

柔性隔热材料拉伸断裂模式分析

张宏波 陈海坤 周洁洁 孙陈诚 王 钦

(航天材料及工艺研究所,先进功能复合材料技术重点实验室,北京 100076)

文 摘 以三种不同陶瓷纤维缝线缝制而得的柔性隔热材料为研究对象,比较了上述材料在 300、600 和 900℃ 热处理 30 min 后拉伸强度的变化。通过对材料断裂模式的分析,提出纤维表面处理剂的挥发和非晶质纤维的晶型转变,是导致柔性隔热材料高温拉伸强度降低的主要原因。

关键词 柔性隔热材料,拉伸强度,断裂模式

Fracture Mechanism of Flexible Insulation at High Temperature

Zhang Hongbo Chen Haikun Zhou Jiejie Sun Chencheng Wang Qin

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

Abstract Three flexible insulations made from different ceramic fibers were treated at 300℃, 600℃ and 900℃ for 30 min in atmosphere, respectively. Tensile strength was studied with a different variation of the heat treatment temperature and fiber surface was observed by SEM. By analyzing the fracture mechanism of the fiber, the main reason leading to the decrease of tensile strength at high temperature was suggested, which was the ablation of agent on fiber surface and the crystal transition of amorphous fiber.

Key words Flexible insulation, Tensile strength, Fracture mechanism

0 引言

航天飞行器热防护系统的结构与材料性能一直受到广泛关注。航天飞机要求多次重复使用(美国和前苏联是设计使用 100 次),所以对热防护材料的安全可靠性和耐高温性要求很高。航天飞机外表面使用的隔热材料主要包括刚性和柔性隔热材料。其中,柔性隔热材料是一种棉被式防热结构,它与刚性陶瓷材料相比,没有明显的结构热匹配问题,其制造工艺和安装拼接的复杂程度相对较小,能够制成较大尺寸的隔热结构直接胶粘在机体蒙皮上,并且具有质量轻、耐抗震性好及价格便宜等优点,是航天飞机等飞行器理想的大面积防热结构^[1]。

美国航天飞机上使用的柔性隔热材料从 1971 年开始研制,经过了多个发展阶段。第二代大面积使用的柔性隔热材料是目前使用较多的隔热材料,其主要成分是石英纤维,最高使用温度为 750℃。这种隔热

材料是把氧化硅纤维棉夹在编织的氧化硅(石英)布中,用氧化硅纤维缝线缝制在一起并使之增强。国内从 20 世纪 80 年代开始研制柔性隔热材料,其中航天材料及工艺研究所研制的柔性隔热材料性能已与国外同类材料的性能相当。

柔性隔热材料厚度方向的拉伸强度是该材料的薄弱环节,也是应用过程中普遍关心的一项技术指标。特别是柔性隔热材料高温下的强度变化对其应用和性能优化具有重要的指导意义。本文对不同陶瓷纤维缝线缝制的柔性隔热材料做了拉伸强度测试,分析并揭示了柔性隔热材料高温拉伸强度的变化规律和断裂模式,为提高隔热材料的高温拉伸强度提供了理论依据。

1 实验

1.1 材料制备

采用缝合工艺缝制柔性隔热材料,陶瓷纤维棉和

纤维布按顺序铺层后,用陶瓷纤维缝线上下贯穿隔热材料的各层,缝制成类似棉被结构的柔性隔热材料。选用三种纤维缝线缝制柔性隔热材料,分别为氧化硅、氧化铝和碳化硅纤维,比较这三种纤维缝线缝制

的柔性隔热材料的高温拉伸强度。表 1 比较了三种纤维缝线的性能,其中氧化硅纤维和氧化铝纤维由菲利华石英玻璃股份有限公司提供,碳化硅纤维由国防科技大学提供。

表 1 三种纤维缝线性能比较

Tab.1 Comparison between three ceramic threads

纤维种类	主要成分	浸润剂含量/wt%	纤维直径/ μm	线密度/Tex	断裂强力/N	拉伸强度/GPa
氧化硅	$\geq 99.9\text{wt}\%$ 氧化硅	1.0 \pm 0.2	5~10	195 \pm 5	≥ 113	-
氧化铝	$\geq 30\text{wt}\%$ 氧化铝	1.0 \pm 0.2	5~10	195 \pm 5	≥ 130	-
碳化硅	SiC_xO_y 复合相	-	14~16	400~800 根/束	-	2.5~3.0

