

树脂基防热材料长时间烧蚀后的变形问题

张宗强 匡松连 缪长礼 尚 龙

(航天材料及工艺研究所,先进功能复合材料技术重点实验室,北京 100076)

文 摘 针对树脂基防热材料长时间烧蚀后变形问题进行了分析,通过对某改性石英纤维织物/酚醛复合材料烧蚀后碳层厚度、不同温度线胀系数及力学性能的测试分析,提出内部热应力是导致材料长时间烧蚀后变形的主要原因。

关键词 树脂基防热材料,长时间烧蚀,变形

Distortion of Resin Matrix of Thermal Protection Composites After Long Time Ablation

Zhang Zongqiang Kuang Songlian Miao Changli Shang Long

(Science and Technology on Advanced Functional Composites Laboratory, Aerospace Research Institute of Materials & Processing Technology, Beijing 100076)

Abstract This paper analyzed the causation of distortion of resin composites after long time ablation. And studied the property of the quartz fiber reinforced phenolic resin at different temperature. It is shown that the thermal stress is the dominating reason causing the distortion of resin composites after long time ablation.

Key words Resin matrix thermal protection composites, Long time ablation, Distortion

0 引言

树脂基防热材料过去只用于短时防热,选材时主要考核其抗烧蚀剥蚀性能,如烧蚀速率、表面烧蚀状态等,试验时间一般不超过几十秒。实际热考核试验中发现,在较低热流状态下,树脂基材料仍具有较好的烧蚀性能,烧蚀速率低、表面状态良好。但随着烧蚀时间的延长,防热材料容易发生翘曲变形,这足以引起防热层与金属壳体大面积脱粘、开裂。分析其热变形机理,进而改善材料性能、推广其应用范围,具有很好的应用价值。目前,国外长时间飞行器(如 X-51A^[1])主要采用高温合金、柔性隔热毡或轻质烧蚀泡沫防热。在国内,树脂基防热材料也只是在近几年才开始用于长时间防热,其烧蚀变形问题尚未引起足够重视。本文针对一种改性石英/酚醛,从材料热分解机理、不同热解区域力学、热物理性能差异及其可能引起的内部热应力等方面,对树脂基防热材料长时间烧蚀热变形问题进行了分析,并提出了该问题今后

的研究方向。

1 实验

1.1 原材料

改性石英纤维织物,自制;酚醛树脂,河北省高碑店市铜山化工厂;溶剂,工业酒精,市售。

1.2 试样制备

(1)改性石英纤维织物与酚醛树脂制成预浸胶布,按要求尺寸裁剪,铺放在模具中,按设定的程序升温固化。脱模后按相应标准加工成性能测试试样(密度、拉伸、线膨胀及电弧风洞烧蚀试样),其中电弧风洞试样尺寸为 260 mm×260 mm×20 mm。

(2)电弧风洞试样经热试验考核后,在中心区取样加工成试样,用于碳层厚度测试及 SEM 观察。

1.3 性能测试

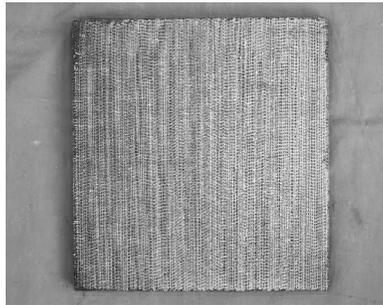
对改性石英/酚醛进行了密度(GB/T1463—1988)、拉伸性能(GB/T1447—2005)、线胀系数(GJB332A—2004)的测试;在中国航空气动力技术

