

文章编号: 1001- 2486(2008) 06- 0024- 05

# SiO<sub>2</sub> 气凝胶复合短切莫来石纤维多孔骨架复合材料的制备及性能\*

王衍飞, 张长瑞, 冯 坚, 姜勇刚

(国防科技大学 航天与材料工程学院, 湖南 长沙 410073)

**摘要:** 将短切莫来石纤维、硅溶胶、B<sub>4</sub>C 粉, 经过 1260 °C 烧结制备多孔骨架, 以正硅酸乙酯、去离子水和乙醇配制 SiO<sub>2</sub> 溶胶, 并将多孔骨架与 SiO<sub>2</sub> 溶胶浸渍, 经过超临界干燥制备 SiO<sub>2</sub> 气凝胶复合的莫来石隔热瓦。通过热重和差热分析、X 射线能谱分析, 表明 B<sub>4</sub>C 在 700 °C ~ 900 °C 时发生氧化, 生成 B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 将短切纤维粘接到一起, 莫来石多孔骨架在 1500 °C 以下稳定存在。具有纳米级孔洞结构的 SiO<sub>2</sub> 气凝胶填充了多孔骨架的微米级孔洞, 隔热瓦的热导率在 200 °C、500 °C、800 °C、1000 °C 分别下降了 44.3%、33.8%、34.6%、29.5%。此外, SiO<sub>2</sub> 气凝胶的复合使得抗弯和抗压强度分别提高了 50% 和 40%。

**关键词:** 短切莫来石纤维; 烧结助剂; SiO<sub>2</sub> 气凝胶; 纳米多孔; 热导率; 力学性能

**中图分类号:** TB32      **文献标识码:** A

## Fabrication and Properties of SiO<sub>2</sub>-aerogel Loading Chopped Mullite Fiber Porous Skeleton Composite

WANG Yan-fei, ZHANG Chang-ru, FENG Jian, JIANG Yong-gang

(College of Aerospace and Material Engineering, National Univ. of Defense Technology, Changsha 410073, China)

**Abstract:** Chopped mullite fiber porous skeleton was sintered at 1260 °C by colloidal silica and B<sub>4</sub>C powders. Then Porous skeleton was loaded with silica sols prepared by tetraethyloxyane (TEOS), deionized water and ethanol. Silica-aerogels loading chopped mullite fiber porous skeleton was achieved by supercritical drying. Via thermogravimetry (TG), differential thermal analysis (DTA) and energy dispersive spectrometry (EDS), it was revealed that at 700 °C ~ 900 °C, B<sub>4</sub>C was oxidized into B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> which bound chopped fibers. Furthermore, chopped mullite fiber porous skeleton was chemically stable below 1500 °C. Insulation tiles possessed nanoporous structure since silica-aerogels filled microporous pores of chopped mullite fiber skeleton. Thus thermal conductivity of insulation tiles was reduced by 44.3%, 33.8%, 34.6%, 29.5% at 300 °C, 500 °C, 800 °C and 1000 °C respectively. Besides, the loading of silica-aerogels improved flexural strength and compressive strength of porous skeleton at 50% and 40%, respectively.

**Key words:** chopped mullite fiber; agglomerating agent; silica aerogels; nanoporous structure; thermal conductivity; mechanical properties

热防护系统 (Thermal Protection System, TPS) 是用来保护空间飞行器在气动加热环境中免遭烧毁和过热的结构, 主要分为烧蚀热防护系统和可重复使用热防护系统<sup>[1]</sup>。可重复使用热防护系统是重复使用天地往返运输器 (Reusable Launch Vehicle, RLV) 十分关键的系统, 目前主要有金属热防护系统、柔性热防护系统和刚性陶瓷热防护系统<sup>[2]</sup>。美国第一代重复使用运载器为航天飞机的轨道器, 其表面热防护系统的 70% 使用了约 30 000 块可重复使用的多孔轻质刚性陶瓷隔热瓦, 它们是由高纯的石英纤维通过硅溶胶作为粘接剂烧结而成的, 并且在刚性隔热瓦表面涂装有硅硼玻璃涂层<sup>[3]</sup>。但是, 石英纤维的耐高温性能不好, 能够使用的最高温度仅为 1050 °C<sup>[4]</sup>。随着新型可重复使用运载器的不断发展, 飞行马赫数不断提高, 气动加热更加严重, 对可重复使用刚性隔热瓦提出了更高的要求, 石英纤维刚性隔热瓦不能满足耐高温性能的要求; 而莫来石纤维能够承受 1500 °C ~ 1600 °C 的高温<sup>[5]</sup>, 是制备可重复使用刚性隔热瓦

