

纤维增强复合材料界面的力学行为

冼杏娟

中国科学院力学研究所, 北京(邮政编码100080)

提要 研究材料的界面和表面的力学行为与破坏机理, 是当代材料科学、力学、物理学的前沿课题之一, 而复合材料界面问题更有其自身的特殊性和复杂性。本文结合笔者的研究工作重点讨论了纤维复合材料界面力学的共性问题, 阐述了复合材料界面的性质、复合材料界面的力学模型和理论、界面力学表征的实验研究、界面损伤破坏机理、界面对复合材料力学性能的影响等5个方面。

关键词 纤维复合材料; 界面; 力学行为; 力学表征

1 引言

由不同相物质组成的材料, 各相之间都存在着界面。复合材料是一种不均匀的多相材料, 它由增强相、基体相和它们的中间相——界面组成。三者都有自己独特的结构、性能与作用。增强剂有纤维、片状和粒状材料, 主要起承载作用。基体有聚合物、金属、陶瓷等材料, 主要起连接增强剂和承载作用。界面是增强剂和基体连接的桥梁, 同时是应力及其他信息的传递者。对增强剂和基体的研究工作已有较多的积累, 而对作为复合材料三大微结构之一的界面的问题却研究得不够深入。其原因包括测试界面的精细方法运用起来较困难, 描述的理论尚不完整, 尤其从力学的角度研究界面的性质、作用及其对复合材料力学性能的影响和破坏效应等方面工作正在开展。在复合材料中界面面积占很大比例, 如碳纤维复合材料每100(厘米)³的体积中, 界面面积为89米²。界面的性质直接影响着复合材料的各项力学性能, 尤其是层间剪切、断裂、抗冲击、抗湿热老化以及波的传播等性能。因此, 随着复合材料科学和应用的发展, 复合材料界面及其力学行为的研究越来越受到重视。

1942年起为了改进玻璃纤维复合材料的力学性能和电性能, 开展了对复合材料界面的研究。提出了几种理论去解释和评价结果。50年代Cox^[1]和Hooper^[2]提出了界面应力模型。但较系统的界面科学研究是60年代开展的。Zisman^[3,4]提出了对粘结表面及表面张力的看法; Plueddeman^[5,6], Erickson^[7], Kumins^[8]等人发表了有关界面理论的著作。美国试验与材料协会(ASTM)出版了“复合材料界面”的专著^[9]。1974年后, 美国出版的“复合材料”丛书中有两卷是阐述复合材料界面问题的^[10]。Dow^[11], Rosen^[12]和Broutman^[13]

* 国家科学技术委员会资助项目。

发展了 Cox^[1] 的模型和剪滞分析方法, 得到了关于界面应力传递更接近实际的结果。Broutman^[14], Lawrence^[15], Bartos^[16], Piggott^[17-19], Outwater^[20] 等人提出了测量界面强度的方法。Piggott 较系统地探讨了基体收缩时在界面产生的压力及摩擦力, 并且作了与复合材料的断裂功与剪应力联系起来分析。Kelly^[21] 阐述了复合材料断裂纤维临界长度与界面性能的关系。Zweben^[22] 研究了断裂、剪应力与界面强度的关系。近几年来, 一些力学家如 Chamis^[23], Adams^[24,25] 等研究了界面性质对复合材料宏观力学性能的影响, 提出一些微观理论模型, 使界面问题的研究从化学物理方面的研究深入到力学行为的研究, 这是界面科学的一大进展。笔者^[26-32] 从事复合材料力学性能研究十多年, 认识到界面问题的重要性, 近年开展了碳/环氧复合材料界面对力学性能影响的研究。多年来, 中国科学院化学研究所对碳纤维表面处理及界面问题^[33,34], 上海交通大学对金属基复合材料界面等问题^[35,36], 中山大学材料研究所等对聚合物复合材料界面问题开展了研究。我国有关界面的研究成果在国际交流中引起了同行的兴趣^[37]。

当前, 材料的界面和表面的力学行为与破坏行为已是当代材料科学、力学、物理学的前沿课题之一, 而复合材料界面问题更有其本身的特殊性和复杂性, 至今仍没有提出十分清楚的概念。由于界面问题牵涉面很广, 它与增强剂、基体组分、表面性质、偶联剂、复合工艺、工作条件环境等因素有关, 本文不可能全面展开讨论, 只能重点阐述复合材料界面力学的共性问题。结合笔者的研究工作, 以纤维增强聚合物基体复合材料界面为例来阐明和讨论下述问题: ①复合材料界面的性质; ②界面的力学模型与理论; ③界面力学表征的实验研究; ④界面的损伤破坏机理; ⑤界面对复合材料宏观力学性能的影响。

2 复合材料界面的性质

复合材料由具有不同性质的多相结构复合而成, 各组分的接触面构成了界面(图1, 2)¹⁾。



图1 碳/环氧界面层(等离子体处理并聚合形成增韧界面层)

界面使两种性质不同的材料构成一个复合的整体, 这一整体具有比其单一材料更优越的综合性能。界面形成的条件首先需要两相接触和表面润湿, 在这一过程中, 基体组分间产生化学反应, 纤维与基体间产生物理和化学的作用。然后, 通过分子间形成化学键的化学作用、摩

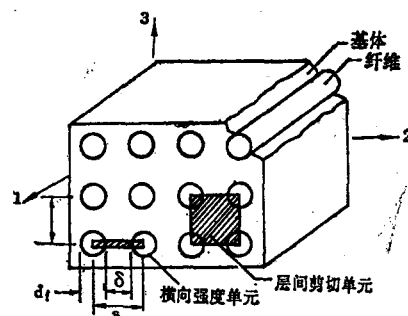


图2 正方形排列纤维/聚合物界面示意图

1) 本文全部扫描电镜 (SEM) 图片均是笔者的工作成果。

擦粘附和“钉扎”的机械作用使界面固定下来。复合材料的界面一般是从固体-液体边界,通过固化过程转化为固体-固体边界。

界面层的结构由两相的表面层及由于两相间的相互作用,深入到两相内部一定厚度的区域组成。偶联剂是界面层的组成部分,它对复合材料的力学性能和热性能有影响。界面层的厚度不是定值,它随增强剂体积含量(V_f)的提高而增大,当 V_f 达到临界值时,界面层厚度最大。也就是界面层厚度随基体体积含量 V_m 的增强而减小,当 V_m 达临界值时界面层厚度为最小。

现有用来描述界面作用机理的主要理论有以下几种。

①物理吸附理论(亦称浸润理论)^[3,4]。认为两相间的结合是机械粘结模式。物理吸附主要是范德华力使两相粘附。这一理论从热力学基础出发,引入粘合功的概念。后来又有人进一步作了动力学的考虑,但由于没有考虑化学作用,不能全面解释有化学结合的实验结果。

