

2.5D 石英纤维增强硼酚醛树脂可陶瓷化复合材料的制备与烧蚀性能

傅华东¹, 秦岩^{*1}, 王辉², 邹镇岳¹, 任劲文¹, 黄志雄¹

(1. 武汉理工大学 材料科学与工程学院, 武汉 430063; 2. 中国航天科工第四研究院, 武汉 430063)

摘要: 通过预浸料模压工艺制备了 2.5D 石英纤维增强硼酚醛树脂可陶瓷化复合材料, 采用 TG 测试、马弗炉静态烧蚀测试、力学测试、氧-乙炔试验、场发射扫描电镜等方法对 2.5D 纤维增强硼酚醛树脂可陶瓷化复合材料的热稳定性、力学性能、耐烧蚀性能进行分析测试, 并与 2D 纤维增强硼酚醛树脂可陶瓷化复合材料进行对比。结果表明, 陶瓷填料对复合材料的热性能有显著改善, 失重第一阶段温度和残碳率明显增加; 马弗炉热解后 2D 结构样品缺陷多, 层间出现破坏, 弯曲强度为 14~20 MPa, 2.5D 结构样品热解后保持了良好的整体结构, 弯曲强度为 16~24 MPa; 通过氧乙炔烧蚀试验, 2.5D 结构样品烧蚀 30 s 质量烧蚀率为 0.0413 g/s, 线烧蚀率为 0.032 mm/s, 烧蚀 60 s 质量烧蚀率为 0.0218 g/s, 线烧蚀率为 0.023 mm/s, 测试结果均优于与之对比的 2D 结构样品, 通过 SEM 和 EDS 分析, 2.5D 结构样品优异的抗热应力分层性能和纤维表面结构对复相陶瓷的稳定性是其低烧蚀率的主要原因。

关键词: 2.5D 纤维结构; 可陶瓷化; 热稳定性; 力学性能; 烧蚀性能

中图分类号: **文献标志码:** A **文章编号:** 1000-3851(2020)04-0767-08

Preparation and ablation performance of 2.5D quartz fiber reinforced boron phenolic resin ceramizable composites

FU Huadong¹, QIN Yan^{*1}, WANG Hui², ZOU Zhenyue¹, REN Jinwen¹, HUANG Zhixiong¹

(1. School of Materials Science and Engineering, Wuhan University of Technology, Wuhan 430063, China;

2. The Fourth Institute of Aerospace Science and Technology, Wuhan 430063, China)

Abstract: The 2.5D quartz fiber reinforced boron phenolic resin ceramizable composite was prepared by prepreg molding process. TG test, muffle furnace static ablation test, mechanical test, oxygen-acetylene test, field emission scanning electron microscope and other methods were used to analyze the thermal properties, mechanical properties and ablation resistance of 2.5D quartz fiber reinforced boron phenolic resin ceramizable composites. The test results show that the ceramic filler has a significant improvement on the thermal stability of the composites, and the temperature at the first stage of weight loss and the residual carbon ratio are significantly increased. After the muffle furnace pyrolysis, the 2D structure sample has many defects and damage between layers, and the bending strength is 14–20 MPa, the 2.5D structure sample maintains a good overall structure after pyrolysis, and the bending strength is 16–24 MPa. After the ablation of the 2.5D structure sample by the oxyacetylene ablation test, the mass ablation rate is 0.0413 g/s and the line ablation rate is 0.032 mm/s. After 60 s of ablation, the mass ablation rate is 0.0218 g/s, and the line ablation rate is 0.023 mm/s. The test results are better than the 2D structure samples. Through SEM and EDS analysis, the 2.5D structure samples have excellent thermal stress delamination resistance, and the fiber surface structure has stability to multiphase ceramics, which are the main reasons for low ablation rate of the composite.

收稿日期: 2019-04-26; 录用日期: 2019-07-09; 网络出版时间: 2019-07-30 15:24

网络出版地址: <https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20190730.002>

基金项目: 教育部联合基金(6141A02022208)

通讯作者: 秦岩, 博士, 教授, 博士生导师, 研究方向为聚合物基复合材料 E-mail: qinrock@sina.com

引用格式: 傅华东, 秦岩, 王辉, 等. 2.5D 石英纤维增强硼酚醛树脂可陶瓷化复合材料的制备与烧蚀性能[J]. 复合材料学报, 2020, 37(4): 767-774.

FU H D, QIN Y, WANG H, et al. Preparation and ablation performance of 2.5D quartz fiber reinforced boron phenolic resin ceramizable composites[J]. Acta Materiae Compositae Sinica, 2020, 37(4): 767-774 (in Chinese).

Keywords: 2.5D fiber structure; ceramizable; thermal stability; mechanical properties; ablation resistance

