

适用于蜂窝增强低密度材料的抗氧化涂层研究

邓火英 方洲 潘艳 左小彪 代晓伟

(航天材料及工艺研究所, 北京 100076)

文 摘 研制开发出了一种适用于蜂窝增强低密度耐热材料的抗氧化涂层,研究了抗氧化涂层的工艺性、表面结构、热稳定性,并采用马弗炉烧蚀实验、等离子烧蚀试验以及辐射加热试验对其烧蚀性能进行了考核。结果表明:抗氧化涂层的溶剂含量范围应为25%~75%,适用期大于165 min,涂层厚度 $\leq 300 \mu\text{m}$ 。酚醛树脂STN-1的涂层热稳定性优于甲基苯基硅橡胶218-1。涂层经历 $800^\circ\text{C}/10 \text{ min}$ 后出现了比较明显的陶瓷化现象。在 $1 \text{ MW}/30 \text{ s}$ 和 $1.5 \text{ MW}/30 \text{ s}$ 这两个条件下均形成了坚硬、致密的碳层。在 $2000^\circ\text{C}/300 \text{ s}$ 的辐射加热环境下,有涂层的蜂窝增强低密度耐热材料背面温度降低了 10°C ,且碳层强度更高。

关键词 蜂窝增强,耐热材料,抗氧化涂层,烧蚀

中图分类号:TB332

DOI:10.12044/j.issn.1007-2330.2025.01.010

Study on Anti-oxidation Coating Suitable for Honeycomb-enhanced Low-density Materials

DENG Huoying FANG Zhou PAN Yan ZUO Xiaobiao DAI Xiaowei

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

Abstract A kind of anti-oxidation coating suitable for honeycomb-enhanced low-density thermal protection material was studied. The processing property, microstructure of surface, heat resistance of the anti-oxidation coating were investigated, and the ablative property was assessed by muffle furnace ablation test, plasma ablation test and radiation heating test. The results indicates that the solvent content of anti-oxidation coating should be in range from 25% to 75%, its pot-life is greater than 165 min and its thickness is less than $300 \mu\text{m}$. The thermal stability of the phenolic resin STN-1 coating is better than that of the methylphenyl silicon rubber 218-1. After being exposed to $800^\circ\text{C}/10 \text{ min}$, a relatively obvious ceramicization phenomenon occurs in the coating. Under the conditions of $1 \text{ MW}/30 \text{ s}$ and $1.5 \text{ MW}/30 \text{ s}$, a hard and dense carbon layer is formed. Under the radiation heating environment of 2000°C for 300 s, the back surface temperature of the honeycomb-reinforced low-density heat resistance material with coating is reduced by 10°C , and the strength of the carbon layer is higher.

Key words Honeycomb-enhanced, Thermal protective material, Anti-oxidation coating, Ablation

0 引言

随着新一代飞行器和运载火箭的发展,强机动和强突防能力、更快响应、可重复使用等需求被提出。耐热材料面临的加热环境日趋恶劣,在表面温度高,长时间承受的加热条件下,不但需要保证飞行器主体结构及内部仪器设备的安全,还需要尽量实现轻质化,因此热防护系统面临着严峻的挑战。树脂基烧蚀耐热材料由于高可靠性、高性价比、装配工艺简单,至今仍然被认为是最有效、最可靠、最成熟和最经济的一种热防护方式,在飞船、返回式卫星、导弹等众多航天飞行器热防护系统中大量使用^[1]。

蜂窝增强低密度耐热材料是一类典型的树脂基烧蚀耐热材料,从美国最早应用于“双子座”的DC325^[2]到应用于阿波罗号和猎户座的Avcoat5026-39^[3-5],再到应用于火星进入环境的SLA-561V和应用于高超声速飞行器X-51A、X-43、可重复使用载人飞船CST-100的BLA都属于这一类轻质烧蚀耐热材料^[6]。我国在载人航天工程的牵引下,针对神舟飞船返回舱弹道特点开发了H88和H96两种典型的蜂窝增强耐热材料^[7-8],在探月工程月地高速再入返回器耐热材料研制中,针对月球返回轨道高热流峰值、高热值、高气动剪切、长时加热、跳跃式弹道的二次烧

