SiO_{2f}/SiO_2透波复合材料防潮涂层性能研究

毛帮笑　夏细胜　李春辉　张晓飞　刘　威　杨广任　符慧斌　吕海花　徐东宏
（北京新风航天装备有限公司，北京 100854）

摘要：石英纤维增强石英陶瓷基（SiO_{2f}/SiO_2）复合材料因其固有特性易发生吸潮，严重影响其透波性能，通过对 SiO_{2f}/SiO_2 复合材料进行疏水改性、封孔层及面漆层处理得到高性能防潮涂层。涂层具有优异的疏水性，封孔层有效填充孔隙，同时面漆层形成致密薄膜，进一步提高整体防潮性能。涂层附着力、介电性能皆满足使用要求，涂敷防潮涂层后，样品 24h 泡水增重率从 10% 降至 0.4%，交变湿热吸湿率从 8%降至 0.6%。涂层将 SiO_{2f}/SiO_2 复合材料的弯曲强度提高了 33.9%。经过石英灯烧蚀，涂层碳化极少，表明其高温透波性能优异。此外，涂层通过组合级环境试验，该防潮涂层可有效解决航天透波结构件的吸潮难题。

关键词：SiO_{2f}/SiO_2 复合材料；防潮涂层；疏水性；吸湿率；介电性能
中图分类号：V　　**文献标识码：**A

Properties of Moisture-proof Coating of SiO_{2f}/SiO_2 Wave-transparent Composites

Mao Bangxiao　Xia Xisheng　Li Chunhui　Zhang Xiaofei　Liu Wei　Yang Guangren　Fu Huibin
Lv Haihua　Xu Donghong
(Beijing Xinfeng Aerospace Equipment Co., Ltd., Beijing 100854)

Abstract: Quartz fiber reinforced quartz ceramic matrix SiO_{2f}/SiO_2 composites is prone to moisture absorption due to the inherent characteristics, which seriously affects the wave-transparent property. The SiO_{2f}/SiO_2 composites is subjected to hydrophobic modification, hole sealing layer and topcoat layer to obtain a high-performance composite moisture-proof coating. The coating has excellent hydrophobicity. The hole sealing layer effectively fills the pores, and at the same time the topcoat layer forms a dense film to further improve the moisture resistance. The coating adhesion and dielectric properties meet the requirements. After the moisture-proof coating is applied, the weight gain rate of the sample decreases from 10% to 0.4% after soaking in water for 24h, and the moisture absorption rate decreases from 8% to 0.6% after the alternating humidity and temperature test. The coating increases the bending strength of the SiO_{2f}/SiO_2 composites by 33.9%. After the ablation of the quartz lamp, the coating carbonization is very little, indicating that the wave-transparent property of high-temperature is excellent. In addition, the coating passes the combinatorial environmental test. The moisture-proof coating can effectively solve the moisture absorption problem of aerospace wave-transparent structural parts.

Key words: SiO_{2f}/SiO_2 composites; moisture-proof coating; hydrophobicity; moisture absorption rate; dielectric properties

1　引言

天线窗用于保护天线，避免其遭受外界环境影响，并保证接收信号的准确性，是导弹、火箭、飞船等航天飞行器的重要结构件[1]。石英纤维增强石英陶瓷基（SiO_{2f}/SiO_2）复合材料具有低密度、优异的力学、抗

作者简介：毛帮笑（1993），工程师，材料加工工程专业；研究方向：陶瓷基复合材料。
收稿日期：2022-07-17

热震、耐高温、耐烧蚀和透波性能，是重要的天线窗材料[2, 3]。但是 SiO_{2f}/SiO_2 复合材料固有的特性导致其极易吸潮，未经防潮处理的 SiO_{2f}/SiO_2 复合材料吸潮率可达到 5%～10%。一方面，水是电磁波高损耗介质导致 SiO_{2f}/SiO_2 复合材料的介电性能下降，严重降低天线接收信号的准确性；另一方面，复合材料吸潮会降低其力学强度[4]，限制材料的应用。因此，有必要通过制备防潮涂层提高天线窗的防潮性能。

