

DOI:10.16356/j.1005-2615.2016.04.019

# Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 对微波扫描快速成形复合材料固化速率及性能的影响

游彦宇<sup>1</sup> 李勇<sup>1</sup> 还大军<sup>1</sup> 褚奇奕<sup>1</sup> 肖军<sup>1</sup> 周克印<sup>2</sup>

(1. 南京航空航天大学材料科学与技术学院, 南京, 210016; 2. 南京航空航天大学航空宇航学院, 南京, 210016)

**摘要:**为实现大型复合材料构件损伤的微波扫描固化快速修补,提出选择吸波性能优异的 Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 作为环氧 E51+DDM 体系的微波吸收剂,利用超声设备对 Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 粉体进行分散,研究了 Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 添加量对微波扫描固化速度的影响并探索其增速机理;在此基础上制备 Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 体系的玻纤/环氧复合材料试验件,研究了添加 Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 对玻纤增强复合材料热、力学性能的影响。研究表明:Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 的加入提高了体系的吸波能力进而加快体系的反应速率,且在添加量为 1% 时对体系的增速效率最高,与纯环氧体系相比其固化时间缩短了 24%;与未加 Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 纯体系相比,添加 1% Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 环氧体系的玻璃化转变温度提高了 1.5 °C,拉伸模量提高了 5.8%,但两者的拉伸强度相当,弯曲强度及短梁剪切强度分别提高了 9.0% 和 6.5%。

**关键词:**微波吸收剂;复合材料;固化速率;热性能;力学性能

中图分类号:TB332 文献标志码:A 文章编号:1005-2615(2016)04-0569-08

## Effect of Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> on Scanning Microwave Curing Rates and Performance of Epoxy Composites

You Yanyu<sup>1</sup>, Li Yong<sup>1</sup>, Huan Dajun<sup>1</sup>, Chu Qiyi<sup>1</sup>, Xiao Jun<sup>1</sup>, Zhou Keyin<sup>2</sup>

(1. College of Material Science & Technology, Nanjing University of Aeronautics & Astronautics, Nanjing, 210016, China;

2. College of Aerospace Engineering, Nanjing University of Aeronautics & Astronautics, Nanjing, 210016, China)

**Abstract:** In order to implement the rapid repair of damaged large-scale composite component using the scanning microwave curing technology, Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> with good microwave-absorbing performance is chosen as the microwave absorber and the ultrasonic devices are used to disperse Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> powder in this paper. The effect of Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> dosage on the curing rate as well as the rate acceleration mechanism is studied. The composite with Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> epoxy system is prepared for further study and the influence of Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> on thermal and mechanical properties of glass fiber reinforced composites is studied too. Results show that Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> can improve the absorbing capacity of the system and thus accelerate the reaction rate. The highest growth rate is achieved with 1% dosage of Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> and can saved curing time by 24% compared with the pure system. Compared with the pure system without Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, the glass transition temperature of the counterparts with 1% dosage of Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> increases by 1.5 °C, and tensile modulus is improved by 5.8%, whereas the tensile strength is almost the same. Furthermore, the bending strength and the short beam shear strength are improved by 9.0% and 6.5%, respectively.

**Key words:** microwave absorber; composite; curing rate; thermal properties; mechanical properties

**基金项目:** 国家科技支撑计划(2012BAA01B02)资助项目;江苏省优势学科建设工程资助项目。

**收稿日期:** 2016-01-14; **修订日期:** 2016-06-14

**通信作者:** 李勇,男,教授,博士生导师,E-mail:lyong@nuaa.edu.cn。

**引用格式:** 游彦宇,李勇,还大军,等. Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 对微波扫描快速成形复合材料固化速率及性能的影响[J]. 南京航空航天大学学报,2016,48(4):569-576. You Yanyu, Li Yong, Huan Dajun, et al. Effect of Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> on scanning microwave curing rates and performance of epoxy composites[J]. Journal of Nanjing University of Aeronautics & Astronautics, 2016, 48(4): 569-576.

树脂基复合材料具有比强度高、比模量高、抗疲劳性能好、可设计性强以及便于整体成型等优点,在新能源以及航空航天等领域的应用日益广泛<sup>[1-3]</sup>,并逐步应用于主承力构件以取代传统的金属材料构件。复合材料构件在制造、安装以及服役的过程中不可避免地会形成缺陷或损伤,若缺陷或损伤未能及时得到检测及修补,将会影响构件的安全运行及其使用寿命。因此,随着复合材料产品的大规模应用,如何实现复合材料构件的快速修补成为一个亟需解决的问题。

复合材料常见的修补方法包括机械连接修补和粘接修补两大类,其中粘接修补方法具有优质、高效等优点,在复合材料修补的应用日益广泛<sup>[4,5]</sup>。在粘接修补中,胶黏剂的固化工艺对修补效果的影响巨大,针对复合材料传统的热固化修补技术,国内外学者已经展开了系统而深入的研究且取得了丰硕的成果<sup>[6-12]</sup>。但传统的热固化修补存在诸多不足,如修补速度慢、修补区域存在温度梯度、产物固化度不均匀等,且修补中的“热影响区”问题难以得到解决,严重影响复合材料的粘接修补质量。

