

文章编号:1000-2278(2008)04-0384-06

多孔陶瓷材料在天线罩上的应用进展

邬浩 雷景轩 赵中坚 胡伟 王萍萍

(上海玻璃钢研究院,上海 201404)

摘要

现代导弹的发展对天线罩的性能提出了更高的要求,多孔陶瓷材料有着优良的介电性能及耐热性能,是理想的天线罩用材料。介绍了多孔陶瓷材料的分类方法及制备工艺,综述了几种体系多孔陶瓷材料在天线罩上的应用进展情况,并指出了今后多孔陶瓷材料在天线罩领域的重点研究方向。

关键词 多孔陶瓷,天线罩,进展

中图分类号:TQ174.75 文献标识码:A

1 前言

导弹天线罩是制导武器弹头结构的重要组成部分,是安装在导弹雷达导引头天线外面、起保护作用的外罩,又是保护天线系统不受高速飞行造成的恶劣气动环境影响、正常进行信号传输工作的屏障^[1]。随着导弹飞行马赫数的增加以及新一代导弹向宽频多模方向发展,对导弹天线罩材料的性能提出了新的要求。多孔陶瓷透波材料本身密度低,气孔率高,介电常数较小,抗腐蚀耐热性能良好,使用寿命长,且介电常数可以根据气孔率的多少进行调节,能在较大温度范围内正常使用,优异的性能使其在航天透波天线罩方面有很大的应用空间,是一种理想的新型高性能天线罩候选材料。

2 多孔陶瓷材料分类及制备方法

多孔陶瓷材料的分类方法很多,以材质分类可将多孔陶瓷分为^[2]:(1)高硅质硅酸盐材料;(2)铝硅酸盐材料;(3)精陶质材料;(4)硅藻土质材料;(5)纯碳质材料;(6)刚玉和金刚砂材料;(7)堇青石、钛酸铝材料;(8)采用工业废料、尾矿和石英玻璃或普通玻璃为原料构成的材料。根据孔径大小可将多孔陶瓷分为三

类^[3]:微孔陶瓷(孔径尺寸小于 2nm),介孔陶瓷(孔径尺寸在 2nm 和 50nm 之间),宏孔陶瓷(孔径尺寸大于 50nm)。而根据结构又通常将多孔陶瓷材料分为两类^[4]:网状(或开孔)陶瓷材料以及泡沫(或闭孔)陶瓷材料。但随着缠结纤维网络结构(或粘结纤维)多孔陶瓷的发展以及在多孔陶瓷膜方面取得的进展,D.A. Hirschfeld 等将这两种结构的多孔陶瓷单独分类,将多孔陶瓷分为了以下四类^[4]:开孔结构、闭孔结构、缠结纤维网结构、膜。

由于材料的应用要求各不相同,而多孔陶瓷材料的气孔率、孔径及其分布对材料的性能和功能有着重大的影响,因此多孔陶瓷的制备工艺除具有普通陶瓷工艺的特点外,还具有有一些特有的工艺机制。其中工艺比较成熟,应用比较广泛的制备方法有粉末烧结法、添加造孔剂法、料浆发泡法、有机泡沫浸浆法、溶胶凝胶法等^[5],后来又发展了微波加热工艺、水热—热静压工艺、注凝成型工艺、颗粒堆积工艺、凝胶铸造工艺等新的制备技术^[6-9]。

3 多孔陶瓷材料在天线罩方面应用的研究进展

陶瓷材料在天线罩上的应用始于 20 世纪 50 年代,从第一种商业化天线罩材料氧化铝至今,陶瓷天

收稿日期:2008-04-19

©1994-2021 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. <http://www.cnki.net>

通讯联系人:邬浩,男,E-mail:scwuhao@hotmail.com

线罩的研究工作已有 50 多年的历史,大致经历了氧化铝陶瓷、微晶玻璃、石英陶瓷、陶瓷基复合材料的发展过程^[10],而多孔材料在陶瓷天线罩方面的应用,也在这一过程中积累了许多成功的经验。由于多孔结构的存在,多孔陶瓷材料具有相对较差的综合力学性能,并且容易吸潮,因此多孔陶瓷材料在天线罩上的应用,往往需要通过表面致密化处理、纤维增强复合或是通过夹层结构的设计来实现,从国内外的相关资料中可以看到其研究进展。

