

# 耐高温透波气凝胶复合材料性能

张丽娟 王洋 李文静 金兆国 刘斌

(航天特种材料及工艺技术研究所,北京 100074)

**文 摘** 针对高马赫数飞行器中恶劣热环境对透波隔热材料的需求,采用溶胶-凝胶方法,以透波型石英纤维为增强体,通过超临界干燥及后处理制备透波二氧化硅气凝胶复合材料;并采用扫描电子显微镜、平板导热仪、石英灯辐射加热及万能电子试验机等手段对材料的微观形貌结构、隔热性能、耐高温性及力学性能进行了表征。结果表明:二氧化硅透波气凝胶复合材料有良好的介电性能,介电常数在 1.28~1.39 可调、损耗角正切  $\leq 0.005$ ;耐高温  $\geq 1100^\circ\text{C}$ 、室温热导率  $\leq 0.02 \text{ W}/(\text{m}\cdot\text{K})$ ;具有较好的力学性能,能保证飞行器在恶劣飞行环境中的通讯、遥测、制导等系统的正常工作。

**关键词** 耐高温,透波,气凝胶,介电性能

中图分类号:V19

DOI:10.3969/j.issn.1007-2330.2015.04.011

## Properties of High Temperature Resistant Wave-Transparent Aerogels Composites

ZHANG Lijuan WANG Yang LI Wenjing JIN Zhaoguo LIU Bin

(Research Institute of Aerospace Special Materials and Processing Technology, Beijing 100074)

**Abstract** For the need of wave-transparent and the heat resistant materials of the flight vehicle in high mach number severe thermal environment, aerogels composites were prepared via sol-gel process and supercritical  $\text{CO}_2$  drying process and the post-processing that were obtained using wave-transparent quartz fibers as reinforcement and silica sol as precursor. Micro-structure and morphology, thermal insulation properties, thermostability, mechanical property were studied by SEM, plane wave thermal conductivity, the quartz radiation heating system, universal testing machine. The result indicated flexible  $\text{SiO}_2$  wave-transparent aerogels composites has greater dielectric properties, the dielectric constant could be adjusted in 1.28 to 1.39, the  $\tan\delta$  is less than 0.005, the thermostability is greater than  $1100^\circ\text{C}$ , the thermal conductivity is less than  $0.02 \text{ W}/(\text{m}\cdot\text{K})$ . It also has better mechanical property, which could make the flight vehicle work normally of communication, telemetry and control in severely flying environment.

**Key words** Thermostability, Wave-transparent, Aerogels, Dielectric properties

### 0 引言

随着人们对未来战争认识观念的变化,世界各国对高马赫数飞行器的发展和研究越来越重视。飞行器上的透波天线罩体或天线窗口受到严重的气动加热且承受时间越来越长,为保证飞行器内通讯设备正常工作,需在罩体或透波窗口内部增设一种高效隔热兼具高温透波功能的隔热复合材料<sup>[1-2]</sup>。

目前国内外隔热材料主要是以正硅酸乙酯为硅源,制备纤维增强气凝胶复合材料,但其高温稳定性、隔热性能及透波率不能满足需求,本文以透波型石英纤维为增强体,采用溶胶-凝胶法、超临界二氧化碳

干燥及防潮处理工艺制备耐高温且高温透波性能优良的气凝胶隔热复合材料。

### 1 实验

#### 1.1 材料

石英纤维,湖北菲力华石英有限公司;催化剂,市售; $\text{SiO}_2$  溶胶,自制。

#### 1.2 仪器设备

Hitachi S-5500 扫描电子显微镜, Zeiss(蔡司)公司(merlin vp compact); Autosorb AS-1 气体吸附测定仪,美国麦克仪器公司(ASAP2420);热膨胀分析仪(型号 DIL402PC),耐驰公司;透波材料高温介电性

收稿日期:2015-04-20

作者简介:张丽娟,1985 年出生,工程师,主要从事透波气凝胶隔热材料研究。E-mail:zhanglijuan0913@126.com

能测试系统,电子科技大学;导热仪,耐驰公司;岛津精密万能试验机及电子万能试验机(DDL200),长春机械科学研究院。

### 1.3 透波气凝胶复合材料的制备

将一定体积分数的透波型石英纤维毡与自制的SiO<sub>2</sub>溶胶复合,得到纤维增强SiO<sub>2</sub>溶胶,经过数日的室温及高温老化;再经过乙醇置换2次,经二氧化碳超临界干燥、防潮处理后即可制得透波SiO<sub>2</sub>气凝胶隔热复合材料。

