

# 微纳粒子对高硅氧 / 酚醛烧蚀性能的影响

姚承照<sup>1,2</sup> 冯志海<sup>2</sup> 王俊山<sup>2</sup> 李仲平<sup>2</sup> 李嘉禄<sup>1</sup>

(1 天津工业大学,天津 300160)

(2 航天材料及工艺研究所先进功能复合材料技术国防科技重点实验室,北京 100076)

**文 摘** 利用 TalyScan150型表面粗糙度测试仪及其分析软件,对含有纳米碳粉、碳纳米管、复合碳纳米管、微米级磁性铁粉和不含微纳粒子的高硅氧纤维增强酚醛树脂复合材料的烧蚀表面进行了测试和分析,研究了材料的烧蚀特性与所引入的微粒子高温结构性能的对对应关系。结果表明,微纳粒子自身的高温结构稳定性直接影响材料的烧蚀性能,含有高温结构稳定的纳米碳粉、碳纳米管、复合碳纳米管的试样,其烧蚀性能较不含微纳粒子的试样有明显提高,烧蚀表面粗糙度也有显著改善;含有高温结构稳定性差的微米级磁性铁粉试样的烧蚀性能较不含微纳粒子的试样明显恶化,烧蚀表面的粗糙程度明显增大。其机理是高温结构稳定的微纳粒子通过自身的耐高温特性及其对材料结构的增强作用提高了材料抵抗了高温气流冲刷的能力。

**关键词** 微纳粒子,复合材料,烧蚀表面,粗糙度

## Effects of Micro-Nano Particles on Anti-Ablation of High Silica/Phenolic

Yao Chengzhao<sup>1,2</sup> Feng Zhihai<sup>2</sup> Wang Junshan<sup>2</sup> Li Zhongping<sup>2</sup> Li Jialu<sup>1</sup>

(1 Tianjin Polytechnic University, Tianjin 300160)

(2 National Key Laboratory of Advance Functional Composites Materials,

Aerospace Research Institute of Materials & Processing Technology, Beijing 100076)

**Abstract** TalyScan150 surface roughness measuring device and analysis software used to analyze the ablated surface of high silica fiber/phenolic composites with nanometer carbon powder, carbon nanometer tube compound carbon nanometer tube, magnetic iron powder and high silica/phenolic composites without micro-nano particles. the corresponding relations of ablation characteristics of the material and high temperature structure performance of micro-nano particles were studied. It is found out that high temperature structural stability of the micro-nano particles influences anti-ablation performance of the composites directly. Nanometer carbon powder, carbon nanometer tube and compound carbon nanometer tube with high temperature structural stability can improve anti-ablation performance and depress ablated surface roughness of the composites. Magnetic iron powder without high temperature stability would depress anti-ablation performance and increase ablated surface roughness of the composites. The mechanism is that high temperature structural stability of micro-nano particles can improve high temperature structural stability of the composites.

**Key words** Micro-Nano particles, Composites, Ablation surface, Roughness

### 1 引言

硅基纤维增强酚醛复合材料是再入飞行器常用的抗烧蚀材料,具有较好的透波特性,在其内部引入合适的微纳粒子可以改善或拓展材料的功能,如试验证明在硅基纤维增强酚醛树脂材料中加入纳米碳可

以提高力学性能。为了研究常见的微纳粒子对该类复合材料烧蚀行为的影响规律,制作了不含微纳粒子以及含有四种不同微纳粒子的碎布模压高硅氧酚醛复合材料试样,进行模拟再入环境的小发动机烧蚀试验,研究不同特性微纳粒子添加剂对烧蚀防热复合材

收稿日期:2008-04-17

作者简介:姚承照,1971年出生,博士研究生,主要从事多功能复合材料研究。E-mail: yao\_c\_z@126.com

料烧蚀性能的影响。

## 2 材料制备与试验

### 2.1 材料制备

选择了四种不同类型和比例的微纳粒子,将其均匀引入碎布模压高硅氧 酚醛复合材料,加工成标准的烧蚀试样(表 1)。

表 1 材料组分

Tab 1 Material components

试样编号	微纳粒子类型	微纳粒子质量分数 / %
MYCNP0	-	0
MYCNP3	纳米碳粉	1
MYCNT3	碳纳米管	1
MYCCT10	复合碳纳米管	3
MYME100	微米级磁性铁粉	25

