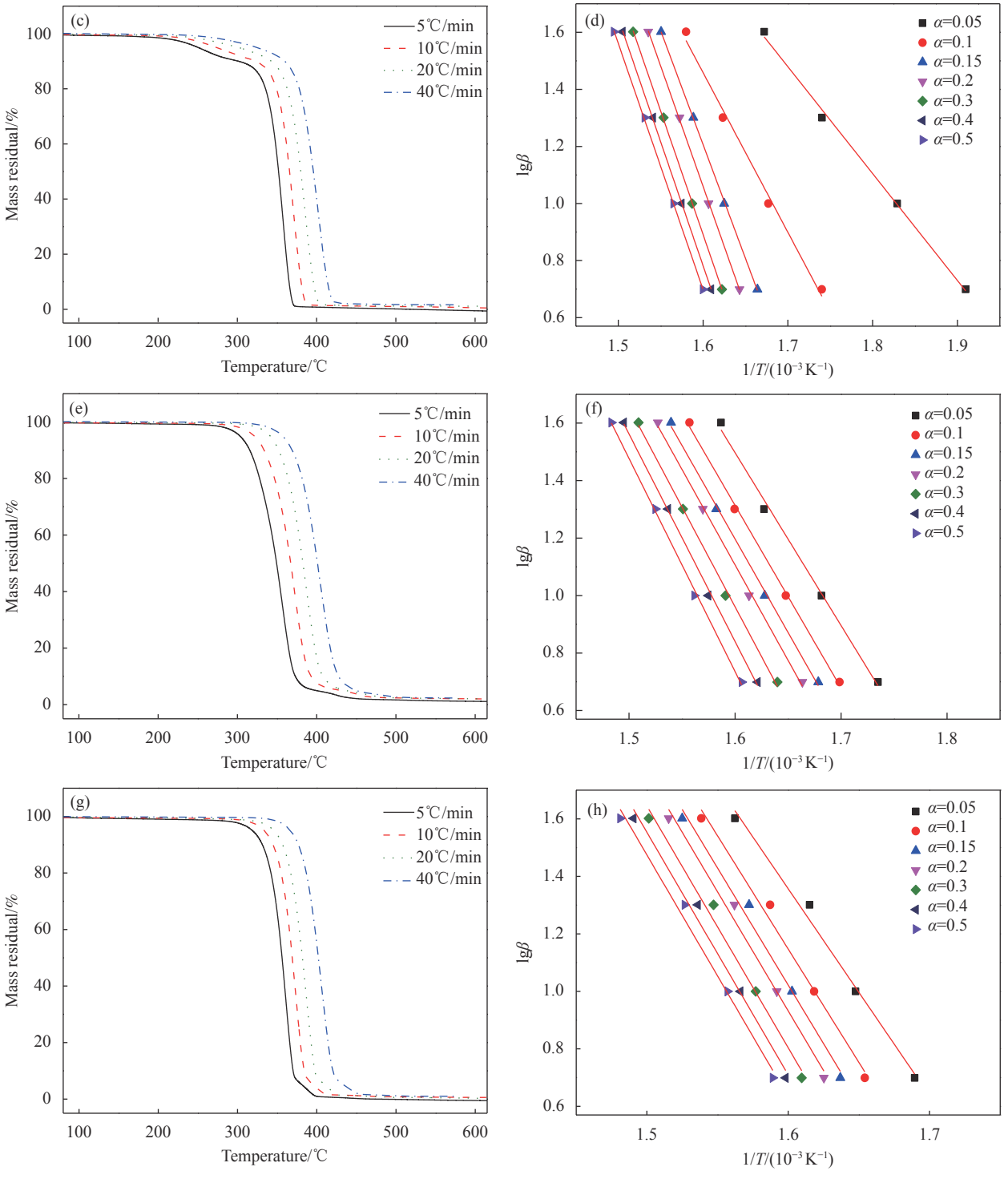


图 7　氮气氛围下不同升温速率下 TG 曲线:((a) PLA; (c) DOPO/PLA; (e) DOPO-HQ/PLA; (g) DiDOPO/PLA) 以及 Ozawa 拟合曲线：((b) PLA; (d) DOPO/PLA; (f) DOPO-HQ/PLA; (h) DiDOPO/PLA)

Fig. 7　TG curves of PLA composites at different heating rates in N_2: ((a) PLA; (c) DOPO/PLA; (e) DOPO-HQ/PLA; (g) DiDOPO/PLA) and Ozawa plots of PLA composites: ((b) PLA; (d) DOPO/PLA; (f) DOPO-HQ/PLA; (h) DiDOPO/PLA)

速升温带来的滞后效应而向高温方向移动[21-22]。Ozawa 曲线和表 5 表明：lgβ对 1/T线性相关性较好，相关系数可以达到 0.95 以上，证明 FWO 法进行数据分析可信度比较高。对比表 4 和表 5 活化能数据发现两种方法差别不大，数据具有一定的可信度，上述两种方法均可用于对 DOPO 衍生物/PLA 复合材料热降解行为研究。

聚合物在受热分解过程中，材料的热稳定性

表 5　根据 Ozawa's 法得到的 PLA 及其复合材料的活化能

Table 5　Activation energy of PLA and its composites according to Ozawa's method

α	PLA		DOPO/PLA		DOPO-HQ/PLA		DiDOPO/PLA	
	E_a/(kJ·mol^{-1})	R^2	E_a/(kJ·mol^{-1})	R^2	E_a/(kJ·mol^{-1})	R^2	E_a/(kJ·mol^{-1})	R^2
0.05	68.59	0.9846	68.22	0.9963	109.48	0.9938	131.19	0.9872
0.1	71.16	0.9889	101.86	0.9899	115.65	0.9977	143.50	0.9862
0.15	72.38	0.9870	145.29	0.9997	118.33	0.9979	148.29	0.9857
0.2	73.72	0.9861	153.49	0.9997	120.82	0.9975	150.90	0.9854
0.3	75.62	0.9827	157.52	0.9998	126.27	0.9972	153.10	0.9853
0.4	77.20	0.9806	157.95	0.9998	131.30	0.9977	153.63	0.9856
0.5	78.54	0.9794	157.01	0.9998	134.92	0.9981	153.29	0.9857

Note: a—Weight-loss ratio.

与所需要的能量(即热分解活化能E_a)呈正相关[24]。在失重率α=0.05 时，PLA 复合材料的E_a分别是 DOPO/PLA (68.22 kJ/mol) < DOPO-HQ/PLA (109.48 kJ/mol) <DiDOPO/PLA (131.19 kJ/mol)，这与三者 TG 测试中初始分解温度排序情况相同。其中，DOPO/PLA 活化能最低为 68.22 kJ/mol，低于纯 PLA，但随着失重率增加，其活化能剧增，在α>0.2 后，DOPO/PLA 体系活化能高于另外两个阻燃复合体系，与 PLA 体系相差不大。这可能是因为在添加相同质量分数阻燃剂情况下，DOPO 含 P 量更高 (见表 1)，在分解过程中能够释放出更多的含磷气相产物，抑制材料的进一步分解[25]，活化能增大。DiDOPO/PLA 活化能在任何失重率下都与 PLA 差异不大，这也与 TG 结果中 DiDOPO/PLA 分解温度和纯 PLA 接近一致。

2.4　阻燃 PLA 的热降解行为

采用 TG-FTIR 研究 DOPO 衍生物/PLA 复合材料热降解过程气态小分子化合物。测试结果如图 8~

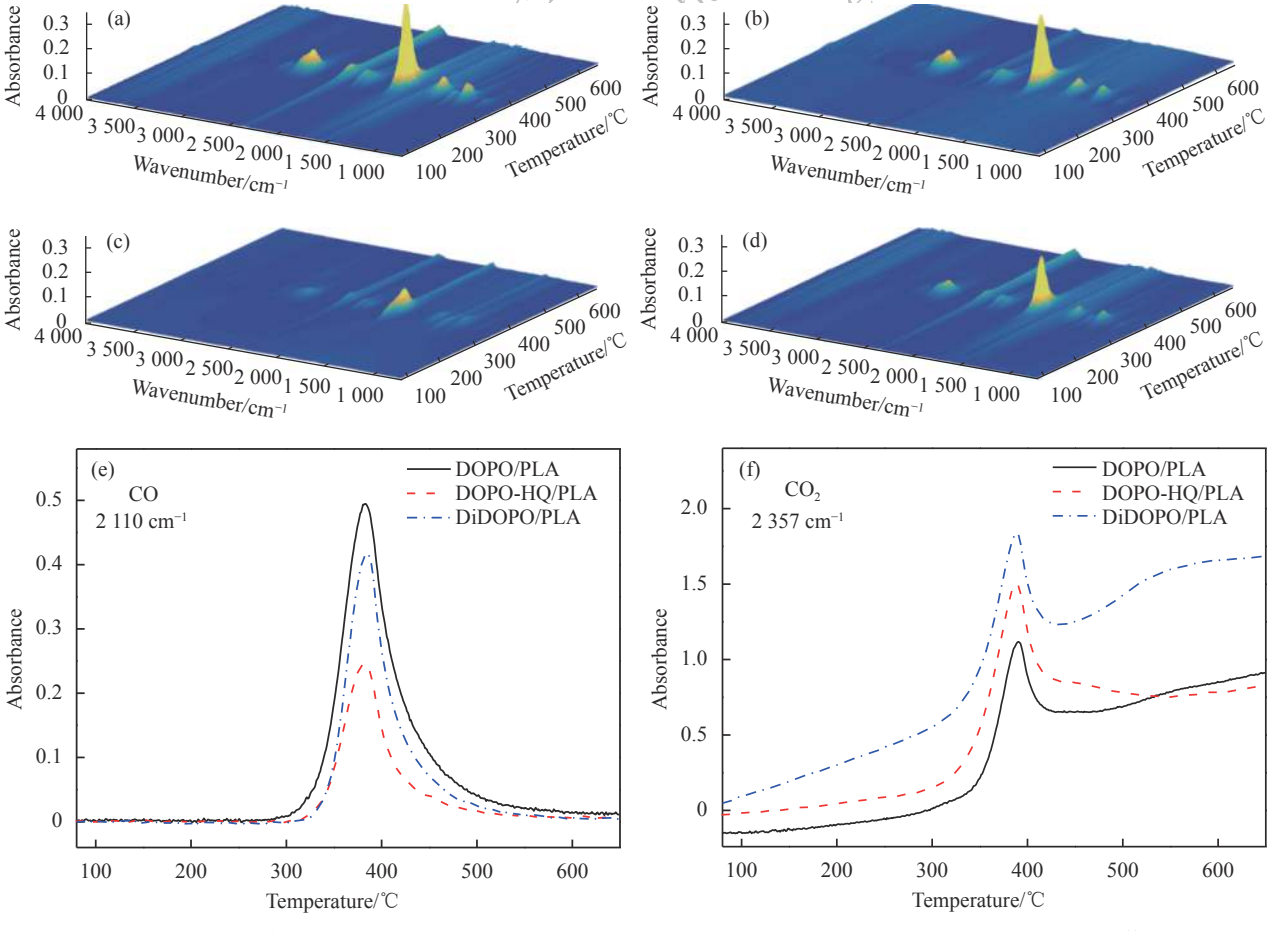


图 8　三维 TG-IR 图谱：(a) PLA；(b) DOPO/PLA；(c) DOPO-HQ/PLA；(d) DiDOPO/PLA)；((e)、(f)) CO 和 CO_2 的热解气体曲线

Fig. 8　3D TG-IR spectra: (a) PLA; (b) DOPO/PLA; (c) DOPO-HQ/PLA; (d) DiDOPO/PLA; ((e), (f)) Pyrolytic gas curve of CO and CO_2

图 10 所示。可以看出，三种 DOPO 衍生物阻燃 PLA 体系与纯 PLA 的三维图谱形貌相似，它们都有类似的吸收峰[26-28]：2 740 cm^{-1} 碳氢化合物，2 357 cm^{-1} CO_2，2 110 cm^{-1} CO，1 760 cm^{-1} 羰基化

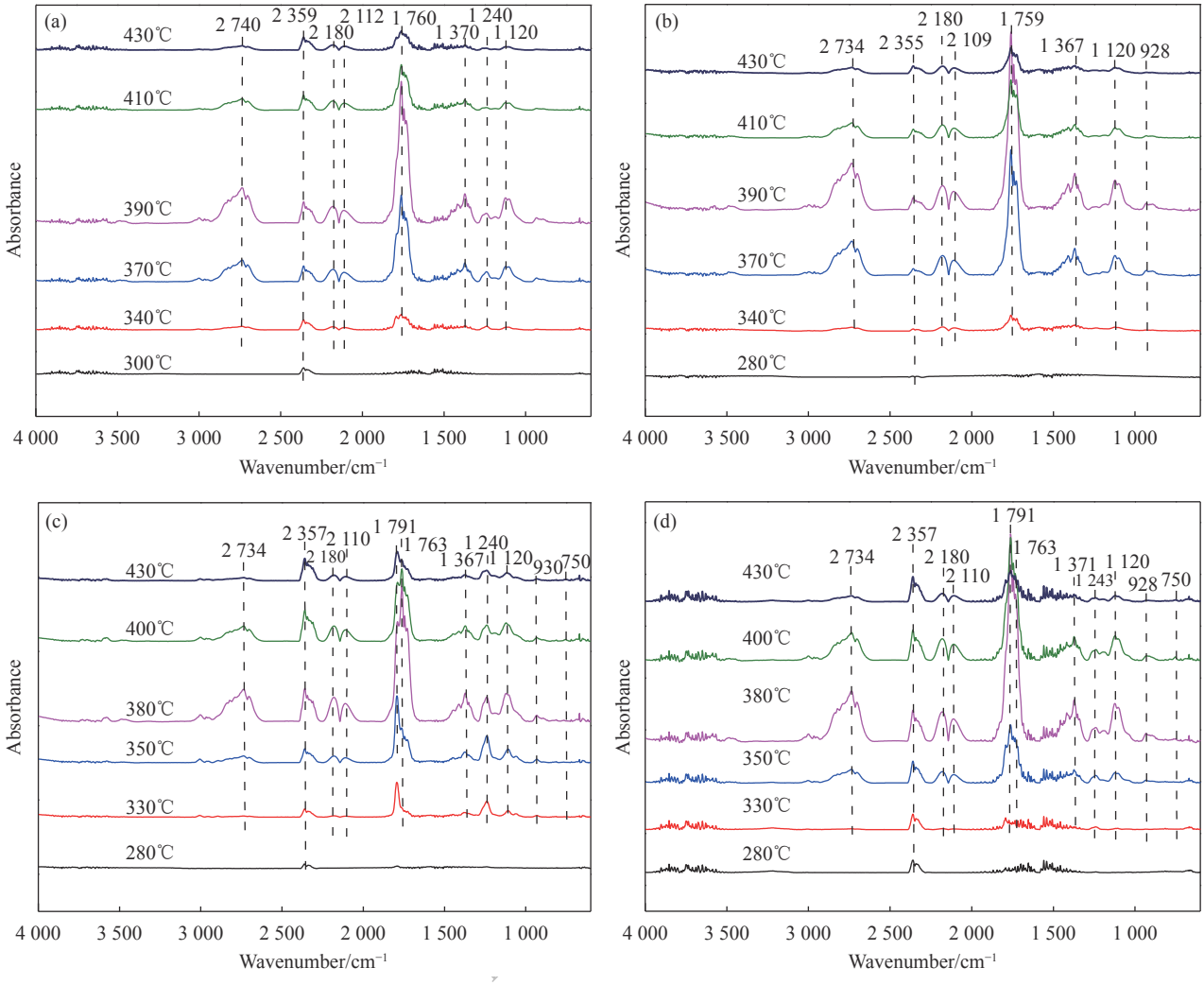


图 9 不同温度下裂解产物吸光度图：(a) PLA；(b) DOPO/PLA；(c) DOPO-HQ/PLA；(d) DiDOPO/PLA

Fig. 9 Absorbance of pyrolysis products at different temperatures: (a) PLA; (b) DOPO/PLA; (c) DOPO-HQ/PLA; (d) DiDOPO/PLA

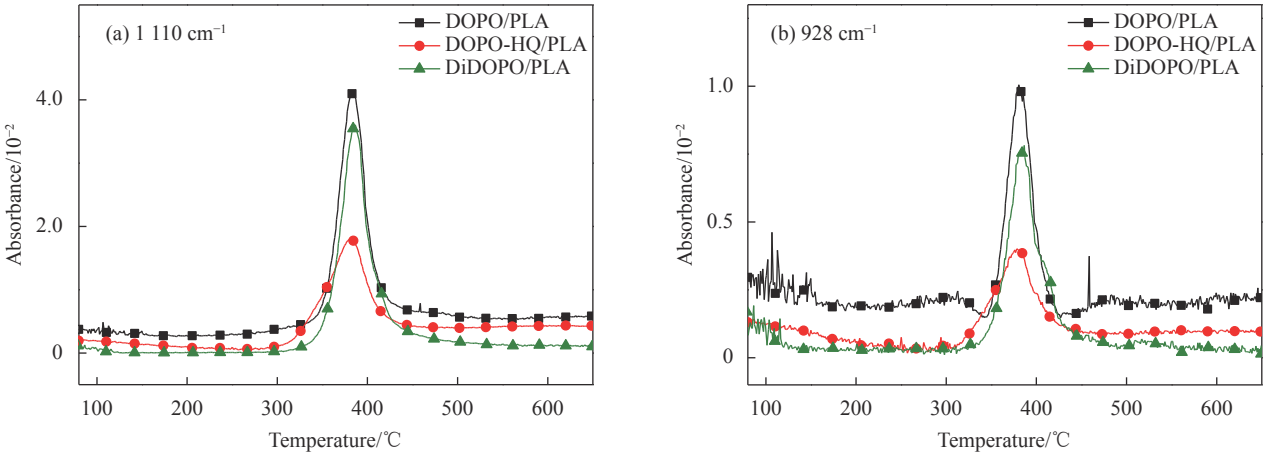


图 10 PLA 复合材料降解产物 P—O 在 1 110 cm^{-1} 和 928 cm^{-1} 处峰强度与温度变化曲线

Fig. 10 Peak intensity and temperature change curves of the degradation product P—O of PLA composites at 1 110 cm^{-1} and 928 cm^{-1}

合物，1 367 cm^{-1} 甲基，1 240 cm^{-1}、1 120 cm^{-1} 酯基，1 110 cm^{-1} 和 928 cm^{-1} P—O 吸收峰。图 9(c) DOPO-HQ/PLA 和9(d)DiDOPO/PLA 在750cm^{-1} 处出现P—C 吸收峰。随着测试温度升高，四个组分的特征吸收峰强度均呈现出先增加后减小的趋势。但它们特征峰强度差异明显，其中 PLA 各个峰的吸收强度最强，添加了阻燃剂之后复合材料吸收峰强度均有所降低，表明阻燃剂的加入能够抑制可燃气体的释放。对比三种阻燃体系测试结果，图 8(b) DOPO/PLA 图谱中各特征峰吸收强度均明显高于图 8(c) DOPO-HQ/PLA 和 8(d) DiDOPO/PLA, 可能因为阻燃剂 DOPO 的分解，促进 PLA 基体降解程度[27]，因此图 8(b) 中各峰强度与 PLA 比相差不大。

分析图 8 中 CO 和 CO_2 强度可以看出，CO 峰强度 DOPO/PLA 最高，DOPO-HQ/PLA 最低，DiDOPO/PLA 居中，CO_2 峰强度 DOPO/PLA 最低。阻燃剂分解过程释放含 P 化合物，产生不完全燃烧产物 CO。上述结果表明 DOPO 具有很好的气相阻燃作用，这是由于不稳定的 P—H 键受热更易断裂，比另外两种阻燃剂更易产生大量含磷自由基。

通过 PY-GC/MS 检测热裂解产物来进一步探究阻燃 PLA 材料的热降解过程。PLA 及其阻燃复合材料的 TIC 图如图 11 所示，PLA 裂解主要片段有丙交酯 (m/z 144) 及其环状低聚物 (m/z 128)、CO_2 (m/z 44)、乙醛 (m/z 44) 和一系列碳氢化合物 (m/z 56、m/z 60、m/z 72、m/z 74、m/z 100) 根据给定的 MS 信息推测出可能的热降解过程如图 12 所示。

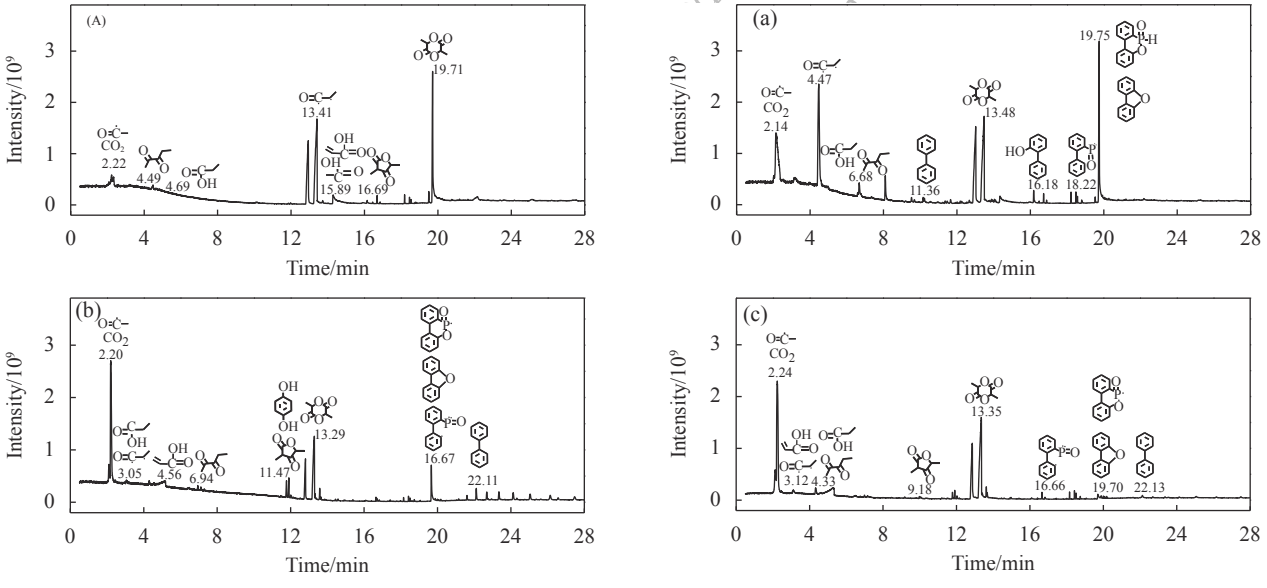


图 11　PLA(A)、DOPO/PLA(a)、DOPO-HQ/PLA(b) 和 DiDOPO/PLA(c) 的 TIC 图

Fig. 11　Total ion chromatograms of PLA (A), DOPO/PLA (a), DOPO-HQ/PLA (b) and DiDOPO/PLA (c)

结合前面提到的图 3 阻燃剂 TIC 图，可以发现阻燃剂和 PLA 的吸收峰在相应的阻燃 PLA 体系中均有所体现，且峰强度发生改变，这表明阻燃剂的加入会改变 PLA 的降解行为。例如，对于相同 PLA 特征片段丙交酯 (m/z 144)，在纯 PLA 体系中 19.71 min 被检测到，而加入阻燃剂后 13 min 左右被检测到。对比各图中裂解产物峰强度发现，DOPO/PLA 的某些主峰强度比 PLA 增加，其中 4.47 min 峰强度明显增加，对应物质为丙醛衍生物 (m/z 56)，2.14 min、6.68 min、13.48 min 均为 PLA 裂解片段，表明 DOPO 促进了 PLA 的降解。DOPO-HQ/PLA、DiDOPO/PLA 主峰强度与 PLA 相比

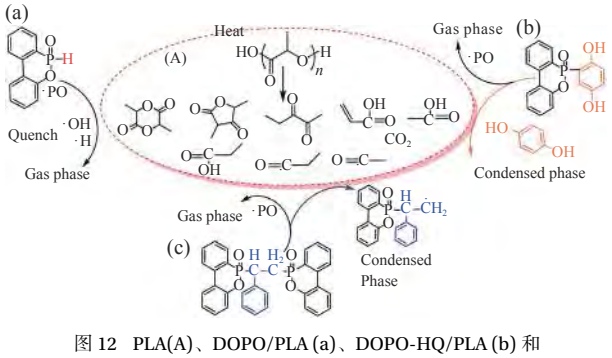


图 12　PLA(A)、DOPO/PLA (a)、DOPO-HQ/PLA (b) 和 DiDOPO/PLA (c) 可能的裂解过程

Fig. 12　Decomposition pathways for PLA (A), DOPO/PLA (a), DOPO-HQ/PLA (b) and DiDOPO/PLA (c)

降低，同样的 PLA 裂解片段检测到的时间提前，但强度很低，表明 PLA 降解程度低，DOPO-HQ 和 DiDOPO 延缓了 PLA 降解，这与 TG 测试结果一致。

此外，各 DOPO 衍生物/PLA 复合材料裂解过程均是 PLA 裂解片段先被检测到，阻燃剂裂解片段在较后面时间得到。对比复合体系中阻燃剂裂解过程可以发现阻燃剂热降解有明显改变，均没有得到更低分子量基团例如苯基团 (m/z 77) 等。三组体系均检测到 PO· (m/z 47)，PO·等捕捉 H·、OH·起到自由基猝灭作用。图 11(b) DOPO-HQ/PLA 中出现微弱的对苯二酚 (m/z 110) 峰，图 11(c) DiDOPO/PLA 没有出现联苯-2-(1-苯乙基) 氧化磷 (m/z 303)，这表明两种体系的阻燃剂可能存在一定的凝聚相阻燃作用，进而导致复合体系热稳定性的提高。

2.5 阻燃剂对 PLA 阻燃性能的影响

为了评估阻燃剂在基体材料中的阻燃效果，选用垂直燃烧 (UL-94) 和极限氧指数 (LOI) 测试方法对本文阻燃 PLA 复合体系进行探究，测试结果列于表 6，UL-94 测试过程见图 13。结合表 6 和图 13(a) 可以看到，纯 PLA 在燃烧过程中会产生熔滴现象，一次点火燃烧持续时间超过 30 s 且引燃脱脂棉，不能通过 UL-94 测试。添加三种阻燃剂均能明显提升 PLA 的阻燃性能，所有体系都可以通过 V-0 级，但 DOPO-HQ/PLA 在测试过程中伴有带火熔滴不引燃脱脂棉，这一现象可从图 13(c) 燃烧测试过程看出。图 13(b) DOPO/PLA 体系燃烧过程中熔滴现象严重，而图 13(d) DiDOPO/PLA 燃烧过程无熔滴。

从 LOI 测试结果发现，添加阻燃剂均明显提升了 PLA 的氧指数值，其中添加 DOPO 的体系 LOI为33.5%，为所有体系中最高。这可能是由于DOPO初始分解温度较低使得阻燃剂的气相阻燃作用得以提前发挥所导致的[29]。

2.6 阻燃 PLA 的流变性能

研究聚合物的流变行为有助于更好的认识

表 6 PLA 及其复合材料的 UL-94 和 LOI 数据

Table 6 UL-94 and LOI date of PLA and its composites

Sample	Mass fraction of flame retardant/wt%	UL-94 (3.2 mm)			LOI/%
		t_1/t_2	Dripping	Rating	
PLA	–	BC	Drip	–	21.6
DOPO/PLA	10	0.21/0.31	Heavy	V-0	33.5
DOPO-HQ/PLA	10	9.33/0.51	Light	V-0	29.7
DiDOPO/PLA	10	0.40/0.47	No	V-0	30.5

Notes: t_1/t_2—Duration of sample burning; LOI—Limiting oxygen index.

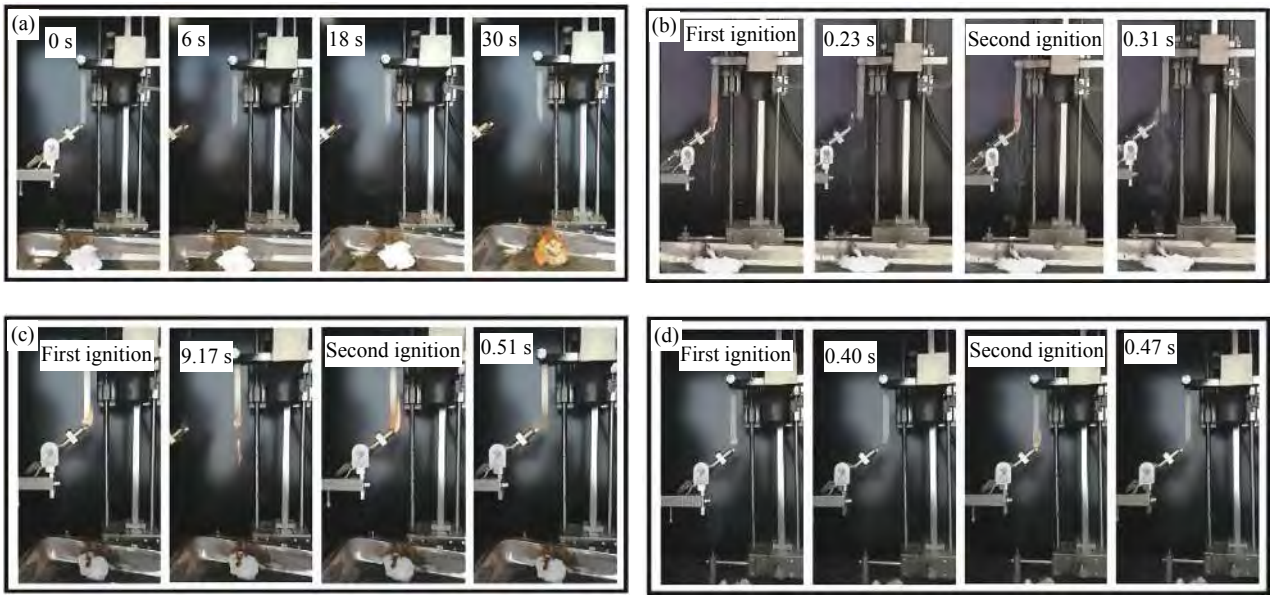


图 13 PLA(a)、DOPO/PLA(b)、DOPO-HQ/PLA(c) 和 DiDOPO/PLA(d) 的 UL-94 测试过程照片

Fig. 13 Photographs taken during the UL-94 tests: (a) PLA; (b) DOPO/PLA; (c) DOPO-HQ/PLA; (d) DiDOPO/PLA

https://fhclxb.buaa.edu.cn

DOPO 衍生物对加工时 PLA 熔体流动性的影响，因此本文就三种阻燃复合材料的流变行为在 175℃下进行了探究。从图 14(a)~14(c) 可见，PLA 及其阻燃复合材料各参数均表现出剪切变稀行为。添加阻燃剂 DOPO-HQ 后各项参数反而略有提高，而添加另外两种阻燃剂的体系各项参数值下降较大，其中 DOPO/PLA 体系下降最为明显，这可能因为在测试温度下 DOPO 融化 (熔点：119℃) 导致 PLA 分子链间距大大增加，起到增塑剂作用。同样 DiDOPO 加入 PLA 后也起到增塑剂作用，复数黏度有所下降。DOPO-HQ/PLA 各项参数没有下降反而有微弱提高可能因为 DOPO-HQ 在 PLA 基体中起到刚性粒子作用，使得 PLA 分子链运动受到阻碍。

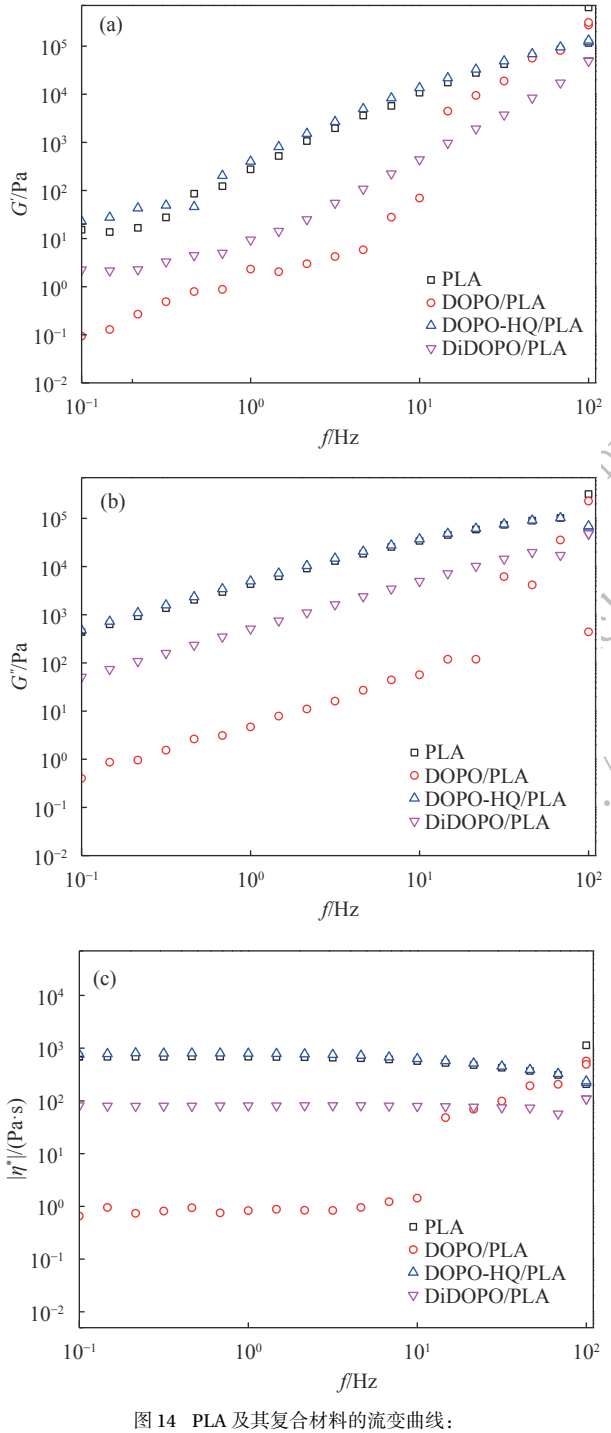


图 14　PLA 及其复合材料的流变曲线：
(a) 储能模量；(b) 损耗模量；(c) 复数黏度

Fig. 14　Rheology curves of PLA and its composites:
(a) Storage modulus G'; (b) Loss modulus G''; (c) Complex viscosity η^*

2.7　阻燃 PLA 的力学性能

图 15 为 PLA 及 PLA 复合材料的力学性能随阻燃剂变化的柱状图，纯 PLA 拉伸强度 68.5 MPa、缺口冲击强度 2.9 kJ/m^2 和弯曲强度 100.2 MPa。从图 15 可以看出，添加阻燃剂后 PLA 拉伸强度均下降，其中 DOPO/PLA 仅为 11.6 MPa、DOPO-HQ/

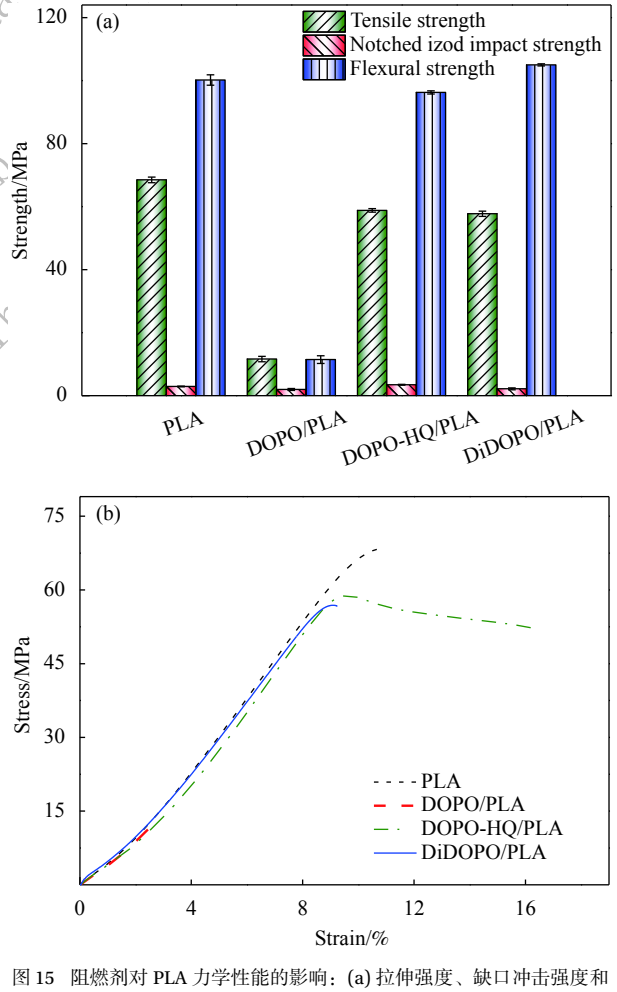


图 15　阻燃剂对 PLA 力学性能的影响：(a) 拉伸强度、缺口冲击强度和弯曲强度；(b) 应力-应变曲线

Fig. 15　Influence of flame retardant on mechanical properties of PLA:
(a) Tensile strength, notched izod impact strength and flexural strength; (b) Strain–stress curves

PLA 为 58.8 MPa 和 DiDOPO/PLA 为 57.8 MPa，添加 DOPO 后 PLA 力学性能下降最大，拉伸强度比纯 PLA 下降了 83.1%，DOPO-HQ/PLA、DiDOPO/PLA 与 PLA 相比下降 15.5% 左右；对于缺口冲击强度，DOPO/ PLA 为 1.9 kJ/m^2、DOPO-HQ/PLA 为3.4kJ/m^2 和DiDOPO/PLA为2.2kJ/m^2，DOPO/PLA 和 DiDOPO/PLA 与 PLA 相比分别下降了 34.5% 和 24.1%，然而 DOPO-HQ/PLA 提高了 17.2%；对于弯曲强度，DOPO/PLA 为 11.5 MPa 下降了 88.5%、DOPO-HQ/PLA 为 96.3 MPa 下降 3.9%，相反 DiDOPO/PLA 为 105 MPa 提高了 4.8%。

DOPO/PLA 体系失去使用价值，原因可能是：DOPO 的酸性诱导 PLA 在加工过程中降解严重[20]，导致基体材料力学性能极差。随着阻燃剂中 P—C 取代 P—H，PLA 材料表现出更好的热稳定性，由材料自身降解导致的力学性能下降程度大大减少，此时 PLA 基体力学性能略有降低可能是由材料内部因阻燃剂团聚产生的应力集中导致的。

3 结论

把阻燃剂 9,10-二氢-9-氧杂-10-磷杂菲-10-氧化物 (DOPO)、10-(2,5-二羟基苯基)-10-氢-9-氧杂-10-磷杂菲-10-氧化物 (DOPO-HQ)、6H-二苯并[c,e][1,2]氧代磷酸甘油酯,6,6'-(1,2-苯乙基)双-,66'-二氧化物 (DiDOPO) 分别添加到聚乳酸 (PLA) 基体中，系统探究了不同 DOPO 衍生物的热降解行为，以及它们对 PLA 材料热降解、阻燃以及力学性能的影响，结论如下：

(1) 三种阻燃剂的初始分解温度 DOPO (154℃)< DOPO-HQ (342℃)<DiDOPO (363℃)，在添加相同质量分数阻燃剂的条件下，复合材料的热稳定性从低到高依次为 DOPO/PLA、DOPO-HQ/PLA、DiDOPO/PLA，表现出与阻燃剂热稳定性相一致的递增趋势。通过 Kissinger 法和 Flynn-Wall-Ozawa 法对 PLA 及其复合材料进行热降解动力学分析验证了这一结论的准确性；

(2) 通过 TG-IR、PY-GC/MS 探究了聚合物的降解过程，表明三种阻燃剂主要通过产生 PO·捕捉 H·、OH·起到自由基猝灭作用来发挥气相阻燃作用，DOPO-HQ、DiDOPO 的特征基团可能存在于凝聚相中发挥作用；

(3) 复合材料的力学性能结果表明，DOPO/PLA 拉伸强度只有 11.6 MPa，下降了 83.1%，而 DOPO-HQ 和 DiDOPO 的加入对 PLA 力学性能影响相对较小，拉伸强度仅分别下降 14.2% 和 15.6%。

参考文献：

[1] ZHOU X, YANG R, WANG B, et al. Development and characterization of bilayer films based on pea starch/polylactic acid and use in the cherry tomatoes packaging[J]. Carbohydrate Polymers，2019，222：114912.

[2] ASHWIN B, ABINAYA B, PRASITH T P, et al. 3D-poly (lactic acid) scaffolds coated with gelatin and mucic acid for bone tissue engineering[J]. International Journal of Biological Macromolecules，2020，162：523-532.

[3] JEOUNG S K, HA J U, KO Y K, et al. Aerobic biodegradability of polyester/polylactic acid composites for automotive NVH parts[J]. International Journal of Precision Engineering and Manufacturing，2014，15(8)：1703-1707.

[4] 王宪朋, 刘阳, 王传栋, 等. 静电纺丝法制备小口径胶原-聚乳酸人工血管[J]. 复合材料学报, 2017, 34(11)：2550-2555.
WANG Xianpeng, LIU Yang, WANG Chuandong, et al. Preparation of small-diameter collagen-polylactic acid artificial blood vessel by electrospinning[J]. Acta Materiae Compositae Sinica，2017，34(11)：2550-2555(in Chinese).

[5] 陈雅君, 毛小军, 王超, 等. 聚乳酸的阻燃改性研究进展[J]. 中国塑料, 2015, 29(3)：1-8.
CHEN Yajun, MAO Xiaojun, WANG Chao, et al. Research Progress in Flame Retardant of Poly (lactic acid)[J]. China Plastics，2015，29(3)：1-8(in Chinese).

[6] JIANG P, GU X, ZHANG S, et al. Synthesis, characterization, and utilization of a novel phosphorus/nitrogen-containing flame retardant[J]. Industrial & Engineering Chemistry Research，2015，54(11)：2974-2982.

[7] XI W, QIAN L, QIU Y, et al. Flame-retardant behavior of Bi-group molecule derived from phosphaphenanthrene and triazine groups on polylactic acid[J]. Polymers for Advanced Technologies，2016，27(6)：781-788.

[8] CAO Y, WANG X, ZHANG W, et al. Bi-DOPO structure flame retardants with or without reactive group: Their effects on thermal stability and flammability of unsaturated polyester[J]. Industrial & Engineering Chemistry Research，2017，56(20)：5913-5924.

[9] HUDSON R F. The nature of the chemical bonding in organo-phosphorus compounds[J]. Pure & Applied Chemistry，1964，9(2)：371-386.

[10] WENDELS S, CHAVEZ T, BONNET M, et al. Recent developments in organophosphorus flame retardants containing P—C bond and their applications[J]. Materials，2017，10(7)：784.

[11] LONG L, YIN J, HE W, et al. Influence of a phenethyl-bridged DOPO derivative on the flame retardancy, thermal properties, and mechanical properties of poly(lactic

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

acid)[J]. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2016, 55(40): 10803-10812.

[12] 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1部分: 导则 GB/T 2406.1—2008[S]. 北京: 中国标准出版社, 2008.
Standardization Administration of the People's Republic of China. Plastics-Determination of burning behaviour by oxygen index-Part 1: Guidance GB/T 2406.1—2008[S]. Beijing: China Standards Press, 2008 (in Chinese).

[13] 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, 2006.
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, 2006 (in Chinese).

[14] 中国国家标准化管理委员会. 塑料弯曲性能的测定: GB/T 9341—2008[S]. 北京, 2008.
Standardization Administration of the People's Republic of China. Plastics-Determination of flexural properties: GB/T 9341—2008[S]. Beijing: China Standards Press, 2008 (in Chinese).

[15] 中国国家标准化管理委员会. 塑料悬臂梁冲击强度的测定: GB/T 1843—2008[S]. 北京: 中国标准出版社, 2008.
Standardization Administration of the People's Republic of China. Plastics-Determination of izod impact strength: GB/T 1843—2008[S]. Beijing: China Standards Press, 2008 (in Chinese).

[16] 钱立军, 叶龙健, 韩鑫磊, 等. 基于磷杂菲基团化合物的构建与性能[J]. 化学进展, 2010(9): 1776-1783.
QIAN Lijun, YE Longjian, HAN Xinlei, et al. Construction and properties of compounds based on phosphaphenanthrene group[J]. Progress In Chemistry, 2010(9): 1776-1783(in Chinese).

[17] LIANG S, NEISIUS M, MISPREUVE H, et al. Flame retardancy and thermal decomposition of flexible polyurethane foams: Structural influence of organophosphorus compounds[J]. Polymer degradation and stability, 2012, 97(11): 2428-2440.

[18] 冯彬, 俞鸣明, 吉静, 等. 聚砜酰胺基单聚合物复合材料的热性能及降解动力学[J]. 高分子材料科学与工程, 2016, 32(3): 42-47.
FENG Bin, YU Mingming, JI Jing, et al. Thermal properties and thermal degradation kinetics of polysulfonamide based single polymer composites[J]. Polymer Materials Science And Engineering, 2016, 32(3): 42-47(in Chinese).

[19] 郭海强. 复合电缆芯的研制及性能测试[D]. 济南: 山东大学, 2009.
GUO Haiqiang. Preparation and performance test of composite cable cores[D]. Ji'nan: Shandong University, 2009 (in Chinese).

[20] 邓晶晶, 黄宇, 羊森林, 等. 有机磷系化合物反应阻燃聚乳酸的机理与性能[J]. 工程塑料应用, 2009, 37(11): 54-57.
DENG Jingjing, HUANG Yu, YANG Senlin, et al. Mechanism and properties of organic phosphorus-containing compounds reacting flame-retardant polylactic acid[J]. Engineering Plastics Application, 2009, 37(11): 54-57(in Chinese).

[21] SAJNA V P, MOHANTY S, NAYAK S K. A study on thermal degradation kinetics and flammability properties of poly(lactic acid)/banana fiber/nanoclay hybrid bionanocomposites[J]. Polymer Composites, 2017, 38(10): 2067-2079.

[22] SINGH A, SINGH S, SONI P K, et al. Non-isothermal thermogravimetric degradation kinetics, reaction models and thermodynamic parameters of vinylidene fluoride based fluorinated polymers[J]. Journal of Macromolecular Science, Part B, 2020, 59(1): 1-24.

[23] WANG J, ZHAN Y, FANG J, et al. Nonisothermal degradation kinetics for epoxy resin systems containing polymethylphenylsilsesquioxane[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2012, 123(2): 1024-1031.

[24] VYAZOVKIN S, DRANCA I, FAN X, et al. Kinetics of the thermal and thermo-oxidative degradation of a polystyrene–clay nanocomposite[J]. Macromolecular Rapid Communications, 2004, 25(3): 498-503.

[25] CHRISTOPH K, LIN Z, MANFRED D R. DOPO-based flame retardants: Synthesis and flame retaardant efficiency in polymers[J]. Materials China, 2013(3): 144-158.

[26] LONG L, YIN J, HE W, et al. Synergistic effect of different nanoparticles on flame retardant poly(lactic acid) with bridged DOPO derivative[J]. Polymer Composites, 2019, 40(3): 1043-1052.

[27] CHEN X, ZHUO J, JIAO C. Thermal degradation characteristics of flame retardant polylactide using TG-IR[J]. Polymer Degradation and Stability, 2012, 97(11): 2143-2147.

[28] TAWIAH B, YU B, YUEN A C Y, et al. Thermal, crystalline and mechanical properties of flame retarded Poly(lactic acid) with a PBO-like small molecule - Phenylphosphonic Bis(2-aminobenzothiazole)[J]. Polymer Degradation and Stability, 2019, 163: 76-86.

[29] 张通, 龙丽娟, 何文涛, 等. 9, 10-二氢-9-氧杂-10-磷杂菲-10-氧化物衍生物阻燃聚乳酸的性能研究[J]. 高分子学报, 2019, 50(1): 71-81.
ZHANG Tong, LONG Lijuan, HE Wentao, et al. Flame-retardant properties of 9, 10-Dihydro-9-oxa-10-phosphaphenanthrene-10-oxide derivatives in poly(lactic acid)[J]. Acta Polymerica Sinica, 2019, 50(1): 71-81(in Chinese).

https://fhclxb.buaa.edu.cn

复合材料学报
Acta Materiae Compositae Sinica
第 38 卷 第 9 期 9 月 2021 年
Vol. 38 No. 9 Sep 2021

DOI：10.13801/j.cnki.fhclxb.20201116.005

拟薄水铝石包覆氧化石墨烯改性环氧树脂-氰酸酯复合材料的微观表征及力学性能

陈宇飞*[1,2]，刘宇龙[2]，赵辉[2]，滕成君[3]，陈思敏[2]

（1.哈尔滨理工大学 工程电介质及应用技术教育部重点实验室，哈尔滨 150080；2.哈尔滨理工大学 材料科学与工程学院，哈尔滨 150040；3.哈尔滨市香坊区疾病预防控制中心，哈尔滨 150000）

摘 要：以物理法石墨烯为原料，采用改进的 Hummers 法制备了氧化石墨烯 (GO)，通过溶胶-凝胶法在氧化石墨烯表面生长拟薄水铝石 (AlOOH) 纳米颗粒，得到拟薄水铝石包覆氧化石墨烯 (GO@AlOOH)，以环氧树脂 (E51) 和双酚 A 型氰酸酯 (BCE) 为原料，GO@AlOOH 作为增强体，制备 GO@AlOOH/E51-BCE 复合材料。采用红外光谱和 X 射线表征 GO@AlOOH，结果表明：AlOOH 和 GO 存在着相互作用，且其表面含有羟基活性基团。复合材料的 SEM 结果显示：GO@AlOOH 的加入使得树脂断裂面明显改变，性能得到提升。当掺杂量为 0.6wt% 时，复合材料的弯曲强度、弯曲模量以及冲击强度达到最大，分别为 158.23 MPa、2.37 GPa 和 46.96 kJ/m^2。该复合材料具有优异的力学性能，具有一定的发展潜力。

关键词：双酚 A 型氰酸酯；氧化石墨烯；拟薄水铝石；溶胶-凝胶法；力学性能

中图分类号：TB332 **文献标志码**：A **文章编号**：1000-3851(2021)09-2855-07

Micro-characterization and mechanical properties of pseudo-boehmite stone-coated graphene oxide/epoxy resin-cyanate composites

CHEN Yufei*[1,2], LIU Yulong[2], ZHAO Hui[2], TENG Chengjun[3], CHEN Simin[2]

(1. Key Laboratory of Engineering Dielectrics and Its Application, Ministry of Education, Harbin University of Science and Technology, Harbin 150080, China; 2. School of Materials Science and Engineering, Harbin University of Science and Technology, Harbin 150040, China; 3. Center for Disease Prevention and Control, Xiangfang District, Harbin 150000, China)

Abstract: Graphite oxide (GO) was prepared by using a modified layer of graphite powder as the raw material, and pseudoboehmite (AlOOH) nanoparticles were grown on the surface of GO by a sol-gel method to obtain pseudo-boehmite stone-coated graphene oxide (GO@AlOOH). The matrix (E51-BCE) was synthesized from epoxy resin (E51) and bisphenol A cyanate (BCE), and GO@AlOOH as reinforcement to prepare the GO@AlOOH modified epoxy resin-cyanate composites (GO@AlOOH/E51-BCE) composites. Infrared analysis and X-ray characterization of GO coating materials shows that AlOOH and GO particles have a particular interaction, and there are certain hydroxyl groups on the surface of the material after coating. The composite samples were characterized by SEM showing that the addition of GO@AlOOH significantly changes the fracture surface of the resin and improves the performance. When the doping amount is 0.6wt%, the bending strength, bending modulus and impact strength of the composite material reach the maximum, which are 158.23 MPa, 2.37 GPa and 46.96 kJ/m^2, respectively. The composite material has excellent mechanical properties and specific development potential.

Keywords: bisphenol A cyanate resin; graphene oxide; pseudo-boehmite stone; sol-gel method; mechanical properties

收稿日期：2020-09-17；**修回日期**：2020-10-23；**录用日期**：2020-11-12；**网络首发时间**：2020-11-16 17:00:31
网络首发地址：https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20201116.005
基金项目：国家自然科学基金 (51603057)；哈尔滨创新人才专项 (2015RAXXJ029)
通信作者：陈宇飞，博士，教授，研究方向为介电复合材料、高性能航空材料结构与性能 E-mail: chenyufei@hrbust.edu.cn

引用格式：陈宇飞，刘宇龙，赵辉，等. 拟薄水铝石包覆氧化石墨烯改性环氧树脂-氰酸酯复合材料的微观表征及力学性能 [J]. 复合材料学报，2021，38(9)：2855-2861.
CHEN Yufei, LIU Yulong, ZHAO Hui, et al. Micro-characterization and mechanical properties of pseudo-boehmite stone-coated graphene oxide/epoxy resin-cyanate composites[J]. Acta Materiae Compositae Sinica, 2021, 38(9): 2855-2861(in Chinese).

氰酸酯树脂 (CE) 是一种分子结构中含有两个或两个以上氰酸酯官能团 (—OCN) 的高性能树脂，具有低介电常数、高玻璃化转变温度、低收缩率、低吸湿率以及优良的力学和粘结性能[1-2]。但是固化后形成三嗪环结构的高规整性、高交联度造成固化体系脆性大[3]，限制了其应用，对其增韧是研究的热点。环氧树脂 (EP) 是一类具有良好的绝缘性、优异的机械强度和易加工性，环氧树脂与氰酸酯将形成半互穿网络，使树脂的成型温度降低且韧性增加，提高材料的力学性能[4-5]。氧化石墨烯 (GO) 是石墨的衍生物[6]，石墨烯经化学氧化后，表面增加了大量的羟基、羧基等含氧基团，使其亲水性增加，吸附能力显著提升，并且与树脂基体的界面结合能力明显提高[7]。但是石墨烯经强氧化后变为氧化石墨烯时，其力学性能会有一定的损失。而且由于吸附能力的增强，仍存在自身的团聚现象，影响其在基体中分布和分散。拟薄水铝石 (AlOOH) 是一种含层间水的一水合氧化铝[8-9]，其晶粒细小的特点使其有更大的比表面积及良好的吸附性能。Ren F 等[10] 通过原位聚合成功地合成了 GO/CE-EP 复合材料，FT-IR 和 XPS 的结果证实 GO 片上的环氧基与树脂中的氰酸酯基 (OC=N) 反应，可以提供良好的 GO 分散性以及 GO 与 CE 基质之间的强界面相互作用，同时发现 GO 增强的 EP-CE 复合材料比 EP-CE 基体具有更好的机械性能和热稳定性。Ramezanzadeh B 等[11] 利用两步原位溶胶-凝胶法，制备二氧化硅纳米颗粒修饰的氧化石墨烯 (SiO_2-GO) 纳米复合物，分析表明，细小的纳米 SiO_2 颗粒覆盖 GO 表面，SiO_2-GO 在环氧基体中的分散性优于纯 GO，SiO_2-GO 显著增强了复合材料的阻隔和防腐性能。

本文以异丙醇铝为无机前驱体采用溶胶-凝胶法制备 AlOOH，并将其包覆在 GO 表面，一方面可以弥补 GO 的部分缺陷，提高其机械强度，另一方面吸附在 GO 片层间的拟薄水铝石产生了空间位阻效应，降低因 GO 片层之间堆叠太密而产生的斥力，从而削弱 GO 片层之间的范德华力，抑制片层间的团聚作用，使其能够稳定地分散于聚合物基体中，发挥其优良的性能。本文以 E51-双酚 A 型氰酸酯 (BCE) 为基体，GO@AlOOH 为增强体，制备 GO@AlOOH/E51-BCE 复合材料，表征增强体和复合材料的微观结构，研究增强体用量对复合材料力学性能的影响及微观结构与复合材料力学性能的关系。该研究将对进一步推广 CE 和石墨烯的应用具有一定的意义。

1 实 验

1.1 原材料

双酚 A 型氰酸酯 (BCE)，工业级，扬州天启新材料股份有限公司生产。双酚 A 型环氧树脂 (E51)，工业级，环氧值 0.51，蓝星化工新材料有限公司生产。物理法石墨烯 (GE)，粒径 6~10 μm，江南石墨烯研究院。异丙醇铝 (AIP)，化学纯，天津福晨化学试剂厂。异丙醇，分析纯，天津市富宇精细化工有限公司。

1.2 实验步骤

1.2.1 氧化石墨烯的制备

称取 1 g 物理法石墨烯和 23 mL 的浓硫酸加入三口瓶中，在冰浴中搅拌 10 min 后，向混合物中缓慢加入 3 g $KMnO_4$，反应 1 h。随后将混合物在 30℃ 的恒温水浴下搅拌 1 h，逐滴加入 46 mL 去离子水将反应混合物移至 96℃ 的水浴中搅拌 30 min，室温下持续搅拌并加入 10 mL 的 30% H_2O_2 以除去过量的高锰酸钾，用去离子水反复洗至中性并离心、冷冻干燥，得到 GO。

改进的 Hummers 法[12] 制备 GO 的技术路线如图 1 所示。

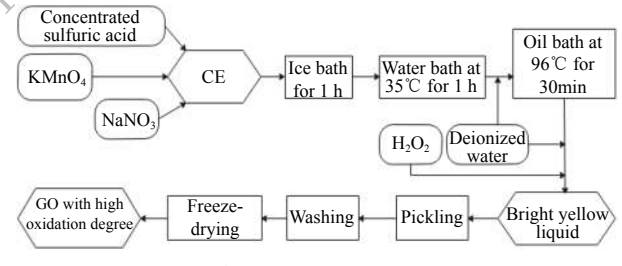


图 1 制备氧化石墨烯 (GO) 的技术路线

Fig. 1 Technical route of graphene oxide (GO)

1.2.2 GO@AlOOH 的制备

称取 0.3 g GO 和 200 mL 异丙醇，超声搅拌 3 h，并加入一定质量比的异丙醇铝，室温下搅拌 12 h，加入少量去离子水，并持续搅拌 6 h 使其完全水解，溶液静置老化 1 天，得到胶状液体，真空抽滤得到滤饼，将滤饼真空烘干，研磨得到 GO@AlOOH 包覆材料。

1.2.3 复合材料的制备

称取一定量 E51，预热至 80℃，加入一定量 GO@AlOOH，超声搅拌 1 h，缓慢加入 BCE (E51 和 BCE 的质量比为 1∶4)，升温至 120℃，搅拌

30 min，抽真空即得胶液。将胶液浇入预热至 130℃的模具中，在 180℃/4 h+200℃/2 h 条件下固化，得到 GO@AlOOH/E51-BCE 复合材料，样品编号见表 1。

表 1 拟薄水铝石包覆氧化石墨烯改性环氧树脂-氰酸酯(GO@AlOOH/E51-BCE)复合材料的样品编号

Table 1 Components of pseudo-boehmite stone-coated graphene oxide/epoxy resin-cyanate (GO@AlOOH/E51-BCE) composites

No.	Component	GO@AlOOH mass fraction/wt%
A0	E51-BCE	0
A1	GO@AlOOH/E51-BCE	0.2
A2	GO@AlOOH/E51-BCE	0.4
A3	GO@AlOOH/E51-BCE	0.6
A4	GO@AlOOH/E51-BCE	0.8
A5	GO@AlOOH/E51-BCE	1.0
A6	GO@AlOOH/E51-BCE	1.5

1.3 结构表征和性能测试方法

红外光谱测试(FT-IR，EQUINOX-55 型，Bruker 公司)：用于测定物质的特征峰，分析特征峰位置，测定范围：400~4 000 cm^{-1}。

X 射线衍射(XRD，X,Pert3 Powedr 型，荷兰帕纳科公司)：测定 GO 及 GO@AlOOH 复合材料的衍射峰。扫描速率 1.5°/min，扫描范围 5~80°，波长 0.15406 nm。

扫描电子显微镜(SEM，XL-30TMP，荷兰 Philips 公司)：观察复合材料的微观形貌，并分析复合材料的形貌特征。测试前复合材料在液氮中脆断取其断面，样品表面进行喷金处理。

电子万能测试机(CSS-4430 型，上海倾技仪器仪表科技有限公司)：用于测试材料的弯曲强度，试样按国标 GB/T 2918—1998[13] 制备，样品厚 h 为(4±0.2)mm，宽 b 为(15±0.1)mm，长 l 为(80±1)mm，跨距 L 为(6±0.1) mm。测试速度为 2 mm/min。每组为 5 个平行样。

冲击强度测试：按照 GB/T 2567—2008[14] 测试材料的冲击强度。样品厚 h 为(4±0.2) mm，宽 b 为(10±0.2) mm，长 l 为(80±1) mm，样品为无缺口试样，使用仪器为悬臂梁简支梁冲击试验机(CBJ-1lJ 型)，济南华兴实验设备有限公司，摆头重量为 4 J。每组为 5 个平行样。

2 结果与讨论

2.1 GO@AlOOH 结构

图 2 为 GO、AlOOH 和 GO@AlOOH 的 FTIR 图谱。可知，GO 在 3 427 cm^{-1} 处出现羟基(—OH)的伸缩振动吸收峰；1 710 cm^{-1} 处是羧基中羰基(C=O)的伸缩振动吸收峰；在 1 630 cm^{-1} 处的峰对应 GO 层间域中水分子及 AlOOH 的吸附水与结合水的弯曲振动峰；1 380 cm^{-1} 处是羧基中羟基的弯曲振动吸收峰；1 253 cm^{-1} 处的吸收峰对应烷氧基中的 C—O—C 伸缩振动峰，以上多处特征峰的出现，充分说明石墨烯完全氧化，表面含有大量的含氧官能团，这有利于 AlOOH 充分吸附在 GO 表面并达到包覆效果。AlOOH 的 FTIR 图谱中，1 070 cm^{-1} 处的峰对应于 Al—OH 的弯曲振动，在 741 cm^{-1}、610 cm^{-1} 和 475 cm^{-1} 附近的峰值对应于 Al—O 的拉伸和弯曲振动[15]，证实铝的氧化物是拟薄水铝石 AlOOH[16]。包覆后形成 GO@AlOOH 材料的 FTIR 图谱图在 3 427 cm^{-1} 的羟基吸收峰强度增强，在 1 710 cm^{-1} 的羧基中羰基(C=O)的吸收峰基本消失，1 253 cm^{-1}处烷氧基中的 C—OH 吸收峰几乎消失及 1 070 cm^{-1} 对应的 Al—OH 吸收峰的明显减弱，这些结果说明 AlOOH 和 GO 的活性基团间发生了强烈的相互作用，AlOOH 包覆在 GO 表面。这一现象可有效改善 GO 在聚合物基体中的分散性，并有利于提高复合材料力学性能，这一点将在后述得以证实。

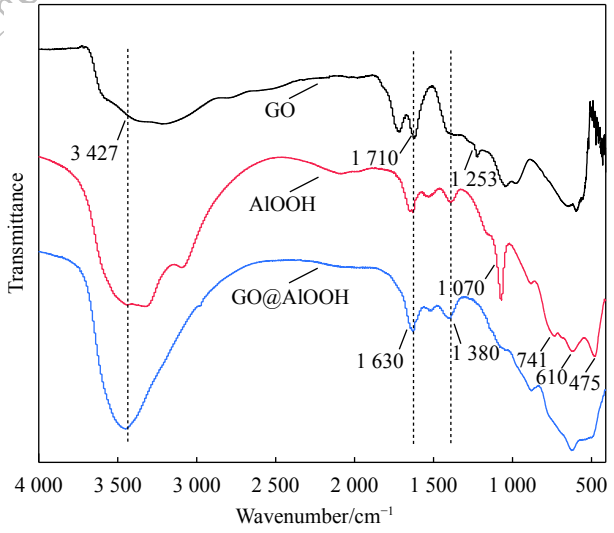


图 2 GO、AlOOH 和 GO@AlOOH 的 FTIR 图谱

Fig. 2 FTIR spectra of GO, AlOOH and GO@AlOOH

图 3 是 Hummers 法制备的 GO、AIP 水解制备的铝溶胶及铝溶胶改性 GO 的 XRD 图谱。曲线 a 可以清楚的看到 2θ=12°处的氧化石墨烯的小角度衍射峰；曲线 b 的衍射峰与 AlOOH 标准谱图 PDF#49-0133 的特征峰(020)、(021)、(130)、(150)、

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

(151)、(200) 及 (221) 吻合。这说明 AIP 水解产物主要是 AlOOH[17]；曲线 c 中既有 AlOOH 的衍射峰又有 GO 的衍射峰，且衍射峰明显地变宽，接近其高度，说明 AlOOH 与 GO 片层发生一定的相互作用，导致颗粒结晶度下降，晶粒尺寸明显变小。

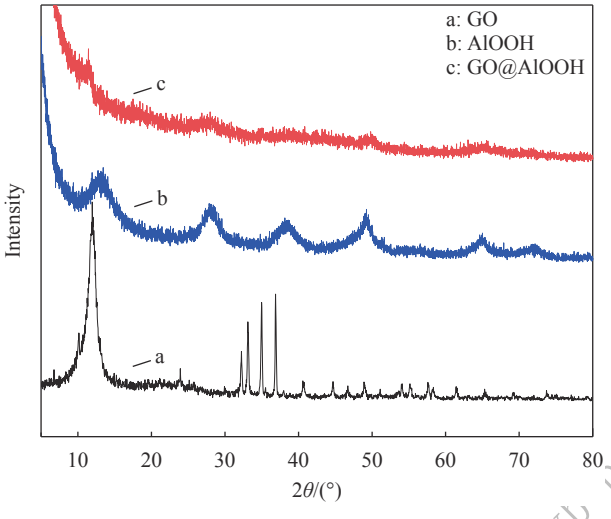


图 3　GO、AlOOH 及 GO@AlOOH 的 XRD 图谱

Fig. 3　XRD patterns of GO, AlOOH and GO@AlOOH

2.2　GO@AlOOH/E51-BCE 复合材料的微观结构

图 4 为 GO@AlOOH、E51-BCE 和复合材料的 FTIR 图谱。可知，GO@AlOOH FTIR 图谱中存在明显的羟基特征峰，3 427 cm^{-1} 处的红外吸收峰是—OH 的对称伸缩振动峰，2 925 cm^{-1} 处的肩峰是—OH 的不对称伸缩振动峰，羟基的存在有利于 GO@AlOOH 材料与基体产生相互作用。分析 E51-BCE 和 GO@AlOOH/E51-BCE 两者红外特征峰，在 1 210 cm^{-1} (C—O—C) 和 1 070 cm^{-1} (C—O—C、C—O) 处醚键的特征峰是 E51 和 BCE 固化反应形成的[10]。

图 5 为 GO@AlOOH/E51-BCE 的 XRD 图谱。可知曲线 a 中既有 GO 的衍射峰又有 AlOOH 的衍射峰，GO 的特征峰 2θ 约 11.2°，根据 $2d\sin\theta=n\lambda$，计算其层间距为 0.789 nm。而 E51-BCE 共固化物的衍射峰是宽拱形的无定形结晶峰[18]，2θ 约为 17°。观察曲线 c 的 XRD 曲线发现，GO@AlOOH 的特征衍射峰基本消失，基体仍然是无定形的宽峰，也没有出现新的结晶峰，说明 GO@AlOOH 以分子级的形式较好地分散在树脂中，形成了剥离型的 GO@AlOOH/E51-BCE 复合材料。

2.3　GO@AlOOH/E51-BCE 复合材料的微观形貌

图 6 是基体与复合材料的断面 SEM 图像。从

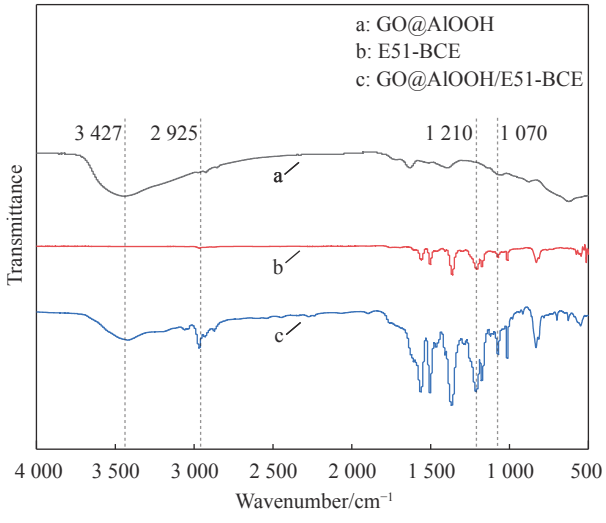


图 4　GO@AlOOH、E51-BCE 和 GO@AlOOH/E51-BCE 样品的 FTIR 图谱

Fig. 4　FTIR spectra of GO@AlOOH, E51-BCE and GO@AlOOH/E51-BCE

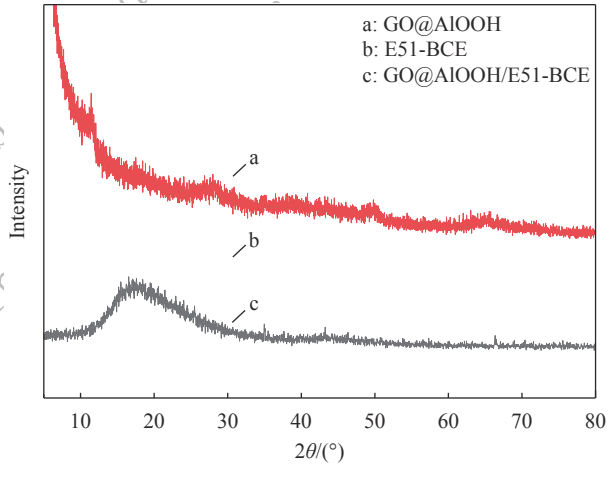
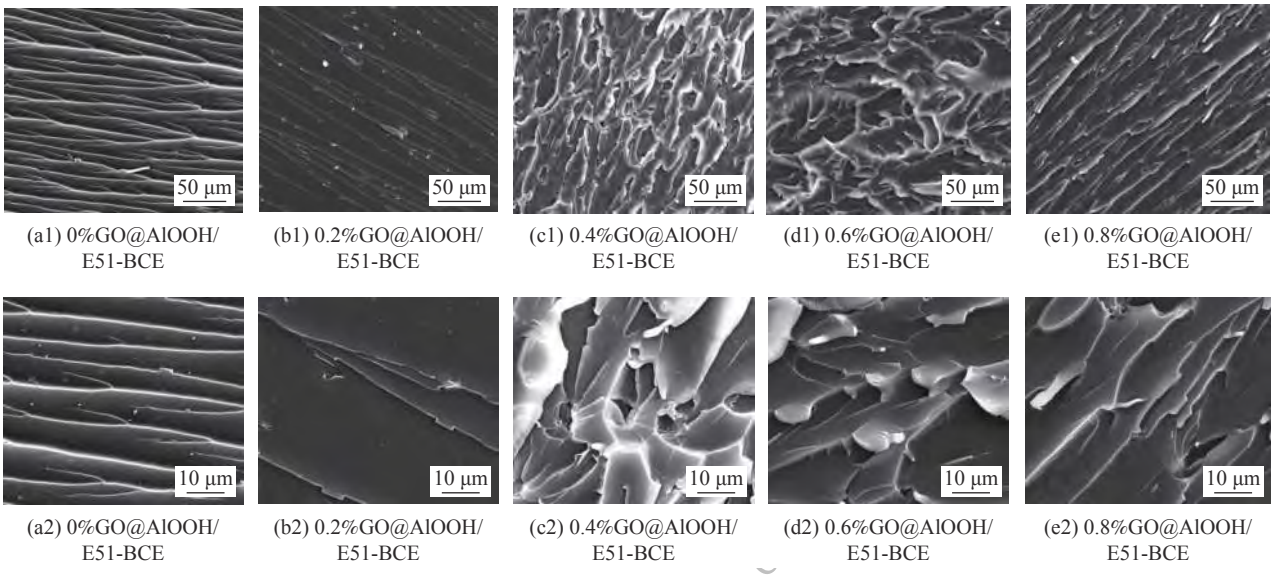


图 5　GO@AlOOH、E51-BCE 和 GO@AlOOH/E51-BCE 的 XRD 图谱

Fig. 5　XRD patterns of GO@AlOOH, E51-BCE and GO@AlOOH/E51-BCE

图 6(a) 可以看出，E51-BCE 纯基体的断裂面光滑平整，只有部分细小的银纹，其裂纹形成清晰的河流线，走向单一，均沿直线扩展，抗拉强度较低，材料表现为典型的脆性断裂特征。从图 6(b) 可以看出，当纳米 GO@AlOOH 含量较少时，复合材料的断裂面有一定起伏，且在断裂过程中未受到一定的阻力，开时形成新表面。这是由于纳米粒子与高分子链形成少量的物理交联点，裂纹受到纳米粒子引发，发展方向不再单一，在交联点处的发散趋势明显区别于纯基体。随着 GO@AlOOH 含量进一步增加，如图 6(c)、图 6(d) 所示，断面呈现高度差极大的沟壑状，断面形貌也完全变成



(a1) 0%GO@AlOOH/E51-BCE (b1) 0.2%GO@AlOOH/E51-BCE (c1) 0.4%GO@AlOOH/E51-BCE (d1) 0.6%GO@AlOOH/E51-BCE (e1) 0.8%GO@AlOOH/E51-BCE

(a2) 0%GO@AlOOH/E51-BCE (b2) 0.2%GO@AlOOH/E51-BCE (c2) 0.4%GO@AlOOH/E51-BCE (d2) 0.6%GO@AlOOH/E51-BCE (e2) 0.8%GO@AlOOH/E51-BCE

图 6 GO@AlOOH/E51-BCE 复合材料的 SEM 图像

Fig. 6 SEM images of GO@AlOOH/E51-BCE composites

了浪花状，出现明显的韧窝，表明材料发生了极大的塑性形变。这一现象说明 GO@AlOOH 对复合材料的韧性起到了一定的作用。首先，加入的纳米粒子作为应力集中点，对银纹起到了钉扎作用，阻止银纹发展为裂纹，同时引发了大量的银纹和剪切带，吸收了大量的破坏能量，材料的韧性增大。其次，GO@AlOOH 呈片层结构，受到外界载荷时，载荷通过复合材料界面传递到片层上，残余应力在片层尖角处断裂产生空穴及大量的微裂纹，纳米粒子周围的应力场强烈的相互作用[19]，且由粒子间基体的扩展到周围的基体，使整个基体发生塑性形变，增韧效果明显。随着填料的增多，纳米粒子的比表面积逐渐增大，粒子与基体接触面积增大，当纳米 GO@AlOOH 含量为 0.6wt% 时 (如图 6(d) 所示)，裂纹前沿的波浪花纹更加复杂，形成较大的塑性变形区，当材料受冲击时，大量吸收外界能量，材料的韧性显著提升。然而，当填料的含量继续增多时，如图 6(e) 所示，断裂形貌的无规性大大下降，纳米粒子发生团聚，两相作用减小，不利于材料的性能。这些特征也从材料的力学性能测试结果中得到了良好的印证。

2.4 GO@AlOOH/E51-BCE 复合材料的力学性能

图 7 和图 8 分别为 GO@AlOOH/E51-BCE 复合材料的弯曲强度、弯曲模量和冲击强度，图 9 为样品 A2 的弯曲强度随应变的变化曲线。如图所示，复合材料的弯曲强度、弯曲模量和冲击强度均为先上升后下降趋势。基体树脂 A0 的弯曲强度、弯曲模量和冲击强度分别为 136.74 MPa、1.93 GPa 和 15.75 kJ/m^2，当 GO@AlOOH 添加量达到 0.6wt% 时，弯曲强度、弯曲模量、冲击强度达到最大值分别为 158.23 MPa、2.37 GPa、46.96 kJ/m^2，比基体树脂分别提高 15.72%、22.42% 和 198.22%。说明 GO@AlOOH 材料的加入能较大程度地增大复合材料的冲击强度，在受到外力作用时，外力能通过包覆结构的氢键从基体有效的传递到增强体，由于 GO 有极其突出的力学性能[20]，充分吸收能量，从而使复合材料更好的抵抗外界应力。同时，在应力作用下，GO@AlOOH 材料周围产生大量的微裂纹和空穴，消耗了部分冲击能量，有效地阻止应力集中，限制基体发生塑性形变的三维张力

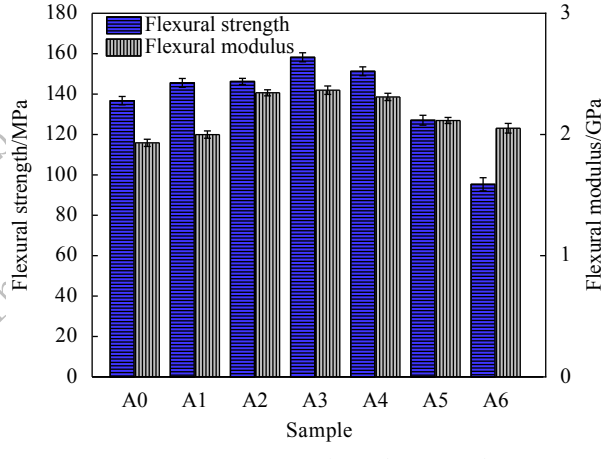


图 7 GO@AlOOH/E51-BCE 复合材料弯曲强度和弯曲模量

Fig. 7 Benging strength and bending modulus of GO@AlOOH/E51-BCE composites

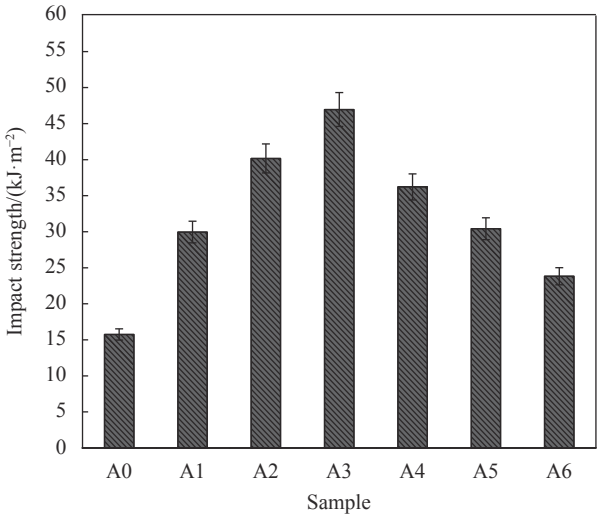


图 8　GO@AlOOH/E51-BCE 复合材料冲击强度

Fig. 8　Impact strength of GO@AlOOH/E51-BCE composites

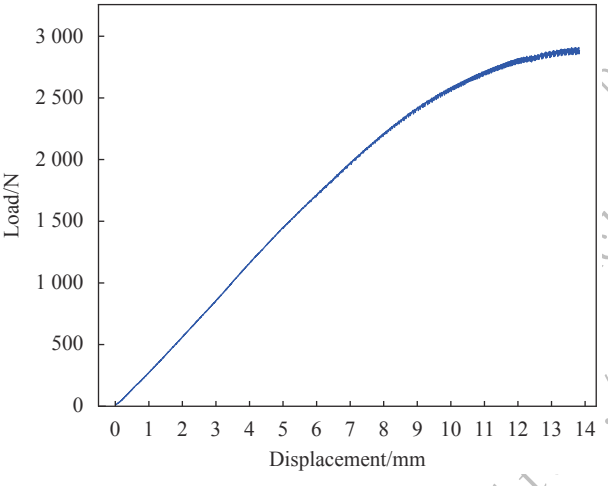


图 9　表 1 中 GO@AlOOH/CE-EP 复合材料 A2 的弯曲强度-应变曲线

Fig. 9　Bending strength-strain curve of GO@AlOOH/CE-EP composite of A2 in Table 1

也因空穴的存在而松弛，增强体周围的应力场不再是简单的叠加，而是发生强烈的相互作用，使整个基体发生塑性形变。特别是当 GO@AlOOH 加量合适时，增强体与基体的两相界面形成了许多新的交联点，抑制了材料从银纹到裂纹再到断裂的过程，使弯曲强度-应变曲线出现平台区，增强了材料的韧性，如图 9 所示。因此，复合材料的力学性能得以显著提升。这种力学性能的变化趋势与前述微观形貌的分析吻合。

一定含量的 GO@AlOOH 对复合材料的弯曲强度和弯曲模量有所提升，其表面吸附的氢键提高了与基体的相容性，且小尺寸的填料有较大的比表面积，界面能较大，增强了材料的界面性能；但当其含量超过 0.6wt% 时，材料的性能迅速下降，虽然 GO@AlOOH 表面吸附了小分子可以起到增塑软化的作用，但是填料表面的羟基在固化过程中会与基体中的环氧基发生反应，使基体树脂中醚键的数量下降，降低了分子链间距，也降低了大分子链的柔顺性，不利于聚合物分子链段的运动和重排；同时，GO@AlOOH 极性较大，过量的填料加入极易发生团聚，导致应力集中点增多，易形成裂纹，从而使得弯曲强度和弯曲模量迅速下降，材料发生脆性形变。

3　结 论

(1) 拟薄水铝石包覆氧化石墨烯 (GO@AlOOH) 纳米材料中 AlOOH 和 GO 之间有强烈的相互作用，并且成功地在材料表面引入了一定的羟基基团，提高了 GO@AlOOH 在树脂基体中的分散性；复合材料的断裂形貌显示，增强体有良好的增韧效果，且复合材料断面结构呈现无规的浪花状花纹，呈典型的韧性断裂特征。

(2) 制备了不同掺杂量的 GO@AlOOH/环氧树脂-双酚 A 型氰酸酯 (E51-BCE) 复合材料，结果表明：当 GO@AlOOH 掺杂量为 0.6wt% 时，复合材料的弯曲强度、弯曲模量和冲击强度达到最大值，分别为 158.23 MPa、2.37 GPa、46.96 kJ/m^2，与基体树脂相比分别提高了 15.72%、22.42% 和 198.22%。GO@AlOOH/E51-BCE 复合材料具有优异的力学性能，满足高性能树脂的使用要求。

参考文献：

[1] 张立颖, 于国良, 孙东洲, 等. 氰酸酯树脂改性的研究进展[J]. 化学与黏合, 2018, 40(4)：298-302.
ZHANG Liying, YU Guoliang, SUN Dongzhou, et al. Research progress of cyanate ester resin modification[J]. Chemistry and Adhesion, 2018, 40(4): 298-302(in Chinese).

[2] 闫福胜, 梁国正, 秦华宇, 等. 双酚A型氰酸酯树脂的性能[J]. 高分子材料科学与工程, 2000, 16(4)：170-172.
YAN Fusheng, LIANG Guozheng, QIN Huayu, et al. Properties of bisphenol-A dicyanate resin[J]. Polymer Materials Science and Engineering, 2000, 16(4): 170-172(in Chinese).

[3] TIAN Na, HUANG Hongwei, HE Ying, et, al. Mediator-free direct Zscheme photocatalytic system: $BiVO_4$/g-C_3N_4 organic-inorganic hybrid photocatalyst with highly efficient visible-light-induced photocatalytic activity[J]. Dalton Transactions, 2015, 44(9): 4297.

[4] 秦滢杰, 韩建平, 陈书华. 一种氰酸酯-环氧树脂作为卫星结构件复合材料基体的评价[J]. 复合材料学报, 2018, 35(3)：528-536.
QIN Yingjie, HAN Jianping, CHEN Shuhua. Evaluation of a cyanate ester-epoxy resin as the matrix of composites used for structural components of satellites[J]. Acta Materiae Compositae Sinica，2018，35(3)：528-536(in Chinese).

[5] 陶凌云. 热固性树脂改性氰酸酯树脂的研究进展[J]. 绝缘材料, 2019, 52(12)：10-13.
TAO Lingyun. Research progress of cyanate ester resin modified by thermosetting resin[J]. Insulating Materials，2019，52(12)：10-13(in Chinese).

[6] 陈宇飞, 武耘仲, 郭红缘, 等. 功能化石墨烯改性双马来酰亚胺复合材料的微观表征及性能[J]. 化工学报, 2018, 69(10)：4456-4463.
CHEN Yufei, WU Yunzhong, GUO Hongyuan, et al. Micro characteristic and properties of bismaleimide modified by functionalized graphene composites[J]. Journal of Chemical Industry，2018，69(10)：4456-4463(in Chinese).

[7] 叶国锐, 晏义伍, 曹海琳. 氧化石墨烯改性玄武岩纤维及其增强环氧树脂复合材料性能[J]. 复合材料学报, 2014, 31(6)：1402-1408.
YE Guorui, YAN Yiwu, CAO Hailin. Basalt fiber modified with graphene oxide and properties of its reinforced epoxy composite[J]. Acta Materiae Compositae Sinica，2014，31(6)：1402-1408(in Chinese).

[8] ZAMORATEGUI A, MARTÍNEZ J M, TANAKA S. Maximum solid loading dispersion of pseudo-boehmite nanofiber[J]. Journal of the Australian Ceramic Society，2015，51(2)：40-46.

[9] 张欣, 陈建章, 唐安山, 等. 拟薄水铝石胶溶过程研究[J]. 人工晶体学报, 2018, 47(11)：2393-2397.
ZHANG Xin, CHEN Jianzhang, TANG Anshan, et al. Study on the gelation process of pseudo boehmite[J]. Journal of Synyhetic Crystals，2018，47(11)：2393-2397(in Chinese).

[10] REN Fang, ZHU Guangming, REN Penggang, et al. In situ polymerization of graphene oxide and cyanate ester –epoxy with enhanced mechanical and thermal properties[J]. Applied Surface Science，2014，316：549-557.

[11] RAMEZANZADEH B, HAERI Z, RAMEZANZADEH M. A facile route of making silica nanoparticles-covered graphene oxide nanohybrids (SiO_2-GO); fabrication of SiO_2-GO/epoxy composite coating with superior barrier and corrosion protection performance[J]. Chemical Engineering Journal，2016，303：511-528.

[12] 杨建召, 孙红娟, 彭同江, 等. 不同氧化程度氧化石墨烯氨气敏感性能及机理[J]. 精细化工, 2019, 36(3)：380-386,436.
YANG Jianzhao, SUN Hongjuan, PENG Tongjiang, et al. Sensitivity and mechanism of graphene oxide ammonia gas with different oxidation degree[J]. Fine Chemicals，2019，36(3)：380-386,436(in Chinese).

[13] 国家质量技术监督局. 塑料试样状态调节和实验的标准环境: GB/T 2918—1998[S]. 北京: 中国标准出版社, 1998.
Nation Bureau of Technical Supervision. Standard environment for state regulation and testing of plastic samples: GB/T 2918—1998[S]. Beijing: China Standard Press, 1998(in Chinese).

[14] 国家质量监督检验检疫总局. 树脂浇铸体性能实验方法: GB/T 2567—2008[S]. 北京: 中国标准出版社, 2008.
General Administration of Quality Supervision, Inspection and Quarantine. Test methods for properties of resin casting boby: GB/T 2567—2008[S]. Beijing: China Standard Press, 2008(in Chinese).

[15] SHI Tao, GUO Xingzhong, YANG Hui. Preparation and characterization of boehmite (γ-AlOOH) sol[J]. Rare Metal Materials and Engineering，2008，37(S2)：73-75.

[16] 朱强, 周峰. 醇铝水解法制备高纯拟薄水铝石工艺实践[J]. 山东冶金, 2019, 41(6)：76-77.
ZHU Qiang, ZHOU Feng. Preparation of high purity grade pseudo-boehmite by aluminium alkoxide hydrolysis[J]. Shandong Metallurgy，2019，41(6)：76-77(in Chinese).

[17] 李波. α-氧化铝的X射线定量分析[J]. 理化检验: 物理分册, 2008, 44(2)：79-81.
LI Bo. X-ray quantitative analysis of alpha-alumina[J]. PTAC Part A: Phys Test，2008，44(2)：79-81(in Chinese).

[18] 商宇飞, 孙晶川, 李齐方. 低介电笼型倍半硅氧烷改性氰酸酯-环氧树脂复合材料[J]. 功能材料, 2008(11)：1817-1820.
SHANG Yufei, SUN Jingchuan, LI Qifang. Cyanate ester epoxy composite modified by low dielectric cage silsesquioxane[J]. Functional Materials，2008(11)：1817-1820(in Chinese).

[19] 王文一. 无机纳米粒子/聚合物复合材料研究[D]. 北京化工大学, 2007.
WANG Wenyi. Study on inorganic nano particles/polymer composites[D]. Beijing University of Chemical Technology, 2007(in Chinese).

[20] 于倩倩, 陈刚, 郑志才, 等. 酸化石墨烯改性环氧树脂及其碳纤维复合材料力学性能研究[J]. 玻璃钢/复合材料, 2018(5)：33-40.
YU Qianqian, CHEN Gang, ZHENG Zhicai, et al. Study on the mechanical properties of graphene modified epoxy resin and carbon fiber composite[J]. Fiber Reinforced Plastics/Composites，2018(5)：33-40(in Chinese).

https://fhclxb.buaa.edu.cn

复合材料学报
Acta Materiae Compositae Sinica
第 38 卷 第 9 期 9 月 2021 年
Vol. 38 No. 9 Sep 2021

DOI：10.13801/j.cnki.fhclxb.20210406.001

玻璃纤维-不锈钢网混杂增强环氧树脂层合板对球形弹斜冲击响应特性实验研究

分享本文

邓云飞*，蔡雄峰，李想，张伟岐，魏刚
（中国民航大学 航空工程学院，天津 300300）

摘 要：为了研究玻璃纤维-不锈钢网混杂增强环氧树脂层合板在球形弹高速斜冲击下的损伤特性，利用一级气炮对 2 mm 厚度的玻璃纤维增强环氧树脂复合材料层合板和含一层、三层 304 不锈钢网的玻璃纤维-不锈钢网混杂增强环氧树脂层合板进行倾角为 30°的冲击实验，以揭示 304 不锈钢网对层合板弹道极限和能量吸收的影响规律，并分析层合板损伤特征及其机理。通过实验发现，含有三层不锈钢网层合板的弹道极限最高，而不含不锈钢网层合板和含一层不锈钢网层合板的弹道极限速度接近。层合板吸收的能量随着弹体速度增加呈现出先增加后趋于平稳，然后急剧上升的趋势。层合板损伤模式为基体开裂和破碎、分层、不锈钢丝拉伸断裂、纤维拉伸断裂和剪切断裂。层合板分层损伤面积随弹体速度增大先增大后减小，最后趋于稳定。当弹体速度较低时，层合板主要发生纤维拉伸断裂、基体开裂、层间有分层损伤产生。随着弹体速度的增大，层合板正面纤维逐渐发生压剪断裂、基体破碎，背面纤维发生严重的拉伸撕裂。

关键词：斜冲击；混杂板；弹道极限；能量吸收；失效模式
中图分类号：TB332; O385 **文献标志码**：A **文章编号**：1000-3851(2021)09-2862-13

Experimental study on oblique impact of steel balls on glass fiber-stainless steel mesh hybrid reinforced epoxy laminates

DENG Yunfei*, CAI Xiongfeng, LI Xiang, ZHANG Weiqi, WEI Gang
(College of Aeronautical Engineering, Civil Aviation University of China, Tianjin 300300, China)

Abstract: In order to study the damage characteristics of glass fiber-stainless steel mesh hybrid laminates under high-speed oblique impact, the impact experiments with an angle of 30° were carried out on glass fiber reinforced epoxy laminates with 2 mm thickness and glass fiber-stainless steel mesh hybrid reinforced epoxy laminates with one or three layers of 304 stainless steel mesh by using a one-stage air gun. The effects of 304 stainless steel mesh on the ballistic limit and energy absorption of laminated plates were revealed, and the damage characteristics and mechanism of laminated plates were analyzed. Based on the experiments, it is found that the ballistic limit of the laminates with three layers of stainless steel mesh is the highest, while the ballistic limit velocity of the laminate without stainless steel mesh is close to that of the laminate with one stainless steel mesh. The energy absorbed by the laminate firstly increases with the increase of projectile velocity, and then becomes stable, and increases rapidly finally. The failure modes of laminates are matrix crack, matrix fracture, delamination, tensile fracture and shear fracture of fiber and stainless steel wire tensile fracture. The delamination damage area of laminated plates increases firstly and then decreases with the increase of the velocity of projectile, and finally tends to be stable. When the velocity of the projectile is low, the laminate fiber mainly produces tensile fracture, matrix cracking and delamination damage. With the increase of the velocity of the projectile, compression shear fracture of the front

收稿日期：2020-08-20; 修回日期：2021-03-10；录用日期：2021-03-15；网络首发时间：2021-04-06 11:08:37
网络首发地址：https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20210406.001
基金项目：国家自然科学基金 (11702317); 中央高校基本科研业务费资助 (3122019077)
通信作者：邓云飞，博士，副教授，硕士生导师，研究方向为复合材料结构设计与性能评价 E-mail: yfdeng@cauc.edu.cn

引用格式：邓云飞，蔡雄峰，李想，等. 玻璃纤维-不锈钢网混杂增强环氧树脂层合板对球形弹斜冲击响应特性实验研究 [J]. 复合材料学报, 2021, 38(9): 2862-2874.
DENG Yunfei, CAI Xiongfeng, LI Xiang, et al. Experimental study on oblique impact of steel balls on glass fiber-stainless steel mesh hybrid reinforced epoxy laminates[J]. Acta Materiae Compositae Sinica, 2021, 38(9): 2862-2874(in Chinese).

https://fhclxb.buaa.edu.cn

fiber of the laminate gradually occurs, the matrix is broken, and the back fiber has serious tensile tear.

Keywords: oblique impact; hybrid laminate; ballistic limit; energy absorption; damage mode

纤维增强树脂复合材料不仅拥有优异的力学性能，而且有耐腐蚀、耐疲劳和密度低等优点，能够满足轻量化使用要求[1]，广泛运用在航空航天等领域。随着科技的快速发展，各种无线通信系统和电子器件数量急剧增加，由此而来的电磁干扰可能会影响其它精密仪器的正常工作。因此，为减弱或阻隔电磁干扰，需要在复合材料结构中添加电磁屏蔽材料，常用的方法是采用屏蔽性能较高的不锈钢网作为屏蔽体材料。航空航天领域的纤维增强复合材料与结构经常面临外来物冲击的危险。例如，飞行器在飞行过程中易遭受到外来物撞击，如冰雹[2]、橡胶、沙石、甚至是涡轮叶片[3]。

为了进一步提高复合材料的防护性能，较多的研究者研究了复合材料混杂层合板的动态力学性能。Alireza 等[4]分析了复合材料与金属层压板中加入弹性体层对其抗冲击性能的影响。采用天然复合橡胶作为弹性介质和玻璃/环氧复合材料夹在两层铝合金 6061-T6 之间，然后利用直径 10 mm 的半球形弹体以不同的冲击速度进行冲击试验。结果表明，由于载荷扩散，靠近正面的弹性体层具有更好的能量吸收性能。此外，增加弹体冲击速度，由于弹性体损伤自起始点向拉伸区域的周边移动，弹性体的吸能性能更好。Khoramishad 等[5]通过实验分析了添加多壁碳纳米管对纤维金属层合板 (FML) 抗球形弹高速冲击性能的影响，将质量比为 0.5% 的多壁碳纳米管加入 FML 复合材料层合板中，弹体剩余速度最大降低 29.8%，而弹体贯穿时吸收能量最大增加 18.9%。Lee 等[6]通过落锤冲击试验研究了使用高刚度钢、碳纤维预浸料和玻璃纤维预浸料经热压成型制备的 FML 的冲击性能。结果表明，层合板吸收能量与低速冲击引起的裂纹长度成正比，并且纤维方向主要影响 FML 中裂纹的扩展方向。Carrillo[7]研究了芳纶纤维增强聚丙烯和铝合金板 AL5052-H32 制成的热塑性 FML 的低速冲击行为。通过光学分析表明，铝层的塑性变形和撕裂，以及纤维的断裂与分层是层合板冲击吸能的主要方式。陈战辉等[8]分别对表面铺覆玻璃纤维和芳纶纤维构成层间混杂的复合材料层合板进行了冲击试验。结果表明：碳纤维层合板表面铺覆玻璃纤维或芳纶纤维均可减小弹道冲击穿透性损伤的范围，并且混杂玻璃纤维效果更好。鲍子贺等[9]研究了纤维组分、混杂结构和混杂比对复合材料板力学性能 (弯曲、剪切) 及低速冲击性能的影响。结果表明：单一碳纤维复合材料板力学性能最高，并且内层混杂结构性能优于外层混杂结构。但是，单一碳纤维复合材料板低速冲击力学性能最差。周霞等[10]通过数值仿真研究了新型纤维增强镁合金混杂层合板在低速冲击下的力学响应。结果表明：与单一碳纤维增强的镁合金层合板相比，单一玻璃纤维增强的镁合金层合板在冲击载荷作用时能够吸收更多的能量，并且碳纤维层内混杂合适的玻璃纤维能够提高层合板的抗冲击性能。Al-Hajaj 等[11]通过实验研究了碳纤维和单向 (A 型) 或交叉铺层 (B 型) 亚麻纤维混杂层合板的抗低速冲击性能。结果表明：B 型混杂层合板的抗冲击性能优于 A 型混杂层合板，并且 A 型和 B 型混杂层合板均具有优异的抗冲击性能。易凯等[12]通过实验研究了碳纤维织物或玻璃纤维织物与芳纶纤维织物混杂纤维复合材料层板的冲击失效模式。结果表明：纯芳纶纤维及混杂纤维复合材料层合板的钢弹冲击失效模式相同，均为表层剪切破坏，中间层分层破坏，背层拉伸断裂破坏。苏波等[13]通过实验和数值仿真研究了 4 种不同混杂组合层合板的低速冲击性能。结果表明：纯玻璃纤维试样所受冲击力最大，吸能效果最差；加入碳纤维/芳纶纤维混杂后，冲击力与吸能效果均得到提升。Papa 等[14]通过实验研究了碳纤维/玻璃纤维混杂复合材料层合板的抗低速冲击性能。结果表明：5 层碳纤维和 10 层玻璃纤维混杂时，层合板表现出最佳的抗冲击性能。

目前，研究者主要从不同纤维混杂、金属板与纤维混杂角度去分析复合材料层合板的抗冲击性能，对纤维和不锈钢网混杂复合材料层合板冲击失效特性的研究相对而言特别少。因此，对单一玻璃纤维复合材料层合板和玻璃纤维-不锈钢网混杂层合板进行斜冲击实验，分析不锈钢网对层合板弹道极限、能量吸收和损伤模式的影响规律及机理。

1 实验材料和方法

1.1 原材料

冲击实验所用弹体为直径 12.7 mm 的圆球，质量 8.35 g，材质为高强度工具钢，硬度为 60 HRC。弹体的刚度明显高于层合板，在冲击过程中不会

https://fhclxb.buaa.edu.cn

发生变形，可将弹体视为刚体，弹体自身不消耗动能。

层合板材料选用MXB7701/7781体系的缎纹编织玻璃纤维预浸料，产自美国Cytec工程材料有限公司，基体为CYCOM®7701环氧树脂，增强材料为E-玻璃纤维，单层预浸料厚度为0.25 mm，树脂含浸比为38%，纤维面密度为295 g/m²。不锈钢网选用100目(150 μm)的304不锈钢网(304 ss)，内径大约148.32 μm，丝径为0.08 mm。偶联剂选用南京创世化工助剂有限公司生产的KH-550偶联剂。预浸料与使用偶联剂处理后的304不锈钢网铺放在一起，铺层顺序如表1所示。表中FFFF表示8层纤维预浸料对称铺贴的层合板，FFSFF表示含一层304不锈钢网的层合板，而FSFSFSF是含三层304不锈钢网的层合板。三种层合板均为0°/90°正交对称铺层，总厚度均为2 mm。

表1　三种玻璃纤维-不锈钢网混杂增强环氧树脂层合板铺层顺序

Table 1　Stacking sequence of three kinds of glass fiber-stainless steel mesh hybrid reinforced epoxy laminates

Group	Stacking sequence	Thickness/mm	Mass/g
FFFF	$[0/90]_{2s}$	2	52.1
FFSFF	$[(0/90)_2(304ss)(90/0)_2]$	2	55.4
FSFSFSF	[(0/90)(304ss)(0/90)(304ss)(90/0)(304ss)(90/0)]	2	63.2

Notes: F—Glass fiber; S—304 stainless steel.

试件经过抽真空压实后，在86 kPa的压力下加热，升温速率为3℃/min，达到126℃后保温2 h，后经2℃/min的速率降到室温，脱模取出，切割成尺寸为120 mm×120 mm×2 mm的试件(图1)。



图1　玻璃纤维-不锈钢网混杂增强环氧树脂层合板试件照片

Fig. 1　Photographs of test samples of glass fiber-stainless steel mesh hybrid reinforced epoxy laminates

1.2　准静态力学性能测试

拉伸性能按照ASTM D3039标准[15]测试，试样尺寸250 mm×25 mm×2 mm，加载速度2 mm/min，每组试样重复测试10个。压缩性能按照ASTM D7264标准[16]测试，试样尺寸140 mm×13 mm×2 mm，加载速度1.3 mm/min，每组试样重复测试8个。弯曲性能按照ASTM D6641标准[17]测试，试样尺寸80 mm×13 mm×2 mm，加载速度1 mm/min，每组试样重复测试10个。力学性能测试共进行了168个测试，结果如表2所示。

层合板中加入304不锈钢网能够增大层合板的刚度，层合板拉伸强度和弯曲强度随304不锈钢网的层数增加而增大，而压缩强度随304不锈钢网的层数增加而减小，其原因在于压缩时304不锈钢网与基体间的界面强度弱，使得层合板更容易产生层间破坏致使压缩强度降低。

表2　三种玻璃纤维-不锈钢网混杂增强环氧树脂层合板准静态力学性能测试结果

Table 2　Test results of quasi-static mechanical properties of three kinds of glass fiber-stainless steel mesh hybrid reinforced epoxy laminates

Group	Tensile modulus/GPa	Tensile strength/MPa	Compressive modulus/GPa	Compressive strength/MPa	Flexural modulus/GPa	Flexural strength/MPa
FFFF	21.10	361.86	36.54	335.70	16.51	439.00
FFSFF	23.60	388.15	39.00	328.29	19.41	450.00
FSFSFSF	24.45	392.07	45.66	326.62	19.97	482.00

1.3　弹体高速冲击层合板

冲击实验在中国民航大学一级气炮上进行，实验装置主要包括储气室、长为1.2 m的发射管、靶舱和高速摄像系统等，如图2所示。气室释放压缩氮气，推动弹体在发射管中加速后射出。靶舱旁安置高速摄像机以记录弹体冲击靶板的整个过程，帧率设为60 000 s^{-1}，即每隔16.67 μs拍摄一张照片，使用两个1 000 W的冷光源来增补光通量。

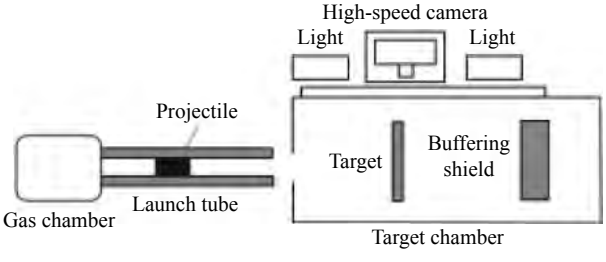


图2　一级气炮装置示意

Fig. 2　One-stage gas gun experimental system

https://fhclxb.buaa.edu.cn

考虑到高速摄像机与弹道之间存在距离，由于高速摄像机镜头存在视角扩散，弹道上的实际距离在摄像机显示上存在差异，如图 3 所示。因此，摄像机直接获得的弹体速度和真实弹体速度间存在视角误差。实验时，先对弹道上距离坐标系统进行标定，纠正因高速相机视角所造成的速度误差。高速摄像机测速的计算如下式所示：

$$V=\frac{\left[\Delta L\times\left({}^{L_1}\!/_{L_2}\right)\times10^{-3}\right]}{{}^{(P_1-P_2)}\!/_{N}} \tag{1}$$

式中：V为弹体速度 (m/s)；L_1与L_2分别为实际距离和相机测量距离；ΔL为计数照片的间距；N为相机帧率 (frame/s)；P_1为计速起始照片顺序号；P_2为计速终止照片顺序号。式中考虑了因高速相机视角问题引起的误差。此外，在弹道轨迹上每个像素显示的距离为 0.4286 mm，这是速度测量时的空间分辨率。速度测量误差为每个像素的显示距离与取定的两张计数照片之间的时间差的比值。

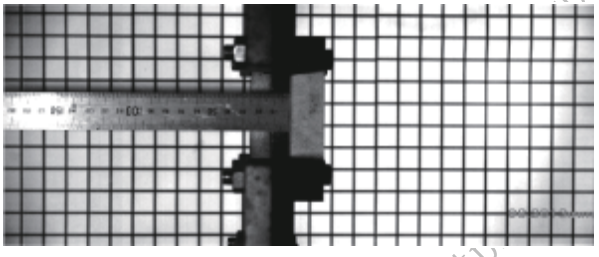


图 3 高速摄像机系统距离标定示意

Fig. 3 Sketch of demarcate distance for high speed camera

层合板试件通过八个内六角螺栓固定在靶架上，约束试件的自由度，如图 4 所示。试件四周与靶架接触的地方垫有橡胶垫，保护试件在冲击过程中不会被靶架挤压而发生破坏。此外，靶舱中粘贴坐标纸作参考坐标系，靶架与水平面夹角为 60°。



图 4 靶板固定方式

Fig. 4 Fixing method of plate

2 实验结果与分析

2.1 玻璃纤维-不锈钢网混杂增强环氧树脂层合板的弹道极限

弹道极限速度是评价层合板抗冲击性能的一个关键参数，是弹体有 50% 的机率穿过层合板时的初始速度[18]，也是弹体恰好穿过层合板的初始速度 (剩余速度为 0 m/s)，层合板抗冲击性能随弹道极限速度的增加而增加。对不同结构的层合板总共进行了 27 次有效冲击试验，速度范围为 79~454 m/s，如表 3 所示，表中 v_i 和 v_r 分别表示弹体贯穿层合板前后的初始与剩余速度，v_r 等于 0 m/s 时表示弹体反弹而未贯穿层合板。

根据实验结果，使用 R-I 模型对弹体初始-剩余速度进行拟合，得到层合板的弹道极限速度和速度曲线，如图 5 所示。R-I 模型[19] 如下：

$$v_r=a(v_i{}^p-v_{bl}{}^p)^{1/p},v_i>v_{bl} \tag{2}$$

式中：v_{bl}为弹道极限速度；a 和 p 为拟合参数，相关模型参数如表 4 所示。不含、含一层和含三层 304 不锈钢网层合板的弹道极限速度分别为 106 m/s、105 m/s 和 112 m/s。因此，加入一层不锈钢网对层合板抗冲击性能的影响特别小，而加入三层不锈钢网能够提高层合板的抗冲击性能，不锈钢网对层合板抗冲击性能的影响与其层数相关。

表 3 三种玻璃纤维-不锈钢网混杂增强环氧树脂层合板冲击实验结果

Table 3 Impact test results of three kinds of glass fiber-stainless steel mesh hybrid reinforced epoxy laminates

FFFF		FFSFF		FSFSFSF	
v_i/(m·s^{-1})	v_r/(m·s^{-1})	v_i/(m·s^{-1})	v_r/(m·s^{-1})	v_i/(m·s^{-1})	v_r/(m·s^{-1})
92.8	0.0	79.1	0.0	110.8	0.0
107.1	0.0	111.6	32.7	119.8	37.1
125.6	65.4	121.1	57.7	135.3	89.4
141.9	99.2	156.0	110.5	153.9	105.0
197.6	170.0	183.5	149.1	207.4	177.7
242.1	220.4	217.2	189.7	240.1	214.2
263.8	241.6	225.0	201.1	253.9	228.9
336.6	314.5	243.0	219.6	297.7	274.5
443.6	417.4	453.6	426.8	449.0	419.4

Notes: v_i—Initial velocity; v_r—Residual velocity.

http://clxb.buaa.edu.cn https://fcl.buaa.edu.cn

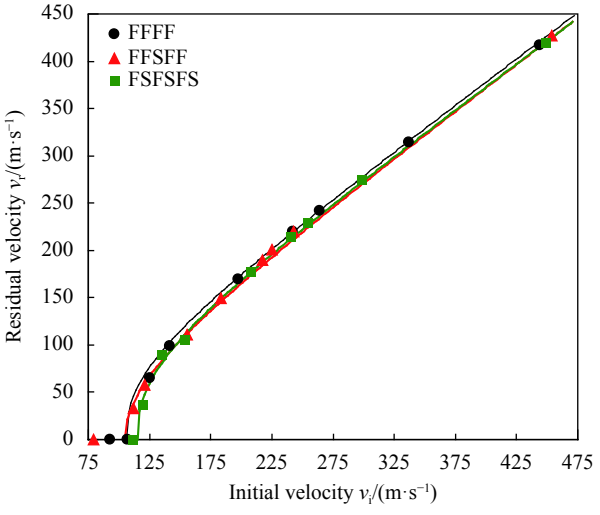


图 5　弹体的初始与剩余速度曲线

Fig. 5　Initial vs. residual velocities for projectiles

2.2　玻璃纤维-不锈钢网混杂增强环氧树脂层合板冲击损伤

图 6 为球形弹体在相近速度下冲击不同结构复合材料层合板的典型过程。当弹体穿过层合板时，大量纤维束与基体分离，并有一部分纤维和基体碎屑飞出。此外，含三层 304 不锈钢网层合板的纤维和基体碎屑明显多于另外两种层合板，这说明其剪切特征更加显著。当弹体速度明显高于弹道极限速度时，基体破碎，纤维随之产生剪切破坏，甚至多次剪切，表现为冲击区域的纤维束断成了若干碎屑。这是由于弹体速度足够高时，纤维来不及响应，随着基体破碎产生剪切破坏变成大量的碎屑飞出。

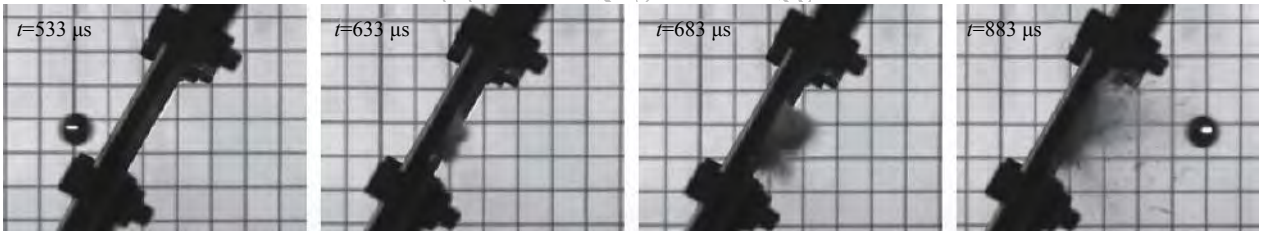
表 4　弹体对层合板的弹道极限和模型参数

Table 4　Ballistic limits and mode parameters of projectiles

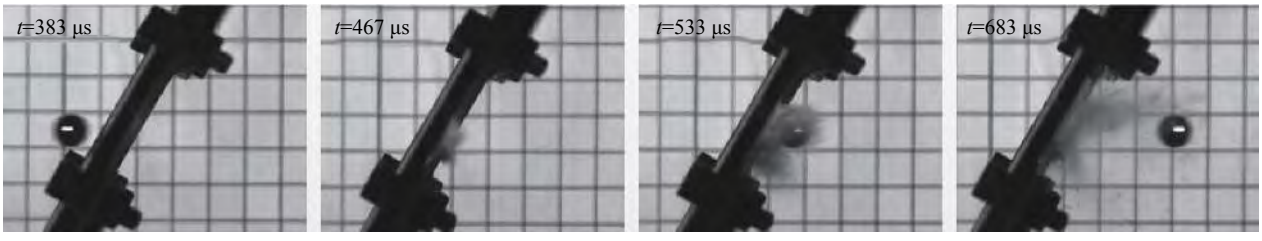
Parameter	FFFF	FFSFF	FSFSFSF
a	1	1	1
p	2.15	2	1.95
v_{bl}/(m·s^{-1})	106	105	112

Notes: a, p—Fitting parameters; v_{bl}—Ballistic limit velocity.

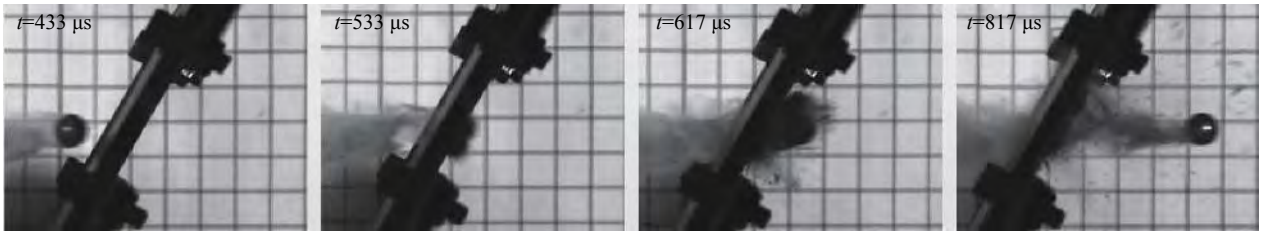
图 7 为不含钢网层合板的冲击损伤形貌。当弹体初始速度为 107.1 m/s 时，弹体未贯穿层合板，层合板正面 (迎弹面) 出现了椭圆形弹痕，层合板背面 (背弹面) 发生隆起，此时层合板损伤区域纤维发生拉伸断裂，基体产生开裂。当弹体初始速



(a) FFFF, v_i=242.1 m/s, v_r=220.4 m/s



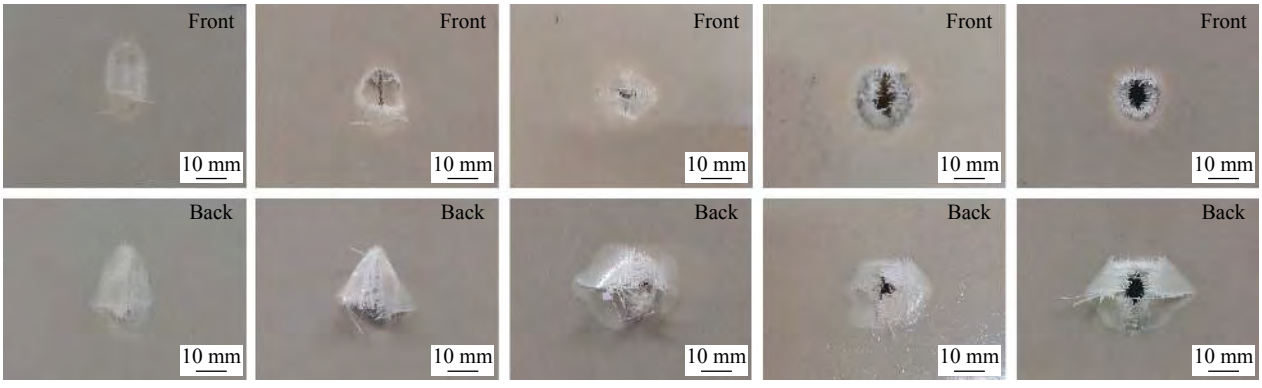
(b) FFSFF, v_i=243 m/s, v_r=219.6 m/s



(c) FSFSFSF, v_i=240.1 m/s, v_r=214.2 m/s

图 6　弹体冲击层合板的过程

Fig. 6　Impact process of laminates against projectiles



(a) v_i=107.1 m/s (b) v_i=125.6 m/s (c) v_i=242.1 m/s (d) v_i=333.6 m/s (e) v_i=443.6 m/s

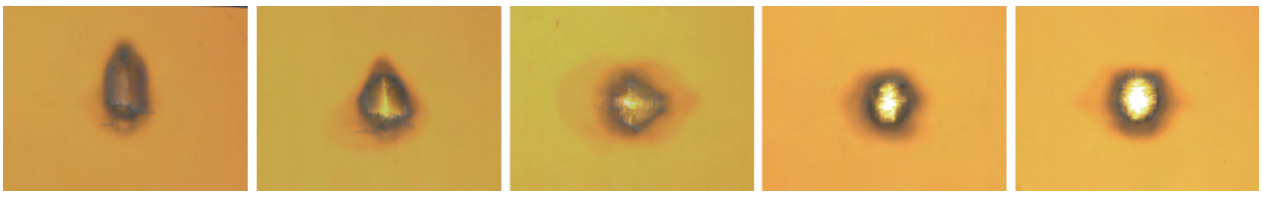
图 7 不含钢网层合板在弹体冲击后的损伤形式

Fig. 7 Failure modes of laminated plates without steel mesh against projectiles

度为 125.6 m/s 时，层合板正面产生椭圆形弹坑，弹坑中间出现一条明显的裂纹，弹坑四周纤维断裂。层合板背面形成两瓣花瓣式开裂，这是因为弹体斜冲击时其作用力与层合板不垂直。此时，层合板主要损伤模式为纤维拉伸断裂和基体开裂。当弹体冲击速度为 242.1 m/s 时，层合板正面产生不明显的弹坑，基体发生破碎，纤维开始发生剪切断裂。层合板背面产生了较大面积的分层损伤，纤维束发生拉伸断裂破坏，断口参差不齐。当弹体冲击速度为 336.6 m/s 时，层合板正面产生了一个清晰的弹孔，基体产生压溃破碎，纤维产生拉伸断裂和剪切破坏，同一根纤维可能至少断裂两次，弹孔四周纤维束与基体分离。层合板背面损伤区域大于正面，层间产生分层损伤，而层合板背面表层纤维层发生撕裂破坏。当弹体初始速度为 443.6 m/s 时，层合板正面产生规则的圆形弹孔，纤维和基体产生剪切破坏，而背面产生严重的分层，纤维拉伸断裂，断口呈现锯齿状。此时，层合板主要损伤模式为纤维拉伸断裂和剪切断裂、以及基体破碎。因此，随着弹体冲击速度的增加，层合板主要损伤模式发生转变，由纤维拉伸撕裂和基体开裂逐渐过渡到纤维剪切与基体破碎。此外，弹体不同速度冲击下层合板的损伤形貌出现差异归因于应变率效应[20]，弹体冲击速度越高，应变率越大，应变率强化作用致使层合板刚度变大，抗变形能力增强，更易产生纤维剪切破坏和基体破碎。综上所述，弹体斜冲击下，层合板受到来自弹体的斜冲击力，迎弹面受到拉伸应力和剪切应力破坏，纤维断口部分整齐部分层次不齐，弹孔为斜通道，背面为花瓣式开裂，纤维发生拉伸断裂破坏，基体产生破碎，不锈钢网中不锈钢丝产生拉伸断裂破坏。

GFRP 具有较好的透光性，光照下其损伤区域会产生阴影，故采用背光法研究层合板的损伤[21]。靶板损伤面积为各层间分层的累计损伤面积，在投影时加上了钢尺，使用 IMAGE PRO PLUS 软件对所拍照片进行标距，通过计算像素点间距离来统计阴影部分面积得到损伤面积。

图 8 对比了不含钢网层合板在弹体不同速度冲击下的损伤投影，随弹体速度的递增，层合板损伤面积分别为 5.16 cm^2、6.58 cm^2、10.18 cm^2、5.60 cm^2 和 5.50 cm^2，整体呈现先上升后降低的趋势，这是由于随着弹体速度增加，层合板主要失效模式发生了转变，由拉伸断裂过渡到剪切断裂。



(a) v_i=107.1 m/s (b) v_i=125.6 m/s (c) v_i =242.1 m/s (d) v_i =333.6 m/s (e) v_i =443.6 m/s

图 8 不含钢网层合板在弹体冲击下的损伤投影

Fig. 8 Damage projection of laminated plates without steel mesh impacted by projectiles

https://fhclxb.buaa.edu.cn

当层合板主要发生拉伸断裂时，层合板损伤面积随弹体初始速度增加而增加，而层合板主要发生剪切断裂时，层合板损伤面积随弹体初始速度增加而减小。

图 9 对比了不含钢网层合板在弹体不同速度冲击下的横截面，层合板损伤区域剪切程度随着冲击速度的增大逐渐加深，逐渐出现明显的弹孔。当弹体速度较低时，纤维束产生拉伸断裂，基体开裂，层间有分层损伤产生。随着弹体速度的增大，纤维束中的单根纤维与基体分离并断裂，剪切特征更加显著。



图 9　不含钢网层合板在弹体冲击下的横截面

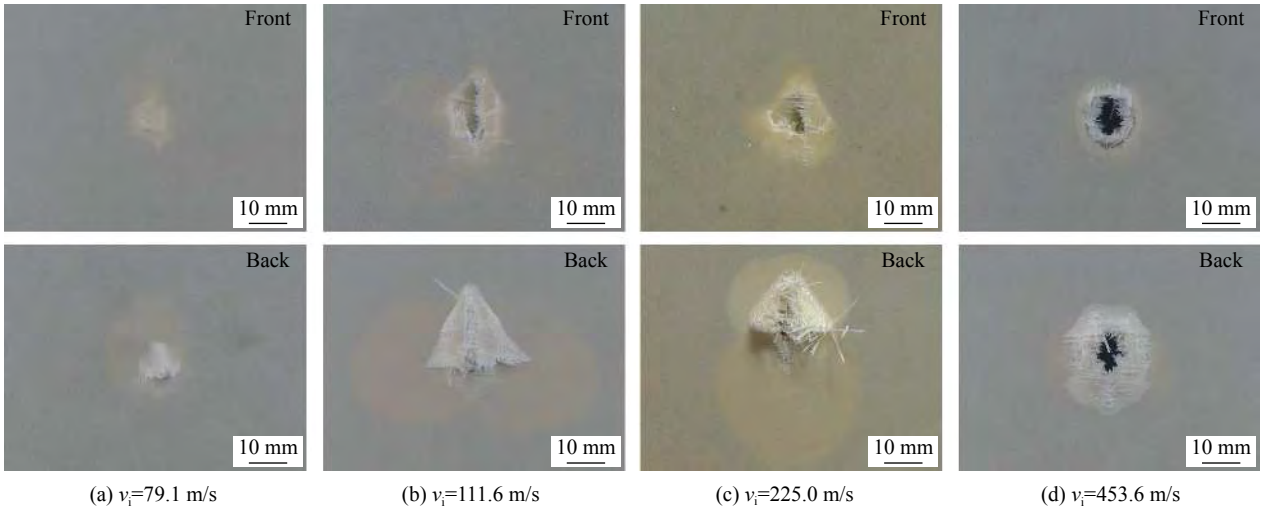
Fig. 9　Cross section of laminated plates without steel mesh impacted by projectiles

图 10 为含一层 304 不锈钢网层合板的冲击损伤形貌。当弹体初始速度为 79.1 m/s 时，弹体未贯穿层合板，层合板正面出现小的椭圆弹痕，背面有少量纤维断裂和基体断裂，存在轻微的分层损伤，不锈钢网产生塑性变形。当弹体初始速度为 111.6 m/s 时，弹体贯穿层合板，层合板正面产生不规则弹坑，主要损伤模式为纤维拉伸断裂和基体断裂，背面损伤形状呈花瓣开裂状，纤维束产生拉伸撕裂破坏，并且产生较大面积的分层。当弹体初始速度为 225 m/s 时，层合板仍然存在严重的分层损伤，正面弹坑趋于规则，纤维开始产生剪切破坏，基体发生断裂与破碎，而背面产生严重的纤维拉伸撕裂，纤维断口呈现锯齿状。当弹体初始速度为 453.6 m/s 时，层合板正面产生规则的弹坑，弹孔四周纤维和基体产生压剪破坏，单根纤维可能至少产生了两次剪切破坏，而背面纤维发生严重的拉伸撕裂，并且纤维束与基体脱离，基体产生破碎。

总体而言，随着弹体初始冲击速度增加，层合板弹孔形貌逐渐变为规则，不锈钢丝产生拉伸断裂破坏，纤维主要失效模式从拉伸撕裂过渡到压剪破坏，层合板正面损伤区域尤为明显，基体发生破碎。

图 11 对比了含一层钢网层合板在弹体不同速度冲击下的损伤投影，层合板在 79.1 m/s、111.6 m/s、225 m/s 和 453.6 m/s 速度下的损伤面积分别为 5.87 cm^2、20.28 cm^2、18.58 cm^2 和 7.85 cm^2，随着弹体速度的增大，损伤面积基本呈现先增大后减小的趋势，弹孔最后趋于圆形。

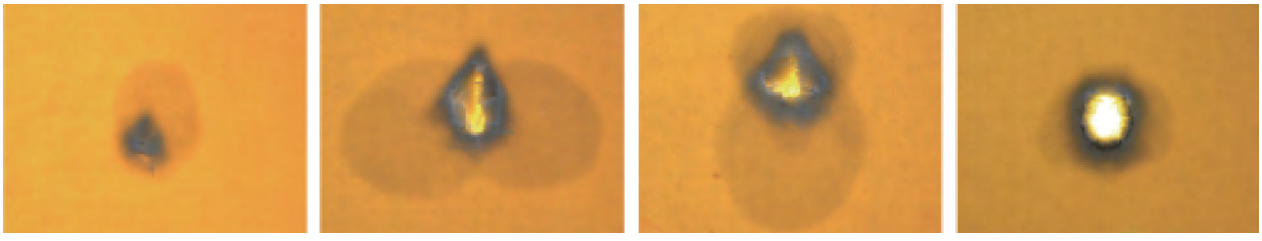
图 12 对比了含一层 304 不锈钢网层合板在弹



(a) v_i=79.1 m/s　(b) v_i=111.6 m/s　(c) v_i=225.0 m/s　(d) v_i=453.6 m/s

图 10　含一层钢网层合板在弹体冲击下的损伤形貌

Fig. 10　Failure modes of laminated plates with one layer of steel mesh against projectiles



(a) v_i=79.1 m/s (b) v_i=111.6 m/s (c) v_i=225.0 m/s (d) v_i=453.6 m/s

图 11 含一层钢网层合板在弹体冲击下的损伤投影

Fig. 11 Damage projection of laminated plates with one layer of steel mesh impacted by projectiles

体不同速度冲击下的横截面，当弹体冲击速度为 79.1 m/s 时，不锈钢网在层合板中间，未产生明显的分层损伤。层合板正面有较小凹坑，层合板背面纤维从基体中拔出并发生纤维拉伸断裂。当弹体冲击速度为 111.6 m/s 时，层合板冲击区域产生了明显的分层损伤，不锈钢网与相邻纤维层分离，层合板背面纤维产生了较为严重的拉伸断裂。当弹体冲击速度为 225 m/s 时，层合板正面部分纤维束产生剪切破坏，基体在弹体的冲击作用下发生破碎，而背面产生了严重的拉伸撕裂破坏。当弹体冲击速度为 453.6 m/s 时，基体发生破碎，不锈钢丝产生拉伸断裂破坏，纤维束发生剪切断裂破坏。

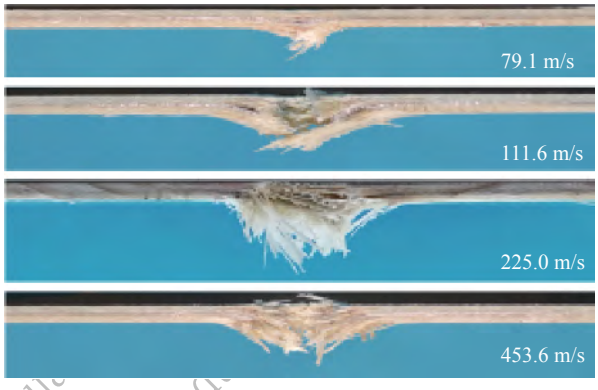
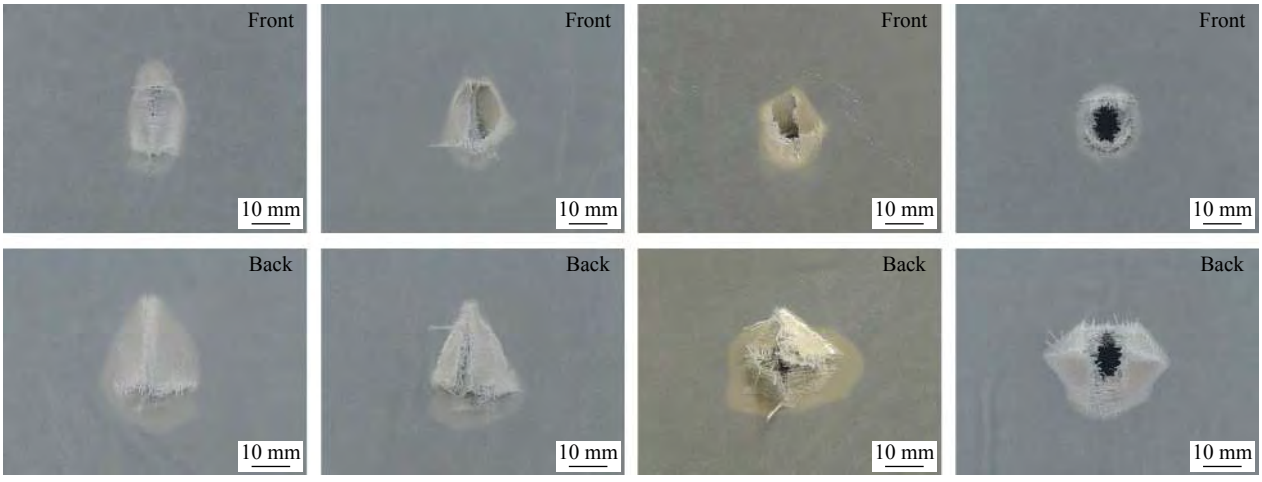


图 12 含一层钢网层合板在弹体冲击下的横截面

Fig. 12 Cross section of laminated plates with one layer of steel mesh impacted by projectiles at different velocities

图 13 为含三层 304 不锈钢网层合板的冲击损伤形貌。当弹体初始速度为 110.8 m/s 时，正面产生了椭圆形的弹痕，弹痕表面基体消失，这是由于弹体速度较小时，钢球水平方向的分速度使其在层合板正面上发生滑移所致。弹体未贯穿层合板，背面呈现花瓣开裂状，不锈钢网产生塑性变形，不锈钢丝未断裂，此时主要损伤模式为纤维拉伸断裂和基体断裂。当弹体速度为 119.8 m/s 时，正面产生不规则的弹坑，层合板正面发生纤维拉伸断裂和基体断裂，而背面损伤形状呈花瓣开裂。当弹体速度为 253.9 m/s 时，层合板正面纤维与基体发生拉伸与剪切断裂，而背面纤维则发



(a) v_i=110.8 m/s (b) v_i=119.8 m/s (c) v_i=253.9 m/s (d) v_i=449.0 m/s

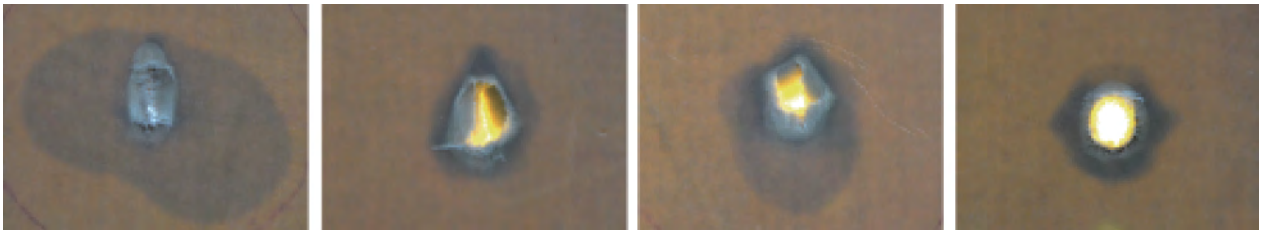
图 13 含三层钢网层合板在弹体冲击下的损伤形貌

Fig. 13 Damage modes of laminated plates with three layers of steel mesh against projectiles

https://fhclxb.buaa.edu.cn

生拉伸撕裂。当弹体速度为 449 m/s 时，此时弹体不再在层合板正面上发生滑移，层合板正面产生圆形弹孔，纤维和基体产生剪切破坏，背面纤维产生较大范围的拉伸撕裂。

图 14 对比了含三层钢网层合板在弹体不同速度冲击下的损伤投影，损伤面积分别为 35.25 cm^2、7.79 cm^2，13.36 cm^2 和 7.75 cm^2。随着弹体速度的增大，层合板弹孔损伤形状逐渐转变为圆形。



(a) v_i=110.8 m/s　(b) v_i=119.8 m/s　(c) v_i=253.9 m/s　(d) v_i=449.0 m/s

图 14　含三层钢网层合板在弹体冲击下的损伤投影

Fig. 14　Damage projection of laminated plates with three layers of steel mesh impacted by projectiles

图 15 对比了含三层 304 不锈钢网层合板在弹体不同速度冲击下的横截面，冲击速度为 110.8 m/s 时，层合板迎弹面产生了明显的凹坑，层合板中部产生明显分层，分层损伤分布在撞击区域周围。分层损伤主要产生在不锈钢网与纤维层之间，原因是不锈钢网和基体形成的界面强度弱于玻璃纤维和基体间形成的界面，不锈钢网的加入降低了层间粘合力和剥离强度。此外，弹体撞击层合板时，层合板沿厚度方向由正面向背面，纤维层和不锈钢网变形量逐渐增大，纤维束和不锈钢丝发生拉伸断裂，而 304 不锈钢网与纤维束由于两者变形量不同，基体发生剪切破坏，而导致出现分层。当弹体冲击速度为 119.8 m/s 时，层合板撞击区域有分层损伤产生，撞击区域外未见明显分层损伤产生。基体产生压溃，层合板正面纤维束断口参差不齐，主要损伤模式为纤维拉伸断裂。层合板背面发生纤维层撕裂损伤，纤维束主要损伤模式为纤维拉伸断裂，基体产生开裂。当弹体冲击速度为 253.9 m/s 时，层合板正面纤维发生拉伸断裂和剪切断裂，背面产生了较大面积的分层损伤，纤维束与基体分离，纤维束断口参差不齐，发生拉伸断裂破坏。当弹体冲击速度为 449 m/s 时，此时弹体不再发生滑移，层合板损伤主要集中在撞击区域，层合板正面撞击区域纤维层结构松散，基体被压溃脱离层合板，纤维束主要发生剪切断裂破坏。

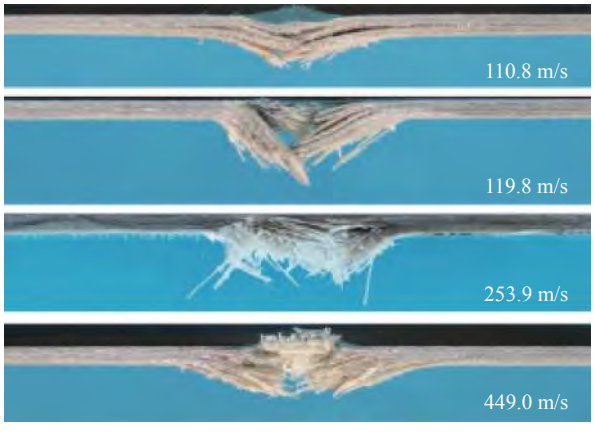


图 15　含三层钢网层合板在弹体冲击下的横截面

Fig. 15　Cross section of laminated plates with three layers of steel mesh impacted by projectile

图 16 给出了含三层 304 不锈钢网层合板产生分层损伤区域的局部形貌，不锈钢网和相邻的纤维层黏结在一起，基体将不锈钢网包裹在里面，局部区域不锈钢丝裸露在外，而在相邻的纤维层表面可以发现不锈钢网施加的印痕，所以由不锈钢网和基体形成的界面往往容易发生分层。

通过上面的分析可以发现，当弹体速度低时，三种层合板均未产生通孔，这是由于倾斜的弹道以及松弛的铺层掩盖所致。此外，层合板受到冲击时，在平面上冲击能量以波的形式由一点沿纤

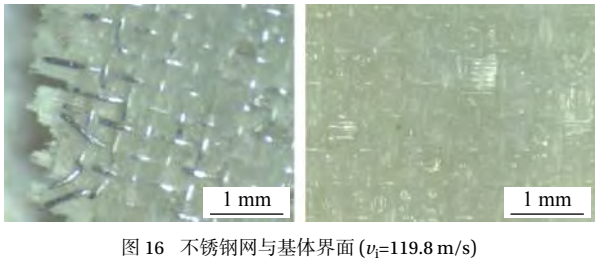


图 16　不锈钢网与基体界面 (v_i=119.8 m/s)

Fig. 16　Interface between stainless steel mesh and matrix (v_i=119.8 m/s)

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

维及不锈钢丝的经向和纬向上传播，再通过四周的交织点传递到更多的纤维和不锈钢丝之上，而众多交织点的存在使得纤维和不锈钢丝弯曲从而增大了波的传播距离，波在传播过程中能量耗散更快，故而冲击能量全部耗散在一小块区域内，使得损伤主要被限制在冲击区域附近。吴盼等[22]研究发现了平纹布铺层的复合材料冲击损伤范围小于单向布铺层的复合材料，将其解释为纤维弯曲降低了能量在纤维上传播速度，冲击能量集中在冲击区域。弹体在冲击过程中挤压层合板使其背面产生鼓包大变形，产生了大量的分层、纤维拉伸断裂和拔出，造成背面的损伤要比正面更严重。

图 17 对比了三种层合板在弹体相近速度冲击下的横截面，层合板撞击点下方产生了明显的分层，纤维产生断裂，纤维束从基体中被拉伸拔出，形成裂纹。三种层合板的截面损伤区域形状为锥形，层合板在撞击区域的纤维层结构松散，纤维束和不锈钢丝产生拉伸断裂破坏，层间分层损伤严重。由于 304 不锈钢网与基体间界面强度较低以及各纤维层变形量不同，使得分层损伤主要产生于不锈钢网与相邻纤维层之间。

图 18 为三种层合板在相近速度冲击下的纤维微观结构，不含不锈钢网层合板的纤维束断口参差不齐，损伤模式为纤维拉伸断裂和剪切断裂，纤维束与基体裸露在外。含一层 304 不锈钢网的层合板在弹体冲击下，纤维束断口同样参差不齐，发生拉伸与剪切断裂破坏。不锈钢丝断口处丝径明显变小，产生明显的颈缩现象，损伤模式为拉伸断裂。含三层 304 不锈钢网的层合板在弹体冲击下，纤维束断口较整齐，损伤模式为纤维束剪切断裂，不锈钢网损伤模式为拉伸断裂。含三层 304 不锈钢网增强了层合板的刚度，使得层合板

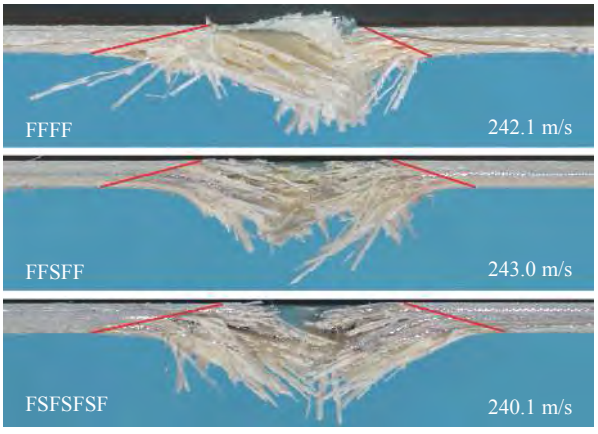
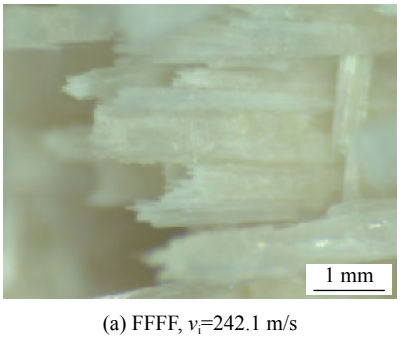


图 17 三种玻璃纤维-不锈钢网混杂增强环氧树脂层合板在弹体相近速度冲击下的横断面

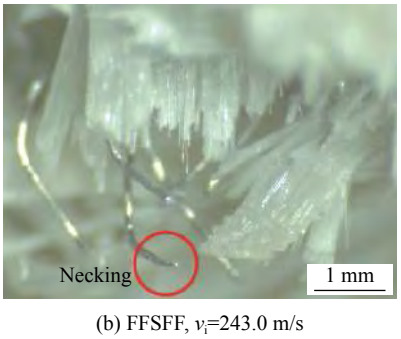
Fig. 17 Cross section of three kinds of glass fiber-stainless steel mesh hybrid reinforced epoxy laminated plates under the impact of projectile at similar velocities

纤维在弹体较高速度冲击下更易随基体破碎产生多次剪切而吸收更多的能量。此外，由于含三层 304 不锈钢网增强了层合板的拉伸强度和模量，使得层合板由于不锈钢网的增强加大了层合板在抗贯穿过程中的应变能量吸收。

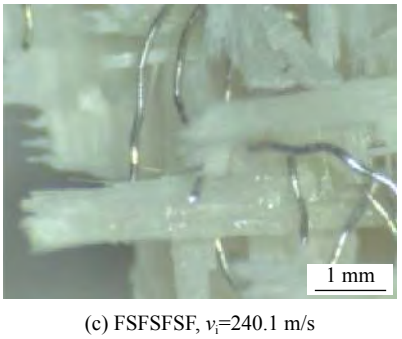
层合板损伤面积随着弹体速度的增大，呈现出先增大后减小，最后趋于稳定的趋势，如图 19 所示。在实验速度区间内，弹体在 210~230 m/s 的速度范围时，层合板损伤面积出现最大值。此外，304 不锈钢网两侧界面强度较弱，并且不锈钢网与纤维受拉伸变形不协调，这两方面均造成层合板容易发生分层损伤。因此，含不锈钢网层合板的损伤面积大于不含不锈钢网层合板。此外，相比于含一层 304 不锈钢网的层合板，三层 304 不锈钢网在层合板中的分布更为对称和均匀，同时刚度更大，层合板容易剪切失效，这有利于降



(a) FFFF, v_i=242.1 m/s



(b) FFSFF, v_i=243.0 m/s



(c) FSFSFSF, v_i=240.1 m/s

图 18 三种玻璃纤维-不锈钢网混杂增强环氧树脂层合板在相近速度下的纤维微观结构

Fig. 18 Fiber microstructures of three kinds of glass fiber-stainless steel mesh hybrid reinforced epoxy laminated plates under the impact of projectile at similar velocities

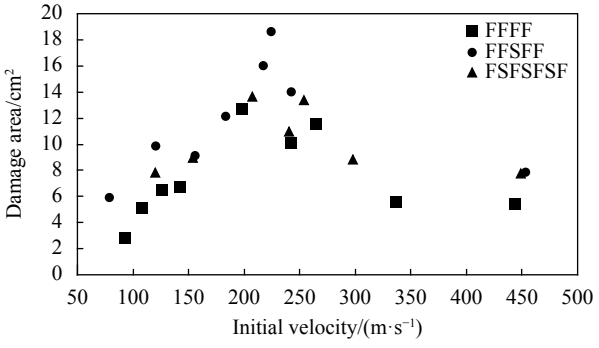


图 19　玻璃纤维-不锈钢网混杂增强环氧树脂层合板损伤面积与弹体速度关系

Fig. 19　Damage area vs. velocity of glass fiber-stainless steel mesh hybrid reinforced epoxy laminates

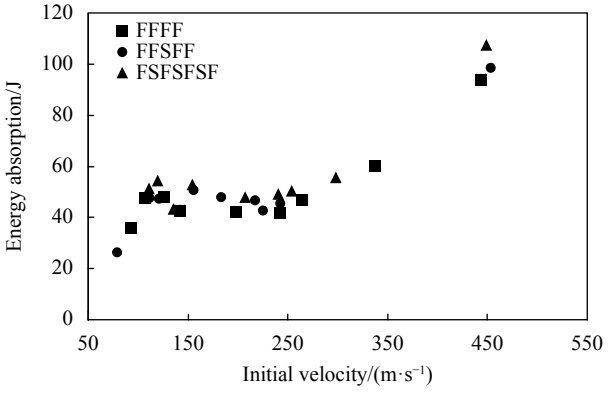


图 20　玻璃纤维-不锈钢网混杂增强环氧树脂层合板吸收能量与弹体速度关系

Fig. 20　Energy absorption of glass fiber-stainless steel mesh hybrid reinforced epoxy laminates vs. velocity of projectile

低层合板的分层损伤，所以含三层 304 不锈钢网层合板的损伤面积小于含一层 304 不锈钢网层合板。

综上所述，弹体初始冲击速度与层合板结构对靶板的主要失效模式存在影响，进而对层合板的抗冲击性能产生影响。304 不锈钢网降低了层合板的层间粘合力和剥离强度，从而降低层合板的抗冲击性能。但是，304 不锈钢网增加了层合板的整体刚度，提高了其抵抗变形的能力，使层合板在冲击载荷的作用下更易发生纤维剪切破坏和基体破碎从而吸收更多的冲击能量，有助于提高层合板的抗冲击性能。层合板中添加一层丝径为 0.08 mm 的不锈钢网，层合板强度提高并不明显，如表 2 所示。总体上，不含不锈钢网层合板和含一层不锈钢网层合板的弹道极限速度分别为 106 m/s 与 105 m/s，两者相差 1 m/s，甚至在实验结果误差范围内，添加一层不锈钢网并没有改变层合板弹道极限速度。不过，含三层 304 不锈钢网层合板的弹道极限速度高于不含和含一层 304 不锈钢网层合板。

2.3　玻璃纤维-不锈钢网混杂增强环氧树脂层合板能量吸收特性

弹靶作用过程中遵循能量守恒原则，弹体在冲击过程中的不发生变形和失效，弹体的动能减小仅由层合板吸收所导致。因此，层合板在弹体冲击过程中的吸收能量为[23]

$$E_{\mathrm{a}}=\frac{1}{2}m_{\mathrm{p}}\left(v_{\mathrm{i}}^{2}-v_{\mathrm{r}}^{2}\right) \tag{3}$$

图 20 给出了不同层合板吸收能量随弹体初始速度的变化关系，可以发现层合板的吸收能量存在三个区间的变化。第一区间：当弹体初始速度小于弹道极限速度时，层合板的吸收能量随弹体速度增加而逐渐增加。在冲击过程中，随后层合板先产生弹性变形吸收能量，然后层合板正面最先产生基体裂纹至断裂吸收能量，不锈钢网产生弹性变形吸能。此时，玻璃纤维仍处于弹性变形状态。随着弹体冲击速度的增大，层间基体产生拉伸破坏吸能导致分层，背面纤维束最先达到拉伸强度极限，纤维束发生拉伸断裂吸收大量能量，此后纤维束产生断裂的数量越来越多直至完全断裂，不锈钢丝产生塑性变形至颈缩断裂吸收能量，弹体贯穿层合板。第二区间：当弹体初始速度开始高于弹道极限速度时，层合板吸能进入到相对稳定期，主要损伤模式为基体断裂与破碎、纤维由拉伸断裂和拔出逐渐过渡到剪切断裂，不锈钢丝拉伸断裂。第三速度区间：当弹体初始速度明显高于弹道极限时 (v_{i}>230 m/s)，层合板吸能进入快速上升期。随着弹体初始速度的增大，层合板分层损伤面积减小，弹体与层合板接触区域和非接触区域间的速度梯度增大，纤维损伤模式逐渐从拉伸断裂转变为剪切断裂。同一根纤维被剪切两次及以上的占比逐渐升高，基体产生剪切破坏甚至压溃变成碎屑飞出，在这个过程中伴随着大量能量耗散，层合板吸收的能量也随之增高，不锈钢丝由于其具有高断裂延伸率，在此过程中发生拉伸断裂破坏。值得注意的是，在第一和二区间，层合板纤维拉伸断裂是其主要失效模式，所以层合板损伤面积随弹体速度增加而增加。不过，在第三区间，层合板纤维剪切断裂是其主要失效模式，所以层合板损伤面积随弹体速度增加而减小。

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

3 结 论

通过对单一玻璃钢纤维增强环氧树脂复合材料层合板和含一层、三层304不锈钢网的玻璃纤维-不锈钢网混杂增强环氧树脂层合板进行了冲击实验，分析了不同结构层合板的弹道极限和能量吸收规律，揭示了弹体冲击速度对层合板失效形式的影响。得到以下结论：

(1) 304不锈钢网的加入能够增大层合板的刚度，层合板拉伸强度和弯曲强度随304不锈钢网的层数增加而增大，而压缩强度随304不锈钢网的层数增加而减小；

(2) 层合板结构对其弹道性能与主要失效模式存在影响，不锈钢网对层合板抗冲击性能的影响与其层数相关，加入一层不锈钢网对层合板抗冲击性能的影响可以忽略，而加入三层不锈钢网能够提高层合板的抗冲击性能。含三层304不锈钢网层合板比较容易发生剪切失效，而含一层304不锈钢网层合板则比较容易发生分层损伤；

(3) 层合板主要失效模式与弹体冲击速度密切相关，随着弹体冲击速度的增加，层合板主要损伤模式发生转变，层合板弹孔逐渐变为规则，层合板正面纤维由拉伸撕裂逐渐过渡到剪切，基体由开裂转变为破碎，层合板背面纤维拉伸撕裂程度加深。层合板损伤面积随速度的增大，呈现出先增大后减小，最后趋于常值的趋势；

(4) 层合板的能量吸收变化规律与其主要失效模式相对应，层合板的能量吸收规律存在三个速度区间的变化。随着弹体冲击速度的增加，层合板的吸收能量先急剧增加后缓慢减小，最后持续增加。

参考文献：

[1] VARAS D, ARTERO-GUERRERO J A, PERNAS-SANCHEZ J, et al. Analysis of high velocity impacts of steel cylinders on thin carbon/epoxy woven laminates[J]. Composite Structures, 2013, 95: 623-629.

[2] TANG Z, HANG C, SUO T, et al. Numerical and experimental investigation on high impact on composite panels[J]. International Journal of Impact Engineering, 2017, 105: 102-108.

[3] PERNAS-SANCHEZ J, ARTERO-GUERRERO J A, VARAS D, et al. Experimental analysis of normal and oblique high velocity impacts on carbon/epoxy tape laminates[J]. Composites Part A: Applied Science and Manufacturing, 2014, 60: 24-31.

[4] ALIREZA T F, GHOLAMHOSSEIN L, HAMED A, et al. Experimental and numerical investigation of the impact response of elastomer layered fiber metal laminates (EFMLs)[J]. Composite Structures, 2020, 245: 112264.

[5] KHORAMISHAD H, ALIKHANI H, DARIUSHIB S. An experimental study on the effect of adding multi-walled carbon nanotubes on high-velocity impact behavior of fiber metal laminates[J]. Composite Structures, 2018, 201: 561-569.

[6] LEE D W, PARK B J, PARK S Y. Fabrication of high-stiffness fiber-metal laminates and study of theirbehavior under low-velocity impact load-ings[J]. Composite Structures, 2018, 189: 61-69.

[7] CARRILLOA J G, GONZALEZ-CANCHEA N G, FLORES-JOHNSONB E A, et al. Low velocity impact response of fibre metal laminates based on aramid fibre reinforced polypropylene[J]. Composite Structures, 2019, 220: 708-716.

[8] 陈战辉, 万小朋, 王文智, 等. 层间混杂层合板弹道冲击损伤对比研究[J]. 航空工程进展, 2018, 9(4): 599-602.
CHEN Zhanhui, WAN Xiaopeng, WANG Wenzhi, et al. An experimental investigation on the damaged behavior of hybrid composite laminates under ballistic impact[J]. Advances in Aeronautical Science and Engineering, 2018, 9(4): 599-602(in Chinese).

[9] 鲍子贺, 牛一凡, 严炎, 等. 混杂纤维复合材料力学性能及其低速冲击性能研究[J]. 塑料工业, 2018, 46(8): 80-84.
BAO Zihe, NIU Yifan, YAN Yan, et al. Investigation on the mechanical and low velocity impact properties of hybrid composite materials[J]. China Plastics Industry, 2018, 46(8): 80-84(in Chinese).

[10] 周霞, 李凯, 陈成杭, 等. 纤维/镁合金混杂层合板低速冲击响应及损伤模拟[J]. 振动与冲击, 2018, 37(2): 1-9.
ZHOU Xia, LI Kai, CHEN Chenghang, et al. Low-velocity impact response and damage simulation of fiber/magnesium alloy composite laminates[J]. Journal of Vibration and Shock, 2018, 37(2): 1-9(in Chinese).

[11] AL-HAJAJ Z, SY B L, BOUGHERARA H, et al. Impact properties of a new hybrid composite material made from woven carbon fibres plus flax fibres in an epoxy matrix[J]. Composite Structures, 2019, 208: 346-356.

[12] 易凯, 孙建波, 杨智勇, 等. 混杂纤维复合材料层板的抗弹冲击性能[J]. 宇航材料工艺, 2019(1): 82-85.
YI Kai, SUN Jianbo, YANG Zhiyong, et al. Ballistic impact resistance of hybrid composite materials[J]. Aerospace Materials & Technology, 2019(1): 82-85(in Chinese).

[13] 苏波, 张抟, 于国军, 等. 平纹织物混杂纤维复合材料低速冲击性能试验研究[J]. 玻璃钢/复合材料, 2019, 11: 58-63.
SU Bo, ZHANG Tuan, YU Guojun, et al. Experimental study

https://fhclxb.buaa.edu.cn

on low speed impact properties of plain fabric hybrid fiber-reinforced plastics[J]. Fiber Reinforced Plastics/Composites, 2019, 11: 58-63(in Chinese).

[14] PAPA I, BOCCARUSSO L, LANGELLA A, et al. Carbon/glass hybrid composite laminates in vinylester resin: Bending and low velocity impact tests[J]. Composite Structures, 2020, 232: 111571.

[15] Standard test method for tensile properties of polymer matrix composite materials: ASTM D3039/D3039M—14[S]. West Conshohocken: ASTM International, 2014, 1-13.

[16] Standard test method for flexural properties of polymer matrix composite materials: ASTM D7264/D7264M—15[S]. West Conshohocken: ASTM International, 2015.

[17] ASTM International. Standard text method for compressive properties of polymer matrix composite materials using a combined loading compression (CLC) test fixture: ASTM D6641/D6641M—14[S]. West Conshohocken: ASTM International, 2014.

[18] KHODADADI A, LIAGHAT G, REZA BAHRAMIAN A, et al. High velocity impact behavior of Kevlar/rubber and Kevlar/epoxy composites: A comparative study[J]. Composite Structures, 2019, 216: 159-167.

[19] RECHT R F, IPSON T W. Ballistic perforation dynamics[J]. Journal of Applied Mechanics, 1963, 30(3): 384-391.

[20] 叶辉, 朱艳荣, 蒲永锋. 纤维增强复合材料应变率效应的数值仿真[J]. 吉林大学学报(工学版), 2019, 49(5): 1622-1629.
YE Hui, ZHU Yanrong, PU Yongfeng. Numerical simulation of strain rate effect of fiber-reinforced composites[J]. Journal of Jilin University (Engineering and Technology Edition), 2019, 49(5): 1622-1629(in Chinese).

[21] SREEKANTHA REDDY T, MOGULANNA K, GOPINADHA REDDY K, et al. Effect of thickness on behaviour of E-glass/epoxy composite laminates under low velocity impact[J]. Procedia Structural Integrity, 2016, 14: 265-272.

[22] 吴盼, 阎建华, 俞建勇, 等. 碳纤/环氧复合材料层合板低速冲击损伤机理研究[J]. 玻璃钢/复合材料, 2016(3): 31-37.
WU Pan, YAN Jianhua, YU Jianyong, et al. Low-velocity impact damage mechanism of carbon/epoxy composite laminates[J]. Fiber Reinforced Plastics/Composites, 2016(3): 31-37(in Chinese).

[23] KHODADADI A, LIAGHAT G, AHMADI H, et al. Impact response of Kevlar/rubber composite[J]. Composites Science and Technology, 2019, 184: 107880.

https://fhclxb.buaa.edu.cn
https://fhclxb.buaa.edu.cn
https://fhclxb.buaa.edu.cn

复合材料学报
Acta Materiae Compositae Sinica

第 38 卷 第 9 期 9 月 2021 年
Vol. 38 No. 9 Sep 2021

DOI：10.13801/j.cnki.fhclxb.20201202.001

碳纤维/环氧树脂预浸带铺放应力场及制品微观结构的模拟与实验

张宏基*[1,3]，葛媛媛[1,3]，万增利[1,3]，拓耀飞[1]，孙志勇[1]，唐虹[2]，史耀耀[2]

（1. 榆林学院 能源工程，榆林 719000；2. 西北工业大学 机电学院，西安 710072；
3. 榆林市先进材料成型与先进制造技术重点实验室，榆林 719000）

摘 要：碳纤维/环氧树脂预浸带复合材料在铺放成型时，由于树脂基体与碳纤维之间的热膨胀系数存在差异以及成型时热-力参数作用下由于纤维的变形而导致纤维与基体接触处产生应力集中等原因，在制品材料中会产生热残余应力。针对碳纤维/环氧树脂预浸带复合材料的实际结构特点，利用 ABAQUS 有限元软件建立含有界面的碳纤维/环氧树脂预浸带复合材料的细观代表性体积单元 (Representative volume element, RVE) 有限元模型，采用实验研究和有限元仿真分析的方法，研究在温度-压力参数作用下预浸带铺放制品残余应力的分布规律及影响机理。首先，建立预浸带铺放时的温度和压力模型，研究不同温度和压力参数条件下碳纤维/环氧树脂预浸带铺放制品残余应力的分布情况。其次，采用耦合降温法模拟碳纤维/环氧树脂预浸带残余应力随纤维体积含量、铺放压力以及铺放温度的变化规律，并采用扫描电镜对不同工艺参数条件下预浸带铺放制品的微观结构进行分析。通过对模拟结果进行分析比较得到各因素对制品残余应力的基本影响规律；最后进行不同温度和压力等铺放参数对预浸带铺放成型时残余应力影响的实验测试研究。

关键词：预浸带；自动铺放成型；复合材料；残余应力；工艺参数

中图分类号：TB332 **文献标志码**：A **文章编号**：1000-3851(2021)09-2875-12

Simulation and experiment study of stress field and microstructure of carbon fiber/epoxy resin prepreg laying products

ZHANG Hongji*[1,3], GE Yuanyuan[1,3], WAN Zengli[1,3], TUO Yaofei[1], SUN Zhiyong[1], TANG Hong[2], SHI Yaoyao[2]

(1. College of Energy Engineering, Yulin University, Yulin 719000, China; 2. School of Mechanical Engineering, Northwestern Polytechnical University, Xi'an 710072, China; 3. Yulin Key Laboratory of Advanced Materials Molding and Advanced Manufacturing Technology, Yulin 719000, China)

Abstract: The deformation of fiber under the action of thermal mechanical parameters is caused by the differences of thermal expansion coefficient between the epoxy resin matrix and carbon fiber, and the stress concentration at the contact of fiber and matrix. Thermal residual stress is experienced in the product material during the laying process of carbon fiber/epoxy resin prepreg composites. Due to the structural characteristics of the carbon fiber/epoxy resin prepreg composite, the micro representative volume element (RVE) finite element model of the carbon fiber/epoxy resin prepreg composite with interface phase was established by using ABAQUS finite element software. The distribution rule and influence mechanism of the residual stress of the prepreg caused by temperature and pressure parameters were investigated by use of theoretical research and finite element simulation analysis. First, the temperature and pressure models of the prepreg were established to study the distribution of the residual stress

收稿日期：2020-09-14；修回日期：2020-11-16；录用日期：2020-11-21；网络首发时间：2020-12-02 17:26:24
网络首发地址：https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20201202.001
基金项目：国家自然科学基金 (51475377)；陕西省科技计划项目 (2019GY-205)；榆林学院高层次人才科研启动基金 (20GK07)；榆林市科技计划项目 (2019-86-5)
通信作者：张宏基，博士，副教授，研究方向为复合材料成型工艺及性能控制 E-mail: sanxing258@163.com
引用格式：张宏基，葛媛媛，万增利，等. 碳纤维/环氧树脂预浸带铺放应力场及制品微观结构的模拟与实验 [J]. 复合材料学报，2021，38(9)：2875-2886.
ZHANG Hongji, GE Yuanyuan, WAN Zengli, et al. Simulation and experiment study of stress field and microstructure of carbon fiber/epoxy resin prepreg laying products[J]. Acta Materiae Compositae Sinica, 2021, 38(9): 2875-2886(in Chinese).

of the products under different temperatures and pressure parameters. Second, the indirect coupling temperature reduction method was applied to simulate the change of residual stress of carbon fiber/epoxy resin prepreg with fiber volume content. Pressure, temperature and the microstructure of the product were analyzed by electron microscopy scanning. The basic influence rules of each factor on the residual stress of the products were thus obtained through analysis and comparison of the simulation results. In conclusion, the influences of different underlying parameters such as temperature and pressure on the residual stress of the prepreg were then tested.

Keywords: prepreg tape; automatic laying and forming; composites; residual stress; process parameters

铺放成型是碳纤维/环氧树脂预浸带复合材料构件可靠、高效的制造技术之一，具有铺放角度灵活多样、复杂曲面零件可制造以及制品性能可设计等诸多优点，已成为国内外预浸带复合材料制造领域的研究热点[1-4]。碳纤维/环氧树脂预浸带铺放成型是在一定工艺参数(温度、张力、线速度、压力)作用下进行的，由于碳纤维和树脂基体的热膨胀系数不一致以及成型过程中热-力参数作用下纤维的变形等原因，在温度降低的过程中碳纤维/环氧树脂预浸带制品复合材料会产生横向和纵向残余应力，这两个方向的力共同构成了界面处的接触压力和剪切力是影响碳纤维/环氧树脂预浸带复合材料力学性能的主要因素之一[5-6]。碳纤维/树脂复合材料(Carbon fiber reinforced polymer，CFRP)相比于其它类型的复合材料，其力学性能受残余应力的影响更加显著[7-8]。一些不同形式的理论公式可应用于复合材料热残余应力的计算，包括纤维的纵向、横向热残余应力等[9-10]。然而这些理论公式只能对实际纤维中热残余应力近似预测，不能预测纤维端部及附近的热残余应力[11-14]。Sonmez Fazil 等[15]使用自主开发的铺放过程模型，确定铺放过程温度场的分布，进而采用零阶搜索算法获得铺放构件的残余应力。除了模型法之外，有限元法是模拟复合材料热残余应力的另一常用方法。Francisco 等和 Fazil 等[16-17]对预浸带铺放过程中的残余应力进行了研究，运用一个热粘弹性有限元模型来预测复合材料预浸带在铺放过程中的残余应力。Patricia P 等[18]研究了因纤维和基体之间热膨胀系数的不匹配而产生的残余应力，然后通过实验对产生残余热应力的因素进行研究，最后分析了热残余应力对复合材料性能的影响。杨涛等[19]基于生死单元和循环载荷方法，对预浸带铺放成型复合材料构件的应力场进行了数值模拟，利用 ANSYS 中间耦合方法，实现铺放过程的温度-应力耦合分析。然而，关于碳纤维/环氧树脂预浸带铺放过程中，在温度-压力等工艺参数作用下预浸带自身性能变化以及温度-压力等工艺参数对预浸带铺放制品残余应力影响的研究文献极少。Meijer 等[20]的研究表明当预浸带成型时留存的残余应力水平较高，其制品压缩屈服强度大于拉伸屈服强度，而压缩模量小于拉伸时的弹性模量。由此可见，由成型工艺参数引起的残余应力对其制品的力学性能具有很大的影响。

针对上述研究现状，本文以碳纤维/环氧树脂预浸带铺放过程中，在温度和压力等参数的作用下预浸带铺放制品产生的残余应力及其随温度和压力等参数的变化规律为研究对象，通过建立预浸带铺放过程的温度-压力模型，采用有限元模拟的方法，对碳纤维/环氧树脂预浸带复合材料制品在不同温度及压力作用下的残余应力分布规律进行了详细研究。采用耦合降温法模拟碳纤维/环氧树脂预浸带复合材料制品的热残余应力，并且分析了纤维体积含量、铺放压力、铺放温度等因素对热残余应力的影响。在不同温度和压力作用下对碳纤维/环氧树脂预浸带铺放制品残余应力进行实验测试，验证有限元模拟计算方法的可行性和结果的可靠性。

1 碳纤维/环氧树脂预浸带铺放有限元模型的建立

采用 ABAQUS 有限元分析仿真软件，建立的预浸带铺放有限元模型如图 1 所示，模型的截面

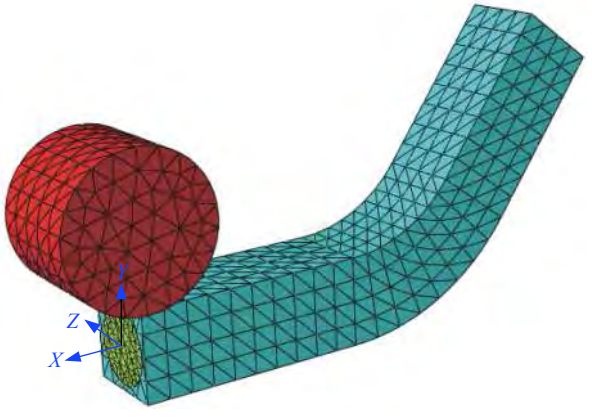


图 1 碳纤维/环氧树脂预浸带铺放有限元模型

Fig. 1 Finite element model of carbon fiber/epoxy resin prepreg laying

http://zbclxb.buaa.edu.cn
https://zbclxb.buaa.edu.cn

y 和 z 方向的尺寸分别为 10 mm×10 mm。在对碳纤维/环氧树脂预浸带铺放制品残余应力模拟过程中做出以下二点假设[21-24]：(1) 各组分材料的应力-应变为线性关系；(2) 为了保证制品材料残余应力模拟结果的准确性，在细观有限元模型中不考虑制品材料的微观缺陷。在有限元模型中将纤维和树脂基体的结合方式设置为 Coupling 约束。使用 Coupling 结合方式建立纤维和树脂基体之间的约束，使纤维和树脂基体之间有相同的刚体运动。在约束形式上 Coupling 为点对面的一中约束，允许纤维和树脂基体在成型过程中发生相对变形。

铺放过程可以描述为预浸带的平移加压辊转动的复合运动，压辊的旋转速度与铺放速度可根据下式计算：

$$vt = nR \tag{1}$$

式中：n 为压辊旋转速度；R 为压辊半径。在模拟时选取压辊中心点为刚性参考点，在参考点上施加沿 z 向的转动及 x 向的移动，同时施加 y 向的压力。模拟过程中所使用的碳纤维/环氧树脂预浸带性能参数如表 1 所示。在仿真过程中设置模型的温度范围为 60~120℃，作用在预浸带表层不同的恒定压力值的范围为 50~200 N，模型边界上对流系数设为 6 W/(m²·℃)。

表 1　碳纤维/环氧树脂预浸带的性能参数[25]

Table 1　Performance parameters of carbon fiber/epoxy resin prepreg[25]

	Density ρ/(g·cm^{-3})	Poisson's ratio	Modulus E/GPa
Fiber	1.76	0.3	248
Matrix	1.68	0.38	2.35
Roll	7.93	0.3	206
	Thermal conductivity coefficient/(W·(m²·℃)$^{-1}$)	Thermal expansion coefficient a/(10^{-6} ℃$^{-1}$)	
Fiber	0.43	−0.74	
Matrix	0.18	63.90	

2　碳纤维/环氧树脂预浸带铺放制品残余应力的影响因素

影响碳纤维/环氧树脂预浸带铺放制品残余应力的因素包括纤维体积含量、铺放温度、铺放压力等[25-26]。对应不同纤维体积含量的制品材料需要重新建立其细观 RVE 有限元模型，且建模过程中仍遵循上述的假设。

2.1　纤维体积含量对预浸带残余应力分布的影响

分别计算纤维体积分数为 0.65%、0.70%、0.75%、0.80% 时，对碳纤维/环氧树脂预浸带复合材料制品各组分残余应力的影响进行分析。其中，界面层 (预浸带在铺放成型过程中，由于热-力参数的综合作用，在纤维和基体接触位置产生的具有独特性能的过渡区域) 的参数如表 2 所示。

表 2　碳纤维/环氧树脂界面层参数[27]

Table 2　Parameters of interface layer between carbon fiber and epoxy resin[27]

Parameter of interface layer	Value
Interfacial thickness/μm	0.2
Volume fraction/%	3.45
Elastic modulus/GPa	8.3
Poisson's ratio	0.176
Coefficient of thermal expansion/(10^{-6}·℃$^{-1}$)	28.34
Density/(g·cm^{-3})	1.26

铺放温度 80℃、压辊压力设定为 150 N 时，纤维体积含量对各组分残余应力的影响，如图 2 所示。可以看出树脂基体的残余应力随纤维体积含量的增大而增大，但这种增大趋势是非线性的。因为随着纤维体积含量的增大树脂基体变得越来越薄，基体的轴向平均残余应力受基体与界面层

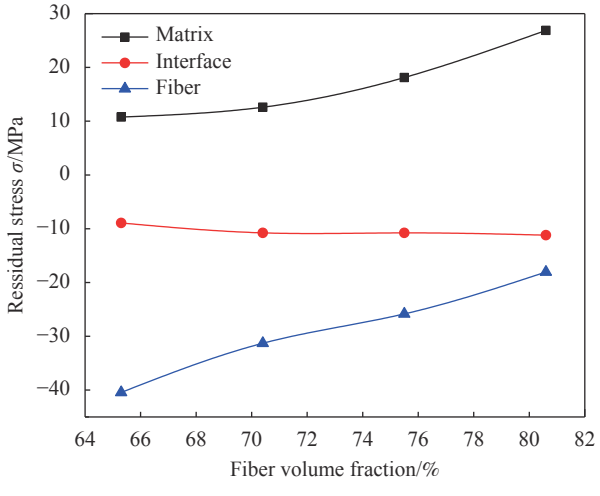


图 2　纤维体积含量对碳纤维/环氧树脂预浸带铺放制品各组分残余应力的影响

Fig. 2　Effect of fiber volume content on residual stress of components of carbon fiber/epoxy resin prepreg laying products

https://fhclxb.buaa.edu.cn

交界处应力的影响也越来越大，所以树脂基体的残余应力会出现加速增加的趋势。而碳纤维的应力在较低的纤维体积含量区间内 [0.3, 0.6] 呈现单调增加趋势，在较高的纤维体积含量区间内 [0.6, 0.8] 则变化不大。这是由于铺放制品的残余应力不仅与纤维体积含量有关，还受纤维间距离的影响，纤维体积含量高则纤维间距离较小，故而碳纤维残余应力随着纤维间距离的减小而减小。而界面的残余应力受纤维体积含量的影响较小，始终稳定在较小的区间范围内变化，并呈现减少趋势。

2.2 铺放温度对预浸带残余应力分布的影响

分别计算铺放温度为60℃、80℃、100℃、120℃时，温度对碳纤维、树脂基体、界面层平均残余应力的影响，如图 3 所示。界面层厚度为 0.2 μm，纤维体积含量为 0.75%，压辊压力设定为 150 N。

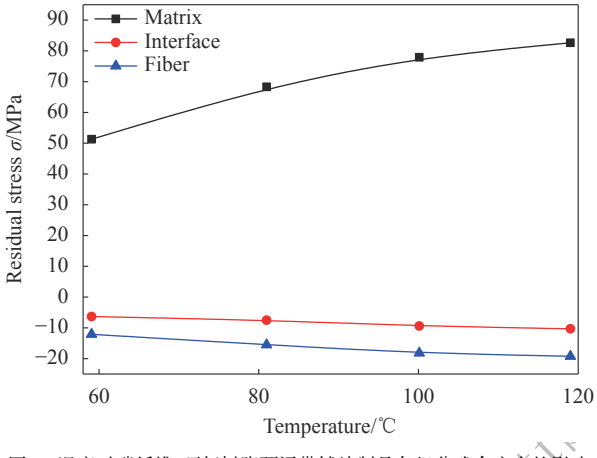


图 3 温度对碳纤维/环氧树脂预浸带铺放制品各组分残余应力的影响

Fig. 3 Effect of temperature on residual stress of components of carbon fiber/epoxy resin prepreg laying products

可以看出基体所受的残余应力为拉应力且随着铺放温度的升高而快速增大，而界面层和碳纤维所受的残余应力为压应力且随着铺放温度的升高而缓慢增大，其中碳纤维的残余应力增加更为显著。这是由于在较高温度的作用下基体和界面层的状态转变相比于碳纤维更为明显。界面层的残余应力值介于碳纤维和基体之间，起到了过渡的作用。

图 4 所示为不同铺放温度条件下，预浸带铺放制品残余应力分布规律。可知，残余应力随着温度的升高不断增大，随着与铺放起始位置距离的增加而逐渐减小。由于纤维与树脂基体热膨胀系数存在较大差异，温度变化会引起残余应力的增大，但随着距离的不断增大，纤维受到树脂基体的两个相反方向的约束，在一定程度上相互抵消，从而使残余应力值相对较小。

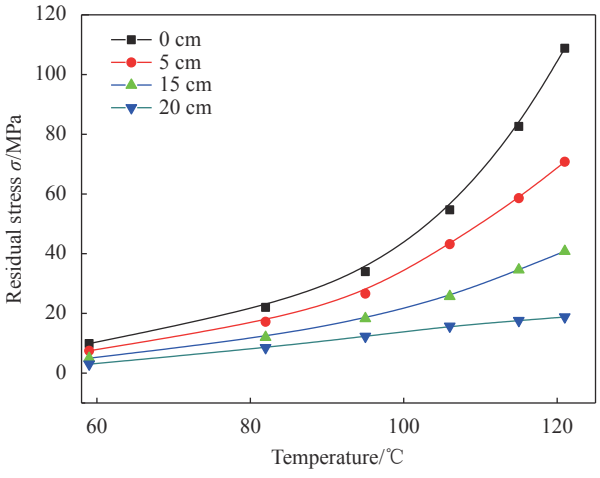


图 4 与铺放起始位置不同距离下温度对碳纤维/环氧树脂预浸带铺放时残余应力的影响

Fig. 4 Effect of temperature on residual stress of carbon fiber/epoxy resin prepreg laying under different distance from the start laying point

图 5 为模拟预测温度在 60℃、80℃、100℃和 120℃条件下，碳纤维/环氧树脂预浸带铺放时 *y* 方向的残余应力分布云图。对比分析可知，预浸带铺放制品中的残余应力，随着温度升高呈现出逐渐增大的趋势，最大残余应力位于树脂密集区域，最小残余应力位于树脂稀疏区域。并且随着树脂密集区域逐渐增大，预浸带表面最大残余应力值逐渐增大。由图 5 可知，预浸带在铺放过程中残余应力存在着较大的差别，这是由于预浸带在横向上树脂含量较多，由于温度变化而产生的热膨胀行为作用在纤维表面上的约束力增大，从而导致纤维表面产生较大的残余应力。而在树脂含量相对较小的方向，纤维受到的约束力作用较小使得残余应力值也相对较小。图 6 所示为预浸带铺放时 *x*-*z* 面上的应力分布云图。可知，预浸带残余应力总体随着温度的升高不断增大，随着与端面距离的增加而逐渐减小。由于纤维与树脂基体热膨胀系数存在较大差异，温度变化会引起残余应力的增大，但随着距离的不断增大，纤维受到树脂基体的两个相反方向的约束在一定程度上相互抵消，从而使纤维的残余应力值相对较小。

2.3 压力对预浸带残余应力分布的影响

图 7 为碳纤维/环氧树脂预浸带在压力作用下残余应力分布 (压力大小分别为 50 N、100 N、150 N、200 N)。铺放温度 100℃，预浸带纤维体积含量为 0.75%。可见，随着压辊压力的不断增大碳纤维/

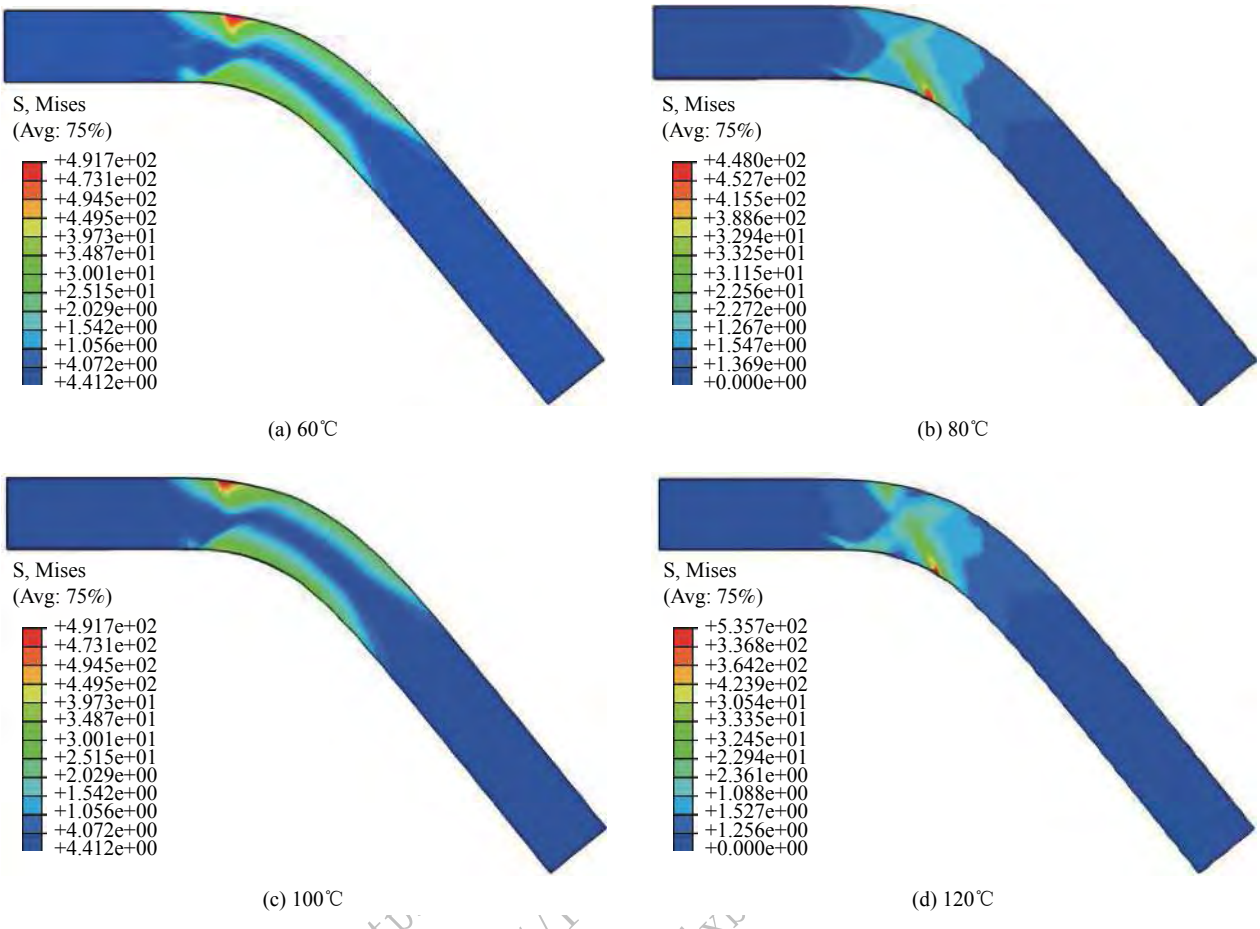


图 5　温度作用下碳纤维/环氧树脂预浸带 *y* 方向残余应力分布云图

Fig. 5　Residual stress distribution in *y* direction of carbon fiber/epoxy resin prepreg under the action of temperature

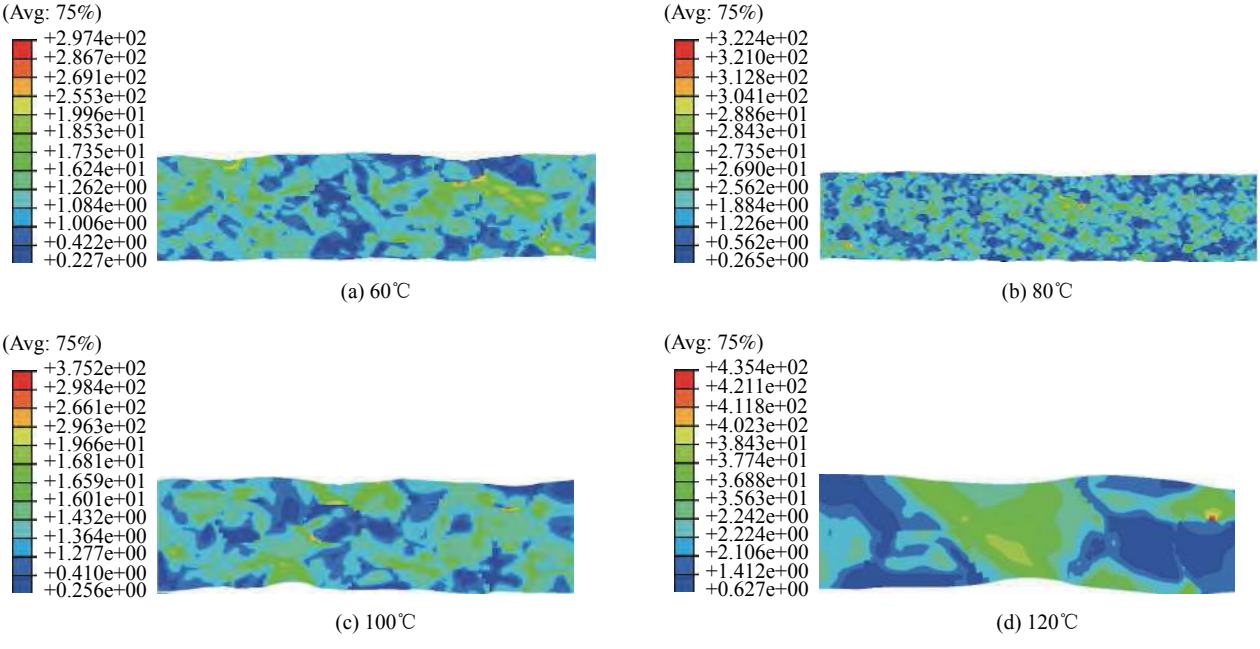


图 6　温度作用下碳纤维/环氧树脂预浸带 *x-z* 方向应力分布云图

Fig. 6　Residual stress distribution in *x-z* direction of carbon fiber/epoxy resin prepreg under the action of temperature

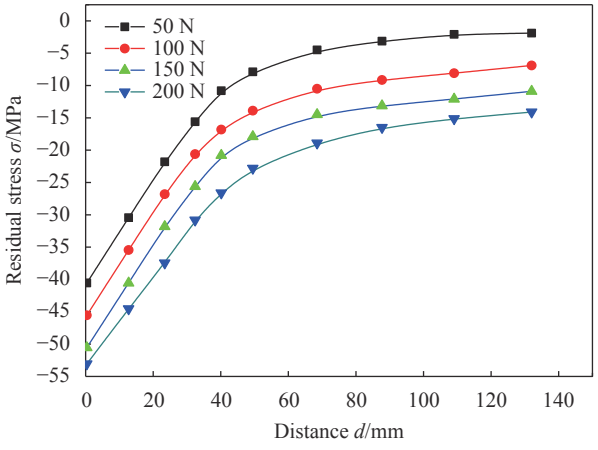


图 7　碳纤维/环氧树脂预浸带在压力作用下残余应力分布规律

Fig. 7　Residual stress distribution of carbon fiber/epoxy resin prepreg under pressure action

环氧树脂预浸带铺放制品残余应力逐渐增大，当压力增大到一定程度时，树脂表面残余应力逐渐趋向于饱和。同时在压力作用下，残余应力随着压辊与初始端面距离的增大，残余应力呈现出不断减小的趋势。

图 8 和图 9 分别为不同压力作用下预浸带 *y* 方向和 *x*-*z* 方向残余应力分布云图。可以看出，随着铺放过程的进行，预浸带材料中的热残余应力不断增加，预浸带材料表面两侧具有较大的变形，因此这两处的热残余应力明显高于中心层 (变形小)。弯曲变形会在试样厚度方向形成应变梯度，厚度越小，应变梯度越大，需要更多的应力来协调非均匀变形。

图 9 为不同压辊压力时，预浸带整体残余应力分布规律。由应力分布云图可以看出，残余应力主要集中在预浸带铺放制品的表面上，最大应力出现在纤维与树脂基体接触的界面处。当压辊匀速运动时，碳纤维/环氧树脂预浸带 *z* 方向的最

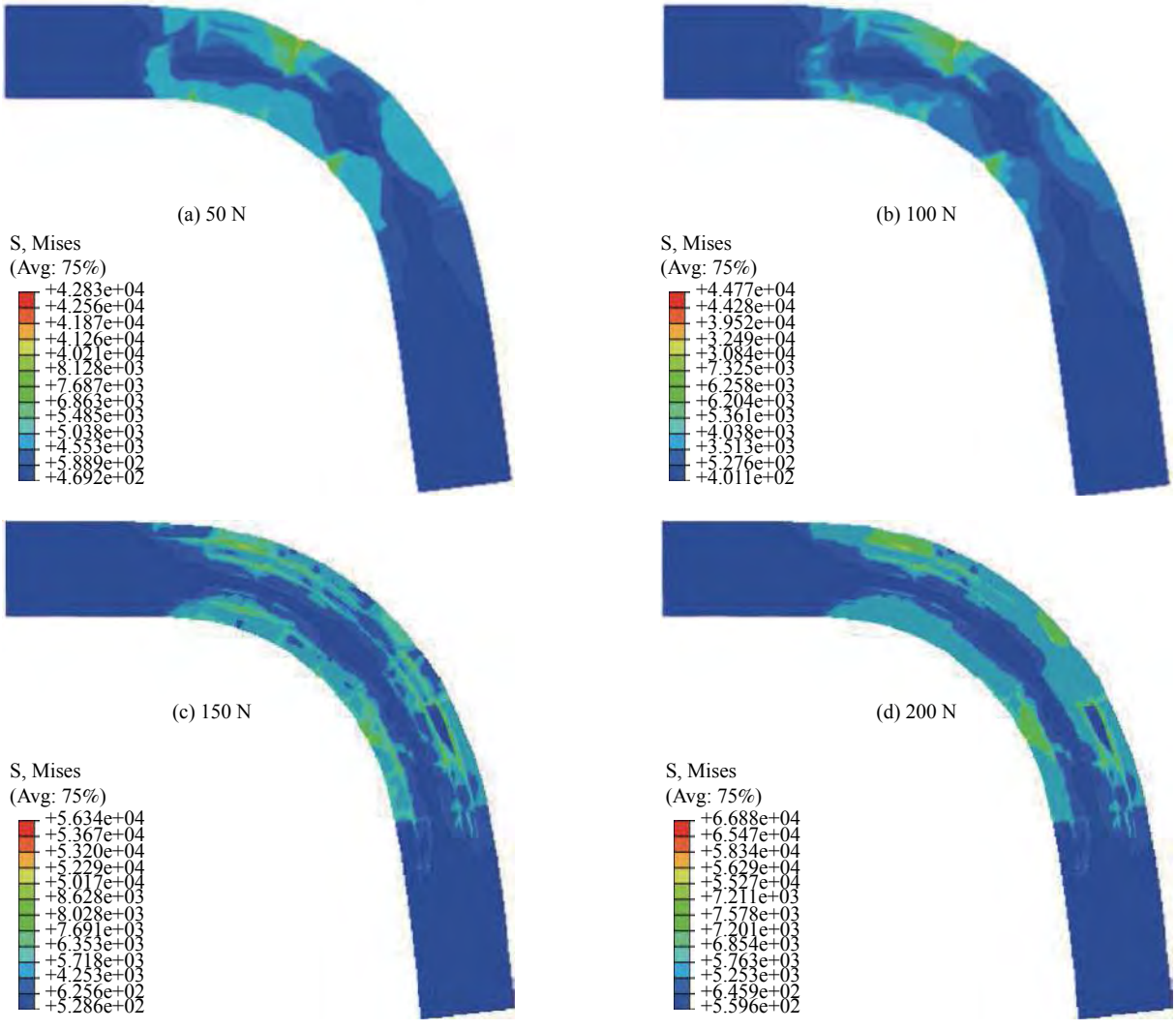


图 8　压力作用下碳纤维/环氧树脂预浸带 *y* 方向残余应力分布云图

Fig. 8　Residual stress distribution in *y* direction of carbon fiber/epoxy resin prepreg under the action of pressure

大应力出现在压辊与纤维丝束带接触的区域内，已铺放表面和待铺放表面应力变化较大。

3 碳纤维/环氧树脂预浸带铺放残余应力的实验测量和分析

3.1 样品制备

实验用的碳纤维/环氧树脂预浸带由威海光威复合材料有限公司提供，其中碳纤维为 T700-12K (日本东丽)，基体为环氧树脂，预浸带厚度为 0.13 mm，树脂基体体积分数为 20%~40%，铺放宽度为 80 mm。碳纤维/树脂预浸带铺放成型是在如图 10 所示的自动铺放设备上进行的，通过改变温度控制系统的设定值及压辊的压力值即可实现不同的铺放温度和压力时的制品材料。采用热压罐按照 90℃/2 h+120℃/3 h 的条件，对铺放后的碳纤维/环氧树脂预浸带铺放制品进行固化，冷却至室温用于制备试样。

在铺放过程中利用自动加热系统对预浸带进行加热，通过柔性压辊向预浸带表面施加正向压力，控制系统控制铺放头左右移动进行反复铺层，铺放制品如图 11 所示。根据 GB/T-26140—2010 残余应力无损检测标准[28]进行残余应力实验测试。其中，测定残余应力的实验样品尺寸为 50 mm×10 mm×2.5 mm。

为了研究不同温度和压力对预浸带铺放成型残余应力的影响规律，采用 LXRD MG2000 型 X 射线残余应力测试分析系统，进行残余应力的测试，

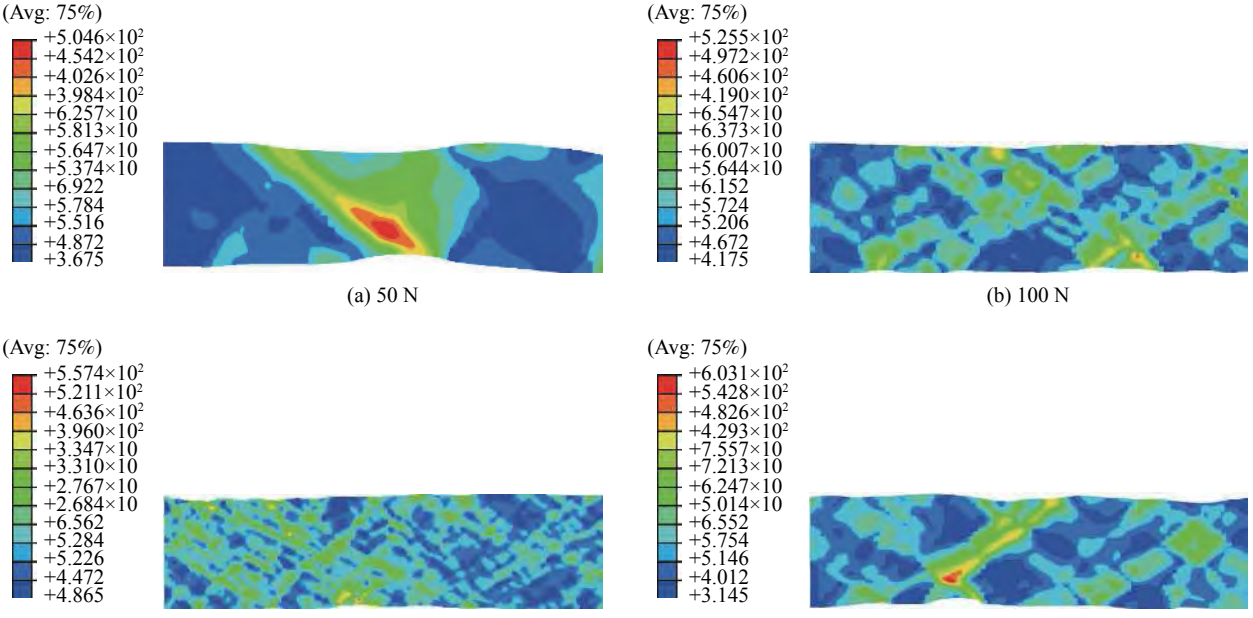


图 9 压力作用下碳纤维/环氧树脂预浸带 *x*-*z* 方向应力分布云图

Fig. 9 Residual stress distribution in *x*-*z* direction of carbon fiber/epoxy resin prepreg under the action of pressure



图 10 预浸带自动铺放设备

Fig. 10 Automatic laying equipment of prepreg



图 11 铺放样件

Fig. 11 Samples fabricated by fiber placement

如图 12 所示。X 射线测量残余应力的基本原理是当试样中存在残余应力时，晶面间距将发生变化，发生布拉格衍射时，产生的衍射峰也将随之移动，而且移动距离的大小与应力大小有关。以测量衍射线位移作为原始数据，通过胡克定律由残余应变计算得到制品的残余应力。

3.2　实验结果与分析

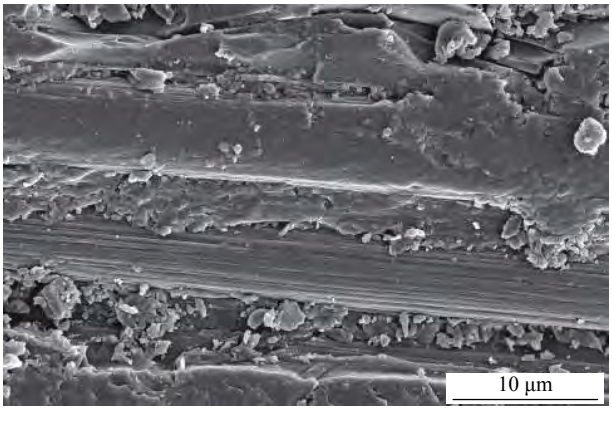
3.2.1　铺放制品微观结构

图 13 为不同压力参数条件下预浸带铺放制品的微观结构。可知，当铺放温度设定在较低范围内 (60~80℃)。同时铺放压力值也较低的情况下，树脂基体与纤维未能很好的黏合，树脂基体在纤维束中呈现不连续的碎块状分布如图 13(a) 和图 13(b) 所示。随着铺放压力的继续升高，树脂基体在纤维束中的分布也呈现出一定的连续性如图 13(c) 所示，但当铺放压力继续增大的情况下，长时间的高压作用会导致树脂溢出纤维束如图 13(d) 所示，对最终预浸带复合材料制品性能产生不利影响。

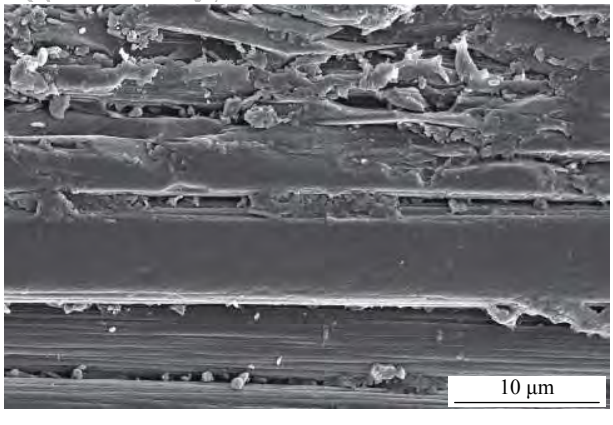


图 12　残余应力测试系统

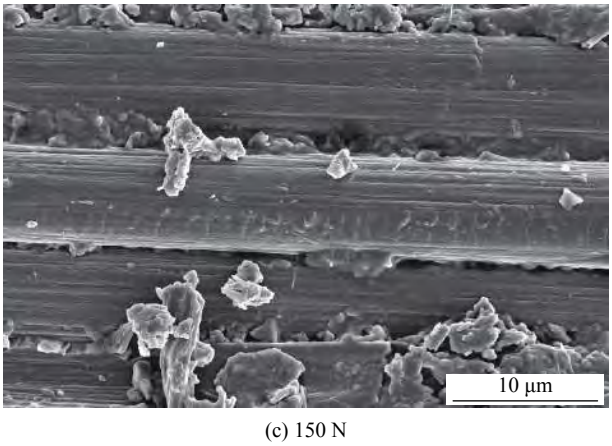
Fig. 12　Ressdual stresses measurement system



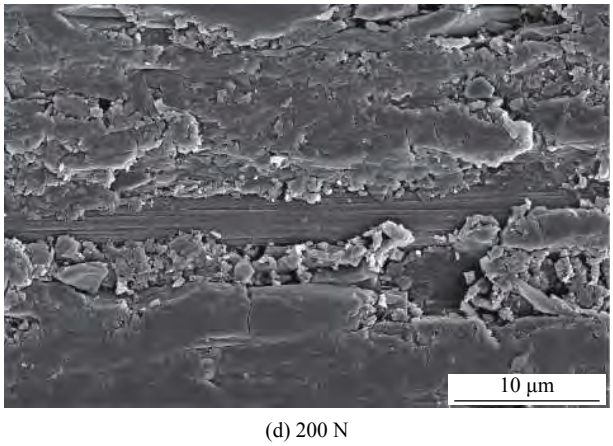
(a) 50 N



(b) 100 N



(c) 150 N



(d) 200 N

图 13　80℃ 时不同压力参数条件下碳纤维/环氧树脂预浸带铺放制品的微观结构

Fig. 13　Microstructures of carbon fiber/epoxy resin prepreg products of 80℃ at different pressure parameters

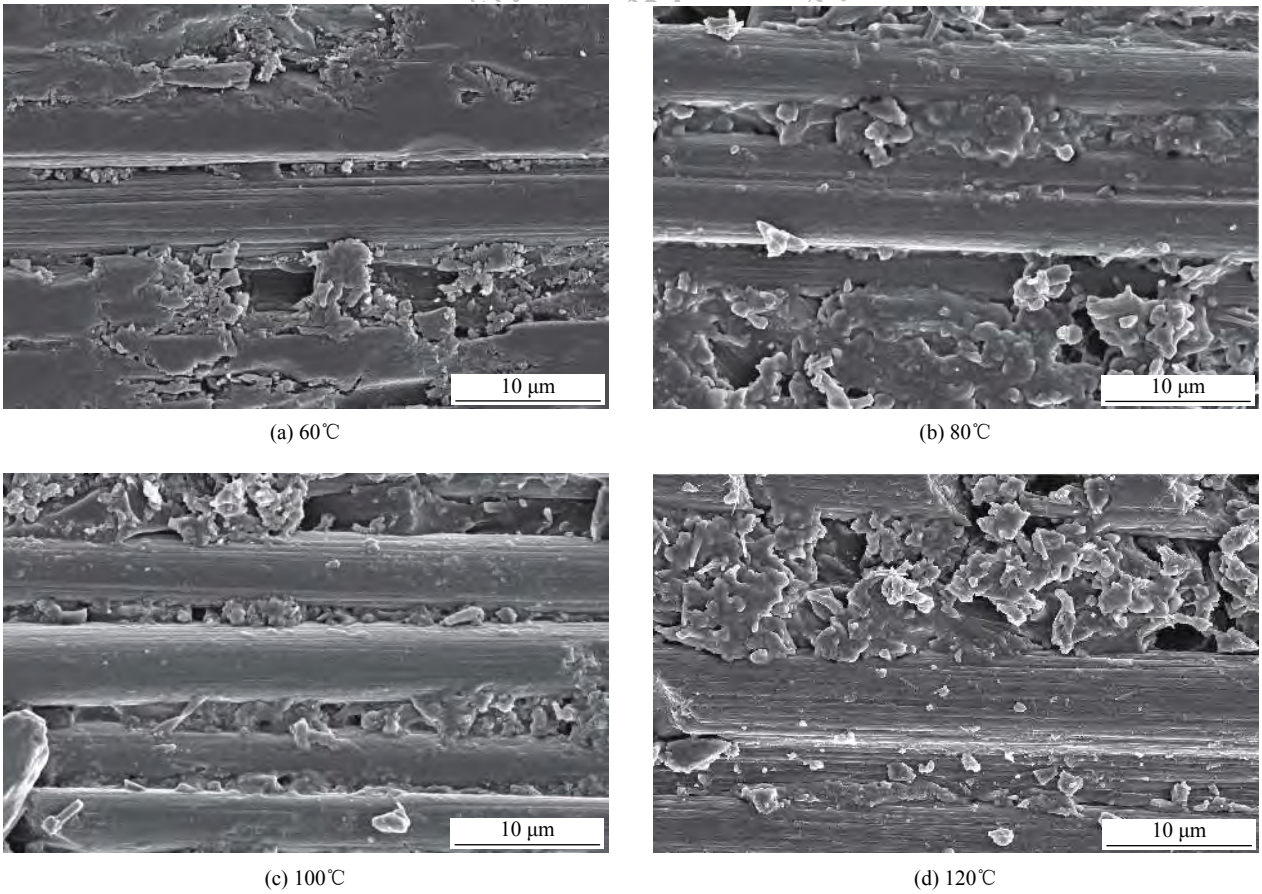
图 14 为不同温度作用下预浸带铺放制品的微观结构。由图 14(a)~14(c) 可知，在压力一定的情况下，随着温度在一定范围内升高 (60~100℃)，达到树脂的加工温度后进入熔融黏流状态，树脂分子链的扩散能力增强，纤维与树脂基体之间黏合效果也就越好。但随着铺放温度的继续升高，树脂基体的流动性也在逐渐增强，在压力的作用下，导致部分树脂溢出纤维束，如图 14(d) 所示。

3.2.2 温度对铺放残余应力的影响

图 15 为不同温度条件下，预浸带铺放制品沿垂直于纤维方向测得的残余应力的分布曲线。可以看出，随着铺放温度的变化，残余应力的大小和最大值的位置均有变化。残余应力的最大值均出现在制品材料表面以下约 60 μm 处的位置，且随着铺放温度的升高，制品材料的残余应力也不断升高。由实验测量结果可知，当铺放温度为 60℃ 时，残余应力的最大值为 30 MPa，当温度升高到 120℃ 时，残余应力的最大值为 60 MPa。随着 X 射线的入射深度继续增加时，残余应力呈现震荡减小为零的趋势，由此可知，预浸带铺放制品残余应力的分布情况为，在制品表面以下一定深度范围内残余应力达到最大，随着温度的增大残余应力整体变化呈现增大趋势，这与有限元仿真结果一致。

3.2.3 压力对铺放残余应力的影响

图 16 为不同压力条件下，碳纤维/环氧树脂预浸带铺放制品沿垂直于纤维方向测得的残余应力的分布曲线。可以看出，随着压辊输出压力值的变化，制品材料的残余应力均有增大的趋势，这是因为压辊压力增大，预浸带变形量会增大。由图 16 可知，相比于温度对制品残余应力的影响结果，压辊压力的变化对预浸带铺放制品残余应力的影响不明显，测试结果表明，压辊压力为 50 N 时，残余应力的最大值测试值为 45 MPa，当压辊压力的输出值增大到 150 N 时，制品材料的最大残余应力测试值为 60 MPa，最大残余应力位于制品材料表明下约 80 μm 处。随着压辊压力的增大，制品材料最大残余应力值也向制品材料表明深度



(a) 60℃ (b) 80℃

(c) 100℃ (d) 120℃

图 14 150 N 时不同温度参数条件下碳纤维/环氧树脂预浸带铺放制品的微观结构

Fig. 14 Microstructures of carbon fiber/epoxy resin prepreg products of 150 N at different temperature parameters

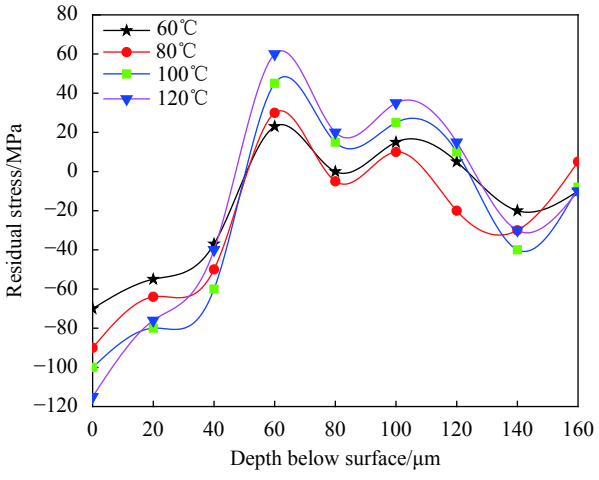


图 15　不同温度时碳纤维/环氧树脂预浸带铺放制品残余应力测试结果

Fig. 15　Test results of the residual stress of carbon fiber/epoxy resin prepreg laying products at different temperatures

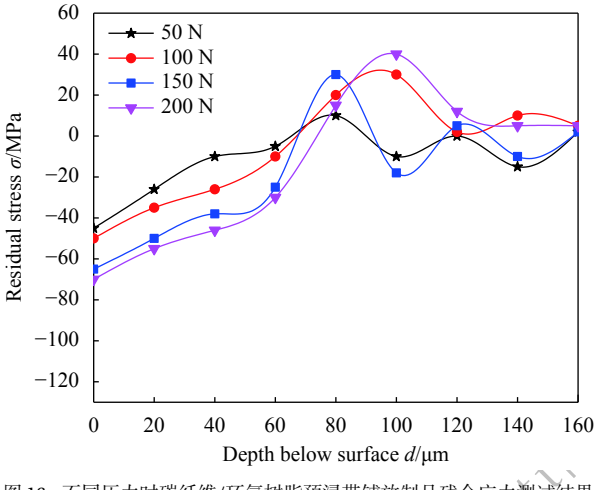


图 16　不同压力时碳纤维/环氧树脂预浸带铺放制品残余应力测试结果

Fig. 16　Test results of the residual stress of carbon fiber/epoxy resin prepreg laying products under different pressures

方向移动，这是因为，预浸带铺放压力过大时，会导致预浸带在铺放时的永久变形，使得制品材料出现整体形状的变化。残余应力总体变化趋势为逐渐增大，随着压辊的移动，残余应力逐渐趋于稳定。

3.2.4　纤维体积含量对铺放残余应力的影响

图 17 为预浸带材料在不同纤维体积含量条件下，预浸带铺放制品沿垂直于纤维方向测得的残余应力的分布曲线。可以看出，制品材料残余应力随着纤维体积含量的不断增加，制品材料的残余应力均呈现小幅增大，预浸带材料的纤维体积含量为 65% 时，最大残余应力值的测试值为 15 MPa，而当纤维体积含量达到 75% 时，最大残余应力得

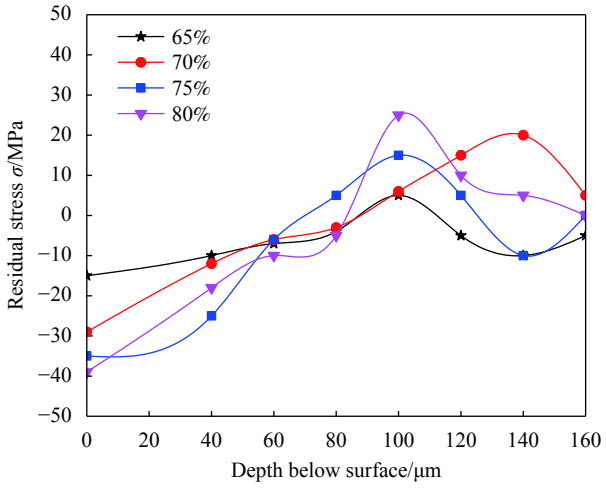


图 17　不同纤维体积含量时碳纤维/环氧树脂预浸带铺放制品残余应力测试结果

Fig. 17　Test results of the residual stress of carbon fiber/epoxy resin prepreg laying products with different fiber volume contents

测试值为 39 MPa，且最大残余应力均位于制品材料表面以下约 100 μm 处。相比于铺放温度和压力对制品材料残余应力的影响，预浸带纤维体积含量对制品材料厚度方向残余应力的影响更为显著。

4　结 论

(1) 采用耦合降温法模拟碳纤维/环氧树脂预浸带铺放制品残余应力可知，基体所受的残余应力为拉应力且随着铺放温度的升高而快速增大，而界面层和碳纤维所受的残余应力为压应力，且随着铺放温度的升高而缓慢增大，其中碳纤维的残余应力增加更为显著。界面层的残余应力值介于碳纤维和基体之间，起到了过渡的作用。因此，对于预浸带铺放工艺，发展低温工艺是降低树脂基体的残余应力，提高制品性能的一个有效手段。

(2) 随着压力的不断增大，碳纤维/环氧树脂预浸带铺放制品残余应力逐渐增大。同时在压力作用下，残余应力随着压辊与初始端面距离的增大，残余应力呈现出不断减小的趋势。铺放压力过大会造成预浸带会发生较大的变形，严重影响铺放精度和铺放质量，同样会使得制品残余应力值变大。

(3) 通过预浸带铺放制品残余应力测试实验可知，温度对制品残余应力的影响最大，纤维体积含量对制品残余应力的影响最小。且随着温度、压力、纤维体积含量的增加，预浸带铺放制品材料的残余应力均呈现增大的趋势，最大残余应力位于制品材料表面以下约 60~100 μm 处。

http://fzcl.buaa.edu.cn
fzcl@buaa.edu.cn

参考文献：

[1] WANG Jianhua, QIAN Linfang, YUAN Renshu. Thermal residual stresses in composite material barrel[J]. Journal of Ballistics，2007，19：82-85.