### 1.4 测试与表征

采用扫描电子显微镜观测隔热复合材料及气凝胶微观结构;采用GB/T19587—2004《气体吸附BET法测定固态物质比表面积》分析气凝胶的比表面积;采用GJB332A—2004《固体材料线膨胀系数测试方法》测试材料的线胀系数;按Q/HP32—2012测试材料的介电常数和损耗角正切,频段为7~18GHz;采用GB/T10295—2008《绝热材料稳态热阻及有关特性的测定热流计法》测试隔热材料的室温热导率;采用石英灯辐射加热装置测试材料的隔热性能;分别采用GJB1585A—2004《聚氨酯硬质泡沫塑料力学性能试验方法》测试材料的压缩、拉伸强度及断裂伸长率。

## 2 结果与讨论

### 2.1 透波气凝胶复合材料的微观结构

SiO<sub>2</sub>气凝胶本身的介电常数及损耗角正切在1.1~3.0可调,透波性能较好,但由于强度太低,不能作为隔热材料使用,需要经过纤维增强。本文选择透波型纤维增强SiO<sub>2</sub>气凝胶材料,即可得到透波隔热材料。图1是石英纤维的扫描显微镜照片。

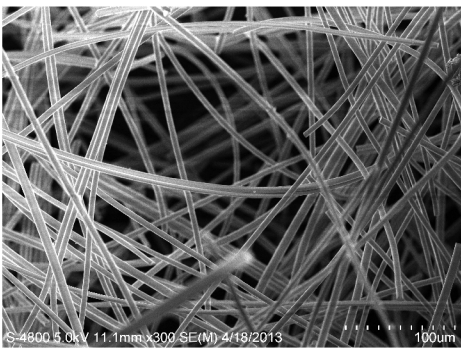


图1 石英纤维基体的形貌

Fig.1 SEM image of quartz fibers

可以看出,纤维间存在大量的空隙,当SiO<sub>2</sub>溶胶与纤维基体混合后,溶胶能充分渗入到纤维间的空隙中,减少或者消除纤维间的接触,减少了内部接触的热桥效应<sup>[3-4]</sup>,降低固相热传导,并且能提高材料的力学性能;图2为SiO<sub>2</sub>气凝胶的扫描电镜照片,气凝胶由直径为10~25nm的SiO<sub>2</sub>小球相互交联形成具

有空间网络结构的材料,其网络结构能有效限制固态热传导和液态热对流<sup>[5]</sup>,从而能保证材料优异的隔热性能。

图3为石英纤维毡增强气凝胶隔热复合材料的形貌,可以看出,纤维间空隙被SiO<sub>2</sub>气凝胶填充,大大减少了纤维间的搭接。经过溶胶-凝胶反应后,室温、高温老化使硅溶胶表面硅羟基的缩合更加完全,提高了气凝胶网络结构的强度及纤维与凝胶间的结合能力。

