

耐高温透波材料及其性能研究进展

孙银宝 张宇民 韩杰才

(哈尔滨工业大学复合材料研究所, 哈尔滨 150001)

文 摘 介绍了国内外高温透波材料的发展现状,并且对高温透波材料的种类进行了详细阐述。通过对材料种类的分析与选择,对影响材料透波性能的因素进行了分析。通过对现行透波材料及其透波理论体系的论述,对高温透波材料存在的问题进行了总结。

关键词 透波材料,介电常数,透波原理

High-Temperature Resistant Microwave-Transmitting Materials and Their Properties

Sun Yinbao Zhang Yumin Han Jiecai

(Centre for Composite Materials, Harbin Institute of Technology, Harbin 150001)

Abstract In this paper, the recent progress of high-temperature resistant microwave-transmitting materials in the world are introduced, and the types of high-temperature resistant microwave-transmitting materials are described in detail. According to the choice of materials, the factors influencing microwave-transmitting performances are analyzed as well. Through discussing the microwave-transmitting materials and theory systems, the problems existing in developments of high-temperature resistant microwave-transmitting materials are summarized.

Key words Transmitting materials, Dielectric constant, Transmitting theory

0 前言

高温透波材料是指对波长在 $1 \sim 1000$ mm、频率在 $0.3 \sim 300$ GHz 的电磁波在足够高的温度下的透过率 $>70\%$ 的材料^[1]。一般情况下,在该频率范围内,透波材料适宜 ϵ 为 $1 \sim 4$, $\tan \delta$ 为 $10^{-1} \sim 10^{-3}$,这样才能获得理想的透波性能与较小的插入损失^[2]。结构透波材料体系主要有耐高温及常温应用的透波材料,这两种材料体系的典型代表分别为陶瓷透波材料及聚合物基复合材料。陶瓷透波材料与聚合物基复合材料分别应用于导弹、飞行器天线罩、天线窗以及雷达天线罩等几类产品。本文将重点介绍高温透波材料即防热型透波功能材料的研究工作。

1 高温透波材料体系

高温透波材料是一种兼有耐高温性能与透波性能的介质材料,高温透波材料体系主要有:陶瓷基复合材料与聚合物基复合材料。

1.1 陶瓷

陶瓷透波材料可分为氧化物陶瓷和非氧化物陶瓷。前者有氧化铝陶瓷、石英陶瓷、氧化铍陶瓷、微晶玻璃、堇青石陶瓷等等。非氧化物陶瓷主要有氮化硼(BN)和氮化硅(Si_3N_4)^[3]。

1.1.1 氧化物陶瓷

(1)氧化铝陶瓷(Al_2O_3)

在天线罩材料发展史上,氧化铝陶瓷是继纤维增强复合材料之后最早被采用的单一氧化物陶瓷。用作透波材料时,其 Al_2O_3 质量分数为 $97\% \sim 99\%$ 。

(2)微晶玻璃

微晶玻璃是 20 世纪 50 年代中期美国康宁公司发现的一种新型无机材料。它是借助控制晶化的方法,使特定组成的透明玻璃失透晶化,形成无数直径 $<1 \mu\text{m}$ 的微小晶粒,从而获得性能优异的不透明瓷质材料,因在结构上与陶瓷相似,故也称为玻璃陶瓷。在 60 年代就被广泛用来代替氧化铝制造马赫数在 $3 \sim 4$ 的多种型号防空导弹天线罩。我国已成功地用 3

收稿日期:2007-10-16;修回日期:2008-04-21

作者简介:孙银宝,1981年出生,博士研究生,主要从事透波材料方面的研究工作。E-mail: sunyb@hit.edu.cn

- 3料微晶玻璃制造了飞行器天线罩。

(3) 堇青石陶瓷

堇青石陶瓷是以堇青石为主晶相的陶瓷材料,用作透波材料的典型堇青石陶瓷是雷声公司生产的 Rayceram,它是由泥浆浇铸或等静压成型,然后加热烧结而成。

(4) 石英陶瓷

石英陶瓷为单一氧化物陶瓷,其主要成分与透明或半透明的熔融石英一样都是二氧化硅,但由于采用泥浆浇注和烧结等陶瓷材料的制造方法,所得到的是不透明的陶瓷质材料,故称石英陶瓷。

