复合材料学报 第21卷 第1期 2月 2004年
ACTA MATERIAE COMPOSITAE SINICA Vol. 21 No. 1 February 2004

文章编号: 1000-3851(2004)01-0073-05

防热复合材料高温力学性能

梁 军, 杜善义
(哈尔滨工业大学 复合材料研究所, 哈尔滨 150001)

摘 要: 通过对高温环境下防热材料内部热化学烧蚀机理的分析,利用 Eshelby 等效夹杂方法研究了组元材料烧蚀-相变特性和高温力学性能的变化规律。假设材料热化学反应后的热解(热氧化)生成相介质统计均匀分布,考虑了烧蚀反应产生的气孔与固体相介质之间的相互作用,预报了单向纤维增强复合材料微结构与宏观性能之间的变化关系,并进行了数值计算。研究结果表明:单向复合材料纵向杨氏模量随温度升高而衰减,并与加温速率有关,典型热防护材料的高温力学性能的理论预报与实验数据进行比较,结果吻合较好,说明理论模型正确,为防热复合材料热结构分析奠定了基础。

关键词: 细观力学; 防热复合材料; 热力学性能; 烧蚀; 高温
中图分类号: TB33 **文献标识码:** A

INVESTIGATION OF THE THERMO-MECHANICAL PROPERTIES OF THERMAL PROTECTIVE COMPOSITES UNDER HIGH TEMPERATURE

LIANG Jun, DU Shanyi
(Center for Composite Moteriols, Harbin Institute of Technology, Harbin 150001, China)

Abstract: In this paper, according to the analysis of the ablative mechanism of thermal protective materials under elevated temperature, the ablation-phase transformation properties and the thermomechanical behavior of the component materials are investigated by Eshelby equivalent inclusion method. Through the hypothesis of the statistical uniform distribution of the phases consisting of solid products of thermodestruction at high temperatures and pores in the materials, the interaction among different phases by complicated internal physico-chemical processes in a matrix and fibers is considered. The exact relationship between the micro-structure and the macro-behavior for composites reinforced with unidirectional continuous fibres is expressed, and the numerical solution is also given. With the help of the model, the following high-temperature phenomena have been described: degradation of elastic moduli of the composite in the reinforcing direction in heating, and dependence of heat properties of the composite not only on temperature but also on duration of heating. Comparison of the theoretical and experimental results for typical ablative materials showed that the model allows one to forecast the thermomechanical characteristics of the composites according to the properties of their matrices and fibers with sufficient accuracy. It will be helpful for the analysis of the composite materials high-temperate structure.

Key words: micromechanics; thermal protective composite; thermomechanical properties; ablation; high temperature

在航天航空领域,飞行器结构所处的环境极其恶劣,如固体火箭发动机的尾喷管喉衬,工作在超高温和高速粒子流冲刷的环境中。根据不同的工作环境,使用的热防护材料,包括碳/酚醛、模压高硅氧、碳/碳复合材料等。这些材料在工作时,通过烧蚀引起自身的质量损失,吸收并带走大量的热量,阻止热

收稿日期: 2002-10-18; 收修改稿日期: 2003-02-21
基金项目: 国家自然科学基金资助项目(10102005)哈尔滨工业大学校基金(HIT.2202.01)
通讯作者: 梁 军,博士,教授,主要从事防热材料烧蚀机理与高温性能方面研究 E-mail: liangj@hit.edu.cn

量的传递,起到保护内部结构在一定温度范围内正常工作的作用。防热复合材料的烧蚀可以分为表面烧蚀(又称线烧蚀)和体积烧蚀,表面烧蚀指结构表面材料与环境气流之间发生的热化学反应,包括材料的熔化、升华等;体积烧蚀是指结构内部材料在高温环境下因热解(Thermo-decomposition TD)和热氧化(Thermo-oxidative decomposition TOD)反应导致的质量损失。根据热防护材料的热化学烧蚀机理建立合理的数学-力学模型,分析体积烧蚀引起材料性能随温度的变化规律是非常重要的。关于防热材料烧蚀问题的研究目前主要集中在以下几个方面:(1) 烧蚀型防热材料表面线烧蚀率和质量烧蚀率研究;(2) 防热材料热导率和密度等热物理和力学性能研究;(3) 在一定线烧蚀率条件下防热材料温度场分析;(4) 防热复合材料热结构分析(强度和稳定性);(5) 防热复合材料热化学烧蚀机理和过程的数值模拟。

