

石榴石微粉改性硼酚醛树脂的制备与耐高温性能

董闯 邓宗义 任依林 唐青秀 黄志雄 石敏先

Preparation and high temperature resistance of modified boron phenolic resin with almandine micropowder

DONG Chuang, DENG Zongyi, REN Yilin, TANG Qingxiu, HUANG Zhixiong, SHI Minxian

在线阅读 View online: <https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20210628.001>

您可能感兴趣的其他文章

Articles you may be interested in

2.5D石英纤维增强硼酚醛树脂可陶瓷化复合材料的制备与烧蚀性能

Preparation and ablation performance of 2.5D quartz fiber reinforced boron phenolic resin ceramizable composites

复合材料学报. 2020, 37(4): 767–774 <https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20190730.002>

助熔剂对陶瓷化硼酚醛复合材料热行为及微观结构的影响

Effects of fusing agent on the thermal behavior and microstructure of ceramifiable boron phenolic resin composites

复合材料学报. 2017, 34(1): 60–66 <https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20160411.004>

多相纤维增强酚醛树脂低密度烧蚀耐热复合材料高温压缩性能及损伤机制

High temperature compressive property and damage mechanism of low density multiphase fiber reinforced phenolic resin ablative thermal protective composite

复合材料学报. 2019, 36(1): 133–138 <https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20180726.004>

耐高温碳纤维/双马来酰亚胺树脂复合材料制备及性能

Preparation and properties of carbon fiber/bismaleimide resin composites with high heat resistance

复合材料学报. 2020, 37(7): 1505–1512 <https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20191211.001>

石英纤维布/含乙烯基聚硅氮烷耐高温透波复合材料的制备与性能

Preparation and properties of quartz fiber cloth/vinyl-containing polysilazane high temperature wave-penetrating composites

复合材料学报. 2019, 36(8): 1813–1821 <https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20180925.003>

AlB₂对高硅氧纤维/可瓷化酚醛树脂复合材料及其裂解产物力学性能的影响

Effects of AlB₂ on mechanical properties of high silica fiber/ceramicizable phenolic resin composites and their pyrolysis products

复合材料学报. 2021, 38(1): 129–136 <https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20200619.001>

DOI: 10.13801/j.cnki.fhclxb.20210628.001

石榴石微粉改性硼酚醛树脂的制备与
耐高温性能



分享本文

董闯, 邓宗义, 任依林, 唐青秀, 黄志雄, 石敏先*

(武汉理工大学 材料科学与工程学院, 武汉 430070)

摘 要: 针对纤维增强酚醛树脂复合材料耐热性不足、抗烧蚀性能差的问题, 采用岛状硅酸盐矿物-石榴石微粉 (AM) 作为可陶瓷化填料来改性硼酚醛树脂 (BPR), 采用模压工艺制备不同填料含量的 AM/BPR 可陶瓷化复合材料及高硅氧玻璃纤维 (HSF)-AM/BPR 可陶瓷化复合材料, 探究 AM 对 BPR 体系的耐热、耐烧蚀和力学性能的影响及在不同温度下材料的物相转变及微观形貌变化。结果表明, 随着 AM 含量的提高, AM/BPR 复合材料的耐热性提高, 800℃ 以上形成液相, 并在 1 100℃ 时形成较致密的陶瓷层, 对复合材料高温性能、抗烧蚀性能提高有重要作用, 当 AM 含量为 50wt% 时, 线烧蚀率为 0.221 mm/s, 质量烧蚀率为 0.103 g/s, 与纯 BPR 相比分别降低了 44.05% 和 43.6%; 当 AM 含量为 40wt% 时, HSF-AM/BPR 可陶瓷化复合材料高温处理前后的弯曲强度比未加填料前分别提高了 29% 和 47.97%, 其优良的耐热、耐烧蚀和力学性能有望作为热防护材料应用于航天领域。

关键词: 石榴石微粉; 硼酚醛树脂; 耐烧蚀; 耐高温; 可陶瓷化复合材料

中图分类号: TB332 **文献标志码:** A **文章编号:** 1000-3851(2022)06-2698-09

Preparation and high temperature resistance of modified boron
phenolic resin with almandine micropowder

DONG Chuang, DENG Zongyi, REN Yilin, TANG Qingxiu, HUANG Zhixiong, SHI Minxian*
(School of Materials Science and Engineering, Wuhan University of Technology, Wuhan 430070, China)

Abstract: In view of the insufficient heat resistance and poor ablation resistance of fiber-reinforced phenolic resin composites, island silicate mineral-almandine micropowder (AM) was used as ceramicized filler to modify the boron phenolic resin (BPR), and the molding process was used to prepare different filler contents. AM/BPR ceramicizable composite material and high silica glass fiber (HSF)-AM/BPR ceramicizable composite material with different filler contents were prepared by molding process. The influence of AM on the heat resistance, ablation resistance and mechanical properties of the boron phenolic resin system, as well as the phase transition and microscopic morphology changes of the material at different temperatures were explored. The results show that as the content of AM increases, the heat resistance of AM/BPR composites increases. A liquid phase is formed above 800℃, and a denser ceramic layer is formed at 1 100℃, which is important for the high-temperature performance and ablation resistance of the composite material. When the AM content is 50wt%, the linear ablation rate is 0.221 mm/s, and the mass ablation rate is 0.103 g/s, which is 44.05% and 43.6% lower than that of pure BPR. When the content of AM is 40wt%, the flexural strength of HSF-AM/BPR ceramic composites at room temperature and after high temperature treatment are increased by 29% and 47.97% compared with those without filler, respectively. Its excellent heat resistance, ablation resistance and mechanical properties are expected used as a thermal protection material in the aerospace field.

收稿日期: 2021-05-12; 修回日期: 2021-06-09; 录用日期: 2021-06-18; 网络首发时间: 2021-06-28 14:54:43

网络首发地址: <https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20210628.001>

基金项目: 上海航天科技创新基金 (SAST2018-067); 中央高校基本科研业务费专项资金 (2021-zy-001)

通信作者: 石敏先, 博士, 教授, 博士生导师, 研究方向为聚合物基复合材料 E-mail: minxianshi@whut.edu.cn

引用格式: 董闯, 邓宗义, 任依林, 等. 石榴石微粉改性硼酚醛树脂的制备与耐高温性能 [J]. 复合材料学报, 2022, 39(6): 2698-2706.

