

碳纤维复合材料在酸雨模拟液中的失效行为

陈 皓, 左 禹, 唐聿明, 赵旭辉

(北京化工大学 材料科学与工程学院, 北京 100029)

摘 要: 为研究酸雨模拟液中碳纤维复合材料的失效行为, 采用电化学阻抗法(EIS)研究碳纤维复合材料在酸雨模拟溶液中的失效过程, 力学性能测试通过万能试验机进行, 由傅里叶红外光谱仪(FT-IR)和 X 射线光电子能谱仪(XPS)进行失效反应机理分析, 并采用扫描电子显微镜(SEM)观察复合材料截面形貌。结果表明: 全时浸泡试样的阻抗图谱变化不大, 树脂层起到较好的屏蔽作用。外加恒电位阴极极化作用下试样破坏较快, 介质快速渗入树脂层, 引起试样低频阻抗模值和容抗弧半径的大幅下降, 阻抗谱初期呈现扩散控制特征, 随时间延长转为电荷转移和扩散的混合控制。全时浸泡条件下试样的力学性能变化不大, 外加恒电位阴极极化条件下试样的弯曲和层间剪切性能大幅下降, 树脂与基体间的界面结合力降低。试样在全时浸泡条件下基本不发生化学反应, 外加恒电位阴极极化可促进碳纤维复合材料中树脂的水解, 使树脂基体破碎, 并生成疱状反应产物, 加速材料的失效。

关键词: 碳纤维; 复合材料; 电化学; 酸雨; 失效

中图分类号: TG174.36

文献标识码: A

文章编号: 1007-9289(2014)01-0106-08

Failure Behavior of Carbon Fiber Composites in Simulated Acid Rain

CHEN Hao, ZUO Yu, TANG Yu-ming, ZHAO Xu-hui

(School of Materials Science and Engineering, Beijing University of Chemical Technology, Beijing 100029)

Abstract: To study the failure behavior of carbon fiber composites in simulated acid rain, electrochemical impedance spectroscopy (EIS) was employed to study the failure behavior of carbon fiber composites in simulated acid rain. The mechanical properties were tested by universal testing machine. The failure mechanism was analyzed by FT-IR and XPS. SEM showed the cross sectional microstructure of composites. The results show that the EIS could distinctly reflect the failure behavior under full-time immersion and constant potential cathodic polarization, respectively. The EIS of specimens under immersion slightly change. The resin layer provides a shielding function. The EIS of specimens under constant voltage illustrates a greater degree of damage. Solution medium permeates into the resin layer rapidly, which caused the dramatic decrease of low frequency impedance magnitude and the radius of capacitive reactance arc. At early stage, the EIS plots show diffusion characteristics and then turn into the mixed control of electron transfer and diffusion. The mechanical property test indicates small changes of the specimens under immersion and a great degradation of the bending and inter lamination shear performance of specimens under constant potential cathodic polarization. The interface bonding strength was reduced. Component analysis and SEM reveals that there is no chemical reaction basically under immersion condition. Constant potential cathode polarization facilitates the hydrolyzation of the resin layer, leading to the resin's fracture and blister, which boost the failure of the composites.

Key words: carbon fiber; composites; electrochemistry; acid rain; failure

收稿日期: 2013-10-31; 修回日期: 2013-12-09

作者简介: 陈皓(1987—), 女(汉), 山东日照人, 硕士生; 研究方向: 材料的环境失效机理、复合材料

网络出版日期: 2014-01-02 09:33; 网络出版地址: <http://www.cnki.net/kcms/detail/11.3905.TG.20140102.0933.005.html>

引文格式: 陈皓, 左禹, 唐聿明, 等. 碳纤维复合材料在酸雨模拟液中的失效行为 [J]. 中国表面工程, 2014, 27(1): 106-113.