表 2 测试仪器状态参数

Tab 2 Test equipment parameters

分辨率 / $\mu\text{m}$	测试精度 / $\mu\text{m}$	量程 /mm	x向移动范围 /步距	y向移动范围 /步距	测试速度 / $\text{mm}\cdot\text{s}^{-1}$
1	2~50	10	80mm/200 $\mu\text{m}$	20mm/200 $\mu\text{m}$	8.5

### 2.3.2 测试范围及零点标定

(1)测试范围:在材料的烧蚀面,选取距离左顶点 20 mm  $\times$ 50 mm 点为测试面起始测试点,向右 80 mm 向下 20 mm 形成的区域为测试面。

(2)零点标定:为了避免试样的厚度差异影响测试结果,在每块试样测试前,都要进行高度标定,选取每一试样的未烧蚀面上一点为基准点,该点高度标定为零点。

### 2.3.3 分析软件

数据分析采用 TalyScan150型表面粗糙度测试仪配套的 TalyMap Universal V2.0.10分析软件,该软件

本次试验选用的纳米碳粉、碳纳米管都具有高度石墨化的特性,高温结构性能稳定。复合碳纳米管(碳纳米管包覆磁性金属粉体)由碳纳米管和磁性金属粉体两部分组成。

### 2.2 实验

烧蚀试验在 YA - 6804煤油—氧气发动机上进行,推力室压力为 1.5 MPa,烧蚀时间 10 s。

### 2.3 表面状态测量

#### 2.3.1 测试方法

测试仪器为 TalyScan150型表面粗糙度测试仪,选用激光传感器,采用面扫描的测试方法,本次测试的相关参数见表 2。

可以对测试数据进行二维及三维成像,并对表面高度分布及粗糙程度进行精确分析。

## 3 烧蚀表面分析

### 3.1 表面形态及线烧蚀速率

试样烧蚀后的表面形态如图 1所示,线烧蚀速率及烧蚀表面状态描述见表 3。

从图 1可以看出:MYCNP0、MYCNP3、MYCNT3、MYCCT10的表面状态较好,破坏形态的分布基本相同,仅 MYCCT10存在少量剥蚀点,而 MYME100的表面状态很差,大面积不规则剥蚀非常明显,烧蚀损伤的面积比其他 4个试样有所增大。

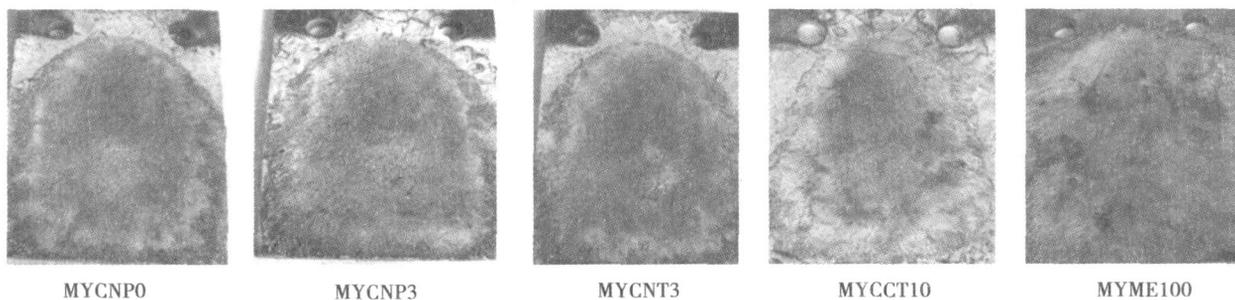


图 1 含不同粒子的模压高硅氧 酚醛材料烧蚀表面

Fig 1 Ablated surface of molding high silica / phenolic material with different micro-nano particles

从表 3可以看出:含有纳米碳粉、碳纳米管、复合碳纳米管的试样,线烧蚀速率明显降低,意味着抗烧蚀性能得到提高,如质量分数为 1%的纳米碳粉试样的线烧蚀速率为 0.075 mm/s,较不含微纳粒子试样

的 0.117 mm/s下降了约 40%,质量分数为 1%的碳纳米管或 3%的复合碳纳米管试样的线烧蚀速率为 0.041 mm/s,较不含微纳粒子试样下降了约 70%,而质量分数为 25%比例的微米级磁性铁粉试样的线烧

