

# 高温陶瓷透波材料研究进展

闫联生<sup>1</sup> 李贺军<sup>1</sup> 崔红<sup>2</sup>

(1 西北工业大学材料学院,西安 710072)

(2 陕西非金属材料工艺研究所,西安 710025)

**文 摘** 简要介绍了高温陶瓷透波材料的研究进展,对比了陶瓷透波材料和高分子有机透波材料的力学性能和介电性能,提出了高温透波材料的研究重点和方向。

**关键词** 天线罩,透波,陶瓷材料,介电常数

## Development of High Temperature Ceramic Wave-transparent Materials

Yan Liansheng<sup>1</sup> Li Hejun<sup>1</sup> Cui Hong<sup>2</sup>

(1 Material Department, Northwestern Polytechnical University, Xi'an 710072)

(2 Shaanxi Institute of Non-metallic Material and Technology, Xi'an 710025)

**Abstract** The development of the high temperature ceramic wave-transparent materials is briefly reviewed. The mechanical and dielectric properties of the inorganic ceramic wave-transparent materials and organic wave-transparent materials are analyzed. The developing trend of high temperature wave-transparent materials is prospected.

**Key words** Radome, Wave transparent, Ceramic material, Dielectric constant

### 1 前言

雷达天线罩不仅是弹体的结构件,而且是雷达系统的高频透波部件,是实现高速飞行条件下的精确制导的重要保证,是精确制导武器系统不可缺少的关键技术。随着现代战争的需要以及导弹技术的发展,飞行器的飞行马赫数不断提高,对雷达天线罩的耐高温抗烧蚀性能要求日益提高。研制具有耐高温、抗烧蚀、承载、透波等性能的新型多功能透波材料,成为目前透波材料的研究重点和发展方向<sup>[1]</sup>。高温陶瓷材料具有工作温度高、抗烧蚀、性能稳定、不吸水、不吸潮、强度高,成为国内外高温透波材料研究的热点。

本文简要介绍了高温无机透波材料的研究进展,对比了陶瓷透波材料和高分子透波材料的力学性能和介电性能,提出了高温透波复合材料的研究重点和方向。

### 2 国外高温陶瓷透波材料研究现状

国外透波材料的研究始于 20 世纪 50 年代初,目前已开发出多种透波材料体系,主要分为有机透波材料和无机透波材料两大类,即高分子透波材料和陶瓷透波材料。高分子透波材料包括玻璃纤维和石英纤维等有机纤维增强树脂(聚酯树脂、环氧树脂、氰酸脂树脂、氟树脂、双马来酰亚胺树脂和聚酰亚胺树脂等)复合材料。陶瓷透波材料包括氧化铝陶瓷、微晶玻璃、石英陶瓷、氮化硅陶瓷以及玻璃纤维和石英纤维等无机纤维增强氧化硅、磷酸盐等陶瓷复合材料。

第一、二代雷达天线罩材料多采用聚酯树脂、环氧树脂和 E 玻璃纤维、D 玻璃纤维,这些材料使用温度低、介电性能差<sup>[2]</sup>。随着对雷达天线罩性能要求的不断提高,石英玻璃纤维等增强材料及聚酰亚胺树脂和聚四氟乙烯等使用温度较高、具有更好介电性能的材料,以及可在高温环境中使用的微晶玻璃和陶瓷材料也投入了使用。聚四氟乙烯在很宽频带

收稿日期:2003-10-24

闫联生,1968 年出生,博士研究生,主要从事复合材料的研究工作

范围内有优良的介电性能及耐热性能(可 400 使用),但加工困难、力学性能低。聚酰亚胺树脂也因为成型工艺性差,使应用受到很大限制。为此,国外开发出双马来酰亚胺树脂,它结合了聚酰亚胺树脂的高性能和环氧树脂优良的工艺性。但从根本上讲,高分子透波材料使用温度低(最高在 500 以下),难以满足高马赫数高性能导弹的使用要求,因此国外大力开发无机陶瓷透波材料。如美国研制的高性能雷达天线罩采用石英纤维增强氧化硅基复合材料即陶瓷复合材料;俄罗斯则采用磷酸盐陶瓷复合材料<sup>[3]</sup>,如石英纤维增强磷酸铬。

氧化硅基陶瓷复合材料制备工艺为:有机硅树脂浸渍,高温裂解并除碳转化为 SiO<sub>2</sub> 基体。其特点是使用温度高(可在 1 000 ~ 1 600 长期使用),介电性能好(介电常数为 3.1 ~ 3.2)。缺点主要是多

表 1 石英纤维增强无机硅聚合物基体复合材料(Q/DI)的性能

Tab.1 Dielectric properties of quartz fiber reinforced inorganic silicon-based polymers

| 材料          | 拉伸强度 /MPa | 弹性模量 /GPa | 压缩强度 /MPa | 剪切强度/MPa  |      | 室温热导率 /W·(m·K) <sup>-1</sup> | 线膨胀系数 /10 <sup>-6</sup> K <sup>-1</sup> |             | tg    |
|-------------|-----------|-----------|-----------|-----------|------|------------------------------|---|-------------|-------|
|             |           |           |           | Isoipescu | ILSS |                              | (室温~1 093 )                             | (室温~1 093 ) |       |
| 3D Q/DI-100 | 241       | 13.1      | 131       | 74.5      | -    | 0.43                         | <1.8                                    | <3.5        | <0.01 |
| 2D Q/DI-200 | 269       | 17.9      | 63.4      | 17.2      | 4.8  | -                            | -                                       | -           | -     |

