

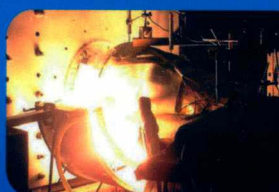
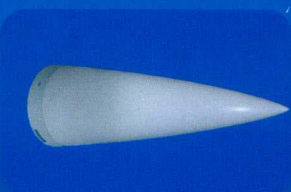


先驱体转化陶瓷纤维与复合材料丛书

航天透波复合材料 ——先驱体转化氮化物透波材料技术

Aerospace Wave-Transparent Composite Materials
—Polymer Derived Nitride Ceramic Wave-Transparent Materials

李 斌 李 端 张长瑞 曹 峰 王思青 著



科学出版社

先驱体转化陶瓷纤维与复合材料丛书

航天透波复合材料

——先驱体转化氮化物透波材料技术

Aerospace Wave-Transparent Composite Materials

— Polymer Derived Nitride Ceramic Wave-Transparent Materials

李 斌 李 端 张长瑞 曹 峰 王思青 著

科 学 出 版 社

北 京

内 容 简 介

航天透波材料是广泛应用于各种航天器通信系统的一种结构/功能一体化材料。在飞行器中,透波结构按照应用部位的不同,主要分为天线罩与天线窗两大类。天线罩/天线窗既是飞行器的结构件,又是无线电寻的制导系统的重要组成部分;既要承受飞行器在飞行过程中的气动载荷、气动热等恶劣环境,又要作为发射和接收电磁信号的通道,保证其与外界的正常通信。因此,研制和开发高性能航天透波材料,对于航天制导系统的发展具有重要意义。氮化物陶瓷基复合材料是目前航天透波领域研究的热点和重要方向之一。本书较全面地对作者十多年来在先驱体转化氮化物透波复合材料领域的研究成果进行了总结,系统介绍了透波结构的设计、无碳氮化物陶瓷先驱体的合成、氮化物透波复合材料的先驱体转化制备工艺以及透波复合材料的性能试验方法等内容。

本书可为从事航天制导系统和透波复合材料研究、开发与生产的相关人员,以及从事航天器热防护系统和民用雷达通信设计与应用的相关人员提供参考。

图书在版编目(CIP)数据

航天透波复合材料:先驱体转化氮化物透波材料技术 / 李斌等著. —北京:科学出版社, 2019.5
(先驱体转化陶瓷纤维与复合材料丛书)
ISBN 978-7-03-061005-8

I. ①航… II. ①李… III. ①航天材料 IV. ①V25

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2019)第 067573 号

责任编辑:徐杨峰 / 责任校对:谭宏宇
责任印制:黄晓鸣 / 封面设计:殷 靓

科学出版社 出版

北京东黄城根北街 16 号

邮政编码:100717

<http://www.sciencep.com>

南京展望文化发展有限公司排版

江苏凤凰数码印务有限公司印刷

科学出版社发行 各地新华书店经销

*

2019 年 5 月第 一 版 开本: B5(720×1000)

2019 年 5 月第一次印刷 印张: 12 3/4

字数: 213 000

定价: 90.00 元

(如有印装质量问题,我社负责调换)

先驱体转化陶瓷纤维与复合材料丛书

编辑委员会

主 编 王 军

副主编 程海峰 王 浩

编 委	陈朝辉	张长瑞	肖加余	宋永才
	王应德	周新贵	冯 坚	刘荣军
	简 科	李 斌	余金山	刘海韬
	邵长伟	马青松		

丛书序

在陶瓷基体中引入第二相复合形成陶瓷基复合材料,可以在保留单体陶瓷低密度、高强度、高模量、高硬度、耐高温、耐腐蚀等优点的基础上,明显改善单体陶瓷的本征脆性,提高其损伤容限,从而增强抗力、热冲击的能力,还可以赋予单体陶瓷新的功能特性,呈现出“ $1+1>2$ ”的效应。以碳化硅(SiC)纤维为代表的陶瓷纤维在保留单体陶瓷固有特性的基础上,还具有大长径比的典型特征,从而呈现出比块体陶瓷更高的力学性能以及一些块体陶瓷不具备的特殊功能,是一种非常适用于对单体陶瓷进行补强增韧的第二相增强体。因此,陶瓷纤维和陶瓷基复合材料已经成为航空航天、武器装备、能源、化工、交通、机械、冶金等领域的共性战略性原材料。