\* 收稿日期: 2008- 05- 23

基金项目: 国家部委基金资助项目

作者简介: 王衍飞 (1983-), 男, 硕士生。

备选纤维材料之一。

另外,目前国内外对SiO<sub>2</sub>气凝胶复合纤维材料开展了较多的研究。SiO<sub>2</sub>气凝胶是一种新型轻质纳米多孔性非晶固态材料,孔隙率高达80%~99.8%,典型的孔隙尺寸为1~100nm,比表面积高达200~1000m<sup>2</sup>/g,具有低导热系数、低声阻抗、低折射率以及强吸附等性能,是一种具有许多特殊性质和广阔应用前景的新型材料<sup>[6-8]</sup>。美国NASA Ames研究中心的Susan White以陶瓷纤维制成航天飞机隔热瓦,在此基础上,将SiO<sub>2</sub>气凝胶先驱体浸渍硅酸铝耐火纤维,经凝胶、干燥后制得SiO<sub>2</sub>气凝胶与陶瓷纤维骨架的复合体。陶瓷纤维作为支撑骨架,具有纳米孔结构的气凝胶充满微米级的孔隙<sup>[9]</sup>。本文以短切莫来石纤维制备多孔纤维骨架, SiO<sub>2</sub>气凝胶复合多孔骨架制备了刚性隔热瓦,并对多孔骨架性能、复合气凝胶前后的热导率进行了研究。

## 1 实验

### 1.1 短切莫来石纤维多孔骨架的制备

将多晶莫来石散棉剪切成短切莫来石纤维,将其通过pH值为3的盐酸、去离子水反复漂洗,除去散棉中的渣球,在浆料的pH值接近7时,添加碱性硅溶胶、可溶性淀粉和B<sub>4</sub>C粉(用量分别占纤维质量的100%、15%和15%),将形成的浆料在强力搅拌器下搅拌30min以上,将混合均匀的浆料倒入成型模具(底部有均匀分布的直径为3mm的小孔、且铺设300目的细铁丝网),加压83.8~135kPa,迅速将浆料中的水压出,保压120min,脱模后得到的湿样经干燥、1260℃烧结,得到短切莫来石纤维多孔骨架。

### 1.2 SiO<sub>2</sub>气凝胶与短切莫来石纤维多孔骨架的复合

以正硅酸乙酯(TEOS)为硅源,按一定比例与去离子水、乙醇混合,在催化剂硝酸和氨水作用下以二步法配制SiO<sub>2</sub>溶胶,后将制备的多孔骨架材料浸渍SiO<sub>2</sub>溶胶,待其凝胶、老化后,再以乙醇为介质进行超临界干燥,最后得到短切莫来石纤维多孔骨架材料与SiO<sub>2</sub>气凝胶的复合体。

### 1.3 性能测试和表征

参照GB/T 1966-1996,采用煮沸法测试多孔骨架的孔隙率;采用比表面积和孔径分布分析仪进行比表面积和孔径分布测试;采用JSM-6360LV低真空扫描电镜观察微观形貌,并用其附件X射线能谱仪对微区进行成分分析;采用ZRY-1P型综合热分析仪进行热重和差热分析;采用WDW-100型电子万能试验机进行抗弯强度(4mm×3mm×30mm)和抗压强度(8mm×8mm×15mm)测试;采用PBD-12-4Y平板导热仪测试高温热导率(样品尺寸为Φ180mm×20mm,需要测试的关键参数:样品的厚度 $\delta$ ;电位差 $V$ ;单位时间流过流量计的水的质量 $W$ ;冷热面温差 $T_1-T_2$ ;热导率的计算公式为 $\lambda=0.088 \times V \times W \times \delta / (T_1-T_2)$ )。