②化学键理论。这是最早又应用较多的一种理论。它认为基体表面与增强剂表面的官能团和偶联剂起化学反应,构成化学键结合的界面模型。这种模型难以解释纯物理作用力的界面结合。

③减弱界面局部应力作用理论。复合材料固化时基体收缩在界面上产生的内应力,以及纤维与基体的热膨胀系数差异大而产生的热应力,会使界面破坏而降低复合材料的力学性能。为了缓和这些附加应力,目前根据具体情况提出下列理论:

• 变形层理论。在界面上形成一层塑性层以改善界面结合来松弛和减小界面应力。

• 抑制层理论,亦称过渡层理论。在高模量增强剂和低模量基体间形成一层具有中等模量的过渡层,它起着均匀传递应力和减弱界面应力的作用。

• 减弱界面局部应力作用理论。用增强剂与基体间的处理剂提供一种具有“自愈能力”的化学键,它在外载作用下处于不断形成与断裂的动平衡状态,阻止了水之类低分子的破坏,起到松弛界面局部应力的作用。

④摩擦理论。认为增强剂与基体间界面的粘结完全是摩擦作用的结果。处理剂增加了两相间的摩擦系数,从而提高了复合材料的强度。

此外还有混合理论、静电理论等。各种理论都有各自的实验基础,但都未能全面阐述界面效应和解释各种实验结果。由于对界面的表征目前尚存在困难,所以研究一个具有普遍意义的界面理论为时尚早。但针对一特定体系进行模型理论分析,研究界面层微结构与宏观力学性能关系则是很有意义的。目前采取纤维表面处理、树脂改性及设计界面层等有效方法来改善界面性能从而提高复合材料的各项性能,已收到明显的效果,例如成倍地提高了薄弱的层间剪切强度及断裂韧性等。发挥界面的最佳作用,综合提高复合材料的性能具有很大的潜力。

3 复合材料界面的力学模型和理论

复合材料界面是一个很大的应力传递表面,因此研究界面上的力学行为是个重要而又复杂的问题。研究者从材料力学方法到有限元方法,从宏观到微观力学分析,提出了一些力学模型和理论。现将主要的几种介绍如下。

3.1 界面应力传递理论 增强剂和基体的弹性性能相差很大,作用在基体上的应力需要通过界面传递给纤维。界面应力传递的分析工作是在 Cox^[1]模型(图3)和剪滞分析方

法的基础上发展起来的，再经Dow^[11]，Broutman^[13]和Chamis^[23]的发展，得到接近实际的结果。由图3模型应力平衡关系的推导得到近似的应力分布

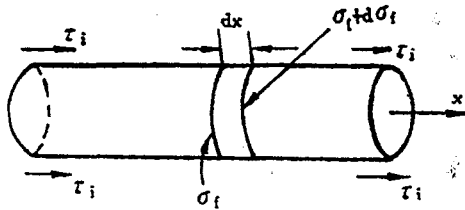


图3 应力传递单元示意图

$$\frac{\sigma_f}{\tau_i} = \frac{2(L-x)}{r} \quad (1)$$

σ_f 为纤维拉伸应力， τ_i 为界面剪应力， r 为纤维半径， L 为给定纤维长度。文献[15]作了有限元分析。

用一给定长度 L 的纤维在基体中的模型 (图4) 来说明界面上力的传递。在纤维的两

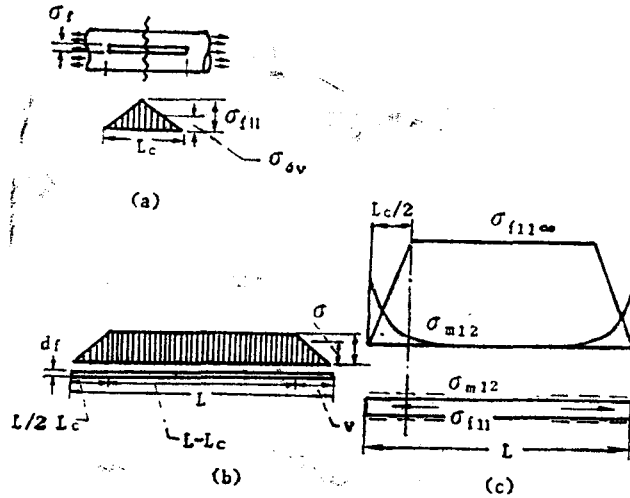


图4 界面应力分布。(a) 纤维临界长度 L_c 上的应力分布；(b) 远大于 L_c 的长纤维应力分布；(c) 纤维表面的应力分布

端，弹性基体中的界面剪应力 τ_i 很快增加到极大值，随后沿纤维方向衰减到一定值或零。纤维上所受的拉应力 σ_{f11} ，由端点为零较快增至平均恒定值。在非弹性基体中， τ_i 和 σ_{f11} 的变化都较缓慢，说明界面产生的塑性行为使应力的传递受到影响。Kelly^[21]引入临界长度 L_c 的概念，它是界面状态的函数。纤维长度为 L_c 时界面上能承受的剪应力，应等于纤维能承受的最大载荷：

$$\tau_i \pi r L_c = \sigma_f \pi r^2 \quad (2)$$

$$L_c = \sigma_f d / 2\tau_i \quad (3)$$

Piggott^[39]在Cox^[1]的基础上分析纤维复合材料单元体 (图5) 受力情况。由力的平衡分析，三边界的剪应力为

$$r_f \tau_f = r_i \tau_i = r_m \tau_m \quad (4)$$

由虎克定律 $\frac{dw_i}{dz} = \frac{\tau}{G_i} = \frac{\tau_i r}{G_m z}$ (5)

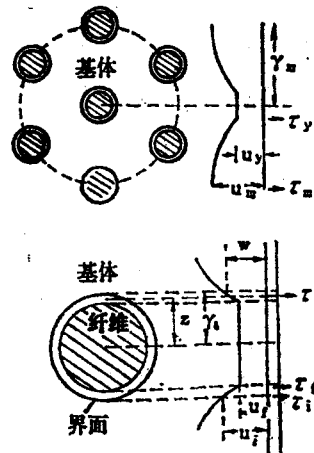


图5 纤维复合材料单元体受力分析

式中 w_i 是界面距纤维轴距离 z 的位移, G 是剪切模量, 经积分置换并由一根纤维来传递应力, 达到平衡有

$$\frac{d\sigma_f}{dx} = \frac{2\tau_i}{r} \quad (6)$$

微分式 (6), 得

$$\frac{d^2\sigma_f}{dx^2} = \frac{n^2}{r^2}(\sigma_f - E_f \varepsilon_c) \quad (7)$$

