

玻璃纤维增强酚醛基复合材料 平均线胀系数测试影响因素

杨 阳 高 杉 徐 辉

(航天材料及工艺研究所,北京 100076)

文 摘 研究了保温时间、升温速率、预处理温度等对玻璃纤维增强酚醛基复合材料线胀系数测试的影响。结果表明,玻璃纤维增强酚醛基复合材料在加热条件下进一步固化,造成样品收缩与样品受热膨胀相抵消,升温曲线出现平台。因此,测试前应对样品进行预处理,处理温度高于试样最终的测试温度,低于样品固化温度,以免材料内部结构发生变化;设置合适的升温速率,升温速率低,增加了时间成本,升温速率太高,测温热电偶引入的误差增加,且不均匀的加热使试样产生热应力,影响试验结果。

关键词 玻璃纤维增强酚醛基复合材料,平均线胀系数,固化,升温速率

中图分类号:TB302.1

DOI:10.3969/j.issn.1007-2330.2016.02.015

Factors on Measurement of Thermal Expansion for Glass Fiber/Phenolic Resin Composites

YANG Yang GAO Shan XU Hui

(Aerospace Research Institute of Materials & processing Technology, Beijing 100076)

Abstract Several runs of thermal expansion measurements was presented for Pyros specimen, the precision and bias of the result show that the instrument is in a good condition. A large number of thermal expansion measurements was presented for the glass fiber/phenolic resin composites as a function of holding time, heating rate and curing treatment. The specimen was further cured by the increase of temperature, and the shrinkage of the specimen by the loss of volatiles and the thermal deformation of curing reaction can counteract the expansion by the heating, which caused plateau on the heating curves. Repeated expansion measurements for the specimen shows that the curves of heating and cooling progress were almost identical. Heating treatment is necessary before thermal expansion measurements, and the heating temperature should be higher than the measurement temperature, but lower than curing temperature which keeps the microstructure of composites unchanged. The appropriate heating rate should be applied, for higher heating rate will infect precision of the measured result, while lower heating rate will increase time cost.

Key words Glass fiber/phenolic resin composites, Mean linear coefficient of thermal expansion, Curing treatment, Heating rate

0 引言

玻璃纤维增强酚醛基复合材料成分及成型工艺复杂,制品稳定性差,质量不易控制,吸湿性强,热物性必然存在一定差异^[1-2]。J. A. Barnes^[3]研究了四种热塑性树脂基体复合材料,当加热到接近试样的熔点温度,可发现玻璃化转变温度点附近,膨胀量-温度曲线发生突变,而随着热循环次数的增加,该突变

消失。文中研究了残余热应力对线胀测试的影响,根据其建立的理论模型,结果均高于实测值。L. C. Sengupta等^[4]利用TMA法对几种聚合物基复合材料的线胀系数进行研究,某一温度点以上,呈现非线性变化,且研究发现,测试前对样品进行退火处理可改善该现象。

树脂基复合材料已广泛应用于各个领域,而国内

对复合材料的热物性及其影响因素的研究尚不多见。作者在对某组玻璃纤维增强酚醛基复合材料进行 RT ~ 100℃ 平均线胀系数测试时发现,结果离散性高达 26%。在同类复合材料的平均线胀系数测试中,这样大的离散性并非偶然现象。本文组织一系列试验,研究除了材料自身性能存在的差异外,试验参数对检测结果的影响程度和规律。

1 实验

1.1 样品

采用皮洛斯合金 (Pyros) 作为参照试样,以检验测试系统。该材料耐高温,加热冷却可逆无相变,样品尺寸为 $\Phi 6 \text{ mm} \times 65 \text{ mm}$ 。材料为玻璃纤维增强酚醛基复合材料,固化温度为 150℃ 左右,样品尺寸为 5 mm \times 15 mm \times 65 mm。本文将复合材料样品状态分为原始状态和处理状态。原始状态为测试申请单位的送检状态;处理状态是指在本实验室烘箱内 120℃ 下,保温 6 ~ 7 h。

1.2 实验方法及设备

平均线胀系数测试依据 GJB332A—2004 进行,测试原理为顶杆法,测试设备采用自制的中温线胀系数测试系统^[5],设备的测试不确定度小于 3.2%。该套系统可实时采集数据,绘制膨胀量—温度曲线。

2 平均线胀系数测试结果分析

2.1 金属材料

RT ~ 300℃ 对皮洛斯试样进行平均线胀系数测试,升温速率为 2℃/min,降温为炉内自然冷却,记录样品的升降温曲线,如图 1 所示。随温度升高,膨胀量线性增加,温度降低,膨胀量减小,升降温曲线符合较好,温度降至室温时,膨胀量回零。

