

两种外防热材料烧蚀性能研究

郭婷 王德 高金凤 常剑维 陈元娟

(内蒙合成化工研究所航天化学能源全国重点实验室, 呼和浩特市 010010)

文 摘 基于固体发动机热防护系统及对外防热材料的设计需求,以发动机在用自制环氧基、硅橡胶基外防热材料为研究对象,测试分析外防热材料及其高温烧蚀后的表观形貌,比热容、热导率、热扩散系数、平均线胀系数等热物理性能,获得两种外防热材料的热稳定性及烧蚀性能。结果表明,烧蚀后的环氧基外防热材料基体结构较为疏松,硅橡胶基外防热材料形成的碳层更为细密连续。环氧基及硅橡胶基外防热材料在250℃内的热导率随温度的升高变化较小,均处于较低水平。烧蚀后外防热材料的热导率,随着温度升高逐渐增大,平均线胀系数逐渐降低。对比两种外防热材料,硅橡胶基外防热材料中耐高温纤维及阻燃剂的引入使其烧蚀过程需要更高的热分解活化能,提高了材料的耐烧蚀性和抗冲刷性,可以满足更高热流环境需求。外防热材料烧蚀前后的热物性参数及烧蚀机理研究可用以指导外防热材料的研制。

关键词 热防护材料,烧蚀性能,热物理性能,热分解性能

中图分类号:TB34

DOI:10.12044/j.issn.1007-2330.2025.04.010

Study on Ablative Properties of Two External Thermal Protection Materials

GUO Ting WANG De GAO Jinfeng CHANG Jianwei CHEN Yuanjuan

(National Key Laboratory of Aerospace Chemical Power, Inner Mongolia Synthetic Chemical Engineering Institute, Huhhot 010010)

Abstract Based on the design requirements of solid engine thermal protection system and external heat protection materials, the thermal stability and ablation properties of the two external heat protection materials were tested and analyzed by taking the self-made epoxy-based and silicone rubber-based external heat protection materials in use as the research object, and the specific heat capacity, thermal conductivity, thermal diffusion coefficient, average linear expansion coefficient and other thermophysical properties, so as to obtain the thermal stability and ablation properties of the two external heat protection materials. The results showed that the matrix structure of the epoxy-based external heat protection material after ablation was relatively loose, and the carbon layer formed by the silicone rubber base external heat protection material was more dense. The thermal conductivity of epoxy-based and silicone rubber-based external thermal protection materials within 250℃ changed little with the increase of temperature, and they were at a low level. The thermal conductivity of the external heat-resistant material after ablation gradually increases with the increase of temperature, and the average linear expansion coefficient gradually decreases. Compared with the two external heat protection materials, the introduction of high-temperature resistant fibers and flame retardants in silicone rubber-based external heat protection materials requires higher thermal decomposition activation energy, improves the ablation resistance and erosion resistance of external heat protection materials, and can meet the higher heat flow environment. The study of thermal and physical parameters and ablation mechanism before and after ablation of external heat-resistant materials can guide the development of external heat-proof materials.

Key words Thermal protection material, Ablation property, Thermophysical properties, Thermal decomposition performance

0 引言

航天器在发射和再入过程中经常处于高温、高压、高焓的恶劣工况下。为了保护航天器,保证关键

器件处于合理的工作温度,需要在航天器外部加上热防护材料。在高温环境中,通过热防护材料的热解、烧蚀、气体流动、热阻塞等多种物理化学效应,吸

收稿日期:2023-12-11

基金项目:内蒙古自治区自然科学基金(2020BS02017)

第一作者简介:郭婷,1987年出生,博士研究生,高级工程师,主要从事发动机外防热材料研究工作。E-mail:95590279@qq.com

收或带走大量的热量,从而降低热防护材料的内部温度,完成热防护的功能。固体发动机外隔热材料技术一直是固体发动机热防护的关键技术之一,并日益受到各国军方的高度重视^[1]。

评价外隔热材料烧蚀性能一般有几个标准:首先是比热容,比热容大可吸走较多热量;第二是热导率,热导率越低,飞行器受外界高温环境的影响就越小,使热流仅限于表面部分而避免进入内部;第三是密度,特别是在航空航天领域,对飞行器总质量有严格的要求与考量,故热防护材料应选择密度较小的材料,这样结构部件的总质量就小一些,但总质量变小也带来热扩散系数的增加,反而不利于隔热。外隔热涂层材料烧蚀前后的热物性参数,如热扩散系数、比热容、热导率等直接影响外隔热材料的烧蚀性能,乃至外隔热材料和发动机外隔热设计水平。

