

doi:10.3969/j.issn.2095-1744.2021.03.004

玻璃钢/镁合金复合板的层间剪切性能研究

张 玺¹, 刘 刚¹, 解 芳¹, 刘蒙恩¹, 胡发平²

(1. 南阳理工学院 智能制造学院, 河南 南阳 473000;

2. 重庆大学 材料科学与工程学院, 重庆 400044)

摘 要:采用扫描电子显微镜(SEM)、短梁弯曲法对采用不同表面处理镁合金制备的玻璃钢/镁合金复合板(Glass Fiber Reinforced Plastic/Magnesium Laminate, GFRP/Mg)的界面形貌和层间剪切强度进行了观察、测试和分析。结果表明,经磷酸盐处理和高锰酸盐处理后,镁合金的表面自由能分别比仅打磨处理提高了约 53.7% 和 64.6%,其表面润湿性得到了明显改善。但镁合金表面处理对 GFRP/Mg 复合板的层间剪切强度影响较小,采用三种不同表面处理镁合金制备的 GFRP/Mg 复合板的层间剪切强度相近。相对地, GFRP/Mg 复合板的层间剪切强度受镁合金表面粗糙度的影响更大一点。当镁合金的表面粗糙度为 0.92 μm 时, GFRP/Mg 复合板的层间剪切强度比镁合金表面粗糙度为 0.23 μm 时提高了 13% 左右。GFRP/Mg 复合板的层间剪切失效主要以界面粘接破坏为主。

关键词:镁合金; 表面处理; 润湿性; 纤维金属层板; 层间剪切强度

中图分类号: TB333

文献标志码: A

文章编号: 2095-1744(2021)03-0021-06

Study on Interlaminar Shear Properties of GFRP/Mg Laminate

ZHANG Xi¹, LIU Gang¹, XIE Fang¹, LIU Meng'en¹, HU Faping²

(1. School of Intelligent Manufacturing, Nanyang Institute of Technology, Nanyang 473000, China;

2. College of Materials Science and Engineering, Chongqing University, Chongqing 400044, China)

Abstract: The interfacial morphology and interlaminar shear strength of glass fiber reinforced plastic/magnesium laminate(GFRP/Mg) were observed, tested and analyzed by scanning electron microscope(SEM) and short beam bending test. The results show that the surface energy of magnesium alloys treated by phosphating and permanganate are about 53.7% and 64.6% higher than that by abrasion-only, respectively, and the surface wettability of magnesium alloy are obviously improved by phosphating and permanganate. However, the surface treatment of magnesium alloy has little influence on the interlaminar shear strength of GFRP/Mg laminate. The interlaminar shear strengths of GFRP/Mg laminates based on three surface treated magnesium alloys are similar. The surface roughness of magnesium alloy has a great influence on the interlaminar shear strength of GFRP/Mg laminate. When the surface roughness of magnesium alloy is 0.92 μm , the interlaminar shear strength of GFRP/Mg laminate is about 13% higher than that of magnesium alloy with surface roughness of 0.23 μm . When interlaminar shear failure occurs, the GFRP/Mg laminate is mainly destroyed by interface bonding failure.

Key words: magnesium alloy; surface treatment; wettability; fiber metal laminate; interlaminar shear strength

收稿日期: 2020-07-31

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(51605230); 南阳理工学院 2018 年度博士科研启动项目(510074)

Fund: Supported by the National Natural Science Foundation of China(51605230); 2018 Doctoral Research Funding Project of Nanyang Institute of Technology(510074)

作者简介: 张玺(1987—), 男, 博士, 讲师, 主要研究方向为轻合金焊接、表面处理及其复合材料。

引用格式: 张 玺, 刘 刚, 解 芳, 等. 玻璃钢/镁合金复合板的层间剪切性能研究[J]. 有色金属工程, 2021, 11(3): 21-26.

ZHANG Xi, LIU Gang, XIE Fang, et al. Study on Interlaminar Shear Properties of GFRP/Mg Laminate[J]. Nonferrous Metals Engineering, 2021, 11(3): 21-26.

