·新材料新工艺·

陶瓷隔热瓦轻量化制备

孙晶晶　王晓婷　宋兆旭　王晓艳　孙陈诚

（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　针对航天器减重的需求，开展了陶瓷隔热瓦轻量化制备研究。一方面不改变隔热瓦的组分和基本工艺参数，仅改变致密化程度得到较低密度（0.25~0.30 g/cm^3）的隔热瓦，研究其微观结构、热导率、力学性能和高温隔热效果随密度的变化规律；另一方面，改变隔热瓦的烧结温度或引入短纤维，分析参数改变对隔热瓦热导率和力学性能的影响。结果表明：密度减小会降低隔热瓦的室温热导率，同时力学性能及高温隔热效果也会下降；提高烧结温度是提高低密度隔热瓦力学性能的有效途径，不同长、短纤维比例对热导率和力学性能无明显影响。

关键词　隔热瓦，隔热性能，力学性能

中图分类号：TB33　　DOI：10. 12044/j. issn. 1007-2330. 2018. 06. 006

Lightweighting Fabrication of Ceramic Insulating Tiles

SUN Jingjing　WANG Xiaoting　SONG Zhaoxu　WANG Xiaoyan　SUN Chencheng

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

Abstract　To meet the lightweighting tendency of novel aerocrafts，ceramic insulating tiles with lower-density（0.25 to 0.30 g/cm^3）were fabricated by adjusting densification degree，without changing the composition and primary processing parameters. The tiles' microstructure，thermal conductivity，mechanical properties and high-temperature insulation performance were analyzed. In addition，the effects of sintering temperature and the ratio of long fibers to short fibers on the tiles' thermal and mechanical properties were studied. The results show that the thermal conductivity decreases with decreasing density，while the mechanical properties and high-temperature insulation performance also decrease；increasing sintering temperature is an effective approach to improve the tiles' mechanical properties for lower-density tiles，while the different ratios of long fibers to short fibers do not affect the tiles' properties obviously.

Key words　Insulating tiles，Heat-insulating properties，Mechanical properties

0　引言

以石英纤维为主要成分的陶瓷纤维隔热瓦，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 ℃[1-2]；后续发展出FRCI、AETB、BRI等系列隔热瓦，在X-43A、X-37B、X-51A等高超声速飞行器上得到应用[3-4]。从“十一五”开始，我国也开始了陶瓷隔热瓦的研制，经过大量工艺试验和技术攻关，在隔热瓦性能提升和质量控制方面取得了突破性的进展，在隔热瓦的力学性能、稳定性控制、复合气凝胶、涂层制备、重复使用性以及缺陷修补等多个方面开展了广泛的研究[5-10]。

新型飞行器的结构减重可以提高使用效益并降低运输费用，是未来航天技术发展的必然趋势。采用陶瓷隔热瓦进行飞行器外部隔热，其使用面积可占整个飞行器外表面的60%~70%[11]，因此降低隔热瓦的密度对飞行器整体减重意义重大，具有重要的研究价值。目前，文献中报道的工作多集中在密度大于0.30 g/cm^{3}的隔热瓦[6,8-9,12]，隔热瓦轻量化方面的研究相对较少。针对这一迫切需求，本文一方面不改变隔热瓦的组分和基本工艺参数，仅通过改变

收稿日期：2018-07-20

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工作。E-mail：jjsun6@163.com

致密化程度得到较低密度(0.25~0.30 g/cm³)的隔热瓦,研究其微观结构、热导率、力学性能和高温隔热效果的变化规律;另一方面,改变烧结温度或引入短纤维,分析参数改变对隔热瓦热导率和力学性能的影响。

1 实验

1.1 原料

短切石英纤维,Φ3~10 μm,湖北菲利华石英玻璃股份有限公司;莫来石纤维棉,Φ5~10 μm,摩根热陶瓷(上海)有限公司;去离子水,自制。

1.2 仪器设备

Apollo 300扫描电子显微镜(CamScan Company, USA);EKO常温热导率测试仪(型号HC-074-304,北京五州东方科技发展有限公司);CMT 5205电子万能试验机(美斯特工业系统有限公司)。

