

贯穿钢针对酚醛树脂基复合材料耐热性能的影响研究

马开宝 高守臻* 李大勇 罗长宏 王晓立

(山东非金属材料研究所, 济南 250031)

刘 凯

(空军驻山东地区军事代表室, 济南 250023)

摘要 采用烧蚀率作为综合评价指标,研究了贯穿钢针对高硅氧纤维/酚醛树脂复合材料烧蚀性能的影响。并利用X射线对烧蚀前的试样进行了无损检测。最后,采用扫描电子显微镜对烧蚀后复合材料的表面形貌进行了分析测试,并初步探讨了贯穿钢针对复合材料烧蚀耐热性能的影响机理。结果表明:贯穿钢针增大了复合材料的烧蚀率,但不会发生烧穿现象。

关键词 高硅氧纤维/酚醛树脂 贯穿钢针 烧蚀率 X射线 无损检测

高硅氧纤维/酚醛树脂(PF)复合材料在固体火箭发动机喷管中起隔热耐热作用,材料本身及工艺因素都会导致复合材料中不可避免地存在金属夹杂,在一定程度上影响了复合材料的烧蚀耐热性能^[1-4]。前人的研究表明金属夹杂会增大复合材料的烧蚀率,使复合材料的耐热性能劣化。但是贯穿钢针对复合材料的影响及其机理,目前国内还未见到相关报道。笔者结合烧蚀试验,探讨贯穿钢针对复合材料烧蚀性能的影响,并对其机理进行了初步探讨。

1 实验部分

1.1 主要原材料

PF:S-157,棕黄色粘稠液体,自制;

助剂A、助剂B:自制;

轴承钢钢针:GCr15,直径:0.5 mm,无锡宏继伟业金属制品有限公司;

高硅氧玻璃纤维纱(GF):BST7-85S1,20~30 mm,陕西华特玻璃纤维有限公司。

1.2 主要仪器、设备

塑料制品液压机:Y/TD71-45A型,天津市天锻瑞丰压力机械制造有限公司;

X射线探伤机:XXH-2005型,丹东新力探伤机厂;

氧-乙炔烧蚀机:YS-IV型,中国航天科技集团四十四所;

分析型扫描电子显微镜:QUANTA200型,美国FEI公司;

X射线荧光光谱仪:ARL9400型,瑞士ARL公司;

X射线光电子能谱仪:PHI5300型,美国PE公司。

1.3 试样制备

将PF、助剂A、助剂B按一定比例配制成胶液。将胶液与高硅氧纤维纱按配比混合均匀后铺展,室温晾置一天以上,制成预浸料后模压成烧蚀试样,材料的具体制备过程如图1所示。

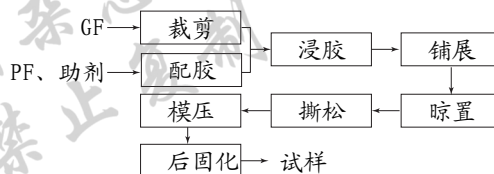


图1 试样制备流程图

模压成型压制烧蚀片时,将加料量增至16 g,使成型以后的烧蚀片厚度在12 mm左右,加料的同时将钢针垂直于水平面插入模腔中的高硅氧料中,成型后用120目刚玉砂纸打磨正反两表面,直至出现金属为止,用X射线无损探伤准确定位后进行烧蚀表征。

1.4 性能测试

(1) 氧-乙炔烧蚀试验方法

按照国军标GJB 323A-1996测试材料的线烧蚀率、质量烧蚀率。烧蚀条件:喷嘴直径2 mm,烧蚀距离10 mm,烧蚀时间20 s,试样尺寸为直径30 mm×10 mm。

(2) 烧蚀形貌和成份分析

用数码相机拍摄夹杂试样的表观烧蚀形貌,对比分析不同条件下烧蚀形貌的差异。用扫描电子显微镜观察材料的烧蚀形貌;用X射线荧光光谱仪和X射线光电子能谱仪对烧蚀表面进行成份分析,评价材料烧蚀性能的优劣。

(3) 无损检测影像分析

* 通讯作者

收稿日期:2011-04-08

利用平行透射法,采用 X 射线探伤机,在管电压 100 kV 下,对烧蚀前试样进行 X 射线探伤,立体识别钢针缺陷,确认钢针夹杂的贯穿位置。

2 结果与讨论

2.1 贯穿实验烧蚀性能研究

表 1 为贯穿实验烧蚀后线烧蚀率和质量烧蚀率实验结果。

表 1 贯穿实验的烧蚀实验结果

贯穿试样	贯穿试样		空白试样	
	线烧蚀率 / $\text{mm} \cdot \text{s}^{-1}$	质量烧蚀率 / $\text{g} \cdot \text{s}^{-1}$	线烧蚀率 / $\text{mm} \cdot \text{s}^{-1}$	质量烧蚀率 / $\text{g} \cdot \text{s}^{-1}$
平均值	0.1453	0.091	0.1288	0.081
平均值标准差	0.0040	0.00046	0.0016	0.0017
离散系数	0.0608	0.011	0.026	0.041
最大值	0.1540	0.0917	0.1341	0.087
最小值	0.1367	0.0897	0.1236	0.076

