

高超声速飞行器热防护材料与结构 的研究进展*

杨亚政^{1,2}, 杨嘉陵¹, 方岱宁³

(1. 北京航空航天大学 固体力学研究所, 北京 100083;

2. 中国科学院 力学研究所, 北京 100080;

3. 清华大学 航天航空学院 工程力学系, 北京 100084)

(孟庆国推荐)

摘要: 高超声速飞行器是航空航天的一个重要发展方向, 在未来国防安全中起着重要作用. 高超声速飞行器热防护材料与结构是高超声速飞行器设计与制造的关键技术之一, 它关系到飞行器的安全. 高超声速飞行器热防护材料与结构主要有金属 TPS 热防护系统、超高温陶瓷、C/C 复合材料等. 从材料制备、抗氧化、力学与物理性能表征等方面综述了热防护材料与结构的研究与应用现状, 评述了其发展趋势.

关键词: 高超声速飞行器; 高温; 热防护

中图分类号: V250.1 **文献标识码:** A

引 言

高超声速(hypersonic)一般指的是流动或飞行的速度超过 5 倍声速, 即 Mach 数超过 5. 高超声速飞行器包括弹道导弹、拦截导弹、高超声速巡航导弹、再入飞行器、跨大气层飞行器以及高超声速飞机等. 以高机动性、远距离精确打击为主要技术特征的高超声速飞行器已成为航空航天的主要发展方向, 将在未来国家安全中起着重要作用. 与传统飞行器相比, 高超声速飞行器具有极大的优势, 可以有效地减少防御响应时间, 增强突防和反防御能力, 提高飞行器生存能力^[1]. 目前, 美、俄、法、德、日以及印度等国家都在进行这方面研究, 制定了许多发展高超声速飞行器的计划. 如美国国防高级研究计划局的“可担负得起的快速反应导弹演示”(AR-RMD)计划, 美国空军的 HyTech 计划, 前苏联名为“冷”的高超声速计划, 法国的“普罗米修斯(Prometheus)”计划及英国的 ShyFE 计划等. 在这些计划的支持下, 目前已研制成功了许多高超声速飞行器, 如不死鸟 AIM54C, Mach 数接近 5; “隼”高速巡航导弹, Mach 数 5; 快速霍克, Mach 数 5, 等等. 各国正在研制速度在 10 Mach 以上的高超声速飞行器. 随着航天飞行器飞行速度不断提高, 服役环境越来越恶劣, 飞行器的热防护问题对飞行器的安全起着越来越重要的作用. 2003 年美国“哥伦比亚”号航天飞机由于防热瓦损坏, 导致航天飞机在返回大气层时爆炸解体. 因此, 关于高超声速飞行器热防护材料与结构的研究具有极其重要意义. 高超声

* 收稿日期: 2007-10-07; 修订日期: 2007-10-29

作者简介: 杨亚政(1968—), 男, 黑龙江北安人, 副编审, 硕士(联系人. Tel: + 86-10-62559209; Fax: + 86-10-62559588; E-mail: yzyang@cstam.org.cn).

速飞行器热防护材料与结构主要有金属 TPS 热防护系统、超高温陶瓷、C/C 复合材料等。本文从材料制备、抗氧化、力学与物理性能表征等方面综述了热防护材料与结构的研究与应用现状,评述了其发展趋势。

1 大面积耐热材料

除高超声速飞行器最高温区(头锥、翼缘等)外其它部位热防护材料可采用大面积耐热材料。传统的大面积耐热材料是陶瓷瓦,然而它却具有脆性大,抗损伤能力差,维护成本高,更换周期长的缺点。金属 TPS 是现代热防护系统的发展方向。

1.1 结构设计

20 世纪 70 年代在美国空军 X-20 计划资助下^[2],美国兰利(Langley)研究中心开始研究金属热防护系统。此后,金属热防护系统结构设计不断改进,由早期的金属支架结构、金属多层壁结构、高温合金蜂窝夹层结构发展到新型 ARMOR 热防护结构^[3-6]。

1.1.1 金属支架结构

用金属波纹板作为外表面,内部芯子采用多种结构形式,如波纹结构、桁条结构、蜂窝结构以及格栅结构等(如图 1)。外表面板边缘用多个固定物来固定热防护板;外部热防护板与内部结构之间放置绝热物质,但没有采取防潮措施。