对于防热材料的体积烧蚀问题,Hugh[1,2]研究了碳/酚醛和碳/碳复合材料角铺层薄板在快速升温条件下的高温热力学行为,考虑控制体内多种热解反应以及多种液体气化的影响,建立了材料内部的温度、炭化量、气体释放量与时间和位置相关的函数关系,给出了实验与数值模拟的结果比较。Dimitrienko[3,4]对玻璃/环氧层合板在1000℃以下的烧蚀行为进行了理论和实验研究,将控制体分为4相:结晶相和非结晶相纤维、基体、焦炭和孔隙中的气体。非晶相纤维和基体在高温下会发生热解反应,分别生成结晶相的纤维和焦炭,同时放出热解气体,分析了热解气体的膨胀对层间强度的影响,并对树脂基复合材料的固化过程进行了数值模拟。梁军等[5,6]通过对树脂基(有机硅和酚醛树脂等)防热材料高温热解反应过程中热化学烧蚀机理的分析,建立相应细观力学模型分析了烧蚀相变对材料密度、高温力学性能及热变形行为的影响规律。笔者在此基础上进一步对高温烧蚀条件下单向纤维增强复合材料微结构与宏观性能之间的变化关系进行了研究,为防热复合材料热结构分析奠定了基础。

1　烧蚀-相变过程中组元材料的体积变化

如果各相物质的几何形状是一定的有限体积,高温烧蚀引起材料变形是小变形假设前提下这个区域实质上是非定常的,随温度[发生变化`i=`i([),将材料内部发生的热化学烧蚀反应视为相变过程,生成相区域具有光滑边界。

从图1中可知,纤维和基体材料在高温烧蚀条件下由多相介质组成

$$h = h_a + h_b + h_l + h_p + h_g \tag{1}$$

式中:h代表复合材料的体积分数,下标a、l代表纤维材料烧蚀前后的固态初始相和生成相,下标b、p代表基体材料烧蚀前后的固态初始相和生成相,下标g是材料内部的气体相(孔洞),如图1所示。

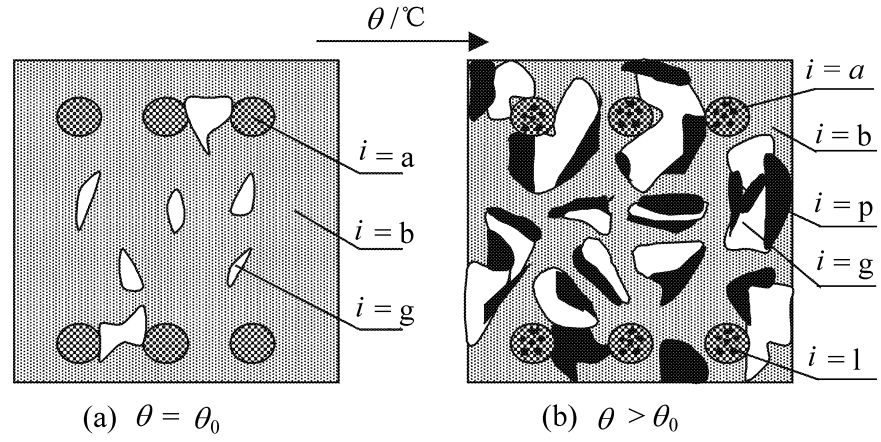

图1　在高温条件下多孔介质的几何模型

Fig. 1　A geometry model of microstructure for porous medium at elevated temperature

(a) before and (b) after ablation

如温度函数选择线性关系[=[0+[′t,其中[0=293 K为室温温度,[′代表升温速率,t为升温时间,高温条件下纤维和基体多相介质组元材料的体积分数h(t)在热化学烧蚀-相变反应过程中的质量守恒方程

$$d_f \frac{dh_f}{dt} = - J_f 6_f \tag{2}$$

$$d_b \frac{dh_b}{dt} = - J_m \qquad d_p \frac{dh_p}{dt} = - J_m(1 - 6_m) \tag{3}$$

其中:$h_l = h_a + h$,d_f是纤维材料的密度,烧蚀前后基本不发生变化,d_b、d_p是基体材料烧蚀前后的密度,6_f表示纤维材料的气化系数,$0 < 6_f < 1$,6_m是基体材料的气化系数。

