

# Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 掺杂对 SiO<sub>2</sub> 纳米透波/隔热材料性能的影响

吴文军 胡子君 李俊宁 杨海龙 王晓婷

(航天材料及工艺研究所,先进功能复合材料技术重点实验室,北京 100076)

**文 摘** 在溶胶-凝胶过程中加入纳米 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 颗粒制备 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 掺杂的 SiO<sub>2</sub> 纳米透波/隔热材料,研究了 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 掺杂对材料高温热稳定性、介电性能及隔热性能的影响。结果表明,Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 掺杂阻碍了 SiO<sub>2</sub> 颗粒之间的烧结,提高了材料的使用温度;材料介电常数符合 Lichtenecker 对数法则;室温热导率略有提高,通过组合结构改善了材料的隔热性能。

**关键词** Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>,透波/隔热材料,结构,性能

中图分类号:TU55+1.3

DOI:10.3969/j.issn.1007-2330.2014.01.020

## Effect on the Properties of SiO<sub>2</sub> Nanoporous Transparent-Wave/Heat-Insulation Materials Doped With Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

WU Wenjun HU Zijun LI Junning YANG Hailong WANG Xiaoting

(Science and Technology on Advanced Functional Composites Laboratory, Aerospace Research Institute of Materials & Processing Technology, Beijing 100076)

**Abstract** Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> doped SiO<sub>2</sub> nanoporous transparent-wave/heat-insulation materials were prepared by sol-gel method. The effects of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> to the thermal stability, dielectric and insulation properties were investigated. It was showed that the thermal stability enhanced by the doping of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, which hindered the sintering of SiO<sub>2</sub> particles. The dielectric constant fits the Lichtenecker's equation. The influence of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> to the insulating properties was eliminated maximatily by multi-layer structure.

**Key words** Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Transparent-wave/heat-insulation materials, Structure, Properties

### 0 引言

高超声速飞行器已成为航空航天的主要发展方向,将在未来国家安全中起着重要作用<sup>[1]</sup>。随着航天飞行器服役环境越来越恶劣,飞行速度不断提高,在大气层中高温飞行时间越来越长,且在飞行过程中全程制导,要求其透波构件在有效阻隔长时间气动热的同时,保持良好的电磁波信号透过能力。因此,开发满足高温长时飞行的透波/隔热材料具有重要意义。

SiO<sub>2</sub> 气凝胶具有优异的透波和隔热性能,但其使用温度仅约为 800℃。本文在 SiO<sub>2</sub> 纳米透波/隔热材料制备过程中掺杂纳米 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 颗粒,有效提高了材料的使用温度,研究了掺杂对材料介电和隔热性能的影响,并通过组合结构改善了材料的隔热性能。

### 1 实验

#### 1.1 试样制备

称取一定量的 SiO<sub>2</sub> 前驱体,加入烧杯中,加入一定比例的无水乙醇和去离子水,搅拌均匀后,加入一定量的水解催化剂。一定温度下水解形成无色透明溶液后,加入一定配比的无水乙醇、去离子水、纳米 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、功能添加剂和催化剂,充分搅拌后待用。通过真空吸入方式将溶胶吸入纤维增强体内,待凝胶后室温老化 5 d,期间湿凝胶制品每隔 24 h 进行无水乙醇置换一次。以无水乙醇为干燥介质对湿凝胶进行超临界干燥,制备纳米透波/隔热材料。

#### 1.2 性能测试

采用日立 S4700 型扫描电子显微镜观察材料的微观结构;

收稿日期:2013-10-30

作者简介:吴文军,1981 年出生,工程师,主要从事高效隔热材料研究。E-mail:evanwu@163.com

宇航材料工艺 <http://www.yhclgy.com> 2014 年 第 1 期

采用高温处理后材料线收缩率来评价样品的耐温性,试样线收缩率可表示为:

$$\varphi = (L_0 - L_1) / L_0 \times 100\% \quad (1)$$

式中,  $L_0$  和  $L_1$  分别为样品在一定温度处理前后的边长。线收缩率测定采用的样品尺寸为 100 mm×100 mm×20 mm。

采用高 Q 腔法测试材料的介电性能。

采用 EKO 热导率测试仪测试材料的室温热导率(测试标准为 GB/T10295—2008 绝热材料稳态热阻及有关特性的测定采用热流计法)。

采用石英灯背面温升试验装置评价材料高温隔热性能。

## 2 结果与讨论

### 2.1 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 掺杂对耐温性的影响

图 1 为掺杂 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 前后纳米透波/隔热材料在不同温度下的线收缩率。材料在各温度下热处理时间均为 50 min。