目前国内外针对环氧基外隔热材料(HY)、硅胶基外隔热材料(SJ)已有一定的研究,梁军等^[2-3]针对树脂基外隔热材料开展了高温烧蚀-相变特性等一系列研究。张长贵等^[4]通过线烧蚀率、扫描电镜及热分析探讨了硅橡胶外隔热材料烧蚀性能的影响因素。胡小武等^[5]在硅橡胶基的选择、硫化体系、补强体系、偶联剂应用等方面用作外隔热材料展开研究。严旭等^[6]采用高温压缩试验研究了硅橡胶基外隔热涂层的高温力学性能,探讨了高温压缩强度变化规律和机理。STOCKES等^[7]分析了不同热分解速率对酚醛树脂复合材料的热分解影响。MILOS^[8]研究表明硅橡胶基外隔热材料伸长率较高,具有优良的柔韧性,环氧基外隔热材料拉伸强度更优,但韧性及耐烧蚀性能较差,易出现裂纹、开裂及脱落等问题^[9-11]。

为了更好的指导发动机热防护系统设计,本文对环氧基外隔热材料(HY)、硅胶基外隔热材料(SJ)及其烧蚀后的高温热物性参数、热分解特性进行试验和分析。

1 实验

1.1 原材料

试验样品为自制环氧基、硅胶基隔热涂层材料。分别将环氧基、硅胶基外隔热涂层材料均匀刮涂在聚四氟乙烯板上,厚度控制在10~15 mm。试件刮涂完成后在温度(55±5) °C条件下固化4 h。

1.2 烧蚀试样制备

采用高温管式炉(GXL-15)制备外隔热材料烧蚀试样。烧蚀条件:烧蚀温度1 200 °C,升温速率:5~8 °C/min,氮气流量:50 mL/min,烧蚀时间:2 h。烧蚀后根据测试项目对试样进行切割整形以满足性能测试尺寸要求。

1.3 性能测试

热物性性能测试:采用德国NETZSCH STA 449F3多功能热分析仪,按照GB/T 13464—2008测试热稳定性(Ar气氛,升温速率分别为10、20、30、50 °C/min),按

照GB/T 29649—2013测试比热容;采用德国NETZSCH DIL402SE热膨胀仪,按照GB/T 4339—2008测试线胀系数;采用德国NETZSCH LFA427激光导热仪,热扩散系数按GB/T 22588—2008测试;采用日本日立ThermoFisher S-4800扫描电镜对材料断面进行形貌分析。

2 结果与讨论

2.1 外隔热烧蚀前后材料表观形貌

外隔热材料HY和SJ烧蚀前后的表观形貌如图1和图2所示。

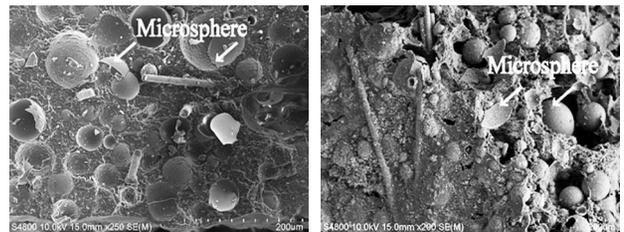


图1 HY烧蚀前后电镜图片

Fig. 1 The SEM images of HY materials before and after ablation

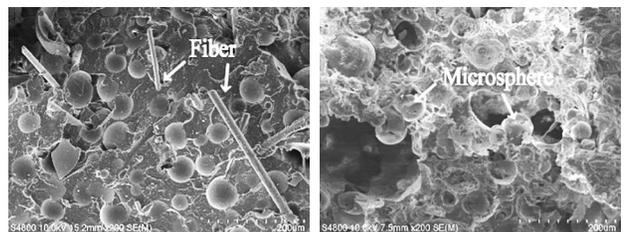


图2 SJ烧蚀前后电镜图片

Fig. 2 The SEM images of SJ materials before and after ablation

可以看到,两种外隔热材料烧蚀前表观形貌均较为致密,存在明显的空心微球及短切纤维。图1中HY外隔热高温烧蚀后,玻璃微珠及纤维形状保持完好,烧蚀后基体发生热解产生大量孔隙结构,导致基体与纤维、微球结合力减弱,表面呈现部分细小孔洞,基体结构疏松,脆性较大,部分位置表面会有裂纹。