纤维金属层板(Fiber Metal Laminates, FML)是由金属薄板和纤维增强塑料层板交替铺层,并在一定条件下固化形成的^[1],是近年较为热点被研究的叠层复合材料之一。纤维金属层板在一定程度上摒弃了金属板材和纤维增强塑料板材的不足,结合他们的优点,在轻量化、冲击性能、疲劳性能、耐腐蚀性能上表现突出。发展较为成熟的铝合金基纤维金属层板,如 GALRE 板等产品已经在空客 A380 等大飞机的机身蒙皮、货舱地板等关键部位得到了成功应用^[2-4]。

近年来,随着交通运输和航空航天等领域对轻量化的要求日益加强,镁合金作为最轻的金属结构材料之一,在制备镁合金基复合材料中逐渐受到关注^[5-8]。镁合金和玻璃钢都是优秀的轻量化材料,将二者叠层复合,发展比 GLARE 更轻质、性能更好的玻璃钢/镁合金复合板,可促进 3C、风电、航空航天、交通运输、国防等装备的材料轻量化。有研究表明^[9],牢固结合的界面对异种材料的性能至关重要。对金属基体进行表面处理可以活化基体表面,改善其润湿性,进而提高纤维金属层板中基体和树脂的界面结合强度^[10-11]。但目前的研究主要集中在表面处理对铝合金基纤维金属层板的性能影响上,而

关于表面处理对镁合金基纤维金属层板界面性能的研究却鲜有报道^[12-14]。

在前期研究的基础上^[1,5,15-16],本文研究了表面处理对镁合金及玻璃钢/镁合金复合板(Glass Fiber Reinforced Plastic/Magnesium Laminate, GFRP/Mg)性能的影响。在制备玻璃钢/镁合金复合板之前,先对镁合金表面进行打磨、磷酸盐和高锰酸盐处理,之后使用热压成型工艺制备出玻璃钢/镁合金复合板,并对复合板的界面形貌和层间剪切强度进行观察、测试和分析。以期为研究镁合金基纤维金属层板结合区界面特性与调控,扩展镁合金基复合材料在交通运输、航空航天等领域中的应用和发展提供理论支撑。

1 实验材料及方法

1.1 镁合金表面处理及表面性能分析

将实验所用的 AZ31B 镁合金薄板使用 120# 碳化硅砂纸打磨,并经丙酮擦洗(脱脂处理)、碱洗和酸洗(去除表面杂质和疏松氧化膜)、水洗后分为三组。后将其中两组镁合金板分别进行磷酸盐处理和高锰酸盐处理,改性溶液组成分别如表 1 和表 2 所示。

表 1 磷酸盐改性溶液组成及参数^[15]

Table 1 The formula and parameter of phosphating treatment^[15]

Compositions	Concentration/(g · L ⁻¹)	Temperature/℃	Time/min	pH value
H ₃ PO ₄	25	30	5	2.8 (Regulated by phosphoric acid)
Zn(NO ₃) ₂	2.5			
ZnO	5			
NaF	2			
Tartaric acid	2.5			
Na ₂ MoO ₄	1.5			

表 2 高锰酸盐改性溶液组成及参数^[5]

Table 2 The formula and parameter of permanganate treatment^[5]

Compositions	Concentration/(g · L ⁻¹)	Temperature/℃	Time/min
KMnO ₄	25	70 (Keep the temperature constant by water bath)	5
NaH ₂ PO ₄	10		
NaAc	20		

1.2 热压成型

玻璃钢/镁合金复合板(Glass Fiber Reinforced Plastic/Magnesium Laminate, GFRP/Mg)的尺寸为 200 mm × 200 mm,由三层镁合金板(单层 0.7 mm 厚)与两层玻璃纤维/环氧树脂预浸料(半固化状态,单层 0.4 mm 厚)(中国,CPIC)组成,其总厚度为 2.9 mm。两种层板交替铺层后在热压机上固化粘接成型,施加的压力为 0.3 MPa,加热温度为 170 ℃,保温 10 min,然后以 5 ℃/min 的速度冷却

