

# 氮化硅高温透波材料的研究现状和展望

李 端      张长瑞      李 斌      曹 峰      王思青

(国防科学技术大学航天与材料工程学院新型陶瓷纤维及其复合材料国防科技重点实验室,长沙 410073)

**文 摘** 从氮化硅的晶体结构出发,介绍了氮化硅陶瓷优良的性能,综述了近年来氮化硅透波纤维和氮化硅基透波复合材料的研究进展,并对现有氮化硅高温透波材料体系存在的问题及其未来的发展趋势作了展望。

**关键词** 氮化硅,透波,纤维,复合材料,天线罩,先驱体浸渍裂解,力学性能,介电性能

## High Temperature Wave-Transparent Silicon Nitride Materials

Li Duan      Zhang Changrui      Li Bin      Cao Feng      Wang Siqing

(State Key Laboratory of Advanced Ceramic Fibers & Composites, College of Aerospace & Materials Engineering, National University of Defense Technology, Changsha 410073)

**Abstract** Based on the crystal structure of silicon nitride, the excellent properties of silicon nitride ceramic were described, and the new progress of wave-transparent silicon nitride fibers and composites was illustrated. In addition, the drawbacks of the present high temperature wave-transparent materials were listed, and development of such materials was also reviewed.

**Key words** Silicon nitride, Wave-transparent, Fiber, Composites, Radome, Precursor infiltration and pyrolysis, Mechanical properties, Dielectric properties

### 0 引言

透波材料通常应具有较高的电磁波透过率以及较低的介电常数和损耗,在运载火箭、飞船、导弹及返回式卫星等领域中得到了广泛应用<sup>[1]</sup>。近年来,氮化物陶瓷材料因其优异的性能成为国内外研究的热点之一。

氮化物透波陶瓷主要包括 AlN、BN 和 Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 等。AlN 陶瓷强度和模量高,抗热震和耐腐蚀性良好,但介电常数相对较高;BN 陶瓷热稳定性和介电性能优异,是为数不多的分解温度能达到 3 000℃ 的化合物之一,并且在很宽的温度范围内具有极好的热性能和电性能,但力学性能较差,且高温易氧化。Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 陶瓷在高温和常温下都具有良好的力学性能,同时还具有良好的热稳定性、低的介电损耗、高的耐冲蚀性能,是一种综合性能优良的透波材料<sup>[2-3]</sup>。

本文从 Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 的晶体结构出发,综述了 Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 透波纤维和复合材料的研究现状,并对其未来的发展趋势进行了展望。

势进行了展望。

### 1 氮化硅的晶体结构及性能<sup>[4-6]</sup>

Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 主要有 α-Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 和 β-Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 两种变体。其中,α-Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 为颗粒状晶体,是低温稳定型;β-Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 为长柱状或针状晶体,为高温稳定型。在 1 400~1 600℃,α 相可转变为 β 相。两种晶型的基本结构单元均为 [Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>] 四面体,Si 原子位于四面体的中心,N 原子位于四面体的四个顶点,然后以每三个四面体共用一个 N 原子的形式,在三维空间形成连续而又坚固的网络结构。

相对于其他氮化物透波材料, Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 的性能优异:如线胀系数低,抗热震性十分优异;在 1 300℃ 下强度较高;介电性能良好,化学性能稳定,抗氧化性能突出(在 1 400℃ 以下的干燥氧化气氛中保持稳定,在惰性或还原气氛中使用温度可达 1 850℃)。典型氮化物透波陶瓷材料的性能数据如表 1 所示。

收稿日期:2011-05-30;修回日期:2011-07-12

基金项目:国家自然科学基金(No. 50902150&90916019);国防科技重点实验室基金(No. 9140C8203040905);国防科学技术大学优秀研究生创新基金(No. S100103)

作者简介:李端,1987 年出生,硕士研究生,主要从事陶瓷基复合材料的研究。E-mail:duanpla@sina.com

表 1 典型氮化物透波材料的基本性能<sup>[7-10]</sup>

Tab. 1 Properties of several typical wave-transparent nitride ceramics

properties	density /g·cm <sup>-3</sup>	relative dielectric constant (25°C, 10GHz)	loss tangent /10 <sup>-3</sup> (25°C, 10GHz)	phase-transition temperature /°C	flexural strength (25°C) /MPa	elastic modulus (25°C) /GPa	thermal conductivity/ W·(m·K) <sup>-1</sup>	CTE /10 <sup>-6</sup> K <sup>-1</sup>	thermal shock resistance	rain erosion resistance
AlN	3.26	8.6~9.0	0.1	2230	300	308	320	4.7	good	good
HPBN(BN)	2.0	4.5	0.3	3000	96	70	25.1	3.2	good	poor
IPBN(BN)	1.25	3.1	0.3		96	11	29.3	3.8	good	poor
HPSN(Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub> )	3.2	7.9	4	1899	391	290	20.9	3.2	good	excellent
RSSN(Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub> )	2.4	5.6	1		171	98	8.4	2.5	good	good

