

# 树脂基复合材料长时间烧蚀防热的应用研究

张宗强 匡松连 尚龙 华小玲

(航天材料及工艺研究所先进功能复合材料技术国防科技重点实验室,北京 100076)

**文 摘** 介绍了不同再入飞行器热防护材料的特点,指出长时间飞行器对防热层的要求。通过纤维织物改性和树脂基体改性研制了新型防隔热材料,并进行了性能测试和研究。结果表明:新型改性纤维 酚醛复合材料比传统的树脂基防热材料具有更好的隔热性能和抗烧蚀剥蚀性能,能够满足中低焓值、较低热流、烧蚀时间较长(300~700 s)防热部件的防隔热要求。

**关键词** 树脂基复合材料,长时间,烧蚀,防热,隔热

## Resin Composites on Long Time Ablation and Thermal Protection

Zhang Zongqiang Kuang Songlian Shang Long Hua Xiaoling

(National Key Laboratory of Advanced Functional Composite Materials, Aerospace Research Institute of Materials & Processing Technology, Beijing 100076)

**Abstract** This paper introduced several thermal protective composites on different reentry aircraft and point out the need of new thermal protective composites on long time flight warhead. And produced new thermal protection and heat insulation composites and studied its properties. It is shown that the modified fiber reinforced phenolic resin has higher effect of heat insulation and better capability of withstanding mechanical erosion. And the new composites can be used for heat shield materials which thermal environment is middle and lower enthalpy, low heat flux and long time ablation in 300 - 700 s.

**Key words** Resin matrix composite, Long time, Ablation, Thermal protection, Insulation

### 1 前言

传统的树脂基防热材料如高硅氧 酚醛、玻璃 酚醛等热导率较高 [ $0.5 \text{ W}/(\text{m}\cdot\text{K})$ 左右] 要达到一定隔热要求,必须增加防热层厚度;但材料密度也较高 ( $1.6\sim 1.8 \text{ g}/\text{cm}^3$ 左右)防热层较重<sup>[1]</sup>。而飞船和返回式卫星用的防热层尽管密度低、热导率低、隔热效率高,但碳层强度低、抗气流剪切能力较差,在高剪切气流状态下防热层容易剥蚀、揭层。因此,有必要研制具有低热导率、较低密度特性的新型防热材料,既能适用于中低焓值、低热流的防热要求,又能耐长时间、高气流剪切,且具有较好的隔热性能。本文分别

对增强纤维织物及树脂基体进行改性,提高树脂基复合材料的烧蚀性能和隔热效率,研制了新型改性纤维增强酚醛树脂。

### 2 实验

#### 2.1 原材料

黏胶基碳布,自制;高硅氧玻璃纤维布,陕西华特玻璃纤维有限公司;酚醛树脂,河北高碑店铜山化工厂;低热导填料及发汗填料,青岛海大化工有限公司;溶剂,工业酒精。

#### 2.2 技术路线

本实验的技术路线如图 1 所示。

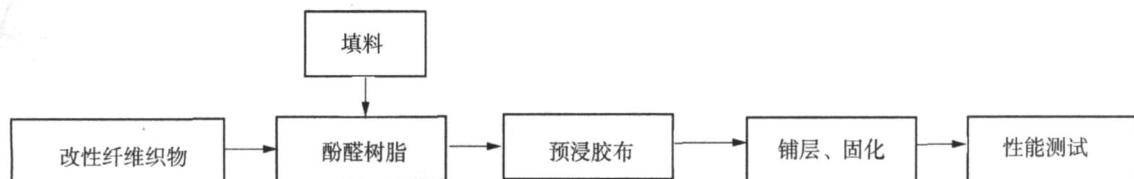


图 1 技术路线图

Fig 1 Technology route

收稿日期:2007-09-30

作者简介:张宗强,1977年出生,硕士,主要从事树脂基复合材料烧蚀防热的应用研究

宇航材料工艺 2007年 第6期

— 29 —

### 2.3 性能测试

分别对碳 酚醛、高硅氧 酚醛及改性纤维 酚醛进行密度 (GB/T1463—1988)、热导率 (GB/T10295—1988)和比热容 (GJB330A—2000)的测试;并对改性纤维 酚醛材料进行了模拟实际热流环境的石英灯静态加热试验 (北京强度环境研究所)和电弧风洞烧蚀试验 (航天空气动力技术研究院)。

