中图分类号： V25　　**文献编号：** 1005-1198 (2019) 01-0004-117
文献标识码： A　　**DOI：** 10.16253/j.cnki.37-1226/tq.2019.01.001

专家视角

高温透波陶瓷材料研究进展

蔡德龙[1]，陈　斐[2]，何凤梅[3]，贾德昌[1]，匡　宁[4]，苗　蕾[5]，邱海鹏[6]，
王洪升[7]，徐念喜[8]，杨治华[1]，于长清[9]，张俊武[10]，张伟儒[7]，周延春[3]

[1]哈尔滨工业大学 特种陶瓷研究所，哈尔滨 150001
[2]武汉理工大学 材料科学与工程学院，武汉 430070
[3]航天材料及工艺研究所，北京 100076
[4]中材科技南京玻璃纤维研究设计院，南京 210012
[5]桂林电子科技大学 材料科学与工程学院，广西 桂林 541004
[6]中国航空制造技术研究院复材中心，北京 100103
[7]山东工业陶瓷研究设计院，山东 淄博 255000
[8] 中国科学院 长春光学精密机械与物理研究所，长春 130033
[9]航天特种材料及工艺研究所，北京 100074
[10]中国运载火箭研究院，北京 100076

摘　要：透波陶瓷材料已成为高超声速飞行器天线罩、天线窗等部件的关键候选材料。因此，如何有效提升透波陶瓷材料的耐温、透波、承载等特性是发展高超声速飞行器的关键技术之一。本文针对高超声速飞行器对透波陶瓷材料的技术要求，阐述了透波陶瓷材料的发展历史，着重对现有透波陶瓷材料体系及其透波特性测试方法和原理的研究历史和现状进行了全面回顾，并提出今后的发展方向。本文旨在为未来新一代高超声速飞行器的设计提供参考。

关键词：空天飞行器；透波陶瓷材料；透波材料设计要求；测试方法及原理

收稿日期： 2018−11−22
基金项目： 国家重点研发计划 (2017YFB0310400)；国家自然科学基金 (51621091)；装发预研项目 (41422020101)；科工局军品配套项目 (JPPT−135−RFH−010)。
第一作者： 所有作者对本文做出了同等重要的作用，为并列第一作者。署名时按姓名拼音排序。
通讯作者： 杨治华 (1975 –)，男，山西高平人，副研究员。E-mail: zhyang@hit.edu.cn。

Recent Progress and Prospestion on High-Temperature Wave-Transparent Ceramic Materials

CAI De-Long[1], CHEN Fei[2], HE Feng-Mei[3], JIA De-Chang[1], KUANG Ning[4], MIAO Lei[5], QIU Hai-Peng[6], WANG Hong-Sheng[7], XU Nian-Xi[8], YANG Zhi-Hua[1], YU Chang-Qing[9], ZHANG Jun-Wu[10], ZHANG Wei-Ru[7], ZHOU Yan-Chun[3]

[1]*Institute of Advanced Ceramics, Harbin Institute of Technology, Harbin 150001, China*

[2] *School of Material Science and Engineering, Wuhan University of Technology, Wuhan 430070, China*

[3] *Aerospace Research Institute of Materials and Processing Technology, Beijing 100076, China*

[4] *Nanjing Fiberglass Research & Design Institute Co., Ltd., Nanjing 210012, China*

[5] *School of Materials Science and Engineering, Guilin University of Electronic Technology, Guilin541004, China*

[6] *Composite Center, AVIC Manufacturing Technology Institute, Beijing 100103, China*

[7] *Shandong Industrial Ceramics Research & Design Institute Co. Ltd., Zibo 255000, China*

[8] *Changchun Institute of Optics, Fine Mechanics and Physics, Chinese Academy of Science, Changchun 130033, China*

[9] *Aerospace Institute of Advanced Materials & Processing Technology, Beijing 100074, China*

[10] *China Academy of Launch Vehicle Technology, Beijing 100076, China*

Abstract: Wave-transparent ceramics are materials of choice for the key parts of hypersonic vehicles like radome and antenna window. Correspondingly, one of the key technology to meet the requests of hypersonic vehicles is to improve the temperature resistance, wave-transparent and load bearing capacity of wave-transparent ceramics. In this paper, the history and development of wave-transparent ceramics are described systematically considering the technical requirements of hypersonic flight vehicles. The history and recent progress of wave-transparent ceramics and the testing methods and principles are reviewed. Finally, future development trends and challenges of wave-transparent ceramics are enphasized. It is expected that this paper will be useful as references for the design of new generation hypersonic vehicles.

Key words: Hypersonic vehicles; Wave-transparent ceramic materials; Design requirements of wave-transparent materials; Testing method and principle

1 概 述
1.1 透波基本概念和科学技术内涵
1.2 透波材料的选材与设计方法
1.3 高温透波陶瓷材料发展历史及现状
1.4 新型耐高温透波陶瓷材料的发展趋势
2 均质陶瓷透波材料及制备技术
2.1 熔融石英及其复合陶瓷
2.2 氮化硼及其复合陶瓷
2.3 多孔氮化硅陶瓷
2.4 多孔硅酸钇陶瓷
3 纤维增强透波复合材料及其制备技术
3.1 高温透波陶瓷材料编织结构
3.2 石英纤维透波隔热复合材料
3.3 石英纤维/石英复合材料
3.4 氧化铝纤维增强氧化物复合材料
3.5 氮化物纤维/氮化物复合材料
4 透波陶瓷涂层材料
4.1 透波陶瓷涂层材料种类及制备方法
4.2 国内外研究现状
5 频率选择表面
5.1 高温透波陶瓷基频率选择表面研究意义
5.2 高温透波陶瓷基频率选择表面研究现状
5.3 高温透波陶瓷基频率选择表面制备工艺
5.4 高温透波陶瓷基频率选择表面的测试
5.5 高温透波陶瓷基频率选择表面发展趋势
6 宽频透波陶瓷材料
6.1 宽频透波天线罩结构形式
6.2 宽频透波天线罩壁结构设计现状
6.3 宽频透波天线罩材料研究现状
6.4 宽频透波天线罩研究制备存着的问题
7 透波性能测试设备及测试原理
7.1 高 Q 腔法
7.2 带状线法
7.3 微扰法
7.4 带状线谐振腔法
7.5 中断短路波异法
7.6 准光腔法
7.7 自由空间法
8 结束语及展望
参考文献

1 概 述

1.1 透波基本概念和科学技术内涵

高温透波材料是在恶劣使用环境条件下保护飞行器的通讯、遥测、制导、引爆等系统正常工作的一种多功能电介质材料，广泛应用于运载火箭、飞船、导弹及返回式卫星等再入飞行器[1]。高温透波部件按其结构形式主要分为天线窗和天线罩两大类，用于保护雷达能够在高速飞行中正常工作，是发出和接收信号的通道。天线窗和天线罩不仅是无线电雷达系统的重要组成部分，还是飞行器的重要结构部件，要承受飞行器在飞行过程中严苛的气动力和气动热。

根据其重要性次序，高温透波材料的评价指标分别为[2]：(1) 介电性能；(2) 抗热震性；(3) 力学性能；(4) 抗雨水冲蚀性；(5) 材料制造和加工的可行性；(6) 重量；(7) 价格。高温透波材料的主要衡量标准为介电性能、抗热震性能和力学性能，分别对应于透波、防隔热和承载的要求。

透波性能是高温透波材料使用性能的首要参数，是设计选材的重要依据。高温透波材料首先需要能够满足在频率 0.3 GHz ~ 300 GHz、波长 1 nm ~ 1000 nm 范围内保证电磁波的通过率大于 70%，以保证飞行器在严苛环境下的通讯、遥测、制导、引爆等系统的正常工作。通常来讲，具有低介电常数及介电损耗角正切值的材料，通常具有较高的透波率。

飞行器用高温透波材料的介电常数通常应该在 10 以下。如果材料具有较高的介电常数，则需要降低壁厚度以满足其透波性能，这将会对材料的力学性能和加工精度提出更为严苛的要求。材料的损耗角正切值越小，则电磁波透过过程中转化成热量而产生的损耗也就越小。因此，高温透波材料的损耗角正切值通常要达到 $10^{-4} \sim 10^{-3}$ 数量级，以获得较为理想的透波性能和瞄准误差特性[3]。此外，为了保证在气动加热条件下尽可能不失真地透过电磁波，高温透波材料应具有稳定的高温介电

性能。因此，要求材料不仅要具有低的介电常数和损耗角正切值，并且材料的介电性能不随温度、频率的变化而发生明显变化 (如温升 100°C，介电常数变化应小于 1%) [4]。

1.2 透波材料的选材与设计方法

1.2.1 透波材料的选材与分类

(1) 天线罩/窗材料一般选用介电损耗较低、抗烧蚀的防热透波材料和绝热型的隔热透波材料。

(2) 根据天线罩/窗的环境条件，对抗烧蚀和承载性性能有较高要求时，选用致密度较高、介电常数适中的防热透波材料，如近距离飞行器上可选用石英陶瓷或编织石英纤维增强二氧化硅材料；中距离飞行器上可选用石英纤维增强二氧化硅、氮化硅等陶瓷材料；中远距离飞行器上可选用石英或氮化物纤维增强的二氧化硅或氮化物复合陶瓷材料。多层天线罩/窗对隔热性能有较高要求时，可选用介电常数较小的绝热型隔热透波材料作为中间层。

(3) 对初选的透波材料烧蚀、导热、线膨胀系数等防热性能参数和强度、刚度等承载性能参数进行比较，综合平衡热、力、电三个方面的优劣，确定天线罩/窗的材料体系和工艺。

1.2.2 天线罩/窗对新型透波材料的需求

作为天线罩/窗设计与研制单位，需根据天线罩/窗的使用环境，确定天线罩/窗相关技术指标要求，并开展指标可行性初步论证；提出新型透波材料的技术指标体系，牵引材料单位开展新型透波材料的研制和天线罩/窗样件的制备，在此基础上开展相关的地面试验考核,对新材料体系的工程化应用前景进行评估。

1.2.3 新型热透波材料种类

表 1 列出了相关新型热透波材料的种类及其性能特点。

表 1 新型热透波材料发展种类及其特点

Table 1 Types and characteristics of new thermal wave-transmitting materials

Type of Materials	Ablation resistance	Long-time high-temperature resistance	Major advantages	Major defects
Si_3N_4 fiber-reinforced nitride matix composites	Good	~ 1450°C	High strength retention rate under high temperature (1400°C, ≥ 80%)	High fiber modulus, difficult to weave
BN fiber-reinforced nitride matrix composites	Excellent	~ 1400°C (Blackout may be found under higher temperature)	Good ablation performance	High dielectric loss at high temperature
Si-B-N fiber-reinforced composites	Good	~ 1450°C	Performance between the above two materials	Difficulty to import element B
BN matrix ceramic composites	Good	1500°C ~ 1600°C	Good long time high temperature resistance	Poor reliability of thermal structure
Si_3N_4 matrix ceramic composites	Good	1200°C ~ 1300°C	High productive efficiency	Poor reliability of thermal structure
Al_2O_3 fiber-reinforced composites	Bad	~ 1300°C	Good inoxidizability	Low strength retention rate at 1200°C
SiO_2	Good	~ 1000°C	Stable dielectric properties	Low strength retention rate at 1000°C

针对新型中远距离飞行器的特点，需要开展新型耐烧蚀透波材料体系的制备与应用研究工作。

1.3 高温透波陶瓷材料发展历史及现状

天线罩/窗装于飞行器的头部，其作用是保持气动外形，保护导引头天线能够正常工作。由于飞行器速度很高，由此带来的气动力、热载荷非常严重，天线罩/窗需集防热、承力及透波等诸多功能于一身。天线罩/窗的设计是一个包含了气动、强度、防热、电磁及材料等多学科的综合课题，在飞行器的研制中越来越受到各军事或航天强国的重视。而天线罩/窗材料的技术水平则是制约天线罩/窗乃至飞行器发展的重要因素之一。

1.3.1 国外天线罩/窗材料研究概况

美国从 20 世纪 50 年代开始高温天线罩/窗的研制，氧化铝陶瓷材料是其第一种商业化的无机天线罩/窗材料，成功用于“麻雀 III”和“响尾蛇”等飞行器上，但该材料介电常数较高 (9.4 ~ 9.6)、抗热性差，只能用于马赫数在 3 以下的飞行器。1956 年，美国 Corning 公司开发出了 9606 微晶玻璃 (Pyroceram)，应用于美国第一款主动雷达制导的先进中程空对空导弹 (Advanced Medium-Range Air-to-Air Missile, AMRAAM)，该材料介电常数低于氧化铝陶瓷，抗热震性适中，一般用于马赫数在 4 以下的飞行器。

20 世纪 60 年代开始，美国着手研究磷酸盐材料天线罩/窗。之后德国、前苏联等国家均在该领域内开展了一系列研究工作，得到了性能较好的磷酸盐基复合材料。尤其是俄罗斯在磷酸盐基复合材料方面开展了大量的研究工作，包括织物增强磷酸铝、磷酸铬铝等系列，其中磷酸铬铝系复合材料介电常数达 3 ~ 3.8，其使用温度可达 1200°C，在部分型号上获得应用，但不适用于新一代高速飞行器。

20 世纪 50 年代末期，美国研制了泥浆浇铸熔融石英陶瓷材料 (Slip Cast Fused Silica, SCFS)，70 年代被广泛应用于多种型号飞行器 (如美国的爱国者飞行器)。石英陶瓷材料介电性能优良，使用温度高，但其机械强度较低，易吸潮，属于脆性材料，抗热冲击性能较差。为保持石英陶瓷材料的优良介电性能，克服其力学性能差等缺点，美国陆军材料和机械研究中心 (AMMRC) 进行了系统的增强技术研究，他们选用高纯度绒状绝缘陶瓷纤维添加到高纯熔融硅泥浆中混合均匀，采用注凝成型使石英陶瓷材料的强度提高了约 14%。有报道称，美国的“潘兴 II”飞行器天线罩/窗采用的就是石英陶瓷材料方案。

与俄罗斯采用高硅氧纤维织物增强硅树脂不同，美国于 20 世纪 70 年代以中远程飞行器天线窗和天线罩/窗为背景，开发了 3D 石英纤维增强二氧化硅复合材料 AS–3DX 和 Markit3DQ，这些材料采用无机先驱体 (硅溶胶) 浸渍烧成工艺，在织物形式及热处理温度等工艺参数方面做了研究，所制成的复合材料介电常数为 2.8 ~ 3.1，介电损耗角正切约 6×10^{-3}，弯曲强度 35 MPa，断裂应变 1%，具有很好的韧性，是高温状态下的理想透波材料之一，曾用于三义戟等飞行器。

20 世纪 70 年代到 80 年代，氮化硅和氮化硼材料由于其耐高温、强度好等特点而开始受到人们的关注。美国佐治亚技术研究所将氮化硅材料称为最有希望的天线罩/窗材料。研究主要集中在两种氮化硅材料上：一是反应烧结氮化硅 (Reaction-Sintered Silicon Nitride, RSSN)，一是热压氮化硅 (Hot-Pressed Silicon Nitride, HPSN)。HPSN 更为致密，介电常数更大。后来，美国在海军资助下，利用磷酸盐作为粘接剂，通过无压烧结制备出氮化硅材料，常温介电常数为 4.03，抗弯强度达 85 MPa，能够满足多种战术飞行器天线罩/窗的需要。低密度多孔氮化硅陶瓷材料是一种具有很大发展潜力的高温天线罩/窗材料。美国、以色列等国在低密度氮化硅材料技术方面发展较快，研制的氮化硅材料介电常数可达到 $\varepsilon = 2.5 \sim 8$，$\mathrm{tg}\,\delta < 0.003$，且强度高，耐温可达 1600°C ~ 1800°C，在多层宽带天线

罩/窗的制作上得到了广泛应用。

美国国家航空航天局 (National Aeronautics and Space Administration, NASA) 的 Lewis 研究中心报道了钡长石 (BAS) 玻璃陶瓷材料，其介电常数、介电损耗及其随温度、频率的变化关系及热膨胀系数与堇青石相差无几，但较堇青石具有更高的熔点、更为宽泛的使用温度范围和更高的断裂初性与弯曲强度。其中，采用无压烧结法制备的 BAS 陶瓷复合材料弯曲强度达到 560 MPa，室温介电常数 6 ~ 7，使用温度达到 1200°C 左右。如果采用这种材料制作天线罩/窗，即可大幅减小天线罩/窗厚度，具有较好的前景。

1.3.2 国内天线罩/窗材料研究进展

近年来，随着高速飞行器天线罩/窗技术需求的不断提高，国内也掀起了高温透波材料的研制热潮。

国内关于石英陶瓷天线罩/窗的研制已有几十年历史，构件质量稳定，已在多个地空、空空飞行器上应用。近年来，在多层复合天线罩/窗方面研究也取得了一些进展。同时，在提高石英陶瓷材料强度方面取得了一些成果，石英陶瓷的抗弯强度从 50 MPa 提高到了 80 MPa ~ 90 MPa。

此外，我国在氮化硅陶瓷材料方面也开展了一系列工作，利用气压烧结等方法制备了各类尺寸氮化硅天线罩/窗样件，并通过了地面试验考核，但离实际应用还有一定距离。

在织物增强材料方面，研制的石英纤维织物增强石英复合陶瓷材料已在多个型号上获得了批量应用，是目前国内已经应用的综合性能最优的天线罩/窗材料。该材料特点是介电性能接近石英陶瓷、抗烧蚀和隔热性能优良、力学性能好、高温至 1000 K 力学性能不下降。该材料缺点之一是易吸潮，吸潮后介电常数及介电损耗变化较大；其二是由于编织及复合工艺特点，材料均匀性较差，性能存在各向异性；其三是该材料制作天线罩/窗工艺过程复杂，周期长，成本较高。

近年来利用先驱体浸渍裂解工艺 (Polymer Impregnation and Pyrolysis, PIP) 制备了石英纤维织物增强 Si–N–B 陶瓷天线罩/窗材料，密度达到 1.78 g/cm^3，弯曲强度达到 130 MPa，并已制备出大尺寸天线罩/窗样件，经过了相关地面试验的考核。

针对未来高超声速飞行器对高耐烧蚀天线罩的需求，我国从 20 世纪 70 年代开始尝试氮化硼纤维的制备。氮化硼纤维较石英纤维具有更高的耐温特性，有望成为理想的透波复合材料增强体。

1.4 新型耐高温透波陶瓷材料的发展趋势

未来新的导引头技术 (如毫米波导引头、红外导引头、合成孔径雷达导引头、反辐射导引头、多模式复合导引头等) 也将会得到广泛应用，这些将对天线罩/窗和透波窗口技术 (特别是透波材料技术) 提出更高的要求。

进一步提高材料的抗烧蚀性能和高温力学性能：发展远距离飞行器，天线罩是其中的关键。恶劣的热环境使得天线罩的烧蚀非常严重，造成天线罩透波结构的急剧变化，透波性能大幅下降；同时距离的增大带来载荷的增加，仅靠增加天线罩厚度对天线罩/窗透波不利，需提高天线罩的承载能力。解决这一问题的关键就是提高材料的抗烧蚀性能和高温力学性能。但国内目前现有的透波材料中，采用石英纤维织物增强的硅基和氮化物基复合材料受制于纤维自身的性能，其抗烧蚀性能和高温承载性能很难再有显著提高，而氮化物复合陶瓷由于抗热震性能较差及导热系数偏大，很难在高超声速飞行器上应用，因此，必须着手发展新型材料。

目前较有发展前途的材料是氮化硼纤维增强复合材料。氮化硼纤维与日前应用较多的石英纤维相比具有极好的耐高温性能，适合用于高温成型的透波材料；另外，纳米微孔氮化硅材料也具有良好的前景，它在保持氮化硅陶瓷材料强度较高这一优点的同时，克服了导热系数和膨胀系数高的缺

点；此外，氮化硅纤维、表面沉积耐烧蚀层材料等也是一些可能的发展方向。

发展高效隔热透波材料：由于未来出现的超音速飞行器都需要高速长时间飞行，由此引起的隔热问题十分突出。而对于天线罩和透波窗口而言，还有一个隔热与透波的矛盾问题。隔热材料不仅需要有低的导热系数，还要具有良好的透波匹配性能。其中，多孔陶瓷、纳米气凝胶等是这类材料的代表，但其技术还不够十分成熟，有必要大力发展此类材料。

发展多层复合透波罩技术：宽频带导引头的应用对天线罩提出了宽频带透波的要求。采用外层承载、抗烧蚀，中间采用低介电材料的多层复合透波罩是拓宽天线罩频带的有效途径。

发展适应多模复合制导的材料技术：多模复合制导是未来飞行器发展的趋势，特别是融合了微波和光学 (包括红外、可见光、激光等) 的复合制导技术已经有了很大进展。但是，相应的天线罩/窗，特别是在应用于高超音速飞行器上的耐高温微波/光学一体化透波天线罩/窗技术还处于空白。为实现微波和光学复合制导在飞行器上的应用，迫切需要发展相应天线罩/窗技术。其中，发展能同时透微波和红外的材料是其中的关键。国外在这方面已经取得了突破，其中 AlON 材料已经能够进行天线罩/窗的制备，而我国在这方面刚刚处于起步阶段，需要迎头赶上。

在光学透波罩方面，初步的资料调研结果表明，美国的一些军方研究机构 (如乔治亚理工学院、通用电器公司、海军 GTE 实验室等) 在上世纪末已在大力研究适用于高马赫数飞行条件的光学雷达透波材料，如化学沉淀的氮化物陶瓷、增透处理的石英玻璃和多晶氧化钇等，特别是美国海军 GTE 实验室的氧化增强氧化钇，红外高端截止于 7.5 μm，基本上覆盖了中、远红外波段，但实际应用的

补充材料 A

精确制导武器的导引头

精确制导武器已经成为衡量一个国家军事现代化程度的重要标志之一。导引头好比导弹的眼睛，在导弹的制导和控制中起到了十分重要的作用。导引头是导弹的核心部件，由天线、接收机。信号处理器等部分组成，主要作用是完成对目标的自主搜索、识别和跟踪，并给出制导律所需要的控制信号；在制导过程中，确保制导系统不断地跟踪目标，形成控制信号送入自动驾驶仪，操作制导武器飞向目标。

导引头对目标的高精度捕获和跟踪是提高导弹制导精度的前提条件。因此。导引头的基本参数应该满足一定的要求，如发现和跟踪目标的距离、视场角、中断自导引的最小距离、导引头框架转动范围、截获能力和截获概率、跟踪快速性和稳定性、制导参数测量精度、对电磁环境和飞行环境的适应性等等。

导引头通过接收目标辐射或反射的能量确定导弹与目标的相对位置及运动特性，进而形成引导指令。根据接收能量的类别不同，导引头可分为以下几类：

雷达导引头：雷达自动导引或自动瞄准是利用弹上设备接收目标辐射或反射的无线电波，实现对目标的跟踪并形成制导指令，引导导弹飞向目标。

红外导引头：红外寻的制导利用的是目标辐射的红外线作为信号源，可分为红外点源寻的制导和红外成像寻的制导两类。

电视寻的导引头：电视寻的制导是利用目标反射的可见光信息形成引导指令。电视导引头在导弹飞行末端发现末端，同时使光轴瞬时对准目标；当光轴与弹轴不重合时给出与偏角成比例的控制信号，使得导弹实时对准目标，引导导弹直接摧毁目标。

激光寻的制导导引头：利用目标漫反射的激光形成引导指令，实现对目标的跟踪和对导弹的控制。

上述各类引导头已经广泛应用于不同的场合，满足不同的精确制导需求。如雷达导引头应用于防空反导导弹、反辐射导弹等，红外导引头应用于空对空导弹、空对地导弹、地对地导弹等，电视制导应用于空对地导弹系统等。但是，各种单一制导模式各有其优缺点。为了能够截获目标的多种频谱信息，弥补单模制导的缺陷，目前多模复合制导已经引起了越来越多的关注，并得到了迅速的发展。**(改编自：**郜开开, 王佳民, 王卿. 精确制导武器的导引头综述 [J]. 科技创新导报, 2011, (34): 11–11**)**

例子尚未见报道。

低成本耐高温天线罩/窗制造技术：未来飞行器的批量生产将是对现有天线罩/窗制造技术的挑战。现有天线罩/窗的工艺复杂度以及生产成本都将难以满足大批量生产的需要，需要对现有材料和工艺进行优化研究，或是开展低成本天线罩/窗材料技术的研究，如发展耐高温树脂型透波率材料、快速成型陶瓷材料等。

发展新型高性能陶瓷纤维：除了基体材料外，无机纤维增强复合材料的性能主要由纤维性能决定，其发展也同样受纤维发展制约。表 2 列出了新型高性能纤维的种类及其性能特点。

表 2 新型高性能纤维种类及其特点
Table 2 Types and characteristics of new high performance fibers

Type of fiber	Tensile strength / GPa	Retention rate of H.T. strength	Dielectric constant
Si_3N_4, SiBN	1.0 ~ 1.5	≥ 80% (1400°C for 1 h in N_2)	~5
Si-B-N	1.0 ~ 1.5	~ 80% (1400°C for 1 h in N_2)	~5
BN	0.2 ~ 0.8	~ 50% (1500°C for 1 h in N_2)	~4
Al_2O_3 (Nextel 610)	~ 2.5	~ 30% (1300°C for 1 h)	~9

国内除石英纤维和氮化硅纤维外，其他纤维发展均较为缓慢，与国外相比存在很大差距。

氮化硅纤维复合材料：目前已经突破了连续氮化硅纤维大丝束小直径原丝制备、连续纤维氨化热解等关键技术，具备了工程化批量生产条件。几年来，在项目支持下，氮化硅纤维编织、氮化纤维界面控制等关键制备技术取得了显著进展，制备的氮化硅纤维增强复合材料在室温下强度可达 80 MPa 以上，1400°C 下强度保留率大于 80%，介电常数在 3.2 ~ 3.8 之间可调，介电损耗达 10^{-3} 量级。

氮化硼纤维复合材料：国内制备的连续氮化硼纤维性能偏低，迫切需要突破高性能连续纤维制备关键技术。相关的复合材料制备技术仍然停留在实验室研究阶段，这也限制了氮化硼纤维复合材料的发展。

氮化硅陶瓷纤维复合材料：基本突破了氮化硅陶瓷天线罩/窗工程制备技术。目前产品尺寸主要受限于生产设备的制约。材料性能在一定范围内可调，介电常数 2.5 ~ 5，1200°C 下强度保留率达 80% 以上。

氧化铝纤维：国内制备的连续氧化铝纤维性能偏低，且不稳定，迫切需要突破高性能连续纤维制备关键技术。近年来，国内开展了连续纤维复合材料制备技术研究，所制备的氧化铝纤维复合材料室温强度约 300 MPa，1200°C 拉伸强度突破 100 MPa，介电常数 6，介电损耗达 10^{-3} 量级。

2 均质陶瓷透波材料及制备技术

2.1 熔融石英及其复合陶瓷

熔融石英陶瓷是一种以熔融石英粉体或石英玻璃为原料，采用粉碎、成型、烧结等陶瓷生产工艺制备的均质陶瓷材料。

熔融石英陶瓷最早是由美国于 20 世纪初开发成功并于 1963 年实现工业化生产。它具有石英玻璃的许多优良性质 (如热膨胀系数小、热震稳定性好、电性能好、耐化学侵蚀性好等)。熔融石英陶瓷可采用传统的陶瓷生产工艺制备，而石英玻璃的制备工艺则需要很高的温度，难以用普通工艺来生产大型、形状复杂的制品。另外，熔融石英陶瓷从室温到 1100°C 的强度随温度的升高而增加，增

幅高达 33%。总之，熔融石英陶瓷的密度低 (2.00 g/cm^3)、热震稳定性好、介电常数小 (3.2 ~ 3.5)、成本低，非常适于生产各类导弹天线罩 (图 1)。

由于上述优异性能和广泛的应用前景，熔融石英陶瓷自问世以来，美国、日本、前苏联、法国等均投入了较大的力量进行持续的研究、开发和推广应用，使得熔融石英成为超音速导弹天线罩的主要材料，如美国“爱国者”、“潘兴 II”、“Sam–D”、俄罗斯的“C–300”、意大利的“Aspide”等导弹天线罩均使用熔融石英陶瓷。我国也有多个型号的导弹采用了熔融石英陶瓷天线罩。

2.1.1 熔融石英陶瓷的性能特点

熔融石英陶瓷具有以下优点：

(1) 较小的热膨胀系数。在室温到 800°C 之间，纯石英陶瓷体系的热膨胀系数为 0.54×10^{-6}/°C，与石英玻璃的热膨胀系数相同，因此具有良好的体积稳定性、热震稳定性和抗高温蠕变性，使其能够在 1000°C 与 20°C 空气或水之间，冷热交换次数大于 20 次。若在一定条件下对纯石英陶瓷体系进行预热处理，则其热膨胀系数值将变得更小，并且其高温变形速度与温度在一定范围内成线性关系。

(2) 化学性质稳定。石英陶瓷可以与盐酸、硫酸、硝酸等三大强酸长期直接接触而不发生任何化学变化；其次，石英陶瓷也不与锂、钠、钾、铀等腐蚀性金属熔体发生反应；最后，石英陶瓷还可用耐高温玻璃液体腐蚀。

(3) 稳定的热导率。石英陶瓷的热导率很低，并且在室温到 1100°C 范围内几乎不变。

(4) 优越的高温力学性能。当温度达到 1000°C 时，熔融石英陶瓷的弯曲强度等物理力学性能随温度的升高而增加，其增加值高达 33%。这一特征与其它陶瓷不同，主要原因是熔融石英陶瓷随温度升高其塑性增加脆性减小，这一特性有利于熔融石英陶瓷在高温下的应用。

(5) 坯体干燥、烧成收缩率小。熔融石英陶瓷干燥、烧成收缩率一般小于 5%，因此利于制备大尺寸制品。

(6) 良好的介电性能。熔融石英陶瓷介电常数小，介电损耗小，而且介电常数与介电损耗角正切值随温度的变化都远低于其它高温陶瓷，可以满足对雷达波衰减小和畸变小的要求，是导弹和雷达天线罩的理想材料。

(7) 良好的抗核辐射性能。熔融石英陶瓷是非晶质结构，具有较小的热膨胀系数，因此在辐射条

图 1 美国 Ceradyne 公司生产的熔融石英陶瓷天线罩 (白色)

Figure1 Fused silica ceramic radome made by Ceradyne in America (white one)

件下具有相对稳定的结构和强度，不像其它材料都将转变为非晶质结构，这一特性使得其广泛应用于原子能工业及防辐射实验室。

表 3 对各主要国家报道的熔融石英陶瓷基本性能参数指标进行了对比。

表 3 熔融石英陶瓷的性能
Table 3 Properties of fused silica ceramics

Properties	American	France	Japan	China
Content of SiO_2 / wt%	99.86	> 99.5	99.7	> 99.5
Content of cristobalite / wt%	/	< 2	/	/
Bulk density / $g{\cdot}cm^{-3}$	1.92 ~ 1.94	1.90	1.94 ~ 1.96	1.7 ~ 1.9
Apparent porosity / %	10 ~ 12	13	8 ~ 11	7 ~ 13
R.T. Flexural strength / MPa	56.5	60	60 ~ 120	50
Thermal conductivity (50°C) / $w{\cdot}(m{\cdot}k)^{-1}$	0.84	0.59	0.58	0.65
Thermal diffusion coefficient / $\times 10^{-6}$ °C^{-1})	0.7	0.6	0.4	< 0.6

