隔热瓦/SiO_2气凝胶复合材料的制备与性能

吴文军[1]　肖　鹏[1]　曾　凡[2]　高志勇[2]　李俊宁[1]

（1　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）

（2　空装驻北京地区第三军事代表室，北京　100076）

文　摘　以莫来石纤维和玄武岩纤维为主要成分，以硅溶胶为黏接剂制备的隔热瓦作为增强体，真空浸渍SiO_2溶胶后经过凝胶、老化和超临界干燥工艺制备隔热瓦/SiO_2气凝胶复合材料，并对材料的微观结构、热稳定性和隔热性能进行了表征。结果表明：由于玄武岩纤维具有更细的直径和含有一定量的红外辐射抑制成分，随着隔热瓦中玄武岩纤维质量分数的增加，复合材料的室温热导率从63 mW/(m·K)降至47 mW/(m·K)，在热面600 ℃持续15 min条件下的背面温度从200 ℃降至117 ℃，有效地提高了复合材料的隔热性能；但因玄武岩纤维的使用温度显著低于莫来石纤维，复合材料的高温线收缩率增大，热稳定性有所下降。

关键词　隔热瓦，SiO_2气凝胶，热稳定性，隔热性能

中图分类号：TB3　　DOI：10.12044/j.issn.1007-2330.2019.05.007

Fabrication and Properties of Insulating Tiles/SiO_2 Aerogels Composite

WU Wenjun[1]　XIAO Peng[1]　ZENG Fan[2]　GAO Zhiyong[2]　LI Junning[1]

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

（2　The third Military Representative Office of Air Force Equipment Department in Beijing，Beijing　100076）

Abstract　The insulating tile reinforcement was fabricated using mullite fiber，basalt fiber as main components and silica sol as binder. And insulating tiles/SiO_2 aerogels composite was prepared by infiltrating the silica sols into the insulating tiles via vacuum infiltration，followed by gelation，aging and supercirtical drying. The microstructure，thermal stability，and insulating properties of the composite were characterized and measured. The results show that with the increasing of the content of basalt fiber of the insulating tiles，the room-temperature thermal conductivitie decreased from 63 mW/(m·K) to 47 mW/(m·K)，and the cold-face temperature dropped from 200 ℃ to 117 ℃ in the back-temperature tests heated at 600 ℃ for 15 min，due to the thinner diameter and infrared radiation containing materials of basalt fiber. However the linear shrinkage increased thus the thermal stability of the composition weakened，due to the remarkably low thermal stability of basalt fiber.

Key words　Insulating tiles，SiO_2 aerogels，Thermal stability，Insulating properties

0　引言

SiO_2气凝胶具有低密度、高比表面积和纳米颗粒及孔隙结构，隔热性能优异[1]，在工业、建筑及航空航天等领域有广阔的应用前景[2-3]。但由于气凝胶的孔隙率和红外透过率极高，力学性能和中高温隔热性能较差，限制了其在各个领域的应用。因此改善气凝胶力学和中高温隔热性能成为国内外的研究热点。

采用纤维复合增强是改善气凝胶力学性能最为有效的途径[4-5]。纤维增强体有短纤维、长纤维及陶瓷隔热瓦等多种形式[6-7]。陶瓷纤维隔热瓦最早作为美国航天飞机迎风面使用的热防护材料，后来发展了系列产品并在X-43A、X-37B、X-51A等高超声速飞行器上得到应用[8-9]。陶瓷隔热瓦的主要成分为石英纤维、硼硅酸铝纤维、氧化铝纤维或莫来石纤维等，经高温烧结而成，获得良好的隔热性能和力学