## 3 结果与讨论

### 3.1 隔热材料隔热性能

工程上常用热扩散率表征材料的隔热性能,热扩散率的公式<sup>[2]</sup>如下:

$$= K / (C \cdot \rho)$$

式中,  $\alpha$  为热扩散率,  $K$  为热导率,  $C$  为比热容,  $\rho$  为材料密度。

通过对增强纤维改性处理和树脂基体中加入低热导填料能够降低材料的热导率,表 1 为碳 酚醛、高硅氧 酚醛及加入低热导填料的改性纤维 酚醛的典型热性能数据对比情况。

表 1 几种隔热材料隔热性能比较

Tab 1 Comparative of thermal diffusivity of ablative materials

材 料	密 度 / g·cm <sup>-3</sup>	热 导 率 / W·(m·K) <sup>-1</sup>	比 热 容 / J·(g·K) <sup>-1</sup>	热 扩 散 率 / 10 <sup>-2</sup> cm <sup>2</sup> ·s <sup>-1</sup>
碳 酚 醛	1.40	0.75	1.20	0.45
高 硅 氧 酚 醛	1.65	0.50	1.16	0.26
改 性 纤 维 酚 醛	1.40	0.30	1.35	0.16

由表 1 可知,碳 酚醛的密度较低,但热导率较高 (比高硅氧 酚醛的高 50%),不适用于长时间飞行的隔热层。与碳 酚醛相比,高硅氧 酚醛具有较低的热导率,但密度较高,不利于隔热层减重和飞行器的机动飞行<sup>[3]</sup>。与碳 酚醛和高硅氧 酚醛相比,改性纤维 酚醛的密度、热导率均比较低,用于中低焓值、较低热流和高气流剪切环境下机动飞行器隔热层,能够兼具隔热和长时间隔热的作用。三种材料的隔热性能也可以从热扩散率数据上综合反映出来,具有低热导率特性的改性纤维 酚醛的热扩散率仅为碳 酚醛的 36%、高硅氧 酚醛的 62%,具有较高的隔热效率。

### 3.2 树脂基体低碳化速率改性

要解决树脂基材料的长时间烧蚀隔热问题,还要降低基体材料碳化速率、降低背面温升,从而提高材料的防隔热效率。途径之一就是在树脂基体中加入高分解吸热的发汗填料,所加入的填料中含有大量的结晶水,可以在 200℃ 以上吸热脱水,最大吸热温度约 300~350℃,在 300℃ 左右有 80% 的结晶水放出。利用其在高温下的脱水吸热降低隔热材料温度,从而降低其树脂基体的碳化速率和隔热材料的背面温升。

同时,放出的结晶水在高温下汽化、蒸发可以达到进一步降低温度的作用,能够有效提高隔热材料的隔热性能。

在树脂基体中加入降低材料碳化速率的发汗填料,其 5 mm 厚度的隔热材料试样进行了石英灯加热试验。热面温度约 500℃,加热 1 200 s 时背面温度大约为 280℃。材料经长时间加热后表面状态良好,未出现分层、开裂等现象,具体情况见图 2。



图 2 树脂基体改性后材料静态烧蚀表面形貌

Fig 2 Surface of composite added transpiration after quartz lamp ablation

### 3.3 纤维和树脂的烧蚀匹配性

树脂基隔热材料的主要失效形式为烧蚀过程中的大面积剥蚀、揭层,这种现象在长时间烧蚀状态下更容易发生。原因之一是材料在加热状态下树脂基体的分解与增强纤维的熔融、碳化或升华并不完全同步,如果加热时间过长,树脂分解后隔热材料表面只剩下裸露的纤维,纤维在外部气流冲刷作用下就会剥蚀、揭层,甚至开裂。因此,要解决树脂基材料在长时间烧蚀环境下的使用问题,还要改善增强纤维与树脂基体在长时间应用环境下的烧蚀匹配性,使增强纤维与树脂基体同步烧蚀。

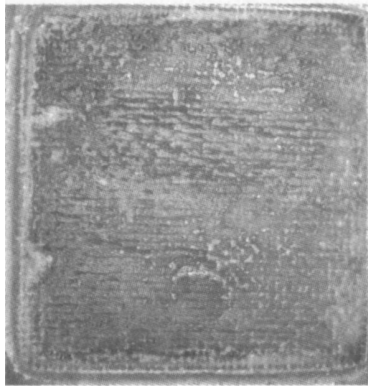
树脂碳化后与增强纤维间的结合力强弱、纤维布层方向与气流冲刷方向的关系等是影响隔热材料烧蚀表面质量的重要因素。比较常见的纤维表面处理,如电化学氧化处理、空气氧化处理、表面接枝等可以在一定程度上改善纤维与树脂的结合性能,提高材料的层间剪切强度。但这些处理是针对结构材料,通过在纤维表面引入活性基团实现的。其活性基团在高温下并不稳定,起不到提高隔热材料烧蚀性能的作用。要得到高性能的烧蚀材料还需纤维织物进行以下几个方面的改性研究:(1)严格控制增强纤维的一些次表面状态因素,如控制纤维捻度和浆料,改善树脂对纤维的浸润性能<sup>[4]</sup>;(2)纤维布织构如布纹类型、经纬织密、纤维布厚度等也是影响纤维布与树脂浸润性能的因素,需加以控制;(3)改变缠绕工艺,使布层顺气流方向排布也是避免隔热材料烧蚀揭层,延

