

# CFRP 复合材料热氧老化超声无损评价

李云鹏<sup>1</sup>, 徐振业<sup>2</sup>, 邹野<sup>1</sup>, 金士杰<sup>1</sup>, 罗忠兵<sup>1\*</sup>

(1.大连理工大学 无损检测研究所, 辽宁 大连 116024; 2.中国航空工业集团公司济南特种结构研究所 高性能电磁窗航空科技重点实验室, 济南 250023)

**摘要:** **目的** 针对碳纤维增强树脂基复合材料 (CFRP) 在长期服役过程中的老化损伤导致的构件承载性能下降, 严重威胁航空大型构件的服役可靠性, 探索早期老化损伤的无损评价方法。 **方法** 以 T300/AG-80 热氧老化为对象, 基于材料分析方法研究性能变化规律, 结合超声脉冲回波方法研究了声学特性响应。 **结果** 150 °C 热氧老化后, 样品质量损失率迅速上升, 后缓慢增加, 据此将整个老化过程分为老化初期、中期和后期 3 个阶段。提取不同老化阶段对应纵波声速、时域和频域声衰减系数发现, 不同测试频率下, 纵波声速均呈先下降、后升高、再下降的趋势, 一次底波中心频率 (约 6 MHz) 和二次底波中心频率 (约 4 MHz) 对应频域声衰减系数与声速变化趋势呈负相关关系, 时域和低频 (约 2 MHz) 声衰减系数变化不明显。 **结论** 结合微观组织和结构分析探讨了热氧老化及其声学响应机制, 发现 3 个老化阶段分别对应水分子等低分子量物质挥发、树脂基体后固化、界面损伤和分子链断裂等物理化学演变, 孔隙、界面裂纹等老化损伤及树脂的后固化作用综合影响超声波传播行为。研究结果为复合材料早期老化损伤的无损评价提供了参考。

**关键词:** CFRP; 复合材料; 热氧老化; 微损伤; 超声; 无损评价

**中图分类号:** V258; TB55 **文献标志码:** A **文章编号:** 1672-9242(2025)03-0018-08

**DOI:** 10.7643/issn.1672-9242.2025.03.003

## Ultrasonic Nondestructive Evaluation of CFRP Composites after Thermo-Oxidative Aging

LI Yunpeng<sup>1</sup>, XU Zhenye<sup>2</sup>, ZOU Ye<sup>1</sup>, JIN Shijie<sup>2</sup>, LUO Zhongbing<sup>1\*</sup>

(1. NDT & E Laboratory, Dalian University of Technology, Liaoning Dalian 116024, China; 2. The Aeronautical Science Key Lab for High Performance Electromagnetic Windows, The Research Institute for Special Structures of Aeronautical Composite AVIC, Jinan 250023, China)

**ABSTRACT:** The damage of carbon fiber reinforced plastic (CFRP) during long-term aging would lead to the deterioration of mechanical properties of large components, which seriously threatens the service reliability of large components. The thermo-oxidative aging of T300/AG-80 was studied based on material analysis and ultrasonic pulse-echo method and the evolution of acoustic properties was analyzed to explore the feasibility of nondestructive evaluation of early-stage damage. When the environmental temperature was 150 °C, the weight loss ratio of the CFRP laminate increased rapidly first, and then increased

收稿日期: 2024-12-31; 修订日期: 2025-01-24

Received: 2024-12-31; Revised: 2025-01-24

基金项目: 国家自然科学基金 (52375527, 52275520)

Fund: The National Natural Science Foundation of China (52375527, 52275520)

引文格式: 李云鹏, 徐振业, 邹野, 等. CFRP 复合材料热氧老化超声无损评价[J]. 装备环境工程, 2025, 22(3): 18-25.

LI Yunpeng, XU Zhenye, ZOU Ye, et al. Ultrasonic Nondestructive Evaluation of CFRP Composites after Thermo-Oxidative Aging[J]. Equipment Environmental Engineering, 2025, 22(3): 18-25.

\*通信作者 (Corresponding author)

slowly. Accordingly, the whole process was divided into three stages: initial, middle and later stages. The corresponding longitudinal wave velocity and attenuation coefficients in time and frequency domains were extracted. It was found that the velocity decreased first, then increased and finally decreased. The attenuation coefficients corresponding to the center frequencies of the first bottom echo (about 6 MHz) and the second bottom echo (about 4 MHz) were negatively correlated with the wave velocity, while the attenuation coefficients in time domain and low frequency (about 2 MHz) did not change significantly. The mechanism of thermo-oxidative aging and the corresponding acoustic response are discussed in combination with microstructure analysis. It is found that the three stages respectively correspond to volatilization of low molecular weight substances such as water molecules, post-cure effect of resin matrix, interfacial damage and fracture of molecular chain. As a consequence, damages such as pores, interfacial cracks and post-curing of resin result in comprehensive effects on ultrasonic propagation behaviors. The results would provide a reference for nondestructive evaluation of early-stage aging damage of composites.

**KEY WORDS:** CFRP; composite; thermo-oxidative aging; microdamage; ultrasonic; nondestructive evaluation

碳纤维增强树脂基复合材料 (Carbon Fiber Reinforced Plastics, CFRP) 具有高比刚度、高比强度以及良好的耐疲劳性能等优势, 广泛应用于航空、兵器、船舶等关键领域大型装备构件<sup>[1-2]</sup>。例如, 空客 A350、波音 B787、中国商飞 C919 等大型客机都使用了较高比例的复合材料。由于复杂的铺放固化工艺<sup>[3]</sup>以及构件加工装配过程中的荷载、撞击等<sup>[4-5]</sup>, CFRP 很容易产生分层、褶皱等内部损伤。此外, 在长期服役过程中, CFRP 构件会受到高温、湿热、紫外线等因素的影响发生老化, 产生基体开裂、纤维/基体脱黏等多种损伤<sup>[6-7]</sup>, 使材料的力学性能下降, 严重影响关键构件的服役寿命。因此, 针对 CFRP 老化损伤的检测与评价极其重要。