3.1 氧化铝材料体系

氧化铝陶瓷是第一种商业化天线罩材料,具有强度高、硬度高、抗雨蚀性能好等优点,但材料弹性模量和膨胀系数大,抗热冲击性能差,往往只适合于 3 马赫数下使用^[1]。为了拓展氧化铝材料体系在天线罩方面的应用,美国等先进国家对天线罩用多孔氧化铝体系进行了进一步的开发研究。

1966 年, CALDWELL O.G 等人^[11]揭示了一种用于超高环境天线罩的制备方法,通过在无机耐熔氧化物(由 91~97%氧化铝、莫来石或煅烧硅线石组成)的悬浮液中加入可气化的有机中空颗粒(合成树脂),烧除有机物颗粒来制备可控密度和气孔率的多孔芯层。制备了一种能适应热梯度而不产生高应力(耐温 1400~1600℃),同时能在极高和超高频带内的宽带上有高的传输效率和低的瞄准误差的 A 夹层结构的线罩。这种氧化铝基的 A 夹层天线罩重量减轻了 30~40%,具有较高的比强度。

Goto 等人^[12]在氧化铝陶瓷粉末中加入烧结助剂,用溶剂配制成稀浆,经过喷射干燥、模压成型等工艺过程后,在一定温度下烧结得到了气孔率在 35%~55%的抛物面形状的多孔氧化铝产品,用树脂涂层或浸渍非晶质二氧化硅或硼硅玻璃填充孔隙以改进密封性,提高隔热防氧化能力,最后得到多孔氧化铝产品(天线罩),该天线罩产品在 1~20Hz 频带范围内显示了良好的宽频透波性能,并具有满意的机械性能和优异的耐候性。

3.2 石英陶瓷材料体系

石英陶瓷材料本身是一种具有多孔结构的材料,具有低而稳定的介电常数,低的热膨胀系数和介电损耗,以及高温下良好的抗热冲击性能,是一种理想的天线罩材料。20 世纪 50 年代末 60 年代初,美国乔治

亚理工学院通过注浆成型,利用粉末烧结法将颗粒堆积体烧结在一起,首次研制出了有一定气孔率(3%~12%)的多孔石英陶瓷天线罩,而近几十年发展起来的国内外多种型号的导弹,如美国的爱国者导弹以及意大利的 Aspide 导弹等天线罩也均是采用石英陶瓷材料制得。

由于传统石英陶瓷天线罩的缺点是机械强度较低、易吸潮、抗雨蚀性较差,不太适合用在马赫数在 5 以上的导弹上。为了保持石英陶瓷材料的优点,克服其力学和抗侵蚀性能较差的缺点,国内外又通过多种方式拓展了石英陶瓷体系材料在天线罩上的应用范围。

20 世纪 60 年代末,为了拓宽材料透波的频带,在宽频带上获得高的功率传输系数,Georgia 工学院的 J.N.Harris 等人^[13]通过缠绕法、泥浆浇注蜂巢结构、发泡超高纯非晶态石英等方法来制备多孔芯层,在多孔芯层上复合高强度的蒙皮层,制备了低密度高强度的 A 夹层结构天线罩。天线罩结构总的有效介电常数不超过 2.2,总重量不超过同样尺寸和设计中心频率下单壁结构重量的三分之二,在垂直入射下带宽有 $\pm 20\%$ 设计频率且在这一频率范围内入射角为 $\pm 45^\circ$ 时的最低传输效率高于 85%。

以中远程导弹天线窗和天线罩为应用背景,美国 Philco-Ford 公司和 General Electric 公司开发出了 3D 石英纤维增强氧化硅材料^[14],这种材料采用无机先驱体浸渍烧成工艺,即硅溶胶(二氧化硅先驱体)浸渍石英织物并在一定温度下热处理,其中牌号 AS-3DX 材料的介电性能较好,常温时 $\epsilon = 2.88$, $\tan \delta = 6.12 \times 10^{-3}$ (5.841GHz)。石英纤维织物增强石英复合材料的表面熔融温度与石英玻璃接近(约 1735℃),是高温状态再入型透波材料的理想选择之一,已应用于美国“三叉戟”潜地导弹^[15]。

上海玻璃钢研究院采用注浆加压浇注成型的方法,通过添加造孔剂制得了具有低介电常数的多孔石英天线罩,天线罩整体均匀性较好,整体密度差异小于 $\pm 0.02\text{g/cm}^3$,制得的多孔石英材料介电性能稳定,气孔率在一定范围内可控。在此基础上上海玻璃钢研究院又采用真空浸渍石英料浆的工艺方法,制备了 A 夹层结构的石英陶瓷天线罩,通过设计该 A 夹层天线罩给定芯层和蒙皮材料的厚度可以实现。8~

