

复合材料界面理论

编者：朱正吼

南京航空航天大学

1999. 7

第一章 复合材料的界面设计

第一节 目 录 界面设计原理

第一章 复合材料的界面设计	1
第一节 复合材料的界面设计原则	1
第二节 复合材料界面设计理论	3
第三节 界面粘结强度的测试	6
第二章 聚合物基复合材料界面	11
第三章 金属基复合材料界面	16
第四章 陶瓷基复合材料界面	27
第五章 碳/碳复合材料的界面和显微组织	30
第六章 碳/碳复合材料的氧化保护	42
第七章 混凝土基复合材料界面	54
第八章 界面改善	59

大多数复合材料界面层或界面层以上厚度的界面层(interface)是界面层(interface)。界面层是一层特殊的过渡材料层,并且具有明显差别的新旧界面和旧界面层。在表面上预先涂层的界面层可以以及增强材料表面进行处理,使之在水分反应前干燥,这样可以材料中界面层的粘附力是施加在纤维上的力,或者是通过纤维层的粘附力材料进行,这就需要有足够的界面粘附强度。粘附层中两相界面层相互间是复杂的条件。界面层的另一个作用是在一定的应力条件下能够变形,使其在应力作用下发生变形,这样就可以使纤维有人工而能。按纤维和界面层的形式来吸收外加应力,从而提高其抗拉能力,从以上两个方面综合考虑其

第一章 复合材料的界面设计

第一节 复合材料的界面设计原理

界面粘结强度是衡量复合材料中增强体与基体间界面结合状态的一个指标。界面粘结强度对复合材料整体力学性能的影响很大，界面粘结过高或过弱都是不利的。因此，人们很重视开展复合材料界面微区的研究和优化设计，以图制得具有最佳综合性能的复合材料。图 1-1 给出了影响复合材料界面效应的因素及其与复合材料性能的关系。

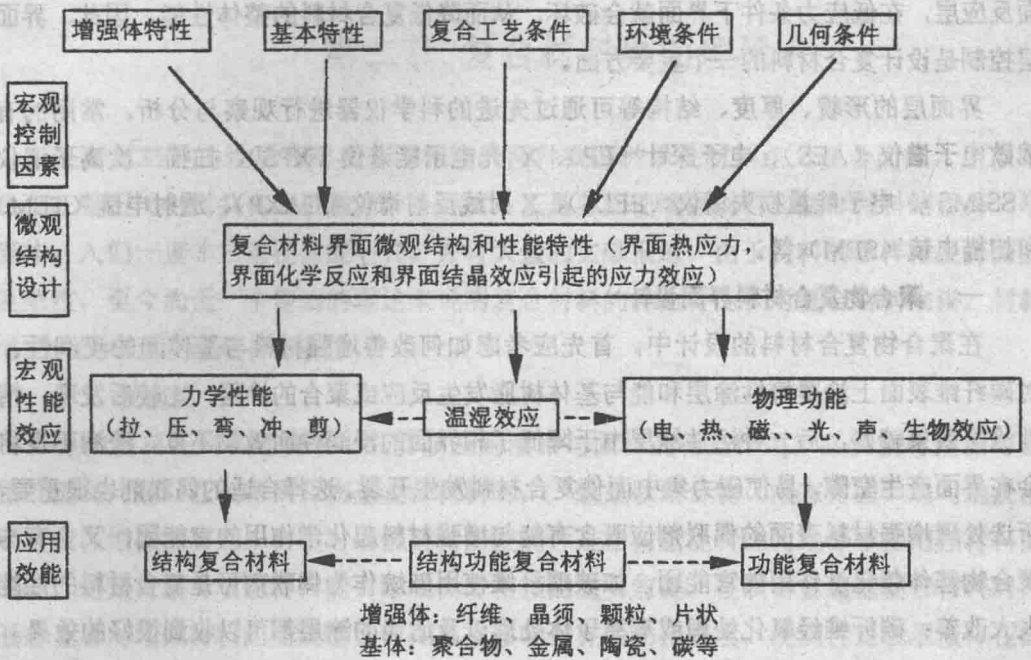


图 1-1 影响复合材料界面效应的因素以及与复合材料性能的关系

大量事实证明复合材料的界面实质是纳米级以上厚度的界面层(Interlayer)或称界面相 (Interphase)。界面相是一种结构随增强材料而异，并与基体有明显差别的新相。界面相也包括在增强材料表面上预先涂覆的表面处理剂以及增强材料经表面处理工艺后而发生反应的界面层。结构复合材料中界面层的作用首先是把施加在整体上的力，由基体通过界面层传递到增强材料组元，这就需要有足够的界面粘接强度，粘接过程中两相表面能相互润湿是首要的条件。界面层的另一作用是在一定的应力条件下能够脱粘，以及使增强纤维从基体拔出并发生摩擦。这就可以借助脱粘增大表面能、拔出功和摩擦功等形式来吸收外加载荷的能量以达到提高其抗破坏能力。从以上两方面综合考虑则要求界

面具有最佳粘接状态。

仅仅考虑到复合材料具有粘接适度的界面层还不够，还要考虑究竟什么性质的界面层最为合适。对界面层的见解有两种观点，一种是界面层的模量应介于增强材料与基体材料之间，最好形成梯度过渡。另一种观点是界面层的模量低于增强材料与基体，最好是一种类似橡胶的弹性体，在受力时有较大的形变。前一种观点从力学的角度来看将会产生好的效果；后一种观点按照可形变理论，则可以将集中于界面的应力点迅速分散，从而提高整体的力学性能。这两种观点都有一定的实验支持，但是尚未得到定论。然而无论如何，若界面层的模量高于增强材料和基体的模量，将会产生不良的效果，这是大家都公认的观点。实验表明，金属基复合材料由于容易发生界面反应，生成脆性大的界面反应层，在低应力条件下界面就会破坏，从而降低复合材料的整体性能。因此，界面层控制是设计复合材料的一个重要方面。

