

研究简报

基于纳米压痕技术的炭黑/聚丙烯复合材料力学性能研究

闫晓鑫,蔡红雷,张安江,邵宇,张明华*,杜建科

(宁波大学机械工程与力学学院,宁波 315000)

摘要:利用纳米压痕技术对炭黑填充聚丙烯基(CB/PP)复合材料的弹性模量、硬度及蠕变行为等力学性能进行了实验研究。结果表明,炭黑颗粒对CB/PP复合材料具有强化作用,随着炭黑含量的增加,复合材料的弹性模量和硬度增加。实验得出了纯PP及CB/PP复合材料蠕变应力指数和蠕变特征松弛时间,结果表明炭黑含量的增加增大了复合材料的蠕变应力指数,并且提高了硬度和抗疲劳性能。同时炭黑含量增加,复合材料的蠕变特征松弛时间减小,表明炭黑颗粒有效阻碍了聚合物分子链的移动。

关键词:纳米压痕;弹性模量;硬度;蠕变应力指数;蠕变特征松弛时间

聚丙烯(PP)具有成本低、力学性能优异、成型工艺成熟等优点。但其韧性较差、加工尺寸不稳定等缺点限制了其在工程领域的广泛应用^[1],与无机材料复合是最常用的改进PP各种性能的手段。目前,对于颗粒填充高聚物复合材料,其力学行为的实验研究普遍选择宏观测试为主的方法,在微观结构上的分析相对缺少,尤其对于复合材料中小尺寸的增强相,选用传统的测试技术难以实现,纳米压痕技术在复合材料原位力学研究中有广泛的应用前景^[2]。微/纳米力学测试技术是微/纳米力学研究的技术之一,以纳米压入为代表的仪器化压入技术,既不同于传统的硬度计技术,其具有测量的尺度微/纳米化、深度测量原理的应用,测试参数的多元化;也不同于传统的材料试验机技术,其测量区域具有表面化和微区化、试样的微损化等特点^[3]。而且传统蠕变实验费时费力,利用便捷的纳米压痕实验研究CB/PP复合材料,具有实验快速、数据收集齐全等优点^[4]。研究以聚丙烯为基体的CB/PP复合材料的蠕变性能,对材料在实际应用中具有重要意义。

炭黑作为一种常见的填料,填充于聚丙烯基体中对复合材料力学性能的影响,是CB/PP复合材料研究的重点之一。本文利用纳米压痕仪分析了随炭黑含量的变化,CB/PP复合材料弹性模量及硬度的变化规律,研究了炭黑含量对CB/PP复合材料蠕变性能的影响,主要通过蠕变应力指数和蠕变松弛时间来表征。

1 实验部分

1.1 纳米压痕实验原理

在纳米压痕仪测试压入硬度和弹性模量时,采用接触刚度-接触深度的分析方法。1992年Oliver和Pharr^[5]在前人的工作基础上,完善了其分析方法,发展纳米压入仪器。建立了一套计算体系,通过一个面积函数(area function)建立起压痕深度同压头面积之间的关系,用可直接精确测量的深度来计算面积,进而计算硬度和模量。根据压头的实际情况校准压头面积函数A,校准后的压头面积函数形式为:

10.14028/j.cnki.1003-3726.2020.06.004

收稿:2019-08-01;修回:2019-12-27;

基金项目:国家自然科学基金资助项目(11972199,11672141),宁波市自然科学基金资助项目(2019A610132,2017A610046);

作者简介:闫晓鑫(1992-),男,河南新乡人,在读硕士,师从张明华教授,主要从事高分子复合材料研究;

* 通讯联系人:张明华,E-mail:zhangminghua@nbu.edu.cn.

$$A(h_c)=\sum_{i=0}^8cihc^{\frac{1}{2^i-1}}$$

(1)

