

低密度气凝胶复合材料的火星环境适应性研究

雷尧飞 韩妙玲 艾素芬 沈宇新 宫 頔

(北京卫星制造厂有限公司,北京 100080)

文 摘 针对航天器的使用要求,研制了密度 $\leq 30 \text{ kg/m}^3$ 轻质高效的二氧化硅气凝胶复合材料。针对深空探测的应用环境,对低密度气凝胶复合材料在不同条件下的热导率、热循环、热真空和电离总剂量等环境试验进行测试。结果表明,低密度气凝胶复合材料服役温度可达到 $-145 \sim 85^\circ\text{C}$,在 1 kPa CO_2 气氛下热导率可达到 $6.6 \text{ mW}/(\text{m}\cdot\text{K})$ 。获得了不同气氛和不同温度条件下以及同种气氛、不同压力条件下低密度气凝胶复合材料的热导率变化规律,并测试批次性材料热导率,结果表明批次热导率稳定性良好。热循环、热真空和电离辐照试验前后热导率和尺寸收缩率均未变化,表明低密度气凝胶复合材料在深空环境下保持良好的结构和稳定的隔热性能。

关键词 低密度气凝胶复合材料,深空探测,航天器,环境适应性

中图分类号:V19

DOI:10.12044/j.issn.1007-2330.2019.06.017

The Adaptability of Low-Density Aerogel Composites to Mars Environment

LEI Yaofei HAN Miaoling AI Sufen SHEN Yuxin GONG Xu

(Beijing Spacecrafts, Beijing 100080)

Abstract For the use requirements of spacecraft, a lightweight and highly efficient aerogel composite material with a density of less than 30 kg/m^3 was developed. In the light of the application environment of deep space exploration, the thermal conductivity under different conditions, thermal cycling, thermal vacuum, and total ionizing dose experiment were conducted. The result shows that the service temperature of low-density aerogel composite covers $-145 \sim 85^\circ\text{C}$ and the thermal conductivity under 1 kPa CO_2 atmosphere can be as low as $6.6 \text{ mW}/(\text{m}\cdot\text{K})$. The change law of thermal conductivity in different atmosphere and different temperature and different pressure in same atmosphere is studied. The thermal conductivity of aerogels from different batches is also tested, and the result shows that batch stability is good. The variation of the dimension and thermal conductivity after various thermal cycling and total ionizing dose experiment is zero, which indicates that low-density aerogel composite maintains good structure and stable thermal insulation in the deep space environment.

Key words Low-density aerogel composite, Deep space exploration, Aircraft, Environmental adaptability

0 引言

传统航天器使用的多层隔热组件(MLI)在火星表面隔热效果变差,气凝胶是最佳的隔热保温材料方案。气凝胶是由纳米粒子交联形成的具有纳米三维网络骨架结构,其间分散介质为气体的一类高孔隙率的非晶态固体材料,被形象地称为“冻烟”。气凝胶具有诸多优异的特性:密度低至 3 kg/m^3 ,比表面积

高达 $1000 \text{ m}^2/\text{g}$,热导率低至 $10 \text{ mW}/(\text{m}\cdot\text{K})$,介电常数低至 $1.0 \sim 2.0$,折射率低至 1.05 等,使其在众多科研和工程领域都表现出巨大的应用价值,被誉为“改变世界的的神奇材料”^[1-2]。

自从1931年美国科学家S. S. KISTLER成功制备气凝胶材料以来^[3],科学家围绕气凝胶及其复合材料在许多领域的科学理论和工程化应用开展了大

收稿日期:2019-03-21

基金项目:国家自然科学基金(51761145103)

第一作者简介:雷尧飞,1989年出生,博士,主要研究航天高性能隔热材料。E-mail: leiyf0818@126.com

通信作者:艾素芬,研究员,主要研究航天高性能隔热材料。E-mail: sufesai529s@163.com。

量研究。其中,在深空探测中隔热领域的应用一直是其研究的重点和热点^[4-8]。在深空探索过程中,飞行器需要轻量化的防隔热材料,同时飞行器将面临昼夜温差极大以及大气稀薄等恶劣环境。比如火星稀薄的CO₂大气层和温度变化范围很大的底面环境,分别是-120~0℃和-120~30℃^[9]。飞行器在如此低温、宽温域和非低真空环境下,传统的隔热材料或隔热结构(MLI)并不能满足要求,热导率极低的气凝胶材料成为深空探索环境中飞行器热控系统的首选。

