

蜂窝增强低密度硅基烧蚀耐热材料性能

方 洲¹ 梁 馨¹ 邓火英¹ 董彦芝² 代晓伟¹

(1 航天材料及工艺研究所, 北京 100076)

(2 北京空间飞行器总体设计部, 北京 100094)

摘 要 高速再入飞行器通常采用烧蚀耐热材料作为外表面大面积的热防护材料。本文对两种蜂窝增强低密度硅基烧蚀耐热材料的力学性能、热物理性能和烧蚀性能进行了测试,并结合试验结果对烧蚀机理进行了研究分析。结果表明,材料的密度越高、拉伸强度就越高,但拉伸模量相近;两种材料的隔热性能参数都较低。两种材料在不同热流密度条件下的电弧风洞烧蚀后退速率都较低,在部分烧蚀条件下有轻微膨胀。两种材料的烧蚀背温都较低,烧蚀表面形貌良好,能满足设计指标要求,是一种适用范围较广的烧蚀耐热材料。

关键词 蜂窝增强,耐热材料,烧蚀,机理

中图分类号:TB332

DOI:10.12044/j.issn.1007-2330.2021.05.009

Thermo-mechanical Properties of Honeycomb-enhanced Silica-based Low Density Ablative Thermal Protection Material

FANG Zhou¹ LIANG Xin¹ DENG Huoying¹ DONG Yanzhi² DAI Xiaowei¹

(1 Aerospace Research Institute of Materials & Processing Technology, Beijing 100076)

(2 Beijing Institute of Spacecraft System Engineering, Beijing 100094)

Abstract Ablative thermal protection material is usually applied as the heat shield of high speed reentry vehicle. The mechanical properties, thermophysical properties and ablation properties of two kinds of honeycomb enhanced silica-based low density ablative thermal protection materials are investigated, with the analysis of the ablation mechanism. The results show that the tensile strength increases with the density, with the same tensile modulus. The thermal insulation performance parameters of the two kinds of materials are both relatively low. The linear ablation rates of the two kinds of materials are relatively low under different heat flux in the arc wind tunnel, and some materials expand slightly under certain conditions. The back temperature of two materials are relatively low, with a good surface morphology. The research shows that the materials meet the target requirements with a wide range of applications.

Key words Honeycomb, Thermal protective material, Ablation, Mechanism

0 引言

烧蚀耐热材料是利用高温固液气反应和表面热辐射消耗外部气动或燃气加热,从而实现热防护的一类材料。其中,聚合物基烧蚀材料由于可以适应较宽范围的高温环境,是目前应用最为广泛的烧蚀耐热材料。NASA针对运载器和探测器热防护材料的研究结果表明,烧蚀材料可以经受约0.3~30 MW/m²的热流环境^[1]。由于烧蚀耐热材料在不同的热环境下的烧蚀反应不同,因此目前还没有能适应所有热环境的材料。例如,欧洲的大气再入演示飞

船(ARD)和火星探测器猎犬2号采用了Norcoat-Liege材料,这是一种密度为0.47 g/cm³的酚醛树脂基的烧蚀耐热材料^[2]。美国的阿波罗飞船和猎户座飞船采用了AVCOAT 5026-39 HC/G材料^[3],密度约为0.5 g/cm³。AVCOAT 5026材料采用了蜂窝增强结构,通过将各种填料和树脂基体填充至玻璃钢蜂窝内部制备而成。我国的神舟载人飞船同样采用了蜂窝增强树脂基烧蚀耐热材料^[4]。

我国探月工程三期月地高速再入返回飞行器外表大面积采用了蜂窝增强低密度烧蚀耐热材料^[5],为

收稿日期:2021-05-27

第一作者简介:方洲,1988年出生,硕士,工程师,主要从事轻质烧蚀耐热材料的研究工作。E-mail:ffzxbk@163.com

了减轻热防护结构的整体质量,在不同部位应用了不同密度和适应不同热流条件的热防护材料。这种蜂窝增强低密度硅基烧蚀隔热材料具有密度低,可根据需要进行调节;整体成型,结构一致性好,成型效率高;有相应的修补材料及工艺,使用全周期可维护性强;可针对不同使用环境和热防护需求开展相应的配方优化等优点。本文对两种蜂窝增强低密度硅基烧蚀隔热材料的力学性能、热物理性能和烧蚀性能进行研究。

