具有三维网络结构的莫来石纤维多孔隔热 材料的制备及性能研究

任海涛^{1,2}, 贾韬^{1,2}, 刘家臣^{1,2}, 郭安然^{1,2,*} 1. 天津大学 材料科学与工程学院, 天津 300072

2. 先进陶瓷加工技术教育部重点实验室, 天津 300072

摘 要:本文针对以模压法制备的莫来石纤维隔热材料内部莫来石纤维易形成层状排列的缺点,通过向浆料中引入聚丙烯 酰胺 (CPAM)的方法来增加浆料的黏度,从而提高纤维的悬浮稳定性,进而制备出具有三维网络结构的莫来石纤维隔热材料。 研究了 CPAM 浓度对莫来石纤维多孔隔热材料的显微结构以及各项物理性能的影响规律。试验结果表明,随着 CPAM 浓度的 增加,试样内部纤维的三维搭接结构越发明显,试样的气孔率逐渐增大,密度和热导率随之减小。但样品的强度随着 CPAM 的加入呈先增大后减小趋势。当 CPAM 的浓度为质量分数 0.62% 时,所制备出的样品的密度为 0.382g/cm³、热导率为 0.069 W/ (m·K),且强度呈现最大值 0.64MPa。

关键词:莫来石纤维,多孔陶瓷,微观结构,压缩回弹性能

中图分类号: TQ174 文献标识码: A DOI: 10.19452/j.issn1007-5453.2018.04.073

近年来,高超声速飞行器,特别是高超声速巡航导弹与 高超声速飞机,已逐渐成为各大国战略威慑的重要手段,而 高马赫数飞行所带来的飞行器隔热问题已成为限制高超声 速飞行器发展的主要问题之一[1-7]。陶瓷纤维刚性隔热瓦是 一种由耐高温陶瓷纤维配合高温黏结剂制备而成的多孔隔 热材料,具有耐高温、低密度、低导热和高强度的特点,是目 前高超声速飞行器最常用的隔热材料。目前,美国在陶瓷纤 维隔热瓦的研究上一直处于领先地位,先后制备出了三代隔 热瓦材料,其所用的陶瓷纤维原料为石英纤维、硼硅酸铝纤 维和氧化铝纤维。除上述三种纤维,莫来石纤维也是铝硅酸 盐系纤维的一种,通常为多晶结构,主晶相为尺寸较小的莫 来石晶粒。这一微晶结构使得莫来石纤维在高温下依然保 持较好的柔弹性。同时,莫来石晶体在高温下比较稳定,不 易发生再结晶,可保持较为稳定的力学性能和较好耐腐蚀性 能,其使用温度可达到1500℃。因此,制备以莫来石纤维为 基体的莫来石纤维多孔隔热材料已逐渐成为陶瓷纤维隔热 材料的研究热点^[8~11]。

常见的莫来石纤维多孔隔热材料制备方法有模压法、 凝胶注模法和冷冻干燥法等^[12-16]。其中,凝胶注模和冷冻干 燥成形属于原位固化法,可制备出三维结构均匀的莫来石纤 维隔热材料,但由于工艺复杂、成本较高,上述两种方法在制 备大尺寸样品上仍有难度。模压方法具有工艺简单、成本低 廉的特点,是制备大型样品的最佳方法。但由于在成形过程 中需要对材料施加一个径向压力,材料内部的莫来石纤维易 形成层状排列,这严重影响隔热瓦的均匀性,进而影响材料 的物理性能。

通过改善纤维在浆料中的悬浮特性可有利于改善纤维 在模压过程的定向排列问题。由于纤维的尺度要远大于颗 粒的尺度,传统的通过对陶瓷粉体进行表面改性来提高浆料 的稳定性的方法并不适用于纤维浆料体系。为了增加纤维 在浆料中的悬浮特性,最有效的方式是直接通过外加剂来增 加溶液的黏度,通过溶液内部自身的空间位阻来缓解纤维的 沉降。聚丙烯酰胺(CPAM)是一种高分子聚合物,易溶于 水,能够有效地提升浆料的黏度,增加莫来石纤维在浆料中

收稿日期:2017-12-21; 退修日期:2018-01-31; 录用日期:2018-03-04 基金项目:航空科学基金 (2016ZF48006)

^{*}通信作者.Tel.: 13622090488 E-mail: arguo@tju.edu.cn

引用格式: Ren Haitao, Jia Tao, Liu Jiachen, et al. Preparation and performance of mullite fiber porous insulation material with threedimensional network structure[J]. Aeronautical Science & Technology, 2018, 29 (04) : 73–78. 任海涛, 贾韬, 刘家臣, 等. 具有 三维网络结构的莫来石纤维多孔隔热材料的制备及性能研究[J]. 航空科学技术, 2018, 29 (04): 73–78.