1997年,美国国家宇航局(NASA)率先将气凝胶作为隔热材料成功地应用到空间探索领域。NASA将整块SiO₂气凝胶作为火星登陆车“探路者号”上的隔热材料,为探测器提供理想的隔热效果^[10]。气凝胶材料在探路者号成功服役后,NASA在随后2003年火星探测器“机遇号”和“勇气号”上也使用气凝胶作为隔热材料。在“探路者”使用透明片状气凝胶的基础上,“机遇号”和“勇气号”上的气凝胶中添加了0.4%的石墨来进一步降低辐射传热,将这样的气凝胶板黏贴到火星车的表面。探测器完成5年的探测任务后仍在正常服役,这与气凝胶作为隔热材料的成功应用密不可分^[11]。2011年,NASA发射了火星科学实验室(MSL),气凝胶作为隔热材料应用于飞行器底板和热电发生器上的热交换器^[11]。欧洲在卫星运载研究中也一直在不断使用气凝胶材料对卫星进行保温^[12]。2008年,NASA的肯尼迪太空中心对外公布了气凝胶在运载火箭液氢储罐上的成功应用。报道称气凝胶可以在-147℃的低温环境中保持绝佳的隔热性能,同时可以为航天飞机减重230 kg,这是传统隔热材料无法实现的^[13]。来自NASA的FESMIRE等用气凝胶在航天运输器上的绝热系统进行实验,在绝热系统中使用气凝胶有望消除液氧金属波纹管结冰或结霜^[14]。NASA的WERLINK团队模拟发射过程时的振动环境,考察了空心玻璃珠、珍珠岩和气凝胶粉末作为低温储箱隔热材料的效果,结果表明在双层非真空环境下,气凝胶颗粒可以提供更有效的隔热需求^[15]。ASPEN公司的BEGAG等人将气凝胶和多层隔热复合材料结合应用于在轨储存的低温储箱,可以满足绝热需求^[16]。在空间探索用的热能领域,气凝胶的优势也日益凸显,在NASA的空间探索任务中,利用真空条件下隔热效果最优的MLI的传统RTG(同位素热电发生器)技术,在非低真空的火星、金星、地球等天体并不适用,而气凝胶为基础的绝热技术可以解决RTG技术面临的问题^[17-18]。2018年,MOHAMMED ADNAN HASAN等将低密度气凝胶柔性毡(58 kg/m³)应用到航天器的被动热控系统中,该结构的热导率低至20 mW/(m·K),并可以在-150宇航材料工艺 <http://www.yhclgy.com> 2019年 第6期

~110℃环境中稳定安全地使用^[19]。

气凝胶材料是未来深空探索领域的关键功能材料之一。目前公开的资料中,气凝胶在空间探索热控系统的应用有纯气凝胶直接成型、气凝胶颗粒填充或者掺杂以及气凝胶复合材料的形式。整体来讲,纯气凝胶及气凝胶颗粒的应用在深空探测领域受限严重,而目前气凝胶复合材料的密度偏高(密度≥70 kg/m³)。因此,低密度气凝胶复合材料将成为满足日益增多的空间探测任务和种类繁多飞行器的轻量化高效隔热需求的主流形式。针对深空探测用对隔热材料的应用需求,本文成功研制了一种低密度气凝胶复合材料(密度≤30 kg/m³),并结合深空环境条件,对这种材料在不同条件下的热导率、热循环、热真空和电离总剂量试验前后的尺寸变化和热导率进行了研究,全面评价了研制的低密度气凝胶复合材料的火星空间环境适用性。

1 实验

1.1 原料

本实验所使用的材料和试剂:增强体材料,正硅酸乙酯、乙醇、氨水、盐酸和三甲氧基甲基硅烷均为分析纯,实验室自制去离子水。

1.2 样品的制备

在搅拌条件下,将正硅酸乙酯、乙醇和盐酸在三口烧瓶中进行回流和蒸馏反应,得到高反应活性的前驱体;将前驱体、乙醇和氨水按摩尔比1:8.5:0.016添加,得到满足密度设计要求的溶胶;将溶胶与增强材料进行充分浸渍复合、老化、疏水化处理和溶剂置换;最后进行CO₂超临界干燥得到密度≤30 kg/m³的低密度气凝胶复合材料。