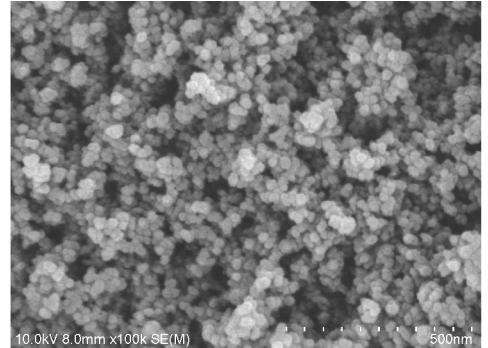


图2 SiO<sub>2</sub>气凝胶的形貌

Fig.2 SEM image of SiO<sub>2</sub> aerogels

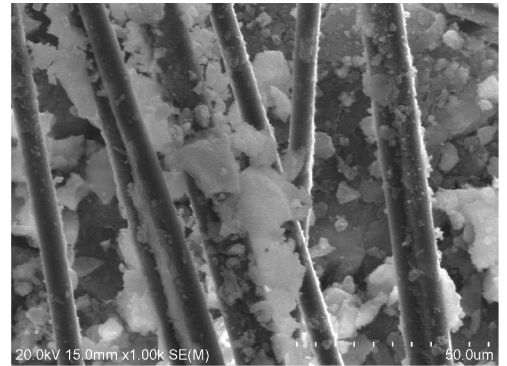


图3 石英纤维增强气凝胶的形貌

Fig.3 SEM image of aerogels reinforced by quartz fibers

### 2.2 透波气凝胶复合材料的耐温性能

气凝胶材料的比表面积变化能明显判断气凝胶结构变化。图4是气凝胶在不同温度下处理30min后的比表面积变化。

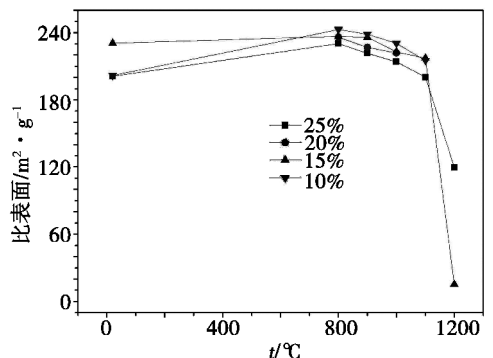


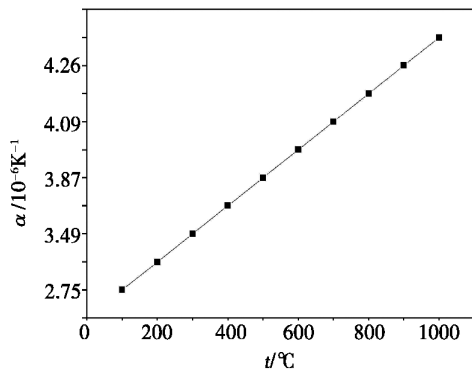
图4 不同固含量气凝胶的比表面积

Fig.4 Specific surface of different solid content aerogels

由图中分析可知:从室温到1100℃,随着固含量宇航材料工艺 <http://www.yhclgy.com> 2015年 第4期

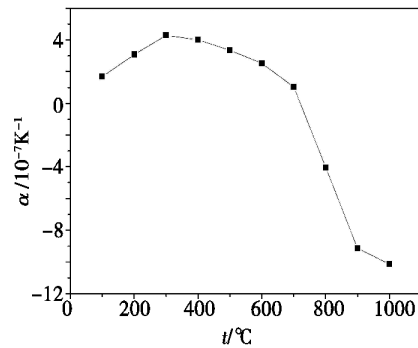
的降低,比表面积的变化不大,可能是因为生成气凝胶的纳米颗粒连接方式相同,单位质量气凝胶的纳米颗粒数量是相近的,所以比表面积不随固含量的变化而发生较大变化,说明纳米网络结构未发生明显变化;但升温到1 200℃时,比表面积明显下降,可能是纳米网络结构破坏。综上,表明该气凝胶材料在1 100℃之前表现出较好的高温稳定性。

由于隔热复合材料的耐温性取决于纤维增强基体和气凝胶的耐温性,石英纤维的使用温度能达到1 200℃,将隔热复合材料制成样件进行高温热处理,测试其不同温度下的线胀系数。由图5(a)可知,随温度升高呈现出不断增大的趋势,线胀系数由 $2.75 \times 10^{-6}/\text{K}$ (100℃)增加到 $4.28 \times 10^{-6}/\text{K}$ (1 000℃),根据



(a)  $xy$  平面方向

理论分析,材料的热胀系数与其晶体结构及键强度密切相关;由于点阵结构中的质点间平均距离随温度升高而增大,固体材料受热以后晶体振动加强,因而引起体积增大,在高温条件下,晶格振动的激化会造成线胀系数的增大,因此导致隔热材料的平面方向的线胀系数随温度的升高而增大<sup>[6-7]</sup>。对于隔热材料的 $z$ 厚度方向的线胀系数先增大后减小,线胀系数在100℃时为 $1.69 \times 10^{-6}/\text{K}$ ,1 000℃时为 $-11.13 \times 10^{-6}/\text{K}$ ,分析认为在高温段 $\text{SiO}_2$ 气凝胶本身的影响占主导作用,由于气凝胶高温条件下会发生收缩及进一步缩聚反应,导致线胀系数下降。但是总体变化很小,说明隔热材料的高温稳定性较好。