沉降的空间位阻,从而增加莫来石纤维在浆料中的悬浮稳定性¹¹⁷¹。此外,CPAM 在坯体干燥过程中具有一定的黏结作用,从而也起到低温黏结剂的作用。

本文以多晶莫来石纤维为基体,以硅溶胶为无机黏结 剂,聚丙烯酰胺为浆料黏度调节剂和有机黏结剂,通过模压 成形工艺制备了莫来石纤维基多孔陶瓷材料,并研究了聚丙 烯酰胺浓度对材料的显微结构、各项物理性能以及力学性能 的影响规律,从而为制备均质莫来石纤维隔热材料打下基础。

1 试验过程和研究方法

1.1 试验原料

本试验以多晶莫来石纤维(浙江宏达晶体纤维有限公司,主要成分为莫来石 3Al₂O₃·2SiO₂,纯度 99.5%,纤维直径 为 10~20 µ m)为基体,以聚丙烯酰胺(CPAM,天津科密欧试 剂有限公司)为常温有机黏结剂及黏度调节剂、以硅溶胶(浓度 质量分数为 30%,青岛市基亿达化学试剂厂)为高温黏结剂。

1.2 试验制备工艺及表征

本试验采用模压成形工艺制备莫来石多孔陶瓷隔热材 料。首先,将 25g 去离子水与 10g 硅溶胶混合、搅拌均匀,得 到稀释后的硅溶胶溶液。随后,向硅溶胶溶液中加入不同质 量 (0g、0.12g、0.24g 和 0.36g)的 CPAM 粉末,用磁力搅拌 器搅拌至溶液均匀混合,配置成预混液。而后,将 4g 多晶莫 来石纤维缓缓加入已配好的预混液中,用电磁搅拌器进行搅 拌,边加入边搅拌,直至纤维均匀分散到浆料之中,最终得到 CPAM 浓度质量分数不同 (0%、0.31%、0.62%、0.93%)的纤 维浆料。搅拌均匀后,将浆料注入模具,静置数分钟,待多余 的溶液经模具下方的滤网滤出后,将模具与坯体一起放入恒 温干燥箱中烘干,烘干温度为 120℃,烘干时间为 3h。将干 燥的坯体进行脱模,并再次放入烘箱中继续烘干,直至坯体 的质量不再变化。将干燥好的坯体放入高温炉中进行烧结, 1500℃保温 2h。

将已分散均匀的、含有不同 CPMA 浓度的纤维悬浮液 倒入到量筒中,并开始计时,待量筒内的悬浮液出现明显分 层后,停止计时,并认为此时纤维悬浮液已失稳,本文将这一 时间定义为纤维的悬浮时间。采用日本 Hitachi 公司 Model S-4800 型场发射扫描电子显微镜分析莫来石纤维多孔陶瓷 的微观结构;采用日本 Rigaku 公司 D/max2500 型 X 射线衍 射仪分析莫来石纤维多孔陶瓷烧结前后的物相;采用北京 升新检测仪器公司 XWW 型万能试验机测试莫来石纤维多 孔陶瓷的压缩强度及压缩回弹性能。在压缩回弹性能测试 中,控制材料的应变为5%,测试速率为0.2mm/min。