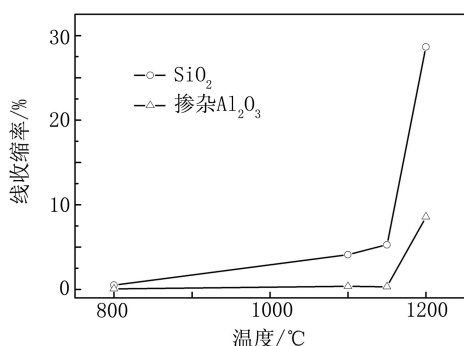


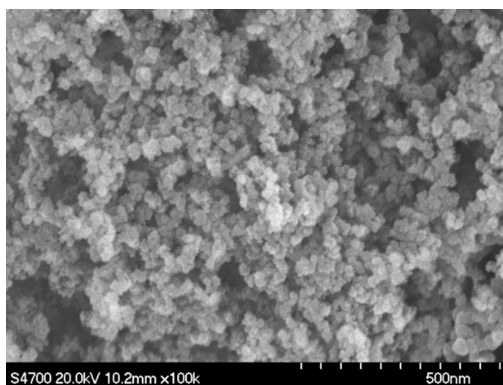
图 1 材料在不同温度处理后的线收缩率

Fig. 1 Line contraction rate of materials treated at different temperatures

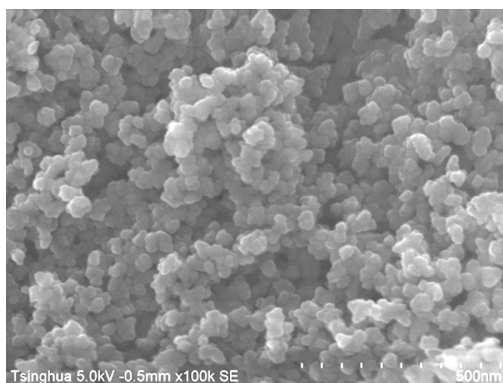
图 1 表明,在 800℃ 热处理时,两种材料的线收缩率都几乎为 0,随着处理温度的升高,收缩率逐渐增大,1 150℃ 时 SiO<sub>2</sub> 透波/隔热材料的收缩率超过了 5%,1 200℃ 时更是高达近 30%。

图 2 给出了 SiO<sub>2</sub> 纳米透波/隔热材料不同温度下热处理后的扫描电镜照片,可以看出,随着热处理温度的提高,组成固体骨架的纳米颗粒逐渐长大、界面逐渐模糊,1 200℃ 时发生了烧结。

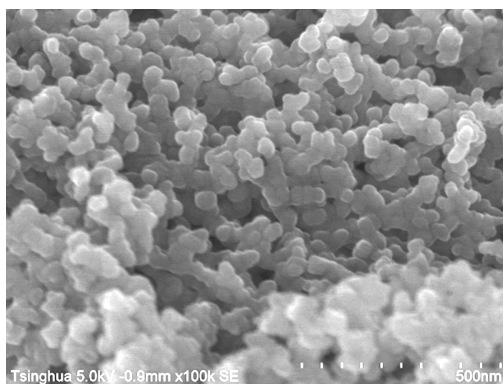
掺杂一定量的纳米 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 后,材料的线收缩率显著降低,在 1 150℃ 以下几乎未发生收缩,1 200℃ 时收缩率为 8.5%,相比 SiO<sub>2</sub> 材料明显降低。从图 3 的扫描电镜图谱中可以看出,1 200℃ 处理后,材料中纳米粒子也有一定程度的长大,但并未发生烧结。



