

# 氧化铝气凝胶复合高温隔热瓦的制备及性能

孙晶晶 胡子君 吴文军 周洁洁 李俊宁

(航天材料及工艺研究所,先进功能复合材料技术重点实验室,北京 100076)

**文 摘** 以陶瓷纤维制成的高温隔热瓦为骨架,真空浸渍氧化铝溶胶,再经过凝胶、老化和超临界干燥制备出氧化铝气凝胶复合高温隔热瓦,研究了其在不同温度处理后(最高温度 1 400℃)的微观结构、隔热和力学性能。结果表明:气凝胶复合高温隔热瓦在 1 400℃保温 30 min 后线收缩率仅为 2%;随着热处理温度升高,气凝胶颗粒发生熔并、长大,气凝胶从填充纤维空隙到不断收缩,但对纤维骨架没有明显影响;隔热瓦的室温、高温热导率均显著降低;在热面 1 400℃的背温测试中,复合后材料的背温从 945℃降到 870℃;复合后隔热瓦的力学性能略有增加;但是 1 200~1 400℃的压缩强度下降较大。可见,气凝胶复合高温隔热瓦可改善其隔热性能,但在高温下力学性能下降。

**关键词** 气凝胶,隔热瓦,隔热性能,力学性能

中图分类号:TB3

DOI:10.12044/j.issn.1007-2330.2017.03.008

## Fabrication and Properties of Aerogels Impregnated High-Temperature Insulating Tiles

SUN Jingjing HU Zijun WU Wenjun ZHOU Jiejie LI Junning

(Science and Technology on Advance Functional Composites Laboratory, Aerospace Research Institute of Materials & Processing Technology, Beijing 100076)

**Abstract** Using ceramic fibrous insulating tiles as skeleton, the alumina sols via sol-gel process were infiltrated into the tiles via vacuum infiltration, followed by gelation, aging and supercritical drying to fabricate the aerogels impregnated high-temperature insulating tiles. The aerogel/tile composites' microstructure, thermal and mechanical properties at high-temperatures (up to 1400℃) were investigated. The results showed the composites exhibited a small linear shrinkage of 2% after hating at 1400℃ for 30 min. With increasing heating temperature, the aerogels' particles grew and condensed; the aerogels changed from filling the fibers' pores to being condensed, and to being mainly attached to the fibers' surface, but such evolution did not obviously affect the fibrous skeleton. After the aerogel impregnation, the specimen's room-temperature and high-temperature thermal conductivities decreased significantly, and the cold-face temperature dropped from 945℃ to 870℃ in the back-temperature tests. In addition, although the composites' room-temperature mechanical properties increased slightly, the high-temperature compressive strength drastically degraded at 1200℃ and 1400℃.

**Key words** Aerogel, Insulating tiles, Thermal properties, Mechanical properties

### 0 引言

以石英纤维为主要成分的隔热瓦,最早作为美国航

天飞机大面积热防护材料,长时使用温度为 1 200℃<sup>[1]</sup>;后发展出 FRCI、AETB、BRI 等系列隔热瓦,在 X-43A、X

收稿日期:2016-07-25;修回日期:2017-02-10

基金项目:国家自然科学基金面上项目(No.51576058)

第一作者简介:孙晶晶,1977年出生,博士,高级工程师,主要从事高效隔热材料方面的研究。E-mail:jjsun6@hotmail.com

-37B、X-51A 等高超声速飞行器上得到应用<sup>[2-3]</sup>。近年来,研制出以莫来石纤维等为主要成分、使用温度为 1 400~1 600℃ 的高温隔热瓦,其潜在应用领域包括新型飞行器的高温区域外防热、发动机局部高温区域等<sup>[4]</sup>。