## 2 结果与讨论

### 2.1 多孔纤维骨架的形成与性能

在多孔骨架的成型过程中,淀粉的加入主要是调整浆料的粘度,有利于各组分分散均匀。在无机粘接剂硅溶胶和烧结助剂B<sub>4</sub>C粉的作用下,短切莫来石纤维被烧结成为一个整体,由图1的扫描电镜照片可知,短切纤维之间相互交错搭接,形成了微米级的孔隙。硅溶胶和烧结助剂主要应在短切纤维搭接处烧结在一起。由于固相热传导对隔热材料的总热导率贡献很大<sup>[10]</sup>,应控制粘接剂和烧结助剂的用量,尽量不能使其填充孔洞。制得的多孔骨架的孔隙率为82%~85%,体积密度在0.3g·cm<sup>-3</sup>左右,抗弯强度可达2.4MPa。

碱性硅溶胶作为短切莫来石纤维的无机粘接剂,并且添加B<sub>4</sub>C粉作为烧结助剂。图2为B<sub>4</sub>C粉的热分析曲线(TG和DTA),可以看到,B<sub>4</sub>C在700℃以前十分稳定,在700℃~900℃时有增重,并且在770℃~780℃出现了明显的放热峰,说明B<sub>4</sub>C已经发生了氧化。在只添加B<sub>4</sub>C烧结而成的短切莫来石多孔骨架中,如图3所示,在短切纤维搭接处存在着熔融后凝固的物质,该物质将短切纤维搭接在一起,

对该部分进行能谱分析(A点),发现只有两种元素B和O,两者原子百分比和质量百分比列于表1中,由此可以推断,该物质可能为 $B_2O_3$ 。 $B_4C$ 在 $700\text{ }^\circ\text{C}\sim 900\text{ }^\circ\text{C}$ 发生的氧化反应生成的为 $B_2O_3$ ,而 $B_2O_3$ 的熔点只有 $450\text{ }^\circ\text{C}$ ,反应生成的 $B_2O_3$ 发生了熔融,冷却后将纤维粘接到一起。

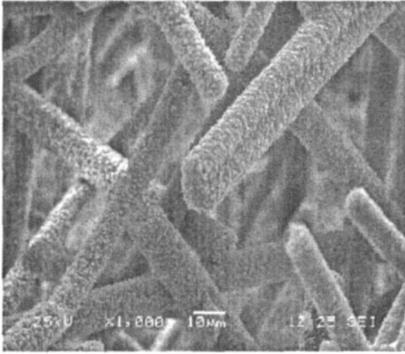


图1 短切莫来石纤维骨架微观形貌

Fig. 1 SEM image of chopped mullite fiber skeleton

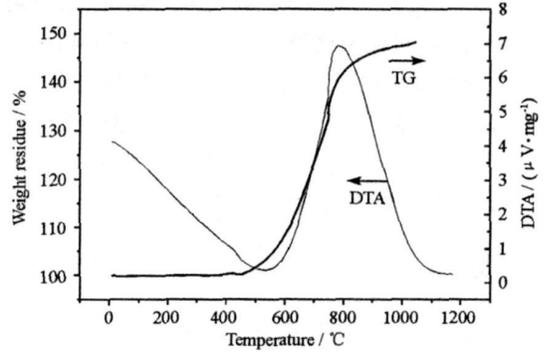


图2  $B_4C$ 的热重、差热曲线

Fig. 2 TG, DTA curves of  $B_4C$

表1 A点的元素组成

Tab. 1 Element content of point A via EDS analysis

元素	质量百分比/%	摩尔百分比/%
B	25.96	34.16
O	74.04	65.84
合计	100.00	100.00

制备的短切莫来石纤维多孔骨架在 $1100\text{ }^\circ\text{C}$ 以内,如图4所示,热重曲线TG无任何增重,在 $1100\text{ }^\circ\text{C}\sim 1500\text{ }^\circ\text{C}$ 内,TG略有失重,约为 $1\%\sim 2\%$ ;在 $1500\text{ }^\circ\text{C}$ 以内,差热曲线DTA无吸、放热峰,说明短切莫来石纤维多孔骨架在 $1500\text{ }^\circ\text{C}$ 范围内是稳定的。

