

曲面不锈钢/微晶玻璃层状复合材料的设计制备

杨娟 堵永国 芦玉峰 郑晓慧 张为军

(国防科技大学航天与材料工程学院材料工程系,长沙 410073)

文摘 设计制备了与 1Cr17 和 0Cr18Ni9 不锈钢匹配的 $\text{CaO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$ (CAS) 系和 $\text{BaO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$ (BAS) 系微晶玻璃,研究了微晶玻璃的各项理化性能。利用流延法制备微晶玻璃生带,以此制备符合曲面不锈钢/微晶玻璃层状复合材料,并对复合材料相关性能进行测试。结果表明,所设计制备的玻璃经 850、30 min 热处理后可形成线胀系数与对应不锈钢匹配的微晶玻璃,且具有适宜弯曲强度和较低介电常数、介质损耗;由此制备的曲面不锈钢/微晶玻璃层状复合材料具有良好的绝缘性能、结合强度和抗热冲击性能。

关键词 共形天线, 不锈钢/微晶玻璃复合材料, 微晶玻璃

Design and Preparation of Curved Stainless Steel / Glass-Ceramics Laminated Composite Material

Yang Juan Du Yongguo Lu Yufeng Zheng Xiaohui Zhang Weijun

(Department of Material Engineering, National University of Defense Technology, Changsha 410073)

Abstract The curved surface stainless steel/glass-ceramics laminated composite material for high temperature resistant conformal antenna is designed and prepared. The 1Cr17 and 0Cr18Ni9 stainless steel are chosen as metal material. The $\text{CaO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$ and $\text{BaO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$ glass-ceramics having consistent properties with the stainless steel are designed as ceramic coat. The properties of glass-ceramics are studied. The composite material is prepared with glass-ceramics green-tape. The properties of composite material are also tested. The glass-ceramics have proper CTE compatible with that of stainless steel, flexural strength, small dielectric constant and low dielectric loss after heat treatment at 850 for 30 minutes. The composite material has good insulating properties, bonding strength and temperature resistance.

Key words Conformal antenna, Stainless steel/glass-ceramics composite, Glass-Ceramics

1 引言

高速飞行的航空器、火箭和卫星等要求天线既不影响其空气动力性能,又能在相应的气动热力作用下有足够的机械强度,同时天线材料还应具有在工作温度、工作频率、预期寿命等条件下的稳定电性能及介电性能^[1~6]。由于与曲面共形的微带天线能满足上述要求,微带共形天线成为近年来国内外学者积极研究的课题^[7~12]。传统共形天线多由树脂基复合材料与金属微带贴片层状复合而成,而树脂基复合材料的耐热性能有限,无法承受飞行器气动热对复合材料性能的破坏,通常采用天线罩保护的办以法保证共形天线材料对飞行器气动力热的适应性^[13~17]。金属/陶瓷层状复合材料有可能是替代共形天线传统树脂基

复合材料基板的理想选择。金属材料易塑性加工实现与飞行器共形,具有比树脂更高的耐热性能。陶瓷材料通常有更高的工作温度,合理设计陶瓷成分与组织结构可具有满足天线要求的介电性质,再通过一定的表面金属化技术可制得金属微带天线。

微晶玻璃是通过玻璃的受控结晶而制成的无机复合材料^[18]。微晶玻璃的一个重要特点就是通过调整组成及热处理条件,可使其线胀系数在 $(-1 \sim 11) \times 10^{-6} / \text{K}$ 范围内变动。例如与钛合金、钢等高膨胀金属材料复合的微晶玻璃须具有高膨胀特性,可通过控制成分和热处理制度使玻璃中析出高膨胀的微晶相,既可使材料的线胀系数提高,又能显著提高其力学性能。

