

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2017.11.025

四种烧蚀复合材料用纤维的对比

齐风杰¹, 李锦文¹, 张清辉¹, 张俊华¹, 李传校¹, 高守臻¹, 刘忠民²

(1. 山东非金属材料研究所, 济南 250031; 2. 山东师范大学, 济南 250014)

摘要: 对比了 T-700 碳纤维 (T-700 CF), 高硅氧玻璃纤维 (HSGF), S-2 高强玻璃纤维 (S-2 高强 GF), 连续玄武岩纤维 (CBF) 4 种纤维的密度和拉伸性能, 并采用扫描电子显微镜、X 射线荧光光谱、差示扫描量热及热重等测试技术对这 4 种纤维的表面形貌、化学组成、比热容及热稳定性进行了表征和对比。结果表明, T-700 CF, HSGF, S-2 高强 GF 和 CBF 4 种纤维的密度由小到大的顺序为 T-700 CF < HSGF < S-2 高强 GF < CBF, 拉伸强度由小到大的顺序为 HSGF < S-2 高强 GF < CBF < T-700 CF, T-700 CF 的拉伸弹性模量最高, 而 S-2 高强 GF 的断裂伸长率最高。T-700 CF 的直径最小, CBF 的表面最粗糙。在相同温度下, 200℃ 以前 T-700 CF 和 CBF 的比热容基本一致, 200℃ 以后 4 种纤维的比热容由小到大的顺序为 S-2 高强 GF < HSGF < CBF < T-700 CF。在相同温度下, 4 种纤维的失重率由小到大的顺序为 CBF < S-2 高强 GF < HSGF < T-700 CF。

关键词: T-700 碳纤维; 高硅氧玻璃纤维; S-2 高强玻璃纤维; 连续玄武岩纤维; 烧蚀; 复合材料

中图分类号: TQ323.1 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3539(2017)11-0127-04

Comparison of Four Kinds of Fibers Used for Ablative Composites

Qi Fengjie¹, Li Jinwen¹, Zhang Qinghui¹, Zhang Junhua¹, Li Chuanxiao¹, Gao Shouzheng¹, Liu Zhongmin²

(1. Shandong Non-metallic Materials Institute, Jinan 250031, China; 2. Shandong Normal University, Jinan 250014, China)

Abstract: Density and tensile properties of T-700 carbon fiber (T-700 CF), high-silica glass fiber (HSGF), S-2 high strength glass fiber (S-2 GF) and continuous basalt fiber (CBF) were researched and compared. In the meantime, surface morphology, chemical components, specific thermal capacity and thermal stability of T-700 CF, HSGF, S-2 GF and CBF were characterized and compared by SEM, XRF, DSC and TG. The results show that density of those fibers from small to big is T-700 CF < HSGF < S-2 GF < CBF, tensile strength of those fibers from small to big is HSGF < S-2 GF < CBF < T-700 CF, the tensile modulus of T-700 CF is highest and elongation at break of S-2 GF is highest. Diameter of T-700 CF is least while surface of CBF is most coarse. Specific thermal capacity of T-700 CF is almost the same to that of CBF at the same temperature before 200 °C, and specific thermal capacity of those fibers from small to big is S-2 GF < HSGF < CBF < T-700 CF at the same temperature after 200 °C. Thermal weight loss rate of those fibers from small to big is CBF < S-2 GF < HSGF < T-700 CF at the same temperature.

Keywords: T-700 carbon fiber; high-silica glass fiber; S-2 high strength glass fiber; continuous basalt fiber; ablation; composite

纤维增强热固性树脂基复合材料以其成型工艺简单、成本低、烧蚀性能好等优点, 被广泛应用于火箭和导弹发动机喷管材料等对烧蚀性能要求较高的领域, 常用的增强纤维包括碳纤维 (CF)、高硅氧玻璃纤维 (HSGF)、高强玻璃纤维 (GF) 等。陈丽^[1]、张焕侠^[2]对 CF 的微观结构、表面及界面性能进行了研究, 研究结果表明减少 CF 的直径、增大圆度、减少表面沟槽、提高微晶尺寸以及提高石墨化程度等均有助于提高 CF 的宏观力学性能; 经过等离子体接枝处理的上浆 CF 的界面剪切强度较未处理 CF 的提高了近一倍。凌根华等^[3]综述了高强 GF 的发展和应用。宁伟等^[4]研究了 B₂O₃ 对