收稿日期:2023-02-16

第一作者简介:邓火英,1981年出生,硕士,高级工程师,主要从事结构及功能复合材料的研究工作。E-mail:35013877@qq.com

蚀等复杂热环境,开发出蜂窝增强FG4、FG5、FG7和HC5材料,分别应用在不同热流环境区域^[9-10]。

陶瓷隔热瓦是美国航天飞机迎风面使用的热防护材料,被视为航天飞机取得的重大成就之一。与陶瓷隔热瓦相匹配的高辐射涂层技术也取得了明显进步,美国先后研制了RCG、TUF1涂层,为美国航天飞机和高超声速飞行器的发展起到了重要作用^[11]。X-43A机身上表面使用了带TUF1涂层的AETB陶瓷隔热瓦,将陶瓷涂层涂敷在波音公司研制的CRI隔热毡表面可提高其的使用性能,如氧化铝/氧化硅、磷酸铟陶瓷涂层等^[12]。

耐烧蚀涂层是蜂窝增强低密度防热材料的关键技术之一,决定了材料表面强度和抗氧化性能。本文研究抗氧化涂层的工艺性、蜂窝增强低密度材料表面结构、热稳定性。

1 实验

1.1 材料

蜂窝增强低密度材料,自制;酚醛树脂STN-1,中国科学院化学所;甲基苯基硅橡胶218-1,中蓝晨光化工研究设计院有限公司。

1.2 涂层制备

将蜂窝增强低密度材料清理干净,将涂层浆料喷涂到蜂窝增强低密度材料表面,室温固化7 d,制备出含耐烧蚀涂层的蜂窝增强低密度材料。

1.3 性能测试

黏度采用旋转黏度计NDJ-79进行测试;热稳定性采用Pyris-ITG热分析仪进行,测试升温速率10 °C/min;马弗炉烧蚀实验:分别在800和1 000 °C下在马弗炉中烧蚀10 min。微观形貌在ZEISS EVO 60型扫描电镜分析仪上进行;等离子烧蚀试验:将涂层Φ30 mm×5 mm的试样放置在实验台上,实验中用红外测温仪测量试验件表面温度;辐射加热试验:石墨板加热,实验条件为2 000 °C/300 s。

2 结果与讨论

2.1 涂层工艺性研究

涂层的工艺性直接影响着其施工难度和操作期,同时对其表面质量也有影响。采用酚醛树脂制备抗氧化涂层,通过涂层工艺试验,分别在涂层中添加不同含量的乙酸乙酯溶剂,以调节涂层的黏度和适用期,表1为测试结果。由表1可见,随着溶剂含量的增加,涂层的黏度逐渐降低,适用期也逐渐延长。当溶剂含量为25%时,涂层的黏度为346 mPa·s,适用期为165 min,可满足实际的成型需求,溶剂含量太多则会限制涂层作用的发挥。因此抗氧化涂层的溶剂含量应为25%~75%,适用期大于165 min。

表1 涂层的黏度和适用期

Tab. 1 Viscosity and pot-life of coating

序号	溶剂含量/%	黏度/mPa·s	适用期/min
1	0	5 610	35
2	16.7	762	85
3	25	346	165
4	50	37.9	175
5	75	9.61	>180

涂层的工艺性同时也影响着涂层的厚度,图1为涂层的溶剂含量对涂层厚度的影响。由图1可见涂层厚度随溶剂含量的增加而降低,当溶剂含量为25%时,涂层厚度≤300 μm。图2为在蜂窝增强低密度防热材料上成型的涂层照片。可见该涂层表面较为均匀、平整,与蜂窝增强低密度防热材料匹配性较好。

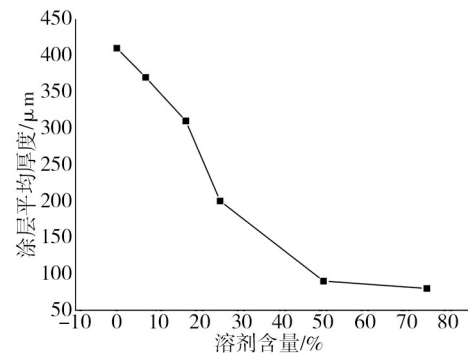


图1 溶剂含量对涂层厚度的影响

Fig. 1 Effect of solvent content on thickness of coating

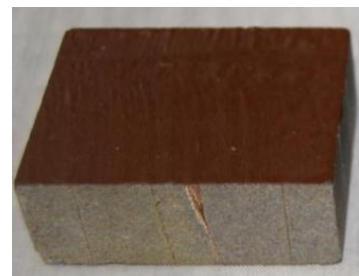
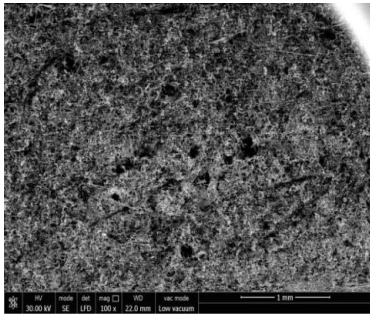