石英陶瓷虽然具有上述优良的特性，但是也具有一些自身的缺陷，如：

(1) 熔融石英陶瓷强度较低，一般弯曲强度为 50 MPa 左右，压缩强度为 120 MPa 左右。

(2) 熔融石英陶瓷在高温下会发生相转变，由熔融石英转变为方石英，其转变温度为 1050°C。虽然转化速度缓慢，但会出现很大的体积变化，这种体积效应引起的内应力可导致产品出现缺陷甚至裂纹，严重影响材料的力学性能。

(3) 熔融石英陶瓷具有约 7% ~ 13% 的孔隙率，容易吸潮，抗雨蚀能力差。

2.1.2 熔融石英陶瓷的制备技术

目前，熔融石英陶瓷的成型工艺有注浆成型、注凝成型、等静压成型、离心浇注成型、浇灌成型、蜡注成型、半干法成型、热压成型等，其中工业上最常用的是注浆成型和注凝成型。

注浆成型：注浆成型是将熔融石英陶瓷颗粒悬浮于水中制成浆料，然后注入石膏模具中，经自然或强制干燥后，即可取出得到素坯。影响注浆成型的因素有很多，主要有浆料粘度、模具材质和结构以及注浆工艺。工艺过程包括浆料制备、模具制备以及注浆。注浆成型工艺生产效率高，适合于大规模工业生产。但是，由于石英陶瓷泥浆与传统泥浆相比具有固相含量高、触变性强、流动性和悬浮性差等特点，在注浆成形大尺寸或实心制品时，工艺条件较为苛刻。

注凝成型：注凝成型工艺是 20 世纪 90 年代由美国橡树岭国家实验室开发的一种胶态成型工艺，其原理是将熔融石英陶瓷粉末颗粒分散于含有有机聚合物单体和交联剂的水溶液或非水溶液中，制成低粘度、高固相体积含量的熔融石英浓悬浮体，然后加入引发剂及催化剂，将这种浓悬浮体 (浆料) 注入模型中。在一定的温度条件下，有机聚合物单体交联聚合成三维网络状聚合物凝胶，并将熔融石英陶瓷颗粒原位粘结而固化形成坯体，即原位固化。此工艺设备简单、坯体强度高、收缩小、易制造复杂形状的熔融石英陶瓷产品，与注浆成型相比成型效率更高，近 20 年来发展迅速。

注浆成型的熔融石英陶瓷产品具有密度高、结构致密、强度高、耐磨性好、抗冲刷等特点，适合制造形状简单、密度和强度要求较高的产品。注凝成型工艺成型具有产品结构均匀、生坯强度高和近净尺寸成型等优点，适合成型薄壁、形状复杂以及大件熔融石英陶瓷产品。注凝成型时，由于坯体原位固化，需要进行排胶，故产品密度比注浆成型制品低，但工艺的稳定性和均匀性好。

在实际应用中，可以根据熔融石英陶瓷产品的特点和性能要求分别选用相应的成型工艺，以实现最佳的产品性能。

2.2 氮化硼及其复合陶瓷

2.2.1 *h*-BN 的基本结构及性能

六方氮化硼 (*h*-BN) 为类石墨层状结构材料，于 1842 年由 Balmain 首先合成出来[5]。理想的 *h*-BN 晶格常数为 $a = 2.504$ Å，$c = 6.661$ Å。图 2 为其晶体结构，层内 B 和 N 原子相间以共价键组成六圆环状网络，而层间则以范德华力结合，结合强度较弱。六方相氮化硼和立方相氮化硼可以在一定温度和压力的作用条件下可以相互转化[6]。

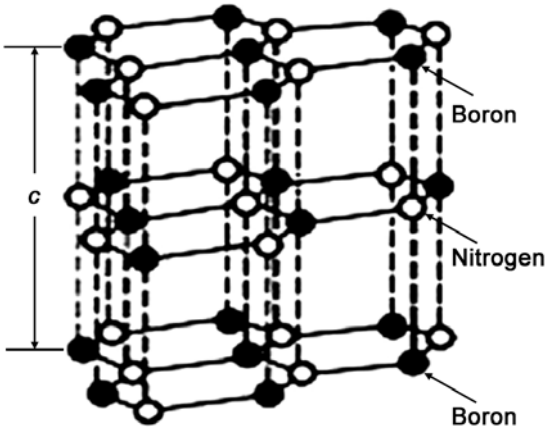

图 2 *h*-BN 的晶体结构
Figure 2 Crystal structure of *h*-BN

h-BN 材料具有优良的高温性能，如密度低 (2.27 g/cm^3)、耐高温性好 (无熔点，在氮气或惰性气体下升华温度接近 3000ºC)，并且在高温下无类似石墨的负载软化，化学稳定性高 (耐酸碱及熔融金属的腐蚀性能好)，较石墨具有更高的抗氧化温度 (表面生成氧化硼致密层，在空气中可在 900ºC 下稳定存在)，独特的晶体结构使得其具有优异的抗热冲击性能，并且易于机械加工，电常数和介电损耗也很低，并且兼具电绝缘性等性质。这些特点使得 *h*-BN 具有很大的应用潜力[7]。

对于 *h*-BN 粉体而言，因其结构特性而具有松散、易吸潮的性质；而 *h*-BN 陶瓷的许多物理化学性能则与其烧结助剂或第二相的组成相关。其特殊的片层状结构使得其在热压烧结后易形成各向异性[8]。热压烧结 *h*-BN 陶瓷材料在平行于热压方向上的力学性能要优于垂直于热压方向。由于氮化硼陶瓷质软，可以进行车、铣、刨、磨、钻等机械加工，加工精度可达 0.01 mm，因此易于制得各种复杂形状的精密尺寸构件[9]。

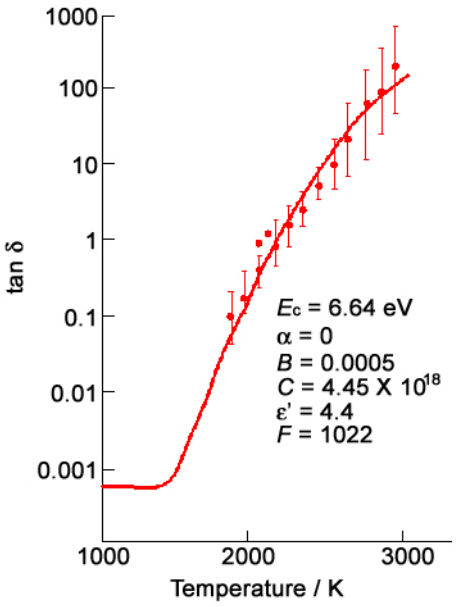

图 3 热压烧结氮化硼介电损耗与温度的关系[11]
Figure 3 Variation of the dielectric loss with temperature for hot-pressed BN

h-BN 的各向异性造成热导率也存在方向性，其 *c* 轴方向热导率为 1.2 W/(m·K) ~ 2.9 W/(m·K)，而 *a*/*b* 轴方向热导率则较高，为 60 W/(m·K) [10]。通常，热压烧结 *h*-BN 陶瓷热导率约为 50 W/(m·K) ~ 60 W/m·K。热压烧结 *h*-BN 陶瓷的热膨胀系数同样具有各向异性，大约在 0.3×10^{-6} /ºC ~ 2.7×10^{-6} /ºC 范围之内。由于 *h*-BN 的热导率高而弹性模量和热膨胀系数低，因此具有优异的抗热震性能，可在室温至 1500°C 急热急冷条件下反复使用。

h-BN 结构中不存在自由电子，因此是良好的电绝缘体。高纯 *h*-BN 陶瓷室温体积电阻率最高可达到 10^{16} Ω·cm ~ 10^{18} Ω·cm，在高温下有所衰减，但仍可达 10^4 Ω·cm ~ 10^6 Ω·cm (1000°C)。*h*-BN 的介电常数低，ε 在 3 ~ 5 之间，且介电损耗小，约为 2×10^{-4} ~ 8×10^{-4}。因此，*h*-BN 也可作为导弹天线罩、天线窗盖板用防热透波材料使用。美国空军实验室在上世纪 80 年代还对氮

化硼陶瓷再入条件下的介电性能进行了研究，发现氮化硼在高温下发生了由绝缘体向半导体转变的现象 (图 3)。曾昭焕[11]认为 *h*-BN 材料烧蚀表面温度高，沿厚度方向的温度分布梯度小，这将导致其再入过程中的透波性能差。其主要原因在于 *h*-BN 的热导率高，并且属于升华材料。

2.2.2 氮化硼及其复相陶瓷高温透波材料

氮化硼纤维复合材料：氮化硼陶瓷具有高的热稳定性和优异的介电性能，然而其力学性能偏低、易吸潮、抗雨蚀性差、烧结性能差，并且高温下介电损耗异常增大，因此单相氮化硼陶瓷材料在天线罩领域上尚未得到真正应用。

Economy 等人[12]研制了 BN_f/BN 陶瓷复合材料。该复合材料的制备流程为：以 B_2O_3 纤维为基体，采用氮化方法获得了六方 BN 纤维，然后以部分氮化的 BN 纤维作基体，以完全氮化的 BN 纤维作为增强体，纤维采用正交铺排。采用热压烧结方法，在 2.76 MPa 压力条件、1400ºC ~ 2000ºC 温度范围内获得了高密度并且具有良好力学及热学性能的复合材料。此外，该团队还采用先驱体浸渍–裂解的方法，以硼吖嗪作为先驱体制备了 BN_f/BN 陶瓷复合陶瓷，但具体性能未见报道。

Place [13,14]采用硼酸浸渍烧成法制备了三维 BN 纤维织物增强 BN 陶瓷基复合陶瓷(3D–BN_f/BN)。该复合陶瓷经 1800ºC 热压烧结后，密度为 1.5 g/cm^3 ~ 1.6 g/cm^3，抗弯强度为 40 MPa ~ 69 MPa，介电常数为 2.86 ~ 3.19，损耗角正切为 $0.6 \times 10^{-3} \sim 3 \times 10^{-3}$ (25ºC ~ 1000ºC，X 波段)。该复合陶瓷致密度较差，气孔率高导致易吸潮并且抗雨蚀性能差，可采用二氧化硅先驱体浸渍的方法对其进行封孔处理。

氮化硼复相陶瓷材料：由于纯相 *h*-BN 陶瓷的机械强度低、烧结性能差，因此研究人员除了采

表 4 典型 *h*-BN 陶瓷基复合材料的力学性能[35]
Table 4 Mechanical properties of typical *h*-BN-based materials[35]

Materials	Processing	Density / g·cm^{-3}	Flexural strength / MPa	Fracture toughness / MPa·m$^{1/2}$
BN (Grade BO)	—	1.9	113	—
BN (Grade CA)	—	1.9	60	—
BN (Grade XP)	—	1.9	21.4	—
BN-B_2O_3	HP	2.07	95	—
BN-SiO_2	HP	—	66 ~ 246	1.04 ~ 2.87
BN-Y_2O_3-Al_2O_3-B_2O_3	PL	1.81	71.4	—
BN-Y_2O_3-Al_2O_3	PL	1.74	67.5	—
ZrO_{2p} (3Y)/BN-SiO_2	HP (25 MPa), 1500°C ~ 1800°C	—	79.6 ~ 229.9	1.19 ~ 3.55
BN-AlN-SiO_2	PL, 1800°C	1.34~1.67	12.6 ~ 71.3	—
BN-SiO_2-Si_3N_4	PL, 1800°C	1.38~1.53	12.7 ~ 22.8	—
BN-SiO_2-Si_3N_4	HP (20 MPa), 1800°C	2.07~2.14	201.3 ~ 242.9	3.12 ~ 3.85
BN-SiO_2-Si_3N_4	GP (3.8 MPa), 1800°C	1.38~1.59	21.2 ~ 31.6	—
BN-SiO_2-AlN	HP (20 MPa), 1800°C	2.16~2.23	223.3 ~ 247.0	3.29 ~ 4.02
BN-ZrO_2-SiC	HP (30 MPa), 1600°C	2.80	5.2	—
BN-Y_2SiO_5	HP (30 MPa), 1860°C	2.70~3.13	119 ~ 144	—
BN-30 vol. % Y_2SiO_5	HP (30 MPa), 1860°C	—	147 (800°C)	—
		—	158 (1000°C)	—
		—	188 (1200°C)	—

* HP: hot-pressing; PL: pressureless sintering; GP: gas-pressure sintering.

用压力辅助烧结的办法之外，通常还采用引入第二相的方式提高 *h*-BN 陶瓷的强度和烧结性能，以达到工程应用的目的。所引入的第二相包括：Al_2O_3、ZrO_2、SiO_2、CaO、Sialon、Si_3N_4、AlN、SiC、YAG、Y_2SiO_5、MAS、莫来石等[8,15–34]。表 4 列出了采用不同第二相及不同工艺制备的 *h*-BN 陶瓷基复合材料力学性能。从表中可以看出，第二相的选择以及制备工艺的不同均会对 *h*-BN 复合陶瓷的机械性能产生显著的影响。总体而言，高的烧结温度和烧结压力将有助于促进原子扩散以及减小 *h*-BN 层片间的间隙，促进烧结致密化进而提高其机械强度。

田卓等人[36,37]以 *h*-BN、SiO_2 和 AlN 粉体为原料，通过热压烧结制备了氮化硼基复合陶瓷材料。在复合陶瓷的烧结过程中，SiO_2 和 AlN 通过原位反应生成了具有高强度的 Sialon 相。引入 AlN 后，氮化硼基复合陶瓷的力学性能有了很大的提升。当 AlN 添加量达到 5 vol% 时，复合陶瓷的抗弯强度和断裂韧性分别达到了 247.0 MPa 和 4.02 MPa·$m^{1/2}$，相对于 BN–SiO_2 陶瓷材料而言，分别提升了 57.5% 和 40.6%。

AlN 的添加对 BN–SiO_2 高温力学性能也具有明显的提升作用[36]。对于 BN–SiO_2 复合陶瓷，当测试温度在 1300°C 以下时，其弯曲载荷和应变之间存在着近似于线性的关系；而在更高的温度 (尤其是 1500°C) 下，材料产生了明显的塑性变形。当 BN–SiO_2 复合陶瓷中引入 AlN 后，通过原位反应生成的 *h*-BN–SiO_2–Sialon 陶瓷基复合材料即使是在 1500°C 条件下也无塑性变形现象出现。随着温度的升高，复合陶瓷的弯曲强度首先增大，当测试温度为 1300°C 时，复合陶瓷出现最高的弯曲强度。进一步提高温度后，复合陶瓷的抗弯强度开始下降。复合陶瓷在高温下强度提高的原因主要有两方面：一方面是高温下复合陶瓷内部的应力松弛，另一方面则是在高温下复合陶瓷表面氧化成一层薄的高致密度玻璃层，具有弥合表面缺陷的作用。AlN 含量为 5 vol% 的复合陶瓷在 1300°C 下具有最高的力学性能，其抗弯强度可以达到 376.7 MPa，是室温抗弯强度的 152%。当测试温度升高至 1500°C 时，复合陶瓷的抗弯强度仍保持在 272.0 MPa，表明 *h*-BN–SiO_2–Sialon 陶瓷基复合材料在所测试温度范围内具有优异的力学性能。

在 X 波段 (10.6 GHz) 和 Ku 波段 (13.9 GHz)，*h*-BN–SiO_2–Sialon 陶瓷基复合材料的介电常数和损耗角正切均随温度升高而增加。当测试温度由室温升至 1200°C 时，其介电常数变化范围介于 4.3% ~ 8.9% 之间，材料的损耗角正切值与室温相比则提高了一个数量级。

蔡德龙等人[34,38–40]采用热压烧结方式，在相对较低的温度和压力下制备出了 BN–MAS 体系陶瓷基复合陶瓷。

镁–铝硅酸盐玻璃 (MAS) 是一种重要的玻璃陶瓷，可应用于高温热透波领域。该体系玻璃陶瓷中的主要晶相包括：印度石 (α–堇青石，$Mg_2Al_4Si_5O_{18}$)、μ–堇青石、莫来石 ($Al_6Si_2O_{13}$) 和尖晶石 ($MgAl_2O_4$)。MAS 陶瓷具有良好的力学性能、优异的化学稳定性和热稳定性、低的热膨胀系数以及良好的介电性能。MAS 体系陶瓷的熔点在 1400°C ~ 1465°C 左右，作为烧结助剂促进了 *h*-BN 陶瓷的烧结致密化。

将 *h*-BN 与 MAS 复合后可弥补各自性能上的不足，使其在烧结性能及力学性能上均优于单相的 *h*-BN 陶瓷或 MAS 玻璃陶瓷。*h*-BN 的片层状结构有助于提高 MAS 的韧性，MAS 的存在可以提高 *h*-BN 的抗弯强度并提高其烧结性能。在 1450°C、10 MPa 热压烧结条件下所制备的复合陶瓷弯曲强度和断裂韧性最高可达到 213 MPa ± 25 MPa 和 2.49 MPa·$m^{1/2}$ ± 0.35 MPa·$m^{1/2}$。烧结压力对复合陶瓷的力学性能也具有明显影响。当烧结压力达到 30 MPa 时，在复合陶瓷密度相近的情况下，断裂韧性提高了 66% (4.12 MPa·$m^{1/2}$)。其主要的强韧化机制为片层状 *h*-BN 的拔出和裂纹偏转。

在室温条件下，BN–MAS 复合陶瓷的介电常数和介电损耗随 MAS 含量的增加而升高。高温制备的复合陶瓷介电常数和损耗的数值明显低于较低温度下制备的复合陶瓷。介电常数在 3.5 ~ 4.3 范围内，变化较小；而介电损耗总体在 1.3×10^{-3} ~7.7×10^{-3} 范围内呈现升高趋势。测试频率的变化对

各组分复合陶瓷介电性能影响不大，总体性能稳定。在高温测试条件下，BN–MAS 复合陶瓷介电常数和介电损耗均随着温度升高而增大。热压烧结温度对复合陶瓷的高温介电损耗性能也具有显著的影响。

2.3 多孔氮化硅陶瓷

多孔氮化硅陶瓷材料是在研究 Si_3N_4 陶瓷和多孔陶瓷基础上逐渐发展起来的一种新型结构–功能一体化陶瓷材料[41–44]，由于其能充分发挥 Si_3N_4 陶瓷和多孔陶瓷两者的优异性能而得到了广泛的应用。多孔氮化硅材料作为一种新型的复合材料，除了具有高比强、高比模量、耐高温、抗氧化性和耐磨损等优点外，还具有一些多孔材料的特性[43]，例如化学稳定性好、比表面积高、具有高度开口和连通的气孔、孔道分布均匀、气孔尺寸可控等。

2.3.1 Si_3N_4 的晶体结构特征以及性能

Si_3N_4 是一种人工合成的化合物，属于共价键性化合物，其基本结构单元为 $[SiN_4]^{4-}$ 四面体，Si 原子位于其中心，N 原子位于四个顶点，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且坚固的网络结构。$[SiN_4]^{4-}$ 四面体中，Si 原子与 N 原子以强共价键结合，因此 Si_3N_4 材料表现出诸多优异性能，如高强度、高硬度、耐高温等。

Si_3N_4 主要有 α–Si_3N_4 和 β–Si_3N_4 两种晶相[45]。两种晶体的结构如图 4 所示，两种晶相由于晶体结构的差异而具有不同的物理性能[46–49]。其中，α-Si_3N_4 属于等轴状晶体，具有优异的力学性能和热学性能，还具有较低的介电常数和介电损耗；β-Si_3N_4 为长柱状或针状晶体，具有很高的抗弯强度和优异的抗热震能力等，但介电常数和介电损耗较高。在 1400°C ~ 1600°C 温度下，α-Si_3N_4 可转变为 β-Si_3N_4，这种晶相的转变会对透波材料的性能造成影响[50,51]。

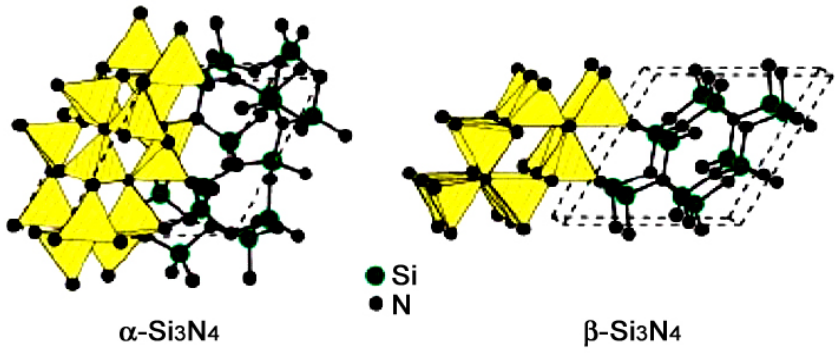

图 4 Si_3N_4 晶体结构[45]
Figure 4 Crystal structures of Si_3N_4 [45]

2.3.2 多孔氮化硅透波材料的制备

一直以来，多孔 Si_3N_4 陶瓷的制备都是国内外研究的重点。常见的制备方法有添加造孔剂法、挤压成型法、无压烧结法、反应烧结法、凝胶注模法、流延法等。随着科学研究的发展，一些新型的制备方法也被应用于多孔氮化硅的制备，例如冷冻干燥法，仿生制备法，原位反应法，化学气相沉积法等。本文对其中较为常用的几种方法进行相关介绍。

添加造孔剂法：添加造孔剂法是通过将陶瓷粉体与造孔剂均匀混合形成陶瓷坯体，造孔剂在陶瓷坯体中占据一定的空间，经过排胶、烧结过程将造孔剂从素坯中排出，最终形成多孔陶瓷。

造孔剂种类可以分为无机和有机两大类。常用的无机造孔剂有碳酸铵、碳酸氢铵、氯化铵等在

高温下可以分解成盐类和气体的可分解化合物；有机造孔剂则主要为一些天然纤维、高分子聚合物和有机酸等，如淀粉、有机晶须、聚乙醇烯等。Diaz 等人[50]在以 Al_2O_3–Y_2O_3 为烧结助剂的 Si_3N_4 陶瓷体系中添加玉米淀粉作为造孔剂，高温下将淀粉烧掉，在 1800°C 下烧结，制备得到了平均粒径为 0.5 μm ~ 40 μm、孔隙率为 0% ~ 25% 的多孔氮化硅材料，其抗弯强度为 200 MPa ~ 500 MPa。Chen 等人[52]使用磷酸作为造孔剂，通过磷酸与 α-Si_3N_4 表面的 SiO_2 发生原位反应 (该过程伴有大量的气体产生)，生成的多孔氮化硅材料孔隙率为 42% ~ 63%，抗弯强度最高可达 120 MPa。Yang 等人[41]在以 Al_2O_3–Y_2O_3 为烧结助剂的 Si_3N_4 陶瓷体系中添加了 60 wt% 以下的有机晶须作为造孔剂，然后加入表面活性剂和分散剂混合球磨，将制备得到的浆料注入模具中，高温烧结过程晶须被烧掉，最终得到平均粒径为 10 μm、孔隙率为 0% ~ 45% 的多孔氮化硅材料。

表 5 列出了通过添加造孔剂法制得的多孔氮化硅陶瓷的一些基本性能。可以看出，多孔氮化硅材料的孔隙率、平均孔径和弯曲强度等与造孔剂的种类及粒径有着很大的关系，通过调节造孔剂可以实现多孔氮化硅材料孔隙结构的精确调控。

表 5 添加造孔剂法制备得到的多孔氮化硅材料的性能

Table 5 Properties of porous silicon nitride prepared by adding pore-forming agent

Pore forming materials	Size of pore forming material / μm	Porosity / %	Pore diameter / μm	Flexural strength / MPa	Reference
Starch	5 ~ 18	0 ~ 55	0.5 ~ 40	35 ~ 160	[50]
Benzoic acid	22.6 ~ 56. 2		45 ~ 187		[51]
Phenolic resin	75 ~ 150	36 ~ 53	0.6 ~ 2	125 ~ 235	[53]
Organic whisker	φ33 × 300	0 ~ 45	10		[41]
H_3PO_4		42 ~ 63	> 1	50 ~ 120	[52]
Urea	800	33 ~ 74		20 ~ 80	[54]
Napthalene powder	< 5	40 ~ 66	0.2	60 ~ 226	[55]

挤压成型法：挤压成型法可分为热压烧结法和等静压成型法等。这些方法通过在烧结过程中对样品施加一定的压力，使样品组织产生一定的择优取向或增加样品的致密度和强度，这种方法制备的多孔氮化硅陶瓷一般孔隙率较低。

热压烧结是通过调节烧结工艺参数、并在烧结保温后向单一方向施加一定的机械压力以控制烧结体微观结构的一种方法。热压烧结会使晶粒呈现定向生长排列，从而获得各向异性的多孔氮化硅陶瓷。早在 20 世纪 70 年代就有人采用热压烧结法制备多孔氮化硅陶瓷，并对其微观组织结构、抗拉强度和抗蠕变性能、热力学和动力学等方面进行研究[56–58]。Yang 等人[59]采用热压烧结工艺在 1800°C 下制备出孔隙率介于 0% ~ 30% 且孔隙结构可控的高力学性能多孔氮化硅陶瓷。

热压烧结法是一种将金属加工原理应用于陶瓷的新型制备方法，使用此种工艺需考虑产品的各向异性和孔隙率较低的问题。一般说来，热压烧结获得的烧结体通常晶粒较细，且具有较高的强度，但材料的致密度较大，孔隙率低，而且由于是单向加压，组织内存在择优取向，使性能在热压面的平行方向和垂直方向产生差异，导致了材料的各向异性。

Kondo 等人[60,61]采用热压烧结工艺成功制备出晶粒为长柱状的多孔氮化硅陶瓷。如图 5 所示，长柱状颗粒基本与热压方向平行，说明产品具有良好的各向异性。工艺分为三个阶段，首先将模具加热至高温，样品在其中保温使其生长以形成长柱状晶粒，再通过施加一定方向的机械压力获得各向异性优异的多孔氮化硅陶瓷。

Inagaki 等人[62]采用 2.5 MPa 单向压力压制出多孔氮化硅，然后经部分热压烧结，得到孔隙率为

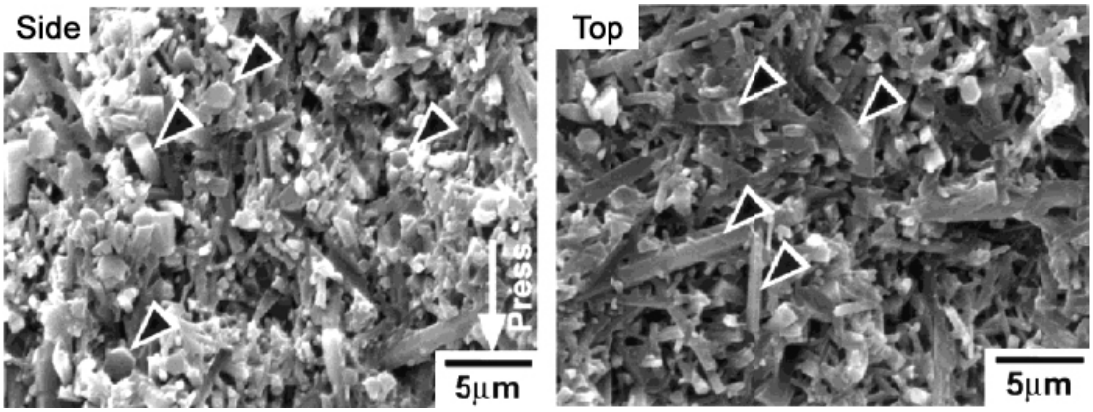

图 5 采用热压烧结工艺制备的多孔氮化硅材料[61]
Figure 5 Porous Si_3N_4 ceramics prepared by hot-pressing [61]

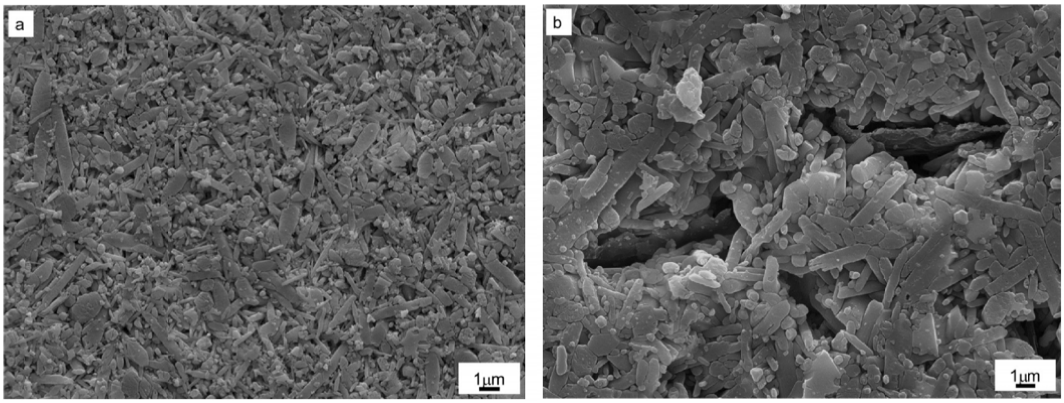

图 6 热等静压烧结制备的 Si_3N_4/BN 复相多孔陶瓷：(a) *h*-BN 含量 1 wt%；(b) *h*-BN 含量 5 wt% [65]
Figure 6 Porous Si_3N_4/BN composite ceramics prepared by hot isostatic pressing:
(a) 1 wt% *h*-BN, (b) 5 wt%*h*-BN [65]

24%、弯曲强度可达 778 MPa、弹性模量成梯度变化的多孔氮化硅陶瓷。

等静压成型利用的是液体介质的静压传递原理，可分为冷等静压成型和热等静压成型。冷等静压成型是在常温下以液体为压力介质对粉体或陶瓷坯体同时施加各方向的压力使其成型，随后进一步烧结得到陶瓷材料。热等静压成型则是在高温高压同时作用下，以惰性气体为压力介质，使粉末体成型固结的技术。

Plucknett 等人[63]通过添加 RE_2O_3 (RE = La, Nd, Y 或 Yb)、MgO 和 CaO 作为烧结助剂，通过冷等静压成型，烧结制得多孔氮化硅陶瓷，并研究了 RE_2O_3 与 MgO 的比例对材料孔隙率、孔径微观机构以及物相转变的影响。

Abe 等人[64]采用冷等静压成型工艺对 Si_3N_4–Y_2O_3–Al_2O_3 体系坯体进行处理，再经烧结得到了一种力学性能优异的多孔氮化硅材料。

Kovalckov 等人[65]通过热等静压成型工艺制备了 Si_3N_4/BN 复相多孔陶瓷，进而研究了 BN 含量 (1 wt%、3 wt%、5 wt%) 对热等静压烧结氮化硅陶瓷力学性能及耐磨性能的影响，发现当 BN 含量为 1 wt% 时各种性能达到最好。如图 6 所示，当 BN 含量为 1 wt% 时，样品具有良好的致密度。

反应烧结法：反应烧结法是使用相对廉价的陶瓷原料，在一定温度下通过固相、液相以及气相之间相互发生化学反应，同时进行致密化得到烧结体的过程。此方法成本较低，反应烧结温度通常低于其他烧结方法所需的烧结温度，能制备孔隙率较高的多孔材料，具有较强的应用性，但制品的