气凝胶具有高比表面积、超低密度和超低热导率等优异性能<sup>[5-6]</sup>,为了克服其易碎的缺点,对纤维增强气凝胶复合材料开展了大量研究<sup>[7-8]</sup>。但是,以多孔材料为骨架,制备气凝胶隔热复合材料的研究很少。为了改善多孔隔热材料室温热导率和力学性能,HONG、LI 等人制备了 SiO<sub>2</sub> 气凝胶复合氧化锆多孔陶瓷<sup>[9-10]</sup>,HE 等人制备了 ZrO<sub>2</sub>-SiO<sub>2</sub> 气凝胶复合莫来石纤维隔热瓦<sup>[11]</sup>,但是上述工作缺少对材料高温下微观结构、隔热和力学性能的分析。

本文以高温隔热瓦为骨架,将溶胶-凝胶工艺配制的氧化铝溶胶真空浸渍隔热瓦,再经过凝胶、老化和超临界干燥等步骤制备出气凝胶复合高温隔热瓦,表征了其在不同温度处理后微观结构,通过高温热导率和背温曲线来分析隔热性能,并测试了不同温度处理后的力学性能及高温下的压缩强度。其中,由于氧化铝气凝胶热稳定性比氧化硅气凝胶高<sup>[12-13]</sup>,且制备工艺较简单<sup>[14]</sup>,因此选取氧化铝气凝胶开展复合高温隔热瓦的研究。

## 1 实验

### 1.1 原料

莫来石纤维散棉,纤维直径 5~10 μm,摩根热陶瓷(上海)有限公司;六水合三氯化铝(AlCl<sub>3</sub>·6H<sub>2</sub>O)、环氧丙烷,均为分析纯,国药集团化学试剂有限公司;无水乙醇,分析纯,北京化工厂;去离子水,自制。

### 1.2 样品制备

将莫来石纤维散棉和一定量的烧结助剂加入到水中,搅拌均匀后配制成浆料溶液,将其倒入模具进行抽滤成型;将湿毛坯在 100~120℃ 烘干后,在 1 500~1 600℃ 热处理 1~2 h 得到高温隔热瓦,其气孔率约为 85%~87%,使用温度为 1 400~1 600℃,标记为 1#样品。

采用六水合三氯化铝作为前驱体,与去离子水、无水乙醇按照一定比例配成溶液,充分搅拌使铝盐溶解。待形成无色透明溶液后,再加入一定比例的环氧丙烷作为凝胶网络诱导剂,充分搅拌 15~30 min,得到氧化铝溶胶。

通过真空浸渍方法在高温隔热瓦中引入氧化铝溶胶,密闭静置形成凝胶;然后加入无水乙醇,使之浸满样品,于室温下老化 2~5 d 后,再对湿凝胶多次进行无水乙醇溶剂置换。最后,样品放入高压釜,以乙醇为干燥介质进行超临界干燥,制备得到氧化铝气凝

胶复合高温隔热瓦,标记为 2#样品。

## 1.3 表征和性能测试

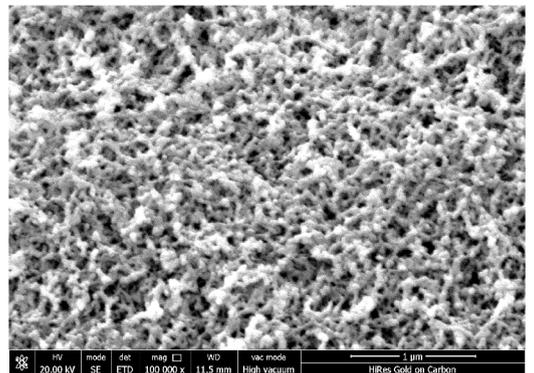
用 Apollo 型扫描电子显微镜(SEM, Apollo300, CamScan Company)对样品的微观结构进行表征;采用常温热导率测试仪(HC-074-304,五州东方科技发展公司),按 GB/T 10295—2008 和 YB/T 4130—2005 测试样品的室温及高温热导率,热面温度从 200℃ 到 1 200℃;通过石英灯背温测试来考察样品的高温隔热效果,热面温度 1 400℃,测试总时长为 30 min;采用 CMT 5205 电子万能试验机(美斯特工业系统有限公司),参考 Q/Dq360.3—2000 和 GB/T 1452—2005 测试压缩和拉伸强度;采用 CMT 5105 电子万能试验机美斯特工业系统有限公司),参考 Q/Dq360.3—2000 测试高温压缩强度,在测试温度点保温 20 min 后加载压力,测试温度为 1 000~1 400℃。

