

# 超高温刚性隔热材料的制备及性能

孙晶晶 胡子君 陈海坤 王钦 王晓婷

(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** 针对新型航天飞行器高温隔热(约 1 500℃)的迫切需求,开展了超高温刚性隔热材料的制备和性能研究。采用陶瓷纤维和无机粘结剂,经过湿法抽滤成型、高温热处理等工艺制备了刚性隔热材料。对材料的微观结构、热物理和力学性能进行了表征、测试。结果表明:纤维有效粘结在一起;通过改变纤维和粘结剂的比例,可以调节材料性能;热导率、力学性能与密度近似呈直线关系。材料在 1 500℃ 经 1 h 处理后线收缩率 < 2%,密度为 0.3~0.5 g/cm<sup>3</sup>,热导率为 0.06~0.09 W/(m·K),压缩强度为 0.6~1.2 MPa。

**关键词** 陶瓷纤维,超高温,刚性隔热材料

## Fabrication and Properties of Ultra-High Temperature Rigid Thermal Insulation Materials

Sun Jingjing Hu Zijun Chen Haikun Wang Qin Wang Xiaoting

(Science and Technology on Advance Functional Composites Laboratory, Aerospace Research

Institute of Materials & Processing Technology, Beijing 100076)

**Abstract** To meet the need of thermal protection (~1 500℃) for novel aerospace vehicles, ultra-high temperature rigid thermal insulation materials had been fabricated and investigated. Using a high-resisting fiber and inorganic binder, the insulation was produced through the process of vacuum-molding and firing the dried billet. The microstructure, thermophysical and mechanical properties of the materials were characterized and measured. The results showed that the fibers were bonded effectively; the properties could be tailored by adjusting the ratio of fiber to binder; the thermal conductivity at room temperature and mechanical properties varied linearly with density. The insulation materials had a shrinkage of less than 2% after heating at 1 500℃ for 1 h, a low density in the range of 0.3 to 0.5 g/cm<sup>3</sup>, thermal conductivity of 0.06 to 0.09 W/(m·K), and compressive strength of 0.6 to 1.2 MPa.

**Key words** Ceramic fiber, Ultra-high temperature, Rigid thermal insulation

### 0 引言

刚性隔热瓦作为美国航天飞机大面积热防护材料,其有效性和可靠性已经被广泛证实<sup>[1]</sup>。隔热瓦性能改进后,不断在 X-43A、X-37B、X-51A 等高超声速飞行器上得到应用<sup>[2-3]</sup>。刚性隔热材料由互相搭接的纤维形成的多孔结构,具有密度小、热导率低、力学性能相对较高、综合性能好等优点。从 20 世纪 60 年代至今,美国已经研制了 LI (Lockheed Insulation), FRCI (Fibrous Refractory Composite Insulation), AETB (Alumina Enhanced Thermal Barrier), BRI (Boeing Rigid Insulation) 等系列的隔热瓦<sup>[4-5]</sup>。在这一领域,我国近些年也开展了隔热瓦的研制和性能改进研

究<sup>[6-8]</sup>。尽管隔热瓦的使用温度不断提高,但是由于主要成分为耐温性较差的石英纤维,因此使用温度局限在 1 500℃ 以下。

近年来,各国正在研制开发新型的高速飞行器,由于在大气层中长时间高速机动飞行,新型飞行器的局部温度将达到 1 500℃,对隔热材料提出了更高的要求。目前在这方面国外报道很少或技术保密,国内研究尚属空白。针对这一迫切需求,本文使用耐温等级更高的无机纤维替代石英纤维,制备超高温刚性隔热材料,并对材料进行结构表征以及较为完整的热物理性能和力学性能测试分析。

### 1 实验

收稿日期:2012-06-28

作者简介:孙晶晶,1977 年出生,博士,主要从事高效隔热材料的研制。E-mail: jjsun6@hotmail.com

## 1.1 隔热材料制备

按一定比例将陶瓷纤维、粘结剂加入到水中,在搅拌筒中搅拌均匀,配制成浆料溶液;然后将得到的浆料倒入模具,经真空抽滤排除掉大部分水,得到成型的湿毛坯;将湿坯烘干后在  $1\ 500\sim 1\ 700\text{ }^{\circ}\text{C}$  下热处理  $1\sim 3\ \text{h}$ ,得到超高温刚性隔热材料;根据不同要求对隔热材料进行后续加工。