## 2 氮化硅透波纤维的研究进展

对于导弹天线罩等透波部件,要实现电磁波的正常传输,必须选用常温和高温下介电性能和力学性能

均良好的纤维进行增强,可作为候选的有玻璃纤维、石英纤维、Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>纤维、BN纤维等。部分透波纤维的基本性能见于表 2。

表 2 部分透波陶瓷纤维的基本性能<sup>[11-12]</sup>

Tab. 2 Properties of several wave-transparent ceramic fibers

fiber	density /g·cm <sup>-3</sup>	bearing temperature (in vacuum)/°C	tensile strength (25°C)/GPa	elastic modulus (25°C)/GPa	dielectric constant (25°C, 10 GHz)	loss tangent/10 <sup>-3</sup> (25°C, 10GHz)
E-glass	2.54		3.45	72	6.13	3.8
S-glass	2.49	<1000	4.00	85	5.21	6.8
D-glass	2.16		2.40	52	4.00	2.6
Silica	2.20	1100	1.70	72	3.78	0.2
Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub>	2.39	1900	3.10	300	5.60	4.0
BN	2.20	3000	1.46	200	4.20	0.30

石英纤维的介电性能极为优异,可实现宽频透波的特性,且耐高温。但石英纤维在超过 800°C 时,因析晶而使强度迅速下降,当温度超过 1 200°C 时,由于晶粒长大而导致强度损失殆尽<sup>[13-14]</sup>。BN 纤维则具有耐高温、高温力学性能优异、介电性能优良等特性,其抗氧化温度比碳纤维和硼纤维还要高,可在 900°C 以下的氧化气氛和 2 500°C 以上的惰性气氛中长期使用<sup>[15]</sup>。然而,研究表明<sup>[16-17]</sup>,在大于 2 000°C 时,BN 材料烧蚀表面的温度过高,沿厚度方向的温度梯度小,高温介电性能较差,会导致电磁信号异乎寻常的衰减。此外,由于 BN 为类似于石墨的层状晶体结构,每一层为网状的硼氮六元环,层间为较弱的范德华力结合,现有工艺条件很难使 BN 纤维沿着硼氮原子面高度取向,故其产品拉伸强度均较低(目前不超过 2 GPa)。

Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 纤维综合性能十分优异:不但具有高比强、高比模等优越的力学性能,还具有耐高温、耐化学腐蚀、良好的耐热冲击性以及高抗氧化性<sup>[18-19]</sup>。它主要应用于金属陶瓷基复合材料的增强材料和耐热功能复合材料的制备<sup>[20]</sup>,在透波材料中也有极大的应用前景。采用 Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 纤维作为透波材料的增强体主要有两大好处:一是 Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 自身结构稳定,Si-N 键能大,

使得纤维具有较高的强度;二是 Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 纤维优异的热稳定性使其可以长时间在较高温度下使用,而性能降低很少。此外,美、日等发达国家的实验表明, Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 纤维能与各种陶瓷基体很好的复合。因此, Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 纤维有望成为一种新型高温结构/功能材料<sup>[21-22]</sup>。

Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 纤维主要采用先驱体聚合物热解法制备,与由有机硅聚合物制备 SiC 纤维相似,也包括聚合物(聚硅氮烷等)合成、纺丝、不熔化处理(干法纺丝无须进行)和高温烧成 4 步工序。目前,世界上只有美日等少数几个国家制备出了连续 Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 透波纤维,美国的 Dow Corning 公司,日本的东亚燃料公司、原子能研究所和东北大学以及法国的 Domaine 大学是其中的典型代表(表 3)。

美国 Dow Corning 公司于 1987 年研究开发了 Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 纤维<sup>[22-23,27-28]</sup>。该公司以氯硅烷(HSiCl<sub>3</sub>)和六甲基二硅氮烷[(R<sub>3</sub>Si)<sub>2</sub>NH]为原料,合成了一种稳定的、可熔融纺丝的全氢聚硅氮烷(HPZ),并在惰性气体保护下熔融纺丝可得到直径 10~20 μm 的纤维,然后在 RSiCl<sub>3</sub> 中进行不熔化处理,在 1 200°C 氮气中高温烧结,得到一种无定形 Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 纤维。其拉伸强度为 3.1 GPa,拉伸模量为 260 GPa。

