轻质耐高温隔热材料及成型技术

戴　珍　　罗刚堂　　董玲艳　　洪义强　　李茂源

（北京机电工程总体设计部，北京　100854）

文　摘　针对型号更高的热环境要求，开展新型轻质耐高温隔热材料研究。采用耐高温酚醛树脂作为基体树脂，添加纤维、功能性填料，通过预混料片材进行低压固化成型，对所制备的隔热材料试片进行密度、热性能以及力学性能等的测试。结果表明：该材料体系密度为0.6~0.9 g/cm^3，初始分解温度大于450 ℃，拉伸强度大于12 MPa，200 ℃拉伸强度大于10 MPa，热导率低于0.25 W/(m·K)，并可根据实际应用需求，实现对材料各方面性能的调控。所制备的隔热材料试片通过某型号风洞考核验证，采用该材料体系制备的大尺寸异形结构舱体通过力热联合试验考核，满足总体设计要求。

关键词　轻质，隔热材料，异形结构

中图分类号：TQ323.1　　DOI：10.12044/j.issn.1007-2330.2020.02.005

Processing and Properties of Light Weight High-temperature Insulation

DAI Zhen　　LUO Gangtang　　DONG Lingyan　　HONG Yiqiang　　LI Maoyuan

（Beijing System Design Institute of Electro-Mechanic Engineering，Beijing　100854）

Abstract　In view of the higher requirements of thermal environment，a novel light-weight high-temperature insulation material was proposed and fabricated. The system used high temperature resistant phenolic resin as matrix and added fibers and functional fillers as reinforcement. Then by performing low-pressure curing molding through pre-mixed sheet to obtain the final material. The density，thermal properties and mechanical properties of the material were tested. The results indicate that the density of the material is 0.6 to 0.9 g/cm^3，the initial decomposition temperature is higher than 450 ℃，the tensile strength under room temperature and 200 ℃ are higher than 12 MPa and 10 MPa respectively，and the thermal conductivity is lower than 0.25 W/(m·K). All the properties can be designed and regulated according to application environment. The prepared heat insulation material test piece passed the ablation examination of model wind tunnel，the large-sized special-shaped structural cabin prepared by the material system passed the combined force-heat test at the same time，and the results can meet the overall design requirements.

Key words　Light-weight，Insulation material，Irregular structural

0　引言

随着武器型号的发展，导弹在临近空间以高马赫数长时间机动飞行，在飞行过程中受到空气的强烈压缩和剧烈摩擦作用，气动加热更趋严重和持久，针对高超声速飞行器的热防护，国外以非烧蚀型防热材料为主，具有高温强度高、可重复使用等特点；国内以烧蚀型防热材料为主，具有一次性使用、可靠性高等特点。但是随着热环境的严苛，传统的单层防热材料已无法同时满足耐烧蚀和隔热性能的要求[1-2]。为了满足型号需求以适应更高的热环境要求，热防护材料采用防热层＋隔热层的复合防热方案，隔热层固化后，在其外表面进行防热层的成型。该方案隔热层与防热层之间不用采用二次胶接，结构配合度好、可靠性高。因此，隔热材料需具备轻质、耐高温、高强度以及隔热效率高等特点，隔热层不仅要满足材料隔热的性能要求，还要满足后续防热层成型过程中的压力和温度等工艺要求，因此，高效隔热材料的研发已成为热防护研究的关键[3-4]。

收稿日期：2019-08-03

第一作者简介：戴珍，1982年出生，博士，研究员，主要从事防隔热复合材料研究工作。E-mail：daizhen@iccas.ac.cn

目前，在飞行器中使用的隔热材料主要包括无机材料和有机材料[5]。无机材料包括气凝胶、陶瓷隔热瓦等[6-7]，具有耐热性好、隔热效率高等优异性能，但成型工艺性复杂，无法与后续有机防热层实现一体化整体复合[8]；有机材料主要以高聚物为基体材料，具有易成型加工、隔热性好，但存在密度高、力学性能低且耐热性差等缺点[9]。因此，本文研制了一种具有低密度、耐高温、强度高且工艺性良好的隔热材料，以期满足型号对于热防护材料的需求。

