

碳纤维环氧复合材料盐雾老化试验研究

王琦, 檀琳琳, 王洁

(沈阳航空航天大学, 沈阳 110136)

摘要: 采用中性盐雾条件模拟海洋大气环境进行了加速老化试验, 研究了碳纤维环氧复合材料在海洋气候中的耐久性。分析了该复合材料经盐雾老化试验后的质量、层间剪切强度和弯曲强度的变化, 结合湿热老化机理, 研究了其老化规律。结果表明, 随着试验时间的增加, 复合材料的吸湿量增加, 力学强度下降, 表现出塑性特征。在吸湿最初阶段对力学性能影响最大, 纵层间剪切强度和弯曲强度分别下降了10.3%和9.8%。

关键词: 碳纤维; 树脂; 复合材料; 盐雾; 力学性能

中图分类号: TB332; TG174 **文献标识码:** A

文章编号: 1672-9242(2011)05-0039-04

On Salt Fog Weathering of Carbon Fiber Epoxy Composite Material

WANG Qi, TAN Lin-lin, WANG Jie

(Shenyang Aerospace University, Shenyang 110136, China)

Abstract: Neutral salt fog spray of carbon fiber epoxy composite material was carried out to study the durability of the carbon fiber epoxy composite material in marine climate. The change mass, interlaminar shear strength and bending strength of the material after salt fog spray test was analyzed combined with heat aging mechanism. The results showed that with the test time increases, the moisture absorption of the material increases, mechanical strength decreases, and the material shows plastic characteristics; moisture absorption has significant influence on mechanical properties at primary phase; the interlaminar shear strength and bending strength decreased 10.3%, 9.8% respectively.

Key words: carbon fiber; resin; composite material; salt fog; mechanical property

复合材料由于比强度高、比拉伸模量高、热膨胀系数低、比传统金属材料更耐腐蚀等优点而广泛应用于飞机部件, 特别是直升机上的部件。温度、湿度、紫外光等都会使复合材料力学性能降低, 其中湿热老化是主要的腐蚀失效形式^[1-2], 而使复合材料的

弯曲和拉伸强度下降最多的是海洋环境^[3-4]。盐雾试验方法作为鉴定产品耐腐蚀性能的一种手段, 主要是通过模拟海洋大气或者海边大气中的盐雾, 同时配合温度、湿度等环境因素对复合材料进行腐蚀老化, 进一步强化了海洋环境的气候特征。

收稿日期: 2011-07-14

作者简介: 王琦(1965—), 男, 吉林梅河口人, 教授, 主要研究方向为人机环境。

1 试验

1.1 试验材料及设备

试验所用的碳纤维环氧复合材料从国外进口,增强体为碳纤维,基体为环氧树脂。试样尺寸见表1,试样的形貌如图1所示。

表1 碳纤维环氧树脂基复合材料试样尺寸
Table 1 Size of carbon fiber epoxy composite sample

试样名称	试样尺寸
层剪试样	30 mm × 6 mm × 2 mm
弯曲试样	40 mm × 15 mm × 2 mm

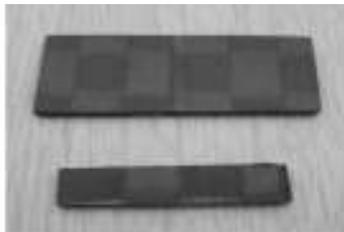


图1 碳纤维环氧复合材料试样宏观形貌

Fig. 1 Marco-morphology of the carbon fiber epoxy composite sample

试验主要设备有:Q-FOG循环腐蚀盐雾箱,美国Q-LAB公司生产;电子天平;RG3050微机控制电子万能试验机。

1.2 盐雾老化试验

以碳纤维环氧树脂基增强复合材料为研究对象,盐雾老化试验条件参照GJB 150.11A—2009,试验条件见表2。

表2 盐雾老化试验的试验条件
Table 2 Test conditions of salt spray test

试验条件	参数
盐溶液的质量分数	5% ± 1%
试验温度	(35 ± 2) °C
盐溶液的pH值	6.5 ~ 7.2
盐雾沉降率	1 ~ 3 mL/(80 cm ² ·h)
试验持续时间	交替进行24 h喷盐雾和24 h干燥,共48 h