SiO₂-Al₂O₃-MgO 系统高强 GF 性能的影响, 结果表明在高强 GF 中引入一定含量 B₂O₃, 提高了 GF 的拉伸强度, 降低了高温黏度, 一定程度上改善了高强 GF 的工艺性能并提高了力学性能。贺广东等^[5]对比了 HSGF 与 CF 增强酚醛树脂复合材料的烧蚀性能, 结果表明与 CF 增强酚醛树脂复合材料相比, HSGF 增强酚醛树脂复合材料更适用于长时间飞行的隔热层。林平等^[6]研究了金属杂质对 HSGF 增强酚醛树脂复合材料烧蚀性能质量的影响。

近年来连续玄武岩纤维 (CBF) 以其原料来源

联系人: 齐风杰, 副研究员, 主要从事热防护材料研究

收稿日期: 2017-09-13

广、成本低、力学性能高、耐高温性能好等优点,逐渐显示出了成为烧蚀复合材料增强体的巨大潜力。陈德茸^[7]综述了CBF的发展与应用。研究表明,CBF增强酚醛树脂复合材料兼具良好的力学性能和烧蚀性能^[8-10]。目前,CF, HSGF, 高强 GF 和 CBF 是烧蚀复合材料常用的增强纤维,但研究大多集中于某一种纤维,对于4种纤维的对比研究尚未见报道。笔者对比了T-700 CF, HSGF, S-2 高强 GF 和 CBF 4种烧蚀复合材料用纤维的密度和拉伸性能,并采用扫描电子显微镜(SEM), X射线荧光光谱(XRF), 比热容及热重(TG)等测试技术对4种纤维的表面形貌、化学组成、比热容及热稳定性进行了表征和对比。研究结果可以为烧蚀复合材料增强纤维的筛选提供一定的实验参数。

1 实验部分

1.1 原材料

CF: T-700, 12K, 日本东芝公司;

HSGF: 定长纱, 80 tex, 陕西玻璃纤维总厂;

高强 GF: S-2, 80 支开刀丝, 南京玻璃纤维研究院;

CBF: 无捻粗纱, 直径 9 μm , 330 tex, 2K, 上海俄金玄武岩纤维公司。

1.2 主要设备与仪器

计算机控制材料试验系统: SINTECH 2 / DL 型, 美国 MTS 公司;

SEM: QUANTA200 型, 荷兰 FEI 公司;

XRF 仪: 9400 型, 瑞士 ARL 公司;

综合热分析仪: STA449C 型, 德国 Netzsch 公司。

1.3 测试与表征

纤维密度按 GB/T 1033-1986A 测试;

纤维的复丝拉伸性能按 GB/T 3362-1982 测试, 拉伸速率为 2 mm/min;

利用 SEM 观察纤维的表面形貌, 工作距离为 9.2~9.9 mm, 放大倍数为 5 000 倍, 束斑为 4, 电压为 25 kV;

利用 XRF 仪分析 S-2 高强 GF 和 CBF 的化学组成, 管压为 40 kV, 管流为 50 mA, 铑靶;

借助综合热分析仪分析纤维的比热容和热失重, 分析气氛为氮气, 升温速率为 10℃/min。

2 结果与讨论

一般情况下, 纤维的密度越小、力学性能越高、直径越小、表面越粗糙、失重率越小、比热容越大, 作为烧蚀复合材料的增强体越理想。

2.1 密度和拉伸性能对比

T-700 CF, HSGF, S-2 高强 GF, CBF 4 种纤维的密度和复丝拉伸性能对比见表 1。由表 1 可见, 密度方面, 4 种纤维的密度由小到大的顺序为 T-700 CF < HSGF < S-2 高强 GF < CBF, 其中 T-700 CF 和 HSGF 的密度分别为 CBF 的 69.7% 和 78.6%, S-2 高强 GF 的密度略低于 CBF。复丝拉伸性能方面, 4 种纤维的拉伸强度由小到大的顺序为 HSGF < S-2 高强 GF < CBF < T-700 CF, T-700 CF 的拉伸强度分别是 HSGF, S-2 高强 GF 和 CBF 的 401.7%, 155.0%, 137.7%。对于拉伸弹性模量, T-700 CF 最高, 其余 3 种纤维相差不大; 对于断裂伸长率, S-2 高强 GF 最高, CBF 次之, 其余两种纤维相差不大。综上所述, 从密度和复丝拉伸性能角度分析, 4 种纤维中 T-700 CF 作为烧蚀复合材料的增强纤维最理想。