界面层的形貌、厚度、结构等可通过先进的科学仪器进行观察与分析，常用的有俄歇电子谱仪 (AES)、电子探针 (EP)、X 光电子能谱仪 (XPS)、扫描二次离子谱仪 (SSIMS)、电子能量损失谱仪 (EELS)、X 射线反射谱仪 (GAXP)、透射电镜 (TEM) 和扫描电镜 (SEM) 等。

一. 聚合物复合材料界面设计

在聚合物复合材料的设计中，首先应考虑如何改善增强材料与基体间的浸润性。对碳纤维表面上涂覆惰性涂层和能与基体树脂发生反应或聚合的涂层，比较后发现，惰性涂层效果较好，后一种活性涂层由于降低了相界面的浸润性而效果不良。浸润不良将会在界面产生空隙，易使应力集中而使复合材料发生开裂。选择合适的偶联剂也很重要，所选处理增强材料表面的偶联剂应既含有能与增强材料起化学作用的官能团，又含有与聚合物基体起化学作用的官能团，如玻璃纤维使用硅烷作为偶联剂可是复合材料的性能大大改善；碳纤维经氧化处理或等离子体处理以及适当的涂层都可以收到很好的效果。

二. 金属基、陶瓷基复合材料界面设计

金属基复合材料的特点是容易发生界面反应而生成脆性界面。若基体为合金，则还易出现某元素在界面上富集的现象。有关金属基复合材料的界面控制研究主要有以下两方面：

1. 对增强体进行表面处理

在增强材料组元上预先涂层以改善增强材料与基体的浸润性，同时涂层还应起到防止发生反应的阻挡层作用。

2. 选择金属元素

改变基体的合金成分，造成某一元素在界面上富集形成阻挡层来控制界面反应。

在碳纤维增强 Al 复合材料中，在碳纤维上涂 Ti-B 涂层；在碳纤维增强 Mg 复合材

料中采用 SiO_2 作涂层；在硼纤维增强 Al 复合材料中用 SiC 涂层等都是在增强材料表面预先涂层的例子。在 C/Al 复合材料中，常用含 Ti 的 Al 合金，由于 Ti 的富集形成一层松散的钛化物阻挡层，可大大提高复合材料的拉伸强度和抗冲击性。

多数陶瓷基复合材料中增强材料与基体之间不发生化学反应，或不发生激烈的化学反应。甚至有些陶瓷基复合材料的增强材料与其基体的化学成分相同，如 SiC 晶须或 SiC 纤维增强 SiC 陶瓷，这种复合材料也希望建立一个合适的界面，即合适的粘接强度、界面层模量和厚度以提高其韧性。一般认为，陶瓷基复合材料需要一种既能提供界面粘接又能发生脱粘的界面，这样才能充分改善陶瓷材料韧性差的缺点。

第二节 复合材料界面理论

复合材料是由性质和形状各不相同的两种或两种以上材料组元复合而成，所以必然存在着不同材料共有的接触面——界面。正是界面使增强材料与基体材料结合为一个整体。人们一直非常重视界面研究。并有大量的文献报道，由于材料的多样化及界面的复杂性，至今尚无一个普遍的理论来说明复合材料的界面行为。对复合材料来讲，材料组元之间相互浸润是首要条件。

一. 浸润性

复合材料在制备过程中，只要涉及到液相与固相的相互作用，必然就有液相与固相的浸润问题。在制备聚合物基复合材料时，一般是以聚合物（液态树脂）均匀地浸渍或涂刷在增强材料上。树脂对增强材料的浸润性是指树脂能否均匀地分布在增强材料的周围，这是树脂与增强材料能否形成良好粘接的重要前提。在制备金属基复合材料时，液态金属对增强材料的浸润性如何则直接影响到界面粘接强度。浸润性是表示液体在固体表面上铺展的过程。好的浸润性意味着液体（基体）将在增强材料上铺展开来覆盖整个增强材料表面。假使基体的粘度不是太高，浸润后导致体系自由能降低的话，就会发现基体对增强材料的浸润情况。

假如考虑一滴液体落在一固体表面，那么原来固—气接触界面将被液—固界面和液—气界面所代替，用 γ_{LG} 、 γ_{SG} 、 γ_{SL} 分别代表液—气、固—气和固—液的比表面能或称表面张力（即单位面积的能量），按照热力学条件，只有体系自由能减少时，液体才能铺展开来，即：

$$\gamma_{LG} + \gamma_{SL} < \gamma_{SG}$$

因此，铺展系数 SC (Spreading Coefficient) 被定义为：

$$SC = \gamma_{SG} - (\gamma_{LG} + \gamma_{SL})$$

只有当铺展系数 $SC > 0$ 时, 才能发生浸润。不完全浸润的情况如图 1-2 所示, 根据力平衡, 可得:

$$\gamma_{SG} = \gamma_{SL} + \gamma_{LG} \cos \theta$$

式中 θ 称为接触角。

$$\theta = \cos^{-1}[(\gamma_{SG} - \gamma_{SL}) / \gamma_{LG}]$$

由 θ 可知浸润的程度。当 $\theta = 0^\circ$ 时, 液体完全浸润固体; 当 $\theta = 180^\circ$ 时, 不浸润; 当 $0^\circ < \theta < 180^\circ$ 时, 不完全浸润 (或称部分浸润), 随角度下降, 浸润的程度增加。当 $\theta > 90^\circ$ 时常认为不发生液体浸润。对于一个给定的体系, 接触角随温度、保持时间、吸附气体等而变化。浸润性仅仅表示了液体与固体发生接触时的情况, 而并不能表示界面的粘结性能。一种体系的两种组元可能有极好的浸润性, 但它们之间的结合可能很弱, 如范德华物理键合形式。因此良好的浸润性, 只是两个组元间可达到良好粘结的必要条件, 并非充分条件。为了提高复合材料组元间浸润性, 常常通过对增强材料进行表面处理的方法来改善浸润条件, 有时也可通过改变基体成分来实现。

