

文章编号: 1000-324X(2006)05-1173-06

航天器用十一种热控材料热物理性质及其与显微组织和工艺因素关系的研究

蔡 岸, 谢华清, 奚同庚

(中国科学院上海硅酸盐研究所, 上海 200050)

摘 要: 应用自行研制的激光脉冲法热导仪、小平板稳态法热导仪、铜卡计和冰卡计法比热仪, 对航天器用的十一种热控材料的导热系数、导温系数和比热及其与材料显微组织和工艺因素的关系进行了实验研究。结果表明, 在室温至 1800°C 温区内, 绝热材料和防热材料的导热系数均随温度升高而增大, 多孔绝热材料的有效导热系数是由多种导热因子相互作用的结果, 并存在对应于最小导热系数的最佳密度。所得数据为热控材料的优选提供了科学判据, 亦为航天器的热控系统热设计提供了参数。

关 键 词: 航天器; 多孔绝热材料; 防热材料; 热物理性质

中图分类号: TK31 **文献标识码:** A

1 引言

绝热材料和防热材料是航天器的重要热控材料, 其导热系数、导温系数和比热等热物理性质不仅是航天器热控系统设计的参数, 而且是评估不同绝热材料和防热材料的重要技术指标^[1]。开展热控材料的热物理性质及其与显微组织和工艺因素之间关系的研究, 能为材料工艺和配方的优化提供科学依据^[2,3]。

我们在研制多种热物理性质测试装置的基础上, 对 11 种绝热和防热材料 — 高硅氧玻璃纤维毡、两种明克 (Min-K) 材料、两种硅橡胶、泡沫塑料、叠压和模压酚醛涤纶及其烧蚀炭等, 在大范围温度区间开展了导热系数、导温系数和比热的实验研究, 还对其中某些材料的导热系数和导温系数与密度、显微组织和工艺条件等因素的关系进行了分析, 为使用部门提供了设计参数和使用性能。

2 测试方法

所用的测试装置均为自行研制。计算机运控的激光热导仪的测试温区为 250~1800°C, 测试误差为 -3.2%~+5.6%^[4]。该方法为非稳态法, 直接测定的是导温系数 α , 测出比热 C_p 和密度 ρ 后, 由下式

$$\lambda = \alpha \rho C_p \quad (1)$$

求得导热系数 λ 。

收稿日期: 2005-11-03, 收到修改稿日期: 2006-01-04

作者简介: 蔡 岸 (1979-), 男, 硕士。通讯联系人: 奚同庚。E-mail: xtg@mail.sic.ac.cn

测试比热的冰卡计法测定仪的测试温区为 $0\sim 1400^{\circ}\text{C}$, 测试误差为 $\pm 1.0\%\sim \pm 1.5\%$ ^[5]. 铜卡计法比热测定仪测试温区为 $-60\sim 1000^{\circ}\text{C}$, 测试误差 $\pm 1.5\%$, 两者测试温区互补, 也可相互验证测试结果. 小平板稳态法热导仪测试温区为 $50\sim 1200^{\circ}\text{C}$, 测试误差为 $-6.8\%\sim +4.9\%$ ^[6]. 除对致密非金属材料外, 也可对激光热导仪不能测试的纤维类、泡沫类材料进行测试.

3 实验结果和讨论

3.1 比热

用铜卡计比热仪测定的 5%Al 硅橡胶、10%Al 硅橡胶和明克材料平均比热 $\overline{C_p}$ 分别示于表 1 和图 1. 两种明克材料的密度分别为 75 、 $124\text{kg}/\text{m}^3$, 因化学成分和结构相同, 两者的 $\overline{C_p}$ 值也未见差异. 用冰卡计比热仪测定的高硅氧玻璃纤维毡 $\overline{C_p}|_{0^{\circ}\text{C}}^{800^{\circ}\text{C}} = 1.00\text{J}/(\text{g}\cdot\text{K})$, 与含 SiO_2 量接近的石英玻璃的 $\overline{C_p}$ 值相当一致, 因此其他温度的 $\overline{C_p}$ 值可参照石英玻璃的数据. 已知 $\overline{C_p}|_{t_1}^{t_2}$ 可由下式导出真比热 C_{pt} ,

$$\overline{C_p}|_{t_1}^{t_2} = \int_{t_1}^{t_2} C_{pt} \frac{dt}{t_2 - t_1} \quad (1)$$