DONG Chuang, DENG Zongyi, REN Yilin, et al. Preparation and high temperature resistance of modified boron phenolic resin with almandine micropowder[J]. Acta Materiae Compositae Sinica, 2022, 39(6): 2698-2706(in Chinese).

Keywords: almandine micropowder; boron phenolic resin; ablation resistance; high temperature resistance; ceramizable composites

航天飞行器在大气层中飞行时,经常会受到高温、高压和高速热流的冲刷剥蚀,为了保护内部的器件不受损坏,必须采用热防护措施^[1-2]。常见热防护措施为热沉法、烧蚀法和辐射法,其中烧蚀法是最安全、性价比最高的隔热方案^[3-4]。以酚醛树脂为代表的炭化型烧蚀材料更是得到了广泛应用^[5]。虽然酚醛树脂残炭率高、生产成本低,但由于在高温下易裂解,导致形成的炭层疏松多孔,进一步加速材料内部结构的氧化裂解,从而降低复合材料的残余强度,导致其材料内部受到损坏^[6-9]。因此,有必要采用无机填料对酚醛树脂进行改性,来研究耐高温烧蚀的可陶瓷化酚醛树脂基复合材料^[10]。

可陶瓷化的酚醛树脂基复合材料一般是在酚醛树脂中加入较高熔点的无机填料,使之在高温下熔融并发生反应形成坚韧的陶瓷相,从而阻挡高温热流的侵蚀。Chen 等^[11]以碳纤维为增强材料,在酚醛树脂中添加 ZrB₂ 填料来制备可陶瓷化复合材料,在高温有氧条件下,ZrB₂ 氧化为高熔点的固体 ZrO₂ 和低熔点的液态 B₂O₃,在材料表面形成了致密的陶瓷层来阻挡高温热流的剥蚀。Ding^[12]等将 ZrSi₂ 引入到碳-酚醛复合材料中,有效地降低了复合材料的线烧蚀率和质量烧蚀率,表面形成的陶瓷层有效地抑制了基体和纤维的氧化。Djugum 等^[13]将 TaC 填料加入到 C/C 复合材料中,TaC 填料的加入使复合材料的残炭率明显提高,线烧蚀速率显著下降,有效地提高了复合材料的耐高温性能。

为了降低成本,无机填料还可选用价格低廉且熔点较高的硅酸盐矿物。Bahramian 等^[14-15]制备了高岭土/BPR/石棉布复合材料及蒙脱土/BPR/石棉布复合材料,加入高岭土或蒙脱土后复合材料的热稳定性均有所改善,在 80 kW/m² 的辐射热流下,与酚醛树脂/石棉布复合材料相比,加入 6% 高岭土或蒙脱土的复合材料的热释放速率分别降低了 35% 和 51%,质量损失率分别降低了 22% 和 40%,提高了复合材料的耐高温性能。He 等^[16]以高岭土、滑石粉、玻璃粉和长石粉等铝硅酸盐矿物为陶瓷填料,制备了可陶瓷化的高硅氧玻璃纤维 (HSF)/硼酚醛树脂 (BPR) 复合材料,材料中的无机填料在高温下进行了陶瓷化反应,形成方石英,能有效阻止氧气和热量渗透到材料内部,提

高了材料抗烧蚀性能。马文婷等^[17]探究了不同添加量的绢云母对改性 BPR 防火涂料性能的影响,绢云母的加入提高了 BPR 防火涂料的初始分解温度,当添加量为 10% 时,炭层强度增大,结构更加完整、致密,涂料耐燃时间达到最大,BPR 涂料防火性能最好。

综上所述,使用的硅酸盐矿物一般为层状硅酸盐矿物(滑石粉、高岭土、蒙脱土和云母等),很少使用岛状硅酸盐矿物作为高温填料,其晶格中离子排列紧密使之熔点较高,与层状硅酸盐相比具有密度更大、硬度更高的特点。因此,本文将尝试以岛状硅酸盐矿物-石榴石微粉 (AM)(主要化学成分: Fe₃Al₂(SiO₄)₃; 密度: 4 g/cm³; 莫氏硬度: 7.5~8.0; 熔点: 1 300℃ 左右) 作为可陶瓷化填料来改性 BPR,其具有重要的研究价值^[18]。

本文将采用模压工艺制备不同含量的 AM/BPR 可陶瓷化复合材料及 HSF-AM/BPR 可陶瓷化复合材料,探究填料含量对复合材料耐热性能、耐烧蚀性能及力学性能的影响,并研究在不同温度下复合材料的残留物相及微观形貌的变化。

1 实验材料及表征方法

1.1 原材料

硼酚醛树脂 (BPR), 型号 THC-400, 陕西太航阻燃聚合物有限公司; 高硅氧玻璃纤维 (HSF) 平纹布, SiO₂ 含量为 97%, 面密度为 248.3 g/m², 厚度为 0.2 mm, 陕西华特新材料有限公司; 石榴石微粉 (AM)(SiO₂: 36%~40%, Al₂O₃: 20%~24%, FeO: 22%~24%, MgO: 8%~13%, CaO: 6%~9%, Fe₂O₃: 4%~6%, TiO₂: 0%~0.5%, MnO: 0%~0.5%), 粒径为 10 μm, 盐城市锐锋磨料有限公司; 无水乙醇 (分析纯), 国药集团化学试剂有限公司。

1.2 复合材料制备

1.2.1 AM/BPR 可陶瓷化复合材料的制备

将 BPR 粉末与 AM 按表 1 配方混合均匀, 然后倒入 120 mm×80 mm×10 mm 模具中在平板硫化机中 (江苏天惠实验机械有限公司, TH-6009) 热压成型, 具体工艺为: 120℃ 无压, 30 min; 120℃ 下 10 MPa, 1 h; 180℃ 下 10 MPa, 2 h; 200℃ 下 10 MPa, 1 h。然后冷却至室温脱模得到复合材料。

1.2.2 HSF-AM/BPR 可陶瓷化复合材料的制备

将 BPR 粉末溶于同质量的乙醇溶液中得到 BPR

表 1 石榴石微粉 (AM)/硼酚醛树脂 (BPR)
可陶瓷化复合材料配方 (wt%)

