

文章编号: 1000-324X(2002)06-1233-06

烧蚀防热材料的显微结构研究

江伟辉¹, 周健儿¹, 胡行方², 吴国庭³

(1. 景德镇陶瓷学院材料工程系, 景德镇 333001; 2. 中国科学院上海硅酸盐研究所, 上海 200050; 3. 北京空间飞行器总体设计部, 北京 100086)

摘要: 研究了二种烧蚀防热材料的显微结构. 研究表明: 烧蚀材料 1[#] 中的高硅氧玻璃纤维在模拟烧蚀后仍保持其纤维形态不变, 并且大、中、小纤维以适当的配比结合, 使得纤维堆积密度增大, 从而能提高材料的机械强度; 烧蚀材料 2[#] 具有蜂窝夹心结构, 在蜂窝中填充的低密度材料是由 50~100 μm 的空心玻璃球所组成的, 这赋予它密度低、隔热性能好的特点.

关键词: 烧蚀材料; 显微结构; 防热

中图分类号: TB 301 **文献标识码:** A

1 引言

烧蚀防热所用的烧蚀材料按烧蚀机理可分为三类: 炭化型、升华型和熔化型. 其中尤其以炭化烧蚀材料应用较多. 尼龙酚醛、碳酚醛、有机硅树脂及热塑环氧树脂属于炭化型烧蚀材料. 炭化型烧蚀材料的最大特点是低温热解, 高温工作, 材料在较低的温度下如 250~300 $^{\circ}\text{C}$ 即开始出现热解和相变, 然后在材料表面形成一层厚厚的以碳为主要成分的炭层. 这层炭可以耐很高的温度, 起到有效的辐射散热作用, 与此同时, 它又能充当高温隔热层保护其内部的材料. 聚四氟乙烯、石墨、碳-碳复合材料属于升华型烧蚀材料. 其中的碳-碳复合材料是用碳(石墨)纤维或织物为增强材料, 用沉积碳或浸渍碳为基体制成的复合材料. 碳在高温下升华, 吸收热量, 而且碳还是一种发射率较高的材料, 它能以表面热辐射的形式耗散掉大量的气动热, 因而具有很好的抗烧蚀性能. 玻璃酚醛、高硅氧玻璃酚醛等无机纤维增强塑料属于熔化型烧蚀材料. 熔化型烧蚀材料的特点是材料受热后, 表面形成一层二氧化硅粘性液体保护膜. 在烧蚀过程中, 这层 SiO_2 表面膜能减小边界层高温气体对材料的对流加热; 另一方面, 它不但能在本身的高温蒸发中吸收热量, 而且还能在由于高速热气流冲刷而流失的过程中带走大量的热量. 烧蚀材料按其密度大小可分为高密度烧蚀材料和低密度烧蚀材料两种. 高密度烧蚀材料的密度一般大于 $1.0\text{g}/\text{cm}^3$. 各种纤维增强有机树脂、碳-碳复合材料和石墨都属于高密度烧蚀材料. 低密度烧蚀材料是指以轻质填料作为填充剂、以纤维作增强材料和以酚醛树脂、环氧树脂或硅橡胶作基体的复合材料. 这类材料的密度一般可以根据使用要求进行调整, 变化范围通常在 $0.2\sim 0.9\text{g}/\text{cm}^3$ 之间. 将低密度烧蚀材料作填充剂, 填充在玻璃钢蜂窝内形成复合结构, 从而进一步提高碳层的防热性能^[1~5]. 本文通过地面模拟烧蚀分析和研究了高密度和低密度这二种类型的烧蚀材料的显微结构.

收稿日期: 2001-10-24, 收到修改稿日期: 2002-01-18

作者简介: 江伟辉(1965-), 男, 博士, 副教授.

2 模拟烧蚀实验

采用等离子电弧风洞在地面上进行模拟再入气动加热环境的烧蚀试验. 模拟烧蚀设备示意图见图 1. 在模拟烧蚀的过程中, 首先是利用电流加热器的电极产生等离子体电弧使气体加热到所需要的高温(可达数千度), 然后通过一个喷管将高温气体喷入到试验腔. 烧蚀材料试样正对着气流方向放置, 高速运动的高温气流对试样表面进行加热, 使材料发生一系列物理变化和化学反应, 最终形成炭化烧蚀现象. 用于模拟烧蚀的试样的直径要足够大, 本试验所采用的试样尺寸为 $100\text{mm} \times 100\text{mm} \times 10\text{mm}$. 从加热的方面来说, 这样能保证面对高温气流的试样加热呈驻点状态, 也就是使烧蚀材料试样处于最恶劣的加热环境, 同时也可以减小试样的边缘影响. 从传热的角度来考虑, 这样做就使得从试样表面到背面的传热可以作为一维传热来处理, 从而便于传热计算.

