

高低温条件下碳纤维增强尼龙复合材料的 老化特征分析

殷宗莲^{1,2,3}, 杨万均^{1,2,3}, 肖敏^{1,2,3}, 罗丹^{1,2,3}

(1. 西南技术工程研究所, 重庆 400039; 2. 国防科技工业自然环境试验研究中心, 重庆 400039; 3. 重庆市环境腐蚀与防护工程技术研究中心, 重庆 400039)

摘要: **目的** 分析不同试验条件下碳纤维增强尼龙复合材料的性能变化规律, 获得该种材料在高温和低温条件下的老化特征。 **方法** 对制备的碳纤维增强尼龙复合材料拉伸样和缺口冲击样, 开展高温和低温试验, 定期测试其拉伸、冲击性能, 分析各试验条件下力学性能的变化趋势, 总结该材料的老化特征。 **结果** 几种试验条件下均未造成该材料外观损伤, 冲击强度出现了前期升高后期降低的变化趋势, 而拉伸强度前期略微降低, 随着试验进行逐渐升高。 **结论** 碳纤维增强尼龙复合材料在高温和低温条件下无明显的外观老化特征, 而力学性能在高温16天后材料会呈现出较缓慢的热老化趋势。

关键词: 碳纤维增强复合材料; 高温; 低温; 老化特征

DOI: 10.7643/issn.1672-9242.2015.03.020

中图分类号: TJ04; TG172.2 **文献标识码:** A

文章编号: 1672-9242(2015)03-0106-05

Aging Characteristics Analyses of Carbon Fiber Reinforced Nylon Composites in High and Low Temperature Conditions

YIN Zong-lian^{1,2,3}, YANG Wan-jun^{1,2,3}, XIAO Min^{1,2,3}, LUO Dan^{1,2,3}

(1. Southwest Technology and Engineering Research Institute, Chongqing 400039, China;

2. Natural Environmental Test and Research Center of Science, Chongqing 400039, China;

3. Chongqing Engineering Institute for Environmental Corrosion and Protection, Chongqing 400039, China)

ABSTRACT: Objective To obtain the aging characteristics of carbon fiber reinforced nylon composites in both high and low temperature test conditions by analyzing its variation regularities of the mechanics properties under different test conditions. **Methods** High-temperature and low-temperature experiments were conducted to the carbon fiber reinforced Nylon composites with tensile and notched impact specimens and their tensile strength and notched impact properties were periodically tested. The change regularities of their mechanics properties were analyzed under different test conditions and then the aging characteristics of that kind of material was summarized. **Results** The appearance of material was not damaged under the test conditions. The impact strength showed the tendency of rising at the earlier

收稿日期: 2015-01-05; 修订日期: 2015-01-23

Received: 2015-01-05; Revised: 2015-01-23

作者简介: 殷宗莲(1965—), 女, 重庆丰都人, 工程师, 主要从事环境试验与评价工作。

Biography: YIN Zong-lian(1965—), Female, from Fengdu, Chongqing, Engineer, Research focus: environmental test and evaluation.

stage and lowering at the latter stage. The tensile strength reduced a little bit at the earlier stage and then enhanced gradually. **Conclusion** Carbon fiber reinforced nylon composites had no visible characteristics of appearance aging in both high and low temperature tests. The mechanics property of the material presented the tendency of relatively slow thermal aging after 16 days of high-temperature test.

KEY WORDS: carbon fiber reinforced nylon composites; high temperature; low temperature; aging characteristics