制备技术的研究一直是陶瓷纤维与陶瓷基复合材料研究领域的重要内容。1976年,日本东北大学 Yajima 教授通过聚碳硅烷转化制备出 SiC 纤维,并于 1983 年实现产业化,从而开创了有机聚合物制备无机陶瓷材料的新技术领域,实现了陶瓷材料制备技术的革命性变革。多年来,由于具有成分可调且纯度高、可塑性成型、易加工、制备温度低等优势,陶瓷先驱体转化技术已经成为陶瓷纤维、陶瓷涂层、多孔陶瓷、陶瓷基复合材料的主流制备技术之一,受到世界各国的高度重视和深入研究。

20 世纪 80 年代初,国防科技大学在国内率先开展陶瓷先驱体转化制备陶瓷纤维与陶瓷基复合材料的研究,并于 1998 年获批设立新型陶瓷纤维及其复合材料国防科技重点实验室(Science and Technology on Advanced Ceramic Fibers and Composites Laboratory,简称 CFC 重点实验室)。三十多年来,CFC 重点实验室在陶瓷先驱体设计与合成、连续 SiC 纤维、氮化物透波陶瓷纤维及复合材料、纤维增强 SiC 基复合材料、纳米多孔隔热复合材料、高温隐身复合材料等方向取

得一系列重大突破和创新成果,建立了以先驱体转化技术为核心的陶瓷纤维和陶瓷基复合材料制备技术体系。这些成果原创性强,丰富和拓展了先驱体转化技术领域的内涵,为我国新一代航空航天飞行器、高性能武器系统的发展提供了强有力的支撑。

CFC 重点实验室与科学出版社合作出版的“先驱体转化陶瓷纤维与复合材料丛书”,既是对实验室过去成绩的总结、凝练,也是对该技术领域未来发展的一次深入思考。相信这套丛书的出版,能够很好地普及和推广先驱体转化技术,吸引更多科技工作者以及应用部门的关注和支持,从而促进和推动该技术领域长远、深入、可持续的发展。

中国工程院院士
北京理工大学教授



2016年9月28日

本书序

航天透波材料是在高热流、强载荷、大力矩等综合作用下,仍能正常实现信号准确传输的一种结构/功能一体化材料。为满足飞行器的正常工作,透波材料必须具备稳定、优异的高温介电性能,足够的高温力学性能,良好的抗烧蚀、抗冲刷、抗热震性能。航天透波材料的研究是一项包括材料学、化学、机械、电磁场理论、天线技术、空气动力学、热力学、制导与控制、检测技术等诸多学科领域的系统工程。研制耐高温、抗烧蚀、高强度、低介电、低损耗、易成型、高可靠的透波材料,对新型导弹与空间作战飞行器的发展具有重大意义。

针对航天透波材料领域的关键科学与技术问题,国防科技大学航天透波材料团队历时十余年,以先驱体的合成及其陶瓷化为主要技术途径,研发了具有优异综合性能的氮化物陶瓷基透波复合材料及其制备工艺,解决了高马赫数精确制导武器急需的高温透波材料难题,实现了先驱体转化氮化物透波复合材料从原理设计、技术攻关到工程研制的跨越,建成了具有完全自主知识产权的研发、生产技术体系。该团队先后为多个重点型号成功研制透波部件,为我国重大型号武器装备的研制和发展提供了关键技术支撑。

本书全面总结了作者团队在航天透波领域多年的研究成果,系统论述了先驱体转化氮化物透波复合材料的设计思想、先驱体合成工艺、复合材料制备与成型技术以及试验方法,内容丰富,逻辑严密,分析深入合理,具有很强的学术性和先进性,是一本不可多得的融合基础理论和工程实践的学术专著。相信本书的出版会为相关领域的研究和发展提供有价值的参考。