表 3 典型氮化硅纤维的化学组成及基本性能<sup>[21,3,5]</sup>

Tab. 3 Chemical compositions and properties of several typical kinds of silicon nitride fibers

research group	composition/wt%				density /g·cm <sup>-3</sup>	diameter /μm	tensile strength /GPa	elastic modulus /GPa
	Si	N	C	O				
tonen corporation <sup>[22-23,27-28]</sup>	59.8	37.1	0.4	2.7	2.39	10	2.5	300
dow corning corporation <sup>[24,29-32]</sup>	59.0	28.0	10.0	3.0	2.32	10~20	3.1	260
Japan atomic energy research institute <sup>[26,33]</sup>	58.0	35.0	4.0	3.0	2.3	15	2.0	220
domaine university <sup>[25,34]</sup>	56.0	22.0	15.0	8.0	2.4	15	1.9	186
tohoku university <sup>[21]</sup>	54.0	31.0	0	15.0	2.3	11~13	1.8	139

日本东亚燃料公司略晚于美国 Dow Corning 公司采用另一种制备方法制得了 Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 纤维<sup>[24, 29-32]</sup>。该公司采用二氯硅烷(SiH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>)为原料,经过氨解反应和聚合制备 HPZ,并以此为原料,采用原料聚合、干式纺丝和烧成三步的工艺制备了准化学计量比的无定形连续 Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 纤维。这种 Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 纤维纯度很高,直径 10 μm,密度 2.39 g/cm<sup>3</sup>,拉伸强度 2.5 GPa,拉伸模量 300 GPa,且具有良好的耐高温性与抗氧化性,适用于制备高性能陶瓷基复合材料。

美国麻省理工学院<sup>[33]</sup>也制备出了高纯 Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 纤维,但未见报道。法国 Domaine 大学<sup>[25,34]</sup>则合成了具有 Si-N 和 Si-C 结构的聚碳硅氮烷,并制得了性能优良的 Si-C-N 陶瓷纤维。该纤维高温力学性能良好,具有一定的应用价值。

国防科技大学在 20 世纪 90 年代对 Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 纤维母体——聚硅氮烷的合成和表征进行了研究<sup>[35]</sup>。探讨了用 Me<sub>2</sub>SiCl<sub>2</sub>、MeSiHCl<sub>2</sub> 以及其不同比例的混合物通过氨化、高分子量化两步合成不同软化点和外观特性聚硅氮烷的原理和方法,并对反应机理、产物结构和影响其成丝性、烧结体产率的因素进行了分析。研究发现,MeSiHCl<sub>2</sub>/Me<sub>2</sub>SiCl<sub>2</sub> 的比值在 0~2 都可获得具有良好成丝性能的聚硅氮烷,可作为 Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 纤维的母体。近年来,该校已制备出了综合性能良好的 Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 纤维。

### 3 氮化硅基透波复合材料的研究进展和应用

Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 陶瓷材料具有强度高、热稳定和化学稳定性好等优点,且与石英、BN 等复合后能够获得良好的介电性能,适合用作高性能透波材料。从上世纪 80 年代起,以 Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 为基本组成的陶瓷天线罩材料成为西方各国研究的重点之一,美国尤甚。

1982 年<sup>[36]</sup>,美国波音公司利用反应烧结 Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 的密度可控性,研制了多倍频程宽带天线罩。其罩壁结构为两层,基体为低密度(0.6~1.8 g/cm<sup>3</sup>) Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 芯层,表层为较薄的高密度 Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 材料。这种高密度、高介电常数表层与低密度、低介电常数芯层的组合,可使天线罩在宽频带范围内满足电性能要求。

1992 年<sup>[37-38]</sup>,美国战略防御司令部启动了高超声速导弹天线罩研究计划,其中 Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 天线罩的研究计划被重点提出。同时,美国空军开发了一种 Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 宽频天线罩<sup>[39]</sup>,罩体分为三部分,其前部密度为 0.75~1.0 g/cm<sup>3</sup>,后部密度为 1.6~2.0 g/cm<sup>3</sup>,中间过渡段的密度介于二者之间。该天线罩材料中加入了一种填料,使其在高温下升华形成多孔结构,通过控制加入填料的量来调节产物在不同部位的密度。1995~1997 年<sup>[39-40]</sup>,美国海军水面作战中心利用无压烧结技术制备了磷酸盐粘结氮化硅(Al-PBSN, B-PBSN, Si-PBSN 和 Zr-PBSN)。其中 Zr-PBSN 具有低而稳定的介电常数、低线胀系数和高抗热震、抗雨蚀特性。它在 25~850℃ 线胀系数为 2.5×10<sup>-6</sup>/K,烧结净收缩小于 1%,表观孔隙率为 16%,抗热震性能优异,1 000~1 125℃ 下热震试验强度损失小于 10%。美国 Virginia 工学院<sup>[41]</sup>也采用成本低的无压烧结技术开发了稳定于 1 400℃ 的 Zr-PBSN 材料。

