

短纤维增强热塑性树脂 复合材料断裂机理研究

曾汉民 林光明 章明秋 张力

(中山大学物理系, 广州, 510275)

FRACTURE MECHANISM OF SHORT FIBRE REINFORCED THERMOPLASTIC RESIN COMPOSITES

Zeng Han-min, Lin Guang-ming, Zhang Ming-qiu, Zhang Li

(Physics Department of Zhongshan University, Guangzhou, 510275)

摘要 测定了两种短碳纤维(CF)增强热塑性树脂复合材料(CF/PPS和CF/PES-C)的抗拉强度(σ_y)、杨氏模量(E)及断裂韧性(K_{IC})等性能随碳纤维体积分数(0~40vol%)的变化。杨氏模量随CF含量增加而线性增加, Krenchel系数为0.05。 σ_y 和 K_{IC} 随CF增多而增大, 在25vol%处出现峰值。根据裂纹钉扎模型, 结合对负载-位移曲线及断口形貌, 着重从界面结合力特征进行分析, 计算得两种复合材料的等效裂纹张力分别为26kJ/m和2.1kJ/m。

关键词 碳纤维, 热塑性树脂, 复合材料, 裂纹钉扎, 断裂韧性

Abstract The properties of two types of short carbon fibre (CF) reinforced thermoplastic resin composites (CF/PPS and CF/PES-C), such as tensile strength σ_y , Young's modulus E , and fracture toughness K_{IC} , have been measured for varying volume fraction V_f of CF. It shows that moduli increase linearly as increasing of V_f with a Krenchel's efficiency factor 0.05, whereas σ_y and K_{IC} rise at first and then peak at V_f of order 0.25. The experiments results have been explained as viewed from characteristics of fibre-matrix adhesion according to the analyses of load-deflection curves and fractography. By using crack pinning model, the effective crack tensions T were calculated for both composites and they are 26kJ/m (for CF/PPS) and 2.1kJ/m (for CF/PES-C) respectively. The localized plastic deformation near fibre-matrix interface provides the major contribution to crack tension.

Key words carbon fibre, thermoplastic resin, composite, crack pinning, fracture toughness

断裂性能是树脂基复合材料的重要研究对象, 大部分研究进展与线弹性断裂力学的应用有关。通常平面应变断裂韧性 K_{IC} 随填料体积分数 V_f 增大而提高, 在填料/基体界面结合不强时, K_{IC} 与 V_f 大致成线性关系; 而在强界面结合时, K_{IC} 随 V_f 的变化常出现最大值^[1, 2]。Lange^[3]、Evans^[4]和Green^[5]等先后提出并发展了裂纹钉扎(Pinning)模型解释粒子增强树脂复合材料的强化现象。增韧效应由粒子平均间距 D 和裂纹有效张力 T (增加单位长度裂纹的能量) 决定, 最大增韧效果由下式表示

1992年4月16日收到, 1992年6月26日收到修改稿

国家自然科学基金资助课题 9590015

$$G_{IC} = G_{IC}^m + \frac{2T}{D} \quad (1)$$

式中 G_{IC} 和 G_{IC}^m 分别为复合材料和基体的断裂能。实际上 T 包括了界面脱粘和界面附近局部范性形变等能量耗散过程。式(1)主要是在球状粒子增强复合材料中获得的(例如:三水氧化铝/环氧树脂;玻璃微珠/环氧树脂),但一般来说,也适用于其它类型粒子或混杂粒子增强的复合材料。Faber 和 Evans^[6] 证明,在考虑了棒状或纤维填料的长径比和等效间距 D_{eff} 的修正后,裂纹钉扎理论仍可描述所产生的增强效应。Gupta^[7] 研究了在短碳纤维增强的聚丙烯复合材料断裂过程中各种能量吸收过程,指出对纤维增强的热塑性树脂复合材料(SFRTP),总的断裂能量包括纤维的脱粘、滑动、拔出及基体的范性形变等。基体的范性形变(包括均匀的范性形变和界面附近的局部范性形变)是断裂能的主要来源。

