

纤维增强复合材料界面层厚度表征方法

李宏福, 张博明

(北京航空航天大学材料科学与工程学院, 北京 100191)

摘要: 界面是复合材料的重要组成部分,是基体与增强体间传递力的桥梁,界面性能的强弱直接影响着复合材料的整体力学性能。本文简单介绍了复合材料的界面及其在复合材料中的重要作用,综述了几种纤维增强复合材料界面层厚度的表征方法,包括以 AFM、SEM 等为代表的显微镜法,红外法,刮痕法和数值模拟法,其中 AFM 法最普遍也较为成熟。文章结尾对纤维增强复合材料界面层厚度表征方法的前景进行了展望。

关键词: 复合材料; 界面; 纤维增强; 界面层厚度

Characterization Method for the Interface Thickness of Fiber Reinforced Composites

LI Hongfu, ZHANG Boming

(School of Material Science & Engineering, Beihang University, Beijing 100191, China)

Abstract: Interface is the important component of composites, which is the bridge transferring force from matrix to reinforcement. The quality of the interface directly affects the whole mechanical properties of composite. Composite interface and the importance were introduced at the beginning of this paper. Then several characterization methods of the thickness of fiber reinforced composites interface were overviewed, including AFM, SEM, TEM, IR, Nano-scratching, theoretical modeling etc. Among which, AFM is most commonly used. At the end of the article, the prospect of characterization methods for the thickness of fiber reinforced composites interface was expected.

Keywords: Composite, Interface, Fiber Reinforced, Interface Thickness

1 前言

复合材料是由两种或两种以上性质不同的材料组合起来的一种多相固体材料。复合材料的界面是特有的、极其重要的组成部分。一般把基体和增强物之间化学成分有显著变化的,构成彼此结合、能传递载荷的区域称之为界面。这种界面与金属纤维增强体内部的晶界不同,它是一个过渡区域。该区域的材料结构与性能应该不同于组分材料中的任意一个,故称为界面相或界面层,其厚度为几个 nm 到几百个 nm。它作为增强体与基体连接的“桥梁”,对复合材料的物理机械性能有重要的影响:界面直接影响到纤维与基体间的应力传递与分散,从而影响复合材料的强度;界面控制复合材料损伤积累及传播的历程,进而影响复合材料的断裂韧性;界面严重影响到复合材料的耐环境老化、介质稳定性。因此,深入研究界面的形成过程、界面层性质、界面粘合、应力传递行为对宏观力学性能的影响规律,精确地表征增强相与基体之间界面结合的情况,利用量化描述,进而有效进行控制,是获取高性能复合材料的关键^[1]。

作者简介: 李宏福, 博士在读, 从事热塑性复合材料的研制及应用; Email: lhfbuaa@163.com

复合材料一般是由增强相、基体相和它们的中间相(界面相)组成,各自都有其独特的结构、性能与作用,增强相主要起承载作用;基体相主要起连接增强相和传载作用,界面是增强相和基体相连接的桥梁,同时是应力的传递。对增强相和基体相的研究已取得了许多成果,而对作为复合材料3大微观结构之一的界面问题的研究却不够深入,其原因是测试界面的精细方法运用起来较困难,其理论尚不完整^[2]。首先是由于界面微观结构的复杂多样性,不同的复合材料系统以及不同的工艺条件下制得的同一复合材料结构,其界面特性千差万别,这是造成界面表征困难的主要原因;其次是界面微观结构对宏观性能的影响。虽然先进的测试手段目前已能够对界面结构进行直接观察,但微结构影响复合材料特性的机制尚不清楚^[3]。