式中, C_i 为拟合系数, h_c 为接触深度。

图 1 为压头加载-卸载过程, $h(max)$ 为最大载荷下的压入深度, h_s 为接触面周长压入深度, h_f 为卸载后压痕的压入深度, P 是加载载荷, h_c 是最大载荷下的接触深度, A_c 是通过公式(1)面积函数得出的投影面积。材料的压入硬度 H 可定义为最大压入载荷除此此时压头与试样接触的投影面积。

$$H=\frac{P}{A(h_c)}$$

(2)

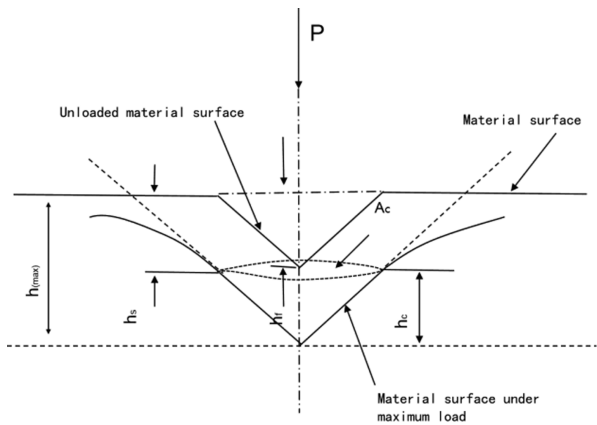


图 1 载荷下压头压入试样的加载-卸载示意图

Figure 1 Load-unloading diagram of the indenter pressed into the sample under load

图 2 所显示的是玻氏(Borkovich)压头下的载荷-位移曲线, S 为接触刚度,其通过卸载曲线的顶部斜率计算得来。从弹性接触理论^[6]出发,需给定基本假设:试样为各向同性材料,忽略微结构方向和尺寸的影响;忽略粗糙度和摩擦的影响;试样无蠕变松弛,忽略时间因素的影响。

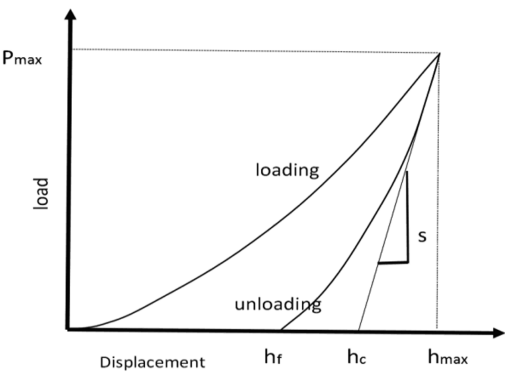


图 2 纳米压痕实验中典型的载荷-位移曲线

Figure 2 Typical load-displacement curve in nanoindentation experiments

锥形压入的卸载阶段满足下式:

$$Er=\frac{\sqrt{\pi}}{2\beta}\frac{S}{\sqrt{A}}$$

(3)

E_r 为压入折合模量、 β 为与压头形状有关的常数,试验所用的玻氏压头 $\beta=1.034$ 。

试样的压入折合模量(reduced modulus) E_r 为:

$$\frac{1}{E_r}=\frac{1-v_i^2}{E_i}+\frac{1-v^2}{E}$$

(4)

式中 E 和 v 是试样材料的压入弹性模量和泊松比; E_i 和 v_i 是压头材料的弹性模量和泊松比, 金刚石取 1140GPa 和 0.07。在求解 E 时, 不确定试样的 v , 可参考公开发表的数据。常见的材料泊松比在 0.15~0.35。当 $v=0.25$ 时, 由此导致的 E 偏差为 5.3%, 因此可以选择 $v=0.25$ 。