1 实验

1.1 主要原料

酚醛树脂，中国科学院化学所；双酚A型环氧树脂，无锡树脂厂；苯并噁嗪树脂，四川大学；石英纤维，湖北菲利华石英玻璃股份有限公司；芳纶纤维，帝人芳纶纤维；玻璃小球，3M公司；甲基三甲氧基硅烷，苯基三甲氧基硅烷，含量大于98%，浙江化工科技集团有限公司；填料，市售。所有试剂未经纯化直接使用。

1.2 制备方法

将酚醛树脂、功能填料、纤维按不同的设计比例均匀混合得到短切纤维预固料。将短切纤维预固料放置于320 mm×320 mm的平板模具中，通过模压固化成型得到平板试片。对预混料制备中的捏合时间、分散性、加压时间等工艺参数及材料性能进行系统研究，探索最佳成型工艺。

1.3 性能测试

复合材料的热失重分析在梅特勒公司Mettler Toledo SDTA851e的热重分析仪(TGA)上进行，测试条件：氮气环境，从25升温至800 ℃，升温速率为20 ℃/min。

密度测试参照GB/T 1033.1—2008(非泡沫塑料密度的测定)执行，测试仪器：梅特勒公司 Mettler XS204电子分析天平。

压缩强度、拉伸强度测试分别参照GB/T 1448—2005(纤维增强塑料压缩性能试验方法)、QJ 971A-2011(纤维增强塑料小试样拉伸性能测试方法)标准执行，测试仪器为岛津公司AG-X万能试验机。

热导率、比热容测试分别参照GB/T 10295-2008(绝热材料稳态热阻及有关特性的测定)、GJB 330A—2000(固体材料60～2773K比热容测试方法)执行，测试仪器为瑞典凯戈纳斯公司Hot Disk TPS 2 500 s热常数测定仪。

线胀系数测试参照GJB 332A—2004(固体材料线膨胀系数测试方法)执行，测试仪器为德国林赛斯公司INSEIS L75 Platinum series线膨胀系数测定仪。

2 结果与讨论

2.1 耐高温树脂研究

以酚醛树脂作为隔热层的基体树脂，为了进一步提高酚醛树脂的耐热性，主要采用两种途径对其进行了改性，首先是提高酚醛树脂的初始聚合度，其次通过在酚醛树脂中引入无机元素的方法，分别在树脂体系中引入了硼和硅两种无机元素。

经过对酚醛树脂进行改性后，初步选定了四种酚醛树脂制备隔热层试片，并对其热物理性能、热性能和力学性能进行了考察，结果如表1所示。

表1 不同树脂制备的隔热材料性能参数

Tab. 1 Properties of insulations fabricated with different resin matrix

resin	ρ /g·cm^{-3}	λ /W·(m·K)$^{-1}$	C /kJ·(kg·K)$^{-1}$	T_1[1] /℃	T_2[2] /℃	W_1[3] /%(w)	W_2[4] /%(w)	W_3[5] /%(w)	δ_t /MPa	E_t/ GPa	ε /%	δ_c //MPa	E_c /GPa
A	0.65	0.14	1.07	427.3	514.6	81.59	81.89	58.3	10.22	2.74	0.35	31.45	9.07
B	0.63	0.15	0.95	451.3	571.4	85.14	85.58	61.4	11.63	2.65	0.2	32.5	5.3
C	0.63	0.14	1.03	456.6	556.8	80.82	80.25	72.1	7.02	2.68	0.25	30.97	8.93
D	0.65	0.15	0.94	463.5	571.3	84.26	84.65	72.7	11.66	3.62	0.38	49.61	5.41

注：1) T_1: the temperature at 5% weight loss; 2) T_2: the temperature at 10% weight loss; 3) W_1: char yield at 800℃ in N_2 condition; 4) W_2: char yield at 900 ℃ in N_2 condition; 5) W_3: char yield at 900 ℃ in air condition.

