

纤维增强树脂基隔热复合材料研究

王晓洁¹ 梁国正¹ 张炜² 谢群炜² 惠雪梅²

(1 西北工业大学化学工程系,西安 710072)

(2 西安航天复合材料研究所,西安 710025)

文 摘 探索了以纤维增强耐高温树脂基体作为发动机壳体用隔热-结构一体化复合材料的方法。在热传导机理分析的基础上,考核了高强玻璃纤维/HT-1、高强玻璃纤维/HT-2复合材料的热性能及工艺性。结果表明,纤维增强树脂基复合材料作为隔热-结构层的方法是可行的,能满足室温至500℃范围的短时隔热性能,并与碳纤维本体材料具有良好的粘接性。

关键词 纤维,隔热,复合材料,发动机壳体

Study on Heat Insulation Composites of Fiber Reinforced Resin

Wang Xiaojie¹ Liang Guozheng¹ Zhang Wei² Xie Qunwei² Hui Xuemei²

(1 Department of Chemical Engineering, Northwestem Polytechnical University, Xi'an 710072)

(2 Xi'an Aerospace Composites Research Institute, Xi'an 710025)

Abstract The methods are explored used for reinforcing thermal-resistant resin matrix composite as motor case with integration of heat insulation and structure. Based on the theory of heat conduction, two thermal-resistant matrixes of HT-1, HT-2 are examined. The heat insulation properties of high strength glass fiber/HT-1 and high strength glass fiber/HT-2 composite are measured. The results show the feasibility of fiber reinforced resin matrix composite as the layer of heat insulation-structure. The composite meets the demand of heat insulation from room temperature to 500℃ and has good adhesion with carbon fiber composite.

Key words Fiber, Heat insulation, Composites, Motor case

1 前言

导弹及航天器在发射、高速飞行或再入大气层过程中,必须克服气动加热、粒子侵蚀和气动冲刷对飞行器的影响^[1~2],导弹发动机特别是复合材料发动机壳体在飞行过程中,由于受到气动加热的影响,壳体表面温度升高,引起强度、刚度等力学性能下降,进而影响壳体的可靠性,故外层热防护材料对于飞行器的可靠性起着极为重要的作用,应既能保护发动机壳体材料免受高温高速气流冲刷,同时在一定时间内阻止热量向内部传递。热防护材料兼具耐

高温、隔热综合作用,是伴随航空航天技术的发展而发展起来的一类重要热防护材料^[3]。

复合材料发动机壳体外表面涂层隔热方式是目前国内外导弹普遍使用,工艺实施方便的一种保护措施^[4~8],它具有密度低、隔热性能好等特点,多采用喷涂工艺实施,但存在诸多缺点,如涂层厚度难以控制,隔热效果难以保证,喷涂实施中多使用甲苯等有毒溶剂,对操作者危害较大;另外,喷涂一般在壳体缠绕固化后进行,工序增多,劳动强度加大。美国“阿波罗”飞船外隔热材料采用石英纤维(加酚醛小

收稿日期:2005-02-28;修回日期:2005-05-13

作者简介:王晓洁,1970年出生,高级工程师,主要从事聚合物基复合材料的研制

球)浸渍酚醛环氧树脂构成(AVCO5026-39),美国雷锡恩导弹系统公司(RMSC)提出导弹壳体-散热一体化技术,内层为承力材料,外层为隔热纤维缠绕成型,外层材料在隔热、隔热的同时具有一定的承力作用^[9]。本文初步探索了在碳纤维/环氧复合材料发动机壳体中,采用纤维增强耐高温树脂基体缠绕成型外隔热技术的可行性,并考核了该材料在环境温度500时的隔热及粘接性能。

2 材料优化

树脂基复合材料在低于200时耐、隔热功能由有机结构承担,而温度高于400后有机物随温度升高而逐步分解,残留物有一定的粘接力,将纤维粘接为一个整体,使结构仍具有物理性能和防护性能^[10]。本文采用耐热树脂基体与增强纤维复合,组成具有隔热-承力等功能的复合材料。