蚀速率为 0.26 mm/s,较不含微纳粒子试样增加了约 130%,意味着微米级磁性铁粉的添加降低了材料的抗烧蚀性能。

表 3 线烧蚀速率及烧蚀表面状态

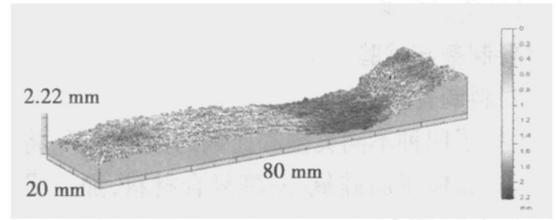
Tab 3 Ablation rate and ablated surface

试样编号	线烧蚀速率 /mm · s <sup>-1</sup>	烧蚀表面状态
MYNCP0	0.117	正常
MYNCP3	0.075	正常
MYCNT3	0.041	正常
MYCCT10	0.041	少量剥蚀
MYME100	0.26	大面积剥蚀

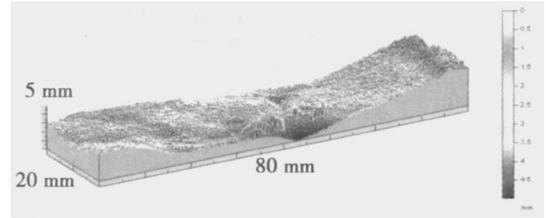
### 3.2 烧蚀型面分析与比较

#### 3.2.1 三维形貌分析与比较

烧蚀型面的三维示图如图 2 所示,可以看出: MYNCP0、MYNCP3、MYCNT3、MYCCT10 的烧蚀深度分布情况基本相似,其较大烧蚀深度基本集中在测试区域横向 40~70 mm 的区域,而 MYME100 的烧蚀深度分布情况与其他 4 个试样有显著差异,其较大烧蚀深度的分布范围增大,覆盖了测试区域横向 0~70 mm 的范围;最大烧蚀深度各不相同,具体数值见表 4,添加纳米碳粉、碳纳米管、复合碳纳米管的试样最大烧蚀深度较不含微纳粒子的试样有明显降低,而添加微米级磁性铁粉的试样最大烧蚀深度则增大; MYME100 的烧蚀型面的规整性最差。



(d) MYCCT10



(e) MYME100

图 2 三维示图

Fig 2 3-D map

表 4 测试面最大烧蚀深度

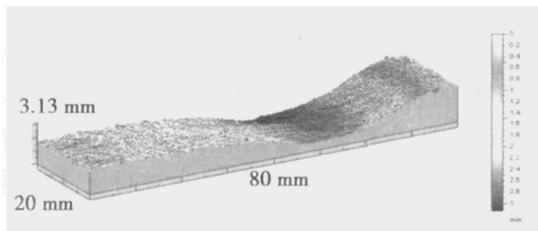
Tab 4 Largest ablation depth of test region

试样编号	最大烧蚀深度 /mm
MYNCP0	3.13
MYNCP3	2.64
MYCNT3	2.24
MYCCT10	2.22
MYME100	5.0

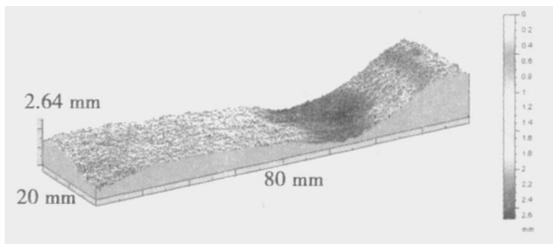
#### 3.2.2 切片与深度分布直方图

烧蚀面切片分析结果见表 5,深度分布直方图见图 3,从分析数据和图形来看: MYCNT3 和 MYCCT10 试样,烧蚀深度大于 2.1 mm 的区域面积占整个测试面积的比例很小,烧蚀深度集中于 2.1 mm 的区域,其面积占整个测试面积的 99% 以上,其中占面积比例最大的深度范围集中在 1~1.1 mm,分别约占整个测试面积的 16% 和 10%; MYNCP3 试样,烧蚀深度大于 2.1 mm 的区域面积约占整个测试面积的五分之一,较 MYCNT3 和 MYCCT10 试样有明显增加,其中比例最大的深度范围集中在 1.2~1.3 mm,约为 12%; MYNCP0 试样,烧蚀深度大于 2.1 mm 的区域面积约占整个测试面积的三分之一,较 MYNCP3 试样有明显增加,其中占面积比例最大的深度范围集中在 1.25~1.41 mm,约占整个测试面积的 16%; MYME100 试样,烧蚀深度大于 2.1 mm 的区域面积高达整个测试面积的四分之三以上,烧蚀深度 2.1 mm 的区域面积不到整个测试面积的四分之一,其中占面积比例较大的深度范围集中在 3.25~3.5 mm,约占整个测试面积的 14%。

