

高温热冲击试验对熔融石英陶瓷天线罩材料性能的影响

刘师洋¹, 李菲¹, 王涛¹, 王冬², 任志恒¹, 张剑¹

(1. 中国航天科工集团航天特种材料及工艺技术研究所, 北京, 100074;

2. 空军装备部驻北京地区第二军事代表室, 北京, 100080)

摘要 熔融石英陶瓷材料由于其低膨胀系数、低导热系数、低介电常数及介电损耗、耐腐蚀以及热稳定性好等优点被认为是新型飞行器天线罩的潜在材料。通过对熔融石英天线罩在短时热冲击试验前后的材料性能进行对比, 以及对材料性能测试、扫描电镜及XRD开展分析, 发现由于热冲击时扩散迁移行为, 使熔融石英颗粒熔融连接成片, 显著提高了材料的弯曲强度。同时, 试验后材料密度、线膨胀系数、比热容、介电性能等未发生明显变化。

关键词 熔融石英陶瓷; 热冲击; 材料性能; 微观结构

DOI 10.3969/j.issn.2097-1915.2024.05.010

中图分类号 V258; TB332 **文献标志码** A **文章编号** 2097-1915(2024)05-0076-06

Influence of Thermal-Shock Experiment on Material Properties of Fused Silica Ceramic Radome

LIU Shiyang¹, LI Fei¹, WANG Tao¹, WANG Dong², REN Zhiheng¹, ZHANG Jian¹

(1. Advanced Materials & Processing Technology, China Aerospace Science and Industry Corporation

Limited Aerospace Institute, Beijing 100074, China; 2. The Second Military Representative office,

Air Force Equipment Department in Beijing Area, Beijing 100080, China)

Abstract Being low at expansion coefficient, low at heat-conductivity coefficient, low at permittivity and at dielectric loss, good in corrosion resistance, and high at thermal-stability, fused silica is sometimes thought of as being the promising candidate for radome in aero-craft. In the present study, researchers reveal the influence of thermal-shock experiment on the material properties of fused silica radome via mechanical/thermal tests, scanning electron microscopy, and X-Ray diffraction. It is found that mechanical strength of fused silica is incremental after thermal-shock experiment. And the reason is that the occurrence of diffusion migration happens during the experiment to make the fused silica particles fused and recombined flakily. In addition, the effects of thermal-shock experiment on expansion coefficient, heat-conductivity, permittivity and dielectric loss are comparatively minor.

Key words fused silica ceramic; thermal-shock; material properties; microstructure

熔融石英陶瓷是以石英玻璃为原材料, 按照经粉碎、成型、烧结等陶瓷工艺制备的一种非晶态烧结体^[1-2]。20世纪60年代, 由美国乔治亚理工学院首次实现材料研制及产业化。熔融石英陶瓷因其低膨

收稿日期: 2023-05-30

作者简介: 刘师洋(1992—), 男, 安徽安庆人, 工程师, 博士, 研究方向为陶瓷基复合材料。E-mail: shiyang.liu@petalmail.com

引用格式: 刘师洋, 李菲, 王涛, 等. 高温热冲击试验对熔融石英陶瓷天线罩材料性能的影响[J]. 空军工程大学学报, 2024, 25(5): 76-81.
LIU Shiyang, LI Fei, WANG Tao, et al. Influence of Thermal-Shock Experiment on Material Properties of Fused Silica Ceramic Radome[J].
Journal of Air Force Engineering University, 2024, 25(5): 76-81.