1.1.2 氮化物陶瓷

(1) Si_3N_4

Si_3N_4 是共价键强的陶瓷材料,具有高的原子结合强度,在高温下几乎不变形。 Si_3N_4 作为透波材料而引起人们兴趣除了耐高温外,还因为它具有特殊的抗热冲击性和高强度,且硬度和强度在高温下很少下降。作为透波材料,它既具有氧化铝陶瓷的优点,又具有石英陶瓷的某些优点,因此作为新材料得到普遍的关注。

(2) BN

BN陶瓷多年来曾被考虑作为天线罩材料也是因与 Si_3N_4 陶瓷一样具有共价键而获得耐高温特性,它的介电性能接近石英,且随温度的变化较少。

1.2 聚合基复合材料

1.2.1 无机硅聚合物

用无机硅聚合物 DI-100 和 DI-200 制作的复合材料结构在超过 538 K 下具有较好的热稳定性,DI-200/石英复合材料允许使用缝合和整体双层技术,可达到其他任何透波材料无法相比的性能范围^[4]。

1.2.2 磷酸盐基复合材料

磷酸盐基复合材料成型工艺与树脂基复合材料的成型工艺相近,磷酸盐类作为基体材料出现,而增强相多选用透波性能较好的纤维织物^[5]。这类复合材料制备工艺简单,制备的复合材料热性能、电性能优良。最早在俄罗斯展开应用,目前,我国有许多研究机构都开始了对其材料体系的研究。

1.2.3 有机硅类复合材料

文献[6]报道称有机硅复合材料是俄罗斯透波材料领域的主要材料,使用温度 $>1500^\circ\text{C}$,但这种复合材料在国内的研究尚属于空白。

2 国内外耐高温透波材料发展现状

2.1 国外透波材料

走在耐高温微波透波材料研究前沿的国家是美国和俄罗斯,主要有两种不同的材料体系:分别为纤维增强磷酸盐体系复合材料及氮化物类陶瓷材料及

陶瓷复合材料。目前,两国都主要从事透波结构材料以及相关测试方法的研究。

美国先后对氧化物体系以及氮化物体系进行研究。1995年,在美国海军部资助下,研究出以磷酸盐为黏结剂,烧结温度不超过 900°C 的无压烧结氮化硅陶瓷材料^[7]。1997年,在美国陆军部资助下,研制出以无压烧结 SDN 纳米陶瓷复合材料,应用于超声速飞行器^[8]。美国波音宇航公司利用反应烧结 Si_3N_4 的密度可控性,研制了轻质透波材料^[9]。美国海军某研究室研制出的一种耐高温玻璃材料 Comings' Pyroceram 9606,这种材料是一种主要由堇青石组成的玻璃-陶瓷材料^[10]。美国航空材料实验室经过 5 年的努力,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^[11]。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、复合材料强度高特点^[12]。

硅树脂基透波复合材料即织物增强有机硅树脂基复合材料,是俄罗斯用于航天领域的主要透波材料,其使用温度高于 1500°C 。该材料体系的基体都是采用牌号为 MK29K 的有机硅树脂,添加高温除碳剂,经浸渍加压固化而成^[13]。在纤维增强 CMC 天线罩方面进行了长期的研究,制备了高硅氧纤维织物增强无机盐复合材料,并得到了实际应用^[14]。

英国电气公司的 Nelson 研究室研制出以磷酸盐为晶核的一种玻璃-陶瓷透波材料。该材料以五氧化二磷作为宽范围组成硅酸盐玻璃的结晶控制催化剂,具有很好的力学性能、耐热性能和介电性能;耐热范围 $700\sim 1200^\circ\text{C}$, $\epsilon = 4.5\sim 7.0$,测试频率范围 $10^3\sim 10^7\text{ Hz}$ (X波段)^[15]。

以色列利用 SiO_2 与 Si_3N_4 反应制备了 $\text{Si}_3\text{N}_2\text{O}$ 泡沫,其 ϵ 为 $2\sim 4$,烧结工艺为反应烧结^[16]。

德国 Brunswick 公司在空军航空电子设备实验室资助下,于 1963 年开始研制能在 698.7 K 长时间(1000 h)工作的磷酸盐类透波材料^[17]。