收稿日期：2019-06-09

第一作者简介：吴文军，1981年出生，高级工程师，主要从事高效隔热材料方面的研究工作。E-mail：evanwu@163.com

性能。以传统的陶瓷隔热瓦作为增强体对气凝胶进行增强，可大幅提高其力学性能[7]，但对材料的中高温隔热性能并无明显改善。

目前，广泛采用添加红外遮光剂的方法改善气凝胶中高温隔热性能。遮光剂颗粒对辐射有较强的散射和吸收作用，添加合适的遮光剂能在很大程度上增大气凝胶的消光系数，降低辐射热导率，从而提高其中高温隔热性能[10]。但固体遮光剂颗粒由于密度与溶液不一致及团聚作用，在溶胶中难以分散均匀，遮光效果大打折扣[11]。

本文以莫来石纤维和含有高温红外辐射抑制成分的玄武岩纤维[12]为主要成分制备隔热瓦并与SiO_2气凝胶复合，以期改善材料力学性能，提高其中高温隔热性能。同时对材料的微观结构进行表征，研究纤维组分对复合材料高温热稳定性和隔热性能的影响。

1 实验

1.1 原料

莫来石纤维散棉、玄武岩纤维棉，市售；正硅酸四乙酯，分析纯，国药集团化学试剂有限公司；盐酸、氨水、无水乙醇，均为分析纯，北京化工厂；硅溶胶、去离子水，自制。

1.2 试样制备

将莫来石纤维散棉、玄武岩纤维棉和硅溶胶按一定比例加入到去离子水中，在搅拌桨高速剪切作用下搅拌、分散均匀后配制成浆料溶液，将其倒入模具进行抽滤成型得到湿毛坯；将湿毛坯在一定温度下烘干后得到隔热瓦增强体。共制备5种不同纤维组分的隔热瓦，根据玄武岩纤维的质量分数分别标示为0%（全部为莫来石纤维）、25%、50%、75%及100%。

称取一定量的正硅酸四乙酯，加入烧杯中，加入一定比例的无水乙醇和去离子水，搅拌均匀后，加入一定量的盐酸水溶液。一定温度下水解形成无色透明溶液后，加入一定配比的无水乙醇、去离子水和氨水水溶液，充分搅拌后得到溶胶待用。

通过真空吸入方式将溶胶吸入隔热瓦增强体内，待凝胶后室温老化2~5 d，期间每隔24 h对湿凝胶制品利用无水乙醇置换一次。以无水乙醇为干燥介质对湿凝胶进行超临界干燥制备隔热瓦/SiO_2气凝胶复合材料。

1.3 性能测试

采用万能材料试验机测试样品的拉伸强度；采用Zeiss和Apollo型扫描电子显微镜对样品的微观结构进行表征；采用Hotdisk热导率分析仪通过瞬态平面热源法测试复合材料样品的室温热导率；通过石英灯背面温升测试来考察样品的高温隔热效果，热面温度600 ℃，测试总时长为15 min，试样尺寸均为100 mm×100 mm×15 mm。

SiO_2气凝胶长时使用温度约为600 ℃，通过测试样品在600 ℃下的高温线收缩率考察材料的高温热稳定性。处理方式为：样品随炉升温（升温速率≈5 ℃/min），升到指定温度后保温30 min，再打开炉门取出样品，记录样品处理前后的尺寸，通过公式（1）计算样品的高温线收缩率。

$$\delta = \frac{L_0 - L_1}{L_0} \times 100\% \tag{1}$$

式中，δ为线收缩率，L_0为高温处理前尺寸，L_1为高温处理后尺寸。

2 结果与讨论

2.1 纤维特性分析

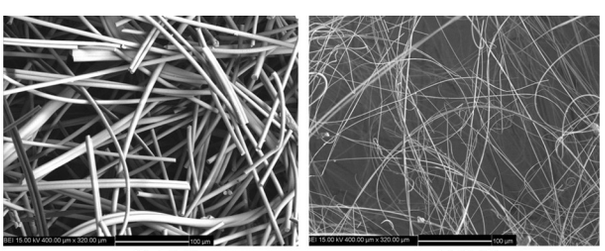
莫来石与玄武岩纤维的一些基本特性列于表1中[12]。可以看出莫来石纤维的使用温度显著高于玄武岩纤维，但玄武岩纤维中含有一定量TiO_2、Fe_2O_3等可抑制高温红外辐射传热的成分，将其作为组分制备隔热瓦增强体时，预计可提高气凝胶材料在中高温下的隔热性能。