机械性能较差。

Yang 等人[41]使用石英和碳粉作为原料，利用石英、碳粉和氮气的反应制备了多孔氮化硅陶瓷。材料具有较高的孔隙率 (55% ~ 73%)。孔隙结构可以通过改变原料中的碳粉含量和烧结温度来控制。但是，该方法制备的多孔氮化硅陶瓷抗弯强度较低 (< 20 MPa)。

Chen 等人[66]使用 Si 粉和少量 Si_3N_4 粉作为原料，利用自蔓延燃烧合成方法在高压氮气气氛下合成了具有网状结构分布的多孔氮化硅陶瓷 (图 7)，材料的孔隙率高达 64%。从图 7 可以看出，孔隙主要是由 β-Si_3N_4 柱状晶粒搭接而形成的通孔结构，孔隙结构主要通过改变 Si 粉含量和烧结温度来控制，但是孔隙率较难控制。

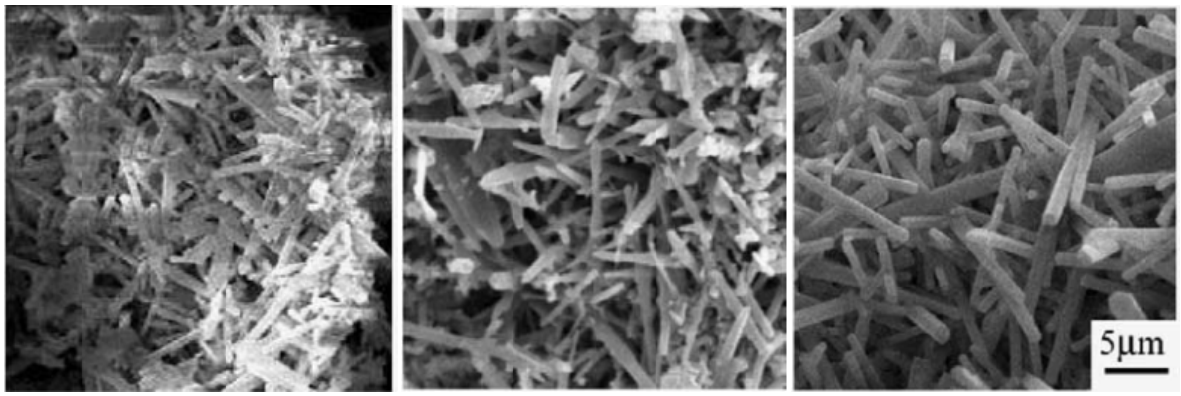

图 7 自蔓延燃烧合成的多孔氮化硅材料[66]

Figure 7 Porous silicon nitride ceramics fabricated by combustion synthesis [66]

鲁元等[69]采用碳热还原–反应烧结法制备了多孔氮化硅陶瓷，发现当生坯的硅含量大于 20 wt% 时可实现净尺寸烧结。随着硅粉含量的增加，样品的平均粒径逐渐减小，孔隙率逐渐降低，抗弯强度逐渐增大。

无压烧结法：无压烧结法是在大气压力下坯体自由烧结的过程。采用无压烧结工艺制备多孔氮化硅陶瓷需着重考虑烧结助剂的选择及用量、烧结温度及保温时间等因素，通过调整原料的成分以及工艺参数来控制多孔材料的微观结构和性能。无压烧结法是最为常规的烧结方法，设备简单，易于工业化生产，是一种比较有发展前途的多孔陶瓷制备方法。

Chen 等人[68]添加 ZrO_2 和磷酸，通过无压烧结工艺制备了 ZrP_2O_7 结合的多孔氮化硅材料 (图 8)。实验所观察的 ZrP_2O_7 含量变化范围为 5 wt% ~ 30 wt%，材料孔隙率的变化范围为 33% ~ 47%，抗弯强度可达 40 MPa ~ 114 MPa。

Yang 等人[69]采用无压烧结工艺，通过添加不同的烧结助剂制备了多孔氮化硅陶瓷。研究结果表明，添加 5 wt% 的 Lu_2O_3 作为烧结助剂时，样品的孔隙率为 50%，抗弯强度可达 188 MPa，断裂韧性为 3.1 $MPa \cdot m^{1/2}$。

Wang 等人[70]采用无压烧结工艺制备了多孔氮化硅陶瓷，结果表明，介电性能和介电常数随孔隙率的增大而减小。孔隙率为 64% 时，介电常数和介电损耗达到最小，分别为 2.35 和 1.6×10^{-3}。

凝胶注模法：凝胶注模法是将传统的陶瓷制作工艺与有机单体聚合生成高分子的方法相结合，利用有机单体聚合将陶瓷粉料悬浮体原位固化，之后经过干燥、排胶、烧结除去有机物，最终形成气孔均匀分布、孔隙率高、强度高的多孔陶瓷[71]。该方法最早由美国橡树岭国家实验室首次提出[72,73]，是一种用于制备陶瓷的新型技术，现已在多孔陶瓷领域得到广泛的应用。

张雯等人[74]首先采用凝胶注膜成型工艺制备高孔隙率、力学性能优异的多孔氮化硅陶瓷。在此

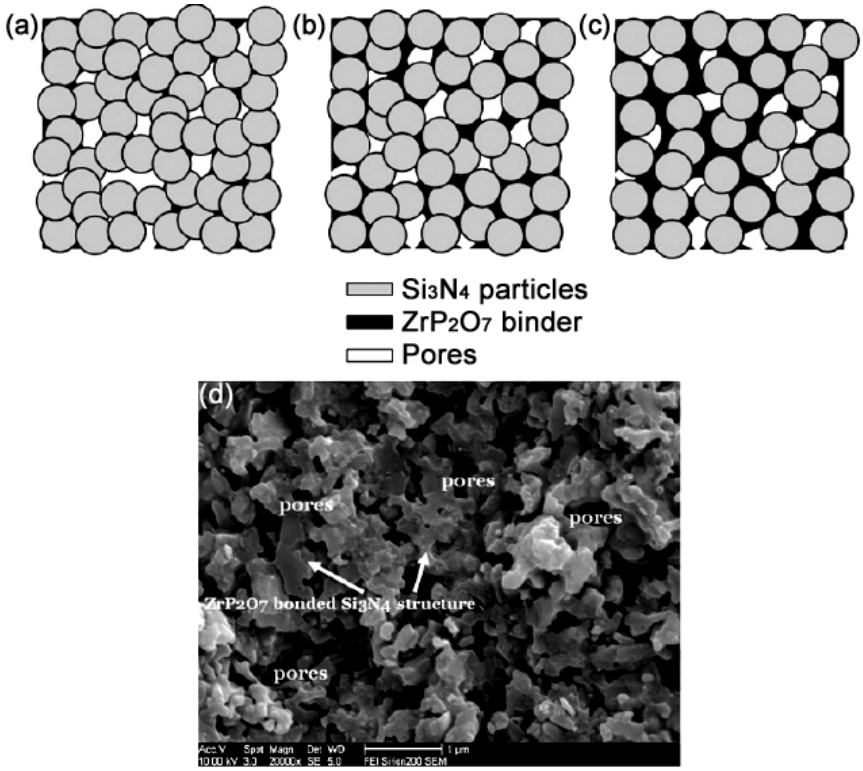

图 8 ZrP_2O_7 结合 Si_3N_4 多孔陶瓷的成型示意图以及其微观结构[68]

Figure 8 Schematic diagram of the processing and the microstructure of ZrP_2O_7 combining Si_3N_4 porous ceramics [68]

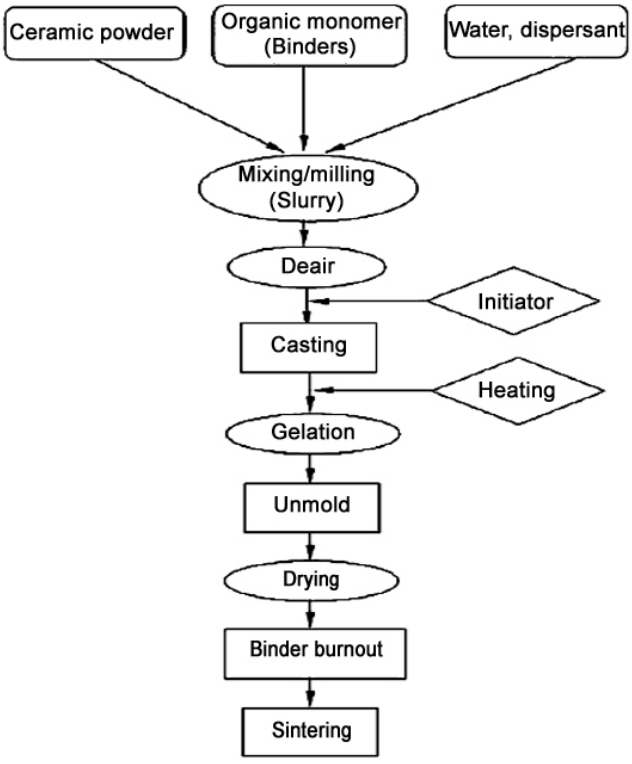

图 9 典型凝胶注模成型工艺流程[77]

Figure 9 Typical process flow of gel-casting technique [77]

基础上，余丽娟等人[75−77]采用凝胶注膜成型工艺 (图 9) 制备出抗弯强度大于 130 MPa、孔隙率大于 50% 的高性能多孔氮化硅陶瓷。研究表明，单体含量越大，则孔隙率越大，抗弯强度越小。单体与交联剂比例为 1:15 时，抗弯强度到达最大。

尉磊等人[78]通过凝胶注膜成型工艺制备出了孔隙率介于 52% ~ 68%，抗弯强度介于 25 MPa ~ 193 MPa 的多孔氮化硅陶瓷 (图 10)。随着固相含量增加，材料致密度下降，孔隙结构变得较为疏松，因此固相含量增加，多孔氮化硅材料的孔隙率会相应上升。研究显示，降低固相含量、提高烧结温度、延长保温时间都会造成多孔氮化硅陶瓷孔隙率下降，抗弯强度提高。

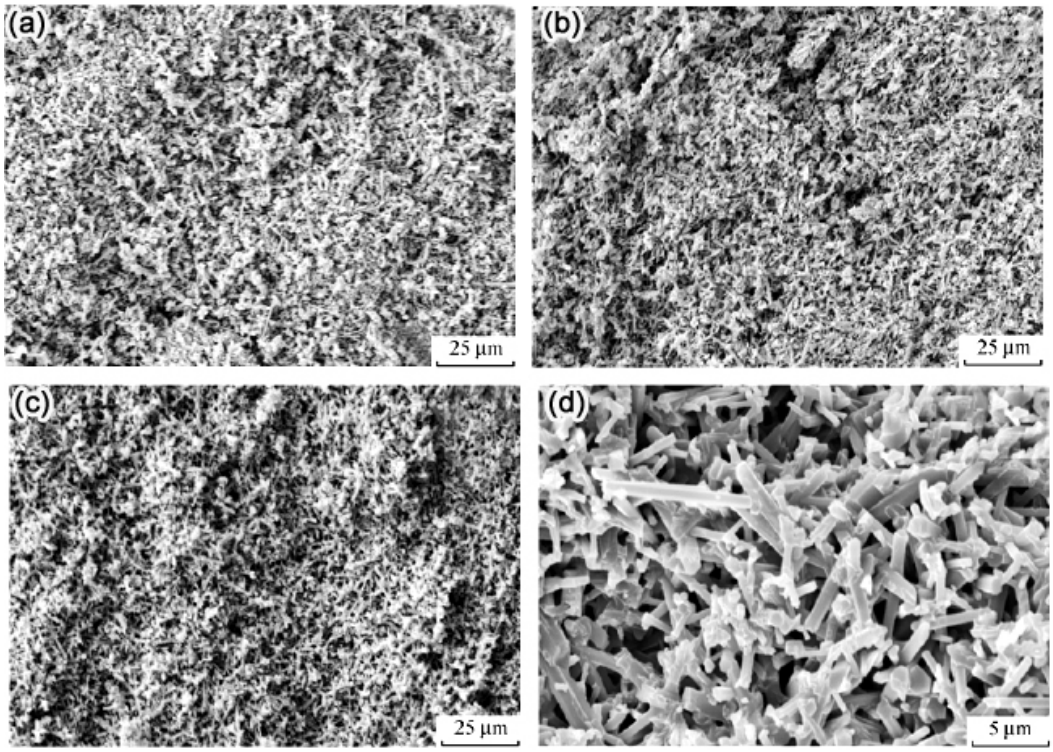

图 10 不同固相含量凝胶注模成型多孔氮化硅材料的微观结构[78]

Figure 10 Microstructures of porous Si_3N_4 ceramics with various solids contents by gel-casting [78]
(a) 6 vol%; (b) 10 vol%; (c) 15 vol%; (d) 15 vol%

流延成型法：流延成型法是在平整的载膜带上将浆料刮到一定厚度、然后固化形成薄膜坯片的成型工艺。可根据所需的样品形状、尺寸对片状生坯进行层压和切割，最后烧结制得多孔陶瓷。流延成型法的设备及成型工艺分别如图 11 和图 12 所示[79]。这种工艺操作简单、生产效率高，但是流延成型制备的多孔氮化硅陶瓷存在各向异性，只能满足某些特定条件下的应用，而且孔隙率低且难以制备形状复杂的产品。

Inagaki 等人[80]用 β-Si_3N_4 晶须为原始粉料，通过流延成型制得生坯，经过烧结得到多孔氮化硅陶瓷，其断裂能可以达到 500 J/m^2，是致密氮化硅陶瓷的 7 倍以上。She 等人[81]制备了各向异性多孔氮化硅陶瓷，并研究了其抗热震性能，结果表明，这种各向异性氮化硅陶瓷在 1000°C 水淬后强度基本不变化。Zeng 等人[82]研究了 β-Si_3N_4 晶须的添加与多孔氮化硅陶瓷断裂能之间的关系，结果表明，在添加了 3 wt% 的 β-Si_3N_4 晶须的情况下，多孔氮化硅陶瓷的断裂能最大。

2.3.3 多孔氮化硅透波材料的性能

作为一种结构–功能一体化高温材料，多孔氮化硅透波材料在应用时需要考虑多个方面的性能，

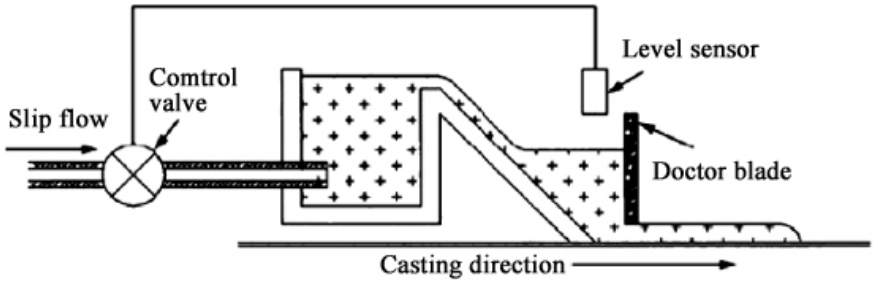

图 11 流延设备示意图
Figure 11 Schematic diagram of the equipment for tape-casting

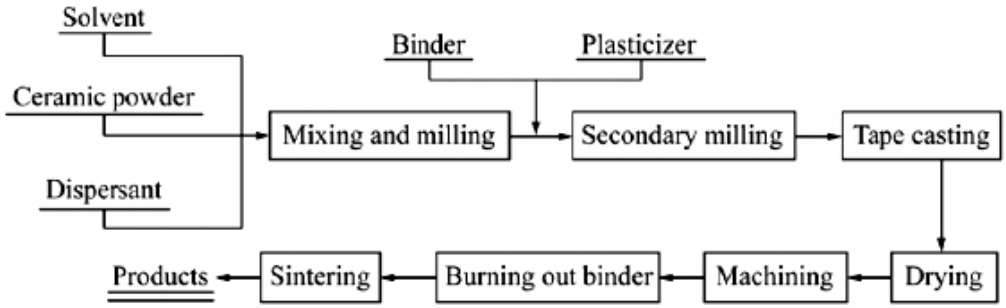

图 12 流延成型工艺流程图
Figure 12 Schematic diagram of process flow of tape-casting

包括材料的孔隙率、力学性能、介电性能及透波性能等。

孔隙率：孔隙率是固相颗粒连接的空隙体积占总体积的比例，是表征多孔陶瓷的重要参数之一。适当增加孔隙率能节省成本和减轻材料重量，但也要与其他方面的性能综合考虑。为了调控多孔氮化硅陶瓷的孔隙率，一般情况下会从原材料的成分选择和材料的成型工艺等方面考虑。

表 6 总结了不同制备工艺对多孔氮化硅材料孔隙率及孔径的影响。由表 6 可知，添加造孔剂法、挤压成型法、流延法制备得到的多孔氮化硅材料孔隙率相对较低，无压烧结法、反应烧结法、凝胶注模法则可以制备出孔隙率较高的多孔氮化硅材料。在实际应用中，需根据不同的使用环境选择合成制备方法。

表 6 不同的制备工艺对多孔氮化硅孔隙率和孔径的影响
Table 6 Effect of preparation technology on the porosity and pore size of porous Si_3N_4

Method	Porosity / %	Pore diameter /μm	Remarks
Pore-forming additive method	0 ~ 50	10 ~ 1000	High pore forming materials accompanied by higher porosity and higher pore diameter
Extrusion forming	< 30	> 1000	High density, low porosity
Reaction-sintering	40 ~ 80	0.4 ~ 1	High porosity, difficult to be controlled
Pressureless sintering	10 ~ 70	0.2 ~ 1	High adjustable porosity
Gelcasting	35 ~ 70	0.1 ~ 1	High adjustable porosity, Uniform pore distribution, small-bore
Doctor-blade casting	< 20		The thin film body needs to be laminated leading to low porosity

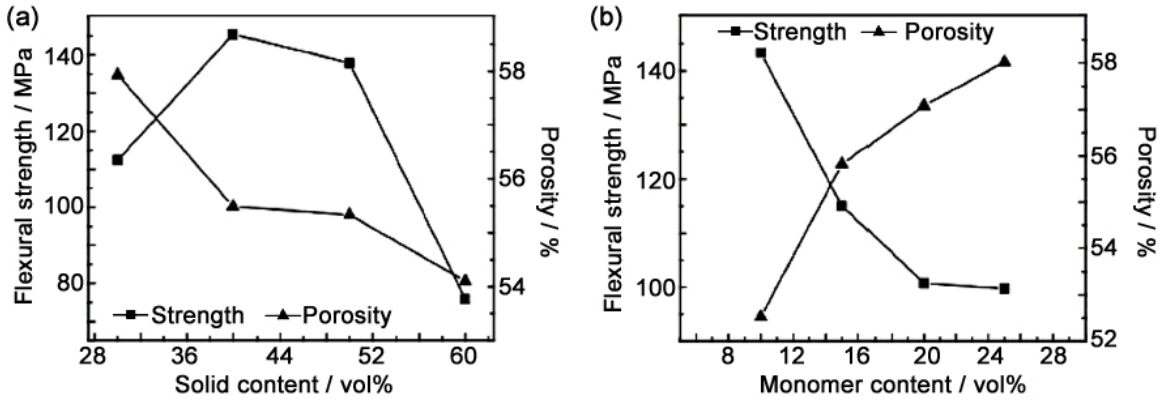

图 13 (a) 固相含量和 (b) 单体含量对多孔氮化硅材料强度和气孔率的影响[76]

Figure 13 Effects of (a) solid content and (b) monomer content on the strength and porosity of porous silicon nitride ceramics [77]

在制备过程中，原料的成分设计包括氮化硅粉料、固相含量、有机物含量等都会对孔隙率产生影响。制备多孔氮化硅材料所采用的基本原料多为等轴状的 α-Si_3N_4 粉末，孔隙率与添加的固相含量成反比，与添加的有机单体成正比。如图 13 所示，固含量提高或/和有机单体含量下降，材料的孔隙率均呈现上升趋势。这是由于固相含量越高，多孔氮化硅材料的致密度越大，孔隙率越低，而有机物含量的上升，在排胶和烧结过程中挥发形成的孔隙增多，孔隙率相应越大[50]。

烧结过程中，烧结温度也会对孔隙率造成影响，一般说来，烧结温度越高，α-Si_3N_4 转变为 β-Si_3N_4，此时细小晶粒减少，粗晶粒增加，造成大孔隙消失，孔隙率减小[76]。

力学性能：抗弯强度和断裂韧性是评价多孔氮化硅材料力学性能的两项重要性能指标。对于多孔氮化硅材料来说，影响其力学性能的主要因素是材料孔隙率和微观结构，原料的选择和工艺参数的控制也会对其力学性能产生影响。

由于 Si_3N_4 具有强共价键，氮化硅材料本身就具有优异的力学性能。长棒状 β-Si_3N_4 交错搭接、相互咬合而产生的自增韧作用使得材料在受力时能有效地阻止微裂纹扩散，微裂纹发生弯曲、偏转。而等轴状的 α-Si_3N_4 不能实现这种自增韧作用，因此强度相对较低。研究表明[75]，主要由 β-Si_3N_4 构成的多孔氮化硅材料强度要高于由 α-Si_3N_4 和 β-Si_3N_4 两种晶型共同构成的多孔氮化硅。

材料在受力过程中，孔隙的存在相当于缺陷，尤其是大孔隙通常会成为材料的断裂源，因此随着孔隙率增大，多孔氮化硅材料的抗弯强度和断裂韧性均会相应下降。同时，孔隙分布不均匀也会导致材料在局部快速失效而影响其力学性能。

在原料的选择方面，通常会加入一定量的结合剂，在烧结过程中有助于 Si_3N_4 颗粒之间形成紧密的颈部连接，从而大幅提高多孔氮化硅材料的力学性能[83]。

烧结温度和烧结速率也会对材料力学性能产生影响。在一定温度范围内，烧结温度越高，烧结速率越慢，材料的力学性能越优异。这是由于烧结温度升高和/或烧结速率下降能有效地提高材料致密度，从而提升其力学性能。但是，过高的烧结温度会引起晶粒长大，致密度和力学性能反而会呈现下降趋势。

介电性能：孔隙率、孔隙尺寸、频率以及温度等因素都会对多孔氮化硅材料的介电性能产生一定影响。其中，在一定的温度和频率下，孔隙率在一定范围内对材料的介电性能影响较大，高孔隙率能够降低烧结体的介电常数；而孔隙尺寸分布范围越大，体系的介电常数也会相应提升。如图 14 所示，孔隙率会对材料的介电性能造成影响：随着气孔率的增大，材料的介电常数及介电损耗呈现下降趋势。因此，在满足材料使用强度的前提下，提高孔隙率能有效降低材料的介电常数，改善材

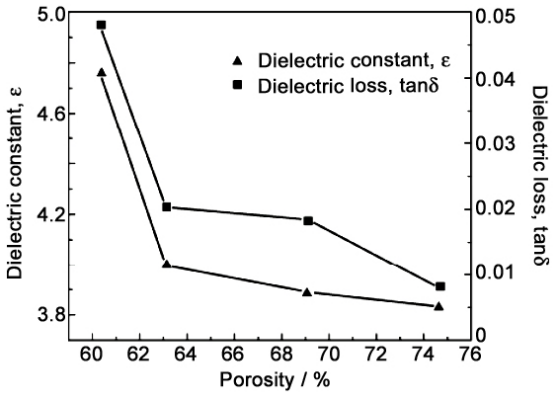

图 14 孔隙率对多孔氮化硅材料介电性能的影响 (10MHz) [78]

Figure 14 Effect of porosity on the dielectric properties of porous Si_3N_4 ceramics (10MHz) [78]

料的介电性能。

高马赫数导弹飞行特别是其再入大气的过程是一个典型的非线性热–力–电混合物理场相互耦合的过程。材料的热导率、热膨胀系数、力学强度、杨氏模量等物理参量是温度的非线性函数，而介电常数和介电损耗是温度和工作频率的非线性函数。在室温和高频条件下，多孔氮化硅材料的介电常数随频率的改变变化很小，而在低频条件下，介电性能随温度的影响较大，温度越高，介电常数和介电损耗显著升高[84,85]。

透波性能：透波性能是指材料具有较高的电磁波透过率，是导弹等飞行器使用材料的重要指标之一。良好的透波性能能保证飞行器在恶劣的环境下其通讯、遥测、制导、引爆等系统正常工作[86–88]。为了提高材料的透波性能，材料的选择必须满足以下两点：(1) 对电磁波没有散射；(2) 对电磁波没有吸收。多孔氮化硅透波材料在这方面表现出了优良的应用前景。

在材料设计方面，可以将多孔氮化硅材料设计成孔隙梯度结构 (如图 15 [89])，这种结构能有效地防止材料在高温环境使用时产生层间热应力而导致材料破坏，因此这种梯度结构具有较高的耐高温性能和抗热震性能。此外，多孔氮化硅材料的梯度结构类似于多层介电材料的结构，通过对其透

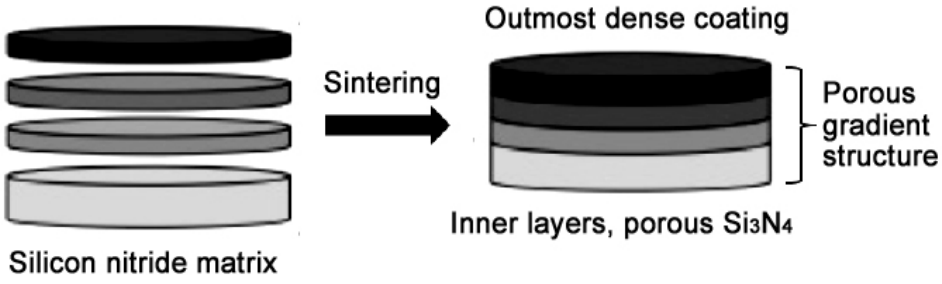

图 15 具有孔隙梯度结构的多孔 Si_3N_4 透波材料制备过程示意图[89]

Figure 15 Illustration of the preparation of Si_3N_4 wave-transmitting material with porous graded structure [89]

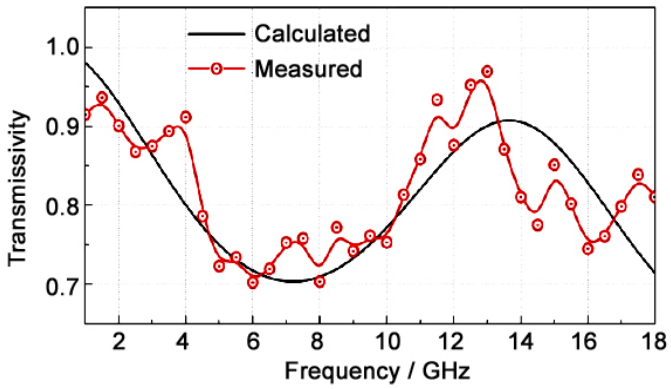

图 16 具有孔隙梯度结构的多孔 Si_3N_4 透波材料透波率随频率的变化

Figure 16 Variation of transmissivity with frequency for Si_3N_4 ceramics with graded porous structure

波性能进行设计和优化 (图 16)，其透波率会随频率发生变化，通过梯度孔隙结构的设计，可以使这种材料满足宽频带高透波率要求。多孔氮化硅透波材料梯度结构的设计在航天航空领域具有了广泛的应用前景。

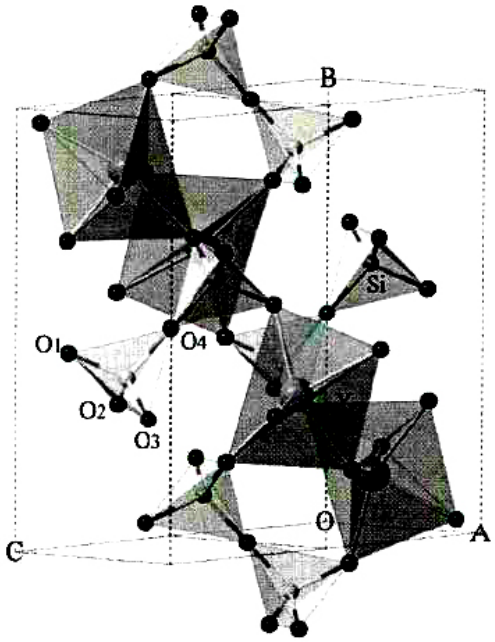

图 17 $Y_2Si_2O_7$ 晶体结构
Figure 17 Crystal structural of $Y_2Si_2O_7$

2.4 多孔硅酸钇陶瓷

硅酸钇是 Y_2O_3–SiO_2 体系中最重要的化合物。Y–Si–O 陶瓷本身具有复杂的多型相，其中 $Y_2Si_2O_7$ 被发现的就有多达 7 种多型 (y、α、β、γ、δ、ζ 和 η)，Y_2SiO_5 也有两种多型 (X1 和 X2)。随着温度和压力的变化，这些多型之间会发生互相转化。在 Y–Si–O 系的这些多型相中，γ-$Y_2Si_2O_7$ 和 X2-Y_2SiO_5 分别是对应的化合物中最稳定的高温相[90]，下文中的 Y_2SiO_5、$Y_2Si_2O_7$ 也将分别特指 X2-Y_2SiO_5 和 γ-$Y_2Si_2O_7$。

$Y_2Si_2O_7$ 和 Y_2SiO_5 最初是在以 Y_2O_3 和 Y_2O_3/SiO_2 为烧结助剂的氮化硅陶瓷晶界中被发现的[90]。后来的研究进一步发现：$Y_2Si_2O_7$ 的熔点高达 1775°C，而 Y_2SiO_5 的熔点则高达 1950°C。因此，$Y_2Si_2O_7$ 和 Y_2SiO_5 被定义为难熔硅酸盐陶瓷，在高温氧化性环境中具有重要的应用前景。这两种陶瓷材料都具有抗氧化、低热导、低热膨胀、低介电常数、耐高温、耐化学腐蚀等优良性能。据文献报道[91]，Y_2SiO_5 陶瓷在 1700°C 高温下氧气动力粘度系数仅为 1×10^{-3} Pl/(kg·m^{-1}·s^{-1})，这个值远小于那些常用的抗氧化材料 (如 ZrO_2·CaO、$La_2Hf_2O_7$、$SrZrO_3$)；Nowok 等人[92]用 XRD 方法测量了这两种材料粉末的热膨胀系数，他们发现粉末 Y_2SiO_5 的平均热膨胀系数为 6.9×10^{-6} /K，粉末 $Y_2Si_2O_7$ 的热膨胀系数为 3.6×10^{-6}/K。这样大小的热膨胀系数使它们能与大多数非氧化物陶瓷的热膨胀系数相匹配。

Y_2SiO_5 热导系数非常低，Li 等人[93]测得气孔率为 57% 的 Y_2SiO_5 多孔陶瓷热导系数仅为 0.05 W/(m·K)。李燚华[94]测得气孔率为 68.9% 的 Y_2SiO_5 多孔陶介电常数为 2.58，介电损耗正切值在 10^{-3} 数量级。因此，多孔硅酸钇材料是一种非常有潜力的高温隔热透波材料。

2.4.1 硅酸钇的结构及性能

$Y_2Si_2O_7$ 的结构及性能： $Y_2Si_2O_7$ 的晶体结构属于单斜晶系，空间群为 $P2_1/C$ (图 17)。从图 17 中可以看出，$Y_2Si_2O_7$ 结构中有 1 个等同的 Y 原子、1 个等同的 Si 原子和 4 个非等同的 O 原子，其中 Y 与 6 个 O 一起组成一个 YO_6 八面体，而 Si 与 4 个 O 形成一个的 SiO_4 四面体。两个共角的 SiO_4 四面体单元组成了一个 Si_2O_7 单元，并且在内部形成一条线性的 Si–O–Si 桥[95]。