1 实验

1.1 原材料

材料A、材料B,蜂窝增强低密度硅基烧蚀隔热材料,密度分别约为0.40 g/cm³、0.50 g/cm³,自制。

1.2 测试方法

按照《DqESJ7—99 蜂窝增强结构和蜂窝增强低密度烧蚀材料拉伸性能测试方法》对材料的拉伸性能进行测试,结果取不少于5个样品的均值。

按照《DqESJ20—99 蜂窝增强低密度烧蚀材料热传导特性测试方法》对材料的热导率进行测试,结果取不少于3个样品的均值。

按照《GJB330A—2000 固体材料 60~2 773 K 比热容测试方法》对材料的比热容进行测试,结果取不少于5个样品的均值。

材料的隔热性能参数由材料的密度、热导率和比热容计算而得,可以用来综合表征材料的隔热性能,其计算公式如下:

$$\alpha = \frac{\rho\lambda}{c_p}$$

式中, ρ 为密度, λ 为热导率, c_p 为比热容。

采用电弧风洞对材料进行了烧蚀试验,考察其

表1 电弧风洞烧蚀试验参数

Tab. 1 Parameters of arc wind tunnel

材料编号	材料种类	热流 /MW·m ⁻²	加热时间 /s	表面温度/°C
A-1000-120		1	120	1 445
A-1500-33	A	1.5	33	1 522
A-1500-120			120	1 630
B-1000-120		1	120	1 470
B-1500-33	B	1.5	33	1 650
B-1500-120			120	1 650

表2 材料的基础性能

Tab. 2 Properties of materials

材料种类	ρ /g·cm ⁻³	$\sigma_{//}$ /MPa	$E_{//}$ /MPa	σ_{\perp} /MPa	E_{\perp} /MPa	λ (RT) /mW·(m·K) ⁻¹	c_p (RT) /J·(m·K) ⁻¹	α /10 ⁻⁴ g ² ·(cm ⁴ ·s) ⁻¹
A	0.40	0.500	124	0.573	111	84	1.40	2.4
B	0.50	0.751	115	0.796	115	99	1.37	3.6

表面形貌和烧蚀防隔热性能。材料A和B烧蚀试验件为球头圆柱状驻点烧蚀模型,直径为60 mm,厚度为27 mm。采用MR1SC双色红外辐射高温计测量烧蚀过程中材料的表面温度,通过材料背面安装的K型热电偶测量材料背面温度,通过测量材料烧蚀前后的厚度来计算材料的线烧蚀后退率。材料在电弧风洞中的烧蚀试验参数如表1所示。

2 分析与讨论

2.1 基础性能

材料A和B的基础性能数据如表2所示。可以看出,材料A和B垂直于蜂窝条带方向(\perp)的拉伸强度高于平行于蜂窝条带方向($//$),但对子样进行误差分析,结果表明二组之间无显著性差异($p < 0.05$)。材料B在垂直和平行于蜂窝条带方向的拉伸强度都高于材料A,对子样进行误差分析,结果表明二组之间存在显著性差异($p < 0.05$)。材料A和B的模量与蜂窝条带方向和材料密度无关,都在111~124 MPa内,对子样进行误差分析,结果表明相互之间无显著性差异($p < 0.05$)。

梁馨等^[6]人曾对数种低密度隔热材料进行了研究,报道了“材料1”和“材料2”两种密度分别为0.71和0.89 g/cm³的蜂窝增强低密度烧蚀材料。两种材料平行于蜂窝条带方向的拉伸强度分别为0.59和1.32 MPa,垂直于蜂窝条带方向的拉伸强度分别为0.75和0.90 MPa。本文的材料B通过调整微观孔隙结构,增加了材料内部孔隙数量的同时,使孔隙尺寸更加均匀,导致材料密度低于“材料1”的同时,强度更高,表现出了更优异的力学性能。

材料A和B的拉伸强度与材料的密度有关。随着材料密度的增加,材料两个方向上的拉伸强度都有所增加,这与梁馨等^[6]人的研究结果相同;但材料的拉伸模量变化不大。这是因为材料A的空心填料含量高于材料B,导致材料A内部空心填料与硅橡胶基体的界面增加。该类材料内部的界面为力学薄弱区域,因此,材料内部界面较多的材料A的拉伸强度低于材料B。由数据可知,材料A和B的隔热性能参数分别为 2.4×10^{-4} 和 $3.6 \times 10^{-4} \text{ g}^2 / (\text{cm}^4 \cdot \text{s})$ 。隔热性能参数是由材料的密度、热导率和比热容综合计算的结果,代表了材料的隔热性能,一般来说,隔热性能参数越低,材料的防隔热性能越好。