1.2 热处理工艺

采用高温热处理工艺,模拟柔性隔热材料在实际使用时的高温环境。将柔性隔热材料分别置于空气气氛烧结炉中,保温 30 min。热处理温度分别为 300、600 和 900 $^{\circ}\text{C}$ 。

1.3 性能测试

采用美国 MTS 公司生产的 Alliance_RF/100 电子万能试验机,按照 GB/T1452—2005 测试材料的拉伸强度;采用 LEICA-S440 扫描电镜对拉伸实验后的纤维材料进行微观结构的表征。

2 结果与分析

2.1 柔性隔热材料拉伸强度

分析柔性隔热材料在厚度方向的承力方式可知:拉伸应力主要由贯穿隔热材料之间的纤维缝线承担,如图 1 所示。

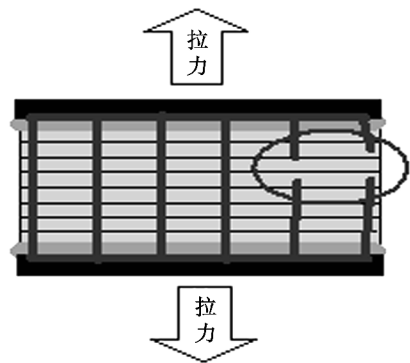


图 1 隔热材料厚度方向拉伸受力示意图

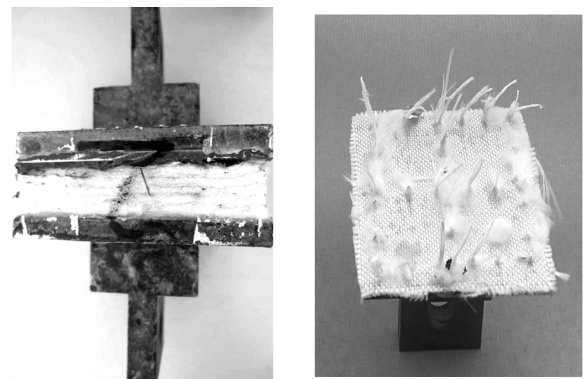
Fig.1 Schematic figure of tensility of thickness direction

从图 2 可以看出,隔热材料的破坏模式均为纤维缝线断裂,而没有纤维布的剪切开裂现象,因此缝线的强度及单位面积内缝线的数量决定了隔热材料的拉伸强度。

假设纤维布能够承受足够大的剪切力,取纤维缝线的最小断裂强力 100 N,60 mm \times 60 mm 大小的隔热材料试样中有 72 根贯穿线,则隔热材料整体的拉伸强度为:

$$p = \frac{F}{A} = \frac{100 \times 72}{0.06 \times 0.06} = 2(\text{MPa})$$

式中, p 为拉伸强度, F 为试样承载的拉力, A 为试样的面积。



测试前隔热材料 测试后纤维缝线破坏形貌
图 2 隔热材料拉伸测试试样

Fig.2 Macro topography of tensile sample

隔热材料在实际缝制过程中,纤维缝线的拉紧程度不一致,所承受的拉力不可能绝对平均。在拉力的作用下,当某一根或几根缝线的拉力达到其断裂极限时,整个隔热材料就发生了破坏,此时的测量值就是隔热材料整体的拉伸强度值。通过以上分析可知,柔性隔热材料的实际拉伸强度远低于理论值。

三种柔性隔热材料在室温和 300、600、900 $^{\circ}\text{C}$ 条件下热处理 30 min 后的拉伸强度见表 2,其变化趋势见图 3。

表 2 三种柔性隔热材料在不同热处理温度后的拉伸强度数据

Tab.2 Tensile strength of the three flexible insulations after various heat treatment

纤维缝线	拉伸强度/MPa			
	室温	300 $^{\circ}\text{C}$	600 $^{\circ}\text{C}$	900 $^{\circ}\text{C}$
氧化硅纤维纱	1.02	0.63	0.16	0.04
氧化铝纤维纱	1.34	0.77	0.32	0.04
碳化硅纤维纱	1.28	0.71	0.21	0.21

