

碳/酚醛结构材料的研究

闫联生 姚冬梅 杨学军

(陕西非金属材料工艺研究所 西安 710025)

文 摘 研制出的碳布增强硼酚醛材料力学性能优异,剪切强度高达 34.7 MPa,压缩强度达 270 MPa,比一般碳/钡酚醛材料提高 30%~70%;接近柔性接头非金属增强件碳/环氧材料水平,达到柔性接头非金属增强件材料的指标要求,有望替代现有碳/环氧材料。由于抗烧蚀性能优于碳/环氧材料,使非金属增强件热防护能力提高。

关键词 结构材料,增强件,碳/酚醛材料

Research on Carbon-Phenolic Structural Materials

Yan Liansheng Yao Dongmei Yang Xuejun

(Shaanxi Institute of Non-metallic Material and Technology Xi an 710025)

Abstract Carbon-phenolic materials have been applied in nozzle ablative components, since they offer low cost and good thermal resistant properties. In this paper, carbon-phenolic structural materials are developed. The results show that mechanical properties of the developed carbon cloths reinforced boron-phenolic materials (C/FB) are higher by 30%~70% than that of carbon cloths reinforced barium-phenolic materials with shear strength of 34.7 MPa and compress strength of 270 MPa. The mechanical properties of C/FB materials are close to that of carbon-epoxy materials and meet the mechanical property requirements of flexseal joint shim. The C/FB materials have potential applications as a alternative for the carbon epoxy materials now used as flexseal joint shim because of the high thermal and ablation resistance of the C/FB materials.

Key words Structural materials, Shim, Carbon-phenolic materials

1 引言

酚醛复合材料成本低廉、防热耐烧蚀性能优良,通常作为功能烧蚀材料,广泛应用于火箭和导弹的端头、发动机喷管等防热部位^[1,2],但由于酚醛复合材料的力学性能较低,使其在结构材料领域的应用受到限制。环氧复合材料是应用最早的结构材料,因其性能优异,长期以来一直用作发动机壳体和助推器蒙皮等飞行器的结构材料,但环氧复合材料耐热性低(长期使用温度在 150 左右),为避免飞行器在高速飞行条件下由于气动加热而失强,需要采

用外绝热层,从而增加了消极质量。因此国内外研制开发出高耐热性的聚酰亚胺树脂,其中最为普遍的是双马来酰亚胺树脂(BMI),长期使用温度高于 200,已在航空领域得到一定应用。目前存在的主要问题是工艺性差、固化温度高。近年来,随着发动机性能要求不断提高和高性能酚醛树脂的发展,酚醛复合材料的力学性能有较大提高,碳/酚醛材料已逐渐代替碳/环氧材料在结构方面得到应用,如用作火箭发动机助推器蒙皮^[3]和固体火箭柔性接头增强件^[4]。本文制备了一种高性能碳/酚醛复合材料,并

收稿日期:2000-03-13

闫联生,1968年出生,硕士,主要从事复合材料应用研究工作

探讨了其在结构材料上的应用。

2 实验

2.1 原材料

PAN 基碳布;酚醛树脂(氨酚醛、钡酚醛、硼酚醛)。

2.2 仪器

WD-1 型电子万能材料试验机(日本岛津);PE-7 系列热分析仪(DSC 和 TGA,美国 PE 公司);氧-乙炔烧蚀试验装置。

2.3 实验过程

2.3.1 材料制备

实验采用 PAN 基碳布,固体树脂粉碎,加 50% 乙醇溶解,配制成胶液。浸渍碳布,晾干后裁片(200 mm × 200 mm),铺层模压。

2.3.2 性能表征

将树脂固化后,采用热重分析法(TGA)测试固化物 900 的残碳率、热分解温度。热重分析的气氛为 N₂,升温速率为 10 /min。

采用短梁剪切试验测试材料的剪切强度,试样尺寸为 18 mm × 6 mm × 3 mm。压缩强度测试按国标 GB1448-83 进行,试样尺寸为 10 mm × 10 mm × 20 mm。拉伸强度测试按国标 GB1447-83 进行。采用氧-乙炔烧蚀试验测试材料的烧蚀率,喷嘴直径 2 mm,烧蚀距离 10 mm,试样尺寸为 30 mm × 10 mm。

3 结果与讨论

3.1 影响碳/酚醛材料性能的因素

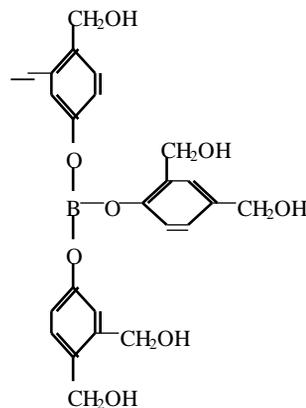
3.1.1 酚醛树脂种类

不同种类酚醛树脂的性能不同,三种酚醛树脂的耐热性能表征结果见表 1。采用硼酸作催化剂,在酸性条件下合成的硼酚醛的耐热性最高。

表 1 酚醛树脂固化的耐热性对比

材料	900 残碳率/ %	分解峰温度/
钡酚醛	55	594
氨酚醛	58	613
硼酚醛	71	625

三种酚醛树脂的耐热性差异是由于其分子结构决定的。硼酚醛树脂的分子结构中引入了硼元素,酚羟基的氢原子被硼原子取代,树脂的残碳率和耐热性提高,其硼酚醛树脂的分子结构如下:



三种碳布增强酚醛复合材料的剪切性能见表 2。碳/硼酚醛材料的剪切强度最高,表明硼酚醛与碳布的粘接性能优良,复合材料的力学性能优异。这是由于硼酚醛树脂分子结构中引进了柔性较大的 B-O 键(如上述结构),树脂基体韧性高^[5],使得其增强复合材料的机械强度高。

表 2 1K 碳布增强酚醛复合材料的剪切强度

编号	phenolic composites			MPa
	碳/硼酚醛	碳/氨酚醛	碳/钡酚醛	
1	36.8	23.5	21.0	
2	32.5	26.8	18.3	
3	33.7	25.0	19.2	
4	35.8	26.3	17.9	
5	34.3	24.8	22.1	
X	34.6	25.3	19.7	
C _v / %	4.9	5.2	9.1	

通过以上分析,我们选硼酚醛作为制备柔性接头复合材料增强件的基体树脂。

3.1.2 硼酚醛树脂固化制度

根据 DSC 分析及拉丝实验得到硼酚醛树脂的固化制度如图 1。

固化压力对碳/硼酚醛材料的性能影响较大,不同压力固化的 1K 碳/硼酚醛材料性能如表 3。固化压力较低(1 MPa)时,复合材料剪切强度较低,仅 22.4 MPa。固化压力在 3 MPa ~ 5 MPa 之间,复合材料的力学性能较好,剪切强度在 30 MPa 以上,拉伸强度在 400 MPa 以上。固化压力为 5 MPa 时,力学性能最高,剪切强度达 34.3 MPa,拉伸强度达到 412.2 MPa。但固化压力过大时,加压时机不好控制,容易产生过度流胶,致使复合材料中含胶量低,

导致力学性能降低,因此固化压力为 5 MPa 时,材料力学性能最佳。

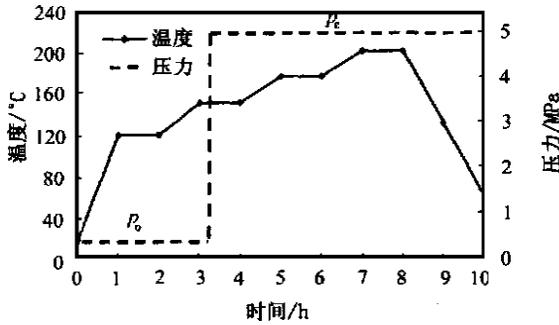


图 1 碳/硼酚醛材料模压固化制度

Fig. 1 Curing process of carbon boron-phenolic composite
 P_0 为接触压力; P_1 为固化压力。

表 3 固化压力与硼酚醛复合材料力学性能的关系
 Tab. 3 Strength of boron-phenolic matrix composite vs curing pressure

固化压力/MPa	剪切强度/MPa	拉伸强度/MPa
1	22.4	388.8
3	31.0	403.2
4	33.0	410.4
5	34.3	412.2
7	27.2	397.4

不同时机加压制备的 1K 碳布硼酚醛复合材料的力学性能如表 4。加压过早或过晚,都不利于改善复合材料性能。140 保温 1 h 和 150 保温 0.5 h 加压所得到的复合材料力学性能较好,剪切强度在 33.0 MPa 以上。

表 4 加压时机与碳硼酚醛材料性能的关系

Tab. 4 Properties of carbon boron-phenolic composites vs curing pressure

加压时机	剪切强度/MPa
130 ×1 h	29.2
140 ×0.5 h	31.3
140 ×1 h	35.3
150 ×0.5 h	33.0
150 ×1 h	25.3

3.2 碳/硼酚醛复合材料的性能

宇航材料工艺 2000 年 第 6 期

采用优化的工艺制备的 1K 平纹碳布增强硼酚醛树脂的力学性能见表 5。从表 5 可以看出,这种碳/硼酚醛复合材料的力学性能达到目前所用的碳/环氧复合材料的性能,满足柔性接头复合材料增强件材料的力学性能要求。

此外,由于硼酚醛树脂分子引入硼元素,酚羟基的氢原子被硼原子取代,树脂的残碳率和耐热性提高(表 1),耐热性明显优于环氧树脂和一般的酚醛树脂,因此这种材料的耐热性和抗烧蚀性能比碳/环氧材料有较大的提高。复合材料的烧蚀性能如表 5 所示。

表 5 1K 平纹碳布增强复合材料的性能

Tab. 5 Properties of 1K carbon plain weave reinforced composites

材料	剪切强度 /MPa	拉伸强度 /MPa	压缩强度 ()/MPa	氧—乙炔*	
				线烧蚀率 /mm s ⁻¹	质量烧蚀率/g s ⁻¹
碳/硼酚醛	34.7	410	277	0.029	0.033
碳/钡酚醛	19.7	350	174	0.036	0.043
碳/环氧	35.0	397	268	-	-