1.3 样品制备

1.3.1 组分和工艺参数不变

陶瓷隔热瓦的现有制备工艺的主要步骤包括:将一定比例的短切石英纤维、莫来石纤维棉和烧结助剂加入水中,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1 200~1 400 ℃热处理1~3 h得到陶瓷隔热瓦。

采用上述隔热瓦现有的制备工艺,在不改变隔热瓦组分和基本工艺参数的情况下,通过在烧结过程中改变致密化程度,制备了三种较低密度的隔热瓦,密度分别为0.30、0.28和0.25 g/cm³。

1.3.2 改变烧结温度

设计4种烧结温度:T_0(现有制备工艺的烧结温度)、T_0-30 ℃、T_0+30 ℃和T_0+60 ℃。研究了这4种烧结温度对现有典型密度的隔热瓦(ρ=0.33 g/cm³)的微观结构、热导率和力学性能的影响。通过对比分析后,选取T_0+60 ℃烧结ρ=0.25 g/cm³的低密度隔热瓦,分析其隔热、力学性能的变化。

1.3.3 引入短纤维

在隔热瓦中引入长度较短的短切石英纤维(长度0.5 mm),设计5种长纤维(长度6 mm)与短纤维的比例,分别为长纤维 : 短纤维=10 : 0、7 : 3、5 : 5、3 : 7和0 : 10(质量分数)。制备的毛坯尺寸为200 mm×200 mm。制备过程中发现,随着短纤维增多,烘干后毛坯的高度逐渐降低,即毛坯烘干后的收缩率增大;另外,烧结变得困难,这可能因为短纤维增加引起纤维之间搭接点增多,而烧结助剂的含量并没有增加,从而使烧结变得困难。

1.4 性能表征

采用扫描电子显微镜(SEM)观察样品的微观结构;采用常温热导率测试仪,按GB/T 10295—2008测试室温热导率;参考Q/Dq360.3—2000和GB/T 1452—2005测试压缩强度和拉伸强度,试样尺寸30 mm×30 mm×20 mm;按YB/T 4130—2005测试样品的高温热导率,热面温度为200~1 200 ℃;通过石英灯背温试验评价样品的高温隔热效果,热面温度1 200 ℃,加热总时长为30 min,试样尺寸150 mm×150 mm×20 mm;按GB/T 4653—1984《红外辐射涂料通用技术条件》,测试室温辐射系数,试样尺寸Φ30 mm×2 mm。

2 结果及分析

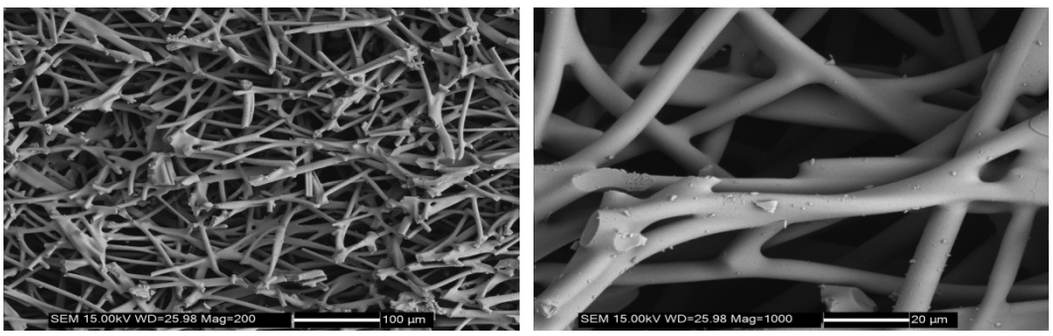
2.1 组分和工艺参数不变

三种较低密度(0.30、0.28和0.25 g/cm³)隔热瓦的微观结构见图1。可看出,随着密度降低,隔热瓦的气孔率逐渐增大;但是三种隔热瓦中纤维分散都较均匀,并能够在纤维搭接处形成较好的粘结,纤维晶粒大小和粘结处状态类似。这主要因为三种隔热瓦的材料组分和基本工艺参数保持不变,因此它们的微观结构没有明显差别。