三种纤维缝线缝制的隔热材料试样经过热处理后的拉伸强度均有明显的下降。在 600 $^{\circ}\text{C}$ 之前强度
宇航材料工艺 <http://www.yhclgy.com> 2013 年 第 5 期

下降的幅度接近;600℃之后略有差别。氧化硅纤维缝线和氧化铝纤维缝线缝制的样件在 900℃ 温度处理后,拉伸强度只有 0.04 MPa;而碳化硅纤维在 600 和 900℃ 处理后的强度基本相当,在 900℃ 时仍有 0.21 MPa 的拉伸强度。

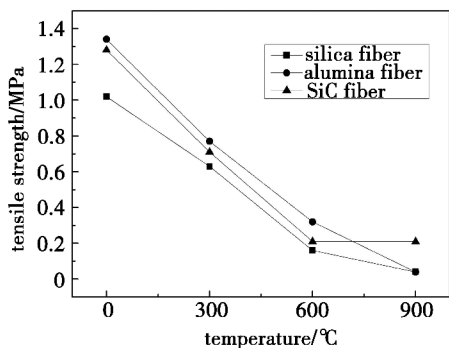


图3 热处理温度对拉伸强度的影响

Fig. 3 Effect of heat treatment on tensile strength

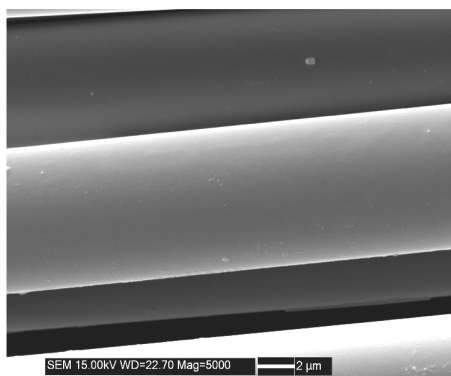
2.2 柔性隔热材料断裂模式

隔热材料厚度方向的拉伸强度由纤维缝线决定,因此纤维缝线本身的强度起着决定作用。本文中使用的三种纤维性能各异,其中氧化硅纤维缝线是非晶质连续长纤维,其断裂模式主要是纤维束整体的断裂,即纤维单丝的断裂。氧化铝纤维是一种氧化铝和

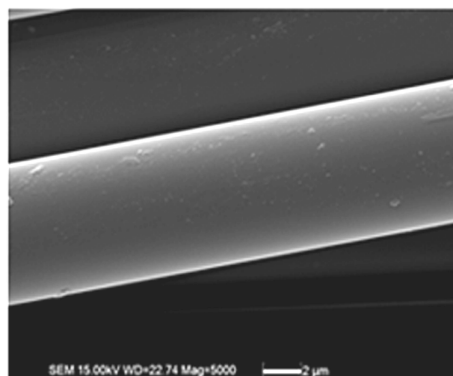
氧化硅复合纤维,纤维中存在氧化硅非晶质连续相和氧化铝/氧化硅复合相;纤维缝线的断裂模式与氧化硅纤维类似。碳化硅纤维虽然也是非晶质连续纤维,但作为贯穿隔热材料之间缝线的纤维有许多断头,这些不连续的纤维不能承力,只有部分连续纤维承力。因此虽然碳化硅纤维单丝的拉伸强度很高,但纤维束中实际承力的连续纤维少,表现出纤维整体断裂强力较低。

2.2.1 氧化硅纤维的断裂机理

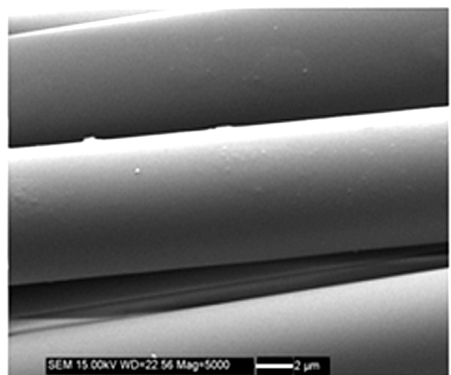
石英纤维是一种玻璃态材料^[2],研究结果表明,低于 1 000℃ 处理的石英纤维热损伤可分为两个阶段:(1)室温 ~ 600℃,由于其表面处理剂的挥发,石英纤维直径逐渐减小,纤维表面原有的裂纹、条状和圆形凸起等缺陷逐渐显露出来,导致石英纤维拉伸强度缓慢降低;(2)600 ~ 1 000℃,石英纤维表面处理剂挥发完毕,在热处理的升降温过程中,由于热应力的作用,表面的条状和圆形凸起开始剥落,造成一定数量的新的表面裂口和裂纹缺陷。温度越高,石英纤维表面的条状和圆形凸起剥落现象越明显,这是造成该温度范围内石英纤维强度显著降低的因素之一。