已有关于 CFRP 缺陷和损伤研究主要针对宏观缺陷进行检测<sup>[8-9]</sup>, 少数研究对老化等早期损伤进行分析。国内外学者发现, 随着热氧老化时间延长, CFRP 的质量损失率逐渐增大。在此过程中, 树脂的质量损失率远大于碳纤维, 基体劣化是质量损失的主要原因<sup>[10]</sup>。同时, 热老化引起水分子挥发、树脂开裂、纤维/树脂界面的脱黏<sup>[11-12]</sup>, 长期老化后, 拉伸强度、压缩强度、弯曲强度和层间剪切强度均有不同程度的下降<sup>[13]</sup>。

有关老化的评价方法主要集中于有损分析, 包括金相组织分析、热重分析、红外光谱分析、力学性能测试等<sup>[14-15]</sup>。由于具有破坏性, 仅适用于实验室环境小试样分析, 无法对飞机等大型复合材料构件老化损伤进行在线评价, 所以发展无损的检测方法势在必行。X 射线、涡流、红外和超声等方法已经广泛应用于复合材料的无损检测<sup>[16-18]</sup>, 其中超声检测具有方便灵活、穿透性强、安全无害等优点, 在航空等工业检测领域应用十分广泛。利用超声检测既可以对 CFRP 构件中常见的分层、孔隙等缺陷进行有效检测<sup>[19-21]</sup>, 还可以通过声学特性变化来评价材料组织及性能变化。有关 CFRP 老化的超声无损评价, 国内外学者已经进行了一些探索。Wrobel 等<sup>[22]</sup>对热氧老化后 CFRP 的纵波声速和弯曲强度进行了拟合, 结果表明, 纵波

声速与弯曲强度的变化成反比。Yann 等<sup>[23]</sup>对比分析了 CFRP 不同湿热老化阶段弹性模量的变化和界面弱化、脱黏情况, 结果表明, CFRP 的刚度损失可能归因于初始界面弱化。Li 等<sup>[24]</sup>利用 Lamb 波对 CFRP 湿热老化进行了表征, 研究表明, 试样的性能退化分为两个阶段, 分别对应波速不同的下降速率。

从上述现状可以看出, 基于超声方法评价 CFRP 老化损伤的研究刚刚起步, 有关老化损伤声学性能演变规律及其内在机理等问题尚不明确, 适合于 CFRP 大型构件在线评价的方法几乎为空白。在航空装备服役过程中, 高温是最普遍的老化因素, 本文选取 T300 型 CFRP 复合材料热氧老化为对象, 研究老化不同阶段声学特性演变规律, 结合质量损失率、扫描电子显微镜 (Scanning Electron Microscope, SEM)、红外光谱分析、动态力学分析 (Dynamic Mechanical Analysis, DMA) 有损分析方法探讨声学特性与老化特征的对应关系及声学响应规律, 以期发展针对 CFRP 热氧老化损伤的声学无损评价方法, 服务于航空等领域大型复合材料构件的现场检测。

## 1 试验

### 1.1 材料

采用大型装备广泛使用的 CFRP 复合材料, 具体牌号为 T300/AG-80, 基体为 AG-80 环氧树脂, 并以 T300 碳纤维作为增强相。采用热压固化工艺制备层合板, 试样尺寸为 300 mm×300 mm×5 mm, 铺层顺序为 $[-45/0/45/90]_{4S}$ , 共 32 层。后续质量损失率、超声评价、热氧老化微观组织和红外光谱测试均在此试样上进行。

### 1.2 热氧老化分析

使用干燥箱进行高温老化试验, 温度为 150 ℃, 气氛为空气。老化时间分别为 24、72、192、264、360、480、720、960、1 200 h, 对同一试样采用中断法在室温环境下对样品进行测量。

使用电子天平(精度为 0.1 mg)测量不同老化时间试样的质量,称量 3 次取平均值,并根据式(1)计算试样的质量损失率  $M$ :

$$M = \frac{(m_0 - m_t)}{m_0} \times 100\% \quad (1)$$

式中:  $m_0$  为试样的初始质量;  $m_t$  为试样老化  $t$  后的质量。

为了对热氧环境下 CFRP 试样老化后的微观组织进行观察,采用扫描电镜进行分析(德国蔡司, SUPRA5)。取试样侧面位置进行打磨、抛光、喷金后进行观察,扫描电压为 15 kV,选择 5 000 倍和 20 000 倍的放大倍数下对试样进行微观组织观察。

通过傅里叶红外光谱对老化试样进行定性分析,将 CFRP 试样磨成粉末,加入适量 KBr,放入玛瑙研钵中研磨并混合均匀,制成 KBr 透明薄片。试验中红外光谱仪(德国布鲁克公司, VERTEX70)获得的谱图频率范围为 400~4 000  $\text{cm}^{-1}$ ,精度为 4  $\text{cm}^{-1}$ 。

动态力学性能分析用于材料的黏弹性能测试,试验设备为动态热机械分析仪(美国梅特勒-托利多, SDTA861),实验试样的尺寸为 60 mm×6 mm×2 mm,在 25~250  $^{\circ}\text{C}$  以 1 Hz 的频率加载,加载方式为三点弯曲,升温速率为 5  $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 。