纤维增强复合材料中的界面相是在纤维和基体间的薄层区域(图1),这些界面相是由于纤维和基体材料或者纤维生产时带有的保护涂层间的化学反应而形成的。纤维是用来基体材料的,它的强度要高于基体材料,而由于两种材料性能的差异往往会在纤维和基体间形成不同程度的应力和变形,正是由于界面的存在才使得纤维和基体连接在一起,从而保证希望得到在外界作用下的复合材料的功能性^[4]。而界面传递载荷的能力主要依靠化学和机械键合的作用强度,另一方面,复合材料性能还会受到集中在界面间的空位、杂质、微裂纹等缺陷的影响^[5]。所以虽然界面厚度很小,但其由于界面所占的面积比例很大,故界面的性质、结构、完整性对复合材料性能影响很大以至于影响纤维增强复合材料的全部力学性能。而在分析影响纤维增强复合材料力学性能影响因素的有限元分析和边界单元法等数值技术中,界面厚度也是必不可少的影响因素。近年来,人们采用一些先进仪器和技术,如衰减全反射傅立叶转换红外光谱技术,原子力显微镜和压痕仪等进行过观测,但其准确性还有待于深入研究。由于影响界面层的因素众多且复杂,因而有关界面层厚度的定量分析或预测的研究还只限于临界条件下或数值分析^[6]。

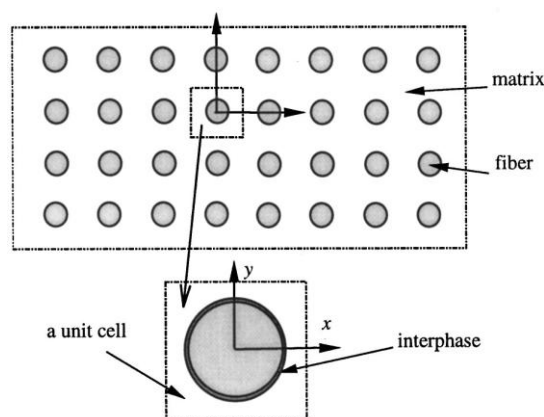


图1 纤维增强复合材料中的界面的示意图

2 研究现状

2.1 AFM 法

AFM是表征固体材料表面形貌和性能的有力工具。一般AFM包括控制扫描移动的压电晶体扫描器、对支架偏移敏感的光度头和支承扫描器、光度头及感受偏移信号系统的架台,它通过安在软支架弹簧上的一尖探针来对样品表面进行扫描,当样品在探针下移动时,由于样品表面的特性,会引起支架的偏移,光学系统则对探针相对于样品表面位置很敏感,通过测定支架偏移信息即可得表面形貌像。

K. Mai等人^[7]利用AFM的调力模式观测到一个1-3 μm 厚的不同于环氧树脂和未经过上浆的玻璃纤维的界面区域,而且其变化程度取决于纤维-基体模型的复合材料。

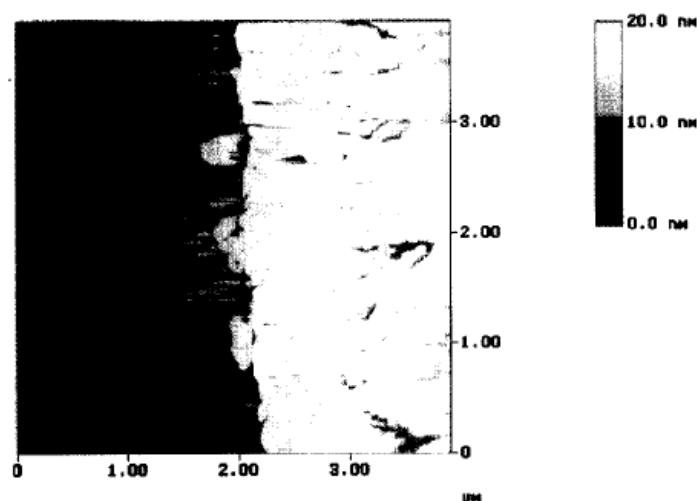


图2 AFM 调力模式对未上浆玻璃纤维/环氧树脂复合材料界面的成像

图2是被环氧树脂包裹的未上浆的玻璃纤维的一个过渡区域图像，白色区域代表纤维区，黑色区域代表环氧树脂基体区。可以发现在两者之间由一个1 μm 厚的浅灰色的区域，这个区域表现出和基体不同的物理性能，证明基体可以在未上浆的玻璃纤维表面形成一个中间相或者界面相。实验还表明，在基体和为上浆的玻璃纤维间形成的界面相对基体来说很脆，而在基体和经过上浆的玻璃纤维间形成的表面具有很好的韧性。

