

C/C复合材料喉衬缺陷修复用胶黏剂的研究

刘毅佳¹ 刘红林² 崔红² 郑亚萍¹

(1 西北工业大学化工系,西安 710072)

(2 西安航天复合材料研究所,西安 710025)

文 摘 针对 C/C复合材料喉衬在制造过程中出现的工艺缺陷,如掉渣、表面裂纹等,拟用胶黏剂进行修补。本文采用的修复胶体系配方组成为“酚醛树脂 + 纳米 SiO_2 粉 + 石墨粉 + ZrO_2 粉 + 短切碳纤维”,按正交设计法做配方实验。以胶黏剂对石墨材料的粘接强度和胶黏剂本体的线烧蚀率为依据,经配方优化和验证实验确定最佳组分配比。其对石墨材料的粘接强度达到 11.6 MPa,胶黏剂本体线烧蚀率 0.058 mm/s,质量烧蚀率 0.073 2 g/s。对人工模拟缺陷的 C/C复合材料试样做粘接修复实验,结果表明,采用该修复胶体系粘接修复,并进行适当的致密化处理,能起到较好的修复作用,可满足真实构件的指标要求。

关键词 C/C复合材料喉衬,缺陷修复,胶黏剂,正交实验设计法

Research on Adhesive for Remedying Defects of C/C Composite Throat Insert

Liu Yijia¹ Liu Honglin² Cui Hong² Zheng Yaping¹

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

(2 Xi'an Aerospace Composite Materials Institute, Xi'an 710025)

Abstract Carbon/Carbon composite throat insert can cause some processing defects during fabrication, as drop bits, apparent cracks and so on. The adhesive is used to remedy them. In this paper, the adhesive is composed of phenolic resin, nano- SiO_2 powder, graphite powder, ZrO_2 powder and chopped carbon fiber, and formulas are designed by orthogonal method. On the base of the bonded strength to graphite and line-erosion rate of adhesive, the best mole ration is defined through optimized formula and verified test. The bonded strength to graphite of the optimum formula is up to 11.6 MPa, the line-erosion rate is up to 0.058 mm/s, the mass-erosion rate is up to 0.0732 g/s. In simulation test, the C/C composite with artificial defects is bonded and remedied. The results show that the adhesive is very effective and satisfy index of real component.

Key words C/C composite throat insert component, Defects remedying, Adhesive, Orthogonal design method

1 引言

固体火箭发动机的喷管位于燃烧室的尾部,是发动机的能量转换装置^[1]。喉衬位于喷管喉部,其作用为限制因烧蚀而造成喉部面积增大,继而推力下降。在发动机点火瞬间,喉衬从常温以大于 2 000 /s 速度骤然升温,产生极大的温度梯度和热应力,易使喉

衬出现裂纹或碎裂。高性能发动机机中含金属粉末(如铝粉)的高能推进剂燃烧时,3 000 左右高速燃气流携带固体颗粒或 Al_2O_3 粒子剧烈冲刷喉衬,如果喉衬在工作时烧蚀严重,则很难保持稳定的气动外形甚至碎裂,从而将直接影响发动机的推力和效率,甚至失去工作能力^[2]。

收稿日期:2004-11-30;修回日期:2005-02-22

作者简介:刘毅佳,1972年出生,工程师,主要从事 C/C复合材料的研究

C/C复合材料喉衬耐烧蚀、线膨胀系数小、密度低,而强度高、抗热震性能较好,因此被普遍认为是目前用作喉衬的最佳材料^[3]。在发动机喉衬构件的制造过程中,有时不可避免地出现一些工艺缺陷,如部分掉渣、表面裂纹等,为了不耽误生产研制进度,必须进行一定程度的修补,从而提高其使用质量和可靠性,促进复合材料构件的进一步发展和应用。

针对 C/C复合材料喉衬构件在制造过程中出现的缺陷,采用正交实验法进行配方设计及性能测试,确定修复胶体系,并对试件的断面形貌做 SEM 分析,探讨粘接界面微观结构对性能的影响。

2 实验

2.1 原材料

酚醛树脂(PF):固体含量 50%,游离酚 15%;石墨粉:平均粒径 40 μm;纳米 SiO₂粉:平均粒径 20 nm;ZrO₂块体:与酒精混合球磨、烘干,过筛,平均粒径 20 nm;短切碳纤维:密度 1.76 g/cm³,平均长度 3~6 mm;高强石墨:密度约 1.7 g/cm³;毡基 C/C复合材料:密度约 1.85 g/cm³。

2.2 设备及仪器

电动搅拌机:D90型;烘箱:101-4A型,最高工作温度 300,灵敏度 ±1;液压机:Y/7071-100A型,公称压力 100 kN;JSM-6460LV型扫描电子显微镜。

