

烧蚀防热复合材料用压力辅助 RTM 工艺

马秀萍, 郭亚林, 刘思扬, 吴凡, 霍炳呈

(西安航天复合材料研究所, 陕西 西安 710025)

摘要: 针对目前模压、缠绕等工艺成型烧蚀防热复合材料易造成层间结合差、脱粘、抗烧蚀性能差、易剥蚀等问题, 提出了一种新型压力辅助 RTM 工艺, 并对其进行了树脂充模流动模拟, 制备了烧蚀防热复合材料, 测试了材料的孔隙率、力学性能、烧蚀性能。结果表明: 压力辅助 RTM 工艺具有可行性与优越性, 复合材料孔隙率 4.64%, 层间剪切强度 39.3 MPa, 线烧蚀率 0.017 mm/s, 质量烧蚀率 0.0538 g/s。说明压力辅助 RTM 工艺适合成型烧蚀防热复合材料。

关键词: 压力辅助 RTM 工艺; 孔隙率; 层间剪切性能; 烧蚀性能

中图分类号: TB33 文献标识码: A

Pressure-assisted RTM Processing for Ablative Composites

MA Xiuping, GUO Yalin, LIU Siyang, WU Fan, HUO Bingcheng

(Xi'an Aerospace Composites Research Institute, Xi'an 710025, China)

Abstract: The ablative composites made by processing of die molding and tape wrapping have such problems as low interlaminar strength, debonding, poor ablative resistance, and erosion. A new type pressure-assisted RTM processing was presented. Resin filling process was simulated and the ablative composite materials were prepared. The porosity, mechanical property and ablative performance of the composites were tested. The results showed that the pressure-assisted RTM processing was workable and had superiority, and that the porosity, interlaminar shear strength, line ablation rate and mass ablation rate of the composites were 4.64%, 39.3 MPa, 0.017 mm/s and 0.0538 g/s, respectively. The pressure-assisted RTM processing was applicable for moulding ablative composite materials.

Keywords: pressure-assisted RTM processing; porosity; interlaminar shear property; ablative performance

固体火箭发动机喷管等烧蚀防热构件在工作过程中会遇到高温、高热流的冲刷, 因此要求材料的耐高温、耐烧蚀性能优异, 能抵抗 1 000~4 000 °C 的极端恶劣环境的侵蚀^[1-2]。采用性能良好的防热耐烧蚀材料是提高热防护性能的一个方面, 更重要的是应用先进的成型工艺。目前烧蚀防热复合材料主要成型工艺为模压和缠绕成型, 随着树脂和增强材料的不断发展, 树脂传递模塑(RTM)技术的出现使其在先进复合材料成型领域内具有非常大的竞争力, 有望替代预浸

料成型工艺。相对于传统成型工艺, RTM 工艺带来的优势主要在于降低成本和提高生产效率。RTM 工艺采用的预制体并不局限于二维结构, 可应用于多维复杂形状预成型体, 增加了结构的可设计性, 同时可提高材料的整体力学性能, 例如欧洲织女星火箭 P80 发动机喷管扩张段后端即采用了 RTM 工艺成型 2.5D 碳/酚醛材料, 性能优异, 可靠性高^[3-4]。目前应用较多的 RTM 衍生工艺有真空辅助 RTM (VARTM) 和压缩 RTM (CRTM) 工艺, 此次实验采用压力辅助 RTM

收稿日期: 2020-07-28

作者简介: 马秀萍, 女, 1993 年生, 硕士, 研究方向为树脂基复合材料。

成型工艺,其示意图如图 1 所示。该工艺综合了 VARTM 和 CRTM 各自的优点,其装置与 VARTM 的相似,不同的是模具上方的真空袋部分可以提供外部压力。在高渗透率和一定真空度的条件下将树脂注入预制体,可以使增强材料得到良好的浸润。在固化过程中,可提供外部压力将材料压缩到指定厚度,从而顺利排出多余树脂和挥发组分,使制品结构密实,减少制品缺陷,提高纤维体积含量。压力辅助 RTM 工艺是对传统 RTM 工艺的一种延伸,可以成型缩聚反应的树脂,所制备的三维烧蚀防热材料整体力学性能高,抗烧蚀性能好,对提高热防护材料性能有着深远意义。

