

DOI:10.16356/j.1005-2615.2017.04.020

## 高温真空绝热板的制备及性能研究

潘影<sup>1,2,3</sup> 陈照峰<sup>1,2,3</sup> 汪洋<sup>1,2</sup> 余盛杰<sup>1,2</sup>

(1. 南京航空航天大学绝热与节能材料国际实验室, 南京, 211106;

2. 苏州宏久航空防热材料科技有限公司, 苏州, 215400;

3. 南京航空航天大学江苏先进无机功能复合材料协同创新中心, 南京, 210016)

**摘要:**根据真空绝热原理提出一种可在高温环境下使用的新型高温真空绝热板(High-temperature vacuum insulation panel, HT-VIP)。在多孔碳化硅泡沫芯材表面包覆多层碳纤维布,通过化学气相渗透(Chemical vapor infiltration, CVI)热解碳的方法对外壳碳纤维体进行增密,然后采用聚合物浸渍裂解(Polymer infiltration and pyrolysis, PIP)工艺制备玻璃碳对材料进行致密化处理,最后采用低压化学气相沉积(Chemical vapor deposition, CVD)工艺沉积 SiC 涂层对材料进行封装,制备出一种具有耐高温、密度低、强度高、低导热以及抗热冲击的新型高温真空绝热复合材料。制备的致密碳纤维增强复合材料,材料内部为真空状态,材料密度为  $0.81 \text{ g/cm}^3$ ,抗压强度为  $8.75 \text{ MPa}$ 。当温度为  $100\sim 900 \text{ }^\circ\text{C}$  时,高温 VIP 有效热导热系数从  $0.20 \text{ W/mK}$  逐渐增加到  $1.16 \text{ W/mK}$ ,比 C/C 和 C/SiC 复合材料低一个数量级。

**关键词:**高温真空绝热板;SiC 泡沫;导热系数

中图分类号:TB332

文献标志码:A

文章编号:1005-2615(2017)04-0586-05

## Preparation and Properties of High-Temperature Vacuum Insulation Panels

PAN Ying<sup>1,2,3</sup>, CHEN Zhaofeng<sup>1,2,3</sup>, WANG Yang<sup>1,2</sup>, YU Shengjie<sup>1,2</sup>

(1. International Laboratory for Insulation and Energy Efficiency Materials, Nanjing University of Aeronautics & Astronautics, Nanjing, 211106, China;

2. Suzhou Superlong Aviation Heat Resistance Material Technology Co., Ltd, Suzhou, 215400, China;

3. Jiangsu Collaborative Innovation Center for Advanced Inorganic Function Composites, Nanjing University of Aeronautics & Astronautics, Nanjing, 210016, China)

**Abstract:** According to the adiabatic principle for insulation, a new high-temperature vacuum insulation panel (HT-VIP) is put forward, which can be used in high temperature environment. The material is consisted of the core material which is SiC foam ceramic and the flawless outer shell layer of carbon fiber reinforced composites by chemical vapor infiltration (CVI) and polymer infiltration and pyrolysis (PIP). Moreover, the SiC film is coated by low pressure chemical vapor deposition (CVD) process to seal the surface, in the meantime the inside is a vacuum state. Therefore, the new ultra-temperature vacuum insulation composites with novel structure not only can be used at high temperature, but also have a very low coefficient of thermal conductivity compared with C/C and C/SiC composites. Material density is  $0.81 \text{ g/cm}^3$ , and the compression strength is  $8.75 \text{ MPa}$ . The effective thermal conductivity of HT-VIP ranges from  $0.2 \text{ W/(m} \cdot \text{K)}$  to  $1.16 \text{ W/(m} \cdot \text{K)}$  in  $373\text{--}1\,173 \text{ K}$  temperature, lower than that of C/C

**基金项目:**江苏省重点研发计划(BE2016104)资助项目;江苏省普通高校研究生科研创新计划(KYLX16\_0343)资助项目;江苏高校优势学科建设工程(PAPD)资助项目。

**收稿日期:**2016-11-29;**修订日期:**2016-12-21

**通信作者:**陈照峰,男,教授,博士生导师,E-mail:zhaofeng\_chen@163.com。

**引用格式:**潘影,陈照峰,汪洋,等.高温真空绝热板的制备及性能研究[J].南京航空航天大学学报,2017,49(4):586-590. PAN Ying, CHEN Zhaofeng, WANG Yang, et al. Preparation and properties of high-temperature vacuum insulation panels[J]. Journal of Nanjing University of Aeronautics & Astronautics, 2017, 49(4): 586-590.

and C/SiC composites by an order of magnitude.