对皮洛斯试样进行多次平均线胀系数测试,计算其平均值及离散性列于表 1。可见,一系列温度下,结果离散性很小,最大不超过 1.5%。平均值与文献标准值比较,非常接近。可见,设备表现了良好的稳定性,结果准确可靠,重复性良好。

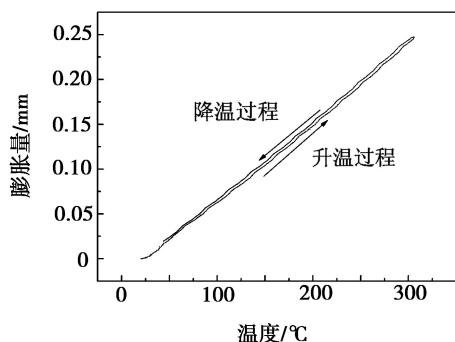


图 1 皮洛斯试样的升降温曲线

Fig. 1 Length versus temperature curves of Pyros specimen

表 1 皮洛斯试样多次线胀测试结果及离散性

Tab. 1 Results and discreteness of thermal expansion measurements of Pyros specimen

温度 / °C	平均值 / 10^{-6} K^{-1}	离散性 / %	标准值 ^{[6]1)} / 10^{-6} K^{-1}
RT ~ 100	13.0	1.5	13.10
RT ~ 150	13.1	0.9	13.40
RT ~ 200	13.3	1.1	13.55
RT ~ 250	13.7	0.4	13.76
RT ~ 300	14.0	0.8	14.00

注:1) RT 为 20℃,文献[6]中的数据以 0℃ 为基准点。

2.2 玻璃纤维增强酚醛基复合材料

2.2.1 保温时间的影响

以 1.8℃/min 的升温速率升至 100℃,而后保温,原始状态和处理状态试样的膨胀量—温度曲线如图 2 所示,随温度升高,样品的膨胀量线性增加,随着恒温环境的到来,膨胀量随时间的延长逐渐减小,见图 3。近 7 h 的保温时间内,原始状态的试样膨胀量从 90.5 μm 变化到 38.5 μm ,减小约 50 μm ,且从曲线趋势观察,仍有进一步收缩的可能;而处理状态的试样,膨胀量变化不足 20 μm ,后期曲线平缓,不再下降。

试验结果表明,处理状态的试样在相同的保温时间里收缩量明显小于原始状态的试样。J. T. Mottram 等人^[7]指出,这种现象是由于试样中物质的挥发导致的试样收缩,挥发物的来源有三个可能的途径:(1)固化反应的残留物(包括水);(2)多余的溶剂;(3)在一般环境下放置时所吸收的蒸汽成分如水蒸汽。处理状态的试样在烘箱中已经挥发出了一定的可挥发物,因此在试验中的挥发量(体现为收缩量)小于原始状态的试样。

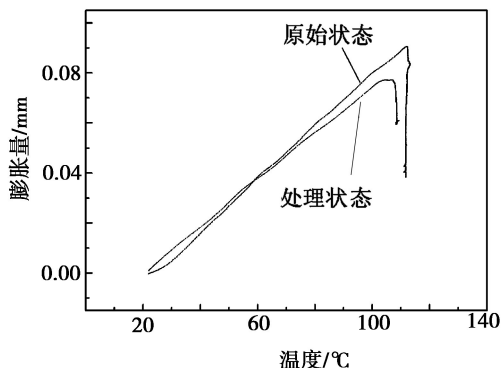


图 2 两种状态试样的升温 and 保温曲线

Fig. 2 Heating and holding curves of initial condition and heat treatment specimen

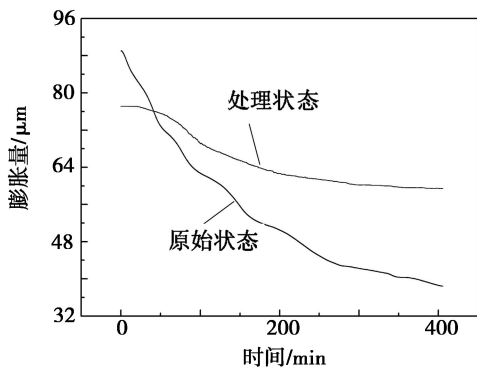


图3 保温条件下膨胀量随时间变化曲线

Fig. 3 Length versus time curves at constant temperature of initial condition and heat treatment specimen