以色列<sup>[42-43]</sup>也开发出了性能优异的氮化硅材料天线罩。它由一层低密度(1.0~2.2 g/cm<sup>3</sup>)的多孔结构氮化硅,外加一层高密度(2.8~3.3 g/cm<sup>3</sup>)的致密氮化硅组成。其介电常数为 2.5~8.0,介电损耗小于 3×10<sup>-3</sup>,机械强度较高,耐雨蚀、耐烧蚀性能好,可承受 1 600~1 850℃ 的高温。

可以看出,20 世纪 80 年代前后所研究的氮化硅透波材料主要集中在单向或复相氮化硅陶瓷。单相氮化硅在高温和常温下都具有良好的力学性能,同时还具有良好的热稳定性、高的耐冲蚀性能,但介电常数偏高,力学性能较差;而石英和 BN 介电性能优异、可加工性良好,但力学性能较低,耐冲刷能力差<sup>[2,44]</sup>。研究表明,将 Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 基体与石英和 BN 颗粒、纤维等增强体复合,可制成综合性能优异的透波复合材料,能满足高马赫数飞行条件下对天线罩材料防热、承载、透波等要求<sup>[3,17,45]</sup>,是近年来高温透波领域研究的热点之一。

氮化硅基透波复合材料的制备方法主要有固相烧结法和有机先驱体裂解法等。固相烧结法是最早宇航材料工艺 <http://www.yhclgy.com> 2011 年 第 6 期

也是最为常用的方法,其工艺简单、易于大规模生产,且产品具有较高的致密度。它主要包括反应烧结、热压烧结、热等静压烧结等方式。

D. G. Paquett<sup>[17]</sup>将  $\text{Si}_3\text{N}_4$ 、BN、 $\text{SiO}_2$  和一定量氧化物烧结助剂的混合物在  $1\ 650\sim 1\ 850\text{ }^\circ\text{C}$ 、 $14\sim 103\text{ MPa}$  下热等静压成型,制得整体式天线窗;其介电常数  $4.5\sim 7.0$ ,损耗角正切小于  $0.01$ ,拉伸强度达  $138\sim 290\text{ MPa}$ ,线胀系数为  $(2.5\sim 4.0)\times 10^{-6}/\text{K}$ , $2\ 350\text{ }^\circ\text{C}$  下的高温电性能衰减损耗小于  $3\text{ dB}$ ,耐烧蚀、抗雨蚀性能非常好,可在  $2\ 000\text{ }^\circ\text{C}$  以上使用。法国的 F. Thévenot 等<sup>[46]</sup>将  $\text{Si}_3\text{N}_4$  粉和 BN 先驱体混合后在  $700$  和  $1\ 500\text{ }^\circ\text{C}$  的流动氨气气氛中裂解,所制备的复合材料密度、气孔率和硬度均得到了较大改善。T. Kusunose 等人<sup>[47]</sup>以原位合成的复合材料粉末为原料热压制备了高强度的  $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{BN}$  纳米复合材料。K. S. Mazdiyasi 和 R. Ruh<sup>[48]</sup>采用传统的热压烧结法制备了抗热震性良好的  $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{BN}$  复合材料。