热防护技术作为保护器件免受热量带来的损伤的一种重要手段已经得到了广泛的应用，特别是在航空航天领域，热防护材料更是一种关键技术材料^[1-3]。但近年来随着航空航天领域的快速发展，对热防护材料也提出了更高的要求：密度更低、强度更高、耐热性更优异等。可陶瓷化聚合物基复合材料作为一种新型的被动烧蚀型热防护材料^[4-10]，具有密度低、强度高、烧蚀率低等优点，在航空航天热防护领域中有巨大发展潜力。2D 结构纤维增强聚合物复合材料存在层间强度低、抗气动热剥蚀性能差等缺点，无法满足高性能飞行器对热防护材料的要求。3D 结构纤维增强聚合物复合材料虽然在 Z 向强度有很大提高，但 3D 纤维结构生产成本低，复合材料成型工艺较复杂，不适合作为热防护材料的增强体。2.5D 纤维结构具有类似 3D 结构的特点，经纱以一定的角度来回穿过相邻的几层纬纱，在厚度方向上形成与纬纱缠绕互锁^[11-12]，因此 2.5D 纤维结构具有优良的整体性能，其复合材料层间剪切强度高，生产成本比 3D 纤维结构低。Jie D 等^[13]以 2D 碳纤维结构为增强体，酚醛树脂为基体并添加 ZrSi₂ 无机填料，采用模压工艺制备了可瓷化复合材料，当 ZrSi₂ 无机填料质量分数为 5wt% 时，复合材料耐烧蚀性能最好。Imiela M 等^[14]通过在硅橡胶基体中添加云母粉等无机填料制备了短切碳纤维增强可瓷化硅基复合材料，碳纤维的添加提高了高温下生产的陶瓷产物的稳定性，添加 3wt% 碳纤维的复合材料耐火性能最佳，抗压强度最高。

目前针对 2.5D 纤维增强可陶瓷化复合材料的公开研究报道较少，2D 纤维增强可陶瓷化复合材料又有层间强度低、抗热流剥蚀性差等缺点，本文以高残碳率的硼酚醛树脂为基体，添加陶瓷填料，以 2.5D 石英纤维结构为增强体制备可陶瓷化复合材料。研究 2.5D 结构纤维增强硼酚醛树脂可陶瓷化复合材料在高温环境下的静态烧蚀情况^[15]，并对烧蚀后样品进行弯曲强度测试；通过氧-乙炔试验对 2.5D 石英纤维增强硼酚醛树脂可陶瓷化复合材料进行了动态烧蚀考核，并对烧蚀后样品形貌进行分析，研究其烧蚀机制。

1 实验材料及方法

1.1 原材料

硼酚醛树脂，残碳率>60%，陕西太航耐火聚

合物材料有限公司；2.5D 石英纤维结构，C 型，编织形式浅交直连，厚度为 1.2 mm，湖北荆州菲利华石英玻璃有限公司，其实物图和 2.5D 结构模拟图如图 1 所示；石英纤维平纹布，厚度为 0.2 mm，湖北荆州菲利华石英玻璃有限公司；陶瓷填料，粒径为 10~15 μm，化学成分见表 1，上海 Aladdin 试剂有限公司；无水乙醇，AR，国药试剂。

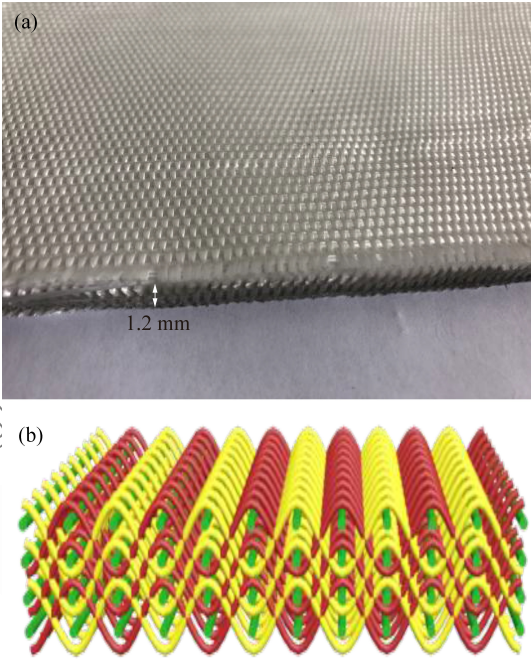


图 1 2.5D 纤维结构实物(a)和结构模拟图(b)
Fig. 1 Picture (a) and structural simulation diagram (b) of 2.5D fiber structure

表 1 陶瓷填料化学成分

Table 1 Chemical composition of ceramic filler				
Component	ZrSi ₂	SiO ₂	SiC	Others
Mass fraction/wt%	68.7	10.3	8.2	12.8

1.2 复合材料制备

采用真空干燥箱对 2.5D 石英纤维结构、石英纤维平纹布及陶瓷填料在 60℃ 下干燥处理 24 h，使用无水乙醇将硼酚醛进行溶解，并根据配方加入陶瓷填料并机械搅拌均匀，所得的树脂溶液对纤维进行浸渍得到可瓷化复合材料预浸料，同时制备 2D 石英纤维增强硼酚醛树脂可陶瓷化复合材料预浸料进行对比，预浸料配方如表 2 所示。将制备好的预浸料通过模压成型得到可瓷化复合材料，固化工艺曲线见图 2。

表 2 石英纤维增强硼酚醛树脂可陶瓷化复合材料预浸料配方

Table 2 Quartz fiber reinforced boron phenolic resin ceramicizable composite prepreg formulations

Sample	Mass ratio to resin/%				
	Boron phenolic resin	Alcohol	2.5D quartz fiber structure	2D quartz fiber cloth	Ceramic filler
CM-0	100	100	—	100	0
CM-1	100	100	—	100	10
CM-2	100	100	—	100	30
CM-3	100	100	70	—	10
CM-4	100	100	70	—	30