不同于传统热固化修补中热量由表及里的热传导式加热,微波加热是基于电阻损耗、介电损耗、磁损耗等机理的分子水平加热,具有穿透能力强、加热速度快且加热均匀等优点<sup>[13-14]</sup>。微波加热作为一种全新的技术代替传统加热方式应用于复合材料的快速修补,能显著缩短修补时间,节约修补成本,减少设备或仪器因损伤停工到再生产的时间,提高生产效率,具有广阔的应用前景。

针对环氧树脂体系胶黏剂的微波固化,国内外已经展开了广泛而深入的研究。文献表明,在树脂体系中添加合适的无机粉体,能达到增强体系吸波能力的作用,从而进一步提高体系的微波固化反应速率。Zhou等<sup>[15]</sup>通过在环氧体系中添加炭黑粉末,研究了不同含量炭黑对固化反应速率的影响,研究表明,随着炭黑含量的增加,固化反应所需的时间明显减少。Yalagadda<sup>[16]</sup>研究了铝粉和固化剂对环氧体系微波固化性能的影响,实验发现铝粉用量和固化剂对微波固化时间及温度产生影响,其中,铝粉的加入改善了体系的介电性能从而提高了其吸波能力。陈云雷等<sup>[17]</sup>通过在环氧体系中添加石墨粉体,研究了石墨添加量和分散方式对不同固化剂环氧体系微波固化速度的影响,研究表明,各固化剂体系的反应速度随石墨含量的增加均呈现出先增加后趋于平缓的趋势,且利用超声

波对石墨进行分散能进一步增加体系的反应速度。

本文选用 $\text{Fe}_3\text{O}_4$ 为微波吸收剂,研究了 $\text{Fe}_3\text{O}_4$ 添加量对环氧树脂体系微波扫描固化速度的影响并探索其增速机理,同时进一步研究 $\text{Fe}_3\text{O}_4$ 对玻纤增强复合材料热、力学性能的影响。本文旨在通过研究获得可用于微波扫描快速修补的树脂体系,为实现复合材料的微波快速修补奠定基础。

## 1 实验部分

### 1.1 实验原材料

树脂基体为双酚A型环氧树脂E51,生产厂家为南通星辰合成材料有限公司;固化剂为4,4'-二氨基二苯甲烷(DDM),纯度为97%,由阿拉丁试剂(上海)有限公司生产,所选用的微波吸收剂为四氧化三铁(粉体),厂家为天津博迪化工股份有限公司。所用四氧化三铁为红黑色无定形粉末,溶于醇,不溶于水、乙醇和乙醚,四氧化三铁含量(以Fe计)介于62.0%和70.0%之间,水溶物 $\leq 0.2\%$ ,其他杂质含量 $\leq 0.2\%$ 。

增强材料为高强玻璃纤维平纹布,型号为SW210A-92a,由中材科技股份有限公司特种纤维事业部生产。

### 1.2 实验设备

扫描微波设备运行时频率为2.45 GHz,在控制面板上设计有输入电流调节旋钮(0~300 mA连续可调),通过调节输入直流的大小以间接调节扫描设备的输出功率。扫描设备的组成部分主要包括电源及控制系统、金属软导线、磁控管、波导及扫描腔。扫描腔的口径呈矩形,长宽均为300 mm,其工作原理示意图如图1所示。在扫描运行时扫描腔固定在机器人手臂上,通过指令使其实现特定扫描运动,完成对基体及复合材料的固化。

其他实验设备:超声清洗机,KQ5200DB,昆山

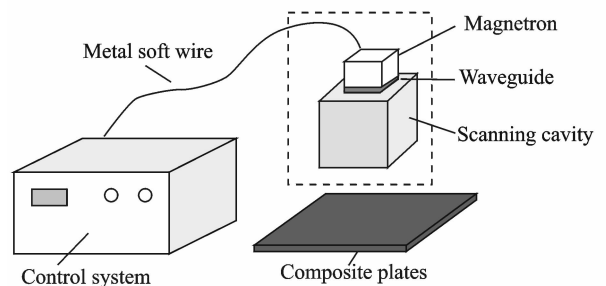


图1 微波扫描固化设备工作原理示意图

Fig. 1 Working principle diagram of microwave scanning and curing device

市舒美超声仪器有限公司,工作频率为 40 kHz,额定功率为 200 W,主要用于对添加 Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 的树脂体系进行超声分散;差示扫描量热仪,DSC 200 F3,N<sub>2</sub> 气氛,耐驰仪器有限公司,主要用于对树脂体系进行热分析;电子万能试验机,CMT5105,深圳新三思材料检测有限公司,设备的精确度等级为 0.5 级,主要用于对复合材料进行力学性能测试;恒温鼓风干燥箱,DHG-9246A 型,上海精密试验设备有限公司;电子天平,JM,余姚纪铭称重校验设备有限公司。