玻璃纤维具有较好的耐高温性能^[11],其软化温度为550~850,在200~250强度变化不大,在高温不燃烧。高硅氧纤维及石英纤维的使用温度可达1000,短时(30s)可达2000甚至更高,但价格昂贵,工艺性差,不适于缠绕成型;高强玻璃纤维SiO₂质量分数在93%以上,力学性能较好,价格适中,工艺性较好。因此本文采用高强玻璃纤维进行了研究。

3 实验

3.1 原材料

HT-1基体:环氧改性乙烯基树脂,固化剂,促进剂,兰州瑞玛化机有限公司;HT-2基体:改性双马来酰亚胺-环氧树脂,西北工业大学;高强玻璃纤维:拉伸强度3.2GPa,拉伸模量87GPa,密度为2.48g/cm³,南京玻璃纤维研究设计院。

3.2 设备

马弗炉,TC-3000H型日产三常数测定仪,红外测温仪,国产CMT7104型微机电子万能拉伸试验机,TGA-7型美国Perking-Elmer热分析仪。

3.3 性能测试

按GJB1201.1—91《固体材料高温热扩散率试验方法——激光脉冲法》测试复合材料热导率;按GB1461—81测试NOL环剪切强度;隔热性能测试方法,将复合材料板紧贴在厚约8mm中间打有10mm孔洞的石棉板上,复合材料板另一面正对在马弗炉口,采用红外测温仪通过孔洞直接测试复合材料宇航材料工艺2006年第3期

料板背面温度。

4 结果与讨论

4.1 热稳定性

复合材料的热稳定性一般是通过热重法考核^[12]。图1是高强玻璃纤维/HT-1、高强玻璃纤维/HT-2二体系在室温至1000下的热失重曲线。

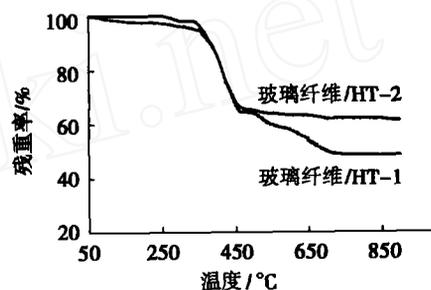


图1 两体系热失重曲线

Fig 1 Weight residue curves of two kinds of system

由图1可见,HT-1体系在350以前质量变化不大,350~450质量减少较多,450~700有一突变,700~900质量变化平缓,最终质量保留率为48.5%;HT-2体系在350~450质量减少较多,450~900曲线比较平直,质量保留率为61%。复合材料在较低温度时质量变化较大,正是由于有机物质的分解,挥发散热,使材料具有良好的隔热性;在较高温度时,有一定质量保存率,保证结构的完整性,在瞬时500下具有良好的隔热性及结构强度。

4.2 隔热性能

对于绝大多数固体材料有:

$$K_s = K_{s_0} (1 + \alpha \cdot t) \quad (1)$$

式中, K_s 为固体材料在温度为 t 的热导率; K_{s_0} 为固体在0的热导率, α 为温度系数,对于非金属材料 $\alpha > 0$,对于金属材料 $\alpha < 0$,由此可见,固体材料热导率随温度升高而增大,这与表1中实验数据相吻合。材料的隔热性以隔热性能参数A表征:

$$A = \frac{\rho}{C_p} \quad (2)$$

式中, ρ 为密度, K_s 为热导率, C_p 为比热容。表1是两体系热性能数据,并将其与高硅氧/酚醛进行比较。

由表1可见,以HT-1、HT-2为基体的两种复合材料热性能接近,室温时比热容与高硅氧/酚醛体系接近,而热导率远低于后者,两体系隔热性能明显

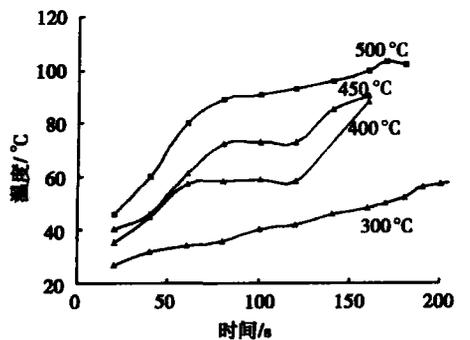
优于高硅氧 酚醛体系。

表 1 隔热复合材料热性能

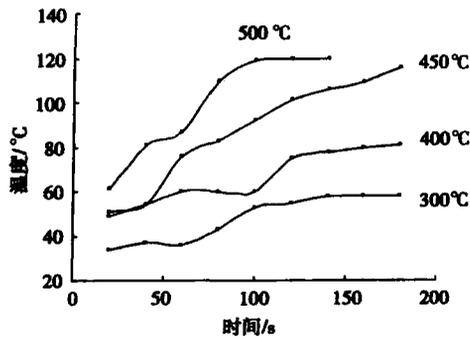
Tab 1 Heat insulation properties of composites

体系	$t/$	$/$	$C_p/$	$/$	$/$	$A/10^{-3}$
	$g \cdot cm^{-3}$	$J \cdot (g \cdot K)^{-1}$	$cm^2 \cdot s^{-1}$	$W \cdot (m \cdot K)^{-1}$	$g^2 \cdot (cm^4 \cdot s)^{-1}$	
HT - 1	20	1.70	0.916	1610	0.228	4.23
	100	1.70	1.181	1380	0.253	-
	150	1.70	1.635	1160	0.294	-
HT - 2	20	1.71	0.953	1480	0.231	4.14
	100	1.71	1.210	1330	0.263	-
	150	1.71	1.603	1130	0.296	-
高硅氧 / 酚醛 ^[11]	1.65	1.0	-	0.54	-	8.91

图 2 是玻璃纤维 /HT - 1 和玻璃纤维 /HT - 2 在不同温度时的背壁温度随时间的变化曲线。试样厚度均为 1.0 mm。



(a) 玻璃纤维 /HT - 1



(b) 玻璃纤维 /HT - 2

图 2 玻璃纤维 /HT - 1、玻璃纤维 /HT - 2 背壁温度曲线

Fig 2 Temperature versus time of back wall of glass /HT - 1 and glass /HT - 2 composites

目前绝大多数复合材料发动机壳体是以环氧树脂为基体,环氧树脂体系一般最高使用温度为 150 ,温度过高会影响力学性能,造成复合材料失强。由图 2(a)可见,玻璃纤维 /HT - 1 隔热材料在四个不同温度点背壁温度均低于 100 ,随着环境温度升高,背壁温度依次上升。500 /180 s 背壁温度为 102 。300 及 400 试验后,材料颜色及表面状态没有任何变化。450 时材料略有发焦、表面平整、内部有少许白斑,可能是受热后树脂基体与纤维传热不均匀引起分层。500 时材料呈现焦黄色,表面平整。图 2(b)表明玻璃纤维 /HT - 2 材料也具有良好的隔热性。500 /100 s 后背壁温度为 120 ,450 /180 s 后背壁温度为 116 。300 及 400 试验后,材料表面略呈焦黄色。两种隔热材料试验后发现,紧贴石棉板的一面颜色及表面状态无任何变化。

4.3 粘接性能

为了考核纤维与树脂基体的粘接性能,设计了混杂 NOL 环层间剪切强度试验。NOL 环内层为碳纤维 /环氧体系,外层分别为玻璃纤维 /HT - 1 和玻璃纤维 /HT - 2 体系,缠绕结束后一同固化成型,测试数据见表 2。

表 2 NOL 环剪切强度

Tab 2 Shear strength of NOL rings

试样	剪切强度 /MPa	
	HT - 1	HT - 2
1	66.0	56.1
2	66.3	55.9
3	70.1	56.3
4	66.1	61.4
5	72.5	58.5
X	68.2	57.6
S	2.96	2.35
$C_v / \%$	4.3	4.1

