

EP/CF/纳米 SiO<sub>2</sub> 复合材料激光作用下的性能研究<sup>\*</sup>

李雅娣 吴 平 马喜梅 平 丽

[中国航天科技集团公司第四研究院第四十一所(固体火箭发动机燃烧、热结构与内流场国防科技重点实验室),西安 710025]

**摘要** 在环氧树脂(EP)中添加纳米 SiO<sub>2</sub> 空心微球,制备添加不同比例纳米 SiO<sub>2</sub> 的 EP 浇注体和 EP/碳纤维(CF)复合材料。经热重(TG)分析测试,发现添加纳米 SiO<sub>2</sub> 后 EP 的耐热性能明显提高,其中纳米 SiO<sub>2</sub> 质量分数为 10% 时其耐热性能最好;对有、无纳米 SiO<sub>2</sub> 的 EP 浇注体和 EP/CF 复合材料层板进行强功率激光辐照试验,结果表明,添加纳米 SiO<sub>2</sub> 空心微球能明显提高复合材料在激光作用下的抗烧蚀和隔热性能。

**关键词** 环氧树脂 纳米 SiO<sub>2</sub> 碳纤维 复合材料 激光

随着碳纤维(CF)复合材料在飞行器壳体上的应用越来越广泛,迫切需要研究应用于 CF 复合材料壳体的能有效抵抗高热流作用的功能材料<sup>[1-3]</sup>。在树脂基体中添加纳米 SiO<sub>2</sub> 以改善材料力学、摩擦学等性能国内外已有报道,但对其抗激光热流作用的研究却未见报道<sup>[4-5]</sup>。笔者将纳米 SiO<sub>2</sub> 空心微球添加到 EP 基体中,并与 CF 混合制备出复合材料,进行激光辐照试验,对 EP/CF/纳米 SiO<sub>2</sub> 复合材料的抗激光热流作用进行了研究。

## 1 实验部分

### 1.1 原材料

EP: E-51, 无锡树脂厂;

纳米 SiO<sub>2</sub> 空心微球: 平均粒径 20 nm, 浙江舟山明日纳米材料有限公司;

CF: T700SC-12000-50C, 日本 TORAY 公司。

### 1.2 仪器、设备

热重(TG)分析仪: 2950 型, 美国 TA 公司;

激光器: Rofin-sinar 850 型, 德国 Rofin 公司;

CO<sub>2</sub> 激光器: 功率 5 kW, 连续输出, 波长 10.6 μm, 德国 Rofin 公司。

### 1.3 试样制备

#### (1) EP/纳米 SiO<sub>2</sub> 复合材料

将不同比例的纳米 SiO<sub>2</sub> 添加到 EP 中, 在模具中浇铸成型, 制得纳米 SiO<sub>2</sub> 质量分数为 0%、5%、10%、15% 的试样, 分别记为 1<sup>#</sup>、2<sup>#</sup>、3<sup>#</sup>、4<sup>#</sup>。

#### (2) EP/CF/纳米 SiO<sub>2</sub> 复合材料

在 EP 中添加质量分数为 10% 的 SiO<sub>2</sub> 空心微球, 与正交分布排列的 CF(10 层)压制成试样, EP 质量分数为 35%~36%。

### 1.4 测试与表征

TG 分析: 取试样 2~2.5 mg, 升温范围为室温至 850℃, 升温速率 10℃/min, 整个过程中试样使用

氮气保护, 氮气流量 60 mL/min。

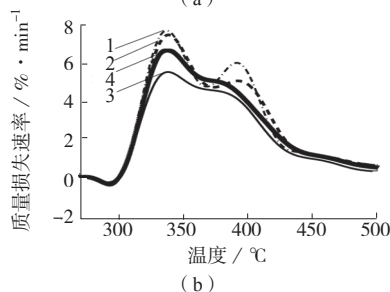
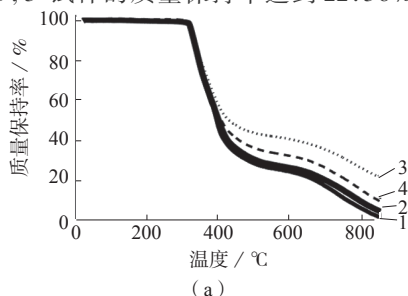
激光烧蚀试验: 激光光束工作方式为连续可调输出模式, 激光输出时间由工作台的控制装置通过编程控制, 通过调整输出功率及光斑直径改变激光功率密度。