**Key words:** high-temperature vacuum insulation panel; SiC foam; thermal conductivity

热保护系统 (Thermal protection system, TPS) 是开发可重复使用飞行器的关键技术之一<sup>[1-2]</sup>。超声速航天器载入时,将受到严重的气动加热<sup>[3-4]</sup>,为避免机身再入时不被气动热焚毁,保证内部器件在适当的温度范围内正常工作,需要采用高效隔热材料与技术<sup>[5-7]</sup>,阻止外部热量向结构内部传递。现有的高温隔热材料有相变隔热材料、无机纤维多孔材料及颗粒型隔热材料等多种材料<sup>[8]</sup>。到目前为止,各国已经设计开发出了多种可重复使用的热防护系统<sup>[9]</sup>,如表 1 所示,在高温区各国均普遍采用 C/C 和 C/SiC 复合材料作为高温区隔热材料,但是这种材料导热系数大,往往需要很厚才能起到隔热效果,大大增加了飞行器的重量。

表 1 不同国家空天飞机各温区内热防护系统方案<sup>[9]</sup>

Tab. 1 Thermal protection system solutions in different space shuttle temperature zones

飞机型号	高温区 (一般 > 1 350 °C)	较高温区 (一般 650 ~ 1 350 °C)	低温区 (一般 < 650 °C)
前苏联“暴风雪号”	C/C 材料热结构	超细氧化硅纤维为基的隔热材料	无机纤维为基的柔性隔热层
法国 Hermes	SiC/SiC, C/SiC 或 C/C	SiC/SiC 盖板加隔热层	氧化硅型柔性隔热毡
日本 HOPE	增强 C/C RCC 热结构	镍基合金蜂窝结构	钛合金多壁结构
英国 Hotol	ACC 或 C/SiC 热结构	镍波纹夹层板加隔热层	钛波纹夹层板加隔热层
美国 X-33	C/C 复合材料陶瓷瓦	Inconel67 面板	针织/编织先进柔性表面隔热毡

随着航天技术的发展,高超声速飞行器的热防护系统开始转向以非金属为主体的陶瓷瓦热防护,热防护类型也从烧蚀型热防护转向非烧蚀热防护。美国下一代可重复使用运载器 Micro-X 概念验证机中,一种外部应用且可重复使用的隔热系统——陶瓷基复合材料 (Ceramic matrix composites, CMCs) 瓦的主体材料是 CRI 隔热毡,这种隔热毡内部隔热层由高温 Nextel 陶瓷纤维织物组成<sup>[10-11]</sup>。以 X-37B 为代表的新一代空天飞行器,采用了非烧蚀隔热方案,美国 X-37B 飞行器采用的单片增韧抗氧化复合结构 (TUFROC) 材料代表了美国非烧蚀轻质热防护的成熟技术水平<sup>[12]</sup>。在高温隔热这一领域,中国近些年也开展了隔热瓦的研制和性能改进研究<sup>[13-14]</sup>。

针对中国对高温隔热材料的迫切需求,作者课题组前期对耐高温陶瓷基复合材料的隔热结构设

计和性能进行了系统研究<sup>[15-16]</sup>,基于此本文研究了一种新型高温真空绝热板 (Vacuum insulation panel, VIP),这种复合材料是基于隔热结构和真空绝热原理而设计的<sup>[17-18]</sup>。图 1 为高温 VIP 的外观图片及其结构原理图,其隔热原理在于:材料内部真空,以此减少气体的对流和传导,显著降低材料的热导率。其内部为多孔的 SiC 泡沫芯材,是一种优异的高温绝热材料;外部为碳纤维增强陶瓷基复合材料的密封层,具有优异的高温热稳定性、抗氧化和抗烧蚀性能。这种新型复合材料与传统陶瓷材料相比具有密度低、导热系数低等优点,因此在航空运载火箭中可用来替代传统陶瓷材料,保护热薄弱区域。