从表1中可以看出，四种隔热层试片的热导率均在0.15 W/(m·K)左右，比热容在1.0 kJ/(kg·K)附近，分解5%时的热分解温度在450~460 ℃，分解10%时的热分解温度基本在510~570 ℃。A为普通酚醛树脂，B、C、D分别为在A树脂的基础上进行了改性，B树脂进一步提高了其聚合度，C树脂引入了硼元素，D树脂则引入了硅元素。为了进一步考察材料的抗氧化性，将试样于马弗炉中在空气环境下900 ℃加热15 min。结果表明：未改性酚醛树脂基复合材料的质量保留率为58.3%，经过改性后的树脂C和D由于引入了无机元素，所制备的复合材料保留率均在72%左右，说明该改性方法有效可行，对酚醛树脂进行性能优化后，可以有效的提高其耐热性，尤其是复合材料的抗氧化性能。

2.2 隔热材料配方体系研究

隔热材料主要由基体树脂、纤维以及填料组成。基体树脂是连续相，对隔热层性能起决定性作用；纤维旨在提高隔热层的机械强度和高温下的抗剥蚀能

力;填料起到降低材料密度以及提高耐热性的作用。

2.2.1 树脂性能优化

在前期研究基础上,为了进一步提高隔热层的力学性能,分别采用苯并噁嗪树脂(D-1)、环氧树脂(D-2)、活性填料(D-3)和表面活性剂(D-4)对酚醛树脂D进行优化,并制备隔热层试片,测试结果如表2所示所示。

表2 不同树脂的隔热材料性能参数

Tab. 2 Properties of insulations with different resin matrix

resin	ρ/g·cm^{-3}	λ/W·(m·K)$^{-1}$	δ_t/MPa	E_t/GPa	ε/%
D	0.65	0.15	11.66	3.62	0.38
D-1	0.68	0.18	15.11	3.7	0.38
D-2	0.69	0.18	20	4.23	0.46
D-3	0.65	0.16	15.7	3.7	0.41
D-4	0.67	0.17	13.5	4	0.33

可以看出,与树脂D材料相比,优化后隔热层的密度和热导率略有增加,但拉伸强度有明显提高,最高幅度可达70%。综合实验结果分析,为了提高隔热层的综合性能,后续可以根据性能和工艺需要,通过多种途径对树脂进行优化。

2.2.2 纤维种类研究

为了进一步降低隔热层的密度,同时提高力学性能,在材料体系中引入有机纤维,芳纶纤维具有密度低、拉伸强度高、韧性好的特点。在试验中加入一定体积分数的芳纶纤维制备隔热层试片,并进行性能测试,结果如表3所示。

表3 不同芳纶/石英纤维的隔热材料性能参数

Tab. 3 Properties of insulations with different ratio of fibers

volume ratio of kevlar to quartz fiber	ρ /g·cm^{-3}	λ/ W·(m·K)$^{-1}$	C /kJ·(kg·K)$^{-1}$	α_l/10^{-6}K^{-1} (20~200℃)	δ_t /MPa	E_t /GPa	ε /%	δ_c /MPa	E_c /GPa
0	0.92	0.32	0.71	6	16.1	5.5	0.35	77.1	17.1
1∶1	0.72	0.27	0.86	9.5	19.6	5.6	0.38	77.3	16.8
2∶1	0.79	0.26	0.94	10.3	21.5	4.4	0.45	74.3	16.8

结果表明,芳纶纤维的加入可以有效降低材料的密度和热导率,提高比热容,这是由芳纶纤维本身的性质所决定的。对位芳纶本身强度较高,因此,对隔热材料拉伸性能的提高较为显著,当芳纶纤维与石英纤维体积比为2∶1时,在降低材料密度的同时,拉伸强度提高30%以上。

2.2.3 填料优化研究

填料主要以空心玻璃小球为主,真密度为0.38 g/cm^3,粒径分布主要在75 μm左右。根据密堆积原理,在填料中加入了其他种类填料,主要包括不同粒径的玻璃小球、白碳黑、云母以及二氧化硅等,并对所制备隔热层的性能进行考核,如表4所示。

