

HGB 含量对 SiO₂/PF 复合材料性能的影响

张麟 刘锋 李建 马飞

(西安航天复合材料研究所,西安 710025)

文 摘 采用模压成型复合材料层压板工艺,制备了 HGB 质量分数分别为 0、3%、5%、10% 的 SiO₂/PF 复合材料,研究了 HGB 含量对其密度、热物理、烧蚀及力学性能的影响规律。结果表明,HGB 加入可降低 SiO₂/PF 密度,提高耐热、耐烧蚀及其力学性能。当 HGB 含量为 5wt% 时,体系密度为 1.634 g/cm³;23℃ 时 c_p 从 1.062 提高到 1.137 J/(g·K),950℃ 时,质量保留率为 82.08%;线烧蚀率和质量烧蚀率分别为 91 μm/s 和 66.9 μg/s,降低了 35.9% 和 20.1%;拉伸、弯曲和剪切强度分别提高了 12.86%、21.50% 和 7.80%。

关键词 SiO₂/PF,中空玻璃微珠,隔热性能,烧蚀性能,力学性能

中图分类号:TB3

DOI:10.3969/j.issn.1007-2330.2014.03.015

Effects of HGB Content on the Properties of SiO₂/PF

ZHANG Lin LIU Feng LI Jian MA Fei

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

Abstract SiO₂/PF composite materials with HGB content of 0,3%,5%,10% respectively were prepared. The effects of HGB content on the density, thermal physical properties, ablation resistance, thermal expansion properties, mechanical properties were investigated. The results show that, HGB addition can reduce the SiO₂/PF density, improve the heat resistance, ablation resistance and mechanical properties. When the HGB content is 5%, the system density is 1.634 g/cm³. At 23℃ c_p increased from 1.062 to 1.137 J/(g·K), 950℃, quality retention rate is 82.08%. The linear ablation rate and mass ablation rate is 91 μm/s and 66.9 μg/s, about 35.9% and 20.1% lower than that of SiO₂/PF. The tensile strength, the bending strength and the shear strength are increased by 12.86%, 21.50% and 7.80%.

Key words SiO₂/PF, Hollow glass bead, Heat insulation performanc, Ablative property, Mechanical property

0 引言

高硅氧/酚醛(SiO₂/PF)复合材料常作为扩张段隔热材料使用,但由于其热导率及密度较高,会导致扩张段隔热层较重。因此,提高材料的隔热效果,减少发动机消极质量^[1-5],成为我们研究的重点。

中空玻璃微珠(HGB)常作为隔热填料使用,可降低制品密度,提高隔热效果,并有助于尺寸稳定性、抗压、抗冲击等性能的提高^[6-10]。

本文采用模压工艺,制备了 SiO₂/PF 复合材料,通过导热仪、氧-乙炔烧蚀试验机、TG、热线胀仪、万能试验机、电子显微镜等手段,研究了 HGB 含量对其密度、热物理、烧蚀及力学性能的影响规律。

1 实验

1.1 主要原材料

SW220 高硅氧布,斜纹,陕西华特玻璃纤维有限公司;酚醛树脂(PF),北京玻璃钢院复合材料有限公司;空心玻璃微珠(HGB):H40,经 KH550 处理,中钢集团马鞍山矿山研究院有限公司;工业酒精:市售。

1.2 主要设备及仪器

浸胶机(非标),沈阳红旗机械厂;Y/TD71-100A 型液压机,天津锻压机床厂;0A-30B 型氧-乙炔烧蚀试验机,自制;TC-3000 型导热仪、DIL402C 型热线胀仪、TG209 型热失重分析仪,均为德国耐驰公司;Instron4505 型万能试验机,英国 Instron 公司;Axioskop40 型金相电子显微镜,德国卡尔·蔡司公司。

