

# 碳纤维复合材料孔隙率及其检测方法

李建国

(哈尔滨玻璃钢研究院, 哈尔滨 150036)

**摘要** 本文分析了碳纤维复合材料孔隙形成的原因, 指出孔隙的定量指标孔隙率及其两种定义方法即面积孔隙率和体积孔隙率, 分别阐述了孔隙对碳纤维复合材料剪切性能和弯曲性能的影响程度, 同时介绍了密度测量法、吸水测量法、显微照相法三种破坏性检测法和射线检测法、超声衰减法、导波法、超声声阻抗法、极角背反射法五种无损检测法, 简述两类孔隙率的检测方法的基本原理, 并对两类方法进行了比较分析。

**关键词** 孔隙率; 碳纤维复合材料; 破坏性检测; 无损检测; 密度测量法; 吸水测量法; 显微照相法; 射线检测法

## Carbon Fiber Composite Voids and Testing Methods

LI Jianguo

(Harbin FRP Institute, Harbin 150036, China)

**ABSTRACT** In this paper, the formation reasons for the carbon fiber composite voids were analyzed. the definitions of area and volume porosity for quantitative porosity and porosity were referred. The effects void on the shear and flexural properties of carbon composites were summarized. At the same time it is introduced that the density measurement, the drink measurement, micrography measurement three of kinds destructive test and radial measurement, ultrasonic attenuation measurement, the guided wave measurement, the ultra sound impedance measurement, polar Angle back reflection measurement five kinds of nondestructive test, this paper describes the two kinds of porosity of the basic principle of detection method, and the two kinds of methods are analyzed comparably.

**KEYWORDS** void content; carbon - fiber reinforced composite; destructive evaluation; non destructive evaluation; density measurement; drink measurement; micrography measurement; radial measurement

## 1 引言

碳纤维复合材料是指把碳纤维作为增强相, 与基体材料合理地进行复合而制得的一种材料。其主要优点在于材料的轻质高强和轻质高模的特性, 这种特性通常用比强度和比刚度来表示的。比强度是强度与密度的比值, 比刚度是弹性模量与密度的比值。这两个比值越大可以说明材料特性越优良。例如碳纤维环氧树脂复合材料在比强度、比刚度方面明显的优于传统的航空材料铝合金、钛合金, 成为航空工业的新宠。碳纤维复合材料的优良特性使其在航空、航天等领域得到了广泛的应用。

碳纤维复合材料尽管有许多优良的特性, 然而保证材料质量, 检测材料缺陷, 是其得以正确、安全应用的前提。碳纤维复合材料的缺陷种类有很多, 孔隙是复合材料中最为常见、最为重要的缺陷之一。

## 2 孔隙形成原因及其及孔隙率的定义

### 2.1 孔隙形成原因

完全无孔隙的复合材料是没有的。在生产过程中, 碳纤维复合材料中的孔隙有两种基本类型: 第一是沿纤维方向形成的孔隙, 呈圆形或被拉成与纤维平行的椭圆形; 孔隙的直径与纤维的间距有关系, 典型的范围为 5 ~ 20 $\mu\text{m}$ ; 第二是沿层间以及树脂富集区内凹坑处形成的形状较为规则的孔隙。一般情况, 产生孔隙有两个主要原因: 第一, 在生产过程中纤维未被树脂完全浸润透, 造成空气滞留在材料内部, 特别是对纤维排列密集和树脂粘度大的材料系统, 更容易形成孔隙。第二, 树脂在固化过程中产生挥发物, 由于挥发物挥发而在复合材料中形成了孔隙。这些挥发物可能是残余的溶剂、化学反应的产物或者是树脂中低分子量成分。孔隙含量的多少和分布情况取决于碳纤维的体积含量和碳纤维的分布状况、环氧树脂的性能以及生产过程中如温度、压

力、时间等工艺条件<sup>[1]</sup>。

## 2.2 孔隙率的定义

评价孔隙含量的定量指标是孔隙率。孔隙率有两种定义方法,即面积孔隙率和体积孔隙率。面积孔隙率是指单位面积所含孔隙的面积百分比,体积孔隙率是指单位体积所含孔隙的体积百分比,具体应根据工程实践中的检测技术而有所不同。通常指的孔隙率为体积孔隙率。根据统计学原理,在某一体积内,当面积孔隙率统计的次数达到一定数量后,所有面积孔隙率之和的平均值可近似为体积孔隙率<sup>[2]</sup>。