防热材料烧蚀速度函数是其活化能和温度的非线性函数,满足Arrhenius方程

$$J_f = J_f^0 h_a \exp[-\frac{E_{Af}}{R[(t)}]$$

$$J_m = J_m^0 h_b \exp[-\frac{E_{Am}}{R[(t)}] \tag{4}$$

式中:下标f、m代表纤维和基体材料,E_{Am}、E_{Af}分别为基体和纤维材料的活化能,R为普适气体常数,J_f^0、J_m^0为由实验确定的常数。

纤维在热化学反应过程中固体相介质之间相互转化的动力学方程

$$h_a(t) = \frac{h_f(t) - h_f^0(1 - \varepsilon_f)}{\varepsilon_f}$$

$$h_l(t) = \frac{1 - \varepsilon_f}{\varepsilon_f}[h_f^0 - h_f^0(t)] \qquad (5)$$

式中: h_f^0、h_f 表示反应前、后纤维固体相的体积含量。

根据式(3)得到基体材料初始相和生成相之间存在如下关系:

$$\phi_p(t) = [h_b^0 - h_b(t)]\frac{d_b}{d_p}(1 - \varepsilon_m) \qquad (6)$$

式中: h_b^0 是不发生烧蚀反应基体初始相的体积分数。利用式(5～1)和式(6)的关系, 将式(4)分别代入式(2)和式(3～1)中, 积分得到

$$h_f(t) = (1 - \varepsilon_f)h_f^0 - \varepsilon_f h_f^0 \exp\int_0^t \frac{J_f^0}{d_f}\exp$$

$$[-\frac{E_{Af}}{R[(f)}]df \qquad (7)$$

$$h_b(t) = h_b^0 \exp\int_0^t -\frac{J_m^0}{d_m}\exp[-\frac{E_{Am}}{R[(f)}]df \qquad (8)$$

利用式(5)和式(6)可得到 $[> [_0$ 时抗烧蚀组元材料的体积分数, 求出 h_a、h、h_p 及 h_g 与温度和持续时间的定量关系。

2　抗烧蚀组元材料的细观力学分析

设材料发生体积烧蚀-相变反应后总体积 v 不变化, 材料内部统计均匀地分布几种不同的相介质, 如将高温烧蚀过程中生成的气孔和新的固体相视为一种广义夹杂相, 如图 2 所示, 夹杂的体积分数随温度和升温时间发生变化。

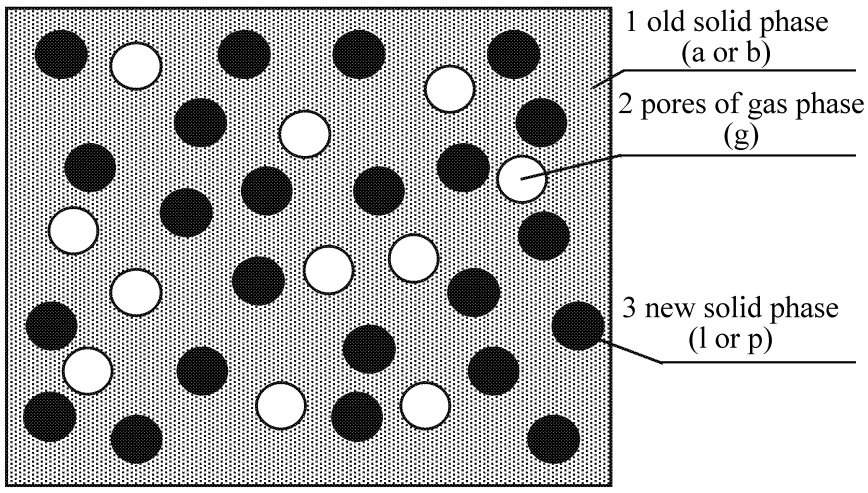

图 2　烧蚀基体或纤维材料代表性胞体的分析模型

Fig. 2　Analytical model for a representative cell of the ablative matrix or fiber

根据 Eshelby 等效夹杂理论可知, 在一定温度环境下, 当无限远处作用均匀外载 e_{ij}^0 时, 在纤维或基体材料中的平均应力场为

$$\langle e_{ij}^{old}\rangle_{matrix\ or\ fiber} = C_{ijkl}^{old}(X_{kl}^0 + X_{kl}) \qquad (9)$$

