

纳米材料在航天领域的应用

赵云峰 陈江涛

(航天材料及工艺研究所,北京 100076)

文 摘 介绍了纳米材料及其结构在航天器上的应用,重点介绍了纳米材料在结构材料和功能材料方面的应用。可以预料,纳米材料在航天领域的应用前景相当广阔。

关键词 纳米材料,航天器,应用

Applicaation of Nanomaterial in Aerospace

Zhao Yunfeng Chen Jiangtao

(Aerospace Research Institute of Materials and Processing Technology, Beijing 100076)

Abstract Application of nanomaterial and nanostructure in spacecraft is introduced. Application of nanomaterials in structure materials and special materials is presented emphatically. It predicts that nanomaterials will have broad application prospects in aerospace field.

Key words Nanomaterial, Spacecraft, Application

1 前言

纳米材料作为一类新型材料,表现出独特的力学、光学、磁学、化学等性质,使我们有可能用以克服传统材料的不足,甚至开辟出新的应用领域^[1-2]。纳米材料的应用将给航天工业带来许多重大变革^[3-5]。应用纳米材料可以缩小航天器件的体积、减轻质量及提高航天器的可靠性,大大降低航天器的成本,提高航天器的机动性、隐蔽性及可维修性等。

美国在 20 年前已开展了纳米材料在航天领域的应用研究,近年来将其作为关键技术纳入各种科技发展计划^[3-5]。纳米材料的发展方向主要有功能纳米材料及结构纳米材料等。

2 纳米材料在航天领域的应用^[6-8]

纳米器件的应用是航天工业一个重要的发展方向。它涉及纳米机械惯性器件、纳米电机、纳米机器

人及纳米卫星等技术的发展。目前及今后一段时间内,国外重点开展的项目有:纳米陀螺、纳米加速度计、纳米传感器(星传感器、地球传感器、太阳传感器、隧道传感器、力传感器、温度传感器等)、纳米制导分系统等。纳米器件可显著提高系统的性能。如:改进导弹点火系统的安全性。美军正在采用微机电系统改进点火/安全解除保险装置,这种装置可大幅度提高导弹的可靠性、性能及服役时间,使哑弹的数量减少一个数量级。利用嵌入设备中的微器件可监测设备的温度、压力、流率、振动、表面磨损、流体污染和加速度等,在系统或部件损伤前适时做出预报,做到视情维修,而不是定期或在部件损伤后维修。视情维修能使武器系统的操作更安全、更有效,可节省大量维修费用和时间。纳米加工技术主要应用于航天器部件的加工制造,包括激光陀螺、光学反射镜、陶瓷天线罩等。

收稿日期:2004-09-14;修回日期:2005-05-16

作者简介:赵云峰,1964年出生,研究员,主要从事非金属材料及工艺的研究工作

2 1 纳米材料在航天器结构材料上的应用

2 1 1 金属及金属基复合材料^[9~10]

在纳米金属材料中普遍存在着细晶强化效应,即材料的硬度和强度随着晶粒尺寸的减小而增大,若把超微细陶瓷粉末引入金属基体(如向Al合金引入SiC、Si₃N₄),可制造出质量轻、强度高、耐热性好的新型合金材料。碳纳米管(CNTs)可大幅度提高金属的耐磨性、陶瓷的韧性及聚合物的力学性能。

2 1 2 聚合物基复合材料^[11]

纳米粒子加入聚合物基体后,可提高其耐磨性、硬度、强度、耐热、耐水性等。例如纳米 Al₂O₃/环氧树脂体系,粒径 27 nm、用量 1%~5% (质量分数)时,玻璃化转变温度提高,模量达到极大值。将纳米 SiO₂ 添加到环氧树脂中,在结构上完全不同于添加粗晶 SiO₂ 的环氧树脂基复合材料,粗晶 SiO₂ 一般作为补强剂加入,它主要分布在高分子材料的链间,而纳米 SiO₂ 由于表面严重的配位不足、庞大的比表面积以及表面欠氧等特点,使它表现出极强的活性,很容易和环氧环状分子的氧起键合作用,提高了分子间的键力,同时尚有一部分纳米 SiO₂ 颗粒仍然分布在高分子链的空隙中,与粗晶 SiO₂ 颗粒相比较,表现出很高的流动性,从而使环氧树脂的强度、韧性及延展性均大幅度提高。树脂基复合材料一个致命的弱点是抗老化性能差。纳米 SiO₂ 加入到环氧树脂中可以强烈地反射紫外线,大大减少紫外线对环氧树脂的降解作用,从而延缓材料老化。

近年来有关 CNTs 的研究已成为应用研究的热点之一。CNTs 包括一维(纳米线、纳米棒)、二维(薄膜)和三维(块体)增强材料。利用 CNTs 优良的力学性能可将其作为增强体来大幅度提高材料的强度或韧性。采用原位复合法可获得具有较好力学性能的 CNTs-PA6 和 CNTs-PMMA 材料。