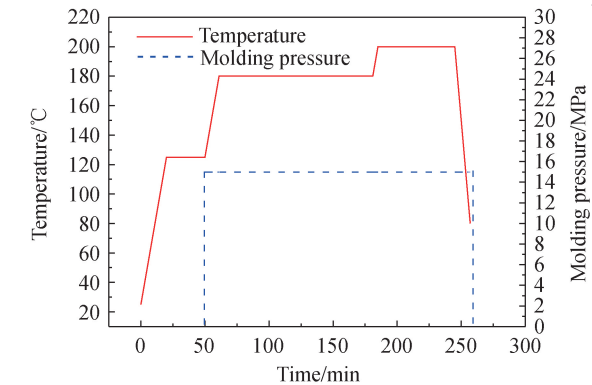


图 2 石英纤维增强硼酚醛树脂可陶瓷化复合材料固化工艺曲线
Fig. 2 Curing process curves of quartz fiber reinforced boron phenolic resin ceramicizable composites

1.3 性能表征

可陶瓷化复合材料热稳定性能分析使用德国 NETZSCH 公司的综合热分析仪, 空气气氛, 升温速率为 10.0℃/min, 温度范围为 25~1 400℃; 采用马弗炉对可瓷化复合材料进行静态烧蚀测试, 温度为 1 200℃和 1 400℃, 时间为 10 min, 并根据标准 GB/T 1449—2005^[16]对复合材料弯曲强度进行测试, 加载速率为 2 mm/min; 采用氧-乙炔法对可瓷化复合材料进行动态烧蚀考核, 火焰中心温度为 2 600℃, 火焰方向与样品表面垂直; 使用 SEM-EDS 分析烧蚀后样品截面和烧蚀面微观形貌, 并进行元素分析, 测试仪器型号为 JSM-7500F, 日本电子株式会社。

2 结果与讨论

2.1 陶瓷填料对石英纤维增强硼酚醛树脂复合材料热稳定性的影响

不同陶瓷填料质量分数样品的 TG 曲线和热性能参数如图 3 和表 3 所示。从图 3 可以看出, 陶瓷填料对复合材料的热稳定性能有显著影响, 添加 10%陶瓷填料的 CM-1 比未添加陶瓷填料的 CM-0 的失重第一阶段起始温度要高。从表 3 可以看出,

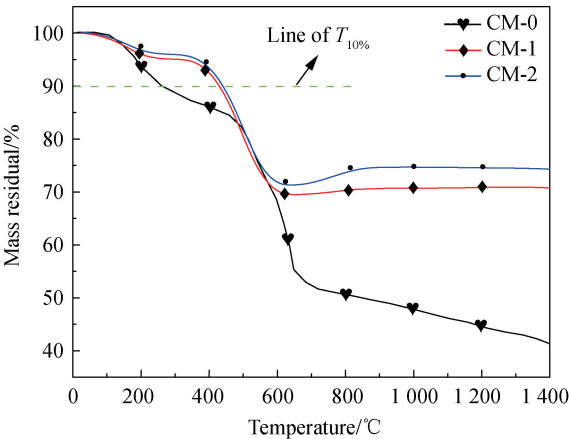


图 3 石英纤维增强硼酚醛树脂可瓷化复合材料的 TG 曲线
Fig. 3 TG curves of quartz fiber reinforced boron phenolic resin ceramicizable composites

样品 CM-1 和 CM-2 的 $T_{10\%}$ 比 CM-0 高近 200℃。在 400~700℃范围内, 三个样品均发生剧烈质量损失, 但从图 3 可明显看出, CM-1 和 CM-2 的质量损失率远小于 CM-0, 且在 700~1 100℃范围内, 可以发现样品 CM-0 继续发生失重, 而 CM-1 和 CM-2 出现一个微小的增重平台, 推测可能是由于陶瓷填料在高温发生氧化反应使自身质量增加, 并且生成的氧化物对酚醛热解碳有一定保护作用, 使热解碳不被氧化^[17-19]。从表 3 可以看出, CM-1 和 CM-2 在 1 450℃的残碳率为 70.76%和 74.29%, 而未添加陶瓷填料的样品 CM-0 残碳率仅为 41.33%。

表 3 石英纤维增强硼酚醛树脂可陶瓷化复合材料的热性能参数

Table 3 Thermal performance parameters of quartz fiber reinforced boron phenolic resin ceramicizable composites

Sample	$T_{10\%}/^{\circ}\text{C}$	$T_m/^{\circ}\text{C}$	Residue yield/%
CM-0	260	665	41.33
CM-1	428	494	70.76
CM-2	440	498	74.29

Notes: $T_{10\%}$ —Temperature of 10% weight loss; T_m —Maximum degradation temperature.

2.2 石英纤维增强硼酚醛树脂可陶瓷化复合材料高温静态热解

不同纤维结构的可瓷化复合材料在常温、1 200℃ 热解、1 400℃ 热解后弯曲强度如图 4 所示。在常温下，未添加陶瓷填料的样品 CM-0 弯曲强度为 150 MPa，添加陶瓷填料后，复合材料弯曲强度提高到 155 MPa(CM-1)，继续增加陶瓷填料添加量，弯曲强度反而下降至 144 MPa(CM-2)，原因可能是适量陶瓷填料的加入减少了复合材料内部的孔隙率，减小了应力集中，使材料受到的弯曲载荷分布更均匀，而过量的陶瓷填料导致树脂质量分数的降低，同时增加应力集中。从高温热解后材料的弯曲强度来看，陶瓷填料的加入使复合材料弯曲强度有一个从无到有的转变，样品 CM-0 高温热解后没有强度，而其他添加了陶瓷填料的样品热解后弯曲强度均超过了 10 MPa，最高达到 24 MPa。2.5D 石英纤维增强硼酚醛树脂复合材料样品(CM-3、CM-4)热解后的弯曲强度均比 2D 纤维增强硼酚醛树脂复合材料(CM-1、CM-2)略高一些，图 5 为材料热解后弯曲破坏断面的微观形貌。可以看出，2D 结构(图 5(a))断面纤维排列参差不齐，纤维表面分布基体较少，并出现多处凹陷，而 2.5D 结构(图 5(b))断面较平整，基体分布也较均匀，整体结构较 2D 样品密实，这也是 2.5D 结构样品弯曲强度较高的原因。

