

氮化物高温透波材料及其应用研究进展*

Nitride High Temperature Radome Material and Its Application Progress

西北工业大学超高温结构复合材料国防科技重点实验室 王东 刘永胜 成来飞 张立同 徐永东

[摘要] 随着高马赫数导弹的发展,天线罩所处的恶劣环境对高温透波材料提出了更苛刻的要求。氮化物因其独特的耐高温、高强度、抗雨蚀和低介电的综合性能,已成为新一代高温透波领域最具优势的候选材料。

关键词: 氮化物 高温透波材料 天线罩

[ABSTRACT] With the development of high Mach missile, the radome under the adverse circumstances needs better high temperature radome material. Nitrides have become the most preponderant candidate for a new generation of high temperature radome material because of the unique comprehensive properties, such as high temperature resistance, high-strength, rain corrosion resistance and low dielectric constant.

Keywords: Nitride High temperature radome material Radome

在高性能的导弹武器中,天线罩是不可缺少的功能部件,它对透波材料的要求十分苛刻。传统的石英透波材料介电性能优异、抗热冲击性好,但使用温度低、韧性差、抗雨蚀性差,目前已基本用到了其极限能力(Ma 不大于7),无法满足更高速飞行器的使用要求。氮化硅、氮化硼及新型的Si-B-O-N系等氮化物材料,由于具有耐高温、低介电、抗蠕变、抗氧化等优异性能,已成为新一代理想的高温透波候选材料。不过,大多单相氮化物陶瓷材料仍难以满足超音速飞行器天线罩的苛刻要求,氮化物复合材料将是高温透波材料发展的必然趋势。

在氮化物材料体系日益丰富的同时,其制备方法也多种多样。最传统的是烧结法,新开发的制备方法主要有浸渍热解法

(Polymer Impregnation Pyrolysis, PIP) 和化学气相渗透法(Chemical Vapor Infiltration, CVI),它们各具特色。

本文综述了各种氮化物透波材料的应用研究状况,比较了各种氮化物材料的优缺点,分析了不同制备方法对材料性能的影响,探讨了氮化物材料在高温透波领域的应用前景,展望了氮化物高温透波材料及其制备方法的发展趋势。

1 氮化物陶瓷

1.1 氮化硅

具备优良的力学、热学和较低的相对介电常数等综合性能是氮化硅陶瓷被考虑用作透波材料的主要原因。表1给出了常用无机透波材料的性能比较,表2比较了常用无机透波材料的优缺点。

从表1可以看出氮化硅具有适中的相对介电常数(5.6)、介电性能对温度变化不敏感(0.02%)和较高的介电损耗角正切(0.004)。较高介电损耗角正切的原因是由于采用反应烧结法所残留的Si所致。结合表2的几

表1 常用无机透波材料的介电性能

| 材料 | 相对介电常数(10GHz) | | | 介电损耗角正切(10GHz) | | |
|--------------------------------|---------------|-------|-----------|----------------|---------|-------------|
| | 25℃ | 500℃ | 1 000℃ | 25℃ | 500℃ | 1 000℃ |
| Al ₂ O ₃ | 9.60 | 10.30 | 11.40 | 0.001 4 | 0.000 5 | 0.001 4 |
| 微晶玻璃 | 5.68 | 5.80 | 6.10 | 0.000 2 | 0.001 0 | — |
| 石英玻璃 | 3.42 | 3.55 | 3.80 | 0.000 4 | 0.001 0 | — |
| 氮化硅 | 5.6 | 5.7 | 5.8 | 0.004 0 | 0.004 5 | — |
| 氮化硼 | 4.50 | 4.60 | 4.78 | 0.000 3 | 0.000 6 | — |
| Sialon | 6.84~7.46 | — | 7.00~7.66 | 0.001 3~0.0020 | — | 0.003~0.004 |