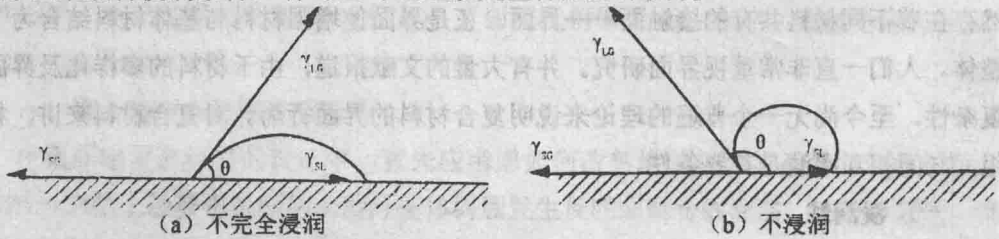


图 1-2 不完全浸润 (a) 和不浸润 (b) 情况示意图

二. 界面粘结

界面的粘结强度直接影响复合材料的力学性能以及其它物理、化学性能, 如耐热性、耐蚀性、耐磨性等。因此自 50 年代以来复合材料的界面粘结机理一直是人们致力研究的内容。

粘结 (或称粘合、粘着、粘接) 是指不同种类的两种材料相互接触并结合在一起的一种现象。当基体浸润增强材料后紧接着便发生基体与增强材料的粘结 (Bonding)。对于一个给定的复合材料体系, 同时可能会有不同的粘结机理 (如机械粘结、静电粘结等) 起作用, 而且在不同的生产过程中或复合材料使用期间, 粘结机理还会发生变化, 如由静电粘结变成反应粘结。体系不同, 粘结的种类或机理不同, 这主要取决于基体与增强材料种类以及表面活性剂 (或称偶联剂) 的类型等。界面粘结机理主要有界面反应理论、浸润理论、可变形层理论、约束层理论、静电作用理论、机械作用理论等。下面简要介绍几种典型的粘结理论。

1. 机械作用理论

机械作用理论如图 1-3 (a) 所示, 当两个表面相互接触后, 由于表面粗糙不平将

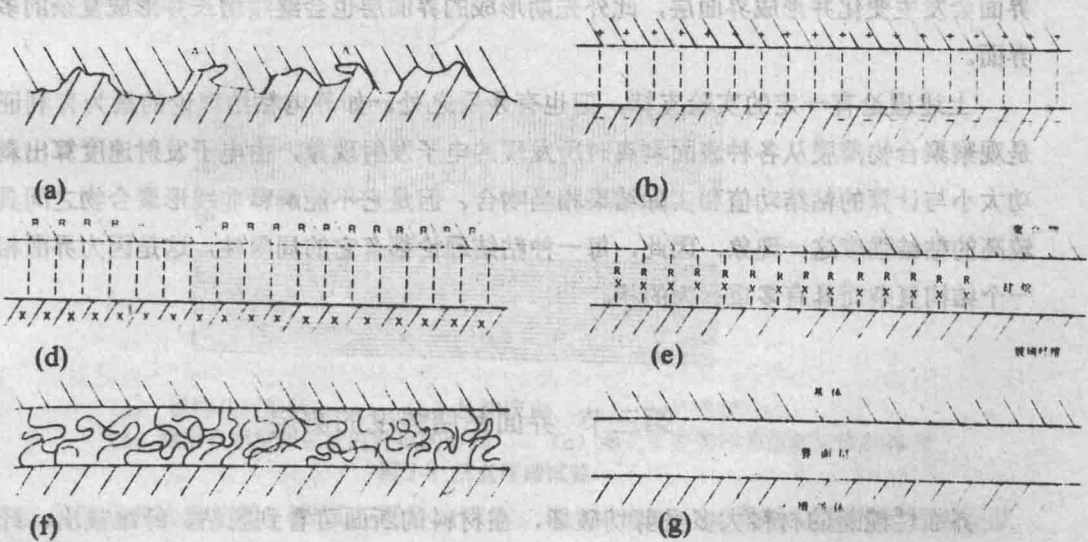
发生机械互锁 (interlocking)。很明显表面越粗糙, 互锁作用越强, 因此机械粘结作用越有效。在受到平行于界面的作用力时, 机械粘结作用可达到最佳效果, 获得较高的剪切强度。但若界面受拉力作用时, 除非界面有如图 1-3 (a) 中 A 处所示的“锚固”形态, 否则拉伸强度会很低。在大多数情况下, 纯粹机械粘结作用很难遇到, 往往是机械粘结作用与其它粘结机理共同起作用。

2. 静电作用理论

当复合材料的基体及增强材料的表面带有异性电荷时, 在基体与增强材料之间将发生静电吸引力, 如图 1-3 (b) 所示。静电互作用的距离很短, 仅在原子尺度量级内静电作用力才有效。因此表面的污染等将大大减弱这种粘结作用。

3. 化学作用理论

化学作用是指增强材料表面的化学基 (图 1-3 (c) 中标有 x 面) 与基体表面的相容基 (标有 R 面) 之间的化学粘结。化学作用理论最成功的应用是偶联剂用于增强材料表面与聚合物基体的粘结。如硅烷偶联剂具有两种性质不同的官能团, 一端为亲玻璃纤维的官能团 (X), 一端为亲树脂的官能团 (R), 将玻璃纤维与树脂粘结起来, 在界面上形成共价键结合, 如图 1-3 (d) 所示。



(a) 机械作用理论(mechanical bonding) (b) 静电作用理论(electrostatic bonding)
 (c) 化学作用理论(chemical bonding) (d) 硅烷偶联剂产生的化学粘结
 (e) 聚合物的反应粘结(reaction bonding) (f) 界面扩散形成的界面层

