

航天透波多功能复合材料的介电性能分析

黎 义 李建保

(清华大学材料科学与工程系 北京 100084)

张大海 敖 明

(航天材料及工艺研究所先进功能复合材料技术国防科技重点实验室 北京 100076)

文 摘 对航天透波多功能复合材料的介电性能、使用环境和相关的材料研究领域进行分析综述,对防热、耐热透波复合材料在研究过程中面临的材料体系、材料组分对介电性能的影响和高温电性能变化等技术问题进行了分析,讨论了在不同使用温度、频率、飞行马赫数、高温使用时间等特殊环境条件下材料的介电性能。

关键词 天线罩,天线,介电性能,多功能复合材料

Analysis of Dielectric Properties of Radome & Antenna Materials

Li Yi Li Jianbao

(Department of Materials Science and Technology, Tsinghua University Beijing 100084)

Zhang Dahai Ao Ming

(National Defence Science & Technology Key Laboratory of Advanced Functional Composites, Aerospace Research Institute of Materials and Processing Technology Beijing 100076)

Abstract Progress in high performance radome & antenna materials was reviewed, including dielectric properties, application background, technical problems and other related research fields. Dielectric properties of the radome and antenna materials were analyzed in terms of temperature, material structure and composition, content of impurities, frequency of magnetic field and manufacturing process.

Key words Radome, Antenna, Dielectric property, Multifunctional composite

1 前言

航天透波材料是保护航天飞行器在恶劣环境条件下通讯、遥测、制导、引爆等系统能正常工作的一种多功能介质材料,在运载火箭、飞船、导弹及返回式卫星等航天飞行器无线电系统中得到广泛的应用。不同飞行器所处的工作环境不同,透波材料使用时的温度环境也不同,材料的性能差别很大,因而对透波材料的要求差异很大,其中使用温度对透波材料介电性能的影响是天线、制导系统设计考虑的重要因素,如何使透波材料常温介电性能稳定、减小因材料工艺引起的高温介电性能突变是材料工艺研

究人员面临的技术难题。材料在飞行状态下急速加热时,材料沿厚度方向存在较大的温度梯度,在不同的温度下材料具有不同的介电性能,如何准确地测试、计算材料的高温介电性能一直是材料工艺研究人员和电气设计人员追求的目标。本文从材料组成、材料体系在高温下的材料特性变化着手,分析探讨温度对航天透波材料介电性能的影响规律。

2 透波材料的介电性能特性

根据材料与电场的相互作用,可以将它们分为介电材料、半导体材料、导体材料和金属材料,可以相应地将这种分类完全类似地换成介电损耗角正切

收稿日期:2001-08-26

黎义,1960年出生,研究员,主要从事航天透波多功能复合材料的研究工作

tg 值:低介电损耗材料的 $tg < 0.01$,中损耗材料 $tg < 0.1$,高损耗材料 $tg > 0.1$ 。从材料的介电常数考虑,可以分为:(1)介电常数小于 12 的绝缘材料;(2)介电常数大于 12 的电容器介质材料;(3)铁电和电磁材料^[1]。优良的航天透波材料其介电常数一般要求小于 4。

材料的介电性能是由电介质的极化引起的,电介质的极化现象是在内外电场力的作用下电荷的移动引起的,同时在电介质表面或体积内部形成被约束的电荷。电介质的另一个重要特性是其介电常数及其介电性能随温度、频率和其它因素的变化规律与极化有关,某些极化过程伴随着在电介质中发生能量损耗。在电介质中,能量损耗是由三种主要过程造成的:(1)离子迁移损耗,其中包括电导损耗、离子跃迁和偶极子弛豫损耗;(2)离子振动和变形损耗;(3)电子极化损耗。外部条件及电气系统变化的情况下,损耗变化的数值及特征由极化过程确定。航天透波材料在高温高频状态下主要发生电极化损耗和表面电导损耗。

极化率 P 与材料的介电常数 有下面的函数关系:

$$P = \frac{-1}{4} E \quad (1)$$

式中 E 为作用于介质材料的电场强度。在电场强度一定的情况下材料的极化程度越高,介电常数越大。从固体物理的角度考虑,在常温状态下一种物质存在一定的可用来计算极化和介电常数的关系式。不同的材料有不同的结构极性,在电场作用下偶极矩的响应值不同,产生出不同的介电常数^[1]。