(b) 厚度方向

图5 线胀系数随温度变化曲线

Fig. 5 Curves of coefficient of linear expansion vs temperature

### 2.3 透波气凝胶复合材料的介电性能

石英纤维增强的 $\text{SiO}_2$ 气凝胶复合材料具有优异的介电性能,其介电常数几乎不随温度升高而升高,其损耗角正切随着温度的升高而降低。图6为不同密度的石英纤维增强气凝胶复合材料在不同温度下的介电常数。

电常数变化很小。图7中透波隔热材料的损耗角正切都是随温度的升高先下降后上升的,但是总体低于 $6 \times 10^{-3}$ 。通过以上分析可知,石英纤维增强的气凝胶隔热材料具有很低的介电常数,损耗角正切也很小,因此,其透波性能优异。

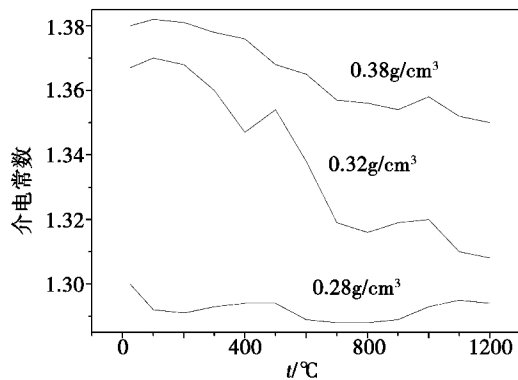


图6 介电常数随温度的变化曲线

Fig. 6 Curves of dielectric properties vs temperature

可以看出,随着透波隔热材料密度的增大,介电常数由1.30增加到1.38,密度为 $0.32 \text{ g}/\text{cm}^3$ 、 $0.38 \text{ g}/\text{cm}^3$ 的透波隔热材料,随着温度的升高,介电常数下降;而低密度的透波隔热材料随着温度的升高,介电常数

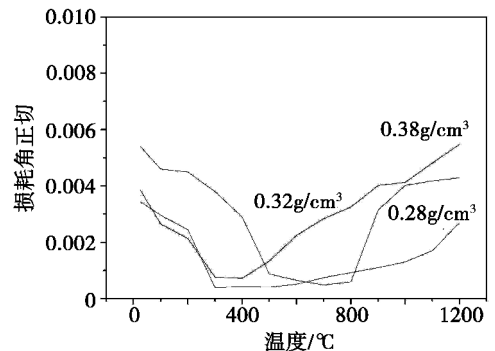


图7 损耗角正切随温度的变化曲线

Fig. 7 Curves of  $\tan\delta$  vs temperature

### 2.4 透波气凝胶复合材料的隔热性能

对于气凝胶隔热材料来说:热导率越低,隔热效果越好。气凝胶的热导率由气相热传导、固相热传导和辐射热传导三部分组成,由于气凝胶内的纳米多孔结构,结构内部气孔的尺寸小于空气分子的平均自由程(常温常压下),抑制了气体热传导和对流传热<sup>[8]</sup>。

从图 8 可以看出,随着温度的升高,气凝胶复合材料的热导率是不断升高的,但在 500℃ 之前变化速度缓慢,500℃ 时的热导率为 21 mW/(m·K),之后会快速升高,在 800 和 1 000℃ 时分别为 39 mW/(m·K) 和 61 mW/(m·K)。

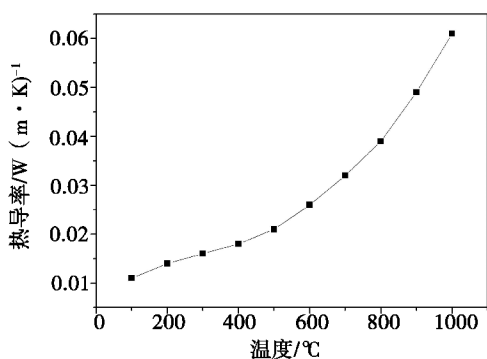


图 8 热导率随温度的变化曲线

Fig. 8 Curve of thermal conductivities vs temperature

分析可知,在低温段,热导率中固态热传导起主要作用,但是固态热传导变化较小,由于温度升高促使分子热运动加快,气态热传导也会增加,空气导热与绝对温度的平方根成正比,所以低温段热导率变化较小;而高温阶段,辐射热传导与绝对温度的 3 次方成正比,辐射热传导起主要作用<sup>[9-10]</sup>,因此,总热导率随温度的增加而迅速增大。