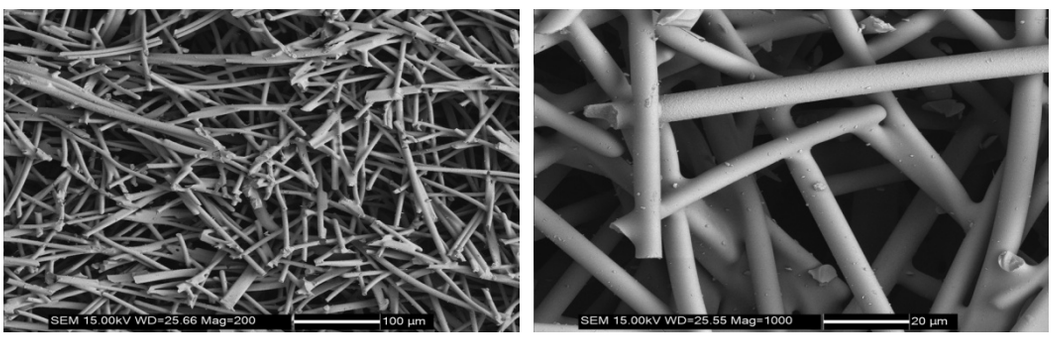
这三种较低密度隔热瓦的室温热导率和力学性能变化趋势见图2。随着密度从0.3下降到0.28、0.25 g/cm³,样品的室温热导率从52减小为50和46 mW/(m·K),这主要因为纤维含量减少导致纤维的固相传导减少,而辐射传导、对流、气相导热的变化很少,所以总的结果表现为室温热导率降低。同时,样品的压缩、拉伸强度也随着下降,压缩强度从1.6下降到1.0和0.6 MPa,拉伸强度从0.7下降到0.5和0.4 MPa,这主要因为单位面积上的纤维数目随着密度减小而减少,所以承载的力随之减小[12-13]。另外,当密度变化范围较小时,室温热导率和力学性能随密度近似呈线性变化,这与文献[13]中报道的多孔隔热材料(包括纤维型多孔隔热材料)的变化规律一致。因此,在研制低密度隔热瓦时,要根据热导率与力学性能随密度的变化趋势,选取隔热、力学综合性能均满足需求的密度范围。

选取两种较低密度的隔热瓦,测试高温热导率(表1)。结果表明,在测试温度范围内,较高密度隔热瓦的热导率略大于较低密度的隔热瓦。这主要因为温度较低时,固相传导是热传导的主要因素,密度较高的隔热瓦中的纤维含量较多,因此其固相传导大于密度较低的隔热瓦[14]。

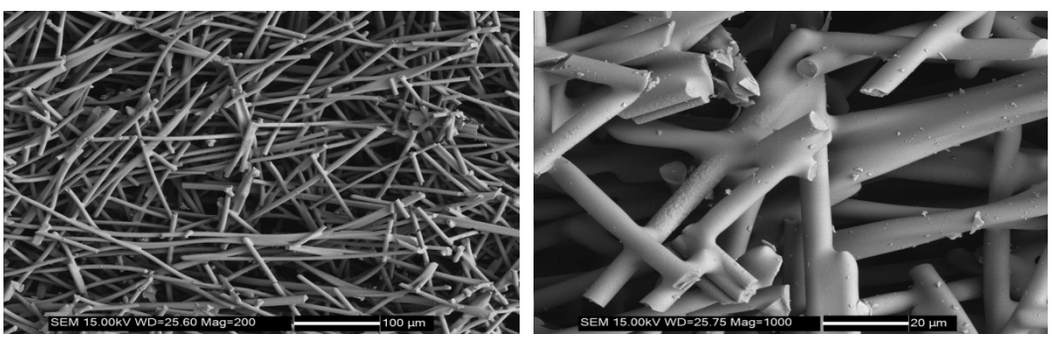
通过石英灯背温测试来评价三种较低密度隔热瓦的高温隔热效果,如图3所示。结果表明:(1)三种密度的隔热瓦的背温曲线变化趋势基本一致,这与三种隔热瓦的材料组分一致有关;(2)密度0.30、0.28和0.25 g/cm³样品的背面温度分别为771、785和786 ℃,即随着密度降低背温略有增加。



