

碳纤维增强树脂基复合材料模拟加速腐蚀方法的研究

Study of a Simulated and Accelerated Corrosion
Method for the Carbon/Epoxy Composite

栗晓飞, 张琦, 项民, 章文

(北京航空航天大学 材料科学与工程学院, 北京 100191)

LI Xiao-fei, ZHANG Qi, XIANG Min, ZHANG Wen

(School of Materials Science and Engineering,

Beihang University, Beijing 100191, China)

摘要: 对自然海洋大气环境下碳纤维/环氧树脂基复合材料的模拟加速腐蚀方法进行探索。根据已有的环境谱,初步设计实验室仿自然海洋大气环境的加速腐蚀方法,并对腐蚀前后的试样进行一系列力学性能测试及微观观察。结果表明:模拟日光、温度和湿度的共同作用会引起碳纤维/环氧树脂基复合材料表面及内部的腐蚀,并且破坏树脂基体与碳纤维之间的界面。与自然大气环境腐蚀结果的比较验证了实验室采用的实验方法对自然海洋大气环境的模拟性。

关键词: 碳纤维增强树脂基复合材料;模拟加速;腐蚀

中图分类号: TB332 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-4381(2011)02-0005-05

Abstract: A simulated and accelerated corrosion test method for the carbon/epoxy composite was investigated, based on the marine atmosphere. According to the local meteorological data, a primary simulated and accelerated corrosion method has been obtained. Through the corrosion test, the carbon/epoxy composite was destroyed extensively. In order to get further information, the mechanical test and micro-morphology observation (SEM) were carried out. The results show that the radiation, temperature and/or humidity could cause extensive corrosion to the surface and interior of the carbon/epoxy composite and make an attack to the interface between matrix and carbon fiber. By the comparison with the results of the natural environment corrosion, it is confirmed that the simulation of the corrosion test method is relatively good.

Key words: carbon/epoxy composite; simulation and acceleration; corrosion

碳纤维增强树脂基复合材料由于其出色的比强度与比刚度、优良的耐疲劳性以及灵活的可设计性等一系列优点,已成为众多领域特别是现代航空航天领域的主要结构材料之一。例如,新一代的隐形轰炸机“B-2”的碳纤维增强复合材料比例高达40%。尤其是在“B-2”的机身结构上,采用碳纤维增强复合材料使得机翼机身一体化成为现实^[1]。但是由于聚合物构件在热、湿、紫外光、盐雾与风沙等环境因素作用下会发生老化,影响复合材料的使用性能^[2~5],以致影响构件使用寿命。因此,对复合材料腐蚀失效行为的研究具有重要意义。

目前,碳纤维增强树脂基复合材料多被用于高温、高湿、高盐雾的腐蚀环境中所使用的构件,工业废气的污染,使构件的使用环境更加恶劣。碳纤维增强树脂基复合材料的腐蚀环境通常是指材料所遭到的介质、温

度、湿度、应力和时间等因素的联合作用及每种环境因素的强度、持续时间、发生频率以及它们的组合结果。

尽管目前对复合材料的腐蚀失效分析已做了很多工作^[6~8],但是国内外对于成熟的适合于评定复合材料腐蚀性能的实验室仿自然大气环境的加速腐蚀实验方法及对实验结果的评定方法鲜见报道。

对复合材料进行仿自然大气环境的腐蚀实验,为未来获取针对碳纤维环氧树脂基复合材料的实验室模拟加速腐蚀实验方法奠定基础。

1 实验

1.1 实验材料

实验材料为由3234/G827中温固化环氧炭布预浸料制成的单排复合材料层压件。

1.2 实验内容

复合材料的腐蚀老化与紫外线、温度、湿度、时间、腐蚀介质密切相关^[8]。本实验根据环境气象数据制定针对碳纤维/环氧树脂基复合材料的实验室模拟加速腐蚀实验方法,并利用此方法对材料进行模拟加速腐蚀实验。具体内容如下:

(1) 根据环境谱设计模拟加速腐蚀实验方法。

(2) 腐蚀实验

根据(1)的结果,对试样进行腐蚀实验。

(3) 试样吸湿增重率测试

用电子分析天平称取试样浸泡前后的重量,按下式计算试样的吸湿增重率:

$$R(t) = \frac{W_t - W_0}{W_0} \times 100\% \quad (1)$$

式中: $R(t)$ 为浸泡 t 小时的增重率, W_0 和 W_t 分别为试样的起始质量与浸泡 t 小时后的质量。

(4) 力学性能测试

测定腐蚀前后的试样进行动态力学性能,并依照 GB 3357—82 和 GB 2256—82 进行层间剪切与弯曲实验。

(5) 试样显微观察与分析

观察腐蚀前后试样表面及断面的微观结构。

2 模拟加速腐蚀实验方法的设计

在湿热环境中,复合材料的腐蚀最为显著^[1-7]。在本实验中,剔除了环境气象数据中温度低于 15°C 及 $\text{RH} < 70\%$ 的环境条件,选取三种对复合材料腐蚀影响显著的环境条件:日光照射、潮湿海洋大气和潮湿工业大气^[12]。计算得出三者作用的时间比例约为 $3:2:1$ 。

用氙灯光照来模拟自然环境中日光的影响,并且在光照时老化箱保持干燥。采用 5% NaCl 溶液来模拟潮湿海洋大气成分。根据厦门地区降水的化学组成^[9],采用含有 NH_4^+ 、 NO_3^- 和 SO_4^{2-} 离子的混合溶液来模拟工业大气成分。混合溶液成分的确定方法为:剔除 Cl^- ,选出其他环境因子中可能对复合材料腐蚀失效影响显著的酸根离子,求出其离子浓度比,然后根据这个比例确定所加试剂的种类及数量。最后确定所加试剂为: $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 、 NH_4NO_3 和 Na_2SO_4 ,其质量分数分别为:1.325%、1.005%和2.670%。

设计实验室模拟加速腐蚀的实验条件如下:

A 为氙灯光照 24h; B 为 5% NaCl 溶液浸泡 24h; C 为 1.325% $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ + 1.005% NH_4NO_3 + 2.670% Na_2SO_4 溶液浸泡 24h; 循环顺序为: AB-

ABAC, 时间共 30 天。

3 实验结果及分析

3.1 增重率-时间曲线

绘制实验室模拟加速腐蚀实验试样增重率随时间的变化曲线,如图 1 所示。

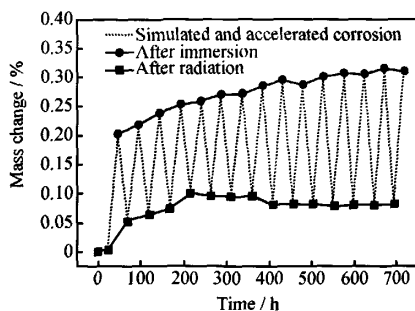


图 1 增重率-时间曲线

Fig. 1 The mass change rate with the test time

从图 1 可以看出,在浸泡过程中,水分子进入复合材料内部,试样增重。在随后进行的光照过程中,水分子从试样内部逸出,试样增重率下降。从两条曲线可以看出,在腐蚀实验中后期,氙灯照射增重率曲线的斜率逐渐变小,最后趋近于零,而吸湿增重率曲线继续保持原有的斜率,从而使得两曲线间距增大。这就表明,随着腐蚀时间的延长,每次光照去湿过程的去湿量(或每次浸泡过程的吸湿量)逐渐增大,即,水分子进出试样变得更加容易。其原因在于:试样表面树脂龟裂逐渐加重,使得水分子更易进出试样。

图 2~5 示出模拟加速腐蚀前后复合材料试样截面(原位观察)及表面的形貌。

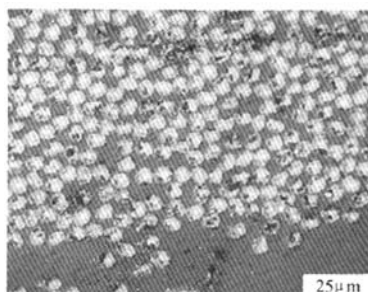


图 2 试样原始截面图

Fig. 2 Cross section of the blank specimen

从图 2~5 可以看出,经过模拟加速腐蚀实验,试样截面及表面均发生严重腐蚀。表面树脂发生龟裂并

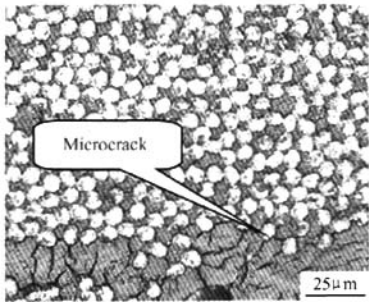


图 3 模拟加速腐蚀 30d 试样截面图
Fig. 3 Cross section of the specimen after 30d of the simulated and accelerated corrosion



