

高温透波材料研究进展

韩桂芳, 陈照峰, 张立同, 成来飞, 徐永东

(西北工业大学 凝固技术国家重点实验室, 陕西 西安 710072)

摘要: 对高马赫数飞行器用高温透波材料的性能要求进行了评述, 分析了不同体系高温透波材料的增强模式、力学性能以及电气性能。在此基础上, 提出了高温透波材料的发展方向。

关键词: 透波材料; 二氧化硅; 天线罩; 介电常数; 介电损耗角正切

中图分类号: TB332 文献标识码: A 文章编号: 1005-5053(2003)01-0057-06

航空、航天透波材料是保护飞行器在恶劣环境下通讯、遥测、制导、引爆等系统正常工作的一种多功能介质材料, 在运载火箭、飞船、导弹及返回式卫星等飞行器无线电系统中得到广泛应用。按其结构形式, 透波材料可分为天线窗和天线罩两大类, 其中天线窗一般位于飞行器的侧面, 通常为平板或带弧面的板状; 天线罩位于飞行器的头部, 多为锥形或半球形, 具有导流、防热、透波、承载等多种功能^[1]。随着航空航天技术的发展以及现代化战争的需要, 航空航天飞行器的飞行马赫数不断提高, 处于飞行器气动力和气动热最高位置的天线罩需承受的温度和热冲击越来越高, 因此高温透波材料成为研究重点。

1 材料的性能要求

高温透波材料与低温透波材料相比, 对高温下的介电性能和力学性能要求较高, 一般应满足以下条件。

(1) 稳定的高温介电性能。天线罩材料不仅要具有低的介电常数 ($\epsilon < 10$) 和损耗角正切值 ($\tan \delta < 10^{-2}$), 并且这种材料的(不随温度、频率有明显的变化(如温升 100°C , ϵ 变化 $< 1\%$)^[2], 以便保证在气动加热条件下, 尽可能不失真地透过电磁波。

(2) 低的热膨胀系数。高速航天器的表面温度一般与其飞行速度的平方成正比, 某些导弹再入大气层时的热变化率达 $540 \sim 820^\circ\text{C}/\text{s}$ 左右^[3], 瞬间的急剧温升在罩壁产生相当大的温度梯度, 导致高的热应力, 天线罩材料热膨胀系数过高将直

接导致天线罩变形或损毁。

(3) 抗粒子云侵蚀。未来战争不仅要求武器具有很强的杀伤力和突防能力, 而且要具备全天候作战能力。航天器飞行时, 受到粒子云撞击, 使天线罩表面变得粗糙不平, 一方面影响天线罩的结构性能, 使气动加热更为严重; 另一方面, 改变天线罩的壁厚分布, 从而影响其电气性能, 增大瞄准误差。对于高速飞行的航天器, 粒子云侵蚀问题更为严重, 所以天线罩材料还必须具有抗粒子云侵蚀能力。

2 研究现状

有机透波材料由于其热性能差, 不能应用于高马赫数飞行的航天器, 只有无机非金属材料及其复合材料能够满足高马赫数飞行器的要求。

2.1 无机非金属材料

主要分为陶瓷材料、磷酸盐基复合材料和氧化硅基复合材料。

2.1.1 陶瓷

陶瓷材料先后经过了氧化铝陶瓷、微晶玻璃、石英陶瓷的发展历程, 其主要性能见表 1。

氧化铝是最早应用于天线罩的单一氧化物陶瓷, 它的主要优点是强度高, 硬度大, 不存在雨蚀问题。缺点在于热膨胀系数和弹性模量高导致抗热冲击性能差, 介电常数高并随温度变化过大导致壁厚容差要求高, 给天线罩加工带来困难。

微晶玻璃是美国康宁公司生产的 9606 微晶玻璃, 与中科院上海硅酸盐研究所的 3-3 配方相似。它具有天线罩所必须的综合性能: 介电常数低, 损耗角正切小, 耐高温, 高强度, 膨胀系数低以及介电常数随温度和频率的变化不大, 但其工艺复杂, 成型和晶化处理难以控制。

表 1 氧化铝、微晶玻璃和石英陶瓷的性能^[2]