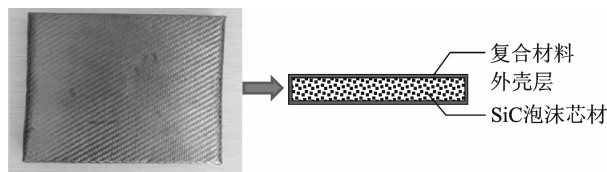


图 1 高温 VIP 的物理图与结构示意图

Fig. 1 Physical and schematic diagrams of HT-VIP section

## 1 实 验

本文实验原料主要包括 SiC 泡沫和碳纤维布,芯材主要是由苏州德鑫陶瓷新材料有限公司提供的 SiC 泡沫,尺寸为 150 mm × 150 mm × 22 mm,孔隙率为 85%;外壳层为南京玻璃纤维研究院所提供的斜纹碳纤维布叠层包覆而成。图 2 为高温 VIP 的制造流程图,为了防止在 CVI 过程中热解碳 (PyC) 渗透到芯材当中,首先用厚度为 0.03 mm 的石墨纸包覆在碳化硅芯材表面,然后用 3~5 层碳纤维布进行包覆,每一层纤维布用固化剂进行固定,之后先对试样进行 CVI 渗透工艺,沉积时间为 200 h,制备出相对致密的 C/C 外壳层;然后采用循环 PIP 工艺浸渍酚醛树脂溶液填封外壳层中残留的空隙,并在真空环境下高温热解形成玻璃碳基体;最后进行低压 CVD 工艺,制备致密碳化硅涂层,对材料进行整体致密化封装,得到内部真空的高温 VIP 材料,经过测量此材料密度为 0.81 g/cm<sup>3</sup>。

通过电子万能试验机 (SANS CMT5105) 进行高温 VIP 的抗压性能测试,将样品切割成尺寸为 2 cm × 2 cm 的小样,样品的上下表面垫有 1 mm 厚的草纸板且与水平面平行,压缩速率为 0.1 mm/min。

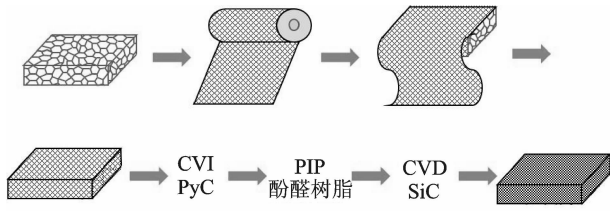


图 2 高温 VIP 制备流程图

Fig. 2 Schematic of HT-VIP

通过水流量平板法测量材料的有效导热系数<sup>[19]</sup>。图 3 为水流量平板法设备原理图,将装置根据测量标准加热到测试温度,待装置内部达到稳定状态时,分别测出试样冷热表面的温度、水流量,根据式(1)计算出材料的有效的热导率。

$$\lambda = Q \cdot \delta / (A \cdot \Delta T) \quad (1)$$

式中: $\lambda$ 为材料的实际导热系数( $W/(m \cdot K)$ ); $Q$ 为单位时间内水吸收的热量( $W$ ); $\delta$ 为试样的厚度( $m$ ); $A$ 为试样的表面积( $m^2$ ); $\Delta T$ 为试样冷热表面温差( $K$ )。由此可见,水吸收的热量与水的比热容、流量、温差成正比,即

$$Q = C \cdot m \cdot \Delta t \quad (2)$$

式中: $C$ 为水的比热容( $J/(g \cdot K)$ ); $m$ 为水的流量( $g/s$ ); $\Delta t$ 为试样冷热表面温差( $K$ )。

