

# 烧蚀条件下 SiO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub> 复合材料中防潮剂的演变行为研究

Study on Evolution Behavior of Damp-proofing Admixture Under Ablation in SiO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub> Composites

熊兰天, 金海波, 曹茂盛, 王富耻, 李仲平  
(北京理工大学 材料科学与工程学院, 北京 100081)  
XIONG Lan-tian, JIN Hai-bo, CAO Mao-sheng,  
WANG Fu-chi, LI Zhong-ping(School of Material Science and Engineering, Beijing Institute of Technology, Beijing 100081, China)

**摘要:** 针对 SiO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub> 复合材料中防潮剂——有机硅树脂, 在高温烧蚀条件下的演变行为进行研究。采用 FTIR, DAT/TG, XRD, SEM 和 SEAD 等测试手段分析有机硅树脂经过高温过程中所发生一系列物理化学变化。研究结果表明, SiO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub> 复合材料在高温烧蚀过程中, 有机硅树脂经历裂解、燃烧、渗碳、碳热还原等化学变化, 最终形成碳化硅。在此基础上, 对 SiC 的生成过程和动力学进行了初步探讨。  
**关键词:** SiO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub> 复合材料; 防潮剂; 烧蚀; 碳化硅; 动力学  
**中图分类号:** TB332      **文献标识码:** A      **文章编号:** 1001-4381(2007) 02-0011-04

**Abstract:** The evolution behavior of damp-proofing admixture (organic silicon resin) in silicon dioxide composites with ablation processing is investigated. It is demonstrated that silicon carbide is generated through complex chemical reactions such as decomposing, cementite, and carbothermal reduction. The experimental results are discussed based on FTIR, DAT/TG, XRD, SEM and SEAD analysis results, and the formation process and growth kinetics are explained then.  
**Key words:** silicon dioxide composites; damp-proofing admixture; ablate; silicon carbide; kinetics

石英纤维织物增强二氧化硅基<sup>[1]</sup> 复合材料是近几十年发展起来的一种多功能复合材料, 由于具有高强度、耐高温、抗热震及优良的电气绝缘和透电磁波性能, 因此广泛用于航空航天等领域, 受到国内外航天界的高度重视<sup>[1]</sup>。二氧化硅基体是由硅溶胶浸渍烧结后而形成, 其气孔率高达 20%。硅溶胶颗粒平均粒径小(约为 1520nm), 表面覆盖着大量的 Si-OH, 表面活性很高。为避免纤维强度大幅度下降, 烧结温度不能太高, 烧结后硅溶胶表面仍含有一定数目的 Si-OH。二氧化硅基体表面的 Si-OH 及其多孔结构使得 SiO<sub>2</sub> 基复合材料易于吸潮, 未经过防潮处理的复合材料, 吸潮率可达 10% 以上, 严重影响了复合材料的介电性能, 必须进行防潮处理。常用防潮剂是有机硅树脂, SiO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub> 复合材料中添加的常用有机硅树脂牌号有 MR-90, SAR-9 和 GTS-106 等。防潮剂的引入既能够降低 SiO<sub>2</sub> 基体的表面活性, 又能有效地填充基体表面的气孔, 起到良好的防潮效果。但是, 在飞行器高速飞行过程中, 作为承载物 SiO<sub>2</sub> 基复合材料因高速摩擦而产生快速升温、烧蚀, 甚至熔融或气化等系列复

杂的物理化学变化。作为防潮剂的有机硅树脂, 也必然会发生裂解, 渗碳等化学变化, 甚至会导致新生相的生成, 进而对材料的高温介电性能产生影响。因此, 研究防潮剂在高温烧蚀状态下的演变行为, 掌握防潮剂的演变规律, 对防潮剂的选择以及材料的优化设计具有十分重要的意义。