至室温,得到 GFRP/Mg 复合板。

1.3 表面性能和层间剪切性能测试

采用扫描电子显微镜(SEM,中国,TESCAN)对表面处理后的镁合金板表面微观形貌和复合板界面微观形貌进行分析。采用 DCAT21 型动态接触角测量仪(德国,DataPhysics)测试经不同表面处理后的镁合金对去离子水和环氧树脂的动态接触角,并使用 OWRK 法对镁合金的表面自由能进行估算^[15]。

采用短梁弯曲法测试复合板的层间剪切强度 (Interlaminar shear strength, ILSS), 试样尺寸为 $80\text{ mm} \times 10\text{ mm} \times 2.9\text{ mm}$, 所用设备为 INSTRON-100KN 型拉压试验机 (美国, INSTRON)。在测试时, 压头下压速度取 2 mm/min , 跨距 l 取 $l=5h$, 测试示意图如图 1 所示。每组试样测试三个, 结果取三次的平均值。

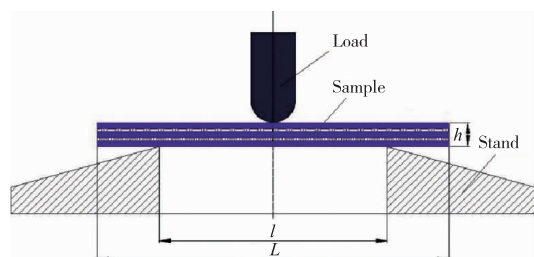


图 1 GFRP/Mg 复合板层间剪切测试示意图

Fig. 1 Schematic diagram of interlaminar shear test for GFRP/Mg laminate

GFRP/Mg 复合板的层间剪切强度按照公式 (1) 计算:

$$\tau_{ILSS} = \frac{3F_{\max}}{4b \cdot h} \quad (1)$$

其中, τ_{ILSS} 为层间剪切强度 (MPa), $F_{\max}$ 为测试时的最大载荷 (N), b 为试样的宽度 (mm); h 为试样的厚度 (mm)。

为了测试镁合金表面粗糙度对 GFRP/Mg 复合板的层间剪切性能的影响, 对镁合金板分别进行了 120[#]、1 000[#] 和 2 000[#] 三种型号的碳化硅砂纸打磨 (表面粗糙度 Ra 值分别为 0.92 、 0.46 和 $0.23\text{ }\mu\text{m}$), 之后采用与上述相同的方法进行热压成型和端梁弯曲测试。

2 结果与讨论

2.1 镁合金表面性能分析

图 2 为经过不同表面处理后镁合金的表面微观形貌图像。由图 2 可以看出, 不同表面处理镁合金的表面微观形貌和粗糙度区别较大。仅打磨处理镁合金的表面划痕明显, 呈“峰-谷”形。磷酸盐处理镁合金的表面形成了较厚的具有双层结构的转化膜层, 其表层疏松多孔, 底层较为致密, 使镁合金表面的打磨划痕被完全覆盖。高锰酸盐处理的镁合金表面则生成了一层较薄的、规则致密的转化膜层, 没有完全覆盖住镁合金的表面划痕。