目前 SiO_{2f}/SiO_2 复合材料天线窗防潮涂层体系主要包括无机涂层和有机涂层。

无机涂层材料体系主要为低介电的陶瓷涂层，包括二氧化硅、氮化硅、氮化硼和微晶玻璃等[5]。无机涂层的优点为致密性高、耐高温、抗烧蚀，而且在高温下无碳化、不会产生残碳，能够保持优异的透波性能；缺点是制备工艺复杂、高的烧结温度对材料损伤较大、难以大面积应用，常常由于涂层与基体间的热膨胀系数不匹配，导致涂层开裂和脱落。韦其红等以 Li_2O-Al_2O_3-SiO_2 材料体系为基础，采用溶胶–凝胶法在多孔氮化硅表面制备了陶瓷封孔防潮涂层，使基体吸水率下降了 90.99%～96.97%[6]。刘建等以硅溶胶与石英粉为原材料，在多孔氮化物陶瓷表面烧结得到致密的 SiO_2 涂层，使得材料的吸水率降至 0.49%，弯曲强度提高 46.3%[7]。

有机涂层材料体系主要为有机硅树脂体系、有机氟树脂体系、聚偏氟乙烯及聚苯硫醚体系等[8~10]。上述树脂体系在常温下均具有优异的防潮性能，其中有机硅树脂体系和有机氟树脂体系应用最为广泛。有机硅树脂的侧链通常含有甲基、苯基等基团，使其具有优异的憎水性、耐候性、耐热性及优异的粘附力。有机氟树脂具有稳定的、螺旋式分布的 C-F 化学键，使其具有优异的憎油憎水性。崔唐茵等以有机硅树脂、有机氟树脂和熔融石英粉为原料体系,在石英基体表面制备了防潮涂层，封孔防潮后基体强度显著提高，同时防潮抗水性能也得到大幅度提高[11]。李红彬等以甲基硅树脂、柔性有机硅树脂和石英粉为原料体系，在石英纤维增强石英陶瓷复合材料表面制备了功能防潮涂层；涂层的疏水效果良好，涂层的附着力与介电性能优异；防潮性能优异，试样经 24h 泡水后吸水率仅为 0.3%[12]。虽然有机涂层体系制备工艺简单，但是其涂层碳含量高，在高温下均会碳化，降低其高温下通信能力。

本文通过对 SiO_{2f}/SiO_2 复合材料基体进行疏水改性、封孔层及面漆层处理得到防潮涂层。依次针对防潮涂层试样的疏水性能、微观形貌、硬度和附着力、介电性能、抗温度冲击性、防潮性能及弯曲性能展开研究。此外，依据天线窗产品热环境条件进行 700℃的石英灯高温模拟热流试验，研究其高温透波性能。最后，对防潮涂层天线窗进行组合级环境试验。

2 实验

2.1 实验原料

疏水剂 206C、乙酸乙酯、有机硅树脂 SR2082、800 目石英粉、柔性硅树脂 QF-61。

2.2 涂层制备

将 SiO_{2f}/SiO_2 复合材料基体表面清理干净，依次制备疏水层、封孔层、面漆层，得到防潮涂层。

2.2.1 疏水层

将 SiO_{2f}/SiO_2 复合材料基体浸渍于疏水剂 206C 中，保持浸渍一定时间，然后放置于鼓风烘箱中固化。采用疏水剂对 SiO_{2f}/SiO_2 复合材料基体表面进行疏水基团改性，将亲水型表面转变为憎水型表面。

2.2.2 封孔层

将有机硅树脂 SR2082、乙酸乙酯、石英粉按照 5:4:8 的比例混合并搅拌均匀形成防潮涂料，将防潮涂料刮涂至基体表面，然后放置于鼓风烘箱中固化。固化完成后，用砂纸打磨至基体，保证整个表面平整。该层可填充基体表面孔隙，减小了基体的比表面积，降低了材料的物理吸潮活性。

2.2.3 面漆层

将柔性硅树脂 QF-61、乙酸乙酯按照 10:7 的比例配制面漆涂料，将面漆涂料均匀喷涂至封孔后的基体表面，然后放置于鼓风烘箱中固化。固化完成后，制备得到防潮涂层。

