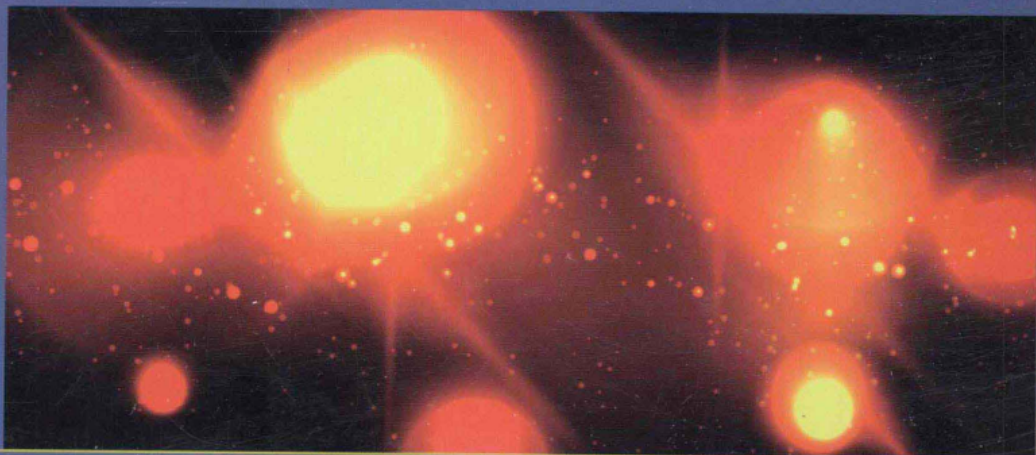


新材料新工艺新技术丛书



# 耐高温隔热材料技术

NAIGAOWEN GERE CAILIAO JISHU

主编 唐 磊 王夕聚

执行主编 张玉龙 石 磊

副主编 李旭东 李桂群 黄晓霞 杨晓冬 张然治



国防工业出版社

National Defense Industry Press

新材料新工艺新技术丛书

# 耐高温隔热材料技术

主    编    唐  磊    王夕聚  
执行主编    张玉龙    石  磊  
副  主  编    李旭东    李桂群    黄晓霞  
                  杨晓冬    张然治

国防工业出版社

·北京·

## 内 容 简 介

本书重点介绍了酚醛及其复合材料、环氧与聚氨酯及其复合材料、有机硅及其复合材料、聚芳基乙炔及其复合材料、橡胶基复合材料、碳/碳复合材料和陶瓷基复合材料等隔热耐热材料基础知识、制备技术、性能与应用,并按照简介、制造方法、性能与效果的格式介绍了每一种隔热耐热材料,是从事材料研究、产品设计、制造加工、管理销售和教学的必备必读之书,也可作为培训教材使用。

### 图书在版编目(CIP)数据

耐高温隔热材料技术/唐磊,王夕聚主编. —北京:国防工业出版社,2013.7

(新材料新工艺新技术丛书)

ISBN 978-7-118-08585-3

I. ①耐... II. ①唐... ②王... III. ①高温材料—隔热材料—材料技术 IV. ①TB35

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2012)第 287860 号

※

国防工业出版社 出版发行

(北京市海淀区紫竹院南路 23 号 邮政编码 100048)

涿中印刷厂印刷

新华书店经售

\*

开本 787 × 1092 1/16 印张 20 字数 502 千字

2013 年 7 月第 1 版第 1 次印刷 印数 1—2000 册 定价 78.00 元

(本书如有印装错误,我社负责调换)

国防书店:(010)88540777

发行邮购:(010)88540776

发行传真:(010)88540755

发行业务:(010)88540717

## 编委名单

主 编	唐 磊	王夕聚			
执行主编	张玉龙	石 磊			
副主编	李旭东	李桂群	黄晓霞	杨晓冬	张然治
编 委	(排名不分先后)				
	于名讯	孔祥海	马 源	王四清	王国义
	王敏芳	王 超	王夕聚	石 磊	厉 宁
	刘乃环	刘向平	刘志成	刘宝玉	刘朝辉
	许劲松	齐 昕	朱洪立	孙英富	孙德强
	闫惠兰	任 滨	陈跃如	汪业福	杜仕国
	李旭东	李迎春	李宏伟	李 丽	李树虎
	李 萍	李桂变	李桂群	杨 耘	杨振强
	杨晓冬	张文栓	张玉龙	张用兵	张冬梅
	张宝东	张然治	张德琪	张 蕾	邵颖惠
	吴建全	周 力	周敏华	官周国	段金栋
	郝英华	姚春臣	赵媛媛	郭 毅	姜 萍
	唐 华	唐 磊	陶文斌	盖敏慧	窦 鹏
	黄晓霞	黄 晖	崔 英	曹根顺	普朝光
	路香兰	潘士兵	穆卫军	薛维宝	戴均平
	刘忠刚				

## 前 言

火箭、导弹等航天飞行器的工作温度一般在  $3000^{\circ}\text{C} \sim 4000^{\circ}\text{C}$ ，产生的高温火焰和燃烧气流远远超出高温合金所能承受的程度，在此条件下，金属很快就会熔化、烧毁，影响了航天器的安全可靠。因此，必须采取相应的热防护措施，以保证航天器的正常飞行。通常采取的防护方法有吸热法、辐射法和烧蚀法。烧蚀法与其他两种方法相比较具有明显的优越性，是目前使用最广泛的热防护方法。烧蚀法是在热气流作用下，材料本身能发生分解、熔化、蒸发、升华等多种吸热的物理和化学变化，借助材料自身质量消耗带走大量热量，从而阻止热传导到材料的内部结构中。这类材料一般称为隔热耐热材料或耐烧蚀材料。用于此类材料的有树脂基复合材料、橡胶基复合材料、碳/碳复合材料和陶瓷基复合材料等。