式中: $e_{ij}^0 = C_{ijkl}^{old}X_{kl}^0$, $C_{ijkl}^{old}([, t)$ 是初始相的弹性常数, 上标 old= b, a; X_{kl}^0 是没有发生烧蚀相变时外载引起的均匀应变, X_{kl} 是相变夹杂之间相互作用引起的平均扰动应变。

由于高温热解反应材料发生相变, 在生成的新固体相和气孔相夹杂介质中平均应力为

$$\langle e_{ij}^{new}\rangle_{matrix\ or\ fiber} = C_{ijkl}^{new}(X_{kl}^0 + X_{kl} + X_{kl}^1) =$$

$$C_{ijkl}^{old}(X_{kl}^0 + X_{kl} + X_{kl}^1 - X_{kl}^*) \qquad (10)$$

$$\langle e_{ij}^{gas}\rangle_{matrix\ or\ fiber} =$$

$$C_{ijkl}^{old}(X_{kl}^0 + X_{kl} + X_{kl}^2 - X_{kl}^{**}) = 0 \qquad (11)$$

式中: C_{ijkl}^{new} 是生成相材料的弹性常数, 上标 new= p, l。X_{kl}^1、X_{kl}^2 是单个夹杂引起的扰动应变, X_{kl}^*、X_{kl}^{**} 是夹杂的等效本征应变。假设热化学反应生成的气孔为开孔形式, 忽略热解气体相对空隙的压力。由等效夹杂理论还可知

$$X_{kl}^1 = S_{klmn}^1 X_{mn}^* \qquad X_{kl}^2 = S_{klmn}^2 X_{mn}^{**} \qquad (12)$$

式中: S_{klmn}^1、S_{klmn}^1 是夹杂的四阶 Eshelby 张量, 它与夹杂形状和组元材料弹性性能有关。

初始相材料的弹性模量实际上与温度 [有关[7], 即

$$E^{old}(t) = E^0 a^{(0)}(t)$$

$$a^{(0)}(t) = \exp(-a\Delta[) \qquad (13)$$

其中: $\Delta[= \Delta[+ P\int_0 \exp[-Q(t - f)]\Delta[(z)df$ $\Delta[= [- [_0$, E^0 是室温下初始相材料的弹性模量, a 和 P、Q 是由实验数据拟合确定, 对抗烧蚀材料而言 P、Q 是常数, $P = 1.56\times10^{-4}/s$, $Q = 2.5\times10^{-4}/s$, a 是与材料类型有关的系数。

根据应力平衡条件, 多相介质内存在下列平衡关系:

$$\langle e_{ij}^0\rangle = h_{old}\langle e_{ij}^{old}\rangle + h_{new}\langle e_{ij}^{new}\rangle + h_g\langle e_{ij}^{gas}\rangle \qquad (14)$$

For the matrix

$h_{old} = h_b$, $h_{new} = h_p$, $h_g = 1 - h_b - h_p$

For the fiber

$h_{old} = h_a$, $h_{new} = h$, $h_g = 1 - h_a - h$

将式(12)分别代入方程(10)和方程(11)中, 则有 3 个未知量 X_{kl}、X_{kl}^*、X_{kl}^{**} 通过方程(10)、方程(11)和方程(14)来确定, 最终可以求解由于高温体积烧蚀引起纤维和基体等组元材料 `i 内体平均应变场 $\langle X_{kl}(t)\rangle = X_{kl}^0 + h_{new}X_{kl}^* + h_g X_{kl}^{**}$ 和相应的高温力学性能。

3　单向纤维复合材料高温力学性能研究

前面考虑纤维和基体材料在高温烧蚀条件下内部初始相和生成相介质之间相互作用, 分别得到了组元材料高温力学性能随温度(升温时间)的变化规律。那么单向纤维增强复合材料的弹性常数为

$$E_{11} = h_f E_f(t) + (1 - h_f) E_m(t)$$
$$E_{22} = E_m(t) E_f(t) / [h_f E_m(t) + (1 - h_f) E_f(t)]$$
$$G_{12} = G_m(t) G_f(t) / [h_f G_m(t) + (1 - h_f) G_f(t)]$$
$$G_{23} = G_m(t) / [1 - h_f^{1/2} (1 - G_m(t) / G_f(t))]$$
$$V_{12} = h_f V_f + (1 - h_f) V_m \tag{15}$$