2.3 性能测试

2.3.1 疏水性能测试

对疏水改性样品进行疏水性能测试，测试其接触角。

2.3.2 微观形貌测试

对防潮涂层样品进行 SEM 测试，观察其微观形貌。

2.3.3 硬度、附着力测试

按照 GB/T 6739—1996 涂膜硬度铅笔测定法及 GB/T 9286—1998 色漆和清漆 漆膜的划格试验分别测定封孔层硬度、防潮涂层附着力。

2.3.4 介电性能测试

采用谐振法测试防潮涂层样品的介电常数和介电

损耗角正切，其测试的频率范围为 12.4～18GHz。

2.3.5　温度冲击测试

−55℃保持 30min～+85℃保持 30min 为一次温度冲击，循环次数 20 次温度转换时间≤5min，观察防潮涂层是否存在龟裂、剥离或起皮现象。

2.3.6　防潮性能测试

a. 24h 泡水吸湿率

将防潮涂层样品浸泡于蒸馏水中 24h，测试吸湿率；

b. 交变湿热吸水率

图 1 为交变湿热试验一个循环周期（全过程湿度保持 95%），将防潮涂层样品进行 10 个周期交变湿热过程，测试吸湿率；吸湿率 a 按照式（1）计算：

$$a=(m_2-m_1)/m_1\times100\% \quad (1)$$

式中：a——吸湿率，%；m_1——试样的初始质量，g；m_2——试验结束后试样质量，g。

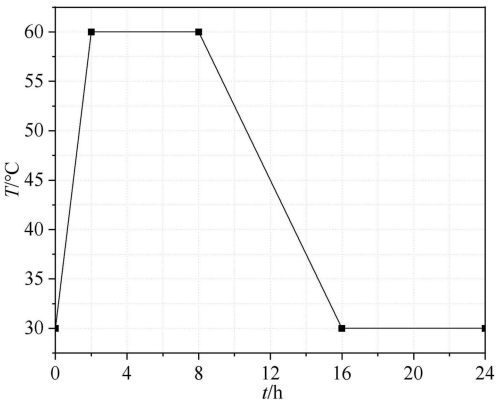


图 1　交变湿热试验循环过程

2.3.7　弯曲性能测试

采用 GB/T 1449—2005 纤维增强塑料弯曲性能试验方法测试防潮涂层样品的弯曲性能。

2.3.8　石英灯烧蚀试验

依据天线窗产品热环境条件进行 700℃的石英灯高温模拟热流试验，持续时间为 2min 左右，试验后采用 EDS 对烧蚀面进行元素分析。

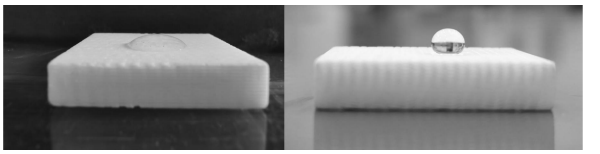
2.3.9　组合级环境试验

依据型号环境考核条件对结构件与天线进行组合级考核，依次包括：温度冲击、低温贮存、高温贮存、加速度、振动及冲击试验。观察防潮涂层是否存在龟裂、剥离或起皮并测试其透波性能。

3　结果与讨论

3.1　疏水性能测试结果及分析

图 2 为未疏水改性与疏水改性的 SiO_{2f}/SiO_2 复合材料试样，其中图 2a 未做疏水，图 2b 疏水改性。可以看出，将去离子水滴在未疏水改性试样上，水会直接铺开在表面，材料对水的浸润性特别好，表现为亲水性。经过疏水改性，水呈现水滴状附着在表面，表现为疏水性。改性后，疏水剂中的憎水性基团将取代材料表面的大量亲水性基团 Si-OH。



a　未做疏水　　b　疏水改性

图 2　SiO_{2f}/SiO_2 复合材料试样滴水效果

将 SiO_{2f}/SiO_2 复合材料试样分别疏水改性 1h、3h、6h、9h、12h，其接触角如图 3 所示，接触角分别为 130.546°、132.340°、137.291°、141.279°、141°。随着疏水改性时间增多，试样的疏水性能逐步提高，这是因为羟基被取代得更加完全。此外，可以发现从疏水 9h 增加到 12h，接触角几乎无变化，说明疏水 9h 已到达平台期，羟基已经被完全取代。因此，为了保证材料具有最佳的疏水效果，接下来的工艺采用的疏水改性时间为 9h。