收稿日期: 2006 - 08 - 31; 修回日期: 2006 - 11 - 20

作者简介: 杨娟, 1980 出生, 博士研究生, 主要从事电子材料研究

本文选用 1Cr17 铁素体不锈钢 ($1.05 \times 10^{-5} / K$) 和 0Cr18Ni9 奥氏体不锈钢 ($1.75 \times 10^{-5} / K$) 作为曲面金属 - 陶瓷层状复合材料基板, 不锈钢材料良好的抗氧化性使该材料可通过合适温度 (低于 1 000 °C) 的烧结工艺实现与微晶玻璃涂层的良好结合。本文根据耐高温共形天线的基本性能要求研究了曲面金属表面微晶玻璃化技术, 包括针对实现特定金属材料表面微晶玻璃化要求的玻璃陶瓷成分设计与制备; 微晶玻璃的介电性能及力学性能测试; 应用流延技术制备微晶玻璃生带, 并在曲面金属材料表面经叠层、温等静压及烧结工艺获得曲面金属表面微晶玻璃涂层, 并研究了金属表面不同厚度微晶玻璃涂层的绝缘性质。

2 实验

2.1 微晶玻璃制备与性能测试

2.1.1 成分设计

根据微晶玻璃相控制技术 & 线胀系数设计原理, 参照干福熹玻璃组成氧化物膨胀计算系数和目标基板线胀系数分别选用 CaO - Al₂O₃ - SiO₂ (CAS) 系微晶玻璃和 BaO - Al₂O₃ - SiO₂ (BAS) 系微晶玻璃作为与 1Cr17 铁素体不锈钢和 0Cr18Ni9 奥氏体不锈钢匹配的涂层材料, 所设计的微晶玻璃成分见表 1。

表 1 微晶玻璃原料配比

Tab 1 Composition of CAS and BAS glass-ceramics

微晶玻璃	% (质量分数)				
	CaO	BaO	SiO ₂	Al ₂ O ₃	其他
CAS	30 ~ 45	-	10 ~ 30	5 ~ 11	0 ~ 15
BAS	-	45 ~ 60	10 ~ 30	0 ~ 15	0 ~ 40

2.1.2 玻璃粉体制备

按表 1 中配比称取所需氧化物 (化学纯) 粉末, 混合均匀后置于铂坩埚中, 在箱式电炉中高温熔炼, 经水淬处理得到玻璃渣。将玻璃渣置于高能球磨机中进行球磨, 得到所需粒度的玻璃粉, 并进行过滤、烘干、分散。

2.1.3 性能测试

采用德国耐驰公司生产的 STA 449C 型示差扫描量热仪对经 850 °C、30 min 烧结前后的玻璃粉体进行 DSC 测试, 升温速率为 10 °C/min; 对经 850 °C、30 min 烧结后玻璃粉体进行 X 衍射分析, 使用 Philips 公司生产的 A8 型 X - 射线衍射仪, 采用 Ni 过滤 CuK 射线, 工作电压为 40 kV。

将玻璃粉冷压成型, 经 850 °C、30 min 烧结后进行以下 4 种物理性能测试: (1) 密度测试, 对烧结后的块状样品和球磨后剩余玻璃渣进行密度测试 (阿基米德排水法), 并以玻璃渣密度为真实密度, 计算烧结后样品的烧结致密度; (2) 线胀系数测试, 样品

尺寸为 25 mm × 5 mm × 4 mm, 测试仪器采用德国耐驰公司生产的 DL 402EP 热膨胀仪, 升温速率为 5 °C/min; (3) 力学性能测试, 参照 GB 6569—86《工程陶瓷弯曲强度试验方法》, 使用长春实验机研究所生产的 CSS - 55300 型电子万能实验机对样品进行三点弯曲测试, 样品为 25 mm × 5 mm × 4 mm, 每组至少 3 个样品。加载速率为 0.4 mm/min, 跨距为 20 mm; (4) 介电性能测试, 参照 GB 1409—78《固体电工绝缘材料在工频、音频、高频下相对介电系数和介质损耗角正切试验方法》, 采用上下电极不相等法, 利用 HP - 4284A 型 LCR 仪测试烧结后样品的介电常数和介质损耗。