图 4 试样原始表面形貌
Fig. 4 Surface of the blank specimen

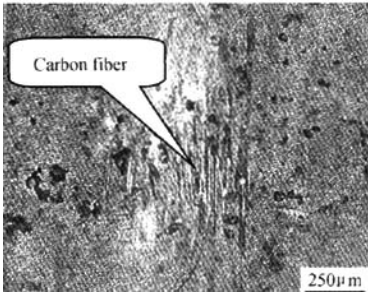


图 5 模拟加速腐蚀 30d 试样表面形貌
Fig. 5 Surface of the specimen after 30d of the simulated and accelerated corrosion

脱落,致使纤维裸露。截面处树脂发生严重龟裂,在树脂与纤维界面处产生裂纹。这些破坏均为水分子进入复合材料内部提供了便利的途径。

3.2 力学性能测试及断口形貌分析

对腐蚀前后的试样进行静态力学性能(弯曲强度和层间剪切强度)测试及动态力学性能(玻璃化转变温度)测试。表 1 示出复合材料试样弯曲强度及层间剪切强度的测试结果。

表 1 试样的弯曲强度及层间剪切强度

Table 1 Bending strength and interlaminar shear strength of the specimens

State of sample	Bending strength/MPa	Interlaminar shear strength/MPa
Before corrosion	1205.16	76.00
After corrosion	1187.87	71.37

Note: The data in the table are average values of x samples. ($x=5$ in bending strength measurement; $x=10$ in interlaminar shear strength measurement)

由表 1 可以看出,模拟加速腐蚀实验使复合材料弯曲和层间剪切强度均有所下降,并且层间剪切强度的下降幅度(6.1%)大于弯曲强度的下降幅度(1.4%)。其原因在于:弯曲强度反映了材料的整体性能,弯曲试样的断口通常为拉伸断裂形貌,其中纤维起主导作用。由于碳纤维的稳定性极强,在模拟加速腐蚀实验中基本不发生变化,所以对于弯曲试样而言,虽然界面有一定程度的破坏,并且树脂基体也发生了龟裂,但是材料的弯曲强度变化幅度很小。而层间剪切强度是由树脂基体本身以及纤维与基体之间的界面共同主导的力学性能,因此层间剪切强度下降幅度较弯曲强度更大。

图 6 和图 7 分别示出腐蚀前后的层间剪切和弯曲试样的断口形貌的 SEM 图。

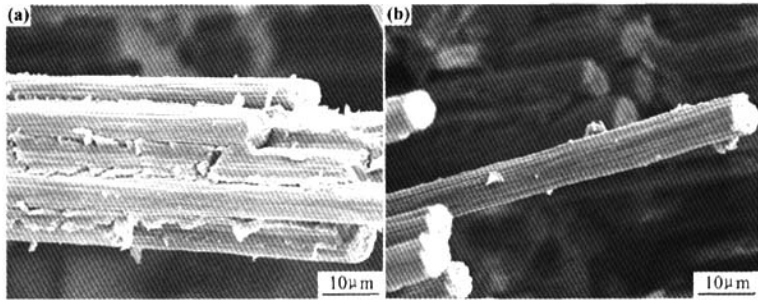


图 6 腐蚀前(a),后(b)层间剪切试样的断口形貌
Fig. 6 Interlaminar shear fracture morphology of the blank (a), after corrosion (b) specimen

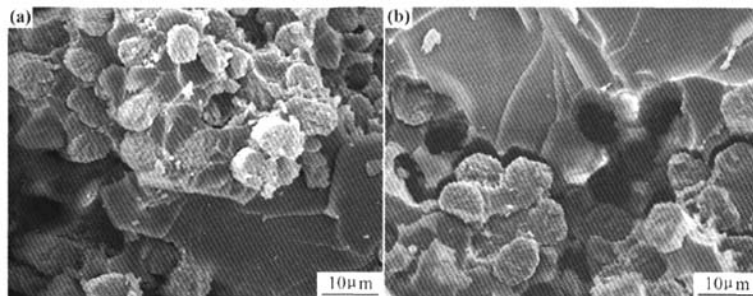


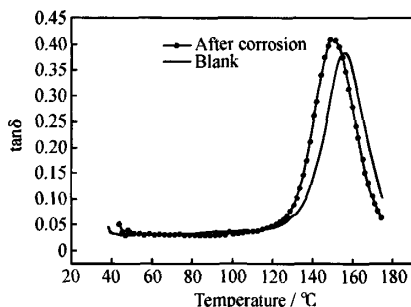
图 7 腐蚀前(a),后(b)弯曲试样的断口形貌

Fig. 7 Bending fracture morphology of the blank (a), after corrosion (b) specimen