为简化, 可先把 $\overline{C_p}|_{t_1}^{t_2}$ 用多项式展开, 由实测的各 $\overline{C_p}|_{t_1}^{t_2}$ 值求出多项式的常数项, 再微分后求出 C_{pt} . 本文则应用更为简便的 Dumas 图解法由平均比热求得真比热 C_{pt} , 见图 2.

表 1 两种硅橡胶的平均比热和热焓实测值

Table 1 Average specific heat and enthalpy of two kinds of silicon rubber

Silicon rubber	Average specific heat/ $\text{J}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$			Enthalpy/ $\text{J}\cdot\text{g}^{-1}$		
	$\overline{C_p} _{21^{\circ}\text{C}}^{129^{\circ}\text{C}}$	$\overline{C_p} _{-61^{\circ}\text{C}}^{129^{\circ}\text{C}}$	$\overline{C_p} _{-61^{\circ}\text{C}}^{21^{\circ}\text{C}}$	$\Delta H _{21^{\circ}\text{C}}^{129^{\circ}\text{C}}$	$\Delta H _{-61^{\circ}\text{C}}^{129^{\circ}\text{C}}$	$\Delta H _{-61^{\circ}\text{C}}^{21^{\circ}\text{C}}$
5%Al silicon rubber	1.21	1.18	1.14	129.8	224.3	93.35
10%Al silicon rubber	1.17	1.16	1.13	126.6	219.5	92.68

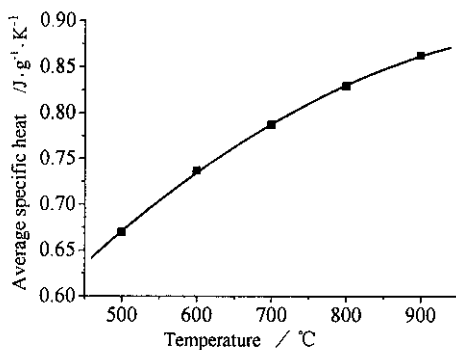


图 1 明克材料的平均比热曲线

Fig. 1 Average specific heat of Min-K material

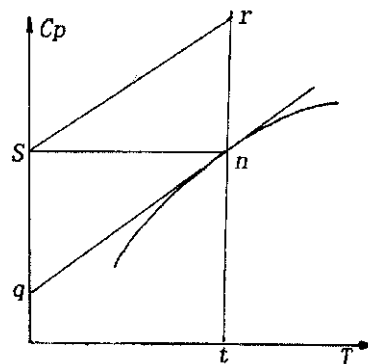


图 2 由 $\overline{C_p}|_{t_1}^{t_2}$ 求得 C_{pt} 的图解法

Fig. 2 Diagram of calculation from $\overline{C_p}|_{t_1}^{t_2}$ to C_{pt}

应用图解法时, 先在图 2 的平均比热曲线上选择所需温度点 n , 作一切线 nq 和水平线 ns , 再从 s 点作一平行于 nq 的平行线, 与垂直线 nt 的交点 r 的纵坐标即为温度 t 时的真比热 C_{pt} . 图 3 即为用图解法求出的两种硅橡胶的真比热曲线.

图 3 显示, 硅橡胶的 C_{pt} 随着铝添加量的增加而减小, 这是因为铝的比热明显小于硅橡胶的比热引起的.

