

复合材料的抗火性能评定

近年来,复合材料在舰艇和潜艇中主、次承力构件的应用越来越多。复合材料抗腐蚀,重量轻,与金属材料相比,其成本也不算高。但复合材料抗火性能与金属材料明显不同。所有树脂基复合材料若暴露于高的热流中都将燃烧。现用于舰船的聚酯、乙烯基酯和环氧复合材料不仅燃烧,而且散发大量烟雾。因此,评价和研究复合材料的抗火性能对其安全应用和进一步扩大应用范围来说是一个十分重要的课题。

为保证复合材料在舰艇和潜艇的适用性,评定了以高温树脂为基的复合材料的抗火性能。所评价的材料也适用于航空航天领域。研究的特性包括燃烧的传播,烟密度,燃气的产生,放热率,可燃性,灭火性(氧-温度指标),以及在火中暴露后的剩余强度。

除耐燃的乙烯基酯外,所有评定的玻璃和石墨纤维复合材料都通过了海军的火焰传播指标和特殊光烟密度要求。酚醛,PMR-15,聚苯撑硫(PPS)/石墨,聚芳基砜(PAS)聚醚醚酮(PEEK),聚醚酮酮(PEKK)和聚醚砜(PES)等在所有辐射热流试验中,直到最大试验水平($100\text{kW}/\text{m}^2$)都能满足峰值和平均放热率要求。

热塑性与热固性复合材料抗火性能比较

热塑性和热固性复合材料的燃烧机制明显不同。和高交联聚合物一样,当暴露于火焰时,热固性材料降质,热分解或被烧焦,有较高的放热率,燃烧时间较热塑性复合材料持续时间短。热塑性复合材料燃烧时间长,发生软化或熔化,放热率低。

放热率,特别是峰值放热率,是确定燃烧环境大小、传播和灭火要求的主要特性。低放热率材料不易影响周围环境,着火范围有限,易接近灭火。

多数复合材料在 $25\text{kW}/\text{m}^2$ 热流时均不易燃烧,环氧和BMI在这种情况下点燃时间超过500s,而酚醛,PMR-15和热塑性复合材料完全不燃烧。在 $50\text{kW}/\text{m}^2$ 时,PMR-15和热塑性复合材料只是局部有限燃烧。在 $50\sim 75\text{kW}/\text{m}^2$ 热流范围,所试复合材料开始着火。在75和 $100\text{kW}/\text{m}^2$ 热流时,PMR-15M的可燃性指标分别为123s和68s,规范规定其最低值分别为90s和60s。

在热固性复合材料中,酚醛和PMR-15的峰值放热率、烟密度和火焰传播指标都较低。例如在 $75\text{kW}/\text{m}^2$ 热流中,玻璃纤维增强的PMR-15和酚醛复合材料峰值放热率分别是78和 $59\text{kW}/\text{m}^2$,而乙烯基酯为 $300\text{kW}/\text{m}^2$ 。在 $75\text{kW}/\text{m}^2$,BMI和环氧复合材料放热率分别高达245和 $217\text{kW}/\text{m}^2$,不符合规范要求。热塑性复合材料,如PEEK/石墨,PAS/石墨和PES/石墨在 $75\text{kW}/\text{m}^2$ 热流燃烧时,放热率在 $41\sim 54\text{kW}/\text{m}^2$ 范围。一般地说,先进热塑性复合材料发烟密度低,火焰传播指数也较低。

燃烧气体

复合材料燃烧时产生CO,CO₂及其他气体,它们对人体有害,且腐蚀设备和电子装置,与热固性材料相比,

热塑性复合材料燃烧产生的CO是很低的。例如,在 $25\text{kW}/\text{m}^2$ 燃烧时,玻璃/酚醛产生CO为300ppm,石墨/PPS为70ppm,石墨/PEEK更低,为痕量。除CO外,燃烧碳化化合物产生HF,燃烧氯化树脂产生HCl,燃烧含硫材料产生H₂S,燃烧含氮材料产生HCN。

纤维类型和数量影响复合材料的燃烧性能。石墨纤维或玻璃纤维增强材料烟雾少,放出热量少于有机纤维(如超高分子量聚乙烯纤维和芳香族纤维)增强复合材料。由于玻璃纤维热传导系数低,通过复合材料厚度方向的热传递在玻璃纤维增强复合材料中比在石墨纤维增强复合材料造成更高的温度梯度。

燃烧后的剩余强度

为评价着火后复合材料壁板的剩余力学性能,其试样暴露于 $25\text{kW}/\text{m}^2$ 辐射热流中20min,测量抗挠强度。结果是:PEEK/石墨材料保持75%,其他热塑性复合材料在34~41%范围,在热固性复合材料中,酚醛/石墨保持53%,PMR-15/石墨为45%,BMI、环氧和乙烯基酯复合材料在21%或更低。热固性材料燃烧时形成一层碳,起到隔绝复合材料本体的作用,将提高防火性能,减少损伤。

虽然热塑性复合材料剩余强度较高,但在加热时出现软化,因此,在火中暴露后测量的剩余强度值并不能精确代表着火时的强度,这就要求发展在火中暴露时实时测量复合材料抗挠强度的技术。

耐火性能与制造技术的关系

在先进复合材料设计中,一般是将薄的单向铺层按一定取向进行叠加,以提高承载能力。然而,它将导致在火中暴露后剩余抗挠强度的降低,这是由于树脂烧焦和层间强度降低而造成的。试验证明,以较厚的编织粗纱为增强剂以及层间树脂结合较好的复合材料在火中暴露后具有较高的剩余强度。热压复合材料有较高的纤维体积百分数和较好的抗火性能,因此,热固化的复合材料的抗火性能优于室温固化的复合材料。

火障处理

经过火障处理(fire-barrier treatment)可明显提高复合材料的抗火性能。最近评定了火障处理对乙烯基酯/玻璃和石墨/环氧复合材料结构的防护作用。火障处理的功能在于:把辐射热反射回到热源;或者利用其隔绝和烧蚀性延迟热对复合材料的渗透。研究中的火障处理包括:陶瓷纤维,陶瓷涂层,膨胀涂层,硅酮泡沫,烧蚀材料等。火障处理作用十分明显,例如,乙烯基酯/玻璃复合材料进行处理加上30mil的水基膨胀涂层后,在75和 $100\text{kW}/\text{m}^2$ 热流中,点燃延迟时间分别由22s提高到450s和由11s提高到248s。对于环氧/玻璃复合材料,加上烧蚀层和耐水酚醛表皮,在 $75\text{kW}/\text{m}^2$ 的点燃时间由100s提高到1000s,放热率由180降到 $120\text{kW}/\text{m}^2$,如加入三水化铝,点燃时间延迟到20min,峰值放热率降到 $100\text{kW}/\text{m}^2$ 以下。

(全宏声)