[2] 洪旗, 史耀耀, 路丹妮, 等. 基于灰色关联分析和响应面法的复合材料缠绕成型多目标工艺参数优化[J]. 复合材料学报, 2019, 36(12)：2822-2832.
HONG Qi, SHI Yaoyao, LU Danni, et al. Multi-response parameter optimization for the composite tape winding process based on grey relational analysis and response surface methodology[J]. Acta Materiae Compositae Sinica，2019，36(12)：2822-2832(in Chinese).

[3] 康峻铭, 孙亮亮, 王继辉. 电子封装用环氧树脂固化温度与应变的三维有限元模拟[J]. 复合材料学报, 2019, 36(10)：2330-2340.
KANG Junming, SUN Liangliang, WANG Jihui, et al. Three-dimensional finite element simulation of temperature and strain in epoxy resin used to electronic packaging during curing[J]. Acta Materiae Compositae Sinica，2019，36(10)：2330-2340(in Chinese).

[4] MALIGNO A R, WARRIOR N A, LONG A C. Effects of interphase material properties in unidirectional fiber reinforced composites[J]. Composite Science and Technology，2010，70：36-44.

[5] PEREZ E, MORENO M, VALADEZ A, et al. Effect of the interphase microstructure on the behavior of carbon fiber/epoxy resin model composite in a thermal environment[J]. Journal of Materials Science，2011，46(11)：4026-4033.

[6] SHOKRIEH M M, SAFARABADI M. Three-dimensional analysis of micro-residual stresses in fibrous composites based on the energy method: A study including interphase effects[J]. Journal of Composite Materials，2012，46(6)：727-735.

[7] GRACIANI E, VARAN J, MANTIC V, et al. Evaluation of interfacial fracture toughness and friction coefficient in the single fiber fragmentation test[J]. Procedia Engineering，2011，10：2478-2483.

[8] CORREA E, MANTIC V, PARLS F. Effect of thermal residual stresses on matrix failure under transverse tension at micromechanical level: A numerical and experimental analysis[J]. Composites Science and Technology，2011，71：622-629.

[9] 惠新育, 许英杰, 张卫红, 等. 平纹编织SiC/SiC复合材料多尺度建模及强度预测[J]. 复合材料学报, 2019, 36(10)：2380-2388.
HUI Xinyu, XU Yingjie, ZHANG Weihong, et al. Multi-scale modeling and strength prediction of plain woven SiC/SiC composites[J]. Acta Materiae Compositae Sinica，2019，36(10)：2380-2388(in Chinese).

[10] BENEDIKT F, ANDREW H, LUISE K. Multi-objective CFRP patch optimization with consideration of manufacturing constraints and integrated warpage simulation[J]. Composite Structures，2019，221：1-10.

[11] 冀运东, 郑凯东, 曹东风. 基于内聚力行为和扩展有限元的砂/树脂复合材料拉伸失效行为的数值计算[J]. 复合材料学报, 2019, 36(12)：2851-2859.
JI Yundong, ZHENG Kaidong, CAO Dongfeng, et al. Numerical calculation of tensile failure behavior of sand/resin composite model based on extended finite element and cohesive behavior[J]. Acta Materiae Compositae Sinica，2019，36(12)：2851-2859(in Chinese).

[12] 顾建平, 方常青, 孙慧玉, 等. 碳纤维增强形状记忆聚合物复合材料的热-力学行为建模与影响因素碳纤维增强形状记忆聚合物复合材料的热-力学行为建模与影响因素[J]. 复合材料学报, 2019, 36(6)：1438-1446.
GU Jianping, FANG Changqing, SUN Huiyu, et al. Modeling and influence factors of the thermo-mechanical behaviors of the carbon fiber reinforced shape memory polymer composites[J]. Acta Materiae Compositae Sinica，2019，36(6)：1438-1446(in Chinese).

[13] WU Y, XING Y, LIU B. Analysis of isotropic and composite laminated plates and shells using a differential quadrature hierarchical finite element method[J]. Composite Structures，2018，205：11-25.

[14] CIVALEK O. Free vibration of carbon nanotubes reinforced (CNTR) and functionally graded shells and plates based on FSDT via discrete singular convolution method[J]. Composite Part B: Engineering，2017，111：45-59.

[15] SONMEZ F O, AKBULUT M. Process optimization of tape placement for thermoplastic composites[J]. Composites Part A: Applied Science and Manufacturing，2007，38(9)：2013-2023.

[16] CHINESTA C, FRACISCO O, DEDIEU M, et al. On the prediction of residual stresses in automated tape placement[J]. International Journal of Material Forming: Official Journal of the European Scientific Association for Material Forming - ESAFORM，2017，10(4)：633-640.

[17] FAZIL Sonmez, HAHN Thomas, MUSTAFA Akbulut. Analysis of process-induced residual stresses in tape placement[J]. Journal of Thermoplastic Composite Materials，2002，15(3)：525.

[18] PATICIA P, HARALD E N. Residual stresses in thermoplastic-composites-a study of the literature. Part III: Effects of thermal residual stresses[J]. Composites Part A: Applied Science and Manufacturing，2007，38(6)：1581-1596.

https://fhclxb.buaa.edu.cn

[19] 杜宇, 李志猛, 杨涛, 等. 预浸带铺放成型复合材料构件应力场研究[J]. 固体火箭技术, 2015, 38(05): 116-120.
DU Yu, LI Zhimeng, YANG Tao, et, al. Stress field on prepreg lay-up modeling for component[J]. Journal of Solid Rocket Technology, 2015, 38(05): 116-120(in Chinese).

[20] MEIJIER G, ELLYIN F, XIA Z. Aspect of residual thermal stress/strain in particle reinforced metal matrix composites[J]. Composites, 2000, 8(46): 29-37.

[21] Z. 塔德莫尔, C. G. 高戈斯. 聚合物加工原理[M]. 北京: 化学工业出版社, 2008.
ZEHEV Tadmor, COSTAS Gogos. Principles of Polymer Processing[M]. Beijing: Chemical Industry Press, 2008 (in Chinese).

[22] 张建宝, 文立伟, 肖军, 等. 自动铺带成形压力控制技术[J]. 航空学报, 2009(10): 1973-1977.
ZHANG Jianbao, WEN Liwei, XIAO Jun, et al. Processing pressure control technique for automatic tape laying[J]. Acta Aeronautica & Astronautica Sinica, 2009(10): 1973-1977(in Chinese).

[23] ZHAO Q, HOA S V, GAO Z J. Thermal stresses in rings of thermoplastic composites made by automated fiber placement process[J]. Science Engineering of Composite Materials, 2011, 18(3): 35-49.

[24] SONMEZ F O, AKBULUT M. Process optimization of tape placement for thermoplastic composites[J]. Composites, 2007, 38(4): 2013-2023.

[25] QU P, GUAN X, JIA Y, et al. Effective elastic properties and stress distribution of 2D biaxial nonorthogonally braided composites[J]. Journal of Composite Materials, 2012, 46(8): 997-1008.

[26] LEI Yang, YING Yan, JIAN Ma. Effects of inter-fiber spacing and thermal residual stress on transverse failure of fiber-reinforced polymer-matrix composites[J]. Computational Materials Science, 2013, 68(3): 255-262.

[27] 李起阳. 考虑尺寸效应和温度影响的纤维增强树脂基复合材料的界面剪切行为研究[D]. 杭州: 浙江大学, 2019.
LI Qiyang. Size and temperature effects on interfacial shearing behavior of fiber reinforced polymer matrix composites[D]. Hangzhou: Zhejiang University, 2019 (in Chinese).

[28] 中国国家标准化管理委员会. 无损检测测量残余应力的中子衍射方法: GB/T 26140—2010[S]. 北京: 中国标准出版社, 2010.
Standardization Administration of the People's Republic of China. Non-destructive testing-Standards test method for determining residual stresses by neutron diffraction: GB/T 260140—2010[S]. Beijing: China Standards Press, 2010 (in Chinese).

https://fhclxb.buaa.edu.cn
https://fhclxb.buaa.edu.cn
https://fhclxb.buaa.edu.cn

复合材料学报
Acta Materiae Compositae Sinica
第 38 卷 第 9 期 9 月 2021 年
Vol. 38 No. 9 Sep 2021

DOI：10.13801/j.cnki.fhclxb.20201201.003

碳纤维增强环氧树脂复合材料圆管多胞填充结构吸能特性的准静态压缩试验

王雪琴[1]，张震东*[1]，马大为[1]，高原[2]，王玺[3]，王尚龙[4]，米莹娟[5]

（1.南京理工大学 机械工程学院，南京 210094；2.火箭军研究院，北京 100089；3.北京航天发射技术研究所，北京 100076；
4.陆军研究院工程设计研究所，南京 210016；5.南京昌理机电科技有限公司，南京 210016）

摘 要：针对现有研究对复合材料多胞结构吸能特性研究的不足，提出了一种由多根小尺寸的单根碳纤维增强环氧树脂复合材料圆管 (Single CFRP tube，SCT) 填充进大尺寸碳管组成的多胞填充结构 (Multicellular filling structure，MFS)，并分别对 SCT 和 MFS 进行了单次全行程加载和多次分段加载的准静态压缩，分析了其压缩破坏模式和吸能特性。研究结果表明：MFS 最外侧碳管破坏模式与 SCT 破坏形式相似，且单次全行程压缩与多次分段压缩的破坏模式没有明显区别，但 MFS 最外侧碳管由于内部碳管及碎屑的挤压呈现出明显的径向变形；相对于单次全行程压缩过程，SCT 及 MFS 多次分段压缩时的总耗能量更多；本次研究的 SCT 试件最大比吸能为 86.0 J/g，最小比吸能为 59.3 J/g，然而由于 MFS 最外侧管件的比吸能低，导致其比吸能在 69.8~75.9 J/g 之间，小于单管根碳管的最大比吸能，但进一步研究可知，合适的外部约束形式和内部碳管数量可使 MFS 比吸能高于 SCT 的最大比吸能。

关键词：CFRP；轴向压缩；复合材料；能量吸收；破坏模式

中图分类号：TB332 **文献标志码**：A **文章编号**：1000-3851(2021)09-2887-10

Quasi-static compression experimental study on energy absorption characteristics of multicellular structures filled with carbon fiber reinforced epoxy composite tubes

WANG Xueqin[1], ZHANG Zhendong*[1], MA Dawei[1], GAO Yuan[2], WANG Xi[3], WANG Shanglong[4], MI Yingjuan[5]

(1. School of Mechanical Engineering, Nanjing University of Science and Technology, Nanjing 210094, China; 2. Rocket Army Academy, Beijing 100089, China; 3. Beijing Institute of Space Launching Technology, Beijing 100076, China; 4. Engineering Design Institute of the Army Research Institute, Nanjing 210016, China; 5. Nanjing Changli Electromechanical Technology Co. Ltd., Nanjing 210016, China)

Abstract: In view of the deficiency of the existing research on the energy absorption characteristics of composite multi-cell structures, a kind of multicellular filling structure (MFS) was proposed, which was filled by some single small-size CFRP tubes (SCT) into large-size CFRP tubes. The quasi-static compression tests of SCT and MFS were carried out, which included full stroke compression and multi-staged compression, then the failure mode and energy absorption characteristics were analyzed. The results show that the failure mode of the outermost CFRP tube of MFS is similar to SCTs, and there is no obvious difference between full stroke compression and multi-staged compression, but the radial deformation of the outermost tube is obvious due to the compression of the inner tube and debris. Compared with the full stroke compression process, the total energy absorption of SCT and MFS is more when they are multi-staged compressed. In this study, the maximum specific energy absorption (SEA) of SCT is

收稿日期：2020-09-30; **修回日期**：2020-11-16；**录用日期**：2020-11-19；**网络首发时间**：2020-12-01 17:25:58
网络首发地址：https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20201201.003
基金项目：国家自然科学基金 (11902160)
通信作者：张震东，博士研究生，讲师，研究方向为复合材料多胞结构耗能特性与破坏机理 E-mail: zzd1157@163.com

引用格式：王雪琴，张震东，马大为，等. 碳纤维增强环氧树脂复合材料圆管多胞填充结构吸能特性的准静态压缩试验 [J]. 复合材料学报，2021，38(9)：2887-2896.
WANG Xueqin, ZHANG Zhendong, MA Dawei, et al. Quasi-static compression experimental study on energy absorption characteristics of multicellular structures filled with carbon fiber reinforced epoxy composite tubes [J]. Acta Materiae Compositae Sinica, 2021, 38(9): 2887-2896(in Chinese).

https://fhclxb.buaa.edu.cn
https://fhclxb.buaa.edu.cn
https://fhclxb.buaa.edu.cn

86.0 J/g and the minimum SEA is 59.3 J/g. While, due to the low SEA of the outermost tube of filled structures, the SEA of the MFS is between 69.8 J/g and 75.9 J/g, which is less than the maximum SEA of SCT. The SEA of the MFS is higher than that of SCT with appropriate external constraint and internal carbon tube number by further research.

Keywords: CFRP; axial compression; composite; energy absorption; failure mode

复合材料薄壁管主要依靠纤维的断裂、弯曲、分层以及摩擦等形式来吸收大量能量，因此具有优异的吸能能力[1]，作为防撞击能量吸收部件被广泛应用于工程中。近年来，越来越多的研究者利用复合材料薄壁管比吸能高的特性，通过将复合材料薄壁管与其他耗能元件相结合[2-4]以提升复合结构的吸能能力，并且利用试验[5-7]或者仿真[8-10]或者仿真与试验相结合[11-13]的手段对复合吸能结构的吸能特性、变形模式、失效机理等进行了深入的研究。

R A Alia 和 W J Cantwell 等[14]对采用小尺寸碳纤维增强树脂复合材料 (CFRP) 管增强聚合物泡沫材料的吸能性能进行了研究并对管增强泡沫材料进行了爆破试验，结果表明随着管材直径/厚度比值的减小，管材的比吸能值迅速增大，增加泡沫的密度使得单个管内能量的吸收更大，增加埋管数量也会提高整体结构的比吸能。Rafea Dakhil Hussein 等[15]对填充有蜂窝铝的碳纤维复合材料方管在不同压缩速度下的轴向破坏行为进行了实验研究，讨论了蜂窝铝芯胞元大小、加载速度、粘结形式和间隙对变形模式、峰值载荷、平均载荷、吸能特性等的影响。Guangyong Sun 等[16]比较了空心碳纤维圆管、填充泡沫铝或蜂窝铝的碳纤维圆管/铝管/钢管的耐冲击性能，研究了 CFRP 管长径比、铺层数目、管壁材料如 CFRP、铝和钢以及泡沫铝密度以及蜂窝铝结构参数对其耐撞性的影响。Qiang Liu 等[17]设计了仿生多胞碳纤维复合材料方管及铝方管，并进行了准静态压缩试验，研究了结构的压缩响应、破坏过程和耐撞特性，对结构的吸能机理进行了深入的分析。A Al Antali 等[18]研究了一种嵌有 CFRP 管的轻质铝蜂窝芯的吸能特性，分析了准静态和动态压缩时，蜂窝管阵列密度对复合结构比吸能的影响，讨论了碳管以及外部的蜂窝铝芯体的失效机理。Zheyi Zhang 等[19]对不同截面的中空、聚氨酯 (PU) 泡沫填充或泡沫铝填充的玻璃纤维增强树脂复合材料 (GFRP) 管以及铝管的轴向压缩响应进行了实验研究和数值模拟，结果表明 PU 泡沫填充 GFRP 管的比吸能 (SEA) 值最高，而泡沫铝填充 GFRP 管的最低，低密度聚氨酯泡沫塑料填充可提高 GFRP 管的吸能能力。Zhonggang Wang 等[20]提出了一种新型的圆管填充蜂窝复合结构 (HFCT)，对 10 种不同类型的中空以及不同填充物 HFCT 结构进行了试验研究，填充物包括碳纤维增强复合材料圆管和铝圆管，在轴向加载时，HFCT 结构不仅保持了与传统空心蜂窝铝芯体相同的优良力学性能，而且在适当的填充方式下，其吸能性能有明显的提高。

综上所述，国内外学者为提高耗能元件的比吸能，提出了多种填充形式的复合结构[14-22]，但多集中于金属管 (或金属蜂窝等)、泡沫内部填充复合材料管、复合材料管内部填充泡沫、复合材料管内部填充金属管 (或蜂窝)、金属管 (或蜂窝) 内部填充复合材料管等的结构形式，而对于在大尺寸复合材料管内部填充较小尺寸复合材料管这一多胞结构的研究还没有涉及。

本文以单根碳纤维增强环氧树脂基复合材料圆管 (Single CFRP tube，SCT) 试件以及由多根小尺寸 SCT 填充进大尺寸碳管组成的多胞填充结构 (Multicellular filling structure，MFS) 试件为对象，采用试验手段对上述结构进行了单次全行程和多次分段准静态压缩，并对失效模式和吸能特性进行了详细分析，为复合材料其他复合耗能结构的设计与分析提供借鉴。

1　实验设备及试件

实验采用长春试验机研究所生产的 CSS-44300 万能材料试验机完成。实验设备及试件如图 1 所示。试件的制备过程如下：(1) 将 T300 级碳纤维 (生产厂家：日本东丽，体积分数 75%) 增强的环氧树脂基 (生产厂家：岳阳石油化工总厂环氧树脂厂，体积分数 25%) 复合材料通过高温模压成型制成单向预浸料，单层单向预浸料的厚度为 0.2 mm，面密度为 209 g/m^2；(2) 将单层单向预浸料按照 $[0°, 90°]_n$ 方向铺设，再利用卷管工艺对铺设好的预浸料在所需尺寸的模具上进行卷制，直至所需的圆管外径尺寸；(3) 对卷制成型的管件进行高温模压成型并脱模修整，最后用砂轮片切割出所需 SCT 试件。

其中 MFS 试件由多根小尺寸 SCT 填充进大尺寸碳管组成：MFS1 由两根 SCT4 填充进一根

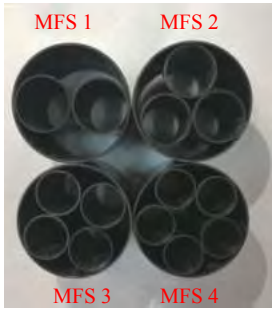
https://fhclxb.buaa.edu.cn



(a) CSS-44300 universal material testing machine



(b) Single CFRP tube (SCT) specimen



(c) Multicellular filling structure (MFS) specimen

图 1　实验设备及试件

Fig. 1　Experimental equipment and specimens

SCT5 组成；试件 MFS2 由三根 SCT3 填充进一根 SCT5 组成；试件 MFS3 由四根 SCT2 填充进一根 SCT5 组成；试件 MFS4 由五根 SCT1 填充进一根 SCT5 组成；内部胞元之间及胞元与外部约束碳管之间无粘接，其界面关系利用结构上两两相切的接触形式实现，各试件尺寸、质量及构成明细见表 1。实验由两部分组成：第一部分为 SCT 试件的单次全行程和多次分段准静态压缩实验，第二部分为 MFS 试件的单次全行程和多次分段准静态压缩实验。

表 1　试件尺寸、质量及组成

Table 1　Dimension、mass and constitute of specimens

Specimen number	D_o/mm	D_i/mm	H/mm	M/g	Constitute
SCT1	18.5	16.7	40	3.58	-
SCT2	20.7	18.8	40	4.24	-
SCT3	23.2	21	40	5.50	-
SCT4	25	23	40	5.43	-
SCT5	52	50	40	11.54	-
MFS1	52	-	40	22.39	1 SCT5+2 SCT4
MFS2	52	-	40	28.03	1 SCT5+3 SCT3
MFS3	52	-	40	28.51	1 SCT5+4 SCT2
MFS4	52	-	40	29.45	1 SCT5+5 SCT1

Notes: D_o—Outer diameter; D_i—Inner diameter; H—Height; M—Mass.

2　SCT 及 MFS 试件失效模式

2.1　SCT 试件失效模式

不同直径的 SCT 试件单次全行程准静态压缩过程如表 2 第 2 列所示，压缩后的破坏形貌如表 2 第 3 列所示。由两列可知，由于应力集中，压缩过程中碳管顶端首先发生破坏，随着上端压头的进一步加载，管壁分别沿着内外管中面逐渐形成内叶、外叶两层，但由于压头下端面的限制，挤压着内外叶分别向碳管孔内、孔外弯曲，并在弯曲过程中沿着周向逐渐分成多瓣层束。其中，由于内孔空间的限制，造成弯曲过程中内叶与孔内壁接触过程中出现断裂，因此，内叶层束碎裂比外叶更加严重，且压缩过程中逐渐填满内孔剩余空间，而外叶在压溃过程中没有出现明显的轴向撕裂和层束断裂。综上所述，5 种直径的 SCT 试件经过准静态压缩都出现了花瓣式破坏模式，均呈现出稳定的渐进压缩破坏过程。

图 2 为 SCT5 多次加载压缩过程与每次压缩后的失效模式。可知，SCT 试件在单次全行程压缩过程与多次分段加载压缩过程中的失效模式一致，说明准静态压缩时，压缩次数并不能改变失效模式。

2.2　MFS 试件失效模式

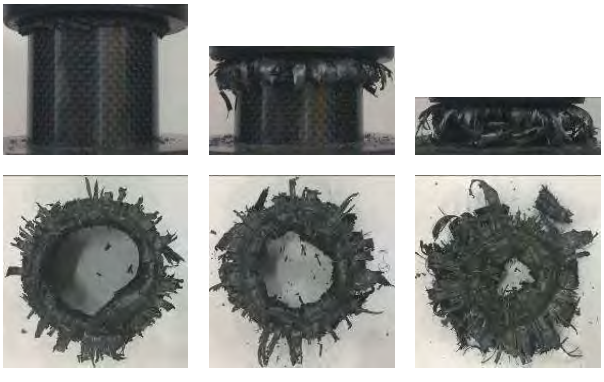
不同填充数量的 MFS 试件单次全行程准静态压缩过程及压缩后的破坏形貌如表 3 所示。可知，与 SCT 试件的单次全行程压缩过程和破坏模式相似，MFS 试件在单次全行程准静态压缩过程中也出现稳定的渐进压缩破坏，最外侧碳管呈现出明显的花瓣状失效形式。

https://fhclxb.buaa.edu.cn

表 2　SCT 试件的单次全行程准静态压缩过程及破坏模式

Table 2　Quasi-static full stoke compression process and failure modes of SCT specimens

Specimen number	Full stoke compression progress	Failure mode after compression progress	
		Front side	Reverse side
SCT1			
SCT2			
SCT3			
SCT4			
SCT5			



(a) The first time　(b) The second time　(c) The third time

图 2　SCT5 试件三次压缩过程及破坏模式

Fig. 2　Three times compression process and failure mode of SCT5 specimen

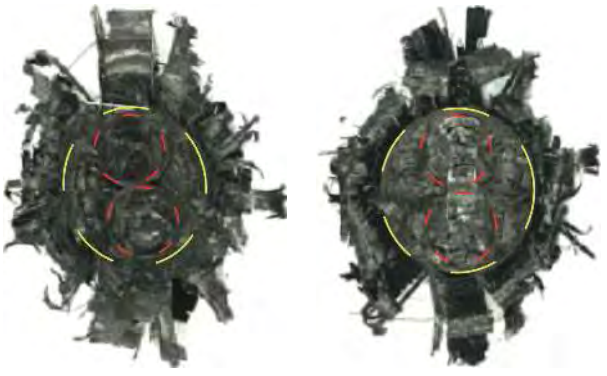
MFS 试件与 SCT 试件破坏模式的不同之处：(1) 压缩过程中最外侧碳管的内页及内部碳管的内外叶纤维束由于 MFS 内部空间的限制，纤维束断裂成更多的碎屑，从图中也可看出填充碳管多的结构比填充碳管少的结构纤维束断裂更加严重，碎屑更多。纤维碎屑及纤维束填充满填充结构内部空间后，对最外侧碳管的挤压更强，造成最外侧碳管变形甚至破裂，而内部的填充碳管由于其内外侧均有纤维碎屑及纤维束的限制，因此，内部填充碳管没有明显的变形，以内部填充 2 个 SCT 的 MFS1 试件为例，压缩后外侧碳管中面变化成明显的椭圆形，如图 3 所示。

由图 3 结合表 3 可看出，内部填充 2 根碳管

表 3　MFS 试件的单次全行程准静态压缩过程及破坏模式

Table 3　Quasi-static full stroke compression process and failure modes of MFS specimens

Specimen number	Full stroke compression progress	Failure mode after compression progress	
		Front side	Reverse side
MFS1			
MFS2			
MFS3			
MFS4			



(a) Front side (b) Reverse side

图 3 压缩后 MFS1 试件外侧碳管中面变形

Fig. 3 Deformation of the middle surface of outer CFRP tube of the compressed MFS1 specimen

的 MFS1 试件，其最外侧碳管在椭圆长轴方向上外叶纤维束伸展更长，在短轴方向上的纤维束卷曲更加明显。内部填充 3、4、5 根碳管的 MFS，最外侧碳管也有部分径向变形，最外侧外叶纤维束伸展和卷曲的差别不明显。

(2) 最外侧纤维管外叶的破坏形式与最大直径 SCT (SCT 试件 5) 外叶破坏形态不同，SCT 试件轴向压缩时，由于周向、径向及轴向应力一致，因此，压缩过程中外叶的形态在各方向上均比较相似，而 MFS 试件由于压缩过程中内侧碳管的限制，外侧碳管与内侧碳管接触部位应力较非接触部位大，致使最外侧碳管各方向应力差别较大，引起多胞结构最外侧碳管外叶形态在各方向差异较大，但随着填充碳管数量的增多，外叶形态也呈现出径向对称的趋势。

3 SCT 及 MFS 试件耗能特性

3.1 SCT 及 MFS 试件压缩载荷-位移曲线对比

3.1.1 SCT 试件

图 4 为 5 种 SCT 试件单次全行程准静态压缩时的载荷-位移曲线。可以看出，由于 SCT 试件没有设置触发机制，在压缩初始段其初始峰值载荷较大，且随着碳管直径和壁厚的增大而增大。本文研究的 SCT 最小峰值载荷为 12 kN (SCT1)，最大峰值载荷为 32.5 kN (SCT5)，当压缩过程进入稳定的渐进压缩阶段后，压缩载荷表现为周期性锯齿状波动。从图 4 也可以看出，SCT5 由于纤维束及碎屑填充了碳管内孔，压缩后期出现了明显的压实现象，压缩行程超过 35 mm 后压缩载荷急剧上升。SCT1、SCT2、SCT3、SCT4、SCT5 单次压缩时各单管的平均压缩载荷分别为 7.46 kN、8.19 kN、10.9 kN、11.7 kN、17.1 kN，如图 5 所示。

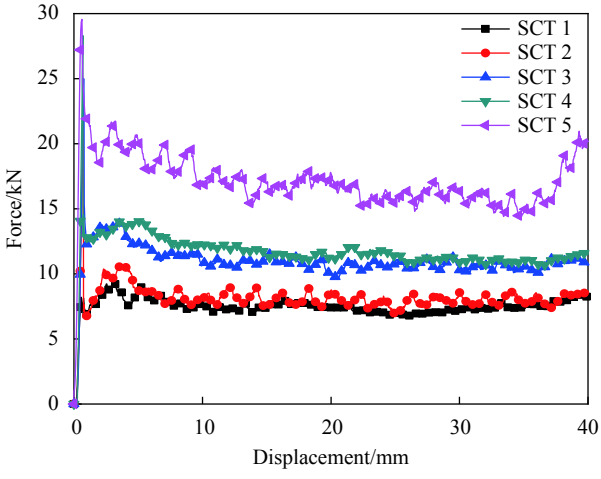


图 4 各 SCT 试件单次全行程压缩载荷-位移曲线

Fig. 4 Full stroke compression load-displacement curves of SCT specimens

SCT 试件单次全行程及多次分段压缩时的力-位移对比曲线如图 6 所示。可看出，在多次分段压缩时，第 1 次加载时由于没有触发机制，载荷峰值大，第 2 次及第 3 次加载时由于试件存在初始损伤，峰值载荷与平稳段载荷差别较小。

对比 SCT 试件单次全行程压缩及多次分段压缩过程的载荷-位移曲线可知，两种压缩方式载荷平稳段一致性较好，不仅波动幅度相近，而且波动周期也基本一致，同时也说明压缩起始位置对压缩载荷影响较小，即静态压缩时多次分段加载这种加载方式对 SCT 的耗能机制没有影响，碳纤维管作为一种耗能元件多次使用后仍然具有良好的耗能效果。

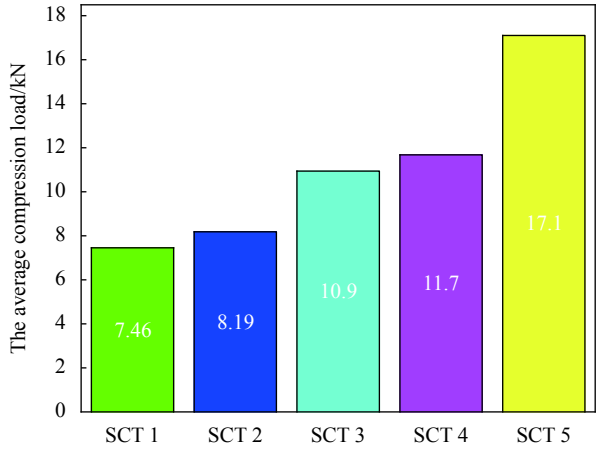


图 5 各 SCT 试件单次全行程平均压缩载荷

Fig. 5 Full stoke compression load of SCT specimens

https://fmlxb.buaa.edu.cn
https://fmlxb.buaa.edu.cn

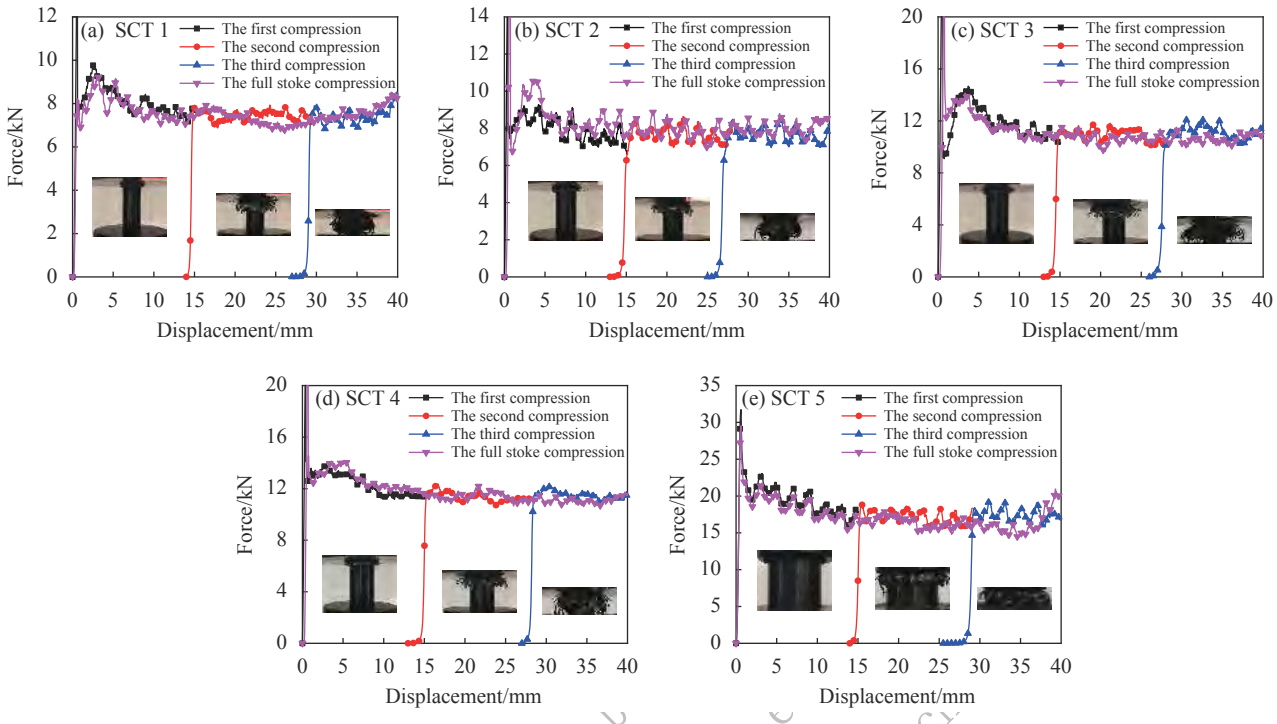


图 6　SCT 试件单次全行程及多次压缩载荷-位移曲线

Fig. 6　Full stoke and multiple compression load-displacement curves of SCT specimens

3.1.2　MFS 试件

图 7 为 MFS 试件单次全行程准静态压缩时的载荷-位移曲线。可看出与 SCT 试件相比，由于大量纤维束将填充结构试件内部空间填实，MFS 试件压缩时存在明显的压实段，压实段载荷增长迅速，若设计有效排碎屑措施可进一步延长压缩平稳段，且相比于 SCT 试件，MFS 试件压缩过程中的力-位移曲线平稳段没有明显的周期性波动。

根据 SCT 单次全行程准静态压缩时的平均压缩载荷，以及碳管数量可以初步估算四种 MFS 的理论平均压缩载荷分别为 40.5 kN、49.9 kN、49.5 kN、54.4 kN，而根据 MFS 实际压缩载荷-位移曲线计算出的平均压缩载荷分别为 41.1 kN、53.2 kN、51.5 kN、51.4 kN，整理出理论和实际数据对比如图 8 所示。可知，对于 MFS1、MFS2、MFS3，其理论平均压缩载荷小于实际平均压缩载荷，而 MFS4 的理论平均压缩载荷大于实际值，说明仅本文研究的结构形式而言内部填充 2~4 根 SCT 有利于提高结构

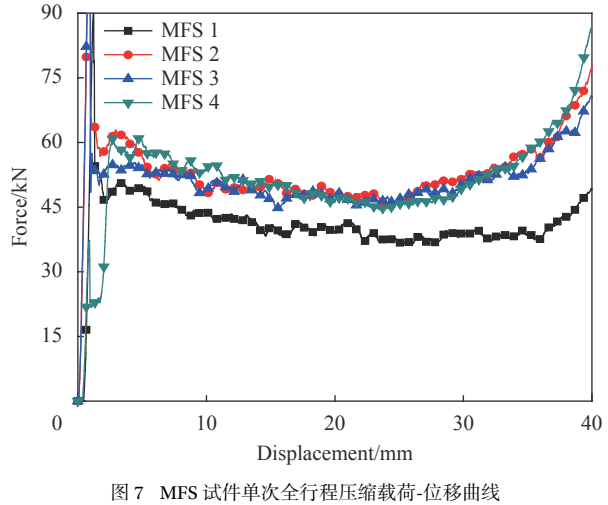


图 7　MFS 试件单次全行程压缩载荷-位移曲线

Fig. 7　Full stroke compression load-displacement curves of MFS specimens

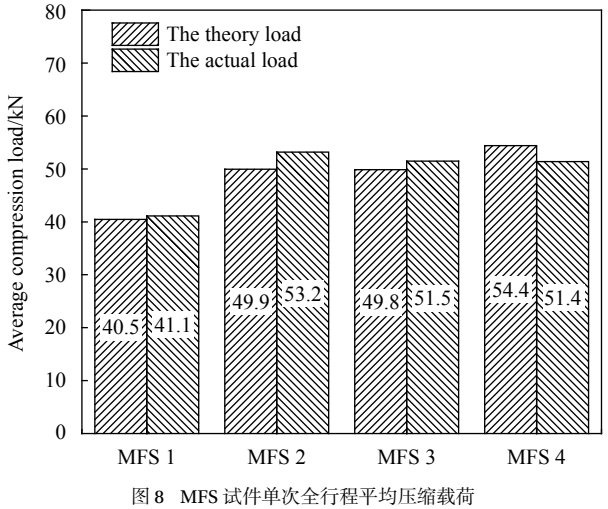


图 8　MFS 试件单次全行程平均压缩载荷

Fig. 8　Full stroke average compression load of each MFS specimen

的耗能效果，而填充 5 根 SCT 并不能有效增加压缩载荷，可知对于利用在大尺寸 SCT 内部填充小尺寸 SCT 组成 MFS 的这种手段，存在最优的填充数量，使填充结构耗能效果最好，而本文的最优填充数量为 3 根。

MFS 试件单次全行程及多次分段压缩时的力-位移对比曲线如图 9 所示。可看出，对比单次全行程及多次分段压缩时的力-位移曲线可知：相比于 SCT 试件的两种准静态压缩过程，MFS 试件的多次分段压缩载荷-位移曲线与单次全行程压缩载荷-位移曲线区别明显。第 1 次压缩时两种曲线差别较小，第 2 次及第 3 次压缩时，初始压缩载荷大于单次全行程压缩至相同位移时的压缩载荷，而 SCT 试件在两种压缩过程中的这种差别则较小，其原因为：由于 MFS 试件内外管间的相互约束，载荷卸载后，最外侧碳管变形部分回弹，同时卸载后填充结构内部纤维束及碎屑的应力、变形状态发生改变，引起内部碳管损伤部分恢复，导致再次加载时的压溃载荷加大，因此，MFS 试件第 2 次及第 3 次加载时，与单次全行程加载的曲线的重合度较差。

3.2 SCT 及 MFS 试件吸能特性

3.2.1 全行程压缩吸能特性

图 10 为各 SCT 试件能量-位移曲线。可知，SCT 试件压缩吸收能量随着压缩位移的增加线性增长。将 SCT 试件吸收能量从小至大排序，依次为 SCT1、SCT2、SCT3、SCT4、SCT5，最大耗能量依次为 684.3 J，468.2 J、450.4 J、305.5 J、298.8 J。由于 SCT1、SCT2 以及 SCT3、SCT4 的管径及壁厚接近，故 SCT1、SCT2 以及 SCT3、SCT4 的压缩过程中的能量-位移曲线以及最大耗能量数值差别不大。

图 11 为各 MFS 试件能量-位移曲线。可知，

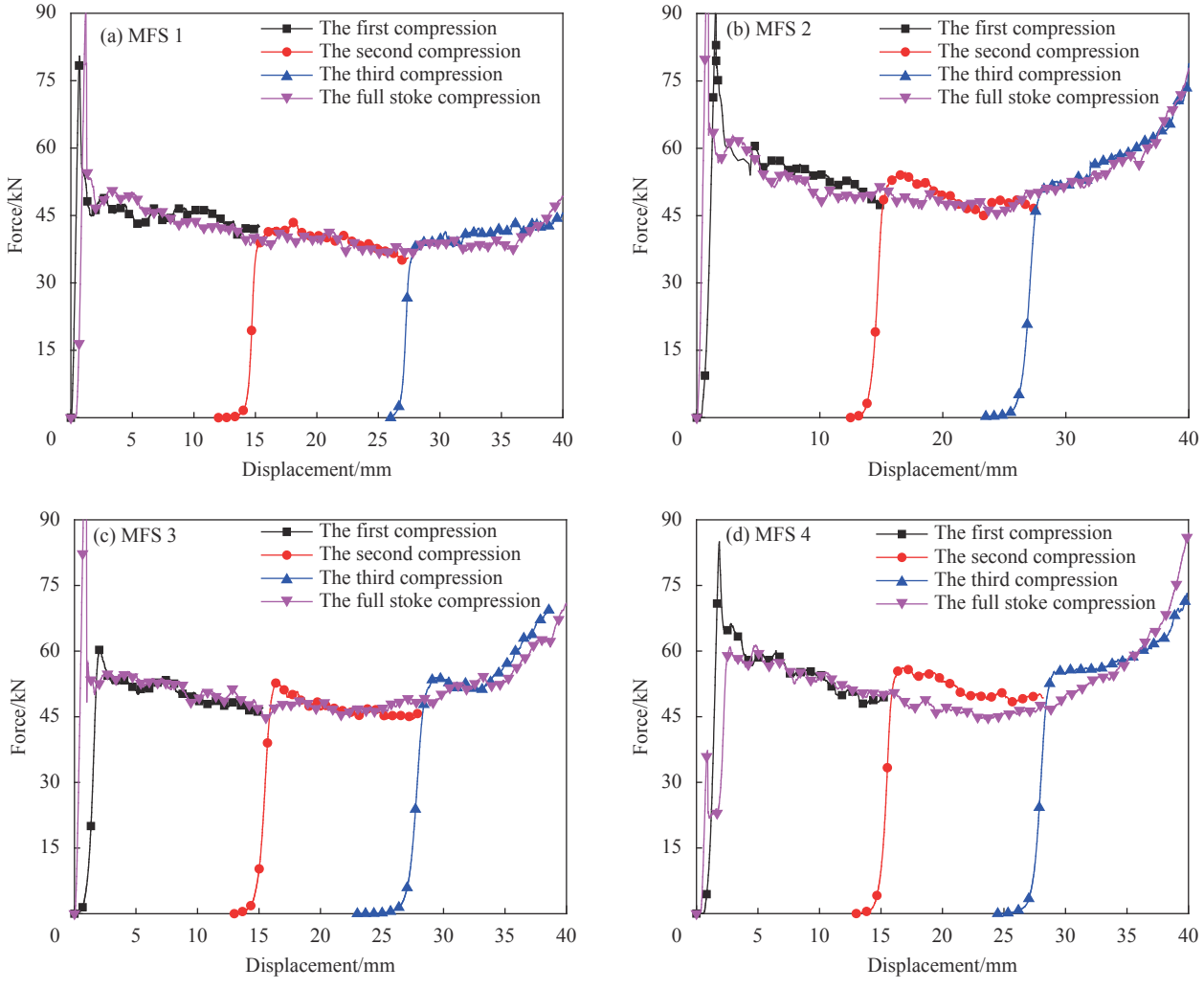


图 9 MFS 试件单次及多次压缩载荷-位移曲线

Fig. 9 Full stroke and multiple compression load-displacement curves of MFS specimens

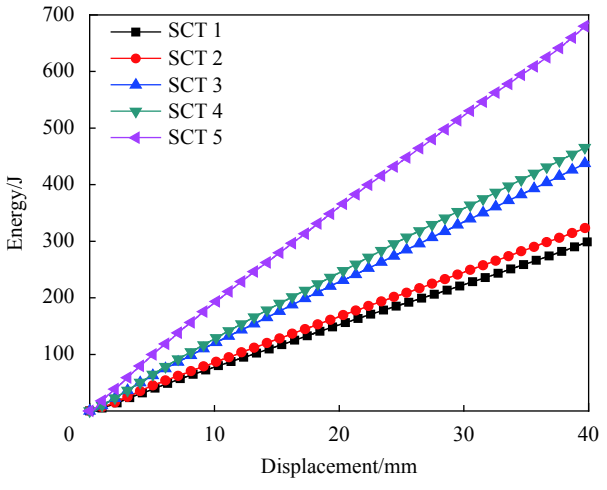


图 10　各 SCT 试件能量-位移曲线

Fig. 10　Energy-displacement curves of SCT specimens

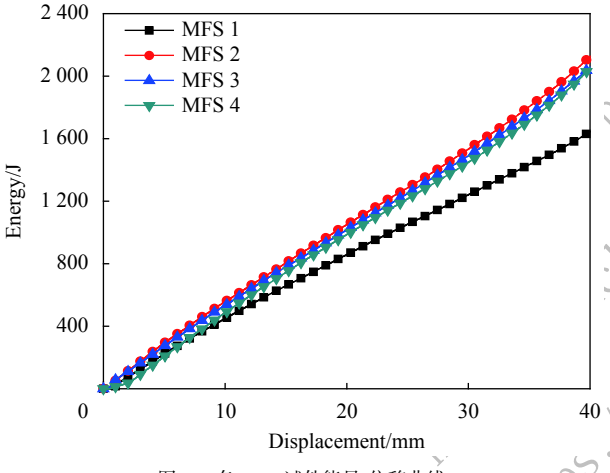


图 11　各 MFS 试件能量-位移曲线

Fig. 11　Energy-displacement curve of each MFS specimen

对于 MFS，其压缩吸收能量也随着压缩位移的增加而线性增长，将 MFS 吸收能量从小至大排序依次为 MFS1、MFS4、MFS3、MFS2，最大耗能量为 2 127.5 J，最小耗能量为 1 644.3 J，其中 MFS1 的压缩吸能量明显低于其余 3 种结构，而其余 3 种结构的能量-位移曲线相对接近。

根据前文 SCT 最大耗能量，可计算出 MFS 的理论最大耗能量，按从小到大排序依次为 MFS1、MFS4、MFS3、MFS2，理论耗能量依次为：1 620.7 J、2 035.5 J、1 906.3 J、2 178.3 J。这一理论规律也与上述实际规律一致，同时值得注意的是，根据 SCT 最大耗能量理论计算出的 MFS 的最大耗能量值总是低于实际测出的值，分析其原因是由于 MFS 的内部胞元之间及胞元与外部约束碳管之间的界面关系是利用结构上两两相切的接触形式实现，在压缩过程中，界面之间相互作用起到了增效作用，使得实际耗能量略大于理论计算值。

图 12 给出了各试件比吸能。可以看出，对于 SCT 试件，SCT4 的的比吸能最大，达到 86.0 J/g，SCT5 的比吸能最小，为 59.3 J/g，4 种 MFS 试件的比吸能则位于两者之间；对于 MFS，MFS2 的比吸能最大，其值为 75.9 J/g，MFS4 的比吸能最小，为 69.8 J/g，说明 MFS 的耗能效果相对于 SCT 而言没有增加，其原因在于 SCT5 质量为 11.53 g，其质量为 MFS 总重的 39%~51%，但其比吸能较低，因此从整体上降低了 MFS 的耗能指标。

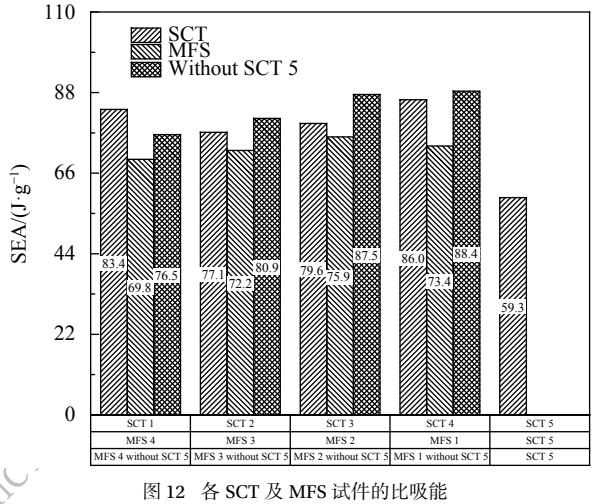


图 12　各 SCT 及 MFS 试件的比吸能

Fig. 12　Specific energy absorption of SCT and MFS specimens

假设 SCT5 不参与 MFS 的耗能，仅向内部多胞结构提供约束，将 MFS 试件的整体耗能量减去 SCT5 压缩过程中的耗能，初步计算了内部多胞结构的比吸能，如图 12 所示，可知，最大比吸能可达到 88.4 J/g，高于 SCT 试件的最大比吸能 86.0 J/g，同时随着填充碳管数量的增多，内部多胞结构比吸能逐渐降低，当为 5 根碳管时，比吸能仅为 76.5 J/g，小于单管 1 的比吸能 83.4 J/g。

从以上分析可知，外部约束管件的约束形式和比吸能显著影响着 MFS 的吸能特性，提高最外部约束元件的比吸能，选择合适的填充管件数量，改善最外部管件的约束形式可提高多胞管件+外部约束这种结构的吸能特性，可使其比吸能高于单管结构。

3.2.2　多次分段压缩吸能特性

图 13、图 14 分别为 SCT 试件及 MFS 试件多次分段和单次全行程加载耗能对比。可以看出，无论是 SCT 试件还是 MFS 试件，多次分段压缩的

总耗能量要略高于试件单次全行程压缩时的耗能量，本文认为导致这种现象的原因为：当多次分段压缩时，压缩载荷卸载后已经压缩过的试件存在损伤恢复，纤维束及内外叶等会发生部分回弹变形，因此，当再次压缩时，首先需克服纤维束及内外叶等的回弹变形，使碳管重新处于上次压缩后的损伤状态，才能进入碳纤维管纤维断裂、分层、弯曲、屈曲等典型的耗能形式，引起多次压缩过程总耗能量稍微高于单次压缩过程。

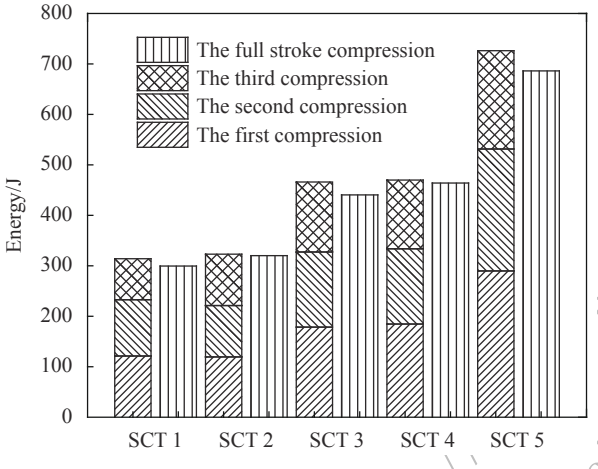


图 13 各 SCT 试件多次分段及单次全行程加载耗能对比

Fig. 13 Energy absorption comparison of multiple and full stroke compression of SCT specimens

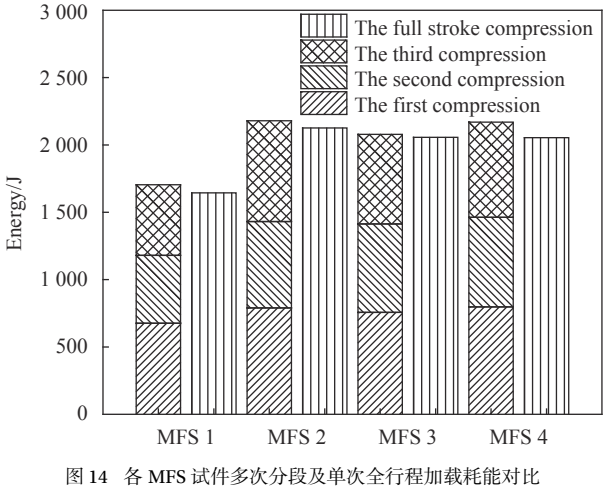


图 14 各 MFS 试件多次分段及单次全行程加载耗能对比

Fig. 14 Energy absorption comparison of multiple and full stroke compression of MFS specimens

4 结 论

以单根碳纤维增强环氧树脂基复合材料圆管(Single CFRP tube，SCT)以及由多根小尺寸 SCT 填充进大尺寸碳管的多胞结构(Multicellular filling structure，MFS)为研究对象，利用万能实验机进行准静态单次全行程及多次分段压缩实验，分析了以上两类耗能元件的失效模式及吸能特性，可得出结论如下：

(1) SCT 及 MFS 单次全行程压缩时的失效模式以及压缩载荷-位移间的关系均与多次分段压缩时相似，而多次分段压缩时的平均载荷比单次全行程压缩更大，耗能更多，说明碳纤维管作为耗能元件具有良好的多次耗能能力。

(2) MFS 最外部约束管件的比吸能显著影响着填充结构的整体吸能特性，提高最外部约束元件的比吸能，选择合适的内部填充管数量，可提高 MFS 的吸能特性，使其比吸能高于单根结构。

(3)准静态压缩时 SCT 及 MFS 的失效模式相似，不同之处在于，MFS 在压缩过程中纤维碎屑及纤维束填充满的填充结构内部空间后，挤压最外侧碳管，可使得造成最外侧碳管径向不均匀变形甚至径向挤压破裂，而 SCT 压缩时并没有此现象产生。

参考文献：

[1] REUTER Corin, TRÖSTER Thomas. Crashworthiness and numerical simulation of hybrid aluminium-CFRP tubes under axial impact[J]. Thin-Walled Structures, 2017, 117: 1-9.

[2] OTHMAN A, ABDULLAH S, ARIFFIN A K, et al. Investigating the quasi-static axial crushing behavior of polymeric foam-filled composite pultrusion square tubes[J]. Materials and Design, 2014, 63: 446-459.

[3] YAN Libo, CHOUW Nawawi, JAYARAMAN Krishnan, et al. Effect of triggering and polyurethane foam-filler on axial crushing of natural flax/epoxy composite tubes[J]. Materials and Design, 2014, 56: 528-541.

[4] ZHOU J, GUAN Z, CANTWELL W J , et al. The energy-absorbing behaviour of composite tube-reinforced foams[J]. Composites Part B: Engineering, 2018, 139: 227-237.

[5] NIKNEJAD Abbas, ASSAEE Hassan, ELAHI Seyed Ali, et al. Flattening process of empty and polyurethane foam-filled E-glass/vinylester composite tubes –An experimental study[J]. Composite Structures, 2013, 100: 479-492.

[6] GUADES Ernesto, ARAVINTHAN Thiru, MNANLO Allan, et al. Damage modelling of repeatedly impacted square fibre-reinforced polymercomposite tube[J]. Materials and Design, 2013, 47: 687-697.

[7] 马岩, 阳玉球. 圆-方异形截面复合材料管件物能量吸收机制[J]. 复合材料学报, 2015, 32(1): 243-249.
MA Yan, YANG Yuqiu. Energy absorption mechanism of

https://fhclxb.buaa.edu.cn

composite pipe fittings with circular-square cross section[J]. Acta Materiae Compositae Sinica, 2015, 32(1): 243-249(in Chinese).

[8] ZHU Guohua, SUN Guangyong, LI Guangyao, et al. Modeling for CFRP structures subjected to quasi-static crushing[J]. Composite Structures, 2018, 184: 41-55.

[9] 周昊, 郭锐, 刘荣忠等. 碳纤维增强聚合物基复合材料方形蜂窝夹层结构水下爆炸动态响应数值模拟[J]. 复合材料学报, 2019, 36(5): 1226-1234.
ZHOU Hao, GUO Rui, LIU Rongzhong, et al. Simulation on dynamic responses of carbon fiber reinfoeced polymer composite sandwich plates with square honeycomb cores subjected to water blast[J]. Acta Materiae Compositae Sinica, 2019, 36(5): 1226-1234(in Chinese).

[10] ZHOU Hao, LIU Tao, GUO Rui, et al. Numerical investigation on water blast Response of freestanding carbon fiber reinforced composite sandwich plates with square honeycomb cores[J]. Applied Composite Materials, 2019, 26: 605-625.

[11] 李喆, 孙凌玉. 复合材料薄壁管冲击断裂分析与吸能特性优化[J]. 复合材料学报, 2011, 28(4): 212-218.
LI Zhe, SUN Lingyu. Impact fracture analysis and energy absorption characteristic optimization of composite thin-walled pipe[J]. Acta Materiae Compositae Sinica, 2011, 28(4): 212-218(in Chinese).

[12] KALHOR R, AKBARSHAHI H, CASE S W, et al. Numerical modeling of the effects of FRP thickness and stacking sequence on energy absorptionof metal–FRP square tubes[J]. Composite Structures, 2016, 147: 231-246.

[13] 李晓南, 牟浩蕾, 周建, 等. 复合材料增强铝方管耐撞性数值模拟[J]. 航空材料学报, 2016, 32(2): 56-64.
LI Xiaonan, MOU Haolei, ZHOU Jian, et al. Numerical simulation of impact resistance of aluminum square tube reinforced by composite material[J]. Journal of Aeronautical Materials, 2016, 32(2): 56-64(in Chinese).

[14] ALIA R A, CANTWELL W J, LANGDON G S, et al. The energy-absorbing characteristics of composite tube-reinforced foam structures[J]. Composites, Part B: Engineering, 2014, 61: 127-135.

[15] HUSSEIN Rafea Dakhil, RUAN Dong, LU Guoxing, et al. Axial crushing behaviour of honeycomb-filled square carbon fibre reinforced plastic (CFRP) tubes[J]. Composite Structures, 2016, 140: 166-179.

[16] SUN Guangyong, LI Shunfeng, LIU Qiang, et al. Experimental study on crashworthiness of empty/aluminum foam/honeycomb-filled CFRP tubes[J]. Composite Structures, 2016, 152: 969-993.

[17] LIU Qiang, MA Jingbo, HE Zhaoheng, et al. Energy absorption of bio-inspired multi-cell CFRP and aluminum square tubes[J]. Composites Part B: Engineering, 2017, 121: 134-144.

[18] ANTALI A A, UMER R, ZHOU J, et al. The energy-absorbing properties of composite tube-reinforced aluminum honeycomb[J]. Composite Structures, 2017, 176: 630-639.

[19] ZHANG Zheyi, SUN Wei, ZHAO Yongsheng, et al. Crashworthiness of different composite tubes by experiments and simulations Composites[J]. Composites Part B: Engineering, 2018, 143: 86-95.

[20] WANG Zhonggang, LIU Jiefu. Mechanical performance of honeycomb filled with circular CFRP tubes[J]. Composites Part B: Engineering, 2018, 135: 232-241.

[21] 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 bahavior of fiber reinforced polymer-steel composite circular tube confined concrete[J]. Acta Materiae Compositae Sinica, 2019, 36(10): 2478-2485(in Chinese).

[22] 周星驰, 唐振刚, 周徐斌, 等. CFRP 圆形胞元蜂窝芯层面外剪切模量[J]. 复合材料学报, 2018, 35(10): 2777-2785.
ZHOU Xingchi, TANG Zhengang, ZHOU Xubin, et al. External shear modulus of CFRP circular cell honeycomb[J]. Acta Materiae Compositae Sinica, 2018, 35(10): 2777-2785(in Chinese).

https://fhclxb.buaa.edu.cn

复合材料学报
Acta Materiae Compositae Sinica
第 38 卷 第 9 期 9 月 2021 年
Vol. 38 No. 9 Sep 2021

DOI：10.13801/j.cnki.fhclxb.20210312.004

圆弧形单向纤维增强树脂复合材料的I型层间断裂韧性测试及分析

分享本文

康永胜[1]，张小章*[1]，王黎明[2]，李武胜[2]
（1. 清华大学 工程物理系，北京 100084；2. 核工业理化工程研究院，天津 300180）

摘 要：层合板的I型层间断裂韧性的测量方法通常为单向纤维增强树脂复合材料的末端切口 (End notched flexure, ENF) 试样的双悬臂梁 (Double cantilever beam, DCB) 试验。为了得到带有弧度的层合复合材料结构的I型层间断裂韧性，对圆弧形末端切口 (Arc-ENF) 试样进行 DCB 试验。基于梁的弯曲理论和 Irwin-Kies 公式得到 Arc-ENF 试样的柔度公式与I型临界能量释放率 G_{IC} 公式，并且利用 ABAQUS 软件对 DCB 试验进行数值模拟。最终，通过对比分析理论公式计算结果、数值模拟结果和 DCB 试验结果来验证柔度公式和 G_{IC} 公式的合理性和有效性，对带有任意弧度的 DCB 试样的I型层间断裂韧性的测试与分析具有参考价值。

关键词：Arc-ENF 试样；柔度；层间断裂韧性；数值模拟；DCB 试验
中图分类号：TB332 **文献标志码**：A **文章编号**：1000-3851(2021)09-2897-10

Test and analysis of the mode I delamination toughness of arc unidirectional fiber-reinforced resin composites

KANG Yongsheng[1], ZHANG Xiaozhang*[1], WANG Liming[2], LI Wusheng[2]
(1. Department of Engineering Physics, Tsinghua University, Beijing 100084, China; 2. Institute of Physical and Chemical Engineering of Nuclear Industry, Tianjin 300180, China)

Abstract: The test method for mode I delamination toughness of composite layers was the double cantilever beam (DCB) test with end notched flexure (ENF) specimen of unidirectional fiber-reinforced resin composites. In order to obtain the mode I delamination toughness of composite structures with curvature, the DCB test was used on the Arc-ENF specimen. The formulas of compliance and G_{IC} for Arc-ENF specimen were derived by using beam bending theory and Irwin-Kies formula, and the numerical simulation of the DCB test was finished with ABAQUS. Finally, The formulas of compliance and G_{IC} are proved to be reasonable and effective by comparing the results of theory formulas, numerical simulation and the DCB test, which have reference value for the test and analysis of mode I delamination toughness of DCB specimens with any curvature.

Keywords: Arc-ENF specimen; compliance; delamination toughness; numerical simulation; DCB test

层间是纤维增强树脂复合材料的薄弱环节，为了测量其层间断裂韧性，人们设计了不同的试验方法进行测试[1]。其中关于I型层间断裂韧性的测试，国内外均以双悬臂梁 (Double cantilever beam, DCB) 试验为基础建立了相应的标准，可参考中国标准 HB 7402—96[2] 或者美国标准 ASTM D5528—13[3]。对于 DCB 试验的数据处理，计算I型层间断裂韧性 (即I型临界能量释放率 G_{IC}) 的基本公式是基于悬臂梁弯曲理论和 Irwin-Kies 公式得到的：

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

其中：F 为载荷；δ 为位移；a 为裂纹长度；b 为试样的宽度。而在此基础上，Mostovoy 等[4] 基于剪

收稿日期：2020-10-12；修回日期：2021-03-01；录用日期：2021-03-04；网络首发时间：2021-03-12 13:46:40
网络首发地址：https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20210312.004
通信作者：张小章，教授，博士生导师，研究方向为高速旋转机械与转子动力学 E-mail: zhangxzh@mail.tsinghua.edu.cn

引用格式：康永胜，张小章，王黎明，等. 圆弧形单向纤维增强树脂复合材料的I型层间断裂韧性测试及分析 [J]. 复合材料学报，2021，38(9)：2897-2906.
KANG Yongsheng, ZHANG Xiaozhang, WANG Liming, et al. Test and analysis of the mode I delamination toughness of arc unidirectional fiber-reinforced resin composites[J]. Acta Materiae Compositae Sinica, 2021, 38(9): 2897-2906(in Chinese).

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

切修正梁的分析发展出简单梁理论 (Simple beam theory, SBT)，Alfano 等[5] 考虑了铁摩辛柯梁得到了 SBT-T 理论；Williams[6] 通过在 DCB 试样中增加一个长度Δ来替代梁的剪切效应和根部旋转的影响，发展出了修正梁理论 (Corrected beam theory, CBT)；Berry[7] 为了分析 DCB 实验数据，提出了试验柔度法 (Experimental compliance method, ECM)，柔度 C 的表达式为

$$C=\frac{\delta}{F}=ka^n \tag{2}$$

其中：k 和 n 为待确定的常数；F 为载荷；δ为位移。标准中并没有明确处理 DCB 试验数据的方法，需要根据实际的材料性能和试验情况来确定。

而在纤维增强树脂复合材料层间分层的数值模拟分析方面，马存旺等[8] 和 Tabiei 等[9] 做了详细的综述，主要有两种基本方法：一种是基于断裂力学理论的虚拟闭合裂纹技术[10] (Virtual crack closure technique，VCCT)；另一种是基于唯象模型的内聚力模型方法[11-12] (Cohesive zone model，CZM)。由于裂纹尖端应力奇异性的存在，使得 VCCT 方法的使用受到限制，对参数的选取要求较多，因而大多数研究人员采用 CZM 方法来模拟分析复合材料的层间分层。CZM 的核心是牵引-分离法则所表征的界面本构关系，其形式多样，如双线性模型[13]、梯形模型[14]、多项式模型[15] 以及指数型模型[16] 等，Alfano 等[17] 采用三种不同的内聚力模型进行模拟，模拟结果均与试验数据符合较好，不同的是在裂纹开始时的最大载荷预测上，三种模型存在差异；Li[18-20] 采用双线性本构关系的 CZM 进行模拟，但是由于层间开裂过程中存在“纤维桥联”现象，建议模型的软化段采用三线性形式来表征纤维桥联作用；Morais 等[21] 在 DCB 试验中也观察到了纤维桥联现象，其利用 ABAQUS 软件的 VUMAT 子程序接口，将双线性内聚力模型嵌入到单向纤维增强复合材料 DCB 试验的有限元模拟中，同样发现 CZM 的软化段采用双线性、三线性时的模拟结果比线性软化更接近试验结果；Carlos 等[22] 证明了材料损伤后的软化形式是和其 R 曲线直接相关的，建议采用双线性的软化形式来表征随着裂纹扩展而增大的断裂韧性。但是 CZM 在模拟分层时自身存在一些基本问题，包括粘聚区的粘结强度、尺寸的确定，以及尖端应力的振荡奇异性等问题，这些会导致模拟结果的不准确或模拟时结果的不收敛。为了避免上述问题，Huang 等[23] 通过观察实际复合材料的层合结构，认为层间性质可用树脂的力学性能替代，而由于层间的厚度远小于材料结构本身的尺寸，所以需要结合参数修正法 (Modifying coefficient，MC) 来确定其真实应力，本文则利用该方法结合 ABAQUS 软件来实现圆弧形末端切口 (Arc-ENF) 试样的 DCB 试验模拟。

标准中的 DCB 试验要求试样是单向纤维增强复合材料样条，但对于复合材料的实际工程应用而言，其结构形式复杂多样，其中带有弧度的材料结构是整体设计时的主要关注点。尽管这些部分的 I 型层间断裂韧性有时可以通过在相同工艺制度下加工成的带有预制裂纹的样条进行测试，但是对于类似缠绕成型的复合材料成型工艺，制作这样的样条具有一定的难度，而且人们希望得到尽量接近工程应用的材料结构的 I 型层间断裂韧性。为此，本文以纯环向缠绕成型的带有预制裂纹的 Arc-ENF 试样为例，探究如何从带有任意弧度的单向纤维增强复合材料试样的 DCB 试验中确定其 I 型临界能量释放率 G_{IC}。

本文的研究内容分为三部分：第一部分介绍了曲梁的弯曲变形方程与 Arc-ENF 试样的 DCB 试验的柔度公式、G_{IC} 公式的推导；第二部分介绍 DCB 试验以及有限元模拟；第三部分对比分析理论计算结果、有限元模拟结果与试验结果，讨论柔度公式和 G_{IC} 公式的合理性。

1　Arc-ENF 试样的 DCB 试验数据处理公式

本部分研究内容中介绍的 Arc-ENF 试样的 DCB 试验数据处理公式，指的是 DCB 试验中 Arc-ENF 试样的柔度公式与层间 I 型临界能量释放率 G_{IC} 公式。这两个公式的推导过程是类比标准 DCB 试验中的公式推导思路，从基本的梁的变形理论出发得到曲梁的端部载荷与位移之间的关系，再根据试验柔度法，即式 (2)，采用幂函数拟合得到 Arc-ENF 试样的柔度公式，最后利用 Irwin-Kies 公式结合柔度公式得到 Arc-ENF 试样的 G_{IC} 公式。需要说明的是，本文是基于均质材料得到曲梁的弯曲变形方程，并假设当纤维增强复合材料的层间厚度远小于单层厚度，且层间无损伤或破坏时，可将纤维增强复合材料看作均质材料。

1.1　曲梁弯曲变形理论

根据平面假设，在纯弯曲条件下对曲梁的弯曲变形取一小段微元进行分析，如图 1 所示。令

https://fhclxb.buaa.edu.cn
https://fhclxb.buaa.edu.cn

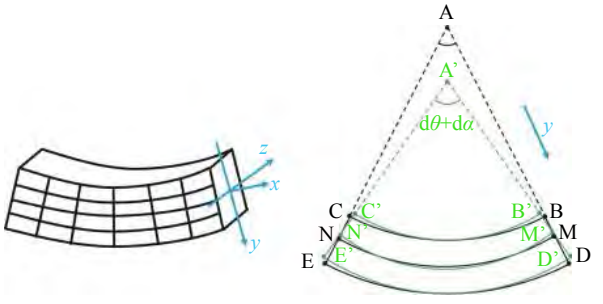


图 1 曲梁的弯曲变形图

Fig. 1 Bending deformation of the curved beam

曲梁的厚度为 h，宽度为 b，并设 y 轴的原点位于 B 点 (变形后为 B′点)，中性层的位置为 y_0，而变形前的 B 点曲率半径 AB 为 R_{in}，变形后的 B′点曲率半径 A′B′为 R_1，那么由 MN 曲线和 M′N′曲线的弧长相等可得：

$$(R_{\text{in}}+y_0)\mathrm{d}\theta=(R_1+y_0)(\mathrm{d}\theta+\mathrm{d}\alpha) \tag{3}$$

再由几何关系，可得纯弯曲条件下曲梁的轴向 (x 方向) 应变为

$$\varepsilon_x=\frac{y-y_0}{y+R_{\text{in}}}\cdot\frac{R_{\text{in}}-R_1}{y_0+R_1} \tag{4}$$

最后，由静力平衡关系，可得中性层位置的表达式为

$$y_0=\frac{h}{\ln((R_{\text{in}}+h)/R_{\text{in}})}-R_{\text{in}} \tag{5}$$

而变形后的曲率半径为

$$R_1=R_{\text{in}}-\frac{y_0+R_{\text{in}}}{g_{\text{h}}\cdot\dfrac{E_1 b}{M_z}+1} \tag{6}$$

其中：E_1 为梁的杨氏模量 (沿 x 方向)；M_z 为弯矩；g_{h} 为常数，其表达式如下：

$$g_{\text{h}}=\frac{h^2}{2}-(2y_0+R_{\text{in}})h+(y_0+R_{\text{in}})^2\ln\left(\frac{R_{\text{in}}+h}{R_{\text{in}}}\right) \tag{7}$$

考虑到 Arc-ENF 试样的 DCB 试验，下面以圆心角为 90°，中性层的半径为 R_0 的曲梁为例，建立起其弯曲变形方程，受力方式如图 2 所示。由静力平衡条件，可得轴力、剪力和弯矩的表达式为

$$F_{\text{N}}(\theta)=-F\cdot\sin\left(\frac{\pi}{2}-\theta\right) \tag{8}$$

$$F_{\text{S}}(\theta)=F\cdot\cos\left(\frac{\pi}{2}-\theta\right) \tag{9}$$

$$M(\theta)=FR_0\cdot\sin\left(\frac{\pi}{2}-\theta\right) \tag{10}$$

其中，$0\leqslant\theta\leqslant0.5\pi$。

对于曲梁的弯曲变形计算，相对于直角坐标系，极坐标系中的表达更为简洁，所以下面给出了曲梁的弯曲变形方程的极坐标表达式：

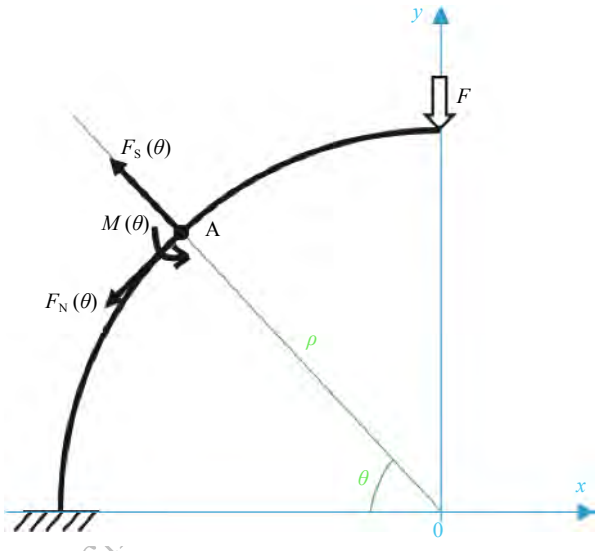


图 2 曲梁的受力分析图

Fig. 2 Forces analysis of the curved beam

$$\frac{\mathrm{d}^2\rho}{\mathrm{d}\theta^2}=\rho+\frac{2}{\rho}\left(\frac{\mathrm{d}\rho}{\mathrm{d}\theta}\right)^2-\frac{\left(\rho^2+\left(\dfrac{\mathrm{d}\rho}{\mathrm{d}\theta}\right)^2\right)^{1.5}}{R(\theta)\cdot\rho} \tag{11}$$

其中，$R(\theta)$ 为弯曲后的曲率半径，可由式 (6) 得到，而该式的详细推导过程详见附录 A。

这里说明一下式 (11) 中的非线性项。首先，标准[2, 3] 中 DCB 试验的断裂韧性公式是基于直梁的挠度微分方程得到的，即

$$\frac{\mathrm{d}^2w}{\mathrm{d}x^2}=\pm\frac{M(x)}{EI_Z}\cdot\left[1+\left(\frac{\mathrm{d}w}{\mathrm{d}x}\right)^2\right]^{\frac{3}{2}} \tag{12}$$

其中：w 为挠度；$M(x)$ 为弯矩；E 为梁方向的模量；I_Z 为截面惯性矩。该式在小变形假设的条件下由于梁的挠度和转角都很小，所以可以忽略二次项 $(\mathrm{d}w/\mathrm{d}x)^2$，进而得到解析解。而式 (11) 中的二次项 $(\mathrm{d}\rho/\mathrm{d}\theta)^2$ 需要在一定条件下才能够忽略：对于圆弧形梁，无变形时的极坐标方程为 ρ=R，此时圆弧形梁在直角坐标系下的斜率表达式为 $\mathrm{d}y/\mathrm{d}x$=$\cot\theta$，发生变形后，斜率表达式为

$$\left(\frac{\mathrm{d}y}{\mathrm{d}x}\right)_{\text{deformation}}=\frac{\rho\cos\theta+\dfrac{\mathrm{d}\rho}{\mathrm{d}\theta}\sin\theta}{\rho\sin\theta-\dfrac{\mathrm{d}\rho}{\mathrm{d}\theta}\cos\theta} \tag{13}$$

那么，当$|(\mathrm{d}y/\mathrm{d}x)_{\text{deformation}}-\cot\theta|\ll1$，即梁的变形很小时，认为可忽略式 (11) 中的二次项 $(\mathrm{d}\rho/\mathrm{d}\theta)^2$，化简可得

$$\frac{\mathrm{d}\rho}{\mathrm{d}\theta} \ll \left(\rho \cdot \frac{(\sin\theta)^2}{1+\sin\theta\cdot\cos\theta}\right)_{\max} = 1.333\rho \tag{14}$$

因此，当 $\mathrm{d}\rho/\mathrm{d}\theta \ll 1.333\rho$ 时，可以忽略二次项 $(\mathrm{d}\rho/\mathrm{d}\theta)^2$ 来对式 (11) 进行简化。

但是本文为了避免非线性所引起的误差导致最终结果不合理，便基于欧拉法利用 MATLAB 编写了式 (11) 的数值积分求解方法，以下关于曲梁的弯曲变形均由此计算得到。

1.2　柔度公式与 I 型临界能量释放率 G_{IC} 公式

为了得到 Arc-ENF 试样 DCB 试验的柔度公式，需要计算圆弧形曲梁的端部载荷与端部位移之间的关系。基于上述介绍的 MATLAB 数值积分程序，以两种不同弧长 (圆心角分别为 90°和 45°) 的曲梁为例，计算其不同载荷下的弯曲变形图，如图 3 和图 4 所示。其中，图 3 中施加的端部载荷为 5~45 N 的 9 组载荷值，中间间隔为 5 N；而图 4 中施加的端部载荷为 11~110 N 的 10 组载荷值，中间间隔为 11 N。之所以前者载荷值较小，是因为在大载荷作用下梁的变形过大，不满足梁变形计算的假设，导致无法计算。

从图 3 和图 4 中的变形图中可以得到曲梁的端部载荷与端部位移之间的关系，如图 5 所示。从图 5 中的四条端部载荷-位移曲线，可以看出：(1) 当载荷较低时，曲梁变形后的最大端部位移和端部载荷呈线性关系，且拟合得到的直线斜率，即曲梁的柔度 C，不仅与载荷的方向 (载荷向上或者向下) 有关，也与圆心角大小 (即曲梁的弧长) 也有关；(2) 当载荷进一步增大时，会出现非线性增长，比较明显的是图 5(a) 中的蓝色曲线 (对应图 3(b) 中的曲梁变形图)。

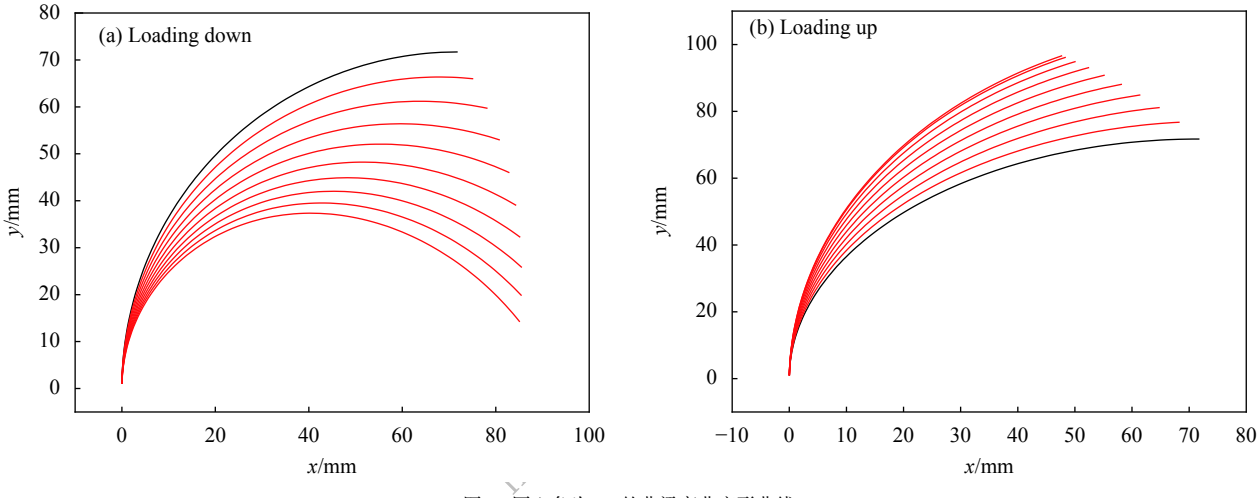


图 3　圆心角为 90°的曲梁弯曲变形曲线

Fig. 3　Deformation curves of the curved beam with circumference angle 90°

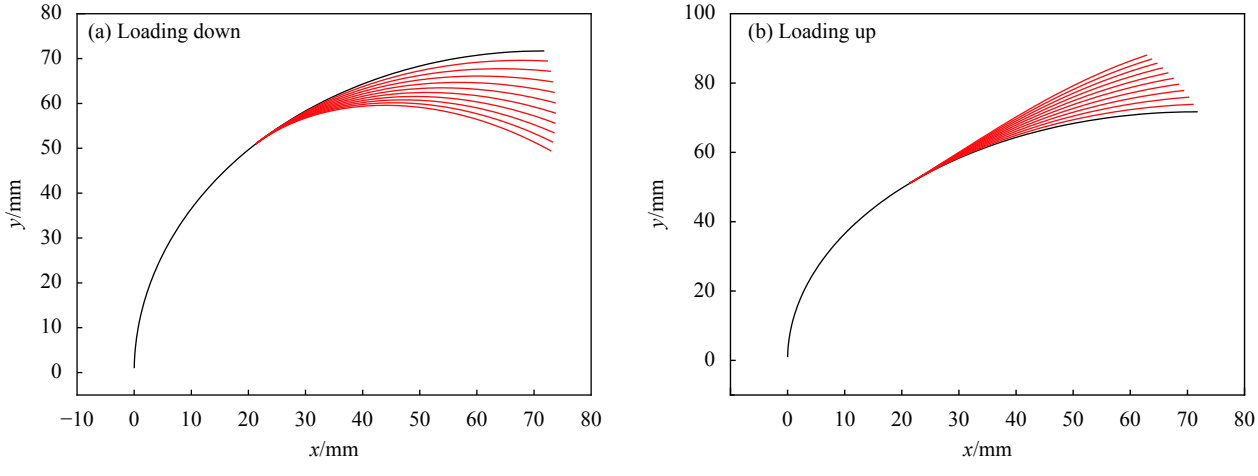


图 4　圆心角为 45°的曲梁弯曲变形图曲线

Fig. 4　Deformation curves of the curved beam with circumference angle 45°

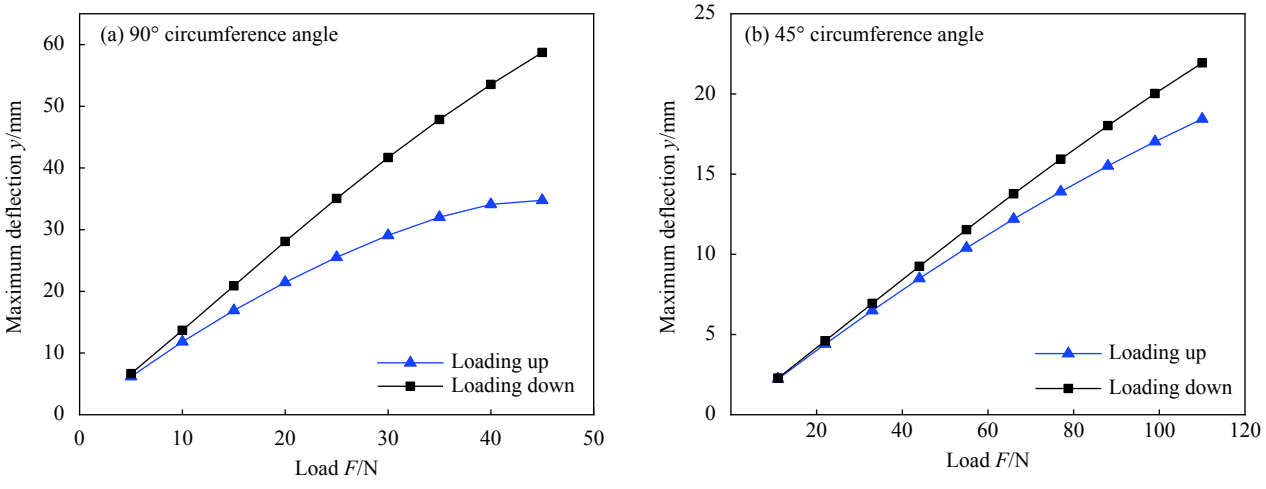


图 5 曲梁的端部载荷与端部位移关系曲线

Fig. 5 Load-displacement curve on the end of the curved beam

因此，可以认为对于不同弧长的曲梁，当曲梁的形状参数和材料参数确定的情况下，当载荷小于某一定值 F_{const} 时，其柔度 C 为定值。

对于给定值 F_{const} 的确定，需要先设定一个直线拟合的最小相关系数 $(R^2)_{\min}$，当通过端部载荷-位移曲线 (图 5) 中的前 n 个数据点拟合的直线恰好满足该值时，第 n 个数据点对应的载荷值便为 F_{const}。而且该值是下面推导得到的柔度公式和 G_{IC} 公式的适用条件，即 DCB 试验中任意裂纹长度 (对应曲梁的弧长) 下的载荷值应该不大于对应的 F_{const}。

基于上述关于曲梁弯曲变形的计算，可以得到 Arc-ENF 试样在 DCB 试验中的柔度公式和 G_{IC} 公式，具体过程如下。

(1) 将 90°圆心角的曲梁均匀分成 22 份，曲梁的参数取自表 1 和表 2 (曲梁的厚度为试样厚度的一半)，利用 MATLAB 计算不同弧长的曲梁的弯曲变形图，从而得到端部载荷-位移曲线。

(2) 在 $(R^2)_{\min}$=0.99 的条件下对载荷-位移数据点进行直线拟合，得到曲梁不同弧长下的柔度 C_1 (端部载荷方向向上) 与 C_2(端部载荷方向向下)，进而得到 Arc-ENF 试样的柔度 C=C_1+C_2，对应图 6 中的黑色数据点。

(3) 基于 ECM 理论，即式 (2)，采用 MATLAB 的 Curve Fitting 功能进行幂函数 (y=kx^n) 拟合，可得此 Arc-ENF 试样的柔度曲线，即图 6 中的红色曲线，以及对应的柔度公式：

$$C = 6.410\times10^{-6}\cdot a^{2.732} \tag{15}$$

(4) 联立式 (15) 与 Irwin-Kies 公式 $G=\dfrac{F^2}{2b}\cdot\dfrac{\mathrm{d}C}{\mathrm{d}a}$，

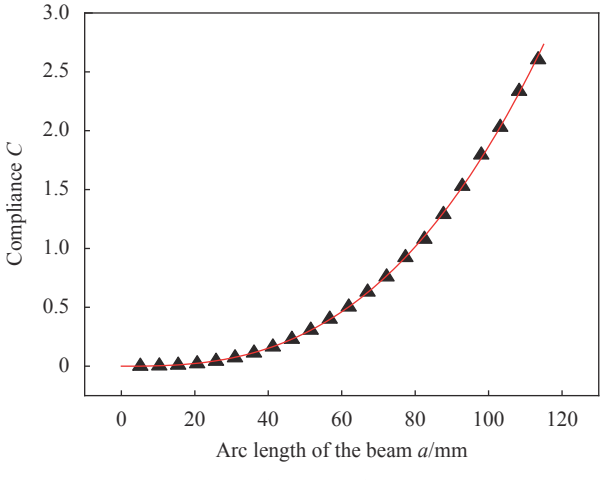


图 6 曲梁的柔度曲线

Fig. 6 Compliance curve of the curved beam

可得 Arc-ENF 试样的 I 型临界能量释放率 G_{IC} 为

$$G_{\text{IC}} = 1.751\times10^{-5}\cdot\frac{F^2}{2b}\cdot a^{1.732} \tag{16}$$

其中：F 为端部载荷；b 为试样宽度；a 为裂纹长度。

2 Arc-ENF 试样的 DCB 试验

2.1 DCB 试验介绍

本文在 DCB 试验中所使用拉伸试验机为深圳三思纵横材料万能试验机，而 Arc-EFN 试样形式如图 7 所示，该试样是通过湿法缠绕成型工艺制成的，其纤维材料为 T700，树脂基体为采用一定配方配制的热固性树脂。试样的几何参数列于表 1，力学性能参数列于表 2。

在进行 DCB 试验时，如图 8 所示，通过夹持上下铰链的页片而垂直加载，试样的左端为自由端，不施加约束。而从初始裂纹开始，每隔 5 mm

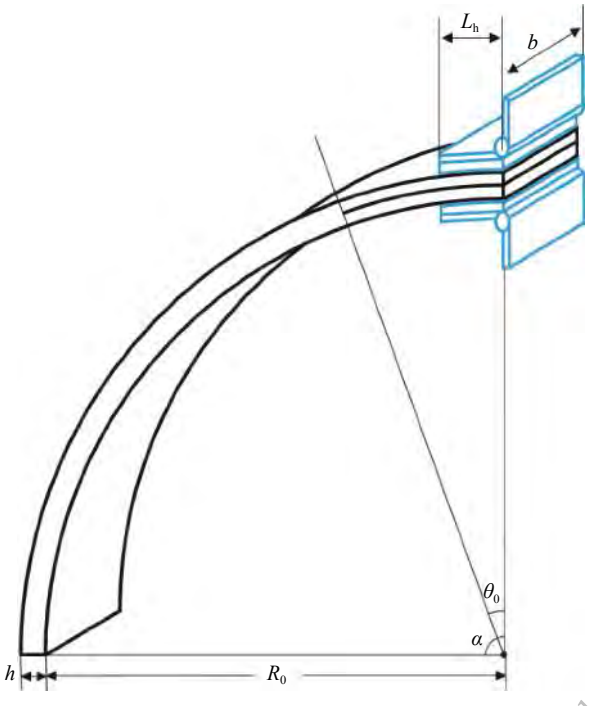


图 7　双悬臂梁 (DCB) 试验模型图

Fig. 7　Model of the double cantilever beam (DCB) test

进行一次标记，试验记录的裂纹长度范围是 30 ~ 65 mm，中间间隔为 5 mm。

本文利用 ABAQUS 软件对 Arc-ENF 试样的 DCB 试验进行有限元模拟分析。考虑到整体结构的对称性，选择二维实体模型进行数值计算，如图 9 所示。在单元类型的选择上，上、下层复合材料选用 CPS4R 单元，而层间选用 CPS4 单元 (可以避免沙漏问题)。而关于边界条件，这里只在端点 A 的上下端设置位移载荷条件，位移值均为 15 mm；对于模型的网格密度，圆弧试样环向的单元尺寸为 1 mm，上、下层厚度方向的网格密度均为 4，层间为 1。



图 8　DCB 试验实物图

Fig. 8　Picture of the DCB test

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

表 1　圆弧形末端切口 (Arc-ENF) 试样的几何参数

Table 1　Geometry parameters of the Arc-end notched flexure (Arc-ENF) specimens

Width b/mm	Thickness h/mm	Inside radius R_0/mm	Central angle α	Initial crack length/mm	Central angle of the initial crack length θ_0	Length of the hinge L_h/mm
25	2	71	90°	30	23.87°	25

表 2　Arc-ENF 试样的力学性能参数

Table 2　Mechanical properties of the Arc-ENF specimens

Longitudinal modulus E_{11}/GPa	Transverse modulus E_{22}, E_{33}/GPa	Poisson ratio ν_{12}, ν_{13}, ν_{23}	Shear modulus in plane G_{12}, G_{13}/GPa	Transverse shear modulus G_{23}/GPa
160	8	0.3	5	3.08

2.2　有限元计算模型

在层间模型的选择上，这里采用的是 Huang 等[23] 的方法，基于树脂基体的力学模型进行建立，失效准则采用 Tsai-Wu 准则：

$$K_h F_1\left(\sigma_{11}^{SL}+\sigma_{22}^{SL}+\sigma_{33}^{SL}\right)+K_h^2 F_{11}\left[\left(\sigma_{11}^{SL}\right)^2+\left(\sigma_{22}^{SL}\right)^2+\left(\sigma_{33}^{SL}\right)^2-\sigma_{11}^{SL}\sigma_{22}^{SL}-\sigma_{11}^{SL}\sigma_{33}^{SL}-\sigma_{22}^{SL}\sigma_{33}^{SL}\right]+K_h^2 F_{44}\left[\left(\sigma_{12}^{SL}\right)^2+\left(\sigma_{13}^{SL}\right)^2+\left(\sigma_{23}^{SL}\right)^2\right]\geqslant 1 \tag{17}$$

其中，

$$F_1=\frac{1}{\sigma_{u,t}^{m}}-\frac{1}{\sigma_{u,c}^{m}},\ F_{11}=\frac{1}{\sigma_{u,t}^{m}\sigma_{u,c}^{m}},\ F_{44}=\frac{1}{(\sigma_{u,s}^{m})^2}$$

而 $\sigma_{u,t}^{m}$，$\sigma_{u,c}^{m}$ 和 $\sigma_{u,s}^{m}$ 分别为层间的拉伸强度、压缩强度与剪切强度，需要通过纯树脂的力学性能测试试验来确定，而修正系数 K_h 的确定是通过如下步骤进行的。首先将试验数据代入 G_{IC} 的计算公式 (16) 中得到其平均值 1 040 J/m^2；然后将该值

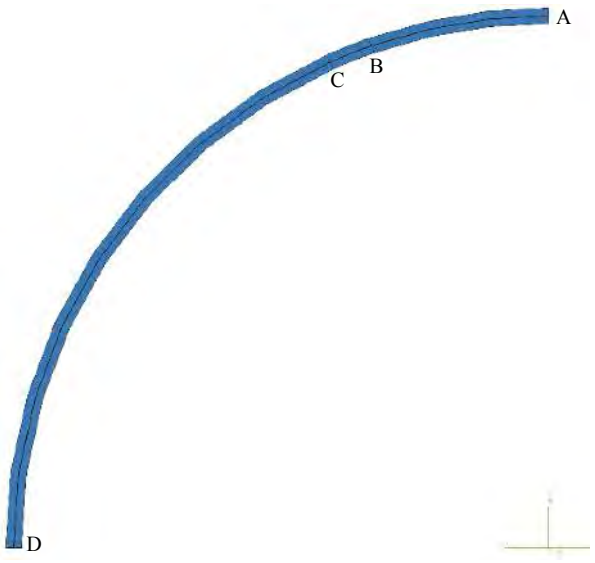


图 9 Arc-ENF 试样的有限元模型

Fig. 9 Finite element model of the Arc-ENF specimen

与初始裂纹长度 30 mm 代入式 (16) 中得到理论情况下的初始裂纹开裂所对应的载荷；将该载荷设置为 DCB 有限元模型的最大载荷，则可得到该载荷下的裂纹尖端应力值$\{\sigma_i^{\mathrm{SL}}\}$；最终，将应力值带入 Tsai-Wu 准则中，即式 (17) 中，便可以确定修正系数 K_{h} 大小为 3.27。

模型中没有设置 AB 段为刚体条件，这样数值模拟所得到的位移值实际上对应的是，考虑铰链部分的刚体变形影响而得到的修正试验位移值结果。有限元模拟中所需要的几何参数与材料参数分别列于表 1 和表 2 中。层间模型的具体参数列于表 3 中。

3 结果分析及讨论

本部分将通过对比 DCB 试验结果、理论计算结果以及有限元模拟结果来讨论利用 DCB 试验确定 Arc-ENF 试样 I 型临界能量释放率 G_{IC} 的合理性。

表 3 Arc-ENF 试样层间模型参数

Table 3 Parameters of the interlamination of the Arc-ENF specimen

Width of the interlamination/mm	Modulus E/GPa	Poisson ratio ν	Tensile strength $\sigma_{\mathrm{u,t}}^{\mathrm{m}}$/MPa	Compressive strength $\sigma_{\mathrm{u,c}}^{\mathrm{m}}$/MPa	Shear strength $\sigma_{\mathrm{u,s}}^{\mathrm{m}}$/MPa	Correction factor K_{h}
0.01	3	0.3	80	105	51	3.27

对于试验结果的计算，由于理论推导和有限元模拟都没有考虑 DCB 试验中 Arc-ENF 试样的铰链夹持方式，而铰链与试样粘结部分在试验过程中并不会发生形变，所以需要对 DCB 试验中记录的位移值进行修正，即

$$\delta = \delta_{\mathrm{test}} + \Delta\delta \tag{18}$$

其中：δ_{test} 为试验记录的位移值，而 $\Delta\delta$ 为铰链引起的位移值的修正。这里假设试样未与铰链页片粘结的端部，在试验过程中其位移、转角与无铰链情况下直接加载试样时是相同的，那么修正位移便可通过计算弧长为 L_{h} 的曲梁的位移-载荷曲线来获得。利用 2.1 小节的计算方法可得：

$$\Delta\delta = 0.0340F + 0.0031 \tag{19}$$

最终将试验记录的载荷、修正后的位移与裂纹长度代入到式 (15) 与 (16) 中，可得到载荷-位移曲线，裂纹长度-柔度曲线和裂纹长度-G_{IC} 曲线 (即 R 曲线)，分别如图 10、11、12 所示。

但对于理论计算和有限元模拟这两种方法而言，想要得到上述三类曲线，是无法像 DCB 试验那样通过载荷值、位移值和裂纹长度值进行计算的；而是相反的思路，需要首先给出 G_{IC} 的数值，然后再确定载荷值、位移值或裂纹长度值中任意一个值的条件下，来得到另外两个值的大小 (无论给定这三个值中的哪个值，所确定的上述三种曲线是相同的)，最终，以试验记录的裂纹长度值作为给定值来进行计算分析。

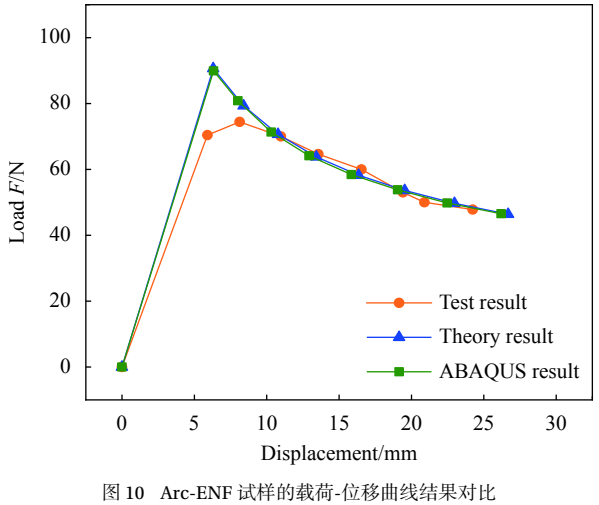


图 10 Arc-ENF 试样的载荷-位移曲线结果对比

Fig. 10 Comparison of load-displacement curves for the Arc-ENF specimen

https://fhclxb.buaa.edu.cn

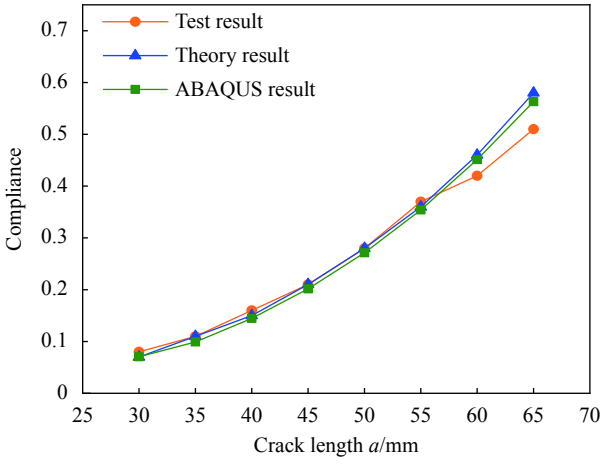


图 11　Arc-ENF 试样的柔度曲线结果对比

Fig. 11　Comparison of compliance curves for the Arc-ENF specimen

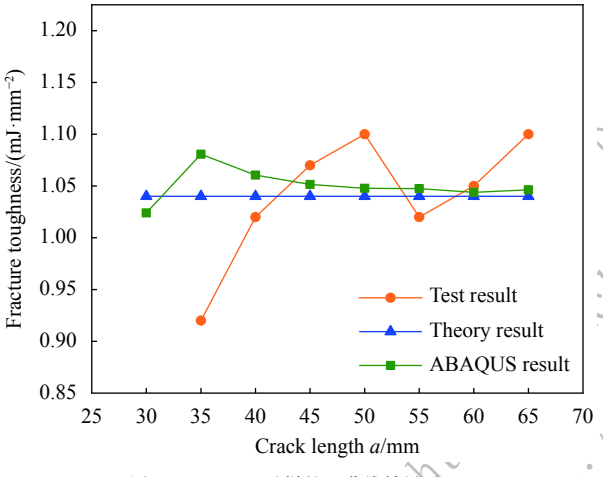


图 12　Arc-ENF 试样的 R 曲线结果对比

Fig. 12　Comparison of R-curves for the Arc-ENF specimen

本文将试验数据计算得到的 G_{IC} 的平均值 1 040 J/m^2 来作为有限元和理论计算的输入参数，同时依照试验记录的数据点中的裂纹长度来给定裂纹长度值。那么，对于理论计算，可以通过式 (15) 与 (16) 来反算得到相应的载荷值与位移值，最终确定载荷-位移曲线，裂纹长度-柔度曲线和 R 曲线，分别如图 10、11、12 所示；对于有限元模拟，可以确定任意裂纹长度 (这里认为有限元模型中裂纹尖端位于未破坏的层间单元和已破坏的层间单元之间) 所对应的载荷值与位移值，然后按照试验数据处理思路得到，如图 10、11、12 所示。

下面将分析与讨论不同方法所得到的结果的差异。

理论计算结果：由于已给定 G_{IC}=1 040 J/m^2，因此，理论计算结果的 R 曲线是一条直线。而其载荷-位移曲线和裂纹长度-柔度曲线则可认为是一种理想状态 (指的是理论公式推导过程中的各种假设条件) 下的结果。

对于有限元模拟所得到的结果，可以看出其载荷位移曲线及柔度曲线与理论结果很接近，说明了理论计算结果的合理性；而从 R 曲线中可以看出，随着裂纹长度的增加，层间断裂韧性逐渐趋于稳定。

而 DCB 试验结果与上述两种方法所得结果的差异较大，目前认为主要是纤维桥联现象导致的，且纤维桥联现象的影响程度与裂纹长度有关：(1) 在层间初始开裂时，几乎无纤维桥联现象，所以图 10 中初始数据点的载荷值和位移值都偏小，且得到的图 12 中的也 G_{IC} 较小；(2) 随着层间开裂的扩展，纤维桥联的影响逐渐变大，使得图 10 中试验结果的数据点与其他两种方法得到的数据点很接近，而实际试验数据计算得到的 G_{IC} 是包含纤维桥联的影响的，为 I 型断裂所需的总能量，所以图 12 中的 R 曲线是呈上升趋势；(3) 至于图 12 中试验数据得到的最后两个数据点的位移值较小，这里认为有可能是测量的误差导致的，因为后期的裂纹扩展，纤维桥联现象在裂纹尖端区域很明显，比如图 8 中的 Arc-ENF 试样，试验记录时认为裂纹尖端落在 (从左往右数) 第三个红色区域，但实际如果考虑纤维桥联现象，可以认为裂纹尖端落在 (从左往右数) 第四个区域中。这两个数据点也导致了图 11 中柔度值的偏低。

因此，对于 DCB 试验的测量值和计算结果而言，导致其与理论和模拟计算结果差异的因素包括裂纹尖端的层间界面变形，加载过程中载荷方向的偏折以及层间开裂时纤维桥联的作用，其中纤维桥联的作用占主导。

最后，来综合对比图 10、11 和 12 中三种方法所计算得到的结果，可以发现，当裂纹长度介于 40 mm 和 55 mm 之间时，数据点之间的结果相近，差异较小，所以可以认为这段区域是裂纹的稳定扩展区域，最终计算每种方法在这一区域的 I 型临界能量释放率的平均值 G_{IC}，可得有限元结果为 1 049 J/m^2，试验结果为 1 053 J/m^2。比理论计算所用的 1 040 J/m^2 要分别高出 0.87% 和 1.25%，可认为这一误差比较小，说明本文推导的柔度公式和 G_{IC} 公式具有一定的合理性。

需要注意的是，上述计算的 G_{IC} 结果是包含纤维桥联作用的影响的，但对于实际工程应用中

https://fhclxb.buaa.edu.cn

的一些材料结构，往往当纤维桥联还没起作用时便认为结构已失效，此时DCB试验中得到的初始G_{IC}具有一定的参考价值。对于确定DCB试验中纤维桥联作用的影响，还需要更进一步的研究。

4 结 论

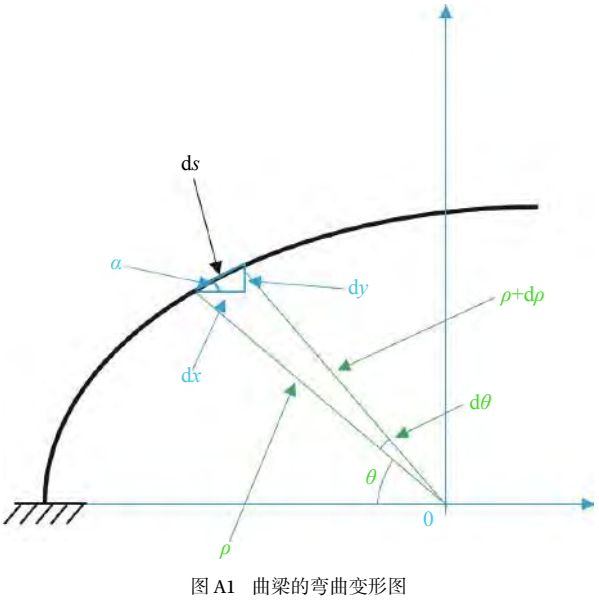
(1) 推导了极坐标系下曲梁的弯曲变形方程，并利用MATLAB实现了该非线性方程的数值积分求解。

(2) 根据曲梁的弯曲变形计算结果，结合ECM理论得到了圆弧形末端切口(Arc-ENF)试样双悬臂梁(DCB)试验的柔度公式；再结合Irwin-Kies公式确定了Arc-ENF试样DCB试验的I型临界能量释放率G_{IC}计算公式。

(3) 利用数值模拟方法分析了Arc-ENF试样DCB试验，通过对比数据，验证了结论(2)中公式的合理性；同时说明了Arc-ENF试样DCB试验能够得到Arc-ENF试样的I型临界能量释放率G_{IC}，这对具有任意弧度的DCB试样的I型层间断裂韧性的测试与分析具有参考价值。

附录A 曲梁弯曲变形方程的推导

曲梁弯曲后的变形图如图A1所示，其中取一小段微元ds，其直角坐标系下的位置为(x, y)，对应的微元分量为dx和dy；其极坐标系下的位置为(ρ, θ)，对应的微元分量为dρ和dθ，那么能够得到微元ds的表达式为



图A1 曲梁的弯曲变形图

Fig. A1 Deformation of the curved beam

$$ds=\sqrt{(dx)^2+(dy)^2}=\sqrt{(d\rho)^2+(\rho d\theta)^2} \tag{A.1}$$

由高等数学可知，直角坐标系中曲线上任意一点的曲率半径为

$$R=\frac{ds}{d\alpha}=\pm\frac{(1+(dy/dx)^2)^{1.5}}{d^2y/dx^2} \tag{A.2}$$

式中的正、负号分别对应曲线的下凹和上凸，对于图A1中的曲线，应取负号。而根据直角坐标与极坐标的相互转化关系：

$$x=-\rho\cdot\cos\theta,\ y=\rho\cdot\sin\theta,\ 0\leqslant\theta\leqslant\pi \tag{A.3}$$

可得如下关系式：

$$\frac{dy}{dx}=\frac{dy/d\theta}{dx/d\theta}=\frac{\rho\cos\theta+\frac{d\rho}{d\theta}\sin\theta}{\rho\sin\theta-\frac{d\rho}{d\theta}\cos\theta} \tag{A.4}$$

$$\frac{d^2y}{dx^2}=\frac{d(y')/d\theta}{dx/d\theta}=\frac{\rho\frac{d^2\rho}{d\theta^2}-2\left(\frac{d\rho}{d\theta}\right)^2-\rho^2}{\left[\rho\sin\theta-\frac{d\rho}{d\theta}\cos\theta\right]^3} \tag{A.5}$$

联立公式(A.2)、(A.4)和(A.5)，可得图A.1中曲线在极坐标系下任意一点的曲率半径表达式为

$$R=-\frac{\left(\rho^2+\left(\frac{d\rho}{d\theta}\right)^2\right)^{1.5}}{\rho\frac{d^2\rho}{d\theta^2}-2\left(\frac{d\rho}{d\theta}\right)^2-\rho^2} \tag{A.6}$$

该式经过变换即为正文中的式(11)。

参考文献：

[1] 马存旺, 吴伟伟, 鲁国富, 等. 整体复合材料结构分层特性研究进展(三)[J]. 飞机设计, 2015, 35(1)：13-24.
MA Cunwang, WU Weiwei, LU Guofu, et al. Development on delamination characteristics of integrated composite structures: Part III[J]. Aircraft Design, 2015, 35(1): 13-24(in Chinese).

[2] 碳纤维复合材料层合板I型层间断裂韧性G_{IC}试验方法: HB 7402—96[S]. 北京：中国航空工业总公司, 1996.
Test of the Mode I interlaminar fracture toughness of carbon-fiber composite laminates: HB 7402—96[S]. Beijing: Aviation Industry Corporation of China, 1996(in Chinese).

[3] ASTM International: Standard test method for mode I interlaminar fracture toughness of unidirectional fiber-reinforced polymer matrix composites: ASTM D5528—13[S]. US: West Conshohocken, 2013.

[4] MOSTOVOY S, CROSLEY P, RIPLING E J. Use of crack-line loaded specimens for measuring plane-strain fracture

toughness[J]. Journal of Materials, 1967, 2(3): 661-681.

[5] ŠKEC L, ALFANO G, JELENIC G. Enhanced simple beam theory for characterising mode-I fracture resistance via a double cantilever beam test[J]. Composites Part B: Engineering, 2019, 167: 250-262.

[6] WILLIAMS J G. End corrections for orthotropic DCB specimens[J]. Composites Science and Technology, 1989, 35: 367-376.

[7] BERRY J P. Some kinetic considerations of the Griffith criterion of fracture-I: Eqns of motion at constant deformation[J]. Journal of the Mechanics & Physics of Solids, 1960, 8: 216-270.

[8] 马存旺, 李志国, 鲁国富, 等. 整体复合材料结构分层特性研究进展(二)[J]. 飞机设计, 2014(6): 32-41.
MA Cunwang, LI Zhiguo, LU Guofu, et al. Development on delamination characteristics of integrated composite structures: Part II[J]. Aircraft Design, 2014(6): 32-41(in Chinese).

[9] ALA T, ZHANG W L. Composite laminate delamination simulation and experiment: A review of recent development[J]. Applied Mechanics Reviews, 2018, 70(3): 030801.

[10] RYBICKI E F, KANNINEN M F. A finite element calculation of stress intensity factors by a modified crack closure integral[J]. Engineering Fracture Mechanics, 1977, 9(4): 931-938.

[11] DUGDALE D S. Yielding of steel sheets containing slits[J]. Journal of Mechanics Physics Solids, 1960, 8(2): 100-104.

[12] BARENBLATT G I. The mathematical theory of equilibrium of cracks in brittle fracture[J]. Advances in Applied Mechanics, 1962(7): 55-129.

[13] MI Y, CRISFIELD M A, DAVIES G A O, et al. Progressive delamination using interface elements[J]. Journal of Composite Materials, 1998, 32(14): 1246-1272.

[14] TVERGAARD V, HUTCHINSON J W. The relation between crack growth resistance and fracture process parameters in elastic-plastic solids[J]. Journal of the Mechanics & Physics of Solids, 1992, 40(6): 1377-1397.

[15] NEEDLEMAN A. A continuum model for void nucleation by inclusion debonding[J]. Journal of Applied Mechanics, 1987, 54(3): 525.

[16] XU X P, NEEDLEMAN A. Void nucleation by inclusion debonding in a crystal matrix[J]. Modelling & Simulation in Materials ence & Engineering, 1999, 1(2): 111.

[17] ALFANO M, FURGIUELE F, LEONARDI A, et al. Mode I fracture of adhesive joints using tailored cohesive zone models[J]. International Journal of Fracture, 2008, 157(1): 193-204.

[18] LI S, THOULESS M D, WAAS A M, et al. Use of a cohesive-zone model to analyze the fracture of a fiber-reinforced polymer–matrix composite[J]. Composites Science & Technology, 2005, 65(3-4): 537-549.

[19] LI S, THOULESS M D, WAAS A M, et al. Mixed-mode cohesive-zone models for fracture of an adhesively bonded polymer–matrix composite[J]. Engineering Fracture Mechanics, 2006, 73(1): 64-78.

[20] LI S, THOULESS M D, WAAS A M, et al. Use of mode-I cohesive-zone models to describe the fracture of an adhesively-bonded polymer-matrix composite[J]. Composites Science & Technology, 2005, 65(2): 281-293.

[21] DEMORAIS A B, PEREIRA A B. Application of the effective crack method to mode I and mode II interlaminar fracture of carbon/epoxy unidirectional laminates[J]. Composites Part A: Applied Science and Manufacturing, 2007, 38(3): 785-794.

[22] DAVILA C G, ROSE C A, CAMANHO P P. A procedure for superposing linear cohesive laws to represent multiple damage mechanisms in the fracture of composites[J]. International Journal of Fracture, 2009, 158(2): 211-223.

[23] HUANG Z M, LI P. Prediction of laminate delamination with no iteration[J]. Engineering Fracture Mechanics, 2020, 238: 107248.

https://fhclxb.buaa.edu.cn

复合材料学报
Acta Materiae Compositae Sinica

第 38 卷 第 9 期 9 月 2021 年
Vol. 38 No. 9 Sep 2021

DOI：10.13801/j.cnki.fhclxb.20200922.001

环氧树脂灌封结构固化行为数值模拟和工艺优化

李小阳[1]，康峻铭[2]，朱子钊[1]，杨鹏[1]，王继辉[2]，丁安心*[2]

（1. 中国工程物理研究院 电子工程研究所，绵阳 621900；2. 武汉理工大学 材料科学与工程学院，武汉 430070）

摘 要：依据实验测试获得 E51 环氧树脂的固化动力学和力学性能参数，针对特定尺寸的 E51 树脂灌封结构，将数值模拟与实验方法相结合，优化树脂的常温固化工艺为“二阶段”中高温固化工艺。首先采用数值模拟方法，分别比较第一段保温平台和第二段保温平台不同温度幅值和固化时间对结构内部的温度、固化度和应变的影响，优选固化工艺参数；然后基于光纤布拉格光栅 (FBG) 监测技术，对优选和原始固化工艺曲线的结构内部的固化温度和应变进行实时在线监测，结果表明了数值模拟的可行性，显示了通过数值仿真优选固化工艺曲线的可靠性；最后实验测试比较优选工艺和原始工艺曲线下制造的 E51 树脂浇注体性能，结果显示优选工艺制造的树脂浇注体的拉伸强度、压缩屈服强度、弯曲强度和冲击强度相比原始工艺制作的试样分别提高了 3.9%、1.5%、14.5% 和 16.2%。

关键词：固化应力；数值模拟；灌封结构；固化工艺；固化；环氧树脂；光纤布拉格光栅

中图分类号：TB334 **文献标志码**：A **文章编号**：1000-3851(2021)09-2907-11

Numerical simulation on cure behavior and optimization on cure cycle for encapsulation structure of epoxy resin

LI Xiaoyang[1], KANG Junming[2], ZHU Zizhao[1], YANG Peng[1], WANG Jihui[2], DING Anxin*[2]

(1. Institute of Electronic Engineering, China Academy of Engineering Physics, Mianyang 621900, China;
2. School of Materials Science and Engineering, Wuhan University of Technology, Wuhan 430070, China)

Abstract: This paper aims at optimizing the cure cycle of specific encapsulation structures composed of E51 resin from room temperature cure cycle to medium-high “two-phase” cure cycle by means of combination of numerical simulation and experimental testing on the basis of experimentally obtained parameters of cure kinetics and mechanical properties for E51 epoxy resin. The numerical method was firstly adopted to simulate the effects of temperature magnitude and curing time in the first and second dwelling phase to internal temperature, degree of cure and strain of structure during curing to optimize the process parameter. Then the internal temperature and strain of the structure were real-time recorded using Fiber Bragg Grating (FBG) monitoring technique, and the corresponding results reveal the validity of numerical simulation, which demonstrates the reliability of the approach of optimizing the cure cycle using numerical simulation. Lastly, the properties of the casting body specimens of E51 resin manufactured with optimized and original cure cycle were compared, and the results show that the tensile strength, compressive yield strength, flexural strength and impact strength for the specimens manufactured with optimized cure cycle increase by 3.9%, 1.5%, 14.5% and 16.2% compared with the specimens manufactured with original cure cycle, respectively.

Keywords: cure-induced stress; numerical simulation; encapsulation structures; cure cycle; cure; epoxy resin; Fiber Bragg Grating (FBG)

收稿日期：2020-07-20; **修回日期**：2020-08-24；**录用日期**：2020-08-29；**网络首发时间**：2020-09-22 11:52:11
网络首发地址：https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20200922.001
基金项目：国家自然科学基金 (11902231); 中央高校基本科研业务费专项资金 (WUT203201006; WUT203101002)
通信作者：丁安心，博士，教授，研究方向为聚合物和聚合物基复合材料制备与设计 E-mail: axding@whut.edu.cn

引用格式：李小阳，康峻铭，朱子钊，等. 环氧树脂灌封结构固化行为数值模拟和工艺优化 [J]. 复合材料学报，2021，38(9)：2907-2917.
LI Xiaoyang, KANG Junming, ZHU Zizhao, et al. Numerical simulation on cure behavior and optimization on cure cycle for encapsulation structure of epoxy resin[J]. Acta Materiae Compositae Sinica, 2021, 38(9): 2907-2917(in Chinese).

https://fhclxb.buaa.edu.cn
https://fhclxb.buaa.edu.cn
https://fhclxb.buaa.edu.cn

环氧树脂因具有优良的力学性能、电绝缘性性能、耐腐蚀性能、耐热性能和低固化收缩等性能，广泛作为印制电路板 (PCB) 等电子器件、集成电路的封装材料。在灌封固化过程中，环氧树脂会发生复杂的物理化学变化，其中由交联反应引起的化学收缩和固化放热随固化度的不断提高变化较为明显[1-5]。由于树脂与周围材料存在热膨胀系数的不匹配和树脂自身的固化收缩，固化过程中树脂内部不可避免地产生固化内应力[6]。从微观角度来看，电子器件中树脂内部存在的应力影响树脂自身的强度，过大的应力引起树脂开裂，影响器件的使用寿命和可靠性。从宏观角度而言，包含环氧树脂的器件在厚度方向存在的应力梯度可能会引起电子器件的翘曲，对后续电子产品的安装和组装造成影响。在较严重的情况下，翘曲超过设计值可能导致器件报废。为了降低灌封用环氧树脂的固化内应力。目前可从三个方面减小灌封用环氧树脂的内应力：(1) 从分子结构进行材料定制和改性，制造低收缩性的环氧树脂；(2) 改变宏观结构形状，尽可能释放固化内应力；(3) 进行工艺参数优化，减小主控因素的影响。为降低固化残余应力，传统上是在经验和试验的基础上对固化工艺曲线进行反复的调整或进行补偿性设计。对于结构比较复杂或新树脂体系制造的灌封结构，经验的作用有限且单纯采用实验方法的效率比较低。随着材料表征技术的提高和对树脂固化相关原理的加深，以材料性能测试为基础，辅以数值模拟混合实验验证是预测和优化灌封用环氧树脂固化内力较有前景的方法。

针对树脂及其树脂基复合材料固化应力预测，国内外研究人员在实验测试、数值模拟和理论解析等方面做了大量的研究[5, 7-13]。树脂从可流动的黏弹态逐渐转变为橡胶态、最后蜕变为玻璃态的固化过程存在复杂的物理、化学和机械变化，是典型的多场耦合问题。如何采用数值模拟方法准确地解耦固化过程中的物理-化学-机械场是预测结果准确性的关键因素之一。目前普遍将固化过程解耦为热传导-固化、流动-压实和应力位移三个模块描述该过程[14]。灌封结构树脂流动现象不明显，可以采用热传导-固化和应力位移模块描述灌封结构中树脂的固化过程。可借鉴 Johnston[14] 提出顺序耦合热传导-固化与应力位移模块预测灌封结构中树脂的固化应力。在确定数值模拟技术后，数值仿真预测的精度与仿真过程中输入的参数可靠度有关。与热传导-固化模块有关的参数表征和测试较为成熟，结果的可靠性也得到验证[14-15]。与固化应力和变形直接相关的应力位移模块的力学本构模型的表征和测试取得了一定的成果，提出了黏弹性[16-17] 模型、伪黏弹性 CHILE[14, 18] 模型、path-dependent[8, 19] 模型等固化力学本构模型。对力学本构模型中非机械应变(固化收缩应变和热应变) 的表征和测试，Garstka 等[20] 和 Kravchenko 等[21] 也提出了许多方法。由于固化应力数值模拟技术和材料测试与表征技术的相对成熟，目前有大量关于固化应力预测的研究论文，但主要集中在环氧树脂基复合材料领域[22-23]，对灌封用环氧树脂的研究相对较少且重点是放在材料的性能测试[24]，或单独进行热传导-固化或应力位移仿真[25-27]。少数预测环氧树脂固化应力方面的研究也通常忽略热传导-固化引起材料内部的温度和固化度梯度，而采用实验验证固化应力方面的研究则更少。

本文的主要研究目标是优化典型灌封结构的固化工艺，减少灌封时间，提高产品质量。目前对灌封结构固化工艺的优化以实验试错为主，通过观察不同工艺参数下结构内部树脂的最终形貌(是否存在裂纹等)，定性地给出固化工艺的优劣。显然该方法的成本较大，且以是否出现裂纹为判断标准无法进一步优化固化工艺。因此采用数值模拟方法完整模拟灌封用环氧树脂热传导-固化和应力位移的变化，预测固化应力值，并用实验方法对结果进行验证加快灌封用环氧树脂固化工艺的优化很有必要。

在前文测试所得 E51 树脂的固化动力学和力学等性能基础上[28]，本文以典型灌封用 E51 树脂结构为研究对象，以现有室温固化工艺为优化对象，提出“两阶段”固化工艺曲线，采用数值模拟方法，预测 E51 树脂结构在不同固化工艺参数下观测点的固化温度、固化度和应变，综合考虑观测点的最终固化应变幅值和固化度，减小最终固化应变，提高灌封结构的生产效率，优选“两阶段”固化工艺曲线中每一阶段的固化温度幅值和时间，确定 E51 树脂的固化工艺参数。然后结合光纤布拉格光栅 (FBG) 监测技术实验验证数值模拟方法的可靠性，并测试在优选固化工艺下制造的树脂浇注体试样的性能，考察试样性能的提升情况。

http://fhclxb.buaa.edu.cn

1 灌封结构和有限元模型

本文实际使用的灌封产品为环氧树脂灌封在钛合金模具内，凝胶前环氧树脂的热膨胀对最终固化应变贡献不大，加之在凝胶前后树脂的固化收缩占主导因素，而降温阶段树脂的热收缩系数大于钛合金，因此可在数值模型中忽略钛合金模具对树脂结构的影响。本文研究的灌封环氧制品结构如图 1 所示，利用结构的对称性，建立 1/2 关于面 *YOZ* 对称的全尺寸三维模型。在数值模拟中依托 ABAQUS 软件及其二次开发平台，顺序耦合热传导-固化和应力位移两个模块预测固化应力。其中采用 USDFLD 预定义环氧树脂的固化度状态变量，HETVAL 描述环氧树脂的固化放热，解耦热传导和固化放热；DISP 定义制品的固化工艺曲线，上述三个子程序联合使用扩展 ABAQUS 的热传导分析的范围，完成热传导-固化仿真。同时，调用 UEXPAN 描述树脂固化非机械应变 (热膨胀和固化收缩)，UMAT 给出环氧树脂的力学性能变化和本构关系，SDVINI 定义固化度等状态变量，完成固化应力位移仿真。先进行热传导-固化分析，将获得的温度结果数据传递给固化应力位移模块。热传导-固化和应力位移分析中分别选用 DC3D8 和 C3D8 单元，便于数据传递。在热传导-固化和应力位移分析中，对称面 *YOZ* 上施加对称边界条件，有限元模型其他表面施加固化应力工艺曲线的温度幅值；而在应力位移分析中，*YOZ* 上施加对称边界条件，限制底面 *XOY* 三方向的位移，并固定 *O* 点。由于 *O* 点处于结构的中心，在固化放热时的温度最大，结构内部出现的温度峰值出现在 *O* 点，因此 *O* 点也是下文数值模拟和实验测试的观测点 (监测点)。数值模拟所需的材料性能参数将在第 2 节中详细描述。

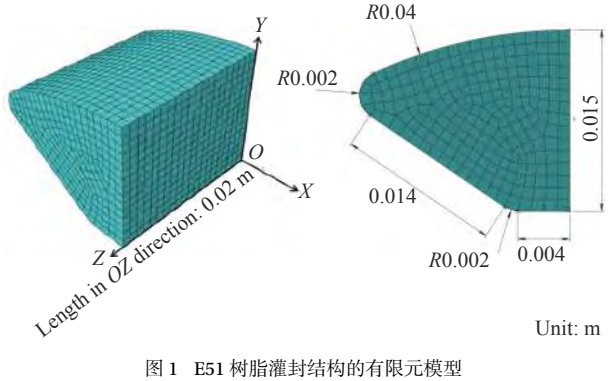


图 1 E51 树脂灌封结构的有限元模型

Fig. 1 Finite element model of encapsulation structure composed of E51 resin

固化工艺中，升温时的速率不变，降温阶段引发的树脂内部的温差是固化残余应力主要来源之一，数值模拟设定的固化温度曲线干燥箱的降温过程有差异，需要对降温过程的数学模型进行修正，以减小误差。将 FBG 传感器埋入灌封结构并置入干燥箱中，将烘箱温度恒定为 60℃，待 FBG 的中心波长基本稳定后，开始降温并记录降温过程数据，通过非线性拟合，采用下式表示干燥箱降温过程的数学模型：

$$T = T_s - (T_s - T_r)C^{(t-t_s)} \tag{1}$$

式中：T_s 为降温开始时初始温度；T_r 为降温阶段的当前温度；t_s 为开始降温的时间；C=0.9995 为拟合参数。

2 E51 环氧树脂固化性能参数

2.1 E51 环氧树脂固化动力学和热物理性能参数

作者已测试了 E51 树脂的固化动力学和固化力学性能[28]，为了本文的完整性，下面将简述树脂模拟中使用的 E51 树脂的固化动力学和固化力学性能参数。

E51 树脂的固化动力学用下式表示：

$$\frac{d\alpha}{dt} = \frac{(K_1 + K_2\alpha^m)(1-\alpha)^n}{1+e^{D(\alpha-\alpha_c)}} \tag{2}$$

式中：α 表示固化度；t 是固化时间；$d\alpha/dt$ 为固化速率；K_1=$A_1e^{-\Delta E/RT}$ 和 K_2=$A_2e^{-\Delta E/RT}$ 为固化反应速率常数，A_1 和 A_2 为指前因子，ΔE 为反应活化能，R 为气体常数，T 为温度；m 和 n 为反应指数常数；D 为反应的扩散因子；α_c=α_{c0}+α_{cT} 为临界固化度，α_{c0} 和 α_{cT} 为拟合参数。树脂固化放热方程则可由下式表示：

$$q = \rho\Delta H\frac{d\alpha}{dt} \tag{3}$$

式中：q 为固化放热的热流密度；ρ 为树脂密度；ΔH 为树脂固化总反应热。E51 树脂密度设定与固化度成线性关系，可用下式表示：

$$\rho = \rho_0(1-\alpha) + \rho_1\alpha \tag{4}$$

比热和导热系数也同样假设与固化度线性相关，分别用下式表示：

$$C_p = C_{p0}(1-\alpha) + C_{p1}\alpha \tag{5}$$

$$k = k_0(1-\alpha) + k_1\alpha \tag{6}$$

E51 树脂的固化动力学和热物理性能参数见表 1。

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

表 1　E51 树脂固化动力学和热物理性能参数

Table 1　Parameters for the curing kinetic model and thermophysical properties of E51 resin

Parameter	Value
A_1/ S^{-1}	9.64×10^6
A_2/ S^{-1}	1.36×10^3
ΔE_1/(J·mol^{-1})	6.69×10^4
ΔE_2/(J·mol^{-1})	4.12×10^4
m	0.3
n	1.7
D	50
α_{c0}	−2.40
α_{cT}	0.01
ΔH/(J·g^{-1})	402.7
ρ_0/(kg·m^{-3})	1 108.9
ρ_1/(kg·m^{-3})	1 168.7
k_0/(W·(m·K)$^{-1}$)	0.16
k_1/(W·(m·K)$^{-1}$)	0.22
C_{p0}/(J·(kg·K)$^{-1}$)	1 763
C_{p1}/(J·(kg·K)$^{-1}$)	1 171

Notes: A_1 and A_2—Pre-exponential factors; ΔE_1 and ΔE_2—Activation energies; m and n—Exponential constants; D—Diffusion factor; α_{c0} and α_{cT}—Fitting parameters; ΔH—Total heat quantity of heat release after the resin is fully cured; ρ_0 and ρ_1—Densities of completely uncured and cured resin; k_0 and k_1—Thermal conductivities of completely uncured and cured resin; C_{p0} and C_{p1}—Specific heat capacities of completely uncured and cured resin.

2.2　E51 环氧树脂固化力学本构模型参数

下式描述了固化过程中 E51 环氧树脂玻璃化转变温度与固化度之间的关系：

$$\frac{T_g-T_{g0}}{T_{g1}-T_{g0}}=\frac{l\alpha}{1-(1-l)\alpha} \tag{7}$$

假设固化过程的树脂的泊松比 ν=0.37，用下式描述固化过程中剪切模量 G 的演变：

$$G=\begin{cases}0 & \alpha<\alpha_{gel}\\ G_1 & T_C<T_1\\ G_1+\dfrac{T_C-T_1}{T_2-T_1}(G_2-G_1) & T_1\leqslant T_C<T_2\\ G_2+\dfrac{T_C-T_2}{T_3-T_2}(G_3-G_2) & T_2\leqslant T_C<T_3\\ G_3+\dfrac{T_C-T_3}{T_4-T_3}(G_4-G_3) & T_3\leqslant T_C<T_4\\ G_4 & T_C\geqslant T_4\end{cases} \tag{8}$$

式中具体的参数值见表 2；α_{gel} 为凝胶点时树脂的固化度；T_C 为当前 T_g 与当前 T 之间的差值，可用下式表示：

$$T_C=T_g-T \tag{9}$$

凝胶后，固化收缩应变 $\Delta\varepsilon_{che}$ 随固化度的增大而线性增大：

$$\Delta\varepsilon_{che}=\begin{cases}0 & 0\leqslant\alpha<\alpha_{gel}\\ E_{che}\Delta\alpha & \alpha_{gel}\leqslant\alpha\leqslant1\end{cases} \tag{10}$$

其中：α_{gel}=0.48；$E_{che}=2.0\times10^{-3}$。

而 E51 树脂热应变 $\Delta\varepsilon_{the}$ 可用下式表示：

$$\Delta\varepsilon_{the}=\begin{cases}0 & 0\leqslant\alpha<\alpha_{gel}\\ E_{the}\Delta T & \alpha_{gel}\leqslant\alpha\leqslant1\end{cases} \tag{11}$$

其中，$E_{the}=32.0\times10^{-6}$ K^{-1}。

表 2　E51 树脂固化力学性能参数

Table 2　Parameters for the curing mechanical properties of E51 resin

Parameter	Value
T_{g0}/℃	−47.78
T_{g1}/℃	84.03
l	0.49
α	0.48
T_1/K	−5
T_2/K	5
T_3/K	15
T_4/K	50
G_1/Pa	1.35×10^6
G_2/Pa	4.25×10^8
G_3/Pa	7.65×10^8
G_4/Pa	1.045×10^9
E_{che}	2.0×10^{-3}
E_{the}/K^{-1}	32.0×10^{-6}

Notes: T_{g0} and T_{g1}—Glass transition temperatures of completely uncured and cured resin; l—Fitting parameter; α—Degree of cure; T_1, T_2, T_3 and T_4—Fitting values of temperature; G_1, G_2, G_3 and G_4—Fitting values of shear moduli; E_{che} and E_{the} — Coefficients of chemical shrinkage and thermal expansion.

3　基于数值仿真的 E51 树脂固化工艺优化

E51 树脂的原始标准固化工艺是在 25℃ 保温 48 h。本文将采用数值模拟方法，输入典型的“二阶段”固化工艺曲线，其中第一段保温平台温度较低，第二段保温平台温度较高，从第一段保温平台到第二段保温的升温速率为 1℃/min，预测灌封结构在不同“二阶段”固化工艺曲线参数 (温度幅值和保温时间) 下观测点的温度、固化度和应变变化，发现总体固化时间较短、残余应力相对较小且树脂基本完全固化 (固化度大于 0.95) 的固化工艺参数。详见图 2 所示的 E51 树脂的固化工艺曲线优化路线。

3.1　E51 环氧树脂第一段保温平台温度幅值

对第一段保温平台的温度进行优化，分别升温到 30℃、40℃、50℃ 保温固化 24 h，然后升温到 70℃ 保温固化 6 h。图 3 为数值仿真得到的监

https://fhclxb.buaa.edu.cn

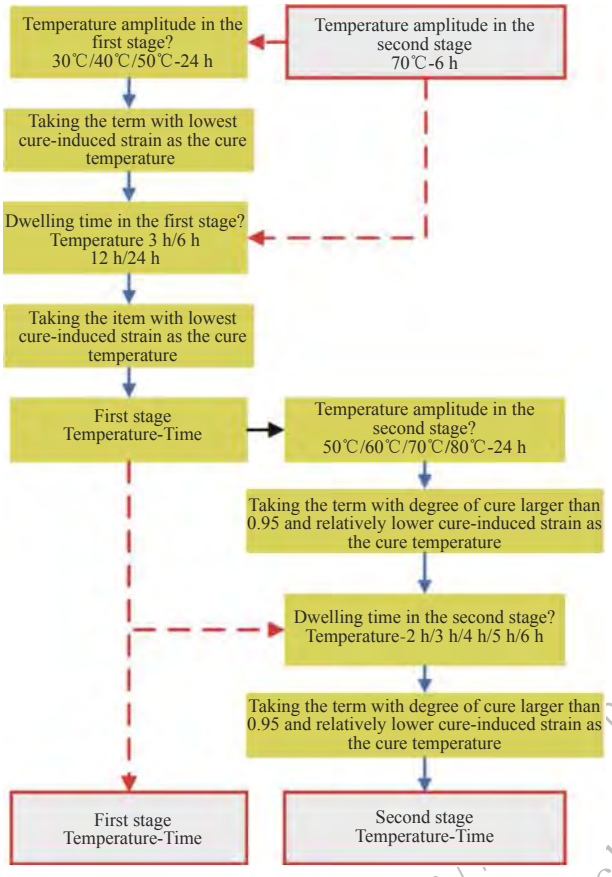


图 2　E51 树脂的固化工艺曲线优化流程图

Fig. 2　Flowchart of optimization on cure cycle for E51 resin

测点温度、固化度和应变变化。图 3(a) 表明树脂在第一段保温平台的初始阶段监测点的温度明显高于设定温度，其中当第一段保温平台的设定温度为 50℃ 时，监测点的温度峰值可达到 60℃。图 3(b) 表明这主要是由于第一段保温平台初始阶段的固化反应比较剧烈。树脂在第一段保温平台固化 100 min 后，不同固化温度下监测点的温度都逐渐下降直至与设定温度完全相同。这也说明第二阶段的固化放热不明显，也就是固化反应不激烈，如图 3(b) 所示。随着第一段保温平台设定温度的升高，第一段保温结束后的固化度分别接近 0.7、0.8 和 0.9，但都没有完全固化。当温度升到第二段保温平台设定的 70℃ 时，树脂的固化速率迅速增大，内部的固化放热非常明显，但由于树脂在第二段保温平台的固化度增加量不如第一段保温平台，因此放热总量不大，导致在第二段保温平台三种不同工艺下的放热峰值均与第二段保温平台设定的温度差别不大，分别相差 4.04℃、2.04℃、0.74℃，也就是随着第一段保温平台温度幅值的升高而呈现逐渐减小的趋势。在第二段保温 70℃ 固化 6 h 后，三种不同工艺曲线的树脂基本都已完全固化，均为 0.98 左右。

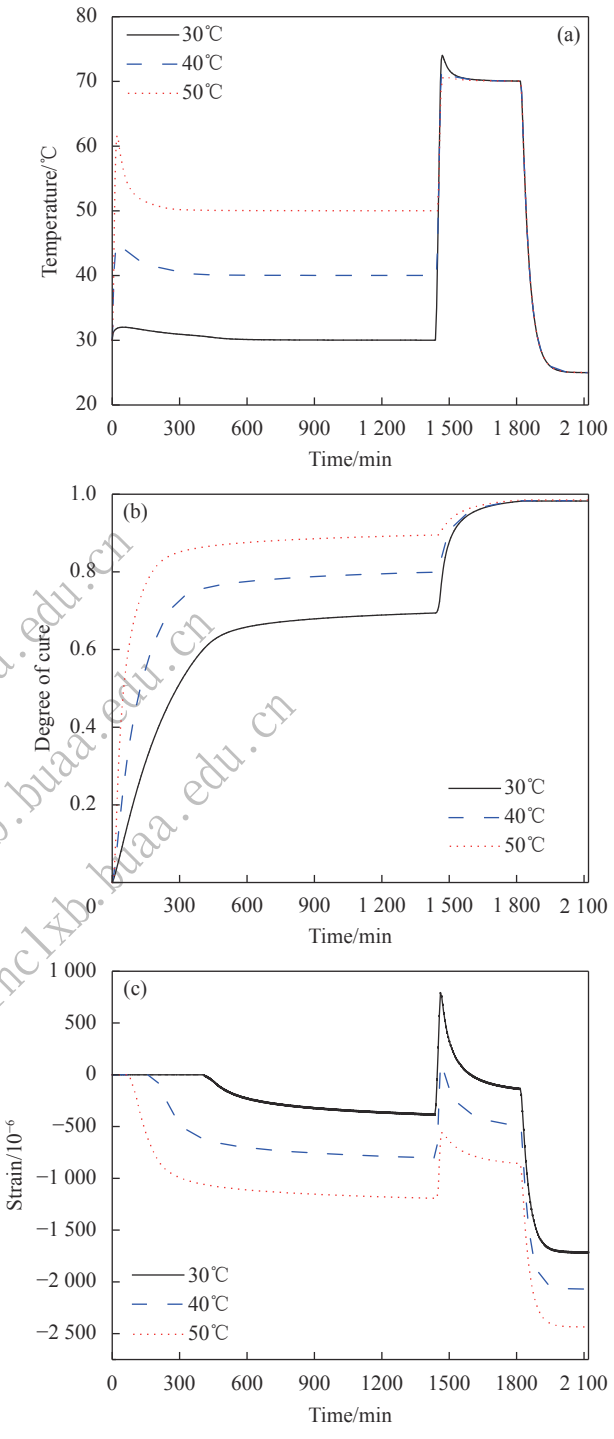


图 3　在不同固化工艺下 (第一段 30℃/40℃/50℃-24 h+第二段 70℃-6 h) E51 结构监测点的相关参数变化：(a) 温度；(b) 固化度；(c) 应变

Fig. 3　Evolution of pertinent parameters in the monitored position for structures composed of E51 resin under different cure cycles (30℃/40℃/50℃-24 h in the first dwelling stage +70℃-6 h in the second dwelling stage): (a) Temperature; (b) Degree of cure; (c) Strain

图 3(c) 为三种不同固化温度曲线下监测点的

https://fhclxb.buaa.edu.cn

应力演变。可知，随着温度的升高，凝胶的时间逐渐前移，第一段保温平台结束时的应变逐渐增大，分别接近−400×10⁻⁶、−800×10⁻⁶、−1 200×10⁻⁶。由第一段保温平台进入到第二段保温平台时，树脂的热膨胀作用占主要因素，应变向正方向移动。而当温度达到 70℃ 后，树脂进一步交联固化，固化收缩占主要因素，应变向负方向移动。在降温阶段，树脂的热收缩作用使应变变化急剧增大，最终三种固化工艺曲线的监测点的应变值分为 −1 708.6×10⁻⁶、−2 069×10⁻⁶、−2 434.9×10⁻⁶，呈现逐渐增大的趋势。以最终固化应变最小为原则，确定第一阶段的固化温度为 30℃。

3.2 E51 环氧树脂第一段保温平台保温时间

根据 3.1 节的结果，第一段保温平台温度为 30℃ 的情况下，分别设定第一段保温平台的固化时间为 3 h、6 h、12 h、24 h，然后升温 70℃ 保温固化 6 h。图 4 为不同固化工艺下监测点的温度、固化度和应变变化。可知，随着第一段保温时间的缩短，在第二段保温平台温度峰值逐渐增大。第一段保温 3 h 后，在第二段保温平台初始阶段树脂内部的峰值温度可以达到 88℃。由图 4(b) 可知，这是由于第一段保温固化时间越短，树脂的固化度越低，当温度达到 70℃ 后，树脂的反应速率增大，在第一段固化度越小的固化工艺在第二段的固化放热越明显，热量在短时间内难以传递出去，树脂内部的温度因此也越高。在第二段保温 70℃ 保温固化 6 h 后，最终不同固化工艺下监测点的固化度几乎相等，均为 0.982。

图 4(c) 给出了固化过程中监测点的应变变化。可知，在第一段 30℃ 保温固化 24 h 或 12 h 后，E51 树脂均在 400 min 左右凝胶，最终的应变值也固定在−1 708×10⁻⁶ 左右。然而在 30℃ 固化 3 h 和 6 h 后的应变变化曲线与保温 24 h 和 12 h 的应变曲线差别明显，主要是由于 30℃ 固化 3 h 和 6 h 后温度达到峰值的时间分别为 203.9 min 和 385.5 min，对应的应变开始下降的时间分别为 201 min 和 381 min。这意味着树脂的凝胶主要在第二段保温平台。从第一段保温平台进入第二段保温平台，树脂未达到凝胶点，还处于流动的液体状态，热膨胀对内应力没有贡献，无法抵消固化收缩的影响，导致第一段平台固化 3 h 和 6 h 后的应变终值分别达到 −2 763.8×10⁻⁶ 和 −3 239.1×10⁻⁶，显著高于固化 12 h 和 24 h 后的最终应变值 −1 708×10⁻⁶。因此，第一段保温固化时间应设定为 12~24 h，在只考虑生产效率的情况下，可将第一段保温时间设定为 12 h。考虑到工人操作的方便性，下面的模拟和实验将第一阶段的恒温时间设定为 24 h。

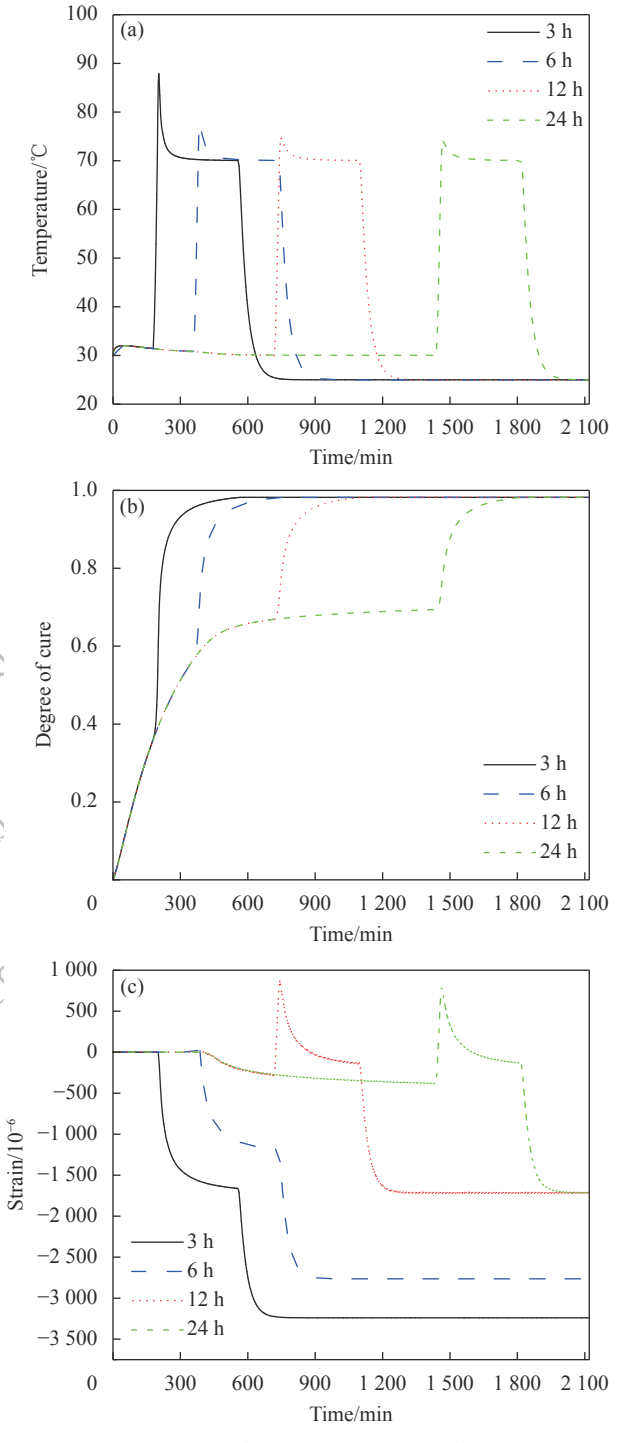


图 4 在不同固化工艺下 (第一段 30℃-3/6/12/24 h+第二段 70℃-6 h) E51 结构监测点的相关参数变化：(a) 温度；(b) 固化度；(c) 应变

Fig. 4 Evolution of pertinent parameters in the monitored position for structures composed of E51 resin under different cure cycles (30℃-3/6/12/24 h in the first dwelling stage +70℃-6 h in the second dwelling stage): (a) Temperature; (b) Degree of cure; (c) Strain

https://fhclxb.buaa.edu.cn

3.3 E51 环氧树脂第二段保温平台温度幅值

在第一段 30℃ 保温固化 24 h，然后分别在第二段保温平台 50℃、60℃、70℃ 和 80℃ 固化 6 h。图 5 为数值模拟监测点的温度、固化度和应变变化。由图 5(a) 可知，随着第二段保温平台温度幅值的提高，峰值温度与设定温度的差值逐渐增大，在 80℃ 时，E51 结构内部监测点内部的温度可以达到 85.6℃，超过了电子器件的许用最高温度 85℃。此外，由图 5(b) 可知，在 50℃ 和 60℃ 固化时，固化温度比较低，最终的固化度分别为 0.868 和 0.945；在 70℃ 和 80℃ 时，对应的最终固化度为 0.98 左右。总的来说，随着第二段温度幅值的提高，监测点树脂的最终固化度也逐渐增大。

图 5(c) 为监测点的应变变化。随着第二段温度幅值的增加，峰值温度也随之升高，因此在峰值温度附近的固化速率也更大，相应的固化收缩也越明显。在温度峰值过后由温度引起的应变下降的速率更大。从第二段保温平台降温的过程中，固化反应几乎停滞，固化收缩应变可以忽略不计。降温过程热收缩应变占主导作用，由于第二段保温平台温度越高，与室温的温差越大，由热收缩导致的应变也越大。从图 5(c) 可以发现第二段保温温度为 50℃、60℃、70℃、80℃，对应的最终应变分别为 $-1\,251.1\times10^{-6}$、$-1\,560.4\times10^{-6}$、$-1\,708.6\times10^{-6}$、$-1\,749.7\times10^{-6}$。总的来说，第二段保温平台温度为 50℃ 和 60℃ 时的固化度最终低于 0.95，固化不完全。70℃ 和 80℃ 时应变终值相差不大，但 80℃ 固化过程中的峰值温度超过了器件的许用最高温度，因此第二段保温平台的温度幅值设定为 70℃。

3.4 E51 环氧树脂第二段保温平台保温时间

在第一段保温平台 30℃ 固化 24 h，然后升温到 70℃ 分别固化 2 h、3 h、4 h、5 h、6 h。图 6 为监测点的温度、固化度和应变变化。可知，第二段保温平台固化时间的增加对监测点树脂内部的温度的峰值几乎没有影响，主要是固化反应峰值阶段发生在第二段保温平台的初始阶段。在降温开始前，主要的固化反应基本已经完成，但随第二段平台保温时间的增加，树脂的最终固化度逐渐少量增大，分别达到 0.946、0.963、0.972、0.978 和 0.982。相应地，最终固化度的增加导致固化收缩应变分别为 $-1\,558.7\times10^{-6}$、$-1\,628.6\times10^{-6}$、$-1\,667.8\times10^{-6}$、$-1\,692.3\times10^{-6}$ 和 $-1\,708.6\times10^{-6}$。考虑到第二段保温平台固化 2 h 后的固化度终值不到 0.95，第二段的保温时间设定为 3 h。

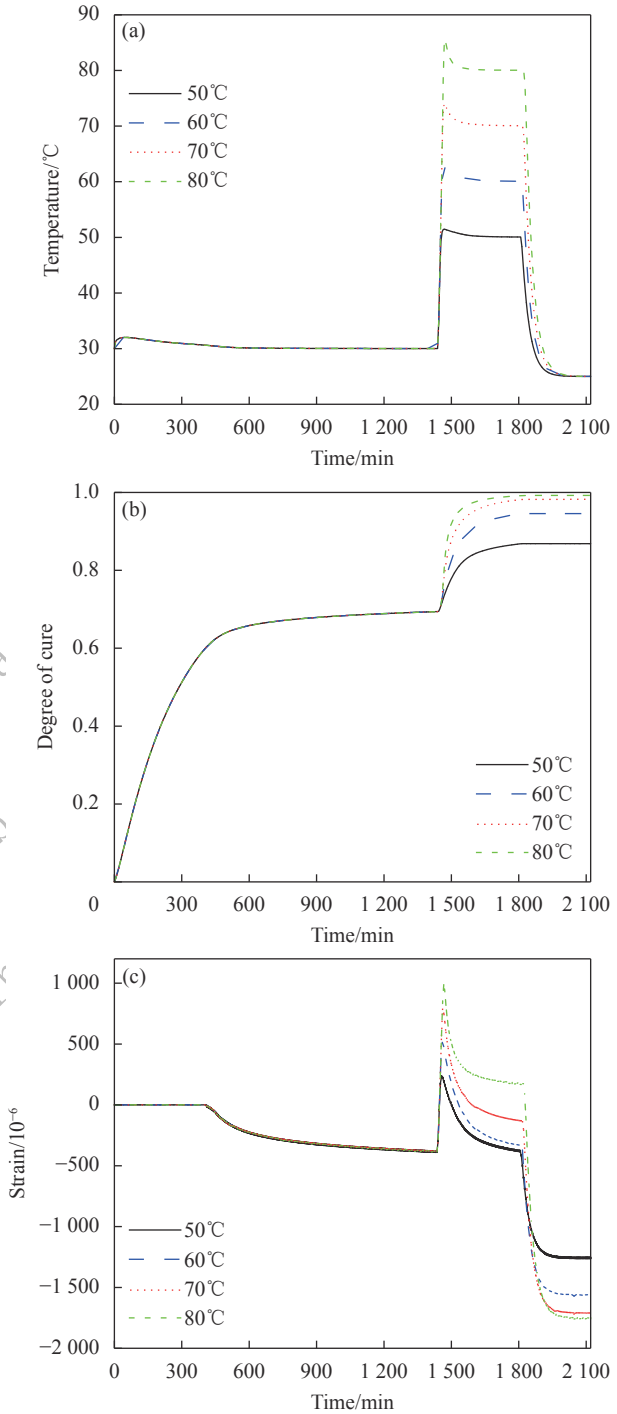


图 5 在不同固化工艺下 (第一段 30℃-24 h+第二段 50/60/70/80℃-6 h) E51 结构监测点的相关参数变化：(a) 温度；(b) 固化度；(c) 应变

Fig. 5 Evolution of pertinent parameters in the monitored position for structures composed of E51 resin under different cure cycles (30℃-24 h in the first dwelling stage +50/60/70/80℃-6 h in the second dwelling stage): (a) Temperature; (b) Degree of cure; (c) Strain

4 实验测试结果

4.1 E51 环氧树脂灌封结构固化温度和应变的实时监测

基于 FBG 传感器技术实时监测 E51 树脂结构

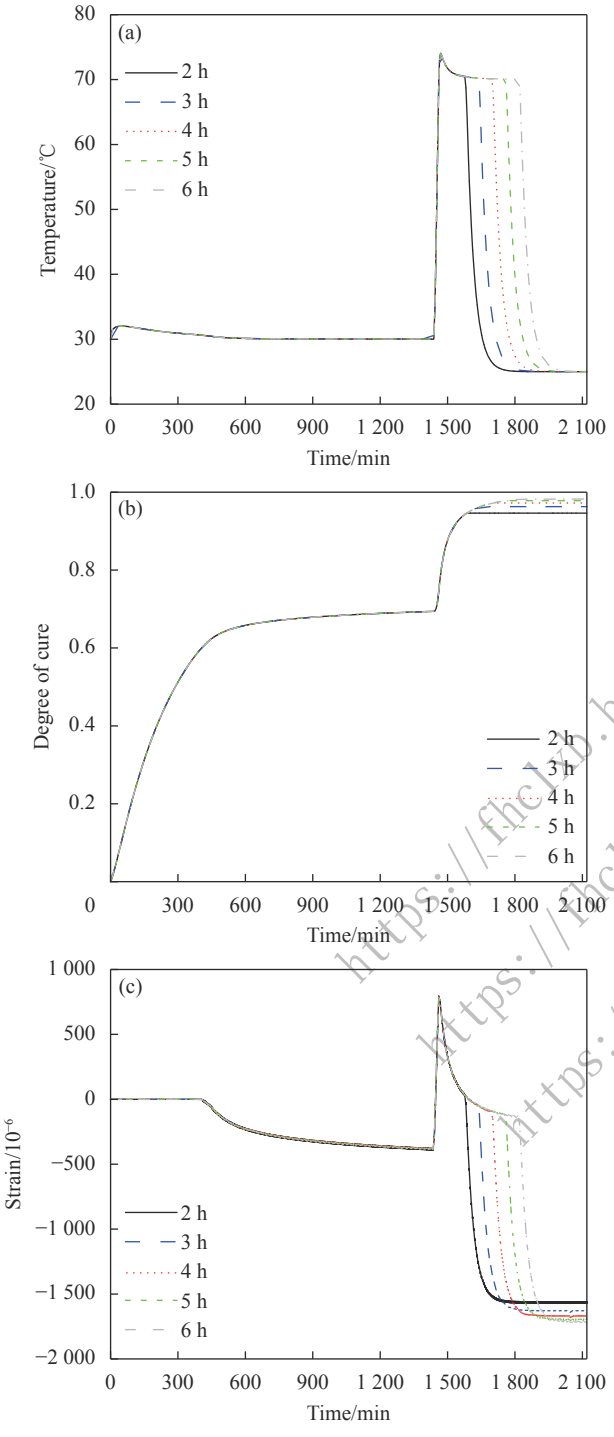


图 6　在不同固化工艺下 (第一段 30℃-24 h+第二段 70℃-2/3/4/5/6 h) E51 结构监测点的相关参数变化：(a) 温度；(b) 固化度；(c) 应变

Fig. 6　Evolution of pertinent parameters in the monitored position for structures composed of E51 resin under different cure cycles (30℃-24 h in the first dwelling stage +70℃-2/3/4/5/6 h in the second dwelling stage): (a) Temperature; (b) Degree of cure; (c) Strain

在原始和优化固化工艺曲线的温度和应变变化。分别将封装与未封装的 FBG 埋入树脂结构模具中，并施加一定的预应力。将埋置了 FBG 的模具放入恒温干燥箱，连接到光栅解调仪，并将光栅解调仪连接到电脑。封装的 FBG 用于监测温度，而不封装的 FBG 用于监测应变[5]。图 7 为 E51 树脂结构内部监测点在原始工艺下固化的温度曲线和应变曲线。可知，三维树脂结构在 25℃ 常温固化过程中在固化 60 min 后出现温度峰值，大约为 26.9℃，应变在 690 min 左右开始下降，最终的应变为 −407.33×10⁻⁶。数值模拟的温度曲线几乎与实验测试曲线完全重合。对于应变曲线，数值模拟应变开始下降的点 (凝胶点) 与实测结果一致，但下降速率区别较大。实测曲线的应变下降速率先缓慢增大，然后逐渐保持平缓；而数值模拟应变曲线下降速率开始较为明显，而后趋于平缓。模拟给出的应变最终值为−343.7×10⁻⁶，两者的误差为 15.6%。

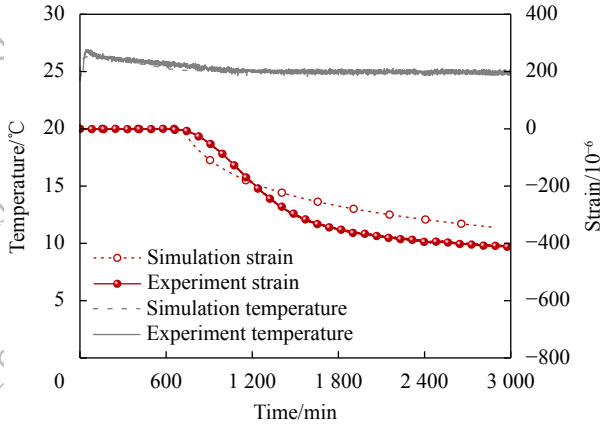


图 7　E51 树脂结构监测点在原始固化工艺下的实验曲线和模拟曲线

Fig. 7　Experimentally measured and numerically simulated strain and temperature curves for monitored point of structures composed of E51 resin under original cure cycle

对优选固化工艺曲线的树脂浇注体分别进行了两次实验，图 8(a) 为两次实验中 FBG 监测的结构内部监测点的温度曲线和应变曲线，可知两次实验的温度变化曲线几乎重合，峰值温度均为 77.5℃，应变曲线的变化基本一致，但在第一段保温平台 30℃ 末期有一些差别，最终的应变分别为 −1 703.04×10⁻⁶ 和 −1 870.59×10⁻⁶，平均值为 −1 786.81×10⁻⁶。

图 8(b) 和 8(c) 分别为优化工艺下，数值模拟的温度和应变与两次实验结果的对比。可知，模拟的温度与两次实验曲线几乎重合，只是后期的模拟结果大于实验值，这主要是由于实验的室温变化较大，明显低于模拟设定的室温 25℃。模拟预测的监测点的应变曲线也与实验结果的趋势基

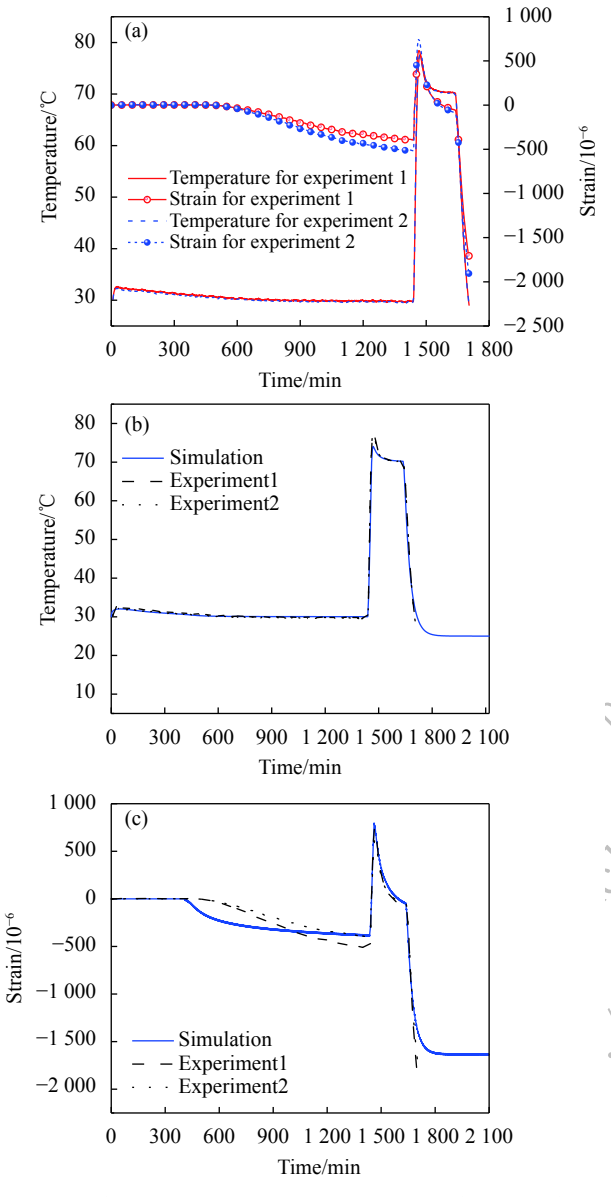


图 8　E51 树脂结构监测点在原始固化工艺下的实验曲线和模拟曲线

Fig. 8　Experimentally measured and numerically simulated strain and temperature curves for monitored point of structures composed of E51 resin under optimized cure cycle ((a) Experimental results; (b) Temperature comparison between experimental and numerical results; (c) Strain comparison between experimental and numerical results)

本一致，表明数值模拟结果的可靠性，进而也表明通过数值方法推导的优选固化工艺的可靠性。

4.2　树脂浇注体力学性能

通过上述的研究，已经确定了初步的优选工艺曲线。在确定工艺曲线时，主要以观测点的固化残余应变为指标进行优化，本节主要是考察优选固化工艺下的材料性能。在下面的实验中，将优选后的固化工艺曲线用于实际制造 E51 树脂浇注体试样，并与标准常温固化下的试样进行力学性能对比，比较优选固化工艺下制造的材料性能与原固化工艺下性能变化，进一步证明优选工艺的可靠性。选取拉伸强度、压缩屈服强度、弯曲强度和冲击强度，验证优选固化工艺曲线的可靠性。制造厚度为 4 mm 和 10 mm 的浇注板材并按照 GB/T 2567—2008[29] 分别制作厚度为 4 mm 的拉伸、弯曲和冲击Ⅱ型试样以及宽度和厚度为 10 mm 的压缩Ⅰ型试样板。测试拉伸和压缩强度时，保持其中心轴线通过夹具的中心线。拉伸试验测试速度为 10 mm/min，压缩屈服测试速度为 5 mm/min，弯曲强度测试速度为 10 mm /min。对于冲击强度测试，参考国标 GB/T 1843—2008[30]，选择无缺口试样。

图 9 为每组性能测试 5 个有效的测试值及其平均值。由图 9(a) 可知，原始固化工艺曲线制作的树脂浇注体的拉伸强度和压缩屈服强度分别为 69.9 MPa 和 93.4 MPa，优化后的强度为 72.7 MPa 和 94.8 MPa，拉伸强度和压缩屈服强度分别提高了 3.9% 和 1.5%。相比之下，采用优化后固化工艺曲线制造的树脂浇注体试样的弯曲强度和冲击强

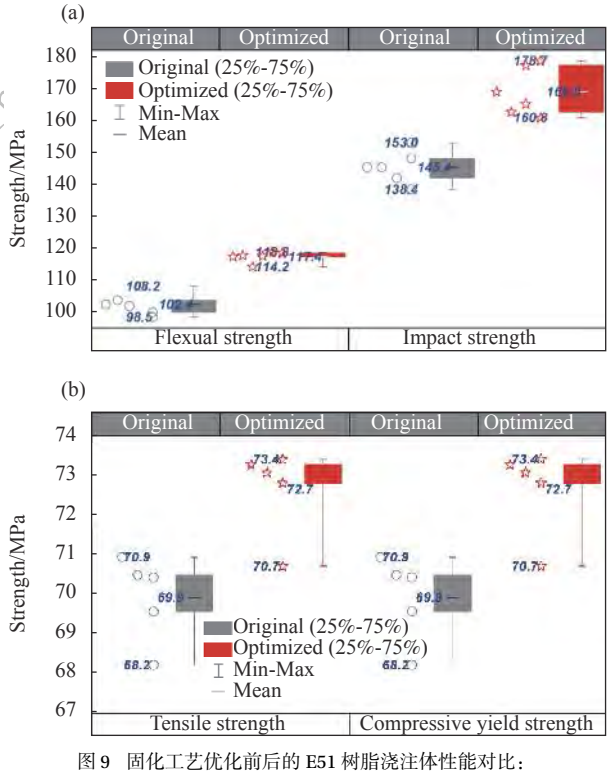


图 9　固化工艺优化前后的 E51 树脂浇注体性能对比：(a) 拉升强度和压缩强度；(b) 弯曲强度和冲击强度

Fig. 9　Comparison of properties for E51 resin casting body manufactured with optimized and original cure cycles: (a) Tensile and compressive yield strength; (b) Flexural strength and impact strength

度提升较为明显；弯曲强度从 102.5 MPa 增加到 117.4 MPa，提高了 14.5%；冲击强度从 145.4 kJ/m^2 增加到 168.9 kJ/m^2，提高了 16.2%。相比原始的固化工艺，优化后工艺曲线制造制样表现出更好的宏观力学性能。

5 结 论

(1) 基于光纤布拉格光栅 (FBG) 监测技术对 E51 环氧树脂结构在干燥箱的降温历程进行修改，建立实际的温度边界条件，减小数值模拟的误差。

(2) 对 E51 树脂结构常温固化工艺曲线调整为“二阶段固化工艺曲线”，通过数值仿真调整每一阶段的固化温度和固化时间，结果显示在第一段保温平台的温度幅值为 30℃、固化时间 12 h，第二段保温温度为 70℃、固化时间为 3 h 为优选的中低温固化工艺曲线。

(3) 基于 FBG 监测技术对优选和原始固化工艺曲线的 E51 树脂结构的固化温度和固化应变进行实时在线监测，数值模拟的温度与实测测试的温度变化基本吻合，原始和优选固化工艺曲线下数值模拟的固化应变与实验测试的误差分别为 15.6% 和 16.3%，表明数值模拟的可行性以及通过数值模拟仿真优选的固化工艺曲线的可靠性。

(4) 优化工艺制造的树脂浇注体的拉伸强度、压缩屈服强度、弯曲强度和冲击强度相比原始工艺制作的试样分别提高了 3.9%、1.5%、14.5% 和 16.2%。

参考文献：

[1] DING A, LI S, SUN J, et al. A comparison of process-induced residual stresses and distortions in composite structures with different constitutive laws[J]. Journal of Reinforced Plastics and Composites, 2016, 35(10): 807-823.

[2] DING A, LI S, SUN J, et al. A thermo-viscoelastic model of process-induced residual stresses in composite structures with considering thermal dependence[J]. Composite Structures, 2016, 136(Supplement C): 34-43.

[3] ERSOY N, TUGUTLU M. Cure kinetics modeling and cure shrinkage behavior of a thermosetting composite[J]. Polymer Engineering & Science, 2010, 50(1): 84-92.

[4] LI X, WANG J, LI S, et al. Cure-induced temperature gradient in laminated composite plate: Numerical simulation and experimental measurement[J]. Composite Structures, 2020: 112822.

[5] CHEN J, WANG J, LI X, et al. Monitoring of temperature and cure-induced strain gradient in laminated composite plate with FBG sensors[J]. Composite Structures, 2020, 242: 112168.

[6] WISNOM M R, GIGLIOTTI M, ERSOY N, et al. Mechanisms generating residual stresses and distortion during manufacture of polymer–matrix composite structures[J]. Composites Part A: Applied Science and Manufacturing, 2006, 37(4): 522-529.

[7] DING A, LI S, WANG J, et al. A new analytical solution for spring-in of curved composite parts[J]. Composites Science and Technology, 2017, 142: 30-40.

[8] DING A, LI S, WANG J, et al. A new path-dependent constitutive model predicting cure-induced distortions in composite structures[J]. Composites Part A: Applied Science and Manufacturing, 2017, 95: 183-196.

[9] 丁安心, 王继辉, 倪爱清, 等. 热固性树脂基复合材料固化变形解析预测研究进展[J]. 复合材料学报, 2018, 35(6): 1361-1376.
DING A X, WANG J H, NI A Q, et al. A review of analytical prediction of cure-induced distortions in thermoset composites[J]. Acta Materiae Compositae Sinica, 2018, 35(6): 1361-1376(in Chinese).

[10] 丁安心, 李书欣, 倪爱清, 王继辉. 热固性树脂基复合材料固化变形和残余应力数值模拟研究综述[J]. 复合材料学报, 2017, 34(3): 471-485.
DING A X, LI S X, NI A Q, et al. A review of analytical prediction of cure-induced distortions and residual stress in thermoset composites[J]. Acta Materiae Compositae Sinica, 2017, 34(3): 471-485(in Chinese).

[11] 元振毅, 王永军, 张跃, 等. 基于材料性能时变特性的复合材料固化过程多场耦合数值模拟[J]. 复合材料学报, 2015(01): 167-175.
YUAN Z Y, WANG Y J, ZHANG Y, et al. Multi-field coupled numerical simulation for curing process of composites with time-dependent properties of materials[J]. Acta Materiae Compositae Sinica, 2015(01): 167-175(in Chinese).

[12] DING A, WANG J, LI S. Understanding process-induced spring-in of L-shaped composite parts using analytical solution[J]. Composite Structures, 2020, 250: 112629.

[13] DING A, WANG J, NI A, et al. A new analytical solution for cure-induced spring-in of L-shaped composite parts[J]. Composites Science and Technology, 2019, 171: 1-12.

[14] JOHNSTON A A. An integrated model of the development of process-induced deformation in autoclave processing of composite structures [D]. The University of British Columbia, 1998.

[15] WEILAND J S, HARTMANN M P, HINTERHÖLZL R M. Cure simulation with resistively in situ heated CFRP molds: Implementation and validation[J]. Composites Part A: Applied Science and Manufacturing, 2016, 80: 171-181.

[16] ZOCHER M A, GROVES S E, ALLEN D H. A three-dimen-

https://fhclxb.buaa.edu.cn

sional finite element formulation for thermoviscoelastic orthotropic media[J]. International Journal for Numerical Methods in Engineering，1997，40(12)：2267-2288.

[17] DING A, LI S, SUN J, et al. A thermo-viscoelastic model of process-induced residual stresses in composite structures with considering thermal dependence[J]. Composite Structures，2016，136：34-43.

[18] BOGETTI T A, GILLESPIE J W. Process-induced stress and deformation in thick-section thermoset composite laminates[J]. Journal of Composite Materials，1992，26(5)：626-660.

[19] MAGNUS S J, ANDERS H J. Prediction of shape distortions Part I. FE-implementation of a path dependent constitutive model[J]. Composites Part A: Applied Science and Manufacturing，2004，35(6)：711-721.

[20] GARSTKA T, ERSOY N, POTTER K D, et al. In situ measurements of through-the-thickness strains during processing of AS4/8552 composite[J]. Composites Part A: Applied Science and Manufacturing，2007，38(12)：2517-2526.

[21] KRAVCHENKO O G, KRAVCHENKO S G, CASARES A, et al. Digital image correlation measurement of resin chemical and thermal shrinkage after gelation[J]. Journal Materials Science，2015，50(15)：5244-5252.

[22] YUAN Z, ZHANG B, YANG G, et al. Multi-scale modeling of curing residual stresses in composite with random fiber distribution into consideration[J]. Applied Composite Materials，2019，26(3)：983-999.

[23] BENAVENTE M, MARCIN L, COURTOIS A, et al. Numerical analysis of viscoelastic process-induced residual distortions during manufacturing and post-curing[J]. Composites Part A: Applied Science and Manufacturing，2018，107：205-216.

[24] KHOUN L, CENTEA T, HUBERT P. Characterization methodology of thermoset resins for the processing of composite materials—Case study: CYCOM 890RTM epoxy resin[J]. Journal of Composite Materials，2010，44(11)：1397-1415.

[25] 漆乐俊, 郭永进, 章翼, 等. 环氧浇注干式变压器绕组固化过程数值模拟与优化[J]. 变压器, 2014, 51(2)：38-40.
QI L J, GUO Y J, ZHANG Y, et al. Numerical simulation and optimization of epoxy resin curing process for dry-type transformer winding[J]. Transformer，2014，51(2)：38-40(in Chinese).

[26] TAO Q, PINTER G, ANTRETTER T, et al. Model free kinetics coupled with finite element method for curing simulation of thermosetting epoxy resins[J]. Journal of Applied Polymer Science，2018，135(27)：46408.

[27] RABEARISON N, JOCHUM C, GRANDIDIER J C. A FEM coupling model for properties prediction during the curing of an epoxy matrix[J]. Computational Materials Science，2009，45(3)：715-724.

[28] 康峻铭, 孙亮亮, 王继辉, 等. 电子封装用环氧树脂固化温度与应变的三维有限元模拟[J]. 复合材料学报, 2019, 36(10)：2330-2340.
KANG J M, SUN L L, WANG J H, et al. Three-dimensional finite element simulation of temperature and strain in epoxy resin used to electronic packaging during curing[J]. Acta Materiae Compositae Sinica，2019，36(10)：2330-2340(in Chinese).

[29] 中国国家标准化管理委员会. 树脂浇注体性能试验方法: GB/T 2567—2008 [S]. 北京: 中国标准出版社, 2008.
Standardization Administration of the People's Republic of China. Test methods for properties of resin casting boby: GB/T 2567—2008 [S], Beijing: China Standards Press, 2008(in Chinese).

[30] 中国国家标准化管理委员会. 塑料悬臂梁冲击强度的测定: GB/T 1843—2008 [S]. 北京: 中国标准出版社, 2008.
Standardization Administration of the People's Republic of China. Plastics. Determination of izod impact strength: GB/T 1843—2008 [S], Beijing: China Standards Press, 2008(in Chinese).

https://fhclxb.buaa.edu.cn

复合材料学报
Acta Materiae Compositae Sinica
第 38 卷 第 9 期 9 月 2021 年
Vol. 38 No. 9 Sep 2021

DOI：10.13801/j.cnki.fhclxb.20201230.001

随机结构复合材料等效导热系数的理论预测

孙海浩[1,2]，石义雷*[2]，刘伟强[1]，石卫波[2]，栗斯尧[2]，肖雨[2]

（1. 国防科技大学 空天学院，长沙 410073；2. 中国空气动力研究与发展中心 超高速空气动力研究所，绵阳 621000）

摘 要：基于随机生成结构法创建了纤维随机排布的复合材料纤维体，采用链表数据结构实现了一种物理直观、不依赖网格划分的纤维体等效导热系数理论预测方法。将该方法用于酚醛浸渍碳烧蚀材料，研究了影响等效导热系数的相关因素。结论表明：复合材料的等效导热系数并非材料固有属性，纤维长度与试件尺度相近时，试件尺度会影响材料导热系数；单位空间的纤维根数与等效导热系数呈非线性正相关关系；但等效导热系数并非体积分数的单变量函数，还取决于纤维的连通性，有效长度愈小，则表明连通性愈好，等效导热系数愈大。

关键词：复合材料；等效导热系数；随机生成结构；理论预测；纤维

中图分类号：TB332；TB35 **文献标志码**：A **文章编号**：1000-3851(2021)09-2918-09

Theoretical prediction for effective thermal conductivity of composite materials with random structure

SUN Haihao[1,2], SHI Yilei*[2], LIU Weiqiang[1], SHI Weibo[2], SU Siyao[2], XIAO Yu[2]

(1. College of Aerospace Science and Engineering, National University of Defense Technology, Changsha 410073, China;
2. Hypervelocity Aerodynamics Institute, China Aerodynamics Research and Development Center, Mianyang 621000, China)

Abstract: Based on the random generate-growth method, a theoretical method employing linked lists was implemented to predict the effective thermal conductivity of fiber-reinforced composite materials with random structure, which has the feature of physical intuition and independent of mesh. The fiber perform of like-PICA (Phenolic impregnated carbon ablator) was studied to reveal the relevant factors that can influence the effective thermal conductivity. The results show that the effective thermal conductivity is not an intrinsic property and it may be related with the specimen size when it is close to fiber length. There is a positive nonlinear correlation between the fiber quantity per volume and the effective thermal conductivity. However, the effective thermal conductivity is not a univariate function of volume fraction and the concept of the effective length is present to describe the connectivity of fiber perform, which is negative correlation with the effective thermal conductivity.