1.3 样品的测试

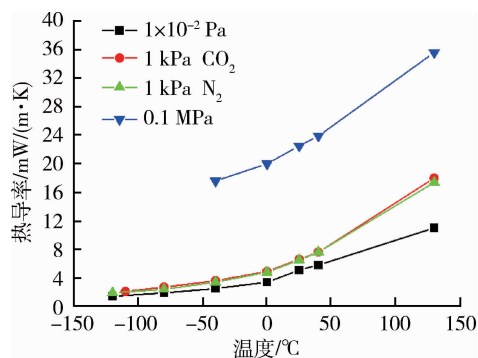
根据GB10294—2008《绝热材料稳态热阻及有关特性的测定防护热板法》测试材料热导率;在空气气氛和-145~85℃环境条件下进行热真空试验;在两种环境下进行热循环试验(热循环1:压力小于6.65 mPa和-145~85℃;热循环2:1.4 kPa CO₂气氛和-115~85℃);采用标准QJ1558A—2012《真空条件下材料挥发性能测试方法》对真空总质量损失和可挥发物进行表征;根据国标GB/T 5480.7—2004《矿物棉及其制品试验方法第7部分:吸湿性》进行吸湿性能测试;采用辐射源对样品进行裸露辐照进行电离总剂量试验。

2 结果与讨论

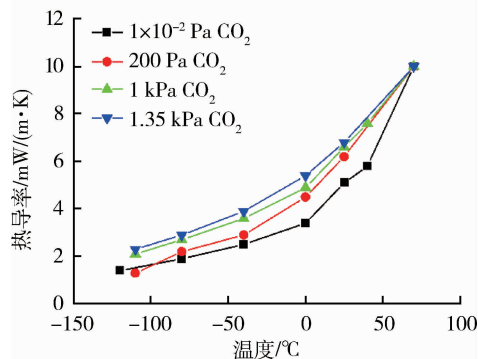
2.1 低密度气凝胶复合材料的隔热性能

不同条件下气凝胶复合材料热导率见图1。图1(a)显示了不同气氛压力及温度下的热导率曲线。结果表明:这种低密度气凝胶材料的热导率很低,在

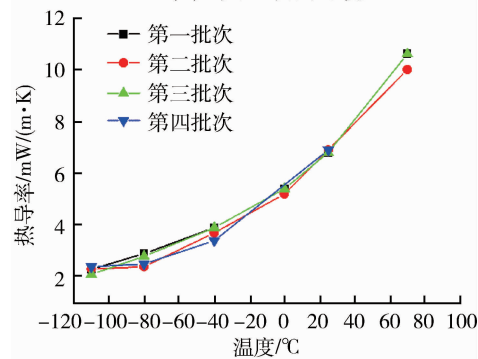
空气中室温热导率低至 $22 \text{ mW}/(\text{m}\cdot\text{K})$ 。分析发现, 4 种压力条件下, 压力条件相同情况下, 热导率均呈现出随着环境温度的降低(从 130°C 降到 -120°C) 而下降的趋势。这主要是因为温度下降后, 热量传递的载荷介质的碰撞速度和频率均有一定程度的下降, 造成气相和固相热传导对热导率的贡献下降, 同时温度下降, 辐射热传导的贡献也下降。对比相同温度条件下, 近真空环境($1\times 10^{-2} \text{ Pa}$), 低压环境(1 kPa) 和标准压力环境(0.1 MPa) 下热导率可以发现: 随着压力的升高, 材料的热导率呈上升变化。原因是压力的升高, 气体分子数量增多, 气相热传导的有效载荷增多, 碰撞频率加剧, 造成气相热传导对整体热导率的贡献升高, 热导率变大, 但依然维持着优异的隔热性能。