## 1 实验方法

SiO<sub>2</sub> 基复合材料由石英纤维织物和二氧化硅溶胶基体组成, 采用 SiO<sub>2</sub> 溶胶循环浸渍法, 有机硅树脂防潮剂浸渍法, 获得 2.5D 石英纤维增强 SiO<sub>2</sub> 基复合材料<sup>[2]</sup>, 其微观组织结构如图 1 所示, 其中 A 表示石英纤维, B 表示 SiO<sub>2</sub> 溶胶颗粒, C 表示 SiO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub> 复合材料。石英纤维是在氢氧焰中熔融拉丝而成, 形成了高度致密的石英玻璃结构, 其 SiO<sub>2</sub> 含量为 99.87% (质量分数, 下同), Na<sub>2</sub>O 含量为 0.0016%, 直径为 2.88~3.84μm, 表面活性低, 不易发生吸潮; 石英基体

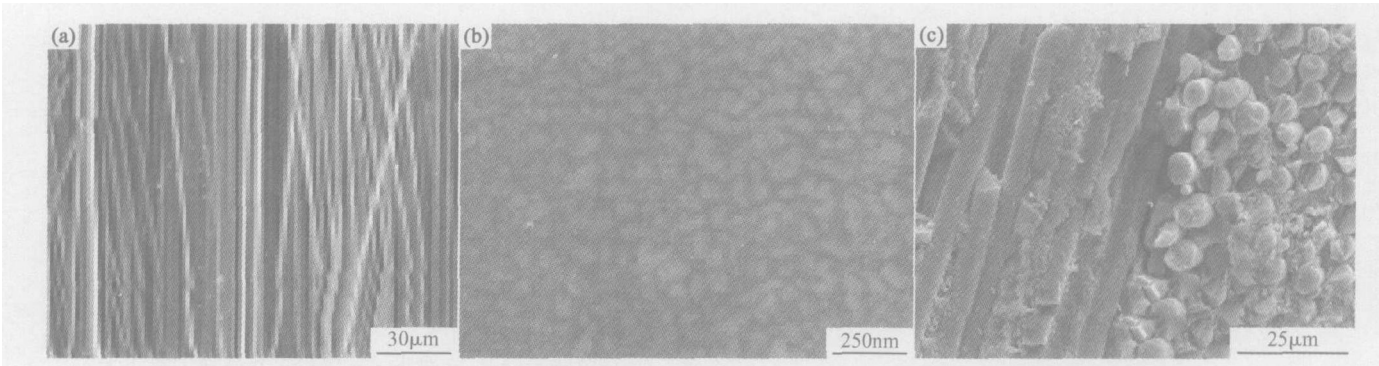


图1 SiO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub> 复合材料 SEM 形貌 (a) 石英纤维; (b) SiO<sub>2</sub> 溶胶; (c) SiO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub> 复合材料

Fig. 1 SEM photographs of the silicon dioxide composites (a) SiO<sub>2</sub> fibers composites; (b) SiO<sub>2</sub> gel powders; (c) SiO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub> composites

颗粒大小约为 20nm, 其中 SiO<sub>2</sub> 含量大于 99. 9%, 100% 非晶态的二氧化硅溶胶<sup>[3]</sup>。

将制备的 SiO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub> 复合材料试样进行模拟轨道烧蚀实验<sup>[4]</sup>, 烧蚀时间为 5s, 烧蚀温度高达 2000℃, 使材料表面实现烧蚀态和大温度梯度。根据烧蚀后材料的组织结构特征和受温度影响程度, 可以将烧蚀复合材料分为熔融层、过渡区、低温区三个典型区域<sup>[5]</sup>, 如图 2 所示。

