

二氧化硅气凝胶复合材料可重复使用性能研究

陈 茹^{1,2}, 冯军宗², 姜勇刚², 张忠明¹, 冯 坚²

(1. 西安理工大学, 陕西 西安 710048)

(2. 国防科学技术大学 新型陶瓷纤维及其复合材料重点实验室, 湖南 长沙 410073)

摘 要: 为研究二氧化硅气凝胶复合材料可重复使用性能, 根据二氧化硅气凝胶复合材料的实际使用情况, 对二氧化硅气凝胶复合材料在 400 °C 下单面加热 10 次, 每次保温 1800 s, 通过对其质量损失率、尺寸收缩率、隔热性能、微观结构变化进行监测的手段对二氧化硅气凝胶复合材料在 400 °C 下的稳定性进行评价。结果表明, 经过 10 次单面加热的二氧化硅气凝胶复合材料表现出了优异的稳定性能, 其中质量损失率、XYZ 方向尺寸收缩率、常温热导率、高温热导率以及微观结构变化都非常小。综合来看, 二氧化硅气凝胶复合材料在 400 °C 下单面加热 10 次的使用条件下能够安全使用。

关键词: 二氧化硅气凝胶; 复合材料; 单面加热; 可重复使用性能

中图分类号: TB332

文献标识码: A

文章编号: 1002-185X(2018)S2-267-05

高速飞行器具有飞行马赫数高 (Ma6~7), 飞行时间长 (600~1000 s) 的特点, 其飞行高度在 25~30 公里, 当飞行器以高马赫数飞行时, 其表面的气动加热异常严重, 为了防止飞行器的结构材料失效并保障其内部设备正常运行, 必须在高速飞行器表面安装热防护系统 (Thermal Protection System, TPS), 以减少在飞行过程中进入飞行器内部的热量^[1-4]。

二氧化硅气凝胶独特的纳米多孔网络结构使其具有优异的隔热性能, 常温热导率只有 0.013 W/m K, 低于常温下空气的热导率 (0.025 W/m K)^[5]。以二氧化硅溶胶与纤维混合后续经干燥制得的二氧化硅气凝胶复合材料同时具备优异的力学性能和隔热性能^[6,7], 已经在高速飞行器热防护系统上得到应用^[8]。近年来随着高速飞行器的发展, 可重复使用高速飞行器成为飞行器领域的重要发展方向, 二氧化硅气凝胶隔热复合材料具备各方面的优势, 最具潜力在可重复使用高速飞行器热防护系统上得到应用。而二氧化硅气凝胶复合材料在重复使用时其结构、性能会发生变化, 尤其是隔热性能发生变化时会一定程度上限制其正常使用, 因此有必要研究二氧化硅气凝胶复合材料在重复使用过程中其结构、隔热性能的变化规律。

研究表明, 热处理温度低于 400 °C 时, 二氧化硅气凝胶能够保持明显的三维网络骨架结构^[9], 有较高的孔隙率, 孔道结构和孔径大小基本不变^[10]。Rao 等^[11]

发现经 400 °C 热处理后, 二氧化硅气凝胶中物理吸附水蒸发、有机基团分解, 气凝胶颗粒呈球状, 孔径分布窄而均匀, 孔隙率为 80%, 当热处理温度继续上升时, 二氧化硅气凝胶部分孔洞收缩、颗粒长大, 孔隙率出现较大幅度的下降。P. B. Wagh 等^[12]发现热处理温度在 400~800 °C 之间时, 二氧化硅气凝胶羟基脱水缩合, 相邻颗粒缩聚, 随着温度的上升, 二氧化硅气凝胶表面的体积收缩率逐渐增大, 孔隙率下降。