研究院进行了电弧风洞考核试验,试验条件:热面最高温度约 1 400℃,试验时间约 350 s;并对烧蚀试样进行了 SEM(ZEISS)观察。

2 结果与分析

2.1 风洞烧蚀试验

图 1 为改性石英/酚醛电弧风洞烧蚀后照片,可见其烧蚀变形情况比较明显。



(a) 改性石英/酚醛风洞烧蚀后表面



(b) 试样变形情况

图 1 改性石英/酚醛风洞烧蚀后照片

Fig. 1 Photo of quartz fiber reinforced phenolic after ablation test

树脂基耐热材料在热流作用下,耐热层热面一般不低于 1 000℃,背面则通常需保持 100℃以下,而酚醛树脂起始分解温度约 350℃,至 850℃左右基本完成热解并形成碳化层。在热流作用下,耐热层表面的酚醛树脂开始分解并最终形成碳化层,热量继续向耐热层内部传递,碳化层随之增厚,材料热解区也不断向耐热层内部转移,使原始层厚度变小。加热时间越长,碳化层厚度越大,原始层厚度越小,而热解层位置则越靠近耐热层背面。材料热解时产生大量气体,主要成分包括氢气、苯酚、甲酚、一氧化碳、甲烷和水等^[2]。碳化层因热解收缩,体积变小,碳化层温度越高,收缩越明显;但原始层因受热而膨胀,碳化层、热解层及原始层体积变化的差异导致材料内部产生热应力,热应力的产生可能是引起材料变形的主要原因。

变形量则取决于热应力与材料不同区域强度、模量的关系。热应力大小与材料碳化层厚度变化、原始层厚度变化及碳化层、原始层体积变化(通过线胀系数可以表征体积变化情况)等多种因素有关。因此,既要

弄清该材料碳层、热解层及原始层力学、热物理性能的差异,又要弄清在特定热流条件下其厚度变化情况。并通过理论计算验证热考核试验结果,进而预测材料热防护效果。

2.2 碳层厚度测试

树脂基耐热材料以往用于短时耐热时,由于热流状态高,烧蚀量较大,而剩余碳化层则相对很薄,选材设计时主要考虑原始层材料性能,如常规热导率。用于长时耐热时,热流状态相对较低,不会发生明显体积烧蚀,碳化层厚度会明显增大,因此,必须考虑碳化层性能对隔热效果的影响。同时,对碳化层性能、厚度的测试也是研究材料长时间烧蚀变形的重要指标。

此前对碳化层主要根据剖面颜色判断,误差很大。由于酚醛树脂起始分解温度为 350℃,至 850℃左右基本完成热解并形成稳定碳化层,从原始层至碳化层材料密度由高至低,通过对烧蚀后耐热层不同断面取样测试密度,能够基本判断出材料碳化层厚度、热解层厚度及原始层厚度分布情况^[3]。针对改性石英/酚醛烧蚀试样,进行了不同深度区的密度测试,在烧蚀试样的中心区取样加工成 15 mm×15 mm 试样,厚度按表 1 要求。

表 1 试样加工要求

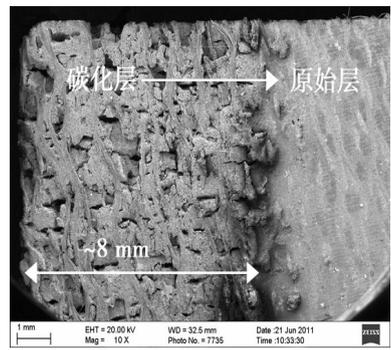
Tab. 1 Example of sample size

试样	加工前高度 /mm	加工后高度 /mm
1#	20	18.5
2#	20	17.0
3#	20	15.5
4#	20	14.0
5#	20	12.5
6#	20	11.0
7#	20	9.5
8#	20	8.0

距烧蚀表面不同位置片层密度测试方法为:假设试样加工后高度 h_i ,加工后质量 m_i ,片层截面积 S_i ,试样密度为: $\rho_i = \frac{m_i - m_{i-1}}{S_i \times (h_i - h_{i-1})}$,图 2 为按此方法得到的不同区域密度变化情况。

从图 2 可知,曲线大致分为 3 个区域:距热面 0~8 mm 材料密度变化不大,约 1.0~1.1 g/cm³,可以认为是碳化层;距热面 8~11 mm 材料密度变化较大,从 1.1 左右迅速增至 1.5 g/cm³左右,应该属于热解层;此后,密度基本稳定在 1.5 g/cm³左右,也就是原始层材料。

图3为不同深度表面状态变化情况(由碳层至原始层)。从图3也可以大致判断材料碳层、热解层及原始层变化情况,且其变化规律与图2显示结果能够基本对应。如4#试样切片对应密度 1.09 g/cm^3 ,5#试样对应密度 1.24 g/cm^3 ,7#试样对应密度 1.50 g/cm^3 ,可以认为1#~4#试样表面均为碳化层;5#、6#试样表面为热解层;7#及之后试样则对应原始层。



