

装备通用质量特性及寿命评估

包装箱用碳纤维增强复合材料贮存寿命研究

陈源¹, 李小平², 罗勇¹, 胥泽奇¹, 肖敏¹, 杨万均¹

(1.西南技术工程研究所, 重庆 400039; 2.重庆建设工业有限责任公司, 重庆 400050)

摘要: 目的 研究碳纤维增强复合材料贮存条件下的性能变化趋势和寿命评估。方法 对碳纤维增强复合材料开展四个不同温度条件下的热氧老化试验, 按试验周期定期取样开展冲击性能测试, 对试验数据采用寿命预估方法进行处理, 对材料性能进行预估。结果 通过数据计算分别得到我国热带海洋、干热沙漠等典型气候条件下的碳纤维增强复合材料贮存寿命分别为 17.21~35.89 年。结论 碳纤维增强复合材料具有较好的贮存性能, 在较为严酷的热带海洋气候和给定的失效判据条件下, 寿命预计为 17.21 年。试验和数据处理方法可以较好地预计材料的性能变化趋势和开展寿命评估。

关键词: 碳纤维增强复合材料; 热老化; 贮存寿命; 寿命预估

DOI: 10.7643/issn.1672-9242.2018.08.021

中图分类号: TJ07 **文献标识码:** A

文章编号: 1672-9242(2018)08-0111-04

Storage Life of Carbon Fiber Reinforced Composite of Packing Box

CHEN Yuan¹, LI Xiao-ping², LUO Yong¹, XU Ze-qi¹, XIAO Min¹, YANG Wan-jun¹

(1.Southwest Technology and Engineering Research Institute, Chongqing 400039, China; 2.Chongqing Jianshe Industry Limited Liability Company, Chongqing 400050, China)

ABSTRACT: Objective To research performance change trend and life assessment of carbon fiber reinforced composite in storage. **Methods** Thermal oxidative aging test was carried out on carbon fiber reinforced composite at four different temperatures to test impact property of composite regularly. The life assessment method was used to deal with the test data and evaluate the trend of material property. **Results** Through calculation, the storage life of composite in tropical ocean climate and dry heat desert climate environment was 17.21 to 35.89 years. **Conclusion** The carbon fiber reinforced composite has good storage performance. Its life could be more than 17.21 years in atrocious tropical ocean climate. The test and evaluate method is suitable for performance change prediction and life assessment of the composite.

KEY WORDS: carbon fiber reinforced composite; thermal aging; storage life; life assessment

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^[1]。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^[2]。

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。在贮存环境条件下, 影响碳纤维增强尼龙复合材料性能最重要的是热、

收稿日期: 2018-06-12; 修订日期: 2018-07-03

作者简介: 陈源 (1986—), 男, 重庆人, 工程师, 主要研究方向为环境试验与可靠性。

通讯作者: 杨万均 (1971—), 男, 四川绵竹人, 研究员, 主要研究方向为自然环境试验技术与装备环境适应性。

氧、水汽等环境因素^[3-5]。水汽主要影响该类材料的使用环境适应性,影响具有明显的可逆性,而热、氧作用将加速材料交联、降解等化学变化的发生,在宏观上表现为材料物理力学性能的改变,且具有单向变化特征^[6-7]。

基于这一原理,文中针对碳纤维增强复合材料产品开展了不同温度条件下的热氧老化试验,并选取了产品所关注的冲击强度指标作为衡量其性能变化的判定依据。通过数据处理,按照性能与老化时间关系的经验公式,即速度常数与热力学温度的关系一般符合阿伦尼乌斯方程^[8-9]。可求得性能变化速度常数,从而对该材料在常温下的贮存寿命进行了评估。

1 试验

1.1 试样制备

试验样品材料为某包装箱用碳纤维增强复合材料。按照该实际的注塑成型工艺,将样品加工成符合 GB/T 1043.1—2008《塑料简支梁冲击性能的测定 第1部分:非仪器化冲击试验》要求的 A 型缺口冲击样。

根据产品验收规范,经检验,选择了表面平整,无气泡、裂纹、分层、明显杂质和加工损伤等缺陷的样品开展不同温度下的老化试验。其中,原始性能检测中平行试样为 7 件,各试验温度点每周期性能检测平行试样为 7 件。