## 1.2 性能测试

用 ZEISS 和 Apollo300 型扫描电子显微镜对样品的微观结构进行表征。采用 CMT 5205 电子万能试验机,按 Q/Dq360. 3 - 2000、GB/T1452 - 2005 和 GJB1585A-2004,测试样品的压缩、拉伸及弯曲强度;采用 HC-74-300 热导率测试仪,按 GB/T10295 - 2008 测量样品热导率;采用高温膨胀仪,按照 GJB332A-2004 测试样品在室温  $\sim 700\text{ }^{\circ}\text{C}$ 、 $x-y$  平面方向的线胀系数;通过石英灯背温试验得到样品背面温升,以此表征高温隔热性能。背温试验中热面温度为  $1\ 500\text{ }^{\circ}\text{C}$ ,测试时间为  $40\ \text{min}$ ,试样尺寸为  $150\ \text{mm}\times 150\ \text{mm}\times 20\ \text{mm}$ ,密度为  $0.4\ \text{g}/\text{cm}^3$ 。

## 2 结果及分析

### 2.1 方案设计和材料制备

选择合适的纤维和将纤维有效搭接的粘结剂是制备超高温隔热材料的两个关键。本文选择比石英纤维耐温等级更高的几种无机纤维,通过分析纤维形貌、晶型的变化来考察不同种类纤维在  $1\ 500\text{ }^{\circ}\text{C}$  的耐高温性能;然后开展了不同粘结剂方案的比较和筛选,明确了材料体系。由于材料具有较高的强度,因此可加工性较好,能根据要求加工成不同尺寸、形状的样件(图 1)。

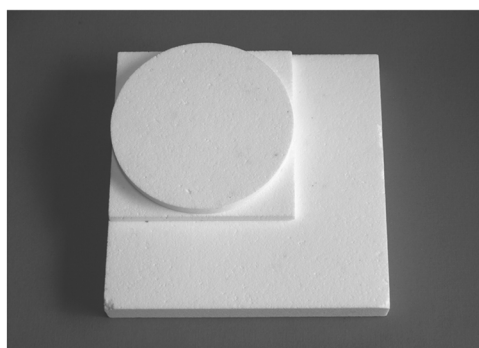


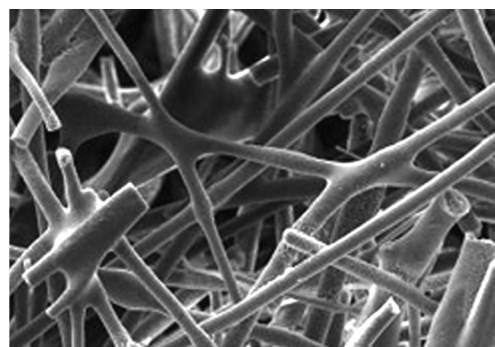
图 1 超高温刚性隔热材料加工后的照片  
( $150\ \text{mm}\times 150\ \text{mm}\times 20\ \text{mm}$ )

Fig.1 Picture of machined insulations of different shapes and sizes

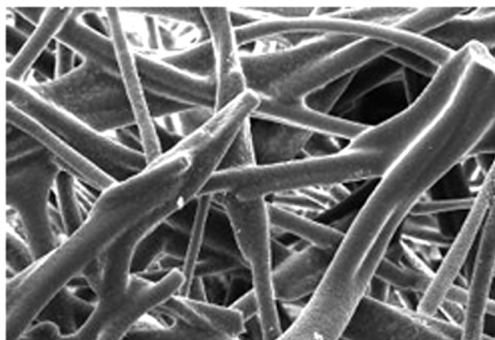
### 2.2 组分对性能的影响

制备粘结剂含量为材料组成的  $5\text{wt}\%$ 、 $10\text{wt}\%$  和  $15\text{wt}\%$  的三种样品(1#~3#)。扫描电镜照片如图 2 所示,结果表明 3 种不同比例的样品中的纤维都被有效粘结起来,从而保证隔热材料在具有较低热导率的