1.3 性能测试

1.3.1 质量变化率的测定

使用电子天平称量试样在试验前后的质量,记录老化前试样的初始质量为 m_0 ,将试验时间为 t 的试样放置于室温空气中,等到表面水分蒸发后记录质量 m_t ,质量变化率 $r(t)$ 用下式计算:

$$r(t) = \frac{m_t - m_0}{m_0} \times 100\%$$

1.3.2 力学性能测试

不同试验时间试样的层间剪切强度和弯曲强度分别按照GB/T 3357—1982和GB/T 1449—2005,在RG3050微机控制电子万能试验机上进行测定,加载速度均为2 mm/min,跨距分别为10 mm和32 mm,跨厚比分别为5:1和16:1。

2 结果与讨论

盐雾试验后,分别取原始的试样和试验2,4,6,8,10 d后的试样,测量其质量变化率、层间剪切强度和弯曲强度,并对所得数据进行分析。

2.1 质量变化率

图2给出了碳纤维环氧复合材料试样经过盐雾老化后,质量变化率随时间的变化曲线。从图2中可以看出,盐雾试验开始到第4天时碳纤维环氧复合材料试样的质量都在快速地增加。从第4天到第8天试样质量变化率的变化趋于平缓,基本符合Fick定律。第8天到第10天试样质量的增加又比较明显。总体来看,层间剪切强度试样的质量变化率大于弯曲强度试样的质量变化率,即体积小的试样的变化大于体积大的。这是因为体积小的试样水分渗透到试样内部所需要的时间较短,所以在相同的时间内,小体积的试样质量变化率的变化相对于大体积试样更快一些。引起碳纤维环氧复合材料质量增加的另一个原因是盐雾在碳纤维环氧复合材料试样表面的沉积,但是由于氯化钠的含量较低,而且离子体积比水分子的体积大,氯离子和钠离子很难像水分子一样扩散到试样的内部^[5-8],因此盐的沉积只能作为次要的因素,当碳纤维环氧复合材料的吸湿达到平衡后,盐在试样表面的累积效果才显现出来。

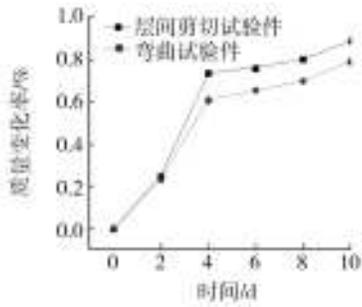


图2 碳纤维环氧树脂复合材料试样质量变化率随盐雾老化试验时间的变化曲线

Fig. 2 The weight gain rate of carbon fiber epoxy composite sample changes with salt spray test time

2.2 层间剪切强度

图3是碳纤维环氧树脂复合材料试样的层间剪切强度保持率随盐雾老化试验时间变化的曲线。从图3中可以看出,随着盐雾老化试验时间的增加,碳纤维环氧树脂复合材料试样质量变化率增加,而层间剪切强度呈现下降的趋势。在盐雾老化试验的第4天,质量变化率达到0.735%之前,试样的层间剪切强度下降明显;盐雾老化试验6,8,10 d后,试样的层间剪切强度下降比较平缓,10 d后强度下降了10.3%。由此可知,吸湿的最初阶段对碳纤维环氧树脂复合材料的力学性能影响最大,也就是说水分的吸收是碳纤维环氧树脂复合材料力学性能下降的主要原因,随着质量变化率的上升,层间剪切强度保持率呈下降趋势,变化趋势与质量变化率的趋势相同。这可能是由于水分向试样的扩散已经达到饱和,而水分进一步对材料的侵蚀还需要更长的时间。