图 6 为石英纤维增强硼酚醛树脂可陶瓷化复合材料热解后试样宏观形貌。如图 6(a)、图 6(e)所示，两种不同纤维结构的样品在高温热解后形状大小没有发生太大变化，而仔细观察样品表面，如图 6(b)、图 6(c)所示，2D 结构样品热解后表面出现

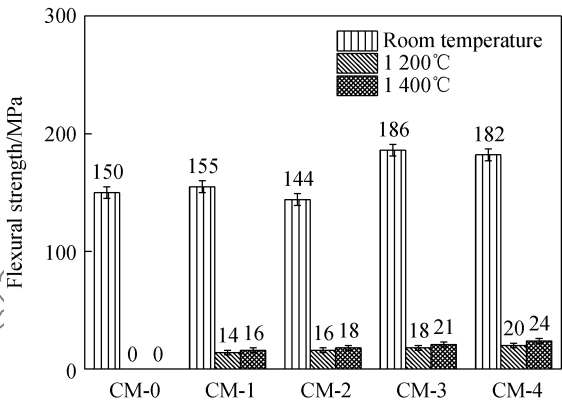
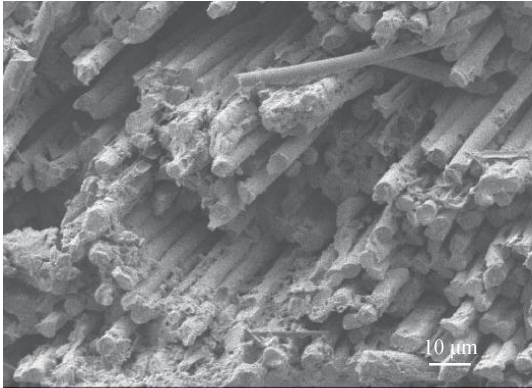


图 4 石英纤维增强硼酚醛树脂可陶瓷化复合材料弯曲强度
Fig. 4 Flexural strength of quartz fiber reinforced boron phenolic resin ceramizable composites

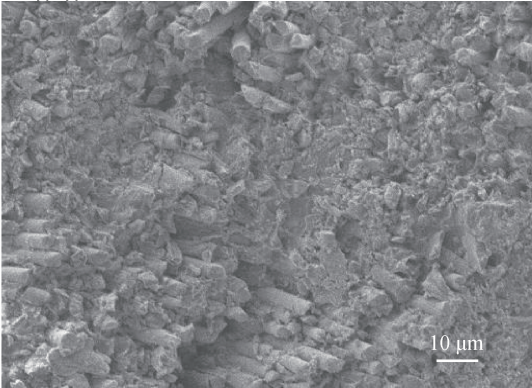
材料缺失、表面鼓包等缺陷，而在 2.5D 结构样品表面没有发现这些缺陷。从图 6(d)、图 6(f)可以看出，2D 结构样品热解后出现严重的层间分层现象，2.5D 结构样品从宏观上看层间完好无损，从两种纤维结构模拟图也可看出 2D 纤维结构层间是由树脂连接，而 2.5D 纤维结构中有径向与纬向互锁的结构，因此在高温环境下，2D 纤维结构样品层间树脂热解，在热应力的作用下容易分层，而 2.5D 结构样品由于纤维间的互锁，即使树脂热解也能抵抗热应力，表现出优异的层间性能和结构完整性。

2.3 石英纤维增强硼酚醛树脂可陶瓷化复合材料氧-乙炔动态烧蚀与机制

石英纤维增强硼酚醛树脂可陶瓷化复合材料经过氧-乙炔烧蚀实验结果如表 4 所示。可知，陶瓷填料添加量与纤维结构对复合材料烧蚀性能有较大影响。在相同烧蚀时间下，陶瓷填料添加量从 10% 增加到 30%，2D 结构样品质量烧蚀率从 0.0603 g/s



(a) 2D fiber reinforced boron phenolic resin composite



(b) 2.5D fiber reinforced boron phenolic resin composite

图 5 石英纤维增强硼酚醛树脂可陶瓷化复合材料热解后弯曲破坏断面 SEM 图像

Fig. 5 SEM images of bending failure section of quartz fiber reinforced boron phenolic resin ceramizable composites after pyrolysis