### 1.3 声学特性分析

采用直接接触脉冲反射技术,测量 CFRP 不同老化时间的超声信号,计算纵波声速和时域声衰减系数。超声测试标称频率分别为 2.25、5、10 MHz,在试样中间区域等间距划分 10 个测试位置。选用凝胶型耦合剂,在保证耦合的情况尽可能控制使用量,最大程度避免对老化状态造成影响。利用 A 扫描信号中的一次底面回波和二次底面回波计算纵波声速  $v_L$  以及时域声衰减系数  $\alpha$ :

$$v_L = \frac{2d}{X_2 - X_1} \quad (2)$$

$$\alpha = \frac{20\lg(Y_1/Y_2)}{2d} \quad (3)$$

式中:  $d$  为 CFRP 板的厚度。

## 2 热氧老化及声学特性研究

### 2.1 质量损失率分析

质量法是研究 CFRP 老化最简单、应用最广泛的方法。T300/AG-80 质量损失率随老化时间的变化曲线如图 1 所示。随着老化时间延长,CFRP 质量损失率先迅速增加,随后以较为缓慢的速率增加。根据质量损失率的变化规律,可以将整个老化时间范围分为 3 个阶段:老化初期 0~150 h,质量损失率从 0 快速增加到 0.2% 左右;老化中期为 150~400 h,质量损失率缓慢上升至 0.35% 左右;400~1 200 h 为老化后期,

质量损失率继续上升,达到 0.6% 左右。这是由于在老化初期,复合材料内部的水分子及其他低分子量物质迅速挥发,使试样质量快速下降。随着老化时间的延长,物理老化和化学老化综合作用,树脂开始分解产生低分子物质,低分子物质继续挥发,造成质量损失率缓慢增加。

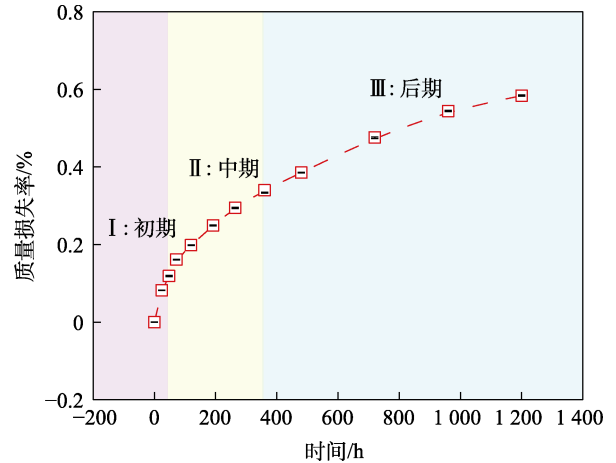


图 1 T300/AG-80 热氧老化质量损失率随老化时间变化曲线

Fig.1 Change curve for weight loss ratio of T300/AG-80 with aging time

### 2.2 声学性能分析

长时间热氧老化后,CFRP 内部往往会发生微小的组织和结构变化。这种累积变化也是大型构件长期服役过程中最难发现却危害极大的一种损伤形式。本文尝试使用超声纵波声速、时域衰减系数以及频域衰减系数对其老化程度进行无损表征。直接接触脉冲反射实验采集的 A 扫描信号如图 2 所示。与 2.25、5 MHz 相比,10 MHz 测试频率下超声衰减更为严重。这是因为超声波的频率越高,受到材料内部结构的影响越

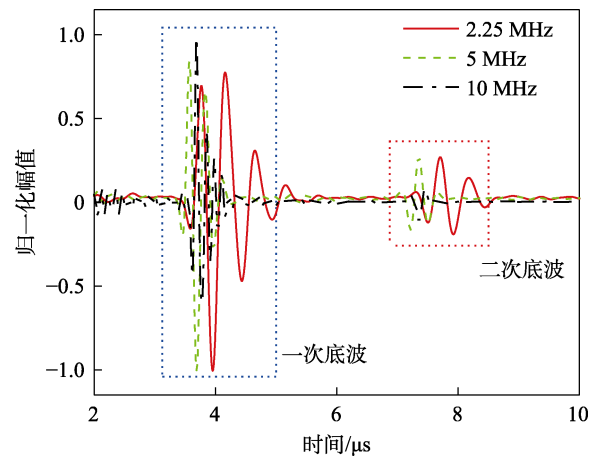


图 2 不同测试频率下脉冲回波法采集的 A 扫描信号  
Fig.2 A scan signals obtained by pulse-echo method at different test frequencies

大, 产生的衰减越严重。特别是对于 CFRP 材料, 由于具有弹性各向异性而非均质多层结构, 声传播过程中产生严重的能量衰减。

CFRP 纵波声速随老化时间的变化曲线如图 3 所示。3 种测试频率下的纵波声速变化规律大致相同, 可参照图 1 中质量损失率变化的 3 个阶段探讨其演变规律。在老化初期, CFRP 的纵波声速快速下降, 在 150 h 内降低约 20 m/s; 在老化中期, 纵波声速呈现上升趋势, 大约升高 10 m/s; 在老化后期, 纵波声速缓慢下降, 大约在 800 h 内降低 15 m/s。在热氧老化过程中, CFRP 的组织结构变化与声学特性变化具有一定的相关性。

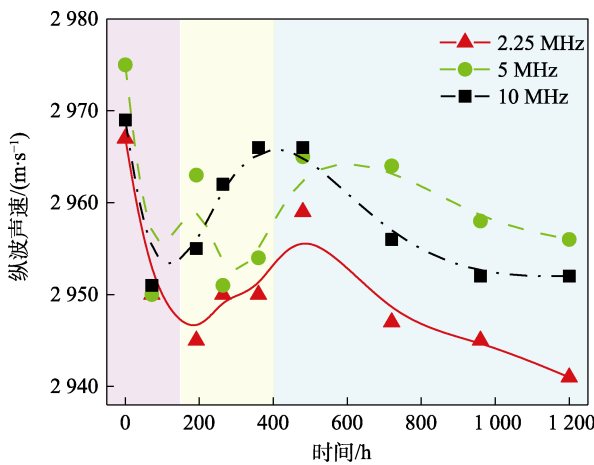


图 3 不同测试频率下 CFRP 纵波声速随老化时间变化曲线

Fig.3 Change curve for longitudinal wave velocities of CFRP with aging time at different test frequencies