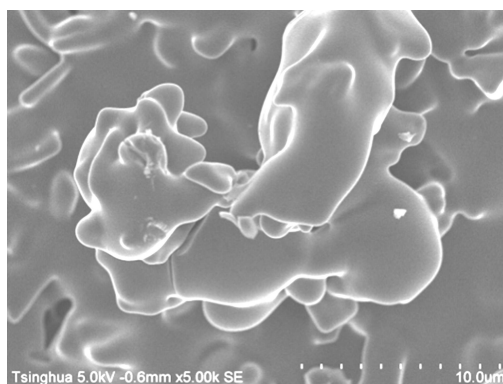
(a) 未处理



(b) 800℃



(c) 1 100℃

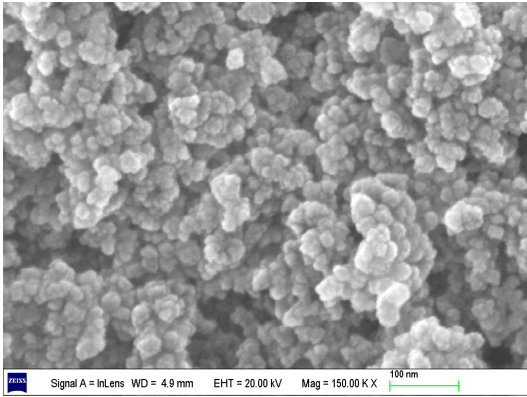


(d) 1 200℃

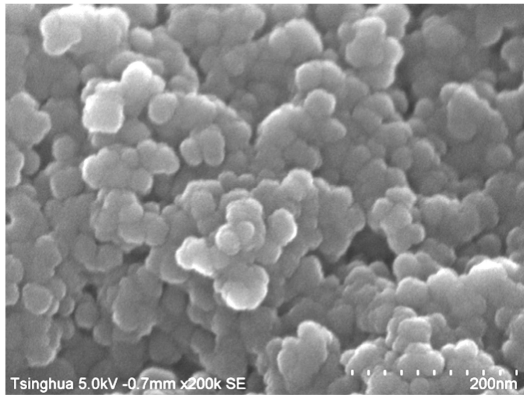
图 2 SiO<sub>2</sub> 纳米透波/隔热材料不同温度热处理后的 SEM 照片  
Fig. 2 SEM photographs of SiO<sub>2</sub> transparent-wave/heat-insulation material treated at different temperatures

从固体烧结动力学理论中可知<sup>[2]</sup>,烧结过程中,能量传递以固相传质为主,而固相传质主要发生在相宇航材料工艺 <http://www.yhclgy.com> 2014 年 第 1 期

互接触的固体颗粒之间,单纯的 SiO<sub>2</sub> 颗粒之间发生烧结反应时所需的活化能较低,纳米颗粒之间产生了表面扩散和边界扩散,接触面积变大,纳米颗粒逐渐粗化,进而发生烧结。热处理过程中材料原有的纳米孔隙结构遭到了破坏,体积密度增加,孔隙率降低,必然对材料的介电和隔热性能产生影响。SiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 粒子之间的烧结活化能显著高于 SiO<sub>2</sub>-SiO<sub>2</sub> 粒子,掺杂 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 后,纳米 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 粒子均匀分散于 SiO<sub>2</sub> 粒子之间,阻碍了 SiO<sub>2</sub> 颗粒之间的烧结。掺杂纳米 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 有效提高了 SiO<sub>2</sub> 纳米材料的使用温度。



(a) 未处理



(b) 1 200℃

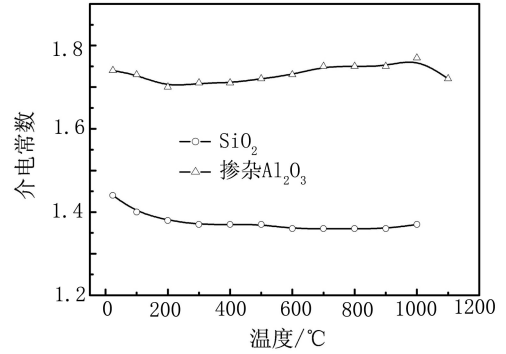
图3 掺杂 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 纳米透波/隔热材料  
1 200℃热处理前后的 SEM 照片

Fig.3 SEM photographs of SiO<sub>2</sub> transparent-wave/heat-insulation material doped with Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> treated at different temperatures

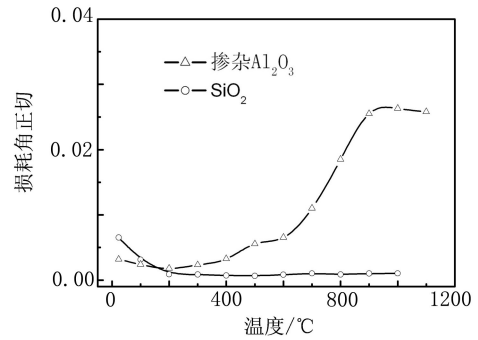
## 2.2 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 掺杂对介电性能的影响