（a） ρ=0.30 g/cm^3



（b） ρ=0.28 g/cm^3



（c） ρ=0.25 g/cm^3

图1　三种较低密度隔热瓦的SEM照片

Fig.1　SEM images of three lower-density samples

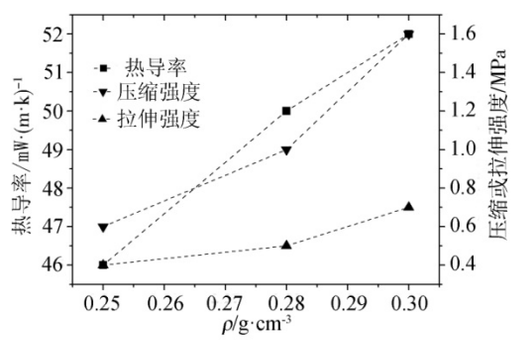


图2　三种较低密度的隔热瓦的室温热导率和力学性能

Fig.2　Thermal conductivities and mechanical properties of three lower-density samples at room temperature

可见，虽然密度较低的隔热瓦室温热导率较低，但是高温隔热效果并没有优于密度较高的隔热瓦。这主要因为随着温度升高，三种传热方式（对流、传导和辐射）中辐射传热所占比例逐渐增加[15]，密度较低的隔热瓦气孔率较大从而辐射传热增加，因此高温隔热效果下降。

表1　两种较低密度隔热瓦的高温热导率（测试值）

Tab.1　High-temperature thermal conductivities of two lower-density samples (measured)

热面温度/℃	热导率/mW·(m·K)$^{-1}$	
	ρ=0.28 g/cm^3	ρ=0.25 g/cm^3
200	55	51
400	66	62
600	78	74
800	93	90
1000	113	109
1200	141	137

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，模拟出不同密度隔热瓦的热导率（表2）。可见，较低密度隔热瓦的高温热导率较高，这与背温中其高温隔热效果较差的结果一致。

表2　三种较低密度隔热瓦的高温热导率(模拟值)

Tab.2　High-T thermal conductivities of three lower-density samples (simulated)

测试温度/℃	热导率/mW·(m·K)$^{-1}$		
	ρ=0.30 g/cm^3	ρ=0.28 g/cm^3	ρ=0.25 g/cm^3
100	55	54	55
300	72	75	87
500	84	96	118
700	101	116	138
900	117	130	152
1100	133	145	163
1200	142	150	167

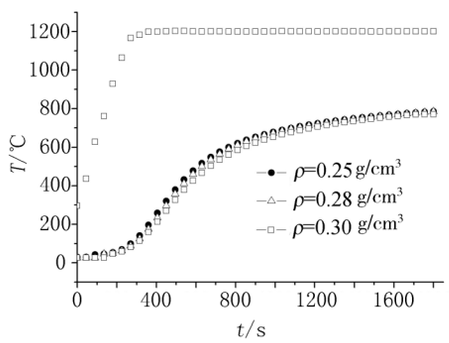


图3　三种较低密度的隔热瓦的背温试验结果

Fig.3　Back-temperature tests for three lower-density samples

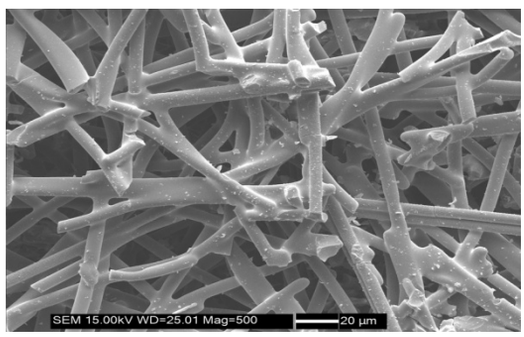
2.2　轻量化制备技术优化

上文研究结果表明,在材料组分和基本工艺参数不变的情况下,隔热瓦密度降低会引起室温热导率减小,但同时力学性能下降,高温隔热效果也有所降低。由于新型飞行器的轻质化不仅要求热防护材料减重,同时由于飞行器振动和局部承载等需求,对隔热瓦的力学性能也提出较高要求。因此需要通过进一步优化材料组分、结构以及制备工艺,来满足隔热瓦低密度高强度的需求。