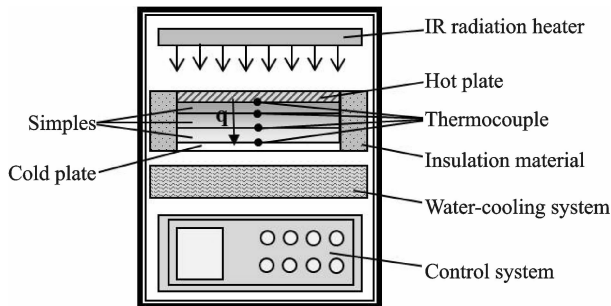


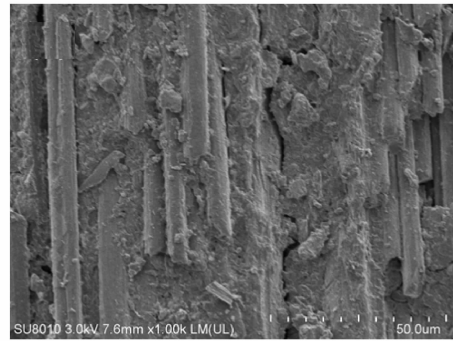
图 3 水流量平板法设备原理图

Fig. 3 Schematic of apparatus of water flow plate method

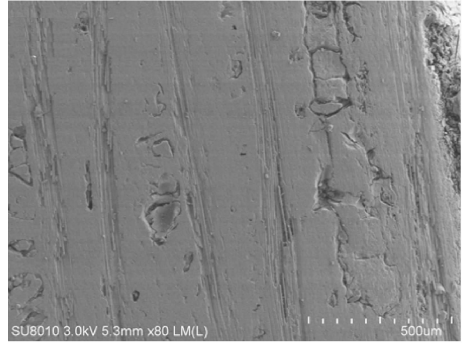
## 2 结果与讨论

### 2.1 外壳层微观结构特征

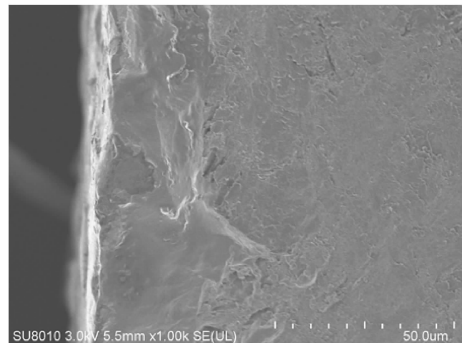
外壳层的密封性能决定高温 VIP 的真空绝热性能。图 4 为外壳层在不同阶段下的微观形貌。图 4(a)为 CVI 热解碳工艺后外壳层的界面。由图可知,在经过 CVI 工艺后,外壳层内部尤其在纤维束之间,依然存在大量孔隙,从而影响材料的密封性能。图 4(b)为采用 PIP 工艺制备玻璃碳,从而填封残留孔隙。玻璃碳形态类似玻璃,呈无定形态,具有致密的结构,有利于外壳层致密化。由图 4(b)可以看出,玻璃碳填封孔洞,避免了贯穿性孔洞产生。图 4(c,d)为 CVD 碳化硅后的截面和表面形貌,由图可知碳化硅涂层致密,表面并无微裂



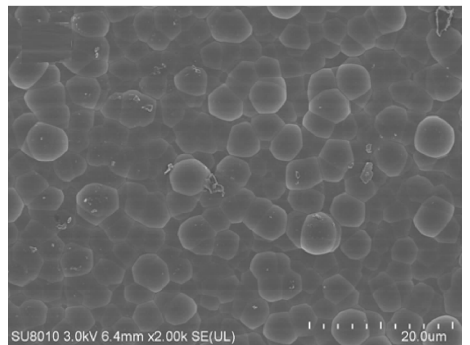
(a) Cross section of the layer by CVI



(b) Cross section of the layer by PIP



(c) Cross section of CVD SiC coating



(d) Surface of CVD SiC coating

图 4 致密外壳层的微观形貌

Fig. 4 Microstructure of outer shell layer

纹产生,且 SiC 涂层渗透进 C/C 外壳层的内部,进一步填封孔隙,从而能够阻止外界气体的渗入。

### 2.2 压缩实验

图 5 为试样压缩载荷-位移曲线图,SiC 芯材骨架的孔隙度和厚度对试样抗压强度起决定性的作用。在室温下,试样的最大载荷为 3.5 kN,抗压强度约为 8.75 MPa。