3 复合材料的常温介电性能

在复合材料结构与常温介电性能的关系中,主要考虑几方面的因素:(1)材料体系;(2)材料结构;(3)材料组分;(4)复合工艺及防潮工艺。这些因素基本决定了透波复合材料的介电性能。

3.1 透波材料主要材料体系

综合性能较好、适用于超高速飞行器的透波材料体系并不多,经过几十年的发展,国内外都把注意力集中在如下几种材料体系上^[2,3]:

(1)二氧化硅体系,主要为石英玻璃、石英陶瓷材料(SCFS)与硅质纤维织物增强二氧化硅基复合材料;

(2)氮化硼体系,主要为氮化硼陶瓷与氮化硼/二氧化硅复相陶瓷;

(3)硅铝氧氮陶瓷体系,主要为单相和复相的氮化硅陶瓷、氮化铝陶瓷和硅氧氮陶瓷;

(4)磷酸盐体系,主要为硅质纤维增强磷酸铝、磷酸铬、磷酸铬铝等复合材料;

(5)有机硅树脂体系,主要为硅质纤维或织物增强有机硅树脂;

(6)其它体系,如玻璃纤维增强氟塑料材料、聚氰酸酯等树脂基复合材料,主要应用于低马赫数飞行器。

在材料体系确定时,由于材料固有的特性,材料的介电性能基本确定。在工程应用中可把材料制成致密的均质材料、复合材料或多孔材料,材料的介电性能有一定的相应变化。

3.2 材料组分与介电性能的关系

在同一透波复合材料体系中,各组分比例不同,材料的介电性能也不同。对于复合材料,根据材料组分的体积分数和各组分的介电常数,其介电常数可表示为:

$$n = \sum_i V_i i^n \quad (2)$$

式中 n 是常数, V_i 是第 i 组分的体积分数;当 n 趋于 0 时, $n = 1 + n \log$, 我们有

$$\log = \sum_i V_i \log i \quad (3)$$

即所谓 LICHTENECKER 对数混合法则^[4]。

为讨论方便,把石英纤维织物增强二氧化硅基复合材料的石英纤维织物和二氧化硅基体材料同视为 SiO_2 材料,该复合材料可视为 SiO_2 和孔隙的复合体,应用该法则于复合体则有如下关系式:

$$\log_{\text{复合体}} = \frac{D_{\text{复合体}}}{D_{\text{SiO}_2}} \log_{\text{SiO}_2} \quad (4)$$

式中 $\log_{\text{复合体}}$ 为 SiO_2 和孔隙复合体的介电常数;

$D_{\text{复合体}}$ 为 SiO_2 和孔隙复合体的体积密度;

D_{SiO_2} 为单纯 SiO_2 的体积密度,取值 2.2 g/cm^3 ;

\log_{SiO_2} 为单纯 SiO_2 的介电常数,取值 3.78。

对于不同的孔隙率或复合密度,可计算出对应的石英纤维织物增强二氧化硅复合材料的介电常数,结果如图 1 所示。

低介电常数透波材料是宽频耐热材料研究追求的目标之一,织物增强二氧化硅基复合材料因含有 20%~25% 的孔隙率,使该材料在具有较高力学性能的同时,具有较低的介电常数,为耐热宽频透波材料的应用提供了一种较理想的选择。

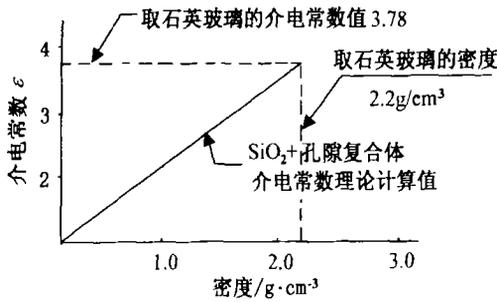


图1 二氧化硅复合材料密度与介电常数的关系

Fig. 1 Relation between density and dielectric constant of silicon dioxide

在航天透波多功能复合材料中除了增强纤维和基体材料外,往往还存在其它一些对材料的介电性能有较大影响的物质组分,比如上述所提的典型

的航天透波多功能复合材料——石英织物增强二氧化硅基复合材料,其材料组成主要由石英纤维、二氧化硅基体、水(包括结构水和吸附水)、硅树脂、杂质、孔隙等多元组成,对介电常数的影响是多方面的,在材料设计与材料应用时应综合考虑。