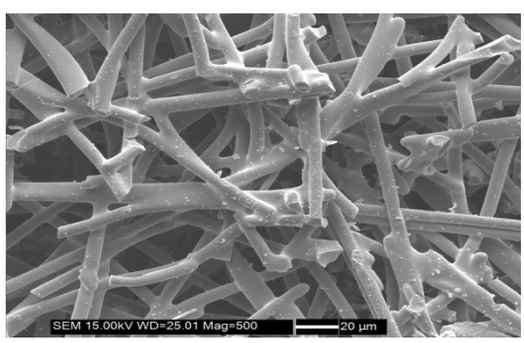
2.2.1　烧结温度的影响

图4是4种温度烧结的隔热瓦的微观结构。可以看出,随着烧结温度升高,纤维之间的粘结有所增多,同时莫来石纤维的晶粒有所长大。

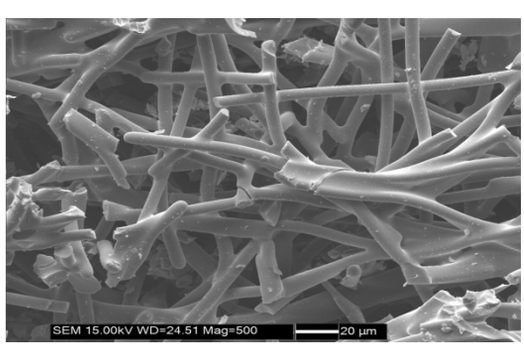
4种烧结温度隔热瓦的室温热导率和力学性能见表3。结果表明:(1)烧结温度降低或升高30℃,对样品的室温热导率影响很小,但是温度升高60℃使热导率略有增加,从54增加为57 mW/(m·K)(增加约6%);(2)烧结温度降低30℃,拉伸性能强度无明显变化,但是烧结温度升高30℃和60℃时,压缩强度和拉伸强度都逐渐增加,其中拉伸强度增加较为显著。一般认为,烧结温度升高会引起纤维晶粒长大、晶界减少,从而由晶界引起的散射减少[16],以及材料结晶度提高或者非晶态物质向晶态转变,会引起声子平均自由程增加,这些都是热导率随烧结温度增加的可能因素[14]。另外,升高烧结温度,一方面会引起纤维晶粒长大、析晶从而导致力学性能降低[16],另一方面也会增强纤维之间的粘结效果从而提高力学性能。由于表3中隔热瓦的力学性能提高,可以认为后者对力学性能起了主要的作用。



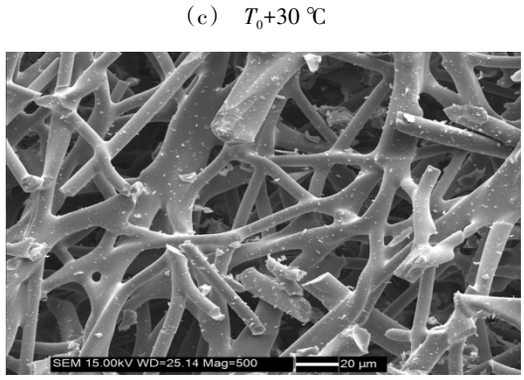
(a)　T_0=-30 ℃



(b)　T_0



(c)　T_0+30 ℃



(d)　T_0+60 ℃

图4　不同烧结温度的隔热瓦的SEM照片

Fig.4　SEM images of samples at different sintered temperatures

通过上述对比分析，采用T_0+60 ℃烧结ρ=0.25 g/cm^{3}的低密度隔热瓦，样品的压缩强度为1.0 MPa，拉伸强度0.8 MPa，热导率55 mW/(m·K)；与烧结温度为T_0的同密度隔热瓦相比（图2），压缩强度提高67%，拉伸强度增加为原有值的2倍，热导率增加20%。这说明适当升高烧结温度有利于提高力学性能（尤其是拉伸强度），同时热导率也会有所增加。因此，要根据应用需求，考虑隔热瓦的隔热与力学综合性能，选择最佳的烧结温度。