高庆福^[8]发现随着热处理温度从 200 °C 增加到 800 °C, 二氧化硅气凝胶隔热复合材料的高温热导率从 0.017 W/m K 增长到 0.042 W/m K。孙陈诚等人^[13]发现经低于 700 °C 处理后, 材料基体的微观结构略有变化, 常温隔热性能基本保持不变。孙燕涛^[14]对纤维增强二氧化硅气凝胶复合材料进行了 300、600、900 °C 的热处理, 发现热处理后, 二氧化硅气凝胶团簇出现烧结, 二氧化硅气凝胶复合材料 X/Y 方向的收缩率并无明显变化, 而 Z 方向的收缩率出现了较大幅度的减小, 900 °C 热处理后 Z 方向的收缩率高于 10%。

尽管有不少学者对二氧化硅气凝胶及其复合材料在高温下的结构、性能变化进行了研究, 但有关二氧化硅气凝胶复合材料可重复使用性能研究在国内外鲜有报道, 因此有必要对此进行研究, 以便为未来高速飞行器的发展提供有效参考数据。本实验对二氧化硅气凝胶复合材料进行 400 °C/1800 s 的 10 次单面循环

收稿日期: 2017-08-15

基金项目: 国家自然科学基金 (51702360)

作者简介: 陈 茹, 女, 1991 年生, 硕士, 西安理工大学材料科学与工程学院, 陕西 西安 710048, E-mail: chenrulily@163.com

加热处理，获得了质量、尺寸以及隔热性能和微观结构的变化规律，对其重复使用性能进行了研究。

1 实 验

以正硅酸乙酯为硅源制备出二氧化硅溶胶，再与无机长纤维混合经后续干燥制得二氧化硅气凝胶复合材料，采用自制单面加热设备对二氧化硅气凝胶复合材料进行 10 次单面加热处理，每次单面加热温度为 400 °C，时间为 1800 s，如图 1 所示。

为了避免漏热现象出现，把复合材料和框架的缝隙用纤维塞严实。将升温程序设定好，二氧化硅气凝胶复合材料放于测试外框架中后，启动程序对二氧化硅气凝胶复合材料进行单面加热处理，直至程序运行完毕，温度降至室温后将样品取出，即完成一次单面加热处理，随后再进行下一次单面加热处理。每次单面加热完毕，温度降至室温后取样进行测试，测试包括质量损失率、线性收缩率、密度、隔热性能以及微观结构。

其中，采用 Hitachi S4800 型场发射扫描电镜观察气凝胶复合材料的微观形貌，测试前将气凝胶复合材料用导电胶固定在样品台上进行喷金处理，喷金时间约 120 s；采用 FOX-200 VACUUM 导热系数仪测定气凝胶复合材料在不同单面加热次数后的常温热导率，采用 PBD-12-4Y/P 平板导热仪测定气凝胶复合材料在不同单面加热次数后的高温热导率。

2 结果与讨论

2.1 单面加热次数对二氧化硅气凝胶复合材料质量、尺寸和密度的影响

对二氧化硅气凝胶复合材料在 400 °C 下进行了 10 次单面加热处理，每次热处理时间为 1800 s，测试了复合材料在热处理前后的尺寸收缩率和质量损失率。样品的尺寸收缩率 ($H_{\%}$) 和质量损失率 ($m_{\%}$) 可

表示为：

$$H_{\%}=(H_0-H_s)\times 100\% \tag{1}$$

$$m_{\%}=(m_0-m_s)\times 100\% \tag{2}$$

式中， H_0 为样品单面加热前的厚度， H_s 为样品单面加热后的厚度； m_0 为样品单面加热前的质量， m_s 为样品单面加热后的质量。

定义平行于纤维铺陈面的平面为 X/Y 平面，垂直于纤维铺陈面的方向为 Z 向，如图 2 所示。

图 3 为二氧化硅气凝胶复合材料质量损失率以及线性收缩率与单面加热次数的关系，从图 3 可以看出，经过 400 °C 单面加热的复合材料，其 X/Y 方向尺寸变化均很小，收缩率为 0，Z 方向有较小收缩，10 次单面加热后样品 Z 方向收缩率仅为 0.012%，样品的质量损失率为 0.0005%。

