

# 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 $0.6\sim 0.9\text{ g/cm}^3$ ,初始分解温度大于 $450\text{ }^\circ\text{C}$ ,拉伸强度大于 $12\text{ MPa}$ , $200\text{ }^\circ\text{C}$ 拉伸强度大于 $10\text{ MPa}$ ,热导率低于 $0.25\text{ W/(m}\cdot\text{K)}$ ,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  $0.9\text{ g/cm}^3$ , the initial decomposition temperature is higher than  $450\text{ }^\circ\text{C}$ , the tensile strength under room temperature and  $200\text{ }^\circ\text{C}$  are higher than  $12\text{ MPa}$  and  $10\text{ MPa}$  respectively, and the thermal conductivity is lower than  $0.25\text{ W/(m}\cdot\text{K)}$ . 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,国外以非烧蚀型隔热材料为主,具有高温强度高、可重复使用等特点;国内以烧蚀型隔热材料为主,具有一次性使用、可靠性高等特点。但是随着热环境的严苛,传统的单层隔热材料已无法同时满足耐烧蚀和隔热性能的要

求<sup>[1-2]</sup>。为了满足型号需求以适应更高的热环境要求,热防护材料采用隔热层+防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<sup>[3-4]</sup>。

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<sup>[5]</sup>。无机材料包括气凝胶、陶瓷隔热瓦等<sup>[6-7]</sup>,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<sup>[8]</sup>;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<sup>[9]</sup>。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 2500 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,为了提高酚醛树脂的耐热性,主要采用两种途径对其进行改性,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 | $\rho$<br>/g·cm <sup>-3</sup> | $\lambda$<br>/W·(m·K) <sup>-1</sup> | $C$<br>/kJ·(kg·K) <sup>-1</sup> | $T_1^{1)}$<br>/°C | $T_2^{2)}$<br>/°C | $W_1^{3)}$<br>/(w) | $W_2^{4)}$<br>/(w) | $W_3^{5)}$<br>/(w) | $\delta_t$<br>/MPa | $E_t$<br>GPa | $\epsilon$<br>/% | $\delta_c$<br>/MPa | $E_c$<br>/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<sub>2</sub> condition; 4)  $W_2$ : char yield at 900℃ in N<sub>2</sub> 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

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 | $\rho/g \cdot cm^{-3}$ | $\lambda/W \cdot (m \cdot K)^{-1}$ | $\delta_i/MPa$ | $E_i/GPa$ | $\epsilon/\%$ |
|-------|------------------------|------------------------------------|----------------|-----------|---------------|
| 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          |

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 | $\rho/g \cdot cm^{-3}$ | $\lambda/W \cdot (m \cdot K)^{-1}$ | $C/kJ \cdot (kg \cdot K)^{-1}$ | $\alpha_i/10^{-6}K^{-1}$ (20~200°C) | $\delta_i/MPa$ | $E_i/GPa$ | $\epsilon/\%$ | $\delta_c/MPa$ | $E_c/GPa$ |
|--|------------------------|------------------------------------|--------------------------------|-------------------------------------|----------------|-----------|---------------|----------------|-----------|
| 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<sup>3</sup>,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、白炭黑、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 | $\rho/g \cdot cm^{-3}$ | $\lambda/W \cdot (m \cdot K)^{-1}$ | $C/kJ \cdot (kg \cdot K)^{-1}$ | $\alpha_i/10^{-6}K^{-1}$ (20~200°C) | $\delta_i/MPa$ | $E_i/GPa$ | $\epsilon/\%$ |
|----------------|------------------------|------------------------------------|--------------------------------|-------------------------------------|----------------|-----------|---------------|
| 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<sup>3</sup>,粒径分布主要在30 μm左右。将两种小球进行复配,得到的隔

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。

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。

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中加入了白炭黑,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<sup>3</sup>、热导率在0.20 W/(m·K)附近,室温拉伸强度大于13 MPa、200 °C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 °C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<sup>3</sup>。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,可以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<sup>2</sup>,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 performance insulations materials

| materials | $\rho$<br>/g·cm <sup>-3</sup> | $\lambda$<br>/W·(m·K) <sup>-1</sup> | $C$<br>/kJ·(kg·K) <sup>-1</sup> | $\alpha_r/10^{-6}K^{-1}$<br>(20~200℃) | $\delta_i$<br>/MPa | $E_i$<br>/GPa | $\varepsilon$<br>/% | $\delta_c$<br>/MPa | $E_c$<br>/GPa | $\delta_r/MPa$<br>(200℃) | $T_d^{50}$<br>/℃ |
|-----------|-------------------------------|-------------------------------------|---------------------------------|---------------------------------------|--------------------|---------------|---------------------|--------------------|---------------|--------------------------|------------------|
| 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,隔热层材料表面平整,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<sup>3</sup>,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<sub>2</sub>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<sub>2</sub> 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 Bulletin, 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.