碳纤维是由有机纤维经碳化反应形成的纤维状材料,具有质量轻、比强度高、弹性模量高、耐热性好、化学稳定性好等特点^[1]。以碳纤维作为增强材料,尼龙为基体构成的碳纤维增强热塑性塑料是一种性能优良的复合材料,综合体现了碳纤维和尼龙各自的优点,其强度与刚性远高于未增强的尼龙材料,且蠕变小、尺寸精度好、热稳定性高、阻尼性优良、质量轻^[2]。碳纤维增强尼龙复合材料在航空航天、国防军工、汽车工业等领域有着重要的用途,均取得了很好的效果。如:美国MX导弹使用碳纤维增强尼龙代替铝合金制造了导弹发动机部件;波音飞机零部件、英国的劳-80火箭筒的筒体大部分为碳纤维增强尼龙制造;德国采用碳纤维尼龙增强材料制造汽车齿轮;在管接头零件等方面也有应用。我国在碳纤维增强复合材料的制备和研发上紧跟国际前沿,各领域也已大量采用碳纤维增强尼龙复合材料来代替某些金属制品^[3]。随着碳纤维增强尼龙复合材料的广泛应用,该类材料的老化性能也越来越受到重视。研究表明^[5],在使用或贮存环境下,复合材料性能会受到许多环境因子(如紫外辐射、氧、臭氧、水、温度、湿度、化学介质、微生物等)的影响。这些环境因子通过不同的机制作用于复合材料,导致其性能下降、状态改变、直至损坏变质,通常称之为“腐蚀”或“老化”^[4]。笔者主要针对一种以碳纤维为增强材料、尼龙6为基体的复合材料,通过试验室环境下的高温和低温试验,采用外观、力学性能变化作为表征参数,研究该类材料在温度作用下的老化特征。

1 试验

1.1 试验设计

碳纤维增强尼龙复合材料在使用或贮存过程中会受到多种环境因素的影响而产生老化现象,如在高湿环境中的水分可以通过扩散和/或毛细作用渗入复合材料内部,导致复合材料的力学性能发生可逆和不可逆的改变^[5],而文中所研究的复合材料在贮存环境较为干燥,一般处于密封包装容器内部,主要受到温度的影响。为了考核该类材料在极端高低温环境下

的老化规律,选取了高温和低温试验,通过试验结果来分析该类材料的老化特征。高温试验温度设置为70℃,试验时间为768h;低温试验温度设置为-50℃,试验时间为480h。

1.2 样品制备

碳纤维增强尼龙复合材料拉伸样和缺口冲击试样按照实际产品的工艺条件注塑成型。经检验,样品表面平整,无气泡、裂纹、分层、明显杂质和加工损伤等缺陷。

1.3 试验方法^[6-7]

高温试验:样品均匀放置在试验箱中,试验温度设置为70℃,试验2,24,48,96,168,192,384,768h后,取出拉伸样和冲击样各一组进行性能测试。

低温试验:样品均匀放置在试验箱中,试验温度设置为-50℃,试验24,72,120,168,240,360,480h后,取出拉伸样和冲击样各一组进行性能测试。

每次检测平行样为7件。

2 结果与讨论

2.1 材料一致性分析

材料的一致性既可反映出该类材料制备工艺的稳定性,也可反映出试验结果对该类材料的代表性,而试验材料的一致性主要体现于增强纤维在基体中分布的均匀性和每一组平行样力学性能测试数据的分散性两个方面,纤维分布的均匀性越好则样品力学性能测试数据的分散性越小^[8]。利用环境扫描电镜(SEM)对随机抽取的7个冲击断裂试样进行断口微观形貌分析,从分析结果来看,增强碳纤维在基体中分布较为均匀,单位面积上含有的碳纤维增强体的数量基本一致,断口形貌并无明显区别,如图1所示。采用了一组7个平行样本的标准差来表示测试数据分散性的大小,每个取样周期完成拉伸强度、冲击强度测试后,通过粗大误差剔除,然后计算其均值和数据分散性,拉伸强度测试值最大分散性为2.5MPa,不到材料拉伸强度均值的2%。冲击强度测试数据的分散性最

大约为 2.3 kJ/m^2 , 不到测试值的 6%, 而且拉伸强度和冲击强度数据的分散性在试验过程中上下波动幅度分别为 1.7% 和 3.61%。这些样品力学性能分散性数据也证实了碳纤维在基体中分布的均匀性^[9-10]。碳纤维在尼龙 6 基体中分布的均匀性和力学性能测试数据较小的分散性表明, 该类材料制备工艺较为稳定, 材料一致性较好。试验样品的老化特征能够较好地代表该类材料的老化特征。

