

# 预混料吸湿对复合材料内部质量的影响

操亚平 程茶园 李然 李寅 冯志海

(航天材料及工艺研究所, 北京 100076)

**文 摘** 在RH85%的环境下,将高硅氧/酚醛预混料吸湿24 h后压制成复合材料,对试样进行无损检测和力学性能分析。结果表明:预混料吸湿后其复合材料内部存在大量缺陷,其中Ⅱ类区面积37.4%,Ⅲ类区面积49.8%;力学性能下降幅度较大,拉伸强度、压缩强度、冲压剪切强度分别下降了55%、60%、15%,但弯曲强度变化较小。分析表明:预混料吸湿的水分一部分在树脂固化时,成为气孔,形成Ⅱ类区;另一部分进入纤维,削弱树脂和纤维界面间的粘接力,严重时出现脱粘,形成Ⅲ类区,降低材料力学性能。

**关键词** 复合材料,预混料,湿度,内部缺陷

中图分类号:TB33

DOI:10.12044/j.issn.1007-2330.2020.03.018

## Effect of Moisture Absorbed Pre-mixture on Internal Quality of Composite Material

CAO Yaping CHENG Chayuan LI Ran LI Yin FENG Zhihai

(Aerospace Research Institute of Materials & Processing Technology, Beijing 100076)

**Abstract** By exposing high silica/phenolic premix at a relative humidity (RH) of 85% for 24 h, the composite was prepared by hot pressing the premix, and then it was evaluated by non-destructive testing and mechanical property measurement. Experimental results show that there are a large amount of internal defect in composite materials, including 37.4% Class II region and 49.8% Class III region. In addition, mechanical properties of the composite decrease dramatically, showing 55% decrease in tensile strength, 60% decrease in compressive strength and 15% decrease in shear strength. The formation of the internal defects can be mainly ascribe to two aspects: (1) The volatilization of part of water absorption in the premix forms pores in the composite during the curing process, forming Class II region; (2) The rest water absorption by fiber weakens the interfacial adhesion between fiber and resin matrix and causes the debonding of the interface in serious conditions, resulting in the formation of the Class III region. These reasons lead to decreased mechanical properties of composite.

**Key words** Composite material, Pre-mixture, Moisture, Internal defects

### 0 引言

高硅氧/酚醛短纤维是一类常见的防隔热复合材料,它由高硅氧/酚醛预混料压制而成。预混料在贮存和使用过程中不可避免的要受到湿度的影响,预混料中酚醛树脂和高硅氧纤维吸湿后,在固化过程中容易在复合材料中形成气孔,削弱树脂和纤维界面,降低纤维的承载能力,进而影响制品的内部质量。国内外对树脂基复合材料在使用过程中受环境因素的影响研究较多<sup>[1-5]</sup>,有关吸湿对预混料中树脂和纤维的影响也同样重要<sup>[6]</sup>,但这方面研究较少。本文对高硅氧/酚醛预混料进行吸湿实验,并压制试样板。对试样板进行无损探伤,表征其内部缺陷;通过拉伸试验、弯曲试验、孔隙率测试及SEM分析内部缺陷产生机理及其对制品性能

的影响,拟为预混料在湿热天气下贮存及使用提供一定的依据,避免制品因此出现性能降低甚至批次性报废现象。

### 1 实验

#### 1.1 材料

短切高硅氧玻璃纤维, SiO<sub>2</sub>质量分数≥96%(纤维长度36 mm),陕西华特玻璃纤维有限责任公司;镁酚醛树脂,河北高碑店铜山化工厂;工业酒精。

#### 1.2 设备

HTF399电热鼓风干燥箱,重庆颀源环境试验设备有限公司;SDH101P可编程恒温恒湿箱,重庆颀源环境试验设备有限公司;YT32-100A四柱液压机,天津锻压机床厂;INSTRON 8032动态材料试验机,英国INSTRON