Keywords: composite materials; effective thermal conductivity; random generated structure; theoretical prediction; fiber

航天器热防护系统普遍采用复合材料，迄今再入大气层速度最高的人造航天器 Stardust 的热防护系统就采用了酚醛浸渍碳烧蚀 (Phenolic impregnated carbon ablator，PICA)，一种纤维增强复合材料作为其隔热材料，其以低密度、耐高温、抗热震、高隔热性能等特点成功保障了采样返回器在再入大气层的严酷气动加热环境下舱内温度维持在设计范围内[1]。

对于这类以隔热为目的功能性复合材料，准确掌握复合材料在宏观上表现的等效性能，尤其是作为衡量材料隔热性能的导热系数对于准确预测航天器热防护系统再入过程的烧蚀热响应、降

收稿日期：2020-09-17；**录用日期**：2020-12-20；**网络首发时间**：2020-12-30 16:12:49
网络首发地址：https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20201230.001
基金项目：国家自然科学基金 (11572340)
通信作者：石义雷，硕士，研究员，研究方向为高超声速气动热与热防护 E-mail: shiyl72@163.com

引用格式：孙海浩，石义雷，刘伟强，等. 随机结构复合材料等效导热系数的理论预测 [J]. 复合材料学报，2021，38(9)：2918-2926.
SUN Haihao, SHI Yilei, LIU Weiqiang, et al. Theoretical prediction for effective thermal conductivity of composite materials with random structure[J]. Acta Materiae Compositae Sinica, 2021, 38(9): 2918-2926(in Chinese).

https://fhclxb.buaa.edu.cn

低设计冗余度及指导材料研制过程性能设计都具有重要意义。

试验测定复合材料的导热系数是最直接可信的方法。但实际操作过程中，对高温隔热材料导热系数的测定周期较长、成本高，尤其在高温环境下，材料内部形态发生变化甚至发生化学反应，致使其难度较大。目前通过材料在电弧风洞中的温度测量结果进行反向迭代[2]也可给出等效导热系数，但温度响应本身是依赖于多变量的，且迭代目标函数的选取也缺乏充分的理论依据，因此采用该导热系数计算的烧蚀量与飞行试验之间往往存在较大的差异。

鉴于此，从理论上研究复合材料的导热特性，具有重要的现实及理论价值。国内外开展了大量研究，建立了 Maxwell-Eucken、Pilling 等诸多模型[3]，Eucken 公式反映了复合物中各组分的导热系数和体积分数对复合物等效导热系数的影响。陈则韶等[4]根据最小热阻力法则和比等效导热系数相等法则，研究了形状、排布的影响。程远贵[5]采用等效热阻法建立了高温条件下耐火纤维的传热模型，并引入分形维数的概念对原等效导热系数进行了修正。F.Gori 等[6]给出烧蚀条件下规则编织体复合材料等效导热系数的预测方法。这些方法往往基于某种规则几何体，在某种极限假设下对传热问题进行简化，从而得到等效导热系数依赖于某种因素的解析表达。此外，将有限元、有限体积等数值传热技术拓展应用于纤维、孔隙尺度揭示材料微观结构与宏观材料参数之间的关系的研究也是近年的研究热点[7-8]。张海峰等[9]、谢涛等[10]分别采用热阻网络法和有限体积法对随机结构的颗粒弥散型复合材料的导热系数进行了理论预测。无论是热阻网络方法还是数值模拟方法，首先都依赖于代表性单元(Representative volume element，RVE)的选取以简化分析，对于封闭式掺入或者纤维规则排布的情况下，代表性单元的选取确定较明确，但针对 PICA 类材料，其纤维排布随机分布、且纤维长度 L 远大于纤维直径的情况下，如何选取单元体才可以确保其具有代表性是值得讨论的问题。同时，数值模拟微观导热问题时，网格剖分需要同时兼顾纤维半径尺度与纤维径向尺度的刻画，针对 $L \gg r$ 的纤维体这一要求会导致计算量过大而无法接受。

针对现有研究在解决以 PICA 材料为代表的纤维随机分布复合材料时所面临上述难点，本文在分析 PICA 类材料的微观形貌特点的基础上，提出了采用随机结构生成方法模拟纤维的随机分布，并以纤维间相交自然形成的连接点为网格点，通过迭代方法确定稳态条件下的温度场分布，从而根据热流通量对等效导热系数进行预测，并以此方法研究揭示影响纤维增强复合材料等效导热系数的关键几何参数。

1 随机结构复合材料等效导热系数理论模型

1.1 基本物理假设

PICA 材料由高热导率的纤维增强体和低热导率的不定型基质复合而成，其中碳纤维直径约为 14~16 um，长度约为 1 600 um[11]，其中纤维体积分数 10vol%，随机分布。图 1 为 PICA 材料的微观形貌图[1]。研究复合材料等效导热系数，关键在于确定给定条件下的内部能量通量。在温度梯度的作用下，能量以总体热阻力最小的方式进行传递，可以将其视为两部分：即以增强相纤维作为传递通道的能量输运、以聚合物基质相为传递通道的能量输运。通常情况下，聚合物基质在复合材料内部以连续相的形式存在，影响能量传递的几何因素主要是截面积的变化。基质材料的导热系数较纤维增强体一般低两个数量级，保证了材料良好的隔热性能；其各向同性使其能量传递并不具有方向选择性。与此相对，作为增强相的纤维体具有较好的导热能力，为能量输运提供了短路通道，但随机分布的纤维是介于连续相与离散相之间的，限制其导热能力的主要因素在于纤维空间搭接关系所形成的能量通道的有效性。另一

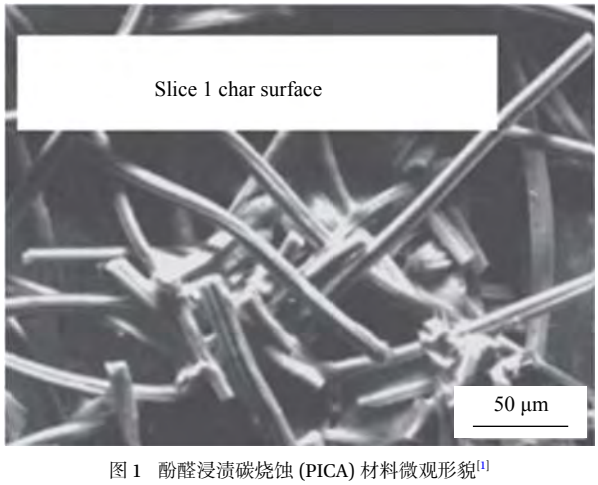


图 1 酚醛浸渍碳烧蚀 (PICA) 材料微观形貌[1]

Fig. 1 Micrograph of phenolic impregnated carbon ablator (PICA) material[1]

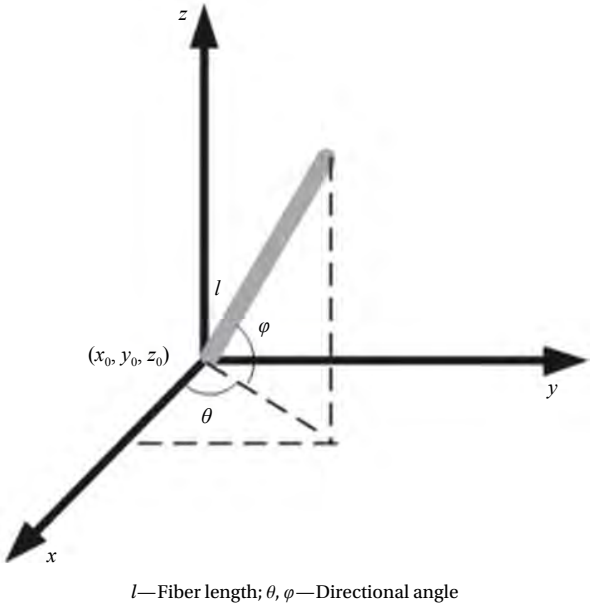
http://tlcxb.buaa.edu.cn http://tlcxb.buaa.edu.cn

方面，恰是纤维的空间排布及纤维自身在径向、横向的导热系数差异使复合材料整体的导热系数表现出各向异性的特点。因此复合材料导热系数的复杂性主要由增强相的纤维引起。

根据该型材料的微观图像[1]，且考虑到基质材料导热比纤维导热能力低两个数量级[3]，假设：(a) 纤维为给定长度的线段，所有纤维半径为均一值 r；(b) 能量主要通过纤维编织体形成的路径进行传递；(c) 在纤维编织体的基础上引入基质材料对导热系数的贡献修正。

1.2　随机生成结构方法

在二维空间中，单一某根纤维的空间位置可以通过起点坐标(x_0,y_0)、空间方向角θ及线段长度l唯一指定。相应地在三维空间中可以通过纤维起始点坐标(x_0,y_0,z_0)，线段在空间的方向角(θ,φ)及线段长度l予以确定，如图 2 所示。当纤维增强体是规则编织体时，这些参数及纤维之间的交点坐标是可以预先指定的，但对于类 PICA 材料，采用随机函数生成这些参数，并采用随机结构生成法 (Random generate-growth method，RGGM)[12] 逐根添加纤维模拟材料内纤维的随机排布。由于纤维间的位置关系是未知的，添加新纤维时需要依次求解判断其与当前其余纤维的位置关系。若存在交点，则记录下该点坐标、形成该交点的两根纤维编号及该节点在纤维上的相临节点编号。其中考虑到相临节点可能会由于其后添加的纤维发生变化，引入链表结构记录节点间的相互关系。如此循环添加下一根纤维直至纤维的体积分数$\left(\pi r\sum_i l_i/V\right)$或单位体积的纤维根数 n/V 等统计参数符合试验观测结果，以生成的线段簇描述随机分布的纤维体，从而建立一整套的节点信息及连接关系。



l—Fiber length; θ, φ—Directional angle

图 2　纤维生长模型示意图

Fig. 2　Sketch of fibers generation model

1.3　空间节点及相互联接关系的确定

二维空间，可以通过求解两根纤维的参数化方程确定交点及其是否在纤维长度范围内。三维空间中，两根求空间线段的位置关系要复杂些，采用数值方法很难严格定义交点的存在。因此采用空间直线的距离予以确定，假定 $d<2r$，且公垂线在位于两根纤维长度范围内，则认为存在交点，设置其两根纤维上公垂线的中点为用于计算的空间节点。

具体求解过程如下：

设有空间线段 AB，其起点 A 点坐标为(x_1,y_1,z_1)，终点 B 坐标为(x_2,y_2,z_2)，则该线段上任意的一点 P 的坐标(X,Y,Z)可以表示为

$$\begin{cases} X = x_1 + s(x_2 - x_1) \\ Y = y_1 + s(y_2 - y_1) \\ Z = z_1 + s(z_2 - z_1) \end{cases} \tag{1}$$

另一空间线段 CD，其起点 C 点坐标为(x_3,y_3,z_3)，终点 D 坐标为(x_4,y_4,z_4)，该线段段任意一点 Q 的坐标(U,V,W)可以表示为

$$\begin{cases} U = x_3 + t(x_4 - x_3) \\ V = y_3 + t(y_4 - y_3) \\ W = z_3 + t(z_4 - z_3) \end{cases} \tag{2}$$

当参数$0 \leqslant s \leqslant 1$时，P 为线段 AB 上的点；参数$0 \leqslant t \leqslant 1$时，Q 为线段 CD 上的点。

P、Q 两点之间的距离为

$$d_{\mathrm{PQ}} = \sqrt{(X-U)^2 + (Y-V)^2 + (Z-W)^2} \tag{3}$$

求线段 AB、CD 最短距离，即求目标函数 $f(s,t)$的最小值：

$$\begin{aligned} f(s,t) = d_{\mathrm{PQ}}^2 &= [(x_1 - x_3) + s(x_2 - x_1) - t(x_4 - x_3)]^2 \\ &= [(y_1 - y_3) + s(y_2 - y_1) - t(y_4 - y_3)]^2 \\ &= [(z_1 - z_3) + s(z_2 - z_1) - t(z_4 - z_3)]^2 \end{aligned} \tag{4}$$

即令其满足：

$$\begin{cases} \dfrac{\partial f(s,t)}{\partial s} = 0 \\ \dfrac{\partial f(s,t)}{\partial t} = 0 \end{cases} \tag{5}$$

若参数s,t的值满足$0 \leqslant s \leqslant 1$及$0 \leqslant t \leqslant 1$，说明 P、

Q落在两条线段内，两条线段的距离为PQ的长度。若两线段间距离小于半径和，且P、Q落在两条线段内，则生成该点坐标，并记录下该点在两条线段内的相邻节点。从而建立整个纤维体的空间连接关系。

建立两个动态数组，分别存储描述纤维几何位置信息及节点位置信息；同时针对每根纤维建立一个链表依次存储该纤维上的节点编号。对于任意节点，首先确定该节点由哪两根纤维相交而成，进而在该纤维对应链表中确定与该节点相邻的上下节点，并给出相互间距离。因此，内部任一节点仅与沿两根纤维与四个节点发生能量交换。

1.4 导热模型及有效导热系数的计算

针对任一节点建立能量平衡方程，通过迭代得到稳定条件下节点温度的分布情况：

$$\rho c_{\mathrm{p}} \frac{\partial T}{\partial t} = \sum_i Q_{i,\mathrm{in}} \tag{6}$$

式中：ρ表示密度；c_{p}表示等压比热；T表示温度；$Q_{i,\mathrm{in}}$表示由相邻节点进入的热流量。离散后得到

$$\rho c_{\mathrm{p}} \frac{T_0' - T_0}{\Delta t} \Delta V = \sum_i -\lambda_{\mathrm{f}} S_i \frac{T_0 - T_i}{l_i} \tag{7}$$

则下一时刻的温度T_0'为

$$T_0' = T_0 - \frac{\lambda_{\mathrm{f}} S_i \Delta t}{\rho c_{\mathrm{p}} \Delta V} \sum_i \frac{T_0 - T_i}{l_i} \tag{8}$$

其中：T_0'表示代求点下一时刻温度；Δt表示推进时间步长；ΔV表示控制体体积；S_i纤维横截面积；λ_{f}表示纤维导热系数；T_i临近第i点温度；l_i临近第i点与该点的距离。

在稳态下，当纤维排布、体积分数及边界条件给定情况下，材料内部的温度分布仅表现为上述变量的函数，而与纤维的材料特性无关，也即与$(\lambda_{\mathrm{f}} S_i \Delta t)/\left(\rho c_{\mathrm{p}} \Delta V\right)$无关，为使迭代过程满足基本物理直观、保证最终结果收敛，可以选取Δt令当前点下一时刻温度介于周围节点温度与当前时刻温度形成的区间内，并取前后时刻的温度相对变化量作为收敛判据[9]，即

$$\sum \frac{\left|T^{n+1} - T^n\right|}{T^n} < \varepsilon \tag{9}$$

温度相对变化小于预先给定值ε，则判定其收敛，否则进行下一轮迭代，直至达到稳态温度场。为加快收敛可设置节点初始温度与其坐标相关。

根据得到的稳态温度场，可以给出任意截面上的热流通量，进而依据等效导热系数的定义确定等效导热系数。

取上边界固定温度为T_{b1}，下边界固定温度为T_{b2}，通过试件的热流通量为

$$Q = \sum_{i \in \mathrm{boundary}} \pi r^2 \lambda_{\mathrm{f}} \frac{T_i - T_{i,\mathrm{next}}}{l_i} \tag{10}$$

其中：$T_{i,\mathrm{next}}$表示材料内部临近边界i点的节点；r表示纤维半径。

上下界面的距离为d_0，S为总面积，则热流通量：

$$Q = S \lambda_{\mathrm{eff}} \frac{T_{\mathrm{b1}} - T_{\mathrm{b2}}}{d_0} \tag{11}$$

结合式(10)、式(11)，等效导热系数λ_{eff}可如下给出：

$$\lambda_{\mathrm{eff}} = \lambda_{\mathrm{f}} \frac{\pi r^2}{S} \cdot \sum_{i \in \mathrm{boundary}} \frac{(T_i - T_{i,\mathrm{next}})/(T_{\mathrm{b1}} - T_{\mathrm{b2}})}{l_i / d_0} \tag{12}$$

可见，纤维增强体的等效导热系数是纤维径向导热的线性函数，中间的面积比反映了该纤维增强体中的纤维体积分数，最后一项是无量纲温差与无量纲节点间距给出的温度梯度的平均，可见与试件高度无关、所加载的温度，仅纤维体的几何拓扑结构的函数。

1.5 基质材料对等效导热系数的贡献

对于复合材料中基质材料的存在状态，假设两种情况：(1)基质均匀填充纤维体构成的孔隙间。对于这种情况，假设基质与纤维体整体构成并联模型，则复合材料整体的等效导热系数λ_{eff}'可以由下式给出：

$$\lambda_{\mathrm{eff}}' = \lambda_{\mathrm{eff}} + \lambda_{\mathrm{m}} \alpha_{\mathrm{m}} \tag{13}$$

其中，α_{m}表示在该方向的基质面积比。

(2)基质围绕在纤维外形成包裹层。对于这种情况，可以选取圆柱体作为代表性单元，采用并联模型或有限元方法计算径向的等效纤维导热系数λ_{f}'，

$$\lambda_{\mathrm{f}}' = \frac{r^2}{R^2} \lambda_{\mathrm{f}} + \left(1 - \frac{r^2}{R^2}\right) \lambda_{\mathrm{m}} \tag{14}$$

其中，R表示含包裹层的半径。进而依据等效纤维导热系数求出材料整体的等效导热系数。

2 算法验证

2.1 与理论结果的对比

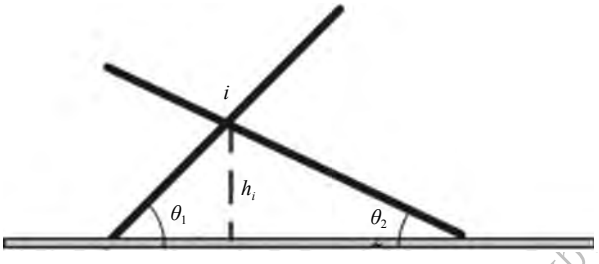
以规则的二维纤维编织体为例，在纤维相对材料尺度为无限长且为直线情况下，可知某根纤维上的温度分布为关于y的线性函数，且该线性

函数的参数由材料上下表面边界温度确定，与纤维的排布角度无关。因此，不同方向角的纤维之间不会存在温度差异，也就不会有能量传递。在这种情况下，整个温度场就是线性的。

图 3 为边界处的纤维示意图。可根据第一层的交叉点的温度，给出边界上通过每根纤维的热流：

$$q_i = \lambda_f \frac{T_2 - T_1}{H} \sin\theta_1 \tag{15}$$

其中：T_1、T_2表示材料上下面温度；H表示材料厚度。可见通过每根纤维的热流量仅与其空间角度有关，而与位置无关。



h_i—Dietance to the boundary; θ_1, θ_2—Boundary angle

图 3　边界处的纤维示意图

Fig. 3　Sketch of fibers at boundary

通过第一簇纤维的热流通量为

$$Q_1 = \sum_i S_i q_i = \frac{L}{d_1} S_i \sin^2\theta_1 \lambda_f \frac{T_2 - T_1}{H} \tag{16}$$

其中：d_1表示第一簇纤维间距；L/d_1表示单位宽度上第一簇纤维的根数。

通过第二簇纤维束的热流通量与此类似，则总的热流通量可表示为

$$Q = L\left(\frac{\sin^2\theta_1}{d_1} + \frac{\sin^2\theta_2}{d_2}\right) S_i \lambda_f \frac{T_2 - T_1}{H} \tag{17}$$

根据等效导热系数定义，可以给出其计算式：

$$\lambda_{\text{eff}} = S_i \lambda_f \left(\frac{\sin^2\theta_1}{d_1} + \frac{\sin^2\theta_2}{d_2}\right) \tag{18}$$

即纤维编织体等效导热系数取决于纤维的本征导热系数、纤维截面积、方向角度及疏密程度。

假设取一平板，令其上下壁面为等温边界，设上面板温度为 500 K，下面板温度为 300 K，上下间距为 0.5 mm，左右壁面为绝热边界。取纤维直径为 7.5 um，纤维为无限长，在边界处截断。其排布为规则排布的两簇，在第一种情况下方向角度分别 40°、130°，即正交，同族纤维间的间距 0.04 mm；第二种情况下方向角分别为 30°、135°，第一族纤维间距为 0.04 mm，第二族纤维间距为 0.02 mm。设置各节点的初始温度为 300 K，取迭代收敛判据为 1.0×10^{-3} K。

图 4 为一般规则排布下纤维编织体内的温度场分布。可见温度在厚度方向均表现为线性分布。依据温度给出的规则正交和一般规则排布下的无量纲导热系数$\frac{\lambda_{\text{eff}}}{\lambda_f}$分别为 0.1863、0.2343。相对理论解 0.1875、0.2344 的偏差分别为 0.64% 和 0.006%。迭代得到的温度场与理论解一致，表明该模型用于预测实际碳纤维编织体等效热导率是有效的。其中，等效导热系数与理论解之间的偏差实际体现了在纤维稀疏情况下试件尺寸相对于纤维间距不充分大时纤维编织体表观参数的真实物理波动。

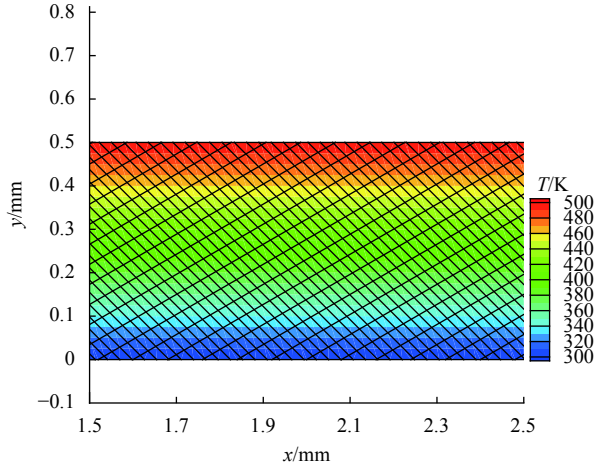


图 4　一般规则排布情况下的温度场

Fig. 4　Temperature distribution in general regular arrangement situation

2.2　与实验结果的对比

将本文方法与碳纤维随机增强环氧树脂复合材料的实验结果[13]进行对比，其中碳纤维的导热系数取为 200 W/(m·K)，基体材料的导热系数取为 0.2 W/(m·K)。图 5 为质量分数 5wt% 情况下的纤维和温度分布情况。图 6 为不同纤维质量分数下的理论预测结果与实验结果的对比情况。

可见，数值预测结果与实验测量结果所给的等效导热系数的数值大致相当，其随纤维质量分数的变化趋势一致。但在个别状态下与实验结果的偏差明显。分析原因可能是由于本文模型也未考虑接触热阻的影响，且随机生成的结构未能完全刻画材料的真实模型状态。对于如何表征随机结构、选取两种随机结构等效的评判参数是值得深入探讨的另一问题。

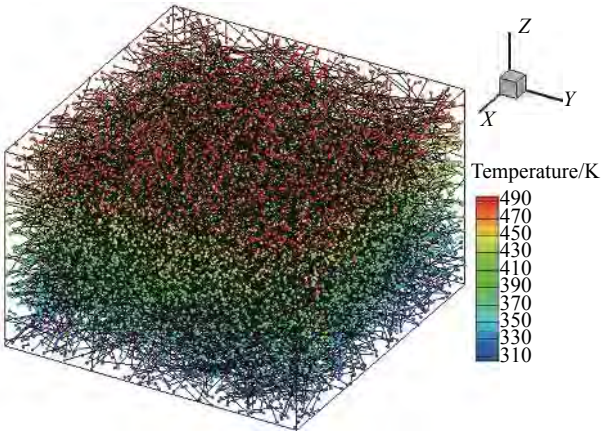


图 5 5wt% 情况下的碳纤维随机增强环氧树脂复合材料中纤维和温度分布情况

Fig. 5 Fibers and temperature distribution for carbon fiber reinforced epoxy resin (5wt%)

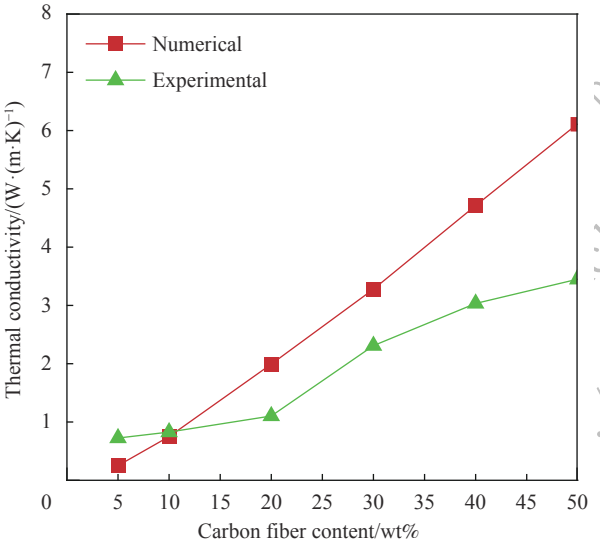


图 6 碳纤维随机增强环氧树脂复合材料数值模拟结果与实验结果的比较

Fig. 6 Comparison of simulation and experimental results for carbon fiber reinforced epoxy resin

3 结果与讨论

3.1 问题描述

将上述方法应用于增强相纤维随机分布的编织体结构,预测随机结构材料的等效导热系数并分析影响等效导热的相关因素。计算状态设为二维条件，取试件宽度为 10 mm，厚度为 5 mm，其中内部纤维的直径为 15 um，设置上表面温度为 500 K，下表面温度为 300 K，两侧为绝热边界条件。假设试件内部的纤维排布完全随机，取温度场的收敛判据取为 1.0×10^{-3} K。首先给出纤维长度为 1.6 mm、3.2 mm、4.8 mm、6.4 mm、8.0 mm、9.6 mm 情况下，编织体的温度分布及其对应的等效导热系数、纤维体积分数，梳理纤维特征长度与等效导热系数间的关系，其次给出纤维数目为 255、300、350、400、450、500、550 情况下纤维编织体的温度分布及对应的等效导热系数、体积分数，分析纤维数目与等效导热系数间的关系，最后研究了固定纤维体积分数条件下，不同纤维直径、长度的影响。此外，将节点间纤维段在垂直方向的平均长度定义为有效长度，即 $l=\frac{1}{n'}\sum_i l_i|\sin\theta_i|$，其在一定程度上刻画了纤维体的联通性，进而尝试归纳其与等效导热之间的关系。

3.2 随机结构复合材料等效导热系数与纤维特征长度间关系

图 7 为相同纤维数目 (n=255) 不同纤维长度下的温度分布。受纤维随机分布的影响，温度分布呈现高度的不规则性，但整体上随着纤维特征长度的增加，温度场更趋于均匀化。虽然温度场的变化并不明显，但等效导热对纤维特征长度是高度敏感的，可导致成倍的变化。一方面这是由于在纤维根数一定的情况下，纤维特征长度的增加，必然引起纤维体积分数的增加；另一方面纤维特征长度增加，导致纤维间的连接增强，一定程度上引起热阻网络由串联连接向并联连接的转化，更有效地形成能量通路，整体上降低了纤维编织体的热阻，提高了等效导热系数。

表 1 为不同纤维长度下的体积分数、有效长度及无量纲等效导热系数。在 PICA 材料的典型纤维体积分数范围内 (≈0.1)，无量纲等效导热系数约为 0.02，即等效导热系数是纤维径向本征导热系数的 2% 左右，而基质的本征导热系数在纤维本征导热系数的 1% 以下，说明通过纤维的热传导是能量传递中的主要形式，可以用纤维体的等效导热系数进行复合材料的整体导热系数的估算。此外，等效导热系数与特征长度呈非线性关系，当特征长度大于材料尺寸时，特征长度的增加将不再影响体积分数及有效长度，等效导热系数趋于某一定值。即当纤维体的整体几何尺度相对于纤维特征长度较小时，则特征长度不再影响等效导热系数。该结论同样提示在进行材料等效导热系数测量时，必须要求试样尺度选择合理或符合实际应用条件，否则试样尺度会引起测量结果的变化。该定性结论与文献 [14] 的结果一致。

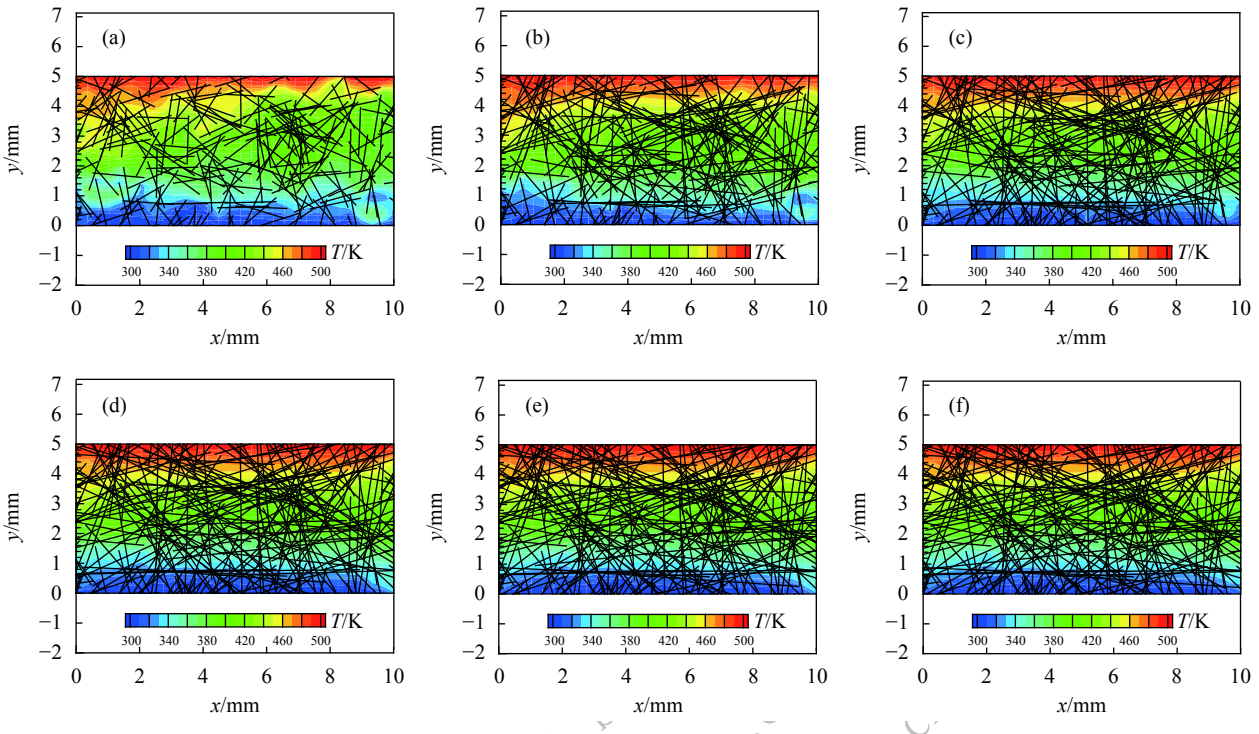


图 7　不同纤维特征长度下酚醛浸渍碳烧蚀材料的温度分布

Fig. 7　Temperature distribution of phenolic impregnated carbon ablator under different intrinsic fiber length

((a) 1.6 mm; (b) 3.2 mm; (c) 4.8 mm; (d) 6.4 mm; (e) 8.0 mm; (f) 9.6 mm)

表 1　不同纤维特征长度下的酚醛浸渍碳烧蚀材料等效导热系数

Table 1　Effective thermal conductivity of phenolic impregnated carbon ablator under different intrinsic fiber length

Fiber length/mm	Volume fraction	Effective length/mm	Effective thermal conductivity $\frac{\lambda_{\mathrm{eff}}}{\lambda_{\mathrm{f}}}$
1.60	1.01×10^{-1}	1.17×10^{-1}	2.10×10^{-2}
3.20	1.71×10^{-1}	7.52×10^{-2}	6.40×10^{-2}
4.80	2.13×10^{-1}	6.16×10^{-2}	8.64×10^{-2}
6.40	2.30×10^{-1}	5.65×10^{-2}	8.92×10^{-2}
8.00	2.39×10^{-1}	5.37×10^{-2}	9.05×10^{-2}
9.60	2.42×10^{-1}	5.34×10^{-2}	9.09×10^{-2}

3.3　随机结构复合材料等效导热系数与纤维根数的关系

图 8 为相同纤维长度 (l=1.6 mm)、不同纤维数目下的温度分布。表 2 为不同纤维数目下相关结果的对比情况。纤维体积分数、有效长度与纤维数目近似线性关系，前者为正相关，后者为负相关。随着纤维数目的增加，体积分数升高、有效长度降低两种因素共同作用都促使等效导热系数增强。纤维数目由 250 增加到 500 时，纤维的无量纲等效导热系数从 1.96×10^{-2} 增加到 6.49×10^{-2}，表现出非线性关系。

3.4　随机结构复合材料等效导热系数与有效长度的关系

表 3 为在相同纤维体积分数 (20vol%)，n=500 下不同纤维直径下的无量纲等效导热系数。可见在相同体积分数下，等效导热系数存在数量级的变化，纤维体积分数并不是决定纤维体隔热性能的单一变量，以往文献拟合给出的等效导热系数与体积分数的关系[15] 应当只适用某一特定构型的纤维体，不存在通用的拟合公式。随着纤维直径减小，长度增加，纤维间形成的连接节点数增多，有效长度逐渐减小，形成很好的能量通路，等效

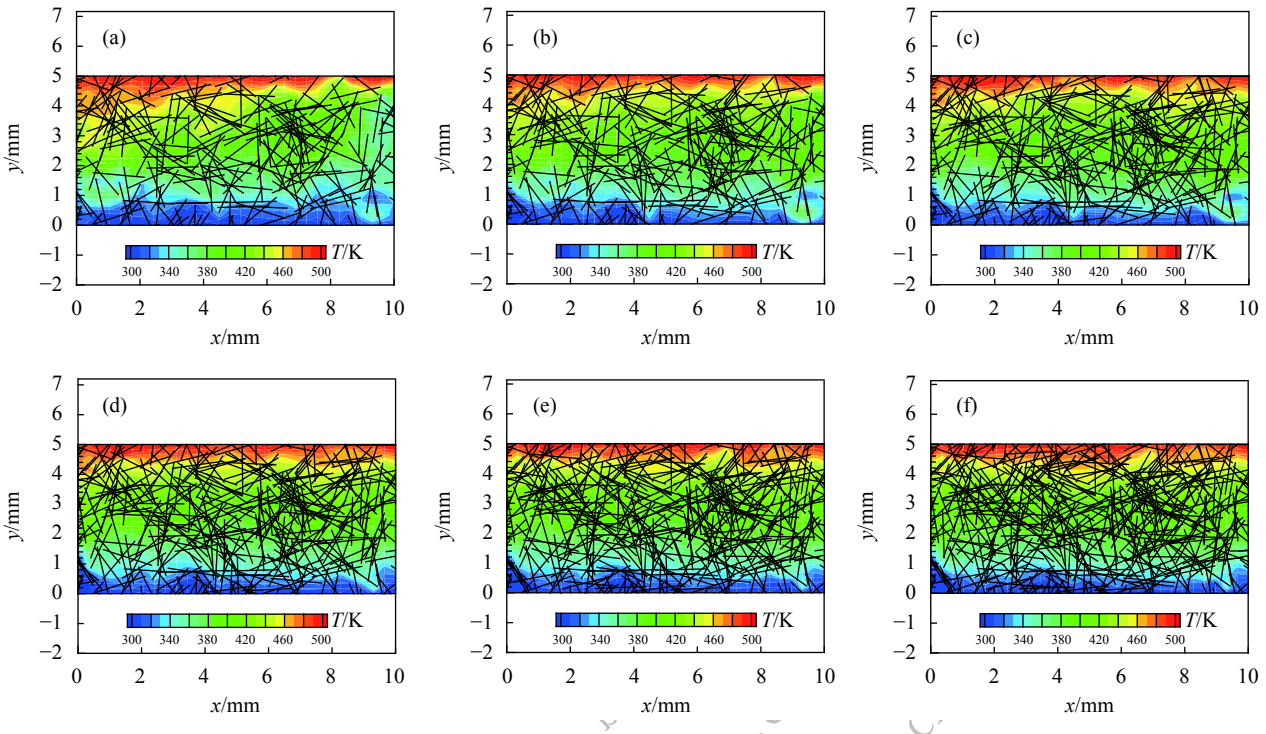


图 8　不同纤维数目下酚醛浸渍碳烧蚀材料的温度分布

Fig. 8　Temperature distribution of phenolic impregnated carbon ablator under different fiber number ((a) 250; (b) 300; (c) 350; (d) 400; (e) 450; (f) 500)

表 2　不同纤维数目下的等效导热系数

Table 2　Effective thermal conductivity under different fiber number

Fiber number	Volume fraction	Effective length/mm	Effective thermal conductivity $\frac{\lambda_{eff}}{\lambda_f}$
250	9.90×10^{-1}	1.17×10^{-1}	1.96×10^{-2}
300	1.20×10^{-1}	1.02×10^{-1}	2.93×10^{-2}
350	1.40×10^{-1}	9.15×10^{-2}	3.74×10^{-2}
400	1.59×10^{-1}	8.19×10^{-2}	4.80×10^{-2}
450	1.81×10^{-1}	7.22×10^{-2}	5.59×10^{-2}
500	2.01×10^{-1}	6.65×10^{-2}	6.49×10^{-2}

表 3　相同体积分数 (20vol%) 下不同纤维尺寸的等效导热系数

Table 3　Effective thermal conductivity under different fiber size with same volume fraction (20vol%)

Case	Radius×length/mm	Effective length/mm	Effective thermal conductivity $\frac{\lambda_{eff}}{\lambda_f}$
Case1	0.010×2.65	4.46×10^{-2}	7.83×10^{-2}
Case2	0.015×1.60	6.65×10^{-2}	6.49×10^{-2}
Case3	0.020×1.13	8.58×10^{-2}	4.15×10^{-2}
Case4	0.025×0.88	1.01×10^{-1}	1.93×10^{-2}
Case5	0.030×0.72	1.13×10^{-1}	2.14×10^{-3}
Case6	0.035×0.61	1.20×10^{-1}	2.73×10^{-13}

导热系数增加。反之，当纤维直径增加长度减小时，有效长度逐渐增加，等效导热系数降低，当纤维体不足以形成能量的传递通道时，则本文方法失效，纤维体成为理论上的完全隔热体，等效导热系数趋于零。以当前算例为例，当纤维直径为 0.035 mm，长度为 0.61 mm 时，纤维体的无量纲等效导热系数为 2.73×10^{-13}。理论分析表明采用短切纤维有利于材料隔热性能的增强。

4 结 论

针对随机结构的纤维增强复合材料，提出了一种预测等效导热系数的理论方法。该方法物理直观简明，可为随机结构的材料设计及性能预测提供参考。既可将其视为一种基于随机结构的无网格数值方法，也可以将其视为热阻网络法在复杂随机结构的一种拓展。相较于宏观的有限元方法，其回避了代表性单元的选取问题；相较于格子玻尔兹曼方法模拟细观结构中的热量传递时依赖纤维尺度的网格划分，该方法的网格依据纤维排布自然而成，从而降低了对网格尺度的要求。通过与规则情形下的解析结果对比，证明了该方法的有效性，进而将其应用全随机的纤维体，研究了影响等效导热系数的相关因素。

针对随机结构的纤维体，当纤维特征长度超过导热方向的穿透长度时，则不再影响材料内部等效导热系数，也说明复合材料的等效导热系数并非材料固有属性，还依赖于材料试件的尺度与纤维特征长度的相对长短；单位空间的纤维根数与等效导热系数呈非线性正相关关系，但等效导热系数并非体积分数的单变量函数，引入有效长度的概念作为描述纤维体的联通性的补充参数，其有效长度愈短，等效导热系数愈大。

参考文献：

[1] STACKPOOLE M, SEPKA S, COZMUTA I. Post-flight evaluation of stardust sample return capsule forebody heat-shield material[C]. 46th AIAA Aerospace Sciences Meeting and Exhibit, 2008.

[2] COVINGTON M A, HEINEMANN J M, GOLDSTEING H E. Performance of a low density ablative heat shield material[J]. Journal of Spacecraft and Rockets, 2008, 45(4): 854-864.

[3] PILLING M W, YATERS B, BLACK M A. The thermal conductivity of carbon fiber-reinforced composite[J]. Journal Of Materials Science & Technology, 1979, 14: 1326.

[4] 陈则韶, 钱军, 叶一火. 复合材料等效导热系数的理论推算[J]. 中国科学技术大学学报, 1992, 22(4): 416-424.
CHEN Zeshao, QIAN Jun, YE Yihuo. Predicting theory of effective thermal conductivity of complex material[J]. Journal of China University of Science and Technology, 1992, 22(4): 416-424(in Chinese).

[5] 程远贵. 耐火纤维的高温热物性研究[D]. 成都: 四川大学, 2001.
CHENG Yuangui. Research on thermophysic properties of refracotry fiber under high temperature[D]. Chengdu: Sichuan University, 2001(in Chinese).

[6] GORI F, CORASANTITI S, WOREK W M, et al. Theoretical prediction of thermal conductivity for thermal protection systems[J]. Applied Thermal Engineering, 2012, 49: 124-130.

[7] SCHUSTER J, GLOWANIA M. Thermal conductivities of three-dimensionally woven fabric composites[J]. Composites Science and Technology, 2008, 68(9): 2085-2091.

[8] 夏彪, 卢子兴. 三维编制复合材料热物理性能的有限元分析[J]. 航空学报, 2011, 32(6): 1040-1049.
XIA Biao, LU Zixing. Finite element analysis on thermophysical properties of 3D braided composites[J]. Acta Aeronautica et Astronautica Sinica, 2011, 32(6): 1040-1049(in Chinese).

[9] 张海峰, 葛新石, 叶宏. 预测复合材料导热系数的热阻网络法[J]. 功能材料, 2005, 36(5): 757-759.
ZHANG Haifeng, GE Xinshi, YE Hong. Resistance network for predicting the thermal conductivity of composite materials[J]. Journal of Functional Materials, 2005, 36(5): 757-759(in Chinese).

[10] 谢涛, 何雅玲, 陶文铨. 随机结构多孔介质等效热导率数值计算[J]. 工程热物理学报, 2012, 33(7): 1197-1200.
XIE Tao, HE Yaling, TAO Wenquan. Numerical calculation of effective thermal conductivity for complex multiphase materials[J]. Journal of Engineering Thermophysics, 2012, 33(7): 1197-1200(in Chinese).

[11] MARTINEZ-GARCIA J, BRAGINSKY L, SHKLOVER V. Correlation function analysis of fiber networks: Implications for thermal conductivity[J]. Physical Review B, 2011, 84(5): 1787-1794.

[12] WANG M, WANG J K, PAN N, et al. Mesoscopic predictions of the effective thermal conductivity for microscale random porous media[J]. Physical Review E, 2007(3): 036702.

[13] 赵雅薇. 片状和纤维状碳材料填充的导热复合材料的制备与研究[D]. 哈尔滨: 哈尔滨工业大学, 2014.
ZHAO Yawei. Preparation and research of thermal conductivity composites filled with flaky and fibrous carbon materials[D]. Harbin: Harbin Institute of Technology, 2014(in Chinese).

[14] 张弛, 阚安康, 孟闯. 介观尺度下纤维导热预测与试验研究[J]. 南京航空航天大学学报, 2017, 49(4): 574-579.
ZHANG Chi, KAN Ankang, MENG Chuang, et al. Experimental study and thermal conductivity prediciton of fiber in mesoscale condition[J]. Journal of Nanjing University of Aeronautics & Astronautics, 2017, 49(4): 574-579(in Chinese).

[15] 徐建华. 纤维质隔热材料导热系数的计算方法[J]. 江苏陶瓷, 1991, 53(2): 11-14.
XU Jiahua. The computational method on thermal conductivity of fiberous heat insulating materials[J]. Jiangsu Ceramic, 1991, 53(2): 11-14(in Chinese).

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

复合材料学报
Acta Materiae Compositae Sinica

第 38 卷 第 9 期 9 月 2021 年
Vol. 38 No. 9 Sep 2021

DOI：10.13801/j.cnki.fhclxb.20201201.002

编织碳纤维/环氧树脂复合材料热扩散仿真

吴恩启*，张泽祺，孙海力，吴天华

（上海理工大学 机械工程学院，上海 200093）

摘 要：对编织碳纤维/环氧树脂（CF/EP）复合材料的三维热扩散性能进行有限元仿真研究。通过 TexGen 软件创建 20 层编织 CF/EP 复合材料三维仿真模型，计算了不同孔隙率样品的有效体积比热和热导率来设置材料属性，并使用幅值曲线模拟周期性点光源进行仿真。首先以孔隙率为 0% 的样品为例，采用非线性拟合求解热扩散系数，选出最优的调制频率范围为 0.1~2.0 Hz。在此基础上研究了孔隙率对复合材料热扩散性能的影响。结果表明，编织 CF/EP 复合材料在平面内的热扩散系数随着孔隙率的增大而减小，孔隙率小于 1.55% 时，孔隙率每增加 1%，热扩散系数下降 5.4%。孔隙率大于 1.55% 时，下降速度变慢，仅为 2.4%。在平面内沿着经纱和纬纱方向的热扩散较快，经（纬）纱 45°方向的热扩散较慢，而在垂直方向上，由于点光源的穿透性使法向的热扩散最快，体现了热扩散的各向异性。

关键词：碳纤维；复合材料；有限元法；热扩散系数；热导率；孔隙率

中图分类号：TB332 **文献标志码**：A **文章编号**：1000-3851(2021)09-2927-08

Simulation study on thermal diffusion of woven carbon fiber/epoxy resin composite

WU Enqi*, ZHANG Zeqi, SUN Haili, WU Tianhua

(College of Mechanical Engineering, University of Shanghai for Science and Technology, Shanghai 200093, China)

Abstract: The finite element method was used to simulate the three dimensional thermal diffusion properties of woven carbon fiber/epoxy resin (CF/EP) composite. TexGen was used to create a 3D simulation model of 20-layer woven CF/EP composite. The effective volumetric specific heat and thermal conductivity of the porous matrix in samples with different thicknesses were calculated to set the material properties. The amplitude curve was used to simulate periodic laser point light source for finite element simulation. Taking a sample with a porosity of 0% as an example, non-linear fitting was used to solve the thermal diffusivity, and the optimal modulation frequency range was selected as 0.1-2.0 Hz. On this basis, samples with different thicknesses were studied to analyze the influence of porosity on the thermal properties and the anisotropy of thermal diffusion. The results show that the in-plane thermal diffusivity of the woven CF/EP composites decreases with the increase of porosity. When the porosity is less than 1.55%, the thermal diffusivity decreases by 5.4% as the porosity increases by 1%. When the porosity is greater than 1.55%, the rate of decline slows down, just as 2.4%. In the plane, the thermal diffusion rate along the weft yarn and warp yarn is faster, but along the 45° direction of the warp (weft) yarn is slower. While in the vertical direction, the thermal diffusion along the normal is the fastest due to the penetration of the point light source, which reflects the anisotropy of the thermal diffusion.

Keywords: carbon fiber; composites; finite element method; thermal diffusivity; thermal conductivity; porosity

碳纤维/环氧树脂（Carbon fiber/epoxy resin，CF/EP）复合材料因其卓越的高强度、低密度、耐高温等性能广泛地应用于航空航天、汽车工业和高速列车等领域[1-3]。针对不同应用环境，CF/EP

收稿日期：2020-09-17；录用日期：2020-11-26；网络首发时间：2020-12-01 14:06:42
网络首发地址：https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20201201.002
基金项目：国家自然科学基金 (50875174)
通信作者：吴恩启，博士，副教授，硕士生导师，研究方向为复合材料无损检测 E-mail: weqsd@163.com

引用格式：吴恩启，张泽祺，孙海力，等. 编织碳纤维/环氧树脂复合材料热扩散仿真 [J]. 复合材料学报，2021，38(9)：2927-2934.
WU Enqi, ZHANG Zeqi, SUN Haili, et al. Simulation study on thermal diffusion of woven carbon fiber/epoxy resin composite[J]. Acta Materiae Compositae Sinica, 2021, 38(9): 2927-2934(in Chinese).

https://fhclxb.buaa.edu.cn

复合材料需要经历复杂而又苛刻的力学和热性能测试，准确预测复合材料的热性能对于实际工程领域的可靠性设计极为重要[4-6]。国内外学者对于CF/EP复合材料的热性能的关注度越来越高。周雅斌等[7]针对CF/EP复合材料圆筒结构，利用布拉格光栅水热平衡法和傅里叶热传导方程，建立了圆柱坐标系下的热扩散系数理论求解模型。WOJCIECH等[8]将热源和红外探测器位于试样的同一侧，利用反求法将空间内温度场分布拟合到测量数据上来确定CF/EP复合材料的热导率。RYOHEI等[9]利用热扩散的角分布与纤维导向的相关性，来测量片状CF/EP复合材料在纤维导向上的热扩散系数。

在CF/EP复合材料的热压罐固化过程中，由于气体的机械夹杂及内部成核作用，会在纤维束内部和层间产生孔隙，孔隙的存在会影响CF/EP复合材料的热扩散性能[10-12]。吴恩启等[13-14]利用锁相红外热成像技术获取了编织CF/EP复合材料表面的相位和幅值信号，来计算热扩散系数，并发现低频率的相位信号随着孔隙率的增加呈现递减趋势。wróbel G等[15]成功将瞬态热成像法—闪光法应用到CF/EP复合材料上，测量了不同孔隙率样品的热扩散系数，发现不同孔隙率样品的热扩散系数与碳含量呈线性关系。

随着CAE技术的不断发展，逐渐开始采用有限元仿真模拟和实验验证相结合的方式进行研究[16-17]。Dong等[18]利用有限元法研究了2.5D机织复合材料的孔隙缺陷和界面热阻对导热系数的影响并进行了实验验证。RÜDIGE等[19]利用有限元法模拟发现CF/EP复合材料中大部分传热是由高温下碳层之间的热辐射引起的。T. Ishizaki等[20-21]利用锁相热像仪测量三维热扩散系数，利用Auto-CAD建模进行瞬态热分析来验证实验。但是，由于CF/EP复合材料构造的复杂性，建模过程都相对简化，不能很好地反应内部纤维束排布结构。

本文通过TexGen软件建立了20层编织CF/EP复合材料结构模型，设置纱线的数量、宽度、间距和编织排布方式还原了真实的平纹结构，模拟了周期性点光源加载下的编织CF/EP复合材料的温度场分布情况，分析了点光源的调制频率对热扩散系数计算结果的影响。将含孔隙基体的有效体积比热和热导率作为材料属性进行设置，用来分析孔隙率对热扩散性能的影响。计算了编织CF/EP复合材料在平面内和垂直方向上的热扩散参数来分析热扩散的各向异性。通过与实验结果的对比，来验证仿真结果的准确性。

1　热扩散参数计算原理

一束波长为λ，调制频率为f的激光投射到样品表面，其调制光强表达式：

$$I=\frac{I_0}{2}[1+\cos(\omega t)] \tag{1}$$

其中：I_0为入射光源强度；ω为入射光源调制激光角频率，且$\omega=2\pi f$。结合仿真软件中的周期性幅值曲线，可以设置不同调制频率下的加载情况，来接近实际加载效果。

不同厚度大小的CF/EP复合材料样品在时域上的温度分布表达式[22]：

$$T(d,t)=T_0+\frac{I_0}{\rho c\sqrt{\pi\alpha t}}\exp\left(-\frac{d^2}{4\alpha t}\right) \tag{2}$$

其中：T_0为初始温度；d为样品厚度；α是热扩散系数；ρ和c分别是样品的密度和比热容。

利用式(2)结合有限元仿真所得温度场分布即可求出热扩散系数，具体步骤如下：

(1) 对式(2)进行线性化处理，计算$1/t$和$\ln[T(d,t)-T_0]+1/2\ln(t)$的值并作散点图；

(2) 通过最小二乘法求得拟合直线的斜率k，根据下式求出热扩散系数α：

$$\alpha=-\frac{d^2}{4k} \tag{3}$$

由于CF/EP复合材料的基体含有较多孔隙，使其热性能在空间上并不连续，引入有效体积比热的概念能使含孔隙的基体达到匀质材料的效果[23-24]。CF/EP复合材料整体的有效体积比热及含孔隙EP基体的有效体积比热和热导率公式如下：

$$\begin{aligned}
&S_{\mathrm{eff}}=(1-V_{\mathrm{M}})\cdot S_{\mathrm{M}}+V_{\mathrm{F}}\cdot S_{\mathrm{F}}\\
&S_{\mathrm{M}}=\frac{V_{\mathrm{P}}}{V_{\mathrm{R}}+V_{\mathrm{P}}}\cdot S_{\mathrm{P}}+\left(1+\frac{V_{\mathrm{P}}}{V_{\mathrm{R}}+V_{\mathrm{P}}}\right)\cdot S_{\mathrm{R}}\\
&\kappa_{\mathrm{M}}=\kappa_{\mathrm{R}}\left(\frac{\kappa_{\mathrm{R}}\left(1-\dfrac{V_{\mathrm{P}}}{V_{\mathrm{R}}+V_{\mathrm{P}}}\right)+\kappa_{\mathrm{F}}\left(1+\dfrac{V_{\mathrm{P}}}{V_{\mathrm{R}}+V_{\mathrm{P}}}\right)}{\kappa_{\mathrm{R}}\left(1+\dfrac{V_{\mathrm{P}}}{V_{\mathrm{R}}+V_{\mathrm{P}}}\right)+\kappa_{\mathrm{F}}\left(1-\dfrac{V_{\mathrm{P}}}{V_{\mathrm{R}}+V_{\mathrm{P}}}\right)}\right)
\end{aligned} \tag{4}$$

其中：下标P、F、R和M分别表示孔隙、CF、EP和含有孔隙的EP基体；下标eff表示有效值；V、S和κ分别表示体积分数、体积比热和热导率。通过编织CF/EP复合整体的有效体积比热，得到热扩散系数α与热导率κ的关系式为

$$\kappa=\alpha\cdot S_{\mathrm{eff}} \tag{5}$$

https://fhclxb.buaa.edu.cn

2 仿真分析

2.1 仿真模型与材料属性

根据 CF/EP 复合材料的使用要求[25-26]，选择孔隙率为 0%~5.3% 范围内 6 组样品进行研究，其具体孔隙率和对应的厚度，如表 1 所示。样品的基体为 EP，其体积分数均为 40vol%，因此厚度方向尺寸随孔隙率的增大而增大。图 1 为通过 TexGen 软件建立的 20 层编织 CF/EP 复合材料仿真模型，平面尺寸取 40 mm×20 mm。在平纹结构中，设置经纱和纬纱的数量分别为 10 和 20，经纱和纬纱的宽度均为 1.8 mm，纱线间距为 2 mm，具体单层纱线的数量、宽度、间距和排布方式，如图 2 所示。

表 1 编织碳纤维/环氧树脂 (CF/EP) 复合材料样品的孔隙率与厚度

Table 1 Porosity and thickness of woven carbon fiber/epoxy resin (CF/EP) composites

Sample	1	2	3	4	5	6
φ/%	0	0.32	0.45	1.55	3.64	5.3
d/mm	4.25	4.32	4.36	4.42	4.56	4.66

Notes: φ—Porosity; d—Thickness.

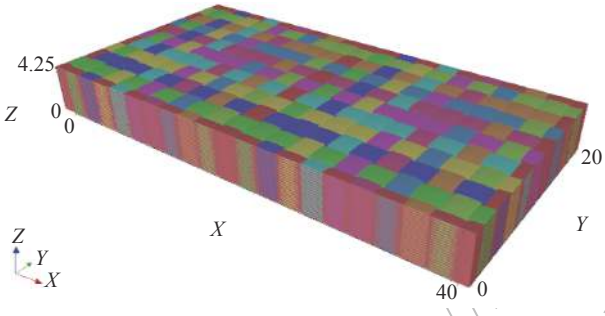


图 1 编织 CF/EP 复合材料结构仿真模型

Fig. 1 Simulation model of woven carbon fiber/epoxy resin composites

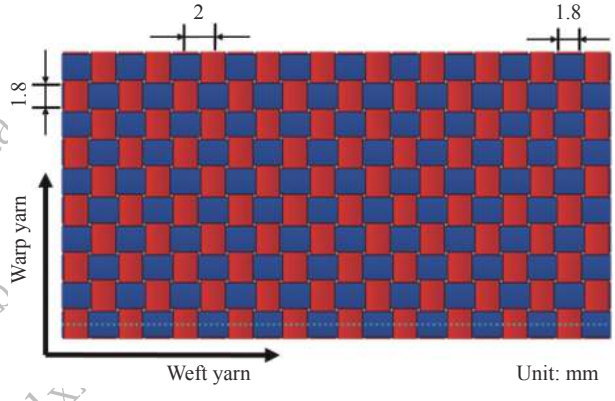


图 2 编织 CF/EP 复合材料单层纱线的数量、间距、宽度及排布方式

Fig. 2 Number, spacing, width and arrangement of single layer yarns of woven carbon fiber/epoxy resin composites

在有限元仿真软件中，需要设定 CF 与含孔隙 EP 基体的有效体积比热和热导率，来完成编织 CF/EP 复合材料的材料属性创建。

已知该材料样品中 CF、EP 和孔隙的体积比热和热导率如表 2 所示。

将表 2 的编织 CF/EP 复合材料各组成成分的热性能参数代入式 (4) 求得含孔隙基体的有效体积比热和热导率及该材料整体的有效体积比热，如表 3 所示。

表 2 编织 CF/EP 复合材料组成成分的热性能参数

Table 2 Thermal property parameters of woven CF/EP composites

Property	Carbon fiber	Epoxy resin	Pore
S/(J·m^{-3}·K^{-1})	1.63×10^6	2.21×10^6	1.21×10^3
κ/(W(m·K)$^{-1}$)	8.4	0.2	0.06

Notes: S—specific heat; κ—Thermal conductivity.

表 3 编织 CF/EP 复合材料不同孔隙率样品的有效体积比热与热导率

Table 3 Effective volume specific heat and thermal conductivity of woven CF/EP composites with different porosities

Sample	1	2	3	4	5	6
S_M/(10^{6}J·m^{-3}·K^{-1})	2.210	2.198	2.193	2.154	2.067	1.996
κ_M/(W(m·K)$^{-1}$)	0.200	0.199	0.198	0.194	0.186	0.180
S_{eff}/(10^{6}J·m^{-3}·K^{-1})	1.862	1.859	1.857	1.846	1.82	1.796

Notes: S_M—Effective volume specific heat of matrix with porosity; κ_M—Thermal conductivity of matrix with porosity; S_{eff}—Effective volume specific heat of woven CF/EP composite.

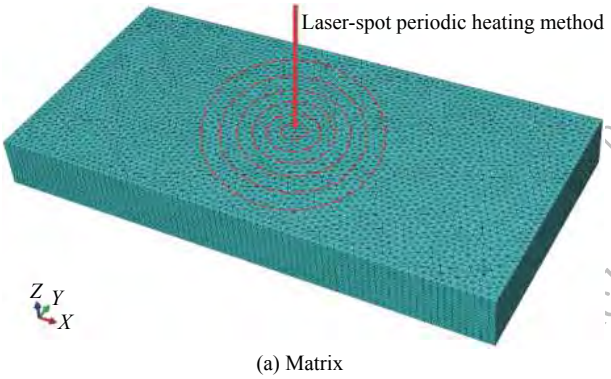
https://fhclxb.buaa.edu.cn

2.2　周期性载荷与网格划分

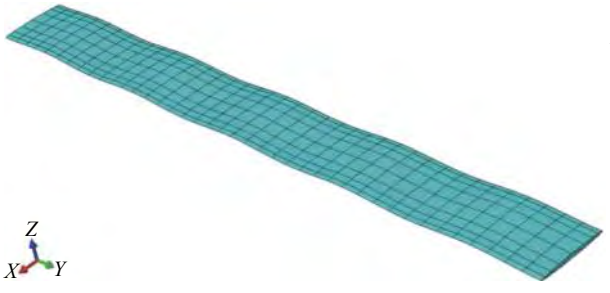
当采用光强周期性变化的激光入射到样品表面时，表面先会迅速将这部分能量吸收，然后转化为热能来形成周期性热源，最后在材料的内部产生热扩散，具体示意如图 3(a) 所示。由于加载的方式为周期性点光源，故选择 Periodic 幅值曲线，其傅里叶级数表达式：

$$a = A_0 + \sum_{n=1}^{N}[A_n \cos n\omega(t-t_0) + B_n \sin n\omega(t-t_0)] \tag{6}$$

其中：t_0为初始时间；A_0为初始幅值；A_n为 cos 项的系数；B_n为 sin 项的系数。比较式 (1) 得到幅值曲线需要设置的参数为：$A_0=0$，$A_n=0.5$，$B_n=0$，$N=1$，$\omega=2\pi f$需要根据加载点光源的频率而定。



(a) Matrix



(b) Carbon fiber

图 3　编织 CF/EP 复合材料有限元仿真模型与周期性点光源加载示意图

Fig. 3　Finite element model of woven CF/EP composites and the diagram of laser-spot periodic heating method

由于三维编织复合材料内部纤维束之间的挤压变形，使纤维束的截面形状呈近似六边形[27-28]。为了接近真实纤维束的细观模型，对纤维束截面形状做类椭圆化处理，在 TexGen 软件中选择纤维束的截面形状为 Power Ellipse，并设定 power 值为 1.2，具体纤维束截面形状如图 3(b) 所示。在网格划分时，对纤维束两侧较薄处进行局部网格加密处理，并用二次热传导楔形单元 DC3D15 对基体和纤维束进行网格划分。图 3 为编织 CF/EP 复合材料基体和纤维束有限元仿真模型的网格划分图。

3　编织 CF/EP 复合材料热扩散参数的计算与分析

3.1　激光频率对计算结果的影响

激光调制频率受样品长度和宽度的限制，如果点光源和边界之间的距离比实际热扩散长度长得多，会导致热流的衰减产生变化[29]。该条件可表示为

$$f \geqslant \frac{7.57\alpha}{\pi L^2} \tag{7}$$

其中：α是平面内热扩散系数；L为点光源到样品边界的距离。

在点光源加载过程中，热扩散长度必须大于样品的单层预浸料叠层厚度，不然会降低点光源的穿透性，从而影响对样品热扩散性能的分析。该条件可表示为

$$\mu = \sqrt{\frac{\alpha_\perp}{\pi f}} \geqslant d_t \tag{8}$$

其中：μ为热扩散长度；$\alpha_\perp$为垂直方向上的热扩散系数；d_t为单层预浸料叠层厚度。

综上，根据式 (7) 和式 (8) 得到调制频率所受的条件为

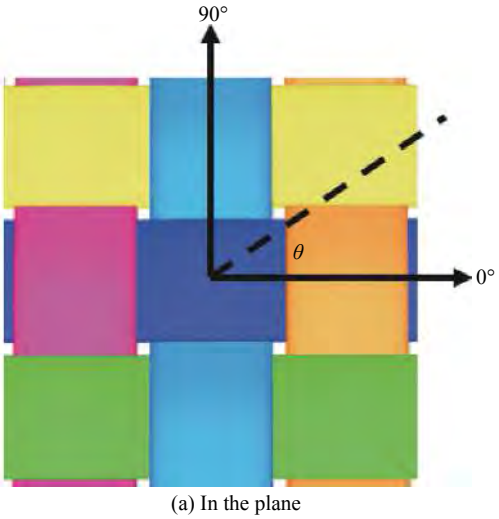
$$\frac{7.57\alpha}{\pi L^2} \leqslant f \leqslant \frac{\alpha_\perp}{\pi {d_t}^2} \tag{9}$$

初步取 $\alpha=0.5\ \text{mm}^2/\text{s}$，$L=20\ \text{mm}$，$d_t=0.2\ \text{mm}$，$\alpha_\perp=0.5\ \text{mm}^2/\text{s}$，得到激光频率的取值范围约为 0.003~4 Hz。

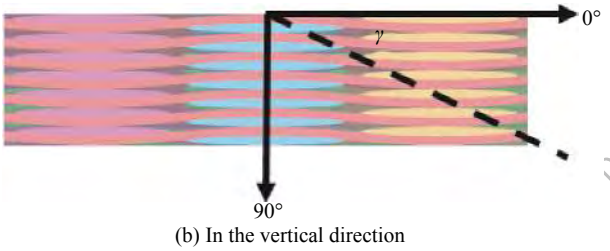
为了方便对样品的热扩散方向进行描述，以点光源加载中心为原点，定义平面内纬纱方向为横向 (θ=0°)，经纱方向为纵向 (θ=90°)，垂直平面方向为法向 (γ=90°)，建立不同热扩散方向的角度坐标示意，如图 4 所示。

当激光频率为 1 Hz 时，样品 1 在平面内和垂直方向上的温度分布云图，如图 5 所示。选取平面内 0°方向上距离激光入射点分别为 2 mm、4 mm 和 6 mm 的 3 个节点，具体示意如图 5(b) 所示，并将在点光源加载过程中 3 个节点的节点温度值代入式 (2)，得到线性化后的拟合效果，如图 6 所示。

可以看出，0°方向上距离不同的 3 个节点所对应拟合直线的斜率近似相等，说明沿同一方向上热扩散系数相对稳定，与节点到激光入射点的距离无关。因此取 3 个节点拟合直线的平均斜率



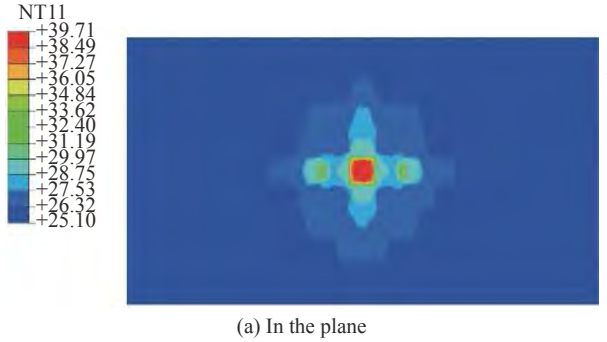
(a) In the plane



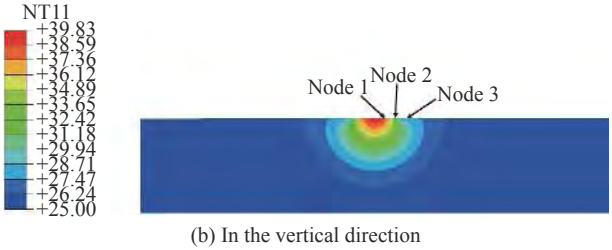
(b) In the vertical direction

图 4　编织 CF/EP 复合材料平面内和垂直方向上热扩散角度坐标

Fig. 4　Coordinates of heat diffusion angles in the plane and the vertical direction of woven CF/EP composites



(a) In the plane



(b) In the vertical direction

图 5　编织 CF/EP 复合材料样品 S1 的三维温度分布云图

Fig. 5　Three-dimensional temperature distribution cloud diagram of woven CF/EF composites for S1 sample

来计算热扩散系数，以确保计算准确性。通过计算得到 3 个节点的平均斜率 k=−7.964，相关系数 R^2 ≈0.985，代入式 (3) 和式 (5) 求得热扩散系数α=

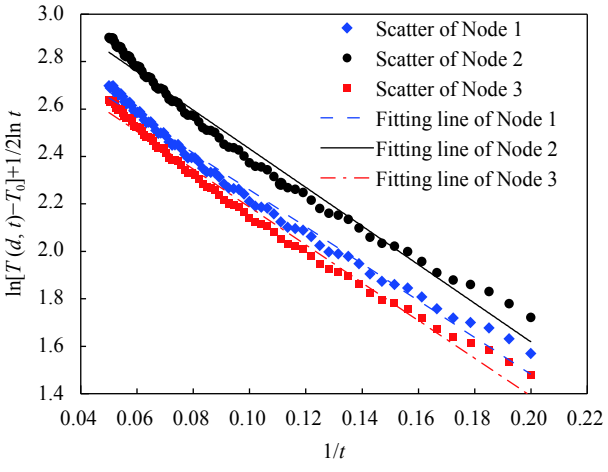


图 6　编织 CF/EP 复合材料 0°方向上 3 个节点温度值线性化后的拟合效果图

Fig. 6　Fitting graph of the temperature distribution values of 3 nodes in the 0° direction after linearization of woven CF/EP composites

0.567 mm^2/s，热导率κ=1.054 W/(m·K)。

选取激光频率 0.003~4 Hz 内的几组频率值，计算样品 1 在平面内 0°与 90°方向的热扩散系数，如图 7 所示。可以看出，调制频率在 0.1~2 Hz 时，计算得到的热扩散系数保持稳定，而当调制频率大于 2 Hz 时，热扩散系数随着调制频率的增加会发生较大的变化。因此在仿真分析时，选取调制频率范围为 0.1~2 Hz。

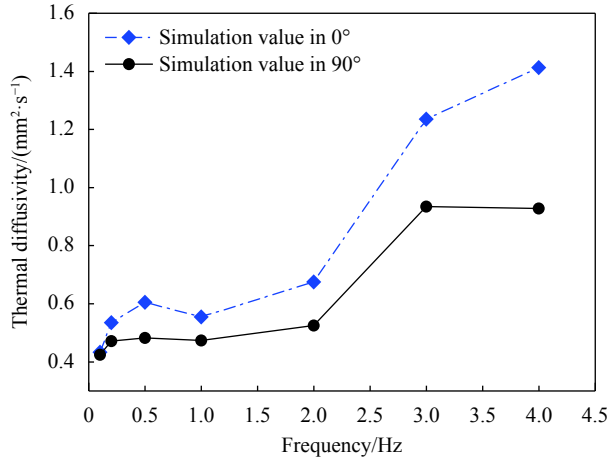


图 7　编织 CF/EP 复合材料样品 1 的热扩散系数-频率曲线

Fig. 7　Thermal diffusivity-frequency curves of woven CF/EF composites for sample NO.1

3.2　孔隙率对编织 CF/EP 复合材料热扩散性能的影响

通过 TexGen 软件建立不同厚度的样品模型，导入有限元分析软件中设置不同孔隙率样品的材料属性来模拟温度场分布。在调制频率为 1 Hz 时，

计算孔隙率为 0%~5.3% 样品在平面内 0°与 90°方向上的热扩散系数和热导率分别如图 8 和 9 所示。

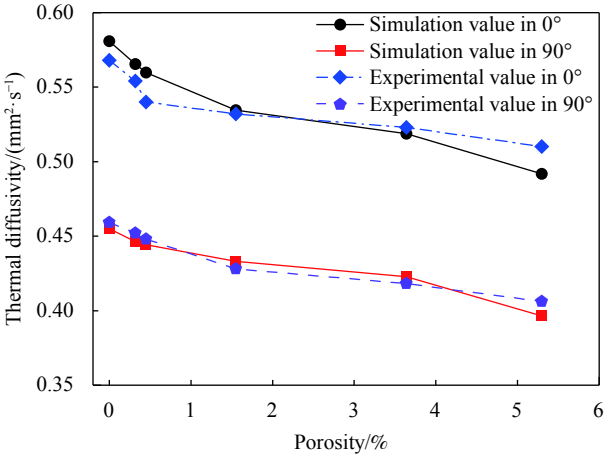


图 8　不同厚度编织 CF/EP 复合材料的热扩散系数-孔隙率曲线

Fig. 8　Thermal diffusivity-frequency curves for woven CF/EP composites with different thicknesses

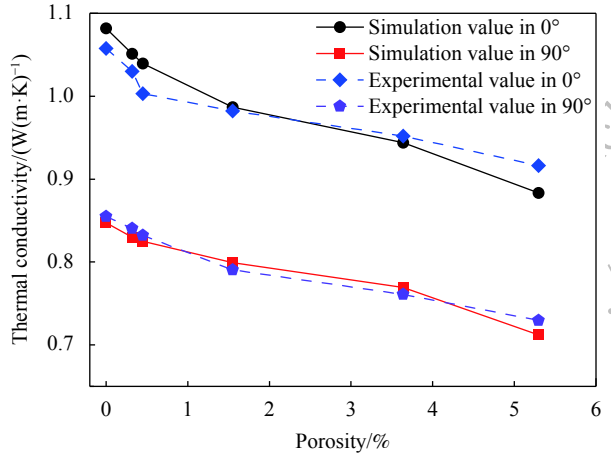


图 9　不同厚度编织 CF/EP 复合材料的热导率-孔隙率曲线

Fig. 9　Thermal conductivity-frequency curves for woven CF/EP composites with different thicknesses

可以得到，编织 CF/EP 复合材料在平面内的热扩散系数和热导率都随着孔隙率的增加而降低。孔隙率小于 1.55% 时，孔隙率每增加 1%，热扩散系数和热导率分别下降 5.4% 和 6%。当孔隙率大于 1.55% 时，下降速度变慢，孔隙率每增加 1%，热扩散系数和热导率分别下降 2.4% 和 3%。同文献 [14] 的实验值相比，平均相对误差率为 2%，吻合度较好。

3.3　编织 CF/EP 复合材料热扩散的各向异性分析

由图 5(a) 的温度分布云图可以看出，编织 CF/EP 复合材料的热扩散并不呈现同心圆分布，而沿着纤维束横向和轴向的热扩散较快，呈现各向异性的特点。取调制频率为 1 Hz，通过计算样品 1 在平面内和垂直方向上的热扩散系数和热导率，来研究热扩散的各向异性。图 10 和图 11 分别为平面内和垂直方向上不同热扩散角度的热扩散系数与热导率极坐标图。

可以得到，编织 CF/EP 复合材料在平面内的

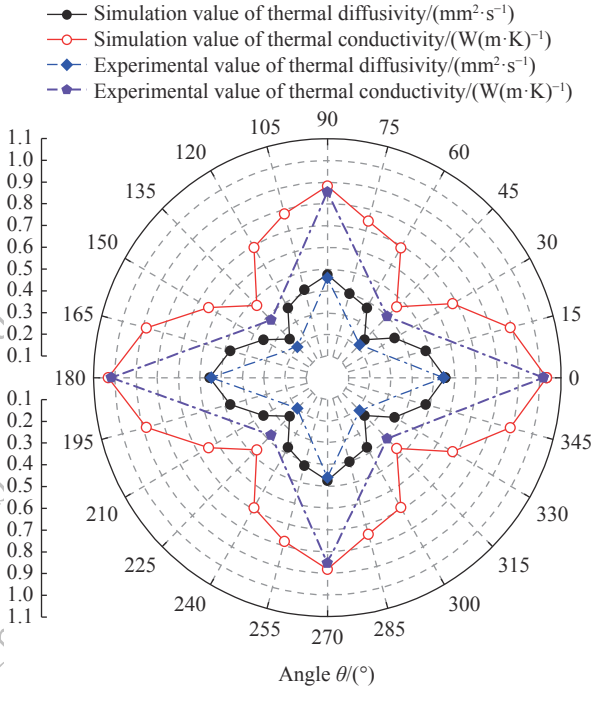


图 10　编织 CF/EP 复合材料平面内不同角度热扩散系数和热导率极坐标图

Fig. 10　Polar coordinate diagram of in-plane thermal diffusivity and thermal conductivity with different angles for woven CF/EP composites

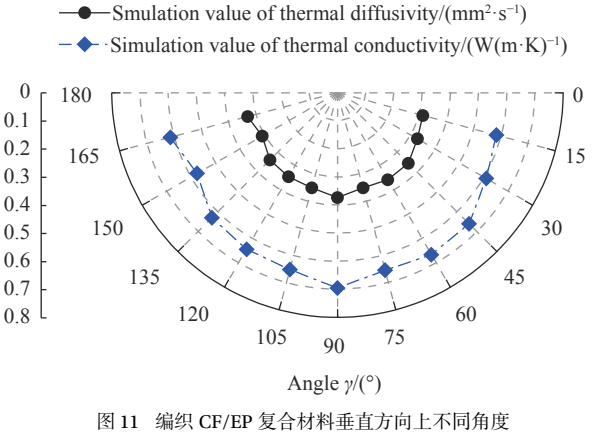


图 11　编织 CF/EP 复合材料垂直方向上不同角度热扩散系数和热导率极坐标图

Fig. 11　Polar coordinate diagram of thermal diffusivity and thermal conductivity in the vertical direction with different angles for woven CF/EP composites

热扩散系数和热导率随着 θ 的不同而变化，沿着经纱和纬纱方向的热扩散最快，热扩散系数和热导率的最大值分别为 0.56 mm^2/s 和 1.05 $W(m·K)^{-1}$。在经 (纬) 纱 45°方向的热扩散最慢，热扩散系数和热导率最小值分别为 0.25 mm^2/s 和 0.46 $W(m·K)^{-1}$。沿着纬纱方向的热扩散系数和热导率略高于经纱方向，这是由于周期性点光源加载中心处，横向纤维束位于纵向纤维束上方，导致周期性点光源产生的热波先接触横向的纤维束，再沿纵向纤维束进行热扩散。与参考文献 [14] 的实验值进行比较，热扩散系数与热导率的实验值和仿真值吻合度较好，平均相对误差率为 9.5%。在垂直方向上，热扩散系数与热导率的平均变化量为 0.016 mm^2/s 和 0.29 $W(m·K)^{-1}$，相比平面内变化较小。在 90°方向上的热扩散系数与热导率数值最大，分别为 0.37 mm^2/s 和 0.69 $W(m·K)^{-1}$，并向两侧递减，这可能由于点光源的穿透性造成的。

4 结 论

模拟了编织碳纤维/环氧树脂 (CF/EP) 复合材料在周期性点光源加载下的温度场分布，并分析了孔隙率对热扩散性能的影响及热扩散的各向异性。

(1) 编织 CF/EP 复合材料在平面内的热扩散系数和热导率都随着孔隙率的增加而降低。孔隙率小于 1.55% 时，孔隙率每增加 1%，热扩散系数和热导率分别下降 5.4% 和 6%。当孔隙率大于 1.55% 时，孔隙率每增加 1%，热扩散系数和热导率分别下降 2.4% 和 3%。

(2) 编织 CF/EP 复合材料在平面内沿着经纱和纬纱方向的热扩散最快，热扩散系数和热导率最大值分别为 0.56 mm^2/s 和 1.05 $W(m·K)^{-1}$。在经 (纬) 纱 45°方向的热扩散最慢，热扩散系数和热导率最小值分别为 0.25 mm^2/s 和 0.46 $W(m·K)^{-1}$。在垂直方向上，由于点光源的穿透性使 90°方向上的热扩散系数与热导率数值最大，分别为 0.37 mm^2/s 和 0.69 $W(m·K)^{-1}$，并向两侧递减。

(3) 通过热扩散仿真分析得到热扩散系数和热导率与实验结果吻合，验证了论文所提出的研究方法。

参考文献：

[1] 包建文, 蒋诗才, 张代军. 航空碳纤维树脂基复合材料的发展现状和趋势[J]. 科技导报, 2018, 36(19)：52-63.
BAO J W, JIANG S C, ZHANG D J. Current status and trends of aeronautical resin matrix composites reinforced by carbon fiber[J]. Science & Technology Review，2018，36(19)：52-63(in Chinese).

[2] 邢丽英, 蒋诗才, 周正刚. 先进树脂基复合材料制造技术进展[J]. 复合材料学报, 2013, 30(1)：107-111.
XING L Y, JIANG S C, ZHOU Z G. Progress of manufacturing technology development of advanced polymer matrix composites[J]. Acta Materiea Compositae Sinica，2013，30(1)：107-111(in Chinese).

[3] 龙巍, 郑学林, 臧建彬. 基于碳纤维复合材料热性能的研究进展综述[J]. 应用化工, 2019, 48(9)：2251-2255.
LONG W, ZHENG X L, ZANG J B. Review of research of progress based on thermal properties of carbon fiber composites[J]. Applied Chemical Industry，2019，48(9)：2251-2255(in Chinese).

[4] LI H Z, LI S, WANG Y C. Prediction of effective thermal conductivities of woven fabric composites using unit cells at multiple length scales[J]. Journal of Materials Research, 2011, 26(3): 384-394.

[5] ZHANG L L, LI H J, LI K Z, et al. Double-layer TC4/Sr substituted hydroxyapatite bioactive coating for carbon composites[J]. Ceramics International, 2015, 41: 427-435.

[6] 姜黎黎, 吴日娜, 徐美玲, 等. 三维四向编织碳纤维/环氧树脂复合材料在热环境中的拉压力学性能实验[J]. 复合材料学报, 2020, 37(2)：309-317.
JIANG L L, WU R N, XU M L, et al. Experimental investigation on the tensile and compressive properties of 3D 4-directional braided carbon fiber/epoxy resin composites in thermal environment[J]. Acta Materiea Compositae Sinica，2020，37(2)：309-317(in Chinese).

[7] 周雅斌, 曾捷, 张倩昀, 等. 基于光纤传感水热平衡法测量碳纤维圆筒结构的热扩散系数[J]. 中国激光, 2013, 11：200-205.
ZHOU Y B, ZENG J, ZHANG Q Y, et al. Measurement of the thermal diffusivity of carbon composite by water-heat balance method[J]. Chinese Journal of Lasers，2013，11：200-205(in Chinese).

[8] WOJCIECH P. A, SEBASTIAN P, ZIEMOWIT O. Determination of thermal conductivity of CFRP composite materials using unconventional laser flash technique[J]. Measurement，2018，124：147-155.

[9] RYOHEI F, HOSEI N. Novel fiber orientation evaluation method for CFRP/CFRTP based on measurement of anisotropic in-plane thermal diffusivity distribution[J]. Composites Science and Technology，2017，140：116-122.

[10] 刘玲, 张博明, 王殿富. 碳/环氧复合材料孔隙问题研究进展[J]. 宇航材料工艺, 2004(6)：6-10.
LIU L, ZHANG B M, WANG D F. Development of void problem for carbon/epoxy composite materials[J]. Aerospace Materials & Technology，2004(6)：6-10(in Chinese).

http://fhclxb.buaa.edu.cn

[11] 益小苏, 杜善义, 张立同. 复合材料手册[M]. 北京: 化学工业出版社, 2009: 7-12.
YI X S, DU S Y, ZHANG L T. Composites materrials handbook[M]. Beijing: Chemical industry press, 2009: 7-12 (in Chinese).

[12] DONG C S. Effects of process-induced voids on the properties of fiber reinforced composites[J]. Journal of Materials Science & Technology, 2016, 32: 596-604.

[13] 吴恩启, 徐紫红, 郭新欣, 等. 孔隙率对碳纤维增强复合材料光热辐射信号的影响[J]. 中国激光, 2015, 42 (7): 185-189.
WU E Q, XU Z H, GUO X X et al. Influence of porosity on photothermal radiometry of carbon fiber reinforced polymers[J]. Chinese Journal of Lasers, 2015, 42 (7): 185-189(in Chinese).

[14] WU E Q, GAO Q, LI M H, et al. Study on in-plane thermal conduction of woven carbon fiber reinforced polymer by infrared thermography[J]. NDT & E International, 2018, 94: 56-61.

[15] WROBEL G, RDZAWSKI Z, MUZIA G, et al. Determination of thermal diffusivity of carbon/epoxy composites with different fiber content using transient thermography[J]. Journal of Achievements in Materials & Manufacturing Engineering, 2009, 37 (2): 518-525.

[16] GOU J J, DAI Y J, LI S G, et al. Numerical study of effective thermal conductivities of plain woven composites by unit cells of different sizes[J]. International Journal of Heat and Mass Transfer, 2015, 91: 829-840.

[17] 赵玉芬, 宋磊磊, 李嘉禄, 等. 三维机织碳纤维/环氧树脂复合材料在两种测量方法下的热响应机制对比[J]. 复合材料学报, 2018, 35 (1): 103-109.
ZHAO Y F, SONG L L, LI J L, et al. Comparison of thermal response mechanisms for three dimensional woven carbon fiber/epoxy resin composites under two measurement methods[J]. Acta Materiea Compositae Sinica, 2018, 35 (1): 103-109(in Chinese).

[18] DONG K, LIU K, PAN L J, et al. Experimental and numerical investigation on the thermal conduction properties of 2.5D angle-interlock woven composites[J]. Composite Structures, 2016, 154: 319-333.

[19] RÜDIGER S, VADIM A. Modelling the heating process of CFRP by cw-laser radiation with special focus on the heat transfer by thermal radiation between the carbon fibers[J]. Procedia CIRP, 2018, 74: 562-567.

[20] TAKUYA I, HOSEI N. Measurement of three-dimensional anisotropic thermal diffusivities for carbon fiber-reinforced plastics using lock-in thermography[J]. International Journal of Thermophysics, 2015, 36: 2577-2589.

[21] TAKUYA I, HOSEI N. Measurement of 3D thermal diffusivity distribution with lock-in thermography and application for high thermal conductivity CFRPs[J]. Infrared Physics & Technology, 2019, 99: 248-256.

[22] MAYR G, PLANK B, SEKELJA J, et al. Active thermography as a quantitative method for non-destructive evaluation of porous carbon fiber reinforced polymers[J]. NDT & E International, 2011, 44: 537-543.

[23] ZALAMEDA J. Measured through-the-thickness thermal diffusivity of carbon fiber reinforced composite materials[J]. Journal of Composites Technology and Research, 1999; 21 (2): 98–102.

[24] KULKARNI M, BRADY R. A model of global thermal conductivity in laminated carbon/carbon composites[J]. Composites Science and Technology, 1997; 57 (3): 277–85.

[25] 朱洪艳, 李地红, 张东兴, 等. 孔隙率对碳纤维/环氧树脂复合材料层合板湿热性能的影响[J]. 复合材料学报, 2010, 27(2): 24-30.
ZHU H Y, LI D H, ZHANG D X, et al. Effect of porosity on the hygrothermal behaviour of carbon fiber reinforced epoxy composite laminates[J]. Acta Material Composite Silica, 2010, 27(2): 24-30(in Chinese).

[26] 李波, 赵美英, 万小朋. 孔隙微观特征对碳纤维/环氧树脂复合材料横向拉伸强度的影响[J]. 复合材料学报, 2018, 35(7): 1864-1868.
LI B, ZHAO M Y, WAN X P. Influence of void micro-characteristics on transverse tensile strength of unidirectional carbon fiber/epoxy resin composites[J]. Acta Materiae Compositae Sinica, 2018, 35(7): 1864-1868(in Chinese).

[27] 朱元林, 崔海涛, 温卫东, 等. 含纤维束截面形状变化的三维编织复合材料细观模型及刚度预报[J]. 复合材料学报, 2012, 29(6): 187-196.
ZHU Y L, CUI H T, WEN W D, et al. Microstructure model and stiffness prediction of 3D braided composites considering yarn′cross-section variation[J]. Acta Materiae Compositae Sinica, 2012, 29(6): 187-196(in Chinese).

[28] 卢子兴, 杨振宇, 刘振国. 三维四向编织复合材料结构模型的几何特性[J]. 北京航空航天大学学报, 2006(1): 92-96.
LU Z X, YANG Z Y, LIU Z G. Geometrical characteristics of structural model for 3D braided composites[J]. Journal of Beijing University of Aeronautics and Astronautics, 2006(1): 92-96(in Chinese).

[29] MASAYA K, HOSEI N. Anisotropic thermal diffusivity measurements in high-thermal-conductive carbon fiber reinforced plastic composites[J]. Journal of Electronics Cooling and Thermal Control, 2015, 5 (1): 15-25.

https://fhclxb.buaa.edu.cn

复合材料学报
Acta Materiae Compositae Sinica

第 38 卷 第 9 期 9 月 2021 年
Vol. 38 No. 9 Sep 2021

DOI：10.13801/j.cnki.fhclxb.20210129.001

复合层压板单螺栓连接的刚度建模

李玲*，张东，王晶晶，史小辉，仝美娟
（西安建筑科技大学 机电工程学院，西安 710055）

摘 要：针对复合层压板单螺栓单搭接结构，提出一种更合理的四阶段刚度模型。该模型是在传统三阶段刚度分析模型的基础上，采用部分滑移理论对模型粘滞阶段的刚度进行了改进；同时考虑到层压板之间、垫片与层压板之间的异步滑动，增加了部分滑移阶段，给出新的刚度模型的理论分析过程和使用条件。为了验证改进模型的准确性，在 ABAQUS 中建立了对应的三维有限元模型，同时对比了层压板单独建模和均质建模的优缺点，表明单独建模更符合实际，更精确；最后通过分析螺栓孔间隙、扭矩、铺层厚度、宽径比、液态垫片及铺层角度对复合材料螺栓连接各阶段刚度的影响。结果表明：螺栓孔间隙会导致螺杆发生二次弯曲，从而降低其接头刚度；相对于宽径比的影响，铺层厚度对螺栓接头刚度的影响更显著；不同铺层角度对螺栓接头刚度的影响机制也不同。

关键词：复合层压板；单螺栓单搭接；刚度模型；异步滑动；单独实体建模
中图分类号：TH131.3；TB332 **文献标志码**：A **文章编号**：1000-3851(2021)09-2935-11

Stiffness modeling of single bolt connection in composite laminate

LI Ling*, ZHANG Dong, WANG Jingjing, SHI Xiaohui, TONG Meijuan
(School of Mechanical and Electrical Engineering, Xi'an University of Architecture and Technology, Xi'an 710055, China)

Abstract: Aiming at the single bolt and single lap connection structure in composite laminates, a more reasonable four-stage stiffness model was proposed. Based on the traditional three-stage stiffness analysis model, this model adopted partial slip theory to improve the stiffness of the viscous stage. In addition, by taking into account the asynchronous sliding between the laminates and between the gasket and the laminate, a partial slip phase was increased. The theoretical analysis process and using conditions of the new stiffness model were given. In the ABAQUS software, a corresponding three-dimensional finite element model was established to verify the accuracy of the improved model. At the same time, the comparison between the independent modeling of the laminate and the homogeneous modeling shows that the independent modeling was more realistic. Finally, the effects of bolt hole clearance, torque, layer thickness, width-to-diameter ratio, liquid gasket and layer angle on the stiffness of composite bolt connections at various stages were analyzed. The results show that the bolt hole gap causes the screw to be bent twice, which reduces the joint stiffness. Compared with the influence of the aspect ratio, the thickness of the ply has a more significant influence on the stiffness of the bolt joint. Different ply angles have different effects on the stiffness of bolt joints.

Keywords: composite laminate; single bolt and single lap; Stiffness modeling; asynchronous sliding; separate solid modeling

复合材料由于具有抗疲劳、耐腐蚀、高的比强度和比刚度等优异性能，已广泛成为航空航天及其他装备结构的基本材料[1-2]。在复合材料结构设计与应用中，螺栓连接是一种常用的装配方式，其接触区的受力较复杂，螺栓连接刚度主要受到螺栓连接单元的几何形状、连接件与被连接件的材

收稿日期：2020-11-23；录用日期：2021-01-13；网络首发时间：2021-01-29 14:51:44
网络首发地址：https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20210129.001
基金项目：国家自然科学基金 (51975449)
通信作者：李玲，博士，教授，博士生导师，研究方向为机床动力学、接触力学和摩擦学 E-mail: lee_liling@163.com

引用格式：李玲，张东，王晶晶，等. 复合层压板单螺栓连接的刚度建模 [J]. 复合材料学报, 2021, 38(9): 2935-2945.
LI Ling, ZHANG Dong, WANG Jingjing, et al. Stiffness modeling of single bolt connection in composite laminate[J]. Acta Materiae Compositae Sinica, 2021, 38(9): 2935-2945(in Chinese).

https://fhclxb.buaa.edu.cn

料、各结合面之间的摩擦系数、载荷及预紧力等因素的影响。因此设计不良的连接大大降低了复合材料相对于金属的重量优势。连接件作为关键结构件，接头刚度对其承载稳定性具有重要影响。如何更合理地分析复合材料螺栓接头的刚度变化，对复合材料螺栓连接件的设计起着重要的作用。

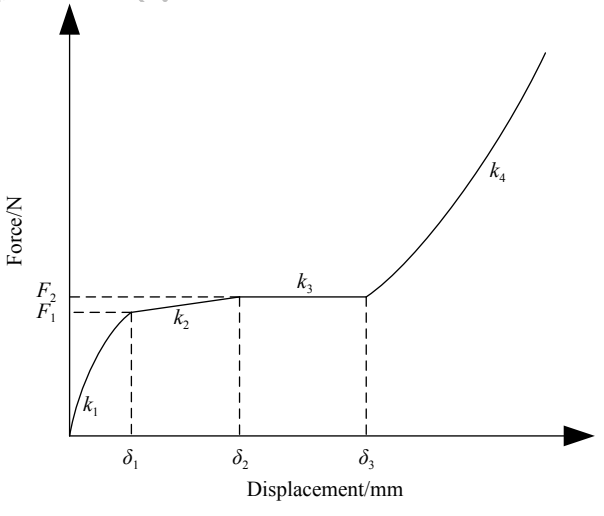
目前复合材料的螺栓设计方法主要有实验法[3-5]、解析法[5-9]和有限元法[10-15]。实验法具有较高的真实性和可靠性，但由于耗费大量时间和资金，在初始设计中应用有限。而在解析法中，弹簧质量法已成为一种常用的方法，被许多学者用来预测复合材料螺栓连接的接头刚度。最初是由 Tate 等[16]提出，用来研究各向同性连接。随后，Nelson 等[17]对其进行了改进，提出了一种可适用于单叠正交各向异性复合材料螺栓连接的分析模型。Olmedo 等[18]提出了一种基于经典梁理论的改进方法，在综合考虑了几何参数、材料特性、载荷路径偏心率和堆垛顺序对接头刚度的影响的基础上，Xiang 等[19]提出了一种将弹簧质量法和有限元法相结合的改进弹簧质量法，与传统的弹簧质量模型相比，该模型具有更高的时间效率。后来，McCarthy 等[3]将螺栓孔间隙和高扭矩作用下连接接头剪切刚度引入到弹簧质量块模型中，发展了三阶段剪切模型，同时考虑了间隙、螺栓扭矩和摩擦系数的影响，因此得到了广泛的应用[1,17]。但三刚度模型在建模中，默认层压板之间，垫片与层压板之间同时完全滑动。由于施加切向位移载荷及螺栓长度的影响，层压板之间及垫片与层压板之间不会同时发生滑移，当层压板之间发生相对滑动时，垫片与层压板之间可能并未发生滑动。

对于有限元法，单螺栓搭接结构是用于描述机械固定连接的标准配置，最初曾提出过简化的有限元模型，Friberg[20]提出用线性梁单元来建模紧固件，用壳单元来建模复合材料板，但该方法没有考虑到层压板之间的摩擦。为了在三维中获得完整的力学行为，Gray 和 McCarthy[21]使用壳单元来模拟层压板，使用刚性接触面和梁单元的组合来模拟螺栓，考虑到了螺栓孔间隙和连接面之间的摩擦，准确地预测了复合材料螺栓连接接头刚度变化。但其建模过程选用均质建模，没有给出单独实体建模的对比结果。

分析上述文献可知，三阶段剪切模型没有考虑到层压板之间，垫片与层压板之间的异步滑动。均质建模为存在误差的等效模型。本文利用部分滑移理论对三阶段剪切模型的第一段进行改进，并给出每一阶段的推导过程和适用条件，提出一种更合理的四阶段刚度模型。同时建立三维有限元模型对其进行验证，对比了层压板单独建模和均质建模的优缺点，最后分析了螺栓孔间隙、扭矩、铺层厚度、宽径比、液态垫片和铺层角度对接头刚度的影响规律。

1 复合层压板螺栓连接的数学模型

基于部分滑移理论和考虑到层压板之间、垫片与层压板之间的异步滑动，对传统三阶段刚度分析模型进行改进，提出复合层压板单螺栓单搭接的四阶段刚度模型，如图 1 所示。其中，参数 k_1、k_2、k_3 和 k_4 分别代表粘滞阶段、部分滑移阶段、完整滑移阶段和螺杆传递载荷阶段的刚度，δ_1、δ_2 和 δ_3 分别为前三个阶段结束时的位移。



k_1, k_2, k_3, k_4—Stiffness of viscous stage, partial slip stage, intact slip stage, screw load transfer stage, respectively; δ_1, δ_2, δ_3—Displacement at the end of the first three stages, respectively

图 1 含间隙扭矩复合层压板螺栓连接四阶段刚度模型

Fig. 1 Four-stage stiffness model of composite laminate bolted connection with clearance torque

相比于三刚度的模型，新模型有两方面的改进：(1) 考虑了层压板与垫片之间的接触界面的刚度；(2) 改进层压板与层压板之间接触刚度的估值算法，能够描述粘着区域随外部载荷变化而变化的过程。由于每个阶段的接触状态和受力分析不一样，对每个阶段的参数推导也不一样，在此，分别给出每个阶段的受力分析和具体适用条件，从而建立各阶段的接触刚度模型。

1.1 粘滞阶段

粘滞阶段是静摩擦力作用引起摩擦剪切刚度

段。在相互接触过程中，螺栓与垫片之间的接触为胶合接触，即螺栓与垫片之间无摩擦。图 2 为第一阶段的螺栓接触受力情况，外力 F 沿两条路径传递，层压板之间的摩擦力为 F_{c-c}，垫片与层压板之间的摩擦力为 F_{c-h}，层压板与层压板之间接触的面简称为 CC 界面，层压板与垫片之间接触的面称为 CH 界面。第一阶段的刚度由 CC 界面的刚度和 CH 界面的刚度组成，可表示为

$$k_1 = k_{c-c} + k_{c-h} \tag{1}$$

式中，k_{c-c} 和 k_{c-h} 分别为层压板之间界面 CC 和垫片与层压板之间界面 CH 产生的刚度。

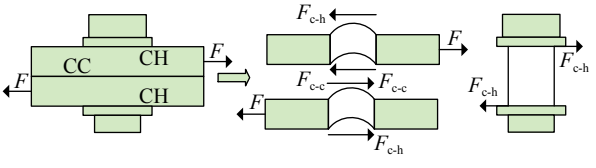


图 2　复合层压板螺栓连接粘滞阶段受力分析

Fig. 2　Force analysis of bolted connection of composite laminates in viscous stage

在粘滞阶段，由于层压板之间的摩擦力 F_{c-c} 小于最大静摩擦力，CC 界面的接触状态为粘着状态，层压板未发生相对滑动。切向位移主要由螺栓孔附近节点的剪切变形引起。根据 McCarthy 提出的空心圆柱模型[18]，层压板之间的刚度 k_{c-c} 可表示为

$$k_{c-c} = \frac{G_{xz}\pi\left(R_N^2 - R_H^2\right)}{t} \tag{2}$$

式中，G_{xz}、t、R_H 和 R_N 分别代表层压板的等效剪切模量、厚度、螺栓孔半径和垫片半径。

但是通过有限元的接触状态分析表明，粘着区域的面积还与层压板的厚度有关，如下式所示：

$$A_{\omega 0} = \pi\left[(R_N + t\tan\partial)^2 - R_H^2\right] \tag{3}$$

式中：α 为半顶角，一般取 30°~45°；A_{w0} 为螺杆预紧时的粘着区域，比 McCarthy 等[22]的估计值大，能更准确反映粘着区域的接触面积。

此外，根据局部滑移理论，实际的粘着区域面积可表示为

$$\begin{aligned} A_w &= A_{w0}\left(1 - \frac{F_{c-c}}{\mu_1 P}\right)^{2/3} \\ &= \pi\left[(R_N + t\tan\partial)^2 - R_H^2\right]\left(1 - \frac{F_{c-c}}{\mu_1 P}\right)^{2/3} \end{aligned} \tag{4}$$

式中：μ_1 为层压板之间的摩擦系数；P 表示正压力。

将式 (3) 代入式 (4)，得到更精确 k_{c-c} 表达式：

$$k_{c-c} = \frac{G_{xz}}{t}\pi\left[(R_N + t\tan\partial)^2 - R_H^2\right]\left(1 - \frac{F_{c-c}}{\mu_1 P}\right)^{2/3} \tag{5}$$

在第一阶段，外部载荷 F 主要由层压板之间的摩擦力 F_{c-c} 传递，同时也有一部分是由 F_{c-h} 传递。在 F_{c-h} 作用下，螺栓接头可被视为两端施加力偶的弹性支撑杆，因此螺杆会发生剪切和弯曲变形。此外，力偶会在螺杆末端产生二次力矩，二次力矩将会引起螺栓的旋转变形，产生附加相对位移，因此，可以将接头简化为两端具有弹性基础的梁。由于螺杆比较短，应将此梁视 Timoshenko 梁，弹性剪切刚度为 kG_BA_B，抗弯刚度为 E_BI_B，其中 E_B、G_B、A_B 和 I_B 分别为螺栓横截面的弹性模量、剪切模量、截面面积和惯性矩，k 是剪切校正系数，圆形界面有 k=0.9，参数 k_r 是由螺栓头和层压板提供的旋转刚度对应的钉头约束系数。

通过最小势能原理推导出 k_{c-h} 的方程，对于 Timoshenko 梁模型，势能函数 Π 是梁的应变能，两个旋转弹簧的变形能和外力的势能之和：

$$\begin{aligned} \prod = &\frac{1}{2}\int_{-t}^{t} E_B I_B\left(\frac{\mathrm{d}\varphi}{\mathrm{d}z}\right)^2 \mathrm{d}z + \frac{1}{2}\int_{-t}^{t} kG_B A_B\left(\frac{\mathrm{d}w}{\mathrm{d}z} - \varphi\right)^2 \mathrm{d}z + \\ &\left(\frac{1}{2}k_r\varphi_t^2 + \frac{1}{2}k_r\varphi_{-t}^2\right) + \left(F_{c-h}w_t - F_{c-h}w_{-t}\right) \end{aligned} \tag{6}$$

式中：φ是螺杆截面的旋转；w 是螺杆的挠度；z 是与梁中心线重合的坐标轴。式 (6) 右侧依次为杆的弯曲应变能、杆的剪切应变能、钉头约束能和外力势能。

根据最小势能原理，势能的变化在平衡状态下等于零，在这种状态下，可以推导出控制方程：

$$E_B I_B\frac{\mathrm{d}^2\varphi}{\mathrm{d}z^2} + kG_B A_B\left(\frac{\mathrm{d}w}{\mathrm{d}z} - \varphi\right) = 0 \tag{7}$$

$$kG_B A_B\left(\frac{\mathrm{d}^2 w}{\mathrm{d}z^2} - \frac{\mathrm{d}\varphi}{\mathrm{d}z}\right) = 0 \tag{8}$$

其边界条件：

当 z=$-t$ 时

$$kG_B A_B\left(\frac{d}{w}\mathrm{d}z - \phi\right) = F_{c-h}E_B I_B\frac{\mathrm{d}\phi}{\mathrm{d}z} = k_r\varphi \tag{9}$$

当 z=t 时

$$kG_B A_B\left(\frac{\mathrm{d}w}{\mathrm{d}z} - \varphi\right) = F_{c-h}; E_B I_B = -k_r\varphi \tag{10}$$

令 w=w_b+w_s，φ=dw_b/dz，w_b 和 w_s 分别指弯曲挠度和剪切挠度，通过 w_b 和 w_s 来描述控制方程和边界条件，求解这两个具有四个边界条件的控制方程，得到 w_b 和 w_s 的解：

$$w_{\mathrm{s}}=\frac{F_{\mathrm{c-h}}}{kG_{\mathrm{B}}A_{\mathrm{B}}}Z \tag{11}$$

$$w_{\mathrm{b}}=-\frac{1}{6}\frac{F_{\mathrm{c-h}}z^3}{E_{\mathrm{B}}I_{\mathrm{B}}}+\left(\frac{F_{\mathrm{c-h}}t}{k_r}+\frac{1}{2}\frac{F_{\mathrm{c-h}}t^2}{E_{\mathrm{B}}I_{\mathrm{B}}}\right)z \tag{12}$$

根据 w_{b} 和 w_{s} 的表达式，推导出杆的剪切应变能 U_{Bs}，杆的弯曲应变能 U_{Bb} 和钉头应变能 U_{hc} 的表达式为

$$U_{\mathrm{Bs}}=\frac{kG_{\mathrm{B}}A_{\mathrm{B}}}{2}\int_{-t}^{t}\left(\frac{\mathrm{d}w_{\mathrm{s}}}{\mathrm{d}z}\right)^2\mathrm{d}z=\frac{F_{\mathrm{c-h}}^2t}{kG_{\mathrm{B}}A_{\mathrm{B}}} \tag{13}$$

$$U_{\mathrm{Bb}}=\frac{1}{2}E_{\mathrm{B}}I_{\mathrm{B}}\int_{-t}^{t}\left(\frac{\mathrm{d}^2w_{\mathrm{b}}}{\mathrm{d}z^2}\right)^2\mathrm{d}z=\frac{1}{3}\frac{F_{\mathrm{c-h}}^2t^3}{E_{\mathrm{B}}I_{\mathrm{B}}} \tag{14}$$

$$U_{\mathrm{hc}}=\frac{1}{2}k_r\left(\frac{\mathrm{d}w_{\mathrm{b}}}{\mathrm{d}z}\right)_{z=-t}^2+\frac{1}{2}k_r\left(\frac{\mathrm{d}w_{\mathrm{b}}}{\mathrm{d}z}\right)_{z=t}^2=\frac{F_{\mathrm{c-h}}^2t^2}{k_r} \tag{15}$$

接头模型的总应变能为

$$U=U_{\mathrm{Bs}}+U_{\mathrm{Bb}}+U_{\mathrm{hc}} \tag{16}$$

根据应变能可以得出 CH 界面的刚度为

$$k_{\mathrm{c-h}}=\left(\frac{\mathrm{d}^2U}{\mathrm{d}F_{\mathrm{c-h}}^2}\right)^{-1}=\left(\frac{2t}{kG_{\mathrm{B}}A_{\mathrm{B}}}+\frac{2t^3}{3E_{\mathrm{B}}I_{\mathrm{B}}}+\frac{2t^2}{k_r}\right)^{-1} \tag{17}$$

式中，等式的右侧，第一项与杆的剪切刚度有关，第二项与杆的弯曲刚度有关，第三项与螺栓头约束的刚度有关。

将式 (5) 和式 (17) 代入式 (1) 中，可得粘滞阶段的刚度表达式为

$$k_1=\frac{G_{xz}}{t}\pi\left[(R_{\mathrm{N}}+t\tan\partial)^2-R_{\mathrm{H}}^2\right]\left(1-\frac{F_{\mathrm{c-c}}}{\mu_1P}\right)^{2/3}+\left(\frac{2t}{kG_{\mathrm{B}}A_{\mathrm{B}}}+\frac{2t^3}{3E_{\mathrm{B}}I_{\mathrm{B}}}+\frac{2t^2}{k_r}\right)^{-1} \tag{18}$$

当 CC 界面的摩擦力 $F_{\mathrm{c-c}}$ 等于临界摩擦力 μ_1P 时，CC 界面处于完全滑动。此时，粘滞阶段的临界位移 δ_1 可表示为

$$\delta_1=\int_0^{\mu_1P}\frac{1}{k_{\mathrm{c-c}}}\mathrm{d}F_{\mathrm{c-c}} \tag{19}$$

设 CC 界面完全滑动时，具备条件 $A(k_{\mathrm{c-h}}\delta_1\leqslant\mu_2P)$。此时的 CH 界面将存在传递载荷小于或者大于临界摩擦力的两种情况，分别对应于 CH 界面处于粘着和滑移状态，因此，粘滞阶段的临界载荷 F_1 可表示为

$$F_1=\begin{cases}\mu_1P+k_{\mathrm{c-h}}\delta_1, k_{\mathrm{c-h}}\delta_1<\mu_2P\\ \mu_1P+\mu_2P, k_{\mathrm{c-h}}\delta_1\geqslant\mu_2P\end{cases} \tag{20}$$

1.2　部分滑移和完整滑移阶段

如果不满足条件 A，则 CC 界面和 CH 界面同时滑动，将跳过第二阶段。第二阶段的终止位移和载荷等于第一阶段的终止位移和载荷，即 $\delta_2=\delta_1$，$F_2=F_1$。

如果满足条件 A，则存在四阶段模型的第二段，需要计算该阶段的刚度 k_2，终止载荷 F_2，终止位移 δ_2。

在满足条件 A 下，CH 界面处于粘着状态，而 CC 界面发生完全滑动。随着位移载荷的增大，模型将出现部分滑移阶段。与粘滞阶段相比，外部载荷只能通过 CH 界面传递，则部分滑移阶段的刚度 k_2 可表示为

$$k_2=k_{\mathrm{c-h}}=\left(\frac{\mathrm{d}^2U}{\mathrm{d}F_{\mathrm{c-h}}^2}\right)^{-1}=\left(\frac{2t}{kG_{\mathrm{B}}A_{\mathrm{B}}}+\frac{2t^3}{3E_{\mathrm{B}}I_{\mathrm{B}}}+\frac{2t^2}{k_r}\right)^{-1} \tag{21}$$

第二阶段的终止位移用 δ_2 表示，取决于条件 $B(c>[(\mu_1+\mu_2)P-F_1]/k_2)$。如果满足条件 B，则该阶段的终止由 CC 和 CH 界面的完全滑动引起。如果不满足条件 B，则该阶段的终止由完全占有间隙引起，因此，δ_2 可以表示如下：

$$\delta_2=\begin{cases}\delta_1+\int_{F_1}^{(\mu_1+\mu_2)P}\frac{1}{k_2}dF, c>[(\mu_1+\mu_2)P-F_1]/k_2\\ \delta_1+c, c\leqslant[(\mu_1+\mu_2)P-F_1]/k_2\end{cases} \tag{22}$$

式中，c 表示螺栓孔间隙

第二阶段对应的终止载荷可以表示为

$$F_2=\begin{cases}(\mu_1+\mu_2)P, c>[(\mu_1+\mu_2)P-F_1]/k_2\\ F_1+k_2c, c\leqslant[(\mu_1+\mu_2)P-F_1]/k_2\end{cases} \tag{23}$$

如果不满足条件 A，则 CC 界面和 CH 界面同时滑动，将跳过第二阶段，第二阶段的终止位移和载荷等于第一阶段的终止位移和载荷，即 $\delta_2=\delta_1$，$F_2=F_1$。

如果不满足条件 B，将不存在完全滑移的第三阶段，第三阶段的终止位移和载荷等于第二阶段的终止位移和载荷，即 $\delta_3=\delta_2$，$F_3=F_2$。

如果满足条件 B，CC 和 CH 界面都将完全滑动，CC 界面完全滑动后，间隙开始逐渐消除，因此 δ_3 是 δ_1 和间隙的和：

$$\delta_3=\delta_1+c \tag{24}$$

在此阶段，尽管 k_3 是一个很小的有限值，仍将其设置为零。外部载荷等于临界摩擦力 $(\mu_1+\mu_2)P$。

1.3　螺杆传递载荷阶段

当位移载荷大于 δ_3 时，螺栓孔与螺杆发生接触时，螺杆开始承担切向载荷，k_4 为螺杆刚度。

https://fhc.buaa.edu.cn　https://fhclxb.buaa.edu.cn

可以由以下线性方程表示：

$$\begin{bmatrix} k_{L1}+k_4 & -k_4 & 0 \\ -k_4 & k_4+k_{L2} & -k_{L2} \\ 0 & -k_{L2} & k_{L2} \end{bmatrix}\begin{bmatrix} x_1 \\ x_2 \\ x_3 \end{bmatrix}= \begin{bmatrix} -k_4(c+\mu_f)+F_f \\ k_4(c+\mu_f)-F_f \\ F \end{bmatrix} \tag{25}$$

式中：c 表示螺栓孔间隙；μ_f 为摩擦区域达到的最大位移。螺杆刚度 k_4 作为载荷作用区域的斜率，由螺栓剪切刚度 $k_{\text{shear-b}}$、螺栓弯曲刚度 $k_{\text{bend-b}}$、层压板承载刚度刚度 $k_{\text{bear-1}}$、$k_{\text{bear-2}}$ 及二次弯曲刚度 $k_{\text{sec-1}}$、$k_{\text{sec-2}}$ 组成，表示如下[14,18]：

$$k_4=\left[\frac{1}{k_{\text{shear-b}}}+\frac{1}{k_{\text{bend-b}}}+\frac{1}{k_{\text{bear-1}}}+\frac{1}{k_{\text{bear-2}}}+\frac{1}{k_{\text{sec-1}}}+\frac{1}{k_{\text{sec-2}}}\right]^{-1} \tag{26}$$

式 (26) 中的刚度项分别由以下各式表示：

$$k_{\text{shear-b}}=\frac{3G_BA_B}{2(t_1+t_2)} \tag{27}$$

$$k_{\text{bend-b}}=\frac{E_bt_1t_2}{2(t_1+t_2)} \tag{28}$$

$$k_{\text{bear-}i}=t_i\sqrt{E_{Li}E_{Ti}} \tag{29}$$

两个层压板的条件相同，则有

$$k_{\text{sec-1}}=k_{\text{sec-2}}=\frac{16}{t_mt}\frac{E_{Fc}I_c}{L_{efc}} \tag{30}$$

其中：G_B 是螺栓的剪切模量；A_B 是螺栓的横截面积；E_{Ti} 是根据层压板理论在横向上的等效弹性模量；t_m 是载荷路径偏心距，作为层合板中间平面之间的距离，是孔表面和施加荷载的板自由端之间的距离 (对于单螺栓单搭接接头，$L_{efci}=p_i-d/2$)；E_{Fci} 是层压板的弯曲模量，可通过弯曲实验获得；I_{ci} 是层压板的惯性矩。

2　复合层压板螺栓连接有限元模型与验证

2.1　复合层压板螺栓连接有限元建模

使用 ABAQUS 软件对复合层压板螺栓连接结构进行三维有限元建模，尺寸参数如图 3 所示。由于实验中上下层压板两端均为夹持区域，建立模型时不考虑夹持端，这样可以减少计算时间。层压板选用碳纤维/环氧树脂 (HTA/6376)，并采用孤立网格偏移的方法对层压板进行单独实体建模，层压板厚度为 5.2 mm，铺层角度为 $[45/0-45/90]_{5s}$。单层板的厚度为 0.13 mm，上下层板均铺设 40 层。单层板的材料属性列于表 1，详细参见文献 [22]。由于本文对比了单独建模和均质建模的差异，故也将均质建模的材料属性列于表 1，均质建模的材料属性是由 McCarthy 等[11] 获得。其中，E、G 和 v 分别代表复合层压板的弹性模量、剪切模量和泊松比。

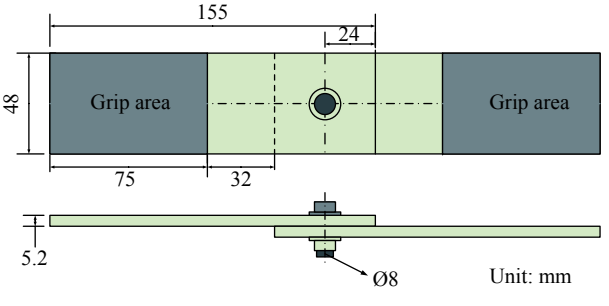


图 3　HTA/6367 碳纤维/环氧树脂复合层压板螺栓连接结构几何参数

Fig. 3　Geometric parameters of bolted connection structure of HTA/6367 carbon fiber/epoxy composite laminate

表 1　HTA/6367 复合材料单层板与均质层压板刚度性能

Table 1　Stiffness performance of HTA/6367 composite single-layer board and homogeneous laminate

E_{11}/GPa	E_{22}/GPa	E_{33}/GPa	G_{12}/GPa	G_{13}/GPa	G_{23}/GPa	ν_{12}	ν_{13}	ν_{23}
140	10	10	5.2	5.2	3.9	0.3	0.3	0.5
E_{xx}/GPa	E_{yy}/GPa	E_{zz}/GPa	G_{xy}/GPa	G_{xz}/GPa	G_{yz}/GPa	ν_{xy}	ν_{xz}	ν_{yz}
54.25	54.25	12.59	20.72	4.55	4.55	0.309	0.332	0.332

Notes: E—Modulus of elasticity; G—Modulus of shear; ν—Poisson's ratio.

螺栓选用直径为 Φ8 mm 的钛合金 (TC4) 螺栓，其材料属性为 E_1=110 GPa，υ_1=0.29。垫片选用钢垫片，材料属性为 E_2=210 GPa，υ_2=0.3[23]。建立的复合层压板螺栓连接结构的有限元模型，如图 4 所示。

三维有限元模型中共设置 7 个接触对[18]，均为面面接触，如图 5 所示。切向约束设置“罚函数”，每个接触面的摩擦系数设置为 0.3[19]。面面接触采用有限滑移算法。法向设置为硬接触，螺杆与螺母之间设置绑定约束。模型的边界条件设置如下，下层板左端面限制实体单元的三个平动自由度和三个转动自由度，上层板右端面设置参考点 1 与端面的耦合约束，限制平动自由度 U_2、

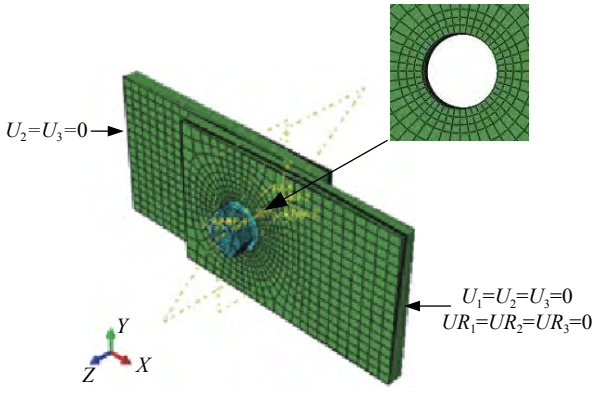


图 4　HTA/6367 碳纤维/环氧树脂复合层压板螺栓连接结构的有限元模型

Fig. 4　Finite element model of HTA/6367 carbon fiber/epoxy composite laminate board bolt connection structure

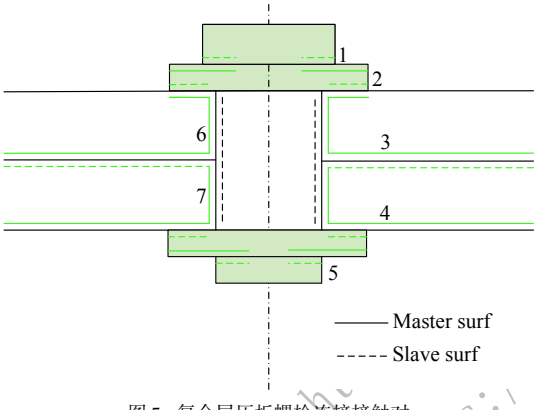


图 5　复合层压板螺栓连接接触对

Fig. 5　Composite laminate bolted contact pair

U_3，并在 U_1 方向施加指定位移载荷。螺栓孔与螺杆之间的间隙配合可通过接触设置中的 Interference fit 功能实现。把间隙量加入到有限元模型中，从而形成初内力。

螺栓预紧力通过 Load 功能模块中的 Bolt Load 施加，施加的值为 11 404.5 N，对应于高扭矩值 16 N·m 或 227 MPa。该值是由 McCarthy 等在实验中获得，详细参见文献 [13]。为了达到较高的计算精度，各个部件的单元类型为 8 节点六面体线性非协调模式单元 (C3D8I)，在螺栓孔外侧绘制 *R*6 的同心圆，并进行切分，对切分的空心圆柱进行网格细化，细化尺寸为 1 mm，如图 4 所示。

2.2　复合层压板螺栓连接模型验证

为了验证模型的准确性，将数学模型与有限元模型的载荷-位移曲线进行对比，如图 6 所示。通过理论模型分析并计算发现不满足条件 A。采用 MATLAB 绘制数学模型的载荷-位移曲线，并分别用 AM-1、AM-2 和 AM-3 表示。同时，在有限元中提取载荷位移变化曲线，用 FEM 表示。从图 6 可以看出，粘滞阶段理论计算值比有限元模型提取值高 3.73%，这是由于数学模型中粘滞区域面积与有限元模型中粘滞区域面积存在差异、滑移阶段数学模型和有限元模型曲线基本一致，螺杆传递载荷阶段有限元模型高于数学模型 8.69%，这是由于在数学模型中二次弯曲的刚度值由实验测得，误差在允许的范围内。因此本文所建立的数学模型和有限元模型的结果是一致的。

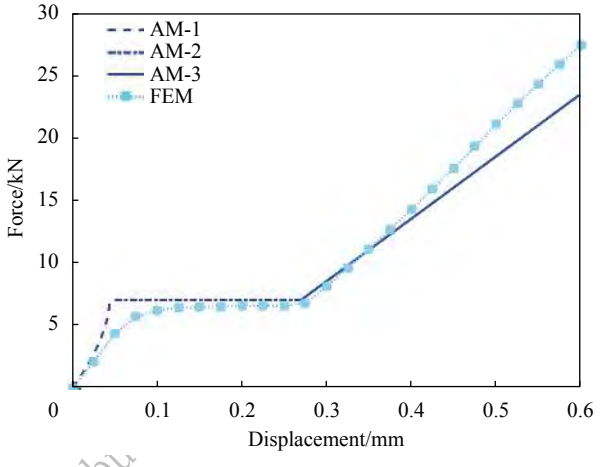


图 6　HTA/6367 复合层压板螺栓连接结构分析模型和有限元模型对应载荷-位移曲线

Fig. 6　Load-displacement curves of analysis model and finite element model for HTA/6367 composite laminate board bolt connection structure

均质建模主要由 McCarthy 等提出，通过等效模型获得复合层压板的等效弹性模量，剪切模量，泊松比，已验证其合理性，单独建模是指用孤立网格偏移的方法对层压板进行单独实体建模，单层板的厚度为 0.13 mm，上下层板均按照铺层角度 $[45/0–45/90]_{5s}$ 铺设 40 层。单独建模和均质建模对比如图 7 所示，可以发现两种建模方式结果基本一致，单独建模更能表明复合层压板的实际结构。其分析结果较均质建模分析更合理。

图 8 为有限元载荷-位移提取曲线图。F_1 是 ABAQUS 后处理中提取的层压板与层压板之间的摩擦力，F_2 是指垫片与层压板之间的摩擦力，F_3 是指螺栓孔与螺杆之间的的接触力。对 F_1、F_2 和 F_3 求和得到 F_4[24]，F_4 对应的曲线为复合层压板螺栓连接对应的载荷-位移曲线。

可以看出，层压板之间的摩擦力 F_1 先逐渐增大到临界值，然后趋于平稳。垫片与层压板之间的摩擦力 F_2 先逐渐增大到临界值，之后摩擦力开

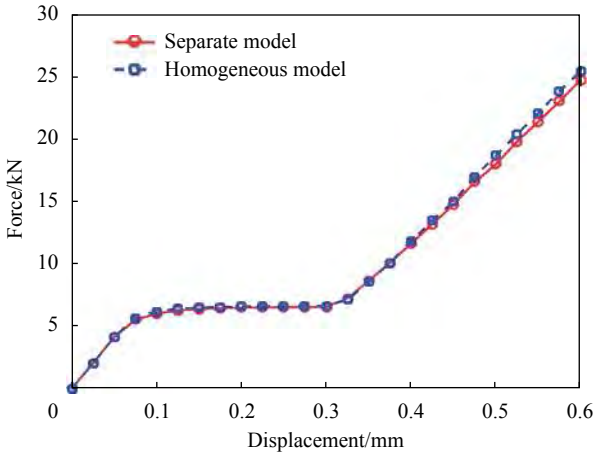


图 7　HTA/6367 复合层压板单独建模与均质建模对比

Fig. 7　Comparison of individual modeling and homogeneous modeling of HTA/6367 composite laminate

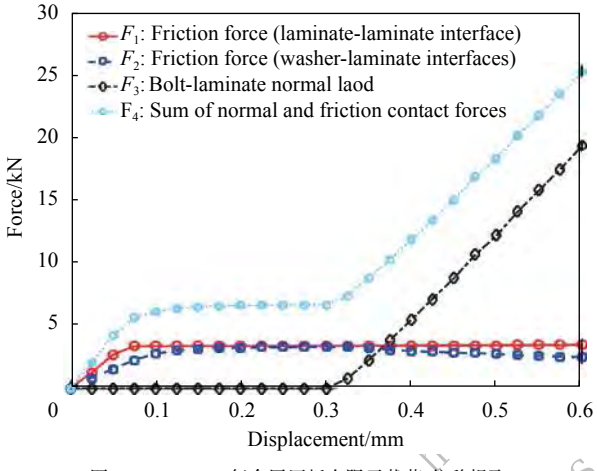


图 8　HTA/6367 复合层压板有限元载荷-位移提取

Fig. 8　Finite element load-displacement extraction of HTA/6367 composite laminate

始逐渐减少的原因是螺栓孔与螺杆发生接触。螺栓孔与螺杆之间的的接触力 F_3 刚开始为 0，在螺栓孔与螺杆发生接触时呈现线性上升的过程。F_1、F_2 和 F_3 的变化情况都与实际情况相符合，这证明了有限元分析过程的准确性。为了便于分析，后续分析中只给出 F_4 对应的载荷-位移曲线。

3　分析与讨论

3.1　间隙对复合层压板螺栓连接接头刚度的影响

选取螺杆直径的 0%、1%、2% 和 3% 作为间隙量进行对比，分别为 c=0 μm、c=80 μm、c=160 μm 和 c=240 μm。不同间隙配合螺栓接头载荷-位移变化曲线，如图 9 所示。当间隙量为 0 μm 时，只存在第一阶段和第四阶段的刚度，当间隙量分别为 80 μm、160 μm 和 240 μm 时，存在第一、第三和第四阶段的刚度，且连接刚度呈现先线性增加再基本保持不变最后线性增长的趋势。不同间隙对应摩擦力作用段的剪切刚度一致。这一现象的原因是层压板与层压板之间及垫片与层压板之间的摩擦系数相同，所产生的剪切摩擦力相同。在位移载荷为 0.75 mm 左右时，层压板之间发生相对滑动，不同过渡段的长度表示螺栓孔与螺杆之间的间隙值。当螺栓孔与螺杆接触时，接触力开始作用。还可看出，随着间隙值的增大，接头刚度降低。这是由于在切向位移载荷和法相载荷作用下，螺杆会发生二次弯曲，导致螺栓孔与螺杆之间的接触面积减小，刚度值减小。

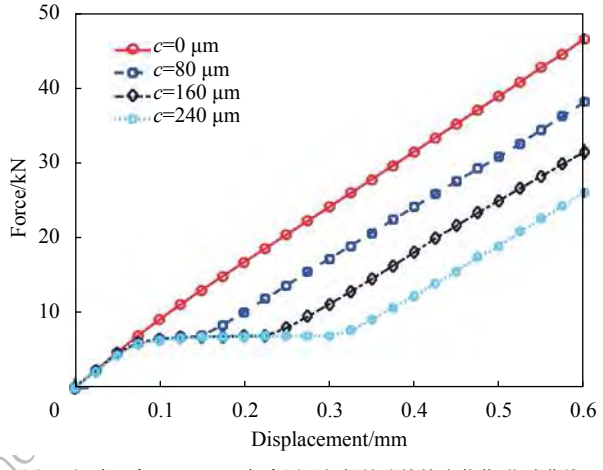


图 9　间隙配合 HTA/6367 复合层压板螺栓连接接头载荷-位移曲线

Fig. 9　Load-displacement curves of clearance fit HTA/6367 composite laminate board bolted joint

3.2　扭矩对复合层压板螺栓连接接头刚度的影响

为探究不同扭矩的影响，选取三组扭矩值分别为 0.5 N·m、8 N·m 和 16 N·m，并绘制对应的载荷-位移曲线，如图 10 所示。可见，随着扭矩值的增大，各段的载荷-位移都出现增大的趋势。位移在 0.75 mm 左右时，三个扭矩影响得剪切摩擦力均达到临界值，第二、三、四阶段对应的载荷位移曲线呈现出平行的现象。由此可以得出，扭矩主要影响第一阶段，即摩擦力作用段的剪切刚度，扭矩越大，临界摩擦力越大。因此，第一段的剪切刚度的变化越大，同时也可以看出扭矩并不影响螺杆刚度。由此扭矩的作用效果和摩擦系数的作用效果是一致的。

3.3　铺层厚度对复合层压板螺栓连接接头刚度的影响

为研究铺层厚度对复合材料单螺栓单搭接刚度变化的影响[25]，采用控制变量法进行分析。考

https://fhclxb.buaa

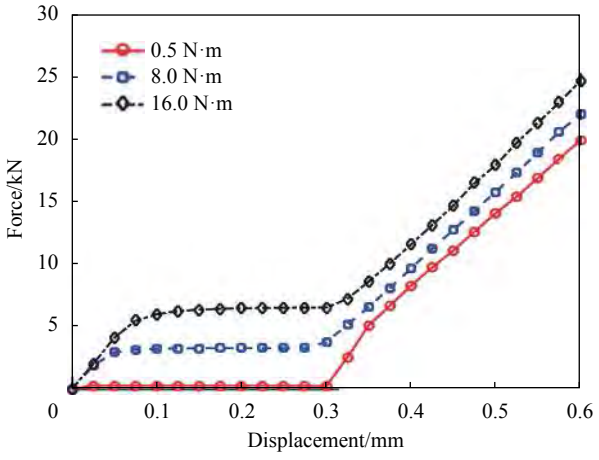


图 10　不同预紧力作用下 HTA/6367 复合层压板螺栓连接接头载荷-位移曲线

Fig. 10　Load-displacement curves of HTA/6367 composite laminate board bolted joint under different pre-tightening forces

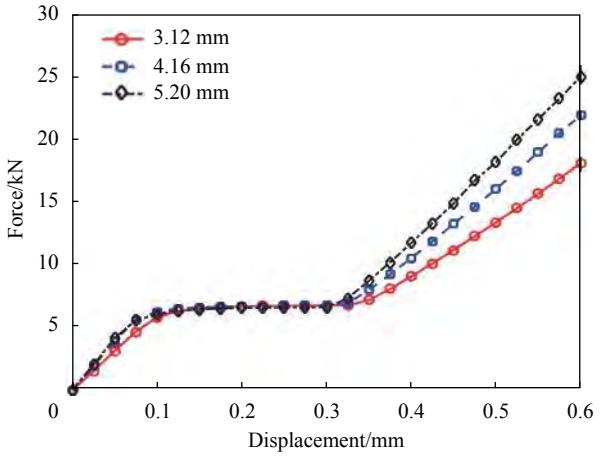


图 11　不同铺层厚度 HTA/6367 复合层压板螺栓连接接头载荷-位移曲线

Fig. 11　Load-displacement curves of HTA/6367 composite laminate board bolted joints with different layer thickness

虑到碳纤维/环氧树脂 (HTA/6376) 的厚度在 0.3~0.5 mm 之间，于是对三种厚度的复合层压板进行三维有限元分析。三种复合层压板的厚度依次为 t=3.12 mm、t=4.16 mm 和 t=5.2 mm。在各个角度的铺层比例是相同的，铺层角度为 $[45/0–45/90]_{3s}$、$[45/0–45/90]_{4s}$ 和 $[45/0–45/90]_{5s}$。提取有限元仿真结果，绘制载荷-位移曲线，如图 11 所示。可以看出，对于不同厚度的层压板，第一、二、三段的趋势基本一致，第四段随着铺层厚度的增大，螺杆刚度呈现明显增大的趋势。因此，不同铺层厚度主要影响螺杆刚度。这是由于各个接触面的摩擦系数不变，施加的螺栓预紧力为定值，故不会影响剪切力作用段的刚度。通过计算可以得出：5.2 mm 厚度的层压板对应的螺杆刚度值为 64.069 kN/mm，4.16mm 厚度的层压板对应的螺杆刚度值为 54.409 kN/mm，相对于 5.2 mm 厚度螺杆刚度值减小了 15.080%。3.12 mm 厚度的层压板对应的螺杆刚度值为 41.051 kN/mm，相对于 5.2 mm 厚度螺杆刚度值减小了 35.927%。因此，铺层厚度对接头刚度有着重要的影响。铺层越厚，复合层压板螺栓连接接头刚度值越大。

3.4　宽径比对复合层压板螺栓连接接头刚度的影响

将层压板板宽与螺栓直径的比定义为宽径比，分别选取宽径比 w/d=5、6 和 7 的连接结构进行有限元分析。采用控制变量法，只改变层压板宽度，对应的宽度值分别为 40 mm、48 mm 和 56 mm。宽径比对复合层压板接头刚度影响规律如图 12 所示。可以看出，宽径比主要影响螺杆刚度，刚度

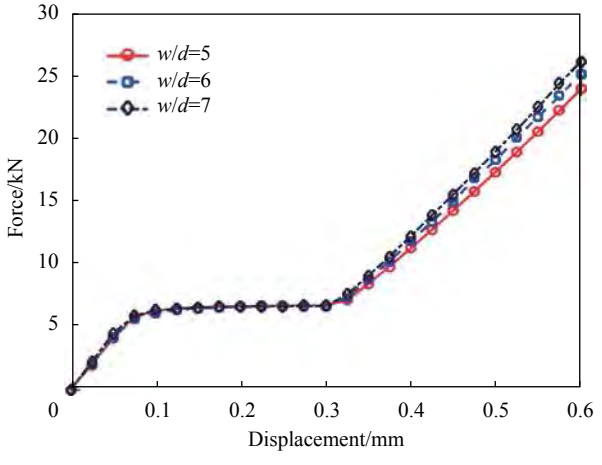


图 12　宽径比作用下 HTA/6367 复合层压板螺栓连接接头载荷-位移曲线

Fig. 12　Load-displacement curves of HTA/6367 composite laminate board bolted joints under the action of aspect ratio

值随宽径比的增加而增加。根据有限元提取的结果，可以计算出层压板宽度为 40 mm、48 mm 和 56 mm 时对应的刚度值分别为 60.560 kN/mm、64.069 kN/mm 和 66.857 kN/mm。相对于 40 mm 宽度的层压板，48 mm 和 56 mm 的连接刚度分别增加了 5.794% 和 10.398%。由此可以看出，随着宽径比的增大，螺杆刚度值也随之增大。

3.5　液态垫片对复合层压板螺栓连接接头刚度的影响

由于复合材料螺栓连接在装配过程中常常产生间隙，加入液态垫片可以有效消除间隙[26]，故分析了液态垫片对接头刚度的影响。液态垫片的弹性模量为 2 200 MPa，泊松比为 0.3。垫片厚度分别为 T=0.2 mm、T=0.4 mm、T=0.6 mm 和 T=

0.8 mm。考虑到分析收敛性，垫片与上层板设置面面接触，与下层板设置绑定约束。由于层压板在拉伸过程中，液态垫片会受到螺栓杆的挤压作用，故孔周产生压应力。提取不同位移载荷下垫片孔周 Mises 应力值，提取的角度方向为逆时针方向，0°为施加位移载荷方向，不同厚度垫片孔周应力分布如图 13 所示。可以看出，随着位移载荷 x 的增大，垫片的峰值应力不断升高。峰值点出现在 180°附近，也是符合实际情况的。这是由于随着液态垫片厚度的增加，峰值应力逐渐降低，孔边应力分布更加均匀，液态垫片受力情况趋于安全，不易发生破坏。为了探究液态垫片对接头刚度的影响，提取复合层压板螺栓连接接头载荷-位移曲线放大图，如图 14 所示。可以看出，随着液态垫片厚度的增加，接头刚度值会降低，但降低量较小。

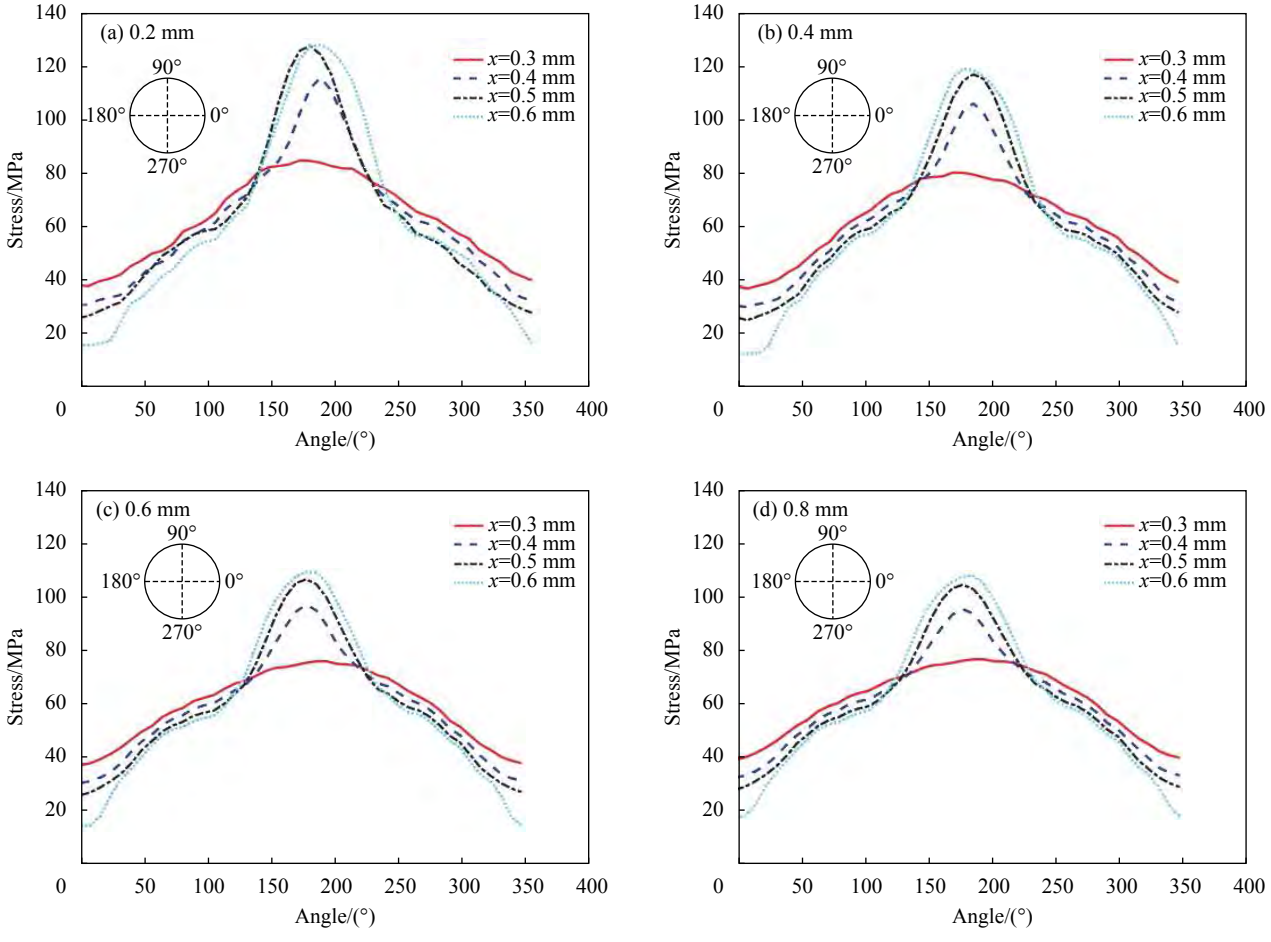


图 13　不同厚度垫片 HTA/6367 复合层压板孔周应力分布

Fig. 13　Stress distribution around the hole of gaskets with different thickness for HTA/6367 composite laminate

3.6　铺层角度对复合层压板螺栓连接接头刚度的影响

分别对三类铺层进行有限元建模，层压板的铺层顺序分别为 $[45/0/-45/90]_{5s}$(铺层 1)、$[(45/0_2/-45/90)_3/45/0_2/-45/0]_s$(铺层 2) 和 $[45_5/0_5/-45_5/90_5]_s$(铺层 3)。提取 c=0 μm 间隙量配合情况下铺层 1 各层孔周切应力 S11 的变化情况，如图 15 所示。可以看出，每个铺层的应力方向分布与铺层角度一致。这是由于层压板在拉伸过程中发生弯曲，1 层先于 40 层接触，故应力值呈现递减的过程。

分别提取三种不同铺层的载荷位移变化曲线如图 16 所示。铺层 2 由于 0°层较多，其刚度比铺层 1 大。通过计算可知，得铺层 1 对应的刚度值为 64.069 kN/mm，铺层 2 的刚度值为 72.140 kN/mm，相对于铺层 1 刚度值增加了 12.597%；铺层 3 对应的刚度值为 60.499 kN/mm，比铺层 1 的刚度值小 5.572%，因此，铺层 1 相对于铺层 3 更合理。由此可以得出，不同铺层对复合层压板连接刚度的影响也不同。主应力铺层数越多，连接刚度值越大。

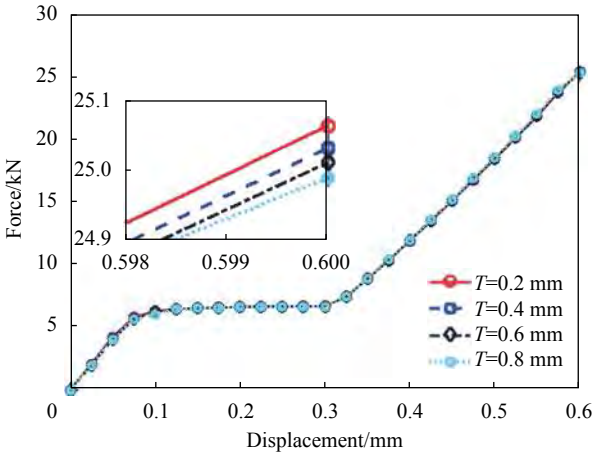


图 14　不同厚度垫片 HTA/6367 复合层压板螺栓接头载荷-位移曲线

Fig. 14　Load-displacement curves of HTA/6367 composite laminate bolted joints with different washer thickness

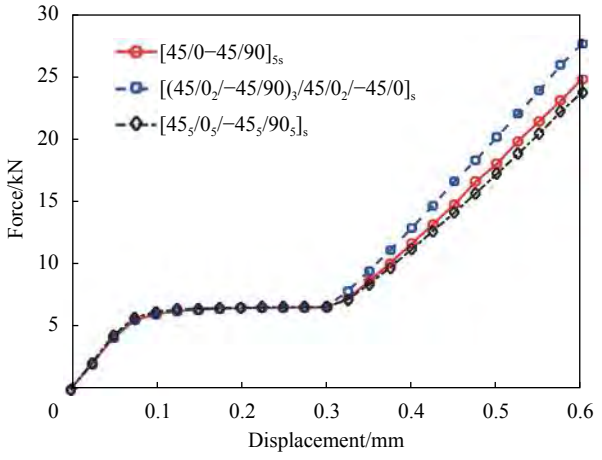


图 16　不同铺层 HTA/6367 复合层压板螺栓连接载荷-位移曲线

Fig. 16　Load-displacement curves of HTA/6367 composite laminate bolt connection of different layers

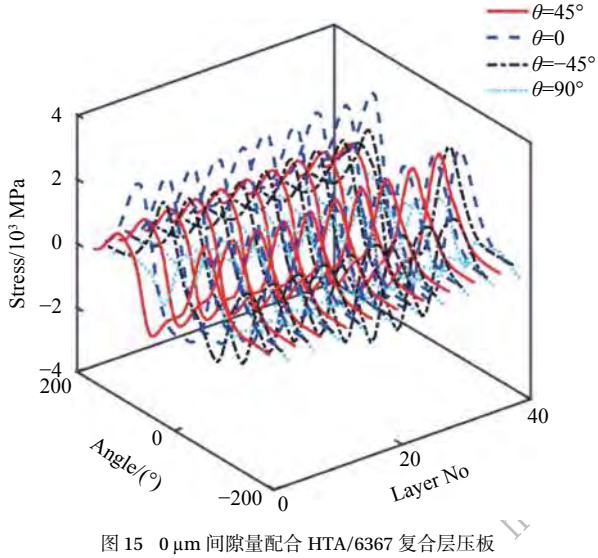


图 15　0 μm 间隙量配合 HTA/6367 复合层压板螺栓孔各层的切向应力分布

Fig. 15　0 μm clearance to match the tangential stress distribution of each layer of the bolt hole for HTA/6367 composite laminate

4　结 论

针对三刚度模型的缺陷，提出更合理的四刚度模型，同时建立了三维有限元模型，来验证四刚度模型的准确性，在建立三维有限元模型的过程中，通过均质建模和单独实体建模两种方式对比，表明了单独建模的合理性与准确性。最后分析不同因素对 HTA/6367 碳纤维/环氧树脂复合材料单钉单剪螺栓连接接头刚度的影响及其机制，可以得出如下结论。

(1) 间隙配合导致接头刚度变小，随着间隙量的增大，接头刚度逐渐减小。

(2) 扭矩主要影响摩擦力作用段对应的剪切刚度，随着扭矩值的增大，层压板之间的临界摩擦力增大。扭矩对于接头刚度的影响机制和摩擦系数的影响机制一致。

(3) 铺层数越少，接头刚度越低。铺层厚度对接头刚度的影响较严重。而宽径比对接头刚度变化的影响相对较小，也呈现出随宽径比增大而增大的趋势。铺层角度不同，接头刚度也不同。第二类铺层由于 0°层较多，其刚度比铺层 1 大，相对于铺层 1 刚度值增加了 12.597%。第二类铺层整体刚度较好。

(4) 在层压板之间加入液态垫片可减小间隙对接头刚度的影响。随着液态垫片厚度的增加，垫片的峰值应力不断降低，孔边应力分布更加均匀。

参考文献：

[1]　寇剑锋, 徐绯. 螺栓连接层合板孔边挤压应力三维分布[J]. 复合材料学报, 2018, 35(12): 132-139.
KOU Jianfeng, XU Fei. Three-dimensional bearing stress distribution at bolt-hole in quasi-sotropic laminates[J]. Acta Materiae Compositae Sinica, 2018, 35(12): 132-139(in Chinese).

[2]　何柏灵, 葛东云, 莫与明, 等. T800碳纤维增强复合材料双剪单钉连接的拉伸试验及强度估算[J]. 复合材料学报, 2016, 33(7): 1540-1552.
HE B L, GE D Y, MO Y M, et al. Tensile tests and strength estimation for double-lap single-bolt joints in T800 carbon fiber reinforced composites[J]. Acta Materiae Compositae Sinica, 2016, 33(7): 1540-1552(in Chinese).

[3]　MCCARTHY M A, LAWLOR V P, STANLEY W F, et al. Bolt-hole clearance effects and strength criteria in single-bolt, single-lap, composite bolted joints[J]. Composites Science &

Technology, 2002, 62(10): 1415-1431.

[4] LAWLOR V P, MCCARTHY M A, STANLEY W F, et al. An experimental study of bolt-hole clearance effects in double-lap, multi-bolt composite joints[J]. Composite Structures, 2005, 71(2): 176-190.

[5] MCCARTHY M A, LAWLOR V P, STANLEY W F. An experimental study of bolt-hole clearance effects in single-lap, multi-bolt composite joints[J]. Journal of Composite Materials, 2005, 39(9): 799-825.

[6] MCCARTHY M A, MCCARTHY C T, PA-DHI G S. A simple method for determining the effects of bolt-hole clearance on load distribution in single-column multi-bolt composite joints[J]. Composite Structures, 2006, 73: 78-87.

[7] LECOMTE J, BOIS C, WARGNIER H, et al. An analytical model for the prediction of load distribution in multi-bolt composite joints including hole-location errors[J]. Composites Structures, 2014, 117: 354-361.

[8] TAHERI-BEHROOZ F, SHAMAEI KASHANI A R, HEFZABAD R N. Effects of material nonlinearity on load distribution in multi-bolt composite joins[J]. Composites Structures, 2015, 125: 195-201.

[9] LIU F, ZHANG J, ZHAO L, et al. An analytical joint stiffness model for load transer analysis in highly torqued multi-bolt composite joints with clearances[J]. Composites Structures, 2015, 131: 625–636.

[10] IREMAN T. Three-dimensional stress analysis of bolted single-lap composite joints[J]. Composite Structures, 1998, 43(3): 195-216.

[11] 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): 140-158.

[12] MCCARTHY C T, MCCARTHY M A. Three-dimensional finite element analysis of single-bolt, single-lap composite bolted joints: Part II-Effects of bolt-hole clearance[J]. Composite Structures, 2005, 71(2): 159-175.

[13] MANDAL B, CHAKRABARTI A. A simple homogenization scheme for 3D finite element analysis of composite bolted joints[J]. Composite Structures, 2015, 120: 1-9.

[14] PADHI G S, MCCARTHY M A, MCCARTHY C T, et al. A tool for designing composite bolted joints using three-dimensional finite element analysis[J]. Composites Part A: Applied Science & Manufacturing, 2002, 33(11): 1573-1584.

[15] MCCARTHY C T, MCCARTHY M A, LAWLOR V P. Progressive damage analysis of multi-bolt composite joints with variable bolt-hole clearances[J]. Composites Part B: Engineering, 2005, 36B(4): 290-305.

[16] TATE M B, ROSENFELD S J. Preliminary investigation of the loads carried by indivi-dual bolts in bolted joints[R]. NASA-TA-1051, 1946.

[17] NELSON W D, BUNIN B L, HART-SMITH L J. Critical joints in large composite aircraft structure[R]. NASA Contractor Report 3710, 1983.

[18] OLMEDO A, SANTIUSTE C, BARBERO E. An analytical model for the secondary bending prediction in single-lap composite bolted-joints[J]. Composite Structures, 2014, 111(5): 354-361.

[19] ZHAO Shiwei, XIANG Jinwu, LI Daochun, et al. An improved spring method for calcu-lating the load distribution in multi-bolt composite joints[J]. Composites Part B: Engineering, 2017, 117(15): 1-8.

[20] FRIBERG M. Fastener load distribution and interlaminar stresses in composite laminates[D]. Stockholm: Royal Institute of Technology, 2000.

[21] GRAY P J, MCCARTGY C T. A global bolted joint model for finite element analysis of load distributions in multi-bolt composite joints[J]. Composites Part B: Engineering, 2010, 41(4): 317-325.

[22] MCCARTHY C T, GRAY P. An analytical model for the prediction of load distribution in highly torqued multi-bolt composite joints[J]. Composite Structures, 2011, 93(2): 287-298.

[23] 姜晓伟, 曾建江, 曾昭炜, 等. 配合方式对复合材料单钉单剪螺栓连接接头刚度的影响及其机制[J]. 复合材料学报, 2016, 33(3): 589-596.
JIANG X W, ZENG J J, ZENG Z W, et al. Infiuence and mechanism of fitting mode on stiffness of single-bolt, single-lap composite bolted joint[J]. Acta Materiae Compositae Sinica, 2016, 33(3): 589-596(in Chinese).

[24] MCCARTHY C T. Experiences with modeling friction in composite bolted joints[J]. Journal of Composite Materials, 2005, 39(21): 1881-1908.

[25] 刘同, 许希武, 林智育. 复合材料厚板多钉连接[J]. 材料科学与工程学报, 2019, 37(5): 768-778.
LIU Tong, XU Xiwu, LIN Zhiyu. Research on multi-bolt composite laminate joint strength[J]. Journal of Materials Science and Engineering, 2019, 37(5): 768-778(in Chinese).

[26] 岳烜德, 安鲁陵, 云一珅, 等. 液体垫片对复合材料单搭接螺栓接头力学性能的影响[J]. 复合材料学报, 2018, 35(1): 50-60.
YUE Xuande, AN Luling, YUN Yishen, et al. Infiuence of the liquid shim on the mechanical properties of single-lap composite bolted joint[J]. Acta Materiae Compositae Sinica, 2018, 35(1): 50-60(in Chinese).

https://fhclxb.buaa.edu.cn
https://fhclxb.buaa.edu.cn

复合材料学报
Acta Materiae Compositae Sinica
第 38 卷 第 9 期 9 月 2021 年
Vol. 38 No. 9 Sep 2021

DOI：10.13801/j.cnki.fhclxb.20201222.003

复合材料固化工艺的直热模具温度场均匀性分析

陆阳，齐俊伟*，肖军，石甲琪
（南京航空航天大学 材料科学与技术学院，南京 210001）

摘 要：针对复合材料固化成型工艺的直热模具温度场均匀性进行了研究。建立模具温度场和复合材料固化反应温度场的耦合传热学模型，并对该模型进行有限元建模仿真分析。针对影响模具表面温度均匀性的主要因素，即电加热管的间距和功率，设计正交试验优化，优化后模具表面最大温差为 3.5℃，达到行业标准。此外，对影响温度场均匀性的其他因素，即加热管与模具的接触热阻、复合材料层合板厚度进行了探讨，接触热阻的存在使得模具表面最大温差达到 7.24℃，模具加热到指定温度多用时 800 s，降低了效率。研究层合板对模具温度均匀性的影响时发现未加入复合材料时模具表面最大温差为 4.44℃，加入层合板耦合后最大温差为 3.5℃；厚度为毫米级时，层合板对直热模具表面温度均匀性影响不大。

关键词：复合材料；直热模具；温度场均匀性；固化反应动力学；温度场耦合；数值模拟；正交试验优化
中图分类号：TB332 **文献标志码**：A **文章编号**：1000-3851(2021)09-2946-10

Analysis on the uniformity of temperature field of direct heating mold for composite material curing process

LU Yang, QI Junwei*, XIAO Jun, SHI Jiaqi
(School of Materials Science and Technology, Nanjing University of Aeronautics and Astronautics, Nanjing 210001, China)

Abstract: The uniformity of the temperature field of the direct heating mold of the composite material curing molding process was studied. A coupled heat transfer model of mold temperature field and composite material curing reaction temperature field was established, and finite element modeling and simulation analysis was performed on the model. In view of the main factors that affect the uniformity of the mold surface temperature, which are the distance and power of the electric heating tube, the orthogonal experiment was designed to optimize, and the maximum temperature difference of the mold surface after optimization was 3.5℃, which reached the industry standard. In addition, other factors that affect the uniformity of the temperature field, the thermal resistance of the contact between the heating tube and the mold, and the thickness of the composite laminate were discussed. The existence of contact thermal resistance makes the maximum temperature difference of the mold surface reach 7.24℃, and it takes 800 s to heat the mold to the specified temperature, which reduces the efficiency. When studying the effect of laminates on mold temperature uniformity, it is found that the maximum temperature difference on the mold surface without composite materials is 4.44℃; the maximum temperature difference after coupling with laminates is 3.5℃, and the thickness of the laminate is millimeter-level. The uniformity has little effect.

Keywords: composite material; direct heating mold; temperature field uniformity; curing reaction kinetics; temperature field coupling; numerical simulation; orthogonal experiment optimization

收稿日期：2020-10-22; **录用日期**：2020-12-14；**网络首发时间**：2020-12-23 09:00:48
网络首发地址：https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20201222.003
基金项目："高档数控机床与基础制造装备"科技重大专项 (2017ZX04009001)
通信作者：齐俊伟，硕士，高级工程师，硕士生导师，研究方向为先进复合材料自动化成型技术 E-mail: qijunwei@nuaa.edu.cn

引用格式：陆阳，齐俊伟，肖军，等. 复合材料固化工艺的直热模具温度场均匀性分析 [J]. 复合材料学报，2021，38(9)：2946-2955.
LU Yang, QI Junwei, XIAO Jun, et al. Analysis on the uniformity of temperature field of direct heating mold for composite material curing process[J]. Acta Materiae Compositae Sinica, 2021, 38(9): 2946-2955(in Chinese).

https://fhclxb.buaa.edu.cn

先进复合材料具有比强度高、比模量高、可设计性强、抗疲劳性能好、耐腐蚀性能优越及便于大面积整体成型等显著优点[1-5]。现阶段能够满足先进复合材料性能要求的成型工艺主要包括热压罐工艺、模压工艺、拉挤工艺等[6-9]。热压罐工艺通过罐内的高温气体对复合材料加热及加压，制件温度均匀性高，孔隙率低，力学性能好，是先进复合材料固化成型的主要工艺[10-11]；近年来开展的针对预浸料拉挤的工艺探索，采用了一系列不同温度梯度的模具来模拟预浸料固化所需温度制度的要求，按照一定铺层设计的复合材料预浸料沿拉挤方向经过一系列特定温度的模具完成固化反应，制成不同截面形状的制件[12-13]。相较于热压罐通过热源-空气-工件的传热模式，预浸料拉挤工艺的加热模具采用模具内镶嵌加热管的结构形式，称之为直热式模具。以电为能源的加热直管可以沿拉挤模具截面镶嵌，加工方便，并通过电控系统改变功率。但是，这种镶嵌的加热管在模具的横截面分布相当于一个个离散分布的点源，会引起模具表面温度场的不均匀，因此，采用合理方法对这种构型的直热模具建立模型进行分析以保证温度均匀性符合标准就变得十分重要。一些专家学者针对直热模具温度均匀性的改善做出了研究[14-17]。戴春晖[18]对瞬态温度场进行数值模拟，使复合材料模具型腔温度小于1℃，但是增大了成型周期；史红瑞等[19]针对复合材料模具温度场不均匀且温控干扰大的问题，对瞬态温度场建立了仿真模型，其后优化了热源的设置，并且结合PID控制技术，获得了优化的温度场数据；李金国等[20]建立了仿真模型，对模具温度场进行热源强度误差敏度分析，计算出误差最大的位置来提高模具的制造精度改善了温度均匀性；上述专家学者都根据传热学模型建立了数值模型，在数值模型的基础上通过不同的优化方法改善了模具温度场均匀性，这给本文提供了思路。

1　复合材料直热模具传热学模型

图1为复合材料直热模具综合传热的示意图。模具内部均布电加热管，智能温控仪控制电加热管功率输出大小使模具达到指定温度。就模具而言，模具外表面与空气对流换热，同时模具还与内部的复合材料互相导热。

因此模具的三维瞬态热传导方程为

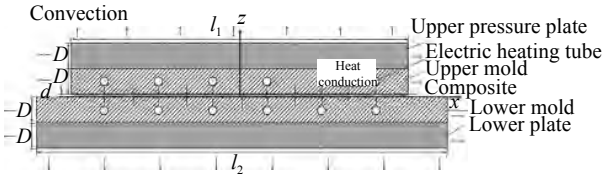


图1　复合材料直热模具综合传热示意图

Fig. 1　Schematic diagram of comprehensive heat transfer of composite material direct heating mold

$$k_{\mathrm{m}}\left(\frac{\partial^2 T_{\mathrm{m}}}{\partial x^2}+\frac{\partial^2 T_{\mathrm{m}}}{\partial y^2}+\frac{\partial^2 T_{\mathrm{m}}}{\partial z^2}\right)+Q=\rho_{\mathrm{m}}C_{\mathrm{m}}\frac{\partial T_{\mathrm{m}}}{\partial t} \tag{1}$$

式中：T_{m}为模具任意点的温度；k_{m}为模具材料的热导率；ρ_{m}为模具材料的密度；C_{m}为模具材料的比热容；Q为热源项，$Q=q_1+q_2$，q_1为加热管产生的热量，q_2为模具内部复合材料发生固化反应时的放热。

(1) 边界条件如下：模具分上下模，其侧面与底面直接与空气接触，存在对流换热，因此如图1坐标所示，上模在上底面边界$z=d+2D$处，侧面边界$x=\pm l_1/2$处与空气对流换热，下模在下底面边界$z=-2D$，侧面边界$x=\pm l_2/2$处有对流换热，该边界条件称为第三类边界条件：

$$k_{\mathrm{m}}\frac{\partial T_{\mathrm{m}}}{\partial n}=h(T_{\mathrm{s}}-T_{\infty}) \tag{2}$$

式中：n为模具侧面和底面的法线方向；T_{s}为侧面和底面的温度；T_{∞}为周围环境温度；h为对流换热系数，可通过努塞尔准则求得：

$$h=\frac{N_{\mathrm{u}}\lambda}{H} \tag{3}$$

式中：H为整个模具的厚度；λ为干空气的热导率；N_{u}为努塞尔数，可以通过下式求得：

$$G_{\mathrm{r}}=\frac{gH^3\alpha_{\mathrm{V}}\Delta t}{v^2} \tag{4}$$

$$N_{\mathrm{u}}=\begin{cases}0.59(G_{\mathrm{r}}\cdot P_{\mathrm{r}})^{1/4}, 1.43\times10^4\leqslant G_{\mathrm{r}}\leqslant 3\times10^9\\ 0.0292(G_{\mathrm{r}}\cdot P_{\mathrm{r}})^{0.39}, 3\times10^9\leqslant G_{\mathrm{r}}\leqslant 2\times10^{10}\\ 0.11(G_{\mathrm{r}}\cdot P_{\mathrm{r}})^{1/3}, G_{\mathrm{r}}>2\times10^{10}\end{cases} \tag{5}$$

式中：g为重力加速度；α_{V}为空气的体胀系数，可按$\alpha_{\mathrm{V}}=\frac{1}{T}$计算，该$T$为模具与环境的平均开尔文温度；$\Delta t$为环境温度和模具温度的差值；$v$为干空气的加速度；$P_{\mathrm{r}}$为普朗特数。其中干空气的热导率$\lambda$，加速度$v$和普朗特数$P_{\mathrm{r}}$的值都是基于$T$这个平均温度，干空气的热物理性质如表1所示。

(2) 初始条件：

$$T_{\mathrm{m}}|_{t=0}=T_0(x,y,z) \tag{6}$$

https://fhclxb.buaa.edu.cn

表 1　干空气热物理性质

Table 1　Thermal physical properties of dry air

Temperature/℃	$\lambda/(10^2\mathrm{W}\cdot(\mathrm{m}\cdot\mathrm{K})^{-1})$	$v/(10^6\mathrm{m}^2\cdot\mathrm{s}^{-1})$	P_r
20	2.59	15.06	0.703
60	2.90	18.97	0.696
90	3.13	22.10	0.690

Notes: λ—Thermal conductivity of dry air; v—Acceleration of dry air; P_r—Prandtl Number.

式中，$T_0(x,y,z)$即为模具开始升温时的温度。

根据上述的三维瞬态热传导方程和边界条件理论上是可以直接求解得到模具上各点的温度，然后再根据相应点的温度判断模具表面温度的均匀性是否达标。但是通常来说热传导方程的解析解求解困难，可通过构建数值模型，借由仿真软件 Ansys Workbench 求得数值解，根据数值模型对相关参数进行改进优化，以提升模具表面温度的均匀性。

2　复合材料直热模具热源和层合板参数的测定

根据前文的热传导方程和边界条件构建数值模型，此时仍有三个变量未知，分别为q_1加热管产生的热量，q_2模具内部复合材料发生固化反应时的放热，复合材料层合板x,y,z三个方向的热导率$\lambda_x,\lambda_y,\lambda_z$。本节将以模具加热到 160℃ 为例，分别求得模具温度为 160℃ 时两个热源q_1，q_2的变化，然后根据复合材料的串并联电阻模型计算层合板的热导率。

2.1　加热管放热

在构建数值模型时，将加热管抽象成面热源，因此加热管槽面即为热载荷的施加面，它的热量可通过下式求得：

$$q_1 = a\frac{U^2}{R} \tag{7}$$

式中：a为温控仪上显示的输出比例；U为电压，本文为 220 V；R为模具稳定在 160℃ 时加热管的电阻。值得注意的是，加热管的电阻是随温度变化的，其拟合曲线如图 2 所示，在计算加热管的放热量时应该考虑到这点。

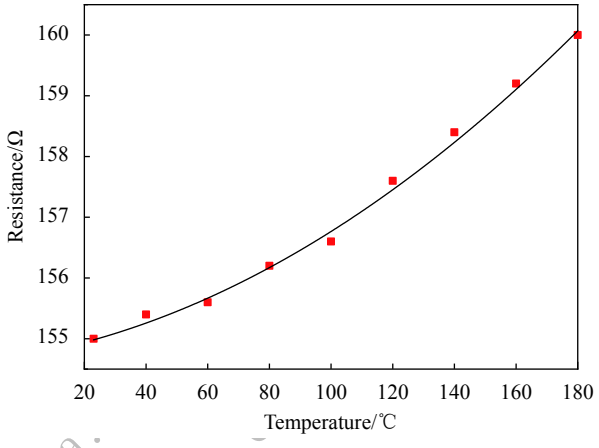


图 2　加热管电阻随温度变化的曲线

Fig. 2　Curve of heating tube resistance with temperature

2.2　复合材料层合板固化反应放热及热导率的计算

本文实验中复合材料层合板长 400 mm，宽 175 mm，厚 2.2 mm，采用 HEXCEL 公司的预浸料 M21/34%/UD194/IMA/150ATL 制成，M21 预浸料的一些基本物理参数如表 2 所示。

2.2.1　M21 预浸料等温放热功率的测定

为了测定材料等温固化的放热功率，本实验需要用到 DSC200F3Maia 型差示扫描量热仪 (德国 NETZSCH 公司)，对同一个试样做等温-动态-等温 DSC 检测[21]。第一次等温 DSC 检测记录下恒定温度下试样的放热量，第二次动态 DSC 检测记录了残余反应热，为了消除设备等外部因素的影响，需要做第三次等温 DSC 检测，第三次等温 DSC 放热曲线作为一条基线，因此预浸料等温加热的放

表 2　M21 预浸料的基本参数

Table 2　Basic parameters of M21 prepreg

$\rho_c/(\mathrm{kg}\cdot\mathrm{m}^{-3})$	$C_c/(\mathrm{J}\cdot(\mathrm{kg}\cdot\mathrm{K})^{-1})$	h_c/mm	V_c/wt%	$k_c/(\mathrm{W}\cdot(\mathrm{m}\cdot\mathrm{K})^{-1})$
1 580	926	0.184	V_f=59.2 V_r=40.8	λ_P=2.56 λ_T=1.48

Notes: ρ_c—Density of M21 prepreg; C_c—Specific heat capacity of M21 prepreg; h_c—Thickness of every piece of prepreg; V_c—Volume fraction; V_f—Volume fraction of carbon fiber; V_r—Volume fraction of epoxy resin; k_c—Thermal conductivity of M21 prepreg; λ_P—Thermal conductivity of the prepreg along the fiber direction; λ_T—Thermal conductivity of the prepreg perpendicular to the fiber direction.

https://fhclxb.buaa.edu.cn

热单位质量功率等于第一次等温 DSC 放热曲线和基线之间的差值。按照上述的步骤多次进行等温 DSC 实验，取较稳定几个样本的等温放热单位质量功率求平均值，得到 160℃ 等温放热单位质量功率。由 M21 预浸料制成的层合板采用正交铺层，一共 12 层。其长为 400 mm，宽为 175 mm，厚度为 2.2 mm，密度为 1.58 g/cm^3，体积为 154 cm^3，质量为 243.32 g。将等温放热单位质量功率再乘以层合板的质量即为层合板的真实吸放热功率，如图 3 所示。

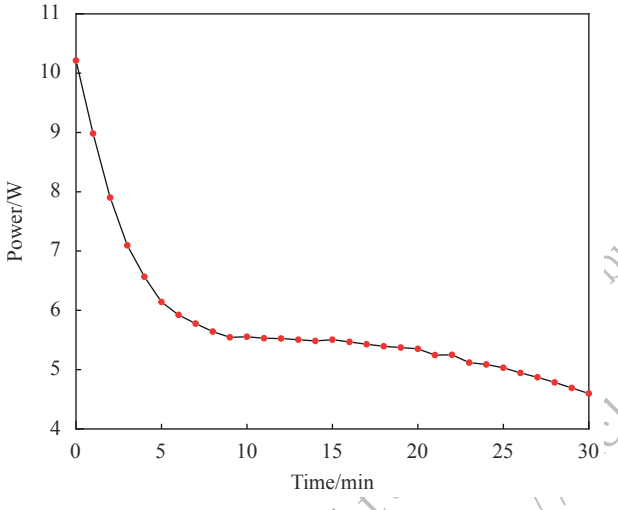


图 3　12 层铺层的 M21 层合板真实放热功率

Fig. 3　True heat release power of 12-layer M21 laminate

2.2.2　复合材料层合板热导率

对于碳纤维增强复合材料，多位学者提出了经典的模型[22-25]，本文采用 M21 预浸料制成的 12 层正交铺层的层合板，厚度为 2.2 mm，层合板厚度方向的热导率 λ_z 满足串联电阻模型：

$$\lambda_z^{-1}=\frac{v_T}{\lambda_T}+\frac{v_P}{\lambda_P} \tag{8}$$

因此层合板厚度方向热导率 λ_z 为 1.48 W/(m·K)。由于该层合板为正交铺层，因此 x,y 方向的热导率 $\lambda_x=\lambda_y$，其平面方向热导率可由并联模型求出：

$$\lambda_x=\lambda_y=v_T\cdot\lambda_T+v_P\cdot\lambda_P \tag{9}$$

经计算得，层合板 x,y 方向的热导率 2.02 W/(m·K)。图 4 为热导率计算串联模型和并联模型。图中①为 0°铺层，②为 90°铺层。

3　复合材料直热模具温度场与层合板温度场耦合数值模型

通过对模具外加热源和层合板相关参数的求解，接下来构建数值模型。复合材料直热模具温度场与层合板传热温度场耦合数值模拟主要通过 Ansys Workbench 有限元仿真软件。对模型做合理的简化，可以大大提升计算效率。主要通过以下几个方面：(1) 将模具的倒角，螺纹孔进行简化；(2) 由于复合材料层合板厚度很小，将其抽象成一个面体进行模拟计算；(3) 模具合模热压时压力较大，因此忽略压板与模具之间的热阻，忽略模具与复合材料之间的热阻；(4) 加热管抽象为面热源进行计算，在本节中忽略加热管与模具内槽的接触热阻，接触热阻的影响会单独讨论。

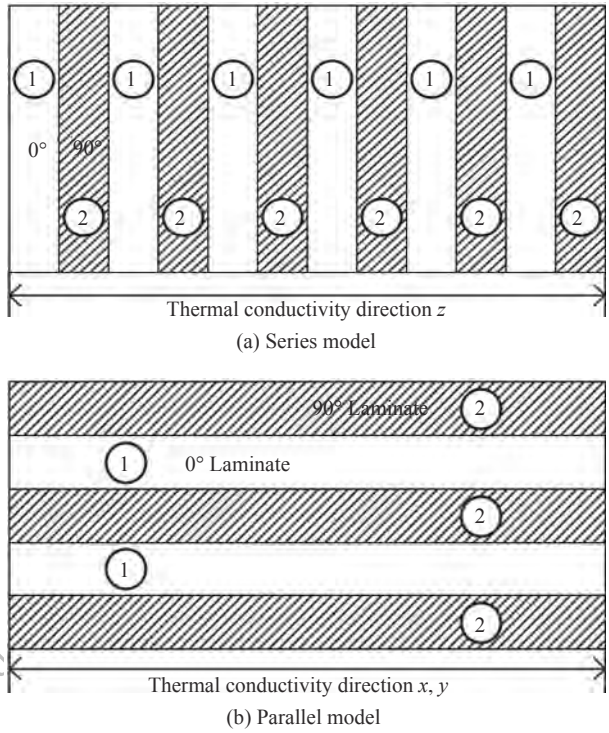


图 4　复合材料层合板热导率计算串联模型和并联模型

Fig. 4　Thermal conductivity calculation series model and parallel model of composite laminate

经过简化后，对压板、模具和复合材料层合板进行网格划分如图 5 所示，总计一共 35 496 个六面体网格。

上模和下模，上下压板材料均为结构钢，查阅它的一些基本物性参数如表 3 所示。上模尺寸为 410 mm×185 mm×30 mm，上压板相同；下模尺寸为 500 mm×185 mm×30 mm，下压板相同。

模具内部加热管之间的距离和功率如图 6 和表 4 所示，其中图 6 为 1/2 模具的示意图。

模具在恒温阶段，温度波动较小，因此为了减小计算量，设置数值模拟的增量步为 60 s。加

https://fhclxb.buaa.edu.cn



图 5　复合材料直热模具有限元模型

Fig. 5　Finite element model of composite material direct heating mold

表 3　结构钢的物性参数

Table 3　Physical parameters of structural steel

ρ_m/(kg·m^{-3})	C_m/(J·(kg·K)$^{-1}$)	k_m/(W·(m·K)$^{-1}$)		
		20℃	120℃	205℃
7 850	434	60.4	55.9	52.1

Notes: ρ_m—Density of structural steel; C_m—Specific heat capacity of structural steel; k_m—Thermal conductivity of structural steel.

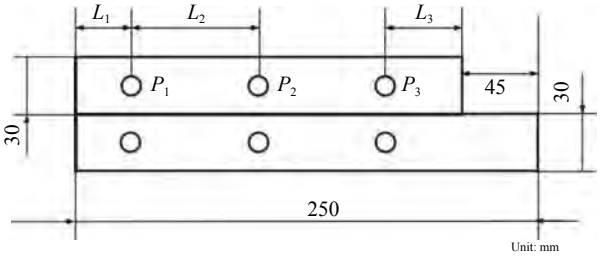


图 6　复合材料固化直热模具尺寸和加热管排布间距示意图

Fig. 6　Schematic diagram of mold size and heating tube arrangement spacing of composite material curing direct heat mold

表 4　加热管具体参数

Table 4　Heating tube specific parameters

L_1/mm	L_2/mm	L_3/mm	P_1/W	P_2/W	P_3/W
33	66	40	300	300	300

热系统整体为对称结构，取 1/4 的模型进行分析。层合板的加热过程为模具在 23℃ 的环境下升温，大约 2 400 s 后，模具达到指定温度 160℃ 并保持恒温，此时将复合材料层合板放入模具中，大约加热 1 800 s，持续至 4 320 s 时，加热过程结束。为了能够直观观察到整个加热过程的温度变化，在模具表面设置测温点如图 7 所示。

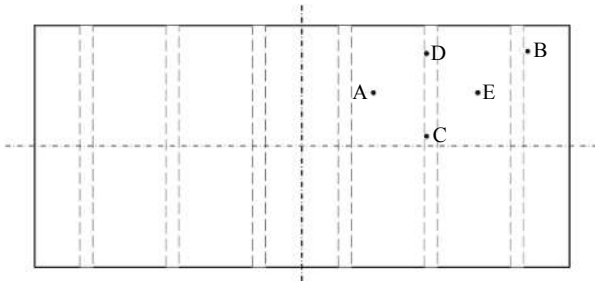


图 7　复合材料固化直热模具表面测温点排布

Fig. 7　Arrangement of temperature measuring points on mold surface of composite material curing direct heat mold

这五个点数值模拟温度曲线随时间变化情况如图 8 所示。可以看出，模具从室温加热到 160℃ 需要 2 400 s，此时打开模具放入复合材料，可以很明显观察到几个测温点有一个温度的降低，大概 3~6℃。层合板在模具中很快就开始放热，同时模具升温，120~180 s 后，模具回升到 160℃。2520~4 320 s 这段时间，各个测点的温度稳定，层合板在这个阶段能够充分地进行固化反应。测点 A 处于模具中部区域，它的温度高达 165.1℃，测点 B 位于较边缘的位置，它的温度最低，为 158.1℃，复合材料恒温加热阶段温差高达 7℃。

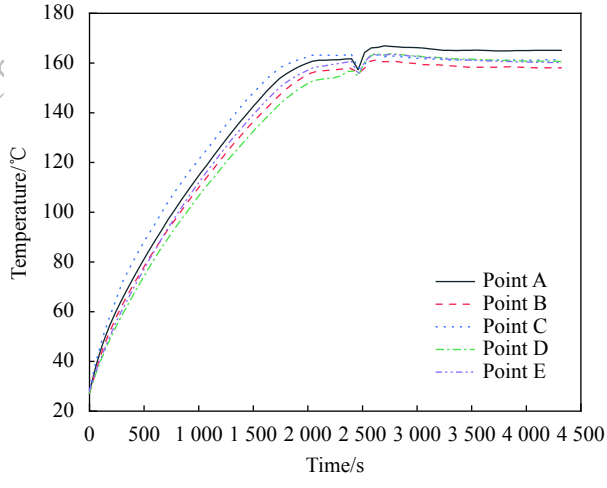


图 8　复合材料固化直热模具各测温点温度随时间变化情况

Fig. 8　Temperature of each temperature measurement point changes with time of composite material curing direct heat mold

模具表面的温度云图可以直观地观察到温度不均匀的现象，如图 9 所示。可以看到，模具的左右边缘处温度仅为 155.34℃，远低于中心区域。这是由于模具边界直接与空气接触，存在对流换热，带走了热量，可以将边缘处的加热管 P_3=300 W 更换为更高功率 400 W，将 L_3 减小为 25 mm，模具表面温度稳定后温度云图如图 10 所示。增大边



图 9　初始加热管设置的模具表面温度云图

Fig. 9　Mold surface temperature cloud map of initial heating tube setting

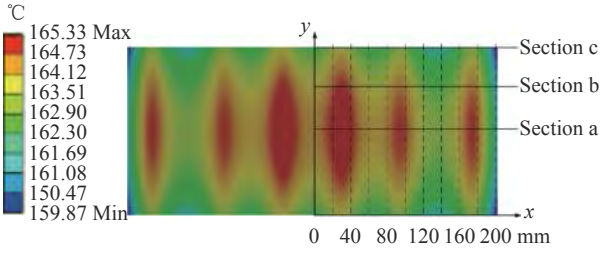


图 10　更换边缘加热管间距和功率后模具表面温度云图

Fig. 10　Mold surface temperature cloud map after changing the edge heating tube spacing and power

界处加热管的功率，同时使该加热管的安装位置更加靠近模具侧边界，数值模拟结果表面模具边缘温度较低的现象得到了明显改善，边界处最低温度为 159.87℃。为了定量地分析模具表面温度差异，取模具温度稳定时不同位置的横截面 a、b、c，如图 10 所示。

每个截面上模具表面相应的温度数值如图 11 所示。直观地观察到 3 个截面的温度情况，可以发现两个规律：(1) 每个截面的温度局部极大值几乎都位于加热管正上方，极小值位于两加热管间隙的正上方，这符合工程实际。(2) 对于不同的截面，模具边缘部分的温度远低于模具中间区域，即尽管改变了边缘加热管到模具边界的距离，提高了功率，解决了模具边界温度偏低的问题，但是此时模具表面中心区域的温度仍然是偏高的，表现为截面 a 上最高温度点与截面 c 上最低温度点有最大温差为 5.44℃，仍不满足模具表面温差≤4℃ 的行业标准，因此模具中部的过热现象需要解决。

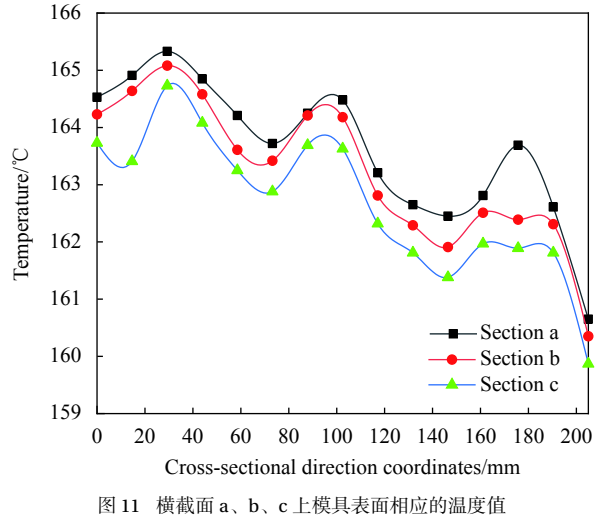


图 11　横截面 a、b、c 上模具表面相应的温度值

Fig. 11　Corresponding temperature value of the mold surface on the cross section a, b, c

4　基于正交实验法提升模具表面温度场均匀性

4.1　基于正交实验法对加热管间距和功率的优化

模具中部的过热是由加热管功率和排布的不合理造成的，已知改造过边缘加热管后模具此时加热管的设置如表 5 所示。

表 5　正交实验前加热管设置

Table 5　Heating tube setting before orthogonal experiment

L_1/mm	L_2/mm	L_3/mm	P_1/W	P_2/W	P_3/W
33	66	25	300	300	400

对中部的加热管的参数 L_1、L_2、P_1、P_2 进行优化来提升模具表面温度均匀性，可以使用三水平四因素的正交试验法，试验指标为模具表面的温差，温差越小，表明优化的结果越好，模具温度场均匀性越好。根据模具尺寸和实际加工情况，得到正交试验的因素水平表如表 6 所示。

表 6　正交试验因素水平

Table 6　Orthogonal test factor level

Level	Factor			
	L_1/mm	L_2/mm	P_1/W	P_2/W
1	35	70	350	250
2	39	66	300	300
3	43	62	250	350

根据三因素四水平的正交表，得到 9 个设计变量的组合，将这 9 个样本进行 Ansys Workbench 有限元数值求解，试验结果的指标为模具表面最大温差，正交试验方案、结果及分析如表 7 和表 8 所示。

极差分析的结果表明，四个因素 L_1、L_2、P_1、P_2 对试验指标，即表面温差影响的顺序为：P_1>P_2>L_1>L_2。各因素的优水平根据 K_i 来判断，在本试验中 K_i 越小，则表面该水平最优。由表 8 可知，本试验各因素的优水平组合为 $L_1(3)$、$L_2(2)$、$P_1(3)$、

http://tclxb.buaa.edu.cn
https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20210331.001

表 7　正交试验方案及结果

Table 7　Orthogonal test plan and results

Test number	Factor				Maximum temperature difference/℃
	L_1/mm	L_2/mm	P_1/W	P_2/W	
1	1	1	1	1	6
2	1	2	2	2	5.11
3	1	3	3	3	4.82
4	2	1	2	3	4.65
5	2	2	3	1	3.51
6	2	3	1	2	6.39
7	3	1	3	2	4.51
8	3	2	1	3	5.46
9	3	3	2	1	3.95

表 8　正交实验极差分析

Table 8　Orthogonal experiment range analysis

Variable	Factor			
	L_1/mm	L_2/mm	P_1/W	P_2/W
K_1	15.93	15.16	17.85	13.46
K_2	14.55	14.08	13.71	16.01
K_3	13.92	15.16	12.84	14.93
Excellent level	3	2	3	1
R	2.01	1.08	5.01	2.55
Order	C>D>A>B			

Notes: $K_i(i=1,2,3)$—Sum of the i-th level test indicators of each factor, R—Extremely poor, that is, the difference between the maximum value and the minimum value of K_i in each column.

$P_2(1)$，即间距 L_1 为 43 mm，间距 L_2 为 66 mm，功率 P_1 为 250 W，功率 P_2 为 250 W。

4.2　优化结果分析

将 L_1=43 mm，L_2=66 mm，L_3=25 mm，P_1=250 W，P_2=250 W，P_3=400 W 代入数值模型中进行模拟求解，得到优化后的模具表面温度云图，如图 12 所示，3 个截面相应的温度如图 13 所示。

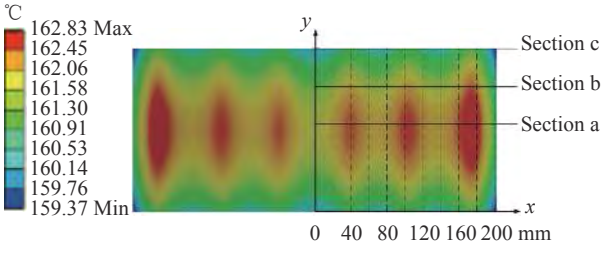


图 12　正交试验优化后模具表面温度云图

Fig. 12　Mold surface temperature cloud map after orthogonal experiment optimization

从图 12 可以看出，四个参数经过正交试验优化后，复合材料直热模具表面温度的均匀性显著提高，模具中部区域的过热问题得到解决，温度稳定时表面最高温度仅为 162.83℃，该点位于边缘加热管上方，最低温度为 159.37℃，位于模具表面的四个角处，最大温差为 3.46℃，已经满足行业标准。图 13 可以直观地观察温度稳定时各个截面上的温度。可以发现，在不同截面上温度极值点之间的偏差明显减小，截面 a、b、c 上最大温差分别为：2.64℃、2.45℃、2.3℃，即模具单个横截面上最大温差小于 2.7℃。对于复合材料固化

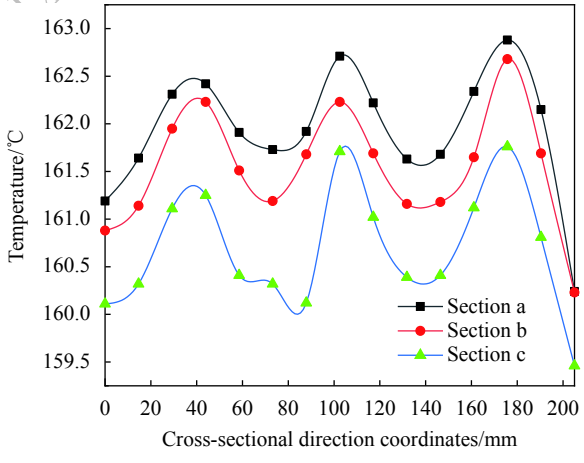


图 13　正交试验优化后横截面 a、b、c 上模具表面相应的温度值

Fig. 13　Corresponding temperature value of the mold surface on cross-section a, b, c after optimization by orthogonal test

https://fhclxb.buaa.edu.cn

工艺的直热模具来说，模具同一截面的温度均匀性非常重要，而采用正交试验优化过后的方案较大程度地满足了其温度均匀性的要求。

5　其他因素对模具表面温度场均匀性的影响

5.1　加热管与模具的热阻对均匀性的影响

上文在探究复合材料直热模具温度场和复合材料层合板固化反应温度场的耦合场时，忽略了接触热阻的影响。在实际工程中，接触热阻的影响是不可忽视的，它不仅加剧了模具表面温度的不均匀性，同时大大增加了模具加热到指定温度所用的时间。在本文所探讨传热模型中，热阻影响最大的部分在加热管与模具内孔槽之间。由于模具加工和装配的原因，同时为了方便了加热管的更换，加热管与槽之间是间隙配合的，因此之间的热阻需要考虑。查阅相关资料可知金属与金属间干接触的接触热阻为 2.6×10^{-4}~3.55×10^{-4} K·m^2/W。图 14 为考虑接触热阻的影响时整个加热过程模具表面 5 个测温点温度随时间变化情况。可以看出，在考虑接触热阻的情况下，模具加热到 160℃ 需要 3 200 s，比不考虑接触热阻的情况多用 800 s。同时观察到，加热过程持续到4 500 s 时，模具表面温度最高点为 164.33℃，测温最低为 157.09℃，温差为 7.24℃，可以看出接触热阻影响是比较大的，可以在加热管上涂抹导热硅脂，能够有效接触热阻，使其降低到 0.48×10^{-4}~1.29×10^{-4} K·m^2/W。图 15(a) 和图 15(b) 分别为加热管未涂抹导热硅脂和涂抹导热硅脂的模具表面温度分布云图，涂抹导热硅脂的情况模具表面最高温为 162.83℃，最低温为 157.83℃，最大温差为 5℃，温度均匀性有了很大改善。

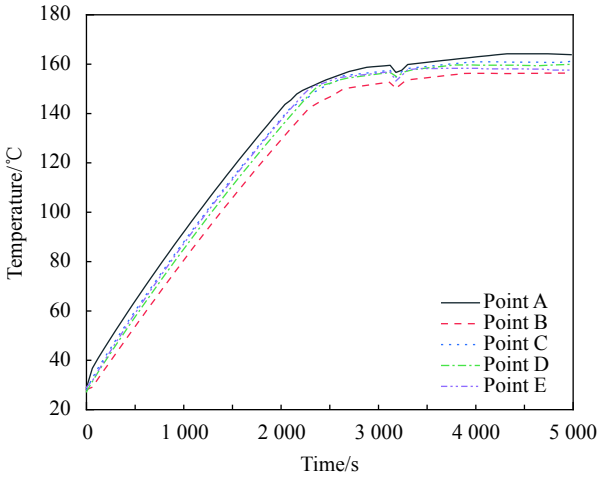


图 14　考虑接触热阻时模具表面测温点随时间变化情况

Fig. 14　Temperature measurement point of the mold surface changes with time when considering the contact thermal resistance

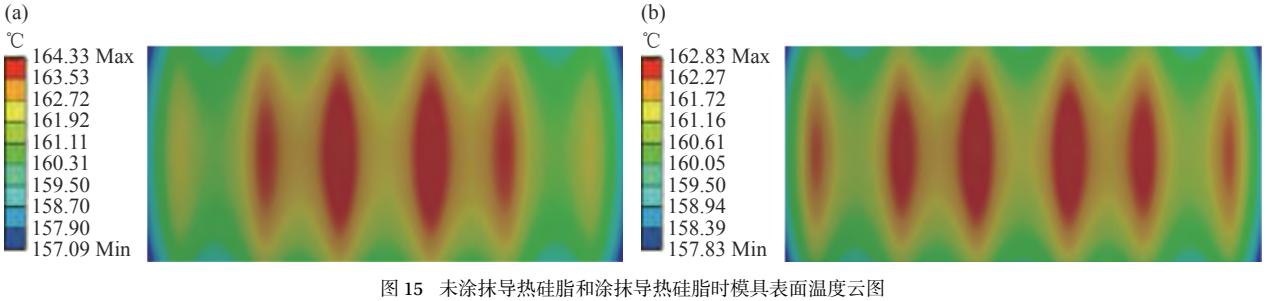


图 15　未涂抹导热硅脂和涂抹导热硅脂时模具表面温度云图

Fig. 15　Mold surface temperature cloud map when thermal grease is not applied and when thermal grease is applied

5.2　复合材料层合板厚度对模具表面温度均匀性的影响

根据实际工程的需要进行复合材料的铺层设计时，不同的铺层设计有不同层合板厚度。层合板厚度增大或减小，其自身固化反应放热也增大或较小，会影响模具温度的均匀性。如图 16(a) 为无层合板模具表面温度云图，图 16(b)~16(d) 为层合板厚度为 1.1 mm、2.2 mm、4.4 mm 时模具表面温度云图。

观察图 16 所示的温度云图，发现未加入复合材料层合板，直热模具上下模直接接触，当模温稳定时，模具表面最大温差为 4.44℃，而加入复合材料且层合板厚度为 1.1 mm、2.2 mm、4.4 mm 时，模具表面最大温差分别为 3.49℃、3.5℃、3.5℃，造成这种现象的原因是，存在复合材料层合板且发生固化反应时，由于层合板厚度较小，相对于整个模具来说，它的温度均匀性要好很多，可以抽象为一个连续的、均匀的面热源，因此加入层合板会一定程度上改善直热模具表面温度均匀性。加入层合板且厚底不同的三种情况下，模具表面

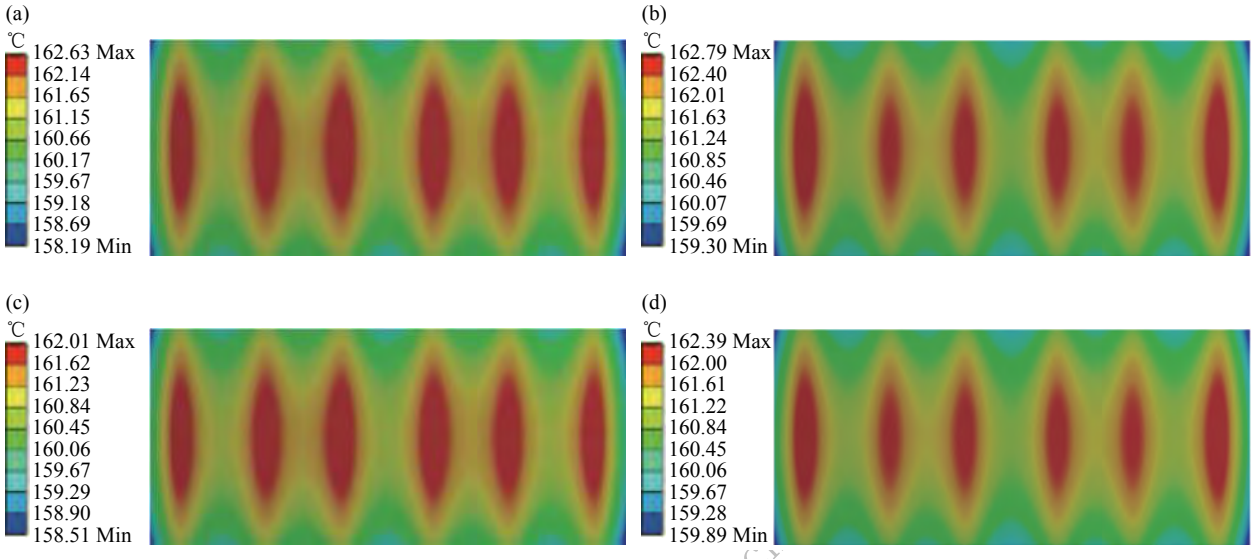


图 16　无层合板和有层合板且厚度不同时模具表面温度云图

Fig. 16　Mold surface temperature cloud map when there is no laminate and when there is a laminate and the thickness is different

最大温差几乎相同，温度场的均匀性相差不大，这主要是由于复合材料层合板厚度通常为毫米级，其固化反应放热相比于外加热源要小得多；当层合板厚度达到厘米级，不仅要考虑它的放热和低热导率高比热容对模具表面温度均匀性的影响，还要注意的是，此时层合板已经不能抽象为面体，它与空气的对流换热需要考虑。

6　结 论

(1) 建立了复合材料固化工艺直热模具的传热学模型，确定了复合材料层合板的等温放热功率和三个方向的热导率，建立了模具传热温度场和复合材料固化反应温度场的耦合模型，并进行数值模拟。

(2) 改变边缘加热管的功率和到模具边界的间距，解决了模具边界温度过低的问题；针对模具中部加热管的功率和间距设计了正交试验，解决了模具中部的过热问题；最终模具表面最大温差为 3.5℃，均匀性达到行业标准。

(3) 探讨了加热管与模具之间的热阻对模具表面温度均匀性的影响，发现如果没有在加热管表面涂抹导热硅脂，即接触热阻较大时，会使模具加热到指定温度所需时间增加 800 s，同时使模具表面温度不均匀的情况加重，最大温差达到 7.24℃；研究了层合板对模具温度均匀性的影响，发现未加入复合材料时模具表面最大温差为 4.44℃，加入层合板耦合后温差场最大温差为 3.5℃ 左右，厚度为毫米级时，不同厚度的层合板对直热模具表面温度的均匀性影响不大。

参考文献：

[1] 沈军, 谢怀勤. 先进复合材料在航空航天领域的研发与应用[J]. 材料科学与工艺, 2008(5)：737-740.
SHENG Jun, XIE Huaiqin. Research, development and application of advanced composite materials in the aerospace field[J]. Materials Science and Technology, 2008(5)：737-740(in Chinese).

[2] 朱晋生, 王卓, 欧峰. 先进复合材料在航空航天领域的应用[J]. 新技术新工艺, 2012(10)：76-79.
ZHU Jinshen, WANG Zhuo, OU Feng. Application of advanced composite materials in aerospace[J]. New Technology & New Process, 2012(10)：76-79(in Chinese).

[3] 杜善义. 先进复合材料与航空航天[J]. 复合材料学报, 2007(1)：1-12.
DU Shanyi. Advanced composite materials and aerospace[J]. Acta Materiae Compositae Sinica, 2007(1)：1-12(in Chinese).

[4] MAIR R I. Advanced composite structures research in Australia[J]. Composite Structures, 2002, 57(1-4)：3-10.

[5] 韩远飞, 孙相龙, 邱培坤. 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 Yuanfei, SUN Xianglong, QIU Peikun. Research and development of processing technology on particulate reinforced titanium matrix composites[J]. Acta Materiae Compositae Sinica, 2017, 34(8)：1625-1635(in Chinese).

[6] 晏冬秀, 刘卫平, 黄钢华. 复合材料热压罐成型模具设计研究[J]. 航空制造技术, 2012(7)：49-52.
YAN Dongxiu, LIU Weiping, HUANG Ganghua. Design and research of molding die for composite material

https://fhclxb.buaa.edu.cn

autoclave[J]. Aeronautical Manufacturing Technology, 2012(7): 49-52(in Chinese).

[7] 唐爱霞. 拉挤玻璃钢的成型工艺及市场开发前景[J]. 玻璃钢/复合材料, 1996(2): 52.
TANG Aixia. The forming process and market development prospect of pultruded FRP[J]. Fiber Reinforced Plastics/Composite, 1996(2): 52(in Chinese).

[8] 赵洪凯, 钱春香, 周效谅. 拉挤工艺成型连续纤维增强热塑性FRP的性能研究[J]. 化学建材, 2006(1): 23-25.
ZHAO Hongkai, QIAN Chunxiang, ZHOU Xiaoliang. Study on properties of continuous fiber reinforced thermoplastic FRP formed by pultrusion process[J]. Green Building, 2006(1): 23-25(in Chinese).

[9] 齐俊伟, 宋伟, 肖军. C_f/E预浸料先进拉挤固化工艺[J]. 宇航材料工艺, 2011, 41(5): 44-49.
QI Junwei, SONG Wei, XIAO Jun. Advanced pultrusion curing process of C_f/E prepreg[J]. Aerospace Materials and Technology, 2011, 41(5): 44-49(in Chinese).

[10] 王健, 郑学丰, 付昌云. 碳纤维/环氧树脂复合材料-铝合金层合板深拉成型特性[J]. 复合材料学报, 2019, 36(12): 2786-2794.
WANG Jian, ZHENG Xuefeng, FU Changyun. Deep drawing characteristics of carbon fiber/epoxy resin composite aluminum alloy laminates[J]. Acta Materiae Compositae Sinica, 2019, 36(12): 2786-2794(in Chinese).

[11] 花蕾蕾, 安鲁陵, 匡海华. 复合材料构件热压罐成型模具温度均匀性分析[J]. 南京航空航天大学学报, 2019, 51(3): 357-365.
HUA Leilei, AN Luling, KUANG Haihua. Analysis of temperature field uniformity of composite mold in autoclave[J]. Journal of Nanjing University of Aeronautics & Astronautics, 2019, 51(3): 357-365(in Chinese).

[12] 王宇, 齐俊伟, 王跃全. 多区间热压对拉挤制件成型质量的影响[J]. 玻璃钢/复合材料, 2019(10): 10-18.
WANG Yu, QI Junwei, WANG Yuequan. The influence of multi-zone hot pressing on the forming quality of pultruded parts[J]. Fiber Reinforced Plastics/Composite, 2019(10): 10-18(in Chinese).

[13] 齐俊伟, 李勇, 肖军. 先进拉挤成形技术及其在大飞机复合材料结构中的应用[J]. 航空制造技术, 2011(15): 58-60.
QI Junwei, LI Yong, XIAO Jun. Advanced pultrusion technology and its application in the composite structure of large aircraft[J]. Aeronautical Manufacturing Technology, 2011(15): 58-60(in Chinese).

