

# 轻质刚性纳米隔热材料的制备与性能

王洋<sup>1</sup> 张凡<sup>2</sup> 宋寒<sup>2</sup> 刘斌<sup>2</sup> 赵英民<sup>2</sup>

(1 海军驻航天三院军代表室,北京 100074)

(2 航天特种材料及工艺技术研究所,北京 100074)

**文 摘** 针对高马赫数飞行器局部位置对刚性隔热材料的迫切需求,开展了轻质刚性纳米孔隔热材料的制备和性能研究。通过纤维分散、模压成型和纳米颗粒复合技术,成功制备出力学性能优良的刚性纳米孔隔热材料。研究了材料组成与力学性能、隔热性能和微观结构的关系。结果表明,采用刚性骨架增强的纳米孔隔热材料是相同密度下纤维毡增强隔热材料压缩强度的两倍;温度越高,隔热材料的压缩强度变化就越大。

**关键词** 轻质,刚性骨架,纳米隔热材料

中图分类号:TB33

DOI:10.3969/j.issn.1007-2330.2015.04.022

## Preparation and Performance of Lightweight Rigid Nanoporous Thermal Insulation Material

WANG Yang<sup>1</sup> ZHANG Fan<sup>2</sup> SONG Han<sup>2</sup> LIU Bin<sup>2</sup> ZHAO Yingmin<sup>2</sup>

(1 The Navy's Office in the Third Research Institute of Space, Beijing 100074)

(2 Research Institute of Aerospace Special Materials and Processing Technology, Beijing 100074)

**Abstract** To meet the need of thermal protection and high strength for high *Ma* vehicles, lightweight rigid nanoporous thermal insulation material has been prepared by fiber dispersion, molding pressing and nano-particle composite technology. The relationship between material composition and properties of insulating materials was investigated. The results show that the compressive properties of composites strength with rigid tile is twice than with fiber mat. The compressive properties became large with increasing temperature.

**Key words** Lightweight, Rigid tile, Nanoporous thermal insulation material

### 0 引言

高超声速飞行器以大马赫数在大气层内长时间飞行,弹体表面热、力环境非常恶劣,需采用热防护系统对其进行防隔热以保证机体内元器件正常工作<sup>[1-2]</sup>,其中局部位置的隔热材料需具有一定的抗压强度,需求十分迫切。目前大面积用纤维毡增强隔热复合材料虽具有一定的承载性能,但与局部位置的抗压强度要求有较大的差距,不能满足应用要求;以无机粉料为主要成分的陶瓷材料虽有较好的抗压性能,但这种材料密度大、热导率高、隔热性能较差,也不能满足飞行器局部位置的刚性隔热要求。以短纤维烧结而成的刚性陶瓷骨架具有较好的力学性能<sup>[3-5]</sup>,将纳米材料填充在刚性骨架的微米孔隙中,可充分发挥刚性骨架力学性能好和纳米材料隔热性能好的优点,将是解决高马赫数飞行器局部热防护难题的重要途径。

径。

本文开展了轻质刚性纳米孔隔热材料的研究工作,突破了刚性骨架制备的纤维分散成型和黏结剂均一复合等关键技术。

### 1 实验

#### 1.1 试样制备

**刚性骨架制备:**将无机耐高温纤维、分散剂按照一定的比例混合,经成型、干燥后采用溶胶-凝胶法复合黏结剂,80℃烘干后高温烧结,机加得到所需形状的刚性骨架材料。

**轻质高抗压强度隔热材料制备:**以刚性骨架作为增强基体,放置于模具中,抽真空。按比例配制一定量的硅溶胶,倒入打压罐,真空作用下将溶胶吸入刚性骨架,然后加压使溶胶充分填充刚性骨架的孔隙。静置、老化后拆模,溶剂置换后超临界干燥,得到轻质

收稿日期:2015-06-08

作者简介:王洋,1985年出生,硕士,主要从事飞行器总体及电气设备的研究。E-mail:wyekc2003@aliyun.com

高抗压强度隔热材料。

## 1.2 性能测试

采用 HFM-436 导热分析仪对材料热导率进行测试;利用 Hitach S-4800 扫描电子显微镜(SEM)对材料微观形貌进行表征;材料的晶相用 X-射线衍射仪(XRD-7000 型,日本岛津公司)进行分析;在岛津精密万能试验机 AG-I 250kN 上对材料力学性能进行测试。