2 2 纳米材料在航天器功能材料上的应用

2 2 1 雷达及红外隐身材料

美、法、日等国都把纳米材料作为新一代隐身材料加以研究和探索^[12~13]。

日本用 CO₂ 激光法研制出一种在厘米和毫米波段都有很好吸波性能的 Si/C/N 和 Si/C/N/O 复合纳米吸收剂^[14]。法国研制成功的 CoNi 纳米材料与绝缘层构成的复合结构,由黏合剂和纳米级微屑填充材料组成^[15]。其在 0.1~18 GHz, μ、μ 均大于 6。与黏合剂复合涂层在 5.0 × 10⁻² ~ 50 GHz 具有

良好的吸波性能。美国研制的“超黑粉”纳米材料,对雷达波的吸收率大于 99%^[16]。这种“超黑粉”实质上就是用纳米石墨作吸收剂制成的石墨-热塑性复合材料和石墨环氧树脂复合材料。这种材料不仅吸收率大,在低温下仍保持很好的韧性。由于纳米磁性材料在一定条件下会产生光发散效应,具有凹透镜的作用,当光束通过时会改变传输方向,降低光的强度和改变光的空间分布,从而为兵器隐身技术向全波段、主被动兼容方向发展提供了物理基础。新材料用作潜艇外壳涂层,能根据水波的变化提前“感知”和“察觉”来袭的敌方鱼雷而及时规避。

国外对 Fe、Co、Ni 等纳米金属及合金吸收剂进行了广泛的研究^[12~13]。一般来说,采用多相复合法制出的复合粉体具有优良的吸波性能,其吸收频带宽,当吸收率大于 10 dB 时,吸收带宽可达 3.2 GHz。另外,国外对纳米金属氧化物吸收剂也进行了大量研究。具有复合结构的金属氧化物吸收剂不仅有良好的吸收雷达波性能,同时还有抑制红外辐射的功能。

2 2 2 导电、导磁、导热、隔热等功能材料

由于某些纳米颗粒(如 TiO₂、MgO 等)透明性好和具有优异的紫外线屏蔽作用,在聚合物中添加少量(2%)的纳米材料,就会大大减弱紫外线对这些材料的损伤,使之耐久和透明。日本松下公司应用纳米微粒 Fe₂O₃、TiO₂、CeO₃、ZnO 等具有半导体特性的氧化物粒子制成具有良好静电屏蔽的涂料,而且可以调节颜色。纳米 Al₂O₃ 粒子与橡胶复合可以提高橡胶的介电性和耐磨性。插层式纳米颗粒增强聚合物材料并不限于蒙脱土一类的硅酸盐材料,其他的层状无机材料还有过渡金属氧化物、过渡金属的二硫化物、磷酸盐、层状氢氧化物和石墨等^[17]。目前正研究以导电聚合物(如聚苯胺、聚环氧乙烷等)与 MoO、V₂O₅、MoO₃ 等进行插层聚合,制成导电的纳米复合材料。例如聚苯胺/MoO₃ 纳米复合材料的电导率比 MoO₃ 提高了 7 个数量级。

2 2 3 烧蚀防热材料

碳酚醛、高硅氧、酚醛类烧蚀防热材料目前在弹头及固体发动机上仍广泛使用,热防护材料中树脂基体的种类和含碳量影响其耐烧蚀性能^[18]。因此提高树脂基体的碳含量是改进其耐烧蚀性能的有效途径。提高树脂成碳率的途径,除了从树脂自身的分子结构研究以外,另一种有效的方法就是直接

加入纳米碳粉。纳米碳粉的引入不但可以提高树脂的成碳率,减少碳化热收缩应力,而且对材料的剪切强度、拉伸强度、弯曲强度和模量均有一定的影响,并起到一定的调剂作用。美国的耐热材料包括弹头大面积耐热层和固体火箭发动机喷管,目前都已应用了加纳米碳粉的碳酚醛材料。

由于 C/C 材料在 500 以上空气中将被氧化,生成 CO_2 和 CO ,使材料强度降低。基体石墨化程度较低和内部及与纤维的界面处存在缺陷,是导致其抗氧化性差的主要因素。常温下 SiC、BC 等之所以能稳定存在,是因为表面生成了致密的氧化物保护膜,阻挡了氧的输入,实现了“自愈合”抗氧化。碳材料的自愈合抗氧化可通过弥散在基体中的非氧化物陶瓷颗粒氧化成膜来实现。