图2中SJ隔热层表面较为平整,结构致密、纤维及玻璃微珠分布均匀,无机填料通过橡胶基体粘结在一起,结合紧密。经过高温烧蚀后的硅橡胶集体发生剧烈分解,产生的小分子气体逸出,形成多孔结构及较多的烧蚀坑。所用的硅橡胶为中苯基硅橡胶,在烧蚀后可形成细密而坚固的碳层,对材料起到了一定保护作用。材料中的玻璃小球发生熔融,并与其他增强填料、烧蚀残余物共融后产生新相,形成“陶瓷化”效应提高了基体的耐烧蚀性,结构相对HY更为连续。

2.2 外隔热材料热物性参数

2.2.1 外隔热材料烧蚀前热物性参数

对外隔热材料烧蚀前的热物性参数进行分析,测试外隔热材料在(25~300) °C范围内的热扩散系数和热导率,通过公式获得外隔热材料的比热容,结果

如图3、图4所示。热导率的计算公式如下：

$$\lambda(T) = \alpha(T) \cdot c_p(T) \cdot \rho(T) \quad (1)$$

式中， λ 为热导率， α 为热扩散系数， c_p 为比热容， ρ 为密度。

由图3、图4可以看出，外隔热涂层材料HY与SJ，随着温度的升高，热导率变化较小，比热容呈逐渐增大、热扩散系数呈逐渐减小的趋势。其中，HY的热导率为146~151 mW/(m·K)，SJ的热导率为150~160 mW/(m·K)，热导率处于较低水平，具有良好的隔热效果，能更有效阻隔外部高温向内部传递。

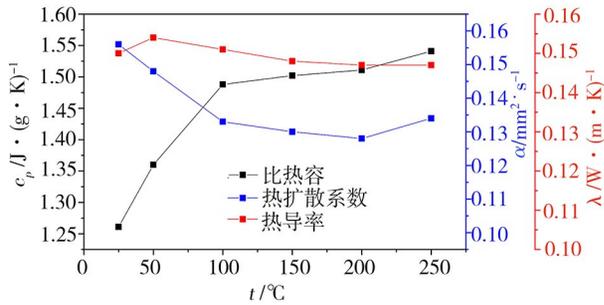


图3 HY外隔热涂层材料热物性参数

Fig. 3 Thermal properties of HY external heat resistant coating materials

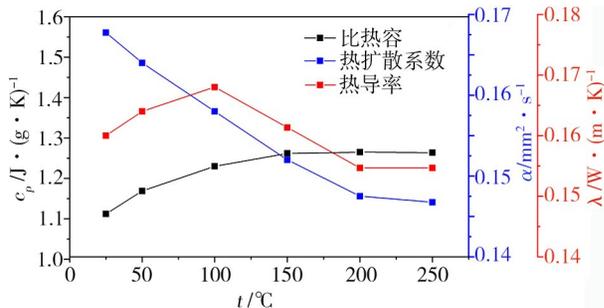


图4 SJ外隔热涂层材料热物性参数

Fig. 4 Thermal properties of SJ external heat resistant coating materials

2.2.2 外隔热材料烧蚀后热物性参数

对外隔热材料烧蚀后的热扩散系数和比热容进行测试，根据公式(1)计算获得热导率。结果见图5、图6。

由图5、图6可知，外隔热材料HY烧蚀后的热导率为348~791 mW/(m·K)，SJ的热导率为217~747 mW/(m·K)，均随着温度的升高呈逐渐增大的趋势，在高温条件下材料结构的有序化减少了声子散射，导致热导率增大。由于SJ外隔热材料在烧蚀过程中会产生陶瓷化反应，烧蚀后材料内部孔洞少于HY外隔热材料，热导率相对较低。SJ烧蚀陶瓷化后在高温下可吸收更多的热量，热冲击对基体的影响更少，比热容更高，可用于隔热烧蚀要求更高的热流环境。