中国科学院上海硅酸盐研究所的李包顺等<sup>[49-50]</sup>采用热压工艺制备了  $\text{SiO}_2-\text{Si}_3\text{N}_4$  复合材料,其弯曲强度和断裂韧度达到  $143\text{ MPa}$  和  $1.7\text{ MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$ ,比基体  $\text{SiO}_2$  材料分别提高  $107\%$  和  $70\%$ 。又以 AlN 颗粒为第二相,  $\text{Si}_3\text{N}_4$  颗粒为第三相引入到  $\text{SiO}_2$  基体中,采用热压烧结制备了  $\text{SiO}_2-\text{AlN}-\text{Si}_3\text{N}_4$  天线窗复合材料,其介电常数和介电损耗分别在  $5.6$  和  $3.4\times 10^{-3}$  以下。郭景坤等<sup>[51]</sup>将 BN 纤维和硅粉混合,采用反应烧结工艺制备了 BN 纤维增强  $\text{Si}_3\text{N}_4$  基复合材料( $\text{BN}_f/\text{Si}_3\text{N}_4$ ),其密度为  $2.0\sim 2.4\text{ g/cm}^3$ ,弯曲强度为  $41\sim 127\text{ MPa}$ ,介电常数  $3.96$ ,损耗角正切为  $6.7\times 10^{-3}$  ( $9.375\text{ GHz}$ )。王思青等<sup>[52]</sup>以 Si 粉、 $\text{SiO}_2$  粉和 BN 粉为主要原料,采用反应烧结法制备含有  $\text{Si}_3\text{N}_4$  和 BN 及  $\text{SiO}_2$  的复相陶瓷材料,并探讨了材料的原料配比、烧结时间和保温制度等制备工艺对力学性能的影响,以期制备出兼有三者良好性能的高马赫数导弹天线罩材料。结果表明,当硅含量为  $55\text{ wt}\%$ 、BN 为  $30\text{ wt}\%$  时,材料各项力学性能均最好。西北工业大学的刘谊等<sup>[53]</sup>采用化学气相渗透(CVI)法制备了  $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{Si}_3\text{N}_4$  透波材料,其弯曲强度最高为  $94\text{ MPa}$ ,密度为  $2.2\sim 2.3\text{ g/cm}^3$ ,开气孔率为  $13\%\sim 22\%$ ,介电常数为  $4.1\sim 4.8$ 。张伟儒等<sup>[54]</sup>用陶瓷粉末高温烧结工艺制备了  $\text{Si}_3\text{N}_4-\text{BN}$  天线罩材料,其介电常数为  $4.0$ ,弯曲强度为  $160\text{ MPa}$ 。郭文利<sup>[55]</sup>将化学方法合成的 BN 引入  $\text{Si}_3\text{N}_4$  纳米陶瓷中,由于 BN 线胀系数小,介电性能优异,使得复合材料具有良好的热物理和介电性能。

此外,北京工业大学的 Y. L. Li<sup>[56]</sup>、哈尔滨工业大学的 Y. Sun<sup>[57]</sup>、清华大学的黄勇<sup>[58-60]</sup>以及 B. 宇航材料工艺 <http://www.yhclgy.com> 2011 年 第 6 期

Yuan<sup>[61]</sup>等分别对  $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{BN}$  和  $\text{BN}/\text{Si}_3\text{N}_4$  复合材料的设计、制备和性能进行了研究,并获得了具有较好力学性能的材料制备工艺。

然而,固相烧结法通常需要添加烧结助剂和较高的烧结温度,对纤维增强体的性能破坏很大,不适宜用作高性能透波材料的制备。近年来,采用有机先驱体转化的方法制备高性能陶瓷基复合材料逐渐成为国内外研究的热点。相对于传统的烧结法,有机先驱体转化法有着先驱体分子的可设计性、可实现近净成型、制备温度低等优点,发展前景广阔,但由于其价格昂贵、设备复杂,目前国内仅有极少数单位掌握了其关键技术。

国防科学技术大学自 2003 年以来,积极开展氮化物基透波复合材料的研究工作,并在国内率先采用先驱体浸渍裂解(PIP)工艺制备出综合性能良好的透波材料<sup>[62-67]</sup>。首次分别以全氢聚硅氮烷(PHPS)  $[\text{SiH}_2\text{NH}]_n$  和聚氢甲基硅氮烷(PHMS)  $[\text{CH}_3\text{Si}(\text{H})\text{NH}]_n$  为先驱体,经过纤维预处理,采用 PIP 法制备了  $3\text{D SiO}_{2f}/\text{Si}_3\text{N}_4$  复合材料,其界面结合中等,有明显的纤维拔出现象,力学性能良好,弯曲强度为  $114.5\sim 144.9\text{ MPa}$ ,远大于石英纤维增强的石英或磷酸盐基复合材料。同时,又以裂解产物为  $\text{Si}_3\text{N}_4$  和 BN 混合物的聚硼硅氮烷(PBSZ)为先驱体,通过 PIP 法制备了三维编织石英纤维增强  $\text{Si}_3\text{N}_4$  和 BN 混合物( $3\text{D SiO}_{2f}/\text{氮化物}$ )复合材料,显示出了良好的热、力、电综合性能。材料的密度为  $1.4\sim 1.8\text{ g/cm}^3$ (可调),弯曲强度  $>170\text{ MPa}$ ,弹性模量  $>20\text{ GPa}$ ,介电常数为  $2.4\sim 3.4$ ,介电损耗  $<5\times 10^{-3}$ ,且具有良好的韧性。

