

纤维搭桥技术在界面微观力学研究中的应用

邓李慧,陈淙洁,吴琪琳*

(东华大学纤维材料改性国家重点实验室,上海 201620)

摘要:界面在纤维增强复合材料中具有非常重要的作用,只有几十纳米到几十个微米的界面区域是复合材料的薄弱区域,严重影响复合材料的力学性能。通过微尺度实验力学研究微观结构与界面微观力学、宏观断裂性能之间的关系,有助于从微观角度解释复合材料界面应力传递和界面脱粘失效机理,从而为实际的纤维补强提供理论指导。显微共聚焦拉曼光谱是首选的界面微观力学研究方法。本文详细介绍了拉曼光谱在纤维搭桥技术中的应用,并重点从搭桥过程中纤维的架桥力、架桥纤维的止裂作用和界面应力传递三个方面综述了裂缝/架桥纤维的交互微力学。

关键词:界面微观力学;拉曼光谱;纤维搭桥技术

纤维增强复合材料是一个复杂的力学体系^[1],它的破坏机理与基体、纤维的性能以及界面性能密切相关。只有几十纳米到几十微米的界面区域易于出现各种缺陷,如裂缝、气泡等,使得界面成为复合材料的薄弱区域,容易出现应力集中而损坏材料的力学性能^[2, 3]。只有合适的界面结合强度,纤维高强度和高模量的优势才能得到充分发挥使得复合材料得到有效增强^[4]。对界面微观力学行为的研究可以为纤维材料的实际应用提供指导。拉曼光谱、透射电镜和仿真模拟等很多手段被用于研究界面性能,而拉曼光谱因具有无损伤、无接触和高的空间分辨率等优点,成为研究复合材料界面强有力的手段。拉曼光谱研究界面微观力学是基于纤维的某个或几个特征拉曼峰的频移与应力应变之间的函数关系^[5],这种关系往往是简明的直线函数关系^[6~9]。本文详细介绍了拉曼光谱在纤维搭桥技术中的应用,并重点从搭桥过程中纤维的架桥力、架桥纤维的止裂作用和界面应力传递三个方面综述了裂缝/架桥纤维的交互微力学。

1 纤维搭桥技术

纤维架桥概念的提出是基于对裂纹传播与止裂过程的研究,美国 Battelle-Columbus 实验室的 Kanninent 提出了一种双悬臂梁试样^[10],此试样在加载过程中形成架桥纤维。复合材料中裂纹扩展过程的断裂力学以及架桥纤维的力学行为,逐渐成为研究热点。Gregory 等^[11]利用断裂模型研究双悬臂梁试样层间粘结性,发现纤维增强脆性基体的裂缝扩展过程主要包括基体开裂、架桥纤维、纤维拉出这三个过程,纤维的断裂是瞬间的,界面和基体的损伤是渐进的^[12, 13],现在架桥纤维的研究已经扩展到“铁纤维”增强水泥材料中^[14]。这些对界面性能的宏观研究为界面微观力学的研究提供了理论指导。

在此基础上,研究者们开始利用纤维搭桥技术来研究界面微观力学,最典型的两种架桥模型如图 1 所示。早期研究者采用模具成型的方法(见图 1a),首先将纤维固定在纸框上,然后将纸框放入模具中,向模具中注入树脂,然后在室温下固化。待树脂固化完全后将树脂/纤维复合材料裁剪成固定大小的架桥试样用于测试。但是这种方法制的的架桥试样厚度较厚,大约为 3mm,制备过程复杂。后来,有人采用涂膜的方法制备架桥试样(见图 1b),以 PMMA 板作为基板,采用涂层的方法将树脂涂在此基板上,待树脂固化后将单根纤维平行等间距地排列,然后涂第二层树脂,从而得到纤维搭桥试样。

然后,用手术刀在架桥试样的一端开口,将试样固定在小型加载装置的移动端和固定端之间(见图

10.14028/j.cnki.1003-3726.2015.01.003

收稿:2014-01-10;修回:2014-07-17;

基金项目:国家自然科学基金(60975059)和上海市教育委员会创新项目(14ZZ069);

作者简介:邓李慧(1989—),女,硕士,研究方向为纤维复合材料界面。Tel:18818235495,E-mail:denglihui318@126.com;

* 通讯联系人,E-mail:wql@dhu.edu.cn.