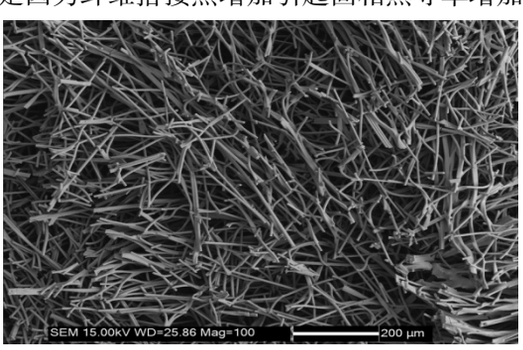
表3　烧结温度对隔热瓦热导率和力学性能的影响

Tab.3　The effects of sintering temperature on tiles' thermal conductivities and mechanical properties

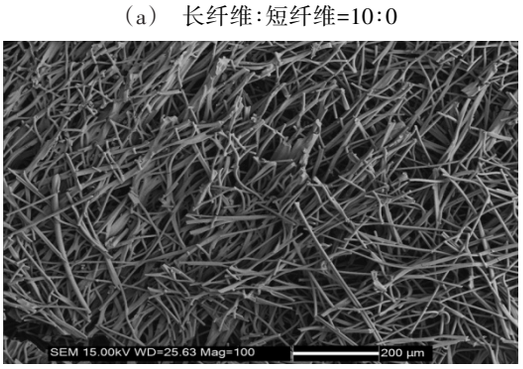
烧结温度/℃	室温热导率/mW·(m·K)$^{-1}$	压缩强度/MPa	拉伸强度/MPa
T_0	54	2.0	0.8
T_0−30	54	1.9	0.8
T_0+30	56	2.2	1.0
T_0+60	57	2.4	1.3

2.2.2　长、短纤维比例的影响

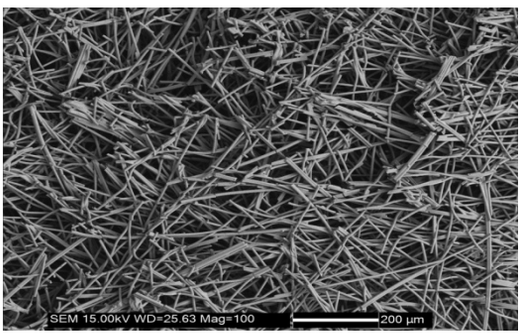
5种比例的样品微观结构见图5。可以看出，5种样品的纤维分散都较为均匀；虽然短纤维含量不断增加，但电镜照片中长、短纤维的区别不明显，这可能因为多数长纤维在搅拌过程中已经被切短。不同长、短纤维比例的隔热瓦的热导率和力学性能见表4。结果表明：(1)短纤维比例<70%时，样品的热导率和压缩强度都没有明显差别；(2)短纤维比例≥70%时，样品的压缩强度增大，热导率略有增加，但增加幅度都不明显。分析认为，压缩强度增大是因为短纤维增加引起承力单元增加，而热导率略有增加是因为纤维搭接点增加引起固相热导率增加。