收稿日期:2020-02-10

第一作者简介:操亚平,1974年出生,高级工程师,主要从事复合材料的成型及工艺研究工作。E-mail:caoyaping2014@sina.com

公司;Quanta 650 FEG 扫描电镜,美国 FEI 公司。

### 1.3 材料制备

高硅氧/酚醛复合材料制作主要包括以下四个步骤:首先将短切高硅氧玻璃纤维烘干去水分;其次是加入镁酚醛树脂,烘干制成预混料;再将烘干的预混料在恒湿箱中存放 24 h;最后将预混料放入模具,用压机模压成型复合材料。

### 1.4 预混料吸湿处理及测试分析

#### 1.4.1 吸湿处理及测试分析

设置恒温恒湿箱温度 30 ℃、湿度 85%,将预混料装入敞口容器,放置于恒温恒湿箱 24 h。截取时间点为吸湿 20、40、60、80、100、120 min,每个时间节点后称重,测三个试样取平均值。计算  $t$  时吸湿率  $M_t$ :

$$M_t = (W_t - W_0) / W_0 \times 100\% \quad (1)$$

式中,  $W_t$  为试样  $t$  时吸湿后的质量,  $W_0$  为试样初始质量。

#### 1.4.2 内部质量检测分析

制品的内部质量检测按照 GJB 1038. 1A—2014 执行。规定超声时穿透信号明显下降,被检制品内部存在密集气孔、疏松、纤维皱褶、富树脂或贫树脂的缺陷为 II 类区;规定超声穿透信号严重下降或消失,被检制品内部存在分层、严重密集气孔、严重疏松、严重富树脂或严重贫树脂的缺陷为 III 类区。

#### 1.4.3 力学性能测试分析

复合材料的力学性能在动态材料试验机上测试。拉伸强度根据 GB/T1447—2005 测试;弯曲强度根据 GB/T 9341—2000 测试;压缩强度根据 GB/T1448—2005 测试;冲剪剪切强度根据 GB/T15598—1995 测试。

#### 1.4.4 SEM 观察分析

用 Quanta 650 FEG 扫描电镜,对试样表面喷金处理后进行 SEM 观察分析。

## 2 结果与讨论

### 2.1 吸湿行为分析

预浸料吸湿行为曲线如图 1 所示。

从图 1 可见,在高湿状态下,最初 60 min 为预混料快速吸湿阶段,其后吸湿曲线变得平缓。这与预混料

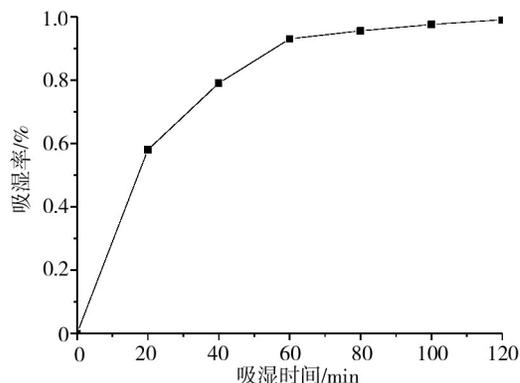


图 1 预混料吸湿曲线

Fig. 1 Moisture curve of pre-mix

处于蓬松状态有关,包裹在纤维上的酚醛树脂最先吸湿,之后纤维吸湿,后者吸湿速率较小。按公式(1)计算得到预混料的吸湿率为 1.05%。

### 2.2 缺陷区域分析

预混料吸湿后其复合材料超声扫描结果见图 2。其中 II 类区(灰色区域)面积 37.4%, III 类区(深黑色区域)面积 49.8%,无内部质量缺陷区域(白色区域)为 12.8%。由图 2 还可以看出,预混料经 RH85% 处理后其复合材料内部出现大面积缺陷。这主要是因为预混料吸湿后进入树脂的水分,在固化时形成气泡,称为 II 类区;进入纤维和树脂界面的水分,固化时界面存在脱粘,称为 III 类区。另外,从图 2 上还可以看出样板边缘内部缺陷比中间严重程度要低,这主要是因为模压时样板边缘的模具设计有间隙,水汽在材料固化时可从边缘逸出,边缘位置缺陷较少。