CFRP 在热氧老化过程中的时域声衰减系数变化曲线如图 4 所示。在 2 个较低测试频率下, 5 MHz 对应时域声衰减系数在老化初期存在一定波动, 变化幅度约为 0.3 dB/mm, 并随着老化时间的延长逐渐趋于平稳。2.25 MHz 对应的数值基本不变, 对老化损伤并不敏感。10 MHz 频率对应的时域声衰减系数变化有所不同, 可以分为 2 个阶段: 在老化初期和中期逐渐上升, 提高约 1.1 dB/mm; 在老化约 700 h 时, 开始下降直到 1 200 h, 大约降低 0.7 dB/mm。可以看出, 时域声衰减系数对 T300/AG-80 热氧老化损伤的敏感性较弱, 与图 1 质量损失率和图 3 纵波声速 3 个阶段的对应性并不理想。

前期研究表明, 频域声衰减系数对 CFRP 中孔隙率较为敏感, 与时域声衰减系数相比, 结合频域声衰减系数的双参数法可以提高孔隙率测量的准确率<sup>[25]</sup>。这里尝试使用频域声衰减系数对 CFRP 的热氧老化程度进行分析。

对于某一时域信号  $x(t)$ , 其傅里叶变换为:

$$F(f) = \int_{-\infty}^{+\infty} x(t)e^{-j2\pi ft} dt \quad (4)$$

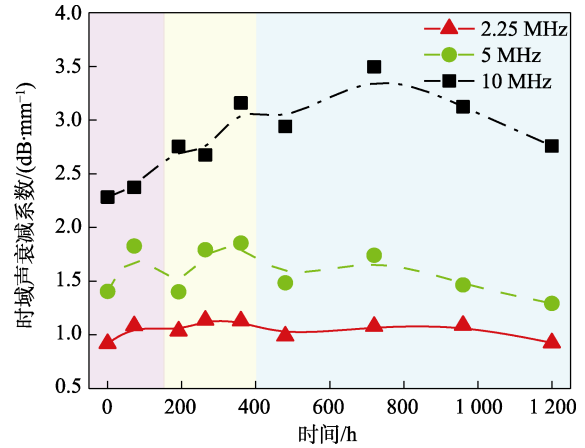


图 4 不同测试频率下 CFRP 时域声衰减系数随老化时间变化曲线

Fig.4 Change curve for attenuation coefficients in time domain of CFRP with aging time at different test frequencies

式中:  $t$  为时间;  $f$  为频率。

利用一次底面回波和二次底面回波计算频域衰减谱, 计算公式见式 (5)。

$$\alpha(f) = \frac{10}{d} \times \lg \left( \frac{|F_0(f)|}{|F(f)|} \right) \quad (5)$$

式中:  $|F_0(f)|$  和  $|F(f)|$  分别表示一次底波和二次底波脉冲时域波形的幅度谱幅值。

不同老化时间下 CFRP 超声信号频域衰减谱如图 5 所示。在频谱分析过程中发现, 由于 CFRP 强弹性各向异性以及不同铺排层序导致的非均质性, 探头的标称频率与超声回波主频差异较大。以 10 MHz 测试频率为例, 对应一次底波的中心频率约为 4 MHz, 二次底波的中心频率约为 6 MHz。对每一个老化状态分别计算一次底波和二次底波的中心频率, 通过衰减谱获得不同老化时间下的频域声衰减系数如图 6 所示。一次底波中心频率对应频域声衰减系数与图 4 时域声衰减系数变化相似, 2.25、5 MHz 频率下的频域声衰减系数变化仍不明显, 10 MHz 频域声衰减系数呈现先上升、后下降 2 个阶段。对于二次底波中心频率对应声衰减系数, 2.25、5 MHz 测试频率下频域声衰减系数变化不大, 约为 0.2 dB/mm; 10 MHz 测试频率下的结果有所不同, 与一次底波中心频率对应声衰减系数相比, 老化 1 200 h 后的频域声衰减系数再次上升, 这可能是由于高频超声波对微小损伤更为敏感所致, 具体还有待于进一步分析。总体来说, 与时域声衰减系数相比, 频域声衰减系数变化的时间节点有所提前, 在老化约 300 h 时达到峰值, 对热氧老化这种微损伤具有更好的敏感性。

### 3 老化机理和声学响应机制分析

声学特性变化反映了材料内部微观组织和结构

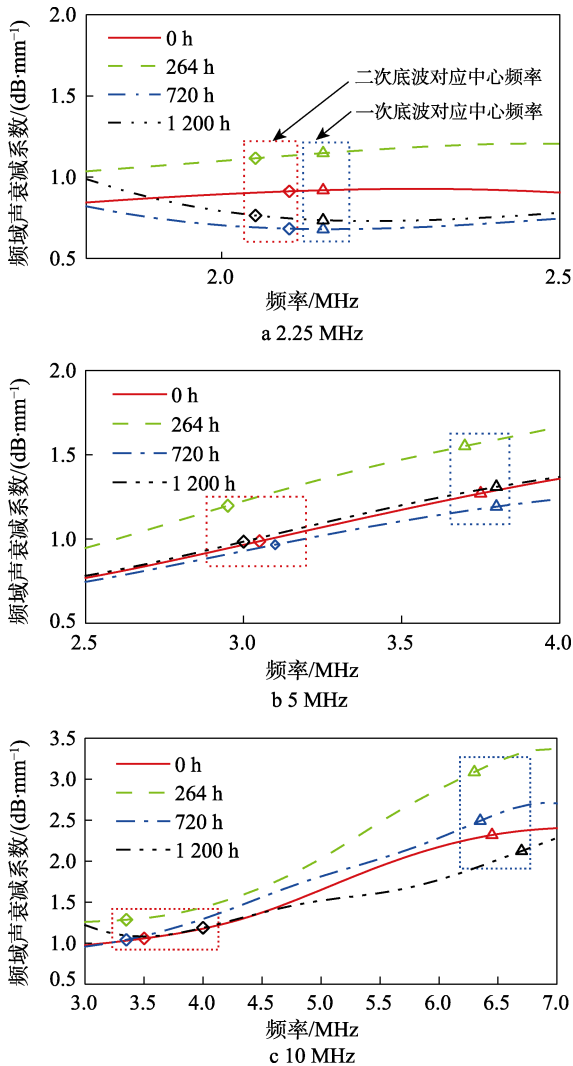


图5 不同老化时间下 CFRP 超声信号频域衰减谱  
Fig.5 Attenuation spectra in frequency domain of CFRP for different aging time