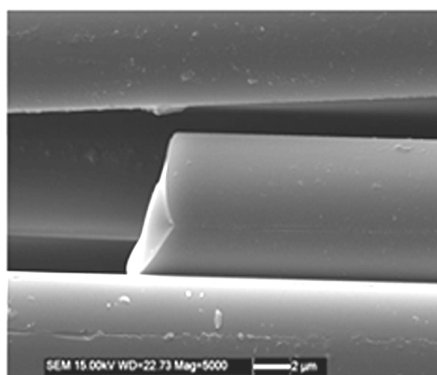
(a) 未处理



(b) 300℃ 处理 30 min



(c) 600℃ 处理 30 min



(d) 900℃ 处理 30 min

图4 氧化硅纤维不同温度处理后的 SEM 照片

Fig. 4 SEM photographs of SiO₂ fiber after treating at different temperatures

氧化硅纤维析晶产物为单一的 α-方石英相,起始析晶温度为 950℃,在 1 400℃ 左右达到析晶最大

量^[3]。结合 TG/DSC 和 XRD 的结果分析可知,在低于 1 000℃ 热处理时,石英纤维虽然没有明显的相变

化,但是晶体结构有序化程度提高,纤维表面开始析出 α -方石英并形成一定数量的凸起缺陷,这也是导致高温处理后石英纤维热损伤的原因之一^[2]。图5

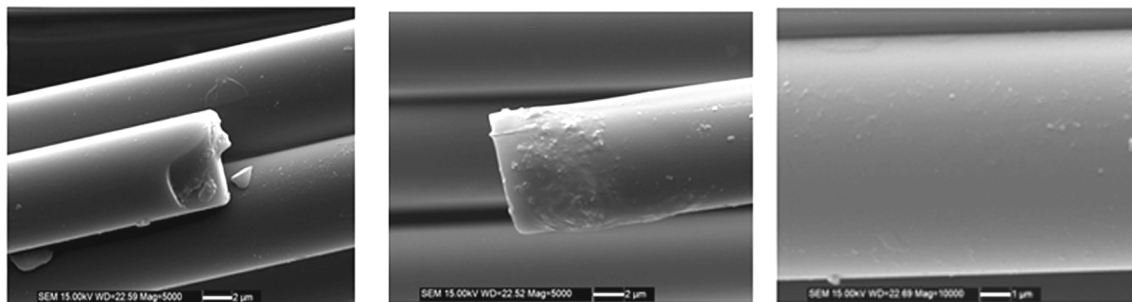


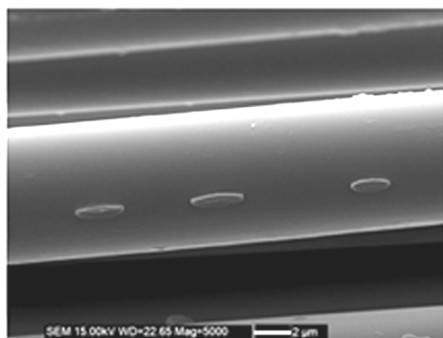
图5 氧化硅纤维 900℃ 处理后的 SEM 照片

Fig. 5 SEM photographs of SiO₂ fiber after treating at 900℃

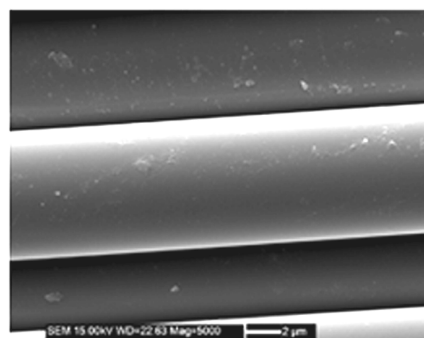
2.2.2 氧化铝纤维的断裂机理

本文所用的氧化铝纤维是采用熔融抽丝法制备的连续长纤维。这种氧化铝纤维在低于 600℃ 时断裂模式与石英纤维相似,均是纤维表面的处理剂逐渐挥发,使其原有的缺陷凸显,导致纤维强度的降低。该纤维缝线的主要成分是氧化铝和氧化硅,这两种成分在熔融过程中生成相对稳定的莫来石相,在纤维中以微晶或单晶的形态存在,对整体纤维的拉伸性能有一定的增强作用^[4-5],因此纤维缝线的拉伸强度比氧