为了考察材料的热稳定性和测试热处理后的力学性能,对样品在 1 000~1 400℃ 进行处理。处理方式为:样品随炉升温(升温速率≈3℃/min),升到指定温度后保温 30 min,再打开炉门取出样品;其中,在 1 400℃ 保温 30 min 后的样品,由于温度较高,采用随炉降温的方式。

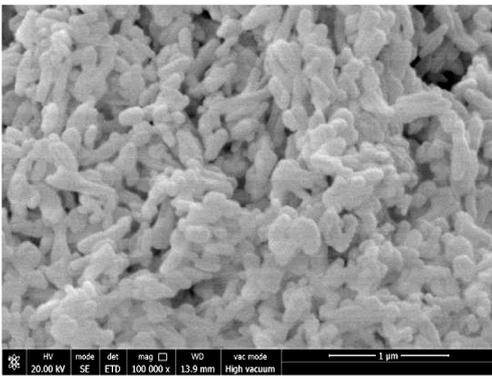
## 2 结果及分析

### 2.1 热稳定性

材料的热稳定性是决定其是否可实际应用的首要条件。对比试验表明:氧化硅气凝胶复合石英隔热瓦在 1 200℃ 保温 30 min 后发生较大收缩,厚度方向的线收缩率约为 40%;而 2#样品在 1 400℃ 保温 30 min 后水平、厚度方向的线收缩率分别仅为 1% 和 2%。2#样品的微观结构见图 1。在原始状态,气凝胶均匀填充在隔热瓦纤维之间的空隙中,使隔热瓦的孔尺寸显著减小;气凝胶具备典型的纳米颗粒和纳米孔隙结构。其次,随着热处理温度升高,气凝胶发生了晶粒熔并、长大等现象,晶粒尺寸从原始的 30 nm 增加到 1 400℃ 处理后的 100~200 nm;同时,气凝胶晶粒的形貌从等轴状逐渐转变为长柱状。



(a) 原始状态



(b) 1 400℃保温 30 min

图1 2#样品的SEM照片

Fig.1 SEM images of specimen 2#

另外,在 1 400℃的高温处理后,2#样品中的气凝胶并未发生明显的烧结现象。这主要因为类似“鸟巢”结构的纤维型多孔隔热瓦能有效阻挡热量的传导,使得 2#样品中的气凝胶相比纯气凝胶,能够在更高温度下保持结构稳定性。SEM 照片还表明,随着热处理温度升高,气凝胶由填充隔热瓦的纤维空隙转变主要附着在纤维表面。这与 2#样品在 1 400℃热处理后宏观上线收缩率 $\leq 2\%$ 的现象一致,即高温处理后只是气凝胶自身发生了变化,并没有引起纤维骨架的收缩。

## 2.2 隔热性能

### 2.2.1 热导率

1#和 2#样品的室温热导率分别为 0.069 和 0.058 W/(m·K),有较明显的下降(减小 16%)。这与文献报道的气凝胶复合多孔隔热材料的结果类似<sup>[9]</sup>。具有特殊纳米孔结构的气凝胶填充到多孔材料的空隙间,导致孔尺寸从 100 μm 量级下降到 $<50$  nm,从而显著抑制气态传导和对流传热,使总的室温热导率下降<sup>[7,15]</sup>。