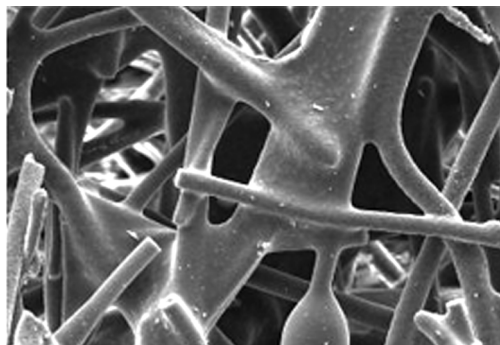
同时,能够获得较高的力学性能。另外,随着粘结剂含量的增加,纤维之间的粘结程度不断提高,这将提高纤维之间的结合力;但是当粘结剂含量达到  $15\text{wt}\%$  时[图 2(c)],不仅纤维搭接处被粘结起来,而且纤维之间出现较大面积的粘连。



(a) 1#样品



(b) 2#样品



(c) 3#样品

图 2 3 种不同粘结剂含量的样品的扫描电镜照片  
Fig.2 SEM micrograph of three samples with different binder contents

对 3 种不同粘结剂含量的样品(密度约为  $0.4\ \text{g}/\text{cm}^3$ ),进行了在  $1\ 500\text{ }^{\circ}\text{C}$  保温  $1\ \text{h}$  以及热导率、压缩和拉伸强度的测试,结果如表 2 所示。可看出,3 种样品在厚度方向的线收缩率都  $< 2\%$ ,说明这类材料具有较好的高温尺寸稳定性,而且表明  $5\text{wt}\%\sim 15\text{wt}\%$  的粘结剂含量对材料的高温收缩没有明显影响。随着粘结剂含量增加,样品的热导率分别为  $65$ 、 $72$  (增加约  $11\%$ ) 和  $80\ \text{mW}/(\text{m}\cdot\text{K})$  (增加约  $23\%$ )。尽管无机粘结剂的热导率低于纤维的热导率,但是随着粘结剂含量增加,纤维之间的粘连区域增多(图 2),这

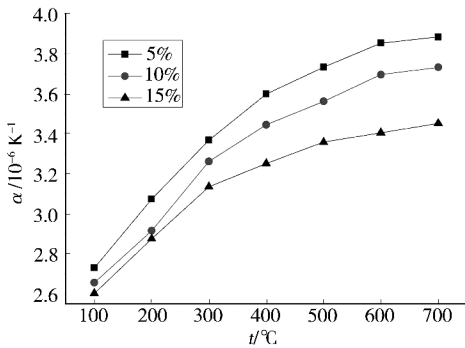
可能增加了固体热导率,从而导致样品的室温热导率变大。另外,如表1所示,随着粘结剂含量增多,样品的压缩、拉伸性能也随之提高,主要原因是粘结剂增加使纤维之间的结合力增强。

表1 粘结剂含量对材料高温收缩和性能的影响

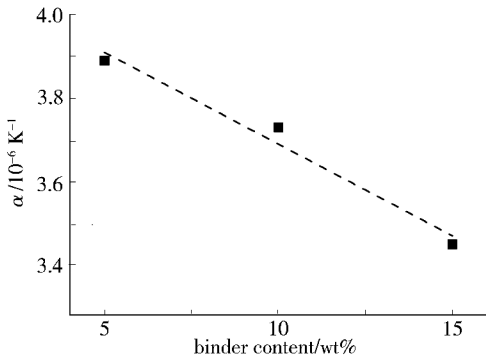
Tab.1 Effects of binder contents on the materials shrinkage and properties

样品	x-y 向收缩率/%	厚度方向收缩率/%	热导率/ $mW(m \cdot K)^{-1}$	压缩强度/MPa	拉伸强度/MPa
1 <sup>#</sup>	0.5	1.8	65	0.46	0.21
2 <sup>#</sup>	0.3	1.5	72	0.95	0.43
3 <sup>#</sup>	0.4	1.8	80	1.14	0.64