2 试验结果与讨论

2.1 CPAM 浓度对莫来石纤维在浆料中行为的影响

本试验通过加入 CPAM 这种长链高分子聚合物来提高 浆料的黏度,从而增加莫来石纤维在浆料中沉降的空间位 阻,提高莫来石纤维的悬浮时间。

表1列出了 CPAM 浓度对浆料的黏度和莫来石纤维在 浆料中悬浮时间的影响规律。可以看出,当不加入 CPAM 时,浆料的黏度为 15mPa·s,随着 CPAM 浓度从 0.31% 提高 到 0.93%,浆料的黏度从 73mPa·s 增加到 317mPa·s。浆料 黏度的增加使得莫来石纤维在浆料中的悬浮时间延长,浆料 稳定性提高。在不加入 CPAM 时,纤维分散到浆料中 2min 后即发生了沉降,随着 CPAM 的加入,纤维在浆料中的悬 浮时间有了较大程度的提高,从 2min 延长到了 120min。 CPAM 是一种长链高分子聚合物,在水中会缓慢溶解,是一 种增稠剂。将莫来石纤维加入到浆料中后,纤维表面会被这 种聚合物覆盖、粘连,使得纤维之间产生较高的空间位阻,从 而阻碍了莫来石纤维之间的相互缠绕、团聚,而形成互相分 散、较为稳定的悬浮状态。

表 1 CPAM 浓度对浆料的黏度和莫来石纤维在浆料中悬浮时间 的影响

Table 1 The effect of CPAM concentration on the viscosity of slurry and the suspension time of mullite fibers in slurry

CPAM 浓度质量分数 /%	浆料黏度/(mPa・s)	悬浮时间 /min
0	15	2
0.31	73	13
0.62	161	43
0.93	317	120

2.2 CPAM 浓度对试样微观形貌的影响

图 1 为采用不同 CPAM 浓度的浆料制备出的试样烧结 后的显微结构图。当不加入 CPAM 时,纤维的取向趋于水 平,堆积较为紧密,如图 1 (a) 所示。而随着 CPAM 含量的 逐渐增加,纤维水平取向的状态有所改善,试样中纤维堆积 密度有所下降,如图 1 (b) ~ 图 1 (d) 所示。这一现象可以 通过浆料的黏度变化加以解释:随着 CPAM 浓度升高,浆料 黏度增加,有力地改善了莫来石纤维在浆料中的悬浮性,使 得注模过程中纤维能够更好地随机排布,从而获得较好的各 向同性,从而搭建出三维孔洞结构。





图 2 为试样烧结前后试样的 XRD 图谱。在坯体的 XRD 图谱中,仅有莫来石的特征峰,说明坯体中含有的主要晶相为 莫来石相,而在 23° 左右的馒头峰为无定型相的硅溶胶。经过 1500℃烧结后,除了莫来石的特征峰,又出现了方石英的特征 峰,这证明硅溶胶经 1500℃烧结后的最终产物为方石英。



图 2 烧结前后试样的 XRD 图谱 Fig.2 XRD patterns of the greenbody and sintered sample

2.3 CPAM 浓度对试样物理性能的影响

图 3 为 CPAM 浓度对试样密度与气孔率的影响。可 以看出,随着 CPAM 浓度增加,试样密度逐渐变小,试样的 气孔率则略有上升。当 CPAM 浓度质量分数从 0% 提高到 0.93%,试样密度从 0.409g/cm³下降到 0.369g/cm³,气孔率从 81.61% 增加到 84.94%。这一结果与图 1 中所显示的显微 结构的变化得到的印证一致。随着 CPAM 浓度的增加,试样 中的纤维取向更加趋于各向同性,莫来石纤维搭建出了更好 的空间结构,从而降低了试样的密度并提高了气孔率。





图 4 为 CPAM 浓度对试样强度和热导率的影响。从图 1 可以看出,当 CPAM 浓度较小时,纤维在沉积面上会出现 一定程度的定向排列,即纤维在 xy 面上会发生定向排列,这 就导致样品在z轴方向上的强度与x、y轴方向上的强度不 同。为了进行有效的对比,图4中所测得的强度均为各样品 $c_z 轴方向的强度。可以看出,试样的强度随着 CPAM 浓$ 度的增加呈现出先增大后减小的趋势,在 CPAM 的浓度质 量分数为 0.62% 时,材料强度呈现最大值 0.64MPa。这一现 象可以用试样显微结构的变化和密度的变化来解释:从材 料的显微结构照片(图1)可以看出,随着 CPAM 浓度的增 加,莫来石纤维的取向不再单纯趋于水平,而是有一定的三 维结构,这一结构上的变化有助于发挥莫来石纤维在沿纤维 方向上的强度;而密度的降低意味着相同体积内莫来石纤 维数量的减少,自然会减少试样的强度。一开始,CPAM的 加入对试样的密度影响较小,而对莫来石纤维取向上的影响 较为明显,因此试样强度呈增大趋势,而当 CPAM 浓度超过 质量分数 0.62% 后,莫来石纤维取向不再有明显变化,但试 样密度却进一步降低,因此试样强度下降。