Table 1 Formula of almandine micropowder (AM)/boron phenolic resin (BPR) ceramizable composites (wt%)

Sample	BPR	AM
1	100	0
2	80	20
3	70	30
4	60	40
5	50	50
6	40	60

溶液，然后按照表 1 的配方将 AM 加入到 BPR 溶液中，磁力搅拌 30 min。将 AM/BPR 胶液均匀地涂刷在裁剪好的 HSF 布上，晾至 2~3 天，使溶剂充分挥发得到预浸料。将预浸料裁剪好放入厚度为 4 mm 的模具中进行热压成型，其固化工艺同上，热压结束冷却到室温脱模得到复合材料。

1.3 试样的高温处理

采用合肥科晶材料技术有限公司生产的型号为 KSL-1700X 的马弗炉对复合材料进行高温处理 (将马弗炉升到固定温度后放入样品，高温处理固定时间后立即取出)：将填料含量为 50wt% 的 AM/BPR 可陶瓷化复合材料在不同温度下 (800℃、1 000℃、1 100℃ 和 1 200℃) 处理 20 min；将不同填料含量的 HSF-AM/BPR 可陶瓷化复合材料在 1 200℃ 下处理 20 min。

1.4 性能表征

采用德国耐驰公司生产的型号为 STA449F3 的

综合热分析仪对不同填料含量的 AM/BPR 可陶瓷化复合材料进行热稳定性分析 (空气气氛，升温速率为 10℃/min，温度范围为室温~1 450℃)；采用日本电子株式会社生产的型号为 JSM-7500F 的扫描电镜对马弗炉高温处理过后的试样进行微观形貌观察；采用氧乙炔火焰对不同填料含量的 AM/BPR 可陶瓷化复合材料进行烧蚀测试，测试标准为 GJB 323A—1996^[19]；采用日本理学株式会社生产的型号为 D/MAX-RB 的 X 射线衍射仪对马弗炉高温处理及氧乙炔烧蚀后材料表面产生的陶瓷相进行物相分析；采用深圳瑞格尔公司生产的型号为 RGM4100 的电子万能试验机对马弗炉高温处理前后的 HSF-AM/BPR 可陶瓷化复合材料进行弯曲强度测试，测试标准为 GB/T 1449—2005^[20]。

2 结果与讨论

2.1 AM 含量对 AM/BPR 热稳定性的影响

图 1 为不同 AM 含量的 AM/BPR 的热失重曲线，结合表 1 各温度区间复合材料的热分解特性，复合材料的裂解大致可分为 4 个阶段：室温~350℃ 之间，复合材料的热失重率较低，350℃ 时残炭率分别为 93.81%、94.45%、95.03%、97.23% 和 97.41%，主要是由于复合材料中水分的蒸发及固化过程中未反应单体等小分子的逸出；350~800℃ 之间，复合材料的热失重率最大，800℃ 时残炭率分别为 35.36%、40.55%、48.53%、63.38% 和 66.88%，该温度区间 BPR 裂解产生大量的 H₂O、CO、CO₂、H₂、CH₄ 和 C₂H₆ 等气体^[21]，由图 1(a)

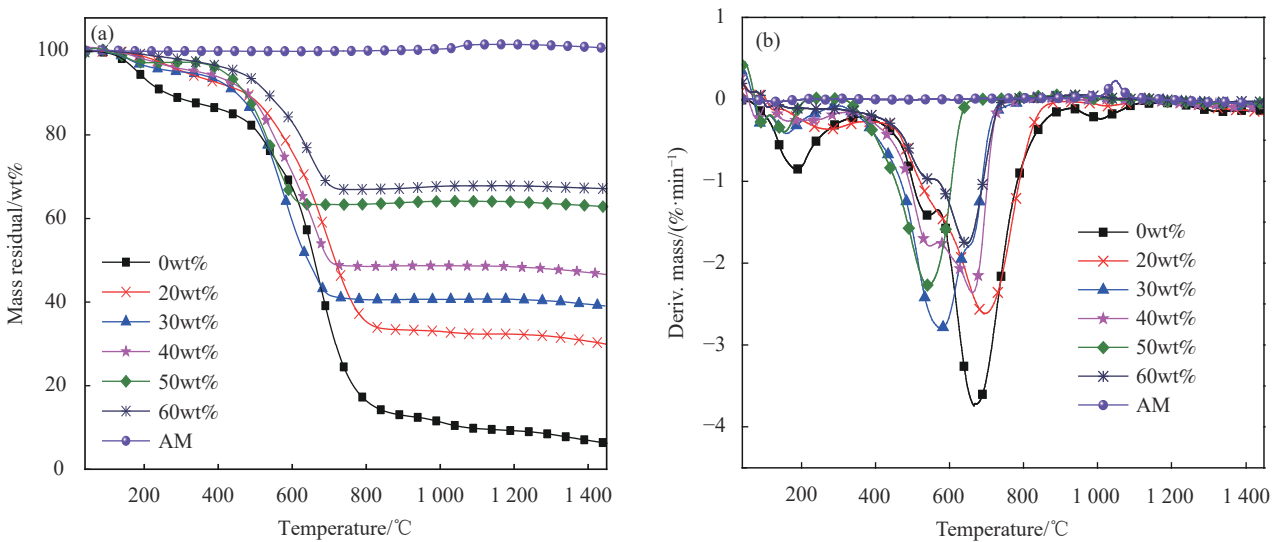


图 1 不同 AM 含量的 AM/BPR 可陶瓷化复合材料的 TG (a) 和 DTG (b) 曲线

Fig. 1 TG (a) and DTG (b) curves of AM/BPR ceramizable composites with different AM contents

可看出，800℃ 前 AM 的热失重趋于平衡，因此该温度区间的热失重主要来源于 BPR 的裂解；800~1 200℃ 之间，BPR 中苯环进一步裂解，1 200℃ 时复合材料残炭率分别为 32.37%、40.54%、48.49%、63.94% 和 67.78%，复合材料的残炭率与 800℃ 相比变化不大，可能是 AM 中 FeO 的氧化增重与 BPR 的裂解氧化失重共同导致的，高温下形成的陶瓷层也有效地保护了裂解炭不被氧化；1 200~1 450℃ 之间，复合材料的残炭率有所降低，1 450℃ 时残炭率分别为 30%、38.96%、46.55%、62.77% 和 67.26%，一是由于在此温度区间，AM 的热失重有所降低，二是 AM 在高温下的产物与裂解炭反应放出气体的缘故^[22]。