3种样品的平均线胀系数与温度、粘结剂含量的变化曲线如图3所示。材料的线胀系数 $\alpha$ 与测试温度、样品组成和样品结构等因素有关,对1<sup>#</sup>~3<sup>#</sup>样品, $\alpha$ 都随着温度升高而增加;同时,在室温~700 $^{\circ}C$ ,粘结剂含量多的样品 $\alpha$ 值小。此区间的平均线胀系数,随着粘结剂增加,数值近似呈线性减小,从 $3.89 \times 10^{-6} K^{-1}$ 减小为 $3.73 \times 10^{-6}$ 和 $3.45 \times 10^{-6} K^{-1}$ ,这可能因为在纤维和粘结剂组成的复相材料中加入了低线胀系数的粘结剂,从而导致样品的整体线胀系数下降。



(a) 与温度的关系



(b) 与粘结剂含量的关系

图3 3种样品的平均线胀系数与温度、粘结剂含量的关系

Fig.3 Average coefficients of thermal expansion as a function of temperatures and binder contents

可见,通过改变纤维和粘结剂的比例,可以调节材料的力学和热物理性能(热导率、平均线胀系数)等,从而达到优化的综合性能。根据上述分析,2<sup>#</sup>样品同时具有较低的热导率和较高的力学性能,因此以此比例制备隔热材料。

### 2.3 密度对性能的影响

4种不同密度的样品的热导率和密度的关系如图4所示。可见,两者近似满足直线关系。一般认为,密度的增加将导致纤维固体传导的增加,而辐射传热和对流传热的减少是很小的,所以总的结果表现为热导率增加。另外,根据S. Speil的研究结果<sup>[9]</sup>,当固相体积含量小于20%时,在气体热导率远小于固体热导率的前提下,可以认为热导率和密度近似成正比关系,这正是图4所显示的规律。另外,与美国Zircar公司同类产品比较<sup>[10]</sup>,密度为 $0.51 g/cm^3$ 的产品“SALI-2”在250 $^{\circ}C$ 的热导率为 $0.15 W/(m \cdot K)$ ,由此可以推断其室温热导率约为 $0.10 W/(m \cdot K)$ ,和密度为 $0.48 g/cm^3$ 的隔热材料相当。

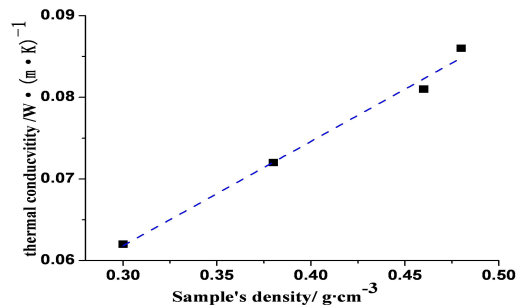


图4 样品热导率和密度的关系

Fig.4 Thermal conductivity as a function of density

3种不同密度的样品的力学性能如表2所示。样品的密度为 $0.3 \sim 0.5 g/m^3$ ,压缩强度为 $0.6 \sim 1.2 MPa$ ,拉伸强度为 $0.2 \sim 0.5 MPa$ ,弯曲强度为 $2.8 \sim 5.1 MPa$ 。力学性能随着密度增加而提高。另外,如图5所示,样品的压缩强度随密度也呈现线性增加的规律,主要原因是单位面积上的纤维数目随密度增加而增多,所以承载的力随之增加。

表2 不同密度样品的室温热导率和力学性能

Tab.2 Comparison of mechanical properties for three fabricated samples and Zircar commercial products

样品	密度/ $g \cdot cm^{-3}$	压缩强度/MPa	拉伸强度/MPa	弯曲强度/MPa
A	0.30	0.58	0.23	2.8
B	0.38	0.95	0.44	3.4
C	0.48	1.2	0.50	5.1
AL-30 <sup>[10]</sup>	0.48	1.0	-	3.3
SALI-2 <sup>[10]</sup>	0.51	1.0	-	2.1