0 引言

碳纤维复合材料具有结构承载和功能于一身的优点,广泛应用于航空航天结构材料^[1-2]。航空航天材料由于在使用过程中长期暴露于复杂的户外环境中,例如酸雨环境,加速了碳纤维复合材料的老化。同时,若在使用中有微电流通过,碳纤维复合材料会发生极化;或由于碳纤维的独特结构性能和电化学特性,电位较正的碳纤维易与金属相互作用产生电偶效应^[3-4]。很多研究表明,耦合效应不仅会使阳极金属腐蚀严重,也会加速阴极碳纤维复合材料的破坏与失效。胡艳玲等^[5]将金属铝合金与碳纤维复合材料偶接后,复合材料在电偶中作为阴极会在中性溶液发生氧的还原反应; Tucker W C^[6]发现碳纤维复合材料与金属形成的偶合对在海水中浸泡后,基体树脂发生降解;陆峰等^[7]研究表明,碳纤维复合材料表面发生的氧的阴极还原反应会导致碳纤维环氧树脂复合材料退化和失效。在前人研究基础上,以模拟酸雨溶液作为介质,在碳纤维复合材料上加负的恒电位使其作为阴极,研究碳纤维复合材料失效过程具有一定意义。

1 试验

试验选用 5428/T300 碳纤维增强双马来酰亚胺树脂基复合材料(北京航空材料研究院)。我国降水中的主要致酸物质是 SO_4^{2-} 和 NO_3^- , 其中 SO_4^{2-} 浓度是 NO_3^- 离子浓度的 5~10 倍,是典型的硫酸型酸雨。试验模拟酸雨液模仿广州地区酸雨成分,用分析纯试剂配制(26.400 g/L $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, 3.550 g/L Na_2SO_4 , 6.956 g/L $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$),加 HNO_3 调节 pH 值为 4.5,每周用 HNO_3 调整溶液 pH 值。

为了进行对比,试验选择在开路全时浸泡和外加恒电位阴极极化 2 种条件下进行。开路全时浸泡试验环境采用模拟酸雨溶液浸泡,定期更换溶液;外加恒电位阴极极化试验中,在模拟酸雨溶液中对碳纤维复合材料外加一负的恒电位,使其作为阴极,对碳纤维复合材料的失效过程进行分析。试验采用 CS150 恒电位仪,对碳纤维复合材料加载 -600 mV 电压,辅助电极和参比电极分别为石墨电极和饱和甘汞电极。

电化学交流阻抗谱由 Princeton-Parstat 2273 电化学测试系统进行测试,采用经典三电极体系,

测试面积为 1 cm^2 ,测试温度为室温。交流阻抗频率范围为 $0.01 \sim 100 \text{ kHz}$,测量在开路电位下进行。力学性能通过 Instron-1185 万能试验机进行测试,成分分析通过 Bruker Tensor 27 傅里叶红外光谱仪和 Escalab 250Xi 型 X 射线光电子能谱仪分析,并采用 HITACHI S-4700 型扫描电子显微镜观察复合材料截面形貌。

2 结果与讨论

2.1 开路电位下试样失效过程

复合材料中树脂对外界介质的屏蔽性能可以由低频区阻抗模值来反映^[8],图 1 为完整的 5428/T700 和表面树脂被打磨后纤维裸露出来的 5428/T700 在全时浸泡环境下的低频阻抗模值随时间变化谱图。可以看出在开路电位浸泡条件下二者的低频阻抗模值初始值分别约 $10^8 \sim 10^9 \Omega \cdot \text{cm}^2$ 和 $10^5 \sim 10^6 \Omega \cdot \text{cm}^2$,可以得出复合材料对外界的屏蔽性能主要由树脂决定,复合材料中完整紧密的树脂可以提供较高的保护性能。表面树脂完整的试样在试验进行到 24 h 时低频阻抗模值下降了一个数量级,随后低频阻抗模值变化不大,保持在 $10^7 \sim 10^8 \Omega \cdot \text{cm}^2$ 。纤维裸露试样的低频阻抗模值始终在 $10^5 \sim 10^6 \Omega \cdot \text{cm}^2$ 波动。可见开路电位下试样在浸泡过程中发生的破坏并不明显,溶液介质不易渗透树脂层,树脂的屏蔽性能较为稳定。