另外，由图 1(a) 和表 2 可知，随着 AM 含量

的增加，复合材料的残炭率呈上升趋势，固炭量呈先下降后增高的趋势，尤其是当 AM 含量为 50wt% 时，复合材料的固炭量最高，分析认为高温下复合材料的固炭能力相比于填料含量为 40wt% 的复合材料有了较大的提升。且随着温度的升高，AM 提高 BPR 残炭率的现象越来越明显，高温下材料表面的陶瓷相物质起到了重要作用。此外，AM 的添加量对复合材料的最大热分解速率对应的峰值温度 $T_{\max}$ 有一定的影响，少量的加入可一定程度上提高复合材料的 $T_{\max}$ ，改善复合材料的热稳定性；当填料加入量较多时， $T_{\max}$ 会有不同程度的降低，说明 AM 中存在的大量的金属离子可以作为聚合物链段裂解的催化剂，会促进 BPR 在高温下的热降解过程^[23]。

表 2 AM/BPR 可陶瓷化复合材料的热分解特性

Table 2 Thermal decomposition characteristics of AM/BPR ceramizable composites

Mass fraction of AM/wt%	$T_{\max}/^{\circ}\text{C}$	Residue yield(Carbon fixation amount)/%			
		350℃	800℃	1 200℃	1 450℃
0	666.54	87.43(-)	16.43(-)	9.19(-)	6.19(-)
20	696.04	93.81(3.87)	35.36(2.22)	32.37(4.69)	30.00(4.89)
30	577.97	94.45(3.25)	40.55(-0.95)	40.54(3.61)	38.96(4.40)
40	663.16	95.03(2.58)	48.53(-1.33)	48.49(2.32)	46.55(2.53)
50	542.92	97.23(3.52)	63.38(5.17)	63.94(8.52)	62.77(9.29)
60	646.28	97.41(2.44)	66.88(0.31)	67.78(3.11)	67.26(4.32)

Notes: $T_{\max}$ —Temperature at which the rate of thermal mass loss is maximum; Carbon fixation amount—Difference between the actual residue yield and the theoretical residue yield.

2.2 AM 对 AM/BPR 耐烧蚀性能的影响

为了探究 AM 对 BPR 耐烧蚀性能的影响，对不同 AM 含量的复合材料进行了氧乙炔烧蚀测试，并对材料表面陶瓷层进行微观形貌观察及物相分析(图 2)。可知，随着 AM 的增加，线烧蚀率逐渐降低，这是由于复合材料烧蚀过后表面形成的玻璃相会逐渐增多，能形成较致密的陶瓷层抵抗氧乙炔火焰的冲刷烧蚀。另外，加入 AM 能有效降低复合材料的质量烧蚀率，然而随着 AM 含量的增加，质量烧蚀率呈现缓慢上升趋势，这可能是由于高温下材料表面形成的熔融液相(玻璃相，成分见图 3 的 EDS 图谱)容易被高速的氧乙炔火焰热流冲离材料表面。

AM 含量为 50wt% 的复合材料的表面陶瓷相的微观形貌及 XRD 图谱如图 3 所示，氧乙炔烧蚀过后产生了较致密的陶瓷层，其主要成分为裂解炭及 $\text{Al}_{0.7}\text{Fe}_3\text{Si}_{0.3}$ ，材料发生了晶型转变，形成无

定型物质和陶瓷相^[23-24]。当加入量为 50wt% 时，线烧蚀率为 0.221 mm/s，质量烧蚀率为 0.103 g/s，与纯 BPR 相比，线烧蚀率和质量烧蚀率分别降低

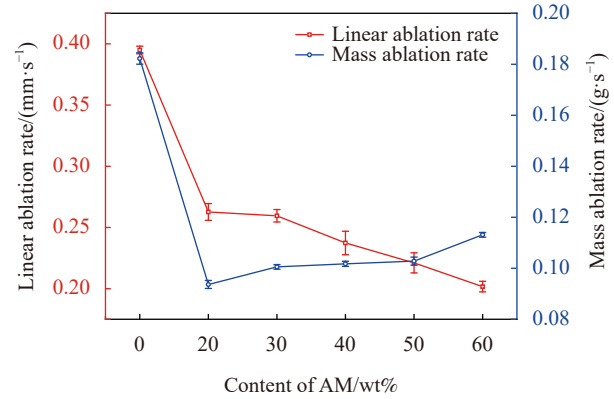


图 2 不同 AM 含量的 AM/BPR 可陶瓷化复合材料的线烧蚀率和质量烧蚀率

Fig. 2 Linear ablation rate and mass ablation rate of AM/BPR ceramizable composites with different AM contents