以氮化硅为基本组成的陶瓷复合材料天线罩是西方研究的主要目标之一,除继续改进热压氮化硅、反应烧结氮化硅制造技术外,在氮化硅工艺技术上进行了大量研究工作。1995年,在美国海军部资助下,研究出以磷酸盐为粘结剂,烧结温度不超过 900 的无压烧结氮化硅陶瓷材料。该材料 20 的介电常数为 4.03,1 000 的介电常数变化率为 5.2%,弯曲强度为 85 MPa<sup>[5]</sup>。1997年,在美国陆军部资助下,研制出以无压烧结 SION 纳米复合材料陶瓷天线罩,应用于超音速飞行器。该材料在 20 和 1 000 的介电常数和介电损耗分别为 4.78、5.0 和 0.0014、0.0025,介电常数变化不到 4.7%,弯曲强度为 190 MPa,为石英陶瓷强度(48 MPa)的 4 倍,硬度是石英陶瓷的 2~5 倍,综合性能显著优于石英陶瓷<sup>[1]</sup>。

美国、以色列等国在类泡沫氮化硅陶瓷耐热宽带材料技术方面发展较快。研制的一种氮化硅天线罩材料,其介电性可满足  $\epsilon = 2.5 \sim 8$ 、 $tg < 0.003$ ,而且强度高、耐雨蚀性能良好,可耐高温 1 600 ~ 1 850。它是由一种低密度(1.0 g/cm<sup>3</sup> ~ 2.2 g/cm<sup>3</sup>)多孔结构氮化硅,外加一层高密度(2.8 g/cm<sup>3</sup> ~

次高温除碳对增强纤维强度损伤大、强度低、易吸水、吸水后介电性能和强度下降。磷酸盐陶瓷复合材料的强度比氧化硅基体复合材料高,弯曲强度可达 120 MPa,压缩强度为 75 MPa;但介电性能比氧化硅基体复合材料差,介电常数为 3.65,介电损耗正切值 0.01;使用温度低,在 800 以下具有与石英类材料相近的介电性能。因此国外积极开发新型高温透波材料体系。美国新近开发的无机硅聚合物(DI-100 树脂和 DI-200 树脂)基体透波复合材料,与有机硅树脂相比,具有使用温度高、无需高温除碳、复合材料强度高等特点。DI 树脂在 650 保温 30 h 质量损失仅为 4%左右,DI-100 树脂在 1 600 的质量保留率高达 78%。文献[4]报道的石英纤维织物(2D 和 3D 织物)增强无机硅聚合物的性能如表 1 所示。

3.2 g/cm<sup>3</sup>)氮化硅组成的,高密度氮化硅不透水且质地坚硬,以增强抗雨蚀、抗烧蚀能力<sup>[6]</sup>。

### 3 国内高温陶瓷透波材料研究现状

国内透波材料研究从 20 世纪 70 年代末开始,开发的透波材料多为树脂基有机材料,如玻璃纤维和石英纤维等有机纤维增强树脂(环氧树脂、氟树脂、双马树脂等)复合材料,其特点是工艺简单、成本低、强度高、质量轻,但使用温度低(最高 400)。尽管如此,国内无机陶瓷材料也取得一定进展,研制的无机陶瓷透波材料有微晶玻璃、石英陶瓷和纤维增强 SiO<sub>2</sub> 基陶瓷复合材料,特点是使用温度较高,可在 1 500 使用。其中微晶玻璃、石英陶瓷是典型的脆性材料,抗冲击性能差,应用于低马赫数导弹透波材料,微晶玻璃用于  $Ma = 4$  以下,石英陶瓷可工作到  $Ma = 5$  以上,但仍无法满足高过载和薄壁结构使用要求。国内纤维增强 SiO<sub>2</sub> 复合材料的研究起步于 20 世纪 70 年代末,先后研制和发展了正交三向石英、高硅氧穿刺等耐热透波复合材料,并已经获得应用。纤维增强结构研究也取得了较大进展,开发出了 2.5D 仿形织物,这种织物增强 SiO<sub>2</sub> 复合材料的突出特点是综合性能优良,除了良好的耐热性

能和很低的介电常数外,强度和断裂韧性要比石英陶瓷材料高得多,是一种综合性能较好的耐热宽频带天线罩材料。国内石英纤维增强氧化硅复合材料(3D SiO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub>)性能如表2所示<sup>[7]</sup>。