2.2.2 升温速率的影响

针对同批次原始状态材料,组织不同升温速率试验,结果见图4。

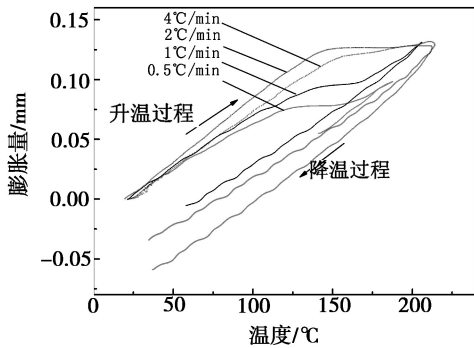


图4 不同升温速率试验

Fig. 4 Effect of heating rate on thermal expansion of composites

可见,100°C以后,升温曲线分别出现短暂的平台,膨胀速率减小。二次固化过程中,小分子物质挥发造成的样品尺寸减小与样品受热产生的正膨胀相抵消,升温速率慢,有足够的时间挥发,在相对较低的温度出现平台;升温速率快,样品随温度升高迅速膨胀,挥发物质来不及挥发,一定时间后,平台出现,始于较高温度。图中各曲线,升温、降温过程中吻合不好,存在一定差异,升温速率为0.5°C/min时实验结果偏小,其他升温速率(1~4°C/min)与实验结果未呈现明显规律性变化,应是材料本身的不均匀性造成的,不能完全归因于升温速率的影响。

对于金属材料,在一个温度循环内,降温过程中,样品表面的降温速率大于样品内部,降温膨胀曲线略高于升温曲线,如图1所示。而对于玻璃纤维增强酚醛基复合材料,由于材料在受热时进一步固化,小分子物质挥发,尤其当测试温度高于固化温度,样品发生二次固化反应,这一过程是复杂的、不可逆的,导致其降温曲线明显低于升温曲线,温度降至室温,膨胀

量不回零,比测试前样品长度小几十甚至几百微米。ASTM E228—06 明确规定:测试完成后,试样长度较之原始长度的相对变化不应超过 20 μm/m,否则应考虑重复测试。

2.2.3 重复测试

对原始状态的同一样品进行重复测试,升降温曲线如图5所示。同一个试样第一次试验与第二次试验相比,在常温~150°C结果较为吻合,而在150~200°C内,第一次试验有一个明显的“平台”区域,根据上述分析,可以认为在常温到150°C内,挥发量较小,对于试验结果的影响也较小,而从150°C开始,挥发量变大,同时发生复杂的固化反应,对试验结果产生了明显影响。J. T. Mottram 等人^[7]的试验中,两个酚醛树脂试样在160°C、1650 min的热处理中质量损失分别为9%和12%,可以看出160°C时会产生较明显变化。

同时在图5中,第一次试验的降温过程中有明显收缩,这说明样品内部发生了不可逆的变化,而第一次试验相当于对样品进行了一次预处理,第二次试验的降温曲线与升温曲线较为吻合,两次试验曲线产生了较明显差别。从本次试验及2.2.2部分可以说明,处理温度和固化状态会极大地影响材料的线胀系数测试试验,当测试温度高于固化温度时,测试获得的膨胀曲线不能完全代表材料的热膨胀性能,材料发生复杂的固化反应,样品发生热变形,过程不可逆。

另外,J. T. Mottram 等人^[7]研究了对于大块料的取样位置对膨胀测试的影响,表面至心部,残余应力分布不均匀、固化状态不均匀,即使同一块料,来自于不同位置的试样,其膨胀性能差异很大。

所以从测试角度讲,玻璃纤维增强酚醛基复合材料进行平均线胀系数测试前应进行预处理,处理温度高于线胀系数测试温度,低于固化温度,以免材料内部结构发生变化。

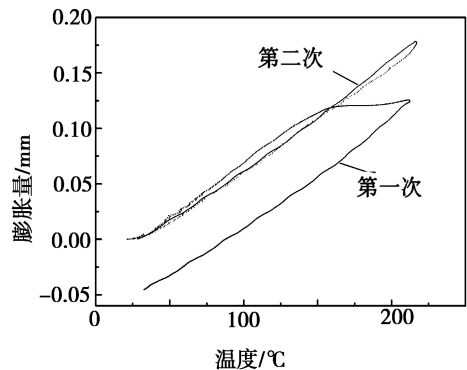


图5 同一样品两次升温试验

Fig. 5 Thermal expansion of the sample for two runs

(下转第79页)