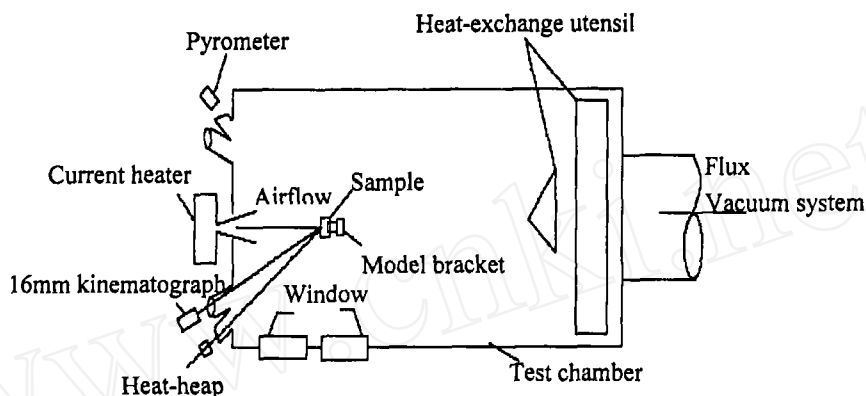


图 1 模拟烧蚀设备示意图

Fig. 1 Schematic of equipment for simulating ablation

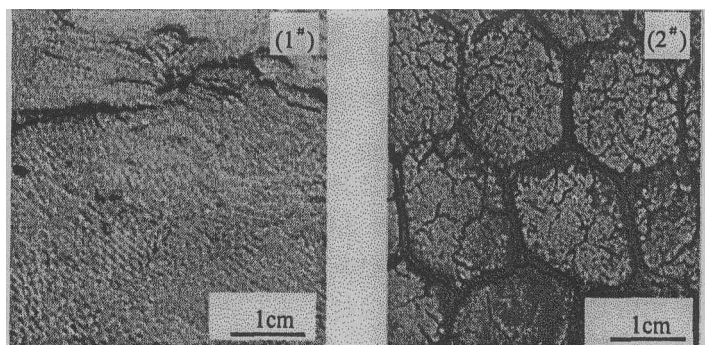


图 2 二种烧蚀材料的表面形貌

Fig. 2 Surface morphologies of two ablative materials

3 结果和讨论

3.1 烧蚀材料的外观形貌

经等离子体电弧加热模拟烧蚀后, 二种烧蚀材料样品的外观形貌如图 2 所示. 从图 2 中可以看出, 烧蚀材料 1# 呈现一层纵横交错的玻璃纤维织构, 其中的玻璃纤维经过高温烧

蚀后并未熔化. X 射线荧光光谱分析表明, 它是一种高硅氧玻璃纤维布, 因此其耐热温度很高. 烧蚀材料 2[#] 则具有蜂窝夹心结构. 致密的蜂窝是由玻璃纤维增强有机树脂制成的. 在蜂窝中填充了低密度的填料, 如酚醛小球和二氧化硅空心球等. 烧蚀材料 1[#] 的密度为 $1.53\text{g}/\text{cm}^3$, 其值 $>1.0\text{g}/\text{cm}^3$, 属于高密度烧蚀材料, 烧蚀材料 2[#] 的密度为 $0.51\text{g}/\text{cm}^3$, 属于低密度烧蚀材料.

3.2 烧蚀材料的炭层结构分析

采用日本岛津公司产 EPMA-8705QH2 型电子探针仪研究二种烧蚀材料的炭层结构, 其分析结果如图 3、4 所示.