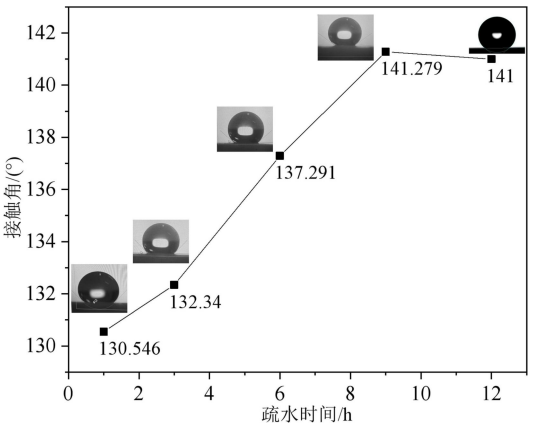
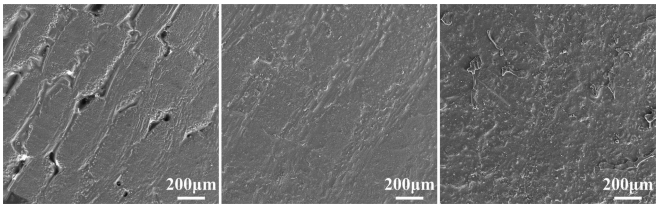


图 3　不同时间疏水改性后试样的接触角

3.2　微观形貌分析

图 4a、图 4b、图 4c 分别为初始试样、封孔后试样、面漆后试样的表面 SEM 图。可以看出初始试样存在大量的孔隙，是物理吸潮的主要通道；经过封孔层处理后试样表面的孔隙已经被填充，有效地降低了物理吸潮活性；面漆喷涂后，可以观察到试样表面形成了一层非常

致密的薄膜，可以进一步填充孔隙，并且薄膜本身具备一定的疏水性能，进一步增强材料的防潮性能。



a　初始试样　　b　封孔层后试样　　c　面漆层后试样

图 4　试样表面 SEM 图

3.3　涂层硬度、附着力分析

测试结果表明封孔层硬度为 6H，防潮涂层附着力为 0 级，封孔层结合力强，复合涂层与基体结合力好，不易剥离，满足产品使用要求。

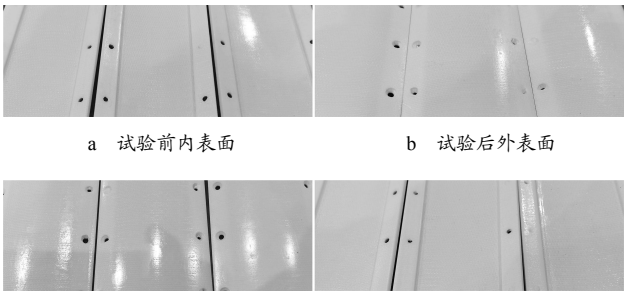
3.4　介电性能结果

未涂敷与涂敷防潮涂层样品的介电性能测试结果如表 1 所示，涂层样品满足产品介电性能要求：介电常数为 3.2±0.1，损耗正切值＜2×10^{-2}（RT）。此外，经对比发现，防潮涂层对基体的介电性能基本上无影响。

表 1　防潮涂层样品的介电性能结果

试样编号	未涂敷防潮涂层样品		涂敷防潮涂层样品		波段/GHz
	介电常数	损耗角正切	介电常数	损耗角正切	
1#	3.14	1.5×10^{-2}	3.15	1.6×10^{-2}	RT, 12.4～18
2#	3.18	1.4×10^{-2}	3.18	1.4×10^{-2}	RT, 12.4～18
3#	3.16	1.4×10^{-2}	3.16	1.5×10^{-2}	RT, 12.4～18
4#	3.17	1.5×10^{-2}	3.18	1.6×10^{-2}	RT, 12.4～18
5#	3.15	1.3×10^{-2}	3.15	1.4×10^{-2}	RT, 12.4～18