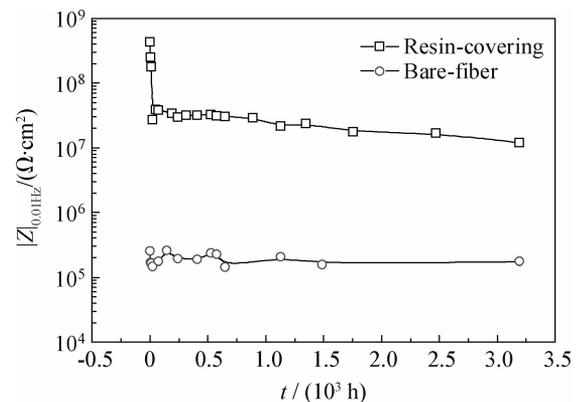


图 1 全时浸泡条件下 5428/T700 的低频阻抗模值随时间变化谱图

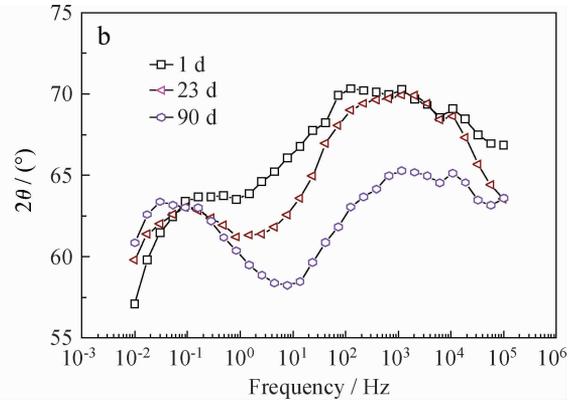
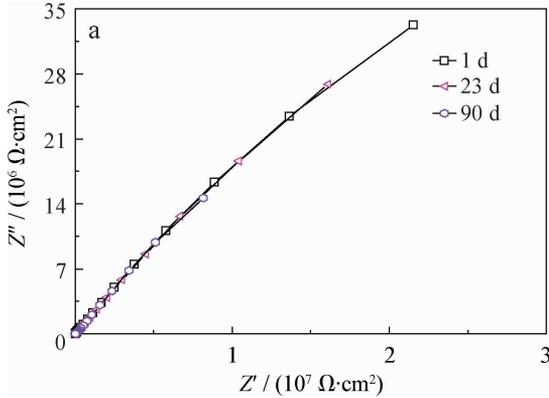
Fig. 1 Low frequency impedance magnitude time varying curves of the 5428/T700 in simulated acid rain under condition of immersion

图 2 为碳纤维复合材料全时浸泡在模拟酸

雨液中的交流阻抗图谱。图中低频区容抗弧与树脂、纤维的界面有关,高频区半圆与树脂导电性有关^[9]。试验期间试样的 Nyquist 图容抗弧半径略有减小,交流阻抗图形没有明显变化。可以得出在开路电位下酸雨介质碳纤维复合材料破坏较小,介质较难渗入树脂层。

图3为复合材料表面树脂被打磨后纤维裸

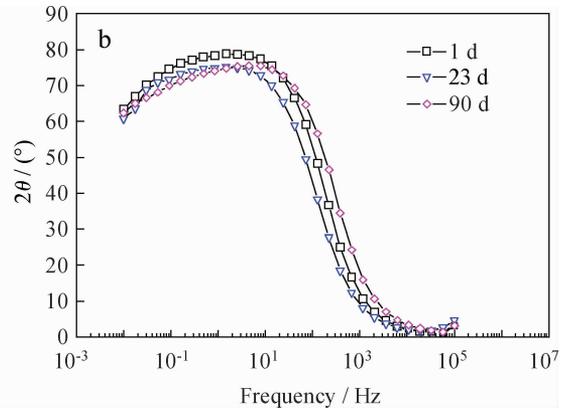
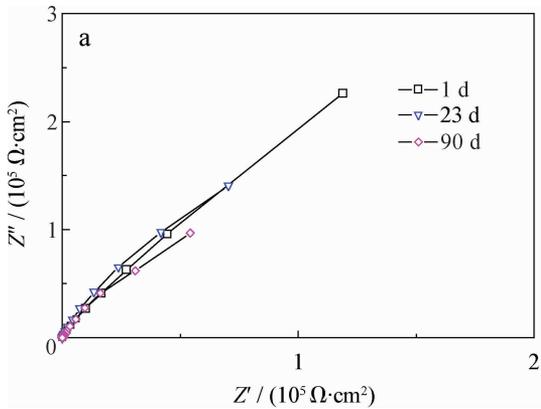
露试样的 EIS 谱,由于缺少表面树脂层的保护,其 EIS 图谱中容抗弧半径明显减小,电子更易转移。由于 5428/T700 内部的树脂与纤维结合较为紧密,纤维裸露的试样在开路浸泡至 90 d 时 nyquist 图与 bode 图未发生明显变化,开路浸泡条件下酸雨介质并不能给树脂与纤维的界面带来一定破坏。