图 1-3 界面粘结机理示意图

4. 界面反应或界面扩散理论

复合材料的基体与增强材料间可以发生原子或分子的互扩散或发生反应, 从而形

成反应结合或互扩散结合。对于聚合物来说，这种粘结机理可看作为分子链的缠结（图 1-3 (e)）。聚合物的粘结作用正如它的自粘作用一样是由于长链分子及其各链段的扩散作用所致。而对于金属和陶瓷基复合材料，两组元的互扩散可产生完全不同与任一原组元成分及结构的界面层（图 1-3 (f)），且界面层的性能也与复合材料组元不同，对于金属基复合材料，这种界面层常常是 AB 、 AB_2 、 A_3B 类型的脆性的金属间化合物。对于金属基和陶瓷基复合材料，形成界面层的主要原因之一是由于它们的生产制备过程不可避免地涉及到高温。在高温下，扩散极易进行，扩散系数 D 随温度呈指数关系增加，按照 Arrhenius 方程。

$$D = D_0 \exp(-Q/RT) \quad (1-1)$$

Q —扩散激活能， D_0 —常数， R —气体常数， T —温度。

温度明显影响着扩散系数，若 $Q=250\text{KJ/mol}$ ，并代入上式，则在 1000°C 时扩散系数 $D=2 \times 10^{-14}$ ，要比室温大得多。互扩散层的程度即反应层的厚度 x 取决于时间 t 和温度，可近似表示为：

$$x = kt^{1/2} \quad (1-2)$$

K —反应速度常数，与扩散系数有关。复合材料在使用过程中，尤其在高温使用时，界面会发生变化并形成界面层，此外先期形成的界面层也会继续增长并形成复杂的多层界面。

上述理论有一定的实验支持，但也有矛盾之处。如静电粘结理论的最为有利证明是观察聚合物薄膜从各种表面剥离时所发现的电子发射现象，由电子发射速度算出剥离功大小与计算的粘结功值和实际结果相当吻合。但是它不能解释非线性聚合物之间具有较高的粘结强度这一现象。因此，每一种粘结理论都有它的局限性，这是因为界面相是一个结构复杂而具有多重行为的相。

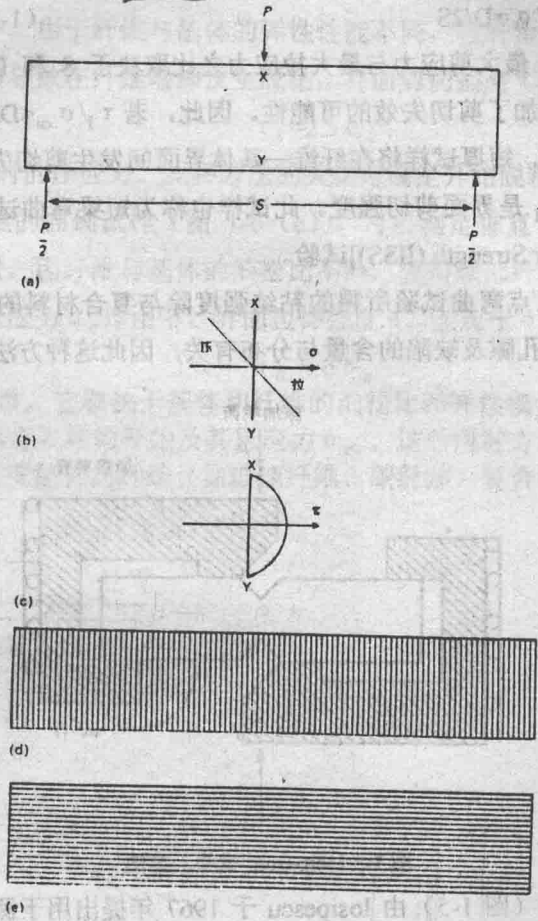
第三节 界面粘结强度的测定

界面性能差的材料大多呈剪切破坏，在材料的断面可看到脱粘、纤维拔出、纤维有应力松弛等现象。界面间粘结过强的材料则呈突发性的脆性断裂。一般认为，界面粘结最佳的状态应是当受力发生开裂时，这一裂纹能转化为区域化而不发生进一步的界面脱粘，这时的复合材料具有最大的断裂能和一定的韧性。目前有许多测量界面强度的方法，但在这众多方法中却没有一种既简便又可信度高的方法。除存在用不同的方法得出的结果有差异外，最令人烦恼的问题是，材料失效不是由于界面的分离，而是在靠近界面的基体或增强材料出破坏。通常使用的测试界面粘结强度的方法有宏观实验法、单纤

维试验和微压入试验法。

一. 宏观试验法

宏观试验法是利用复合材料的宏观性能来评估纤维与基体之间界面应力状态的方法。此类方法中最常用的是三点弯曲和 losipescu 试验法。



(a) 试样几何形状 (b) 拉伸应力 (c) 剪切应力
 (d) 测定界面拉伸强度时纤维的排列 (e) 测定界面剪切强度时纤维的排列

图 1-4 三点弯曲试验

三点弯曲方法最简单，所以应用最为广泛。图 1-4 给出三点弯曲试验的示意图及试样受载荷作用时剪切应力和拉伸应力的变化。若施加载荷 P，则作用于下表面中心处最大拉应力 σ 为：

$$\sigma = 3 (PS) / 2 (BD^2) \quad (1-3)$$

式中 B、D、S 如图 1-4 所示，D 和 B 分别是试样高度和宽度，S 是跨度， σ 的方向平行与试样长度方向。

在此试验中，若使复合材料的纤维方向与试样长度方向垂直，如图 1-4 (d) 所示，

当施加载荷达失效载荷时，式(1-3)中的 σ 为界面的拉伸 σ_{IU} 。

由图1-4(c)可知，在试样的中平面上剪应力 τ 最大，如下式：

$$\tau = (3/4)(P/BD) \quad (1-4)$$

与式(1-3)合并得出：

$$\tau/\sigma = D/2S \quad (1-5)$$

从式(1-5)可知，最大剪应力与最大拉应力之比取决于 S 和 D ，短跨度和厚试样将使此比值增加，即增加了剪切失效的可能性。因此，若 $\tau_1/\sigma_{\infty} < D/2S$ ，纤维排列方向平行于试样长度的方向，短厚试样将在纤维—基体界面间发生剪切失效，这里 σ_{∞} 是复合材料的拉伸强度， τ_1 是界面剪切强度。此试样也称为短梁弯曲试验或层间剪切强度试验[Inter-laminar Shear Strength (IIS)]试验。

