

文章编号: 1000-2278(2003)03-0189-04

透微波陶瓷材料的研究现状

陈虹* 张联盟 罗文辉

(山东工业陶瓷研究设计院, 淄博: 255031, * 武汉理工大学)

摘 要

综述了透微波陶瓷材料的研究概况, 分析了材料设计的基本原则, 对二氧化硅、氧化硅、氮化硼及磷酸盐等透微波陶瓷材料体系进行了较全面的论述, 并简要介绍了透微波陶瓷材料的制备工艺, 最后展望了陶瓷天线罩材料的发展趋势。

关键词: 陶瓷, 透微波材料, 研究现状

中图法分类号: TQ174.75⁺8

文献标识码: A

PRESENT STATUS ON THE MICROWAVE-TRANSMITTING CERAMIC MATERIALS

Chen Hong* Zhang Lianmeng Luo Wenhui

(Shandong Research & Design Institute of Industrial Ceramics, * Wuhan University of Technology)

Abstract

This paper introduced recent progress in studies of the microwave-transmitting ceramic materials and related research fields. The basic design principle was analyzed. The microwave-transmitting ceramics materials such as SiO_2 , Si_3N_4 , BN etc. were described and preparation of the transmitting ceramic was briefly introduced. The development trend in the transmitting ceramic materials was predicted at last.

Keywords ceramics, microwave-transmitting materials, present status

1 前 言

随着现代雷达技术的发展需求, 用于制造包括雷达天线罩、空间滤波器、宽频带滤波墙等微波电磁窗口的透波材料有了较大的发展。天线罩微波电磁窗口是一种用于保护天线或整个微波系统免受外部有害环境影响的壳体, 一般由天然或人工材料制造。机载、弹载和其它飞行器上的天线罩还有改善气动外型的作用。舰载、车载和地面天线, 以及精密跟踪测量雷达、射电天文望远镜等的天线上使用天线罩, 可大大提高其瞄准精度^[1]。

由于陶瓷材料具有较高的力学性能, 适宜的介电性能及较好的隔热性能, 是天线罩的首选材料之一。透微波陶瓷材料种类和结构形式较多, 但能适用于制作超高速精确制导雷达天线罩的材料并不多, 主要是因为它对材料耐热、承载和电气性能的要求都极高, 限制了材料结构组份的设计与选择。本文就透微波陶瓷材料的设计与选择及几种透微波陶瓷的材料体系的研究现状作简要的评述。

2 透微波材料的设计与选择^[2-4]

材料是天线罩研制的重要基础, 没有好的天线罩

材料,再好的电性能设计也不会成为现实。天线罩是功能性复合材料结构件,天线罩材料要满足介电性能、力学性能、寿命、工艺性和重量等要求。材料的介电性能(介电常数和损耗角正切)直接影响天线罩的电性能,是选择材料的重要依据。损耗角正切($\tan\delta$)越大,电磁波能量透过天线罩过程中转化为热量而损耗掉的能量就越多。介电常数(ϵ)越大,则电磁波在空气与天线罩壁分界面上的反射就越大,这将增加镜像波瓣电平并降低传输效率。因此,要求天线罩材料的损耗角正切低至接近于零,介电常数尽可能小,以达到“最大传输”和“最小反射”的目的。低介电常数的材料还能给天线罩带来宽频带响应,允许放宽壁厚公差,从而降低制造成本。

由于飞行中的天线罩要承受由空气动力和纵向或横向加速度引起的机械应力,因此要求天线罩材料在满足对其耐热性能和介电性能要求的同时,必须具有足够的力学性能和抗雨蚀的能力;此外,超音速导弹飞行时的气动加热,会在天线罩罩壁上产生一个很高的升温速率,在沿天线罩轴线方向和罩壁的法线方向形成二个温度梯度,从而在天线罩的内部产生一个很大的热应力,因此天线罩材料必须具有很低的热膨胀系数和优良的抗热冲击的能力。

在设计选材时,材料的最高使用温度是评价航天透微波材料使用性能的重要参数,也是设计选材时的主要依据之一。除了要考虑材料的高温介电性能能否满足使用要求外,还要考虑材料的防火性能和高温承载性能能否满足要求。因为在高温作用下,材料性能会发生改变,如组织结构改变,反应引起化学成分改变,组分质量比改变,材料热物理性改变等。弹头飞行马赫数的高低也是透微波材料研制选材及研制需要考虑的主要因素之一;在进行材料与工艺方案的设计时,必须考虑透微波材料的防火性能和承载能力,首先需要满足弹头的热结构要求。当弹头的飞行马赫数 $M > 6.5$ 时,必须选用高性能的复合材料和增韧陶瓷。此外飞行时间特别是加热时间是选择及评价航天透微波材料的另一关键因素。一般来讲,加热时间 $t < 1\text{min}$ 的称为短时间飞行,加热时间 $t > 1\text{min}$ 的称为长时间飞行。对于长时间飞行的中程导弹机动飞行弹头,必须选用复合材料天线罩。高马赫数短时间飞行可采用硅质纤维增强二氧化硅基复合材料、有除碳剂的硅树脂基复合材料或复相陶瓷,而中低马赫数长时间飞行的必须选用不碳化的陶瓷基复合材料,如织物增强磷酸盐和二氧化硅基体等。