表2 3D SiO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub> 复合材料的性能

| 密度/g cm <sup>-3</sup> | (10 GHz) | tg (10 GHz) | 弯曲强度/MPa               |
|-----------------------|----------|-------------|------------------------|
| 1.78                  | 2.7~2.9  | 0.008       | 14 (z 向)<br>13.2 (x 向) |

为了克服有机硅基及 SiO<sub>2</sub> 基陶瓷透波材料强度低、易吸水的缺点,国内进行了卓有成效的工作。如航天材料及工艺研究所采用密封浸涂处理,改善 SiO<sub>2</sub> 基陶瓷透波材料的抗湿性能<sup>[8]</sup>。

哈尔滨工业大学开发出新型硅氧氮陶瓷先驱体树脂,与有机硅树脂的最大不同就是结构中不含碳元素,是一种无机聚合物。用该树脂制备的硅氧氮陶瓷不仅介电性能优异,而且线膨胀系数低、抗热震性能好,而且高温强度高、耐氧化稳定性好。材料的弯曲强度和断裂韧性分别达到 156 MPa 和 1.8 MPa·√m,比 SiO<sub>2</sub> 基体提高了 4.58 倍和 2.25 倍<sup>[9]</sup>。

陕西非金属材料工艺研究所从“九·五”末期开始高温透波材料技术研究,研制的石英布增强有机硅透波复合材料的性能如表3所示。介电强度和介电损耗角正切值已达到指标要求( $\epsilon < 3.5$ ,  $\text{tg} < 0.01$ ),但 800 的介电损耗超标,强度下降较大。这表明 800 除碳处理对纤维造成较大损伤,导致复合材料强度急剧下降;800 除碳处理并未完全去除复合材料中残存的裂解碳,引起介电损耗性能下降。相比之下,杂质对介电损耗性能的影响比对介电强度的影响要大,因此降低介电损耗的关键在于提高材料的纯度。

表3 石英布增强有机硅复合材料的性能

| 材料状态   | tg       |          | 强度/MPa |      |      |      |
|--------|----------|----------|--------|------|------|------|
|        | (18 GHz) | (18 GHz) | 拉伸     | 压缩   | 弯曲   | 剪切   |
| 室温     | 3.18     | 0.007    | 72.3   | 39.3 | 73.6 | 25.2 |
| 800 除碳 | 2.7      | 0.027    | -      | 25.3 | -    | 12.1 |

CVI 是制备纤维增强陶瓷复合材料常用的工艺技术,相比于传统陶瓷制备方法, CVI 具有成型温度低、对纤维损伤小、复合材料强度高、基体纯度高等特点。CVI 的可行性已由 C、SiC、B<sub>4</sub>C、TiC、BN、Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>

等陶瓷基复合材料得到证明。随着 CVI 技术发展,已经可制备 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、ZrO<sub>2</sub> 和 SiO<sub>2</sub> 等氧化物陶瓷基复合材料。为了降低石英布增强有机硅透波复合材料的碳含量、降低材料的介电损耗,陕西非金属材料工艺研究所于 2002 年开始了氧化硅基体的探索研究,采用正硅酸乙酯-氧气体系,沉积出氧化硅陶瓷基体。

#### 4 展望

精确打击和高速机动飞行是现代高性能导弹武器装备的主要特征和发展方向,决定了先进雷达天线罩材料的发展必然向集耐高温、承载、透波和抗烧蚀等功能于一体以及高强、轻质和薄壁化的方向发展。高温陶瓷透波材料具有工作温度高,高温烧蚀率低、性能稳定、不吸水、不吸潮、强度高,可解决目前国内透波材料存在的使用温度低、力学性能较差、烧蚀率大、易吸水等技术难题,可满足高马赫数飞行先进导弹的使用要求。采用晶须或连续纤维增强的陶瓷透波复合材料不仅具有陶瓷透波材料的上述特点,而且韧性提高,抗热震能力增强,成为高温透波材料研究的一个重要的发展方向。CVI 工艺成型温度低、基体纯度高、颗粒精细,是制备连续纤维增强陶瓷透波复合材料的首选技术途径,是国内高温透波材料技术研究的重点。

#### 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;31(6):1
- 2 彭望泽. 导弹与航天丛书——防空导弹天线罩. 北京:宇航出版社,1991:128
- 3 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
- 4 David W M. Radomes based on novel inorganic polymer composites. SAMPE Journal, 2001;37(5):53
- 5 Talmy I G, Martin C A, Haught D A et al. Electromagnetic window. US 5573986, 1996
- 6 Favaloro M, Starett S, Bryanos J. High temperature dielectric composites. In: 6<sup>th</sup> DoD EM Windows Symposium,1995
- 7 于翹. 导弹与航天丛书——材料工艺(下册). 北京:宇航出版社,1993:234
- 8 张键,黎义,张大海等. SiO<sub>2</sub> 基复合材料的防潮研究. 见:中国力学学会. 第十一届全国复合材料学术年会论文集,中国科技大学出版社,2000:325
- 9 张俊宝,温广武,贾德昌等. 硅氧氮陶瓷的先驱体法合成及性能的研究. 航空材料学报,2001;21(3):39

(编辑 李洪泉)