Table 1 The properties of the alumina, glass ceramic and slip-cast fused silica

Property	Al ₂ O ₃		Glass ceramic		Slip-cast fused silica
	99% Al ₂ O ₃	97% Al ₂ O ₃	9606	3-3	
Density/g · cm ⁻³	3.9	3.6	2.6	2.59	2.2
ε(10GHz)		—			
25	9.6	9.0	5.65	5.6	3.42
500	10.3	—	5.8	—	3.55
1000	11.4	—	6.1	—	3.8
tan ε(10GHz)	1.2%/100	—	0.5%/100	—	1%/100
25	0.0001	0.01	0.0002	< 0.005	0.0004
500	0.0005	—	0.001	—	0.001
1000	0.0014	—	—	—	—
Flexural strength/MPa				—	
25	275	275	233	228	43
500	254	—	200	200	54
1000	240	—	76	—	65
Elastic modulus/GPa					
25	370	330	120	120	480
500	340	—	120	120	480
1000	280	—	980	—	—
Poisson ratio(0~800)	0.28	0.28	0.24	0.26	0.15
Thermal conductivity/W · m ⁻¹ · K ⁻¹	37.7	25.1	3.77	1.6~2.5	0.8
Coefficient of thermal expansion/10 ⁻⁶ × °C ⁻¹	8.1	7.9	4	2.7	0.54
Specific heat/kJ · kg ⁻¹ · K ⁻¹	1.17	1.17	0.8	0.87	0.75
Thermal shock resistance	Common	Common	Good	Good	Better
Water absorption/%	0	0	0	0	5
Rain erosion resistance	Excellent	Excellent	Better	Better	Poor

石英陶瓷是美国 Georgia 工学院在美国海军的资助下研制成功的。石英陶瓷介电常数低、损耗角正切低和膨胀系数小,具有同石英玻璃类似的优异性能。同时又具有比石英玻璃小得多的弹性模量,尤其是介电常数对频率与温度十分稳定,抗热冲击性能非常好,从而使它成为高超音速(Ma > 5)导弹唯一可用的天线罩材料。但是由于它孔隙率高,故易吸潮,抗雨蚀性能差。采用有机硅树脂处理,可改善其防潮性能^[4]。

除了氧化物陶瓷外, Si₃N₄, BN 等氮化物陶瓷也可作为天线罩材料。氮化物都以共价键结合,具有高的原子结合强度,因此高强度、耐高温、抗热冲击,且强度和硬度在高温下很少下降。以色列研制出一种氮化硅天线罩材料,其 ε 约为 2.5~8,

tanε < 3 × 10⁻³, 而且具有足够的机械强度,耐雨蚀、沙蚀性能良好,可耐 1600 高温^[5]。但氮化硅不易烧结,且残余硅粉对介电性能影响较大。

2.1.2 磷酸盐基复合材料

磷酸盐基复合材料是俄罗斯具有特色的透波材料,布块或织物经磷酸盐溶液浸渍后加压固化而得。经复合固化后的磷酸铬(在 1200 °C 以下)及磷酸铬铝基复合材料(在 1200~1500 °C)的力学、物理性能保持良好,电性能稳定。磷酸铝在 1500~1800 °C 以下具有稳定的性能^[6]。

2.1.3 氧化硅基复合材料

石英玻璃具有良好的介电性能,突出的抗热震性能和较低的密度而成为天线罩的理想材料。但其机械强度太低,抗雨蚀性能差,且呈脆性断

裂,从而限制了其应用。人们根据复合材料原理,以石英为基体,采用颗粒、晶须或纤维增韧来改变其力学性能,取得了良好的效果。

2.1.3.1 颗粒增韧

由于氮化物具有优良的力学性能和介电性能而被广泛用来增强石英,上海硅酸盐研究所的吴洁华对此进行了较深入的研究。加入第二相氮化铝颗粒(30%体积分数)于1400℃下烧结,所得的复合材料的抗弯强度和断裂韧性分别为200MPa和 $2.96\text{MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$ [7]。引入AlN+BN复合颗粒,复合材料的热导率提高、热膨胀系数下降,使复合材料的临界热震温度由600℃提高到1000℃[8]。但材料性能与第二相的引入量、热压温度和方石英的析出量有很大关系。以SiO₂-AlN体系为例[9],AlN的引入能有效抑制方石英的析出,减小材料内部引发缺陷,降低结构损耗,但同时却阻碍了材料的致密化。提高热压温度能够提高材料致密度,但方石英的析出量也随之增多,影响复合材料介电性能和抗热震性能。

2.1.3.2 晶须增强

由于晶须和陶瓷粉末尺寸相近,可用处理粉料的方法进行处理,因此晶须增强陶瓷基复合材料制备工艺简单。1988年吉村昌弘等[10]在SiO₂中加入体积分数为20%~30%的Si₃N₄晶须,于1200℃及35MPa下进行热压烧结,制得了致密的复合材料,基体没有析晶,断裂韧性K_{IC}达到2.0