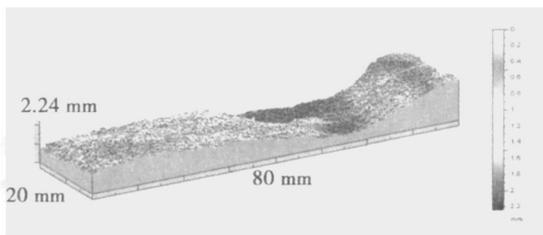
由此可见, MYCNT3、MYCCT10 试样的烧蚀性能较好, MYNCP3 试样的烧蚀性能比 MYNCP0 有明显



(a) MYNCP0



(b) MYNCP3



(c) MYCNT3

改善,但效果不如 MYCNT3 和 MYCCT10,而 MYME100试样的烧蚀性能最差。

表 5 切片分析结果

Tab 5 Slice analysis result

%

试样编号	烧蚀深度 <1.5 mm 面积比例	烧蚀深度 1.5~2.1 mm 面积比例	烧蚀深度 >2.1 mm 面积比例
MYNCP0	11.8	54.6	33.6
MYNCP3	19.2	60.4	20.4
MYCNT3	35.9	63.9	0.193
MYCCT10	36.9	62.9	0.156
MYME100	3.84	19	77.2

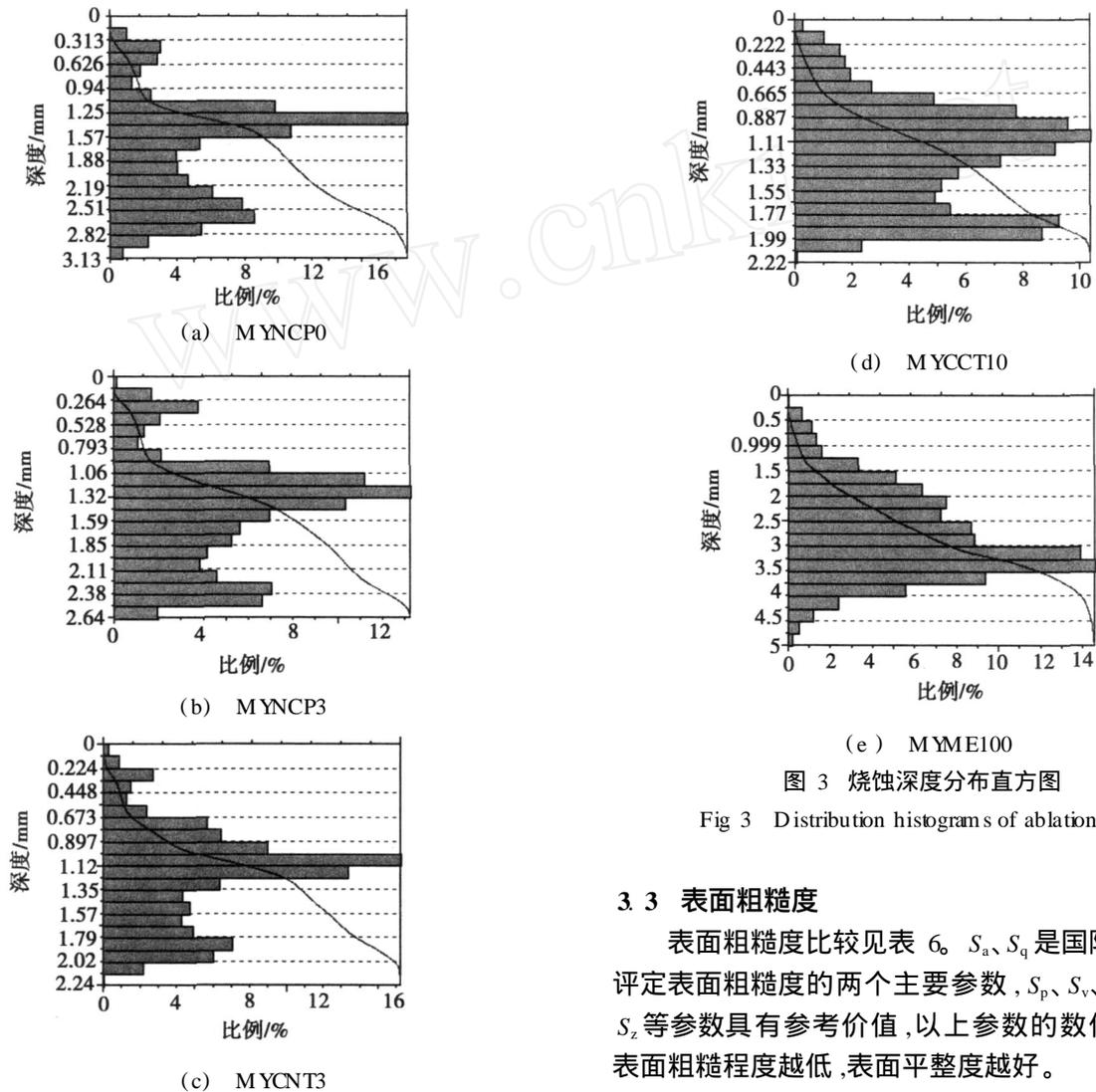


图 3 烧蚀深度分布直方图

Fig 3 Distribution histograms of ablation depth

### 3.3 表面粗糙度

表面粗糙度比较见表 6。 $S_a$ 、 $S_q$  是国际上“三维”评定表面粗糙度的两个主要参数,  $S_p$ 、 $S_v$ 、 $S_t$ 、 $S_{sk}$ 、 $S_{ku}$ 、 $S_z$  等参数具有参考价值,以上参数的数值越小表示表面粗糙程度越低,表面平整度越好。

表 6 测试区域的粗糙度参数<sup>1)</sup>

Tab 6 Roughness parameters of test region