表 1 T-700 CF, HSGF, S-2 高强 GF, CBF 的密度和复丝拉伸性能

纤维种类	密度 / ($\text{kg} \cdot \text{m}^{-3}$)	拉伸强度 / MPa	拉伸弹性模 量 / GPa	断裂伸长 率 / %
T-700 CF	1 797	3 531	200.0	1.77
HSGF	2 027	879	80.5	1.22
S-2 高强 GF	2 435	2 278	75.8	3.50
CBF	2 579	2 564	90.6	2.96

2.2 化学组成对比

由于 T-700 CF 的主要化学组成为碳元素, 其质量分数在 90% 以上, 而 HSGF 的主要化学组成为硅的氧化物, SiO_2 质量分数超过 95%, 故仅对 S-2 高强 GF 和 CBF 的化学组成进行了测试, 测试结果见表 2。由表 2 可以看出, 与 T-700 CF 和 HSGF 相比, S-2 高强 GF 和 CBF 含有较多的铁和铝的氧化物, 因而密度更大; 与 S-2 高强 GF 相比, CBF 含有更多的铁的氧化物, 所以密度相对更大一些。另外, 在一定程度上, 铁的氧化物对提高纤维的强度是有利的, 不足之处是会降低纤维的柔韧性, 这应该是 CBF 的拉伸强度高于 S-2 高强 GF 而断裂伸长率低于 S-2 高强 GF 的一个原因。

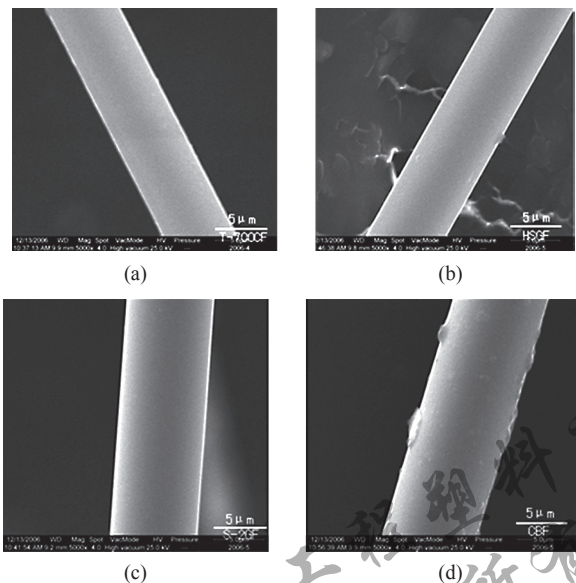
表 2 S-2 高强 GF 和 CBF 中各化学组成质量分数 %

纤维种类	化学组成						
	SiO_2	Al_2O_3	MgO	Fe_2O_3	CaO	Na_2O	其它化合物
S-2 高强 GF	54.86	28.78	11.19	1.46	0.72	0.11	2.88
CBF	51.02	16.25	4.28	11.37	7.99	4.34	4.75

2.3 表面形貌对比

T-700 CF, HSGF, S-2 高强 GF, CBF 4 种纤维的表面形貌对比见图 1。从图 1 的纤维直径上看, T-700 CF 的直径最小, HSGF 次之, S-2 高强 GF 和 CBF 的直径较大。从纤维表面粗糙度上看, CBF 的

表面附有较多的斑状物,最粗糙;HSGF 的表面也有少量的斑状物;而 T-700 CF 和 S-2 高强 GF 的表面非常光滑。斑状物既能增加纤维与树脂的粘接面积,又有利于发挥“钉子效应”,大大提高纤维与树脂的粘接力。从纤维直径方面分析,T-700 CF 作为烧蚀复合材料的增强纤维是有利的;从纤维表面粗糙度方面分析,CBF 作为烧蚀复合材料的增强纤维是有利的。



a—T-700 CF; b—HSGF; c—S-2 高强 GF; d—CBF

图1 T-700 CF, HSGF, S-2 高强 GF 和 CBF 的表面形貌 SEM 照片

2.4 比热容对比

T-700 CF, HSGF, S-2 高强 GF 和 CBF 4 种纤维的比热容对比见图 2。

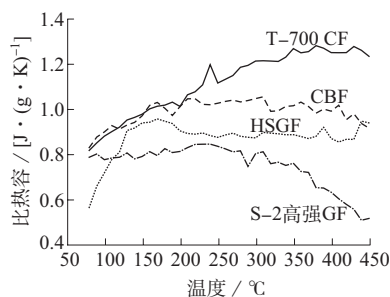


图2 T-700 CF, HSGF, S-2 高强 GF 和 CBF 的比热容随温度变化曲线

从图 2 可以看出,4 种纤维的比热容随温度的变化规律为:T-700 CF 的比热容随温度的升高而增大,350℃以后趋于平缓;HSGF 的比热容在 150℃以前随温度的升高先迅速增大,150℃以后趋于平缓;S-2 高强 GF 的比热容在 300℃以前变化不大,300℃以后随温度升高而有较快的降低;CBF 的比热容在 200℃以前随温度的升高先逐渐增大,200℃以后趋于平缓。在相同温度下,200℃以前 T-700