### 1.3 添加 Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 环氧体系胶液配置

本实验利用超声设备对 Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 粉末进行分散,分散效果如图 2 所示,可以看出,扫描电镜照片中未出现明显的 Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 团聚颗粒,且 Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 在环氧树脂中均匀分布。因此,采用超声分散方法能配置出 Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 均匀分布的环氧体系胶液。



图 2 添加 1% Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 环氧体系胶液固化后冲击断口的扫描电镜照片

Fig.2 SEM photo of impact fracture surface of sample with 1% Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>

添加 Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 环氧体系胶液配置过程包括以下几个步骤:

(1)称取适量质量比为 100 : 30 的环氧 E51 与 DDM 分别于两烧杯中,将环氧 E51 置于 85 °C 的水浴锅中预热,DDM 于 110 °C 的恒温鼓风干燥箱中加热,待 DDM 颗粒完全熔融后迅速将其倒入已预热的环氧 E51 树脂中,并迅速用玻璃棒搅拌均匀;

(2)按照实验设计称取一定比例的 Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 粉体,加入到刚配置的环氧 E51+DDM 体系中,并用玻璃棒适当搅拌;

(3)将盛有添加 Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 环氧体系胶液的烧杯置于超声清洗池中,设定水温为 30 °C,超声分散 20 min,完成树脂胶液的配置。

### 1.4 微波扫描固化复合材料的制备

采用添加 Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 环氧体系为树脂基体,玻璃纤维为增强材料,利用扫描设备对其进行固化,制备玻纤/环氧复合材料。本实验中扫描方式选用逐步递进式连续扫描,图 3(a,b)所示分别为扫描腔的初始位置示意图和扫描路径示意图,扫描开始前调整扫描腔位置使其距离复合材料左侧边缘一个步进位移  $d$  处,扫描时扫描腔首先沿 X 轴正方向运动,直至如图 3(a)所示中扫描腔的上侧边缘与复合材料的下侧边缘重合,随后沿 Y 轴正方向移动一个步进位移,再沿 X 轴负方向运动,如此反复。

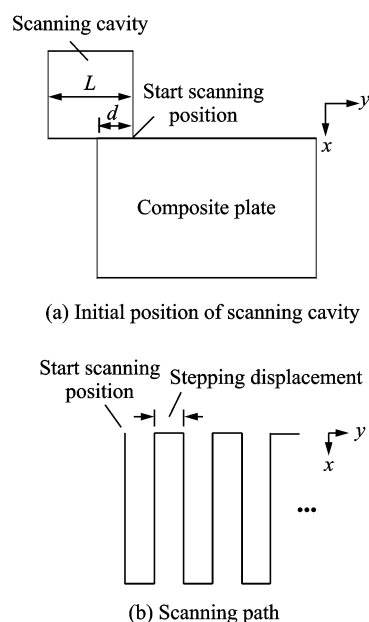


图 3 扫描运动方法

Fig.3 Scanning movement way

### 1.5 固化度及力学性能测试

树脂或复合材料的固化度用差示扫描量热法(Differential scanning calorimetry, DSC)确定,当树脂体系未加 Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 时,固化度计算公式为

$$\alpha = \frac{\Delta H_0 - \Delta H_i}{\Delta H_0} \times 100\% \quad (1)$$

式中: $\alpha$  为固化度,%; $\Delta H_0$  为完全未固化树脂单位质量的放热焓,J/g; $\Delta H_i$  为部分固化树脂单位质量的放热焓,J/g。

当体系添加 Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 后,由于 Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 的加入会减少单位质量样品中树脂的含量,造成放热焓降低,因此测量添加 Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 环氧体系固化度时,应消除 Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 对固化度测量造成的影响。假设 Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>

在 DSC 测量的温度范围内不发生相变和化学反应等吸放热行为,则添加  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  环氧体系单位质量的放热焓应考虑  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  质量百分比,并将其代入式(1)计算得出添加  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  环氧体系的固化度

$$\Delta H_i = \frac{\Delta H'_i}{1-\beta} \quad (2)$$

式中: $\Delta H'_i$  为添加  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  环氧体系在一定反应程度后单位质量的放热焓,  $\text{J/g}$ ;  $\beta$  为此添加  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  环氧体系中  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  的质量百分比, %。

复合材料短梁剪切强度测试根据 JC/T773—2010《纤维增强塑料短梁法测定层间剪切强度》方法执行,加载速度为  $1 \text{ mm/min}$ , 试验取 5 个样,测量后取其平均值作为最终复合材料的端梁剪切强度;拉伸强度及弯曲强度试验分别根据 GB 1447—83《玻璃纤维增强塑料拉伸性能试验方法》及 GB 1449—83《玻璃纤维增强塑料弯曲性能试验方法》执行,加载速度均为  $2 \text{ mm/min}$ , 每组试验均取 5 个试样,测量后取其平均值作为各自的强度值,试验均在室温干燥环境下进行。