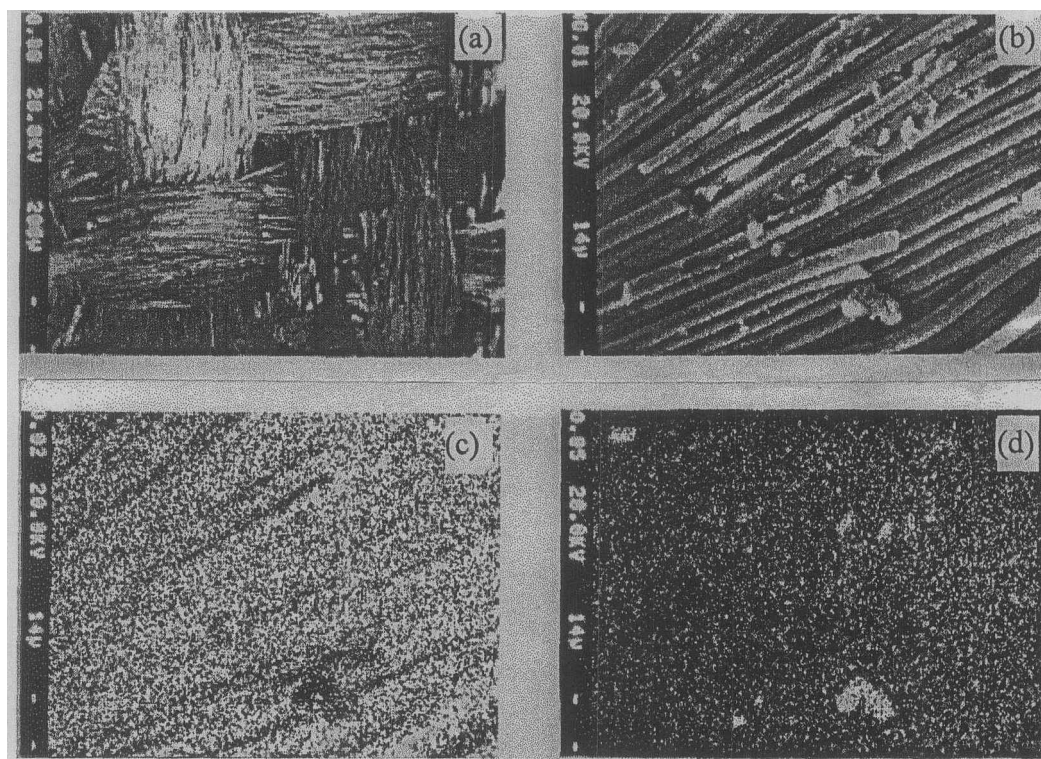


图 3 烧蚀材料 1[#] 的显微结构及其主要元素的电子探针面扫描分析

Fig. 3 Micrographs and EPMA area scan analysis of No.1 ablative material

(a) Secondary electron image; (b) Secondary electron image; (c) $\text{SiK}\alpha$ X-ray image; (d) $\text{CK}\alpha$ X-ray image

表 1 玻璃纤维的化学成分

Table 1 Chemical composition of the fiber glass

Composition	SiO_2	Al_2O_3	K_2O	Na_2O	CaO	TiO_2	Fe_2O_3	I.L
Content/wt%	94.4	1.97	0.12	<0.10	<0.05	<0.05	<0.05	2.66

图 3(a)、(b) 的显微结构照片表明烧蚀材料 1[#] 是由纵横交错的玻璃纤维构成的. 对该玻璃纤维进行 X 射线荧光光谱定量分析, 其结果列于表 1. 从表 1 可以看出: 这种纤维所含的 SiO_2 量高达 94.4%, 是一种高硅氧玻璃纤维. 由于高硅氧玻璃纤维的熔化温度很高, 大约为 1700°C , 因此, 在再入过程中, 这种高硅氧玻璃纤维能承受高温气流的气动加热而保持其纤维形态. 因为纤维材料的热导率很低, 所以使用高硅氧玻璃纤维能使烧蚀材料在高温下仍

具有优良的隔热性能,从而提高烧蚀材料的防热效果.由电子探针元素面扫描结果(图 3(c))也可以看出,该玻璃纤维的组成元素主要是硅.经过模拟烧蚀后,高硅氧玻璃纤维丝毫未出现熔化的迹象.在高硅氧纤维表面上分布着大小不一的固体颗粒,少量团聚的颗粒直径