(a) Nyquist (b) Bode

图2 树脂完整的 5428/T700 在模拟酸雨液全时浸泡条件下的 EIS 谱

Fig. 2 EIS of the resin-covering 5428/T700 in simulated acid rain under condition of immersion



(a) Nyquist (b) Bode

图3 纤维裸露的 5428/T700 在模拟酸雨液全时浸泡条件下的 EIS 谱

Fig. 3 EIS of the bare-fiber 5428/T700 in simulated acid rain under condition of immersion

2.2 外加阴极极化失效过程 EIS 分析

外加阴极极化条件下,碳纤维复合材料作为阴极,发生还原反应,加速碳纤维复合材料的失效老化。图4是树脂完整的 5428/T700 和表面树脂被打磨后纤维裸露的 5428/T700 在外加阴极极化条件下的低频阻抗模值随时间变化谱图。外加阴极极化条件下树脂完整的试样的低频阻抗模值由 $10^8 \sim 10^9 \Omega \cdot \text{cm}^2$ 迅速减小为 $10^6 \Omega \cdot \text{cm}^2$,下降

超过两个数量级。将 5428/T700 表面树脂打磨掉后纤维裸露,其低频阻抗模值均约在 $10^5 \sim 10^6 \Omega \cdot \text{cm}^2$ 之间,在 24 h 时其低频阻抗模值变为 $10^4 \Omega \cdot \text{cm}^2$,随后减小至 $10^3 \Omega \cdot \text{cm}^2$ 。外加阴极极化作用下,介质在碳纤维复合材料中渗透较快,随着浸泡时间的延长,反应生成不溶性的产物^[10],使试样的低频阻抗模值发生波动。

如图5所示,在外加 -600 mV 恒电位环境

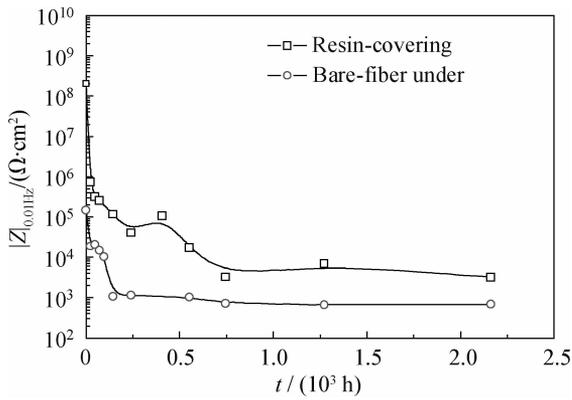


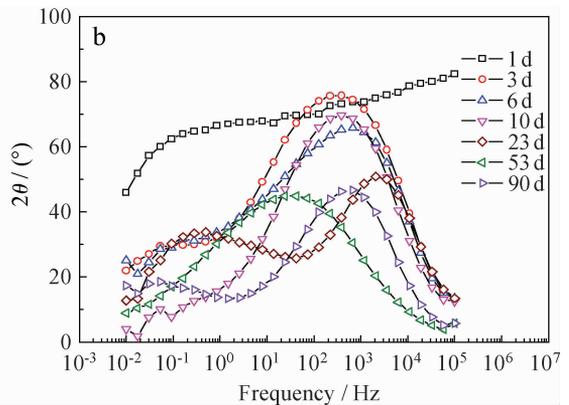
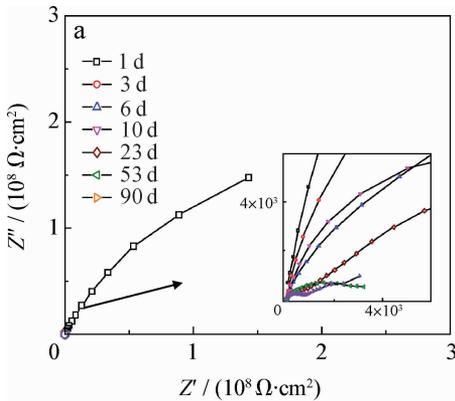
图 4 外加 -600 mV 恒电位下 5428/T700 的低频阻抗模