图 9 为不同温度下透波气凝胶材料的石英灯辐射加热考核温度曲线,隔热层厚度为 10 mm,热面温度分别为 300、450、750、800、900、1 000℃,石英灯加热时间为 2 500 s。可知:随着热面温度的升高冷面温度不断升高,加热时间在 1 500 s 时冷面温度基本达到了平衡,最终冷面温度分别为 96、145、258、268、357、366℃;由于材料的隔热性能与厚度有关,厚度越大,隔热效果越好。

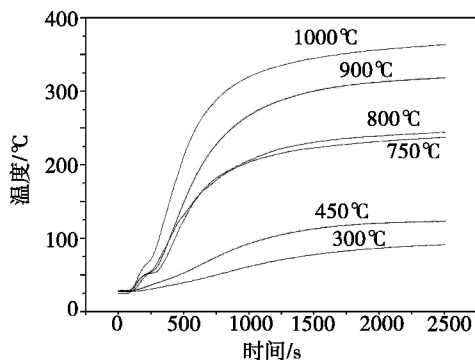


图 9 不同温度石英灯辐射加热考核曲线

Fig. 9 Curves of quartz lamp heater assessment at different temperature

图 10 是在 800℃、2 500 s 石英灯考核条件下的材料的隔热性能:其中曲线①为透波气凝胶隔热材料

冷面温度随时间变化曲线;曲线②、③分别为与气凝胶隔热材料等质量、等厚度的石英纤维毡冷面温度变化曲线,三者 在 1 500 s 时的冷面温度分别为:156、234、390℃。对比可以看出,纤维增强气凝胶复合材料的隔热性能明显优于等厚度、等质量的石英纤维基体。一方面是因为纤维材料虽然有很强的耐高温性,但是随着纤维密度的增大,纤维间的搭接越严重,导致传热效率提高,使得纤维材料的隔热效果降低;另一方面气凝胶材料本身有着优异的隔热性能,当复合气凝胶后其隔热性能明显提高。

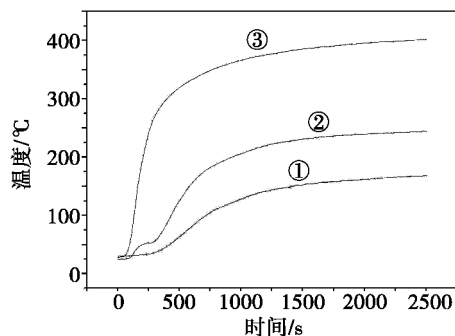


图 10 800℃ 石英灯辐射加热考核曲线

Fig. 10 Curves of quartz lamp heater assessment at 800℃

## 2.5 透波气凝胶复合材料的力学性能

气凝胶本身的强度较低,而石英纤维作为复合材料的增强体,对材料的力学性能有着重要的影响。表 1 中为不同温度下材料的拉伸强度和断裂伸长率,可知,随着温度的升高,材料的拉伸强度不断增大,这是由于随着温度升高(在 1 000℃ 内),气凝胶间纳米颗粒进一步发生缩聚反应,使得网络骨架交联度更高,结构更加完善,进而导致拉伸强度不断增加;而材料的断裂伸长率虽然存在一定起伏,但是变化不大,说明温度变化对隔热材料的柔韧性影响不大。

表 1 不同温度下透波隔热材料的拉伸强度和断裂伸长率

Tab. 1 Tensile strength and elongation at break at different temperatures

测试温度/℃	拉伸强度/MPa	断裂伸长率/%
25	0.88	5.4
400	0.96	6.3
600	1.13	4.9
800	1.56	5.8
1000	1.82	4.8

## 3 结论

以透波型石英纤维毡为增强体,采用溶胶-凝胶法,经过溶剂置换,超临界干燥和后处理等最终制得耐高温透波 SiO<sub>2</sub> 气凝胶复合材料,并且对其微观结构、耐高温性、介电性能、隔热性能及力学性能进行了测试分析,结果表明:

(下转第 53 页)