CF 和 CBF 的比热容基本一致;200℃以后 T-700 CF 的比热容最大,CBF 比热容大于 HSGF 和 S-2 高强 GF, S-2 高强 GF 比热容最小。

2.5 热稳定性对比

T-700 CF, HSGF, S-2 高强 GF, CBF 4 种纤维的 TG 曲线如图 3 所示。图 3 中,由于仪器基线漂移的原因,导致曲线的质量保持率数据略微超过 100%,因此主要从 TG 曲线的走向进行对比分析。可以看出,T-700 CF 的质量在 300℃以前随温度的升高变化不大,300~400℃时随温度的升高下降较快,400℃以后随温度的升高平稳下降;HSGF 的质量在 200℃以前随温度的升高迅速下降,200℃以后趋于平缓;S-2 高强 GF 和 CBF 的质量随温度的升高变化不大。在相同温度下,T-700 CF, HSGF, S-2 高强 GF, CBF 4 种纤维的失重率由小到大的顺序为 CBF < S-2 高强 GF < HSGF < T-700 CF。

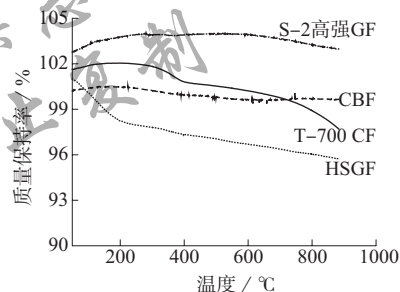


图3 T-700 CF, HSGF, S-2 高强 GF 和 CBF 的 TG 曲线

3 结论

(1) T-700 CF, HSGF, S-2 高强 GF, CBF 4 种纤维的密度由小到大的顺序为 T-700 CF < HSGF < S-2 高强 GF < CBF, 拉伸强度由小到大的顺序为 HSGF < S-2 高强 GF < CBF < T-700 CF; T-700 CF 的拉伸弹性模量最高,而 S-2 高强 GF 的断裂伸长率最高。

(2) T-700 CF 的直径最小,CBF 的表面最粗糙。

(3) 在相同温度下,200℃以前 T-700 CF 和 CBF 的比热容基本一致;200℃以后,4 种纤维的比热容由小到大的顺序为 S-2 高强 GF < HSGF < CBF < T-700 CF。

(4) 在相同温度下,4 种纤维的失重率由小到大的顺序为 CBF < S-2 高强 GF < HSGF < T-700 CF。

参考文献

- [1] 陈丽.碳纤维微观结构表征与性能分析[D].绵阳:西南科技大学, 2015.