试样编号	$S_a$ /mm	$S_q$ /mm	$S_p$ /mm	$S_v$ /mm	$S_t$ /mm	$S_{sk}$	$S_{ku}$	$S_z$ /mm
MYNCP0	0.576	0.674	1.71	1.42	3.13	0.021	2.18	1.5
MYNCP3	0.479	0.59	1.48	1.16	2.64	0.0475	2.45	1.67
MYCNT3	0.359	0.45	1.21	1.03	2.24	-0.0019	2.56	1.51
MYCCT10	0.393	0.468	1.25	0.996	2.22	0.115	2.23	1.41
MYME100	0.706	0.861	2.78	2.22	5	0.493	2.84	3.04

注: 1)  $S_a$  为表面算术平均偏差;  $S_q$  为表面均方根偏差;  $S_p$  为表面最大峰高;  $S_v$  为表面最大谷深;  $S_t$  为表面总高度;  $S_{sk}$  为表面高度分布偏斜度;  $S_{ku}$  为表面高度分布峭度;  $S_z$  为表面十点高度<sup>[1-3]</sup>。

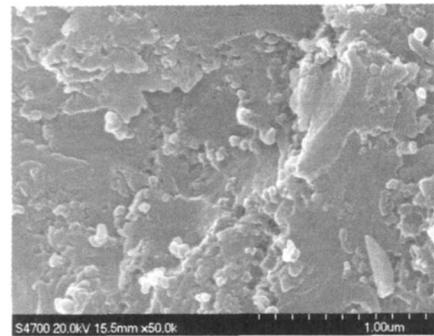
综合比较表 6 的数据,可以认为:在测试评定区域内,烧蚀表面粗糙度由小到大依次为添加碳纳米管的 MYCNT3、添加复合碳纳米管的 MYCCT10、添加纳米碳粉的 MYNCP3,不含有微纳粒子的 MYCNP0、添加微米级磁性铁粒子的 MYME100。

#### 4 影响机理探讨

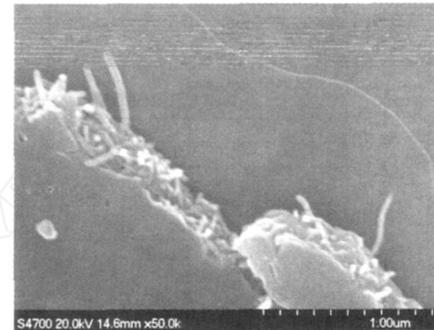
从测试与分析情况可以看出材料烧蚀特性变化与所引入的微纳粒子高温结构特性具有对应关系。