Shang-Lin Gao 等人^[8]同样用 AFM 表征以下两种不同复合材料的界面厚度：

a) 表征 γ -APS/PU-PPm 复合材料 (γ -aminopropyltriethoxy and polyurethane-sized glass fibre reinforced polypropylene matrix composites)

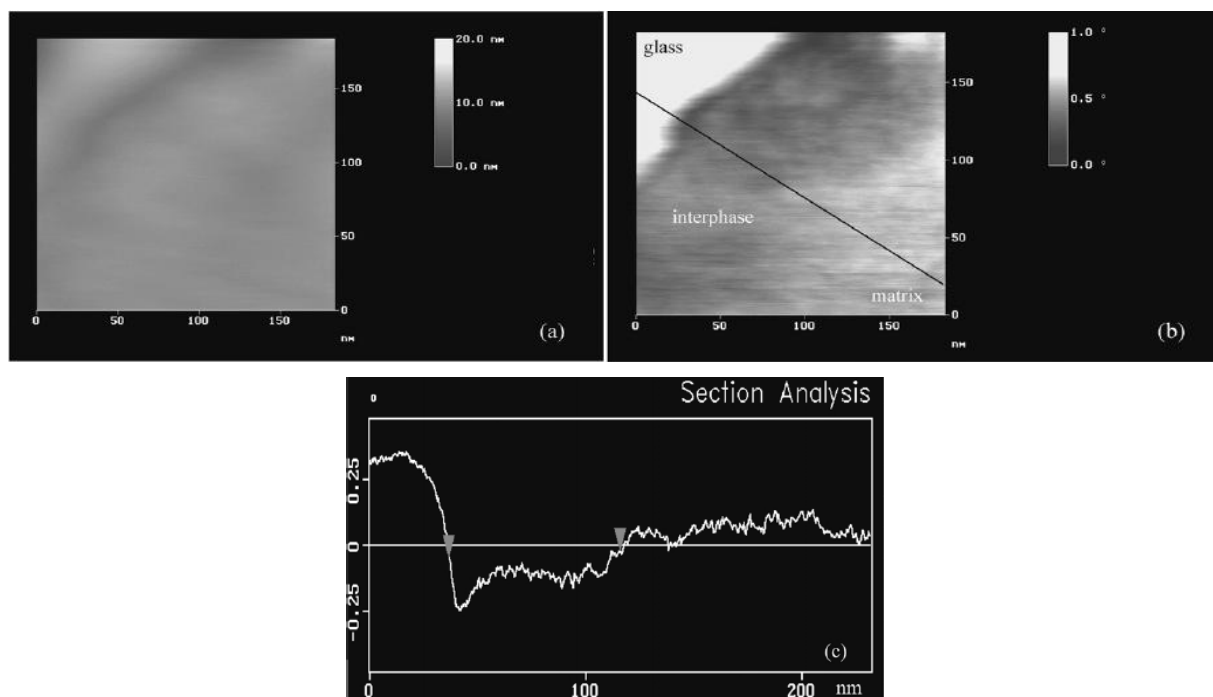


图3 AFM 对 γ -APS/PU-PPm 复合材料 (a) 形貌分析 (b) 相区分析 (c) 截面分析

由图3可以看出，a中的形貌分析和b中的相区分析有很大的不同，a中没有明显的高度变化表征不同材料间的过渡比较好；但是b中的相区分析出现了明显的纤维-界面-基体区，表征这三个区域具有不同的材料性能；c中的横截面分析可以很好的确定纤维-界面-基体间的分界线。实验结果表明，界面厚度从

10-150nm 及其以上分布不均。

b) 表征 γ -APS/PP-PPm 复合材料 (γ -aminopropyltriethoxy and polypropylene-sized glass fibre reinforced polypropylene matrix composites)