中国工程院院士



2019年1月2日

前 言

“精确制导、远程打击”是新型导弹的普遍特点与发展方向。其中,作为关键部件的天线罩,在飞行中面临极为恶劣的工作环境。例如,中远程精确打击导弹在再入阶段,其天线罩遭受严重的高温、高压、噪声、振动、冲击和过载;高马赫数巡航导弹在大气层长时间高速飞行,其天线罩面临长时间的持续气动加热和冲刷。因此,研制集耐高温、抗烧蚀、高强度、低介电、低损耗、易成型、高可靠性等多种优异性能于一体的透波材料及天线罩,在新型导弹与作战飞行器研制及开发中极为关键,是瓶颈和难点技术之一。

氮化物陶瓷具有非常优异的热稳定性、抗热震性和介电性能,而且,它在很宽的温度范围内具有极好的热物理性能和介电性能的稳定性。在高温透波材料领域,与目前常用的二氧化硅材料相比,氮化物陶瓷的力学性能、耐高温性能、抗烧蚀性能更佳。因此,氮化物陶瓷基透波材料已成为国内外新一代高温透波材料的研究热点。

国防科技大学自 2003 年起,在张长瑞教授的带领下从事氮化物高温透波复合材料研究。从氮化物先驱体的合成出发,在国内率先采用先驱体浸渍—裂解(PIP)工艺,成功研制了石英纤维增强氮化硼、石英纤维增强氮化硅、石英纤维增强硅硼氮、氮化物纤维增强氮化硼等多个透波复合材料体系,它们具有优良的耐高温、透波、承载和防热等综合性能。在国家自然科学基金、国家 863 计划、国防基础科研、武器装备预研、军品配套科研、国家重大专项等项目的长期支持下,氮化物陶瓷基透波复合材料已从实验室基础研究和工艺探索阶段进入工程化应用阶段,突破了大尺寸异型构件的近净成型技术,相关材料和构件已应用于我国新型航天飞行器和导弹系统中,为我国国防现代化建设做出了重要贡献。

本书总结了作者十多年来在氮化物高温透波材料领域的研究成果,系统地

介绍了 BN、 Si_3N_4 和 Si-B-N 陶瓷先驱体合成、交联与裂解,复合材料的制备工艺、结构和性能,界面改性,构件成型、加工及检测试验技术等。

本书共 6 章。第 1 章“绪论”由张长瑞、李斌执笔,简要介绍航天制导系统和透波材料的应用背景、基本要求、发展历程、制备工艺;第 2 章“透波结构的设计”由李斌执笔,主要介绍透波设计的核心问题,透波结构的电性能设计、力学性能设计及天线罩连接方案设计;第 3 章“氮化物透波陶瓷先驱体合成及陶瓷化过程”由李斌、曹峰执笔,主要介绍 BN、 Si_3N_4 和 Si-B-N 三种氮化物透波先驱体的合成工艺、结构与性质表征以及交联裂解特性等;第 4 章“氮化物陶瓷基透波复合材料的制备及成型技术”由李斌、曹峰、王思青、李端执笔,主要介绍先驱体浸渍—裂解法制备氮化物陶瓷基复合材料的工艺流程、典型复合材料的性能和复合材料界面控制技术,以及大尺寸异型构件的制备技术;第 5 章“航天透波材料试验技术”由李端、李斌执笔,主要介绍透波材料的介电性能、力学性能、热物理性能、烧蚀性能的测试,以及天线罩的透波性能试验、振动试验、静力强度试验、力-热联合试验和风洞烧蚀试验;第 6 章“总结与展望”由张长瑞、李斌执笔,主要对全书进行总结,并对新型透波材料的发展进行展望。全书由李斌统稿。

本书的内容涵盖了课题组齐共金、李斌、王思青、姜勇刚、李俊生、邹晓蓉、刘坤、宋阳曦、邹春荣、高世涛等撰写的博士学位论文和李俊生、陈帮、刘坤、宋阳曦、杨备、李端、崔江等撰写的硕士学位论文的部分研究内容,在此感谢他们为本书编写提供的宝贵数据;同时,感谢高世涛、杨雪金、周六顺、于秋萍、侯寓博等同学对论文部分内容、插图、文献等的编写和校对。此外,感谢中央军委装备发展部,火箭军装备部,火箭军研究院,空军研究院,中国航天科技集团一院十四所、702 所、703 所、十一院,中国航天科工集团二院二十五所、三院三部、四院四部,中国航空工业集团 637 所、611 所、623 所,中国空气动力研究与发展中心,北京玻璃钢院复合材料有限公司,山东工业陶瓷研究设计院等多家单位为氮化物透波复合材料的研究在技术、工艺、试验及应用等方面提供的大力支持。特别感谢我国著名陶瓷材料学家、哈尔滨工业大学校长周玉院士为本书作序。