表 7 列出了 $Y_2Si_2O_7$ 的力学性能并将其与 SiO_2 及 Y_2O_3 进行了比较。显然，$Y_2Si_2O_7$ 表现出了良好的综合力学性能。$Y_2Si_2O_7$ 的弯曲强度和压缩强度为别为 135 MPa ± 4 MPa 和 650 MPa ± 20 MPa，其它的力学参数介于二氧化硅和氧化钇之间，比较接近氧化钇的性能。值得注意的是，$Y_2Si_2O_7$ 具有较高的抗损伤容限和较低的剪切模量，表现出了良好的可加工性能，可以采用普通的硬质合金刀具进行加工[96]。

除了优良的力学性能，$Y_2Si_2O_7$ 的热学性能也较优异。$Y_2Si_2O_7$ 具有较好的热稳定性，而且其相

表 7 $Y_2Si_2O_7$、SiO_2 和 Y_2O_3 力学性能的对比[96]
Table 7 Comparisons of the mechanical properties of $Y_2Si_2O_7$, SiO_2 and Y_2O_3 [96]

Property	$Y_2Si_2O_7$	SiO_2	Y_2O_3
Young's modulus / GPa	155 ± 3	73	169
Shear modulus / GPa	61	31	65
Bulk modulus / GPa	112	41	143
Flexural strength / MPa	135 ± 4	55	145
Compressive strength / MPa	650 ± 20	1100	1100
Fracture toughness / MPa·m$^{1/2}$	2.12 ± 0.05	0.79	2.3
Vickers hardness / GPa	6.2 ± 0.1	7.0	6.8
Machinability	Good	一般	一般

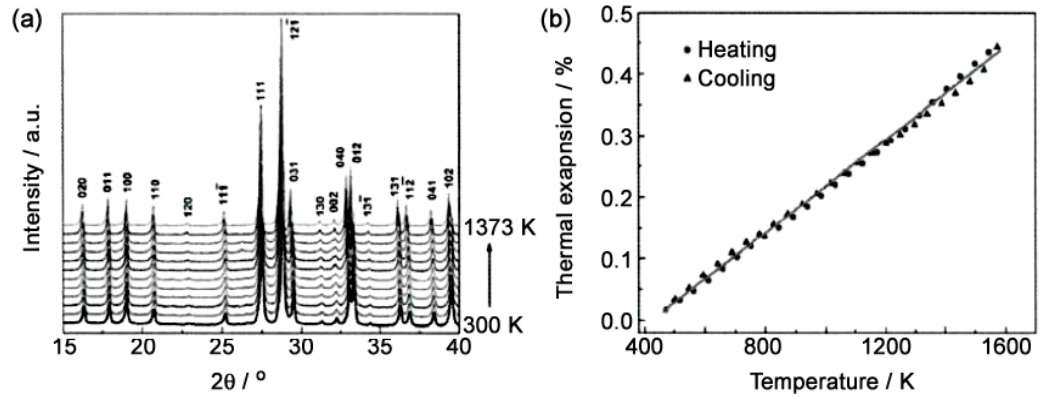

图 18 $Y_2Si_2O_7$ 陶瓷的 (a) 高温 XRD 图谱和 (b) 热膨胀随温度的变化关系 [98]
Figure 18 (a) High-temperature XRD patterns and (b) thermal expansion behavior of $Y_2Si_2O_7$ [98]

稳定性一直可以维持到 1535°C ± 10°C [97]。从图 18 (a) 所示的 $Y_2Si_2O_7$ 陶瓷高温 XRD 图谱中也可以看出，从室温到 1373 K，$Y_2Si_2O_7$ 一直保持着纯 γ 相，可见其良好的热稳定性。另外，随着温度的上升，各衍射峰均出现了一定的偏移。这是由于 $Y_2Si_2O_7$ 晶胞尺寸随温度发生了变化而导致的。通过推杆法可以测量出该材料的热膨胀变化曲线，如图 18 (b) 所示。可以看出，在 300 K ~ 1527 K 这一温度范围内，$Y_2Si_2O_7$ 的热膨胀随温度几乎呈线性变化，测量曲线的斜率可得到其平均线性热膨胀系数为 $3.90 \times 10^{-6}/K \pm 0.4 \times 10^{-6}/K$。

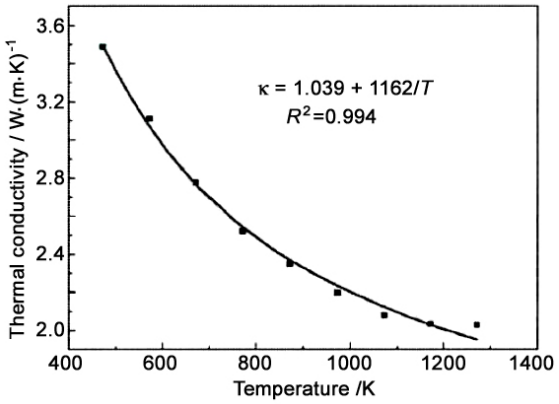

图 19 $Y_2Si_2O_7$ 热导率随温度变化曲线[97]
Figure 19 Variation of thermal conductivity with temperature for $Y_2Si_2O_7$ [97]

图 19 所示为根据热扩散系数和热容计算得到的 $Y_2Si_2O_7$ 热导率随温度的变化曲线，其热导率的变化趋势可用拟合成以下形式：

$$\kappa = 1.039 + \frac{1162}{T} \quad (1)$$

根据这个式子可推出 $Y_2Si_2O_7$ 陶瓷在室温和 1400 K 下的热导率分别为 4.91 W/(m·K) 和 1.90 W/(m·K)，而通过计算则可以得到其最小热导率仅为 1.35 W/(m·K)，小于莫来石的最小理论热导率 1.6 W/(m·K)，与 $La_2Zr_2O_7$ 和 $LaPO_4$ 的最小理

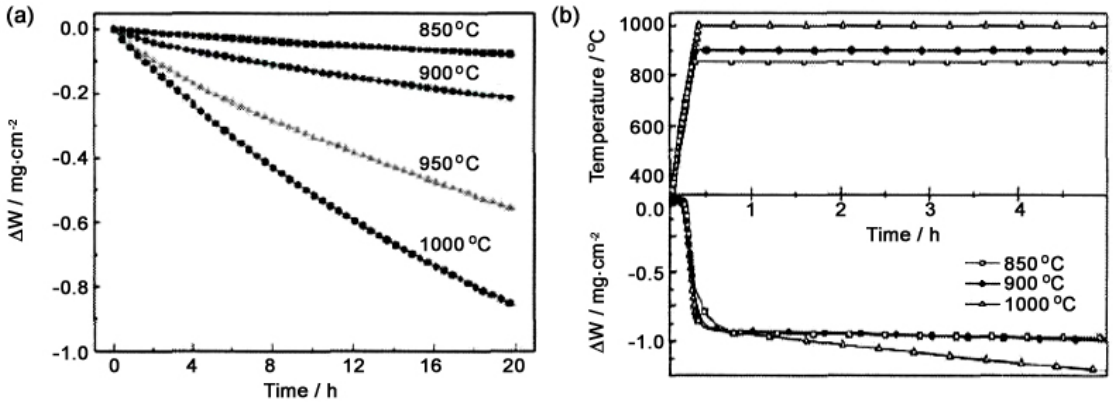

图 20 $Y_2Si_2O_7$ 在不同温度 (a) Na_2SO_4 溶盐中保温 20 h 后的质量变化 (ΔW) 曲线和 (b) Na_2CO_3 溶盐中的质量损失曲线[99,100]

Figure 20 Relationship between mass change and temperature over 20 h for $Y_2Si_2O_7$ in (a) Na_2SO_4 and (b) Na_2CO_3 solutions [99,100]

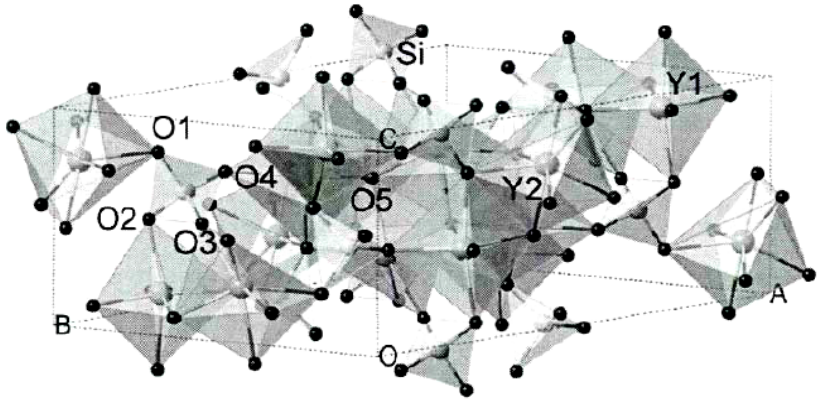

图 21 Y_2SiO_5 的晶体结构

Figure 21 Crystal structure of Y_2SiO_5

论热导率 1.20 W/(m·K) 和 1.13 W/(m·K) 相接近，可以看出 $Y_2Si_2O_7$ 陶瓷的热导率很低。

在抗腐蚀方面，Sun 等人[99,100]发现其表现出良好的环境容忍性能，在弱酸环境的 Na_2SO_4 溶盐中和强碱性的 Na_2CO_3 溶盐中都具有优良的抗热腐蚀性能。图 20 (a) 所示为 $Y_2Si_2O_7$ 在不同温度 Na_2SO_4 溶盐中热腐蚀的质量变化曲线，可见随着温度的不断升高，材料热腐蚀质量损失不断增大，900°C 和 1000°C 下的质量损失分别为 0.217 mg/cm^2 和 0.857 mg/cm^2。0 h ~ 5 h 的质量变化曲线可以看出样品的失重主要集中在前 1 h，这是由于 Na_2CO_3 的分解而引起的。而之后样品的质量没有明显的变化。以上的结果表明 $Y_2Si_2O_7$ 具有良好的抗热腐蚀性能。

Y_2SiO_5 的结构及性能： Y_2SiO_5 属于单斜晶系，空间群为 *B*2/*b*。晶体结构中包含 64 个原子，其中有 1 个 Si 位置、2 个不等同的 Y 位置和 5 个不等同的 O 位置。晶胞中两个 Y 原子分别与周围的 O 形成 6 配位 (YO_6) 和 7 配位 (YO_7) 的关系，4 个不等同的 O 与 1 个 Si 形成一个 SiO_4 四面体；第 5 种 O 与 4 个 Y 原子形成配位关系，最近邻没有 Si 原子[101]。其结构如图 21 所示。

Sun 等人[102]采用无压烧结的方法制备出致密的 Y_2SiO_5 块体，并与 $Y_2Si_2O_7$ 的力学性能进行了对比 (表 8)。可以看出，两种材料力学性能较为接近，特别是弹性模量、体模量和弯曲强度的数值差别都较小。而 Y_2SiO_5 的剪切模量和硬度较小，断裂韧性较大，说明其具有更低的剪切变形阻力和更高的损伤容限。

表 8 Y_2SiO_5 与 $Y_2Si_2O_7$ 的力学性能对比[102]
Table 8 Mechanical properties comparison between Y_2SiO_5 and $Y_2Si_2O_7$ [102]

Material	E /GPa	G / GPa	B / GPa	σ_b / MPa	σ_c / MPa	K_{IC} / MPa·m$^{1/2}$	H_V / GPa
Y_2SiO_5	123	47	108	100	620	2.2	5.3
$Y_2Si_2O_7$	155	61	112	135	650	2.0	6.2

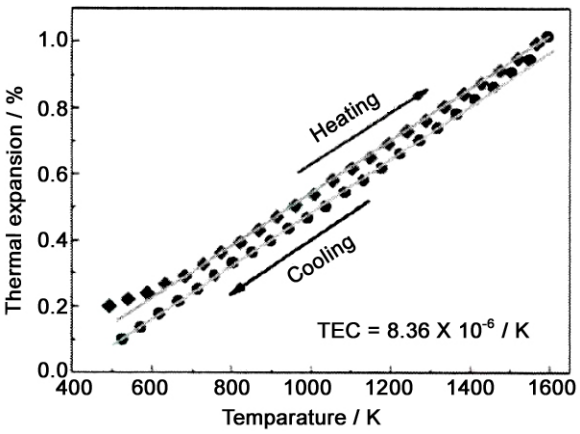

图 22 Y_2SiO_5 多晶块体的热膨胀行为曲线[103]
Figure 22 Thermal expansion behavior of Y_2SiO_5 polycrystalline bulk [103]

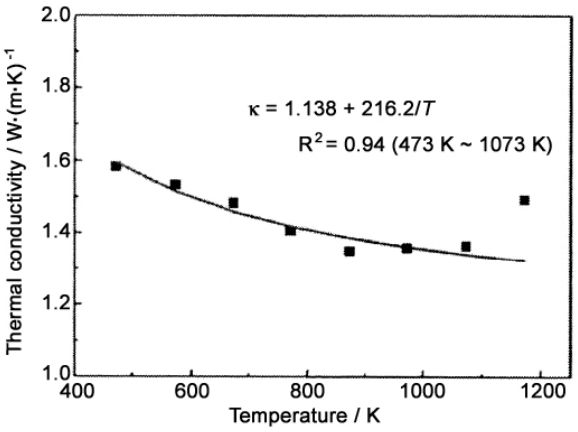

图 23 不同温度下 Y_2SiO_5 的热导率变化曲线[103]
Figure 23 Relationship between temperature and thermal conductivity of Y_2SiO_5 [103]

通过推杆法测得 Y_2SiO_5 多晶块体的热膨胀随温度的变化关系如图 22 所示。从图 22 所示曲线中可以看出，Y_2SiO_5 的热膨胀随温度上升几乎呈线性变化。线性热膨胀系数在 500 K ~ 1573 K 范围内数值为 8.36×10^{-6}/K $\pm 0.4 \times 10^{-6}$/K [103]。

Y_2SiO_5 具有极低的热导率 (如图 23)。该热导率是通过热扩散系数和热容计算得到的，其变化趋势可用温度的倒数进行拟合得到：

$$\kappa = 1.138 - \frac{216.2}{T} \tag{2}$$

根据该公式可以推导得出 Y_2SiO_5 在室温下和 1400K 的热导率分别为 1.86 W/(m·K) 和 1.29 W/(m·K)。而 Luo 等人[101]通过第一性原理计算得到的最低理论热导率仅为 1.01 W/(m·K)。

目前，关于上述两种硅酸钇材料的介电常数报道较少。其中，Ching 等人[104]通过计算得到了硅酸钇材料介电常数的虚部函数 $\varepsilon_2(\omega)$，然后利用 Kramers–Kronig 转换计算得到介电常数的实部函数 $\varepsilon_1(\omega)$，结果分别如图 24 和图 25 所示。通过计算结果得到 Y_2SiO_5 和 $Y_2Si_2O_7$ 材料理论介电常数 ε_0 [即 $\varepsilon_1(0)$] 分别为 3.11 和 3.44。

尽管 Y_2SiO_5 和 $Y_2Si_2O_7$ 材料具有前文所述的优良性能，但是目前的研究主要集中在这两种材料的涂层制备和性能表征方面，关于多孔陶瓷的研究起步晚且相对较少。Y–Si–O 多孔陶瓷是一类新兴的多孔材料，具有许多优良的性能，在诸多领域有潜在的应用前景。由于其具有轻质、高强、耐高温、化学稳定性好、低热导率和低介电常数的特点，尤其在高温隔热透波材料方面的应用优势特别突出。此外，$Y_2Si_2O_7$ 陶瓷从室温至 1535°C ± 10°C 一直保持 γ 相不变，Y_2SiO_5 则从室温到熔点 1950°C 都一直保持 X2 相稳定，所以在工作温度区间内 $Y_2Si_2O_7$ 和 Y_2SiO_5 多孔陶瓷不会发生任何相变化。这表明上述两种材料在实际使用过程中能保持很好的成分和相稳定性，不存在由于相转变所引发的

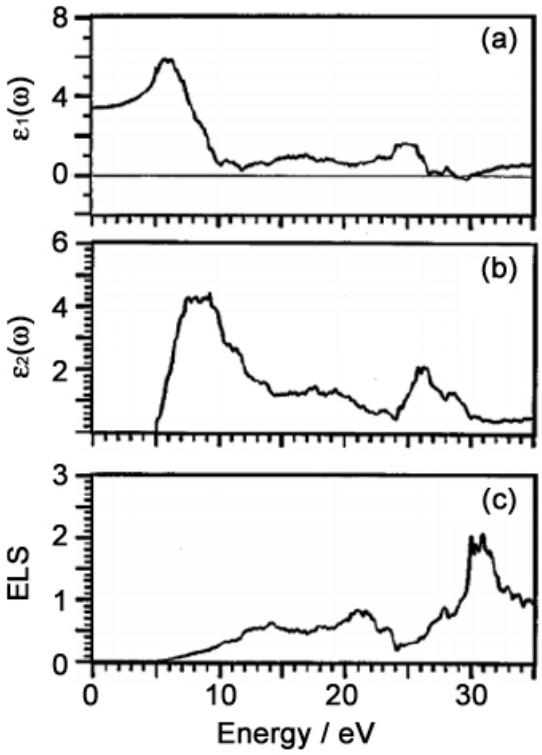

图 24 Y_2SiO_5 光学性能计算结果[104]
Figure 24 The calculated optical performance of Y_2SiO_5 [104]

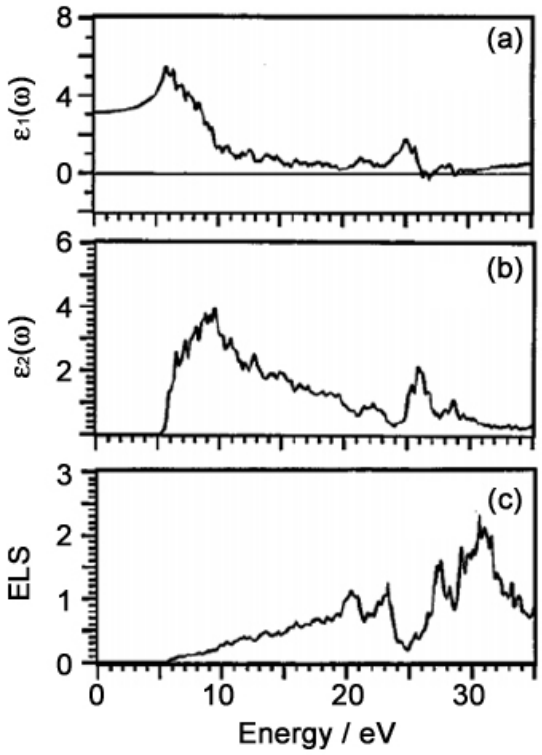

图 25 $Y_2Si_2O_7$ 光学性能计算结果[104]
Figure 25 The calculated optical performance of $Y_2Si_2O_7$ [104]

体积或微观应力的大幅变化，这对高温材料来讲具有重要意义，在航天航空等领域表现出诱人的使用前景。

2.4.2 多孔硅酸钇成型工艺及性能

多孔硅酸钇陶瓷作为一类新兴的多孔材料，关于其成型工艺的研究较少。目前文献报道中采用的成型技术主要有有机泡沫浸渍工艺、冷凝成型工艺、凝胶注模工艺和发泡–凝胶工艺，其中 $Y_2Si_2O_7$ 多孔陶瓷采用有机泡沫浸渍法和发泡–凝胶工艺进行了研究；Y_2SiO_5 多孔陶瓷则采用冷冻干燥工艺、凝胶注模工艺和发泡–凝胶工艺进行了研究。

有机泡沫浸渍工艺制备 $Y_2Si_2O_7$ 多孔陶瓷：有机泡沫浸渍工艺的流程简单且易于控制、无需复杂的设备、生产成本低，利于大规模工业化生产，是目前工业上制备多孔陶瓷最常用的方法之一。具体的制备流程为：以海绵为模板，先对其进行预处理，然后配制稳定的陶瓷浆料并均匀涂覆在海绵上，除去多余的浆料之后进行干燥，然后在高温下进行烧结除去海绵模板并使陶瓷颗粒烧结致密，最终得到网眼状的多孔陶瓷[105]。

有机浸渍工艺主要影响因素为涂覆次数。不同涂覆次数得到的网孔状 $Y_2Si_2O_7$ 多孔陶瓷显微结构如图 26 所示，其中图 26 (b) 为涂覆 2 次，但是每次涂覆之后烧结两遍，其他均为烧结一遍。该工艺制备的网孔状 $Y_2Si_2O_7$ 多孔陶瓷结构均匀，孔径大小与涂覆次数成正相关性。但是，涂覆次数增多有可能导致堵孔现象严重。孔径越大，材料强度就越高；但是堵孔现象越严重，材料的热物理性能受到的影响也会越严重，因此选择合适的涂覆次数尤为重要。

吴贞 [106]采用该工艺在 1550°C 下成功制备了网孔状 $Y_2Si_2O_7$ 多孔陶瓷。其宏观形貌片和显微结构如图 27 所示。从图中可以看出，样品的孔尺寸分布在 200 μm ~ 700 μm 之间，而且结构均匀，堵

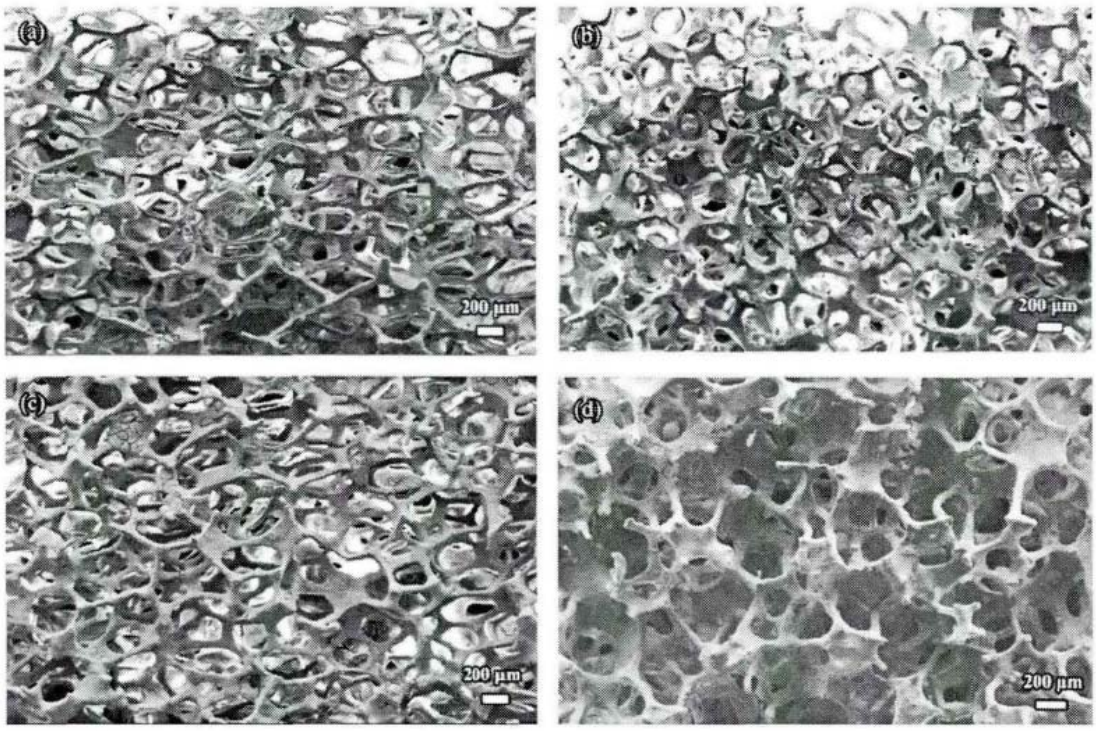

图 26 不同涂覆次数制备的 Y_2SiO_5 多孔陶瓷显微结构
Figure 26 Microstructures of porous Y_2SiO_5 ceramics prepared by different coating times: (a) 2 times; (b) coated once and sintered twice; (c) 3 times; (d) 4 times

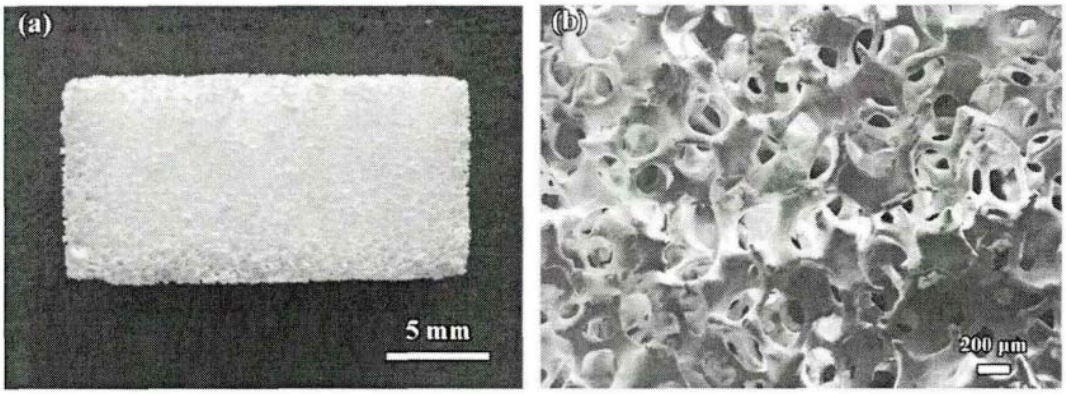

图 27 网孔状 $Y_2Si_2O_7$ 多孔陶瓷的 (a) 宏观形貌和 (b) 显微结构
Figure 27 Mesh-shaped $Y_2Si_2O_7$ porous ceramic: (a) macroscopic appearance; (b) microstructure

孔较少。其中性能最好的样品压缩强度达到了 1.28 MPa，孔隙率为 84%，密度为 0.62 g/cm^3。该性能较相近孔隙率的 SiC 多孔陶瓷[107,108]和莫来石多孔陶瓷[109]优异。

发泡–凝胶工艺制备 $Y_2Si_2O_7$ 多孔陶瓷：发泡–凝胶工艺是一种将发泡工艺与凝胶注模工艺结合，通过机械搅拌的方法制备发泡的浆料，然后进行凝胶注模，从而获得具有多级孔结构制品的工艺[110]。该工艺的发泡阶段一般是将陶瓷粉体、溶剂、有机物、表面活性剂 (起泡剂) 和稳泡剂等混合在一起，通过机械搅拌 (球磨) 的方法制备出含有大量气泡的悬浮液。虽然发泡工艺存在不易控制、分布不均匀、出现粉化剥落现象等缺点，但是凝胶注模工艺在凝胶的过程中很好地进行了这方面的弥补。可见，发泡–凝胶工艺在制备复杂形状、高孔隙率和高强度的多孔陶瓷方面很有前景。

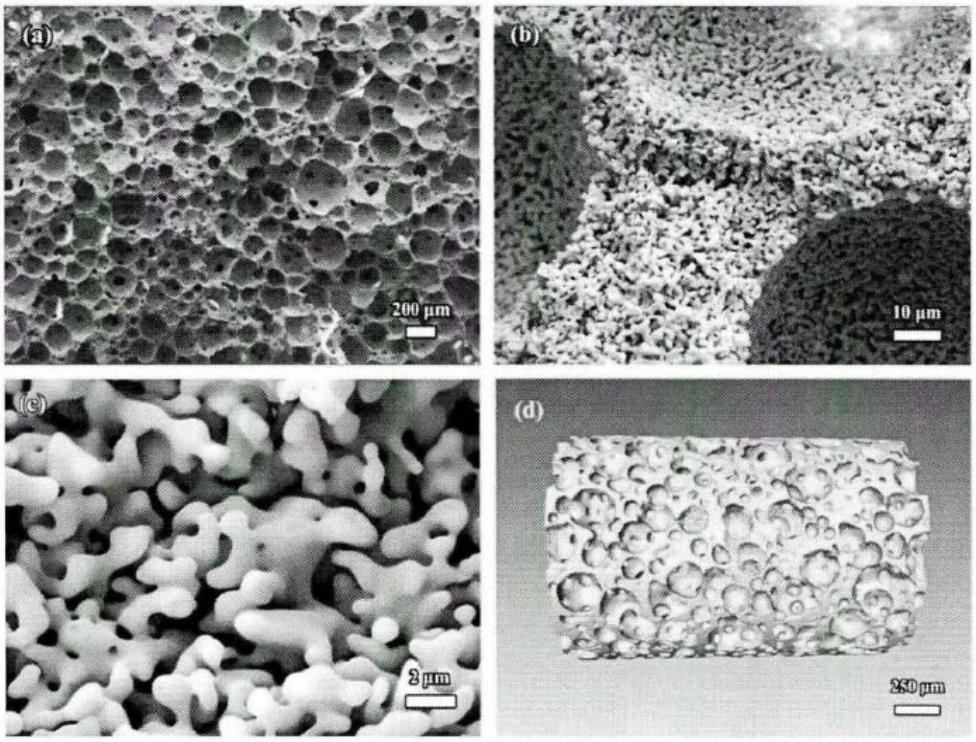

图 28 发泡–凝胶工艺制备的 $Y_2Si_2O_7$ 多孔陶瓷显微结构
(a) 大孔；(b) 小孔；(c) 小孔放大图；(d) 大孔的 XRT 图
Figure 28 Microstructure of porous $Y_2Si_2O_7$ ceramic prepared by foaming-gel process
(a) macropore; (b) micropore; (c) enlarged view of macropore; (d) XRT of macropore

图 28 为采用发泡–凝胶工艺获得的 $Y_2Si_2O_7$ 多孔陶瓷显微结构。可以看到，样品由近似球形的大孔组成，在大孔的孔壁上还分布着一些孔窗。大孔尺寸大约为 40 μm ~ 230 μm，孔窗尺寸分布为 10 μm ~ 80 μm。大孔来源于发泡过程，增加搅拌速率和凝胶速率会使大孔的平均尺寸更小更均匀，有利于得到更高强度的样品。此外，除了大孔，在骨架上还分布着许多尺寸在 0.1 μm ~ 2 μm 的小孔。这些小孔是因为用于凝胶的有机单体、水分等物质挥发以及原位反应烧结而形成的。

为了进一步验证骨架中小孔的形成机制及其热稳定性，将坯体 (先在空气中加热到 900°C 烧除有机物) 在氩气气氛中分别加热至 1650°C 和 1700°C 并保温 2 h。在两个温度下制备的多孔样品仍然保持着与 1550°C 下烧结得到样品相似的结构，如图 29 所示。从图中还可以看到，随着烧结温度的

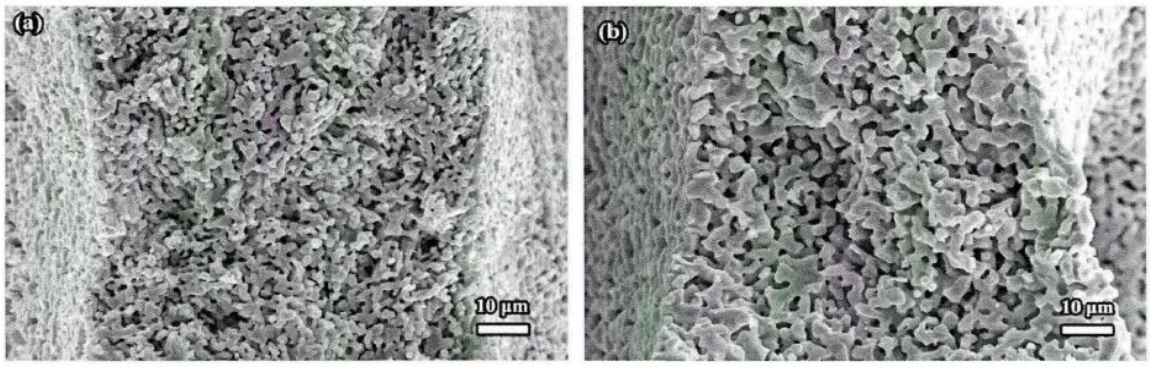

图 29 Y_2SiO_5 多孔陶瓷经高温处理后的显微结构：(a) 1650°C；(b) 1700°C
Figure 29 Microstructures of porous Y_2SiO_5 ceramic after being treated at (a) 1650°C and (b) 1700°C