图2 蜂窝增强低密度材料上的涂层照片

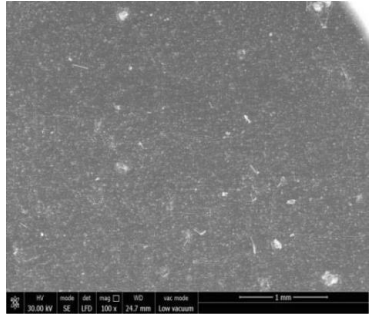
Fig. 2 Photograph of coating on honeycomb-enhanced low density material

2.2 涂层对表面结构的影响

图3为蜂窝增强低密度材料制备涂层前后的表面微观结构,可见涂层覆盖了低密度材料表面约为100 μm大小的孔隙,在低密度材料表面形成了相对致密的涂层结构。图4为含涂层低密度防热材料截面微观结构。由图4可见,涂层表面致密,且渗进低密度防热材料内部形成梯度结构。这种特殊的梯度结构增加了涂层与基材的结合强度。宏观尺寸测量表明涂层没有增加材料的厚度。



(a) 无涂层



(b) 有涂层

图3 有无涂层蜂窝增强低密度材料微观结构

Fig. 3 SEM micrographs of honeycomb-enhanced low-density material without and with coating

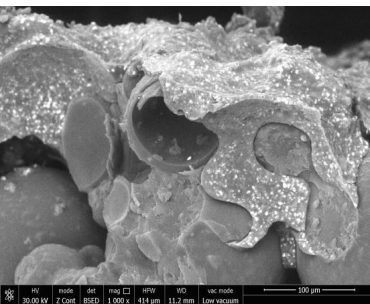
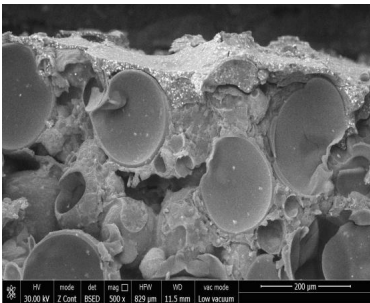


图4 含涂层蜂窝增强低密度材料截面微观结构

Fig. 4 Cross section SEM micrographs of honeycomb-enhanced low-density material with coating

2.3 涂层热稳定性研究

采用酚醛树脂STN-1和甲基苯基硅橡胶218-1两种基体分别添加相同的填料,在马弗炉中1000℃/10 min(空气气氛热解)后,测试其残重率,以考核基体对涂层热稳定性的影响,结果见图5。由图5可

见,对于不同的填料含量,酚醛树脂STN-1的涂层热稳定性均优于甲基苯基硅橡胶218-1。填料含量为50%时,酚醛树脂基涂层的残重率较甲基苯基硅橡胶基涂层提高16.8%。当填料含量为100%时,酚醛树脂基涂层残重率由纯基体的54.4%提高至82.5%。可见填料可显著改善涂层的热稳定性。

图6为不同填料含量的218-1涂层在空气气氛下的TG曲线。由图6可见,随着填料含量的增加涂层的残重率增加,在550℃左右残重率出现了不降反增的现象,而且填料含量越高,残重率开始增加的温度越低,这是由于无机陶瓷填料在空气气氛中发生了明显的氧化反应,吸氧固碳,这有利于维持树脂骨架,其含量越高,越容易抵消树脂基体的热解失重。