决定陶瓷性能的主要因素是材料的组成和显微结构,即晶粒、晶界、气孔或裂纹的组合性状,其中最主要的是晶粒尺寸问题,晶粒尺寸的减小将对材料的力学性能产生很大的影响。美国 3M 公司开发的 Nextel 610 (Al_2O_3 多晶纤维),其晶粒尺寸为 100 nm,拉伸强度为 2.4 GPa。以 3M 纤维为基的莫来石在 1200 下,仍能保持 85% 的拉伸强度。这种材料主要用于高效燃气轮机、宇航和汽车部件。

A. Peigeny 等制备了 CNTs - Al_2O_3 复合材料。他们采用原位生成方法制备出 CNTs - Al_2O_3 复合粉体,随后将其致密化得到块体复合材料。用超微颗粒制成的精细陶瓷可能用于陶瓷绝热涡轮复合发动机,陶瓷涡轮机,耐高温、耐腐蚀轴承及滚球等。含有 20% 超微钴颗粒的金属陶瓷可用于火箭喷管;超微颗粒亦有可能用来制造渐变(梯度)功能材料。例如,材料的耐高温表面为陶瓷,与冷却系统相接触的一面为导热性好的金属,其间为陶瓷与金属的复合体,使其间的成分缓慢连续地发生变化,这种材料可用来制造航天飞机隔热材料。

2.2.4 涂层材料

纳米材料用作涂层可提高工件的耐磨性、抗剥蚀性和抗氧化能力^[19]。研究表明,用 CNTs 作为金属表面上的复合涂层可以获得超强耐磨性和自润滑性,其耐磨性要比轴承钢高 100 倍,摩擦系数为 0.06 ~ 0.1,同时还具有高温稳定性和耐腐蚀性等。以 CNTs 为涂层,采用激光熔覆并辅以后续热处理的方法对珠光体球墨铸铁进行表面改性,使其表面硬度达到 HRC65。

宇航材料工艺 2005 年 第 5 期

在液体火箭发动机关键零组件中应用纳米技术^[20~22],大大拓展了这些零件的使用范围。如在重载、高 DN 值轴承表面上采用纳米级材料粉末涂层,可提高其寿命和可靠性。在动密封和其他具有相对运动的摩擦副面喷镀上一层纳米级金属或非金属粉末就能极大地提高它们的抗磨损、耐高温和防腐蚀性;采用纳米磁性材料,探索发动机新型密封结构,可使发动机密封发生根本性改变等。这些技术在 80 年代研制的发动机上已得到应用,效果良好。

将纳米技术应用在液浮轴承中,会使轴承的寿命和可靠性成百倍提高。涡轮盘是发动机中最关键的零件,它是在高温、高压、高速条件下工作,失效率很高。如果采用纳米级粉末冶金制造,将大幅度提高涡轮盘的强度和耐高温性能。推力室的内壁冷却和抗高温是发动机的关键技术,经常因为推力室的冷却和抗高温问题而降低发动机的性能,如果采用纳米级金属粉末涂镀在推力室内壁上,就可以解决这个问题。

2.2.5 特种密封材料

发动机出现故障最多的是各种密封的失效,密封面的表面质量是决定密封性能好坏的主要因素,利用纳米材料制成密封零件基体或在密封表面覆盖一层纳米粉末将会极大的改善其密封性。

纳米粒子加入橡胶能极大地改善其力学性能。纳米 Al_2O_3 粒子与橡胶复合可以提高其介电性和耐磨性。添加纳米 SiO_2 的新型橡胶不但具有优越的力学性能,还可以根据需要设计具有特殊性能的新型橡胶,这种新型材料中的纳米 SiO_2 不仅具有补强作用,而且具有常规橡胶不具备的一些功能特性,例如通过控制纳米 SiO_2 的颗粒尺寸可以制备对不同波段光敏感不同的橡胶,既可抗紫外线辐射,又可反射红外;也可利用纳米 SiO_2 制成电绝缘性能优异的橡胶。纳米级金刚石粉可用来增强橡胶、塑料、树脂^[23]。目前橡胶所用的增强剂多半为纳米级炭黑,若改用爆轰合成的含纳米级金刚石粉的炭黑,能使其拉伸强度提高 1 ~ 4 倍,并改善其耐磨性和密封性。

2.2.6 固体推进剂

将纳米金属粉添加到火箭固体推进剂中,可以显著改进推进剂的燃烧性能^[24~25]。美国、俄罗斯等在火箭固体推进剂中添加纳米级 Al 或 Ni 粉,燃烧效率得到较大提高,燃速显著增大。含有 Alex 推进

剂的燃速比含有常规铝粉推进剂的高 5~20 倍。并且,含有 Alex 的 AP 基推进剂燃烧完全,没有残留物。在固液混合火箭发动机中的固体燃料中添加 20% (质量分数) Alex 粉末的 HTPB 基的固体燃料,其燃速提高 70%。