表3对比了几种已经应用于型号的蜂窝增强低密度烧蚀材料的密度和隔热性能参数^[4,7]。俄罗斯的“联盟号”飞船没有采用低密度烧蚀隔热材料,而是采用了玻璃或石棉/酚醛玻璃钢增强的聚四氟乙烯材料,密度高达1.4~1.6 g/cm³,其 α 约为 $4.7 \times 10^{-3} \text{ g}^2/(\text{cm}^4 \cdot \text{s})$ ^[4]。而蜂窝增强低密度烧蚀材料较低的 α 可以有效的降低整个防热结构的质量,从而提高飞行器的有效载荷。由表中数据可知,材料A的 α 优于神舟飞船所使用的两种隔热材料;材料B的 α 数优于神舟飞船所使用的H96材料,与阿波罗和猎户座所使用的AVCOAT 5026-39HC/G材料相当。

表3 国内外典型进入飞行器蜂窝增强烧蚀隔热材料性能
Tab. 3 Ablative thermal protection properties of honeycomb-enhanced materials applied by high speed reentry vehicles

型号	材料牌号	$\rho/\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$	$\alpha/10^{-4} \text{ g}^2 \cdot (\text{cm}^4 \cdot \text{s})^{-1}$
美国“火星探路者”	SLA-561	0.225	1.3
美国“阿波罗”和“猎户座”	AVCOAT 5026-39HC/G	0.55	3.4
美国“双子星座”	DC-325	0.85	9.6
中国“神舟”	H88	0.54	3.2
	H96	0.71	6.2
本文研究材料	材料A	0.40	2.4
	材料B	0.50	3.6

2.2 线烧蚀速率

材料的线烧蚀速率结果如表4所示。由图可知,在所有烧蚀条件下,材料A和B的线烧蚀速率都较低。其中,材料A的线烧蚀速率低于材料B;随着热流或烧蚀时间的增加,同一种材料的线烧蚀速率也会增加。材料A-1500-33的烧蚀速率为负值,表明该条件下的试验件在烧蚀后发生了膨胀。

表4 材料A和B的线烧蚀速率
Tab. 4 Linear ablation rates of material A and material B

材料编号	热流/ $\text{MW} \cdot \text{m}^{-2}$	加热时间/s	线烧蚀速率/ $\text{mm} \cdot \text{s}^{-1}$
A-1000-120	1	120	0.0025
A-1500-33	1	33	-0.0030
A-1500-120	1	120	0.0250
B-1000-120	1	120	0.0042
B-1500-33	1	33	0.0167
B-1500-120	1	120	0.0275

材料的线烧蚀速率与其自身的烧蚀过程有关。烧蚀初期,材料内部的温度逐渐升高,达到一定温度后发生热解反应、产生大量热解气体。此时材料表面的组分未完全分解,相互连通的孔隙较少,允许逸

出的气体速率也较小,从而导致热解气体的产生速率大于气体逸出速率。因此材料内部气体压强逐渐增大,材料就会发生整体膨胀,该过程发生在图1中的阶段1和阶段2。此时材料的线烧蚀速率是材料膨胀速率和热解反应后退速率综合作用的结果。有研究表明,某固体火箭发动机内的碳纤维增强酚醛树脂烧蚀隔热材料的厚度在烧蚀温度上升至约250℃之前是不断增加的,随后材料的厚度才开始逐渐降低^[8]。易法军等^[9]人的研究也表明,碳/酚醛复合材料在烧蚀5s时,材料表现出明显的膨胀行为,10s时膨胀量变小,15s以后出现部分负膨胀。

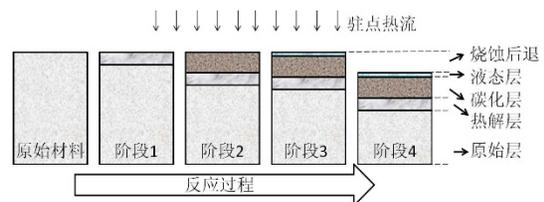


图1 材料烧蚀过程示意图

Fig. 1 Ablation processing of materials

随着烧蚀时间的增加,材料表面的组分进一步分解,相互连通的孔隙逐渐增加,允许逸出的气体速率也逐渐增大,最终导致气体逸出速率大于热解气体的产生速率,材料内部气体压强逐渐减小,该过程发生在图1中的阶段3和阶段4。此时材料的膨胀速率大大减小,线烧蚀速率逐渐逼近真实的后退速率。