$\sim 2.9\text{MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$ 。

F P Meyer等[11]研究了短切纤维增强熔石英复合材料的性能,并作了雨蚀实验,探讨了超音速雷达天线罩的可能性。与连续纤维增强相比,颗粒、晶须和短切纤维增强的复合材料虽然力学性能有较大提高,且制备工艺简单、成本低,但其增韧效果及抗热震性能远不如连续纤维增强的复合材料,故一般用于要求不太苛刻的部位[12]。

2.1.3.3 纤维增强

连续高硅氧纤维或石英纤维增强的二氧化硅基复合材料,其断裂强度和断裂韧性有很大提高,断裂模式发生本质变化。为了避免高温下石英纤维析晶,因此复合材料的制备温度低,纤维—基体界面的连接不牢固,难以充分发挥复合材料的力学性能。两向增强的方式有层间强度小,剪切应力作用下层间裂纹生长迅速的特点,这种结构难以在苛刻的疲劳及冲击条件下使用。三向增强结构能克服以上缺点,其结构的三维整体性为材料的力学性能提供较好的损伤容限[13]。三向石英增强二氧化硅基复合材料(3DSiO₂/SiO₂)具有与石英玻璃类似的介电性能和耐腐蚀性能,但韧性比石英玻璃大得多,是一种先进的透波材料。穿刺高硅氧布增强二氧化硅是石英纤维束Z向穿刺层叠高硅氧布形成三向织物,经SiO₂浸渍烧结而成的透波材料,它价格低廉,性能优良。纤维增强二氧化硅复合材料与石英玻璃的主要性能比较见表2。

表2 二氧化硅基复合材料种类及性能[13]

Table 2 The kinds and properties of silica matrix composites

Property	3DSiO ₂ /SiO ₂	Slip-cast fused silica	Pierced high silica sloth reinforced silica	
Flexural strength/MPa	Z: 14.0 X: 13.2	—	79 (RT)	
ϵ	2.70~2.90	3.78	2.96~3.20 (RT)	
$\tan \delta$	0.008	< 0.001	0.005~0.006 (RT)	
Thermal conductivity/W·m ⁻¹ ·K ⁻¹	270, 0.838	1.676	0.352~0.427	
Coefficient of linear expansion/10 ⁻⁶	0.55(15~800℃)	0.50	0.51~0.53	
Density/g·cm ⁻³	Average: 1.78	2.20	1.60~1.65	
Linear ablation ratio/mm·s ⁻¹	Small motor burning gas flow ①	0.089	—	0.15~0.20
	Arc heater②	0.360	—	0.483~0.507

Note: ①heat flow 8.8MW/m²; pressure of combustion chamber 1.5MPa; distance between specimen and spray nozzle 110mm; included angle of upwinds 30°; ②enthalpy 9.78±0.7MJ/kg; pressure 1.22MPa

2.1 无机/有机复合材料

2.2.1 聚四氟乙烯基复合材料

聚酰亚胺、聚苯丙咪唑和聚四氟乙烯等有机材料具有优异的介电性能和抗雨蚀性能,其中聚

四氟乙烯介电性能最佳, 它的 ϵ 为 2.1, $\tan\delta$ 一般为 $3 \sim 4 \times 10^{-4}$ (10GHz)。聚四氟乙烯的低介电常数提供了天线罩的宽频透波性, 其非烧蚀性可使它用于高速导弹上。聚四氟乙烯烧蚀过程不是在表面而是在内部进行, 烧蚀后无碳质残留物, 不会影响其电气性能^[14]。聚四氟乙烯的低表面积和化学惰性使它很难与其它物质粘结, 通过接枝共聚

使它与其它物质的结合力有所改善^[15-16]。聚四氟乙烯的不足在于力学性能差, 加工工艺复杂, 难控制, 尤其是环境湿度对其介电性能影响较大^[17], 从而限制了应用。高硅氧纤维增强的聚四氟乙烯基复合材料未损伤聚四氟乙烯介电性能, 同时力学性能大大提高。高硅氧布增强聚四氟乙烯复合材料与聚四氟乙烯的主要性质如表 3 所示^[13]。