## 2 结果分析与讨论

### 2.1 $\text{Fe}_3\text{O}_4$ 添加量对扫描固化速度的影响

为了考察  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  添加量对环氧树脂体系微波扫描固化速度的影响,首先应制定一个微波扫描固化工艺,在此工艺下,对未添加  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  体系及添加  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  体系分别进行微波扫描固化,通过对比两种体系经微波扫描固化后的固化度,衡量  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  对微波扫描固化反应的增速效果。

前期研究表明,环氧树脂体系在扫描微波场反应时其固化度-扫描次数曲线呈“S”特性,在反应的初期及后期反应速度相对较慢,而在中间某个阶段的反应速度非常快,固化度变化幅度大。为了更好地体现  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  对微波扫描固化的增速效果,在选择固化工艺时,未加  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  体系经所选工艺固化后固化度不宜过高,若所选工艺固化程度过高,造成树脂固化度进一步上升的空间有限,即使  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  对微波扫描固化反应存在增速效果也难以得到体现;同时,应避开选择固化度快速上升的区域,这是因为若纯体系已处于固化度快速上升的阶段,则添加  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  后体系因其吸波能力增强而可能处于反应后期的平缓阶段,使  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  不同添加量体系的固化度上升空间有限,造成不同添加量体系间固化度差异不明显。因此,固化工艺应在反应开始阶段内选择。综合考虑以上各因素,并经过一系列的实

验,最终制定的扫描固化工艺为输入直流电流  $300 \text{ mA}$ 、扫描速度  $3 \text{ mm/s}$ 、扫描步进位移为  $25 \text{ mm}$ ,此时未加  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  体系的固化度为  $30.2\%$ ,较适合用来研究  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  对环氧树脂体系微波扫描固化速率的影响。

按照实验设计向环氧树脂体系中添加不同质量分数的  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  粉末,配置添加  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  环氧体系胶液,测量这些体系在经上述工艺固化后的固化度,并与未加  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  环氧体系的固化度进行比较,实验结果如图 4 所示。

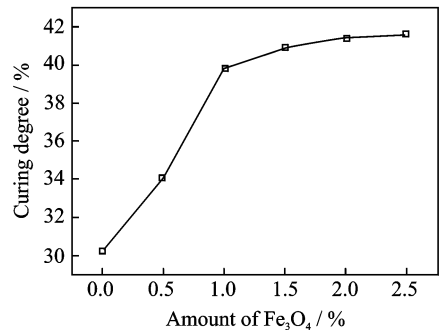


图 4 环氧树脂体系固化度随  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  添加量的变化关系曲线

Fig. 4 Plot of curing degree against the amount of  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  doped epoxy system

从图 4 可以看出,随着  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  添加量的增加,体系的固化度值增大,说明  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  的加入加快了环氧树脂体系微波扫描固化的速度。为了体现  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  对固化速率作用效率的大小,引入提升幅度百分比的概念,以  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  添加量为  $0.5\%$  为一个节点,提升幅度百分比定义为此节点在前一节点基础上固化度提升幅度的大小。当  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  添加量为  $0.5\%$  时,体系的固化度值为  $34.1\%$ ,相比于未添加  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  体系固化度值提升了  $3.9\%$ ,提升幅度为  $12.9\%$ ;当  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  添加量为  $1.0\%$  时,体系的固化度值为  $39.8\%$ ,相比于  $0.5\%$   $\text{Fe}_3\text{O}_4$  体系固化度提升幅度为  $16.7\%$ ,且此时固化度提升幅度达到最大;随后,固化度值随  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  添加量的增加而增加,但提升幅度减小,并逐渐趋于平缓。因此,根据单位质量  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  对固化速率作用效率的大小,确定最佳的  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  添加量为  $1\%$ 。

当微波辐照未添加  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  的环氧树脂体系时,微波主要通过介电损耗方式被体系内的极性基团吸收,将其转化为热量后传递给聚合物分子,使体系温度升高而促进基团间的化学交联反应。当环氧体系添加  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  后,大部分微波以介电损耗

及磁损耗的方式优先被 Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 吸收,温度迅速升高,随后热量再从 Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 颗粒传递给大分子链及极性基团,这样,在大分子链扩散到位的同时,各反应基团间也获得了发生固化反应所需的能量条件,从而使反应速度整体加快。与未加 Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 体系中传热源(极性基团)固定于分子结构某一部分不同,添加 Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 体系中传热源(Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 颗粒)在体系内随机均匀分布,缩短了热量从传热源传递给大分子链的距离,从而提升了体系的升温速率,具体制热、传热模型如图 5 所示。