#### 4 展望

目前,氮化硅高温透波材料仍处于研究阶段,许多关键问题尚未完全解决。例如,氮化硅陶瓷及其复合材料硬度大,采用一般的烧结方法较难成型复杂构件,且机械加工困难;先驱体浸渍裂解法制备氮化硅基复合材料有很大优势,但氮化硅先驱体活性很大,合成困难,成本高,其分离和纯化也是一个关键问题;氮化硅连续纤维的性能不稳定,且杂质含量较高;氮化硅材料介电常数偏大(一般为  $5\sim 8$ ),作为高性能透波材料应用仍需进行改进。

然而,由于这种材料体系综合性能优异,已引起了各国航天领域专家越来越多的关注。未来氮化硅透波材料的研究将主要集中在发展性能稳定可靠的连续氮化硅透波纤维以及研究新的氮化硅基透波复合材料低成本制备和成型加工工艺两方面。在导弹武器系统飞速发展的背景下,随着理论研究的不断深入和工艺技术的不断改进,氮化硅高温透波材料凭借

其优越的综合性能,将在超声速、高超声速导弹及飞行器天线罩上获得广泛应用,成为新型透波材料研究的重要方向之一。

## 参考文献

[1] Chase V A, Copel R L. Development of a 1200°F random[R]. Interim Engineering Report 3, AD 429387, 1963

[2] Petzow G, Herrmann M. Silicon nitride ceramics, structure and bonding[M]. Springer, Berlin, Heidelberg, 2002, 102: 47-167

[3] Barta J, Manela M.  $\text{Si}_3\text{N}_4$  and  $\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}$  for high performance radomes[J]. Mater. Sci. Eng., 1985, 71: 265-272

[4] 张长瑞, 郝元恺. 陶瓷基复合材料——原理、工艺、性能与设计[M]. 长沙: 国防科技大学出版社, 2001: 113-123

[5] 周瑞发, 韩雅芳, 李树索. 高温结构材料[M]. 北京: 国防工业出版社, 2006: 265-283, 319-324

[6] 卡恩 R W, 哈森 P, 克雷默 E J. 郭景坤, 等译. 陶瓷的结构与性能[M]. 北京: 科学出版社, 1998: 111-132

[7] 陈虹, 胡利明, 贾光耀, 等. 陶瓷天线罩材料的研究进展[J]. 硅酸盐通报, 2002, 21(4): 40-44

[8] 邓世均. 高性能陶瓷涂层[M]. 北京: 化学工业出版社, 2004

[9] Rudge A W, Milne K, Olver A D, et al. The handbook of antenna design[M]. London: Peter peregrinus Ltd, 1983

[10] 秦明礼, 曲选辉, 黄栋生, 等. 氮化铝( $\text{AlN}$ )陶瓷的特性、制备及应用[J]. 陶瓷工程, 2000(8): 39-42

[11] 艾涛, 王汝敏. 航天透波材料最新研究进展[J]. 材料导报, 2004, 18(11): 12-15

[12] Miele P, Bernard S, Cornu D, et al. Boron based nanostructured ceramics prepared by the preceramic polymer route[C]// The fifth China international conference on high-performance ceramics, Changsha, 2007

[13] Chen H, Zhang L M, Jia G Y, et al. The preparation and characterization of 3D-silica fiber reinforced silica composites[J]. Key. Eng. Mater., 2003, 249: 159-162

[14] Manocha L M, Panchal C N, Manocha S. Silica/silica composites through electrophoretic infiltration[J]. Ceram. Eng. Sci. Proceed., 2002, 23: 655-661

[15] 杨辉, 张铭霞, 唐杰, 等. 耐热材料用氮化硼纤维的制备及其在间技术领域中的应用[J]. 硅酸盐通报, 2005, 24(4): 62-65

[16] 曾昭焕. 氮化硼的高温介电性能[J]. 宇航材料工艺, 1993(2): 17-21

[17] Paquett D G. Method of making a radar transparent window material operable above 2000°C [P]. US Patent, 5627542, 1997

[18] Taki T, Okamura K, Sato M, et al. A study on the electron irradiation curing mechanism of polycarbosilane fibers by solid-state Si high-resolution nuclear magnetic resonance spectroscopy[J]. J Mater. Sci. Lett., 1988, 7(3): 209-211

[19] Taki T, Inui M, Okamura K, et al. A study of nitri-

dation process of polycarbosilane fibers by solid state high-resolution NMR[J]. Appl. Magn. Reson., 1991, 7(1): 61-68

[20] Sato K, Morozumi H, Funayama O, et al. Mechanical properties and oxidation resistance of C-B-Si coated silicon nitride fiber reinforced Si-N-C composites with cross-ply structure[J]. Composites Part A: Applied Science and Manufacturing, 1999, 30(4): 577-581