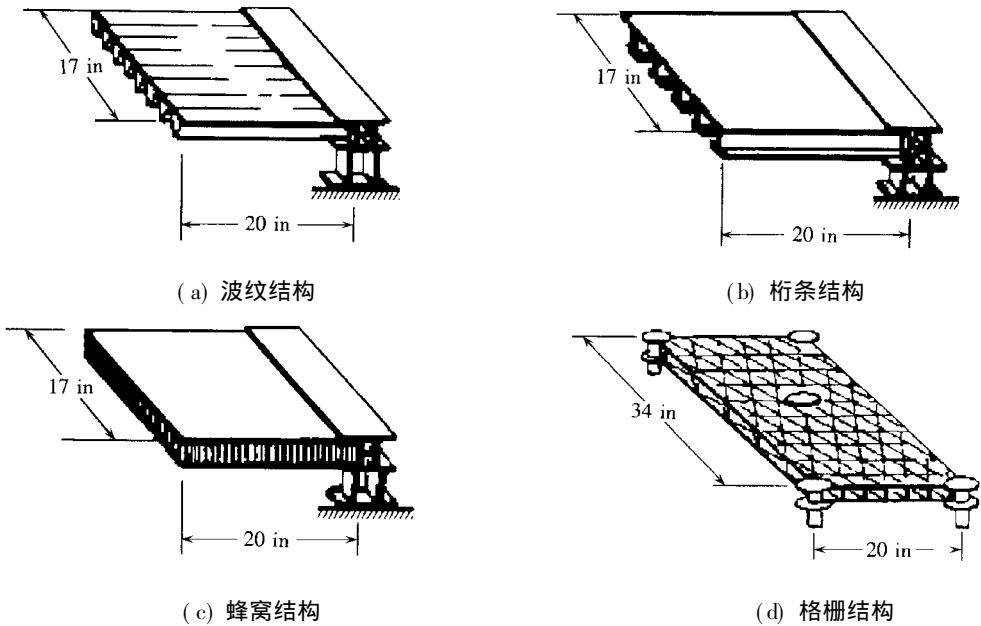


图 1 金属支架结构

1.1.2 金属多层壁结构

金属多层壁结构由金属箔和合金蜂窝夹层组成(如图 2),金属箔与合金蜂窝夹层之间需通过特殊的焊接工艺连接,所选用的材料主要是钛合金和镍合金。相对于金属支架结构,钛合金多层壁结构具有更高耐热能力,但比较重且效率低,尤其在高温时。因此,内部钛合金多层壁箔状结构被更轻的纤维绝热层代替。

1.1.3 高温合金蜂窝夹层结构

高温合金蜂窝夹层热防护结构包括上、下高低温隔热层(分别是 Cerrachrome 隔热毡和 Q-纤维隔热毡),其外层高温合金面板及蜂窝夹层材料为 Inconel 617,内部蜂窝夹层板材料为钛

合金, 如图 3 所示. 改进的高温合金蜂窝夹层热防护结构采用一层轻质的高温隔热材料(Saffil 隔热毡), 并用薄箔取代底层的钛合金夹层板的中心部分, 进一步降低了热防护系统的质量.

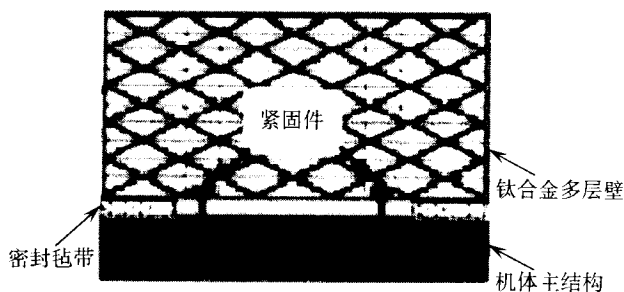


图 2 金属多层壁结构

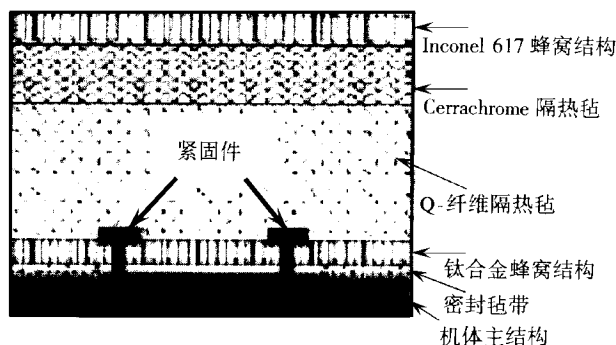


图 3 高温合金蜂窝夹层结构

1.1.4 高温合金蜂窝夹层结构(ARMOR)

ARMOR 热防护结构即可适应的、耐久的、可操作的、可重复使用的热防护结构. 这种结构外部蜂窝夹层板是通过金属支架在面板盒的每一个角上与 TPS 支撑结构相连接, 压力载荷通过 4 个柔性支架与面板盒的桁条结构相互作用. 柔性支架采用镍基合金 Inconel 718. 这种新型的内部支架在热的外表面和冷的内表面之间提供了载荷释放的途径, 既可以避免热短路又允许外表面的自由热膨胀. Inconel 617 蜂窝夹层面板盒也可以很容易地加厚以满足所需要的强度要求.

1.2 性能测试与表征

关于大面积防热材料结构性能的理论及实验研究已经有几十年的历史, Cunningham 等人^[7]测量了 7 种多层隔热结构的有效热传导系数, 并进行了理论建模分析. Keller 等人^[8]忽略固体导热, 分析了多层隔热结构的辐射换热问题. Daryabeigi^[9-13]应用二热流近似方法分析了辐射换热, 建立了多层隔热结构的数值分析模型. 近年来, 美国军方为了解决空天飞机的承载与防热问题^[14-23], 开发了具有承载和隔热双重功能的金属面板 TPS 防热结构, 并对金属面板 TPS 防热结构做了一系列的建模计算和重要测试. 试验包括: 内部绝热材料的制备和表征, 模拟防热结构外表面的雨水侵蚀试验, 以及面板的低、高速冲击, 面板风洞电弧加热射流试验, 面板风洞气动热验证试验, 面板捆在 F-15 飞机下面所作飞行试验等. NASA 的研究者编制了简化的一维程序用来设计金属及与之竞争的其他材料的热防护性能, 这个程序包含了每种热防护结构的一维非线性有限元热流近似方法, 分析辐射换热, 建立了多层隔热结构数值分析模型. 结果表明, 在较高的热载下, 先进金属蜂窝热防护结构最轻. NASA 对绝热材料的研究集中在