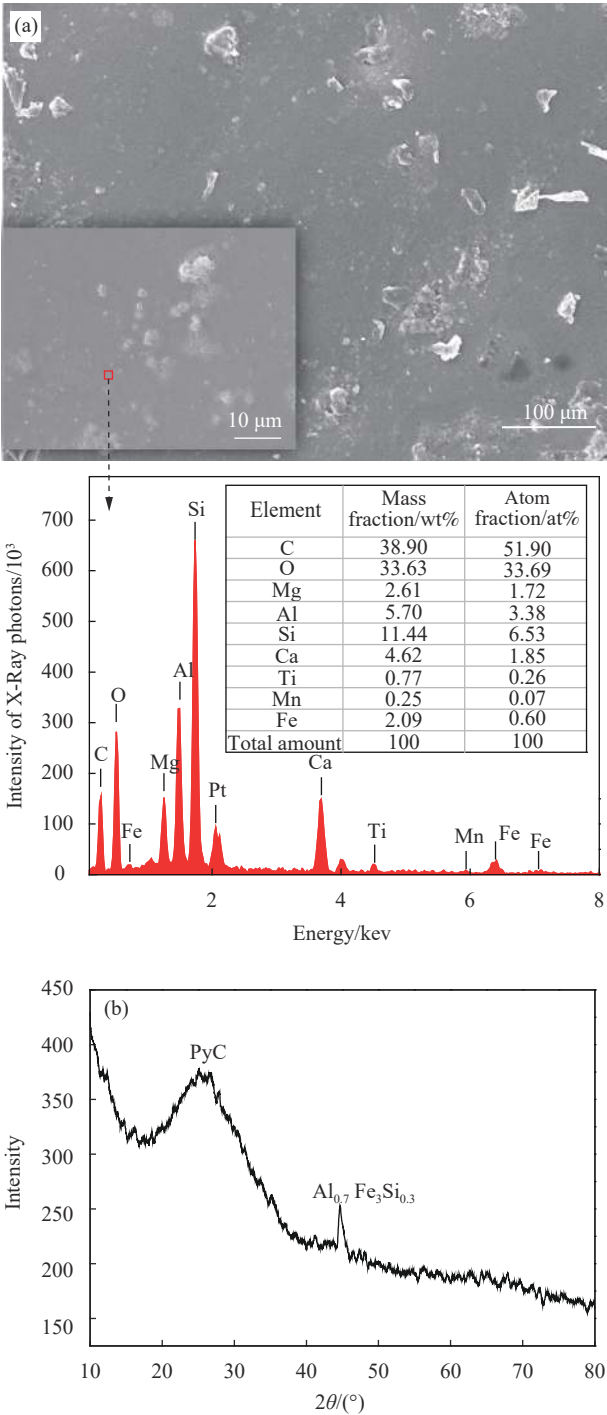


图3 氧乙炔烧蚀后 AM/BPR 可陶瓷化复合材料表面的微观形貌、EDS 分析 (a) 及 XRD 图谱 (b)

Fig. 3 Surface micromorphology, EDS analysis (a) and XRD patterns (b) of AM/BPR ceramizable composites surface after oxyacetylene ablation

了 44.05% 和 43.6%，陶瓷层的出现有效地提高了复合材料的耐烧蚀性能。

2.3 不同温度下 AM/BPR 复合材料的微观形貌变化及表面物相演变

为了探究 AM 在 BPR 中的可陶瓷化温度及陶

瓷化过程中的物相及微观结构变化，如图 4 所示，对 AM 含量为 50wt% 的复合材料进行不同温度下的高温处理 (20 min)。可看出，在室温下，AM 边角锋利且均匀地分布在 BPR 中，与 BPR 相容性较好。经过马弗炉高温处理后，800℃ 下有液相出现，但产生的液相量较少，材料表面出现大量的孔洞。

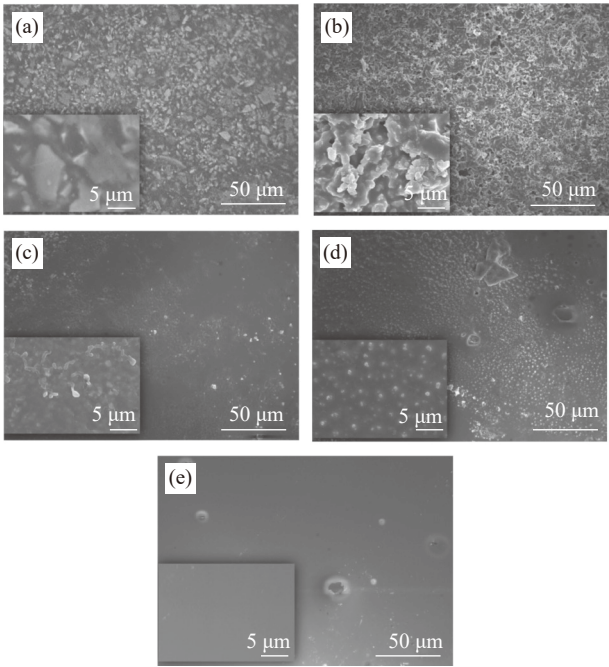
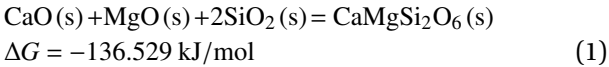


图4 不同温度处理后的 AM/BPR 可陶瓷化复合材料的微观形貌
Fig. 4 Micromorphologies of AM/BPR ceramizable composites treated at different temperatures ((a) Room temperature; (b) 800 °C; (c) 1 000 °C; (d) 1 100 °C; (e) 1 200 °C)

图 5 为不同温度处理过后 AM/BPR 可陶瓷化复合材料表面残留物相的 XRD 图谱。可看出，材料表面的成分基本与常温时一样，主要成分为 (Fe_{1.88}Ca_{0.75}Mg_{0.24}Mn_{0.1})Al₂(SiO₄)₃，因此该温度下并没有形成陶瓷相。BPR 裂解产生疏松多孔的裂解炭，而 AM 在 800℃ 下相对稳定，两者难以发生反应。因此其表面疏松多孔的裂解炭受到气流作用时易脱落，不能够阻挡 O₂ 对材料内部的氧化作用，这也是复合材料在 800℃ 时的热失重较大 (残炭率仅为 63.38%) 的原因之一；当在 1 000℃ 处理后，材料表面形成了以 CaAl₂Si₂O₈、CaMgSi₂O₆、Fe₂O₃ 和 SiO₂ 为主要成分的陶瓷层且较致密，材料表面发生自愈合现象，但由于产生的液相量不多，材料表面还是有少许的孔洞出现：



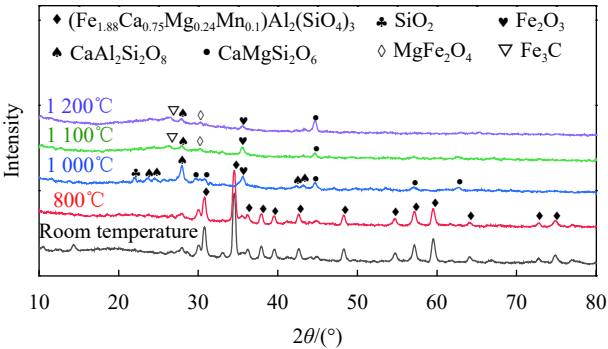
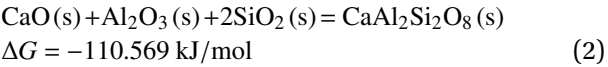
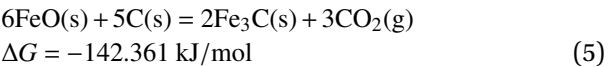
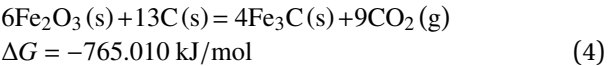