胀系数、低导热系数、低介电常数及介电损耗、耐腐蚀以及热稳定性好等一系列优点,自问世以来,在美国、日本、法国等工业化国家迅速发展^[3-5]。首先被用于耐火材料及抗中等温度的结构材料,随后其应用快速拓展到玻璃、冶金、火箭、导弹、飞行器等诸多领域^[5-6]。

在军工领域,由于熔融石英陶瓷在继承微晶玻璃低热膨胀系数、低介电常数和损耗角正切的同时,降低了弹性模量,显著提高了抗热震性能,熔融石英材料一次性使用场景中长短时耐温达 1 100 ℃,短时耐温更是高达 1 700 ℃,经常被应用于导弹天线罩研制^[7-8]。如美国的 PAC-1、MGM-31C 和 Sam-D 以及意大利的 Aspide 等众多型号导弹的天线罩均使用熔融石英陶瓷。近年来,随着新型飞行器的快速发展,熔融石英陶瓷由于其良好的热稳定性也被认为是可作为飞行器天线罩的潜在材料^[6]。相较于导弹天线罩,飞行器天线罩对材料的重复使用性能提出了需求。

因此采用熔融石英天线罩开展短时热冲击(室温及-1 100 ℃,试验时间 1 min)展开试验,并针对试验前后材料的关键性能开展表征,研究热冲击试验对材料性能变化的影响。

1 试验过程

1.1 试验用熔融石英天线罩

用于材料性能测试及热冲击试验用的 2 件熔融石英天线罩采用压力注浆工艺制备。为确保用于测试及试验天线罩有较好的一致性,2 件天线罩坯体注浆所用浆料来自一台均化设备,且后续成型、干燥均采用相同参数且同步开展。为确保烧制时热场环境一致,采用同一台高温烧结炉先后烧制。烧制时炉内仅有 1 件天线罩坯体,置于烧制炉中心位置,烧制完成后坯体随炉冷却,烧制时间为 210 min,烧制温度为 1 220 ℃。天线罩试验件采用烧制后的坯体机械加工制备。罩体为回转体结构,透波区壁厚 4 mm、高度为 500 mm、罩体底端外径为 200 mm。

1.2 材料性能测试

为确保材料性能测试的一致性,试样分别取自未参与和参与热冲击试验的天线罩试验件,且相同测试项目的样品取自相同位置。如用于密度、线膨胀系数、比热容及介电性能测试的试样均取自罩体底端位置,弯曲强度试样则分别取自从罩体底端、中下部分、中上部分及顶端,取样位置具体见图 1。

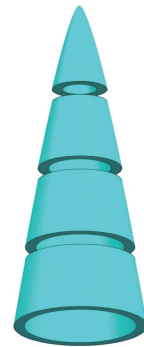


图 1 熔融石英天线罩试验件示意图

Fig.1 Diagram of fused silica radome test piece

1.3 热冲击试验

热冲击试验通过将熔融石英天线罩试验件置于熔融石英垫板上,并采用由石英灯管组合而成的圆锥形工装环向包裹住罩体,工装顶部未完全密封。热冲击试验时通过石英灯加热使罩体表面测点温度在 1 min 内升至 1 100 ℃,随后关闭石英灯,待自然冷却后取下工装,图 2 为热冲击试验示意图。

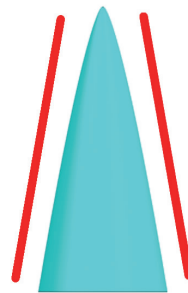


图 2 熔融石英天线罩热冲击试验示意图

Fig.2 Diagram of thermal shock test of fused silica radome

2 试验结果

2.1 熔融石英天线罩材料性能

表 1 和表 2 为未参与热冲击试验的熔融石英天线罩材料性能和弯曲强度测试结果。如表 2 所示,天线罩底部、中下部及中上部弯曲强度接近,弯曲强度平均值在 67.8~69.84 MPa 区间内,而天线罩顶部强度偏低,弯曲强度平均值仅 63.8 MPa。