Chen Li. Microstructure characterization and property analysis of

- carbon fibers[D]. Mianyang:Southwest University of Science and Technology, 2015.
- [2] 张焕侠. 碳纤维表面和界面性能研究及评价[D]. 上海: 东华大学, 2014.
- Zhang Huanxia. The research and evaluation of performance on the carbon fiber surface and interface[D]. Shanghai: Donghua University, 2014.
- [3] 凌根华, 李雯. 浅谈高强玻璃纤维的发展和应 [J]. 玻璃纤维, 2008(5):7-10.
- Ling Genhua, Li Wen. Developments and applications of high strength glass fibers[J]. Fiber Glass, 2008(5):7-10.
- [4] 宁伟, 陈群涛, 汪庆卫, 等. B_2O_3 对 $SiO_2-Al_2O_3-MgO$ 系统高强玻璃纤维性能的影响 [J]. 硅酸盐通报, 2012, 31(5):1 298-1 302.
- Ning Wei, Chen Quntao, Wang Qingwei, et al. The influence of B_2O_3 content on the properties of $SiO_2-Al_2O_3-MgO$ system high strength glass fibers[J]. Bulletin of the Chinese Ceramic Society, 2012, 31(5):1 298-1 302.
- [5] 贺广东, 邹宁宁. 对高硅氧纤维耐烧蚀材料的几点探讨 [J]. 玻璃纤维, 2015(6):40-44.
- He Guangdong, Zou Ningning. Discussion on high-silica fiber ablative material [J]. Fiber Glass, 2008(5):7-10.
- [6] 林平, 高守臻, 迟淑梅, 等. 金属杂质对高硅氧纤维 / 酚醛复合材料烧蚀性能质量影响 [J]. 化工新型材料, 2013, 41(9):191-194.
- Lin Ping, Gao Shouzheng, Chi Shumei, et al. Quality effects of metallic impurity on the ablative properties of phenolic resin materials[J]. New Chemical Materials, 2013, 41(9):191-194.
- [7] 陈德草. 连续玄武岩纤维的发展与应用 [J]. 高科技纤维与应用, 2014, 39(6):17-20.
- Chen Derong. The development and application of continuous basalt fiber[J]. Hi-Tech Fiber and Application, 2014, 39(6):17-20.
- [8] 张俊华, 李锦文, 魏化震, 等. 连续玄武岩纤维平纹布增强碳纳米管改性酚醛树脂复合材料的研究 [J]. 纤维复合材料, 2011(4):10-13.
- Zhang Junhua, Li Jinwen, Wei Huazhen, et al. Research on continuous basalt fiber tabby cloth reinforced carbon nanotubes-phenolic resin composites[J]. Fiber Composites, 2011(4):10-13.
- [9] 张俊华, 李锦文, 魏化震, 等. PF / 玄武岩纤维 / CNTs 复合材料的研究 [J]. 工程塑料应用, 2011, 39(12):27-30.
- Zhang Junhua, Li Jinwen, Wei Huazhen, et al. Research on phenolic resin / continuous basalt fiber / CNTs composites[J]. Engineering Plastics Application, 2011, 39(12):27-30.
- [10] 李锦文, 齐凤杰, 魏化震, 等. CBF / S-157 酚醛树脂复合材料的研究 [J]. 化工新型材料, 2007, 35(2):22-24.
- Li Jinwen, Qi Fengjie, Wei Huazhen, et al. Research on continuous basalt fiber reinforced S-157 phenolic resin composite[J]. New Chemical Materials, 2007, 35(2):22-24.

欢迎订阅 2018 年《工程塑料应用》、《化学分析计量》及合订本光盘

邮发代号 24-42, 24-138 全国各地邮局均可订阅

也可直接通过邮局或银行汇款向《工程塑料应用》杂志社订阅《工程塑料应用》、《化学分析计量》及合订本光盘, 请注明
订阅期刊 / 光盘的名称、收件人、邮编及地址。

《工程塑料应用》国内外公开发行的全国性塑料专业技术类刊物, 月刊, 大 16 开本, 每月 10 日出版。本刊为中文核心期刊, 是中国合成树脂供销协会会刊, 荣获首届、第二届、第三届国家期刊奖等多项国家、省部级优秀期刊奖, 入选美国化学文摘 (CA) 千种表。2018 年定价 15 元 / 期, 全年 180 元。目前杂志社尚有部分 2000 年以来的单册和合订本库存, 如需订阅, 请联系杂志社。

《化学分析计量》国内外公开发行的全国性分析、计量专业技术类刊物, 双月刊, 大 16 开本, 单月 20 日出版。本刊为中国科技核心期刊, 荣获多项省部级优秀期刊奖, 入选美国化学文摘 (CA) 千种表。2018 年定价 15 元 / 期, 全年 90 元。目前杂志社尚有部分 2000 年以来的单册和合订本库存, 如需订阅, 请联系杂志社。

《工程塑料应用》、《化学分析计量》合订本光盘 杂志社已将《工程塑料应用》自创刊号 (1973 年) 至 2016 年底共 44 卷 326 期的期刊电子化, 并制成合订本光盘, 现公开发售; 同时也将《化学分析计量》自创刊号 (1992 年) 至 2016 年底

共 25 卷 115 期的期刊电子化, 并制成合订本光盘, 现公开发售。合订本光盘既可按作者、文题、关键词、年、期等分类查阅各期刊已发表的所有科技文章和科技信息的全文, 又可根据读者自定义的关键词进行全文检索, 非常方便、实用。《工程塑料应用》合订本光盘优惠售价 550 元; 《化学分析计量》合订本光盘优惠售价 250 元。

邮局汇款:

收款地址: 济南市天桥区田庄东路 3 号

收款单位: 《工程塑料应用》杂志社

邮编: 250031

电话: (0531)85878223 85878057 85878278

传真: (0531)85947355

银行汇款:

户 名: 山东非金属材料研究所

开户银行: 济南市工商银行经十一路支行

账 号: 1602001229014425546

网上订阅: <http://www.epa1973.com>