由表 2 可见,HT - 1 体系强度高于 HT - 2 体系,这是由于 HT - 1 基体黏度较低,与玻璃纤维浸渍性较好。由 NOL 环试验后可以看出,破坏发生在碳纤维层,说明玻璃纤维混杂复合材料与碳纤维 /环氧体系间的粘接强度高于碳纤维 /环氧体系本体的剪切强度。

4.4 工艺性能

HT-1为乙烯基树脂,室温固化,与固化剂、促进剂配合使用,黏度较低,约为 $1\text{ mPa}\cdot\text{s}$; HT-2为改性双马来酰亚胺-环氧共混体系,黏度较高,但在50 s时黏度约为 $0.15\text{ Pa}\cdot\text{s}$,能够满足湿法缠绕要求,两种体系使用期均较长,与玻璃纤维的浸润性较好。

5 结论

(1)在室温至 $500\text{ }^\circ\text{C}$,对于复合材料发动机壳体采用纤维缠绕型隔热材料来进行短时间热防护是一种可行的方法,能实现材料的结构-隔热一体化。

(2)所研制的玻璃纤维/HT-1及玻璃纤维/HT-2隔热复合材料在室温至 $500\text{ }^\circ\text{C}$ 具有良好的隔热性,在试验过程中,材料结构形态未发生破坏,二体系与碳纤维/环氧层间粘接强度均高于碳纤维/环氧本体的。

(3)所研制的隔热材料密度约为 1.7 g/cm^3 ,较低密度涂层材料(1.0 g/cm^3)增大很多,因此采用纤维型隔热复合材料应在强度、密度、隔热性能间寻找一个平衡点,充分发挥其高强度、高效隔热性及良好工艺性能的特点。

参考文献

1 黄志澄等. 航空空气动力学. 北京: 宇航出版社,

1994: 156~159

2 吕国鑫等. 飞航导弹气动设计. 北京: 宇航出版社, 1989: 130~132

3 刘梦威等. 高温树脂基复合材料在超声速导弹弹体上的应用. 宇航材料工艺, 2002; 32(5): 15~19

4 易法军. 防热复合材料的烧蚀机理与模型. 固体火箭技术, 2000; 23(3): 48~56

5 赵英民. 高效防热隔热涂层应用研究. 宇航材料工艺, 2001; 31(3): 42~44

6 张霞. 隔热材料性能的影响因素. 材料开发与应用, 1994; 9(2): 7~10

7 马淑雅. 室温固化 RT- 防热涂层及其应用. 航天制造技术, 2002; 23(4): 22~25

8 贾志刚. 树脂基复合材料隔热涂层的研究进展. 材料保护, 2002; 35(2): 7~8

9 Andrew Facciano. High-Temperature organic composite applications for supersonic missile airframes. SAMPE Journal 2000; 36(1): 56~60

10 姜贵庆. TYC-1涂层材料热防护性能预测. 宇航材料工艺, 2002; 32(1): 42~45

11 于翹等. 材料工艺. 北京: 宇航出版社, 1998: 1~5

12 焦剑等. 高聚物结构、性能与测试. 北京: 化学工业出版社, 2003: 120~122

(编辑 吴坚)

(上接第 13 页)

24 司玉锋等. 稀土 Y对 Ti-23Al-25Nb合金显微组织的影响. 航空材料学报, 2006; 26(1): 6~10

25 全旭等. 热处理工艺对 Ti-24Al-15Nb-1Mo合金环状件拉伸性能的影响. 金属学报, 1999; 35(增刊): 299~302

26 卢斌等. 热处理工艺对 Ti-24Al-17Nb-0.5Mo合金显微组织和室温拉伸性能的影响. 金属学报, 2002; 38(增刊): 441~443

27 刘剑虹等. 热处理对 Ti-22Al-27Nb合金热疲劳断裂行为的影响. 金属热处理, 2003; 28(5): 21~23

28 吴波等. Ti₂AlNb基合金的 ISM熔炼研究. 宇航材料工艺, 2002; 32: 47~50

29 司玉锋等. Ti-22Al-25Nb合金 ISM熔炼过程中的成分控制. 铸造技术, 2004; 11(25): 834~836

(编辑 李洪泉)