(b) 剖面 SEM

图4 试样及剖面 SEM 照片

Fig. 4 Section of quartz fiber reinforced phenolic and its SEM micrograph

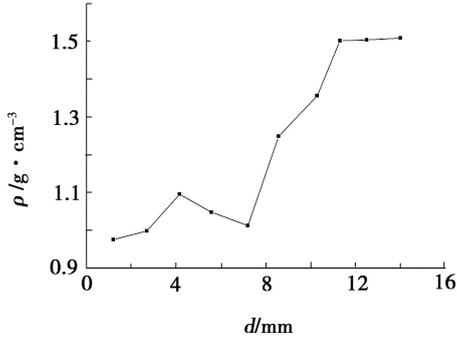


图2 不同烧蚀面密度变化

Fig. 2 Density of ablative material at different location

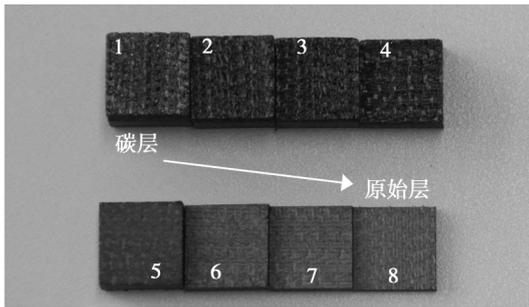
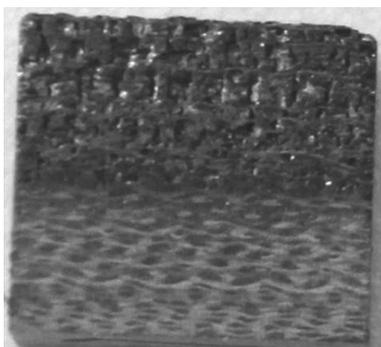


图3 不同深度表面状态

Fig. 3 Photo of the material at different location

对试样的解剖面进行 SEM 观察,有助于验证上述分析结果,图4为试样解剖面及 SEM 照片。从图4可知,利用 SEM 能够大致分辨出碳化层位置,但原始层和热解层不易区分。另外,按密度测试时,试样每 1.5 mm 取样一次,误差较大。若减小取样厚度,增加试样数量,有助于提高测试精度,降低误差。



(a) 试样解剖面

2.3 不同温区材料线胀系数

碳化层、热解层和原始层在受热时体积变化趋势不同,如碳层应为受热收缩,而原始层则遵循热胀冷缩原则,材料内部受热后体积变化的不一致,应该是导致材料长时间烧蚀后变形的直接原因。因此,准确测试材料不同温区线胀系数,有助于更好的预测材料烧蚀变形情况。但由于树脂基体碳化分解时会放出大量小分子气体,这些气体分子容易附着在仪器配件表面影响其测试精度,甚至导致设备损坏,因此,通常只能测试 300°C 以下线胀系数。为测试材料高温线胀系数,将试样预先碳化处理。图5为改性石英/酚醛常规试样、 650°C 及 850°C 碳化试样线胀系数曲线,其中 650°C 碳化试样测试范围 $300\sim 700^\circ\text{C}$, 850°C 碳化试样测试范围 700°C 以上。

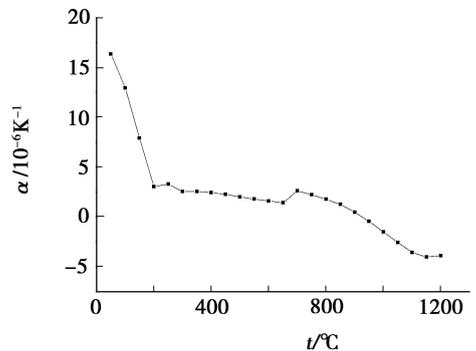


图5 不同温区材料线胀系数变化曲线

Fig. 5 Expansion coefficient of quartz fiber reinforced phenolic

从图5可知,随着温度升高,材料线胀系数逐渐降低, 900°C 以后变为负值(体积收缩)。如前所述,正是由于材料内部温度梯度的存在及不同区域体积变化的差异,导致材料内部产生内应力。加之长时间烧蚀后碳层厚度的增加,加剧了这种变形趋势;而原始层厚度的减小,又降低了材料的抵抗变形的能力,