表2 常用无机透波材料的优缺点

| 材料 | 优点 | 缺点 |
|--------------------------------|--------------------------|--------------|
| Si ₃ N ₄ | 强度高,硬度高,耐高温,抗雨蚀,抗热震,热不敏感 | 相对介电常数偏高 |
| SiO ₂ | 介电性能好,抗热震 | 易吸潮,不耐雨蚀,强度低 |
| BN | 介电性能好,抗热震,易加工 | 易吸潮水解,易氧化 |
| Al ₂ O ₃ | 强度高,硬度高,耐高温,抗雨蚀,耐腐蚀 | 相对介电常数偏高,热敏感 |
| AlN | 介电性能好,抗热震,耐腐蚀 | 易吸潮水解,高温易氧化 |

* 国家重点基金项目资助。

种材料性能的比较,可以发现氮化硅具有最好的综合性能,即高强度、高硬度、耐高温、抗热震、耐雨蚀、抗氧化和适中的相对介电常数。

由于氮化硅优良的综合性能,国内外对氮化硅高温透波材料已进行了广泛的研究。值得注意的是从上世纪90年代以来,美、日、法、俄等国在这方面均取得了重要进展。1996年,美国Talmy等人采用 AlPO_4 、 $\text{Zr}_2\text{P}_2\text{O}_7$ 作为烧结剂烧结出 Si_3N_4 晶须结合的 Si_3N_4 电磁窗材料,已用于高超音速飞行器。材料弯曲强度85MPa,相对介电常数4.03,介电损耗角正切0.003 1~0.005 5。1997年美国Gilde等人采用烧结法制备了 SiON 低介电常数纳米复合材料,材料弯曲强度190MPa,相对介电常数4.78~5.00,介电损耗角正切0.001 4~0.002 5。2000年日本Tomoji Goto采用 Y_2O_3 为烧结剂制备出多孔 Si_3N_4 透波材料。材料孔隙率40%~55%,弯曲强度最高196MPa,相对介电常数2.7~3.3,介电损耗角正切0.05~0.10,完全满足新一代超音速飞行器的要求。法国已成功采用氮化硅/氮化硼复合材料制备天线罩,俄罗斯也采用氮化物基复合材料制备出了天线罩,并达到实用化水平。图1和图2为美国制造的氮化硅、氧化硅天线罩,其中图1的氮化硅天线罩已用于美国的爱国者导弹,图2的磷酸盐结合的氮化硅也具有优异的力学性能,可用于高超音速飞行器。我国的氮化物高温透波材料也取得了一定的进展,但仍处于基础研究阶段,2003年天津大学郭利文等人在1 510℃烧结出纳米氮化硅天线窗材料,材料密度2.29g/cm³,抗弯强度89MPa,相对介电常数4.8~5.7。

对于高马赫数导弹而言,烧结法制备的大多数氮

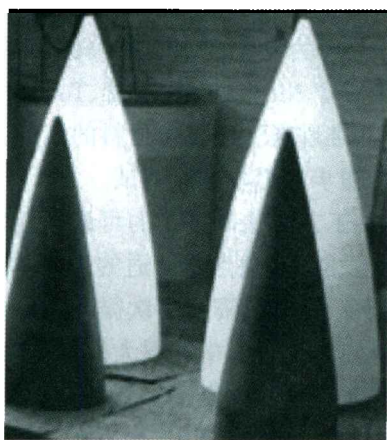


图1 氮化硅天线罩(黑色表示)和氧化硅天线罩(白色表示)

Fig.1 Si_3N_4 radome (black) and SiO_2 radome (white)