为了探究纤维隔热瓦内部纤维排列方式对样品压缩强 度的影响因素,试验还分别测试了 CPAM 浓度质量分数为 0% 和 0.62% 试样在 x、y 轴方向上的强度。对于 CPAM 浓 度质量分数为 0% 的样品,其在 x、y 轴方向上的压缩强度为 0.87MPa,远大于其在 z 轴方向的强度 (0.53MPa),这充分说 明了其内部纤维排列的不均匀性。而对于 CPAM 浓度质量 分数为 0.62% 的样品,其在 x、y 轴方向上的强度为 0.68MPa, 与其在 z 轴方向的强度 (0.64MPa) 相当,这表明样品内部 的显微结构均匀一致。上述分析结果与图 1 的分析结果 吻合。

除 CPAM 的浓度,高温黏结剂的含量也会影响莫来石 纤维隔热材料的密度以及强度。随着高温黏结剂含量的增 大,样品的密度和强度都会随之增大。这主要是因为黏结剂 会填充纤维之间的空隙,从而提高纤维骨架的稳定性。因 此,虽然本文所制备出的莫来石纤维隔热材料的性能仍低于 美国第二代隔热瓦 FRCI 和 AETB 的性能,但在后续研究中 可通过改变黏结剂的种类以及含量来进一步优化材料的各 项物理性能。

2.4 试样的断裂方式及回弹特性

图 5 为试样烧结后的断面 SEM 照片。从图中可以观察到,莫来石纤维搭接成三维网络结构,黏结剂处于搭接的 纤维之间,并包覆或半包覆纤维,从而将纤维结合在一起。 在制备过程中,浆料中的硅溶胶包裹在纤维的交叉点处;高 温烧结后,无定型的硅溶胶转化为方石英,在莫来石纤维隔 热材料中起到了黏结剂的作用。此外,从图中可以看出,所 有的断裂行为均发生在黏结点附近的莫来石纤维上,未观察 到黏结点本身的断裂,或纤维与黏结剂的界面发生剥离。可 以推测,试样失效的主要原因在于纤维的断裂而非黏结点遭 到破坏。



(a) 纤维之间的黏结点 (20μm)
 (b) 纤维之间的黏结点 (50μm)
 图 5 试样烧结后纤维黏结点的 SEM 照片
 Fig.5 SEM observation of sintered sample bond points between fibers

为了考察 CPAM 对试样压缩回弹性能的影响,分别对以 CPAM 浓度质量分数为 0% 和 0.62% 两个浆料制备出

的样品进行了压缩回弹测试。由图 6 可以看出,当应变为 5%时,未加入 CPAM 试样的应力约为 0.3MPa,而以 CPAM 浓度质量分数为 0.62% 浆料制备出的试样的应力约为 0.4MPa。同时,未加入 CPAM 试样在应变 5%时,回弹率仅 有 40%,而以 CPAM 浓度质量分数为 0.62% 浆料制备出的 试样在同样的应变条件下回弹率超过 80%。这一结果可与 CPAM 浓度对试样强度及微观结构的影响相印证。这说明 以 CPAM 浓度质量分数为 0.62% 浆料制备出的试样的强 度高,且三维空间结构更加明显,这充分发挥了莫来石纤维 自身的弹性优势。



图 6 试样的压缩回弹应力应变曲线 Fig.6 Compression and resilience stress-strain curves of the samples prepared with different CPAM concentrations