表1 莫来石与玄武岩纤维特性比较[12]

Tab. 1 Characters of mullite and basalt fiber

纤维	主要化学成分	纤维直径/μm	使用温度/℃	功能特点
莫来石	SiO_2,Al_2O_3	2~7	~1 350	耐高温
玄武岩	SiO_2,TiO_2,Fe_2O_3,Al_2O_3,CaO,MgO,R_2O	0.1~3	~700	抑制辐射

此外，从两种纤维的扫描电镜图谱（图1）中可以看出，莫来石纤维的直径为2~7 μm，而玄武岩纤维则明显较细，且分布较宽（从数百纳米到数微米）。



(a) 莫来石　　(b) 玄武岩

图1 莫来石与玄武岩纤维的微观形貌

Fig. 1 SEM images of mullite and basalt fiber

2.2 材料的微观结构

由于玄武岩纤维使用温度受限，本文制备的隔热瓦采用硅溶胶作为黏接剂，未进行高温烧结。图2为玄武岩纤维质量分数50%的隔热瓦*xy*方向的扫描电镜图谱。可以看出，硅溶胶对纤维有一定的粘接，

从而赋予隔热瓦一定的力学性能和良好的加工性能。此外，在纤维之间孔洞内也有少量硅溶胶固化后形成SiO_2颗粒存在。

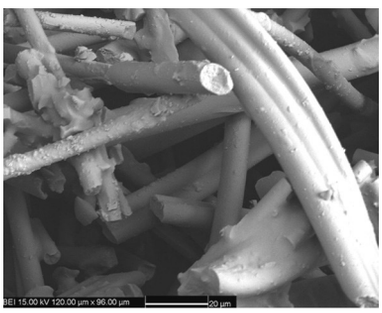
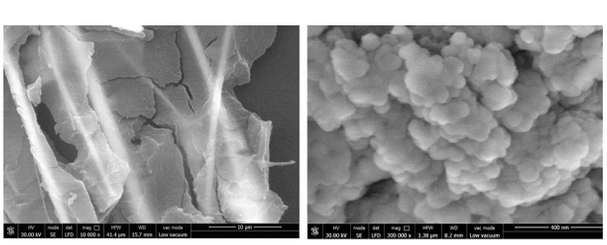


图2　隔热瓦*xy*方向的微观形貌

Fig. 2　SEM image of insulating tiles in *xy* direction

隔热瓦/SiO_2气凝胶复合材料的微观形貌如图3所示。从图3(a)可以看出，隔热瓦纤维之间的孔洞及纤维的表面均被SiO_2气凝胶所填充，阻止了纤维之间的搭接。从图3(b)可以看出SiO_2气凝胶二次粒子团簇尺寸约为数十纳米，气凝胶粒子之间形成的孔隙同样为纳米级。可见，隔热瓦中微米乃至毫米级的孔洞被气凝胶纳米颗粒和纳米孔隙取代。纯SiO_2气凝胶为纳米颗粒堆积而成，强度极低，难以直接使用。采用5种不同组分隔热瓦增强气凝胶后，材料的拉伸强度均在0.2 MPa左右。图4为隔热瓦/SiO_2气凝胶复合材料加工后的照片，可见，采用隔热瓦增强后，材料的力学性能和加工性能大幅提高，能够满足打孔、铣槽等各种加工要求。