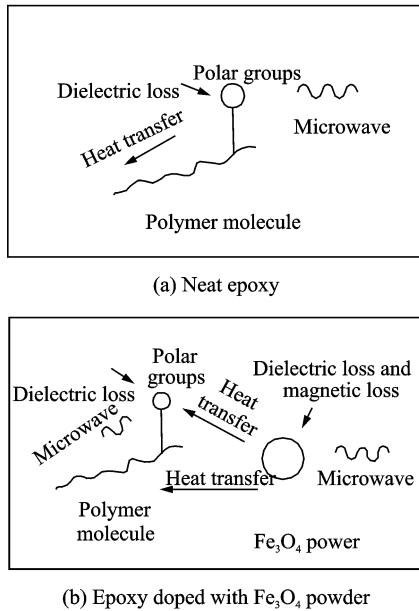


图 5 两种体系制热、传热模型

Fig. 5 Heat production and transfer model

当 Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 添加量较低时,随着 Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 质量分数的增加,单位体积内 Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 的含量相应增加,从而缩短了热量从 Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 传递给大分子链和反应基团的路程,使大分子链的扩散及基团间的反应时间缩短,因此反应速度迅速增加。当 Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 添加量达到一定数值后,其在体系内的分布密度已趋于饱和,此时进一步增加 Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 的含量对体系的增速效果表现不明显,过多的 Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 甚至在局部区域发生团聚,对最终制品的性能产生破坏性的影响。

为进一步表征 Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 对体系的增速效果,现将添加 1% Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 环氧体系与未加 Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 纯体系微波扫描固化时间进行对比,此处扫描固化时间定义为树脂体系任意位置在扫描微波场中完全固化时所需的辐照时间,对比结果如图 6 所示。

从图 6 可以看出,与未加 Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 纯体系相比,添加 1% Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 环氧体系微波扫描固化的时间由

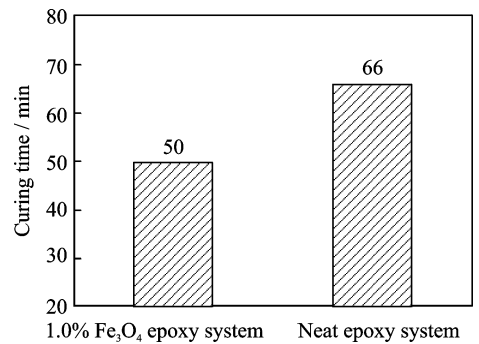


图 6 扫描固化时间的对比

Fig. 6 Histogram of curing time

原来纯体系的 66 min 缩减为 50 min,缩减幅度达 24%,由此可以看出,添加 1% Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 环氧体系在微波扫描固化中体现出较大的速率优势。

## 2.2 添加 1% Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 环氧体系微波扫描固化工艺制定

为保证纤维材料完成充分浸胶,扫描开始前需要对体系进行一定时间的预热预压处理。前期实验得到,纯树脂体系的预热预压工艺为:输入直流电流 300 mA、扫描速度 3 mm/s、扫描步进位移 20 mm,待预热扫描完成后,对体系进行抽真空加压,并保压 5 min。与未加 Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 纯体系相比,添加 1% Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 环氧体系因其吸波能力增强,其预热预压工艺需随之做适当的调整,通过对添加 1% Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 环氧体系微波扫描固化特性的研究并结合实验,最终确定添加 1% Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 环氧体系的预热预压工艺为:输入直流电流 300 mA、扫描速度 3 mm/s、扫描步进位移 25 mm,扫描完成后抽真空加压并保压 5 min。

在充分掌握各树脂体系微波扫描固化特性的基础上,结合试验制定微波扫描固化工艺,实验获得添加 1% Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 环氧体系及未加 Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 环氧体系的微波扫描固化工艺如表 1 所示,分别记为 FS 和 CS。

表 1 微波扫描固化工艺

Tab. 1 Scanning microwave curing process

工艺编号	输入直流电流/mA	扫描速度/(mm·s <sup>-1</sup> )	步进位移/mm	压力/MPa
FS	300	3	10.0	0.1
CS	300	3	7.5	0.1

## 2.3 添加 Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 对复合材料玻璃化转变温度的影响

通过 DSC 测量两体系的玻璃化转变温度,两体系复合材料典型的玻璃化转变温度( $T_g$ )热谱图

如图7所示,玻璃化转变温度对比结果如图8所示。

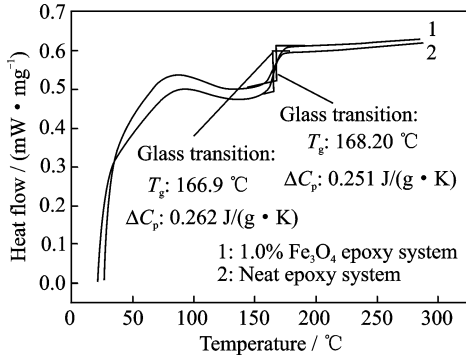


图7 添加1% Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>体系和未加Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>体系典型的T<sub>g</sub>热谱图