韩国的科学家通过将不同尺寸的氧化铝板状物加入到无定形堇青石粉末中,通过热压方法制得的复合材料弯曲强度达 90 MPa, ϵ 为 5.0(1 MHz)^[18]。

2.2 国内透波材料

国内在透波材料领域的研究虽然起步很晚,但就材料体系来说,无论是陶瓷复合材料还是纤维增强陶瓷基复合材料都有所研究。

上海硅酸盐研究所和山东陶瓷研究设计院等单位用陶瓷粉末高温烧结工艺制备了 $\text{Si}_3\text{N}_4 - \text{SiO}_2$ 、 $\text{SiO}_2 - \text{AN} - \text{Si}_3\text{N}_4$ 、 $\text{SiO}_2 - \text{AN} - \text{BN}$ 和 $\text{Si}_3\text{N}_4 - \text{BN}$ 陶瓷透波材料,具有较好的力学、热学、电学综合性

能^[19]。

陕西非金属材料工艺研究所从 20 世纪 80 年代中期开始高温透波材料研究, 和 tg 已达到指标要求 (<3.5 , $tg < 0.01$)^[16]。山东大学以 Si_3N_4 陶瓷材料为基础, 同时加入 Y_2O_3 、纳米 SiO_2 、AN 对其进行复合, 制备出耐烧蚀、介电性能优异的陶瓷复合材料^[20]。武汉理工大学通过注射成型制备了石英陶瓷材料, 材料抗热震温度达到 1100 ^[21]。上海硅酸盐研究所无压烧结工艺制备了 Si_3N_4/SiO_2 复合材料, 为 $3.63 \sim 3.68$ ^[22]。

北京玻璃钢研究设计院研究了石英玻璃布增强磷酸盐复合材料, 可用于环境温度 1200 ^[23]。国防科技大学利用 PIP 工艺制备了石英织物增强 Si-N-B 陶瓷透波材料, 密度 1.71 g/cm^3 , 弯曲强度 130 MPa ^[24]。

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, 线胀系数低、抗热震性能好, 而且高温强度高、抗氧化稳定性好。材料的弯曲强度和断裂韧性分别达到 156 MPa 和 $1.8 \text{ MPa} \cdot \text{m}^{1/2}$, 比 SiO_2 基体提高了 4.58 和 2.25 倍^[25]。

北京航空航天大学采用不同磷酸铝基体制备了单向碳化硅纤维增强磷酸铝基复合材料, 制得的材料弯曲强度为 310 MPa ^[26]。哈尔滨工业大学对磷酸铬铝高温透波材料进行了制备和性能研究, 以氢氧化铝、氧化铬和磷酸为原料制备磷酸铬铝, 通过对反应体系黏度的监测, 控制反应程度、确定反应时间。采用 DSC-TG 和 XRD 分析研究体系固化特性和耐热性能。对层间剪切强度进行测试, 初步评价磷酸铬铝复合材料的性能^[27]。

3 影响材料透波性能的因素

为了提高材料的透波性能, 理论上必须满足以下两点: (1) 没有散射的材料; (2) 没有吸收的材料。

散射的根源在于固体材料中的折射率不均匀, 所以陶瓷材料中的粒界对透波性能的影响较大, 关于吸收的原因可以分为两类: (1) 材料中杂质引起的吸收; (2) 材料的本征性吸收。这就说明, 原材料的选择对材料透波性能的影响至关重要^[28]。

3.1 电磁波透波原理研究

关于电磁波透波原理的研究工作, 国外学者从事该方面的工作比较多, E. Aras^[29] 等给出了电磁波透过任意形状物体的矩解, 其采用矩解平衡方程, 矩解方程如下:

宇航材料工艺 2008 年 第 3 期

$$\begin{bmatrix} ETJ_0 & E2J_i & ETM_0 & E2M_i \\ E2J_0 & ETJ_i & E2M_0 & ETM_i \\ HTJ_0 & H2J_i & HTM_0 & H2M_i \\ HTJ_0 & HTJ_i & H2M_0 & HTM_i \end{bmatrix} \begin{bmatrix} I_0 \\ I_i \\ K_0 \\ K_i \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} V_0^E \\ V_i^E \\ V_0^H \\ V_i^H \end{bmatrix}$$

式中, E 为电场强度; H 为磁场强度; J 为电流; M 为磁流; 2 代表发射源 (ϵ_2, μ_2); T 代表发射源作用在整个场。

计算结果与实际结果符合得很好。M. C. K. Wiltshire^[30] 等研究了两种类型的微波 (水平方向与垂直方向传播的电磁波) 的传播特性, 建立了传播模型, 并且与试验结果进行了对比。Le-Wei Li^[31] 等专门研究了电磁波在球形天线罩表面的透射规律, 并得出了透射方程与反射方程。