3.5　温度冲击试验结果分析



a　试验前内表面　　b　试验后外表面

c　试验前外表面　　d　试验后内表面

图 5　高低温温度冲击试验前后结构件表面图

将涂覆复合涂层的结构件进行 20 次的高低温温度冲击试验，如图 5 所示，其中图 5a、图 5c 为试验前表面图，图 5b、图 5d 为试验后表面图。可以看出，温冲试验后，涂层完好无损，无任何裂纹、剥离、起皮等现象，说明防潮涂层结合力强，同时具有一定的柔韧性，可以匹配基体的热膨胀系数（基体的膨胀系数较低：1×10^{-6}）。

此外，将涂覆复合涂层的结构件加严考核，进行 60 次高低温温度冲击试验，试验后涂层依然完好无损，进一步表明涂层的优异抗温冲性能。

3.6　防潮性能分析

3.6.1　24h 泡水结果

未涂敷与涂敷防潮涂层样品泡水 24h 后增重率如表 2 所示。可以看出涂敷防潮涂层后，样品 24h 泡水增重率从 10%左右降至 0.4%左右，降低比为 95%左右，说明该涂层具有优异的防潮作用。这是由于硅羟基被消除，封孔层起到了封闭气孔的作用，面漆层薄膜致密完整，避免水分子透过，进而表现出良好的防潮效果。

表 2　样品泡水 24h 质量变化结果

试样编号	未涂敷防潮涂层样品			涂敷防潮涂层样品			增重率降低比/%
	泡水前质量/g	泡水后质量/g	泡水增重率/%	泡水前质量/g	泡水后质量/g	泡水增重率/%	
1#	7.15	7.88	10.21	7.50	7.53	0.40	96.08
2#	7.23	7.87	8.85	7.62	7.65	0.39	95.55
3#	7.12	7.79	9.41	7.48	7.52	0.53	94.32
4#	7.47	8.20	9.77	7.85	7.88	0.38	96.09
5#	7.26	7.93	9.23	7.63	7.66	0.39	95.74

3.6.2　交变湿热结果

未涂敷与涂敷防潮涂层结构件十周期交变湿热后增重率如表 3 所示。可以看出涂敷防潮涂层后，结构件湿热后增重率从 8%左右降至 0.6%左右，降低比为 93%左右，说明该涂层在交变湿热环境中依然保持优异的防潮性能。

表 3　样品十周期交变湿热质量变化结果

试样编号	未涂敷防潮涂层样品			涂敷防潮涂层样品			增重率降低比/%
	湿热前质量/g	湿热后质量/g	湿热增重率/%	湿热前质量/g	湿热后质量/g	湿热增重率/%	
1#	39.26	42.72	8.81	40.85	41.08	0.56	93.61
2#	39.47	42.88	8.64	41.02	41.27	0.61	92.95
3#	39.51	42.66	7.97	40.96	41.22	0.63	92.04

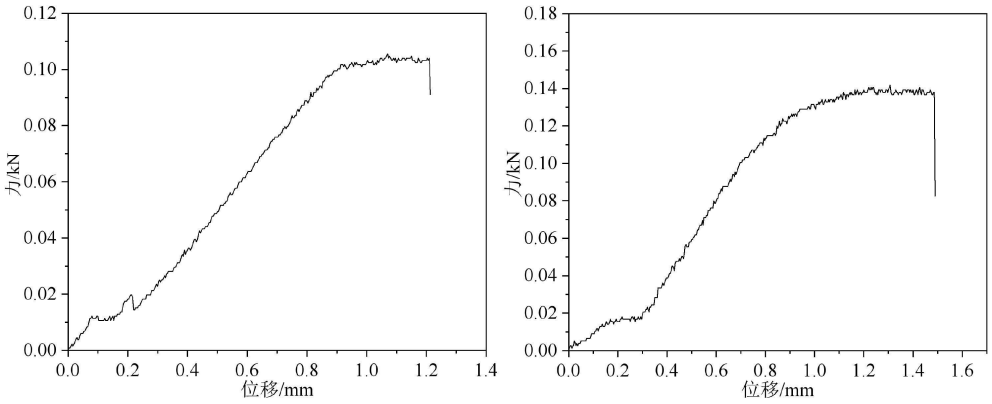
此外，将同批的 5 个涂覆涂层介电试样进行湿热前后介电常数和介电损耗的测试，结果如表 4 所示。经过十个周期的交变湿热，涂层试样的介电性能几乎无变化，说明交变湿热过程基本不会降低产品的透波性能。