对于横观各向同性材料上式存在 5 个独立的材料常数。单向复合材料正轴刚度矩阵为

$$[C(t)]_{6\times 6} = \begin{matrix} C_{11} & C_{12} & C_{13} & 0 & 0 & 0 \\ C_{12} & C_{22} & C_{23} & 0 & 0 & 0 \\ C_{13} & C_{23} & C_{33} & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & C_{44} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & C_{55} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & C_{66} \end{matrix} \tag{16}$$

式中: $C_{11} = (1 - V_{23}^2) E_{11} / K$; $C_{22} = C_{33} = (1 - V_{12} V_{21}) E_{22} / K$; $C_{23} = (V_{23} + V_{12} V_{21}) E_{22} / K$; $C_{44} = G_{23}$; $C_{55} = G_{13}$; $C_{66} = G_{12}$; $K = 1 - 2V_{12} V_{21} (1 + V_{23}) - V_{23}^2$

防热复合材料在高温烧蚀条件下的本构方程可表示为

$$X_{ij}(t) = C_{ijkl}^{-1}(t) e_{kl}^0 + T_{ij}(t) \Delta T - h_{new} U_{ij} \tag{17}$$

其中: $T_{ij}(t)$ 是单向复合材料热膨胀系数, $[T_{ij}]_{matrix\ or\ fiber} = T_{ij}^{old} + \langle X_{ij} \rangle / \Delta T$ 由文献[6]确定, U_{ij} 是热化学收缩系数, 由实验确定。

下面对高温烧蚀条件下材料高温力学性能进行数值分析, 防热复合材料各组元材料的基本热力学性能数据如表 1 所示。

表 1　不同烧蚀材料的热力学参量[7]

Table 1　The thermomechanical parameters of different ablative materials[7]

材料性能参量	酚醛树脂	环氧树脂	碳纤维	硼纤维	有机纤维/Kevlar-49
d_{old}/(10^3 kg·m^{-3})	1.1	1.2	1.8	2.58	1.45
d_{new}/(10^3 kg·m^{-3})	2.0	2.0			
(a/T_0)/K^{-1}	0.3	0.7	0.001	0.001	0.1
E^0/GPa	4.1	3.2	250.0	420.0	145.0
V	0.35	0.37	0.21	0.21	0.3
E^{new}/E^0	1.0	0.3	1.3	0.1	0.3
J^0/(10^5 kg·m^{-3}·s^{-1})	3.3	3.6	0.0054	0.078	0.42
For TD and TOD	9.0	7.8	7.0	12.0	9.0
(E_A/R)/(10^3K^{-1})	8.7	7.5	6.5	9.5	8.6
For TD and TOD	0.4	0.7	0.05	0.07	0.35
6	0.6	0.97	0.7	0.9	0.8

图 3 给出在真空和空气环境下硼纤维初始相随温度升高发生热化学烧蚀反应, 反应温度没有明显改变, 体积含量逐渐减小, 生成相随温度升高逐渐增加, 直到反应结束趋于定值。并且从生成相的体积含量表明空气中的热氧化反应比真空中的热解反应生成更多的气体相, 孔隙率也大大增加。图 4 显示硼纤维和 Kevlar-49 有机纤维随温度增加抗烧蚀材料的模量减小, 初始阶段降低相对较为缓慢, 进入热解温度后材料性能受相变和气孔的影响变化较大, 而碳纤维由于热解生成石墨化程度更高的中间产物, 因此在 1000～1200℃左右高温力学性能发生非单调变化, 随着加温速率的增加, 碳纤维的这种变化规律将后移, 并与参考文献[7]的实验点进行了比较。图 5给出真空环境下酚醛材料在不同温载速率作用