图4为 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 掺杂前后,纳米透波/隔热材料在不同温度下介电常数和损耗角正切值(测试频率为 10.6 GHz)。从室温到 200℃,两种材料的介电常数和损耗角正切值均有一定程度降低,原因是材料为纳米颗粒堆积而成,具有较高的比表面积,且表面存在大量的硅羟基,容易发生吸潮<sup>[3]</sup>,使得材料吸附一定量(2%~3%)的水汽。室温条件下水的介电常数高达 65~75、损耗角正切为 0.07~0.45<sup>[4]</sup>。当测试温度升高时,水分子逐渐脱除,因此介电常数和损耗出

现一定程度下降。超过 200℃后,温度对 SiO<sub>2</sub> 纳米隔热材料的介电性能影响不大,介电常数在 1.35~1.4,损耗角正切值均小于 10<sup>-3</sup>。



(a) 介电常数



(b) 损耗角正切

图4 透波/隔热材料的介电性能与测试温度的关系

Fig.4 Relationship between dielectric properties and temperature of the materials

掺杂 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 后,材料介电常数增加到 1.7~1.8。对于复合材料,根据材料组分的体积分数和各组分的介电常数,其介电常数可表示为:

$$\epsilon^n = \sum V_i \epsilon_i^n \quad (2)$$

式中, $n$ 是常数, $V_i$ 是第*i*组分的体积分数;当 $n$ 趋于 0 时, $\epsilon^n = 1 + n \lg \epsilon$ ,则

$$\lg \epsilon = \sum V_i \lg \epsilon_i \quad (3)$$

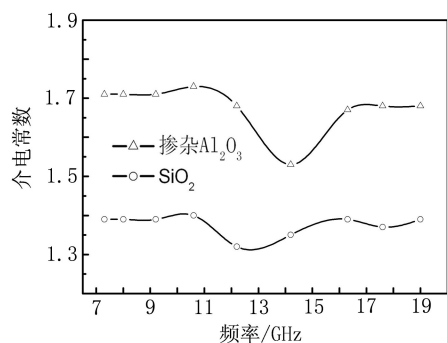
即所谓 Lichtenecker 对数混合法则<sup>[5]</sup>。

SiO<sub>2</sub> 纳米透波/隔热材料的气孔率约为 80%,经计算,所掺杂的 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 占整块材料的体积分数约为 20%,介电常数为 9.7。为排除水汽的影响,根据对数混合法则计算 200℃条件下掺杂 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 后的复合材料的介电常数为 1.69,与实测值 1.71 较为接近。因此掺杂后材料的介电常数符合 Lichtenecker 对数混合法则。

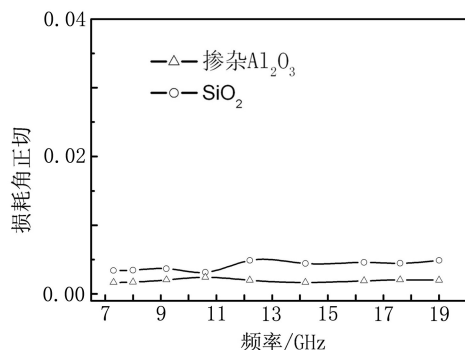
相比于 SiO<sub>2</sub> 透波/隔热材料,温度对掺杂 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 材料介电性能的影响则更为显著。随着测试温度的升高,介电常数从 1.7 缓慢升高至 1.8;介电损耗的增加更为明显,200℃时损耗角正切为 1.8×10<sup>-3</sup>,到

700℃时超过了  $1 \times 10^{-2}$ , 900℃时达到了  $2.55 \times 10^{-2}$ , 超过 900℃后则维持在  $2.5 \times 10^{-2}$  左右。

图 5 为掺杂  $\text{Al}_2\text{O}_3$  前后材料在不同频率下的介电常数和损耗角正切值, 测试温度均为 100℃。结果表明, 在 7~19 GHz, 测试频率对两种材料的介电性能影响不大。 $\text{SiO}_2$  纳米透波/隔热材料的介电常数在 1.3~1.4, 掺杂  $\text{Al}_2\text{O}_3$  后, 介电常数增加到 1.5~1.75, 两种材料在 12~15 GHz 时介电常数有所下降。在测试频率范围内, 损耗角正切值均低于  $5 \times 10^{-3}$ , 显示出优异的宽频透波性能。