saffil 氧化铝纤维和内部多层隔离绝热结构上。内部多层隔离绝热结构是夹层结构,由纤维绝热材料隔离多层反射屏蔽层构成。用作反射层的箔片是薄的 C/SiC 复合材料,表面有金或铂的反射涂层,反射层之间由 saffil 氧化铝纤维或石英纤维隔离。稳态实验结果表明,内部多层隔离绝热结构的热导率仅约为等质量 saffil 氧化铝纤维的一半。NASA LaRC 还尝试在 saffil 氧化铝纤维表面增加高反射涂层,并且成功地用溶胶凝胶法制备了几种涂层。NASA 在模拟的可重复使用运载器的飞行环境下,测试了防热结构板的很多性能。单独对金属面板进行实验,电弧加热射流试验在风洞中进行,电弧提供类似运载器再入时承受的高温气流。试验时将 6 个不同的面板样品放入燃料室中的电弧加热射流环境内,验证面板飞行时承受的热和结构载荷,并验证在高温飞行环境中金属面板之间的密封耐久性。在弗吉尼亚州汉普顿 $Ma = 8$ 的风洞进行气动热实验,面板在风洞中模拟高速飞行时承受的高热和风剪切,在 $Ma = 7$ 时面板结构承受 $1\ 093\ ^\circ\text{C}$ 风。该设计模拟可重复使用运载器关键的飞行阶段,验证面板承受高温超声速流时的耐久性和密封性。对防热结构建模,由模拟计算也可以得出,飞行过程中防热结构板的外表面最高温可达 $982\ ^\circ\text{C} \sim 1\ 037\ ^\circ\text{C}$,而内层结构的温度最大值仅约为 $177\ ^\circ\text{C}$,这说明其具有良好的热防护效果。先进金属蜂窝面板捆在 F-15 飞机下面作飞行试验,验证在高于声速时材料的耐雨水侵蚀能力。试验在 $Ma = 1.4$ 、高度在 $10\ 973\ \text{m}$ 时,经过高速飞行,材料没有损伤或磨损痕迹。热防护系统整体试验也在为 X-33 先进技术验证机专门研制的特殊设施及能够模拟超声速的环境中进行。金属面板组件承受模拟飞行器经受的热、声、压和振动载荷。面板承受相当于 60 次飞行任务时间,即 4 倍于 X-33 先进技术验证机飞行的试验时间。在莱特-普拉特空军基地,试验设施能模拟飞行器起飞、上升和急剧加热时的温度、振动和噪声,X-33 先进技术验证机的面板进行了热、振动和声试验,验证了面板和密封的耐久性及使用寿命。

2 超高温防热材料

在高超声速飞行器头锥、翼缘等极高温区域热防护结构要采用超高温防热材料。超高温防热材料主要有难熔金属、陶瓷复合材料、改性的碳/碳复合材料等。由于难熔金属具有成本高、密度大、难以加工和抗氧化性差等缺点,很难将其作为高超声速飞行器热防护材料。因此,陶瓷复合材料、碳/碳复合材料是超高温防热材料的发展方向。

2.1 碳/碳(C/C)复合材料

碳/碳(C/C)复合材料是碳纤维增强碳基体的复合材料,具有高强高模、比重轻、热膨胀系数小、抗腐蚀、抗热冲击、耐摩擦性能好、化学稳定性好等一系列优异性能,是一种新型的超高温复合材料。C/C 复合材料作为优异的热结构/功能一体化工程材料,自 1958 年诞生以来,在航天航空领域得到了长足的发展,其中最重要的用途是用于制造导弹的弹头部件、航天飞机防热结构部件(机翼前缘和鼻锥)以及航空发动机的热端部件^[24-25]。多年来,美、法、英等国研制开发了 2 向、3 向、4 向、7 向、13 向等多维 C/C 复合材料以及正交细编、细编穿刺、抗氧化、混杂和多功能等许多种 C/C 复合材料。虽然 C/C 复合材料具有独特的性能,但由于具有强烈的氧化敏感性,温度高于 $500\ ^\circ\text{C}$ 时迅速氧化,如不加以保护 C/C 复合材料难以在高温下满足要求。因此,关于 C/C 复合材料的研究主要集中在提高材料的抗氧化性能和抑制涂层失效两方面。

P. L. Walker 等人^[26]提出了碳素材料的氧化机理,其过程可分为 3 个阶段: 1) 低于 $600\ ^\circ\text{C}$ 时,氧化过程由氧气与复合材料表面活性点的化学反应控制; 2) 在 $600\ ^\circ\text{C} \sim 800\ ^\circ\text{C}$ 范围内,由化学反应控制向(氧化气体的)扩散控制转变,转变温度因碳素材料的不同有较大的变化; 3) 高于转变温度时,由氧化气体通过边界气体层的速度控制。提高 C/C 复合材料抗氧化能力有两种途