1#和 2#样品在不同热面温度下的热导率变化趋势见图 2。

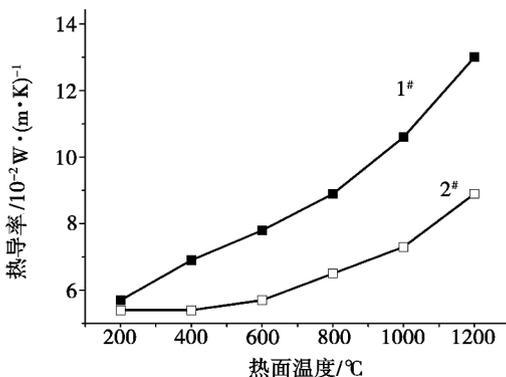


图2 1#和 2#样品在不同热面温度下的热导率

Fig.2 Thermal conductivities at different hot surface temperatures of specimen 1# and 2#

对于多孔隔热材料,高温下辐射传热逐渐成为热宇航材料工艺 <http://www.yhclgy.com> 2017年 第3期

导率的主要因素,因此热导率一般随温度升高而增加。气凝胶复合后,在整个测试温度区间内,2#样品的热导率都明显小于 1#样品。类似上文对室温热导率的分析,在热面温度 $\leq 1 200$ ℃时,气凝胶在一定程度上仍然能够保持其特殊的微观结构,从而抑制了隔热瓦中的气态传导和对流传热,降低了高温热导率<sup>[7,11]</sup>。

### 2.2.2 高温隔热效果

由于纯氧化铝气凝胶的耐温 $\leq 1 200$ ℃,高温下气凝胶纳米孔结构是否会坍塌而导致其高温隔热效果恶化,需要试验验证。通过石英灯背温试验来评价 2#样品的高温隔热效果,由图 3 可见,气凝胶复合后,材料的冷面温度从 945℃下降到 870℃(下降了 75℃),背温开始明显升高的时间从 200 s 延迟到 350 s,而且快速升温段的曲线斜率明显减小(升温速率从 $\approx 76$ ℃/min 下降为 $\approx 50$ ℃/min)。可见,尽管纯氧化铝气凝胶本身的耐温远小于 1 400℃,但是在热面温度为 1 400℃的背温测试中,2#样品的隔热效果仍然比 1#样品好。

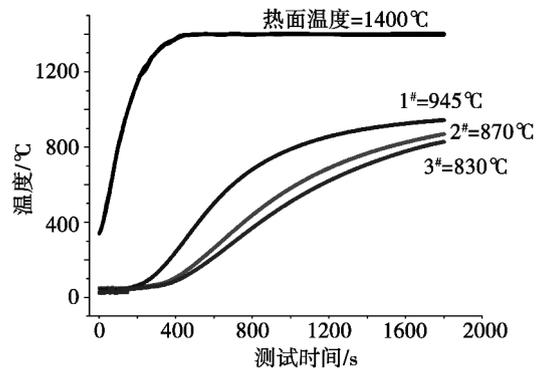


图3 三种样品的背温试验结果

Fig.3 Results of back-temperature tests for three kinds of specimen

为了进一步改善隔热材料的高温隔热效果,经常通过添加遮光剂来降低高温下的辐射传热,常见的遮光剂有炭黑、SiC、TiO<sub>2</sub>和 ZrO<sub>2</sub>等<sup>[16]</sup>。本文在制备氧化铝溶胶的工艺环节中加入少量 SiC 粉体,同样经过浸渍隔热瓦、凝胶、老化和超临界干燥等步骤,获得了含遮光剂的气凝胶复合高温隔热瓦(3#)。对此样品开展背温试验,如图 3 所示,其冷面温度进一步降低到 830℃,升温速率也进一步下降。在前期研究中,曾采用真空浸渍方式引入遮光剂,没有达到降低背温的效果。对比以上两种引入遮光剂的方式,真空浸渍方式易造成遮光剂团聚、在基体中分布不均匀;而气凝胶方式不仅使气凝胶包覆遮光剂颗粒,而且能减缓遮光剂的沉降,从而更利于分散均匀。背温结果表明,通过气凝胶复合方式引入遮光剂,相比真空浸渍,更能发挥遮光剂的作用,进一步改善隔热瓦的高温隔