## 3 孔隙率对复合材料性能的影响

孔隙率对碳纤维复合材料性能的影响主要体现在对复合材料层间剪切性能和弯曲性能的影响。

### 3.1 孔隙率对层间剪切性能的影响

研究表明<sup>[3]</sup>,每含1%的孔隙率,复合材料的层间剪切性能下降5%至15%不等,直到孔隙率达到4%时,这种规律基本保持不变。刘志真等<sup>[4]</sup>通过试验得出复合材料孔隙率与层间剪切性能的关系,当孔隙率小于0.75%时,剪切强度都在76MPa左右,孔隙率对剪切强度的影响不大,当孔隙率大于1.5%时,剪切强度迅速下降,只有60%的保持率。刘玲等<sup>[5]</sup>在研究聚合物基复合材料中孔隙率及层间剪切性能的关系时得到这样结果,当孔隙率较低时(尤其低于4%时),剪切强度随孔隙率增大而下降得比较快,当孔隙率大于5%以后,强度损失已经过大,并随孔隙率的增大下降得比较缓慢或稳定。孔隙率从0%增大到1%时,强度下降约9%,当孔隙率增大到4%时,强度已经下降了32%。孔隙率在0~4%,每增加1%,剪切强度平均下降约8%,基本成线性关系。

### 3.2 孔隙率对弯曲性能的影响

刘志真等<sup>[4]</sup>在研究孔隙率对聚酰亚胺复合材料力学性能影响时,得出的孔隙率与弯曲性能的关系。随着孔隙率的增加,弯曲强度逐渐下降,在孔隙率小于1%时,弯曲性能相差不大,弯曲强度的保持率为90%左右,当孔隙率大于3%时,弯曲强度的下降趋势趋于平缓,弯曲强度保持率大约只有75%。当孔隙率超过一定的数值时,复合材料就会由于强度的急剧下降而失效。另外,复合材料的其它性能

如纵、横向拉伸强度、弯曲强度、模量、抗压强度、疲劳极限等均受到孔隙率的影响。

### 3.3 孔隙的形态对复合材料力学性能的影响

多数研究者在研究孔隙问题时都只是考虑孔隙率,这种方法虽然简单,但却忽略了孔隙的形状、尺寸和分布对复合材料力学性能的影响。近年来,孔隙的形状、尺寸等越来越受到人们的重视 Wisnon、Reynolds 和 Gwilliam 通过在单向碳纤维复合材料内放置 PTFE 研究了孔隙的形状、尺寸和分布对其力学性能的影响,研究发现,当孔隙的纵横比从1增加到4时,复合材料的层间剪切强度降低了20%<sup>[6]</sup>。复合材料在制造过程中容易产生的缺陷可以分为宏观缺陷和微观缺陷两大类。就微观孔隙缺陷而言,其显著的特点是缺陷细微,甚至小到微米级,分布在树脂或树脂/纤维界面之间,呈明显体积分布。不仅宏观缺陷的存在影响复合材料的性能,微观缺陷的存在也会直接影响复合材料力学性能和可靠性。如孔隙,对于动态的力学性能来说就是一个应力集中点,在反复载荷下会成为一个疲劳源,对于静态的力学性能来说,孔隙会造成材料内部疏松并使力学性能下降。

## 4 孔隙率的检测方法

鉴于孔隙是评价复合材料的重要指标,因此人们对孔隙率的检测总结了大量的测量方法,总体来说复合材料孔隙率的检测方法分为两类:破坏性检测法和无损检测法。破坏性检测法主要包括密度测量法、吸水法、显微照相法、酸溶解法;无损检测法包括超声波检测法、射线检测法、热红外成像方法等,现就其中几个比较常用的方法进行介绍。

### 4.1 密度测量法

首先通过实验,测出碳纤维的密度、组分树脂的密度、复合材料的密度以及复合材料中的树脂质量分数(含量),再由公式(1)可求得孔隙率。

$$V_v = 100 - \rho_m (w_r / \rho_r + w_s / \rho_s) \quad (1)$$

式中:  $V_v$ ——复合材料孔隙率;

$\rho_m$ ——复合材料密度;

$w_r$ ——树脂质量分数;

$w_s$ ——碳纤维质量分数;

$\rho_r$ ——树脂密度;

$\rho_s$ ——碳纤维密度。

由公式(1)可知,该法得到的孔隙率是所测材料的体积孔隙率,此方法的前提条件是树脂浇铸体必须没有气泡,并且测定浇铸体密度时固化温度、时间、压力等参数应与复合材料一致。这种方法测得的孔隙率数值的精确度较低,一般为 $\pm 0.5\%$ ,这限制了低孔隙率情况下的应用。该法相对来说操作简单,容易实现,不需要太复杂仪器,因而得到广泛应用;缺点是无法得知孔隙尺寸、形状和分布,且一般精度不是很高,可以与其它方法配合使用。