其中 ε_c 是复合材料的应变。无量纲参数 $n^2 = 2E_m/[AE_f(1+V_m)]$ 。方程 (7) 的通解为

$$\sigma_f = E_f \varepsilon_c [1 - \cosh(nx/r)/\cosh(ns)] \quad (8)$$

其中 s 为纤维长径比。纤维平均应力为

$$\begin{aligned} \sigma_{fb} &= (E_f \varepsilon_c / L) \int_0^L [1 - \cosh(nx/r)/\cosh(ns)] dx \\ \sigma_{fb} &= E_f \varepsilon_c [1 - \tanh(ns)/ns] \end{aligned} \quad (9)$$

界面剪应力分布表达式为

$$\tau_i = (1/2)nE_f \varepsilon_c \sinh(nx/r)/\cosh(ns) \quad (10)$$

复合材料应力为

$$\sigma_c = V_f E_f \varepsilon_c (1 - \tanh(ns)/ns) + V_m E_m \varepsilon_c \quad (11)$$

对如图 5 的分布

$$\sigma_c = (V_f E_f + V_m E_m) \varepsilon_c - V_f E_f \varepsilon_c^2 / 4\tau_i s \quad (12)$$

3.2 微观力学分析 近年来采用微观力学有限元分析和配合各种破坏准则研究复合材料界面力学性能, 得到比过去模型预测更符合实际的定量结果。这是一个很有发展前途的方法。采用微观有限元分析, 不仅可以预测实际力学响应, 还可以估算界面潜在变化的影响。微观分析能模拟不同载荷条件和环境的复合条件 (这在实验室难以达到), 用以筛选材料和界面状态, 选出有希望成功的去进行制造和试验以节省时间和经费。

例如 Adams^[24] 基于广义平面应变方程, 采用常应变三角元的有限元分析及相应的计算程序 (WYO2D), 模拟纤维各向异性, 基体非线性的应力应变关系, 组分材料性能与温度湿度关系, 以及外加载荷 (复合应力) 如纵向剪力和复合正应力等。使用者可以选择一种破坏准则来预测局部破坏和微裂纹的形成, 以及微破坏在载荷增大时的扩展。图 6 是一根纤维在基体中的一个典型的有限元网格。为了模拟界面相与单元边界, 界面处网格划分较细。相应地改变纤维直径即可模拟不同的纤维含量情况。图 7 是采用最大正应力准则以有限元模拟碳纤维增强环氧复合材料在横向拉伸载荷下界面开裂的情况。图 8 表明微观力学有限元分析所得结果与实验结果比较符合。要对不同的碳纤维表面处理, 不同的树脂基体在不同的载荷和湿、热条件下的界面强度进行分析, 首先要实测基体的拉伸、剪切、应力应变关系, 还

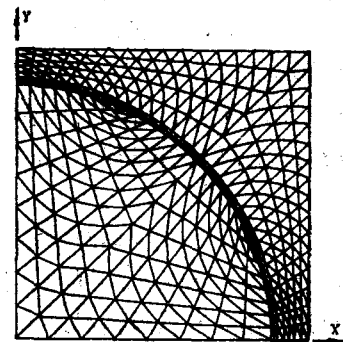


图 6 单向纤维复合材料正方形排列 1/4 象限的典型有限元模型

要测定基体的热膨胀系数和纤维体积含量，用这样一些数据作为输入值。Adams^[24]进行了复合材料的室温、干条件和湿热环境的横向拉伸实验。由于基体的应力应变响应是非线性的，所以文献[40]用三参数实验方程，WYO2D程序来模拟非弹性响应。基于广义平面应变，要

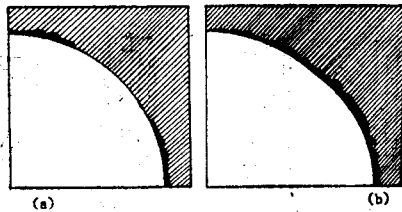


图7 碳/环氧复合材料界面有限元模拟结果

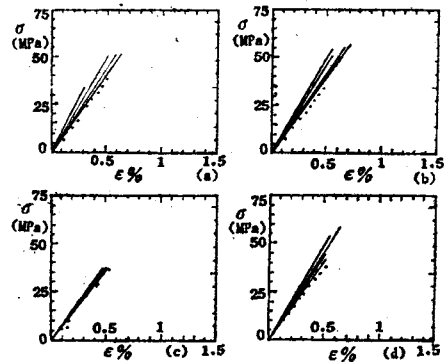


图8 微观力学有限元方法(最大应力准则)预测值(点)与各实验值(线)的符合情况。(a)未经处理；(b)环氧828处理；(c)PVA处理；(d)聚酰胺处理

选择或发展适当的破坏准则。采用剪切强度(八面体剪切应力形式)破坏准则所得的结果高于采用最大正应力破坏准则所得结果。文献[40—42]指出，最大正应力准则适于预测横向拉伸，[22]指出用最大正应力准则所得结果与实验值符合得更好。八面体剪应力准则能准确预测剪切载荷。微观力学有限元方法还可以精确地预测热残余应力；可以定量反映湿热变化的影响；可以模拟界面在不同载荷条件、不同应力水平下的开裂^[22,44,45](受热膨胀和湿膨胀系数的影响在基体或界面上先发生开裂)。结果表明纤维表面状态是影响界面强度的重要因素。

3.3 界面滑动模型 界面滑动模型基于临界应力强度因子概念，作为一封闭解的问题^[46]，它描述当一根纤维埋在基体内而界面有滑动时摩擦对界面裂缝的影响。并认为界面摩擦可以闭合或延迟界面裂缝的扩展。

4 界面力学表征的实验研究

由于界面结构和作用非常复杂，理论模型的一般假设条件和实际情况有差异，因此计算结果与实验结果一般相差较大，如界面上的抗拉强度 σ_{it} 按分子间能量计算时其值在413—1034MPa范围，而实测值却很小。近期采用