本文测定了两种 SFRTP(CF/PPS 和 CF/PES-C)的强度和断裂性能随 CF 的体积分数的变化,着重讨论这类复合材料的断裂模式、断裂相关过程,并用裂纹钉扎概念处理所得结果。

1 实验方法

1.1 复合材料的制备

实验用材料由热模压方法制得。增强纤维是直径约 $7\mu\text{m}$ 的高强型国产 PAN 基碳纤维(杨氏模量 E 为 240GPa)。使用前在 400°C 空气中灼烧 0.5h 去除表面胶涂层,然后用高速捣碎机切成平均长度为 0.5mm 的短纤维。

基体材料为耐高温的高性能热塑性树脂:无定形的酚酞型聚芳醚砜(PES-C)和结晶性的聚苯硫醚(PPS)。它们的玻璃化温度分别为 260°C 和 90°C 。PES-C 比粘度为 0.68 , PPS 在使用前于 268°C 空气中固相交联处理 6h 。

一定比例的短 CF 和 PPS 或 PES-C 粉料分别在工业酒精中充分混和并干燥,然后在 360°C 压力为 $70\sim 80\text{MPa}$ 下模压成型。实验中 CF 的体积分数 V_f 分别为 0 、 10 、 25 和 $40\text{vol}\%$ 4 种。

1.2 力学性能测试

① 强度性能 测定抗拉强度 σ_y 和杨氏模量 E 的试样均为长矩形,尺寸分别为 $70\times 12\times 6\text{mm}^3$ 和 $70\times 15\times 6\text{mm}^3$ 。采用单轴拉伸方法测定 σ_y , 拉伸速率 $\dot{\epsilon}$ 为 $2\times 10^{-4}/\text{s}$; 而 E 则由三点弯曲试验测定,加入中心负载 P 产生相应位移 Δ , 由高灵敏度 X-Y 记录仪(NEW 2086)记录 $P-\Delta$ 曲线,试样 E 值由下式计算^[8]

$$E = \left(\frac{P}{\Delta}\right) \frac{l^3}{4bh^3} \quad (2)$$

式中 (P/Δ) 为加载曲线起始斜率, l 为试验时的跨距, b 和 h 分别为试样宽度和高度。试验时压头下压速率约为 $0.5\text{mm}/\text{min}$ 。

② 断裂性能 采用三点弯曲试验测定断裂韧性 K_{IC} 值。试样宽度 $t=7\text{mm}$, 高度 $W=14\text{mm}$, 跨距 $S=4W$ 。首先用薄刀片在试样中心位置切出长约 5mm 的细裂缝,然后

用直径 $11\mu\text{m}$ 的钼丝蘸上 300 号金刚砂拉出长 $1.5\sim 2.5\text{mm}$ 的裂纹, 使总的裂纹长度 $a_0=(0.45\sim 0.55)W$ 。测定 K_{IC} 的实验程序参照 ASTM-E399 (83) 标准。断裂试验后, 在断口表面镀上金膜, 然后在 HITACHI S-520 型扫描电镜上进行断口形貌观察。