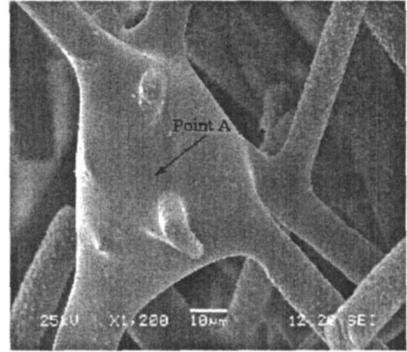


图3 短切莫来石纤维相互粘接状况

Fig. 3 SEM of binder of chopped mullite fiber

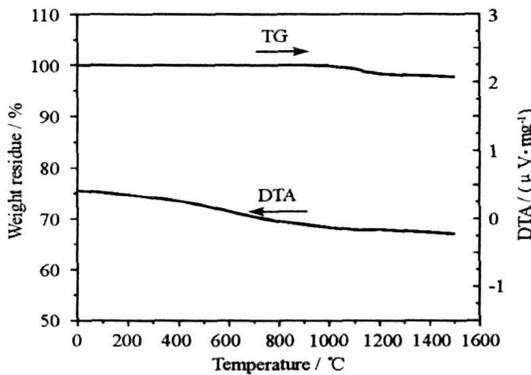


图4 短切莫来石多孔骨架的热重、差热曲线

Fig. 4 TG, DTA curves of chopped mullite fiber porous skeleton

## 2.2 $SiO_2$ 气凝胶与多孔纤维骨架的复合

### 2.2.1 $SiO_2$ 气凝胶复合后隔热瓦的热导率

短切莫来石纤维多孔骨架材料经过 $SiO_2$ 气凝胶复合后,隔热性能得到了显著提高,热导率明显降低。表2是短切莫来石纤维多孔骨架材料复合气凝胶前后的导热系数的比较。

表2 短切莫来石纤维多孔骨架复合 SiO<sub>2</sub> 气凝胶前后的热导率Tab.2 Thermal conductivity of chopped mullite fiber porous skeleton and SiO<sub>2</sub>-aerogel loading porous skeleton

温度/℃	200	300	400	500	600	700	800	900	1000
短切莫来石纤维多孔骨架的热导率/(W·m <sup>-1</sup> ·K <sup>-1</sup> )	0.061	0.063	0.070	0.077	0.085	0.096	0.107	0.119	0.132
气凝胶复合短切莫来石纤维多孔骨架的热导率/(W·m <sup>-1</sup> ·K <sup>-1</sup> )	0.034	0.042	0.048	0.051	0.057	0.065	0.070	0.079	0.093

由表2可知,短切莫来石纤维多孔骨架、短切莫来石纤维多孔骨架与SiO<sub>2</sub>气凝胶复合体的热导率随着温度的升高而升高。SiO<sub>2</sub>气凝胶复合短切莫来石纤维多孔骨架材料以后,材料的热导率明显降低。短切莫来石纤维多孔骨架在复合SiO<sub>2</sub>气凝胶以前,如图1和图3所示,材料是纤维之间的相互搭接,在无机粘接剂硅溶胶和烧结助剂的作用下形成一个整体,材料中存在着大量的孔隙,孔洞的尺寸在几十到上百微米的量级。短切莫来石纤维多孔骨架材料经过SiO<sub>2</sub>气凝胶复合以后,多孔骨架中几乎所有的孔隙已经被SiO<sub>2</sub>气凝胶填充,如图5所示,材料中不再含有微米级的孔隙。