由表 1 数据可以看出,贯穿的钢针使复合材料的烧蚀率增大但是没有发生烧穿现象。复合材料的线烧蚀率离散系数为 6.08%,数据可信度高;质量烧蚀率离散系数 1.1%,数据可信度高。可以用来表征复合材料的烧蚀性能。

2.2 烧蚀前试样 X 射线无损探伤影像分析

图 2 为贯穿试样烧蚀前 X 射线无损探伤影像。图中钢针在 X 射线下为亮白色,钢针形状明显,边界清晰。5 个试样中,每个试样的钢针基本上在烧蚀片的中心,且钢针垂直于烧蚀面,贯穿烧蚀片。

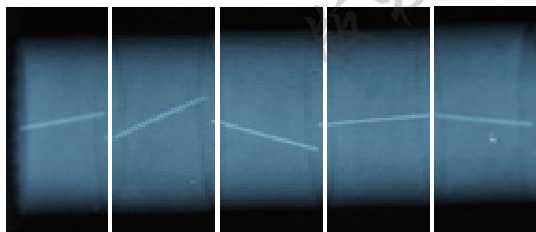


图 2 五个贯穿试样烧蚀前 X 射线无损探伤影像

2.3 烧蚀后试样形貌分析

图 3 为贯穿试样烧蚀后的数码图像。由图 3 可以看出,在钢针周围有轻微的裂纹,钢针周围与复合材料结合不牢固,钢针烧蚀后表面呈黑色。远离钢针的复合材料烧蚀后与无夹杂的复合材料区别不大。

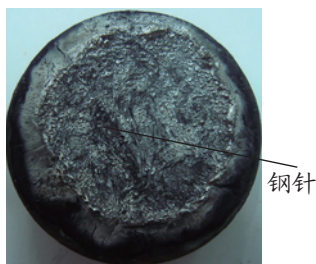


图 3 贯穿试样烧蚀后影像

2.4 扫描电子显微镜下的表面显微特征分析

图 4 为贯穿实验烧蚀后扫描电子显微镜图。从图 4 可以看出,试样烧蚀后,钢针熔化,表面形成一层碳,钢针周围有一圈很深的凹坑,凹坑边缘有裂纹,钢针对其余部分的烧蚀形貌无影响。

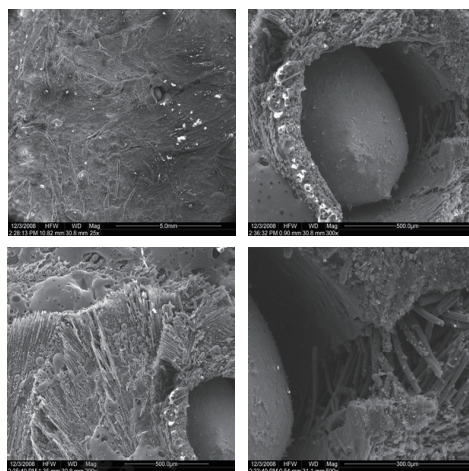


图 4 贯穿试样烧蚀后扫描电子显微镜图

图 5 是贯穿试样烧蚀后凹坑边缘扫描电子显微镜图及能谱图。可以看出,接近凹坑边缘裂纹处有少量的铁,高硅氧纤维表面主要成分为碳,裂纹外端无铁元素存在。这说明在烧蚀过程中,钢针熔化后大部分随烧蚀气流溅射掉;因钢针直径较小,对钢针周围复合材料的烧蚀形貌影响较小。钢针烧蚀后,表面覆着一层碳化物,分析成分主要为 C 和 Si 元素,Fe 和 Mn 的含量较高,说明氧-乙炔烧蚀条件不足以使贯穿钢针的试样烧穿,其原因为烧蚀气流的冲刷作用,使熔化的钢针溅射,同时复合材料中的高硅氧纤维熔化,结合树脂基体中的碳,覆盖在钢针表面,阻碍了反应的进一步进行。由于钢针与基体树脂的热失配和材料的各向异性,烧蚀后试样表面的钢针收缩,周围出现一圈凹坑,没有烧蚀的一面与烧蚀前无区别。