所有力学性能均在室温测试, 每个数据点为两个试样测试的平均值。

2 实验结果与讨论

2.1 CF 体积分数对强度和断裂性能的影响

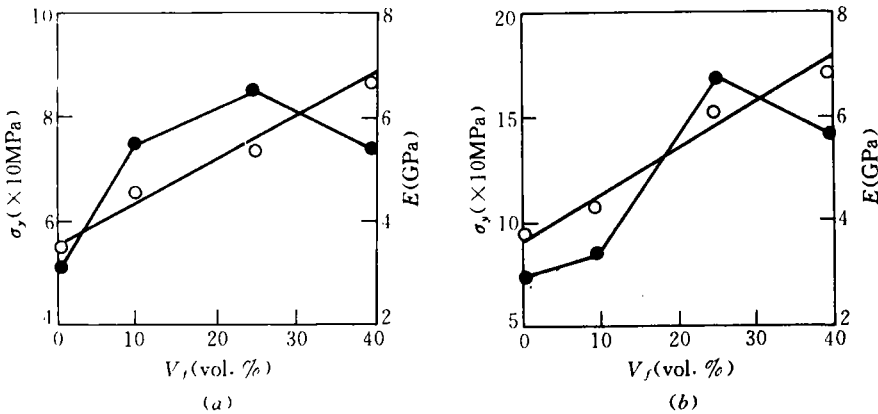


图 1 强度 σ_y (●)和杨氏模量 E (○)随 CF 体积分数 V_f 的变化(a) CF/PES-C; (b) CF/PPS

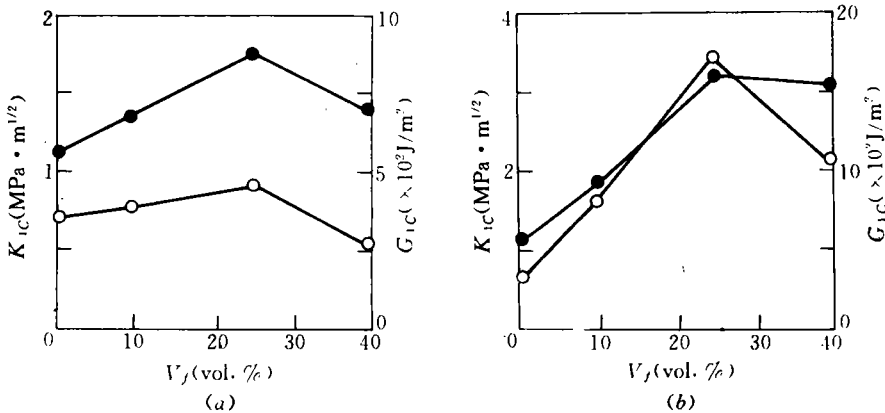


图 2 断裂韧性 K_{IC} (●)和断裂能 G_{IC} (○)随 CF 体积分数 V_f 的变化(a) CF/PES-C; (b) CF/PPS

图 1 和图 2 分别表示 CF/PPS 和 CF/PES-C 的强度 σ_y 、模量 E 、断裂韧性 K_{IC} 和断裂能 G_{IC} 随 CF 体积分数 V_f 的变化。由图 1 所示 E 与 V_f 呈线性的关系。对上述两种 SFRTPT 试样, E 和 V_f 的关系符合混合法则

$$E = \eta E_f V_f + E_m V_m \quad (3)$$

式(3)中 f 和 m 分别代表纤维和基体, η 为 Krenchel 有效因子^[9], 由 $E-V_f$ 直线斜率计算, 这两种材料的 η 均为 0.05。在等应变传递条件下, $\eta = \eta_0 \eta_l$ ^[9], η_0 表示长纤维的有效因子, 而 η_l 则是短纤维的有效因子。由文献 [10], 对单向排布长纤维, 沿纤维方向 $\eta = \eta_0 = 1$; 对面内随机分布短纤维, $\eta_0 = 3/8$, 由式(3)可得本实验的两种 SF RTP, 其 η_l 值均等于 0.13。

实际上, η_l 与纤维长度、纤维取向均匀程度、纤维-基体界面结合强度等因素有关。由于实验中两种 SF RTP 有相同的纤维长度和取向状态, 而杨氏模量测试所涉及的仅是纤维与基体界面的静态结合力(等弹性应变传递), 因而可推测 CF/PPS 和 CF/PES-C 的纤维-基体界面有大致相同的静态结合力, 反映在界面对弹性应力或弹性应变的转嫁能力。而界面动态结合力则有较大差别。

如图 1 所示, CF/PPS 和 CF/PES-C 的强度 σ_y 随 V_f 变化在 $V_f = 25\text{vol.}\%$ 处达最大值。显然, 在短纤维复合材料中, 除了纤维取向、纤维-基体界面结合强度之外, 纤维端部产生的应力集中和由于相邻纤维的交互作用对基体流变的约束等均使复合材料的强度与纤维体积分数的关系变得复杂。纤维的加入虽然有强化作用, 但纤维端部的应力集中往往是微裂纹的引发源^[11, 12], 随着 V_f 增大, 强化效应与引发裂纹作用同时增长, 互相竞争结果形成强度- V_f 关系的极大值。