3.2 介电常数

自 Maxwell Garnett 提出了混合体的著名有效介电常数公式以来, 先后有人提出近十个有关混合体的有效介电常数计算模型和公式^[32~38], 叶齐政^[39] 等提出混合二相体的一种新的电路模型, 计算了与粒径分布有关的混合体有效介电常数, 计算模型如下:

$$\epsilon_{\text{eff}} = \epsilon_2 \left\{ 1 + \frac{(\epsilon_1 - \epsilon_2) M_i / l}{(2R_i/d)(\epsilon_1 - \epsilon_2)} \right\}$$

式中, ϵ_{eff} 为双层介质的有效介电常数; ϵ_1, ϵ_2 为分布相的介电常数; R_i 为单元格个数; d^3 为单元格体积。

用这个公式计算了几种混合体材料的 ϵ_{eff} , 发现计算结果符合得很好。薛庆忠^[40] 等利用有效介质理论导出了二元无规混合物的有效介电常数的普适计算公式, 方程如下:

$$(1 - f_j) \frac{\epsilon_{\text{eff}, ii}^b - \epsilon_2^b}{\epsilon_2^b + B_{\text{eff}, i} (\epsilon_{\text{eff}, ii}^b - \epsilon_2^b)} + f_j \frac{\epsilon_{\text{eff}, ii}^b - \epsilon_1^b}{\epsilon_1^b + B_{\text{eff}, i} (\epsilon_{\text{eff}, ii}^b - \epsilon_1^b)} = 0 \quad (i = 1, 2)$$

式中: $\epsilon_{\text{eff}, ii}^b$ 为有效介电常数的分量; $\epsilon_1^b, \epsilon_2^b$ 为几何效应的分布相介电常数; $B_{\text{eff}, i}$ 为分散介质的退化因子。

分析金属微粒-绝缘介质的有效介电常数, 与试验结果比较符合。该公式的特点是考虑了近场效应, 从理论上说可以在整个浓度范围内使用。

4 结语

(1) 耐高温微透波材料的体系很多, 涉及到无机材料以及有机材料, 但材料体系方面的研究, 仍然是美国等国家处于领先地位。关于材料体系与相关工艺的研究, 是我国科研工作者首选的方向。尤以轻质、绝热、高强材料与结构的研究居首。

(2) 关于耐高温微透波材料透波理论的研究, 针对不同波段, 建立准确的透波模型, 可从数值计算入手, 与实际试验相对比, 从而加深对理论的理解。

(3) 的预测与测定,尤其高温状态下,的变化规律,在无机材料测试领域应该是特需注意的问题。测试的相关设备以及相关理论研究应为重点。

参考文献

- 1 仝毅,周馨我.微波透波材料的研究进展.材料导报,1997;11(3):1~5
- 2 Fellows B J. Investigation into the nature of bioactivity in the calcium phosphate system. In: Ceramics in Clinical Applications, 1986: 283~288
- 3 彭望泽等.防空导弹天线罩.北京:宇航出版社,1987:175~178
- 4 曹运红,杨鸿昌.新型无机聚合物基复合材料.飞航导弹,2004;(4):53~55
- 5 Bryte High performance radome & antenna materials High Performance Composites, 1999; (7): 15
- 6 Andrew Facciano High-temperature composite applications for supersonic missile airframes SAMPE Journal, 2001; (1): 9~23
- 7 Tahny I G, Martin C A, Haught D A et al Electromagnetic Window. US5573986, 1996
- 8 张大海,黎义,高文.高温天线罩材料研究进展.宇航材料工艺,2004;34(2):14~16
- 9 高冬云,王树海,潘伟等.高速导弹天线罩用无机透波材料.现代技术陶瓷,2005;(4):33~35
- 10 Lew I S D, Spann J R. A assesment of new radome material as replacement for pyroceram 9606 In: Proceedings of the 16th symposium on electro-magnetic windows Washington D C: Naval Research Laboratory, 1982: 429~436
- 11 李金刚,曹茂盛,张永等.国外透波材料高温电性能研究进展.材料工程,2005;(2):59~62
- 12 Golden K E The prediction and measure of dielectric properties and RF transmission through ablating BN antenna windows In: A IAA 16th themophysical conference Palo Alto, A IAA - 81 - 1085, 1981: 23~25
- 13 胡连成,黎义,于翹.俄罗斯航天透波材料现状考察.宇航材料工艺,1994;24(1):48~52
- 14 张谟杰.俄罗斯导弹天线罩研制情况介绍——赴俄罗斯考察报告.制导与引信,1998;(1):16~19
- 15 陈虹,张联盟,罗文辉.透波陶瓷材料的研究现状.陶瓷学报,2003;24(3):189~192
- 16 Barta J, Manela M. Si_3N_4 and $\text{Si}_3\text{N}_2\text{O}$ for high performance radomes Materials Science and Engineering, 1985; 71: 265~272
- 17 王磊. Si_3N_4 基导弹天线罩材料的研究.山东大学硕士学位论文,2005
- 18 Lee Sangjin, Kriven W M. Fabrication of low thermal expansion and low dielectric ceramic substrates by control of microstructure Ceramic Processing Research, 2003; 4(3): 118~121
- 19 张伟儒,王重海,刘建等.高性能透波 Si_3N_4 - BN 基陶瓷复合材料的研究.硅酸盐通报,2003;(3):3~6
- 20 闫联生,李贺军,崔红.高温陶瓷透波材料研究进展.宇航材料工艺,2004;34(2):14~16
- 21 崔文亮.熔融石英陶瓷的性能改进研究.武汉理工大