1.2 实验材料

本研究所用聚丙烯(PP)型号为 S700, 广东茂名石化公司; 炭黑(CB)母粒: 比重 1.15, 东莞市东禾塑化有限公司。

通过熔融共混, 注射成型制备不同含量的 CB/PP 复合材料试样^[7], 其编号如表 1 所示。

表 1 CB/PP 复合材料编号及填料含量
Table 1 CB/PP composite material number and filler content

编号	0-0	2-0	4-0	6-0	8-0	10-0	12-0	14-0	16-0
CB/%(vol)	0	2	4	6	8	10	12	14	16

加工的试样通过铣床加工成直径(9±0.1)mm、高(3.3±0.1)mm 的圆柱, 再通过精磨、抛光试样。

1.3 仪器

本次实验所采用的纳米压痕测试仪是美国海思创(Hysitron)Ti-Premier 测试系统(见图 3), 压头采用图 4 的 Borkovich 金刚石压头, 测试 PP 及不同含量 CB 的 CB/PP 复合材料弹性模量、硬度及蠕变性能。由于聚丙烯复合材料对温度比较敏感, 实验室室温恒定为 20°不变, 保持恒定的湿度, 工作环境应尽量避免震动。



图 3 纳米压痕仪
Figure 3 Nanoindenter

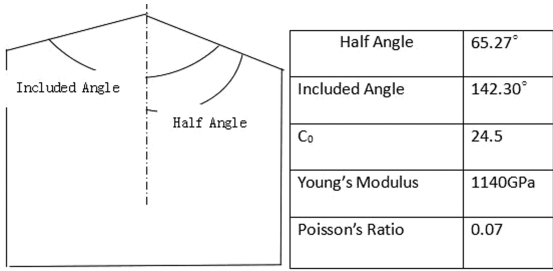


图 4 Borkovich 压头系数
Figure 4 Borkovich indenter coefficient

1.4 测试与表征

本文对聚丙烯基复合材料进行纳米压痕测试, 将打磨抛光好的试样固定在铁质垫片上, 利用纳米压

痕仪的试样放置平台磁力吸附的方式放入测试位置,选择加载-保载-卸载时间为 5-2-5 秒的测试方式来研究材料的弹性模量及其硬度。实验分别对表 1 中所列 9 中 PP 基复合材料试样进行纳米压痕打点,打点数为 3×3 矩阵点,取其平均值,计算其弹性模量及硬度。

本次实验分析了 CB/PP 复合材料室温下的蠕变性能,对材料保载段进行分析,为了使材料的蠕变充分进行,对实验进行改进,将保载段改成 60S,加载和卸载为 5S 不变;选取纯 PP、4-0、8-0 等三组试样,分别从蠕变应力指数 n 和松弛时间 τ 这两个蠕变性能特征参数进行分析。

计算蠕变应力指数首先要知道标准蠕变方程,该方程用来描述蠕变-位移关系,公式如下:

$$\epsilon' = C\sigma^n \exp\left(-\frac{Q}{RT}\right) \quad (5)$$

然后对公式(5)两边同时取对数得:

$$\lg \epsilon' = p + n \lg \sigma \quad (6)$$

其中, ϵ' 为蠕变应变率, σ 是应力, n 为蠕变应力指数,其余部分在定温下均为常数。式(6)为一个线性公式,曲线的斜率即为蠕变应力指数。通过求出各点对应的 ϵ' 、 σ ,再进行线性拟合得到直线斜率, ϵ' 、 σ 的具体计算公式如下^[8,9]:

$$\sigma = \frac{F}{A_p}, A_p = 24.5h^2 \quad (7)$$

$$\epsilon' = \frac{1}{h} \frac{dh}{dt} \quad (8)$$

其中, F 是加载载荷, A_p 是压痕面积, h 为压痕深度,24.5是实验用 Borkovich 压头的计算参数, t 是保载时间。

CB/PP 复合材料具有高分子材料的粘弹性,描述材料的粘弹性行为一般采用标准线性固体模型^[9],其模型对应的方程可表示为:

$$C_{crp}(t) = C_g + (C_r - C_g)(1 - e^{-t/\tau_c}) \quad (9)$$

式中, C_{crp} 表示在时间 t 对应下的蠕变柔量, C_g 和 C_r 分别表示蠕变时间段内的初柔量和末柔量, τ_c 即为蠕变松弛时间。蠕变柔量 C_{crp} 的计算公式如下:

$$C_{crp}(t) = \frac{\epsilon_i}{\sigma} \quad (10)$$

其中, ϵ_i 为应变。

2 结果与讨论

2.1 炭黑含量对 CB/PP 复合材料弹性模量及硬度的影响

目前,针对聚合物材料的纳米压痕实验表征一般采用连续刚度的测试方法,或者采用保载适当的时间,用以消除其塑性变形,使测得的弹性模量和硬度更加准确。

图 5 为使用软件 TriboScan 9 拟合的载荷位移曲线,从曲线中可以看出,随着炭黑含量的增加,加载曲线向左偏移,说明材料的硬度增大;其次,随着炭黑含量的增加,初始卸载阶段斜率也增加,根据接触刚度理论的分析,可知材料的刚度 S 提升;另外,在实验的保载阶段(2s)中,随着炭黑含量的增加,压痕位移深度减少,普遍认为炭黑的加入提高了材料的局部抗蠕变性能。

图 6 为 CB/PP 复合材料的弹性模量曲线,从图中可以看出随着 CB 含量的增加,CB/PP 复合材料的弹性模量随之增加。对比来看,当 CB 含量达到 16%时比纯 PP 材料弹性模量涨幅达 51%。图 7 为 CB/PP 复合材料的硬度曲线,从图中可以看出材料硬度随 CB 含量增加而增大,曲线可以分为明显的三个阶段:第一阶段,当 CB 含量低于导电逾渗阈值(8%左右)时^[10],硬度稍有增加,但增幅不明显。其原因为较少的 CB 颗粒对基体所产生的强化作用不明显;第二阶段,当 CB 含量达到 10%时,硬度显著增加,表明复

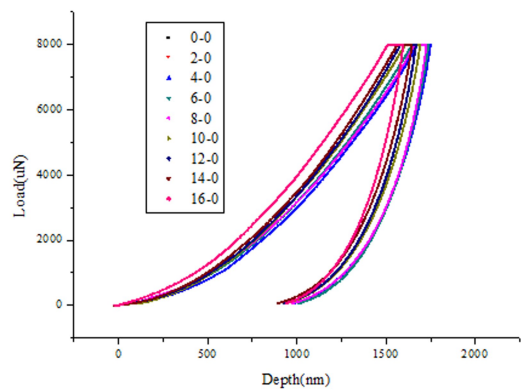


图 5 CB/PP 复合材料的载荷-位移曲线

Figure 5 Load-displacement curve for pure PP and different CB content

合材料中两相界面粘合性良好,强化效果明显;随着 CB 含量继续增加达到 10%以后,硬度趋于稳定并略有下降,其原因为 CB 颗粒较多时,在 PP 基体中容易发生团聚现象,出现应力集中点从而导致强度降低,表现出硬度值的回降。从图中也可以看出,当 CB 含量达到 12%~14%时比纯 PP 硬度提高了 21%左右。