本书是国内第一部关于氮化物高温透波复合材料方面的专著,可供航空航天材料相关领域的高校师生、科研和生产人员,以及从事复合材料研发与应用的工程技术人员参考。

鉴于作者的学识和水平有限,书中难免存在不足之处,敬请读者谅解并不吝赐教。

李 斌

2019 年 1 月 18 日

目 录

丛书序

本书序

前言

第 1 章 绪论	1
1.1 航天制导系统简介	1
1.2 透波材料的应用背景	3
1.3 透波材料的基本要求	4
1.4 透波材料的发展历程	5
1.4.1 有机透波材料	5
1.4.2 陶瓷透波材料	6
1.4.3 陶瓷基透波复合材料	12
1.5 透波材料的制备工艺	17
1.5.1 烧结法	17
1.5.2 溶胶—凝胶法	18
1.5.3 化学气相渗透法	18
1.5.4 凝胶注模法	19
1.5.5 有机先驱体浸渍—裂解法	20
参考文献	22
第 2 章 透波结构的设计	29
2.1 透波设计的核心问题	29
2.2 透波结构的电性能设计	31
2.2.1 电磁波在介质中传播的理论基础	33
2.2.2 单层结构平板材料透波率的计算方法	41

2.2.3	夹层结构平板材料透波率的计算方法	42
2.2.4	单层结构罩壁的设计实例	44
2.2.5	整罩透波性能模拟	46
2.3	透波结构的力学性能设计	50
2.3.1	材料体系设计	50
2.3.2	复合材料结构设计	54
2.3.3	透波结构的力热性能优化	54
2.4	天线罩连接方案设计	55
2.4.1	常用连接方案概述	56
2.4.2	连接设计难点分析	56
	参考文献	57
第 3 章	氮化物透波陶瓷先驱体合成及陶瓷化过程	59
3.1	BN 先驱体	60
3.1.1	硼吡啶的合成	60
3.1.2	硼吡啶的交联裂解过程	70
3.2	Si_3N_4 先驱体	76
3.2.1	全氢聚硅氮烷的合成	76
3.2.2	全氢聚硅氮烷的交联裂解过程	78
3.3	Si-B-N 先驱体	81
3.3.1	聚硼硅氮烷的合成	81
3.3.2	聚硼硅氮烷的交联裂解过程	83
	参考文献	87
第 4 章	氮化物陶瓷基透波复合材料的制备及成型技术	90
4.1	先驱体浸渍—裂解工艺	90
4.2	氮化物陶瓷基复合材料的制备	92
4.2.1	BN 基透波复合材料	92
4.2.2	Si_3N_4 基透波复合材料	126
4.2.3	Si-B-N 基透波复合材料	131
4.3	复合材料界面控制技术	138
4.3.1	纤维增强复合材料界面基本理论	138

4.3.2	CVD BN 形核过程的理论分析	140
4.3.3	纤维表面 CVD BN 涂层的表征	142
4.3.4	界面涂层对复合材料性能的影响	149
4.4	大尺寸异型构件的制备技术	157
4.4.1	整体工艺介绍	158
4.4.2	模具的设计	159
4.4.3	纤维织物的编织	160
4.4.4	天线罩的复合与加工	160
4.4.5	天线罩防潮涂层的制备	162
	参考文献	162
第 5 章	航天透波材料试验技术	166
5.1	透波材料的性能测试	166
5.1.1	介电性能	166
5.1.2	力学性能	171
5.1.3	热物理性能	174
5.1.4	烧蚀性能	176
5.2	天线罩的性能试验	179
5.2.1	透波性能试验	179
5.2.2	振动试验	179
5.2.3	静力强度试验	180
5.2.4	力-热联合试验	181
5.2.5	风洞烧蚀试验	181
	参考文献	182
第 6 章	总结与展望	184
6.1	总结	184
6.2	展望	186