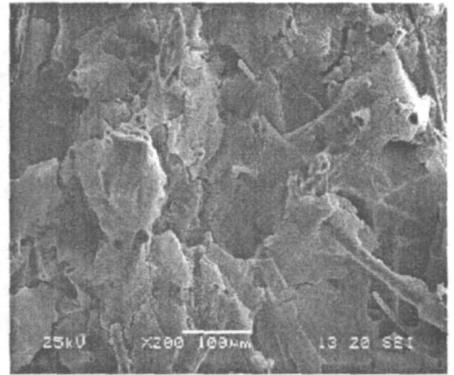
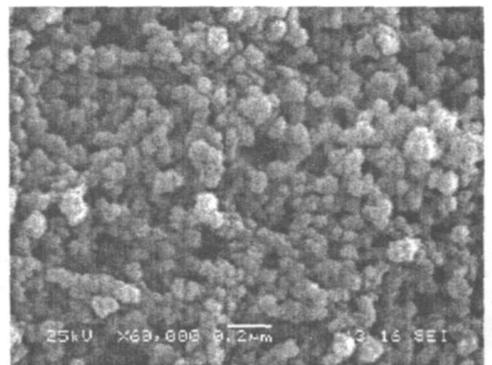
事实上,短切莫来石纤维多孔骨架材料中大量气孔的存在,孔隙中的气体的热传导、对流传热以及辐射传热都是不可忽视的。尤其是在较高的温度下,由于辐射传热与温度 $T$ 的四次方成正比<sup>[11]</sup>,高温下多孔材料的辐射传热相当严重。热辐射是电磁波的一种,其传播不需要任何介质。在热辐射传播的路径上,增加固体界面的数量,通过固体界面对热辐射电磁波的反射、散射以及吸收再辐射等多种作用下,可以有效地阻隔热辐射的传播。用SiO<sub>2</sub>气凝胶复合莫来石纤维多孔骨架,事实上正是显著地增加了热辐射电磁波传播的固体界面的数量。表3是SiO<sub>2</sub>气凝胶复合骨架前、后的比表面积。

表3 SiO<sub>2</sub>气凝胶复合多孔骨架前后的比表面积Tab.3 Specific surface of porous skeleton and SiO<sub>2</sub>-aerogel loading skeleton

短切莫来石多孔骨架	SiO <sub>2</sub> 气凝胶复合短切纤维多孔骨架
比表面积/(m <sup>2</sup> ·g <sup>-1</sup> )	583

由表3可知, SiO<sub>2</sub>气凝胶的复合使得多孔骨架的比表面积得到了大幅度的提高,这是因为SiO<sub>2</sub>气凝胶的复合使得材料具有纳米级孔洞结构(测得的平均孔径为63.65nm)。在放大200倍的情况下,未见SiO<sub>2</sub>气凝胶具有纳米级孔洞的结构细节,将填充多孔骨架孔隙的SiO<sub>2</sub>气凝胶进一步放大,如图6所示。在60000倍的放大倍数下,200nm的标尺大约为4~5个颗粒(或孔洞)的宽度,因此,由于SiO<sub>2</sub>气凝胶的复合,使得多孔骨架具备了纳米级孔洞结构。

另一方面,由于纳米级孔洞结构的形成,对于抑制多孔骨架微米级气孔中的气体热传导和对流传热均起到较好的作用。气相热传导是通过气体分子的热运动而产生的,温

图5 SiO<sub>2</sub>气凝胶复合多孔骨架的微观形貌Fig.5 SEM of SiO<sub>2</sub>-aerogel loading skeleton图6 SiO<sub>2</sub>气凝胶的微观形貌Fig.6 Nanoporous structure of SiO<sub>2</sub>-aerogel

度升高将促进分子热运动加速,且气体热传导与绝对温度的平方根近似成正比<sup>[11]</sup>。而对流传热是借助于流体(气体或液体)的宏观运动传递热量的过程。许多实验事实证实,当气孔的尺寸小于气体分子的自由行程长度(室温时约为60nm,温度升高略有降低)时,气孔内的气体分子失去了自由流动的能力,而是相对地附着在气孔壁上<sup>[12]</sup>。因此,用SiO<sub>2</sub>气凝胶复合短切莫来石纤维多孔骨架形成了纳米级孔洞结构,气体的热传导和对流传热均得到了有效的抑制,从而使得复合气凝胶后的多孔骨架的导热系数得到了显著的降低。