值随时间变化谱图
Fig. 4 Low frequency impedance magnitude time-varying curves of the 5428/T700 in simulated acid rain under condition of -600 mV constant voltage

中试验 90 d 后,低频区半圆半径和高频区半圆半径随浸泡时间延长逐渐减小,可描述此过程树脂和纤维及界面的阻抗变化。反应初期展现出较强的扩散特征,有两个时间常数。随试验时间进行,

低频区容抗弧半径逐渐增大,高频区扩散尾同时向实轴靠近。说明碳纤维复合材料在 -600 mV 恒电压作用下反应产物快速生成,反应产物不易溶,易在界面造成堆积,堵塞了孔洞和缝隙,逐渐呈现电荷转移控制特征。在第 3 d 出现第二个时间常数,呈现电荷转移和扩散的混合控制,低频区容抗弧半径开始减小,高频区扩散尾继续向实轴靠近。说明拟酸雨溶液的渗透加速,破坏加强。图 5(b)可看出相位角和频率的关系。低频区相位角在试验前期呈下降趋势,后期有小幅上升,这可能与反应产物的形成有关;高频区相位角则在呈明显下降趋势,这和介质的不断渗入和树脂层微孔通道的填满有关。

碳纤维复合材料作阴极,发生还原反应,析出氢气,为聚合物水解提供了条件,会引起复合材料的基体破坏和界面脱粘^[11]。与开路电位环境相比,外加 -600 mV 恒电压环境中试样的破坏程度较大,在试验进行中可发现碳纤维复合材料表面产生大量气泡,且有水泡鼓出,可观察到生成了白色沉淀物。



(a) Nyquist (b) Bode

图 5 树脂完整的 5428/T700 在模拟酸雨液中外加 -600 mV 恒电位的 EIS 谱

Fig. 5 EIS of the resin-covering 5428/T700 in simulated acid rain under condition of -600 mV constant voltage

图 6 为纤维裸露的 5428/T700 在模拟酸雨液中外加恒电位 EIS 谱。外加一负的恒电位使碳纤维复合材料作为阴极,发生还原反应,虽然试样表面树脂已被打磨,但仍会加速碳纤维复合材料在界面处的失效老化。由于失去树脂对酸雨介质的阻隔,浸泡初始时段纤维裸露的试样的容抗弧半径远小于表面覆有树脂的试样。纤维裸露的试样的容抗弧半径在一天内大幅度较小,此时过程主要由电荷转移控制,说明此时材料中反应产物快速生成,堆积在材料内部,堵塞了溶液渗透的通道^[12]。随

时间延长至第 17 d 时,低频区容抗弧半径骤减,反映了树脂电阻的变化过程。在第 23 d 时,EIS 谱出现了明显的低频区容抗弧和高频区扩散尾,过程转为扩散控制。随时间延长,低频区容抗弧半径逐渐减小,高频区扩散尾向实轴靠近。

2.3 力学测试

采用 Instron-1185 万能试验机对试样进行力学性能测定,弯曲测试试样尺寸为 85 mm × 12 mm × 2 mm,剪切测试试样尺寸为 50 mm × 12 mm × 2 mm,加载速度为 2 mm/min。

力学测试部分利用弯曲测试和层间剪切测试对树脂和界面的性能进行考察。由于碳纤维在试验过程中本身不发生破坏,弯曲测试主要表征树脂在复合材料中力学性能的体现。表1为弯曲测试结果。开路电位下浸泡试样弯曲强度保留率基本保持在90%以上,说明单纯浸泡对试样的破坏均不大。外加阴极极化后试样的弯曲

强度保留率明显下降至82.1%。层间剪切强度主要用于评价复合材料界面强度,开路电位下试样的层间剪切强度保留率保持在90%以上,外加阴极极化作用下层间剪切强度保留率为67.9%。说明外加阴极极化主要影响了树脂与纤维的界面结合强度,失效过程中的反应产物使界面发生破坏,层间剪切强度大幅下降。