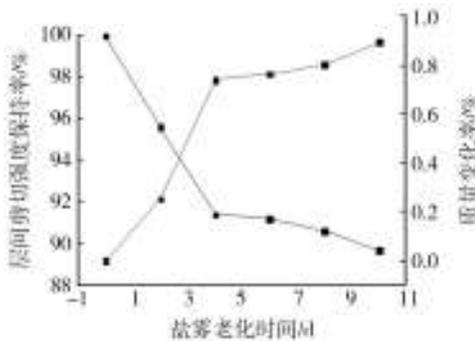


图3 碳纤维环氧树脂复合材料试样的层间剪切强度保持率随盐雾老化试验时间变化的曲线

Fig. 3 Retention rate of interlaminar shear strength of carbon fiber epoxy composite sample changes with salt spray test time

2.3 弯曲强度

从图4中可看出,随着盐雾老化试验时间的增加和碳纤维环氧树脂复合材料试样质量变化率的增加,试样的弯曲强度不断下降,盐雾老化试验的前4天,质量变化率达到0.61%之前,复合材料的弯曲强度下降明显;盐雾老化试验6,8,10 d后,复合材料的弯曲强度的下降变缓,质量变化率达到0.79%后,复合材料的弯曲强度下降了9.8%,弯曲强度的保持率为90.2%。这主要是复合材料的吸湿造成的,环境中的水分进入了碳纤维环氧树脂复合材料后,稀释了环氧树脂基体,大分子链之间的作用力减小,造成碳纤维环氧树脂复合材料的强度下降,水分进入到碳纤维环氧树脂复合材料的内部,使得环氧树脂基体与碳纤维之间由于吸湿膨胀程度的不同而发生界面脱粘的现象,这样就降低了碳纤维和环氧树脂基体之间的应力传递,导致碳纤维复合材料的弯曲强度下降。

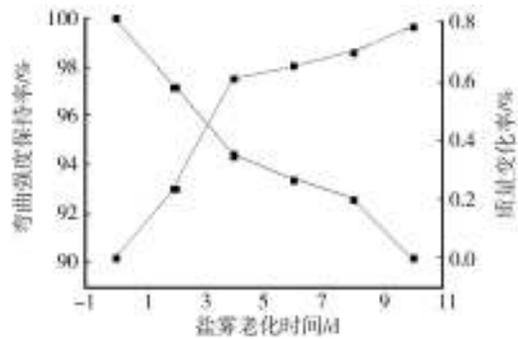


图4 碳纤维环氧树脂复合材料试样的弯曲强度保持率随盐雾老化试验时间变化的曲线

Fig. 4 Retention rate flexural strength of carbon fiber epoxy composite sample changes with salt spray test time

3 结论

1) 碳纤维环氧树脂复合材料试样的质量变化主要由复合材料的吸水引起,其次是盐雾在试样表面的沉积。

2) 碳纤维环氧树脂基复合材料的层间剪切强度和弯曲强度随盐雾老化试验时间的延长而下降,且在盐雾老化试验初期下降速度最快,6 d以后力学性能的下降低变得平缓,和质量变化率的变化一致。因此,复合材料的力学性能的下降低与复合材料的吸湿性有关,吸湿量达到一定程度后力学性能随试验

时间的变化不明显。

3) 在盐雾环境中,碳纤维环氧复合材料的碳纤维与环氧树脂基体的粘结情况随着盐雾老化试验时间的增加而逐渐变差。盐雾老化试验4 d后,碳纤维复合材料试样中碳纤维与环氧树脂基体的粘结情况较好;6 d后,试样中开始出现脱粘现象,环氧树脂基也有了明显的破裂;10 d后,试样中出现部分环氧树脂基体无法完全包裹碳纤维的情况。因此,通过盐雾老化试验可以在短期内初步获得复合材料的试验时间-力学性能的关系,为估算复合材料的日历寿命打好基础。

参考文献:

[1] 李晓骏,许凤和,陈新文. 先进聚合物基复合材料的热氧老化研究[J]. 材料工程,1999(12):19—22.

[2] 过梅丽,肇研,许凤和,等. 先进聚合物基复合材料的老化研究 I——热氧老化[J]. 航空学报,2000,21(4):62—65.