表 1 多孔芯层石英陶瓷天线罩性能
Tab.1 Properties of the porous silica radome

材料	气孔率 (%)	密度 (g/cm ³)	弯曲强度(MPa)	介电常数	损耗角正切
多孔石英	25~35	1.40~1.60	10~22	2.60~2.8	<1× 10 ⁻³

12GHz 范围内透波率大于 80%。其中制得的多孔石英陶瓷天线罩性能如表 1^[16]所示。

3.3 磷酸盐材料体系

磷酸盐体系材料本身密度较小,介电性能较为优异,而且还具有低温制备的特点,是一种合适的导弹天线罩材料。由于磷酸盐体系的材料很难致密化,力学性能相对较低,该材料体系在天线罩方面的应用是通过纤维增强复合的方式形成来实现的,制备的复合材料存在一定的气孔。

俄罗斯对天线罩材料领域的研究已有几十年的历史,在天线罩材料的研究方面有着自己的特色,是对磷酸盐基复合材料研究最全面、最深入的国家。他们采用了高硅氧纤维织物增强磷酸盐体系材料(磷酸铬、磷酸铝和磷酸铬铝等)的方式来制备天线罩,其制备工艺过程大致是:高硅氧(或石英)纤维织物预制品经涂层后真空浸渍磷酸盐溶液,在 150~200℃下加压(1~1.5MPa)进行复合固化成型。经复合固化后得到的磷酸铬(在 1200℃以下)及磷酸铬铝基复合材料(在 1200~1500℃)的力学、物理性能保持良好,电性能稳定,磷酸铝在 1500~1800℃以下具有稳定的性能。这类材料在巡航导弹、反导、战术型号导弹及航天飞机上获得了应用。表 2 给出了石英 / 磷酸铬在不同温度下的介电性能和力学性能^[17]。

美国对于磷酸盐基复合材料也进行了较为深入

的研究。早在 20 世纪 60 年代初,美国海军航空局资助通用电器公司着手研究低成本磷酸盐高温天线罩材料,得到了能在 315℃以下固化,650℃仍保持较好力学和电性能的石英织物增强磷酸铝基复合材料。德国 Brunswick 公司在空军航空电子设备实验室资助下,也于 1963 年开始研制能在 698.7℃长时间(1000h)工作的磷酸盐天线罩材料,并采用缠绕法制备出长度 1.6m、综合性能与微晶玻璃相近的天线罩样件^[1]。

3.4 氮化硅材料体系

对于氮化硅体系材料,从 20 世纪 70 年代起,就受到了极大的重视。氮化硅材料具有优良的电气性能、机械性能、抗热冲击性以及抗雨蚀能力,美国乔治亚技术研究所将其称为最有希望的天线罩材料。而随着导弹飞行马赫数的增加以及新一代导弹向宽频多模方向发展,在天线罩的开发过程中应用多孔氮化硅材料无疑有着巨大的意义。

波音公司开发了一项称为“可控密度氮化硅”^[18]的制备技术,该项技术可制备出密度从 0.5g/cm³到大于 1.8g/cm³的氮化硅材料。这种工艺在制备低密度氮化硅层时,采用了孔道形成材料,在氮化硅粉末本体中制作内嵌孔道,并在粉末压制之后除去孔道形成材料,由此生成一种多孔氮化硅压缩体,此时这种压缩体仅有极低的生坯强度。其后将压缩体置于含有氢

表 2 石英 / 磷酸铬在不同温度下的介电性能和力学性能
Tab.2 Dielectric and mechanic properties of silica/chromium phosphate at different temperatures

T/℃	20	200	400	600	1000
ε	3.6~3.7	3.6~3.7	3.65~3.75	3.8~3.9	4.1~4.3
tgδ	0.008~0.015	0.008~0.015	0.0085~0.015	0.015~0.025	0.02~0.03
σ 弯曲 /MPa	120		100		50
σ 压缩 /MPa	75		100		50
σ 拉伸 /MPa	85		95		20