表 4　交变湿热前后防潮涂层样品的介电性能结果

试样编号	湿热测试前		湿热测试后		波段/GHz
	介电常数	损耗角正切	介电常数	损耗角正切	
1#	3.15	1.3×10^{-2}	3.15	1.4×10^{-2}	RT, 12.4～18
2#	3.12	1.4×10^{-2}	3.13	1.6×10^{-2}	RT, 12.4～18
3#	3.13	1.5×10^{-2}	3.14	1.5×10^{-2}	RT, 12.4～18
4#	3.16	1.2×10^{-2}	3.16	1.3×10^{-2}	RT, 12.4～18
5#	3.13	1.3×10^{-2}	3.15	1.4×10^{-2}	RT, 12.4～18

3.7　弯曲性能分析

未涂敷与涂敷防潮涂层试样的经向弯曲位移-力曲线图如图 6 所示。经过计算得到未涂覆防潮涂层试样的弯曲强度为 62MPa，涂覆防潮涂层试样的弯曲强度达到 83MPa，提高了 33.9%。未涂覆防潮涂层的试样表面粗糙，存在大量的微裂纹，由于应力集中等造成弯曲强度较低。经过防潮涂层的增强后，虽然试样依然表现出脆性断裂，但是试样断裂位移增加，说明其断裂前可以吸收更多能量，提高抗弯强度。这是因为防潮涂层将多孔基体的孔隙都填充了，提高基体的弯曲性能。