升高，晶粒尺寸明显长大，但是独特的多级孔结构仍然存在。值得注意的是，尽管 1700°C 的烧结温度非常接近 $Y_2Si_2O_7$ 的溶点 (1775°C)，但是很明显骨架的小孔结构仍然保留较好。

为了表征 Y_2SiO_5 多孔陶瓷的高温热稳定性，对样品进行了高温热循环实验。每次热循环时，样品从室温加热到 1550°C 并保温 2 h。图 30 为热循环次数对 $Y_2Si_2O_7$ 多孔陶瓷总收缩率和密度的影响。从图中可以看出，相对于坯体第一次烧结的线收缩率 7.7%，而第二次和第三次热循环的收缩率仅为 1.3% 和 1.7%。在整个热循环过程中，对应的样品体密度从 0.7 g/cm^3 增加到 0.78 g/cm^3。当再次烧结时，收缩率和密度变化很小，说明样品的高温热稳定性较佳。热循环次数对 $Y_2Si_2O_7$ 多孔陶瓷压缩强度和孔隙率的影响如图 31 所示。对于每次热循环过程，孔隙率从 82.6% 降到了 81.7% 和 80.5%，变化很小 (仅 1% 左右)；而样品的压缩强度却从 7.4 MPa 增加到了 9.7 MPa 和 11.2 MPa，强度明显增大。以上数据表明 $Y_2Si_2O_7$ 多孔陶瓷具有优良的热稳定性。

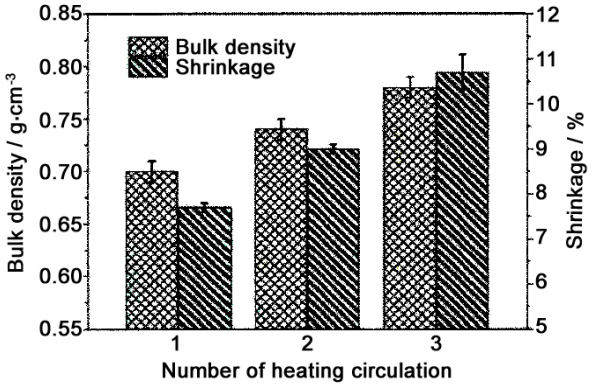

图 30 热循环次数对 $Y_2Si_2O_7$ 多孔陶瓷密度及总收缩率的影响

Figure 30 Influence of thermal cycles on the density and total shrinkage for $Y_2Si_2O_7$ porous ceramic

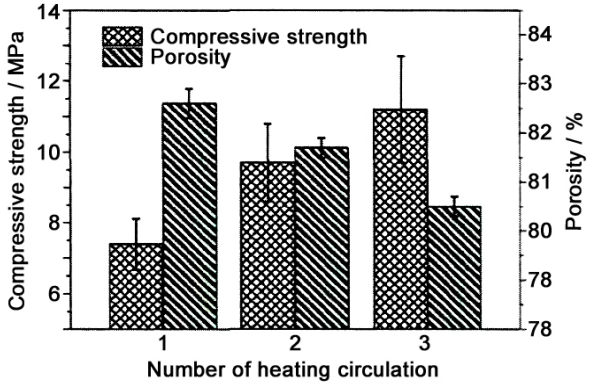

图 31 热循环次数对 $Y_2Si_2O_7$ 多孔陶瓷孔隙率和压缩强度的影响

Figure 31 Influence of thermal cycles on porosity and compressive strength for $Y_2Si_2O_7$ porous ceramic

为了研究 $Y_2Si_2O_7$ 多孔陶瓷的高温力学性能，对孔隙率为 82.6% 的样品在 900°C ~ 1300°C 下进行了高温压缩强度测试，结果如图 32 所示。可以看出，随着温度的升高，样品的压缩强度不断下降。当温度从 900°C 增加到 1300°C 时，材料的压缩强度从 6.3 MPa 降低到 2.5 MPa。值得一提的是，在 1100°C 和 1200°C 时，样品的压缩强度仍分别维持室温强度 (7.4 MPa) 的 71% 和 50%，说明 $Y_2Si_2O_7$ 多孔陶瓷在高温时表现出较好的力学性能。

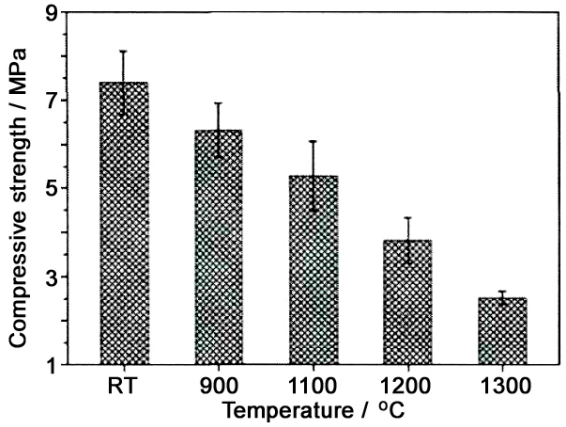

图 32 $Y_2Si_2O_7$ 多孔陶瓷的高温压缩强度

Figure 32 High-temperature compressive strength of $Y_2Si_2O_7$ porous ceramic

此外，对该工艺制备的 $Y_2Si_2O_7$ 多孔陶瓷热导率也进行了测试，其最低热导率为 0.21 W/(m·K)。

综上所述，发泡–凝胶工艺制备的 $Y_2Si_2O_7$ 多孔陶瓷是一种具备高孔隙率、高强度、低热导及高温稳定性良好的材料，可作为一种极具潜力的高温结构功能材料。

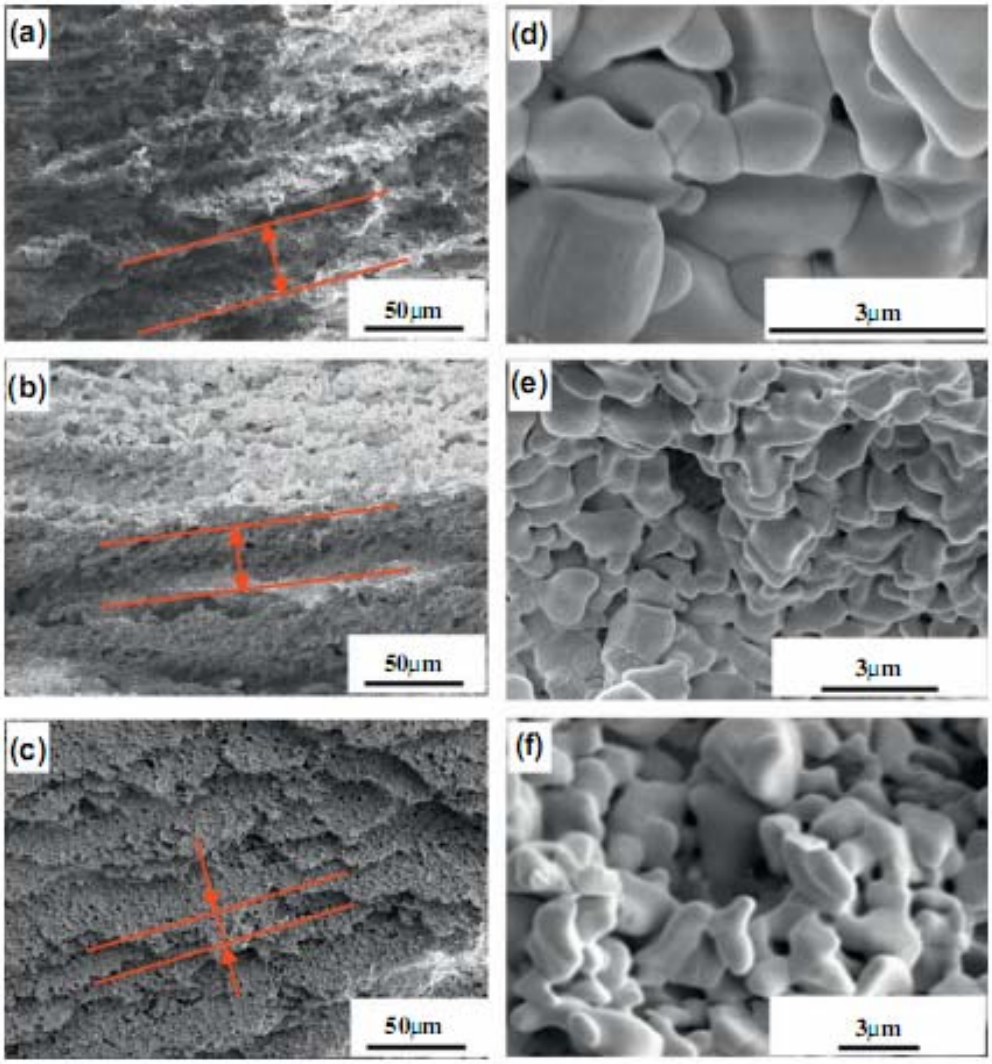

图 33 不同烧结温度制备的 Y_2SiO_5 多孔陶瓷 (a–c) 横截面及 (d–f) 孔结构显微图谱:
Figure 33 (a-c) Cross sections and (d-f) pore structures of Y_2SiO_5 porous ceramic prepared under various sintering temperatures: (a,d) 1250°C; (b,e) 1350°C; (c, f) 1450°C

冷凝成型工艺制备 Y_2SiO_5 多孔陶瓷: 冷凝成型工艺是一种利用陶瓷浆料在低温下凝固成型，然后通过溶剂升华或挥发对坯体进行干燥，再经过预制件烧结得到多孔陶瓷的工艺。

采用水基冷凝成型工艺获得的 Y_2SiO_5 多孔陶瓷显微结构如图 33 所示[111]。从图中可以看出，冰晶挥发留下长直通孔，可能由于冷凝温度过低 (–198°C) 导致长直通孔没有形成树枝状。长直通孔壁上有 Y_2SiO_5 颗粒三维堆叠形成的三维网状连通结构。当烧结温度从 1250°C 增加到 1450°C 时，孔径由 50 μm 降低到 20 μm，晶粒大小由 1.0 μm 增加到 3.0 μm。采用该工艺获得的 Y_2SiO_5 多孔陶瓷性能列于表 9。随着烧结温度的升高，Y_2SiO_5 多孔陶瓷孔隙率从 71% 降至 62%，收缩率、压缩强度、热导率和介电常数则分别从 13.5% 增加至 20.8%、3.34 MPa 增加到 16.51 MPa、0.07 W/(m·K) 上升到 0.22 W/(m·K) 和 1.89 上升到 2.22 (频率为 10 GHz)。可以看出，该 Y_2SiO_5 多孔陶瓷强度较高，热导率低，介电常数低，具有作为隔热透波材料的潜力。

凝胶注模工艺制备 Y_2SiO_5 多孔陶瓷: 凝胶注模工艺是一种胶态成型技术，它的基本原理是在低粘度的陶瓷料浆中掺入低浓度的有机单体，在一定条件下使有机单体发生原位聚合反应，使陶瓷浆料原位成型，获得结构均匀的陶瓷生坯。

表 9 冷凝成型工艺制备的 Y_2SiO_5 多孔陶瓷性能
Table 9 Performance of porous Y_2SiO_5 prepared by condensation forming

Sintering temperature / ℃	Shrinkage / %	Density / g·cm^{-3}	Porosity / %	Compressive strength / MPa	Thermal conductivity / w·(m·k)$^{-1}$	Dielectric constant
1250	13.5	1.29	71	3.34	0.07	1.89
1350	17.4	1.51	66	5.70	0.15	1.96
1450	20.8	1.69	62	16.51	0.22	2.22

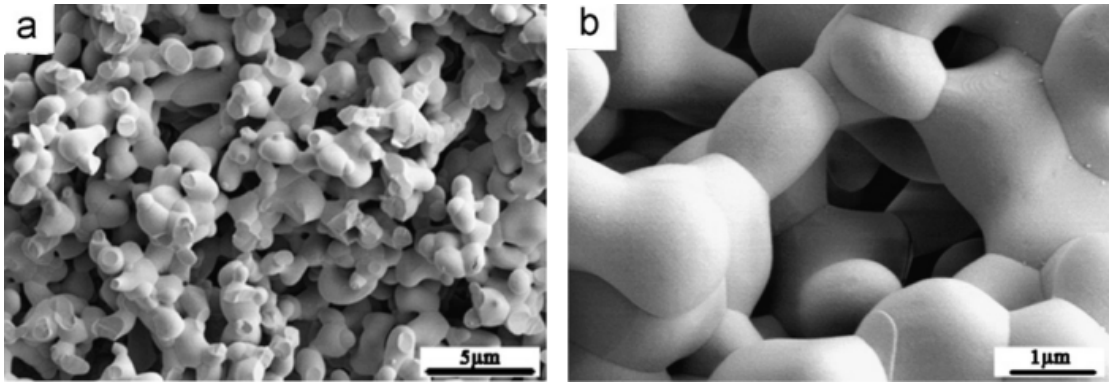

图 34 凝胶注模工艺制备的 Y_2SiO_5 多孔陶瓷显微结构
Figure 34 Microstructure of porous Y_2SiO_5 ceramic prepared by gel-casting

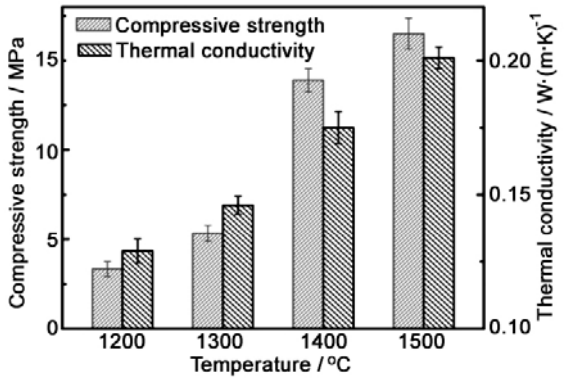

图 35 不同烧结温度制备的 Y_2SiO_5 多孔陶瓷压缩强度及热导率
Figure 35 Compressive strength and thermal conductivity of porous Y_2SiO_5 ceramic sintered at different temperatures

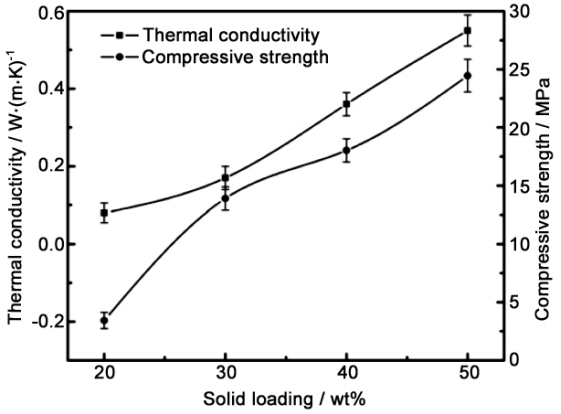

图 36 不同固相含量条件制备的 Y_2SiO_5 多孔陶瓷压缩强度及热导率变化曲线
Figure 36 Compressive strength and thermal conductivity of porous Y_2SiO_5 ceramic prepared with various solid contents

采用凝胶注模工艺获得的 Y_2SiO_5 多孔陶瓷显微结构如图 34 所示[112]。从图中可以看出，样品孔隙分布均匀，陶瓷颗粒之间相互搭接而形成网络结构，颗粒尺寸大小均匀，尺寸大概在 3 μm 左右。三维连通孔隙孔径在几微米到几十微米不等。

Hou 等人[112]采用叔丁醇基凝胶注模工艺制备的 Y_2SiO_5 多孔陶瓷力学性能及热导率及其影响因素如图35和图36所示。可以看出，随着烧结温度升高，样品的压缩强度从3.34 MPa增加到16.51 MPa，热导率从 0.13 W/(m·K) 增加到 0.20 W/(m·K)。而我们希望获得的材料需要高强度和低热导率，平衡这两个因素，烧结温度在 1400°C 时获得的 Y_2SiO_5 多孔陶瓷综合性能最好。从图 36 可以看出，随着

固相含量增加，压缩强度和热导率均呈现上升趋势。其中，固相含量为 30 wt% 时获得的样品综合性能最好。

除了叔丁醇基凝胶注模工艺，李燚华[94]还采用水基凝胶注模工艺成功制备出了 Y_2SiO_5 多孔陶瓷，其性能列于表 10。从表中可以看出，采用凝胶注模工艺制备的 Y_2SiO_5 多孔陶瓷孔隙率均在 60% 左右，常温及高温下具有一定的机械强度，介电常数较低，具有作为高温结构透波材料的潜力。

表 10 不同固相含量制备的 Y_2SiO_5 多孔陶瓷性能

Table 10 Performance of porous Y_2SiO_5 prepared by various solid contents

Solid loading / wt%	Density / g·cm^{-3}	Porosity / %	Compressive strength / MPa		Average thermal conductivity / × 10^{-6} /k	Dielectric constant
			R.T.	1000°C		
35	1.64	63.0	8.6	10.5	6.01	3.0
40	1.68	62.2	13.6	12.3	6.44	3.1
45	1.66	62.6	9.3	9.4	6.10	3.1

发泡–凝胶工艺制备 Y_2SiO_5 多孔陶瓷[106]：在前文所述中，不管是冷凝成型还是凝胶注模工艺，所制备的 Y_2SiO_5 多孔陶瓷孔隙率均不高，一般都低于 70%。为了进一步提高 Y_2SiO_5 多孔陶瓷的孔隙率，还可以采用发泡–凝胶工艺。

图 37 为采用发泡–凝胶工艺获得的 Y_2SiO_5 多孔陶瓷显微结构。与相同工艺下获得的 $Y_2Si_2O_7$ 多孔陶瓷结构类似，均为多级孔结构。大孔的尺寸大约为 30 μm ~ 300 μm。在骨架上还分布着许多尺

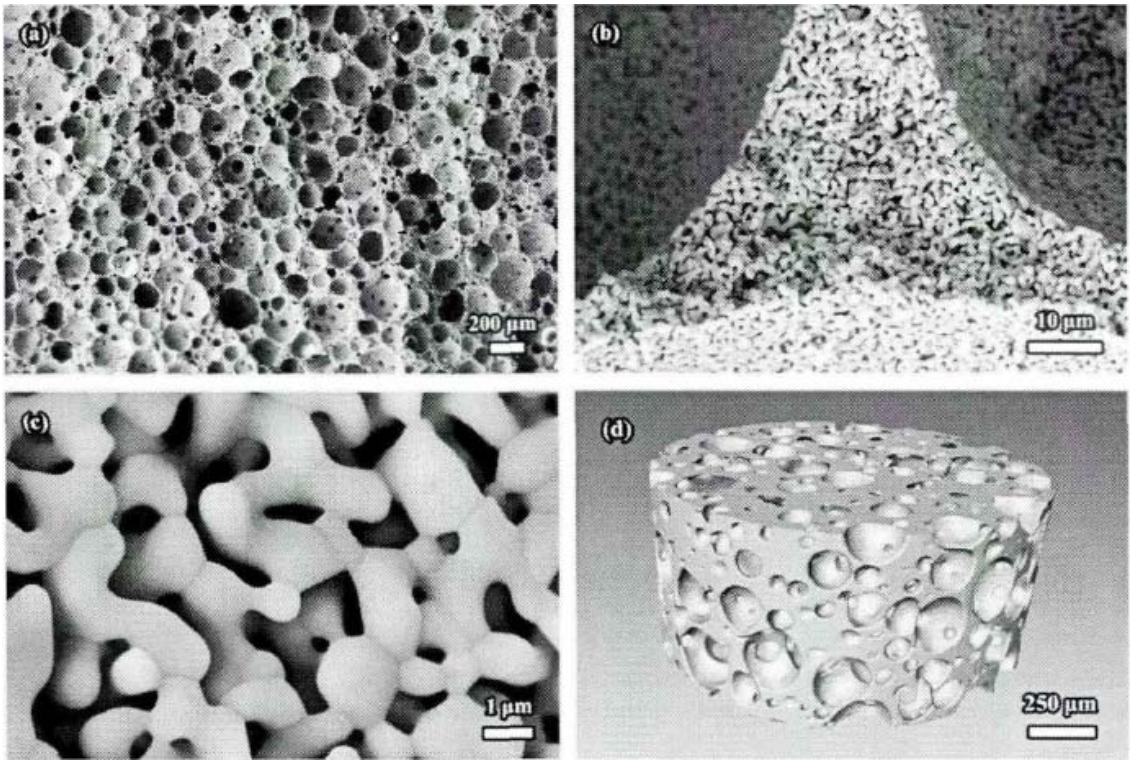

图 37 发泡–凝胶工艺制备的 Y_2SiO_5 多孔陶瓷显微结构

(a) 大孔；(b) 小孔；(c) 小孔放大图；(d) 大孔的 XRT 图

Figure 37 Microstructures of porous $Y_2Si_2O_7$ ceramic prepared by foaming-gel process: (a) macropore; (b) micropore; (c) enlarged view of macropore; (d) XRT of macropore

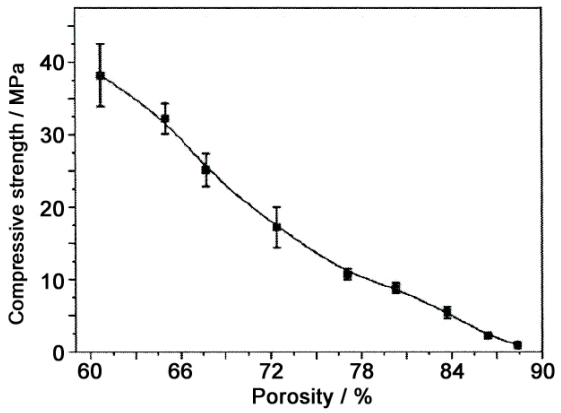

图 38 Y_2SiO_5 多孔陶瓷压缩强度随孔隙率变化曲线
Figure 38 Variation of compressive strength with porosity of porous Y_2SiO_5 ceramic

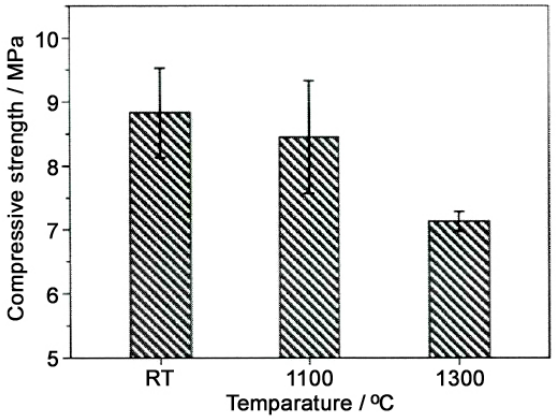

图 39 Y_2SiO_5 多孔陶瓷的高温压缩强度
Figure 39 High-temperature compressive strength of porous Y_2SiO_5 ceramic

寸在 1 μm 左右的小孔。Y_2SiO_5 晶粒尺寸很均匀，大约为 0.5 μm ~ 1.5 μm。陶瓷晶粒间的烧结颈很致密牢固，可以保证 Y_2SiO_5 多孔陶瓷具有较高的力学性能。

为了更直观地研究 Y_2SiO_5 多孔陶瓷的力学性能，对不同孔隙率的 Y_2SiO_5 多孔陶瓷压缩强度进行了测定，结果如图 38 所示。当孔隙率从 60.7% 增加到 88.4% 时，样品的压缩强度从 38.2 MPa 降低到 0.9 MPa。其中孔隙率约为 66% 时，多孔陶瓷压缩强度为 32 MPa，这明显大于前文所述的其它工艺制备的样品强度。另外，孔隙率为 86% 的 Y_2SiO_5 多孔陶瓷强度 (大于 2 MPa) 也大于前文所述的网孔状 $Y_2Si_2O_7$ 多孔陶瓷的强度 (1.28 MPa，孔隙率为 84.5%)。值得注意的是，本工艺中制备出孔隙率高达 88.4% 的样品，该结果要明显优于其它工艺中得到的样品孔隙，解决了其他工艺无法制备出高孔隙率 Y_2SiO_5 多孔陶瓷的难题。

此外，对孔隙率为 80.3% 的 Y_2SiO_5 多孔陶瓷进行了高温强度测试，结果如图 39 所示。可以看出，Y_2SiO_5 多孔陶瓷具有极佳的高温力学性能：在 1100°C 时，样品的压缩强度为 8.4 MPa，为室温强度的 95%；在 1300°C 高温下，Y_2SiO_5 多孔陶瓷仍维持室温强度的 80% 以上 (7.1 MPa)。以上结果表明，通过发泡–凝胶工艺制备的 Y_2SiO_5 多孔陶瓷在高温下具有优异的力学性质。

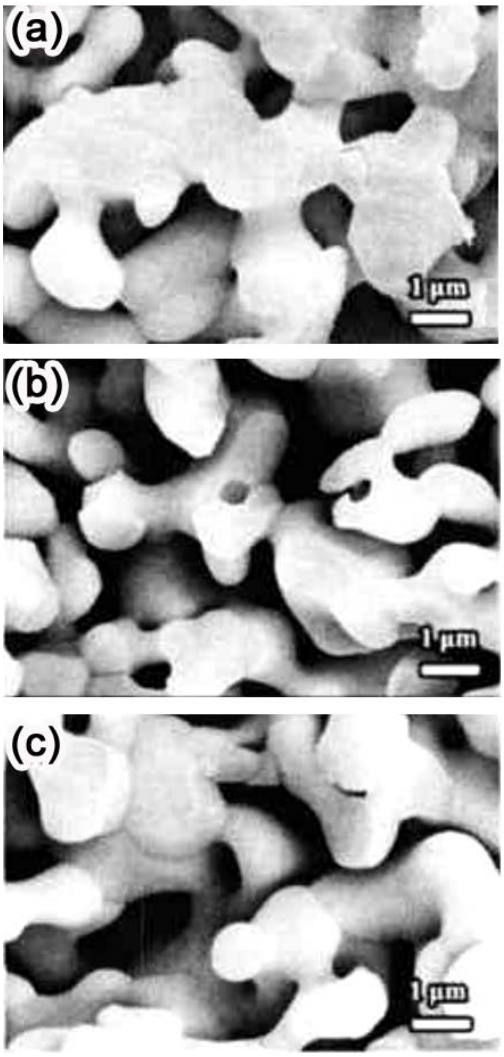

图 40 Y_2SiO_5 多孔陶瓷在不同温度下压缩断裂后的断口形貌：(a)室温；(b) 1100°C；(c) 1300°C
Figure 40 Fracture morphologies of porous Y_2SiO_5 crushed at (a) room temperature, (b) 1100°C and (c) 1300°C

为了表征样品在高温时的断裂行为，观察了 Y_2SiO_5 多孔陶瓷在不同温度下压缩断裂后的断口形貌，结果如图 40 所示。从图 40 (a) 中可以看到，室温下多孔样品的断裂方式主要是穿晶断裂。与此相似，在 1100°C 和 1300°C 时样品的断裂方式也是以穿晶断裂为主，分别如图 40 (b) 和图 40 (c) 所示。这说明该工艺的烧结过程非常充分，而且生成的烧结颈也很牢固致密，所以样品的断口形貌中沿晶断裂较少，而穿晶断裂很多。因此，坚固的烧结颈可以保证 Y_2SiO_5 多孔陶瓷获得优良的室温和高温强度。

为了进一步研究 Y_2SiO_5 多孔陶瓷的高温稳定性 (如尺寸、质量以及物相的稳定性)，对其进行了高温试验。将制备好的试样放入管式炉中，在有氧环境中加热到 1200°C 并保温 50 min，冷却后进行尺寸、质量及物相检测，结果如表 11 和图 41 所示。表 11 为高温试验前后试样的尺寸及质量变化。从表中可以看出，试样的尺寸和质量均无变化，并没有因为孔隙率的增加而出现不良后果。图 41 为样品高温试验前后样品的 XRD 图谱。从图中可以看出，高温处理前后 Y_2SiO_5 多孔陶瓷的物相没有发生改变，也没有出现其他相的衍射峰。因此，本工艺所制备的 Y_2SiO_5 多孔陶瓷也非常适合在高温环境中使用，且具备了重复使用的一些条件。

表 11 不同孔隙率的 Y_2SiO_5 多孔陶瓷高温试验前后尺寸及质量变化

Table 11 Size and mass of various porous Y_2SiO_5 before and after high temperature treatment

Porosity / %	*a* / mm		*b* / mm		*c* / mm		*m* / g	
	Before	After	Before	After	Before	After	Before	After
63.8	4.34	4.35	3.23	3.24	10.15	10.14	0.2323	0.2330
67.4	4.31	4.32	3.22	3.22	8.79	8.79	0.2085	0.2084
68.9	4.33	4.32	3.21	3.21	10.18	10.17	0.2456	0.2456

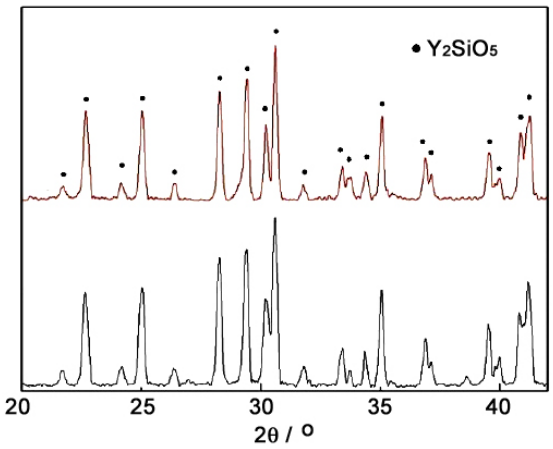

图 41 Y_2SiO_5 多孔陶瓷高温试验前后的 XRD 图谱：(a) 试验前；(b) 试验后

Figure 41 XRD patterns of porous Y_2SiO_5 ceramic (a) before and (b) after high temperature treatment

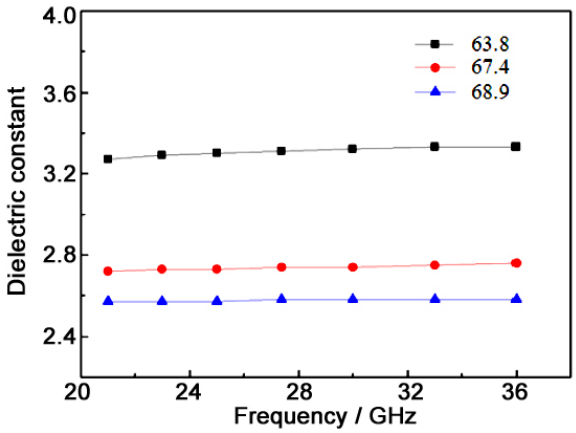

图 42 不同孔隙率的 Y_2SiO_5 多孔陶瓷介电常数随频率的变化曲线

Figure 42 Variation of dielectric constant with frequency for porous Y_2SiO_5 ceramic with various porosities