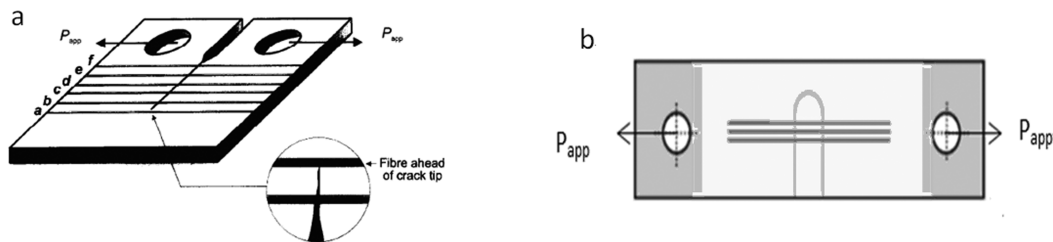


图 1 (a)(b)为两种架桥模型示意图, P_{app} 为外加负载^[15, 16]

Figure 1 Two models of bridging fiber perpendicular to the crack, P_{app} is the applied load^[15, 16]

2),通过手动旋转微加载装置一侧的螺旋杆来驱动移动端平移,实现对试样的拉伸加载,迫使裂缝向前扩展,使得纤维搭载在裂缝上成为架桥纤维。此试样可用于各种测试,最典型的是拉曼光谱测试。显微拉曼光谱技术能在原位直接测定负载下搭桥纤维微米尺度的应力分布。这种测量能够探索到应力传递机理,得到界面剪切强度,并将测量结果与宏观力学断裂行为相联系。

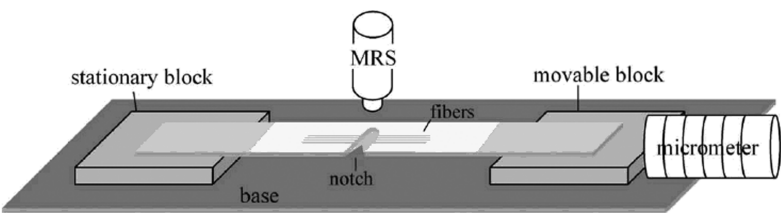


图 2 微拉曼光谱测试示意图^[17]

Figure 2 Schematic of micro-Raman spectra test^[17]

2 裂缝/架桥纤维微观力学

2.1 纤维架桥力和方位角

纤维的架桥力和纤维方位角是影响纤维/裂缝界面性能的两个重要因素。许多学者对这两方面的因素进行了系统的研究。

纤维架桥力增大能够提高界面的力学性能,如何提高架桥力成为了研究的一个重点。Miroslav 等^[18]提出了研究纤维架桥力的一种有效方法,并对短纤维复合材料进行了研究。这种方法是将纤维两端包埋在基体中(见图 3),中间开有裂缝,设置纤维的倾斜角度和包埋长度两个变量,测试单丝架桥裂缝和复丝架桥裂缝中裂缝张开过程中的张开力,可用于估计短纤维复合材料中裂缝区域纤维的架桥力。Williams 等^[19]研究在裂缝扩展过程中玻璃纤维复合材料层间力的作用,发现加入等离子体处理的碳纳米管能够起到止裂的作用,适当含量的碳纳米管能够使得裂缝发生偏转从而提高架桥纤维的架桥力(如图 5 所示)。