为了普及隔热耐热材料基础知识，推广并宣传近年来的研究与应用成果，中国兵工学会科技出版工作委员会、非金属专业委员会和山东兵工学会组织编写了《耐高温隔热材料技术》一书。全书共 8 章，重点介绍了酚醛及其复合材料、环氧与聚氨酯及其复合材料、有机硅及其复合材料、聚芳基乙炔及其复合材料、橡胶基复合材料、碳/碳复合材料和陶瓷基复合材料等隔热耐热材料基础知识、制备技术、性能与应用，并按照简介、制造方法、性能与效果的格式介绍了每一种隔热耐热材料。

本书突出使用性、先进性和可操作性，理论叙述从简，侧重于用实用数据与实例说明问题，结构层次清晰，语言简练，信息量大，数据可靠，若本书的出版发行能促进我国隔热耐热材料的研究与应用的发展，作者将感到十分欣慰。

由于作者水平所限，书中不足之处在所难免，敬请读者批评指正。

作者

2012.8

# 目 录

第一章 概述 .....	1
第一节 简介 .....	1
一、需求 .....	1
二、热防护方法及其特点 .....	1
三、烧蚀材料的类型及使用原则 .....	2
四、烧蚀材料的评价 .....	2
第二节 耐热耐烧蚀材料 .....	2
一、耐热耐烧蚀材料的品种 .....	2
二、复合材料的耐热与耐烧蚀性 .....	2
三、复合材料的烧蚀机理 .....	3
四、隔热抗烧蚀复合材料的研究与发展 .....	5
第三节 烧蚀行为模拟与性能测试 .....	7
一、烧蚀行为模拟方法 .....	7
二、性能测试 .....	8
第二章 低成本酚醛隔热耐热材料 .....	10
第一节 酚醛树脂 .....	10
一、烧蚀材料中的高聚物 .....	10
二、耐烧蚀酚醛树脂 .....	10
三、硼酚醛树脂 .....	14
四、双酚-A型硼酚醛树脂 .....	15
五、硼酚醛烧蚀材料 .....	16
六、钼酚醛树脂 .....	18
七、新酚树脂 .....	20
八、有机硅改性钡酚醛烧蚀材料 .....	21
九、丁腈橡胶改性酚醛变密度烧蚀材料 .....	23
十、EPDM/酚醛树脂烧蚀材料 .....	27
十一、炔丙基醚改性酚醛烧蚀材料 .....	29
十二、高残碳酚醛树脂 .....	32
十三、酚醛改性苯并噁嗪树脂耐烧蚀材料 .....	37
十四、高性能烧蚀材料用酚醛型氰酸酯 .....	39
第二节 隔热耐热用酚醛复合材料 .....	40
一、简介 .....	40

二、玻璃纤维增强酚醛复合材料 .....	46
三、碳纤维增强酚醛烧蚀复合材料 .....	54
四、石英纤维增强酚醛耐烧蚀复合材料 .....	70
五、海泡石纤维增强酚醛耐烧蚀复合材料 .....	74
六、连续玄武岩纤维平纹布(CBFTC)/硼酚醛树脂(FB)耐烧蚀复合材料 .....	76
<b>第三章 环氧与聚氨酯隔热耐热材料 .....</b>	<b>79</b>
<b>第一节 环氧隔热耐热材料 .....</b>	<b>79</b>
一、环氧树脂 .....	79
二、环氧复合结构材料 .....	86
三、耐烧蚀环氧胶黏剂与涂料 .....	97
<b>第二节 聚氨酯耐烧蚀材料 .....</b>	<b>107</b>
一、聚醚型聚氨酯耐烧蚀材料 .....	107
二、聚二甲基硅氧烷/聚氨酯互穿网络烧蚀材料 .....	108
三、瞬间耐 1500℃ 以上聚氨酯泡沫材料 .....	109
四、低烟耐烧蚀聚氨酯弹性体 .....	111
<b>第四章 有机硅隔热耐热材料 .....</b>	<b>114</b>
<b>第一节 有机硅树脂 .....</b>	<b>114</b>
一、简介 .....	114
二、制造方法 .....	114
三、结构与性能 .....	115
四、应用与发展 .....	116
<b>第二节 有机硅耐烧蚀材料 .....</b>	<b>117</b>
一、简介 .....	117
二、耐烧蚀材料用耐高温有机硅树脂 .....	120
三、有机硅耐烧蚀性材料 .....	120
四、碳纤维增强有机硅耐烧蚀材料 .....	121
<b>第三节 有机硅热防护涂料 .....</b>	<b>123</b>
一、固体火箭发动机用热防护涂料 .....	123
二、碳纤维复合材料壳体用环氧/有机硅涂料 .....	126
三、抗燃气流冲刷、烧蚀的有机硅耐高温涂料 .....	128
四、超声速飞行器用热防护涂料 .....	130
<b>第四节 固体火箭发动机装药用有机硅烷偶联剂 .....</b>	<b>133</b>
一、简介 .....	133
二、在固体火箭发动机装药中的应用 .....	134
三、有机硅烷偶联剂的作用机理 .....	136
<b>第五章 新型耐烧蚀隔热绝热材料——聚芳基乙炔 .....</b>	<b>138</b>
<b>第一节 聚芳基乙炔 .....</b>	<b>138</b>
一、简介 .....	138
二、单体及其合成 .....	138