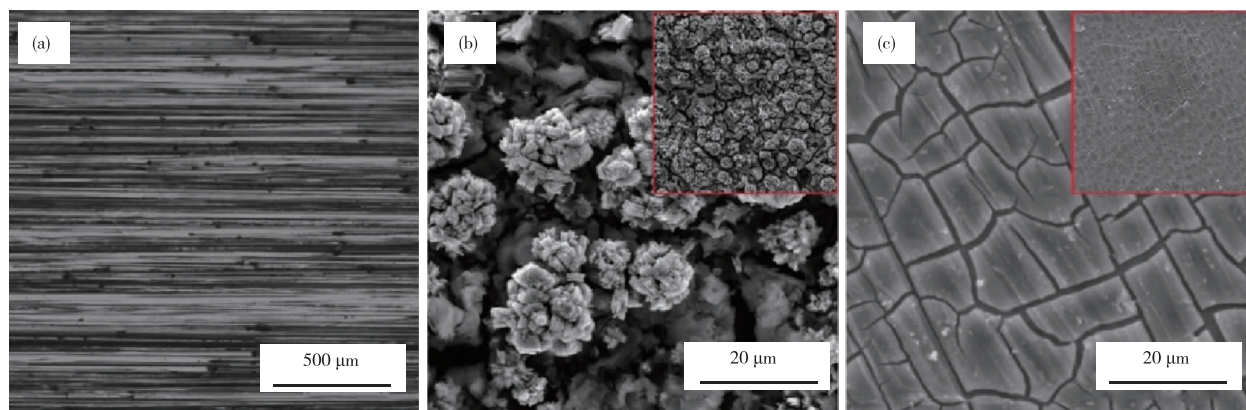


图 2 经不同表面处理后的镁合金的表面微观形貌: (a) 打磨处理; (b) 磷酸盐处理; (c) 高锰酸盐处理

Fig. 2 The surface microstructure of magnesium alloy with different treatment: (a) grinding treatment; (b) phosphate treatment; (c) permanganate treatment

表 3 为经过不同表面处理后的镁合金的动态接触角和表面自由能。由表 3 可见, 表面处理可以降低镁合金对去离子水和环氧树脂的动态接触角, 提高其表面自由能。使用磷酸盐处理和高锰酸盐处理的镁合金的表面自由能分别为 85.97

和 92.04 mJ/m^2 , 分别比仅打磨处理镁合金提高了约 53.7% 和 64.6% 。这说明镁合金的表面润湿性可以因磷酸盐处理和高锰酸盐处理而得到改善, 对提高镁合金和玻璃钢的界面粘接性能是很有利的。

表 3 不同表面处理镁合金的动态接触角和表面自由能

Table 3 The dynamic contact angle and surface energy of magnesium after different treatment

Treatments	Dynamic contact angle/(°)		Surface energy $\sigma_{SV}/(\text{mJ} \cdot \text{m}^{-2})$
	De-ionized water	Epoxy	
Abrasion-only	52.37	66.41	55.93
Phosphating	13.81	45.25	85.97
Permanganate	13.11	34.62	92.04

2.2 复合板界面性能分析

图 3 为基于不同表面处理镁合金制备的 GFRP/Mg 复合板的界面微观形貌图像,由图 3 可见,相比仅打磨处理,基于磷酸盐处理和高锰酸盐处理镁合金制备的 GFRP/Mg 复合板的界面处存在

明显的转化膜层,界面粘接更为紧密,较少存在空洞等缺陷。结合表 3 可知,使用磷酸盐处理和高锰酸盐处理后,GFRP/Mg 复合板的界面粘接性能得到了较为显著的改善。