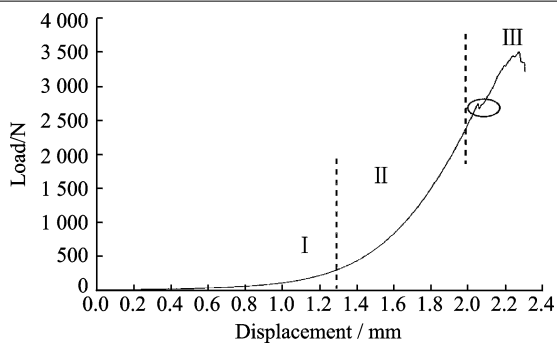


图 5 压缩载荷-位移曲线

Fig. 5 Compressive loading-displacement curve

从图 5 中可以看出,压缩载荷曲线分为 3 个阶段:第 I 阶段,载荷较低,由于初始载荷在外层,且外层和芯材之间存在一定缝隙,随着位移的增加缝隙逐渐消失,载荷开始急剧增加;第 II 阶段,试样的形变为非线性形变,随着载荷的增加试样内部逐渐产生裂纹,初始裂纹增长同时导致碳化硅骨架的弹性变形,随着裂纹逐渐生长至 SiC 骨架表面,骨架将会断裂;第 III 阶段,曲线开始出现锯齿,表明 SiC 骨架开始断裂,骨架之间相互搭接,在 III 初始阶段大部分骨架依然保持完整,因此载荷能够继续增加。随着载荷的继续增加,材料内部压力急剧降低,在这个阶段中大部分 SiC 骨架断裂,骨架内部产生大量裂纹,随着载荷继续增加,断裂的 SiC 骨架相互挤压,当 SiC 骨架完全断裂时载荷逐渐降低直至完全消失。

### 2.3 有效导热系数

对于多孔材料而言,热量的传递主要由气体对流  $\lambda_c$  和热传导  $\lambda_g$ 、固体骨架热传导  $\lambda_s$  和热辐射  $\lambda_r$  四部分组成,忽略不同传热之间的耦合效应,总的有效导热系数  $\lambda_e$  为 4 个传热方式导热系数之和,即<sup>[20]</sup>

$$\lambda_e = \lambda_c + \lambda_g + \lambda_s + \lambda_r \quad (3)$$

图 6 为高温 VIP 与 SiC 泡沫的导热系数与温度的关系图,其中纵坐标为高温 VIP 和 SiC 泡沫的有效导热系数,横坐标为实际温度。从图 6 中可以看出,随着温度的升高,两者的导热系数均呈现上升趋势,因为在高温下热辐射为最主要的传热方式。实际上,多孔材料的导热系数与辐射的温度  $T_R$  有关,即

$$\lambda_r = 4\sigma_B \epsilon n^2 d T_R^3 \quad (4)$$

式中:  $\sigma_B$  为玻尔兹曼常数;  $\epsilon$  为材料的辐射系数;  $n$  为折射率;  $d$  为孔隙直径。由图 6 可知,在 100~900 °C,高温 VIP 导热系数(0.20~1.16 W/mK)要低于碳化硅泡沫的导热系数(0.32~1.59 W/

mK),这主要是由于高温 VIP 内部真空有效阻隔了气体的导热以及对流换热,从而使得高温 VIP 复合材料高温下的导热系数低于碳化硅泡沫材料。但是由于 C/C 外壳层热桥作用的影响,导致高温 VIP 复合材料高温下的导热系数降低得并不显著。