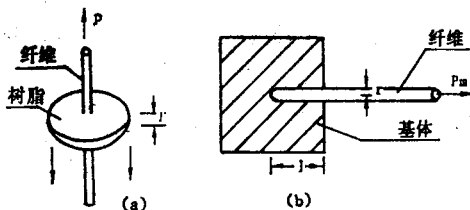


图9 纤维拔出实验装置。(a)穿透式试样；(b)非穿透式试样

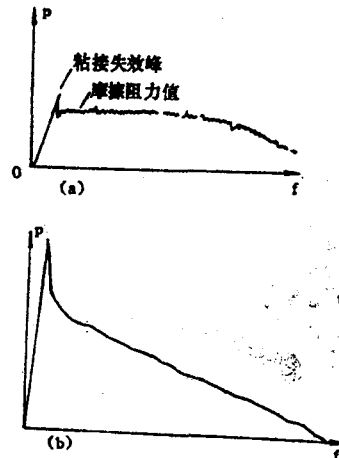


图10 纤维拔出 $p-f$ 曲线。(a)玻璃纤维拔出 $p-f$ 曲线；(b)碳纤维拔出 $p-f$ 曲线

微观力学分析的有限元法所得的某些预测值与实验结果较接近^[25]，但多数情况差距仍较大。

实验测定复合材料界面的力学表征是研究界面力学行为的重要内容。随着测试技术的发展,实验测量从间接到直接,从定性到定量,取得了一定的进展。

4.1 纤维拔出实验 Broutman^[13]最早提出采用纤维拔出实验测定界面强度。Piggott等^[18,47]作了系统的研究。纤维拔出实验是一种直接测定界面参数的方法,它可确定界面的粘结和摩擦系数等重要参数。但是实验做起来较困难。图9是纤维拔出实验的两种装置。图10是拔出实验的载荷-位移曲线。

如单丝埋入(粘结段)长度大于拔出纤维长度 $L_{max}(= \sigma_{fu}r/2\tau_i)$, 纤维在拔出前即断裂。对硼纤维及玻璃纤维可作单丝拔出试验,而碳纤维直径小,纤维强度 σ_{fu} 大,拔出长度小于0.3mm,很难控制纤维粘结段的长度。

Piggott^[40,47]采用单股碳纤维浸环氧基体进行拔出实验(装置如图11),比较精细地控制了粘结段长度,拔出成功率为50%。

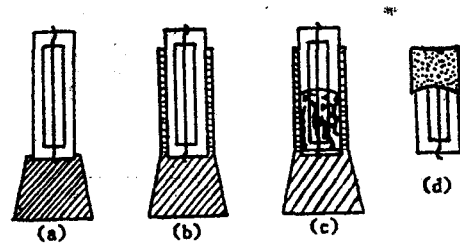


图11 碳纤维拔出试验 (a) 纤维固定, (b) 抑制管粘着定位块, (c) 管内水银, (d) 最后试件

4.2 微粘结 (microbond) 测试法 Miller^[48]等人针对小直径 (<10 μ m) 纤维要求浸入树脂基体内长度太短 (0.07—1 μ m 范围) 而难以控制的困难,提出了用很少量树脂滴在纤维上沉渍(图12)的技术,使纤维浸入基体的实际最小长度 l 可控制为 $\sim 40\mu$ m。

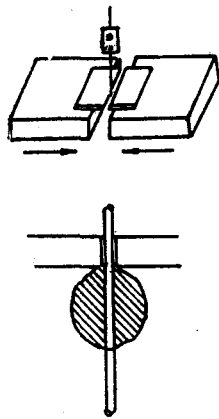


图12 微粘结测试法装置

4.3 纤维埋置模型测定界面强度 对纤维段埋入树脂基体的复合材料试件施加拉伸或压缩载荷,利用力传递原理,测定界面的剪应力、剪切断裂能和横向抗拉强度等。较早是 Kelly 研究的单根粗纤维埋在哑铃形基体中进行拉伸试验,以传递到界面的剪应力达到了纤维的抗拉强度时的最小长度 L_c 来描述纤维的破断。以此临界长度 L_c 表示界面破坏剪应力

$$\tau_i = \sigma_f d / 2L_c$$

①单束碳纤维/环氧试样的界面剪切强度。根据上述原理,笔者等^[32]制备了碳纤维束埋入环氧基体的试件(按纤维在基体内能出现破断的要求计算 V_f),进行拉伸试验,测出纤维断开处数和最小破断长度 L_c ,从而得出界面剪切强度 τ_i 为30MPa。最大值接近基体抗拉强度的一半。图13是碳纤维在基体内的断裂情况。

②单根碳纤维/环氧应力传递拉伸试验。Drzal^[49]及 Bascon^[50]实现了单根碳纤维埋置于环氧基体哑铃形试件中的拉伸试验。用一微观拉伸装置,采用偏振滤光器多色光拍摄应力双折射图像,从

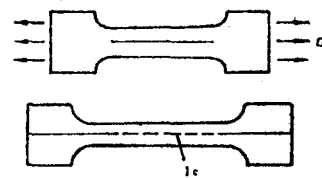


图13 碳纤维埋置拉伸试件

中可看到纤维被断的发展过程，表明树脂的应变只在纤维周围 1—2 倍纤维直径的区域中发生。界面相区域的破坏轨迹确定基体和纤维间的应力传递水平。由此可用改变纤维表面的物理或化学结构来改善应力传递。

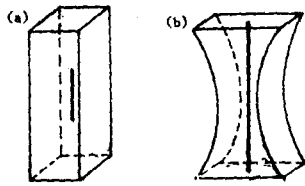


图 14 单根纤维埋置模型
(a) 界面剪切; (b) 界面横向拉伸

用测量纤维破断临界长度确定界面强度，所得结果比拔出实验的分散度小，但真实情况和临界长度推导的假设很少相符。

③单纤维埋置模型测量界面剪切和横向拉伸方法^[13,14]。在压缩载荷下，由于应力传递效果界面处于剪切状态（图 14 试件a），剪切屈服从端部开始向中心传递，用显微镜集光器观察到了单丝端部脱粘。图 14 试件b受轴向压缩。由于基体弯曲以及纤维和基体之间泊松比的差异，纤维在界面上产生横向拉伸脱粘。脱粘应力

$$S = \frac{\sigma_c(\nu_m - \nu_f)E_f}{(1 + \nu_m)E_f + (1 - \nu_f - 2\nu_f^2)E_m} \quad (13)$$

其中 σ_c 是最小截面上的轴向压缩压力， ν_m 和 ν_f 分别为基体和纤维的泊松比， E 为杨氏模量。

此方法可用于硼纤维和玻璃纤维增强环氧粘结强度的研究，但不适用于碳纤维和Kevlar纤维复合材料体系。因为这类纤维压缩应变太小，纤维屈曲和压缩破坏先于纤维与基体的脱粘。

4.4 微脱粘压入测试方法 这是另一直接研究界面剪切强度的试验方法。它与单丝拔出试验相似，只是以纤维推出代替纤维拔出。微脱粘压入法中纤维受压应力径向膨胀，由于泊松效应的结果，界面强度可能稍有提高，而拉伸拔出法泊松效应使纤维直径减小。Mandelli^[51]等先采用单向复合材料层板做微脱粘试验，试验中需要加载一段检查一段，查是否发生脱粘。Netravali等^[52]发展了此方法。他们用传感器连续检测载荷和压入深度，采用载荷-压入深度曲线和声发射技术监测界面脱粘。试验装置见图 15。试件的纤维方向与压入方向平行。试件表面抛光，试件足够薄以致能使脱粘先于断裂。陶瓷基复合材料因界面强度高，可不要求试件薄。试验前先用光学显