径:一是提高C/C复合材料自身的抗氧化能力,二是在C/C复合材料表面施加抗氧化涂层。C/C复合材料自身抗氧化能力的提高方法主要是基体浸渍和添加抑制剂^[27-32]。目前,常用的抑制剂主要有: B、B₂O₃、B₄C和ZrB₂等硼化物。硼氧化后生成粘度较低的B₂O₃,因而在C/C复合材料氧化温度下,B₂O₃可以在多孔体系的C/C复合材料中很容易流动,并填充到复合材料内的连通孔隙中去,起到内部涂层作用,既可以起到吸氧剂的作用,阻断氧的继续侵入,又可减少容易发生氧化反应的敏感部位的表面积,即减少反应活性点。近年来,C/C复合材料抗氧化涂层技术得到很大提高。开发出了单组分涂层、多组分涂层、复合涂层、复合梯度涂层以及贵金属涂层等方法^[33-43]。制备工艺有CVD法、PACVD法、溶胶-凝胶法、液相反应法等。由于涂层与C/C复合材料热物理性能的差异,产生的热应力必然会引起涂层的开裂和脱落。因此,如何对涂层结构进行优化设计,使C/C复合材料与基体性能相匹配^[44],防止材料热失效也是C/C复合材料研究的重要方向。通过几十年的努力,C/C复合材料性能得到很大的提高,可以在1 800℃~2 000℃长时间使用。俄罗斯通过多层抗氧化涂层技术,使C/C复合材料在2 000℃有氧环境下工作1 h不破坏。美国将耐高温的C/C复合材料用在超高速飞行器X-43上,并进行了大量的地面和飞行试验。但到目前为止,能在2 000℃以上有氧环境下长时间工作的C/C复合材料还没有突破。

2.2 超高温陶瓷及其复合材料

超高温陶瓷一类是以ZrB₂、TaC、HfN、HfB₂、ZrC等高熔点过渡金属化合物为主的复合陶瓷体系,在极端的温度环境下(2 000℃以上)具有很好的化学和物理稳定性。目前,关于超高温陶瓷材料的研究主要集中在材料的高温氧化和强韧化问题上。在国外,早在上世纪五、六十年代就提出了超高温陶瓷体系^[45]。美国空军(US air force)在不同温度和压力下进行了一系列ZrB₂和HfB₂化合物抗氧化性的实验研究^[46-50],合成物中SiC的体积含量分别为5%~50%。实验发现,体积含量20%的SiC合成物对高超音速飞行器是最佳的。添加C可以提高材料抵抗热应力的能力,但随C含量的增加材料的抗氧化能力在逐渐降低。添加SiC可以提高ZrB₂和HfB₂的抗氧化性。生成的氧化物最外层是富SiO₂玻璃,内层是HO₂氧化物。由于外层的玻璃相具有很好的表面浸润性和愈合性能,提高了材料的抗氧化性。Shaffer^[51]在ZrB₂和HfB₂化合物分别添加Ta、Nb、W、Mo、Zr、Mo_{0.5}Ta_{0.5}、Mo_{0.8}Ta_{0.2}等,发现ZrB₂加入体积含量20%的MoSi₂抗氧化性最好。Pastor和Meyer等人^[52-53]分别研究了添加物对ZrB₂化合物抗氧化性的影响。Kuriakose等人^[54-57]研究了ZrB₂质量变化与环境温度的关系,并推广了氧化动力学方法的应用。一些学者^[58-61]研究了ZrC和HfC陶瓷材料的抗氧化性,发现其在1 800℃以下就发生氧化反应,限制了它们在高超音速飞行器上的应用。70年代初期,多数学者逐渐认识到ZrB₂和HfB₂化合物最有希望应用到2 700℃的高温环境中^[62]的热防护材料。为了在飞行中保持高超声速飞行器锐形头锥和前缘,满足高超声速飞行器的防热要求,美国实施了SHARP计划,NASA Sandia国家实验室研制出了ZrB₂和HfB₂体系的超高温陶瓷,致密度达98%。NASA Ames研究中心对C/C复合材料和ZrB₂基陶瓷材料进行了烧蚀对比。结果表明,在相同情况下,增强C/C材料烧蚀量是超高温陶瓷的131倍。加利福尼亚空军基地进行了超高温陶瓷的飞行试验,他们发射了3枚民兵III导弹,尖锐弹头由超高温陶瓷制成,在23 min亚轨道飞行中,导弹弹头承受2 760℃。回收弹头完整无缺、形状良好,表明这种材料具有极好的抗烧蚀性。NASA Lewis研究中心对超高温陶瓷材料在极端环境下的氧化、烧蚀行为进行了研究。在电弧风洞烧蚀测试中,ZrB₂基陶瓷材料表现出了良好的抗氧化和抗热冲击性能。在1 800℃、300 s