2.3 试件制作及测试

2.3.1 修复胶黏剂组分选择及正交法配方设计

有机树脂炭化后形成无定形碳,可实现高温粘接修复^[4]。PF具有较高的热变形温度,且残碳值较高,可达 60%以上。但由于 PF性脆,很少单独作为黏接剂使用^[5]。为提高其耐热性,并有效抑制高温处理后的体积收缩,向黏接剂中添加填料,如纳米 SiO₂粉、石墨粉及 ZrO₂粉。利用纳米 SiO₂粉的纳米效应,有助于提高黏接剂各组分间的相互作用力,提高胶层的强度^[6]。添加石墨粉可降低复合材料的净炭化收缩约 50%,在这种条件下,炭化时树脂仍发生收缩,不过是与石墨粉作用,减少了纤维-基体间的作用力。ZrO₂粉可起到一定的增韧增强作用。考虑到粘接修复体系要和被粘材料(C/C复合材料)的组成相一致,在体系配方实验中添加一定量的短切碳纤维。故修复体系的组成为“PF+纳米 SiO₂粉+石墨粉+ZrO₂粉+短切碳纤维”。在此基础上,做 L₉(3⁴)正交实验,配方设计见表 1。

表 1 L₉(3⁴)正交实验配方设计表

Tab 1 Formulas of orthogonal design method
%(质量分数)

试样	因素 A 纳米 SiO ₂ 粉	因素 B 石墨粉	因素 C ZrO ₂ 粉	因素 D 短切碳纤维
1 [#]	0	1	0	4
2 [#]	0	3	1	5
3 [#]	0	5	2	10
4 [#]	1	1	1	10
5 [#]	1	3	2	4
6 [#]	1	5	0	5
7 [#]	2	1	2	5
8 [#]	2	3	0	10
9 [#]	2	5	1	4

2.3.2 粘接实验及性能测试

将高强石墨材料制成试件,尺寸分别为 15 mm ×35 mm ×7 mm和 15 mm ×20 mm ×7 mm。胶料搅拌均匀后,自然晾干或于烘箱中 80 烘干,至室温下不粘手方可。按 GB1450.1—83进行性能测试。

2.3.3 烧蚀实验及性能测试

胶料搅拌均匀后,晾干或于烘箱中 80 烘干,至不粘手。压制烧蚀试样,尺寸为 29.7 mm ×10 mm,按 GJB 323A—96做氧乙炔烧蚀实验。

3 结果和讨论

3.1 性能测试与结果分析

性能测试结果列于表 2。

表 2 性能测试结果

Tab 2 Results of properties test

编号	粘接强度 /MPa	线烧蚀率 /mm·s ⁻¹	质量烧蚀率 /g·s ⁻¹
1 [#]	6.43	0.049	0.0745
2 [#]	5.27	0.103	0.0823
3 [#]	11.12	0.095	0.0839
4 [#]	1.59	0.133	0.0781
5 [#]	5.89	0.087	0.0766
6 [#]	9.69	0.098	0.0876
7 [#]	9.61	0.059	0.0739
8 [#]	6.09	0.061	0.0857
9 [#]	8.46	0.099	0.0819

本文以剪切强度和线烧蚀率为主要依据,采用直观分析法进行分析^[7],结果见图 1和图 2。

从图 1看出,因素 B 三个实验点高低相差最大,所以对剪切强度影响最大;其次是 A、C、D。得出配方 A₃B₃C₃D₂的剪切强度最好。从图 2看出,因素 C 三个实验点高低相差最大,所以对线烧蚀率影响最大;其次是 A、D、B。得出配方 A₃B₁C₁D₁的线烧蚀性能最好。为了验证分析结果,对这两个配

方做同样的实验。结果表明,前者剪切强度达到 10.7 MPa,线烧蚀率 0.067 mm/s,质量烧蚀率 0.081 4 g/s;后者剪切强度达到 11.6 MPa,线烧蚀率 0.058

mm/s,质量烧蚀率 0.073 2 g/s。综合以上测试分析结果,最终确定最佳配方:“PF + 2% 纳米 SiO_2 粉 + 1% 石墨粉 + 1% ZrO_2 粉 + 4% 短切碳纤维”。