[21] 宋永才, 冯春祥, 薛金根. 氮化硅纤维的研究进展[J]. 高科技纤维与应用, 2002, 27(2): 6-10

[22] Cannady J P. Silicon nitride-containing ceramic material prepared by pyrolysis of hydrosilazane polymer from  $(\text{R}_3\text{Si})_2\text{NH}$  and  $\text{HSiCl}_3$ [P]. US Patent, 4543344, 1985

[23] Bansal N P, Dickerson R M. Tensile strength and microstructure characterization of HPZ ceramic fibers[J]. Mater. Sci. Eng. A, 1997, A222: 149-157

[24] Okamura K. Ceramic fibers from polymer precursors[J]. Composites, 1987(18): 107-120

[25] Kamimura S. Development of silicon nitride fiber from Si-containing polymer by radiation curing and its application[J]. Radiat. Phys. Chem., 1999(6): 575-581

[26] Papakonstantinou C G. Comparative study of high temperature composite[J]. Composites B, 2001(32): 637-649

[27] Lipowitz J, Freeman H A, Goldberg H A, et al. Structure and properties of ceramic fibers prepared from polymeric precursors[J]. Mater. Res. Soc. Sym. Proc., 1986, 73: 489

[28] Legrow G E, Lim T F, Lipowitz J, et al. Ceramics from hydridopolysilazane[J]. Am. Ceram. Soc. Bull., 1987, 66(2): 363

[29] Arai M, Funayama O, Nishiil H, et al. Manufacture of high purity silicon nitride fibers [P]. Japan Patent, JP125015, 1987

[30] Isoda T. Surface of high purity silicon nitride fiber made from perhydropolysilazane[C]. The Third International Conference on Composite Interfaces (ICCI-II), 1990: 255

[31] Isoda T. High purity continuous silicon nitride fiber and its properties[C]. In Silicon Nitride Ceramics, 1990

[32] Yokoyama Y, Nanba T, Yasui L, et al. X-ray diffraction study of the structure of silicon nitride fiber made from perhydropolysilazane[J]. J Am. Ceram. Soc., 1991, 74(3): 654

[33] Seyferth D, Wiseman G H, Prud'homme C. A liquid silazane precursor to silicon nitride[J]. J Am. Ceram. Soc., 1983, 66(1): C13-C14

[34] Mocaer D, Pailler R, Naslain R, et al. Si-C-N ceramics with a high microstructural stability elaborated from pyrolysis of new polycarbosilazane precursors[J]. J Mater. Sci., 1993, 28: 2615, 2632, 2639, 3049

[35] 赵银, 宋永才, 汪承虎, 等. 氮化硅纤维母体—聚硅氮烷的合成与表征[J]. 高分子材料科学与工程, 1991(3): 14-17



[36] Frederick H S, Juris V. Controlled density silicon nitride material[C]// Huddareston G K ed. Proceeding of the 16th Symposium on Electromagnetic Windows. Atlanta; Georgia Institute of Technology, 1982: 81-86

[37] 齐共金, 张长瑞, 王思青, 等. 无机天线罩功能材料的新进展[J]. 功能材料, 2004, 35: 1700-1703

[38] Clark W H. Millimeter wave seeker technology[R]. AD A345819, 1999

[39] Verzemnieks J, Simpson F H. Silicon nitride articles with controlled multi-density regions [P]. US Patent, 5103239, 1992

[40] Talmy I G, Martin C A, Haught D A, et al. Electromagnetic window[P]. US Patent, 5573986, 1996

[41] Medding J A. Nondestructive evaluation of zirconium phosphate bonded silicon nitride radomes[M]. Blacksburg, VA: Virginia Polytechnic Institute and State University, 1996

[42] Goto T, Fujii A, Kawai C. Radome[P]. US Patent, 6091375, 2000

[43] Barta H J, Manela M, Fisher R. Preparation and properties of silicon nitride for radome applications[C]// Proceedings of the 16<sup>th</sup> symposium on electromagnetic windows, Atlanta, GA, 1982

[44] Haubner R, Wilhelm M, Weissenbacher R, et al. Boron nitrides-properties, synthesis and applications, structure and bonding [M]. vol. 102, Springer, Berlin, Heidelberg, 2002: 1-45

[45] Hsieh M Y, Alto P. Low dielectric loss silicon nitride based material[P]. US Patent, 4654315, 1987

[46] Thévenot F, Doche C, Mongeot H, et al. Boron nitride obtained from molecular precursors: aminoboranes used as a BN source for coatings, matrix, and Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>-BN composite ceramic preparation[J]. J Solid. State. Chem., 1997, 133: 164-168