的变化。为进一步阐明上述声学特性变化的响应机制,从组织、结构演变分析出发,探讨热氧老化机理,寻找声学响应和组织结构变化之间的联系。结合质量损失率及声学特性变化规律,分别选取老化3个阶段代表性节点72、360、960 h来研究老化过程中 CFRP 组织结构的变化。

### 3.1 微观组织和结构分析

CFRP 在不同老化时间下的 SEM 形貌如图 7 所示。可以看出,经过长时间的热氧老化之后,纤维和基体的界面处发生了脱黏。在 5 000 倍率下可以观察到老化后 CFRP 内部裂纹数量增加,同时伴有基体开裂;放大至 20 000 倍率,可以观察到清晰的裂纹轮廓,不同纤维外径处的裂纹延伸,彼此连接,界面状态劣化。这可能是因为碳纤维和树脂基体热膨胀系数不同而产生界面应力,导致了裂纹和界面损伤的产生。

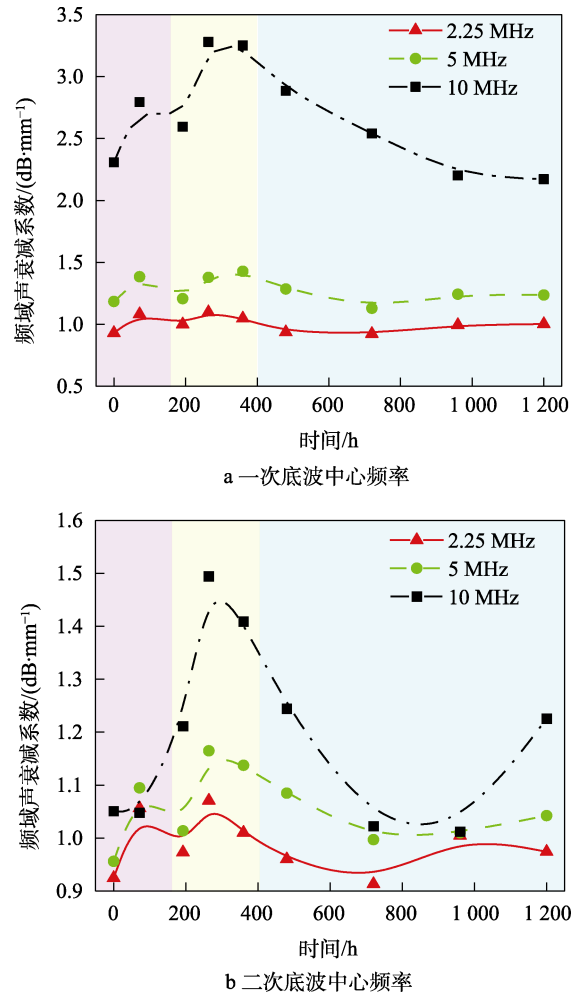


图6 不同测试频率下频域声衰减系数随老化时间变化曲线  
Fig.6 Change curve for attenuation coefficients in frequency domain with different aging time at different test frequencies: a) center frequencies of the first bottom echo; b) center frequencies of the second bottom echo

使用红外光谱仪分析不同老化时间官能团变化。频率范围为 400~4 000  $\text{cm}^{-1}$ , 步进为 4  $\text{cm}^{-1}$ , 对应的红外谱图如图 8 所示。1 028  $\text{cm}^{-1}$  处的吸收峰表示脂肪醚中的 C—O—C 键, 831、1504、1 614  $\text{cm}^{-1}$  处的特征峰均代表苯环结构, 2 922  $\text{cm}^{-1}$  处为亚甲基—CH<sub>2</sub> 伸缩振动吸收峰。在热氧老化后, 谱图上对应几处特征峰无明显变化, 说明在热氧老化过程中, 这些结构几乎不受影响。3 450  $\text{cm}^{-1}$  特征峰表示羟基中—OH 的伸缩振动峰, 在老化过程中出现了明显的变化, 这可能与羟基在高温下以水分子的形式挥发以及碳纤维中官能团活性的变化有关。老化后试样红外光谱在 1 745  $\text{cm}^{-1}$  处出现了一个新的特征峰, 该特征峰表示 C=O 键, 说明树脂发生热氧化后产生了羰基。

老化过程中树脂的固化主要体现在环氧基打开, 与固化剂产生交联反应形成网状聚合物, 提高树脂基体内的交联密度。后固化作用可以提高树脂对纤维的黏结性, 改善界面结合状态, 使材料内部结构更加致