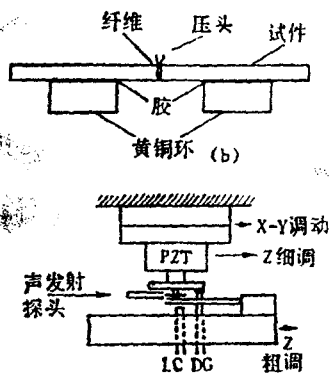


图 15 微脱粘压入试验。(a) 装置全貌; (b) 微脱粘试件

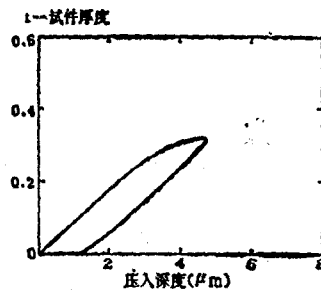


图 16 微脱粘法载荷-压入深度曲线

显微镜检查是否有原始缺陷（脱粘或损伤）。载荷-压入深度曲线（图 16）反映了界面脱粘。平均界面剪应力

$$\tau_a = P_d / \pi d t$$

其中 P_d 为最小脱粘载荷, d 为纤维直径。

试验结果与单丝拔出试验符合。根据试件脱粘在上部时是径向压缩, 在下部时是拉伸, 沿纤维长度分布接近线性。由弹性分析可以计算压应力

$$\sigma_r = (\sigma_r/t)(P_d/2\pi r t)\{1/2 + [\alpha^2/(r^2 - \alpha^2)]\ln(x/r)\} \quad (14)$$

其中 σ_r 为夹持表面拉应力; t 为厚度; α 为黄铜环的内径; r 为纤维半径。

如已知摩擦系数 μ , 可计算最大剪应力。

用微观力学模型有限元分析结果表明: 界面剪应力最大值在接触表面下 r 距离处开始脱粘, 很快扩展到周围直至表面。这一方法适用于碳纤维, 玻璃纤维热固性、热塑性和湿热试件。

4.5 短梁剪切和横向拉伸试验 工程上常用单向纤维增强复合材料做短梁剪切和横向拉伸试验以测定层间剪切强度和横向抗拉强度用作评定界面的粘结水平。为保证是层间破坏, 三点弯曲的增厚比 $l/t \leq 5$, 这适用于高强的长纤维。

研究界面力学行为的实验方法还有显微镜观察法, 光弹分析法, 用以考察界面状态损伤破坏等。并有用动态力学内耗表征界面结合, 如 DSC 扭摆仪, 粘弹谱仪, 热释蠕变等试验方法。此外还采用红外光谱(红外富里叶变换光谱仪等), 拉曼光谱, X 射线光电子能谱(XPS, ESCA), 反向色谱仪, X 射线衍射仪等方法研究界面结构和作用; 研究表面特征的测试技术有表面吸附仪, 接触角测定仪, 动态浸润速率测定, 表面张力及相对电容量测定法等。

直接测定复合材料界面力学表征的方法是较难实现的, 尚需在微观力学模型和测试方法相结合方面, 进行深入细致的研究。

5 界面损伤破坏机理

界面相区域的破坏轨迹确定了基体和纤维间的应力传递水平。复合材料工作在静态、动态及交变应力, 湿、热等情况下, 往往是界面这一薄弱环节首先破坏, 致使复合材料性能劣化。研究界面的损伤破坏机理, 延缓或阻止界面在外载和严酷环境条件下损伤的产生和发展, 对提高复合材料的损伤容限有重要的实用意义。

5.1 界面破坏类型

①界面层的内聚破坏。当增强相与基体相的粘结强度大于界面层的内聚强度时发生界面层的内聚破坏。在高温、低速、粘结界面层较厚的情况下, 破坏易发生在界面层内; 或者在靠近界面处发生基体或纤维的内聚破坏。

②粘结破坏。当两相的粘结强度低于界面层的内聚强度时发生粘结破坏。在低温、高速且粘结界面层较薄时, 破坏易发生在界面或界面附近。

③混合破坏模式。内聚破坏和粘结破坏同时发生称混合破坏模式。

只有破坏完全发生在界面上, 才能用热力学平衡理论以表面张力描述破坏强度。而实际上界面的粘结强度不等于界面破坏强度, 破坏强度除了与粘结力有关, 还受各相材料的力学性能、几何尺寸、破坏条件(载荷和环境)等因素的影响。如增强剂和基体的弹性模量相差大时, 复合材料的冲击、剥离、弯曲、热传导等性能一般随界面粘结强度增大而降低。因此, 要根据使用要求和具体材料, 设计并形成与复合强度相适应的理想的界面粘结状态, 才能满足应用要求。

5.2 界面损伤和破坏过程的能量耗散 复合材料的破坏功包括纤维、基体和界面三部分的破坏功。在制造过程中，界面、增强剂和基体各相中均有内在的原始微损伤，它们在外载和环境等因素作用下，按一定的规律成核和扩展，最后导致复合材料的破坏。这些微损伤在界面的能量变化和破坏特征有以下几种形式。

在界面粘结强度足够大时，基体中垂直纤维表面的微裂缝具有集中能量，因此能冲击穿透纤维（图 17a），并引起其附近纤维连锁断裂，使复合材料呈脆性破坏。图 18a 为单向拉伸试件的脆性破坏，其断口较齐。

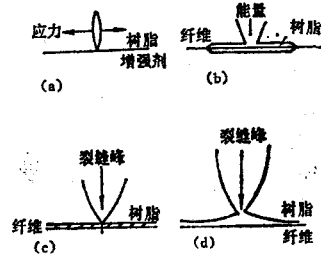


图 17 界面破坏中能量耗散。(a) 裂缝垂直于纤维表面；(b) 裂缝能量在界面耗散；(c) 裂缝峰能量集中引起纤维断裂；(d) 裂缝峰扩展破坏脱粘

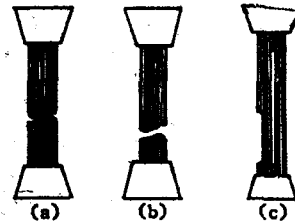


图 18 纤维增强复合材料纵向拉伸破坏型式。(a) 脆性破坏；(b) 脆性和纤维拔出；(c) 不规则破坏

界面具有中等粘结强度时，微损伤扩展，能量耗散使界面脱粘（图 17b）。整个破坏过程是界面逐渐破坏，有纤维拔出（图 18b）。

当界面阻挡了裂纹的扩展，能量耗散在界面上时，引起较大范围的脱粘，形成分层，也可能有纤维断裂的不规则的复式破坏（图 17c, 18c）。后两种破坏功来自界面两侧的应变差产生的界面塑性剪切，以及来自纤维拔出产生摩擦所消耗的功。由于界面破坏具有多种能量吸收方式，因此复合材料具有好的损伤容限和疲劳寿命。