材料A在 1.5 MW/m^2 的热流条件下,烧蚀33s时线烧蚀后退速率为 $-3 \mu\text{m/s}$,烧蚀120s时的线烧蚀后退速率为 $25 \mu\text{m/s}$ 。随着烧蚀时间的延长,材料线烧蚀后退速率逐渐增加的原因如前所述,烧蚀初期的膨胀在一定程度上降低了材料的宏观后退量。材料B烧蚀33s时线烧蚀后退速率小于烧蚀120s的原因相同。不同的是,烧蚀时间为33s时,材料A的膨胀量大于热解反应后退量,材料在宏观上表现为烧蚀膨胀;而材料B的膨胀量小于热解反应后退量,材料在宏观上表现为烧蚀后退。

相同烧蚀条件下,材料A的线烧蚀速率都低于材料B,这主要是因为前者 α 更低。表明该类蜂窝增强低密度硅基烧蚀隔热材料的 α 越低,线烧蚀速率越低。与陶瓷瓦的防隔热机理不同,本文材料的主要防隔热机理为烧蚀防热,热解产生的气体射入边界层可降低材料表面的温度,生成的碳化层则起到防热作用。热解层、碳化层与原始材料的密度、热导率和比热容等不再相同,烧蚀材料的 α 在烧蚀过程中是一个不断变化的值。

2.3 烧蚀背温

材料在不同烧蚀条件下加热停止时的背温都没

有升高,加热停止一段时间后背温才开始缓慢升高,最高背温升如表5所示。由结果可知,在烧蚀时间相同的情况下,1 MW/m²和1.5 MW/m²的热流密度,材料A和B的最高背温升基本无差别;在烧蚀热流条件相同的情况下,材料A和B的最高背温升随着烧蚀时间的增加而升高。

高热流密度条件下材料的表面温度比低热流密度条件下的高出约200℃(表1),但120 s烧蚀条件下的最高背温升却非常接近,表明该类材料可以适应较宽的热流条件,且隔热机理不是单纯的隔热和辐射,还包括热解气体的热阻塞效应,这与前面有关烧蚀机理的分析结果相同。

表5 不同烧蚀条件背温结果

Tab. 5 Back temperature at different ablation conditions

材料编号	最高背温升/℃	材料编号	最高背温升/℃
A-1000-120	129	B-1000-120	128
A-1500-33	62	B-1500-33	62
A-1500-120	133	B-1500-120	131

2.4 烧蚀形貌与隔热机理

烧蚀隔热材料的隔热机理主要包括聚合物基体自身和与填料之间的化学反应吸热,烧蚀产物之间的化学反应吸热,固态填料的熔化、蒸发、升华等相变吸热,反应产物引射入边界层、减少物面气动加

热、产生热阻塞效应和表面辐射散热等^[10]。材料A和B烧蚀后的结构从外向内可分为碳化层、热解层和原始层,其烧蚀反应过程示意图如图1所示。

在烧蚀的最初阶段(阶段1),原始材料在高温的作用下发生热解反应,生成热解层,在热解层区域的主要化学反应为硅橡胶脱环硅氧烷小分子。随着热量不断向材料内部传递,热解层前沿也不断向材料内部移动,同时热解层后沿温度不断升高、最终开始发生碳化反应。高温使热解层碳化,生成坚硬的碳化层,释放出大量的小分子气体,同时碳化层前沿也逐渐向材料内部移动,使热解层始终保持一定的厚度。随着烧蚀的进一步进行,碳化层内的无定型碳会发生氧化反应,同时生成极薄的SiO₂液态层。若长时间暴露于温度高于1 200℃的无氧环境中,碳化物与SiO₂还会发生反应生成耐高温的SiC^[9]。随着烧蚀反应的不断进行,原始层厚度不断减小,热解层厚度基本不变,碳化层厚度逐渐增加,液态层厚度基本不变,烧蚀后退量会逐渐加大。由于烧蚀后退会使材料外形尺寸发生变化,导致飞行器的气动外形发生改变,因此,减小材料的烧蚀后退量、维持材料烧蚀过程中的气动外形是烧蚀隔热材料的研究重点之一。材料A和B在表1所示的烧蚀试验条件下的表面形貌如图2所示。烧蚀后材料表面碳层完整、坚硬,无宏观剥蚀。