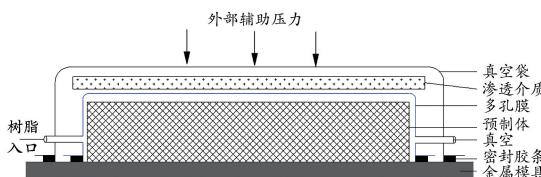


图 1 压力辅助 RTM 工艺示意图

Fig. 1 The diagram of pressure-assisted RTM processing

1 实验部分

1.1 原材料

RTM 酚醛树脂:北京玻钢院复合材料有限公司研制。

1K 平纹碳布/碳纤维网胎针刺预制体,西安航天复合材料研究所自制。

1.2 复合材料平板件制备

以 RTM 型酚醛树脂为基体,以针刺碳布预制体为增强体,利用压力辅助 RTM 成型工艺制备复合材料平板件,模具尺寸为 160 mm×160 mm×40 mm。

1.3 性能测试

1.3.1 树脂流变性能

采用上海天平仪器厂生产的 NDJ-7 型旋转黏度计,测试 RTM 型酚醛树脂在 75 ℃下黏度随时间的变化曲线。

1.3.2 渗透率测试

对于各向异性织物的渗透率,普遍采用的测

试方法有单向流法和径向流法。单向流动测试时,流动前沿近似为直线,常伴随的误差是“边缘效应”,若已知模具进口压力和流动前沿位置,模具充模过程中任意时刻的渗透率可用调整后的一维 Darcy 定律表达式:

$$K = \frac{\eta v}{P_i / L_t} \quad (1)$$

式中, K 为多孔介质的渗透率张量, m^2 ; η 为流体的粘度, $\text{Pa} \cdot \text{s}$; v 为树脂在介质中的平均流动速度, m/s ; P_i 为进口压力, Pa ; L_t 为流动前沿距离, m 。

实验采用单向流法进行测试,线性注射树脂,一端进一端出。真空袋包覆预制体并检验气密性,置于 75 ℃烘箱中保温 1 h、抽真空 30 min,然后将预热至 75 ℃的 RTM 型酚醛树脂注入预制体,真空压力 0.093 MPa,每隔 2 min 读出树脂流动的前沿半径的长度。

1.3.3 树脂充模流动模拟

采用 RTM-worx 软件对不同渗透率下的预制体进行树脂充模流动模拟。模型尺寸为 160 mm×160 mm×15 mm,设置树脂粘度 350 mPa·s (75 ℃下 10 min 内树脂平均黏度),注射压强 0.093 MPa。

1.3.4 密度测试

利用氧-乙炔烧蚀前试样测试复合材料密度,计算公式如下:

$$\rho = \frac{m}{\pi (d/2)^2 h} \quad (2)$$

式中, ρ 为复合材料密度, g/cm^3 ; m 为试样质量, g ; d 为试样直径, cm ; h 为试样高度, cm 。

1.3.5 孔隙率

复合材料孔隙率按如下公式计算:

$$\phi_{\text{孔}} = 1 - \rho_{\text{复材}} \left(\frac{m_{\text{树脂}}}{m_{\text{复材}} \rho_{\text{树脂}}} + \frac{m_{\text{纤维}}}{m_{\text{复材}} \rho_{\text{纤维}}} \right) \quad (3)$$

式中, $\phi_{\text{孔}}$ 为复合材料孔隙率, %; $\rho_{\text{复材}}$ 为复合材料密度, g/cm^3 ; $m_{\text{树脂}}$ 为树脂质量, g ; $m_{\text{复材}}$ 为复合材料质量, g ; $\rho_{\text{树脂}}$ 为树脂密度, g/cm^3 ; $m_{\text{纤维}}$ 为纤维质量, g ; $\rho_{\text{纤维}}$ 为纤维密度, g/cm^3 。

1.3.6 力学性能

采用英国 INSTRON 公司生产的 INSTRON-4505 万能材料试验机测试复合材料的层间剪切强度、压缩性能和弯曲性能,加载速率为 2 mm/min,测试标准分别参照 GB/T 1450.1—2005、GB/T 1448—2005、GB/T 3356—2014 执行。

1.3.7 烧蚀性能

采用西安航天复合材料研究所自制的氧-乙炔烧蚀测试复合材料的质量烧蚀率和线烧蚀率。

1.3.8 微观形貌

采用日本电子公司生产的 JSM-6460LV 扫描电子显微镜对复合材料烧蚀后的微观形貌进行分析。

1.3.9 热物理性能

采用德国 NETZCH 激光导热测试仪测试复合材料的热常数,采用 NETZCH 热膨胀仪测试线膨胀系数,测试温度范围为室温至 250 ℃。

2 结果分析与讨论

2.1 树脂的流变性能

RTM 酚醛树脂在 75 ℃下的黏度-温度曲线如图 2 所示,依据 RTM 工艺注射要求 (80~800 mPa·s),从图 2 中可以看出,在此温度下树脂的适用期为 2 h。