Fig. 7 Typical T<sub>g</sub> thermal spectra of two systems

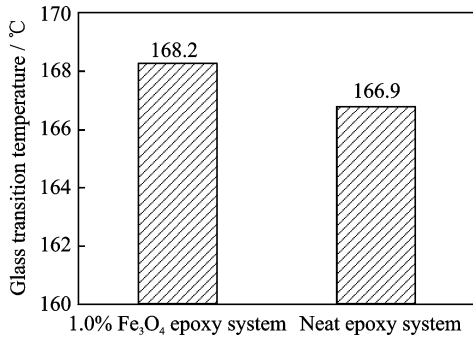


图8 添加1% Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>体系和未加Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>体系的T<sub>g</sub>值

Fig. 8 Histogram of T<sub>g</sub> of two systems

从图8可以看出,与未加Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>纯体系相比,添加1% Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>环氧体系的玻璃化转变温度提高了1.5 °C。文献[18]表明,在高分子材料中添加无机填充物,T<sub>g</sub>会产生一定程度的升高,在这一点上本实验的实验结果与此结论一致。高聚物玻璃化转变实则是分子链或链段在“冻结”状态与“解冻”状态间的一种转变。当体系中添加Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>后,均匀分布的Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>颗粒对分子链与链段的运动构成一定的阻力,从而导致其在原玻璃化转变温度下链段仍处于“冻结”状态,因而使玻璃化转变温度得到提高。

#### 2.4 添加Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>对复合材料拉伸性能的影响

添加1% Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>环氧体系与纯环氧体系复合材料典型的拉伸载荷-位移曲线如图9所示,拉伸强度及模量的对比结果如图10所示。

从图10可以看出,与纯环氧体系相比,添加1% Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>环氧体系复合材料的拉伸强度稍有提

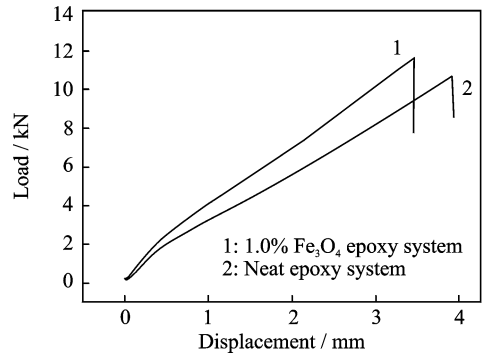


图9 添加1% Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>环氧体系和纯体系典型的拉伸载荷-位移曲线

Fig. 9 Plot of tensile load against displacement of two systems

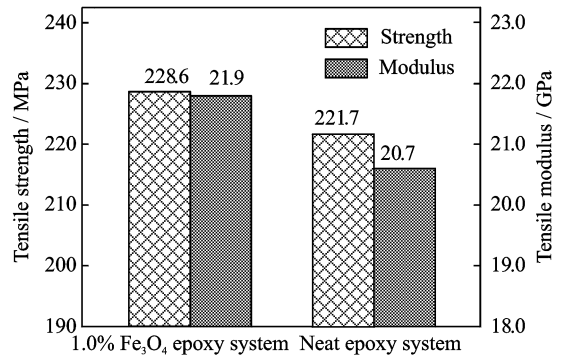


图10 添加1% Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>环氧体系和纯体系的拉伸强度及拉伸模量

Fig. 10 Histogram of tensile strength and modulus of two systems

升,但提升幅度很小。复合材料中纤维是承受载荷的主体,Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>的加入对纤维承载能力的影响较小,因而两者的拉伸强度相差不大。图中拉伸模量提升了1.2 GPa,提升幅度为5.8%。文献[19]表明,材料的弹性模量与刚度是材料体系的平均表现,本实验中Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>的弹性模量远高于环氧体系的弹性模量,添加一定量的Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>有助于提高体系整体的弹性模量及刚度。

#### 2.5 添加Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>对复合材料弯曲性能的影响

添加1% Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>环氧体系与纯环氧体系复合材料典型的弯曲载荷-位移曲线如图11所示,弯曲强度的对比结果如图12所示。

从图12可以看出,与纯环氧体系相比,添加1% Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>环氧体系的弯曲强度提高了37.3 MPa,提高幅度达9.0%。分析两种体系的载荷-位移曲线(图11)可以发现,添加1% Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>环氧体系对应的载荷-位移曲线斜率较高,这是添加Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>后

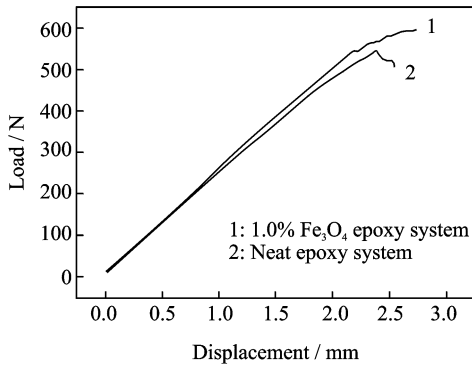


图 11 添加 1% Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 环氧体系和纯体系典型的弯曲载荷-位移曲线