学硕士论文,2003

- 22 徐常明,王士维,黄校先等.无压烧结制备 $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{SiO}_2$ 复合材料.无机材料学报,2006;(4):935~938
- 23 肖永栋,刘红影,方晓敏.新型无机烧蚀材料的性能及潜在用途.玻璃钢/复合材料,2003;(3):46~47
- 24 齐共金,张长瑞,胡海峰等.陶瓷基复合材料天线罩制备工艺进展.硅酸盐学报,2005;5(33):632~638
- 25 张俊宝,温广武,贾德昌等.硅氧氮陶瓷先驱体法合成及性能的研究.航空材料学报,2001;21(3):39
- 26 王新鹏,田蔚.碳化硅纤维增强磷酸铝基复合材料的制备和性能研究.功能材料,2005;36(11):1693~1696
- 27 曹海琳,张杰,黄玉冬等.磷酸铝高温透波材料的制备和性能研究.宇航材料工艺,2004;34(2):29~31
- 28 吴兴惠,项金钟.现代材料计算与设计教程.北京:电子工业出版社,2002:204~206
- 29 Arvas E, Rahhalarabi A, Peki U et al Electromagnetic transmission through a small radome of arbitrary shape. IEE Proceedings, 1990; 137(6): 401~403
- 30 Wiltshire M C K, Shamonina E, Young I R et al Dispersion characteristics of magneto-inductive waves: comparison between theory and experiment Electronics Letters, 2003; 39(2): 215~217
- 31 Li Lewei, Leong Mook seng, Yeo Tatsoon et al Electromagnetic radiation from a prolate spheroidal antenna enclosed in a confocal spheroidal radome. IEEE Transactions on Antennas and Propagation, 2002; 50(11): 1525~1560
- 32 Ting W R, Voss W A G Generalized approach to multiphase dielectric mixture theory Appl Phys, 1973; 44(9): 3897~3902
- 33 Calame J P, Biman A, Camel Y et al A dielectric mixing law for porous ceramics based on fractal boundaries Appl Phys, 1996; 80(7): 3992~4000
- 34 Dang Z M, Shen Y, Nan C W. Dielectric behavior of three-phase percolative Ni - BaTiO_3 /polyvinylidene fluoride composites Appl Phys Lett, 2002; 81(25): 4814~4816
- 35 Liu J G, Wilcox D L. Dielectric mixture model for a hollow-ceramic-sphere composite Appl Phys, 1995; 77(12): 6456~6461
- 36 Fan X C, Chen X M. FEM simulation of microwave dielectric properties for biphasic ceramics European Ceramic Society, 2005; 26: 2179~2183
- 37 Gomez T E, Alvarez Arenas Highly coupled dielectric behavior of porous ceramics embedding a polymer Appl Phys Lett, 1996; 62(8): 263~265
- 38 Kikuo Wakino A new equation for predicting the dielectric constant of a mixture Am. Ceram. Soc., 1993; 76(10): 2588~2594
- 39 叶齐政,李劲,顾温国等.与粒径分布有关的混合体有效介电常数.华中理工大学学报,1999;27(12):110~111
- 40 薛庆忠,李文瀛.二元无规混合物的有效介电常数计算公式的改进.石油大学学报(自然科学版),1999;23(4):102~104

(编辑 李洪泉)