热效果。

根据上述背温结果,用 Ansys 软件的有限元方法建立一维瞬态传热模型,模拟出 1# 和 2# 样品的热导率(表 1)。可见,气凝胶复合后,隔热瓦的高温热导率显著降低,这与上文中高温热导率测试值的变化规律一致,再次说明气凝胶复合是一个有效的改善隔热瓦隔热性能的方法。

表 1 1# 和 2# 样品的高温热导率(模拟值)

Tab.1 Thermal conductivities of specimen 1# and 2# at different temperatures W/(m·K)

热面温度/℃	1#热导率	2#热导率
200	0.095	0.058
400	0.123	0.068
600	0.153	0.094
800	0.171	0.116
1000	0.181	0.133
1200	0.189	0.143
1400	0.197	0.152
1500	0.203	0.157

### 2.3 力学性能

1#样品的压缩、拉伸强度分别为 1.30 和 0.55 MPa,2#样品的压缩、拉伸强度分别为 1.48 和 0.58 MPa,2#样品的力学性能略有增加。一般认为,气凝胶具有压缩强度高、拉伸强度低的特点,填充在多孔材料中可以承载部分加载力;不过,由于气凝胶在干燥过程体积收缩易形成裂纹,因此在密度增加不大的情况下,复合后材料的压缩强度和拉伸强度会略有增加或变化不大<sup>[17]</sup>。

1#样品经过 1 400℃ 热处理后,压缩、拉伸强度分别为 1.2 和 0.45 MPa,强度保持率为 92%和 82%。2#样品在不同温度热处理后的力学性能如表 2 所示。

表 2 2#样品在不同温度处理后的力学性能

Tab.2 Mechanical properties of specimen 1# and 2# after heat treatment at different temperatures

热处理温度/℃	压缩强度/MPa	拉伸强度/MPa
未热处理	1.48	0.58
1200	0.62	0.32
1300	0.69	0.23
1400	0.69	0.31

经过 1 200~1 400℃ 热处理后,2#样品的力学性能下降较大,压缩、拉伸强度的保持率分别为 42%~47%和 40%~53%。可见,经高温热处理后,2#样品力学性能的下降,是隔热瓦和气凝胶两个因素综合作用的结果,其中气凝胶为主要因素。高温处理后(≥1 200℃),2#样品中氧化铝气凝胶的微观结构会发生较大变化,比如颗粒团聚、晶型转变、出现微裂纹

等<sup>[17-18]</sup>;另外,溶胶浸渍、老化和超临界干燥处理也易对纤维骨架造成一定程度的破坏,从而引起 2#样品在热处理后的力学性能比 1#样品下降。

另外,测试了 1#和 2#样品在不同温度下的压缩强度(表 3),两种样品的密度均为 0.40~0.41 g/cm<sup>3</sup>。结果表明:(1)1#样品的压缩强度随测试温度的升高而降低,1 400℃的压缩强度保持率下降为室温值的 13%,这主要与陶瓷纤维在高温下发生析晶、晶粒长大、纤维粘结处软化等因素有关;(2)2#样品的压缩强度也呈现随温度升高下降的趋势;不过,在 1 200℃和 1 400℃,其压缩强度明显低于隔热瓦,强度保持率仅为室温值的 10%和 3.5%。类似上文对表 2 的分析,同时,在高温下(≥1 200℃)加载外力会使气凝胶微观结构的破坏进一步加剧,从而导致 2#样品高温下的压缩强度小于 1#样品。

表 3 1#和 2#样品的高温压缩强度

Tab.3 Compressive strength of specimen 1# and 2# at high temperatures

测试温度/℃	1#样品		2#样品	
	压缩强度/MPa	保持率/%	压缩强度/MPa	保持率/%
25	0.94		0.83	
1000	0.53	56	0.44	53
1200	0.28	30	0.082	10
1400	0.12	13	0.029	3.5