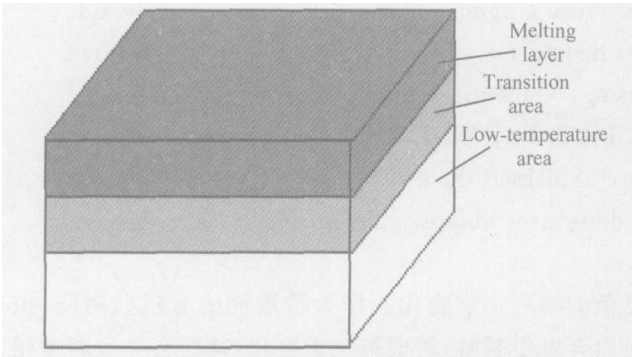


图2 SiO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub> 烧蚀试样结构示意图  
Fig. 2 Schematic sketch of silicon dioxide composites ablated specimens

采用金刚石切割机将烧蚀后的SiO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub>材料沿

垂直烧蚀温度梯度方向进行切割, 获得烧蚀 SiO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub> 复合材料三个典型区域的试样, 将三种试样分别在玛瑙研钵中研磨成细粉状, 分别利用 XRD, SEM 和 SEAD 进行分析。另外, 采用 FTIR 和 DAT/TG 对有机硅树脂进行分析。

2 实验结果与讨论

2. 1 高温烧蚀 SiO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub> 材料新生相分析

图 3 为 SiO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub> 烧蚀试样三个典型区域的 XRD 分析结果(不考虑 SiO<sub>2</sub> 析晶), 从图 3 可以看出, 在烧蚀熔融层出现 α-SiC 和 β-SiC 的衍射峰。为了进一步证实 XRD 分析结果, 采用分析电镜和选区电子衍射对烧蚀熔融层试样进行晶体结构分析, 结果表明在烧蚀表层确实存在 SiC 微晶颗粒, 如图 4 所示。从图 4 中 C 区对应的衍射斑点分析可知, 该区内存有面心立方的 β-SiC。碳化硅为二氧化硅基体中新生成的化合物, 其中碳可能来自于有机硅树脂, 烧蚀过程的高温缺氧为有机硅树脂的碳化和碳化硅的生成提供了条件。从上述分析结果可知, 只有在复合材料烧蚀熔融层出现 SiC 新相, 而在烧蚀过渡区、低温区没有新生相

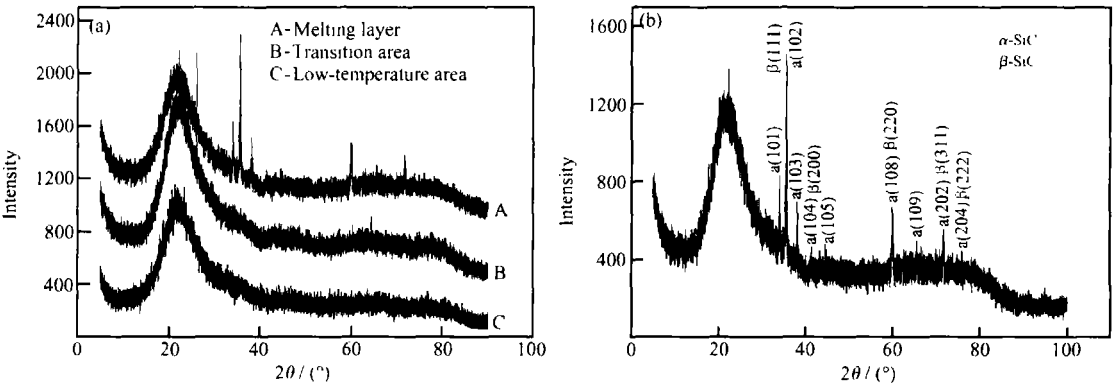


图3 SiO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub> 烧蚀试样的射线衍射图 (a) 三个典型区域; (b) 烧蚀熔融层

Fig. 3 XRD patterns of the ablated silicon dioxide sample (a) three typical areas; (b) the melting layer