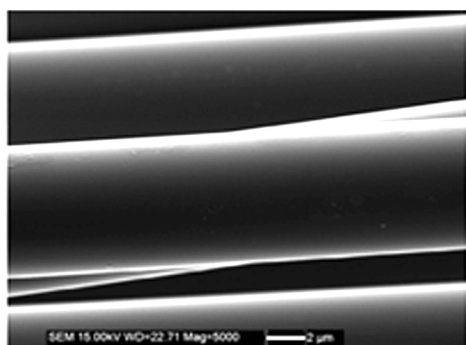
化硅纤维高。另一方面,纤维中的氧化硅成分较高,大部分的氧化硅以非晶质的玻璃态存在,在高温处理后会析晶现象。从电镜照片分析可知,氧化铝纤维在 600℃ 左右完全失去表面处理剂,纤维表面的杂质和缺陷明显少于氧化硅纤维。经 900℃ 处理的氧化铝纤维,非晶质的石英相有序化程度提高^[2-3],逐渐出现析晶现象,此时纤维缝线的拉伸强度显著降低。



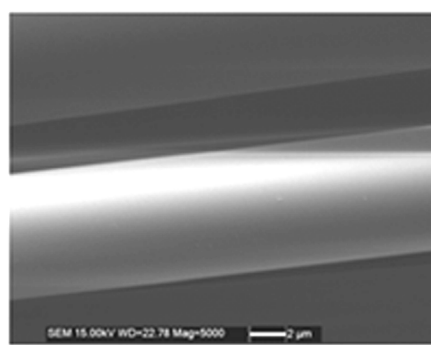
(a) 未处理



(b) 300℃ 处理 30 min



(c) 600℃ 处理 30 min



(d) 900℃ 处理 30 min

图6 氧化铝纤维不同温度处理后的 SEM 照片

Fig. 6 SEM photographs of Al₂O₃ fiber after treating at different temperatures

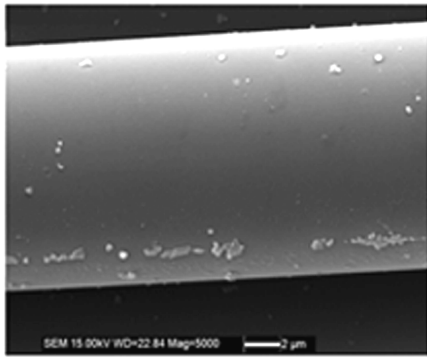
2.2.3 碳化硅纤维的断裂机理

碳化硅纤维强度高,耐热性、耐腐蚀性好,连续碳化硅纤维一直倍受国内外的关注。碳化硅纤维在室温~600℃的热处理过程中,随着表面处理剂的逐渐

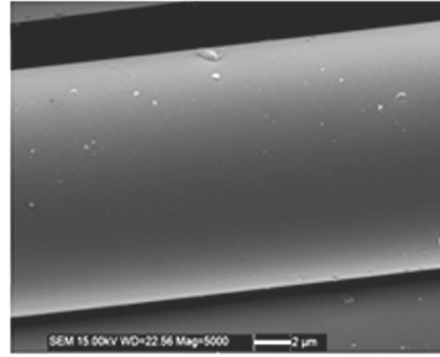
挥发,拉伸强度降低。在 600~900℃ 热处理时,表面处理剂已挥发完全,纤维的强度趋于稳定。从碳化硅纤维的 SEM 照片可以看出,经过热处理的纤维表面没有出现明显的析晶和缺陷。

碳化硅纤维是一种富碳(碳、硅原子比为 1.4 : 1)、富氧(质量分数>10%)的硅-碳-氧纤维,纤维中存在 β -碳化硅微晶,微晶尺寸约 1~2 nm^[7]。碳化硅纤维在室温下具有很高的拉伸强度,从它的微观结构上看,纤维以非晶态相为基体,细小的等轴晶 β -碳化硅弥散分布在基体中。这些微晶可能起到细晶强