[14] CHEN S C, JONG W R, CHANG J A. Dynamic mold surface temperature control using induction heating and its effects on the surface appearance of weld line[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2006, 101(2): 1174-1180.

[15] CHEN S C, PENG H S, CHANG J A. Simulations and verifications of induction heating on a mold plate[J]. International Communications in Heat and Mass Transfer, 2004, 31(7): 971-980.

[16] CHEN S C, JONG W R, CHANG Y J. Rapid mold temperature variation for assisting the micro injection of high aspect ratio micro-feature parts using induction heating technology[J]. Journal of Micromechanics and Microengineering, 2006, 16(9): 1783-1791.

[17] HUANG M S, HUANG Y L. Effect of multi-layered induction coils on efficiency and uniformity of surface heating[J]. International Journal of Heat and Mass Transfer, 2010, 53(11-12): 2414-2423.

[18] 戴春晖. 大型复合材料模具内置循环水加热系统设计研究[D]. 长沙: 国防科学技术大学, 2007.
DAI Chunhui. Design and research on the built-in circulating water heating system of large composite material mould[D]. Changsha: National University of Defense Technology, 2007(in Chinese).

[19] 史红瑞, 李文斌. 喷管模压料成型过程温度控制系统的研究[J]. 机械工程与自动化, 2008(4): 129-131, 134.
SHI Hongrui, LI Wenbing. Research on temperature control system of nozzle molding material[J]. Mechanical Engineering & Automation, 2008(4): 129-131, 134(in Chinese).

[20] 李金国, 蒋宁, 高增梁. 反应成型模具耦合温度场数值模拟与试验研究[J]. 机械工程学报, 2014, 50(8): 73-80.
LI Jingguo, JIANG Ning, GAO Zengliang. Numerical simulation and experimental research on coupled temperature field of reaction molding die[J]. Journal of Mechanical Engineering, 2014, 50(8): 73-80(in Chinese).

[21] 姜碧羽, 齐俊伟, 刘小林. 预浸料先进拉挤成型的固化传热过程数值模拟[J]. 复合材料学报, 2020, 37(6): 1496-1504.
JIANG Biyu, QI Junwei, LIU Xiaolin. Numerical simulation of curing and heat transfer process of prepreg in advanced pultrusion[J]. Acta Materiae Compositae Sinica, 2020, 37(6): 1496-1504(in Chinese).

[22] PILLING M, YATES B, BLACK M. The thermal conductivity of carbon fibre-reinforced composites[J]. Journal of Materials Science, 1979(14): 1326-1338.

[23] SPRINGER S G, TSAI S W. Thermal conductivity of unidirectional materials[J]. Journal of Composite Materials, 1967(1): 166-173.

[24] ADAMS D, DONER D. Longitudinal shear loading of a unidirectional composite[J]. Journal of Composite Materials, 1967(1): 4-17.

[25] SAFONOV A A, CARLONE P, AKHATOV I. Mathematical simulation of pultrusion processes: A review[J]. Composite Structures, 2018(184): 153-177.

https://fhclxb.buaa.edu.cn

复合材料学报
Acta Materiae Compositae Sinica

第 38 卷 第 9 期 9 月 2021 年
Vol. 38 No. 9 Sep 2021

DOI：10.13801/j.cnki.fhclxb.20201119.001

TiC_p/Cr15 高铬铸铁复合材料的制备与性能

吕蓉，肖平安*，顾景洪，古思敏，赵吉康

（湖南大学 材料科学与工程学院，长沙 410082）

摘 要：以 TiC_p 粉末和水雾化 Cr15 高铬铸铁粉末为原料，采用粉末冶金液相烧结技术制备 TiC_p 增强高铬铸铁复合材料。研究了 TiC_p 含量对高铬铸铁的物相组成、显微组织和力学性能的影响。研究结果表明，全致密的 TiC_p 增强高铬铸铁基体复合材料的构成相为 TiC、M_7C_3 型碳化物、马氏体和少量奥氏体；随着 TiC_p 添加量增大，金属基体逐步呈孤岛状，并在其中析出越来越多的 M_7C_3 型碳化物，同时 TiC_p 逐步呈连续网状分布；同时，其硬度稳步提升，而抗弯强度和冲击韧性降低。当 TiC_p 添加量为 20wt% 时烧结态复合材料具有最佳综合力学性能。此时硬度为 HRC 66.8，冲击韧性为 6.86 J/cm^2，抗弯强度为 1 343.10 MPa。当 TiC_p 添加量为 25wt% 时硬度达到最大值 HRC 67.20。

关键词：高铬铸铁；TiC_p；复合材料；显微组织；力学性能

中图分类号：TB333 **文献标志码**：A **文章编号**：1000-3851(2021)09-2956-09

Preparation and properties of TiCp/Cr15 high chromium cast iron composites

LV Rong, XIAO Ping'an*, GU Jinghong, GU Simin, ZHAO Jikang

(School of Material Science and Engineering, Hunan University, Changsha 410082, China)

Abstract: TiC_p reinforced high chromium cast iron composites with full density have been fabricated by liquid phase sintering technology with water atomized Cr15 high chromium cast iron powders and TiC particles as raw materials. The effect of TiC content on the microstructure evolution, phase composition and mechanical properties was investigated systematically. The research results show that the composites consist of TiC, M_7C_3 type carbides, martensite and a small amount of austenite; With the increase of TiC_p addition, the metal matrix is gradually partitioned into island-like fragments, and M_7C_3 type carbides are principally precipitated in them. Hence continuous TiC particle network is formed step by step either. The composites' hardness steadily increases at the same time, while both its bending strength and impact toughness decline. The sintered composite obtains its optimized mechanical quality as the TiC_p addition amount is 20wt%, that is hardness of HRC 66.8, the impact toughness of 6.86 J/cm^2 and bending strength of 1 343.10 MPa. Its hardness reaches the maximum value of HRC 67.20 while 25wt% TiC_p is added.

Keywords: high chromium cast iron; TiC_p; composite; microstructure; mechanical property

硬质合金由于具有很高的硬度、强度、耐磨性和耐腐蚀性，被誉为“工业牙齿”。随着我国国民经济的快速增长，硬质合金的市场需求不断加大[1-2]。根据 2019 年国家粉末冶金协会统计，WC-Co 类硬质合金按切削刀片、矿用合金、棒材和耐磨零件四大类进行划分，耐磨零件的市场份额约占 27%。但从成本和能源方面考虑[3]，硬质合金的原材料昂贵、生产工艺复杂和比重大，是企业在选用硬质合金作为磨损材料时必须慎重考虑的经济问题。这使研发制备一种成本更低但性能可与硬质合金相媲美的新型硬质材料具有很强的市场吸引力。

收稿日期：2020-09-24；录用日期：2020-11-08；网络首发时间：2020-11-19 16:16:53
网络首发地址：https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20201119.001
基金项目：国家自然科学基金 (51574119)
通信作者：肖平安，博士，教授，博士生导师，研究方向为粉末冶金制备高性能高铬铸铁材料 E-mail: changcluj@163.com

引用格式：吕蓉，肖平安，顾景洪，等. TiC_p/Cr15 高铬铸铁复合材料的制备与性能 [J]. 复合材料学报，2021，38(9)：2956-2964.
LV Rong, XIAO Ping'an, GU Jinghong, et al. Preparation and properties of TiCp/Cr15 high chromium cast iron composites[J]. Acta Materiae Compositae Sinica, 2021, 38(9): 2956-2964(in Chinese).

https://fhclxb.buaa.edu.cn

高铬铸铁 (High chromium white iron，HCCI) 作为典型白口铸铁之一，具有高强度、高耐磨性和低成本等特点，在低冲击、低应力磨损条件下具有优良的耐磨性[4]，被广泛应用于矿石破碎机、滚筒球磨机衬板和泥浆泵叶轮等产品[5-8]，但是与硬质合金相比，在硬度与耐磨性能方面还有一定的差距。HCCI 的磨损性能主要受硬质相和基体组织的影响，增强 HCCI 耐磨性的主要方法有表面涂层、表面改性和添加陶瓷增强相[9]，其中添加陶瓷相增强钢铁基复合材料是先进复合材料的重要组成部分，是近年来耐磨材料领域的研究热点，不少科研人员对硬质相增强 HCCI 开展了研究。

刘相熠等[10]采用铸造法制备自生 TiC 增强 HCCI 复合材料，通过将 HCCI 金属液浇注到碳粉、铁粉和钛粉预制体中得到 TiC 增强铁基复合材料，该复合材料的三体磨损性能是热处理态标样高铬铸铁的 1.75 倍，最高平均维氏硬度达到 1 076.2 HV；董晓蓉等[11]利用铸造烧结法制备 (Ti, W)C 表面增强 Cr26 HCCI 复合材料，先用粉末冶金法制备增强坯体，再将 HCCI 金属液重力浇注到增强坯中，获得 HCCI 复合材料。此法使耐磨性提高了 1.2 倍，复合层硬度为 HRC 59.3；王娟等[12]采用铸渗法制备 ZTA (ZrO_2 增韧 Al_2O_3) 增强铬铁基复合材料，在 900℃ 高温下，其抗磨损性能提高到 HCCI 基体的 4 倍左右；蒋吉鹏等[13]采用热压烧结法制备 TiC_p 增强 HCCI 复合材料，当 TiC_p 质量分数为 21.5wt% 时，复合材料的硬度和弯曲强度达最大值，分别为 HRC 61.7 和 147MPa。上述复合材料的制备方法大多数以常规铸造工艺为基础，增强相添加方式复杂[14]，且增强的效果并不显著。热压烧结法的生产率低、成本高，且制得的复合材料的综合力学性能低[15]。

GU 等[16]和李忠涛等[17]采用粉末冶金法制备了新型 HCCI，相比铸造 HCCI，其抗弯强度和冲击韧性都实现了成倍提高，是一种很好的抗冲击磨粒磨损材料。且由于其内部已含有 30vol% 左右的 M_7C_3 型含铬碳化物，有望在陶瓷颗粒增强相加入不多的情况下，达到低成本和高硬度/耐磨性的双重目标。

TiC 价格经济、显微硬度在陶瓷颗粒中较突出，且具备比重小、摩擦系数小和与钢铁基体润湿性较好等特点[18-19]，作为硬质相在钢结硬质合金中获得广泛应用，但增强粉末冶金法制备 HCCI 复合材料的研究鲜有公开报导[20-22]。本文采用液相烧结技术开展 TiC_p 增强 HCCI 复合材料的研制，重点探索 TiC_p 添加量对复合材料烧结致密化、显微组织演变和力学性能的影响规律，以期获得硬度和耐磨性媲美 WC 硬质合金的新型硬质材料。

1　实验材料与方法

1.1　原材料

实验选用 TiC 粉末和水雾化 HCCI 粉末作为原料粉末，采用 BT-9300H 型激光粒度分布仪对原料粉末粒度特性进行检测，得到 TiC 粉末平均粒径 D_{50} 为 0.49 μm，水雾化 HCCI 粉末 D_{50} 为 56.43 μm。铸铁粉末含 C 量在碳硫分析仪 (CS600，美国力可公司) 中测定，其他合金元素在直读光谱仪 (OES，SPECTRO，德国斯派克分析仪器公司) 中测定，基本成分检测结果见表 1。

表 1　高铬铸铁 (HCCI) 粉末基本化学成分

Table 1　Basic chemical composition of high chromium cast iron (HCCI) powder

Element	C	Cr	Mn	Si	Fe
Content/wt%	2.67	15.40	0.63	0.77	Balance

1.2　实验流程与方案

图 1 为实验流程图。先将 TiC 粉末和高铬铸铁粉末在研磨钵中进行初混，再将混好的粉末与钢球按照球料体积比为 1∶1 的比例倒入钢罐中放在滚筒球磨机上以 $0.6N_{cr}$(N_{cr}=42.4/$\sqrt{D}$，其中 D 为球磨罐的直径，单位为 m。) 的速度进行滚动球磨，球磨时间为 15 h。将 TiC_p 的添加量分别选定质量分数为 10wt%、15wt%、20wt%、25wt% 和 30wt%，以便研究添加量变化对显微组织和力学性能的影响规律。为使球磨混合粉末具有更好的压制性能，在其中添加质量分数为 1wt% 的丁苯橡胶作为成型剂。最后在 SFLS 两柱液压机 (泰州市荣美液压机械制造有限公司) 上通过模具对筛分好的粉末开展双向压制成形，压制压力为 300~400 MPa，压坯的尺寸为 80 mm×17 mm×13 mm。

采用液相烧结技术进行复合材料的制备。在

https://fmlxb.buaa.edu.cn

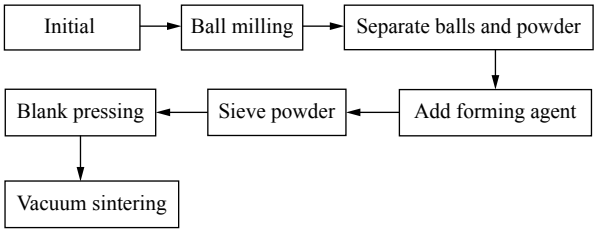


图 1　实验流程图

Fig. 1　Experimental flowchart

SW8 型真空烧结炉 (株洲盛元硬质合金设备制造有限公) 中进行，烧结真空度保持在 10 Pa 左右，保温时间统一为 90 min。通过改变烧结温度来研究坯样的致密化行为，并优化出烧结工艺。

1.3　表征方法

采用阿基米德原理测量烧结试样的密度。用 Wilson RB2000 全自动洛氏硬度计 (莱州华银试验仪器有限公司) 检测试样的硬度，每个样品测量 5 次后取平均值作为最终结果。烧结复合材料的抗弯强度和冲击韧性在 Instron3369 电子万能力学试验机 (美国英斯特朗公司) 和 XJ-40A 摆锤式冲击试验机 (百检金&广海公司) 上进行测试，分别使用 5 mm×5 mm×35 mm 和 10 mm×10 mm×50 mm 无缺口标准试样，分别取 3 次检测结果的平均值作为最终性能指标。利用 *D*8-advance 型 X 射线衍射仪 (XRD，布鲁克公司，Cu 靶，λ=0.15405 nm) 分析试样的物相组成。使用 TESCAN MIRA3 LMU 场发射扫描电镜 (TESCAN 公司) 观察分析试样的显微组织和冲击断口。

2　结果与讨论

2.1　TiC_p/HCCI 复合材料烧结致密化行为

图 2 为实验获得的 TiC_p/HCCI 复合材料密度随烧结温度的变化曲线。图 3 为 TiC_p 质量分数为 15wt%、烧结温度分别为 1 240℃ 和 1 255℃ 的试样。可知，各种成分烧结复合材料的密度均呈现随烧结温度提高先快速提高，然后达到一稳定区间的变化规律。由于 TiC_p 的理论密度为 4.93 g/cm^3，本实验用 HCCI 的理论密度约为 7.94 g/cm^3，因此复合材料密度随 TiC_p 含量的增加而降低。由肖平安等[23] 对烧结 15Cr 系亚共晶高铬铸铁的研究可知，未添加 TiC_p 的 15Cr 系亚共晶 HCCI 的优化烧结温度为 1 215℃，而添加 TiC_p 后复合材料的优化烧结温度约为 1 230℃，两者产生了 15℃ 左右的温差。这是由于随着烧结温度升高液相数量增加，TiC_p 作为硬质相分散在液相中阻碍了颗粒重排和元素扩散，只能通过升高温度产生更多的液相，才能全致密化烧结。实验发现过高的烧结温度会使试样发生“坍塌”现象[24]，此时样品密度会有略微的下降趋势，且坍塌的样品无法保持压坯初始的形状，无法在实际应用中满足生产要求。

表 2 为不同 TiC_p 添加量的 TiC_p/HCCI 复合材料经过 1 230℃×90 min 烧结后的相对密度。其中将 TiC_p 和 15Cr 系 HCCI 的理论密度分别选定为 4.93 g/cm^3 和 7.94 g/cm^3，相对密度计算公式为

$$\rho = \frac{1}{\dfrac{m_1}{\rho_1} + \dfrac{m_2}{\rho_2}} \tag{1}$$

式中，ρ_1、m_1 和 ρ_2、m_2 分别为 TiCp 和 HCCI 的理论密度和对应的质量分数。由表 2 可知，TiC_p 添加量为 10wt%~20wt% 时复合材料在 1 230℃ 进

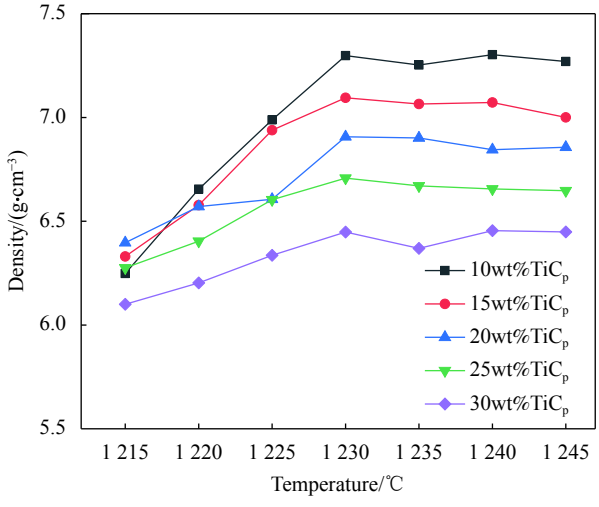


图 2　TiC_p/HCCI 复合材料烧结试样密度随温度变化曲线

Fig. 2　Effect of sintering temperature on the density of TiC_p/HCCI composites



图 3　TiC_p 质量分数为 15wt%、烧结温度分别为 1 240℃ 和 1 255℃ 的 TiC_p/HCCI 试样

Fig. 3　TiC_p/HCCI samples with TiC_p mass fraction of 15wt% and sintering temperature of 1 240℃ and 1 255℃

行烧结能够达到全致密化 (全致密化指相对密度≥97.5%)，而后继续提高添加量，相对致密度开始逐步降低；这可能是由于 TiC_p 含量过多时，在烧结过程中形成的熔融金属液不足以保证充分渗入到 TiC_p 密集的区域，导致复合材料的孔隙度上升，使相对密度下降。通过上文对 TiC_p/HCCI 复合材料致密度变化规律的研究得出，各个成分复合材料的烧结温度均应该控制为≥1 230℃。为此，我们将下文中各种成分复合材料的烧结温度统一为 1 230℃。

表 2　烧结 TiC_p/HCCI 复合材料的相对密度

Table 2　Relative densities of sintered TiC_p/HCCI composites

TiC_p content/wt%	10	15	20	25	30
ρ_1/(g·cm^{-3})	7.30	7.10	6.91	6.71	6.45
ρ_2/(g·cm^{-3})	7.48	7.27	7.08	6.89	6.71
ρ/%	97.59	97.66	97.59	97.38	96.13

Notes: ρ_1—True density; ρ_2—Theoretical density; ρ—Relative density.

2.2　TiC_p/HCCI 复合材料相组成与显微组织

图 4 是不同 TiC_p 含量 TiC_p/HCCI 复合材料的 XRD 图谱。可知，虽然 TiC_p 添加量发生改变，但是 TiC_p/HCCI 复合材料的衍射图峰位不变，主要由马氏体、M_7C_3 碳化物、TiC_p 碳化物及少量奥氏体组成。随着 TiC_p 含量增加，可看出不但 37°、42°和 61°左右的 TiC 峰明显增强，而且 65°与 82.5°左右的马氏体峰及 44°左右的马氏体和 M_7C_3 碳化物复合峰也明显增强。说明提高 TiC_p 加入量有一定的促进马氏体和 M_7C_3 碳化物形成的作用，有利于进一步提高复合材料的硬度。

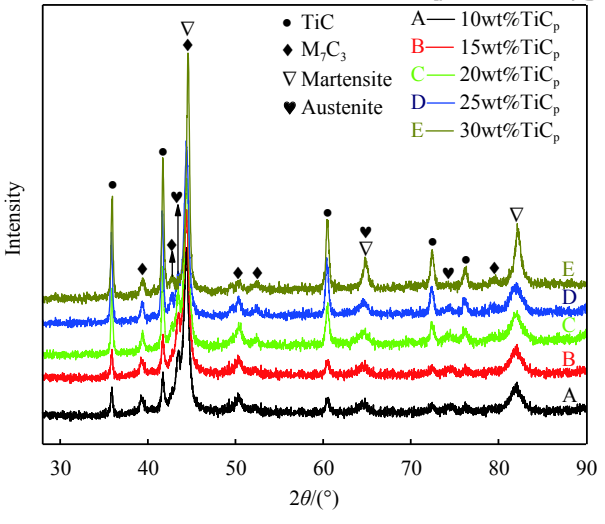


图 4　不同 TiC_p 含量 TiC_p/HCCI 复合材料的 XRD 图谱

Fig. 4　XRD patterns of TiC_p/HCCI composites with different TiC_p contents

图 5 为不同 TiC_p 含量的 TiC_p/HCCI 复合材料的 SEM 图像。可知，随 TiC_p 添加量的增多，在复合材料中由于 TiC_p 沿晶界分布，形成的网状结构逐渐明显，将原本连续的基体分割成许多孤立的岛状物，TiC_p 颗粒的分布则由原来分散的不规则聚集团块逐步变成连片的网状结构。显然，TiC_p 网状结构的形成会对 M_7C_3 碳化物的析出与生长及 TiC_p/HCCI 复合材料的强度与韧性产生重大影响。可以发现，随着 TiC_p 添加量的增多，岛状基体团块晶粒越来越小，析出了越来越多的 M_7C_3 碳化物。

图 6 为 TiC_p 含量为 20wt% 时 TiC_p/HCCI 复合材料的 EDS 面扫描图像。可知，Ti 元素对应分布在图 6(a) 中的深灰色和黑色小圆点处，Cr 元素对应浅灰色区域，而 C 元素则分布在除 Fe 元素之外的深灰色和浅灰色两个区域的合并处，Fe 元素的富集区与 Ti 元素的富集区正好错开，Ti 元素的富集区也有少量的 Fe 元素。由图 4 可知，复合材料主要由马氏体、M_7C_3 碳化物、TiC 碳化物及少量奥氏体组成。因此 Ti 和 C 两种元素富集的区域对应的是 TiC 相，即图 6(a) 中连成网状的深灰色区域和黑色小圆点对应的应该是 TiC 硬质相；Cr 元素和 C 元素富集的区域对应 M_7C_3 碳化物相，即图 6(a) 中浅灰色区域对应是 M_7C_3 碳化物；Fe 富集的区域对应马氏体和奥氏体，即图 6(a) 中白色区域对应马氏体相和奥氏体相。因此，印证了图 5 关于几个相的分布及变化推测。

2.3　TiC_p/HCCI 复合材料力学性能

图 7 为烧结态 TiC_p/HCCI 复合材料的硬度与冲击韧性随 TiC_p 添加量的变化曲线。可知，随 TiC_p 添加量的逐渐增多，硬度先逐步上升，到达 25wt% 时达到最大值 HRC 67.2，此时复合材料的

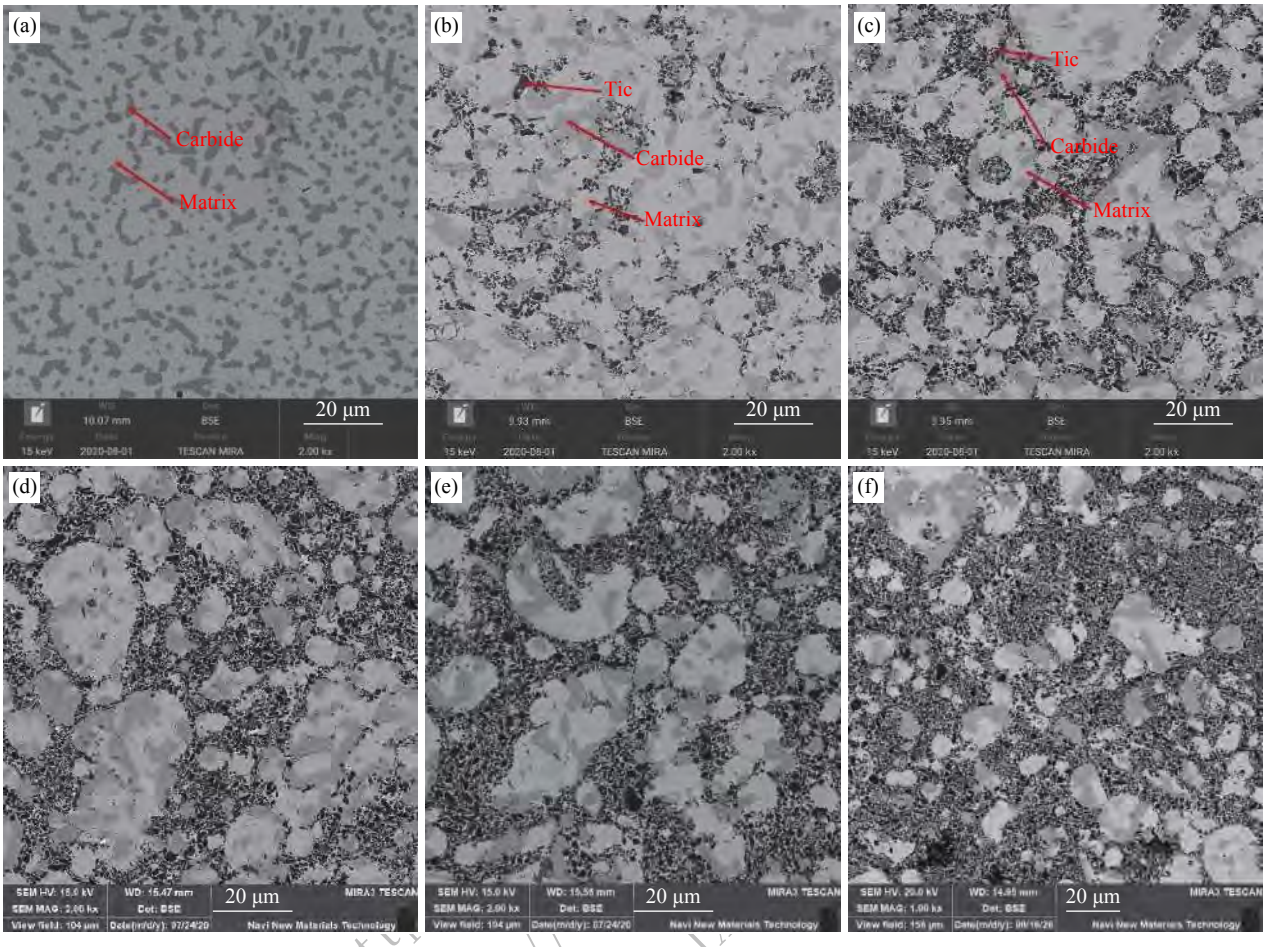


图 5 TiC_p/HCCI 复合材料的 SEM 图像

Fig. 5 SEM images of TiC_p/HCCI composites

((a) 0wt%; (b) 10wt%; (c) 15wt%; (d) 20wt%; (e) 25wt%; (f) 30wt%)

硬度相比较于不添加 TiC_p 的 HCCI 的硬度提高 12.8%；但是继续提高 TiC_p 添加量至 30wt% 时硬度反而急速下降。韧性随 TiC_p 含量的增加呈线性下降变化规律。硬度先上升是由于 TiC_p 加入后在复合材料中成为颗粒强化的硬质点，提高了复合材料抵抗外来硬质材料从表面侵入的能力；由 TiC_p/HCCI 复合材料的 XRD 图谱可知随 TiC_p 含量的增加，复合材料的马氏体、M_7C_3 碳化物和硬质相 TiC 的峰值都增强，说明 TiC_p 的加入具有促进基体中 M_7C_3 和马氏体的生成作用，而 M_7C_3、马氏体和 TiC 都属于强度与硬度高但韧性较差的相，这三种增强相数量的增多促使复合材料的整体硬度得到明显提升，韧性则发生线性下降。而在韧性一定的前提下，金属材料的耐磨性可以由材料的硬度来衡量，因此，只要保证复合材料的韧性和所要替代的硬质合金的韧性在一个数量级上，尽可能的提高复合材料的硬度，则很有可能得到最初预想的更低成本但性能可与某些硬质合金相媲美的优质耐磨金属复合材料。当 TiC_p 添加量达到 30wt% 时硬度反而下降，这是由于复合材料的致密度不够，如表 2 所示，此时的相对致密度仅为 96.13%，材料中孔隙率增大，导致复合材料整体硬度下降。

图 8 为 TiC_p 含量对 TiC_p/HCCI 复合材料抗弯强度的影响。可知，材料的抗弯强度随 TiC_p 的增加而下降，在 TiC_p 添加量为 10wt%~20wt% 之间下降趋势相对比较平缓，当 TiC_p 添加量大于 20wt% 后呈急剧下降趋势。这主要是由于随 TiC_p 增多，高强度与硬度的脆性相与基体的体积比明显变大，原本均匀分散在 HCCI 基体中的 TiC_p 团块，随其含量的增多逐渐变成连续的网状，将基体分隔成孤岛，由原来的金属基体包围 TiC_p 团块演变成网状的硬质颗粒包围基体孤岛；故烧结制品的抗弯强度与冲击韧性总体呈现下降的趋势；先缓慢下降后快速下降说明在 15wt%~20wt% 的添加量之间存在 TiC_p 连续网状结构形成的临界添加量。

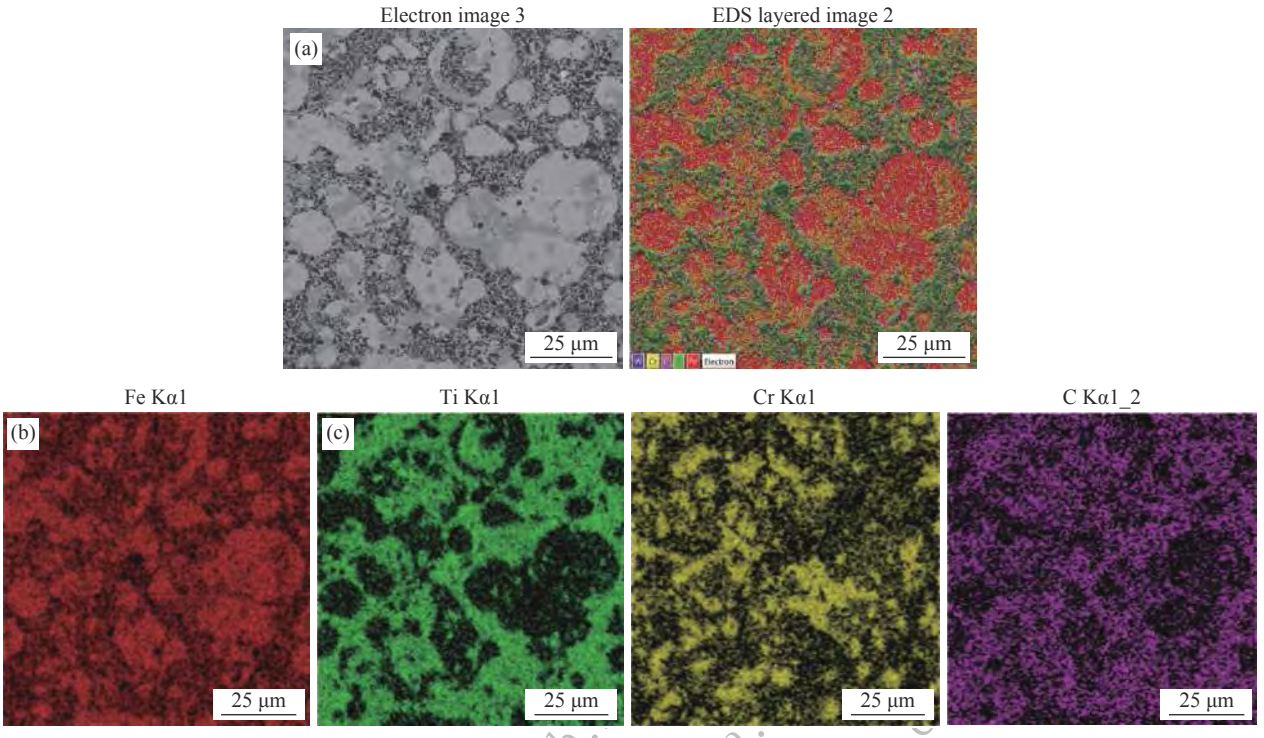


图 6　TiC$_p$ 含量为 20wt% 的 TiC$_p$/HCCI 复合材料的 EDS 图象

Fig. 6　EDS images of TiC$_p$/HCCI composite with 20wt% TiC$_p$

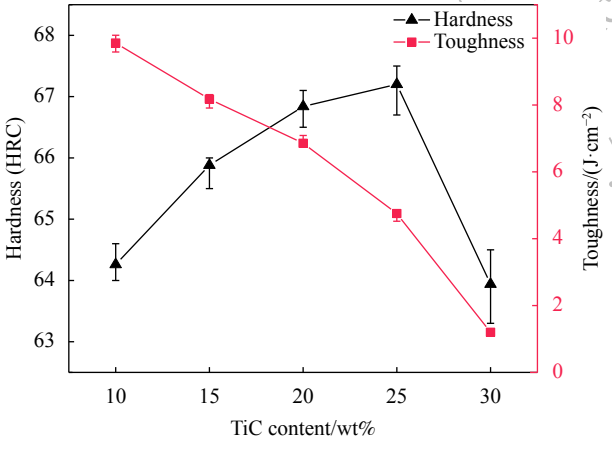


图 7　TiC$_p$ 含量对 TiC$_p$/HCCI 复合材料硬度和冲韧的影响

Fig. 7　Effect of TiC$_p$ content on hardness and toughness of TiC$_p$/HCCI composites

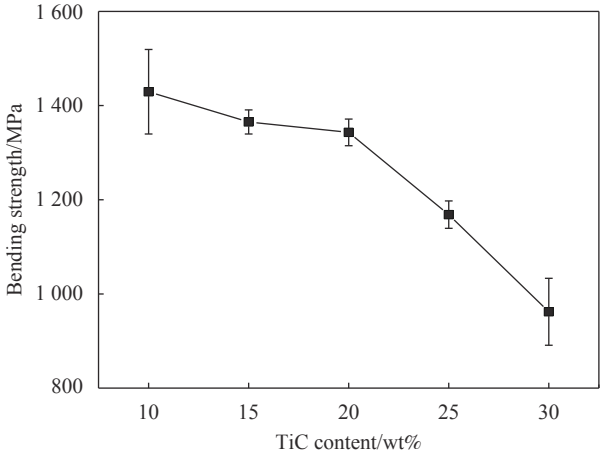


图 8　TiC$_p$ 含量对 TiC$_p$/HCCI 复合材料弯曲强度的影响

Fig. 8　Effect of TiC$_p$ content on bending strength of TiC$_p$/HCCI composites

3　TiC$_p$/HCCI 复合材料断口分析

图 9 为含 15wt% TiC$_p$ 复合材料的抗弯强度试样断口 EDS 图谱。可以看出，尺寸较大的光滑表面 1 区域 Cr 含量和 Fe 含量较多，结合 XRD 结果分析，确定该区域应为复合材料的 M_7C_3 碳化物的所处位置；尺寸较小呈圆形状的深色 2 区域 Ti 含量最高，为 TiC$_p$ 富集区。颜色较深的圆形状 3 区域处 Ti 含量最多，Fe 和 Cr 的含量也偏多，可能为 M_7C_3 碳化物和 TiC$_p$ 颗粒的交界处。

图 10 为不同 TiC$_p$ 含量的 TiC$_p$/HCCI 复合材料的抗弯强度试样断口的 SEM 图像。可以看出，断口主要由解理面构成；图 10(a)、图 10(b) 和图 10(c) 显示，在 M_7C_3 碳化物附近存在少量较深的韧窝，韧窝周围形成具有塑性变形的撕裂棱，并且随 TiC$_p$ 含量的增多，解理面之间亮白色的撕裂棱数量减少；而图 10(d) 和图 10(e) 表明，在 TiC$_p$ 富集

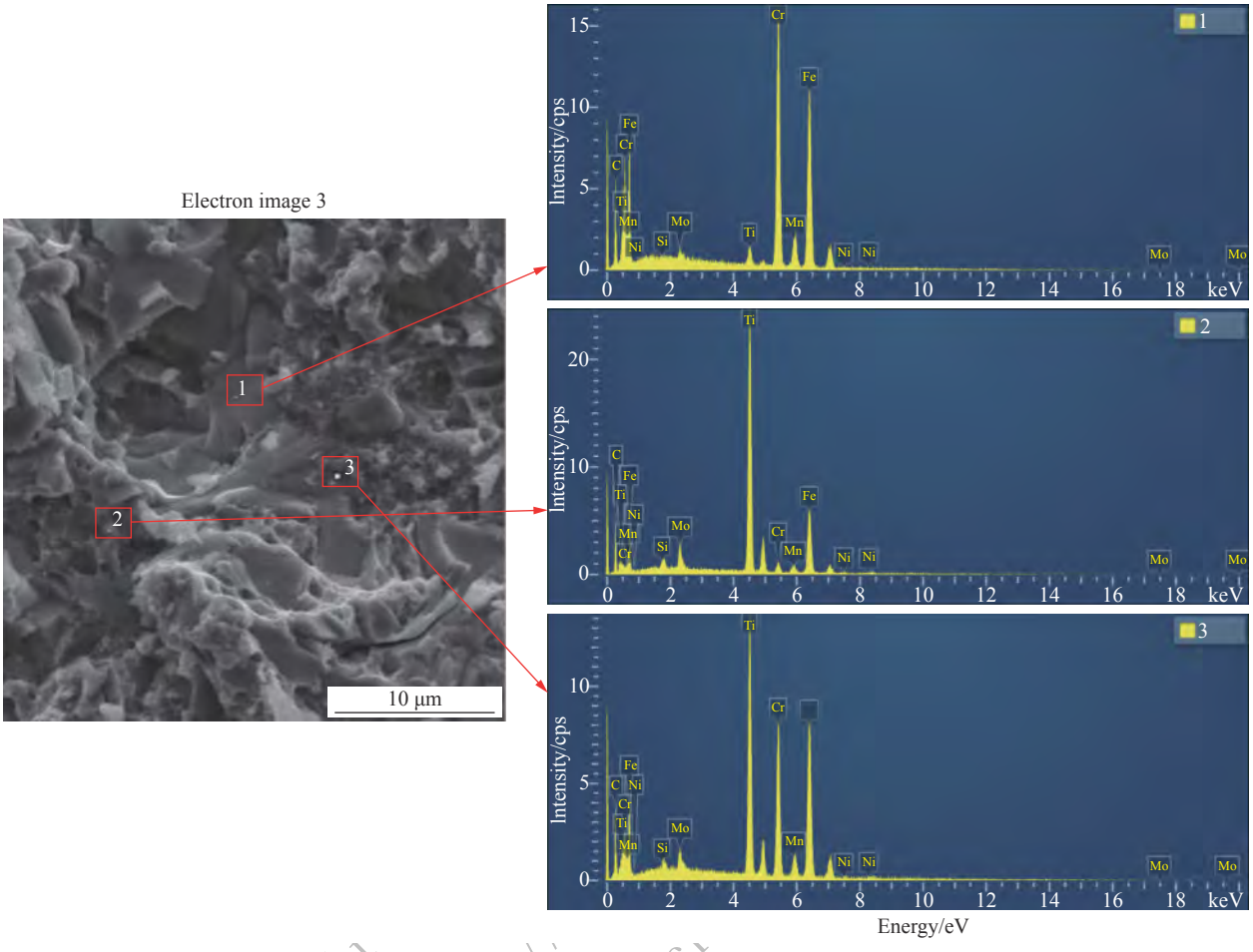
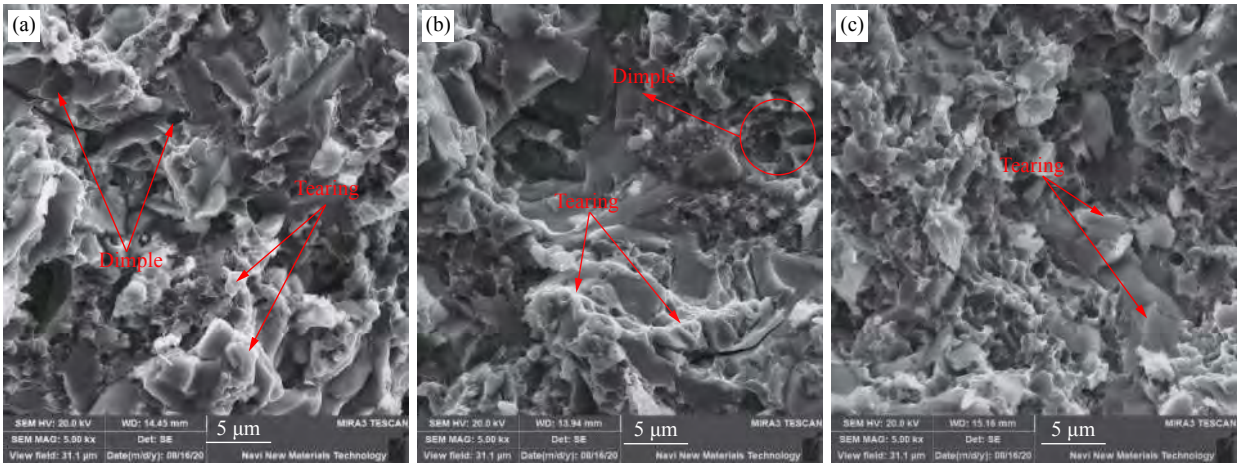


图 9　含 15wt%TiC_p 的 TiC_p/HCCI 复合材料的 EDS 图谱

Fig. 9　EDS spectra of TiC_p/HCCI composite with 15wt% TiC_p

的区域中主要为尺寸较细小的穿晶断裂，M_7C_3 区域则表现为准解理断裂，但并未出现如图 10(a)、图 10(b) 和图 10(c) 中的韧窝断裂，因此断口类型应为由韧窝断裂、准解理断裂和穿晶断裂构成的混合断裂。解理断裂和穿晶断裂是典型的脆性断裂，韧窝断裂为韧性断裂的特征[25]，因此材料宏观性能表现为在 TiC_p 添加量为 10wt%~20wt% 时抗弯强度缓慢下降，而超过 20wt% 之后则出现急剧降低。根据以上分析，随着 TiC_p 含量的增多，复合材料的断口形貌由脆韧性混合断裂转变为脆性断裂，这种变化可能是 TiC 脆性相在显微组织中连续分布或 TiC_p 与金属基体的界面结合强度变差



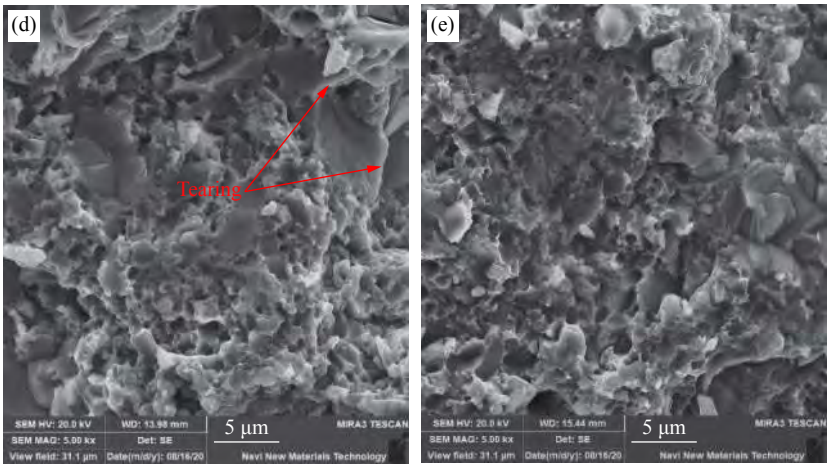


图 10　不同 TiC_p 含量的 TiC_p/HCCI 复合材料抗弯断口 SEM 图像

Fig. 10　SEM images of flexural fracture surface of TiC_p/HCCI composites with different TiC_p contents ((a) 10wt%; (b) 15wt%; (c) 20wt%; (d) 25wt%; (e) 30wt%)

造成的。

4　结 论

(1) 采用液相烧结技术成功制备了最高相对密度为 97.66% 的 TiC_p 增强高铬铸铁复合材料，复合粉体具有良好的烧结性能。其构成相为 TiC、M_7C_3 型碳化物、马氏体和少量奥氏体。

(2) 随着 TiC_p 添加量增大，相组成中的马氏体和 M_7C_3 碳化物数量增多；金属基体逐步呈孤岛状，并在其中析出越来越多的 M_7C_3 型碳化物，同时 TiC_p 也逐步呈连续网状分布；复合材料的整体硬度得到明显提升，冲击韧性和抗弯强度则出现不同程度的下降。

(3) 当 TiC_p 添加量为 20wt% 时烧结态 TiC_p 增强高铬铸铁复合材料具有最佳综合力学性能。此时硬度为 HRC 66.8，冲击韧性为 6.86 J/cm^2，抗弯强度为 1 343.10 MPa。当 TiC_p 添加量为 25wt% 时硬度达到最大值 HRC 67.20。

参考文献：

[1] 贾成厂, 孙兰. 工业的牙齿—硬质合金(1)[J]. 金属世界, 2011(4)：7-9.
JIA Chengchang, SUN Lan. Industrial teeth—Cemented carbide(1)[J]. Metal World, 2011(4)：7-9(in Chinese).

[2] 范安平, 肖平安, 李晨坤, 等. TiC基钢结硬质合金的研究现状[J]. 粉末冶金技术, 2013, 31(4)：298-303.
FAN Anping, XIAO Ping'an, LI Chenkun, et al. Research status of TiC-based steel-bonded cemented carbide[J]. Powder Metallurgy Technology, 2013, 31(4)：298-303(in Chinese).

[3] 顾金宝, 高建, 时凯华, 等. 矿用WC-Co梯度硬质合金的制备及应用研究现状[J]. 稀有金属与硬质合金, 2019, 47(4)：83-88.
GU Jinbao, GAO Jian, SHI Kaihua, et al. Preparation and application research status of WC-Co gradient cemented carbide for mining[J]. Rare Metals and Cemented Carbides, 2019, 47(4)：83-88(in Chinese).

[4] 魏世忠, 徐流杰. 钢铁耐磨材料研究进展[J]. 金属学报, 2020, 56(4)：523-53.
WEI Shizhong, XU Liujie. Research progress of steel wear-resistant materials[J]. Acta Metallurgica Sinica, 2020, 56(4)：523-53(in Chinese).

[5] TABRETT C P, SARE I R, GHOMASHCHI M R. Microstructure-property relationships in high chromium white iron alloys[J]. International Materials Reviews, 1996, 41(2)：59-82.

[6] DOGAN O N, HAWK J A, LAIRD G. Solidification structure and abrasion resistance of high chromium white irons[J]. Metallurgical and Materials Transactions A, 1997, 28(6)：1315-1327.

[7] HANLON D N, RAINFORTH W M, SELLARS C M. The effect of spray forming on the microstructure and properties of a high chromium white cast iron[J]. Journal of Materials Science, 1999, 34(10)：2291-2301.

[8] FILIPOVIC M, KAMBEROVIC Z, KORAC M, et al. Microstructure and me-chanical properties of Fe-Cr-C-Nb white cast irons[J]. Materials & Design, 2013, 47：41-48.

[9] HUANG, Tian-xing, et al. Microstructure and wear properties of SiC woodceramics reinforced high-chromium cast iron[J]. Ceramics International, 2020, 46(3)：2592-2601.

[10] 刘相熠, 郑开宏, 罗铁钢, 等. 自生TiC铁基复合材料的三体磨

http://fhclxb.buaa.edu.cn

料磨损性能的工艺探究[J]. 铸造技术, 2018, 39(5)：976-979.
LIU Xiangyi, ZHENG Kaihong, LUO Tiegang, et al. Process research on the three-body abrasive wear performance of in-situ TiC iron-based composites[J]. Foundry Technology，2018，39(5)：976-979(in Chinese).

[11] 董晓蓉, 郑开宏, 王娟, 等. 铸造烧结法制备(Ti, W)C表面增强铁基复合材料[A]. 中国复合材料学会、杭州市人民政府. 第三届中国国际复合材料科技大会论文集[C]. 北京: 中国复合材料学会, 2017: 7.
DONG Xiaorong, ZHENG Kaihong, WANG Juan, et al. Preparation of (Ti, W)C surface-reinforced iron-based composites by casting and sintering method[A]. Chinese Society for Composite Materials, Hangzhou Municipal People's Government. The 3rd China International Composites Technology Conference Proceedings[C]. Beijing: China Society for Composite Materials: China Society for Composite Materials, 2017: 7(in Chinese).

[12] 王娟, 郑开宏. ZTA颗粒增强铁基复合材料的高温磨料磨损性能研究[J]. 热加工工艺, 2018, 47(10)：101-105, 109.
WANG Juan, ZHENG Kaihong. Research on high temperature abrasive wear performance of ZTA particle reinforced iron-based composites[J]. Hot Working Technology，2018，47(10)：101-105, 109(in Chinese).

[13] 姜吉鹏, 李世波, 胡树郡, 等. 添加TiC对高铬铸铁性能的影响[J]. 稀有金属材料与工程, 2020, 49(2)：701-705.
JIANG Jipeng, LI Shibo, HU Shujun, et al. The effect of adding TiC on the properties of high chromium cast iron[J]. Rare Metal Materials and Engineering，2020，49(2)：701-705(in Chinese).

[14] 周玉成, 魏世忠, 徐流杰, 等. Al_2O_3颗粒增强钢铁基复合材料的研究进展[J]. 热加工工艺, 2010, 39(20)：87-90.
ZHOU Yucheng, WEI Shizhong, XU Liujie, et al. Research progress of Al_2O_3 particle reinforced steel matrix composites[J]. Hot Working Technology，2010，39(20)：87-90(in Chinese).

[15] BOCANEGRA-BERNAL M H. Hot isostatic pressing (HIP) technology and its applications to metals and ceramics[J]. Journal of Materials Science，2004，39(21)：6399-6420.

[16] GU J H, XIAO P G, SONG J Y, et al. Sintering of a hypoeutectic high chromium cast iron as well as its microstructure and properties[J]. Journal of Alloys and Compounds，2018，740：485-491.

[17] 李忠涛, 肖平安, 顾景洪, 等. 烧结Cr15高铬铸铁组织与性能的研究[J]. 材料科学与工艺, 2020, 28(01)：7-16.
LI Zhongtao, XIAO Ping'an, GU Jinghong, et al. Research on the structure and properties of sintered Cr15 high chromium castiron[J]. Materials Science and Technology，2020，28(01)：7-16(in Chinese).

[18] LEON C A, DREW R A L. Preparation of nickel-coated powders as precursors to reinforce MMCs[J]. Journal of Materials Science，2000，35(19)：4763-4768.

[19] OZBEN T, KILICKAP E, CAK1R O. Investigation of mechanical and machinability properties of SiC particle reinforced Al-MMC[J]. Journal of Materials Processing Technology，2008，198(1-3)：220-225.

[20] 汝娟坚, 贺涵. 陶瓷增强钢铁基复合材料中基体与陶瓷的选择[J]. 科技创新与应用, 2019(17)：127-128.
RU Juanjian, HE Han. The choice of matrix andceramics in ceramic reinforced steel matrix composites[J]. Science and Technology Innovation and Application，2019(17)：127-128(in Chinese).

[21] 卢瑞青, 肖平安, 宋建勇, 等. 新型烧结高铬铸铁的冲击磨粒磨损性能[J]. 粉末冶金材料科学与工程, 2018, 23(1)：70-77.
LU Ruiqing, XIAO Ping'an, SONG Jianyong, et al. Impact abrasive wear resistance of a new type of sintered high chromium cast iron[J]. Materials Science and Engineering of Powder Metallurgy，2018，23(1)：70-77(in Chinese).

[22] 郭继伟, 刘钦雷, 荣守范, 等. 碳化钛系钢结硬质合金的研究现状[J]. 铸造设备与工艺, 2010(1)：48-54.
GUO Jiwei, LIU Qinlei, RONG Shoufan, et al. Research status of titanium carbide series steel-bonded cemented carbide[J]. Foundry Equipment and Technology，2010(1)：48-54(in Chinese).

[23] 肖平安, 肖璐琼, 顾景洪, 等. 15Cr系亚共晶高铬铸铁的烧结制备与性能研究[J]. 湖南大学学报(自然科学版), 2019, 46(12)：58-64.
XIAO Ping'an, XIAO Luqiong, GU Jinghong, et al. Sintering preparation and properties of 15Cr hypoeutectic high chromium cast iron[J]. Journal of Hunan University (Natural Science Edition)，2019，46(12)：58-64(in Chinese).

[24] 周瑞. 粉末冶金M3: 2高速钢烧结行为及力学性能研究[D]. 哈尔滨工业大学, 2008.
ZHOU Rui. Research on sintering behavior and mechanical properties of powder metallurgy M3: 2 high speed steel[D]. Harbin Institute of Technology, 2008(in Chinese).

[25] ZHANG X, SUN Y, NIU M, et al. Microstructureand mechanical behavior of in situ TiC reinforced Fe_3Al(Fe-23Al-3Cr) matrix composites by mechanical alloying and vacuum hot-pressing sintering technology[J]. Vacuum，2020，180：109544.

https://fhclxb.buaa.edu.cn

复合材料学报
Acta Materiae Compositae Sinica
第 38 卷 第 9 期 9 月 2021 年
Vol. 38 No. 9 Sep 2021

DOI：10.13801/j.cnki.fhclxb.20201214.001

钆螯合氧化钨纳米复合材料的制备及光热性能

高晓飞[1]，李雪姣*[1,2]，刘东岳[1]，陈国龙[1]，付海洋[1]，董丽敏[1]
（1.哈尔滨理工大学 材料科学与化学工程学院，哈尔滨 150040；2.苏州巨峰电气绝缘系统股份有限公司，苏州 215000）

摘 要：采用溶剂热法，以氯化钨 (WCl_6) 为原料制备氧化钨 ($W_{18}O_{49}$) 纳米粒子，进一步利用微乳液法合成钆 (Gd) 螯合氧化钨 ($W_{18}O_{49}$-DTPA/Gd) 纳米复合材料。通过 XRD、SEM、TEM 对其结构和形貌进行表征，结果表明样品的结晶度高，分散性好，梭形形貌，长约为 640 nm，宽约为 160 nm 左右，W 和 Gd 元素均匀的分布于样品中。对 $W_{18}O_{49}$-DTPA/Gd 的光热性能进行测试，采用 808 nm 近红外光照射 10 min 时，样品的水溶液温度可升高到 46.9℃，满足光热治疗癌症的温度要求，而对照组纯水的温度几乎无变化。样品同时具有电子计算机断层扫描 (CT) 成像功能，成像效果随着浓度增加而加强，与纯 $W_{18}O_{49}$ 相比，成像效果无明显变化。与人正常干细胞 (LO2 细胞) 共培养 24 h，在不同的样品浓度下细胞存活率仍在 85% 以上。

关键词：氧化钨；溶剂热法；微乳液法；CT 成像；光热性能
中图分类号：TB3333 **文献标志码**：A **文章编号**：1000-3851(2021)09-2965-06

Preparation and photothermal properties of gadolinium chelated tungsten oxide nanocomposite

GAO Xiaofei[1], LI Xuejiao*[1,2], LIU Dongyue[1], CHEN Guolong[1], FU Haiyang[1], DONG Limin[1]
(1. School of Materials Science and Engineering, Harbin University of Science and Technology, Harbin 150040, China;
2. Suzhou Jufeng Electrical Insulation System CO. LTD., Suzhou 215000, China)

Abstract: $W_{18}O_{49}$ nanoparticles were first prepared by solvothermal method using tungsten chloride (WCl_6) and gadolinium (Gd) nitrate ($Gd(NO_3)_3{\cdot}6H_2O$) as raw materials, then the gadolinium chelated tungsten oxide ($W_{18}O_{49}$-DTPA/Gd) nanocomposites were fabricated by microemulsion method. The structure and morphology were characterized by XRD, SEM and TEM. The results reveal that samples possess high crystallinity, good dispersion, spindle morphology the length is about 640 nm and the width is about 160 nm. And the W and Gd elements are distributed in the samples uniformly. The test of photothermal properties show that the temperature of the aqueous solution can increase to 46.9 C under the near-infrared light of 808 nm for 10 min that can meet the requirement of photothermal treatment of cancer. At the same time, the temperature of the pure water in the control group hardly changes. In addition, the samples also have computer tomography (CT) imaging function, the imaging effect is strengthened with the increase of the concentration. Compared with pure $W_{18}O_{49}$, the imaging effect has no obvious change. After co-cultured with samples for 24 h, The Human normal stem cells (LO2) survival rate is still above 85% at different sample concentrations.

Keywords: tungsten oxide; solvothermal method; microemulsion method; CT image; photothermal property

收稿日期：2020-09-27; **录用日期**：2020-12-05；**网络首发时间**：2020-12-14 13:50:47
网络首发地址：https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20201214.001
基金项目：中国博士后科学基金 (2019M651940)；黑龙江省普通本科高等学校青年创新人才培养计划 (2018204)；黑龙江省科学基金项目 (QC2017056)
通信作者：李雪姣，博士，讲师，硕士生导师，研究方向为无机纳米功能材料的可控合成及其在生物、催化等领域的应用
Email：lixuejiao@hrbust.edu.cn

引用格式：高晓飞，李雪姣，刘东岳，等. 钆螯合氧化钨纳米复合材料的制备及光热性能 [J]. 复合材料学报，2021，38(9)：2965-2970.
GAO Xiaofei, LI Xuejiao, LIU Dongyue, et al. Preparation and photothermal properties of gadolinium chelated tungsten oxide nanocomposite[J]. Acta Materiae Compositae Sinica, 2021, 38(9): 2965-2970(in Chinese).

https://fhclxb.buaa.edu.cn

近年来，癌症已经成为威胁人类健康的重大疾病之一。传统的治疗方法如手术、化疗、放疗等具有一定的局限性，通常会给患者带来身体与精神的双重痛苦[1-4]。光热治疗是一种采用近红外波段激光照射肿瘤部位，利用光热转换剂的热效应产生的高温杀死癌细胞的新方法。比起传统疗法，光热疗法具有创伤小、选择性高、治疗效率高和毒副作用小等优势，被人们日益关注[5-6]。目前，对于近红外区域 (700~1 000 nm) 的光子，生物组织在此区域的吸收最弱，被称为“生物组织光学窗口”，理论上是进行光热治疗的最佳激发光区域[7]。在光热治疗中如能对病灶部位进行实时追踪反馈将有助于提高治疗效率。电子计算机断层扫描 (CT) 成像技术是利用精确准直的 X 射线束扫描生物组织，利用生物体内部器官与组织对射线产生不同的衰减作用，探测器接收，扫描数据经计算机处理后得到生物组织内部的三维图像，可对病灶部位实时诊断成像表达[8]。因此开发一种集诊断和治疗于一体的光热诊疗剂用于光热治疗癌症具有重大意义[9-10]。

非化学计量比氧化钨 (WO_{3-x}) 在光催化、电化学和光热治疗领域被广泛研究[11-12]。$W_{18}O_{49}$ 是一种以单相存在的混合价态氧化钨，稳定性好，结构中存在大量的氧空位，可产生局部表面等离子体共振效应，在近红外区域具有很强的光吸收和光热转换能力[13-15]。同时钨元素的原子序数大，可实现 CT 成像诊断功能[16-17]。过渡族金属的生物毒性可能限制了其实际应用，可通过与其他有机物结合形成螯合物的方式将其有效固定来解决上述问题[18-19]。Liao 等[20] 采用一锅法合成 Bi-二乙烯三胺五乙酸 (DTPA) 造影剂，并成功地应用于高质量的体内肾脏成像和胃肠道 CT 成像及吸引人的光谱 CT 成像，同时 Bi-DTPA 造影剂可以迅速从体内排出，避免了由于在体内长期滞留而引起的潜在副作用。Li等[21] 合成了近红外光敏剂吲哚菁绿 (ICG) 的衍生物，然后与 9-氨基酸环肽 iRGD 复合。为了确保在肿瘤治疗过程中的生物安全性，进一步与 DTPA/Gd 进行复合。Xu 等[22] 通过聚乙二醇交联剂将 DTPA/Gd 共轭到聚多巴胺 (PDA) 包覆的 Fe_3O_4/Au 上，合成了一种用于多模分子成像引导的异质纳米结构 (Fe_3O_4/Au-PDA-PEG-DTPA/Gd)。Fe_3O_4/Au-PDA-PEG-DTPA/Gd 具有良好的生物相容性、高光热转换效率、优异的 MRI/CT 成像功能。

基于以上考虑，本文采用微乳液法制备 $W_{18}O_{49}$-DTPA/Gd 纳米复合材料，探究其在 808 nm 近红外光照射下的光热性能、体外成像功能及生物相容性，以期获得一种光热同步成像的诊疗剂。

1 实验材料及方法

1.1 原材料

氯化钨 (WCl_6)、六水合硝酸钆 ($Gd(NO_3)_3·6H_2O$) 购于阿拉丁试剂公司；正丙醇 (C_3H_7OH，天津市富宇精细化工有限公司)；二乙烯三胺五乙酸 (DTPA，美国西格玛试剂公司)；三乙胺 ($C_6H_{15}N$)、N-二甲基甲酰胺 (DMF) 购于国药集团化学试剂有限公司；三羟甲基氨基甲烷盐酸盐 (Tris-HCl，克拉玛尔试剂公司)。所有试剂均直接使用，未经进一步纯化处理。实验用水为去离子水。

X′ Pert PRO MPD 型 X 射线衍射仪 (XRD，荷兰帕纳科公司)；Sirion200 型扫描电子显微镜 (SEM，荷兰菲利普公司)；JEM-2100 型透射电子显微镜 (TEM，日本电子株式会社)；808 纳米半导体激光器 (宁波远明激光技术有限公司)；

1.2 样品制备

1.2.1 $W_{18}O_{49}$-DTPA/Gd 纳米复合材料的合成

首先采用文献 [23] 报道的溶剂热法制备 $W_{18}O_{49}$ 纳米粒子，溶剂为正丙醇，在 180℃ 下反应 24 h，产物真空干燥得到蓝色粉末。向一定量的 DMF 和三乙胺混合溶液中加入 100 mg 的 $W_{18}O_{49}$ 和 230 mg 的 DTPA，N_2 保护下反应 12 h。反应产物在 8 000 rpm 下离心，分别用含 1% 的三乙胺的 DMF 溶液、无水乙醇、去离子水进行洗涤，保存于50mL、1mol/L 的 Tris-HCl 溶液中。接下来称取 150 mg $Gd(NO_3)_3·6H_2O$ 加入 100 mL 三口烧瓶中，加入上述产物溶液在常温 N_2 保护下反应 12 h。将反应产物离心用离子水洗涤 3 次，真空 60℃ 下干燥 8 h 得到最终样品。

1.2.2 CT 成像测试

测试在室温 19~23℃ 下进行，取不同浓度的 $W_{18}O_{49}$ 和 $W_{18}O_{49}$-DTPA/Gd 纳米粒子的水溶液分别置于 2 mL 离心管中，后放入 X 射线计算机体层摄影设备 (CT，Alexion TSX-034A，东芝医疗系统株式会社) 中进行测试。

1.2.3 光热性能测试

在 Nicolet iS10 型傅立叶变换红外光谱仪 (FTIR，美国赛默飞世尔科技公司) 中利用 808 nm 近红外光照射样品溶液，在室温下用希玛 AB750

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

红外测温枪 (香港西格玛科技有限公) 每隔 1 min 测试溶液温度并记录测试数据。激光功率为 0.85 W/cm^2，测试时间为 10 min。

1.2.4 生物相容性测试

采用 LO2 人体肝细胞，向 96 孔板中加入不同浓度 (10、20、50、100 和 200 μg/mL) 的 $W_{18}O_{49}$-DTPA/Gd 的培养基溶液，在 37℃、5% 的 CO_2 环境下再培养 24 h。配制 5 mg/mL 的 MTT 培养基原液，并在装有不同浓度样品的孔板中分别加入 20 μL 的 MTT 原液。孔板用铝箔遮盖避免光直接照射，37℃ 温度下培养 4 h。每孔加入 100 μL 的 DMSO 取代原培养基。在 10 min 后，采用 Stat Fax-3200 酶标仪 (美国 AWARENESS 公司) 读取数据，检测波长为 570 nm。

1.2.5 微观形貌测试

采用 X′ Pert PRO MPD 型 X 射线衍射仪 (XRD，荷兰帕纳科公司)、Sirion200 型扫描电子显微镜 (SEM，荷兰菲利普公司) 和 JEM-2100 型透射电子显微镜 (TEM，日本电子株式会社) 对样品的微观形貌进行观察。

2 结果与讨论

2.1 物相分析

图 1 是采用微乳液法制备 $W_{18}O_{49}$-DTPA/Gd 纳米材料的 XRD 图谱。可以看出，样品与纯相 $W_{18}O_{49}$ 的标准 PDF 卡片 (JCPDS 71-2450) 的衍射峰基本吻合，说明成功制备出 $W_{18}O_{49}$-DTPA/Gd 纳米晶。$W_{18}O_{49}$-DTPA/Gd 在 2θ=23.1°处存在较强的衍射峰，对应于 (010) 晶面，且衍射峰强度很高，表明晶体可能沿着 (010) 晶面生长。由于表面 DTPA/Gd 的存在，$W_{18}O_{49}$ 纳米粒子的晶格周期性被破坏，晶体边缘产生了晶格畸变，使衍射峰的位置稍微发生了偏移。样品的相对结晶度利用下式并通过 jade 软件拟合，得到相对结晶度约为 18%。

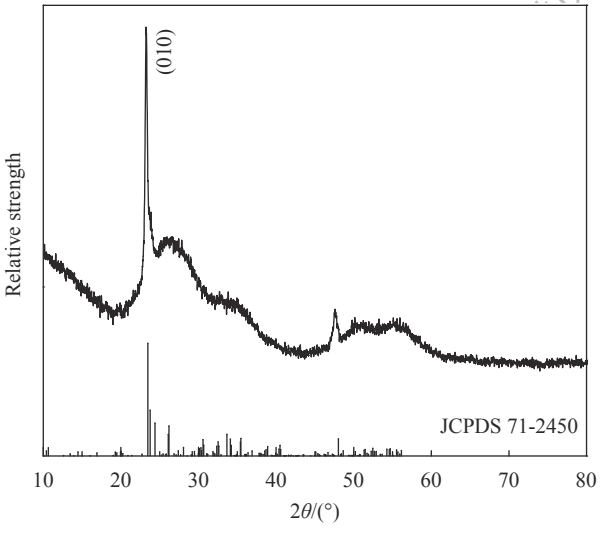


图 1 氧化钨 ($W_{18}O_{49}$)-二乙烯三胺五乙酸 (DTPA)-钆 (Gd) 的 XRD 图谱和 $W_{18}O_{49}$ 的标准 PDF 卡

Fig. 1 XRD patterns of tungstic oxide ($W_{18}O_{49}$)-diethylenetriamine pentaacetic acid (DTPA)-gadolinium (Gd) and the standard PDF cards for $W_{18}O_{49}$

$$X_c = \frac{I_c}{(I_c + KI_a)} \tag{1}$$

式中：I_c 为样品结晶部分衍射积分强度；I_a 为样品非晶部分衍射积分强度；K 为样品结晶部分和非结晶部分单位质量的相对散射因子。

2.2 微观形貌

图 2(a) 是 $W_{18}O_{49}$-DTPA/Gd 的 SEM 图像。可以看出，$W_{18}O_{49}$-DTPA/Gd 纳米粒子为梭形，分散性较好无明显团聚现象，长约为 640 nm，宽在 160 nm 左右。为了更好地表征样品中 Gd 元素的分布情况，对样品进行 EDS 元素分析。图 2(b) 为 $W_{18}O_{49}$-DTPA/Gd 纳米粒子聚集体的 SEM 图像。图 2(c)、图 2(d) 是样品中 W 和 Gd 元素的 EDS 能谱图。可以看出 W 和 Gd 元素均匀的分布于样品中，进一步表明 DTPA/Gd 成功修饰在基体 $W_{18}O_{49}$ 表面。

图 3 是 $W_{18}O_{49}$-DTPA/Gd 样品的 TEM 图像。可以看出，形貌为长约为 630 nm，宽约为 167 nm 的梭形，同时纵向的纳米线规则排布。在样品上端可以明显的观察到 $W_{18}O_{49}$-DTPA/Gd 的聚集体。图 3 中的插图 $W_{18}O_{49}$-DTPA/Gd 纳米粒子的局部放大图。观察到 $W_{18}O_{49}$ 基体外表面包覆有 DTPA/Gd 物质。

2.3 光热性能

在 808 nm 的近红外光照射下，研究样品的体外光热性能。如图 4 所示，采用的激光功率为 0.85 W/cm^2，光照 10 min 得到样品的升温曲线。从图中可以看出激光照射 1 min 时，$W_{18}O_{49}$-DTPA/Gd 样品的水溶液升温速度较快，溶液温度从 24.5℃ 升至 36.1℃，在激光照射 10 min 时温度达到 46.9℃。而纯水对照组，在激光照射 10 min 内的温度变化在 23.9~25.3℃，未发生明显升温。由于肿瘤组织和细胞耐热性较差，在 42~45℃ 时，肿瘤细胞可以被杀死而不损伤周围正常组织细胞。在相同浓度下纯 $W_{18}O_{49}$ 的光热性能较好于 $W_{18}O_{49}$-DTPA/Gd 样品。以上结果表明 $W_{18}O_{49}$-DTPA/Gd 具有良好的光热转换能力，满足光热治疗癌症的温度要求。

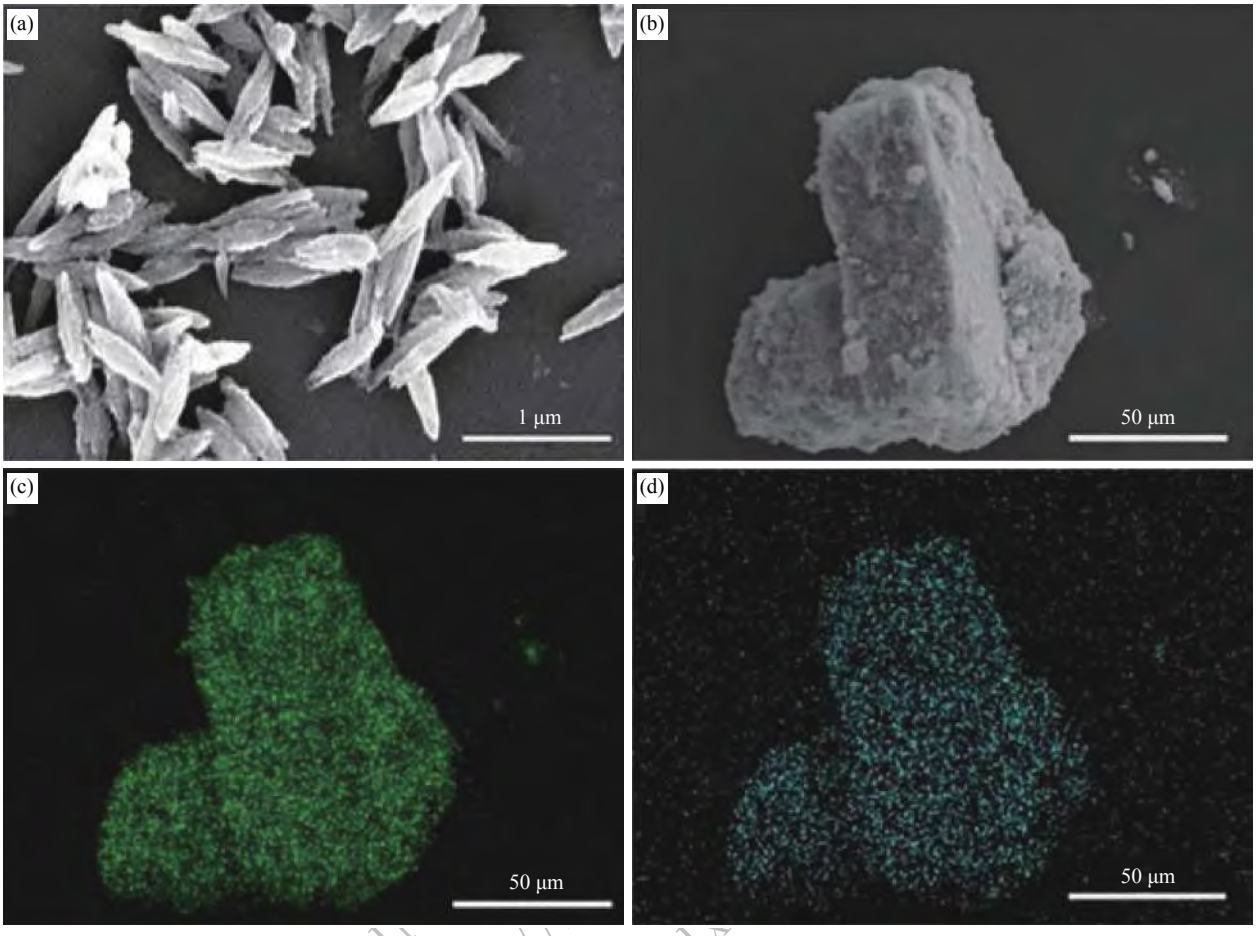


图 2　$W_{18}O_{49}$-DTPA/Gd 的 SEM 图像和 EDS 能谱图: (a, b) $W_{18}O_{49}$-DTPA/Gd；(c) W 元素分布；(d) Gd 元素分布

Fig. 2　SEM images and EDS spectrum of $W_{18}O_{49}$-DTPA/Gd: (a, b) $W_{18}O_{49}$-DTPA/Gd; (c) W element distribution; (d) Gd element distribution

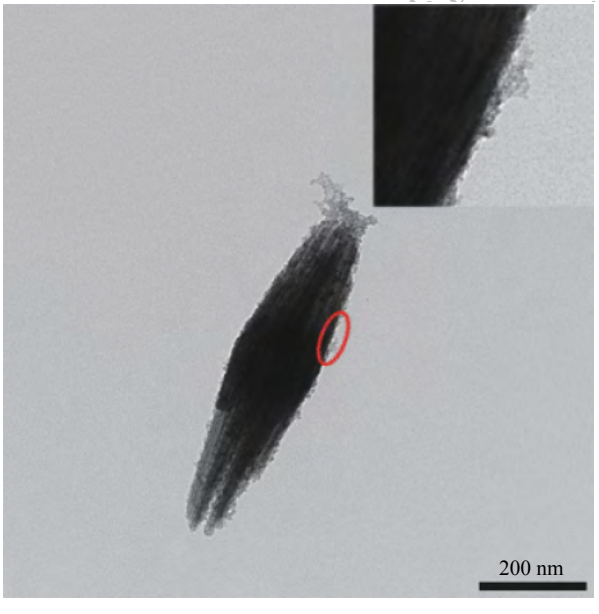


图 3　$W_{18}O_{49}$-DTPA/Gd 的 TEM 图像

Fig. 3　TEM images of $W_{18}O_{49}$-DTPA/Gd

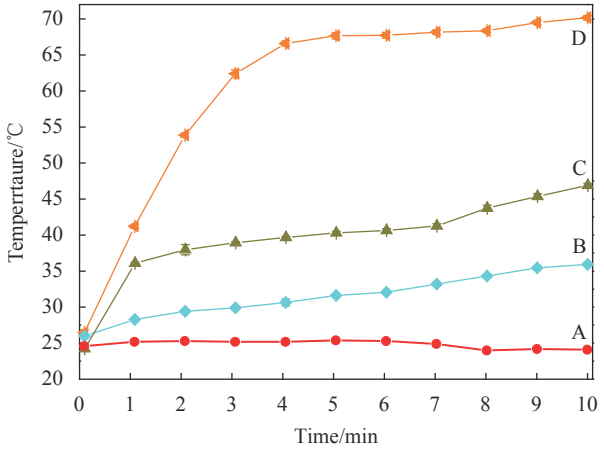


图 4　$W_{18}O_{49}$-DTPA/Gd 和 $W_{18}O_{49}$ 在 NIR-808 nm 下的光热性能: (a) 纯水；(b) 浓度为 0.1 mg/mL 的 $W_{18}O_{49}$-DTPA/Gd 水溶液；(c) 浓度为 1 mg/mL 的 $W_{18}O_{49}$-DTPA/Gd 水溶液；(d) 浓度 1 mg/mL 的 $W_{18}O_{49}$ 水溶液

Fig. 4　Photothermal performance of $W_{18}O_{49}$-DTPA/Gd and $W_{18}O_{49}$ at NIR-808 nm: (a) Pure water; (b) $W_{18}O_{49}$-DTPA/Gd aqueous solution with a concentration of 0.1 mg/mL; (c) $W_{18}O_{49}$-DTPA/Gd aqueous solution with a concentration of 1 mg/mL; (d) $W_{18}O_{49}$ aqueous solution with a concentration of 1 mg/mL

2.4 CT 成像性能

在光热治疗中，如能对病灶部位进行实时追踪反馈将有助于提高治疗效率。前期研究结果表明，应用高原子序数元素所合成的纳米材料通常表现出更优异的 CT 成像效果，钨的原子序数为 74，基于此进一步探究样品的 CT 成像功能。图 5 是 $W_{18}O_{49}$ 和 $W_{18}O_{49}$-DTPA/Gd 的 CT 成像对比图。可以看出，浓度均为 1 mg/mL 的 $W_{18}O_{49}$和 $W_{18}O_{49}$-DTPA/Gd 水溶液的 CT 成像图较暗，效果不明显，当浓度增加到 100 mg/mL 时样品成像亮度明显提高，成像效果依赖于样品浓度。在相同的浓度下，经过 DTPA/Gd 的修饰后，样品的成像效果无明显变化。结果表明 $W_{18}O_{49}$-DTPA/Gd 纳米复合材料具有良好的体外 CT 成像功能，是一种潜在的光热诊疗剂。

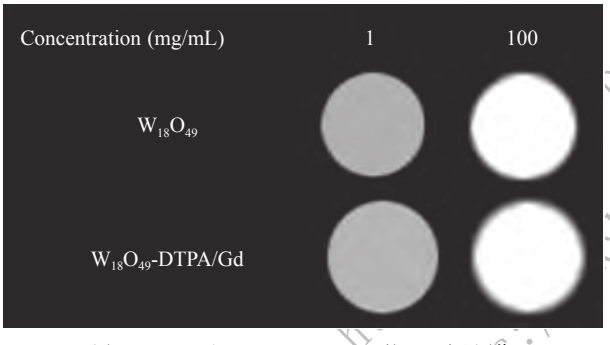


图 5 $W_{18}O_{49}$ 和 $W_{18}O_{49}$-DTPA/Gd 的 CT 对比图像

Fig. 5 CT contrast images of $W_{18}O_{49}$-DTPA/Gd and $W_{18}O_{49}$

2.5 生物相容性

作为生物医药领域应用的材料，首先要具备良好的生物相容性，本文采用 LO2 纤维细胞，利用标准 MTT 试验方法进行评价。图 6 是不同浓度(0-200 μg/mL)$W_{18}O_{49}$-DTPA/Gd 样品与 LO2 细胞在 pH=7.4 条件下共培养 24 h 的 MTT 图。可以看出，与 LO2 细胞共培养 24 h 后细胞的存活率普遍在 85% 以上，随着样品浓度的改变细胞的存活率变化范围在 87-93%，当样品浓度提高到 200 μg/mL 时，细胞存活率仍达到 93%。以上结果表明制备的样品具有良好的生物相容性，可以用于癌症治疗领域。

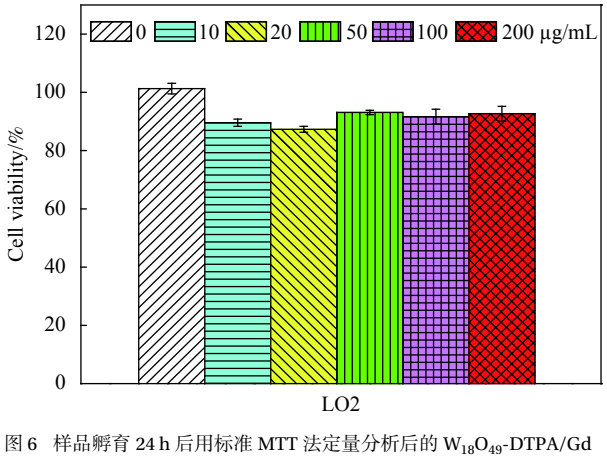


图 6 样品孵育 24 h 后用标准 MTT 法定量分析后的 $W_{18}O_{49}$-DTPA/Gd 样品 LO2 细胞生物相容性

Fig. 6 LO2 cells viability of $W_{18}O_{49}$-DTPA/Gd sample after incubating with samples for 24 h and quantitative assays by standard MTT method

3 结 论

(1) 采用溶剂热法制备 $W_{18}O_{49}$ 纳米粒子，后采用微乳液法一步合成梭形 $W_{18}O_{49}$-DTPA/Gd 纳米复合材料，制备得到的样品纯度高，分散性好，形貌均匀。

(2) 光热性能测试表明，采用 808 nm 近红外光照射 10 min 时，能够产生明显的升温效果，温度从室温升高到 46.9℃，同时具有 CT 成像功能。

(3) 通过与 LO2 细胞共培养的 MTT 结果显示在不同样品浓度下细胞的存活率达到 85% 以上，表明样品对人体正常细胞基本无损伤，具有较好的生物相容性。

参考文献：

[1] RAHMANIAN N, ESKANDANI M, BARAR J, et al. Recent trends in targeted therapy of cancer using graphene oxide-modified multifunctional nanomedicines[J]. Drug Target, 2017, 25(3): 202-215.

[2] 许广全, 刘德宝, 丁鹏飞, 等. 超声辅助制备β-磷酸三钙/Mg-Zn-Ca生物复合材料及性能[J]. 复合材料学报, 2019, 36(9): 2131-2138.
XU Guangquan, LIU Debao, DING Pengfei, et al. Ultrasonic aided fabrication and properties of β-tricalcium phosphate/Mg-Zn-Ca biocomposites[J]. Acta Materiae Compositae Sinica, 2019, 36(9): 2131-2138(in Chinese).

[3] SWEENEY S K, LUO Y, O'DONNELL M A, et al. Peptide-mediated targeting mesoporous silica nanoparticles: A novel tool for fighting bladder cancer[J]. Biomed. Nanotechnol, 2017, 13(2): 232-242.

[4] DAS M, NARIYA P, JOSHI A, et al. Carbon nanotube embedded cyclodextrin polymer derived injectable nanocarrier: A multiple faceted platform for stimulation of multidrug resistance reversal[J]. Carbohydrate Polymers, 2020, 247: 116751.

[5] ZUO H Q, TAO J X, SHI H, et al. Platelet-mimicking nanoparticles co-loaded with $W_{18}O_{49}$ and metformin alleviate tumor hypoxia for enhanced photodynamic therapy and photothermal therapy[J]. Acta Biomaterialia, 2018, 80:

296-307.

[6] MU J N, MENG X Y, CHEN L, et al. Highly stable and biocompatible $W_{18}O_{49}$@PEG-PCL hybrid nanospheres combining CT imaging and cancer photothermal therapy[J]. RSC Advances, 2017, 7(18): 10692-10699.

[7] SHAN L W, LIU Y T. Er^{3+}, Yb^{3+} doping induced core-shell structured $BiVO_4$ and near-infrared photocatalytic properties[J]. Industrial & Engineering, 2016, 416: 1-9.

[8] DIWAKAR M, KUMAR M. A review on CT image noise and its denoising[J]. Biomedical Signal Processing and Control, 2018, 42: 73-88.

[9] ZHOU M, LI J J, LIANG S, et al. CuS nanodots with ultrahigh efficient renal clearance for positron emission tomography imaging and image-guided photothermal[J]. Therapy ACS Nano, 2015, 9(7): 7085-7096.

[10] LI J C, HU Y, YANG J, et al. Hyaluronic acid-modified Fe_3O_4@Au core/shell nanostars for multimodal imaging and photothermal therapy of tumors[J]. Biomaterials, 2015, 38: 10-21.

[11] XU H Y, LI B, SHI T N, et al. Nanoparticles of magnetite anchored onto few-layer graphene: A highly efficient Fenton-like nanocomposite catalyst[J]. Journal of Colloid and Interface Science, 2018, 532: 161-170.

[12] 刘成宝, 唐飞, 朱晨, 等. WO_3-Ag/g-C_3N_4 Z型光催化材料的合成及其光催化性能[J]. 复合材料学报, 2021, 38(1): 209-220.
LIU Chengbao, TANG Fei, ZHU Chen, et al. Preparation and photocatalytic properties of WO_3-Ag/g-C_3N_4 Z-Scheme photocatalyst[J]. Acta Materiae Compositae Sinica, 2021, 38(1): 209-220(in Chinese).

[13] YANG Y Y, ZHANG X G, NIU C G, et al. Dual-channel charges transfer strategy with synergistic effect of Z-scheme heterojunction and LSPR effect for enhanced quasi-full-spectrum photocatalytic bacterial inactivation: new insight into interfacial charge transfer and molecular oxygen activation applied catalysis[J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2020, 264: 118465.

[14] DONG L M, LIU D Y, FU H Y, et al. Synthesis and photocatalytic activity of Fe_3O_4-WO_3-CQD multifunctional systemtions[J]. Journal of Inorganic and Organometallic Polymers and Materials, 2019, 29(4): 1297-1304.

[15] LIU P, WANG Y R, AN L, et al. Ultrasmall WO_{3-x}@γ-poly-l-glutamic acid nanoparticles as a photoacoustic imaging and effective photothermal-enhanced chemodynamic therapy agent for cancer[J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2018, 10(45): 38833-38844.

[16] GAO Y, WANG F, HUANG W, et al. Sn_xWO_3 as a theranostic platform for realizing multi-imaging-guided photothermal/photodynamic combination therapy[J]. Nanoscale, 2019, 11(7): 3300-3310.

[17] LIU Y L, JI X Y, LIU J H, et al. Tantalum sulfide nanosheets as a theranostic nanoplatform for computed tomography imaging-guided combinatorial chemo-photothermal therapy[J]. Advanced Functional Materials, 2017, 27(39): 1703261.

[18] NARMANI A, FARHOOD B, HAMED H A, et al. Gadolinium nanoparticles as diagnostic and therapeutic agents: Their delivery systems in magnetic resonance imaging and neutron capture therapy[J]. Journal of Drug Delivery Science and Technology, 2018, 44: 457-466.

[19] PETRAITIS V, PETRAITIENE R, JESSICA M V, et al. Amphotericin B penetrates into the central nervous system through focal disruption of the blood-brain barrier in experimental hematogenous *Candida* meningoencephalitis[J]. Antimicrob Agents Chemother, 2019, 63(12): e01626.

[20] LIAO W, LEI P, PAN J, et al. Bi-DTPA as a high-performance CT contrast agent for in vivo imaging[J]. Biomaterials, 2019, 230: 1-11.

[21] LI B, XIAO H, CAI M, et al. Molecular probe crossing blood-brain barrier for bimodal imaging-guided photothermal/photodynamic therapies of intracranial glioblastoma[J]. Advanced Functional Materials, 2020, 30(12): 1909117.

[22] XU F, LI X, CHEN H, et al. Synthesis of heteronanostructures for multimodality molecular imaging-guided photothermal therapy[J]. Journal of Materials Chemistry B, 2020, 8(44): 10136-10145.

[23] 朱江源, 梁浩, 刘芳, 等. 溶剂种类对$W_{18}O_{49}$微观形貌和光致发光性能影响的研究[J]. 化学工程师, 2017, 31(1): 1-3.
ZHU Jiangyuan, LIANG Hao, LIU Fang, et al. Study on the micro morphology and photoluminescence properties of $W_{18}O_{49}$ for the different solvent[J]. Chemical Engineer, 2017, 31(1): 1-3(in Chinese).

https://fhclxb.buaa.edu.cn

复合材料学报
Acta Materiae Compositae Sinica
第 38 卷 第 9 期 9 月 2021 年
Vol. 38 No. 9 Sep 2021

DOI：10.13801/j.cnki.fhclxb.20201124.001

叠层缝合结构碳纤维/Al 复合材料微观特征与高温弯曲性能

分享本文

兰泽宇，余欢*，徐志锋，王振军，蔡长春，冯景鹏
（南昌航空大学 轻合金加工科学与技术国防重点学科实验室，南昌 330063）

摘 要：将 M40J 碳纤维（C_f）以叠层缝合结构编织成预制体，采用真空气压浸渗工艺制备成 C_f/Al 复合材料。在高温环境（350℃、400℃）下进行三点弯曲测试试验，通过 SEM、TEM、EDS 和 XRD 对材料的元素分布、物相组成、微观组织和界面特征进行观察分析，研究其高温弯曲性能，探讨该种材料在高温环境下弯曲失效机制。结果表明，制备的 C_f/Al 复合材料基体与增强体界面轮廓清晰且结合紧密，材料内部基体受残余拉应力。C_f/Al 复合材料在 350℃ 时的弯曲强度和模量分别为 175.2 MPa 和 90.1 GPa，在 400℃ 时为 160.8 MPa 和 87.5 GPa；温度升高时叠层缝合结构 C_f/Al 复合材料的弯曲强度未出现大比例下降，其高温稳定性较其他编织结构更好。C_f/Al 复合材料在高温环境下弯曲失效时受拉伸、压缩共同作用，其失效方式是基体开裂及部分纤维断裂，主导因素为基体在高温下软化和材料界面结合强度下降。

关键词：高温；叠层缝合；微观组织；界面；弯曲强度；失效机制
中图分类号：TB333 **文献标志码**：A **文章编号**：1000-3851(2021)09-2971-10

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

Microscopic feature and high temperature bending properties of carbon fiber/Al composites with laminated stitch structure

LAN Zeyu , YU Huan* , XU Zhifeng , WANG Zhenjun , CAI Changchun , FENG Jingpeng
(Key Discipline Laboratory of Light Alloy Processing Science and Technology,
Nanchang Hangkong University, Nanchang 330063, China)

Abstract: The M40J carbon fiber (C_f) was woven into preform with laminated stitch structure, and the C_f/Al composites were prepared by the vacuum pressure infiltration method. The bending tests were carried out at high temperature (350℃, 400℃). The element distribution, phase composition, microstructure and interface characteristics were observed and analyzed by SEM, TEM, EDS and XRD. The bending properties of C_f/Al composites at high temperature were studied, and their failure mechanisms were discussed. The results show that the interface between matrix and reinforcement is clear and close. The matrix in the composites is subjected to residual tensile stress. The bending strength and modulus of C_f/Al composites at 350℃ are 175.2 MPa and 90.1 GPa, respectively, and are 160.8 MPa and 87.5 GPa at 400℃. The bending strength of C_f/Al composites with laminated stitch structure does not decrease significantly with the increasing temperature. The high temperature stability of C_f/Al composites with laminated stitch structure is better than that of other braided structures. When the material bending fails at high temperature, it is subjected to the combined effects of tension and compression. The failure modes are matrix cracking and partial fiber fracture. The main factors are matrix softening and decrease of interfacial bonding strength.

Keywords: high temperature; laminated stitch; microstructure; interface; bending strength; failure mechanism

收稿日期：2020-09-30；**录用日期**：2020-11-15；**网络首发时间**：2020-11-24 14:11:55
网络首发地址：https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20201124.001
基金项目：国家自然科学基金 (51765045)；航空科学基金 (2019ZF056013)；江西省自然科学基金 (20202ACBL204010)
通信作者：余欢，博士，教授，博士生导师，研究方向为先进材料及其加工技术 E-mail: yuhwan@163.com

引用格式：兰泽宇，余欢，徐志锋，等. 叠层缝合结构碳纤维/Al 复合材料微观特征与高温弯曲性能 [J]. 复合材料学报，2021，38(9)：2971-2980.
LAN Zeyu, YU Huan, XU Zhifeng, et al. Microscopic feature and high temperature bending properties of carbon fiber/Al composites with laminated stitch structure[J]. Acta Materiae Compositae Sinica, 2021, 38(9): 2971-2980(in Chinese).

碳纤维 (C_f)/Al 复合材料的比强度和比模量高，而且具有较高的导热系数和耐疲劳性，是非常有潜力的新型结构材料[1]，尤其在使用环境复杂恶劣的航空航天领域。用叠层缝合技术来制备增强体，编织工艺相对简单，而且克服了单向和层压结构层间性能弱和抗冲击性差的缺点，也可以编织成高强度薄壁预制体，还可以将不同结构的织物体进行缝合连接，从而得到所需的完整结构[2-5]。目前采用叠层缝合结构的 C/C 及 C/SiC 复合材料已用于飞机制动部件、固体火箭发动机喷嘴等[5]，对于 C_f/Al 复合材料还处于研究阶段，而且其高温环境下的性能研究较少。

对于复合材料的弯曲性能，Cai 等[6-7] 制备的三维针刺 C/SiC 弯曲强度约为 120 MPa 及三种基体改性的三维针刺复合材料 (C/C、C/C-B_4C 及 C/C-SiC) 弯曲强度分别为 98 MPa、200 MPa 和 140 MPa；三维针刺碳/环氧复合材料在 100℃ 时弯曲强度为 32.44 MPa[8]；三维四向玻璃纤维/环氧树脂复合材料的弯曲强度在 125℃ 时只有 20 MPa[9]；Li 等[10] 采用化学气相法制备了三维针刺 C/C 复合材料，其弯曲强度在室温时为 200.58 MPa，在 400℃ 时的弯曲强度为 137.42 MPa，在 600℃ 时为 53.82 MPa。上述无论树脂基复合材料还是陶瓷基复合材料在较高温度下其弯曲性能均较弱，在前期研究中，叠层缝合结构 C_f/Al 复合材料在室温下弯曲强度为 327 MPa，相较于树脂基及陶瓷基复合材料的弯曲性能表现出了很大优势，由此继续研究 C_f/Al 复合材料的高温弯曲性能很有意义。

环境温度对复合材料性能的影响，在通常情况下无论陶瓷基[10]、树脂基[8-9, 11] 还是铝基[12-14] 复合材料的强度均随着温度的升高而降低。Li 等[15] 研究了温度对单向结构 M40J$_f$/5A06Al 复合材料弯曲性能的影响，结果表明，室温至 200℃ 时复合材料的弯曲强度基本不受影响，当温度达到 300℃ 及以上时，复合材料的弯曲强度明显下降，而且纤维拔出长度、数量与复合材料的裂纹扩展及界面结合强度有着直接的关系。复合材料的失效方式有基体开裂、纤维断裂及基体/纤维界面脱粘，当温度变化时会对复合材料的失效方式及机制产生不同程度的影响。He 等[16] 通过建立弹塑性损伤模型及微观分析，得出三维四向结构环氧树脂基复合材料的破坏模式随温度的升高由纤维断裂主导变为基体断裂主导。Wang 等[17] 通过研究单向结构 C_f/Al 复合材料，发现纵向拉伸时界面粘合特性对宏观力学性能没有显着影响，纵向断裂主要由纤维破坏主导。Wang 等[18] 还对三维五向结构的 C_f/Al 复合材料进行了研究，得出材料制备时的界面反应程度对其室温及高温拉伸性能均有影响。综上所述叠层缝合结构的 C_f/Al 复合材料高温力学性能还未见有报道。

本试验以 ZL301 为基体合金，将 M40J 纤维采用叠层缝合结构编织成预制体，用真空气压浸渗工艺制备成 C_f/Al 复合材料。通过 SEM、TEM、EDS 及 XRD 对材料元素分布、物相组成、微观组织和界面特征进行观察，分析叠层缝合结构 C_f/Al 复合材料的微观特征。分别在 350℃ 和 400℃ 下对试样进行弯曲测试试验，研究其高温弯曲性能及温度变化对其弯曲性能的影响。进一步通过对弯曲断口形貌的观察，探讨材料在高温环境下的弯曲行为失效机制，从而完善叠层缝合结构 C_f/Al 复合材料的高温力学性能研究。

1 试验

1.1 原材料

试验所用基体材料为 ZL301，其主要化学成分见表 1。增强体材料为 6K 碳纤维 M40J，其主要性能参数见表 2。将预制体以叠层缝合工艺编织时，先将经向和纬向纤维束在 *XY* 平面内按照三上一下顺序织成斜纹网布状，再将纤维布在厚度方向上铺层并用 *Z* 向纤维将其缝合得到完整的预制体结构。叠层缝合编织工艺参数见表 3。图 1 为预制体实物图。

1.2 复合材料制备

根据试验所需材料大小设计纤维预制体的尺寸、石墨夹持模具及不锈钢封装模具。用高精度石墨模具将预制体固定，再用不锈钢板对预制体、

表 1 ZL301 合金的主要化学成分

Table 1 Chemical composition of matrix alloy ZL301

wt%

Alloy code	Mg	Si	Ti	Mn	Zn	Cu	Al
ZL301	9.5-11.0	0.3	0.15	0.15	0.15	0.1	Bal.

https://fhclxb.buaa.edu.cn
https://fhclxb.buaa.edu.cn

表 2 M40J 碳纤维 (C_f) 的性能参数

Table 2 Property index of M40J carbon fiber (C_f)

Type of fiber	Average diameter/μm	Tensile strength/MPa	Young's modulus/GPa	Density/(g·cm^{-3})
M40J	5	4 410	377	1.77

表 3 叠层缝合工艺参数

Table 3 Technological parameters of laminated stitch

Parameter	Value
Size of fabric/mm	180×200×5
Density of fabric/(fiber·cm^{-1})	Warp yarns: 6 Weft yarns: 2
Yarn specification	Warp yarns: 6K×2yarns Weft yarns: 6K×1yarn
Stitch fiber	Double yarns
Needled distance/mm	3
Volume fraction/vol%	50

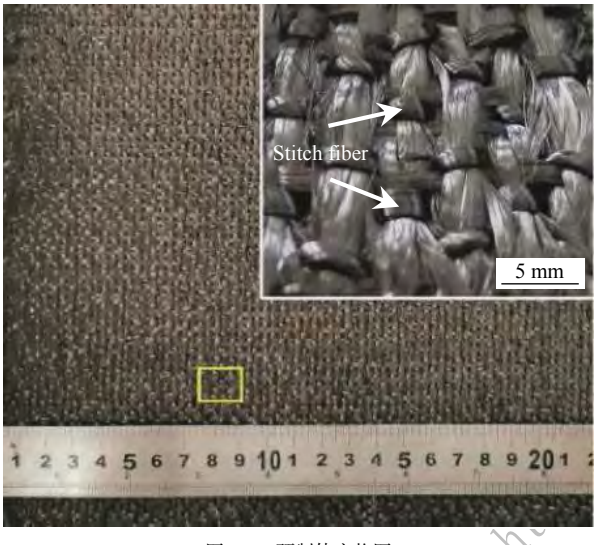
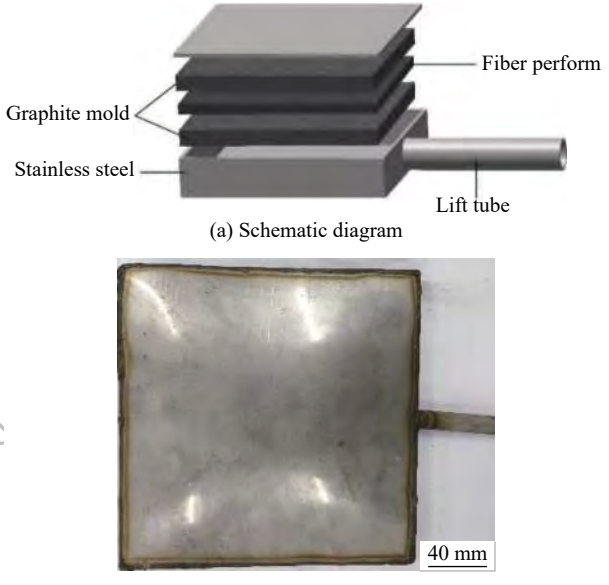


图 1 C_f 预制体实物图

Fig. 1 Factual picture of C_f

石墨模具进行固定、封装，并焊接一定长度的浸渗导液管，如图 2 所示。将铝锭加热融化，去除杂质，再将熔融的铝液和封装好的预制体分别放在真空气压浸渗设备的不同位置，然后将设备密闭，抽真空后充入保护气体 Ar，按照设定的温度将设备加热升温，最后通过控制气压将铝液冲压到封装体中与纤维预制体相结合，凝固冷却后制得 C_f/Al 复合材料。本试验所用真空气压浸渗设备采用集成控制模块，预制体与铝合金基体单独放置，可以独立控制增强体的预热温度及基体加热温度，同时也设有独立的气体控制开关，可精准控制气压参数，可抽真空并提供保护气体，避免铝合金及 C_f 在高温环境下发生氧化。本试验所用的真空气压浸渗设备见图 3。



(a) Schematic diagram

(b) Factual picture

图 2 封装示意图及实物图

Fig. 2 Schematic diagram and factual picture of packaged preform

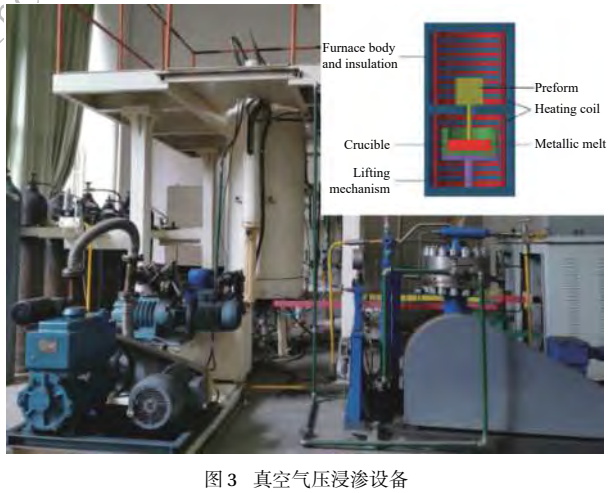


图 3 真空气压浸渗设备

Fig. 3 Vacuum pressure infiltration equipment

1.3 弯曲性能测试

弯曲性能测试参照 GB/T1449—2005 标准[19]，用电火花线切割机切割成尺寸为 150 mm×10 mm×5 mm 的试样，如图 4(a) 所示。在 INSTRON 5582 型电子万能材料试验机 (美国英斯特朗公司) 上用加热温控箱将试样加热到所需温度后保温 5 min，再施加载荷，采用三点加载方式，如图 4(b) 所示，

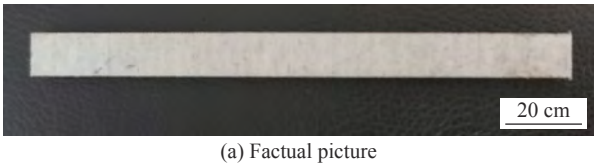
加载速率为 2 mm/min。为避免材料的离散性，测量 5 个试样取其平均值为最终值。根据下式计算在不同测试温度下复合材料的弯曲强度 δ 和弯曲模量 E：

$$\delta = \frac{3Pl}{2bh^2} \tag{1}$$

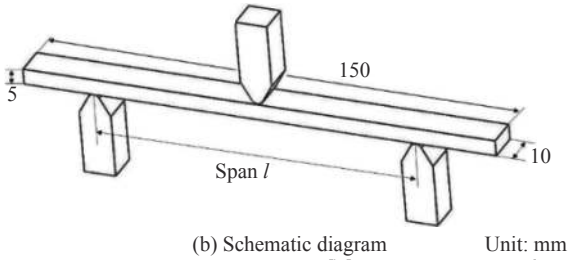
$$E = \frac{l^3 \cdot \Delta P}{4bh^3 \cdot \Delta S} \tag{2}$$

$$l = 16h \tag{3}$$

其中：P为弯曲破坏载荷；ΔP是载荷增量；ΔS是位移增量；l是跨距长度；b 和 h 分别是试样宽度和厚度，单位均为 mm。



(a) Factual picture



(b) Schematic diagram Unit: mm

图 4 C_f/Al 复合材料弯曲试样

Fig. 4 Bending specimen of C_f/Al composites

2 结果与分析

2.1 C_f/Al 复合材料元素分布与物相分析

图 5 为 C_f/Al 复合材料 EDS 图像，其中浅色区域为铝合金基体材料，较深色且呈椭圆形的区域为纤维增强体材料。可以看出 C_f/Al 复合材料主要是由 Al、C 及少量的 Mg 元素组成。Al、Mg 元素主要分布在基体材料中，同时在纤维增强体中也有微量分布，且从基体材料到纤维区域中心呈现下降趋势。C 元素主要分布在纤维增强体中，基体材料中稍有微量分布。从元素的分布状况可以看出 C_f 与 Al 在高温制备过程中发生了原子相互扩散。图 6 为 C_f/Al 复合材料的 XRD 图谱。可以看出 Al 相和 C 相的衍射峰较强，其含量较多，Al_4C_3 相和 Al_3Mg_2 相的衍射峰较弱，其含量较少，说明在制备复合材料的过程中，C、Al 和 Mg 发生反应生成了界面产物 Al_4C_3 及 Al_3Mg_2。适量的界面反应产物可使复合材料基体与增强体有效结合，而过量的 Al_4C_3 可使材料的力学性能减弱。复合材料在受到载荷时脆性的 Al_4C_3 可能由于界面结合力强而先于纤维发生断裂，进而可产生裂纹并在纤维及周围的基体中延伸，导致材料在较低应力下断裂[5, 20]。本试验用的基体材料为镁铝系合金，其中 Mg 元素可改善在浸渗过程中熔融铝液与纤维束之间的润湿性，并在一定程度上抑制 Al_4C_3 的生成[20-21]。

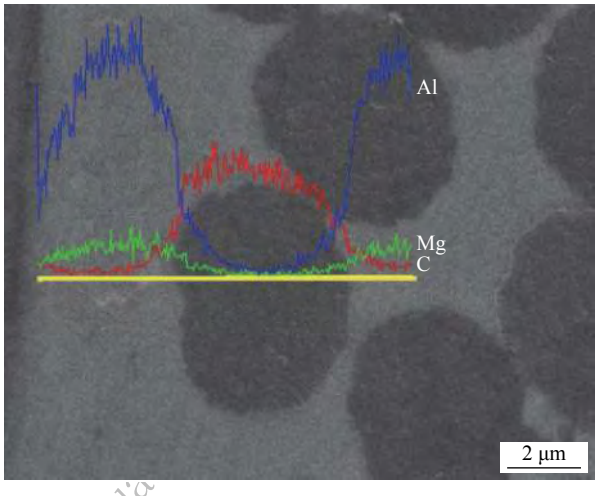


图 5 C_f/Al 复合材料 EDS 图像

Fig. 5 EDS image of C_f/Al composites

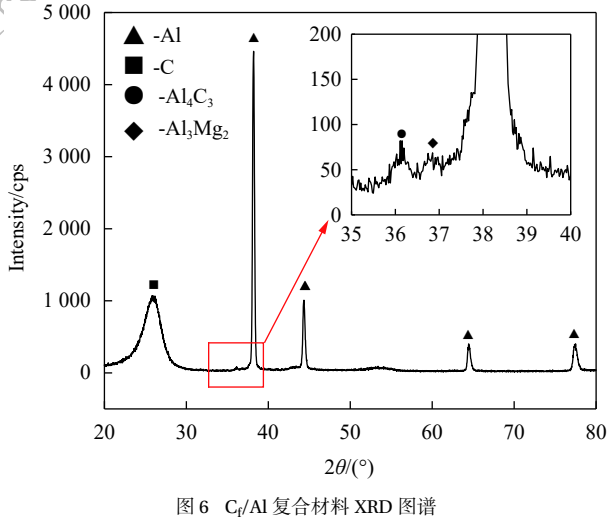


图 6 C_f/Al 复合材料 XRD 图谱

Fig. 6 XRD spectra of C_f/Al composites

2.2 C_f/Al 复合材料基体合金晶格常数

晶格常数的变化在一定程度上可反应材料内部晶体的受力状态变化等。利用 Jade 软件分析计算随复合材料制备时的铸态铝合金中 Al 的晶格常数和复合材料基体合金中 Al 的晶格常数，结果如表 4 所示，可以发现复合材料基体合金中 Al 的晶

格常数最大，铸态合金中Al的晶格常数次之。其原因是铸态铝合金中含有Mg元素，在高温下Mg在Al中溶解度变大，由于Mg原子半径大于Al原子半径，Al的晶格常数会随着Mg在Al中溶解度的增加而增大，故铸态铝合金中Al的晶格常数比纯铝的晶格常数大；另一方面因基体合金与增强体纤维的热膨胀系数存在差异，在制备时从高温到凝固冷却的过程中，二者体积收缩变化不一致使材料内部产生残余应力。铝合金的热膨胀系数大于C_f的热膨胀系数，冷却时铝合金的体积收缩量比C_f的收缩量大，基体相受拉应力作用，故复合材料基体合金中Al的晶格常数要高于铸态合金中Al的晶格常数。

表4 各材料中Al的晶格常数

Table 4 Lattice constants of Al in each material

Material	Aluminum	As-cast aluminum alloy	Matrix alloy of composite
Lattice constant/(10^{-10}m)	4.04940	4.07850	4.08450

2.3 C_f/Al复合材料微观组织与界面特征

材料的性能与其微观结构紧密相关。图7(a)、图7(b)为叠层缝合结构C_f/Al复合材料的SEM图像，可以发现纤维基本呈均匀分布，个别地方稍有轻微偏聚现象，铝合金完整的浸渗于纤维之间，且没有明显的孔洞及浸渗缺陷，说明本试验采用真空气压浸渗方法制备的叠层缝合结构C_f/Al复合材料完整性较好。图8为采用TEM图像和能谱仪观察到的叠层缝合结构C_f/Al复合材料界面形貌及元素分布。从图8(a)可以看出在纤维增强体与铝合金基体结合处界面轮廓清晰。对界面结合区域主要的元素进行面扫描分析，发现基体中的Mg元素向纤维聚集，在界面处形成了较明显的Mg元素富集区，说明基体与增强体发生了界面反应，从而生成了紧密结合界面。材料有效结合的界面可以均匀传递载荷，减少裂纹的产生、扩展及避免应力集中。

2.4 C_f/Al复合材料高温弯曲性能

图9为叠层缝合结构C_f/Al复合材料在350℃和400℃下的弯曲强度与模量。可知叠层缝合结构C_f/Al复合材料在350℃下的弯曲强度为175.2 MPa，弯曲弹性模量为90.1 GPa，在400℃下的弯曲强度为160.8 MPa，弯曲弹性模量为87.5 GPa。随着测试温度升高，叠层缝合结构C_f/Al复合材料的弯曲强度有所下降，且下降幅度约为8.22%；同时弯曲模量也呈下降趋势，且下降幅度约为2.89%。结合文献[12-13]及前期研究结果，通过对比不同编织结构的复合材料在高温环境下的弯曲强度，如图10所示，可知随着测试温度的升高(350~400℃)，2.5D浅交直联结构的弯曲强度下降41.4 MPa，下降幅度约为29.8%；三维五向下降75.7 MPa，幅度约为27.53%；三维正交下降60.0 MPa，幅度约为16.53%；叠层缝合结构比其他结构的弯曲强度下降幅度均要小。图11为四种不同编织结构C_f/Al复合材料实物图及纤维空间排布示意图。对于四种不同编织结构(2.5D浅交直联、三维正交、三维五向、叠层缝合)的C_f/Al复合材料，温度升高时叠层缝合结构C_f/Al复合材料的弯曲强度未出现大比例下降，其高温稳定性较其他编织结构的更好。

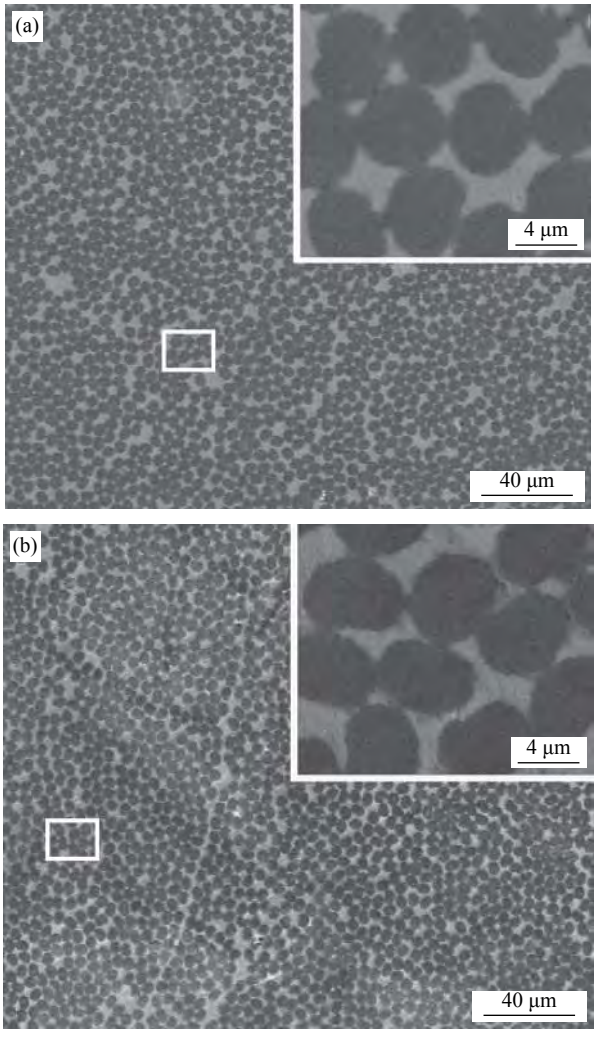


图7 C_f/Al复合材料的微观组织

Fig. 7 Microstructures of C_f/Al composites ((a) Warp; (b) Weft)

https://fhclxb.buaa

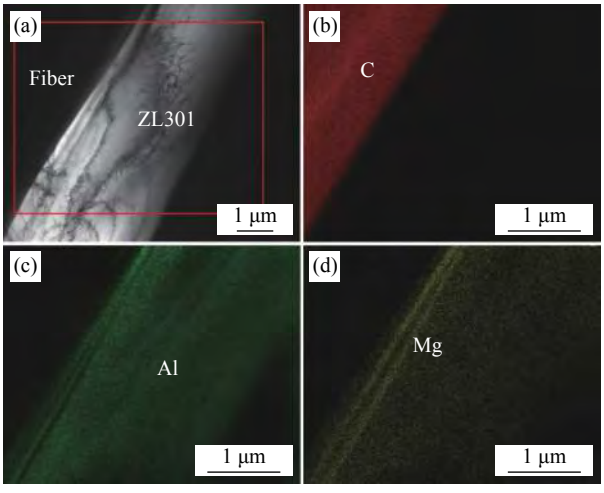


图 8 C_f/Al 复合材料的界面形貌及能谱分析图

Fig. 8 Interface morphologies and mapping analysis of C_f/Al composites ((a) Interface morphology of C_f/Al composites; (b) C; (c) Al; (d) Mg)

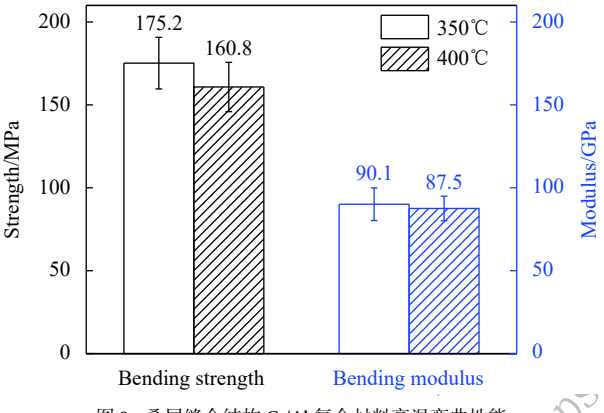


图 9 叠层缝合结构 C_f/Al 复合材料高温弯曲性能

Fig. 9 High temperature bending properties of C_f/Al composites with laminated stitch

根据三点弯曲载荷施加方式及弯曲变形的平面假设理论，弯曲试样的中性层上侧受挤压，而中性层下侧受拉伸，且距离中性层最远处所受应力最大。图 12 为叠层缝合结构 C_f/Al 复合材料的弯曲位移-载荷曲线图 (虚线处为载荷峰值)，其中试样 A(A1、A2、A3、A4、A5) 为测试温度在 350℃、试样 B(B1、B2、B3、B4、B5) 为测试温度在 400℃，试样 C(C1、C2、C3、C4、C5) 为测试温度在室温环境下。可以看出在弯曲载荷加载初始阶段，位移-载荷曲线呈现出一定的线性特征，在此过程中弯曲载荷主要由基体铝合金承担，材料在载荷作用下发生较均匀的弹性变形。随着载荷的增加，位移-载荷曲线逐渐呈现出非线性特征，此阶段基体铝合金发生较大的变形，在试样上侧受压处，

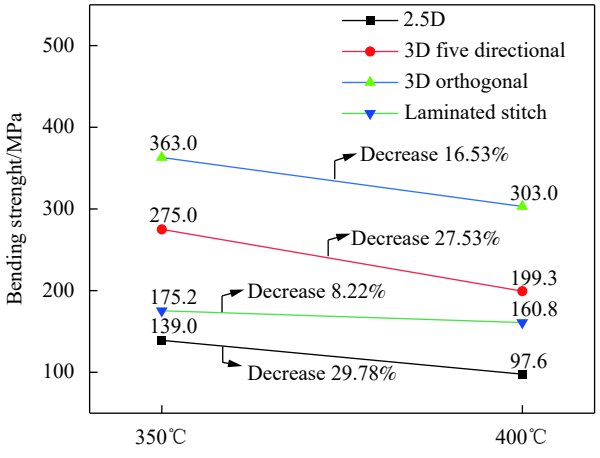


图 10 不同编织结构 C_f/Al 复合材料高温弯曲强度变化

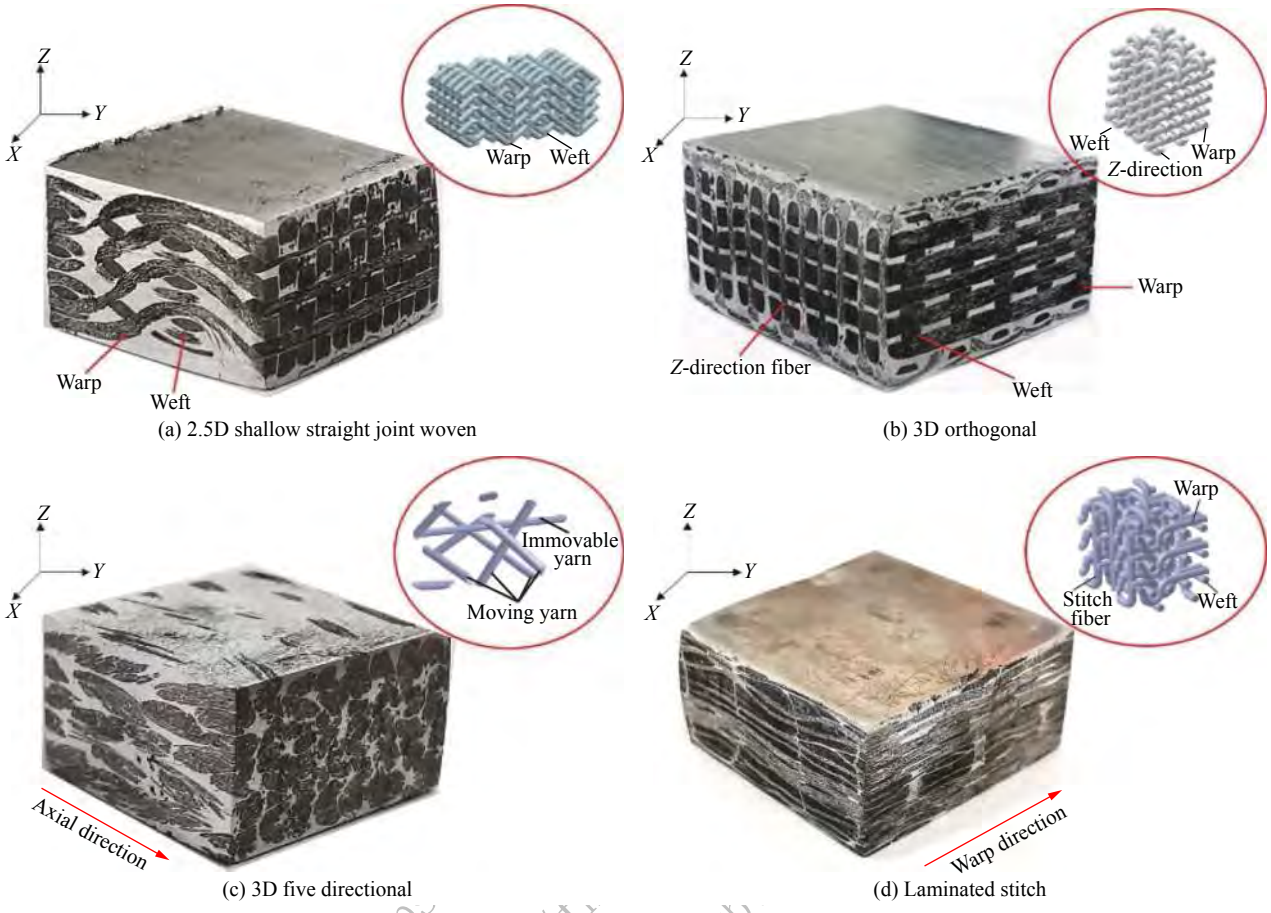
Fig. 10 High temperature bending strength changes of C_f/Al composites with different braided structures

纤维对挤压作用承受能力较弱，该处纤维束发生屈曲变形；试样在下侧受拉处，纤维对拉伸作用承受能力较强，该处纤维束承担主要载荷。将图 12(a)、图 12(b) 与图 12(c) 进行对比，在载荷达到峰值时，室温下的位移增量约在 0.55~1 mm 之间，而在高温下的位移增量约在 0.75~1.20 mm 之间。在较高温度下，基体软化导致 C_f/Al 复合材料受载时形变量较大。当叠层缝合结构 C_f/Al 复合材料达到弯曲极限时，在室温测试环境中，弯曲位移-载荷曲线出现明显的卸载现象后逐渐趋于平缓；而在高温测试环境中，弯曲位移-载荷曲线均为缓慢下降。在各测试过程中试样均未直接断裂，说明材料在失效后仍有一定的承载能力。试样 A3 的弯曲载荷在达到峰值后下降比同组其他试样较迅速，可能是由于试样截取自制备的叠层缝合结构 C_f/Al 复合材料板件边缘。因叠层缝合结构边缘处纤维排布较松散及存在不一致性，在承受载荷时纤维受力不均，当基体出现裂纹并逐渐扩展时，部分承载较大的纤维断裂先于其他承载相对较小的纤维，从而导致该试样在失效后载荷下降较其他试样迅速。

2.5 C_f/Al 复合材料在高温下的弯曲失效行为

图 13 和图 14 分别为叠层缝合结构 C_f/Al 复合材料在 350℃ 和 400℃ 下的弯曲破坏断面形貌。从图 13(b) 可以看出，弯曲试样上表面 (中性层上侧) 受挤压，产生明显的“折痕”现象。从图 13(c) 可以看出，试样下表面 (中性层下侧) 受拉伸作用，复合材料表面产生明显的撕裂裂纹。在高温环境下，铝合金基体会发生一定程度的软化，当承受

https://fhclxb.buaa.edu.cn

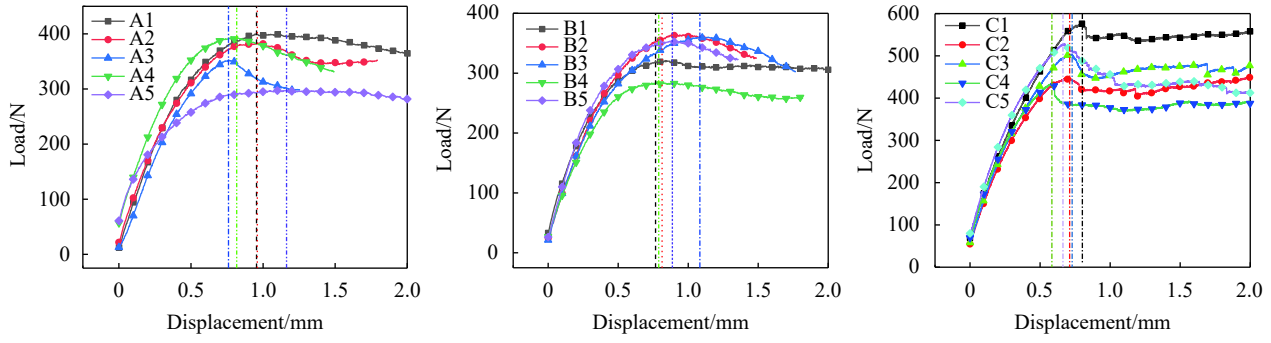


(a) 2.5D shallow straight joint woven　(b) 3D orthogonal

(c) 3D five directional　(d) Laminated stitch

图 11　四种不同编织结构 C_f/Al 复合材料实物图及示意图

Fig. 11　Factual pictures and schematic diagrams of C_f/Al composites with different braided structures



(a) T=350℃　(b) T=400℃　(c) Room temperature

图 12　叠层缝合结构 C_f/Al 复合材料位移-载荷曲线

Fig. 12　Displacement-load curves of C_f/Al composites with laminated stitch

载荷时，铝合金基体首先发生变形，受压处两侧的基体向中间靠拢产生“鼓包”现象，如图 13(d)所示。叠层缝合 C_f/Al 复合材料被弯曲破坏是一个从外层受压缩和拉伸，引起表面产生裂纹逐渐扩展到内层的渐进过程。从图 13(d)可以发现，在经向纤维束与纬向纤维束交织处纤维与铝合金有分层剥离现象，说明试样在被弯曲过程中，纤维与铝合金基体的界面结合处为薄弱点。其主要原因是在经纬向纤维交织处，经向纤维呈波浪弯曲状，当基体受力发生变形从两侧向中间挤压时，经向纤维束易于被屈曲，纤维与铝合金两者产生不同程度的形变，故发生分层剥离现象。从图 14 可以看出，400℃ 时试样上表面有两道明显的“折痕”，而且“鼓包”现象更明显，说明当温度升

高时，基体软化程度更严重，导致基体合金对载荷承受能力进一步减弱，在载荷作用下形变量增加；在下表面受拉处随着基体合金进一步软化及复合材料界面结合强度进一步减弱，复合材料被拉伸导致基体合金开裂的现象相较 350℃ 时也更严重，说明随着温度的升高，复合材料在载荷作用下的形变程度更大，其承载能力也更弱。

图 15 为叠层缝合结构 C_f/Al 复合材料分别在 350℃ 和 400℃ 下的弯曲断口微观图 (靠近下表面)。一方面可以看出断口处基体被撕裂，纤维束在基体合金中存在一定程度的拔出现象，有少部分铝合金基体被粘结在纤维上，说明在承受载荷时复合材料靠近下表面处受到拉伸作用，纤维束能承受较高的拉伸载荷，起到显著的增强作用；另一方面对比两种测试温度下断口形貌，从图 15 可以看出 350℃ 时断口处纤维分布较杂乱，且存在破碎的基体合金；400℃ 时断口处纤维分布较整齐，单根纤维的断口也较平齐。在高温环境下，基体

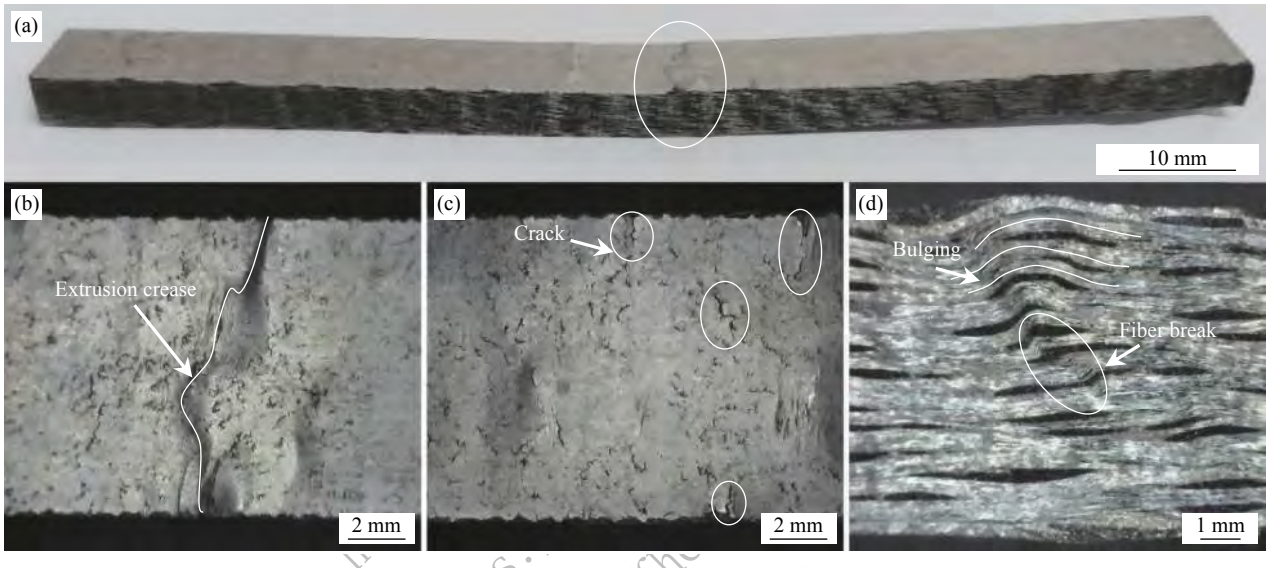


图 13　叠层缝合结构 C_f/Al 复合材料在 350℃ 下的弯曲断面图

Fig. 13　Bending fracture diagram of C_f/Al composites with laminated stitch at 350℃

((a) Bending failure specimen; (b) Pressure surface; (c) Tension surface; (d) Side)

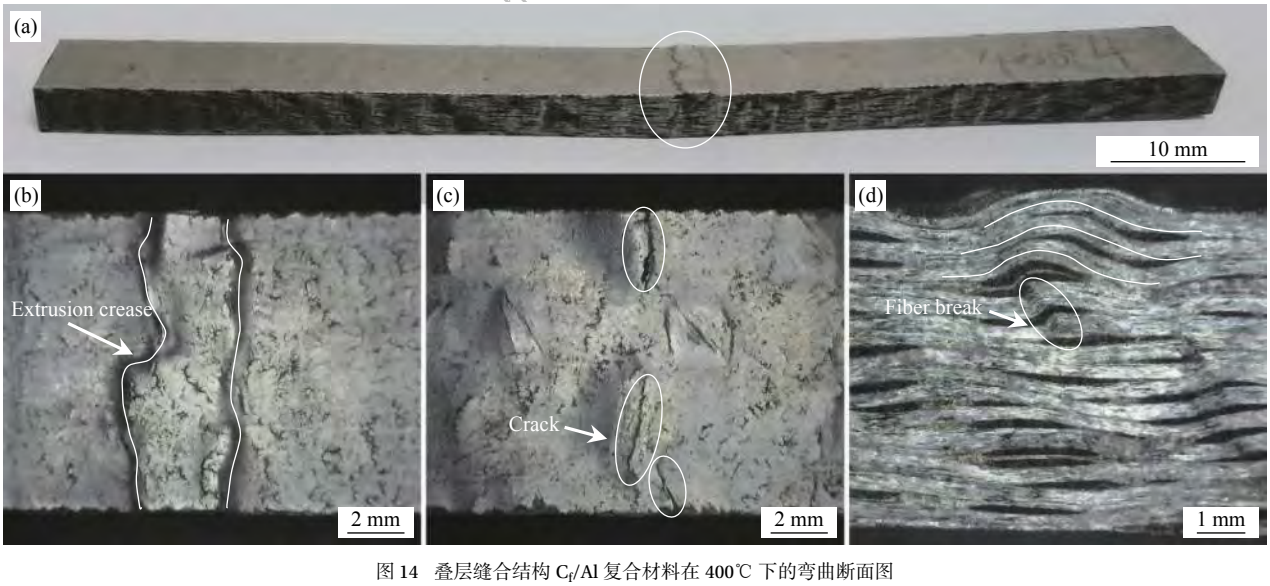


图 14　叠层缝合结构 C_f/Al 复合材料在 400℃ 下的弯曲断面图

Fig. 14　Bending fracture diagram of C_f/Al composites with laminated stitch at 400℃

((a) Bending failure specimen; (b) Pressure surface; (c) Tension surface; (d) Side)

合金发生一定程度的软化，同时铝合金与碳纤维的热膨胀系数不同，在300℃下其界面产物Al_3Mg_2相可发生分解[15]，导致在较高的温度下基体与纤维的界面结合弱化，载荷不能有效地传递。基体合金在达到其屈服极限后逐渐产生裂纹，当裂纹在厚度方向上扩展时，会穿过纤维并对其造成破坏，400℃时的纤维束遭受开裂引起破坏较明显。叠层缝合结构C_f/Al复合材料在高温环境中弯曲失效时受拉伸和压缩共同作用，其失效方式是基体开裂及部分纤维断裂，基体在高温下软化和材料界面结合强度下降为主导因素。

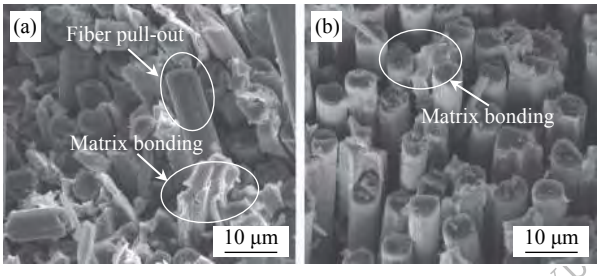


图15 叠层缝合结构C_f/Al复合材料在不同温度下的弯曲断口微观图像

Fig. 15 Bending fracture morphologies of C_f/Al composites with laminated stitch ((a) T=350℃; (b) T=400℃)

3 结 论

(1) 采用真空气压浸渗方法制备叠层缝合结构碳纤维(C_f)/Al复合材料的过程中，C_f与铝合金发生了原子相互扩散。纤维增强体与铝合金基体结合处界面轮廓清晰且结合紧密，有较明显的Mg元素富集区，说明基体合金与增强体C_f发生了界面反应；C_f/Al复合材料基体合金中Al的晶格常数大于铸态合金中Al的晶格常数。

(2) 叠层缝合结构C_f/Al复合材料在350℃时的弯曲强度为175.2 MPa，弯曲模量为90.1 GPa，在400℃时的弯曲强度为160.8 MPa，弯曲模量为87.5 GPa。叠层缝合C_f/Al材料的弯曲强度和弯曲模量均会随着温度的升高而降低，当温度由350℃升高到400℃时，弯曲强度和弯曲模量下降幅度分别约为8.2%和2.9%。随着温度升高，叠层缝合结构C_f/Al复合材料的弯曲强度未出现大比例下降，其高温稳定性较采用其他编织结构C_f/Al复合材料的更好。

(3) 叠层缝合结构C_f/Al复合材料在高温环境中弯曲失效时受拉伸和压缩共同作用，其失效方式是基体开裂及部分纤维断裂，主导因素为基体在高温下软化和材料界面结合强度下降。

参考文献：

[1] LI Shenghan, CHAO Chuenguang. Effects of carbon fiber/Al interface on mechanical properties of carbon-fiber-reinforced aluminum-matrix composites[J]. Metallurgical and Materials Transactions A, 2004, 35(7): 2153-2160.

[2] SHIRVANIMOGHADDAM K, HAMIM S U, KARBALAEI AKBARI M, et al. Carbon fiber reinforced metal matrix composites: Fabrication processes and properties[J]. Composites Part A: Applied Science and Manufacturing, 2017, 92: 70-96.

[3] GUO Licheng, HUANG Jinzhao, ZHANG Li, et al. Damage evolution of 3D woven carbon/epoxy composites under tension-tension fatigue loading based on synchrotron radiation computed tomography (SRCT)[J]. International Journal of Fatigue, 2021, 142: 105913.

[4] MOURITZ A P, COX B N. A mechanistic interpretation of the comparative in-plane mechanical properties of 3D woven, stitched and pinned composites[J]. Composites Part A: Applied Science and Manufacturing, 2010, 41(6): 709-728.

[5] XIE Junbo, LIANG Jun, FANG Guodong, et al. Effect of needling parameters on the effective properties of 3D needled C/C-SiC composites[J]. Composites Science and Technology, 2015, 117: 69-77.

[6] CAI Yanzhi, FAN Shangwu, LIU Heyi, et al. Mechanical properties of a 3D needled C/SiC composite with graphite filler[J]. Materials Science and Engineering: A, 2010, 527(3): 539-543.

[7] CAI Yanzhi, FAN Shangwu, YIN Xiaowei, et al. Microstructures and mechanical properties of three-dimensional ceramic filler modified carbon/carbon composites[J]. Ceramics International, 2014, 40(1, Part A): 399-408.

[8] JIANG Nan, LI Diansen, YAO Qianqian, et al. Influence of temperature on the bending properties and failure mechanism of 3D needle-punched carbon/epoxy composites[J]. Fibers & Polymers, 2017, 18(2): 313-321.

[9] LI Diansen, FANG Daining, ZHANG Guobing, et al. Effect of temperature on bending properties and failure mechanism of three-dimensional braided composite[J]. Materials & Design, 2012, 41(16): 167-170.

[10] LI Diansen, YAO Qianqian, JIANG Nan, et al. Bend properties and failure mechanism of a carbon/carbon composite with a 3D needle-punched preform at room and high temperatures[J]. New Carbon Materials, 2016, 31(4): 437-444.

[11] XUAN Jiaqian, LI Diansen, JIANG Lei. Fabrication, properties and failure of 3D stitched carbon/epoxy composites

https://fhclxb.buaa.edu.cn

with no stitching fibers damage[J]. Composite Structures, 2019, 220: 602-607.

[12] 冯景鹏, 余欢, 徐志锋, 等. 2.5D浅交直联C_f/Al复合材料的显微组织及弯曲和剪切性能[J]. 材料工程, 2020(6): 132-139.
FENG Jingpeng, YU Huan, XU Zhifeng, et al. Microstructure, bending and shear properties of 2.5D shallow cross-linkde C_f/Al composites[J]. Journal of Materials Engineering, 2020(6): 132-139(in Chinese).

[13] 冯景鹏, 余欢, 徐志锋, 等. 三维正交C_f/Al复合材料的显微组织与弯曲性能[J]. 特种铸造及有色合金, 2020, 40(2): 202-206.
FENG Jingpeng, YU Huan, XU Zhifeng, et al. Microstructure and bending properties of three-dimensional orthogonal C_f/Al composites[J]. Special Casting & Nonferrous Alloys, 2020, 40(2): 202-206(in Chinese).

[14] LEE Woeishyan, SUE Wuchung, LIN Chifeng. The effects of temperature and strain rate on the properties of carbon-fiber-reinforced 7075 aluminum alloy metal-matrix composite[J]. Composites Science and Technology, 2000, 60(10): 1975-1983.

[15] LI Daguang, CHEN Guoqin, JIANG Longtao, et al. Mechanical property of M40J$_f$/5A06Al composite at elevated temperatures[J]. Acta Metallurgica Sinica, 2015, 28(9): 1175-1182.

[16] HE Chunwang, GE Jingran, ZHANG Binbin, et al. A hierarchical multiscale model for the elastic-plastic damage behavior of 3D braided composites at high temperature[J]. Composites Science and Technology, 2020, 196: 108230.

[17] WANG Zhenjun, YANG Siyuan, DU Zehui, et al. Micromechanical modeling of damage evolution and mechanical behaviors of CF/Al composites under transverse and longitudinal tensile loadings[J]. Materials, 2019, 12(19): 3133.

[18] WANG Zhenjun, ZHU Shixue, YU Huan, et al. Effect of fabrication temperature on microstructure and mechanical properties of C_f/Al composites at room and elevated temperature[J]. Rare Metal Materials & Engineering, 2018, 47(3): 982-989.

[19] 中国国家标准化管理委员会. 纤维增强塑料弯曲性能试验方法: GB/T 1449—2005[S]. 北京: 中国标准出版社, 2005.
Standardization Administration of the People's Republic of China. Fibre-reinforced plastic composites-Determination of flexural properties: GB/T 1449—2005[S]. Beijing: China Standards Press, 2005(in Chinese).

[20] WANG Xu, JIANG Daming, WU Gaohui, et al. Effect of Mg content on the mechanical properties and microstructure of Gr$_f$/Al composite[J]. Materials Science and Engineering: A, 2008, 497(1): 31-36.

[21] 聂明明, 徐志锋, 余欢, 等. 基体合金对连续M40石墨纤维/Al复合材料纤维损伤和断裂机制的影响[J]. 复合材料学报, 2016, 33(12): 105-114.
NIE Mingming, XU Zhifeng, YU Huan, et al. Effects of matrix alloy on fiber damage and fracture mechanism of continuous M40 graphite fiber/Al composites[J]. Acta Materiae Compositae Sinica, 2016, 33(12): 105-114(in Chinese).

https://fhclxb.buaa.edu.cn

复合材料学报
Acta Materiae Compositae Sinica

第 38 卷 第 9 期 9 月 2021 年
Vol. 38 No. 9 Sep 2021

DOI：10.13801/j.cnki.fhclxb.20201126.001

Al_3Ti/A356 铝基复合材料的显微组织及拉伸力学性能

孙建波[1]，曾广凯[1]，邹杰[1]，王雨辰[1]，饶德旺[1]，潘利文*[1,2,3]，胡治流[1,2,3]

（1. 广西大学 资源环境与材料学院，南宁 530004；2. 广西有色金属及特色材料加工重点实验室，南宁 530004；
3. 广西生态型铝产业协同创新中心，南宁 530004）

摘 要：在 A356 铝合金熔体中加入 K_2TiF_6 盐，通过熔体搅拌原位反应法制备了 Al_3Ti/A356 铝基复合材料，研究了 Al_3Ti 含量对铝基复合材料显微组织及室温和高温拉伸力学性能的影响。结果表明，Al_3Ti/A356 复合材料的铸态组织由 α-Al、共晶 Si 和 $(Al, Si)_3Ti$ 相组成。随着 K_2TiF_6 盐添加量的增加，$(Al, Si)_3Ti$ 相也逐渐增多，其形状由大块状和棒状转变为小块状，同时，基体中的共晶 Si 细化效果也越显著。在生成不同 Al_3Ti 含量的复合材料中，2wt%Al_3Ti/A356 复合材料的常温拉伸抗拉强度和屈服强度均为最高，分别为 179.7 MPa 和 74.1 MPa。350℃ 高温拉伸时，6wt%Al_3Ti/A356 复合材料的抗拉强度和屈服强度分别比基体提高 22.1% 和 12.6%，分别达到 66.3 MPa 和 57.9 MPa，最高抗拉强度达到或超过了一些现役汽车活塞用的铝硅合金，表明 Al_3Ti/A356 复合材料具有作为新型耐热铝合金应用于汽车发动机耐热部件的潜力。

关键词：熔体原位反应；铝基复合材料；Al_3Ti 强化相；显微组织；高温力学性能

中图分类号：TB331 **文献标志码**：A **文章编号**：1000-3851(2021)09-2981-08

Microstructure and high temperature mechanical properties of Al_3Ti/A356 aluminum matrix composite by in-situ reaction

SUN Jianbo[1], ZENG Guangkai[1], ZOU Jie[1], WANG Yuchen[1], RAO Dewang[1], PAN Liwen*[1,2,3], HU Zhiliu[1,2,3]

(1. School of Resources, Environment and Materials, Guangxi University, Nanning 530004, China;
2. Guangxi Key Laboratory of Processing for Non-ferrous Metal and Featured Materials, Nanning 530004, China;
3. Center Ecological Collaborative Innovation for Aluminum Industry in Guangxi, Nanning 530004, China)

Abstract: Al_3Ti/A356 composites were prepared through melt stirring in-situ reaction method by adding K_2TiF_6 salt into the melt of A356 aluminum alloy. The effects of Al_3Ti content on microstructure and tensile properties of as-cast A356 aluminum alloy at room temperature and high temperature were studied. The results showed that the as-cast microstructure of the Al_3Ti/A356 composites mainly consists of α-Al, eutectic Si, and $(Al, Si)_3Ti$ phases. With the increase of the K_2TiF_6 salt addition amount, the $(Al, Si)_3Ti$ phase gradually increased, and its shape changes from large block and rod-like to small block. Meanwhile, the refining effect of eutectic Si in the matrix was more significant. In composites that produce different Al_3Ti, the room temperature tensile strength and yield strength of 2wt%Al_3Ti/A356 composites are the highest, which were 179.7 MPa and 74.1 MPa, respectively. At 350℃, the tensile strength and yield strength of 6wt%Al_3Ti/A356 composite are 22.1% and 12.6% higher than that of A356 aluminum alloy, reaching 66.3 MPa and 57.9 MPa, respectively. The tensile strength of the composite reaches or exceeds that of some Al-Si alloys used for the automotive piston in service. It shows that Al_3Ti/A356 composite material has the potential to be used as a new heat resistant aluminum alloy in automobile engine.

收稿日期：2020-09-10; **录用日期**：2020-11-15；**网络首发时间**：2020-11-26 12:17:14
网络首发地址：https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20201126.001
基金项目：广西自然科学基金 (2016GXNSFAA380223)；广西有色金属及特色材料加工重点实验室青年基金 (GXYSYF1806)；南宁市科技研究与技术开发计划项目 (20171005-1)；广西大学“大学生创新创业训练计划”(202010593056)
通信作者：潘利文，博士，副研究员，硕士生导师，研究方向为耐热铝基复合材料 E-mail: plw988@163.com

引用格式：孙建波，曾广凯，邹杰，等. Al_3Ti/A356 铝基复合材料的显微组织及拉伸力学性能 [J]. 复合材料学报，2021，38(9)：2981-2988.
SUN Jianbo, ZENG Guangkai, ZOU Jie, et al. Microstructure and high temperature mechanical properties of Al_3Ti/A356 aluminum matrix composite by in-situ reaction[J]. Acta Materiae Compositae Sinica, 2021, 38(9): 2981-2988(in Chinese).

https://fhclxb.buaa.edu.cn

Keywords: melt in situ reaction; aluminum matrix composite; Al_3Ti strengthening phase; microstructure; high-temperature mechanical properties

耐热铝合金具有耐高温、高温高比强度、抗蠕变、抗氧化、密度小等优点，广泛应用于船舶、兵器、航空、航天、汽车等领域中，如坦克装甲车辆发动机的活塞、缸套、缸盖、导弹壳体、航空发动机汽缸、压气机叶片、飞机蒙皮等[1-3]。

目前，传统铸造耐热铝合金的高温强度、耐热疲劳性能等已经临近极限状态，不能满足新型高功率发动机的发展要求，如大功率装甲车发动机[3]。原因主要是铝合金中的强化相高温热稳定性不足，在高温下容易粗化或溶解失去强化作用，因此铸造 Al-Si 系耐热铝合金的使用温度一般不超过 230℃[2, 4-5]。然而，作为发动机燃烧室中关键部件之一的活塞，它需与 350~400℃(甚至更高) 的高温气体长时间接触并且承受 25~300℃ 的热机械疲劳作用[6]。因此，传统铸造铝合金难以满足这一苛刻条件。要进一步提高耐热铝合金的使用温度，在铝基体中引入高强、高热稳定性、高体积分数的均匀分布的微米或纳米尺度强化相是提高其高温力学性能的根本途径。

当前，在铝基体中具有低热扩散系数的过渡金属元素 Zr、Ti 及 V[7-8] 与 Al 反应析出 Al_3Zr、Al_3Ti 和 Al_3V 热稳强化相成为研究的焦点[9-16]，它们被认为是最有希望使铝合金使用温度达到 300~500℃ 的热稳强化相。Ti 在 400℃ 时在铝基体中的热扩散系数为 7.39×10^{-22} $m^2\cdot s^{-1}$[17]，Al_3Ti 的熔点为 1350℃，密度为 3.36 g/cm^3，弹性模量为 220 GPa[18]，平衡晶体结构为稳定的有序四方 $D0_{22}$ 结构，亚稳面心立方 $L1_2$ 结构的 Al_3Ti 在高温下时效会转变成稳定的稳定四方 $D0_{22}$-Al_3Ti，两种结构均与铝基体呈共格关系，$D0_{22}$-Al_3Ti 的热稳定性高达 500℃[19]，600℃ 退火时该相才开始出现球化。

关于 Al_3Ti 相对铝合金力学性能的影响已有一些报道[5, 9-10, 13, 16, 18-22]，但对熔体原位反应引入 Al_3Ti 相制成的铝基复合材料的高温 (350℃) 力学性能的研究尚未见报道。考虑到通过原位反应制备的复合材料有以下优点：(1) 原位形成的增强体在基体上是热力学稳定的，在高温下性能降低的较少；(2) 强化相和基体界面结合较好；(3) 原位形成的增强颗粒尺寸可控制，在基体中的分布更均匀，力学性能更好[21]。K_2TiF_6 和 Al 的反应方程式如下式所示[20]：

$$3K_2TiF_6+13Al = 3Al_3Ti+K_3AlF_6+3KAlF_4 \quad (1)$$

本文拟在 A356 铸造 Al-Si 合金熔体中加 K_2TiF_6 盐，通过熔体搅拌原位反应引入不同质量分数 Al_3Ti 强化相，探究其对 A356 铝合金显微组织、室温及高温拉伸力学性能的影响规律及机制，为开发新型耐热铝基复合材料奠定基础。

1 实验材料及方法

1.1 Al_3Ti/A356 复合材料的制备

本实验采用 A356 铝合金为基体，成分如表 1 所示。首先用 M.MF.00008 型中频感应炉将 A356 铝块放入内壁涂有涂料 (质量比 ZnO：Na_2SiO_3=3：1) 的高纯石墨坩埚中进行熔化，待合金块将要完全熔融时加入覆盖剂，使用 K 型手持热电偶测量熔体温度，通过调节加热功率将熔体温度控制在 750~760℃ 左右，并保温 5~6 min，然后扒渣，随后施加 600 r/min 机械搅拌 (石墨搅拌头)，持续约 5 min。在搅拌的过程中不断加入 K_2TiF_6 盐，K_2TiF_6 盐添加质量分数分别为 3.7wt%、7.4wt% 和 11.2wt%，生成不同名义质量分数 (2wt%、4wt% 和 6wt%) 的 Al_3Ti 强化相，形成颗粒增强铝基复合材料，复合材料名义成分如表 2 所示。搅拌结束后，扒渣。然后向熔体中加入一定量的 C_2Cl_6 并进行手动搅拌除气，静置 2 min，再次扒渣，最后将熔体温度控制在 720℃ 左右浇注到预热 200℃ 左右的钢模具中，待模具冷却后脱模取样。

1.2 Al_3Ti/A356 复合材料的测试与表征

采用 Phenom™ 型扫描电镜和能谱仪一体化设备进行微观形貌、成分及断口形貌分析。常温拉伸设备为岛津 AGS-X-100kN 电子式万能试验机，高温拉伸设备为长春科新试验仪器有限公司生产

表 1 A356 合金化学成分

Table 1 Chemical composition of A356 alloy

Element	Si	Mg	Fe	Ti	Cu	Mn	Zn	Al
Mass fraction/wt%	6.7-7.2	0.3-0.4	≤0.12	0.1-0.2	≤0.1	≤0.05	≤0.05	Balance

https://fhclxb.buaa.edu.cn

表 2 Al_3Ti/A356 复合材料金属间化合物含量

Table 2 Intermetallic content in Al_3Ti/A356 composites

Sample name	K_2TiF_6 addition/wt%	Al_3Ti content/wt%
A356	0	0
2wt%Al_3Ti/A356	3.7	2
4wt%Al_3Ti/A356	7.4	4
6wt%Al_3Ti/A356	11.2	6

的 WDW3100 微机控制万能试验机，试验机自带高温加热系统。常温拉伸试验和高温拉伸实验的拉伸速率均设定为 0.5 mm/min，拉伸试样均为圆柱状，试样尺寸如图 1 所示。为确保试样受热均匀，在高温拉伸前将样品加热到 350℃ 后，保温 20 min 再进行拉伸。

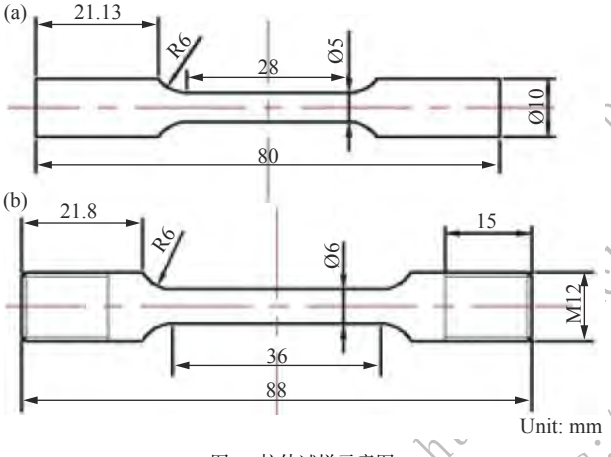


图 1 拉伸试样示意图

Fig. 1 Diagram of tensile specimen

((a) Room temperature; (b) High temperature))

2 结果与讨论

2.1 Al_3Ti/A356 复合材料的显微组织

图 2 为 Al_3Ti/A356 复合材料的 XRD 图谱。可知，在 Al_3Ti/A356 复合材料中，主要存在的相有 α-Al 相、Si 相及 Al_3Ti 相。

图 3 为 Al_3Ti/A356 复合材料的 SEM 图像。图 4 为图 3 中所示点的 EDS 能谱图，其中各相的 EDS 成分如表 3 所示。如图 3(a) 所示，A356 铝合金中主要包括 α-Al 和长条状的共晶 Si；添加 K_2TiF_6 盐后，在图 3(b)、图 3(c) 和图 3(d) 中均可看到白色 (Al, Si)$_3$Ti 相，其中 Si 原子部分取代了 Al_3Ti 相中的部分 Al 原子形成了 (Al, Si)$_3$Ti 相[16,22]。在图 3(b) 中可以看到引入 2wt%Al_3Ti 相后，生成的白色块状或者白色棒状为 (Al, Si)$_3$Ti 相。在引入 4wt%Al_3Ti、6wt%Al_3Ti 时，(Al, Si)$_3$Ti 相的形状由棒状和大块状

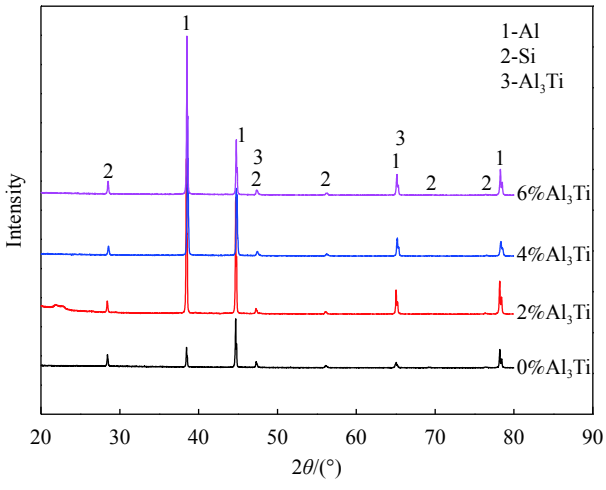


图 2 Al_3Ti/A356 复合材料的 XRD 图谱

Fig. 2 XRD pattern of Al_3Ti/A356 composites

转变为小块状，这是由于在 (Al, Si)$_3$Ti 含量低时，在 α-Al 基体中析出时容易朝 Ti 浓度低的区域析出，其生长不受限制。当 (Al, Si)$_3$Ti 含量增高时，α-Al 基体中 Ti 浓度增高，Al_3Ti 的形核和生长受到限制，难以沿着一个方向生长；而且在搅拌时由于强化相和搅拌棒的碰撞及强化相之间的相互碰撞几率增大，长条状的 (Al, Si)$_3$Ti 会破碎形成小块状。从图 3 中可以明显看到分布弥散的 Al_3Ti 相逐渐偏聚，引入 6wt%Al_3Ti 时，团聚现象加重。此类硬度高的强化相的偏聚现象会造成合金局部应力集中，不利于力学性能的提高。

随着 K_2TiF_6 添加量的增多，析出的共晶 Si 越来越细小，这是由于 Ti 具有细化晶粒的作用[18]。不添加 K_2TiF_6 时，从图 3(a) 中点 2 共晶硅的 EDS 分析 (见表 3) 可知，没有发现 Ti 元素的存在；当添加不同含量 (3.7wt%、7.4wt% 和 11.2wt%) 的 K_2TiF_6 后，从图 3(e)、图 3(f)、图 3(g) 的高倍显微组织照片中点 7、8、9 共晶硅的 EDS 分析可知 (见表 3)，共晶 Si 中均含有微量的 Ti。M.Faraji 等[23] 研究表明，在 A356 铝合金中加入 0.1wt%Ti 后，从 EPMA 分析得出 Ti 的较高的峰与 Si 的峰一致，说明在共晶 Si 相的内部含有的 Ti，抑制了共晶 Si 的长大[24]。随着 (Al, Si)$_3$Ti 相的增多，Si 原子固溶进 (Al, Si)$_3$Ti 相的越多，故生成的共晶 Si 相随之减少。

2.2 Al_3Ti/A356 复合材料室温力学性能

Al_3Ti/A356 复合材料的工程应力-应变曲线和如图 5 所示。由图 5(a) 可知，未添加 K_2TiF_6 的 A356 铝合金的室温抗拉强度为 173.1 MPa，屈服强度为 64.8 MPa，断后伸长率为 9.10%。而当生成 2wt%Al_3Ti

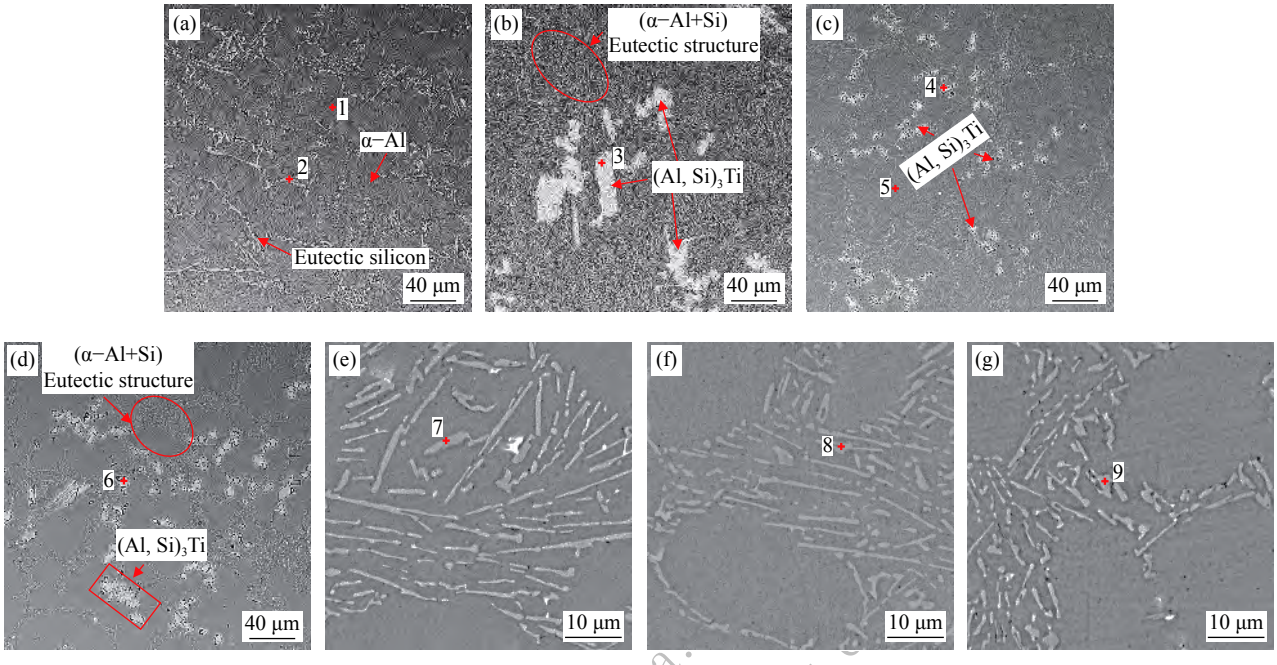
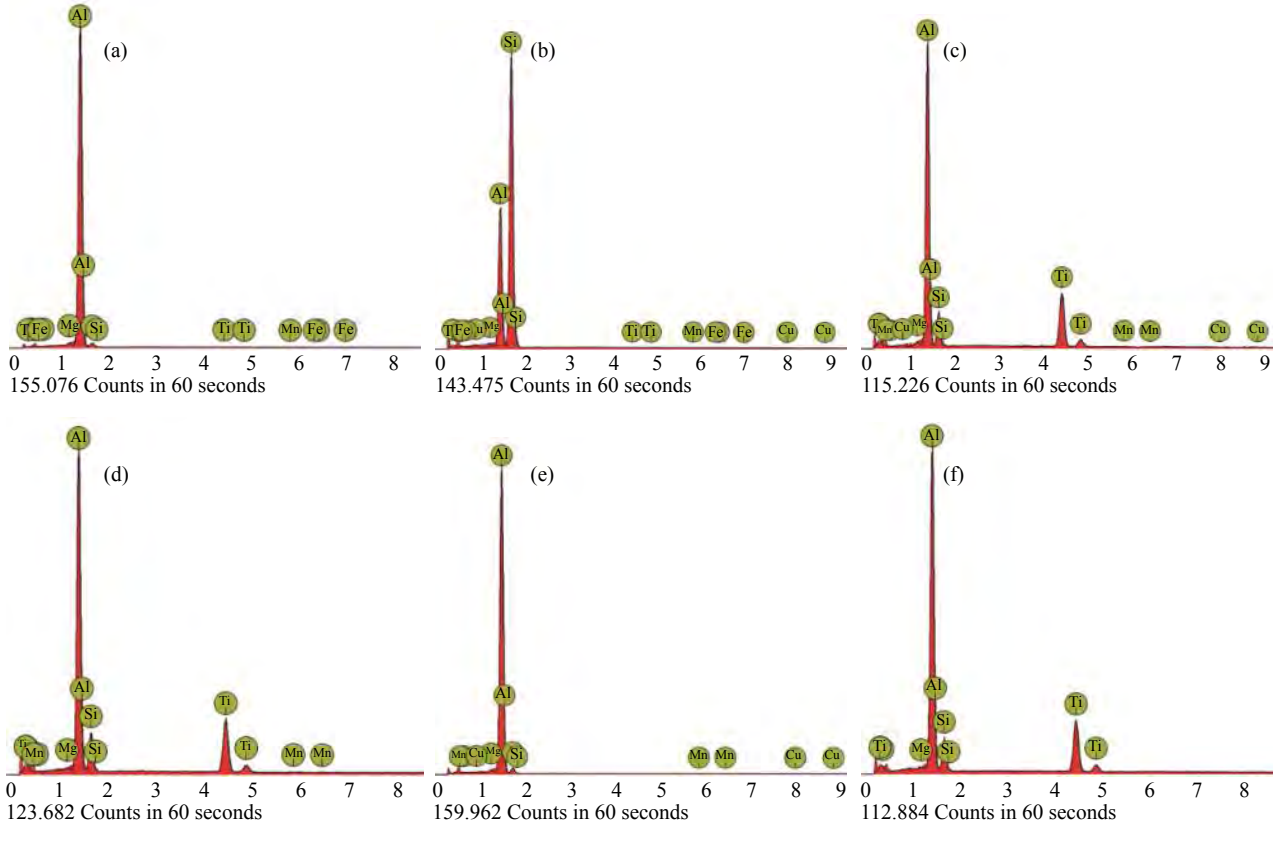


图 3　xAl_3Ti/A356 复合材料的 SEM 图像

Fig. 3　SEM images of xAl_3Ti/A356 composites

((a) x=0wt%; (b), (e) x=2wt%; (c), (f) x=4wt%; (d), (g) x=6wt%)

时，复合材料的室温拉伸强度最高，抗拉强度达到 179.7 MPa，但其断后伸长率为 8.52%。分析认为，室温抗拉强度主要受到 $(Al, Si)_3Ti$ 强化相尺寸形貌、数量，共晶 Si 尺寸及数量的影响。2wt%Al_3Ti/A356 复合材料中虽然一些粗大的长条状 $(Al, Si)_3Ti$ 相不利于力学性能的提高，但是共晶 Si 得到细化



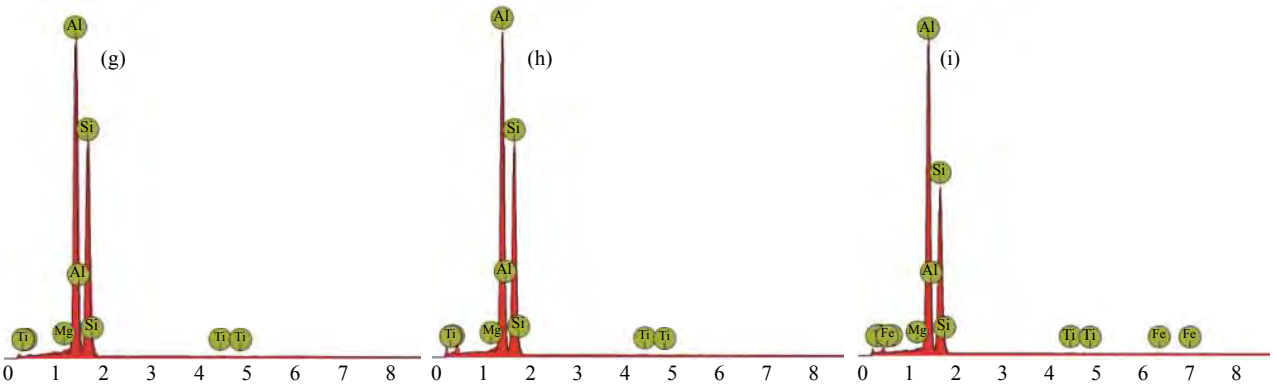


图 4　图 3 中各点的能谱图

Fig. 4　EDS analysis of the points in Fig. 3

表 3　图 3 中各相的 EDS 成分分析

Table 3　EDS compositions analysis of each phase shown in Fig. 3

at%

Spot number	Al	Si	Ti	Mg	Fe	Cu	Mn	Phase types
1	95.55	3.36	0.09	0.74	0.12	0.00	0.14	α-Al
2	28.87	70.17	0.00	0.96	0.00	0.00	0.00	Eutectic silicon
3	66.04	12.71	20.14	1.10	0.00	0.00	0.00	$(Al, Si)_3Ti$
4	66.55	13.94	18.89	0.49	0.00	0.00	0.13	$(Al, Si)_3Ti$
5	94.10	4.77	0.00	0.80	0.00	0.17	0.17	α-Al
6	68.25	12.32	19.06	0.37	0.00	0.00	0.00	$(Al, Si)_3Ti$
7	45.27	54.11	0.08	0.54	0.00	0.00	0.00	Eutectic silicon
8	45.90	53.46	0.24	0.40	0.00	0.00	0.00	Eutectic silicon
9	49.70	49.58	0.19	0.43	0.10	0.00	0.00	Eutectic silicon

https://fhclxb.buaa.edu.cn

后有利于力学性能的提高，因此综合起来抗拉强度比基体要高。

对于生成 4wt%Al_3Ti 和 6%Al_3Ti 的复合材料，虽然 $(Al, Si)_3Ti$ 强化相数量增多，尺寸变细，且共晶 Si 尺寸变更细小，但是共晶 Si 数量减少，而且 $(Al, Si)_3Ti$ 强化相出现局部团聚现象，容易出现应力集中最终导致整体力学性能下降。6wt%Al_3Ti/A356 复合材料中 $(Al, Si)_3Ti$ 相出现了长大的现象，因此 6wt%Al_3Ti/A356 复合材料的抗拉强度和屈服强度分别降低到 146.3 MPa 和 66.9 MPa。

2.3　Al_3Ti/A356 复合材料高温力学性能

为了进一步探究 Al_3Ti 对复合材料高温力学性能的影响，在 350℃ 时，对 Al_3Ti/A356 复合材料进行高温拉伸试验。其工程应力-应变曲线如图 5(b) 所示，2%Al_3Ti/A356 复合材料的抗拉强度和屈服强度比未生成 Al_3Ti 强化相的要低。Gao 等[25] 研究表明在 Al-Si 合金中添加 Zr，生成的长条状的 ZrAlSi 相，会导致合金的高温力学性能降低，而块状的 ZrAlSi 相则会提高高温力学性能。因此推测棒状的 $(Al, Si)_3Ti$ 相是导致 2wt%Al_3Ti/A356 复合材料高温力学性能降低的原因。而随着 $(Al, Si)_3Ti$ 相的增多，Al_3Ti/A356 复合材料的高温力学性能逐渐提高；生成 6wt%Al_3Ti 的复合材料的抗拉强度和屈服强度最高，为别为 66.3 MPa 和 57.9 MPa，比 A356 基体合金分别提高了 22.1% 和 12.6%，表明在 A356 铝合金中引入的颗粒状 $(Al, Si)_3Ti$ 能有效提高合金的高温力学性能。一方面，Si 固溶入 Al_3Ti 相中形成了 $(Al, Si)_3Ti$ 相，对 Al_3Ti 相起到了固溶强化作用，大量高强、高热稳 $(Al, Si)_3Ti$ 颗粒增加了位错运动的阻力，提高了高温性能；另一方面，由于高温下原子扩散能力增加，基体软化，裂纹尖端被钝化，位错塞积和应力集中程度降低，即降低了材料发生早期裂纹扩展的倾向，从而可充分发挥 $(Al, Si)_3Ti$ 颗粒的增强作用[26]，间接的提高了合金的高温抗拉强度。从表 4 可看出，6wt%Al_3Ti/A356 复合材料的 350℃ 高温抗拉强度达到或超过了一些已经服役的耐热铝合金，如德国马勒公司生产的 M124、M126、M145 等合金，表明本

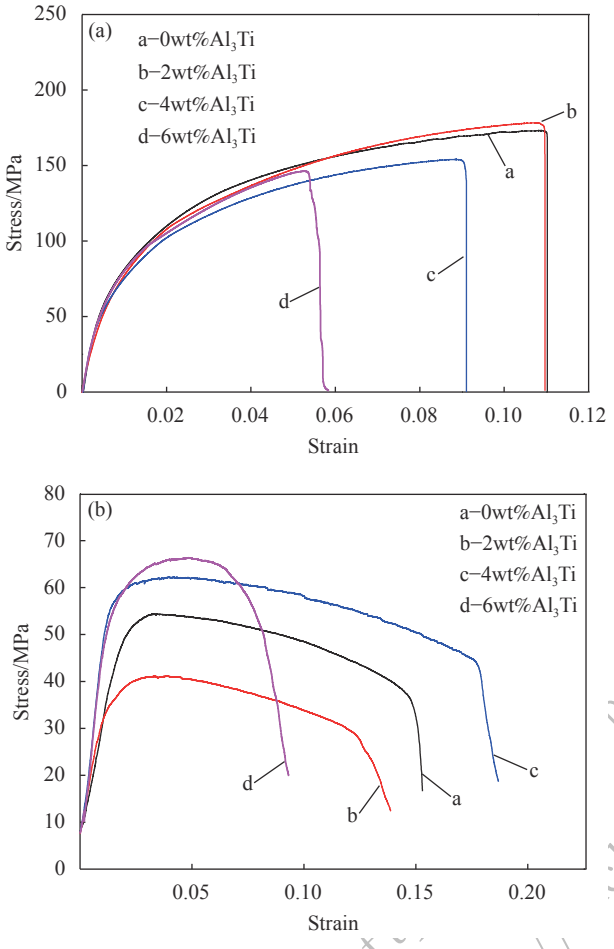


图 5　Al_3Ti/A356 复合材料的工程应力-应变曲线

Fig. 5　Engineering stress-strain curves of Al_3Ti/A356 composite ((a) Room temperature; (b) 350℃)

文所设计研究的铝基复合材料有望作为 300℃ 以上应用的发动机耐热部件。

2.4　Al_3Ti/A356 复合材料断口形貌

图 6 为 Al_3Ti/A356 复合材料高温拉伸断口形貌。可以看出，在不添加 K_2TiF_6 时，A356 合金高温断口形貌韧窝比较扁平，缺少高温强化相导致合金的抗拉强度较低；引入 2wt%Al_3Ti 时，会生成一些长条状和块状的 $(Al, Si)_3Ti$ 相，块状 $(Al, Si)_3Ti$ 相一般在韧窝中心。高温拉伸过程中，在第二相附近会有环形的位错产生，位错受到第二相的阻碍不能继续运动，在外加拉力持续作用下，会形成一些位错积累的微孔，当微孔形成时，后续的位错运动受到的阻碍将极大的减小，然后位错继续运动，使微孔长大直至断裂，而且在高温拉伸时，材料中的一些空位缺陷向微孔移动，促进微孔聚合长大，然后连通组成大的裂纹，导致材料断裂[33]，形成以 $(Al, Si)_3Ti$ 为核心的韧窝。而长条状 $(Al, Si)_3Ti$ 为解理断裂，则会降低材料的力学性能；4wt%Al_3Ti/A356 和 6wt%Al_3Ti/A356 复合材料中 $(Al, Si)_3Ti$ 都为块状；但是添加 11.2wt% K_2TiF_6 时，生成的 $(Al, Si)_3Ti$ 相偏聚比较严重，而且尺寸比 4wt%Al_3Ti/A356 复合材料中的大，因此导致 Al_3Ti/A356 复合材料的伸长率降低，加速材料失效。

3　结论

(1) Al_3Ti/A356 铝基复合材料的微观组织中主要有 α-Al 相、Si 相和 $(Al, Si)_3Ti$ 相，随着 K_2TiF_6 添加量的增加，$(Al, Si)_3Ti$ 相的数量也随着增多，其形貌随数量增多由粗长状向细小颗粒状转变，但同时出现局部团聚现象。随着 K_2TiF_6 添加量的增加，共晶 Si 变得越来越细小，同时其数量不断在

表 4　Al_3Ti/A356 复合材料与其他耐热铝合金在 350℃ 抗拉强度对比

Table 4　Comparison of tensile strength of Al_3Ti/A356 composite with other heat-resistant aluminum alloys at 350℃

Materials composition/wt%	Temperature/℃	Tensile strength/MPa	Year	Ref.
6%Al_3Ti/A356 composite	350	66.3	2020	Present work
(2%Al_3Zr+15.2%Al_3Ni)/Al-1Mg-0.8Mn-0.8V	350	82	2020	[27]
Al-12Si-3Cu-1.5Ni	350	≈62	2019	[28]
ZL109Al-(11-13) Si-(0.5-1.5) Cu-(0.8-1.3) Mg-(0.8-1.5) Ni	350	67.4	2018	[29]
Al-12.01Si-3.53Cu-0.189Fe-2.12Mn	350	83	2018	[29]
Al-12.75Si-2.63Cu-1.93Ni	350	78.1	2012	[30]
Al-12.87Si-5.45Cu-1.83Ni	350	93.5	2012	[30]
Al-13Si-1.08Cu-1.05Mg-1Ni	350	61.63	2010	[31]
Al-12.8Si-3.23Cu-1.01Mg-1Ni	350	61.71	2010	[31]
M124Al-12Si-1Cu-1Mg-1Ni	350	35-55	—	[32]
M126Al-16Si-1Cu-1Mg-1Ni	350	35-55	—	[32]
M138Al-18Si-1Cu-1Mg-1Ni	350	35-55	—	[32]
M244Al-25Si-1Cu-Mg-1Ni	350	35-55	—	[32]
M142Al-12Si-3Cu-2Ni-1Mg	350	45-65	—	[32]
M145Al-15Si-3Cu-2Ni-1Mg	350	45-65	—	[32]

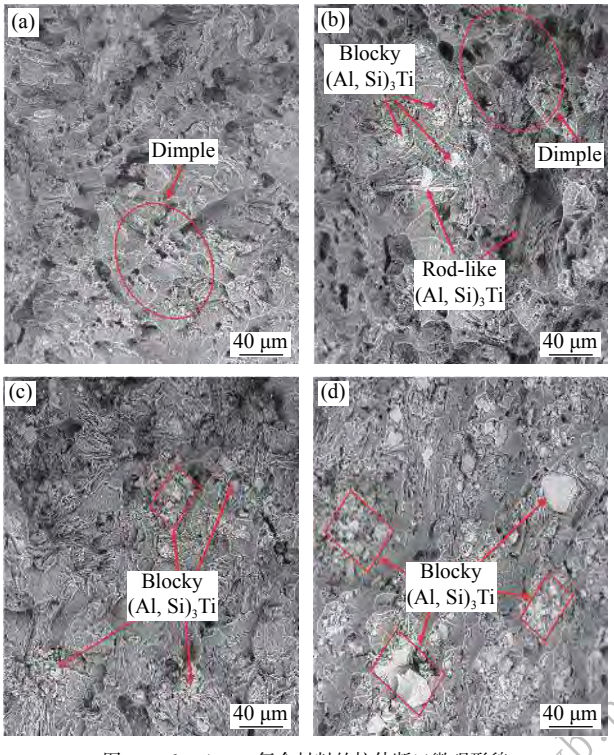


图 6 $x$$Al_3Ti$/A356 复合材料的拉伸断口微观形貌

Fig. 6 Micrographs of tensile fracture surface of $x$$Al_3Ti$/A356 composite ((a) x=0wt%; (b) x=2wt%; (c) x=4wt%; (d) x=6wt%)

减少。

(2) 随着 K_2TiF_6 添加量的增加，即 (Al, Si)$_3$Ti 数量的增加，复合材料的室温拉伸性能呈先升高后降低的趋势，2wt%Al_3Ti/A356 复合材料的拉伸性能最佳，抗拉强度和屈服强度分别为 179.7 MPa 和 74.1 MPa，比基体合金略高。

(3) 随着 K_2TiF_6 盐添加量的增加，在 350℃ 高温下，Al_3Ti/A356 复合材料的抗拉强度先降低，后升高。长条状 (Al, Si)$_3$Ti 相不利于高温性能，颗粒状 (Al, Si)$_3$Ti 相可提高复合材料的高温性能。6wt%Al_3Ti/A356 复合材料的抗拉强度和屈服强度分别达到 66.3 MPa 和 57.9 MPa，比 A356 铝基体分别提高 22.1% 和 12.6%，达到或超过了一些现役汽车活塞用的铝硅合金，表明该铝基复合材料具有应用于发动机耐热部件的潜力。

参考文献：

[1] 孙德勤, 陈慧君, 文青草, 等. 耐热铝合金的发展与应用[J]. 有色金属科学与工程, 2018, 9(3)：65-9.
SUN Deqin, CHEN Huijun, WEN Qingcao, et al. Development and application of heat resistant aluminum alloy[J]. Nonferrous Metals Science and Engineering，2018，9(3)：65-9(in Chinese).

[2] 隋育栋, 王渠东. 铸造耐热铝合金在发动机上的应用研究与发展[J]. 材料导报, 2015, 29(2)：14-19.
SUI Yudong, WANG Qudong. Application research and development of casting heat-resistant aluminum alloy in engine[J]. Materials Reports，2015，29(2)：14-19(in Chinese).

[3] 贾祥磊, 朱秀荣, 陈大辉, 等. 耐热铝合金研究进展[J]. 兵器材料科学与工程, 2010, 33(2)：108-112.
JIA Xianglei, ZHU Xiurong, CHEN Dahui, et al. Research progress of heat resistant aluminum alloy[J]. Ordnance Material Science and Engineering，2010，33(2)：108-112(in Chinese).

[4] ZAMANI M, MORINI L, CESCHINI L, et al. The role of transition metal additions on the ambient and elevated temperature properties of Al-Si alloys[J]. Materials Science and Engineering: A，2017，693：42-50.

[5] CHOI S W, CHO H S, KUMAI S. Titanium as an intermetallic phase stabilizer and its effect on the mechanical and thermal properties of Al-Si-Mg-Cu-Ti alloy[J]. Materials Science and Engineering: A，2016，678：267-272.

[6] MANASIJEVIC S, RADISA R, MARKOVIC S, et al. Thermal analysis and microscopic characterization of the piston alloy AlSi13Cu4Ni2Mg[J]. Intermetallics，2011，19(4)：486-492.

[7] 肖于德, 谢允安, 李松瑞. 耐热铝合金及其热稳强化相[J]. 铝加工, 1994, 17(4)：24-32.
XIAO Yude, XIE Yunan, LI Ruisong. Heat-resistant aluminum alloy and its strengthening phase[J]. Aluminium Fabrication，1994，17(4)：24-32(in Chinese).

[8] PARK S I, HAN S Z, SI K C. Phase equilibria of Al_3(Ti, V, Zr) intermetallic system[J]. Scripta Materialia，1996，34(11)：1697-1704.

[9] SHAHA S K, CZERWINSKI F, KASPRZAK W, et al. Improving high-temperature tensile and low-cycle fatigue behavior of Al-Si-Cu-Mg Alloys through micro-additions of Ti, V, and Zr[J]. Metallurgical and Materials Transactions A，2015，46(7)：3063-3078.

[10] SHAHA S K, CZERWINSKI F, KASPRZAK W, et al. Microstructure and mechanical properties of Al–Si cast alloy with additions of Zr-V-Ti[J]. Materials & Design，2015，83：801-812.

[11] FAN Y, MAKHLOUF M M. The effect of introducing the Al-Ni eutectic composition into Al-Zr-V alloys on microstructure and tensile properties[J]. Materials Science and Engineering: A，2016，654：228-235.

[12] HU H, ZHAO M, WU X, et al. The structural stability, mechanical properties and stacking fault energy of Al3Zr precipitates in Al-Cu-Zr alloys: HRTEM observations and first-principles calculations[J]. Journal of Alloys and Com-

https://fhclxb.buaa.edu.cn

pounds，2016，681：96-108.

[13] SHAHA S K, CZERWINSKI F, KASPRZAK W, et al. Effect of Cr, Ti, V, and Zr Micro-additions on Microstructure and Mechanical Properties of the Al-Si-Cu-Mg Cast Alloy[J]. Metallurgical and Materials Transactions A，2016，47(5)：2396-2409.

[14] CASSELL A M, ROBSON J D, RACE C P, et al. Dispersoid composition in zirconium containing Al-Zn-Mg-Cu (AA7010) aluminium alloy[J]. Acta Materialia，2019，169：135-146.

[15] PANDEY P, MAKINENI S K, GAULT B, et al. On the origin of a remarkable increase in the strength and stability of an Al rich Al-Ni eutectic alloy by Zr addition[J]. Acta Materialia，2019，170：205-217.

[16] SHAHA S K, CZERWINSKI F, KASPRZAK W, et al. Ageing characteristics and high-temperature tensile properties of Al-Si-Cu-Mg alloys with micro-additions of Cr, Ti, V and Zr[J]. Materials Science and Engineering: A，2016，652：353-364.

[17] KNIPLING K E, DUNAND D C, SEIDMAN D N. Criteria for developing castable, creep-resistant aluminum-based alloys-A review[J]. Zeitschrift Für Metallkunde，2006，97(3)：246-265.

[18] YANG C, LIU Z, ZHENG Q, et al. Ultrasound assisted in-situ casting technique for synthesizing small-sized blocky Al_3Ti particles reinforced A356 matrix composites with improved mechanical properties[J]. Journal of Alloys and Compounds，2018，747：580-590.

[19] JOHN D, HOGAN L M. Thermal stability in the Al-Al_3Ti system[J]. Journal of Materials Science，1980，15：2369-2375.

[20] GUPTA R, CHAUDHARI G P, DANIEL B S S. Strengthening mechanisms in ultrasonically processed aluminium matrix composite with in-situ Al_3Ti by salt addition[J]. Composites Part B: Engineering，2018，140：27-34.

[21] TJONG S C, MA Z Y. Microstructural and mechanical characteristics of in situ metal matrix composites[J]. Materials Science and Engineering: R: Reports，2000，29(3)：49-113.

[22] LIU Z, CHENG N, ZHENG Q, et al. Processing and tensile properties of A356 composites containing in situ small-sized Al_3Ti particulates[J]. Materials Science and Engineering: A，2018，710：392-399.

[23] FARAJI M, KATGERMAN L. Distribution of trace elements in a modified and grain refined aluminium-silicon hypoeutectic alloy[J]. Micron，2010，41(6)：554-559.

[24] 李豹. AlSi7Mg合金共晶硅变质规律及其微观机制[D]. 哈尔滨：哈尔滨工业大学, 2011.
LI Bao. Modification evolution of eutectic silicon in AlSi7Mg alloy and micro-mechanism[D]. Harbin: Harbin Institute of Technology, 2011(in Chinese).

[25] GAO T, ZHU X, SUN Q, et al. Morphological evolution of ZrAlSi phase and its impact on the elevated-temperature properties of Al-Si piston alloy[J]. Journal of Alloys and Compounds，2013，567：82-88.

[26] 王建华, 易丹青. 钛对2618合金组织及性能的影响[J]. 热加工工艺, 2002(6)：1-2, 47.
WANG Jianhua, YI Danqing. Effect of titanium on microstructure and properties of 2618 alloy[J]. Hot Working Technology，2002(6)：1-2, 47(in Chinese).

[27] PAN L, ZHANG S, YANG Y, et al. High-temperature mechanical properties of aluminum alloy matrix composites reinforced with Zr and Ni trialumnides synthesized by in situ reaction[J]. Metallurgical and Materials Transactions A，2020，51(1)：214-225.

[28] ZUO L, YE B, FENG J, et al. Effect of δ-Al_3CuNi phase and thermal exposure on microstructure and mechanical properties of Al-Si-Cu-Ni alloys[J]. Journal of Alloys and Compounds，2019，791：1015-1024.

[29] LI G, LIAO H, SUO X, et al. Cr-induced morphology change of primary Mn-rich phase in Al-Si-Cu-Mn heat resistant aluminum alloys and its contribution to high temperature strength[J]. Materials Science and Engineering: A，2018，709：90-96.

[30] YANG Y, YU K, LI Y, et al. Evolution of nickel-rich phases in Al–Si–Cu–Ni–Mg piston alloys with different Cu additions[J]. Materials & Design，2012，33：220-225.

[31] LI Y, YANG Y, WU Y, et al. Quantitative comparison of three Ni-containing phases to the elevated-temperature properties of Al-Si piston alloys[J]. Materials Science and Engineering: A，2010，527(26)：7132-7137.

[32] GMBH M. Pistons and engine testing[M]. 2nd edition ed. Stuttgart: Springer Vieweg, 2016.

[33] 汪光亮. 铸造Al-11.9Si-3.5Cu-1.7Ni-0.8Mg铝合金热处理工艺及力学性能研究[D]. 上海: 上海交通大学, 2015.
WANG Guangliang. Study on heat treatment and mechanical behavior of cast Al-11.9Si-3.5Cu-1.7Ni-0.8Mg alloy[D]. Shanghai: Shanghai Jiao Tong University, 2015(in Chinese).

https://fhclxb.buaa.edu.cn

复合材料学报
Acta Materiae Compositae Sinica

第 38 卷 第 9 期 9 月 2021 年
Vol. 38 No. 9 Sep 2021

DOI：10.13801/j.cnki.fhclxb.20201116.007

三维角联锁机织铝基复合材料面内拉伸力学行为与失效机制

王忠远[1,2]，蔡长春[1]，王振军*[1]，熊博文[1]，杨伟[1]，徐志锋[1]，余欢[1]

（1.南昌航空大学 航空制造工程学院，南昌 330063；2.中国直升机设计研究所，景德镇 333001）

摘 要：针对真空压力浸渗法制备的三维角联锁机织铝基复合材料，采用细观力学有限元模拟与试验结合的方法研究了其面内拉伸变形损伤与断裂力学行为。结果表明：复合材料拉伸应力-应变曲线的计算与试验结果吻合较好，经(纬)向拉伸初始弹性模量、极限强度和断裂应变的计算误差分别为3.96%(1.11%)、1.40%(6.86%)和−5.49%(3.73%)；经向拉伸载荷作用下，经纱界面及其邻近基体合金先后发生损伤，随拉伸应变增加损伤累积和交互作用依次引发界面、基体和纬纱失效，变形后期经纱的断裂最终导致复合材料经向拉伸失效；纬向拉伸变形前期，经纱界面和经纬纱之间薄弱的基体合金相继产生损伤和失效现象，经纱在变形中期即出现横向破坏，起主要承载作用的纬纱轴向断裂是纬向拉伸的主要失效机制，由于三维角联锁机织体中纬纱体分远低于经纱，复合材料纬向拉伸模量和强度分别仅为经向的81.8%和56.5%。

关键词：三维角联锁织物；铝基复合材料；力学行为；损伤演化；失效机制；数值模拟

中图分类号：TB331 **文献标志码**：A **文章编号**：1000-3851(2021)09-2989-11

Mechanical behavior and failure mechanism of the 3D angle interlocking woven reinforced aluminum matrix composites under in-plane tensile loading

WANG Zhongyuan[1,2], CAI Changchun[1], WANG Zhenjun*[1], XIONG Bowen[1], YANG Wei[1], XU Zhifeng[1], YU Huan[1]

(1. School of Aeronautical Manufacturing Engineering, Nanchang Hangkong University, Nanchang 330063, China;
2. China Helicopter Research and Development Institute, Jingdezhen 333001, China)

Abstract: 3D angle interlocking fabric reinforced aluminum composites were prepared by the vacuum assisted pressure infiltration method. The mechanical properties and damage behavior of the composites subjected to in-plane tensile loading were investigated using the micromechanical finite element simulation and experimental method. The results show that the tensile stress-strain curve from simulation is in agreement with the testing curves, where the calculation errors of the initial modulus, ultimate strength and fracture strain in warp (weft) direction are 3.96%(1.11%), 1.40%(6.86%) and −5.49%(3.73%), respectively. Under the warp directional tension condition, the interface on warp yarns and the adjoint matrix alloy damage successively. With the increase of tensile strain, these damage zones accumulate and interact with each other, leading to the failure of interface, matrix and weft yarns in sequence. The fracture of warp yarns in the terminate stage induces the ultimate failure of the composites. During the weft directional tensile process, the interface on warp yarns and the thin matrix alloy between yarns damage and fail firstly. The transverse fracture of warp yarns occurs in the middle stage of tensile deformation. The axial fracture of weft yarns, which sustain the loading stress at the end of deformation process, is the main failure mechanism of the composites under weft directional tensile condition. The tensile modulus and strength in weft

收稿日期：2020-09-17；录用日期：2020-10-30；网络首发时间：2020-11-17 09:02:54
网络首发地址：https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20201116.007
基金项目：国家自然科学基金(51765045)；航空科学基金(2019ZF056013)；江西省自然科学基金(20202ACBL204010)
通信作者：王振军，博士，教授，硕士生导师，研究方向为高耐热铝基复合材料设计与制备 E-mail: wangzhj@nchu.edu.cn

引用格式：王忠远，蔡长春，王振军，等. 三维角联锁机织铝基复合材料面内拉伸力学行为与失效机制[J]. 复合材料学报，2021，38(9)：2989-2999.
WANG Zhongyuan, CAI Changchun, WANG Zhenjun, et al. Mechanical behavior and failure mechanism of the 3D angle interlocking woven reinforced aluminum matrix composites under in-plane tensile loading[J]. Acta Materiae Compositae Sinica, 2021, 38(9): 2989-2999(in Chinese).

direction are 81.8% and 56.5% times than those in warp direction, owing to the lower volume fraction of weft yarns in the 3D angle interlocking fabric.