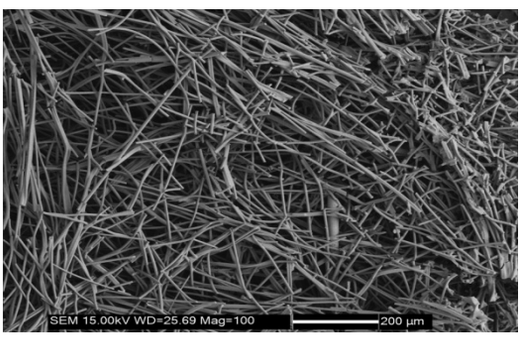
(a)　长纤维：短纤维=10：0



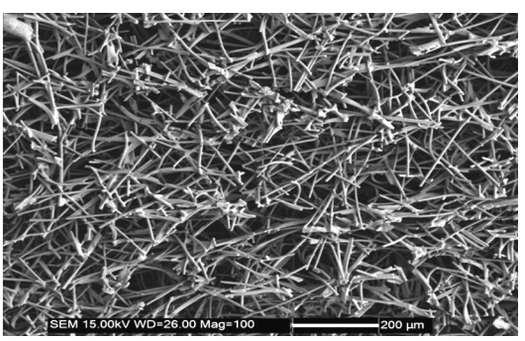
(b)　长纤维：短纤维=7：3



(c)　长纤维：短纤维=5：5



(d)　长纤维：短纤维=3：7



(e)长纤维：短纤维=0：10

图5　不同长、短纤维比例的隔热瓦SEM照片

Fig.5　SEM images of samples with different ratios of long fibers to short fibers

表4　不同长：短纤维比例的隔热瓦的热导率和力学性能

Tab.4　Thermal conductivities and mechanical properties of samples with different ratios of long fibers to short fibers

长纤维：短纤维	样品密度/g·cm^{-3}	热导率/mW·(m·K)$^{-1}$	压缩强度/MPa
10：0	0.28	47	0.7
7：3	0.27	46	0.7
5：5	0.28	47	0.7
3：7	0.29	49	0.8
0：10	0.29	51	1.0

3　结论

(1)不改变陶瓷隔热瓦的配比和基本工艺参数，仅改变致密化程度得到了较低密度(0.25~0.30 g/cm^3)的隔热瓦，其室温热导率和力学性能随密度近似呈线性变化，密度0.25 g/cm^{3}的隔热瓦的热导率减

小为46 mW/(m·K)，压缩强度下降为0.6 MPa。背温试验表明，尽管较低密度隔热瓦的室温热导率较低，但高温隔热效果略差，这主要因为气孔率增加导致辐射传热增加。因此，在研制低密度隔热瓦时，要根据热导率与力学性能随密度的变化趋势，选取隔热、力学综合性能均满足需求的密度范围。

(2)烧结温度升高60 ℃，隔热瓦的拉伸强度从0.8提高到1.3 MPa，压缩强度从2.0提高到2.4 MPa，热导率从54增加到57 mW/(m·K)，说明这是提高低密度隔热瓦力学性能的有效途径。

(3)引入不同比例的短纤维，并没有引起隔热瓦热导率和力学性能的明显改变。

参考文献

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

[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 20th Thermophysics Conference, 1985:1055.

[3] 裴雨辰，李文静，张凡，等. 刚性陶瓷隔热瓦研究状况及启示[J]. 飞航导弹，2012(3):93-96.

[4] 杨杰，隋学叶，刘瑞祥，等. 航天飞机及高超飞行器用刚性隔热材料研究进展[J]. 现代技术陶瓷，2015(3):25-29.

[5] 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.

[6] 王衍飞，张长瑞，冯坚，等. SiO_2气凝胶/短切石英纤维多孔骨架复合材料的制备与性能[J]. 硅酸盐学报，2009，37(2):234-237.

[7] 武勇斌，郝晓东，李军. 陶瓷隔热瓦表面SiO_2-B_2O_3-$MoSi_2$-SiB_4涂层的制备与性能研究[J]. 航天制造技术，2012，10(5):6-9.

[8] 杨海龙，周洁洁，姚先周，等. 刚性隔热瓦重复使用性评价研究[J]. 宇航材料工艺，2014，44(5):61-64.

[9] 杨海龙，胡胜泊，王晓婷，等. 涂层制备过程中刚性隔热瓦的变形控制[J]. 宇航材料工艺，2016，46(5):46-49.

[10] 王晓艳，胡子君，孙陈诚，等. 陶瓷隔热瓦的缺陷修补[J]. 宇航材料工艺，2017，47(3):83-85.

[11] 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.

[12] 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):74-76.

[13] SUN J, HU Z, LI J, et al. Thermal and mechanical properties of fibrous zirconia ceramics with ultra-high porosity [J]. Ceramics International, 2014(40):11787-11793.

[14] 关振铎，张中太，焦金生. 无机材料物理性能. 第三版[M]. 北京：清华大学出版社，1998:131-150.

[15] 王广海，陈玉峰，韩丁，等. 氧化锆纤维刚性隔热瓦高温传热特性研究[J]. 稀有金属材料与工程，2015，44(1):761-764.

[16] 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.