

高效隔热材料结构与性能研究

陈海坤 孙陈诚 周洁洁 王晓婷 胡子君

(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 以陶瓷隔热瓦和纳米隔热材料为研究对象,揭示了高效隔热材料结构与性能的关系。研究结果表明:随着密度的增加,隔热材料室温热导率和力学性能随之增加;陶瓷隔热瓦平面方向和厚度方向的结构和性能存在明显差异;复合纳米结构后,材料的隔热性能明显提高;室温热导率从 $43 \text{ mW}/(\text{m}\cdot\text{K})$ 降低至 $36 \text{ mW}/(\text{m}\cdot\text{K})$;添加少量功能添加物后,材料的高温隔热性能进一步提高,高温考核中背面温度从 668°C 降低到 576°C 。同时介电常数从 2.2% 增加到 6.6% ;通过气相超临界工艺在材料表面接枝有机基团,材料表面疏水状态发生显著变化,材料具备了防水和低吸潮的特性。

关键词: 高效隔热材料,结构与性能

Microstructure and Properties of Insulating Materials

Chen Haikun Sun Chencheng Zhou Jiejie Wang Xiaoting Hu Zijun

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

Abstract The relationship between microstructure and properties of insulating materials was investigated. The results indicate that the thermal conductivity and mechanical property of insulating materials increases with the increase of density. Microstructure and properties between in-plane and transverse orientation of rigid tile is different. Insulation property of rigid tile is better after compositing process, thermal conductivity reduces from $43 \text{ mW}/(\text{m}\cdot\text{K})$ to $36 \text{ mW}/(\text{m}\cdot\text{K})$. After adding functional agent, insulation property at high temperature is better, backside temperature of sample reduces from 668°C to 576°C . But dielectric constants increases by 2% to 6.6% . Waterproofing and low moisture absorption insulating materials is gained after special process.

Key words Insulating material, Microstructure and Properties

0 引言

新型飞行器将在大气层内长时间快速机动飞行,对其外层用高效隔热材料隔热性能提出了更高的要求^[1-2]。为了满足不同功能需求,研究人员设计了多种不同结构的隔热材料。结构的不同使制备的材料在传热、受力等不同的外界环境条件下表现出隔热性能的差异。研究不同因素对材料性能的影响规律,进而提高对高效隔热材料性能优化的控制水平具有重要的意义。

本文以刚性隔热瓦和纳米材料为对象,分别研究了材料密度、纤维排布、孔尺寸、功能添加物、表面基团等结构因素对隔热材料结构和隔热性能的影响。

1 实验

1.1 隔热材料制备

隔热材料以陶瓷纤维为基体材料,经过一系列工艺流程后制备的复合材料。首先将一定比例的陶瓷纤维、黏接剂和烧结剂在分散液中搅拌均匀,经抽滤成型、干燥、烧结后制备出陶瓷隔热瓦。再将陶瓷隔热瓦与 SiO_2 溶胶混合,经复合、老化、置换、干燥,最后制备出陶瓷隔热瓦增强气凝胶材料。

1.2 测试与表征

采用 LEICA-S440 扫描电镜对隔热材料微观结构进行表征。采用美国 MTS 公司 Alliance_RF/100 电子万能试验机对隔热材料的拉伸和压缩性能进行测试,分别以 DqES396—2002 和 Q/Dq360.3—2000 为标准;隔热材料的室温热导率按 GB/T10295—1988 为标准测试,选用 EKO 热导率仪完成测试;采用高 Q 腔法和谐振腔法对材料的介电性能进行测试。隔热

材料试验件通过石英灯模拟考核试验得到其背面升温,以此表征其高温隔热性能。

2 结果及讨论

2.1 密度与材料性能的关系

陶瓷隔热瓦是由陶瓷纤维烧结而成的多孔材料,其典型微观结构如图 1 所示。

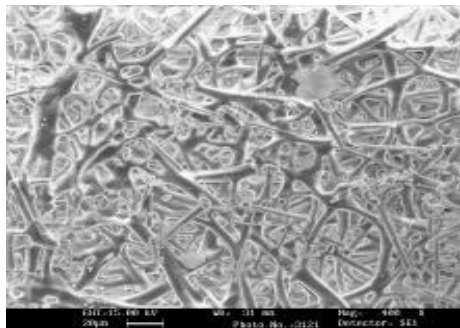


图 1 典型陶瓷隔热瓦 SEM

Fig. 1 SEM image of rigid tile

由于其制备工艺和结构特点,在一定的压力作用下不会出现明显断裂,而是表现为渐进式破坏现象,直至材料完全破坏成粉体,其最大压缩变形量可达 70%。一般来说,压缩量在 10% 内表现为弹性变形,所以研究取材料在 10% 时变形量所对应的强度。压缩和拉伸强度随密度变化的关系曲线见图 2 和图 3,随着密度增加,压缩和拉伸强度渐增,呈近线性关系。