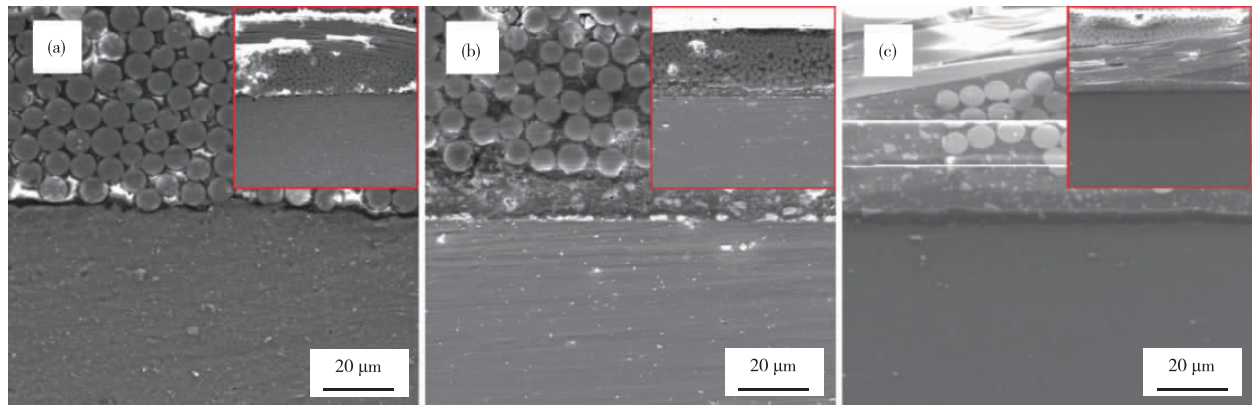


图 3 GFRP/Mg 复合板的界面微观形貌:(a)打磨处理;(b)磷酸盐处理;(c)高锰酸盐处理

Fig. 3 The interfacial microstructure of GFRP/Mg laminates:(a)grinding treatment;(b)phosphate treatment;(c)permanganate treatment

2.3 复合板层间剪切强度分析

图 4 为 GFRP/Mg 复合板经短梁弯曲测试后的经典载荷位移曲线。从图 4 中可以看出,在 GFRP/Mg 复合板层间剪切测试时,加载载荷上升

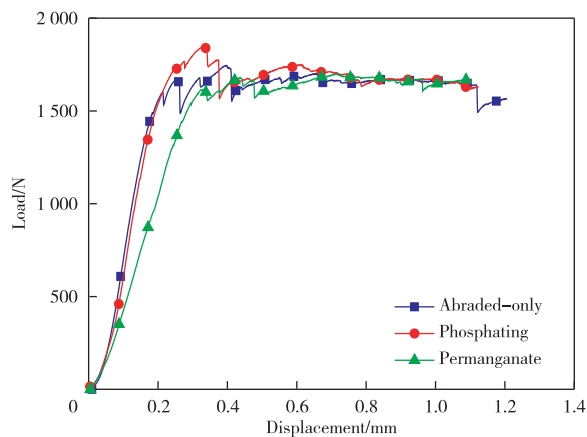


图 4 复合板经短梁弯曲测试后的经典载荷-位移曲线

Fig. 4 The typical load-displacement curves following ILSS test of GFRP/Mg laminate

到最大值后快速下降,之后以一个相对稳定的数值随剪切位移波动。另外,基于不同表面处理的镁合金制备的复合板载荷-位移曲线有明显的区别。镁合金的表面处理方法不同,复合板层间剪切载荷的最大值也不一样,基于磷酸盐处理的镁合金制备的 GFRP/Mg 复合板的层间剪切载荷值最大,约为 1 850 N。通过检查测试后的复合板边缘发现,镁合金和玻璃钢的结合界面在层间剪切载荷加载到最大值时会产生分层和界面粘接破坏,导致 GFRP/Mg 复合板的加载载荷瞬间降低。

表 4 列出了不同表面处理 GFRP/Mg 复合板的层间剪切强度。可以看出,基于磷酸盐处理镁合金制备的 GFRP/Mg 复合板具有较高的层间剪切强度,约为 57.51 MPa,要稍高于仅打磨处理和高锰酸盐处理的复合板。这说明镁合金表面经磷酸盐处理后,润湿性得到改善,与玻璃钢的粘接效果更好,结合界面更为牢固。而经高锰酸盐处理后镁合金的表面能虽然更高,但是镁合金的表面粗糙度较小,反而

不利于提高复合板的层间剪切强度。

表4 不同表面处理的 GFRP/Mg 的层间剪切强度

Table 4 ILSS strength of GFRP/Mg laminate based on different surface treatment

Treatments	Maximum load F_m/N	Interlaminar shear strength τ_{ILSS}/MPa
Abrasion-only	1 745	42.57
Phosphating	1 850	44.71
Permanganate	1 699	41.45