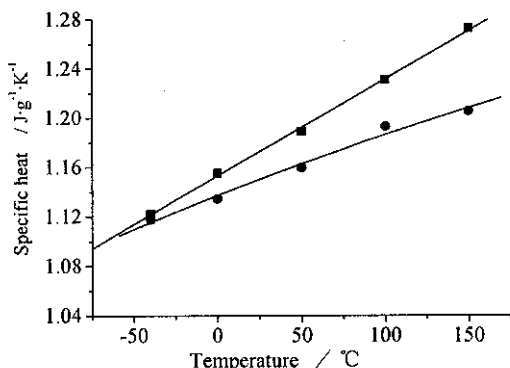


图 3 由 $\overline{C_p}|_{t_2}^{t_1}$ 用图解法求出的两种硅橡胶的真比热曲线

Fig. 3 True specific heat of two kinds of silicon rubber calculated from $\overline{C_p}|_{t_2}^{t_1}$

■ 5% Al silicon rubber; ● 10% Al silicon rubber

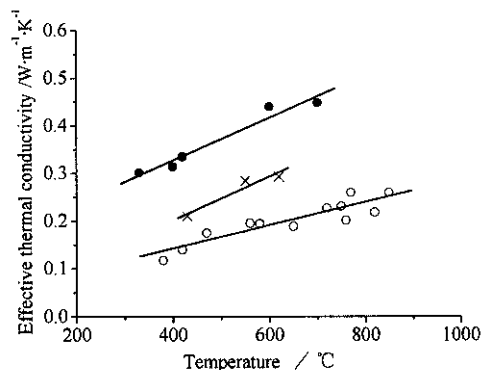


图 4 高硅氧玻纤毡不同温度和密度下的有效导热系数

Fig. 4 Effective thermal conductivities of high silica glassfiber blanket at different temperature and density

● $\rho=84.5\text{kg/m}^3$; × $\rho=90\text{kg/m}^3$;

○ $\rho=98.5\sim 117.5\text{kg/m}^3$

3.2 高硅氧玻璃纤维毡和明克材料的导热系数与密度的关联性

高硅氧玻璃纤维毡和明克材料等纤维型或纤维与微孔颗粒混合型绝热材料均还有大量气孔, 导热机制复杂. 为便于分析, 可以把绝热材料中导热、对流和辐射三种传热方式对有效导热系数 λ_e 的贡献按不同导热载体分解成若干导热因子^[7], 即

$$\lambda_e = f\{\lambda_S(\lambda_{SC}, \lambda_{SF}, \lambda_{SM}), \lambda_R(\lambda_{RG}, \lambda_{RS}), \lambda_G, \lambda_C\} \quad (3)$$

式中, λ_S —固相导热因子, 包括非金属晶态相导热因子 λ_{SC} (声子导热), 玻璃相导热因子 λ_{SF} (声子导热), 金属相导热因子 λ_{SM} (电子导热); λ_R —辐射导热因子, 包括气相(气孔内)辐射导热因子 λ_{RG} (光子导热), 固相辐射导热因子 λ_{RS} (光子导热); λ_G —气相热导导热因子(分子导热); λ_C —气相对流导热因子(分子导热).

根据导热微观机制, 材料的体积密度或气孔率、气孔的尺度、纤维直径和排列取向、化学成分和温度都会影响各导热因子对 λ_e 的贡献权重, 其中密度和温度的影响尤为明显. 为此, 对四种不同密度 ρ 、 SiO_2 含量为 96%、纤维直径为 $2\sim 7\mu\text{m}$ 的高硅氧玻纤毡的 λ_e 进行了对比测试(见图 4). 图 4 显示, 在 $300\sim 800^\circ\text{C}$ 温区内, 与 λ_e 最小值对应的最佳密度范围 ρ_m 为 $98.5\sim 117.5\text{kg/m}^3$. 此时 λ_S 、 λ_G 、 λ_C 及 λ_R 贡献最小, λ_e 也最小. 当 $\rho > \rho_m$ 时, λ_S 明显增大; 当 $\rho < \rho_m$ 时, 则 λ_G 、 λ_C 及 λ_R 贡献增大, 因此, 都导致 λ_e 增大.