Keywords: 3D angle interlocking fabric; aluminum matrix composites; mechanical behavior; damage evolution; failure mechanism; numerical simulation

连续碳(石墨)纤维增强铝基(CF/Al)复合材料具有比强度和比模量高、热膨胀系数低、耐热性好和抗老化等优良性能，其作为航空航天领域传统结构材料的有力竞争者甚至替代者而备受国内外研究者重视[1-3]。大量研究表明，CF/Al复合材料具有极高的轴向强度和模量，而其横向性能较差[4-6]，从而限制了其工程应用[7-9]。近年来出现的各种织物CF/Al复合材料[10-12]，不仅继承了CF/Al复合材料的优点，而且编织纤维结构使其具有良好的结构和性能可设计性，是满足航空航天结构整体化、轻量化和结构/性能一体化需求的新一代铝基复合材料。

Zhang等[13]制备了2D机织碳布增强铝基复合材料，纤维分布均匀且界面结合良好，面内拉伸强度和模量分别为366.2 MPa和110.7 GPa，拉伸时存在界面脱粘和部分纤维拔出现象。MA等[14]和周计明等[15]制备的2D正交铺层碳布增强铝基复合材料比重仅为铝合金的0.82倍，面内铺层0°/90°的抗拉强度为254 MPa(约为铸态基体合金2倍)，面外压缩强度约为面内的2.5倍，面外压缩破坏表现为纤维剪切失效，而面内失效为界面脱粘和纵向开裂。Hufenbach等[16]采用气压辅助液态浸渗技术实现了2D机织布增强铝基复合材料的精密成形，基体合金中镀镍碳纤维分布均匀且织物结构良好。Yang等[17-18]将镀铜碳纤维布与ZL205铝板叠层后采用等离子烧结(SPS)法制备了铝基复合材料，其弯曲强度、延伸率和断裂能均显著高于基体铝合金。Zhang等[19-20]采用电磁浸渗法和半固态铸轧法制备的平纹碳布增强铝基复合材料面内弯曲强度分别达到了212 MPa和317 MPa，基体合金裂纹扩展和碳布界面分层是弯曲失效的主要原因。Lee等[21]根据2D机织碳布增强铝基复合材料的细观特征建立细观结构模型，计算预测了复合材料宏观弹性性能常数并通过超声共振光谱测量试验验证了理论计算结果。McWilliams等[22]基于多尺度力学框架对2D正交Al_2O_3纤维布增强铝基复合材料室温拉伸变形行为(包括渐进损伤和破坏)进行了数值模拟，结果表明界面损伤与脱粘对其力学行为有显著影响，界面横向开裂是其主要的室温拉伸破坏机制，复合材料面内抗拉强度在280~353 MPa范围内。综上文献来看，目前有关织物CF/Al复合材料的研究主要集中在2D织物CF/Al复合材料制备、力学性能及破坏的实验研究方面，而有关3D织物CF/Al复合材料的研究则非常少见[23]。周珍珍等[11]和王振军等[24]近年来开发了3D织物结构的CF/Al复合材料，并开展了其微观组织及断裂力学性能的实验探索，但目前仍缺乏其承载变形条件下损伤与失效行为机制的认识。

本研究通过室温拉伸试验，研究了真空压力浸渗法制备的三维角联锁机织CF/Al复合材料的面内经向和纬向拉伸变形力学行为，采用渐进损伤细观力学有限元法模拟分析了复合材料拉伸变形力学行为和损伤演化过程，并进一步结合试验和模拟结果分析了复合材料经向和纬向拉伸时的断裂失效机制，以期为复合材料设计和高性能制备提供理论指导。

1　实验材料及方法

本文研究对象是浅交直联结构的三维角联锁机织CF/Al复合材料，增强体材料为日本东丽公司的高模碳纤维M40J，基体合金为北京航空材料研究院提供的铝合金ZL301，浅交直联结构的三维角联锁机织体由江苏宜兴新立织造公司织造，其纤维体积分数为42vol%，结构参数如表1所示。

采用真空压力浸渗法制备浅交直联结构三维角联锁CF/Al复合材料[24]，机织物预热温度560℃，铝熔体浸渗温度720℃，浸渗压力8 MPa，保压时间30 min。

根据标准ASTM D3552—96[25]纤维增强金属基

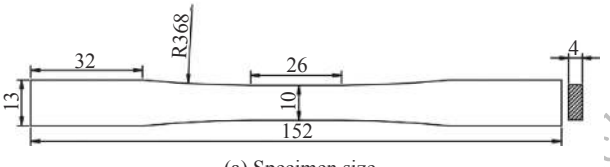
表1　三维角联锁机织体结构参数

Table 1　Structural parameters of the 3D angle interlocking woven fabric

Fabric thickness/mm	Yarn specification	Warp density/(yarns·(10 mm)$^{-1}$)	Weft density/(yarns·(10 mm)$^{-1}$)	Fiber content/vol%
4.0	195Tex×2	8.0	4.0	42

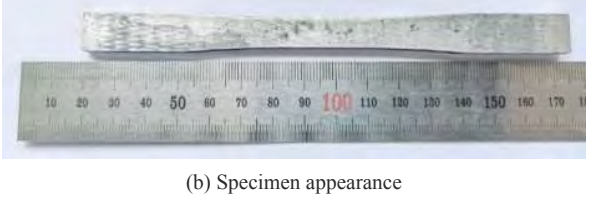
https://fhclxb.buaa.edu.cn
https://fhclxb.buaa.edu.cn

复合材料拉伸性能试验方法设计试样尺寸，如图 1(a) 所示。采用 DK7745Z 线切割机 (江苏泰州雄峰机械厂) 按照试样尺寸对复合材料板加工得到拉伸试样，如图 1(b) 所示。将试样在 180℃ 下进行 8 h 人工时效处理以尽可能减小加工残余应力。为了避免试样夹持端在拉伸试验过程中试样打滑和有非正常开裂现象，试验前在试样夹持端的表面上粘贴厚度为 1 mm 的纯铝加强片。采用美国英斯特朗公司的 Instron5569 电子万能拉伸试验机进行室温拉伸试验，拉伸速率为 0.5 mm/min，直至将试样拉伸至断裂失效状态。利用引伸计测量获得试样的工程应变数据，根据试验机采集的载荷数据计算其工程应力，从而绘制生成复合材料的拉伸应力-应变曲线。采用南京崛宇精密仪器有限公司的 IM300 金相显微镜和美国 FEI 公司生产的 Quanta2000型扫描电镜 (SEM) 观察复合材料的微观组织形貌及试样的拉伸断口形貌。



(a) Specimen size

Unit: mm



(b) Specimen appearance

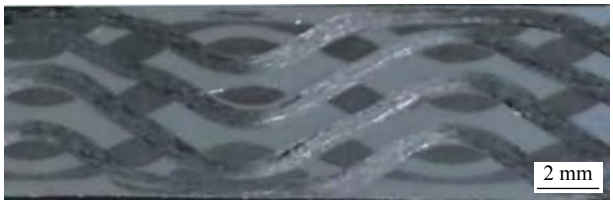
图 1　三维角联锁碳纤维增强铝基 (CF/Al) 复合材料拉伸试样及尺寸

Fig. 1　Tensile specimen and size of the 3D angle interlocking woven carbon fiber reinforced aluminum matrix (CF/Al) composites

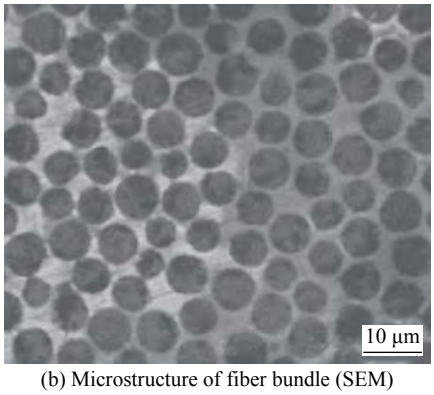
2　三维角联锁 CF/Al 复合材料细观力学有限元模型

2.1　三维角联锁 CF/Al 复合材料细观结构模型

图 2(a) 是浅交直联结构三维角联锁 CF/Al 复合材料的金相显微组织。可以看出，复合材料中纱线束分布状态与复合材料制备前的三维角联锁机织结构能够较好地吻和，并且基体合金无裂纹与孔洞等缺陷。图 2(b) 是复合材料纱线束内的微观组织，基体铝合金致密无缩孔缩松等铸造缺陷，纤维较均匀地分布在基体铝合金中，通过 Image Pro Plus 软件测定总面积和纤维所占面积，计算得到复合材料纱线束内纤维的体积分数约为 75vol%。



(a) Metallographic structure of composite (OM)



(b) Microstructure of fiber bundle (SEM)

图 2　三维角联锁 CF/Al 复合材料显微组织及其内部纱线束微观结构

Fig. 2　Microstructure of the 3D angle interlocking woven CF/Al composites and the inner fiber bundles

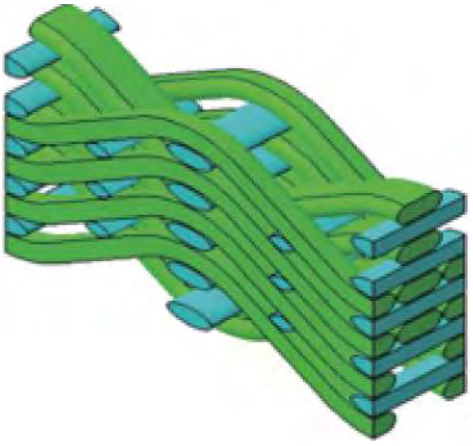
不失一般性，假设三维角联锁 CF/Al 复合材料中经纱和纬纱均具有特定的横截面形状和尺寸，而且二者在基体合金中具有周期性分布特征，根据定量金相显微镜测量的经纬纱线截面尺寸及其之间的间距分布尺寸，采用三维建模软件 Catia 建立的浅交直联三维角联锁 CF/Al 复合材料细观结构模型如图 3 所示。

2.2　三维角联锁 CF/Al 复合材料材料模型

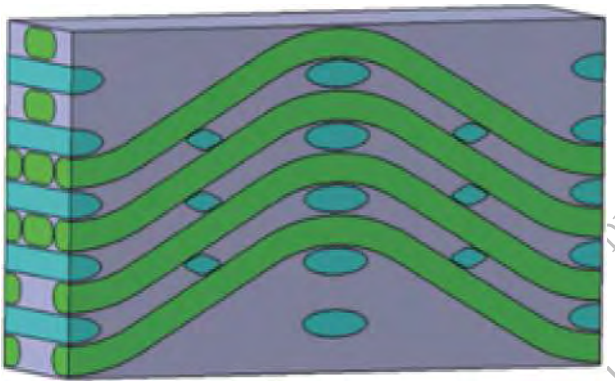
从图 2 可知，三维角联锁 CF/Al 复合材料内部经向和纬向纱线束实质为纤维体积分数为 75vol% 的单向 CF/Al 复合材料。对于单向 CF/Al 复合材料，前期实验研究发现基体合金 ZL301 较高的 Mg 含量可显著抑制界面反应和 Al_4C_3 界面相生成[6, 26]。因此本文计算 CF/Al 纱线束力学性能时忽略其内部界面层的影响，采用混合法则 (式 (1)) 计算纱线束的横观各向同性弹性常数：

$$
\begin{aligned}
&E_{11} = V_{\mathrm{f}}E_{11}^{\mathrm{f}} + (1-V_{\mathrm{f}})E_{\mathrm{m}}\\
&E_{22} = E_{33} = E_{\mathrm{m}}E_{22}^{\mathrm{f}} \Big/ \left((1-V_{\mathrm{f}})E_{22}^{\mathrm{f}} + V_{\mathrm{f}}E_{\mathrm{m}}\right)\\
&G_{12} = G_{13} = G_{\mathrm{m}}G_{12}^{\mathrm{f}} \Big/ \left(V_{\mathrm{f}}G_{\mathrm{m}} + (1-V_{\mathrm{f}})G_{12}^{\mathrm{f}}\right)\\
&G_{23} = G_{\mathrm{m}}/(1-V_{\mathrm{f}}(1-G_{\mathrm{m}}/G_{23}^{\mathrm{f}}))\\
&\nu_{12} = \nu_{13} = V_{\mathrm{f}}\nu_{12}^{\mathrm{f}} + (1-V_{\mathrm{f}})\nu_{\mathrm{m}}\\
&\nu_{23} = V_{\mathrm{f}}\nu_{23}^{\mathrm{f}} + (2\nu_{\mathrm{m}} - \nu_{12})
\end{aligned}
\tag{1}
$$

式中：E_{11}^{f}、E_{22}^{f}为纤维轴向、横向弹性模量；G_{12}^{f}、



(a) Architecture of fiber bundles



(b) Structural model of composite

图 3　三维角联锁 CF/Al 复合材料细观结构模型

Fig. 3　Mesoscopic structural model of the 3D angle interlocking woven CF/Al composites

G_{23}^{f}为纤维轴向、横向剪切模量；E_{m}为基体弹性模量；G_{m}为基体剪切模量；ν_{12}^{f}、ν_{23}^{f}为纤维轴向、横向泊松比；ν_{m}为基体泊松比，V_{f}为纱线束纤维体积分数，其中$G_{\mathrm{m}}=\dfrac{E_{\mathrm{m}}}{2(1+\nu_{\mathrm{m}})}$。

采用 Chamis[27] 提出的经验公式计算纱线束的轴向极限强度：

$$\begin{aligned}X_{\mathrm{t}}&=V_{\mathrm{f}}X_{\mathrm{t}}^{\mathrm{f}}\\X_{\mathrm{c}}&=V_{\mathrm{f}}X_{\mathrm{c}}^{\mathrm{f}}\end{aligned}\tag{2}$$

式中：V_{f}为纱线束纤维体积分数；$X_{\mathrm{t}}^{\mathrm{f}}$为纤维拉伸强度；$X_{\mathrm{c}}^{\mathrm{f}}$为纤维压缩强度。

采用桥联模型[28] 计算纱线束的横向强度和剪切强度，其横向强度计算公式如下：

$$\sigma_{\mathrm{T}}^{\mathrm{u}}=\min\left\{\frac{\sigma_{\mathrm{u}}^{\mathrm{f}}-\left(\alpha_{\mathrm{e2}}^{\mathrm{f}}-\alpha_{\mathrm{p2}}^{\mathrm{f}}\right)\sigma_{\mathrm{T}}^{0}}{\alpha_{\mathrm{p2}}^{\mathrm{f}}},\frac{\sigma_{\mathrm{u}}^{\mathrm{m}}-\left(\alpha_{\mathrm{e2}}^{\mathrm{m}}-\alpha_{\mathrm{p2}}^{\mathrm{m}}\right)\sigma_{\mathrm{T}}^{0}}{\alpha_{\mathrm{p2}}^{\mathrm{m}}}\right\}\tag{3}$$

式中：$\sigma_{\mathrm{T}}^{0}=\min\left\{\dfrac{\sigma_{\mathrm{Y}}^{\mathrm{m}}}{\alpha_{\mathrm{e2}}^{\mathrm{m}}},\dfrac{\sigma_{\mathrm{u}}^{\mathrm{f}}}{\alpha_{\mathrm{e2}}^{\mathrm{f}}}\right\}$；

$$\alpha_{\mathrm{e1}}^{\mathrm{f}}=\frac{E_{\mathrm{T}}^{\mathrm{f}}}{V_{\mathrm{f}}E_{\mathrm{T}}^{\mathrm{f}}+0.5\left(1-V_{\mathrm{f}}\right)\left(E^{\mathrm{m}}+E_{\mathrm{T}}^{\mathrm{f}}\right)};$$

$$\alpha_{\mathrm{e2}}^{\mathrm{m}}=\frac{0.5(E_{\mathrm{T}}^{\mathrm{f}}+E^{\mathrm{m}})}{V_{\mathrm{f}}E_{\mathrm{T}}^{\mathrm{f}}+0.5\left(1-V_{\mathrm{f}}\right)\left(E^{\mathrm{m}}+E_{\mathrm{T}}^{\mathrm{f}}\right)};$$

$$\alpha_{\mathrm{p2}}^{\mathrm{f}}=\frac{E_{\mathrm{T}}^{\mathrm{f}}}{V_{\mathrm{f}}E_{\mathrm{T}}^{\mathrm{f}}+0.5\left(1-V_{\mathrm{f}}\right)\left(E_{\mathrm{T}}^{\mathrm{m}}+E_{\mathrm{T}}^{\mathrm{f}}\right)};$$

纱线束的剪切强度计算公式如下：

$$\sigma_{12}^{\mathrm{u}}=\min\left\{\frac{\sigma_{\mathrm{u}}^{\mathrm{f}}-(\alpha_{\mathrm{e3}}^{\mathrm{f}}-\alpha_{\mathrm{p3}}^{\mathrm{f}})\sigma_{12}^{0}}{\alpha_{\mathrm{p3}}^{\mathrm{f}}},\frac{\sigma_{\mathrm{u}}^{\mathrm{m}}-(\alpha_{\mathrm{e3}}^{\mathrm{m}}-\alpha_{\mathrm{p3}}^{\mathrm{m}})\sigma_{12}^{0}}{\alpha_{\mathrm{p3}}^{\mathrm{m}}}\right\}\tag{4}$$

式中：$\sigma_{12}^{0}=\min\left\{\dfrac{\sigma_{\mathrm{Y}}^{\mathrm{m}}}{\sqrt{3}\alpha_{\mathrm{e3}}^{\mathrm{m}}},\dfrac{\sigma_{\mathrm{u}}^{\mathrm{f}}}{\alpha_{\mathrm{e3}}^{\mathrm{f}}}\right\}$；

$$\alpha_{\mathrm{e3}}^{\mathrm{f}}=\frac{G_{12}^{\mathrm{f}}}{V_{\mathrm{f}}G_{12}^{\mathrm{f}}+0.5\left(1-V_{\mathrm{f}}\right)\left(G^{\mathrm{m}}+G_{12}^{\mathrm{f}}\right)};$$

$$\alpha_{\mathrm{e3}}^{\mathrm{m}}=\frac{0.5(G_{12}^{\mathrm{f}}+G^{\mathrm{m}})}{V_{\mathrm{f}}G_{12}^{\mathrm{f}}+0.5\left(1-V_{\mathrm{f}}\right)\left(G^{\mathrm{m}}+G_{12}^{\mathrm{f}}\right)};$$

$$\alpha_{\mathrm{p3}}^{\mathrm{f}}=\frac{3G_{12}^{\mathrm{f}}}{3V_{\mathrm{f}}G_{12}^{\mathrm{f}}+0.5\left(1-V_{\mathrm{f}}\right)\left(E_{\mathrm{T}}^{\mathrm{m}}+3G_{12}^{\mathrm{f}}\right)};$$

$$\alpha_{\mathrm{p3}}^{\mathrm{m}}=\frac{0.5(G_{12}^{\mathrm{f}}+E_{\mathrm{T}}^{\mathrm{m}})}{3V_{\mathrm{f}}G_{12}^{\mathrm{f}}+0.5\left(1-V_{\mathrm{f}}\right)\left(E_{\mathrm{T}}^{\mathrm{m}}+3G_{12}^{\mathrm{f}}\right)}$$

式中：$\sigma_{\mathrm{u}}^{\mathrm{f}}$、$G_{12}^{\mathrm{f}}$为纤维的横向拉伸极限强度和剪切模量；$\sigma_{\mathrm{u}}^{\mathrm{m}}$、$\sigma_{\mathrm{Y}}^{\mathrm{m}}$、$\mathrm{E}_{\mathrm{T}}^{\mathrm{m}}$、$G^{\mathrm{m}}$分别为基体合金拉伸极限强度、屈服极限、加工硬化模量和剪切模量。

根据前期实验和数值分析研究获得的单向 CF/Al 复合材料中碳纤维和基体合金的弹性和强度性能参数[29]，利用式 (1) 计算得到纱线束的弹性常数如表 2 所示，利用式 (2)~(4) 计算得到纱线束的强度性能参数如表 3 所示。细观力学有限元模型中将纱线束视为横观各向同性的单向复合材料，采用最大应力强度准则作为其失效判据，即纱线束 3 个主轴方向上的各应力分量大于或等于各自的极限强度常数时 (表 3)，纱线束将发生失效，通过定义用户材料子程序 (UMAT) 实现纱线束失效判定。纱线束失效前满足由弹性常数 (表 2) 定义的横观各向同性的线弹性力学本构关系，采用刚度降解法处理纱线束失效后的力学行为，目的是保证其有限元计算中的应力连续性和计算收敛性。

三维角联锁 CF/Al 复合材料基体合金为各向同性的弹塑性材料，其室温下的弹塑性力学性能

参数如表 4 所示[30]。采用延性损伤模型定义其塑性变形后期因微裂纹萌生、扩展和聚集引起的损伤演化和失效行为，基体合金塑性损伤演化因子 D_m：

$$D_m = \frac{\varepsilon - \varepsilon_0^{Pl}}{\varepsilon_f^{Pl} - \varepsilon_0^{Pl}} \tag{5}$$

式中：ε为等效塑性应变；ε_0^{Pl}与ε_f^{Pl}分别为初始损伤 (D=0) 与完全损伤 (D=1) 时的等效塑性应变。基体合金完全损伤后对其弹性常数进行折减 (折减因子 0.1)，表征其失效后的应力-应变力学本构行为。

从图 2 可以看出，纱线束表面的纤维与基体合金之间形成纱线束/基体合金结合界面，其具有与纱线束内部纤维/基体合金界面相同的性质，采用的界面结合性能参数如表 5 所示[31]。考虑基体合金/纱线束的界面厚度远小于纱线束的特点，有限元建模时利用零厚度内聚力界面单元 (Cohesive element) 描述基体合金与纱线束之间的损伤和脱粘力学行为。采用最大名义应力准则作为界面单元损伤判据，即

$$\mathrm{Max}\left\{\frac{\langle t_n\rangle}{t_n^0}, \frac{t_s}{t_s^0}, \frac{t_t}{t_t^0}\right\} = 1 \tag{6}$$

式中：t_n、t_s、t_t 为界面单元的法向和切向应力分量；t_n^0、t_s^0、t_t^0分别为相应的界面极限强度。

内聚力界面单元满足损伤判据后，令界面强度随分离位移增加而线性衰减[31]，衰减率通过界面损伤因子D_{Int}定义：

$$D_{Int} = \frac{\bar{\delta}^f(\bar{\delta} - \bar{\delta}^0)}{\bar{\delta}(\bar{\delta}^f - \bar{\delta}^0)} \tag{7}$$

式中：$\bar{\delta}$为界面等效分离位移；$\bar{\delta}^f$为失效临界等效分离位移；$\bar{\delta}^0$为初始损伤临界等效分离位移。

表 2 三维角联锁 CF/Al 复合材料纱线束弹性性能参数

Table 2 Elastic constant parameters of the yarns in 3D angle interlocking woven CF/Al composite

E_{11}/MPa	E_{22}/MPa	G_{12}/MPa	G_{23}/MPa	ν_{12}	ν_{23}
302 700	23 500	14 700	10 000	0.28	0.41

Notes: E_{11}—Elastic modulus in axial direction; E_{22}—Elastic modulus in transverse direction; G_{12}—Longitudinal shear modulus; G_{23}—Transverse shear modulus; ν_{12}—Axial Poisson's ratio; ν_{23}—Transverse Poisson's ratio.

表 3 三维角联锁 CF/Al 复合材料纱线束极限强度性能参数

Table 3 Strength parameters of the yarns in 3D angle interlocking woven CF/Al composite

X_t/MPa	X_c/MPa	Y_t/MPa	Y_c/MPa	S_{12}/MPa	S_{23}/MPa
1 350	660	26.8	102.4	82.7	13.6

Notes: X_t—Tensile strength in axial direction; X_c—Compressive strength in axial direction; Y_t—Tensile strength in transverse direction; Y_c—Compressive strength in transverse direction; S_{12}—Longitudinal shear strength; S_{23}—Transverse shear strength.

表 4 三维角联锁 CF/Al 复合材料基体合金的弹塑性力学性能参数

Table 4 Elastoplastic properties of the matrix alloy in 3D angle interlocking woven CF/Al composite

E_m/MPa	ν_m	σ_m^y/MPa	σ_m^u/MPa	ε_0^{Pl}	ε_f^{Pl}
79 700	0.33	100.0	159.1	0.15	0.75

Notes: E_m—Young's modulus; ν_m—Poisson's ratio; σ_m^y—Yield strength; σ_m^u—Ultimate strength; ε_0^{Pl}—Critical strain for damage initiation; ε_f^{Pl}—Critical strain for failure.

表 5 三维角联锁 CF/Al 复合材料基体合金/纱线束界面结合性能参数

Table 5 Interfacial bonding properties between matrix alloy and yarns in 3D angle interlocking woven CF/Al composite

t_n^0/MPa	t_s^0/MPa	t_t^0/MPa	$\bar{\delta}^0/10^{-6}$ m	$\bar{\delta}^f/10^{-6}$ m
16.0	9.5	9.5	0.08	0.72

Notes: t_n^0—Peak stress purely normal to interface; t_s^0—Peak stress in the first shear direction; t_t^0—Peak stress in the second shear direction; $\bar{\delta}^0$—Critical separation displacement for damage initiation; $\bar{\delta}^f$—Critical separation displacement for failure.

https://fhclyb.buaa.edu.cn

3 结果与讨论

3.1 三维角联锁 CF/Al 复合材料面内拉伸变形力学行为

利用上一节建立的细观力学有限元模型，采用 Abaqus 软件模拟计算了三维角联锁 CF/Al 复合材料经向和纬向拉伸变形过程中的工程应力-应变曲线，并与拉伸试验曲线进行了对比，结果如图 4 所示。其中图 4(a) 为 3 条经向拉伸试验曲线与模拟曲线的对比，图 4(b) 为纬向拉伸获得的 3 条试验曲线与模拟曲线的对比。在拉伸初始变形阶段，由于基体中的经向纱线束呈卷曲状态，拉伸载荷主要由基体合金承担，因此复合材料表现出与基体合金相近的弹性模量 (对比表 4 和表 6)。随着拉伸变形量的增加，卷曲的纱线束逐渐伸直并开始发挥承载作用，随后发生界面脱粘、基体损伤及纱线断裂等过程，因此拉伸变形中后期复合材料表现出较显著的非线性力学行为。而三维角联锁机织结构的树脂基复合材料经纬向拉伸均表现出显著的线弹性特性[32]。这可能是由于三维角联锁机织铝基复合材料变形中后期出现了组元结构 (基体合金、纱线束及其界面) 的损伤累积并引发局部失效的结果。

表 6 为三维角联锁 CF/Al 复合材料经向和纬向拉伸力学性能的试验与模拟结果。可以看出，无论是在经向还是在纬向拉伸条件下，测试得到的复合材料三条拉伸试验力学曲线均表现出不完全重合的现象，这可能是三维角联锁机织物中不同部位纱线编织结构存在一定差异的结果[33]。通过试验曲线和数值模拟曲线的对比可见，细观力学模拟得到的两个方向的拉伸弹性模量和极限强度均高于试验测试结果的均值。其原因在于如下两个方面：(1) 复合材料纱线束间和束内基体合金可能存在微观缩松缺陷，而细观力学有限元模型未考虑微观缺陷对复合材料宏观拉伸力学性能的影响；(2) 经验公式预测纱线束性能无法考虑束内

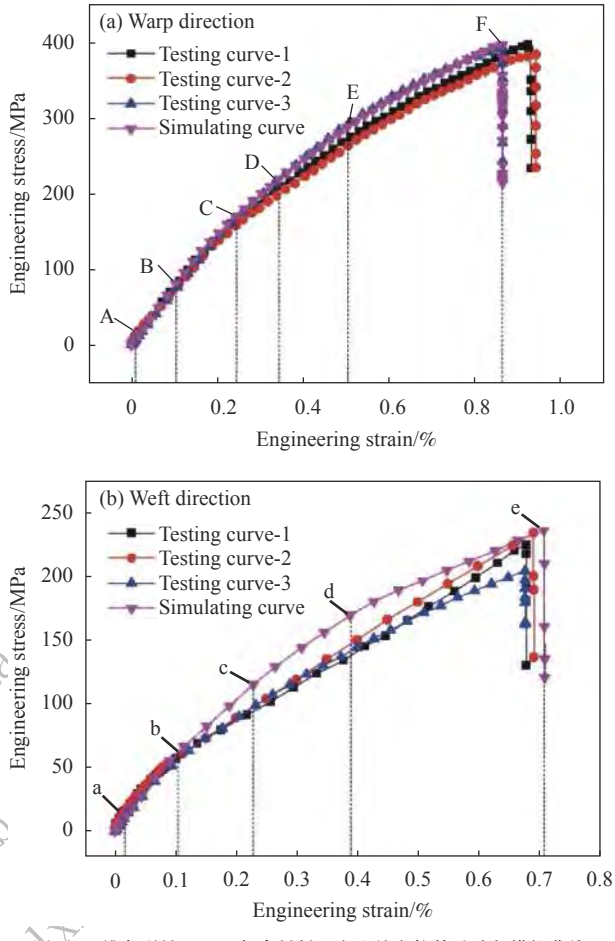


图 4 三维角联锁 CF/Al 复合材料经向和纬向拉伸试验与模拟曲线

Fig. 4 Testing and simulating tensile curves of 3D angle interlocking woven CF/Al composite

纤维/基体界面层影响，因此细观力学模型采用的纱线束弹性常数和强度性能高于纱线束实际性能，导致细观力学模拟得到的复合材料宏观力学性能偏高。

3.2 三维角联锁 CF/Al 复合材料经向拉伸损伤与失效过程

三维角联锁 CF/Al 复合材料经向拉伸细观损伤演化过程如图 5 所示。当拉伸应变为 0.007% 时 (图 4(a) 中 A 点)，经纱与基体间界面受剪应力作

表 6 三维角联锁 CF/Al 复合材料经向和纬向拉伸力学性能模拟与试验结果

Table 6 Testing and simulating results of the mechanical properties of 3D angle interlocking woven CF/Al composite at warp and weft direction

Result	Warp direction tension			Weft direction tension		
	Initial modulus/GPa	Tensile strength/MPa	Fracture strain/%	Initial modulus/MPa	Tensile strength/MPa	Fracture strain/%
Testing	70.29±0.86	391.59±5.55	0.91±0.05	57.52±2.62	221.08±16.6	0.68±0.01
Simulating	73.07	397.06	0.86	58.16	236.24	0.7086
Error/%	3.96	1.40	−5.49	1.11	6.86	3.73

https://fhclxb.buaa.edu.cn https://fhclx

用开始出现明显损伤，如图 5(a) 的 I 处，而纬纱界面还未受损伤 (图 5(a) 的 II 处)；当应变达到 0.1041% 时 (图 4(a) 中 B 点)，经纱表面的基体合金发生损伤，如图 5(b) 中 I 处；当应变增加到 0.2436% 时 (图 4(a) 中 C 点)，经纱与基体间的界面开始局部失效，纬纱与基体间的界面损伤程度加重，如图 5(c)；随着拉伸变形量增加，界面和基体合金的损伤不断累积 (对比图 5(a) 和图 5(c) 中的界面损伤因子及图 5(b) 和图 5(e) 中的基体损伤因子)。当应变为 0.3436% 时 (图 4(a) 中 D 点)，纬纱部分开始出现失效现象，见图 5(d) 中 I 点，而此时经纱未失效，这是由于经向拉伸载荷作用下纬纱受横向拉伸载荷，而其横向力学性能相对轴向较差[30-31]，因此纬纱比经纱更易失效；当拉伸应变为 0.5036% 时，介于经纱和纬纱之间的基体合金发生失效，纱线间较薄的铝合金承载时非常容易因应力集中而失效，如图 5(e)；在拉伸应变达到 0.8658% 时，多数纬纱已经发生破坏，同时经纱上临近纬纱部位因受弯矩较大而开始产生局部失效现象，如图 5(f) 中 I 点，此时拉伸应力开始出现快速下降 (图 4(a) 中 F 点)，表明此时复合材料在经向上失去了对拉伸载荷的承载能力。

图 6 为三维角联锁 CF/Al 复合材料受经向拉伸载荷作用下的断口形貌。由图 6(a) 可以看出，经纱断裂发生在其与纬纱搭接处，同时纱线搭接处的纬纱发生横向开裂现象，这与数值模拟结果基本吻合。从经向拉伸模拟结果 (图 5(f)) 也可看出经纬纱搭接处经纱局部失效现象明显。由于此处经纱处于最大弯曲状态而易产生严重的剪切应力，一旦其超过纱线束的极限强度就会引起经纱

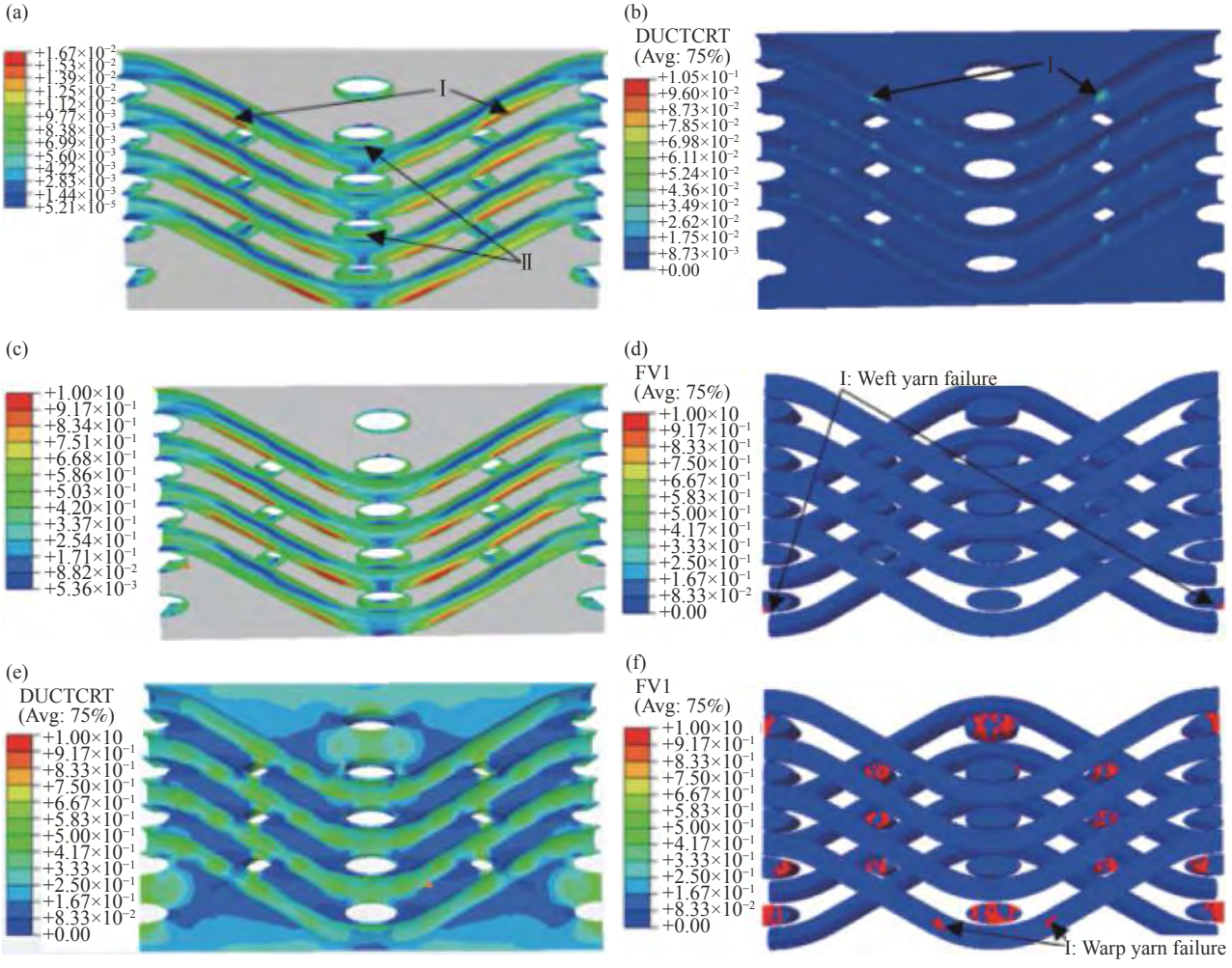
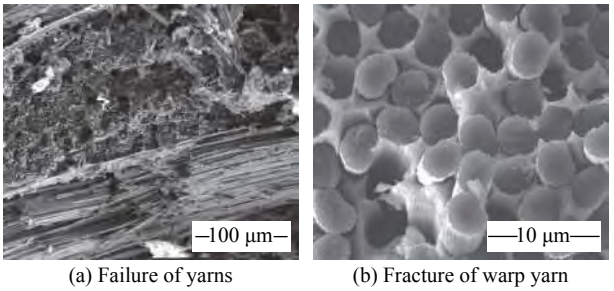


图 5 三维角联锁 CF/Al 复合材料经向拉伸损伤演化过程

Fig. 5 Damage evolution process of 3D angle interlocking woven CF/Al composite during warp directional tension

((a) Interfacial damage; (b) Matrix damage; (c) Interfacial failure; (d) Weft yarn failure; (e) Matrix failure; (f) Warp yarn failure)

束的断裂。图 6(b) 为经纱束拉伸断裂后的内部微观形貌。可以看出，纤维与基体界面发生失效后，部分纤维断裂并从基体合金中拔出，在基体合金中留下显著的空洞。综上可知，拉伸变形中界面与基体合金损伤逐渐累积并交互作用，从而导致纬纱开裂和基体合金失效，这使纱线搭接处弯曲的经纱束因剪切应力集中而发生局部断裂，这是该复合材料经向拉伸时的主要失效机制。



(a) Failure of yarns　　(b) Fracture of warp yarn

图 6　三维角联锁 CF/Al 复合材料经向拉伸断口形貌

Fig. 6　Fracture morphology of 3D angle interlocking woven CF/Al composite under warp directional tension

3.3　三维角联锁 CF/Al 复合材料纬向拉伸损伤与失效过程

图 7 为三维角联锁 CF/Al 复合材料纬向拉伸损伤演化过程。在拉伸应变为 0.018% (图 4(b) 中 a 点)，基体与经纱之间界面开始出现损伤，且损伤区域垂直拉伸方向，图 7(a) 中 I 点，此时纬纱的界面并未发生损伤，如图 7(a) 中 II 点；随着拉伸载荷逐渐增大，应变为 0.1005% (图 4(b) 中 b 点)

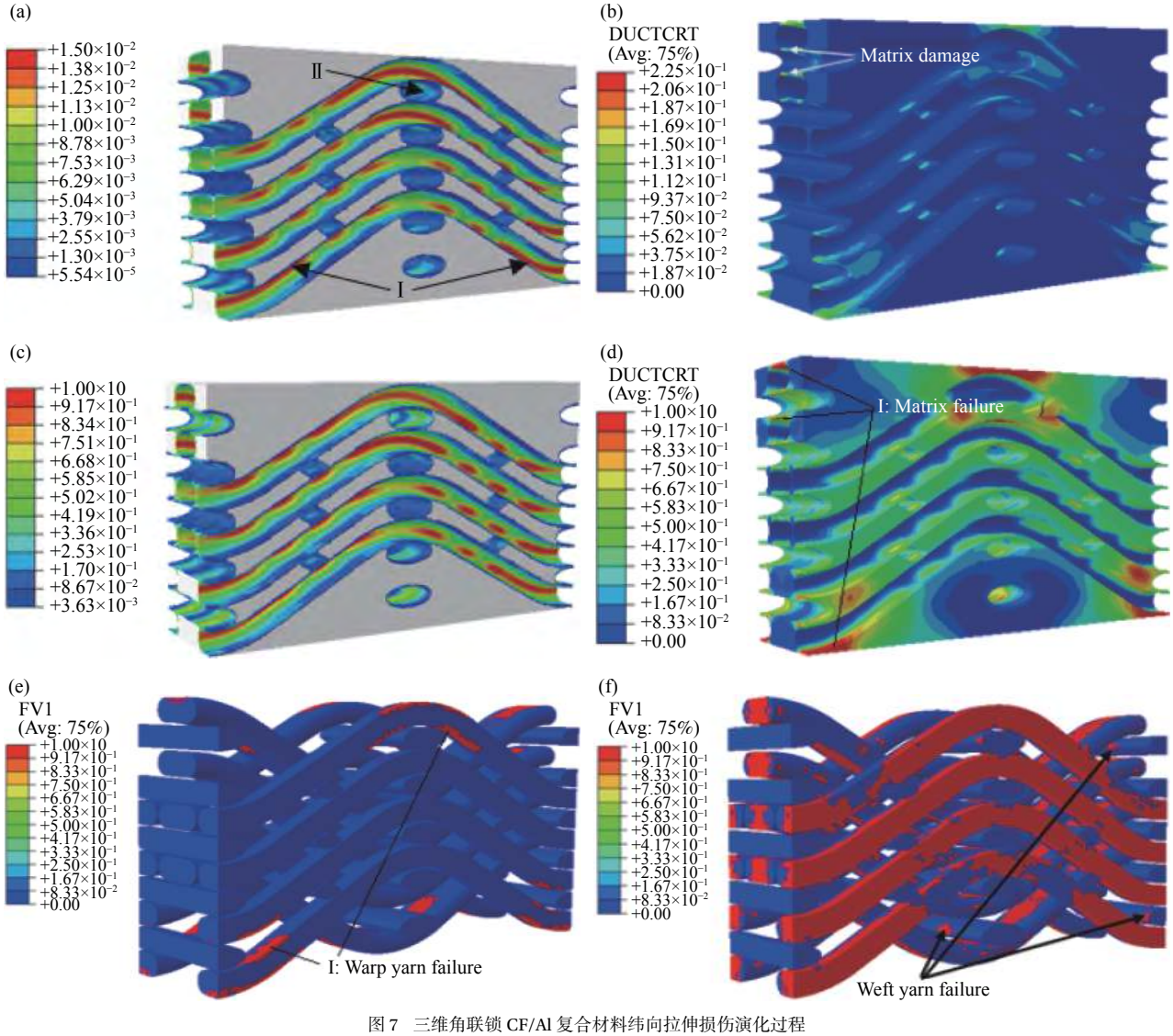


图 7　三维角联锁 CF/Al 复合材料纬向拉伸损伤演化过程

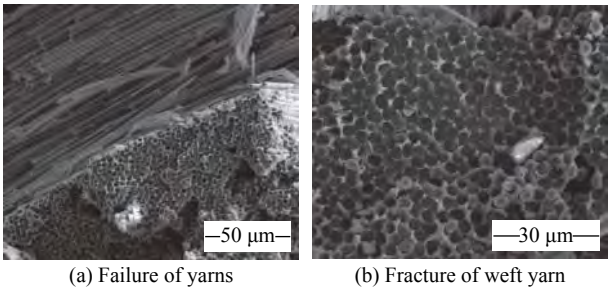
Fig. 7　Damage evolution process of 3D angle interlocking woven CF/Al composite during weft directional tension

((a) Interfacial damage; (b) Matrix damage; (c) Interfacial failure; (d) Matrix failure; (e) Warp yarn failure; (f) Weft yarn failure)

时，经纱与纬纱搭接处的薄弱部分开始出现基体损伤，如图 7(b) 所示；当应变达到 0.2287% 时(图 4(b) 中 c 点)，经纱与基体合金间的界面出现局部失效，且纬纱与基体的界面损伤程度增大(图 7(c))，相比经向拉伸，纬向拉伸时界面失效出现较晚，这是由于界面主要受法向拉应力作用。

随着拉伸变形量增加基体合金损伤程度不断增加，在应变为 0.3887% (图 4(b) 中 d 点) 时，经纬纱线之间薄弱的基体合金出现失效，如图 7(d) 中 I 点，这可能是此处基体合金损伤萌生的裂纹扩展的空间受限的结果[29, 34]。与此同时，部分经纱发生失效而纬纱未见失效，纬向拉伸载荷下经纱主要处于横向应力状态而纬纱处于轴向应力状态，较差的横向强度致使经纱比纬纱更易失效，如图 7(e) 所示；此后拉伸应力随着应变增加而持续增长，应变达到 0.7099% 时，纬纱开始出现失效，由于此前经纱和基体均已发生失效，载荷主要由纬纱承担，纬纱的失效导致拉伸应力开始急剧下降 (图 4(b) 中 e 点)，这表明复合材料失去了承受纬向拉伸载荷的能力。

图 8 为三维角联锁 CF/Al 复合材料试样的纬向拉伸断口形貌。从图 8(a) 可以明显看出，在纬向拉伸变形中处于弯曲状态的经纱发生横向开裂，并出现部分纤维折断现象。纱线搭接处纬纱则发生轴向拉伸断裂现象，这是由于该处基体合金厚度最小，基体合金易产生失效导致应力集中使该处的纬纱产生较高的应力而导致局部失效，这可从纬向拉伸后期模拟结果 (图 7(f)) 中得到验证。从图 8(b) 可以发现，纬纱断口内部纤维断裂后拔出较少，其较平整的断口也说明纬纱发生了轴向拉伸断裂。由此可见，界面与基体合金产生损伤累积而失效后，引起其附近的经纱发生横向开裂，平行于拉伸方向的纬纱在拉伸变形中起主要载荷承担作用，经纬纱搭接处较高应力水平引起的纬纱轴向断裂是导致复合材料纬向拉伸失效的主要原因。



(a) Failure of yarns (b) Fracture of weft yarn

图 8 三维角联锁 CF/Al 复合材料纬向拉伸断口形貌

Fig. 8 Fracture morphology of 3D angle interlocking woven CF/Al composite under weft directional tension

4 结 论

(1) 细观力学模型对三维角联锁碳纤维增强铝基 (CF/Al) 复合材料经 (纬) 向拉伸模量、强度和断裂应变的计算误差分别为 3.96%(1.11%)、1.40%(6.86%) 和–5.49%(3.73%)，具有较好的计算有效性。

(2) 经向拉伸变形初期界面与基体合金发生损伤累积和交互作用，先后引起界面失效、纬纱横向开裂和基体合金失效，变形后期经纱弯曲部位剪切应力引发的纱线断裂导致复合材料发生经向拉伸破坏。

(3) 纬向拉伸过程中界面与基体合金的损伤演化和累积，依次引起界面脱粘、基体合金失效和经纱横向开裂，变形后期纬纱起主要载荷承担作用，纱线交织处的纬纱因应力集中而发生轴向断裂是复合材料纬向拉伸失效的主要原因。

(4) 复合材料经向拉伸初始模量、极限强度和断裂应变分别为 70.29 GPa、391.59 MPa 和 0.91%，而其纬向拉伸性能分别为经向的 81.8%、56.5% 和 74.7%。

参考文献：

[1] RAWAL S P. Metal-matrix composites for space applications[J]. The Journal of the Minerals, Metals & Materials Society, 2001, 53(4): 14-17.

[2] LI D, CHEN G, JIANG L, et al. Effect of thermal cycling on the mechanical properties of CF/Al composites[J]. Materials Science and Engineering A, 2013, 586(1): 330-337.

[3] LEE M, CHOI Y, SUGIO K, et al. Effect of aluminum carbide on thermal conductivity of the unidirectional CF/Al composites fabricated by low pressure infiltration process[J]. Composite Science and Technology, 2014, 97(16): 1-5.

[4] ZHOU Y, WANG W, XIA Y, et al. An experimental study on the tensile behavior of a unidirectional carbon fiber reinforced aluminum composite at different strain rates[J]. Materials Science and Engineering A, 2003, 362(1-2): 112-117.

[5] JAQUESSON M, GIRARD A, VIALSETIF M H, et al. Tensile and fatigue behavior of Al-based metal matrix composites reinforced with continuous carbon or alumina fibers: Part I—Quasi-unidirectional composites[J]. Metallurgical and Materials Transactions A, 2004, 35: 3289-3305.

[6] WANG X, JIANG D, WU G, et al. Effect of Mg content on the

https://fhclxb.buaa.edu.cn

mechanical properties and microstructure of Grf/Al composite[J]. Materials Science and Engineering A, 2008, 497(1-2): 31-36.

[7] EVERETT R K. Metal matrix composites: Processing and Interfaces[M]. Pittsburgh: Academic Press, 1991.

[8] DYZIA M, GROSZ A D, SLEZIONA J, HUFENBACH W, et al. Infiltration test of carbon fibres textile by modiefied AlSi9Cu(Fe) alloy[J]. Composites, 2009, 9(3): 201-213.

[9] ZHANG Y, YAN L, MIAO M, et al. Microstructure and mechanical properties of z-pinned carbon fiber reinforced aluminum alloy composites[J]. Material and Design, 2015, 86(5): 872-877.

[10] ALHASHMY H A, NGANBE M. Laminate squeeze casting of carbon fiber reinforced aluminum matrix composites[J]. Material and Design, 2015, 67: 154-158.

[11] 周珍珍, 徐志锋, 余欢, 等. 编织结构对3D-C_f/Al 复合材料显微组织与力学性能的影响[J]. 中国有色金属学报, 2016, 26(4): 773-781.
ZHOU Zhenzhen, XU Zhifeng, YU Huan, et al. Effects of braiding structures on microstructure and mechanical properties of 3D-C_f/Al composites[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2016, 26(4): 773-781(in Chinese).

[12] 胡银生, 余欢, 王振军, 等. 织物结构对2.5D-C_f/Al复合材料微观组织与力学性能的影响[J]. 中国有色金属学报, 2018, 28(12): 2512-2522.
HU Yinsheng, YU Huan, WANG Zhenjun, et al. Effect of woven fabric structure on microstructure and mechanical properties of 2.5D-C_f/Al composites[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2018, 28(12): 2512-2522(in Chinese).

[13] ZHANG Y, WU G, CHEN G, et al. Microstructure and mechanical properties of 2D woven Grf/Al composites[J]. Transactions of Nonferrous Metals Society of China, 2006, 16: 1509-1512.

[14] MA YQ, QI L H, ZHENG W Q, et al. Effect of specific pressure on fabrication of 2D-Cf/Al composite by vacuum and pressure infiltration[J]. Transactions of Nonferrous Metals Society of China, 2013, 23: 1915-1921.

[15] 周计明, 郑武强, 齐乐华, 等. 真空吸渗挤压二维正交铺层复合材料压缩失效机制[J]. 上海大学学报, 2014, 20(1): 75-82.
ZHOU Jiming, ZHENG Wuqiang, QI Lehua, et al. Investigation on compressive failure mechanism of 2D cross-ply Cf/Al composites by extrusion directly following vacuum pressure infiltration process[J]. Journal of Shanghai University, 2014, 20(1): 75-82(in Chinese).

[16] HUFENBACH W, GUDE M, CZULAK A. Development of textile-reinforced carbon fibre aluminium composites manufactured with gas pressure infiltration methods[J]. Journal of Achievements in Materials and Manufacturing Engineering, 2009, 2(35): 177-183.

[17] YANG Q R, LIU J X, LI S K, et al. Fabrication and mechanical properties of Cu-coated woven carbon fibers reinforced aluminum alloy composite[J]. Materials & Design, 2014, 57: 442-448.

[18] YANG Q R, LIU J X, LI S K, et al. Bending mechanical property and failure mechanisms of woven carbon fiber-reinforced aluminum alloy composite[J]. Rare Metals, 2016, 35(12): 915-919.

[19] ZHANG J, LIU S, ZHANG Y, et al. Fabrication of woven carbon fibers reinforced Al-Mg (95-5wt%) matrix composites by an electromagnetic casting process[J]. Journal of Materials Processing Technology, 2015, 226: 78-84.

[20] ZHANG J, LIU S, LU Y, et al. Semisolid-rolling and annealing process of woven carbon fiber reinforced Al-matrix composites[J]. Journal of Materials Processing Technology, 2017, 33: 623-629.

[21] LEE S K, BYUN J H, HONG S H. Effect of fiber geometry on the elastic constants of the plain woven fabric reinforced aluminum matrix composites[J]. Materials Science and Engineering A, 2003, 347: 346-358.

[22] MCWILLIAMS B, DIBELKA J, YEN C. Multiscale modeling and characterization of inelastic deformation mechanisms in continuous fiber and 2D woven fabric reinforced metal matrix composites[J]. Materials Science and Engineering A, 2014, 618: 142-152.

[23] SHIRVANIMOGHADDAM K, HAMIM S U, AKBARI M, et al. Carbon fiber reinforced metal matrix composites: Fabrication processes and properties[J]. Composites: Part A, 2017, 92: 70-96.

[24] 王振军, 董敬涛, WANG Gui, 等. 2.5维织物Cf/Al复合材料制备及其经纬向拉伸变形力学行为研究[J]. 稀有金属材料与工程, 2017, 46(12): 3744-3752.
WANG Zhenjun, DONG Jingtao, WANG Gui, et al. Research on the preparation of 2.5D woven fabric Cf/Al composite and its tensile deformation behavior in warp/weft direction[J]. Rare Metal Materials and Engineering, 2017, 46(12): 3744-3752(in Chinese).

[25] ASTM. Standard Test Method for Tensile Properties of Fiber Reinforced Metal Matrix Composites: ASTM D3552-96[S]. West Conshohocken: ASTM International, 2007.

[26] 聂明明, 徐志锋, 余欢, 等. 基体合金对连续M40石墨纤维/Al复合材料纤维损伤及断裂机制的影响[J]. 复合材料学报, 2016, 33(12): 2797-2806.
NIE Mingming, XU Zhifeng, YU Huan, et al. Effect of matrix alloy on fiber damage and fracture mechanism of continuous graphite fiber M40/Al composite[J]. Acta Materiae Compositae Sinica, 2016, 33(12): 2797-2806(in

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

Chinese).

[27] CHAMIS C C. Simplified composite micromechanics equations for strength, fracture toughness, impact resistance and environmental effects, TM-83696[R]. Washington: NASA, 1984.

[28] WANG Y C, HUANG Z M. Analytical micromechanics models for elastoplastic behavior of long fibrous composites: A critical review and comparative study[J]. Materials，2018，11：10.

[29] 周金秋, 王振军, 杨思远, 等. 连续石墨纤维增强铝基复合材料准静态拉伸损伤演化与断裂力学行为[J]. 复合材料学报，2020, 37(4)：907-918.
ZHOU Jinqiu, WANG Zhenjun, YANG Siyuan, et al. Damage evolution and fracture behaviors of continuous CF/Al composites subjected to quasi-static tensile loading[J]. Acta Materiae Compositae Sinica，2020，37(4)：907-918(in Chinese).

[30] WANG Z J, WANG Z Y, XIONG B W, et al. Micromechanics analysis on the microscopic damage mechanism and mechanical behavior of graphite fiber-reinforced aluminum composites under transverse tension loading[J]. Journal of Alloys and Compounds，2020，815：152459.

[31] WANG Z J, YANG S Y, DU Z H, et al. Micromechanical modeling of damage evolution and mechanical behaviors of CF/Al composites under transverse and longitudinal Tensile Loadings[J]. Materials，2019，12(19)：3133.

[32] SONG J, WEN W D, CUI H T. Experimental and numerical investigation of mechanical behaviors of 2.5D woven composites at ambient and un-ambient temperatures[J]. Composite Structures，2018，201：699-720.

[33] LU Z X, ZHOU Y, YANG Z Y, et al. Multi-scale finite element analysis of 2.5D woven fabric composites under on-axis and off-axis tension[J]. Computational Materials Science，2013，79：485-494.

[34] OKABE T, NISHIKAWA M, TOYOSHIMA H. A periodic unit-cell simulation of fiber arrangement dependence on the transverse tensile failure in unidirectional carbon fiber reinforced composites[J]. International Journal of Solids and Structures，2011，48：2948-2959.

https://fhclxb.buaa.edu.cn
https://fhclxb.buaa.edu.cn
https://fhclxb.buaa.edu.cn

复合材料学报
Acta Materiae Compositae Sinica
第 38 卷 第 9 期 9 月 2021 年
Vol. 38 No. 9 Sep 2021

DOI：10.13801/j.cnki.fhclxb.20201112.001

CeO_2/ZnO 复合光催化剂制备及其可见光催化性能

陈奕桦[1]，胡俊俊[1]，丁同悦[1]，杨本宏*[2]，黄智锋[2]
（1. 合肥学院 生物食品与环境学院，合肥 230601；2. 合肥学院 分析测试中心，合肥 230601）

摘 要：采用微波超声法，以 ZnO 为基体原位生长 CeO_2 晶体，得到 CeO_2/ZnO 复合光催化剂。利用 XRD、SEM、TEM、PL、UV-Vis DRS 等方法对制备的材料进行表征，并通过可见光降解 AF 对样品的光催化性能进行评价。结果表明，ZnO 为纳米片互相穿插形成的花形球状结构，其表面附着有纳米 CeO_2 颗粒，分散性较好。ZnO 和 CeO_2 的摩尔比为 20∶1 的 CeO_2/ZnO 复合光催化剂在可见光下表现出良好的光催化活性，光照 90 min 后对 AF 的光降解率达到 96.44%，较纯相 ZnO 和 CeO_2 有显著提高。CeO_2/ZnO 的稳定性较好，6 次使用后对 AF 的光降解率仍达到 93.53%。机制研究发现，$\cdot O_2^-$是光催化降解 AF 过程中的主要活性物种。

关键词：ZnO；CeO_2；复合光催化剂；光催化性能；酸性品红
中图分类号：O643.3 **文献标志码**：A **文章编号**：1000-3851(2021)09-3000-08

Preparation and visible light catalytic performance of CeO_2/ZnO composite photocatalyst

CHEN Yihua[1], HU Junjun[1], DING Tongyue[1], YANG Benhong*[2], HUANG Zhifeng[2]
(1. School of Biology Food and Environmental Engineering, Hefei University, Hefei 230601, China;
2. Center of Analysis and Testing, Hefei University, Hefei 230601, China)

Abstract: CeO_2/ZnO composite photocatalysts were prepared via in-situ precipitation of CeO_2 nanoparticles on ZnO substrate by ultrasonic microwave method and were characterized by XRD, SEM, TEM, PL, UV-Vis DRS and other techniques. The photocatalytic properties of the samples were investigated by degrading acid fuchsin (AF). The results show that ZnO has flower-shaped spherical structure assembled by ZnO nanoflskes, and its surfaces are evenly attached with CeO_2 nanoparticles. CeO_2/ZnO composite photocatalyst showed good photocatalytic activity with visible light irradiation. When the molar ratio of ZnO and CeO_2 was 20∶1, the photodegradation rate of AF reached 96.44% after 90 min of illumination, which was significantly higher than those of pure phase ZnO and CeO_2. CeO_2/ZnO indicated high stability, as the degradation rate retained 93.53% after repeated use of the same photocatalyst for 6 times. The photdegradation mechanism study shows that superoxide radical ($\cdot O_2^-$) was the main active substance in photdegrading AF.

Keywords: ZnO; CeO_2; composite photocatalyst; photocatalytic activity; acid fuchsin

有机染料作为一种工业、生活不可或缺的原料，被广泛地应用于纺织品、油漆涂料、油墨印刷、文教用品等行业中。中国作为染料生产第一大国，产量占全球的 70% 以上[1]。然而，纺织印染是一个重污染行业，印染废水具有排放量大、成分复杂、色度高、可生化性差等特点[2]。因此，探索一种有效、便捷、环保的印染废水处理方法成为了研究热点。

光催化技术是一种资源节约、环境友好的废水处理技术[3]，具有速度快、深度氧化完全、能利用太阳光等优点[4-5]。常见的光催化剂有 TiO_2[6]、ZnO[7] 和 WO_3[8] 等，其中 ZnO 因其具有催化效率

收稿日期：2020-09-04；录用日期：2020-10-30；网络首发时间：2020-11-12 14:34:14
网络首发地址：https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20201112.001
基金项目：安徽省科技攻关后续项目 (0392118031)；合肥学院研究生创新研究项目 (CX201906)
通信作者：杨本宏，博士，教授，硕士生导师，研究方向为光催化材料合成与应用 E-mail: yangbh@hfuu.edu.cn

引用格式：陈奕桦，胡俊俊，丁同悦，等. CeO_2/ZnO 复合光催化剂制备及其可见光催化性能 [J]. 复合材料学报，2021，38(9)：3000-3007.
CHEN Yihua, HU Junjun, DING Tongyue, et al. Preparation and visible light catalytic performance of CeO_2/ZnO composite photocatalyst[J]. Acta Materiae Compositae Sinica, 2021, 38(9): 3000-3007(in Chinese).

https://fhclxb.buaa.edu.cn

高、成本低、无毒等特点[9]而受到重视。但由于 ZnO 的禁带宽度 (3.20 eV) 较宽，只能对波长小于 400 nm 的紫外光产生响应[10]，不能对太阳光充分利用，且其光生电子-空穴复合率较高、存在光腐蚀现象[11]，限制了实际应用。为了改善以上缺点，人们采取了多种手段对 ZnO 进行改性。Hossein[12]等采用共沉淀法制备了纳米 ZnO-SnO_2 混合金属氧化物粉末，并通过监测氮氧化物的降解情况评价其光催化活性，结果表明纳米 ZnO-SnO_2 比 ZnO 具有更高的稳定性和光催化活性。Yao[13]等制备了 MoS_2/g-ZnO 异质结构，这种异质结构可利用的光谱向可见光和近红外区域拓宽，且其界面上形成了一个较大的内置电场，有效地促进了光生电子-空穴对的分离，提高了其光催化效率。Chen[14]等制备了 ZnO/CuO 空心微球，结果表明自然光下其光降解速率约为纯 ZnO 的 6 倍。大量实验结果表明半导体复合 ZnO 是一种有效的提高光催化活性的方法。

CeO_2 是一种稳定的稀土金属氧化物，具有较多的氧空位和较高的比表面积[15]，将 CeO_2 与 ZnO 复合，可以有效地将二者的优势结合[16]。本文采用操作简便的微波超声法制备 CeO_2/ZnO 复合光催化剂，以氙灯作为可见光源，考察 CeO_2/ZnO 复合光催化剂在可见光下降解有机染料的光催化性能，并探讨其光催化机制。

1 实验材料及方法

1.1 原材料及仪器

六水硝酸锌 ($Zn(NO_3)_2·6H_2O$)、六水硝酸铈 ($Ce(NO_3)_3·6H_2O$)、碳酸氢铵 (NH_4HCO_3)、NaOH、聚乙二醇 400 (PEG400)、酸性品红 (AF)，均为国药分析纯试剂；实验用水为实验室自制去离子水。

AX324ZH 型电子天平，奥豪斯仪器 (常州) 有限公司；C-MAG HS 7 型加热磁力搅拌器，德国 IKA 公司；XH-300UL 型电脑微波超声波紫外光组合催化合成仪，北京祥鹄科技发展有限公司；HC-2518 型高速离心机，安徽中科中佳科学仪器有限公司；DHG-9053 型电热恒温鼓风干燥箱，上海三发科学仪器有限公司；GR.BF30/14 型高温实验电炉，上海贵尔机械设备有限公司；DS-GHX-V 型光催化反应仪，上海杜斯仪器有限公司。

1.2 催化剂制备

以微波超声法制备 ZnO。称取 5.95 g $Zn(NO_3)_2·6H_2O$，溶解于 200 mL 0.4 mol/L 的 NaOH 溶液中，搅拌 30 min 后将溶液移至石英三口瓶中，置于微波反应器中。在超声功率为 500 W、微波功率为 300 W、温度为 90℃ 条件下，反应 25 min。自然冷却，离心、洗涤、干燥备用。

以 ZnO 为基体原位生长 CeO_2 制备 CeO_2/ZnO 复合光催化剂。称取 0.54 g $Ce(NO_3)_3·6H_2O$，溶解于 200 mL 0.05 mol/L 的 NH_4HCO_3 溶液中，加入 2 mL PEG400 并用 NaOH 调节溶液 pH 为 8，加入一定量制备的 ZnO 粉末，搅拌 30 min 后将溶液移至石英三口瓶中，置于微波反应器中。在超声功率为 500 W、微波功率为 300 W、温度为 70℃ 条件下，反应 30 min。自然冷却，离心、洗涤、干燥，450℃ 煅烧 1 h，得到 CeO_2/ZnO 复合光催化剂。CeO_2/ZnO 复合光催化剂命名如表 1 所示。

表 1 样品成分配比

Table 1 Sample compositions

Sample	n(Zn) : n(Ce)	ZnO/g	$Ce(NO_3)_3·6H_2O$/g
CeO_2/ZnO-1	10 : 1	1.02	0.54
CeO_2/ZnO-2	15 : 1	1.53	0.54
CeO_2/ZnO-3	20 : 1	2.04	0.54
CeO_2/ZnO-4	30 : 1	3.05	0.54
CeO_2/ZnO-5	50 : 1	5.09	0.54

1.3 测试与表征

采用 TD-3500 型 X 射线衍射仪 (丹东通达科技有限公司)、SU8010 型冷场发射扫描电子显微镜 (日本日立公司)、JEM-2100 型高分辨透射电镜 (日本电子株式会社)、Autosorb-iQ 型全自动比表面和孔隙率测定仪 (美国康塔仪器公司)、V-650 型紫外-可见分光光谱仪 (日本分光株式会社)、FP-8500 型荧光光谱仪 (日本分光株式会社) 对光催化剂的晶体结构、微观结构、光响应性能、光生载流子复合率等进行表征。采用 1260 型高效液相色谱仪 (美国安捷伦科技公司) 对降解产物进行分析。

1.4 光催化降解实验

光催化反应在 DS-GHX-V 型光催化反应仪中进行。取 0.1 g 光催化剂加入到新配置的 100 mL 50 mg/L 的 AF 溶液中，室温避光搅拌 30 min，以达到吸附平衡；打开光源 (氙灯功率 700 W)，每隔 15 min 取样一次，在 664 nm 处测其吸光度，利用标准曲线得到 AF 溶液的浓度 C_t，按公式 $(C_0-C_t)/C_0×100\%$，计算光降解率，其中，C_0 是 AF 的原始浓度，C_t 是催化降解 t 时间后 AF 浓度。

https://zhclxb.buaa.edu.cn

2 结果与讨论

2.1 CeO_2/ZnO 复合光催化剂表征结果

2.1.1 晶体结构

图 1 是 ZnO、CeO_2 和 CeO_2/ZnO 复合光催化剂的 XRD 图谱。由 ZnO 的 XRD 图谱可见，在 2θ 为 31.77°、34.42°、36.25°、47.54°、56.59°、62.86°、67.95°处出现衍射峰，其峰值强度和峰位分别对应于六方纤锌矿相 ZnO 标准衍射卡片 (JCPDS 79-0206) 的 (100)、(002)、(101)、(102)、(110)、(103)、(112) 晶面。CeO_2 的 XRD 图谱显示，其衍射峰位出现在 28.55°、33.08°、47.48°、56.34°处，与立方晶系 CeO_2 标准衍射卡片 (JCPDS 43-1002) 的 (111)、(200)、(220)、(311) 晶面相吻合。而 CeO_2/ZnO 复合光催化剂的衍射峰几乎是六方纤锌矿相 ZnO 和立方晶系 CeO_2 的衍射峰的叠加，衍射峰尖锐且无其他杂质峰出现，说明制得的 CeO_2/ZnO 复合光催化剂具有较高纯度。

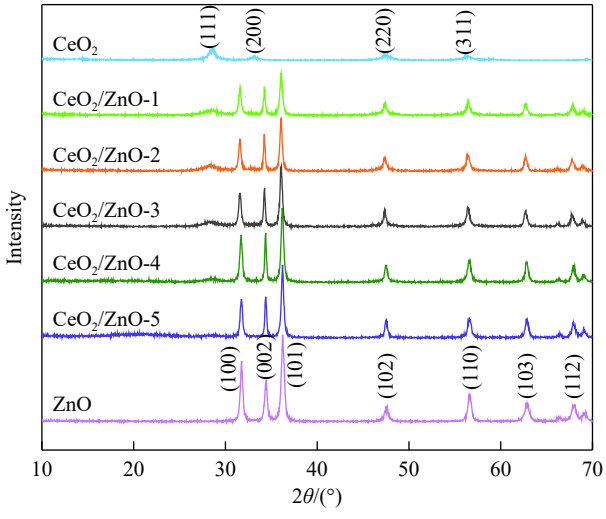


图 1 ZnO、CeO_2 和 CeO_2/ZnO 复合光催化剂的 XRD 图谱

Fig. 1 XRD patterns of ZnO, CeO_2 and CeO_2/ZnO composite photocatalysts

2.1.2 微观结构

图 2(a)~2(b) 是 ZnO、CeO_2/ZnO-3 的 SEM 图像。由图 2(a) 可见，ZnO 呈现纳米片互相穿插形成的花形球状结构，直径约为 2 μm，片层表面光滑，厚度约为 10 nm。CeO_2/ZnO 复合光催化剂

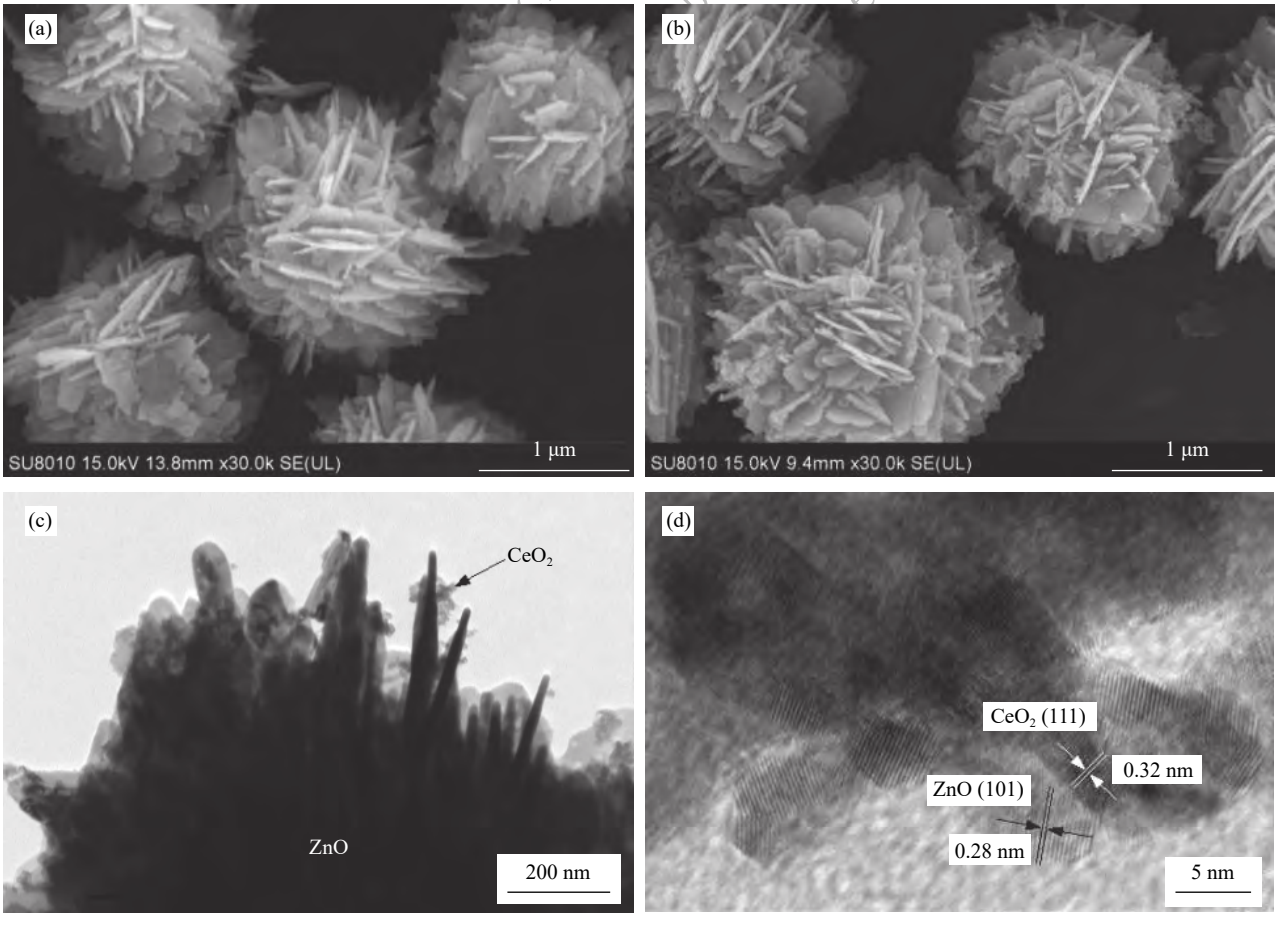


图 2 ZnO、CeO_2/ZnO-3 的 SEM 图像 ((a)~(b)) 和 CeO_2/ZnO-3 的 TEM 图像 ((c)~(d))

Fig. 2 SEM images of ZnO, CeO_2/ZnO-3 ((a)-(b)) and TEM images of CeO_2/ZnO-3 ((c)-(d))

仍呈花形球状结构，纳米 CeO_2 颗粒附着在 ZnO 纳米片表面。通过 BET 测试表明，纯相 ZnO 的比表面积为 23.22 m^2/g，CeO_2/ZnO 的比表面积为 32.98 m^2/g，比表面积的提高使光催化剂表面的活性位点增多，对光催化有利。图 2(c) 是 CeO_2/ZnO-3 复合光催化剂在 200 nm 尺度下拍摄的 TEM 图像。图 2(d) 是 5 nm 尺度下拍摄的 HR-TEM 图像。可以观察到 0.28 nm 和 0.32 nm 的晶格衍射条纹，分别对应纳米 ZnO(101) 晶面和纳米 CeO_2(111) 晶面，进一步证实了复合光催化剂的成分。另外，由图 2(c) 可见，ZnO 与 CeO_2 颗粒结合紧密，极易形成异质结构，有利于光生电子-空穴的分离，提高光催化活性。

通过 EDS 可以进行元素分布定性及定量分析，图 3 为基于硅背景下 CeO_2/ZnO 复合材料的 EDS mapping 图谱。观察到了 Zn、O 和 Ce 三种元素，这三种元素均匀分布在 CeO_2/ZnO 复合材料中，与 SEM 的分析结果一致。

2.1.3 光响应性能

图 4 为 ZnO、CeO_2 和 CeO_2/ZnO 复合光催化剂的 UV-Vis DRS 图谱。可见，纯相 ZnO 和 CeO_2 分别在约 390 nm 和 410 nm 处出现了陡峭的吸收边，对可见光的吸收很弱。而 CeO_2/ZnO 复合光催化剂的吸收边出现明显红移，可利用的光谱向可见光和近红外区域拓宽[17]，且吸收强度明显高于纯相 ZnO 和 CeO_2，有利于提高其在可见光下的光催化活性。使用 Kubelka-Munk 公式可以估算半导体的禁带宽度 (E_g)，图谱数据经转换得到 CeO_2/ZnO 复合光催化剂的 E_g 为 2.75 eV，小于纯相 ZnO(3.20 eV) 和 CeO_2(2.86 eV) 的 E_g。

2.1.4 光生载流子复合率

半导体的光致发光强度与其光生电子-空穴的复合率有关，光生电子-空穴的复合率越高，光致发光强度越高[8]。图 5 是在激发波长为 335 nm 下

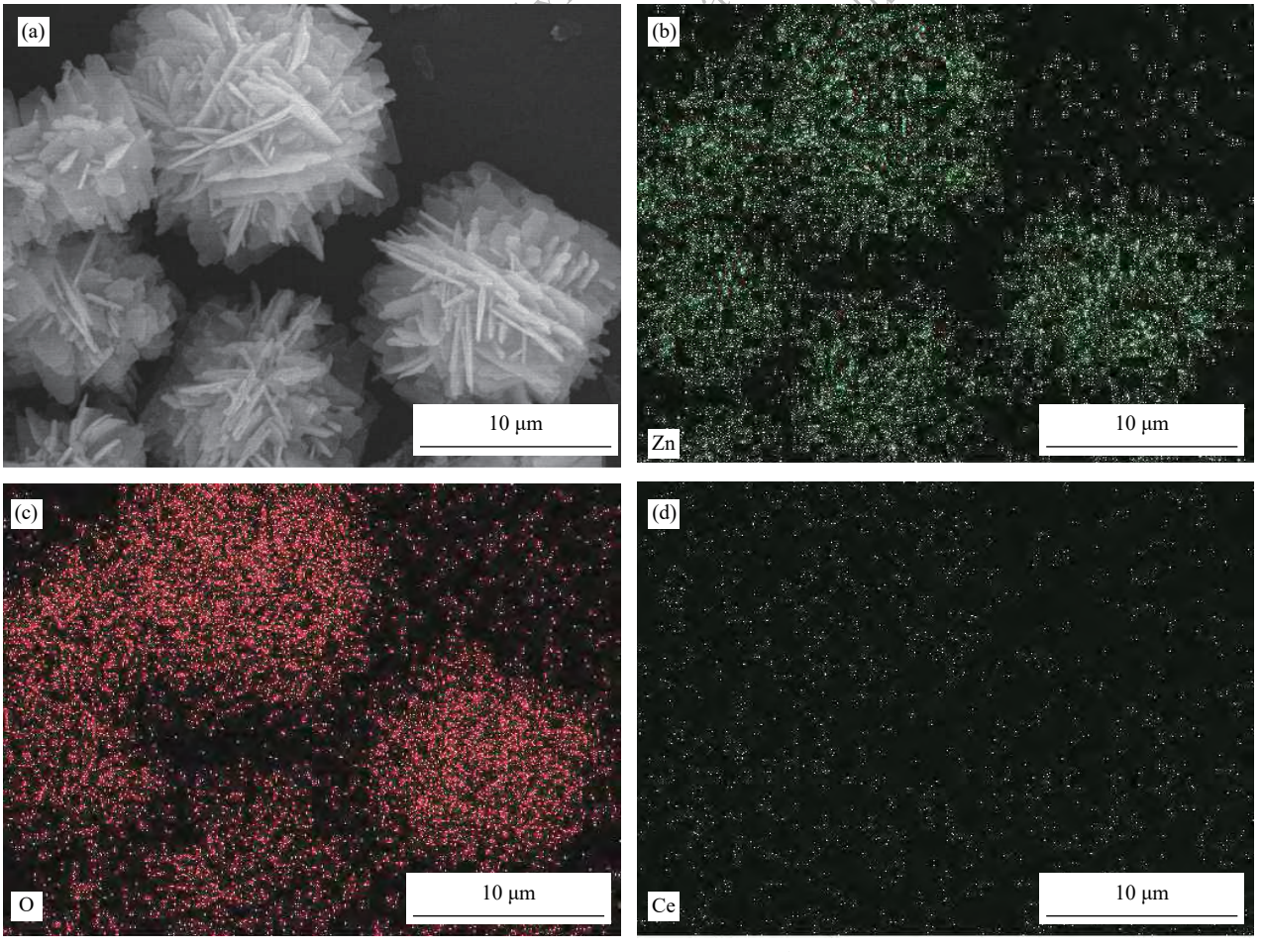


图 3 CeO_2/ZnO-3 的 EDS mapping 图谱

Fig. 3 EDS mapping spectra of CeO_2/ZnO-3

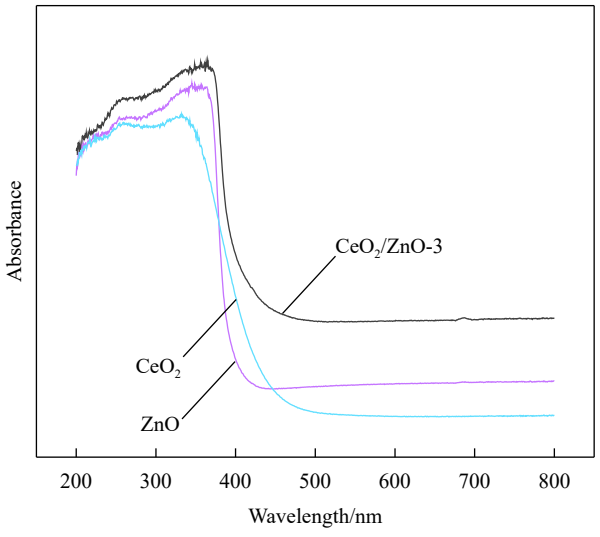


图 4　ZnO、CeO_2 和 CeO_2/ZnO 复合光催化剂的 UV-vis DRS 图谱

Fig. 4　Uv-vis DRS spectra of ZnO, CeO_2 and CeO_2/ZnO composite photocatalysts

的ZnO、CeO_2、CeO_2/ZnO 的PL 图谱。可见，CeO_2/ZnO 的光致发光强度较纯相 ZnO、CeO_2 有明显降低，说明 ZnO 与 CeO_2 的复合有效地抑制了光生电子-空穴的复合，对光催化活性的提高有促进作用。

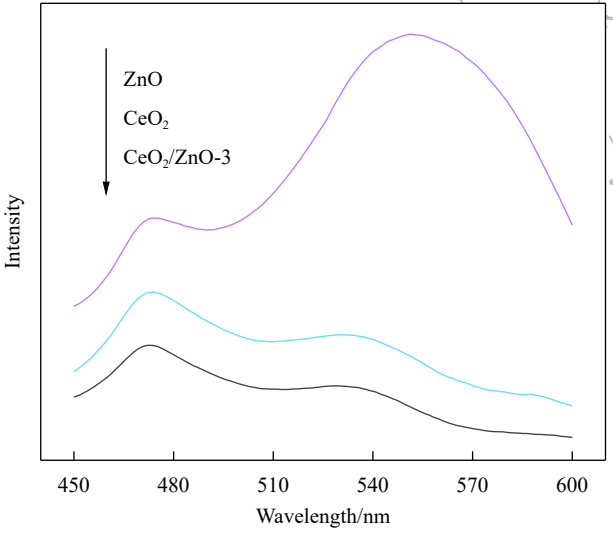


图 5　ZnO、CeO_2 和 CeO_2/ZnO 复合光催化剂的 PL 图谱

Fig. 5　PL spectra of ZnO, CeO_2 and CeO_2/ZnO composite photocatalysts

2.2　光催化降解性能评价

2.2.1　光催化剂对染料的降解性能

图 6 是 ZnO、CeO_2 和 CeO_2/ZnO 对 AF 的光降解率曲线。可见，ZnO、CeO_2 和 CeO_2/ZnO 对 AF 有不同程度的降解效果，但 CeO_2/ZnO 对 AF 的光降解率均高于纯相 ZnO 和 CeO_2。随着光照时间延长，AF 的光降解率不断提高，可见光照 90 min 后，CeO_2/ZnO-3 对 AF 的光降解活性表现出明显的优势，达到了 96.44%。而相同条件下，ZnO 对 AF 的降解效率为 78.18%，CeO_2 对 AF 的降解效率仅为 22.69%。CeO_2/ZnO 对 AF 的光降解率显著提高，显然与 ZnO 和 CeO_2 的结合有关，这是由于二者复合形成了异质结构，使光响应范围扩宽到可见光区域，且提高了光生电子-空穴的分离率，改善了光催化活性[18]。然而随着 CeO_2/ZnO 复合光催化剂中 CeO_2 的含量不断上升，复合光催化剂对 AF 的光降解率呈现先增加后降低趋势，可能是由于过量的 CeO_2 会在 ZnO 表面产生团聚，减少了暴露的活性位点，限制了光催化活性。

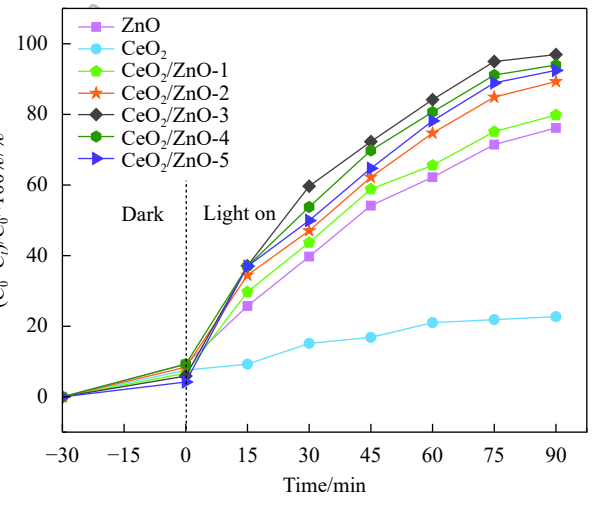


图 6　ZnO、CeO_2 和 CeO_2/ZnO 对 AF 的光降解率曲线

Fig. 6　Degradation curves of AF solution by ZnO, CeO_2 and CeO_2/ZnO

2.2.2　催化剂的重复使用性能

为了探究 CeO_2/ZnO 复合光催化剂的重复使用性能，在光催化降解实验结束后，回收光催化剂，再次进行光降解实验，如此重复 6 次。由图 7 可见，CeO_2/ZnO 复合光催化剂在 6 次使用后对 AF 的光降解率仍能达到 93.53%，与首次使用的 96.44% 相比下降很少。图 8 是光催化剂使用前后的 XRD 图谱。可见，光催化剂使用前后的 XRD 图谱几乎没有改变，说明 CeO_2/ZnO 复合光催化剂使用后并没有发生明显改变，表现出优异的光催化稳定性，可以多次循环使用。

2.2.3　光降解过程分析

图 9 是不同降解时间后 AF 的 UV-Vis DRS 图谱。可见，随着光降解时间的延长，AF 的吸收峰强度逐渐降低，即对 AF 的光降解率逐渐提高。直至光照 90 min 后，AF 几乎被完全降解。在光降

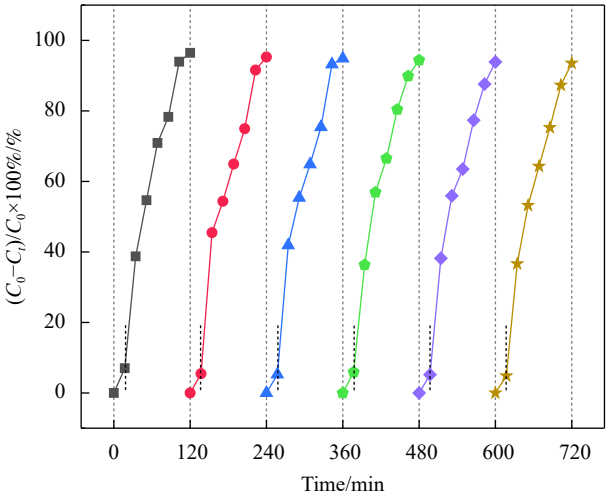


图 7　CeO_2/ZnO 对酸性品红 (AF) 的光催化循环测试

Fig. 7　Photocatalytic cycle tests of CeO_2/ZnO on acid fuchsin (AF) solution

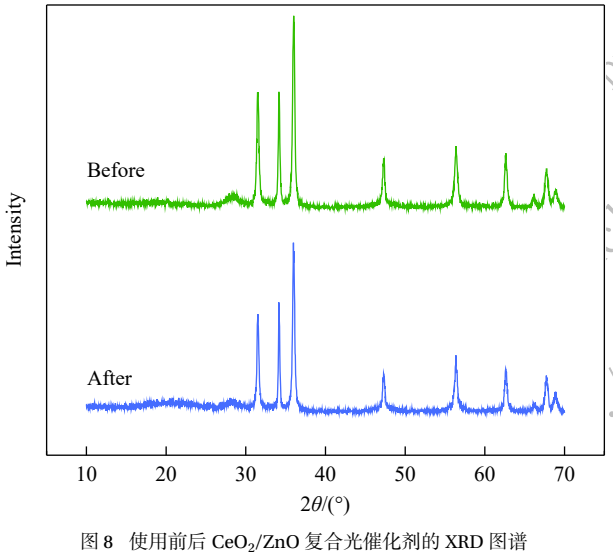


图 8　使用前后 CeO_2/ZnO 复合光催化剂的 XRD 图谱

Fig. 8　XRD patterns of CeO_2/ZnO composite photocatalyst before and after usage

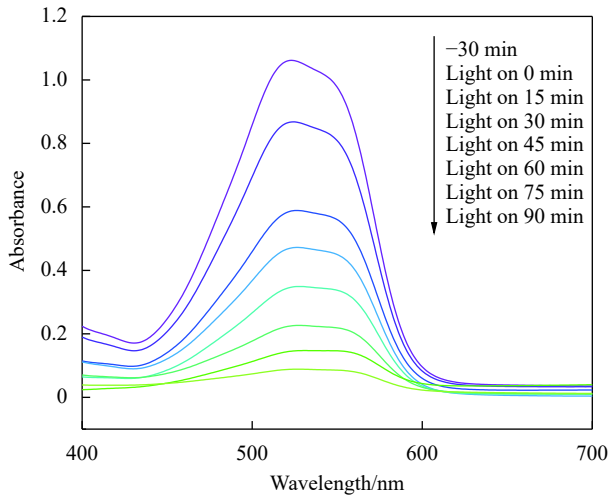


图 9　CeO_2/ZnO 光降解 AF 的 UV-vis DRS 图谱

Fig. 9　UV-vis DRS absorption spectra of AF degraded by CeO_2/ZnO

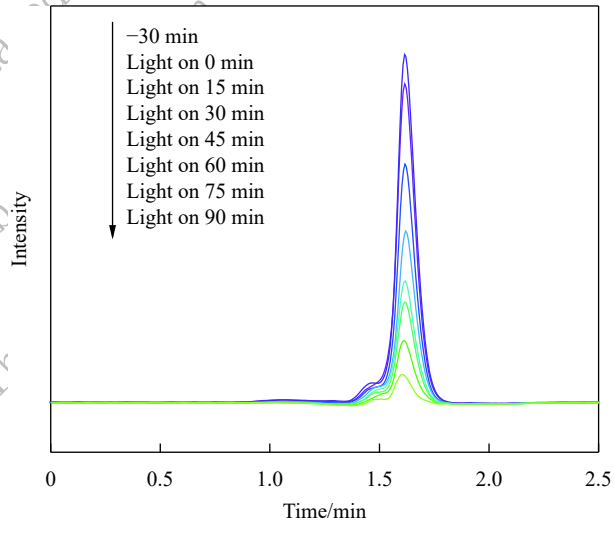


图 10　CeO_2/ZnO 光催化降解 AF 产物的 HPLC 图谱

Fig. 10　HPLC analysis of photocatalytic degradation of AF by CeO_2/ZnO

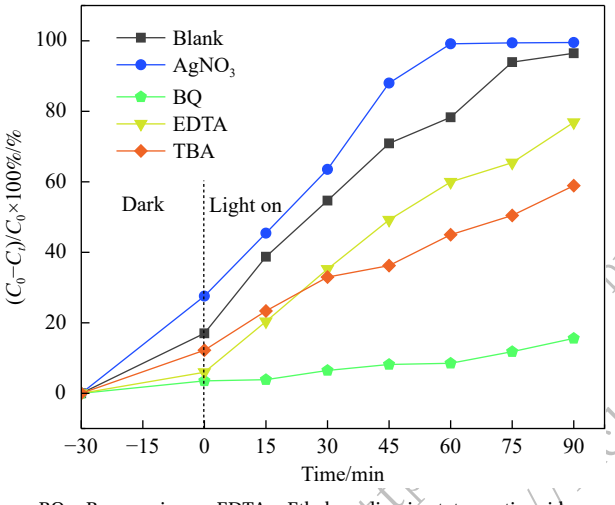
解过程中吸收峰的形状并没有发生变化且没有产生新的吸收峰，表明在光降解过程中并没有生成其他的物质，AF 可能已被催化降解为 H_2O 和 CO_2。

使用 HPLC 进一步探讨 AF 的降解产物。将 AF 原液、暗室搅拌 30 min 及光照不同时间的 AF 溶液取样做 HPLC 分析，结果如图 10 所示。可见，AF 在 1.62 min 处出峰，且 AF 原液及暗室搅拌 30 min 后 AF 的出峰很高。然而，随着光催化降解过程的进行，在 1.62 min 处色谱峰强度逐渐减弱，表示 AF 的浓度逐渐减小，同时在其他时间没有出现新的色谱峰。根据 HPLC 原理，如果 AF 被降解为其他小分子，在 1.62 min 前后会有新的色谱峰出现，然而实际情况是，在 1.62 min 前后未出现任何色谱峰。结果证实，AF 可能已被催化降解为 H_2O 和 CO_2。

2.3　光催化降解机制探究

为了探究 CeO_2/ZnO 的光降解机制，在反应体系中添加不同的活性物种捕获剂。其中 $AgNO_3$ 用来捕获电子 (e^-)，苯醌 (BQ) 捕获超氧自由基 ($\cdot O_2^-$)，乙二胺四乙酸 (EDTA) 捕获空穴 (h^+)，叔丁醇 (TBA) 捕获羟基自由基 (·OH)，空白对照组则加入等量的去离子水。结果如图 11 所示，可见光照 90 min 后，空白组 CeO_2/ZnO 对 AF 的光降解率为 96.44%，添加了 $AgNO_3$、BQ、EDTA、TBA 后对 AF 的光降解率分别为 99.52%、15.58%、76.85%、

58.89%。添加了 EDTA 和 TBA 的 AF 光降解率较空白有所降低，而添加了 BQ 的 AF 光降解率明显降低，仅为 15.58%。结果表明，·O_2^-是光催化降解 AF 溶液过程中的主要活性物种，h^+和·OH 则起次要作用。有趣的是，添加了 $AgNO_3$ 的 AF 光降解率较空白有所提升，可能是光照下 $AgNO_3$ 析出的 Ag 沉积在 CeO_2/ZnO 表面，形成 Ag 沉积 CeO_2/ZnO 复合半导体。Ag 的存在使 CeO_2/ZnO 表面形成肖特基势垒，加快了光生载流子的传输[19]，提高了光催化剂的催化性能。



BQ—Benzoquinone; EDTA—Ethylene diamine tetraacetic acid; TBA—Tert butyl alcohol

图 11　不同捕获剂对 AF 光降解率的影响

Fig. 11　Effects of different capture agents on AF degradation rate

图 12 为 CeO_2/ZnO 复合光催化剂可能的光催化机制，即 Z 型异质结构[20]。纯相的 ZnO 和 CeO_2 受到可见光照射后产生的光生电子和空穴容易复合，从而表现出较差的光催化活性。形成 Z 型异质结构后，聚集在 ZnO 导带上的电子与聚集在 CeO_2 价带上的空穴产生复合，中和多余电荷，保留了聚集在电位较正的 ZnO 价带上的空穴和电位较负的 CeO_2 导带上的电子[21]，电子和空穴的有效分离更有利于空穴氧化 H_2O 生成·OH 及 O_2 捕获电子生成·O_2^-，而·O_2^-和·OH 是降解 AF 的活性物种，与捕获剂实验结果吻合。

3　结 论

采用微波超声法以 ZnO 为基体原位生长 CeO_2 晶体得到花形球状 CeO_2/ZnO 复合光催化剂，对其进行表征和光催化性能研究，结论如下：

(1) 在 ZnO 和 CeO_2 的摩尔比 20∶1 的条件下制备的 CeO_2/ZnO 复合光催化剂在可见光下表现出良好的光催化活性，光照 90 min 后对 AF 的光降解率达到 96.44%，较纯相 ZnO 和 CeO_2 有显著提高。

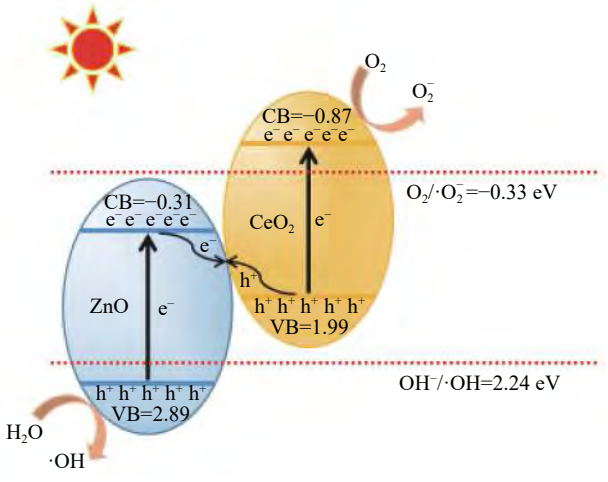


图 12　CeO_2/ZnO 复合光催化剂的光催化机制示意图

Fig. 12　Photocatalytic mechanism of CeO_2/ZnO composite semiconductor

(2) ·O_2^-是 CeO_2/ZnO 复合光催化剂在降解 AF 过程中起主要作用的活性物种，Z 型异质结构的形成提高了光生电子-空穴的分离率，提高了光催化活性。光催化活性。

(3) CeO_2/ZnO 复合光催化剂具有较高的可见光催化活性和稳定性，作为一种有效的可见光催化剂应用于有机染料降解，具有应用前景。

参考文献：

[1] 凡文. 石油和化工行业70年发展回顾[J]. 中国石油和化工经济分析, 2019(10)：34-44.
FAN Wen. 70 years of development review of the petroleum and chemical industry[J]. Economic Analysis of China Petroleum and Chemical Industry, 2019(10)：34-44(in Chinese).

[2] 贾艳萍, 姜成, 郭泽辉, 等. 印染废水深度处理及回用研究进展[J]. 纺织学报, 2017, 38(8)：172-180.
JIA Yanping, JIANG Cheng, GUO Zehui, et al. Research progress on deep treatment and recycling of dye wastewater[J]. Journal of Textile Research, 2017, 38(8)：172-180(in Chinese).

[3] ZULAKHA Z, IMRAN A, SEONGJUN P, et al. Effect of different iron precursors on the synthesis and photocatalytic activity of Fe-TiO_2 nanotubes under visible light[J]. Ceramics International, 2020, 46(3)：3353-3366.

[4] MAEDA K, DOMEN K. Photocatalytic water splitting: Recent progress and future challenges[J]. Journal of Physical

http://fhclxb.buaa.edu.cn

Chemistry Letters，2010，1(18)：2655-2661.

[5] QU L, LANG J, WANG S, et al. Nanospherical composite of WO_3 wrapped $NaTaO_3$: Improved photodegradation of tetracycline under visible light irradiation[J]. Applied Surface Science，2016(388)：412-419.

[6] WANG Z, MAO F, HUANG X, et al. Orthogonal test design for preparation of TiO_2/graphene composites and study on its photocatalytic activity[J]. Nanomaterials，2018，8(1)：271-275.

[7] WU Z, WANG L. Graphene oxide (GO) doping hexagonal flower-like ZnO as potential enhancer of photocatalytic ability[J]. Materials Letters，2019，234(1)：287-290.

[8] 刘成宝, 唐飞, 朱晨, 等. WO_3-Ag/g-C_3N_4 Z型光催化材料的合成及其光催化性能[J]. 复合材料学报, 2021, 38(1): 209-220.
LIU Chengbao, TANG Fei, ZHU Chen, et al. Preparation and photocatalytic properties of WO_3 -Ag/ g-C_3N_4 Z-scheme photocatalyst[J]. Acta Materiae Compositae Sinica, 2021, 38(1): 209-220(in Chinese).

[9] 崔舒. 氧化锌和二氧化钛材料的制备及其光催化、气敏性能研究[D]. 吉林: 吉林大学, 2019.
CUI Shu. Fabrication, photocatalytic and gas sensing properties of ZnO and TiO_2 materials[D]. Jilin: Jilin University, 2019(in Chinese).

[10] ZHANG J, DENG S J, LIU S Y, et al. Preparation and photocatalytic activity of Nd doped ZnO nanoparticles[J]. Materials & Processing Report，2014，29(5)：262-268.

[11] 赵燕茹, 马建中, 刘俊莉. 可见光响应型ZnO基纳米复合光催化材料的研究进展[J]. 材料工程, 2017, 45(6)：129-137.
ZHAO Yanru, MA Jianzhong, LIU Junli. Research progress on visible-light responding ZnO-based nanocomposite photocatalyst[J]. Journal of Materials Engineering，2017，45(6)：129-137(in Chinese).

[12] HOSSEIN M C, REZA Z, DAVID M T, et al. Nanocrystalline ZnO-SnO_2 mixed metal oxide powder: Microstructural study, optical properties, and photocatalytic activity[J]. Journal of Sol-Gel Science and Technology，2017，84(2)：274-282.

[13] YAO H, YAO Q, WANG H, et al. Optoelectronic properties of MoS_2/g-ZnO van der waals heterostructure investigated by first-principles calculations[J]. Journal of Electronic Materials，2020，49(8)：4557-4562.

[14] CHEN C S, LIU X Y, FANG Q, et al. Self-assembly synthesis of CuO/ZnO hollow microspheres and their photocatalytic performance under natural sunlight[J]. Vacuum，2020，174：109198.

[15] 冯雅楠, 甘俊珍, 陈星晖, 等. 形貌和粒度对纳米二氧化铈光催化降解盐基品红的研究[J]. 应用化工, 2019, 48(1)：14-17.
FENG Ya'nan, GAN Junzhen, CHEN Xinghui, et al. Study of morphology and particle size of nano-CeO_2 on basic fuchsine photocatalytic degradation[J]. Applied Chemical Industry，2019，48(1)：14-17(in Chinese).

[16] 陈子坚, 王石语, 吴限. 微波辅助法合成纳米CeO_2/ZnO光催化剂及其光催化性能研究[J]. 化工新型材料, 2019, 47(7)：190-193.
CHEN Zijian, WANG Shiyu, WU Xian. Microwave assisted synthesis of nano CeO_2/ZnO photocatalyst and its photocatalytic property[J]. New Chemical Materials，2019，47(7)：190-193(in Chinese).

[17] ZHANG W W, GUO H L, SUN H Q, et al. Hydrothermal synthesis and photoelectrochemical performance enhancement of TiO_2/graphene composite in photo-generated cathodic protection[J]. Applied Surface Science，2016，382：128-134.

[18] 胡金娟, 马春雨, 王佳琳, 等. Ag-Ag_2O/TiO_2-g-C_3N_4纳米复合材料的制备及可见光催化性能[J]. 复合材料学报, 2020, 37(6)：1401-1410.
HU Jinjuan, MA Chunyu, WANG Jialin, et al. Preparation and photocatalytic properties of Ag-Ag_2O/TiO_2-g-C_3N_4 nanocomposites[J]. Acta Materiae Compositae Sinica，2020，37(6)：1401-1410(in Chinese).

[19] SHEN Y Z, ZHU Z D, WANG X G, et al. Synthesis of Z-scheme g-C_3N_4/Ag/Ag_3PO_4 composite for enhanced photocatalytic degradation of phenol and selective oxidation of gaseous isopropanol[J]. Materials Research Bulletin，2018，107：407-415.

[20] ZHU L Y, LI H, XIA P F, et al. Hierarchical ZnO decorated with CeO_2 nanoparticles as the direct Z-scheme heterojunction for enhanced photocatalytic activity[J]. ACS Applied Materials & Interfaces，2018，10(46)：39679-39687.

[21] WAN S P, ZHONG Q, OU M, et al. Synthesis and characterization of direct Z-scheme Bi_2MoO_6/$ZnIn_2S_4$ composite photocatalyst with enhanced photocatalytic oxidation of NO under visible light[J]. Journal of Materials Science，2017，52：11453-11466.

http://fhclxb.buaa.edu.cn

复合材料学报
Acta Materiae Compositae Sinica

第 38 卷 第 9 期 9 月 2021 年
Vol. 38 No. 9 Sep 2021

DOI：10.13801/j.cnki.fhclxb.20201214.002

负载纳米银/石墨烯复合物的海藻酸钠水凝胶薄膜的制备及应用

王婷婷[1,2,3]，王金清[1,2]，岳铭强[3]，范增杰[4]，杨生荣*[1,2]

（1. 中国科学院兰州化学物理研究所 固体润滑国家重点实验室，兰州 730000；2. 中国科学院大学 材料与光电研究中心，北京 100049；3. 西北民族大学 化工学院，兰州 730000；4. 兰州大学 口腔医学院，兰州 730000）

摘 要：海藻酸钠 (SA) 是一种天然高分子聚合物，而纳米银 (Ag) 具有良好的抗菌性，因此利用二者制备的水凝胶敷料在生物医学领域具有广阔的应用前景。本文首先将 Ag 纳米颗粒负载于氧化石墨烯 (GO) 片表面得到 Ag/石墨烯复合物 (Ag-GO)，然后再将其添加到 SA 中，通过溶胶-凝胶法获得负载 Ag-GO 的双层海藻酸钠水凝胶薄膜 (Ag-GO/SA)。利用 FTIR、XRD 和 SEM 等技术对 Ag-GO/SA 的组成结构和微观形貌进行了表征，并评价了其溶胀性、抗菌性、力学、体外细胞毒性和体内伤口愈合能力等性能。结果表明 Ag-GO/SA 具有良好的溶胀性、力学强度和抗菌性等性能，与医用纱布相比，Ag-GO/SA 可促进 SD 大鼠的伤口愈合，伤口愈合率高达 98%，作为新型伤口敷料具有很大的应用潜力。

关键词：纳米银/石墨烯复合物；海藻酸钠；双层水凝胶；抗菌性；伤口愈合

中图分类号：TB383.2；R318.08 **文献标志码**：A **文章编号**：1000-3851(2021)09-3008-10

Preparation and application of sodium alginate hydrogel film loaded with nano-silver/graphene composite

WANG Tingting[1,2,3], WANG Jinqing[1,2], YUE Mingqiang[3], FAN Zengjie[4], YANG Shengrong*[1,2]

(1. State Key Laboratory of Solid Lubrication, Lanzhou Institute of Chemical Physics, Chinese Academy of Sciences, Lanzhou 730000, China; 2. Center of Materials Science and Optoelectronics Engineering, University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China; 3. School of Chemical Engineering, Northwest Minzu University, Lanzhou 730000, China; 4. School of Stomatology, Lanzhou University, Lanzhou 730000, China)

Abstract: Sodium alginate (SA) is a natural polymer material that has been widely studied and used in the biomedical field. Nano-silver (Ag) has been proven to present good antibacterial properties, but its application is limited due to its easy agglomeration. In this paper, a series of Ag-graphene composites (Ag-GO) were prepared and characterized by loading Ag nanoparticles on the surface of graphene oxide (GO) sheets. Ag-GO was then added into SA, and a double-layered SA hydrogel film (Ag-GO/SA) carrying Ag-GO was prepared by sol-gel process. FTIR, XRD and SEM characterizations were used to determine the chemical structure and micromorphology of Ag-GO/SA. In addition, swelling ability, mechanical and antibacterial properties, as well as in-vitro cytotoxicity and in-vivo wound healing ability of Ag-GO/SA samples were also evaluated. The results show that the prepared Ag-GO/SA has good swelling property, sufficient mechanical strength, excellent wound healing and antibacterial properties. Specially, the optimum hydrogel of Ag-GO/SA can promote wound healing in SD rats, with a wound healing rate of up to 98%, presenting great application potential as a new type of wound dressing.

Keywords: nano-silver/graphene composite; sodium alginate; double-layer hydrogel; antibacterial property; wound healing

收稿日期：2020-10-14; **录用日期**：2020-12-03；**网络首发时间**：2020-12-14 15:01:04
网络首发地址：https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20201214.002
基金项目：国家自然科学基金 (51975562)
通信作者：杨生荣，硕士，研究员，博士生导师，研究方向为聚合物复合材料 E-mail: sryang@licp.cas.cn

引用格式：王婷婷，王金清，岳铭强，等. 负载纳米银/石墨烯复合物的海藻酸钠水凝胶薄膜的制备及应用 [J]. 复合材料学报，2021，38(9)：3008-3017.
WANG Tingting, WANG Jinqing, YUE Mingqiang, et al. Preparation and application of sodium alginate hydrogel film loaded with nano-silver/graphene composite[J]. Acta Materiae Compositae Sinica, 2021, 38(9): 3008-3017(in Chinese).

在生物医学领域，一些天然聚合物 (如海藻酸盐[1-3]、壳聚糖[4-6] 和纤维素[7-9] 等) 水凝胶可用作药物输送系统或伤口敷料。海藻酸钠 (SA) 是从几种褐藻中提取的线性和水溶性阴离子多糖，是美国食品和药物管理局 (FDA) 批准的一种天然生物材料[10]。在室温和非有毒溶剂的环境中，SA 能够在二价阳离子特别是钙离子 (Ca^{2+}) 存在下形成水凝胶。SA 由 (1，4) 糖苷键连接 β-D-甘露糖醛酸 (M 单元) 和 α-L-古罗糖醛酸 (G 单元) 组合而成，可由连续的 G 单元 (GG) 和连续的 M 单元 (MM) 或 G 与 M 单元交替 (GM) 形成。SA 水凝胶主要借助 G 单元与溶液中的阳离子交联通过“蛋壳”模型形成不溶性凝胶网[11-12]。多项研究表明：SA 水凝胶敷料以其突出的生物相容性、溶胀性、渗透性、柔韧性、无毒、保湿、止血、可生物降解等特性虽然在治疗多种伤口方面具有较好的应用前景[1,13-14]，但细菌引起的感染往往导致伤口难以快速愈合。

研究证实，可通过在伤口敷料中加入抗菌剂来提高伤口的愈合率，纳米银 (Ag)、ZnO、TiO_2 等是最常见且研究较多的无机抗菌剂，其中 Ag 的抗菌性能最显著[15-16]。但是，纳米银极易发生团聚且在水中不易分散，难以获得性能理想的含银水凝胶敷料。氧化石墨烯 (GO) 片层表面大量存在的亲水基团使其水分散液可稳定存在，已被广泛用于纳米复合水凝胶的合成[17-18]。一些学者将 Ag 负载在 GO 片层表面得到纳米银/石墨烯复合物 (Ag-GO)，然后再将其与水凝胶复合制备获得人工敷料[19-20]。例如，FAN 等[21] 将银/石墨烯复合物与聚丙烯酸和聚甲叉双丙烯酰胺交联制备了抗菌性能良好的水凝胶敷料，其可有效促进 SD 大鼠人造伤口的快速愈合。Yan 等[22] 通过喷涂法制备的 Ag@rGO-SA 薄膜也具有良好的抗菌性和促进伤口愈合功能，但这种薄膜未进行交联，没有形成水凝胶网络。这些研究证明了 Ag-GO 的引入可以提高人工敷料的抗菌性能，并促进伤口愈合和再上皮化，但迄今还没有将 Ag-GO 引入 SA 水凝胶敷料中的相关公开报道。

本文在成功制备 Ag-GO 的基础上，将其添加到 SA 中通过溶胶-凝胶法获得负载 Ag-GO 的双层 SA 水凝胶薄膜 (Ag-GO/SA)。利用 FTIR、XRD、SEM 等技术表征了 Ag-GO/SA 的组成结构和微观形貌。此外，还评价了 Ag-GO/SA 的溶胀性、力学、抗菌性、体外细胞毒性和体内伤口愈合能力等性能，证实其作为新型伤口敷料具有广阔的应用前景。

1 实验材料及方法

1.1 原材料

SA 购自国药化学试剂有限公司，石墨粉和葡萄糖购自上海化学试剂有限公司，氨水 (28%) 购自白银良友化学试剂公司，$AgNO_3$ 购自天津第二化学试剂厂，甘油和无水 $CaCl_2$ 购自利安隆博华 (天津) 医药化学有限公司。革兰氏阴性菌大肠杆菌 (E. coli，ATCC 25922) 和革兰氏阳性菌金黄色葡萄球菌 (S. aureus，ATCC 25923) 菌株由兰州大学口腔医学院提供。制备模拟体液 (SBF) 的试剂如下：NaCl、KCl、$NaHCO_3$、$K_2HPO_4{\cdot}3H_2O$、$MgCl_2{\cdot}6H_2O$、HCl、$CaCl_2$ 和 $(CH_2OH)_3CNH_2$[23]。所有试剂和溶剂均为分析纯，使用前未经进一步纯化。

1.2 Ag-GO/SA 的制备

1.2.1 GO 和 Ag-GO 的制备

GO 采用改进的 Hummers 法制备，具体步骤参见文献 [21]。保持 Ag 的量不变，通过增大 GO 的添加量来制备具有不同 GO/Ag 比的 Ag-GO，将 GO/Ag 质量比为 0.25∶1、0.5∶1、1∶1 和 2∶1 的样品分别命名为 Ag-GO1、Ag-GO2、Ag-GO3 和 Ag-GO4。详细步骤如下：称取 100 mg 的 $AgNO_3$ 添加至 10 ml 水中，磁力搅拌下缓慢加入预先配制好的稀氨水 (0.55 mol/L)，先有沉淀产生后又逐渐消失得到 $[Ag(NH_3)_2]OH$ 溶液，此步骤重复四次，得到四份银氨溶液。分别将 5、10、20 和 40 mL 的 GO 分散液 (5 mg/mL) 加入其中，于 60℃ 下加热 30 min，自然冷却至室温后，分别加入 10 mL 预先配制好的葡萄糖溶液 (0.06 mol/L) 静置 1 h，此时溶液逐渐变色，再加入 NaCl 溶液，用超纯水洗涤三次，得到 Ag-GO。不同质量比的 Ag-GO 复合物所加 $AgNO_3$ 和 GO 的量见表 1。

表 1 不同质量比的 Ag-氧化石墨烯 (GO) 复合物所加 $AgNO_3$ 和 GO 的质量

Table 1 Amounts of $AgNO_3$ and graphene (GO) needed for preparation of Ag-GO composites with different mass ratios

Sample	$AgNO_3$/g	GO/g
Ag-GO1	0.1	0.025
Ag-GO2	0.1	0.05
Ag-GO3	0.1	0.1
Ag-GO4	0.1	0.2

1.2.2 Ag-GO/SA 的制备

将得到的四种 Ag-GO 复合物分别加入 100 mL

https://fhclxb.buaa.edu.cn

超纯水中，超声 2 h 后再分别添加 1.5 g SA 粉末，磁力搅拌并加入 6 mL 甘油作为增塑剂，搅拌 12 h 后静置脱泡 24 h。将 25 mL 混合溶液倒入培养皿 (Φ= 9 cm)，在 37℃ 下干燥 24 h 制备第一层薄膜。再将 25 mL 混合溶液倒在第一层上，并在 37℃ 下干燥 24 h，以获得双层薄膜。将双层薄膜浸入 5% (w/v) 的 $CaCl_2$ 溶液中交联 5 min。然后用超纯水洗涤样品，用滤纸除去样品表面过量的水，室温下晾干保存，最终得到 Ag-GO/SA 系列样品 (Ag-GO1/SA、Ag-GO2/SA、Ag-GO3/SA 和 Ag-GO4/SA)，经测试含水率约为 5%。使用游标卡尺 (SATA 91512) 在 Ag-GO/SA 样品的六个不同位置测量其厚度，获得平均厚度约为 0.5 mm。其外观照片和微观结构示意图如图 1 所示。

1.3 表征手段

利用紫外分光光度计 (UV-2600，日本岛津公司) 测量 Ag-GO 水分散液的紫外 (UV) 吸收光谱。利用 XRD(D/Max-2400 Rigaku，荷兰帕纳科公司) 和 FTIR(Nicolet iS10，德国布鲁克公司) 测定样品的化学组成和结构。使用 TEM(JEOL JSM-2010，美国 FEI 公司) 观察 Ag-GO 的形态和尺寸。通过 SEM (JSM-5601LV，日本电子公司) 观察 Ag-GO/SA 的结构形态 (样品在测试前进行预处理：在水中完全溶胀然后冷冻干燥)。用热重分析仪 (TGA，STA449C，德国耐驰仪器制造有限公司) 对 Ag-GO/SA 样品进行热稳定性测试。

1.4 Ag-GO/SA 力学性能测定

利用微机控制的电子万能试验机 (EZ-Test，日本岛津公司) 测量其拉伸强度和断裂伸长率，传感器荷载为 500 N。用夹具夹住 Ag-GO/SA 样品 (尺寸为 5 cm×1 cm×0.05 cm) 两端，将十字头速度设定为 15 mm/min，每个样品测量六次，取平均值。

1.5 Ag-GO/SA 凝胶分数的测定

采用直接浸渍法测定：将样品干燥至恒重并称重，记为w_0；然后将其浸泡在超纯水中，每 4 h 更换一次水并称重，直至其重量不再增加。然后将其置于 40℃ 的真空烘箱中直至恒重并再次称重，记为w_1。凝胶分数 F(%) 计算公式如下：

$$F(\%) = \frac{w_1}{w_0} \times 100\% \tag{1}$$

1.6 Ag-GO/SA 溶胀行为测定

将 Ag-GO/SA 样品裁剪成直径 20 mm 的圆形并进行称重，此时的重量记为 W_0。将样品在 37℃ 的 SBF 溶液中浸泡，间隔一段时间取出并用滤纸

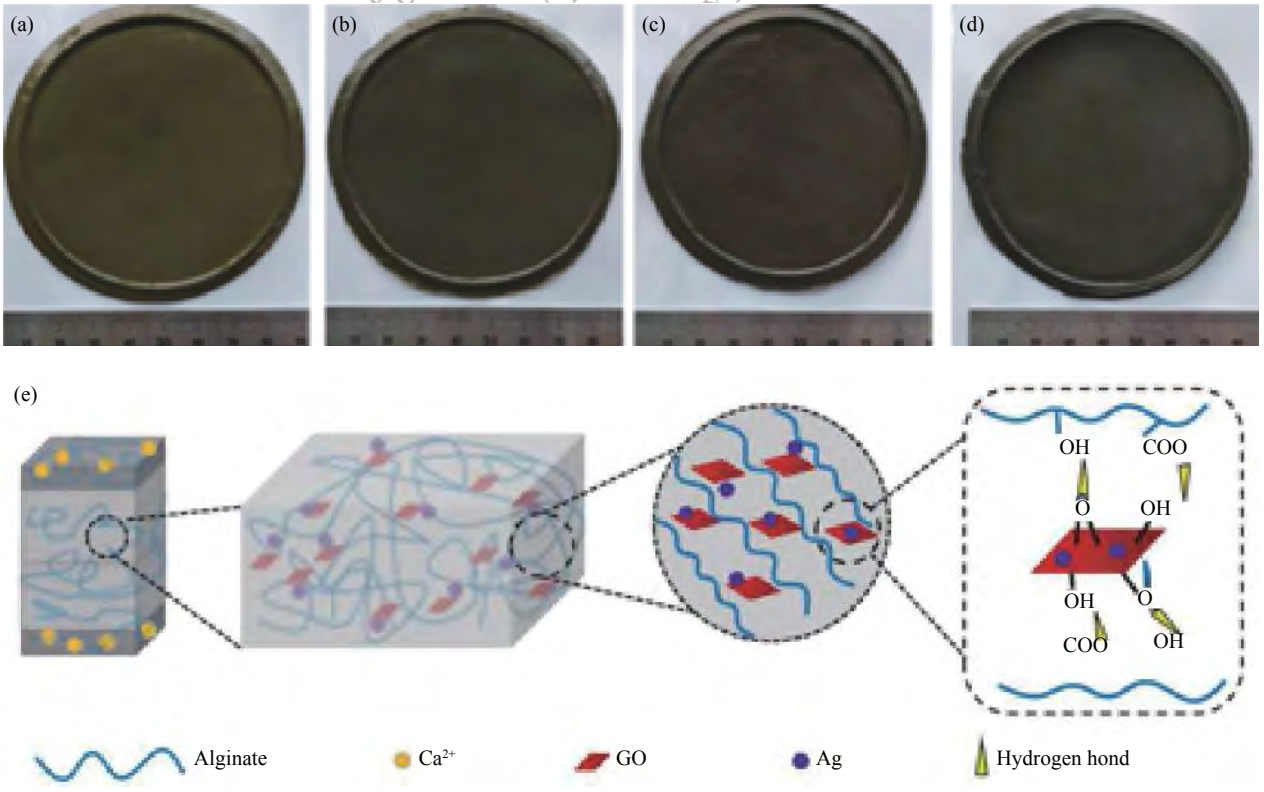


图 1 Ag-GO1/海藻酸钠 (SA) (a)、Ag-GO2/SA (b)、Ag-GO3/SA (c)、Ag-GO4/SA (d) 的外观照片和 Ag-GO/SA (e) 的微观结构示意图

Fig. 1 Appearances of Ag-GO1/sodium alginate (SA) (a), Ag-GO2/SA (b), Ag-GO3/SA (c), Ag-GO4/SA (d) and microstructure (e) of Ag-GO/SA

吸取表面的溶液，再次进行称重，此时的重量记为 W_1，直至浸泡 24 h 后样品充分溶胀。所有测试重复进行三次，溶胀比 S(%) 计算公式如下：

$$S(\%)=\frac{W_1}{W_0}\times 100\% \tag{2}$$

1.7 Ag-GO/SA 抗菌活性评估

采用抑菌环法检测：制备在对数期浓度为 1.0×10^6 CFU/mL 的 E. coli 和 S. aureus 悬浮液。将 Ag-GO/SA 样品裁剪成直径 10 mm 的圆形，用磷酸盐缓冲溶液 (PBS) 洗涤 3 次后在 UV 下照射 24 h 进行灭菌。将细菌悬浮液用 10 倍梯度稀释法稀释 1 000 倍。取出 200 μL 悬浮液并涂覆在培养基上，放入样品。之后将培养基在 37℃ 培养 24 h 以形成抑菌环。

1.8 3-(4,5-二甲基二唑-2-基)-2,5-二苯基溴化四唑 (MTT) 细胞毒性测定

采用 MTT 法测定：将 L929 成纤维细胞 (ATCC，USA) 在 Dulbecco 改良的 Eagle 培养基中进行培养。含有 10% 胎牛血清 (FBS，USA) 的营养混合物 (DMEM/F12，USA)，每 2 天更换一次。将 Ag-GO/SA (尺寸为 0.5 cm×0.5 cm×0.05 cm) 在 UV 下照射 24 h 灭菌。将成纤维细胞接种于每孔 2×10^4 个细胞的 24 孔板中，在 37℃、5%CO_2 的培养箱中培养。24 孔板中放入 Ag-GO/SA样品的为实验组，未放入任何样品的为对照组。将所有组别以设定的时间间隔 (第 1、2 和 4 天) 移至新的 24 孔板中。向每个孔中加入 500 mL 基础培养基和 50 mL MTT，在 37℃ 培养箱中培养 2 h。最后，将混合物转移到 96 孔板中，在 450 nm 波长下，通过酶标记 (Bio-RAD iMark，USA) 测试溶液的光密度 (O) 值。所有测试重复进行三次，细胞相对生长速率 R_{GR}(%) 计算公式如下：

$$R_{GR}(\%)=\frac{O_{exp}}{O_{bla}}\times 100\% \tag{3}$$

其中：O_{exp} 为实验组数值；O_{bla} 为空白组数值。

1.9 体内伤口愈合实验和组织学分析

体内实验严格按照甘肃省实验动物管理办法 (试行) 进行，并经中国农业科学院兰州兽医研究所动物伦理委员会批准。使用体重约 200 g 的 SD 大鼠，将其分成 2 组，每组 3 只，允许其正常地服用饲料和水。通过腹膜内注射 2 mg/kg 体重的水合氯醛麻醉大鼠，将其背部区域脱毛，用酒精清洁并切除部分背部皮肤制造面积为 1 cm^2 的全厚度皮肤伤口，用 Ag-GO/SA 覆盖伤口作为实验组，用医用纱布覆盖伤口作为对照组。在手术第 3、7 和 14 天后，用过量的水合氯醛处死大鼠，检查伤口并拍照和测量尺寸。然后切除包括邻近正常皮肤的整个伤口组织在 4% 多聚甲醛中固定并用苏木精-伊红 (H&E) 试剂染色用于组织学观察。伤口愈合率 W_{SR}(%) 计算公式如下：

$$W_{SR}(\%)=\frac{A_0-A_t}{A_t}\times 100\% \tag{4}$$

其中：A_0 为初始伤口面积，A_t 为时间间隔 “t” 时的伤口面积。

2 结果与讨论

2.1 Ag-GO 样品的组成与结构特征

Ag-GO 水分散液的光学照片和UV 曲线见图 2(a)，可以看出 Ag-GO 可均匀分散在水中，水分散液的颜色随 GO/Ag 比值的增大逐渐变深。将分散液放置 30 天后发现 Ag-GO 仍可稳定分散在水中。GO 水分散液 UV 曲线上位于 232 nm 和 300 nm 处的吸收峰对应于 C=C 双键的 n-π*跃迁和 C=O 双键的 n-π*跃迁。Ag-GO 水分散液 UV 曲线上位于 410 nm 左右处的吸收峰源自 Ag 的表面等离子体共振，表明 Ag-GO 中的 Ag 是以纳米粒子状态存在[18]。此外，随着 GO/Ag 比值的增大，紫外吸收峰强度逐渐增加且峰位置逐步蓝移。GO 和 Ag-GO 的 XRD 图谱如图 2(b) 所示。GO 在 10.4°出现一个非常强的衍射峰。Ag-GO 位于 38.1°、44.3°、66.4°和 77.5° 的衍射峰对应于 Ag 的 (111)、(002)、(220) 和 (311) 晶面 (JCPDS No. 04-0783)[16]。因为 Ag-GO1 中 GO 含量较少，所以在 10.4°的位置没有出现衍射峰，而 Ag-GO2、Ag-GO3 和 Ag-GO4 样品在该位置的衍射峰逐渐增强。

Ag-GO 的 TEM 图像和 EDS 图谱 (图中曲线) 如图 3 所示。可见：Ag 纳米颗粒均匀分布在石墨烯片层表面。随着 GO 添加量的增大，其上吸附的 Ag 的粒径变小，且分散得更加均匀。从 EDS 图谱可见，随着 GO 添加量的增大，Ag 信号峰的强度先增大后减小。

2.2 Ag-GO/SA 样品的组成结构与性能

Ag-GO/SA 的表面、断面及断面放大的 SEM 图像和放大断面对应的 Ag 元素分布 (Mapping) 图如图 4 所示。从图 4(a)~4(c) 可观察到 Ag-GO/SA 表面平整致密，断面呈多孔结构，分为致密层 (厚度约 40 μm 左右) 和疏松层两层，这种多孔结构更有利于氧气供应和渗出液的吸收。图 4(d) 的 Mapping 图显示 Ag 在水凝胶中分布较均匀。

https://fhclxb.buaa.edu.cn

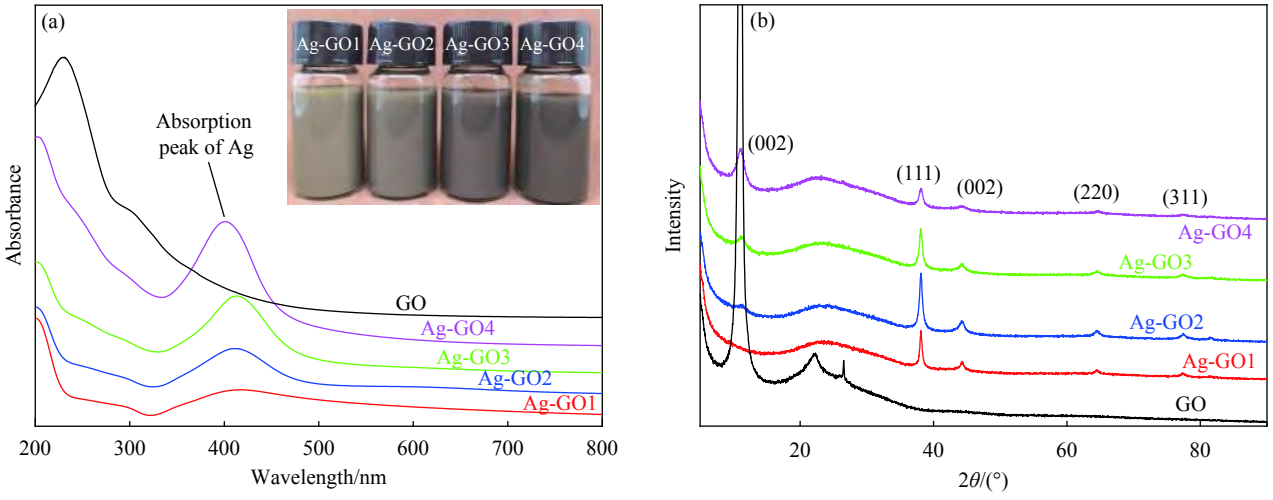


图 2　Ag-GO 水分散液的光学照片及 UV 曲线 (a) 以及 GO 和系列 Ag-GO 样品的 XRD 图谱 (b)

Fig. 2　Optical images and UV absorption spectra of various aqueous dispersions of GO and Ag-GO (a), and XRD patterns of GO and series of Ag-GO samples (b)

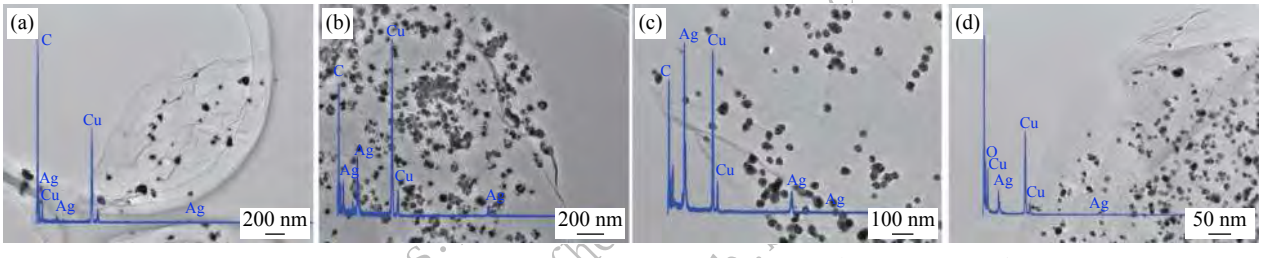


图 3　Ag-GO1 (a)、Ag-GO2 (b)、Ag-GO3 (c) 、Ag-GO4 (d) 的 TEM 图像和对应的 EDS 图谱

Fig. 3　TEM images and EDS spectra of Ag-GO 1 (a), Ag-GO2 (b), Ag-GO3 (c) and Ag-GO4 (d)

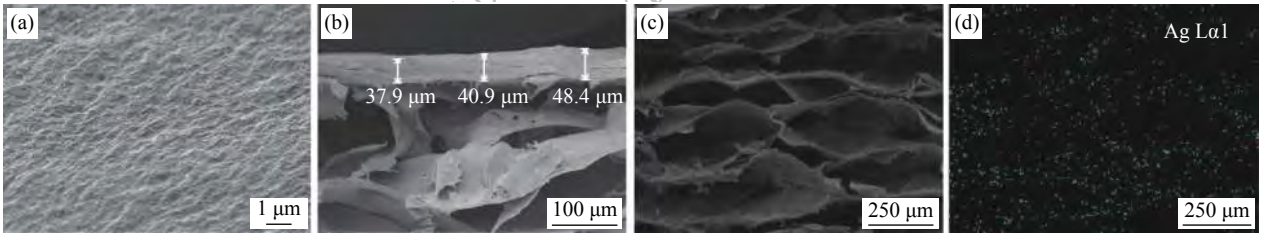


图 4　Ag-GO/SA 的 SEM 图像：表面 (a)、断面 (b)、放大断面 (c) 及放大断面所对应的 Ag 元素的 Mapping 图 (d)

Fig. 4　SEM images of Ag-GO/SA: Surface (a), cross-section (b), enlarged cross-section (c) and the Ag element mapping (d) of the corresponding enlarged cross-section

SA、GO 和 Ag-GO/SA 系列样品的 FTIR 图谱见图 5(a)。SA 粉末样品出现在 3 466、2 940、1 620、1 420 和 1 029 cm^{-1} 处的吸收峰对应于 O—H、C—H、COO、C=O 和 C—O—C 基团的伸缩振动。GO 样品出现在 3 210、1 720、1 620 和 1 040 cm^{-1} 处的吸收峰对应于 O—H、C=O、C=C 和 C—O 基团的伸缩振动。Ag-GO/SA 的 O—H 伸缩振动的特征峰出现在 3 240 cm^{-1}，相较 SA 发生明显蓝移，其他特征峰的位置基本未变。此外，随着 Ag-GO 中 GO 加入量的增多，Ag-GO/SA 的特征峰峰强逐渐增大。Ag-GO/SA 的 XRD 图谱见图 5(b)，在 20.5°处出现的宽衍射峰归因于无定形藻酸盐，在 38.1°、44.3°、66.4°和 77.5°处的衍射峰来自于 Ag-GO，证实 Ag-GO 与 SA 结合良好。由于 Ag-GO 中 Ag 的加入量不变，因而 Ag-GO/SA 中 Ag 的衍射峰基本没有差别。Ag-GO/SA 的热稳定性见图 5(c)，不同样品的 TGA 曲线之间的差异是由于样品中 Ag-GO 含量的不同所导致的。所有样品的 TGA 曲线都呈现出三个重量损失阶段：从室温到 160℃，重量损失较慢，主要由水蒸发引起；从 160℃ 到 260℃，重量损失

很快，SA 的分解加速；超过 260℃，SA 完全分解并碳化。随着 GO/Ag 比值的增大，重量损失降低(Ag-GO/SA1： 85.9%； Ag-GO/SA2： 85.4%； Ag-GO/SA3：85.3%；Ag-GO/SA4：76.5%)。

Ag-GO/SA 的溶胀性能、凝胶分数和 MTT 测试结果如图 6 所示。从图 6(a) 可见，初期溶胀率随着浸泡时间延长而升高，浸泡 240 min 后基本达到平衡，四个样品的平衡溶胀率分别为 371.6%、

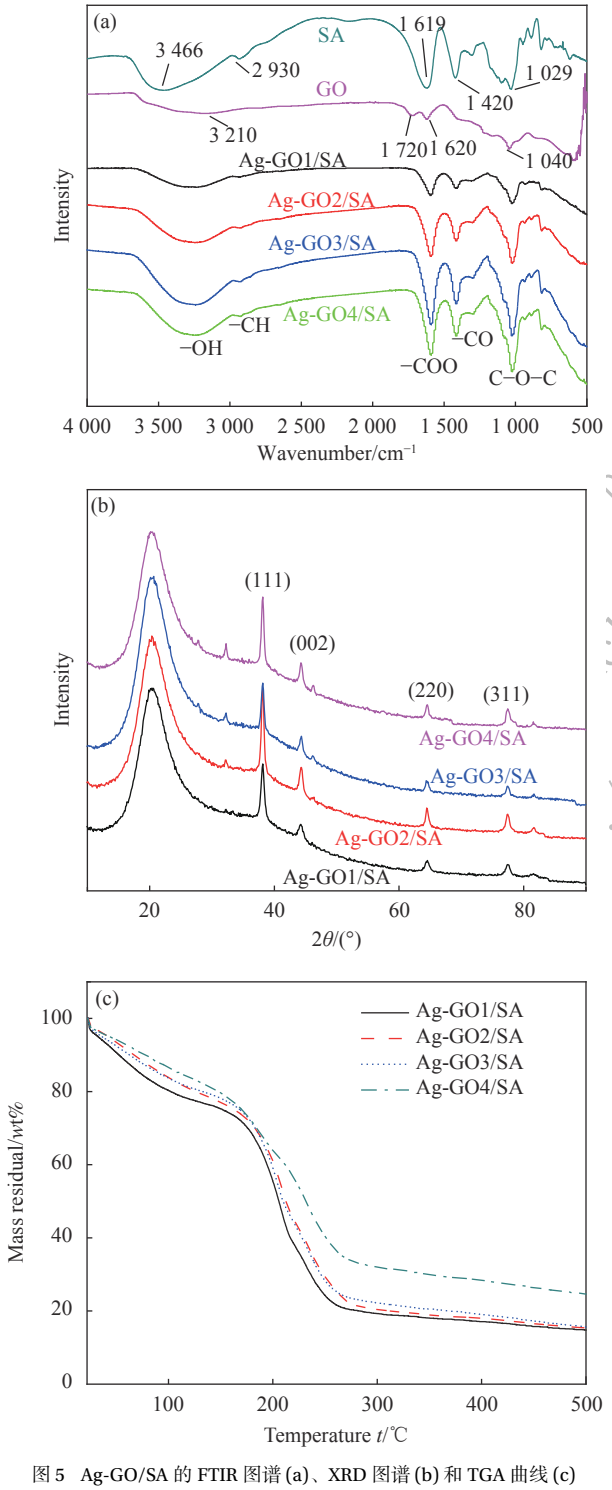


图 5 Ag-GO/SA 的 FTIR 图谱 (a)、XRD 图谱 (b) 和 TGA 曲线 (c)

Fig. 5 FTIR spectra (a), XRD patterns (b) and TGA curves (c) of Ag-GO/SA samples

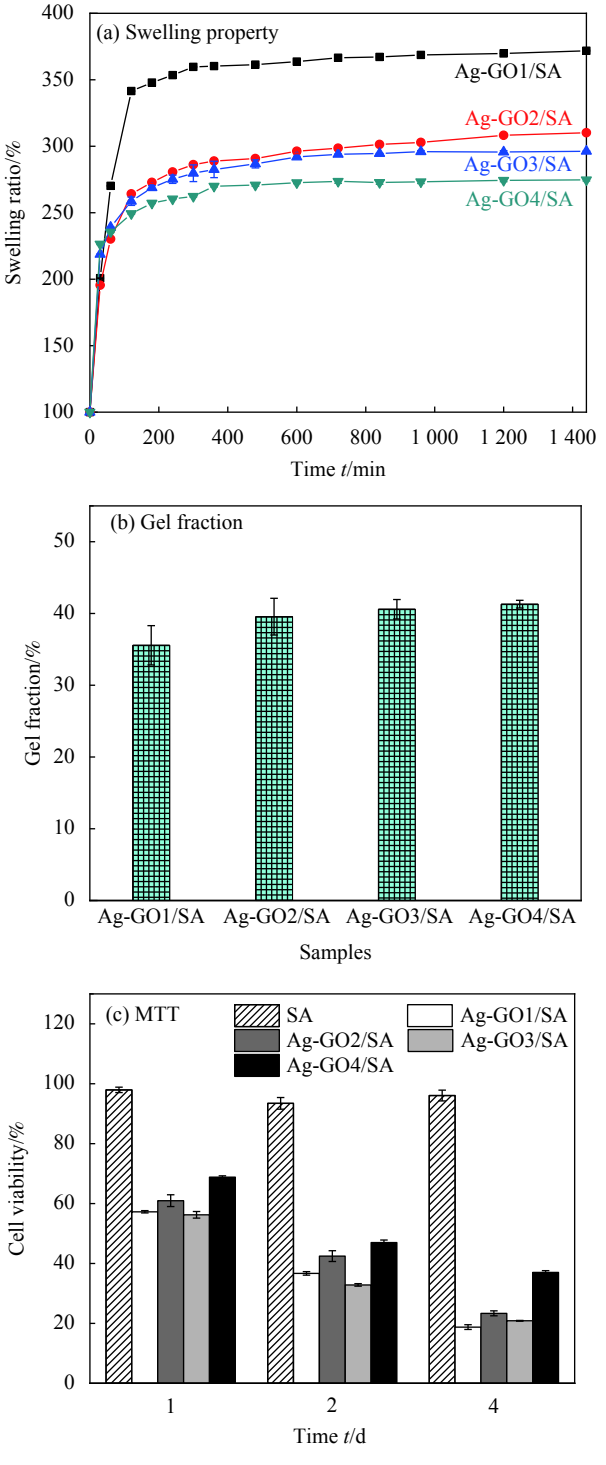


图 6 Ag-GO/SA 系列样品的溶胀性能 (a)、凝胶分数 (b) 和 MTT 测试结果 (c)

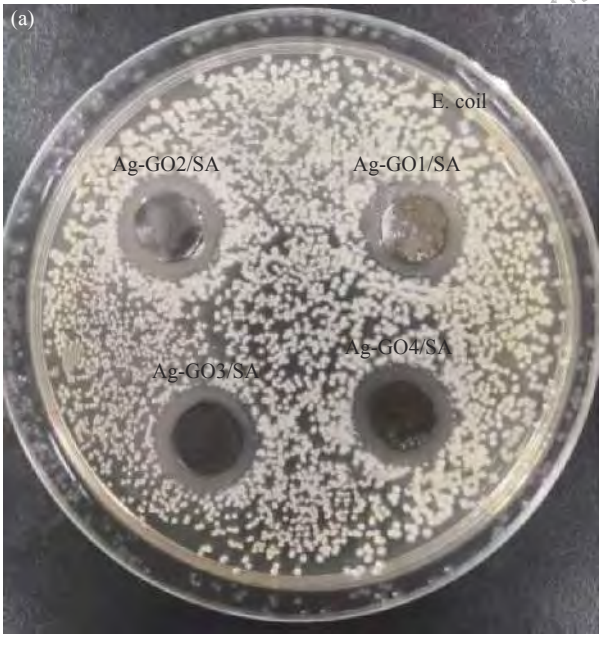
Fig. 6 Swelling property (a), gel fraction (b) and MTT results (c) of Ag-GO/SA samples

309.5%、296.2% 和 274.1%，说明随着 GO/Ag 比增高，Ag-GO/SA 的溶胀率下降。这可能是由于 GO/Ag 比越大，SA 和 GO 交联越多。GO 纳米片层分布在水凝胶网络中，阻碍水分子的传输，使其平衡溶胀性能下降。一般而言交联度越高，溶胀率越小[24]。从图 6(b) 可见，随着 GO/Ag 比增大，Ag-GO/SA 的凝胶分数增大，分别为 35.6%、39.6%、40.6% 和 41.3%，这是由于 GO/Ag 比越大，SA 和 GO 交联越多，这和溶胀率与凝胶分数成反比的一般规律相吻合。从图 6(c) 的 MTT 测试结果可见，随着培养时间的增加，Ag-GO/SA 的 R_{GR} 逐渐变小并在第 4 天达到最低。这可能是由于浸泡使水凝胶的物理交联作用逐渐失效，从而将交联网络中的 Ag-GO 更多的释放到培养基中，与细胞直接接触从而造成细胞死亡。其中，Ag-GO/SA4 的细胞毒性相对较小，这可能与其凝胶分数最大、浸泡造成的物理交联作用失效相对较少有关。由于应用时伤口敷料一般不可能完全浸泡在体液中，根据样品在培养基中浸泡一昼夜 (即第一天) 的实验结果来看，此时所有样品的细胞相对增长率均大于 50%，依照细胞毒性评价标准[25]，细胞毒性为 2 级，有轻微的细胞毒性。

图 7 是 Ag-GO/SA 分别对抗 E.coli 和 S.aureas 的抑菌环实验结果。由于 WANG 等[13] 已经证实 SA 水凝胶不具有抗菌活性，因此抑菌环实验中没有放入对照组。从图 7 可见在四个样品周围都出现了非常明显的抑菌环。抑菌环大小基本相同，这与 Ag-GO/SA 水凝胶中含有相同的 Ag 含量相对应，说明其抗菌性主要由 Ag-GO 中 Ag 的量来决定。Ag-GO/SA 的力学性能如图 8 所示。可见随着 GO/Ag 值的增大，拉伸应力和应变先增大后减小，其中最大的应变为 Ag-GO/SA2 的 67.9%，最大的拉伸应力为 Ag-GO/SA3 的 3.70 MPa。Ag-GO/SA4 的拉伸应力和最大应变 (仅为 37.8%) 较差，可能是由于 GO 的添加量较大所导致的。由图 8(b) 可见，Ag-GO/SA3 的杨氏模量较大 (41.6 MPa)、断裂伸长率也较优 (59.6%)，Ag-GO/SA3 的综合性能较优异，满足作为伤口敷料的性能要求。

以综合性能相对较好的 Ag-GO/SA3(实验组) 进行后续的 SD 大鼠体内伤口愈合实验，结果如图 9 所示。结果表明：第 7 天时，实验组伤口愈合率约为 72%，对照组伤口愈合率约为 51%；第 14 天时，对照组的伤口愈合率约为 91%，实验组的伤口愈合率约为 98%。与对照组相比，Ag-GO/SA3 实验组伤口愈合速度更快，证实所制备的水凝胶薄膜可有效地促进伤口愈合。

H&E 染色的皮肤组织切片的显微镜 (3D HISTECH Pannoramic250，MADE IN Hungary) 观察照片如图 10 所示。可见第 3 天时皮下有大量炎性细胞散在分布，对照组局部表皮及真皮坏死，有大



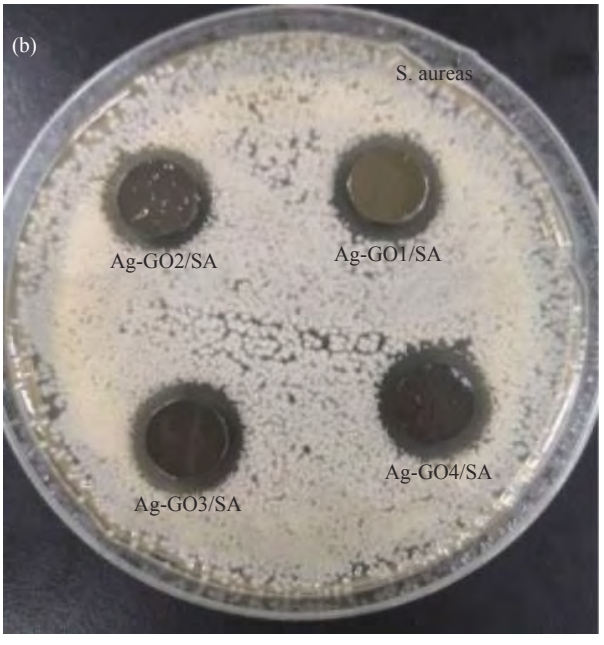


图 7　Ag-GO/SA 分别对抗 E.coli (a) 和 S.aureas (b) 的抑菌环实验结果

Fig. 7　Antibacterial loop experiments of Ag-GO/SA samples against E.coli (a) and S.aureas (b)

https://fhclxb.buaa.edu.cn

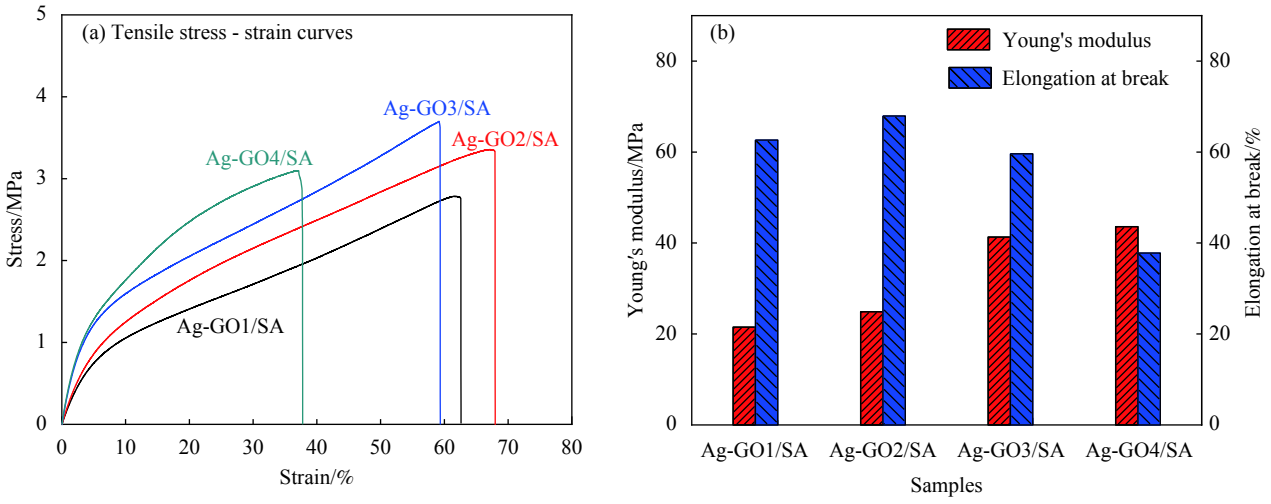


图 8 Ag-GO/SA 的拉伸应力-应变曲线 (a)，杨氏模量和断裂伸长率 (b)

Fig. 8 Tensile stress-strain curves (a), Young's modulus and elongation at break (b) of Ag-GO/SA

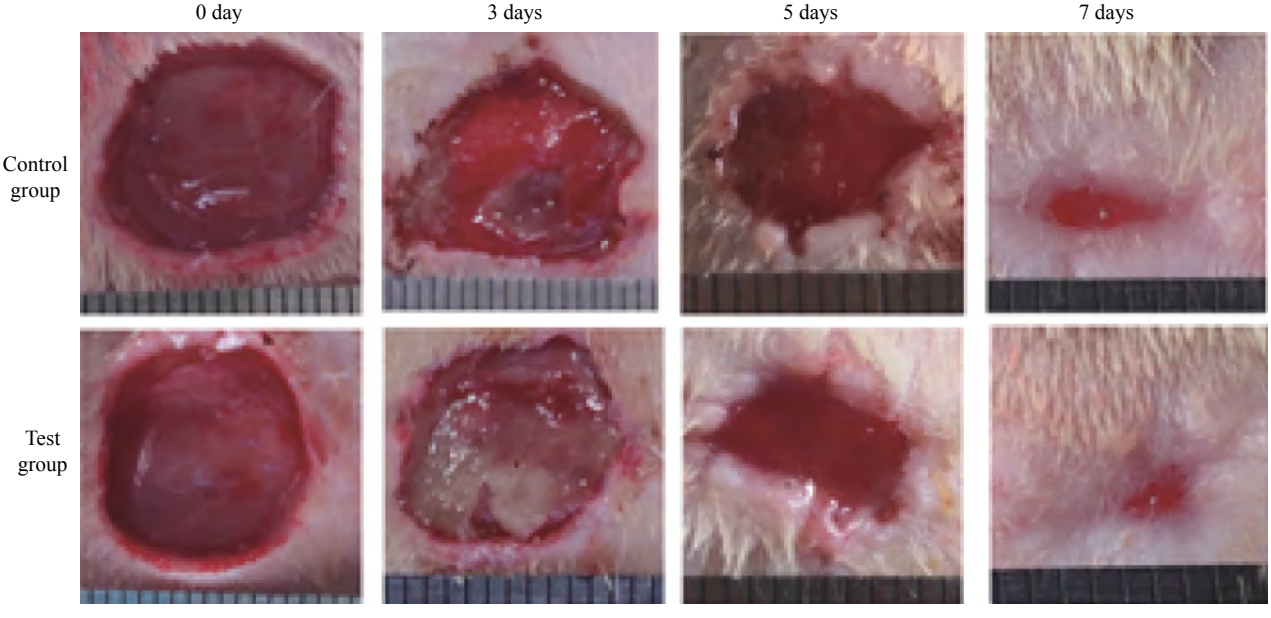


图 9 Ag-GO/SA3 的体内伤口愈合实验结果

Fig. 9 In-vivo wound healing results of Ag-GO/SA3 sample

量坏死组织及细胞碎片 (燕尾箭头)；而实验组表皮、真皮层分界清晰，真皮层胶原丰富，可见毛囊、皮脂腺结构。第 7 天时，仍有较多炎性细胞浸润，对照组表皮较正常处厚 (双向箭头)，真皮层可见大量纤维结缔组织，较多表皮细胞呈空泡状；实验组可见较多新生小血管和大量毛囊、皮脂腺结构，炎性细胞较对照组少。第 14 天时，两组均可见大量毛囊、皮脂腺结构，表皮、真皮层结构清晰，真皮层胶原丰富，但对照组局部表皮坏死脱落，胞核溶解 (空心箭头)，有较多炎性细胞浸润；而实验组可见更多新的胶原蛋白和完整的表皮。相比之下，实验组的组织切片分析显示出更佳的伤口愈合效果，证明 Ag-GO/SA 可有效促进伤口愈合。

3 结 论

制备了 Ag-氧化石墨烯 (GO) 并将其添加到海藻酸钠 (SA) 中通过溶胶-凝胶过程成功制备了负载 Ag-GO 的 Ag-GO/SA。

(1) XRD、FTIR、SEM 的分析结果证实 Ag-GO 和 SA 发生交联作用，获得了具有多孔网络结构的 Ag-GO/SA。

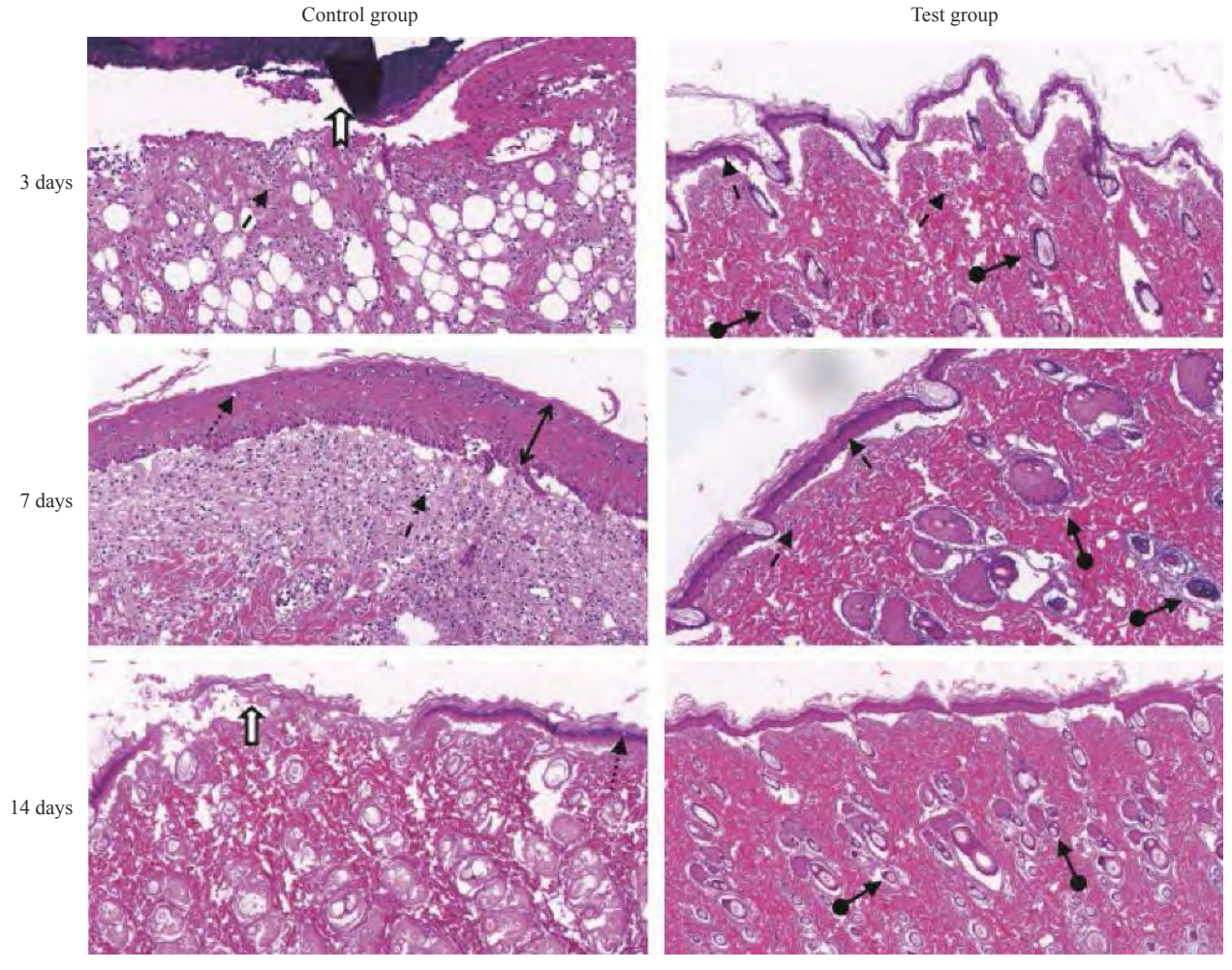


图 10　H&E 染色的皮肤组织切片的显微照片

Fig. 10　Micrographs of H & E-stained skin tissue section

(2) 随着 GO/Ag 比的增大，Ag-GO/SA 的断裂伸长率和力学强度先增大后减小、溶胀率减小、凝胶分数增大。

(3) 抗菌实验表明 Ag-GO/SA 具有较好的抗菌性能，其抗菌性主要由 Ag-GO 中 Ag 的量来决定。

(4) 由于 Ag-GO/SA 为物理交联水凝胶，MTT 实验表明 Ag-GO/SA 具有轻微的细胞毒性。

(5) Ag-GO/SA 用于治疗全层皮肤伤口时，伤口愈合率高达 98%，证实将其作为新型的伤口愈合敷料时具有广阔的应用前景。

参考文献：

[1] PEREIRA R, TOJEIRA A, VAZ D C, et al. Preparation and characterization of films based on alginate and aloe vera[J]. International Journal of Polymer Analysis and Characterization, 2011, 16(7): 449-464.

[2] DODERO A, SCARFI S, POZZOLINI M, et al. Alginate-based electrospun membranes containing ZnO nanoparticles as potential wound healing patches: Biological, mechanical, and physicochemical characterization[J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2020, 12: 3371-3381.

[3] CHEN K, WANG F Y, LIU S Y, et al. In situ reduction of silver nanoparticles by sodium alginate to obtain silver-loaded composite wound dressing with enhanced mechanical and antimicrobial property[J]. International Journal of Biological Macromolecules, 2020, 148: 501-509.

[4] CIOBANU B C, CADINOIU A N, POPA M, et al. Modulated release from liposomes entrapped in chitosan/gelatin hydrogels[J]. Materials Science & Engineering C-Materials for Biological Applications, 2014, 43: 383-391.

[5] CHI J J, ZHANG X X, CHEN C, et al. Antibacterial and angiogenic chitosan microneedle array patch for promoting wound healing[J]. Bioactive Materials, 2020, 5(2): 253-259.

[6] QUADRADO R F N, FAJARDO A R. Microparticles based on carboxymethyl starch/chitosan polyelectrolyte complex as vehicles for drug delivery systems[J]. Arabian Journal of Chemistry，2020，13(1)：2183-2194.

[7] RAKHSHAEI R, NAMAZI H. A potential bioactive wound dressing based on carboxymethyl cellulose/ZnO impregnated MCM-41 nanocomposite hydrogel[J]. Materials Science & Engineering C-Materials for Biological Applications，2017，73：456-464.

[8] WANG F, ZHANG Q, HUANG K X, et al. Preparation and characterization of carboxymethyl cellulose containing quaternized chitosan for potential drug carrier[J]. International Journal of Biological Macromolecules，2020，154：1392-1399.

[9] KONERU A, DHARMALINGAM K, ANANDALAKSHMI R. Cellulose based nanocomposite hydrogel films consisting of sodium carboxymethylcellulose-grapefruit seed extract nanoparticles for potential wound healing applications[J]. International Journal of Biological Macromolecules，2020，148：833-842.

[10] SUN J Y, ZHAO X H, IIIEPERUMA W K, et al. Highly stretchable and tough hydrogels[J]. Nature，2012，489(7414)：133-136.

[11] LEE K Y, Mooney D J. Alginate: properties and biomedical applications[J]. Progress in Polymer Science，2012，37(1)：106-126.

[12] LIU H, WANG Y Q, YU Y, et al. Simple fabrication of inner chitosan-coated alginate hollow microfiber with higher stability[J]. Journal of Biomedical Materials Research Part B: Applied Biomaterials，2019，107(8)：2527-2536.

[13] WANG T T, WANG J Q, WANG R, et al. Preparation and properties of ZnO/sodium alginate bi-layered hydrogel films as novel wound dressings[J]. New Journal of Chemistry，2019，43：8684-8693.

[14] 宋文山, 王园园, 杜芬, 等. 鱼皮胶原蛋白-壳聚糖复合海藻酸盐水凝胶敷料对烧烫伤创面的促愈合作用[J]. 中国海洋药物, 2019, 6, 38(3)：1-6.
SONG W S, WANG Y Y, DU F, et al. Effect of fish skin collagen-chitosan compound alginate gel dressing on promoting hearing of burn and scald wound[J]. Chinese Journal of Marine Drugs，2019，6, 38(3)：1-6(in Chinese).

[15] YANG J S, ZHENG H C, HAN S Y, et al. The synthesis of nano-silver/sodium alginate composites and their antibacterial properties[J]. RSC Advances，2015，5(4)：2378-2382.

[16] GAO S P, GE W, ZHAO C Q, et al. Novel conjugated Ag@PNIPAM nanocomposites for an effective antibacterial wound dressing[J]. RSC Advances，2015，5(33)：25870-25876.

[17] CHEN Y Q, CHEN L B, BAI H, et al. Graphene oxide-chitosan composite hydrogels as broad-spectrum adsorbents for water purification[J]. Journal of Materials Chemistry A，2013，1(6)：1992-2001.

[18] CONG H P, WANG P, YU S H, et al. Stretchable and self-healing graphene oxide-polymer composite hydrogels: A dual-network design[J]. Chemistry of Materials，2013，25(16)：3357-3362.

[19] XU C, WANG X. Fabrication of flexible metal nanoparticle films using graphene oxide sheets as substrates[J]. Small，2009，5(19)：2212-2217.

[20] DE FARIA A F, MARTINEZ D S T, MEIRA S M M, et al. Anti-adhesion and antibacterial activity of silver nanoparticles supported on graphene oxide sheets[J]. Colloids and Surfaces B: Biointerfaces，2014，113：115-124.

[21] FAN Z J, LIU B, WANG J Q, et al. A novel wound dressing based on Ag/graphene polymer hydrogel: Effectively kill bacteria and accelerate wound healing[J]. Advanced Function Material，2014，24(25)：3933-3943.

[22] YAN X, LI F, HU K D, et al. Nacre-mimic reinforced Ag@ reduced graphene oxide-sodium alginate composite film for wound healing[J]. Scientific Reports，2017，7(13851)：1-10.

[23] LI P J, OHTSUKI C, KOKUBO T, et al. Apatite formation induced by silica gel in a simulated body fluid[J]. Journal of the American Ceramic Society，1992，75(8)：2094-2097.

[24] 黄剑锋. 溶胶-凝胶原理与技术[M]. 北京: 化学工业出版社, 2005: 38.
HUANG J F. Sol-gel principle and technology[M]. Beijing: Chemical Industry Press, 2005: 38(in Chinese).

[25] 中国国家标准化管理委员会. 医疗器械生物学评价第5部分: 体外细胞毒性试验: GB/T 16886.5—2017[S]. 北京: 中国标准出版社, 2017.
Standardization Administration of the People's Republic of China. Biological evaluation of medical devices-Part 5: Test for in vitro cytotoxicity: GB/T 16886.5—2017[S], Beijing: China Standards Press, 2017(in Chinese).

https://fhclxb.buaa.edu.cn

复合材料学报
Acta Materiae Compositae Sinica

第 38 卷 第 9 期 9 月 2021 年
Vol. 38 No. 9 Sep 2021

DOI：10.13801/j.cnki.fhclxb.20201123.001

双键超支化聚硅氧烷在芳纶纤维表面的原位生长

杨旋，涂群章*，沈新民，黄皓，房中行

（陆军工程大学 野战工程学院，南京 210007）

摘 要：以显著提升芳纶纤维与橡胶基体之间的界面结合强度为目标，本文开发了一种在芳纶纤维表面原位生长碳碳双键超支化聚硅氧烷的策略：首先借助多巴胺的仿生修饰建立初始层，接着采用迈克尔加成反应接枝氨基硅烷偶联剂创建中间层，最后通过脱水缩合反应实现原位生长。改性前后的芳纶纤维表面形貌和化学结构采用扫描电镜、傅里叶变换红外线光谱分析仪、X 射线光电子能谱分析仪及热失重分析仪进行了测试表征。由芳纶纤维增强橡胶基复合材料的 H-抽出力测试结果可得，本文采用的改性方法能够提升约 66.4% 的界面结合强度，其原因主要可以归结为表面粗糙度的提升及纤维束与橡胶共硫化的实现。对比分析发现，聚多巴胺初始层的采用使本改性方法具有较高的普适性和工业应用潜力。

关键词：芳纶纤维；功能化基团；超支化聚硅氧烷；表面改性；界面性能

中图分类号：TB332 **文献标志码**：A **文章编号**：1000-3851(2021)09-3018-09

Study on the in-situ growth of hyperbranched polysioxane with double bonds on the surface of aramid fiber

YANG Xuan , TU Qunzhang* , SHEN Xinmin , HUANG Hao , FANG Zhonghang

(College of Field Engineering, Army Engineering University of PLA, Nanjing 210007, China)

Abstract: To improve the interfacial performance between aramid fiber and rubber matrix, this paper developed a strategy of in-situ growth of hyperbranched polysiloxane with double bonds onto the surface of aramid fiber. At first, the initial layer on the surface of fiber was established by the biomimetic modification of dopamine, and then, the middle layer was created by the graft of amino silane coupling agent via Michael addition reaction. Finally, the in-situ growth of hyperbranched polysiloxane was realized through the dehydration condensation reaction. The surface morphology and chemical structures of aramid fibers before and after modification were investigated by scanning electron microscope, Fourier transform infrared spectroscopy, X-ray photoelectron spectroscopy and thermogravimetric analysis. It can be obtained from the results of H pull-out tests of aramid fiber/rubber that the method proposed in this paper can increase the interfacial bonding strength by 66.4%, which can be ascribed to the improvement of surface roughness and the co-vulcanization between fibers and rubber. Furthermore, the graft of polydopamine initial layer makes this modification method have high universality and industrial application potential.

Keywords: aramid fibers; functional groups; hyperbranched polysioxane; surface modification; interfacial properties

作为高性能纤维的杰出代表之一，芳纶纤维具备了极其优异的比强度、弹性模量、耐腐蚀性能及韧性，被广泛应用于胶管、同步带、输送带、轮胎等橡胶产品中充当骨架材料[1-3]。然而，其异

收稿日期：2020-09-17; **录用日期**：2020-11-12 ; **网络首发时间**：2020-11-24 10:35:37
网络首发地址：https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20201123.001
基金项目：国家重点研发计划 (2016YFC0802900)
通信作者：涂群章, 博士, 教授, 博士生导师, 研究方向为工程材料的改性及表征 E-mail: tqzlhnj@126.com

引用格式：杨旋, 涂群章, 沈新民, 等. 双键超支化聚硅氧烷在芳纶纤维表面的原位生长 [J]. 复合材料学报, 2021, 38(9): 3018-3026.
YANG Xuan, TU Qunzhang, SHEN Xinmin, et al. Study on the in-situ growth of hyperbranched polysioxane with double bonds on the surface of aramid fiber[J]. Acta Materiae Compositae Sinica, 2021, 38(9): 3018-3026(in Chinese).

常规整的分子链结构，导致了芳纶纤维的高结晶度、低表面活性及强化学惰性，这对纤维与橡胶基体之间的结合产生了极其不利的影响[4-5]。因此，芳纶纤维的表面改性成为了研究热点，具备一定的挑战性。

目前，工业中的芳纶纤维表面处理法，除了采用如超声波、高能射线辐射等[6-8]之类的物理方法之外，最常用的是浸胶法和纳米材料接枝法[9]。浸胶法以间苯二酚-甲醛-胶乳(RFL)体系为代表，是在纤维表面涂抹一层或者多层胶液，能够在提高纤维表面官能团含量的同时确保纤维在加工过程中不会受损[10-11]。纳米材料接枝法则是通过如碳纳米管[12]、氧化石墨烯[13]、纳米 SiO_2[14]、TiO_2[15]等的接枝，促进基体和纤维之间的应力传递及提升界面处的机械锁合效应。

然而，当前在芳纶纤维表面改性方面的研究大多针对于树脂基体，鲜有在橡胶基体方面的研究。和树脂相比，橡胶的组分更复杂，并且难以和芳纶纤维之间产生多种形式的交联作用。通过硫化橡胶在硫化过程的自由基反应机制可知，碳碳双键基团能够与硫醇化合物发生加成反应，进而得到相应的交联结构或环化结构[16]。并且，在之前的研究中也证实了在硫化反应的工艺条件下，碳碳双键基团确实能够与巯基基团发生加成反应[17]。因此，为了能够显著提高芳纶纤维与橡胶基体之间的界面强度，尝试在其表面接枝富含碳碳双键基团的聚合物分子，有望实现纤维与橡胶基体的共价结合。

超支化聚硅氧烷(HPSi)是以硅氧键(即Si—O—Si)为主链、有机功能性基团为侧链的超支化聚合物[18]。显然，HPSi兼有作为超支化聚合物的低黏度、高溶解性、多功能化等优点，和作为有机硅聚合物的耐高温性、耐热性和耐腐蚀性等特性[19]。HPSi发展至今，常常运用于材料的改性中，如提高纳米材料的分散性[20]、改善树脂的力学性能[21]、提升材料的光透射性能[22]和阻燃性[23]及增强树脂的耐湿性和绝缘性[24]等。值得关注的是，也有部分研究将HPSi应用在纤维的表面改性中。ZHANG H等[25]利用硅烷偶联剂之间的脱水缩合，分别通过原位生长法和表面接枝法在芳纶纤维表面接枝了HPSi，这能够显著提升芳纶纤维的抗紫外光性能和表面的润湿性。ZHU X等[26]在此研究基础上，先在芳纶纤维表面接枝无机紫外线吸收材料 $Ce_{0.8}Ca_{0.2}O_{1.8}$，接着再原位生长出HPSi膜，获得了有机-无机杂化结构HPSi-$Ce_{0.8}Ca_{0.2}O_{1.8}$；测试结果表明该杂化结构能够提高纤维表面能约49.3%~53.9%，且阻燃性能和抗紫外光性能变得更加优异。在ZHANG T等[27]的研究中，利用两种硅烷偶联剂之间的脱水缩合反应，制备出了一种双活性的硅树脂，接着将其接枝在碳纤维表面，能够有效提升各相之间的层间剪切强度。在LI S等[28]的研究中，分别将包含氨基和包含羟基的HPSi接枝在玻璃纤维表面，均使改性后玻璃纤维增强环氧树脂复合材料的力学性能获得大幅度提升。AN Q等[29]利用含有十二烷基和羧基的HPSi对棉纤维进行表面改性，利用这种HPSi的半亲水性和成膜性，提高了纤维的柔软度和润湿性能。HPSi也可以表现为疏水性，如在HOU A等[30]的研究中，利用疏水的碳氟键作为HPSi的侧链基团，并将其接枝在聚酯纤维表面，显著增大了纤维对去离子水的接触角，并降低了表面能。总之，由于HPSi的各项优异性能及多官能度的可调控性，在纤维表面接枝HPSi具备极大的研究潜能。

由于芳纶纤维表面的化学惰性，仅仅通过HPSi与芳纶分子链之间的氢键作用，难以获得很好的接枝效果；同时，为了降低预处理阶段纤维所受到的不利损伤，本文开发了一种在芳纶表面原位生长碳碳双键HPSi的新策略。简单来说，即首先利用多巴胺仿生修饰原理，在芳纶纤维表面沉积一层较活泼的聚多巴胺(PDA)初始层；接着，利用氨基硅烷偶联剂与PDA之间的迈克尔加成反应，在纤维表面产生一定数量的氨基官能团；最后，通过控制反应环境的pH值，促使碳碳双键硅烷偶联剂与氨基硅烷偶联剂之间的硅醇脱水缩合反应，实现含双键的HPSi分子在芳纶纤维表面的原位生长。不同改性前后纤维表面的化学结构和基团由热失重分析仪(TGA)、傅里叶变换红外线光谱分析仪(FTIR)及X射线光电子能谱分析仪(XPS)等测试表征，同时形貌由扫描电子显微镜(SEM)观测。纤维与橡胶的粘合强度由电子万能试验机测试得到。

1　实验材料及方法

1.1　原材料

芳纶纤维束，K-29，3300 dtex，平均直径为15 μm，购于常州高远化工有限公司。盐酸多巴胺、三(羟甲基)氨基甲烷、乙酸乙酯、乙醇、丙

http://fzclxb.buaa.edu.cn
http://fzclxb.buaa.edu.cn

酮、(3-氨丙基)三甲氧基硅烷(APTMS)、乙烯基三乙氧基硅烷(TEVS)、乙酸、去离子水，均购于上海阿拉丁生化科技股份有限公司。橡胶配料如表 1 所示，购于南京鑫悦化工有限公司。所有化学试剂均为分析纯，橡胶配料为工业级别。

表 1　橡胶配料

Table 1　Rubber formulation

Ingredients	Mass fraction/wt%
Styrene-butadiene rubber	41.92
Natural rubber	17.96
Carbon black	14.97
White carbon black	5.99
Zinc oxide	2.99
Stearic acid	1.20
Aromatic oil	5.99
Coumarone indene resin	5.99
Accelerant	2.40
Sulfur	2.40

1.2　芳纶纤维表面的多巴胺自聚合反应

将芳纶纤维用乙酸乙酯和丙酮轮流反复清洗后，于 100℃ 下在真空炉中干燥 3 h，并记为 R-AF。用三(羟甲基)氨基甲烷将盐酸多巴胺溶液(2 g/L)的 pH 值缓释至 8.5，接着置入 R-AF，于室温下缓慢搅拌反应 12 h，并防止过快的搅拌速度导致纤维缠绕。然后，用去离子水将反应后的纤维洗涤数遍，烘干后即得到 PDA 沉积后的芳纶纤维，记为 P-AF。

1.3　双键 HPSi 在芳纶纤维表面的原位生长

在保持 N_2 气氛及绝对干燥的反应环境下，将 P-AF 置于一定量的 APTMS 中，于室温下缓慢搅拌反应 24 h，实现氨基官能团与 PDA 之间的迈克尔加成反应，并将反应后的纤维标记为 N-AF。

配置去离子水、乙醇和 TEVS 体积比为 2∶7∶1 的混合溶液，并用乙酸调节 pH 值至 3.5。将 N-AF 置于一定量的该混合溶液中，于室温下缓慢搅拌。待 12 h 的反应时间结束后，用乙醇除去纤维表面多余的试剂，并置于真空炉中烘干，标记为 D-AF。芳纶纤维的改性流程如图 1 所示。

1.4　表征和测试

改性前后芳纶纤维的表面形貌由 SEM(Hitachi S-4800)观测；表面基团的变化由傅里叶变换红外线光谱分析仪 FTIR (PerkinElmer Spectrum Two) 测量，波数范围为 4 000~650 cm^{-1}；表面元素组成由 X 射线光电子能谱分析仪 XPS (ESCALAB 250XI, Thermo Electron Corporation,) 表征，并以 C1s 的 C—C 峰值 (284.8 eV) 为基准能，利用 XPS Peak 4.1 软件拟合峰值；热失重变化由热失重分析仪 TGA (TG 209 F3 Tarsus) 表征，测试环境为氮气气氛，温度范围为 30-800℃，升温速率为 10℃/min。

根据 GB/T 2942—2009[31]，芳纶纤维增强橡胶基复合材料的界面结合性能通常采用 H-抽出法来评估。将橡胶配料按照表 1 中的比例放入密炼机中进行密炼，温度为 80℃；接着，将混炼胶和纤维束放入 H-抽出法模具中进行硫化，硫化的温度、时间和压力分别为 140℃、45 min。参照标准，芳纶纤维束和橡胶基体之间的最大抽出力由电子万能试验机 (ETM104C, Wance testing machine) 测量，拉伸速率为 100 mm/min，纤维束在橡胶中的埋入长度和测试标距分别为 6.4 mm 和 8.6 mm。按照不同的改性条件各选取 8 个试样进行测试，结果取平均值。

2　结果与讨论

2.1　芳纶纤维表面形貌分析

通过 SEM 能够清楚观测到芳纶纤维在改性前后的形貌变化情况，进而为改性过程提供直观有力的证据。如图 2(a) 所示，改性前的 R-AF 表面较光滑，并且存在少量的点状痕迹和纵向沟槽，这来源于纤维在加工过程中产生的浆料和印痕。相比之下，图 2(b) 中所呈现的 P-AF 表面上出现了分布均匀的 PDA 颗粒，且颗粒间存在明显间隙；此时纤维的直径无显著变化。在图 2(c) 中，N-AF 表面的颗粒直径进一步增大，颗粒之间出现了相互聚集的趋势，这能够归因于 APTMS 在纤维表面的接枝。在经过 12 h 的原位生长反应后，纤维形貌如图 2(d) 所示。HPSi 在纤维表面的生长过程是渐进式的，是随着时间而逐渐生成的。图 2(d) 中，纤维表面的膜厚且完整，并且呈现出独特的球状颗粒形貌，与 HPSi 的微观结构相吻合；同时，这也说明了此时 HPSi 的原位生长已经趋于完成，而过厚的膜反而会导致纤维/基体结合强度的降低[17]。

2.2　芳纶纤维化学结构

采用 FTIR 对改性前后芳纶纤维的化学基团进行测试表征，能够初步分析其结构的变化，谱图结果如图 3 所示。在 R-AF 的 FTIR 谱图中，3 311 cm^{-1} 和 1 538 cm^{-1} 处的吸收峰分别来源于仲胺基团 N-H 的伸缩振动和弯曲振动，1 505 cm^{-1} 和 822 cm^{-1} 附近的峰值则可分别归因于苯环中碳碳键和 C—H 的伸缩振动；此外，酰胺基团中 C=O 的伸缩振

https://zhclxb.buaa.edu.cn

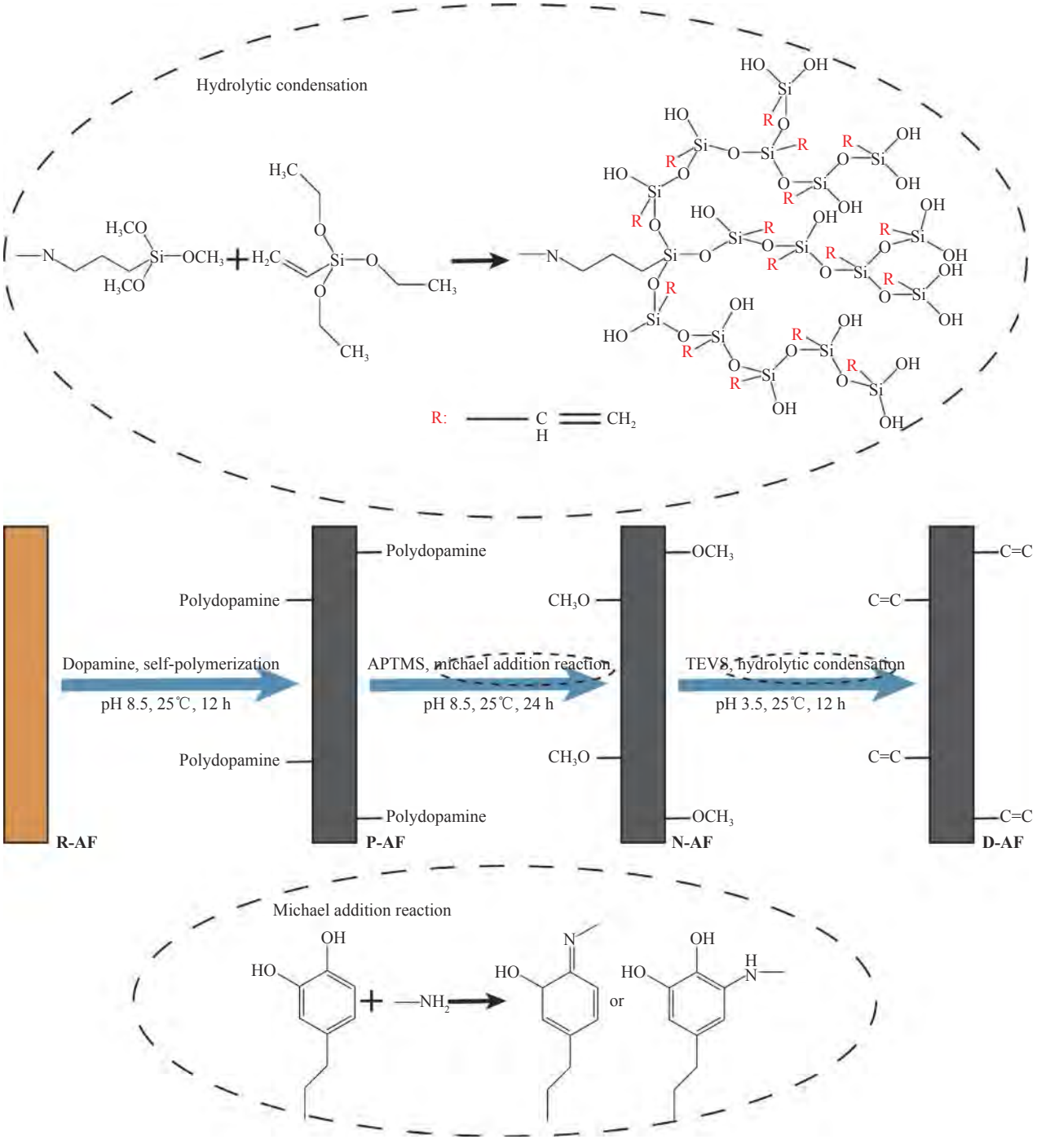


图 1　芳纶纤维改性流程图

Fig. 1　Schematic diagram of surface modification of aramid fibers

动产生了 1 640 cm^{-1} 的吸收峰，C—N 键的伸缩振动则产生了分别位于 1 394 cm^{-1} 和 1 108 cm^{-1} 处的双吸收峰[32, 33]。改性后，如 D-AF 的 FTIR 谱图所示，于 2 923 cm^{-1} 和 2 855 cm^{-1} 出现了新的双吸收峰，这可以归因于亚甲基的伸缩振动；不仅如此，在 3 057 cm^{-1} 和 3 017 cm^{-1} 附近的双吸收峰则产生于 TEVS 乙烯基中 C—H 的反对称伸缩振动，并且，1 602 cm^{-1} 附近的新吸收峰与碳碳双键的伸缩振动频率相吻合，这证明了碳碳双键在纤维表面的产生。此外，在 1 080 cm^{-1}、787 cm^{-1} 和 3 425 cm^{-1} 附近的峰值可以分别归因于 Si—O—Si 的反对称伸缩振动、Si—OH 中硅氧键的伸缩振动和羟基的伸缩振动，这能够有效说明 HPSi 在纤维表面的合成。

为了进一步分析改性前后芳纶纤维的元素及

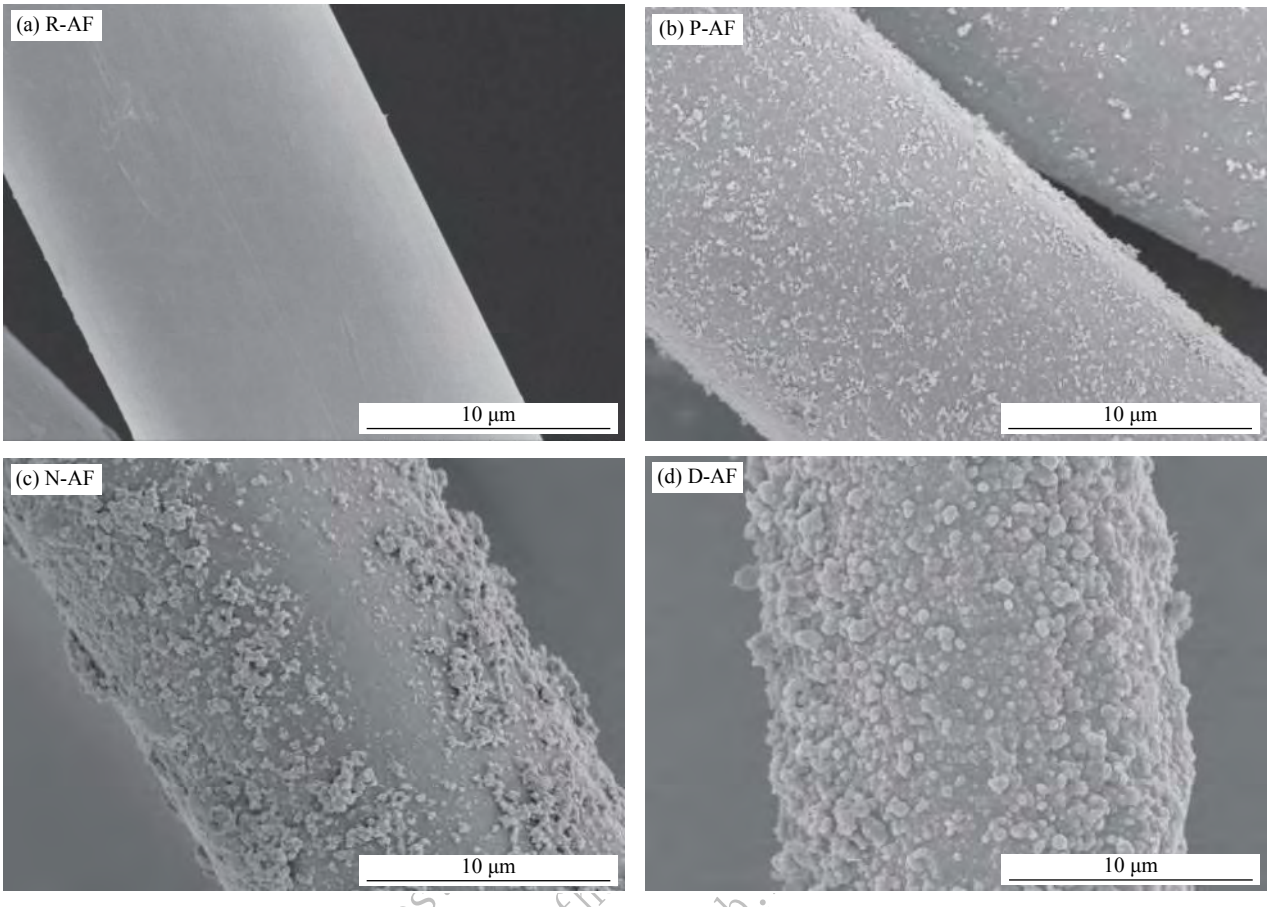


图 2　改性前后芳纶纤维的表面形貌图

Fig. 2　Surface morphologies of aramid fibers before and after modification

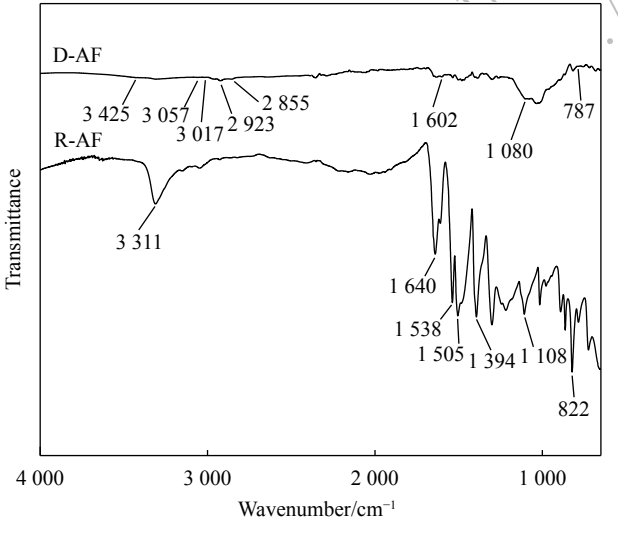


图 3　改性前后芳纶纤维的 FTIR 图谱

Fig. 3　FTIR spectra of aramid fibers

化学结构变化情况，采用 XPS 对其表面进行测试表征，谱图结果如图 4 所示。在图 4(a) 的纤维宽谱图中，R-AF 表面的 O1s、N1s 和 C1s 元素含量分别为 14.67 at.%、6.39 at.% 和 78.94 at.%，相比之下，D-AF 表面出现了含量大约为 5.24 at.% 的 Si2p 新峰，并且 O1s、N1s 和 C1s 元素含量分别变为 17.97 at.%、9.82 at.% 和 66.98 at.%。新增的 Si2p 峰及 O1s 含量的提升能够证明 HPSi 在纤维表面的形成。如图 4(b) 和图 4(c) 所示，D-AF 的 Si2p 精细谱图能够拟合为分别位于 101.9 eV 处的 Si-C 峰和 102.7 eV 处的 Si—O 峰[34]，O1s 精细谱图则能够拟合为分别位于 532.8 eV 的 C—O 峰、532.2 eV 的 Si—O—H 峰及 531.4 eV 的 Si—O—Si 峰[35]。XPS 图谱的拟合结果与 FTIR 的测试结果相一致，进一步对纤维表面 HPSi 独特的硅氧结构进行了表征。

通过对芳纶纤维进行 N_2 气氛下的 TGA 测试，能够得到纤维在指定温度条件下的热失重量，进而对改性过程进行更加明确的分析。在图 5 所示的 TGA 曲线中，R-AF 在 30~800℃ 的区间内共有 57.83% 的热失重，这主要能够归因于其局部脱羟基和醇盐的分解[36]；相比之下，P-AF 在 30~800℃ 的区间内共有 56.92% 的热失重，这是由于 PDA

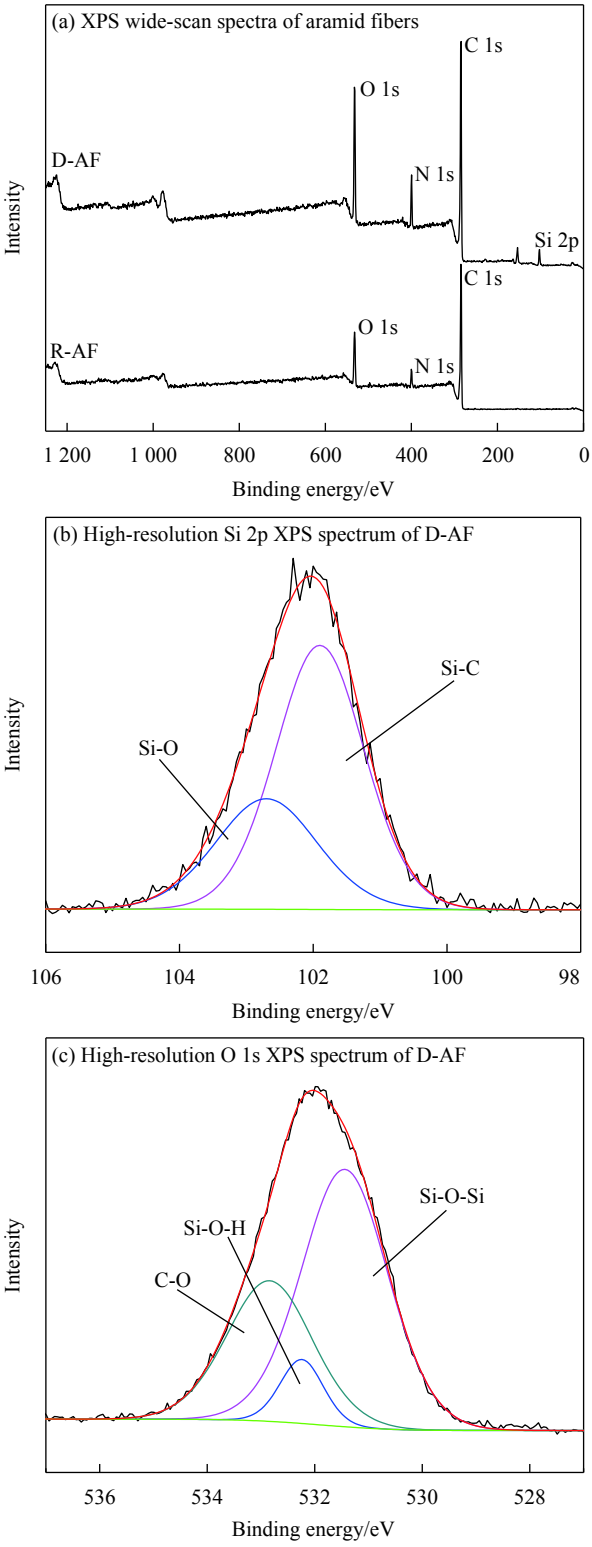


图 4　芳纶纤维表面的 XPS 图谱

Fig. 4　XPS spectra of aramid fibers

初始层的热稳定性略高于芳纶纤维本身，降低了总体的热失重比率。在 D-AF 的 TGA 曲线中，30~800℃ 的热失重仅为 53.4%，这是由于在芳纶纤维

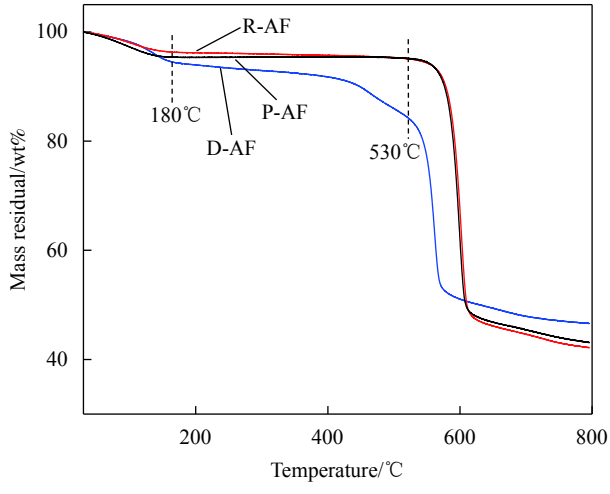


图 5　芳纶纤维的 TGA 曲线

Fig. 5　TGA curves of aramid fibers

表面原位生长的 HPSi 中包含大量的硅氧键，其热稳定性显然更优异[25]。值得注意的是，在 180~530℃ 的区间内，R-AF、P-AF 和 D-AF 的热分解量分别为 1.29%、0.34% 和 10.89%；D-AF 在此温度范围内热失重的暴增，可以归因于乙烯基的不稳定性[37]，进一步证明了碳碳双键在纤维表面的产生。

2.3　芳纶纤维与橡胶基体的结合性能

纤维束在橡胶基体中的抽出力测试一般可以用来评估芳纶纤维增强橡胶基复合材料的界面结合性能。在相同标距 (8.6 mm) 和相同纤维束埋入深度 (6.4 mm) 的条件下，测得 R-AF 和 D-AF 与橡胶基体之间的抽出力分别为 (28.3±1.8) N 和 (47.1±2.0) N，即可以得出改性后，纤维与橡胶的结合强度提升约 66.4%。

图 6 为在抽出力测试后芳纶纤维束的表面形貌图。在图 6(a) 中，R-AF 纤维束表面的残留橡胶较少，并且纤维表面无改性痕迹，纤维之间因橡胶而产生的缠连现象较轻微；相比之下，图 6(b) 中 D-AF 纤维束表面的残留胶量很大，并存在大块的橡胶粘接在纤维上，同时纤维表面保留了一定程度的改性痕迹，纤维之间的缠连现象较显著。此外，通过图 6 中纤维表面的残留橡胶也能够得出，改性前橡胶和纤维的断裂面主要分布在界面层，而改性后的断裂面主要分布在橡胶基体中。

不论是从抽出力测试结果还是从测试后的纤维表面形貌图，均能够得到本文所提出的改性法有效提升了芳纶纤维增强橡胶基复合材料的界面强度，其原因首先可以归结于 HPSi 在纤维表面的原位生长能够增加纤维表面的粗糙度，这在一定

http://fhclxb.buaa.edu.cn

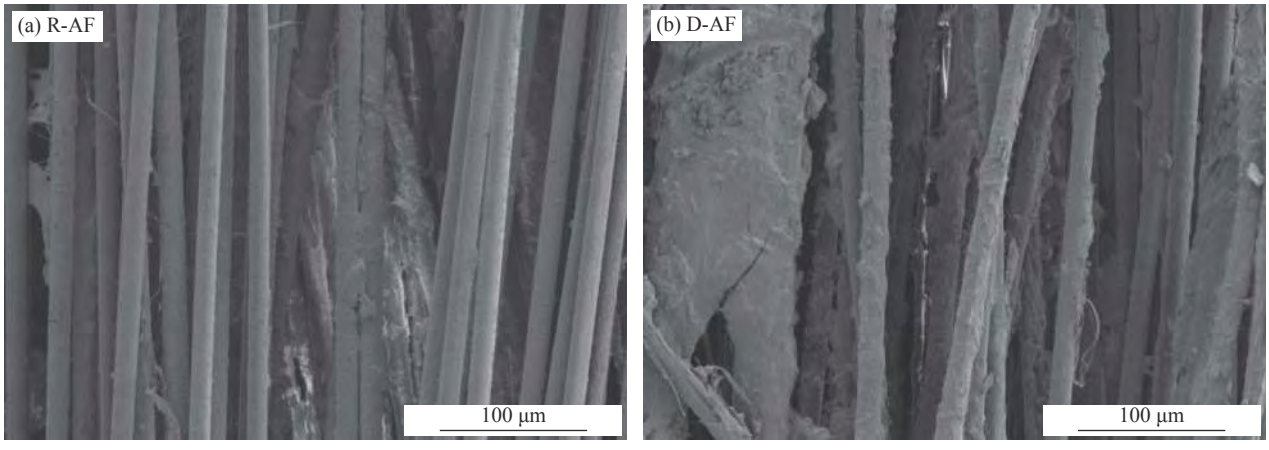


图 6　抽出测试后纤维表面形貌

Fig. 6　Surface morphologies of aramid fibers after pull-out tests

程度上能够提升纤维的表面能及纤维与橡胶之间的接触面积；更重要的是，由于碳碳双键与巯基能够于硫化条件下发生加成反应[17]，因此接枝双键的 D-AF 能够与橡胶产生共硫化效应，这促进了界面相的产生，对界面强度的提升带来了积极影响。

3　结 论

(1) 首先利用多巴胺仿生修饰原理，在芳纶纤维表面沉积活泼的聚多巴胺 (PDA) 初始层，接着利用氨基与 PDA 之间的迈克尔加成反应及硅烷偶联剂之间的硅醇脱水缩合反应，实现了包含碳碳双键的超支化聚硅氧烷 (HPSi) 分子在芳纶纤维表面的原位生长。

(2) 通过纤维束和橡胶之间的 H-抽出法来评估改性前后的界面结合强度变化情况，结果显示改性后纤维与橡胶的结合强度提升了约 66.4%，其主要能够归因于表面粗糙度的提升及碳碳双键与巯基之间的加成反应机制。

(3) 提出的芳纶纤维改性策略因 PDA 初始层的沉积而具备普适性，并因双键基团的接枝而具有针对性；同时，对比常规的间苯二酚-甲醛-胶乳浸渍体系，该策略更加环保高效，拥有更大的工业应用潜力。

参考文献：

[1] BILISIK K, ERDOGAN G, SAPANCI E. In-plane response of para-aramid/phenolic nanostitched and nanoprepreg 3D composites under tensile loading[J]. Polymer Composites, 2018, 40(4): 1275-1286.