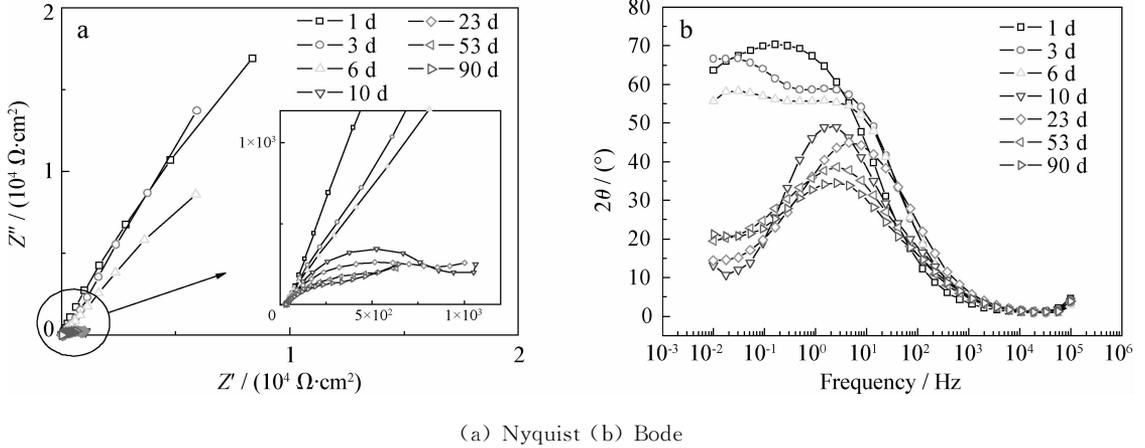


图6 纤维裸露 5428/T700 在模拟酸雨液中外加 -600 mV 恒电位 EIS 谱

Fig. 6 EIS of the bare-fiber 5428/T700 in simulated acid rain under condition of -600 mV constant voltage

表1 不同试验条件下 5428/T700 的弯曲性能

Table 1 Bending properties of the 5428/T700 under different conditions

Experimental condition	Strength/	Strength retention	Modulus/	Modulus retention
	MPa	rate/%	GPa	rate/%
Original state	1 712	100.0	141.0	100.0
Simulated acid rain for 90 d	1 537	89.8	132.5	94.0
-600 mV simulated acid rain for 90 d	1 405	82.1	116.7	82.8

表2 不同试验条件下 5428/T700 的层间剪切性能

Table 2 Interlaminar shear properties of the 5428/T700 under different conditions

Experimental condition	Strength/	Strength retention	Modulus/	Modulus retention
	MPa	rate/%	GPa	rate/%
Original state	1 428	100.0	100.1	100.0
Simulated acid rain for 90 d	1 339	93.8	77.4	77.3
-600 mV simulated acid rain for 90 d	969	67.9	69.9	69.8

2.4 反应机制

在试验进行到第90 d时,对全时浸泡的试样和外加恒电位阴极极化的试样分别进行了红外光谱分析和X射线光电子能谱分析。图7中3 493 cm⁻¹为OH伸缩振动和氨基的特征峰,在

1 701 cm⁻¹和1 152 cm⁻¹处分别出现了聚酰亚胺的C=O的伸缩振动特征峰和C-N伸缩振动特征峰。从图中可以看出,相对于初始时期的碳纤维复合材料红外谱图来说,经过90 d的全时浸泡试验后,红外谱图上各个基团的峰位置基本未发