3 透波陶瓷材料体系

随着航空航天技术的发展,选用作天线罩的透微波陶瓷材料经过了如下的发展路线:纤维增强塑料—氧化铝陶瓷—微晶玻璃—石英陶瓷—复合材料。目前各军事强国都在研制发展新型精确制导地/地、地/空、高马赫数巡航导弹、反辐射和反弹道导弹,促使天线罩材料向高性能、多功能方向发展。

3.1 二氧化硅材料

二氧化硅材料主要指石英玻璃、石英陶瓷材料与石英纤维织物增强二氧化硅基复合材料;高纯 SiO_2 材料密度低(2.2g/cm^3),热膨胀系数小($0.5 \times 10^{-6}\text{K}$),介电性、抗热冲击性和环境稳定性等综合性能优良,而其最大的特点是它在高温融化后熔融态的黏度特别大,不易被气流冲刷流失。所有这些特点使石英质陶瓷受到各国的重视。美国的“爱国者”导弹、“潘兴 II”导弹、意大利的 Aspide 导弹均采用石英陶瓷材料。但是石英陶瓷存在二大问题:吸潮性和抗冲击强度不足。为此,采用纤维增强复合材料制造天线罩及采用防潮涂层处理成为近年来的发展趋势,其主要优点是既保留了基体材料的优良特性,又提高了强度、降低了比重。经纤维增强后的石英陶瓷材料天线罩在电性能方面不会受到影响,材料的介电性能是稳定的,且强度比原来提高 14% 左右。

美国航空材料实验室开发了一种用于制作天线罩的熔融石英纤维增强氧化硅材料,它具有比粉料注浆的氧化硅材料有更好的抗冲击性能及弯曲应变能力,其耐热冲击性能与粉料注浆氧化硅相近。该材料的介电性能在 8.52GHz (X 波段), 418°C ; $\epsilon = 2.95$, $\tan\delta = 1.4 \times 10^{-3}$; 995°C ; $\epsilon = 5.01$, $\tan\delta = 4.2 \times 10^{-3}$ 。这种材料的技术关键是使用了严格净化过的胶体氧化硅溶胶浸渍三维编织体的技术,以及用氟化物处理半成品,且在氧化物存在下进行烧结。

3.2 氮化硅和氮化硼材料

氮化硅基陶瓷是结构陶瓷综合性能最好的材料之一,不仅具有优异的机械性能、很高的热稳定性,而且具有较低的介电常数;它的分解温度为 1900°C ,介电常数和介电损耗分别为 7 和 $4 \sim 4.5 \times 10^{-3}$,其抗烧蚀性能比熔融石英好,能经受 6~7 马赫飞行条件下的抗热震。氮化硼陶瓷具有比氮化硅陶瓷更好的热稳定性和更低的介电常数和介电损耗,它是为数不多的分解温度能达到 3000°C 的化合物之一,且在很宽的温度范

围内具有极好的热性能和电性能的稳定性,其介电常数及介电损耗分别为 4.5 和 0.3×10^{-3} 。但其机械强度偏低,抗雨蚀性不足。因此,采用氮化硅与氮化硼两种材料复合制备的氮化硅/氮化硼复合材料具有更稳定的热物理性能,低介电常数和更高的力学性能,完全能够承受在高马赫数飞行条件下对天线罩材料防热、承载、透波等要求。法国已成功采用氮化硅/氮化硼复合材料制备天线罩;俄罗斯采用氮化物基复合材料制备出了天线罩,现已达到实用化水平。

以色列研制出的一种氮化硅天线罩材料,其介电常数 $\epsilon = 2.5 \sim 8$ 、介电损耗 $\tan \delta < 3 \times 10^{-3}$,而且具有足够的机械强度,耐雨蚀、沙蚀性能良好,能耐 1600℃ 的高温。该材料是由低密度($1000 \sim 2200 \text{ kg/m}^3$)的多孔氮化硅外加一层高密度($2800 \sim 3200 \text{ kg/m}^3$)的氮化硅组成,高密度氮化硅具有不透水且很硬的特点,用于表面以增强抗雨蚀、沙蚀能力。高密度氮化硅是采用液相无压烧结技术制得的,多孔氮化硅的主要成分是氮化硅和氮氧化硅,在反应烧结过程中有气体逸出使之形成多孔结构。