### 2.2.2 SiO<sub>2</sub>气凝胶复合短切莫来石纤维多孔骨架后的力学性能

SiO<sub>2</sub>气凝胶与短切莫来石纤维多孔骨架复合以后,材料的力学性能得到了提高,如表4所示。

表4 多孔骨架复合SiO<sub>2</sub>气凝胶前后的力学性能

Tab.4 Mechanical properties of chopped mullite fiber porous skeleton before and after SiO<sub>2</sub>-aerogel loading

	短切莫来石多孔骨架	SiO <sub>2</sub> 气凝胶复合短切纤维多孔骨架
抗弯强度/MPa	2.41	3.60
抗压强度/MPa	0.81	1.14

SiO<sub>2</sub>气凝胶与短切莫来石纤维多孔骨架复合以后, SiO<sub>2</sub>气凝胶将多孔骨架中几乎所有的孔洞全部填满, 填在孔隙中的具有纳米结构的SiO<sub>2</sub>气凝胶将承担部分载荷, 使得SiO<sub>2</sub>气凝胶复合的多孔骨架的抗弯强度提高了50%, 抗压强度提高了40%。

## 3 结论

(1) 以短切莫来石纤维通过硅溶胶和B<sub>4</sub>C粉制备了多孔骨架, 其中B<sub>4</sub>C粉是在700℃~900℃时发生氧化反应生成B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 将短切纤维粘接到一起; 制备的短切莫来石多孔骨架的抗弯和抗压强度分别达到2.41MPa和0.81MPa; 并且短切莫来石纤维多孔骨架在1500℃以下稳定存在。

(2) SiO<sub>2</sub>气凝胶复合短切莫来石纤维多孔骨架后, 形成了纳米级孔洞, 热导率得到了显著的降低, 在200℃、500℃、800℃、1000℃分别下降了44.3%、33.8%、34.6%、29.5%; SiO<sub>2</sub>气凝胶与多孔骨架复合后, 其填充了骨架的微米级孔洞, 抗弯强度和抗压强度分别提高了50%和40%。

## 参考文献:

- [1] Laub B, Venkatapathy E. Thermal Protection System Technology and Facility Needs for Demanding Future Planetary Missions[J]. Trajectory Analysis and Science, 2003(10): 6-9.
- [2] 苏芳, 孟宪红. 三种典型热防护系统发展概况[J]. 飞航导弹, 2006(10): 57-60.
- [3] Askeland D R, Phale P P. Essentials of Materials Science and Engineering[M]. 北京: 清华大学出版社, 2005: 450.
- [4] 邢建申, 王树彬, 张跃. 石英纤维析晶行为[J]. 复合材料学报, 2006, 23(6): 75-79.
- [5] 何顺爱, 李懋强. 高温处理莫来石纤维微观观察[J]. 稀有金属材料与工程, 2007, 36(8): 298-301.
- [6] Koon L, Despetis F, Phalippou J. Ultralow Density Silica Aerogels by Alcohol Supercritical Drying[J]. Journal of Non-crystalline Solids, 1998, 225: 96-100.
- [7] Vacher R, Wognier T, Pelous J. The Density of Vibrational States of Silica Aerogels[J]. European Physics Letter, 1989, 8(2): 161-167.
- [8] Fricke J, Emmerling A. Aerogels Recent Progress in Production Techniques and Novel Applications[J]. Journal of Sol Gel Science and Technology, 1998, 13: 299-305.
- [9] White S, Rask D. Light Weight Super Insulating Aerogel/Tile Composite Have Potential Industry[J]. Material Technology, 1999, 14(1): 13-17.
- [10] 倪文, 张丰收. 绝热材料的优化设计[J]. 保温材料与建筑节能, 2001(2): 31-33.
- [11] 徐烈, 方荣生, 马庆芳. 绝热技术[M]. 北京: 国防工业出版社, 1990: 3, 53.
- [12] Hummer E. Heat Transfer in Opacified Aerogel Powders[J]. Journal of Non-crystalline Solids, 1992, 145(1-3): 211-216.