(a) 不同气氛压力及温度环境



(b) 火星表面环境



(c) 1.4 kPa CO₂ 条件下不同批次样品

图1 不同条件下气凝胶复合材料的热导率

Fig.1 Thermal conductivity of aerogel composites under different conditions

针对应用环境, 研究了低密度气凝胶材料在火星表面不同条件下的隔热性能, 如图 1(b) 所示。在不

同的 CO₂ 气氛压力下, 从 $-120\sim 70^\circ\text{C}$ 的热导率很低, 表明材料在火星的低温环境中具有良好的隔热效果, 同时, 在火星表面剧烈的温差中保持着高效且稳定的隔热性能。在 1 kPa CO_2 条件下, 研制的低密度气凝胶复合材料在 25°C 条件下的导热系数低至 $6.6 \text{ mW}/(\text{m}\cdot\text{K})$, 优于 NASA 火星车用纯气凝胶块的热导率 ($1 \text{ kPa CO}_2, 25^\circ\text{C}, 15 \text{ mW}/(\text{m}\cdot\text{K})$)^[20]。观察发现, 不同 CO₂ 气压下的热导率在 70°C 均为 $10 \text{ mW}/(\text{m}\cdot\text{K})$, 这主要是因为温度升高, 红外辐射传热加剧, 同时温度升高, 气相热传导的压力差异变小。如图 1(c) 所示, 三个批次的气凝胶复合材料在 1.4 kPa CO_2 气氛不同温度条件下的热导率一致性良好, 说明每个批次的热导率稳定。本制备方法制备的低密度气凝胶复合材料的隔热性能具有很好的批次稳定性, 这对于其在深空探测的服役十分重要。

2.2 低密度气凝胶复合材料的热真空和热循环性能

针对应用环境需求, 开展了材料不同条件下热环境试验, 考察其耐高低温性能。表 1 是材料在热真空和热循环试验后热导率和尺寸收缩率。结果表明: 经过不同的环境试验, 低密度气凝胶复合材料在长、宽、高三个维度的尺寸收缩率均小于 1.0% , 说明该材料在不同的气压和温度低且变化剧烈的环境中具有很好尺寸稳定性, 不会因长时间服役发生漏热现象。从表 2 可以看出, 在不同环境下, 材料在热循环前后的低温 (-40°C) 和常温 (25°C) 的热导率 (1.4 kPa CO_2 气氛) 几乎没有变化, 说明该材料在不同气压和温度环境下循环使用后, 低密度气凝胶复合材料的隔热性能保持稳定。结果表明这种材料在低温和大幅温变环境中可以提供优异且稳定的隔热效果, 对于航天器的安全和服役寿命十分重要。

表 1 不同环境试验条件下气凝胶复合材料的热导率和尺寸收缩率

Tab.1 Thermal conductivity of dimensional shrinkage under various environmental test conditions of aerogel composites

试验	1.4kPa CO ₂				尺寸收缩率/% (长×宽×高)
	气氛热导率/ $\text{mW}\cdot(\text{m}\cdot\text{K})^{-1}$				
	-40°C		25°C		
	前	后	前	后	
热真空	3.4	3.3	7.0	6.9	0.2×0.1×0.7
热循环 1	3.3	3.5	6.9	7.0	0.2×0.1×0
热循环 2	3.5	3.5	7.0	7.0	0.03×0.7×0

2.3 低密度气凝胶复合材料的挥发性性能

材料的挥发性性能测试结果如表 2 所示。可以看出, 材料的总质量损失为 $0.34\text{wt}\%$, 可能挥发物为宇航材料工艺 <http://www.yhclgy.com> 2019 年 第 6 期

表3 电离总剂量测试前后的性能

Tab.3 The performance before and after the total ionizing dose experiments

1.4 kPa CO ₂ 气氛热导率/mW·(m·K) ⁻¹		尺寸收缩率(长×宽×高)/%			
-40℃		25℃			
前	后	前	后	前	后
3.4	3.3	7.0	6.9	0.03×0.03×0.4	0.03×0.03×0.4

3 结论

本文成功制备了低密度气凝胶复合材料,并对其火星环境适应性进行评价。该材料密度低且热导率低,可以在火星表面低温且温差变化剧烈和稀薄的CO₂大气环境中发挥优异的隔热性能,并在苛刻的深空环境中保持性能稳定,可以满足航天器隔热效率高和轻量化的需求,对火星探测任务和后续深空探测任务都具有极高的应用价值。研究结论如下:

(1)成功制备了密度 $\leq 30 \text{ kg/m}^3$ 低密度气凝胶复合材料,在近真空环境($1 \times 10^{-2} \text{ Pa}$),低压环境(1 kPa)和标准压力环境(0.1 MPa)都保持着优异的隔热性能,其中,在1 kPa CO₂气氛下,25℃条件下的导热系数可高达 $6.6 \text{ mW}/(\text{m}\cdot\text{K})$;