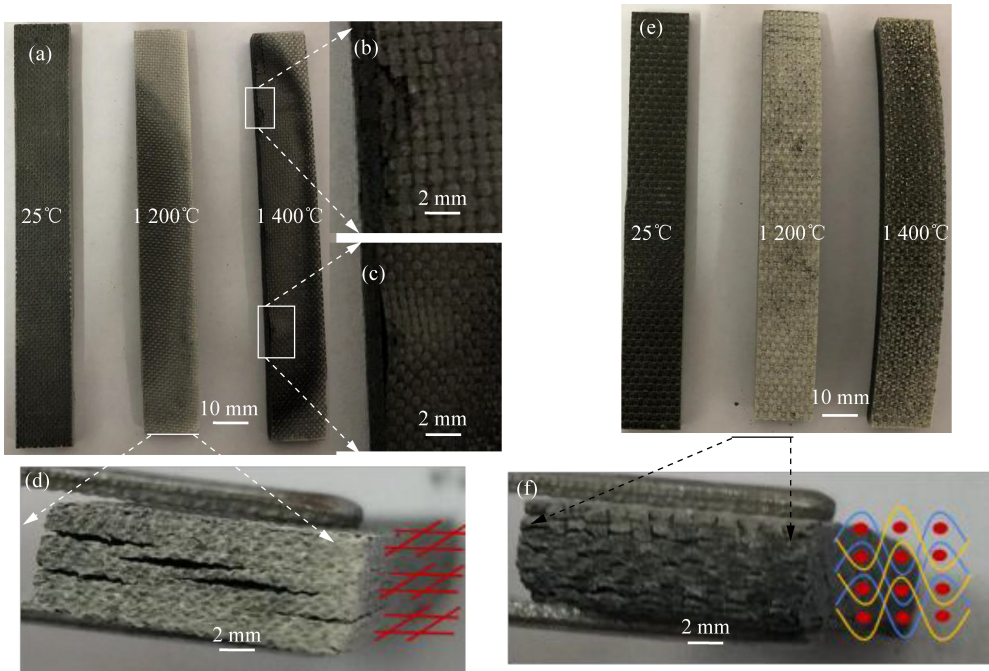


图 6 石英纤维增强硼酚醛树脂可陶瓷化复合材料热解后试样宏观形貌

Fig. 6 Pictures of fiber reinforced boron phenolic resin ceramizable composite samples after pyrolysis

(a)-(d): 2D fiber reinforced boron phenolic resin composites; (e)-(f): 2.5D fiber reinforced boron phenolic resin composites)

表 4 石英纤维增强硼酚醛树脂可陶瓷化复合材料氧-乙炔烧蚀实验结果

Table 4 Oxygen-acetylene ablation experiment results for quartz fiber reinforced boron phenolic resin ceramizable composites

Sample	Flame direction	Ablation time/s	Weight ablation rate/(g·s ⁻¹)	Line ablation rate/(mm·s ⁻¹)
CM-1	Vertical	30	0.0603	0.052
CM-2	Vertical	30	0.0557	0.046
CM-3	Vertical	30	0.0518	0.037
CM-4	Vertical	30	0.0413	0.032
CM-2	Vertical	60	0.0371	0.039
CM-4	Vertical	60	0.0218	0.023

下降到 0.0557 g/s, 线烧蚀率从 0.052 mm/s 下降到 0.046 mm/s, 下降率为 7% 和 11%。在相同的烧蚀时间下, 陶瓷填料添加量从 10% 增加到 30%, 2.5D 结构样品质量烧蚀率和线烧蚀率均低于 2D 结构样品, 最小质量烧蚀率为 0.0413 g/s, 最小线烧蚀率为 0.032 mm/s, 相较于 2D 结构样品在陶瓷填料添加量变化相同的情况下, 质量烧蚀率降低 20%, 线烧蚀率降低 13%, 由此可见陶瓷填料添加量和纤维结构对材料的烧蚀性能存在耦合作用, 显然 2.5D 结构在陶瓷填料添加量相同的情况下能较好地发挥材料的烧蚀性能。通过对两种不同纤维结构样品增加烧蚀时间到 60 s 的实验数据可知, 两种样品的质量烧蚀率和线烧蚀率均有所下降, 2D 结构样品质量烧蚀率和线烧蚀率下降率为 33% 和 15%, 而 2.5D 结构样品质量烧蚀率和线烧蚀率下

降率为 47% 和 28%, 两种纤维结构样品在烧蚀性能上存在较大差异。

图 7 为两种不同结构石英纤维增强硼酚醛树脂可陶瓷化复合材料烧蚀样品实物图。可以清楚发现, 两种样品在经过氧乙炔试验后出现截然不同的表面烧蚀形貌。2D 纤维结构样品烧蚀面已经看不到纤维结构, 表面几乎布满黑色物质, 样品周围分布大小不一呈熔滴状的白色固体, 且该白色固体有被氧乙炔热气流吹散至样品边缘的痕迹。而 2.5D 纤维结构样品烧蚀面还可以清楚看到纤维结构, 表面覆盖的是白色固体, 样品边缘未发现熔滴。通过对两种样品烧蚀面 I 区和 II 区的微观形貌和 EDS 表面元素进行分析, 如图 8 所示, I 区表面存在较多的 100 μm 大小的孔, 没有发现纤维结构存在, II 区表面能清晰看到纤维结构保持的比较完整, 纤维表面