[2] LEE Y S, WETZEL E D, WAGNER N J, et al. The ballistic impact characteristics of Kevlar® woven fabrics impregnated with a colloidal shear thickening fluid[J]. Journal of Material Science, 2003, 38(13): 2825-2833.

[3] QUAN D, URDÁNIZ J L, ROUGE C, et al. The enhancement of adhesively-bonded aerospace-grade composite joints using steel fibers[J]. Composite Structure, 2018, 198: 11-18.

[4] LV J, CHENG Z, WU H, et al. In-situ polymerization and covalent modification on aramid fiber surface via direct fluorination for interfacial enhancement[J]. Composites Part B: Engineering, 2019, 182: 107608.

[5] PARK S J, SEO M K, MA T J, et al. Effect of chemical treatment of Kevlar fibers on mechanical interfacial properties of composites[J]. Journal of Colloid and Interface Science, 2002, 252(1): 249-255.

[6] LIU L, HUANG Y D, ZHANG Z Q, et al. Ultrasonic treatment of aramid fiber surface and its effect on the interface of aramid/epoxy composites[J]. Applied Surface Science, 2008, 254(9): 2594-2599.

[7] ZHANG Y, HUANG Y, LIU L, et al. Effects of γ-ray radiation grafting on aramid fibers and its composites[J]. Applied Surface Science, 2008, 254(10): 3153-3161.

[8] KONDO Y, MIYAZAKI K, TAKAYANAGI K, et al. Surface treatment of PET fiber by EB-irradiation-induced graft polymerization and its effect on adhesion in natural rubber matrix[J]. European Polymer Journal, 2008, 44(5): 1567-1576.

[9] WU Q, ZHAO R, MA Q, et al. Effects of degree of chemical interaction between carbon fibers and surface sizing on interfacial properties of epoxy composites[J]. Composites Science and Technology, 2018, 163: 34-40.

[10] LIU L, JIA C, HE J, et al. Interfacial characterization, control and modification of carbon fiber reinforced polymer composites[J]. Composites Science and Technology,

https://fhclxb.buaa.edu.cn

2015，121：56-72.

[11] DRZAL L, RICH M, KOENIG M, et al. Adhesion of graphite fibers to epoxy matrices: II. The effect of fiber finish[J]. Journal of Adhesion，1983，16(2)：133-152.

[12] RODRÍGUEZ-UICAB O, AVILÉS F, GONZALEZ-CHI PI, et al. Deposition of carbon nanotubes onto aramid fibers using as-received and chemically modified fibers[J]. Applied Surface Science，2016，385：379-390.

[13] YANG X, TU Q, SHEN X, et al. Surface modification of Poly(p-phenylene terephthalamide) fibers by polydopamine-polyethyleneimine/graphene oxide multilayer films to enhance interfacial adhesion with rubber matrix[J]. Polymer Testing，2019，78：105985.

[14] YANG Y, LU C, SU X, et al. Effect of nano-SiO_2 modified emulsion sizing on the interfacial adhesion of carbon fibers reinforced composites[J]. Materials Letters，2007，61(17)：3601-3604.

[15] WANG B, DUAN Y, ZHANG J. Titanium dioxide nanoparticles-coated aramid fiber showing enhanced interfacial strength and UV resistance properties[J]. Material & Design，2016，103(5)：330-338.

[16] WANG L, SHI Y, SA R, et al. Surface modification of aramid fibers by catechol/polyamine co-deposition followed silane grafting for the enhanced interfacial adhesion to rubber matrix[J]. Industrial & Engineering Chemistry Research，2016，55(49)：12547-12556.

[17] YANG X, TU Q, SHEN X, et al. Study on interfacial adhesion of the aramid fbers/rubber matrix by grafting mercapto hyperbranched polysiloxane[J]. Polymer Testing，2020，81：106259.

[18] NIU S, YAN H, LI S, et al. A multifunctional silicon-containing hyperbranched epoxy: Controlled synthesis, toughening bismaleimide and fluorescent properties[J]. Journal of Materials Chemistry C，2016，4(28)：6881-6893.

[19] LAN X, HUANG W, YU Y. Synthesis, characterization and properties of the polysiloxane-based episulfide resin[J]. European Polymer Journal，2010，46：1545-1556.

[20] 张梦萌. 超支化聚合物接枝氧化石墨烯及其改性氰酸酯树脂研究[D]. 西安: 西北工业大学, 2015.
ZHANG M. Graphene oxide grafted with hyperbranched polymers and its application in modification of cyanate ester resin[D]. Xi'an: Northwestern Polytechnical University, 2015(in Chinese).

[21] KIM K H. Hyperbranched polymers 10 years after[J]. Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry，1998，36(11)：1685-1698.

[22] WU W, XU Z, LI Z. Using low generation dendrimers as monomers to construct dendronized hyperbranched polymers with high nonlinear optical performance[J]. Journal of Materials Chemistry C，2014，2(38)：8122-8130.

[23] YE J, LIANG G, GU A, et al. Novel phosphorus-containing hyperbranched polysiloxane and its high-performance flame-retardant cyanate ester resins[J]. Polymer Degradation & Stability，2013，98(2)：597-608.

[24] ZHUO D, GU A, LIANG G, et al. Flame retardancy materials based on a novel fully end-capped hyperbranched polysiloxane and bismaleimide/diallylbisphenol A resin with simultaneously improved integrated performance[J]. Journal of Materials Chemistry A，2011，21(18)：6584-6594.

[25] ZHANG H, LIANG G, GU A, et al. Facile preparation of hyperbranched polysiloxane-grafted aramid fibers with simultaneously improved UV resistance, surface activity, and thermal and mechanical properties[J]. Industrial & Engineering Chemistry Research，2014，53(7)：2684-2696.

[26] ZHU X, YUAN L, LIANG G. Unique surface modified aramid fibers with improved flame retardancy, tensile properties, surface activity and UV-resistance through in-situ forming hyperbranched polysiloxane-$Ce_{0.8}Ca_{0.2}O_{1.8}$ hybrids[J]. Journal of Materials Chemistry A，2015，3：12515-12529.

[27] ZHANG T, YANG J, JIANG B, et al. Study on the interfacial properties of the dual-activity silicone resin/carbon fibers composites[J]. Composites Science and Technology，2018，165：347-354.

[28] LI S, WU Q, CUI C. Synergetic reinforcements of epoxy composites with glass fibers and hyperbranched polymers[J]. Polymer Composite，2018，39：2871-2879.

[29] AN Q, WANG K, JIA Y. Film morphology, orientation and performance of dodecyl/carboxyl functional polysiloxane on cotton substrates[J]. Applied Surface Science，2011，257：4569-4574.

[30] HOU A, YU J, SHI Y. Preparation and surface properties of the polysiloxane material modified with fluorocarbon side chains[J]. European Polymer Journal，2008，44：1696-1700.

[31] 国家标准化管理委员会. 硫化橡胶与纤维帘线静态粘合强度的测定H抽出法: GB/T 2942—2009[S]. 北京: 中国标准出版社, 2009.
Standardization administration. Rubber, vulcanized-determination of static adhesion to textile cord-H-pull test: GB/T 2942—2009[S]. Beijing: Standards Press of China, 2009(in Chinese).

[32] CHEN Y, YIN Q, ZHANG X M, et al. Rational design of multifunctional properties for styrene-butadiene rubber reinforced by modified Kevlar nanofibers[J]. Composites Part B: Engineering，2019，166：196-203.

[33] SHARMA S, PATHAK A K, SINGH V N, et al. Excellent

https://fhclxb.buaa.edu.cn

mechanical properties of long length multiwalled carbon nanotube bridged Kevlar fabric[J]. Carbon, 2018, 137: 104-117.

[34] CANÇADO LG, REINA A, KONG J, et al. Geometrical approach for the study of G′ band in the Raman spectrum of monolayer graphene, bilayer graphene, and bulk graphite[J]. Physical Review B, 2008, 77(24): 245408.

[35] LI Y, ZHANG L, LI C. Highly transparent and scratch resistant polysiloxane coatings containing silica nanoparticles[J]. Journal of Colloid and Interface Science, 2020, 559: 273-281.

[36] WANG L, SHI Y, CHEN S, et al. Highly efficient mussel-like inspired modification of aramid fibers by UV-accelerated catechol/polyamine deposition followed chemical grafting for high-performance polymer composites[J]. Chemical Engineering Journal, 2017, 314: 583-593.

[37] GUO H, WANG Q, LIU J. Improved interfacial properties for largely enhanced thermal conductivity of poly (vinylidene fluoride)-based nanocomposites via functionalized multiwall carbon nanotubes[J]. Applied Surface Science, 2019, 487: 379-388.

https://fhclxb.buaa.edu.cn
https://fhclxb.buaa.edu.cn
https://fhclxb.buaa.edu.cn

复合材料学报
Acta Materiae Compositae Sinica
第 38 卷 第 9 期 9 月 2021 年
Vol. 38 No. 9 Sep 2021

DOI：10.13801/j.cnki.fhclxb.20201210.005

甲基硅酸钠刻蚀聚多巴胺涂层构建超疏水木材及表征

易泽德，廖木荣，康帆，赵波，秦志永*
（广西大学 资源环境与材料学院，南宁 530004）

摘 要：利用聚多巴胺 (PDA) 涂层黏附和去质子化的特性，采用甲基硅酸钠 (SMS) 刻蚀 PDA 涂层，进一步采用十八烷基三甲氧基氯硅烷 (OTS) 对其进行低表面能处理制备了稳固型超疏水木材 (Wood@PDA-SMS-OTS)。采用接触角 (CA) 测定仪、SEM、XPS 分别对试样进行了表征。结果表明，水在 Wood@PDA-SMS-OTS 试样表面的静态 CA 最高为 157.4°，滚动角 (SA) 为 4.3°；SEM 图像表明，SMS 成功刻蚀了 PDA 涂层，同时水解生成疏水性的低聚或半聚的甲基硅氧烷覆盖在 PDA 涂层表面，形成了明显的微纳米粗糙结构；XPS 分析表明，PDA 在木材的表面形成均匀的涂层，SMS 在刻蚀 PDA 涂层的同时，其水解生成的聚合物成功负载在 PDA 的表面，含长链结构的 OTS 接枝在木材的表面，使木材具有超疏水性能；超疏水木材表面经过 24 h 的水流冲刷、超声波震荡、酸碱腐蚀及有机溶剂等处理后，仍具有较强的超疏水稳固性。

关键词：超疏水木材；聚多巴胺；碱刻蚀；甲基硅酸钠；稳固性
中图分类号：TB306 **文献标志码**：A **文章编号**：1000-3851(2021)09-3027-09

Fabrication and characterization of superhydrophobic wood by etching polydopamine coating with sodium methylsilicate

YI Zede, LIAO Murong, KANG Fan, ZHAO Bo, QIN Zhiyong*
(School of Resources, Environment and Materials, Guangxi University, Nanning 530004, China)

Abstract: Superhydrophobic treatment of wood surface is of great significance for overcoming the hydrophilic problem of wood and expanding its application fields. In this paper, based on the adhesion and deprotonation characteristics of polydopamine (PDA) coating, sodium methylsilicate (SMS) was used to etch the PDA coating. Furthermore, octadecyltrichlorosilane (OTS) was used as a low surface free energy agent to prepare stable superhydrophobic wood (Wood@PDA-SMS-OTS). The samples were characterized by contact angle (CA) meter, SEM and XPS respectively. The results show that the maximum static CA of water on the surface of Wood@PDA-SMS-OTS samples is 157.4° and the sliding angle (SA) is 4.3°. SEM images show that SMS successfully etch the PDA coating and hydrolyze to generate hydrophobic oligomeric or semi-polymerized methylsiloxane on the surface of the PDA coating, forming an obvious micro-nano rough structure. XPS analysis shows that PDA forms a uniform coating on the surface of wood. While SMS etchs the PDA coating, its polymer formed by hydrolysis is successfully loaded on the surface of PDA. OTS containing long chain structure is grafted on the surface of wood, which makes the wood realize superhydrophobic. The surface of superhydrophobic wood still has stable superhydrophobicity after 24 h of water scouring, ultrasonic vibration, acid-base corrosion and organic solvent treatment.

Keywords: superhydrophobic wood; polydopamine; alkali etching; sodium methylsilicate; stability

收稿日期：2020-09-24; **录用日期**：2020-12-04；**网络首发时间**：2020-12-11 15:28:03
网络首发地址：https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20201210.005
基金项目：国家自然科学基金 (31760188)；广西创新驱动发展专项 (桂科 AA17204087-15)
通信作者：秦志永，博士，讲师，硕士生导师，研究方向为木质材料表界面 E-mail: qinzhiyong@gxu.edu.cn

引用格式：易泽德，廖木荣，康帆，等. 甲基硅酸钠刻蚀聚多巴胺涂层构建超疏水木材及表征 [J]. 复合材料学报，2021，38(9)：3027-3035.
YI Zede, LIAO Murong, KANG Fan, et al. Fabrication and characterization of superhydrophobic wood by etching polydopamine coating with sodium methylsilicate[J]. Acta Materiae Compositae Sinica, 2021, 38(9): 3027-3035(in Chinese).

木材作为一种天然可再生、环境友好型材料，其独特的使用价值及优良的可持续利用性在木结构建筑设计、室内外装饰和家具生产制造等领域占据重要地位[1]。然而木材也有一些固有缺点，例如湿胀干缩性，木材含有吸水性的极性羟基基团，在纤维饱和点以下会出现干燥收缩、吸湿膨胀及尺寸的不稳定等问题；另外，从结构上来看，木材是微毛细管多孔体，存在超物理学的大毛细管系统和微毛细管系统，它具有很高的空隙率和巨大的内表面，胞壁微毛细管内水表面的饱和蒸汽压小于周围空气中的水蒸气分压，因此木材对水分子具有强烈的吸附性。这些问题均会导致木材及其制品在使用、贮存中易于开裂变形，不仅影响其使用价值和效果，而且还加剧其霉变、腐朽和降解，严重影响了木材的寿命，限制了木材的应用范围[2]。木材超疏水化处理的提出为克服其亲水性问题层面提供了明确的思路，同时也受到了木材科学领域研究人员的关注和青睐。Ntelia 等[3]在丙烯酸聚合物中嵌入 SiO_2 纳米粒子，制备了超疏水涂层，其疏水性随纳米粒子浓度的增加而增大；杨玉山等[4]使用聚二甲基硅氧烷模板二次转印复型技术，在负载聚乙烯醇缩丁醛的白蜡木表面构建了类荷叶微纳米结构的超疏水结构；Ghazali 等[5]利用功能化纳米氧化铝与聚偏二氟乙烯复合，成功地构建了 2 层超疏水涂层体系。周凯[6]受自然界槐叶萍的启发，利用超疏水表面水下三相接触原理及聚多巴胺 (PDA) 的水下黏附特性，制备了在微/纳复合结构顶端黏附 PDA 的高黏附超疏水表面。郑果林[7]受海洋贻贝强黏附性的启发采用盐酸多巴胺赋予棉织物表面 PDA层，随后用硫酸镍溶液在涂层表面构建粗糙结构，然后用十八胺 (ODA) 的乙醇溶液修饰上述涂层，制备了稳固性良好的无氟超疏水棉织物。木材的超疏水处理赋予木材独特的润湿性能，可以实现木材的防腐、防水、尺寸稳定等功能性改良，进而使木材能更好地满足多功能化的使用需求[8-12]。

通过对荷叶、水黾等疏水自然现象规律及疏水理论的研究发现，其疏水表面存在着纳米级的粗糙结构，这为仿生构建超疏水木材表面提供了新的思路[8]。研究表明，通过自然沉积或者物理吸附在木材表面构建粗糙度结构，会出现所构建的微纳米结构与木材表面结合力差等问题[11,13]。而采用水热法[14]、层层自组装法[9]、湿化学法[15]等化学处理后，表面超疏水结构可以与木材表面的活性官能团反应从而形成化学键连接，提高了疏水结构的稳固性，因此可以说明化学键的引入是提高木材表面超疏水耐久性的重要途径。

通过对海洋贻贝类生物的研究发现，其足丝分泌的黏液蛋白具有强黏附性，几乎可以黏附在所有基质材料上[16-17]。受到贻贝分泌蛋白结构的启发，研究人员发现儿茶酚结构具有与贻贝分泌蛋白相似的结构及性能。儿茶酚结构中的多巴胺是一种具有邻苯二酚结构和氨基的分子，在温和的反应环境条件下通过溶液自聚合可以进一步形成聚多巴胺 (PDA) 涂层，该涂层可以与其他基体物质发生氢键缔合、静电吸引、螯合和共价键作用，在二次功能化方面具有巨大潜力，PDA 改性由于适用范围广、改性工艺有效及所得涂层的多功能性，已成为表面改性工程领域最引人注目的改性手段之一[18-19]。研究表明，通过溶液聚合的方法生成的 PDA 涂层在强酸及强极性有机溶剂下难以溶解，根据现有文献提出的 PDA 形成的机制，共价键与非共价键共同作用是形成 PDA 聚合物最为全面的解释之一，然而在碱性环境中，PDA 具有容易发生去质子化 (H^+) 的特性，造成共价键破坏，PDA 发生坍塌分解，使 PDA 涂层的表面物理结构发生变化[20-21]。PDA 去质子化的特性为碱性环境刻蚀 PDA 涂层构建粗糙表面结构提供了可能。

甲基硅酸钠 (SMS) 因价格低廉、易于操作及适用场景普遍而被广泛应用于防水、疏水、材料保护等领域[22-23]。SMS 能够溶于水且在水溶液中呈现出强碱性，结合 PDA 在强碱性环境中容易发生去质子化的特性，利用其溶液在 PDA 涂层表面刻蚀构造出粗糙结构，与此同时，SMS 水解形成低聚或半聚硅氧烷覆盖在 PDA 的表面，获得疏水的木材表面，进一步采用无氟的十八烷基三甲氧基氯硅烷 (OTS) 进行低表面能处理，制备超疏水木材。

1 实验材料及方法

1.1 原材料

樟子松 (Pinus sylvestris var. mongolica Litv) 购自上海吉木屋有限公司，12 年生，生长轮平均宽度为 2.5 mm。将樟子松锯切加工成 20 mm (纵向)×10 mm (弦向)×5 mm (径向) 的试样，分别使用去离子水与酒精清洗两次，置于 60℃ 条件下干燥 72 h，取出在室温环境中放置 24 h。木材试样的密度为 0.46~0.48 g/cm^3，相对含水率约为 12%。

http://fcl.buaa.edu.cn
http://fclxb.buaa.edu.cn

盐酸多巴胺、三(羟甲基)氨基甲烷(Tris)、十八烷基三甲氧基氯硅烷(OTS)购置于上海阿拉丁有限公司；HCl、NaOH、无水乙醇、丙酮、四氢呋喃(THF)、正己烷购置于天津市富宇精细化工有限公司；甲基硅酸钠(SMS)购置于上海麦克林生化科技有限公司。以上所使用试剂均为分析纯，去离子水为实验室自制。

1.2 实验方法

1.2.1 PDA涂覆木材

DELLA等[21]和Klosterman等[24]对多巴胺随时间在基体表面的沉积现象进行了研究发现，在前10 h内，多巴胺在基体表面的沉积过程表现为先快后慢，随着时间的增加，多巴胺聚合沉积速度下降，24 h以后，PDA层的厚度基本保持不变。因此为了得到最厚的PDA涂层，在本研究中，多巴胺聚合时间设定为24 h。具体方法为：用盐酸多巴胺配制400 mL 2 g/L的溶液，使用碱性缓冲溶剂Tris调节pH值为8.5±0.1，取清洗干净的木材，与配好的溶液一起放置于反应釜中恒温60℃反应24 h，使多巴胺在弱碱性的条件下在木材的表面生成一层致密的PDA涂层。反应完成后取出PDA修饰的木材，使用去离子水清洗三遍，于60℃的条件下干燥24 h。将PDA改性的木材试样标记为Wood@PDA。

1.2.2 SMS刻蚀Wood@PDA

配制质量分数为5wt%的SMS溶液(pH=13.0±0.5)，将上述得到的Wood@PDA试样放入配制的溶液中，设置时间梯度，分别磁力搅拌5 min、30 min、1 h、2 h、5 h后取出并于60℃下干燥8 h，再使用去离子水清洗试样表面多余的SMS，于60℃下干燥24 h，记SMS刻蚀得到的试样为Wood@PDA-SMS。

1.2.3 低表面能处理

使用正己烷配制质量分数为2wt%的OTS溶液，将Wood@PDA-SMS试样加入OTS溶液中磁力搅拌2 h，通过接枝长链硅烷的方式对试样的表面进行低表面能处理，反应完成后使用正己烷清洗两遍以清除未反应的OTS，室温下放置干燥24 h，得到超疏水木材，记为Wood@PDA-SMS-OTS。

1.3 测试与表征

1.3.1 超疏水木材表面润湿性

采用接触角测定仪(DSA100E，德国KRÜSS公司)测试超疏水木材的表面润湿性能。接触角(CA)的测试方法为滴加5 μL水滴到试样表面，测试系统的相机记录了液滴接触试样表面的动态过程，并以此来进行数据分析。在非超疏水表面，液滴存在明显的润湿行为，因此液滴在固体的表面停留是一个动态过程[25]，然而本实验制备的试样是超疏水表面(或接近超疏水)，液滴在表面形成稳定的水珠状态，水在超疏水木材表面不能渗入和铺展。本实验所有静态的CA选定为水滴在木材表面5 s时瞬时的CA。滚动角(SA)为5 μL水滴刚好从试样表面滚动时，倾斜的样品台与水平面之间的夹角。CA与SA均在弦切面测量，每块试样随机取3个不同的点测量并取平均值。CA和SA的测试温度为(25±2)℃，相对湿度(57±3)%。

1.3.2 木材试样表面电镜分析

用扫描电子显微镜(SEM，SU8220，日本Hitachi公司)对四种试样弦切面进行表征。将木材表面喷金后，放在扫描电镜下进行观察，采用300倍、2 000倍和10 000倍的放大倍数分别进行观察，电压为5.0 kV。

1.3.3 木材试样表面化学分析

用X射线光电子能谱(XPS，ESCALAB 250XI+，美国Thermo Fisher Scientific公司)对四种试样表面元素组成及状态变化进行表征，光源选用Kα X-射光源，同时采用C1s的结合能284.6 eV作为参考进行校准。

1.3.4 超疏水木材表面的抗流失性

为了评价超疏水木材表面的抗流失性，研究了不同震荡时间对试样表面PDA涂层稳固性的影响，具体实施方法为将超疏水木材放入水中，在功率100 W、频率42 KHz的超声波震荡仪(KQ2200，昆山市超声仪器有限公司)中震荡8 h，每隔1 h随机取出3块木材试样，干燥后测量其表面的CA，取平均值。考虑到木材制品在室外使用的情况，设置模拟下雨实验，如图1所示，取Wood@PDA-SMS-OTS试样3块，分别黏附在玻璃板上倾斜30°，试样表面离出水口20 mm，水流速度为2 L/h，出水口径2 mm，分别测量流水区域持续流水冲刷3、6、9、12、24 h时的CA并取平均值。

1.3.5 超疏水木材表面耐酸碱腐蚀与耐有机溶剂腐蚀性能

用pH值分别为1、3、5的盐酸水溶液，pH值为9、12的氢氧化钠水溶液和pH值为7的去离子水浸泡超疏水木材试样，评价其表面耐酸碱腐蚀性能。同时分别设置50 mL的无水乙醇、正己烷、丙酮和四氢呋喃等有机溶剂浸泡超疏水木材

https://fhclxb.buaa.edu.cn

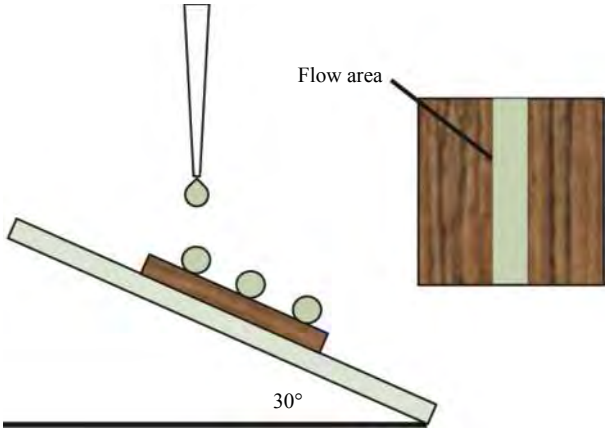


图 1　超疏水木材模拟下雨测试示意图

Fig. 1　Schematic diagram of water resistance test for superhydrophobic wood

样品，评价试样表面的耐有机溶剂腐蚀性能。每组溶液放置 3 块试样，浸泡 24 h 取出，干燥后测其表面的 CA，取平均值。

2　结果与讨论

2.1　表面润湿性分析

木材试样表面 CA 和 SA 如图 2 所示。可以看到 Wood@PDA-SMS 的 CA 均大于 100°，具有疏水性能，这是由于 SMS 易被弱酸分解，在外界水及 CO_2 的作用下发生水解反应生成甲基硅酸及 Na_2CO_3，甲基硅酸很快地聚合成具有疏水能力的半聚或低聚甲基硅氧烷，负载在木材表面具有疏水的效果，因此，经过 SMS 刻蚀后的 Wood@PDA-SMS 样品，已经具备初步的疏水性能。图 3 为 SMS 水解负载在木材表面及 OTS 接枝的示意图。Wood@PDA 木材试样的表面为超亲水表面[26]，这归功于 PDA 中的氨基及羟基等亲水性基团，采用 SMS 刻蚀后，CA 大于 100°，且随刻蚀时间的延长，表面生成的硅氧烷低聚物越多，疏水效果越好，经刻蚀 5 h 后 CA 达到了 126°，完成了超亲水到疏水的转换；进一步，使用 OTS 对 Wood@PDA-SMS 木材试样低表面能处理后，Wood@PDA-SMS-OTS 木材试样表面达到了超疏水性能，其中当 SMS 刻蚀时间为 30 min 时，最大 CA 为 157.4°，SA 为 4.3°。这说明依靠 SMS 本身的疏水能力达不到超疏水效果，疏水链短，对水的黏附作用大，导致水珠无法在其上面滚动，因此需要进一步低表面能化处理才能实现木材超疏水。SMS 刻蚀时间的增加对超疏水木材表面 CA 和 SA 的影响规律不明显，其原因可能是虽然随着刻蚀时间的推移 PDA 的脱落量增加，但 PDA 涂层在碱性环境中是层层坍塌脱落，对于其表面来说粗糙度一直保持在同一水平，这与 Ruy 等[27] 研究发现 PDA 具有层状结构的结果一致。

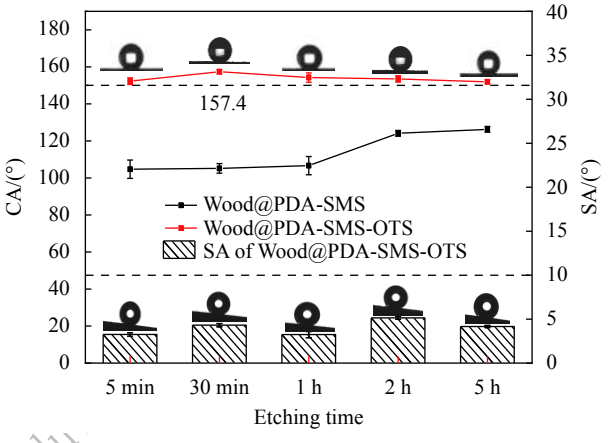


图 2　不同刻蚀时间下 Wood@聚多巴胺 (PDA)-甲基硅酸钠 (SMS) 和 Wood@PDA-SMS-十八烷基三甲氧基氯硅烷 (OTS) 的接触角 (CA) 与滚动角 (SA)

Fig. 2　Contact angle (CA) and sliding angle (SA) of Wood@polydopamine (PDA)-sodium methylsilicate (SMS) and Wood@PDA-SMS-octadecyltrichlorosilane (OTS) with different etching time

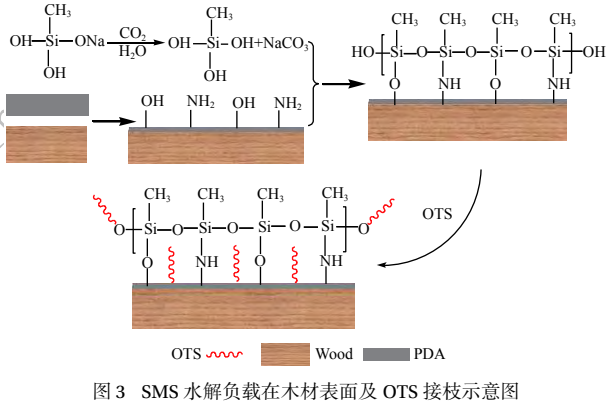


图 3　SMS 水解负载在木材表面及 OTS 接枝示意图

Fig. 3　Diagram of SMS hydrolysis loading on wood surface and OTS grafting

2.2　木材试样表面微观形貌 (SEM)

木材试样在 SEM 下的微观构造如图 4 所示。其中图 4(a) 为未处理的木材试样，管孔的纵切面光滑；图 4(b) 为 Wood@PDA，可以看到管孔的纵切面已经被一层厚实的 PDA 涂层覆盖，表面也相对光滑，这与 Wang 等[28] 的研究一致；图 4(c) 为 Wood@PDA-SMS，可以看到其表面有大量的刻痕的，通过放大图可以看到，PDA 涂层被 SMS 水解生成的半聚或低聚硅氧烷覆盖，呈现出微纳米级的粗糙结构，说明 SMS 不仅能够刻蚀 PDA 涂层，还能在其表面生成一层具有疏水性的物质，因此

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

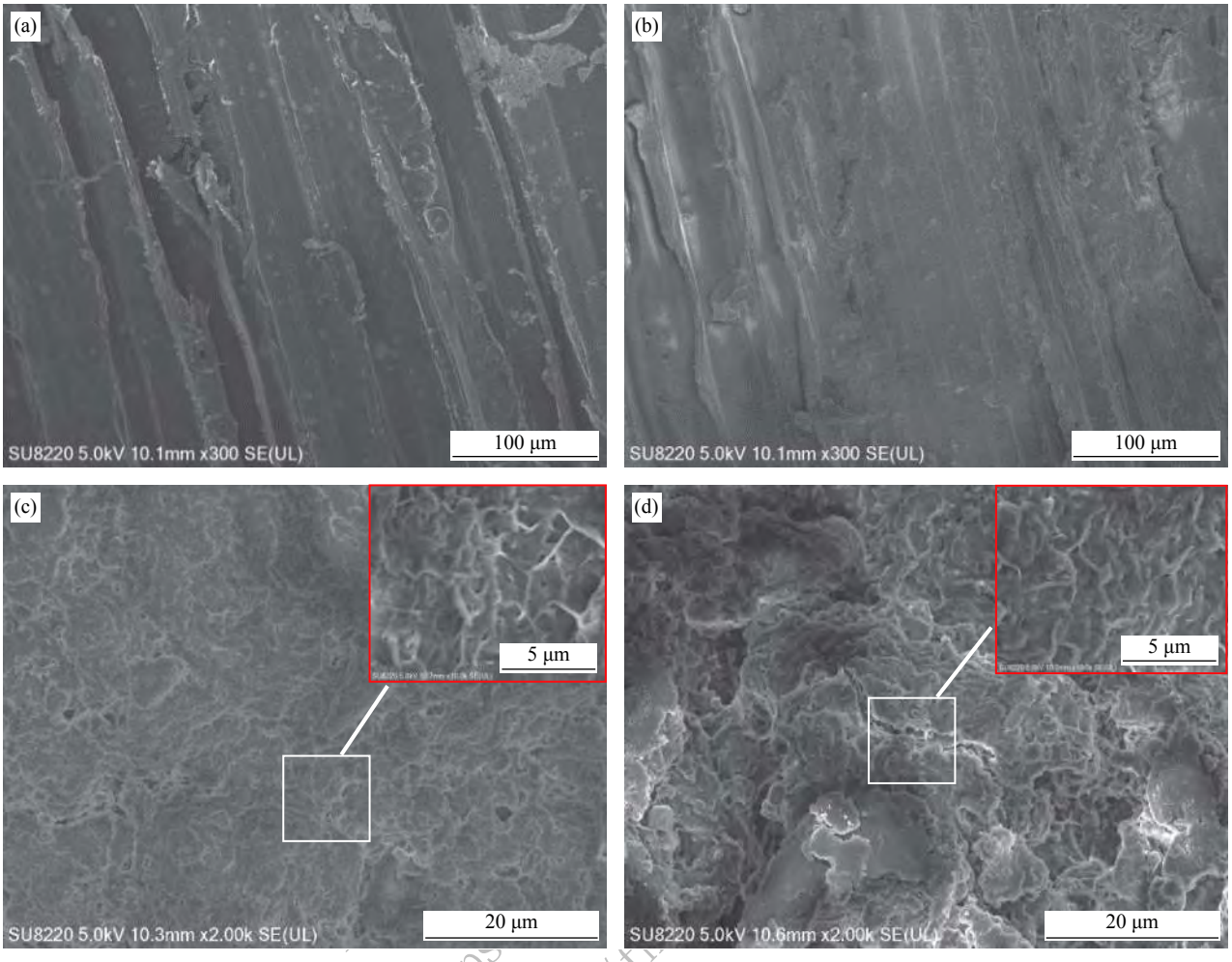


图 4　木材试样的 SEM 图像

Fig. 4　SEM images of wood samples

((a) Wood (0.3 k); (b) Wood@PDA (0.3 k); (c) Wood@PDA-SMS (2 k, 10 k); (d) Wood@PDA-SMS-OTS (2 k, 10 k))

表现出比原始木材更加疏水的特性；而图 4(d) 中，经过 OTS 低表面能处理后，仍然可以看到沟壑状刻蚀痕迹，木材试样表面实现超疏水。

2.3　木材试样表面化学组成

为了进一步确定样品表面化学组成，四种木材试样 XPS 扫描结果如图 5(a) 所示，对于未处理木材试样与 Wood@PDA，样品表现出了典型的 C 元素与 O 元素特征峰，其中由于 PDA 的氨基，Wood@PDA 上具有 N 元素特征峰，说明 PDA 与木材表面的活性羟基发生反应形成共价键合从而在木材表面形成均匀的涂层。值得注意的是，使用 SMS 刻蚀 PDA 涂层的 Wood@PDA-SMS 样品，不仅具有 Si 元素的特征峰，而且由于残留的微量 Na 元素表现出典型的 Na1s 特征峰，同时 N 元素特征峰变得不明显，说明 SMS 水解产物成功聚合在 PDA 涂层的表面；此外，经过进一步 OTS 低表面能处理后的 Wood@PDA-SMS-OTS 样品，由于长链硅烷的覆盖作用，Na1s 特征峰变得不明显，说明 OTS 成功接枝在试样的表面。

表 1 中试样的氮碳原子比 (N/C) 与氧碳原子比 (O/C) 也证明以上结论，Wood@PDA 的 N/C 约为 3.2%，经过 SMS 刻蚀之后，N/C 下降至 1.2%，说明 Wood@PDA-SMS 表面的 PDA 由于强碱性环境下质子化作用脱落或者被 SMS 聚合物覆盖，进一步使用不含 N 元素的 OTS 进行低表面能处理，N/C 几乎不变；此外，PDA富含儿茶酚基团，因此 Wood@PDA 表现出较高的 O/C，经过 SMS 刻蚀之后的 Wood@PDA-SMS 表面，O/C 有所增加，说明 SMS 通过水解反应形成更多的硅醇键与 PDA 结合，并成功负载在 PDA涂层的表面，进一步使用 OTS 低表面能处理后的 Wood@PDA-SMS-OTS，O/C 降低，再次证明 OTS 成功接枝在试样表面，

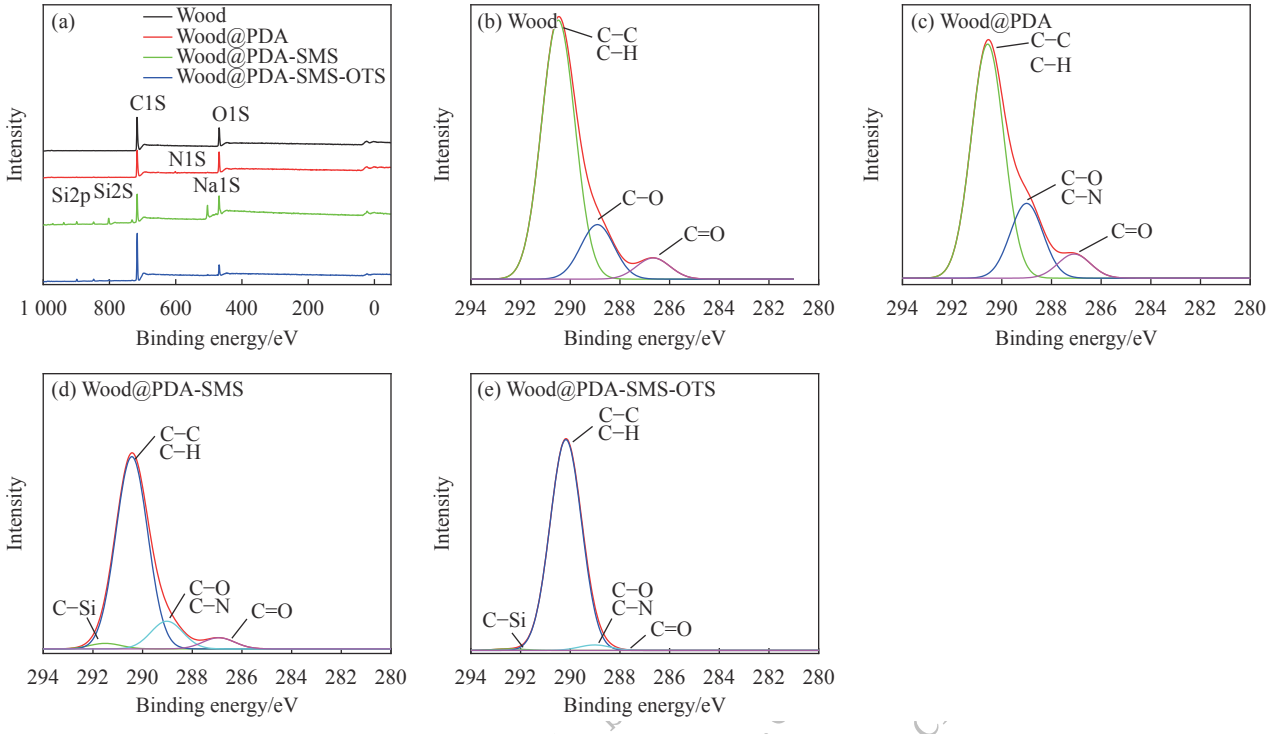


图 5　木材试样的 XPS 扫描图像

Fig. 5　XPS scanning images of wood specimens

表 1　木材试样表面的 C1sA、C1sB、C1sC 含量与氮碳原子比 (N/C)、氧碳原子比 (O/C)

Table 1　Content of C1sA, C1sB and C1sC on the samples surface and the atomic ratios of carbon nitrogen (N/C) and atomic ratios of oxygen carbon (O/C)

Samples	C1sA/%	C1sB/%	C1sC/%	(N/C)/%	(O/C)/%
Wood	77.4	16.2	6.3	0.6	21.9
Wood@PDA	70.3	22.4	7.2	3.2	27.9
Wood@PDA-SMS	83.2	12.0	4.8	1.1	28.8
Wood@PDA-SMS-OTS	97.4	2.5	0.03	1.0	9.9

覆盖了 SMS 的水解产物与 PDA 涂层。

木材中的碳原子可分为 3 种结合形式，对 C1s 进行分峰处理：(1) C1sA 对应的是 C—C 或 C—H，其电子结合能约为 283.5 eV；(2) C1sB 对应的是 C—O，其电子结合能约为 285 eV；(3) C1sC 对应的是 C=O 或 O—C—O，其电子结合能约为 287 eV[29-30]。分别对 Wood、Wood@PDA、Wood@PDA-SMS 和 Wood@PDA-SMS-OTS 四种木材试样的 C1s 峰进行分峰处理，结果如图 5(b)~5(e) 所示，可以明显看到，与 Wood 和 Wood@PDA 相比较，Wood@PDA-SMS 与 Wood@PDA-SMS-OTS 出现了新的 C—Si 特征峰，说明 SMS 的水解聚合物与 OTS 成功负载于 PDA 的表面，Wood@PDA-SMS 木材试样中的 C1sA 含量为 83.2%，主要由于 SMS 中的甲基所导致的；对于 Wood@PDA-SMS-OTS 木材试样中的 C1sA 含量为 97.4%，归因于 OTS 的成功接枝，硅烷长链贡献了大量的 C—C 或 C—H，试样表面的 C1sB 和 C1sC 特征峰几乎被 C1sA 掩盖。此外，Wood@PDA-SMS 表面的 C1sB 特征峰比 Wood@PDA-SMS-OTS 的 C1sB 特征峰要更加明显，说明 SMS 水解生成的半聚或低聚硅氧烷覆盖在 PDA 涂层表面，使 Wood@PDA-SMS 表面具有更多的含氧官能团，而 OTS 的成功接枝覆盖了 SMS 的水解聚合物。

2.4　抗流失性分析 (超声波震荡/流水冲刷)

使用持续水流冲刷与超声波震荡评价 Wood@PDA-SMS-OTS 表面的抗流失性，结果如图 6 所示。从图 6(a) 可以看到，超疏水木材试样在持续水流冲刷下，表现出极强的稳定性，水流冲刷 24 h，仍具有超疏水性能，说明 PDA 提供的粗糙度克服了无机纳米粒子与有机物基体之间界面结合弱的问题，表现出较强的抗流失能力，在持续的长时间水流冲刷中依然保持超疏水表面的微纳米粗糙构造。超声波震荡结果如图 6(b) 所示，可以看到

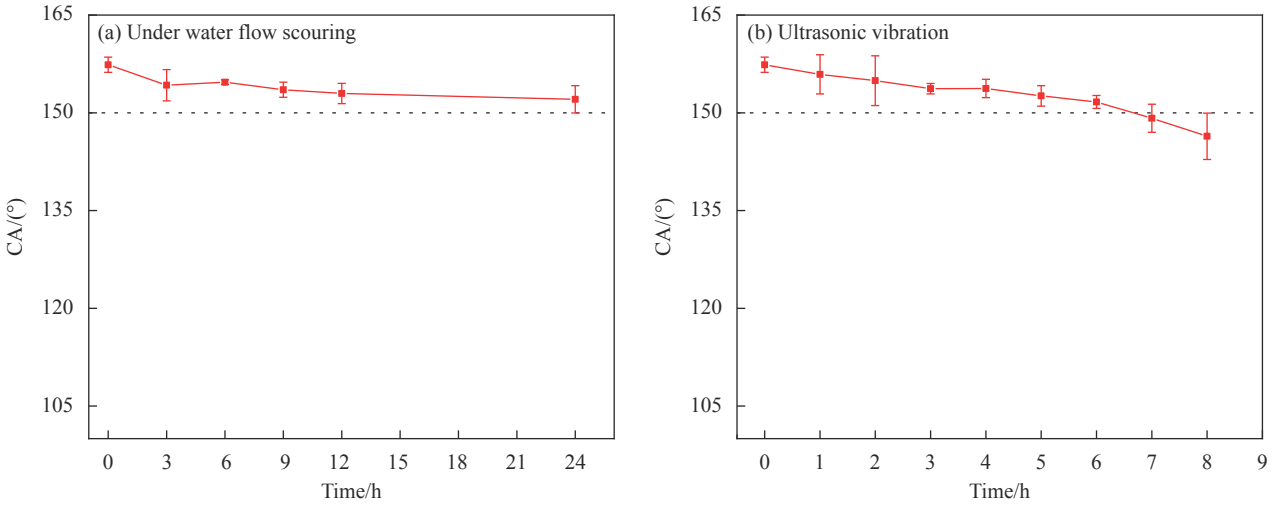


图 6 Wood@PDA-SMS-OTS 在超疏水木材水流冲刷 (a) 与超声波震荡 (b) 下的 CA

Fig. 6 CA of superhydrophobic wood under water flow scouring (a) and ultrasonic vibration (b) of Wood@PDA-SMS-OTS

超疏水木材试样在超声波震荡处理中一直保持着超疏水能力 (0~7 h)，在持续高强度超声波震荡 7 h 后，由于表面脱落造成了 CA 略有下降，但接近于超疏水水平。

超疏水木材优异的抗流失性归功于界面的稳固性。图 7 为 PDA 在木材表面质子化过程的示意图，PDA 涂覆的 Wood@PDA 样品表面的正电荷和负电荷分布均匀，呈电中性，而在强碱性条件下，PDA 涂层表面的羟基失去 H^+，形成带负电荷的多巴胺醌结构，进一步通过氧化还原反应与木材表面形成化学键[20]。同时，在 Wood@PDA-SMS 样品表面，由于负电荷的存在可以形成静电吸引和吸附作用，使 PDA 涂层与木材、SMS 之间形成稳定牢固的界面。

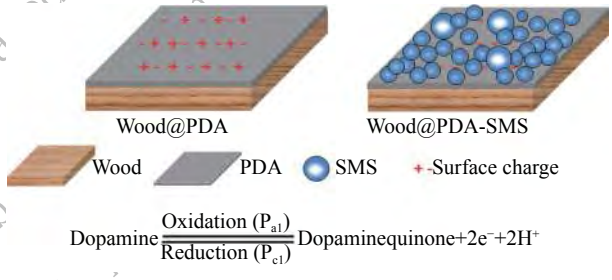
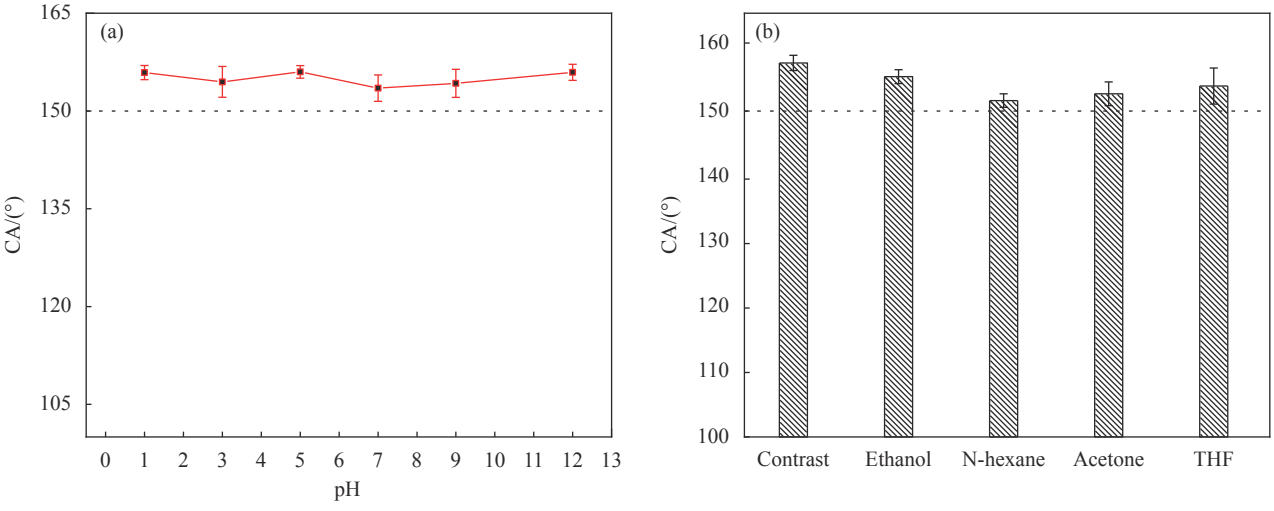


图 7 木材表面 PDA 的质子化过程

Fig. 7 Protonation process of PDA on wood surface

2.5 表面化学稳定性

使用不同 pH 值溶液浸泡超疏水木材样品考察表面的化学稳定性，结果如图 8(a) 所示，可以



THF—Tetra hydro furan

图 8 超疏水木材在不同 pH 值溶液 (a) 和有机溶剂 (b) 中浸泡 24 h 后的 CA

Fig. 8 CA of superhydrophobic wood soaked in different pH solutions (a) and organic solvents (b) for 24 h

看到 Wood@PDA-SMS-OTS 对 pH 值不敏感，说明通过碱刻蚀的 PDA 涂层，超疏水木材耐碱能力得到提升，这是由于 PDA 通过强碱性溶液刻蚀后，易于失去 H^+部分的多巴胺聚合物大量脱落，剩余聚合物表现出更难去质子化的特性；此外，Wood@PDA-SMS-OTS 可能是由于 PDA 涂层的表面覆盖一层低聚甲基硅氧烷，增强了对碱性环境的耐受性。四种不同有机溶剂浸泡 24 h 后，超疏水木材表面 CA 无明显变化，均大于 150°，依然保持超疏水性质，表现出优异的有机溶剂耐受性。

3 结 论

(1) 使用甲基硅酸钠 (SMS) 刻蚀聚多巴胺 (PDA) 涂层得到的 Wood@PDA-SMS 试样，在未经过十八烷基三甲氧基氯硅烷 (OTS) 低表面能处理的条件下，其表面接触角 (CA) 比原始木材要高，达到了 126°，进一步使用 OTS 低表面能处理之后，Wood@PDA-SMS-OTS 的 CA 最高达到了 157.4°；

(2) Wood@PDA-SMS 试样表面覆盖一层由 SMS 水解形成的低聚甲基硅氧烷，赋予木材表面一定粗糙度的同时也具备一定的疏水性能；

(3) PDA 通过共价与非共价作用成功负载在木材的表面，SMS 不仅提供了强碱性环境，其水解生成的具有疏水能力的聚合物成功负载在 PDA 的表面，起到了粗糙化与初步低表面能的作用，同时，低表面能物质 OTS 覆盖在 PDA-SMS 聚合物复合涂层的表面，对实现超疏水表面起到关键作用；

(4) Wood@PDA-SMS-OTS 超疏水木材的表面具备极强的稳定性，在持续水流冲刷 24 h 下依然保持超疏水能力；此外，在超声波震荡中其表面表现出优异的稳定性；Wood@PDA-SMS-OTS 由于经过碱刻蚀，易于质子化脱落的多巴胺聚合物部分已经脱落，因此不仅表现出耐强酸性还具备了耐碱性腐蚀的能力；Wood@PDA-SMS-OTS 具有极强的有机溶剂耐受性。

参考文献：

[1] 顾炼百. 木材改性技术发展现状及应用前景[J]. 木材工业, 2012, 26(3): 5-10.
GU Lianbai. Current status and application prospects of wood modification[J]. China Wood Industry, 2012, 26(3): 5-10(in Chinese).

[2] HUANG Y, FENG Q, YE C, et al. Incorporation of ligno-cellulose nanofibrils and bark extractives in water-based coatings for improved wood protection[J]. Progress in Organic Coatings, 2020, 138: 105210.

[3] NTELIA E, KARAPANAGIOTIS I. Superhydrophobic paraloid B72[J]. Progress in Organic Coatings, 2020, 139: 105224.

[4] 杨玉山, 沈华杰, 秦磊等. 木材表面遗态仿生构建类荷叶自清洁超疏水微/纳米结构[J]. 林业工程学报, 2020, 5(5): 66.
YANG Yushan, SHEN Huajie, QIN Lei, et al. Biomimetic fabrication of lotus-leaf-like self-cleaning superhydrophobic wood surface with micro/nano-biomimetic structures using morph-genetic method[J]. Journal of Forestry Engineering, 2020, 5(5): 66(in Chinese).

[5] GHAZALI N, BASIRUN W J, NOR A M, et al. Super-amphiphobic coating system incorporating functionalized nano-Al_2O_3 in polyvinylidene fluoride (PVDF) with enhanced corrosion resistance[J]. Coatings, 2020, 10: 387.

[6] 周凯. 仿生槐叶萍高粘附超疏水表面的制备及研究[D]. 大连: 大连海事大学, 2020.
ZHOU Kai. The fabrication and research of bio-mimicking salvinia superhydrophobic surface with high adhesion[D]. Dalian: Dalian Maritime University, 2020(in Chinese).

[7] 郑果林. 利用聚多巴胺制备超疏水/油耐磨棉织物及其性能研究[D]. 无锡: 江南大学, 2020.
ZHENG Guolin. Preparation and performance of superhydrophobic/superoleophobic wear-resistant cotton fabrics based on polydopamine[D]. Wuxi: Jiangnan University, 2020(in Chinese).

[8] 刘明, 吴义强, 卿彦等. 木材仿生超疏水功能化修饰研究进展[J]. 功能材料, 2015, 46(14): 14012-14018.
LIU Ming, WU Yiqiang, QING Yan, et al. Progress in the research of functional modification on bionic fabrication of superhydrophobic wood[J]. Journal of Functional Materials, 2015, 46(14): 14012-14018(in Chinese).

[9] 卢茜, 胡英成. 层层自组装SiO_2/木材复合材料的超疏水性及其形成机制[J]. 功能材料, 2016, 47(7): 7109-7113.
LU Qian, HU Yingcheng. The superhydrophobicity of LbL assembly of SiO_2/wood composite materials and the formation mechanism[J]. Journal of Functional Materials, 2016, 47(7): 7109-7113(in Chinese).

[10] 刘峰, 王成毓. 木材仿生超疏水功能化制备方法[J]. 科技导报, 2016, 34(19): 126.
LIU Feng, WANG Chengyu. Research progress and preparation methods of biomimetic functional superhydrophobic wood surfaces[J]. Science & Technology Review, 2016, 34(19): 126(in Chinese).

[11] JIA S, LIU M, WU Y, et al. Facile and scalable preparation of highly wear-resistance superhydrophobic surface on wood substrates using silica nanoparticles modified by VTES[J].

http://fhclxb.buaa.edu.cn

Applied Surface Science，2016，386：115-124.

[12] WANG K, DONG Y, YAN Y, et al. Highly hydrophobic and self-cleaning bulk wood prepared by grafting long-chain alkyl onto wood cell walls[J]. Wood Science and Technology，2016，51(2)：395-411.

[13] PANAGIOTIS N. M, IOANNIS K, ANDREAS T, et al. Superhydrophobic composite films produced on various substrates[J]. Langmuir，2008，24(19)：11225-11232.

[14] WANG S, WANG C, LIU C, et al. Fabrication of superhydrophobic spherical-like α-FeOOH films on the wood surface by a hydrothermal method[J]. Colloids & Surfaces A-physicochemical & Engineering Aspects，2012，403：29-34.

[15] WANG C, PIAO C, LUCAS C. Synthesis and characterization of superhydrophobic wood surfaces[J]. Journal of Applied Polymer Science，2011，119(3)：1667-1672.

[16] 陈丽娟, 汪君, 闫叶寒, 等. 聚多巴胺涂层的研究与应用进展[J]. 高分子通报, 2018(7)：42-49.
CHEN Lijuan, WANG Jun, YAN Yehan, et al. The progress of research and application of polydopamine coatings[J]. Polymer Bulletin，2018(7)：42-49(in Chinese).

[17] 李珍妮, 邓宇巍. 仿贻贝黏附性多巴胺的研究与应用进展[J]. 高分子材料科学与工程, 2015, 31(1)：185-190.
LI Zhenni, DENG Ziwei. Progress in research and application of mussel-inspired adhesive dopamine[J]. Polymer Materials Science & Engineering，2015，31(1)：185-190(in Chinese).

[18] XUE C H, JI X Q, ZHANG J, et al. Biomimetic superhydrophobic surfaces by combining mussel-inspired adhesion with lotus-inspired coating[J]. Nanotechnology，2015，26(33)：1-9.

[19] WANG K, DONG Y, YAN Y, et al. Mussel-inspired chemistry for preparation of superhydrophobic surfaces on porous substrates[J]. RSC Advances，2017，7(46)：29149-29158.

[20] 谭帼馨, 欧阳孔友, 周蕾, 等. pH诱导聚多巴胺表面质子化作用机理及其细胞黏附行为[J]. 中国科学: 化学, 2016, 46(4)：373-381.
TAN Guoxin, OUYANG Kongyou, ZHOU Lei, et al. The mechanism of pH-induced polydopamine films surface protonation and cell adhesion behavior[J]. Scientia Sinica Chimica，2016，46(4)：373-381(in Chinese).

[21] DELLA VECCHIA N F, LUCHINI A, NAPOLITANO A, et al. Tris buffer modulates polydopamine growth, aggregation, and paramagnetic properties[J]. Langmuir，2014，30(32)：9811-9818.

[22] 任庆耀, 陈洪龄. 甲基硅酸钠在抛光砖防污剂中的应用研究[J]. 中国陶瓷, 2011, 47(1)：32-36.
Ren Qingyao, Chen Hongling. Study on the application of methanesiliconic acid sodium salt in antifouling of the polished ceramic tiles[J]. China Ceramics，2011，47(1)：32-36(in Chinese).

[23] 张巧云. 紫铜表面吸附膜的制备及性能研究[J]. 材料保护, 2017, 50(12)：38-41, 90.
ZHANG Qiaoyun. Preparation and performance research of adsorbed film on copper surface[J]. Materials Protection，2017，50(12)：38-41, 90(in Chinese).

[24] KLOSTERMAN L, RILEY J K, BETTINGER C J. Control of heterogeneous nucleation and growth kinetics of dopamine-melanin by altering substrate chemistry[J]. Langmuir，2015，31(11)：3451-3458.

[25] 秦志永, 廖木荣, 张一甫, 等. 基于接触角的木材表界面润湿特性研究现状及问题分析[J]. 北华大学学报(自然科学版), 2019, 20(2)：249-255.
QIN Zhiyong, LIAO Murong, ZHANG Yifu, et al. Wood interface and surface wettability based on contact angle method[J]. Journal of Beihua University (Natural Science)，2019，20(2)：249-255(in Chinese).

[26] LEE H, DELLATORE S M, MILLER W M, et al. Mussel-inspired surface chemistry for multifunctional coatings[J]. Science，2007，318(5849)：426-430.

[27] RYU J, KU S H, LEE M, et al. Bone-like peptide/hydroxyapatite nanocomposites assembled with multi-level hierarchical structures[J]. Soft Matter，2011，7(16)：7201-7206.

[28] WANG Z, OU J, YING W, et al. Anti-bacterial superhydrophobic silver on diverse substrates based on the mussel-inspired polydopamine[J]. Surface & Coatings Technology，2015，280：378-383.

[29] TODARO L, D'AURIA M, LANGERAME F, et al. Surface characterization of untreated and hydro-thermally pretreated Turkey oak woods after UV-C irradiation[J]. Surface and Interface Analysis，2015，47(2)：206-215.

[30] INARI G N, PETRISSANS M, LAMBERT J, et al. XPS characterization of wood chemical composition after heat-treatment[J]. Surface and Interface Analysis，2006，38(10)：1336-1342.

https://fhclxb.buaa.edu.cn

复合材料学报
Acta Materiae Compositae Sinica

第 38 卷 第 9 期 9 月 2021 年
Vol. 38 No. 9 Sep 2021

DOI：10.13801/j.cnki.fhclxb.20201130.002

TiO_2-g-C_3N_4-Bi_2O_3 复合异质结构催化材料在水处理中的应用

谢若兰[1,3]，何欢[1,3]，杨世利[1,3]，刘权锋[1,3]，王艺蓥[1,3]，余江*[1,2,3]

（1. 四川大学 建筑与环境学院，成都 610065；2. 四川大学 宜宾产业技术研究院，宜宾 644000；
3. 四川大学 新能源与低碳技术研究院，成都 610065）

摘 要：异质结光催化材料在降解有毒有害污染物方面体现出优良的效果。以苯酚有机废水作为研究对象，球磨法所制备的 TiO_2-g-C_3N_4 和 TiO_2-g-C_3N_4-Bi_2O_3 两种光催化材料作为实验材料，探究不同光源条件下 TiO_2-g-C_3N_4、TiO_2-g-C_3N_4-Bi_2O_3 的光催化特性及其对苯酚废水处理效果。结果表明，在可见光和紫外光单独照射条件下，三元体系的 TiO_2-g-C_3N_4-Bi_2O_3 均比 TiO_2-g-C_3N_4 具有更高的光催化活性，并且可见光条件下，TiO_2-g-C_3N_4-Bi_2O_3 比 TiO_2-g-C_3N_4 的优势更明显；在可见光和紫外光同时照射时，TiO_2-g-C_3N_4-Bi_2O_3、TiO_2-g-C_3N_4 对苯酚废水的降解效率分别达到 99.44%、96.67%。表征结果表明，Bi_2O_3 的掺杂有效地增强了催化剂在全光谱范围内对光的吸收，并且三元体系的构建有效地促进了光生电子与空穴的分离。研究结果表明，通过简单可控的球磨-微波加热-煅烧工艺，可以实现 TiO_2-g-C_3N_4-Bi_2O_3 的制备，并且证实了 TiO_2-g-C_3N_4-Bi_2O_3 材料在有机废水处理方面的良好前景。

关键词：苯酚；有机废水；可见光；紫外光；异质结构；光催化

中图分类号：X53 **文献标志码**：A **文章编号**：1000-3851(2021)09-3036-09

Application of TiO_2-g-C_3N_4-Bi_2O_3 composite heterogeneous catalytic materials in water treatment

XIE Ruolan[1,3], HE Huan[1,3], YANG Shili[1,3], LIU Quanfeng[1,3], WANG Yizheng[1,3], YU Jiang*[1,2,3]

(1. College of Architecture and Environment, Sichuan University, Chengdu 610065, China;
2. Yibin Institute of Industrial Technology, Sichuan University, Yibin 644000, China;
3. Institute of New Energy and Low Carbon Technology, Sichuan University, Chengdu 610065, China)

Abstract: Heterojunction photocatalytic materials show excellent ability in degrading toxic and harmful pollutants. In this study, we prepared TiO_2-g-C_3N_4 and TiO_2-g-C_3N_4-Bi_2O_3 heterostructure photocatalytic materials by ball milling. The photocatalytic performance of TiO_2-g-C_3N_4 and TiO_2-g-C_3N_4-Bi_2O_3 towards phenol organic wastewater were investigated under different light source, as well as the effects of light source on the degradation performance. Under the single visible light or ultraviolet light, the ternary TiO_2-g-C_3N_4-Bi_2O_3 shows higher photocatalytic activity than TiO_2-g-C_3N_4. And under visible light conditions, the degradation performance of TiO_2-g-C_3N_4-Bi_2O_3 is much better than TiO_2-g-C_3N_4. Under the simultaneous irradiation of visible light and ultraviolet light, the degradation efficiency of TiO_2-g-C_3N_4-Bi_2O_3 and TiO_2-g-C_3N_4 on phenol wastewater reached 99.44% and 96.67%, respectively. The characterization results show that the doping of Bi_2O_3 remarkably enhances the absorption of light by the catalyst in the full spectrum, and the construction of the ternary system promotes the separation of photogenerated electrons and holes. The research results show that the ternary TiO_2-g-C_3N_4-Bi_2O_3 can be achieved through a feasible ball

收稿日期：2020-09-14；录用日期：2020-11-25；网络首发时间：2020-12-01 10:16:40
网络首发地址：https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20201130.002
基金项目：国家重点研发计划项目 (2018YFC1802605)；四川省科技重点攻关项目 (2017GZ0383)；四川大学-宜宾市校市战略合作专项 (2019CDYB-26)
通信作者：余江，博士，教授，硕士生导师，研究方向为环境功能材料研究 E-mail: yuj@scu.edu.cn

引用格式：谢若兰，何欢，杨世利，等. TiO_2-g-C_3N_4-Bi_2O_3 复合异质结构催化材料在水处理中的应用 [J]. 复合材料学报，2021，38(9)：3036-3044.
XIE Ruolan, HE Huan, YANG Shili, et al. Application of TiO_2-g-C_3N_4-Bi_2O_3 composite heterogeneous catalytic materials in water treatment[J]. Acta Materiae Compositae Sinica, 2021, 38(9): 3036-3044(in Chinese).

method of milling-microwave heating-calcination process, and confirms the promising prospects of TiO_2-g-C_3N_4-Bi_2O_3 in organic wastewater treatment.

Keywords： phenol；organic wastewater；visible light；ultraviolet light；heterojunction；photocatalytic

随着大量工业和城市有毒有害物质累积并释放到水资源中，环境问题日益严重，绿色处理技术引起了越来越多的关注。半导体光催化材料因具有利用太阳能潜能及能够将有机污染物完全矿化的优势，使其在水处理领域有着广阔的应用前景[1]。尽管基于半导体的光催化技术具有绿色、环保、经济等优势，但由于单一半导体材料具有载流子复合率高和对可见光响应不高等缺陷，限制了其光催化活性[2]。TiO_2 作为目前应用最广泛的催化剂之一，存在光生电子与空穴分离效率低及禁带宽度较大 (E_g=3.2 eV) 等缺陷，使其仅在小于 400 nm 的波长范围内有响应 (该波长范围仅占太阳光谱的 3%~5%)。因此，非金属元素掺杂、金属掺杂、结构调控和构建异质结等方法被用于提升半导体材料的光催化活性，其中构建异质结的方法被广泛应用，用以提升半导体的可见光响应和光激发电子空穴对的分离效率。目前，许多研究集中在二元复合材料的制备和光催化应用上，如 Yan 等[3] 制备的 g-C_3N_4-TiO_2 异质结材料在紫外线和可见光下的光催化性能得到较大提升，而对三元体系的研究相对较少。氧化铋 (Bi_2O_3) 是一种重要的金属氧化物半导体，其直接带隙为 2.8 eV[4]，能被可见光激发，但单独使用 Bi_2O_3 会造成严重的光腐蚀，因此它常与其他半导体复合形成异质结[5]。Zhang 等[6] 制备了 Bi_2O_3-g-C_3N_4 材料，发现在可见光照射下其光催化性能远高于纯 g-C_3N_4，但光吸收效率和电荷转移速率仍有待提高。根据半导体吸光规律可知，想提高材料的光能利用率，使催化效果更好，增大其受光面积是较有效的操作之一[7]。Dong 等[8] 构造了 ZnO-ZnS-g-C_3N_4 三元物质材料，其比表面积较 g-C_3N_4 而言，大幅提升，最大可达到 76.2 m^2/g。在光照下 4 h 下，H_2 产量是 g-C_3N_4 的 17.1 倍。众多研究表明，与二元复合材料相比，三元体系能够更加有效的拓宽可见光响应，并且其交错的能带结构能进一步促进光生载流子的分离[9]，已经成为环境修复应用领域的研究热点。但目前对三元复合异质结光催化材料应用于实际污水的光催化降解性能研究鲜见报道。

鉴于此，本文以苯酚有机废水作为目标污染物，采用 Wang 等[10] 前期所制备的 TiO_2-g-C_3N_4 复合材料，构建 TiO_2-g-C_3N_4-Bi_2O_3 新型异质结光催化材料，考察三元复合异质结光催化材料在实际水处理应用中的效率和价值，并进一步探究在不同光照下污染物降解的效果，剖析其复合催化剂的光催化机制和特性。

1 实验部分

1.1 主要试剂

试剂：苯酚 (纯度为 99.5%)、氯化铵 (纯度为 98.0%)、4-氨基安替比林 (纯度为 98.0%)、铁氰化钾 (纯度为 99.0%)、浓硫酸 (纯度为 98.0%) 均产自阿拉丁；LH-DE 试剂购自成都连华环保科技有限公司。

1.2 光催化材料制备

1.2.1 TiO_2-g-C_3N_4 材料的制备

(1) 将 TiO_2 和适量三聚氰胺混合物按照球料比为 10∶1 分别加入球磨罐，采用去离子水 (四川沃特尔水处理设备有限公司，WP—UP—1810 型沃特浦实验室专用超纯水机制备) 为分散液，以 400 r/min 的转速球磨 2~3 h；(2) 将球磨后的悬浮液放于 700 W 微波炉中，微波反应 10~30 min；(3) 用玛瑙研钵将所得淡黄色材料进一步研磨，之后放置 2~3 h；(4) 将样品放在马弗炉中，于空气气氛下，以 5℃/min 的升温速率，升温至 500℃ 并保温 2 h，自然冷却后，用玛瑙研钵再次研磨即为 TiO_2-g-C_3N_4 材料。

1.2.2 TiO_2-g-C_3N_4-Bi_2O_3 材料的的制备

(1) 在 TiO_2-g-C_3N_4 基础上，取适量 $Bi(NO)_3{\cdot}5H_2O$ 混合，并按照球料比为 10∶1 分别加入球磨罐，采用去离子水为分散液，以 400 r/min 的转速球磨 2~3 h；(2) 将球磨后的悬浮液放于 700 W 微波炉中，微波反应 10~30 min；(3) 用玛瑙研钵将所得淡黄色材料进一步研磨，之后放置 2~3 h；(4) 将样品放在马弗炉中，于空气气氛下，以 5℃/min 的升温速率，升温至 450℃ 并保温 2 h，自然冷却后，用玛瑙研钵再次研磨即为 TiO_2-g-C_3N_4-Bi_2O_3 新型异质结光催化材料。

1.3 测试与表征

材料的晶型组成采用 Empyrean 型 X 射线衍射仪 (XRD)(日本 Shimadzu 公司) 分析，以 Cu-Kα 辐射。采用 JSM-7500F 型场发射扫描电子显微镜 (SEM)(日本 JEOL 公司) 测定材料的表面形态结构。

https://fhclxb.buaa.edu.cn

材料内部的形貌结构及晶格结构采用 TecnaiG20-Stwin 型透射电子显微镜 (TEM)(美国 FEI 公司) 测定。材料的光学性能则通过 UV-3600 型的紫外可见漫反射分光光度仪 (DRS)(日本 Shimadzu 公司) 测定。

1.4　苯酚光催化性能测试

分别称取 TiO_2-g-C_3N_4 和 TiO_2-g-C_3N_4-Bi_2O_3 光催化材料样品各 50.0 mg 至干燥透明的 100 mL 烧杯中，加入 20 mg/L 的苯酚溶液各 50.0 mL，加入深圳市洁盟清洗设备有限公司生产的 JP-060 型超声波清洗机中超声分散 5 min 后加入搅拌子，放于 LC-TN-1 型磁力搅拌机 (力辰科技有限公司机) 上先在暗室条件下搅拌 1 h(暗反应)，当吸附-脱附达到动态平衡的时候，取第一次样；之后打开可见光 (或紫外光) 光源继续反应，每隔 2 h，取样 5 mL，在上海安亭科学仪器厂生产的 TGL-16B 型离心机中采用 10 000 r/min 的转速离心 20 min 取上清液。采用 4-氨基安替比林分光光度法[11] 测定溶液中的苯酚浓度。其中，可见光光源采用 60 W 的 LED 灯带，紫外光光源采用 60 W 的家用消毒灯 (UVC，波长 100~275 nm)。用下式计算降解率，表征材料的降解能力。

$$\eta=\frac{C_0-C}{C_0}\times 100\% \tag{1}$$

式中：η 为降解率 (%)；C_0 和 C 分别是初始浓度和反应 t min 后的浓度 (mg/L)。

2　结果与讨论

2.1　TiO_2-g-C_3N_4 和 TiO_2-g-C_3N_4-Bi_2O_3 材料的表征情况对比

图 1 为 TiO_2-g-C_3N_4 和 TiO_2-g-C_3N_4-Bi_2O_3 复合材料的 XRD 图谱。可以看出，TiO_2-g-C_3N_4 在衍射角 2θ=27.5°处有较锋利的衍射峰，对应于 g-C_3N_4 的 (002) 晶面 (PDF#21-1 272)[12]。在 TiO_2-g-C_3N_4 样品中除了存在 g-C_3N_4 的特征衍射峰，还发现存在金红石相 TiO_2 的特征衍射峰。在 2θ=36.22°、39.29°、41.34°、44.14°、54.42°、56.72°、62.96°、64.18°、69.08°和 69.93°处的衍射峰与金红石型 TiO_2 标准卡 PDF#21-1276 的特征衍射峰一致，依次对应于金红石型 TiO_2 的 (101)、(200)、(111)、(210)、(211)、(220)、(002)、(310)、(301) 和 (112) 晶面[13]。

图 1 中 TiO_2-g-C_3N_4-Bi_2O_3 复合材料在衍射角 2θ=30.283°、31.761°、32.691°、46.218°、46.903°、54.269°和 55.487°处出现了较强的衍射峰，依次对应于四方相 β-Bi_2O_3 的 (211)、(002)、(220)、(222)、(400)、(203) 和 (421) 晶面 (JCPDS No.27-0050)[14]。另外与 TiO_2-g-C_3N_4 对比看出，Bi 掺杂后的 TiO_2-g-C_3N_4-Bi_2O_3 样品仍然存在金红石相 TiO_2 和 g-C_3N_4 的特征峰。在 TiO_2-g-C_3N_4-Bi_2O_3 中，TiO_2 某些特征衍射峰的强度 (如 2θ=36.22°、54.42°) 被减弱，可能是由于 TiO_2-g-C_3N_4-Bi_2O_3 中 TiO_2 的含量相较于 TiO_2-g-C_3N_4 少。并且 Bi_2O_3 的引入并没有带来其他的杂峰，表明 Bi_2O_3 的引入没有改变 TiO_2-g-C_3N_4 中 g-C_3N_4 和 TiO_2 的晶型。

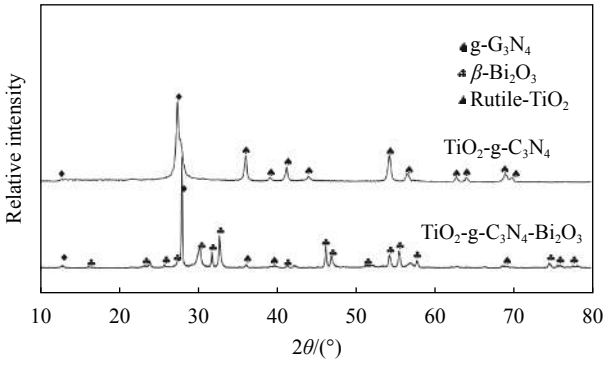


图 1　TiO_2-g-C_3N_4 和 TiO_2-g-C_3N_4-Bi_2O_3 复合材料的 XRD 图谱

Fig. 1　XRD patterns of TiO_2-g-C_3N_4 and TiO_2-g-C_3N_4-Bi_2O_3

图 2 为 TiO_2-g-C_3N_4 和 TiO_2-g-C_3N_4-Bi_2O_3 的 SEM 图像和 TEM 图像。从图 2(a) 即 TiO_2-g-C_3N_4 的 SEM 图像中可以发现有颗粒物分散在褶皱状薄膜材料中，通过以往研究成果和 XRD 的结果分析可知，褶皱状结构材料为 g-C_3N_4[10]，且在图 2(c) 中发现清晰晶格条纹的间距为 0.248 nm，对应的是金红石相 TiO_2 的 (101) 晶面，这与 XRD 的分析结果一致。从样品 TiO_2-g-C_3N_4-Bi_2O_3 的 TEM 图像 (图 2(b)) 中可以进一步证明 TiO_2 和 Bi_2O_3 颗粒均匀附着在 g-C_3N_4 薄膜上，只是相对于 TiO_2-g-C_3N_4 其上的颗粒堆积更紧密，且有絮状结构产生，这可能是在烧结形成 Bi_2O_3 时大量放热，增加了整个反应的实际温度，使三聚氰胺生成的 g-C_3N_4 薄膜边缘发生絮状变化，同时增加了各物质间的聚合作用，从而使物质之间结合更加紧密。图 2(d) 中发现了长度 0.248 nm 的晶格间距，即为金红石相 TiO_2 的 (101) 晶面；还发现了长度为 0.346 nm 的晶格间距，对比 PDF#27-0050 标准卡，可知这是 Bi_2O_3 的 (210) 晶面，进一步说明在样品 TiO_2-g-C_3N_4-Bi_2O_3 中存在金红石相 TiO_2、Bi_2O_3 和 g-C_3N_4。

2.2　紫外可见吸收光谱结果及其分析

图 3 为样品的紫外-可见漫反射光谱图。可以

https://fhclxb.buaa.edu.cn

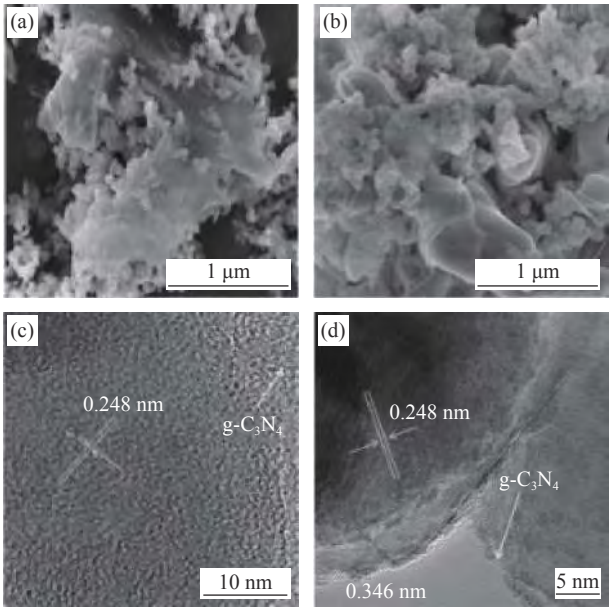


图 2 TiO_2-g-C_3N_4 和 TiO_2-g-C_3N_4-Bi_2O_3 的 SEM 图像和 TEM 图像

Fig. 2 SEM and TEM images of TiO_2-g-C_3N_4 and TiO_2-g-C_3N_4-Bi_2O_3 ((a),(c) TiO_2-g-C_3N_4; (b),(d) TiO_2-g-C_3N_4-Bi_2O_3)

看到样品均在紫外光区域 (波长 400 nm 以下) 有很强的吸收，在可见光区 (波长范围在 400~760 nm) 的吸收能力相对较弱。TiO_2-g-C_3N_4/和 TiO_2-g-C_3N_4-Bi_2O_3 相对于 TiO_2 均有红移现象，且 TiO_2-g-C_3N_4-Bi_2O_3 最明显。紫外-可见漫反射光谱图除了可以表征半导体对光的吸收能力，还可以表征其带隙 (E_g) 和能带结构。半导体的漫反射吸收系数 (α) 和 E_g 之间存在以下关系:

$$(\alpha h\nu)^{1/2} = C(h\nu - E_g) \quad (2)$$

式中：h 为普朗克常量；ν为光的频率；C 为吸收系数。将紫外-可见漫反射光谱的数据以 $(\alpha h\nu)^{1/2}$ 为纵坐标，$h\nu$为横坐标，得到 Tauc 曲线[15] 如图 3(b) 所示，将 Tauc 曲线线性部分延长至 X 轴，延长线在 X 轴上的截距即为 E_g，得到各材料的 E_g，如表 1 所示。

计算可知，TiO_2-g-C_3N_4 和 TiO_2-g-C_3N_4-Bi_2O_3 样品的 E_g 相对于 TiO_2 均有所降低 (表 1)，这使 TiO_2-g-C_3N_4 和 TiO_2-g-C_3N_4-Bi_2O_3 的光催化效率有望得到提高。Nasir 等[16] 证实采用稀土元素铈掺杂改性可以减小 TiO_2 的 E_g，提高其对太阳光的利

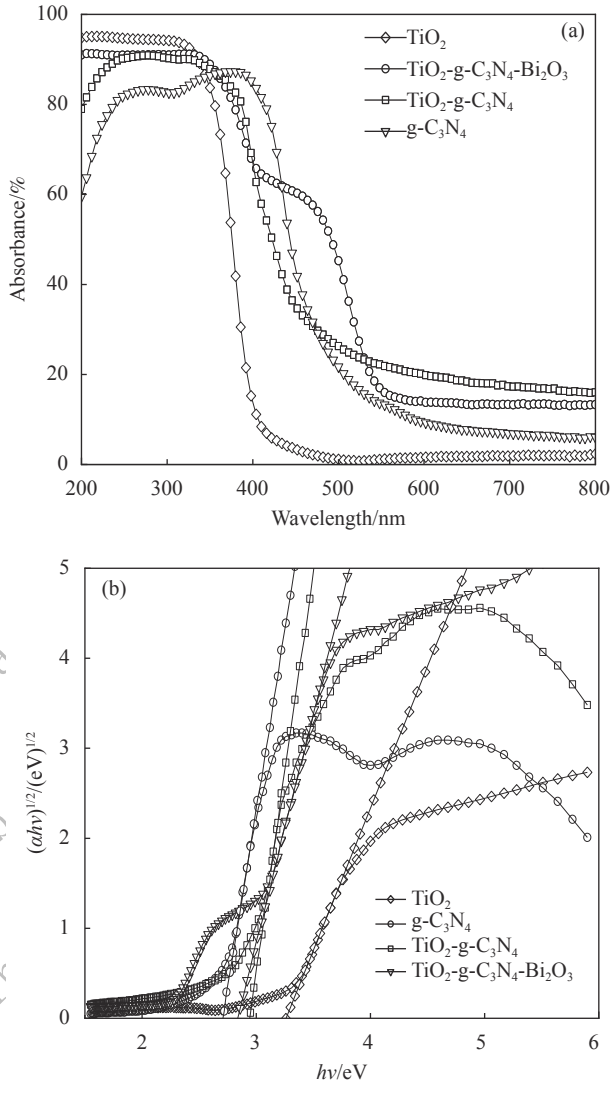


图 3 TiO_2-g-C_3N_4 和 TiO_2-g-C_3N_4-Bi_2O_3 复合材料的吸收光谱图 (a) 和对应的 Tauc's plots 曲线图 (b)

Fig. 3 Absorption spectra of TiO_2-g-C_3N_4 (a) and TiO_2-g-C_3N_4-Bi_2O_3 and their corresponding Tauc's plots (b)

用率。复合材料的能带间隙变窄和对可见光的吸收也相应的增加[17]，这与表 1 分析结果相符合。在可见光区，Bi_2O_3 的掺杂使复合材料对光的吸收能力增强，同时三元异质结的结构，能够使光生电子与空穴有效分离，进而提升催化效率[18]。

2.3 可见光照射下 TiO_2-g-C_3N_4 和 TiO_2-g-C_3N_4-Bi_2O_3 对苯酚的降解情况

图 4 为可见光照射下 TiO_2-g-C_3N_4 和 TiO_2-g-

表 1 各样品的禁带宽度 (E_g)

Table 1 Energy gap (E_g) of all samples

Sample	TiO_2	g-C_3N_4	Bi_2O_3[19]	TiO_2-g-C_3N_4	TiO_2-g-C_3N_4-Bi_2O_3
E_g/eV	3.18	2.70	2.80	2.91	2.83

https://hclxb.buaa.edu.cn

C_3N_4-Bi_2O_3 对苯酚的降解效果。可以看出，经过可见光照射 8 h 后，TiO_2-g-C_3N_4-Bi_2O_3 和 TiO_2-g-C_3N_4 对苯酚的降解率分别为 47.43%、35.43%。结合材料的表征分析，在降解苯酚有机废水时，TiO_2-g-C_3N_4-Bi_2O_3 增加的光催化活性可能是由于在 TiO_2-g-C_3N_4-Bi_2O_3 中 TiO_2 和 Bi_2O_3 颗粒附着在 g-C_3N_4 薄膜上 (图 2(b)、图 2(d))，TiO_2-g-C_3N_4-Bi_2O_3 中的 g-C_3N_4、TiO_2、Bi_2O_3 形成交错的能带结构，使光生电子与空穴梯级传输至不同的半导体表面，有效地实现了光生电子与空穴的分离，提升了光催化性能。另外从表 1 中也可以看出 TiO_2-g-C_3N_4-Bi_2O_3 材料的禁带宽度 E_g 相对较低，复合材料的能带间隙变窄对光生电子是有利的[20]。具有不同带隙的光催化材料进行复合，利用具有窄带隙的材料敏化具有较宽带隙的材料，从而能改善具有较宽带隙的光催化材料的光催化活性[21]。Asahi 等[22] 研究发现，TiO_2-g-C_3N_4 中 N 元素的掺入可以有效减小其禁带宽度，使其吸收光谱向可见光部分延伸，并同时保持紫外区的高催化吸收活性，这与图 3 分析结果也相符。

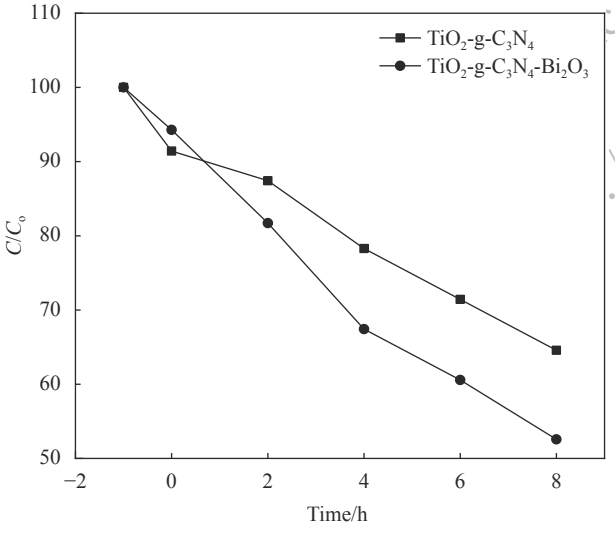


图 4　可见光照射下 TiO_2-g-C_3N_4 和 TiO_2-g-C_3N_4-Bi_2O_3 对苯酚的降解效果

Fig. 4　Degradation efficiency of TiO_2-g-C_3N_4 and TiO_2-g-C_3N_4-Bi_2O_3 for forphenol under visible light irradiation

2.4　紫外光单独照射下 TiO_2-g-C_3N_4 和 TiO_2-g-C_3N_4-Bi_2O_3 对苯酚的降解情况

图 5 为紫外光照射下 TiO_2-g-C_3N_4 和 TiO_2-g-C_3N_4-Bi_2O_3 对苯酚的降解效果。可以看出，在紫外光照射下，TiO_2-g-C_3N_4-Bi_2O_3 随着反应时间增加，降解效果也逐渐高于 TiO_2-g-C_3N_4。在反应经过 8 h 后，TiO_2-g-C_3N_4-Bi_2O_3 和 TiO_2-g-C_3N_4 对苯酚的降解率分别为 62.56% 和 58.13%。此外，与可见光下的降解效果对比可以看到，在紫外光照射条件下两种材料对苯酚的降解效率更高，这也与样品在紫外光区域的吸收均高于在可见光区域 (图 3) 的分析结果相符。Irie 等[23] 发现氮掺杂引起可见光活性的机制为氮置换氧，在价带上方形成一个独立的窄带，紫外光可在价带及该窄带上激发电子，而可见光只能在窄带上激发电子，因此其在可见光下的活性不如紫外光的活性高。

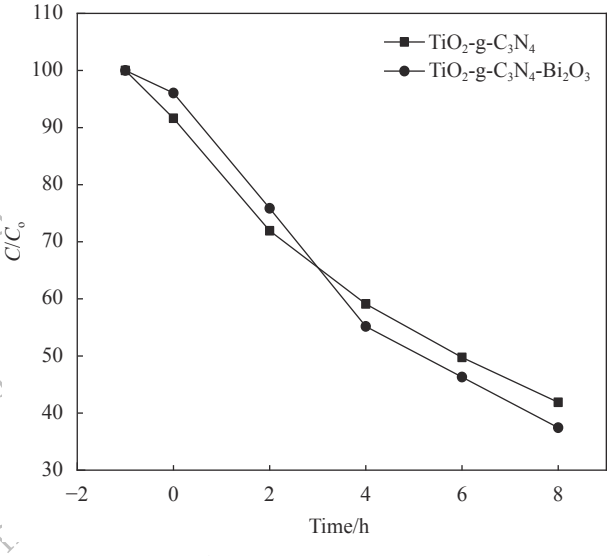


图 5　紫外光照射下 TiO_2-g-C_3N_4 和 TiO_2-g-C_3N_4-Bi_2O_3 对苯酚的降解效果

Fig. 5　Degradation efficiency of TiO_2-g-C_3N_4 and TiO_2-g-C_3N_4-Bi_2O_3 for phenol under UV light irradiation

大部分有机物，其最大吸收波长主要分布于紫外光区域，使其能直接进行光降解的光源通常都是紫外光源，而约占太阳光谱 45% 的可见光由于光子能量无法被有机物直接吸收利用，并且难以激发水域环境中的物质形成强氧化自由基，因此不能仅仅通过可见光降解作用有效去除水体中的有机污染物[24]。

2.5　复合光源照射下 TiO_2-g-C_3N_4 和 TiO_2-g-C_3N_4-Bi_2O_3 对苯酚的降解情况

图 6 为可见光和紫外光同时照射下 TiO_2-g-C_3N_4 和 TiO_2-g-C_3N_4-Bi_2O_3 对苯酚的降解效果。可知，在复合光源同时照射下降解苯酚时，反应进行 2 h，TiO_2-g-C_3N_4-Bi_2O_3 材料表现出优于 TiO_2-g-C_3N_4 的光催化降解性能。此外，对比单一光源照射下的降解效果可以发现，在可见光和紫外光同时照射反应经过 8 h 后，TiO_2-g-C_3N_4-Bi_2O_3 和 TiO_2-

g-C_3N_4 对苯酚的降解效率分别达到 99.44%、96.67%。结合 UV-vis 的结果分析，这可能是由于 TiO_2-g-C_3N_4-Bi_2O_3 在全波长范围内的光吸收强度都高于 TiO_2-g-C_3N_4，从而产生更多的光生载流子参与光化学反应；此外由于 TiO_2-g-C_3N_4-Bi_2O_3 材料中引入了 Bi，形成交错的特殊能带结构，其载流子输送特性，在光催化反应中能有效抑制光生电子和空穴复合，提高量子效率，两种机制共同作用，促进了光催化降解苯酚的效率提升。比较其反应 8 h 的降解效率还可以发现，在可见光和紫外光同时照射下的降解效率刚好接近两种单独光源照射效率的加和，说明在混合光源下的光催化效率存在叠加效应。

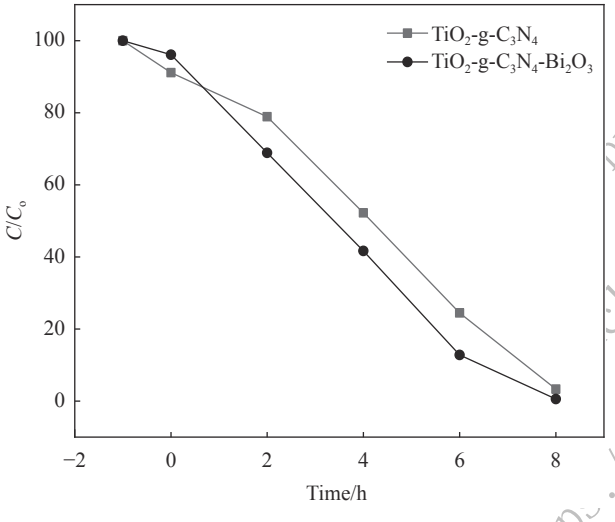


图 6　可见光和紫外光同时照射下 TiO_2-g-C_3N_4 和 TiO_2-g-C_3N_4-Bi_2O_3 对苯酚的降解效果

Fig. 6　Degradation efficiency of TiO_2-g-C_3N_4 and TiO_2-g-C_3N_4-Bi_2O_3 for phenol under UV-vis light irradiation

2.6　催化反应动力学

材料光催化降解污染物反应在动力学上符合一级动力学反应，为了定量的比较光催化反应速率，则需模拟进行动力学反应。经推导其反应公式为

$$-\ln\frac{C}{C_0}=kt \tag{3}$$

式中，k 为动力学中的比例常数，其数值能够量化光催化反应的速率的快慢，t 为光催化反应持续进行的时间。根据式 (3) 对两种复合材料在不同光源条件下光催化降解有机废水 (苯酚) 的反应过程做线性拟合，结果如图 7 所示的紫外光和可见光条件下 TiO_2-g-C_3N_4 和 TiO_2-g-C_3N_4-Bi_2O_3 对苯酚的动力学曲线，结果显示 -ln(C/C_0) 和 t 符合线

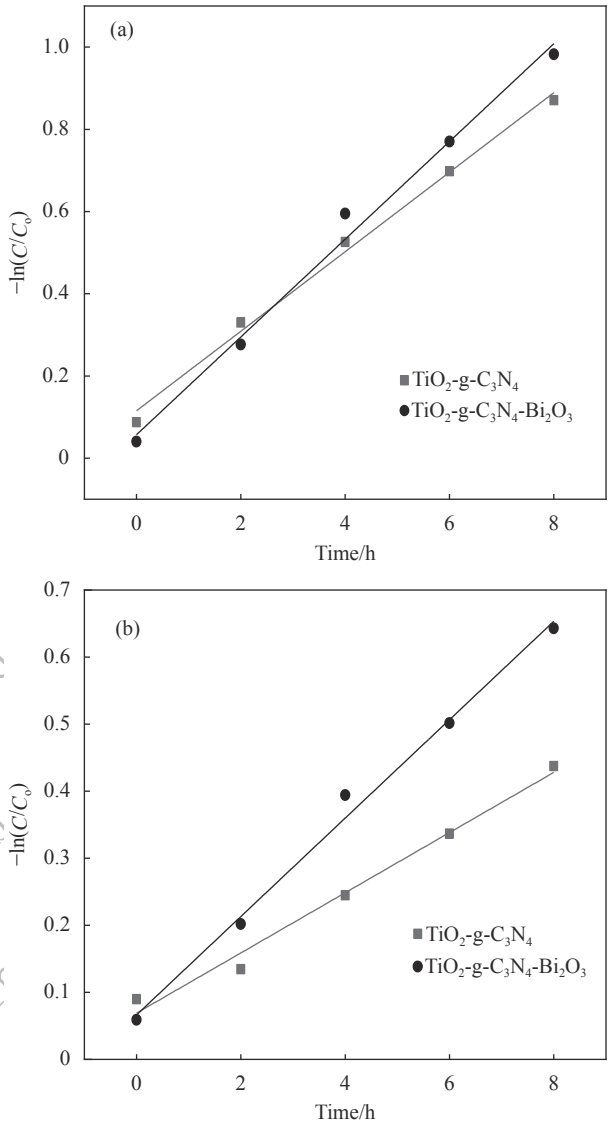


图 7　紫外光 (a) 和可见光 (b) 条件下 TiO_2-g-C_3N_4 和 TiO_2-g-C_3N_4-Bi_2O_3 对苯酚的动力学曲线

Fig. 7　Kinetic curves of TiO_2-g-C_3N_4 and TiO_2-g-C_3N_4-Bi_2O_3 for phenol under UV light (a) and under Visible light (b)

性关系，催化反应过程符合一级反应动力学，其参数如表 2 所示。

从表 2 可以看出，TiO_2-g-C_3N_4-Bi_2O_3 的所有

表 2　TiO_2-g-C_3N_4 和 TiO_2-g-C_3N_4-Bi_2O_3 对苯酚的反应动力学参数

Table 2　Reaction kinetic parameters of TiO_2-g-C_3N_4 and TiO_2-g-C_3N_4-Bi_2O_3 for phenol

Sample	K	R^2
TiO_2-g-C_3N_4 (UV ligh)	0.0967±0.0042	0.9925
TiO_2-g-C_3N_4/Bi_2O_3 (UV light)	0.1189±0.0066	0.9880
TiO_2-g-C_3N_4 (visible light)	0.0449±0.0031	0.9816
TiO_2-g-C_3N_4-Bi_2O_3 (visible light)	0.0734±0.0035	0.9909

Notes: K—Slope of straight line; R^2—Goodness of fit.

反应速率常数均大于 TiO_2-g-C_3N_4，光催化活性与其一阶反应速率常数 k 值变化规律一致。经过计算，在紫外光条件下，TiO_2-g-C_3N_4 和 TiO_2-g-C_3N_4-Bi_2O_3 对苯酚的反应速率常数分别为 0.0967 h^{-1}、0.1189 h^{-1}，TiO_2-g-C_3N_4-Bi_2O_3 在紫外光条件下对苯酚降解的反应速率常数是 TiO_2-g-C_3N_4 的 1.17 倍；在可见光条件下，TiO_2-g-C_3N_4 和 TiO_2-g-C_3N_4-Bi_2O_3 对苯酚的反应速率常数分别为 0.0449 h^{-1}、0.0734 h^{-1}。不管是紫外光还是可见光照射，两种材料的反应速率常数均以 TiO_2-g-C_3N_4-Bi_2O_3 较高，与材料的降解率分析结果是一致的。

2.7　光催化降解机制

半导体的价带 (E_{VB}) 和能带位置 (E_{CB}) 可以通过以下公式近似计算得到[25]：

$$E_{VB} = X - E_C + 0.5E_g \tag{4}$$

$$E_{CB} = E_{VB} - E_g \tag{5}$$

式中：X 为半导体的电负性，g-C_3N_4、TiO_2 和 Bi_2O_3 的电负性分别为 4.73 eV、5.81 eV 和 6.23 eV；E_C 为自由电子能，其值约为 4.5 eV，E_g 的值可由表 1 得到。计算得到 g-C_3N_4、TiO_2、Bi_2O_3 的导带位置，结果如表 2 所示。

表 3　各样品的能带位 (E_{CB})

Table 3　Conduction band edge (E_{CB}) of all samples

	g-C_3N_4	Bi_2O_3	TiO_2
Eg/eV	2.70	2.80	3.18
E_{CB}/eV	−1.12	0.33	−0.28
E_{VB}/eV	1.58	3.13	2.90

根据 g-C_3N_4、TiO_2、Bi_2O_3 半导体能带的位置，推测 TiO_2-g-C_3N_4-Bi_2O_3 三元异质结的结构及催化机制，如图 8 所示。

TiO_2-g-C_3N_4-Bi_2O_3 中的 g-C_3N_4、TiO_2、Bi_2O_3 形成交错的能带结构，使光生电子与空穴梯级传输至不同的半导体表面，有效地实现了光生电子与空穴的分离，提升了光催化性能[26]。三种半导体都能够受到紫外光的激发产生光生电子与空穴[27]，光生电子从 g-C_3N_4 流向 TiO_2，最终到达 Bi_2O_3 的表面，g-C_3N_4 产生的部分光生电子被表面吸附的氧气捕获，而生成具有强氧化性的超氧自由基 ($\cdot O_2$)[28]，进而将污染物 (苯酚) 氧化，而由于 Bi_2O_3 和 TiO_2 导带的位置要低于 ($O_2/\cdot O_2$) 的氧化电位，因此在 Bi_2O_3 和 TiO_2 的表面并不能产生超氧自由基 ($\cdot O_2$)；光生空穴与光生电子传输的方向相反，由 Bi_2O_3 流向 TiO_2，最终到达 g-C_3N_4 的表面，Bi_2O_3

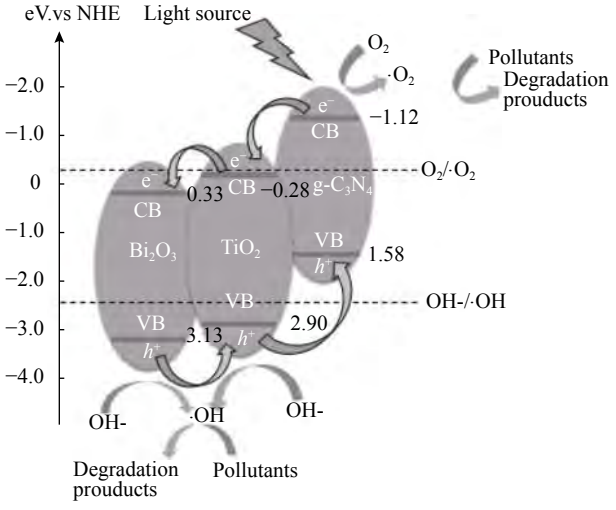


图 8　TiO_2-g-C_3N_4-Bi_2O_3 复合材料催化降解苯酚机制

Fig. 8　Mechanism of catalytic degradation of wastewater by TiO_2-g-C_3N_4-Bi_2O_3 composite powder

和 TiO_2 价带上的光生空穴具有较高的还原电位，能够将 OH—还原成具有强氧化性的羟基自由基 (·OH)，进而与吸附在催化剂表面的苯酚进行反应，将其氧化降解。同时，三种半导体价带上的光生空穴也具有氧化能力，能够将污染物降解[29]。当受到可见光激发时，TiO_2 由于带隙过大而不能产生光生电子与空穴，此时，TiO_2 在 Bi_2O_3 与 g-C_3N_4 之间起到了导体的作用，促进电子与空穴的分离，从而提高光催化性能。

3　结 论

(1) TiO_2-g-C_3N_4-Bi_2O_3 复合材料相较于 TiO_2-g-C_3N_4 均表现出较高的光催化活性。样品掺杂 Bi_2O_3 后禁带宽度从 2.91 eV 减少为 2.83 eV，较窄的禁带宽度能够更有效地利用太阳光，从而促进对污染物的降解。

(2) TiO_2-g-C_3N_4-Bi_2O_3 样品的三元体系能带呈现梯度交错，光生空穴和电子对能够有效分离，能够产生更多的·O_2、·OH 等超氧活性物质，在光催化降解污染物中起到关键作用。

(3) 在紫外光照射下 TiO_2-g-C_3N_4-Bi_2O_3 复合材料光催化效果优于可见光，TiO_2-g-C_3N_4-Bi_2O_3 在紫外光条件下对苯酚降解的反应速率常数是 TiO_2-g-C_3N_4 的 1.17 倍；在可见光和紫外光同时照射反应经过 8 h 后，TiO_2-g-C_3N_4-Bi_2O_3 材料在混合光源照射下对苯酚的降解效率达到 99.44%，且刚好接近两种单独光源的照射效率的加和，表明在混合光源下的光催化效率存在叠加效果。

https://fhclxb.buaa.edu.cn

(4) TiO_2-g-C_3N_4-Bi_2O_3 复合材料相比 TiO_2-g-C_3N_4 材料在有机废水处理方面具有良好的应用前景。

参考文献：

[1] HU C, PENG T, HU X, et al. Plasmon-Induced photodegradation of toxic pollutants with Ag-AgI/Al_2O_3 under visible-light irradiation[J]. Journal of the American Chemical Society, 2010, 132(2): 857-862.

[2] ZENG Q, BAI J, LI J, et al. A low-cost photoelectrochemical tandem cell for highly-stable and efficient solar water splitting[J]. Nano Energy, 2017, 41: 225-232.

[3] YAN J, WU H, CHEN H, et al. Fabrication of TiO_2/C_3N_4 heterostructure for enhanced photocatalytic Z-scheme overall water splitting[J]. Applied Catalysis B Environmental, 2016, 191: 130-137.

[4] SOITAH T N, YANG C H, YU Y, et al. Properties of Bi_2O_3 thin films prepared via a modified Pechini route[J]. Current Applied Physics, 2010, 10(6): 1372-1377.

[5] 张洋洋. 几种铋基光催化剂的微结构调控及光催化性能研究[D]. 上海: 上海交通大学, 2016.
ZHANG Y Y. Microstructure tuning and photocatalytic activity of several Bismuth-based photocatalysts[D]. Shanghai: Shanghai Jiao Tong University, 2016(in Chinese).

[6] ZHANG J, Hu Y, JIANG X, et al. Design of a direct Z-scheme photocatalyst: Preparation and characterization of Bi_2O_3/g-C_3N_4 with high visible light activity[J]. Journal of Hazardous Materials, 2014, 280: 713-722.

[7] 叶仕雄. g-C_3N_4基三元复合材料的制备及光催化性能研究[D]. 赣州: 江西理工大学, 2020.
YE S X. Preparation and photocatalytic properties of g-C_3N_4 based ternary composites[D]. Ganzhou: Jiangxi University of Science and Technology, 2020(in Chinese).

[8] XIAO P, JIANG D, JU L, et al. Construction of RGO/$CdIn_2S_4$/g-C_3N_4 ternary hybrid with enhanced photocatalytic activity for the degradation of tetracycline hydrochloride[J]. Applied Surface Science, 2018, 433(1): 388-397.

[9] DONG Z F, WU Y, THIRUGNANAM N, et al. Double Z-scheme ZnO/ZnS/g-C_3N_4 ternary structure for efficient photocatalytic H_2 production[J]. Applied Surface Science, 2018, 430: 293-300.

[10] WANG Y, Yu J, PENG W, TIAN J, et al. Novel multilayer TiO_2 heterojunction decorated by low g-C_3N_4 content and its enhanced photocatalytic activity under UV, visible and solar light irradiation[J]. Scientific Reports, 2019, 9(1): 5932.

[11] 全国环境保护部科技标准司. 水质. 挥发酚的测定. 4-氨基安替比林分光光度法: HJ 503—2009[S]. 北京: 中国环境科学出版社, 2009.
Department of Science and Technology Standards. Ministry of Environmental Protection. Water quality. Determination of volatile phenolic compounds. 4-AAP spectrophotometric method: HJ 503—2009[S]. Beijing: China Environmental Press, 2009(in Chinese).

[12] DONG F, WU L, SUN Y, et al. Efficient synthesis of polymeric g-C_3N_4 layered materials as novel efficient visible light driven photocatalysts[J]. Journal of Materials Chemistry, 2011, 21(39): 15171-15174.

[13] 牛宪军, 白杨, 田振勇等. Cu^{2+}掺杂的金红石/锐钛矿型TiO_2复合光催化材料的制备及性能研究[J]. 云南大学学报：自然科版, 2019, 41(5): 1001-1008.
ZHU X J, BAI Y, TIAN Z Y, et al. Preparation and properties of Cu^{2+} doped rutile/anatase TiO_2 composite photocatalytic material[J]. Ournal of Yunnan University: Natural Sciences Edition, 2019, 41(5): 1001-1008(in Chinese).

[14] 李婷婷. 含铋氧化物复合光催化材料的制备及其光催化降解有机污染物[D]. 长沙: 湖南大学, 2015.
LI T T. Bimuth-containing oxide composite photocatalytic materials: Preparation and their application of organic pollutants' degradation[D]. Changsha: Hu'nan Uninversity, 2015(in Chinese).

[15] SUN J, LI X, ZHAO Q, et al. Quantum-sized $BiVO_4$ modified TiO_2 microflower composite heterostructures: Efficient production of hydroxyl radicals towards visible light-driven degradation of gaseous toluene[J]. Journal of Materials Chemistry A, 2015, 3(43): 21655-21663.

[16] NASIR M, ZHANG J, CHEN F, et al. Detailed study of Ce and C codoping on the visible light response of titanium dioxide[J]. Research on Chemical Intermediates, 2015, 41(3): 1607-1624.

[17] AFROZE T, BHUIYAN A H. Infrared and ultraviolet-visible spectroscopic studies of plasma polymerized 1, 1, 3, 3-tetramethoxypropane thin films[J]. Thin Solid Films, 2011, 519(6): 1825-1830.

[18] BENSAID, SAMIR, SACCO, et al. Photo-catalytic activity of $BiVO_4$ thin-film electrodes for solar-driven water splitting[J]. Applied Catalysis A. General: An International Journal Devoted to Catalytic Science and Its Applications, 2015, 504: 266-271.

[19] 李卫, 周科朝, 杨华. 氧化铋的应用研究进展[J]. 材料科学与工程学报, 2004, 22(1): 154-156.
LI W, ZHOU K L, YANG H. Application research progress of bismuth oxide[J]. Journal of Materials Science and Engineering, 2004, 22(1): 154-156(in Chinese).

[20] ZHU J, XIAO P, LI H, et al. ChemInform abstract: Graphitic carbon nitride: Synthesis, properties, and applications in catalysis[J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2014,

https://fhclxb.buaa.edu.cn

6(19)：16449-16465.

[21] HU J, XU, WANG J, et al. Photocatalytic property of a Bi_2O_3 nanoparticle modified BiOCl composite with a nano-layered hierarchical structure synthesized by in situ reactions[J]. Dalton Trans，2015，44(12)：5386-5395.

[22] ASAHI R, MORIKAWA T, OHWAKI T, et al. Visible-light photocatalysis in nitrogen-doped titanium Oxides[J]. Science，2001，293(5528)：269-271.

[23] IRIE H, WATANABE Y, HASHIMOTO K. Nitrogen-concentration dependence on photocatalytic activity of TiO_2-xNx powders[J]. Journal of Physical Chemistry B，2003，107(23)：5483-5486.

[24] 张一兵, 陈博, 谈军. 铁掺杂二氧化钛的结构及其可见或紫外光下对有机物催化降解的行为分析[J]. 稀有金属, 2013, 37(1)：92-96.
ZHANG Y B, CHEN B, TAN J. Structure of Fe^{3+}-doping titanium dioxide and photocatalytic degeneration of organic compound radiated by Vis or UV[J]. Chinese Journal of Rare Metals，2013，37(1)：92-96(in Chinese).

[25] SHAN W, HU Y, BAI Z, et al. In situ preparation of g-C3N4/bismuth-based oxide nanocomposites with enhanced photocatalytic activity[J]. Applied Catalysis B: Environmental，2016，188：1-12.

[26] ZHANG F J, XIE F Z, ZHU S F, et al. novel photofunctional g-C_3N_4/Ag_3PO_4 bulk heterojunction for decolorization of Rh. B[J]. Applied Physics Letters，2013，102(12)：14613-14619.

[27] 杨慧娟, 邵铭哲, 周健兴等. Ag_2O/TiO_2异质结的光催化活性及耐光腐蚀性研究[J]. 人工晶体学报, 2017, 46(2)：56-63.
YANG H J, SHAO M Z, ZHOU J X, et al. Photocatalytic activity and anti-photocorrosion properties of Ag_2O/TiO_2 heterojunction[J]. Journal of Synthetic Crystals，2017，46(2)：56-63(in Chinese).

[28] SUN Y, YANG J, YANG S, et al. Development of an immunochromatographic lateral flow strip for the simultaneous detection of aminoglycoside residues in milk[J]. Rsc Advances，2018，8(17)：9580-9586.

[29] DONG G, ZHAO K, ZHANG L. Carbon self-doping induced high electronic conductivity and photoreactivity of g-C_3N_4[J]. Chemical Communications，2012，48(49)：6178-6180.

https://fhclxb.buaa.edu.cn
https://fhclxb.buaa.edu.cn
https://fhclxb.buaa.edu.cn

复合材料学报
Acta Materiae Compositae Sinica
第 38 卷 第 9 期 9 月 2021 年
Vol. 38 No. 9 Sep 2021

DOI：10.13801/j.cnki.fhclxb.20210108.002

热阻塞效应在有机硅树脂-碳纤织物复合材料烧蚀防热中的作用

黄鹏[1]，郑振荣*[1]，毛科铸[2]，罗丽娟[2]，徐依朋[3]，杨铁鑫[1]
（1. 天津工业大学 纺织科学与工程学院，天津 300387；2. 航天材料及工艺研究所，北京 100076；
3. 天津工业大学 数学科学学院，天津 300387）

摘 要：为评价热阻塞效应对有机硅树脂-碳纤织物复合材料防热的贡献，根据有机硅树脂的烧蚀防热机理建立热响应过程数学模型，预测了有机硅树脂-碳纤织物复合材料的背面温度以及有机硅树脂的热物性参数，重点分析了热阻塞效应对有机硅树脂-碳纤织物复合材料防热性能的影响。结果表明在 400 kW/m^2 的热流烧蚀下，有机硅树脂-碳纤织物复合材料 40 s 前热阻塞效应大部分来自有机硅树脂分解产生的引射气体，40 s 后则完全来自于炭燃烧产生的引射气体；阻塞因子在 10 s 时达到最小，此刻阻挡了 121.6 kW/m^2 的热流进入有机硅树脂内，在整个烧蚀过程中热阻塞效应减少了 4.1% 的总热量进入有机硅树脂内；在热物性参数中，热阻塞效应对有机硅树脂密度影响最大，导热系数和比热容次之；与增加逸出气体质量流率相比，延长有机硅树脂逸出气体的时间更能显著提高热阻塞效应，达到更好的防热效果。

关键词：有机硅树脂；热阻塞效应；热解气体；烧蚀防热；数值模拟
中图分类号：TB332 **文献标志码**：A **文章编号**：1000-3851(2021)09-3045-11

Effect of heat blockage on ablative thermal protection of silicone resin-carbon fiber fabrics

HUANG Peng[1], ZHENG Zhenrong*[1], MAO Kezhu[2], LUO Lijuan[2], XU Yipeng[3], YANG Tiexing[1]
(1. School of textile science and engineering, Tiangong University, Tianjin 300387, China;
2. Aerospace Research Institute of Materials and Processing Technology, Beijing 100076, China;
3. School of Mathematical Sciences, Tiangong University, Tianjin 300387, China)

Abstract: To evaluate the contribution of the thermal blocking effect to the heat protection of silicone resin-carbon fiber fabrics composites, a mathematical model of the thermal response process was established based on the ablation and thermal degradation behavior of silicone resin. The temperature of the back side of the silicone resin-carbon fiber fabrics composite and thermo-physical parameters of the silicone resin have been predicted by this model. The analysis of the thermal blocking effect on the thermal performance of silicone resin-carbon fiber fabrics composite was mainly focused on. The results show that when the silicone resin-coated carbon fiber fabrics are ablated under 400 kW/m^2 heat flow, most of the thermal blocking effect comes from the ejection gas generated by the decomposition of the silicone resin in 40 s, and it completely comes from the ejection generated by carbon combustion after 40 s. The blocking factor reaches the minimum at 10 s, which blocks 121.6 kW/m^2 heat flow into silicone resin. During the entire ablation process, the thermal blocking effect reduces 4.1% percent of the total heat entering the silicone resin. Among the thermophysical parameters, the thermal blocking effect has the greater influence on the density of the silicone resin than its thermal conductivity and specific heat capacity. Compared with increasing the mass flow rate of the pyrolysis gas of the silicone resin, prolonging the time for the silicone resin to escape the

收稿日期：2020-09-24；录用日期：2020-12-30；网络首发时间：2021-01-11 15:29:30
网络首发地址：https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20210108.002
基金项目：天津市自然科学基金 (18JCYBJC86600)
通信作者：郑振荣，博士，教授，硕士生导师，研究方向为功能纺织品的制备和性能研究 E-mail: zhengzhenrong@tiangong.edu.cn

引用格式：黄鹏，郑振荣，毛科铸，等. 热阻塞效应在有机硅树脂-碳纤织物复合材料烧蚀防热中的作用 [J]. 复合材料学报，2021，38(9)：3045-3055.
HUANG Peng, ZHENG Zhenrong, MAO Kezhu, et al. Effect of heat blockage on ablative thermal protection of silicone resin-carbon fiber fabrics[J]. Acta Materiae Compositae Sinica, 2021, 38(9): 3045-3055(in Chinese).

https://fhclxb.buaa.edu.cn
https://fhclxb.buaa.edu.cn

gas can significantly improve the thermal blocking effect and achieve a better heat protection effect.

Keywords: silicone resin; heat blockage effect; pyrolysis gas; ablative thermal protection; numerical simulation

有机硅树脂具有耐高低温、耐辐射、耐潮湿和耐化学腐蚀等一系列优良性能，广泛应用于空天飞行器炭化烧蚀防热材料的装配[1-2]。有机硅树脂可通过自身在高温下的热解吸收大量的热量，其热解过程的物理化学变化包括：有机硅树脂及其填料的熔融气化、升华、热解、氧化；有机物的裂解；无机物的分解及其与产物之间反应；有机硅热解产物炭的燃烧等[3]。炭化烧蚀防热材料主要的热防护机制是材料热解过程中的吸热作用和质量引射造成的热阻塞效应[4]，并且热阻塞效应对防热的贡献高于树脂热解吸热的作用[5]。

热阻塞效应是指烧蚀防热材料的热解产物进入边界层时，阻挡了热流向表面传递，并使边界层增厚，进而降低了气动加热的现象。20 世纪 50 年代，人们开始认识到热阻塞效应的重要性，Bethe 等[6] 和 Hidalgo 等[7] 相继提出了热阻塞效应理论计算公式，并通过稳态计算模型给出了算例。但是由于设计烧蚀防热材料的保守性等因素，研究者在模拟烧蚀防热材料热响应过程中忽略了热阻塞效应，而着重分析了热解气体产生及逸出过程。Hyo 等[8] 通过求解炭化烧蚀材料热解气体的质量守恒和动量守恒方程，预测了烧蚀防热材料中热解气体的吸热、压力、质量流量等参数。Mohammadiun 等[9] 通过简化算法较为准确的预测了炭化烧蚀材料的烧蚀过程，在计算热解气体时考虑了边界层流动、空气组分在边界层中的扩散、热解气体的逸出、热解气体的注入等动态变化过程。杨德军等[10] 运用有限元方法建立了酚醛树脂烧蚀防热过程的数值模型，预测了酚醛树脂的热响应过程，分析了不同时刻树脂内部的热解状态，指出材料的热物理性质与炭化过程中材料温度和热解状态相关。严旭等[11] 对甲基苯基硅橡胶防热涂层进行高温烧蚀实验后，分析了烧蚀后涂层的宏观及微观形貌，探讨了其防热机制。发现甲基苯基硅橡胶在烧蚀过程中主要发生主链“回咬”成环反应，导致硅橡胶和基体的粘合力下降，由于裂解气体压力导致层间更加疏松，容易产生空腔层。

随着计算机和航天技术的发展，精确的还原烧蚀防热材料的热响应过程成为了大势所趋，热阻塞效应开始获得人们越来越多的关注，并逐步将热阻塞效应理论公式融合到烧蚀材料热响应数值模型中。朱燕伟等[12] 预测了 400 kW/m^2 的气动热环境下碳/酚醛复合材料的烧蚀行为，模型考虑了材料表面热辐射、基体热解反应吸热、高温热解气体引射、热阻塞效应、热解气体的温升和膨胀吸热等多种能量耗散机制，预测当表面烧蚀温度达到 1 420 K 时，背壁温度为 346 K，和烧蚀实验结果较吻合。Li 等 [13] 为了探讨烧蚀防热材料的热解行为，以阿波罗飞船 AVCOAT 复合材料为例建立了热解和表面烧蚀的非线性热解层模型，结果表明热阻塞效应在飞船再入过程中具有显著的热防护作用。时圣波等[14] 基于化学反应平衡基本原理，预测了酚醛树脂热响应过程，获得了酚醛树脂的热解温度区间、热解动力学参数及壁面元素浓度与组元质量浓度之间的关系式，在表面能量守恒方程中融入了热阻塞效应，计算结果和烧蚀实验结果较为吻合。Li 等[15] 建立了一个多物理场模型对酚醛烧蚀防热材料的体积烧蚀和表面烧蚀热响应进行模拟，并对烧蚀过程中的传热机制进行研究，结果表明热解气体吸热所耗散的能量可以忽略不计，但热解气体造成的热阻塞效应对降低温度有重要作用。

热阻塞效应在烧蚀防热材料的性能评价中有不可或缺的作用，深度分析其影响对未来烧防热材料的数值模拟研究具有重要意义。虽然学者们在研究中考虑了热阻塞作用，但是鲜有研究者针对炭化烧蚀防热材料的热阻塞效应做定量分析，而针对有机硅树脂的热阻塞研究更鲜有提及。从有机硅树脂的烧蚀机制出发，结合有机硅树脂的热响应过程，建立了有机硅树脂-碳纤织物复合材料的烧蚀过程连续数学模型，在此基础上计算了有机硅树脂在烧蚀过程中密度、比热容和导热系数的变化、有机硅树脂热解和炭燃烧的气体逸出量及有机硅树脂-碳纤织物复合材料背面温度等，探讨了热阻塞效应对有机硅树脂-碳纤织物复合材料防热性能的影响，分析了如何利用热阻塞效应优化工艺。为以后有机硅树脂烧蚀材料的烧蚀过程模拟和材料的开发提供参考依据。

1　实验和测试方法

1.1　石英灯烧蚀实验

有机硅树脂-碳纤织物复合材料是由有机硅树脂涂覆在碳纤维织物上组成，为模拟其在航天器

http://fhclxb.buaa.edu.cn

上服役时的气动加热烧蚀效果，用石英灯辐射加热的方式来模拟热源[16]。实验采用的石英灯阵列尺寸为300 mm×450 mm，辐射热流密度为400 kW/m^2，辐射时间120 s，距离被测样品80 mm。将有机硅树脂-碳纤织物复合材料的加热面称为受热面，将有机硅树脂-碳纤织物复合材料的另一面称为背面，在其背面设置热电偶和红外测温器来监控温度的变化趋势。具体测试设备信息参考课题组前期实验[16]。

图1(a)和图1(b)分别是石英灯烧蚀前后有机硅树脂-碳纤织物复合材料的截面图，可以看出烧蚀前有机硅树脂和碳纤织物为一整体。烧蚀后，有机硅树脂-碳纤织物复合材料分为炭化层、空腔层和碳纤织物层。炭化层是由于有机硅树脂在高温下氧化分解造成的，而空腔层则是由于有机硅树脂在400~800 K左右分解产生环状硅氧烷，并在1 000 K时发生二次裂解，裂解产物H_2、CH_4等从有机硅树脂内部逸出，产生固态的粉末状SiO_2残留，造成碳纤织物和有机硅树脂之间粘合力减小，是由于气体压力和热应力造成二者分离产生空腔层[17]。

1.2　有机硅树脂-碳纤织物物性参数测量

碳纤织物及烧蚀前后的有机硅树脂的比热容、导热系数等参数使用TPS 2500S型热常数分析仪(瑞典凯戈纳斯有限公司)测量。碳纤织物及烧蚀前后的有机硅树脂的密度由比重瓶法测得。

1.3　有机硅树脂的热重分析及气体成分测试

采用STA449F3热重分析仪(德国耐驰公司)、QMS403C型质谱仪(德国布鲁克公司)和VERTEX80型傅里叶红外光谱仪(德国布鲁克公司)对有机硅树脂进行热重质谱红外光谱联合分析。向陶瓷坩埚中加入22 mg的有机硅树脂样品，在空气气氛下测试有机硅树脂在300~1 673 K下的热失重状况，加热速率为10 K/min。将有机硅树脂的裂解气体通入傅里叶红外光谱和质谱仪进行同步分析，红外光谱的范围为4 000~500 cm^{-1}，分辨率为2 cm^{-1}，并通过质谱监测气体浓度变化。

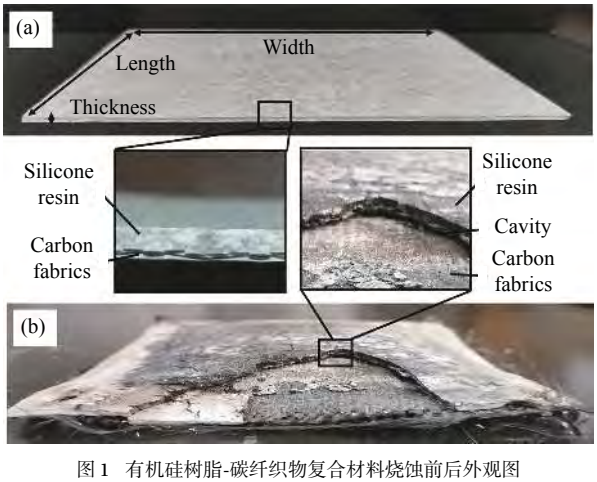


图1　有机硅树脂-碳纤织物复合材料烧蚀前后外观图

Fig. 1　Appearance of the silicone resin-carbon fiber fabrics composite before and after ablation

((a) Cross-sectional view before ablation; (b) Side view of a corner of the silicone resin peeled off after ablation)

2　数学模型

为模拟有机硅树脂-碳纤织物复合材料在空天飞行器上服役的烧蚀防热过程，基于能量和质量传递方程对有机硅树脂烧蚀过程进行分析，并建立烧蚀过程的数学模型。

为了简化复杂的烧蚀过程，模拟前假设：

(1) 不考虑热解气体与有机硅树脂及炭化层反应。

(2) 忽略热解气体各组分之间的进一步化学反应。

(3) 有机硅树脂热解产物炭的燃烧只发生在烧蚀表面。

2.1　质能守恒方程

在烧蚀过程中，有机硅树脂内部的传热过程主要由热容吸热、气体逸出吸热、向内热传导和有机硅树脂热解吸热，其能量守恒方程为[16]

$$\rho_{\mathrm{m}}C_{\mathrm{p_m}}\frac{\partial T}{\partial t}=\dot{m}_{\mathrm{g}}C_{\mathrm{p_g}}\frac{\partial T}{\partial x}+\dot{m}_{\mathrm{c}}C_{\mathrm{p_{cg}}}\frac{\partial T}{\partial x}+\frac{\partial}{\partial x}\left(k_{\mathrm{m}}\frac{\partial T}{\partial x}\right)+\frac{\partial}{\partial y}\left(k_{\mathrm{m}}\frac{\partial T}{\partial y}\right)+H_{\mathrm{g}}\frac{\partial \rho_{\mathrm{m}}}{\partial t}\tag{1}$$

式中：ρ_{m}为有机硅树脂的材料密度随时间的变化量；$C_{\mathrm{p_m}}$为有机硅树脂的比热容随时间的变化量；$\dot{m}_{\mathrm{g}}$为热解气体的质量流率；$C_{\mathrm{p_g}}$为热解气体的比热容；$\dot{m}_{\mathrm{c}}$为炭燃烧气体的质量流率；$C_{\mathrm{p_{cg}}}$为炭燃烧气体的比热容；k_{m}为有机硅树脂的导热系数随时间的变化量；H_{g}为有机硅树脂分解热；x、y分别代表坐标轴的两个方向。

在烧蚀过程中，由于碳纤织物被有机硅树脂包裹基本没有被氧化，假设其密度和比热容均保持恒定。因此在计算碳纤织物的热响应过程时主要考虑热传导过程，其传热方程如下[16]：

$$\rho_{\mathrm{f}}C_{\mathrm{p_f}}\frac{\partial T}{\partial t}=\frac{\partial}{\partial x}\left(k_{\mathrm{f}}\frac{\partial T}{\partial x}\right)+\frac{\partial}{\partial y}\left(k_{\mathrm{f}}\frac{\partial T}{\partial y}\right)\tag{2}$$

式中：ρ_{f}为碳纤织物的材料密度；$C_{\mathrm{p_f}}$为碳纤织物的比热容；k_{f}为碳纤织物的导热系数。

有机硅树脂的质量守恒可根据质量不变定律得到，其守恒方程如下[17]：

https://fhclxb.buaa.edu.cn

$$\frac{\partial \rho_{\mathrm{m}}}{\partial t}=\frac{\partial \dot{m}_{\mathrm{z}}}{\partial y} \tag{3}$$

式中，$\dot{m}_{\mathrm{z}}$为有机硅树脂体系中产生的总气体质量流率。

2.2 有机硅树脂的热解过程

烧蚀过程中有机硅树脂的热解反应速率可由 Arrhenius 方程计算得到[18]

$$\frac{\mathrm{d}\alpha_{\mathrm{m}}}{\mathrm{d}t}=A\mathrm{e}^{-\frac{E}{RT}}(1-\alpha_{\mathrm{m}})^{n} \tag{4}$$

式中：a_{m}为有机硅树脂损失的质量分数；A、E、R 和 n 分别为指前因子、活化能、气体常数和反应阶数。式中 $a_{\mathrm{m}}=(\rho_0-\rho_{\mathrm{m}})/(\rho_0-\rho_c)$，其中 ρ_0、ρ_{m} 和 ρ_{c} 分别为有机硅树脂初始密度，有机硅树脂热解过程中的密度和有机硅树脂炭化后的密度。将上式合并化简得到密度变化率与温度之间的关系为[18]

$$\frac{\mathrm{d}\rho_{\mathrm{m}}}{\mathrm{d}t}=-(\rho_0-\rho_{\mathrm{c}})\left(\frac{\rho_{\mathrm{m}}-\rho_{\mathrm{c}}}{\rho_0-\rho_{\mathrm{c}}}\right)^{n}A\mathrm{e}^{-\frac{E}{RT}} \tag{5}$$

有机硅树脂的热物性参数与有机硅树脂当前时刻的温度和热解程度相关，在烧蚀之前，有机硅树脂为初始材料的属性，在烧蚀之后，有机硅树脂为炭化材料的属性。为获得中间状态的有机硅树脂热物理属性，定义涂层中有机硅树脂的质量分数为[16]

$$F=(\rho_{\mathrm{m}}-\rho_{\mathrm{c}})/(\rho_0-\rho_{\mathrm{c}}) \tag{6}$$

中间态有机硅树脂的导热系数为[16]

$$k_{\mathrm{m}}=F\cdot k_0+(1-F)\cdot k_{\mathrm{c}} \tag{7}$$

其中：k_{m} 为有机硅树脂热解过程中的导热系数；k_0 和 k_{c} 分别为有机硅树脂初始导热系数和有机硅树脂炭化后的导热系数。

中间态有机硅树脂的比热容为[16]

$$C_{\mathrm{p_m}}=F\cdot C_{\mathrm{p_0}}+(1-F)\cdot C_{\mathrm{p_c}} \tag{8}$$

其中：$C_{\mathrm{p_m}}$为有机硅树脂热解过程中的比热容；$C_{\mathrm{p_0}}$和$C_{\mathrm{p_c}}$为有机硅树脂初始比热容和有机硅树脂炭化后的比热容。

有机硅树脂总的质量损失由树脂热解逸出的气体和炭燃烧产生的气体两部分组成。在炭化烧蚀防热材料的烧蚀过程中，CO 是炭燃烧的唯一产物，几乎没有 CO_2 的产生[19-21]，而烧蚀温度尚未达到 SiO_2 的融化温度，故而 SiO_2 的蒸发和流失造成的质量损失也被忽略[22]。

$$\mathrm{O}+\mathrm{C(s)}\rightarrow\mathrm{CO} \tag{9}$$

$$\mathrm{O_2}+2\mathrm{C(s)}\rightarrow 2\mathrm{CO} \tag{10}$$

$$\dot{m}_{\mathrm{O}}=\rho_{\mathrm{e}}C_{\mathrm{O}}\sqrt{\frac{kT_{\mathrm{w}}}{2\pi m_{\mathrm{O}}}}\beta_{\mathrm{O}}\frac{M_{\mathrm{C}}}{M_{\mathrm{O}}} \tag{11}$$

$$\dot{m}_{\mathrm{O_2}}=2\rho_{\mathrm{e}}C_{\mathrm{O_2}}\sqrt{\frac{kT_{\mathrm{w}}}{2\pi m_{\mathrm{O_2}}}}\beta_{\mathrm{O_2}}\frac{M_{\mathrm{C}}}{M_{\mathrm{O_2}}} \tag{12}$$

其中：ρ_{e}环境气体的密度；T_{w} 为表面温度；k 为玻尔兹曼常数；$\dot{m}_i$为氧化反应消耗碳元素的质量流率，C_i 为质量分数；m_i 为物质的质量，M_i 为摩尔质量；i 为 O、O_2 和 C；β_{O}为 0.63 exp (–1 160–T_{w})，$\beta_{\mathrm{O_2}}$为 0.5，则热化学烧蚀中总的质量流率为

$$\dot{m}_{\mathrm{C}}=\dot{m}_{\mathrm{O}}+\dot{m}_{\mathrm{O_2}} \tag{13}$$

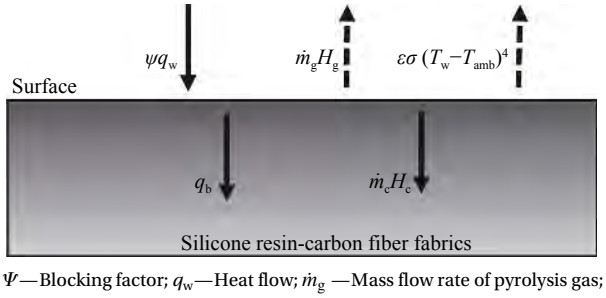
有机硅树脂约在 500 K 开始热解，产生大量气体。热解气体逸出量用如下方程来计算[17]：

$$\dot{m}_{\mathrm{g}}=a_{\mathrm{p}}f_{\mathrm{p}}\dot{m}_{\mathrm{z}} \tag{14}$$

其中：a_{p}为有机硅树脂的质量分数 (总量为 100)；f_{p}为有机硅树脂的气化百分数。

2.3 边界和计算条件

在有机硅树脂的表面，有热载荷加热、热解气体逸出吸热、炭燃烧对有机硅树脂的加热、有机硅树脂和环境交界面对流交换热等。由于环境气体对交界面的热辐射作用较小，本次计算未考虑，表面能量守恒关系如图 2 所示。



Ψ—Blocking factor; q_{w}—Heat flow; $\dot{m}_{\mathrm{g}}$ —Mass flow rate of pyrolysis gas; H_{g}—Decomposition enthalpy of silicone resin; ε—Surface emissivity of silicone resin; σ—Stephen-Boltzmann constant; T_{w}—Surface temperature of the silicone resin; T_{amb}—Ambient temperature; q_{b}—Heat flow into the interior of silicone resin; $\dot{m}_{\mathrm{c}}$—Mass flow rate of carbon combustion gas; H_{c}— Enthalpy of carbon combustion

图 2　烧蚀表面能量守恒

Fig. 2　Energy conservation of ablation surface

表面能量守恒关系式如下[16]：

$$q_{\mathrm{b}}=\Psi q_{\mathrm{w}}-\dot{m}_{\mathrm{g}}H_{\mathrm{g}}+\dot{m}_{\mathrm{c}}H_{\mathrm{c}}-\varepsilon\sigma(T_{\mathrm{w}}-T_{\mathrm{amb}})^4 \tag{15}$$

式中：q_{b}为进入有机硅树脂内部的热流；Ψ为阻塞因子；q_{w}为外部加热热流；H_{c}表示碳的热焓；ε 为有机硅树脂表面发射率；σ 为斯蒂芬-玻尔兹曼常数；T_{amb} 为环境温度。

http://fhclxb.buaa.edu.cn

阻塞因子数学表达式如下[23]：

$$\Psi = 1 - 0.58 \times \dot{m}_Z \left(\frac{h_{re}}{q_{cold}} \right) \tag{16}$$

此处将热阻塞气体考虑为层流效应，q_{cold}无质量引射时的热流密度，h_{re}为边界空气恢复焓，其数值为[23]

$$h_{re}=3\times10^{-5}\times q_w^2 - 146\times q_w + 2\times10^8 \tag{17}$$

$$q_w=q_{cold}\left(1-\frac{h_w}{h_{re}}\right) \tag{18}$$

h_w为有机硅树脂的壁焓，其数值为

$$h_w = 833.3T_w - 249\,990 \quad (300\ \text{K} \leqslant T_w \leqslant 1\,500\ \text{K}) \tag{19}$$

分别对有机硅树脂层、空腔层、碳纤织物层的几何模型进行三角形网格剖分，在有机硅树脂和空腔层及空腔层和碳纤织物层的交界处做网格细化处理。划分网格时为避免网格尺寸的突变，设置单元增长因子为1.1，保证网格尺寸由小到大的平滑过渡。其它材料物性参数如表1所示。

3　建立有机硅树脂-碳纤织物复合材料几何模型

有机硅树脂-碳纤织物复合材料烧蚀前、后的照片见图1，其三维几何尺寸见表2。每个数值均为测量10个不同部位取平均值得到，由于空腔层为椭圆形，其厚度由椭圆形等效为长方形得到。有机硅树脂受热后，热量主要经有机硅树脂的厚度方向传递到背面，而有机硅树脂在长度和宽度方向的热传导对背面温度影响较小。故在数学建模时只需考虑厚度方向的传质传热过程，为了简化计算过程，将几何模型简化为只有厚度和长度的二维图形并结合涂层织物烧蚀后的形貌，将几何模型分为原始树脂层，空腔层和织物层三部分，所建几何模型如图3所示。

表1　材料的物性参数

Table 1　Physical parameters of materials

Material attributes	Value
Ambient temperature, T_{amb}/K	290.15
Density of the carbon fibers, ρ_f/(kg·m^{-2})	796.18
Original density of the silicone resin, ρ_0/(kg·m^{-2})	1 223.40
Carbonized density of the silicone resin, ρ_c/(kg.m^{-2})	530.25
Thermal conductivity of the carbon fibers, k_f/[W·(m^2·K)$^{-1}$]	0.455 5
Thermal conductivity of the original silicone resin, k_0/[W·(m^2·K)$^{-1}$]	0.336
Thermal conductivity of the carbonized silicone resin, k_c/[W·(m^2·K)$^{-1}$]	1.280
Specific heat capacity of the carbon fibers, C_{pf}/[J·(kg·K)$^{-1}$]	3 739.4
Specific heat capacity of the original silicone resin, C_{p0}/[J·(kg·K)$^{-1}$]	1 554.91
Specific heat capacity of the carbonized silicone resin, C_{pc}/[J·(kg·K)$^{-1}$]	1 707.90
Specific heat capacity of pyrolysis gas, C_{pg}/[J·(kg·K)$^{-1}$]	2 103[24]
Specific heat capacity of carbon combustion gas, C_{pcg}/[J·(kg·K)$^{-1}$]	1 130[24]
Convection heat transfer coefficient, h/[W·(m^2·K)$^{-1}$]	5[16]
Surface emissivity of the silicone resin, ε_1	0.89[16]
Surface emissivity of the carbon fibers, ε_2	0.36[16]
Enthalpy of Pyrolysis of the silicone resin, H_g/(kJ·kg^{-1})	418.68[16]
Formation enthalpy of carbon monoxide, H_c/(kJ·kg^{-1})	130.6[24]
The pre-exponential factor, A/s^{-1}	1 400[24]
Decomposition activation energy of silicone resin, E/(kJ·mol^{-1})	71.14[16]
Reaction order, n	3[24]
Mass fraction of silicone resin, α_p	25%[17]
Percentage of silicone resin vaporization, f_p	13%[17]

表2　有机硅树脂-碳纤织物复合材料烧蚀前后尺寸参数

Table 2　Dimensional parameters of silicone resin-carbon fiber fabrics composite before and after ablation

	Before carbon fiber fabrics ablation	After carbon fiber fabrics ablation	Before silicone resin ablation	Cavity
Length/mm	110	103	110	103
Width/mm	110	103	110	103
Thickness/mm	0.20	0.20	1.47	1.26

http://fhclxb.buaa.edu.cn

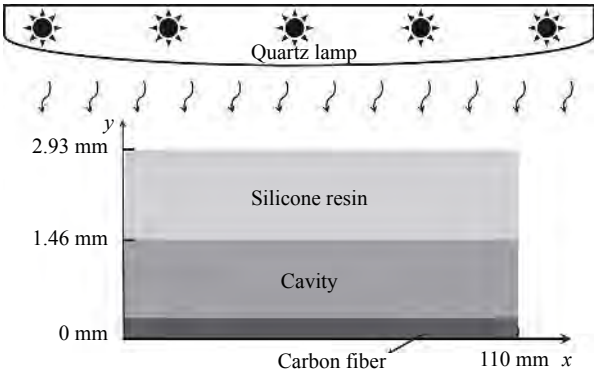


图 3　有机硅树脂-碳纤织物复合材料几何模型

Fig. 3　Geometric model of silicone resin-carbon fiber fabrics

4　结果分析

利用本文建立的有机硅树脂-碳纤织物复合材料在 400 kW/m^2 热流烧蚀下的数学模型，可以获得烧蚀过程中材料背面的温升曲线、树脂的热解速率及密度、热导率、比热容随烧蚀时间的变化曲线等参数。

4.1　模型验证

为验证该数学模型的准确性，利用石英灯烧蚀试验测试了有机硅树脂-碳纤织物复合材料的背面温度 (图 4)，并利用热重分析仪测试了有机硅树脂随温度升高的热裂解情况 (图 5)。

由图 4 可知，材料背面温升的模拟曲线与实测温升曲线随时间的变化趋势基本吻合。在 0~20 s 实测温度略高于预测温度，这可能是由于使用了烧蚀后的有机硅树脂-碳纤织物复合材料尺寸建立的二维几何模型，模型中空腔层的存在导致初始阶段模拟温度较低；而在 20~40 s 预测温度又高于

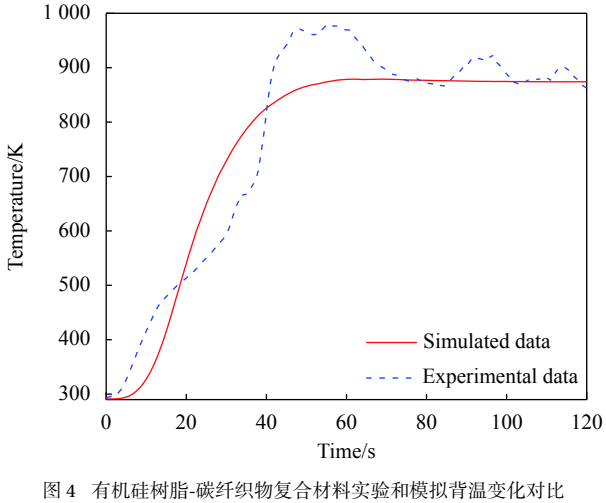


图 4　有机硅树脂-碳纤织物复合材料实验和模拟背温变化对比

Fig. 4　Comparison of experiment and simulation data of silicone resin-carbon fiber fabrics composite backside temperature change

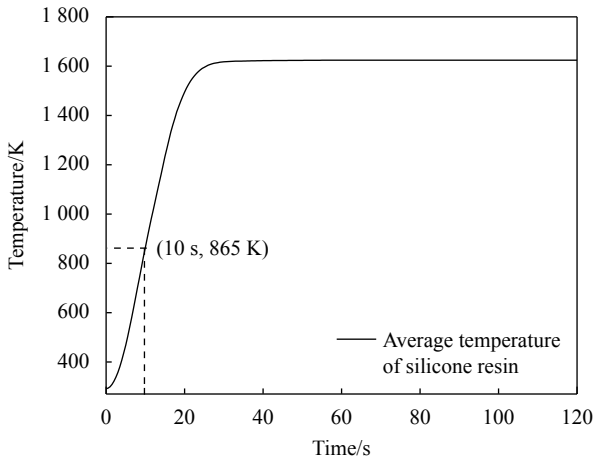


图 5　模拟的有机硅树脂-碳纤织物复合材料整体平均温度

Fig. 5　Simulated overall average temperature of silicone resin-carbon fiber fabrics composite

实验值，这可能是由于模型空腔尺寸在测量和等效过程中存在一定的误差。经计算，有机硅树脂-碳纤复合材料背面温升的模拟结果与试验值的相对误差为 7.3%。

图 5 为有机硅树脂-碳纤复合材料中有机硅树脂整体的平均温度随时间的变化曲线。可见有机硅树脂在 10 s 时平均温度为 865 K。图 6 热重分析显示有机硅树脂在 769 K 时热解速度最快。由此可见在有机硅树脂裂解最快时，二者温度接近，二者的温差是由于热失重的加热速率和石英灯烧蚀实验加热速率不同造成的。

为进一步验证有机硅树脂裂解气体成分，采用热重-质谱红外联合分析了气体成分并监测其浓度变化。图 7 为有机硅树脂的热解气体 FTIR 图谱随热裂解时间延长的变化图。分析可知 750 cm^{-1} 处的峰是—CH 的振动；1 088 cm^{-1} 处的峰是 C—O—C 的振动，并随着温度的增加峰值一直存在；1 753 cm^{-1}

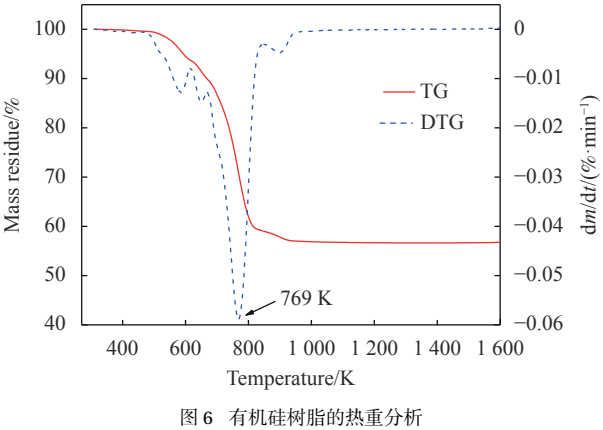


图 6　有机硅树脂的热重分析

Fig. 6　Thermogravimetric analysis of silicone resin

https://fhclxb.buaa.edu.cn

附近的峰是 C—O 的振动；2 175 cm^{-1} 处的峰属于 CO 的振动；2 361 cm^{-1} 的峰属于 CO_2 的振动，并随着温度的升高出现了第二次振动，这可能是由于裂解气体的燃烧产生了 CO_2；2 960 cm^{-1} 为烷烃的振动；3 750 cm^{-1} 处为—OH 的振动。综上判断，质谱监测 16、18、28、44 的相对分子量分别对应 CH_4、H_2O、CO 和 CO_2 气体。

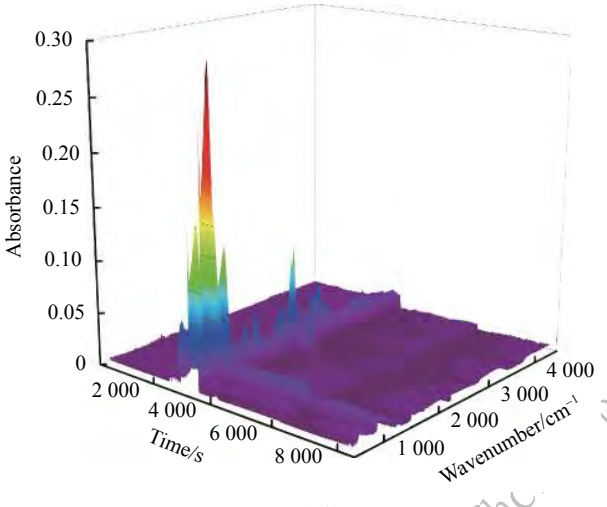


图 7　有机硅树脂裂解气体的 FTIR 3D 图谱

Fig. 7　3D FTIR spectrum of the pyrolysis gas of silicone resin

图 8 为热解气体的离子流强度随时间的变化图。可见前文假设的气体在有机硅树脂的热裂解过程中均会产生，其中 CO 在 3 200 s 左右出现了先下降后上升的过程，其下降是由于在有氧的环境下 CO 燃烧生成了 CO_2，而后由于有机硅树脂的大量裂解产生 CO 造成浓度再次上升，当裂解速度变慢，CO 浓度出现了再次下降。CO_2 的浓度在 4 500 s 后一直在缓慢上升，可能是由于 CO 在不断生成继而氧化为 CO_2，但是在热解过程中，CO 的含量始终高于 CO_2 两个数量级，因此炭燃烧的产物中忽略 CO_2 是合理的，说明此数学模型能够预测有机硅树脂-碳纤织物复合材料的热响应过程，可以采用此模型进行下一步分析。

4.2　热阻塞效应的影响

通过评价热阻塞效应对有机硅树脂-碳纤织物复合材料烧蚀过程的影响来探讨其对防热的贡献。造成热阻塞效应的引射气体主要来源于有机硅树脂热解和炭的燃烧。热阻塞效应的大小可以通过阻塞因子 (数值范围 0~1) 体现，当阻塞因子为 1 时没有热阻塞效应；当阻塞因子为 0 时热阻塞效应达到最大值，即所有外界热流均被阻挡进入有机硅树脂-碳纤织物复合材料内部。

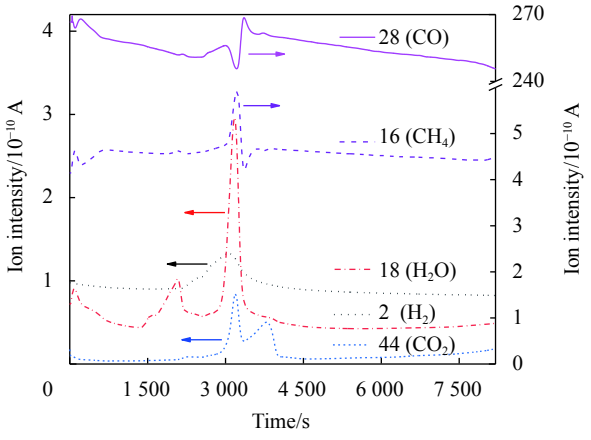


图 8　有机硅树脂热解气体离子流强度随时间的变化

Fig. 8　Change of ion intensity of silicone resin pyrolysis gas with time

有机硅树脂涂层的热解和炭燃烧产生的气体会直接造成阻塞因子的改变，从而影响热阻塞效应。将物质在单位时间内通过单位面积的质量称为质量通量，由有机硅树脂热解和炭燃烧产生气体的质量流率计算得到的质量通量随时间的变化情况见图 9。可知热解气体在 10 s 时达到了最大值 0.095 kg/m²·s，而后面急剧减小，在 40 s 时接近于 0 kg/m²·s，说明在 40 s 后的热阻塞效应完全来自于炭燃烧产生的气体。炭燃烧逸出的气体在开始烧蚀后一直增加，在 27 s 左右达到了最大值 0.0096 kg/m²·s。在 40 s 时有机硅树脂不再产生热解气体说明已经接近于热解完全，炭层在 27 s 后其自身的热容吸热及热阻塞效应与外界热载荷达到受热平衡，气体溢出量趋于稳定。由图 9 还可知，有机硅树脂热解产生气体远多于炭燃烧产生的气体，故而在整个烧蚀过程中热解气体对热阻

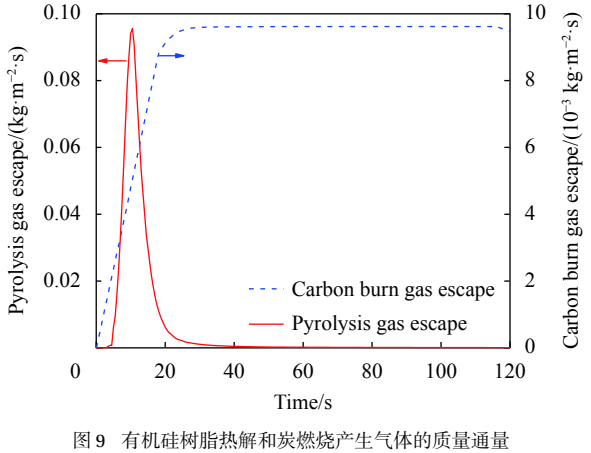


图 9　有机硅树脂热解和炭燃烧产生气体的质量通量

Fig. 9　Mass flux of gas produced by pyrolysis of silicone resin and carbon combustion

http://fhclxb.buaa.edu.cn

塞效应的作用更大。

有机硅树脂-碳纤织物复合材料烧蚀过程中的阻塞热流和阻塞因子随时间的变化情况见图 10。阻塞因子和阻塞热流随着时间的延长呈现先减小后增大最后趋于稳定的趋势。在 10 s 时，阻塞因子达到最小值 0.696，即此时热阻塞效应达到最大值，减少了 121.6 kW/m^2 的热流进入有机硅树脂-碳纤织物复合材料内部。在 20 s 以后，有机硅树脂热解产生的引射气体开始减少，但是炭燃烧产生引射气体造成热阻塞效应一直存在，并且持续减少 8.8~9.6 kW/m^2 的热流进入有机硅树脂-碳纤织物复合材料内部。通过将阻塞热流对时间积分得知，在 120 s 加热过程中，热阻塞效应阻挡了 1 968 kW/m^2 的热流向内部传递，占总热载荷 4.1%。说明热阻塞效应是烧蚀材料防热中不容忽视的一个因素。

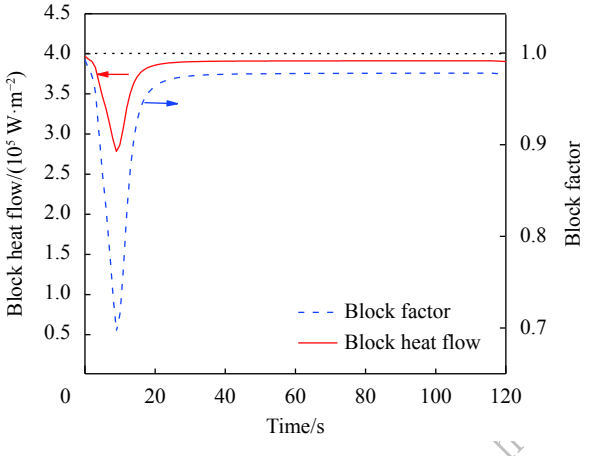


图 10　阻塞热流和阻塞因子随时间的变化情况

Fig. 10　Changes in block heat flow and block factor over time

图 11~13 为有机硅树脂的密度、导热系数及比热容在 Y 轴方向上梯度变化。有机硅树脂的密度、热导率和比热容的曲线若在某个位置的斜率越大，说明该位置树脂的热物性参数变化大；相邻两个时间点对应的热物性曲线距离越远，说明在该段时间内有机硅树脂的热物性变化越大。在前 10 s 三个热物性参数变化均不明显，这是由于有机硅树脂-碳纤织物复合材料遇热后需要一定的热解反应时间。在 10 s 后，有机硅树脂温度逐渐升高，三个热物性参数在厚度方向上已经发生了微弱的变化，随着加热时间的延长，热物性参数相差越来越大，这个差值在 30 s 左右达到最大后缩小，在 50 s 以后不再明显。

当不考虑热阻塞效应预测时，热物性参数相较于其它两项在 20 s 后有明显差异，在 30 s 时三者之间差距达到最大。根据前文分析，气体的逸出集中在 0~30 s，故这段时间热阻塞效应明显，

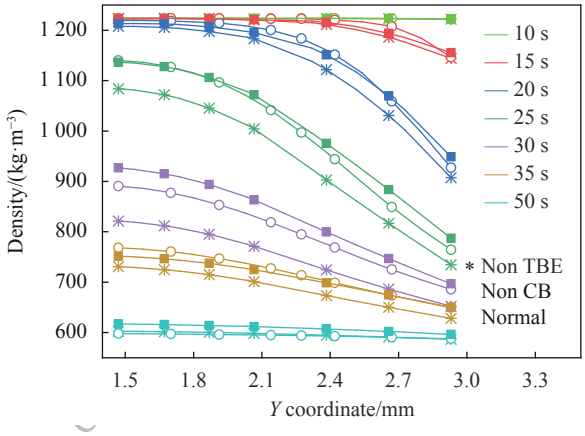


图 11　有机硅树脂的密度在 Y 轴方向上梯度变化

Fig. 11　Changes in density of silicone resin in the Y-axis direction

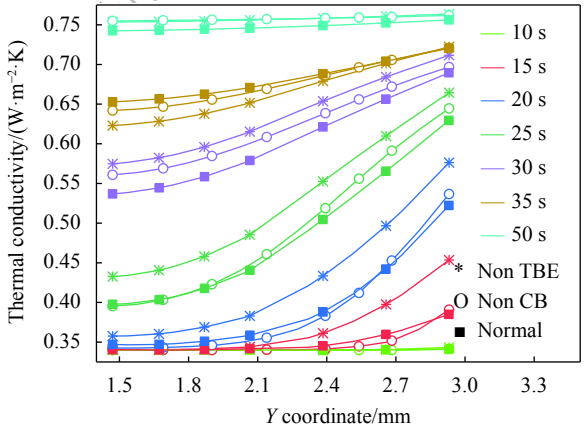


图 12　有机硅树脂的导热系数在 Y 轴方向上梯度变化

Fig. 12　Changes in thermal conductivity of silicone resin in the Y-axis direction

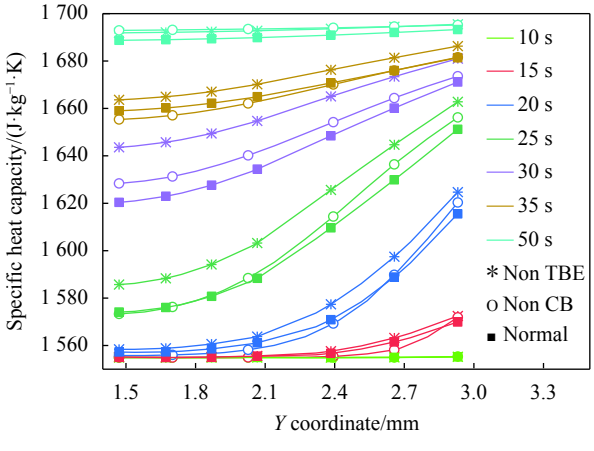


图 13　有机硅树脂的比热容在 Y 轴方向上梯度变化

Fig. 13　Changes in specific heat capacity of silicone resin in the Y-axis direction

热物性参数差距较大，在 30 s 后热阻塞效应才开始减少，参数之间的差距又逐步缩小。未考虑热阻塞效应分别对密度、导热系数、比热容造成 9.83%、5.38%、1.11% 的误差，炭燃烧作用对热物性参数的影响较小，这是由于炭燃烧造成的热阻塞效应较小，且其燃烧产生的热量也会抵消热阻塞效应的降温作用。

不考虑炭燃烧作用预测时，在 20 s 左右时开始和其它两项出现明显差异，是由于此时有机硅树脂热解造成炭含量增加，其燃烧产生的热量和引射气体逸出造成的热阻塞效应也逐步凸显出来。在 50 s 后，整个有机硅树脂已经接近炭化完全，热物性参数基本不再变化。未考虑炭燃烧作用分别对密度、导热系数、比热容造成 6.57%、3.11%、0.41% 的误差。

有机硅树脂-碳纤织物复合材料的背面温度是评价有机硅树脂-碳纤织物复合材料防热性能的一个关键指标。在不考虑热阻塞效应、不考虑炭燃烧作用和两者都考虑的情况下模拟的有机硅树脂-碳纤织物复合材料背面温升曲线如图 14 所示。不考虑热阻塞效应和不考虑炭燃烧作用的背温一直高于二者都考虑的背温，说明热阻塞效应和炭燃烧作用均会造成背温降低。在 30 s 前不考虑热阻塞效应的背温高于不考虑炭燃烧作用，30 s 后不考虑炭燃烧作用的背温却高于不考虑热阻塞效应的背温。这是由于 30 s 前热阻塞效应明显，造成了温度显著降低，30 s 后有机硅树脂热解气体造成的热阻塞效应不明显，而炭燃烧产生的热量抵消了一部分其燃烧产生引射气体造成的热阻塞效应，故在 30 s 后，背温开始大于不考虑热阻塞时的背温。在 60 s 后，热流的加热和树脂的散热趋于稳定，有机硅树脂-碳纤织物复合材料的背温趋于稳定。

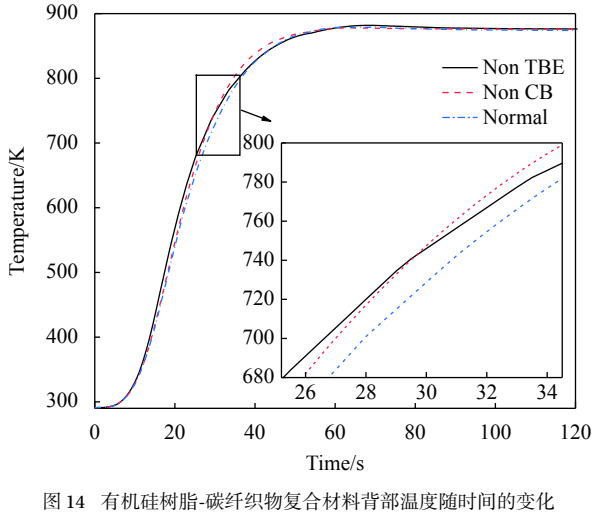


图 14　有机硅树脂-碳纤织物复合材料背部温度随时间的变化

Fig. 14　Changes in backside temperature of silicone resin-carbon fiber fabrics composite over time

在防热材料的设计生产中，有机硅树脂热解和炭燃烧逸出的气体主要通过增大逸出速率和延长逸出时间来实现。为探讨其作用的显著性，将模型中有机硅树脂的逸出气体质量流率增大 2、4、6、8、10 倍；将有机硅树脂的逸出气体时间延长 1、2、3、4、10 倍，得到有机硅树脂-碳纤织物复合材料的背温如图 15~16 所示。可见随着逸出气体的质量流率倍数的增加，曲线间距离增大，说

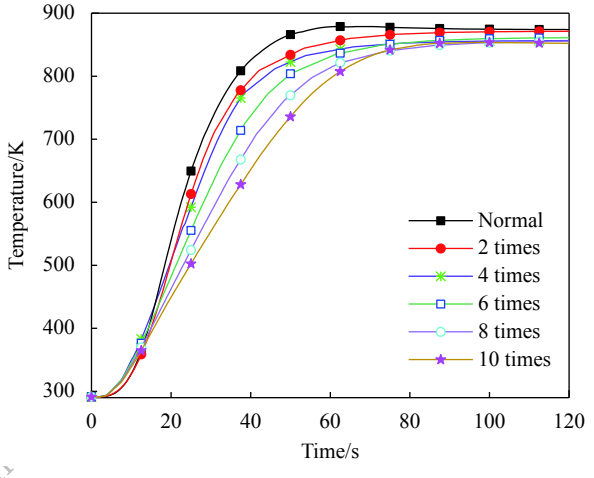


图 15　有机硅树脂-碳纤织物复合材料背面温度随逸出气体质量流率的变化

Fig. 15　Changes of the backside temperature of the silicone resin-carbon fiber fabric composite material with the mass flow of the pyrolysis gas

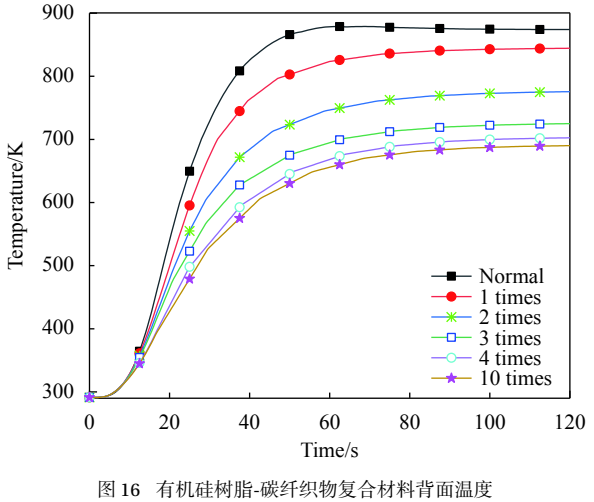


图 16　有机硅树脂-碳纤织物复合材料背面温度随延长气体逸出时间的变化

Fig. 16　Change of back temperature of silicone resin-carbon fiber fabric composite with prolonged gas escape time

https://fhclxb.buaa.edu.cn

明背温降低速度加快；而随着气体逸出时间的延长，曲线间距离减小，说明背温降低速度变慢。二图对比可知，增加气体质量流率在 60 s 后温度仍有上升趋势，而延长气体逸出时间速度在 60 s 后温度趋于稳定，并且最终温度远低于同倍数增大气体质量流率的背温，说明延长气体逸出时间可以得到更好的防热效果。故而在设计有机硅树脂防热材料时，应将重点放在如何延长有机硅树脂的气体逸出时间上。

5 结 论

(1) 基于能量和质量的守恒方程，计算了有机硅树脂的热响应和体积烧蚀行为，预测了有机硅树脂-碳纤织物复合材料在 400 kW/m^2 的热流环境下的背面温度，模拟背温与石英灯烧蚀实验背温较为吻合；有机硅树脂在 400 kW/m^2 下烧蚀 10 s 时热解速率最快，此时树脂内平均温度为 865 K，而热重曲线显示有机硅树脂在 769 K 的热失重速率最快，二者温度比较接近；

(2) 有机硅树脂在 10 s 时，阻挡了 121.6 kW/m^2 的热流进入有机硅树脂-碳纤织物复合材料内部。整个烧蚀过程热阻塞效应减少了向内部传递 4.1% 总热流；

(3) 热阻塞效应对有机硅树脂密度、比热容、导热系数的预测均有一定影响，其中对密度的影响最大，可达 9.83%；

(4) 有机硅树脂-碳纤织物复合材料在 400 kW/m^2 的热流烧蚀下，有机硅树脂热解产生的引射气体对热阻塞效应的贡献较多，炭燃烧产生的引射气体贡献较少；

(5) 同倍数增加有机硅树脂的逸出气体质量流率和延长气体逸出时间时，延长有机硅树脂气体逸出时间可以获得更好的防热效果。

参考文献：

[1] HE Chen, LI Boqian, REN Ying, et al. How the crosslinking agent influences the thermal stability of RTV phenyl silicone rubber[J]. Materials，2019，12(1)：88.

[2] CHEN W, ZENG X. Synergistic effect and mechanism of platinum catalyst and nitrogen-containing silane on the thermal stability of silicone rubber[J]. Thermochim Acta，2016，632：1-9.

[3] 李霞. 热防护有机硅耐高温涂料研究[D].北京： 航天动力技术研究院, 2015.
LI Xia. Research on thermal protection organosilicon high temperature coating[D]. Beijing: Academy of Aerospace Soild Propulsion Technology, 2015(in Chinese).

[4] 李伟, 方国东, 李玮洁, 等. 碳纤维增强复合材料微观烧蚀行为数值模拟[J]. 力学学报, 2019, 51(3)：835-844.
LI Wei, FANG Guodong, LI Weijie, et al. Numerical simulation of micro-ablation behavior for carbon fiber reinforced composites[J]. Chinese Journal of Theoretical and Applied Mechanics，2019，51(3)：835-844(in Chinese).

[5] GUO J, HUANG J, HUANG H M, et al. Novel formula for pyrolysis rate of charring materials under different heating rates[J]. Acta Astronaut，2020，171：352-358.

[6] BETHE H A, ADAMS M C A. Theory for the ablation of glassy materials[J]. Journal of the Aero/Space Sciences，1959，26(6)：321-328, 350.

[7] HIDALDO H. Ablation of glassy material around blunt bodies of revolution[J]. Journal of American Rocket Society，1960，30(9)：806-814.

[8] HYO K A, CHUL P T, KEISUKE S. Dynamics of pyrolysis gas in charring materials ablation[C]//36th AIAA Aerospace Sciences Meeting and Exhibit. United States, Reno: American Institute of Aeronautics and Astronautics, Inc, 1998: 165.

[9] MOHAMMADIUN H, MOHAMMADIUN M. Numerical modeling of charring material ablation with considering chemical-reaction effects[J]. Mass Transfer and Surface Heat Transfer，2013，38(9)：2533-43.

[10] 杨德军, 李旭东. 碳/碳复合材料烧蚀热响应的数值分析[J]. 化工新型材料, 2013, 41(10)：79-81.
YANG Dejun, LI Xudong. Numerical analysis of ablation thermal response of carbon/carbon composites[J]. New Chemical Materials，2013，41(10)：79-81(in Chinese).

[11] 严旭, 王洪波, 范新中, 等. 硅橡胶基防热涂层动态烧蚀行为及机理研究[J]. 宇航学报, 2020(5)：617-623.
YAN Xu, WANG Hongbo, FAN Xinzhong, et al. Study on dynamic ablative behavior and mechanism of silicone rubber based thermal protective coating[J]. Journal of Astronautics，2020(5)：617-623(in Chinese).

[12] 朱燕伟, 孟松鹤, 易法军, 等. 碳/酚醛复合材料烧蚀行为预报方法[J]. 复合材料学报, 2016, 33(5)：984-990.
ZHU Yanwei, MENG Songhe, YI Fajun, et al. Forecasting method for ablation behaviors of carbon/phenolic composites[J]. Acta Materiae Compositae Sinica，2016，33(5)：984-990(in Chinese).

[13] LI W J, HUANG H M, TIAN Y, et al. Nonlinear analysis on thermal behavior of charring materials with surface ablation[J]. International Journal of Heat and Mass Transfer，2015，84：245-52.

[14] 时圣波, 梁军, 刘志刚, 等. 高硅氧/酚醛复合材料烧蚀环境下的吸热机理[J]. 固体火箭技术, 2013, 36(1)：113-118.

https://fhclxb.buaa.edu.cn

SHI Shengbo, LIANG Jun, LIU Zhigang, et al. Endothermic mechanism of silica/phenolic composite under ablative environment[J]. Journal of Solid Rocket Technology, 2013, 36(1): 113-118(in Chinese).

[15] LI W, ZHANG J, FANG G D, et al. Evaluation of numerical ablation model for charring composites[J]. Science China Technological Sciences, 2019, 62(8): 1322-1330.

[16] ZHENG Z R, ZHI W, MAO K Z, et al. Numerical analysis of ablative behavior of silicone resin coated carbon fabric[J]. Pigment and Resin Technology, 2020, 50(1): 66-73.

[17] 国义军, 石卫波, 曾磊, 等, 高超声速飞行器烧蚀防热理论与应用[M]. 北京: 科学出版社, 2019.
GUO Yijun, SHI Weibo, ZENG Lei, et al. Mechanism of ablative thermal protection applied to hypersonic vehicles[M]. Beijing: Science Press, 2019(in Chinese).

[18] 张拜, 李旭东. 碳/酚醛防热复合材料烧蚀行为的数值模拟[J]. 复合材料学报, 2018, 35(10): 2786-2792.
ZHANG Bai, LI Xudong. Numerical simulation of ablation behavior of carbon/phenolic thermal protection system composite[J]. Acta Materiae Compositae Sinica, 2018, 35(10): 2786-2792(in Chinese).

[19] MEND S H, ZHOU Y J, XIE W H, et al. Multiphysics coupled fluid/thermal/ablation simulation of carbon/carbon composites[J]. J Spacecraft Rockets, 2016, 5(5): 930-935.

[20] PENG Lina, HE Guoqiang, LI Jiang, et al. Effect of combustion gas mass flow rate on carbon/carbon composite nozzle ablation in a solid rocket motor[J]. Carbon, 2012, 50(4): 1554-1562.

[21] CHEN Y K, MILOS F S. Navier-Stokes solutions with finite rate ablation for planetary mission earth reentries[J]. Journal of Spacecraft & Rockets, 2005, 42: 961-970.

[22] ZHANG B, LI X D. Numerical simulation of thermal response and ablation behavior of a hybrid carbon/carbon composite[J]. Applied Composite Materials, 2018, 25(3): 675-688.

[23] GUO J, HUANG H M, XU X L. Protective effect of pyrolysis gases combustion against surface ablation under different mach numbers[J]. Acta Astronaut, 2020, 166: 209-17.

[24] 张拜. 防热材料烧蚀行为和热响应的数值仿真研究[D]. 兰州: 兰州理工大学, 2019.
ZHANG Bai. Numerical simulation on ablation behavior and thermal response of thermal protection materials[D]. Lanzhou: Lanzhou University of Technology, 2019(in Chinese).

https://fhclxb.buaa.edu.cn

复合材料学报
Acta Materiae Compositae Sinica

第 38 卷 第 9 期 9 月 2021 年
Vol. 38 No. 9 Sep 2021

DOI：10.13801/j.cnki.fhclxb.20201207.001

ZIF-8-SiO_2 的制备及其对 U(VI) 的吸附

樊元睿，张炜，陈元涛*，覃建娴
（青海师范大学 化学与化工学院，西宁 810008）

摘 要：以沸石咪唑酯骨架结构材料 ZIF-8 及硅酸四乙酯 (TEOS) 为原料制备 ZIF-8-SiO_2 复合材料，并采用 XRD、SEM、EDS 等方法对 ZIF-8-SiO_2 的结构及吸附 U(VI) 前后的形貌进行表征，结果表明 ZIF-8-SiO_2 成功制备且对 U(VI) 具有良好的吸附作用。以静态吸附实验，分别考察了 pH 值、时间、温度、溶液初始铀浓度、盐浓度及超高压环境等对 ZIF-8-SiO_2 吸附性能的影响。由实验结果可得，在初始浓度为 80 mg·L^{-1} 时，25℃下 ZIF-8-SiO_2 对 U(VI) 的最大实际吸附量为 498 mg·g^{-1}，根据 Langmuir 模型拟合结果分析得出，ZIF-8-SiO_2 对 U(VI) 的理论吸附量最高可达 678.5 mg·g^{-1}，且在 200~500 MPa 范围内，压强越高越有利于吸附。通过 FTIR、XPS 等方法对 ZIF-8-SiO_2 吸附铀酰离子前后的结构进行分析，探究该吸附过程中可能存在的吸附机制。

关键词：ZIF-8-SiO_2；复合材料；铀处理；吸附法；高压模拟
中图分类号：O643.19 **文献标志码**：A **文章编号**：1000-3851(2021)09-3056-09

ZIF-8-SiO_2 and adsorption on U(VI)

FAN Yuanrui , ZHANG Wei , CHEN Yuantao* , QIN Jianxian
(College of Chemistry and Chemical Engineering, Qinghai Normal University, Xining 810008, China)

Abstract: Zeolite imidazole ester framework structure material ZIF-8 and TEOS were used to prepare ZIF-8-SiO_2 composite, the structure of ZIF-8-SiO_2 and the morphology before and after adsorption of U(VI) were characterized by XRD, SEM, EDS. And the results show that ZIF-8-SiO_2 is successfully prepared and has a good adsorption effect on U(VI). The effects of pH value, time, temperature, initial uranium concentration and salt concentration on the adsorption performance of ZIF-8-SiO_2 were investigated by static adsorption experiments. According to the experimental results, when the initial concentration is 80 mg·g^{-1}, the maximum actual adsorption capacity of ZIF-8-SiO_2 on U(VI) at 25℃ is 498 mg·g^{-1}, and according to the analysis of Langmuir model fitting results, the theoretical adsorption capacity of the material on U(VI) is up to 678.5 mg·g^{-1}. And in the range of 200~500 MPa, the higher the pressure, the better the adsorption. FTIR and XPS were used to characterize the structure of the material before and after uranylion adsorption, to explore the possible adsorption mechanism during the adsorption process.

Keywords: ZIF-8-SiO_2; composite materials; uranium processing; adsorption method; high pressure simulation

近年来，核电技术的应用和发展促进了科学家对铀的关注[1]，为此世界各国对铀资源进行大力开发和研究[2-3]，但伴随产生了大量具放射性的含铀废水[4-5]，严重威胁了环境及人的身体健康[6]。如何既清洁又高效地处理含铀废水，成为当今研究的热点[7]。

目前，处理废水常用方法主要有吸附法、膜分离法、离子交换法、化学沉淀法、电化学法等[8]，吸附法以其较高去除率和较低能耗得到推崇[9-10]。同时，相继有报道指出利用金属有机框架材料 (MOF) 吸附剂处理含铀废水是一种简单又清洁的方法[11]，同时具有良好的操作优势和吸附效率[12]。Wu 等[13] 制备出棒状 MOF-5 材料，并通过对其吸附铀时平热力学、动力学等研究，得出最大吸附

收稿日期：2020-09-17；录用日期：2020-11-30；网络首发时间：2020-12-08 16:15:46
网络首发地址：https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20201207.001
基金项目：国家自然科学基金 (21667024)
通信作者：陈元涛，博士，教授，博士生导师，研究方向为盐湖自然资源循环与利用研究 E-mail: chenyt@qhnu.edu.cn

引用格式：樊元睿，张炜，陈元涛，等. ZIF-8-SiO_2 的制备及其对 U(VI) 的吸附 [J]. 复合材料学报，2021，38(9)：3056-3064.
FAN Yuanrui, ZHANG Wei, CHEN Yuantao, et al. ZIF-8-SiO_2 and adsorption on U(VI) [J]. Acta Materiae Compositae Sinica, 2021, 38(9): 3056-3064(in Chinese).

https://fhclxb.buaa.edu.cn

量约为 237 mg·g^{-1}，但 MOF-5 在水中较低的稳定性，成为其处理含铀废水规模化操作的障碍。Zhang 等[14] 用聚吡咯修饰负载 FeO 的氧化石墨烯，其对 U(VI) 的最大吸附量为 216.1mg·g^{-1}，因该材料制备工艺复杂，经济成本较高，并不适合大量开发。Liu 等[15] 将 MIL-101(Cr) 金属有机骨架经四乙烯五胺功能化，可有效去除废水中的铀 (VI)，吸附量可达 350 mg·g^{-1}，但制备材料成本较高，经济优势不明显。从目前研究现状发现，传统单一的 MOF 材料对 U(VI) 的吸附量较低，且成本较高。因此，研究一种具有较大吸附量、制备工艺简单、且价格低廉特征的材料用来从废水中提取 U(VI) 具有重要的现实意义。

本研究用具有优良耐酸碱性[16] 的沸石咪唑酯骨架结构材料 ZIF-8 及硅酸四乙酯 (TEOS) 制备 ZIF-8-SiO_2 复合材料。以硝酸铀酰溶液模拟含铀废水，ZIF-8- SiO_2 做吸附剂，吸附处理溶液中的铀酰离子。调节溶液初始 pH 值、初始浓度、温度、吸附时间、盐浓度、压强等条件，以静态吸附实验，用相关吸附模型拟合实验结果，分别探究 ZIF-8-SiO_2 单位吸附量的影响因素及可能存在的吸附机制，为进一步从水环境中提取铀，实现核废料中铀的再利用奠定充分的基础。

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

试剂：硝酸铀酰 (分析纯，湖北楚盛威化工有限公司)，硝酸镁 (分析纯，天津市凯信化学工业有限公司)，硝酸钙 (分析纯，北京化工厂)，硝酸钠 (分析纯，天津市化学试剂三厂)，氨水 (25%~28%，白银良友化学试剂有限公司)，硅酸四乙酯 (98%，阿拉丁试剂)，2-甲基咪唑 (98%，萨恩化学技术有限公司)。

1.2 ZIF-8- SiO_2 与储备液的制备

1.2.1 ZIF-8- SiO_2 的制备

ZIF-8 的制备[17]：取 0.15g $Zn(NO_3)_2{\cdot}6H_2O$ 溶解在 40 mL 甲醇中配制成溶液 A，取 0.33 g 2-甲基咪唑溶解在 40 mL 甲醇中配制成溶液 B，将溶液 B 缓慢滴加至溶液 A 中，混合液在室温条件下搅拌 24 h 后，离心分离所得沉淀，将沉淀物用无水甲醇洗涤数次以除去未反应的 $Zn(NO_3)_2{\cdot}6H_2O$ 与 2-甲基咪唑。最后，经过 60℃ 过夜干燥后得到白色产物即为 ZIF-8。

ZIF-8-SiO_2 的制备[18]：取 0.4 g ZIF-8 分散在 100 mL 乙醇溶液中，经 10 min 超声混匀后，加入 25 mL 蒸馏水，用 $NH_3{\cdot}H_2O$ 调节 pH 值至 11，缓慢滴加 1 mL 硅酸四乙酯，搅拌 10 h，离心收集沉淀，用蒸馏水和乙醇洗涤数次，最后 60℃ 过夜干燥即得 ZIF-8-SiO_2。

1.2.2 铀储备液

取 2.110 g 硝酸铀酰置于 500 mL 容量瓶中，用去离子水配置 2 000 mg·L^{-1} 的 U(VI) 储备液备用。

1.3 实验方法

实验中所用溶液均由 2 000 mg·L^{-1} 的铀储备液稀释而得，用 1 mol·L^{-1} 的 HNO_3 和 NaOH 调节溶液初始 pH 值 (pH 计 (FE28-Standard，上海梅特勒-托利多仪器))。置于恒温摇床 (IKA/KS4000，德国 IKA) 充分震荡吸附，取吸附后上清液用 0.45 μm 水系滤膜过滤，通过用电感耦合等离子体 (ICPE-9000，日本岛津) 测量溶液中铀元素剩余浓度，计算吸附量。高压模拟实验中采用超高压食品处理装置 (HPP 600 MPa/5 L，包头科发) 模拟高压环境，保压吸附 3 h 后取上清液过滤测量剩余浓度，计算吸附量。

1.3.1 溶液初始 pH 值对 ZIF-8-SiO_2 吸附 U(VI) 的影响

取 8 份 50 mg·L^{-1} 的含铀溶液，调节不同溶液初始 pH 值，分别加入 5 mg ZIF-8-SiO_2，25℃ 震荡吸附 12 h。

1.3.2 溶液初始浓度对 ZIF-8-SiO_2 吸附 U(VI) 的影响及等温吸附模型

配制不同浓度梯度的含铀溶液，调节溶液初始 pH 值至最佳，加入 5 mg ZIF-8-SiO_2，25℃ 震荡吸附 12 h。

1.3.3 吸附时间对 ZIF-8-SiO_2 吸附 U(VI) 的影响及吸附动力学

配制浓度为 50 mg·L^{-1} 的含铀溶液 300 mL，pH 值为 4.0，取 30 mg ZIF-8-SiO_2，25℃ 震荡吸附 12 h，在吸附进行至不同时间时取 3 mL 上清液测量剩余浓度。

1.3.4 温度对 ZIF-8-SiO_2 吸附 U(VI) 影响及吸附热力学

配制 3 组 50 mL 浓度为 50 mg·L^{-1} 的含铀溶液，计算 5 mg ZIF-8-SiO_2 在 25℃、35℃、45℃ 条件下对 U(VI) 吸附量。

1.3.5 盐浓度对 ZIF-8-SiO_2 吸附 U(VI) 的影响

以 $Ca(NO_3)_2$、$Mg(NO_3)_2$、$NaNO_3$ 溶液模拟不同盐浓度。配制 pH 值为 4.0、50 mg·L^{-1} 铀酰溶液

https://fhclxb.buaa.edu.cn

50 mL，分别含 0.05 mol·L^{-1}、0.1 mol·L^{-1}、0.2 mol·L^{-1} Ca^{2+}、Mg^{2+}和 Na^{+}浓度，设置空白对照组，各加入 5 mg ZIF-8-SiO_2。

1.3.6　压强对 ZIF-8-SiO_2 吸附 U(VI) 的影响

配制 50 mg·L^{-1}、pH=4.0 的含铀溶液 50 mL，取 5 mg ZIF-8-SiO_2，在不同压力条件下保压吸附 3 h，模拟海底高压下 ZIF-8-SiO_2 对铀的吸附作用。

1.4　表征

用 X 射线衍射 (XRD-6000，日本岛津) 对 ZIF-8-SiO_2 的相和晶型进行表征，用扫描电子显微镜 (SEM)(KYKY-EM3200，中科科仪) 观察其表面，同时用能谱仪 (EDS) 对吸附后 ZIF-8-SiO_2 的组成进行鉴定，用傅里叶变换红外光谱仪 (IRSpirit，日本岛津) 表征 ZIF-8-SiO_2 吸附前后基团，用 X 射线光电子能谱 (XPS, Thermo Scientific K-Alpha) 测量分析吸附剂的表面组成和化学状态。

2　结果与分析

2.1　ZIF-8-SiO_2 结构表征

图 1 为 ZIF-8、SiO_2、ZIF-8-SiO_2 的 XRD 图谱。ZIF-8 图谱与文献 [19] 报道一致，在 7.4°、10.5°、12.9°、14.8°、16.6°、18.1°等位置有主要特征峰出现，表明 ZIF-8 成功合成。ZIF-8-SiO_2 图谱中，23° 附近出现的衍射峰标记为固体 SiO_2 的特征峰，其余标记为 ZIF-8 的衍射峰[20]。

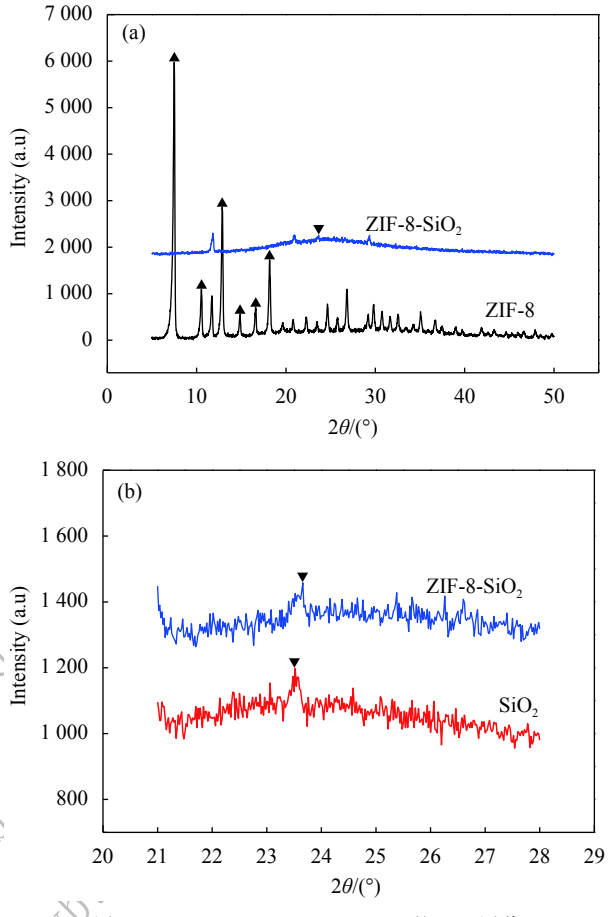


图 1　ZIF-8、ZIF-8-SiO_2 (a)，SiO_2 (b) 的 XRD 图谱

Fig. 1　XRD patterns of ZIF-8, ZIF-8-SiO_2 (a) and SiO_2 (b)

图 2 为 ZIF-8-SiO_2 吸附 U(VI) 前后 SEM 图像。可以看出，ZIF-8-SiO_2 为表面光滑的球状，吸附后 ZIF-8-SiO_2 发生明显变化，表面粗糙且成柱状，推测是由于 U(VI) 的引入破坏了 ZIF-8-SiO_2 原有的结构所致。由元素扫描和 EDS 图谱 (图 3) 可以看出，ZIF-8-SiO_2 在吸附后，铀元素均匀较分布，最高含量达到 61.2%。证明 ZIF-8-SiO_2 对 U(VI) 有吸附作用。

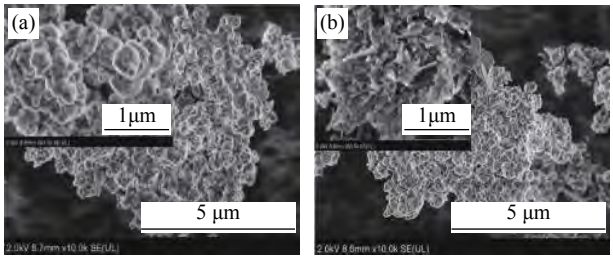


图 2　ZIF-8-SiO_2 吸附 U(VI) 前后的 SEM 图像

Fig. 2　SEM images of before and after U(VI) adsorption of the ZIF-8-SiO_2 ((a) Before; (b) After)

2.2　吸附实验

2.2.1　溶液初始 pH 值对 ZIF-8-SiO_2 吸附 U(VI) 的影响

图 4 为溶液初始 pH 值对 ZIF-8-SiO_2 吸附 U(VI) 的影响曲线。可以看出，ZIF-8-SiO_2 对 U(VI) 的吸附效果随 pH 值的增大先迅速增大至最高吸附量 (pH=4.0，202 mg·g^{-1}) 后急剧下降，最终在 pH 值为 6~10 区间内基本保持稳定。图 5 为不同 pH 值水溶液中 U(VI) 的存在形态[21]。可以看出，pH 值较小时，溶液中 H^{+}过多，易与 U(VI) 形成竞争吸附，导致吸附能力降低。pH 值为 4 时，U(VI) 的存在形态主要为 UO_2^{2+}，易于 ZIF-8-SiO_2 表面活性基团结合。当 pH 值逐渐增大时，正价态的铀酰离子减少，存在形态主要为负价态，ZIF-8-SiO_2 上的活性位点难以与其接触，且溶液中的 OH^{-}与之竞争吸附，导致 ZIF-8-SiO_2 在较高的溶液 pH 值环境下吸附量大大降低[22]。因此溶液初始 pH=4 为 ZIF-8-SiO_2 吸附 U(VI) 的最佳 pH 值，并将此结果用于以下吸附实验。

ZIF-8-SiO_2 对 U(Ⅵ) 的单位吸附量计算公式如下所示[23]:

https://fhclxb.buaa.edu.cn

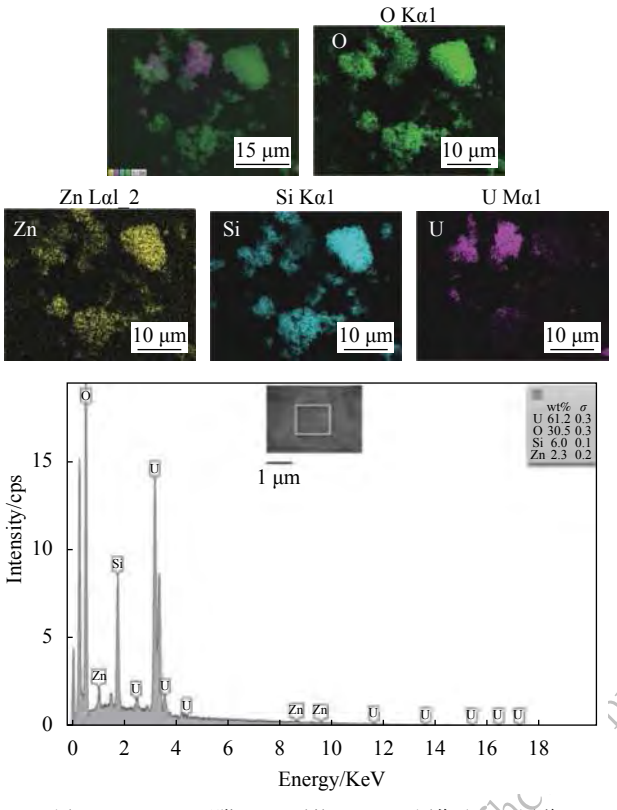


图 3 ZIF-8-SiO_2 吸附 U(VI) 后的 Mapping 图像及 EDS 图谱

Fig. 3 Mapping images and EDS patterns of ZIF-8-SiO_2 after U(VI) adsorption

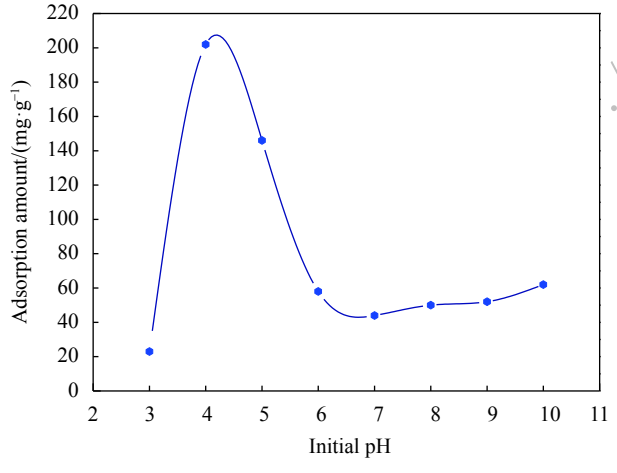


图 4 溶液初始 pH 值对 ZIF-8-SiO_2 吸附 U(VI) 的影响曲线

Fig. 4 Influence curve of initial pH of solution on adsorption U(VI) of ZIF-8-SiO_2

$$q_t = \frac{C_0 - C_t}{m} V \tag{1}$$

$$C_s = \frac{C_0 - C_e}{m} V \tag{2}$$

$$Y = \frac{C_0 - C_e}{C_0} \times 100\% \tag{3}$$

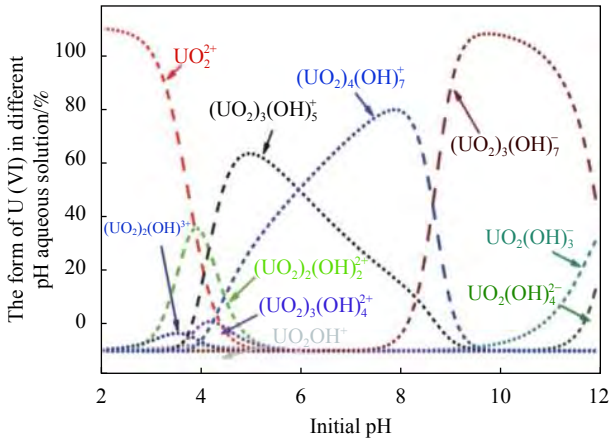


图 5 不同 pH 值水溶液中 U(VI) 的形态

Fig. 5 Form of U(VI) in different pH aqueous solution (%)

式中：q_t 为 t 时 ZIF-8-SiO_2 对 U(VI) 单位吸附量 ($mg \cdot g^{-1}$)；溶液中 U(VI) 初始浓度和 t 时刻的浓度分别为 C_0 和 C_t ($mg \cdot L^{-1}$)；C_e 为 ZIF-8-SiO_2 对 U(VI) 吸附平衡后 U(VI) 的浓度 ($mg \cdot L^{-1}$)；平衡时单位吸附量为 C_s ($mg \cdot g^{-1}$)；V 为含铀溶液体积 (L)；m 为投加 ZIF-8-SiO_2 的质量 (mg)；Y 为 U(VI)的吸附率。

2.2.2 溶液初始浓度对 ZIF-8-SiO_2 吸附 U(VI) 的影响及等温吸附模型

采用 Langmuir (式 (4)) 及 Freundlich (式 (5)) 方程拟合描述 ZIF-8-SiO_2 对铀酰离子在 25℃ 时的吸附行为：

$$\frac{C_e}{C_s} = \frac{1}{bC_{s,max}} + \frac{C_e}{C_{s,max}} \tag{4}$$

$$\lg C_s = \lg K_F + \frac{1}{n} \lg C_e \tag{5}$$

式中：C_s 为 ZIF-8-SiO_2 对铀酰离子的吸附量 ($mg \cdot g^{-1}$)；$C_{s,max}$ 为 ZIF-8-SiO_2 对 U(VI) 最大吸附量 ($mg \cdot g^{-1}$)；ZIF-8-SiO_2 吸附 U(VI) 平衡后溶液中剩余 U(VI) 的浓度为 C_e ($mol \cdot L^{-1}$)；b 为 Langmuir 吸附模型的拟合参数 ($L \cdot mol^{-1}$)；K_F 为 Freundlich 吸附模型的拟合参数 (表 1) ($mol^{1-n} \cdot (L^n \cdot g)^{-1}$)；其中 n 为线性因子或位能不均匀因子，反映吸附表面的异质能，$1/n$ 越小，ZIF-8-SiO_2 对 U(VI) 的吸附性能越好，$0.1<1/n<0.5$ 时，吸附反应易于发生；$1/n<1$ 时，为优惠吸附，$1/n=1$ 时，是线性吸附，$1/n>1$ 时，是非优惠吸附过程，$1/n>2$ 时，则表示 ZIF-8-SiO_2 对 U(VI) 的吸附反应很难发生[24]。

ZIF-8-SiO_2 对 U(VI) 吸附的等温吸附模型图如图 6 所示，吸附量随初始浓度的增大而增大，ZIF-8-SiO_2 的最大吸附量为 678.5 $mg \cdot g^{-1}$。表 1 为两种

表 1　25℃ 下 ZIF-8-SiO_2 对 U(VI) 吸附的 Langmuir 及 Freundlich 模型拟合参数

Table 1　Langmuir and Freundlich model parameters for adsorption of U(VI) by ZIF-8-SiO_2 at 25℃

Sample	parameters	ZIF-8-SiO_2
Langmuir	$C_{s,max}$/(mg·g^{-1})	678.5
	b/(L·mg^{-1})	0.01232
	R^2	0.9889
Freundlich	K_F/(mg·g^{-1})	20.63
	$1/n$	0.6267
	R^2	0.9700

Notes: $C_{s,max}$—Maximum adsorption capacity of ZIF-8-SiO_2 for U(VI); b—Fitting parameters of Langmuir adsorption model; K_F—Fitting parameters of Freundlich adsorption model; n—Linear factor or a potential energy nonuniformity factor, reflecting the heterogeneous energy of the adsorption surface; R_2—Coefficient of association.