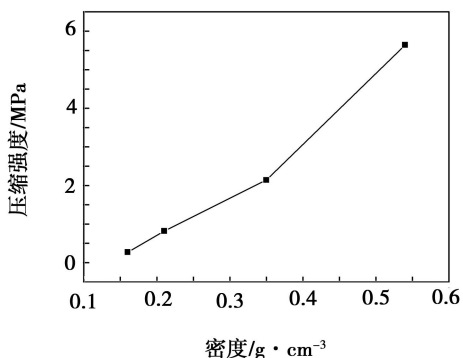


图 2 陶瓷隔热瓦密度与压缩强度的关系

Fig. 2 Correlation of density and compressive strength of rigid tile

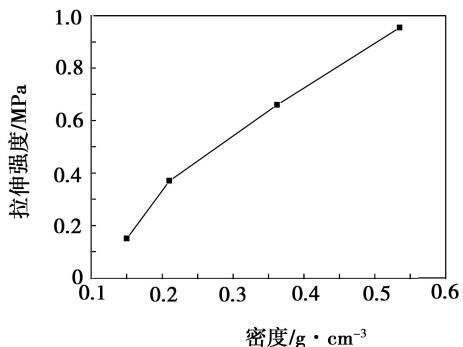


图 3 陶瓷隔热瓦密度与拉伸强度的关系

Fig. 3 Correlation of density and tensile strength of rigid tile

随着材料密度的增加,固体含量随之增加,如图 4 所示,单位平面内纤维数目增多,承载压力的固体纤维增多,要达到相同的压缩形变量,需要加载的压力就更大,最终表现为压缩强度会随之增加。同理,随着承载纤维数量的增加,需要拉断材料的应力增加,表现为拉伸强度随之增加。

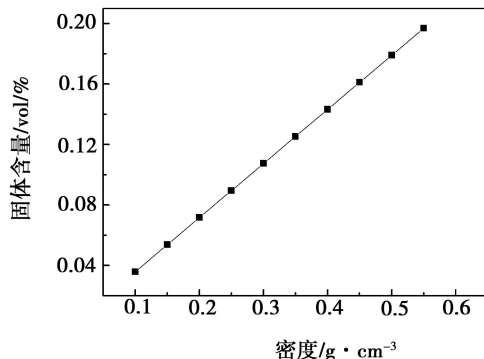


图 4 陶瓷隔热瓦密度与固体含量的关系

Fig. 4 Correlation of density and content of solid

2.2 纤维排布与材料性能的关系

陶瓷隔热瓦密度与室温热导率的关系见图 5。由于陶瓷隔热瓦毛坯在成型过程中,纤维主要沿着平面方向分布,导致陶瓷隔热瓦的热导率具有明显的各向异性特征。

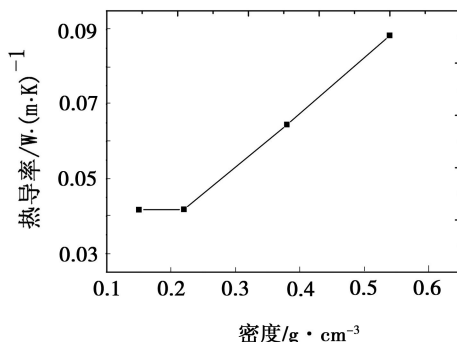
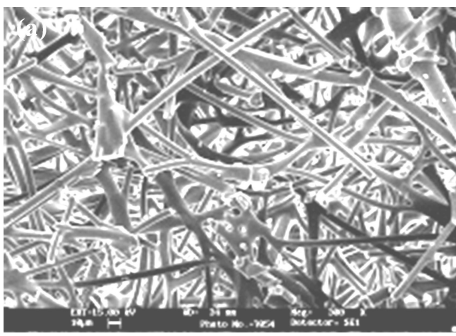