### 3 结论

以陶瓷纤维制成的高温隔热瓦为骨架,将溶胶-凝胶工艺配制的氧化铝溶胶真空浸渍隔热瓦,再经过凝胶、老化和超临界干燥等步骤制备出氧化铝气凝胶复合高温隔热瓦,并研究了其在不同温度处理后(最高温度 1 400℃)的微观结构、隔热和力学性能。

(1)材料在 1 400℃ 保温 30 min 后线收缩率仅为 2%,体现出较好的高温尺寸稳定性;

(2)1 400℃ 热处理后,材料中的气凝胶颗粒发生熔并、长大,气凝胶从填充纤维孔隙到附着在纤维表面,但对纤维骨架没有明显影响;

(3)材料的室温、高温热导率均显著降低;在热面 1 400℃ 的背温测试中,背温从 945℃ 降低到 870℃,加入遮光剂后进一步降低到 830℃。

(4)复合后隔热瓦的力学性能略有增加;但是高温处理后(1 200~1 400℃)的力学性能,以及高温下(1 200~1 400℃)的压缩强度下降较大。

因此,气凝胶复合高温隔热瓦是一个较为有效的改善其隔热性能的方法,为进一步拓展高温隔热瓦的应用领域提供了可能,但在需要高温承载的应用中要关注复合材料在高温下力学性能下降的现象。

(下转第 41 页)

0.27, ZST 为 3.64), 氧化程度加剧, 材料的抗氧化性能减弱。并且随着温度的升高, 抗氧化性能减弱得更明显。因此, 引入 TaSi<sub>2</sub> 只在一定温度范围内 (< 1 200℃) 对 ZrB<sub>2</sub>-20%SiC 的抗氧化性能有所提高, 在 1 200℃ 以上温度氧化时, 材料的抗氧化性有所降低。

### 参考文献

[1] CUTLER R A. Engineering Properties of Borides [M]. OH: ASM International, Materials Park, 1991: 787-793.

[2] MONTEVERDE F, GUICCIARDI S, BELLOSI A. Advances in microstructure and mechanical properties of zirconium diboride based ceramics [J]. Mater. Sci. Eng. A, 2003, A346(1/2): 310-319.

[3] 郭强强, 冯志海, 周延春. 超高温陶瓷的研究进展 [J]. 宇航材料工艺, 2015, 45(5): 1-13.

[4] UPADHYA K Y. Materials for ultrahigh temperature structural applications [J]. American Ceramic Society Bulletin, 1997, 76(12): 51-56.

[5] FAHRENHOLTZ W G, HILMAS G E, TALMY I G, et al. Refractory di-borides of zirconium and hafnium [J]. Journal of the American Ceramic Society, 2007, 90(5): 1347-1364.

[6] LEVINE S R, OPILA E J, HALBIG M C, et al. Evaluation of ultra-high temperature ceramics for aeropropulsion use [J]. Journal of the European Ceramic Society, 2002, 22(14/15): 2 757-2 767.

[7] 张幸红, 胡平, 韩杰才, 等. 超高温陶瓷材料抗热冲击性能及抗氧化性能研究 [J]. 稀有金属快报, 2011(1): 27-31, 25, 26.

[8] HU P, GUOLIN W, WANG Z. Oxidation mechanism and resistance of ZrB<sub>2</sub>-SiC composites [J]. Corrosion Sci, 2009, 51: 2724-2732.

[9] ZHANG X H, HU P, HAN J C, et al. Research progress on ultra-high temperature ceramic composites (in Chinese). Chin. Sci. Bull, 2015, 60: 257-266.

[10] HU P, ZHANG X H, HAN J C, et al. Effect of various additives on the oxidation behavior of ZrB<sub>2</sub>-based ultra-high-temperature ceramics at 1800℃ [J]. J Am. Ceram. Soc., 2010, 93: 345-349.

