

辐射/烧蚀交替型柔性防热复合材料

罗丽娟 梁馨 邓火英 方洲 毛科铸

(航天材料及工艺研究所,北京 100076)

文 摘 通过优化防热方式,提高柔性防热材料的烧蚀防热性能,设计制备了一种辐射/烧蚀交替型柔性防热材料,该柔性防热材料由多层复合防热布叠合构成,复合防热布是一种烧蚀体表面附着辐射层的复合材料,并通过氧乙炔烧蚀试验评价了其热防护性能。通过辐射层表面处理方法提高辐射层与烧蚀层的粘接性,用T型剥离试验、SEM评价了其粘接性能。结果表明,较烧蚀型防热材料,辐射/烧蚀交替型柔性防热材料具有更优异的热防护性能,烧蚀后防热层完好数更多,背温更低;表面处理方法可有效提高剥离强度,在处理剂浓度为5%时,效果最佳。

关键词 柔性防热,辐射,烧蚀,硅橡胶,T型剥离,氧乙炔烧蚀

中图分类号:TB33

DOI:10.3969/j.issn.1007-2330.2016.04.005

Radiation/Ablation Flexible Thermal Protection Materials

LUO Lijuan LIANG Xin DENG Huoying FANG Zhou MAO Kezhu

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

Abstract Thermal protect performance of flexible materials was improved by devising the method of thermal protection. A radiation/ ablation alternate flexible thermal protection materials (FTPM) was designed, which was composed of multi layer of composites of heat-resistant and evaluated by oxyacetylene ablation test. In order to eliminate the poor adhesion between the radiation layer and ablation layer, the adhesion properties was evaluated by T peel test and SEM after modified by surface treatment. The results showed that new FTPM possesses much more excellent ablative performance than conventional ablators, because FTPM has more layers in good condition and lower temperature after ablation test. Adhesion properties were improved effectively by surface treatment and obtained the best with 5wt%.

Key words Flexible thermal protection, Radiation, Ablation, Silicon rubber, T peel, Oxyacetylene ablation

0 引言

飞行器气动加热或动力火焰产生的热流、温度很高,一般在2 000 K以上,远远超出普通材料所能承受的范围,针对飞行器该工作部位的防热需求,必须进行有效的热防护^[1-3]。航天飞行器热防护系统中通常采取的防热方式有热沉式防热、辐射防热和烧蚀防热三种^[4]。热沉式防热是早期弹头防热中使用的主要防热方式,由于防热材料质量大,当前在大面积防热中已经很少使用;辐射防热是将吸收的热量辐射出去,在材料达到损伤阈值前,材料的结构、质量始终不会发生变化;烧蚀防热是可靠性、安全性和性价比最高的一种方

式,其防热机理主要是在热流作用下,材料本身发生分解、熔融、氧化、碳化等多种吸热的物理化学变化,带走大量的热,从而阻止热流传递到材料内部。

防热复合材料经历近70年的发展后,现阶段已经向轻质、适形、易装配、无应力匹配的方向发展。柔性热防护系统具有结构匹配性好、安装灵活、结构收纳比小的优点,在火箭、导弹等飞行器上的应用十分广泛。近年来随着国内外气动减速技术的应用和发展^[5-7],柔性防热材料的研究吸引了国内外工程技术人员和科研工作者的极大关注。这些工作主要从提高耐烧蚀基体的防热性能着手,如材料分子结构^[8]、

收稿日期:2016-04-27

作者简介:罗丽娟,1987年出生,博士,主要从事柔性防热与低密度防热材料的研究工作。E-mail:luolijuan_1010@163.com

改性添加剂种类^[9-10]、固化剂改性^[11]、工艺优化^[12]等方面,鲜有工作着眼于隔热方式的优化。

本文首次借鉴多层隔热复合材料的设计方法,结合辐射隔热和烧蚀隔热的特点,将辐射薄膜材料引入柔性烧蚀隔热材料,制备出一种辐射/烧蚀交替型柔性隔热复合材料,并讨论该新型隔热复合材料的隔热效果以及成型工艺的优化改进。

1 实验

1.1 原料

表面镀银聚酯薄膜,中国航天科技集团空间技术研究院;无碱玻璃布,中材科技股份有限公司;室温硫化硅橡胶,工业级,中蓝晨光化工研究院;硅橡胶固化剂 KH-A,中国科学院化学研究所;表面处理剂 KH-550,盖州市化学工业有限责任公司;二月桂酸二丁基锡,分析纯,天津化学试剂一厂。