Fig. 11 Plot of flexural load against displacement of two systems

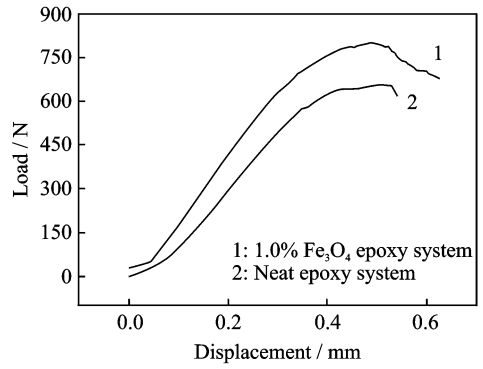


图 13 添加 1% Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 环氧体系和纯体系典型的短梁剪切载荷-位移曲线

Fig. 13 Plot of short beam shear load against displacement of two systems

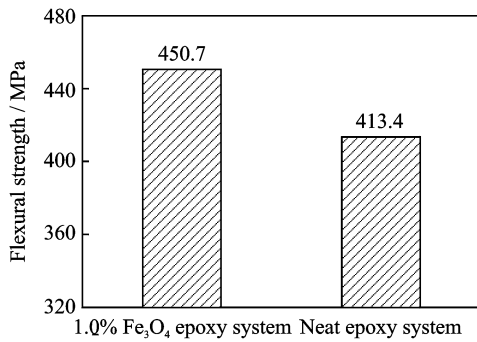


图 12 添加 1% Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 环氧体系和纯体系的弯曲强度

Fig. 12 Histogram of flexural strength of two systems

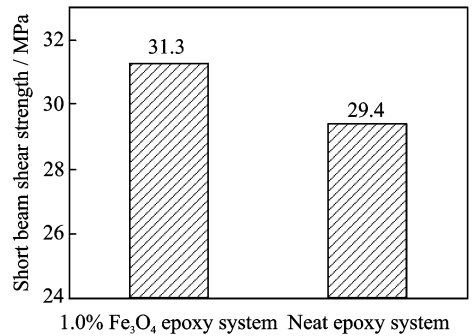


图 14 添加 1% Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 环氧体系和纯体系的短梁剪切强度

Fig. 14 Histogram of short beam shear strength of two systems

体系刚度及模量提升的结果;此外,从载荷-位移曲线中同样可以看出,添加 1% Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 环氧体系在发生断裂时试样的整体变形量较大,这可能是 Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 的加入增强了体系的界面性能,使试样的承载能力增强的结果。综合以上两个方面因素的作用,从而使添加 1% Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 环氧体系复合材料的弯曲强度得到了较大幅度的提升。

## 2.6 添加 Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 对复合材料短梁剪切性能的影响

添加 Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 环氧体系和未加 Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 纯体系复合材料典型的短梁剪切载荷-位移曲线如图 13 所示,短梁剪切试验结果如图 14 所示。

从图 14 可以看出,与未加 Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 纯体系相比,1% Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 环氧体系复合材料的短梁剪切强度提高了 1.9 MPa,提高幅度为 6.5%。这是因为均匀分散于层间界面层树脂中的 Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 粉末形成众多的物理交联点,这些物理交联点在复合材料承载过程中起到了“抛锚”作用,增加了基体与纤维间的界面结合强度,从而使短梁剪切强度升高。

## 3 结 论

本文研究了微波吸收剂 Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 对微波扫描固化速度的影响并探索了其增速机理,对添加 1% Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 环氧体系复合材料的热、力学性能展开了研究,得到如下结论:

(1) Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 的加入提高了体系的吸波能力进而加快体系的反应速率,且在添加量为 1% 时对体系的增速效率最高,与未加 Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 纯体系相比,其固化时间缩短了 24%;

(2) 在热性能方面,与未加 Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 纯体系复合材料相比,添加 1% Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 环氧体系的玻璃化转变温度提高了 1.5 °C;

(3) 在力学性能方面,添加 1% Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 环氧体系复合材料的拉伸模量提高了 5.8%,但两者的拉伸强度相当,弯曲强度及短梁剪切强度分别提高了 9.0% 和 6.5%。