3.3 防潮工艺对介电性能的影响

水是一种高介电损耗物质,介电常数也较大,透波材料吸附空气中的水以后,介电常数增加,介电损耗增大,引起电磁波透过率的下降。此外,由于吸附水分的量随环境温湿度等条件变化而变化,会造成材料常温介电性能的不稳定。因此,防潮工艺对航天透波多功能复合材料十分重要,特别是对于织物增强二氧化硅基复合材料,因材料多孔,比表面积很大,而且材料表面及内部孔隙表面主要由亲水倾向强烈的硅羟基组成,在毛细孔和氢键的作用下具有很强的吸潮倾向:

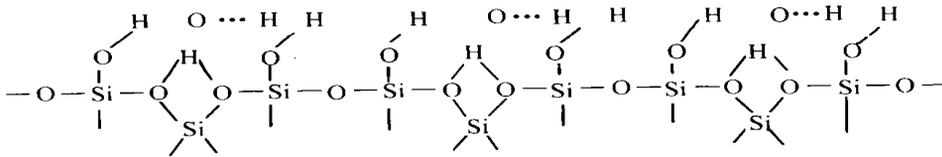
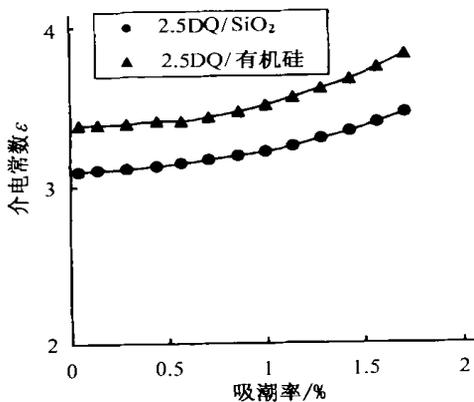
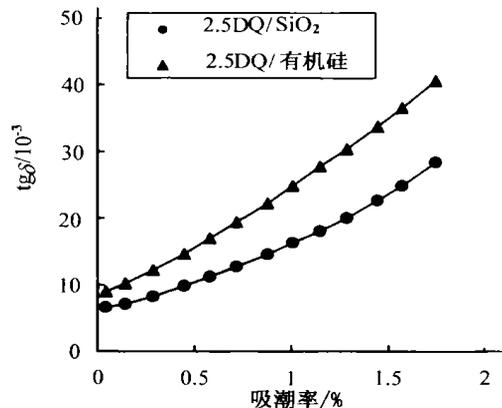


图2 是吸潮率对透波复合材料介电性能的影响。



(a) 吸潮率对介电常数的影响



(b) 吸潮率对损耗角正切的 tg 影响

图2 吸潮率对透波复合材料介电性能的影响

Fig. 2 Effect of humidity absorption rate on dielectric property

材料在吸附水分后,介电常数和介电损耗显著增加,引起电性能下降,给电气设计和电气调试带来

困难。防潮处理剂一般为有机物,高温时会碳化,还会与增强纤维反应,损伤纤维,因此如何在不影响高

温透波性能和力学性能的同时降低大气环境水分对透波材料介电性能的影响,减少材料的吸潮活性,是航天透波复合材料工艺研究的重要课题^[5]。

4 复合材料的高温介电性能

人们推导总结出了一些公式用于复合材料介电常数的近似计算,在室温条件下用于均匀混合物时准确性较高,但在高温作用下,混合组分常发生相变,最重要的变化如组织结构变化、反应引起化学成分变化,引起发热现象的不稳定性改变等,不宜应用有关的公式直接进行计算。在包括高温的各种相关因素的作用下,进行试验验证是评价航天透波复合材料介电性能的唯一可靠的方法。

航天透波复合材料通常都在各种温度下使用,有些在 1 200 温度下使用,有些在 1 200 以上使用,环境差异很大,分析了解温度对透波材料介电性能的影响因素及其规律,是航天透波复合材料的研究及应用面临的主要课题之一。