由图7可知，两种外隔热材料烧蚀后的平均线胀系数随着温度逐渐增大逐渐降低。其中，HY的平均线胀系数降低速率更快，说明HY烧蚀后内部热应力大于材料自身强度，可能导致材料内部产生大量微裂纹、基体结构更为疏松。

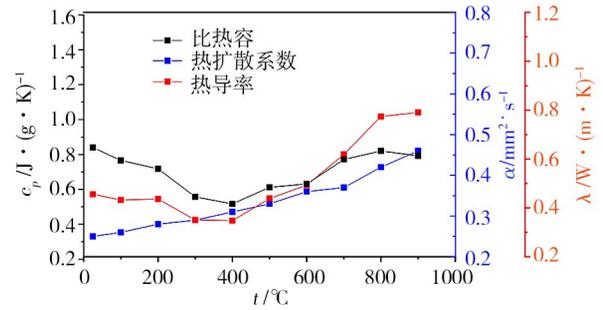


图5 HY烧蚀后的高温热物性参数

Fig. 5 High-temperature thermal properties of HY after ablation

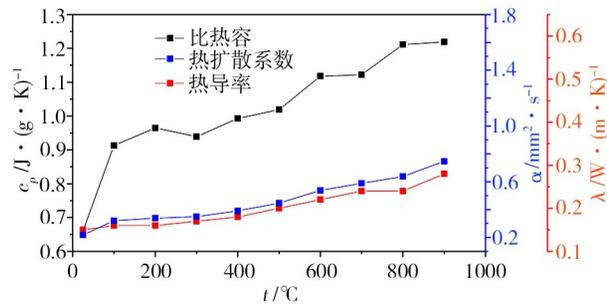


图6 SJ烧蚀后的高温热物性参数

Fig. 6 High-temperature thermal properties of SJ after ablation

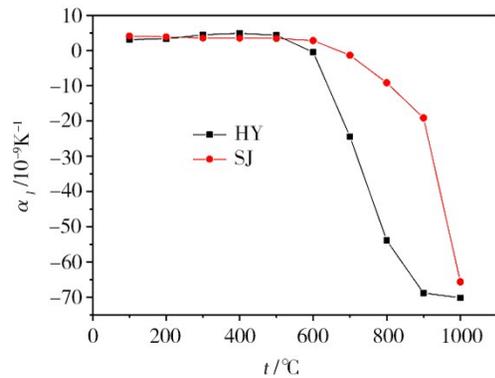


图7 HY、SJ外隔热材料烧蚀后平均线胀系数

Fig. 7 Average linear expansion coefficient of HY and SJ external thermal insulation materials after ablation

2.3 外隔热材料热分解及动力学特性

HY外隔热材料的TG曲线如图8所示。环氧基外隔热材料HY在温升的初始阶段，涂层质量损失较慢，5%热失重温度为281.28℃，对应的热效应吸热量为

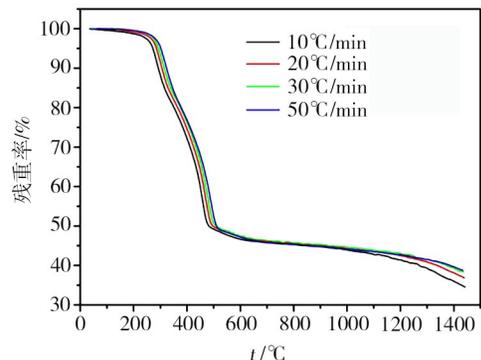


图8 HY外隔热材料TG曲线

Fig. 8 The TG curves of HY thermal protection material

40.5 J/g。当温度在300~500 °C时,质量损失速率加快,热失重最为严重,此时吸收量为88.4 J/g,这是因为有机基体主链发生较为严重的降解断裂。500 °C以上热失重趋于平缓,1 000 °C后存在7%的质量损失,1 400 °C残重率为38.1%,烧蚀后的残余物主要为空心微球、玻璃纤维及其他阻燃材料。

SJ外防热材料的热分解曲线如图9所示,主要分为三个阶段:第一个阶段约从250 °C开始,硅橡胶材料的残余率呈现较缓慢的衰减,硅橡胶侧链的有机基团被氧化分解为小分子,5%热失重温度为417 °C;第二阶段从500 °C开始,发生剧烈的热解反应,硅橡胶主链解扣式降解以及侧链—Si—C—裂解,同时生成甲烷小分子,最后生成SiO₂;第三个阶段在650 °C后进入平台期,分解完全。