三、芳基乙炔树脂聚合 .....	139
四、树脂性能 .....	141
五、聚芳基乙炔树脂的改性 .....	142
六、应用 .....	143
第二节 聚芳基乙炔隔热耐热复合材料 .....	145
一、碳布增强聚芳基乙炔防护材料 .....	145
二、芳基乙炔共聚物/碳纤维复合材料 .....	148
三、聚芳基乙炔耐烧蚀材料 .....	151
四、改性聚芳基乙炔及其复合材料 .....	153
五、酚醛改性聚芳基乙炔/碳纤维复合材料 .....	156
六、4-炔丙氧基苯基马来酰亚胺改性聚芳基乙炔 .....	158
七、碳纤维/聚芳基乙炔复合材料 .....	161
八、聚芳基乙炔及其 RTM 加工工艺 .....	163
第六章 橡胶柔性隔热耐热材料 .....	166
第一节 硅橡胶隔热耐热材料 .....	166
一、简介 .....	166
二、硅橡胶推进剂包覆层材料 .....	171
三、硅橡胶耐烧蚀材料 .....	180
四、固体火箭发动机用 RTV-硅橡胶绝热层材料 .....	190
第二节 三元乙丙橡胶隔热耐热材料 .....	192
一、简介 .....	192
二、含笼形八苯基硅倍半氧烷改性 EPDM 绝热材料 .....	197
三、耐烧蚀树脂改性三元乙丙橡胶绝热层材料 .....	199
四、阻燃剂/纤维改性 EPDM 绝热层材料 .....	200
五、改性 EPDM 橡胶绝热层材料 .....	202
六、柔性无卤含磷体系 EPDM 绝热层材料 .....	202
七、J210-8 绝热层材料 .....	203
八、PSA 浆粕/EPDM 绝热层材料 .....	205
第三节 丁腈橡胶(NBR)隔热耐热材料 .....	205
一、简介 .....	205
二、丁腈橡胶固体发动机绝热材料 .....	206
三、酚醛/丁腈橡胶烧蚀材料 .....	207
四、酚醛、短纤维/NBR 绝热材料 .....	209
五、芳纶纤维/丁腈橡胶绝热层材料 .....	210
六、酚醛/石棉/丁腈橡胶烧蚀材料 .....	211
七、丁腈/石棉/二氧化硅绝热层材料 .....	212
八、丁腈橡胶绝热层用胶粘剂 .....	214
第七章 碳/碳隔热耐热复合材料 .....	217
第一节 碳/碳复合材料 .....	217



一、简介 .....	217
二、性能特点 .....	217
三、碳/碳复合材料制造技术 .....	218
四、碳/碳复合材料的应用 .....	243
第二节 改性碳/碳隔热耐热复合材料 .....	250
一、碳布铺层 2D 碳/碳复合材料 .....	250
二、碳/碳复合材料 - 酚醛双基体烧蚀耐热材料 .....	253
三、锆改性碳/碳复合材料复合烧蚀材料 .....	255
四、碳/碳/ $\text{Al}_2\text{O}_3$ 隔热耐热材料 .....	257
五、碳/碳/ $\text{Al}_2\text{O}_3$ 功能梯度材料 .....	259
六、碳/碳/ $\text{SiC}$ 复合材料 .....	261
第三节 典型碳/碳复合隔热耐热材料制品 .....	263
一、碳/碳复合材料固体火箭发动机(SRM)喷管的制造 .....	263
二、碳/碳复合材料喉衬及延伸锥技术 .....	266
<b>第八章 陶瓷基隔热耐热复合材料</b> .....	<b>274</b>
第一节 陶瓷基复合材料 .....	274
一、简介 .....	274
二、原材料 .....	275
三、连续纤维增强陶瓷基复合材料的制造技术 .....	281
四、晶须(短切纤维)增强陶瓷基复合材料的制造技术 .....	286
五、颗粒分散型陶瓷基复合材料的制造技术 .....	291
第二节 陶瓷基隔热耐热复合材料 .....	295
一、碳纤维增强氮化物隔热耐热复合材料 .....	295
二、短碳纤维增韧石英隔热耐热复合材料 .....	297
三、三维编织 $\text{SiO}_2$ 基隔热耐热复合材料 .....	298
四、 $\text{C}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 型隔热耐热功能复合材料 .....	301
五、氮化物陶瓷基耐烧蚀透波复合材料 .....	303
第三节 “发汗”陶瓷隔热耐热材料 .....	304
一、双连续 $\text{TiB}_2 - \text{Cu}$ 基发汗陶瓷隔热耐热复合材料 .....	304
二、 $\text{TiC}/\text{Cu}$ 溶渗耐烧蚀复合材料 .....	305
三、 $\text{TiB}_2 - \text{Cu} - \text{Ni}$ 陶瓷抗震耐烧蚀材料 .....	307
<b>参考文献</b> .....	<b>309</b>

# 第一章 概述

## 第一节 简介

### 一、需求

当航天飞行器(导弹、火箭、飞船等)以高超声速冲出大气和返回地面时(即“再入”)。在气动加热下,其表面温度可达  $1000^{\circ}\text{C} \sim 5000^{\circ}\text{C}$ ; 固体火箭发动机工作时,燃烧室压强可达 200 个大气压,产生近  $4000^{\circ}\text{C}$  的高温,燃气在喷喉处的流速达  $1\text{Ma}$ (马赫数)。这些典型的高热环境都需要采用相应的防护措施,以保证飞行器的正常飞行。

### 二、热防护方法及其特点

对于上述的苛刻环境,采用的热防护方法有以下 3 种:

(1) 吸热法。该方法采用比热容大,导热性好的金属,如铜、铍及其合金,但这类材料过去用在导弹弹头上,因高温下易熔融变形,性能不好,现已被淘汰。

(2) 辐射型隔热法。该方法是以高辐射和低吸收为特征,在高热气流的情况下,应用受到限制。

(3) 烧蚀法。该方法是以损耗材料自身质量来吸收大量的热量,从而阻止热传导到材料的内部结构中去。这是目前应用最广泛的热防护方法。

烧蚀法和吸热法相比较,具有明显的优越性,见表 1-1。

表 1-1 烧蚀法和吸热法比较

冷却方式	材料	吸热效果/(kcal/kg)(在重返环境中)
烧蚀法	二氧化硅	3300
	石墨	4400
	树脂	800 ~ 1100
	无机纤维增强塑料	1700 ~ 2800
	碳纤维增强塑料	4000 ~ 5000
吸热法	铜	100
	铍	620

注:  $1\text{cal} = 4.18\text{J}$

在烧蚀法中,表 1-1 所列的数据表明:纤维增强塑料在吸热效果上具有显著的优越性。烧蚀材料目前广泛使用的是以聚合物为基质的复合材料(包括涂料)。这是因为,除上述的吸热效果外,聚合物基材料还具有以下特点:聚合物与无机物相比,具有耐热冲击性能优良、机械强度高、相对密度低、隔热性好等特点。相应的聚合物基烧蚀材料,密度也低,热导率小,比热

容高,而且能控制聚合物分解产生的气体产物。

### 三、烧蚀材料的类型及使用原则

从材料形态上来看,烧蚀材料有以下4种类型:纤维增强聚合物、烧蚀涂料、蜂窝夹心结构材料和可剪贴的弹性软片。根据使用场合的不同,分别采用相应材料形态。

高热环境是多种多样的,所用的表征参数为温度、压力、热气流及气动剪切力。一般选用密度最低并且能经受所受压力和气动剪切力作用的材料。低密度的材料只适应于低热气流和低压进入大气层的飞行器;而对高热气流和高气动剪切力作用下的弹体头锥、高超声速反弹道导弹的壳体表面及发射台的导流槽,却须采用以热固性树脂作基质的高性能烧蚀材料。

### 四、烧蚀材料的评价

评价烧蚀材料应从以下几个方面着手:

- (1) 比热容大,这样在烧蚀过程中可以吸收大量的热量。
- (2) 热导率小,这样能使呈高温的部分仅限于表面,热量难以传导到内部结构中去。
- (3) 密度小,在航空航天领域中,应最大限度地减少材料的总重量。
- (4) 烧蚀速度小,即材料在高温环境中蚀掉的速度小。

另外,作为实际使用的材料,还需要考虑材料的加工工艺性及其总费用。对烧蚀材料的进一步评价还要进行模拟试验和飞行试验,以考察在实际环境中的使用效果。

## 第二节 耐热耐烧蚀材料

### 一、耐热耐烧蚀材料的品种

耐热耐烧蚀材料通常都是以复合材料的形式应用,故而又可称为耐热耐烧蚀复合材料。其品种较多,目前应用较多的有以下几种:

#### 1) 树脂基复合材料类

树脂基复合材料主要包括酚醛、环氧、聚氨酯与有机硅等树脂及其复合材料。

#### 2) 聚芳基乙炔

其属新型耐热耐烧蚀材料。

#### 3) 橡胶类柔性耐热耐烧蚀复合材料

其主要包括硅橡胶、三元乙丙橡胶、丁腈橡胶等及其复合材料。

#### 4) 碳/碳耐热耐烧蚀复合材料

其属于高级耐热耐烧蚀材料。

#### 5) 陶瓷基耐热耐烧蚀复合材料

其主要包括陶瓷基复合材料和渗金属的“发汗”型耐热耐烧蚀材料,此类材料正处于研究阶段,属未来材料之列。

### 二、复合材料的耐热与耐烧蚀性

复合材料(如碳/碳复合材料、碳/酚醛复合材料)具有高比强度、高比模量、耐高温、抗烧

蚀、抗冲击等特点,在航天航空领域得到广泛应用,目前正逐步取代黑色金属、有色金属等传统材料,成为轻质化结构和防热结构的主要材料。航天飞行器在高温等恶劣环境下,如洲际导弹鼻锥再入大气层时,将经受 7000K ~ 8000K 的超高温、每平方米几十兆瓦热流密度、100g 过载、粒子云高速侵蚀、突防中遇到的核辐射和动能拦截等,通过材料自身烧蚀引起质量损失,吸收并带走大量的热量,阻止外部热量向结构内部传递,从而保护内部结构在一定温度范围内正常工作。

烧蚀现象首先由美国陆军导弹局红石兵工厂在 1955 年发现,当时在火箭燃气(2570℃)作用下用玻璃纤维增强的三聚氰胺树脂进行试验,尽管树脂表面被燃气冲刷分层,但是距表面 6.4mm 以下的部位材料完整无缺,测温热电偶也无变化,这一发现即是烧蚀技术的先导。虽然现在看来三聚氰胺树脂并不是一种很好的烧蚀材料,但这项研究工作意义重大,已经成为现代科学技术最重要的成就之一,为当今的超声速飞行、宇宙航行、化学火箭发动机等技术扫清了障碍。