图5 不同温度处理过后 AM/BPR 可陶瓷化复合材料表面残留物相的 XRD 图谱

Fig. 5 XRD spectra of residual phases on the surface of AM/BPR ceramizable composites treated at different temperatures



在 1 100℃ 时,材料液相量增多,材料表面的陶瓷相成分也发生了部分转变,出现了 MgFe_2O_4 和 Fe_3C ,发生了固炭反应,使陶瓷层进一步致密:
$$\text{MgO(s)} + \text{Fe}_2\text{O}_3\text{(s)} = \text{MgFe}_2\text{O}_4\text{(s)}$$
$$\Delta G = -23.993\text{ kJ/mol}$$



1 200℃ 处理过后,材料表面出现大量的液相,使材料表面成为了一个整体且变得更加致密,有效地阻挡了高温下氧气对内部材料的氧化,其表面的陶瓷层组分与在 1 100℃ 处理过后的相似,说明材料在 1 100℃ 时可形成一种稳定相,在更高温度下能保持物相稳定。这些致密陶瓷层的出现也使复合材料的耐高温性能变好,使复合材料的残炭率趋于稳定(见图 1(a))。

2.4 AM 对 HSF-AM/BPR 复合材料弯曲强度的影响

为了探究 AM 含量对 HSF-AM/BPR 的力学性能的影响及 AM 在高温下可陶瓷化对复合材料力学性能的影响,如图 6 所示,对不同 AM 含量的 HSF-AM/BPR 复合材料进行高温处理前后的弯曲强度测试。可知,随着 AM 含量的增加,复合材料的弯曲强度先增加后减小。室温下,当 AM 含量为 40wt% 时,复合材料的平均弯曲强度为 152.89 MPa,比未添加填料的复合材料的弯曲强度(118.47 MPa)提高了 29%,说明 AM 的适量加入有效地提高了复合材料的力学性能。

图 7 为常温下不同 AM 含量的 HSF-AM/BPR

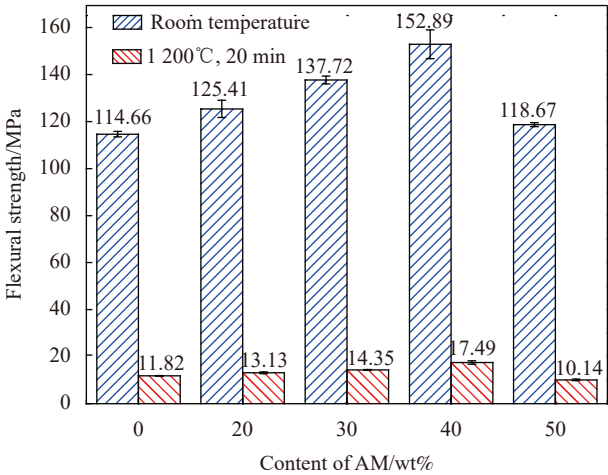


图6 不同 AM 含量的 HSF-AM/BPR 可陶瓷化复合材料的弯曲强度

Fig. 6 Flexural strength of HSF-AM/BPR ceramizable composites with different AM contents

可陶瓷化复合材料断面的微观形貌。可以看出,当未加 AM 时,复合材料因 BPR 的固化产生了许多孔洞,基体与纤维之间的界面结合性不强;当加入 40wt% 的 AM 时,基体与纤维之间的界面结合性得到改善,由于体系中 BPR 的体积分数减小,导致其由固化产生的孔洞等缺陷减少,使复合材料的弯曲强度得到提高,且 AM 作为一种天然微米级磨料,韧性较高,其锋利的尖角能很好地钉扎在纤维与树脂中^[18],起到机械互锁效应,受到弯曲载荷时,能增大纤维树脂之间的摩擦力。但是当 AM 加入较多时,复合材料的弯曲强度大幅度下降,这可能是 AM 在 BPR 中的体积分数变大,AM 在 BPR 中起到分散质量的作用,导致固化过程中树脂的交联程度变低,使树脂与纤维之间的界面结合性能变差,层间强度变弱,从而导致弯曲强度明显下降^[25]。

由图 6 可知,1 200℃ 下高温处理 20 min 后,随着 AM 含量的增加,高温处理后复合材料的残余强度先增加后减小。图 8 为 1 200℃ 高温处理 20 min 后不同 AM 含量的复合材料的表面形貌变化。可知,当 AM 含量≤40wt% 时,复合材料产生的液相量较少,使其尺寸稳定性较好,在复合材料表面及内部形成的陶瓷相结构有效地提高了复合材料的弯曲强度。当 AM 含量为 40wt% 时,残余弯曲强度为 17.49 MPa,比未加填料的复合材料的残余弯曲强度(11.82 MPa)高 47.97%。而当 AM 含量加入较多时,如图 8 所示,AM 含量为 50wt% 时,材料产生液相量过多,导致材料内部发生膨

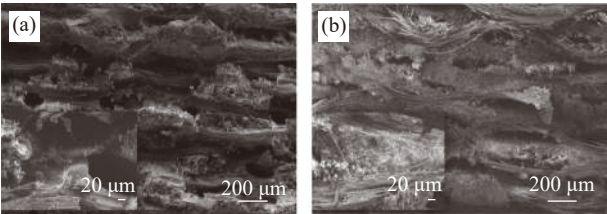


图 7 AM 含量为 0wt% (a) 和 40wt% (b) 的 HSF-AM/BPR 可陶瓷化复合材料断面的微观形貌 (常温)

Fig. 7 Micromorphologies of the cross-section of HSF-AM/BPR ceramizable composites with 0wt% (a) and 40wt% (b) of AM (Room temperature)



图 8 1 200 °C 高温处理 20 min 后不同 AM 含量的 HSF-AM/BPR 可陶瓷化复合材料的表面形貌变化 (AM 含量从左向右依次是 0wt%、20wt%、30wt%、40wt% 和 50wt%)