1.2 辐射/烧蚀交替型柔性隔热复合材料的制备

室温硫化硅橡胶中加入 3%~5% 的 KH-A 固化剂和 0.5%~1.5% 的二月桂酸二丁基锡催化剂,搅拌均匀后备用。对镀银聚酯薄膜的聚酯面用不同浓度的 KH-550 溶液处理备用。将无碱玻璃布 3 层叠加在一起,放入成型模具中,再将配制好的硅橡胶倒入成型模具中,表面覆盖一层备好的镀银聚酯薄膜,合模,室温固化成型,得到单层复合隔热布,厚度约为 1 mm,按照顺序叠加即得到辐射/烧蚀交替型隔热复合材料,其示意图见图 1。



图 1 多层柔性辐射/烧蚀交替型隔热复合材料结构示意图
Fig.1 Structure illustration of flexible thermal protect materials

制备时不加镀银聚酯薄膜,其他制备工艺同上,则得到烧蚀型多层柔性隔热复合材料。

1.3 性能测试与表征

氧乙炔烧蚀试验:烧蚀试验按照 GJB323A—96 进行,热流密度为 450 kW/m²,温度为 2 200 K,点火时间 65 s。

T 型剥离试验:根据 GB/T 2791—1995 胶黏剂 T 剥离强度试验方法:挠性材料对挠性材料,制样并测试。

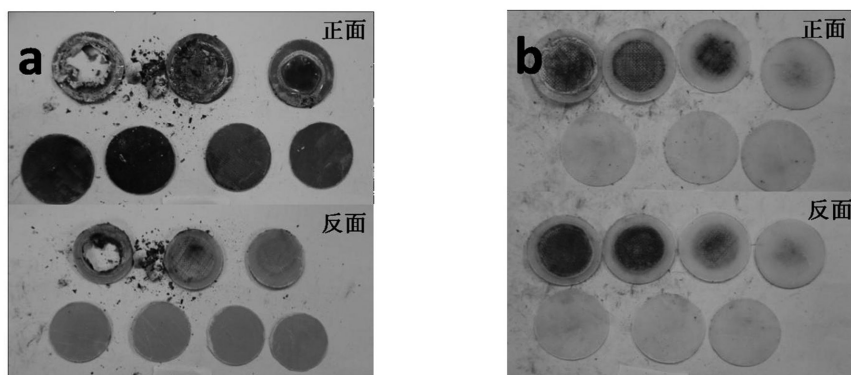
扫描电子显微镜(SEM):T 型剥离试验后,在辐射层粘接面处,在扫描电子显微镜下观察。

2 结果与讨论

2.1 辐射/烧蚀交替型柔性隔热复合材料的烧蚀性能

辐射/烧蚀交替型柔性隔热复合材料烧蚀后的照片见图 2,现象比较见表 1,两种材料都呈现从烧蚀面向内,材料分解情况越来越轻的现象。从图 2 可以看出,烧蚀/辐射交替型柔性隔热复合材料虽然第一层被烧穿,但烧蚀层树脂未发生分解且保持完好的层数多,与烧蚀型多层柔性隔热复合材料相比,具有较好的烧蚀性能。

柔性辐射/烧蚀交替型隔热复合材料在该热流条件的烧蚀性能数据见表 2。可以看到,有辐射膜的柔性辐射/烧蚀交替型隔热复合材料停车时温度、最高温升温度均小于无辐射膜,具有很好的烧蚀性能。有辐射膜的隔热复合材料最高温升与停车时温度的温差也小于无辐射层,表明其具有更低的热导率。有辐射膜的新型隔热复合材料自熄时间远小于无辐射膜,表明辐射膜的引入提高了柔性隔热材料的阻燃性。辐射层提高了柔性隔热材料的耐烧蚀性,使烧蚀后隔热层完好数更多,背温更低,温升差更低,阻燃性更好。



(a) 有辐射层,辐射/烧蚀交替型

(b) 无辐射层,烧蚀型烧蚀后照片

图 2 柔性隔热材料有无辐射层烧蚀后照片

Fig.2 Photos of flexible thermal protection materials of include radiation film with and without radiation film