明克材料由纤维和微孔颗粒组成, 其气孔尺度很小的独特结构, 极大地抑制了 λ_G 、 λ_C 及 λ_R 的贡献, 进而使其 λ_e 大大降低, 绝热性能也优于传统的绝热材料. 本文测定了 $\rho=75\text{kg/m}^3$ 和 $\rho=124\text{kg/m}^3$ 的两种明克材料, 并示于图 5. 结果显示在 1000°C 以下, $\rho=75\text{kg/m}^3$ 的明克材料由于降低了 λ_S 的贡献而具有更为优异的绝热性能.

3.3 酚醛涤纶的导热系数与排列取向的关系

两种酚醛涤纶作为一种耐热材料, 分别用模压和叠压工艺制备, 化学组分相同. 模压工艺制备的样品的导热系数各向同性, 并大于叠压制备样品垂直方向的导热系数, 这是因为叠压样品具有层状结构, 在垂直于层状结构方向, 对热流具有更大的热阻^[8]. 实验结果示于图 6 中.

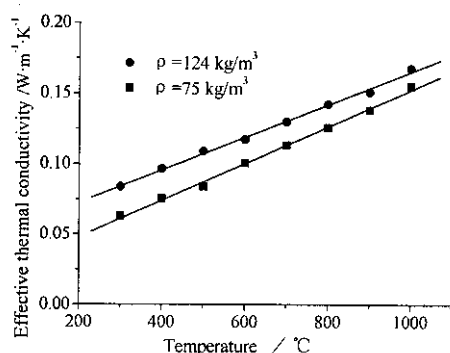


图 5 明克 (Min-K) 材料不同密度 ρ 的导热系数曲线

Fig. 5 Thermal conductivities of Min-K material at different density ρ

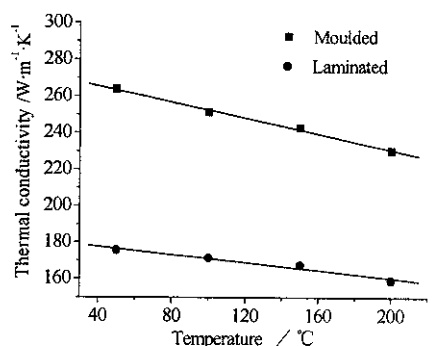


图 6 模压和叠压酚醛涤纶板的导热系数曲线

Fig. 6 Thermal conductivities of bakelite/terylene moulded plate and bakelite/terylene laminated plate

3.4 航天器烧蚀炭层的导热系数和导温系数

返地航天器头部若采用有机复合耐热材料, 通常在 200°C 以上开始烧蚀. 为进行耐热设计, 既需要烧蚀前 200°C 以下导热系数 λ 和导温系数 α 数据, 更需要掌握航天器耐热材料再入时由于气动加热形成的烧蚀炭层的 λ 和 α 数据^[9]. 为此, 本文为分析某个航天器再入后的烧蚀炭层热物性与其显微结构之间关系, 用 X 射线衍射和电子探针分析对烧蚀炭层的组分及结构进行了研究 (见图 7 和 8).