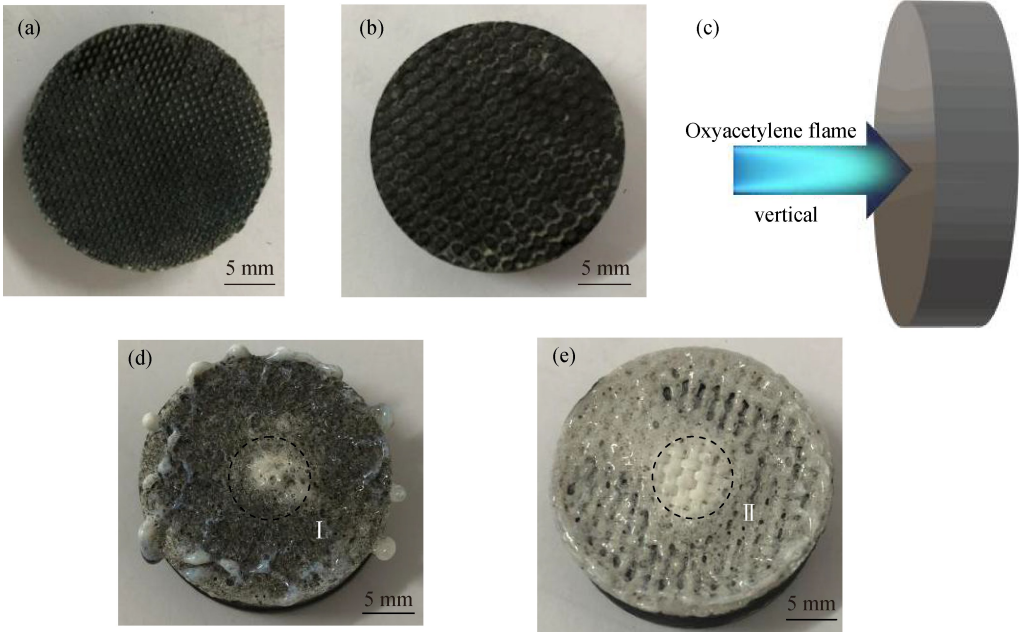


图 7 石英纤维增强硼酚醛树脂可陶瓷化复合材料氧乙炔烧蚀 30 s 后的宏观形貌

Fig. 7 Pictures of quartz fiber reinforced boron phenolic resin ceramizable composites after oxyacetylene ablation for 30 s ((a) Sample before ablation of 2D fiber reinforced composites; (b) Sample before ablation of 2.5D fiber reinforced composites; (c) Schematic diagram of oxyacetylene ablation of fiber reinforced boron phenolic resin composites; (d) Sample after ablation of 2D fiber reinforced composites; (e) Sample after ablation of 2.5D fiber reinforced composites)

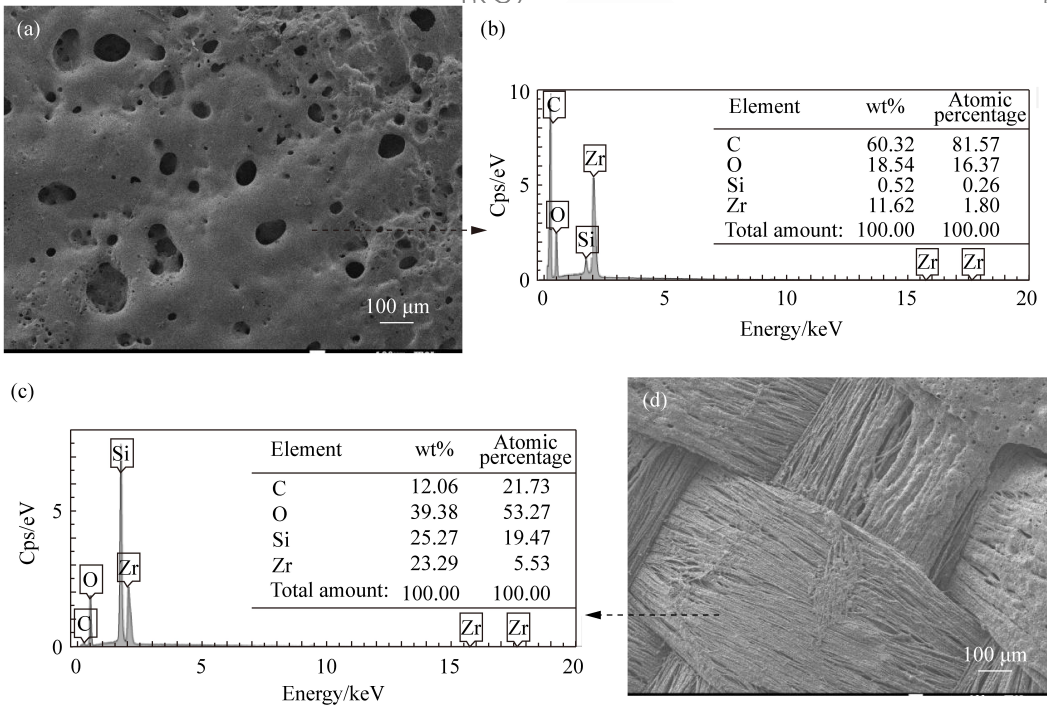


图 8 图 7 中 I 区与 II 区烧蚀面微观形貌和 EDS 分析

Fig. 8 SEM images and EDS analysis of the ablated surface of (I) area and (II) area in Fig. 7

覆盖一层较致密的固体物质，从 EDS 结果来看，I 区烧蚀面碳元素含量较多，可推测 2D 纤维结构样品烧蚀表面含有大量的热解碳，根据 Si、Zr、O 元

素含量及表 1 陶瓷填料的化学成分可推测白色固体为 SiO_2 与 ZrO_2 组成的复相陶瓷。

从 I 区与 II 区纤维形貌可以看出，附着复相陶

瓷的 2.5D 纤维结构在氧乙炔火焰下能保存的较完整, 因此 2D 纤维结构样品烧蚀率较 2.5D 纤维结构样品高的重要原因是 2D 纤维结构样品表面对生成的复相陶瓷稳定性不够, 致使复相陶瓷在火焰气流的吹刷下流向边缘, 没有复相陶瓷保护的纤维很快被高温气流熔化冲刷, 留下多孔疏松的热解碳, 而 2.5D 纤维结构样品复相陶瓷能很好的附着在纤维表面, 使纤维结构保护的较完整, 同时也形成保护层防止内部热解碳进一步氧化^[20-21]。但从图 7(e) 可以看出, 2.5D 纤维结构样品烧蚀面上的白色复相陶瓷并不是完全连续分布, 除样品表面中心区域外还存在较多缺陷, 因此这是 2.5D 纤维结构样品