表4 不同填料体系的隔热材料性能参数

Tab. 4 Properties of insulations with different fillers

kind of filler	ρ /g·cm^{-3}	λ/W·(m·K)$^{-1}$	C/kJ·(kg·K)$^{-1}$	α_l/10^{-6}K^{-1} (20~200℃)	δ_t /MPa	E_t /GPa	ε /%
I	0.67	0.17	0.9	12.4	13.5	4	0.33
II	0.83	0.25	0.87	11.5	16.8	2.8	0.42
III	0.89	0.23	0.92	5.6	12.1	4.3	0.27
IV	0.92	0.22	0.76	10	14.9	5.7	0.25

结果表明,填料II中根据比例加入了不同类型的空心玻璃小球,该种微球密度为0.60 g/cm^3,粒径分布主要在30 μm左右。将两种小球进行复配,得到的隔热层密度、热导率有所提高,同时强度也有明显提高,这是由于小球进行复配后,原有的空位被较小的微球充满,空间利用率可达到最大,材料强度有所提高。

填料III中加入了部分云母,材料的密度有所提高,但强度反而略有下降,这是由于云母尺寸较大,在材料体系中分布不均匀所导致的。填料IV中加入了白碳黑,隔热层材料的密度进一步提高,同时强度也略有提高。

2.3 隔热材料性能优化及考核

通过材料配方及性能优化,制备了系列化隔热材料,对其性能进行测试,结果如表5所示。该系列材料密度在0.6~0.9 g/cm^3、热导率在0.20 W/(m·K)附近,室温拉伸强度大于13 MPa、200 ℃拉伸强度大于9 MPa、压缩强度大于40 MPa,三种材料的初始分解温度(分解5%)都在460 ℃左右。试样I中主要采用空心玻璃小球作为填料,性能特点是密度较低,小于0.7 g/cm^3。试样II和III由于功能填料的加入,密度有所提高,力学性能随之提高。在实际应用中,可根据需要进行选择和性能调节。

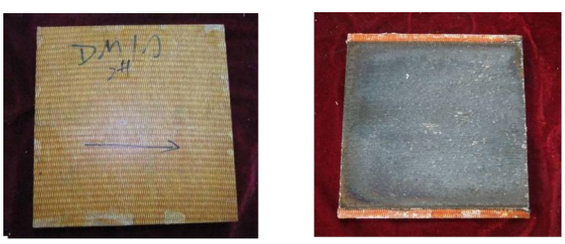
将所制备的隔热层试片I通过RTM工艺与防热层进行复合,得到复合防隔热材料试片,并参加了风洞试验考核,考核条件为:最高热流5 MW/m^2,最大焓值6 MJ/kg,时间600 s,总加热量为350 MW,热流试验件模拟真实防热结构,试验件尺寸为200 mm×200 mm试件,在湍流导管电弧风洞中进行。

表5　高性能隔热材料的性能

Tab. 5　Properties of high perfomance insulations materials

materials	ρ /g·cm^{-3}	λ /W·(m·K)$^{-1}$	C /kJ·(kg·K)$^{-1}$	α_l/10^{-6}K^{-1} (20~200℃)	δ_t /MPa	E_t /GPa	ε /%	δ_c /MPa	E_c /GPa	δ_f/MPa (200 ℃)	T_d[5] /℃
I	0.68	0.2	0.88	13.8	14	3.55	0.4	44.3	5.89	10.4	463.5
II	0.83	0.22	0.93	14.5	13.2	4.17	0.33	48.5	3.94	10.6	458.8
III	0.85	0.21	0.97	18.4	16.5	5.3	0.32	71.4	4.89	11.4	460.2

图1为防隔热材料试片风洞前后的照片，经过风洞烧蚀后，防热层材料表面平整，无裂纹、鼓包或过度烧蚀的现象，隔热层与防热层界面无分层现象，底材背温小于140 ℃，满足设计要求。