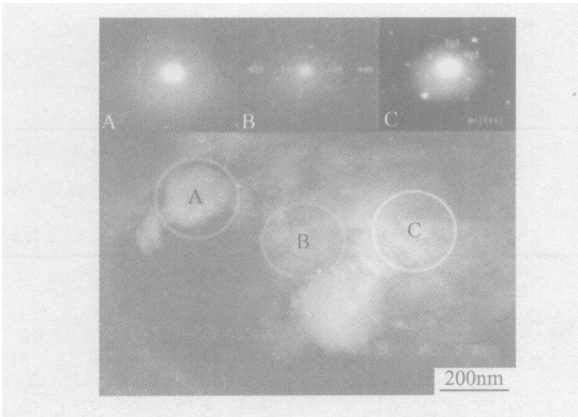
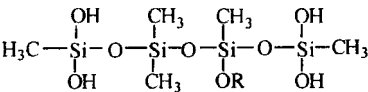


图 4 烧蚀熔融层颗粒的电镜明场像及 SEAD  
Fig. 4 Electroscope light field and SEAD of particles in the melting layer

生成,这可能是由于烧蚀熔融层温度最高,满足 SiC 生成的温度条件。

2.2 有机硅树脂的裂解及碳化过程

SiO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub> 中添加的常用有机硅树脂分子式如下:



在空气气氛下将牌号为 GTS-106 的有机硅树脂在 470℃和 750℃保温 30min,然后与未经高温处理的有机硅树脂一起进行红外吸收光谱分析(FTIR),结果如图 5 所示。其中,2978, 2915, 1404cm<sup>-1</sup>吸收峰为 C-H 键的特征峰,随着热处理温度的升高, C-H 键的吸收峰逐渐减弱,经 470℃保温 30min 处理后已基本消失,说明 C-H 在高温状态下极易从有机硅树脂裂解。

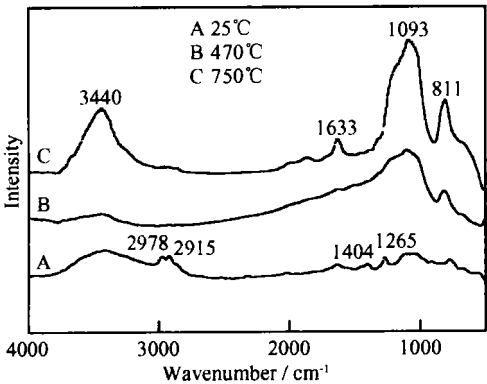


图 5 不同温度热处理后有机硅树脂的 FTIR 分析  
Fig. 5 FTIR spectra of organic silicon resin at different temperatures

图 6 为有机硅树脂在空气中从室温到 1000℃的 DTA/TG 曲线,在 298, 467, 528℃连续出现三个放

热峰,说明此温度范围内有机硅树脂可能发生裂解和燃烧氧化反应。从 TG 曲线中也可以看出,在 196℃有机硅树脂开始失重,直到 666℃停止,中间没有出现其它平台,说明在 196-666℃这个区间有机硅树脂发生了裂解和燃烧氧化反应,导致失重现象的发生。以上分析表明,在氧气充足的条件下,有机硅树脂发生燃烧反应,而在缺氧的条件下可能会发生碳化反应,形成游离碳。

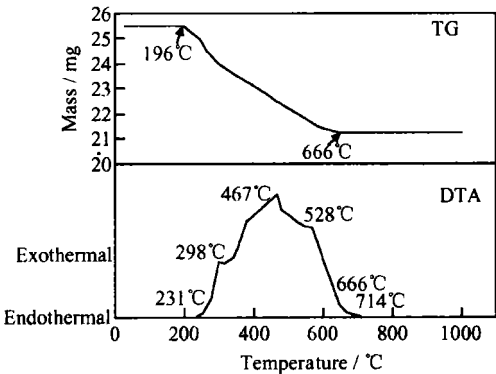


图 6 有机硅树脂差热/热重(DTA/TG)分析  
Fig. 6 DTA/TG curves of the organic silicon resin

在实际的 SiO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub> 材料经历高温烧蚀实验中,复合材料表层经历了近 2000℃瞬时高温,形成熔融石英表层,烧蚀试样被一层连续的液相层所覆盖,如图 7 所示。在高温条件下,材料内部的有机硅树脂必然发生裂解反应,但由于表层液相层的覆盖,阻止了外界环境中的氧向材料内部的渗透,从而使有机硅树脂在缺氧的条件下发生裂解反应,进而发生碳化,出现游离碳。在高温状态下,碳与 SiO<sub>2</sub> 基体发生碳热还原反应,生成碳化硅。