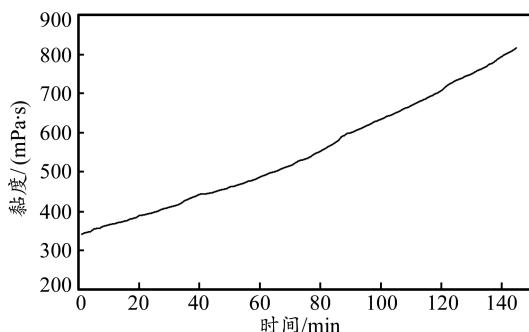


图 2 RTM 型酚醛树脂 75 ℃下的黏度-时间曲线

Fig. 2 Viscosity-time curves of RTM phenolic resin at 75 °C

2.2 针刺预制体性能

2.2.1 渗透率测试

不同纤维含量百分数预制体的渗透率结果如表 1 所示,其中纤维含量为 50% 和 60% 的渗透率为拟合结果,为树脂充模模拟提供有效的数据。

表 1 渗透率测试结果

Table 1 Permeability test result

纤维含量/%	实际充模时间/s	渗透率/m ²
21	1 200	4.01×10^{-10}
28	1 440	1.99×10^{-10}
36	1 860	9.28×10^{-11}
50	—	2.36×10^{-11}
60	—	8.90×10^{-12}

2.2.2 树脂充模流动模拟

充模时间见表 2。通过对比表 2 和表 1 数据可发现,在纤维含量为 21% 时,模拟充模时间小于实际充模时间,原因是起始黏度比平均值低且纤维渗透率大造成快速充模。纤维含量增大时,模拟充模时间大于实际充模时间,原因是在实际充模时间内,树脂并未完全浸润预制体,且过程中存在边缘效应、模具变形等因素,导致结果稍有误差。预制体纤维含量越高,渗透率越小,充模时间则越长,且纤维含量由 50% 增加到 60% 时,充模时间增加了一倍多。传统 RTM 工艺采用双面刚性模具,一次注射后即固化成型,因此不适用于成型高纤维体积含量复合材料。而采用压力辅助 RTM 工艺成型时,可先在低纤维体积含量下注胶浸润预制体,再压缩固化成型,大大缩短了时间,且不需要较高的注射压力,可以得到不同纤维体积分数的复合材料,尤其在高纤维体积含量时优势明显。

表 2 充模时间模拟结果

Table 2 Simulation result of filling time

纤维含量/%	模拟充模时间/s
21	1 060
36	1 610
50	3 440
60	8 430

2.3 复合材料平板件性能

2.3.1 密度

通过压力辅助 RTM 工艺制备了含胶量为 50% 的复合材料平板件,其密度见表 3。从表中可以得到,复合材料的平均密度为 1.370 g/cm³,离散系数为 2.38%,说明选取不同位置测量的密

度相差不大,该工艺制备的复合材料较为均匀。

表 3 平板件密度

Table 3 Density of composite plate g/cm^3

位置 1	位置 2	位置 3	位置 4	位置 5
1.365	1.374	1.372	1.368	1.372

2.3.2 孔隙率

复合材料平板件孔隙率见表 4,从表中可知,复合材料的平均孔隙率为 4.64%,孔隙率较低。

表 4 平板件孔隙率

Table 4 Porosity of composite plate %

位置 1	位置 2	位置 3	位置 4	位置 5
5.00	4.37	4.51	4.79	4.51

2.3.3 力学性能

复合材料的力学性能如表 5 所示,由表 5 可知,复合材料的层间剪切强度接近 40 MPa,压缩强度高于 150 MPa,弯曲强度高于 270 MPa,远高于传统的布带缠绕碳布酚醛复合材料的层间性能,层间剪切强度、轴向压缩强度和弯曲强度的离散系数分别为 1.62%、11.9%、4.94%,总体来说较小,说明所制备的复合材料层间性能优异。

表 5 复合材料力学性能

Table 5 Mechanical properties of composite MPa

性能参数	位置 1	位置 2	位置 3	位置 4	位置 5
层间剪切强度	38.1	39.8	39.4	39.6	39.8
轴向压缩强度	203	225	193	154	205
弯曲强度	270	271	308	284	277