5.3 湿热环境引起的界面破坏 复合材料的应用会遇到湿热环境的侵袭，界面在抗湿热方面是一个较薄弱的环节。水从由材料制造过程中的气泡连成的通道进入，同时随界面中的溶液渗透压增大而产生微裂缝。水的毛细作用又促使微损伤扩大，而后水继续侵入，使树脂溶胀，界面便产生横向拉应力。这种应力大于界面粘结强度时，界面就发生破坏，而且腐蚀了纤维，使复合材料性能劣化。加入偶联剂或在界面形成防水层，都能起到较好的抗湿热效果。当使用温度高于树脂固化温度一半时，对界面产生明显影响。界面受热膨胀，增大分子间的距离，减低分子间的作用力，降低界面强度。此外，微观残余应力，孔隙（应力集中点）等都能引起破坏。

5.4 微观形貌分析 这是研究界面破坏的重要手段。以扫描电镜（SEM）实时加载研究动态损伤破坏过程的方法最有效^[31]。此方法观察表面不用研磨处理，保持原来形貌；直接观察破坏过程，评定不同处理的界面状态所具有的性能从而了解得到性能良好的界面的增强机理，进一步改善界面性能。图 19 是碳/环氧复合材料界面附近基体的剪切带。图 20 是损伤自基体扩展，界面阻止了裂缝扩展。

笔者^[53]用扫描电镜进行双悬臂梁和三点弯曲试验，评定界面粘结和层间断裂韧性 G_c 。试件压制时，有预制分层，开裂长度为 a ，加载到一定程度界面裂缝开始扩展，其临界载荷

P_c 和裂缝扩展 Δa 有一定的关系。

此外, X 射线电子能谱法能较确切地判断粘结破坏部位, 研究界面在外载和环境作用下的破坏机理。

6 界面对复合材料力学性能的影响

界面的面积很大, 因此界面的结构、性质和作用直接影响复合材料的各项力学性能, 尤

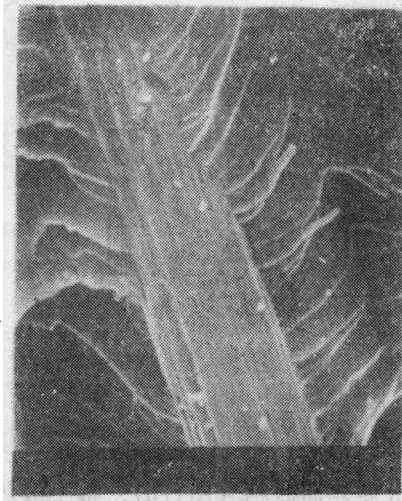


图 19 碳/环氧界面附近基体的剪切带

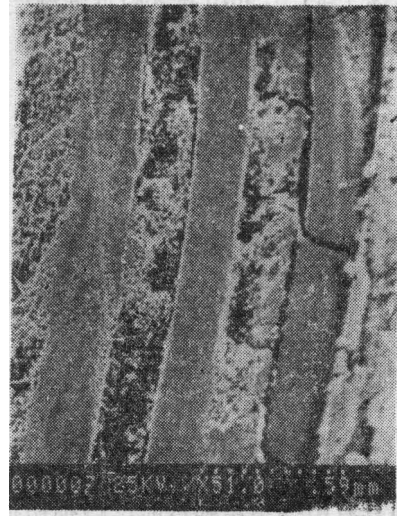


图 20 界面阻止基体裂缝扩展 (45°层板试件)

其是对剪切性能、断裂性能、疲劳性能、抗冲击性、抗湿热老化以及波的传播等有着明显的影响。根据应用要求来改善界面性能是提高复合材料力学性能的重要途径。一般说来, 对脆性复合材料, 增大界面粘结强度, 可以提高复合材料的剪切、拉伸等性能, 但断裂韧性和冲击性能与界面粘结强度不完全是正比的关系。随着界面处理技术和韧性复合材料的创新, 采用很好的匹配进行界面层的控制和设计, 界面性能可达到最佳水平, 收到增强增韧兼顾的效果。改善界面性能包括改变界面的化学、物理作用使有利于力的传递和有利于抵抗介质的影响。下面简述主要的改善途径。

①增强剂表面处理。碳纤维经表面处理能提高界面粘结强度并保护碳纤维在复合过程中不受损伤, 从而提高复合材料的力学性能。但碳纤维表面由于惰性而与树脂粘结性能不好, 界面层中存有较多的空隙, 使碳/环氧复合材料剪切强度低。近年来新的研究成果使碳纤维复合材料的综合性能(包括层间剪切、断裂韧性、抗水性等)有了明显提高。主要的处理方法有: 碳纤维表面氧化法^[64], 包括空气氧化法、硝酸氧化法等; 涂层法^[65,66], 包括表面生长晶须法、气相沉积法以及偶联剂的化学涂层; 冷等离子体表面处理法, 这种方法使处理从间断进步到连续进行。

②基体的改性。例如在树脂基体中加入活性或非活性填料。活性填料增加到一定量, 聚合物基体形成了强度比基体高的致密的界面层。用硅烷偶联剂改变玻璃纤维表面区域树脂基体的固化行为能改善界面结合。

③界面聚合层法。根据不同的使用要求, 在界面设计形成具有各种性能的聚合层, 用以改善复合材料的断裂韧性、抗冲击、抗湿热老化等性能, 例如采用冷等离子体聚合形成增韧

层和防水层等。这一层的性能不同于基体性能。多分子层硅烷与聚合物相互扩散形成一过渡区域的共聚体或混合体，亦属此种情况。

④碳纤维等离子体处理及形成聚合层的增强增韧法。以笔者等的近期工作^[31]为例，阐明碳纤维表面经冷等离子体连续处理^[31]以及等离子体形成聚合的界面增韧层与防水层对碳/环氧复合材料力学性能的影响及其增强机理。在宏观状态和在扫描电镜内进行了小尺度层间剪切和断裂试验，观测界面动态破坏过程，分析了界面微结构与力学性能的关系。表1是具有四种界面的上海高强碳纤维/BS-1环氧试件的测试结果。