4.1 物性变化对介电性能的影响

所有介质材料或多或少都具有一定的电导性。好介质材料的电导率很小,一般为 $10^{-20} \text{ S} \cdot \text{m}^{-1} \sim 10^{-10} \text{ S} \cdot \text{m}^{-1}$ 。在使用温度较低、材料物性未发生变化时介质材料的导电电流 $J_{\text{mp}} = \sigma \cdot E$ 很小,这时主要是由温度及频率引起的松弛损耗,物性变化具有可逆性。但当温度继续升高时,有些介质材料开始出现热解、分解现象,特别是有机材料在较低的温度下就开始出现热解、分解现象,如航天透波材料中经常使用的有机硅材料在温度大于 200 时就开始出现物性变化。在航天飞行器的飞行环境中,温度的变化最突出,温度从几百度到几千度范围变化,材料发生一系列的热沉积、熔化、气化、分解、电离等变化,并且是不可逆的。

从图 3、图 4 介质材料的介电性能随温度的变化曲线可看出,在温度作用下材料的介电性能出现明显变化。为证明材料的物性发生了不可逆性变化,对测试试样进行了冷却跟踪测试,材料的介电性能不能恢复到加热前的状态。利用透波材料的升温—介电性能曲线和降温—介电性能曲线可了解到透波材料在实际使用过程中的一些关键的物性变化,如先把材料加热至水分挥发温度,再跟踪测试冷却时的介电性能,可得到材料不含吸附水或结构水时的介电性能,为电气系统设计提供依据。

宇航材料工艺 2001 年 第 6 期

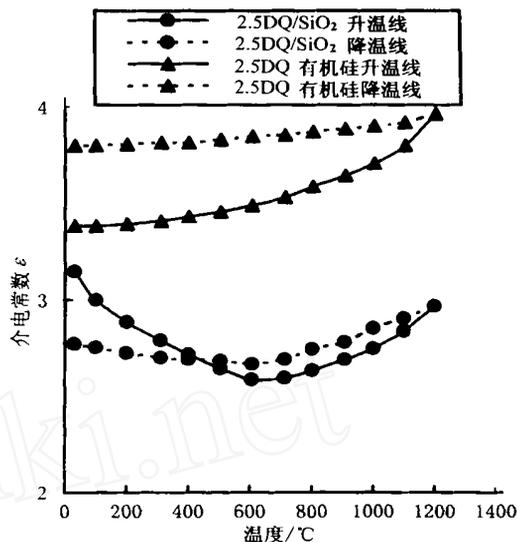


图 3 温度对材料介电常数的影响

Fig. 3 Effect of temperature on

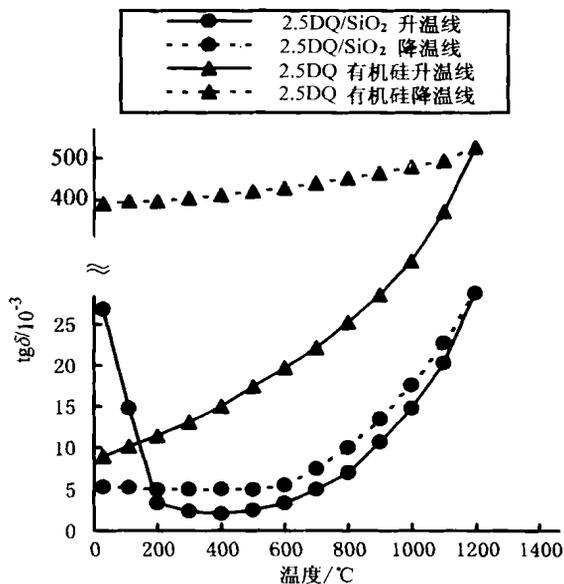


图 4 温度对材料损耗角正切 tg 的影响

Fig. 4 Effect of temperature on tg

4.2 杂质含量对介电性能的影响

隔热性能和透波性能对于隔热透波多功能复合材料同样重要,在高状态再入飞行条件下保持低的烧蚀率和高透波率是高性能隔热透波材料的重要特点。但由于原材料的纯度不高或在复合工艺过程引入了杂质,对透波材料的高温介电性能有一定影响,对于石英织物增强二氧化硅基为主的介电隔热