1.2 试验方法

为合理确定碳纤维增强复合材料热老化试验的最高温度,首先采用 TGA 热失重分析仪对碳纤维增强复合材料进行热失重测试,初步确定最高热老化试验温度为 120 °C。

根据如下原则开展预试验。

1) 若试验样品在热老化预试验初期(通常为试验 24 h)的冲击强度下降率低于 20%,且预试验前后试样未发生明显变形或外观变化,则可将预试验温度作为其热老化试验的一个温度点,并以此温度为基点,选取合适的温度梯度确定其他的热老化试验温度点。

2) 若试验样品在热老化预试验初期(试验 24 h)的冲击强度下降率超过 20%,或者预试验前后试样发生了变形或外观变化,表明此热老化试验温度过高,则需降低温度重新开展热老化预试验,直至试验结果满足原则 1) 的要求。

根据初步确定的碳纤维增强复合材料最高老化试验温度和预试验的原则,开展了试验样品的热老化预试验,试验温度分别为 100, 110, 120 °C。经过 24 h 试验,120 °C 条件下的试验样品出现了明显翘曲变形,而 100 °C 和 110 °C 条件下的样品无变形和外观变化,且冲击强度下降均未超过 10%。根据确定的最

高试验温度,四个试验温度条件分别选择 80, 90, 100, 110 °C。

1.3 检测周期确定

为了获得受试材料样品在不同温度下较为准确的性能变化规律,需要安排足够的检测测试点。根据高分子材料老化规律,选择前期取样密集、后期取样间隔长的方式^[10-11]。为此,试验安排了 9 个周期的取样测试,分别为 0, 2, 4, 8, 16, 32, 64, 144, 180 天。

1.4 试验过程

以碳纤维增强复合材料作为评估对象,选取四个温度条件开展碳纤维增强复合材料热老化试验,具体试验步骤如下,

1) 根据确定的最高试验温度,四个试验温度条件分别选择 80, 90, 100, 110 °C。

2) 按确定的温度条件,将热老化试验箱设置到所需要的温度,使用具有计量检定合格证书的温度计进行检验。待热老化试验箱温度达到设定值并稳定 2 h 后,将碳纤维增强复合材料冲击试样均匀摆放在老化试验箱栏架上,试样与试验箱内壁之间的距离不得小于 70 mm,并开始记录老化时间。

3) 当老化试验时间达到预定的取样检测周期,从热老化试验箱中取出一组冲击试样,在标准实验室环境下放置 24 h 后,使用 WPM 冲击试验机进行冲击试验测试,并记录该冲击强度。

4) 当老化试验时间达到最后一个取样检测周期时,停止该评估对象加速老化试验。

1.5 冲击强度测试

采用 WPM 冲击试验机,按照 GB/T 1043—2008《塑料 简支梁冲击性能的测定》对热老化试验前后的碳纤维增强复合材料冲击试样进行冲击强度测试。

2 试验结果

试验后碳纤维增强复合材料微观形貌如图 1 所示。由微观形貌可以看出,材料内的碳纤维在基体中分布较为均匀,表明材料制备工艺控制较为合理,试验过程中材料性能变化一致性较好。

每次取样样品均按 GB/T 2918—1998《塑料试样状态调节和试验的标准环境》进行处理,分别对其进行了外观检测和缺口冲击强度测试。不同老化温度下,各周期测得缺口冲击强度数据,利用格罗布斯准则剔除粗大误差后,经计算得到试验结果,见表 1。

由表 1 的数据变化规律可以看出,在 80, 90, 100, 110 °C 温度条件下,碳纤维增强复合材料冲击强度保留率随老化时间的延长而呈下降趋势。随着老化温度的升高,其冲击强度保留率下降越快(如图 2 所示),