如果定义强化效应为 $(\sigma - \sigma_0) / \sigma_0$ (其中 σ 为复合材料的强度, σ_0 为基体的强度), 则 CF/PPS 的最大强化效应 $(\sigma_{\max} - \sigma_0) / \sigma_0$ 等于 1.31, 明显高于 CF/PES-C 的 0.68。可见在本实验工艺条件下, CF/PPS 中界面的动态结合力优于 CF/PES-C。界面的动态结合强度表示界面对范性形变的传递能力。

由图 2 可见, K_{IC} 和 G_{IC} 随 V_f 的变化在近 $V_f = 25\text{vol}\%$ 处也出现最大值。由于 E 随 V_f 变化, 所以 K_{IC} 和 G_{IC} 的最大值位置略有不同。比较图 1 及图 2, 可见 σ_y 和 G_{IC} 随 V_f 变化有相似规律, 推测有相似的机制, 即在高 V_f 情况下, 短纤维端部引发的微裂纹起重要作用。

2.2 韧化机制

在讨论韧化机制时应考虑以下实验结果: (1) 无论是复合材料或基体, 实验测定的断裂能 G_{IC} 较低(不超过 $2\text{kJ}/\text{m}^2$), 属于低韧性基体的复合材料; (2) 由断口观察结果(图 3), 可见裂纹扩展通过 CF 之后, 由于裂纹与 CF 的交互作用常形成“拖尾”特征。基体上出现不同断裂平面汇会而成的断裂台阶或河流花样。这些都属多重开裂现象^[13]。此外还可以见到在纤维-基体界面附近的局部范性形变、界面脱粘和纤维拔出等, 纤维与基体有一定的结合强度; (3) CF 的强度和模量远大于基体的强度和模量, 因此在断裂过程中 CF 本身应是不变形的“刚性粒子”; 但通常未经特殊处理的 CF-树脂界面, 由于缺乏化学结合力, 其总的结合力不太强^[14]。由图 4 的 $P-\Delta$ 曲线可见, 虽然大部分复合材料的 $P-\Delta$ 曲线属于稳态裂纹扩展类型, 但仍有个别试样的 $P-\Delta$ 曲线属于非稳态裂纹扩展, 例如 $V_f = 10\text{vol}\%$ 的 CF/PPS 试样, 为锯齿状 $P-\Delta$ 曲线, 是 CF-基体界面结合较弱导致裂纹钝化。因此对裂纹扩展阻力, 短 CF 属于一种弱障碍^[6], 韧化效果不太强。由上分析, 裂纹钉扎是主要的韧化机构。图 5 给出 CF/PPS 及 CF/PES-C 的断裂能 G_{IC} 与 CF 平均有效间距 D 的关系。由于使用短纤维, 其 D 值由下式计算^[15]

$$\frac{D}{d} = \frac{e^{4V_r}}{V_r^{1/2}} \int_{4V_r}^{\infty} x^{1/2} e^{-x} dx \quad (4)$$