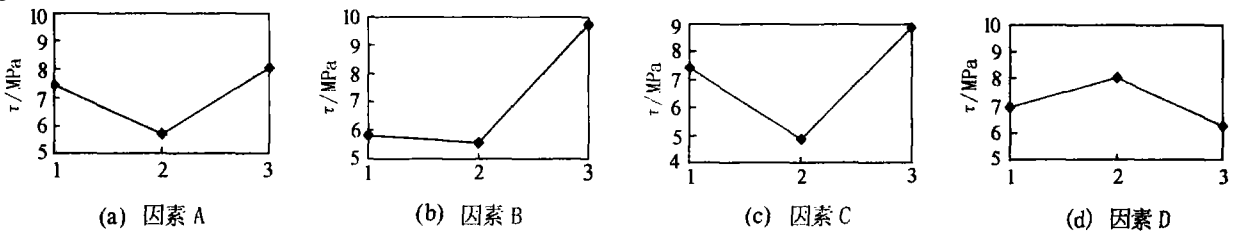


图 1 剪切强度测试结果

Fig 1 Results on shear strength

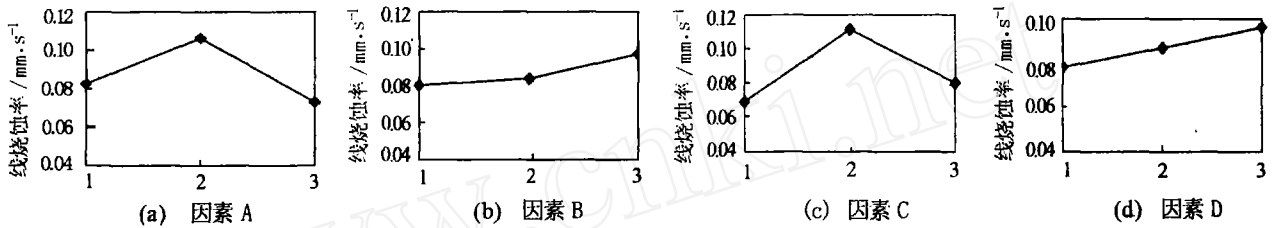


图 2 线烧蚀率测试结果

Fig 2 Results on line erosion rate

3.2 粘接界面微观结构对性能的影响

图 3 为试件的断面形貌。对于粘接性能较差的试件,胶黏剂配方中不含纳米 SiO_2 粉。从粘接断面

看,短纤维杂乱分布,纤维与树脂没有很好地相容,破坏后的断面上附着胶很少,说明胶黏剂与基体材料未实现有效粘接,见图 3(a)和(b)。

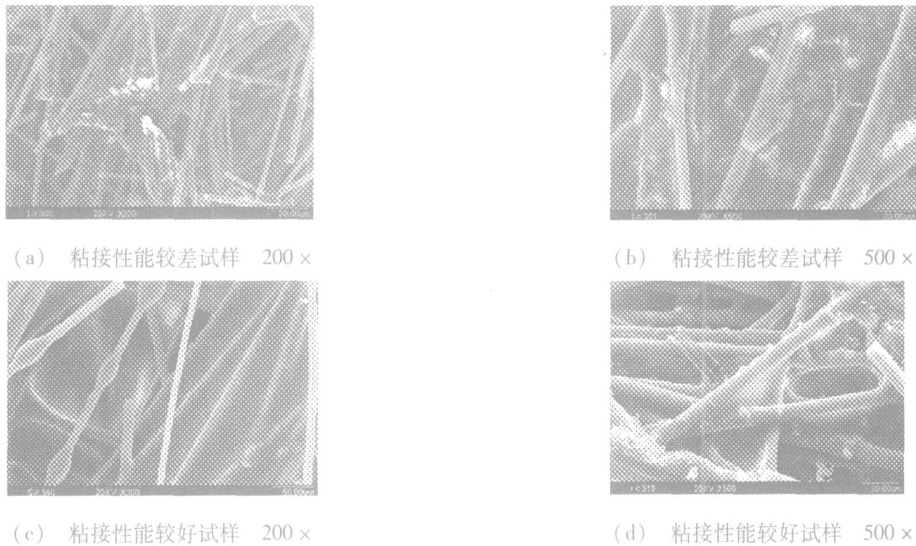


图 3 石墨试件粘接断面电镜照片

Fig 3 SEM photos of graphite specimen bonding fracture sections

而对于粘接性能较好的试件,胶黏剂配方中含 纳米 SiO_2 粉。短纤维周围被树脂胶包裹,短纤维与

短纤维之间有胶膜连接,胶在短纤维中基本呈现连续均匀分布,破坏后的断面上附着有少量胶,如图 3

(c)和(d)所示。粘接效果较为理想,从而证实了纳米 SiO_2 粉有助于提高胶黏剂各组份间的相互作用力,可提高胶层的强度。

3.3 人工模拟缺陷的修复实验

将毡基 C/C 复合材料(密度约 1.85 g/cm^3)加工成三组压缩试样,尺寸为 $10 \text{ mm} \times 10 \text{ mm} \times 20 \text{ mm}$,两组试样中部人工开槽模拟缺陷,槽深 $3 \sim 4 \text{ mm}$,宽 1 mm 。其中一组用修复胶体系进行粘接修复,并经致密化处理。之后,按 GB1041—79 进行压缩强度测试。同时加工粘接试样,尺寸分别为 $15 \text{ mm} \times 25 \text{ mm} \times 10 \text{ mm}$ 和 $15 \text{ mm} \times 10 \text{ mm} \times 10 \text{ mm}$ 。用修补胶粘接固化后进行致密化处理,之后测试剪切强度,与原始材料对比。压缩强度和剪切强度测试结果列于表 3。