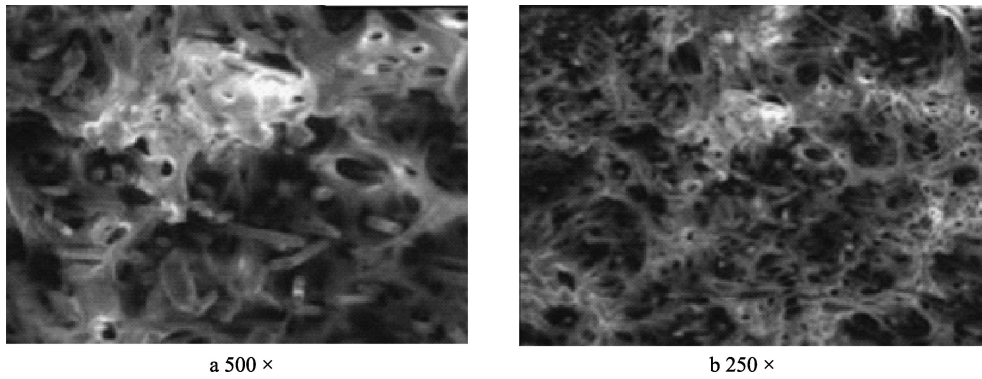


图 1 包装箱碳纤维增强复合材料材料微观 SEM 照片

表 1 不同老化温度试验样品冲击强度保留率

时间/d	冲击强度保留率 (80 °C) /%	时间/d	冲击强度保留率 (90 °C) /%	时间/d	冲击强度保留率 (100 °C) /%	时间/d	冲击强度保留率 (110 °C) /%
0	1.0000	0	1.0000	0	1.0000	0	1.0000
2	—	2	1.0399	2	1.1057	2	0.9583
4	—	4	0.9844	4	1.0156	4	0.9479
8	1.0115	8	0.9359	8	1.0191	8	0.9722
16	0.9636	16	0.9621	16	1.1542	16	0.9479
32	0.9879	32	0.9213	32	0.9151	32	0.8800
64	0.9511	64	0.8510	64	0.7834	64	0.8125
144	0.8620	144	0.8102	144	0.6600	144	0.6100
180	0.7914	180	0.7620	180	0.6719	180	0.5958

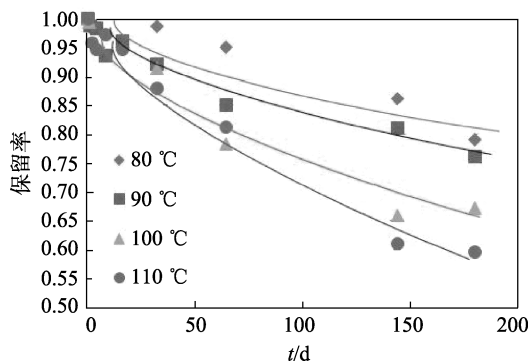


图 2 碳纤维增强复合材料冲击强度保留率变化趋势

这一变化趋势表明碳纤维增强复合材料对老化温度较为敏感。

3 分析与计算

碳纤维增强复合材料冲击试样在热老化过程中，其冲击强度保留率 P 与老化时间 τ 的关系可用经验公式 (1) 进行描述^[1]：

$$P = Ae^{-K\tau^\alpha} \quad (1)$$

式中： P 表示老化时间为 τ 时的冲击强度保留率； τ 为老化时间，d； K 为性能变化的速率常数， d^{-1} ； A 为常数； α 为修正系数，常数。

如果试验数据计算结果显示 $\ln P$ 与 τ^α 线性相关系

数关系显著，即相关系数大于查表值时，则 α 取 1，式 (1) 简化为式 (2)：

$$P = Ae^{-K\tau} \quad (2)$$

从图 2 的变化趋势来看，碳纤维增强复合材料冲击强度保留率与老化时间之间符合指数函数的变化规律。对表 1 中碳纤维增强复合材料冲击强度保留率与老化时间数据进行回归计算，得到各老化温度下的拟合方程，见表 2。

从表 2 中可以看出， $\ln P$ 与 τ 线性相关系数大于查表值，说明 $\ln P$ 与 τ 的线性关系显著，所以 α 取 1。

根据以上计算得出的结果可以按式 (3) 计算贮存寿命：

$$\tau = \exp \left[\frac{1}{\alpha} \left(\ln \ln \frac{A_s}{P_0} - \ln K_s \right) \right] \quad (3)$$

式中： P_0 为贮存寿命的性能临界值； A_s 、 K_s 由相关线性方程得到。

计算得到 $|r_1|$ 为 0.9508，查表 $r(0.05, 2)$ 为 0.95，表明线性关系成立， α 取 1。计算得到 A_s 为 1.0024。

根据各气候环境的贮存环境条件，将失效判据（贮存寿命的性能临界值 $P_0=0.5$ ）和老化参数代入寿命模型中，计算得到各种气候环境碳纤维增强复合材料包装箱的贮存寿命。