氮化硼具有一系列优良的性能,特别是耐高温性能,高的化学稳定性和优良的介电性能,是一种高温介电性能最理想的天线窗介电防热材料。但是,在再入条件下,BN 天线窗显示出异乎寻常的遥测信号衰减,将 SiO_2 加入 BN 中,可以降低 BN 的烧蚀表面温度,增大其沿透射方向的温度梯度,从而改善 BN 的高温介电性能。BN 的存在提高了熔融 SiO_2 的抗冲刷能力;当 SiO_2 含量足够多时 BN/ SiO_2 的烧蚀过程完全为 SiO_2 的熔化—汽化烧蚀机制所控制,其烧蚀表面温度可能接近与单体 SiO_2 的烧蚀表面温度,远低于纯 BN 天线窗的烧蚀表面温度。

3.3 磷酸盐复合材料

磷酸盐复合材料在航天透微波材料领域获得实际应用的主要是硅质纤维增强磷酸铝、磷酸铬及磷酸铬铝复合材料^[7~8]。应用于透微波材料的磷酸盐的分子式结构式为: $\text{Me}(\text{H}_2\text{PO}_4)_3 \cdot \text{Me}(\text{H}_2\text{PO}_4)_3$, 其中 Me 为 +3 价金属离子。一般按如下工艺制备磷酸盐复合材料:首先将纤维织物预处理,然后用准备好的磷酸盐真空浸渍,最后在 $1 \sim 1.5 \text{ MPa}$ 压力, $150 \sim 200^\circ\text{C}$ 温度下固化。制备过程中的关键技术问题是确定合成磷酸盐合适的摩尔比、选择合适的 pH 值对纤维进行保护处理及降低固化温度。经复合固化后的磷酸铬复合材料在 1200°C 以下其化学、物理性能保持良好,电性能稳定,

而磷酸铬铝基复合材料在 $1200 \sim 1500^\circ\text{C}$ 以下及磷酸铝复合材料在 $1500 \sim 1800^\circ\text{C}$ 以下均具有稳定的性能。这类材料在巡航导弹、反导型、战术型导弹及航天飞机上获得了应用。

英国电气公司的 Nelson 研究室研制出以磷酸盐为晶核的玻璃—陶瓷天线罩材料。该材料以五氧化二磷作为硅酸盐玻璃的结晶催化剂,具有很好的力学性能、耐热性能和介电性能;材料的机械强度平均值高达 $4.138 \times 10^8 \text{ Pa}$, 杨氏模量值为 $(6.90 \sim 14.50) \times 10^{10} \text{ Pa}$, 线性热膨胀系数 $(-40 \sim 180) \times 10^{-7}/^\circ\text{C}$ ($700 \sim 1200^\circ\text{C}$), 在测试频率范围为 $10^3 \sim 10^{10} \text{ Hz}$ (X 波段)时,介电常数 $\epsilon = 4.5 \sim 7.0$, 介电损耗角正切 $\tan \delta < 0.0003$ 。

3.4 氧化铝纤维增强陶瓷

氧化铝纤维增强陶瓷材料不但具有相当高的室温和高温结构强度,还具有高强度抗激光破坏的能力,是特别适宜作天线罩的材料。用氧化铝纤维增强硼硅酸盐玻璃复合材料其使用温度可达 600°C 。用氧化铝纤维增强熔融二氧化硅低膨胀玻璃基体,可使复合材料的使用温度提高到 1100°C 。复合材料中的每层纤维可以单向排列,各层间互成 90° , 从而形成 0° 、 90° 的双向氧化铝—玻璃复合材料。该复合材料即使重复加热到 1000°C 左右,结构的整体性仍保持良好。此外,双向复合材料的热导率很小,与熔融二氧化硅大致相同,抗热震性能及抗雨蚀性能优良,耐环境稳定性好。

制造氧化铝纤维增强的复合材料方法很多,但最简单且成本最低的方法是将氧化铝纤维通过含有细微玻璃粉末的泥浆池后,再将它缠绕在圆筒上,待干燥后切割成条状或正方形,交叉铺层,热压成型。

4 长纤维增强透微波陶瓷天线罩的制备工艺

长纤维增强透微波陶瓷基复合材料的制备工艺技术关键在于:合适的纤维预制体的制备;陶瓷组分如何进入纤维预制体并使其密集;纤维与陶瓷组分的结合及中间层的形成;合理的干燥和烧成方法等。由于长纤维增强陶瓷基体复合材料的机加工既困难,费用亦高,故陶瓷复合材料在制备时宜尽可能地加工成接近成品件的形状。对于纤维预制体的制作,可以用陶瓷纤维带或陶瓷纤维织物叠加铺制成长纤维预制坯,也可以将陶瓷纤维编织或纺织成三维结构。下面重点介绍如何将基体材料渗入预制坯的方法,即化学气相渗