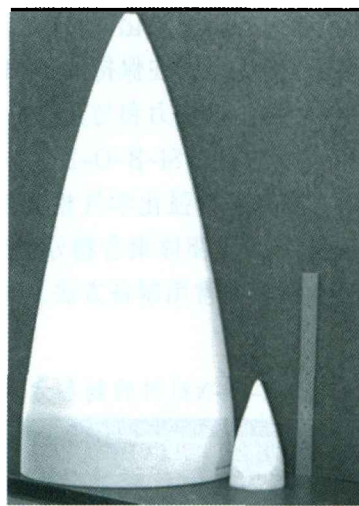


图2 磷酸盐结合氮化硅天线罩

Fig.2 Radome of phosphate combined with Si_3N_4

化硅陶瓷的相对介电常数和介电损耗角正切仍然偏高,且因其脆性导致的灾难性损毁仍然制约着氮化硅陶瓷的应用。因此,进一步研究降低氮化硅透波材料的相对介电常数和介电损耗角正切,提高它的强度、韧性和抗雨蚀性,制备纤维、晶须或颗粒增韧的氮化硅基复合材料以及发展商品化的氮化硅纤维将是氮化硅透波材料发展的重要方向。

1.2 氮化硼和氮化铝

氮化硼和氮化铝陶瓷都具有优良的耐高温和介电性能,一直被考虑用作高温透波材料,但是由于它们容易吸潮氧化,因而难以单独用作透波材料,只是与 Al_2O_3 、 Si_3N_4 及 SiO_2 等一起制备透波复合材料。

早在1979年, Daniel E. Gilbert等人,即采用BN制备多层天线罩,并对其结构进行了设计。1987年John R. Morris等人就制备了 AlN-BN 天线罩,并申请了美国专利,但相对介电常数偏高,都在7.0以上,介电损耗角正切在0.01以上。1999年, Gerald C. Dodds等人采用BN、 Si_3N_4 、 Al_2O_3 、 SiO_2 等制备复合陶瓷天线罩,25℃时相对介电常数为7.47,介电损耗角正切为0.015;1 000℃时相对介电常数为8.25,介电损耗角正切为0.016。

对于高马赫数导弹来说,氮化铝由于相对介电常数偏高且抗氧化较差,用作透波材料的研究日益减少。氮化硼由于优异的介电性能和耐高温性能,仍然是高温透波材料的研究重点,与其他材料复合以及发展商品化的氮化硼纤维是其研究的主要方向。

1.3 Si-B-O-N材料

Si-B-O-N材料是在熔石英材料和氮化硼陶瓷材

料的基础上发展起来的新型氮化物材料。Si-B-O-N材料综合了SiO₂和BN的优点,在保持SiO₂和BN介电性能的同时,力学性能、抗扩散能力和与其他材料结合的性能都十分优异。最为常用的Si-B-O-N材料的制备方法有:机械混合法、等离子增强化学气相沉积(PECVD)、溶胶凝胶法(Sol-Gel)、先驱体聚合物分解法(PIP)。表3给出了Si-B-O-N材料的常用制备方法及其特点。

表3 Si-B-O-N材料的制备方法及其特点

| 方法 | 机械混合 | PECVD | Sol-Gel | PIP |
|---------------------|-------|-----------|-------------|-------------|
| 化学计量控制 | 易 | 难 | 易 | 易 |
| 制备温度/°C | 室温 | | 室温 | 室温 |
| 烧结温度/°C | 1 750 | 800~1 200 | 1 200~1 600 | 1 200~1 600 |
| SiO ₂ 析晶 | 易 | — | 不易 | 不析晶 |
| 产物形态 | 块体 | 薄膜 | 薄膜,纤维 | 块体,薄膜,纤维 |

从表中可以明显看出,溶胶凝胶法和先驱体聚合物分解法工艺特性易于制备各种形态的Si-B-O-N材料,且成分高度均匀,可确保其功能的正常发挥,因而备受瞩目。因此,制备高性能的Si-B-O-N先驱体是Si-B-O-N材料发展的重点和难点。采用连续纤维增韧Si-B-O-N材料和制备高性能的Si-B-O-N纤维也是目前的研究热点。