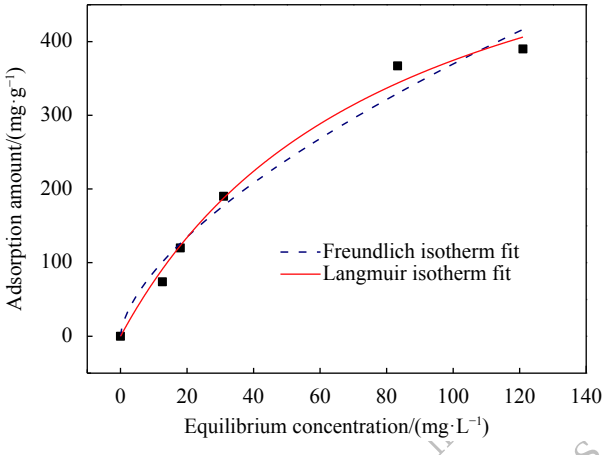


图 6　ZIF-8-SiO_2 对 U(VI) 吸附的等温吸附模型图

Fig. 6　Isothermal adsorption model of U(VI) on ZIF-8-SiO_2

方程拟合结果，可得相关系数 R^2 = 0.9889 大于 0.9700，ZIF-8-SiO_2 对 U(VI) 吸附行为更符合 Langmuir 等温式描述的吸附过程，主要以单分子层吸附为主。

2.2.3　吸附时间对 ZIF-8-SiO_2 吸附 U(VI) 的影响及动力学

图 7 为 ZIF-8-SiO_2 对 U(VI) 吸附的动力学模型图。可知，在吸附进行至 270 min 和 210 min 附近，ZIF-8-SiO_2 吸附能力快速上升，吸附量迅速分别达到 161 mg·g^{-1} 和 209 mg·g^{-1}，之后逐渐变缓，趋于平衡。表 2 为不同温度下吸附动力学相关参数。可得在 25℃ 和 45℃ 下，准二级动力学拟合参数 R^2 均大于准一级动力学拟合，即 ZIF-8-SiO_2 对 U(VI) 的吸附行为更符合准二级动力学模型。

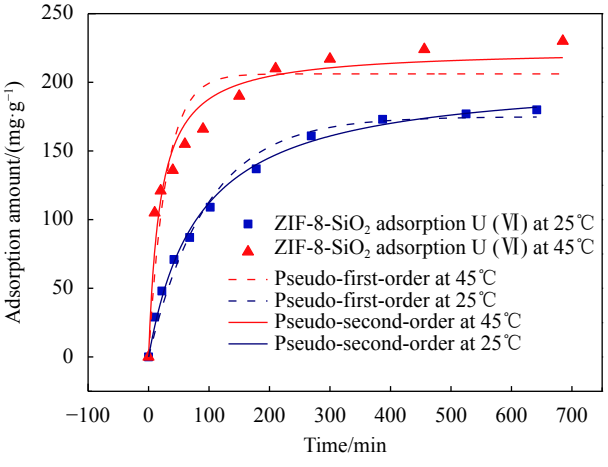


图 7　ZIF-8-SiO_2 对 U(VI) 吸附的动力学模型图

Fig. 7　Kinetic model of U(VI) adsorption by ZIF-8-SiO_2

使用准一级动力学模型 (式 6) 与准二级动力学模型 (式 7) 对吸附数据进行拟合并进行动力学模型分析:

$$q_t = q_e \times \left(1 - e^{-K_1 t}\right) \tag{6}$$

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{\left(q_e^2 \times K_2\right)} + \frac{t}{q_e} \tag{7}$$

式中：q_e 为 ZIF-8-SiO_2 对 U(VI) 的吸附量 (mg·g^{-1})；K_1，K_2 为吸附速率常数 (min^{-1})。

2.2.4　温度对 ZIF-8-SiO_2 吸附 U(VI) 影响及吸附热力学

吸附材料的吸附过程、相应吸附进行的程度及吸附机制可以以能量角度通过热力学分析来探究，如表 3 所示，包括 ΔH(标准焓变)、ΔS(标准熵变)、ΔG(吉布斯自由能变化) 等。

表 2　ZIF-8-SiO_2 对 U(VI) 吸附动力学拟合相关参数

Table 2　Pseudo-first and pseudo second order kinetics parameters for U(VI) removal by ZIF-8-SiO_2

	Parameter	25℃	45℃
Pseudo-first order	K_1/(L·mg^{-1})	0.01039	0.03427
	R^2	0.9849	0.8681
Pseudo-second order	K_2/(g·min^{-1}·mg^{-1})	5.847×10^{-5}	2.311×10^{-4}
	R^2	0.9954	0.9519

Notes: K_1, K_2—Adsorption rate constant; R^2—Coefficient of association.

表 3 ZIF-8-SiO_2 对 U(VI) 吸附的热力学参数

Table 3 Thermodynamic parameters of adsorption of ZIF-8-SiO_2 on U(VI)

	ZIF-8-SiO_2
ΔH/(kJ·mol^{-1})	68.33
ΔS/(J·mol^{-1}·K^{-1})	242.9
ΔG/(kJ·mol^{-1}), 298.15 K	−4.088
ΔG/(kJ·mol^{-1}), 308.15 K	−6.517
ΔG/(kJ·mol^{-1}), 318.15 K	−8.946
E_a/(kJ·mol^{-1})	54.19

Notes: ΔH—Standard enthalpy change; ΔS—Standard entropy change; ΔG—Gibbs free energy change; E_a—Activation energy of adsorption.

吸附热力学计算公式如下三式所示：

$$\Delta G^0 = -RT\ln K_e \tag{8}$$

$$K_e = \frac{Q_e}{C_e} \tag{9}$$

$$\ln K_e = \frac{\Delta S^0}{R} - \frac{\Delta H^0}{RT} \tag{10}$$

其中：K_e 为吸附反应平衡常数；T 为 ZIF-8-SiO_2 对 U(VI) 的吸附接触温度；K 和 R 为理想气体常数 (8.314 J·mol^{-1}·K^{-1})。

根据反映温度 T 对反应速率常数 k 影响的阿伦尼乌斯经验式，通过测得不同温度下的准二级动力学速率 k 值，根据下式计算吸附活化能 E_a[25]：

$$\ln(k_2/k_1) = -E_a/R(1/T_2 - 1/T_1) \tag{11}$$

其中：k_1、k_2，T_1、T_2 分别为 ZIF-8-SiO_2 对 U(VI) 在 25℃ 和 45℃ 下的反应速率及反应温度；E_a 为 ZIF-8-SiO_2 对 U(VI) 吸附的反应活化能。

图 8 为反应温度对 ZIF-8-SiO_2 吸附 U(VI) 的影响。可以看出，吸附 U(VI) 的能力均随温度上升而呈增大趋势。这说明在一定温度范围内，温度的升高对吸附过程起促进作用。$\ln(Q_e/C_e)$ 与 ZIF-8-SiO_2 的 $1/T$ 呈负相关，$\Delta H^0 > 0$，且 ΔG^0 均小于 −41.82 kJ·mol^{-1}，说明 ZIF-8-SiO_2 吸附 U(VI) 的过程均为吸热反应。由式 (8) 计算得出反应活化能约为 54.19 kJ·mol^{-1}，大于 40 kJ·mol^{-1}，说明吸附过程主要以化学吸附为主[26]。

2.2.5 盐浓度对 ZIF-8-SiO_2 吸附 U(VI) 的影响

图 9 为盐浓度对 ZIF-8-SiO_2 吸附 U(VI) 能力的影响。可以看出，增大溶液的盐浓度会降低 ZIF-8-SiO_2 对 U(VI) 的吸附能力，其中 Ca^{2+}影响最大，Mg^{2+}次之，Na^+对其影响最小。可能是由于 Ca^{2+}、Na^+、Mg^{2+}等离子在吸附过程中与铀酰离子竞争 ZIF-8-SiO_2 表面吸附活性位点，导致吸附量降低[27]。

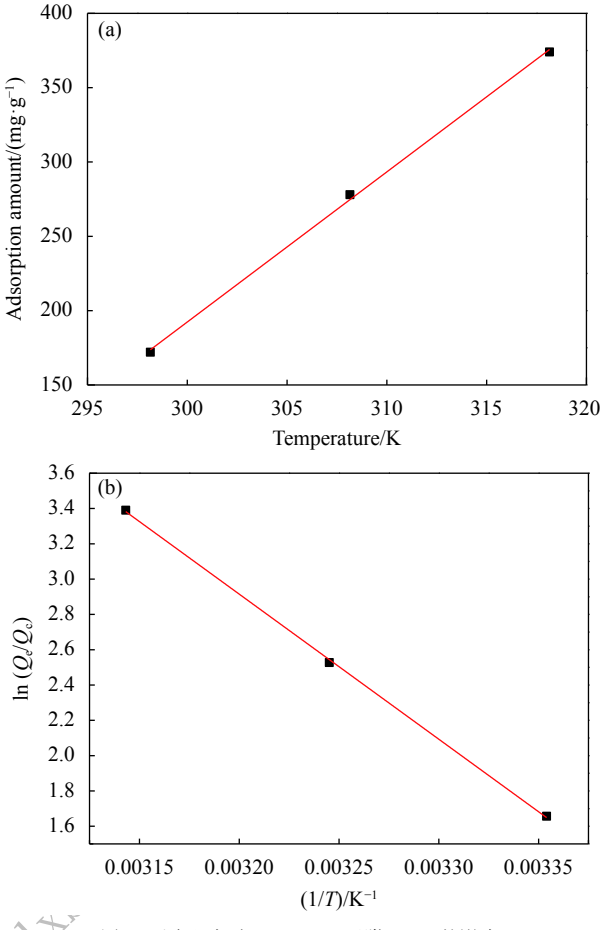


图 8 反应温度对 ZIF-8-SiO_2 吸附 U(VI) 的影响

Fig. 8 Effect of temperature on the U(VI) adsorption by ZIF-8-SiO_2

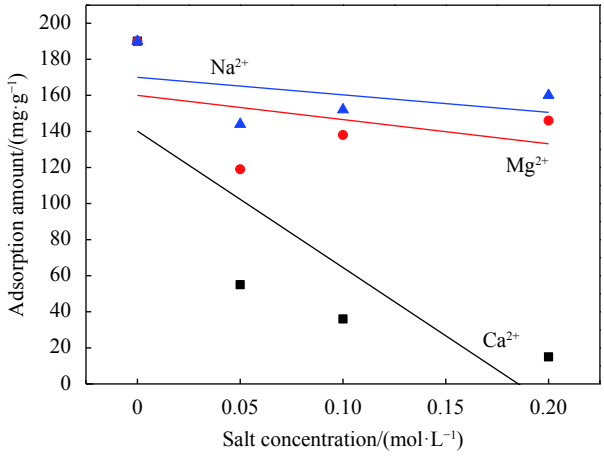


图 9 盐浓度对 ZIF-8-SiO_2 吸附 U(VI) 能力的影响

Fig. 9 Effects of different salt concentrations on U(VI) adsorption capacity of ZIF-8-SiO_2

2.2.6 压强对 ZIF-8-SiO_2 吸附 U(VI) 的影响

图 10 为压强对 ZIF-8-SiO_2 吸附 U(VI) 能力的影响。可以看出，在 200~500 MPa 的高压下，随着吸附环境压强的增大，ZIF-8-SiO_2 对 U(VI) 吸附

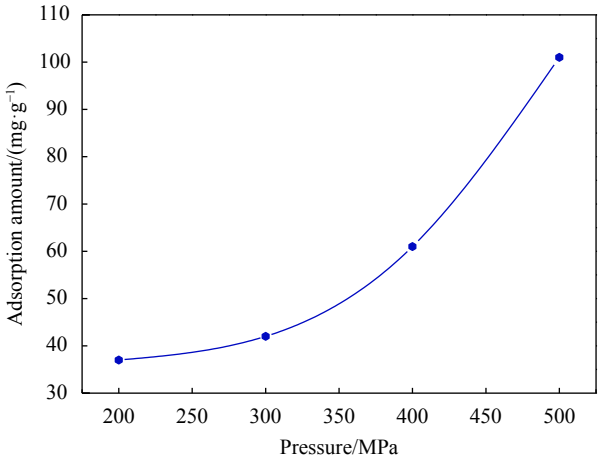


图 10　压强对 ZIF-8-SiO_2 吸附 U(VI) 能力的影响

Fig. 10　Effect of pressure on the adsorption capacity of U(VI) by ZIF-8-SiO_2

能力也逐渐提高。可能是由于较高的压力环境下，铀酰离子受外力挤压，更易进入 ZIF-8-SiO_2 的孔道中，同时与更多的活性位点接触，从而增大 ZIF-8-SiO_2 对 U(VI) 的吸附能力。

2.3　吸附机制

利用傅里叶变换红外光谱对 ZIF-8-SiO_2 吸附 U(VI) 前后进行分析，结果如图 11 所示。吸附后 SiO_2/ZIF-8 在 934 cm^{-1} 附近出现 U=O 伸缩振动峰，说明 ZIF-8-SiO_2 对 U(VI) 产生吸附效果[20]。ZIF-8-SiO_2 吸附前后分别在 3 369 cm^{-1}、3 427 cm^{-1} 附近出现—OH 振动峰，对于 ZIF-8 在 2 928 cm^{-1}、1 584 cm^{-1}、1 142 cm^{-1}、996 cm^{-1} 附近出现的峰分别咪唑环上的 C—H、C=N 和 C—N，均为 ZIF-8 的振动峰，同时在图谱 ZIF-8-SiO_2 和吸附 U(VI) 后的 ZIF-8-SiO_2 中的 1 075 cm^{-1}、1 084 cm^{-1}、468 cm^{-1}、789 cm^{-1}、795 cm^{-1} 出现两个新的峰值，为 Si—O—Si 和 Si—O 的振动峰[28]。吸附后原本于 3 369 cm^{-1}、1 075 cm^{-1}、789 cm^{-1} 处的振动峰分别偏移至 3 427 cm^{-1}、1 084 cm^{-1}、795 cm^{-1} 处，说明—OH、Si—O—Si 及 Si—O 可能参与了吸附。

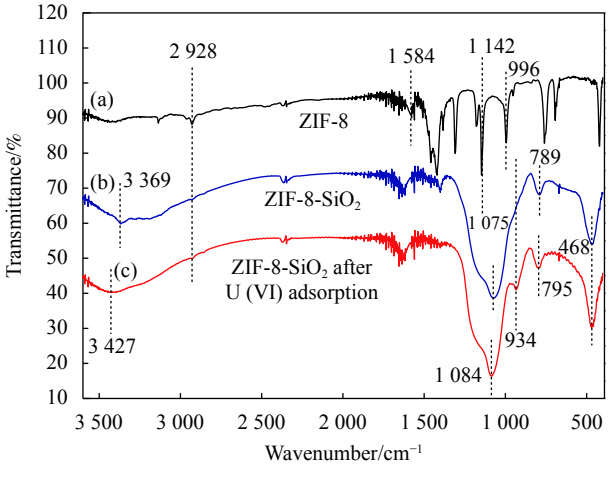


图 11　ZIF-8-SiO_2 吸附 U(VI) 前后的 FTIR 图谱

Fig. 11　FTIR spectra of the sample before and after ZIF-8-SiO_2 adsorbing U(VI) ((a) ZIF-8; (b) ZIF-8-SiO_2; (c) ZIF-8-SiO_2)

使用 XPS 探究吸附 U(VI) 前后 ZIF-8-SiO_2 表面元素的价态分布和元素组成状态，如图 12 所示。图 12(a) 为 ZIF-8-SiO_2 吸附前和吸附后的 XPS 全谱图。可以看出吸附前 ZIF-8-SiO_2 表面的元素主要为四种 (Zn，O，C，Si)，吸附后 ZIF-8-SiO_2 中有 U 元素的存在，全谱图中吸附前后 C 元素的出现归结于 ZIF-8-SiO_2 对空气中 CO_2 的吸附，及制备 ZIF -8 时 2-甲基咪唑的残余。图 12(c) 中，在~531 eV 结合能附近为—OH 峰，在~532eV 结合能附近的峰为 H_2O，在~532.9 eV 结合能附近的峰为 SiO_2。在图 12(b)中，结合能在~381.0 eV 和~392.1 eV 左右的峰归结为 $U4f_{7/2}$ 和 $U4f_{5/2}$，由于 ZIF-8-SiO_2 表面吸附的 U(VI) 离子形态多样，不同形态的铀酰离子与 ZIF-8-SiO_2 表面上水化的—OH 及—SiOH 结合达到溶液中铀的去除效果，~381.0 eV 处的结合能主要归结于 ZIF-8-SiO_2 表面的 $(UO_2)_2(OH)_2^{2+}$，~381.5 eV 处的结合能主要为 $(UO_2)_3(OH)^{5+}$，结合能在~379.6 eV 附近的峰主要为 UO_2^{2+}。XPS 分析结果与不同 pH 值条件下 ZIF-8-SiO_2 吸附铀酰离子的不同存在形态结果一致，进一步证实 ZIF-8-SiO_2 对 U(VI) 吸附成功。

综上分析，ZIF-8-SiO_2 对 U(VI) 的吸附以化学吸附为主，主要归功于 ZIF-8-SiO_2 表面的 ZIF-8-SiO_2 表面上水化的—OH 及—SiOH 等活性点。

3　结 论

(1) 以沸石咪唑酯骨架结构材料 ZIF-8 及硅酸四乙酯 (TEOS) 制备 ZIF-8-SiO_2 复合材料，并探究其在不同影响因素下对 U(VI)的吸附能力。ZIF-8-SiO_2 在溶液初始 pH 值为 4 时，对 U(VI) 可达到最佳吸附效果。

(2) ZIF-8-SiO_2 对 U(VI) 的吸附能力随溶液初始铀浓度的增大而上升，在初始浓度为 80 mg·L^{-1} 时，25℃ 下 ZIF-8-SiO_2 吸附 U(VI) 的最大实际吸附量为 498 mg·g^{-1}，且由 Langmuir 的拟合结果分析得出最大理论吸附量可达 678.5 mg·g^{-1}。该吸附过程主要以单分子层吸附为主。ZIF-8-SiO_2 对 U(VI) 的吸附 25℃ 时在 270min 内可达到吸附平衡，吸附

https://fhclxb.buaa.edu.cn

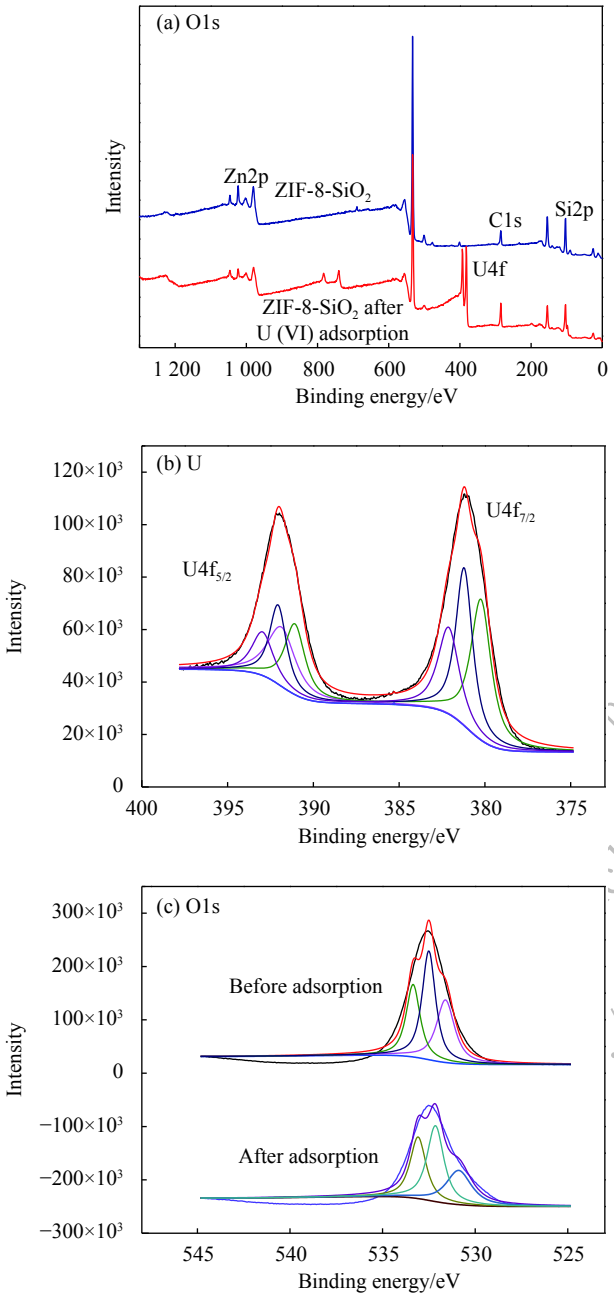


图 12 吸附 U(VI) 前后 ZIF-8-SiO_2 的 XPS 全谱和 U4f、O1s 图谱

Fig. 12 Survy and U4f and O1 XPS spectra of ZIF-8-SiO_2 before and after U(VI) adsorption ((a) Survy spectra; (b) U4f spectra after U(VI) adsorption; (c) O1 spectra)

行为更符合准二级动力学模型，且吸附活化能为 54.19 kJ·mol^{-1}，大于 40 kJ·mol^{-1}，说明吸附过程以化学吸附为主。

(3) 增大盐浓度使 ZIF-8-SiO_2 对 U(VI) 的吸附能力，其中 Ca^{2+}影响最大，Na^{+}对其影响最小。另外，在 200~500 MPa 内，压强的增大使吸附量提升，说明该 ZIF-8-SiO_2 在高压环境下也能良好地进行吸附工作。

(4) 通过 SEM、EDS、FIIR、XPS 等表征手段可知，该复合 ZIF-8-SiO_2 对 U(VI) 产生良好的吸附作用，主要归功于 ZIF-8-SiO_2 表面上水化的—OH 及—SiOH 等活性位点。

参考文献：

[1] LINDNER H, SCHNEIDER E. Review of cost estimates for uranium recovery from seawater[J]. Energy Economics, 2015, 49: 9-22.

[2] 王国华, 杨思芹, 周耀辉, 等. 生物还原法修复铀污染地下水的研究进展[J]. 环境科学与技术, 2019, 42(8): 47-53.
WANG G H, YANG S Q, ZHOU Y H, et al. Research progress on the bioremediation of groundwater polluted by uranium via bio-reduction[J]. Environmental Science & Technology, 2019, 42(8): 47-53(in Chinese).

[3] 敖浚轩, 徐晓, 李玉娜, 等. 海水提铀研究进展[J]. 辐射研究与辐射工艺学报, 2019, 37(2): 3-28.
AO J X, XU X, LI Y N, et al. Research progress in uranium extraction from seawater[J]. Journal of Radiation Research and Radiation Processing, 2019, 37(2): 3-28(in Chinese).

[4] WOJCIECHOWSKI A. The U-232 in thorium cycle[J]. Progress in Nuclear Energy, 2018, 106: 204-214.

[5] 王双, 冉永红, 李娟, 等. 铀的生殖毒性效应及作用机制研究进展[J]. 局解手术学杂志, 2019, 28(1): 86-90.
WANG S, RAN Y H, LI J, et al. Advances in reproductive toxicity of uranium and its mechanism[J]. Journal of Regional Anatomy and Operative Surgery, 2019, 28(1): 86-90(in Chinese).

[6] CAO H, CHEN J, ZHANG J, et al. Heavy metals in rice and garden vegetables and their potential health risks to inhabitants in the vicinity of an industrial zone in Jiangsu, China[J]. Journal of Environmental Sciences-china, 2010, 22(11): 1792-1799.

[7] HARIBALA, HU B, WANG C, et al. Assessment of radioactive materials and heavy metals in the surface soil around uranium mining area of Tongliao, China[J]. Ecotoxicology and Environmental Safety, 2016, 130: 185-192.

[8] 魏广芝, 徐乐昌. 低浓度含铀废水的处理技术及其研究进展[J]. 铀矿冶, 2007, 26(2): 90-95.
WEI G Z, XU L C. Treatment technology of low concentration uranium-bearing wastewater and its research progress[J]. Uranium Mining and Metallurgy, 2007, 26(2): 90-95(in Chinese).

[9] FENG M L, SARMA D, QI X H, et al. Efficient removal and recovery of uranium by a layered organic-inorganic hybrid thiostannate[J]. Journal of the American Chemical Society, 2016, 138(38): 12578-12585.

[10] WANG Y S, CHEN Y T, LIU C, et al. Preparation of porous magnesium oxide foam and study on its enrichment of

uranium[J]. Journal of Nuclear Materials, 2018, 504: 166-175.

[11] 宋莉芳, 夏慧芸, 陈华鑫, 等. 中孔金属有机骨架材料的制备与应用[J]. 化学进展, 2014, 26(7): 1131-1142.
SONG L F, XIA H Y, CHEN H X, et al. Preparation and application of mesoporous metal-organic frameworks[J]. Progress in chemistry, 2014, 26(7): 1131-1142(in Chinese).

[12] WANG C, LIU X, KESER DEMIR N, et al. Applications of water stable metal-organic frameworks[J]. Chemical Society Reviews, 2016, 45(18): 5107-5134.

[13] WU Y H, PANG H W, YAO W, et al. Synthesis of rod-like metal-organic framework (MOF-5) nanomaterial for efficient removal of U(VI): batch experiments and spectroscopy study[J]. Science Bulletin, 2018, 63(13): 831-839.

[14] ZHANG Y, CHEN R, LIU Q, et al. Polypyrrole modified FeO-loaded graphene oxide for enrichment of uranium(VI) from simulated seawater[J]. Dalton Transactions, 2018, 47: 12984-12992.

[15] LIU F T, SONG S S, CHENG G, et al. MIL-101(Cr) metal-organic framework functionalized with tetraethylenepentamine for potential removal of Uranium (VI) from waste water[J]. Adsorption Science and Technology, 2018, 36(7-8): 1550-1567.

[16] 张晋维, 李平, 张馨凝, 等. 水稳定性金属有机框架材料的水吸附性质与应用[J]. 化学学报, 2020, 78(7): 597-612.
ZHANG J W, LI P, ZHANG X N, et al. Water adsorption properties and applications of stable metal-organic frameworks[J]. Acta chimca sinica, 2020, 78(7): 597-612(in Chinese).

[17] 张蕾蕾, 唐安琪, 王章慧, 等. 以ZIF-8为模板制备聚多巴胺/聚乙二醇复合纳米胶囊[J]. 功能高分子学报, 2018, 31(6): 546-552.
ZHANG L L, TANG A Q, WANG Z H, et al. Preparation of polydopamine/poly (ethylene glycol) composite nanocapsules with ZIF-8 nanoparticles as templates[J]. Journal of Functional Polymers, 2018, 31(6): 546-552(in Chinese).

[18] XU X, WANG X, LIU M, et al. ZIF/SiO_2 core-shell microsphere extraction coupled with LC–MS/MS for the quantitative analysis of four plant growth regulators in navel oranges[J]. Journal of Separation Science, 2018, 41(18).

[19] HAMEED B H, TAN I A W, AHMAD A L. Adsorption isotherm, kinetic modeling and mechanism of 2, 4, 6-trichlorophenol on coconut husk-based activated carbon[J]. Chemical Engineering Journal, 2008, 144(2): 235-244.

[20] WU C, LIU Q, CHEN R, et al. Fabrication of ZIF-8@SiO_2 micro/nano hierarchical superhydrophobic surface on AZ31 magnesium alloy with impressive corrosion resistance and abrasion resistance[J]. ACS Appllied Mater Interfaces, 2017, 9(12): 11106-11115.

[21] 王彦惠, 成建峰, 赵玉婷, 等. Fe_3O_4/SiO_2-NH_2磁性复合纳米材料对铀(VI)的吸附性能[J]. 环境化学, 2019, 38(9): 2149-2158.
WANG Y H, CHENG J F, ZHAO Y T, et al. Adsorption of Fe_3O_4@SiO_2-NH_2 magnetic composite nanomaterials on Uranium (VI)[J]. Environmental Chemistry, 2019, 38(9): 2149-2158(in Chinese).

[22] LIU R, ZHANG W, CHEN Y T, et al. Uranium (VI) adsorption by copper and copper/iron bimetallic central MOFs[J]. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 2020, 587: 124334.

[23] 许成, 张炜, 陈元涛, 等. UiO-66/UiO-66-PYDC的制备及其对UO_2^{2+}吸附性研究[J]. 环境科学学报, 2018, 38(11): 4350-4359.
XU C, ZHANG W, CHEN Y T, et al. Preparation of UiO-66/UiO-66-PYDC and their absorptive properties on uranyl ions[J]. Acta Scientiae Circumstantiae, 2018, 38(11): 4350-4359(in Chinese).

[24] 王芳, 张辉, 戴仲然, 等. 磁性核壳$CoFe_2O_4$@SiO_2@PIL-AO复合材料的制备及其吸附U(VI)性能研究[J]. 环境科学学报, 2018, 38(9): 3605-3613.
WANG F, ZHANG H, DAI Z R, et al. Preparation of magnetic yolk/shell $CoFe_2O_4$@SiO_2@PIL-AO composite material and its adsorption behavior for U(VI)[J]. Acta Scientiae Circumstantiae, 2018, 38(9): 3605-3613(in Chinese).

[25] 林晨曦, 冯洋, 李晴, 等. 动力学、热力学和活化能在花生壳吸附铅离子实验中的应用[J]. 化学教育, 2020, 41(8): 53-57.
LIN C X, FENG Y, LI Q, et al. Application of kinetics, therodynamics and activation energy in adsorption of Pb^{2+} by peanut shell[J]. Chinese Journal of Chemical Education, 2020, 41(8): 53-57(in Chinese).

[26] 宋艳晖, 钱春园, 张托弟, 等. 三维凹凸棒石-氧化石墨烯的制备及其吸附性能[J]. 非金属矿, 2020, 43(2): 9-12.
SONG Y H, QIAN C Y, ZHANG T D, et al. Preparation and adsorption properties of 3D attapulgite-graphene oxide[J]. Non-Metallic Mines, 2020, 43(2): 9-12(in Chinese).

[27] KUMAR K S, DAHMS H, WON E, et al. Microalgae-A promising tool for heavy metal remediation[J]. Ecotoxicology and Environmental Safety, 2015: 329-352.

[28] ZHU L, SUN Y L, SONG L J, et al. Dihydroxy bezladely derivatives functionalized mesoporous silica SBA-15 for the sorption of U(VI)[J]. Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry, 2016, 310: 125-137.

https://fhclxb.buaa.edu.cn

复合材料学报
Acta Materiae Compositae Sinica

第 38 卷 第 9 期 9 月 2021 年
Vol. 38 No. 9 Sep 2021

DOI：10.13801/j.cnki.fhclxb.20201112.002

聚乙烯亚胺改性磁性酵母复合材料去除铀 (VI) 的性能

伍随意[1]，李仕友[*2]，胡俊毅[1]，贺俊钦[1]，王国华[1]，荣丽杉[1]，金远远[1]

（1. 南华大学 污染控制与资源化技术湖南省重点实验室，湖南衡阳 421001；
2. 南华大学 铀矿冶生物技术国防重点学科实验室，湖南衡阳 421001）

摘 要：为了高效便捷地处理放射性废水，制备了聚乙烯亚胺 (PEI) 改性磁性酵母 (MY) 复合生物材料 (MY@SiO_2-PEI)，并将其用于铀 (VI) 的去除。采用 SEM、FTIR、Zeta 电位及 XPS 对材料进行表征，运用 Visual MINTEQ 模拟不同条件下 U(VI) 形态分布，通过研究不同溶液 pH、温度、反应时间、离子强度，阴离子 (CO_3^{2-}、PO_4^{3-}) 及不同 U(VI) 初始质量浓度等方面，考察不同因素对 MY@SiO_2-PEI 吸附 U(VI) 的性能影响，并对 MY@SiO_2-PEI 的循环利用能力进行研究。结果表明，MY@SiO_2-PEI 对 U(VI) 的吸附表现出强 pH 依赖性，离子强度对吸附效果无显著干扰，说明反应主要受表面络合作用控制。FTIR、XPS 及 Zeta 电位分析发现促使 U(VI) 吸附的主要因素是材料表面不同官能团 (N=C、$NH(NH_2)$、C—N=C) 与 U(VI) 的络合作用及静电吸引作用。MY@SiO_2-PEI 最大吸附量可达 173.99 mg/g，且吸附在 20 min 就可达到吸附平衡。准二级动力学和 Langmuir 等温方程能很好的拟合此吸附过程，且热力学表明吸附过程是自发吸热过程。MY@SiO_2-PEI 材料的合成方法简便，去除效果好，再生性佳，是一种很有前途的环境污染治理中放射性核素的吸附剂。

关键词：聚乙烯亚胺 (PEI)；改性；复合材料；吸附；铀；水处理；生物材料

中图分类号：TB3333 **文献标志码**：A **文章编号**：1000-3851(2021)09-3065-11

Adsorption properties of polyethyleneimine modified magnetic yeast composites for uranium (VI)

WU Suiyi[1], LI Shiyou[*2], HU Junyi[1], HE Junqin[1], WANG Guohua[1], RONG Lishan[1], JIN Yuanyuan[1]

(1. Hunan Provincial Key Laboratory of Pollution Control and Resources Technology, University of South China, Hengyang 421001, Hunan, China; 2. Key Discipline Laboratory for NationalDefence for Biotechnology in Uranium Mining and Hydrometallurgy, University of South China, Hengyang 421001, Hunan, China)

Abstract: In order to efficiently and conveniently treat radioactive wastewater, polyethyleneimine (PEI) modified magnetic yeast(MY) composite biological material(MY@SiO_2-PEI) was prepared and used for the removal of uranium (VI).The material was characterized by SEM, FTIR, Zeta potential and XPS, the U(VI) morphology distribution under different conditions was simulated by Visual MINTEQ, the different solution pH, temperature, reaction time, ionic strength, anion interference(CO_3^{2-}, PO_4^{3-}) and different U(VI) in terms of initial mass solubility were analyzed. In addition, the influence of different factors on the adsorption performance of MY@SiO_2-PEI on U(VI) was investigated, and the recycling capacity of MY@SiO_2-PEI was studied. The results show that the adsorption of U(VI) by MY@SiO_2-PEI shows a strong pH dependence, and the ionic strength does not significantly interfere with the adsorption effect, indicating that the reaction is mainly controlled by surface complexation. FTIR, XPS and Zeta potential analysis found that the main factor that promotes the adsorption of U(VI) is the complexation and electrostatic

收稿日期：2020-09-17；录用日期：2020-10-28；网络首发时间：2020-11-12 14:50:30
网络首发地址：https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20201112.002
基金项目：国家自然科学基金 (51904155)；2020 年度湖南省大学生创新创业训练计划项目 (S202010555118)
通信作者：李仕友，博士，副教授，硕士生导师，研究方向为环境污染治理与资源化 E-mail: lsy730723@163.com

引用格式：伍随意，李仕友，胡俊毅，等. 聚乙烯亚胺改性磁性酵母复合材料去除铀 (VI) 的性能 [J]. 复合材料学报，2021，38(9)：3065-3075.
WU Suiyi, LI Shiyou, HU Junyi, et al. Adsorption properties of polyethyleneimine modified magnetic yeast composites for uranium (VI)[J]. Acta Materiae Compositae Sinica, 2021, 38(9): 3065-3075(in Chinese).

attraction of different functional groups (N=C, NH(NH_2), C—N=C) and U(VI) on the surface of the material. The maximum adsorption capacity of MY@SiO_2-PEI can reach 173.99 mg/g, and the adsorption equilibrium can be reached within 20 minutes. Quasi-second-order kinetics and Langmuir isotherm equation can fit this adsorption process well, and thermodynamics show that the adsorption process is a spontaneous endothermic process. MY@SiO_2-PEI material has simple synthesis method, good removal effect and good reproducibility. It is a promising adsorbent for radionuclides in environmental pollution control.

Keywords: polyethyleneimine (PEI); modification; compositematerial; adsorption; uranium; water treatment; biological material

随着核科学技术的大力发展，铀元素可以从采矿、核燃料制造、再加工等活动中释放至环境，给生态、水资源及人类健康安全带来极大威胁，寻求有效治理放射性废水污染方法和材料已成为人们关注的一个紧迫的环境问题[1]。传统的除铀方法有蒸发浓缩、离子交换、共沉淀、萃取、膜分离、氧化还原、生物处理等[2-4]。吸附法因其成本低、吸附剂来源广泛等优点而受到研究者的广泛关注[5-6]。

利用农业废料和副产品作为吸附剂是去除金属离子的常用方法之一[7]。酵母是一种主要来源于酒精生产、面包烘焙的低成本微生物，其细胞壁表面含有大量的羟基、氨基等官能团，且在水溶液中有良好的悬浮性，是一种天然的生物吸附剂[8]。但是单一的吸附材料往往有着吸附后难分离、成本高或是吸附效果不佳等问题，选用多种组分组成新型的复合吸附材料被认为是一种更加经济有效的水处理选择。近年来研究者们发现磁性纳米 Fe_3O_4 颗粒修饰的酵母对阳离子染料和重金属具有较好的吸附性能和简易的分离回收效果[9-10]。聚乙烯亚胺 (PEI) 是一种多胺类功能化试剂，且研究发现含 N 基团对核素具有更优的选择吸附能力[11]，但由于 PEI 具有水溶性，作为吸附剂时必须将其固定在基质上，以保证其可操作性[12]。而 Si 作为一种低成本、稳定的材料，已被应用于固定 PEI 以有效去除重金属，且硅壳层还能避免磁偶极-偶极相互作用产生的 Fe_3O_4 团聚，提高基底稳定性[13-14]。OU 等[15] 合成 SiO_2/酵母复合材料，发现对 Pb 的吸附最大达 73.53 mg/g。Zhou 等[14] 合成 Fe_3O_4@SiO_2@PEI 纳米粒催化剂，发现该催化剂回收效率高，稳定性和磁化强度高。Xie 等[16] 在 Fe_3O_4@SiO_2 基础上以废啤酒酵母为功能单体制备磁性离子印迹聚合物，发现其对镉 (Cd) 选择性高、吸附速度快、吸附容量大。

因此本文以廉价材料酵母为基底物质，纳米 Fe_3O_4 为磁敏源，PEI 为氨基官能团主要来源，3-氯丙基三甲氧硅烷 (CP) 为偶联剂和硅源，通过两步溶液合成法制备硅包磁性酵母接枝 PEI 复合生物材料 (MY@SiO_2-PEI)，并考察了 pH 值、离子强度、温度、时间等因素对所合成材料吸 U(VI) 性能的影响及材料的再生能力。

1 实验材料及方法

1.1 原材料

酵母 (安琪儿有限公司)；PEI(WN1800，纯度 99%)；纳米 Fe_3O_4(20 nm,纯度 99.5%)；3-氯丙基三甲氧硅烷 (CP,纯度 98%)；通过溶解六水合硝酸铀酰 (即硝酸铀酰) 制备铀酰原液，原液保存在酸性条件下(pH<3)。Na_2CO_3、HCl、NaOH、Na_3PO_4·$12H_2O$、$NaNO_3$ 等化学药剂均为分析纯，使用时无需进一步处理。

1.2 MY@SiO_2-PEI 材料制备

首先取 5 g 酵母溶于 (80% 60 mL) 的 NaCl 中，充分混合后离心 (3 000 r/min)，取酵母悬液加入适量纳米 Fe_3O_4，混合液超声 15 min 后移入 250 mL 三口烧瓶，通氮气保护下边搅拌边加入 100 mL 甲苯，而后加入三乙胺和 3-氯丙基三甲氧硅烷。在 80~90℃ 条件下机械搅拌 9-11 h，最后用永磁铁进行固液分离，并用丙酮、甲醇及去离子水反复洗涤，40℃ 下真空烘干得到中间产物 MY@SiO_2-Cl。第二步称取 0.5 g 的 MY@SiO_2-Cl，搅拌加入 (60 mL 0.01 g/mL)PEI，加入一定量的氢氧化钠溶液后在 90℃ 下反应 6 h。产物用永磁铁收集分离并用去离子水清洗多次，在 40℃ 下真空烘干后研磨、过筛，得到最终产物 MY@SiO_2-PEI。

1.3 吸附实验

静态吸附试验是取 (50 mL 10 mg/L)U(VI) 溶液移入 150 mL 容量瓶，并采用 0.1 mol/L 的 NaOH、HCl 调节溶液 pH，而后加入 10 mg MY@SiO_2-PEI，将混合溶液置于 150 r/min 的恒温振荡器中反应相应时间。要注意的是，先使 U(VI) 和其他背景组分混合静置 15 min 后再调节 pH。反应完成后，过

https://fhclxb.buaa.edu.cn

滤、取上清液，通过紫外分光光度计(型号unic2000，上海尤尼柯公司)测定上清液的吸光度。每组实验设有3组平行样，取平均值±方差计算溶液中剩余U(VI)质量浓度，并按下式计算U(VI)的去除率μ(%)及吸附量q_e(mg/g)。

$$\mu = \frac{(C_0 - C_e)}{C_0} \times 100\% \tag{1}$$

$$q_e = (C_0 - C_e) \times \frac{V}{m} \tag{2}$$

其中：C_0和C_e分别为总U(VI)浓度(mg/L)和平衡时U(VI)浓度(mg/L)；V为溶液体积；m为吸附剂投加量。

1.4 解吸试验

将吸附U(VI)后的MY@SiO_2-PEI用永磁铁进行分离，加入50 mL 0.5 mol/L的HCl溶液，恒温震荡90 min(30℃)，过滤后测定清液中U(VI)质量浓度。用去离子水将解吸后的吸附剂洗涤若干次，随后放于真空干燥箱中干燥至恒重(40℃)，再按以上步骤循环5次，解吸率计算如下：

$$w = \frac{C_1 v}{(C_0 - C_e)v} \times 100 \tag{3}$$

式中：w为解吸率(%)；C_1为U(VI)的解吸浓度(mg/L)；v为吸附与解吸液体积(50 mL)。

1.5 测试表征

采用扫描电镜观察样品的微观形貌，SEM-EDS，型号JSM-7500F，日本JEOL公司；采用傅里叶红外光谱仪测定样品的红外光谱，FTIR，型号Nicolet-460，美国Nicolet公司；采用X射线光电子能谱测定样品的XPS谱，型号Escalab 250 Xi，美国赛默飞世尔公司。

2 结果与讨论

2.1 表征分析

2.1.1 MY@SiO_2-PEI的微观形貌

图1为酵母、MY@SiO_2-Cl和MY@SiO_2-PEI样品的SEM图像。酵母是指酵母悬液真空烘干后研磨而成的酵母粉末。由图1(a)~1(c)可看出，酵母、MY@SiO_2-Cl和MY@SiO_2-PEI的物理特性具有很大的区别。酵母的扫描电镜为类球状，且外壳有许多细小狭长的片状性结构。图1(b)中MY@SiO_2-Cl表面较光滑，说明外层被SiO_2包覆成功，且颗粒与颗粒间间隙较分明，说明颗粒间黏连性不强。而MY@SiO_2-PEI由于接枝了PEI的缘故，表面更粗糙不平且有颗粒黏附，这些结构特性有利于增大材料比表面积，处理U(VI)时使更多的活性位点得到利用[17]，从而提高MY@SiO_2-PEI对U(VI)的吸附容量。也说明了PEI在其表面接枝成功。

图1(d)~1(e)分别为MY@SiO_2-Cl和MY@SiO_2-PEI的EDS电子能谱图(接枝PEI前后)。图1(d)

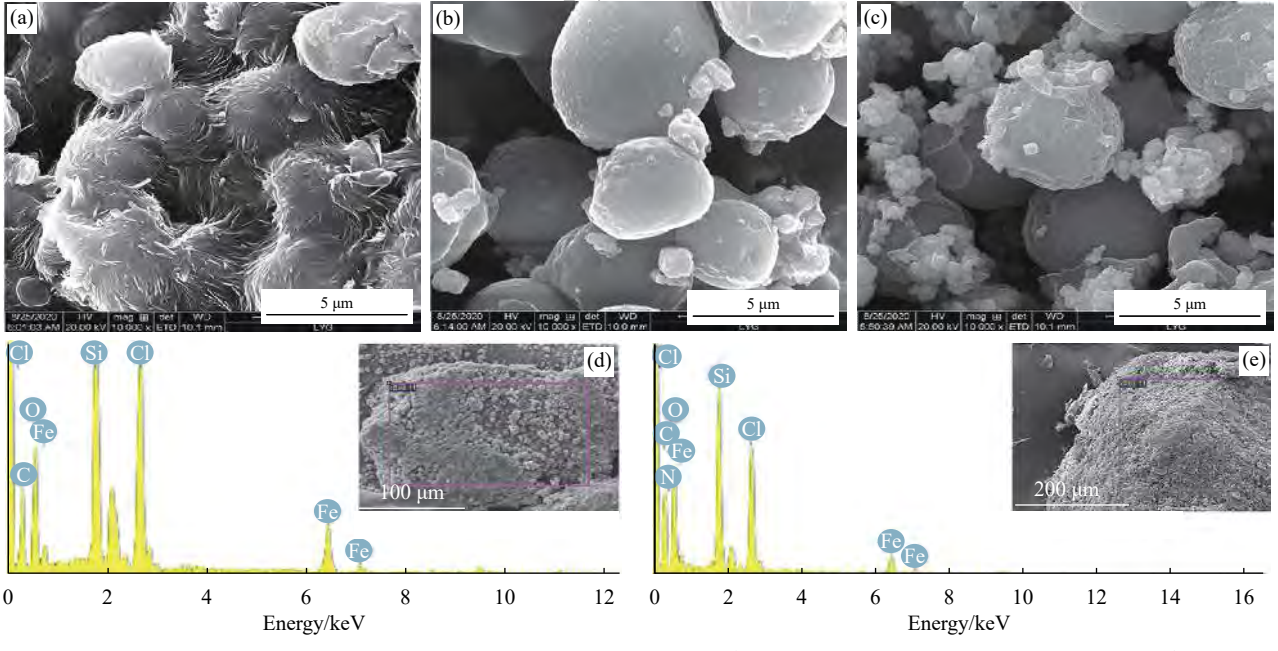


图1 酵母(a)、MY@SiO_2-Cl(b)及MY@SiO_2-聚乙烯亚胺(PEI)(c)的SEM图像；MY@SiO_2-Cl(d)及MY@SiO_2-PEI(e)的EDS能谱图

Fig. 1 SEM images of yeast (a), MY@SiO_2-Cl (b) and MY@SiO_2-PEI (c); EDS of MY@SiO_2-Cl (d) and MY@SiO_2-PEI (e)

中可看到材料含大量 Cl 元素含量，在接枝 PEI 后可以明显看到材料中的 N 元素含量大幅上升，而 Cl 元素含量下降。这是由于 PEI 取代了 Cl 元素，且 PEI 富含伯、仲、叔等胺基所导致。材料表面也检测出含有 Si、Fe 等元素的存在，进一步说明了 PEI 在吸附剂表面接枝成功。

2.1.2　MY@SiO_2-PEI 的价键结构

图 2 中曲线 a~c 分别是酵母、MY@SiO_2-Cl 和 MY@SiO_2-PEI 样品的 FTIR 图谱。可见，酵母在 3 270 cm^{-1} 处的羟基峰变弱且偏移至 3 389 cm^{-1}，说明 CP 与磁性酵母发生了反应[18]。MY@SiO_2-Cl 和 MY@SiO_2-PEI 在 576 cm^{-1} 处出现了 Fe—O 峰，在 472、863 及1 033 cm^{-1} 处出现了 Si—O—Si 峰[14]，说明材料已被 SiO_2 包覆、磁化。3 300 cm^{-1} 出现的宽峰是由—NH_2 或—NH 延伸引起，说明产物表面含有游离的氨基[19]，且 MY@SiO_2-PEI 较 MY@SiO_2-Cl 上的氨基宽峰更长，表明 PEI 的接枝提高了吸附剂表面的氨基含量。1 440 cm^{-1} 处的 C—H 峰偏移至 1 460 cm^{-1} 是由于引入 PEI 后造成 C—H 弯曲振动[20]。在 1 240~1 600 cm^{-1} 处出现的强振动是芳香族 (CN 杂环化合物) 的典型特征，例如 1 240 cm^{-1} 和1 320 cm^{-1} 处出现的分别是 2C—N 及 3C—N 峰[21]。从图 2 中曲线 a~c 得到的 FTIR 图谱信息与 PEI 接枝磁性复合材料的制备过程相符合，表明吸附剂的合成是成功的。图 2 中曲线 d 是吸附后 MY@SiO_2-PEI 的 FTIR 图谱，与吸附前的

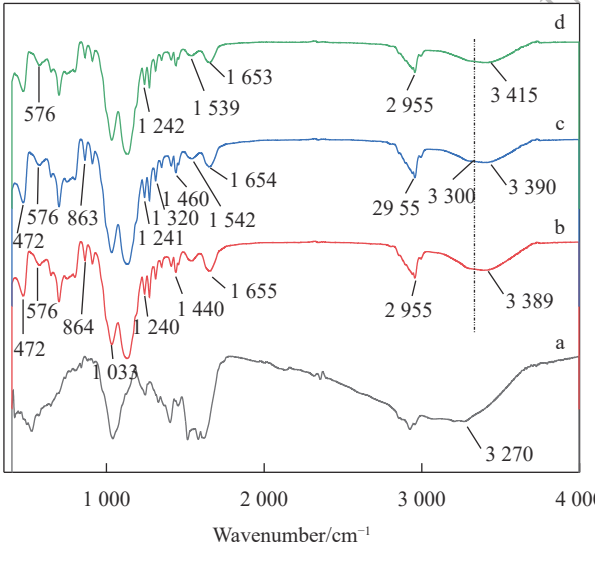


图 2　酵母 (a)、MY@SiO_2-Cl (b)、MY@SiO_2-PEI (c) 及 MY@SiO_2-PEI 吸附后 (d) 的 FTIR 图谱

Fig. 2　FTIR spectra of Yeast (a), MY@SiO_2-Cl (b), MY@SiO_2-PEI (c) and MY@SiO_2-PEI (d) after adsorption

红外光谱相比 3 390 cm^{-1}、1 542 cm^{-1} 处的 N-H 伸缩振动峰偏移至 3 415 cm^{-1} 及 1 539 cm^{-1}，表明氨基与 U(VI) 发生了相互作用，但是 2 955 cm^{-1} 及 1 654 cm^{-1} 处的碳氢和碳氧带无明显拉伸变化，说明吸附剂上的这两种官能团对 U(VI) 的吸附无明显作用[12]。

2.1.3　MY@SiO_2-PEI 吸附 U(VI) 前后 X 射线光电子能谱

通过测定 MY@SiO_2-PEI 吸附前后的 XPS 光谱，确定其吸附前后的 C、N、O 元素的变化。如图 3(a) 所示，在吸附前的 XPS 图谱中观察到 C1s、N1s、O1s 及 Si2p、Fe2p 等强峰，表明 C、N 和 O 是制备样品的主要元素，同时也进一步证明了材料制备成功。对比吸附前后的全扫描光谱，U4f 存在于吸附后的 XPS 图谱中，表明 U(VI) 被 MY@SiO_2-PEI 成功吸附，且通过 U4f 的精细光谱可以看出 381.54 eV 和 392.22 eV 处的两个新的强峰分别为 U4f 7/2 和 Uf 5/2 峰，U4f 7/2 谱 (图 3(b)) 与 U(VI) 的谱一致，说明整个试验过程中没有发生化学还原反应[22]。从图 3(a) 可以看出 N1s 的结合能在吸附后增大，是由于N 原子中的孤对电子在N 和U(VI) 之间形成了配位键，导致自身电子云密度下降，从而引起结合能升高[23]。从 N1s 精细拟合光谱 (图 3(c)) 可以看出吸附剂表面含 NH(NH_2)、C—N=C、N—$(C)_3$ 及 C—N—H 等基团，而在吸附后 399.4 eV (NH(NH_2)) 及 398.75 eV (C—N=C) 偏移至 399.28 eV (N=C/N—C)，401.62 eV(C—N—H) 偏移至 401.85 eV，该变化是含氮基团与 UO^{2+}共用电子对形成配合物的结果。O1s 及 C1s 结合能在吸附前后无明显变化，说明 C、O 基团对 MY@SiO_2-PEI 去除 U(VI) 的吸附无明显影响。基于以上分析，发现 MY@SiO_2-PEI 表面含丰富的官能团和活性位点，有利于与放射性核素结合。

2.2　MY@SiO_2-PEI 对 U(VI) 的吸附性能

2.2.1　pH 和离子强度的影响

了解铀的形态是了解和预测铀在自然环境中的生命周期的重要前提[24]，关于 U(VI) 在自然水体中的存在形态已被广泛研究[25-26]，图 4(a) 为 Visual MINTEQ 模拟的 U(VI) 在不同 pH 值、自然水体下的存在形态分布曲线图。在低 pH 情况下 (pH<4)，UO_2^{2+}为主要离子，pH>5 后，$(UO_2)_3(OH)_5^-$及 $(UO_2)_2CO_3(OH)_3^-$逐渐形成并成为主要存在形态，在 pH 为 7~8 时，$(UO_2)_2CO_3(OH)_3^-$占比可达 95%。

溶液 pH 值对吸附行为至关重要，它显著的

http://fhclxb.buaa.edu.cn

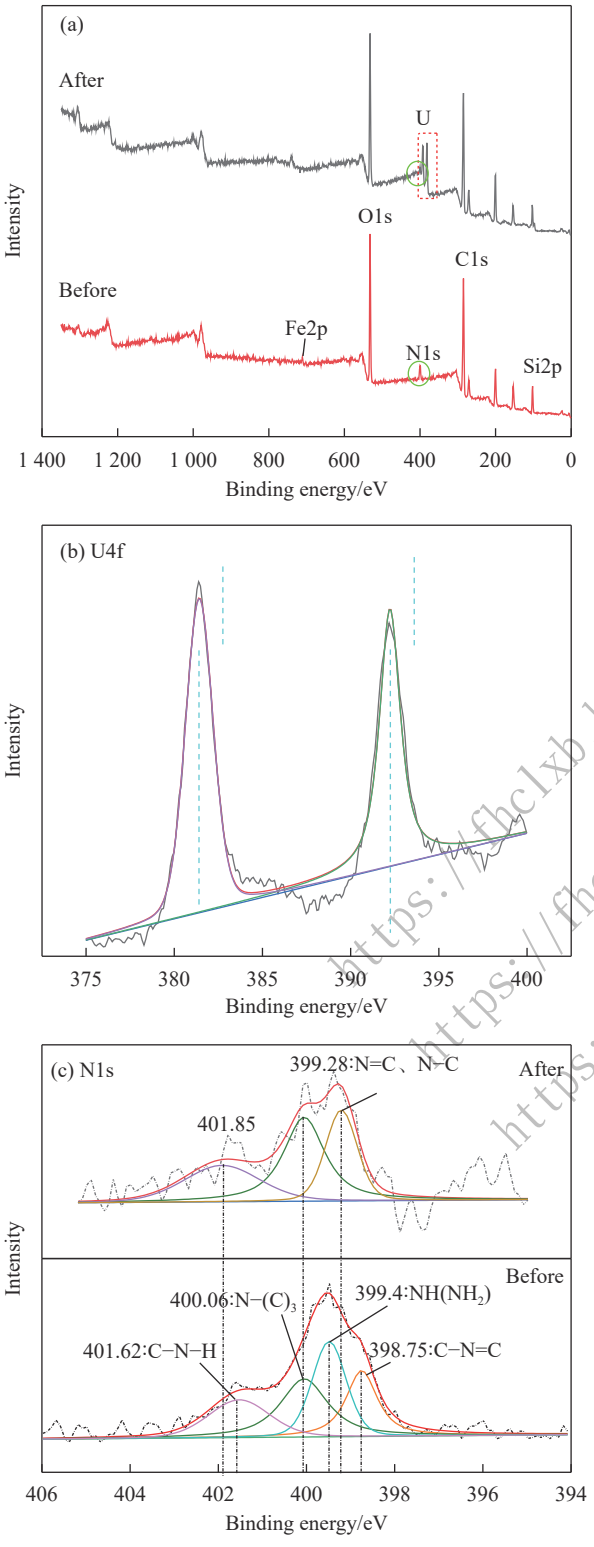


图 3 MY@SiO_2-PEI 吸附 U(VI) 前后的 XPS 图谱
((a) 全扫描光谱; (b)~(c) U4f 和 N1s 的高分辨率光谱)

Fig. 3 XPS spectra of MY@SiO_2-PEI before and after U(VI) adsorption: ((a) Full scan spectrum; (b)-(c) High-resolution spectra of U4f and N1s)

影响着溶液中金属离子的形态和表面活性位点对金属的化学亲和力。因此研究了温度为 30℃、

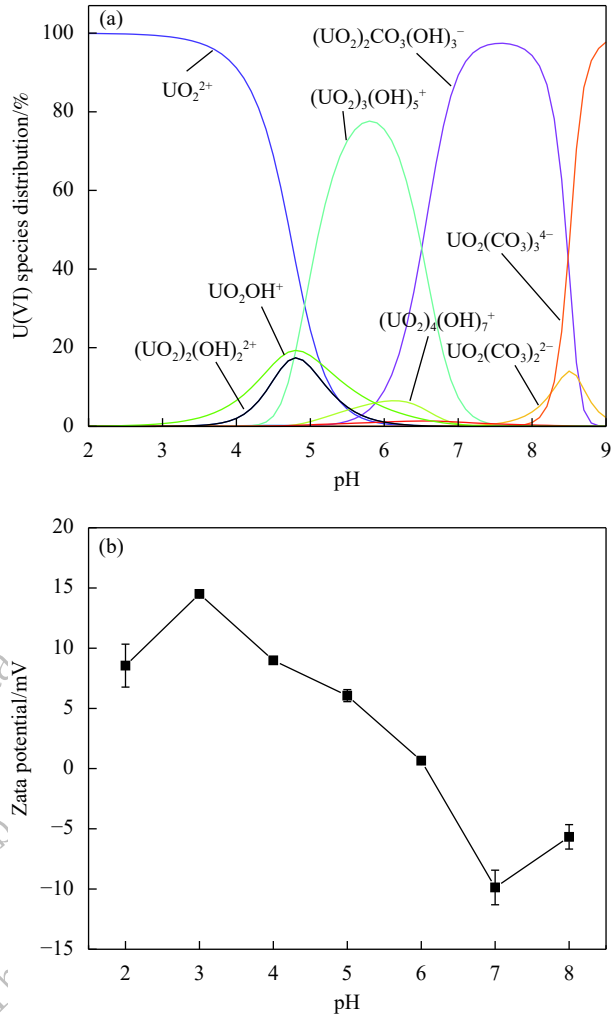


图 4 (a) U(VI) 形态分布随 pH 的变化图: C_0(U)=10 mg/L，T=303 K，$P_{CO2}=10^{3.58}$ atm (1 atm=1.0×10^5 Pa)；(b) 不同 pH 值下 MY@SiO_2-PEI 的 Zeta 电位变化图

Fig. 4 (a) U(VI) speciation distribution as a function of pH in equilibrium with air ($P_{CO2}=10^{3.58}$ atm (1 atm=1.0×10^5 Pa)): (b) C_0(U)= 10 mg/L, T=303 K; Zeta potential of MY@SiO_2-PEI in solution

C_0(U) 为 10 mg/L，MY@SiO_2-PEI 投加量为 0.02 g/L，不同 pH(2~7) 值对 MY@SiO_2-PEI 和 MY@SiO_2-Cl 吸附 U(VI) 性能的影响，试验结果如图 5 所示。由图 5(a) 可以看到，@SiO_2-PEI 比 MY@SiO_2-Cl 对 U(VI) 的吸附能力更强，且两者都表现出强 pH 值依赖性，说明对 U(VI) 的吸附是以表面络合作用为主[5]。在 pH 为 2~3 时，U(VI) 去除效果不佳，一方面由于在强酸条件下 PEI 严重质子化，导致吸附剂与 UO_2^{2+}的配位亲和力丧失，一方面 H^+离子会与 UO_2^{2+}竞争吸附位点[8]。随着初始 pH 值的增大 (3~6)，U(VI) 的去除效率随 pH 的增大而增大。在 pH 为 6 时，MY@SiO_2-PEI 与 MY@SiO_2-Cl 的对 U(VI) 的去除率分别可达 89.21% 与 72.90%，这是

https://fhclxb.buaa

吸附剂表面逐步去质子化和静电斥力逐渐减弱的结果。根据 Zeta 电位 (图 4(b)) 可以看到吸附剂零点电位为 6.15，pH<6.15 时，吸附剂表面带正电，pH>6.15 时带负电。在 pH>6 后，U(VI) 去除率随着 pH 增大趋于下降，这是由于空气中的 CO_2 在偏碱性条件下会溶于水，逐渐形成了带负电的碳酸铀酰络合物，增大了 U(VI) 与吸附剂间的静电斥力。且多篇报道证明碳酸-U 配合物会增强 U(VI) 的迁移性，不利于 U(VI)的固定[27]。因此本试验条件下吸附 U(VI) 的最佳 pH为 6。

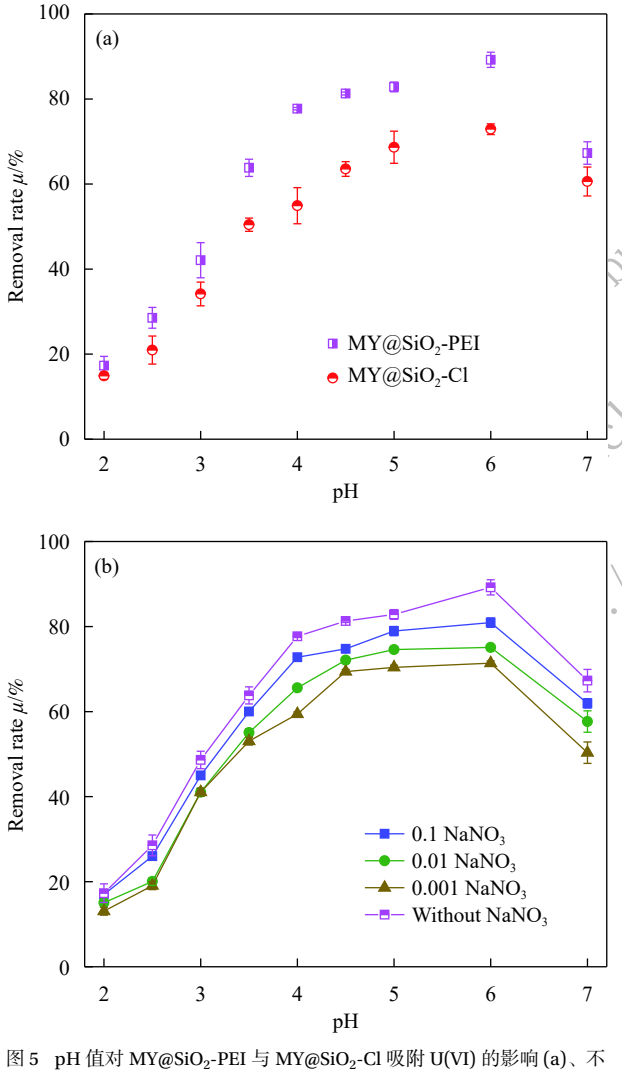


图 5　pH 值对 MY@SiO_2-PEI 与 MY@SiO_2-Cl 吸附 U(VI) 的影响 (a)、不同浓度 $NaNO_3$ 对 U(VI) 去除效果影响 (b)

Fig. 5　Effect of pH on U(VI) adsorption by MY@SiO_2-PEI and MY@SiO_2-Cl (a), Effect of various concentrations $NaNO_3$ on U(VI) adsorption (b)

离子强度是影响自然系统中放射性核素吸附行为的重要参数之一。以 $NaNO_3$ 作为惰性电解质，研究了不同浓度 $NaNO_3$ 对 MY@SiO_2-PEI 去除 U(VI) 吸附性能影响，如图 5(b) 所示。离子强度的改变造成 U(VI) 去除率降低，最高降低了 18.24%。这是由于加入 $NaNO_3$ 后离子竞争和静电吸引的耦合效应实际上同时存在，影响了 U(VI) 在吸附剂表面的吸附行为，在低 U(VI) 浓度范围内，Na^+与 UO_2^{2+} 争夺吸附位点[25]。且离子强度变化会导致吸附剂间发生一定的团聚作用，材料表面团聚会致使吸附位点数量降低，进而抑制吸附剂对重金属离子的吸附[28]。此外结果也说明了反应中存在一定的离子交换过程，但是该吸附过程对离子强度依赖性较小而受 pH 影响较大，即表明该反应还是以静电吸引及表面络合作用控制为主。

2.2.2　CO_3^{2-}和 PO_4^{3-}对 MY@SiO_2-PEI 吸附 U(VI) 的影响

由于大气中含有大量的 O_2 和 CO_2，铀主要以铀酰碳酸盐络合物的形式存在于地表水中，而磷酸铀也随着农业中磷肥的施用或是磷矿开采等方式进入环境。因此考虑MY@SiO_2-PEI 在 CO_3^{2-}、PO_4^{3-}存在下的吸附性能对实际应用有着重要意义。

图 6(a) 为上述静态试验条件下加入 5 mmol/L Na_2CO_3、10 mg/L $Na_3PO_4{\cdot}12H_2O$ 对 MY@SiO_2-PEI 吸附 U(VI) 性能影响结果图。可以看出，CO_3^{2-}和 PO_4^{3-}分别对 U(VI) 的去除有着显著的抑制和促进作用。CO_3^{2-}的强抑制作用可以认为是形成稳定的碳酸铀酰 ($UO_2CO_3^0$ 和 $UO_2(CO_3)_2^{2-}$) 络合物所导致。通过 Visual MINTEQ 模拟含 PO_4^{3-}的 U(VI) 形态分布图 (图 6(b))，PO_4^{3-}对 U(VI) 去除的促进作用是以下原因所导致：(1) U-P 在环境中有强烈的相互作用，会形成 U(VI) 与磷酸盐的三元表面复合物，从而促进了 U(VI) 在吸附剂表面的吸附和离子交换[29]；(2) 如图 6(b) 插图所示，在 pH 2~9 范围内生成了一定的 $(UO_2)_3(PO_4)(S)$，且在 pH 为 (3.5~7) 范围内沉淀的饱和指数>0，说明此时沉淀较为稳定不易分解，这也为 U(VI) 的去除做出了一定贡献。在 pH>6 后的下降趋势可归因于静电相斥作用。综上分析，U(VI) 在含 CO_3^{2-}和 PO_4^{3-}的情况下的去除与 U(VI) 形态和电势能力有关，在吸附前对溶液中的 CO_3^{2-}进行预处理可以得到更好的去除效果。

2.2.3　吸附时间对吸附的影响与动力学研究

图 7 为在 pH=6、温度为 30℃、投加量为 0.2 g/L、U(VI) 的 C_0 为 5~15 mg/L 的条件下，不同吸附时间 (0~180 min) 对 MY@SiO_2-PEI 吸附 U(VI) 的性能影响结果图。可知，前 5 min 内对 U(VI) 的吸

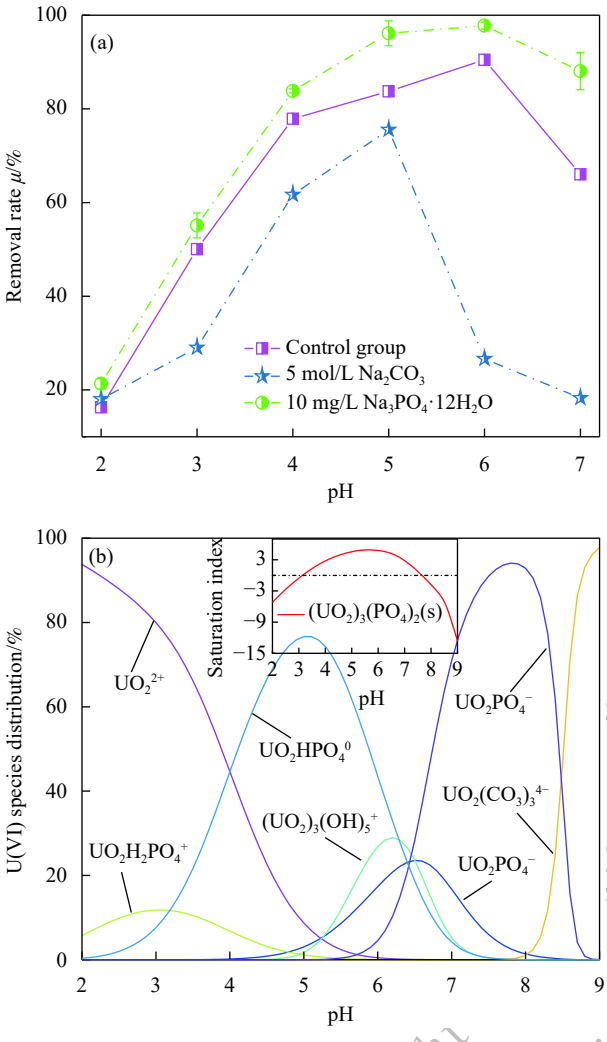


图 6 (a) Na_2CO_3 和 $Na_3PO_4·12H_2O$ 对 U(VI) 去除效果的影响；(b) U(VI) 形态分布随 pH 的变化曲线 (10 mg/L $Na_3PO_4·12H_2O$，C_0(U)=10 mg/L，T=303 K，$P_{CO2}=10^{3.58}$atm (1 atm=1.0×10^{5}Pa))

Fig. 6 (a) Influence of Na_2CO_3 and $Na_3PO_4·12H_2O$ on U(VI) removal effect; (b) U(VI) species distribution as a function of pH in equilibrium with air ($P_{CO2}=10^{3.58}$ atm (1 atm=1.0×10^5 Pa), 10 mg/L $Na_3PO_4·12H_2O$, C_0(U)=10 mg/L, T=303 K)

附非常迅速，20 min 左右基本达到吸附平衡，MY@SiO_2-PEI 对不同浓度的 U(VI)(5~15 mg/L) 的最大去除率分别达 96.98%、89.73%、74.25%。吸附前期 U(VI) 被快速吸附至吸附剂表面；随着反应的进行，溶液中 U(VI) 含量急剧减少，吸附动力减弱，因而吸附速度渐渐变得缓慢，直至反应达到平衡[30]。为使吸附充分饱和，试验时间均采用 120 min。通过拟一级和拟二级动力学和内扩散模型对动力学数据进行拟合，研究吸附动力学过程 (如传质或化学反应)。MY@SiO_2-PEI 对 U(VI) 的吸附动力学参数结果见表 1。可以看出，准二级动力学模型模拟的相关系数 R^2 近似于 1，且理论平衡吸附量

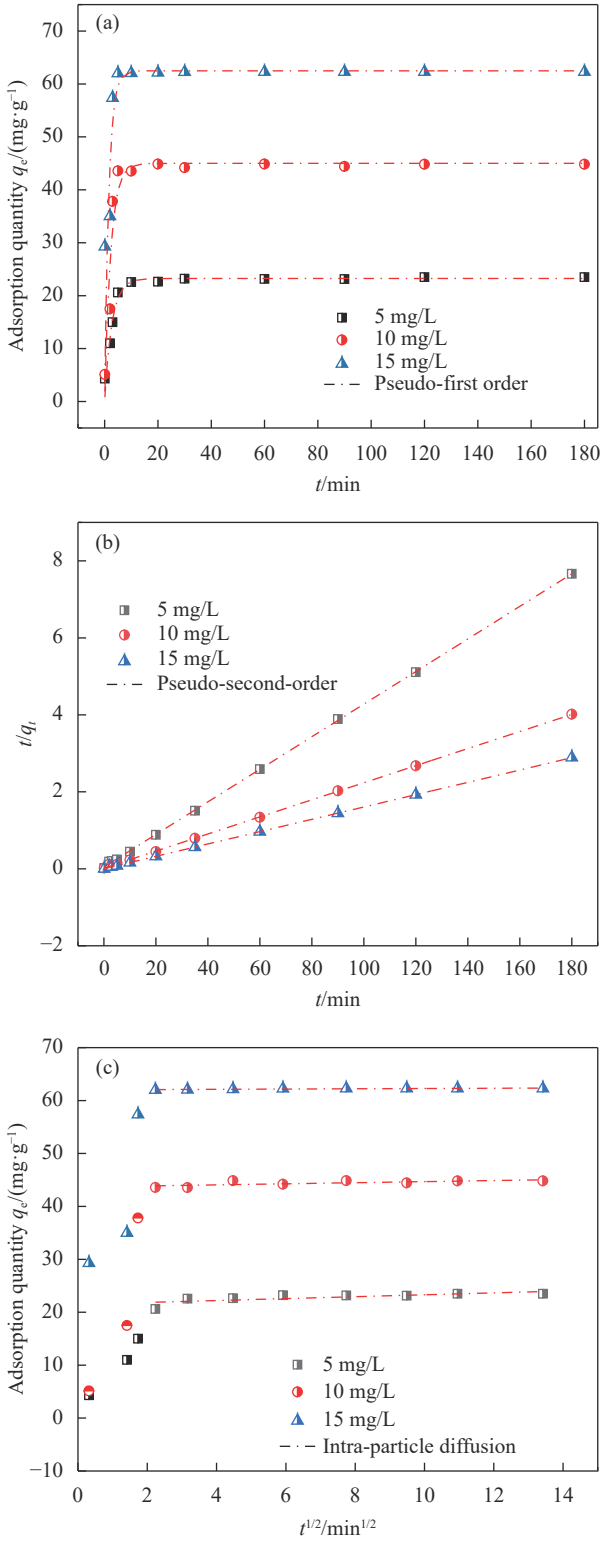


图 7 MY@SiO_2-PEI 对 U(VI) 的吸附曲线 ((a) 准一级动力学拟合曲线；(b) 准二级动力学拟合曲线；(c) 颗粒内扩散模型拟合曲线)

Fig. 7 Adsorptioncurve of U(VI) adsorption on MY@SiO_2-PEI ((a) Pseudo-first order; (b) Pseudo-second-order; (c) Intra-particle diffusion)

表 1　MY@SiO_2-PEI 对 U(VI) 的吸附动力学拟合参数

Table 1　Kinetic parameters of U(VI) adsorption on MY@SiO_2-PEI

ρ_0	$q_{e,exp}$	Pseudo-first order			Pseudo-second-order			Intra-particle diffusion		
		$ln(q_e-q_t)=lnq_e-k_1t$			$\frac{t}{q_t}=\frac{1}{(k_2\cdot q_e^2)}+\frac{t}{q_e}$			$q_t=k_{d_if}e^{0.5}+C$		
		k_1	$q_{e,cal}$	R^2	k_2	$q_{e,cal}$	R^2	C	K_{dif}	R^2
5	23.491	0.361	23.249	0.959	0.042	23.629	0.999	21.493	0.181	0.564
10	44.868	0.032	44.996	0.923	0.022	45.065	0.999	43.658	0.102	0.604
15	62.289	0.129	62.478	0.785	0.016	62.461	1.000	62.018	0.025	0.782

Notes: C_0—Initial Cd(Ⅱ) ions concentration; $q_{e.exp}$—Calculated amount of adsorption equilibrium; $q_{e\cdot cal}$—Actual amount of adsorption equilibrium; k_1, k_2 —First order rate constant and second order rate constant, respectively; K_{dif} —Particle diffusion constant.

$q_{e,cal}$ 也与实际平衡吸附量 $q_{e,exp}$ 相差无几，说明准二级动力学模型对 MY@SiO_2-PEI 吸附 U(VI) 的过程拟合度较精确，表明其吸附过程以化学吸附为主。颗粒内扩散模型的拟合线未过原点呈现出多重线性关系，表明颗粒内扩散不是 MY@SiO_2-PEI 吸附 U(VI) 的唯一速率控制步骤，U(VI) 的吸附过程由多个步骤组成，且 K_{dif} 值较低意味着表面吸附对 MY@SiO_2-PEI 对 U(VI) 的吸附过程也起着重要作用[28]。

2.2.4　初始 U(VI) 质量浓度对吸附的影响与等温线研究

图 8(a) 为三种不同温度 (283 K、293 K、303 K) 下 MY@SiO_2-PEI 对 U(VI) 的吸附等温线图。可以看到随着 U(VI) 初始浓度的增大 (5-40 mg/L)，MY@SiO_2-PEI 对 U(VI) 的吸附量先快速增长，而后缓慢上升，在温度为 303 K 时最高可达 173.99 mg/g。这是由于随着 U(VI) 浓度的增大，吸附剂与 U(VI) 有效接触几率更高，且吸附剂表面存在大量吸附位点可与 U(VI) 离子结合，故前期吸附量随着 U(VI) 初始浓度的增大而增大；随着初始质量浓度越来越大，吸附剂表面的吸附位点与更多的 U(VI) 相结合而逐渐饱和，故溶液平衡浓度变大，吸附量缓慢增大[30]。为了进一步评价吸附剂的吸附性能，采用 Langmuir 和 Freundlich 模型对实验数据进行模拟。

两种模型的参数结果列于表 2。通过比较这两种模型，发现 Langmuir 模型能更贴切地拟合三种温度下 MY@SiO_2-PEI 对 U(VI) 的吸附 (R^2>0.99)，说明 MY@SiO_2-PEI 对 U(VI) 的吸附以单层、均匀地吸附为主。Langmuir 模型计算出 MY@SiO_2-PEI 在 303 K 时的最大吸附容量最高，约为在 293 K 时的 2 倍，这表明在实际应用中常温常压下是去除水溶液中 U(VI) 的一种有前景的材料。

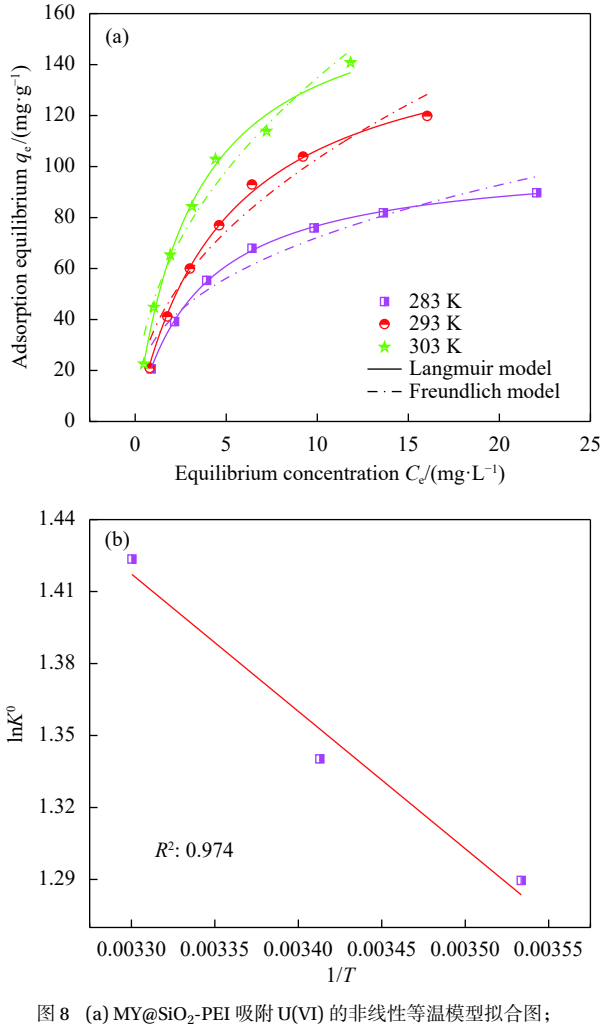


图 8　(a) MY@SiO_2-PEI 吸附 U(VI) 的非线性等温模型拟合图；(b) lnK^0 与 1/T 的关系图

Fig. 8　(a) Nonlinear isothermal model fitting diagram of U(VI) adsorption on MY@SiO_2-PEI; (b) Relational graph of ln$K^0$and 1/T

为进一步研究吸附过程的自发性和热特性，研究了标准焓变 (ΔH^0，kJ/mol)、标准自由能变化 (ΔG^0，kJ/mol) 和标准熵变 (ΔS^0，J/(mol·K)) 的变化。下式用于估计反应是自发或非自发和吸热或放热

表 2 MY@SiO_2-PEI 对 U(VI) 的吸附等温吸附模型拟合参数

Table 2 Simulation of isotherm models and corresponding parameters of U(VI) adsorption on MY@SiO_2-PEI

T/K	Langmuir $q_e = \frac{bQ_{max}C_e}{1+bC_e}$			Freundlich $q_e = K_F C_e^{1/n}$		
	Q_{max}/(mg·g^{-1})	b/(L·mg^{-1})	R^2	K_F/(mg^{1-n}·L^n·g^{-1})	n	R^2
283	103.541±0.820	0.287±0.01	0.999	31.336±3.619	2.761±0.362	0.932
293	157.941±3.500	0.206±0.11	0.997	32.279±4.192	2.149±0.252	0.944
303	173.990±7.094	0.311±0.03	0.991	47.095±3.813	2.189±0.202	0.965

Notes: Q_{max}—Adsorption capacity per unit mass of the adsorbent; b—Langmuir coefficient related to the affinity of binding site; K_F, n—Constants that are related to the adsorption capacity and the adsorption intensity, respectively.

吸附过程:

$$\ln K^0 = \frac{\Delta S^0}{R} - \frac{\Delta H^0}{RT} \quad (4)$$

$$\Delta G^0 = -RT\ln K^0 \quad (5)$$

式中：K^0 为吸附平衡常数；R 为摩尔气体常数 (R=8.314 J/(mol·K))；T 是绝对温度 (K)。不同温度下 MY@SiO_2-PEI 对 U(VI) 的吸附热力学参数值如表 3 所示。通过 $\ln K^0$ 对 $1/T$ 的线性曲线截距和斜率计算 ΔH^0 和 ΔS^0 的值，按上式计算三种温度下 ΔG^0 的值。

表 3 MY@SiO_2-PEI 吸附 U(VI) 的热力学参数

Table 3 Thermodynamic parameterofU(VI) adsorption onMY@SiO_2-PEI

ΔG^0/(kJ·mol^{-1})			ΔH^0/(kJ·mol^{-1})	ΔS^0/(J·mol^{-1}·K^{-1})
283 K	303 K	308 K		
−3.034	−3.264	−3.586	4.761	27.494

Notes: ΔG^0—Standard free energy change; ΔH^0—Standard enthalpy change; ΔS^0—Standard entropy change.

如图 8(b) 及表 3 所示，ΔG^0<0 和 ΔH^0>0 证实了 MY@SiO_2-PEI 对 U(VI) 的吸附过程是自发的吸热过程，ΔS^0>0 表明在吸附过程中离子间的无序程度增加，也表明水溶液中形成了更多有用的 U(VI) 离子配体配合物[21]。随着温度越高，ΔG^0 负值也越大，说明温度越高，MY@SiO_2-PEI 越容易吸附 U(VI)。这是由于 PEI 含多种含 N 官能团且结构灵活多变，随着温度的升高，PEI 对 U(VI) 暴露的亲和吸附位点也更多[31]；另一方面阳离子在水溶液中被吸附时一定程度上要脱水化层，这一过程需要能量 (E_d)，且等温吸附曲线说明 U(VI) 吸附是一个吸热过程，高温条件下有利于吸附的开展[25]。

2.2.5 吸附剂的稳定性和再生性

解吸率是一个反映吸附剂经济性的重要指标。因此，共进行 5 个吸附-解吸循环试验研究 MY@SiO_2-PEI 的可重复利用性实验，结果见图 9。可以看到用 0.5 mol/L HCl 解吸后的 MY@SiO_2-PEI 对 U(VI) 的吸附率降低，但是在前 3 次试验里仍然能够保持对 U(VI) 的有效去除 (去除率>80%)，在重复解吸附 3 次后，吸附率显著降低后趋于平稳，U(VI) 去除率为 65% 左右。这可能是因为在用酸解吸处理过程中，吸附剂接枝的 PEI 可能发生质子化，一些 H^+占据了表面结合位点，虽然处理后的吸附剂经过多次洗涤达到中性再使用，但酸处理的影响不可逆转，导致去除率下降[12]。另一个

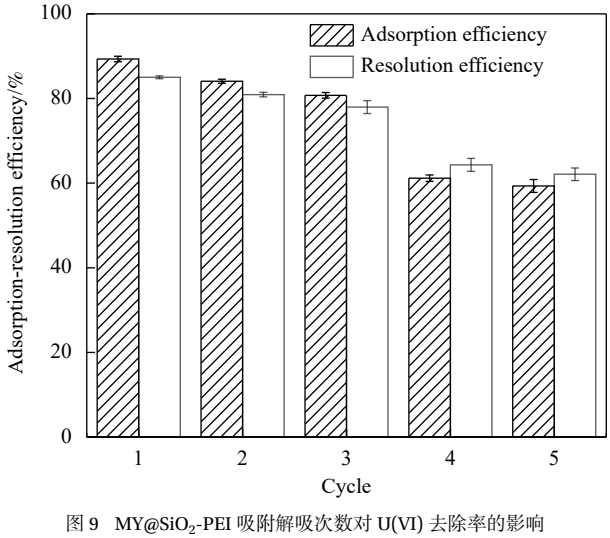


图 9 MY@SiO_2-PEI 吸附解吸次数对 U(VI) 去除率的影响

Fig. 9 Impact of adsorption-desorption times of MY@SiO_2-PEI on removal rate of U(VI)

https://fhclxb.buaa.edu.cn

可能的原因是由于酸解吸不完全，仍有部分 U(VI) 仍然占据着吸附位点，导致吸附位点减少，或酸浸导致部分弱接枝 PEI 释放到溶液中，造成氨基含量的减少[8]。通过 5 次吸附-解吸试验表明短期内 MY@SiO_2-PEI 可再生能力较强，多次循环使用会降低其吸附能力。

3 结 论

(1) 通过两步溶液聚合法合成了低成本、高效的复合生物材料 MY@SiO_2-PEI。SEM 及 FT-IR 的变化表明，PEI 对磁性酵母的改性是成功的，FT-IR 及 XPS 的结果表明，MY@SiO_2-PEI 对 U(VI) 的吸附主要基于吸附剂表面含 N 官能团对 U(VI) 的络合作用，含 O 及 C 等官能团在吸附前后变化不大。

(2) 静态吸附实验结果表明，制备的 MY@SiO_2-PEI 对 U(VI) 具有良好的吸附能力，且吸附过程对表现出 pH 强依赖性，但对离子强度依赖性较弱，说明对 U(VI) 的吸附是以表面络合及静电吸引作用为主。CO_3^{2-}及 PO_4^{3-}对 U(VI) 的去除分别有着抑制与促进作用，预先对溶液中 CO_3^{2-}进行预处理可以取得更好的去除效果。

(3) 动力学数据表明，拟二级动力学模型较好地拟合了 U(VI) 在 MY@SiO_2-PEI 上的吸附过程。MY@SiO_2-PEI 对 U(VI) 的吸附能力随温度升高而增大，热力学数据表明吸附过程为自发吸热过程。

(4) 以 0.5 mol/L HCl 溶液为解吸液，发现解吸附循环 3 次后解析率仍达 80% 以上，说明制备的 MY@SiO_2-PEI 在处理放射性核素污染废水方面具有实际应用前景。

参考文献:

[1] LI L, LIAO Q, CAO C, et al. 4-sulfonylcalix[6] Arene modified Fe_3O_4@aspergillus niger biosorbents for effective removal of uranium(VI) from aqueous solutions[J]. Journal for Nanoscience and Nanotechnology, 2019, 19(11): 6978-6986.

[2] CHEIRA M F, ATIA B M, KOURAIM M N. Uranium(VI) recovery from acidic leach liquor by ambersep 920U SO_4 resin: Kinetic, equilibrium and thermodynamic studies[J]. Journal of Radiation Research and Applied Sciences, 2019, 10(4): 307-319.

[3] ZHU Z, PRANOLO Y, CHENG C Y. Uranium recovery from strong acidic solutions by solvent extraction with cyanex 923 and a modifier[J]. Minerals Engineering, 2016, 89: 77-83.

[4] AYDIN F A, SOYLAK M. A novel multi-element coprecipitation technique for separation and enrichment of metal ions in environmental samples[J]. Talanta, 2007, 73(1): 134-141.

[5] REN X, WANG S, YANG S, et al. Influence of contact time, pH, soil humic/fulvic acids, ionic strength and temperature on sorption of U(VI) onto mx-80 bentonite[J]. Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry, 2009, 283(1): 253-259.

[6] KONG L, RUAN Y, ZHENG Q, et al. Uranium extraction using hydroxyapatite recovered from phosphorus containing wastewater[J]. J Hazard Mater, 2020, 382: 120784.

[7] GISI S D, LOFRANO G, GRASSI M, et al. Characteristics and adsorption capacities of low-cost sorbents for wastewater treatment: A review[J]. Sustainable Materials & Technologies, 2016, 9: 10-40.

[8] DENG S, TING Y-P. Characterization of pei-modified biomass and biosorption of Cu(II), Pb(II) and Ni(II)[J]. Water Research, 2005, 39(10): 2167-2177.

[9] XIA Y, YAO Q, ZHANG W, et al. Comparative adsorption of methylene blue by magnetic baker's yeast and edtad-modified magnetic baker's yeast: Equilibrium and kinetic study[J]. Arabian Journal of Chemistry, 2019, 12(8): 2448-2456.

[10] ZHANG Y, ZHU J, ZHANG L, et al. Synthesis of edtad-modified magnetic baker's yeast biomass for Pb^{2+} and Cd^{2+}adsorption[J]. Desalination, 2011, 278(1-3): 42-49.

[11] SUN Y, SHAO D, CHEN C, et al. Highly efficient enrichment of radionuclides on graphene oxide-supported polyaniline[J]. Environmental Science & Technology, 2013, 47(17): 9904-9910.

[12] PANG Y, ZENG G, TANG L, et al. Pei-grafted magnetic porous powder for highly effective adsorption of heavy metal ions[J]. Desalination, 2011, 281: 278-284.

[13] WANG J, ZHENG S, SHAO Y, et al. Amino-functionalized Fe_3O_4@SiO_2 core–shell magnetic nanomaterial as a novel adsorbent for aqueous heavy metals removal[J]. Journal of Colloid & Interface Science, 2010, 349(1): 293-299.

[14] ZHOU Y, PING T, MAITLO I, et al. Regional selective construction of nano-au on Fe_3O_4@SiO_2@PEI nanoparticles by photoreduction[J]. Nanotechnology, 2016, 27(21): 215301.

[15] OU H X, SONG Y J, LI L R, et al. Adsorption of Pb(II) by silica/yeast composites from aqueous solution: Kinetic and equilibrium studies[J]. Advanced Materials Research, 2012, 496: 476-479.

[16] XIE C, WEI S, CHEN D, et al. Preparation of magnetic ion imprinted polymer with waste beer yeast as functional monomer for Cd(II) adsorption and detection[J]. RSC Ad-

http://fhclxb.buaa.edu.cn

vances，2019，9(41)：23474-23483.

[17] 曹春, 巨天珍, 陈兴鹏. CMC/P(AMPS-co-AA)水凝胶对Pb(II)的吸附动力学及吸附机理研究[J]. 环境化学, 2013(10)：1909-1916.
CAO C, JU T Z, CHEN X P. Adsorption kinetics and mechanism of Pb (Ⅱ) ion by CMC/P (AMPS-co-AA) hydrogel[J]. Environmental Chemistry, 2013(10): 1909-1916(in Chinese).

[18] 卞维柏, 黄卫红, 欧红香, 等. MY@SiO_2-PEI磁性复合生物材料对二元Ce^{3+}/Sr^{2+}混合离子的吸附性能研究[J]. 环境科学学报, 2014, 34(7)：1716-1723.
BIAN W B, HUANG W H, OU H X, et al. Adsorption of mixed Ce^{3+}/Sr^{2+} in binary system onto MY@ SiO_2-PEI magnetic composite biomaterial[J]. Acta Scientiae Circumstantiae, 2014，34(7)：1716-1723(in Chinese).

[19] CAO S, LOW J, YU J, et al. Polymeric photocatalysts based on graphitic carbon nitride[J]. Advanced Materials，2015，27(13)：2150-2176.

[20] CHEN Y, PAN R, RNHAIYAN L I, et al. Selective removal of Cu(II) ions by using cation-exchange resin-supported polyethyleneimine (PEI) nanoclusters[J]. Environmental Science & Technology，2010，44(9)：3508.

[21] ZOU Y, WANG X, AI Y, et al. Correction: β-Cyclodextrin modified graphitic carbon nitride for the removal of pollutants from aqueous solution: experimental and theoretical calculation study[J]. Journal of Materials Chemistry A，2019，7：11539-11540.

[22] SCHINALER M, HAWTHORNE F C, FREUND M S, et al. XPS spectra of uranyl minerals and synthetic uranyl compounds. I: The u 4f spectrum[J]. Geochimica et Cosmochimica Acta，2009，73(9)：2471-2487.

[23] A G D, C S X, A Z L, et al. Recovery of uranium (VI) from aqueous solutions by the polyethyleneimine-functionalized reduced graphene oxide/molybdenum disulfide composition aerogels[J]. Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers，2020，106：198-205.

[24] MOREAU, JOHNW, DOUGLAS, et al. Uranium mobility in organic matter-rich sediments: A review of geological and geochemical processes[J]. Earth Science Reviews，2016，159：160-185.

[25] FAN Q H, HAO L M, WANG C L, et al. The adsorption behavior of U(Ⅵ) on granite[J]. Environmental Science: Processes & Impacts Impacts，2014，16(3)：534-541.

[26] ZHANG Y Z, GAO H, FAN Q, et al. Sorption of U(VI) onto a decarbonated calcareous soil[J]. Journal of Radioanalytical & Nuclear Chemistry，2011，288(2)：395-404.

[27] HUANG Z, LI Z, ZHENG L, et al. Interaction mechanism of uranium(VI) with three-dimensional graphene oxide-chitosan composite: Insights from batch experiments, IR, XPS, and exafs spectroscopy[J]. Chemical Engineering Journal，2017，328：1066-1074.

[28] 段升霞. 低温等离子体改性纳米材料及其对含铀废水吸附性能研究[D]. 合肥: 中国科学技术大学, 2018.
DUAN S X. Nonthermal plasma modified nanomaterials and their adsorptionon uranium containing waste water[D]. Hefei: University of Science and Technology of China, 2018(in Chinese).

[29] LI J, CHENCl, ZHANGR, et al. Reductive immobilization of Re(VII) by graphene modified nanoscale zero-valent iron particles using a plasma technique[J]. Science China Chemistry，2016，59(1)：150-158.

[30] 毕玉玺, 凌辉, 唐振平, 等. 磁性介孔TiO_2/氧化石墨烯复合材料的制备及其对U(Ⅵ)的吸附[J]. 复合材料学报, 2019, 36(9)：2176-2186.
BI Y X, LING H, TANG Z P, et al. Preparation of magnetic mesoporous TiO_2/graphene oxide composites and their adsorption for U(Ⅵ)[J]. Acta Materiae Compositae Sinica，2019，36(9)：2176-2186(in Chinese).

[31] WANG P, YIN L, WANG J, et al. Superior immobilization of U(VI) and 243Am(III) on polyethyleneimine modified lamellar carbon nitride composite from water environment[J]. Chemical Engineering Journal，2017，326：863-874.

https://fhclxb.buaa.edu.cn

复合材料学报
Acta Materiae Compositae Sinica
第 38 卷 第 9 期 9 月 2021 年
Vol. 38 No. 9 Sep 2021

DOI：10.13801/j.cnki.fhclxb.20201117.001

新型碳纤维增强复合材料-钢复合管海水海砂混凝土圆柱轴压试验

分享本文

柏佳文，魏洋*，张依睿，缪坤廷，郑开启
（南京林业大学 土木工程学院，南京 210037）

摘 要：为研究原状海水海砂混凝土在复合管混凝土中的应用可行性，提出一种新型由内外壁纤维增强复合材料 (FRP) 和夹心钢管复合的碳纤维增强复合材料 (CFRP)-钢复合管海水海砂混凝土柱结构。对 12 个新型 CFRP-钢复合管海水海砂混凝土圆柱试件进行了轴压试验，研究了 CFRP 层数和核心混凝土强度等级变化对其轴压性能的影响。试验结果表明，内外壁 CFRP 的包裹能够有效地提高结构承载力和变形能力；CFRP-钢复合管海水海砂普通混凝土圆柱破坏形态为混凝土压溃，而 CFRP-钢复合管海水海砂高强混凝土圆柱破坏形态为剪切破坏；结构的极限应力与 CFRP 层数、混凝土强度呈正相关，而极限应变随着 CFRP 层数增加而提高，却随着混凝土强度提高而减小；核心混凝土和钢管对极限应力的贡献随着 CFRP 层数增加基本不变，且当包裹两层及以上 CFRP 时，CFRP 对试件极限应力的贡献占主导地位。

关键词：FRP；钢管；海水海砂混凝土；约束；轴压性能
中图分类号：TB442 **文献标志码**：A **文章编号**：1000-3851(2021)09-3076-10

Axial compression behavior of new seawater and sea sand concrete filled circular carbon fiber reinforced polymer-steel composite tube columns

BAI Jiawen, WEI Yang*, ZHANG Yirui, MIAO Kunting, ZHENG Kaiqi
(College of Civil Engineering, Nanjing Forestry University, Nanjing 210037, China)

Abstract: In order to study the feasibility of applying the original seawater and sea sand concrete directly to the concrete filled composite tube, a new structure of seawater and sea sand concrete filled carbon fiber reinforced polymer (CFRP) -steel composite tube composed of internal and external fiber reinforced polymer (FRP) and sandwich steel tube was proposed. Twelve new seawater and sea sand concrete filled circular CFRP-steel composite tube columns were tested under axial compression, and the influence of the number of CFRP layers and the strength grade of core concrete on the axial compression performance was studied. The test results show that the wrapping of inner and outer CFRP can effectively improve the bearing capacity and deformation capacity of the structure. The failure mode of common strength seawater and sea sand concrete filled circular CFRP-steel composite tube columns is concrete crushing, while that of high strength seawater and sea sand concrete filled circular CFRP-steel composite tube columns is shear failure. The ultimate stress of the structure is positively correlated with the number of CFRP layers and the strength of concrete. However, the ultimate strain only increases with the number of CFRP layers, but decreases with the strength of concrete. The contribution of core concrete and steel tube to the ultimate stress almost does not change with the increase of the number of layers of CFRP, and the contribution of CFRP to the ultimate stress of specimens is dominant when two or more layers of CFRP are wrapped.

Keywords: FRP; steel tube; seawater and sea sand concrete; confinement; axial compression behavior

收稿日期：2020-09-21；**录用日期**：2020-10-31；**网络首发时间**：2020-11-17 13:56:24
网络首发地址：https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20201117.001
基金项目：国家自然科学基金 (51778300)；江苏省自然科学基金 (BK20151520；BK20191390)；江苏省重点研发计划项目 (BE2020703)；江苏省六大人才高峰项目 (JZ-017)；江苏省高校“青蓝工程”项目 (2020)
通信作者：魏洋，教授，博士生导师，研究方向为新型材料与新型结构 E-mail: wy78@njfu.edu.cn

引用格式：柏佳文，魏洋，张依睿，等. 新型碳纤维增强复合材料-钢复合管海水海砂混凝土圆柱轴压试验 [J]. 复合材料学报，2021，38(9)：3076-3085.
BAI Jiawen, WEI Yang, ZHANG Yirui, et al. Axial compression behavior of new seawater and sea sand concrete filled circular carbon fiber reinforced polymer-steel composite tube columns[J]. Acta Materiae Compositae Sinica, 2021, 38(9): 3076-3085(in Chinese).

https://fhclxb.buaa.edu.cn

近年来，海水海砂混凝土因具有与传统混凝土相似的力学性能[1-2]，逐渐成为国内外的研究热点，对其合理的开发利用，能够缓解河砂和淡水资源压力，尤其对于海洋工程及沿海城市建设，可实现就地取材，节省运输成本，降低工程造价，有着重大的经济和社会效益。然而，海水海砂混凝土中氯离子对钢材的腐蚀成为其广泛应用的瓶颈[3]。纤维增强复合材料 (FRP) 具有高强、轻质、耐腐蚀和方便设计等优点，广泛应用于既有结构加固。国内外均有研究表明 FRP 能够有效地阻隔氯离子的运动，并证实了 FRP 与海水海砂混凝土结构组合应用的可行性[4-6]。

不同形式的 FRP 与海水海砂混凝土组合已经得到了广泛的应用开发，从而形成一系列高强度、耐久性优异的海工结构物。研究主要集中于 FRP 筋材与海砂混凝土的组合、FRP 管约束海砂混凝土柱结构和不锈钢管约束海砂混凝土结构等[7-14]。Dong 等[7] 研究了离散分布的玄武岩纤维增强复合材料 (BFRP) 筋材对玻璃纤维增强复合材料 (GFRP) 约束海水海砂混凝土短柱的轴压及弯曲性能的影响；Wang 等[8] 对 GFRP 约束海水珊瑚骨料混凝土柱进行了轴向压缩试验，提出了考虑集料强度下的 FRP 约束海水珊瑚骨料混凝土柱本构模型；Zhang 等[9] 通过分析 GFRP 约束珊瑚骨料混凝土柱力学行为，提出了适用性轴压强度模型，Zhou 等[10] 建议了能够较好评估长期服役于氯离子环境下 FRP 约束海水混凝土的应力-轴向应变设计模型；Zeng 等[11] 首次提出聚对苯二甲酸乙二醇酯纤维 (PET-FRP) 约束海水海砂混凝土柱结构，基于 Jiang 和 Teng[12] 的模型，提出了适用该结构的轴压膨胀模型。此外，基于复合约束理念，Li 等[13-14] 通过不同类型的 FRP 与不锈钢管组合，形成双套管夹层海水海砂混凝土柱结构，对其静力轴压性能展开研究。

大量学者针对仅在钢管外壁外覆 FRP 层的 FRP-钢复合管混凝土结构开展了研究 [15-20]，结果表明钢管外壁包裹 FRP 能够极大地提高试件承载能力，且能够有效延缓钢管屈曲。在综合借鉴 FRP 约束海水海砂混凝土结构和传统 FRP-钢复合管混凝土结构的基础上，本文提出一种新型碳纤维增强复合材料 (CFRP)-钢复合管海水海砂混凝土结构，即由内外壁 FRP 和夹心钢管复合的 CFRP-钢复合管海水海砂混凝土柱结构，通过传统碳素钢管的内外壁均包覆 FRP，以解决海水和海砂混凝土中氯离子对结构的腐蚀问题。

1 新型结构概念及特点

新型 CFRP-钢复合管海水海砂混凝土结构以传统碳素钢管为核心，钢管内外壁分别粘贴浸渍环氧树脂胶的 CFRP 布形成新型 CFRP-钢复合管整体，复合管内填充海水海砂混凝土 (图 1)。其主要特点包括，钢管内壁 FRP 能够有效阻挡核心海水海砂混凝土中氯离子的渗透，钢管外壁 CFRP 在阻隔了外部恶劣环境侵蚀的同时对钢管混凝土形成外部约束，极大地提高整体结构的承载能力、变形能力和耐久性。为了更好地解释各组成材料对海水海砂混凝土的约束贡献，进一步对新型 CFRP-钢复合管海水海砂混凝土圆柱结构受力分解可知 (图 2)，海水海砂混凝土的环向受到钢管内外壁的 CFRP 及钢管的共同约束，由于相互作用力，该组合约束力反作用于内壁 CFRP 的内侧，而内壁 CFRP 的外侧同样受到外壁 CFRP 及钢管的环向约束，受力简化后，内壁 CFRP 受到内壁 FRP 环向约束力的反作用力，以此类推可以得到钢管及外壁 CFRP 的环向受力，通过力学简化后可以看出，钢管内壁 CFRP 的环向约束机制与外壁 CFRP 的相同，对于新型 CFRP-钢复合管海水海砂混凝土圆柱的承载力的提高，发挥了同样的约束作用。

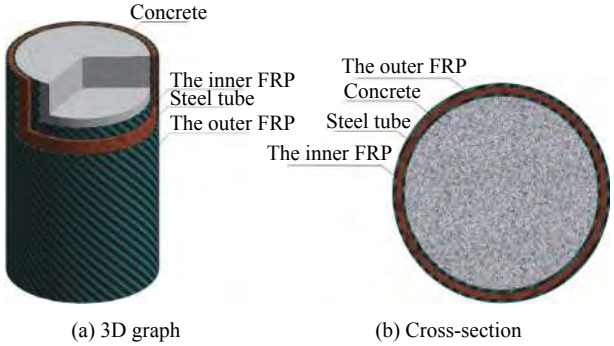


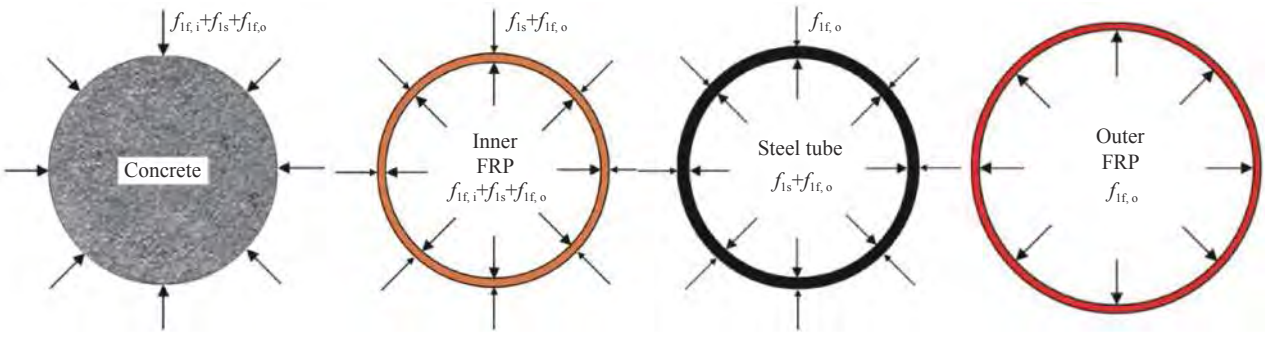
图 1 碳纤维增强复合材料 (CFRP)-钢复合管海水海砂混凝土结构概念图

Fig. 1 Concept and structure compositions of seawater and sea sand concrete filled circular carbon fiber reinforced polymer (CFRP)-steel composite tube columns

2 试验概况

2.1 试件设计及制备

本试验制备的主体试验对象为 CFRP-钢复合管海水海砂混凝土圆柱试件，其中，普通混凝土和高强混凝土各 3 组 (每组 2 个)，对比柱试件包括空钢管柱试件 1 个、钢管约束海水海砂混凝土



$f_{1f,i}$—Confining pressure provided by the inner FRP; f_{1s}—Confining pressure provided by the steel tube; $f_{1f,o}$—Confining pressure provided by the outer FRP

图 2　新型 CFRP-钢复合管海水海砂混凝土结构组成部分环向受力分解图

Fig. 2　Circumferential force decomposition diagram of each component of new seawater and sea sand concrete filled circular CFRP-steel composite tube columns

圆柱试件 2 个 (普通混凝土和高强混凝土各 1 个)。所有试件高度 H 为 400 mm，外径 D 为 133 mm，钢管厚度均为 4.5 mm。主要参数为 CFRP 包裹层数 (内壁均为 1 层，外壁为 1、2、3 层) 及海水海砂混凝土强度，具体参数见表 1。

新型 CFRP-钢复合管海水海砂混凝土圆柱试件的制备过程包括同一批次的钢管加工及除锈、CFRP-钢复合管的制作、海水海砂混凝土浇筑、试件端部加固、养护及应变片粘贴。

CFRP-钢复合管的具体制作流程如下：(1) 按照 FRP 布缠绕层数及钢管高度计算 CFRP 布使用长度和宽度，并裁剪备用；(2) 打磨并用酒精溶液擦拭钢管内外壁，同时在钢管内外壁均匀涂抹薄薄一层环氧树脂胶；(3) 将裁剪好的 CFRP 布正反面均匀涂刷环氧树脂胶，刮板反复涂压，使其充分浸渍，首先粘贴钢管外壁的 CFRP 布，固定 CFRP

表 1　CFRP-钢复合管海水海砂混凝土轴压试验结果

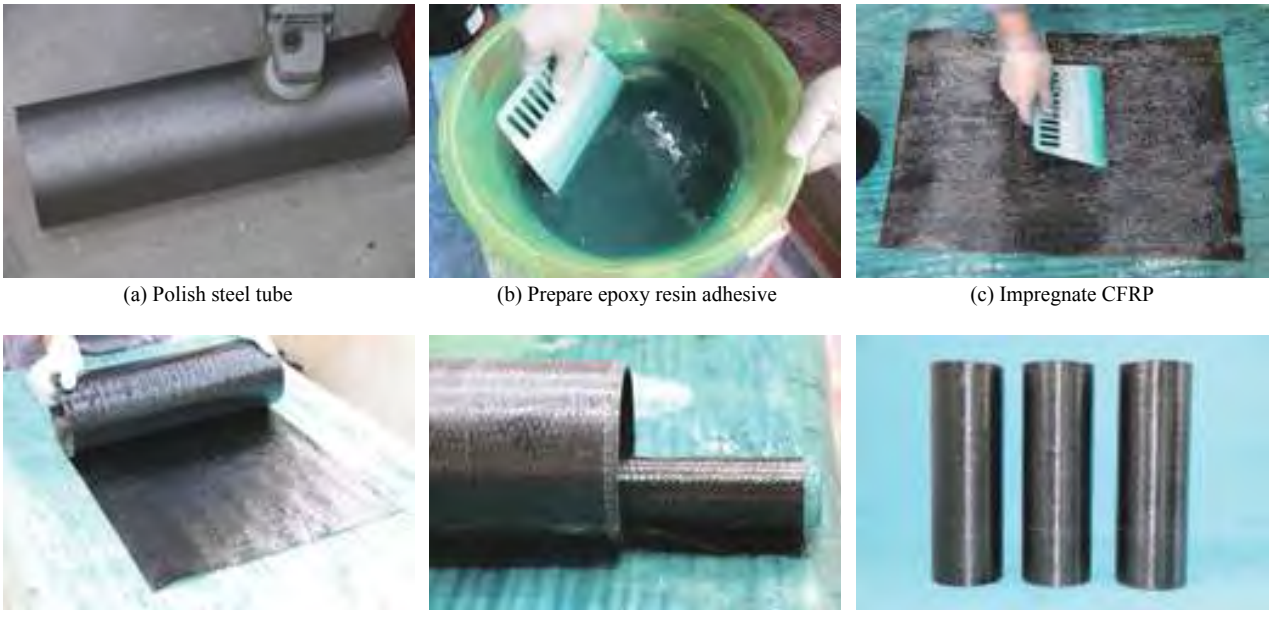
Table 1　Test result of seawater and sea sand concrete filled circular CFRP-steel composite tube columns under axial compression

Specimen number	H/mm	D/mm	t_s/mm	Inner-FRP layers	Outer-FRP layers	f_{c0}/MPa	f_{cu}/MPa	ε_{cu}	Failure mode
S4.5	400	133	4.5	0	0	—	—	—	Local buckling
CS4.5	400	133	4.5	0	0	43.8	—	—	Concrete crushing
HS4.5	400	133	4.5	0	0	64.0	—	—	Shear failure
C1S4.5C1-1	400	133	4.5	1	1	43.8	144.2	0.0220	Concrete crushing
C1S4.5C1-2	400	133	4.5	1	1	43.8	139.2	0.0195	Concrete crushing
C1S4.5C2-1	400	133	4.5	1	2	43.8	160.4	0.0234	Concrete crushing
C1S4.5C2-2	400	133	4.5	1	2	43.8	161.0	0.0240	Concrete crushing
C1S4.5C3-1	400	133	4.5	1	3	43.8	179.0	0.0280	Concrete crushing
C1S4.5C3-2	400	133	4.5	1	3	43.8	180.4	0.0290	Concrete crushing
HC1S4.5C1-1	400	133	4.5	1	1	64.0	163.7	0.0151	Shear failure
HC1S4.5C1-2	400	133	4.5	1	1	64.0	163.6	0.0148	Shear failure
HC1S4.5C2-1	400	133	4.5	1	2	64.0	193.3	0.0197	Shear failure
HC1S4.5C2-2	400	133	4.5	1	2	64.0	197.4	0.0234	Shear failure
HC1S4.5C3-1	400	133	4.5	1	3	64.0	211.9	0.0210	Shear failure
HC1S4.5C3-2	400	133	4.5	1	3	64.0	213.9	0.0210	Shear failure

Notes: H—Height of all specimens; D—Outer diameter of all specimens; t_s—Thickness of steel tube; f_{c0}—Cylinder concrete strength; f_{cu}—Ultimate stress of specimen; ε_{cu}—Ultimate strain of specimen. The specimens were numbered according to the different parameters of the specimens, and two specimens with the same parameters were prepared, which were distinguished by "–1" and "–2". S4.5—Hollow steel tube specimen with a thickness of 4.5 mm; CS4.5—Common strength seawater and sea sand concrete filled circular steel tube columns with 4.5 mm steel tube thickness; HS4.5—High strength seawater and sea sand concrete filled circular steel tube columns with 4.5 mm steel tube thickness; C1S4.5C1-1—Common strength seawater and sea sand concrete filled circular CFRP-steel composite tube columns with 4.5 mm steel tube thickness, one-layer inner-FRP and one-layer outer-FRP; HC1S4.5C2-1—High strength seawater and sea sand concrete filled circular CFRP-steel composite tube columns with 4.5 mm steel tube thickness, one-layer inner-FRP and two-layer outer-FRP.

https://hclxb.buaa.edu.cn
https://hclxb.buaa.edu.cn

布一端，使其紧贴钢管外壁，滚动钢管使 CFRP 布缠绕贴合，同时双手沿缠绕方向抚平挤压排出气泡；(4) 缠绕内壁 CFRP，先将浸渍完全的 CFRP 布临时缠绕于小直径亚克力管上，再穿过钢管内腔，通过转动亚克力管使 CFRP 布与钢管内壁贴合，同时双手反复挤压排出气泡。(5) 待粘贴胶固结后即形成 CFRP-钢复合管。具体制备过程如图 3 所示。



(a) Polish steel tube (b) Prepare epoxy resin adhesive (c) Impregnate CFRP

(d) Wind outer CFRP (e) Wind inner CFRP (f) Finished CFRP-steel composite tube

图 3 CFRP-钢复合管的制作过程

Fig. 3 Fabrication process of CFRP-steel composite tube

其中为避免试件在搭接部位脱粘失效，CFRP 包裹时的搭接长度为 200 mm；试件端部加固方法为采用宽度 30 mm 的浸渍 FRP 布条对试件上下两端进行加固缠绕，加固段搭接长度为 150 mm，以防止试件在轴压过程中在试件的两端由于局部应力集中发生破坏；试件养护方式为海水洒布养护 28 天以上。

为准确区分每一个试件，根据试件参数不同对试件进行编号，相同参数试件分别制备了 2 个，以“–1”和“–2”区别。分别以“C1S4.5C2-1”、“HC1S4.5C2-2”为例介绍试件命名规则，C1S4.5C2-1 表示 4.5 mm 厚度钢管内壁粘贴 1 层 CFRP，外壁粘贴 2 层 CFRP 的复合管约束海水海砂普通混凝土柱 1 号试件；HC1S4.5C2-2 表示 4.5 mm 厚度钢管内壁粘贴 1 层 CFRP，外壁粘贴 2 层 CFRP 的复合管约束海水海砂高强混凝土柱 2 号试件。另外，S4.5 代表厚度为 4.5 mm 的空钢管柱试件，CS4.5 和 HS4.5 分别代表钢管约束海水海砂普通混凝土柱及钢管约束海水海砂高强混凝土柱试件。

2.2 材料性能试验

CFRP 材料性能依据 GBT 3354—2014[21] 测得，其极限拉伸强度 f_f 为 3 331.7 MPa，极限拉伸应变 ε_f 为 1.39%；钢管材料性能依据 GB/T 228.1—2010[22] 测得，屈服强度 f_y 为 328.5 MPa，CFRP 及钢管的详细材料性能见表 2。与新型 CFRP-钢复合管海水海砂混凝土圆柱同批次，分别浇筑了直径 150 mm、高度 300 mm 的海水海砂普通混凝土和高强混凝土圆柱体试件各 6 个，分别测得其抗压强度为 43.8 MPa、64.0 MPa，实测峰值应变分别为 0.0020、0.0021。

表 2 CFRP 和钢管力学性能

Table 2 Mechanical properties of CFRP and steel tube

Material	f_y/MPa	f_f/MPa	ε_f	Modulus of elasticity/GPa
CFRP	—	3 331.7	0.0139	239.8
Steel tube	328.8	486.2	—	206.2

Notes: f_y—Yield stress of material; f_f—Ultimate tensile stress of material; ε_f—Ultimate tensile strain of material.

2.3 试验加载及采集制度

本文采用的加载装置为杭州邦威 3 000 kN 高刚度岩石混凝土试验机，同时采用 TDS-530 数据采集仪进行同频率收集试验应变、位移等数据，试验加载及测量装置如图 4 所示。试件两侧对称垂直布置两普通电测位移计 (D1/D2)，用于测量试件全高度范围内的变形，在另外两侧对称布置两激光位移计 (JD1/JD2)，用于测量试件沿高度方向 360 mm 范围内的位移，同时，在每个试件的中部四周分别对称粘贴 4 个纵向应变片 (AF/AS) 和 4 个横向应变片 (LF/LS)。试验加载采用位移控制，初期采用 0.3 mm/min 的速率，在 FRP 断裂或荷载-位移曲线出现平稳平台后，采用 0.5 mm/min 的速率，最后以试件变形达到 30 mm 或超出位移计量程停止试验。

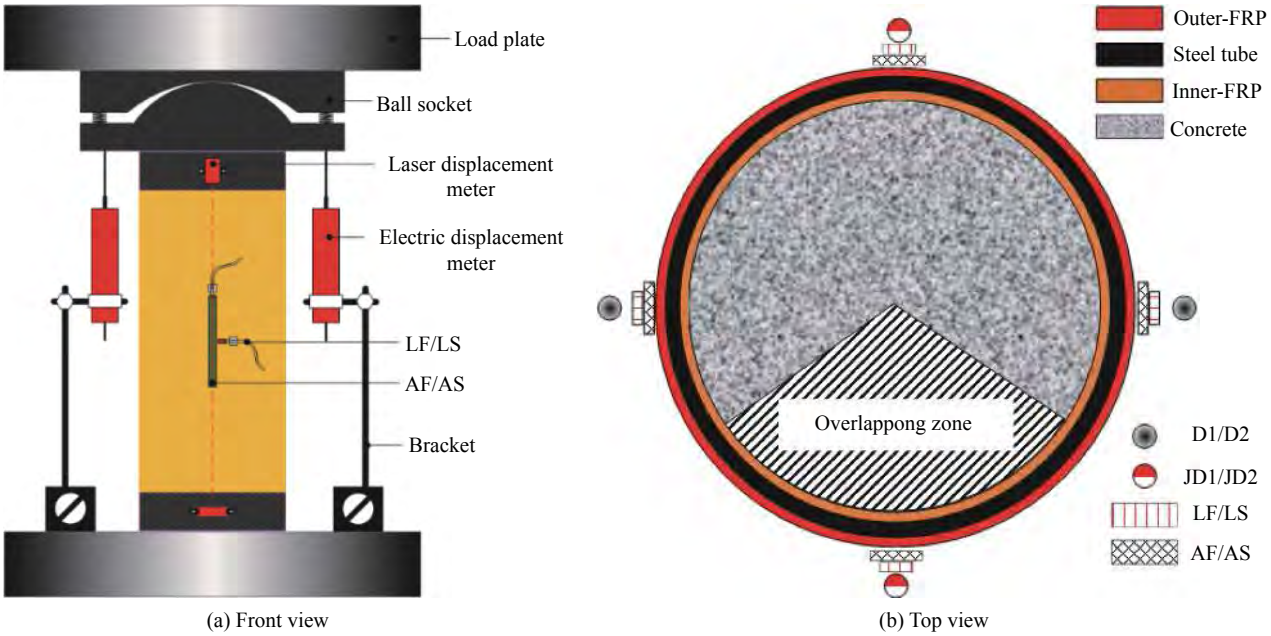


图 4 CFRP-钢复合管海水海砂混凝土轴压试验加载及测量装置

Fig. 4 Axial compression test loading and measuring device of seawater and sea sand concrete filled circular CFRP-steel composite tube columns

3 试验结果与分析

3.1 CFRP-钢复合管海水海砂混凝土轴压试验现象及破坏形态

图 5 为对比柱试件的破坏形态。空心钢管柱在轴向荷载加载初期并无明显变化，随着轴向荷载不断增大至临近极限荷载时，钢管出现明显的局部屈曲现象，破坏形态表现为钢管中部同时出现向内侧凹陷和向外部凸起；对于钢管约束海水海砂普通混凝土柱 (CS4.5) 及钢管约束海水海砂高强混凝土柱 (HS4.5)，加载过峰值后，钢管屈服，但现象仍不明显，继续加载，纵向变形逐渐变大，试件 CS4.5 中部出现混凝土压溃，而试件 HS4.5 下部钢管出现单边凸起现象，试件上下加固端 CFRP 炸开，当加载至试验结束时，CS4.5 的最终破坏形态表现为混凝土压溃导致的试件中部膨胀变形，而 HS4.5 表面出现肉眼可见的剪切滑移线，剪切角度约为 60°，最终破坏形态为剪切破坏[23]。

图 6 为新型 CFRP-钢复合管海水海砂混凝土圆柱典型试件的破坏形态。试验加载初期为弹性阶段，试件表面无明显变化，钢管进入屈服阶段后，试件 CFRP 环向约束作用激活，横向膨胀变形使表面泛出明显的白色编织线，并伴随着清脆的胶裂声，当轴向荷载达到极限荷载时，试件中部附近 CFRP 突然断裂炸开，荷载急剧下降，紧接着上、下部的 CFRP 逐步断裂，随着纵向变形不断增大，初始断裂处的钢管首先释放变形，加载后期，新型 CFRP-钢复合管海水海砂混凝土圆柱回归到钢管约束状态，因此，新型 CFRP-钢复合管海水海砂混凝土圆柱的最终破坏形态与钢管约束海水海砂混凝土圆柱类似，CFRP-钢复合管海水海砂普通混凝土圆柱表现为混凝土压溃导致的试件均匀膨胀变形，而 CFRP-钢复合管海水海砂高强混凝土圆柱与 HS4.5 相似，均为剪切破坏形态，剪切角度约 60°，试件表面出现明显的剪切



(a) S4.5 (b) CS4.5 (c) HS4.5

图 5 对比钢管及钢管海水海砂混凝土试件破坏形态

Fig. 5 Comparison of failure modes between steel tube and seawater and sea sand concrete filled circular steel tube columns



(a) C1S4.5C1-2 (b) C1S4.5C2-1 (c) C1S4.5C3-1

(d) HC1S4.5C1-2 (e) HC1S4.5C2-2 (f) HC1S4.5C3-1

图 6 典型 CFRP-钢复合管海水海砂混凝土试件破坏形态

Fig. 6 Typical failure modes of seawater and sea sand concrete filled circular CFRP-steel composite tube columns

滑移线[24]。

3.2 CFRP-钢复合管海水海砂混凝土名义应力-应变关系

图 7 对比了空心钢管圆柱、钢管约束海水海砂混凝土圆柱及不同 CFRP 层数的新型 CFRP-钢复合管海水海砂混凝土圆柱名义应力-应变关系曲线。图 7(a) 为普通海水海砂混凝土组，图 7(b) 为高强海水海砂混凝土组。其中纵坐标名义应力为试验轴向荷载与试件横截面面积的比值，曲线弹性阶段横坐标的纵向应变采用应变片所测得数据，弹性阶段过后的曲线采用普通电测位移计测得数据。在弹性阶段内，钢管约束海水海砂混凝土圆柱以及新型 CFRP-钢复合管海水海砂混凝土圆柱的初始刚度均明显大于空心钢管圆柱，且 CFRP 层数对钢管约束海水海砂混凝土圆柱的初始刚度影响较小；随着纵向压缩变形的增加，曲线进入弹塑性过渡阶段，应力随着纵向应变的增加缓慢增长，钢管约束海水海砂混凝土圆柱 (CS4.5、HS4.5) 的应力-应变曲线开始进入下降或平缓段，而新型 CFRP-钢复合管海水海砂混凝土圆柱的应力-应变曲线开始进入线性强化阶段，此阶段内钢管正处于屈服平台，仅提供恒定的约束力，主要由 CFRP 提供约束作用，由于 CFRP 材料的线弹性特性，该阶段的应力-应变呈线性上升，且新型 CFRP-

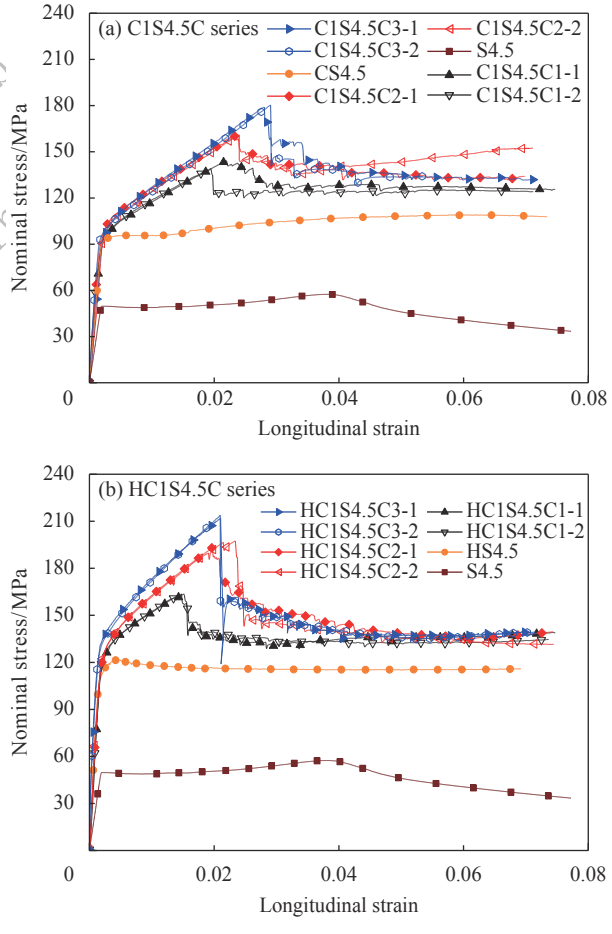


图 7 CFRP-钢复合管海水海砂混凝土试件名义应力-应变关系曲线

Fig. 7 Nominal stress-strain relationship curves of seawater and sea sand concrete filled circular CFRP-steel composite tube columns

钢复合管海水海砂混凝土圆柱的二次刚度随着CFRP层数的增加而增加；当达到极限荷载时，CFRP环向断裂，新型CFRP-钢复合管海水海砂混凝土圆柱荷载急剧下降，应力-应变曲线进入残余阶段，由于钢管的存在，试件表现出较好的延性，但是部分CFRP并未完全断裂，因此新型CFRP-钢复合管海水海砂混凝土圆柱的残余承载力略大于钢管约束海水海砂混凝土圆柱。

3.3　CFRP-钢复合管海水海砂混凝土轴压性能参数化分析

图8为CFRP层数及核心海水海砂混凝土强度参数变化对新型CFRP-钢复合管海水海砂混凝土圆柱极限应力、极限应变影响的对比，其中横坐标为钢管外壁包裹CFRP层数，双纵坐标分别表示极限应力和极限应力提高比或极限应变和极限应变提高比。表1为每个试件的极限应力和极限应变值。

3.3.1　CFRP层数的影响

CFRP层数的增加对CFRP-钢复合管普通海水海砂混凝土圆柱和CFRP-钢复合管高强海水海砂混凝土圆柱的极限应力、极限应变均有明显的提高作用。图8为CFRP-钢复合管海水海砂混凝土轴压试验结果参数化分析结果。从图8(a)可以看出，试件极限应力随着CFRP层数的增加近似呈线性增长，但层数越多，提高幅度递减，对于CFRP-钢复合管普通海水海砂混凝土圆柱，外部包裹2层CFRP的试件极限应力较包裹1层CFRP提高13.3%，而包裹3层CFRP的试件极限应力较包裹2层CFRP提高11.7%，同样对于CFRP-钢复合管高强海水海砂混凝土也存在相似的规律。从图8(b)可以看出，当外部包裹CFRP从1层递增到3层，对于CFRP-钢复合管普通海水海砂混凝土圆柱，极限应变提高比为10.38~14.25，对于CFRP-钢复合管高强海水海砂混凝土圆柱，极限应变提高比为7.48~10.50，极限应变与CFRP层数呈正相关，但对高强海水海砂混凝土的提高效果降低。

3.3.2　核心海水海砂混凝土强度的影响

试验所用的核心海水海砂混凝土分别为普通海水海砂混凝土和高强海水海砂混凝土两类，从图8(a)可以看出，核心混凝土等级的提高对试件极限应力有着显著的提高，对于包裹不同层数CFRP试件(1~3层)，高强混凝土组较普通混凝土组极限应力分别提高了15.5%、21.6%和18.5%。

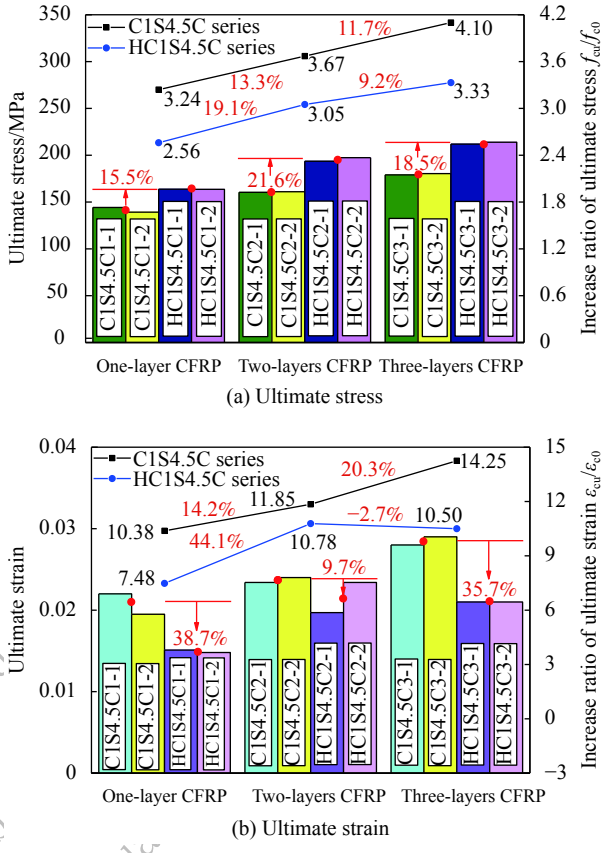


图8　CFRP-钢复合管海水海砂混凝土轴压试验结果参数化分析

Fig. 8　Parametric analysis of axial compression test results of seawater and sea sand concrete filled circular CFRP-steel composite tube columns

但是由于高强混凝土的脆性破坏特性，CFRP-钢复合管海水海砂高强混凝土圆柱的极限应变远不如CFRP-钢复合管海水海砂普通混凝土圆柱，对于包裹不同层数CFRP试件(1~3层)，高强海水海砂混凝土组较普通海水海砂混凝土组极限应变分别降低了38.7%、9.7%和35.7%。从相应提高比对比可知，包裹CFRP对于普通海水海砂混凝土的承载能力和变形能力的提高幅度均明显高于高强海水海砂混凝土。

3.4　CFRP-钢复合管海水海砂混凝土轴压承载力模型评估

本文研究对象为新型CFRP-钢复合管海水海砂混凝土圆柱，区别于普通FRP-钢复合管混凝土柱，该新型CFRP-钢复合管由钢管内外两壁均粘贴FRP复合形成，因此，本文总结了近年来普通FRP-钢复合管约束混凝土承载力计算模型，计算式如表3所示。

将本文试验数据代入到各模型中进行计算得出理论计算值。通过理论计算值与试验值的比值的平均值(*A*)、标准差(*S*)和平均绝对误差(*E*)各指

https://fhclxb.buaa.edu.cn/fhclxb

表 3 普通 FRP-钢复合管约束混凝土承载力计算模型

Table 3 Calculation model of confined concrete bearing capacity of concrete filled FRP-steel composite tube

Source of the model	Calculation formula
Zhang et al[17]	$\frac{f_{cu}}{f_{c0}} = 1 + 1.27\xi_s + 1.28\xi_f$
Tang et al[25]	$N_u = \left(1+\eta_{cap}\right)(1.27FA_s + 0.85f_{c0}A_c)$
Dong et al[26]	$N_u = [0.95 + f_1 + \min(f_2, f_3)]A_c f_{c0} + A_s f_y$
Lu et al[27]	$N_u = (1 + 1.8\xi_s + 1.15\xi_f)A_c f_{c0}$
Ding et al[18]	$N_u = (1 + 1.7\xi_s + 1.7\xi_f) f_{c0}A_c$
Tao et al[28]	$N_u = (1 + 1.02\xi_s) f_{c0}A_s + 1.15\xi_f f_{c0}A_c$

Notes: f_{cu}—Ultimate stress of specimen; f_{c0}—Cylinder concrete strength; ξ_s—Effective constraint coefficient of steel tube; ξ_f—Effective constraint coefficient of FRP; N_u—Bearing capacity of specimen; η_{cap}—Increase index of capacity; F—Minimum between yield strength and 0.7 tensile strength of carbon steel; A_s—Cross-sectional area of steel tube; A_c—Cross-sectional area of concrete; f_1, f_2, f_3—Three factors of the steel tube, FRP and concrete characteristics, respectively.

标进行评价数据的离散性，各指标的计算方法如下：

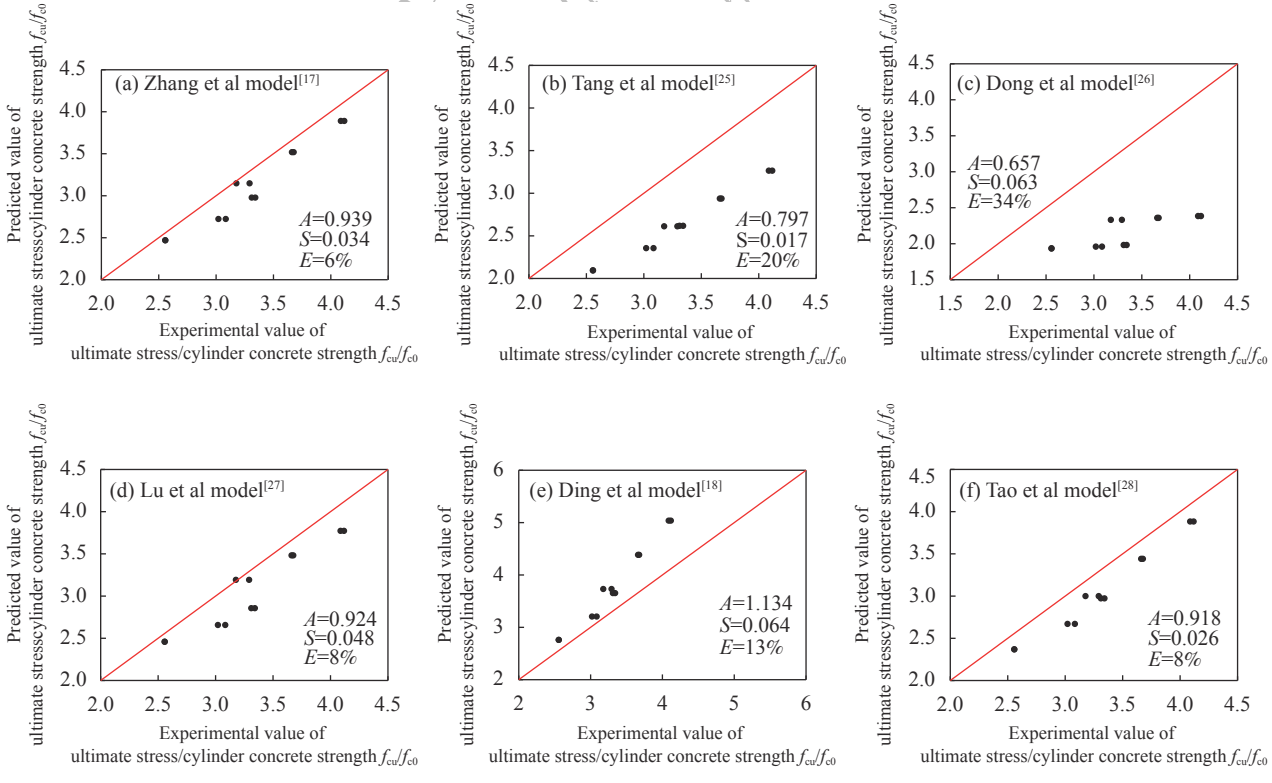
$$A = \sum\left(\frac{v_{Theo}}{v_{Expe}}\right)\Big/n \tag{1}$$

$$S = \sqrt{\frac{1}{n}\sum_{i=1}^{n}\left(\frac{v_{Theo}}{v_{Expe}} - A\right)^2} \tag{2}$$

$$E = \sum\frac{|v_{Expe} - v_{Theo}|}{|v_{Expe}|}\Big/n \tag{3}$$

为了统一评估各个模型的准确性，将模型中计算出的承载力除以试件的截面积得到名义极限应力。图 9 为极限应力的模型预测值与试验值结果对比。其中，横坐标为极限应力试验值除以圆柱体素混凝土柱抗压强度 f_{c0}，纵坐标为极限应力计算值除以圆柱体素混凝土柱抗压强度 f_{c0}。

由图 9 可知，Tang 等[25] 的模型和 Dong 等[26] 的模型计算值与试验值的比值分别为 0.797、0.657，说明这两个模型在一定程度上低估了 FRP-钢复合管约束混凝土柱的极限应力，而 Ding 等[18] 的模型过多地考虑了钢管和 FRP 的环向约束效果，明显高估了 FRP-钢复合管约束混凝土的极限应力。相对来说，Zhang 等[17] 的模型、Tao 等[28] 的模型和 Lu 等[27] 的模型的预测结果令人满意，计算值与试验值的比值为 0.939、0.918 和 0.924，但总体来说，现有模型预测新型 CFRP-钢复合管海水海砂混凝土圆柱承载力的准确性不足。因此，需要进一步细致分析内外层 FRP 的约束机制，提出更适合本新型结构且通用于普通 FRP-钢复合管约束



A—Average value; *S*—Standard deviation; *E*—Mean absolute error

图 9 CFRP-钢复合管海水海砂混凝土极限应力模型预测与试验结果对比

Fig. 9 Comparison between ultimate stress model and test results of seawater and sea sand concrete filled circular CFRP-steel composite tube columns

混凝土柱的计算模型。

4 结 论

(1) 新型碳纤维增强复合材料 (CFRP)-钢复合管海水海砂混凝土结构通过在钢管内外壁粘覆 CFRP，有效阻挡海水海砂混凝土中氯离子对钢管的侵蚀，同时内外壁的 CFRP 对核心混凝土均能够起到明显的约束作用，极大地提高结构的承载能力和变形能力。

(2) 对于 CFRP-钢复合管海水海砂普通混凝土圆柱，其破坏形态表现为混凝土的压溃破坏，对于 CFRP-钢复合管海水海砂高强混凝土圆柱，其破坏形态表现为剪切破坏，剪切角约为 60°。

(3) 新型 CFRP-钢复合管海水海砂混凝土柱受压应力-应变关系曲线的初始刚度与 CFRP 层数关联较小，但试件的二次刚度随着 CFRP 层数的增加而增加；CFRP 的增加对 CFRP-钢复合管海水海砂混凝土轴压极限应力和极限应变有着显著的提高；CFRP-钢复合管普通海水海砂混凝土圆柱的变形能力优于 CFRP-钢复合管高强海水海砂混凝土圆柱。

(4) 对普通纤维增强复合材料 (FRP)-钢复合管约束混凝土柱承载力模型预测新型 CFRP-钢复合管海水海砂混凝土的适用性进行了评估。文献 [25-26] 中的模型低估了 FRP-钢复合管约束混凝土柱的极限应力，预测结果与试验结果相差较大；文献 [18] 中的模型计算值偏大；文献 [17,27-28] 中的模型相对较精确，但准确性不足，需要进一步细致分析和提出更精确且通用的应力-应变关系模型。

参考文献:

[1] ZHANG Q T, XIAO J Z, ZHANG P, et al. Mechanical behaviour of seawater sea-sand recycled coarse aggregate concrete columns under axial compressive loading[J]. Construction and Building Materials, 2019, 229: 117050.

[2] TENG J G, XIANG Y, YU T, et al. Development and mechanical behaviour of ultra-high-performance seawater sea-sand concrete[J]. Advances in Structural Engineering, 2019(6): 1-21.

[3] QIN R, LAU D, TAM L, et al. Experimental investigation on interfacial defect criticality of frp-confined concrete columns[J]. Sensors, 2019, 19(3): 468.

[4] GHARACHORLOU A, RAMEZANIANPOUR A A. Durability of concrete cylinder specimens strengthened with FRP laminates under penetration of chloride ions[J]. International Journal of Civil Engineering, 2010, 8(4): 327-336.

[5] MOHAMMEDAMEEN A, EVIK A, ALZEEBAREE R, et al. Performance of FRP confined and unconfined engineered cementitious composite exposed to seawater[J]. Journal of Composite Materials, 2019, 53(28-30): 4285-4304.

[6] GUO F, AL-SAADI S, SINGH RAMAN R K, et al. Durability of fiber reinforced polymer (FRP) in simulated seawater sea sand concrete (SWSSC) environment[J]. Corrosion Science, 2018, 141: 1-13.

[7] DONG Z Q, WU G, ZHAO Xi L, et al. Mechanical properties of discrete BFRP needles reinforced seawater sea-sand concrete-filled GFRP tubular stub columns[J]. Construction and Building Materials, 2020, 244: 118330.

[8] WANG J, FENG P, HAO T Y, et al. Axial compressive behavior of seawater coral aggregate concrete-filled FRP tubes[J]. Construction and Building Materials, 2017, 147: 272-285.

[9] ZHANG T, NIU D T, RONG C. GFRP-confined coral aggregate concrete cylinders: The experimental and theoretical analysis[J]. Construction and Building Materials, 2019, 218: 206-213.

[10] ZHOU A, QIN R Y, CHOW C L, et al. Structural performance of FRP confined seawater concrete columns under chloride environment[J]. Composite Structures, 2019, 216: 12-19.

[11] ZENG J J, GAO W Y, DUAN Z J, et al. Axial compressive behavior of polyethylene terephthalate/carbon FRP-confined seawater sea-sand concrete in circular columns[J]. Construction and Building Materials, 2020, 234: 117383.

[12] JIANG T, TENG J G. Analysis-oriented stress-strain models for FRP-confined concrete[J]. Engineering Structures, 2007, 29(11): 2968-2986.

[13] LI Y L, ZHAO X L, RAMAN SINGH R K, et al. Tests on seawater and sea sand concrete-filled CFRP, BFRP and stainless steel tubular stub columns[J]. Thin-Walled Structures, 2016, 108: 163-184.

[14] LI Y L, ZHAO X L, SINGH R K R, et al. Experimental study on seawater and sea sand concrete filled GFRP and stainless steel tubular stub columns[J]. Thin-Walled Structures, 2016, 106: 390-406.

[15] WEI Y, WU G, LI G F. Performance of circular concrete-filled fiber-reinforced polymer-steel composite tube columns under axial compression[J]. Journal of Reinforced Plastics & Composites, 2014, 33(20): 1911-1928.

[16] WEI Y, ZHANG Y R, CHAI J L, et al. Experimental investigation of rectangular concrete-filled fiber reinforced polymer (FRP)-steel composite tube columns for various corner radii[J]. Composite Structures, 2020, 244: 112311.

https://fhclxb.buaa.edu.cn

[17] ZHANG Y R, WEI Y, BAI J W, et al. Stress-strain model of an FRP-confined concrete filled steel tube under axial compression[J]. Thin-Walled Structures, 2019, 142: 149-159.

[18] DING F X, LU D R, BAI Y, et al. Behaviour of CFRP-confined concrete-filled circular steel tube stub columns under axial loading[J]. Thin-Walled Structures, 2018, 125: 107-118.

[19] HU H S, XU L, GUO Z X, et al. Behavior of eccentrically loaded square spiral-confined high-strength concrete-filled steel tube columns[J]. Engineering Structures, 2020, 216: 110743.

[20] 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 Y R, WEI Y, BAI J W, 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).

[21] 中国国家标准化管理委员会. 定向纤维增强聚合物基复合材料拉伸性能试验方法: GB/T 3354—2014[S]. 北京: 中国标准出版社, 2014.
Standardization Administration of China. Test method for tensile properties of directional fiber reinforced polymer matrix composites: GB/T 3354—2014[S]. Beijing: Standards Press of China, 2014(in Chinese).

[22] 中国国家标准化管理委员会. 金属材料拉伸试验: 第一部分: 室温试验方法: GB/T 228.1—2010[S]. 北京: 中国标准出版社, 2010.
Standardization Administration of China. Tensile test of metallic materials: Part 1: Test method at room temperature: GB/T 228.1—2010[S]. Beijing: Standards Press of China, 2010(in Chinese).

[23] 张素梅, 刘界鹏, 马乐, 等. 圆钢管约束高强混凝土轴压短柱的试验研究与承载力分析[J]. 土木工程学报, 2007, 40(3): 24-31.
ZHANG S M, LIU J P, MA L, et al. Axial compression test and analysis of circular tube confined HSC stub columns[J]. China Civil Engineering Journal, 2007, 40(3): 24-31(in Chinese).

[24] 郭莹, 许天祥, 刘界鹏. 圆CFRP-钢复合管约束高强混凝土短柱轴压试验研究[J]. 建筑结构学报, 2019, 40(5): 124-131.
GUO Y, XU T X, LIU J P. Experimental study on axial behavior of circular CFRP-steel composite tubed high-strength concrete stub columns[J]. Journal of Building Structures, 2019, 40(5): 124-131(in Chinese).

[25] TANG H Y, CHEN J L, FAN L Y, et al. Experimental investigation of FRP-confined concrete-filled stainless steel tube stub columns under axial compression[J]. Thin-Walled Structures, 2020, 146(10): 106483.

[26] DONG C X, KWAN A K H, HO J C M. Effects of external confinement on structural performance of concrete-filled steel tubes[J]. Journal of Constructional Steel Research, 2017, 132: 72-82.

[27] LU Y Y, LI N, LI S. Behavior of FRP-confined concrete-filled steel tube columns[J]. Polymers, 2014, 6(5): 1333-1349.

[28] TAO Z, HAN L H, ZHUANG J P. Axial loading behavior of CFRP strengthened concrete-filled steel tubular stub columns[J]. Advances in Structural Engineering, 2007, 10(1): 37-46.

https://fhclxb.buaa.edu.cn

复合材料学报
Acta Materiae Compositae Sinica
第 38 卷 第 9 期 9 月 2021 年
Vol. 38 No. 9 Sep 2021

DOI：10.13801/j.cnki.fhclxb.20201204.001

纤维掺量对聚乙烯醇纤维增强水泥基复合材料动态压缩性能的影响

谢磊，李庆华*，徐世烺
（浙江大学 建筑工程学院，杭州 310058）

摘 要：为探究超高韧性水泥基复合材料 (UHTCC) 的动态本构关系及纤维体积掺量对聚乙烯醇纤维增强水泥基复合材料 (PVAFRCC) 动态力学性能的影响，基于 Φ80 mm 霍普金森压杆 (SHPB) 装置分别对不同纤维体积分数 (0vol%、0.5vol%、1vol%、1.5vol%、2vol%) 的 PVAFRCC 试件进行冲击压缩试验，得到各类型材料在不同应变率下的应力-应变曲线。结果表明：在约 110~270 s^{-1}的应变率范围内，与纤维掺量 0vol% 的基体 (PVAFRCC-0) 相比 PVA 纤维的掺入对动态强度增强因子 (μ_{DIF})、冲击韧性和抗破碎能力有明显提高作用，并随纤维掺量的增加而进一步增强；掺 2vol%PVA 纤维 UHTCC(即 PVAFRCC-2) 试件的μ_{DIF}和冲击韧性与基体相比分别提高了约 33%~37% 和 27%~33%，其破碎产物的平均粒径是基体破碎产物的 5.9~6.8 倍。基于 Weibull 分布理论提出了适用于掺 2vol%PVA 纤维 UHTCC 试件的动态压缩本构模型。

关键词：超高韧性水泥基复合材料；聚乙烯醇纤维；纤维掺量；冲击压缩；Weibull 分布
中图分类号：TU528.572 **文献标志码**：A **文章编号**：1000-3851(2021)09-3086-15

Influence of fiber volume fraction on dynamic compressive properties of polyvinyl alcohol fiber reinforced cementitious composites

XIE Lei, LI Qinghua*, XU Shilang
(College of Civil Engineering and Architecture, Zhejiang University, Hangzhou 310058, China)

Abstract: In order to explore the dynamic constitutive relationship of ultra-high toughness cementitious composites (UHTCC) and the influence of fiber volume fraction on dynamic mechanical properties of polyvinyl alcohol (PVA) reinforced cementitious composites (PVAFRCC), the compressive impact tests were carried out on PVAFRCC specimens with different fiber volume fractions (0vol%, 0.5vol%, 1vol%, 1.5vol%, 2vol%) by using Φ80 mm split Hopkinson pressure bar (SHPB) system, through which the stress-strain curves of various types of materials at different strain rates were obtained. The results show that: compared with the matrix without fiber added (PVAFRCC-0), the incorporation of PVA fiber has a significant effect on the dynamic increase factor (μ_{DIF}), impact toughness and crushing resistance capacity when the strain rates range from between 100-270 s^{-1}, which will be further enhanced with the increase of fiber volume fraction. The impact toughness is more sensitive to strain rate than to fiber volume fraction. Compared with the matrix, the μ_{DIF} and impact toughness increase by nearly 33%-37% and 27%-33% respectively when the fiber volume fraction equals 2vol% (PVAFRCC-2), and the average fragments size of PVAFRCC-2 also increases to 5.9~6.8 times of that of the matrix. On the basis of Weibull distribution theory, the dynamic constitutive model suitable for UHTCC specimens with 2vol% PVA fiber volume fraction was proposed and verified.

Keywords: ultra-high toughness cementitious composites (UHTCC); polyvinyl alcohol fiber; fiber volume fraction; compressive impact; Weibull distribution

收稿日期：2020-10-14; **录用日期**：2020-11-22；**网络首发时间**：2020-12-04 15:40:58
网络首发地址：https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20201204.001
基金项目：国家自然科学基金优秀青年科学基金项目 (51622811)
通信作者：李庆华，博士，教授，博士生导师，研究方向为新材料结构 E-mail: liqinghua@zju.edu.cn

引用格式：谢磊，李庆华，徐世烺. 纤维掺量对聚乙烯醇纤维增强水泥基复合材料动态压缩性能的影响 [J]. 复合材料学报，2021，38(9)：3086-3100.
XIE Lei, LI Qinghua, XU Shilang. Influence of fiber volume fraction on dynamic compressive properties of polyvinyl alcohol fiber reinforced cementitious composites[J]. Acta Materiae Compositae Sinica, 2021, 38(9): 3086-3100(in Chinese).

混凝土由于韧性较差、抗拉强度偏低等缺点产生的有害宽裂缝将严重缩短建筑的寿命周期，在同时面对日益频繁的撞击、爆炸等动荷载作用时难以通过有效的吸收能量来发挥防护作用。为了弥补上述缺陷，通过掺加各类纤维制备的纤维混凝土能够有效的控制裂缝开展并降低渗透性[1]，在增加延性的同时由于耗能能力的提高可以更好的抵御高应变率冲击荷载。聚乙烯醇 (PVA) 纤维具有较高的长径比和抗拉强度，常用来增强水泥基复合材料的韧性，Victor Li 等[2] 首先利用 PVA 纤维配制出具有显著应变硬化特征的纤维增强水泥基复合材料 (ECC)，最大直接拉伸应变超过 4%，裂缝宽度小于 100 μm；国内的徐世烺等[3] 利用国产胶凝材料成功配制出在掺 2vol%PVA 纤维时极限拉伸应变达 3% 以上的超高韧性水泥基复合材料 (UHTCC)，最大裂缝宽度仅为 50 μm，具有优异的变形能力和较强的吸能能力[4-5]，在防护、抗冲击结构方面有广阔的应用前景。

目前部分学者已开展了关于 UHTCC 动态性能的研究，其研究内容可主要分为两个方面：一为基于霍普金森压杆 (SHPB) 装置开展的材料层次力学性能试验，二为基于落锤[6-7]、弹体侵彻装置[8] 和炸药接触爆炸试验[9] 等开展的结构层次动态荷载抗力试验。针对第一个方面的研究的关注点主要集中于水泥基配比与纤维的种类及掺量，如 Kai 等[10] 总结了三种不同水灰比的 ECC 试件在 0.9~1.5 MPa 冲击气压下峰值强度和峰值应变会随应变率的变化规律，Chen 等[11] 测试了含有不同掺量磨细高炉矿渣 (GGBS) 的 ECC 试件的动态力学性能；针对 UHTCC 中原有的 PVA 纤维，Amin Noushini 等[12] 通过冲击共振试验测试了 PVA 纤维掺量对混凝土的弹性模量和阻尼比的影响，李艳等[13] 利用霍普金森压杆 (SHPB) 装置研究了在 70~110 s^{-1}应变率范围内 PVA 纤维掺量对 ECC 动态压缩性能的影响，赵昕[14] 利用相同的测试方法研究了 UHTCC 在约 160 s^{-1}、220 s^{-1}、300 s^{-1}下压缩性能与应变率的关系。此外，为了进一步提高 UHTCC 的强度，许多学者通过掺入钢纤维制备了混杂纤维 UHTCC，如 Li 等[15] 探究了冲击荷载在混杂纤维 UHTCC 中钢纤维与 PVA 纤维两者的耦合破坏模式并发现钢纤维掺量在 1.5vol% 以内时强度会有明显的提高。

由上述论述可知，目前大多数学者的关注点集中于力学性能方面，而对 UHTCC 在动态压缩下本构模型的探讨相对较少，本构关系是将材料应用于工程设计的重要依据，徐世烺等[16] 和张聪等[17] 曾基于试验数据和断裂力学理论分别提出了针对 UHTCC 在静态单轴压缩和单轴拉伸加载条件下的两阶段应力-应变曲线理论模型，但关于高应变率下 UHTCC 动态本构模型的研究较少，由于 UHTCC 与普通混凝土在性能上存在显著差异，常见的 HJC 模型[18]、K&C 模型[19]、RHT 模型[20] 并不能较好的描述 UHTCC 的冲击响应，徐世烺等[21] 根据试验结果调整相关参数后得到了适用于 PVA-UHTCC 的 HJC 模型。但张社荣等[22] 指出 HJC 模型的参数较多难以直接获得，不便于工程应用。基于损伤理论的统计模型具有方便描述，表达精简等优点[22]，若能基于该理论建立适用 UHTCC 的本构模型将有力促进材料的工程推广。

利用 SHPB 试验装置探究了掺有不同 PVA 纤维掺量 (0vol%、0.5vol%、1vol%、1.5vol%、2vol%) 的 PVAFRCC 试件在不同应变率下的动态压缩性能，其中纤维体积掺量为 2vol% 的 PVAFRCC 即为 UHTCC，量化了 PVA 纤维掺量、应变率效应对破碎产物平均粒径、动态强度增强因子、吸能能力的影响，并在此基础上建立了适用于掺量 2vol%PVA 纤维 UHTCC 的动态本构模型，为其工程应用提供理论依据。

1　试验过程

1.1　原材料与配合比

制备 UHTCC 所需的干粉由浙江固邦新材料有限公司生产，其原料包括 52.5 等级的普通水泥、粒径在 1.6~2.2 mm 间的细砂、一级粉煤灰、减水率大于 35% 的聚羧酸高效减水剂，日本可乐丽公司生产的 KURALON K-II REC15 型 PVA 纤维 (其物理性质见表 1) 和水，所用的减水剂为聚羧酸型减水剂，减水率大于 35%。各基体材料间的配合比如表 2 所示。

在配制超高韧性水泥基复合材料的过程中采用如下步骤：首先将 52.5 级普通水泥、细砂、粉煤灰和减水剂共同放入单轴搅拌机中搅拌 3 min，使各组分混合均匀。在搅拌器处于启动状态下将水缓慢加入混合物中使水与混合物能够充分混合，整个加水过程持续约 5 min，随后缓慢并均匀的撒入 PVA 纤维，继续搅拌直至 PVA 纤维在浆体中均匀分散，在加入 PVA 纤维及后续搅拌时确保不发生纤维结团现象。

将新拌浆体倒入 Φ70 mm×150 mm 的圆柱体

https://fhclxb.buaa.edu.cn

表 1　聚乙烯醇 (PVA) 纤维的基本参数

Table 1　Physical properties of polyvinyl alcohol (PVA) fiber

Diameter/μm	Length/mm	Tensile strength/MPa	Elastic modulus/GPa	Ultimate strain/%	Density/(kg·m^{-3})
40	12	1 600	40	6	1 300

表 2　不同纤维掺量 PVA 纤维增强水泥基复合材料 (PVAFRCC) 的配合比

Table 2　Mix proportions of PVA reinforced cementitious composites (PVAFRCC) with different PVA fiber volume fractions

Type	Binder/(kg·m^{-3})	m_W/m_B	Sand/(kg·m^{-3})	Superplasticizer/(kg·m^{-3})	Fiber volume fraction/vol%
PVAFRCC-0	1 410	0.31	320	2	0
PVAFRCC-0.5	1 410	0.31	320	2	0.5
PVAFRCC-1	1 410	0.31	320	2	1.0
PVAFRCC-1.5	1 410	0.31	320	2	1.5
PVAFRCC-2	1 410	0.31	320	2	2.0

Notes: Binder includes P.O. 52.5 cement, fly ash; m_W/m_B—Mass ratio of water to binder.

模具中，并利用振动台振捣 1 min 使浆体密实，静置 24 h 后脱模并在温度为 20℃，相对湿度为 95% 的标准养护室中养护 28 天。将养护后的圆柱体分别切割成厚度为 140 mm 和 35 mm 的试件用于准静态和动态压缩试验，动态测试试件长径比为 0.5 时可以减少轴向惯性的影响[23]，所有试件的两端经过打磨后使端面平整度误差在±0.02 mm 以内，制备好的试件如图 1 所示。

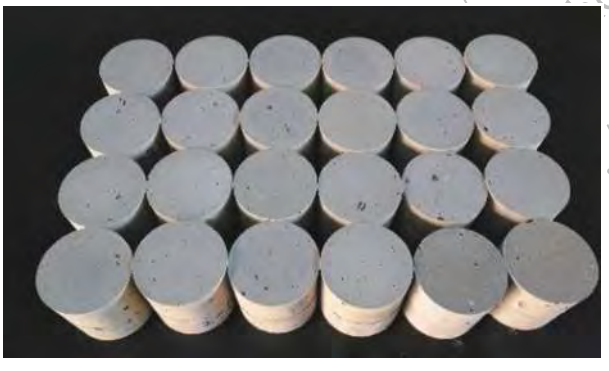


图 1　制备好的动态测试试件

Fig. 1　Prepared specimens for dynamic test

2　试验方案

2.1　准静态压缩试验

准静态压缩试验在浙江大学 1 000 kN INSTRON 液压试验机上进行，采用控制位移加载的模式，加载速度为 0.06 mm/min (应变率 $\dot{\varepsilon}=1.0\times10^{-5}$)，对于每一组材料类型取 3 个试件的平均值作为准静态抗压强度，试验结果如表 3 所示，随着纤维掺量的逐渐增加，试件的抗压强度呈先降低后增加的变化趋势，目前关于 PVA 纤维对 PVAFRCC 准静态抗压强度的影响还没有统一的定论，王玉清等[24]发现随着纤维掺量增加 (0vol% 增至 2vol%) 抗压强度逐渐降低，Mohammed 等[25]也得到了相同的结论并认为这可能是由于掺入纤维后材料密实度降低造成的；祝和意等[26]观测到纤维掺量从 1vol% 增至 2vol% 时会使抗压强度持续升高；王衍[27]提出 PVA 纤维在小掺量下分散效果较好，但继续增大会影响密实度和均匀性，同时测得掺量小于 1vol% 时强度逐渐增加，当掺量从 1vol% 继续提高到 2vol% 时则逐渐降低，Liew 等[28]和 Merchant 等[29]也观察到了相同的现象。总的来说不同学者通过试验得到的结论相差较大，对试验结果的解释和说明不够充分，后续还需对此进行更加深入探讨。

2.2　SHPB 冲击压缩试验

利用浙江大学冲击实验室的 Φ80 mm SHPB 装

表 3　PVAFRCC 准静态抗压强度

Table 3　Quasi-static compression strength of PVAFRCC

Type	Test number	Compressive strength f_s/MPa	Standard deviation/MPa
PVAFRCC-0	3	55.90	1.14
PVAFRCC-0.5	3	48.49	0.91
PVAFRCC-1	3	48.83	0.64
PVAFRCC-1.5	3	50.33	2.22
PVAFRCC-2	3	50.89	1.35

置进行冲击压缩试验，如图 2 所示，包括长 1 m 的撞击杆、长 4.5 m 的入射杆和长 2.5 m 的透射杆，杆径均为 80 mm，密度为 7 850 kg/m^3，弹性模量约为2.06×10^5 MPa。试件夹持在入射杆与透射杆之间，并在两端涂抹龙门化工贸易公司生产的工业凡士林来减少端部摩擦的影响，当撞击杆与入射杆撞击时产生入射应力波，传播至入射杆-试件界面时部分入射波形成反射波，另一部分穿过试件后进入透射杆形成透射波，粘贴在入射杆和透射杆上的应变片记录下相应的入射应变$\varepsilon_i(t)$、反射应变$\varepsilon_r(t)$和透射应变$\varepsilon_t(t)$，试件的应力$\sigma(t)$、应变$\varepsilon(t)$和应变率$\dot{\varepsilon}(t)$由下式计算[30]：

$$\begin{cases}\sigma(t)=\dfrac{EA}{A_s}\varepsilon_t(t)\\ \varepsilon(t)=-\dfrac{2C_0}{L_s}\displaystyle\int_0^t\varepsilon_r(t)\mathrm{d}t\\ \dot{\varepsilon}(t)=-\dfrac{2C_0}{L_s}\varepsilon_r(t)\end{cases}\tag{1}$$

其中：E、A 分别为杆的弹性模量和横截面积；C_0 为弹性波波速；A_s和 L_s 为试件的横截面积和厚度。



图 2　霍普金森压杆 (SHPB) 试验系统

Fig. 2　Split Hopkinson pressure bar (SHPB) test system

实测的典型波形图如图 3 所示，采用黄雄等[30]建议的方法，入射波前端由弥散效应产生的高频分量通过低通滤波技术过滤。入射波波速为

$$c_e=\sqrt{E/\rho}\approx5\,120\ \mathrm{m/s}\tag{2}$$

其中：c_e为弹性波波速；ρ为密度。入射波的持续时间为

$$\tau=\frac{2L}{c_e}\approx390\ \mu\mathrm{s}\tag{3}$$

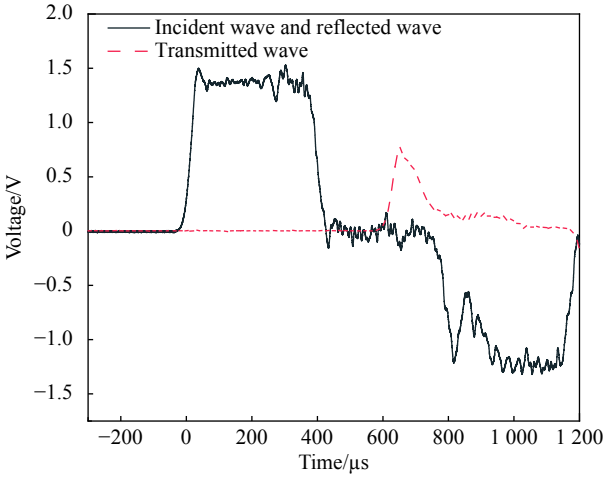


图 3　典型的 PVAFRCC 动态压缩波形图

Fig. 3　Typical dynamic compressive waveform of PVAFRCC

其中：τ为持续时间；L 为入射杆长度，可知计算得到的时间与图 3 实测时间基本一致，从而验证应力波作用时间的正确性，计算后发现$\varepsilon_i(t)+\varepsilon_r(t)$与$\varepsilon_t(t)$两者的时程曲线吻合较好。

共采取 0.4 MPa、0.6 MPa 和 0.8 MPa 三种冲击气压进行试验，对应的加载应变率$\dot{\varepsilon}$分别约为 110 s^{-1}、200 s^{-1}和 265 s^{-1}。考虑到材料本身的离散性及试验误差，每组冲击气压下重复测试多个试件，并取应力-应变曲线形状最为接近的三组数据的平均值作为代表值，如图 4 所示。

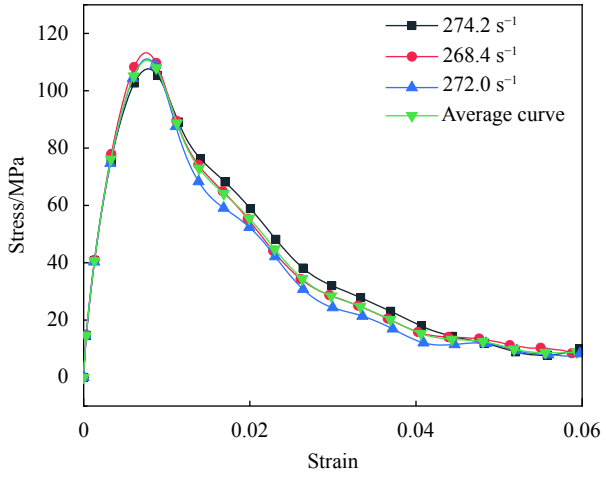


图 4　同一组冲击气压下 PVAFRCC 的应力-应变曲线

Fig. 4　Stress-strain curves of PVAFRCC under the same impact pressure

3　试验结果与分析

3.1　PVAFRCC 破碎形态

五种纤维掺量的材料在 3 种冲击气压下的破坏形态如图 5 所示。随着冲击气压的升高，试件

经历的加载应变率相应增加且破坏程度逐渐增大，当冲击气压为 0.4 MPa 时，PVAFRCC-0(基体材料)和 PVAFRCC-0.5 产生了多条裂缝并相互贯通，最终完全破碎，但可以观察到 PVAFRCC-0.5 在破坏后产生的较大尺寸碎片数量多于 PVAFRCC-0，其他三种类型材料在相同打击气压下试件形态保持完好；在其余两种冲击气压下随着纤维掺量的增加主要表现为试件表面裂缝宽度的减小及较大尺寸碎片数目的增多。上述现象表明试件的损伤程度随 PVA 纤维掺量增加呈现降低趋势，PVA 纤维的桥连作用可有效的抑制冲击荷载下裂缝的产生和发展。

为了进一步对不同纤维掺量试件的破坏产物进行定量分析，通过筛分试验得到了不同试件在相应冲击气压下的颗粒级配曲线，并将同一纤维掺量试件在相同冲击气压下的 3 条级配曲线取平均值作为代表值，如图 6(a)~6(e) 所示。由于 PVAFRCC-1~PVAFRCC-2 在 0.4 MPa($\dot{\varepsilon} \approx 110\ \mathrm{s}^{-1}$) 冲击下整体保持完整，因此并未对该冲击气压下的试件进行筛分。根据 Zhang 等[31] 的建议，将级配曲线中累积筛余百分率为 50% 时对应的颗粒粒径定义为破碎产物的平均粒径，经计算后发现平均粒径与纤维掺量和应变率的关系可用下式表示：

$$d_{50} = 3.65 + 3\,608\,V_{\mathrm{f}}^{0.55} + \dot{\varepsilon}^{-1.06} < 31.5\ \mathrm{mm} \tag{4}$$

其中：d_{50}为平均粒径；V_{f}为纤维掺量；$\dot{\varepsilon}$为应变率。五种材料的平均粒径均随应变率的增加而逐渐降低，并随着纤维掺量的增加而逐渐增大，PVAFRCC-2 在 0.6 MPa ($\dot{\varepsilon} \approx 200\ \mathrm{s}^{-1}$) 和 0.8 MPa ($\dot{\varepsilon} \approx 265\ \mathrm{s}^{-1}$) 下的平均粒径分别可达 PVAFRCC-0 的 6.8 和 5.9 倍，表明掺入的 PVA 纤维具有显著的阻裂作用，当纤维掺量在 0vol%~1vol% 时，试件在完全破碎后的平均粒径 (d_{50}) 随纤维掺量的增加而明显增大，但当纤维掺量继续增加时对破碎产物平均粒径的提高作用则并不显著。

3.2　PVAFRCC 动态强度增强因子

通过 SHPB 装置测得的不同纤维掺量 PVAFRCC 在不同应变率下的应力-应变曲线如图 7 所示，其中实线表示实测得到的结果。可以看出随着应变率的增加，PVAFRCC 的平均峰值应力也持续增大，在应力-应变曲线的初始阶段应力随应变大致呈线性增加，此时试样的损伤程度较小，可认为其处于弹性状态，当应力达到一定程度时，在试件的内部会出现一些微裂缝，此时应力-应变曲线的斜率开始逐渐减小，损伤程度越来越严重，开



0.4 MPa　　0.6 MPa　　0.8 MPa

(a) PVAFRCC-0



0.4 MPa　　0.6 MPa　　0.8 MPa

(b) PVAFRCC-0.5



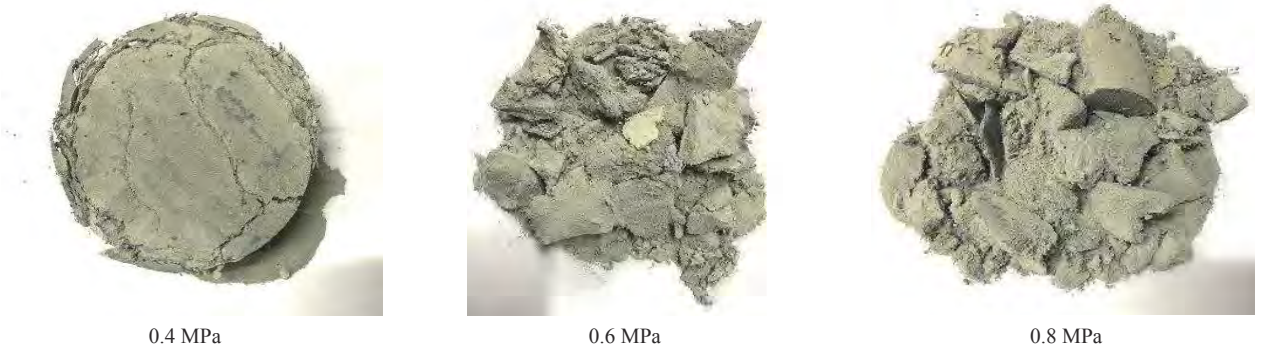
0.4 MPa　　0.6 MPa　　0.8 MPa

(c) PVAFRCC-1



0.4 MPa　　0.6 MPa　　0.8 MPa

(d) PVAFRCC-1.5



0.4 MPa　　0.6 MPa　　0.8 MPa

(e) PVAFRCC-2

图 5　相同冲击气压下 PVAFRCC 的破坏形态

Fig. 5　Failure patterns of PVAFRCC under similar impact pressures

始进入应变硬化状态。过峰值应力点后，试样内部的微裂缝相互贯通，裂缝宽度逐渐增加，试样进入损伤软化阶段，强度迅速下降。但与普通混凝土[32]不同的一点是，PVAFRCC 的应力-应变曲线在峰后存在较长的残余应力平台段。

动态强度增强因子 (Dynamic increase factor，μ_{DIF}) 通常被定义为动态强度与准静态强度的比值，按下式计算：

$$\mu_{DIF} = \frac{\sigma_d}{\sigma_s} \tag{5}$$

其中：σ_d为不同应变率下的动态抗压强度；σ_s为准静态抗压强度。试验结果如图 8 所示。

当应变率由约 110 s^{-1}增加至约 265 s^{-1}时，所有材料的μ_{DIF}值均大致呈线性增长，这可能是由于对于准静态加载情况试件在破坏时是由少数主裂缝控制的，当纤维掺量较小时，试件内部产生的裂缝数量较少从而使桥连作用不显著。在冲击荷载下，材料无法立刻累积能量，为了在极短的时间内消耗施加在试样上的巨大冲击能量，只能通过增加应力的方式来实现[33]，且裂缝没有足够的时间沿试件内部的最薄弱界面逐渐发展[34]，因此裂缝的传播路径将会穿过大量的 PVA 纤维，在

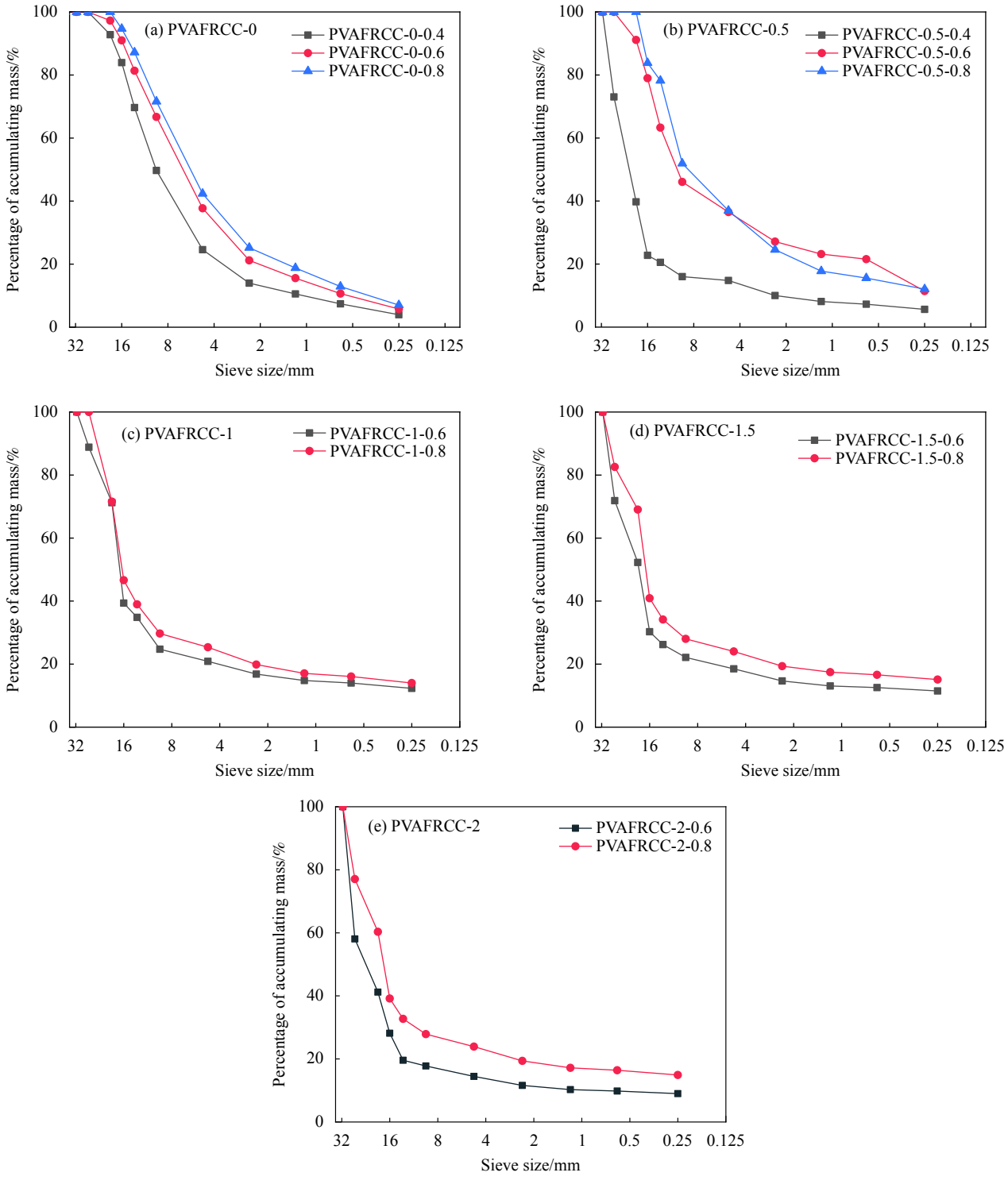


图 6　PVAFRCC 破碎产物的量化分析

Fig. 6　Quantitative analysis of fragments of PVAFRCC

基体中乱向分布的纤维所形成的网络结构可通过桥连作用有效延迟试件内部微裂缝的产生和发展，使纤维的桥连作用能够充分发挥，即纤维的正面影响 (桥连作用) 始终超过负面影响 (增加内部缺陷)。在相近应变率下掺有 PVA 纤维的四组材料与 PVAFRCC-0 相比μ_{DIF}值有明显的提高，其中 PVAFRCC-2 的μ_{DIF}值在约 110~270s^{-1}范围内可达 PVAFRCC-0 的 1.33~1.37 倍。当纤维掺量由 0.5vol% 增加至 2vol% 时μ_{DIF}关于应变率的敏感性虽然略有增长，但总体而言并无明显差别，李艳等[13] 也得

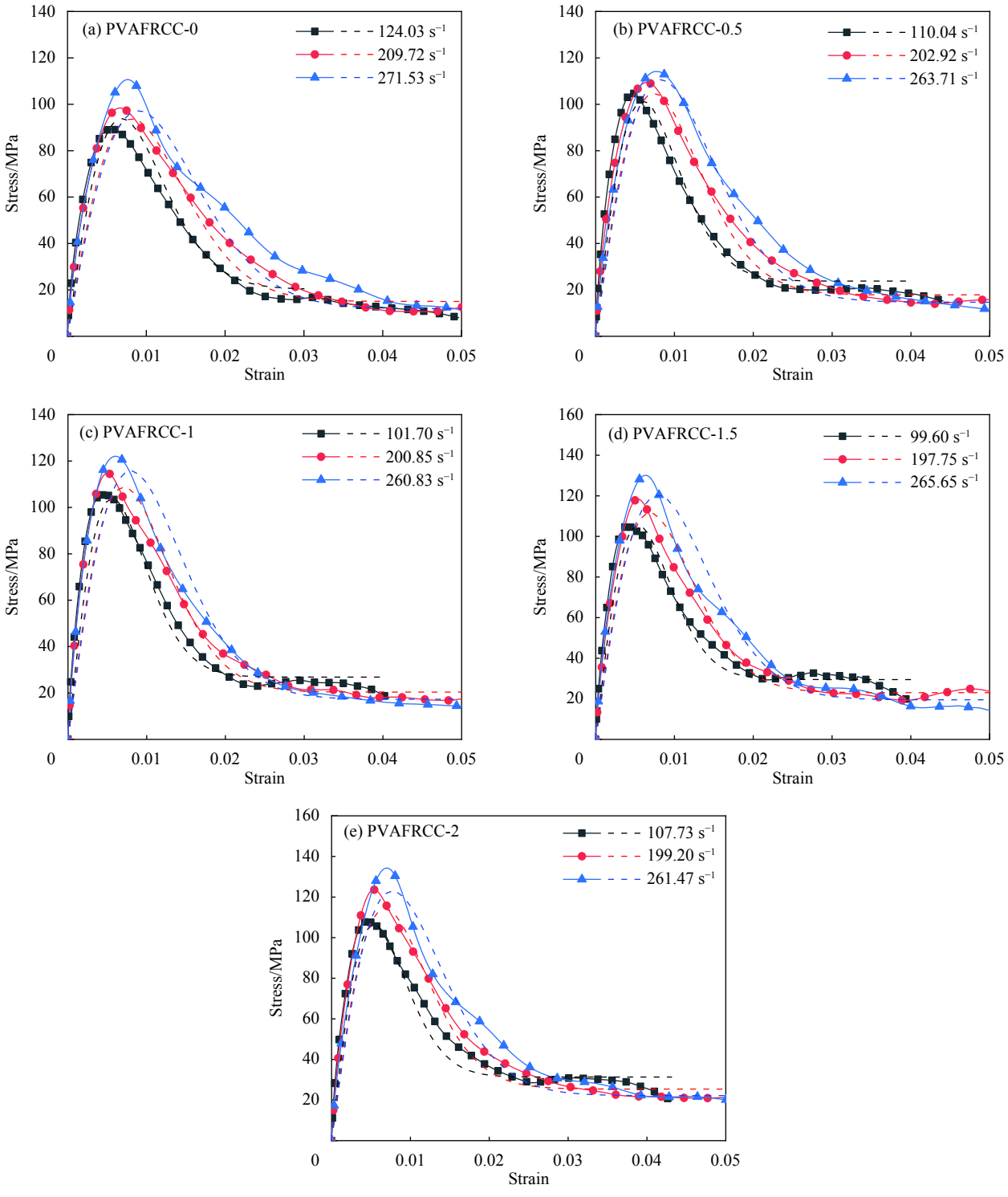


图 7　PVAFRCC 的试验曲线与模型曲线

Fig. 7　Experimental and model curves of PVAFRCC

到了相似的结论。

许多学者针对混凝土在高应变率下的μ_{DIF}值进行了讨论，并提出相应的经验公式[35-37]，CEB—FIP(1990)[38]规范也给出了计算方法，与本试验的结果对比见图 9。对于 PVAFRCC-0 (基体材料)，其μ_{DIF}值在 CEB—FIP(1990)[38]与 Tedesco 和 Ross[37]等提出的建议公式之间，而其余四种材料的μ_{DIF}值在 100 s^{-1}时与 CEB—FIP(1990)[38]的建议值较接近，当应变率进一步增大时则低于该建议值。经上述讨论可知应变率和 PVA 纤维体积掺量

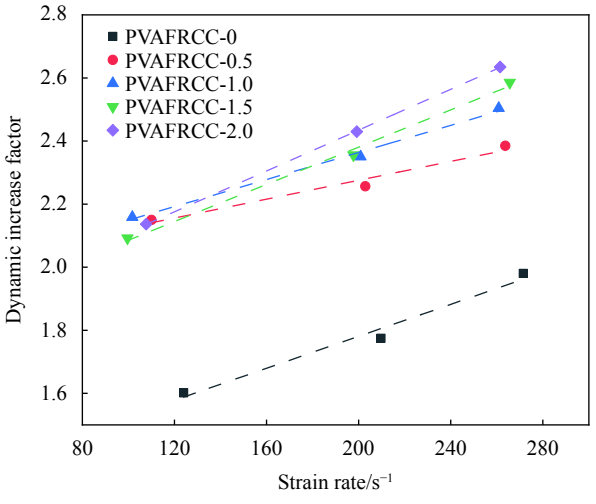


图 8　PVAFRCC 的动态强度因子 (μ_{DIF}) 与应变率的关系

Fig. 8　Relationship between dynamic increase factor (μ_{DIF}) and strain rate of PVAFRCC

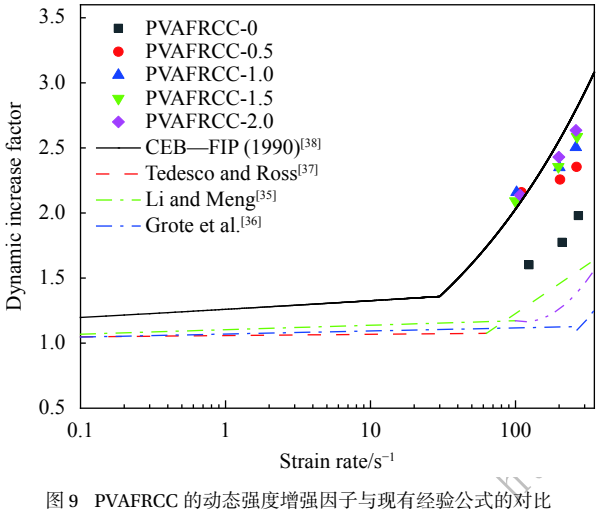


图 9　PVAFRCC 的动态强度增强因子与现有经验公式的对比

Fig. 9　Comparison between dynamic increase factor of PVAFRCC and existing empirical formula

对μ_{DIF}都有影响，因此通过非线性拟合的方法表示它们之间的关系：

$$\mu_{DIF} = 1.35 + 0.47V_f^{0.5} + 0.0025\dot{\varepsilon} \tag{6}$$

其中纤维掺量和应变率的适用范围分别为：0vol% ⩽ V_f ⩽ 2vol%、100 s^{-1} ⩽ $\dot{\varepsilon}$ ⩽ 270 s^{-1}。

3.3　PVAFRCC 吸能能力

材料的能量吸收能力通常表示为冲击韧性(Impact toughness)，可用应力-应变曲线下包围的面积表示，按下式计算[39]：

$$W_T = \int_0^{\varepsilon_u} \sigma(\varepsilon)\mathrm{d}\varepsilon \tag{7}$$

其中：W_T表示冲击韧性；ε_u表示极限应变；$\sigma(\varepsilon)$为应力-应变曲线。图 10(a) 显示了不同纤维掺量的材料的冲击韧性随应变率的变化趋势，所有类型材料的冲击韧性均随应变率增加大致呈线性增长，在约 265 s^{-1} 时较 110 s^{-1}提高了 56.2%~78.6%，这种应变率效应产生的原因在于试件内部形成的裂缝数量随应变率增加而增长，导致产生裂缝和裂缝发展演化所需的能量增多。王道荣等[33]进一步指出裂纹形成过程所需的能量远比裂纹发展过程中所需的能量高，从 3.1 节的讨论可知小掺量 PVA 试件破碎产物的平均粒径较小，这可以说明其裂缝的发展比较充分，相互贯通后导致形成的碎块较小；大掺量 PVA 纤维试件更容易受到乱向分布纤维的桥连作用使得裂缝的发展受阻，但其内部产生的微裂纹数量可能多于小掺量 PVA 试件，即其吸收的大量能量用于裂纹的形成而非发展，这样虽然最后观察到的结果是小掺量 PVA 试件形成碎块的平均粒径更小，但大掺量 PVA 试件可能形成了更多没有充分发展的微裂缝，使其能耗仍

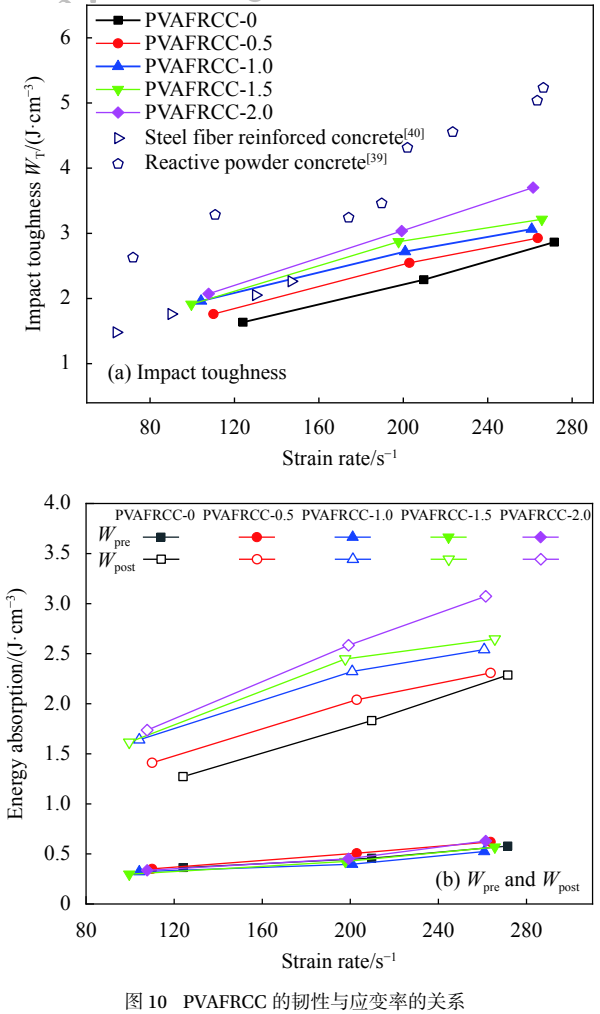


图 10　PVAFRCC 的韧性与应变率的关系

Fig. 10　Relationship between toughness and strain rate of PVAFRCC

高于小掺量 PVA 纤维试件，即相近应变率下冲击韧性随纤维掺量的增加有进一步的提高，与李艳等[13]得到的结论一致。PVAFRCC-2 在约 110~265 s^{-1} 时的冲击韧性较 PVAFRCC-0 提高了 26.7%~29.2%。与其他学者研究的钢纤维混凝土 (纤维掺量 3vol%)[40] (准静态抗压强度 f_s=62 MPa) 和活性粉末混凝土 (钢纤维掺量 2vol%)[39](f_s=108.2 MPa) 相比，可以发现在相近应变率下纤维掺量为 1%~2% 的 PVAFRCC 与钢纤维混凝土[40]的冲击韧性较为接近，但低于活性粉末混凝土[39]的冲击韧性。

图 10(b) 为不同应变率下所有类型材料的峰前、峰后韧性 W_{pre} 和 W_{post} 随应变率的变化趋势。其中 W_{pre} 表示峰值应力点前应力应变曲线下的面积，W_{post} 表示峰值应力点后应力应变曲线下的面积。五组材料的 W_{pre} 和 W_{post} 值均随应变率的增加而增长，但 W_{post} 值的增长速率要明显大于 W_{pre}，即与峰前韧性相比峰后韧性的应变率效应更加明显。同时纤维掺量对 W_{pre} 的影响并不显著，而 W_{post} 则因纤维掺量的不同而表现出明显的差异，纤维掺量的增加会使 W_{post} 进一步提高，这进一步表明图 10(a) 中纤维掺量增加造成的冲击韧性增长主要是通过影响峰后韧性实现的。

此外峰前、峰后韧性可分别用“峰值应变韧性率”[11]和“相对韧性”[41]描述，计算方法如下：

$$T_R = \frac{W_{pre}}{f_p \varepsilon_p} \tag{8}$$

$$T_s = \frac{W_T}{f_p} \tag{9}$$

其中：T_R 为峰值应变韧性率；T_s 为相对韧性；f_P 为峰值应力；ε_p 为峰值应变。PVAFRCC 的上述两种指标随 PVA 纤维掺量的变化情况如图 11、图 12 所示。

从图 11 可以看出在不同纤维掺量和不同应变率下各峰值应变韧性率并没有较显著的差异，其值在 67.2%~75.5% 间波动；相对韧性在物理意义上表示材料在过峰值应力点后的塑性变形发展趋势[41]，当 T_s 值越大时则表明峰后曲线下降的越平缓。从图 12 可知在不同纤维掺量下 T_s 随应变率的增加均有明显增长，而在相近应变率下随纤维掺量的增加总体来说变化很小，这表明由应变率增大带来的应变硬化效应[15]将使峰值应力点后的塑性流动现象更加明显，而纤维掺量对峰后塑性流动的影响并不明显。

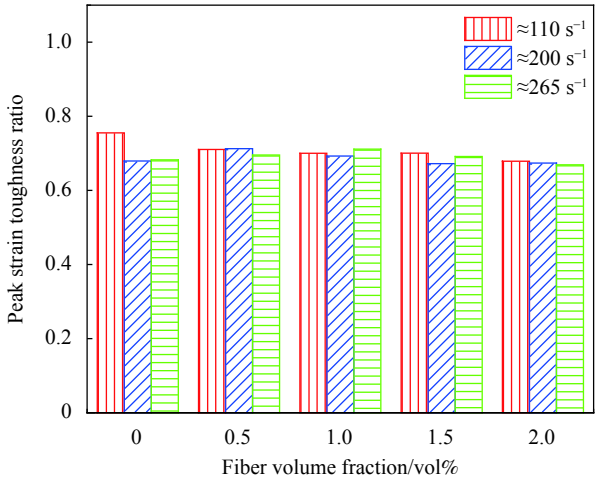


图 11　PVAFRCC 的峰值应变韧性率

Fig. 11　Peak strain toughness ratio of PVAFRCC

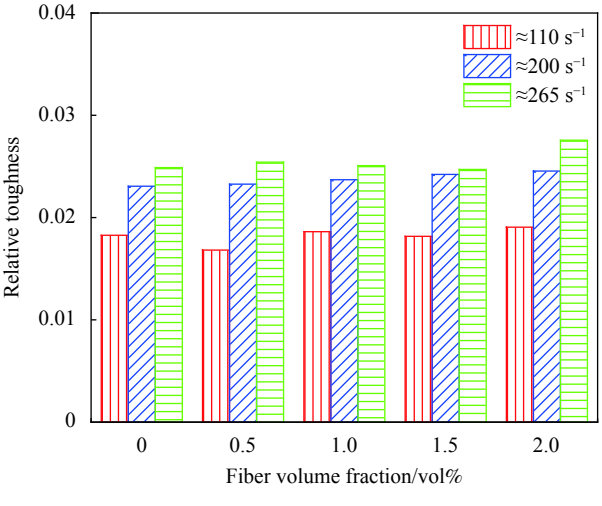


图 12　PVAFRCC 的相对韧性

Fig. 12　Relative toughness of PVAFRCC

为了同时反映冲击韧性 W_T 与应变率和 PVA 纤维体积掺量的关系，采用如下二元多项式描述：

$$W_T = 0.36 + 0.38V_f + 0.01\dot{\varepsilon} - 8.08\times10^{-6}\dot{\varepsilon}^2 \tag{10}$$

拟合结果与试验结果的对比如图 13 所示，两者吻合较好。

4　PVAFRCC 本构关系

PVAFRCC 是一种内部含有随机分布孔洞、微裂纹的多相混合材料，可采用各项同性损伤软化模型来描述材料在高应变率下的力学行为[42]，将其看作由 N 个性质相同的微单元组成的宏观集合体，每个微单元在破坏前的应力-应变关系为线性关系，当 n 个微单元失效后，其原先承担的荷载将平均分配至未破坏的单元上[43]，此时未破坏单元承担的总荷载 F 和应力 σ 变为

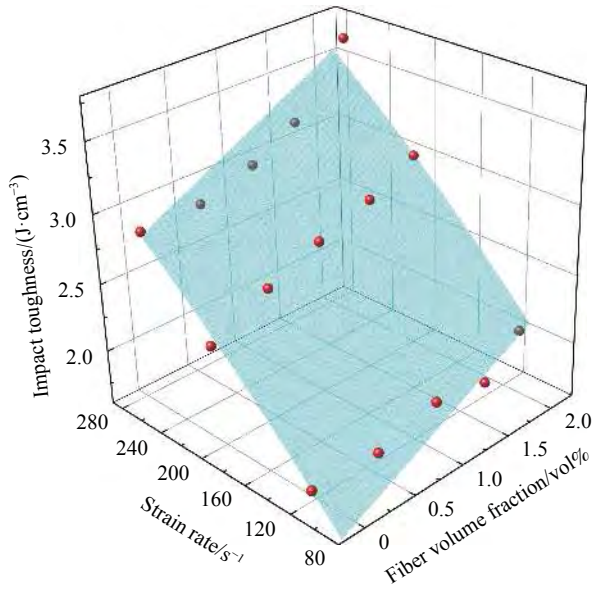


图 13　PVAFRCC 的冲击韧性-纤维掺量-应变率三维关系图

Fig. 13　3D relationship between impact toughness-fiber volume fraction-strain rates of PVAFRCC

$$F = AE\varepsilon(N-n) \tag{11}$$

$$\sigma = \frac{F}{An} = E\varepsilon\left(1-\frac{n}{N}\right) \tag{12}$$

其中：ε为应变；E 为动态弹性模量，按下式计算[42]：

$$E = \frac{\sigma_1-\sigma_2}{\varepsilon_1-\varepsilon_2} \tag{13}$$

式中：σ_1为与 60% 峰值应力值相等的应力水平；σ_2为与 40% 峰值应力值相等的应力水平；ε_1、ε_2分别对应于σ_1、σ_2的应变。在此引入“损伤变量”的概念来评估材料在加载过程中的损伤情况，将损伤变量 D 定义为失效单元 n 与全部单元 N 的比值，假设微单元的失效应变服从 Weibull 分布：

$$n = N\int_0^{\varepsilon}\frac{n}{m}\left(\frac{\varepsilon}{m}\right)^{n-1}\mathrm{e}^{-\left(\frac{\varepsilon}{m}\right)^n}d\varepsilon = N\left(1-\mathrm{e}^{-\left(\frac{\varepsilon}{m}\right)^n}\right) \tag{14}$$

将式 (14) 代入式 (12) 中可得：

$$\sigma = E\varepsilon\mathrm{e}^{-\left(\frac{\varepsilon}{m}\right)^n} \tag{15}$$

根据 Zhang 等[44] 的建议在式 (15) 的基础上进行改进，引入表示 PVA 纤维在损伤区的承载力的因子 k，最终得到如下的本构模型：

$$\sigma = E\varepsilon\mathrm{e}^{-\left(\frac{\varepsilon}{m}\right)^n} + Dk = E\varepsilon\mathrm{e}^{-\left(\frac{\varepsilon}{m}\right)^n} + \left(1-\mathrm{e}^{-\left(\frac{\varepsilon}{m}\right)^n}\right)k \tag{16}$$

其中动态弹性模量与应变率、纤维掺量三者之间的关系如图 14 所示，可以发现随着纤维掺量的增加弹性模量整体有所增长，而不同纤维掺量下弹性模量与应变率的关系则较离散，并没有表现出较明显的变化规律，可采用下式三者间的关系进行拟合：

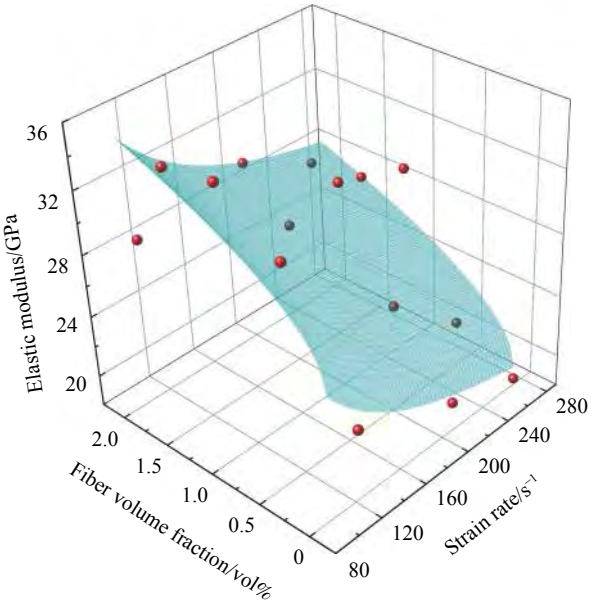


图 14　PVAFRCC 的动态弹性模量-纤维掺量-应变率三维关系图

Fig. 14　3D relationship between dynamic elastic modulus-fiber volume fraction-strain rates of PVAFRCC

$$E = 15.4 + 6.49v_{\mathrm{f}}^{0.5} + \frac{1\,048.283}{\dot{\varepsilon}} \tag{17}$$

基于 SHPB 试验测得不同纤维掺量材料在不同应变率下的 15 条平均应力-应变曲线，利用式 (16) 进行拟合，在拟合时的弹性模量值采用式 (17) 计算的结果，可先得到本构参数 m、n、k 的拟合值，如图 15 所示，在此基础上进一步探究 m、n、k 与纤维掺量、应变率之间的关系，得到如下计算无量纲参数 m、n、k 试验值的表达式：

$$\begin{cases} m = 0.006 - 0.001V_{\mathrm{f}}^{0.5} + 2.09\times10^{-5}\dot{\varepsilon} \\ n = 1.715 - \left(0.006V_{\mathrm{f}}^2 + 5.09\times10^{-7}\dot{\varepsilon}^2\right) \\ k = 37.91 + 4.9V_{\mathrm{f}} - 1.58\dot{\varepsilon}^{0.5} \end{cases} \tag{18}$$

至此完整的获得式 (16) 中所需的所有参数。

利用式 (18) 计算不同纤维掺量、不同应变率下的参数并代入式 (16) 中，即可获得不同纤维掺量试件在某一应变率下的模型曲线，模型曲线与试验曲线的对比如图 7 所示。图中不同颜色的实线对应的虚线即为模型曲线，通过对比发现两者吻合良好，随着应变率的增加不同纤维掺量材料峰值应力试验值与模型曲线值间的差距略有增大，除 PVAFRCC-0 在 261.47 s^{-1}时的峰值应力模型值与试验值相差 12.2% 外，其余四种类型材料在不同应变率下的峰值应力误差均小于 10%，将式 (18) 中的纤维体积掺量限定为 2vol% 得到的参数代入式 (16) 中则可得到工程中常用的 UHTCC (即本文

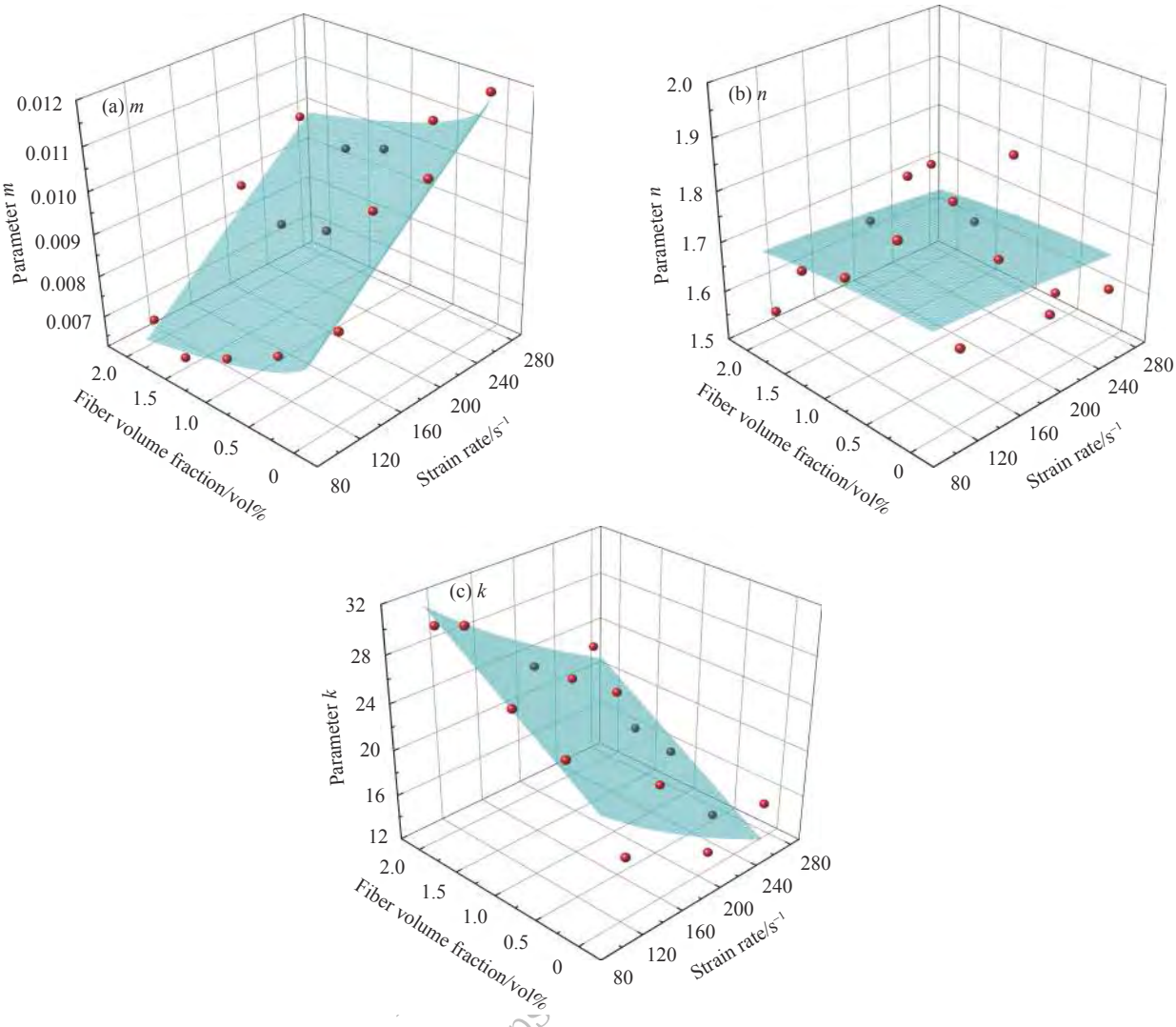


图 15　PVAFRCC 的本构参数-纤维掺量-应变率三维关系图

Fig. 15　3D relationship between constitutive model parameters-fiber volume fraction-strain rates of PVAFRCC

研究中的 PVAFRCC-2) 的动态本构关系。

5　结论

(1) 随着聚乙烯醇 (PVA) 纤维掺量的增加，试件在相同冲击气压下的抗破碎能力显著增强，主要表现为表明裂缝宽度的明显降低和破碎产物平均粒径的增大，其中超高韧性水泥基复合材料 (PVAFRCC-2) 的在 0.6 MPa($\dot{\varepsilon} \approx 200\ s^{-1}$) 和 0.8 MPa ($\dot{\varepsilon} \approx 265\ s^{-1}$) 下的平均粒径分别可达基体材料 (PVA-FRCC-0) 的 6.8 和 5.9 倍。

(2) 与 PVAFRCC-0 相比，PVA 纤维的掺入使动态强度增强因子 (μ_{DIF}) 值显著增加，但当纤维掺量由 0.5vol% 增加至 2vol% 时对 μ_{DIF}的应变率敏感性并无明显影响，基于试验结果提出了不同纤维掺量聚乙烯醇纤维增强水泥基复合材料 (PVAFRCC) 在不同应变率下 μ_{DIF}值的计算公式。

(3) 不同 PVA 纤维掺量 PVAFRCC 的冲击韧性随纤维掺量和应变率的增加而进一步增长，与峰前韧性相比峰后韧性的应变率敏感性更加显著。当纤维掺量不超过 2vol% 时其冲击韧性低于活性粉末混凝土的冲击韧性，在相近应变率下纤维掺量为 1vol%~2vol% 的 PVAFRCC 与钢纤维混凝土的冲击韧性较为接近。

(4) 提出基于 Weibull 分布的改进型本构模型，通过回归分析动态弹性模量和相应 Weibull 参数试验值的计算公式后，能够较好地描述超高韧性水泥基复合材料 (UHTCC，即 PVAFRCC-2) 的本构关系。

参考文献：

[1]　SU Y, LI J, WU C Q, et al. Effects of steel fibres on dynamic

strength of UHPC[J]. Construction and Building Materials, 2016, 114: 708-718.