不同孔隙率的 Y_2SiO_5 多孔陶瓷介电常数随频率的变化曲线如图 42 所示。Y_2SiO_5 多孔陶瓷的介电常数较低，且随着频率的变化，介电常数基本不改变，表现出良好的稳定性。随着孔隙率的增加，多孔陶瓷的介电常数逐渐下降，其中最低介电常数值约为 2.58，同样表现出了作为高温透波材料的美好前景。

补充材料 B

三维编织预成型体织造方法

为克服传统复合材料层间性能差的缺点，20 世纪 60 年代末出现了三维编织概念。三维编织复合材料首先利用三维编织技术将增强纤维编织成三维整体织物（预成型体），再和基体进行复合，从而制成复合材料制件。三维编织复合材料中，增强纤维具有空间交织的整体结构，因此除了具有传统复合材料高比强、高比模的优点外，还具有更好的抗冲击特性、更高的损伤容限和能量吸收率。经过多年发展，三维编织复合材料构件已经成功应用到航空航天、汽车船舶等领域。

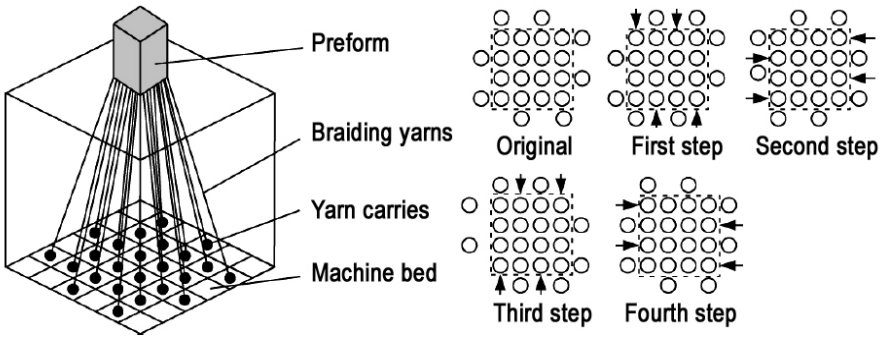

图 B1 四步法编织过程

Figure B1 Schematic diagram of 3D four-step braiding process

三维编织概念提出以来出现了多种三维编织方法及设备。1982 年，美国通用电气建立了一台 21 × 21 的纵横编织机，完善了四步法三维编织。四步法的编织过程如图 B1 所示：在一个编织周期内，编织纱线沿着正交的两个方向依次进行往复运动，一个完整的编织周期中携纱器需要完成 4 个动作，因此被称为四步法。改变编织机底盘结构及携纱器的配置，使携纱器做径向与周向运动，即可实现用于管状构件编织的四步法圆形编织。传统的四步法编织为 1 × 1 模式，即每步均移动一个携纱器的位置，通过改变正交方向运动的步长可得到 1 × 2 等不同编织方式。此外，还可以在对应方向上加入轴向纱线形成三维多向织物。由于具有以上变化能力，且织造的织物整体性较好，四步法得到了广泛的应用。1987 年，McConnell 等人提出了二步法编织，通过运动的编织纱将保持不动的轴向纱线捆绑在一起，相对于其他方法，其织造的织物轴向纱线含量高，但编织结构的变化能力有限。1990 年，Albany 公司提出了多层连锁编织方法，其纱线不再穿过所有“层”，而是层与层之间互锁，选用不同特性的纱线构成不同层可以制作多功能一体的制件。此外，目前常用的编织方法还有由二维编织发展而来的旋转法三维编织，这些编织方法的出现显著地丰富了织物的结构种类。**(资料来源：**韩振宇, 梅海洋, 付云忠, 等. 三维编织预成型体的织造及三维编织复合材料细观结构研究进展[J]. 材料工程, 2018, 46 (11): 25–36**)**

3 纤维增强透波复合材料及其制备技术

3.1 高温透波陶瓷材料编织结构

透波陶瓷复合材料已在运载火箭、飞船、导弹及返回式卫星等飞行器无线电系统中得到广泛应用。以美国、俄罗斯等为代表的材料研究及应用强国都大力研究高性能陶瓷复合材料。我国高性能复合材料紧跟国外发展动向，开展了大量的材料性能研究与应用研究，从 20 世纪 90 年代末开始，在多个项目的需求牵引下，开始了纤维层连结构的研究与试制，并率先在高性能复合材料上得到成功应用。

对于陶瓷基复合材料，纤维的编织方式及其制备工艺直接影响到复合材料及构件力学、透波、热传导等性能的优劣。

3.1.1 纤维编织方式

纤维浅交层连结构：纤维增强复合材料因其优异性能而受到复合材料界高度重视，得到了迅速发展，应用越来越广，增强方式也层出不穷。提高层间性能成为增强材料面临的一个关键问题。由此，以纤维预成型体提高增强材料层间性能为目标，制定了两个发展方向：方向一是消除层特征的多向结构，比如三个方向纤维束相互垂直的正交结构和四个方向纤维束呈体对角线分布的三维四向结构等；方向二是将平面的“层”与“层”连接构成的层连结构。纤维层连结构是在平面 2D 结构基础上发展起来的，它与平面 2D 结构类似，由连层纱和叠层纱组成，两组纱束相互垂直，且呈不同程度的弯曲，其中连层纱相当于平面 2D 结构的经纱，只是连接的深度与长度发生了变化，叠层纱相当于 2D 结构的纬纱。2D 结构和纤维浅交层连结构见图 43。

基于“层连”思想，可以设计出多种纤维层连结构，如同平面 2D 结构一样有平纹、斜纹和缎纹结构等等，主要取决于连层纱连接叠层纱的深度与浮长。研究发现，不同的连接方式会影响复合材料的性能。中材科技股份有限公司等单位长期研究层连结构预成型体技术，不但追求层连结构的基础性能，而且更加重视层连结构的工艺性能研究和工程应用研究。在满足材料基本性能的前提下，纤维层连结构应力求构建简单、工艺性能好，为此重点开展了浅交弯连层连结构的研究。

以类似平纹结构纤维层连为例，纤维浅交层连结构分为浅交弯连层连结构和浅交直连层连结构(图 44)。浅交弯连层连结构是指一组连层纱中第 *n* 层连层纱在长度方向移动 1 个叠层纱，同时在厚

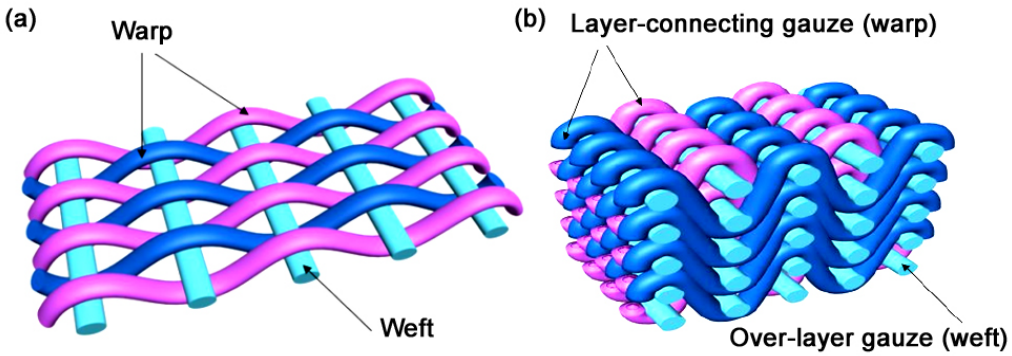

图 43 (a) 2D 结构和 (b) 纤维浅交层连结构
Figure 43 (a) 2D structure and (b) cross-connecting structure of fibers

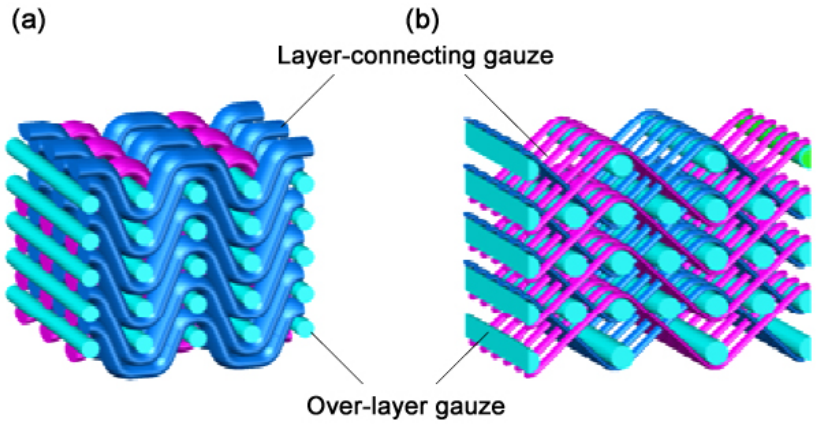

图 44 纤维浅交层连结构：(a) 浅交弯连层连结构；(b) 浅交直连层连结构
Figure 44 Cross-connecting structures of fibers:
(a) curved shallow-crossing linking; (b) straight shallow-crossing linking

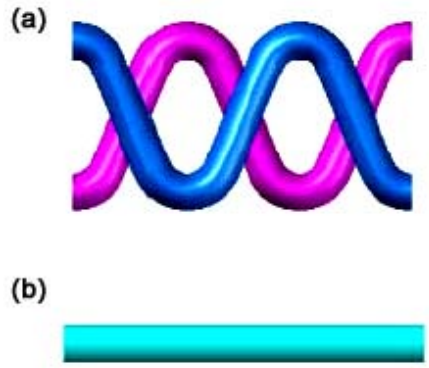

图 45 纱束分布形式图：(a) 连层纱；(b) 叠层纱
Figure 45 Skein distribution patterns of (a) layer-connecting gauze and (b) over-layer gauze

度方向上穿过第 $n+1$ 层叠层纱，再移动 1 个叠层纱同时穿过第 $n-1$ 层叠层纱；另一组连层纱中第 n 层连层纱在长度方向移动 1 个叠层纱同时在厚度方向穿过第 $n-1$ 层叠层纱，再移动 1 个叠层纱同时再穿过第 $n+1$ 层叠层纱，这样循环层连就形成浅交弯连结构。浅交直连结构是指一组连层纱中第 n 层连层纱在长度方向移动 2 个叠层纱、同时在厚度方向上穿过第 $n+1$ 层叠层纱，再移动 2 个叠层纱同时穿过第 $n-1$ 层叠层纱；另一组连层纱中第 n 层连层纱在长度方向移动 2 个叠层纱同时在厚度方向上穿过第 $n-1$ 层叠层纱，再移动 2 个叠层纱同时穿过 $n+1$ 层叠层纱，这样循环层连就形成浅交直连结构。

对纤维浅交层连结构试样进行 μCT 扫描发现，连层纱呈周期性波浪型分布，叠层纱呈直线型分布。图 45 示出了纤维浅交层连结构纱束分布状态。

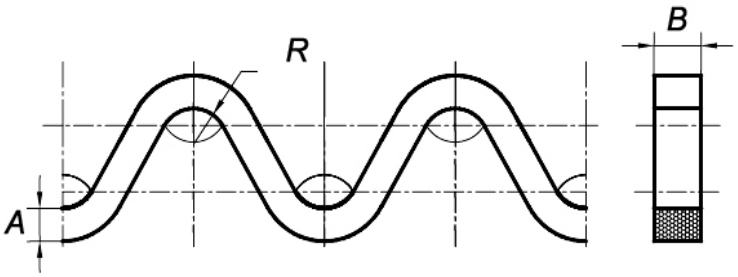

图 46 连层纱截面参数
Figure 46 Section parameters of layer-connecting gauze

纱束参数及纱束之间的构建约束关系决定了纱束截面几何形状。为研究方便，对纤维浅交弯连层连结构作如下基本假设：连层纱由斜线与圆弧段构成，呈规则波浪状，横截面形状为矩形，纱线沿轴向具有统一的截面形状且纤维排列均匀。根据图 46 所示几何关系可以得到连层纱截面积 S_j 为：

$$S_i = B \times L \tag{3}$$

式中，L 和 B 分别为连层纱矩形截面的长与宽。

叠层纱轴线呈直线，横截面为双凸透镜几何形状，在结构中与连层纱密切接触并随编织参数变化 (几何形状协调变化)，但其面积不发生变化；凸透镜弦长为 Q，弦高为 $H/2$，上下圆弧半径均为 R，见图 47。当叠层纱捻度大，纱线截面变形较小，其截面面积 S_w 为常量，即：

$$S_w = 2R^2 \arcsin\left(\frac{Q}{2R}\right) - Q\left(R - \frac{H}{2}\right) \tag{4}$$

式中 n 为圆心角：

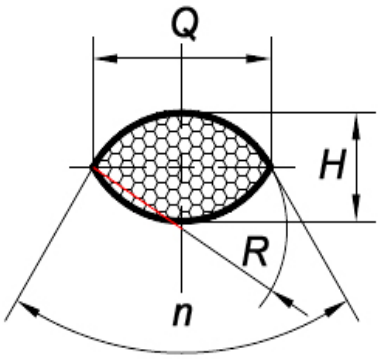

图 47 叠层纱截面参数
Figure 47 Section parameters of over-layer gauze

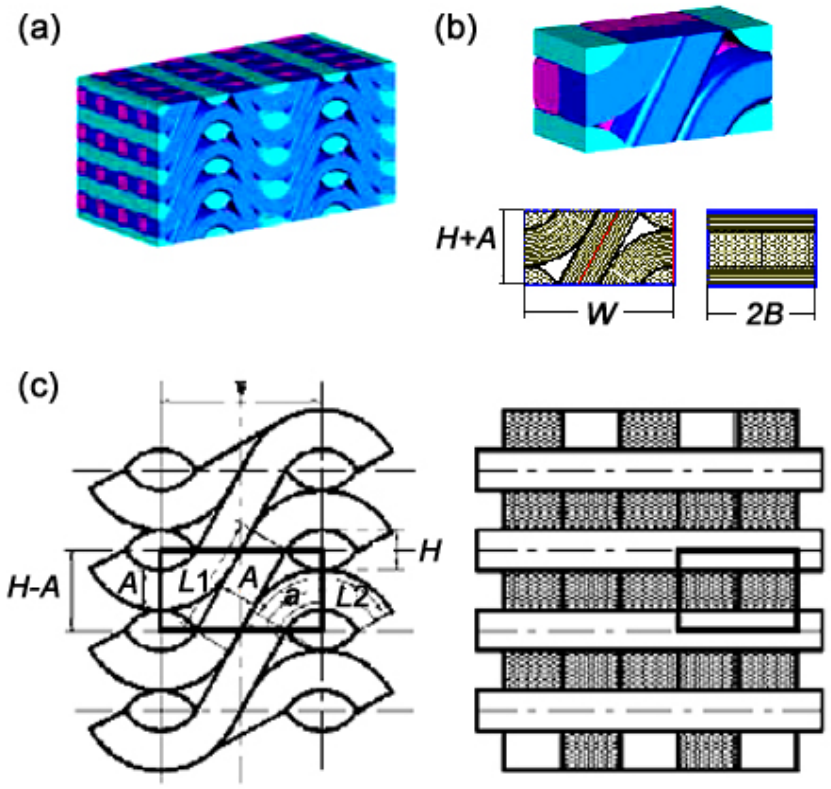

图 48 结构单元几何参数：(a) 浅交纤维层连结构预成型体；(b) 单元轮廓参数； (c) 单元几何结构
Figure 48 Geometrical parameters of structural unit: (a) preforms with cross-connecting structure; (b) contour parameters of the structural unit; (c) geometry of the structural unit

$$n = 2\arcsin\left(\frac{Q}{2R}\right) \tag{5}$$

结构单元在连层纱以相邻四根叠层纱中心连线矩形分割，在叠层纱方向取相邻不同走向的连层纱形成长方体单元，见图 48。结构单元连层纱总长度为：

$$L_{\mathrm{j}} = 2(L_1 + L_2) = 2\left[\frac{(H+B)}{\sin\alpha} + n\left(R + \frac{B}{2}\right) + 2\left(\frac{R + B/2}{\tan\alpha}\right)\right] \tag{6}$$

纤维浅交层连结构单元的纤维体积分数 V_{y} 为：

$$V_{\mathrm{y}} = \frac{U_{\mathrm{y}}}{U} \times 100\% \tag{7}$$

式中 U_{y} 为结构单元中纤维的总体积，U 为结构单元的体积。

为检验以上假设和分析的正确与否，进行了实物试样的试验验证研究。采用石英纱为试样材料，设计为浅交层连结构，连层纱规格为 190Tex × 4 股共 34 层，叠层纱规格为 190Tex × 7 股共 35 层；按标准工艺制备尺寸为 450 mm × 450 mm × 30 mm 的试样；连层纱排列密度 9 根/cm，叠层纱排列密度 3 根/cm。按克重法计算得到纤维体积分数 48%，按单元法计算纤维体积分数为 48.9%。

具有强层纱的纤维层连结构：结合层连结构预成型体及其复合工艺可以看出，在厚度 (层间) 方向层间无约束，存在复合过程中基体过浸透而降低纤维体积分数的风险。在纤维层连结构的研究基础上，为降低复合过程纤维体积分数降低的风险并提高其层间力学性能，发明了在预成型体厚度方

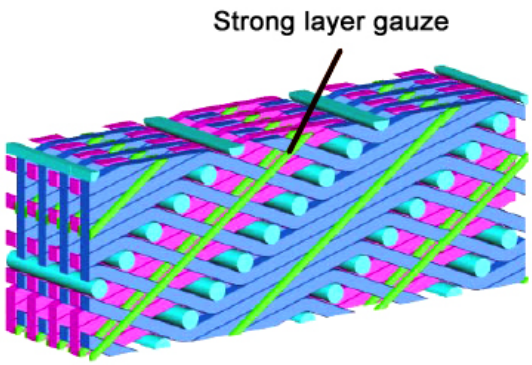

图 49 具有强层纱的纤维层连结构
Figure 49 Structure of layer-connecting fiber containing strong layer gauze

向设置强层纱的层连预成型体结构。这种结构特征是由连层纱、叠层纱和强层纱三组纱组成。强层纱贯穿预成型体的厚度方向，通过工艺控制，调控层间力学性能，具有较强的结构可设计性。强层纱层连结构设计为连层纱和强层纱数量为 1:1 配置，见图 49。

在此基础上，研究了具有强层纱的纤维层连结构/纤维层连结构复合材料的拉伸及层间剪切性能，分析了不同状态下的力学性能差异。试样以石英玻璃纤维为原料，设计的增强材料基本参数相同，结构分别为具有强层纱的纤维层连结构与纤维浅交层连结构，基体材料为陶瓷，制备了 4 mm 标准试件。经复合得到的力学性能测试结果列于表 12。结果表明，具有强层纱纤维层连结构比纤维层连结构的力学性能更优异。

表 12 具有不同结构的复合材料性能对比
Table 12 Performance comparison of composites with different structures

Fabric construction	Tensile strength / MPa		Flexural strength / MPa		Shear strength / MPa	
	Lengthway	Crosswise	Lengthway	Crosswise	Lengthway	Crosswise
Straight shallow-crossing linking	10.9	24.5	32.8	48.4	11.2	18.0
Curved shallow-crossing linking	—	20.2	/	50.3	—	22.4
Three-dimensional and four-step braided	30.8	—	64.0	—	22.0	—
Three-dimensional and five-step braided	38.1	—	72.7	—	24.2	—

3.1.2 复合材料成型技术

借助仿形套模、离线制备等技术可制备管锥状预成型体。但是，随着层连结构的扩大应用，在制备高厚度、大尺寸、复杂形状预成型体的过程中，机织仿形套模、离线制备技术已难以满足高精度仿形设计要求。试验发现，以机织技术成型的高厚度、大尺寸、复杂形状预成型体内部不仅存在有较大的内应力，而且存在无法避免的非均质缺陷，造成复合材料性能下降。为此，必须研究新的层连结构设计制备技术，满足高厚度大尺寸、复杂形状预成型体性能均匀的要求。

塑型技术概念和原理：塑型技术是指通过调控结构单元尺寸、数量、方向和位置，依模制造，获取均质性能的复杂形状预成型体的设计技术。它是在机织仿形套模、离线制备的工艺基础上发展起来的新的设计制备技术。可以这样简单理解：机织仿形设计是两步法工艺，而塑型技术则是一步法工艺。

根据塑型技术概念，均质性能可以分解为量的均匀和质的均匀两部分。

量的均匀，是指预成型体各处纤维体积分数 (密度) 均匀。对于块状预成型体，由于尺寸和形状基本不变，所以只要原材料和工艺稳定，其密度就相对均匀。对于管状预成型体，由于直径的变化，内外存在单元大小的差异。对于锥管状预成型体，还存在上下单元尺寸的差异。

质的均匀，是指预成型体中纤维连续、单元结构完整。在对复杂形状实施塑型技术时，要根据单元的变化有目的地改变单元纱束的组成、单元的数量、单元的方向、位置等等，调控密度，减少单元质量的波动。

基于以上思想，这里以管状纤维层连结构预成型体为例介绍塑型原理。

假设管状预成型体内部半径为 R_0 (恒定)，初始阵列数为 M (恒定)，纱束截面面积为 S (可变)，单元径向厚度为 dR (可变)，单元周向厚度为 W (可变)。

对阵列固定、纱束截面尺寸变化的管状预成型体进行塑型设计时，首先需要设计满足纤维体积分数的内层阵列数 M：

$$M = \frac{2\pi R_0}{W} \tag{8}$$

根据对应的纤维层连结构单元数学模型确定纱束截面参数，并推导径向厚度 dR 及对应的预成型体外径 $(R_0 + \mathrm{d}R)$；保持阵列数不变，依次递推预成型体内不同半径处的纱束截面参数以及对应的外径，直至达到预成型体设计尺寸，并确定径向阵列。其设计特点是：纱束截面尺寸不确定，单元厚度变化规律非线性，很难实现管状预成型体制备成型。

对阵列变化、纱束截面面积恒定的管状预成型体塑型设计时，假设管状预成型体内部半径为 $R_0(x)$，初始阵列数为 M，纱束截面面积为 S，单元径向厚度为 dR，单元周向厚度为 W (线性尺寸恒定)。无论是管状还是锥状纤维层连结构预成型体均可采用该设计方法：首先设计满足纤维体积分数的内层阵列数 $M(i,1)$：

$$M(i,l) = \frac{2\pi R_0(x)}{W} \tag{9}$$

依据对应的纤维层连结构单元数学模型确定纱束截面参数，推导径向厚度 dR 及对应的预成型体外径 $(R_0 + \mathrm{d}R)$；保持纱束截面面积不变，依次递推预成型体内不同半径处的纱束阵列数 (均为偶数)

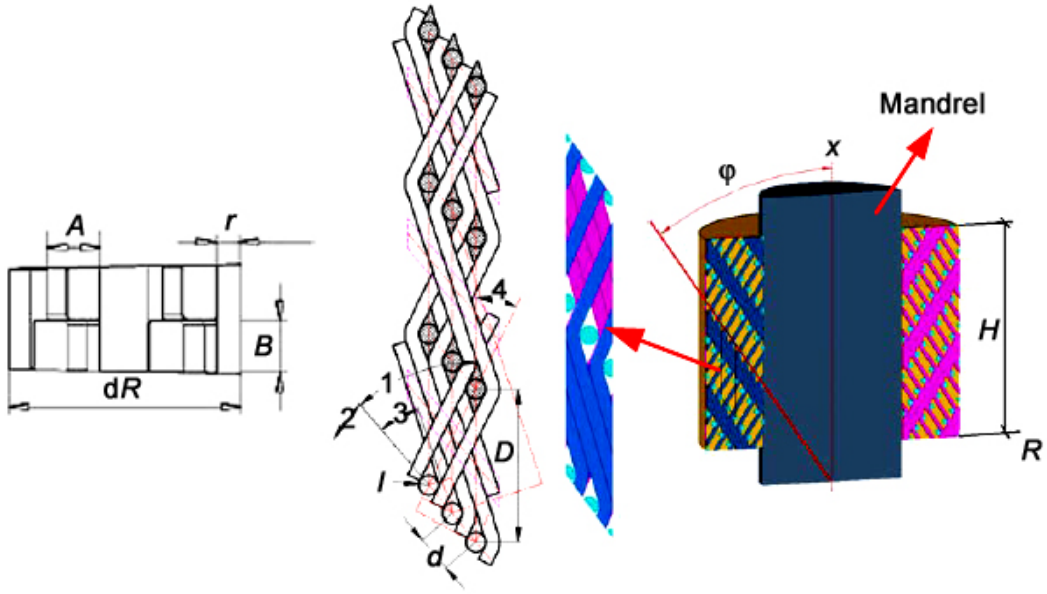

图 50 管状预成型体及其内部结构单元

Figure 50 Tubular preform and its internal structural units

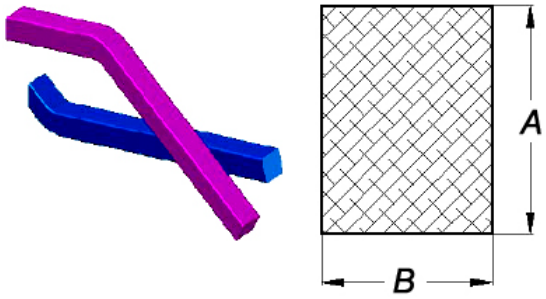

图 51 连层纱的矩形截面
Figure 51 Rectangular section of layer-connecting gauze

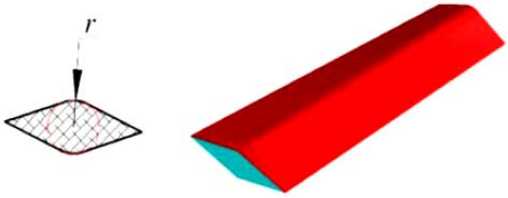

图 52 叠层纱截面形状
Figure 52 Cross-section shape of over-layer gauze

及对应的外径，直至达到预成型体设计尺寸，并确定每个位置对应的阵列 $M(i,l)$。与最初阵列(直径最小处的阵列 M_{min}) 的差值即为确定位置的阵列增量 $dM(i,l)$。其设计特点：纱束截面尺寸确定容易，单元厚度变化很小。管状预成型体阵列确定简单；锥管状预成型体增减阵列操作复杂，纤维体积分数波动范围很小。

塑型设计技术：以纤维层连结构管状预成型体为例进行阐述，研究周向确定 (指圆周方向阵列数不随半径变化) 的管状层联结构预成型体结构特性及性能。根据编织成型制备特点，建立预成型体内部结构单元 (平行六面体) 如图 50 所示。从图 51 中所示角度则可以确定纱束在预成型体中的位置关系。

图 50 及图 51 中，D 及 d 为结构单元边长，A 为连层纱在预成型体半径方向的尺寸，B 为周向尺寸。管状预成型体中，纱束沿半径方向可发生变形，单元尺寸逐渐变化。假设连层纱截面挤压变形为矩形，沿着半径方向 A 逐渐变小，B 逐渐变大，纱线截面面积不变 (见图 51)。则连层纱截面面积 Q_l 为：

$$Q_l = A_l B_l \tag{10}$$

叠层纱截面挤压变形如图 52 所示，其截面面积 Q_d 可以表示为：

$$Q_d = 3r_{i+1}^2 \sin\sin(\angle 4_i + \angle 1_i - \angle 3_i) + (\angle 4_i + \angle 1_i - \angle 3_i) r_{i+1}^2 \tag{11}$$

(式中的∠1、∠3、∠4 标识在图 50 中) 则：

$$r_{i+1} = \sqrt{\frac{Q_d}{2\sin\sin(\angle 4_i + \angle 1_i - \angle 3_i) + (\angle 4_i + \angle 1_i - \angle 3_i)}} \tag{12}$$

假设预成型体芯轴外径为 R，最内侧单元厚度决定于连层纱阵列数，每周单元数为 M，与连层纱线阵列数相同。管状扇形单元随半径变化周向及径向厚度均发生变化。内层单元内侧周向尺寸扇形单元等效为平行六面体单元时对应板块单元。不同半径处均对应确定尺寸的平行六面体单元。叠层纱不同位置截面半径为 r_i、连层纱截面半径方向厚度为 A_i、稳定纤维层连结构预成型体结构对应的单元径向厚度 dR_i 存在以下关系：

$$dR_i = r_i + A_i \tag{13}$$

单元的周向尺寸 H_i：

$$H_i = \frac{\pi(2R_i + dR_i)}{M} = 2B_i \quad (i = 0, 1, ..., n) \tag{14}$$

叠层纱总长 L_{di}:

$$L_{di} = 2B_i \tag{15}$$

纱束总体积 U_{yi}:

$$U_{yi} = L_{li}Q_l + L_{di}Q_d \tag{16}$$

纱束中纤维体积 U_f:

$$U_{fi} = \lambda U_{yi} \tag{17}$$

单元体积 U_{ci}:

$$U_{ci} = 2D_i(r_i + A_i)B_i \tag{18}$$

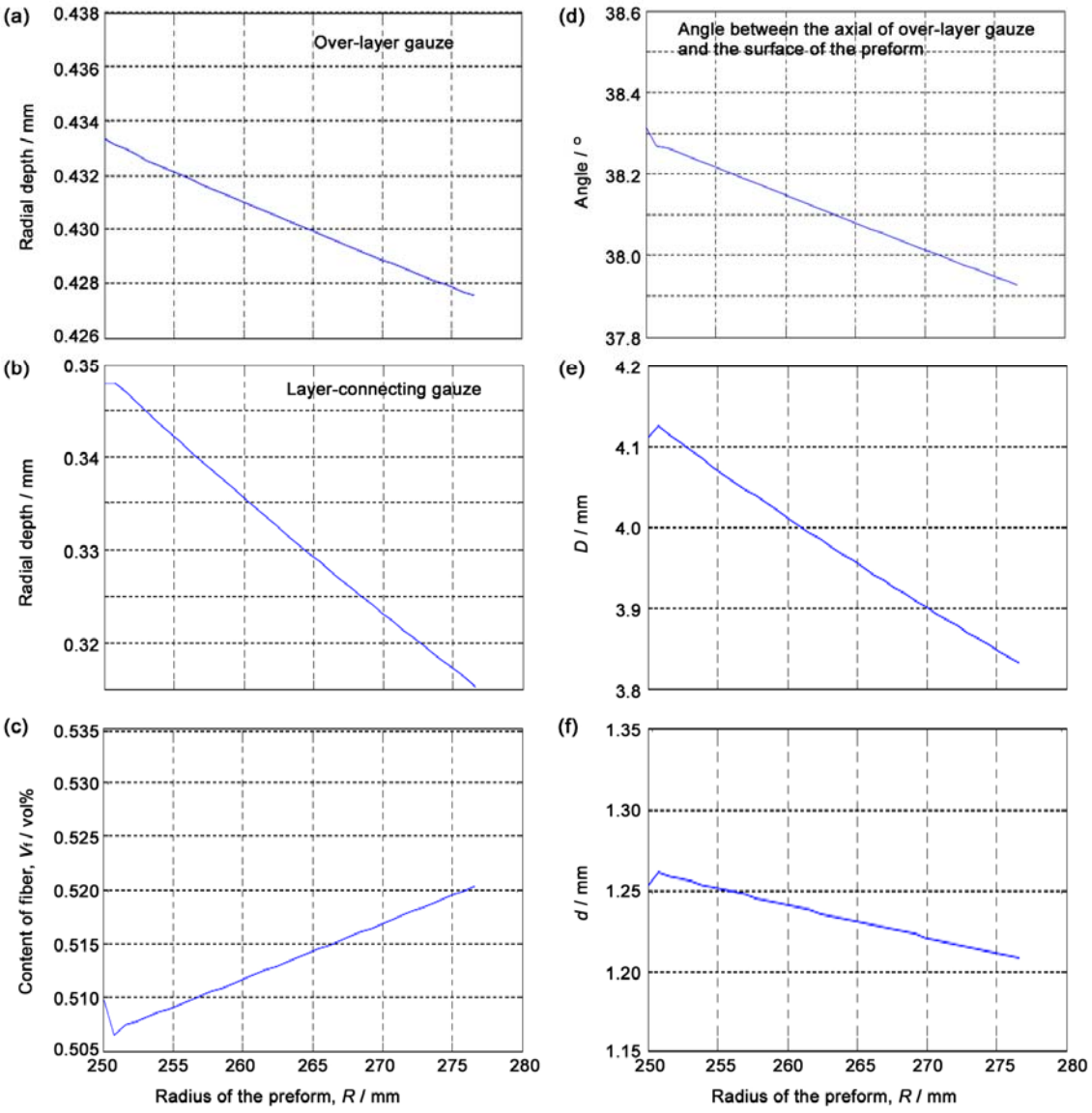

图 53 单元结构参数及纤维体积分数随管状预成型体半径变化的趋势

Figure 53 Variations of element structure parameters and fiber volume fraction with the radius of the tubular preform