烧蚀的主要因素。

图 9 为 2D 和 2.5D 石英纤维增强硼酚醛树脂可陶瓷化复合材料烧蚀样品侧面图。可以看出, 2D 纤维结构样品经烧蚀后表层已经出现分层翘曲, 而 2.5D 纤维结构样品从宏观上看层间未被破坏, 还可以看出, 2.5D 纤维结构样品的烧蚀层明显比 2D 纤维结构样品厚, 说明 2.5D 纤维结构样品对热流的分散性较好, 使表面受到的热量能较好向内部传递, 减少表面集中受热, 同时该纤维结构材料具有优异的层间强度, 在受到高温热流的情况下不发生层间破坏, 使外部 O₂ 无法进入材料内部产生进一步的烧蚀。

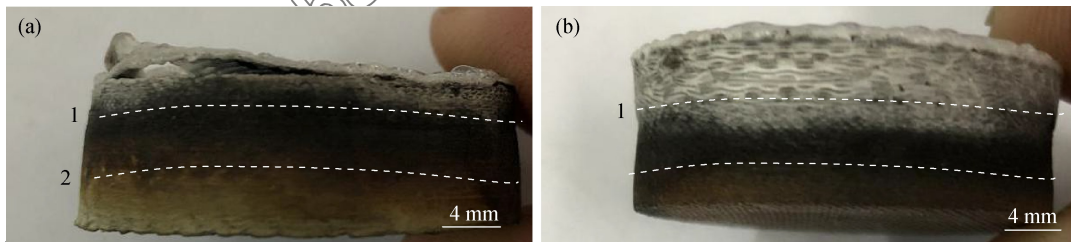


图 9 2D(a)和 2.5D(b)石英纤维增强硼酚醛树脂可陶瓷化复合材料烧蚀样品侧面图

Fig. 9 Side view of 2D (a) and 2.5D (b) quartz fiber reinforced ceramizable composite ablation samples
(1—Ablative layer; 2—Transition layer)

3 结 论

(1) 陶瓷填料的添加对石英纤维增强硼酚醛树脂可陶瓷化复合材料的热性能有显著改善, 材料失重第一阶段温度明显提高, 在 700~1100℃ 区间出现增重平台, 1400℃ 时残碳率提高 80% 左右。

(2) 添加适量的陶瓷填料有利于石英纤维增强硼酚醛树脂可陶瓷化复合材料常温弯曲强度的增大, 2D 和 2.5D 石英纤维增强可陶瓷化复合材料高温热解后弯曲强度均大于 10 MPa, 2D 纤维结构样品高温热解后表面缺陷较多, 层间出现破坏, 2.5D 纤维结构样品高温热解后表面几乎没有出现缺陷, 层间性能保持良好, 表现出优异的抗静态烧蚀性能。

(3) 氧乙炔烧蚀试验结果表明, 2.5D 石英纤维增强硼酚醛树脂可陶瓷化复合材料具有更优异的抗烧蚀性能。2.5D 纤维结构样品 30 s 烧蚀时质量烧蚀率为 0.0413 g/s, 线烧蚀率为 0.032 mm/s, 60 s 质量烧蚀率为 0.0218 g/s, 线烧蚀率为 0.023 mm/s。通过对烧蚀后样品形貌和元素分析可得, 表面复相陶瓷的分布良好是材料耐烧蚀的重要原因, 纤维结构是使复相陶瓷稳定分布在烧蚀面的主要因素。在

烧蚀过程中, 2.5D 石英纤维增强硼酚醛树脂可陶瓷化复合材料可有效解决 2D 纤维结构样品出现的层间分层和剥蚀问题。

参考文献:

[1] 沈学霖, 朱光明, 杨鹏飞. 航空航天用隔热材料的研究进展[J]. 高分子材料科学与工程, 2016, 32(10): 164-169.
SHEN Xuelin, ZHU Guangming, YANG Pengfei. Research progress of thermal insulation materials for aerospace[J]. Polymer Materials Science and Engineering, 2016, 32(10): 164-169 (in Chinese).
[2] 严慧龙, 徐聪, 曾一峰. 航空航天热防护技术发展概述[J]. 大观周刊, 2012, 6(12): 160-161.
YAN Huilong, XU Cong, ZENG Yifeng. Overview of aerospace thermal protection technology development[J]. Grand View Weekly, 2012, 6(12): 160-161 (in Chinese).
[3] 杨亚政, 杨嘉陵, 方岱宁. 高超声速飞行器热防护材料与结构的研究进展[J]. 应用数学和力学, 2008, 29(1): 47-56.
YANG Yazheng, YANG Jialing, FANG Daining. Research progress in thermal protection materials and structures of hypersonic vehicles[J]. Applied Mathematics and Mechanics, 2008, 29(1): 47-56 (in Chinese).
[4] 张宗强, 匡松连, 尚龙. 树脂基复合材料长时间烧蚀防热的