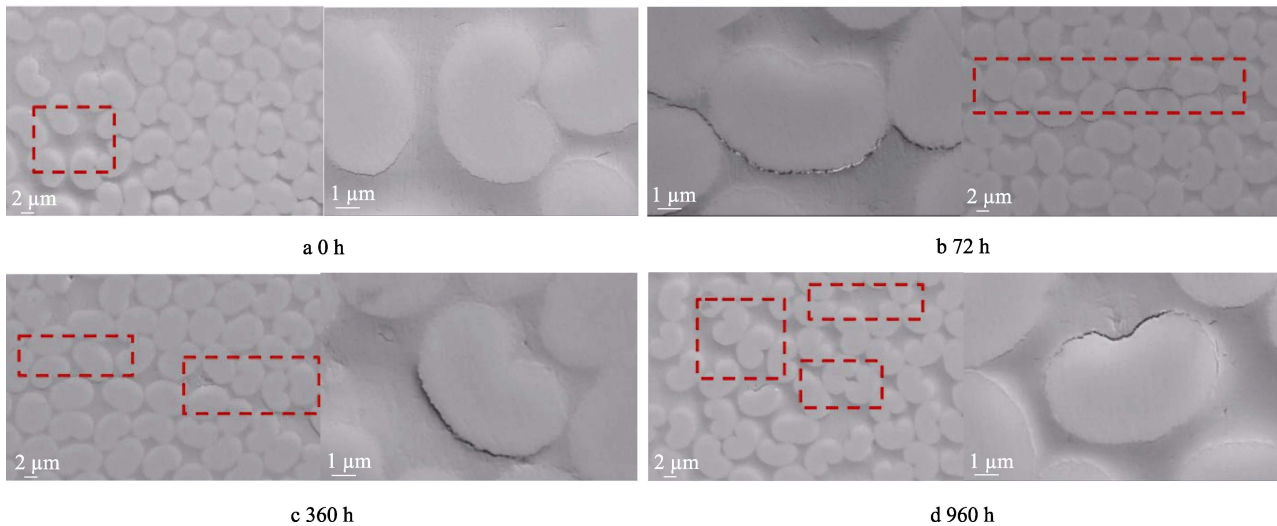


图 7 CFRP 在不同老化时间下的 SEM 显微照片  
Fig.7 SEM micrographs of CFRP for different aging time

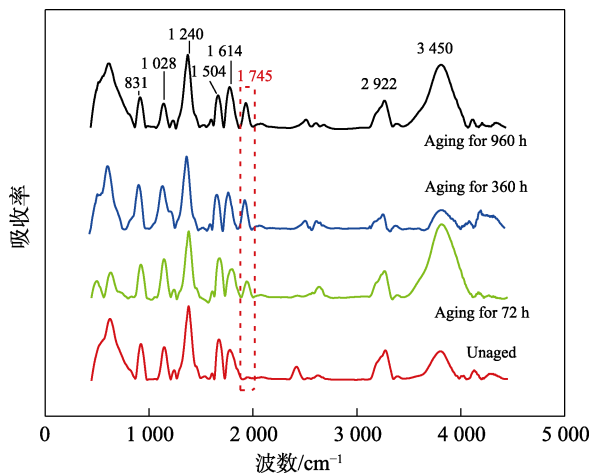


图 8 CFRP 在不同老化时间下的红外光谱图  
Fig.8 Infrared spectrograms of CFRP for different aging time

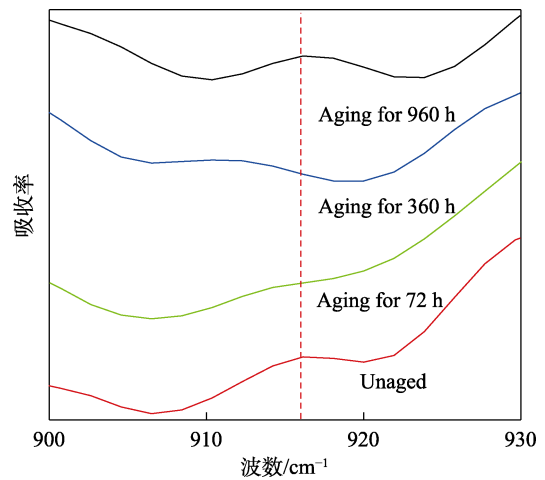


图 9 CFRP 在不同老化时间下的红外光谱局部图  
Fig.9 Partial infrared spectrograms of CFRP for different aging time

密, 这将有利于声波在材料内部的传播。针对环氧基团中的环氧基—C—O—C, 对  $916\text{ cm}^{-1}$  处红外光谱局部放大如图 9 所示。在未老化试样红外光谱中, 可以观察到环氧基团的特征峰, 说明未老化试样中树脂基体并未完全固化。老化初期, CFRP 试样中环氧基团的特征峰减弱, 此时试样发生了后固化, 但固化并不完全; 老化中期, 环氧基团的特征峰基本消失, 表明后固化作用更加明显。随着老化继续进行, 老化后期又可以观察到环氧基团的特征峰, 表明经历长时间热氧老化后, 基体后固化作用减弱<sup>[26]</sup>, 这与分子键断裂共同导致了 CFRP 界面状态的劣化。

上述微观组织、质量损失率、分子结构研究说明 T300/AG-80 热氧老化机制可以描述为, 老化初期水分子以及其他低分子量物质挥发, 老化中期树脂基体发生后固化, 老化后期碳纤维与树脂基体之间界面处产生了黏结性损伤和分子链的断裂等。

### 3.2 动态力学性能分析

材料的弹性性能也会对声传播有重要影响, 所以分析 CFRP 热氧老化过程中动态力学性能的变化对声学响应机制研究具有重要意义。使用 DMA 方法研究 CFRP 热氧老化后储能模量和损耗模量的变化如图 10 所示, 其中储能模量反映了材料的刚性, 损耗模量反映了材料的阻尼特性。

CFRP 的损耗模量峰值在老化初期逐渐增加, 表明界面结合状态发生劣化, 复合材料的力学损耗也逐渐增加, 可能与界面处的微裂纹相关。随后损耗模量峰值的下降是因为后固化使材料的结构变得更加致密, 并且随着老化时间的延长, 损耗模量峰向高温偏移, 说明材料的耐热性增强, 这是由于后固化存在于整个老化过程之中。储能模量先增大、后减小, 这是因为老化初期树脂基体的后固化占据了主要作用, 导