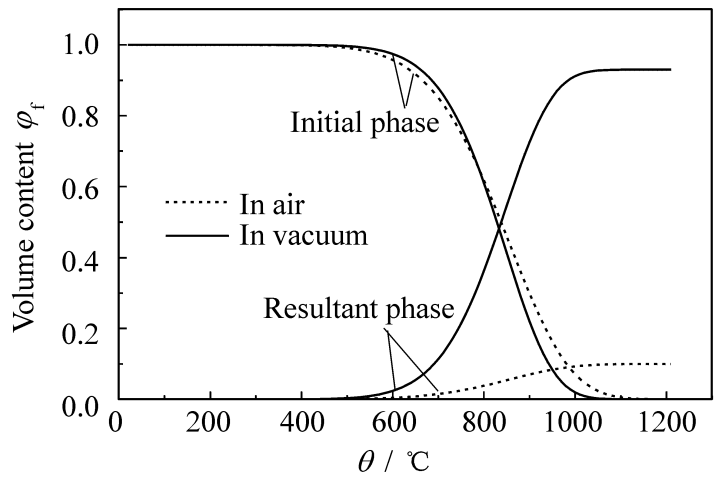

图 3　初始相及生成相材料体积含量随温度变化规律($\dot{T}$ = 0.1 K/s)

Fig. 3　Volume content of the initial and resultant phase materials versus temperature (0.1K/s)

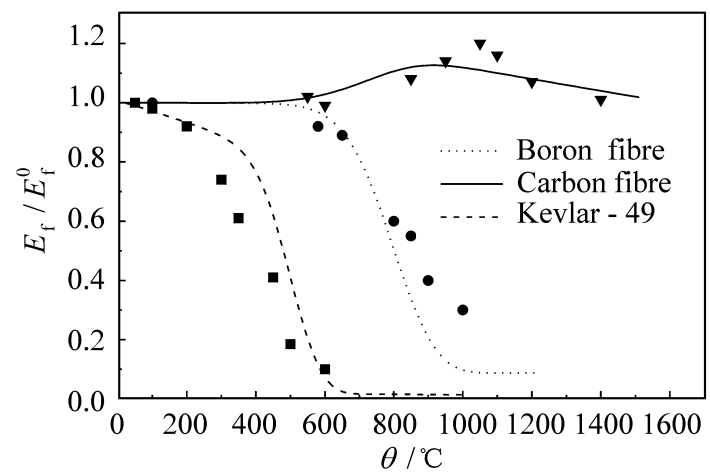

图 4　真空环境下纤维材料弹性模量与温度的关系($\dot{T}$ = 0.1 K/s)

Fig. 4　Dependence of elastic modulus of fiber materials on temperature in the vacuum environment (0.1 K/s)

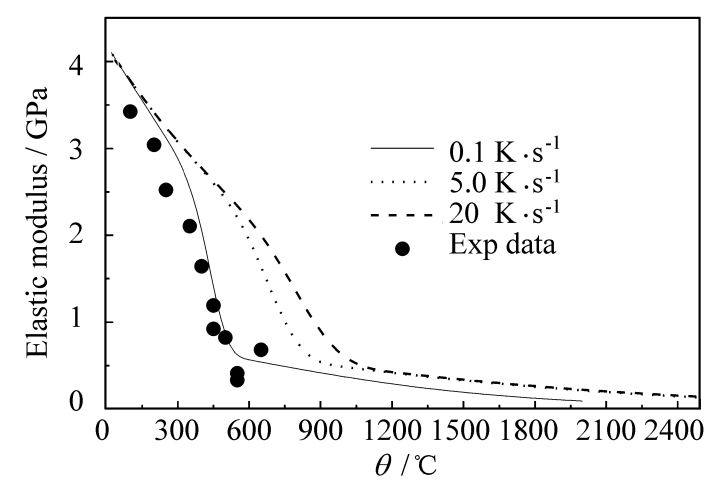

图 5　酚醛材料弹性模量在不同加温速率下与温度的关系

Fig. 5　Dependences of elastic modulus of phenolic resin on temperature with different heating rates in vacuum

下弹性模量的变化规律, 随温度增加烧蚀材料的模量将减小, 初始阶段降低相对较为缓慢, 进入热解温度后材料性能受相变和气孔的影响变化较大, 与参考文献[7]的实验结果对比, 吻合较好。随着加温速率的增加材料的热解温度后移, 变化规律不变。单向纤维增强复合材料高温力学性能与材料组分烧蚀性能关系紧密, 变化规律与之相近, 图 6、图 7 给出了在升温速率一定时([′= 0.1℃/s)纵向杨氏模量和剪切模量随温度升高而衰减, 在空气中杨氏模量由于热氧化反应造成材料性能衰减比真空中的热解反应剧烈, 但是对剪切模量影响不大, 单向纤维增强复合材料不同纤维含量对高温力学性能的影响与室温相同。