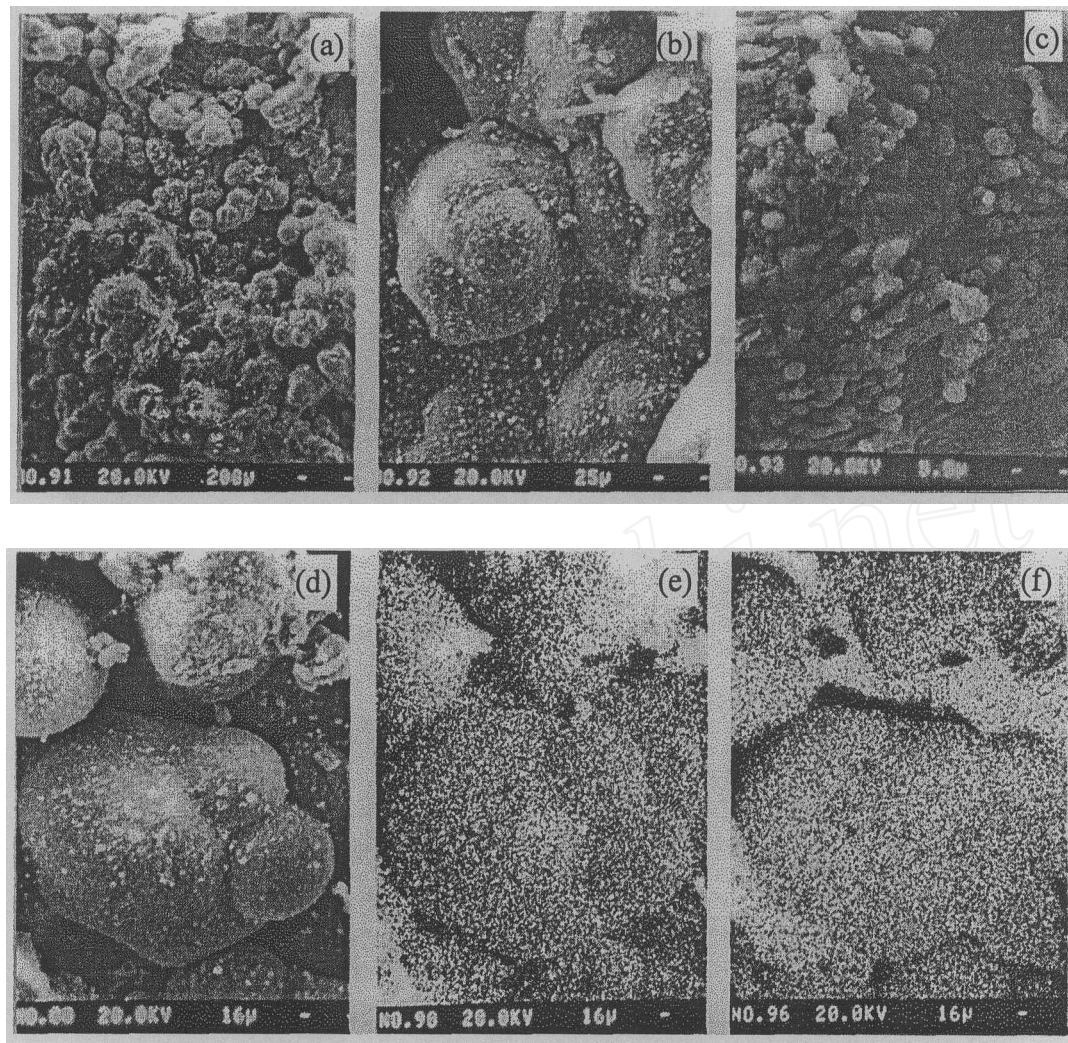


图 4 烧蚀材料 2[#] 的显微结构及其主要元素的电子探针面扫描分析

Fig. 4 Micrographs and EPMA area scan analysis of No.2 ablative material

(a) Secondary electron image; (b) Secondary electron image; (c) Secondary electron image; (d) Secondary electron image; (e) CK α X-ray image; (f) SiK α X-ray image

为 5~30 μm , 它们零星地分布在高硅氧玻璃纤维上. 大量直径 < 1 μm 的粒子则是均匀地分布在纤维表面上. 由 EPMA 元素面扫描分析结果(图 3(d)) 可知, 这些固体颗粒的成分是碳, 它是在烧蚀过程中由有机树脂高温炭化所形成的. 在烧蚀材料 1[#] 中, 大部分高硅氧玻璃纤维的直径为 7 μm , 小部分纤维的直径为 3.5 μm , 此外还存在极少数直径为 1.5 μm 的纤维. 这种大、中、小高硅氧玻璃纤维的配比有利于提高纤维堆积密度, 从而赋予材料较高的机械强度, 与此同时也增大了材料的密度. 烧蚀材料 1[#] 的密度高达 1.53g/cm³, 属于高密度烧蚀材料. 在相同密度下, 纤维直径越小, 其导热系数越小, 即其隔热性能越好. 纤维直径的减

小有一定的限度, 超过这个限度将明显影响隔热材料的强度. 因此存在一个最佳纤维直径范围. 通常, 纤维型隔热材料的纤维最佳直径为 $1.2\sim 13\mu\text{m}$ ^[4], 烧蚀材料 1# 的纤维直径正好处在这一尺寸范围. 因此, 烧蚀材料 1# 不仅能起到烧蚀隔热的作用, 而且它还同时具有优良的隔热性能.