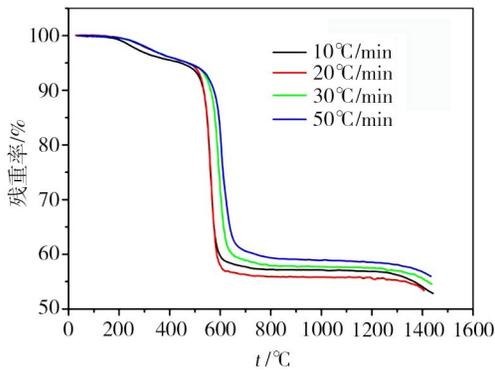


图9 SJ外防热材料TG曲线

Fig. 9 The TG curves of SJ thermal protection material

对于硅橡胶基外防热材料,硅橡胶中苯基基团的引入,可在一定程度上防止基团氧化分解而引起主链的交联或降解,从而提高了该硅橡胶的热稳定性。苯基硅橡胶属于半无机半有机结构,兼具无机聚合物的耐热性和有机聚合物的柔韧性^[12]。相比环氧基外防热材料,硅橡胶基外防热材料中阻燃剂的增加,使得外防热材料烧蚀后形成陶瓷产物,提高了外防热材料的耐烧蚀性、抗冲刷性,最终残重率为53.7%。

不同升温速率对外防热材料的热分解存在一定影响^[7],如表1所示。随着升温速率逐渐增大,热分解曲线向高温移动,最终残碳率逐渐增多。可能由于外防热材料在升温过程中吸热需要一定时间,升温速率较快时,材料升温存在一定延迟,热分解曲线向高温移动程度较大。

在描述反应动力学问题时,可以采用微分和积分两种不同的形式:

$$d\alpha/dt=kf(\alpha) \quad (1)$$

$$g(\alpha)=kt \quad (2)$$

式中, t 为时间, α 为 t 时刻试样反应程度, k 为反应的速率常数, $d\alpha/dt$ 为分解速率。 $f(\alpha)$ 和 $g(\alpha)$ 分别为微分形式和积分形式的动力学机理函数,两者之间的关系为

表1 外防热材料的热分解特性

Tab. 1 The thermal decomposition characteristics of the materials

编号	升温速率 /°C·min ⁻¹	热分解开始 温度/°C	最大失重速 率温度/°C	残重率 /%
HY	10	417.3	456.5	36.0
	20	429.3	480.8	38.1
	30	436.4	489.8	39.4
	50	442.5	502.3	39.7
SJ	10	535.3	561.0	54.1
	20	563.5	567.2	53.7
	30	571.5	593.8	55.7
	50	573.2	605.2	56.9

$$f(\alpha)=\frac{1}{g(\alpha)} \cdot \frac{dg(\alpha)}{d(\alpha)} \quad (3)$$

式中,速率常数 k 与反应温度 T 之间的关系用Arrhenius公式表示:

$$k=A \exp \frac{-E_a}{RT} \quad (4)$$

式中, A 为指前因子, E_a 为表观活化能, R 为普适气体常数。

对于非等温情况有:

$$T=T_0+\beta t \quad (5)$$

式中, T_0 为反应体系初始温度, β 为升温速率。

假设式(1)~式(4)也适用于非等温情况,则联立式(1)、式(2)、式(4)和式(5)得:

$$\frac{d\alpha}{dt}=\frac{d\alpha}{\beta dT}=A \exp \frac{-E_a}{RT} f(\alpha)$$

$$g(\alpha)=\frac{A}{\beta} \int_0^T \exp \left(\frac{-E_a}{RT} \right) dT = \frac{AE_a}{RT} p(x) \quad (6)$$

式中, $x=E_a/(RT)$, $p(x)$ 为 x 的函数。

Kissinger对式(6)再次微分整理后,发现活化能 E_a 与热分解曲线峰温 T_p 之间存在以下关系:

$$\ln \beta / T_p^2 = \ln AR / E_a - E_a / RT_p \quad (7)$$

根据式(7),通过TG曲线获得试样不同升温速率下的DTG曲线峰温(T_p),可对 $\ln \beta / T_p^2$ 与 $1/T_p$ 的关系进行最小二乘法线性回归,利用拟合直线斜率和截距由式(7)求出对应的活化能 E_a 、指前因子 A ,并给出线性相关系数 r ,结果如图10、图11所示。