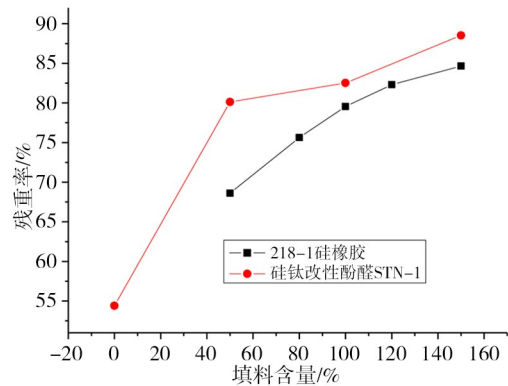


图5 基体对涂层耐热性的影响

Fig. 5 Effect of matrix on coating heat resistance

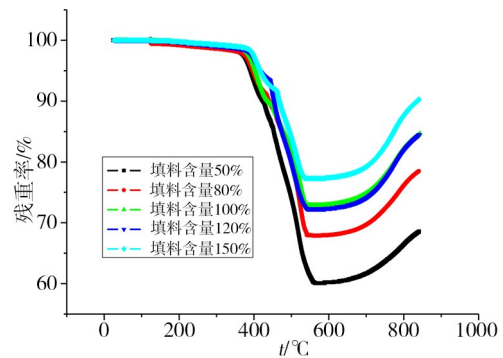


图6 填料含量对涂层耐热性的影响

Fig. 6 Effect of filling content on coating heat resistance

2.4 涂层烧蚀性能研究

由于涂层含有无机陶瓷填料,陶瓷填料在高温下会发生熔融、氧化等物理、化学变化,并与基体裂解的产物发生反应,采用马弗炉烧蚀试验对涂层在高温下的微结构特征进行研究,分析其陶瓷化条件。分别将固化好的涂层在800和1000℃下在马弗炉中烧蚀10 min,对烧蚀后表面进行了SEM观察,见图7、图8。由图7可见经历800℃/10 min后涂层出现了比较明显的陶瓷化现象,涂层表面出现了填料的熔融,熔融物质以液态形式逐渐填充、覆盖住填料之间的