的环境下仅在材料表面形成一层非常薄的氧化层。NASA Glenn 实验室通过不同温度循环加热方法研究了 3 种 ZrB_2 基陶瓷材料的抗氧化性能, 采用电弧热冲击方法测试了材料的抗热震性能。在微结构控制方面, 美国宇航局研究了由 Zr 、 C 、 SiB_4 原位反应制备的超高温材料。Stanley 等人^[63] 研究了 3 种 UHTCs 材料的强度、断裂韧性、热震性能。Monteverde^[64] 通过控制 SiC 颗粒的尺寸和均匀度可以有效提高 ZrB_2 陶瓷的强度, 制备的 $ZrB_2 + SiC$ 陶瓷材料其强度大于 1 000 MPa。Monteverde 分析了两种二硼化物的热力学和抗氧化性能, 发现当温度高于 1 400 °C 时添加 SiC 会明显提高陶瓷的抗氧化性能。文献[65] 研究了 HfB_2-SiC 陶瓷烧结工艺、材料微结构与力学性能的关系。此外, Monteverde 用热压法和等离子烧结法制备 HfB_2-SiC 高温陶瓷, 实验发现采用热压法制备的陶瓷高温强度比室温下的强度有显著降低, 而采用等离子烧结法制备的陶瓷高温下的强度和断裂韧性与室温条件下基本相同。

超高温陶瓷另一类是 C/SiC 复合材料, C/SiC 复合材料具有低密度、高强度、耐高温、抗烧蚀和抗冲击等优点, 其抗氧化性能也优于 C/C 复合材料。20 世纪 70 年代美国 Oak Ridge 实验室、法国 SEP 公司、德国 Karlsruhe 大学开展了 C/SiC 复合材料的研究工作。欧洲 Hermes 飞船的面板、小翼、升降副翼和机舱舱门, 英国 Hotel 航天飞机和法国 Sanger 的热防护系统都有 C/SiC 复合材料的应用。西北工业大学等单位研制的 C/SiC 陶瓷复合材料在 1 650 °C 的氧化环境中能够长时间工作, 室温抗弯强度和断裂韧性分别达到 700 MPa 以上和 $19 \sim 20 \text{ MPa} \cdot \text{m}^{1/2}$, 并通过了大量的模拟环境和热试车考核。关于 C/SiC 复合材料的研究主要集中在材料的制备方法和强韧化问题上。 C/SiC 复合材料制备方法有反应熔体浸渗法(RMI)、液态聚合物浸渗法(LPI)和化学气相渗透法(CVI)。Bertrand 等人^[66] 采用等温化学气相渗透法(I-CVI) 制备了具有微米级和纳米级多层界面的 C/SiC 复合材料。Boitier 等人^[67-68] 对 2.5D C/SiC 复合材料的拉伸蠕变性能进行测试和研究。Dalmaz 等人^[69-70] 对 2.5D C/SiC 复合材料的循环疲劳性能和弹性模量进行研究和分析。Halbig 等人^[71-72] 研究了 C/SiC 复合材料在静态拉应力条件下的氧化问题。Kiyoshis 等人^[73-75] 研究了 C/SiC 复合材料自愈与强韧化机理, 有效提高复合材料寿命, 阻止氧化介质进入材料内部而损伤界面和纤维。西北工业大学对制备工艺、物理和力学性能进行了大量、系统的研究工作^[76-77]。

3 结束语

高超声速飞行器热防护材料与结构是高超声速飞行器设计与制造的关键技术之一, 它关系到飞行器的安全。由于服役环境的恶劣和复杂, 使得关于高超声速飞行器热防护材料的研究非常困难, 是一项极富挑战性的前沿课题。经过几十年的不懈努力, 在高超声速飞行器热防护材料与结构的制备方法、抗氧化、服役环境的模拟、力学和热物理性能表征方面都取得了突破性进展。但随着飞行器 Mach 数不断提高, 现有的热防护材料与结构还难以满足要求, 特别能够在高温长时间氧化条件下应用的热防护材料还有待进一步研究开发。我们认为需要在以下方面进一步加强研究:

- 1) 气动热力学的理论模型与实质模拟方法;
- 2) 服役环境下热防护材料性能测试方法;
- 3) 超高温陶瓷材料氧化机理与微结构设计;
- 4) 超高温陶瓷材料强韧化与抗热震途径;
- 5) 热防护材料抗氧化/ 承载/ 抗热震一体化设计方法。

[参 考 文 献]