Fig. 8 Surface morphology change of HSF-AM/BPR ceramizable composites with different AM contents after high temperature treatment at 1 200 °C for 20 min (Content of AM is 0wt%, 20wt%, 30wt%, 40wt% and 50wt% from left to right)

胀, 材料表面出现鼓包现象, 从而导致厚度方向上发生分层, 降低了复合材料的力学性能。

为了探究高温下 AM 在复合材料中的可陶瓷化现象对复合材料力学性能的影响, 如图 9 所示, 对不含 AM 的复合材料及含量为 40wt%AM 的复合材料进行表面与断面的微观形貌分析。可看出, 经过 1 200 °C 高温处理之后, 不含 AM 的复合材料的表面几乎只剩纤维存在, 不能有效地阻挡氧气对材料内部的氧化, BPR 裂解产生的裂解炭被大量氧化, 与常温弯曲的断面形貌相比, 其层间的孔洞变大, 纤维表面黏附的树脂被裂解氧化殆尽。当 AM 含量加入 40wt% 时, 材料表面被一层陶瓷相物质所覆盖, 出现的孔洞及裂纹是由于 BPR 的裂解产生的气体逸出导致的, 但与不加填料的复合材料表面相比较致密, 阻挡了氧气对复合材料的氧化侵蚀。另外从断面形貌可看出, 常温下复合材料的层间较致密, AM 只是起到颗粒增强的

作用, 但在高温下复合材料的层间被 AM 和裂解炭生成的一种陶瓷相物质所粘结, AM 起到粘结剂的作用, 使纤维与基体结合更紧密, 与高温处理过的未加填料的复合材料相比孔洞较少, 从而可说明 AM 的可陶瓷化现象对复合材料的弯曲强度的提高有着重要作用。

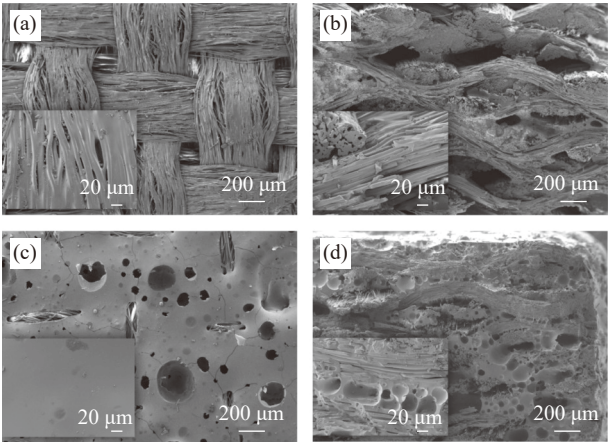


图 9 AM 含量为 0wt% ((a)-(b)) 和 40wt% ((c)-(d)) 的 HSF-AM/BPR 可陶瓷化复合材料的表面与断面的微观形貌 (1 200 °C、20 min)

Fig. 9 Micromorphologies of the surface and section of HSF-AM/BPR ceramizable composites with 0wt% ((a)-(b)) and 40wt% ((c)-(d)) of AM (1 200 °C, 20 min)

3 结论

(1) 随着石榴石微粉 (AM) 含量的增加, AM/ 硼酚醛树脂 (BPR) 可陶瓷化复合材料的残炭率增大, 耐腐蚀性能增强, 在高温下生成的 $\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ 、 $\text{CaMgSi}_2\text{O}_6$ 、 MgFe_2O_4 和 Fe_3C 等陶瓷相物质覆盖在材料表面形成了致密的陶瓷层, 阻隔氧气对材料内部裂解炭的氧化, 提高了复合材料的热稳定性。

(2) 随着 AM 含量的增加, AM/BPR 可陶瓷化复合材料的线烧蚀率逐渐降低, 质量烧蚀率呈缓慢上升趋势。当 AM 含量为 50wt% 时, 复合材料的线烧蚀率为 0.221 mm/s, 质量烧蚀率为 0.103 g/s, 与纯 BPR 相比, 线烧蚀率和质量烧蚀率分别降低了 44.05% 和 43.6%。

(3) 随着 AM 含量的增加, 高硅氧玻璃纤维 (HSF)-AM/BPR 可陶瓷化复合材料高温处理前后的弯曲强度先升高后降低。当 AM 含量达到 40wt% 时, 复合材料高温处理前后的弯曲强度达到最大, 分别为 152.89 MPa 和 17.49 MPa, 与未添加 AM 的复合材料相比, 其弯曲强度分别提高了 29% 和 47.97%, 复合材料在高温下形成的陶瓷相结构极大地提高了复合材料的高温残余强度。

参考文献:

[1] 傅华东, 秦岩, 王辉, 等. 2.5D石英纤维增强硼酚醛树脂可陶瓷化复合材料的制备与烧蚀性能[J]. 复合材料学报, 2020, 37(4): 767-774.

FU Huadong, QIN Yan, WANG Hui, et al. Preparation and ablation performance of 2.5D fiber reinforced boron phenolic resin ceramizable composites[J]. Acta Materiae Compositae Sinica, 2020, 37(4): 767-774(in Chinese).

[2] 孙超明, 卢东滨, 孙隼. RTM工艺用酚醛树脂性能及耐烧蚀复合材料成型技术研究[J]. 玻璃钢/复合材料, 2018, 10: 102-107.

SUN Chaoming, LU Dongbin, SUN Yi. Studies on property of phenolic resins for RTM process and processing technology for composite with ablation resistance[J]. Fiber Reinforced Plastics/Composites, 2018, 10: 102-107(in Chinese).

[3] 谢永旺, 李峥, 夏雨, 等. 可陶瓷化酚醛树脂基复合材料烧蚀隔热性能研究[J]. 首都师范大学学报(自然科学版), 2019, 40(5): 52-56.

XIE Yongwang, LI Zheng, XIA Yu, et al. Study on ablation and thermal insulation performance of ceramizable phenolic matrix composites[J]. Journal of Capital Normal University, 2019, 40(5): 52-56(in Chinese).

[4] REN J W, QIN Y, PENG Z W, et al. Influence of composite structure design on the ablation performance of ethylene propylene diene monomer composites[J]. E-Polymers, 2021, 21(1): 151-159.

[5] LI Z Z, ZOU Z Y, QIN Y, et al. The effect of fibre content on properties of ceramifiable composites[J]. Plastics, Rubber and Composites, 2020, 49(5): 230-236.