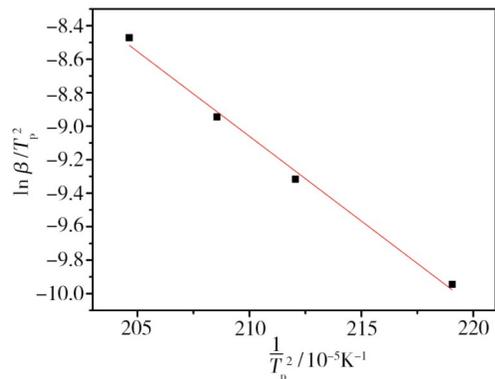


图10 HY外防热涂层材料热分解反应 $\ln \beta / T_p^2$ 与 $1/T_p$ 的关系

Fig. 10 The relationship between the thermal decomposition reacion $\ln \beta / T_p^2$ and $1/T_p$ of HY external heat-resistant coating materials

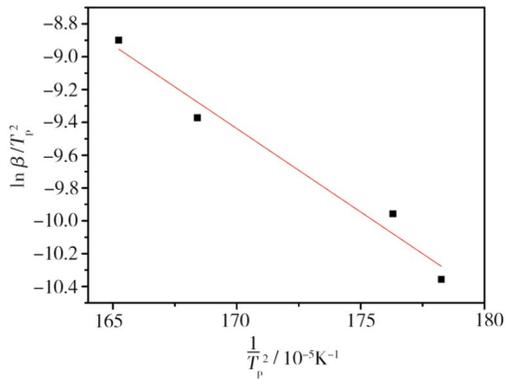


图 11 SJ 外隔热涂层材料热分解反应 $\ln\beta/T_p^2$ 与 $1/T_p$ 的关系
Fig. 11 The relationship between the thermal decomposition reaction $\ln\beta/T_p^2$ and $1/T_p$ of SJ external heat-resistant coating materials

如表 2 所示, HY 的热分解活化能 E_a 为 81.02 kJ/mol, SJ 的热分解活化能 E_a 为 84.46 kJ/mol。分子碰撞理论认为: 只有具有一定能量的活化分子间碰撞才是有效碰撞, 活化能为普通分子向活化分子转变所需要的能量。因此, 在热分解反应过程中, SJ 达到活化状态需要的能量略大于 HY, 达到初始热分解温度和热分解需要的能量更高, 而 SJ 中耐高温纤维、阻燃剂等填料的增加提高了 SJ 的耐烧蚀性能, 最终残重率更高。

表 2 外隔热材料热分解动力学参数

Tab. 2 The decomposition kinetic equations of the materials

材料种类	$E_a/kJ \cdot mol^{-1}$	A/s^{-1}	R
HY	81.02	68208.6	0.99
SJ	84.46	105541.7	0.96

3 结论

(1) 环氧基外隔热材料烧蚀后形成细小孔洞, 结构疏松脆性较大。250 °C 内的热导率为 146~151 mW/(m·K), 烧蚀后的高温热导率为 348~791 mW/(m·K), 随着温度升高, 热导率和热扩散系数逐渐增大。外隔热涂层材料 5% 的热失重温度为 281.28 °C, 300~500 °C 质量损失率加快, 之后趋于平缓, 最终残重率为 38.1%。

(2) 硅橡胶基外隔热材料在烧蚀过程中形成较为密集的微孔, 形成的陶瓷层与基体形成牢固的整体结构。250 °C 内的热导率为 150~160 mW/(m·K), 烧蚀后的高温热导率为 217~747 mW/(m·K), 随着温度升高, 热导率、热扩散系数和比热容逐渐增大。外隔热涂层材料 5% 的热失重温度为 417 °C, 500 °C 后发生剧烈热分解反应, 最终残重率为 53.7%。

(3) 对比两种外隔热材料, 硅橡胶基外隔热材料及烧蚀后的热导率相对更低, 耐烧蚀性能更好, 可满足更高热流环境需求。材料的热物理性能参数可有效指导外隔热材料的设计及性能预示, 可为外隔热材料的配方优化提供数据支撑。

参考文献

[1] 易法军, 梁军, 孟松鹤, 等. 隔热复合材料的烧蚀机理与宇航材料工艺 <http://www.yhclgy.com> 2025 年 第 4 期

模型研究[J]. 固体火箭技术, 2000, 23(03): 49-57.