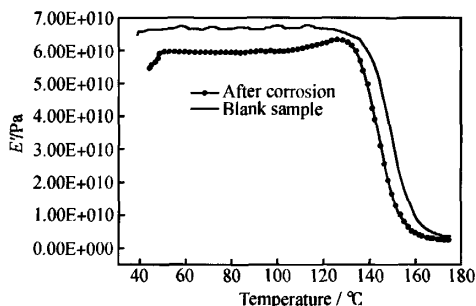
图 6(a)和图 6(b)示出了腐蚀前后的层间剪切试样的断口形貌。由图 6(a)可见,未腐蚀试样发生断裂时,纤维一起成束拔出,而且拔出的纤维上附有较多的树脂,说明基体/纤维界面结合良好。由图 6(b)可见,腐蚀后的试样发生断裂时,纤维被单根拔出,并且拔出的纤维上只有少量树脂,说明基体/纤维界面遭到了一定程度的破坏。

图 7(a)和图 7(b)示出了腐蚀前后的弯曲试样的断口形貌。由图 7(a)可以看出,断面较为完整,基体/纤维的界面结合良好,未见有纤维的拔出。由图 7(b)可以看出,纤维与树脂之间发生破坏,产生裂纹,并且从图中树脂基体上残留的孔洞可以推断,纤维被从树脂基体中拔出,说明基体/纤维的界面受到破坏。

图 8 示出腐蚀前后复合材料试样的玻璃化转变温度(T_g)的变化。损耗角正切 $\tan\delta$ 曲线峰值位置所对应的温度为玻璃化转变温度 T_g 。图 9 示出试样的储能模量(E')-温度曲线。

图 8 复合材料腐蚀前后的 $\tan\delta$ 曲线Fig. 8 Variation of $\tan\delta$ of the specimens with temperature by corrosion

由图 8 可知,经过模拟加速腐蚀实验,试样的 T_g 从 155.6°C 下降至 149.4°C。这主要由腐蚀环境中水分子和紫外线等因子引起。水分子对复合材料的 T_g 的影响较为显著。当水分子渗入复合材料树脂基体

图 9 复合材料腐蚀前后的 E' 曲线Fig. 9 Variation of E' of the specimens with temperature by corrosion

内部时,高分子链间距增大,链段的运动变得更加容易,使材料的 T_g 降低。复合材料的界面性质在内耗曲线上也会得到体现。如果复合材料的界面粘接不好,会产生摩擦,从而造成内耗的增加,体现在动态力学性能曲线上就是内耗峰高度增加^[10]。试样腐蚀之后的内耗峰有所增加,说明界面已经受到一定程度的破坏。

氙灯照射对玻璃化转变温度的影响过程比较复杂。在紫外光的照射下,复合材料表面的环氧树脂层可能会由于光氧化作用发生反应,产生分子链的断裂以及分子链的重新交联,这可能会影响到环氧基体中链段间作用力,改变链段运动的难易程度,从而影响玻璃化转变温度的高低。但是光照只能破坏试样表层的树脂,而 T_g 反映的是材料的整体性能,因此短时间的照射可能对 T_g 的影响不大。

由图 9 可见,腐蚀后,试样的储能模量有所下降(约为 5GPa)。复合材料的模量主要与物理老化和交联密度有关。室温模量一般反映物理老化的结果,而高温模量则取决于交联密度,而交联密度的变化多与后固化有关^[11]。试样的室温模量和高温模量均下降,说明腐蚀已经降低了材料的交联密度。

4 与自然大气环境腐蚀的对比

实验室模拟加速腐蚀实验旨在真实、快速地获取与自然大气腐蚀基本相似(甚至完全相同)腐蚀现象及结果。因此,需要将实验室模拟加速腐蚀结果与自然大气腐蚀结果进行比较,以验证其模拟性。

图 10 和图 11 分别示出了自然大气环境腐蚀 2 年的试样表面形貌和层间剪切的断口形貌。

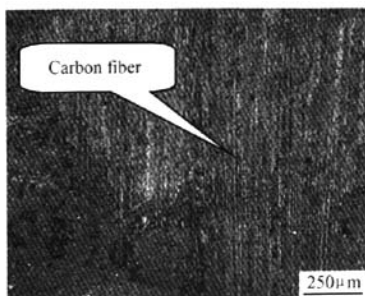


图 10 自然大气腐蚀 2 年的试样表面形貌

Fig. 10 Surface of the specimen which was exposed in the natural environment for 2 years