图 3 为未参与热冲击试验的熔融石英天线罩弯曲强度试样的断口微观结构,取样位置分别为罩体底部和顶部。从图中可以看到,熔融石英陶瓷由较大熔融石英颗粒与小颗粒相互搭接,其中分布有少量孔洞,且观察断口可以看到少量大颗粒边缘与小颗粒之间有分离、拔出现象。从图 3(a)可以看出罩体底部熔融石英大尺寸颗粒直径不超过 5 μm,可以观察到少量疏松和孔洞。而图 3(b)所示的罩体顶部的熔融石英大尺寸颗粒粒径接近 10 μm,同样存在疏松与孔洞,且拔出现象更为明显。

表 1 未参与热冲击试验的熔融石英天线罩材料性能

Tab.1 Material properties of fused silica radome without themal shock test

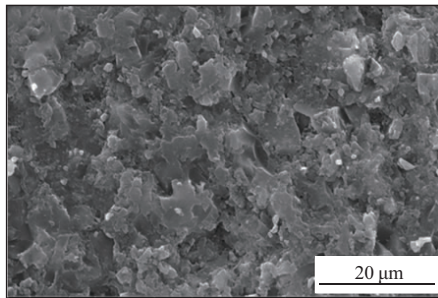
序号	参数	测试值	执行标准
1	密度/($\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$)	1.95	《GB/T 2997—2015》
2	线膨胀系/($\text{W} \cdot (\text{m} \cdot \text{K})^{-1}$)	0.69	《GJB 332A—2004》
3	比热容/($\text{kJ} \cdot (\text{kg} \cdot ^\circ\text{C})^{-1}$)	0.86	《ASTM E 1269—2011(2018)》
4	介电常数	3.4~3.5	
5	介电损耗	$\leq 5 \times 10^{-4}$	

表 2 未参与热冲击试验的熔融石英天线罩弯曲强度测试结果

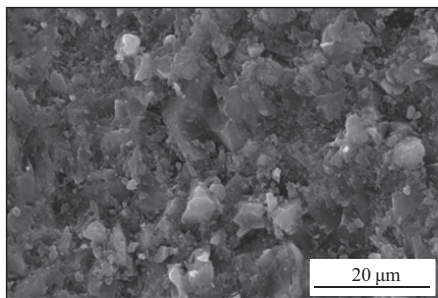
Tab.2 Test results of bending strength of fused silica radome without themal shock test

序号	测试值/MPa											平均值/	标准偏差/	离散系数/	部位
												MPa	MPa	%	
1	69.6	62.4	55.3	71.7	58.5	62.6	69.5	63.2	62.2	63.0	63.80	5.12	8.02	罩体顶部	
2	66.0	71.9	73.9	62.0	73.2	66.8	66.8	76.2	62.4	79.2	69.84	5.87	8.41	罩体中上部	
3	72.5	59.5	78.5	54.8	75.3	67.9	68.7	61.0	77.5	62.3	67.80	8.18	12.06	罩体中下部	
4	69.0	71.3	70.3	68.8	52.7	76.4	68.4	77.6	75.9	56.5	68.69	8.20	11.93	罩体底部	

注:弯曲性能测试参照《GB/T 6569—2006》执行



(a) 罩体底部



(b) 罩体顶部

图 3 未参与热冲击试验的熔融石英罩体微观结构

Fig.3 Microstructure of samples from fused silica radome without thermal shock test

2.2 热冲击试验后熔融石英天线罩材料性能

表 3 和表 4 为参与热冲击试验后熔融石英天线罩的材料性能和弯曲强度测试结果。如表 1 和表 3 所示,热冲击试验后材料的密度、线膨胀系数、比热容及介电性能未发生显著的变化,说明短时热冲击试验对上述材料性能没有明显影响。但材料的弯曲强度在热冲击后存在显著的提升。如表 4 所示,针对罩体底部环向进行了 3 组取样,每组 10 个试样,3 组试样的弯曲强度平均值为 76.68~80.55 MPa,整体平均值为 78.95 MPa,较未开展热冲击试验的天线罩底部弯曲强度上升了 14.9%。相同的,罩体中下部分环向也开展了 3 组取样,弯曲强度平均值在 75.38~77.55 MPa 之间,整体平均值 76.65 MPa,较未开展热冲击试验的天线罩中下部分弯曲强度上升了 13%。针对罩体中上部分及顶部,因取样面积减小,仅分别开展 2 组及 1 组取样,整体弯曲强度平均值分别为 72.89 MPa 和 68.92 MPa,较未开展热冲击试验的天线罩中上部分及顶部的弯曲强度分别上升了 4.4% 和 8%。