(2)低密度气凝胶复合材料在不同气压和温度低且变化剧烈的环境中具有很好尺寸稳定性和隔热性能,可以在低温和大幅温变环境中提供优异且稳定的隔热性能;

(3)低密度气凝胶复合材料在1.4 kPa,CO₂气氛下-40和25℃的热导率在电离总剂量试验前后并几乎没有变化,尺寸变化率小,在深空探测的电离环境中性能稳定;

(4)本研究制备的低密度气凝胶的隔热性能具有很好的批次稳定性,这对于其在深空探测的服役十分重要。

参考文献

- [1] HUSING N, SCHUBERT U. Aerogels - airy materials: chemistry, structure, and properties [J]. *Angewandte Chemie International Edition*. 1998, 37:22-45.
- [2] SOLEIMANI D A, ABBASI M H. Silica aerogel: synthesis, properties and characterization [J]. *Journal of Materials Processing Technology*, 2008, 199 (1-3):10-26.
- [3] KISTLER S S. Coherent expanded aerogels and jellies [J]. *Nature*, 1931, 127:741-741.
- [4] 李俊宁,胡子君,李增耀. 纳米超级隔热材料的设计和制备 [J]. *宇航材料工艺*, 2013,43 (2):26-30.
- [5] 倪文,刘凤梅. 纳米孔超级绝热材料的原理及制备

0.04wt%,均很小。材料在真空条件下的这两项指标变化主要来源于气凝胶高孔隙率的纳米孔结构表面存在微量的残留官能团,如交联脱醇反应而未溢出的乙醇分子(CH₃CH₂OH),以及改性残留的疏水基团(-CH₃)等。这些残余分子在真空测试环境下,由于压差($\leq 7 \text{ mPa}$)和高温(125 ± 1)℃而脱离材料孔道表面,造成材料宏观上的质量损失和可凝挥发物变化。一般认为,空间用材料的热真空质量损失和可凝挥发大,会对空间飞行器的电气及其他性能造成不良影响,而本文研制低密度气凝胶复合材料的这两项指标均很小,满足空间应用条件。

表2 真空条件下气凝胶复合材料挥发性能测试结果

Tab.2 Volatility test results of aerogel composites under vacuum conditions

样品	总质量损失/wt%	可凝挥发物/wt%	吸湿率/wt%
S1	0.34	0.04	1.6
S2	0.30	0.05	1.4
S3	0.31	0.04	1.4
S4	0.34	0.04	0.6
均值	0.3225	0.0425	1.25

2.4 低密度气凝胶复合材料的吸湿性能

材料的吸湿性测试结果如表2所示。可以看出,样品的吸湿率 $< 2.0\%$,气凝胶复合材料具有很小的吸湿率且稳定。这主要是因为进行疏水化处理后,气凝胶孔结构中大量存在的亲水官能团-OH接枝了疏水官能团-CH₃,周围大气环境中的水分或者具有测试标准条件下环境中的水分不会进入材料孔结构,进而保证微观结构和整体宏观性能不被破坏。研制的气凝胶复合材料依然存在一定吸湿率,主要原因是该复合材料是超低密度材料($\leq 30 \text{ kg/m}^3$),纳米结构孔隙率高,近表面的孔结构或者悬挂基团以弱范德华力或物理键的形式结合少量环境中的水分子,从而表现出轻微程度的吸湿性。本文研制的气凝胶复合材料可以满足空间探索对材料吸湿性能的要求。

2.5 低密度气凝胶复合材料在电离总剂量试验前后的性能

表3显示了复合材料在电离总剂量试验前后的性能变化。结果显示:1.4 kPa,CO₂气氛下-40和25℃的热导率在电离总剂量试验前后并几乎没有变化,尺寸收缩率很小,说明这种低密度气凝胶复合材料在深空探测的电离环境中性能稳定。

[J]. 新型建筑材料, 2002(1):36-38.

[6] GURAV J L, JUNG I K, PARK H H et al. Silica aerogel: synthesis and applications [J]. Journal of Nanomaterials, 2010, 2010:1-11.

[7] 杜艾, 周斌, 钟艳红, 等. 空间探索用梯度密度气凝胶的合成与应用进展 [J]. 航空学报, 2011, 32 (6):961-970.

[8] LAURENZIS, CIRCI C, MARCHETTI M. Aerogel for aerospace applications [J]. Recent Patents on Space Technology, 2012(2):102-107.