2.2 生带制备

将分散的微晶玻璃粉悬浮在由溶剂、增塑剂、黏合剂和悬浮剂组成的液体中, 形成可流动的浆料。浆料在刮刀下流过, 在流延机的运输带上形成薄层的坯带, 坯带在 90 °C 的干燥室中缓慢移动 3 ~ 5 min。待坯带中的溶剂逐渐挥发后, 粉料聚集在一起, 形成较为致密的、似皮革样柔韧的 50 ~ 200 μm 不同厚度的生瓷带, 卷轴待用。流延工艺设备示意图见图 1。

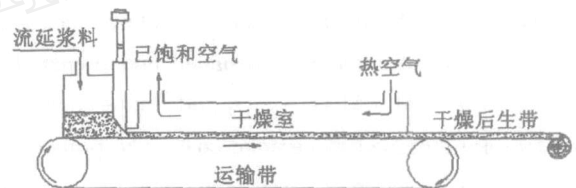


图 1 流延工艺设备示意图

Fig 1 Schematic presentation of tape-casting technics

2.3 复合材料制备及性能测试

2.3.1 复合材料制备

将干燥后的生带裁剪成所需形状, 叠层后将其紧密包裹于 1Cr17 薄壁 (1 mm) 不锈钢管材表面, 再经温等静压, 工艺参数为: 温度 75 °C, 压力 20 MPa, 保压时间 10 min。样品排胶烧结的温度曲线如图 2 所示。

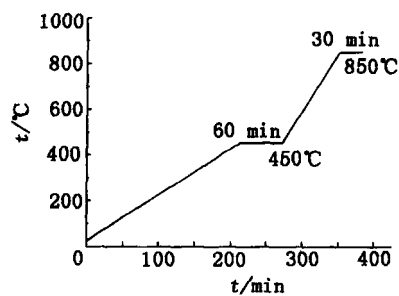


图 2 曲面不锈钢 - 微晶玻璃生带排胶烧结温度曲线

Fig 2 Heat treatment of curved stainless steel-glass-ceramics green tape

2.3.2 复合材料绝缘性能

对复合材料参照 GB4706 1—98《家用和类似用途电器的安全通用要求》,采用系列安规测试仪进行电气性能测量。测量基板的击穿电压时,采用连续加压法;测量泄漏电流时,所加电压为 0.24 kV。国标中规定样品击穿电压值大于 1.25 kV、泄漏电流值小于 0.25 mA 时符合安全要求。

2.3.3 复合材料层间结合强度

用平板状不锈钢(厚 1 mm)-微晶玻璃(厚 0.1 mm)层状复合材料以 20 mm 为曲率半径弯曲 90 后观察涂层有无开裂剥落,为判据评价金属-陶瓷间的结合强度。

2.3.4 复合材料耐热冲击性能

将不锈钢-微晶玻璃层状复合材料放入温度为 650 箱式炉中,保温 10 min,迅速将其取出空冷,在显微镜下观察其表面状况。

3 结果与讨论

3.1 微晶玻璃

对 CAS 和 BAS 进行 DSC 测试,获得其起始析晶温度和析晶峰值温度,列于表 2。从表中可以看出,两种玻璃的起始析晶温度低于 850 的烧结温度,而析晶峰值温度则高于烧结温度。这一点有利于控制烧结时的析晶速度,烧结温度高于起始析晶温度能保证一定的析晶速度,可缩短工艺时间;而低于析晶峰值温度则避免过快析晶,以避免因此造成的材料结构缺陷和性能降低。

表 2 玻璃粉体 DSC 测试分析结果

Tab 2 DSC result of different glass powder

玻璃种类	起始析晶温度 /	析晶峰值温度 /
CAS	820	902
BAS	814	882

图 3 给出 CAS 玻璃粉经 850、30 min 烧结前后的 DSC 曲线对比。由图中可以看出,烧结后的 CAS 没有明显的吸热放热现象,这说明 CAS 在烧结过程中已经完成析晶,同时说明本文采用的烧结工艺适合该体系玻璃,一次烧结后玻璃在后续加工的加热过程不会发生明显变化。