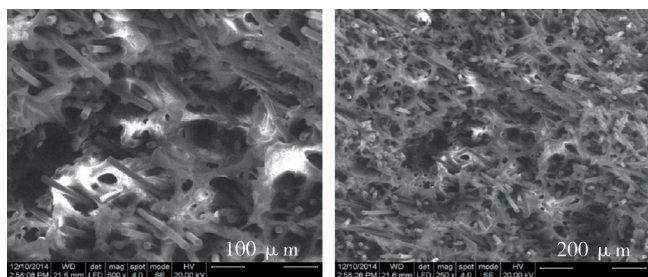


图1 碳纤维增强尼龙复合材料断口 SEM 照片

Fig.1 Fracture appearance of carbon fiber reinforced nylon composites

2.2 高温下老化特征分析

2.2.1 高温对外观形貌的影响

试验的碳纤维增强尼龙复合材料样品在试验室开展了为期 32 天的 70°C 高温老化试验。从记录的试验过程中外观观测结果来看, 试验室环境下的高温对该类产品及材料的外观形貌无明显影响, 试验过程中样品均未出现粉化、开裂和变色情况, 亦不会出现变形, 这一试验结果表明该类材料外观形貌上具有优良的耐高温特性。

2.2.2 高温对材料力学性能的影响^[11]

高温试验过程中, 定期对碳纤维增强尼龙复合材料的拉伸样和冲击样进行了取样测试。拉伸强度在高温老化 24 h 后, 由原始的 142 MPa 下降至最小值 117 MPa, 随着试验时间的延长拉伸强度逐渐回升, 试验 768 h 后回复到 141 MPa。冲击强度与拉伸强度相比具有相反的变化规律, 在高温老化 24 h 后冲击强度由原始值 27 kJ/m^2 上升至最大值 40 kJ/m^2 , 随着试验时间的延长冲击强度逐渐下降, 试验 768 h 后为 30 kJ/m^2 。采用高温试验过程中, 碳纤维增强尼龙复合材料的拉伸强度和冲击强度相对于原始值的保留率来表示该材料在高温下的性能变化, 其变化趋势如图 2 所示。从试验开始到试验 24 h, 冲击强度出现急剧大幅上升, 然后开始小幅下降, 而拉伸强度与冲击强度变化趋势正好相反, 试验 48 h 时达到一个基本的稳

定值, 随着试验时间的延长, 到试验 384 h 时该材料的冲击强度和拉伸强度性能在稳定值附近小幅波动, 变化幅度不大于 10%。这一变化趋势主要是由于尼龙 6 基体材料属于高分子材料, 具有明显的后固化特性。在材料后固化过程中, 试验初期 (0~24 h) 交联进程远大于断链进程, 材料会越来越“硬”, 引起冲击强度迅速上升, 拉伸强度迅速降低; 24 h 到 384 h, 交联进程和断链进程基本平衡, 材料冲击性能和拉伸性能达到稳定期; 384 h 后断链进程逐渐处于优势地位, 冲击强度开始小幅下降, 拉伸强度小幅回升。

图 2 中, 碳纤维增强尼龙复合材料力学性能在 70°C 高温试验中的变化趋势表明: 试验 24 h 到 384 h, 材料拉伸性能和冲击性能并未出现明显的下降趋势, 即该材料在 70°C 下 16 天内不会出现明显的老化; 但 16 天后, 随着试验的延长, 热老化过程中引起的基体分解以及纤维和树脂基体的收缩差别增加而导致复合材料界面破坏, 材料开始呈现出一定的老化特征^[7-8], 出现缓慢的热老化趋势。

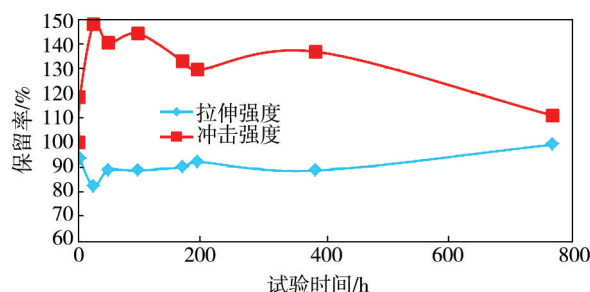


图2 高温试验中碳纤维增强尼龙复合材料力学性能变化趋势

Fig.2 Variation of mechanical properties of carbon fiber reinforced nylon composites in high-temperature test