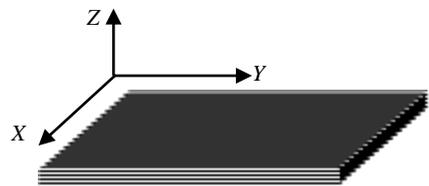


图 2 二氧化硅气凝胶复合材料纤维排布图

Fig.2 Fiber arrangement of silica aerogel composites

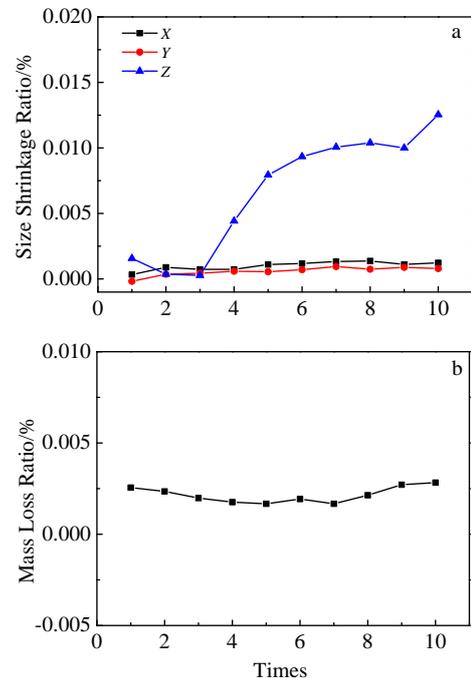


图 3 二氧化硅气凝胶复合材料尺寸收缩率、质量损失率和单面加热次数的关系

Fig.3 Relationship of the size shrinkage ratio (a) and the mass loss ratio (b) of silica aerogel composites with the times of single-side heat treatment

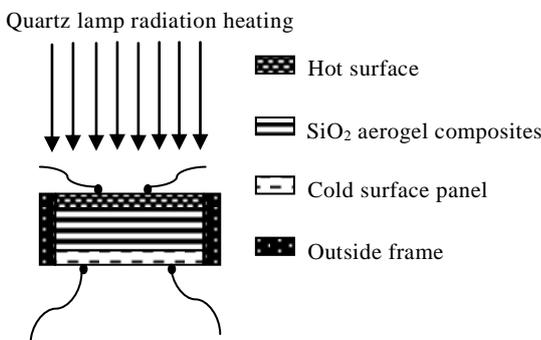


图 1 单面加热测试示意图

Fig.1 Schematic of a single-side heat treatment

图 4 为二氧化硅气凝胶复合材料经单面加热前后的样品照片，图中可以看出，经过 10 次单面加热后的样品外观形貌保持完好，没有发生分层、开裂、弯曲、变形等现象。

如表 1 所示，经过 10 次单面加热后的二氧化硅气凝胶复合材料其体积密度 (0.253 g cm⁻³) 较未处理的复合材料 (0.2433 g cm⁻³) 仅增大了 3.986%。

2.2 单面加热次数对二氧化硅气凝胶复合材料隔热性能的影响

二氧化硅气凝胶复合材料的隔热效果如图 5 所示。图 5a 为经过不同加热次数后的冷面温升曲线，可以看出，在相同加热条件下，同一块样品 (尺寸为 200 mm×200 mm×20 mm)，在开始升温过程中，1~10 次单面加热过程中材料冷面温度有小幅度的上升，在保温后期阶段，材料冷面温度出现稍快增长，并且发现随着单面加热次数的增多，二氧化硅气凝胶复合材料 1~10 次冷面升温变化较小，仍然保持着较好的隔热性能。

将二氧化硅气凝胶复合材料冷面温度之差对单面加热次数作图，如图 5b 所示，冷面温差随着单面加热

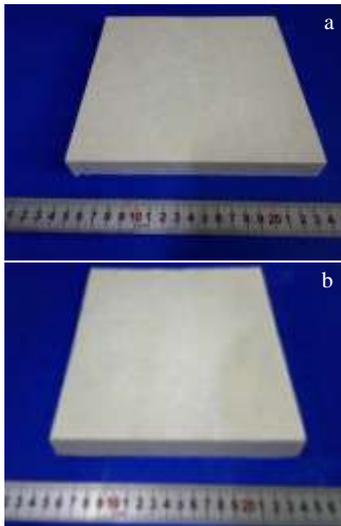


图 4 二氧化硅气凝胶复合材料单面加热前后样品照片
Fig.4 Photograph of silica aerogel composites: (a) without treatment and (b) after single-side heat treatment at 400 °C for 10 times