式中 d 为纤维直径。

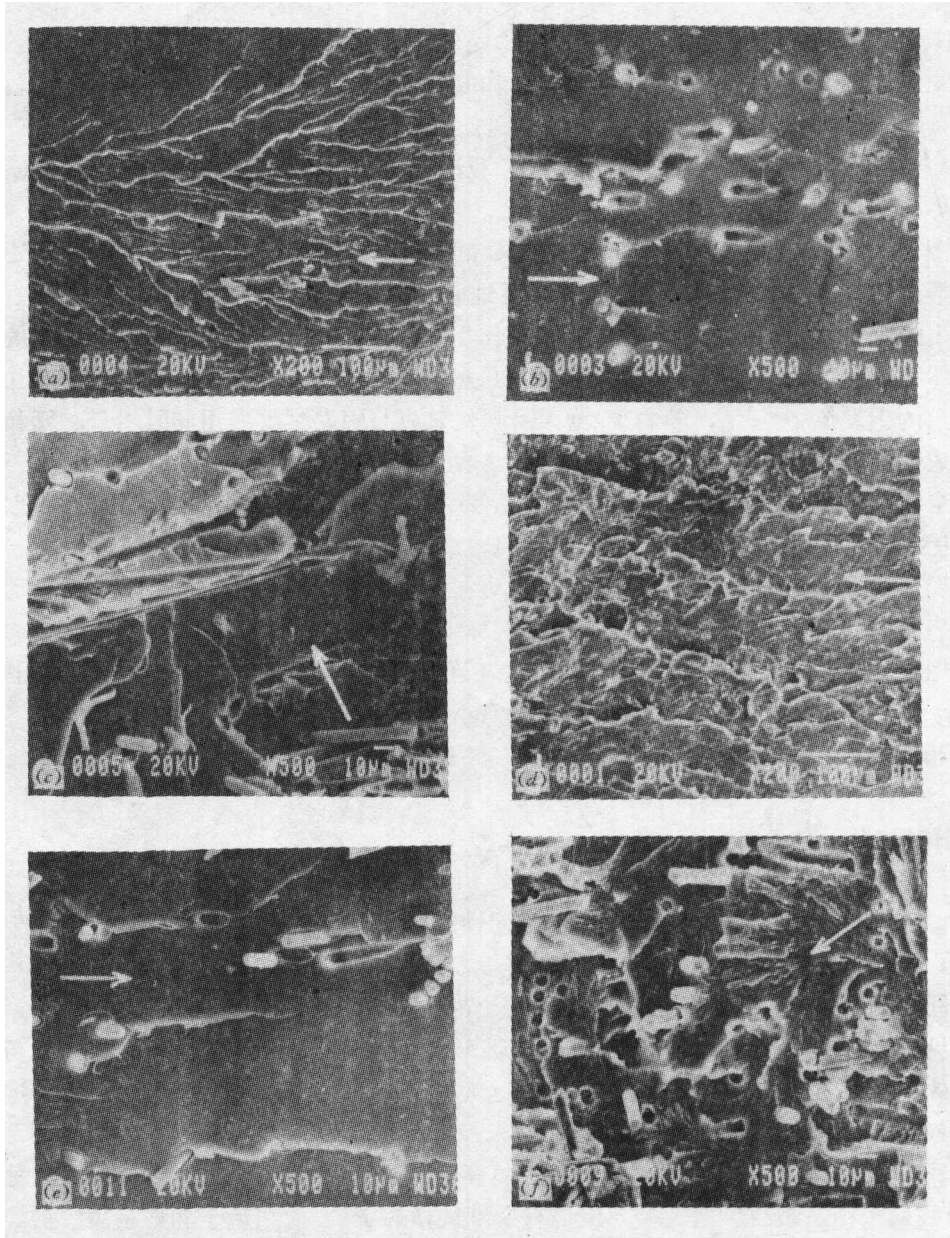


图 3 试样断口的扫描电镜照片(a) PPS; (b) 10vol%CF / PPS; (c) 25vol%CF / PPS;

(d) PES-C; (e) 10vol%CF / PES-C; (f) 25vol%CF / PES-C(箭头指示裂纹扩展方向)

由图 5 可见, 在 $D^{-1} = 25\text{mm}^{-1}$ 之前, G_{IC} 随 D^{-1} 有线性关系, 是裂纹钉扎机制的规律^[3]。这时裂纹是“柔软”的。在驱动力 G_I 作用下, 裂纹可在两个钉扎中心(短 CF)之间