## 2 结果与讨论

### 2.1 刚性骨架制备参数对性能的影响

#### 2.1.1 纤维分散成型的影响

对纤维分散取向有利于获得性能更好的刚性骨架,由于纤维直径较小(一般几微米),且互相绕曲在一起,普通分散设备很难将其分散均匀,很难取向。采用高速分散并调整转子分散模式,改变浆料浓度、pH 值等参数,同时通过测定分散体系的 Zeta 电位,确定稳定体系纤维浆料配方,实现了纤维浆料的稳定分散取向,改进前后制备的刚性骨架性能见表 1。改进后,制备出的刚性骨架具有更低的室温热导率和更好的强度,说明采用此种方法分散的纤维取向更好,纤维在料筒中自然平铺沉降成型,团聚和卷曲现象得到有效抑制,且延展的纤维在沉降过程中互相交织形成搭接,形

成较多的搭接点,制备出的材料力学性能更好;同时相互搭接的纤维形成交叉的回路,固体传热路径也 longer,材料表现出更低的热导率。

表 1 分散方式对刚性骨架(石英/氧化铝)性能的影响

Tab. 1 Influence of dispersion mode on rigid tile properties

材料	密度 /g·cm <sup>-3</sup>	热导率 /mW·(m·K) <sup>-1</sup> (10%形变)	压缩强度 /MPa
改进前	0.20	58	0.71
改进后	0.20	54	1.06

#### 2.1.2 黏结剂对刚性骨架性能的影响

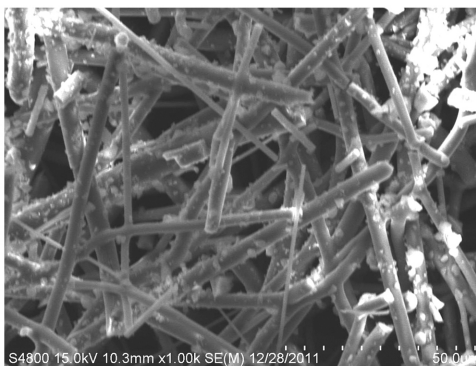
黏结剂是刚性骨架的另一个重要组成,对材料性能有重要的影响。刚性骨架一般以无机氧化物作为高温黏结剂,含量不超过 10%,通常文献将纤维和黏结剂颗粒或溶胶前驱体一起分散成型,存在黏结剂在骨架中分布不均的问题<sup>[3]</sup>,可控性较差。通过催化剂加入和比例调节,实现了低密度前驱体溶胶的凝胶化,从而解决了黏结剂在刚性骨架中均一复合的难题,提高了材料的性能。无黏结剂、硅溶胶黏结剂、硅-铝溶胶和硼-硅溶胶黏结剂石英/氧化铝刚性骨架(密度 0.20 g/cm<sup>3</sup>)微观结构见图 1。



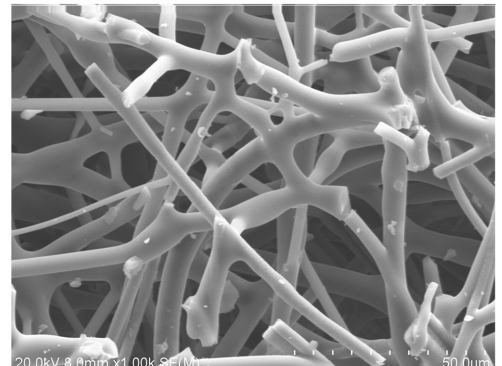
(a) 无黏结剂



(b) 硅溶胶黏结剂



(c) 硅-铝溶胶黏结剂



(d) 硼-硅溶胶黏结剂

图 1 不同黏结剂刚性骨架电镜照片

Fig. 1 SEM micrograph of samples with different binder

高温处理后,硼-硅溶胶为黏结剂的刚性骨架搭

接点处比较圆滑,有明显的烧结;硅溶胶黏结剂的刚

性骨架在纤维搭接点处有大块硅溶胶形成的黏结体；而以硅-铝溶胶为黏结剂的刚性骨架纤维上有很多溶胶颗粒物附着,在此温度下硅-铝溶胶没有发生烧结。从电镜照片可以看出,以硼-硅溶胶为黏结剂制备的刚性骨架纤维之间形成较好的粘连,粘结区域较多。