## 参考文献:

- [1] 陈祥宝. 先进树脂基复合材料的发展和应⽤[*J*]. 航空材料学报, 2003, 23(S1):198-204.  
Chen Xiangbao. The development and applications of advanced polymer matrix composites[*J*]. *Journal of Aeronautical Materials*, 2003, 23(S1):198-204.
- [2] 刘代军, 陈亚莉. 先进树脂基复合材料在航空工业中的应⽤[*J*]. 材料工程, 2008, 36(S1):194-198.  
Liu Daijun, Chen Yali. Application of advanced polymer matrix composites in aviation industry[*J*]. *Journal of Materials Engineering*, 2008, 36(S1):194-198.
- [3] 杜善义. 先进复合材料与航空航天[*J*]. 复合材料学报, 2007, 24(1):1-12.  
Du Shanyi. Advanced composite materials and aerospace engineering[*J*]. *Acta Materiae Compositae Sinica*, 2007, 24(1):1-12.
- [4] 张玗, 杨晓华, 周凯, 等. 复合材料补片参数对修理后金属结构疲劳性能的影响[*J*]. 南京航空航天大学学报, 2010, 42(3):369-373.  
Zhang Ding, Yang Xiaohua, Zhou Kai, et al. Effects of patch parameters on fatigue performance of metallic structure repaired with adhesively bonded composite patch[*J*]. *Journal of Nanjing University of Aeronautics & Astronautics*, 2010, 42(3):369-373.
- [5] 还大军, 刘博, 李勇, 等. 紫外固化环氧树脂复合材料及其修补性能研究[*J*]. 南京航空航天大学学报, 2014, 46(4):638-645.  
Huan Dajun, Liu Bo, Li Yong, et al. Mechanical properties and repairing performance of UV-curing epoxy composite[*J*]. *Journal of Nanjing University of Aeronautics & Astronautics*, 2014, 46(4):638-645.
- [6] 程小全, 赵文漪, 高宇剑, 等. 胶粘剂性能对挖补修理层合板拉伸性能的影响[*J*]. 北京航空航天大学学报, 2013, 39(9):1144-1149, 1164.  
Cheng Xiaoquan, Zhao Wenyi, Gao Yujian, et al. Influence of adhesive properties on tensile behavior of scarf repaired laminates[*J*]. *Journal of Beijing University of Aeronautics and Astronautics*, 2013, 39(9):1144-1149, 1164.
- [7] 张健龙, 胡芳友, 赵培仲, 等. 固化参数对铝合金复合材料修补性能的影响[*J*]. 粘接, 2013(2):69-72.  
Zhang Jianlong, Hu Fangyou, Zhao Peizhong, et al. Effect of curing parameters on bonded composite repair to damaged aluminum alloy[*J*]. *Adhesion in China*, 2013(2):69-72.
- [8] 蓝元沛, 徐吉峰, 杜奎. 剪切载荷作用下复合材料挖补修理层合板试验及有限元分析[*J*]. 复合材料学报, 2014, 31(3):803-808.  
Lan Yuanpei, Xu Jifeng, Du Kui. Experimental study and FEA on composite flush-repair laminates under shear load[*J*]. *Acta Materiae Compositae Sinica*, 2014, 31(3):803-808.
- [9] Bendemra H, Compston P, Crothers P J. Optimisation study of tapered scarf and stepped-lap joints in composite repair patches[*J*]. *Composite Structures*, 2015, 130:1-8.
- [10] Dean G, Crocker L. The use of finite element methods for design with adhesives[*M*]. London: National Physical Laboratory, 2001.
- [11] Darwish F H, Shivakumar K N. Experimental and analytical modeling of scarf repaired composite panels[*J*]. *Mechanics of Advanced Materials and Structures*, 2014, 21(3):207-212.
- [12] Cheng P C, Gong X J, Aivazzadeh S, et al. Experimental observation of tensile behavior of patch repaired composites[*J*]. *Polymer Testing*, 2014, 34:146-154.
- [13] 黄传勇. 微波固化技术在飞机复合材料维修中的应⽤[*J*]. 科技与生活, 2010(18):109-110.  
Huang Chuanyong. The application of microwave curing technology in aircraft composite repair[*J*]. *Technology and Life*, 2010(18):109-110.
- [14] Bajpai P K, Singh I, Madaan J. Joining of natural fiber reinforced composites using microwave energy: Experimental and finite element study[*J*]. *Materials & Design*, 2012, 35:596-602.
- [15] Zhou S, Hawley M C. Study of effect of conducting additives on microwave heating and curing rates of epoxy[*C*]. // *SAMPE 2001 Materials and Processes Odyssey*. Long Beach California: Society for the Advancement of Material and Process Engineering, 2001:2243-2251.
- [16] Yalagadda P K D V. Study on microwave dielectric properties of epoxy resin mixtures used for rapid product development[*J*]. *Acta Metallurgica Sinica*, 2001, 14(1):1-12.
- [17] 陈云雷, 李勇, 耿杰, 等. 石墨对 E51 环氧树脂体系微波固化速率的影响[*J*]. 航空学报, 2013, 34(12):2833-2840.  
Chen Yunlei, Li Yong, Geng Jie, et al. Investigation of the effect of graphite on microwave curing of E51 epoxy resin systems[*J*]. *Acta Aeronautica et Astronautica Sinica*, 2013, 34(12):2833-2840.
- [18] 穆腊亚马. 聚合物材料的动态学分析[*M*]. 北京: 轻工业出版社, 1988:26-28.
- [19] 沈小军, 孟令轩, 付绍云. 石墨烯-多壁碳纳米管协同增强环氧树脂复合材料的低温力学性能[*J*]. 复合材料学报, 2015, 32(1):21-26.  
Shen Xiaojun, Meng Lingxuan, Fu Shaoyun. Cryogenic mechanical properties of epoxy composites synergistically reinforced by graphene-multi-walled carbon nanotubes[*J*]. *Acta Materiae Compositae Sinica*, 2015, 32(1):21-26.