[11] TALMY I G, ZAYKOSKI J A, Opeka M M, et al. Properties of ceramics in the system ZrB<sub>2</sub>-Ta<sub>5</sub>Si<sub>3</sub> [J]. Journal of Materials Research, 2006, 21(10): 2593-2599.

(上接第 36 页)

### 参考文献

[1] CLELAND J, IANNETTI F. Thermal protection system of the space shuttle [R]. NASA contractor report 4227, June, 1989.

[2] BANAS R P, CREEDON J F, CUNNINGTON G R. Thermophysical and mechanical properties of the HTP family of rigid ceramic insulation materials [C]. AIAA 20<sup>th</sup> Thermophysics Conference, June 1985: 1055.

[3] 李俊宁, 胡子君, 孙陈诚, 等. 高超声速飞行器隔热材料技术研究进展 [J]. 宇航材料工艺, 2001, 41(6): 10-13.

[4] 孙晶晶, 胡子君, 孙陈诚, 等. 超高温刚性隔热材料的制备及性能 [J]. 宇航材料工艺, 2012, 42(4): 93-96.

[5] ANDERSON M L, STROUD R M, MORRIS CA, et al. Tailoring advanced nanoscale materials through synthesis of composite aerogel architectures [J]. Advanced Engineering Materials, 2000, 2(8): 481-488.

[6] 赵南, 冯坚, 姜勇刚, 等. 耐高温气凝胶隔热材料 [J]. 宇航材料工艺, 2010, 40(5): 10-13.

[7] 冯军宗, 冯坚, 王小东, 等. 纤维增强气凝胶柔性隔热复合材料的制备 [J]. 稀有金属与工程, 2008, 37: 170-173.

[8] 徐广平, 何江荣, 宋一华. Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 纤维增强 SiO<sub>2</sub> 气凝胶复合材料的制备及其隔热机理 [J]. 材料导报, 2013, 27(1): 112-120.

[9] HONG C Q, HAN J C, ZHANG X H, et al. Novel nanoporous silica aerogel impregnated highly porous ceramics with low thermal conductivity and enhanced mechanical properties [J]. Scripta Materialia, 2013, 68: 599-602.

[10] LI S, WANG CA, HU L F, et al. Improved heat insulation and mechanical properties of highly porous YSZ ceramics after silica aerogels impregnation [J]. Journal of the American Ceramic Society, 2013, 96: 3223-3227.

[11] HE J, LI X L, SU D, et al. Ultra-low thermal conductivity and high strength of aerogels/fibrous ceramic composites [J]. Journal of the European Ceramic Society, 2016, 36: 1487-1493.

[12] POCO J F, SATCHER J H, HRUBESH L W. Synthesis of high porosity, monolithic alumina aerogels [J]. Journal of Non-Crystalline Solids, 2001, 285: 57-63.

[13] 高庆福, 张长瑞, 冯坚, 等. 氧化铝气凝胶复合材料的制备与隔热性能 [J]. 国防科技大学学报, 2008, 30(4): 39-42.

[14] 周洁洁, 陈晓红, 胡子君, 等. 热处理对块状氧化铝气凝胶微观结构的影响 [J]. 宇航材料工艺, 2010, 40(2): 51-54.

[15] 奚同庚. 隔热材料的热设计及其在节能中的应用 [J]. 自然杂志, 1983, 6(1): 38-43.

[16] 方文振, 张虎, 陶文铨, 等. 遮光剂对气凝胶复合材料隔热性能的影响 [J]. 化工学报, 2014, 65(S1): 168-174.

[17] 孙陈诚, 胡子君, 吴文军, 等. 热处理对纤维增强 SiO<sub>2</sub> 气凝胶性能的影响 [J]. 宇航材料工艺, 2010, 40(2): 85-87.

[18] 王洋. 高性能气凝胶隔热材料研究进展 [J]. 飞航导弹, 2014(3): 90-94.