#### 4.2 吸水测量法

本方法需要通过试验测得组分树脂、复合材料在水中 300h 后吸收水的质量以及复合材料中树脂质量含量,由公式(2)可求得体积孔隙率为:

$$V_v = (w_c - w_r) / (\rho_w v_c)$$

式中:  $V_v$ ——复合材料孔隙率;

$w_c$ ——复合材料吸水量;

$w_r$ ——树脂吸水量;

$\rho_w$ ——水密度;

$v_c$ ——复合材料体积。

该方法得到的孔隙率也是复合材料的体积孔隙率,由于其它缺陷如裂纹、分层等的存在对计算结果的影响,该方法检测精度与密度测量法差不多,但是操作过程更为繁琐、耗时,故其应用效果不及密度法广泛。

#### 4.3 显微照相法

该方法是一种常用的对孔隙率做定量分析的方法。使用前先在所测试件上选取几个截面,并进行抛光处理,然后放在配有一定数量方格参考物的显微镜下观察试件的抛光截面,最后对落在方格交叉点上的孔隙进行计数。如图 1 所示,得到面积孔隙率公式(3):

$$S = N_v / N_T \quad (3)$$

式中:  $N_v$ ——为落在方格交叉点上孔隙点数;

$N_T$ ——显微镜下所有方格交叉点数。

采用这种方法可以看出孔隙的种类、形状、大小及分布。是目前孔隙率检测方法中精度最高的,但由于其检测的是局部截面的孔隙率,只能按统计方法来求出试件整体的孔隙率,因此要获得高的精确度,必须对大量截面进行检测。因此其精度只比其它方法相对来说略高一些。

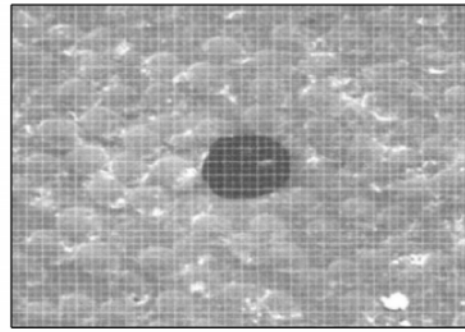


图 1 显微镜下孔隙图

#### 4.4 射线检测法

该方法原理是利用 X 射线、V 射线将缺陷图像拍成照片,或用闪烁计数管等放射线探测器计量穿透的射线。射线检测法可用来检测复合材料中的夹杂、裂纹、孔洞。对于孔隙这类自然缺陷,大于 0.1mm 的才有可能检验出来,在检测孔隙率方面因而不如超声方法灵敏,且对人身安全有影响<sup>[7]</sup>。

#### 4.5 超声检测法

超声检测方法是一种尤为重要和有效的复合材料孔隙率检测方法,复合材料孔隙率的无损评定方法有超声衰减法、超声声阻抗法、导波法、极角背反射法等。

##### 4.5.1 超声衰减法

超声衰减法是目前孔隙率检测中应用最多的超声检测方法,利用超声衰减相对频率变化的斜率与孔隙体积百分率之间的关系建立数学模型,进而评价孔隙,也可测量超声波通过复合材料后的衰减量来计算孔隙面积与声束面积之比来评价孔隙。无论哪种方法其原理都是借助超声衰减建立与孔隙率变化对应关系,但这里需注意产生衰减的其它干扰因素,如其它缺陷产生的超声波能量损失等。通过测定超声衰减来间接评定复合材料的孔隙率,进而评定复合材料的质量。这是目前用于碳纤维复合材料的最常用的无损检测技术。

##### 4.5.2 导波法

对于复杂的构件,由于结构表面形状的复杂性,以上讲述的传统超声波测量方法不再有效。而导波由于衰减量低,与厚度无关,可以用来处理复杂外形构件的孔隙率检测问题。采用导波里的表面波可对次表面的孔隙率进行测量<sup>[8]</sup>。

#### 4.5.3 极角背反射法

科学家们做了很多工作研究背反射与孔隙率的关系,验证说明超声波背反射对纤维增强复合材料中的孔隙率比较敏感。

J. Qu 和 J. D. Achenbach<sup>[9]</sup>对多重纤维增强材料中的孔隙率与背反射的关系进行了研究。在一定的理论模型基础上,研究说明,孔隙率越高,背反射越高。在复合材料方位角为  $45^\circ$  的倍数时,信号的背反射幅度对数值有很陡的变化,如图 2 所示。