表 3 参与热冲击试验的熔融石英天线罩材料性能

Tab.3 Material properties of fused silica radome with themal shock test

序号	参数	测试值	执行标准
1	密度/($\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$)	1.96	《GB/T 2997—2015》
2	线膨胀系/($\text{W} \cdot (\text{m} \cdot \text{K})^{-1}$)	0.70	《GJB 332A—2004》
3	比热容/($\text{kJ} \cdot (\text{kg} \cdot ^\circ\text{C})^{-1}$)	0.81	《ASTM E1269—2011(2018)》
4	介电常数	3.4~3.5	
5	介电损耗	$\leq 5 \times 10^{-4}$	

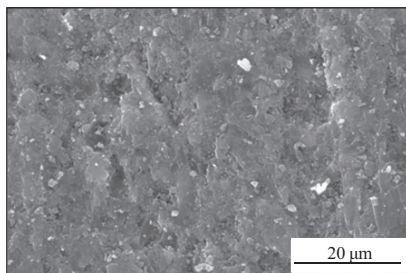
表 4 参与热冲击试验的熔融石英天线罩弯曲强度测试结果

Tab. 4 Test results of bending strength of fused silica radome with thermal shock test

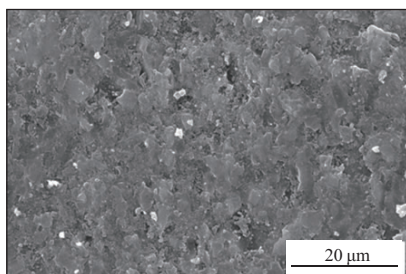
序号	测试值/MPa											标准 偏差/ MPa	离散 系数/ %	离散 系数 整体 平均值/ %	离散 系数 罩体部位		
	平均值/ MPa	整体 平均值/ MPa	标准 偏差/ MPa	整体 平均值/ MPa	整体 平均值/ MPa	整体 平均值/ MPa	整体 平均值/ MPa	整体 平均值/ MPa	整体 平均值/ MPa	整体 平均值/ MPa	整体 平均值/ MPa						
1	54.4	75.4	69.6	71.7	67.7	67.3	74.0	71.7	68.4	69.0	68.92	5.76	8.36		顶部		
2	66.3	62.4	78.0	68.3	69.4	73.3	78.5	67.8	71.5	75.4	71.09	72.89	5.23	7.36	7.69	中上部	
3	86.4	75.7	75.0	72.4	68.9	76.8	81.1	66.3	69.3	74.9	74.68		5.98	8.01			
4	76.2	83.0	82.4	76.7	82.7	74.8	76.9	83.3	70.4	63.7	77.01		6.35	8.25			
5	65.4	80.5	83.2	69.1	70.8	75.3	79.6	80.8	73.7	75.4	75.38	76.65	6.10	5.68	8.09	7.42	中下部
6	78.3	71.6	76.8	77.2	74.7	76.0	88.0	74.3	82.2	76.4	77.55		4.59	5.92			
7	68.8	77.0	77.1	70.6	81.3	72.8	83.5	75.0	79.4	81.3	76.68		4.87	6.36			
8	80.6	74.4	82.3	79.8	76.9	78.9	90.3	80.1	89.5	72.7	80.55	78.95	5.72	6.12	7.10	7.74	底部
9	69.9	82.7	74.8	81.7	92.3	69.0	85.8	83.7	84.4	71.8	79.61		7.77	9.77			