不同黏结剂刚性骨架性能测试结果见表 2,添加黏结剂后,刚性骨架室温和高温力学性能都有提高,其中硼-硅溶胶黏结剂 10% 形变下室温和 1 000 °C 压缩强度分别为 1.06 和 0.94 MPa,分别是无黏结剂刚性骨架压缩强度的 5.05 和 4.7 倍,是因为黏结剂将纤维牢固的黏结在一起,提高了纤维骨架的支撑强度。硅-铝溶胶和硅溶胶黏结剂刚性骨架压缩强度稍有提高,黏结剂在纤维搭接点处有一定的增强效果,但比硼-硅溶胶黏结剂要差。无黏结剂材料的室温热导率最小,以硼-硅为黏结剂材料热导率最大,纤维间的黏结区域增多是造成该结果的主要原因。从上述组成对刚性骨架性能的影响结果来看,说明硼-硅溶胶黏结剂更适合作为目前刚性骨架纤维体系的黏结剂。

表 2 不同黏结剂刚性骨架性能

Tab. 2 Properties of rigid tile with different binder

黏结剂种类	室温热导率 /mW·(m·K) <sup>-1</sup>	压缩强度(10%形变)/MPa	
		室温	1 000 °C
无	47	0.22	0.20
硅-铝溶胶	50	0.31	0.24
硅溶胶	52	0.39	0.32
硼-硅溶胶	54	1.06	0.94

### 2.1.3 密度的影响

按照上述材料配方,以硼-硅溶胶为黏结剂,改变致密化程度制备出不同密度的刚性骨架,其压缩强度随密度变化见表 3 和图 2。随着刚性骨架密度的增加,单位受力界面内纤维数量增加即相同截面上受力单元增多,表现出压缩强度增大。

表 3 不同密度刚性骨架性能(垂直于纤维方向,1000 °C)

Tab. 3 Properties of rigid tile with different density

压缩强度(3%形变) /MPa	压缩强度(10%形变) /MPa	密度 /g·cm <sup>-3</sup>
0.14	0.30	0.10
0.29	0.43	0.16
0.68	0.94	0.20
0.92	1.41	0.27
1.38	2.61	0.34
2.61	4.10	0.48
4.70	7.22	0.56

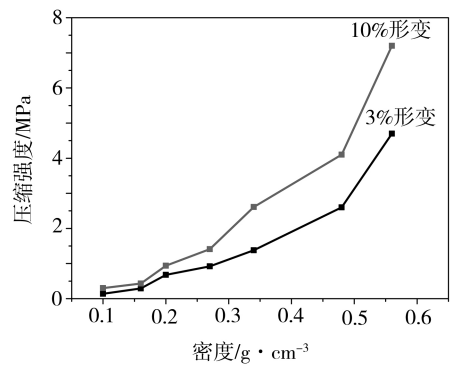


图 2 刚性骨架压缩强度随密度变化曲线

Fig. 2 Compressive properties of rigid tile with different density

## 2.2 溶胶复合工艺对刚性骨架复合性能的影响

刚性骨架是一种空间网状的多孔结构材料,孔径在 60 ~ 100 μm,和无机纤维毡、毯相比,具有更好的力学性能,其纤维搭接处有黏结剂粘连,对溶胶复合有一定的影响。分别采用真空浸渍和真空浸渍/加压方式在刚性骨架中复合溶胶,湿凝胶及干凝胶质量数据见表 4,可见采用真空浸渍辅助加压方式浸胶,超临界干燥后增重比真空浸渍方式要大,加压增大了溶胶和刚性骨架孔隙复合的动力,同时也能将骨架中的气泡排出得更加完全,最终更多的溶胶注入到纤维基体的孔隙。表 4 的结果也表明真空浸渍/加压的复合方式是更适合刚性骨架进行溶胶填充的工艺方法。

表 4 复合工艺对刚性骨架复合性能的影响

Tab. 4 Influence of composite techniques on composite properties of rigid tile

浸胶方式	基体密度 /g·cm <sup>-3</sup>	湿凝胶 增重/%	超临界干燥 后增重/%	干燥后密度 /g·cm <sup>-3</sup>	室温热导率 /mW·(m·K) <sup>-1</sup>
真空浸渍	0.20	510	110.9	0.42	36
真空浸渍/加压	0.20	562	121.2	0.45	33