- [1] Moses Paul L, Rausch Vincent L, Nguyen Luat T, et al. NASA hypersonic flight demonstrators overview, status and future plans[J]. *Acta Astronautica*, 2004, **55**(3/4): 619-630.
- [2] Jay Miller. The X planes X-1 to X-29[J]. Specialty Press, Marine on St Croix, MN, 1983, (4): 10-13.
- [3] Bohon H L, Shideler J L. Radioactive metallic thermal protection systems: a status report[J]. *Journal of Spacecraft and Rockets*, 1977, **12**(10): 626-631.
- [4] Shideler J L, Kelly H N, Avery D E. Multiwall TPS an emerging concept[J]. *Journal of Spacecraft and Rockets*, 1982, **19**(4): 7-8.
- [5] Blair W, Meaney J E, Rosenthal H A. Fabrication of prepackaged super alloy honeycomb thermal protection system panels[R]. NASA-TP-3257, 1993, (3): 5-7.
- [6] Gorton M P, Shideler J L, Web G L. Static and aero thermal tests of a super alloy honeycomb prepackaged thermal protection system[R]. NASA-TP-3257, 1993, (): 2-3.
- [7] Cunningham G R, Zieman C A. Performance of multi-layer insulation systems for temperatures to 700K[R]. NASA CR-907, 1967210, 1967.
- [8] Keller K, Hoffmann M, Zorner W, et al. Application of high temperature multilayer insulations[J]. *Acta Astronautica*, 1992, **26**(6): 451-458.
- [9] Daryabeigi Kamran. Thermal analysis and design of multi-layer insulation for reentry aerodynamic heating[R]. AIAA 2001-2834.
- [10] Daryabeigi Kamran. Effective thermal conductivity of high temperature insulations for reusable launch vehicles[R]. NASA TM-1999-20892.
- [11] Sullins Alan D, Daryabeigi Kamran. Effective thermal conductivity of high porosity open cell Nickel foam[R]. AIAA 2001-2819.
- [12] Daryabeigi Kamran. Heat transfer in high temperature fibrous insulation[R]. AIAA 2002-3332.
- [13] Daryabeigi Kamran. Analysis and testing of high temperature fibrous insulation for reusable launch vehicles[R]. AIAA 99-1044, 1999.
- [14] Blosser M L. Development of metallic thermal protection systems for the reusable launch vehicle [R]. NASA Technical Memorandum, 110 296, 1996.
- [15] 姚草根, 吕宏军, 贾新潮, 等. 金属热防护系统材料与结构研究进展[J]. *宇航材料工艺*, 2005, **35**(2): 10-13.
- [16] 夏德顺. 重复运载器金属热防护系统的述评[J]. *导弹与航天运载技术*, 2002, **256**(2): 21-26.
- [17] 关春龙, 李 , 赫晓东. 可重复使用热防护系统防热结构及材料的研究现状[J]. *宇航材料工艺*, 2003, **33**(6): 7-11.
- [18] 曹义, 程海峰, 肖加余, 等. 美国金属热防护系统研究进展[J]. *宇航材料工艺*, 2003, **33**(3): 9-12.
- [19] 韩杰才, 陈贵清, 孟松鹤, 等. 新型 ARMOR 热防护系统[J]. *宇航学报*, 2004, **25**(3): 350-353.
- [20] 赵颖. 2000 年世界运载器发展综述[J]. *导弹与航天运载技术*, 2001, **249**(1): 16-22.
- [21] Myers D E, Martin C J, Blosser M L. Parametric weight comparison of current and proposed thermal protection system (TPS) concepts[A]. In: 33rd AIAA Thermophysics Conference [C]. AIAA 93-3459, Norfolk, Virginia: June 28-July 1, 1999.
- [22] Cowart K, Olds J. Integrating aeroheating and TPS into conceptual RLV design[A]. In: 9th International Space Planes and Hypersonic Systems and Technologies Conference [C]. AIAA 99-4806, Norfolk, VA: November 1-5, 1999.
- [23] Brewer W D, Wallace Terryl A, Bird R Keith, et al. Alloys and coating development for metallic TPS for reusable launch vehicles[A]. In: 2000 National Space Missile Materials Symposium [C]. San Diego, California: February 28-March 2, 2000.