根据复合材料的成型工艺过程和结构的使用环境不同,可将烧蚀现象分为以下几类:①空气动力学烧蚀,如航天飞机、洲际导弹、返回式人造卫星再入大气层时,热防护结构须经受高马赫数(25Ma ~ 30Ma)、短时程(20s ~ 100s)和高界面温度(4000℃ ~ 10000℃);②气体动力学烧蚀,如固体和液体火箭发动机喷管受到的高温气流冲刷,喉衬温度可达 3000℃ ~ 3500℃,时程为几秒至几十秒;③热动能系统烧蚀,如超声速涡轮发动机转子工作时温度高达 2500℃、2000h ~ 3000h 的长时间燃气介质的腐蚀和冲刷;④工艺烧蚀,如碳/碳复合材料循环高温、高压固化成型工艺过程中,温度高达 2000℃;⑤火焰与光的辐射烧蚀,如火箭发动机喷射的烈焰对复合材料外壳的辐射温度高达 2500℃ ~ 4000℃。导弹发射时,滑轨式武器发射系统的高能有烟发动机在发射瞬间产生 2000℃ ~ 3000℃、5 倍 ~ 7 倍声速两相燃烧气流,导致高温烧蚀、熔融残渣的高速热冲蚀及黏渣 - 烧蚀耦合破坏。可见,防热复合材料在超高温等特殊环境下的应用非常广泛。

### 三、复合材料的烧蚀机理

防热复合材料结构的烧蚀可分为表面烧蚀和体积烧蚀。表面烧蚀(又称为线烧蚀)指发生在结构表面的烧蚀,主要包括表面材料与环境气流的热化学反应、材料的熔化、蒸发(升华)、高速粒子撞击(侵蚀)及机械剥蚀引起的质量损失;体积烧蚀指结构内部材料在较低温度(相对于表面烧蚀而言)下因热化学反应(热解反应和热氧化反应)导致的质量损失。防热复合材料的烧蚀模型如图 1-1 所示。

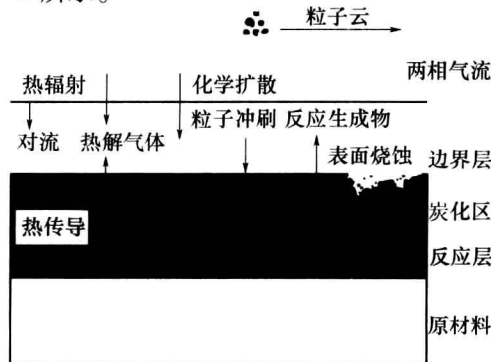


图 1-1 防热复合材料的烧蚀模型

复合材料在不同温度下发生的体积烧蚀,对于碳/酚醛、玻纤/环氧树脂等有机物复合材料主要是热解反应,而对于碳/碳复合材料主要是热氧化反应。尽管碳/碳复合材料在制备过程中经过多次加压浸渍、炭化和石墨化,但基体中仍不可避免地存在少量未完全炭化的有机物。因而材料的初始成分包括增强纤维(碳纤维、玻璃纤维等)、基体(树脂碳、沥青碳、化学气相沉积炭等)、孔隙(孔洞和裂纹)及少量液体(在储运和机械加工过程中因吸湿作用而驻留在孔洞中的水分、油分等,对于高密度碳/碳编织复合材料,可不考虑材料吸湿的影响)。当材料受热使温度升高时,液体最先开始蒸发、汽化,生成蒸汽。在热解反应发生之前,材料中的热传递方式主要是热传导,材料也只发生轻微的热膨胀。当温度达到 200℃ ~ 300℃ 时,热解反应发生,基体分解为气体和焦炭,同时液体中的组分也可能与基体发生化学反应而加快蒸汽的形成。在热解初期,由于材料中的孔隙率和渗透率都较低(尤其是对高密度复合材料,初始孔隙率和渗透率都很小),热解气体和蒸汽被封闭在材料内部的孔隙中,容易引起较大的内部压力,导致基体膨胀;同时有机基体在热解过程中,会因分子链断裂引起热化学收缩。随着热解反应的进行,热解气体生成率加快,孔隙中的气体压力迅速增加,当压力达到一定程度(基体材料的破坏强度)时,气体开始从材料中逸出,并对反应区起到热屏蔽作用。随着热解的加剧,材料中的孔隙率和渗透率增大,气体逸出速度将逐渐趋近并最终超过热解气体的生成速度,表现为材料的热膨胀和驻留在材料中气体的气压在达到峰值后迅速下降,出现强烈的收缩现象。然后,由于材料的弹性恢复,随着温度升高,收缩减慢。当温度达到 400℃ 后,材料中的炭与孔隙中的氧和二氧化碳开始发生氧化反应: $C + O_2 = CO_2$ ,  $2C + O_2 = 2CO$ 。在更高温度下还存在: $C + CO_2 = 2CO$ ,消耗部分炭,生成气体。当温度超过 1000℃ 后,基体的热解反应基本完成。对于玻璃纤维增强复合材料,焦炭和氧化硅会发生化学反应: $C + SiO_2 = SiO(g) + CO$ ,  $3C + SiO_2 = SiC + 2CO$ ,  $2C + SiO_2 = Si(l) + 2CO$ ,并导致热膨胀。如果热量和时间比较充足,材料中的活性部分将被完全反应,只留下惰性的焦炭。热解反应和热化学膨胀(收缩)都与升温速率密切相关。随着升温速率加快,热解反应和热化学膨胀都将在更高温度下发生。另外,热化学膨胀的峰值随升温速率的升高而增大,这是因为热解气体生成速率的加快,将导致材料内部具有更大的压力。

在结构的表面,高速气流中带来的氧会与材料发生氧化反应,消耗部分基体。同时随着温度升高,材料还可能熔化、蒸发(升华),导致表面材料的质量损失,带走大量的热量。氧化反应和蒸发(升华)所产生的气体进入边界气流中,降低了气流中的氧气浓度,并对材料表面的传热有屏蔽作用。另外,热流气体中高速粒子的冲刷还会引起表面材料的热力学腐蚀(侵蚀),不仅造成材料的质量损失,还会影响材料强度。由于纤维和基体的物理、力学性质的差异,表面的热化学烧蚀和热力学腐蚀会导致表面粗糙度增加,局部热流密度迅速增大,同时使紊流转换区向驻点推移。在高速气流及内部材料烧蚀产生气体压力的作用下,表面材料还会因失效发生机械剥蚀。