弯曲，造成附加的能量损耗，从而提高 G_{IC} 值。随着 D^{-1} 值进一步增大(即 D 值减少)，裂纹的可弯性下降，在逐步增大的驱动力作用下越过钉扎中心而扩展， $G_{IC}-D^{-1}$ 之间的线性关系不再存在。而钉扎机制仍可能起作用，但其效果则被其它断裂相关过程掩盖。例如，在高应力作用下，CF 端部引发大量微裂纹，或者在相邻 CF 约束下基体脆性增加

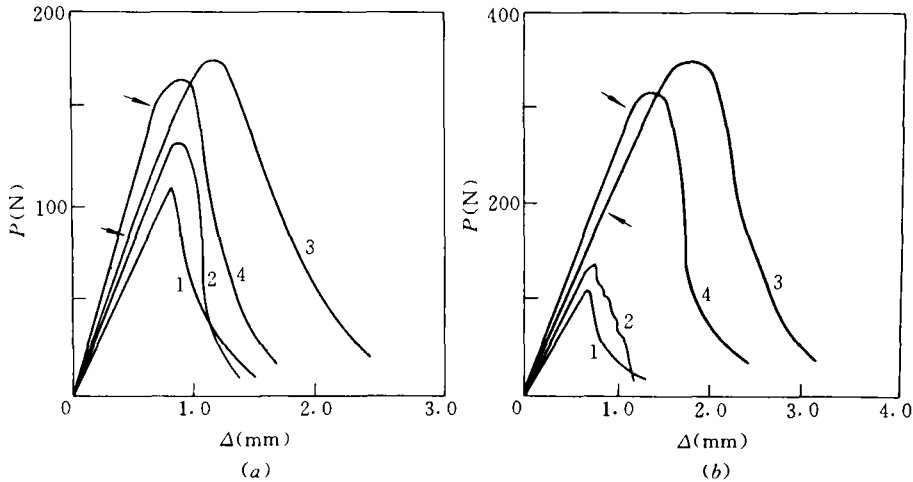


图 4 三点弯曲试验中典型负载(P)-位移(Δ)曲线(CF 含量: 1 0vol%, 2 10vol%, 3 25vol%, 4 40vol%, 箭头指示开始偏离线性的拐点)(a) CF/PES-C; (b) CF/PPS

等。由此: ① 在 $G_{IC}-D^{-1}$ 为线性范围, 可观察到断口表面的“拖尾”和断裂台阶, 而在 $D^{-1} > 25\text{mm}^{-1}$ 后, “拖尾”和台阶减少甚至消失; ② 在 $G_{IC}-D^{-1}$ 线性区, $P-\Delta$ 曲线在较低负载下便偏离线性即发生第一次开裂, 随后有很长一段稳态扩展即裂纹多次弯曲扩展过程, 而在 $D^{-1} > 25\text{mm}^{-1}$ 后第一次开裂应力较高且十分接近 P_{\max} 值。

利用式(1)和图 5 的结果, 可得两种 SFRTIP 的最大钉扎力 $F_{\max}(=2T)$ 分别为 4.2kJ/m (CF/PES-C)和 57kJ/m (CF/PPS)。等效裂纹张力 T 的意义是增加单位长度裂纹所需的能量。在本实验材料中, T 的主要来源是纤维-基体界面附近的局部范性形变, 其次是界面脱粘与纤维拔出。

值得注意, 纯 PES-C 基体的断裂能略大于 PPS, 但在相同的工艺条件下, 短 CF 对 PPS 的增韧效果显著。再次说明 CF/PPS 的界面动态结合强度高于 CF/PES-C, 因而尽管两种复合材料的杨氏模量相差不大, 但强度和韧性指标(σ_y 和 K_{IC} 、 G_{IC})均有较大的差别。