2 氮化物复合材料

虽然单相氮化物材料研究得较多,但是很少有应用的报道,这是由于:(1)相对于高性能导弹天线罩用的透波材料(相对介电常数小于4.0),这些材料的介电性能依然偏高(相对介电常数普遍大于6.0),在保持其他性能的前提下,提高材料的孔隙率以降低材料的介电性能是透波材料发展的必由之路;(2)随着导弹速度的提高,对材料可靠性的要求也大大提高,无论是单相还是复相的陶瓷,其脆性都是限制其推广应用的重要原因,采用纤维、晶须和颗粒增韧的复合材料,可以彻底改善材料的脆性,满足高马赫数飞行器的使用要求。

国内由于没有可用的氮化硅、氮化硼等高温透波纤维,研究工作主要集中在复相陶瓷复合材料方面,如上海硅酸盐研究所姚俊杰等人在1 250~1 350°C, 20MPa, N₂气氛下热压烧出SiO₂-Si₃N₄天线窗材料。材料弯曲强度100~120MPa,相对介电常数3.8~4.2。2003年,山东工业陶瓷设计研究院张伟儒等人采用气氛压力烧结法制备出高性能透波Si₃N₄-BN基陶瓷复合材

料,含30%BN的Si₃N₄-BN复合材料的室温抗弯强度为160MPa,弹性模量为99GPa,相对介电常数为4.0左右。

国外已有采用连续纤维增韧氮化硅透波材料的报道。美国Advanced Cerametrics公司采用VSSP(Viscose Suspension Spinning Process)工艺制备氮化硅纤维,然后采用氮化硅纤维增强BAS(Barium Aluminosilicate)玻璃制备高温透波材料,纤维的加入极大地提高了材料的韧性、硬度、常温和高温强度。高性能商品化的高温透波纤维对纤维增韧氮化物透波复合材料的发展至关重要。然而目前国内无法得到氮化硅和氮化硼等纤维,国外的纤维也只是处在小批量生产阶段,因此大力发展商品化的氮化硅、氮化硼等透波纤维非常重要。

3 氮化物材料的制备方法

氮化物材料的制备方法有烧结法、PIP法和CVI法。现在应用的氮化物材料主要为烧结氮化硅,PIP法和CVI法基本仍处于研究阶段。

3.1 烧结法

烧结法又可以分为反应烧结、反应重烧结、热压烧结和热等静压烧结等几种,烧结法工艺简单、成熟,材料成本低,但制品性能差,不适合于高性能氮化物透波材料的制备。

3.2 PIP法

PIP法是新开发的陶瓷基复合材料制备方法,在制备SiC基、Si₃N₄基、BN基复合材料上都得到应用。1996年美国Stuart T. Schwab采用全氢聚硅氮烷(Perhydropoly-Silazane, PHPS)作为粘剂和先驱体用于氮化硅粉成型,浸渗热解和防氧化涂层制备,通过毫米波加热促进PHPS热解为氮化硅来制备块材、涂层和纤维复合材料。研究了Nicalon SiC纤维、Tonen Si₃N₄纤维、Almax Al₂O₃纤维增强Si₃N₄复合材料的制备,分析了微结构,完成了初步的力学性能测试。

采用这种工艺方法时结构的可设计性好,材料组分的纯度高,性能好。缺点是合适的先驱体难以制备且价格昂贵,制备周期长,需要多次循环浸渗才能实现致密化;先驱体热处理过程中有很大的体积收缩,基体中裂纹较多。该工艺适合制备高性能的氮化物透波材料。

3.3 CVI法

CVI法起源于上世纪60年代中期,是在化学气相沉积(Chemical Vapor Deposition, CVD)的基础上发展

(下转第91页)

(1) 焊接热影响区的软化程度和软化宽度都比较小;

(2) 只要预热温度合适,便可得到组织和性能良好的焊接接头,焊接热影响区的脆化问题是可以解决的;

(3) 焊接接头的裂纹倾向较小。

参 考 文 献

[1] 周振丰,张文钺. 焊接冶金与金属焊接性. 北京:机械工业出版社,1994.

[2] 李亚江. 特殊及难焊材料的焊接. 北京:化学出版社,2003.