防热抗烧蚀材料是一种特殊的固体材料,在热气流作用下,材料发生分解、熔化、蒸发、侵蚀等物理和化学变化,通过材料表面质量的消耗带走大量的热,达到阻止热流传入材料内部结构的目的。一般来说,防热抗烧蚀材料应具有下述性能:①比热容大,可吸收大量的热;②热导率小,呈高温的部分仅局限于表面,热难以传到材料内部;③熔点高;④熔化时具有黏性,高温下形成炭层。

按照烧蚀机理,可将防热抗烧蚀材料分为熔化型、升华型和炭化型 3 种。

(1) 熔化型:主要利用材料在高温下熔化吸收热量,并进一步利用熔融的液态层来阻碍热流,其代表物为石英和玻璃类材料,这些材料的主要成分是二氧化硅,在高温下熔化生成黏度很高的液膜,在高速气流下不易被冲刷掉,并能进一步吸收热量而达到降低表面温度的目的。

(2) 升华型:主要利用在高温下升华汽化吸收热量,其代表物有聚四氟乙烯、石墨、碳/碳复合材料,其中石墨和碳/碳复合材料又是具有高辐射率的材料,因此在升华前还有强烈的辐射散热作用。

(3) 炭化型:主要利用高分子材料在高温下炭化吸收热量,并进一步利用其形成的炭化层辐射散热和阻塞热流。

## 四、防热抗烧蚀复合材料的研究与发展

### 1. 酚醛基防热抗烧蚀复合材料

自1910年Bakelite公司首次实现工业化生产以来,酚醛树脂以其原料易得、价格低廉、耐热性能优异等特点,在航空航天领域得到广泛应用。为了克服酚醛树脂脆性大、固化收缩率高、吸水率大等缺点,以进一步提高酚醛树脂的性能,满足高新技术发展的需要,人们对酚醛树脂进行了大量改性研究,开发出一系列高性能酚醛树脂,如钼改性酚醛树脂、硼改性酚醛树脂、芳烷基醚改性树脂、含酰亚胺型的酚醛树脂、酚三嗪树脂和开环聚合型酚醛树脂等。

在碳/酚醛材料中添加纳米炭粉,可提高酚醛树脂的热解峰值温度,降低酚醛树脂的热解收缩率,提高碳/酚醛材料的热稳定性、耐沸水性和炭化后的层间剪切强度,降低碳/酚醛材料的线烧蚀率,且极大地改善了烧蚀分层问题。西安航天复合材料研究所在改进碳/酚醛材料的性能方面所做的尝试获得了上述结论,这些结论虽然是初步的,但却是开拓性的。碳/酚醛复合材料是目前用于固体火箭发动机喷管扩张段等部位的主要材料,即使在未来碳/碳材料技术日益发展,应用日益广泛,但酚醛复合材料仍将占据一席之地,特别是第一级发动机的喷管扩张段及战术火箭发动机的抗烧蚀部件等还得应用此类材料。

随着航天技术的发展,洲际导弹再入速度的提高和反导弹拦截能力的改进,都要求有综合性能更好的防热抗烧蚀材料出现。合成成碳率高、抗烧蚀性能优异的酚醛树脂,将成为今后主要的研究工作。

### 2. 硅基防热抗烧蚀复合材料

聚硅氧烷作为抗烧蚀材料,施工方便,性能优异。国内山东大学研究了具有优良抗烧蚀性能的胶黏剂,使抗烧蚀材料与胶黏剂融为一体。由于有机硅树脂的耐温不超过1000℃,限制了其在航天领域的应用。

### 3. 聚芳炔基防热抗烧蚀复合材料

聚芳炔树脂是指在分子结构中含有苯环和炔基的一类树脂基体。由于聚芳炔分子结构式中只含有碳、氢两种元素,故其理论含碳量极高;同时由于聚芳炔树脂固化后主要形成由苯环组成的空间网状结构,决定了聚芳炔树脂具有很高的耐热性能。通过对聚芳炔树脂的热重分析,发现其在600℃~700℃有明显的分解现象,在800℃时成碳率可达80%~90%,在低压条件下,800℃~900℃的热解成碳率为80%~95%。

目前,对聚芳炔树脂的研究主要集中在抗烧蚀性能方面。研究了碳布增强聚芳基乙炔树脂的成型工艺、成碳率及对复合材料的性能表征,并与碳布增强酚醛树脂进行了比较,结果发现碳布增强聚芳基乙炔树脂的成碳率高于碳布增强酚醛树脂,抗烧蚀性能也更为优异,但复合

材料的力学性能降低。普遍认为原因主要有两个：一是树脂本体脆性较大，黏接性能差；二是聚芳基乙炔树脂与碳布的浸润性较差。为了改善聚芳基乙炔树脂的脆性，闫联生探索了用酚醛树脂对聚芳基乙炔树脂进行改性。结果表明，在不降低成碳率的情况下，明显改善了聚芳基乙炔树脂与碳布的黏接性能，改性后的碳/聚芳基乙炔复合材料的剪切强度由 5.5MPa 提高到 11MPa。针对聚芳基乙炔树脂的上述缺点，国内外许多研究人员对其进行了改性。制备了含硅氢基团的聚芳炔基树脂（称为 MSP），研究表明固化树脂的热分解温度高达 860℃，该类树脂在 1000℃ 以上开始陶瓷化，陶瓷化率很高，而且它的抗弯强度和模量在 200℃、400℃ 基本不变，甚至略有提高。制备了黄色黏液苯乙炔封端的含硅氢树脂（称为 BJL 树脂），固化树脂的分解温度接近 495℃，比酚醛树脂高出 120℃ 左右。为了改善聚芳基乙炔树脂与碳布的界面黏接性能，通过在聚芳基乙炔树脂中加入 Y-1 树脂（一类带有烯丙基键的树脂）改性剂，明显改善了与碳纤维的界面性能，复合材料的界面剪切强度提高了 40%~50%，层间剪切强度提高近 1 倍，抗烧蚀性能与未改性树脂基本相当。