2.3 低温下老化特征分析

2.3.1 低温对外观形貌的影响

碳纤维增强尼龙复合材料样品在试验室开展了为期 480 h (20 天) 的 -50°C 低温老化试验。从记录的外观观测结果来看, 低温对该类产品及材料的外观影响并不明显, 试验过程中均不会出现粉化、开裂、变形和变色情况, 表明该类材料外观形貌上具有优良的耐低温特性。

2.3.2 低温对材料力学性能的影响^[12]

低温试验过程中, 定期对碳纤维增强尼龙复合材料的拉伸样和冲击样进行了取样测试。拉伸强度值在 -50°C 低温老化 24 h 达到基本稳定, 试验 168 h 后达到最小值 114 MPa, 随着试验进行一直到 480 h, 拉伸强度变化并不明显。冲击强度与拉伸强度相比具有

相反的变化规律,在低温老化24 h后达到基本稳定,试验168 h后冲击强度达到最大值47 kJ/m²,随着试验进行直到480 h,冲击强度均在稳定值附近波动。采用材料的拉伸强度和冲击强度相对于原始值的保留率来表示该材料在低温下性能的变化,其变化趋势如图3所示。

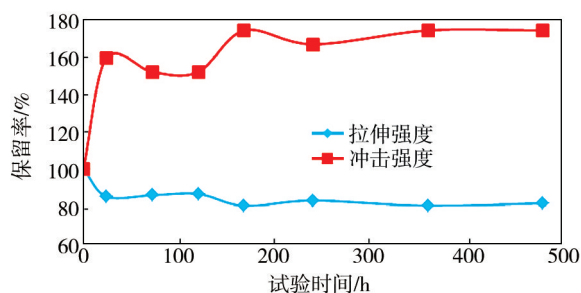


图3 低温试验中碳纤维增强尼龙复合材料力学性能变化趋势
Fig.3 Variation of mechanical properties trend of carbon fiber reinforced nylon composites in low-temperature test

从图3中可以看出,在-50℃低温试验中,从试验开始到试验24 h冲击性能出现快速大幅上升,然后达到稳定,稳定值为材料原始性能的1.6倍。拉伸强度与冲击强度变化趋势正好相反,试验24 h时达到一个基本的稳定值,稳定值为原始性能的80%左右。随着低温试验时间的延长,该材料的冲击强度和拉伸强度性能在稳定值附近小幅波动,变化幅度不大,其拉伸性能和冲击性能并未出现明显的下降趋势。这说明低温对该材料性能稳定有明显的促进作用,试验24 h后的变化趋势表明,20天的低温尚未引起材料界面破坏,性能保持在该稳定值附近波动,未出现下降趋势,低温条件下材料并不易产生老化。

3 结语

在目前国内外工程应用的碳纤维增强尼龙复合材料中,碳纤维/尼龙6复合体系占有重要的地位^[2]。从笔者开展的这种以尼龙6为基体的碳纤维复合材料高低温试验结果可以得到以下结论:

1) 该类材料在高低温条件下外观形态具有很好的抗老化性能,不会出现粉化、开裂、变色、变形的外观老化特性。

2) 高温老化试验中,该类材料冲击和拉伸性能需24 h达到稳定值,16天后材料开始呈现出较缓慢的热老化趋势,其老化特征表现为拉伸强度逐渐升高而冲击强度逐渐下降。

3) 低温老化试验中,该类材料冲击强度和拉伸强

度在24 h左右达到稳定值,随后力学性能保持在稳定值附近小幅波动,无明显下降趋势,低温条件下该材料不易产生老化。

参考文献:

- [1] 宣卫芳,胥泽奇,肖敏,等. 装备与自然环境影响——基础篇[M]. 北京:航空工业出版社,2009.
XUAN Wei-fang, XU Ze-qi, XIAO Min, et al. Equipment and Natural Environmental Test · Basic Course[M]. Beijing: Aviation Industry Press, 2009.
- [2] 温变英,李迎春,张学东. 尼龙/碳纤维复合材料的研究进展[J]. 新型碳材料, 1997, 12(3): 17—21.
WEN Bian-ying, LI Ying-chun, ZHANG Xue-Dong. Research Advancement of The Carbon Fibers Reinforced Nylon[J]. New Carbon Materials, 1997.12(3): 17—21.
- [3] 董明洪,查小琴,张永兆. 试样厚度对碳纤维复合材料拉伸力学性能的影响[J]. 材料开发与应用, 2013(4): 79—82.
DONG Ming-hong, ZHA Xiao-qin, ZHANG Yong-zhao. Effect of Thickness on the Tensile Properties of Carbon Fibre Reinforced Composite[J]. Development and Application of Material, 2013(4): 79—82.
- [4] 曹楚南. 中国材料的自然环境腐蚀[M]. 北京:化学工业出版社,2005.
CAO Chu-nan. Material Natural Environment Corrosion[M]. Beijing: Chemical Industry Press, 2005.
- [5] 樊富友,朱春华,于晓艳,等. 某型武器复合材料漆层开裂原因分析及试验研究[J]. 装备环境工程, 2013, 10(3): 51—53.
FAN Fu-you, ZHU Chun-hua, YU Xiao-yan, et al. Cause Analysis and Test Research on Composites Paint Cracking of Certain Weapon[J]. Equipment Environmental Engineering, 2013, 10(3): 51—53.
- [6] 翟波,蔡良续,祝耀昌. 实验室环境试验条件及其剪裁技术[J]. 装备环境工程, 2014, 11(5): 87—91.
ZHAI Bo, CAI Liang-xu, ZHU Yao-chang. The Conditions of Laboratory Environmental Tests and Its Tailoring Techniques [J]. Equipment Environmental Engineering, 2014, 11(5): 87—91.
- [7] 王琦,杨美华,王洁. 碳纤维环氧复合材料的加速腐蚀老化试验方法[J]. 装备环境工程, 2010, 7(5): 123—126.
WANG Qi, YANG Mei-hua, WANG Jie. Study of Accelerated Corrosion Methods of Graphite Epoxy Composite Materials[J]. Equipment Environmental Engineering, 2010, 7(5): 123—126.
- [8] 郭领军,李贺军,李克智. 短碳纤维复合材料中纤维均匀化技术的研究现状[J]. 兵器材料科学与工程, 2003, 26(6): 50—53.
GUO Ling-jun, LI He-jun, LI Ke-zhi. Review on Fiber