- [24] Buckley J D, Ediel D D. Carbon-Carbon Materials and Composites [M]. New York: Noyes Publications, 1993.
- [25] Savage G. Carbon / Carbon Composites [M]. London: Chapman & Hall, 1993, 198-209.
- [26] Walker Jr P L. Carbon em dash an old but new material[J]. Carbon, 1972, **10**(4): 369-382.
- [27] Lavruquere S, Blanchard H, Pailler R, et al. Enhancement of the oxidation resistance of interfacial area in C/C composites. Part II. Oxidation resistance of B-C, Si-B-C and Si-C coated carbon preforms densified with carbon[J]. Journal of the European Ceramic Society, 2002, **22**(7): 1011-1021.
- [28] 崔红, 苏君明, 李瑞珍, 等. 添加难熔金属碳化物提高碳/碳复合材料抗烧蚀性能的研究[J]. 西北工业大学学报, 2000, **4**(18): 669-673.
- [29] 闫桂沈, 王俊, 苏君明, 等. 难熔金属碳化物改性基体对碳/碳复合材料抗氧化性能的影响[J]. 炭素, 2003, **114**(2): 3-6.
- [30] 朱小旗, 杨峥, 康沫狂, 等. 基体改性碳/碳复合材料抗氧化影响规律探析[J]. 复合材料学报, 1994, **11**(2): 107-111.
- [31] 罗瑞盈, 李东生. 提高碳/碳复合材料抗氧化性能的一种新途径[J]. 宇航学报, 1998, **19**(1): 95-98.
- [32] Park Soo jin, soe Min kang. The effects of Mosi_2 on the oxidation behavior of carbon/ carbon composites[J]. Carbon, 2001, **39**(8): 1229-1235.
- [33] Jashi A, Lee J S. Coating with particulate dispersions for high temperature oxidation protection of carbon and C-C composites[J]. Composites A, 1997, **28**(2): 181-189.
- [34] 成来飞, 张立同, 韩金探. 液相法制备碳-碳 Si-Mo 抗氧化涂层[J]. 高技术通信, 1996, **6**(4): 17-20.
- [35] 成来飞, 张立同, 徐永东, 等. 液相法制备碳-碳 Si-W 抗氧化涂层[J]. 硅酸盐通报, 1997, **25**(5): 537-541.
- [36] 曾燮榕, 李贺军, 张建国, 等. 碳/碳复合材料防护涂层的抗氧化行为研究[J]. 复合材料学报, 2000, **17**(2): 42-45.
- [37] HUANG Jian-feng, ZENG Xie-rong, LI He-jun, et al. Al_2O_3 -mullite-SiC- Al_4SiC_4 multi-composition coating for carbon / carbon composites[J]. Materials Letters, 2004, **58**(21): 2627-2630.
- [38] HUANG Jian-feng, ZENG Xie-rong, LI He-jun, et al. ZrO_2 - SiO_2 gradient multi-layer oxidation protective coating for SiC coated carbon/ carbon composites[J]. Surface & Coating Technology, 2005, **190**(2/3): 255-259.
- [39] Cairo C A A, Graca M L A, Silva C R M, et al. Functionally gradient ceramic coating for carbon/ carbon anti-oxidation protection[J]. Journal of European Ceramic Society, 2001, **21**(3): 325-329.
- [40] Buchanan F J, Little J A. Particulate containing glass sealants for carbon-carbon composites[J]. Carbon, 1996, **31**(4): 649-654.
- [41] Strife J R. Ceramic coating for carbon-carbon composites[J]. Ceramic Bulletin, 1988, **67**(2), 369-374.
- [42] WU Tsung-ming, WU Yung-rong. Methodology in exploring the oxidation behavior of coated carbon/ carbon composites[J]. Journal of Materials Science, 1994, **29**(5): 1260-1264.
- [43] Westwood M E, Webster J D, Day R J, et al. Oxidation protection for carbon fiber composites[J]. Journal of Materials Science, 1996, **31**(6): 1389-1397.
- [44] Eckel A J, Bradt R C. Thermal expansion of laminated, woven, continuous ceramic fiber/chemical-vapor-infiltrated silicon carbide matrix composites[J]. Journal of American Ceramic Society, 1990, **73**(5): 1333-1338.
- [45] Rudy E. Compendium of phase diagram data: ternary phase equilibria in transition metal-boron-carbon-silicon systems Part 5—air force materials laboratory, wright-patterson air force base[R]. Ohio, 1969.
- [46] Kaufman L, Clougherty E V. Investigation of boride compounds for very high temperature applications[R]. RTD-TRD-N63-4096, Part III, Cambridge, MA: ManLabs Inc, March 1966.

- [47] Clougherty E V, Kalish D, Peters E T. Research and development of refractory oxidation resistant diborides [R]. AFML-TR-68-190, Cambridge, MA: ManLabs Inc, 1968.
- [48] Kaufman L, Nesor H. Stability characterization of refractory materials under high velocity atmospheric flight conditions [R]. Part III, Vol III, AFML-TR-69-84, Cambridge, MA: ManLabs Inc, 1970.
- [49] McClaine L A. Thermodynamic and kinetic studies for a refractory materials program [R]. Report ASD/TDR/62/204, Part I, USA: Jan 1, 1962.
- [50] Berkowitz-Mattuck J B. Kinetics of oxidation of refractory metals and alloys at 1000-2000°C [R]. Technical Report ASDTDR-62-203, AFML, WPAFB, OH, 1962/1963.
- [51] Peter T B, Shaffer. An Oxidation resistant boride composition [J]. American Ceramic Society Bulletin, 1962, 41(2): 96-99.
- [52] Pastor H, Meyer R. Study of the effect of additions of silicides of some group IV-VI transition metals on sintering and high temperature oxidation resistance of titanium and zirconium borides [J]. Revue Internationale des Hautes Temperatures et des Refractaires, 1974, 11(1): 41-45.
- [53] Lavrenko V A, Panasyuk A D, Protsenko T G, et al. High-temperature reactions of materials of the ZrB₂/ZrSi₂ system with oxygen [J]. Soviet Powder Metallurgy and Metal, 1982, 21(6): 471-473.
- [54] McClaine L A. Thermodynamic, Kinetic. Studies for a refractory materials program [R]. Report ASD/TDR/62/204, Part II, USA: April, 1963.
- [55] Brown F H. Stability of titanium diboride and zirconium diboride in air, oxygen, and nitrogen progress report [R]. Progress Report No. 20-252, Jet Propulsion Laboratory, Pasadena, CA, 25 Feb 1955.
- [56] Kuriakose A K, Margrave J L. The oxidation kinetics of zirconium diboride and zirconium carbide at high temperatures [J]. J Electrochem Soc, 1964, 111(7): 827-831.
- [57] McClaine L A. Thermodynamic and kinetic studies for a refractory materials program [R]. Report ASD/TDR/62/204, Part III, USA: Jan, 1964.
- [58] Clougherty E V, Peters E T, Kalish D. Diboride materials [J]. Candidates for Aerospace Applications, 1969, 35(15): 297-308.
- [59] Kaufman L. Boride composite—a new generation of nose cap and leading edge materials for reusable lifting re-entry systems [A]. In: Proceedings of AIAA Advanced Space Transportation Meeting [C]. AIAA, NY: Paper, 1970, 70-278.
- [60] Buckley J D. Static, subsonic, and supersonic oxidation of JT graphite composites [R]. Technical Report NASA TN D-4231, NASA, Wash DC, Oct. 1967.
- [61] Rao G A Rama, Venugopal V. Kinetics and mechanism of the oxidation of ZrC [J]. Journal of Alloys and Compounds, 1994, 206(2): 237-242.
- [62] Fenter J R. Refractory diborides as engineering materials [J]. SAMPE Quart, 1971, 2(3): 1-15.
- [63] Levine Stanley R, Opilab Elizabeth J, Halbigc Michael C, et al. Evaluation of ultra-high temperature ceramics for aeropropulsion use [J]. Journal of the European Ceramic Society, 2002, 22(14/15): 2757-2767.
- [64] Monteverde. The thermal stability in air of hot-pressed diboride matrix composites for uses at ultra-high temperatures [J]. Corrosion Science, 2005, 47(8): 2020-2033.
- [65] Monteverde. Progress in the fabrication of ultra-high-temperature ceramics: “in situ” synthesis, microstructure and properties of a reactive hot-pressed HfB₂-SiC composite [J]. Composites Science and Technology, 2005, 65(11/12): 1869-1879.
- [66] Bertrand S, Droillard C, Paillet R, et al. TEM structure of (PyC/SiC)_n multilayered interphases in SiC/SiC composites [J]. Journal of the European Ceramic Society, 2002, 20(1): 1-13.
- [67] Boitier G, Vicens J, Chermant J L. Understanding the creep behavior of a 2.5D C_f/SiC composite I: morphology and microstructure of the as-received material [J]. Materials Science and Engineering, 2000, 279(1/2): 73-80.