表 3 压缩和剪切强度对照

Tab 3 Compare of compress and shear strength MPa

试样	轴向压缩强度	径向压缩强度	剪切强度
原始试样	116.2	79.5	18.0
未修复试样	63.0	62.5	-
修复后试样	85	78.6	14.1
技术要求	78.6	78.6	-

从表 3 可以看出,开槽后,轴向压缩强度下降约 46%,只有 63.0 MPa ,而修复后强度达到 85 MPa ,增加约 35%。对于径向压缩试样,修复后强度达到初始数值的 99%。对于某型号毡基 C/C 复合材料喉衬来说,径向、轴向压缩强度指标均为 78.6 MPa ,可见实验结果满足设计要求。对于材料的剪切强度,修复后可达到初始值的 78%左右。

将毡基 C/C 复合材料加工成三组烧蚀试样,两组通过直径人工开槽模拟缺陷,槽深 $3 \sim 4 \text{ mm}$,宽 1 mm 。一组用修复胶体系进行粘接修复,并经致密化处理,测试结果见表 4。

表 4 等离子烧蚀率结果

Tab 4 Compare of plasma erosion rates

试样	线烧蚀率 / $\text{mm} \cdot \text{s}^{-1}$	质量烧蚀率 / $\text{g} \cdot \text{s}^{-1}$
原始试样	0.029	0.0356
未修复试样	0.160	0.0663
修复后试样	0.076	0.0483
技术要求	0.21	-

从表 4 可以看出,开槽后的试样线烧蚀率增大,而修复后减小了 50%,质量烧蚀率也有所降低。虽然都达到了指标要求,但修复作用显而易见,这说明该修复胶能阻碍本体材料的烧蚀,降低其烧蚀率。综上所述,该修复胶体系可以明显地改善含缺陷 C/C 复合材料的力学性能和烧蚀性能,可用于产品的修复。

4 结论

针对 C/C 复合材料喉衬的缺陷,如部分掉渣、表面裂纹等,进行了胶黏剂配方设计及修复工艺的研究。经配方优化和验证实验,确定最佳配方为“PF + 2% 纳米 SiO_2 粉 + 1% 石墨粉 + 1% ZrO_2 粉 + 4% 短切碳纤维”,其对石墨材料的粘接强度达到 11.6 MPa ,胶黏剂本体线烧蚀率 0.058 mm/s ,质量烧蚀率 0.073 g/s 。通过对人工模拟缺陷的 C/C 复合材料试样进行粘接修复,并进行适当的致密化处理,结果表明,采用该修复胶体系粘接修复,与未经修复试样相比,轴向压缩强度提高约 35%,径向压缩强度达到初始值的 99%;剪切强度达到初始值的 78%;线烧蚀率减小 50%,质量烧蚀率也有所降低。可见,该修复胶能起到较好的修复作用,能够满足某型号发动机喉衬的技术要求,并可进一步用于产品的粘接修复。用 SEM 对粘接性能测试后的石墨试件的断面形貌进行分析,证实了修复胶与本体材料能够很好地相容,从而提高了界面粘接强度,有助于材料的粘接修复。

参考文献

- 王铮,胡永强. 固体火箭发动机. 北京:宇航出版社, 1993: 238
- 宋桂明等. 固体火箭发动机喉衬材料. 固体火箭技术, 1998; 21(2): 51 ~ 55
- Dino C. Improvements in composite tactical solid rocket motor technology A AA 90 - 1975
- Kravetskii GA, Anikin L T, Demin A V et al ESTEC, The fields of application of high-temperature adhesives Stuttgart, Germany, 1995; (ESA - WPP - 104): 197 ~ 200
- 王继刚等. 炭材料的高温粘接剂(). 兵器材料科学与工程, 2003; 26(2): 69 ~ 71
- 王继刚等. 高温粘接剂对碳材料的粘接性能. 宇航材料工艺, 2002; 32(1): 38 ~ 41
- 张殿荣等. 现代橡胶配方技术. 北京:化学工业出版社, 1994: 142 ~ 155

(编辑 吴坚)