3 结论

本文通过向浆料中引入具有长分子链的 CPAM,来调 控溶液的黏度,从而提高莫来石纤维浆料的稳定性,进而保 证莫来石纤维在模压过程中仍能保持良好的三维空间结构。 本文主要探究了 CPAM 浓度对莫来石纤维多孔隔热材料体 积密度、抗压强度、热导率及压缩回弹性能的影响。试验结 果表明,通过引入 CPAM 的方法,可有效提高溶液的黏度, 从而提高纤维浆料的稳定性。当 CPAM 浓度质量分数为 0.62% 时,浆料黏度为161mPa·s,悬浮时间可达到43min。 随着 CPAM 浓度的增加,莫来石纤维的三维空间搭接结构 越发明显,从而使得试样的密度、热导率逐渐降低,气孔率 逐渐增大。但试样强度却随着 CPAM 加入量的增大呈先 增大后减小的趋势,这主要是因为过大的 CPAM 浓度会使 得材料实际承力面积减少,从而使得材料的强度下降。此 外, CPAM 的加入可以明显提高试样的压缩回弹性能。当 CPAM 的浓度质量分数为 0.62% 时,所制备出的样品的密 度为 0.382g/cm³、热导率为 0.069 W/(m·K),且强度呈现最 大值 0.64MPa。本研究为今后制备大尺寸均质莫来石纤维 隔热材料打下了基础。 **AST**

参考文献

- 陈玉峰,洪长青,胡成龙,等. 空天飞行器用热防护陶瓷材料
 [J]. 现代技术陶瓷, 2017, 38 (05): 311-390.
 Chen Yufeng, Hong Changqing, Hu Chenglong, et al. Ceramicbased thermal protection materials for aerospace vehicles[J].
 Advanced Ceramics, 2017, 38 (05): 311-390. (in Chinese)
- [2] 黄伟,夏智勋.美国高超声速飞行器技术研究进展及其启示
 [J].国防科技,2011 (3):17-20.
 Huang Wei, Xia Zhixun. Research progress and apocalypses on the American hypersonic vehicle technology[J]. National Defense Science & Technology, 2011 (3):17-20. (in Chinese)
- [3] 沈娟,李舰.高超声速飞行器的防热材料与防热结构进展[J]. 飞航导弹, 2013 (1): 86-90.
 Shen Juan, Li Jian. Development of heat-proof materials and

structures for hypersonic vehicle[J]. Aerodynamic Missile Journal, 2013 (1): 86–90. (in Chinese)

- [4] David E M, Jr C J M, Max L B. Parametric weight comparison of current and proposed Thermal Protection System (TPS) concepts[M]. NASA Langley Technical Report Server, 1999.
- [5] 孙兆虎.高超声速飞行器结构热问题讨论[J].航空科学技术,
 2008(3):13-16.

Sun Zhaohu. The issues of the aerodynamic heating and thermal protection of hypersonic flight vehicle[J]. Aeronautical Science & Technology, 2008 (3): 13–16. (in Chinese)

- [6] 任青梅,张婕. 陶瓷基复合材料盖板式热防护系统的设计与 分析 [J]. 航空科学技术, 2013 (5): 44-48.
 Ren Qingmei, Zhang Jie. Design and analysis of ceramic matrix composite shingle thermal protection system[J]. Aeronautical Science & Technology, 2013 (5): 44-48. (in Chinese)
- [7] Rakow J F, Waas A M. Response of actively cooled metal foam sandwich panels exposed to thermal loading[J]. AIAA Journal, 2007, 45 (2): 329–336.
- [8] 姚树玉,莫来石连续纤维制备工艺的研究 [D].北京:北京机 电研究所,2006.
 Yao Shuyu. Preparing method of continuous mullite fibers[D].
 Beijing: Beijing Research Institute of Mechanical & Electrical
- [9] 柳云衡.多晶莫来石纤维在环形加热炉的应用[J].工业炉, 2011,33 (04):46-48.

Technology, 2006. (in Chinese)

Liu Yunheng. Application of polycrystalline mullite fibre in rotary hearth furnace[J]. Industrial Furnace, 2011, 33 (04) : 46–

48. (in Chinese)