1.3 试样制备及测试

将称量好的 HGB 缓慢加入适量酒精溶液中,润湿后与 PF 混合,用搅拌机分散均匀,倒入胶槽中,采

用浸胶机浸渍高硅氧布,制备 SiO₂/PF/HGB 预浸料。将预浸料铺层后放入压机固化成型,制得层压板。

密度按 GB/T1463—1988 测试,热导率、比热容、热扩散系数按 Q/G261—2012 测试(方向层间),烧蚀按 GJB 323A—1996 测试,烧蚀时间 20 s;线胀系数按 Q/Gb52B—2009 测试,拉伸性能按照 GB/T1447—2005 测试,弯曲性能按照 GB/T1449—2005 测试,剪切性能按照 GB/T1450.1—2005 测试。

2 结果与讨论

2.1 密度

图 1 为不同 HGB 含量的 SiO₂/PF/HGB 密度对比。

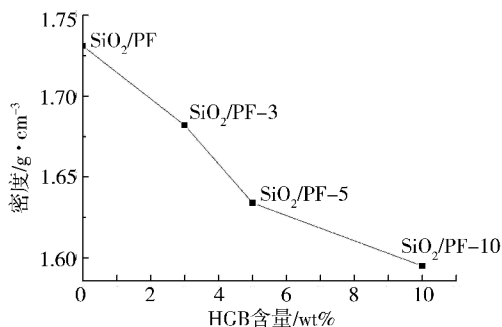


图 1 HGB 含量对材料密度对比

Fig. 1 Comparison on density of insulation material 试样根据 HGB 含量,编为 SiO₂/PF、SiO₂/PF-3、SiO₂/PF-5 和 SiO₂/PF-10。从图 1 可以看出,随

HGB 含量增加,复合材料密度逐渐降低。当 HGB 含量为 10wt% 时,高硅氧布浸渍困难,因此 HGB 含量不宜超过 10wt%。

2.2 隔热性能

图 2 为不同 HGB 含量 SiO₂/PF/HGB 复合材料的比热容(c_p)、热扩散系数(α)、热导率(λ)对比。可以看出,随温度升高, c_p 均逐渐增加。在 200℃ 以下, c_p 随 HGB 含量的增加先升高后降低;当 HGB 含量为 5wt% 时,在 25、100 和 200℃, c_p 分别为 1.137、1.265 和 1.417 J/(g·K),表明适量的 HGB 有利于提高材料的隔热性能。

从图 2(b)、(c) 可看出,在 23~200℃, λ 随 HGB 加入先升高再降低,当 HGB 含量较少时,对 SiO₂/PF/HGB 的 λ 、 α 影响不大,当 HGB 含量为 5wt% 时, λ 为 0.406~0.505 W/(m·K),明显低于其他组分。表明,HGB 内部充斥 CO₂ 气体的中空结构填料,在降低复合材料密度的同时,含水率也有所降低,故引起复合材料的 λ 下降。当 HGB 添加量较多时,易造成团聚现象,加压过程中,部分 HGB 破裂导致隔热效果反而变差。综合对比认为,加入为 5wt% 的 HGB 时,复合材料的隔热性能最好。