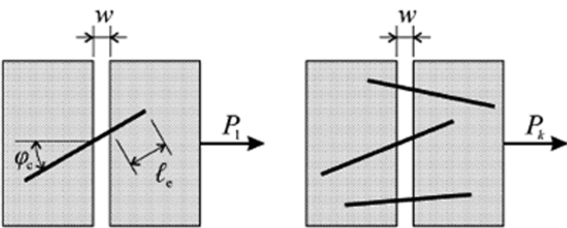


图 3 纤维架桥:单纤维架桥(左);多纤维架桥(右)^[18]

Figure 3 Bridging fiber: one fiber bridging a crack plane(left);multiple fibers bridging a crack plane(right)^[18]

实际应用中,经常会出现工作载荷与增强纤维方向存在一定的夹角的情况,纤维方位角是影响复合材料力学性能的重要参数之一。Wang 等^[20]研究单向玻璃纤维增强复合材料中,纤维排布角度对材料杨氏模量的影响,如图 4 所示,随着纤维排布角度的增大,杨氏模量呈 U 型分布,在大约 60°出现低谷。通过对玻纤复合材料破坏机理的研究也证实了纤维方位角的变化对材料的破坏机理的影响很大^[21],裂纹萌生于界面处。Sharma 等^[22]也做过相关方面的研究,在碳纤维增强复合材料中,随着纤维方位角的增大,碳纤维的增强效果下降,但夹角 90°时,其力学性能并不是最差的。研究^[23]证实,纤维方位角影响了裂纹的扩展从而影响了复合材料的最终性能。

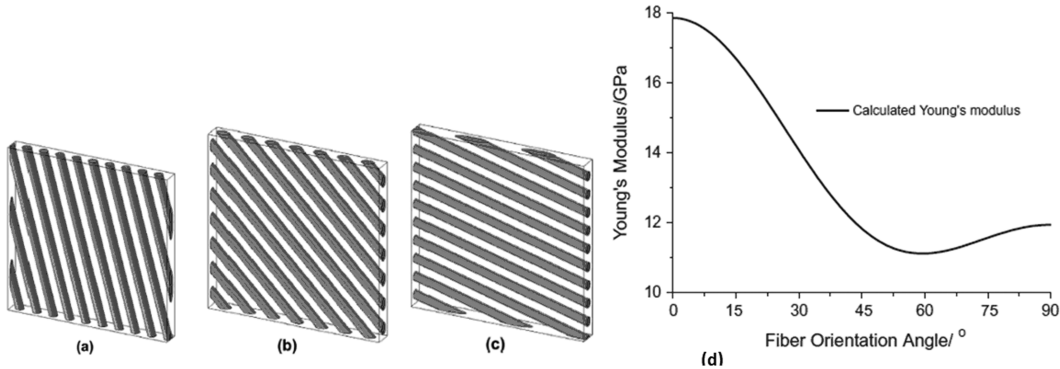


图 4 (a)-(c)为纤维排布角度分别是 15°、45°和 75°的复合材料示意图;(d)纤维排布角度与杨氏模量的关系图^[20]
Figure 4 Unit cells with different fiber orientation angles: (a) 15°(b) 45°and (c) 75°; (d)Simulated results of relationship between the composite Young's modulus and fiber orientation angle^[20]

2.2 架桥纤维的止裂作用

架桥纤维具有增韧作用,能够抑制裂缝的扩展,起到补强的效果。Wagner 等^[24]通过研究各种纤维复合材料的静态变形和破坏并记录裂缝扩展过程中的动态变化证实了这一点。有学者采用扫描电子显微镜 SEM 记录了裂缝扩展过程中的界面形貌变化(图 5),形象地反映了增强纤维的止裂作用过程,碳纳米管的加入能够进一步抑制裂缝的扩展,起到补强的效果。Potter 等^[25]则对胶接处裂缝的扩展情况进行了研究,证实了界面结合力会影响裂缝尖端的传播,应力应变在粘结处的两个端部最大,当界面结合力弱时,裂缝尚未传播到界面,复合材料在粘结处已经发生脱粘;当界面结合力过强时,裂缝不会偏转变歪导致界面失效,只会向前传播。