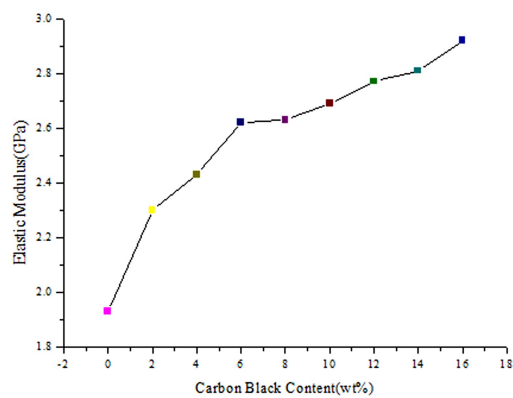


图 6 弹性模量与 CB 含量关系

Figure 6 Relationship between elastic modulus and CB content

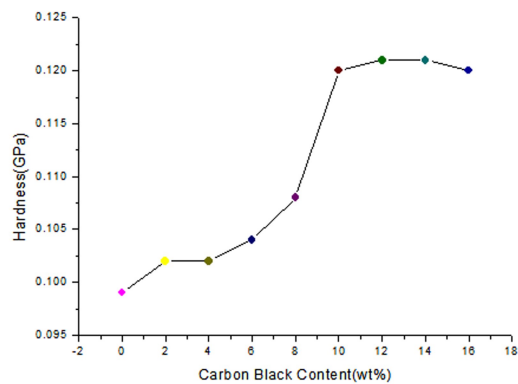


图 7 硬度与 CB 含量关系

Figure 7 Relationship between hardness and CB content

2.2 炭黑含量对 CB/PP 复合材料蠕变性能的影响

聚丙烯具有典型的粘弹性,表现出不同于刚性材料的行为-蠕变,在纳米压痕实验中,当载荷保持恒定时,压痕深度会继续增加。

2.2.1 蠕变应力指数 蠕变应力指数 n 主要反映的是材料的抗疲劳性能及使用寿命。其物理意义也在一定程度上反映了材料的凝聚态特征^[11]。

图 8 为在保载 60s 时材料的蠕变深度变化,从图中可以看出在同一保载时刻随着 CB 含量增加,压入深度减小,材料表现出抗蠕变性。图中以保载段每 5s 采集一个点用于数据分析,从图中可以看出前 30s 蠕变现象比较明显,随后蠕变现象趋于平缓,甚至时间足够长时蠕变深度不再增加。

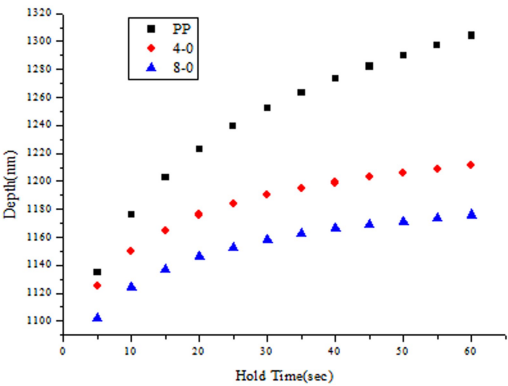


图 8 纯 PP 及不同含量下材料在 60 秒保载段的蠕变深度变化

Figure 8 Creep depth variation of pure PP and different contents in 60-second load-bearing section

图 9(a)、(b)、(c)分别为纯 PP、4-0、8-0 材料的标准蠕变方程拟合曲线,其中各点对应的 ϵ' 、 σ 通过公式(7)和(8)求出,利用 Originpro 8 软件经线性拟合得到纯 PP 的蠕变应力指数为 8.22,CB 含量 4%和 8%的蠕变应力指数为 19.13 和 24.06。由此可知,CB 的加入增大了 PP 基体的 n 值,即增大了材料的硬度和抗疲劳性能;另外,随着 CB 含量的增加, n 值也呈现上升趋势,这同前文测得的弹性模量规律相一致。

2.2.2 蠕变特征松弛时间 通过公式(10)求得三种材料各个保载时间点的蠕变柔量,分析如图 10 所示。

图 10 为保载时间内材料的蠕变柔量变化曲线。从图中可以看出,随保载时间的增加蠕变柔量增大,普遍认为其微观上材料的分子链活动性增加^[12]。但增大的趋势趋于平缓,因其和常规宏观的蠕变测量不同,纳米压痕实验由于压头尖端产生的局部蠕变,使其受到周围材料的刚性环境的限制而趋于停止。另外,从图中也可以看出,相同保载时间下纯 PP 材料的蠕变柔量明显大于 CB/PP 复合材料,表明 CB 与 PP 分子链的相互作用,降低了链段活动能力,材料表现出模量的提高,尺寸稳定性提高,与图 6、图 7 及应力指数相一致。在计算出各个时间点的蠕变柔量之后,代入公式(9)计算蠕变特征松弛时间,其中特殊值 $t=40s$ 时对应的蠕变柔量,其计算的蠕变特征松弛时间如表 2 所示。

表 2 各组分蠕变特征松弛时间计算表

Table 2 Calculation table of creep characteristics relaxation time of each component					
试样	Cg	Cr	C40	t(s)	τ_c
0-0	127	399	340	40	26.2
4-0	92	206	189	40	21
8-0	86	181	166	40	21.7