复合材料,主要是碱金属和碱土金属杂质对该材料的耐烧蚀性能和高温介电性能有影响(见表1)。

从表1可看出,杂质含量提高,材料的介电损耗增大,热处理温度提高有利于去除部分杂质,对提高材料的介电性能有利。

表1 钠离子和热处理温度对3DQ SiO₂材料介电性能的影响

Tab.1 Effect of sodion and heat treatment temperature on dielectric properties of 3DQ SiO₂

热处理温度 /	钠离子含量 / %	损耗角正切 tg
500	0.05	0.01
	0.02	0.007
800	0.055	0.008
	0.02	0.004 ~ 0.001

4.3 温度及频率

航天透波材料主要是在高温高频的环境中使用的,在不同的飞行马赫数下表现出不同的材料特征,通常可分为加热、熔化、气化阶段,有些透波材料如BN、BN/SiO₂及氮化物透波材料,在出现气化升华以上温度环境中还出现等离子壳现象,使透波材料的高温电磁波传输特性极其复杂。

根据高温固体物理理论的某些概念,高马赫数飞行环境条件下使用的透波材料表面及近表面相应厚度材料内会出现材料的固有热激发半导体特征——电子/空穴的电离与电子/空穴的迁移。这时,透波材料的损耗集中在材料的表面处,表征为透波材料的表面等效电导。

在烧蚀附表面不出现等离子体时,高温损耗主要由受热表面的电子/空穴的电离与电子/空穴的迁移所引起;当在烧蚀附表面出现等离子体时,将烧蚀表面附近高温处的高温损耗处理为透波材料表面的泄漏电导,附表面的等离子体与其形成短接回路,其等效表面电导由下式表示^[6]:

$$G_w = \int_0^d \text{tg} \, dz \quad (5)$$

Taylor 等人在温度及频率两个方面对表面电导进行外推,得到表面电导为:

$$G_w = F \frac{T^2(0)}{T(0)} \exp[-E_g/2KT(0)] \quad (6)$$

式中 $F = \frac{2 \epsilon_0 \epsilon_g k \text{tg}}{E_g} \exp[E_g/2KT_0]$, $T(0)$ 为表

面处温度梯度, $T(0)$ 为峰值温度, T_0 为自由条件下的温度, ν_0 为自由条件下的信号辐射频率, $\text{tg} \, \delta$ 为 T_0 及 ν_0 时测得的表面介电损耗角正切, E_g 为频率缝隙能级(热激发能)。 G_w 总括了表面温度、温度分布梯度及被选用透波材料的整体高温性能的作用。航天透波材料在使用过程中主要是在被加热的薄表面层温度急剧增高,表面电导 G_w 增大,引起材料的高温透波性能下降,所以 G_w 越小,透波材料的性能越好。(5)式还说明了电导及透波材料的损耗与表面峰值温度 $T(0)$ 的平方成正比,在相同的飞行条件下,降低材料的峰值温度,可明显减小表面电导及透波材料的损耗角正切。

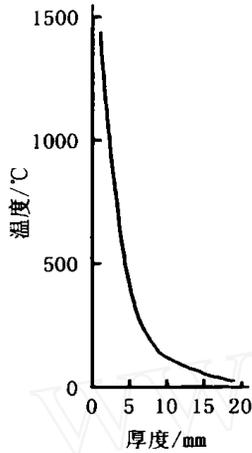
单纯的BN材料在再入时表面温度在3300以上,而BN/SiO₂材料在再入时表面温度为2200~2400,比单纯的BN材料的表面温度明显降低。SiO₂中加入一定比例的BN目的是提高透波材料的耐烧蚀性能,但BN的表面电导对再入型透波材料的电磁波透波率有一定影响。经材料设计与材料研究,目前主要成分为SiO₂的石英织物增强二氧化硅基复合材料的耐烧蚀性能已大幅度提高,而该材料的表面熔融温度与石英玻璃的1735接近,是高温再入型透波材料的理想选择^[7,8]。对于战术型号应用的透波材料,使用温度一般不超过1500,应主要研究材料物性变化和受热表面电导增大对材料介电性能的影响,低环境状态下较少出现材料熔化、气化及电离等对材料介电性能产生突变性影响的现象。