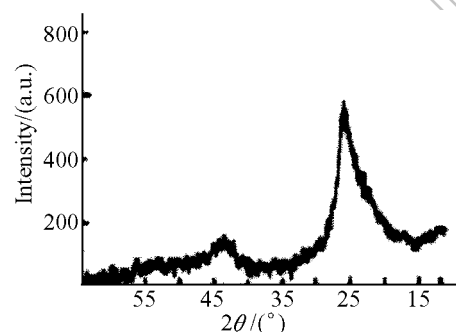


图 7 航天器烧蚀炭层的 XRD 图谱

Fig. 7 X-ray diffraction pattern of the ablation carbon at the spacecraft

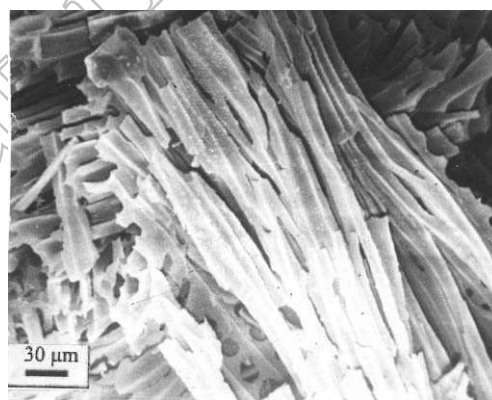


图 8 航天器烧蚀炭层的电子探针照片

Fig. 8 EPMA of the ablation carbon at the spacecraft

由图 7 可知, 烧蚀炭层出现了石墨化的特征峰, 显示再入时气动加热使耐热材料在瞬间曾达到很高温度而烧蚀. 由图 8 可知, 烧蚀炭层具有明显的层状结构, 因而大大提高了它的绝热性能.

用激光热导仪测定的烧蚀炭层 1800°C 以下的导温系数曲线示于图 9 中。

烧蚀炭层的导热系数由方程 (1) 求出并示于图 10。方程 (1) 中的烧蚀炭层的比热, 1400°C 以下数据由冰卡计比热仪实验测定, 1400°C 以上数据参照文献值。方程 (1) 中所用的烧蚀炭层的密度, 随着温度升高而减小为此用实验测定并示于图 11。

由于烧蚀炭层的层状结构导致 λ 和 α 值的减小, 而其石墨化又导致烧蚀炭层的 λ 和 α 值的升高, 此外, 随着温度升高, 炭层的密度逐步减小导致辐射导热因子的贡献明显增大, 图 9 和 10 的曲线正是以上因素共同影响的结果。

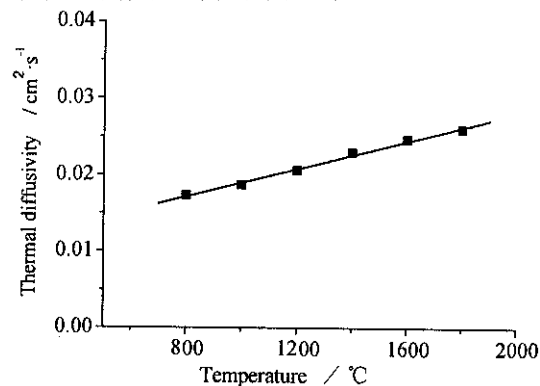


图 9 航天器烧蚀炭层导温系数曲线
Fig. 9 Thermal diffusivity of ablation carbon at the spacecraft

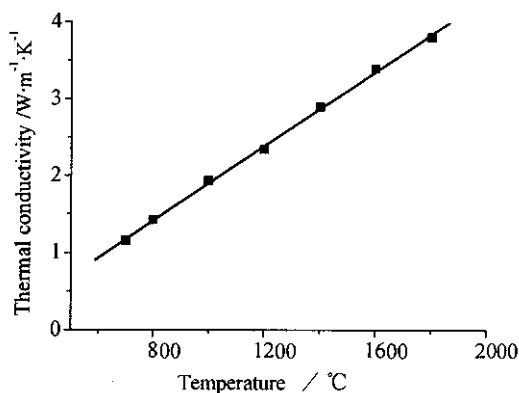


图 10 航天器烧蚀炭层的导热系数曲线
Fig. 10 Thermal conductivity of ablation carbon at the spacecraft