上表得到的纯 PP 及 CB/PP 复合材料的蠕变特征时间分别为 26.2、21、21.7,表明 CB 的加入有效限

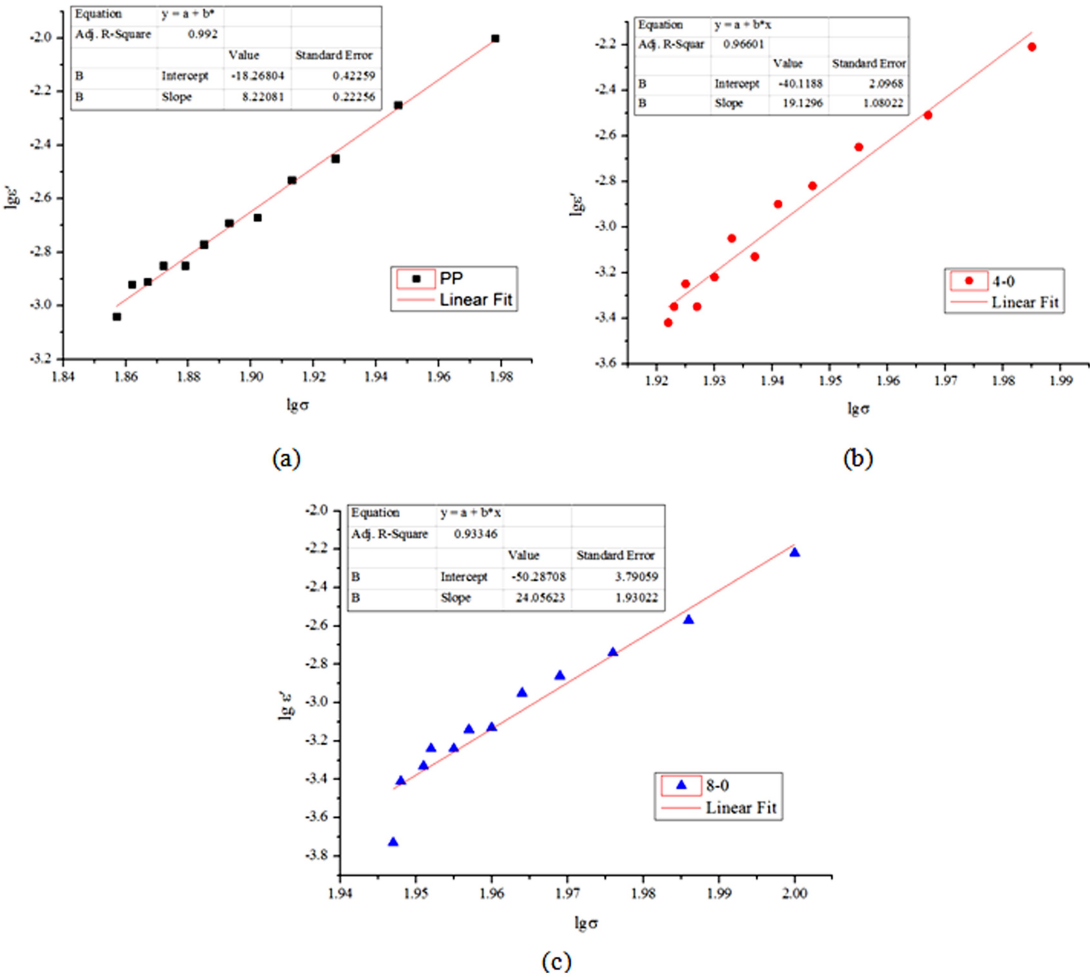


图 9 标准蠕变方程的线性拟合结果

Figure 9 Linear fit results of the standard creep equation

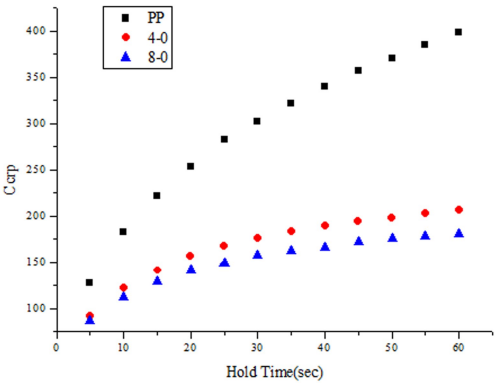


图 10 保载时间段蠕变柔量与时间的关系曲线

Figure 10 Curve of creep compliance versus time for the duration of the load

制了聚合物分子链的移动性,使其松弛时间变短。这一结果与前文三种试样蠕变深度变化规律,以及蠕变应力指数反映的情况相一致。通过纳米压痕实验得到的蠕变性能与传统蠕变实验研究进行对比,拓展

了纳米压痕的应用和对材料性能的研究。

3 结 论

(1)通过纳米压痕测试技术,分析了纯 PP 以及 CB/PP 复合材料的弹性模量及硬度,通过实验结果可知,随着 CB 含量的增加,材料的弹性模量及硬度增加,其中弹性模量增加明显,硬度增加具有明显的三阶段特征;

(2)通过实验测得纯 PP 及 CB/PP 复合材料的蠕变性能,并经计算得出材料的蠕变应力指数及蠕变特征松弛时间,实验及结果表明 CB 提高了 PP 基高聚物的硬度和抗疲劳性能,微观上对分子链移动起到约束作用。

参 考 文 献:

- [1] 郑净植,周兴平,解孝林. 复合材料学报,2013, 30(2): 18~23.
- [2] 高雪玉,杨庆生,刘志远,高雪娇. 复合材料学报, 2012,5: 209~214.
- [3] 张泰华. 微/纳米力学测试技术:仪器化压入的测试、分析、应用及其标准化. 北京:科学出版社,2013, 21~24.
- [4] Maxwell A S, Monclus M A, Jennett N M, Dean G. Polym Test, 2011, 30(4): 366~371.
- [5] Oliver W C, Pharr G M J. J Mater Res, 1992, 7(6): 1564~1583.
- [6] Pharr G M, Oliver W C, Brotzen F R. J Mater Res, 1992, 7(3): 613~617.
- [7] 武卫莉,黄贺. 高分子通报,2018, (9): 36~40.
- [8] Mayo M J, Nix W D. Acta Metall Sin, 1988, 36(8): 2183~2192.
- [9] 姜岸. 聚甲基丙烯酸甲酯/石墨烯纳米复合材料的纳米压痕研究及介电行为分析. 北京:北京化工大学, 2012.
- [10] 邵宇,蔡红雷,闫晓鑫,张弛,陈健康,张明华. 塑料工业, 2018, 46(12): 128~132+140.
- [11] Goodall R, Clyne T W. Acta Mater, 2006, 54(20): 5489~5499.
- [12] 何平笙. 新编高聚物的结构与性能. 北京:科学出版社,2009, 272~274.

Study on the Mechanical Properties of Carbon Black/Polypropylene Composites Based on Nanoindentation Technology

YAN Xiao-xin, CAI Hong-lei, ZHANG An-jiang, SHAO Yu, ZHANG Ming-hua^{*}, DU Jian-ke
(Faculty of Mechanical Engineering & Mechanics, Ningbo University, Ningbo 315000, China)

Abstract: Mechanical properties such as elastic modulus, hardness and creep behavior of CB/PP composites filled with carbon black were studied by nanoindentation. The results shows that due to the strengthening effect of carbon black particles on CB/PP composites, elastic modulus and hardness of the composite increased with the increase of CB content. The creep stress index and creep characteristic relaxation time of pure PP and CB/PP composites were obtained, the results show that the increased content of CB not only increases the creep stress index of the composite but also improves the hardness and fatigue resistance. At the same time, with the increasing of CB, the creep characteristic relaxation time of the composite decreases, which indicate that the CB particles effectively hinder the movement of the polymer molecular chain.

Key words: Nanoindentation; Elastic modulus; Hardness; Creep stress index; Creep characteristic relaxation time