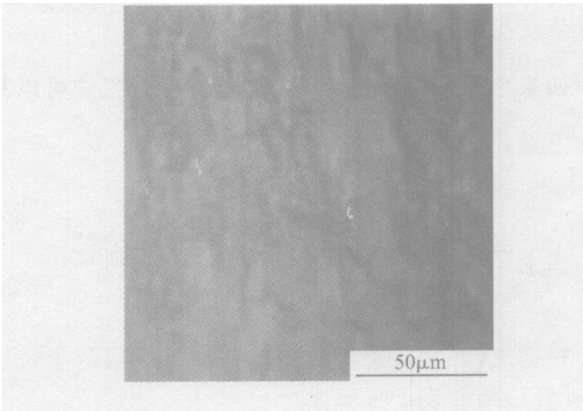


图 7 烧蚀表层的金相显微镜照片  
Fig. 7 Metalloscope of ablated surface

2.3 SiC 生成动力学分析

依据上述的分析结果,有机硅树脂在烧蚀条件下可以发生碳化出现游离碳,并且 SiC 是在烧蚀熔融层

内部形成的。因此, 可以将 SiC 的生成环境看作固相碳在液相二氧化硅的碳热还原反应, 当温度达到 1450 ℃时, 碳与熔融二氧化硅润湿角为零<sup>[6,7]</sup>, SiC 的生成过程可以分为以下两个阶段:

(1) 在开始瞬间, 熔融二氧化硅直接与碳发生反应。碳颗粒被完全润湿, 二氧化硅沿碳颗粒表面流散。在这一阶段, 球形颗粒的溶解速度受到碳原子在二氧化硅熔融物中扩散速度的限制。从每个球形颗粒表面溶解的物质的体积等于:

$$\Delta V = \frac{4}{3}\pi(R^3 - r^3) \tag{1}$$

式中:  $R, r$  分别为溶解开始及结束时球形颗粒的半径。碳的溶解速度可用下式表示<sup>[8]</sup>:

$$\frac{dV}{d\tau} = 4\pi R D_c \Delta c \tag{2}$$

式中:  $D_c$  为碳在熔融二氧化硅中的扩散系数;  $\Delta c = (c' - c)$  为碳在溶液层中的浓度差。溶解大量碳时  $\Delta c \approx c'$ 。

(2) 当熔融二氧化硅被碳饱和到  $c'$  的平衡浓度时, 在固液相间界面生成 SiC 层, 该层的生长速度受着碳和二氧化硅经过新生成的相 SiC 进行扩散状况的限制。在碳的球形颗粒表面的 SiC 层生长速度可用布德尼可夫<sup>[9]</sup>等推导出的方程来计算:

$$\frac{dx}{d\tau} = k_1 \frac{R}{x(R - x)} \tag{3}$$

式中:  $x$  为生长相的层厚;  $\tau$  为时间;  $R = \frac{D}{\varepsilon}c$ ,  $R$  为颗粒的原始直径,  $D$  为经过新相层基质院子扩散系数, 即 SiC 中 SiO<sub>2</sub> 的扩散系数;  $C$  为 SiC 中二氧化硅的浓度;  $\varepsilon = \frac{\rho_l}{M}$ ,  $\rho$  为 SiC 的密度,  $M$  为 SiC 的分子质量,  $n$  为化学计量反应系数(在本情况下  $n = 1$ )。