- [10] 吴刚.多晶莫来石纤维耐火材料在乙烯裂解炉上的应用 [J]. 石油化工设备技术,2005,26 (03):30-35.
 Wu Gang. Application of polycrystalline mullite fiber fire resisting material on ethylene cracking furnace[J]. Petro-Chemical Equipment Technology, 2005, 26 (03):30-35. (in Chinese)
- [11] 杨亚政,杨嘉陵,方岱宁.高超声速飞行器热防护材料与结构的研究进展 [J].应用数学和力学,2008,29 (1):47-56.
 Yang Yazheng, Yang Jialing, Fang Daining. Research progress on the thermal protection materials and structures in hypersonic vehicles[J]. Applied Mathematics and Mechanics, 2008, 29 (1): 47-56. (in Chinese)
- [12] Dong Xue, Sui Guofa, Yun Ziqi, et al. Effect of temperature on the mechanical behavior of mullite fibrous ceramics with a 3D skeleton structure prepared by molding method[J]. Materials & Design, 2016, 90: 942–948.
- [13] Hu Xiaoxia, Yang Lina, Li Lingyu, et al. Freeze casting of composite system with stable fiber network and movable particles[J]. Journal of the European Ceramic Society, 2016, 36: 4147–4153.
- [14] Zhang Jing, Dong Xue, Hou Feng, et al. Effect of mullite fiber content on the microstructure and properties of porous mullite fiber/silica composite[J]. Ceramics International, 2016, 42: 6520–6524.
- [15] 王衍飞. 气凝胶复合陶瓷纤维刚性隔热瓦的制备及性能研究
 [D]. 长沙: 国防科学技术大学, 2008.
 Wang Yanfei. Preparation and properties of airgel composite ceramic fiber reinforced thermal shingles[D]. Changsha: National University of Defense Technology, 2008. (in Chinese)
- [16] 冯云龙.莫来石基刚性多孔隔热材料的制备与性能研究 [D]. 哈尔滨:哈尔滨工业大学, 2012.
 Feng Yunlong. Study on the preparation and properties of mullite-based rigid porous insulation materials[D]. Harbin: Harbin Institute of Technology, 2012. (in Chinese)
- [17] 马景陶,谢志鹏,黄勇,等.水溶性高分子聚丙烯酰胺对氧化 铝注凝成型的影响 [J]. 硅酸盐学报, 2002, 30 (6): 716-720.
 Ma Jingtao, Xie Zhipeng, Huang Yong, et al. Effect of watersoluble polyacrylamide on gelcasting of alumina[J]. Journal of the Chinese Ceramic Society, 2002, 30 (6): 716-720. (in Chinese)

作者简介	刘家臣(1982-)男,博士,教授。主要研究方向:飞行器热
任海涛(1982-)男,博士后。主要研究方向:耐高温陶瓷	防护材料。
基复合材料。	Tel: 13110017570
Tel: 18202682369	E-mail: jcliutju@tju.edu.cn
E-mail: renht0929@tju.edu.cn	郭安然(1987-)男,博士,讲师。主要研究方向:飞行器热
贾韬(1982-)男,硕士。主要研究方向:高温隔热材料。	防护材料。
Tel: 15122908191	Tel: 13622090488
E-mail: 1219263016@qq.com	E-mail: arguo@tju.edu.cn

Preparation and Performance of Mullite Fiber Porous Insulation Material with Three-dimensional Network Structure

Ren Haitao^{1,2}, Jia Tao^{1,2}, Liu Jiachen^{1,2}, Guo Anran^{1,2,*}

1. School of Materials Science and Engineering, Tianjin University, Tianjin 300072, China

2. Key Laboratory of Advanced Ceramics and Machining Technology of Ministry of Education, Tianjin 300072, China

Abstract: In this paper, in order to overcome the shortcomings that the internal mullite fibers in the mullite fiber insulation material prepared by the molding method tended to form a parallel orientation, polyacrylamide (CPAM) was introduced into the slurry to increase the viscosity of it so as to improve the suspension stability of the fibers, so the mullite fiber insulation material with three-dimensional network structure can be prepared. In this process, the influence of CPAM concentration on the microstructure and physical properties of mullite fiber insulation material was investigated. The results indicated that with the increase of CPAM concentration, the three-dimensional structure of the internal fibers became more and more obvious, the porosity of the sample increased and the density and the thermal conductivity decreased, while the strength of the sample first increased and then decreased. The maximum strength of the sample reached 0.64MPa when the concentration of CPAM was 0.62 wt.%, by which the density and the thermal conductivity of the prepared sample was 0.382g/cm³ and 0.069 W/ (m·K) respectively.

Key Words: mullite fiber; porous ceramics; microstructure; compressibility and resilience performance

 Received:
 2017–12–21;
 Revised:
 2018–01–31;
 Accepted:
 2018–03–04

 Foundation item:
 Aeronautical Science Foundation of China (2016ZF48006)

 *Corresponding author.Tel.:
 13622090488
 E-mail:
 arguo@tju.edu.cn