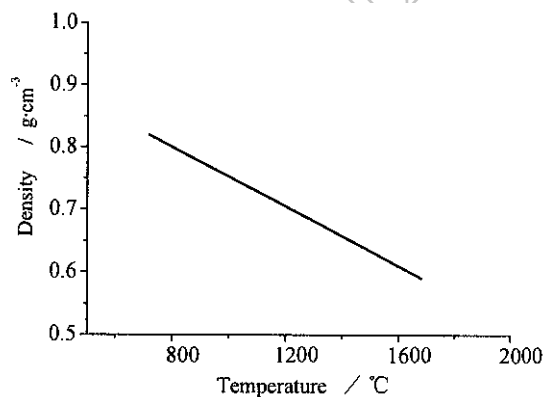


图 11 烧蚀炭层密度随温度变化的曲线
Fig. 11 Density of ablation carbon at different temperatures

4 结论

1. 含有大量气孔的绝热材料的有效导热系数 λ_e 是由 λ_s 、 λ_G 、 λ_C 及 λ_R 等多个导热因子相互作用和贡献的结果。每种绝热材料在每个温度都存在与最小值相对应的最佳密度范围 ρ_m , 且 ρ_m 随温度升高而增大, 以抑制随温度升高而增大的辐射导热因子 λ_R 的贡献权重。

2. 本文所研究的多种绝热材料和防热材料导热行为的共同规律是导热系数均随温度升高而增大。这是因为这些材料具有较多的气孔。随着温度升高, 辐射导热因子将随温度的升高而急剧增大, 它对有效导热系数的贡献权重也相应增大。

3. 航天器头部的烧蚀炭层由于石墨化, 将导致其导热系数增大, 但是碳和石墨的导热系数的差异随着温度的升高而减小, 特别是在 1600°C 以上的高温区, 这种差异明显减小, 因而逐步减弱了石墨化对增大烧蚀炭层导热系数的作用。

参考文献

- [1] 奚同庚, 谢华清, 等. 空间科学学报, 1996, **16**: 47–52.
- [2] Shahin A E. *Inter. J. Energy Research*, 2004, **28**: 195–204.
- [3] Richard A Vaia, Gray Price, *et al. Appl. Clay Sci.*, 1999, **15**: 67–71.
- [4] Xi Tonggeng, *et al. Engineering Thermophysics in China*, 1982, **1**: 293–305.
- [5] 奚同庚, 倪鹤林, 等. 工程热物理学报, 1982, **3**: 410–412.
- [6] 奚同庚, 倪鹤林, 等. 工程热物理学报, 1981, **2**: 181–184.
- [7] 奚同庚著. 无机材料热物性学. 上海: 上海科学技术出版社, 1981. 68–71.
- [8] Xi Tonggeng, *et al. Trans. J. Br. Soc.*, 1983, **82**: 175–177.
- [9] Heller G B. *Thermophysics and Temperature Control of Spacecraft and Entry Vehicles*. New York: John Wiley and Sons, 1966. 587–600.

Thermophysical Properties of Eleven Thermal Control Materials Related to Processing Conditions and Microstructure for Spacecraft

CAI An, XIE Hua-Qing, XI Tong-Geng

(Shanghai Institute of Ceramics, Chinese Academy of Sciences, Shanghai 200050, China)

Abstract: Laser flash method, thin plate steady state method and ice calorimetry for measuring thermal diffusivity, thermal conductivity and specific heat were established. The thermophysical properties related to microstructure of eleven thermal control materials for spacecraft were also studied experimentally. The results show that the thermal conductivity of thermal insulation materials and thermal protective materials increases with temperature increasing. The effective thermal conductivity of porous insulation materials is influenced by conductive factor, convective factor and radiation factor, and there is an optimum density with the minimum thermal conductivity. Consequently the results provide scientific criteria for thermal control materials selection and important data for spacecraft thermal design.

Key words spacecraft; porous insulation materials; thermal protective materials; thermophysical property