需要指出的是，三点弯曲试验所得的粘结强度除与复合材料的界面状况有关外，也与复合材料中纤维、孔隙及缺陷的含量与分布有关，因此这种方法主要用于定性评估复合材料的界面性能。

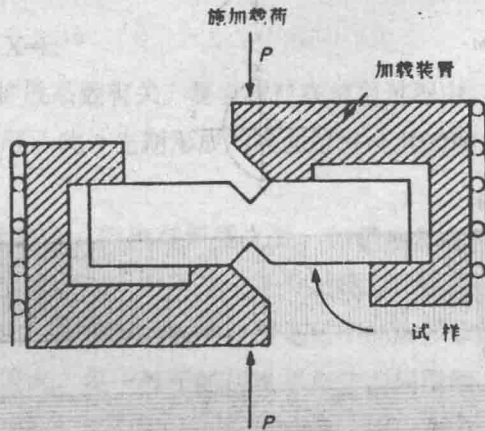


图1-5 Iosipescu 试验示意图

Iosipescu 剪切试验(图1-5)由 Iosipescu 于1967年提出用于测试金属材料剪切性能试验，后被推广用于测定复合材料的剪切性能。试样为高度比厚度大的梁，在长度方向的中点上下两侧边缘各切一个 90° 切口，切口深度为量高的20~25%。此方法的目的是通过力偶作用产生抵销力矩，在试样中点产生一种纯剪切状态，然而实际上试样截面上仍存在着剪应力分布不均的情况。尽管如此，此种方法仍被认为是可信度比较高的测定剪切强度的方法。

二. 单纤维试验法

最直接的试验方法是将部分嵌入基体材料中的单纤维拔出来，如图1-6(a)所示，这种方法原理很简单，但实施起来却有些困难，尤其是对于细的脆性纤维。由此得出试验的应力—应变关系图，可以求出截面剪切强度以及纤维拔出(pull-out)和脱粘

(debonding)的能量。

界面剪切强度 τ_i 也可通过对单纤维完全嵌入基体的试样施加压缩载荷求出。此种方法要求此单纤维位于试样中心并且准确地沿中心轴排列,如图 1-6(b)所示,基体材料应用透明材料以便观察纤维的脱粘情况。脱粘是指单纤维的某一局部发生与基体分离的现象。在压缩试验中,由于纤维与基体的弹性性能不同,在纤维的两端将产生剪应力。剪应力的作用最终将导致在纤维端部发生脱粘,界面剪切强度 τ_i 可表示为:

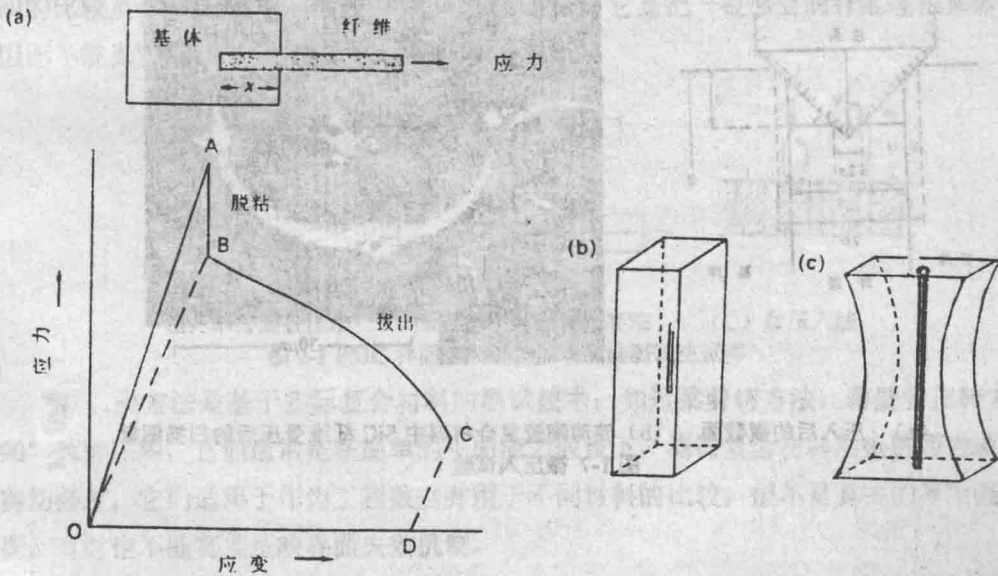
$$\tau_i \sim 2.5 \sigma_c$$

σ_c 是脱粘发生时的压应力。此种方法的关键是确定开始脱粘及脱粘时的压应力。

采用嵌有单纤维的曲颈试样(图 1-6(c)),可以测定垂直于纤维方向的界面拉伸强度。当试样受压时,因纤维与基体的泊松比不同,使得颈部纤维与基体界面产生拉应力而发生脱粘。在压应力 σ_c 作用下,界面拉伸强度 σ_{IU} 正比于 σ_c 即:

$$\sigma_{IU} = c \sigma_c$$

式中 c 是一常数,它取决于基体和纤维的泊松比和弹性模量。此种方法也要求纤维准确的排列以及确定脱粘的开始及其压应力 σ_c 。这后两种方法((b)和(c))只适用于具有一定压缩应变能力的纤维(如玻璃纤维、碳纤维)复合材料。