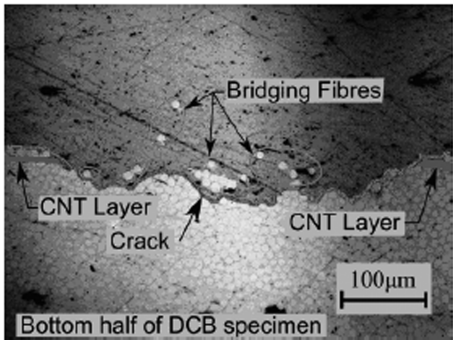


图 5 裂缝形成过程分界面附近区域的图像^[19]
Figure 5 Micrograph images after fracture showing complex crack path with bridging fiber^[19]

架桥纤维的止裂作用与纤维的增韧机理是分不开的。有的学者^[26]采用有限元分析方法研究平行排列的纤维复合材料的增韧机理,分别考虑了两种断裂机理:纤维架桥和基体开裂。一种双边本构关系用

于描述纤维基体脱粘和滑移摩擦过程,证实了只有通过最优化纤维-基体界面才能起到增韧的效果。Rauchs 等^[27]则采用有限元的方法研究纤维复合材料制备过程中的残余应力和裂缝扩展过程中的摩擦力的作用,发现架桥纤维能够有效地降低裂缝尖端的应力强度因子,起到止裂的作用。Khaled 等^[28]也对裂纹扩展过程中纤维的增韧止裂作用进行研究,他们将多壁碳纳米管喷涂到复合材料层压板层间,用 CCD 照相机追踪裂纹扩展过程,发现功能化的多壁碳纳米管的引入成为裂缝扩展过程中的架桥物质,起到增韧的效果,有效抑制了裂缝的扩展。Fei 等^[29]认为短纤维的增韧机理是短纤维能够抑制裂缝的扩展,这是由于纤维界面脱粘、断裂或从基体中脱出过程能够分散界面剪切应力。

2.3 界面应力传递

拉曼光谱逐点测试的方法可用于研究架桥纤维/裂缝的界面微观力学性能。这方面的研究能够分析裂缝扩展过程中架桥纤维的力学响应情况,为实际补强提供理论指导。

早期,Bennett 和 Young^[15]就利用纤维搭桥技术探讨搭桥纤维/裂缝之间的微观机理,他们将芳纶纤维作为搭桥纤维为裂缝进行补强,建立了芳纶纤维与裂缝之间应力传递的部分脱粘模型^[30, 31],发现搭桥纤维上的应力分布不均,且纤维的搭桥区域和脱粘区域的受力保持独立。通过进一步研究发现,将一定韧性的芳纶纤维与脆性的环氧树脂复合能够改善基体的机械性能^[30]。在这些研究基础上,Bennett 和 Young 又提出了一种基本的强度标准来预测裂缝与纤维的相互作用。他们通过各种试验方法,综合考虑界面强度、纤维强度、复合材料的物理特性和键合、脱粘界面的应力传递特征,得出在裂缝扩展过程中架桥纤维可能形成稳定的架桥的结论,并将传统的应力传递模型发展成一种简单的强度标准^[31]。