表 1 二氧化硅气凝胶复合材料密度随单面加热次数变化
Table 1 Density of silica aerogel composites varying with the times of single-side heat treatment

Times	0	1	3	5	8	10
Bulk density /g cm ⁻³	0.243	0.243	0.244	0.245	0.246	0.253

次数的增多没有出现较大幅度的变化，保温 1800 s 时，1~10 次单面加热次数后复合材料的冷面温升分别为 40.1、41.2、43.1、44.5、41.3、42.1、41.8、45.2、47.3、49.2 °C。

二氧化硅气凝胶复合材料中纤维的微米或者毫米级空洞被气凝胶填充，气凝胶的纳米结构取代原来纤维中的微米和毫米孔，有效抑制了气体传热，使得复合材料有很好的隔热效果^[15]。

图 6 为二氧化硅气凝胶复合材料经不同单面加热次数后的热导率测试结果，从图 6a 可以看出，二氧化硅气凝胶复合材料经 1~10 次单面加热测试后，其常温热导率没有发生变化，仍保持在 0.018 W/(m K)，从图 6b 可以看出，随着单面加热次数的增多，二氧化硅气凝胶复合材料的高温热导率出现较小幅度的增大，经过 10 次单面加热处理后复合材料在 700 °C 的高温热导率 (0.022 W/m K) 较未经过处理样品 (0.021 W/m K) 仅增大了 4.76%。可见，在 400 °C 下单面加热 10 次对二氧化硅气凝胶复合材料的高温热导率影响很小。

2.3 单面加热次数对二氧化硅气凝胶复合材料微观结构的影响

图 7 为二氧化硅气凝胶复合材料经 1~10 次单面加热后的微观形貌图。由于扫描电镜样品是从复合材料

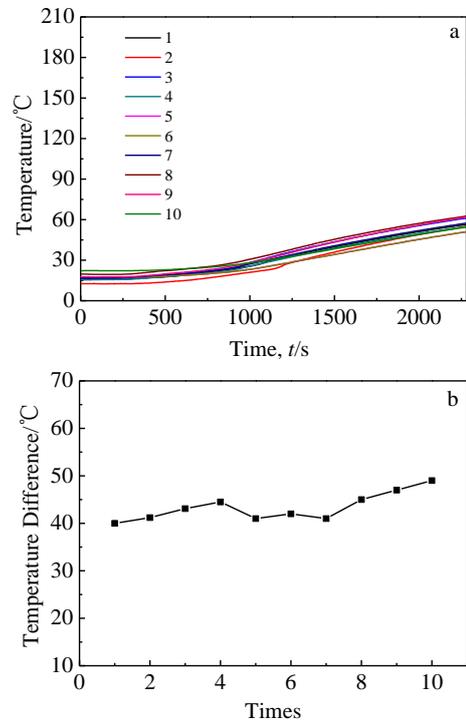


图 5 二氧化硅气凝胶复合材料隔热效果图
Fig.5 Effect of single-side heat treatment times on hot-cold surface temperature (a) and cold surface temperature variation (b) of silica aerogel composites