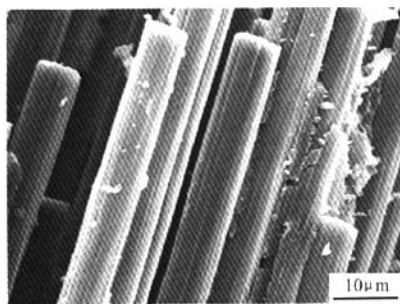


图 11 外场暴晒 2 年的试样的层间剪切断口形貌

Fig. 11 Interlaminar shear fracture morphology of the specimen which was exposed in the natural environment for 2 years

将图 10 和图 11 分别与图 5 和图 6(b)进行对比,可以看出,经过模拟加速腐蚀 30 天的试样表面形貌与外场暴晒 2 年的试样表面形貌相似,表面层树脂基体有脱落现象,露出树脂基体下面的纤维。层间剪切的断口形貌也非常相似,纤维上残留了少量的树脂基体,并且多数为单根拔出状态,说明与实验室模拟加速腐蚀的机理相同,自然大气环境腐蚀也会对树脂基体与纤维的界面产生一定程度的破坏。

通过上述比较可以看出,实验室模拟加速腐蚀与自然大气环境腐蚀具有相同的腐蚀机理和相似的腐蚀现象,从而证明了本实验室模拟加速腐蚀实验方法具有较好的模拟性。

5 结论

(1)经过模拟加速腐蚀,试样表面树脂龟裂,在树脂内部及树脂与纤维的界面处产生裂纹,为水分子及其他腐蚀介质进入复合材料内部提供了通道。

(2)模拟加速腐蚀使复合材料的力学性能下降,其主要原因为树脂基体与纤维的界面的破坏。

(3)实验室模拟加速腐蚀与自然大气环境腐蚀具有相同的腐蚀机理和相似的腐蚀现象,表明该方法对自然海洋大气环境有较好的模拟性。

参考文献

- [1] 屈乃琴. 先进复合材料的研究现状与应用[J]. 纤维复合材料, 1995, (1): 44—54.
- [2] FRIEDICH K. Fractographic analysis of polymer composites. In Application of Fracture Mechanics to Composite Materials[M]. Amsterdam; Elsevier Science Publishers, 1989. 425—487.
- [3] KAUSHAL S, TANKALA K, RAO R, et al. Some hygrothermal effects on the mechanical behavior and fractography of glass-epoxy composites with modified interface [J]. Journal of Materials Science, 1991, 26: 6293—6299.
- [4] HAQUE A, MAHMOOD S, WALKER L, et al. Moisture and temperature induced degradation in tensile properties of Kevlar-graphite/epoxy hybrid composites [J]. Journal of Reinforced Plastics and Composites, 1991, 10: 132—145.
- [5] BULLIONS T A, MCGRATH J E, LOOS A C. Development of a two-stage, dual-arrhenius rheology model for a high-performance phenylethynyl-terminated poly(etherimide) [J]. Polymer Engineering and Science, 2002, 42 (11): 2182—2192.
- [6] ARVANITOPOULOS C D, KOENIG J L. Infrared spectral imaging of the interphase of epoxy-glass fiber-reinforced composites under wet conditions [J]. Applied Spectroscopy, 1996, 50(1): 11—18.
- [7] SELZER R, FRIEDRICH K. Mechanical properties and failure behaviour of carbon fibre-reinforced polymer composites under the influence of moisture [J]. Composites part A: Applied Science and Manufacturing, 1997, 28(01): 595—604.
- [8] GB/T 14522—93, 机械工业产品用塑料、涂料、橡胶材料人工气候加速实验方法[S].
- [9] 欧寿铭, 潘荔卿, 庄马展, 等. 厦门地区酸沉降现状研究[J]. 环境科学研究, 1996, 9(5): 51—56.
- [10] 过梅丽. 高聚物与复合材料的动态力学热分析[M]. 北京: 化学工业出版社, 2002.
- [11] 过梅丽, 肇研. 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(C00): 62—65.
- [12] 栗晓飞, 张琦, 傅耘. 依托特定地域气象资料编制环境谱的尝试[J]. 环境工程, 2006, 3(3): 63—66.

收稿日期: 2009-05-26; 修订日期: 2010-01-30

作者简介: 栗晓飞(1977—), 男, 博士研究生, 主要研究方向为碳纤维/环氧树脂基复合材料自然海洋大气环境腐蚀行为及机理的研究、碳纤维/环氧树脂基复合材料模拟加速腐蚀方法的研究, 联系地址: 北京航空航天大学材料科学与工程学院(100191), E-mail: jackyone@163.com