[3] 姜敬先. 航空材料的焊接. 信阳:空军第一航空学院出版社,1998.

[4] 李亚江,王娟,张永喜,等. 焊接修复技术. 北京:化学工业出版社,2005.

[5] 雷世明. 焊接方法与设备. 北京:机械工业出版社,2005.

(责编 晓霖)

(上接第72页)

起来的方法。70年代初期,法国Bordeaux大学Naslain教授采用这种方法制备出了具有优异性能连续纤维增韧碳化硅陶瓷基复合材料(简称CMC-SiC)。CVI法是将具有特定形状的预制体置于沉积炉中,通入的气态先驱体通过扩散、对流等方式进入预制体内部,在一定温度下发生复杂的化学反应,生成固态的陶瓷类物质并以涂层的形式沉积于增强相表面或孔隙中,随着沉积的增多,孔隙越来越小,最终成为连续相,即陶瓷基体。在陶瓷基复合材料制备工艺中,CVI法是一种具有明显优势而被广泛应用的方法。

国外的学者对采用CVI制备氮化物材料进行了广泛的探索,而国内尚未发现这方面报道。相对于成熟的CVI SiC材料而言,CVI氮化物应用较少,这是由于CVI氮化物反应过程复杂,沉积速度快,而且CVI氮化物过程较难控制,所以还需要深入研究。国内只有作者所在的实验室开始探索CVI制备氮化硅基复合材料,分别采用碳纤维和氮化硅颗粒增韧氮化硅复合材料,对沉积工艺进行了深入的研究。

相对于其他工艺,CVI工艺具有制备温度低(对增强纤维损伤小)、成分结构可设计性好、适合制备复杂构件(如天线罩等圆锥体)等许多优势,因而特别适合用来制备氮化物透波材料和天线罩,是高性能透波复合材料的首选技术。

4 展望

高马赫数精确制导弹等高超音速飞行器的发展导致天线罩的工作环境更加恶劣,新一代高温透波材料必须具备更高的强度、韧性以及更好的耐高温和介电性能,而传统的石英材料、单相的氮化硅和氮化硼材料都不能满足要求。氮化物高温透波材料的发展趋势已很明显:(1)具有更好的耐高温、低介电和抗蠕变的新型氮化物材料,如Si-B-O-N材料,将是很长时间内研究热点;(2)在单相材料难以满足使用要求的情况下,材料的复合化是氮化物高温透波材料发展的必然趋势;(3)鉴于纤维增韧陶瓷基复合材料突出的韧性,发展商品化的氮化硅、氮化硼高温透波纤维势在必行;(4)CVI法和PIP法适于制备高性能透波复合材料,是高性能透波材料制备技术的重要发展方向。

注:本文附参考文献40篇,未一一列出,读者如有需要,请向本刊编辑部索取。

(责编 凌川)

波音787首批交付时间再次延期

据悉,波音公司将把波音787梦想飞机首飞时间推迟至2008年第二季度末,并表示首批波音787飞机的交付预计在2009年。波音787梦想飞机首飞时间已延迟预计划6个月。

预计波音787飞机延迟交付不会对波音2008年的收益预期造成“重大”影响,波音于2008年1月30日公布第四季度业绩时将给出最新的2008年收益预期。

波音商用飞机(Boeing Commercial Airplanes)总裁兼首席执行官Scott Carson表示,波音787飞机的基本设计和技术仍然是可靠的,但工厂的启动问题和扩展后的全球供应链依然存在挑战。首架波音787飞机的装配正在稳步进行中,但速度并没有得到充分提高以达到此前宣布的日程。波音将在接下来的若干个星期与其客户和供应商一起研究评估波音787飞机测试项目和进入服务时间更改所带来的具体影响,其中包括评估供应商交付更改以后的完善飞机的进程。这一推延将使波音不可能在2009年底达到交付109架波音787飞机的目标。若此,波音将面临向希望尽快得到飞机的航空公司支付数百万美元的罚款。

(本刊记者 微凉)