[47] Kusunose T, Sekino T, Choa Y H, et al. Machinability of silicon nitride/boron nitride nanocomposites[J]. J Am. Ceram. Soc., 2002, 85 (11): 2689-2695

[48] Mazdiyasi K S, Ruh R. High/low modulus Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>-BN composite for improved electrical and thermal shock behavior[J]. J Am. Ceram. Soc., 1981, 64 (7): 415-419

[49] 姚俊杰, 李包顺, 黄校先, 等. SiO<sub>2</sub>-Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>复合材料的力学性能及其增韧机理[J]. 无机材料学报, 1997, 12(1): 47-53

[50] 吴洁华, 李包顺, 李承恩, 等. SiO<sub>2</sub>-AlN-Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>天线窗复合材料的制备和性能研究[J]. 硅酸盐通报, 2000, 19(3): 4-8

[51] 郭景坤, 黄校先, 庄汉锐, 等. 氮化硼纤维补强氮化硅防热天线窗材料[R]. 中国国防科技报告, GF-HY 863433, 1986

[52] 王思青, 张长瑞, 王圣威, 等. Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>基复相陶瓷材料的制备及力学性能[J]. 材料导报, 2006, 20(VI): 459-461

宇航材料工艺 <http://www.yhclgy.com> 2011年 第6期

[53] Liu Yongsheng, Cheng Laifei, Zhang Litong, et al. Fabrication and characterization of Si<sub>3</sub>N<sub>4p</sub>/Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> composites [J]. Journal of University of Science and Technology, 2007, 14(5): 454-459

[54] 张伟儒, 王重海, 刘健, 等. 高性能透波 Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>-BN 基陶瓷复合材料的研究[J]. 硅酸盐通报, 2003, 22(3): 1-4

[55] 郭文利. 天线罩用氮化硅基复合材料的研究[D]. 天津: 天津大学, 2004

[56] Li Y L, Li R X, Zhang J X. Enhanced mechanical properties of machinable Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>-BN composites by spark plasma sintering[J]. Mater. Sci. Eng. A, 2008, 483-484: 207-210

[57] Sun Y, Meng Q C, Jia D C, et al. Effect of hexagonal BN on the microstructure and mechanical properties of Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> ceramics[J]. J Mater. Proc. Technol., 2007, 182: 134-138

[58] Guo H, Huang Y, Wang C A. Preparation and properties of fibrous monolithic ceramics by in-situ synthesizing[J]. J Mater. Sci., 1999, 34: 2455-2459

[59] Wang C A, Huang Y, Zan Q F, et al. Biomimetic structure design-a possible approach to change the brittleness of ceramics in nature[J]. Mater. Sci. Eng. C, 2000, 11: 9-12

[60] Li S Q, Huang Y, Wang C A, et al. Creep behavior of whisker-reinforced Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/BN fibrous monolithic ceramics [J]. J Eur. Ceram. Soc., 2001, 21: 841-845

[61] Yuan B, Liu J X, Zhang G J, et al. Silicon nitride/boron nitride ceramic composites fabricated by reactive pressureless sintering[J]. Ceram. Int., 2009, 35: 2155-2159

[62] Qi G J, Zhang C R, Hu H F. Effects of precoating and calcination on microstructure of 3D silica fiber reinforced silicon nitride based composites [J]. Trans. Nonferrous. Met. Soc. China, 2006, 16: 824-827

[63] Qi G J, Zhang C R, Hu H F, et al. Preparation of three-dimensional silica fiber reinforced silicon nitride composites using perhydropolysilazane as precursor [J]. Mater. Lett., 2005, 59: 3256-3258

[64] Qi G J, Zhang C R, Hu H F, et al. Crystallization behavior of three-dimensional silica fiber reinforced silicon nitride composite [J]. J Cryst. Growth., 2005, 284: 293-296

[65] Qi G J, Zhang C R, Hu H F, et al. Effects of pre-coating on mechanical properties and microstructures of 3D SiO<sub>2f</sub>/Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> composites using polyhydridomethylsilazane [J]. Mater. Sci. Eng. A, 2006, 416: 317-320

[66] 齐共金, 张长瑞, 胡海峰, 等. 三维石英织物增强氮化硅基复合材料的制备及其力学性能[J]. 硅酸盐学报, 2005, 33(12): 1527-1530

[67] 王思青, 张长瑞, 曹峰, 等. 先驱体浸渍裂解法制备三维编织石英纤维/氮化物复合材料[J]. 稀有金属材料与工程, 2007, 36(z1): 615-618

(编辑 任涛)