图5为基于不同表面粗糙度的镁合金制备的GFRP/Mg复合板经层间剪切测试后的经典载荷位移曲线。由图5可见,镁合金的表面粗糙度对复合板的层间剪切载荷有一定的影响,镁合金的表面粗糙度越大,复合板经层间剪切测试后的最大载荷越大,经120[#]砂纸打磨处理的复合板的最大载荷约为1 745 N。

表5列出了基于不同型号砂纸打磨处理的镁合金制备的GFRP/Mg复合板的层间剪切强度。可以看出,经120[#]砂纸打磨处理的镁合金制备的复合板的层间剪切强度约为42.57 MPa,比经2 000[#]砂纸打磨处理的复合板提高了13%左右。这是因为

表5 不同表面粗糙度的 GFRP/Mg 的层间剪切强度

Table 5 ILSS of GFRP/Mg laminate based on different surface roughness

Treatment	Surface roughness $Ra/\mu m$	Maximum load F_m/N	Interlaminar shear strength τ_{ILSS}/MPa
120 [#]	0.92	1 745	42.57
1 000 [#]	0.46	1 643	39.71
2 000 [#]	0.23	1 610	37.51

3 结论

1)表面处理可以提高镁合金的表面能,改善其表面润湿性。使用磷酸盐处理和高锰酸盐处理后,镁合金的表面能分别达到了85.97和92.04 mJ/m²,分别比仅打磨处理的镁合金提高了53.7%和64.6%左右。

2)镁合金表面处理对GFRP/Mg复合板的层间剪切强度影响较小,基于打磨处理、磷酸盐处理和高锰酸盐处理的镁合金制备的GFRP/Mg复合板的层间剪切强度相近,分别为42.57、44.71和41.45 MPa。GFRP/Mg复合板的层间剪切失效主要以界面粘接破坏为主。

3)镁合金的表面粗糙度对GFRP/Mg复合板的层间剪切强度有较大的影响。经120[#]砂纸打磨处理的镁合金制备的复合板的层间剪切强度比经2 000[#]砂纸打磨处理的复合板提高了约13%。

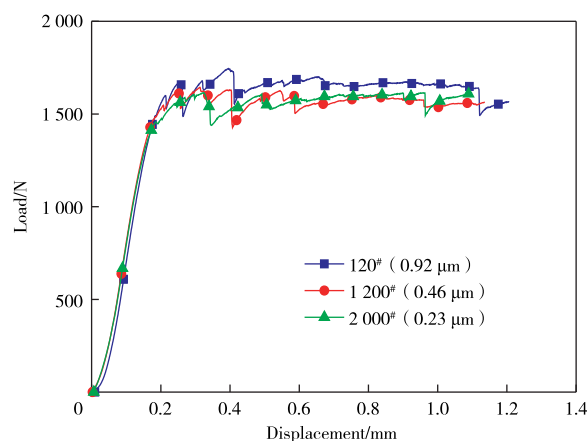


图5 不同表面粗糙度的复合板的经典载荷-位移曲线

Fig. 5 The typical load-displacement curves of GFRP/Mg laminate based on different surface roughness

粗糙度改变了镁合金表面的微观形貌,在其表面形成了“峰-谷”结构。镁合金的表面越粗糙,“峰-谷”结构的特征越明显,镁合金与玻璃钢粘接时的可用比表面积越大,有利于提高镁合金与玻璃钢的机械锁合力和粘接强度,复合板的层间剪切强度也随之变大。

参考文献:

- [1] 张玺. 玻璃纤维增强树脂/镁合金叠层板及其成型方法和性能研究[D]. 重庆:重庆大学,2017.
ZHAGN Xi. Research on glass fiber reinforced resin/magnesium laminate and its forming process and properties [D]. Chongqing:Chongqing University,2017.
- [2] SINMAZÇELİK T, AVCU E, BORA M O, et al. A review: Fibre metal laminates, background, bonding types and applied test methods [J]. Materials & Design,2011,32(7):3671-3685.
- [3] 吴欣桐,湛利华,李树健,等. 纤维金属层板构件成形工艺研究进展[J]. 中国有色金属学报,2018,28(1):12-20.
WU Xintong,ZHAN Lihua,LI Shujian,et al. Research progress on forming technology of fiber metal laminates component [J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals,2018,28(1):12-20.
- [4] SYED A K,FITZPATRICK M E,MOFFATT J E,et al.