（a）　烧蚀前　　（b）　烧蚀后

图1　试片风洞烧蚀试样状态

Fig. 1　Sample before and after arc tunnel test

为了切实解决型号应用过程中的工程化问题，开展了隔热层工艺件的制备，所制备的构件尺寸高度大于1 m，端面尺寸大于0. 8 m，进一步验证了隔热层材料的性能稳定性和成型技术可靠性。同时采用RTM技术在隔热层外进行了防热层的成型，隔热层能够满足RTM工艺过程中对材料温度和压力的要求。所制备的舱体防热套结构一致性好，隔热层与防热层间未出现分层、剥离等现象；防热套通过力热联合试验考核，能够满足总体设计要求，为型号发展提供了关键技术支撑。

3　结论

对轻质耐高温隔热材料及成型技术开展了系统研究，该材料体系采用改性的耐高温酚醛树脂作为基体材料，并通过引入增强结构、活性填料以及有机纤维等进一步降低材料密度，提高材料强度，使其同时具有耐高温、低密度以及高强度的特点。所制备的隔热材料密度为0. 6~0. 9 g/cm^3，热导率小于0. 25 W/(m·K)，室温拉伸强度大于12 MPa，200 ℃拉伸强度大于10 MPa，压缩强度大于40 MPa，初始分解温度（分解5%）≥450 ℃。同时，可根据设计要求，实现对材料各方面性能的调控。所制备的隔热材料试片通过型号风洞考核验证，所制备的隔热层舱体通过力热联合试验考核，满足总体设计要求，验证了该材料体系的性能稳定性和工艺可靠性。

参考文献

[1] 蔡亚梅，汪立萍. 美国的高超声速飞行器发展计划及关键技术分析[J]. 航天制造技术，2010(6)：4-7.

CAI Yamei，WANG Liping. Hypersonic programs in usa and key technologies analysis[J]. Aerospace Manufacturing Technology，2010(6)：4-7.

[2] 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)：47-53.

YANG Yazheng，YANG Jialing，FANG Daining. Research progress of thermal protection materials and structures for hypersonic vehicles[J]. Applied Mathematics and Mechanics，2008(29)：47-53.

[3] 李东辉，孙创，夏新林. 多层隔热材料的热设计方法研究[J]. 宇航材料工艺，2013，43(2)：22-25.

LI Donghui，SUN Chuang，XIA Xinlin. Study on the thermal design method of multilayer insulation materials[J]. Aerospace Materials & Technology，2013，43(2)：22-25.

[4] 唐磊. 耐高温隔热材料技术[M]. 北京：国防工业出版社，2013：1-5.

TANG Lei. High temperature resistant and heat insulation material technology[M]. Beijing：National Defense Industry Press，2013：1-5.

[5] 徐烈. 绝热技术[M]. 北京：国防工业出版社，1990：56-57.

XU Lie. Adiabatic technology[M]. Beijing：National Defense Industry Press，1990：56-57.

[6] 冯坚，高庆福，冯军宗. 纤维增强SiO_2气凝胶隔热复合材料的制备及其性能[J]. 国防科技大学学报，2010(1)：40-44.

FENG Jian，GAO Qingfu，FENG Junzong，JIANG Yonggang. Preparation and properties of fiber reinforced SiO_2 aerogel insulation composites[J]. Journal of National University of Defense Technology，2010(1)：40-44.

[7] 杨杰，隋学叶，刘瑞祥. 航天飞机及高超飞行器用刚性隔热材料研究进展[J]. 现代技术陶瓷，2015(3)：25-29.

YANG Jie，SUI Xueye，LIU Ruixiang. Research progress of rigid thermal insulation materials for space shuttle and hypersonic vehicle[J]. Advanced Ceramics，2015(3)：25-29.

[8] UPADHYA K，YANG J M，HOFFMAN W P. Materials for ultrahigh temperature structural applications[J]. American Ceramic Society Buletin，1997(76)：51-56.

[9] 鲍存国，宝询，陈泽溥. 酚醛泡沫隔热塑料的性能及应用[J]. 化工设备与管道，2001(38)：51-53.

BAO Cunguo，BAO Xun，CHEN Zepu. Properties and application of phenolic foam insulation plastics[J]. Process Equipment & Piping，2001(38)：51-53.