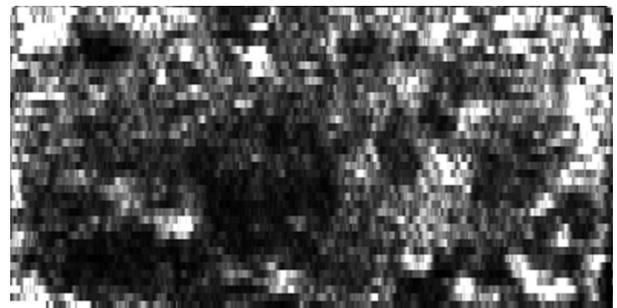
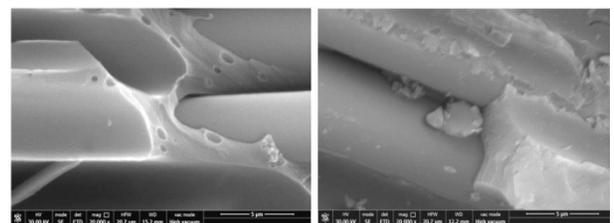


图 2 试样探伤结果

Fig. 2 Ultrasonic result of specimen

### 2.3 吸湿对 II 类区的影响

复合材料的微观形貌如图 3 所示。



(a) 湿热处理

(b) 未处理

图 3 试样扫描电镜照片

Fig. 3 SEM images of specimen

从图 3 可以看出,预混料湿热处理后与未吸湿处理相比,其复合材料树脂层断面上气孔(直径为 1 μm 左右)非常多,这主要是因为预混料在高湿状态下,吸收水分。在固化过程中,当温度高于 100 ℃时,水分变成水汽。当树脂中存在的水汽蒸汽压大于树脂内部的压力时,则会形成气泡并生长。图 4 是镁酚醛树脂的黏度-温度曲线,可知,在温度高于 100 ℃后,树脂黏度随时间增加而变大,当树脂的黏度大到一定程度时,形成的气孔无法及时排出,便留在了复合材料内部形成

缺陷<sup>[7]</sup>。

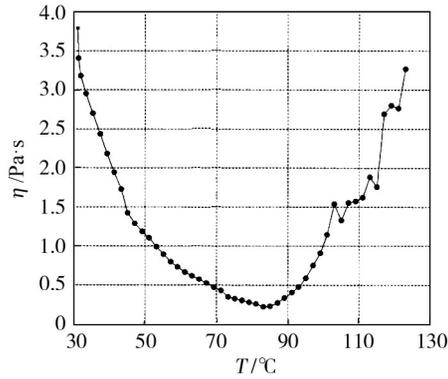
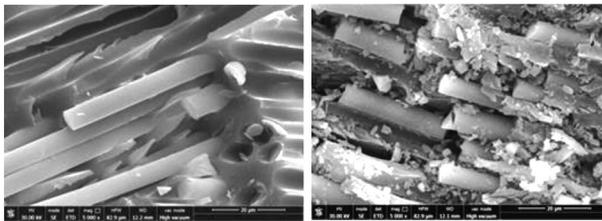


图4 镁酚醛树脂的黏度-温度曲线

Fig. 4 Viscosity-temperature curve of Mg-phenolic resin

## 2.4 吸湿对Ⅲ类区的影响

预混料经过高湿处理和未处理的复合材料扫描电镜照片见图5。由图5可见,预混料未经过高湿处理的复合材料试样断口较为整齐,纤维表面覆盖大量的树脂,这表明树脂包覆着纤维,界面结合情况良好;预混料经过RH85%处理后的复合材料试样断口参差不齐,有较多的纤维裸露,纤维表面较为光洁,并有纤维拔出的孔洞存在,这表明纤维和树脂界面结合力下降,出现脱粘现象,从而导致复合材料的力学性能下降。这是因为预混料在吸湿过程中,水分在“毛细作用”下沿界面快速渗透到纤维。当酚醛树脂固化时,水汽在纤维表面形成薄层,不利于粘结,严重时导致脱粘,降低了界面结合强度,形成Ⅲ类区。