进而引起材料烧蚀变形。

尽管按上述方法所测线胀系数能够体现材料的体积变化趋势,但高温区线胀系数采用炭化后试样测试,其测试结果并不能真实体现其在该温度下的线胀系数。如 300~700℃测试采用 650℃炭化试样,由于测试温度低于炭化温度,试样在这一温区线胀系数变化不大,要得到材料真实的线胀系数值,需要采用更多的预处理温度段。

2.4 不同温区材料力学性能

按上述分析,材料不同温区线胀变化的不一致引起内部热应力,热应力的产生是材料变形的主要原因。但材料是否变形还与热应力大小、材料不同温区强度、模量有关。若热应力小于材料自身强度则不足以引起变形,若热应力远远大于材料自身强度,可能会导致材料内部产生大量微裂纹,也会降低材料变形量。因此,要研究材料在特定热流环境下是否变形,即要考虑热应力大小,还要考虑材料不同区域自身强度、模量等参数。图 6 为改性石英/酚醛拉伸强度随温度变化情况(800℃以上采用炭化后试样测试)。

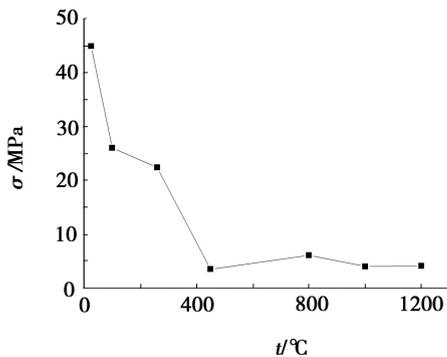


图 6 改性石英/酚醛拉伸强度—温度曲线

Fig. 6 Curve of tensile strength vs temperature of quartz fiber reinforced phenolic

从图 6 可知,改性石英/酚醛拉伸强度随温度升高急剧下降,400℃以上时强度只有室温强度的 10% 左右。与线膨胀系数类似,拉伸强度是采用 850℃炭化处理后试样进行测试的,需要进一步完善热解反应最剧烈的 400~650℃温度区间的材料性能。

2.5 热处理对材料性能的影响

从图 5 能够看到:从室温至 300℃时,线胀系数

下降很明显,这可能与材料固化时并未充分反应有关,适当进行后固化处理是提高材料稳定性的途径之一。表 2 为同批改性石英/酚醛材料热处理前后部分性能对比。从表 2 可知,材料经后固化处理后性能更加稳定,说明采用合适的后处理工艺有助于提高材料固化程度、稳定材料性能,对降低材料烧蚀变形具有积极意义。

表 2 热处理前后改性石英/酚醛性能变化

Tab. 2 Performance of quartz fiber reinforced phenolic

处理温度 /°C	线胀系数/ $10^{-6}K^{-1}$			密度 / $g \cdot cm^{-3}$
	150℃	250℃	300℃	
未处理	10.28	4.40	4.94	1.506
160	10.12	8.49	8.07	1.512
180	10.53	9.41	8.70	1.516

3 结论

(1)从材料表面向内部不同区域取样进行密度测试,是判断材料热考核试验后碳层厚度的有效方法,减小取样厚度有助于提高测试精度。

(2)随着温度升高,材料线胀系数逐渐下降,超过 900℃后降至负数。线胀系数的差异是导致材料内部热应力产生的直接原因,准确测试线胀系数有助于预测材料受热变形情况。

(3)材料不同温区力学性能变化较大,也是影响其受热变形的重要因素。

(4)合适的固化制度或后处理工艺有助于稳定材料性能,对降低材料烧蚀变形具有积极意义。

参考文献

- [1] 宋博,沈娟. 美国的 X-51A 高超声速发展计划[J]. 飞航导弹, 2009(5):36
- [2] George F. Sykes Jr. Decomposition characteristics of a char-forming phenolic polymer used for ablative composites[R]. NASA TN D-3810, 1996
- [3] Mairead S, Steve S, Ioana C, et al. Post-flight evaluation of stardust sample return capsule forebody heatshield material [R]. AIAA 2008-1202

(编辑 任涛)