(a)　10 000×　　(b)　300 000×

图3　隔热瓦/SiO_2气凝胶复合材料的微观形貌

Fig. 3　SEM images of insulating tile/SiO_2 aerogel

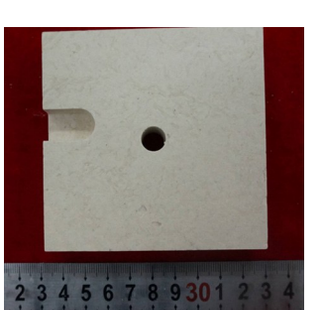


图4　隔热瓦/SiO_2气凝胶复合材料照片

Fig. 4　Picture of insulating tile/SiO_2 aerogel

2.3　纤维组分对材料耐热性的影响

图5为玄武岩纤维质量分数对材料线收缩率的影响。可以看出，随着隔热瓦中玄武岩纤维质量分数的增加，复合材料的高温线收缩率逐渐增大，从纯莫来石时的0.8%逐渐增大到纯玄武岩时的5.64%。玄武岩纤维质量分数在75%以下时，材料的线收缩率增长较为缓慢，且均低于3%，工程上可在该条件下长期使用。

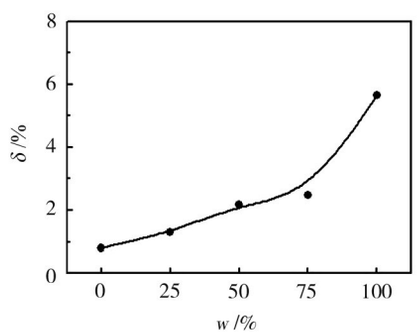


图5　玄武岩纤维质量分数对复合材料线收缩率的影响

Fig. 5　Linear shrinkage ratio as a function of basalt fiber content

2.4　纤维组分对材料隔热性能的影响

2.4.1　室温热导率

玄武岩纤维对复合材料室温热导率的影响如图6所示。结果表明，随着玄武岩纤维质量分数的增加，复合材料的室温热导率呈下降趋势，从63 mW/(m·K)降至47 mW/(m·K)。在气凝胶结构一致的前提下，室温时复合材料中固态热传导占比较高。相比于莫来石纤维，玄武岩纤维的直径更为纤细(图1)，具有更低的固态热传导。因此，玄武岩纤维的加入有利于降低材料的室温热导率。

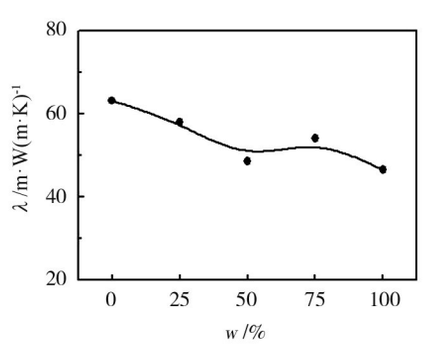


图6　玄武岩纤维质量分数对复合材料热导率的影响

Fig. 6　Thermal conductivity as a function of basalt fiber content

2.4.2　高温隔热性能

玄武岩纤维质量分数对复合材料背面温升的影响如图7所示。可以看出，当隔热瓦为纯莫来石纤维制备时，复合材料的背温在约600 s时进入平衡状态，平衡于约200 ℃；当25%的莫来石纤维被玄武岩纤维取代后，背面温升大幅趋缓，在约850 s后平衡

于约180 ℃;当玄武岩纤维质量分数提高到50%和75%时,背温进一步下降,未达到平衡状态,900 s时背温约为117 ℃,且两个试样的背温曲线几乎重合。100%玄武岩纤维试样的背温曲线在600 s之前与50%和75%的试样重合,之后开始显著上升。原因是100%玄武岩纤维试样在该条件下收缩较大(图5),随着测试的进行,样品与四周绝热工装之间产生缝隙,部分热量从缝隙中进入试样背面。