(a) 湿热处理 (b) 未处理

图5 试样扫描电镜照片

Fig. 5 SEM images of specimen

## 2.5 吸湿对力学性能的影响

吸湿对复合材料力学性能的影响见表1。

由表1可看出,预混料经过高湿处理和未处理的试

表1 吸湿对复合材料力学性能的影响

Tab.1 Effect of moisture absorption on mechanical properties of composite material

试样状态	拉伸强度 /MPa	压缩强度 /MPa	弯曲强度 /MPa	冲压剪切强度 /MPa
吸湿处理	16.1	89.7	183.2	98.0
未吸湿处理	40.0	225.1	190.2	130.1

样相比,其压缩强度、拉伸强度、冲压剪切强度分别降低约60%、55%、15%,但是两种状态试样的弯曲强度却相近,说明弯曲强度受湿度影响较小。

## 3 结论

(1)在高湿状态下,预混料吸湿压制成的复合材料,经无损检测、SEM分析发现内部存在缺陷。形成缺陷的主要原因是一部分水分在树脂固化时,成为气孔,形成Ⅱ类区;另一部分进入纤维,削弱树脂和纤维界面粘结力,严重时出现脱粘,形成Ⅲ类区。

(2)预混料吸湿后的复合材料力学性能测试结果表明:压缩强度、拉伸强度、冲压剪切强度分别降低约60%、55%、15%;而弯曲强度却相近,这说明预混料吸湿产生的内部缺陷对拉伸强度,压缩强度及冲压剪切强度影响较大,对弯曲强度影响较小。

## 参考文献

- [1] 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.
- [2] LIU Shufeng, CHENG Xiaoquan, BAO Jiangwen. Hydrothermal effects on properties of composite materials[J]. Polymer Materials Science & Engineering, 2014, 30(9): 183-190.
- [3] 展全伟,范学领,孙秦. 复合材料孔板在湿热环境下的力学性能研究[J]. 固体火箭技术, 2011, 34(6): 764-767.
- [4] ZHAN Quanwei, FAN Xueling, SUN Qin. Effects of hydrothermal environment on static properties of laminated composites with a circular open hole[J]. Journal of Solid Rocket Technology, 2011, 34(6): 764-767.
- [5] APLBAM W P, BROWN B A, SALIN I M, et al. Absorption of water in polyimide resins and composites[J]. Journal of Applied Polymer Science, 1995, 57: 133-137.
- [6] 贾宝惠,刘萱,卢翔,等. 湿热环境对民航复合材料强度的影响研究[J]. 中国民航大学学报, 2017, 35(1): 11-16.
- [7] JIA Baohui, LIU Xuan, LU Xiang, et al. Study on effect of hydrothermal environment to civil aircraft composite laminates strength[J]. Journal of Civil Aviation University of China, 2017, 35(1): 11-16.
- [8] XIAN Guijun, LI Hui, SU Xiansheng. Water absorption and hydrothermal ageing of ultraviolet cured glass-fiber reinforced acrylate composites[J]. Polymer Composites, 2012, 33(7): 1120-1128.
- [9] 沈超. 环境湿度对混合树脂的影响[J]. 宇航材料工艺, 1996, 26(1): 49-51.
- [10] SHEN Chao. Effect of humidity on resin blends[J]. Aerospace Materials & Technology, 1996, 26(1): 49-51.
- [11] 盛磊. 纤维复合材料中孔隙的起因评述[J]. 航天返回与遥感, 1996(2): 42-53.
- [12] SHENG Lei. An overview of causes on porosity in fiber composites[J]. Spacecraft Recovery & Remote Sensing, 1996(2): 42-53.