表 3 聚四氟乙烯基复合材料性能

Table 3 The properties of PTFE matrix composites

Property	High silica cloth reinforced PTFE	PTFE
Density/ $g \cdot cm^{-3}$	1.9 ~ 2.1	2.18
Thermal conductivity(RT ~ 200 °C)/ $W \cdot m^{-1} \cdot K^{-1}$	0.29 ~ 4.6	0.28
ϵ	2.7 ~ 3.3 (1MHz)	—
	3.0 ~ 3.5 (9345Hz)	< 2.2
$\tan \delta$	0.04 ~ 0.05	$1 \times 10^{-4} \sim 1 \times 10^{-5}$
Tensile strength (reinforced direction)/MPa	40.0 ~ 90.0	27.6
Flexural strength (reinforced direction)/MPa	48.1 ~ 54.4	20.7
Shearing strength (reinforced direction)/MPa	3.86 ~ 3.98	—
Max. of tensile strain/%	0.90 ~ 1.54	233
Average of linear ablation ratio①/ $mm \cdot s^{-1} \cdot bevel^{-1}$	0.58/20 ° ~ 0.46/30 °	1.33

Note: ①experimental condition: heat flow $8.8M W/m^2$; pressure of combustion chamber 1.2MPa; distance between monitoring point and spray nozzle 150mm.

2.2.2 有机硅树脂基复合材料

织物增强有机硅树脂基复合材料是俄罗斯用于航天透波材料领域的主要材料, 使用温度大于 1500 °C。纤维(有机硅(模压), 高厚布(有机硅(模压)及热解 SiO_2 (SiO_2 材料体系的基本性能见表 4^[6])。这种材料在制备过程中虽然加入了除碳剂, 但烧蚀前后碳含量比较高, 影响材料的透波性能。

3 展望

(1) 下一代高性能导弹的速度和天线罩的工作温度将大幅度提高, 天线罩的外型必然呈大长径比的流线型。目前天线罩在使用温度极限, 最佳电性能和减小质量等方面, 均处于可用的边缘状态, 难以适应飞行器进一步发展的要求。所以要开发新的材料体系, 以适应更为苛刻的要求。

(2) 为提高制导精度和抗干扰能力, 各种新型雷达不断出现, 如毫米波雷达、频率捷变雷达、宽频带雷达等^[18]。毫米波雷达对天线罩材料性能和壁厚精度有很高的要求, 这就对制备工艺提出了

新的挑战, 既要充分发挥原有各种工艺的的优点, 对其进行改进, 更要着重进行天线罩制备新工艺的探索和研究。频率捷变雷达要求天线罩能在较宽频带或多个频段良好地工作; 宽频带雷达则要求天线罩工作带宽达数十兆赫。多频段或宽频透波要求发展新型高性能透波材料。为得到宽频透波材料, 需采用低密度或薄壁结构作为透波材料。外层采用耐冲刷、耐高温的陶瓷基复合材料, 内层为低密度的有机复合材料的双层结构, 可以充分发挥有机、无机材料的优势。一方面, 由于有机材料的介电性能好, 且密度低, 这样不仅可以减重、提高冲质比, 而且可以充分发挥树脂基材料的透波特性, 达到宽频或多波段透波; 另一方面, 也可充分利用陶瓷材料的耐高温和耐冲刷性能, 从而提高天线罩的综合性能。

(3) 应加大力度研究高性能宽频高透波率天线罩材料, 满足反辐射小弹头、突防电子干扰机等智能弹头技术的需要^[19], 以便适应智能化战争的要求。

表 4 有机硅树脂基复合材料的性能

Table 4 The properties of silicone resin matrix composites

Property	Mould pressed fiber reinforced silicone resin	Mould pressed high thickness cloth reinforced silicone resin	Pyrolysis of silicone 3DSiO ₂ /SiO ₂
Density/g · cm ⁻³	1.7 ~ 1.9	1.5 ~ 1.6	1.5 ~ 1.6
Strength/MPa			
Compressive	64	120 ~ 140	30 ~ 40
Tensile	23	30 ~ 50	10 ~ 15
Flexural	60	60 ~ 80	10 ~ 25
Thermal conductivity/ W · m ⁻¹ · K ⁻¹ (50 °C)	0.45	0.49	0.36
Specific heat/kJ · kg ⁻¹ · K ⁻¹	0.88	0.88	0.84
Coefficient of linear expansion (20 ~ 273K) / 10 ⁻⁶ × K ⁻¹	10	3.2	2.0
ε (10GHz)	300K	4.0	3.0
	1300K	5.0	3.0
tan δ (10GHz)	300K	0.1	0.01
	1300K	0.15	0.01

参考文献:

- [1] 黎义, 张大海, 陈英, 等. 航天透波多功能材料研究进展[J]. 宇航材料工艺, 2000, 30(5): 1~5.
- [2] 彭望泽. 防空导弹天线罩[M]. 北京: 宇航出版社, 1991.
- [3] 石毓铨, 胡晓兰, 梁国正, 等. 飞行器天线罩的雨蚀及防护[J]. 化工新型材料, 2000, 29(1): 7~10.
- [4] 张键, 黎义, 张大海, 等. SiO₂基复合材料的防潮研究[A]. 中国力学学会编, 第十一届全国复合材料学术年会论文集[C], 中国科技大学出版社, 2000: 325~329.
- [5] 仝毅, 周馨我, 于翹, 等. 微波透波材料的研究进展[J]. 材料导报, 1997, 11(3): 1~5.
- [6] 胡连成, 黎义, 于翹, 等. 俄罗斯航天透波材料现状考察[J]. 宇航材料工艺, 1994, 24(1): 48~52.
- [7] 吴洁华, 郭景坤, 李包顺. SiO₂-AlN 复合材料的制备及其性能研究[J]. 硅酸盐学报, 1999, 27(6): 701~708.
- [8] 吴洁华, 李包顺, 李承恩, 等. 氮化物颗粒补强石英基复合材料的制备和性能研究[J]. 应用基础与工程科学学报, 2000, 8(1): 38~43.
- [9] 吴洁华, 李包顺, 黄校先, 等. SiO₂-AlN 复合材料的介电性能[J]. 功能材料与器件学报, 1999, 5(2): 115~120.
- [10] 吉村昌弘, 小笠原尚上. 日本 ウミシワス 协会 1988 年秋季シンポジウム 講演予稿集[C], 1988, 3-22c: 20.
- [11] MEYER F P, QUING G D, WALCK J C. Reinforcing Fused Silica with High Purity Fibers [A]. Ceram. Eng. Sic. Proc. [C], 1985, 6(7(8)): 646.
- [12] 温广武, 雷廷权, 周玉. 石英玻璃基复合材料的研究进展[J]. 材料工程, 2002, 1: 40~43.
- [13] 于翹. 材料工艺(下册)[M], 北京: 宇航出版社, 1993.
- [14] 王小群, 杜善义, 韩杰才. 高速宽频带防空导弹天线罩研制探讨[J]. 宇航材料工艺, 1998, 28(2): 17~23.
- [15] HIROYUKI Niino. Chemical surface modification of fluorocarbon polymers by Excimer laser processing[J]. Applied Surface Science, 1996, 96~98: 550~557.
- [16] Okoshi M. etc. J. Mater. Res., 1992, (7): 1912.
- [17] 姜卫陵, 赵云峰, 罗平. 高硅氧玻璃纤维布增强聚四氟乙烯(PTFE)复合材料介电性能研究[J]. 宇航材料工艺, 2000, 30(1): 34~36.
- [18] 沈世锦. 飞航导弹材料[M], 北京: 宇航出版社, 1994.
- [19] BRYTE. High Performance Radome & Antenna Materials [A]. High Performance Composites [C], 1999: 15.

Research progress in high temperature wave-transparent materials

HAN Gui-fang, CHEN Zhao-feng, ZHANG Li-tong, CHENG Lai-fei, XU Yong-dong

(State Key Laboratory of Solidification Processing, Northwestern Polytechnical University, Xi'an 710072, P. R. China)

Abstract: The characteristics of properties of the wave-transparent materials using in high-mach aircraft were reviewed. The reinforced model, mechanical and electric properties of the wave-transparent materials of several systems were analyzed. On this basis, the development direction of the wave-transparent materials was proposed.

Key words: wave-transparent material; silica; radome; dielectric constant; and dielectric loss tangent

* * * * *

(上接第 51 页)

Ultrasound continuous treatment for interface of aramid fiber/ epoxy composites

LIU Li¹, ZHANG Xiang², HUANG Yu-dong¹, ZHANG Zhi-qian¹

(1. Harbin Institute of Technology, Harbin 150001, China; 2. Forty-third Institute of the forth Academy of CASC, Xi'an 710025, China)

Abstract: Ultrasound was used to treat the interface of aramid fiber/epoxy composites during manufacturing composites. The wettability between aramid fiber and resin is analyzed and the effects of ultrasonic action on the interfacial property and mechanical property are investigated. It was observed that ultrasound can increase the interfacial and mechanical properties of composites through improving the wettability of aramid fiber and resin.

Key words: ultrasound; aramid fiber/ epoxy composites; wettability; interfacial property