## 2 结果与分析

### 2.1 EP/纳米 SiO<sub>2</sub> 浇注体 TG 分析

图 1 示出添加不同比例纳米 SiO<sub>2</sub> 的 EP 浇注体的质量保持率和质量损失速率随温度的变化。

从图 1a 可以看出, EP 分解后有一定的残留物, 850℃ 时 1<sup>#</sup> 试样的质量保持率为 2.881%, 可见无纳米 SiO<sub>2</sub> 粒子的 EP 基本热解; 2<sup>#</sup> 试样的质量保持率为 5.671%; 3<sup>#</sup> 试样的质量保持率达到 22.36%; 4<sup>#</sup> 试样



1—1<sup>#</sup>; 2—2<sup>#</sup>; 3—3<sup>#</sup>; 4—4<sup>#</sup>  
a—TG; b—DTG

图 1 添加不同比例纳米 SiO<sub>2</sub> 粒子的 EP 浇注体的 TG 和 DTG 曲线

<sup>\*</sup> 总装基金课题(51411020503HT4101)

收稿日期: 2009-05-18

的质量保持率降低为 10.69%。随纳米  $\text{SiO}_2$  粒子含量的增加, EP 基体的耐热性能提高, 在纳米  $\text{SiO}_2$  粒子质量分数为 10% 时达到最佳。

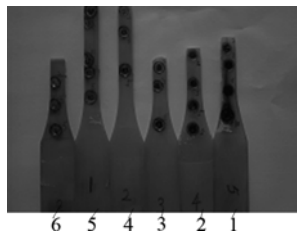
从图 1b 可见, 3<sup>#</sup> 试样和 4<sup>#</sup> 试样呈现单峰分布, 而 2<sup>#</sup> 试样和 1<sup>#</sup> 试样呈双峰分布。并且 3<sup>#</sup> 试样的质量损失速率最小, 其次是 4<sup>#</sup> 试样和 2<sup>#</sup> 试样, 1<sup>#</sup> 试样的质量损失速率最大。在温度升高的初始阶段, 材料失重速率较慢, 在 300℃ 以下变化较小, 在 300℃ 附近的质量损失加速, 在 340℃ 时出现峰值, 在 500℃ 附近, 质量损失速率已较小, 基本趋于稳定。可见, EP 分解最为剧烈的阶段集中在 300~500℃。

纳米  $\text{SiO}_2$  改善 EP 耐热性的原因在于两方面: 一方面纳米级的微粒和有机相之间存在强的相互作用, 这种作用包括物理吸附作用和化学交联作用, 分散在树脂中的纳米粒子通过硅烷偶联剂与树脂之间的物理化学作用增加和调整了树脂的极性交联点, 提高体系的交联密度, 从而提高了 EP 分子链在加热过程中断裂需要的能量和热分解的温度; 另一方面纳米  $\text{SiO}_2$  不像树脂会在高温阶段发生热解挥发, 此原因会增加 EP 在高温阶段的质量保持率。但如果纳米  $\text{SiO}_2$  的含量过多, 纳米粒子之间的距离就会太近, 导致粒子团聚, 失去纳米粒子比表面积大的优势, 在固化反应过程中反应分子之间的碰撞机会减少, 有可能使 EP 体系的交联程度下降, 同时由于第二方面的原因, 使得随纳米  $\text{SiO}_2$  用量的增加, 树脂自身的质量保持率得不到明显提高。

## 2.2 激光烧蚀试验

### (1) EP/纳米 $\text{SiO}_2$ 浇注体

采用光束直径 4 mm、功率密度为 364.25 W/cm<sup>2</sup> 的激光对纳米  $\text{SiO}_2$  质量分数为 0%~5% 的 6 种 EP 浇注体试样进行辐射, 激光烧蚀效果如图 2 所示。



1—0%; 2—1%; 3—2%; 4—3%; 5—4%; 6—5%

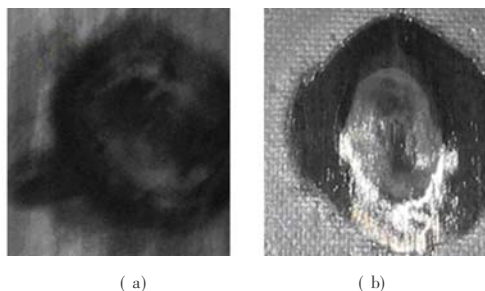
图2 含不同质量分数的纳米  $\text{SiO}_2$  EP 浇注体的激光烧蚀效果