间隙,从而使碳层变得致密,冷却下来之后碳层强度得以提高。由图8可见,经历1000℃/10min后,熔

融物质进一步增加、汇聚,表面出现了大量大小不一的黏稠液滴,最大直径约100μm。

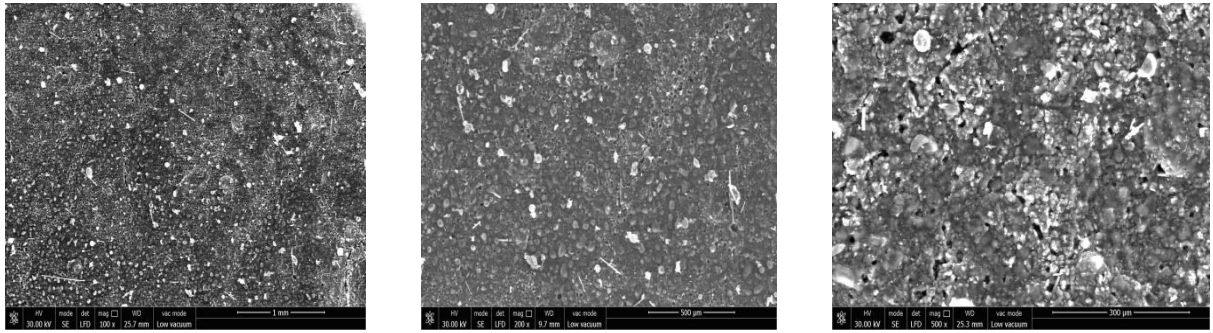


图7 涂层800℃/10min后SEM照片

Fig. 7 SEM micrographs of coating after 800℃/10min

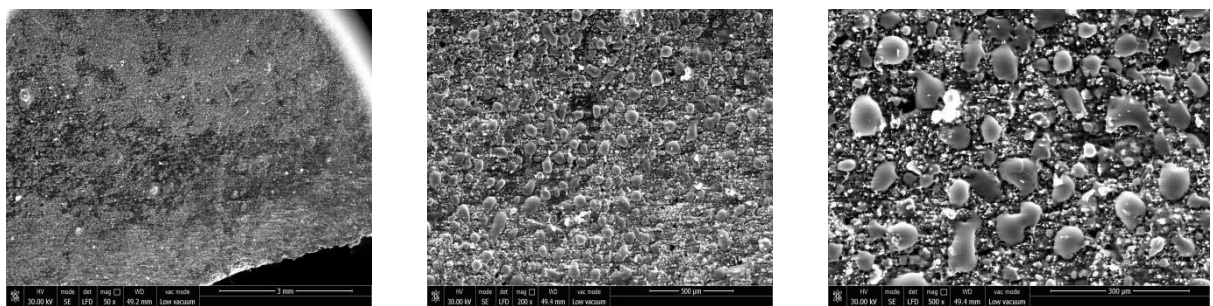
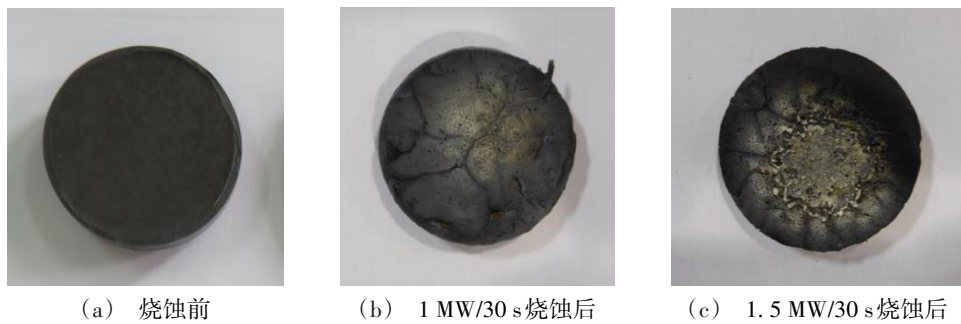


图8 涂层1000℃/10min后SEM照片

Fig. 8 SEM micrographs of coating after 1000℃/10min

采用等离子烧蚀试验对涂层的烧蚀性能进行了进一步的考核,涂层试样厚度约为5mm,实验条件分别为1MW/30s和1.5MW/30s,试验时分别对应表面温度1750℃和2050℃。图9为烧蚀前后的照片,由烧蚀结果可见,所研制的抗氧化涂层在这两个条

件下均形成了坚硬、致密的碳层,碳层强度较高,而且碳层没有收缩、变形的现象,尺寸稳定性较好,1.5MW/30s后涂层表面有轻微的熔融现象。可见该涂层在2050℃的超高温环境下,表现出优异的抗氧化、耐冲刷性能。



(a) 烧蚀前

(b) 1 MW/30 s烧蚀后

(c) 1.5 MW/30 s烧蚀后

图9 涂层等离子烧蚀前后照片

Fig. 9 Photos of coating before and after plasma ablation

2.5 防-隔热性能考核

为考核抗氧化涂层在真实热环境下的作用,对含有涂层的蜂窝增强低密度隔热材料进行了石墨板的辐射加热防-隔热性能考核。实验条件为2000℃/300s。

表2为辐射加热试验结果。图10为烧蚀后蜂窝增强低密度隔热材料表面的对比。由结果可见在相

同的试验件状态下,有涂层的背面温度降低了10℃。由烧蚀后照片可见,无涂层的试样表面疏松,且略有凹陷,有涂层的试样表面碳层更加致密、平整,碳层强度明显提高。可见抗氧化涂层利用陶瓷颗粒阻碍了表层的熔融态SiO₂膜层向外流失,抵挡了氧气的侵蚀,减缓了烧蚀速率,从而在高温下形成了较为致密的表面碳层。

表2 辐射加热试验结果

Tab. 2 Result of radiation heating test

蜂窝增强低密度材料牌号	涂层	隔热层厚度/mm	隔热层密度/(g·cm ⁻³)	背面温度/°C
H350	有	25	0.30	125
H350	无	25	0.30	135



(a) 无涂层



(b) 有涂层

图10 材料烧蚀后照片

Fig. 10 Photos of honeycomb-enhanced low-density material after ablation

3 结论

(1)抗氧化涂层的溶剂含量范围应为25%~75%，适用期大于165 min。涂层厚度≤300 μm，涂层渗进蜂窝增强低密度隔热材料内部形成梯度结构，与蜂窝增强低密度隔热材料匹配性较好。

(2)酚醛树脂STN-1的涂层热稳定性优于甲基苯基硅橡胶218-1。填料含量为50%时，STN-1涂层的残重率较218-1涂层提高16.8%。随着填料含量的增加涂层的残重率增加，在550 °C左右残重率出现了不降反增的现象，而且填料含量越高，残重率开始增加的温度越低，这是由于无机陶瓷填料在空气气氛中发生了明显的氧化反应，其含量越高，越容易抵消树脂基体的热解失重。