表2 碳纤维增强复合材料冲击强度保留率与时间拟合方程

温度/°C	拟合方程	相关系数	查表 $r_{\alpha}(n-2)$
80	$P=1.006\ 256e^{-0.001\ 214\tau}$	$ r = 0.9763$	0.798 ($\alpha=0.01, n=9$)
90	$P=0.984\ 2e^{-0.001\ 481\tau}$	$ r = 0.9522$	0.765 ($\alpha=0.01, n=10$)
100	$P=1.040\ 4e^{-0.002\ 825\tau}$	$ r = 0.9279$	0.765 ($\alpha=0.01, n=10$)
110	$P=0.978\ 8e^{-0.002\ 961\tau}$	$ r = 0.9918$	0.798 ($\alpha=0.01, n=9$)

注： $|r|$ 为 $\ln P$ 与 τ 进行线性拟合的相关系数

表3 碳纤维增强复合材料包装箱贮存寿命计算结果

试验 站点	气候类型	平均 温度/°C	K_s	贮存 寿命/a
万宁	热带海洋气候	24.6	11.1E-05	17.21
版纳	热带雨林气候	21.6	9.49E-05	20.08
江津	亚湿热酸雨气候	18.5	8.07E-05	23.62
北京	温带亚湿热乡村气候	11.8	5.61E-05	33.95
敦煌	沙漠环境气候	10.8	5.31E-05	35.89

4 结语

文中对包装箱碳纤维增强复合材料开展了加速试验,并使用寿命预估方法对材料在典型自然气候环境下的贮存寿命进行了评估。综合自然环境试验结果分析显示,万宁试验站对包装箱碳纤维增强复合材料的性能影响最大,环境最为恶劣,性能下降最为迅速。北京、敦煌等库房贮存环境温度相对较低、湿度较低、对包装箱碳纤维增强复合材料性能劣化影响也不明显,碳纤维增强复合材料性能下降相对较慢。综合试验材料在各个自然气候环境试验站点贮存的实际情况,加速寿命试验评估结果与产品实际使用的性能退化规律基本一致。

参考文献:

[1] 殷宗莲, 杨万均, 肖敏, 等. 高低温条件下碳纤维增强

尼龙复合材料的老化特征分析[J]. 装备环境工程, 2015, 12(3): 106-110.

[2] 宣卫芳, 胥泽奇, 肖敏, 等. 装备与自然环境试验[M]. 北京: 航空工业出版社, 2009.

[3] 李颖, 肖敏, 杨万均, 等. 某弹药包装筒用改性 ABS 塑料贮存寿命评估研究[J]. 装备环境工程, 2013, 10(3): 5-7.

[4] 刘亚平, 王荣华, 王登霞, 等. 芳纶纤维增强复合材料在七地区库内暴露的寿命预测研究[J]. 装备环境工程, 2016, 13(4): 176-179.

[5] 潘峤, 韩保红, 汤智慧, 等. 碳纤维增强复合材料的环境适应性研究进展[J]. 环境技术, 2016, 34(5): 102-106.

[6] 解红雨, 吴勋, 刘春梅, 等. 硅橡胶密封件随弹贮存老化分析及寿命预估[J]. 装备环境工程, 2011, 8(6): 15-18.

[7] 许涛, 池旭辉, 朱学珍, 等. 燃气装置橡胶密封件使用寿命预估研究[J]. 固体火箭技术, 2015, 38(4): 510-513.

[8] 肖敏, 朱蕾. 包装箱用高性能工程塑料老化性能研究[J]. 包装工程, 2003, 24(6): 47-49.

[9] 肖敏, 牟献良, 杨万均. 塑钢包装箱材料贮存寿命预测[J]. 包装工程, 2002, 23(4): 27-28.

[10] 杨万均, 肖敏, 何建新. 某导弹用乙丙橡胶贮存性能分析[J]. 装备环境工程, 2004, 1(6): 70-72.

[11] 牟献良, 肖敏, 李盛伟. 橡胶密封圈的贮存寿命试验[J]. 环境技术, 2004, 22(1): 4-6.

[12] 胡恩来, 陈津虎, 胡绍华, 等. 某型胶粘剂加速贮存试验及寿命预估[J]. 装备环境工程, 2016, 13(5): 147-150.