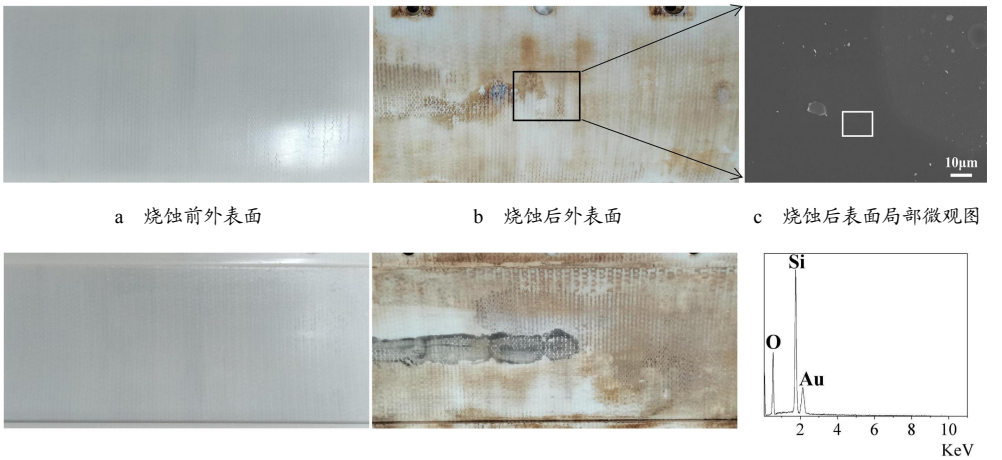


a　未涂敷防潮涂层试样　　b　涂敷防潮涂层试样

图 6　试样经向弯曲位移-力曲线图

3.8　石英灯烧蚀结果与分析

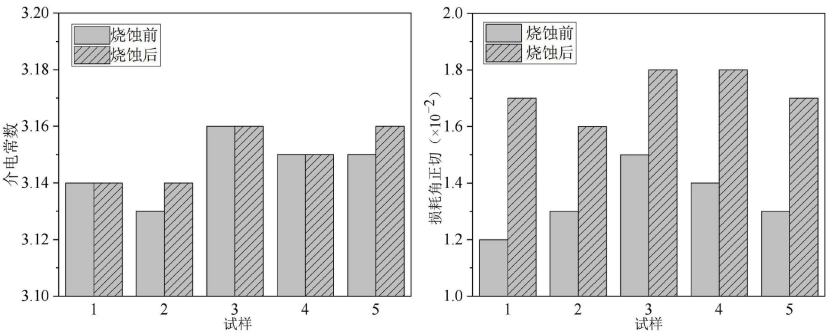
图 7a、图 7d 为 SiO_{2f}/SiO_2 复合材料结构件烧蚀前表面形貌图，图 7b、图 7e 为烧蚀后表面形貌图。烧蚀后，表面呈现大面积黄色区域，几乎无黑色区域，说明涂层的残碳极少，不会对结构件的透波性能产生较大的影响。图 7c、图 7f 为 SiO_{2f}/SiO_2 复合材料结构件烧蚀后表面的局部 EDS 结果，烧蚀后涂层以 Si 和 O 元素为主，进一步表明涂层残碳极少。此外，对烧蚀前后的复合材料进行介电常数和介电损耗测试，结果如图 8 所示。可以看出，烧蚀后介电常数变化不大，但是介电损耗存在一定的增大，这是由涂层在高温下产生的少量残碳导致的。但是经过高温烧蚀，复合材料的介电性能依然满足使用要求，说明防潮涂层的高温透波性能满足使用要求。



a　烧蚀前外表面　　b　烧蚀后外表面　　c　烧蚀后表面局部微观图

d　烧蚀前内表面　　e　烧蚀后内表面　　f　烧蚀后表面局部 EDS 图

图 7　SiO_{2f}/SiO_2 复合材料结构件烧蚀前后表面形貌图

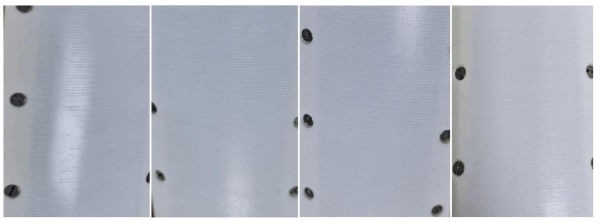


a　烧蚀前后的介电常数　　b　烧蚀前后的损耗角正切

图 8　烧蚀前后防潮涂层样品的介电性能结果

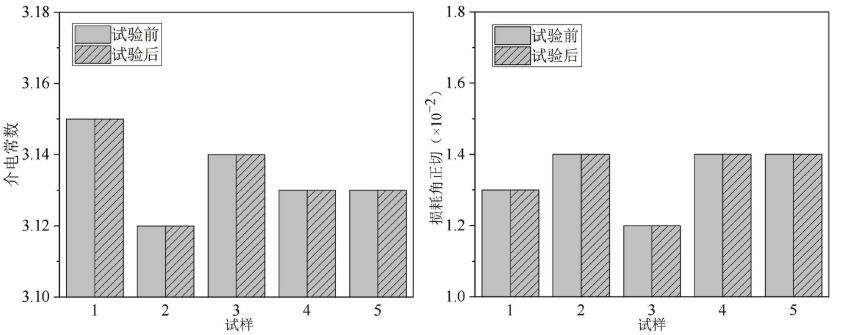
3.9　组合级环境试验分析

经过系列化的组合级环境试验考核，4 件结构件的表面形貌图如图 9 所示。试验后，防潮涂层完好无损，不存在任何裂纹、剥离及起皮等；同时对试验前后的涂层样品级介电性能进行测试，如图 10 所示。试验前后涂层样品的介电性能无变化，说明结构件的透波性能无变化，防潮涂层通过组合级环境试验考核。结果进一步表明涂层完好无损且未发生失效，其环境适应性较强。



a　1#试验件　　b　2#试验件　　c　3#试验件　　d　4#试验件

图 9　SiO_{2f}/SiO_2 复合材料结构件组合级环境试验后表面形貌图



a　试验前后的介电常数　　b　试验前后的损耗角正切

图 10　组合级环境试验前后防潮涂层样品的介电性能结果

（下转第 21 页）