YI Fajun, LIANG Jun, MENG Songhe, et al. Study on ablation mechanism and models of heatshield composites[J]. Journal of Solid Rocket Technology, 2000, 23(03): 49-57.

[2] 梁军, 周振功, 杜善义. 树脂基材料的高温烧蚀变形[J]. 复合材料学报, 2002, 19(03): 83-87.

LIANG Jun, ZHOU Zhengong, DU Shanyi. Behavior of the ablative deformation of resin matrix materials at high temperature[J]. Acta Materiae Compositae Sinica, 2002, 19(03): 83-87.

[3] 梁军, 易法军. 隔热材料高温烧蚀一相变特性的微观研究[J]. 复合材料学报, 2002, 19(02): 108-112.

LIANG Jun, YI Fajun. On ablation and phase-transformation properties of thermal protective materials at high temperature by micromechanics [J]. Acta Materiae Compositae Sinica, 2002, 19(02): 108-112.

[4] 张长贵, 鲁国林, 张劲松, 等. 硅橡胶热防护材料的烧蚀性能[J]. 有机硅材料, 2005, 19(01): 1-4.

ZHANG Changgui LU Guolin, ZHANG Jingsong, et al. Erosion characterization of the silicone rubber used for insulator[J]. Silicone Material, 2005, 19(01): 1-4.

[5] 胡小武, 干效东, 杨时敏, 等. 硅橡胶热防护材料的研究进展[J]. 有机硅材料, 2009(02): 54-57.

HU Xiaowu, GAN Xiaodong, YANG Shimin, et al. Research advance of the silicone rubber used for insulator [J]. Silicone Material, 2009(02): 54-57.

[6] 严旭, 王洪波, 范新中, 等. 硅橡胶基隔热涂层高温压缩行为[J]. 宇航材料工艺, 2020, 50(04): 49-54.

YANG Xu, WANG Hongbo, FANG Xinzong, et al. Compressive behavior of silicone rubber based thermal protective coating under high temperature [J]. Aerospace Materials & Technology, 2020, 50(04): 49-54.

[7] STOCKES E H. Kinetic of pyrolysis mass loss from cured phenolic resin [R]. AIAA 94-3182, 1994.

[8] MILOS F S, MARSCHALL J. Thermochemical ablation model for TPS materials with multiple surface constituents [R]. AIAA 94-2042, 1994.

[9] 钱蕴, 张利军, 李兴刚, 等. 新型耐烧蚀涂层隔热性能[J]. 宇航材料工艺, 2014, 44(03): 69-72.

QIAN Yun, ZHANG Lijun, LI Xinggang, et al. Thermal protection properties of an innovative ablation-resistant coating[J]. Aerospace Materials & Technology, 2014, 44(03): 69-72.

[10] 孟盼, 张光武, 熊梦, 等. 玻璃料对可陶瓷化硅橡胶基复合材料耐高温性能的影响[J]. 复合材料学报, 2016, 33(10): 2205-2214.

MENG Pan, ZHANG Guangwu, XIONG Meng, et al. Effect of glass frits on high-temperature resistance properties of ceramifiable silicone rubber matrix composites[J]. Acta Materiae Compositae Sinica, 2016, 33(10): 2205-2214.

[11] 闫联生, 傅立坤, 刘晓红. 树脂基隔热材料烧蚀性能表征的探讨[J]. 固体火箭技术, 2003, 26(02): 53-56.

YAN Liansheng, FU Likun, LIU Xiaohong. Erosion characterization of resin-matrix ablation materials [J]. Journal of Solid Rocket Technology, 2003, 26(02): 53-56.

[12] WANG Yimin, CAO Enwei, WANG Meihao, et al. Design and synthesis of phenyl silicone rubber with functional epoxy groups through anionic copolymerization and subsequent epoxidation[J]. Polymer, 2022, 86: 22077.