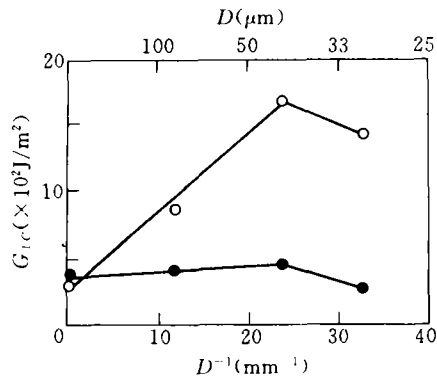


图 5 CF/PPS(○)和 CF/PES-C(●)的断裂能 G_{IC} 随 CF 的有效平均间距 D 倒数的关系

4 结论

(1) 基体均匀或局部的范性形变、界面脱粘和增强纤维的拔出是短碳纤维增强树脂复合材料断裂过程的主要能量耗散机构。各种机构的贡献和纤维与基体强度、韧性性能的匹配和界面结合有关。

(2) 碳纤维树脂复合材料界面结合强度可分为静态强度和动态强度两类。静态结合强度涉及第一次开裂前界面对弹性应变的传递能力, 而动态结合强度则与界面对范性形变的传递能力有关。CF/PPS 和 CF/PES-C 短纤维复合材料有大致相同的界面静态结合强度, 但动态结合强度相差很大。

(3) CF/PPS 和 CF/PES-C 短碳纤维复合材料的增韧机制属于以短碳纤维为钉扎中心的裂纹钉扎机制。CF-基体间有中等动态结合强度。最大钉扎力分别为 57kJ/m 和 4.2kJ/m。裂纹张力主要来自界面附近的局部范性形变。

谭肇辉、何运彩同志协助完成断裂韧性的测试, 甚表谢意。

参 考 文 献

- 1 Spanoudakis J, Young R J. Crack Propagation in a Glass Particle-Filled Epoxy Resin. *J Mater Sci*, 1984, 19(2): 473~496
- 2 Amdouni N, Sautereau H, Gerard L F, Fernagut F, Coulon G, Lefebeve J M. Coated Glass Beads Epoxy Composites: Influence of the Interlayer Thickness on Pre-Yielding and Fracture Properties. *J Mater Sci*, 1990, 25(4): 1435~1443
- 3 Lange F F, Radford K C. Fracture Energy of an Epoxy Composite System. *J Mater Sci*, 1971, 6(3): 1197~1203
- 4 Evans A G. The Strength of Brittle Materials Containing Second Phase Dispersions. *Pil Mag*, 1972, 26(6): 1327~1344
- 5 Green D J, Nicholson P S, Embery J D. Fracture of Brittle Particulate Composite. *J Mater Sci*, 1979, 14(7): 1657~1661
- 6 Faber K T, Evans A G. Crack Deflection Processes. *Acta Metall*, 1983, 31(4): 565~576
- 7 Gupta V B, Mahtal R K, Goel M. Energy Absorbing Mechanisms in Short-Glass Fibre Reinforced Polypropylene. *Compos Sci Tech*, 1990, 37(1): 353~368
- 8 吕锡慈. 高分子材料的强度与破坏. 成都: 四川教育出版社, 1988. 33~34
- 9 Krenchel H. Fibre Reinforcement. Copenhagen: Akademisk Forlag, 1964. 13~16
- 10 Folks M J. Short Fibre Reinforced Thermoplastics. England: Research Studies Press, 1985. 14~20
- 11 Leung C K Y, Li V C. Applications of a Two-Way Debonding Theory to Short Fibre Composites. *Composites*, 1990, 21(4): 305~317
- 12 Ricco T, Pavan A, Danusse F. Micromechanical Analysis of a Composite Materials with Composite Particles-Survey of Craze Initiation. *Polym Eng Sci*, 1978, 18(10): 774~780
- 13 Young R J. Rigid-Particulate Reinforced Thermosetting Polymers. In: Kinloch A J ed. *Structure Adhesive*. London: Elsevier, 1986. 163~199
- 14 Hine P J, Brew B, Duckett R A, Ward I M. Failure Mechanisms in Carbon Fibre Reinforced Poly(ether ether Ketone). *Compos Sci Tech*, 1991, 40(1): 47~67
- 15 Baneal P P, Ardell A J. Average Nearest-Neighbor Distance between Uniformly Distributed Finite Particles. *Metallography*, 1972, 5(2): 97~111