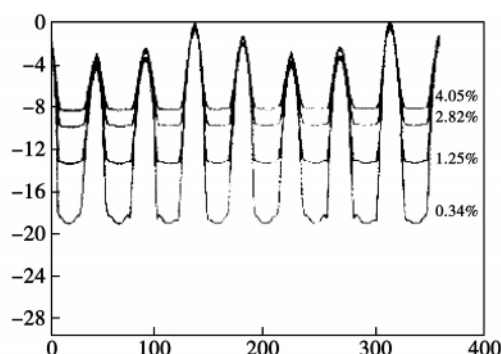


图2 不同孔隙率时背反射幅度对数值的理论值

Roberts<sup>[10]</sup>等人在前人研究的基础上,又把极角背反射检测孔隙率的方法推广到多方向纤维增强叠层复合材料的孔隙率检测中。通过各方位角的背反射扫描得出结论在较大极角和较低频率的条件下,孔隙率的分辨率情况最好。

#### 4.5.4 超声声阻抗法

当声波垂直入射到平面界面上时,对声压分布起主要作用的是界面两侧材料的声阻抗,所以声阻抗也是超声无损表征材料性质的重要参量之一。声阻抗在数值上等于试样密度与声速的乘积,而孔隙的出现会改变试样的密度和声速,进而改变材料的声阻抗,因此孔隙率与声阻抗存在着对应关系。另外,声阻抗可以综合反映介质密度和声速的变化,相对于声速,声阻抗与材料结构特点之间的相关性较大。因此,考察试样声阻抗与孔隙率之间的关系比单独考察声速更合理<sup>[11]</sup>。

## 5 结语

由于孔隙的存在在复合材料中的不可避免性,以及它对复合材料力学性能的重大影响,因此孔隙的检测方法及方法的准确度就显得及其重要。破坏

性检测方法由于在检测后试件均已遭破坏,所以被检测制品无法再使用。而在实际应用中,由于对每一种工艺的产品,在复合材料的内部结构中不可能完全一样,因此在孔隙率检测方面只采用破坏性的方法是不经济的,多数时候也是不可能的。无论从经济性还是实用性角度考虑,

都要求能在不损坏工件的条件下对复合材料制件进行无损检测,分辨出合格品和不合格品。因而孔隙率的无损检测技术也越来越受到人们的重视和广泛的应用。航空、航天和核工业等高新技术的发展,对安全性和可靠性的要求越来越高。实际上,没有一种无损检测方法可以检测各种复合材料的所有缺陷,在实际应用中,应选用几种不同的方法互相补充,以尽可能多地检测出复合材料中的各类缺陷。

## 参 考 文 献

- [1] 罗明. 碳纤维增强树脂基复合材料孔隙率超声无损检测[D]. 大连: 大连理工大学硕士学位论文, 2007.
- [2] 游红武. 碳纤维复合材料孔隙率超声检测和角度调整步进电机驱动电源研制[D]. 杭州: 浙江大学硕士学位论文, 1993.
- [3] Ghiorse SR. Effect of void content on the mechanical properties carbon/epoxy laminates[J]. SAMPE, 1993(9): 54-59.
- [4] 刘志真, 李宏运, 益小苏. 孔隙率对聚酞亚胺复合材料力学性能的影响[J]. 材料工程, 2005(9): 57-58.
- [5] 刘玲, 张博明, 王殿富, 等. 聚合物基复合材料中孔隙率及层间剪切性能的实验表征[J]. 航空材料学报, 2006, 26(4): 115-118.
- [6] 朱红艳, 李地红, 张东兴, 等. 碳/环氧复合材料层压板孔隙的形态研究[J]. 材料科学与工艺, 2010, 18(5): 657-661.
- [7] 宋立军. 复合材料孔隙率检测方法及其实现技术的研究[D]. 杭州: 浙江大学硕士学位论文, 2005.
- [8] 何方成. 复合材料孔隙率的超声检测方法探讨[J]. 材料工程, 2009(增刊1): 57-60.
- [9] Qu J, Achenbach JD. Backscatter from Porosity in Cross-Ply Composites[J]. QNDE, 1988(7B): 1047-1052.
- [10] Ronald A. Roberts, Characterization of Porosity in Continuous Fiber-Reinforced Composites with Ultrasonic Backscatter[J]. QNDE, 1988(7B): 1053-1062.
- [11] 林莉, 罗明, 郭广平, 等. 碳纤维复合材料孔隙率超声声阻抗法检测[J]. 复合材料学报, 2009, 26(3): 105-110.

(收稿日期: 2012-07-10)