积法(CVI)、有机前驱体法和液体浸渍法。

4.1 化学气相沉积及化学气相渗积法

化学气相沉积是研制复杂形状制品的有效方法。这种复合工艺的沉积物纯度高,尺寸稳定,但易产生裂纹,大制件的制作周期长,易形成闭孔或瓶颈,成本较高。化学气相渗透是化学气相沉积的一种特殊方法。它采用热梯度和压力梯度等工艺,可避免制品外表面形成妨碍继续渗透的封闭硬壳。CVI 法生产的非氧化物陶瓷(Si_3N_4)复合材料的质量最好,但生产过程极为缓慢(一般需数周才能完成)。采用压力梯度法或温度梯度法可加速 CVI 过程,这已为美国橡树岭国立实验室的研究和德国 Man Technologic 公司的研究所证实。此法气体和能量消耗大,成本高,所需时间长,但可全自动化。

4.2 前驱体法

纤维预制坯用液态硅聚合物前驱体浸渍,然后热解,生成的氮化硅淀积到预制坯体上,所需密实化温度较低(约 1200°C),但成品率低,烧结时收缩率大,需多次浸渍热解。该方法制得的复合材料的性能不及 CVI 法制备的材料性能,但在一定程度上能满足使用要求。

4.3 液体浸渗法

料浆浸渗法或溶胶—凝胶法(Sol—Gel)是将纤维或织物通过含有基体物质的共混液或某种先驱体的料浆(或溶胶液)制成预制件,而后再进行一定的热处理工艺。Roy 等人开展了从水溶胶制成陶瓷材料的研究工作,他是将超细粉分散在水中,再制成溶胶,使粒子在水中保持悬浮状态,由于粒子间形成氢键而进行 Sol—Gel 转化,氢键产生凝胶网分散在粒子间隙中,可通过改变粒子的表面势能产生凝胶效应,也可通过改变溶剂的 pH 值或减少溶液中溶剂完成凝胶效应;最后经浓缩、干燥、热压烧结等工艺过程形成有微孔的陶瓷体。

液体浸渗法制成的陶瓷复合材料的性能不及 CVI 法的制成品,但成本较低,能制造形状复杂的成品,且技术比较成熟。美国菲歌福特公司的三向石英织物增强氧化铝复合材料的制造方法是:将高纯度的石英纱编织成正交编织的块状体,其体积密度平均为 1.

$27\text{g}/\text{cm}^3$,然后,在 538°C 加热净化后,浸渍纯净的胶状二氧化硅,经烧制成复合材料坯体。

5 结束语

从透微波材料设计要求来看,许多陶瓷材料,尤其是复相陶瓷材料,能满足天线罩对材料性能的要求。由于不同的飞行器(运载火箭、飞船、导弹等)的工作环境不同,使用的微波频率不同,因而对材料性能的要求不同,因此,研究并积累各种陶瓷材料的性能数据,尤其是电气性能、抗热震性及耐烧蚀性能数据,以适应天线罩设计部门的需要是十分必要的。研制成本相对较低的新型陶瓷基复合材料是扩大航天透波材料应用领域的必然趋势,尤其是纤维增强及立体纤维编织增强陶瓷基复合材料(兼顾隐身及防潮功能)是今后的发展方向。目前纳米技术增韧是除现有粒子、纤维增韧技术之外的又一新途径,这是由于纳米超微粒子组成的陶瓷体含有无数的微畴界面,这些晶界在外力作用下容易迁移,因此极大地改善了陶瓷材料的脆性,这为高性能透微波陶瓷材料的发展提供了新的途径。

参 考 文 献

- 1 高树理,柴孟贤,张明习.透波材料的研究进展.工程塑料应用,2000.28(5):31—35
- 2 张谟杰.超音速导弹天线罩及其设计.制导与引言,2000(5):1—5
- 3 黎 义,张大海,陈 英等.航天透波多功能材料的研究进展.宇航材料工艺,2000(5):1—5
- 4 敖辽辉.天线罩技术的发展.电讯技术,2002(2):14—15
- 5 全 毅,周馨我.微波透波材料的研究进展.材料导报,1997.11(3):1—5
- 6 韩欢庆,葛启录,雷廷权等.熔石英基复合材料性能的研究.粉末冶金技术,1999.17(3):201—203
- 7 于 翹,胡连成,黎 义.俄罗斯航天透波材料现状考察.宇航材料工艺,1994.24(1):48
- 8 裘镜蓉.编织复合材料在宇航上的应用.宇航材料工艺,1991(4):36—4