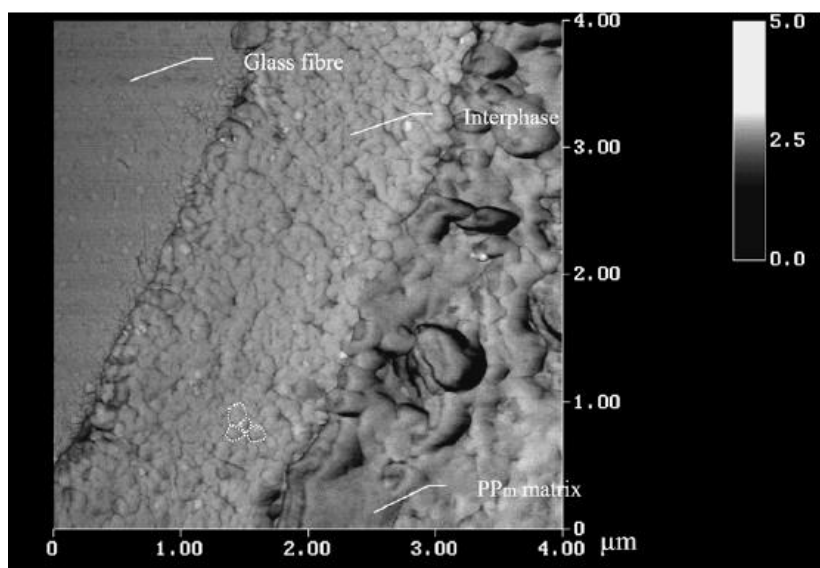


图 4 AFM 对 γ -APS/PP-PPm 复合材料界面成像 (虚线表示粒子间的边界)

由图 4 可以看出, γ -APS/PP-PPm 复合材料纤维-界面-基体三相分界明显, 界面厚度大约在 $2\mu\text{m}$, 且在粗糙的界面相中均匀的分布着直径在 200nm 左右的小颗粒, 这是由于低分子量的 PP 的结晶作用而形成的。

2.2 其他显微镜及探针

利用高分辨扫描和透射电子显微镜、声学显微镜、SAM(或AES)、SSIMS、热分析等方法均可以研究界面厚度^[9, 10]。

Y Z Wei 等人^[11]对 CF/PMR-15 复合材料进行超薄切片, 采用高分辨 TEM 及计算机图象处理技术研究了碳纤维表面经不同条件处理后, 复合材料界面相厚度的变化规律。

尹宏^[12]利用声学显微镜对复合材料的界面进行了精确测量。

J.D. Williams 等人^[13]利用一微小探针对包埋于环氧树脂中的单根碳纤维周围的界面区域进行探测, 得到界面相模量及厚度分布参数。

2.3 红外及纳米刮痕

近年来, 人们采用一些先进仪器和技术, 如衰减全反射傅立叶转换红外光谱技术^[14], 压痕仪等进行过观测, 但其准确性还有待于深入研究^[6]。

Phillip R 等人^[15]用衰减全反射(ATR)和漫反射(DR)红外光谱分别模拟纤维对环氧和酞亚胺固化反应的影响, 已证明 $200\text{-}400\text{nm}$ 内界面层结构不同于本体。

香港理工大学的Jang-Kyo Kim等人^[16]利用五种不同浓度的硅烷偶联剂对玻璃纤维进行了处理, 通过纳米级锯齿及纳米级刮痕技术测试了偶联剂在玻纤和基材之间的过渡层厚度, 分别在 $1.29\text{-}1.64\mu\text{m}$ 之间, 认为纳米锯齿和纳米级刮痕技术是目前唯一能对界面层区域进行定量表征的技术。而徐涛^[17]认为: 就此数据来看, 应该说是偶联剂在玻纤和聚合物基体间形成的厚度, 而不应该是界面层区域。