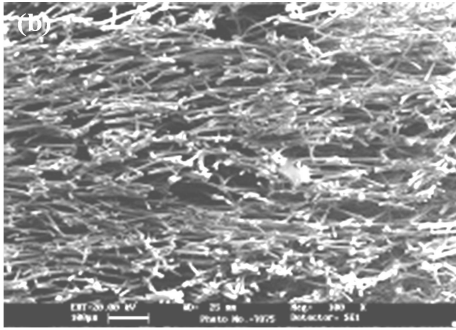
图 5 陶瓷隔热瓦密度与室温热导率的关系

Fig. 5 Correlation of density and thermal conductivity of rigid tile

图 6 是陶瓷隔热瓦沿平面方向和厚度方向的微观结构电镜照片,沿平面方向绝大多数纤维平行于观察面,且孔隙所占面积大,沿厚度方向几乎都是纤维的圆形截面,即纤维垂直于观察面,且纤维堆积致密。这样的结构特点决定了陶瓷隔热瓦的力学性能呈现各向异性的特征,表 1 是陶瓷隔热瓦平面方向和厚度方向力学性能参数,从图 6 可知,沿平面方向纤维堆积稀疏,固体成分少,单位面积内承力元素少,力学性能差。反之,沿厚度方向纤维堆积致密,固体成分多,力学性能优异。所以陶瓷隔热瓦不同方向的力学性能的差异源于材料各向微观结构不同。



(a) 厚度方向



(b) 平面方向

图6 陶瓷隔热瓦平面方向和截面方向 SEM 照片

Fig.6 SEM images of rigid tile with different fiber orientation

表1 刚性隔热瓦不同方向复合前后的力学性能对比

Tab.1 Mechanical strength of rigid tile with different fiber orientation

方向	压缩强度/MPa	拉伸强度/MPa
厚度方向//	1.95	0.70
平面方向⊥	9.50	2.8

研究发现,该类材料的隔热性能表现出各向异性的规律,本文采用防护热平板法测试了刚性隔热瓦不同纤维方向的室温热导率分布情况(图7)。图中横坐标 0° 代表厚度方向, 90° 代表平面方向。从图中可以看出,随纤维取向的变化,刚性隔热瓦的室温热导率由厚度方向的 $50 \text{ mW}/(\text{m}\cdot\text{K})$ 增加到平面方向的 $87 \text{ mW}/(\text{m}\cdot\text{K})$,表现出明显的热导率各向异性。

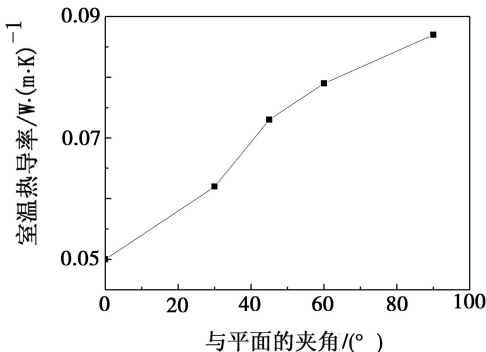


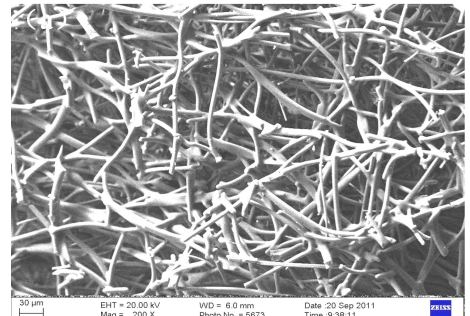
图7 刚性隔热瓦不同纤维取向的热导率

Fig.7 Correlation of fiber orientation and thermal conductivity of rigid tile

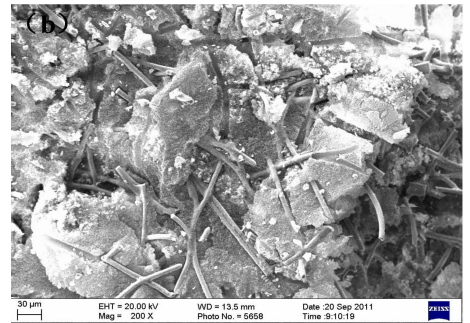
2.3 复合气凝胶对材料隔热性能的影响

图8是陶瓷隔热瓦增强气凝胶的SEM图,从图8(a)、(b)可以看出,气凝胶填充了刚性隔热瓦的孔洞,图8(c)是气凝胶局部放大的图片,可见气凝胶是由纳米粒子组成,其孔隙也为纳米尺度。从图8可以看出刚性隔热瓦的孔径为 $30 \sim 50 \mu\text{m}$,而复合后的气凝胶仅为几十纳米量级。当气凝胶孔隙率达90%以上时,复合后隔热材料密度仅增加8%,所以气凝胶孔隙的增加使得复合后材料的隔热性能大幅度提高。