(a) 纤维拔出试验 (b) 界面剪切强度压缩试验 (c) 界面拉伸强度压缩试验
图 1-6 单纤维试验法

三. 微压入试验法

微压入试验法是直接对实际复合材料进行界面粘结性能测试的一种微观力学实验法,可用标准的显微压入硬度试验机进行。微压入试验法的优点是试样小,除表面需抛

光适于微观观测外，不需要专门制备试样。在纤维的中心通过压头施加载荷 P ，纤维的轴垂直于表面，在载荷 P 作用下，纤维将沿着纤维—基体界面发生滑动，纤维的表面将下移距离 u ，如图 1-7 所示，纤维的滑动应小于试样的厚度，界面剪切强度为：

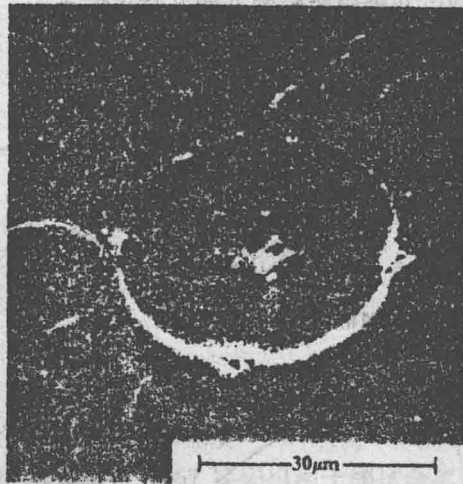
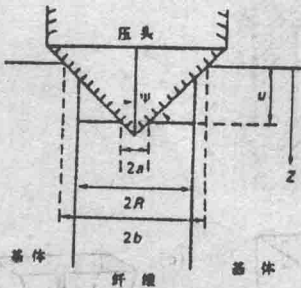
$$\tau_1 = P^2 4 \pi u R^3 E_f \quad (1-6)$$

式中 R 和 E_f 分别是纤维半径和纤维的弹性模量。若采用标准的金刚石压头，下压距离可由下式计算：

$$u = (b-a) \cot 74^\circ \quad (1-7)$$

式中 a 是在纤维上压痕的半对角线长度， b 是纤维周围基体上压痕的半对角线的长度。

此法可用于测试聚合物基，金属基及陶瓷基纤维复合材料的界面性能。测试结果可以指导复合材料的工艺研究和评价复合材料性能，还可随时检测制品在使用过程中的性能。



(a) 压入后的横截面 (b) 玻璃陶瓷复合材料中 SiC 纤维受压后的扫描图象
图 1-7 微压入试验

第二章 聚合物基复合材料界面

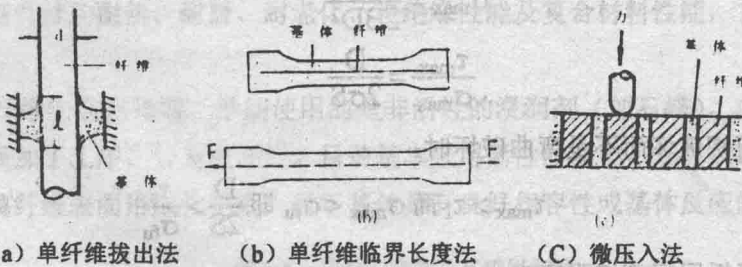
一. 聚合物基复合材料 (PMC) 界面表征

PMC 界面结构主要包括增强体表面, 与基体的反应层或偶联剂参与的反应层, 以及接近反应层的基体拟制层。有时, 增强体表面吸附的一些物质也可能残留在界面区或由于浸润不完全而在界面上产生孔隙。当然, 在界面区还存在残余热应力的作用。因而, 界面表征的目的就是要了解增强体表面的组成、结构及物理、化学性质, 基体与增强体表面的作用, 偶联剂与增强体和基体作用, 界面层性质, 界面粘接强度的大小以及残余应力的大小及作用等。

可以通过现代分析技术, 如电子显微镜 (SEM 和 TEM), 光电子能谱 (ESCA, AES)、红外光谱 (FTIR) 和拉曼光谱 (Raman)、二次离子质谱 (SIMS)、色谱等, 进行界面层的化学结构表征。

PMC 界面粘接强度测试通常有两类方法。

第一类为单纤维测试方法: 如单纤维拔出法、单纤维临界长度法、微压入法等 (如图 2-1)。它们可容易地判断界面断裂机制和粘接强度, 适用于经不同表面处理的纤维间的比较及研究真实的界面现象。其局限性在于, 它是把一根孤立的纤维埋在基体中, 因而不能真实反应复合材料的性能。



(a) 单纤维拔出法 (b) 单纤维临界长度法 (c) 微压入法

图 2-1 PMC 界面粘接强度的单纤维测试法试样

第二类方法是基于实际复合材料的测试技术: 如短梁剪切方法, 薄壁管扭转方法、90° 拉伸法等, 它们通常是在简单的平面应力假设下, 测得复合材料层板的面内或层间剪切强度, 它们适用于作为工程数据并用于不同材料的比较, 但不是真实的界面强度数据, 有时也不能真实反映界面失效机制。

单纤维临界长度是将单根脆性纤维包埋在基体中, 在受外部拉力作用下, 纤维发生多次断裂, 形成长度为 $l_c/2$ 到 l_c 的纤维碎段, 其中 $l_c/d = \sigma_{fu}/(2\tau_i)$, (l_c 为临界纤维长度, d 为纤维直径, σ_{fu} 为纤维强度, τ_i 为界面粘接强度)。在断裂过程得到一个纤维段长度分布, 通常要测几百根纤维段长度以测得两个 Weibull 分布参数, 从而计算平均统计分布长度, 最后算出界面剪切强度。