表 1 柔性辐射/烧蚀交替型防热复合材料烧蚀试验后现象

Tab.1 Phenomena of flexible thermal protection materials after ablation

层数	有辐射薄膜	无辐射薄膜
1	烧穿	硅橡胶无残留,仅剩玻璃布骨架,发黑
2	辐射层被烧掉,表面有灰色粉状物质,玻璃布骨架仍在	硅橡胶分解,剩玻璃布骨架,发黑
3	辐射层发黑发焦,有硅橡胶分解,玻璃布完好	硅橡胶分解氧化发黑,较第一、二层烧蚀面积略小
4	完好	硅橡胶分解发黄
5	完好	硅橡胶分解发粘
6	完好	硅橡胶分解发粘
7	完好	完好

表 2 柔性辐射/烧蚀交替型防热复合材料烧蚀性能数据

Tab.2 Ablation properties of flexible thermal protection materials

试样	停车时 温度/°C	最高温升 温度/°C	温差 /°C	最高温升 时间/s	停车后火焰 熄灭时间/s
有辐射膜	174	194	20	110	11
无辐射膜	210	239	29	110	31

基于辐射防热和烧蚀防热的机理,协同设计制备的这种辐射/烧蚀交替型柔性防热复合材料在热流来流过程中,表面辐射材料辐射掉一部分热量,当热量达到辐射材料的损伤阈值后,下方的烧蚀型防热材料继续发挥作用,通过材料的分解、熔化、碳化等复杂的物理化学过程,带走大量的热量。同时辐射材料可降低材料层间的热传导,使热量集中于辐射层前的烧蚀层,使烧蚀材料的燃烧、熔融更充分,这也解释了含有辐射膜的第一层防热复合材料已完全烧穿,比无辐射膜的复合材料第一层防热布烧蚀更剧烈的现象。新型的辐射/烧蚀交替型柔性防热复合材料,辐射防热和烧蚀防热协同作用,既提高了防热的效率,又体现出高可靠性。

2.2 辐射/烧蚀交替型柔性防热复合材料粘接性能

由于硅橡胶树脂极性小,与高辐射镀银聚酯薄膜的粘接性较差,在试样制备过程中容易发生脱粘的现象。通过对镀银聚酯膜进行表面改性,以提高辐射层与烧蚀层材料的粘接强度。表面处理剂 KH550 用量

对辐射层与烧蚀层材料间粘接强度的影响结果如表 3 所示。

表 3 表面处理剂对辐射层与烧蚀层材料间 T 型剥离强度的影响

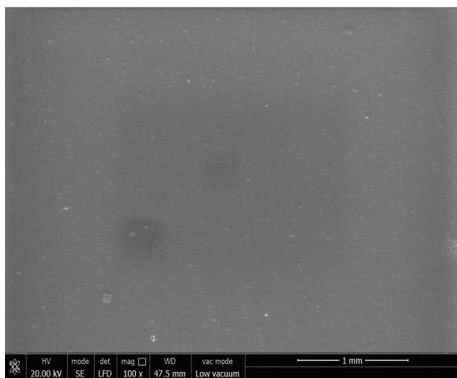
Tab.3 Effect of surface treatment to T peel strength

序号	表面处理剂浓度/wt%	T 型剥离强度 / N·cm ⁻¹
S1	0	0
S2	3	0.55
S3	5	0.90
S4	7	0.79

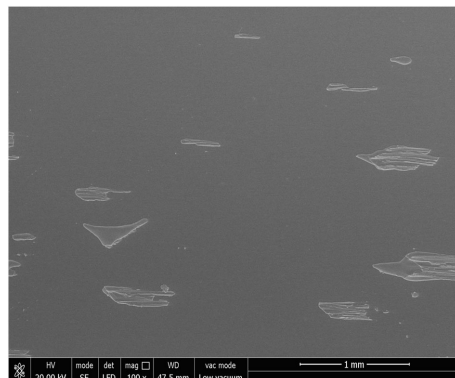
从表 3 中可知,KH-550 可改善辐射薄膜与硅橡胶的粘接性,并且在浓度为 5wt%时,达到最优的粘接效果。这是因为 KH-550 一端为羟基,可参与硅橡胶的反应;一端为氨基,可与辐射膜上未反应完全、残余的基团反应,所以可有效改善硅橡胶与辐射薄膜的粘接性。