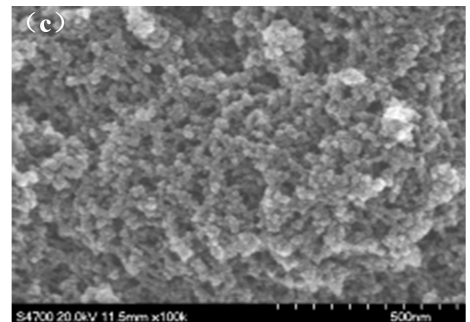
气凝胶复合陶瓷隔热瓦之后的热导率发生明显降低,从 $43 \text{ mW}/(\text{m}\cdot\text{K})$ 降低至 $36 \text{ mW}/(\text{m}\cdot\text{K})$ 。



(a) 复合前



(b) 复合后



(c) 气凝胶局部放大

图8 陶瓷隔热瓦增强气凝胶前后隔热材料 SEM 照片

Fig.8 SEM images of rigid tile and composites

图9是陶瓷隔热瓦和陶瓷隔热瓦增强气凝胶两种材料在 1200°C 石英灯模拟考核30 min情况下的背面温升结果,可以看出刚性隔热瓦增强气凝胶隔热材料较刚性隔热瓦本身的高温隔热效果有较大提高,背面温度从 802°C 降低到 668°C 。气凝胶的孔径大多在 50 nm 左右,小于空气中氧气和氮气分子的平均自由程(氧气和氮气的平均自由程都在 70 nm 左右)。宇航材料工艺 <http://www.yhclgy.com> 2013年 第2期

右^[3]),从而抑制了气体导热;另一方面,增加的大量曲折变化的纳米组分孔壁会影响红外射线的吸收,并引起漫反射,也在一定程度上减少了辐射在材料中的传热。

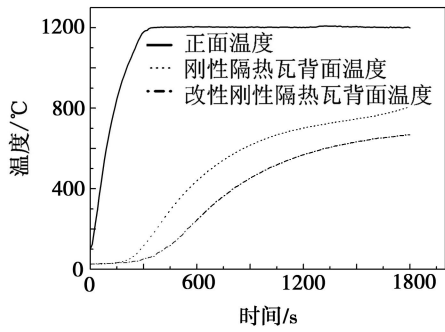


图9 刚性隔热瓦及隔热瓦增强气凝胶隔热材料背面温升比较

Fig. 9 Back temperature curves of rigid tile and composites

2.4 功能添加物对材料性能的影响

高温下辐射传热所占比例急剧增加,而作为隔热材料主要成分的SiO₂在高温下接近透明体,所以需通过增加材料中反射、折射、吸收/辐射等方法抑制材料内部的辐射传热,而添加功能添加物是其中一种有效方法。图10为含功能添加物的隔热材料的SEM照片,可以看出,功能添加物均匀分散在基体内部。而室温热导率随着功能添加物添加量的增加而增大(图11)。