电磁波频率也是影响航天透波材料介电性能和透波率的主要因素之一,因涉及到飞行器的通讯、制导等敏感问题,各国都把电磁波的使用频率列为高等级秘密。在现有的报道中,对在400 Hz~11 GHz频率范围内电磁波对透波材料电性能的影响等方面的研究报道较多^[9]。当透波材料在再入环境下出现电离和等离子体时,或大面积碳/酚醛材料受热激发出现等离子体时,从电磁场理论、电子物理和透波材料领域的技术来讲,应采用电磁波频率大于等离子体的频率,才能有利于电磁波穿透和减少通讯中断。

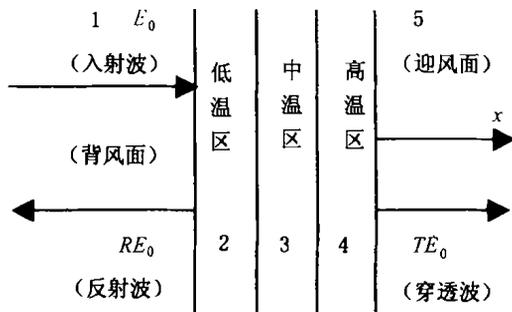
4.4 温度梯度

航天透波材料在使用过程中,表面被急剧加热,沿材料的厚度方向存在极大的温度梯度,同时存在相应的 $\text{tg} \, \delta$ 梯度。按现有的材料介电性能测试

方法所测试出来的结果都是沿材料厚度方向的平均值,不能准确反映材料的介电性能和物理状态。图5是材料在受热时沿厚度方向的温度梯度和电磁场的示意图。



(a) 沿厚度方向温度梯度



(b) 电磁场示意图

图5 电磁场与材料的温度梯度

Fig. 5 Gradient of electromagnetic field and temperature of the material

在这种情况下,可以根据计算精度要求和实际掌握的材料性能数据,将材料视为由多层构成,每层具有不同的温度和与其温度相对应的 ϵ 和 $\tan \delta$ 值。采用多层壁(板)的透射系数(T)计算公式可以获得材料电磁波透过性能,经过实验修正和飞行修正,可找到有效的理论与经验公式。

5 结语

航天透波材料的介电性能取决于所选择的材料体系、复合结构、复合工艺、使用环境及与电气设计的匹配性,常温环境下吸潮是透波材料的介电性能稳定性的主要影响因素,在高温环境下使用时所产生的信号衰减主要由电极化损耗、迎风面材料物性变化产生的近表面电导损耗等因素引起。在高马赫数飞行环境下,材料沿厚度方向存在极大温度差,甚至发生物态变化,材料在不同的温度和物态下具有不同的介电性能。

复合材料在保证结构强度的同时,因具有一定的气孔率,其介电常数比相同材料体系的致密型材料低,为耐热宽频电气设计提供良好的选择。

参考文献

- 1 Hench L L, Dove D B. Physics of Electronic Ceramics. Marcel Dekker, Inc. ,New York, 1971:120~124
- 2 Gilreath M C, Castellow S L Jr. High-temperature dielectric properties of candidate space-shuttle thermal-protection-system and antenna-window materials. NASA TN D - 7523
- 3 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;(1):48
- 4 金格瑞 W D,布温 H K,清华大学无机非金属材料教研组译. 陶瓷导论. 中国建筑工业出版社, 1982:950~951
- 5 Li Yi. Excellent heatshield material on the part of vehicle, Proceedings of the pacific basin international symposium on advances in space science technology and its application. Beijing, china
- 6 Hows R O. Boron nitride utilization in radomes. In: Proceeding of the seventh electrical insulation conference, 1967:175~178
- 7 Bomar S H, Jr. Bassett H L. High-temperature complex permittivity measurements on antenna window materials. In: Proceedings of the 11th symposium on electromagnetic windows, June, 1972:139~143
- 8 Place T M, Bridges D W. Fused quartz reinforced silica composites. In: Proceedings of the tenth symposium on electromagnetic windows, 1970 :115~119
- 9 BRYTE. High performance radome & antenna materials. High Performance Composites. 1999: 15