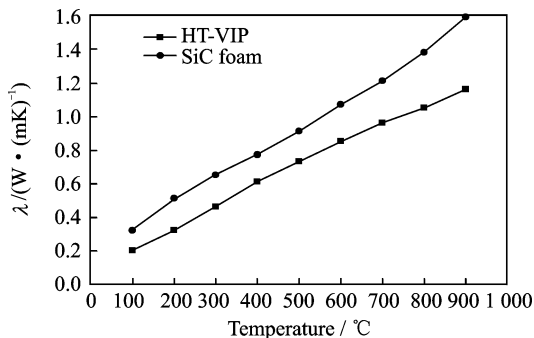


图 6 高温 VIP 与 SiC 泡沫的导热系数与温度的关系

Fig. 6 Temperature dependence of effective thermal conductivity of HT-VIP compared with SiC ceramic foam

图 7 为高温 VIP 与 C/C 和 C/SiC 的导热系数对比。由图可知 2.5D C/C 和 2.5D C/SiC 复合材料导热系数随着温度的升高而降低。随着温度升高,声子的振动频率加快,声子间散射的路程长急剧减小,平均自由程随之减小,结果使得导热系数随温度的升高而下降。通过对比可以看出,高温 VIP 的导热系数要比 C/C 和 C/SiC 复合材料低一个数量级,具有优异的隔热特性。由于高温 VIP 材料内部真空且为多孔结构,其传热主要为辐射传热,并非固相传热,因此导热系数呈上升趋势,但依然要远低于 C/C 和 C/SiC 复合材料的导热系数。

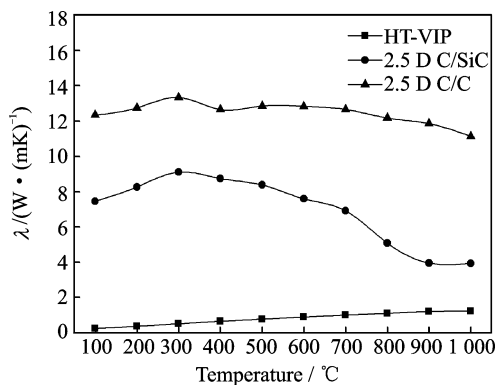


图 7 高温 VIP 与 C/C 和 C/SiC 的导热系数对比

Fig. 7 Comparison of thermal conductivity between HT-VIP and C/C and C/SiC composites

## 3 结 论

本文提出一种内部为真空的新型高温真空绝热板,并对其力学性能与有效导热系数展开了研究,得到以下结论:

(1) 在压缩实验过程中,随着载荷的增加,外

壳层与内部芯材之间距离逐渐缩小至0,继续施加载荷,内部SiC泡沫骨架经历初始断裂、挤压、完全断裂3个过程,材料的力学性能主要由芯材决定。

(2) 高温VIP通过CVI+PIP处理外壳层,使得内部为真空状态时,气体不存在热对流与热交换,只有热辐射与固体骨架的热传导,大大降低了导热系数。

(3) 制备的致密碳纤维增强复合材料,材料内部为真空状态,材料密度为 $0.81\text{ g/cm}^3$ ,抗压强度为 $8.75\text{ MPa}$ 。当温度为 $100\sim 900\text{ }^\circ\text{C}$ 时,高温VIP有效导热系数从 $0.20\text{ W/mK}$ 逐渐增加到 $1.16\text{ W/mK}$ ,比C/C和C/SiC复合材料低一个数量级。

### 参考文献:

[1] MESALHY O, LAFDI K, ELGAFY A. Carbon foam matrices saturated with PCM for thermal protection purposes[J]. *Carbon*, 2006, 44: 2080-2088.

[2] ZHAO S Y, ZHANG B M, HE X D. Temperature and pressure dependent effective thermal conductivity of fibrous insulation [J]. *International Journal of Thermal Sciences*, 2009, 48: 440-448.

[3] CULLER A J, CROWELL A R, MCNAMARA J J. Studies on fluidstructural coupling for aerothermoelasticity in hypersonic flow [J]. *AIAA Journal*, 2010, 48(8): 1721-1738.