2.3 表面处理剂对辐射材料表面微观形貌的影响

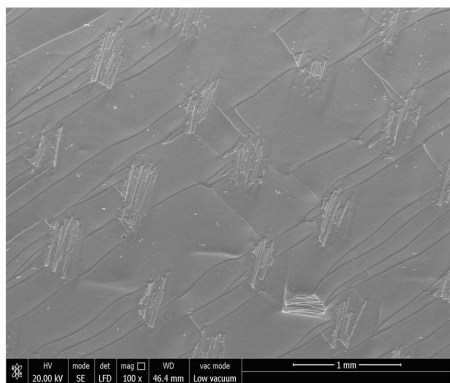
经 T 型剥离测试后,对辐射层材料表面进行微观形貌观察,图 3 是微观形貌的 SEM 电镜照片。从图中可见表面粗糙,有纤维布的纹理,并随着材料 T 型剥离强度的增加,辐射层材料的表面粗糙程度增加。这表明,材料破坏发生在辐射薄膜上的硅橡胶层中,硅橡胶附着在辐射薄膜表面越牢固,所需要的破坏力越大,破坏后残留在辐射膜表面的硅橡胶也越多。



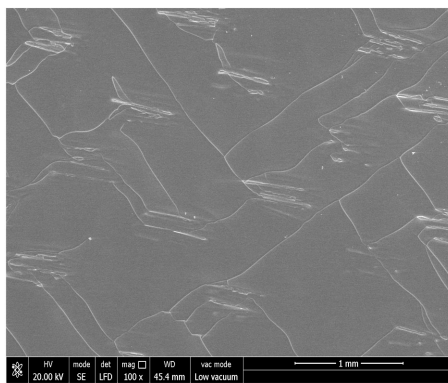
(a) S1



(b) S2



(c) S3



(d) S4

图3 剥离测试后辐射薄膜表面 SEM 电镜照片

Fig.3 SEM images of surface morphology of radiation after peeling test

3 结论

辐射/烧蚀交替型柔性防热复合材料由多层复合防热布叠加构成,每层复合防热布包括辐射薄膜和玻璃纤维增强硅橡胶,柔性防热材料呈辐射与烧蚀材料交替的结构。

(1)氧乙炔烧蚀试验表明,辐射/烧蚀交替型柔性防热材料的防热性能优于烧蚀型柔性防热材料,烧蚀后防热层完好数更多,背温更低,温升差更低,阻燃性更好,具有良好的烧蚀防热性能。

(2)通过表面处理的方法,提高了辐射薄膜与玻璃纤维增强硅橡胶的剥离强度,解决了辐射薄膜脱粘问题。

(3)剥离测试后辐射薄膜的表面 SEM 电镜照片表明,表面处理后的薄膜表面附着有硅橡胶,表面越粗糙,剥离强度越大。

参考文献

[1] 李仲平. 防热复合材料发展与展望[J]. 复合材料学报, 2011, 28(2): 1-9.
 [2] 胡继东, 左小彪, 冯志海. 航天器热防护材料的发展概述[J]. 航天返回与遥感, 2011, 32(3): 88-92.

[3] JOHN J B, RUSSELL M C. Fifty years of hypersonics: where we've been, where we're going[J]. Progress in Aerospace Sciences, 2003, 39(6/7): 511-536.

[4] 苏芳, 孟宪红. 三种典型热防护系统发展概况[J]. 工艺与材料, 2006(10): 57-60.

[5] 张春梅, 杜华太, 庞明磊, 等. 柔性烧蚀材料研究进展[J]. 特种橡胶制品, 2010, 31(4): 55-60.

[6] 夏刚, 程文科, 秦子增. 充气式再入飞行器柔性热防护系统的发展状况[J]. 宇航材料工艺, 2003, 33(6): 1-6.

[7] 张士俊. 纺织柔性热防护材料[J]. 北京纺织, 2001, 22(2): 40-42.

[8] 张长贵, 鲁国林, 张劲松. 硅橡胶热防护材料的烧蚀性能[J]. 有机硅材料, 2005, 19(1): 1-4.

[9] 苏正涛, 刘君, 孔毅. 低苯基硅橡胶的耐热性能研究[J]. 材料工程, 1999(4): 7-12.

[10] 苏正涛, 王景鹤. 耐高低温硅橡胶的研究[J]. 航空材料学报, 2006, 26(3): 207-212.

[11] 颜梅, 江金强, 施伟. 有机硅耐烧蚀材料的研究进展[J]. 有机硅材料, 2001, 15(2): 24-27.

[12] 雷海军, 王曼丽, 宫文峰. 硅橡胶涂覆玻璃布导热绝缘垫片的研制[J]. 河南化工, 2006, 23: 20-21.