(a) 介电常数



(b) 损耗角正切

图 5 透波/隔热材料的介电性能与测试频率的关系

Fig. 5 Relationship between dielectric properties and frequency of the materials

### 2.3 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 掺杂对隔热性能的影响

在  $\text{SiO}_2$  纳米透波/隔热材料中掺杂一定量的纳米  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , 材料中的固体含量增加, 且  $\text{Al}_2\text{O}_3$  的热导率要高于  $\text{SiO}_2$ , 因此必然导致材料固体热传导增大。掺杂材料室温下表观热导率从  $24 \text{ mW}/(\text{m} \cdot \text{K})$  增大到  $29 \text{ mW}/(\text{m} \cdot \text{K})$ , 仍然维持在较低水平, 表现出优良的隔热性能。

掺杂  $\text{Al}_2\text{O}_3$  的纳米隔热材料在获得使用温度提升的同时牺牲了部分隔热性能, 为进一步提高材料的隔热性能, 对其进行分层组合设计, 其中高温面采用掺杂  $\text{Al}_2\text{O}_3$  的隔热材料, 将温度降至 1 000℃后低温面仍采

用  $\text{SiO}_2$  隔热材料。为考察组合设计的隔热效果, 进行石英灯背温温升测试。试样总厚度定为 40 mm, 单层结构全为掺杂  $\text{Al}_2\text{O}_3$  的纳米透波/隔热材料, 组合结构为 10 mm 掺杂  $\text{Al}_2\text{O}_3$  的纳米透波/隔热材料与 30 mm  $\text{SiO}_2$  透波/隔热材料。材料正面温度设定为 1 200℃, 考核时间 3 000 s, 记录两种结构背面温升曲线如图 6 所示。

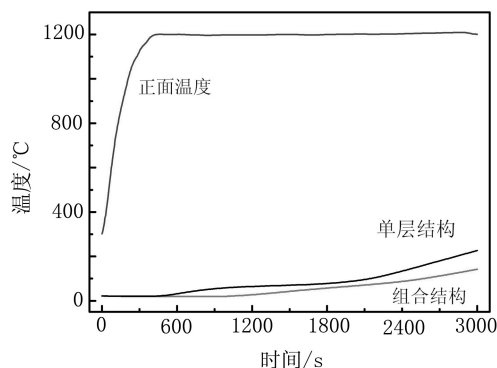


图 6 石英灯背面温升曲线

Fig. 6 Rear temperature rise curves of materials tested at quartz radiation heating system

在该测试条件下, 单层隔热材料的背面温度为 226.4℃, 采用组合结构后背面温度降低至 142.3℃。可见, 采用组合结构后材料的隔热性能大幅改善, 可将掺杂  $\text{Al}_2\text{O}_3$  后对材料隔热性能的影响降至最低。

### 3 结论

- (1) 掺杂  $\text{Al}_2\text{O}_3$  可大幅降低材料在高温下的线收缩率, 提高材料的使用温度;
- (2) 掺杂  $\text{Al}_2\text{O}_3$  后, 材料的介电常数低于 1.8, 符合 Lichtenecker 对数法则, 损耗角正切低于  $3 \times 10^{-2}$ ;
- (3) 掺杂  $\text{Al}_2\text{O}_3$  后材料热导率略有提高, 采用组合结构可将其对隔热性能的影响降低。

### 参考文献

- [1] 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]. 应用数学与力学, 2008, 29(1): 47-56
- [2] 封金鹏, 陈德平, 倪文, 等.  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  对纳米  $\text{SiO}_2$  多孔绝热材料烧结行为的影响[J]. 宇航材料工艺, 2010, 40(1): 35-38
- [3] 孙陈诚, 胡子君, 吴文军, 等. 热处理对纤维增强  $\text{SiO}_2$  气凝胶性能的影响[J]. 宇航材料工艺, 2010, 40(2): 85-87
- [4] 何凤梅, 陈聪慧, 李恩, 等. 水对  $\text{SiO}_2$  基复合材料微波介电性能的影响[J]. 宇航材料工艺, 2011, 41(1): 105-107
- [5] 金格瑞 W D, 布温 H K. 清华大学无机非金属材料教研组译. 陶瓷导论[M]. 北京: 中国建筑工业出版社, 1982: 950-951

(编辑 任涛)