纳米碳粉在试验温度下结构相对稳定,不易破坏,起到“钉”和“锚”的作用,能够有效增强材料抵抗试验过程的高温气流的冲刷,因此对材料的烧蚀性能和烧蚀表面的平整度有改善作用。碳纳米管的高温结构特性与纳米碳粉相似,又因其在材料中呈纤维交织状分布,对材料的增强效果更加明显,所对应材料的烧蚀和烧蚀表面平整度更好。微米级磁性铁粉的高温结构稳定性远不如纳米碳粉和碳纳米管,烧蚀试验温度远高于其熔点,因此在烧蚀过程中,不仅与烧蚀气流接触部位材料中的超细铁粉容易首先熔化,而在相邻的非接触面内的超细铁粉也因其高热导特性而发生熔化,并随气流脱离材料本体,从而出现线烧蚀速率大并伴随大面积剥蚀的现象;复合碳纳米管具有碳纳米管的优点,同时也一定程度上存在超细铁粉的缺点,因此在提高材料烧蚀性能的同时,出现局部剥蚀现象。

MYNCP3 和 MYCNT3 试样的烧蚀表面及材料断面的 SEM 照片,证实了纳米碳粉和碳纳米管提高材料抗烧蚀性能及改善烧蚀表面粗糙度的推论。图 4 是 MYNCP3 和 MYCNT3 试样材料断面的 SEM 照片,可以看出:MYNCP3 试样的材料内部分散有球状纳米碳粉颗粒,MYCNT3 试样的材料内部发现呈纤维状相互交织的碳纳米管。图 5 是 MYNCP3 和 MYCNT3 试样烧蚀表面的 SEM 照片,从图中可以看出:MYNCP3 试样表面的致密性较 MYCNT3 差;MYNCP3 试样烧蚀表面有很多直径约 30~50 nm 的球形颗粒以附着或嵌入的形式突出于烧蚀表面,表现出比材料本体更具抵抗试验过程中高温气流的冲刷能力,从材料的组分判断,球形颗粒物是纳米碳粉;MYCNT3 试样烧蚀表面有突出的颗粒物,很少呈球形,几乎都是有一部分嵌在材料内部,部分突出于烧蚀表面,且与烧蚀残余物有较好的结合,从材料组成和形貌判断,突出的颗粒物是由于树脂碳包裹碳纳米管端面形成的。结合图 4 和图 5,可以看出微纳粒子的高温稳定性及其形态都直接影响材料的烧蚀性能及烧蚀表面的粗糙度。