目前人们已合成出许多新型的乙炔基封端树脂，其中有乙炔基封端的聚苯基喹啉、聚芳砜、聚醚、聚苯并噁唑、聚苯并咪唑、聚苯并咪唑喹啉等树脂，并对其结构和性能进行了研究。

#### 4. 烧蚀橡胶基复合材料

国内外对航天器发动机用柔性绝热烧蚀材料有很多研究，得到广泛使用的是丁腈橡胶（NBR）、三元乙丙橡胶（EPDM）等，硅橡胶作为火箭和喷气式发动机优良的绝热材料，也得到了广泛的研究。

20 世纪 80 年代以前，国外固体火箭发动机所用柔性烧蚀材料基本是石棉/丁腈橡胶材料，如海神 I 级、北极星 I 级、大力神 II 等。目前关于丁腈橡胶基烧蚀材料的研究主要集中在提高材料的耐烧蚀性和解决使用中的故障等方面。使用酚醛纤维填充丁腈橡胶，制得的绝热材料的线烧蚀率为 0.04mm/s，拉伸强度为 8.12MPa，拉断伸长率为 794%，密度为 1.114g/cm<sup>3</sup>，综合性能良好。研究了采用卤锑阻燃剂/芳纶纤维提高丁腈橡胶绝热层的耐烧蚀性，线烧蚀率为 0.051mm/s，质量烧蚀率为 0.069g/s。有研究者对丁腈橡胶绝热材料使用中存在的力学性能如强度和延伸率不稳定，与其他绝热材料黏接界面存在的虚粘、脱黏等现象产生的原因进行了分析，并研究了针对丁腈橡胶使用中的故障的改进技术。

三元乙丙橡胶是当前应用最广泛的柔性烧蚀基体，如美国的三叉戟系列导弹、MX 导弹，日本的 M-5 火箭及俄罗斯、意大利的一些导弹型号等。EPDM 本身极性低，自黏和互黏性能差，烧蚀和成炭性能有限，一般需要加入芳纶纤维和功能填料来提高其耐烧蚀性能，加入增黏树脂或与其他橡胶并用来提高其黏接性能。如西北橡胶研究院研制的 D302 绝热层配方主体胶是采用三元乙丙橡胶并用氯丙橡胶的技术，黏接剥离强度可达 4.5MPa，线烧蚀率小于 0.1mm/s。

采用芳纶纤维、卤锑阻燃体系、不饱和羧酸金属盐和某烷基酚醛树脂研制了新三元乙丙橡胶绝热层，同时采用纳米陶瓷粉体提高了炭层的致密性，线烧蚀率降为 0.086mm/s~0.12mm/s，最终研制的 J210-8 绝热层已成功应用于固体火箭发动机的燃烧室防热中。

国外对硅橡胶烧蚀材料用作固体推进剂限燃包覆层已开展过广泛的研究，我国自 20 世纪 80 年代也对硅橡胶包覆层进行了系统研究，但与国外相比还存在一定差距。对硅橡胶的线烧蚀率、扫描电镜及热分析的研究结果表明：聚有机硅氧烷生胶的种类和残碳率是影响硅橡胶烧蚀性能的主要因素；芳纶纤维和羟基硅油的用量对硅橡胶的烧蚀性能影响较大。烧蚀后的硅

橡胶表面为蜂窝状结构,侧面有熔融  $\text{SiO}_2$  流挂现象。采用溶胶/凝胶法原位生成  $\text{SiO}_2$  改性硅基耐烧蚀材料。试验结果表明,含 13.7% 原位生成  $\text{SiO}_2$  硅基耐烧蚀材料拉伸强度为 5.82MPa,线烧蚀率为 0.071mm/s。

最近有报道使用液体橡胶作为耐烧蚀材料获得了较理想的结果。研制的端羟基液体丁腈橡胶绝热层的地面点火试验和飞行试验获得成功,拉伸强度为 6.25MPa,拉断伸长率为 590%,剪切强度为 3.61MPa,导热系数和导温系数分别达到  $3.4174 \times 10^3 \text{J}/(\text{kg} \cdot \text{K})$  和  $0.421 \text{W}/(\text{m} \cdot \text{K})$ ,表明这种新的液体绝热层能够满足固体火箭发动机的使用要求。

### 5. 碳基防热抗烧蚀复合材料

碳/碳复合材料具有优异的综合性能,是迄今为止用于固体火箭发动机喷管的最理想的烧蚀结构材料,但其过长的工艺周期、过高的制造成本在一定程度上限制了它的应用。碳/碳复合材料的改进方向主要围绕着提高性能和降低成本而展开。在提高性能方面,近年来提出的一项重要途径是应用难熔炭化物涂层来提高碳/碳复合材料的抗氧化能力、降低烧蚀率、承受更高的燃气温度或更长的工作时间。所用的难熔炭化物有碳化硅( $\text{SiC}$ )、碳化铪( $\text{HfC}$ )、碳化钽( $\text{TaC}$ )、碳化铌( $\text{NbC}$ )、碳化锆( $\text{ZrC}$ )等,美、俄、法等国均已开展这方面的研究并已取得阶段性成果,涂覆工艺多用化学气相沉积(CVD 或 CVI)和化学气相反应(CVR)。