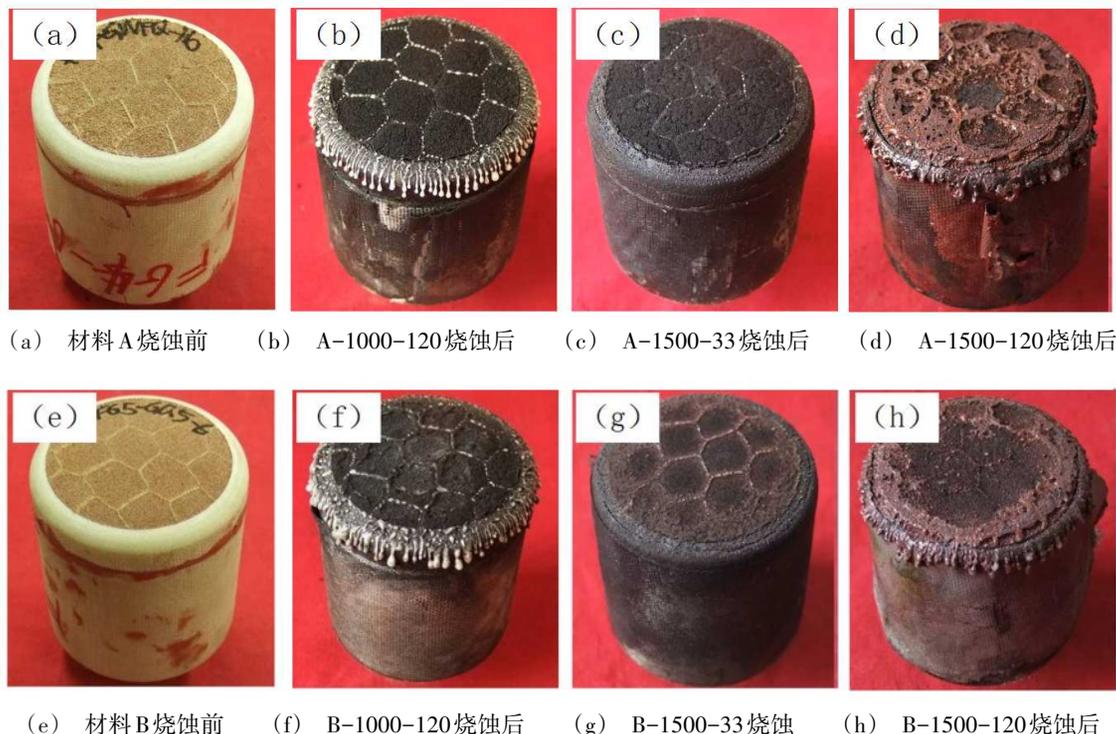


图2 材料A和B烧蚀前后形貌

Fig. 2 Morphology of material A and B

A-1000-120和B-1000-120的表面四周存在流线型的白色固体,如图1(b)和图1(f)所示。产生这种现象的主要原因是,在120 s的长时间烧蚀过程中,材料表面温度高达1 400 ℃,远远高于普通玻璃800 ℃的软化点上限。此时材料中的部分填料(主要成分为SiO₂)熔化为液态、同时硅基基体发生反应生成液态SiO₂,在材料表面形成一层高黏度的熔融玻璃层,这层液态玻璃层可阻止外界氧向材料内部的扩散,起着隔离外界气体与内部材料、降低材料氧化速率的作用^[9]。一部分的液态玻璃层会在高温高速的气流冲刷下呈液珠状向四周扩散、最终从套筒边缘流失。当加热停止时,液态玻璃冷却凝固,形成挂在套筒边缘的白色流线型玻璃。A-1000-120和B-1000-120的蜂窝壁上同样残留有较多的白色凝固玻璃,这是因为蜂窝由酚醛树脂浸渍玻璃纤维布制成,玻璃纤维在高温下融化为液态,冷却时凝固成固态玻璃微球。