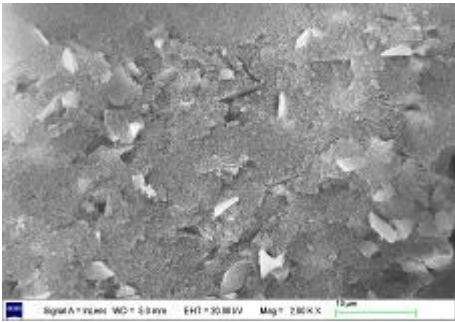


图10 含功能添加物隔热材料SEM照片

Fig. 10 SEM images of insulating material with opacifier

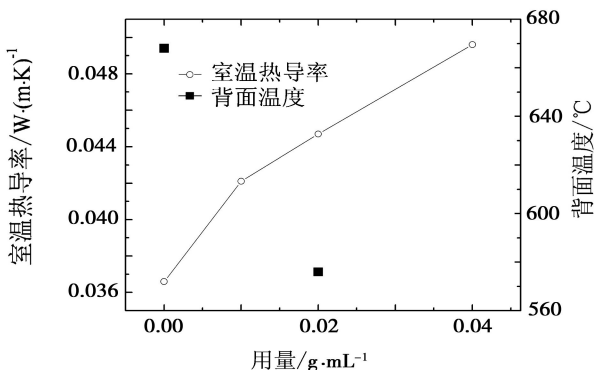


图11 功能添加物对隔热材料热导率的影响

Fig. 11 Correlation of opacifier and thermal conductivity

TiO₂作为功能添加物热导率高达61.9 W/(m·K)^[3],远高于隔热材料基体的热导率36.6 mW/(m·K),所以添加TiO₂后室温热导率增大。但高温下功能添加物能有效抑制辐射传热,当含0.02 g/mL功能添加物时材料在1 200℃加热后背面温度仅为576℃,而不含功能添加物材料同等条件背面温度高达668℃。

功能添加物介电常数为89^[3],远高于SiO₂的3.8,加入后对材料介电性能产生了影响,虽然两者介电常数相差23倍之多,但由于添加含量较少,对材料介电性能的影响并不明显。如图12所示,当功能添加物含量达0.01 g/mL时,材料的介电常数增加了约2%,当功能添加物含量达0.02 g/mL时,材料介电常数增加了约6.6%。

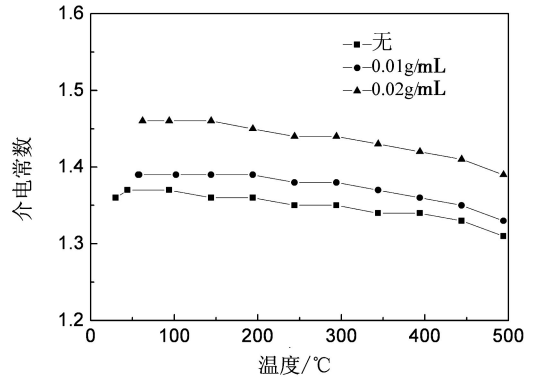


图12 功能添加物对介电常数的影响

Fig. 12 Correlation of opacifier and dielectric constant

2.5 防潮处理对材料性能的影响

由于纳米隔热材料比表面积和表面能均比较大,同时含有大量—OH,很容易吸附空气中水分。采用防潮工艺可以使颗粒表面的羟基与改性剂发生接枝反应,从而提高材料的疏水能力。图13为纳米隔热材料防潮处理前后的红外光谱。

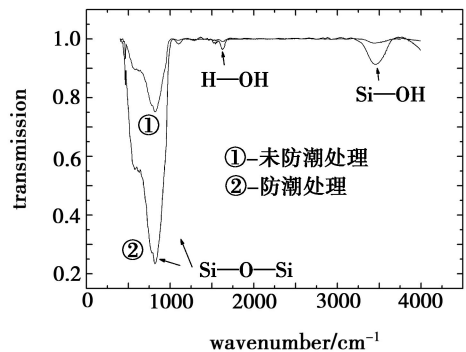
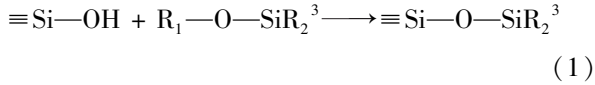


图13 纳米隔热材料防潮处理前后的红外光谱图

Fig. 13 FT-IR spectra of nanoporous-insulating materials

由图13可见防潮处理后羟基(3 450 cm⁻¹左右的

宽峰)的吸收峰显著下降,化学结合水的吸收峰也显著下降,含有机基团改性剂与羟基发生了接枝反应,推断其反应机理如公式(1)。



经防潮处理后材料密度增加约为2%,几乎不再吸收水汽,而水的热导率高达 $0.6 \text{ W}/(\text{m}\cdot\text{K})$,所以防潮后室温热导从 0.025 降低到 $0.021 \text{ W}/(\text{m}\cdot\text{K})$ 。图14为防潮处理前后样件表面与水浸润效果,可见未防潮处理样件表面亲水,水立刻被吸入材料内部。同时由于材料孔隙绝大多数为纳米直径,当液体水吸入时产生数倍与材料强度的表面张力,材料表面立刻产生裂缝、粉化,破坏材料的结构。而经防潮处理后样件表面与水不浸润,水珠在材料表面成团状,材料表面羟基被有机基团取代后使得材料具有疏水特性。