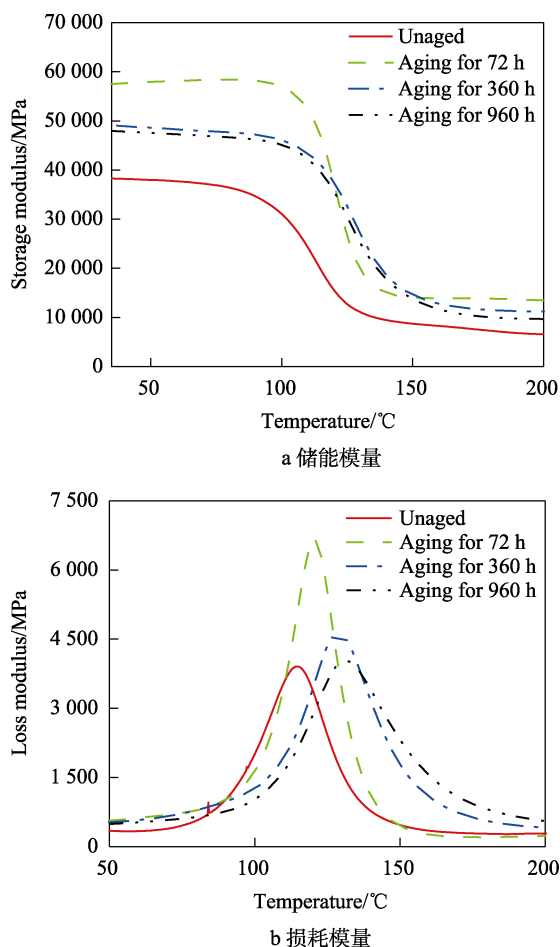


图 10 CFRP 在不同老化时间下的储能模量和损耗模量曲线

Fig.10 Storage modulus and loss modulus curves of CFRP for different aging time: a) storage modulus; b) loss modulus

致了储能模量的增加。在老化后期,后固化作用减弱,储能模量下降,这是由于长期高温老化后复合材料产生热氧化和降解。此外,经过老化的 CFRP 储能模量均大于未老化试样,这再次说明了后固化作用在整个老化过程中始终存在。通过 DMA 验证了后固化作用在老化过程中先增强、后减弱的变化规律,这与红外光谱分析中微观结构的演变对应良好。

复合材料的界面结合状态、内部孔隙率以及弹性模量都会导致声学特性的变化。在热氧老化初期,吸湿率和 SEM 的结果显示,水分子和其他低分子量物质快速挥发,材料内部产生了更多的孔隙,孔隙率的增大对声波的传播具有阻碍作用,表现为纵波声速的快速下降和声衰减系数的增大。在老化中期,图 10 中储能模量的增加说明后固化过程中弹性模量的变化对声传播具有促进作用,纵波声速增大,声衰减系数减小。当老化进行到后期,红外光谱和 DMA 的结果均表明后固化作用减弱,而且界面损伤加重了对声传播的阻碍作用,导致纵波声速再次下降,声衰减系数增大。

综上所述, T300/AG-80 复合材料在热氧老化过

程中的组织结构变化与声学特性变化具有一定的相关性,为进一步完善超声评价方法提供了参考。其中,纵波声速、高频声衰减系数由于敏感性较高,测量结果比较稳定,可作为老化损伤评价的声学参量,时域和低频声衰减系数敏感性低,用于损伤评价的效果较不理想。频域声衰减系数变化中的 3 个阶段相对于质量损失率和声速变化在老化中期存在滞后现象,有待进一步研究。后期可以针对老化不同阶段声学信号开展深入分析,引入机器学习等手段,提升评价效果,服务于复合材料构件老化损伤的无损评价。本研究结果对于替代金相、热学、力学等有损分析,发展 CFRP 构件老化的无损评价方法具有重要参考价值。

## 4 结论

1) CFRP 热氧老化后质量损失率先快速增加,然后增加速率变缓。结合微观组织结构分析,整个老化过程可分为 3 个阶段:老化初期水分子及其他低分子量物质挥发,老化中期树脂基体发生后固化,老化后期碳纤维与树脂之间界面处产生了黏结性损伤和分子链的断裂等。

2) 声学特性分析证实,纵波声速对老化程度最为敏感。随老化时间的延长,3 种测试频率下,超声纵波声速变化趋势基本相同,纵波声速在热氧老化初期快速下降,随后上升,最后再次下降。时域声衰减系数和低频条件下对应频域声衰减系数对老化程度较不敏感,仅有高频声衰减系数敏感性较好,与声速近似呈负相关关系。

3) 在老化过程中,CFRP 的声学特性变化分为 3 个阶段,体现为水分子挥发、树脂基体后固化和界面损伤 3 个方面的综合效应。相较于时域声衰减系数,声速和高频声衰减系数对热氧老化损伤较为敏感,可以考虑作为 CFRP 热氧老化无损评价的声学参量。相关结果对于替代金相、力学等有损分析、发展关键装备 CFRP 构件老化的无损评价方法具有参考价值。

### 参考文献:

- [1] COLLINSON M G, SWAIT T J, BOWER M P, et al. Development and Implementation of Direct Electric Cure of Plain Weave CFRP Composites for Aerospace[J]. Composites Part A: Applied Science and Manufacturing, 2023, 172: 107615.
- [2] ALAM P, MAMALIS D, ROBERT C, et al. The Fatigue of Carbon Fibre Reinforced Plastics—A Review[J]. Composites Part B: Engineering, 2019, 166: 555-579.
- [3] LUO Z B, KANG J L, CAO H Q, et al. Enhanced Ultrasonic Total Focusing Imaging of CFRP Corner with Ray Theory-Based Homogenization Technique[J]. Chinese Journal of Aeronautics, 2023, 36(1): 434-443.