2.4 理论建模法

还有一些研究主要是基于假设或者建立模型来分析界面厚度的。

Tsai 等人^[18]利用轴对称有限要素模型研究界面相的应力、位移和断裂韧度, 并提出一种弹性剪切滞后

分析法并将其同微松弛测试数据相结合来确定界面厚度和性能。

梁基照^[6]分析了填充粒子与基质之间的界面层对聚合物复合材料力学性能的影响。基于简化的模型,提出了估算界面层厚度的表达式: $L_i = r_f \{ \{ [1 - \Phi_f (1 - v)] / (1 - \Phi_f) \}^{1/3} - 1 \}$, 讨论了粒子的大小和含量与界面层厚度之间的关系。应用该式可估算在不同填充粒子大小及含量下的界面层厚度。结果显示, 在较高的粒子浓度或较大的粒子直径下, 界面层厚度的增加相对明显。理论预测值与文献报道的研究结果较为接近。

3 前景展望

虽然现在出现的一些表征界面层厚度的方法不是很成熟, 但相信随着近代仪器的不断发展, 将有越来越多的分析方法可用以表征纤维增强复合材料的界面层厚度, 使我们能更加清楚地了解复合材料的结构与性能, 从而使复合材料得到更大的发展和应用。

参考文献

- [1] 李雪梅. 玻璃纤维/环氧复合材料界面性能研究[D]. 武汉理工大学硕士学位论文, 2004.
- [2] 于祺, 陈平, 陆春. 纤维增强复合材料的界面研究进展[J]. 绝缘材料, 2005:50-56.
- [3] 伍章健. 纤维增强复合材料界面的力学表征与参数测定[J]. 复合材料学报, 1996,13 (3): 81-86.
- [4] Liu Y J, Xu N. Modeling of Interphases in Fiber-Reinforced Composites Under Transverse Loading Using the Boundary Element Method. Journal of Applied Mechanics, 2000,67:41-49.
- [5] Wang Y, Hahn T H. AFM characterization of the interfacial properties of carbon fiber reinforced polymer composites subjected to hygrothermal treatments. Composites Science and Technology, 2007, 67: 92-101.
- [6] 梁基照. 聚合物复合材料界面层厚度的估算[J]. 合成橡胶工业. 1999, 22(5): 285-287.
- [7] Mai K, Mäder E, Mühle M. Interphase characterization in composites with new non-destructive methods. Composites:Part A. 1998, 29: 1111-1119.
- [8] Gao S L, Mäder E. Characterization of interface nanoscale property variations in glass fiber reinforced polypropylene and epoxy resin composites. Composites: Part A, 2002, 33: 559-576.
- [9] 黄玉东, 魏月贞. 复合材料界面研究现状(中)[J]. 纤维复合材料, 1994, 3(1):1-11.
- [10] 陈腾飞. 碳纤维坯体结构及增密方式对炭/炭复合材料界面及性能的影响研究[D]. 中南大学博士学位论文. 2003.
- [11] Wei Y Z, Zhang Z Q, Li Y, et al. A study of the interfacial bonding between carbon and PMR-15 resin ,In controlled Interphase in Composites, Proceeding of ICCI-III, ed. H. Ishida, 1990:167.
- [12] 尹宏. 复合材料界面行为的声显微学研究[D]. 中国科学技术大学硕士学位论文. 1994.
- [13] Williams J G, Donnellan M E, James M R, et al. Properties of the interphase in organic matrix composites. Materials Science Engineering, 1990, 126: 305-312.
- [14] Pangelinan A B, McCullough R L, Kelley M J. Attenuated total reflectance FTIR analysis of surface-induced molecular weight segregation. Composites: Part A, 1999, 30: 67-74.
- [15] Young P R, Chang A C. FTIR characterization of advanced materials. SAMPE Quarterly. 1986, 17: 32-39.
- [16] Kim J K, Sham M L, Wu J. Nanoscale characterization of interface in silane treated glass fibre composites. Composites:PartA, 2001, 32: 607-618.
- [17] 徐涛. 玻纤增强聚氨酯泡沫塑料的界面表征研究[D]. 四川大学工程硕士学位论文. 2003.
- [18] Tsai H C, Arocho A M, Gause L W. Prediction of fiber-matrix interphase properties and their influence on interface stress, displacement and fracture toughness of composite material. Mater Sci Eng A. 1990, 126: 295-304.

(责任编辑 王军文)