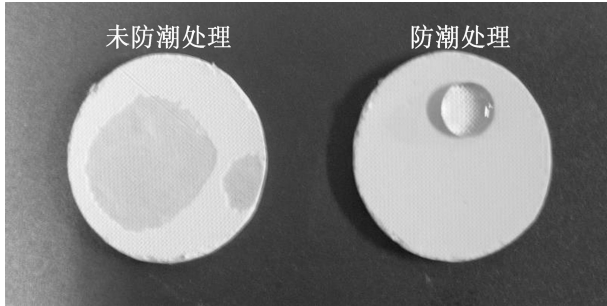


图14 防潮处理前后纳米隔热材料与水的浸润效果比较
Fig. 14 Effect of moisture-proof treatment on infiltration of nanoporous-insulating materials

将防潮处理前后试样在 40°C 、90%温湿环境下保持25 d,结果见图15。

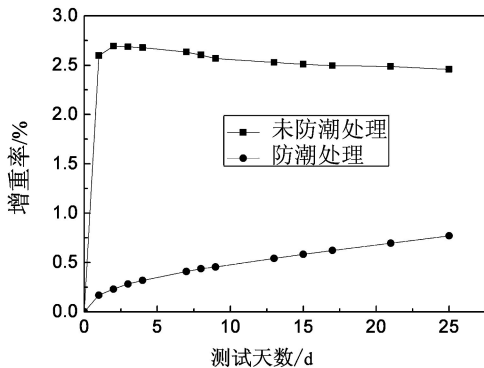


图15 纳米隔热材料防潮处理前后吸潮率变化规律
Fig. 15 Effect of moisture-proof treatment on ratio of moisture absorption of nanoporous-insulating materials

未防潮处理样件(500°C 热处理)经过1 d,吸潮已经达到饱和状态,增重率高达2.6%。在后续24 d内均保持在2.46%~2.70%。而防潮处理样件在25 d内没有达到饱和和吸附,前3 d吸潮较快,后22 d几乎保持恒定为 $0.02\%/d$ 的吸潮率,第25 d天吸潮率仅为0.77%。

3 结论

高效隔热材料的性能与其结构密切相关,所以在一定范围内可通过优化结构设计来满足所需的隔热性能要求,研究分析得出的主要结论如下:

(1)随着材料密度的增加,单位体积内固体传热和承力单元增加,隔热材料室温热导率和力学性能均随之提高;

(2)与纤维排布垂直方向的材料隔热性能优异而力学性能偏差,刚性隔热瓦平面方向和厚度方向室温热导率分别为 50 和 $87 \text{ mW}/(\text{m}\cdot\text{K})$,压缩强度分别为 2.2 和 9.5 MPa ;

(3)复合纳米结构后,材料的孔径由微米尺度变为纳米尺度,且填充了大量的纳米颗粒,最大限度减低材料内部的气体传热,从而使材料的室温热导率进一步降低;从 $43 \text{ mW}/(\text{m}\cdot\text{K})$ 降低至 $36 \text{ mW}/(\text{m}\cdot\text{K})$;

(4)在材料中加入少量复合功能添加物后,通过增加反射、散射、吸收再辐射路径等途径延缓辐射热向内部传递,材料的高温隔热性能进一步提高,20 mm试验件经 800°C 石英灯考核30 min后背面温度从 668°C 降低到 576°C ;同时由于功能添加物介电常数大,使得隔热材料的介电常数增大至6.6%;

(5)通过气相超临界工艺在材料表面接枝有机基团,材料表面的疏水状态发生显著变化,材料具备了防水和低吸潮特性, 40°C 、90%温湿环境下材料的吸潮率从2.7%降低到0.77%。

参考文献

- [1] Glass D E, Dirling R, et al. Materials development for hypersonic flight vehicles[R]. AIAA, 1991, 5056: 1-6
- [2] Joan Pallix. High-temperature behavior of advanced spacecraft TPS[R]. NASA-CR-195832, 1994:1-2
- [3] 杨世铭,陶文铨. 传热学[M]. 北京:高等教育出版社,2005

(编辑 任涛)