表 2 玻璃空心球的化学成分

Table 2 Chemical composition of the hollow glass pellet

Composition	SiO ₂	Fe ₂ O ₃	Al ₂ O ₃	CaO	MgO	TiO ₂	K ₂ O
Content/wt%	85.94	5.75	3.78	3.33	0.61	0.45	0.14

烧蚀材料 2# 的显微结构与烧蚀材料 1# 迥然不同 (见图 4). 烧蚀材料 2# 中没有玻璃纤维, 它是由大量 $50\sim 100\mu\text{m}$ 的玻璃空心球所组成的. 玻璃空心球的 X 射线荧光光谱定量分析结果见表 2. 玻璃空心球的 SiO₂ 含量只有 85.94%, 因此其耐热性就不及高硅氧玻璃. 从烧蚀材料 2# 的显微结构照片中可以看出玻璃球已经出现明显的熔融现象. 许多小球胶结在一起形成一个大球. 但是, 玻璃球并未完全熔化, 因此胶结起来的大玻璃球上仍可看出小球的轮廓. 玻璃表面上的小颗粒清晰可见 (图 4(b)). 进一步提高电镜放大倍数观察 (图 4(c)), 发现沉积在玻璃球表面的是 $1\sim 3\mu\text{m}$ 的球形颗粒. 电子探针元素面扫描分析 (见图 4(e)、(f)) 表明: 玻璃球主要含硅, 其表面上的小颗粒为碳粒, 同烧蚀材料 1# 一样, 它也是由有机树脂炭化所形成的. 由于烧蚀材料 2# 的烧蚀炭层主要由高硅氧玻璃空心球和球形碳粒所组成, 它是一种典型的颗粒型隔热材料, 因此它不但具有优良的隔热性能, 而且还同时具有密度低 (0.51g/cm^3) 的特点, 是一种低密度烧蚀材料. 应用这种密度低、隔热性能高的烧蚀材料就能大大减轻烧蚀隔热结构的重量.

4 结论

二种烧蚀材料的显微结构分析表明: 烧蚀材料 1# 中的高硅氧玻璃纤维在模拟烧蚀后仍保持其纤维形态不变, 有利于发挥纤维材料导热系数很低的优势, 并且其中的大、中、小纤维以适当的配比结合, 使得纤维堆积密度增大, 从而也能提高材料的机械强度; 烧蚀材料 2# 具有蜂窝夹心结构, 在由玻璃纤维增强树脂制成的蜂窝中填充着低密度材料, 它是由 $50\sim 100\mu\text{m}$ 的空心玻璃球所组成的, 这赋予烧蚀材料 2# 密度低、隔热性能好的特点.

参考文献

- [1] 戚发轫等. 载人航天器技术. 北京: 国防工业出版社, 1999. 189-299.
- [2] 吴国庭, 陈月根. 耐热结构设计. 北京: 宇航出版社, 1991. 1-82.
- [3] 温树林. 现代功能材料导论. 北京: 科学出版社, 1983. 256-269.
- [4] 奚同庚. 无机材料热物性学. 上海: 上海科学技术出版社, 1981. 285-302.
- [5] Canfield A, Clinton R G, et al. Improved ablative materials for the ASRM Nozzle, AIAA-92-3059, 1992.

Microstructures of Ablative Materials for Thermal Protection

JIANG Wei-Hui¹, ZHOU Jian-Er¹, HU Xing-Fang², WU Guo-Ting³

(1. Jingdezhen Ceramic Institute, Jingdezhen 333001, China; 2. Shanghai Institute of Ceramics, CAS, Shanghai 200050, China, 3. Beijing Institute of Spacecraft System Engineering, Beijing 100086, China)

Abstract: The microstructures of two ablative materials were studied. The results show that the silica fiber glass in No.1 ablative material remains unchanged after the simulative ablation, and proper combination of the fiber glass with different diameters leads to increase in packing density, which not only makes the ablative material possess high mechanic strength, but also improves its thermal insulation at high temperature. No.2 ablative material has the honeycomb structure. The honeycomb is filled with hollow glass pellets of 50~100 μm in diameter. Due to this special structure, No.2 ablative material is characterized by low density and high thermal insulation.

Key words ablative material; microstructure; thermal protection