表 1 不同界面碳/环氧[0]试件的力学性能

试件号	试件类型	试验状况	常规 τ_R (MPa)	环境 τ_E (MPa)	断裂韧性 K (MPa \sqrt{m})
I	CF 表面未处理	宏观 SEM	71.0	73.7	31.2
			76.4	69.0	51.6
II	CF 表面处理	宏观 SEM	98.9	97.4	48.3
			101	97.9	76.7
III	CF 表面 P 处理 +P 聚合层(增韧)	宏观 SEM	103	92.4	49.0
			97	92.5	73.1
IV	CF 表面 P 处理 +P 聚合层(防水)	宏观 SEM	92.8	80	36.3
			78.4	89.7	57.5

注 CF为碳纤维，P处理为等离子处理， τ 为层间剪切强度，R为常规，E为环境水煮4小时，K为断裂韧性。

三种经冷等离子体连续处理的试件，其层间剪切、断裂性能、抗湿热性能都有较明显的提高。层间剪切强度 τ_{ILSS} 比未经处理试件平均提高约30%，断裂韧性K平均提高了约40%。以冷等离子体处理加等离子体聚合层的试件增强效果最好。现在以国产材料利用我们自己的处理方法已达到了国内外已发表的结果中的高水平。而且由于增强和增韧效果匹配较

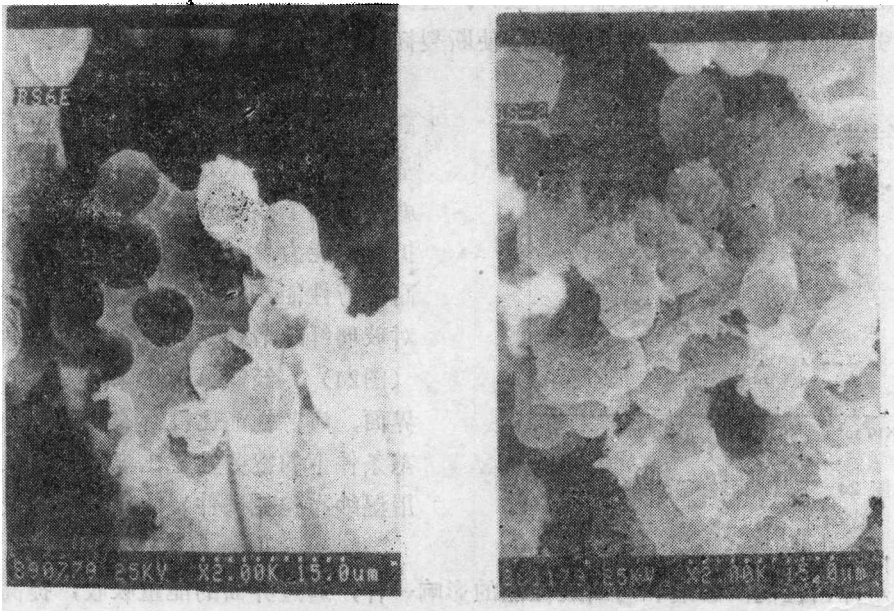


图 21 碳纤维表面未经处理的界面脱粘，纤维为光滑拔出

图 22 经等离子体处理的界面粘结情况

好, 收到了综合改善的结果。

对于未经处理试件的界面脱粘, 其纤维是光滑地拔出, 即拔出的纤维表面没有附着的树脂(图21)。而经冷等离子体处理的试件其界面粘结较好, 拔出的纤维表面附着树脂(图22)且较粗糙。这是等离子体的活性成份对纤维表面轰击的结果, 从而增大了纤维与基体的粘结面, 增强了机械结合力。经等离子体处理后碳纤维表面含氧基团增多, 增加了界面化学键的数量, 加强了界面化学键的作用, 并改善了基体对纤维表面的浸润性, 因此反映界面结合的层间剪切强度明显提高。

经水煮侵蚀破坏的界面呈明显的刻蚀状, 界面较大范围剥离并分离出碎粒(图23)。经水煮的试件界面强度平均下降7%。但碳纤维经冷等离子体处理后, 改善了水对碳纤维的腐蚀, 聚合层阻断了水沿界面侵入, 防止缺陷不断扩展, 减缓了沸水使界面脱粘的影响, 因此三种经处理试件的抗湿热性, 比未经处理的平均提高30%。

由于界面具有阻止裂纹扩展的作用, 因此对断裂性能有着明显的影响。从SEM中看加载的动态过程, 观察到未经处理的试件层间破坏明显, 缺口顶端沿纤维方向纵向完全开裂, 而碳纤维表面经冷等离子体处理, 并具有等离子体聚合增韧层的试件, 其断裂破坏是逐渐进行的。破坏从缺口顶端开始, 最终整体破坏。由高倍SEM(图1)看到冷等离子体增韧聚合层, 这一过渡层缓和了纤维和基体因热膨胀系数不同而引起的热应力和高温固化收缩的内应力。这使界面层应力成梯度变化, 缓解了由局部应力集中而引起的微裂纹扩展。界面增韧层使断裂韧性 K 提高了57%, 效果明显。



图 23 经水煮侵蚀的界面破坏

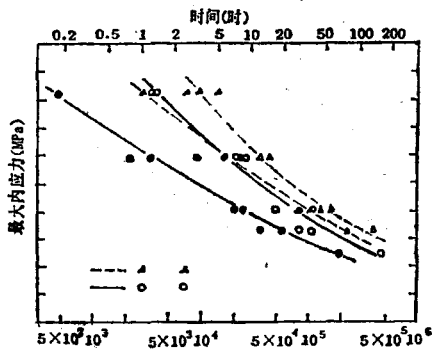


图 24 不同界面对疲劳性能的影响

界面对疲劳性能的影响是, 界面强度高, 其疲劳性能也高。强的界面能延迟纤维基体脱粘、基体开裂和纤维皱褶的产生, 也就是提高了在疲劳过程中抗表面损伤形成与扩展的能力^[57]。因此改善界面性能可提高疲劳性能。Shin^[58]研究了四种界面状态对玻璃纤维增强复合材料疲劳性能的影响(图24)。经C-AASP和C-NOCA处理的界面, 疲劳性能比没有偶联处理的低; 在干态条件下的疲劳性能比湿态(水煮30分钟再用湿纱布包扎试件)的高。水的侵蚀减弱了

界面结合。

界面对冲击性能的影响和对断裂性能的影响一样, 通过界面的能量吸收, 提高韧性, 使这两种性能随之提高。

设计满足应用要求的界面层, 发展新的纤维表面处理技术和树脂体系, 将能使界面的增强效果与增韧效果得到最佳的匹配, 达到综合性能的改进, 这是提高复合材料力学性能很有潜力的途径。