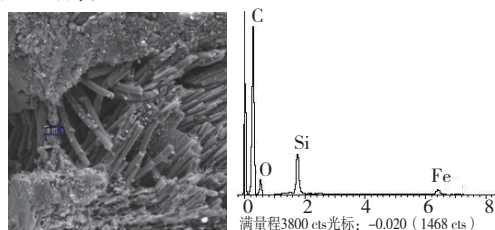


图 5 贯穿试样烧蚀后凹坑边缘扫描电子显微镜图及能谱图

2.5 贯穿钢针对高硅氧/PF 复合材料烧蚀耐热性能影响机理

相对于 PF 基体,钢针的加入更加显著地提高了高硅氧纤维的烧蚀速率。高硅氧纤维与 PF 基体

相对烧蚀速率的变化直接影响到复合材料的烧蚀性能。钢针熔点远远低于烧蚀实验环境温度。在烧蚀实验过程中,当烧蚀温度很快超过钢针熔点时,固态钢针熔融变为液态,且随着温度的提高,熔融钢针的黏度变小并流散在烧蚀试样表面上,主要分布在高硅氧/酚醛复合材料固有的或在烧蚀前期形成的界面缝隙、孔洞、凹坑中,也有部分渗入烧蚀表面内部连通的孔洞、缝隙之中,另外还有部分液态钢针在气流冲刷下流失。与之相对应的,钢针的直接流淌造成烧蚀表面原来钢针所占据的位置形成一定深度的凹坑,凹坑引起热量积聚和流场内涡旋的产生,涡旋又促进了局部热量的聚集,产生更大尺度的凹坑和涡旋以及更多的热量局部聚集,这种耦合循环过程导致了材料的烧蚀加重,增大了表面粗糙度。理论和实践已经证实,粗糙表面会产生热增量,即粗糙壁的热流密度要高于光滑壁的热流密度,产生的机理是分离漩涡效应、激波效应和加热面积效应的累积。随着烧蚀的进行,进一步加大了钢针试样表面的粗糙度,提高了气动加热总量,使得同样烧蚀条件下钢针试样的表面温度高于无夹杂试样,测试结果表明,两者温度差约为200~300℃。温度的升高也进一步加剧了烧蚀。同时,孔洞使得材料表面实际密度降低,造成烧蚀表面增大约5%的孔隙,使得烧蚀相同时间时,钢针试样必须有更多的烧蚀后退量,这也造成了钢针试样的烧蚀率高于无夹杂试样。

此外,钢针与复合材料在热解过程中出现化学热收缩、材料的各向异性和金属与复合材料的热失配导致热应力,钢针与复合材料界面在热应力的作用下产生应力集中,加之熔化层内流体的冲刷作用,当耦合应力超过碳化层的抗拉强度时,将在层内产生裂纹;当碳化层与非碳化层耦合应力超过层间

抗拉强度时,层与层将脱离,并在流体的冲刷作用下产生层状剥落,同时漏出新层,继续碳化;高硅氧纤维的材料强度远高于基体材料强度,当层间应力超过基体材料强度时,在基体处产生裂纹,随着裂纹的增长,基体逐渐失去载荷传递能力,高硅氧复合材料的力学特性(刚度、模量等)大幅下降。

3 结论

(1)贯穿的钢针使复合材料的烧蚀率增大,但没有发生烧穿现象。复合材料的线烧蚀率离散系数为6.08%,数据可信度高;质量烧蚀率离散系数为1.1%,数据可信度高。可以用来表征复合材料的烧蚀性能。

(2)钢针熔化,表面形成一层碳,钢针周围有一层很深的凹坑,凹坑边缘有裂纹,钢针对其余部分的烧蚀形貌无影响。

(3)钢针的存在,加大了机械剥蚀和熔化流失等力学因素引起的质量损失,凹坑引起的耦合循环过程使材料的烧蚀加重,增大了表面粗糙度,粗糙度的增大恶化了烧蚀条件,综合作用是加大了钢针试样的烧蚀率。

钢针与复合材料界面容易产生裂纹,裂纹形成的主要原因是基体在热解过程中出现化学热收缩、材料的各向异性和金属与复合材料的热失配导致的热应力。

参考文献

- [1] 高守臻,魏化震,李大勇,等.铁质钢针对复合材料烧蚀性能的影响研究[J].工程塑料应用,2008,36(11):42-46.
- [2] 李锦文,齐风杰,魏化震.特种酚醛树脂基烧蚀复合材料的研究[J].工程塑料应用,2007,35(8):21-24.
- [3] 姚承照,冯志梅,王俊山,等.微纳粒子对高硅氧纤维/酚醛烧蚀性能的影响[J].宇航材料工艺,2008(3):70-75.
- [4] 唐桂云,王云飞,吴东辉,等.先进复合材料的无损检测[J].纤维复合材料,2006(1):33-36.

EFFECTS OF THE STEEL PIN ON THE ABLATIVE PROPERTIES OF PHENOLIC RESIN MATERIALS

Ma Kaibao, Gao Shouzheng, Li Dayong, Luo Changhong, Wang Xiaoli

(Shandong Institute of Non-metallic Materials, Jinan 250031, China)

Liu Kai

(Beihang University, Beijing 100083, China)

ABSTRACT Ablative rate was used to research effects of the steel pin that pierced high-silica glass fabric(HSGF)/phenolic resin(PF) materials. The X-ray plate of sample was researched on its non-destructive test characters. Surface contour of ablated HSGF/PF was investigated in virtue of SEM, while effect mechanisms of metallic inclusions on ablative and heat-protection properties of HSGF/PF were also studied finally. The results showed that the steel pin that pierced materials increased the ablative rate, but composites were not burned out.

KEYWORDS high-silica glass fabric/phenolic resin materials, steel pin, ablative rate, X-ray, non-destructive test