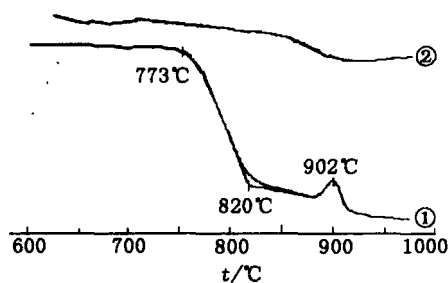


图 3 CAS 玻璃烧结前后差热曲线对比

Fig 3 DSC curves of unsintered and sintered CAS glass

— 烧结前; — 经 850 /30min 烧结后。

对烧结后的 CAS 和 BAS 进行 XRD 测试,获得如图 4 所示结果。由图中可以看出,烧结后的玻璃中明显析出大量晶体,但其中仍存在较多玻璃相。

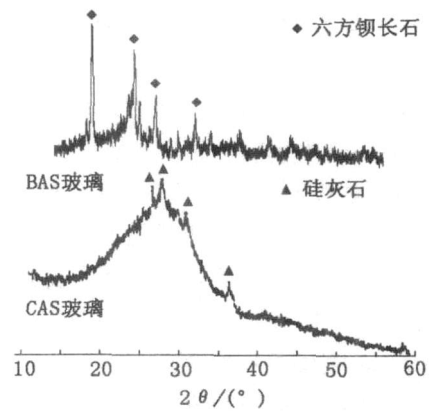


图 4 烧结后玻璃 X 衍射图谱

Fig 4 XRD patterns of sintered glass

表 3 列出烧结后微晶玻璃的物理性能,从表 3 可见,烧结后微晶玻璃均获得高烧结致密度,说明在本文的烧结工艺下玻璃能够充分软化,且晶体的析出发生在玻璃软化之后,同时也说明所测各项物理性能能反应材料的真实情况。两种微晶玻璃的线胀系数均小于不锈钢材料,在烧结后的冷却过程中线胀系数的差异使不锈钢对微晶玻璃涂层产生压应力,使复合材料更加稳定。从表中还可以看出,微晶玻璃具有合适的弯曲强度和较低的介电常数、介质损耗,能够满足共形天线对材料性能的要求。

表 3 烧结后微晶玻璃物理性能

Tab 3 Physical properties of sintered glass-ceramics

玻璃种类	烧结致密度 /%	线胀系数 / $10^{-6} K^{-1}$	弯曲强度 /MPa	介电常数 (1MHz)	介质损耗 / 10^{-3} (1MHz)
CAS	98.7	7.8	110	4.29	2.07
BAS	97.0	10	88.5	5.45	3.10

3.2 不锈钢-微晶玻璃复合材料

用所研究工艺制得的不锈钢管-微晶玻璃层状复合材料,在光学显微镜下观察微晶玻璃表面平整无气孔。对复合材料进行电气性能测量,结果见表 4。

表 4 烧结后复合基板电气性能测试结果

Tab 4 Electric properties of sintered stainless-steel/glass-ceramics composite substrate

介质层厚度 / μm	击穿电压 /kV	泄漏电流 /mA
23.02	0.29	<0.20
43.90	0.40	<0.08
58.93	1.02	<0.06
73.50	1.28	<0.05
87.50	1.60	<0.05

从表 4 可以看出,复合材料的击穿电压随着介质

层厚度的增加而增加,而泄漏电流则随之减小。随着生带层数的增多,各层中的缺陷互相弥补,烧结后的基板介质层致密性逐渐增加,同时使各种导致电击穿的缺陷(如气孔、针眼等)显著减少,最终形成一个致密的微晶玻璃层。由表中数据可知,当介质层厚度大于 $73.5\ \mu\text{m}$ 时,复合基板的击穿电压超过 $1.28\ \text{kV}$,泄漏电流小于 $0.05\ \text{mA}$ 。

层间结合强度测试结果表明,复合材料弯曲 90° 后涂层无开裂剥落现象,说明微晶玻璃与不锈钢基板间线胀系数匹配良好,且两种材料间有良好的化学键合。复合材料耐热冲击试验反复 20 次后,在显微镜下观察其表面,涂层没有微裂纹产生,且电击穿强度无变化,说明微晶玻璃涂层本身有较强的抗热冲击能力,且与不锈钢基体间有很强的结合力。