最近,Lei 等^[16]通过进一步的研究发现,裂纹与纤维交互作用往往会出现两种情况:一是架桥纤维部分脱粘,裂纹沿着纤维基体界面传播且无纤维断裂;二是无脱粘发生,当载荷超过纤维拉伸强度后发生纤维断裂^[30, 31]。当界面裂纹传播足够远时,在纤维/基体界面脱粘之后接着就是裂纹架桥纤维的断裂,这时同时出现以上两种情况。架桥纤维的应力分布如图 6 所示,架桥纤维部分脱粘的情况下,在脱粘区域存在反向滑移逐渐转变成正向滑移,纤维架桥区域与脱粘区域是分开的两个区域,并且在架桥纤维上不存在摩擦力,因此架桥纤维应力是恒定的(见图 6a);在无脱粘发生时,当载荷超过纤维拉伸强度后发生纤维断裂(见图 6b);当纤维断裂时,断裂纤维末端卡在基体材料外面,此时存在反向滑移(见图 6c)。Zhou 等^[32]采用显微拉曼技术和剪滞模型分析石墨烯纤维/环氧树脂复合材料在断裂纤维周围应力/应变随时间的变化,纤维应变-距离曲线在缺陷处突起,证实了缺陷附近应力集中的现象。

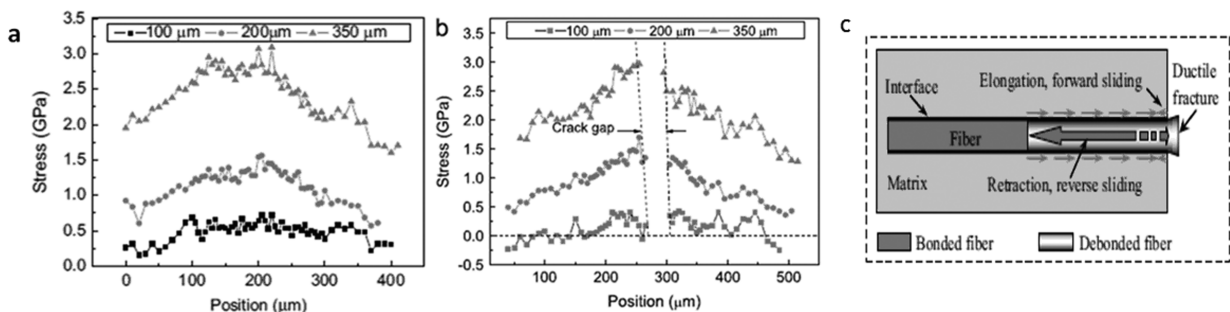


图 6 不同载荷下裂纹两侧搭桥纤维纤维未断裂(a)和纤维断裂(b)的应力分布;(c)断裂纤维摩擦滑移示意图^[16, 33]

Figure 6 Stress distributions along the bridging fiber that is not broken(a) and is broken (b) under different loads;

(c)schematic of friction slidings of a broken fiber^[16, 33]

在研究界面应力传递的过成中,出现了很多力学模型能够用于分析界面力学性能。从早期的剪切-滞后模型^[34]到部分脱粘模型^[35, 36],研究者们在这方面做了很多系统的研究。最近的研究指出架桥纤维/裂缝相互作用过程,一般可以分为三个区域:架桥区域、粘结区域和脱粘区域^[15, 16]。如图 7 所示,在不同的载荷下,在这三个区域的应力分布不同。渐渐的许多研究^[9, 37]都利用这些模型拟合复合材料中增强纤维的应力分布数据,用于分析界面性能。对于不同类型的架桥纤维^[33],如韧性和脆性纤维的应力反应不

同,这有待进一步的研究。

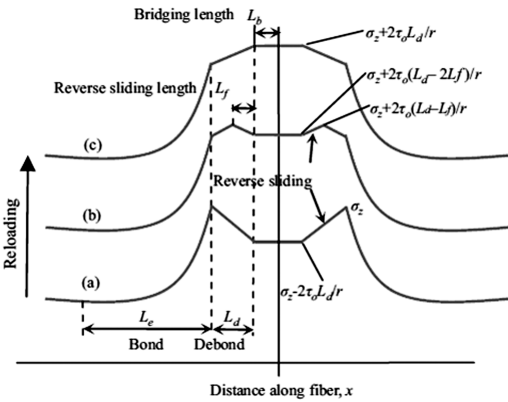


图 7 架桥纤维—芳纶应力分布力学模型

(a)初始应力;(b)部分脱粘;(c)完全脱粘^[16]