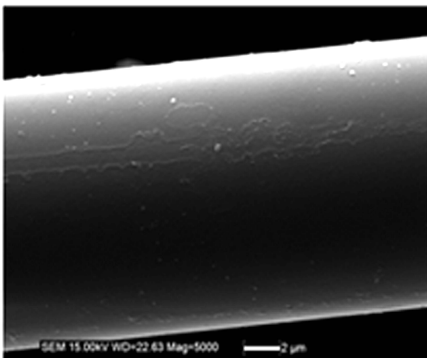
化作用,因此具有很高的拉伸强度^[8]。由于结构中杂质的影响,碳化硅纤维被热处理到 1 200℃ 以上时,纤维中的 SiC_xO_y 复合相便会剧烈分解产生 CO 和 SiO,纤维显著失重并形成大量孔洞,晶粒迅速长大,伴随着纤维力学性能的急剧下降,从而导致碳化硅纤维高温热稳定性变差。



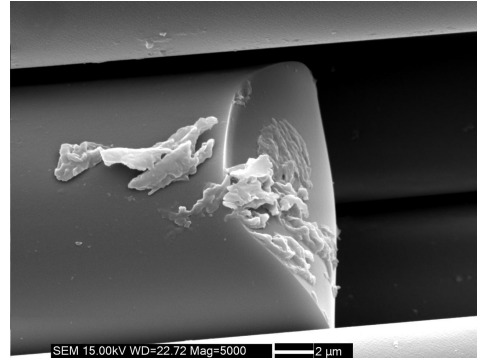
(a) 未处理



(b) 300℃ 处理 30 min



(c) 600℃ 处理 30 min



(d) 900℃ 处理 30 min

图 7 碳化硅纤维不同温度处理后的 SEM 照片

Fig. 7 SEM photographs of SiC fiber after treating at different temperatures

3 结论

柔性隔热材料厚度方向拉伸强度主要由贯穿隔热材料的陶瓷纤维缝线决定。在热处理温度低于 600℃ 时,纤维缝线的表面处理剂氧化挥发,纤维表面的缺陷凸显出来并导致纤维缝线的强度降低。非晶质纤维在经过高温热处理后,晶体结构有序化程度提高,随着温度的升高逐渐出现析晶现象,进一步降低了纤维缝线的拉伸强度。

通过对纤维缝线断裂模式的分析可知,纤维表面处理剂能够弥补纤维表面原有的缺陷,在一定程度上改善纤维缝线的拉伸强度;选用在使用温度范围内没有晶型或结构变化的纤维,如碳化硅纤维或纯氧化铝纤维,可避免纤维晶体结构变化引起的纤维缝线强度降低。

参考文献

[1] Myers D E, Martin C J, Blosser M L. Parametric weight comparison of current and proposed thermal protection system (TPS) concepts[R]. AIAA-99-3459

[2] 甄强,张大海,王金明,等. 石英纤维热损伤机制[J]. 复合材料学报,2008,25(1):105-111

[3] 邢建申,王树彬,张跃. 石英纤维析晶行为[J]. 复合材料学报,2006,23(6):75-79

[4] 何顺爱,李懋强. 高温处理莫来石纤维微观观察[J]. 稀有金属材料与工程,2007,36(S1):298-301

[5] 谭宏斌,杨建锋. 溶胶凝胶法制备莫来石纤维及莫来石晶化的动力学研究[J]. 西安交通大学学报,2009,43(11):43-46

[6] 杨大祥,宋永才. 先驱体法制备连续碳化硅纤维工业化生产的现状与展望[J]. 机械工程材料,2007,31(1):1-4

[7] Clark T J, Jaffe M, Rabe J, et al. Thermal stability characterization of SiC fibers: I, Mechanical property and chemical structure effects[J]. Ceram. Eng. Sci. Proc., 1986,7(7/8):901-913

[8] 姚荣迁,唐学原,王艳艳,等. Hi-Nicalon SiC 纤维高温热处理后的断裂机理研究[J]. 金属热处理,2007,32(8):55-58

(编辑 吴坚)