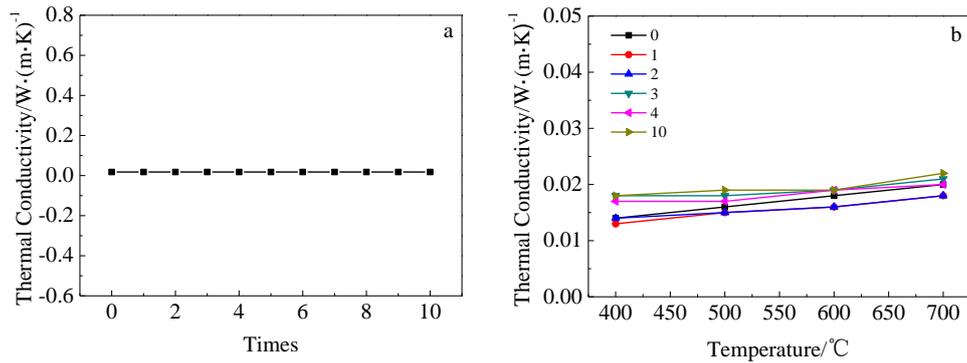


图 6 不同单面加热次数后二氧化硅气凝胶复合材料的热导率

Fig.6 Thermal conductivity of silica aerogel composites after different times of single-side heat treatment: (a) ambient temperature and (b) elevated temperature

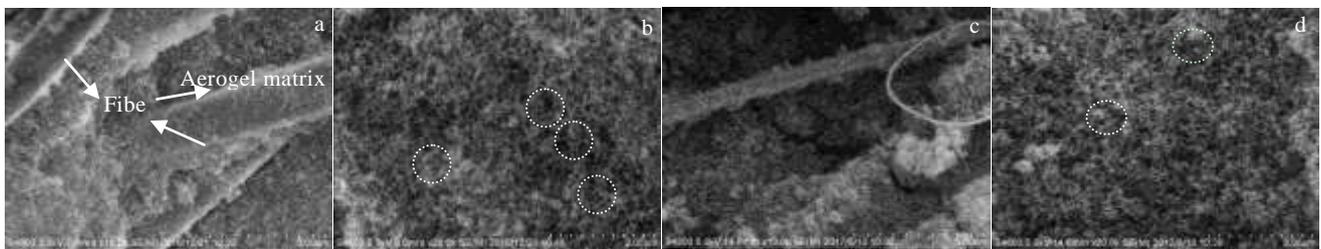


图 7 不同单面加热次数下的二氧化硅气凝胶微观形貌

Fig.7 SEM images of silica aerogel composites without treatment (a, b) and after single-side heat-treated at 400 °C for 10 times (c, d)

的 X/Y 平面方向撕开制得，从而观察其内表面，所以扫描电镜照片有撕开时二氧化硅气凝胶基体被破坏而产生的裂纹。从图 7a 中看出，未经处理的二氧化硅气凝胶复合材料，其纤维与气凝胶基体在界面处结合较为紧密，而从图 7c 看出，经过 10 次单面加热的样品，纤维与气凝胶基体的结合不再紧密，气凝胶从纤维的表面脱落。当对复合材料中的二氧化硅气凝胶基体进行更高倍率放大时，如图 7b、7d，发现处理前和经过 10 次单面加热后二氧化硅气凝胶的微观结构有少许不同，经过 10 次单面加热后的样品较未处理的样品其二氧化硅气凝胶部分孔洞发生坍塌、少量骨架发生断裂，其整体孔尺寸较未处理前有少许减小，这与文献提出热处理造成的二氧化硅气凝胶收缩是由粘性流引起的，物质从簇最细小的固体分支流向固体密度最高的地方，造成簇收缩并团聚，最终孔尺寸减小，造成二氧化硅气凝胶收缩的结论相符合^[16]。

3 结 论

1) 在 400 °C 下进行 10 次单面加热处理后，二氧化硅气凝胶复合材料其质量损失率、尺寸收缩率、以

及密度变化很小。

2) 在 400 °C 下单面加热 10 次后，二氧化硅气凝胶复合材料的常温热导率变化率很小，700 °C 的高温热导率 (0.022 W/m K) 较未经过处理样品 (0.021 W/m K) 仅增大了 4.76%。