- 应用研究[J]. 宇航材料工艺, 2007, 37(6): 29-31.
- ZHANG Zongqiang, KUANG Songlian, SHANG Long. Application of long-term ablative heat protection of resin-based composites[J]. Aerospace Materials & Technology, 2007, 37(6): 29-31 (in Chinese).
- [5] 黄志雄, 秦岩, 饶志龙, 等. 一种可陶瓷化高碳型聚合物基复合材料及其制备方法[P]. 中国: CN103058632B. 2014-04-09.
- HUANG Zhixiong, QIN Yan, RAO Zhilong, et al. Ceramifying high carbon based polymer composites[P]. Chinese: CN103058632B. 2014-04-09 (in Chinese).
- [6] NATH M, KENNY J M, TORRE L. Science and technology of polymeric ablative materials for thermal protection systems and propulsion devices: A review[J]. Progress in Materials Science, 2016, 84(12): 192-275.
- [7] LEI K, ZUO X, ZHU S, et al. Novel carbon-poly(silacetylene) composites as advanced thermal protection material in aerospace applications[J]. Composites Science & Technology, 2018, 162(7): 163-169.
- [8] LI Yingming, DENG Cong, SHI Xiaohui, et al. Simultaneously improved flame retardance and ceramifiable properties of polymer-based composites via the formed crystalline phase at high temperature[J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2019, 11(7): 7459-7471.
- [9] 秦岩, 饶志龙, 刘慧娟. 可瓷化酚醛复合材料烧蚀隔热性能研究[J]. 玻璃钢/复合材料, 2012, 39(s1): 52-55.
- QIN Yan, RAO Zhilong, LIU Huijuan. Study on ablative thermal insulation properties of porcelain phenolic composites[J]. Fiber Reinforced Plastics/Composites, 2012, 39(s1): 52-55 (in Chinese).
- [10] 黄志雄, 丁杰, 秦岩. ZrSi_2 /硼酚醛泡沫的制备及其裂解产物的增强机制[J]. 复合材料学报, 2016, 33(10): 2174-2180.
- HUANG Zhixiong, DING Jie, QIN Yan. Preparation of Zr-Si_2 /boron phenolic foam and enhancement mechanism of its cleavage products[J]. Acta Materiae Compositae Sinica, 2016, 33(10): 2174-2180 (in Chinese).
- [11] 杨振宇, 俸翔, 苏洲. 2.5D 编织复合材料微观结构及弹性性能[J]. 宇航材料工艺, 2010, 40(2): 67-71.
- YANG Zhenyu, FENG Xiang, SU Zhou. Microstructure and elastic properties of 2.5D braided composites[J]. Aerospace Materials Science and Technology, 2010, 40(2): 67-71 (in Chinese).
- [12] 卢子兴, 周原, 冯志海, 等. 2.5D 机织复合材料压缩性能实验与数值模拟[J]. 复合材料学报, 2015, 32(1): 150-159.
- LU Zixing, ZHOU Yuan, FENG Zhihai, et al. Experimental and numerical simulation of compression performance of 2.5D woven composites[J]. Acta Materiae Compositae Sinica, 2015, 32(1): 150-159 (in Chinese).
- [13] DING J, YANG T, HUANG Z X, et al. Thermal stability and ablation resistance, and ablation mechanism of carbon-phenolic composites with different zirconium silicide particle loadings[J]. Composites Part B: Engineering, 2018, 154(12): 313-320.
- [14] IMIELA M, ANYSZKA R, BIELINSKI D M, et al. Effect of carbon fibers on thermal properties and mechanical strength of ceramizable composites based on silicone rubber[J]. Journal of Thermal Analysis and Calorimetry, 2016, 124(1): 197-203.
- [15] 靳亮, 王德, 王耀辉. 热防护材料烧蚀性能测试方法研究[J]. 固体火箭技术, 2018, 42(2): 115-120.
- JIN Liang, WANG De, WANG Yaohui. Research on ablation performance test method of thermal protection materials[J]. Solid State Rocket Technology, 2018, 42(2): 115-120 (in Chinese).
- [16] 中国国家标准化管理委员会. 纤维增强 塑料弯曲性能试验方法: GB/T 1449—2005[S]. 北京: 中国标准出版社, 2005.
- Standardization Administration of the People's Republic of China. Test method for bending properties of fiber reinforced plastics: GB/T 1449—2005 [S]. Beijing: China Standard Press, 2005 (in Chinese).
- [17] 刘良点, 秦岩, 宋九强. 短切聚酰亚胺纤维增强可瓷化三元乙丙橡胶复合材料的制备与性能[J]. 复合材料学报, 2017, 34(12): 2800-2809.
- LIU Liangdian, QIN Yan, SONG Jiuqiang. Preparation and properties of short-cut polyimide fiber reinforced porcelain EPDM composites[J]. Acta Materiae Compositae Sinica, 2017, 34(12): 2800-2809 (in Chinese).
- [18] BARIJASTEH E, KAR N, NUTT S R. Effect of filler on thermal aging of composites for next-generation power lines[J]. Composites Part A: Applied Science & Manufacturing, 2011, 42(12): 1873-1882.
- [19] BERNARDO E, COLOMBO P. Advanced oxide ceramics from a preceramic polymer and fillers[J]. Soft Materials, 2007, 4(11): 2-4.
- [20] WANG A, GAO X Q, GIESE R F, et al. A ceramic-carbon hybrid as a high-temperature structural monolith and reinforcing filler and binder for carbon/carbon composites[J]. Carbon, 2013, 59(4): 76-92.
- [21] 周延春, 张伟刚, 郑丽雅. Cf/ZrC-ZrB₂-SiC-C 超高温陶瓷复合材料的显微结构表征[J]. 中国材料进展, 2012, 31(8): 20-24.
- ZHOU Yanchun, ZHANG Weigang, ZHENG Liya. Microstructure Characterization of Cf/ZrC-ZrB₂-SiC-C ultra high temperature ceramic composites[J]. Chinese Materials Progress, 2012, 31(8): 20-24 (in Chinese).