Figure 7 Schematic of stress distribution for the bridging fiber under reloading of the debonded fibers

(a) initially; (b) partially; (c) completely reloaded^[16]

对于具有拉曼响应的纤维增强复合材料的界面微观力学可以通过拉曼逐点检测的方法进行研究,但是有些材料是不具有拉曼活性的,拉曼应力传感器应运而生,其中碳纳米管是主要的拉曼力学传感器之一。碳纳米管拉曼应力传感器的应用不仅可以涂覆到不具有拉曼信号的纤维的表面,研究纤维/基体界面的应力分布^[38~40],而且可以用于研究含缺陷界面周围的应力分布^[41, 42]。

3 结语

近年来复合材料界面微观性能的研究越来越受到国内外学者的重视,通过将微尺度的界面微力学参数与宏观性能相联系,来解释界面应力传递机制,从而为复合材料界面优化奠定实验和理论基础。

本文综述了架桥纤维在纤维复合材料界面力学性能研究方面的应用研究进展。通过研究架桥纤维的应力分布可以得到纤维/裂缝相互作用的微观力学性能,进一步结合理论分析得到了架桥纤维力学模型,为实际补强提供了理论指导。未来,纤维架桥技术和更多的微尺度表征技术的结合,将能更全面地提供复合材料界面微观力学的信息,为材料的设计、安全使用等提供理论指导。

致谢 感谢国家自然科学基金(60975059)和上海市教育委员会科研创新项目(No. 14ZZ069)的资金支持。

参考文献:

[1] 杨序纲. 复合材料界面. 北京:化学工业出版社, 2010:5~30.
[2] Hung Y C, Withers P J. Acta Materialia, 2012,60(3):958~971.
[3] 张立功,张佐光. 玻璃钢/复合材料, 2001,2:42~45.
[4] 胡福增. 材料表面与界面. 上海:华东理工大学出版社, 2008:145~186.
[5] Pastore M G P, Carbone J, Tsoukleri G. Compos Sci Technol, 2013, 85:104~110.
[6] Gong L, Kinloch I A, Young R J, Riaz I, Jalil R, Novoselov K S. Adv Mater, 2010,22(24):2694~2697.
[7] Sureeyatanapas P, Hejda M, Eichhorn SJ, Young RJ. Compos Sci Technol, 2010,70(1):88~93.
[8] Tamargo-Martínez K, Martínez-Alonso A, Gracia M, Paredes J, Tascón J, Montes-Morán M. Compos Part A: Appl Sci Manuf, 2013,50:102~109.
[9] Mottershead B, Eichhorn S. Compos Sci Technol, 2007,67(10):2150~2159.
[10] Kanninen M. Int J of Fract, 1974,10(3):415~430.
[11] Gregory J R, Spearing S M. Acta Mater, 2004,52(19):5493~5502.
[12] Wilson E, Shir Mohammadi M, Nairn J A. Adv Civ Eng Mater, 2013.