纳米  $\text{SiO}_2$  的含量与 EP 浇注体的耐激光烧蚀性能基本呈正比, 也就是纳米  $\text{SiO}_2$  含量越高 EP 的抗激光烧蚀性能越好。在激光折合能量约为 1821.25

J/cm<sup>2</sup> 时, 激光对试样的穿透能力大约是 4 mm。

### (2) EP/CF/纳米 $\text{SiO}_2$ 复合材料激光烧蚀试验结果及分析

采用光束直径 10 mm、功率密度为 1962 W/cm<sup>2</sup> 的激光对 CF 层板进行激光烧蚀, 表面形貌如图 3 所示。

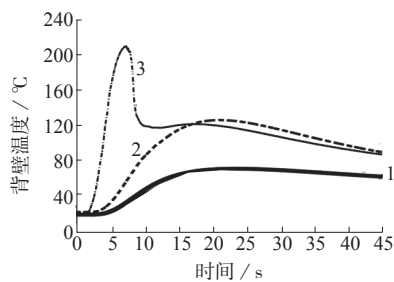


a—EP/20 层 CF; b—EP/10 层 CF +  $\text{SiO}_2$  空心微球

图3 CF 板激光烧蚀形貌照片

观察激光烧蚀过程发现, 添加纳米  $\text{SiO}_2$  的 EP/CF 复合材料表面温度达到 343.5℃ 时 EP 开始分解, 无纳米  $\text{SiO}_2$  的 EP/CF 复合材料表面温度达到 297.4℃ 时 EP 开始分解; 当温度超过 510℃, EP 燃烧炭化, 复合材料分层; 表面温度超过碳升华温度 (3316℃) 时<sup>[6-7]</sup>, CF 将产生汽化, 纤维断裂, 复合材料开始穿孔。添加纳米  $\text{SiO}_2$  粒子降低了进入复合材料的能量, 从而降低了热破坏效应。

图 4 示出功率密度 1962 W/cm<sup>2</sup>、出光时间 3 s 时 CF 层板的试件下表面的温度即背壁温度对比。由图 4 可见, 对于层数相同的 CF 层板, 无纳米  $\text{SiO}_2$  空心微球时背壁温度为 210.6℃, 而添加纳米  $\text{SiO}_2$  空心微球时背壁温度为 72.5℃, 且后者到达峰值的时间延长。



1—EP / 10层CF + 纳米 $\text{SiO}_2$ 空心玻璃微珠;  
2—EP / 20层CF; 3—EP / 10层CF

图4 CF 层板背壁温度对比

添加纳米  $\text{SiO}_2$  空心微球, 改变了传统的基于单相固体热传导的防护方式, 实现多相复合传热, 固体颗粒、空隙、纤维组成隔热系统, 传热通过固体导热、固体和气体间的导热、空隙中气体的导热和热辐射

途径进行,在树脂中加入空心的固体填料,在降低材料密度的同时,由于空心材料是超细颗粒,能够通过热量的颗粒断面积和接触面积非常小,当热量遇到固体颗粒时,由于它们的热导率都很小,只有小部分热量通过颗粒进行传导,大部分热量绕过颗粒沿着颗粒的外壁进行传导,使得复合材料中的传热路径变长并且复杂化,同时由于空气有极好的隔热性能,所以热传导的能力很低,使复合材料的传热性能大幅度下降。

材料的抗烧蚀性能通过烧蚀热反映,表 1 列出功率密度 1962 W/cm<sup>2</sup>、出光时间 3 s 时 EP/CF 复合材料中有无纳米 SiO<sub>2</sub> 空心微球时的烧蚀性能比较。由表 1 可见,添加纳米 SiO<sub>2</sub> 空心微球减小了复合材料烧蚀深度,增加了烧蚀热,显著改善了其抗烧蚀性能。