A-1500-33和B-1500-33的表面为黑色的碳层,蜂窝壁有少量固态玻璃微珠残留,边缘无流线型的玻璃凝固痕迹;而A-1500-120和B-1500-120的边缘再次出现了流线型的玻璃凝固痕迹。这是因为,随着烧蚀时间的延长,材料内部空心填料的熔化量逐渐升高。如前所述,在烧蚀达到一定程度后(图1中的阶段3),才会生成SiO₂液态层。

与1 MW/m²热流条件下凝固玻璃为白色不同,1.5 MW/m²热流条件下凝固玻璃颜色为褐色。这主要是因为,在1.5 MW/m²热流条件下,试验设备内部铜管略有烧蚀,金属铜污染了试样表面。

3 结论

航天材料及工艺研究所研制的蜂窝增强低密度硅基烧蚀耐热材料A和B,其密度分别为0.40和0.50 g/cm³;后者的拉伸强度较高,但二者的拉伸模量相近;两种材料的隔热性能参数分别为2.4×10⁻⁴和3.6×10⁻⁴ g²/(cm⁴·s)。材料在1和1.5 MW/m²热流条件下烧蚀形貌良好,表面碳层完整无剥蚀,线烧蚀后退量较小,在部分烧蚀条件下会出现宏观烧蚀膨胀现象。两种材料可用于探月返回、深空探测等热流环境下的热防护,是一种适用范围较广的烧蚀耐热材料。

参考文献

[1] LAUB B, VENKATAPATHY E. Thermal protection system technology and facility needs for demanding future planetary missions [C]. International Workshop on Planetary

Probe Atmospheric Entry and Descent Trajectory Analysis and Science, 6-9 October 2003.

[2] BOULLY JM, BONNEFOND F, DARIOL L, JULLIEN P, et al. Ablative thermal protection systems for entry in mars atmosphere [C]. A Presentation of Materials Solutions and Testing Capabilities. 4th International Planetary Probe Workshop, June 27-30, 2006, Pasadena, California, USA.

[3] LAWRENCE T, BESHEARS R, BURLINGAME S, et al. Fabrication of composite combustion chamber/nozzle for fastrac engine [C]. Proceedings of the 4th Conference on Aerospace Materials, Processes, and Environmental technology [NASA/CP-2001-210427].

[4] 王春明,梁馨,孙宝岗,等. 低密度烧蚀材料在神舟飞船上的应用[J]. 宇航材料工艺,2011,41(2):6-8.

WANG CH M, LIANG X, SUN B G, et al. Application of low density ablative material on shenzhou spacecraft [J]. Aerospace Materials & Technology, 2011, 41(2):6-8.

[5] 董彦芝,刘峰,杨昌昊,等. 探月工程三期月地高速再入返回飞行器防热系统设计与验证[J]. 中国科学:技术科学,2015,45:151-159.

DONG Y ZH, LIU F, YANG CH H, et al. Design and verification of the TPS of the circumlunar free return and reentry flight vehicle for the 3rd phase of Chinese lunar exploration program [J]. Sci. Sin. Tech., 2015, 45:151-159.

[6] 梁馨,谭朝元,罗丽娟,等. 低密度耐热材料烧蚀性能研究[J]. 载人航天,2016,22(3):298-301.

LIANG X, TAN Z Y, LUO L J, et al. Research on ablation properties of low density thermal protection materials [J]. Manned Spaceflight, 2016, 22(3):298-301

[7] Low Density Ablator Compositions [P]. US4031059.

[8] MAURIZIO N, JOSE M K, LUIGI T. Science and technology of polymeric ablative materials for thermal protection systems and propulsion devices: A review [J]. Progress in Materials Science, 2016, 84:192-275.

[9] 易法军,刘永清,翟鹏程,等. 碳/酚醛复合材料烧蚀过程热应力分析[J]. 哈尔滨工业大学学报,2008,40(7):1081-1084.

YI F J, LIU Y Q, ZHAI P CH, et al. Thermal stress analysis of carbon/phenolic composites during ablation process [J]. Journal of Harbin Institute of Technology, 2008, 40(7):1081-1084.

[10] 姜贵庆,刘连元. 高速气流传热与烧蚀热防护 [M]. 北京:国防工业出版社,2003:52-66.

JIANG G Q, LIU LY. Heat transfer of hypersonic gas and ablation thermal protection [M]. Beijing: National Defense Industry Press, 2003: 52-66.