如果令  $\frac{x}{R} = i$ , 那么 SiC 层生长速度方程式可以写成如下形式:

$$\frac{di}{d\tau} = \frac{k_1}{i(l - i)} \tag{4}$$

当于 2000 ℃时,  $D_{Si} \approx 10^{-10} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ , 则

$k_1 = 4.36 \times 10^{-10} \text{ cm} \cdot \text{s}^{-1}$

根据式(4) 可以计算出 2000 ℃时 SiC 层的生长速度, 计算结果如表 1 所示。

碳化硅层生成速度是由扩散控制的, 碳化硅起着“屏蔽”作用, 阻碍分散系统( $C_{\text{Solid}} + \text{SiO}_{2\text{liquid}}$ ) 中化学反应的进行, 即使在高温下 SiC 的生成速度很慢。

表 1 不同  $i$  下的 SiC 层的生长速度(2000 ℃)  
Table 1 The growth velocity of SiC layer at 2000 ℃ with different  $i$  values

$i$	0.05	0.1	0.2	0.3	0.4	0.5
$i(l - i)$	21.2	21.6	6.25	4.76	4.16	4.0
$(dx/d\tau) \cdot 10^{-9} (\text{cm} \cdot \text{s}^{-1})$	9.24	5.06	2.73	2.07	1.82	1.75

3 结论

(1) 在高温烧蚀过程中, 由于试样表层 SiO<sub>2</sub> 液相层的覆盖, SiO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub> 复合材料中防潮剂——有机硅树脂易发生热解和碳化反应, 形成游离碳, 进一步与 SiO<sub>2</sub> 熔体发生碳热还原反应, 生成 SiC。

(2) 碳化硅层生成速度由于扩散环节控制的, 碳化硅起着“屏蔽”作用, 即使在高温下 SiC 的生成速度很慢。

参考文献

[ 1 ] 韩欢庆, 葛启录, 雷廷权, 等. 熔石英基复合材料性能的研究[ J ]. 粉末冶金技术, 1999, 17( 3 ): 201- 203.

[ 2 ] ADAMS M C. Recent advances in ablation[ J ]. ARS J, 1959, 29 ( 9 ): 625- 632.

[ 3 ] DURAN A, SERNA C. Structural considerations about SiO<sub>2</sub> glasses prepared by sol-gel[ J ]. Journal of noncrystal solids, 1984, 82 ( 1 ): 69- 77.

[ 4 ] HANAWALT A J, WILMINGTON M A. Plasma arc test technique for evaluating antenna window R. F transmission performance[ J ]. AIAA, 1982, 6( 7- 11 ): 2- 4.

[ 5 ] 李金刚, 石英纤维增强二氧化硅复合材料高温物态及高温介电性能研究[ D ]. 北京: 北京理工大学, 2006.

[ 6 ] 段世铎, 谭逸玲, 高建军, 等. 界面化学[ M ]. 北京: 高等教育出版社, 1990.

[ 7 ] CAHN J W, LANCHE F. Surface stress and the chemical equilibrium of small crystals- solid particles in a solid matrix[ J ]. Acta Metall, 1982, 30: 51- 56.

[ 8 ] HSIEH C L, SEADER J D. Similarity analysis for the surface ablation of silica reinforced composites[ J ]. Spacecraft and Rockets, 1973, 10 ( 12 ): 797- 802.

[ 9 ] NADKARNI V M, JOG J P. Crystallization kinetics of polyphenylene sulfide[ J ]. J Appl Polym Sci, 1985, 30 ( 3 ): 997- 1009.

基金项目: 973 资助项目( 513180301 )  
收稿日期: 2006-03-21; 修订日期: 2006-07-23  
作者简介: 熊兰天( 1980- ), 男, 硕士研究生, 主要从事透波材料介电性能研究, 联系地址: 北京理工大学材料学院 曹茂盛转( 100081 )。