4 结论

根据共形天线对其材料耐高温性和电性能、介电性能的要求,设计制备与 $1\text{Cr}17$ 和 $0\text{Cr}18\text{Ni}9$ 不锈钢匹配的 $\text{CaO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$ (CAS)系和 $\text{BaO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$ (BAS)系微晶玻璃,制备曲面不锈钢/微晶玻璃复合材料,并对材料的各项性能进行测量,获得如下主要结论。

(1)设计制备的玻璃体系经过 850°C 、 $30\ \text{min}$ 热处理后能够析出大量晶体,形成微晶玻璃,且在后续 850°C 处理过程中不再继续析出晶体。

(2)热处理后的 CAS 和 BAS 微晶玻璃线胀系数分别为 7.8×10^{-6} 、 $10 \times 10^{-6}/\text{K}$,稍小于其对应不锈钢材料;并具有适宜弯曲强度 (110 、 $88.5\ \text{MPa}$) 和较小介电常数 (4.29 和 5.45) 和低介质损耗 (2.07×10^{-3} 和 3.10×10^{-3})。

(3)微晶玻璃与不锈钢材料形成结合良好的复合材料,当微晶玻璃层厚度大于 $73.5\ \mu\text{m}$,复合材料的电气性能符合国家标准中安全规定的要求(击穿电压值大于 $1.25\ \text{kV}$ 、泄漏电流值小于 $0.25\ \text{mA}$),且具有优良的抗热冲击能力。

参考文献

1 朱丽莉,冯存前,张永顺. 预警机系统关键技术分

析. 情报指挥控制系统与仿真技术, 2005; 27(5): 67~74
2 蔡良元,白树成,曲建直等. 某新型航天器返回舱舱门共形天线研制. 宇航材料工艺, 2000; 30(5): 66~69
3 郭陈江,丁君,许家栋等. 机载隐蔽式短波天线研究. 微波学报, 2004; 20(3): 66~68
4 王起飞. 新一代中远程空空导弹关键技术分析初步. 航空兵器, 2003; 40(4): 1~4
5 张德文. 一种新型的防反舰导弹天线. 舰船电子对抗, 2001; 24(2): 21~24
6 Holger Boche, Marcin Wiczanowski. Stability-optimal transmission policy for the multiple antenna multiple access channel in the geometric view. Signal Processing, 2006; 86(8): 1815~1833
7 Hersey P K, Melvin, McClellan J H. Clutter-limited detection performance of multi-channel conformal arrays. Signal Processing, 2004; 84(9): 1481~1500
8 Lalezari. Conformal antenna and method. United States Patent 4,816,836, 1989
9 余彦民,赵建中,吴文. 共形环状毫米波微带天线研究. 制导与引信, 2005; 26(3): 43~46
10 何芒,徐晓文. 一种新型的单层介质宽频带圆柱共形微带天线. 北京理工大学学报, 2004; 24(7): 629~633
11 Lars Josefsson, Patrik Persson. Conformal array antenna theory and design. Wiley-IEEE Press, 2006
12 何芒,徐晓文. 探针馈电圆柱共形微带天线阻抗特性的 FDTD 法分析. 微波学报, 2004; 20(3): 1~5
13 张恒庆. 超高音速导弹天线罩电性能评价. 制导与引信, 2005; 26(1): 37~42
14 齐共金,张长瑞,胡海峰. 陶瓷基复合材料天线罩制备工艺进展. 硅酸盐学报, 2005; 33(5): 632~638
15 宋银锁. 空空导弹天线罩发展展望. 航空兵器, 2005; 42(3): 19~23
16 张强,曹伟. 机载超宽带天线罩物理光学分析方法. 电子与信息学报, 2006; 28(1): 100~102
17 黎义,李建保,张大海等. 航天透波多功能复合材料的介电性能分析. 宇航材料工艺, 2001; 31(6): 4~9
18 Memillan P W. Glass-ceramics. Second edition. Academic Press London, 1979

(编辑 任涛)