### 6. 发展方向

随着航天技术的迅猛发展,防热抗烧蚀复合材料的应用越来越广泛。展望防热抗烧蚀复合材料发展趋势应为以下几点:

(1) 对防热抗烧蚀复合材料及其结构在超高温、超高速气流、超高速粒子流及高过载等复杂环境下热烧蚀机理的研究,弄清防热抗烧蚀材料性能的宏观、微观演化规律,控制材料的失效与破坏,研制材料优化设计软件,进行材料的虚拟设计与选材,促进防热抗烧蚀复合材料的自主创新与武器装备的发展。

(2) 绝热及结构一体化设计,使复合材料具有双重功能。

(3) 使用纳米技术对树脂基体进行改良,使复合材料更具有抗烧蚀性能。

(4) 发展性能测试技术,建立烧蚀试验和地面模拟设备,使材料的烧蚀特性能够精确测量。

(5) 开发材料成型技术,并以工程设计来提高复合材料的抗烧蚀性能。

## 第三节 烧蚀行为模拟与性能测试

烧蚀是个复杂过程,采用试验的方法是很困难的,目前大多采用地面设备来对烧蚀行为进行模拟,并对烧蚀后的试样进行性能测试,辅以数学方法对材料的烧蚀性能作出评价。

### 一、烧蚀行为模拟方法

#### 1. 小型固体火箭发动机静试法

将小型固体火箭发动机放于台架上点火静试,待测材料样品置于喷嘴后方一定距离处,进行实际烧蚀。数种烧蚀材料制成扇形或正方形试样后,可组合成一个大圆形或大正方形,中心点为喷嘴轴线通过点。如此数种烧蚀材料样品可一次测试,美国海军水面武器中心所做的烧蚀材料评估即为此类。



此类测试的优点为喷焰内含高速氧化铝粒子,燃烧状况与真实接近;缺点为个体火箭发动机点火后无法控制其停止,测试材料需承受发动机全程燃烧,其工人安全作业、装备、人员等成本较大。

#### 2. 小型液体发动机燃烧试验法

实验室级的小型液体发动机,可控制燃烧时间、热通量等变量,可进行大量材料的测评工作。若能配合热传模拟,可获得诸多抗烧蚀材料的基本性能。

此类测评的优点为测试变量和可控制量较多,多次使用成本较低;缺点为液体发动机维护较困难,不易模拟喷焰中的高速粒子撞击。

#### 3. ASTM E285 测试法

该试验方法是用氧-乙炔火焰垂直于试样灼烧,直到烧穿试样为止,用平均烧蚀速度(线烧蚀率)、背面温度及达到一定背面温度所需时间等指标来评价。

使用液体发动机和固体火箭发动机测试,需建立复杂设备,还需兼顾成本与安全,而使用 ASTM E285 及氧炔焰进行测试,其设备简单,虽与实际状况相差较大,但可作为基本测试。

#### 4. 风洞测试法

以风洞吹风进行测评成本最大,需空气动力、热传、风洞试验等专业人员配合进行,还需要风洞设备、测试夹具的建立,因此风洞测试一般用于完成材料设计的组件烧蚀模拟测评。至于电浆风洞更需要惊人的电源,目前只有少数几个国家如中国、美国新墨西哥州国家实验室及美国宇航局(NASA)有能力操作此项测试装备。

还有其他试验方法正在研究和标准化,如测定电弧加热器总热焓法和耐烧蚀试验中装设热电偶法。美国海军实验室(NOL)采用的“ $\alpha$ -试棒试验”可连续记录烧蚀速率和内部温度,也能计算出作为温度函数的有效热扩散系数。我国参照 ASTM E285 也研究制定了国军标。

## 二、性能测试

烧蚀过程中,抗烧蚀材料在热环境中通过损失部分质量并形成致密炭化层,以达到热防护目的,因此材料受热分解后的残余质量是考察其烧蚀性能的首要条件。热分析中的热重法(TGA)可用来测量分解、氧化、还原、蒸发和其他质量变化。材料完全分解后的残余质量分数一般称为成碳率,失去的质量分数称为(极限)失重率。

测定材料在高温环境下的热物理性能和力学性能的关键技术是实现材料的高温状态。目前的方法大体可分为3类,即辐射加热法、通电加热法和高频感应加热法。辐射加热法对试件的导电性无要求,试件受热均匀,对控制系统要求较低,但加热速度慢,时间长,能耗大,环境污染大;通电加热法只适合于导电材料的加热,最高温度可达3000℃以上,加热速度快,可实现瞬时升温,能耗小,环境污染也小,但对控制系统要求很高,试件的温度分布也不均匀;高频感应加热法的优点是试件的均温区较宽,适合于某些热处理及扭转模拟试验,但试件存在集肤效应(感应涡流值从试件表面到芯部呈指数状降低),影响模拟精度。

材料烧蚀过程中温度测量也是研究材料烧蚀行为的一个关键问题,长期以来国内外都采用辐射温度计和单色温度计来测量抗烧蚀材料的温度,由于上述两种温度计测定的只是辐射温度或亮度,与烧蚀真实温度相差会高达几百度,环境中的气体、粉末、飞渣等因素对其测量均有一定的影响,因而在很大程度上影响了对抗烧蚀性能的研究。1981年 Coater 发表了多波长辐射测温理论,引起世界广泛关注,哈尔滨工业大学联合 Rome 大学研制了棱镜分光多波段高