- Homogenization Techniques in Fabrication of Short Carbon Fiber Reinforced Composites. Ordnance Material Science and Engineering[J]. Equipment Environmental Engineering, 2003, 26(6):50—53.
- [9] 葛世荣,张德坤,朱华,等. 碳纤维增强尼龙1010的力学性能及其对摩擦磨损的影响[J]. 复合材料学报,2004,21(2):99—104.
- GE Shirong, ZHANG Dekun, ZHU Hua, et al. Mechanical Properties and Their Influence on The Friction and Wear of the Carbon Fibers Reinforced Polyamide 1010[J]. ACTA Materiae Composit AE Sinica, 2004, 21(2):99—104.
- [10] 张淑芳,冀克俭,张银生. 几种复合材料的断裂行为研究[J]. 工程塑料应用,1996,24(1):38—41。
- ZHANG Shu-fang, Ji Ke-jian, ZHANG Yin-sheng. Study on The Micro-fracture Behavior of Several Composites[J]. Engineering Plastics Application, 1996, 24(1):38—41.
- [11] 于倩倩,侯俊峰,陈刚,等. 碳纤维复合材料热老化性能研究及预测[J]. 玻璃钢/复合材料,2013(8):39—43.
- YU Qian-qian, HOU Jun-feng, CHEN Gang, et al. The Study and Prediction of Aging Properties of CFRC[J]. Fiber Reinforced Plastics/Composites, 2013(8):39—43.
- [12] 张春雷,朱波,乔琨,等. 高低温老化对碳纤维复合材料芯棒结构性能的影响[J]. 高科技纤维与应用,2012,37(5):23—26.
- ZHANG Chun-lei, ZHU Bo, QIAO Kun, et al. Effect of High-low Temperature Thermal Aging on The Structure of Carbon Fiber Reinforced Composite Core[J]. Hi-Tech Fiber & Application, 2012, 37(5):23—26.
- *****
- (上接第96页)
- ZHANG Da-quan, GAO Li-xin, ZHOU Guo-ding. Recent Progress and Prospect for Corrosion Inhibitor Science and Technogy[J]. Corrosion & Protection, 2009, 30(9):604—610.
- [3] 陈群志,房振乾,康献海. 军用飞机外场腐蚀防护方法研究[J]. 装备环境工程,2011,8(2):72—76.
- CHEN Qun-zhi, FANG Zhen-qian, KANG Xian-hai. Methods for Military Aircraft Field Corrosion Prevention and Control[J]. Equipment Environmental Engineering, 2011, 8(2):72—76.
- [4] 王彬,苏艳. 铝合金大气腐蚀行为及其防腐措施研究进展[J]. 装备环境工程,2012,9(2):64—68.
- WANG Bin, SU Yan. Research Progress in Atmospheric Corrosion Behavior and Anticorrosion Measures of Alumi-Bum Alloy[J]. Equipment Environmental Engineering, 2012, 9(2):64—68.
- [5] 罗来正,肖勇,陈智君,等. 航空用2D12铝合金在海洋大气环境中的腐蚀行为研究[J]. 装备环境工程,2012,9(4):39—41.
- LUO Lai-zheng, XIAO Yong, CHEN Zhi-jun, et al. Research on Corrosion Behavior of 2D12 Aluminum Alloy for Aircraft in Marine Atmospheric environment[J]. Equipment Environmental Engineering, 2012, 9(4):39—41.
- [6] 陈群志,房振乾. 飞机结构日历寿命及腐蚀防护研究应关注的问题[J]. 装备环境工程,2012,9(6):72—77.
- CHEN Qun-zhi, FANG Zhen-qian. Consideration on Some Calendar Life and Corrosion Protection Questions of Aircraft Structures[J]. Equipment Environmental Engineering, 2012, 9(6):72—77.
- [7] 舒畅,刘彬,周漪. 锌铝/富铝复合涂层在海洋环境中的耐蚀性研究[J]. 表面技术,2012,41(5):56—59.
- SHU Chang, LIU Bing, ZHOU Yi. Research on Corrosion Resistance of Zn-Al/Rich-Al Composite Coating in Marine Environment[J]. Surface Technology, 2012, 41(5):56—59.
- [8] 曹宏涛,李雪亭. 基于海洋环境的紧固件腐蚀防护要求及技术措施[J]. 表面技术,2013,42(1):105—108.
- CAO Hong-tao, LI Xue-ting. Corrosion Protection Requirements and Technical Measures of Fasteners Based on the Marine Environment[J]. Surface Technology, 2013, 42(1):105—108.
- [9] GM9540P, Accelerated Corrosion Test[S].
- [10] ASTM D 1654-05, Standard Test Method for Evaluation of Painted or Coated Specimens Subjected to Corrosive Environments[S].
- [11] TO 1-1-691, Cleaning and Corrosion Prevention and Control, Aerospace and Non-aerospace Equipment[S].
- [12] 孙祚东,李云仲,韦力军. 缓蚀剂在军用飞机维护中的应用研究[J]. 装备环境工程,2014,12(6):100—103.
- SUN Zuo-dong, LI Yun-zhong, WEI Li-jun. Study on the Applications of Corrosion Inhibitor in Military Aircraft Maintenance[J]. Equipment Environmental Engineering, 2014, 12(6):100—103.
- [13] 朱辰,邱实. 缓蚀剂及其在飞机上的应用[J]. 装备环境工程,2013,10(5):334—337.
- ZHU Chen, QIU Shi. Corrosion Inhibitors and Their Application in Aircraft[J]. Equipment Environmental Engineering, 2013, 10(5):334—337.
- [14] 王英,曹祖宾,孙微微,等. 缓蚀剂的分类和发展方向[J]. 全面腐蚀控制,2009(2):24—26.
- WANG Ying, CAO Zu-bin, SUN Wei-wei, et al. The Category and the Development Directions of Corrosion Inhibitors[J]. Total Corrosion Control, 2009(2):24—26.
- [15] HEGEDUS C R. The Displacement of Water from a Steel Surface[R]. NADC-82194-60, 1982.