[2] LI V C, WANG S X, WU C X. Tensile strain-hardening behavior or polyvinyl alcohol engineered cementitious composite (PVA-ECC)[J]. ACI Materials Journal, 2001, 98(6): 483-492.

[3] 徐世烺, 蔡向荣. 超高韧性纤维增强水泥基复合材料基本力学性能[J]. 水利学报, 2009, 40(9): 1055-1063.
XU Shilang, CAI Xiangrong. Basic mechanical properties of ultra-high toughness fiber reinforced cement-based composites[J]. Journal of Hydraulic Engineering, 2009, 40(9): 1055-1063(in Chinese).

[4] 王玉清, 刘潇, 高元明, 等. 不同纤维掺量下聚乙烯醇纤维增强工程水泥复合材料梁剪切韧性试验[J]. 复合材料学报, 2019, 36(8): 1968-1976.
WANG Yuqing, LIU Xiao, GAO Yuanming, et al. Shear toughness test of polyvinyl alcohol fiber reinforced engineering cement composite beams with different fiber contents[J]. Acta Materiae Compositae sinica, 2019, 36(8): 1968-1976(in Chinese).

[5] 张聪, 曹明莉. 多尺度纤维增强水泥基复合材料力学性能试验[J]. 复合材料学报, 2014, 31(3): 661-668.
ZHANG Cong, CAO Mingli. Mechanical properties test of multi-scale fiber reinforced cement-based composites[J]. Acta Materiae Compositae Sinica, 2014, 31(3): 661-668(in Chinese).

[6] LIN J X, SONG Y, XIE Z H, et al. Static and dynamic mechanical behavior of engineered cementitious composites with PP and PVA fibers[J]. Journal of Building Engineering, 2020, 29: 101097.

[7] 李安令, 张朝辉, 郭帅成, 等. 聚乙烯醇纤维增强水泥复合材料板的冲切性能[J]. 复合材料学报, 2021, 38(3): 902-910.
LI Anling, ZHANG Zhaohui, GUO Shuaicheng, et al. Punching shear properties of polyvinyl alcohol fiber reinforced cement composite plates[J]. Acta Materiae Compositae Sinica, 2021, 38(3): 902-910(in Chinese).

[8] MAALEJ M, QUEK S T, ZHANG J. Behavior of hybrid-fiber engineered cementitious composites subjected to dynamic tensile loading and projectile impact[J]. Journal of Materials in Civil Engineering, 2005, 17(2): 143-152.

[9] 徐世烺, 李锐, 李庆华, 等. 超高韧性水泥基复合材料功能梯度板接触爆炸数值模拟[J]. 工程力学, 2020, 37(8): 123-133.
XU Shilang, LI Rui, LI Qinghua, et al. Numerical simulation of contact explosion of functionally graded plates of ultra-high toughness cementitious composites[J]. Engineering Mechanics, 2020, 37(8): 123-133(in Chinese).

[10] KAI M F, XIAO Y, ShUAI X L, et al. Compressive behavior of engineered cementitious composites under high strain-rate loading[J]. Journal of Materials in Civil Engineering, 2017, 29(4): 4016254.

[11] CHEN Z T, YANG Y Z, YAO Y. Quasi-static and dynamic compressive mechanical properties of engineered cementitious composite incorporating ground granulated blast furnace slag[J]. Materials and Design, 2013, 44: 500-508.

[12] NOUSHINI A, SAMALI B, VESSALAS K. Effect of polyvinyl alcohol (PVA) fibre on dynamic and material proper-ties of fibre reinforced concrete[J]. Construction and Building Materials, 2013, 49: 374-383.

[13] 李艳, 张文彬, 刘泽军. PVA-ECC动态压缩性能试验研究[J]. 建筑材料学报, 2020, 23(3): 513-520.
LI Yan, ZHANG Wenbin, LIU Zejun. Experimental study on dynamic compression properties of PVA-ECC[J]. Journal of Building Materials, 2020, 23(3): 513-520(in Chinese).

[14] 赵昕. 超高韧性水泥基复合材料动态力学性能试验与理论研究[D]. 杭州: 浙江大学, 2018.
ZHAO Xin. Experimental and theoretical study on dynamic mechanical properties of ultra-high toughness cementitious composites[D]. Hangzhou: Zhejiang University, 2018(in Chinese).

[15] LI Q H, ZHAO X, XU S L, et al. Influence of steel fiber on dynamic compressive behavior of hybrid fiber ultra high toughness cementitious composites at different strain rates[J]. Construction and Building Materials, 2016, 125: 490-500.

[16] 徐世烺, 蔡向荣, 张英华. 超高韧性水泥基复合材料单轴受压应力-应变全曲线试验测定与分析[J]. 土木工程学报, 2009, 42(11): 79-85.
XU Shilang, CAI Xiangrong, ZHANG Yinghua. Measurement and analysis of uniaxial compressive stress-strain curve of ultra-high toughness cement-based composites[J]. Journal of Civil Engineering, 2009, 42(11): 79-85(in Chinese).

[17] 张聪, 夏超凡, 袁振, 等. 混杂纤维增强应变硬化水泥基复合材料的拉伸本构关系[J]. 复合材料学报, 2020, 37(7): 1754-1762.
ZHANG Cong, XIA Chaofan, YUAN Zhen, et al. Tensile constitutive relationship of hybrid fiber reinforced strain-hardening cement-based composites[J]. Acta Materiae Compositae Sinica, 2020, 37(7): 1754-1762(in Chinese).

[18] SUROVEK A E, WHITE D W, LEON R T. Direct anal ysis for design evaluation of partially restrained steel framing systems[J]. Journal of Structural Engineering, 2005, 131(9): 1376-1389.

[19] KONG X Z, FANG Q, LI Q M, et al. Modified K& C model for cratering and scabbing of concrete slabs under projectile impact[J]. International Journal of Impact Engineering, 2017, 108: 217-228.

[20] TU Z G, LU Y. Evaluation of typical concrete mate rial mod-

https://fhclxb.buaa.edu.cn

els used in hydrocodes for high dynamic response simulations[J]. International Journal of Impact Engineering, 2009, 36(1): 132-146.

[21] 徐世烺, 陈超, 李庆华, 等. 超高韧性水泥基复合材料动态压缩力学性能的数值模拟研究[J]. 工程力学, 2019, 36(9): 50-59.
XU Shilang, CHEN Chao, LI Qinghua, et al. Numerical simulation of dynamic compression mechanical properties of ultra-high toughness cement-based composites[J]. Engineering Mechanics, 2019, 36(9): 50-59(in Chinese).

[22] 张社荣, 宋冉, 王超, 等. 碾压混凝土的动态力学特性分析及损伤演化本构模型建立[J]. 中南大学学报(自然科学版), 2019, 50(1): 130-138.
ZHANG Sherong, SONG Ran, WANG Chao, et al. Dynamic mechanical properties analysis and damage evolution constitutive model establishment of roller compacted concrete[J]. Journal of Central South University (Natural Science Edition), 2019, 50(1): 130-138(in Chinese).

[23] BERTHOLF L D, KARNES C H. Two-dimensional analysis of the split Hopkinson pressure bar system[J]. Journal of the Mechanics and Physics of Solids, 1975, 23(1): 1-19.

[24] 王玉清, 孙亮, 刘曙光, 等. 不同纤维掺量下聚乙烯醇纤维/水泥复合材料徐变性能试验[J]. 复合材料学报, 2020, 37(1): 205-213.
WANG Yuqing, SUN Liang, LIU Shuguang, et al. Creep test of polyvinyl alcohol fiber/cement composites with different fiber contents[J]. Acta Materiae Compositae Sinica, 2020, 37(1): 205-213(in Chinese).

[25] MOHAMMED B S, KHED V C, LIEW M S. Optimization of hybrid fibres in engineered cementitious composites[J]. Construction and Building Materials, 2018, 190: 24-37.

[26] 祝和意, 张少峰. PVA纤维体积率对PVA-ECC力学性能的影响[J]. 材料导报, 2018, 32(18): 3266-3270.
ZHU Heyi, ZHANG Shaofeng. Effect of PVA fiber volume fraction on mechanical properties of PVA-ECC[J]. Materials Guide, 2018, 32(18): 3266-3270(in Chinese).

[27] 王衍. 高韧性纤维增强水泥基复合材料物理力学性能试验研究[D]. 哈尔滨：哈尔滨工业大学, 2016.
WANG Yan. Experimental study on physical and mechanical properties of high toughness fiber reinforced cement-based composites[D]. Harbin: Harbin Institute of technology, 2016(in Chinese).

[28] LIEW M S, MUHAMMAD A, KAMALUDDEEN U D, et al. Investigation of fibers reinforced engineered cementitious composites properties using quartz powder[J]. Materials, 2020, 13(11): 2428.

[29] MERCHANT B, GELOT A. Evaluation of engineering cementitious composites (ECC) with different percentage of fibers[J]. International Journal of Engineering Research and Technology, 2015, 4: 40-43.

[30] 黄雄, 谭焕成, 刘璐璐, 等. 编织角和承载方向对三维四向编织复合材料动态压缩性能的影响[J]. 复合材料学报, 2018, 35(4): 823-833.
HUNAG Xiong, TAN Huancheng, LIU Lulu, et al. Effects of braiding angle and loading direction on dynamic compression properties of 3D-4D braided composites[J]. Acta Materiae Compositae Sinica, 2018, 35(4): 823-833(in Chinese).

[31] ZHANG S R, WANG X H, WANG C, et al. Compressive behavior and constitutive model for roller compacted concrete underimpactloadingConsideringverticalstratification[J]Construction and Building Materials, 2017, 151: 428-440.

[32] HAO Y F, HAO H. Dynamic compressive behavior of spiral steel fibre reinforced concrete in split Hopkinson pressure bar tests[J]. Construction and Building Materials, 2013, 48: 521-532.

[33] 王道荣, 胡时胜. 骨料对混凝土材料冲击压缩行为的影响[J]. 实验力学, 2002(1): 23-27.
WANG Daorong, HU Shisheng. The influence of aggregate on the impact compression behavior of concrete materials[J]. Experimental Mechanics, 2002(1): 23-27(in Chinese).

[34] CHEN X D, WU S, ZHOU J K. Experimental and modeling study of dynamic mechanical properties of cement paste, mortar and concrete[J]. Construction and Building Materials, 2013, 47: 419-430.

[35] LI Q M, MENG H. About the dynamic strength enhancement of concrete-like materials in a split Hopkin-son pressure bar test[J]. International Journal of Solids and Structures, 2003, 40(2): 343-360.

[36] GROTE D L, PARK S W, ZHOU M. Dynamic behavior of concrete at high strain rates and pressures: I. experimental characterization[J]. International Journal of Impact Engineering, 2001, 25(9): 869-886.

[37] TEDESCO J W, ROSS C A. Strain-rate-dependent constitutive equations for concrete[J]. Journal of Pressure Vessel Technology, 1998, 120(4): 398-405.

[38] Comité Euro-International du Béton. Design code: CEB—FIP Model Code 1990[S]. Luxembourg: Comité Euro-international du Béton –Federation Internationale de la Précontrainte, 1990.

[39] HOU X M, CAO S J, ZHENG W Z, et al. Experimental study on dynamic compressive properties of fiber-reinforced reactive powder concrete at high strain rates[J]. Engineering Structures, 2018, 169: 119-130.

[40] SUN X W, ZHAO K, LI Y C, et al. A study of strain-rate effect and fiber reinforcement effect on dynamic behavior of steel fiber-reinforced concrete[J]. Construction and Building Materials, 2018, 158: 657-669.

https://fhclxb.buaa.edu.cn
https://fhclxb.buaa.edu.cn

[41] 王立闻, 庞宝君, 陈勇, 等. 高温处理后活性粉末混凝土动力学行为及本构模型研究[J]. 高压物理学报, 2012, 26(4): 361-368.
WANG Liwen, PANG Baojun, CHEN Yong, et al. Study on dynamic behavior and constitutive model of reactive powder concrete after high temperature treatment[J]. Journal of High Pressure Physics, 2012, 26(4): 361-368(in Chinese).

[42] WANG Z L, LIU Y S, SHEN R F. Stress–strain relationship of steel fiber-reinforced concrete under dynamic compression[J]. Construction and Building Materials, 2008, 22(5): 811-819.

[43] HOU X M, CAO S J, RONG Q, et al. Effects of steel fiber and strain rate on the dynamic compressive stress-strain relationship in reactive powder concrete[J]. Construction and Building Materials, 2018, 170: 570-581.

[44] ZHANG Hua, LIU Yang, SUN Hao, et al. Transient dynamic be-havior of polypropylene fiber reinforced mortar under compressive impact loading[J]. Construction and Building Materials, 2016, 111: 30-42.

https://fhclxb.buaa.edu.cn
https://fhclxb.buaa.edu.cn
https://fhclxb.buaa.edu.cn

复合材料学报
Acta Materiae Compositae Sinica

第 38 卷 第 9 期 9 月 2021 年
Vol. 38 No. 9 Sep 2021

DOI：10.13801/j.cnki.fhclxb.20201124.002

典型多向 2.5D 机织预制体近净形编织结构设计

陆慧中[1,2]，孙颖*[1,2]，焦亚男[1,2]，陈利[1,2]，李嘉禄[1,2]

（1. 天津工业大学 纺织科学与工程学院，天津 300387；2. 天津工业大学 先进纺织复合材料教育部重点实验室，天津 300387）

摘 要：针对多向异型复合材料构件用 3D 整体预制体，基于衬经 2.5D 机织结构，提出 5 种近净形转向仿形编织工艺，设计并制备了具有典型引纱加纱结构的板条状预制体试样。采用计算机断层扫描法 (Micro-CT)，观测各系统纱线横截面形态变化和纱线取向分布规律，发现引出加入的纱线沿织物厚度方向挤紧状态发生改变，其横截面从椭圆形变成梯形，又变为三角形，经纱被引出和加入会造成与其接触的纬纱横截面变化。结合复合材料构件的实际承载工况，对具有 5 种引纱加纱结构的复合材料试样进行了经向抗弯性能测试，结果表明，复合材料的弯曲强度和弯曲模量保持率分别达到 82.6%~95.7% 和 89.1%~97.9%。可见，立足于满足复合材料力学性能要求，发展预制体的三维整体仿形编织技术，是实现复杂形状复合材料构件材料/结构一体化制造的有效途径。

关键词：三维机织；2.5D；仿形编织；引纱加纱；Micro-CT；纱线交织结构；弯曲性能

中图分类号：TB332 **文献标志码**：A **文章编号**：1000-3851(2021)09-3101-09

Near net-shaped design on the architecture of typical multi-directional 2.5D woven preform

LU Huizhong[1,2], SUN Ying*[1,2], JIAO Yanan[1,2], CHEN Li[1,2], LI Jialu[1,2]

(1. School of Textile Science and Engineering, Tiangong University, Tianjin 300387, China; 2. Key Laboratory of Advanced Textile Composites, Ministry of Education, Tiangong University, Tianjin 300387, China)

Abstract: According to the 3D integral preform which is used for multidirectional heteromorphic shaped composite parts, the preform sample with typical pulling in and adding in yarn structure was designed and prepared based on the 2.5D woven with warp-stuffer preform. Computed tomography (Micro-CT) was used to observe the morphological changes of the yarn cross-section and the distribution of yarn orientation in each system. The squeezed state of the pulled out and added in yarn changes along the thickness direction of the preform, and the cross-section shape of the pulled out and added in yarn are changed from an ellipse to a trapezoid, and then to a triangle. When the warp yarns are pulled out and added in, the cross-section of the weft yarns in contact with them change. Combining the practical loading condition of the composite parts, 5 kinds of composites with pulling out-adding in yarns were tested by three-point bending in warp direction. The results show that the retention rates of bending strength and modulus of the composites reach 82.6%-95.7% and 89.1%-97.9%, respectively. So, to meet the mechanical performance requirements of the composites, developing the 3D integral shaped braided technology of preforms is the effective approach for realizing the material/structure integrated manufacturing of complex shaped composite parts.

Keywords: 3D woven; 2.5D; shaped braided; pull-out and add-in yarn; Micro-CT; yarn architecture; bending properties

收稿日期：2020-09-30；**录用日期**：2020-11-09；**网络首发时间**：2020-11-24 14:27:15
网络首发地址：https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20201124.002
基金项目：天津市自然科学基金 (19JCYBJC8300)
通信作者：孙颖，博士，教授，博士生导师，研究方向为高性能编织材料和树脂基纺织复合材料 E-mail: sunying@tjpu.edu.cn

引用格式：陆慧中，孙颖，焦亚男，等. 典型多向 2.5D 机织预制体近净形编织结构设计 [J]. 复合材料学报，2021，38(9)：3101-3109.
LU Huizhong, SUN Ying, JIAO Yanan, et al. Near net-shaped design on the architecture of typical multi-directional 2.5D woven preform[J]. Acta Materiae Compositae Sinica, 2021, 38(9): 3101-3109(in Chinese).

https://fhclxb.buaa.edu.cn
https://fhclxb.buaa.edu.cn

作为先进复合材料的重要组成部分，三维整体纺织复合材料很大程度改善了层合复合材料长期存在而无法解决的层间薄弱问题。对于异型复合材料构件，采用三维整体仿形编织技术制备近净形纤维预制体，结合树脂传递模塑成型 (RTM) 技术一次成型是最佳方案。根据复合材料外形和整体仿形编织工艺，三维异型预制体分为单一成型方向的截面形状为矩形或矩形组合、圆环以及近圆环形的等截面[1-3]和变截面制件[4-7]以及多个成型方向的复杂结构件两大类。

对于具有多个成型方向复合材料构件的预制体，一部分可以采用折叠再展开的多层织造方法制备，例如 H 型、T 型等薄壁结构[8-14]。更复杂的情况是，具有一定壁厚的多向异型复合材料构件预制体，通过联合运用局部编织法[15-16]、引纱加纱技术[17-18]、纬纱贯穿连接法[19]等近净形三维整体仿形编织技术制备，例如加筋板、板管接头、管管接头等构件。

众多研究工作表明，三维整体仿形编织技术是实现增强纤维束连续贯穿多个成型方向预制体各部分的唯一技术途径，但是，各部分结构单元连接处正是复合材料构件的薄弱环节，其纱线取向分布规律仍是暗箱。孙颖等[20]和 Hong 等[21]先后研究了三维整体编织多向圆管接头主管和支管转向处应力集中现象。杨彩云等[22]对三维整体编织矩形三通接头进行了弯曲测试，Tao 等[23]对三维整体编织法兰接头进行了拉伸测试，发现两种工况下，首要破坏部位均为构件转向处。Yan 等[24]和 Umair 等[25]发现三维机织 T 型预制体腹板和肋板根部纱线交织结构对构件拉伸性能有重要影响。可见，异型复合材料构件预制体外形结构变化处纱线截面形状、纱线取向分布和纱线交织结构对复合材料构件承载性能是至关重要的。因此，保证预制体各部分纱线交织结构的均匀性，即纱线交织规律变化最小和排列密度均匀，是多向异型结构预制体近净形三维整体仿形编织技术的关键。

随着 Micro-CT 观测技术的进步，对预制体及复合材料进行扫描并三维重构，可以定量纱线截面形态、纱线取向、纱线排列密度等[26-27]重要结构参数。Yan 等[28-30]通过 Micro-CT 技术观测了折叠展开的预制体纱线形貌并提出了反映真实纤维结构的几何模型。

对于多向异型复合材料构件用三维整体预制体，通常在编织第一方向预制体的过程中采用引纱加纱的近净形转向仿形编织工艺，在准确位置预留第二方向预制体编织所需纱线。本文面向衬经 2.5D 机织结构，首次设计并制备了具有 5 种典型引纱加纱结构的板条状复合材料试样，采用计算机断层扫描法获取各系统纱线取向、截面形态等细观结构特征，结合复合材料构件的实际工况，对具有引纱加纱结构的复合材料试样进行了经向抗弯性能测试与分析，为异型三维整体复合材料构件的设计与制备提供理论依据。

1 实验材料及方法

采用日本东丽 T300-6K 碳纤维，制备细观结构观测用试样，尺寸为 55 mm×75 mm×6 mm，结构参数见表 1。表 2 给出 5 种引纱加纱工艺方案，从第 5 层经纱或衬经纱开始引纱加纱。其中，S1 和 B1 分别为衬经纱和经纱引出加入一次，S2 为加入的衬经纱参与织造一纬再次被引出，B2U 和 B2A 为经纱被引出，加入的经纱参与织造一纬再次被引出，其中 U 和 A 分别表示该经纱从待交织纬纱的下方和上方被引出。预制体上表面的引纱加纱位置分布如图 1 所示，引纱加纱点用“▲”表示，图 2 为细观结构观测用试样照片。

弯曲测试复合材料大样基体选用 TDE 86#环氧树脂 (天津晶东化学)，尺寸为 380 mm×180 mm×5 mm，其中包括 6 组试样，FN 为未引纱加纱试样组，5 组引纱加纱试样中，从经纱排列的第 3 层至第 6 层 (从上表面至下表面) 引纱加纱，共 4 次，弯曲试样参数见表 3，试样表面引纱加纱点分布、复合前后照片如图 3、图 4 所示。

表 1　衬经 2.5D 机织预制体结构参数

Table 1　Structure parameters of 2.5D woven with warp-stuffer preforms

Weft density/(picks/cm/layer)		Stuffer warp density/(ends/cm/layer)		Binder warp density/(ends/cm/layer)		V_f/%	
Designed	Measured	Designed	Measured	Designed	Measured	Designed	Measured
3.5±0.1	3.6	3.0±0.1	3.0	3.0±0.1	3.0	55±3	52

Note: V_f—Fiber volume fraction.

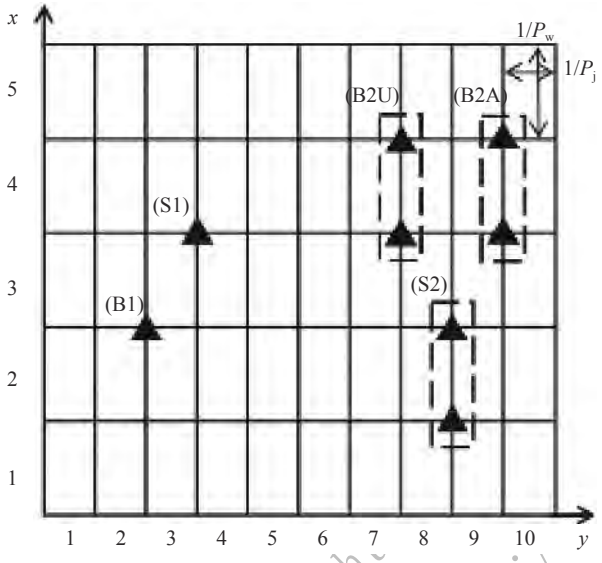
http://fhclxb.buaa.edu.cn

表 2 引纱加纱方案

Table 2 Pull-out and add-in yarn schemes

No.	Nomination	Description
1	S1	Pull-out a stuffer warp, add-in a new stuffer warp
2	S2	Pull-out a stuffer warp, add-in a new stuffer warp, weaving one weft, pull-out the new stuffer warp, add-in a new stuffer warp again
3	B1	Pull-out a binder warp, add-in a new binder warp
4	B2U	Pull-out the binder warp from under the weft to be weaved, add-in a new binder warp, weaving one weft, pull-out the new binder warp, add-in a new binder warp again
5	B2A	Pull-out the binder warp from above the weft to be weaved, add-in a new binder warp, weaving one weft, pull-out the new binder warp, add-in a new binder warp again

Notes: S—Stuffer warp; B—Binder warp; U and A—Pulling out the binder warp from under and above the weft to be weaved.



P_j—Warp count of preform specimen;
P_w—Weft density of preform specimen

图 1 衬经 2.5D 机织引纱加纱预制体试样上表面引纱加纱点分布

Fig. 1 Distribution of pull-out and add-in yarn points on the upper surface of 2.5D woven with warp-stuffer containing pull-out and add-in yarn preform specimen



(a) Before finishing (b) After finishing

图 2 衬经 2.5D 机织引纱加纱预制体试样照片

Fig. 2 Photographs of 2.5D woven with warp-stuffer containing pull-out and add-in yarn preform specimen

2 衬经 2.5D 机织引纱加纱预制体结构观测

采用卡尔蔡司 Xradia 510 Versa Micro-CT，扫描预制体试样得到 1 785 张切片图像，分辨率为 20.769 μm，试样整体 Micro-CT 图像如图 5 所示，可以看到引纱加纱点在表面的分布。从试样经向和纬向截面切片图像 (图 6) 看出，纬纱、衬经纱和经纱横截面均呈近似椭圆形，纬纱沿纬向呈波浪屈曲状，衬经纱沿经向伸直，经纱沿经向呈波浪屈曲状上下起伏连结相邻层纬纱，经纱由紧密包覆纬纱的曲线部分和直线部分组成，其中直线部分与水平面夹角为屈曲角。利用软件 Image J 可以计算纱线横截面面积、纱线填充系数及屈曲角 (平均值)，见表 4。纬纱屈曲角相对经纱较小，衬经纱横截面长轴与水平方向夹角近似于纬纱屈曲角，各系统纱线填充系数相近。

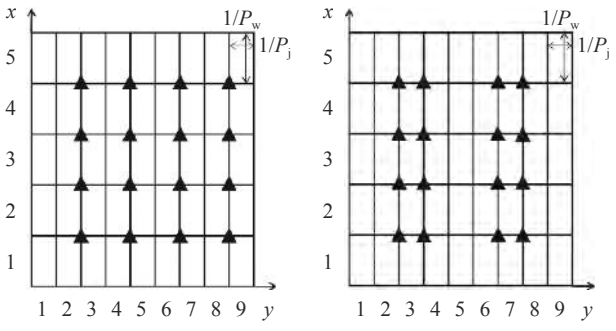
图 7 为衬经纱引出加入一次的 S1 方案引纱加纱图像。其中图 7(a)、图 7(c)、图 7(d) 为引出的衬经纱在不同厚度的横截面形态图像，图 7(b)、图 7(c)、图 7(d) 为加入的衬经纱在不同厚度的横截面形态图像。可见引出和加入的衬经纱从面内取向转向沿着厚度方向，引出加入的衬经纱挤紧状态发生变化，纱线横截面由椭圆形变为梯形，到预制体上表面时变成三角形，横截面积由 0.47 mm^2 减小到 0.36 mm^2，相应地，纱线填充因子由

表 3 衬经 2.5D 机织引纱加纱复合材料弯曲试样参数

Table 3 Structure parameters of bending 2.5D woven with warp-stuffer composite containing pull-out and add-in yarn samples

Sample	FN	FS1	FS2	FB1	FB2U	FB2A
Pulling-out stuffer warp/(numbers/time)	–	–	–	4	4	4
Pulling-out binder warp/(numbers/time)	–	4	4	–	–	–
Repeat pulling-out yarns/numbers	–	–	8	–	8	8

Notes: F—Flexural; N—No yarns are pulled-out or added-in.



(a) FS1、FB1　　(b) FS2、FB2U、FB2A

图 3　衬经 2.5D 机织复合材料弯曲试样表面引纱加纱点分布

Fig. 3　Distribution of pull-out and add-in yarn points on the surface of bending 2.5D woven with warp-stuffer composite specimens

0.47 增大到 0.61。引出加入的纱线在厚度方向受引纬打纬的影响，从预制体上表面开始到引纱加纱转折处，引出加入纱线的挤紧状态略有变化。

图 8 为衬经纱引纱加纱方案 S1 和 S2 局部图像。图 8(a) 为衬经纱引纱加纱一次方案 S1，衬经纱从相邻纬纱间引出加入，改变了原始路径。图 8(b) 为新加入的衬经纱织造一纬后再次被引出方案 S2 的图像，衬经纱在织物内部成“U”形包绕纬纱。

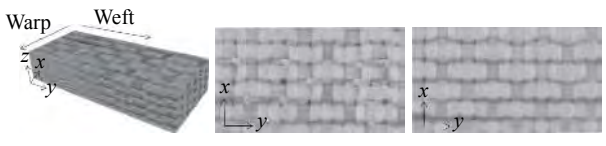
经纱引纱加纱方案 B1、B2U 和 B2D 图像见图 9。图 9(a) 为经纱引出加入一次方案 B1，经纱从待交织的纬纱上方被引出，不参与交织，与其接触的纬纱横截面由椭圆形变为瓜子形，并向经纱引出方向偏转。如图 9(b) 为方案 B2U，第 5 层经纱从



(a) Perform before trimming　(b) Perform after trimming　(c) Composites

图 4　衬经 2.5D 机织引纱加纱预制体及其复合材料试样照片

Fig. 4　Photographs of 2.5D woven with warp-stuffer containing pull-out and add-in yarn preform and its composite specimens

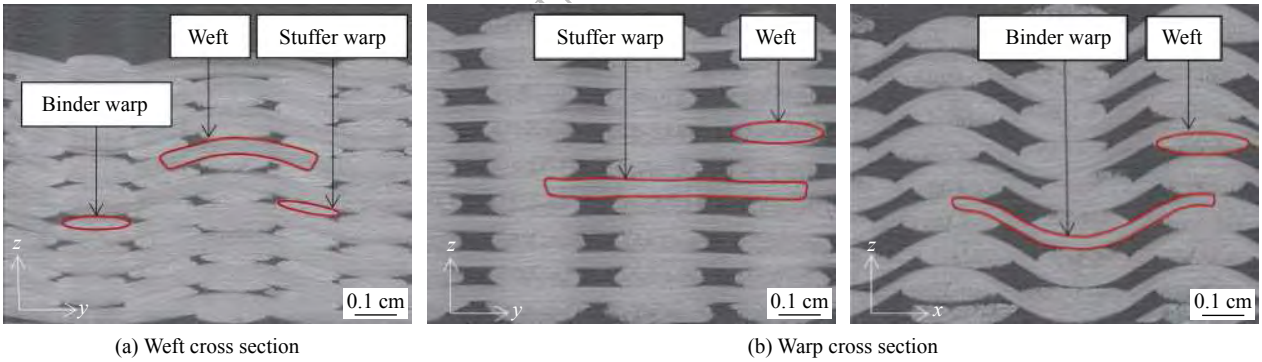


(a) 3D reconstruction　(b) Upper surface　(c) Lower surface

图 5　衬经 2.5D 机织预制体 Micro-CT 图像

Fig. 5　Micro-CT images of 2.5D woven with warp-stuffer containing pull-out and add-in yarn preforms

待交织的纬纱下方被引出，加入的经纱参与织造一纬后再次被引出，成“U”形包绕第 4 层纬纱。方案 B2A 图像见图 9(c)，第 5 层的经纱从待交织的纬纱上方被引出，加入的经纱参与织造一纬后再次被引出，成“U”形包绕第 6 层纬纱，与其两侧接触的纬纱横截面由椭圆形变为瓜子形，并向经纱引出方向偏转。



(a) Weft cross section　(b) Warp cross section

图 6　衬经 2.5D 机织预制体结构横截面图像

Fig. 6　Cross-section images of 2.5D woven with warp-stuffer preforms

表 4　衬经 2.5D 机织预制体结构纱线参数测量值

Table 4　Measured values of yarn parameters of 2.5D woven with warp-stuffer preforms

Measured	Weft	Stuffer warp	Binder warp
Crimp angle/(°)	10.63±2	0	29.33±2
Cross-sectional area/mm^2	0.71±0.02	0.34±0.02	0.33±0.02
Fill factor	0.63±0.04	0.66±0.04	0.68±0.04

https://fhclxb.buaa.edu.cn

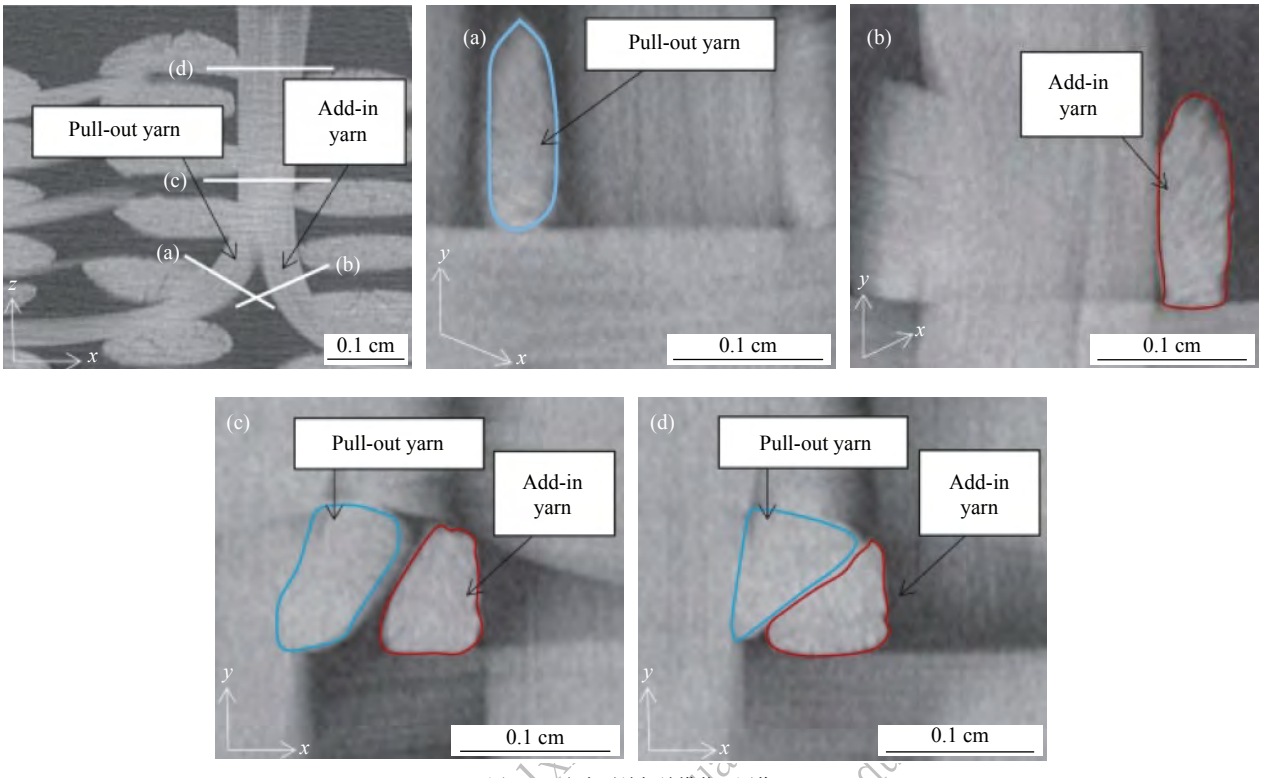
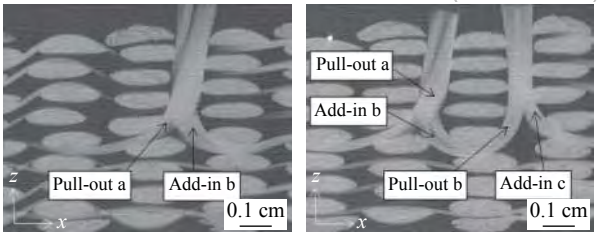


图 7 S1 方案引纱加纱横截面图像

Fig. 7 Cross-section images of S1 pull-out and add-in yarn



(a) S1 (b) S2

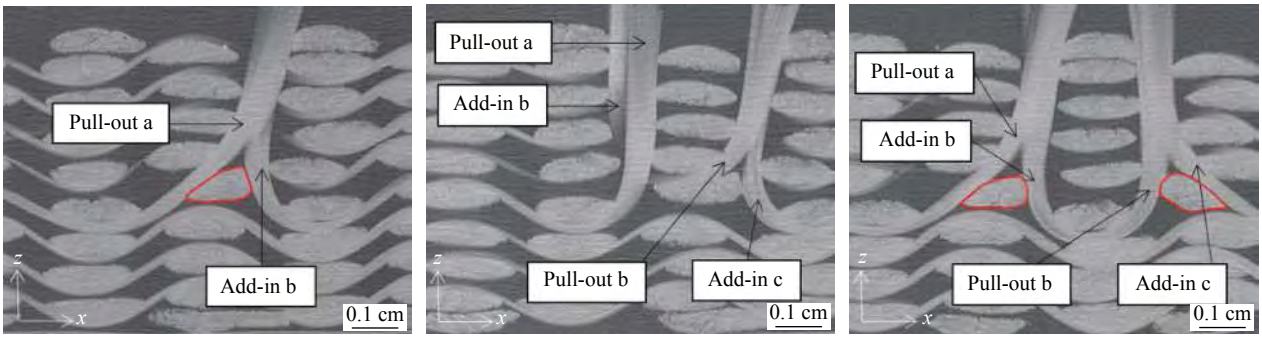
图 8 衬经纱引纱加纱图像

Fig. 8 Images of pull-out and add-in stuffer warp

衬经纱和经纱被引出、加入包绕纬纱产生的转折角定义为引出的纱线从沿着面内取向转向沿着厚度方向或加入的纱线从沿着厚度方向转向沿着面内取向产生的转角，用以表征纱线的取向分布规律。5 种引纱加纱方案中转折角的测量值(平均值)见表 5，衬经纱被引出、加入，“U”形经纱引出、加入及经纱从待交织纬纱下方被引出，产生的转折角为 (65±5)°；经纱从待交织纬纱上方被引出产生的转折角为 (38±5)°。

3 衬经 2.5D 机织引纱加纱复合材料抗弯性能测试

参照 GB/T1449—2005[31]，采用岛津 AG-250KNE 万能材料试验机测试三点弯曲 (图 10)。试样尺寸



(a) B1 (b) B2U (c) B2A

图 9 经纱引纱加纱图像

Fig. 9 Images of pull-out and add-in binder warp

表 5　5 种引纱加纱方案中转折角测量值

Table 5　Measured values of steering angles in 5 kinds of pull-out and add-in yarn schemes

Steering angle/(°)	S1	S2	B1	B2U	B2A
Pull-out yarn a	63.39±5	65.60±5	37.48±5	69.72±5	38.14±5
Add-in yarn b	63.77±5	67.01±5	69.08±5	67.19±5	67.14±5
Pull-out yarn b	-	68.02±5	-	65.19±5	66.14±5
Add-in yarn c	-	64.40±5	-	69.12±5	39.14±5

为 100 mm×15 mm×5 mm，跨距为 85 mm，试验速度为 2 mm/min，弯曲载荷-挠度曲线见图 11，最大弯曲载荷、弯曲强度和弯曲模量测试结果(每组 5 个试样) 见表 6。

图 11 为包括不含有加纱引纱结构的 6 种衬经 2.5D 机织复合材料的典型弯曲载荷-挠度曲线。初始段载荷和位移呈较好的线性，加载到最大载荷，全部试样的载荷-挠度曲线直线下降，表现出明显的脆性断裂特征。当载荷持续加载到大约 900 MPa 时，含有加入的经纱或衬经纱被二次引出结构的试样载荷-挠度曲线出现明显抖动。考虑是试样中“U”形经纱或衬经纱的存在，导致当试样上表面受拉，下表面受压时，裂纹的扩展受到阻断，弯曲载荷-挠度曲线阶梯波动更显著。

表 6 为引纱加纱结构对复合材料弯曲强度的影响，弯曲强度变异系数小于 10%。5 种引纱加纱试样中，弯曲强度和弯曲模量最大的是经纱被引纱加纱一次的试样 FB1，其次为衬经纱引纱加纱一次的试样 FS1、加入经纱再次引出的试样 FB2U 和 FB2A，最小为加入衬经纱再次引出的试样 FS2。弯曲强度保持率由大到小依次为 95.7%、89.8%、84.1%、83.9%、82.6%，弯曲模量保持率从大到小依次为 97.9%、91.8%、91.7%、91.1%、89.1%。

加入纱线不再被引出的试样 FB1 和 FS1 中，



图 10　衬经 2.5D 机织引纱加纱复合材料三点弯曲测试

Fig. 10　Three-point bending test 2.5D woven with warp-stuffer containing pull-out and add-in yarn composites

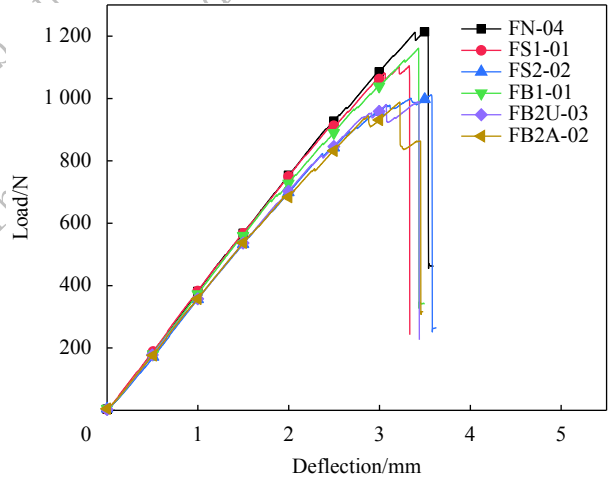


图 11　6 种衬经 2.5D 机织复合材料试样弯曲载荷-挠度曲线

Fig. 11　Load-deflection curves of 6 kinds of 2.5D woven with warp-stuffer composite bending specimens

表 6　衬经 2.5D 机织复合材料试样弯曲性能

Table 6　Bending properties of 2.5D woven with warp-stuffer composite samples

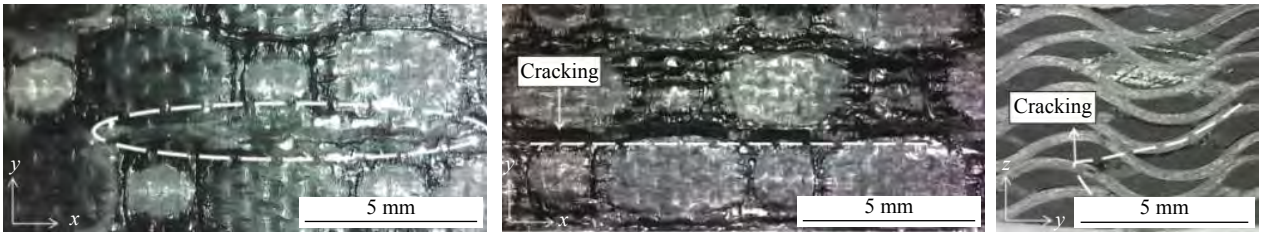
Sample	Maximum load/N		Bending strength/MPa			Bending modulus/GPa		
	Warp-wise	C_V/%	Warp-wise	C_V/%	Retention/%	Warp-wise	C_V/%	Retention/%
FN	1 246.25	2.46	418.53	2.33	100.0	33.25	2.80	100.0
FS1	1 090.24	4.67	375.70	4.35	89.8	30.51	2.30	91.8
FS2	1 033.13	3.13	351.26	3.11	83.9	29.63	2.99	89.1
FB1	1 179.06	6.27	400.88	6.28	95.7	32.52	3.08	97.9
FB2U	1 016.75	4.42	345.70	4.42	82.6	30.49	2.93	91.7
FB2A	1 035.78	5.11	352.17	5.23	84.1	30.29	2.44	91.1

Notes: C_V—Coefficient of variation in bending strength.

加入经纱的试样 FB1 弯曲强度、弯曲模量比加入衬经纱的试样 FS1 分别高 6.7%、6.6%。衬经 2.5D 机织结构中衬经纱被引出，对其复合材料弯曲强度和弯曲模量影响较大。不论是经纱还是衬经纱，加入参与织造一纬后再次被引出，其复合材料抗弯性能都有不同程度的损失。

图 12 为不含有引纱加纱结构的试样 FN 弯曲破坏形貌，弯曲破坏发生在压头下方一小段区域，未产生经向的层间破坏现象，试样受压面见图 12(a)，与压头接触的部位树脂发白并开裂翘起，受拉面中间区域两纬间开裂 (图 12(b))，经向切面 (图 12(c)) 可见裂纹从受拉面沿经纱屈曲路径扩展，试样内部纱线和树脂界面脱粘，经纱拉伸断裂。

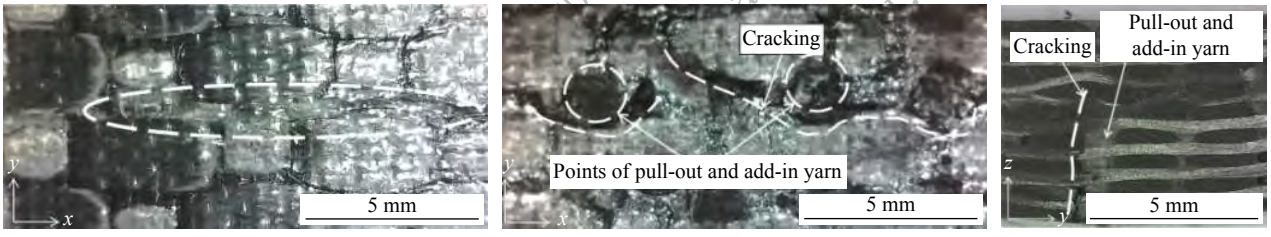
5 种含有引纱加纱结构试样弯曲破坏形貌见图 13，压头下方一小段区域发生弯曲破坏，试样受压面 (图 13(a)) 与压头接触部位树脂破碎，受拉



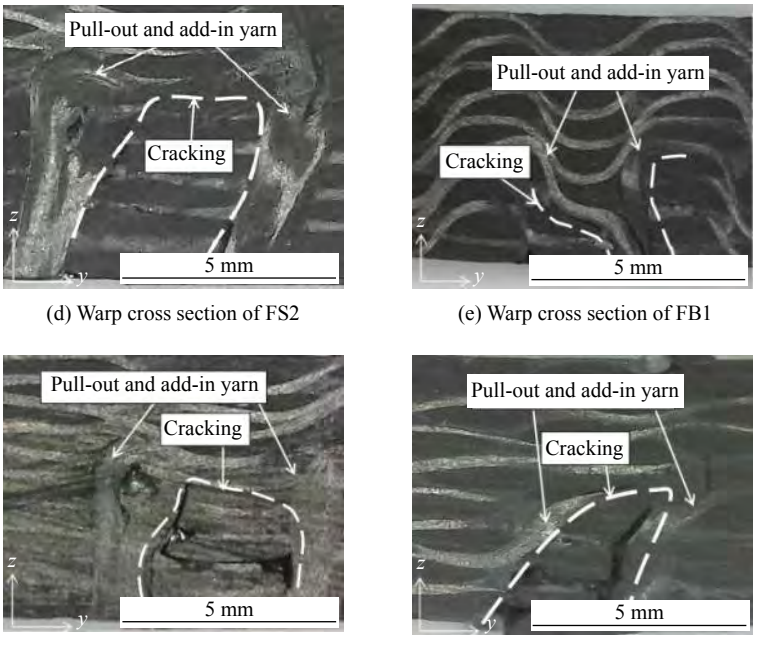
(a) Compressed surface of FN (b) Strained surface of FN (c) Warp cross-section of FN

图 12 衬经 2.5D 机织复合材料试样 FN 弯曲破坏形貌

Fig. 12 Morphologies of FN bending failure of 2.5D woven with warp-stuffer composites



(a) Compressed surface of FS1 (b) Strained surface of FS1 (c) Warp cross section of FS1



(d) Warp cross section of FS2 (e) Warp cross section of FB1

(f) Warp cross section of FB2U (g) Warp cross section of FB2A

图 13 衬经 2.5D 机织引纱加纱复合材料试样弯曲破坏形貌

Fig. 13 Morphologies of bending failure of 2.5D woven with warp-stuffer containing pull-out and add-in yarn composites

面 (图 13(b)，含引纱加纱点) 裂纹出现在引纱加纱点周围，并沿加入纱线的路径扩展。对比图 13(c) 和图 13(e)，可见经纱被引出加入一次的试样 FB1 内部裂纹扩展路径比衬经纱被引出加入一次的试样 FS1 多。图 13(d)、图 13(f) 和图 13(g) 为加入的纱线织造一纬再次被引出的试样 FS2、FB2U 和 FB2A 弯曲破坏形貌，受力时“U”形纱线及其包绕的纬纱均与基体界面严重脱粘。

4 结 论

首次设计并制备了含有 5 种引纱加纱结构的衬经 2.5D 机织复合材料，采用 Micro-CT 揭示了预制体中各系统纱线形态变化和交织结构特征，测试并分析了引纱加纱对复合材料抗弯性能的影响，得出以下结论。

(1) 在预制体内部，引出的纱线从沿着面内取向转向沿着厚度方向，纱线横截面由椭圆形变到梯形，再到三角形；加入的纱线从沿着厚度方向转向沿着面内取向参与交织，纱线横截面由三角形变到梯形，再到椭圆形，纱线挤压状态发生了变化，同时，影响与其接触的纬纱形态。

(2) 5 种引纱加纱工艺中，经纱引出加入一次的复合材料弯曲强度和弯曲模量保持率最高，分别为 95.7% 和 97.9%。

(3) 5 种引纱加纱工艺中，加入的纱线造一纬再次被引出的复合材料弯曲强度和弯曲模量保持率明显降低，分别为 82.6% 和 89.1%，且试样弯曲过程中出现局部聚集性脱粘。因此，避免采用加入纱线织造一纬再次引出的引纱加纱工艺方案。

参考文献:

[1] OUYANG Y, SUN B, GU B. Finite element analyses on bending fatigue of three-dimensional five-directional braided composite T-beam with mixed unit-cell model[J]. Journal of Composite Materials，2017，52(9)：1139-1154.

[2] LI D. Micro-structural analysis of three dimensional braided composites with profiled section[J]. Journal of Beijing University of Aeronautics and Astronautics，2007，33(6)：714-718.

[3] TONG L, MOURITZ A P, BANNISTER M K. 3D Fibre reinforced polymer composites[M]. Amsterdam: Elsevier, 2002.

[4] 刘丽芳, 郑义珠, 阎建华. 一种曲线式变截面台阶板的三维编织方法: 中国, CN102926128A[P]. 2013-02-13.
LIU Lifang, ZHENG Yizhu, YAN Jianhua. The invention relates to a three-dimensional braiding method of curvilinear variable section step plate: China, CN102926128A[P]. 2013-02-13(in Chinese).

[5] 李嘉禄, 陈利, 焦亚男. 变截面预成型制件的三维编织方法及其制件: 中国, CN1651627[P]. 2005-08-10.
LI Jialu, CHEN Li, JIAO Ya'nan. Three-dimensional braiding method for variable-section preformed parts and its parts: China, CN1651627[P]. 2005-08-10(in Chinese).

[6] 焦亚男. 三维异型整体编织增减纱理论和工艺研究[D]. 天津: 天津工业大学, 2005.
JIAO Ya'nan. Research on the theory and technology of three dimensional heteromorphic integral weaving yarn increase and decrease[D]. Tianjin: Tiangong University, 2005(in Chinese).

[7] BILISIK K, MOHAMED M H. Multiaxis three-dimensional flat woven preform (tube rapier weaving) and circular woven preform (radial crossing weaving)[J]. Textile Research Journal，2009，79(12)：1067-1084.

[8] FAZELI M, HÜBNER M, LEHMANN T, et al. Development of spatially branched woven node structures on the conventional weaving loom[J]. Textile Research Journal，2017，88(13)：1453-1465.

[9] FAZELI M, KERN M, HOFFMANN G, et al. Development of three-dimensional profiled woven fabrics on narrow fabric looms[J]. Textile Research Journal，2015，86(12)：1328-1340.

[10] CHIU C, CHENG C. Weaving method of 3D woven preforms for advanced composite materials[J]. Textile Research Journal，2003，73(1)：37-41.

[11] ZHENG T, LI S, JING S, et al. Designing of 3D woven integrated T-joint tube[J]. Textile Research Journal，2012，83(11)：1143-1155.

[12] SUGUN B S, SANDEEP D N. Integral weaving of orthogonal 3D 'T' stiffeners based on pleat weaving concept[J]. Journal of Industrial Textiles，2017，47(7)：1626-1644.

[13] CHEN X, TAYLOR L W, TSAI L. An overview on fabrication of three-dimensional woven textile preforms for composites[J]. Textile Research Journal，2011，81(9)：932-944.

[14] 郭兴峰, 彭淑静, 李凤强. 整体T形管道接头预型件的设计[J]. 天津工业大学学报, 2005(2)：16-18.
GUO Xingfeng, PENG Shujing, LI Fengqiang. Design of integrated composite T-joint preform[J]. Journal of Tianjin Polytechnic University，2005(2)：16-18(in Chinese).

[15] 李嘉禄, 焦亚男, 陈利. 一种可使编织成型方向折转的三维整体编织方法: 中国, CN1827888[P]. 2006-09-06.
LI Jialu, JIAO Ya'nan, CHEN Li. The invention relates to a three-dimensional integral braiding method which can make the direction of braiding forming turn: China, CN1827888[P]. 2006-09-06(in Chinese).

[16] 刘丽芳, 耿晓景, 阎建华. 一种圆角异型件的三维编织的净形制备方法: 中国, CN102965836A[P]. 2013-03-13.

http://fhclxb.buaa.edu.cn

LIU Lifang, GENG Xiaojing, YAN Jianhua. The invention relates to a clean form preparation method for three dimensional braiding of round corner shaped pieces: China, CN102965836A[P]. 2013-03-13(in Chinese).

[17] 李嘉禄, 焦亚男, 陈利. 一种多向预成型制件的三维整体编织方法: 中国, CN1827887[P]. 2006-09-06.
LI Jialu, JIAO Ya'nan, CHEN Li. The invention relates to a three-dimensional integral braiding method for multidirectional preformed parts: China, CN1827887[P]. 2006-09-06(in Chinese).

[18] 刘振国, 阚玉华. 多向预成型编织件及其三维整体编织方法: 中国, CN101586285[P]. 2009-11-25.
LIU Zhenguo, KAN Yuhua. Multidirectional preformed braid and its three dimensional integral braid method: China, CN101586285[P]. 2009-11-25(in Chinese).

[19] 陈利, 王心淼, 焦亚男. 一种整体舵增强织物及其编织方法: 中国, CN106987978B[P]. 2019-09-24.
CHEN Li, WANG Xinmiao, JIAO Ya' nan. The invention relates to an integral rudder reinforcement fabric and a weaving method: China, CN106987978B[P].2019-09-24(in Chinese).

[20] 孙颖, 陈利, 李嘉禄. 炭/环氧三维多向编织复合材料圆管相贯接头承载有限元分析[J]. 固体火箭技术, 2008(3): 266-269.
SUN Ying, CHEN Li, LI Jialu. Finite element analysis on loading properties of intersecting tubular joint with carbon/epoxy 3D multidirectional braided composite[J]. Journal of Solid Rocket Technology, 2008(3): 266-269(in Chinese).

[21] HONG Y, YAN Y, TIAN Z, et al. Mechanical behavior analysis of 3D braided composite joint via experiment and multiscale finite element method[J]. Composite Structures, 2018, 208: 200-212.

[22] 杨彩云, 杨红娜. 3D机织复合材料卫星桁架接头的抗弯刚度研究[J]. 材料科学与工艺, 2008, 16(6): 810-813.
YANG Caiyun, YANG Hongna. Study on the bending rigidity of a satellite antenna truss joint made of 3D woven composites[J]. Materials Science and Technology, 2008, 16(6): 810-813(in Chinese).

[23] TAO G Q, LIU Z G, LV M Y, et al. The manufacture and test of advanced composite material flange[J]. Advanced Materials Research, 2010, 168-170: 2606-2610.

[24] YAN S, ZENG X, LONG A. Effect of fibre architecture on tensile pull-off behaviour of 3D woven composite T-joints[J]. Composite Structures, 2020, 242: 112194.

[25] UMAIR M, SHAKER K, JAVAID M U, et al. Effect of weaving patterns on damage resistance of 3D woven jointless T and H shaped reinforcements[J]. Mechanics of Advanced Materials and Structures, 2020: 1-14.

[26] WANG H, WANG Z. Statistical analysis of yarn feature parameters in C/epoxy plain-weave composite using Micro CT with high-resolution lens-coupled detector[J]. Applied Composite Materials, 2016, 23(4): 601-622.

[27] DESPLENTERE F, LOMOV S V, WOERDEMAN D L, et al. Micro-CT characterization of variability in 3D textile architecture[J]. Composites Science and Technology, 2005, 65(13): 1920-1930.

[28] YAN S, ZENG X, BROWN L, et al. Geometric modeling of 3D woven preforms in composite T-joints[J]. Textile Research Journal, 2017, 88(16): 1862-1875.

[29] YAN S, ZENG X, LONG A. Experimental assessment of the mechanical behaviour of 3D woven composite T-joints[J]. Composites Part B: Engineering, 2018, 154: 108-113.

[30] YAN S, ZENG X, LONG A. Meso-scale modelling of 3D woven composite T-joints with weave variations[J]. Composites Science and Technology, 2019, 171: 171-179.

[31] 中国国家标准化管理委员会. 纤维增强塑料弯曲性能试验方法: GB/T 1449—2005[S]. 北京: 中国标准出版社, 2005.
Standardization Administration of the People's Republic of China. Fibre-reinforced plastic composites-Determination of flexural properties: GB/T 1449—2005[S]. Beijing: China Standards Press, 2005(in Chinese).

https://fhclxb.buaa.edu.cn

复合材料学报
Acta Materiae Compositae Sinica
第 38 卷 第 9 期 9 月 2021 年
Vol. 38 No. 9 Sep 2021

DOI：10.13801/j.cnki.fhclxb.20201127.001

氧化石墨烯/水泥复合净浆的化学收缩特性及预测模型

分享本文

李贝贝，柴磊磊，李明厚，张玉*
（太原理工大学 土木工程学院，太原 030024）

摘 要：为了揭示氧化石墨烯/水泥复合净浆 (GO/C) 的化学收缩特性，采用体积法对不同水灰比 (0.3、0.4、0.5) 和不同氧化石墨烯 (GO) 质量分数 (0wt%、0.01wt%、0.02wt%、0.03wt%、0.04wt%、0.05wt%) 的水泥复合净浆试件化学收缩进行了测定。试验结果显示：随着水灰比的增加，GO/C 化学收缩显著增大。同水灰比条件下掺有氧化石墨烯的 GO/C 试件前期化学收缩较普通水泥净浆有所下降，当 GO 质量分数为 0.04wt% 时，收缩值达到最小；在后期水化中，GO/C 试件的化学收缩增长速度明显快于普通水泥净浆。分析表明，GO 对水泥净浆孔结构的调控作用和对水化产物氢氧化钙晶体的键合行为是其影响水泥净浆化学收缩性能的主要原因。同时，通过收缩模型与试验值对比发现，现有的普通水泥化学收缩模型无法精准预测 GO/C 的化学收缩情况，因此，为考虑 GO 的影响，试验在吴浪模型的基础上，引入 $K(\xi,t)$ 函数作为影响参数，并通过曲线拟合得到其具体表达式，从而建立起适用于 GO/C 化学收缩的预测模型。

关键词：氧化石墨烯；水泥复合净浆；化学收缩；水灰比；调控机制；预测模型
中图分类号：TB332 **文献标志码**：A **文章编号**：1000-3851(2021)09-3110-13

Chemical shrinkage behavior and prediction model of cement-based composite paste with the addition of graphene oxide

LI Beibei , CHAI Leilei , LI Minghou , ZHANG Yu*
(College of Civil Engineering, Taiyuan University of Technology, Taiyuan 030024, China)

Abstract: In order to reveal the chemical shrinkage characteristics of graphene oxide cement composite paste (GO/C), the chemical shrinkage of cement composite paste with different water-cement ratio (0.3, 0.4, 0.5) and different mass fractions of graphene oxide (GO) (0wt%, 0.01wt%, 0.02wt%, 0.03wt%, 0.04wt% and 0.05wt%). The results show that the chemical shrinkage of GO/C is significantly increased with an increase in water-cement ratio. At the same water-cement ratio, the early chemical shrinkage of GO/C is lower than that of ordinary cement paste, and when the mass fraction of GO is 0.04wt%, the shrinkage value reaches the minimum. However, the growth rate of chemical shrinkage of GO/C specimens is obviously faster than that of ordinary cement paste in later hydration process. The analysis shows that the influence of GO on the chemical shrinkage of cement paste is mainly attributed to the regulation of GO on the pore structure of cement paste and the bonding behavior of GO with calcium hydroxide crystal. Furthermore, based on the comparison results of existing shrinkage models, it is found that the chemical shrinkage models of ordinary cement cannot accurately predict the chemical shrinkage of GO/C. Therefore, in order to consider the effect of GO, $K(\xi,t)$ function is introduced as an influence parameter on the basis of Wu Lang model, and its specific expression is obtained by curve fitting. Finally, a prediction model suitable for GO/C chemical shrinkage was established.

https://fhclxb.buaa.edu.cn
https://fhclxb.buaa.edu.cn

收稿日期：2020-09-07；录用日期：2020-11-22；网络首发时间：2020-11-27 16:30:01
网络首发地址：https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20201127.001
基金项目：山西省自然科学基金 (201901D211018)；高性能土木工程材料国家重点实验室开放项目
通信作者：张玉，博士，副教授，硕士生导师，研究方向为混凝土结构材料及建筑节能材料 E-mail: zhangyu03@tyut.edu.cn

引用格式：李贝贝，柴磊磊，李明厚，等. 氧化石墨烯/水泥复合净浆的化学收缩特性及预测模型 [J]. 复合材料学报，2021，38(9)：3110-3122.
LI Beibei, CHAI Leilei, LI Minghou, et al. Chemical shrinkage behavior and prediction model of cement-based composite paste with the addition of graphene oxide[J]. Acta Materiae Compositae Sinica, 2021, 38(9): 3110-3122(in Chinese).

Keywords: graphene oxide; cement-based composite paste; chemical shrinkage; water-cement ratio; regulation mechanism; prediction model

长期以来，由于水泥基材料的早期收缩，水泥混凝土表现出体积不稳定性，导致水泥混凝土结构在实际工程中承受过早开裂损伤，使建筑结构耐久性恶化严重并提前退出使用[1]，在经济上造成了较大的损失，阻碍了水泥基材料的应用。其中，化学收缩在现代混凝土整体收缩变形中所占据的比重越来越大，逐渐成为导致早期混凝土体积不稳定的主要因素[2]。因此，研究水泥基材料的化学收缩性能对改善混凝土结构的耐久性和延长建筑结构使用寿命具有重要意义。

近年来，由于纳米材料的引入可以显著改善普通硅酸盐水泥化学成分和微观结构上的不足，使纳米材料成为建筑材料领域的研究热点。其中，基于纳米材料开展了一系列水泥收缩试验，并取得了不少成果，如：Nano-SiO_2、Nano-Al_2O_3、Nano-$CaCO_3$ 和 Nano-TiO_2 等纳米材料。大量研究表明[3]，纳米材料的掺入会加剧水泥的化学收缩情况。陈瑜等[4] 和何静涛等[5] 按照 ASTM C1608-17[19] 试验标准对不同纳米材料的影响效果进行了对比研究，发现纳米材料的掺入提高了水泥的化学收缩值，其中，Nano-SiO_2 效果最显著。这是由于水泥的化学收缩与水化程度呈正比关系[6]，而这些纳米材料的掺入可以促进水泥水化反应进行，如：Nano-SiO_2 具有火山灰效应和成核效应，会与水化产物 $Ca(OH)_2$ 结合，产生更多的 C-S-H 凝胶，从而加剧了水泥的水化进程，最终导致化学收缩增加[7]。

目前，氧化石墨烯 (GO) 作为一种新型的纳米碳材料，因其含氧官能团丰富、比表面积较大而受到学术界的广泛关注，开展了不少关于 GO 水泥基复合材料的试验。研究发现，GO 的引入可以改变水泥材料水化产物的微观结构，使晶粒得到细化[8]；通过 GO 的模板作用，可以促进棒状晶体的花状和多面体结构的组装，形成更致密、更均匀的网状结构，从而提高水泥材料的韧性、改善其力学行为[9-10]。针对 GO 水泥水化性能，不同研究学者持有不同的观点，部分学者认为 GO 可以显著促进水泥水化进程[11-13]，但有学者研究发现在水泥中掺入 GO 对水化过程的影响不大[14-15]。因此，关于 GO 水泥基复合材料仍需开展大量试验研究。

然而，现存的关于 GO 水泥基复合材料性能研究的文献主要集中在力学性能[16]、水化进程[17]、分散性能[18] 等方面，基于其化学收缩特性开展的系列试验研究较少，GO 对水泥化学收缩的影响规律尚不明确。基于此，本文参照 ASTM C1608—17[19] 试验标准，在精准测定氧化石墨烯/水泥复合净浆 (GO/C) 化学收缩的前提下，系统分析水灰比及 GO 质量分数对 GO/C 化学收缩的影响，并对其调控机制进行了深入探讨，同时结合已有的收缩模型，提出了适用于 GO/C 化学收缩的预测模型。

1 实验材料及方法

1.1 原材料

选用普通硅酸盐水泥 P.O 42.5，其有关物理与化学性质如表 1 所示。试验所用 GO 分散液购自 Graphenea，是一种无气味的黄棕色极性溶剂。在该溶液中，GO 纳米薄片以 4 mg/mL的浓度分散在水中，其 PH 范围为 2.2~2.5，元素分析如表 2 所示 (该数据由 Graphenea 公司提供)。图 1 为 GO 在透射电子显微镜 (TEM) 下的二维结构图像，为单层薄片结构，厚度约为 2 nm。图 2 为 GO 分子式，其表面官能团主要为羟基 (—OH) 和羧基 (—COOH) 和环氧基 (—O—)。试验所用混合水是蒸馏水。

1.2 配合比

通过混合 50 g 水泥来制备水泥浆体，将 GO 以 6 种不同质量分数 (0wt%、0.01wt%、0.02wt%、0.03wt%、0.04wt%、0.05wt%) 分别掺加到水泥浆体中，水灰比采用 ASTM C1608-17[19] 建议值 0.40。

表 1 水泥的主要技术指标

Table 1 The properties of cement.

Mass fraction/wt%							Density/ ($g \cdot cm^{-3}$)	Specific surface area/ ($m^2 \cdot kg^{-1}$)	Compressive strength at 28 days/MPa	Flexural strength at 28 days/MPa
Chemical analysis										
SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	CaO	MgO	SO_3	Loss of ignition				
22.53	4.42	2.06	62.71	3.55	0.35	2.84	3.09	345	48.3	7.6

http://jbuaa.buaa.edu.cn http://zkclxb.buaa.edu.cn https://fhclxb.buaa.edu.cn

表 2　氧化石墨烯 (GO) 元素分析

Table 2　Elemental analysis of graphene oxide (GO)

Element mass fraction/wt%				
Carbon	Hydrogen	Nitrogen	Sulphur	Oxygen
49-56	0-1	0-1	0-2	41-50

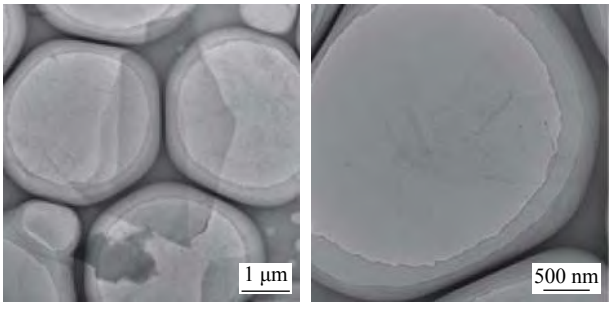


图 1　GO 的 TEM 图像

Fig. 1　TEM images of GO

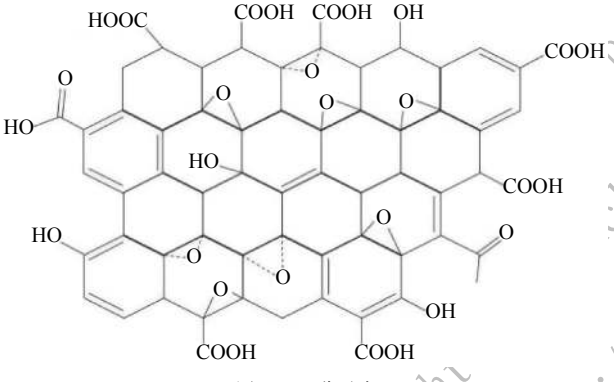


图 2　GO 分子式

Fig. 2　Illustration of GO molecular formula

同时，为了进一步研究水灰比对 GO/C 化学收缩的影响，试验设置了 GO 质量分数为 0.03wt%、水灰比分别为 0.30、0.40、0.50 的试验组进行测试。试验配合比如表 3 所示。

表 3　水泥复合净浆配合比

Table 3　Mix proportions (by mass) of cement composite pastes

Group	Number	Water-cement ratio (w/c)	Dosage of GO/wt%
Ⅰ	GO/C-0.30-0.03	0.30	0.03
	GO/C-0.40-0.03	0.40	0.03
	GO/C-0.50-0.03	0.50	0.03
Ⅱ	GO/C-0.40-0.00	0.40	0.00
	GO/C-0.40-0.01	0.40	0.01
	GO/C-0.40-0.02	0.40	0.02
	GO/C-0.40-0.03	0.40	0.03
	GO/C-0.40-0.04	0.40	0.04
	GO/C-0.40-0.05	0.40	0.05

1.3　测试方法

根据 ASTM C1608—17[19] 试验标准，水泥复合净浆的化学收缩采用绝对体积法进行测试，进行试验前，称量并记录每个空玻璃瓶的质量 ($M_{\text{vialempty}}$)，精确到 0.01 g。试验时，将 GO 添加到蒸馏水中，经超声分散后，在搅拌机中与水泥混合。拌合均匀后，将水泥浆分别放入称量好的玻璃瓶中，使瓶中的水泥浆高度在 5~10 mm 之间，并放置在振动台上振动 30 s，以排除内部气泡。称量并记录水泥浆和玻璃瓶总质量 ($M_{\text{vial+paste}}$)，精确到 0.01 g。在不干扰水泥浆的情况下，向装有水泥浆的玻璃瓶内加入蒸馏水，使蒸馏水充满玻璃瓶的剩余空间。随后将插有刻度吸管的橡胶塞紧紧地放入玻璃瓶中，当橡胶塞底面与玻璃瓶中的水接触时，应注意避免气泡滞留。在带有刻度的毛细管顶部滴一滴石蜡油，以尽量减少水分蒸发。将制备的试样置于 (23.0±0.5)℃ 恒温水浴中，使玻璃瓶的顶部刚好高于水浴中的水位，记录开始时间和相应时刻毛细管中水的初始位置。试验装置如图 3 所示。

按照试验标准要求，在 24 h 内，应每隔 1 h 记录刻度吸管中的水位。为避免在夜间读数，在第一个 8 h 后，记录间隔延长至 1 天，之后定期记录各测定期的对应时间和毛细管内的水位，持续记录 28 天。试验完成后，化学收缩按照每克水泥吸收水的重量来计算，计算公式如下：

$$f(t)=\frac{[h(t)-h(60\,\text{min})]}{M_{\text{cement}}} \tag{1}$$

式中：$f(t)$ 为 t 时刻水泥的化学收缩率 (mL/g)；$h(t)$ 为 t 时刻毛细吸管内的水位 (mL)；M_{cement} 为玻璃瓶内水泥的质量 (g)，水泥质量由下式进行计算：

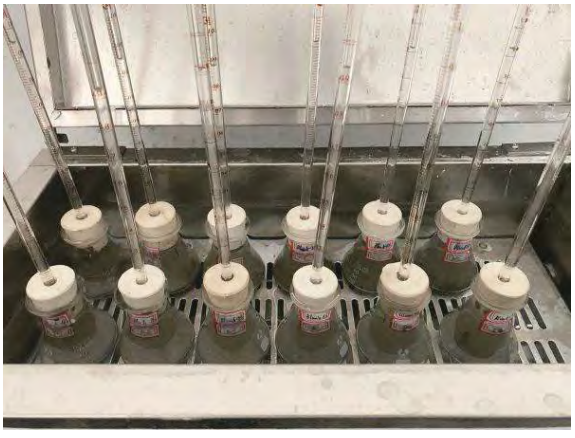
$$M_{\text{cement}}=\frac{(M_{\text{vial+paste}}-M_{\text{vialempty}})}{\left(1.0+\dfrac{w}{c}\right)} \tag{2}$$

式中：$M_{\text{vial+paste}}$ 为水泥浆和玻璃瓶的总质量 (g)；$M_{\text{vialempty}}$ 为空玻璃瓶的质量 (g)；w/c 为水灰比。

2　结果与讨论

2.1　水灰比对 GO/C 化学收缩的影响

不同水灰比 (0.30、0.40、0.50) 条件下 GO/C



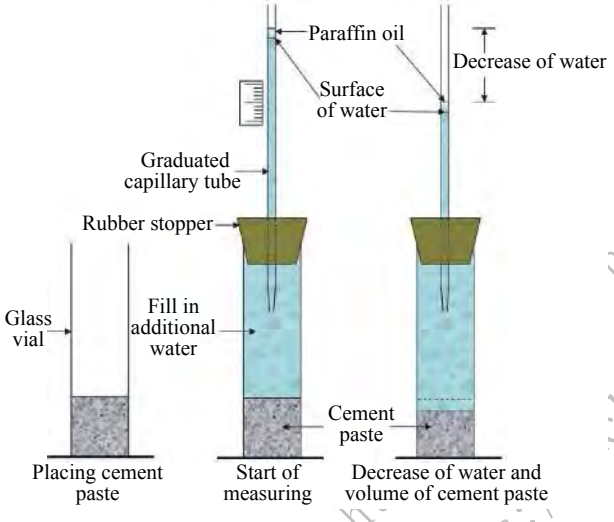


图 3 化学收缩测量装置图

Fig. 3 Illustration of experimental set-up for measuring chemical shrinkage

试件化学收缩情况如图 4 所示。通过分析氧化石墨烯/水泥复合净浆早期 (3 天内) 的化学收缩曲线可知 (见图 4(a))，水泥水化初始阶段 (1 天内)，不同水灰比的 GO/C 试件化学收缩相差不大，如：试件 GO/C-0.30-0.03、GO/C-0.40-0.03、GO/C-0.50-0.03 在 1 天时的化学收缩值依次为 1.64744 mL/100 g、1.61937 mL/100 g、1.64181 mL/100 g，其收缩差值在 0.05 mL/100 g 范围内。但随着水化反应的进行 (1 天后)，各 GO/C 试件的化学收缩差异愈加明显，且其化学收缩量随水灰比的增加逐渐增大，如：水灰比为 0.30 的 GO/C 试件 3 天的化学收缩值为 3.17782 mL/100 g，水灰比为 0.40、0.50 的试件 3 天的化学收缩值分别为 3.46308 mL/100 g、3.74207 mL/100 g，较低水灰比试件 (GO/C-0.30-0.03) 分别增加了 8.98%、17.76%。这主要是由于在水泥水化的初始阶段，不同水灰比条件下各试件水泥颗粒水化所需自由水较为充足，其反应速率相差甚微，同一龄期下水化过程中所产生的氢氧化钙 (CH)、水化硅酸钙 (C-S-H) 等水化产物产量相近，而化学收缩与水泥的水化进程密切相关，因此由高密度水化产物所导致的绝对体积收缩量较为接近。但随着水化的进行，GO/C 内部的自由水逐渐被消耗，相对湿度逐渐降低，低水灰比试件的水泥水化反应较其他试件更早面临相对湿度快速下降的制约，导致相同时间段内，低水灰比的 GO/C 试件化学收缩量明显低于高水灰比的 GO/C 试件。

图 4(b) 为各 GO/C 试件在 28 天内的化学收缩曲线，通过分析各试件的收缩发展趋势可以发现，随着龄期的增长，不同水灰比的 GO/C 试件化学收缩发展趋势高度相似，其化学收缩曲线均呈现出明显的双阶段特征，即早期快速发展阶段 (3 天

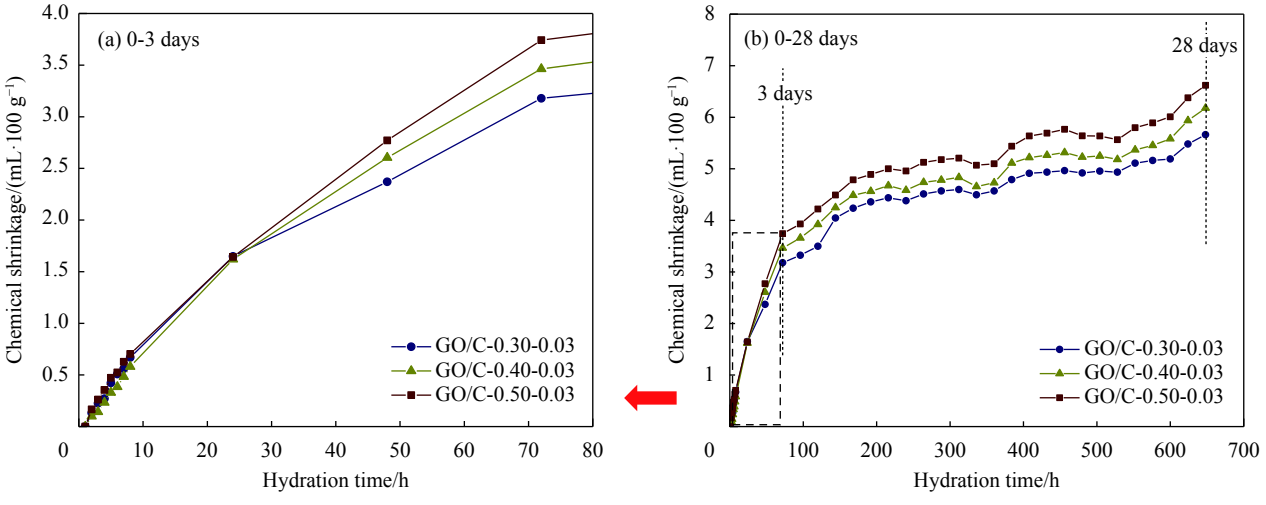


图 4 不同水灰比条件下氧化石墨烯/水泥复合净浆 (GO/C) 的化学收缩

Fig. 4 Chemical shrinkage of GO/cement composite paste (GO/C) with different water-cement ratios

前) 和中后期缓慢增长阶段 (3~28 天)，且早期快速发展阶段的化学收缩速率显著高于后者，如：试件 GO/C-0.30-0.03、GO/C-0.40-0.03、GO/C-0.50-0.03 在 3 天时的化学收缩值依次为 3.17782 mL/100 g、3.46308 mL/100 g、3.74207 mL/100 g，而相应试件在 28 天时的化学收缩值分别为 5.66251 mL/100 g、6.17679 mL/100 g、6.61808 mL/100 g，通过计算可知，GO/C 试件在 3 天时的化学收缩量分别达到了 28 天最终收缩值的 56.12%、56.07%、56.54%。

在密闭条件下，除了较高的自由水量可以优化水泥水化反应条件，引起早期较高的化学收缩率外，毛细孔作用[20] 是导致试样早期收缩较快的另一主要原因，其作用机制如图 5 所示。在硬化过程中，由于水泥浆体的内部结构呈现多孔状态，当一些毛细孔隙内部积有液态水时，水溶液将对附近的水泥颗粒形成毛细压力，使周围颗粒相互靠近。同时由于水化初期 GO/C 强度比较弱，在毛细压力作用下，GO/C 试件极易产生较大收缩，导致 3 天时的化学收缩量达到 28 天最终收缩量的 56% 左右。但随着龄期的增加，GO/C 浆体的强度逐渐得到强化，水泥净浆抵抗毛细压力的能力得到加强，致使各试件后期的收缩变化幅度减弱，呈现出缓慢增加的状态。

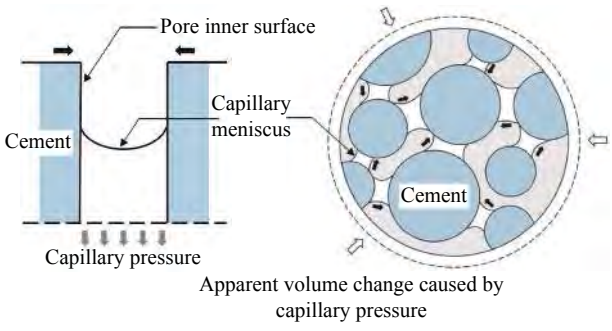


图 5　水泥净浆毛细压力导致早期化学收缩机制图

Fig. 5　Early chemical shrinkage of cement paste caused by capillary pressure

2.2　GO 掺量对 GO/C 化学收缩的影响

不同 GO 掺量下水泥复合净浆的化学收缩情况如图 6 所示。图 6(a) 为不同氧化石墨烯含量下 GO/C 试件在 3 天内的化学收缩情况。同等水灰比条件下，与普通水泥净浆相比，掺加氧化石墨烯的 GO/C 试件 (3 天内) 早期化学收缩值均有所降低，其中，当 GO 质量分数为 0.04wt% 时，水泥复合净浆试件 (GO/C-0.40-0.04) 化学收缩值达到最低，如：未掺加 GO 的普通水泥净浆试件 (GO/C-0.40-0.00) 3 天的化学收缩值达 3.58652 mL/100 g，而 GO 质量分数为 0.04wt% GO/C 试件在同等龄期条件下的化学收缩量为 2.47136 mL/100 g，其前期化学收缩值与普通水泥净浆试件相比降低了 31.09%。这表明，在早期化学收缩中，GO 的存在可以有效减少水泥复合净浆的化学收缩，且当 GO 为 0.04wt% 时可以呈现出最佳的控制效果。

图 6(b) 为不同氧化石墨烯含量下 GO/C 试件在 28 天内的化学收缩情况。可以看出，随着水化时间的延长，GO/C 试件的化学收缩增长速率较未掺加 GO 的普通水泥净浆明显加快，如：试件 GO/C-0.40-0.01、GO/C-0.40-0.02 和 GO/C-0.40-0.03 在 2~28 天龄期内的化学收缩增长率较同时段

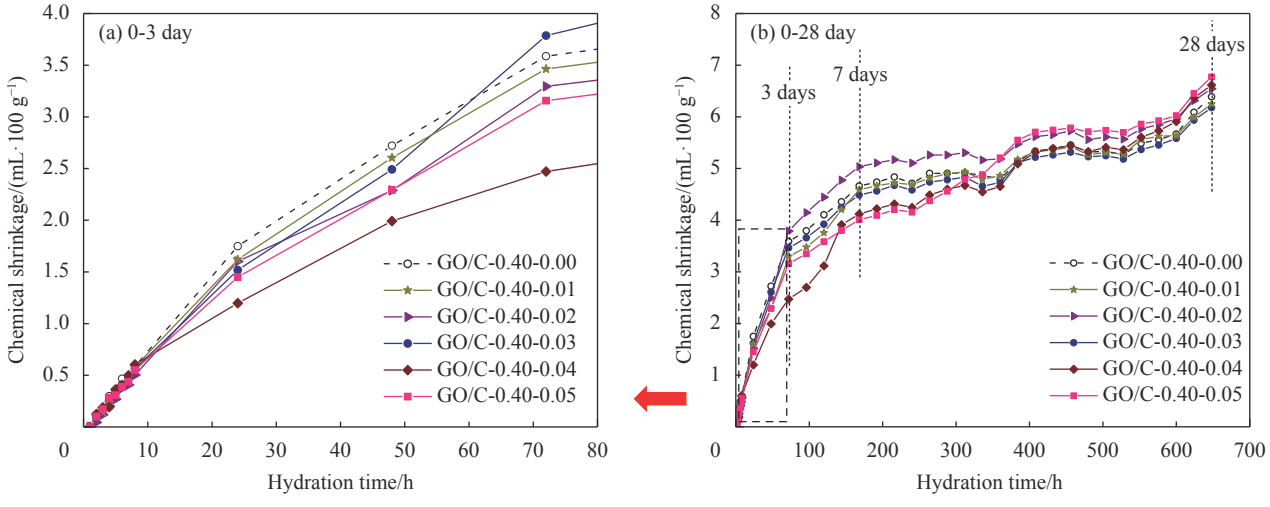


图 6　不同 GO 掺量水泥复合净浆的化学收缩

Fig. 6　Chemical shrinkage of GO/cement composite paste with different GO content

https://fhclxb.buaa.edu.cn

内普通水泥净浆分别增长 28.38%、20.80%、1.74%。这表明较低含量 (0.01wt%~0.03wt%) GO 能够加快水泥净浆中后期化学收缩，且化学收缩增长速率随 GO 含量的升高明显下降。此外，拥有较高含量 (0.04wt%~0.05wt%) GO 的水泥复合净浆试件在中后期化学收缩发展速度普遍较快，其中后期增长率较普通水泥净浆分别增加了 72.18%、44.99%。

可见，尽管氧化石墨烯的加入有效减少了 GO/C 早期水化所引起的化学收缩，但在中后期的水化过程中，GO/C 化学收缩增长幅度与普通水泥净浆试件相比显著提高，导致各试件之间的化学收缩值随龄期的增长差异逐渐缩小，到 28 天时不同 GO 含量下的 GO/C 试件最终化学收缩值已非常接近，如：28 天龄期时，各 GO 水泥净浆试件(GO/C-0.40-0.01、GO/C-0.40-0.02、GO/C-0.40-0.03、GO/C-0.40-0.04、GO/C-0.40-0.05) 的化学收缩量依次为 6.24888 mL/100 g、6.54555 mL/100 g、6.17679 mL/100 g、6.61566 mL/100 g、6.77020 mL/100 g，与未掺加 GO 的普通水泥净浆相比，其差值分别为 2.18%、2.46%、3.31%、3.56%、5.98%，变化量保持在 2%~6% 范围内。

此外，通过分析各试件化学收缩发展趋势发现，与普通水泥净浆类似，GO/C 试件在水化初期同样表现出明显的收缩，水化 3 天之后收缩速率大幅度下降，7 天以后逐渐趋于稳定；掺入氧化石墨烯的 GO/C 试件 7 天的化学收缩量普遍达到 28 天整体收缩值的 60%~75% 左右，尤其在 0~24 h 水化时间段内的化学收缩值增长最快，这种非常早期的化学收缩归因于快速的钙矾石反应。

2.3 GO 对 GO/C 化学收缩调控机制分析

大量研究表明[21]，在水泥水化之前，水泥主要包括 C_2S、C_3S、C_3A、C_4AF、$CaSO_4{\cdot}2H_2O$ 等矿物成分，当水化开始后，氧化石墨烯表面的众多含氧官能团可以与各相矿物成分进行反应，为水化晶体提供生长点。随着水化反应的进行，水泥水化产物逐渐聚集成棒状晶体簇，在氧化石墨烯的调控及模板作用下，棒状晶体簇继续聚集生长为不同形状的 (如花状、片状及多面体块状) 晶体结构，图 7 为掺量 0.03wt% GO 水泥基复合材料微观结构随水化时间的变化，这些晶体主要由 AFm、AFt、CH 及 C-S-H 组成，使水泥结构更致密。图 8 为不同 GO 掺量的 GO/C 试件在 28 天龄期时的 SEM 图像，其中图 8(a)~8(f) 依次为 GO 质量分数为 0wt%、0.01wt%、0.02wt%、0.03wt%、0.04wt%、0.05wt% 的 GO/C 试件。可以看出，未掺加 GO 的普通水泥净浆试件微观结构较为疏松多孔，而相同水灰比下掺有 GO 的 GO/C 试件微观结构更致密，水化产物的生长与分布更加均匀规则，且水化产物间孔隙的尺寸与普通水泥净浆相比存在差异，相对于普通水泥净浆，掺有 GO 的 GO/C 试件孔隙平均尺寸相对较小，孔隙结构得到细化。通过分析认为，这种细化现象归因于 GO 模板作用，作用机制如图 9 所示。可以看出，氧化石墨烯表面含有大量含氧官能团，其丰富的含氧官能团可以为 GO/C 水泥水化产物的生成供应生长点，并对水化晶体产物微结构起到模板和支架作用，使 GO 水泥复合净浆在水化过程中形成了大量的凝胶孔[15]。然而，同等条件下的普通水泥净浆在水化过程中会产生大量的有害毛细孔。由于毛细孔的大量存在极易引起较大的毛细压力，且水泥的早期强度较小，对毛细压力所引起的收缩抵抗力较弱，导致该时期的水泥容易产生较大的收缩。因此，在相同条件下，GO/C 早期的化学收缩量

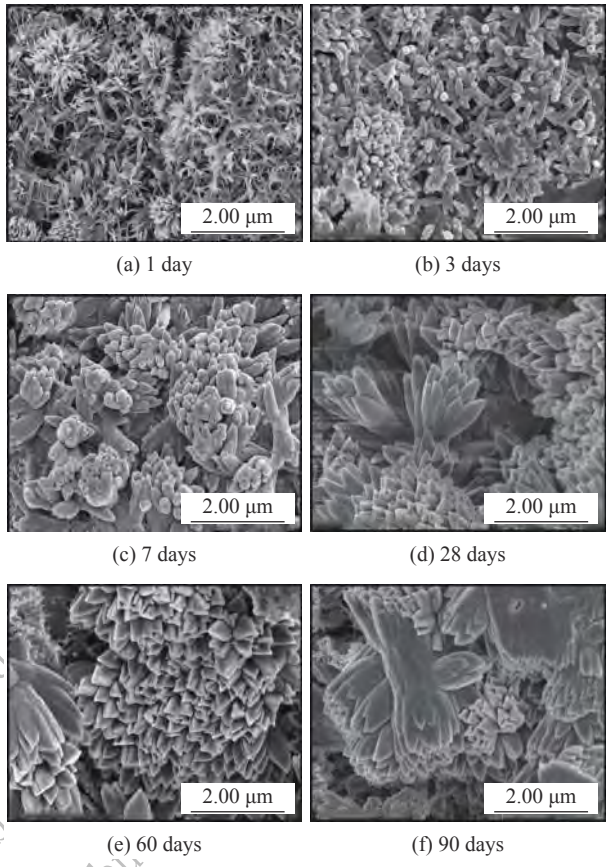
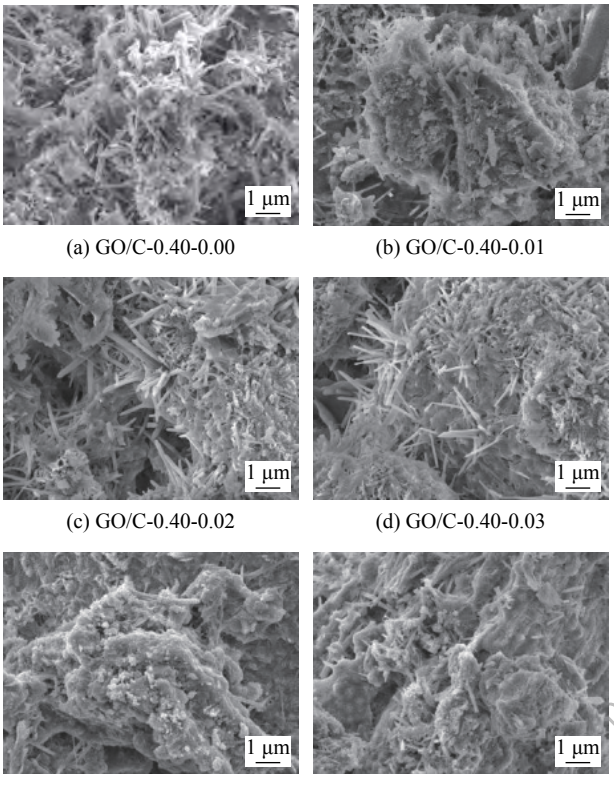


图 7 掺量 0.03wt% GO 水泥基复合材料微观结构随水化时间的变化[21]

Fig. 7 SEM images of cement composites doped 0.03wt% GO at different hydration times[21]

https://fhclxb.buaa



(a) GO/C-0.40-0.00　(b) GO/C-0.40-0.01

(c) GO/C-0.40-0.02　(d) GO/C-0.40-0.03

(e) GO/C-0.40-0.04　(f) GO/C-0.40-0.05

图 8　不同 GO 掺量水泥复合净浆在 28 天龄期时的微观结构图

Fig. 8　SEM images of GO/cement composite paste with different GO content at 28 days

与普通水泥净浆相比明显减小。此外，水泥的水化产物中极细的颗粒能够填充在水泥颗粒之间的孔隙当中，GO 可以通过调控水化晶体生长方向来填充孔隙，从而改善界面结构，这些行为对早期硬化水泥强度有一定的提高作用，增强了各组分间抵抗毛细孔作用的能力，致使 GO/C 早期化学收缩的发展有所减缓。

随着龄期的增加，不同 GO 掺量的水泥净浆试件硬化强度逐渐提高，基于毛细孔压力作用所引起的化学收缩也随之减少，导致各试件之间化学收缩的差异逐渐缩小。此外，王琴等[15]表明 GO 的存在会对 CH 晶体的形成产生影响，图 10 为不同 GO 掺量的硬化水泥浆体在 28 天龄期时 CH 的 XRD 图谱。可以看出，掺有 GO 的水泥浆体试件 CH 特征峰强度明显弱于未掺加 GO 的普通水泥浆体。这表明，GO 的存在会与 CH 键合，形成很强的共价键力，从而抑制 CH晶体的形成，导致 GO/C 在硬化中后期 CH 的析出相对减少。然而由于 CH 的晶体结构，在水化的过程中自身并不发生收缩，当 CH 夹杂在 C-S-H凝胶中间时，CH 的存在对 C-S-H 凝胶的收缩起着限制作用[22]。因此，GO 对 CH 晶体的控制作用最终导致了 GO/C 中后期化学收缩增长速率快于普通水泥净浆。

3　预测模型

3.1　水泥基材料化学收缩模型

由于水泥基材料的化学收缩是由水泥水化反应前后物质密度变化所引起的体积变化，因而水泥基材料的化学收缩与水泥的水化过程密切相关。目前为止，国内外学者对普通水泥材料化学收缩与水化动力学的定量联系进行了探索，并建立了不少可用于预测普通水泥基材料的化学收缩模型。

(1) 吴浪化学收缩模型[23](2010)

$$\Delta V=\alpha_{C_3S}m_{C_3S}\Delta V_{C_3S}+\alpha_{C_2S}m_{C_2S}\Delta V_{C_2S}+\alpha_{C_3A}m_{C_3A}\Delta V_{C_3A}+\alpha_{C_4AF}m_{C_4AF}\Delta V_{C_4AF} \tag{3}$$

式中：ΔV_{C_3S}、ΔV_{C_2S}、ΔV_{C_3A}、ΔV_{C_4AF}为单位质量 C_3S、C_2S、C_3A、C_4AF水化过程中各自产生的化学收缩；m_{C_3S}、m_{C_2S}、m_{C_3A}、m_{C_4AF}为单位质量

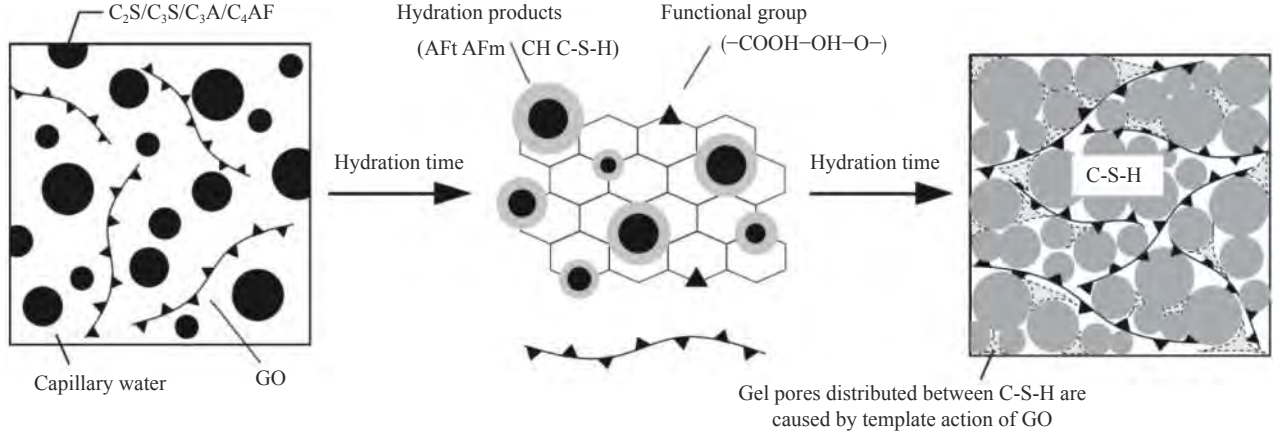


图 9　GO 作用机制示意图

Fig. 9　Schematic diagram of the action mechanism of GO

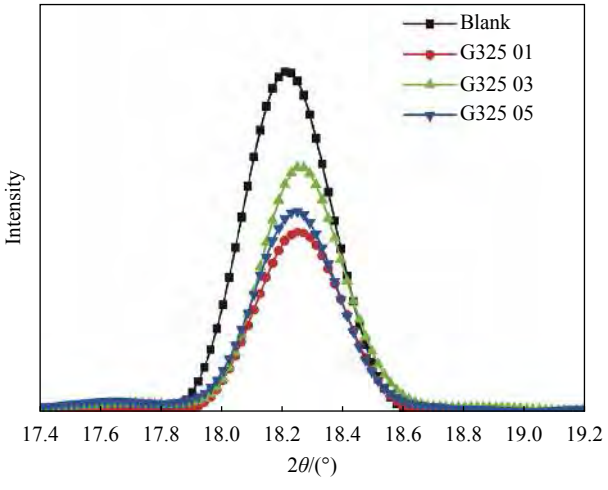


图 10 不同掺量 GO 的硬化水泥浆体在 28 天龄期时 CH 的 XRD 图谱[15]

Fig. 10 XRD patterns of hardened cement paste with different GO dosages at 28 days[15]

水泥中参与反应的C_3S、C_2S、C_3A、C_4AF的含量；α_{C_3S}、α_{C_2S}、α_{C_3A}、α_{C_4AF}为 C_3S、C_2S、C_3A、C_4AF的水化程度。

(2) 肖开涛双曲线收缩方程[24](2008)

$$f_t = \frac{f_\infty \times t^\infty}{t^a + b} \tag{4}$$

式中，f_t为 t 时刻的化学收缩 (mL/100 g)；f_∞为水泥完全水化后的化学收缩 (mL/100 g)；t 为水化时间 (d)；a 为水化常数；b 为 $f_t = \frac{1}{2}f_\infty$时所对应的时间。

(3) Powers 模型[25](1948)

$$V_{cs} = \rho_c 6.410^{-5}(1-p)\alpha \tag{5}$$

式中：V_{cs}为水泥化学收缩；ρ_c为水泥密度 (kg/m^3)；α为水化度；p 是初始孔隙度，且 $p=(w/c)/(w/c+\rho_w/\rho_c)$；$\rho_w$为水的密度 (kg/m^3)。

3.2 水化动力学方程

从上述已有模型可以看出，水泥在不同时刻的化学收缩值受水泥的水化度控制。为了计算任意 t 龄期时水泥的收缩值，必须明确水泥在不同龄期时水泥的水化度。研究表明[26-27]，水泥水化动力学方程可采用下式表示：

$$\tau_X(T)\frac{\mathrm{d}\alpha}{\mathrm{d}t} = \tilde{A}(\alpha_X) \tag{6}$$

式中：$\tilde{A}(\alpha_X)$为不同矿物成分水化所需要的化学结合力；$\tau_X(T)$为水化反应的特征时间。其表达式如下：

$$\tilde{A}(\alpha_X) = \frac{1-(\alpha_X-\alpha_{X,0})}{\{-\ln[1-(\alpha_X-\alpha_{X,0})]\}^{1/m-1}} \tag{7}$$

$$\tau_X(T) = \tau_X(T_0)\exp\left[\frac{E_{aX}}{R}\left(\frac{1}{T_0}-\frac{1}{T}\right)\right] \tag{8}$$

式中：$\alpha_{X,0}$为不同矿物组成在初始时刻的水化程度；m为定义反应顺序的指数；$\tau_X(T_0)$为$T_0=293$ K 时 (20℃) 水化反应的特征时间；E_{aX}为各矿物成分的表面活化能；R 为 avogadro 常数，一般为 6.02×10^{23}；T 为绝对温度。

由上式可推导出任意龄期各矿物成分的水化程度，如下式所示：

$$\alpha_X(t) = 1+\alpha_{X,0}-\exp\left\{-\left[\frac{1}{m\cdot\tau_X(T_0)}\exp\left[\frac{-E_{aX}}{R}\left(\frac{1}{T_0}-\frac{1}{T}\right)\right](t+C_0)\right]^m\right\} \tag{9}$$

当$t=t_{X,0}$时，其中$t_{X,0}$为水泥水化的初始时刻，则

$$\alpha_X(t=t_{X,0}) = 1+\alpha_{X,0}-\exp\left\{-\left[\frac{1}{m\cdot\tau_X(T_0)}\exp\left[\frac{-E_{aX}}{R}\left(\frac{1}{T_0}-\frac{1}{T}\right)\right](t_{X,0}+C_0)\right]^m\right\} = \alpha_{X,0} \tag{10}$$

可知$C_0 = -t_{X,0}$。

为了计算四种矿物成分在不同水灰比环境下的水化度，借鉴文献 [23] 中计算水化程度所需的各项水化参数 (如表 4 所示)，对任意龄期不同矿物成分的水化程度$\alpha_X(t)$进行计算，计算结果列于表 4。

3.3 预测模型比对

根据换算公式，可对水泥的各相矿物组成的质量分数进行计算，计算过程如下：

$$SiO_2 = 0.2631C_3S + 0.3488C_2S \tag{11}$$

$$Al_2O_3 = 0.3773C_3A + 0.2098C_4AF \tag{12}$$

$$Fe_2O_3 = 0.3286C_4AF \tag{13}$$

$$CaO = 0.7369C_3S + 0.6512C_2S + 0.622C_3A + 0.4616C_4AF + 0.4119CaSO_4 \tag{14}$$

$$SO_3 = 0.5881CaSO_4 \tag{15}$$

经过计算，水泥各相矿物成分C_3S、C_2S、C_3A、C_4AF质量分数分别为 50.42wt%、26.56wt%、8.23wt%、6.27wt%。

综合上述数据，采用三种预测模型对不同水灰比水泥材料的化学收缩进行计算，并与试验数据 (GO/C-0.30-0.03、GO/C-0.40-0.03、GO/C-0.50-0.03) 进行比对，对比结果如图 11 所示。

根据图中对比结果可知，Powers 模型化学收缩曲线随水化时间的发展趋势与实验曲线相差较大，但在 28 天时 Powers 模型的最终化学收缩值与实验数据较为接近；对于肖开涛的化学收缩模

表 4　四种矿物成分在不同水灰比环境下的水化参数

Table 4　Hydration parameters of four mineral components under different water cement ratios

Mineral component	w/c	$\tau_X(T_0)$	m	$\alpha_{X,0}$	E_{aX}	$\alpha_X(t)$
C_3S	0.3	13.5	1.86	0.02	37.39	$\alpha_{C_3S}(t)=1.02-\exp(-(0.0398(t-t_{X,0}))^{1.86})$
	0.4	12.7	1.78			$\alpha_{C_3S}(t)=1.02-\exp(-(0.0442(t-t_{X,0}))^{1.78})$
	0.5	11.9	1.72			$\alpha_{C_3S}(t)=1.02-\exp(-(0.0489(t-t_{X,0}))^{1.72})$
C_2S	0.3	71.2	1.1	0	20.78	$\alpha_{C_2S}(t)=1.00-\exp(-(0.0128(t-t_{X,0}))^{1.10})$
	0.4	65.3	1.04			$\alpha_{C_2S}(t)=1.00-\exp(-(0.0147(t-t_{X,0}))^{1.04})$
	0.5	60.9	0.96			$\alpha_{C_2S}(t)=1.00-\exp(-(0.0171(t-t_{X,0}))^{0.96})$
C_3A	0.3	57.7	1.14	0.04	35.71	$\alpha_{C_3A}(t)=1.04-\exp(-(0.0152(t-t_{X,0}))^{1.14})$
	0.4	53.4	1.06			$\alpha_{C_3A}(t)=1.04-\exp(-(0.0177(t-t_{X,0}))^{1.06})$
	0.5	49.2	1.00			$\alpha_{C_3A}(t)=1.04-\exp(-(0.0203(t-t_{X,0}))^{1.00})$
C_4AF	0.3	27.0	2.44	0.40	34.90	$\alpha_{C_4AF}(t)=1.40-\exp(-(0.0152(t-t_{X,0}))^{2.44})$
	0.4	23.9	2.38			$\alpha_{C_4AF}(t)=1.40-\exp(-(0.0176(t-t_{X,0}))^{2.38})$
	0.5	21.4	2.30			$\alpha_{C_4AF}(t)=1.40-\exp(-(0.0203(t-t_{X,0}))^{2.30})$

Notes: $\tau_X(T_0)$—Characteristic time of the reaction at a constant reference temperature T_0 = 293 K; m—Exponent that defines the reaction order; $\alpha_{X,0}$ and $\alpha_X(t)$—Degrees of hydration threshold of clinker X at the end of the dissolution period and the time of t, respectively; E_{aX}—Activation energy of the chemical reaction for the clinker X.

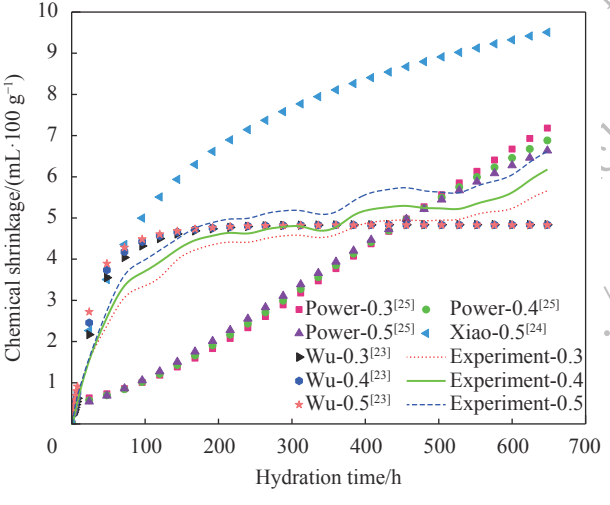


图 11　不同水灰比条件下 GO/C 预测模型比对结果

Fig. 11　Comparison results of prediction models of GO/C with different water-cement ratios

型，当水灰比为 0.5 时水泥的化学收缩曲线在水化早期与实验数据较吻合，但随着水化的进行，两者之间的差异愈加明显；相较之下，吴浪的化学收缩模型与实验数据更贴合，且呈现出随水灰比增大化学收缩有所增加的规律，能够大致预测不同水灰比条件下 GO/C 化学收缩的发展趋势。

3.4　GO/C 化学收缩模型

根据上述三种模型的比对结果发现，吴浪模型计算所得到的化学收缩曲线与 GO/C 复合净浆材料的化学收缩情况较为接近。然而，由于 GO/C 创新性的使用氧化石墨烯作为掺合料，导致其内部微观结构发生变化，致使其化学收缩情况与普通水泥基材料相比存在差异，采用普通水泥材料的化学收缩模型无法精确地预测 GO/C 的化学收缩情况。因此，有必要探索出一个适用于氧化石墨烯/水泥复合净浆化学收缩的预测模型。根据前述试验结果显示，GO 对水泥基材料化学收缩发展情况的调控受水泥水化时间的影响，在不同水化时期其作用效果有所不同。基于此，在吴浪模型的基础上，引入$K(\xi,t)$函数作为影响因子以考虑 GO 的加入对水泥基材料化学收缩的影响。则 GO/C 化学收缩模型表达式如下：

$$V_{cs}=\Delta V\cdot K(\xi,t) \tag{16}$$

其中：ΔV为由吴浪模型计算所得到的普通水泥基材料的化学收缩值；$K(\xi,t)$函数为受 GO 质量分数ξ(wt%) 和水化时间t(h) 控制的影响因子。图 12 为$K(\xi,t)$函数在不同 GO 掺量下随龄期的变化曲线，是由试验根据上述公式对不同 GO 掺量下的水泥基材料化学收缩数据进行计算所得。从$K(\xi,t)$函数曲线图可以发现，不同 GO 含量下$K(\xi,t)$函数随龄期的变化趋势接近，设为下式：

$$K(\xi,t)=K_0-A_1e^{-at}-A_2e^{-bt} \tag{17}$$

表 5 为通过数据拟合得到的不同 GO 掺量下的$K(\xi,t)$函数的表达公式。

3.5　预测模型有效性验证及适用性分析

为了验证所建立的 GO/C 化学收缩理论预测模型的准确性，采用该预测模型分别计算了氧化石墨

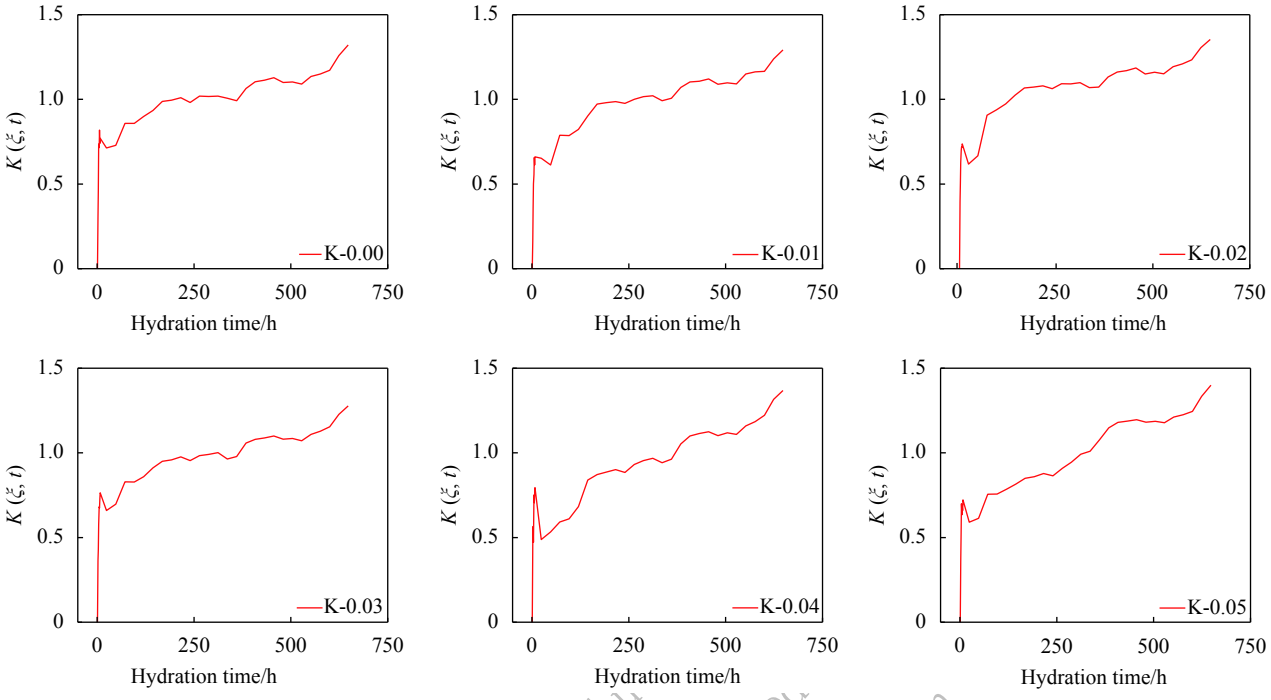


图 12　不同 GO 掺量下的 K 函数曲线

Fig. 12　K-function curves under different GO contents

表 5　$K(\xi,t)$函数拟合结果

Table 5　Fitting results of $K(\xi,t)$

Number	ξ/wt%	Fitted values					R-square
		K_0	A_1	a	A_2	b	
K-0.00	0.00	1.647	1.450	0.594	0.869	0.001	0.9625
K-0.01	0.01	1.296	1.082	0.459	0.648	0.003	0.9758
K-0.02	0.02	1.247	1.504	0.789	0.565	0.005	0.9600
K-0.03	0.03	1.419	1.248	0.559	0.697	0.002	0.9710
K-0.04	0.04	1.423	1.340	0.813	0.791	0.002	0.9102
K-0.05	0.05	1.436	1.386	0.809	0.811	0.002	0.9541

Notes: ξ—Mass fraction of GO; K_0, A_1, a, A_2 and b—Parameters of $K(\xi,t)$.

烯质量分数为 0wt%、0.01wt%、0.02wt%、0.03wt%、0.04wt%、0.05wt%，水灰比为 0.30、0.40、0.50 的 GO/C 在不同龄期时的化学收缩量，并与前述试验中的试验值进行了比较。对比结果如图 13 所示。

由图可知，当水泥净浆中不掺加 GO 时 (即普通水泥净浆)，GO/C 化学收缩预测模型的计算值与试验值基本一致，而同等条件下吴浪模型所产生的误差相对略大。经过计算，GO/C 化学收缩预测模型的整体误差为 4.580%，吴浪模型为 23.400%，前者较后者整体误差降低了 80.427%，预测精度明显提高。由此可知，引入$K(\xi,t)$函数的 GO/C 化学收缩预测模型可以更准确的预测普通水泥净浆的化学收缩情况。

当 GO 质量分数分别为 0.01wt%、0.02wt%、0.03wt%、0.04wt%、0.05wt% 时，所建立的 GO/C 化学收缩预测模型与相应试验数据贴合较好，其整体误差分别为 4.935%、4.730%、5.287%、9.546%、5.676%，误差保持在 4%~10% 范围内，与试验曲线基本吻合。

对于水灰比依次为 0.30、0.40、0.50 的 GO/C 试件组，其整体误差分别为 14.439%、5.287%、8.311%。其中对水灰比为 0.30 的 GO/C 试件在 15~26 天期间化学收缩的预测误差相对较大，但在 28 天时其最终化学收缩预测值与试验值相比误差相对较小，较为接近，而其他水灰比的 GO/C 试件的整体误差也均保持在 10% 以内，具有较好的预测能力。

综上所述，本文通过引入$K(\xi,t)$函数所建立的

https://fhclxb.buaa.edu.cn

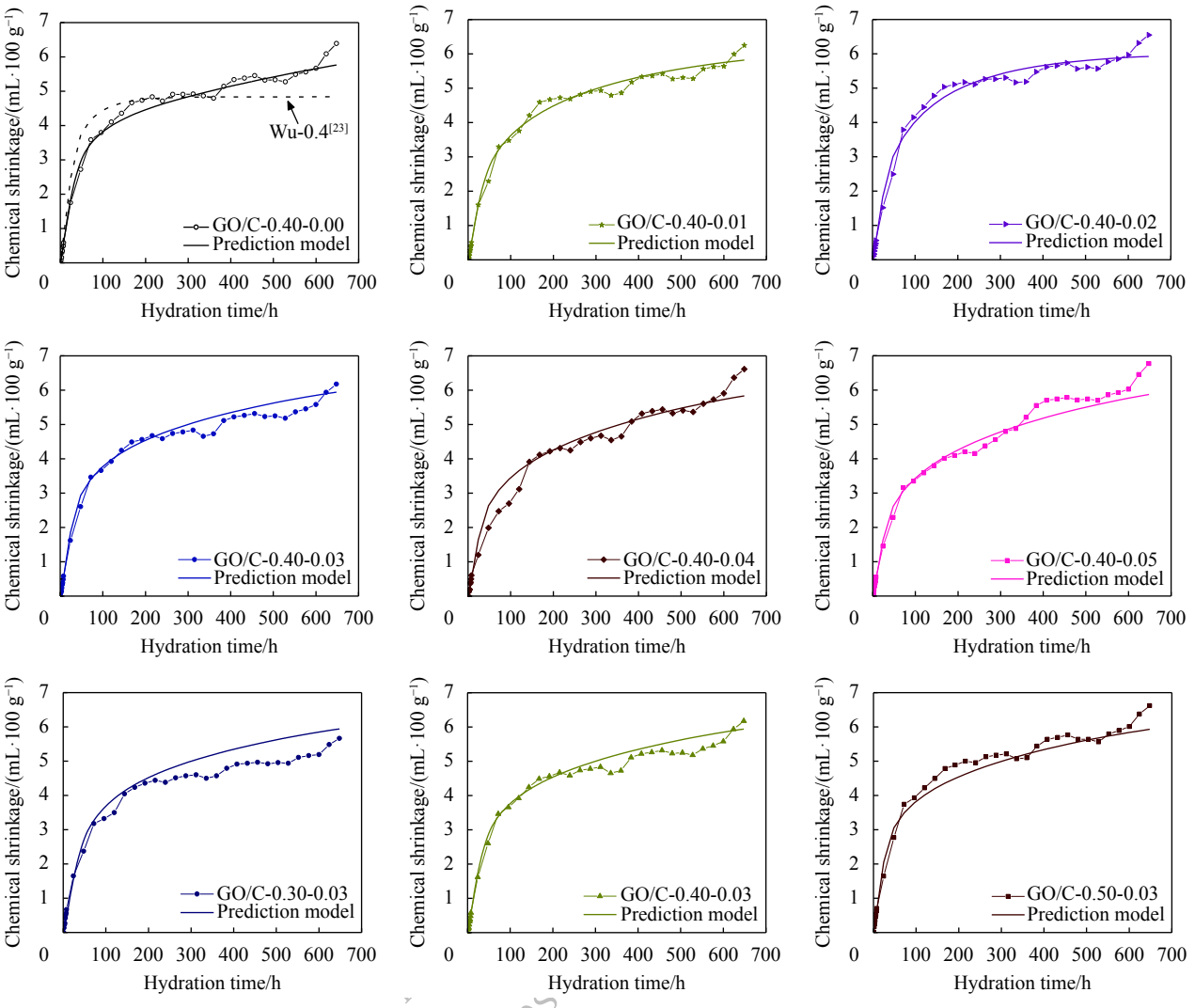


图 13　不同氧化石墨烯质量和不同水灰比下的 GO/C 的预测值与试验值对比结果

Fig. 13　Comparison of predicted values and experimental values of GO/C with different GO mass and water cement ratio

GO/C 化学收缩预测模型能够较好预测不同 GO 质量分数 (0~0.05wt%)、不同水灰比 (0.30、0.40、0.50) 及不同龄期 (0~28 天) 等多种条件下氧化石墨烯/水泥复合净浆在 (23.0±0.5)℃ 恒温状态下的化学收缩情况，具有较高准确性。

4　结 论

(1) 不同水灰比条件下，各氧化石墨烯/水泥复合净浆 (GO/C) 试件化学收缩具有相同的发展趋势，并具有明显的双阶段特征：早期的快速发展阶段 (3 天前) 和中后期的缓慢增长阶段 (3~28 天)；此外，随着水灰比的增加，GO/C 试件的化学收缩显著增大；氧化石墨烯 (GO) 含量一定时，GO/C 化学收缩主要受水泥水化和毛细孔作用控制。

(2) 在早期化学收缩 (3 天内) 中，GO 的掺入可以有效制约水泥净浆化学收缩的增长，当 GO 质量分数为 0.04wt% 时，其化学收缩达到最小；GO/C 在中后期 (2~28 天) 的收缩增长速率明显快于同等条件下普通水泥净浆的增长速率，且高掺量 (0.04wt%~0.05wt%) GO/C 试件表现出更为显著的增长趋势；28 天龄期时 GO/C 与普通水泥净浆的化学收缩较接近。

(3) 在水化初期，由于 GO 的掺入改变了水泥复合净浆的微观孔结构，产生了大量的凝胶孔，致使水泥净浆早期的化学收缩有所降低；水化中后期时，由于 GO 与部分水化产物 CH 晶体键合，使 CH 对 C-S-H 凝胶收缩的制约性减弱，最终导致 GO/C 在中后期的化学收缩增长速率显著加快。

(4) 通过采用三种模型与试验数据进行比对，发现吴浪模型与试验数据较接近，能够大致预测水泥基材料的化学收缩情况。在该模型的基础上，

本文引入$K(\xi,t)$函数来考虑氧化石墨烯的影响，通过试验数据拟合最终得到了适用于氧化石墨烯/水泥复合净浆化学收缩的预测模型，并通过与试验值对比，验证了该模型的有效性。

参考文献：

[1] WHITING D A, DETWILER R J, LAGERGREN E S. Cracking tendency and drying shrinkage of silica fume concrete for bridge deck applications[J]. Materials Journal, 2000, 97(1): 71-77.

[2] 周文芳. 复合水泥净浆化学收缩影响因素研究[D]. 长沙: 长沙理工大学, 2013.
ZHOU Wenfang. Research on influencing factors of chemical shrinkage of composite cement paste[D]. Changsha: Changsha University of Science and Technology, 2013(in Chinese).

[3] BELKOWITZ J S, BELKOWITZ W L B, MOSER R D, et al. The influence of nano silica size and surface area on phase development, chemical shrinkage and compressive strength of cement composites[J]. //Nanotechnology in Construction: Proceedings of NICOM5, Berlin: Springer, 2015: 207-212.

[4] 陈瑜, 邓怡帆, 钱益想. 掺无机纳米矿粉水泥复合净浆的化学收缩与自收缩[J]. 硅酸盐通报, 2016, 35(9): 2710-2716.
CHEN Yu, DENG Yifan, QIAN Yixiang. Chemical and autogenous shrinkages of cement-based composite paste with the addition of inorganic nano-powders[J]. Bulletin of the Chinese Ceramic Society, 2016, 35(9): 2710-2716(in Chinese).

[5] 何静涛, 陈瑜, 邹成. 掺纳米颗粒水泥净浆化学收缩试验研究[J]. 交通科技与经济, 2017, 19(6): 65-70.
HE Jingtao, CHEN Yu, ZOU Cheng. Experimental study on chemical shrinkage of cement paste withnano-particles[J]. Technology & Economy In Areas of Communications, 2017, 19(6): 65-70(in Chinese).

[6] ZHOU J, ZHENG K, LIU Z, et al. Chemical effect of nano-alumina on early-age hydration of Portland cement[J]. Cement and Concrete Research, 2019, 116: 159-167.

[7] WANG J, CHENG Y, YUAN L, et al. Effect of nano-silica on chemical and volume shrinkage of cement-based composites[J]. Construction and Building Materials, 2020, 247: 118529.

[8] PENG H, GE Y, CAI C S, et al. Mechanical properties and microstructure of graphene oxide cement-based composites[J]. Construction and Building Materials, 2019, 194: 102-109.

[9] LV S, MA Y, QIU C, et al. Effect of graphene oxide nanosheets of microstructure and mechanical properties of cement composites[J]. Construction and Building Materials, 2013, 49: 121-127.

[10] LI W, LI X, CHEN S J, et al. Effects of graphene oxide on early-age hydration and electrical resistivity of Portland cement paste[J]. Construction and Building Materials, 2017, 136: 506-514.

[11] YANG H, MONASTERIO M, CUI H, et al. Experimental study of the effects of graphene oxide on microstructure and properties of cement paste composite[J]. Composites Part A: Applied Science and Manufacturing, 2017, 102: 263-272.

[12] LI W, LI X, CHEN S J, et al. Effects of nanoalumina and graphene oxide on early-age hydration and mechanical properties of cement paste[J]. Journal of Materials in Civil Engineering, 2017, 29(9): 04017087.

[13] GONG K, PAN Z, KORAYEM A H, et al. Reinforcing effects of graphene oxide on portland cement paste[J]. Journal of Materials in Civil Engineering, 2015, 27(2): A4014010.

[14] HORSZCZARUK E, MIJOWSKA E, KALENCZUK R J, et al. Nanocomposite of cement/graphene oxide–Impact on hydration kinetics and Young's modulus[J]. Construction and Building Materials, 2015, 78: 234-242.

[15] 王琴, 李时雨, 王健, 等. 氧化石墨烯对水泥水化进程及其主要水化产物的影响[J]. 硅酸盐学报, 2018(2): 163-172.
WANG Qin, LI Shiyu, WANG Jian, et al. Effect of graphene oxide on hydration process and main hydration products of cement[J]. Journal of the American Ceramic Society, 2018(2): 163-172(in Chinese).

[16] PAN Z, HE L, QIU L, et al. Mechanical properties and microstructure of a graphene oxide-cement composite[J]. Cement and Concrete Composites, 2015, 58: 140-147.

[17] LV S, LIU J, SUN T, et al. Effect of GO nanosheets on shapes of cement hydration crystals and their formation process[J]. Construction and Building Materials, 2014, 64: 231-239.

[18] LI X, KORAYEM A H, LI C, et al. Incorporation of graphene oxide and silica fume into cement paste: A study of dispersion and compressive strength[J]. Construction and Building Materials, 2016, 123: 327-335.

[19] American Society for Testing and Materials. Standard test method for chemical shrinkage of hydraulic cement paste: ASTM C1608—17[S]. West Conshohocken: American Society for Testing and Materials, 2017.

[20] 严捍东. 废渣特性及其多元复合对水泥基材料高性能的贡献与机理[D]. 南京: 东南大学, 2001.
YAN Handong. Contributions and mechanisms of waste slags characteristics and their multiple combination on high performance of cement basted materials[D]. Nanjing: Southeast University, 2001(in Chinese).

[21] 吕生华, 刘晶晶, 邱超超, 等. 纳米氧化石墨烯增强增韧水泥基

https://fhclxb.buaa.edu.cn

复合材料的微观结构及作用机理[J]. 功能材料, 2014(4): 4084-4089.
LV Shenghua, LIU Jingjing, QIU Chaochao, et al. Microstructure and mechanism of reinforced and toughened cement composites by nanographene oxide[J]. Journal of Function Material, 2014(4): 4084-4089(in Chinese).

[22] 沈洋. 硅灰对硬化水泥浆体早期收缩的影响[J]. 建筑材料学报, 2002, 5(4): 375-378.
SHEN Yang. Effect of the silica fume on the early shrinkage of hardened cement paste[J]. Journal of Build Materials, 2002, 5(4): 375-378(in Chinese).

[23] 吴浪, 宋固全, 王信刚. 基于各相矿物组成含量的水泥早龄期化学收缩预测研究[J]. 混凝土, 2010(10): 84-86.
WU Lang, SONG Guquan, WANG Xin'gang. Cement chemical shrinkage prediction model research based on mineral composition content of each phase at early age[J]. Concrete, 2010(10): 84-86(in Chinese).

[24] 肖开涛, 杨华全, 董芸. 水泥的化学收缩研究[J]. 长江科学院院报, 2008, 25(1): 73-75.
XIAO Kaitao, YANG Huaquan, DONG Yun. Study on chemical shrinkage of cement[J]. Journal of Yangtze River Scientific Research Institute, 2008, 25(1): 73-75(in Chinese).

[25] POWERS T C, BROWNYARD T L. Studies of the physical properties of hardened portland cement paste[J], Journal Proceedings, Bulletin 22, Research Laboratories of the Portland Cement Association, 1946, 43(9): 469-504.

[26] BERNARD O, ULM F J, LEMARCHAND E. A multiscale micromechanics-hydration model for the early-age elastic properties of cement-based materials[J]. Cement and Concrete Research, 2003, 33(9): 1293-1309.

[27] BERLINER R, POPOVICI M, HERWIG K W, et al. Quasielastic neutron scattering study of the effect of water-to-cement ratio on the hydration kinetics of tricalcium silicate[J]. Cement and Concrete Research, 1998, 28(2): 231-243.

https://fhclxb.buaa.edu.cn
https://fhclxb.buaa.edu.cn
https://fhclxb.buaa.edu.cn

复合材料学报
Acta Materiae Compositae Sinica

第 38 卷 第 9 期 9 月 2021 年
Vol. 38 No. 9 Sep 2021

DOI：10.13801/j.cnki.fhclxb.20201231.001

纤维织物 FEM-SPH 耦合单胞模型及超高速碰撞特性

徐铎东[1]，王玉林[2]，刘蕾[1]，刘文翔[1]，苗常青*[1]

（1.哈尔滨工业大学 特种环境复合材料技术国家级重点试验室，哈尔滨 150001；
2.中国运载火箭技术研究院 空天业务部，北京 100076）

摘 要：目前，对纤维织物超高速碰撞过程中的变形、断裂、破碎等力学行为已有较广泛的研究，但对碰撞过程中纱线间接触问题的分析尚未见公开文献报道。考虑纱线间的相互作用，建立了纤维织物的 FEM-SPH 耦合单胞模型，该模型不仅能够进行纤维织物超高速碰撞过程中的穿孔断裂、破碎、碎片云扩展等损伤行为分析，还能够进行纱线间的接触作用过程分析。结果表明，该模型分析结果与试验结果具有较好的一致性。

关键词：纤维织物；超高速碰撞；FEM-SPH 耦合算法；单胞模型；空间碎片

中图分类号：O347；V423 **文献标志码**：A **文章编号**：1000-3851(2021)09-3123-10

A fiber fabric unit-cell model based on FEM-SPH coupling algorithm and application on analyses of hypervelocity impact

XU Huadong[1], WANG Yulin[2], LIU Lei[1], LIU Wenxiang[1], MIAO Changqing*[1]

(1. National Key Laboratory of Science and Technology on Advanced Composites in Special Environments, Harbin Institute of Technology, Harbin 150001, China; 2. Department of Aerospace Research and Exploration, China Academy of Launch Vehicle Technology, Beijing 100076, China)

Abstract: The deformation, fracture, and fragmentation of fiber fabric happened in the process of hypervelocity impact have been widely researched. However, the analysis of the contact between yarns during the impact has not been reported. Considering the contact behavior between fabric fibers, a unit cell model for fiber fabric was established, based on the FEM-SPH coupling algorithm. The model can be used to analyze the damage behavior such as the perforation, fracture, fragmentation, and cloud propagation, as well as provide the mechanical information of the interaction process between yarns during the hypervelocity impact between fiber fabric and space debris. The analysis results obtained by the model are in good agreement with experimental measurements.

Keywords: fiber fabric; hypervelocity impact; FEM-SPH coupling algorithm; unit-cell model; space debris

高性能纤维织物具有较高的比强度、比模量，抗冲击性能优异，可用于航天器空间碎片超高速碰撞防护。Christiansen[1]、Ke 等[2] 通过在 Whipple 防护结构中加入 Nextel 和 Kevlar 纤维织物，显著提高了结构的防护性能。Putzar 等[3] 对含有 Basalt/Aramid 的填充式 Whipple 防护结构进行了一系列超高速碰撞试验，结果表明该结构具有良好的碎片防护性能。此外，纤维织物具有可柔性折叠展开等优势，可用于构建具有碎片防护功能的空间大型充气展开结构[4-5]。如 TransHab 充气结构[4]、Bigelow 充气式活动太空舱[6] 及俄罗斯安吉亚公司的充气太空舱[7] 等。

目前，对于纤维织物的超高速碰撞研究，主要采用试验方法[8-12]。Rudolph 等[10] 通过试验研究了不同柔性纤维织物对超高速弹丸的破碎能力，其中芳纶纤维织物对弹丸的破碎能力较好，并获

收稿日期：2020-10-12；录用日期：2020-12-23；网络首发时间：2020-12-31 10:58:28
网络首发地址：https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20201231.001
基金项目：载人航天预先研究项目 (040101)
通信作者：苗常青，博士，教授，博士生导师，研究方向为柔性复合材料与充气结构 E-mail: miaocq@hit.edu.cn

引用格式：徐铎东，王玉林，刘蕾，等. 纤维织物 FEM-SPH 耦合单胞模型及超高速碰撞特性 [J]. 复合材料学报，2021，38(9)：3123-3132.
XU Huadong, WANG Yulin, LIU Lei, et al. A fiber fabric unit-cell model based on FEM-SPH coupling algorithm and application on analyses of hypervelocity impact[J]. Acta Materiae Compositae Sinica, 2021, 38(9): 3123-3132(in Chinese).

得了纤维织物与弹丸碰撞后产生的碎片云图像。Moon 等[11-12] 设计了一种含有织物夹层的复合型防护结构，通过高速碰撞试验发现，织物纤维发生的滑移、拔出和大变形现象，提高了靶板的弹丸动能吸收率。Baluch 等[13] 人根据织物纤维的滑移和拔出吸能机制，设计了一种由碳纤维环氧复合材料和 Nextel/Kevlar 填充织物构成的混合型防护结构，试验发现该结构能够有效耗散弹丸的动能。纤维织物在与弹丸碰撞时发生的滑移、拔出等相互作用对其能量吸收和防护性能具有重要影响。

对于纤维织物的超高速碰撞数值模拟，目前文献较少，且主要是针对织物的穿孔断裂及防护性能的研究。如 Ye 等[14]、祖振南[15] 采用等效复合材料均质板模拟纤维织物，并对其超高速碰撞过程进行了模拟，该模型方法简单、计算量少，但无法给出碰撞过程中纱线的断裂、破碎等详尽的力学信息。采用纤维织物的纱线尺度模型，可以分析得到更多的力学信息，已经被越来越多的研究所采用[16-18]。刘滨涛等[18] 使用有限单元法 (Finite Element Method, FEM) 建立了 Nomex-Kevlar 平纹织物的数值模型，分析了碰撞造成的织物穿孔特性，但由于有限单元的断裂“侵蚀”机制，无法模拟织物破碎后形成的碎片云。Fahrenthold[16] 使用混合的粒子-杆单元方法，对织物纱线进行建模，进而建立了纤维织物的碰撞数值模型；在 Zhao 等[17] 的研究中，使用光滑粒子流体动力学方法 (Smooth Particle Hydrodynamics, SPH) 对织物中的纱线进行离散，模拟了纤维织物的超高速碰撞过程，并分析了其空间碎片防护性能，但上述两种模型未考虑纱线间的滑移和摩擦相互作用。

综上所述，对于纤维织物的超高速碰撞数值模拟问题，目前已发展了多种数值模型，能够对碰撞侵彻过程中发生的变形、断裂和破碎等力学行为进行有效分析，而对碰撞过程中存在的纱线间接触作用分析尚未见相关文献报道。本文考虑了织物纱线的相互作用，建立了纤维织物的 FEM-SPH 耦合单胞模型，并分析了超高速碰撞特性。

1 纤维织物 FEM-SPH 耦合单胞模型

相比于传统刚性材料，纤维织物具有纤维-纱线-编织布的多尺度结构，纤维编织布由宽度大致在 10^{-3}~10^{-2} m 左右的纱线编织而成，单根纱线可包含几百到上千根直径为 5-20 μm 的纤维。在空间碎片或弹丸的超高速碰撞下，织物层间和纱线间会产生挤压、滑移等相互作用，发生大变形、断裂和破碎现象，并伴有复杂的物理化学变化[19]，如熔化、气化、闪光与微波等。相比于力学效应，其碰撞过程中发生的热学、电磁等变化对结构的防护性能影响较小[20-21]，暂时不考虑这些因素。

为模拟碰撞过程中织物纱线的相互作用及其变形、断裂、破碎等力学行为，本文以芳纶纤维平纹织物 (Kevlar KM2) 为例，建立了纤维织物的 FEM-SPH 耦合单胞模型，并基于该单胞模型进一步建立了纤维织物与弹丸的超高速碰撞整体模型。

1.1 单胞模型

为减小计算规模，本文将纱线等效为连续体结构[22-23]，根据纤维织物中纱线的编织结构和几何形状特点，并考虑纱线编织结构的周期性，建立了纤维织物的单胞模型。图 1 为一种芳纶纤维平纹织物的编织结构局部放大图。可以看出，平纹织物经纬纱交叉编织，且其两根经纬纱的交织结构为一个周期，其纱线截面为近似椭圆形状，纱线沿轴向方向近似为正弦曲线形状。

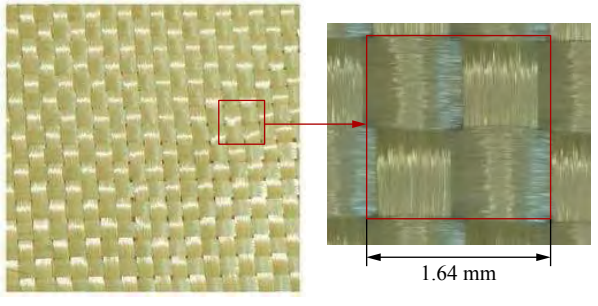


图 1 芳纶纤维平纹织物几何结构

Fig. 1 Geometry of aramid fiber plain fabric

根据上述纤维平纹织物的编织结构特点，基于 FEM-SPH 耦合算法[24] (FEM-SPH coupling algorithm)，对纤维织物的单胞模型进行两种方案的单元离散，建立了纤维织物 FEM-SPH 耦合单胞模型：(1) 模拟碰撞过程中纱线的相互接触作用，在碰撞过程的初始阶段，采用 FEM 进行织物单胞模型的建模；(2) 模拟碰撞侵彻过程中弹丸和纤维织物的断裂、破碎，以及碎片云的扩展等力学行为，采用 SPH 进行织物单胞模型的建模。

基于 FEM-SPH 耦合算法，弹丸与纤维织物的碰撞过程分析采用如下计算方案：(1) 纱线单元内部设置 SPH 粒子，在超高速碰撞的初始接触阶段，弹丸与织物尚未发生破坏，采用 FEM 接触算法，计算弹丸、纱线之间的接触作用；(2) 综合根据最

大主应力和最大主应变失效准则，对织物单元进行强度校核，若单元失效，其内部 SPH 粒子激活，则织物 FEM 单元被删除，其质量、速度等信息转移到相应的 SPH 粒子，从而启动超高速碰撞 SPH 计算[25-26]。

纤维织物 FEM-SPH 耦合单胞模型及纱线单元和 SPH 粒子的对应关系如图 2 所示。纤维织物单胞模型采用了具有椭圆截面的正弦曲线连续体模型模拟单束纱线，单束纱线的尺寸为厚 0.085 mm，宽 0.78 mm，编织周期 1.64 mm，单胞模型整体几何尺寸为 1.64 mm×1.64 mm。

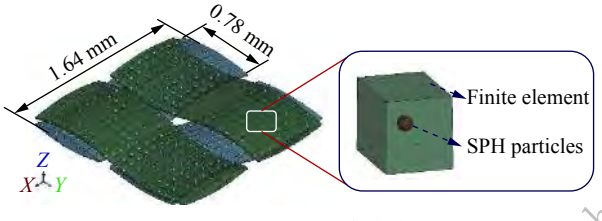


图 2 纤维织物 FEM-SPH 耦合单胞模型

Fig. 2 A unit cell model for fiber fabric based on FEM-SPH coupling algorithm

1.2 纤维织物碰撞数值模型

基于纤维织物 FEM-SPH 耦合单胞模型建立的单层纤维织物与弹丸的超高速碰撞整体模型如图 3 所示。矩形单层纤维织物边长为 29.52 mm，单方向上包含 18 个单胞模型，总计 72 根纱线，球形弹丸直径 D 为 5.56 mm。采用正交各向异性弹塑性本构模型描述纱线的应力应变关系，记 a 为纱线轴向，b 轴垂直于 a 轴位于织物平面内，c 轴则位于织物平面的法线方向。纱线轴向方向的弹性模量 E_a 远大于垂直于轴向方向的弹性模量 E_b、E_c 及剪切模量 G_{ab}、G_{bc}、G_{ca}，并且对于纱线来说，各个方向的泊松比非常小[18,27-28]，本文所使用的纱线材料参数[12,28]如表 1 所示，织物等效面密度为 159 g/m^2。

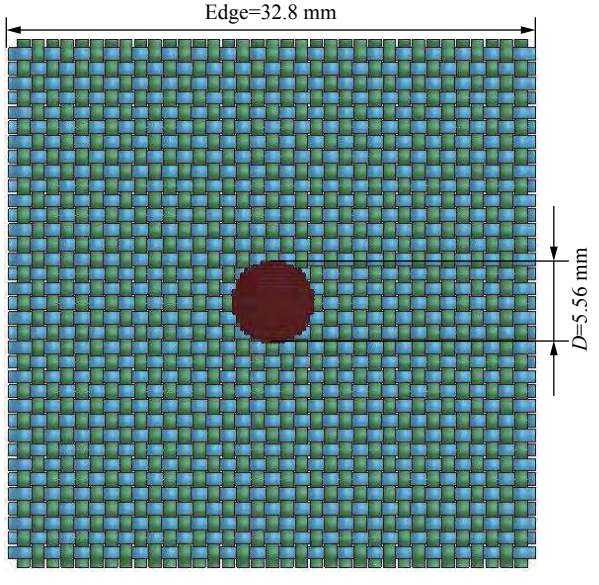


图 3 纤维织物与弹丸整体模型

Fig. 3 Numerical model for impact between fabric and projectile

表 1 芳纶纤维力学性能[12,28]

Table 1 Mechanical properties of aramid fiber[12,28]

Parameter	Value
ρ/(g·cm^{-3})	1.45
E_a/GPa	164.0
E_b/GPa	3.28
E_c/GPa	3.28
ν_{ab}	0.01
ν_{bc}	0.01
ν_{ca}	0.01
G_{ab}/GPa	3.28
G_{bc}/GPa	3.28
G_{ca}/GPa	3.28
σ_{fail}/GPa	3.88
ε_{fail}	0.045

Notes: E, ν and G—Elastic modulus, Poisson's ratio and shear modulus, respectively; σ_{fail}—Failure stress; ε_{fail}—Failure strain.

采用 Johnson-Cook 模型和 Mie-Gruneisen 状态方程描述弹丸的动力学行为，并用 SPH 粒子对其进行离散，所用弹丸材料为 2024 铝合金[29]，其材料参数如表 2 所示。

模型中采用了基于对称罚函数的碰撞接触算法，弹丸粒子、织物碎片粒子与纱线之间采用点/面接触，纱线间以及织物层间使用面/面接触模型。接触罚因子设置为 1.0。纱线间以及织物层间的动摩擦系数μ_k设置为 0.18，静摩擦系数μ_s设置为 0.23，指数衰减因子 a 设置为 0.2[30]。将织物的四个侧边进行全约束，并设置弹丸的初始速度以及碰撞过程的模拟时间。

2 纤维织物碰撞特性

利用本文建立的数值模型，对纤维织物和铝弹丸的超高速碰撞过程进行了分析，得到了纤维织物的弹丸动能吸收率、穿孔损伤和碎片云特性及纱线间相互作用过程，并对模拟结果进行了验证。

2.1 动能吸收率

以弹丸动能吸收率作为模型验证的依据之一，并根据 Moon 等[12]的试验结果进行了相应的数值模拟，对比了织物的弹丸动能吸收特性，试验与

http://fhclxb.buaa.edu.cn

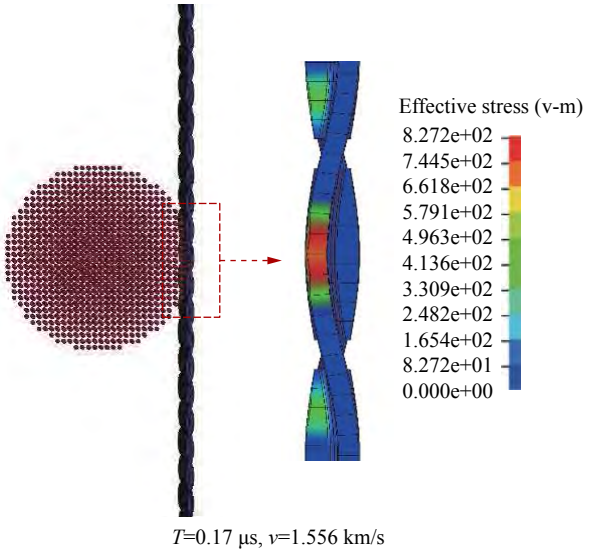
表 2　铝合金弹丸力学性能[29]

Table 2　Mechanical properties of aluminum projectile[29]

Parameter	Value
ρ/(g·cm^{-3})	2.78
G/GPa	27.5
A/MPa	369
B/MPa	684
n	0.73
C	0.0083
T_r	273
T_m	775
m	1.7
C_p/(J·(kg·K)$^{-1}$)	875
Γ	2.0
C/(m·s^{-1})	5 328
S_1	1.338
a	0.875

Notes: ρ—Density; G—Shear modulus; A—Yield strength; B—Strain hardening parameter; n—Strain hardening parameter; C—Strain rate sensitivity constant; m—Thermal softening parameter; T_r—Reference temperature; T_m—Melting temperature; C_p—Specific heat capacity; Γ—Mie-Gruneisen gamma; S_1—Mie-slope; C—Reference speed of sound; a—First order volume correction coefficient.

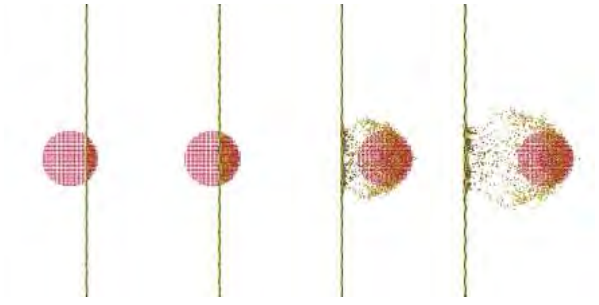
模型中的撞击参数为：弹丸速度 1.039 km/s (1.556 km/s)，弹丸直径 5.56 mm，织物面密度 159 g/m^2。图 4 为初始碰撞阶段碰撞区域织物单元的应力分布。可以看出，织物单元与 SPH 粒子接触后发生了变形，并产生了应力，模型中所使用的点/面接触方式能够较好的模拟弹丸与纱线之间的接触作用。图 5 为弹丸与单层纤维织物在不同时刻的穿孔破碎情况。



T=0.17 μs, v=1.556 km/s

图 4　碰撞区域织物单元应力分布

Fig. 4　Stress distribution of fabric in the impact regions



(a) T=0.9 μs　(b) T=1.5 μs　(c) T=4.8 μs　(d) T=7.2 μs

图 5　单层织物穿孔过程 (v=1.556 km/s)

Fig. 5　Perforation process of one-layer fabric (v=1.556 km/s)

纤维织物在与弹丸的碰撞过程中发生了变形、断裂，并产生了不断向后运动的碎片云。单层织物对高速弹丸的防护能力较弱，弹丸在碰撞后能够保持原有形状，但动能有所减弱。弹丸在碰撞过程中的动能变化如图 6 所示。可以看出，弹丸与织物靶板碰撞相互作用过程约为 2.1 μs，之后弹丸的动能趋于平缓，仅产生微小变化，将计算时间为 15 μs 后的弹丸动能作为其末动能，保证了模拟结果的稳定性和可靠性。

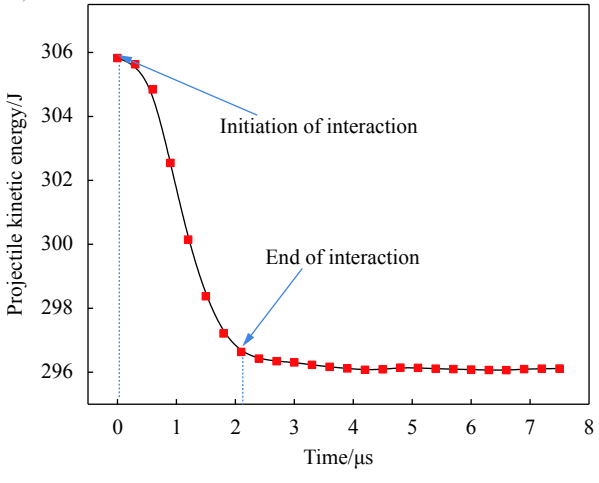


图 6　弹丸在碰撞过程中的动能-时间历程曲线

Fig. 6　Projectile kinetic energy - time history curve in the process of impact

定义纤维织物的动能吸收率计算公式如下：

$$E_{\text{absorption_rate}} = \frac{m_{\text{proj}}\left(v_{\text{start}}^2 - v_{\text{end}}^2\right)/2}{m_{\text{proj}}v_{\text{start}}^2/2} \tag{1}$$

其中：m_{proj}为弹丸的质量；v_{start}为弹丸的初始速度；v_{end}为弹丸穿过靶板后的末速度。将模拟得到的弹丸动能吸收率$E_{\text{absorption_rate}}$与 Park 等[31]的碰撞试验结果进行比较，如表 3 所示。当弹丸速度为 1.039 km/s 时，模拟与试验误差为 6.1%，弹丸速度为 1.556 km/s 时的误差为 10.0%，从上述模拟结

https://fhclxb.buaa.edu.cn
https://fhclxb.buaa.edu.cn

表 3 纤维织物靶板吸能特性

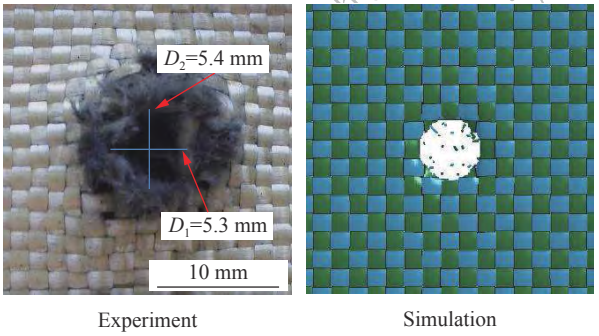
Table 3 Comparison of energy absorption results of fabric target plates

Example	Method	Projectile initial kinetic energy/J	Energy absorbed/J	Kinetic energy absorption rate	Percentage error
1.039 km/s	Experiment[31]	136	4.256	3.13%	–
	Simulation	136	4.51	3.32%	6.1%
1.556 km/s	Experiment[31]	306	10.85	3.55%	–
	Simulation	306	9.757	3.20%	10.0%

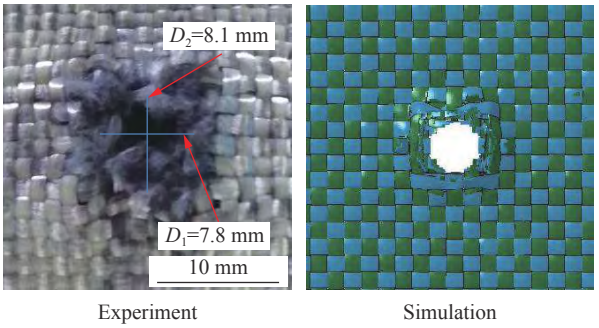
果来看，模型的模拟结果与试验值较吻合。

2.2 穿孔损伤

本文以织物的穿孔损伤特征作为模型验证的另一依据，设计了四层纤维织物和铝弹丸的超高速碰撞试验，试验设备采用二级轻气炮，弹丸直径 3.97 mm，发射速度 3.9 km/s，织物单层面密度 350 g/m^2。根据试验工况，进行了相对应的四层纤维织物超高速碰撞数值模拟。纤维织物的穿孔损伤形貌如图 7 所示。可以看出：在弹丸射入面，穿孔形状均近似于圆形，而在弹丸射出面，其形状更近似于矩形，为进一步分析织物穿孔截面，其厚度方向的剖面如图 8 所示。可以看出弹丸射入面的穿孔孔径小于射出面，且射出面处的纱线出现翘曲、翻转等现象。数值模拟得到的穿孔形状与试验结果较一致。



(a) Frontal side



(b) Rear side

图 7 织物穿孔特征 (v=3.9 km/s)

Fig. 7 Perforation morphology of fabrics (v=3.9 km/s)

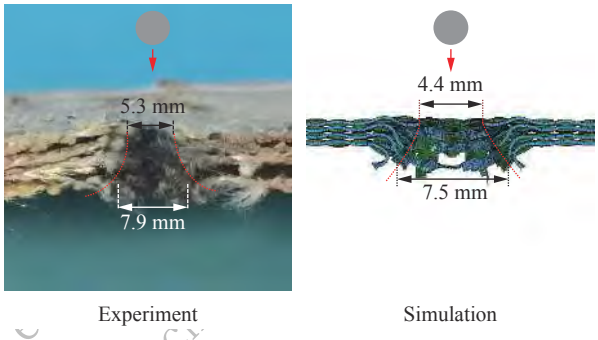


图 8 织物穿孔截面

Fig. 8 Cross section of fabrics

考虑织物编织结构的特点，取未断裂但脱离纬纱 (经纱) 约束的经纱 (纬纱) 中心为穿孔边界，取水平和竖直方向测得的最大值分别为 D_1 和 D_2，则穿孔直径为 $D_h=(D_1\times D_2)^{0.5}$。对于射入面，试验结果中穿孔孔径为 5.3 mm，模拟结果为 4.4 mm，误差为 17.0%；而对于射出面，试验结果中穿孔孔径为 7.9 mm，模拟结果为 7.5 mm，误差为 5.1%。由于在建立纤维织物模型时，将纤维组成的纱线等效为连续体结构，忽略了纤维之间的相互作用及纤维的断裂对穿孔直径造成的影响，使数值模拟得到的穿孔孔径与试验结果具有一定差异。综合来看模型得到的织物穿孔形状和穿孔尺寸与试验值在一定误差范围内，能够对纤维织物的穿孔损伤特性进行有效模拟。

2.3 碎片云

根据 Rudolph 等[10] 进行的 Kevlar 纤维织物超高速碰撞试验，进行了相应的数值模拟，并对比了碎片云特性。在 Rudolph 等[10] 的试验中，弹丸直径为 5 mm，速度为 6.3 km/s，但未标注拍摄碎片云的时刻，且只给出了试验构型及纤维织物到校验板之间的距离 (W=300 mm)，如图 9 所示。

根据各部分的长度比例估算出图 10(a) 中碎片云的轴向长度 L_a 约为 130 mm，径向长度 L_r 约为 103 mm。此外，并未给出碎片云的前端速度，根据已有碎片云速度分布特性的研究[32-33]，预估其速度在 (6.3±0.5) km/s 之间，给出碎片云的拍摄时

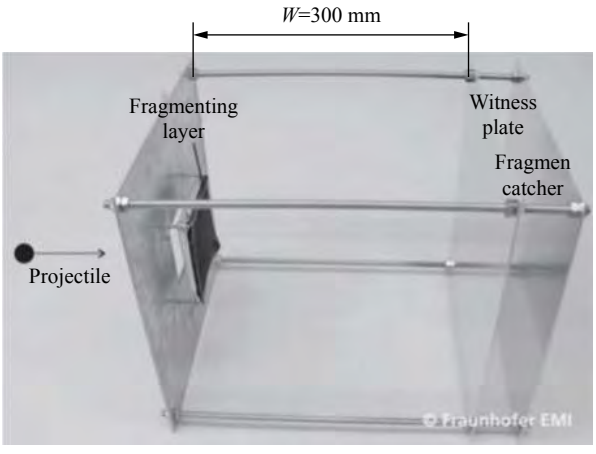


图 9　试验装置及构型[10]

Fig. 9　Test equipment and configuration[10]

刻约为碰撞后的 19.1~22.4 μs 范围内，选取 21 μs 时刻的数值模拟结果与试验进行对比，其碎片云结果如图 10 所示。

以碎片云的形状轮廓作为试验与模拟结果的对比依据，并以碎片云的轴/径向长度比 μ (μ=L_a/L_r) 表征碎片云轮廓。试验获得的 μ_1=1.262，模拟得到的 μ_2=1.268，误差为 0.5%。在图 10(b) 中，红色粒子代表弹丸碎片，黄色和棕色粒子分别代表经纱和纬纱破碎后形成的碎片粒子。碎片云侧面整体形状类似于椭圆形，弹丸碎片主要分布在前端和中部，而织物碎片则主要存在于中部和尾部。

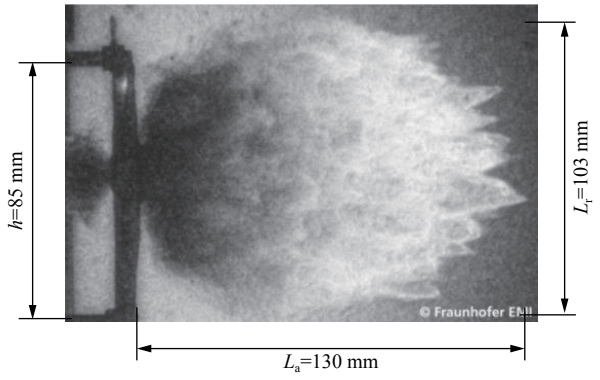
进一步分析了碎片云的质量分布特性，得到了碎片云在轴向及径向方向的质量分布曲线，如图 11 和图 12 所示。

在图 11 中碎片粒子主要集中在 100~120 mm 坐标段内，且有一个值为 0.01695 g的质量分布峰，同时在轴向方向 132 mm 处还有一较小的峰值，此处对应碎片云的前端部分。此外，能够看到弹丸碎片的总体质量要比织物碎片高，在总体质量分布中占比较大。

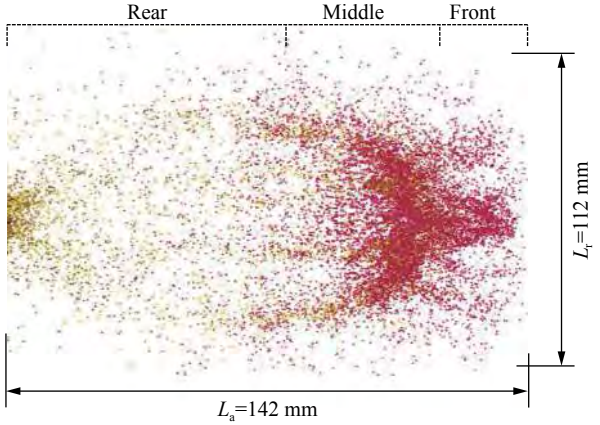
在对径向方向碎片粒子进行统计时，需要将粒子在直角坐标系中的坐标信息转化为极坐标，进而统计径向方向的碎片质量分布信息，如图 12 所示。

在径向方向，大部分碎片分布在 0<R<40 mm 范围内，并且在 R=12.5 mm 左右，碎片分布较集中，而在 R=0 mm 处，碎片云的质量较小，弹丸与织物碰撞后发生破碎并且向径向方向发生了扩展。

目前对纤维织物超高速碰撞的试验数据非常少，尤其是碎片云的相关数据，若要对其碎片云



(a) Test result[10] (v = 6.3 km/s, T: 19.1-22.4 μs)



(b) Simulation result (v=6.3 km/s, T: 21 μs)

图 10　碎片云特性

Fig. 10　Fragmentation cloud characteristics

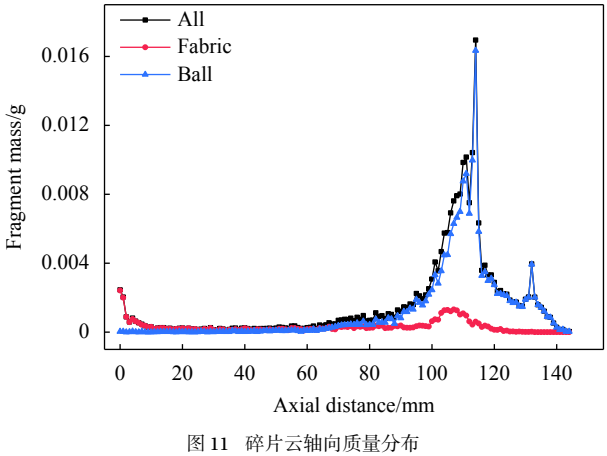


图 11　碎片云轴向质量分布

Fig. 11　Mass distribution of debris in the axial direction

特性进行全面的比较分析，则需要进行更多的试验工作。从模拟结果可以看到，建立的纤维织物 FEM-SPH 耦合单胞模型能够分析碎片云团的形成过程、质量分布等力学信息。

2.4　碰撞过程中的接触特性

纤维织物的穿孔损伤行为发生在弹丸与纱线

https://fhclxb.buaa

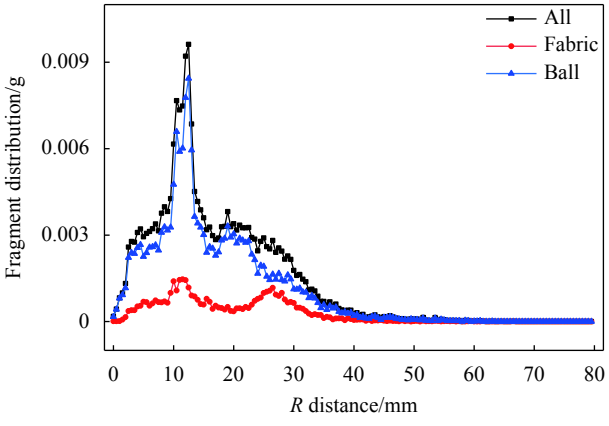


图 12 碎片云径向质量分布

Fig. 12 Mass distribution of debris in radial direction

以及纱线之间的相互作用过程中。由于现有试验技术的限制，目前无法得到织物在撞击过程中的变形与破碎过程，可使用本文所建模型，对碰撞时发生的接触特性进行分析。图 13 为弹丸撞击织物靶板时织物层间的 Mises 应力云图。

通过本文所建立的模型，能够得到撞击过程中由于纱线之间相互挤压而产生的应力信息。图 14 为碰撞速度为 3.9 km/s 时的四层织物穿孔过程。为便于描述，隐藏了织物破碎后产生的碎片粒子。

弹丸与织物发生碰撞后，碰撞中心的纱线单元发生断裂失效，撞击边缘区与非撞击区的纱线之间产生挤压应力，同时多层织物间也产生挤压作用；弹丸在撞击过程中发生破碎，随即产生扩展，弹丸与碎片粒子同时对后层织物产生撞击作用，扩大了冲击载荷作用面积；当弹丸末端进入织物层时，靶板穿孔已经形成，弹丸射出面的织物在层间挤压作用和扩展的碎片粒子共同作用下，产生较弹丸射入面更大的穿孔孔径；最后，破碎后的弹丸和织物靶板碎片在惯性力作用下产生运动与扩展。

为分析和表征穿孔区纱线滑移距离及其对撞击吸能的影响，进行了八组撞击速度在 0.3~6.0 km/s 范围内的数值模拟，在织物穿孔区选取 3 个位置点 A：(−3.4, 3.26, 0)；B：(0, 3.26, 0)；C：(3.4, 3.26, 0) 作为滑移距离的表征点 (单位：mm)，如图 15 所示。

3 个位置点均为经纱和纬纱交叉点，其中 A 和 C 所代表的纱线交叉点位于穿孔边缘处，B 位于穿孔中轴线处。将每个位置点碰撞前后的经纬纱相对位移 Δl_A 表征滑移距离的大小，整体滑移距离取为三个特征点滑移距离平均值：$\Delta l = (\Delta l_A + \Delta l_B + \Delta l_C)/3$。不同碰撞速度下纱线间的滑移距离如图 16 所示。

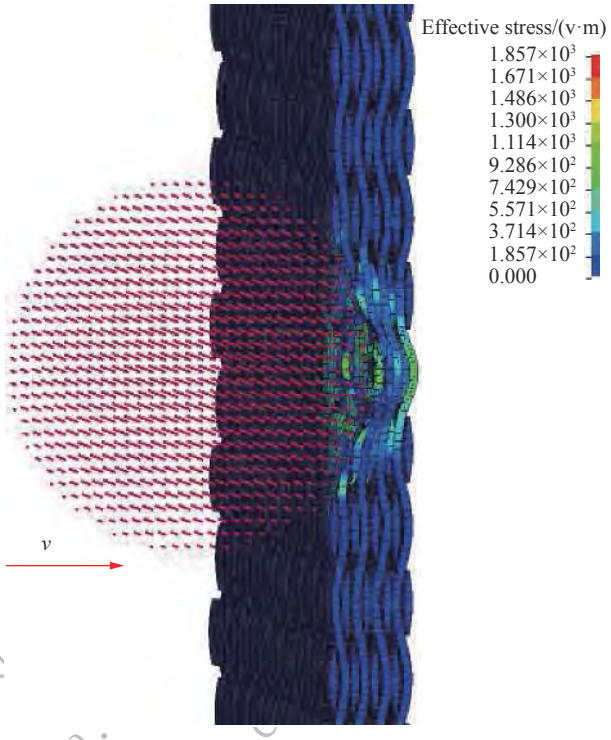
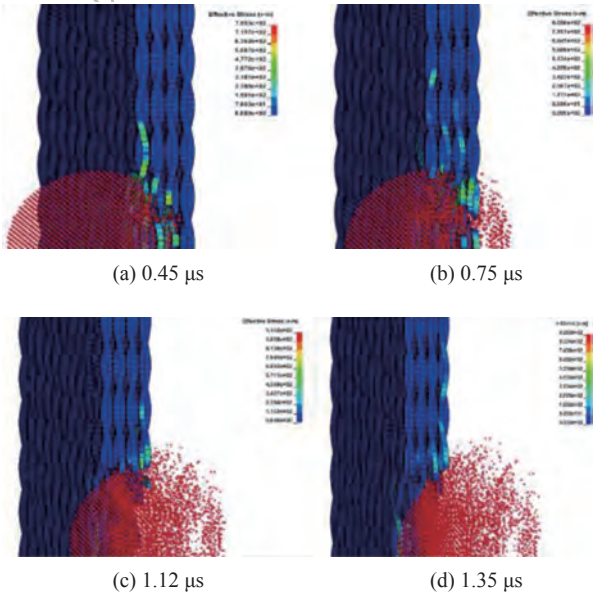


图 13 弹丸撞击织物靶板时织物的层间压应力云图 (v=0.3 km/s)

Fig. 13 Compression stress between fabric layers when projectile hits fabric target plate (v=0.3 km/s)



(a) 0.45 μs (b) 0.75 μs

(c) 1.12 μs (d) 1.35 μs

图 14 弹丸撞击织物靶板时多层织物穿孔过程 (v =3.9km/s)

Fig. 14 Perforation process of multi-layer fabric when projectile hits fabric target plate (v=3.9 km/s)

纱线之间的滑移距离随着碰撞速度的增加而减小，当碰撞速度为 1.0 km/s 左右时，纱线滑移距离的变化趋势最大。将纱线间的摩擦滑移作用

https://zlclxb.buaa.edu.cn https://zlclxb.buaa.edu.cn

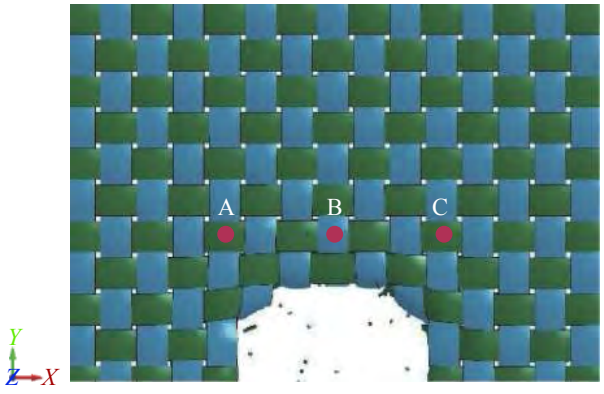


图 15　纱线滑移作用表征点

Fig. 15　Characterization points of yarns slip affection

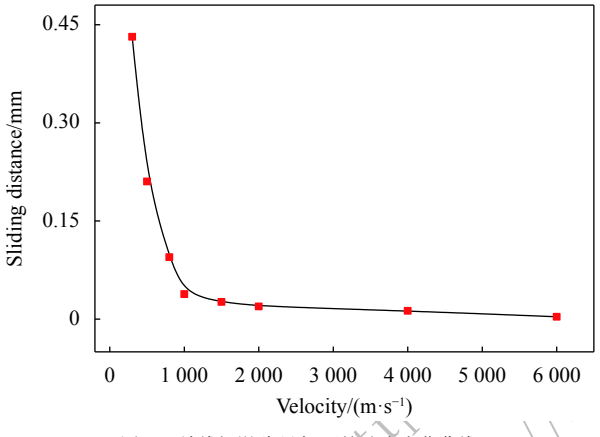


图 16　纱线间滑移距离-碰撞速度变化曲线

Fig. 16　Slip length between yarns with impact velocity

所吸收的能量表示为E_{Friction}，其占总体吸能量比值$E_{\text{Friction}}/E_{\text{Absorbed}}$随碰撞速度的变化趋势可通过图 17 描述。

随着碰撞速度的增加，通过纱线之间的摩擦滑移所吸收的弹丸动能，占织物总吸能量的比例越来越小。其原因可能是：在超高速碰撞阶段，弹丸与靶板相互作用时间极短，而纱线之间的滑移则需要一定的响应时间，导致在碰撞阶段，纱线未发生大量的相对滑移而直接发生了穿孔破坏。

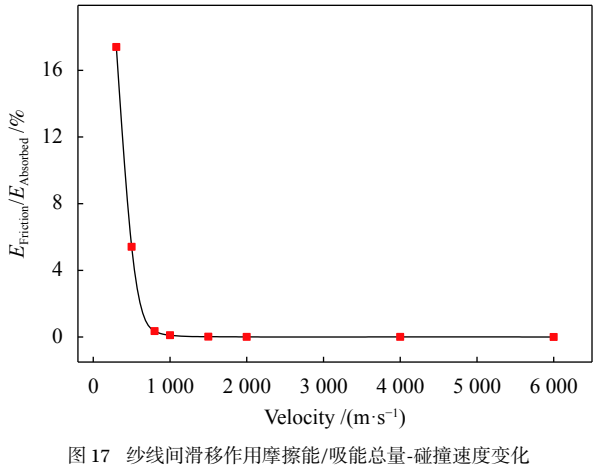


图 17　纱线间滑移作用摩擦能/吸能总量-碰撞速度变化

Fig. 17　Ratio of frictional energy to absorbed energy with velocity of yarns slip affection

3　结 论

考虑纤维织物的纱线编织结构，建立了纤维织物 FEM-SPH 耦合单胞模型，对球形弹丸超高速碰撞纤维织物过程进行了数值模拟，得到以下结论：

(1) 模拟得到的弹丸动能吸收效率、碎片云轮廓特征和穿孔直径与试验结果较吻合，验证了本文模型的正确性。

(2) 该模型能够分析碰撞过程中结构间的相互作用和损伤行为，如纤维织物层间、纱线间产生的挤压、滑移等现象及纱线的断裂和破碎等损伤行为，并能够得到碎片云团在形成、扩展过程中的力学信息。

(3) 碰撞速度对纱线间的滑移作用有显著的影响，随着碰撞速度的增加，纱线之间的滑移作用逐渐减弱。

参考文献：

[1] CHRISTIANSEN E L, CREWS J L, WILLIAMSEN J E, et al. Enhanced meteoroid and orbital debris shielding[J]. International Journal of Impact Engineering, 1995, 17(1): 217-228.

[2] KE F, HUANG J, WEN X, et al. Test study on the performance of shielding configuration with stuffed layer under hypervelocity impact[J]. Acta Astronautica, 2016, 127: 553-560.

[3] PUTZAR R, ZHENG S, AN J, et al. A stuffed Whipple shield for the Chinese space station[J]. International Journal of Impact Engineering, 2019, 132: 103304.

[4] CHRISTIANSEN E L, KERR J H, SCHNEIDER W C, et al. Flexible and deployable meteoroid/debris shielding for spacecraft[J]. International Journal of Impact Engineering, 1999, 23(1): 125-136.

[5] 苗常青, 杜明俊, 黄磊, 等. 空间碎片柔性防护结构超高速撞击试验研究[J]. 载人航天, 2017, 23(2): 173-176.
MIAO Changqing, DU Mingjun, HUANG Lei, et al. Experimental research on hypervelocity impact characteristics of flexible anti-debris multi-shields structure[J]. Manned Spaceflight, 2017, 23(2): 173-176(in Chinese).

[6] SEEDHOUSE E. Bigelow aerospace colonizing space one module at a time[M]. New York: Springer, 2015.

[7] BUSLOV E P, KOMAROV I S, SELIVANOV V V, et al. Protec-

http://fhclxb.buaa.edu.cn

tion of inflatable modules of orbital stations against impacts of particles of space debris[J]. Acta Astronautica, 2019, 163: 54-61.

[8] 管公顺, 蒲东东, 哈跃, 等. 不同环境温度下铝球弹丸高速撞击编织物防护屏试验研究[J]. 机械工程学报, 2015, 51(3): 66-72.
GUAN Gongshun, PU Dongdong, HA Yue, et al. Experimental investigation of woven bumper shield impacted by a high-velocity aluminum sphere at different ambient temperature[J]. Journal of Mechanical Engineering, 2015, 51(3): 66-72(in Chinese).

[9] 哈跃, 刘志勇, 管公顺, 等. 玄武岩纤维布超高速撞击损伤分析[J]. 高压物理学报, 2012, 26(5): 557-563.
HA Yue, LIU Zhiyong, GUAN Gongshun, et al. Damage investigation of hypervelocity impact on woven fabric of basalt fiber[J]. Chinese Journal of High Pressure Physics, 2012, 26(5): 557-563(in Chinese).

[10] RUDOLPH M, SCHAFER F, DESTEFANIS R, et al. Fragmentation of hypervelocity aluminum projectiles on fabrics[J]. Acta Astronautica, 2012, 76: 42-50.

[11] MOON J, YOON S H, KIM C. High velocity impact test of a hybrid sandwich composite shield with unrestrained boundary fabric[J]. Composite Structures, 2016, 153: 60-68.

[12] MOON J B, PARK Y, SON G, et al. Computational analysis of a sandwich shield with free boundary inserted fabric at high velocity impact[J]. Advanced Composite Materials, 2017, 26(3): 197-218.

[13] BALUCH A H, KIM Y, CHOI C, et al. Carbon/Epoxy composite shielding system and effect of stuffing fabric on system performance[J]. Composite Structures, 2016, 136: 182-190.

[14] YE Z, ZHANG X, ZHENG G, et al. A material point method model and ballistic limit equation for hyper velocity impact of multi-layer fabric coated aluminum plate[J]. International Journal of Mechanics and Materials in Design, 2018, 14(4): 511-526.

[15] 祖振南. 纤维编织材料超高速撞击特性研究[D]. 哈尔滨：哈尔滨工业大学, 2018.
ZU Zhennan. Study on hypervelocity impact properties of fiber braided material[D]. Harbin: Harbin Institute of Technology, 2018 (in Chinese).

[16] FAHRENTHOLD E P. Computational design of metal-fabric orbital debris shielding[J]. Journal of Spacecraft and Rockets, 2017, 54(5): 1060-1067.

[17] ZHAO S, SONG Z, ESPINOSA H D. Modelling and analyses of fiber fabric and fabric-reinforced polymers under hypervelocity impact using smooth particle hydrodynamics[J]. International Journal of Impact Engineering, 2020, 144: 103586.

[18] 刘滨涛, 黄海, 贾光辉, 等. Nomex-Kevlar平纹织物超高速撞击本构模型开发[J]. 复合材料学报, 2011, 28(1): 194-198.
LIU Bintao, HUANG Hai, JIA Guanghui, et al. Development of material constitutive model for the Nomex Kevlar plain woven fabric[J]. Acta Materiae Compositae Sinica, 2011, 28(1): 194-198(in Chinese).

[19] 林健宇, 罗斌强, 徐名扬, 等. 铝弹丸超高速撞击防护结构的研究进展[J]. 高压物理学报, 2019, 33(3): 164-196.
LIN Jianyu, LUO Binqiang, XU Mingyang, et al. Progress of aluminum projectile impacting on plate with hypervelocity[J]. Chinese Journal of High Pressure Physics, 2019, 33(3): 164-196(in Chinese).

[20] NISHIDA M, HAYASHI K, NAKAGAWA J, et al. Influence of temperature on crater and ejecta size following hypervelocity impact of aluminum alloy spheres on thick aluminum alloy targets[J]. International Journal of Impact Engineering, 2012, 42: 37-47.

[21] CHRISTIANSEN E L, KERR J H. Ballistic limit equations for spacecraft shielding[J]. International Journal of Impact Engineering, 2001, 26(1): 93-104.

[22] YANG E C, LINFORTH S, NGO T, et al. Hybrid-mesh modelling & validation of woven fabric subjected to medium velocity impact[J]. International Journal of Mechanical Sciences, 2018, 144: 427-437.

[23] NILAKANTAN G, NUTT S. Effects of ply orientation and material on the ballistic impact behavior of multilayer plain-weave aramid fabric targets[J]. Defence Technology, 2018, 14(3): 165-178.

[24] JOHNSON G R, STRYK R A. Conversion of 3D distorted elements into meshless particles during dynamic deformation[J]. International Journal of Impact Engineering, 2003, 28(9): 947-966.

[25] HE Q, CHEN X, CHEN J. Finite element-smoothed particle hydrodynamics adaptive method in simulating debris cloud[J]. Acta Astronautica, 2020, 175: 99-117.

[26] 胡德安, 韩旭, 肖毅华, 等. 光滑粒子法及其与有限元耦合算法的研究进展[J]. 力学学报, 2013, 45(5): 639-652.
HU De'an, HAN Xu, XIAO Yihua, et al. Research developments of smoothed particle hydrodynamics method and its coupling with finite element method[J]. Chinese Journal of Theoretical and Applied Mechanics, 2013, 45(5): 639-652(in Chinese).

[27] GASSER A, BOISSE P, HANKLAR S. Mechanical behaviour of dry fabric reinforcements. 3D simulations versus biaxial tests[J]. Computational Materials Science, 2000, 17(1): 7-20.

[28] GOPINATH G, ZHENG J Q, BATRA R C. Effect of matrix on ballistic performance of soft body armor[J]. Composite

https://fhclxb.buaa.edu.cn

Structures，2012，94(9)：2690-2696.

[29] BUYUK M, KURTARAN H, MARZOUGUI D, et al. Automated design of threats and shields under hypervelocity impacts by using successive optimization methodology[J]. International Journal of Impact Engineering，2008，35(12)：1449-1458.

[30] GIANNAROS E, KOTZAKOLIOS A, SOTIRIADIS G, et al. On fabric materials response subjected to ballistic impact using meso-scale modeling. Numerical simulation and experimental validation[J]. Composite Structures，2018，204：745-754.

[31] PARK Y, KIM Y, BALUCH A H, et al. Empirical study of the high velocity impact energy absorption characteristics of shear thickening fluid (STF) impregnated Kevlar fabric[J]. International Journal of Impact Engineering，2014，72：67-74.

[32] 邸德宁, 陈小伟, 文肯, 等. 超高速碰撞产生的碎片云研究进展[J]. 兵工学报, 2018, 39(10)：2016-2047.
DI Dening, CHEN Xiaowei, WEN Ken, et al. A review on the study of debris cloud produced by normal hypervelocity impact upon a thin plate[J]. Acta Armamentarii，2018，39(10)：2016-2047(in Chinese).

[33] PIEKUTOWSKI A J. Characteristics of debris clouds produced by hypervelocity impact of aluminum spheres with thin aluminum plates[J]. International Journal of Impact Engineering，1993，14(1)：573-586.

https://fhclxb.buaa.edu.cn
https://fhclxb.buaa.edu.cn
https://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**，并应注意文一图/文一表的一致性（如：曲线变化趋势、数据、符号等）。**图题、表题应有中英文对照**。表格应采用三线表形式（可加横辅线），图、表内文字以英文表述。

（8）**原稿中的插图不得使用扫描图或下载的图文件**。曲线插图请提供计算机软件绘制的黑白（或灰度）插图文件，照片（仪器摄制后数据直接存盘）反差适中，层次分明，清晰度高。

（9）结论以（1）、（2）、（3）……形式列出重要研究结果结论（包括重要结果数据）。

（10）参考文献只择最主要的列入，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。

https://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**。2020年再次被评选为"**中国精品科技期刊**",并再度入选"**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

https://fhclxb.buaa.edu.cn
https://fhclxb.buaa.edu.cn
https://fhclxb.buaa.edu.cn

复合材料学报 **Acta Materiae Compositae Sinica**

Fuhe Cailiao Xuebao 月刊,1984年创刊 Monthly, Started in 1984
第38卷 第9期 2021年9月出版 Vol. 38 No. 9 Sep 2021

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, 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, 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 385213