(3)抗氧化涂层经历800 °C/10 min后出现了比较明显的陶瓷化现象。

(4)所研制的抗氧化涂层在1 MW/30 s和1.5 MW/30 s这两个条件下均形成了坚硬、致密的碳层，碳层强度较高，尺寸稳定性较好。在2 050 °C的超高温环境下，表现出优异的抗氧化、耐冲刷性能。

(5)在2 000 °C/300 s的辐射加热环境下，有涂层的蜂窝增强低密度隔热材料背面温度降低了10 °C，且碳层强度更高。

参考文献

- [1] 冯志海, 师建军, 孔磊, 等. 航天飞行器热防护系统低密度烧蚀隔热材料研究进展[J]. 材料工程, 2020, 48(8): 14-24.
- [2] FENG Z H, SHI J J, KONG L, et al. Research progress in low-density ablative materials for thermal protection system of aerospace flight vehicles [J]. Journal of Materials Engineering, 2020, 48(8): 14-24.
- [3] DONALD M C. Thermal protection systems manned spacecraft flight experience[R]. N93-12449, NASA, Oct 1992.
- [4] BRYANERB R, GREENSHIELDS D H, CHAUVINT L T, et al. Apollo thermal-protection system development [J]. Spacecraft, 1970, 7(6): 727-734.
- [5] GRAVES R A, WITTTE W G. Flight-test analysis of Apollo heat-shield material using the pacemaker vehicle system [R]. NASA-TN-D-4713, Aug 1968.
- [6] ACROUCH R K, WALBERG G D. Investigation of ablation behavior of Avcoat 5026 39M over a wide range of thermal environment[R]. NASA-TM-X-1778 69N22933, Apr 1969.
- [7] MCKINNEY J, FERGUSON P, DIAZ A R, et al. Boeing CST-100 landing and recovery system design and development testing, AIAA-2013-1262[R]. Reston: AIAA, March 2013.
- [8] 叶培建, 杨孟飞, 彭兢, 等. 中国深空探测进入/再入返回技术的发展现状和展望[J]. 中国科学: 技术科学, 2015, 45(3): 229-238.
- [9] YE P J, YANG M F, PENG J, et al. Review and prospect of atmospheric entry and earth reentry technology of China deepspace exploration [J]. Science China: Technological Science, 2015, 45(3): 229-238.
- [10] 吴国庭. 神舟飞船隔热结构的研制[J]. 航天器工程, 2004, 13(3): 14-19.
- [11] WU G T. Development of thermal protection structure of Shenzhou spacecraft [J]. Spacecraft Engineering, 2004, 13(3): 14-19.
- [12] 梁馨, 方洲, 邓火英, 等. 空间探测烧蚀隔热材料应用及趋势[J]. 宇航材料工艺, 2021, 51(5): 34-40.
- [13] LIANG X, FANG Z, DENG H Y, et al. Application and trend of ablation thermal protection materials for space exploration [J]. Aerospace Materials & Technology, 2021, 51(5): 34-40.
- [14] 方洲, 梁馨, 邓火英, 等. 蜂窝增强低密度硅基烧蚀隔热材料性能[J]. 宇航材料工艺, 2021, 51(5): 79-83.
- [15] FANG Z, LIANG X, DENG H Y, et al. Thermo-mechanical properties of honeycomb-enhanced silica-based low density ablative thermal protection material [J]. Aerospace Materials & Technology, 2021, 51(5): 79-83.
- [16] 孙陈诚, 何雅玲, 王晓婷, 等. 高辐射涂层对刚性隔热瓦性能的影响[J]. 宇航材料工艺, 2018, 48(3): 42-46.
- [17] SUN C C, HE Y L, WANG X T, et al. Effects of coating on performance rigid tile [J]. Aerospace Materials & Technology, 2018, 48(3): 42-46.
- [18] 李俊宁, 胡子君, 孙陈诚, 等. 高超声速飞行器隔热材料技术研究进展[J]. 宇航材料工艺, 2011, 41(6): 10-13.
- [19] LI J N, HU Z J, SUN C C, et al. Thermal insulation materials for hypersonic vehicles [J]. Aerospace Materials & Technology, 2011, 41(6): 10-13.