T300/QY8911 复合材料湿热行为的研究

张凤玲¹, 宋体杰¹, 马克明², 王静²

(1.沈阳飞机工业 (集团) 有限公司, 沈阳 110034; 2.沈阳航空航天大学, 沈阳 110136)

摘要:目的 为保证复合材料结构的完整性和使用安全,对树脂基复合材料的湿热行为、湿热环境下的宏观力学性能和物理行为进行研究。方法 采用加速老化法,在高温下对 T300/QY8911 复合材料进行湿热老 化行为的研究。借助动态力学热分析 (DMTA)、力学性能测试研究湿热条件下的玻璃化转变温度和力学 性能的变化规律。结果 T300/QY8911 复合材料吸湿率的变化在湿热处理初期符合 Fick 第二定律, T300/QY8911 复合材料的玻璃化转变温度均随着复合材料吸湿率的增加呈下降趋势,在饱和吸湿条件下 tan δ 峰对应的 θg 值具有较大的下降幅度,复合材料的拉伸强度和压缩强度均随着湿热处理时间的增加而 出现下降,湿热处理条件对复合材料拉伸断裂宏观形貌的影响比较明显,而对复合材料压缩断裂宏观形貌 的影响较小。结论 T300/QY8911 复合材料在 432 h 到达饱和吸湿,饱和吸湿率为 1.34%,水分子在复合材料中的扩散系数为 7.38×10⁻⁵ mm²/s,吸湿速率为 1.29×10⁻² s⁻¹,饱和吸湿条件下 T300/QY8911 复合材料的 θg 下降了 59.2 ℃。T300/QY8911 复合材料拉伸强度的下降幅度为 16.2%,压缩强度的下降幅度为 0.6%。关键词:碳纤维;双马树脂;T300/QY8911 复合材料;湿热行为 DOI: 10.7643/ issn.1672-9242.2018.02.006 中图分类号: TJ04; TG147 文献标识码: A 文章编号: 1672-9242(2018)02-0032-04

Hydrothermal Behaviors of T300/QY8911 Composites

*ZHANG Feng-ling*¹, *SONG Ti-jie*¹, *MA Ke-ming*², *WANG Jing*² (1.Shenyang Aircraft Corporation, Shenyang 110034, China; 2.Shenyang Aerospace University, Shenyang 110136, China)

ABSTRACT: Objective To guarantee structural integrity and use safety of composites, and study hydrothermal behaviors, macroscopic mechanical properties and physical behaviors of resin matrix composites in hygrothermal environment. **Methods** Hydrothermal aging behaviors of T300/QY8911 composites at high temperature were studied through the accelerated aging method. Change rules of glass-transition temperature and mechanics performance of composites under different hydrothermal conditions were studied by dynamic mechanical thermal analysis (DMTA) and the mechanical property test respectively. **Results** The moisture absorption change of T300/QY8911 composites followed the Fick's second law in the initial stage of hydrothermal treatment. The glass-transition temperature (θ_g) of T300/QY8911 composites decreased with the increase of moisture absorption. The Tg of T300/QY8911 composites corresponding to the tg δ peak decreased greatly under the saturated moisture absorption conditions. Tensile strength and compression strength of composites also decreased with the increase of hydrothermal treatment time. **Conditions** of hydrothermal treatment had obvious effect on the tensile fracture macro morphology of composites but have less effect on the compress fracture macro morphology of composites. Conclusion T300/QY8911 composites reach the saturated moisture absorption statue after 432 hours; the saturated moisture absorption is 1.34%; the diffusion coefficient of water molecule in composites is 7.38×10⁻⁵

收稿日期: 2017-09-21; 修订日期: 2017-10-15

基金项目: 国家自然科学基金项目 (51403129)

作者简介:张凤玲(1972—),女,内蒙人,硕士研究生,研究员级高级工程师,主要研究方向为先进聚合物基复合材料。

通讯作者:马克明(1969-),男,湖北人,博士,副教授,主要研究方向为先进聚合物基复合材料。

mm²/s and the moisture absorption rate is 1.29×10^{-2} s⁻¹. Under saturated moisture absorption conditions, the θ_g of T300/QY8911 composites corresponding to the tan δ peak decreases by 59.2 °C than dry state. The tensile strength and compression strength of T300/QY8911 composites decrease by 16.2% and 0.6% respectively than that of the nature state. **KEY WORDS:** carbon fiber; bismaleitnide resin; T300/QY8911 composites; hydrothermal behavior