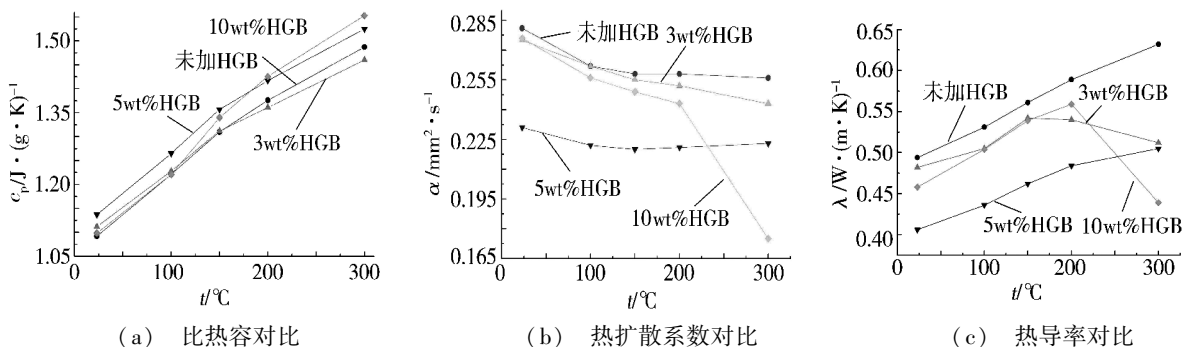


图 2 比热容、热扩散系数及热导率对比

2.3 TG 曲线

SiO₂/PF/HGB 复合材料的热失重情况见图 3。

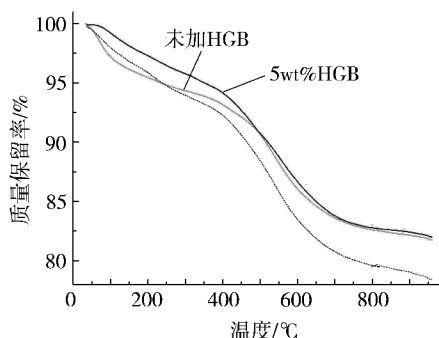


图 3 热失重曲线

Fig. 3 Thermogravimetric curve

从图 3 可以看出,适量 HGB 加入可提高 SiO₂/

PF 材料质量保留率。SiO₂/PF-5 的失重曲线降幅缓慢,在 950℃ 时,其质量保留率最高,为 82.08%,其次为 SiO₂/PF 为 81.83%。由此可知,SiO₂/PF-5 耐热性能较好。

2.4 烧蚀性能

表 1 为 SiO₂/PF/HGB 材料体系烧蚀性能对比。可以看出,HGB 加入后,SiO₂/PF 体系的线烧蚀率和质量烧蚀率均有所降低,当 HGB 为 5wt% 时,其线烧蚀率和质量烧蚀率分别为 91 μm/s 和 66.9 mg/s。这表明,适量 HGB 加入,有助于改性体系耐烧蚀能力提高。当材料被烧蚀时,表面温度升高,树脂分解,产生大量气体,透过材料表面逸出,使树脂形成多孔的碳质残渣,同时增强材料 HGB 开始熔化,在碳化层上形成一层液

体薄膜,它既保护碳化层,又吸收来自附面层的热量。

表 1 SiO₂/PF/HGB 烧蚀性能对比

Tab.1 Ablative performance data of SiO₂/PF/HGB

试样	线烧蚀率/ $\mu\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$	质量烧蚀率/ $\text{mg}\cdot\text{s}^{-1}$
SiO ₂ /PF	142	77.6
SiO ₂ /PF-3	130	74.8
SiO ₂ /PF-5	91	66.9