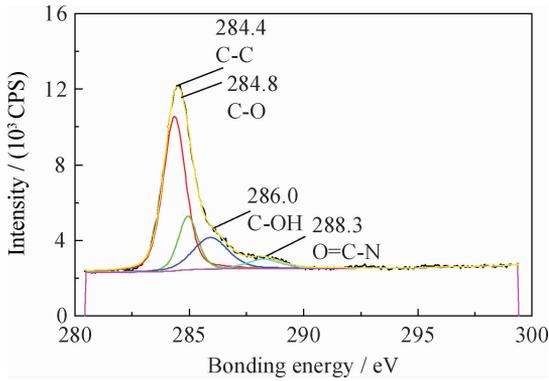


图 11 试样在模拟酸雨溶液中外加阴极极化至 90 d 的 C1s XPS 谱

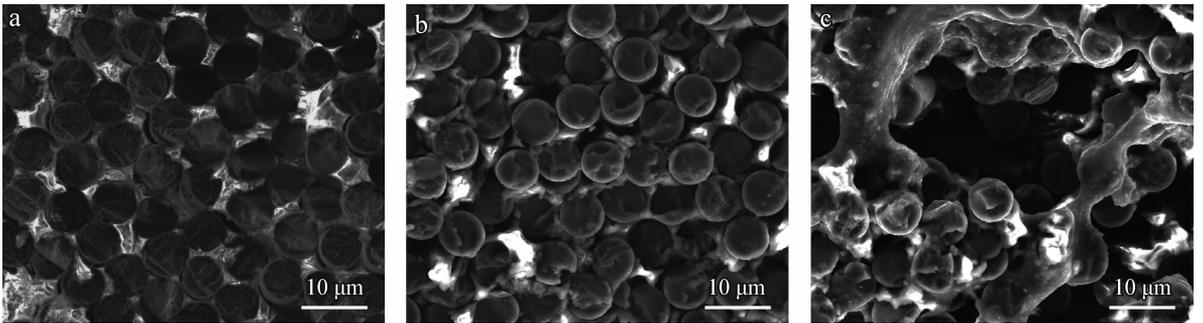
Fig. 11 C1s XPS of the 5428/T700 in simulated acid rain under condition of constant voltage for 90 d

与此同时,碳纤维作为阴极,在其表面发生析氢还原反应,试验进行到中后期观察到试样表面有大量气泡鼓出。另一方面,介质中溶液渗入复合材料树脂层,在复合材料内部与可溶性物质(如可溶性表面活性剂、偶联剂等)形成新的溶液,

与外部介质产生渗透压,水分通过渗透作用不断进入复合材料内部^[14],承受高压的水泡破裂时鼓出,扩大了孔洞和缝隙,进一步加速了材料的破坏。

2.5 形貌分析

对试样截面靠近表层的部分进行 SEM 表面微观形貌扫描的结果(示于图 12)可看出,未破坏的原始试样的纤维与树脂界面完整,结合紧密,表面较为平滑;全时浸泡的试样的树脂基体并没有受到很大的破坏,但可观察到树脂层发生轻微剥离,表面层树脂与纤维的结合较原始试样疏松;而外加恒电压阴极极化的试样靠近表层处发生的破坏现象非常严重,树脂破坏严重,树脂与纤维界面形成较大的缝隙缺陷,老化的树脂对纤维的结合力及包覆程度明显下降,界面发生破坏,可观察到部分碳纤维发生脱离,并有大量的疱状反应产物覆盖在碳纤维上,导致材料的退化和腐蚀^[15]。由此可见,表面微观劣化程度与成分分析结果相一致。



(a) Original state (b) In simulated acid rain under condition of immersion for 90 d (c) In simulated acid rain under condition of constant voltage for 90 d

图 12 5428/T700 的截面形貌

Fig. 12 Cross section morphologies of the 5428/T700

3 结论

(1) 应用 EIS 技术可以有效地研究碳纤维复合材料在介质中失效老化行为,并通过交流阻抗图谱上的变化来探讨其失效机理和过程。

(2) 全时浸泡试样的低频阻抗模值变化不大,树脂层起到较好的屏蔽作用。外加恒电位阴极极化作用下试样破坏较快,介质快速渗入树脂层,引起试样低频阻抗模值的大幅下降;纤维裸露的试样在恒电位作用下 EIS 谱也有较大变化,说明除表层树脂以外,界面也发生了较大破坏。

(3) 力学测试显示了外加阴极极化后试样的弯曲保留率明显下降,阴极极化对试样的界面结合力造成较大影响;成分分析证实试样在全时浸泡条件下基本不发生化学反应,在恒电位作用下树脂基体发生降解反应,加速碳纤维复合材料的失效老化。

参考文献

- [1] 贺福. 碳纤维及其应用技术 [M]. 北京: 化学工业出版社, 2004.
- [2] 郝建伟. 先进树脂基复合材料的技术现状及发展方向 [J]. 航空制造技术, 2001, 3: 22-25.

[3] 吴培熙,沈健. 特种性能树脂基复合材料 [M]. 北京:化学工业出版社,2003.

[4] 沈开猷. 不饱和聚酯树脂及其应用(第三版) [M]. 北京:化学工业出版社,2004.

[5] 胡艳玲,李获,郭宝兰. 碳纤维/环氧树脂复合材料与金属的电偶腐蚀行为 [J]. 腐蚀科学与防护技术,1998,10(2): 93-9.