复合材料具有比强度/比刚度高、热膨胀系数较 低、阻尼系数大、耐高温、化学稳定性好等综合性优 点,在航空航天、国防科技、交通运输等行业得到了 广泛的应用。碳纤维增强树脂基复合材料作为航空、 航天领域最常用的复合材料,在各种服役环境条件 下,树脂基体会受到湿热、阳光照射、盐雾和交变应 力等外界环境因素的交互作用,从而使复合材料的服 役寿命大大降低。在这些外界影响因素中,湿热环境 下复合材料吸湿所导致的力学性能退化是影响服役 寿命的最重要方面,因此自20世纪70年代起,即对 复合材料的湿热老化行为进行了研究。世界各国的研 究人员对复合材料在湿热环境下所引起的力学性能、 物理性能等进行了多方面的广泛研究,普遍采用将力 学性能作为衡量复合材料服役寿命和损伤阈值的参 量。复合材料在湿热环境中的吸湿过程是一个缓慢的 水分弥散过程,实际服役期间,复合材料会受到湿度 /温度和外界载荷对纤维、基体及复合材料界面的联 合作用,最终导致复合材料产生物理、化学性能的退 化。吸湿率受外界的温度、湿度、复合材料厚度以及 基体化学性质等因素的影响,树脂基复合材料湿热行 为的研究主要针对吸湿规律[1-6]、老化性能[7-9]以及力 学性能[10-16]等方面进行研究。

1 试验

1.1 T300/QY8911 复合材料制备

将 T300/QY8911 复合材料预浸料单向铺层,然 后采用真空袋成形制备复合材料。成形工艺为: (120±5)℃/15 min(0.4MPa)+185 ℃/2 h(0.4 MPa)+ 195 ℃/4 h(0.4 MPa)+80 ℃(泄压),室温后取出。

1.2 性能测试

1)复合材料的湿热处理采用水煮吸湿方法进行 加速实验。将试样浸入去离子沸水中进行处理,前四 天称量一次,然后每三天称量一次各个试样的质量变 化。当质量增量比上次增加 0.05%时,每天称量质量 变化。连续三次测定的质量增量小于上次质量的 0.05%(或 0.02%)时,湿热处理过程即可认为达到 饱和状态。

2)采用美国 TA 公司 DMA2980 动态力学热分析 仪,通过三点弯曲方式对复合材料进行 DMTA 分析, 测定其玻璃化转变温度。复合材料试样尺寸为 30 mm×6 mm×2 mm,测试参数: 室温至 300 ℃、升温 速率为 5 ℃/min、振荡频率为 1 Hz。

3)根据 HB 7625—1998 对复合材料试样进行拉伸 性能测试。测试试样尺寸为 230 mm×12.5 mm×2 mm, 加载速度为 2 mm/min。根据 HB 7626—1998 对湿热处 理后的复合材料试样进行压缩性能测试,测试试样尺寸 为 135 mm×15 mm×2 mm, 加载速度为 2 mm/min。

2 结果及分析

2.1 湿热行为的研究

图 1 和图 2 为分别 T300/QY8911 复合材料在湿 热处理过程中,吸湿率与处理时间(*t*)以及时间平 方根(*t*^{1/2})的关系曲线。



图 2 1300/QY 8911 吸湿率- t²² 天系曲线

碳纤维增强树脂基复合材料在受到外界湿热环 境影响时,水分子通过扩散和/或毛细作用逐渐渗入 其内部,温度会加速此渗透过程。进入复合材料内部 的水分子会使树脂基体的大分子链间距增大,从而发 生溶胀,进而产生增塑。另外随着水分子向树脂基体 的渗透扩散,会产生渗透压,导致基体内部产生裂纹, 使吸湿量增加,此时水分子会促进裂纹扩展,使基体 产生破坏,基体断链和解交联,树脂基体流失。在吸 湿初期,由于水分子主要渗透进入复合材料内部的微 小裂纹缺陷和树脂分子的自由体积,此过程分子的扩 散行为符合 Fick 第二定律。在吸湿后期,由于树脂 基体在湿热条件下产生了一系列的物理和化学变化, 从而导致水分子的扩散行为偏离 Fick 第二定律。