备注:弯曲性能测试参照《GB/T 6569—2006》执行

图 4 为参与热冲击试验的熔融石英天线罩微观结构,取样位置分别为罩体底部和顶部。与图 3 对比可以看出,罩体底部及顶部经过热冲击试验后,熔融石英陶瓷试样的断口更加整齐,大颗粒与小颗粒的结合更加紧密,未发现大小颗粒之间有明显的分离。从图 4(a)可以看出,热冲击试验后罩体底部熔融石英颗粒发生熔融,大颗粒与小颗粒搭接更为紧密,大颗粒的界面边缘已难以清楚观察到。同时,也未观察到拔出现象及气孔。而图 4(b)所示的罩体顶部同样由于熔融使大颗粒与小颗粒连接紧密,但仍能观察到部分大颗粒的边缘界面。此外,断面微观结构仍然存在轻微的拔出现象及气孔。



(a)罩体顶部



(b)罩体底部

图 4 参与热冲击试验后的熔融石英罩体微观结构

Fig. 4 Micographs of samples from fused silica radome with thermal-shock experiment

3 讨论

根据图 3 所示的试验结果可以发现,未参与热冲击试验的熔融石英天线罩顶部弯曲强度偏低是由于该区域存在大量的直径 $\geq 30 \mu\text{m}$ 的大尺寸颗粒,且大尺寸颗粒与小尺寸颗粒搭接不紧密,搭接的界面处存在明显的气孔和疏松。而罩体底部虽然也存在大尺寸颗粒,但数量少于顶部,且小尺寸颗粒与大尺寸颗粒的连接更为紧密。因此取自顶部的弯曲试样受载荷时易损坏,导致罩体顶部强度明显低于底部强度^[9-10]。罩体底部与顶部微观结构不同是由于烧结时,天线罩坯体顶部位于炉膛中心位置,距离炉膛内壁距离较远,而天线罩坯体其他部分距离炉膛内壁较近,此外烧结过程中烧结炉内部存在空气流动。因此天线罩顶部弯曲强度低于其他区域是由于热辐射和热对流环境不同导致天线罩坯体顶部烧结程度与其他区域不同导致的^[11-12]。

热冲击试验后,天线罩各部分弯曲强度明显上升,尤其是罩体底部及中下区域,其中罩体底部强度高达 78.95 MPa。熔融石英材料弯曲强度接近 80 MPa 可能是由于熔融石英陶瓷材料在热力学上处于亚稳定态,在热冲击试验过程中析出方石英晶体导致的^[13-14]。由于析晶通常伴随较大的体积变化,且影响材料的抗热震性能,所以如果弯曲强度上升是由于析晶将会影响天线罩的重复使用性能。但是析晶一般不应发生在短时热冲击过程中,为验证材料性能提升是否由于析晶,针对参与热冲击试验前后的天线罩分别在罩体底部和顶部取样,进行 XRD 测试。XRD 图谱如图 5 所示,热冲击后熔融

石英天线罩无结晶峰,未发生晶化现象^[13]。此外,弯曲强度上升也可能是由于材料密度在热冲击试验中上升,但热冲击后天线罩体积未发生收缩,且试验前后密度测试未发生明显变化,说明强度上升并不是由于密度上升导致的。通过对热冲击前后材料的微观结构进行分析,发现热冲击后大尺寸颗粒明显减少,且大尺寸颗粒与小尺寸颗粒之间的连接更加紧密,颗粒间的间隙变小,总气孔量减小,且孔隙平均尺寸减小。微观图片呈现这种紧密连接结构可以通过连接作用有效地增强材料的强度,形成这种结构是由于热冲击过程中发生了表面扩散,使得熔融石英陶瓷颗粒熔融并发生迁移。这种扩散迁移行为,使熔融石英陶瓷颗粒熔融成片连接,导致材料力学性能显著提升^[15-16]。热冲击后罩体弯曲强度上升不均匀是由于工装上方未封闭,罩体中上及顶部区域受到的热冲击较小,导致扩散迁移开动较难。此外,影响材料介电性能的因素主要包括材料化学成分以及内部的微结构等。热冲击前后熔融石英天线罩的 XRD 图谱均为弥散峰,说明其成分未发生变化。此外,试验前后材料密度接近说明所含孔隙率未发生显著变化,因此介电性能也未发生明显的变化。