第1章 绪 论

1.1 航天制导系统简介

第二次世界大战以来,各军事强国一直在积极发展各种新型导弹武器。高性能导弹在历次局部战争中,都显示了巨大威力。随着信息科学、空间技术、材料科学等的飞速发展及其相关技术在武器系统中的广泛应用,导弹也发生了翻天覆地的变化,成为精确、灵巧、杀伤力强大的高技术武器。在现代高科技战争中,以精确制导、远程打击为主要特征的导弹战正越来越显著地影响着战争的进程和结局,使导弹成为现代战争中的主战武器之一。从近年来发生的海湾战争、科索沃战争、阿富汗战争、伊拉克战争、叙利亚内战及也门冲突可以看出,各类导弹在战场上的使用越来越频繁,也发挥着越来越重要的作用^[1,2]。因此,世界各军事强国均在加紧研制高速、高精度的各类战略、战术导弹。导弹实力的强弱,已经成为衡量一个国家军事实力强弱的重要标志之一。

导弹按其作战使命可简单地分为战略导弹和战术导弹^[3]。无论是战略导弹还是战术导弹,命中精度都是其发挥有效作用的关键指标。导弹的制导系统就好比人的大脑和眼睛,引导其准确地寻找和攻击目标。制导系统是导引与控制导弹命中目标的仪器和设备的总称^[4]。为了能够将导弹导向目标,一方面,需要不断地测量导弹实际运动状态与理论上所要求的运动状态之间的偏差,或者测量导弹与目标的相对位置和偏差,以便向导弹发出修正偏差或跟踪目标的控制指令;另一方面,需要保证导弹稳定飞行,并操纵导弹改变飞行姿态,控制导弹按所需要的方向和轨迹飞行,从而命中目标。完成前一方面任务的部分是导引系统;完成后一方面任务的部分是控制系统。两个系统集成在一起就构成制导系统。制导系统按在导弹飞行全程中的作用,可分为初制导、中制导和末制导三大类^[5,6]。初制导主要用于飞行弹道初段,当导弹从发射起飞转入巡航飞行时,保证其进入预定的空域;中制导的作用是使导弹在飞

行弹道中段保持正确的航向和飞行姿态;末制导用于飞行弹道末段,以保证导弹准确击中目标。

为了精确命中目标,常采用主动式末制导技术来发现和跟踪目标,并导引导弹实施精确打击。随着制导技术的发展,国内外已开发的导弹末制导方式有雷达、红外、激光、可见光电视及多模复合制导等,其中微波波段的雷达制导占据着主导地位,这主要是由于以下方面^[7]:微波波段电磁波在大气中的传输损耗与红外、激光、可见光等相比要小得多,可实现较远的作用距离;在雾、雨、雪等能见度差的恶劣气候下,雷达仍具有良好的全天候工作能力;微波雷达在技术上发展成熟,在功能、精度和可靠性等方面都能满足导弹对导引头的要求。例如,美国的“猎鹰”“捕鲸叉”,法国的“飞鱼”,意大利的“奥托马特”“阿斯派德”,以色列的“伽伯列”,瑞典的“RBS-15”以及苏联的“冥河”等型号的导弹,均采用微波波段的主动式末制导雷达作为导引头。

为进一步提高导弹末制导的精度,导弹的雷达导引头从弹体的中部或尾部前移到了头部,图 1.1 所示的“爱国者”MIM-104C 型导弹即是如此^[8]。近年来新开发的先进型导弹,如法国的“米卡”-RF,欧盟的“紫苑”-15、“紫苑”-30 等,也均将雷达导引头置于弹体的前部。此外,为保证弹体前端的雷达导引头在导弹高速飞行过程中能够正常工作,需要一个部件将导引头和外界隔离,对其提供防护,这个部件就是天线罩。天线罩位于导弹的前端,它既是弹体的结构件,又是无线电寻的制导系统的重要组成部分;它既要承受导弹在飞行过程中的气动载荷、气动热等恶劣环境,又要作为发射和接收电磁波的通道,保证信号的正常传输,从而使导弹顺利完成制导和引爆。此外,为了减小导弹头部气动阻力,天线罩还必须具有合适的气动外形^[9,10]。天线罩在弹体中所处的位置及常见外形如图 1.1 和图 1.2 所示。