从图 1 中可以看出,复合材料在湿热处理过程中,湿热开始后 360 h 以内,复合材料的吸湿率随时间的增加而呈现逐渐上升的趋势;当湿热时间超过 360 h,吸湿率变化曲线趋缓;湿热处理 432 h 时,复合材料达到饱和状态,吸湿率最终为 1.34%。从图 2 中可以看出,复合材料在 120 h 以内,吸湿率与 t^{1/2} 呈现出线性关系,即表明复合材料在此阶段内的吸湿

规律符合 Fick 第二定律; 在 120 h 以后, 吸湿率与 t^{1/2} 的 关 系 出 现 线 性 偏 离 , 从 而 表 明 在 此 阶 段 , T300/QY8911 复合材料中水分子扩散的行为已经不符 合 Fick 第二定律, 吸湿行为趋于复杂。T300/QY8911 复合材料的吸湿参数: 平衡吸湿率为 1.34%, 吸湿速 率为 1.29×10⁻² s⁻¹, 扩散系数为 7.38×10⁻⁵ mm²/s。

2.2 湿热行为对玻璃化转变温度的影响

为了研究在湿热条件下,T300/QY8911 复合材料 玻璃化转变温度与吸湿率之间的关系,分别对处理时 间为 0,48,72,168,432 h 的试样进行了 DMTA 分 析。各湿热处理条件下,T300/QY8911 复合材料的损 耗因子 tan δ 和扫描温度 θ 之间关系曲线如图 3 所示。





根据图 3 中 DMTA 曲线 tan δ 峰所对应的玻璃化 转变温度(θ_g)以及各个湿热处理时间下的吸湿率, 可获得不同吸湿率条件下复合材料的玻璃化转变温 度的变化规律,如图 4 所示。

从图 4 可以看出, T300/QY8911 复合材料在吸湿 条件下的 θ_{g} 随吸湿率的上升而下降。在湿热处理初 期,即处理时间为 0~48 h内,吸湿率为 0~0.82%, 复合材料的 θ_{g} 下降较快,随后下降趋势趋缓,吸湿 趋于饱和时达最小值。经过 432 h 湿热处理,达到饱 和吸湿条件下的 θ_{g} 值为 161.5 ℃, 而未经湿热处理时,



图 4 复合材料玻璃化转变温度 θ_g 与吸湿率之间的关系

干态下的 θ_{g} 值为 220.7 °C,下降了 59.2°C,即 θ_{g} 下降幅度达 26.8%。产生这种现象的主要原因是在湿热条件下,水分子渗透进入复合材料的内部,使复合材料基体树脂产生塑化,树脂基体分子链段的活动能力得以提高,从而导致玻璃化转变温度降低。

2.3 湿热行为对力学性能的影响

不同湿热处理条件下,T300/QY8911复合材料的 力学性能变化曲线如图 5 和图 6 所示。

从图 5 可以看出,复合材料的拉伸强度随着吸湿 率增加出现小幅降低。在自然状态和工程干态(0% 吸湿率)下,复合材料拉伸强度分别为 1441 MPa 和 1489 MPa;当复合材料吸湿率达到 0.74%时,其拉伸 强度降为 1207 MPa,与自然状态相比,降幅为 16.2%。

从图 6 中可以看出,随着吸湿率的增加,复合材料压缩强度的变化趋势较小。在自然状态和工程干态下,复合材料的压缩强度分别为 659 MPa 和 663 MPa; 当复合材料的吸湿率达到 0.74%时,其压缩强度为 655 MPa,与自然状态相比,降幅仅为 0.6%,可见湿热处理对复合材料的压缩强度的影响不大。



图 6 T300/QY8911 压缩强度-吸湿率关系

3 结论

1)T300/QY8911复合材料的吸湿率随湿热处理时间呈现逐渐升高的趋势,且升高趋势逐渐变缓,在 432h到达饱和吸湿状态。在湿热处理初期(120h以内),水分子在复合材料内的渗透过程符合 Fick 第 二定律,饱和吸湿率为1.34%。