## 2.3 轻质刚性隔热材料的性能

以二氧化硅/氧化铝纤维为主体组成,硼-硅溶胶为黏结剂制备的刚性骨架作为气凝胶增强基体,采用真空浸渍/加压方式复合硅溶胶,超临界干燥后得到轻质刚性隔热材料。典型件照片见图 3。

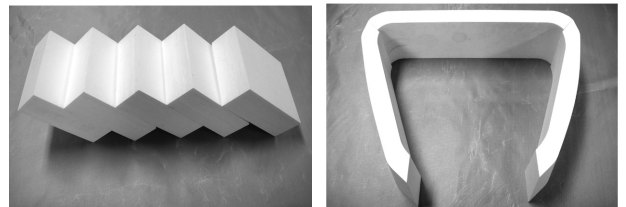


图 3 轻质刚性纳米隔热材料典型件

Fig. 3 Picture of lightweight rigid nanoporous insulation materials

轻质刚性隔热材料性能测试结果见表 5,复合后材料的耐温性下降,主要是因为纳米组分的耐温性最高只有 1 250 °C (20 min),从而导致复合材料的耐温

性比刚性骨架低约 150℃;刚性骨架中填充气凝胶后,其微米孔结构全部变成气凝胶的纳米孔结构,室温和高温热导率降低,隔热性能提高明显;复合材料的 10% 形变下的压缩强度是刚性骨架的 2 倍多,是

因为气凝胶填充在刚性骨架的孔隙中分担了部分载荷。表 5 的结果也表明,增加密度是提高轻质高抗压隔热材料压缩强度的一个有效途径。

表 5 轻质刚性纳米隔热材料性能

Tab. 5 Properties of lightweight rigid nanoporous insulation materials

状态	密度 /g·cm <sup>-3</sup>	耐温性 /℃	热导率/mW·(m·K) <sup>-1</sup>		压缩强度(10%形变)/MPa		弯曲强度 /MPa
			室温	1000℃	室温	1000℃	
复合前	0.20	1400	54	110	1.06	0.94	1.1
复合后	0.45	1250	33	59	2.16	2.43	2.4

以刚性骨架制备的隔热材料和纤维毡增强的复合材料的压缩强度对比见表 6,相同形变下刚性骨架增强的复合材料压缩强度是纤维毡增强材料的 2 倍多,表明采用刚性骨架作为增强体能有效提高气凝胶复合材料的压缩性能。

表 6 不同基体增强隔热材料(密度 0.45 g/cm<sup>3</sup>)的压缩强度

Tab. 6 Compressive strength of sample with different reinforced materials

隔热材料	压缩强度(3%形变)/MPa		压缩强度(10%形变)/MPa	
	室温	1000℃	室温	1000℃
刚性骨架增强	1.05	1.57	2.16	2.43
纤维毡增强	0.41	0.65	0.94	1.21

### 3 结论

通过开展轻质刚性纳米孔隔热材料技术研究,突破了刚性骨架制备过程中的纤维分散成型和黏结剂均一复合等关键技术,并完成刚性骨架制备,以此为增强

骨架制备出纳米孔结构的轻质刚性隔热材料,结果表明该隔热材料具有更高的压缩强度,10%形变下的压缩强度达到 2.16 MPa,是相同密度纤维毡增强隔热材料(10%形变下的压缩强度为 0.94 MPa)的两倍多,热导率只有 33 mW/(m·K),耐温性达到 1 250℃。

### 参考文献

- [1] Glass D, Dirling R, Croop H. Materials development for hypersonic flight vehicles[C]. AIAA Paper, 2006:8122
- [2] Canan J Y. Breathing new hope into hypersonics[C]. Aerospace America, 2007, 45(11):26
- [3] Cleland J, Iannetti F. Thermal protection system of the space shuttle[C]. NASA Contractor Report, 1989:4227
- [4] Frosch R A, Leiser D B, Goldstein H E, et al. Fibrous refractory composite insulation[P]. US Patent 4148962
- [5] 孙陈诚,胡子君,鲁胜,等. 刚性隔热材料的力学性能[J]. 宇航材料工艺, 2010, 40(2):74

(编辑 李洪泉)