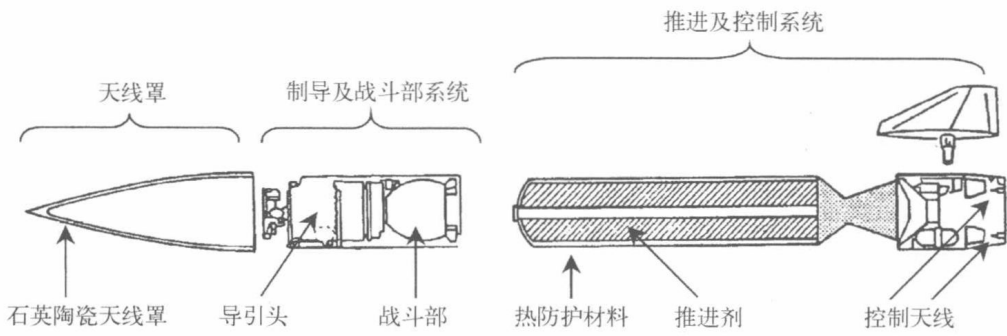


图 1.1 “爱国者”MIM-104C 型导弹的主要组成部分^[8]

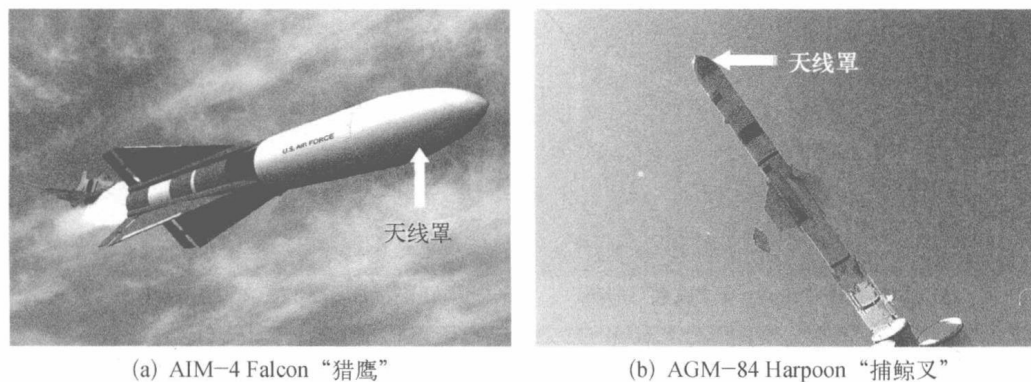


图 1.2 美国 AIM-4 Falcon“猎鹰”和 AGM-84 Harpoon“捕鲸叉”导弹及其天线罩

1.2 透波材料的应用背景

航天透波材料是一种保护航天飞行器在恶劣环境中通信、遥测、制导、引爆等系统正常工作的多功能介质材料,在运载火箭、空天飞机、导弹及返回式卫星等领域有着广泛的应用。天线窗和天线罩是两种常见的航天透波材料结构件,如图 1.3 所示。其中,天线窗一般位于飞行器的侧面或者底部,采用平板或带弧面的板状结构,是飞行器电磁传输和通信的窗口,对飞行器的飞行轨迹控制及跟踪至关重要。天线窗的位置通常不会处在最恶劣的热力环境中,因此相对于天线罩,其对性能的要求并不十分严苛。天线罩位于导弹头部,多为锥形或半球形,它既是弹体的结构件,又是无线电寻的制导系统的重要组成部分,是一种集承载、导流、透波、防热、耐蚀等多功能为一体的结构/功能部件。

随着航天技术、新材料技术的不断进步和现代战争模式的变革,新型高马赫数导弹及作战飞行器朝着高速飞行、精确制导、远程打击、末段机动的方向发展。作为制导系统的关键组成部分,高性能天线罩/天线窗的设计、选材与制备成为新型制导武器研制的瓶颈之一。