[9] SCHLITT R, BODENDIECK F, SERENE F. Thermal performance tests of different insulation materials in a simulated mars environment [C]// Fourth International Symposium Environment Testing for Space Programmers. Palais de Congres; European Space Agency, 2011:121-128.

[10] NOVAK K S, PHILLIPS C J, BURIR G C, et al. Development of a thermal control architecture for the mars exploration rovers [R]. Space Technology Applications International Forum, 2003.

[11] STEVEN M J, JEFFREY S. Applications of aerogels in space exploration [M]. Aerogels Handbook, 2011:721-746.

[12] BEGAG R, WHITE S, FESMIRE J E, et al. Hybrid aerogel-MLI insulation system performance studies for cryogenic storage in space applications [J]. Materials Research Society. 2011, 1036:1-6.

[13] KANAMORIK, AIZAWA M, NAKANISHI K, et al. New transparent methylsilsesquioxane aerogels and xerogels with improved mechanical properties [J]. Advanced Materials, 2007, 19:1589-1593.

[14] FESMIRE J E. Aerogel insulation systems for space launch applications [J]. Cryogenics, 2006, 46:111-117.

[15] WERLINK R J, FESMIRE J E, SASS J P. Vibration considerations for cryogenic tanks using glass bubbles insulation [R]. NASA, 2011:KSC-2011-138.

[16] FIROUZEH S, JEFFREY G M, KEVIN M S. Thermal characterization of cross-linked silica aerogel-RTV 655 for cryogenic tank applications [C]. AIAA-2012-1118:1-14.

[17] 刘朝辉, 苏勋家, 厚跟良, 等. SiO₂气凝胶的改性研究及在航空航天领域的应用 [J]. 飞航导弹, 2006, 10:61-64.

[18] KOVACH M P, ROBERTS J K, FINCKENOR J L, et al. Composite, cryogenic, conformal, common bulkhead, aerogel-insulated tank (CBAT) materials and processing methodologies [R]. NASA, 2008.

[19] MOHAMMEDADNAN HASAN, S RASHMI, A CARMELMARY ESTHER, et al. Evaluations of silica aerogel-based flexible blanket as passive thermal control element for spacecraft applications [J]. Journal of Materials Engineering and Performance, 2018, 27:1265-1273.

[20] HICKEY, GREGORY S. Materials for thermal control for mars surface operations [J]. MRS Proceedings, 1998, 551:25-31.



(上接第 81 页)

[7] 万云. 纤维增强金属层合板的拉伸和冲击性能研究 [D]. 哈尔滨工程大学, 2015.

[8] 吴国清, 潘英才, 张宗科, 等. 超轻纤维金属层合板的研究进展 [J]. 航空制造技术, 2016, 518(23): 133-136.

[9] 王强. 典型飞机模拟结构冲击载荷测试研究 [D]. 北京理工大学, 2016.

[10] EL-HAGE H, MALLICK P K, ZAMANI N. A numerical study on the quasi-static axial crush characteristics of square aluminum - composite hybrid tubes [J]. Composite Structures, 2006, 73(4):505-514.

[11] HUANG M Y, TAI Y S, HU H T. Numerical Study on hybrid tubes subjected to static and dynamic loading [J]. Applied Composite Materials, 2012, 19(1): 1-19.

[12] ZHU G, SUN G, LIU Q, et al. On crushing characteristics of different configurations of metal-composites hybrid tubes [J]. Composite Structures, 2017, 175:58~69

[13] MOHAMED M N, KUMAR A P. Numerical and experimental study of the effect of orientation and stacking sequence on petalling of composite cylindrical tubes under axial compression [J]. Procedia Engineering, 2017, 173:1407-1414.

[14] 张晓敏. 民机坠撞事故分析及典型吸能结构特性研究 [D]. 中国民航大学, 2013.

[15] KIM H C, DONG K S, LEE J J. Characteristics of aluminum/CFRP short square hollow section beam under transverse quasi-static loading [J]. Composites Part B Engineering, 2013, 51(51):345-358.

[16] SHIN D K, KIM H C, LEE J J. Numerical analysis of the damage behavior of an aluminum/CFRP hybrid beam under three point bending [J]. Composites Part B, 2014, 56(1):397-407.

[17] MEADOWS D J, SEEDS A D, MCGREGOR I J, et al. Aluminium crash members in axial and bending collapse [G]. Finite Element Analysis, SAE Publications Group, 1992.