单元纤维体积分数 V_{fi}：

$$V_{\mathrm{fi}} = \frac{U_{\mathrm{fi}}}{U_{\mathrm{ci}}} \tag{19}$$

通过实例对上述分析进行了验证。设计预成型体连层纱、叠层纱均为环氧石英纱，采用纤维浅交层连结构，连层纱规格为 190Tex × 4 股共 34 层，叠层纱规格为 190Tex × 7 股共 35 层。管状预成型体内径尺寸为 500 mm，连层纱阵列 1428。预成型体的单元结构参数及纤维体积分数随预成型体半径变化的趋势见图 53。

由图 53 可以看出，连层纱和叠层纱径向厚度 r 及 A 随预成型体半径 R 的增大而减小；叠层纱中心连线与预成型体表面夹角 (即 $\angle 1$)、描述单元边长的 D 和 d 随预成型体半径 R 的增大均小幅减小。纤维体积分数 V_{f} 则随预成型体半径的增大而增大 (图 53 及图 54)，预成型体性能呈现一定的梯度，可见预成型体要达到纤维体积分数均匀化要求，就必须采取增加纱束塑型措施。

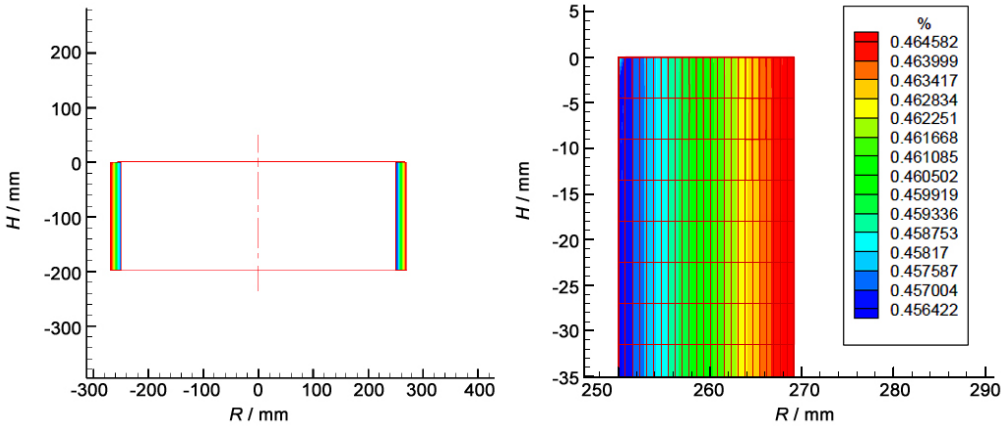

图 54 管状预成型体轴剖面纤维体积分数波动范围

Figure 54 Fluctuation range of fiber volume fraction at axial section-plane of tubular preforms

采用变阵列的管状层连结构塑型预成型体结构，研究了增加纱束以满足预成型体性能均匀化的可行性。管状层连结构塑型预成型体纱束在成型之初即设计其周向阵列，以满足纤维体积分数的内层纱线阵列单元周向厚度为基础，推导第二层纱线阵列数。

假设预成型体内部半径为 R_0，设第一层阵列数为 M_0，对应单元周向尺寸 (弧长) 为即为 $2\pi R_0/M_0$，对应单元径向尺寸 H_1 即为第一层单元的厚度。第二层单元的内侧半径为 $R_1 = R_0 + H_1$，第二层纱线阵列数为 $(R_1/R_0)M_0$，阵列增加数为 $\mathrm{d}M = M_0\,(R_1 - R_0)/R_0$，依次递推即可获得每层单元的阵列增量。

基于预成型体成型的工艺要求，每周阵列增加数须为偶数。取阵列增加数 $\mathrm{d}M$ 为偶数，必然引起纤维体积分数的局部波动，可以通过增加纱束使性能变化控制在允许范围内。

对上述分析进行了实验验证。设芯轴直径为 500 mm (即 $R_0 = 250$ mm)，最内层单元阵列为 1428 列，叠层纱为 35 层，纱束采用 190Tex 石英纱，连层纱 3 股，叠层纱 7 股，纱束阵列增加按如下数列：4, 8, 14, 18, 22, 26, 32, 36, 40, 44, 50, 54, 58, 62, 66, 72, ……。由此得到的管状预成型体轴剖面上纤维体积分数的波动情况如图 55 所示。与图 54 相比较，纤维体积分数的均匀性明显改善。

图 56 给出了纤维体积分数随管状预成型体半径的变化趋势。

锥状预成型体塑型设计技术：锥状层连结构采用周向固定阵列 (指圆周方向阵列数不随半径及轴向高度变化) 结构单元及结构参数。根据编织工艺特点，建立预成型体内部结构单元 (六面体扇形

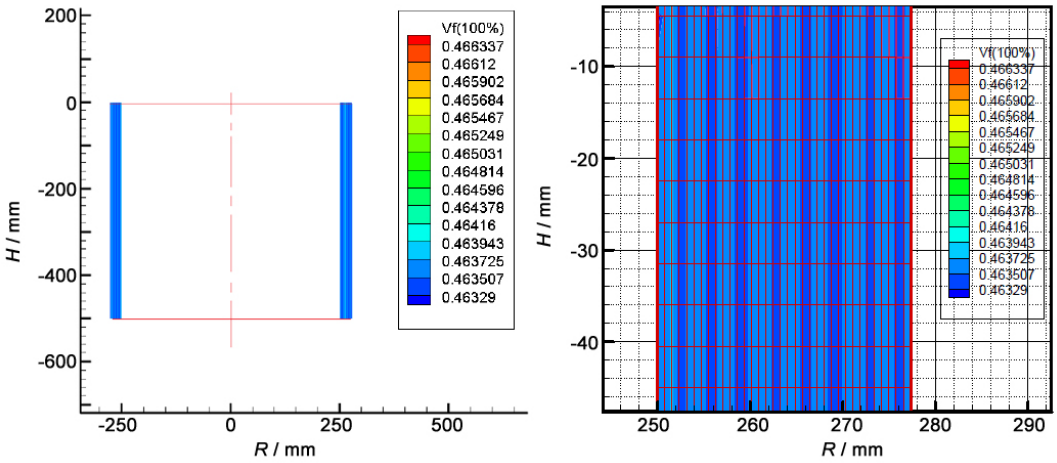

图 55 采用增加纱束的管状预成型体轴剖面纤维体积分数波动范围
Figure 55 Fluctuation range of fiber volume fraction at axial section-plane of tubular preform prepared by adding roving

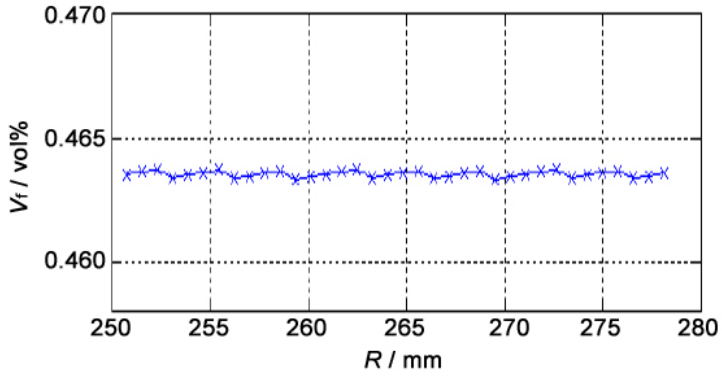

图 56 纤维体积分数随采用增加纱束的管状预成型体半径变化趋势
Figure 56 Variation of the fiber volume fraction, W_f, with the radius of tubular preform, R, prepared by adding roving

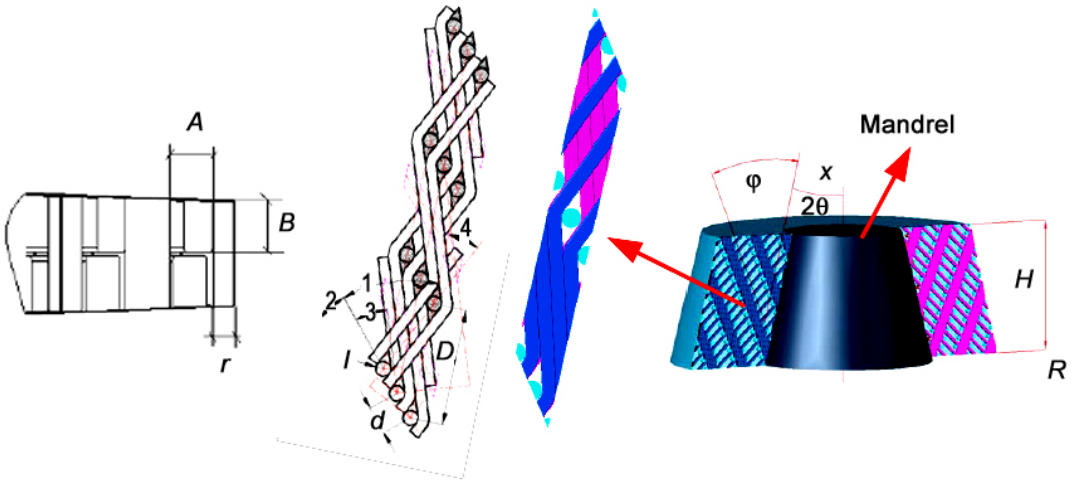

图 57 锥状预成型体及其内部结构单元
Figure 57 Taper-shaped preform and its interior structure

单元) 如图 57 所示。图 57 确定了纱束在预成型体中的位置关系：D 及 d 为单元边长，A 为连层纱在预成型体半径方向的尺寸，B 为周向尺寸，h 为叠层纱的周向尺寸。锥状预成型体中，纱束沿半径方向及轴向方向均可发生变形，单元尺寸逐渐变化。

与前面关于管状预成型体相似，依据几何尺寸可以建立起相应的数学模型。连层纱截面挤压变形为矩形 (图 51)，沿着半径方向 A 逐渐变小，B 逐渐变大，纱线截面面积不变，可由式 (10) 计算。叠层纱截面挤压变形形状见图 52，其截面面积可以由式 (11) 计算 (式中的∠1、∠3、∠4 标识在图 57 中)。

假设加工预成型体芯轴母线为一直线，最内侧单元厚度决定连层纱阵列数，每周单元数为 M，与连层纱线阵列数相同，锥状扇形单元随半径及轴向尺寸变化单元尺寸发生变化。扇形单元等效为平行六面体单元时对应板块单元，不同半径处均对应确定尺寸的板块单元。分析发现，这种情况下单元的周向尺寸 H_{i}、纱束总体积 U_{yi}、单元体积 U_{ci}、单元纤维体积分数 V_{fi} 等与管状预成型体情况相同，也就是说，可以分别按式 (13) ~ 式 (19) 进行计算。

固定阵列锥状层连结构塑型预成型体的单元体结构参数及纤维体积分数随预成型体半径变化而变化 (图 58)。纤维体积分数随预成型体半径的增大而增大，预成型体均匀性能沿半径及轴向均呈现一定的梯度。因此，锥状预成型体要达到纤维体积分数均匀性要求，就必须在确定的位置增加纱束塑型措施。

采用变阵列的锥状层连结构塑型预成型体在径向和轴向均存在纤维体积分数梯度变化的性能特征，采用在径向和轴向加减阵列则可以基本保证预成型体的性能均匀性。在预成型体成型开始即可设计其纱束周向阵列及不同轴向位置加减纱束阵列数，使预成型体单元尺寸完全或近似一致，即可满足纤维体积分数均匀化设计要求 (图 59)。

以满足纤维体积分数的内层纱束阵列单元周向厚度为基础，沿预成型体径向、轴向同时推导第一层纱束阵列数增加规律；再沿径向推导第二层纱束阵列增加规律。依次递推，获得每层单元的阵列增量。基于预成型体的成型要求，每周阵列增加数须为偶数，这必然引起纤维体积分数的局部波动。可以通过增加阵列使得均匀性能变化控制在允许范围内，以满足设计要求。

对上述分析进行了实验验证。设芯轴小段直径为 500 mm (即 R_0 = 250 mm)，锥角为 16°，锥段高 500 mm。最内层初始单元阵列为 1428 列，连层纱为 34 层，叠层纱为 35 层，纱束采用 190Tex 石英纱，连层纱 4 股，叠层纱 7 股。所得到的锥状预成型体纤维体积分数波动见图 60。

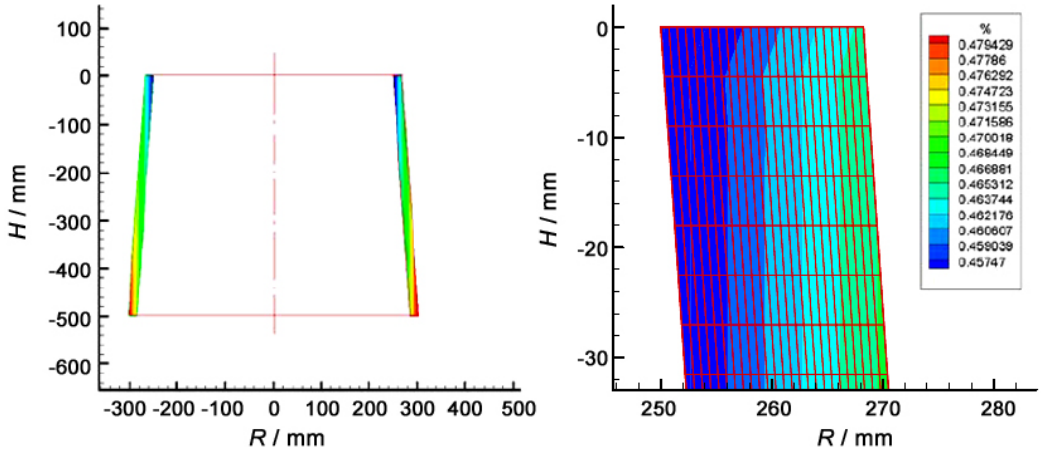

图 58 锥状预成型体轴剖面纤维体积分数波动范围

Figure 58 Fluctuation range of fiber volume fraction at axial section-plane of taper-shaped preforms

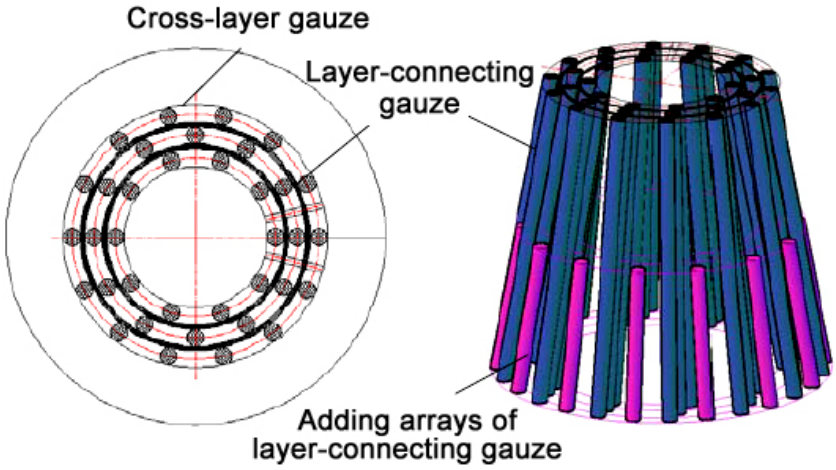

图 59 不同轴向位置周向设计连层纱阵列
Figure 59 Layer connecting gauze arrays located at different positions along the axial

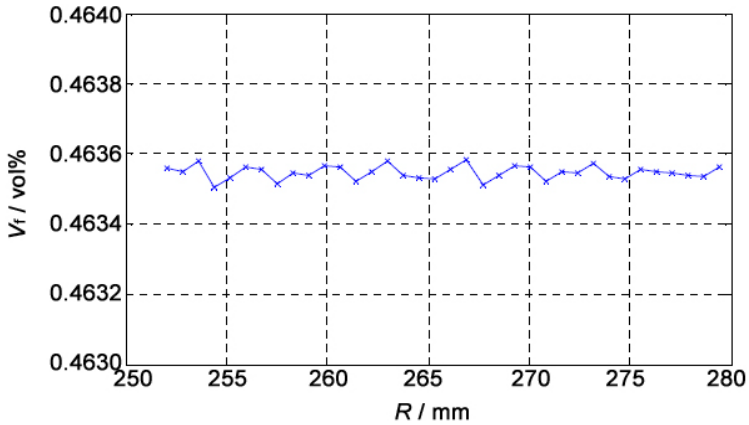

图 60 纤维体积分数随采用增加纱束的锥状预成型体半径变化趋势
Figure 60 Variation of the fiber volume fraction, W_f, with the radius of taper-shaped preform, R, prepared by adding roving

3.2 石英纤维透波隔热复合材料

气凝胶是由纳米颗粒组成的介孔结构，其孔径小于气体平均自由程 (0.13 μm)，可以有效降低空气中气体分子的碰撞频率，因此气凝胶结构导热系数很低，在航天隔热材料领域应用广泛。

二氧化硅气凝胶是最早使用的隔热气凝胶体系，具有比表面积大 (500 m^2/g ~ 1200 m^2/g)、密度低 (0.003 g/cm^3 ~ 0.5 g/cm^3)、导热系数低 (0.005 $W·m^{-1}·K^{-1}$ ~ 0.1 $W·m^{-1}·K^{-1}$)、介电常数低 (1.0 ~ 2.0)、介电损耗小 (10^{-2} ~ 10^{-4}) 等突出优势[113–115]。然而，纯二氧化硅气凝胶体系力学性能差，31 KPa 的应力即可轻易破坏密度为 0.12 g/cm^3 的二氧化硅气凝胶结构[116]。同时，高温 (1073 K 以上) 会破坏介孔结构导致其隔热性能受损。气凝胶体系中引入第二相增强纤维，不仅可以增加气凝胶的强度，而且还可以有效降低红外辐射热传递，应用前景广阔[117]。

与单相二氧化硅气凝胶体系相比，经 1000°C 烧结后制备的 ZrO_2–SiO_2 气凝胶比表面积增大，同时由于 ZrO_2 耐热性更好，而未成形的 SiO_2 可抑制锆的相转变，因此 ZrO_2–SiO_2 气凝胶较之 SiO_2 气凝胶具有更好的热稳定性，成为气凝胶类高温防隔热材料的研究热点之一[118–123]。天津大学以莫来石纤维为基体，通过真空浸渍的方式填充 ZrO_2–SiO_2 气凝胶以制备复合材料，强度可达 1.05 MPa，

是莫来石纤维的 2 倍、纯气凝胶的 10 倍以上，500°C ~ 1200°C 导热系数在 0.082 W/(m·K) ~ 0.182 W/(m·K)之间，高温防隔热性能优异[123]。

Al_2O_3–SiO_2 气凝胶体系是另外一种应用广泛的双相气凝胶体系[124–130]。北京交通大学采用溶胶–凝胶浸渍方法制备了莫来石–氧化锆纤维增强 Al_2O_3–SiO_2 气凝胶[129]。此外，该课题组还成功制备了硼酸铝晶须增强的 Al_2O_3–SiO_2 气凝胶[130]。硼酸铝晶须可将气凝胶的压缩强度提高 5 倍以上；同时，所得复合材料的导热系数低至 0.040 W/(m·K)，有望作为航天领域的高温防隔热材料使用。

左军超[131]研究了絮状纤维超声震荡法、薄纤维毡铺层法、短纤维连续铺层法制备短石英纤维增强 SiO_2 气凝胶复合材料 (图 61 ~ 图 63)。薄纤维毡铺层法可以获得完整的短纤维增强气凝胶复合材料，复合材料纤维分散均匀，强度较高，具有较好的韧性。短纤维毡铺层法能获得完整的气凝胶复合材料块体，但是其内部纤维分散很不均匀，成团聚状，复合材料的强度较低。短纤维连续铺层制备短纤维增强 SiO_2 气凝胶复合材料可以得到完整的块体，尺寸达到了 110 mm × 110 mm 以上，而且可以弯曲，具有一定的柔性，纤维与基体结合状况良好，并且能有效地抵抗热应力对 SiO_2 气凝胶的破坏。

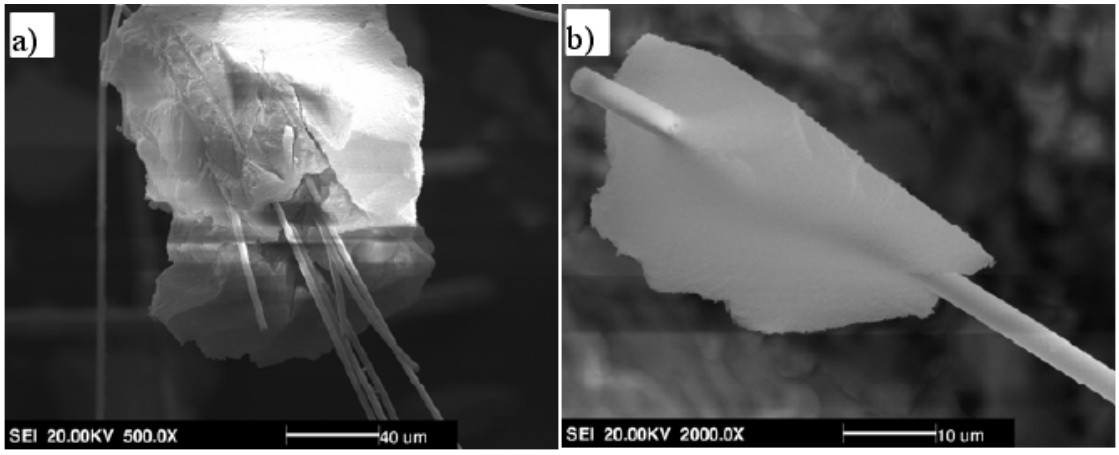

图 61 絮状纤维超声震荡制备的短纤维增强 SiO_2 气凝胶复合材料
Figure 61 Chopped fiber reinforced SiO_2 aerogel composites prepared by ultrasonic vibration using flocculent fibers

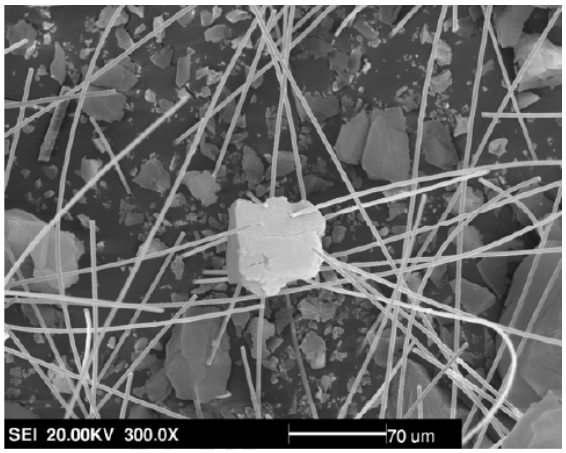

图 62 薄纤维片铺层制备的短纤维增强 SiO_2 气凝胶
Figure 62 Fiber reinforced SiO_2 aerogel composites prepared by thin laminates

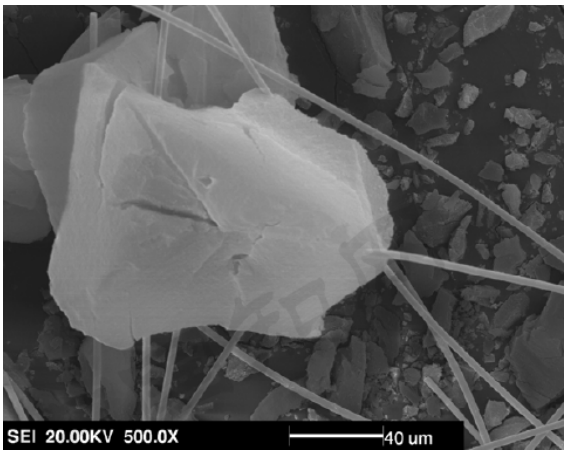

图 63 纤维连续铺层制备短纤维增强 SiO_2 气凝胶
Figure 63 Chopped fiber reinforced SiO_2 aerogel composites prepared by continuous fiber laminates

左军超还研究了连续石英纤维毡制备石英纤维增强 SiO_2 气凝胶复合材料，具体制备方法是：将采用溶胶–凝胶法制备的待凝胶先驱体溶液注入连续石英纤维毡中，待凝胶后按照常压干燥制备 SiO_2 气凝胶的方法进行后续的陈化、老化、溶剂置换、表面修饰以及干燥等处理。经过连续纤维毡增强的气凝胶为半透明的，依然具有一定的透波性能和良好的隔热性能 (图 64 及图 65)。经过 770°C 保温 2 h 后，连续石英纤维毡增强 SiO_2 气凝胶复合材料仍然具有非常好的完整性。

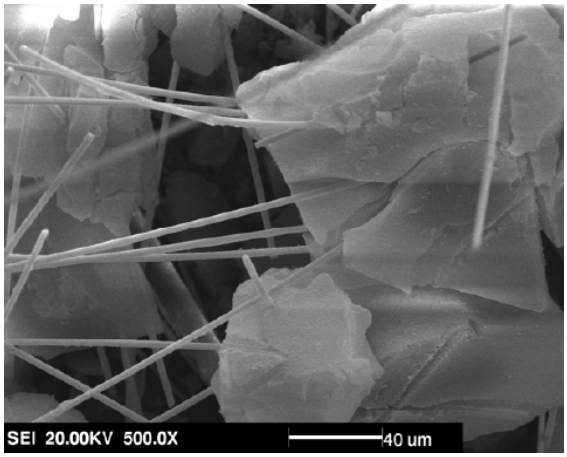

图 64 连续纤维毡增强 SiO_2 气凝胶
Figure 64 Continuous fibrofelt reinforced SiO_2 aerogel composites

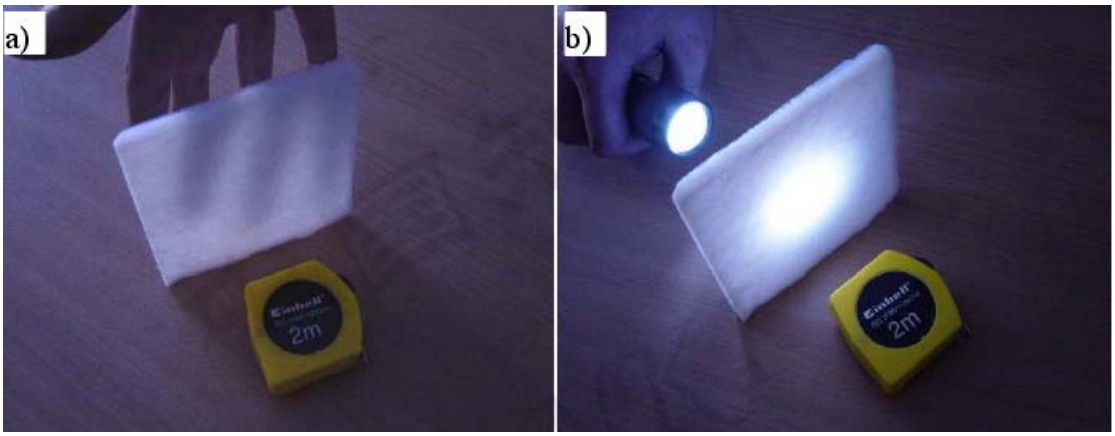

图 65 连续石英纤维毡增强 SiO_2 气凝胶的透波照片：(a) 弱光；(b) 强光
Figure 65 Wave-transparent behaviors of continuous quartz fibrofelt reinforced SiO_2 aerogel composites: (a) low light level; (b) high light level

3.3 石英纤维/石英复合材料

石英纤维/石英复合材料 (SiO_{2f}/SiO_2) 特指连续石英纤维织物增强石英基复合材料，短切石英纤维与石英玻璃颗粒复合得到的 SiO_{2f}/SiO_2 复合材料由于性能与连续纤维增强复合材料差距较大，故不在本文讨论范围。

SiO_{2f}/SiO_2 材料力、热、电综合性能优异，表面熔融温度与石英玻璃接近 (约 1735°C)，是高状态再入型天线罩材料的理想选择，也是目前国内外最为成熟、应用最为广泛的陶瓷基透波复合材料。20 世纪 70 年代末至 80 年代初，为保持石英陶瓷优异的介电性能并大幅度提高其断裂韧性和可靠性，改善石英陶瓷的抗热冲击性能，满足高速再入环境条件需求，美国菲格福特公司 (Philco–Ford) 和通用电器公司 (General Electric) 采用溶胶–凝胶工艺将硅溶胶浸渍石英织物并在一定温度下烧结，制

备了三向石英纤维织物增强石英复合材料 (3D SiO_{2f}/SiO_2)，牌号分别为 AS–3DX 和 Markite 3DQ，率先开展了 SiO_{2f}/SiO_2 复合材料的研究工作。其中，AS–3DX 材料的介电常数为 2.88，损耗角正切为 0.006 (5.8 GHz，25°C)，已应用于美国“三叉戟”潜地导弹天线罩。在 AS–3DX 的基础上，美国先进材料发展研究室又研制了 4D 全向 SiO_{2f}/SiO_2 复合材料 ADL–4D6，其密度为 1.55 g/cm^3，弯曲强度 35 MPa，断裂应变 1.0%，介电常数为 2.8 ~ 3.1，损耗角正切为 0.006 (250 MHz)。此外，美国先进材料发展实验室及印度的 Manocha 还分别进行过利用有机硅树脂浸渍石英纤维织物和电泳浸渗法制备 SiO_{2f}/SiO_2 复合材料的尝试，但均因石英基体与石英纤维结合过强，导致复合材料的力学性能较差。上述关于该材料的国外早期研究，发展了材料的制备工艺，并且较全面地评价了材料的综合性能，但后续的研究和应用工作情况均未见报道。