图 4 为 SiO₂/PF/HGB 试样烧蚀照片。可以看出,未添加 HGB 和添加 3wt%, 碳化凹痕较明显,碳化层表面粗糙,并从试样中心向外呈圆环状凹陷。而

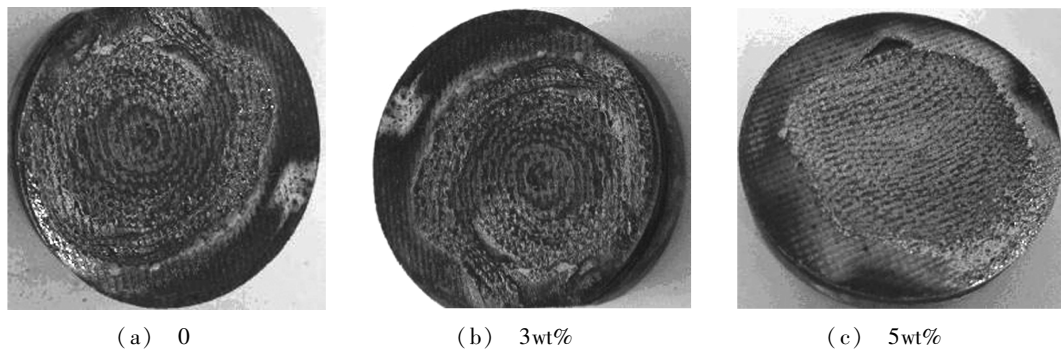


图 4 SiO₂/PF/HGB 试样烧蚀照片

Fig.4 Ablation sample photos of SiO₂/PF/HGB

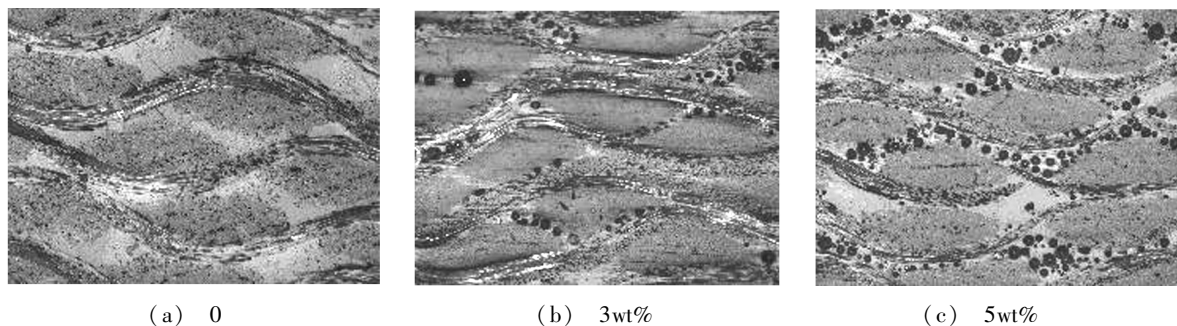


图 5 SiO₂/PF/HGB 材料金相电子显微镜照片 100×

Fig.5 Electron microscope photos of SiO₂/PF

2.5 复合材料线胀系数

图 6 为不同 HGB 含量的 SiO₂/PF/HGB 体系线胀系数对比。

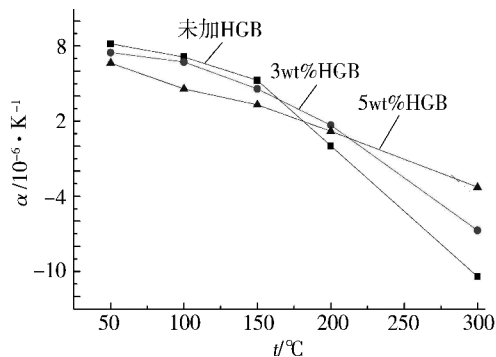


图 6 SiO₂/PF/HGB 体系线胀系数趋势图

Fig.6 Graph of thermal expansion coefficient of SiO₂/PF

由图 6 可知,材料 α 随测试温度升高而逐渐降

添加 5wt% 的体系,碳化层相对较平滑,凹坑较浅,未出现明显的剥离痕迹。HGB 可提高 SiO₂/PF 耐烧蚀能力,HGB 改性 SiO₂/PF 的耐烧蚀性较好。

图 5 为不同 HGB 含量 SiO₂/PF/HGB 复合材料金相电子显微镜照片。图 5(a) ~ (c) 中,横向浅灰色纵横交错的细条带状物质为横向与纵向的高硅氧纤维束,中间黑色区为 PF 胶液。纤维夹缝处黑色小孔洞为 HGB。可以看出, SiO₂/PF/HGB 体系纤维排列整齐,并且一定数量的 HGB 可均匀分散在胶液中,有助于提高 SiO₂/PF/HGB 复合材料的耐烧蚀能力。

低。当温度升至 300℃ 时, α 变为负值,表明此时材料体系出现了收缩。原因在于,在 200 ~ 300℃ 时,PF 产生热解气体并向外逸出,而导致材料收缩。

还可看出,在 50 ~ 150℃,随 HGB 含量增加, SiO₂/PF 体系的 α 降低。150℃ 时,5wt% HGB 可使 SiO₂/PF 体系 α 从 5.256 降低到 $3.302 \times 10^{-6}/\text{K}$ 。随温度继续升高至 200℃ 时,未加 HGB 的材料体系其 α 反而小于 SiO₂/PF/HGB 材料体系。表明低温条件下,适量 HGB 可提高 SiO₂/PF/HGB 体系尺寸稳定性。HGB 的 α 要比 PF 树脂小很多,在体系内部可有效阻止链段的运动,抑制基体的膨胀。150℃ 下,HGB 加入量越多,材料的 α 就越小。当 HGB 含量较多时,易团聚,抑制链段运动的效果变差,导致 α 反而增加。