3) 在 400 °C 下单面加热 10 次后，二氧化硅气凝胶仍保持明显的三维网络骨架结构。

4) 综合看来，二氧化硅气凝胶复合材料能够满足 400 °C/1800 s 的 10 次单面加热处理使用条件。

参考文献 References

- [1] Fan Xuji(范绪箕). *Analysis and Application of Thermal Structure of High Speed Aircraft*(高速飞行器热结构分析与应用)[M]. Beijing: Defence Industry Press, 2009
- [2] Yang Yazheng(杨亚政), Li Songnian(李松年), Yang Jialing(杨嘉陵) et al. *Advances in Mechanics*(力学进展) [J], 2007, 37: 537
- [3] Huang W, Qin H, Luo S B et al. *Sci China Technol Sc* [J], 2011, 53: 220
- [4] Blosser M L, Chen R R, Schmidt I H et al. *Reno: AIAA*[R],

- 2002
- [5] Yao Zenglian(姚连增), Li Xiaomao(李小毛), Cai Weili(蔡维理) *et al.* *Journal of the Chinese Ceramic Society*(硅酸盐学报)[J], 1998, 26(3): 319
- [6] Feng Jian(冯 坚), Gao Qingfu(高庆福), Zhang Changrui(张长瑞) *et al.* *Acta Metallurgica Sinica(English Letters)*(复合材料学报)[J], 2010, 27(6): 179
- [7] Wang Xiaodong(王小东). *Thesis for Master*(硕士论文)[D]. Changsha: National University of Defense Technology, 2006
- [8] Gao Qingfu(高庆福). *Thesis for Doctorate* (博士论文) [D]. Changsha: National University of Defense Technology, 2009
- [9] Liu Guangwu(刘光武), Zhou Bin(周 斌), Ni Xingyuan(倪星元) *et al.* *Journal of Tongji University(Natural Science)*(同济大学学报自然科学版)[J], 2013, 41(7): 1078
- [10] Zhou Changling(周长灵), Yang Jie(杨 杰), Sui Xueye(隋学叶) *et al.* *Advanced ceramics*(现代技术陶瓷)[J], 2014(5): 11
- [11] Rao A V, Wagh P B, Haranath D *et al.* *Ceramics International* [J], 1999, 25(6): 505
- [12] Wagh P B, Pajonk G M, Haranath D *et al.* *Materials Chemistry and Physics* [J], 1997, 50(1): 76
- [13] Sun Chencheng(孙陈诚), Hu Zijun(胡子军), Wu Wenjun(吴文军) *et al.* *Aerospace Materials & Technology*(宇航材料工艺)[J], 2010, (2): 85
- [14] Sun Yantao(孙燕涛). *Thesis for Doctorate* (博士论文) [D]. Beijing: Beihang University, 2014
- [15] Feng Jian (冯 坚). *Aerogels Materials for High Efficiency Thermal Insulation*(气凝胶高效隔热材料)[M]. Beijing: Science Press, 2016
- [16] Phalippou J, Despetis F, Calas S *et al.* *Optical Materials*[J], 2004, 26(2): 167

Research on Reusable Properties of Silica Aerogel Composites

Chen Ru^{1,2}, Feng Junzong², Jiang Yonggang², Zhang Zhongming¹, Feng Jian²

(1. Xi'an University of Technology, Xi'an 710048, China)

(2. Science and Technology on Advanced Ceramic Fibers and Composites Laboratory, National University of Defense Technology, Changsha 410073, China)

Abstract: In order to research the reusability of the high speed flight vehicle in the future, according to the practical application environment of the silica aerogel composites, the silica aerogel composites were single-side heat treated at 400 °C for 1800 s, evaluating the stability of silica aerogel composites at 400 °C via monitoring the mass loss ratio, size shrinkage ratio, insulation properties and microstructure change. The results indicate that silica aerogel composites exhibit excellent stability after single-side heat treatment 10 times, including the variations of mass loss, XYZ direction size shrinkage, and thermal conductivity. The variation of elevated temperature and ambient temperature thermal conductivity and microstructure are very small. It is concluded that silica aerogel composites are stable after 10 times single-side heat treatment.

Key words: silica aerogel; composites; single-side heat treatment; reusability

Corresponding author: Feng Jian, Ph. D., Science and Technology on Advanced Ceramic Fibers and Composites Laboratory, National University of Defense Technology, Changsha 410073, P. R. China, Tel: 0086-731-84576291, E-mail: fengj@nudt.edu.cn