[6] Tucker W C. Crystal formation on graphite/polymer composites [J]. Composite Materials, 1988, 22(8): 742-748.

[7] 陆峰,曹春晓. 碳纤维环氧复合材料腐蚀行为的研究 [J]. 材料工程,2004(4): 16-19.

[8] Bierwagen G, Tallman D, Li J P, et al. EIS studies of coated metals in accelerated exposure [J]. Progress in Organic Coatings 2003, 46: 148-157.

[9] 骆素珍,郑玉贵,李劲,等. 介质在环氧粉末涂层中传输的电化学阻抗谱特征 [J]. 腐蚀防护科学与技术,2001, 13(4): 199-202.

[10] Liu J G, Gong G P, Yan C W. EIS study of corrosion behavior of organic composites [J]. Electrochimica Acta, 2005, 30: 3320-32.

[11] BeHucci F. Galvanic corrosion between nonmetallic composites and metals [J]. Corrosion, 1992, 48(4): 281-291.

[12] 陆峰,钟群鹏,曹春晓. 碳纤维环氧复合材料与金属电偶腐蚀的研究进展 [J]. 材料工程,2003(4): 39-44.

[13] Brown A R. Behavior of couples of aluminum and plastics reinforced with carbon fibre [J]. British Corrosion Journal, 1972, 7: 232-235.

[14] Tucker W C. Corrosion between a graphite/polymer composite and metals [J]. Composite Materials, 1990, 24(1): 92-102.

[15] Sloan F E, Talbot J B. Corrosion of graphite fiber reinforced composites [J]. Corrosion, 1992, 48: 830-838.

作者地址:北京市朝阳区北三环东路 15 号 100029
 北京化工大学材料科学与工程学院
 Tel: (010) 6442 3795
 E-mail: chihott@163.com

(责任编辑:常青)

• 学术动态 •

第九届海峡两岸材料腐蚀与防护研讨会将于武汉举行

第九届海峡两岸材料腐蚀与防护研讨会将于 2014 年 10 月 8~14 日在武汉大学举行。该会议由武汉大学、华中科技大学、武汉材料保护研究所、金属腐蚀与防护国家重点实验室、中国地质大学、武汉科技大学承办,科技部海峡两岸科技交流合作中心和国家自然科学基金委员会支持。

会议主题为腐蚀防护技术与两岸可持续发展,将就新形势下发展和扩大两岸科技及产业交流与合作进行深入、广泛的研讨,共同商讨两岸科技合作的重点,协调和整合相关科技资源,构建两岸科技合作机制。会议还将围绕科技创新政策及两岸创新合作,科技计划管理、科技资源共享,科技产业的发展与管理,节能环保和新能源开发以及生物资源综合利用等议题展开讨论。

会议除邀请两岸腐蚀与防护领域的知名专家做大会主旨报告外,还将组织分论坛。分论坛包括:①腐蚀原理与防蚀新技术;②表面钝态与局部腐蚀;③环境敏感断裂(应力腐蚀、氢脆、腐蚀疲劳、磨蚀等);④自然环境腐蚀(大气、海洋及土壤腐蚀);⑤腐蚀监检技术与模拟预测;⑥腐蚀防护与资源节约和环境保护;⑦能源与动力设备腐蚀与防护;⑧建筑材料与设备腐蚀与防护;⑨交通运输设备腐蚀与防护;⑩电子信息材料腐蚀与防护;⑪生物医学材料腐蚀与防护;⑫化工冶金设备腐蚀与防护。

会议征文范围包括材料腐蚀与防护研究与应用各个方面(不限于):①腐蚀原理与防蚀新技术;②表面钝态与局部腐蚀;③环境敏感断裂(应力腐蚀、氢脆、腐蚀疲劳、磨蚀等);④自然环境腐蚀(大气、海洋及土壤腐蚀);⑤腐蚀监检技术与模拟预测;⑥腐蚀防护与资源节约和环境保护;⑦能源与动力设备腐蚀与防护;⑧建筑材料与设备腐蚀与防护;⑨交通运输设备腐蚀与防护;⑩电子信息材料腐蚀与防护;⑪生物医学材料腐蚀与防护;⑫化工冶金设备腐蚀与防护等。

(摘自中国机械工程学会表面工程分会网)