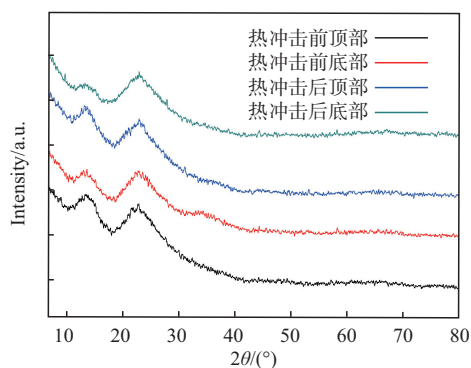


图5 熔融石英天线罩 XRD 图谱

Fig. 5 XRD patterns of fused silica radome

4 结论

1)未参与热冲击试验的熔融石英天线罩罩体顶部弯曲强度明显低于其他部分,是由于烧结过程中罩体顶部热场环境不同导致的。

2)热冲击试验后罩体弯曲强度整体发生显著上升,这是由于热冲击过程中通过表面扩散使熔融石英陶瓷颗粒发生迁移,使得陶瓷颗粒成片连接,导致材料弯曲强度上升。

3)热冲击试验后材料密度、线膨胀系数、比热容、介电性能等未发生明显变化,不影响天线罩重复使用。

参考文献

- [1] 王永刚,王永强,徐刚,等. 熔融石英陶瓷的研究及应用进展[J]. 材料导报,2009,23(5): 44-47.
WANG Y G, WANG Y Q, XU G, et al. Recent Progress in Study and Applications of Fused Silica Ceramics[J]. Materials Reports, 2009, 23(5): 44-47. (in Chinese)
- [2] 吴魁,同帆,陈维里. 煤矸石/黄土基陶瓷膜支撑体的制备及烧结特性[J]. 西安工程大学学报, 2024, 38(2): 61-67.
WU K, TONG Z, CHEN W L. Preparation and Sintering Characteristics of Coal Gangue/Loess-Based Ceramic Membrane Support[J]. Journal of Xi'an Polytechnic University, 2024, 38(2): 61-67. (in Chinese)
- [3] 吕锋,吴翠珍,王瑞琨. 熔融石英陶瓷的性能及其应用[J]. 现代技术陶瓷, 2005, 27(3): 37-40.
LYU F, WU C Z, WANG R L. Property and Application of Fused Silica Ceramic[J]. Advanced Ceramics, 2005, 27(3): 37-40. (in Chinese)
- [4] 袁向东,崔文亮,刘文化. 熔融石英陶瓷的开发及应用[J]. 玻璃, 1999, 26(3): 44-46.
YUAN X D, CUI W L, LIU W H. Development and Application of Fused Silica Ceramics[J]. Glass, 1999, 26(3): 44-46. (in Chinese)
- [5] MIAO X G, QU Y R, GHEZZO F, et al. Fused Silica Ceramics and Composites for Radome Applications[J]. Advanced Materials Research, 2014, 900: 123-129.
- [6] GANESH I, MAHAJAN Y R. Slip-Cast Fused Silica Radomes for Hypervelocity Vehicles: Advantages, Challenges, and Fabrication Techniques [M]//Handbook of Advanced Ceramics and Composites. Cham: Springer International Publishing, 2020: 1-67.
- [7] TABELLION J, CLASEN R. Electrophoretic Deposition from Aqueous Suspensions for Near-Shape Manufacturing of Advanced Ceramics and Glasses—Applications[J]. Journal of Materials Science, 2004, 39(3): 803-811.
- [8] 高冬云,王树海,潘伟,等. 高速导弹天线罩用无机透波材料[J]. 现代技术陶瓷, 2005, 26(4): 33-36.
GAO D Y, WANG S H, PAN W, et al. Wave-Transmitting Inorganic Material for High Velocity Missile Radome[J]. Advanced Ceramics, 2005, 26(4): 33-36. (in Chinese)
- [9] 王清涛. 高强度熔融石英陶瓷的制备研究[D]. 淄博: 山东理工大学, 2019.
WANG Q T. Preparation of High Strength Fused Silica Ceramics [D]. Zibo: Shandong University of Technology, 2019. (in Chinese)
- [10] 李凯,夏凤,肖建中,等. 保温时间对熔融石英陶瓷析