高马赫数导弹及飞行器在高速飞行过程中,将会受到强烈的气动载荷和剧烈的气动加热^[11,12],其制导系统的关键部件——天线罩/天线窗将面临极为恶劣的工作环境。例如,当远程弹道导弹再入大气层时,天线罩承受严重的高温、高压、噪声、振动、冲击和过载;高速可重复使用飞行器天线窗则面临长时间的持续气动加热和冲刷^[13],以及可重复使用的苛刻要求;在恶劣的工况下,天线罩/天线窗还需实现电磁信号的高效传输,以满足制导与控制的要求^[14]。因此,研

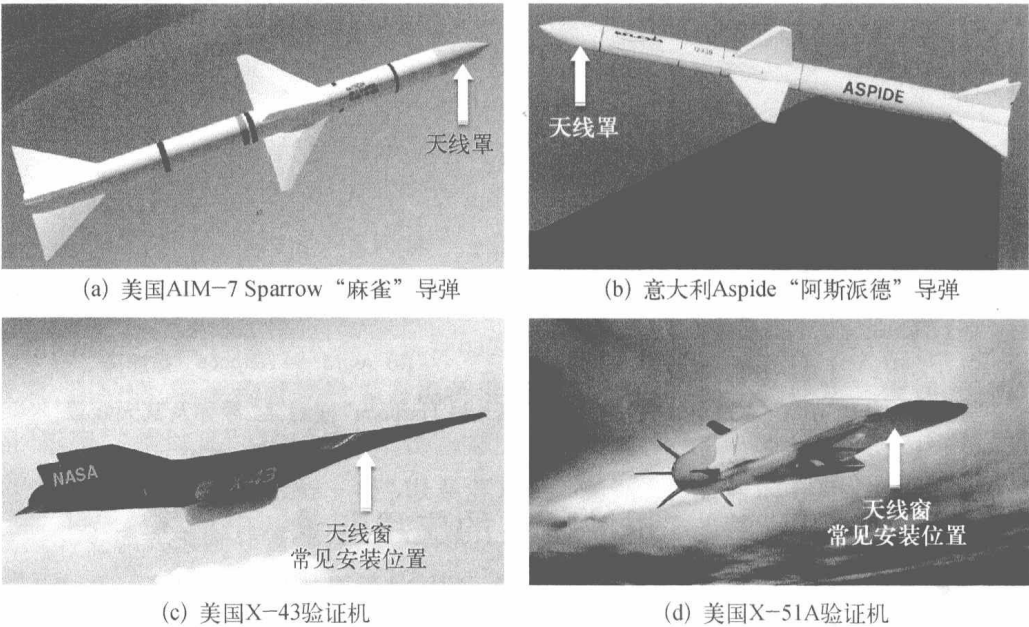


图 1.3 常见天线罩/天线窗在弹体和飞行器中的位置

制具有耐高温、抗烧蚀、高强度、低介电、低损耗、易成型、高可靠性能的透波材料,对新型导弹与作战飞行器的发展具有重要意义。

1.3 透波材料的基本要求

航天透波材料是一种结构/功能高度一体化的材料,必须具备良好的综合性能。高马赫数导弹和飞行器透波部件对材料的性能要求主要包括电学性能、力学性能、抗热震性能和耐热性能、抗粒子侵蚀性能以及可加工与稳定性等^[15],具体如表 1.1 所示。

表 1.1 高马赫数导弹和飞行器透波部件对材料的性能要求

基本性能	性 能 要 求
电学性能	具有较低的介电常数和介电损耗(通常要求 $\epsilon \leq 4$, $\tan \delta$ 小于或等于 10^{-3} 量级),且随着温度变化,介电性能有良好的稳定性
力学性能	断裂强度和韧性高,可承受高马赫数导弹高速飞行时纵向过载和横向过载产生的剪力、弯矩和轴向力,且要具有一定的刚度,使其在受力时不易变形
抗热震性能和耐热性能	具有良好的高温强度,且具有低热导率、低膨胀系数、较高的比热,在超高温和高冲刷的环境下具有低的烧蚀率,以满足热防护需求