- Effect of impact damage on fatigue performance of structures reinforced with GLARE bonded crack retarders[J]. *International Journal of Fatigue*, 2015, 80:231-237.
- [5] 刘蒙恩,张玺. 镁合金表面处理对镁合金-玻璃纤维/环氧树脂复合板界面性能的影响[J]. *热加工工艺*, 2018, 47(24):93-97,101.
- LIU Meng'en, ZHANG Xi. Effect of surface treatment on the surface of magnesium and interfacial properties of fiber metal laminate based on magnesium alloy[J]. *Hot Working Technology*, 2018, 47(24):93-97,101.
- [6] 刘恩洋,于思荣,张善保,等. 漂珠-AZ91D 镁合金复合材料制备工艺优化及其力学性能[J]. *有色金属工程*, 2017, 7(2):21-25.
- LIU Enyang, YU Sirong, ZHANG Shanbao, et al. Optimization of preparation process and mechanical properties of floater-AZ91D composites[J]. *Nonferrous Metals Engineering*, 2017, 7(2):21-25.
- [7] HU F P, QIN J, ZENG Q W, et al. Research on surface treatment of magnesium alloy and its wettability with resin[J]. *Materials Science and Technology*, 2016, 32(10):963-968.
- [8] 肖璐,潘复生. Mg-Mn 系合金的研究进展[J]. *有色金属工程*, 2019, 9(9):1-9.
- XIAO Lu, PAN Fushegn. Research progress of Mg-Mn alloy[J]. *Nonferrous Metals Engineering*, 2019, 9(9):1-9.
- [9] 宋承裕,何晓聪,魏文杰,等. 粘接剂对复合材料/钢自冲铆接头力学性能的影响[J]. *有色金属工程*, 2020, 10(3):13-17.
- SONG Chengyu, HE Xiaocong, WEI Wenjie, et al. Effect of adhesive on mechanical properties of composite/steel self-piercing joints[J]. *Nonferrous Metals Engineering*, 2020, 10(3):13-17.
- [10] ABDULLAH M R, PRAWOTO Y, CANTWELL W J. Interfacial fracture of the fibre-metal laminates based on fiber reinforced thermoplastics[J]. *Materials & Design*, 2015, 66(B):446-452.
- [11] LEE B E, PARK E T, KIM J, et al. Analytical evaluation on uniaxial tensile deformation behavior of fiber metal laminate based on SRPP and its experimental confirmation[J]. *Composite Part B*, 2014, 67:154-159.
- [12] PARK S Y, CHOI W J, CHOI H S, et al. Effects of surface pre-treatment and void content on GLARE laminate process characteristics[J]. *Journal of Materials Processing Technology*, 2010, 210(8):1008-1016.
- [13] ZAIN N M, AHMAD S H, ALI E S. Effect of surface treatments on the durability of green polyurethane adhesive bonded aluminium alloy[J]. *International Journal of Adhesion and Adhesives*, 2014, 55:43-55.
- [14] PAN Y C, WU G Q, HUANG Z, et al. Effect of surface roughness on interlaminar peel and shear strength of CFRP/Mg laminates[J]. *International Journal of Adhesion and Adhesives*, 2017, 79:1-7.
- [15] ZHANG X, ZHANG Y, MA Q Y, et al. Effect of surface treatment on the corrosion properties of magnesium-based fiber metal laminate[J]. *Applied Surface Science*, 2017, 396:1264-1272.
- [16] ZHANG X, MA Q Y, DAI Y, et al. Effects of surface treatments and bonding types on the interfacial behavior of fiber metal laminate based on magnesium alloy[J]. *Applied Surface Science*, 2018, 427:897-906.