长防热层烧蚀时间的有效途径。

图 3 为采取上述改进措施,提高纤维与树脂烧蚀匹配性后的新型改性纤维 酚醛与高硅氧 酚醛分别经石英灯加热 500 s 的表面状态对比情况,试样加热面温度约 1 500 。



(a) 高硅氧 酚醛



(b) 改性纤维 酚醛

图 3 高硅氧 酚醛和改性纤维 酚醛石英灯加热后表面状态

Fig 3 Surfaces of high silicon fiber/phenolic and new composite after quartz lamp ablation

从图 3 可知,高硅氧 酚醛表面石英灯加热 500 s 后明显大面积揭层,试样表面有大量裸露的纤维布层。而同样加热条件下经过改性的材料则表面平整,状态良好,说明改善纤维与树脂的烧蚀匹配性能够有效提高材料的抗烧蚀剥蚀能力。

### 3.4 应用效果

对所研制的新型改性纤维 酚醛防热材料进行了模拟实际长时间使用环境的烧蚀试验,图 4 为某防热层使用环境进行的烧蚀试验后材料表面状态。热流环境属中低焓值、较低热流、较高气流剪切力,防热层厚度为 15 mm,热面最高温度约 1 700,要求 700 s 烧蚀试验后背面温升不超过 150。实际烧蚀试验时,防热层背壁金属壳体最高温度为 130 左右,防热套内空气温度低于 60。从图 4 可以看到,经 700 s 烧蚀的防热层表面平整,能够保持较好的气动外形。

图 5 为模拟某固体发动机补燃室绝热层使用环境进行的烧蚀试验后材料表面状态。该固体发动机宇航材料工艺 2007 年 第 6 期

绝热层厚度为 30 mm,热面温度约 2 000,烧蚀 400 s 后金属壳体背壁几乎无温升。最大碳化层深度不超过 8 mm,材料烧蚀表面保持完好,未发生分层及明显的剥蚀、揭层等问题。

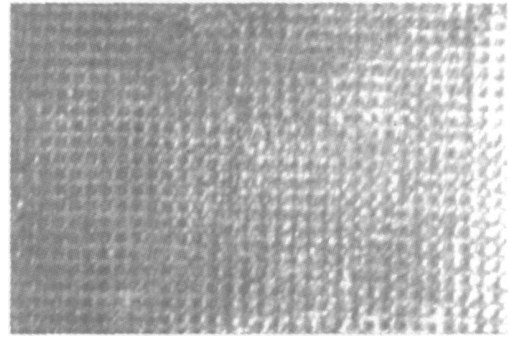


图 4 某飞行器防热层用烧蚀材料 700 s 烧蚀表面

Fig 4 Surface of one aircraft's thermo protective material after 700 s ablation

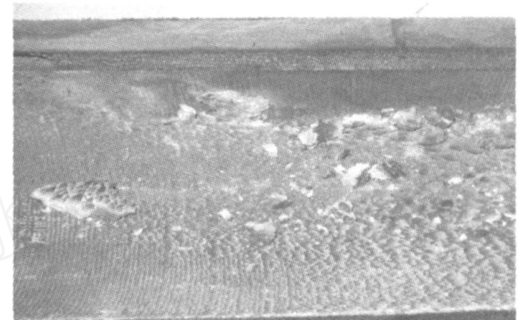


图 5 某固体发动机补燃室绝热层 400 s 烧蚀表面

Fig 5 Surface of one solid rocket's heat insulation layer after 400 s ablation

## 4 结论

(1)通过降低热导率、降低树脂基体碳化速率及提高纤维与树脂基体烧蚀匹配性等方面的改性研究,有效地提高树脂基防热材料的隔热效率 [热导率  $0.30 \text{ W}/(\text{m} \cdot \text{K})$ ];并能够改善其抗烧蚀剥蚀性能,使树脂基复合材料能够用于长时间烧蚀防热。

(2)经过改性的树脂基复合材料能够满足中低焓值、较低热流、烧蚀时间在 300 ~ 700 s 左右的防热部件的防隔热要求。

### 参考文献

- 1 于翹. 材料工艺(下). 北京:宇航出版社,1993:22
- 2 陈阳,张薇,史振翔等. 复合防热构件隔热性能研究. 玻璃钢/复合材料,2004;(5):24
- 3 毕鸿章. 高硅氧玻璃纤维及其应用. 高科技纤维与应用,2003;28(4):36
- 4 匡松连,蔡建强,尚龙等. 碳纤维表面特性对防热材料烧蚀性能影响的研究. 宇航材料工艺,2004;34(3):18

(编辑 李洪泉)