- [4] KARABOĞA F, GÖLEÇ F, YUNUS D E, et al. Mechanical Response of Carbon Fiber Reinforced Epoxy Composite Parts Joined with Varying Bonding Techniques for Aerospace Applications[J]. *Composite Structures*, 2024, 331: 117920.
- [5] CHEN L X, MIAO L, XU Q, et al. Damage and Failure Mechanisms of CFRP Due to Manufacturing Induced Wrinkling Defects[J]. *Composite Structures*, 2023, 326: 117624.
- [6] BEHERA A, VISHWAKARMA A, THAWRE M M, et al. Effect of Hygrothermal Aging on Static Behavior of Quasi-Isotropic CFRP Composite Laminate[J]. *Composites Communications*, 2020, 17: 51-55.
- [7] GOLEWSKI P, SADOWSKI T, KNEĆ M, et al. The Effect of Thermal Aging Degradation of CFRP Composite on Its Mechanical Properties Using Destructive and Non-Destructive Methods and the DIC System[J]. *Polymer Testing*, 2023, 118: 107902.
- [8] LAN Z F, SAITO O, YU F M, et al. Impact Damage Detection in Woven CFRP Laminates Based on a Local Defect Resonance Technique with Laser Ultrasonics[J]. *Mechanical Systems and Signal Processing*, 2024, 207: 110929.
- [9] LI C G, GUO L, LEI Y C, et al. A Signal Segmentation Method for CFRP/CFRP Stacks Drilling-Countersinking Monitoring[J]. *Mechanical Systems and Signal Processing*, 2023, 196: 110332.
- [10] LIU S K, ZHANG J J, SHI B H, et al. Damage and Failure Mechanism of 3D Carbon Fiber/Epoxy Braided Composites after Thermo-Oxidative Ageing under Transverse Impact Compression[J]. *Composites Part B: Engineering*, 2019, 161: 677-690.
- [11] WANG S Q, DONG S L, GAO Y, et al. Thermal Ageing Effects on Mechanical Properties and Barely Visible Impact Damage Behavior of a Carbon Fiber Reinforced Bismaleimide Composite[J]. *Materials & Design*, 2017, 115: 213-223.
- [12] WANG S Q, DONG S L, GAO Y, et al. Comparison of the Mechanical Deterioration Behavior of C/BMI Composite under Hygro-Thermal or Vacuum-Thermal Cycling[J]. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, 2019, 119: 235-245.
- [13] ALAM P, ROBERT C, CONCHÚR M Ó B. Tidal Turbine Blade Composites-a Review on the Effects of Hygrothermal Aging on the Properties of CFRP[J]. *Composites Part B: Engineering*, 2018, 149: 248-259.
- [14] WANG T, WU D H. A Modified Conductive Network Used to Characterize the Conductivity of Carbon Fibre Reinforced Polymers in Eddy Current Testing[J]. *Composite Structures*, 2023, 314: 116948.
- [15] POURNOORI N, CORRÊA SOARES G, LUKIĆ B, et al. In Situ Damage Characterization of CFRP under Compression Using High-Speed Optical, Infrared and Synchrotron X-Ray Phase-Contrast Imaging[J]. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, 2023, 175: 107766.
- [16] 刘松平, 刘菲菲. 先进复合材料无损检测技术[M]. 北京: 航空工业出版社, 2017.
- [17] LIU S P, LIU F F. *Advanced NDT & E Techniques for Composites*[M]. Beijing: Aviation Industry Press, 2017.
- [18] SARKER M, ALI HADIGHEH S, DIAS-DA-COSTA D. A Performance-Based Characterisation of CFRP Composite Deterioration Using Active Infrared Thermography[J]. *Composite Structures*, 2020, 241: 112134.
- [19] ZWANENBURG E A, NORMAN D G, QIAN C, et al. Effective X-Ray Micro Computed Tomography Imaging of Carbon Fibre Composites[J]. *Composites Part B: Engineering*, 2023, 258: 110707.
- [20] LUO Z B, ZHANG S, JIN S J, et al. Heterogeneous Ultrasonic Time-of-Flight Distribution in Multidirectional CFRP Corner and Its Implementation into Total Focusing Method Imaging[J]. *Composite Structures*, 2022, 294: 115789.
- [21] LIN L, CAO H Q, LUO Z B. Total Focusing Method Imaging of Multidirectional CFRP Laminate with Model-Based Time Delay Correction[J]. *NDT & E International*, 2018, 97: 51-58.
- [22] LIN L, CAO H Q, LUO Z B. Dijkstra's Algorithm-Based Ray Tracing Method for Total Focusing Method Imaging of CFRP Laminates[J]. *Composite Structures*, 2019, 215: 298-304.
- [23] WRÓBEL G, STABIK J, ROJEK M. Non-Destructive Diagnostic Methods of Polymer Matrix Composites Degradation[J]. *Journal of Achievements in Materials and Manufacturing Engineering*, 2008, 31(1): 53.
- [24] YANN R, DAMIEN D, RACHID E G, et al. Anisotropy of Hygrothermal Damage in Fiber/Polymer Composites: Effective Elasticity Measures and Estimates[J]. *Mechanics of Materials*, 2006, 38(12): 1143-1158.
- [25] LI W B, XU C G, CHO Y. Characterization of Degradation Progressive in Composite Laminates Subjected to Thermal Fatigue and Moisture Diffusion by Lamb Waves[J]. *Sensors*, 2016, 16(2): 260.
- [26] 丁珊珊. 考虑孔隙形貌的 CFRP 复合材料超声散射机理及孔隙率检测方法研究[D]. 大连: 大连理工大学, 2017.
- [27] DING S S. Study on Ultrasonic Scattering Mechanism and Porosity Detection Method of CFRP Composites Considering Pore Morphology[D]. Dalian: Dalian University of Technology, 2017.
- [28] 杨晨, 姜亚明, 项赫, 等. 热氧老化对纬编双轴向多层衬纱织物增强复合材料力学性能的影响[J]. *复合材料学报*, 2023, 40(1): 96-108.
- [29] YANG C, JIANG Y M, XIANG H, et al. Effect of Thermo-Oxidative Aging on the Mechanical Properties of Multi-Layered Biaxial Weft Knitted Fabric Reinforced Composites[J]. *Acta Materiae Compositae Sinica*, 2023, 40(1): 96-108.