[6] 徐博, 丁杰, 王兵, 等. AIB₂对高硅氧纤维增强可瓷化酚醛树脂基复合材料及其裂解产物力学性能的影响[J]. 复合材料学报, 2021, 38(1): 129-136.

XU Bo, DING Jie, WANG Bing, et al. Effects of AIB₂ on mechanical properties of high silica fiber reinforced ceramicizable phenolic resin matrix composites and their pyrolysis products[J]. Acta Materiae Compositae Sinica, 2021, 38(1): 129-136(in Chinese).

[7] YANG W, XU B, QI M, et al. Improving ablation properties of ceramifiable vitreous silica fabric reinforced boron phenolic resin composites via an incorporation of MoSi₂[J]. Plastics, Rubber and Composites, 2020, 49(10): 456-469.

[8] 陈孝飞, 李树杰, 闫联生, 等. 硼改性酚醛树脂的固化及裂解[J]. 复合材料学报, 2011, 28(5): 89-95.

CHEN Xiaofei, LI Shujie, YAN Liansheng, et al. Curing and pyrolysis of boron-modified phenolic resin[J]. Acta Materiae Compositae Sinica, 2011, 28(5): 89-95(in Chinese).

[9] SHI M X, TANG Q X, FAN S S, et al. Ceramification of composites of MgO-Al₂O₃-SiO₂/boron phenolic resin with different calcine time[J]. Journal of Wuhan University of Technology, 2021, 36(2): 174-182.

[10] 王富忠, 秦岩, 黄志雄, 等. 纳米材料改性树脂基耐烧蚀材料研究新进展[J]. 材料导报, 2012, 26(13): 93-96.

WANG Fuzhong, QIN Yan, HUANG Zhixiong, et al. Recent studies on the modification of resin-matrix ablative material by nano-material[J]. Materials Reports, 2012, 26(13): 93-96(in Chinese).

[11] CHEN Y X, CHEN P, HONG C Q, et al. Improved ablation resistance of carbon-phenolic composites by introducing zirconium diboride particles[J]. Composites Part B: Engineering, 2013, 47: 320-325.

[12] DING J, HUANG Z X, QIN Y, et al. Improved ablation resistance of carbon-phenolic composites by introducing zirconium suicide particles[J]. Composites Part B: Engineering, 2015, 82: 100-107.

[13] DJUGUM R, SHARP K. The fabrication and performance of C/C composites impregnated with TaC filler[J]. Carbon, 2017, 115: 105-115.

[14] BAHRAMIAN A R, KOKABI M, FAMILI M H N, et al. High temperature ablation of kaolinite layered silicate/phenolic resin/asbestos cloth nanocomposite[J]. Journal of Hazardous Materials, 2008, 150(1): 136-145.

[15] BAHRAMIAN A R, KOKABI M. Ablation mechanism of polymer layered silicate nanocomposite heat shield[J]. Journal of Hazardous Materials, 2009, 166(1): 445-454.

[16] HE D P, SHI M X, YANG Y Q, et al. Effect of inorganic components on properties of ceramizable phenolic resin matrix composites[J]. IOP Conference Series: Materials Science and Engineering, 2019, 472: 012044.

[17] 马文婷, 赵敏, 孙均利. 绢云母填料对硼酚醛防火涂料的性能影响研究[J]. 消防科学与技术, 2020, 39(11): 1577-1580.

MA Wenting, ZHAO Min, SUN Junli. Study on the effect of sericite filler on the performance of boron phenolic fire retardant coating[J]. Fire Science and Technology, 2020, 39(11): 1577-1580(in Chinese).

[18] 席毓春. 天然石榴石的用途及选矿方法简介[J]. 西北地质, 1992(4): 25-27.

XI Yuchun. Introduction to the use of natural garnet and the method of mineral processing[J]. Northwest Geology, 1992(4): 25-27(in Chinese).

[19] 国防科学技术工业委员会. 烧蚀材料烧蚀试验方法: GJB 323A—1996[S]. 北京: 中国标准出版社, 1996.

Commission of Scientific and Technical Industry on National Defence. Ablation test method for ablation materials: GJB 323A—1996[S]. Beijing: China Standard Press, 1996(in Chinese).

[20] 中国国家标准化管理委员会. 纤维增强塑料弯曲性能试验方

法: GB/T 1449—2005[S]. 北京: 中国标准出版社, 2005.

Standardization Administration of the People's Republic of China. Test method for bending properties of fiber reinforced plastics: GB/T 1449—2005[S]. Beijing: China Standard Press, 2005(in Chinese).

[21] GUO J, HUANG H, XU X. Protective effect of pyrolysis gases combustion against surface ablation under different Mach numbers[J]. *Acta Astronautica*, 2020, 166: 209-217.

[22] DING J, SUN J M, HUANG Z X, et al. Improved high-temperature mechanical property of carbon-phenolic composites by introducing titanium diboride particles[J]. *Composites Part B: Engineering*, 2019, 157: 289-294.

[23] 范珊珊, 石敏先, 孟盼, 等. 助熔剂对陶瓷化硼酚醛复合材料热行为及微观结构的影响[J]. *复合材料学报*, 2017, 34(1): 60-66.

FAN Shanshan, SHI Minxian, MENG Pan, et al. Effects of fusing agent on the thermal behavior and microstructure of ceramifiable boron phenolic resin composites[J]. *Acta Materiae Compositae Sinica*, 2017, 34(1): 60-66(in Chinese).

[24] SHI M X, CHEN X, FAN S S, et al. Fluxing agents on ceramification of composites of MgO-Al₂O₃-SiO₂/boron phenolic resin[J]. *Journal of Wuhan University of Technology-Materials Science Edition*, 2018, 33(2): 381-388.

[25] 杨威, 黄志雄, 王雁冰. 玻璃料对MoSi₂改性硼酚醛树脂可瓷化复合材料烧蚀性能的影响[J]. *复合材料科学与工程*, 2020, 10: 30-38.

YANG Wei, HUANG Zhixiong, WANG Yanbing. Effect of glass frits on the ablative performance of MoSi₂ modified boron phenolic resin ceramicable composites[J]. *Composites Science and Engineering*, 2020, 10: 30-38(in Chinese).