感谢郑维平、李端义、李传鼎等同志在试验工作等方面给予的协助。

参 考 文 献

- 1 Cox H L. *Brit. J. Appl. Phys.*, **3** (1952) : 72-79
- 2 Hooper R C. Proc. SPI Conf. Reinforced Plast. Div., 11th
- 3 Zisman W A. *Ind. Eng. Chem.*, **35**, 10 (1963) : 19
- 4 —. *ibid* (参见[32])
- 5 Plueddeman E P. *Interfaces in Polymer Matrix Composites*. Academic Press, New York (1974) : 174
- 6 —. Ref. 25, XIV
- 7 Erickson P W. Proc. SPI Conf. Reinforced Plast. Div., 24th Sect. 19-B
- 8 Kumins C A, Boteman J. *J. Colloid Interface Sci.*, **36**: 247
- 9 ASTM STP 452. *Interfaces in Composites* (1968) & STP (1970)
- 10 *Interfaces in Polymer Matrix Composites & Interface in Metal Matrix Composites*. Academic Press, New York (1974)
- 11 Dow N F. General Electric Report TISRAD-414673 (1963)
- 12 Rosen B W. *AIChE J.*, **2**, 11 (1964)
- 13 Broutman I J, Agarwal B D. *Polymer Eng. & Sci.*, **14** (Aug. 1984) : 581
- 14 —. *Interface in Composite*, ASTM STP452 (1969) : 27
- 15 Lawrence P. *J. of Mater. Sci.*, **7** (1972) : 1
- 16 Bartos P. *ibid*, **15** (1980) : 3122
- 17 Choa P S, Piggott M R. *Comp. Sci. and Tech.*, **22** (1985) : 33-42; 107-119; 185
- 18 Piggott M R, et al. *ibid*, **22** (1985) : I 33; II 107; III 185
- 19 —, et al. Proc. ICCI. Elsevier Sci. Publ. Co. (1986) : 109
- 20 Outwater J O, Murphy M C. Proc. 24th Ann. Tech. Conf. SPI. Sect. 11-C (1969) : 1
- 21 Kelly A. J. *Mech. Phys. Solids*, **13**, 6 (1965) : 329
- 22 Zweben C, Rosen B W. *ibid*, **18** (1970) : 189
- 23 Chamis C C. *Interface in Polymer Matrix Composites*. Academic Press, New York and London (1974) : 31-74
- 24 Adams D F. Proc. Conf. American Society on Composite Materials (1986)
- 25 —. *Interface*. Elsevier Sci. Publ. Co. (1986) : 351
- 26 Xian X J (洗杏娟), Li H (李禾). Proc. ICCM-IV (1982) : 725
- 27 —. *Scientia Sinica* (Series A), **27**, 5 (1984) : 548
- 28 —, Li H, Jiang C X (蒋灿兴). Proc. Of ICCM-V (1985) : 211
- 29 洗杏娟, 郑维平, 汪涛. *复合材料学报*, **4**, 1 (1987) : 873
- 30 —, 李重庵. *宇航学报*, **4** (1988) : 80
- 31 —, 孙慕瑾等. *复合材料学报*, **7**, 1 (1990)
- 32 郑维平, 洗杏娟. 第五届全国复合材料会议论文集 (1988)
- 33 Sun M J, et al. *Comp. Sci. Tech.*, **34** (1989) : 353
- 34 Do Y X, et al. *ibid*, **30** (1987) : 119
- 35 Li X G, Zhang H L, Wu R J. Proc. ICCM-V (1985)
- 36 Zhao C Z, Wang H L, Chen R. Proc. ICCM-V (1985)
- 37 宋焕成, 赵时熙. *聚合物基复合材料* (1986)
- 38 牧岛象. *复合材料学术会议特别讲演资料* (1968)
- 39 Piggott M R. Ch. 5, Pergamon, Oxford (1980)
- 40 —. *Polymer Composites*, **8** (1987) : 291
- 41 Crane D A, Adams D F. Report UWME-DR-101-101-1. Dept. Mech. Eng., Univ. of Wyoming (1981)
- 42 Adams D F, Romkumar R L, Walrath D E. Northrop Technical Report NOR84-10, Naval Air

- Systems Command Contract N00019-82-C-0063 (1983)
- 43 Cairns D S, Adams D F. *J. Reinforced Plastic and Composites*, **2**, 4 (1983) : 239
 - 44 Adams D F. *J. Mater.*, **8**, 1 (1974) : 38
 - 45 —, Murphy D P. Report UMWME-DR-101-102-1. Dept. Mech. Eng., Univ. Wyoming (1981)
 - 46 Sun C T, Manoharan. *J. Comp. Mater.*, **23** (1989) : 460
 - 47 Piggott M R, Andison D. 1st Tech. Conf. of Amer. Soc. for Composites (1986) : 227
 - 48 Miller B, Muri P, Rebenfeld L. *Comp. Sci. and Tech.*, **28** (1987) : 17
 - 49 Drzal L T, et al. *J. Adhesion*, **16** (1982) : 1
 - 50 Bascon W D, Jensen R M. *ibid*, **19** (1986) : 219
 - 51 Mandell J F, et al. Proc. ASTM-30 Symp. (1984)
 - 52 Netravali A N, et al. *Comp. Sci. Tech.*, **34** (1989) : 289
 - 53 Xian X J, Li C A. Proc. of ICCM-8, **3** (1991) : 28-1-1-10
 - 54 Fitzer E, Geigl K H, Manocha L M. 14th Biannual Conf. on Carbon (1979) : 289
 - 55 Subcarnian R V. AD-Ao 72012 (1976)
 - 56 United State Patents 3, 776, 829. Dec. 4 (1973)
 - 57 Belfiore L A, Shan R J, Cheng C M. *Polymer Composites*, **10** (1989) : 122
 - 58 Shin G C, Ebert L J. *Comp. Sci. & Tech.*, **28** (1987) : 137

MECHANICAL BEHAVIOUR OF INTERFACES IN FIBER REINFORCED COMPOSITE MATERIALS

Xian Xing-juan

Institute of Mechanics, Academia Sinica

Abstract The studies on the mechanical behaviour and failure mechanism of material's interfaces are on the frontier of materials science, mechanics and physics. Interface problems of composites are more complicated. This paper discusses the general mechanical characteristics of fiber composite interfaces, together with the author's work. The following aspects are described: the characteristics of composite interfaces; models and theories of mechanics on composite interfaces; experimental investigation of mechanical characteristics on interfaces; damage failure mechanism of interfaces; effect of interfaces on mechanical properties.

Keywords *fiber composite material; interface; mechanical behaviour; mechanical characteristics*