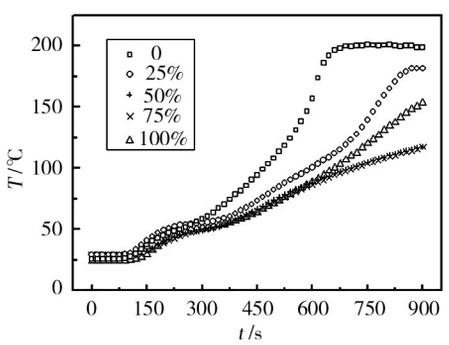


图7 玄武岩纤维质量分数对复合材料背面温升的影响

Fig. 7 Back temperatures as a function of basalt fiber content

辐射传热量与温度的四次方成正比,在中高温条件下,辐射传热占比大幅高于其他传热方式。玄武岩纤维中含有一定量TiO_2、Fe_2O_3等可抑制高温红外辐射传热的成分。因此,相比于室温环境,玄武岩纤维对复合材料高温隔热性能的提升效果更为显著。综合考虑隔热和耐热性两方面因素,玄武岩纤维质量分数为50%和75%的试样在本文测试条件下具有较好的中高温隔热性能。

3 结论

(1)以莫来石纤维和玄武岩纤维为主要成分,以硅溶胶为黏接剂制备隔热瓦,复合SiO_2气凝胶后隔热瓦内微米乃至毫米级的孔洞被纳米颗粒和孔隙所取代;复合材料具有较好的力学性能和加工性能。

(2)由于玄武岩纤维的使用温度显著低于莫来石纤维,当隔热瓦中玄武岩纤维质量分数从0增加到100%时,复合材料在600 ℃处理30 min后的线收缩率从0.8%增大到5.64%,复合材料的耐热性有所下降。

(3)由于玄武岩纤维的直径显著小于莫来石纤维,且含有抑制红外辐射的物质,玄武岩纤维的加入使复合材料的室温热导率从63 mW/(m·K)降至47 mW/(m·K),在热面600 ℃持续15 min条件下的背面温度从200 ℃降至117 ℃,有效地提高了复合材料的隔热性能。

参考文献

[1] KOEBEL M, RIGACCI A, ACHARD P. Aerogel-based thermal super-insulation: an overview [J]. Journal of Sol-Gel Science and Technology, 2012, 63(3): 315-339.

[2] PAPADOPOULOS A M. State of art in thermal insulation materials and aims for future developments [J]. Energy and Buildings, 2005, 37(1): 77-86.

[3] AEGERTER M A, LEVENTIS N, KOEBEL M. Aerogels handbook [M]. New York: Springer New York, 2011.

[4] LI Z, GONG L L, CHENG X D, et al. Flexible silica aerogel composites strengthened with aramid fibers and their thermal behavior [J]. Materials & Design, 2016, 99: 349-355.

[5] 梁玉莹,吴会军,游秀华,等. 纤维改善SiO_2气凝胶的力学和隔热性能研究进展[J]. 硅酸盐通报,2017,3(4):1216-1222.

[6] 杨刚,姜永刚,冯坚,等. 气凝胶材料力学性能增强方法研究进展[J]. 材料导报,2016,30(27):270-273.

[7] 孙晶晶,胡子君,吴文军,等. 氧化铝气凝胶复合高温隔热瓦的制备及性能[J]. 宇航材料工艺,2017,47(3):33-36,41.

[8] BANAS R P, CREEDON J F, CUNNINGTON G R. Thermophy-sicaland mechanical properties of the HTP family of rigid ceramic insulation materials [C]. AIAA 20th Thermophysics Conference, June 1985: 1055.

[9] 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.

[10] FENG J P, CHEN D P, NI W, et al. Study of IR absorption properties of fumed silica-opacifier composites [J]. J Non-Cryst Solids, 2010, 356: 480.

[11] 秦艳青,姜勇刚,冯坚,等. 红外遮光剂在二氧化硅气凝胶中的应用研究进展[J]. 材料导报,2015,29(6):129-132.

[12] 张耀明,李巨白,姜肇中,主编. 玻璃纤维与矿物棉全书[M]. 北京:化学工业出版社,2001.