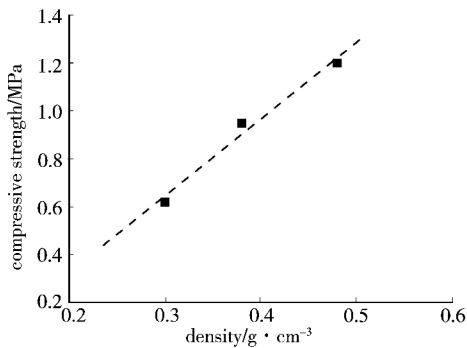


图5 样品压缩强度和密度的关系

Fig. 5 Compressive strength as a function of density

## 2.4 高温隔热效果评价

厚度为 20 mm 的样品的石英灯背温测试结果如图 6 所示,试验件正面加热温度为 1 500℃,持续加热时间为 40 min。由图可见,材料的背面温度从 150 s 左右开始上升,在 150 ~ 900 s 随着热面温度上升而升温较快,升温速率约为 70℃/min,900 s 以后升温速率明显减慢并逐渐趋向稳定,1 200 s 时冷面温度为 1 030℃,2 400 s 时冷面温度为 1 250℃。另外,测试后样品保持完整,没有开裂或收缩变形,显示较好的高温稳定性。因为辐射热导率与温度的三次方成正比,所以在高温下辐射传热成为材料总的热导率的主导因素。尽管超高温隔热材料具有较低的室温热导率,但还需要采取抑制辐射传热的措施,进一步改善高温隔热效果。

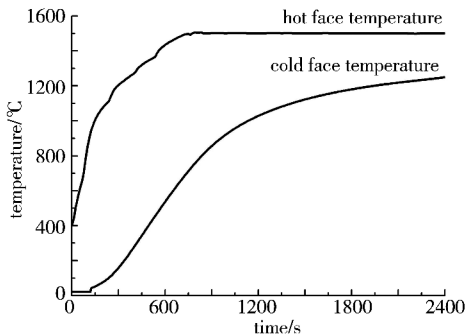


图6 热面 1 500℃ 的背温测试结果

Fig. 6 Result of back temperature test with hot face  $t=1\ 500^\circ\text{C}$  for 40 min

## 3 结论

采用耐高温纤维和无机粘结剂,经过湿法抽滤成

型、高温热处理等工艺成功制备了超高温刚性隔热材料。此材料在 1 500℃ 经 1 h 处理后线收缩率 < 2%, 显示出较好的高温稳定性。

(1) 材料的微观结果表明纤维有效粘结在一起,保证了隔热材料在具有较低热导率的同时,能够获得较高的力学性能。

(2) 通过改变耐高温纤维和粘结剂的比例,可以调节材料的力学性能、线胀系数和热导率,粘结剂含量为 10wt% 是最佳比例,获得的综合性能最好。

(3) 密度对材料热导率和力学强度的影响规律表明热导率、压缩强度都与密度近似满足直线关系。

(4) 材料基本性能为:密度为 0.3 ~ 0.5  $\text{g}/\text{cm}^3$ ,热导率为 60 ~ 90  $\text{mW}/(\text{m} \cdot \text{K})$ ,压缩强度为 0.6 ~ 1.2 MPa。

## 参考文献

- [1] Cleland J, Iannetti F. Thermal protection system of the space shuttle [R]. NASA contractor report 4227, June, 1989
- [2] Hank J M, Murphy J C, Mutzman R C. The X-51A scramjet engine flight demonstration program [C] // AIAA 2008-2540
- [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, 2011, 41(6): 10-13
- [4] Banas R P, Creedon J F, Cunningham G R. Thermophysical and mechanical properties of the HTP family of rigid ceramic insulation materials [C] // AIAA-85-1055
- [5] Barney A O, Heng V, Oka K S. Hybrid aerogel rigid ceramic fiber insulation and method of producing same [P]. US Patent, 6770584, 2004
- [6] 孙陈诚,胡子君,李俊宁,等. 一种轻质刚性陶瓷隔热瓦及其制备方法 [P]. 中国专利, CN102199042A
- [7] 赵小波,魏美玲,刘瑞祥,等. 石英纤维复合隔热材料及其制备方法 [P]. 中国专利, CN101659557A, 2010
- [8] 王钦,胡子君,孙陈诚,等. 陶瓷隔热瓦力学性能影响因素及其稳定性控制 [J]. 宇航材料工艺, 2010, 40(2): 77-79
- [9] Speil S. Low density thermal insulations for aerospace applications [J]. Appl. Mater. Res., 1964, 3(4): 238-242
- [10] <http://www.zircarceramics.com>

(编辑 吴坚)