3 结束语

航天工业集中展现了高新技术的发展水平,它涉及诸多学科领域,其中材料科学及技术的发展是其基础。纳米科技的迅猛发展为材料科学及技术的进步注入新的活力,同时也为航天工业实现跨越式发展创造了有利条件,未来的航天工业将随着纳米科学技术的发展而呈现崭新的面貌。

参考文献

- 1 夏和生,王琪. 纳米技术进展. 高分子材料科学与工程, 2000; (4) 17: 1~5
- 2 张立德,牟季镁. 纳米材料和纳米结构. 北京: 科学出版社, 2001: 5~10
- 3 Sutton D G. Impact of microtechnology on space system development NASA, N19960054084/XAB, Los Angeles: Aerospace Corp. CA. Energy Technology Dept, 1995: 8
- 4 Strachan R I, Cook D B, Baker H A. Role of independent assessment in the international space station program NASA, N20000110577/XAB, Houston: Johnson Space Center, 1999: 11
- 5 Yonas G, Picraux S T. National needs drivers for nanotechnology. DE2001 - 765028/XAB, Washington, DC: Albuquerque, NM. Department of Energy, 2000: 13
- 6 Lorenzini D A, Tubis C. Vehicle tracking system using nanotechnology satellites and tags NASA, N19960054091/XAB, Washington DC: Aerospace Corp., 1995: 12
- 7 Crimi G F, Verheggen H, McIntosh W et al. Technology directions for the 21st century NASA, N96 - 26569/9/XAB, Washington, DC: Science applications international corp., 1996: 60
- 8 Huber T. Proceedings of the fifth microgravity fluid physics and transport phenomena conference NASA, N20010024890/XAB, Glenn Research Center at Lewis Field, 2000: 2 002
- 9 解思得. 碳纳米管研究进展. 见: 纳米材料和技术应用进展全国第二届纳米材料和技术应用会议论文集 (上), 2000: 24~27
- 10 张立德. 国内外纳米材料与纳米结构研究最新进展. 功能材料 (增刊), 2001; 10 (32): 9~10
- 11 朱光明,王汝敏,钱德丰. 聚合物基纳米复合材料的研究进展. 材料导报, 2001; (15) 10: 58~61

- 12 张卫东,冯小云,孟秀兰. 国外隐身材料研究进展. 宇航材料工艺, 2000; 30 (3): 1~4
- 13 Suzuki M et al. Synthesis of silicon carbon-silicon nitride composite ultrafine particles using a CO₂ laser. J. Am. Ceram. Soc., 1993; 76 (5): 195
- 14 Suzuki M et al. Preparation of SiC ultrafine particles by using a CO₂ laser. Seramikkus Ronbunshu, 1989; 97 (4): 972
- 15 Suzuki M et al. Characterization of silicon carbon-silicon nitride composite ultrafine particles synthesized a CO₂ laser by silicon-29 magic angle spinning NMR and ESR. J. Am. Ceram. Soc., 1995; 78 (1): 83
- 16 张弛明. 超微粒子的化学特性. 化学通报, 1993; (8): 20~25
- 17 王新宇,漆宗能,王佛松. 聚合物/层状硅酸盐复合材料制备及应用. 工程塑料应用, 1999; 27 (2): 1~4
- 18 张淑慧,单建胜. 纳米材料在固体发动机上的应用. 宇航材料工艺, 2001; 31 (1): 1~3
- 19 蒋显亮. 纳米材料的回顾与展望. 功能材料 (增刊), 2001; 10: 1 238~1 240
- 20 Ying J Y, Mccue J T. Processing and deposition of nanocrystalline oxide composites for thermal barrier coatings ADA392792/XAB, Cambridge: Dept of Chemical Engineering, 2001: 10
- 21 Ying J Y, Mccue J T. Processing and deposition of nanocrystalline oxide composites for thermal barrier coatings ADA386229/XAB, Cambridge: Dept of Chemical Engineering, 2001: 7
- 22 Ying J Y, Mccue J T. Processing and deposition of nanocrystalline oxide composites for thermal barrier coatings ADA377008/XA, Cambridge: Dept of Chemical Engineering, 2000: 198
- 23 刘晓新,周钢,文潮等. 纳米金刚石对橡胶力学性能的影响. 特种橡胶制品, 2001; (22) 5: 14~16
- 24 Men M M, Yeh C L, Kuo K K. Propellant burning rate enhancement and thermal behavior of ultrafine aluminum powders (Alex). In: Karlsruhe, energetic materials production, processing and characterization, 29th international annual conference of ICT, 1998; 30
- 25 Ivanov G V, Tepper F. Activated aluminum as a stored energy source for propellants. In: Kuo K K eds. Challenges in propellants and combustion 100 years after Nobel, Begell House, 1997: 636~645

(编辑 吴坚)