2.6 复合材料力学性能

表 2 为 SiO₂/PF/HGB 复合材料力学性能对比。

表 2 SiO₂/PF/HGB 力学性能对比Tab.2 Mechanical properties of SiO₂/PF/HGB

试样	拉伸强度	拉伸模量	弯曲强度	弯曲模量	层间剪切
	/MPa	/GPa	/MPa	/GPa	强度/MPa
SiO ₂ /PF	72.3	9.11	116	10.0	15.4
SiO ₂ /PF-3	75.0	10.0	122	10.6	15.7
SiO ₂ /PF-5	81.6	10.7	141	11.2	16.6

从表 2 可以看出, HGB 加入使 SiO₂/PF/HGB 材料的拉伸、弯曲和剪切性能有所提高;当 5wt% HGB 时,其拉伸强度、模量分别比未添加 HGB 的材料提高约 12.86% 和 17.67%;其弯曲强度、模量分别提高 21.5% 和 12%;剪切强度比未添加 HGB 的体系提高约 7.8%。HGB 可填充 SiO₂/PF 体系内部空隙,减少材料内部缺陷,并阻挡断裂裂纹的继续扩展,因此 HGB 加入可提高材料的综合力学性能。

3 结论

(1) HGB 加入可降低 SiO₂/PF 体系密度,并随 HGB 含量增加,复合材料密度从 1.731 逐渐降低至 1.595 g/cm³。

(2) HGB 加入可提高 SiO₂/PF 体系耐烧蚀性能, SiO₂/PF-5 线烧蚀率和质量烧蚀率分别为 91 μm/s 和 66.9 mg/s,比 SiO₂/PF 降低了 35.9% 和 20.1%;

(3) HGB 加入有利于改善材料隔热性,23℃ 时 SiO₂/PF-5 的 c_p 为 1.137 J/(g·K),比未加 HGB 体系有所提高。950℃ 时, SiO₂/PF-5 质量保留率为 82.08%。

(4) HGB 含量 5wt% 时,体系拉伸、弯曲和剪切强度比未添加分别提高了 12.86%、21.50% 和 7.8%。

(5) HGB 含量 5wt% 时,复合材料体系的热物理、

氧乙炔烧蚀、力学性能综合较好,可作为大型喷管防隔热材料使用。

参考文献

- [1] 丘哲明,陈明义,杨传荣,等. 固体火箭发动机材料与工艺[M]. 北京:宇航出版社,1995:1-10
- [2] 惠雪梅,张炜,王晓洁. 纤维型纳米隔热材料的研制[J]. 宇航材料工艺,2005,35(3):24-27
- [3] 郭亚林,崔红,田建团,等. 蒙脱土对炭/酚醛树脂复合材料性能的影响[J]. 宇航学报,2009(6):2398-2402
- [4] 黄绍军,韦春,刘红霞,等. 剑麻纤维素微晶/酚醛树脂复合材料的力学性能和摩擦性能[J]. 高分子材料科学与工程,2013(4):97-100
- [5] 谭珏,郑裕东,匡松连,等. 耐烧蚀硅基纤维布增强酚醛树脂复合材料的高温氧化性能与力学性能[J]. 北京科技大学学报,2012(6):677-682
- [6] Park S J, Jin Fanlong, Lee C J. Preparation and physical properties of hollow glass microspheres-reinforced epoxy matrix resins[J]. Materials Science and Engineering: A, 2005, 402(1/2):335-340
- [7] Almeida J R M. An analysis of the effect of the diameters of glass microspheres on the mechanical behavior of glass-microsphere/epoxy-matrix composites[J]. Composites Science and Technology, 1999, 59(14):2087-2091
- [8] 余为,李慧剑,何长军,等. 空心玻璃微珠填充环氧树脂复合材料力学性能[J]. 复合材料学报,2010(4):189-194
- [9] Srikanth I, Daniel A, Kumar S, et al. Nano silica modified carbon-phenolic composites for enhanced ablation resistance[J]. Scripta Materialia, 2010, 63:200-203
- [10] 胡传群,曾黎明,周建刚. 改性空心玻璃微珠/环氧树脂复合材料力学性能研究[J]. 热固性树脂,2008(6):21-23

(编辑 吴坚)