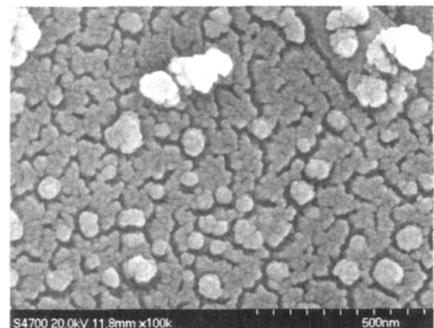
(a) MYNCP3



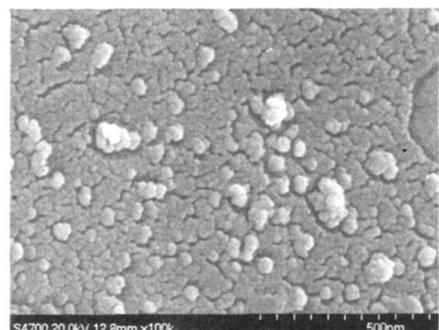
(b) MYCNT3

图 4 MYNCP3 和 MYCNT3 材料断面 SEM 照片

Fig 4 SEM photographs of MYNCP3 and MYCNT3 sample



(a) MYNCP3



(b) MYCNT3

图 5 MYNCP3 和 MYCNT3 烧蚀表面的 SEM 照片

Fig 5 SEM photographs of ablated surface of MYNCP3 and MYCNT3 sample

此外,纳米碳粉、碳纳米管、复合碳纳米管的引入,提高了材料烧蚀时的成碳率,这也是对应材料的抗烧蚀性能得到提高的一个重要原因。

国内外,关于利用碳纳米粉和碳纳米管提高材料抗烧蚀性能和热稳定性的相关研究也有一些文献报道,如胡良全等研究<sup>[4-6]</sup>发现纳米碳粉改性酚醛树脂的线烧蚀速率和质量烧蚀速率均较酚醛树脂低,烧蚀后碳化层具有较高的碳化程度和较好的碳结构,强度高,抗剥蚀性能好,且含纳米碳粉酚醛树脂的成碳率高,树脂热解缓慢,抗氧化性能好。程建国等研究<sup>[7]</sup>表明添加纳米碳粉可显著提高碳酚醛复合材料的高温层间性能。B. B. Marosi<sup>[8]</sup>等研究<sup>[8]</sup>表明添加适量的碳纳米管能够提高聚丙烯材料的热稳定性。J. H. Koo等选用纳米碳纤维来改性 MX - 4924 中使用的树脂基体 SC - 1008<sup>[9-10]</sup>,线烧蚀率由原先的 0.41 mm/s,降低到 0.28 mm/s,试样背面温升也显著降低。这些研究也表明其机理是纳米碳粉和碳纳米管对材料的增强作用。

硅基纤维的种类繁多,如玻璃纤维、高硅氧纤维、石英纤维等,其增强酚醛树脂复合材料的烧蚀特性因纤维本身特性的不同而存在很大差异,烧蚀性能主要取决于增强纤维的高温结构特性,因此认为在相应的硅基纤维增强酚醛树脂复合材料中引入适量的高温结构稳定性优于增强纤维的微粒子,可以提高材料的烧蚀性能和烧蚀表面的平整度。

## 5 结论

(1)在高硅氧酚醛中引入不同类型的微纳粒子,能够改变材料的烧蚀特性。

(2)微纳粒子自身的高温结构稳定性直接影响材料的烧蚀特性,其中引入纳米碳类(如碳纳米粉、纳米碳管等)的高温结构稳定的微纳粒子能够改善硅基纤维增强酚醛复合材料的烧蚀性能和烧蚀表面的平整度,反之,引入铁粉类高温结构稳定性差的微纳粒子,材料的烧蚀性能和烧蚀表面平整度将被恶化。其机理是高温结构稳定的微纳粒子通过自身的

耐高温特性及其对材料结构的增强作用提高了材料抵制高温气流冲刷的能力。

(3) TalyScan150 表面粗糙度测试仪及其分析软件具有精度高、功能强的特点,适用于对材料的烧蚀性能和烧蚀表面特性进行较为全面的测试、分析和评价。

## 参考文献

- 1 Stout K J. Development of method for the characterization of roughness in three dimensions British: Penton press, 2000: 221 ~ 242
- 2 俞汉清. 表面粗糙度标准及应用. 北京:中国计量出版社, 1997: 22 ~ 67
- 3 毛起广. 表面粗糙度的评定和测量. 北京:机械工业出版社, 1991: 27 ~ 37
- 4 胡良全,程建国,滕慧萍. 纳米炭粉对炭酚醛材料性能的影响. 固体火箭技术, 2000; 23(3): 58
- 5 胡良全,张炜,卢嘉德. 纳米碳增强碳酚醛材料的界面结构分析. 功能材料, 2004; 35: 1760
- 6 杨学军,丘哲明,胡良全等. 纳米炭黑对酚醛树脂烧蚀防热性能的影响. 固体火箭技术, 2004; 27(2): 141
- 7 程建国,胡良全,滕惠平. 纳米炭粉改进碳酚醛材料层间性能研究. 玻璃钢/复合材料, 2003; (4): 31
- 8 Marosi B B, Szabó A, Maros Gy et al. Thermal and spectroscopic characterization of polypropylene-carbon nanotube composites. Journal of Thermal Analysis and Calorimetry, 2006; 86(3): 669 ~ 673
- 9 Koo J H, Stretz H, Bray A et al. Nanocomposite rocket ablative materials: Processing, characterization, and performance. Int SAMPE Symposium and Exhibition (Proceedings), Long Beach, CA, United States, 2003
- 10 Koo J H, Stretz H, Weispfenning J et al. Nanocomposite rocket ablative materials: Subscale ablation test. Int SAMPE Technical Conference, Norfolk, VA, United States, 2004

(编辑 任涛)