表 3 磷酸锆含量 30% 的 Zr- PBSN 的性能

Tab.3 Properties of zirconium-phosphate(30%)bonded silicon nitride

工作温度	介电常数	介电常数随温度的变化率 (<1260℃)	介电损耗	弯曲强度 (4 点)
1500℃	4.98	6.5%	0.0031	71.6MPa

气的氮气环境中,通过常规的反应烧结(温度达 1454℃)工艺形成氮化物。随着 α - Si_3N_4 晶须的密集生长,氮化后的芯体形成多孔的高度互连,由此产生出一种类似泡沫的多孔壁结构。通过控制孔隙量,就可以改变材料的密度,进而达到控制材料介电常数的目的。在此基础上,波音公司通过反应烧结生成主要成分是氮化硅和氮氧化硅的多孔氮化物复合陶瓷透波材料,成功研制了多倍频程宽带天线罩。

以色列的 J.Barta 等人^[19]也研制了一种氮化硅天线罩,它是由一种低密度(1.0~2.2g/cm³)多孔结构氮化硅外加一层高密度的氮化硅蒙皮层(2.8~3.2g/cm³)组成,其中多孔氮化硅的主要成分是氮化硅和氮氧化硅,是通过反应烧结过程,有气体产生逸出而形成。该天线罩介电常数可满足 $\varepsilon=2.5\sim 8$, $\text{tg}\delta < 3 \times 10^{-3}$,具有足够的机械强度,抗雨蚀能力良好,可耐 1600℃。

Verzemnieks 等人^[20]通过控制压制坯体中氮化硅、硅颗粒的比例以及易挥发成孔材料的含量,于高温条件下使成型的坯体在氮气气氛下反应烧结,升华掉成孔材料,成功制备了在宽频带范围内满足电性能要求的多孔氮化硅天线罩。

1995 年,美国海军水上作战中心 Talmy 等人^[21]开发了一种在 1400℃ 以下稳定的磷酸盐粘结氮化硅材料,他们以磷酸盐粘结氮化硅为原料,采用模压成型或冷等静压成型形成素坯,在不超过 900℃ 的温度条件下通过无压烧结制得了孔隙率在 15%~20% 的多孔氮化硅天线罩。该类多孔氮化硅材料是超越传统天线罩材料的一大进步,其中一种磷酸锆含量 30% 的磷酸锆粘结氮化硅(Zr- PBSN)的性能见表 3^[22]。

我国对氮化硅体系材料在天线罩方面的研究起步较晚,国内对多孔氮化硅材料在天线罩方面的研究主要集中在板材的制备上,目前未见有关多孔氮化硅天线罩产品的报道。

天津大学的郭文利等^[23]以国产纳米氮化硅粉为

原料,经胶凝注模成型后在流动的高纯 N_2 作为控制气氛的条件下,于 1510℃ 常压烧结出相对密度为 0.172,结构均一,抗弯强度达 89MPa,且具有良好介电性能的氮化硅天线罩材料。

而西北工业大学的徐洁^[24]等以硅粉为原料,添加质量分数为 30% 的成孔剂(苯甲酸)球形颗粒,反应烧结制备了气孔率为 55%, ε 最小可达 2.5 的具有球形宏观孔的低密度多孔氮化硅陶瓷天线罩材料。

4 存在的问题及展望

多孔陶瓷材料作为一种新型的陶瓷材料以其优异的性能在天线罩领域有着广阔的应用前景,经过广大科学工作者多年来的不断努力,国内在天线罩用多孔陶瓷材料的开发方面已经取得了一定的进展,但在实现天线罩产品方面还没有实质性的突破,主要存在两方面的问题。

由于天线罩形状的产品在成型等方面的复杂性,仅仅依靠现有的制备简单形状多孔陶瓷材料的制备工艺,很难实现天线罩这种复杂形状的产品的制备,因此,如何结合浇注成型、等静压成型、模压成型等成型工艺手段,选用合理的烧结方式制备多孔陶瓷天线罩,是国内研究者面临的一大难题。

另一方面,考虑到多孔陶瓷材料拓宽频带的应用要求以及多孔陶瓷材料存在力学强度较低、易吸潮等缺点,多孔陶瓷材料在天线罩上的应用必须通过夹层结构的设计或者表面致密化处理才能实现,而实现陶瓷材料尤其是陶瓷天线罩的复合长期以来就是困扰国内研究者的一大难题,也是制约我国新一代天线罩快速发展的另一难题。

如何在现有多孔陶瓷材料制备工艺的基础上,结合复杂形状产品的制备方法,制备出多孔陶瓷天线罩产品,引入 CVD/CVI/PIP 及夹层复合等工艺来实现夹层结构和表面致密化处理,将是多孔陶瓷天线罩领