[4] 傅恒志. 未来航空发动机材料面临的挑战与发展趋向[J]. *航空材料学报*, 1998, 18(4): 52-61.

FU Hengzhi. Challenge and development trends to future aero-engine materials[J]. *Journal of Aeronautic Materials*, 1998, 18(4): 52-61.

[5] SOYRIS P, FOUCAULT A, PARENTEAU J M, et al. C/SiC based rigid external TPS for future RLV: Generic shingle, Pre-X/FLPP anticipated development test studies [C]// *International Space Planes and Hypersonics Systems and Technologies Conference*. Italy: AIAA, 2013.

[6] DORSEY J T, POTEET C C, CHEN R R. Metallic thermal protection system technology development: Concept, requirements and assessment overview[R]. AIAA Paper 2002-0502, 2002.

[7] 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.

[8] 李健芳. 新型耐高温多层隔热结构研究[D]. 哈尔滨: 哈尔滨工业大学, 2007.

LI Jianfang. New-type high-temperature multilayer

insulation material [D]. Harbin: Harbin Institute of Technology, 2007.

[9] JOHNSON S M, CASCH M J, LEISER D, et al. Development of new TPS at NASA AMES research center [R]. AIAA 2008-2560, 2008.

[10] GUPTA R K, RAMKUMAR P. Titanium aluminides for metallic thermal protection system of reusable space transportation vehicle: A review[J]. *Frontiers in Aerospace Engineering*, 2015, 4(1): 14-19.

[11] LANSER R L, RUGGLES-WRENN M B. Tension-compression fatigue of a Nextel™ 720/alumina composite at  $1\ 200\text{ }^\circ\text{C}$  in air and in steam [J]. *Applied Composite Materials*, 2016: 1-11.

[12] 林浩, 冯坚, 冯军宗, 等. 非烧蚀防隔热材料表面热防护涂层的研究进展[J]. *材料导报*, 2015, 29(21): 29-35.

LIN Hao, FENG Jian, FENG Junzong, et al. Development of thermal protection coating for non-ablative thermal protection materials [J]. *Material Review*, 2015, 29(21): 29-35.

[13] 华小玲, 缪长礼, 李翔, 等. 低密度双基体烧蚀防热材料[J]. *宇航材料工艺*, 2013, 43(2): 35-37.

HUA Xiaoling, MIAO Changli, LI Xiang, et al. Low density bi-matrix ablative composites [J]. *Aerospace Materials and Technology*, 2013, 43(2): 35-37.

[14] 孙晶晶, 胡子君, 陈海坤. 超高温刚性隔热材料的制备及性能[J]. *宇航材料工艺*, 2012, 42(4): 93-96.

SUN Jingjing, HU Zijun, CHEN Haikun, et al. Fabrication and properties of ultra-high temperature rigid thermal insulation materials [J]. *Aerospace Materials and Technology*, 2012, 42(4): 93-96.

[15] WANG Y, CHEN Z F, GU Z Z, et al. Preparation and thermal performance analysis of novel multilayer cladding structure composites [J]. *Material and Design*, 2015, 86: 633-639.

[16] WANG Y, CHEN Z F, YU S J, et al. Preparation and characterization of new-type high-temperature vacuum insulation composites with graphite felt core material [J]. *Material and Design*, 2016, 99: 369-377.

[17] FRICKE J, HEINEMANN U, EBERT H P. Vacuum insulation panels: From research to market [J]. *Vacuum*, 2008, 82: 680-690.

[18] ZHAO C Y, LU T J, HODSON H P, et al. The temperature dependence of effective thermal conductivity of open-celled steel alloy foams [J]. *Materials Science & Engineering A*, 2004, 367(1/2): 123-131.

[19] CALORIMETER W, FOIL C C, GAGE H. Standard test method for measuring heat flux using a water-cooled calorimeter [R]. ASTM E422-05 (2016), 2016.

[20] DOERMANN D, SACADURA J F. Heat transfer in open cell foam insulation [J]. *Journal of Heat Transfer*, 1996, 118: 88-93.