[3] MALVAR L J, JAMOND R M, HOFFARD T A, et al. GFRP Composites in Simulated Marine Environments [C]//2nd Inter-national Conference on Durability of FRP Composites for Construction. Montreal, Quebec, Canada, 2002:191—202.

[4] CACERES A, JAMOND R M, HOFFARD T A, et al. Salt-fog Accelerated Testing of Glass Fiber Reinforced Polymer Composites [R]. California: Naval Facilities Engineering Service Center, 2002.

[5] 航空航天材料咨询研究组. 航空航天材料咨询报告[M]. 北京:国防工业出版社,1999.

[6] 美国国家研究委员会. 90年代的材料科学与材料工程 [M]. 北京航空材料研究所航空信息中心,译.北京:航空工业出版社,1992.

[7] 梁志勇. 面向21世纪的美国复合材料产业及先进复合材料技术[C]//复合材料的现状与发展——第十一届全国复合材料学术会议论文集. 合肥:中国科学技术出版社, 2000.

[8] 陈华辉. 现代复合材料[M]. 北京:中国物资出版社,1998.

(上接第28页)

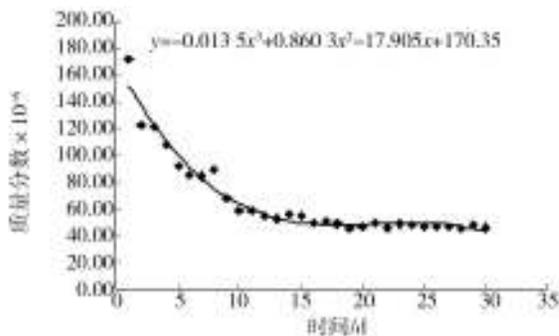


图6 50 °C恒温时甲醇质量分数随时间的变化及曲线回归
Fig. 6 Correlation between concentration of methanol and releasing time at 50 °C

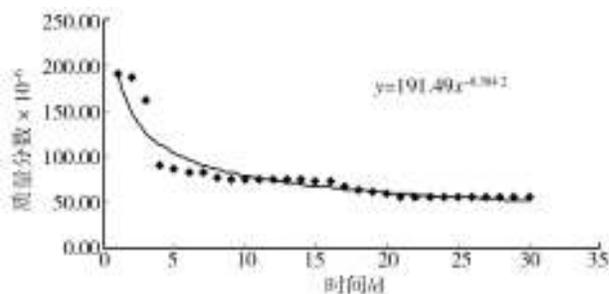


图7 65 °C恒温时甲醇质量分数随时间的变化及曲线回归
Fig. 7 Correlation between concentration of methanol and releasing time at 65 °C

下增长的形式是不同的,材料中甲醇的释放规律存在等效原则^[9],即在高温下短时间释放量与低温下长时间释放量等效,在50 °C时恒温烘烤3 d后甲醇的释放量相当于40 °C恒温烘烤15 d后甲醇的释放量。非金属材料分为干材料和湿材料,干材料的释放行为可以分为2种情况,第1种为表面释放,第2种为材料内部的传质和表面释放同时进行。干材料中挥发性有机物释放过程主要是分子扩散,酚醛塑料属于干材料,释放产物的释放曲线的规律性与材料的生产工艺和材料中该物质的质量分数有紧密的关系。探讨非金属材料挥发性有机物的释放规律有助于预知密闭环境中的污染状况,为环境控制和净化系统提供科学依据。

参考文献:

[1] 黄玉松. 1例急性甲醇中毒事故调查与职业防护[J]. 中国实用医药,2010,34(5):218—219.

[2] US EPA TO-14, Determination of Volatile Organic Compounds in Ambient Air using Specially Prepared Canisters with Subsequent Analysis by Gas Chromatography[S].

[3] 王为宗,陶永华,潘沪湘. 非金属材料在两种温度下乙醛脱气的数学规律[J]. 装备环境工程,2008,5(3):35—39.