2)湿热处理条件下,水分子在 T300/QY8911 复 合材料中的扩散系数为 7.38×10⁻⁵ mm²/s,吸湿速率 为 1.29×10⁻² s⁻¹。

3) T300/QY8911 复合材料的玻璃化转变温度随着吸湿率的增加呈下降趋势,以对应于损耗模量 (tan δ)峰的 θ_g 为基准,复合材料在饱和吸湿条件 下的 θ_g 值比原始状态下降了 59.2 ℃,下降幅度达 26.8%。

4)T300/QY8911复合材料的拉伸强度随着湿热处理时间的延长呈现下降趋势,而压缩强度则变化不大。与自然状态相比,湿热处理120h以后,拉伸强度的降幅达16.2%,压缩强度的降幅仅为0.6%。

参考文献:

- RAY B C. Temperature Effect During Humid Ageing on Interfaces of Glass and Carbon Fibers Reinforced Epoxy Composites[J]. Journal of Colloid and Interface Science, 2006, 298: 111-117.
- [2] ERRAJHI O A Z, OSBOME J R F, RICHARDSON M O W et al. Water Absorption Characterisitics of Aluminized

E-glass Fiber Reinforced Unsaturated Polyester Composites[J]. Composites Structures, 2005, 71: 333-336.

- [3] BEG M D H, PICKERING K L. Reprocessing of Wood Fiber Reinforced Polypropylene Composites. Part II: Hygrothermal Ageing and its Effects[J]. Composites: Part A, 2008, 39: 1565-1571.
- [4] LI Y M, MIRANDA J, SUE H J. Hygrothermal Diffusion Behavior in Bismaleimide Resin[J]. Polymer, 2001, 42: 7791-7799.
- [5] ZHOU J M, LUCAS J P. The Effects of a Water Environment on Anomalous Absorption Behavior in Graphite/Epoxy Composites[J]. Composites Science and Technology, 1995, 53: 57-64.
- [6] BAO L R, ALBERT F Y. Moisture Diffusion and Hygrothermal Aging in Bismaleimide Matrix Carbon Fiber Composites: Part II—Woven and Hybrid Composites [J]. Composites Science and Technology, 2002, 62: 2111-2119.
- [7] PATRICIA P P, WOUTER A W, HARALD E N et al. Thermal Effects on Microstructural Matrix Variations in Thick-walled Composites[J]. Composites Science and Technology, 2008, 68: 896-907.
- [8] SANDI M, DEMETRIO P, PAULA H, et al. Graphite Sheet Coating for Improved Thermal Oxidative Stability of Carbon Fiber Reinforced/PMR-15 Composites[J]. Composites Science and Technology, 2007, 66: 2183-2190.
- [9] HANCOX N L. Thermal Effects on Polymer Matrix Composites: Part 2 Thermal Degradation[J]. Materials & Design, 1998, 19: 93-97.
- [10] FOULC M P, BERGERET A, FERRY L, et al. Study of Hygrothermal Ageing of Glass Fibre Reinforced PET Composites[J]. Polymer Degradation and Stability, 2005, 89: 461-470.
- [11] PAVLIDOU S, PAPASPYRIDES C D. The Effect of Hygrothermal History on Water Sorption and Inter Laminar Shear Strength of Glass/Polyester Composites with Different Interfacial Strength[J]. Composites Part A, 2003, 34: 1117-1124.
- [12] SELZER R, FRIEDRICH K. Mechanical Properties and Failure Behaviour of Carbon Fibre-reinforced Polymer Composites under the Influence Of Moisture[J]. Composites Part A, 1997, 28: 595-604.
- [13] BECKRY A M, ZIAEE S, GASS K, et al. The Combined Effects of Load, Moisture and Temperature on the Properties of E-glass/Epoxy Composites[J]. Composite Structures, 2005, 71: 320-326.
- [14] ADAMS R D, SINGH M M. The Dynamic Properties of Fibre-reinforced Polymers Exposed to Hot, Wet Conditions[J]. Composites Science and Technology, 1996, 56: 977-997.
- [15] SWAMY N V, SINHA P K. Nonlinear Free Vibration Analysis of Laminated Composite shells in Hygrothermal Environments[J]. Composite Structures, 2007, 77: 475-483.
- [16] BENKHEDDA A, TOUNSI A, ADDA BEDIA E A. Effect of Temperature and Humidity on Transient Hygrothermal Stresses During Moisture Desorption in Laminated Composite Plates[J]. Composite Structures, 2008, 82: 629-635.