微压入法使用实际复合材料，不涉及纤维强度及其与长度关系，减少了残余应力对结果的影响。其原理是：将复合材料沿横向切成薄片，垂直于纤维方向对单个纤维加以压缩载荷 F ，直至纤维被压出（脱粘），测得脱粘力 F_C ，利用简化的微观力学模型和有限元法分析，计算界面粘接强度。

由小跨度三点弯曲方法测得的剪切强度称短梁剪切强度 (τ_I) 或表现层间剪切强度 (ILSS)，其测试原理如图 2-2 所示：

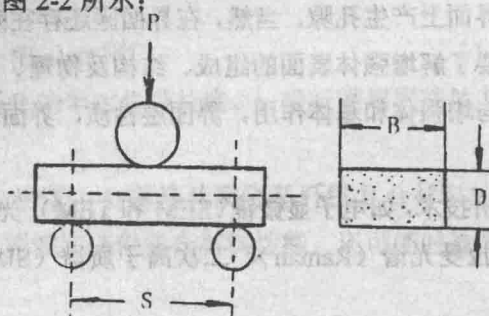


图 2-2 短梁剪切法测表现层间剪切强度本质图

梁在弯曲时，中性层受剪应力最大：

$$\tau_{\max} = \frac{3P}{4BD}$$

而梁最外侧受拉力最大：

$$\sigma_{\max} = \frac{3PS}{2BD^2}$$

$$\frac{\tau_{\max}}{\sigma_{\max}} = \frac{D}{2\sigma S}$$

当发生剪切破坏而不是弯曲破坏时：

$$\tau_{\max} > \tau_I \text{ 而 } \sigma_{\max} < \sigma_{fu} \text{ 即 } \frac{D}{2S} > \frac{\tau_s}{\sigma_{fu}}$$

此时，层板层间剪切强度为：

$$\tau_I = \frac{3P_C}{4BD}$$

P_C 为层板破坏载荷。

层间剪切强度并不是纤维—基体界面剪切强度，但它直接反映界面粘接好坏，并与剪切强度相一致，同时 ILSS 随复合材料孔隙率的增加而下降，因而常用来评价复合材料质量，但是，短梁剪切方法有时不能得到真实的层间剪切数据。对一些 ILSS 比较大而纤维强度又较低的试样，往往发生弯曲断裂而不是分层破坏，因而无法得到真实的 ILSS。

二. PMC 界面特点

1. 大多数界面为物理粘接，粘接强度较低。PMC 的界面粘接主要来自物理粘接

力，如色散力、偶极力、氢键等，因而相对来说，界面粘接强度较低。玻璃纤维（GF）表面经偶联剂处理后，可与基体反应，但偶联剂与纤维表面的结合（化学反应或氢键），亦是不稳定的，可能被环境（水、化学介质等）破坏。碳纤维（CF）或凯英拉纤维（KF）经表面处理后，也能与基体发生局部反应，但反应浓度很低。

2. PMC 一般在较低温度下使用，故界面可保持相对稳定。PMC 的界面一经形成，除非被水、化学介质等腐蚀，一般不再发生变化。

3. PMC 中增强体本身一般不与基体反应。

三、PMC 界面设计

PMC 界面设计的基本原则是：改善浸润性，提高界面粘接强度。

提高 PMC 的界面粘接强度对其大多数性能是有利的。目前对 PMC 界面研究的主要目的是改善增强体与基体的浸润性，提高界面粘接力。方法是：

1. 使用偶联剂

对玻璃钢（GFRP），偶联剂已是必不可少的。根据基体性质不同，选择不同的偶联剂可以使 GF 被基体更好地浸润；同时提高复合材料的耐湿性，耐化学药品性等。

玻璃纤维表面是一种硅醇（Si-OH）结构，表面能很高，一般牢固地吸附一层水膜，为了在纤维的集束、纺织及使用过程中消除静电、增强纤维间润滑以防止擦伤以及改善纤维与树脂间的粘接性能，通常在拉丝的同时对纤维进行浸润剂处理。经过处理后，可明显改善玻璃纤维的耐热、耐磨、耐老化、电绝缘性能及复合材料性能，尤其是抗湿热老化性能。

对玻璃纤维的表面处理，早期使用的是非活性的浸润剂（如石蜡）。在使用前要将石蜡除去，增加了工序、效果也不好。目前基本采用活性浸润剂，也称偶联剂。这是一类既能与玻璃纤维表面形成化学键，又与基体具有良好相容性或基体反应的化学试剂。

表 2-1 常用偶联剂及其适用范围

商品代号	化学名称	活性树脂基体
A-151	乙烯基三乙氧基硅烷	聚酯，PE，PP，PVC
KH-550	γ -氨丙基三乙氧基硅烷	环氧，酚醛，PI，PVC
KH-560	γ -(2,3 环氧丙氧基)丙基三甲氧基硅烷	环氧，尼龙
KH-570	γ -甲基丙烯酸丙酯基三甲氧基硅烷	不饱和聚酯，PE，PP，PS，PMMA
KH-580	γ -巯丙基三乙基硅烷	环氧，酚醛，PI，PVC
KH-843	氨乙基氨丙基三甲氧基硅烷	聚酯，环氧，PI，PVC
沃兰(Volan)	甲基丙烯酸化铬盐	聚酯，环氧，酚醛，PE，PP，DMMA

常用的偶联剂有有机硅、有机铬、钛酸酯等。其中，有机硅偶联剂是一类品种多，

效果显著、应用最广的偶联剂。一般有机硅偶联剂结构通式为 $R-Si(OR')_3$ 。其中“R”为能与树脂相容或反应的有机基团，如 $-CH=CH_2$ 、 $-CH_2-CH=CH_2$ 、 $-CH_2CH_2CH_2NH_2$ 等，“R'”为甲基或乙基。改变 R 的结构就可得适合不同树脂体系的有机硅偶联剂。常见偶联剂结构式列于表 2-1。