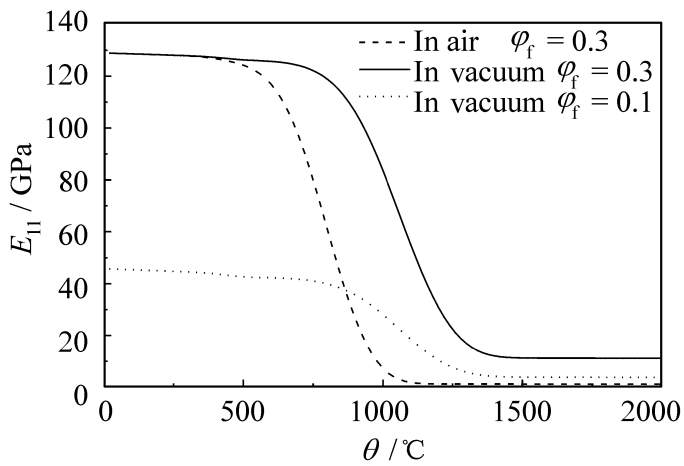

图 6　硼酚醛复合材料纵向杨氏模量与温度的关系

Fig. 6　Dependences of elastic modulus of boron phenolic matrix composites on temperature

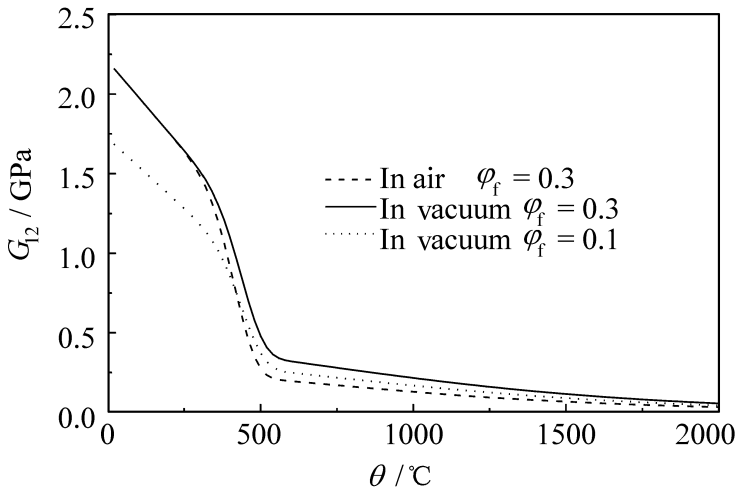

图 7　硼酚醛复合材料剪切模量与温度的关系

Fig. 7　Dependences of shear modulus of boron phenolic matrix composites on temperature

4　结　论

(1) 防热材料高温性能随温度非线性变化, 并且随着加温速率升高, 烧蚀相变反应过程推迟, 即热解温度升高;

(2) 高温烧蚀条件下, 材料内部发生复杂的物理-化学反应, 在 TD 和 TOD 环境高温烧蚀机理不同, 因此对材料性能影响也不相同;

(3) 单向纤维增强复合材料高温力学性能与材料组分烧蚀性能密切相关, 纵向杨氏模量以纤维烧蚀性能为主, 剪切模量以基体材料烧蚀性能为主。

参考文献:

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

[2] Hugh L N, McManus, Springer G S. High temperature thermomechanical behavior of carbon-phenolic and carbon-carbon composites, II. Results [J]. Journal of Composite Materials, 1992, 26(2): 230- 255.

[3] Dimitrienko Y I. Thermomechanical behavior of composite materials and structures under high temperatures: 1. Materials [J]. Composites Part A, 1997, 28A: 453- 461.

[4] Dimitrienko Y I. Thermomechanical behavior of composite materials and structures under high temperatures: 2. Structures [J]. Composites Part A, 1997, 28A: 463- 471.

[5] 梁　军, 易法军. 防热材料高温烧蚀-相变特性的细观研究 [J]. 复合材料学报, 2002, 19(2): 108- 112.

[6] 梁　军, 周振功, 杜善义. 树脂基材料的高温变形 [J]. 复合材料学报, 2002, 19(3): 83- 87.

[7] Димитриенко Ю И. Механика композиционных матереалов при высоких температурах [M]. Москва Машиностроение, 1998. 73 - 126.