- [13] Agius S L, Magniez K J C, Fox B L. Compos Struct, 2010,92(9):2119~2127.
- [14] Zhang G, Suwatnodom P, Ju J W. Int J Damage Mech. 2012.
- [15] Bennett J A, Young R J. Compos Sci Technol,1997,57:945~956.
- [16] Lei Z K, Wang Q, Qiu W. Opt Lasers Eng, 2013,51(4):358~363.
- [17] 雷振坤, 王权, 邓立波, 周灿林. 实验力学, 2013,1~6.
- [18] Vorechovský M, Sadilek V, Rypl R. Eng Mech, 2013,20(1):3~11.
- [19] Williams J, Graddage N, Rahatekar S. Compos Part A: Appl Sci Manuf, 2013,54:173~181.
- [20] Wang H W, Zhou H W, Gui L L, Ji H W, Zhang X C. Compos Part B: Eng, 2014,56:733~739.
- [21] 周宏伟, 易海洋, 薛东杰, 段志强, 张春花. 中国科学: 物理学, 力学, 天文学, 2013, (2):167~176.
- [22] Sharma M, Rao I, Bijwe J. Wear. 2009, 267(5):839~845.
- [23] Zhou H, Mishnaevsky J L, Brøndsted P, Tan J, Gui L. Chin Sci Bull, 2010,55(12):1199~1208.
- [24] Wagner H, Steenbakkers L. J Mater Sci, 1989,24(11):3956~3975.
- [25] Potter K, Guild F, Harvey H, Wisnom M, Adams R. Int J adhes adhes, 2001, 21(6):435~443.
- [26] Zhang X, Liu H Y, Mai Y W. ICF10, Honolulu (USA) 2001.
- [27] Rauchs G, Withers P, Thomason P. ICF10, Honolulu (USA) 2001.
- [28] Almuhammadi K, Alfano M, Yang Y, Lubineau G. Mater Des, 2014,53:921~927.
- [29] Fei J, Wang W, Ren A, Ji Y, Zhou J, Zhu M. J Alloy Compound, 2014,584:87~92.
- [30] Young R J, Benett J A. Compos Part A,1998, 29A:1071~1081.
- [31] Bennett J A, Young R J. Compos Sci Technol, 2008,68(6):1282~1296.
- [32] Zhou C, Beyerlein I, Schadler L. ICF10, Honolulu (USA) 2000.
- [33] Lei Z K, Wang Q, Qiu W. Opt Lasers Eng, 2013,51(9):1085~1091.
- [34] Cox H L. Br J Appl Phys,1952,3:72~79.
- [35] Bannister D J, Andrews M C, Cervenka A J, Young R J. Compos Sci Technol,1995,53:411~421.
- [36] Piggott R M. Load bearing composites; Oxford: Pergamon Press, 1980.
- [37] Eichhorn S J, Bennett J A, Shyng Y T, Young R J, Davies R J. Compos Sci Technol, 2006,66(13):2197~2205.
- [38] Barber A, Zhao Q, Wagner H, Baillie C. Compos Sci Technol, 2004,64(13):1915~1919.
- [39] Liu L, Ma P C, Xu M, Khan SU, Kim J K. Compos Sci Technol, 2012,72(13):1548~1555.
- [40] 张锦文, 李伟. 碳纳米管压力传感器研究进展. 功能材料与器件学报. 2011,17(3):253~257.
- [41] Qiu W, Li Q, Lei Z K, Qin Q H, Deng W L, Kang Y L. Carbon,2013,53:161~158.
- [42] 全海宇. 基于 CNTs 拉曼力传感介质的碳纤维复合材料微区应力及其研究. 东华大学硕士学位论文,2012.

Applications of Fiber Bridging Technique in Interfacial Micromechanics

DENG Li-hui, CHEN Cong-jie, WU Qi-lin*

(State Key Laboratory for Modification of Chemical Fibers and Polymer Materials, Donghua University,
Shanghai 201620, China)

Abstract: The interface plays a particularly important role in fiber-reinforced composite materials. The interface region with a few nanometers to tens of microns is the weak area in the composite materials and seriously affects the mechanical properties. The mechanisms of the interfacial stress transfer and the interfacial debonding can be investigated by micro-scale experimental mechanical methods which explore the relationships among microstructure, interfacial micromechanics and macroscopic fracture. As a preferred method, micro-Raman spectroscopy has been applied to study the interfacial micromechanics and the fiber bridging technique is also introduced in detail. The bridging stress, the crack propagation and the interfacial stress transfer are mainly discussed and the micromechanics of crack/bridging fiber is finally summarized.

Key words: Interfacial micromechanics; Micro-Raman spectroscopy; Bridging fibers