有机硅偶联剂对玻璃纤维的作用机制包括：偶联剂在玻璃纤维表面的吸附、水解、自聚及偶联等。可能反应进程如图 2-3 所示：

有机硅偶联剂首先水解生成三羟基硅烷，三羟基硅烷中的一个羟基与玻璃纤维表面上的硅羟基进行脱水反应生成稳定的 Si-O-Si 键，而另外两个羟基进行分子间脱水形成聚硅烷。这样在玻璃纤维表面形成以化学键与玻璃纤维牢固联接的聚合物单层膜。这是一种理想状态，实际上，并非每一个偶联剂分子水解后都能有一个硅羟基与玻璃纤维表面反应，在玻璃纤维表面上形成的聚硅烷也非完整的单层膜，而是多分子层，且伴有物理吸附和沉积现象。

2. 增强体表面活化

通过各种表面处理方法，如表面氧化、等离子体处理，可在惰性的 CF、KF 表面引入活性官能团如 $-COOH$ 、 $-OH$ 、 $C=O$ 、 $-NH_2$ 等等。一方面，这些活性官能团可与基体中活性基团反应；另一方面也可提高纤维与基体的相容性，提高粘接强度。目前，对碳纤维主要采取这种表面处理方法。

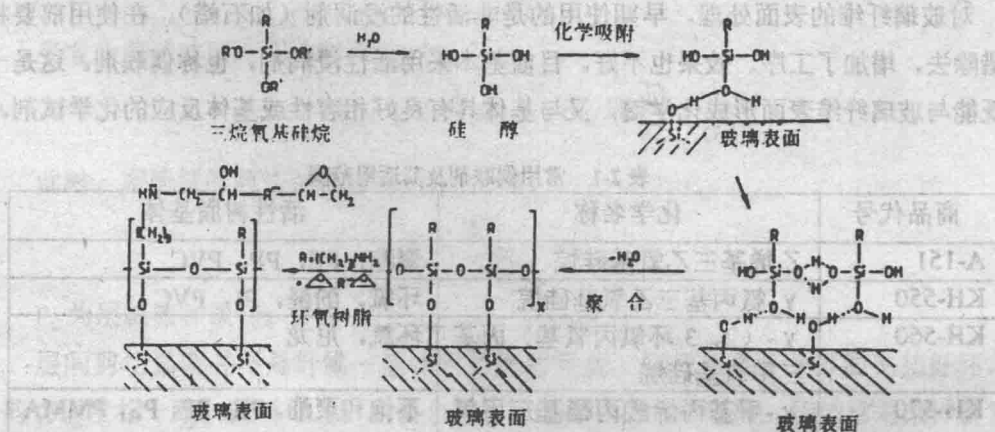


图 2-3 有机硅偶联剂对玻璃纤维的作用机制

碳纤维的表面是由取向的石墨晶粒、空洞、杂质等组成。在纤维表面上的碳原子，反应活性高、易被氧化。随热处理温度提高，纤维含碳量增加，石墨化程度增大，缺陷和孔洞减少，表面活性降低。

除了碳以外,氧是纤维表面的主要构成元素,碳纤维表面的含氧官能团主要是-OH、C=O 和-COOH。由于石墨表面能低,碳纤维不能被树脂很好浸润。因而要通过适当的表面处理以改变碳纤维表面形态、结构,使其表面能提高,以改善浸润性或使表面生成一些能与基体树脂反应形成化学键的活性官能团,从而提高纤维与基体的粘接强度。

碳纤维表面处理方法主要有氧化法(包括液相氧化、气相氧化等)、冷等离子体处理法、表面(气相)沉积及表面上电聚合等。

3. 使用聚合物涂层

使用一些聚合物涂层以使增强纤维和基体都有良好的浸润性,也是改善 PMC 界面粘接状况的一种有效方法。可以用溶液涂敷或电化学聚合以及等离子聚合的方法获得聚合物涂层。

聚合物涂层的另一作用是改善界面应力状态,减弱界面残余应力,如有人研究了 GP 表面加一橡胶层作为界面过渡层,可明显改善复合材料的冲击和疲劳性能。

III	II	I	纤维表面
碳纤维表面 氧化处理 氧化石墨	碳纤维表面 氧化处理 氧化石墨	碳纤维表面 氧化处理 氧化石墨	碳纤维表面
碳纤维表面 氧化处理 氧化石墨	碳纤维表面 氧化处理 氧化石墨	碳纤维表面 氧化处理 氧化石墨	碳纤维表面
碳纤维表面 氧化处理 氧化石墨	碳纤维表面 氧化处理 氧化石墨	碳纤维表面 氧化处理 氧化石墨	碳纤维表面
碳纤维表面 氧化处理 氧化石墨	碳纤维表面 氧化处理 氧化石墨	碳纤维表面 氧化处理 氧化石墨	碳纤维表面
碳纤维表面 氧化处理 氧化石墨	碳纤维表面 氧化处理 氧化石墨	碳纤维表面 氧化处理 氧化石墨	碳纤维表面
碳纤维表面 氧化处理 氧化石墨	碳纤维表面 氧化处理 氧化石墨	碳纤维表面 氧化处理 氧化石墨	碳纤维表面
碳纤维表面 氧化处理 氧化石墨	碳纤维表面 氧化处理 氧化石墨	碳纤维表面 氧化处理 氧化石墨	碳纤维表面
碳纤维表面 氧化处理 氧化石墨	碳纤维表面 氧化处理 氧化石墨	碳纤维表面 氧化处理 氧化石墨	碳纤维表面