- [68] Boitier G, Chermant J L, Vicens J. Understanding the creep behavior of a 2.5D C/SiC composite II: experimental specifications and macroscopic mechanical creep responses[J]. *Materials Science and Engineering*, 2000, **289**(1): 265-275.
- [69] Dalmaz A, Ducret P, Guerjouna R E, et al. Elastic moduli of a 2.5D C_f/SiC composite: experimental and theoretical estimates[J]. *Composites Science and Technology*, 2000, **60**(6): 913-925.
- [70] Dalmaz A, Ducret P, Rouby D, et al. Mechanical behavior and damage development during cyclic fatigue at high-temperature of a 2.5D C/SiC composite[J]. *Composites Science and Technology*, 1998, **58**(5): 693-699.
- [71] Halbig M C, Brewer D N, Eckel A J, et al. Stressed oxidation of C/SiC composites[R]. NASA/TM 219972107457. New York: NASA, 1997.
- [72] Halbig M C, Brewer D N, Eckel A J. Degradation of continuous fiber ceramic matrix composites under constant loaded conditions[R]. TM 220002209681. New York: NASA, 2000.
- [73] James M S, Larry P Z. Performance of four ceramic matrix composite divergent flap inserts following ground testing on an F110 turbofan engine[J]. *Journal of the American Ceramic Society*, 2000, **83**(7): 1727-1738.
- [74] Kiyoshi Sato, Hiroki Morozumi, Osamu Funayama, et al. Developing interfacial carbon-boron-silicon coatings for silicon nitride-fiber reinforced composites for improved oxidation resistance[J]. *Journal of the American Ceramic Society*, 2002, **85**(7): 1815-1822.
- [75] Schulte J F, Schmidt J, Tamme R, et al. Oxidation behaviour of C/C-SiC coated with SiC-B₄C-SiC-cordierite oxidation protection system[J]. *Materials Science and Engineering A*, 2004, **386**(1/2): 428-434.
- [76] 张立同, 成来飞, 徐永东. 新型碳化硅陶瓷基复合材料的研究进展[J]. *航空制造技术*, 2003, **233**(1): 24-32.
- [77] 张立同, 成来飞. 连续纤维增韧陶瓷基复合材料可持续发展战略探讨[J]. *复合材料学报*, 2007, **24**(2): 1-6.

Research Progress on the Thermal Protection Materials and Structures in Hypersonic Vehicles

YANG Ya-zheng, YANG Jia-ling, FANG Dai-ning

(1. Solid Mechanics Research Center, Beijing University of

Aeronautical and Astronautics, Beijing 100083, P. R. China;

2. Institute of Mechanics, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100080, P. R. China;

3. Department of Engineering Mechanics, Tsinghua University,
Beijing 100084, P. R. China)

Abstract: Hypersonic vehicles represent future trends of military equipments and play an important role in future war. Thermal protection materials and structures, which relate to the safety of hypersonic vehicles, are one of the most key techniques in design and manufacture of hypersonic vehicles. Among these materials and structures, such as metallic temperature protection structure, the a-high temperature ceramics and carbon/carbon composites are usually adopted in design. The recent progresses of research and application of ultra-high temperature materials in preparation, oxidation resistance, mechanical and physical characterization were summarized.

Key words: hypersonic vehicle; high-temperature; thermal protection