表 1 有、无纳米 SiO<sub>2</sub> 空心微球的 EP/CF 复合材料烧蚀性能对比

| 材料                                    | 烧蚀深度 / mm | 烧蚀率 / mm · s <sup>-1</sup> | 质量损失 / g · cm <sup>-2</sup> | 烧蚀热 / kJ · g <sup>-1</sup> |
|---------------------------------------|-----------|----------------------------|-----------------------------|----------------------------|
| EP/10 层 CF 层板                         | 1.7       | 0.567                      | 0.128                       | 46.15                      |
| EP/10 层 CF 层板 + SiO <sub>2</sub> 空心微球 | 1.0       | 0.333                      | 0.119                       | 49.50                      |

激光对复合材料层板的作用,不仅有热效应,还涉及光学效应。激光照射到纤维上,一部分能量被吸收,向内部传递,造成结构的温度升高和烧蚀,另一部分能量被反射,纤维主要以散射形式反射热辐射,纳米 SiO<sub>2</sub> 空心微球和 EP 结合时可有效反射激光射线,利用球形中空材料产生非线性光学性能,减小辐射透射率,增加以散射形式的反射,同时填料还具有高熔点、不吸湿性特点,使辐射在纤维材料内的传递得到抑制,降低被吸收的能量,从而提高抗烧蚀性能。

3 结论

(1) 纳米 SiO<sub>2</sub> 在 EP 基体中起到的物理交联点作用及其与基体间良好的界面作用有利于提高树脂的热分解温度,使 EP 的耐热性能有所提高。随着温度的升高,改性 EP 的质量保持率较未改性的增大,当纳米 SiO<sub>2</sub> 质量分数为 10% 时 EP 的耐热性能最好。

(2) 纳米 SiO<sub>2</sub> 空心微球和 EP 结合时实现了多相复合传热,使得复合材料中的传热路径变长并且复杂化,传热性能大幅度下降;还可有效反射激光射线,减小辐射透射率,增加以散射形式的反射,使辐射在纤维材料内的传递得到抑制,降低被吸收的能量。基于这两方面的原因,纳米 SiO<sub>2</sub> 空心微球显著改善了 CF 层板在激光作用下的耐烧蚀性能和隔热性能。

参考文献

[1] 姚雪丽. SiO<sub>2</sub>/氰酸酯纳米复合材料的力学性能和热性能[J]. 复合材料学报, 2006, 23(3): 54-58.

[2] 姜贵庆. 长时间气动加热飞行器的隔热机理[J]. 宇航材料工艺, 2006(1): 21-29.

[3] 王晓杰. 低密度高弹性隔热复合材料研制[J]. 功能材料, 2004, 35(增刊): 1741-1744.

[4] 闫长海. 应用在纤维隔热材料上的纳米复合材料涂层的研究[J]. 材料导报, 2004, 20(4): 133-135.

[5] 惠雪梅. EP/纳米 SiO<sub>2</sub>/空心微珠复合材料的性能研究[J]. 工程塑料应用, 2005, 33(7): 16-18.

[6] Hugh L N M, George S S. High temperature thermomechanical behavior of carbon-phenolic and carbon-composites: I. Analysis[J]. Journal of Composite Materials, 1992, 26(2): 206-229.

[7] Griffis C A, Masumura R A, Chang C I. Response of graphite epoxy composite subjected to rapid heating[J]. Composite Material, 1981(15): 427-442.

PROPERTY OF EPOXY RESIN/CARBON FIBER/NANOMETER SiO<sub>2</sub> COMPOSITES SUBJECTED TO LASER ACTION

Li Yadi, Wu Ping, Ma Ximei, Ping Li

(National Key Laboratory of Combustion Flow and Thermostructure, The 41st Institute of the Fourth Academy of CASC, Xi'an 710025, China)

**ABSTRACT** The casting pieces of epoxy resin and epoxy resin/carbon fiber added by different content nanometer SiO<sub>2</sub> particles are prepared. The results of thermogravimetric analysis show that the heat resistance of epoxy resin adding nano-SiO<sub>2</sub> is obvious increased and 10% nano-SiO<sub>2</sub> content is optimal. The epoxy resin/carbon fiber composite laminates with 10% nano-SiO<sub>2</sub> as fillers are irradiated by high intensity laser. The results show that the addition of nano-SiO<sub>2</sub> can increase the thermal protection and ablation properties of composites greatly.

**KEYWORDS** epoxy resin, nano-SiO<sub>2</sub>, carbon fiber, composite, laser