域今后发展的重点,也是实现我国现代高性能天线罩应用的关键所在。

参考文献

- 1 张大海,黎义,高文等.高温天线罩材料研究进展.宇航材料工艺,2001,(6):1-3
- 2 王连星,宁青菊,姚治才.多孔陶瓷材料.硅酸盐通报,1998,(1):41-45
- 3 I. Nettleship. Applications of porous ceramics. Key Engineering Materials, 1996, 122: 305-324
- 4 Hirschfeld D. A., Li T. K. and Liu D. M. Processing of porous oxide ceramics. Key Engineering Materials, 1996, 115: 65-80
- 5 朱新文,江东亮.有机泡沫浸渍工艺——一种经济实用的多孔陶瓷制备工艺.硅酸盐通报,2000,(3):45-47
- 6 高正亚,史旭莲.多孔陶瓷的制备工艺.佛山陶瓷,1999,(4):19-20
- 7 张智慧,李楠.多孔陶瓷材料制备方法.材料导报,2003,7(17):30-31
- 8 Ortega F. S., Sepulveda P., Innocentini M. D. M., et al. Surfactants: a necessity for producing porous ceramics. American Ceramic Society Bulletin, 2001, 80(4): 37-42
- 9 唐竹兴,王树海,陈达谦等.注凝成型微孔梯度陶瓷材料制备新工艺的研究.硅酸盐通报,2001,(2):23-29
- 10 彭望泽.防空导弹天线罩.北京:宇航出版社,1991:6-9
- 11 O. G. Caldwell, et al. Hyper-environmental radome and the like. US Patent: 3292544, 1966
- 12 Goto, et al. Radome. US Patent: 6091375, 2000
- 13 J. N. Harris, S. H. Bomar, Jr., et al. High-strength, broadband, lightweight silicon oxide radome techniques. Technical Report AFAL-TR-68-71
- 14 Gilreath M. C. and Castellow S. L. High temperature dielectric properties of candidate space-shuttle thermal protection system and antenna-window materials. NASA TND-7523. Washington: NASA, 1974: 115-119
- 15 Place T. M. and Bridges D. W. Fused quartz reinforced silica composites. Proceedings of the 10th Symposium on Electromagnetic Windows. Atlanta, Georgia, USA: Georgia Institute of Technology, 1970: 115-119
- 16 雷景轩,施志伟,胡伟等.高温宽频带陶瓷导弹天线罩研究进展.陶瓷学报,2007,28(2):147-148
- 17 胡连成,黎义,于翹等.俄罗斯航天透波材料现状考察.宇航材料工艺,1994,24(1):48-52
- 18 Frederick H. Simpson and Juris Verzemnieks. Controlled density silicon nitride material. Proceedings of 16th Symposium on Electromagnetic Windows. Atlanta, Georgia: Georgia Institute of Technology, 1982: 81-86
- 19 J. Barta and M. Manela. Si₃N₄ and Si₂N₂O for high performance radomes. Materials Science and Engineering, 1985, 71: 265-272
- 20 Verzemnieks, et al. Silicon nitride articles with controlled multi-density regions. US Patent: 5103239, 1992
- 21 Talmy et al. Electromagnetic window. US Patent: 5573986, 1996
- 22 Jonathan A. Medding. Nondestructive evaluation of zirconiumphosphate bonded silicon nitride radomes. Virginia Polytechnic Institute and State University, Blacksburg, Virginia. US, 1996
- 23 郭文利,徐廷献,李爱华.纳米氮化硅制备天线罩材料介电性能的研究.2003,31(7):698-701
- 24 徐洁,朱冬梅,罗发等.硅粉粒径对反应烧结多孔氮化硅陶瓷介电性能的影响.硅酸盐学报,2007,35(7):848-851

PROGRESS OF POROUS CERAMICS FOR RADOME

Wu Hao Lei Jingxuan Zhao Zhongjian Hu Wei Wang Pingping

(Shanghai FRP Research Institute, Shanghai 201404)

Abstract

With the development of modern missiles, high performance radomes are required. Porous ceramic is regarded as an ideal radome material for its excellent electric and thermal properties. The classification and preparation process of porous ceramics are reviewed. Development and application of some porous ceramic materials are briefly reviewed. The future study directions for porous ceramics materials in the field of radome is prospected.

Keywords porous ceramics, radome, progress