* 气压: 氧气为 0.4 MPa, 乙炔为 0.095 MPa; 流量: 氧气为 0.42 L³/s, 乙炔为 0.031 L³/s。

4 应用

固体火箭发动机采用柔性喷管作全轴摆动实现推力向量控制,已在国内外得到普遍应用。如美国研制的海神、三叉戟、MX 等导弹的固体发动机都采用这种途径实现推力向量控制。柔性接头是火箭发动机和可动喷管之间的一种非刚性承压密封连接件,它是由环形的橡胶弹性件和金属或复合材料刚性增强件交替迭制而成的。柔性接头工作时,弹性件的一个重要特性是体积压缩模量要比剪切模量大 15 000 倍左右,保证柔性接头在大的轴向压缩载荷下轴向变形小,而在小的外加力矩作用下剪切变形大。增强件使柔性接头具有刚度,以经受发动机压力的作用以及由发动机压力造成的轴向载荷,并约束柔性接头作定向的摆动,防止象全弹性体圆柱体在受作动筒载荷时发生侧向变形。柔性接头增强件都是用金属或复合材料制成的。

相比于金属增强件,复合材料增强件具有质量轻、耐热性能好等优点。通常金属增强件柔性接头

在外面(接触燃气)有一个波纹管状的防热套,对柔性接头进行热防护,防止高温燃气侵害柔性接头。复合材料柔性接头增强件的耐热性比金属有所提高,可将增强件向外延伸,构成热屏障以减小弹性件层间空腔内的加热,保护柔性接头不受高温燃气的侵害。这就要求增强件有较高的耐热性和抗烧蚀性能,不致被燃气冲蚀掉,起到防热栅的作用。酚醛树脂的耐热性和抗烧蚀性能优于环氧树脂,而成为理想的候选材料,但由于玻璃布增强酚醛复合材料的结构强度较低而很少被采用。

本研究制备的高性能碳/酚醛复合材料,其力学性能已达到柔性接头增强件的性能要求[剪切强度 25 MPa,拉伸强度() 350 MPa,压缩强度() 220 MPa],可用作柔性接头增强件。这样不仅可满足柔性接头的强度和刚度要求,而且耐热性和抗烧蚀性能提高。

5 结论

制备了一种高性能碳/硼酚醛复合材料,具有力学性能优异,剪切强度高 34.7 MPa,拉伸强度和

压缩强度分别达到 410 MPa 和 270 MPa。硼酚醛分子结构中引进了柔性较大的 B-O 键,树脂基体韧性高,是复合材料力学性能相比一般的碳/酚醛材料高的主要原因。

这种高性能碳/酚醛复合材料的机械性能已达到柔性接头增强件的性能要求,可作为柔性接头增强件材料。这样不仅可满足柔性接头的强度和刚度要求,同时具有高耐热性和抗烧蚀性能及工艺简单等特点。

参考文献

- 1 Canfield A, Clinton R G. Improved ablative materials for the ASRM nozzle. In: AIAA/SAE/ASME/ASEE 28th joint propulsion conf. and exhibit, Nashville, 1992:3 057
- 2 胡连成. 前苏联轻质防热材料和碳/酚醛. 宇航材料工艺, 1992; (3):56
- 3 亢雅君. 新型酚醛复合材料及工艺进展. 玻璃钢/复合材料, 1996; (2):43
- 4 Zaldivar R J, Rellick G S. J. SAMPE, 1991; 27(5):29
- 5 殷荣忠. 酚醛树脂及其应用. 化学工业出版社, 1990:204

欢迎订阅《宇航材料工艺》

《宇航材料工艺》(双月刊)创刊于 1971 年,是经国家科委和国家新闻出版署批准出版的国家级技术类期刊,中国科技论文统计用刊,中国中文核心期刊,已被《IAA》、《CA》、《METADEx》、《中国导弹与航天文摘》、《中国期刊网》、万方数据资源系统(ChinaInfo)数字化期刊群、《中国学术期刊(光盘版)》、《中国学术期刊综合评价数据库》、《中国科学引文数据库》等多种文摘和数据库收录。

《宇航材料工艺》主要报道我国材料及工艺的科技进展、科研成果和工程实践,内容丰富,信息量大。除大量刊登学术类技术论文、研究报告、综述和专论外,还刊登新材料、新工艺、新产品及技术改造、技术革新、生产经验、国外科技、科技见闻、成果简介及会议信息等。

刊号 ISSN1007-2330
CN11-1824/V

国内订价:60 元/年
国外订价:120 美元/年

特别启事

从 2001 年 1 月 1 日起,信汇帐号更改为:

外埠信汇至北京市工行东高地分理处 703 所,帐号 0006509008800374;

本市信汇至北京市工行方庄支行东高地分理处 703 所,帐号 0006509008800374;

邮汇(100076)北京 9200 信箱 73 分箱《宇航材料工艺》编辑部。

未收到订单的读者可来函索取,联系电话:(010)68383269,联系人:任涛