2.3.4 烧蚀性能

复合材料的烧蚀性能如表 6 所示,其质量烧

蚀率和线烧蚀率的均值分别为 0.053 8 g/s 和 0.017 mm/s 。结合图 3 的 SEM 烧蚀形貌图来看,复合材料烧蚀表面平整,碳化层结构均匀致密,烧蚀后留下了针状碳纤维。树脂在烧蚀剥落后,由于碳纤维表面微小的缺陷等使暴露出来的碳纤维在热化学和热机械作用下,直径逐渐减小、纤维碳碎裂被剥蚀后最终在最薄弱处呈针状^[5-6]。树脂与纤维界面相良好,树脂碳分布在碳纤维丝束周围对其有束缚作用,纤维结构受气流冲刷破坏小,未发现分层与膨胀现象,表明该复合材料具有优异的耐烧蚀性能。

表 6 复合材料烧蚀性能

Table 6 Ablative properties of composite

位置编号	质量烧蚀率 $/(\text{g} \cdot \text{s}^{-1})$	线烧蚀率 $/(\text{mm} \cdot \text{s}^{-1})$
1	0.056 5	0.014
2	0.051 7	0.017
3	0.053 7	0.017
4	0.052 2	0.021
5	0.054 9	0.016

2.3.5 热物理性能

复合材料热物理性能见表 7,从表中看出,随着温度的升高,复合材料的平均比热容和平均导热系数均有增大的趋势,而平均热扩散系数随之减小。烧蚀防热复合材料需要较大的比热容、较小的导热系数和热扩散系数,虽然导热系数随温度的增高会增大,但是在 250 °C 时仅为 0.650 $\text{W}/(\text{m} \cdot \text{K})$,证明该复合材料满足防热烧蚀材料所需的热物理性能。复合材料平均热膨胀系数较小,表明其尺寸稳定性良好。



图 3 复合材料烧蚀形貌 SEM 图

Fig. 3 Ablative morphology SEM of composite

表 7 复合材料热物理性能

Table 7 Thermophysical properties of composite

温度/℃	比热容/ (J·kg ⁻¹ ·K ⁻¹)	热扩散系数/ (×10 ⁶ m ² ·s ⁻¹)	导热系数/ (W·m ⁻¹ ·K ⁻¹)	热膨胀系数/ (×10 ⁶ °C ⁻¹)
室温	1 023	0.387	0.522	—
100	1 256	0.348	0.567	3.12
150	1 372	0.332	0.591	1.38
200	1 512	0.319	0.621	1.46
250	1 643	0.301	0.650	1.82

3 结论

(1) 传统 RTM 工艺受到注射压力和充模时间的限制, 难以实现高纤维体积分数复合材料的成型, 而压力辅助 RTM 工艺可在高渗透率下注射树脂再加压固化, 在成型高纤维体积分数复合材料方面具有可行性、优越性和必要性。

(2) 压力辅助 RTM 工艺适用于多维增强材料和固化过程中产生挥发性物质的树脂基体, 应用领域广泛。

(3) 压力辅助 RTM 工艺制备的烧蚀防热复合材料的性能良好。复合材料密度 1.37 g/cm³, 孔隙率 4.65%, 层间剪切强度 39.3 MPa, 质量烧蚀率和线烧蚀率分别为 0.056 5 g/s 和 0.017 mm/s, 综合性能优良, 有望应用于航空、航天等高性能复合材料领域中。

参考文献:

[1] GUO Y L, CUI H, MA X P, et al. Properties of carbon reinforced polybenzoxazine resin composites – an

ablative material with new structure [C]. Bremen: 69th International Astronautical Congress, IAC-18-C2.4.9.

- [2] BIANCHI D, NERIZ A. Numerical simulation of chemical erosion in VEGA launcher solid-propellant rocket motor nozzles [J]. Journal of Propulsion & Power, 2015, 34(2):1-17.
- [3] GAUTRONNEAU E, BOURY D, CHEVROLLIER A, et al. P80 nozzle low cost technologies [C]. Valencia: 57th International Astronautical Congress, IAC-06-C4.2.5.
- [4] BERDOYES M, DAUCHIER M, JUST C. A new ablative material offering nozzle design breakthroughs [C]. San Diego: AIAA/ASME/SAE/ASEE Joint Propulsion Conference & Exhibit., AIAA-2011-6052.
- [5] CHO D. A microstructural study of the improved ablation resistance of carbon/phenolic composites fabricated using H₃PO₄ – coated carbon fibres [J]. Journal Materials Science Letters, 1996, 15 (20): 1786–1788.
- [6] FARHAN S, LI K, GUO L J, et al. Effect of density and fibre orientation on the ablation behaviour of carbon – carbon composites [J]. New Carbon Materials, 2010, 25(3): 161–166.