- 晶及物理性能的影响[J]. 硅酸盐通报, 2010, 29(6): 1451-1455.
- LI K, XIA F, XIAO J Z, et al. Influence of Soaking Time on Crystallization and Physical Properties of Fused Silica Ceramic[J]. Bulletin of the Chinese Ceramic Society, 2010, 29(6): 1451-1455. (in Chinese)
- [11] 郝洪顺, 巩丽, 王树海, 等. 熔融石英陶瓷烧结工艺中的影响因素分析[J]. 陶瓷, 2007(1): 28-30, 34.
- HAO H S, GONG L, WANG S H, et al. Analysis of Effective Factors in Sintering Processing of Silica Ceramics[J]. Ceramics, 2007(1): 28-30, 34. (in Chinese)
- [12] 贺思慧, 侯清麟, 刘泰荣, 等. 微波烧结工艺对熔融石英陶瓷生坯性能影响的研究[J]. 广州化工, 2015, 43(12): 3-5.
- HE S H, HOU Q L, LIU T R, et al. Research on the Effect of Fused Silica Ceramic Green Body through Microwave Sintering[J]. Guangzhou Chemical Industry, 2015, 43(12): 3-5. (in Chinese)
- [13] 南守宇, 卜景龙, 王志发, 等. 熔融石英晶化抑制与烧结性能[J]. 河北理工大学学报(自然科学版), 2009, 31(3): 95-98.
- NAN S Y, BU J L, WANG Z F, et al. Research on Inhibiting Crystallization and Sintering Performance of Fused Quartz[J]. Journal of Hebei United University Natural Science Edition, 2009, 31(3): 95-98. (in Chinese)
- [14] 卜景龙, 王志发, 窦光涛, 等. 熔融石英陶瓷材料的晶化抑制研究[J]. 稀有金属材料与工程, 2007, 36(S1): 357-360.
- BU J L, WANG Z F, DOU G T, et al. Study on Inhibiting Crystallization of Fused Quartz Ceramic Materials[J]. Rare Metal Materials and Engineering, 2007, 36(S1): 357-360.
- [15] 庄汉锐, 华道权, 徐素英, 等. 重烧结法制备 Si_3N_4 陶瓷的工艺和性能[J]. 机械工程材料, 1982, 6(6): 57-58, 77.
- ZHUANG H R, HUA D Q, XU S Y, et al. Process and Properties of Si_3N_4 Ceramics Prepared by Resintering Method[J]. Materials for Mechanical Engineering, 1982, 6(6): 57-58, 77. (in Chinese)
- [16] 孙洪鸣, 许佩玲, 王朝华, 等. 氮化硅结合碳化硅的重烧研究[J]. 中国陶瓷工业, 2006, 13(1): 16-18.
- SUN H M, XU P L, WANG Z H, et al. Research on the Resinter of Nitride-Bonded Silicon Carbide[J]. China Ceramic Industry, 2006, 13(1): 16-18. (in Chinese)

(编辑:徐楠楠)