国内从 20 世纪 80 年代末开始 SiO_{2f}/SiO_2 复合材料的研究工作，经过 20 多年的发展，突破了石英纤维制备、高纯硅溶胶制备、增强织物结构设计、织物编织、循环浸渍复合、防潮处理等一系列材料研制和工程应用关键技术，针对不同需求研制出了缝合结构、针刺结构、2.5D 立体编织结构、三向正交结构等一系列具有优良力、热、电综合性能的透波复合材料及构件，满足了广泛而重要的各类导弹天线罩背景需求，材料体系日趋成熟，是国内高性能陶瓷基透波材料的主要品种。SiO_{2f}/SiO_2 材料的长时使用温度为 1000°C，但由于材料中 SiO_2 的质量分数高 (≥ 99.9%)，熔融后的粘度大，具有很好的烧蚀性能。在烧蚀条件下，材料表面也没有纤维分层和剥蚀现象，烧蚀表面光滑规整。该材料也可在更高温度条件下作为烧蚀型透波材料使用。材料基本性能列于表 13。需要注意都是，表 13 中所列力学性能仅供参考，因为材料的力学性能与增强织物的结构关系密切。

表 13 SiO_{2f}/SiO_2 复合材料基本性能
Table 13 Basic properties of SiO_{2f}/SiO_2 composites

Density / g·cm^{-3}	1.5 ~ 1.85
Tensile strength / MPa	30 ~ 80
Tensile modulus / GPa	10 ~ 20
Compressive strength / MPa	40 ~ 200
Compressive modulus / GPa	10 ~ 20
Flexural strength / MPa	40 ~ 110
Flexural modulus / GPa	5 ~ 15
Specific heat capacity /J·(g·°C)$^{-1}$ (R.T. ~ 800°C)	≥ 1
Thermal conductivity / W·m^{-1}·°C^{-1} (300°C)	≤ 1
Thermal expansion coefficient / 10^{-6} °C^{-1} (R.T. ~ 1000°C)	≤ 1
Dielectric constant (R.T. ~ 1000°C)	2.9 ~ 3.4
Loss tangent (R.T. ~ 1000°C)	$0.5 \times 10^{-3} \sim 0.8 \times 10^{-3}$

目前，国内该材料的主要研究单位有航天材料及工艺研究所、航天特种材料及工艺技术研究所、西安航天复合材料研究所、湖北三江航天江北机械工程有限公司、山东工业陶瓷研究设计院、哈尔滨工业大学、国防科技大学、武汉理工大学等。

溶胶–凝胶 (Sol-Gel) 工艺是各研究单位制备 SiO_{2f}/SiO_2 复合材料的最基本方法，各单位制备工艺各有特色，但基本过程差异不大。如图 66 所示，该工艺的基本过程是：首先，分别对基体原料 —— 高纯酸性硅溶胶和增强体石英纤维织物 —— 进行预处理；其次，通过真空、压力或超声等不同方式使得增强织物被硅溶胶充分浸渍；再之后，通过升温或调节 pH 值或原位浓缩等方式在特定条件下使得溶胶变成凝胶，凝胶经干燥、脱水以及高温热处理后最终形成复合材料坯体。这样的坯体通

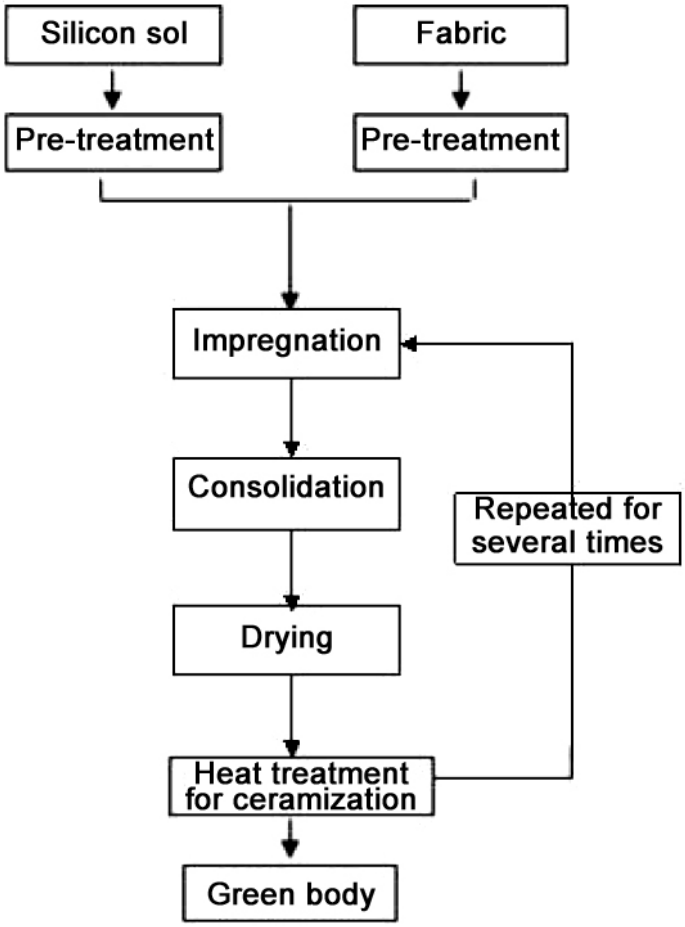

图 66 SiO_{2f}/SiO_2 复合材料制备工艺流程
Figure 66 Preparation process of SiO_{2f}/SiO_2 composites

常是疏松多孔的，因此复合材料的制备往往需要进行多个“浸渍–凝胶固化–干燥–热处理”的循环。美国采用该工艺制备了用于“三叉戟”潜地导弹天线罩，国内的相关科研院所也采用该工艺，以高纯酸性硅溶胶浸渍石英纤维整体织物制备出了多种天线罩、天线窗产品。该工艺的主要特点是使用了预制件，适用于制备复杂大型复杂构件，且可以实现近净尺寸成型，热处理温度低。但该工艺一次凝胶陶瓷产率低、基体热处理收缩大，需反复浸渍导致生产周期较长。此外，由于织物成本、加工成本是该材料应用中不可避免的硬成本，因此该材料与均质陶瓷相比成本较高，这在一定程度上限制了它的应用推广。

由于纤维的增强增韧作用，SiO_{2f}/SiO_2 材料具有非脆性断裂特征，会显示出一定的韧性。因此，该材料加工难度不大且可以通过螺接、销接以及粘胶的方式与金属件进行连接。在具体的应用过程中，SiO_{2f}/SiO_2 材料需要解决的最突出问题是材料的防潮问题。SiO_{2f}/SiO_2 材料由石英纤维增强体和 SiO_2 基体组成，其 SiO_2 基体由硅溶胶多次转化而成，是无规则的多孔结构，气孔率高达 20%～25%，比表面积高达 1000 m^2/g 以上，同时气孔表面还存在大量的硅羟基 [≡Si–OH 和 ═Si–$(OH)_2$]，具有很高的表面活性，是主要的吸潮源。这样的结构使得未经防潮处理的 SiO_{2f}/SiO_2 复合材料吸潮率高达 8%～10%，严重影响材料的介电性能。此外，随着自然环境中温度、湿度等的变化，材料的介电性能也随之变化，造成材料介电性能很不稳定。各研究单位都针对该问题进行了深入的研究。有文献报到利用卤硅烷与基体表面的吸附水反应生成硅氧烷涂层可以起到一定的防潮作用，但是要控制好卤硅烷的加入量，以免高温热分解后残碳影响介电性能。

SiO_{2f}/SiO_2 材料较为常见的缺陷为材料内部的金属夹杂或密度不均匀。成型过程中，织物结构不均匀、浸渍工艺不合理、热处理温度、时机不匹配等都会造成流胶孔道不均匀、胶液浸渍不充分、基体收缩程度不一，从而使材料内部产生孔洞或密度不均匀现象。对于 SiO_{2f}/SiO_2 材料，由于它的非导电性和非导磁性，该材料无法采用电磁方法进行检测。由于它透光性差、材料内部多孔导致光线散射及人眼视觉分辨力低等原因，光照目测方法的检测可靠性也较低。由于它表面粗糙、内部多孔性会使超声波产生较强吸收衰减，加之又不得接触油、水介质，该材料又不能采用超声波检测。因此，通常采用电子计算机断层扫描 (CT) 的方法通过 X 射线对材料密度变化产生衰减的原理反映出材料内部的组织结构情况，实现该材料内部质量的检测。

凭借其优异的综合性能和成熟的技术基础，预计 SiO_{2f}/SiO_2 材料在今后相当长一段时间内还将是国内外高性能耐高温天线罩的首选材料。

3.4 氧化铝纤维增强氧化物复合材料

氧化铝纤维增强氧化物复合材料具有高强度、耐高温、高温抗蠕变和抗热冲击等显著优点。由于不存在氧化问题，且其高温强度显著高于石英纤维复合材料，因此针对在 1000°C ~ 1200°C 高温长时氧化环境下使用的构件，氧化铝纤维增强氧化物复合材料具有良好的应用前景。

目前，国外氧化铝纤维制备技术已趋于成熟，已有多个牌号的商品化产品。商品化的连续氧化物纤维主要有：美国 3M 公司的 Nextel 系列纤维[132]和 Dupont 公司的 FP 和 PRD–166 系列纤维[133]、日本 Sumitomo 公司的 Altex 系列、Mitsui 公司的 Almax 系列、Denka–Nivity 公司的 Nivity 系列和 Nitivy ALF 系列以及英国 ICI 公司的 Saffil 系列等[134,135]。部分产品的性能列于表 14。

表 14 部分连续氧化铝纤维系列化产品性能
Table 14 Performance of continuous alumina fibers

Fiber	Composition / wt%	Diameter / μm	Density / $g·cm^{-3}$	Tensile strength (R.T.) / GPa	Tensile modulus (R.T.) / GPa
Nextel™ 312	$62.5Al_2O_3 + 24.5SiO_2 + 13B_2O_3$	10 ~ 12	2.70	1.7	150
Nextel™ 440	$70Al_2O_3 + 28SiO_2 + 2B_2O_3$	10 ~ 12	3.05	2.0	190
Nextel™ 550	$73Al_2O_3 + 27SiO_2$	10 ~ 12	3.03	2.0	193
Nextel™ 610	> 99	10 ~ 12	3.90	3.1	380
Nextel™ 650	$89\ Al_2O_3 + 10ZrO_2 + 1Y_2O_3$	10 ~ 12	4.10	2.8	350
Nextel™ 720	$85Al_2O_3 + 15SiO_2$	10 ~ 12	3.40	2.1	260
Altex	$72Al_2O_3 + 28SiO_2$	10 ~ 15	3.30	1.8	210

国内关于连续氧化铝纤维的研制起步较晚，研制单位有中科院上海硅酸盐研究所和山东大学，目前仍处于实验室研制阶段，关键技术尚未突破。

从组分上分类，氧化铝纤维增强氧化物复合材料采用的增强纤维主要包括纯 α-Al_2O_3 纤维、莫来石纤维和硅酸铝纤维，其中纯氧化铝纤维线膨胀系数大、介电常数高且耐烧蚀性能差，一般不用作透波复合材料的增强体。硅酸铝纤维和莫来石纤维中含有一定量的 SiO_2，故介电常数有明显下降。例如，3M 公司的 Nextel™ 720 纤维由莫来石和氧化铝组成，介电常数为 5.8，高温强度优于石英纤维，在 1400°C 热处理 100 h 后仍有 1.5 GPa 的拉伸强度，将其与低介电常数的基体结合使用有望用于耐高温透波复合材料领域[132]。

氧化铝纤维增强氧化物复合材料的陶瓷基体主要有 α-Al_2O_3、莫来石 ($3Al_2O_3·2SiO_2$)、堇青石、ZrO_2、锂铝硅 (LAS) 玻璃陶瓷和钡铝硅 (BAS) 玻璃陶瓷等。其中，堇青石密度低、线膨胀系数小，

但其熔点低，且烧结温度和分解温度较接近烧结温度范围较窄，导致烧结过程可控性差、难以得到纯堇青石陶瓷[136]。LAS 和 BAS 等玻璃陶瓷因其高温软化特点，烧结温度较低，使用温度普遍低于 1200°C [137,138]。ZrO_2 被称之为金属陶瓷，熔点高且力学性能优异，然而由于降温过程发生四方相到单斜相 ($t \rightarrow m$) 的相变，产生的体积收缩会给纤维带来较大的机械损伤[139]。α-Al_2O_3 烧结温度较高、熔点高、力学性能优异、耐化学腐蚀，但其高温抗蠕性较差，复合材料在高温应力作用下容易发生蠕变破坏[140]。莫来石熔点高、密度低、线膨胀系数小、高温结构稳定，具有共格晶界，能有效地抑制高温下位错的扩展，具有优良的抗蠕变和抗热震性能[141,142]。

氧化铝纤维增强氧化物复合材料的制备工艺主要有泥浆缠绕工艺、溶胶–凝胶工艺和泥浆浸渍热压工艺等。纤维及基体匹配设计和基体的低温致密化是其制备的关键技术。

目前，国外研究氧化铝纤维增强氧化物陶瓷基复合材料的机构主要集中在美国和德国，其中美国的加利福尼亚大学及通用公司、德国宇航技术中心及德国拜罗伊特大学是主要的研发单位。同时，已经有不少厂家已经有成熟化的商品进行出售，如美国的 ATK–COI 公司，德国的 Pritzkow Spezialkeramik 公司和 Duotherm Isoliersysteme 公司。部分已商品化的复合材料性能列于表 15。

表 15 国外已商品化部分氧化铝纤维增强氧化物陶瓷基复合材料性能[132,143,144]

Table 15 Properties of commercial oxide ceramics reinforced by alumina fiber (abroad) [132,143,144]

Institution	Mark	Fiber	Basement	Tensile strength / MPa	Young's modulus / GPa
ATK-COI	COI-610/AS	Nextel^{TM}610	Aluminosilicate	366	124
	COI-720/AS	Nextel^{TM}720	Aluminosilicate	220	75.6
	COI-720/A-1	Nextel^{TM}720	Alumina	177	75.1
University of California	UCSB-610/M	Nextel^{TM}610	Mullite	215	95
	UCSB-720/M	Nextel^{TM}720	Mullite	150	60
GE	GE-610/GEN-IV	Nextel^{TM}610	Aluminosilicate	205	70

国外在该领域的研究大部分针对发动机高温部件 (如燃烧室内外衬套、喷嘴、飞行器鼻锥隔热板等)，因此这里不展开论述。

国内由于连续氧化铝纤维的限制，对氧化铝纤维增强氧化物基复合材料的研究处于起步阶段，目前仅能采用进口纤维进行复合材料制备研究，仍然停留在材料研制阶段。

航天材料及工艺研究所[145]采用 Nextel^{TM} 720 增强氧化铝制备的复合材料拉伸强度达到 130 MPa，拉伸模量约为 30 GPa。国防科学技术大学王义[146]以连续铝硅酸盐 (AS) 纤维和氧化物 (SiO_2 和 Al_2O_3–SiO_2) 溶胶为原料制备了 AS_f/SiO_2 和 Al_2O_3–SiO_2 复合材料。这两种复合材料的最大弯曲强度分别为 132.2 MPa 和 122.7 MPa；室温介电常数为 3.63 和 4.75 (9.375 GHz)，到 1200°C 时分别增加至 4.38 和 5.50，仍具有较优的介电性能。梁艳媛等人[147]发明了一种连续氧化铝纤维增强氧化铝陶瓷基复合材料的制备方法，首先采用氧化物有机聚合物前驱体为原料，通过 PIP 工艺制备多孔氧化物陶瓷涂层作为复合材料中纤维与基体的界面，然后利用氧化铝陶瓷料浆的冷冻干燥工艺获得具有三维网络通孔的多孔氧化铝基体坯体骨架，再利用氧化铝无机前驱体反复浸渍多孔氧化铝坯体骨架获得致密基体坯体，最后对复合材料坯体进行烧结获得高性能复合材料。

近期，孙妮娟等人[148]发明了一种耐高温高强氧化铝纤维增强复合材料及其制备方法，以二维布铺层、2.5D 编织或正交三向编织的连续氧化铝纤维预制体为增强体，以二氧化硅和氧化铝混合均匀的双纳米复合浸渍液制备基体，通过真空压力浸渍、微正压中低温预固化、微正压固化、气氛程序

升温分段热处理等步骤，最终得到氧化铝纤维增强复合材料。复合材料的室温拉伸强度达到 310 MPa ± 30 MPa，1100°C 拉伸强度 135 MPa ± 20 MPa，1200°C 拉伸强度达到 90 MPa ± 10 MPa，相比于同类石英纤维增强二氧化硅氧化物/氧化物复合材料的性能提高 4 ~ 5 倍。

综上所述，氧化铝纤维增强氧化物陶瓷基复合材料作为透波功能材料具备一定优势，尤其在力学性能和耐温性能上与 SiO_{2f}/SiO_2 体系相比优势明显。国内相关研究单位对该材料体系的研究也取得了较大进步，研制的复合材料部分性能达到国际先进水平，但是距实际应用还有较大差距，尚存在诸多现实问题。首先，最大的问题是目前国内连续氧化铝纤维制备关键技术仍未完全突破，仅能在实验室制备出极少量的对标 3M 公司 Nextel™ 550 型号的产品，而国外对用于军品研制的氧化铝纤维严格禁运。其次，氧化铝陶瓷材料的介电常数及损耗均随着温度的升高而逐渐增大，介电性能不稳定，尤其在 1000°C 以上性能波动较大，这对飞行器构件的设计带来很大的困难。另外，氧化铝陶瓷材料热膨胀系数偏大，抗热震性差，重复使用下的冷热交替环境对它是极大的考验。同时，多晶氧化铝材料高温下的晶面滑移导致其蠕变加快，高温长时环境应用也有待验证。

3.5 氮化物纤维/氮化物复合材料

高超声速飞行器的飞行速度快，工作时间长，对天线罩 (天线窗) 的长时间高温承载、耐烧蚀、耐冲刷、抗热震等性能提出了苛刻的要求。除此以外，轨道再入飞行器、临近空间高超声速打击武器、高超声速飞机还需具备可重复使用要求。均相陶瓷透波材料的低可靠性无法保证可重复使用的要求，而氧化物基纤维增强复合材料则无法满足长时高温 (1200°C ~ 1500°C) 工作的迫切需求。因此，氮化物纤维/氮化物透波复合材料是目前新型武器装备天线罩 (天线窗) 材料的最佳选择。

氮化物纤维/氮化物透波复合材料主要有 Si_3N_4、BN 和 SiBN 三种材料体系 (包括纤维和基体)。

氮化物纤维是近年来发展起来的一类高温透波纤维，具有介电性能优良、耐烧蚀和抗氧化等优点。其中，BN 纤维具有耐高温、介电性能优异、耐腐蚀和可透红外和微波等特性[149]，在 2500°C 以内的惰性气氛中能保持结构稳定，不发生分解/升华。其缺点是力学性能偏低，最高拉伸强度仅 1.4 GPa 左右，且在空气中 900°C 以上会发生剧烈氧化，仅适用于对力学性能要求不高，而耐温性要求极高的航天飞行器透波部件。国外的 Kimura 等人[150][150]、Bernard 等人[151]以及国内的山东工业陶瓷研究设计院[152–154]、国防科技大学[155–157]开展了相关研究。

Si_3N_4 纤维不但具有优异的高温力学性能，而且抗氧化、热膨胀系数低、介电性能适中，是一种重要的氮化物透波纤维[158,159]。Si_3N_4 纤维可在 1300°C 下长时间使用，在 1400°C 下短时间使用。目前，较为成熟的连续 Si_3N_4 纤维制备方法是先驱体转化法。国外研制单位有美国的 Dow Corning 公司[160,161]、日本东亚燃料公司[162]和日本原子能所[163]。国内主要研制单位有厦门大学[164]和国防科学技术大学[165]。

硅硼氮 (SiBN) 纤维兼具了 Si_3N_4 纤维和 BN 纤维的优点，具有抗氧化、高温强度和模量保持率高、高温透波及耐烧蚀等优异性能。SiBN 纤维组成结构有天然优势，Si 元素引入可提高材料本征力学性能，B 元素引入可提高材料抗烧蚀性能，同时降低介电性能。可根据具体使用环境通过 Si、B 元素比例调节来平衡其热、力、电综合性能，可设计性强，是中远程导弹、超高速飞行器天线罩 (窗) 的理想增强材料。Funayama 等人[166]、唐云等人[167,168]、谢征芳等人[169]等都对该纤维进行了研究。

目前氮化物纤维/氮化物复合材料的制备主要采用 PIP 工艺和化学气相渗透 (Chemical Vapor Infiltration, CVI) 工艺。其中，PIP 工艺是制备氮化物陶瓷基透波复合材料的主要方法，CVI 工艺多用于制备复合材料的界面涂层。制备难点及关键技术主要包括纤维预制体的设计及编织、界面设计及控制和低 (零) 含碳率基体的均匀致密化等。

氮化物纤维增强氮化硼陶瓷基透波复合材料研究方面相关的公开报道资料甚少，仅可从一些发明专利中获知少量研究进展。美国的 Aeronutronic Ford 公司[13,14]利用硼酸浸渍–高温热压烧成法制备了三维正交 BN 纤维织物增强 BN 基 (3D BN_f/BN) 复合材料，材料的密度为 1.5 g/cm^3 ~1.6 g/cm^3，介电常数和损耗角正切分别小于为 3.2 和 0.003 (9.375 GHz)，但复合材料的制备温度高达 1800°C，且需要在热压下才能实现，这也使得复合材料的力学性能有限，弯曲强度仅为 57.9 MPa。为降低复合材料表面的烧蚀温度，该公司在 3D BN_f/BN 复合材料基础上，高压浸渍硅溶胶并进一步热压烧成制得了 BN_f/BN–SiO_2 复合材料。复合材料的介电常数基本保持不变，损耗角正切则降至 0.001 以下 (25°C ~ 1000°C，9.375 GHz)，可用于再入温度超过 2200°C 的环境，但弯曲强度进一步下降到了 34.5 MPa。Economy 等人[12,170]以 BN 纤维为增强体、以部分氮化的 BN 纤维作为基体在 1400°C ~ 2000°C 下进行热压烧结，得到了高致密度、弯曲强度良好的 BN_f/BN 复合材料，材料密度达到 1.85 g/cm^3。

国内对氮化物纤维增强氮化物基透波复合材料的研究集中在航天材料及工艺研究所、中航复合材料技术中心、航天特种材料及工艺研究所、国防科学技术大学、山东工业陶瓷研究设计院、哈尔滨工业大学等单位。

陈明伟[171]以氮化硼纤维为增强体、以环硼氮烷甲苯溶液为浸渍液，采用前驱体浸渍–裂解工艺制备了 BN_f/BN 复合材料。测试表明，该复合材料的介电常数介于 3.50 ~ 3.70 之间，损耗角正切值介于 0.0013 ~ 0.0085 之间 (2 GHz ~18 GHz)，透波性能优异。

徐鸿照等人[172]以全氢聚硅氮烷 (PHPS) 为先驱体，采用 PIP 工艺制备了 BN_f/ Si_3N_4 复合材料，经过 4 个浸渍裂解周期后复合材料密度达到 1.5 g/cm^3，室温弯曲强度为 39.6 MPa。裂解过程中，PHPS 与 BN 纤维发生了强界面反应，导致复合材料力学性能不高。

李端[173]以环硼氮烷为先驱体，采用 PIP 工艺制备了单向氮化硼纤维增强氮化硼基 (BN_f/BN) 复合材料。复合材料的密度为 1.60 g/cm^3，弯曲强度和断裂韧性分别为 53.8 MPa 和 6.88 MPa·m$^{1/2}$，介电常数和损耗角正切分别为 3.07 和 0.0044 (2 GHz ~ 18 GHz)。

航天材料及工艺研究所[145]制备了 SiBN 纤维增强氧化硅陶瓷基 ($SiBN_f$/ Si_3N_4) 复合材料。复合材料的密度为 1.71 g/cm^3，室温至 1200°C 的介电常数为 2.65 ~ 3.2，损耗角正切低于 0.01。

余娟丽等人[174,175]采用 PIP 法制备了 SiBN 纤维增强 SiBN 基复合材料，其中基体的介电常数为 3 左右。复合材料常温下经向弯曲强度为 54.8 MPa，在 1250°C 高温下降到 27.1 MPa；但复合材料纬向的室温和高温弯曲强度分别为 62.84 MPa 和 61.98 MPa，基本保持不变。

李光亚等人[176–178]以固态聚硼硅氮烷为先驱体，采用 PIP 工艺分别制备了氧化铝、莫来石、石英、氮化硅纤维增强 SiBN 陶瓷基复合材料，结果发现：莫来石纤维增强 SiBN 陶瓷基复合材料介电常数和介电损耗分别为 4.1 ~ 4.2 和 $1.0 \times 10^{-2} \sim 9.7 \times 10^{-3}$，抗弯强度、拉伸强度、压缩强度分别为 95.12 MPa、34.95 MPa 和 80.92 MPa，具有最佳的综合性能；而氮化硅纤维增强的 SiBN 陶瓷基复合材料由于纤维与界面发生了反应形成强界面结合，导致其力学性能较低，拉伸强度和弯曲强度分别仅有 18 MPa 和 75 MPa。

邹春荣[179]以环硼氮烷为氮化硼基体的先驱体制备了 Si_3N_{4f}/BN 复合材料。当制备温度为 1200°C 时，Si_3N_{4f}/BN 复合材料具有较优的力学性能，弯曲强度为 132.6 MPa。该复合材料高温力学性能突出，1300°C 弯曲强度达到 73.4 MPa，强度保留率为 55.4%，高温力学性能优于 $SiNO_f$/BN 和 SiO_{2f}/SiO_2 复合材料。另外，氧乙炔焰烧蚀结果表明 BN 基复合材料烧蚀表面的平整度要优于 SiO_{2f}/SiO_2 复合材料，且线烧蚀率和质量烧蚀率也更小。

此外，张立同等人[180]发明了一种 Si_3N_4 纤维增韧 Si_3N_4 陶瓷基透波复合材料的制备方法。首先，通过化学气相沉积 (Chemical Vapor Deposition, CVD) 方法在 Si_3N_4 纤维表面沉积一层 BN 保护涂

层；之后采用聚硅氮烷浸渍裂解工艺制备了含有较大气孔率的疏松态$(Si_3N_4)_f/Si_3N_4$复合材料；最后采用 CVD/CVI 方法在复合材料内部和表面继续填充高致密度的 Si_3N_4 基体和涂层，制得高纯度、透波性能优异的复合材料。

从国内研究现状可以看出，由于氮化物纤维的限制，对氮化物纤维增强氮化物基透波复合材料的研究处于起步阶段，目前仍然停留在材料研制阶段，距离实际应用尚有较大一段距离。主要体现在复合材料力学性能偏低、制备工艺单一、应用研究不足等方面。为促进该类材料尽快在型号中获得应用，急需开展连续氮化物纤维批量制备技术研究、关键原材料评价表征技术、氮化物纤维增强天线罩材料设计与研制、长时耐高温抗烧蚀天线罩设计、制备与验证等研究工作。

4 透波陶瓷涂层材料

4.1 透波陶瓷涂层材料种类及制备方法

在航空航天领域，为了使透波陶瓷材料能够在一定宽频带范围内使用，人们大多将其设计为多孔结构。多孔隙透波陶瓷材料具有低密度、低介电常数、高频介电性能稳定等优势，在航空航天材料 (雷达天线罩、天线窗等) 领域得到了广泛应用。

然而材料的多孔结构将导致其具有较高的吸水率。由于水自身具有较高的介电常数和介电损耗(25°C 时水的介电常数约为 76，损耗角正切约为 12)，附着于材料表面后将导致材料的介电性能不稳定，严重影响雷达天线罩的传输效率和瞄准误差。不仅如此，气孔的存在还将导致材料抗雨蚀、粒子侵蚀以及耐烧蚀性能较差，且降低了材料的力学性能。以上原因严重影响了透波陶瓷材料的应用和发展。

在多孔结构材料表面制备一层致密的涂层则可以有效解决这一系列问题。透波陶瓷涂层材料在具有防潮性能的同时，能够在一定程度上增强基体的力学强度、耐烧蚀、耐冲刷、抗雨蚀等性能，其结构如图 67 所示[181]。对于透波陶瓷表面涂层材料的研究具有重要工程价值。

依据透波陶瓷材料的使用背景需求，对透波陶瓷涂层材料的性能要求主要包括以下几点：

补充材料 C

树脂基透波复合材料概述

树脂基透波复合材料是以有机高分子聚合物为基体、以无机或有机纤维为增强材料、兼具承载能力和电磁波透过功能的复合材料，因具有良好的介电性能、机械性能、耐温性能、耐环境性能和工艺性能而成为制造各类雷达天线罩的主要材料。

树脂基体：常用树脂基体包括传统的不饱和聚酯树脂、环氧树脂 (EP)、改性酚醛树脂 (PF)、烯丙基脂树脂 (DAIP) 以及近年来得到发展的双马来酰亚胺树脂 (BMI)、氰酸酯树脂 (CE)、BMI 改性氰酸酯树脂 (BT)、有机硅树脂、聚酰亚胺 (PI) 及苯并环丁烯 (BCB) 等新型耐高温树脂。

低损耗 EP 树脂和改性 BMI 树脂在二代、三代机雷达罩上已得到广泛应用，而 CE 树脂是继 EP、BMI 之后发展起来的一类新型热固性树脂，具有优异的介电性能、耐热性能和机械性能。美国 F–22 战斗机雷达罩采用的就是这类树脂。有机硅树脂的突出优点是耐热性和优良的介电性能，在各种环境条件下的介电性能都比较稳定。有机硅树脂基透波复合材料是俄罗斯用于航天透波领域的主要材料，其短期使用温度高于 1500°C。

增强材料：最早用于雷达罩树脂基透波复合材料的增强材料是无碱玻璃纤维，后来又陆续使用了各种特种玻璃纤维，包括高模量玻璃纤维、高强度玻璃纤维，低介电玻璃纤维和石英纤维等。近年来逐渐开展了芳纶纤维、超高分子量聚乙烯纤维等增强材料的研究。

芳纶纤维是一种高性能有机合成纤维，具有高强度、高模量、耐高温、耐酸碱、耐大多数有机溶剂腐蚀的特性，以其增强的树脂基复合材料重量轻、尺寸稳定性好，介电常数小，主要缺点是压缩强度低，纤维和树脂界面结合性能差，吸湿性较强。

超高分子量聚乙烯纤维是由相对分子量为 100 万 ~500 万的聚乙烯所纺出的纤维，是目前世界上强度最高和比重最轻的纤维。同时，该纤维具有优良的介电性能，其缺点是纤维表面呈惰性，不易被树脂浸润，复合材料界面粘接强度较低。**(改编自 2015 年 11 月 3 日《中国航空报》)**

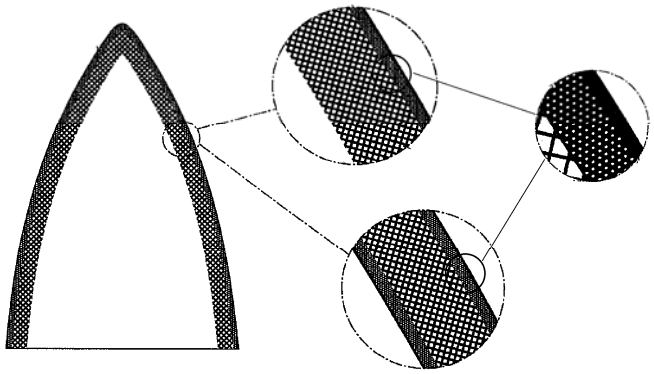

图 67 雷达天线罩及表面涂层结构示意图
Figure 67 Schematic diagrams of the structure and the surface coating of radome

(1) 涂层应具备良好的防潮效果：防潮性能是天线罩的重要性能之一。由于基体的多孔结构会吸收空气中的水分，材料表面的水分严重影响了材料的透波性能，通过在透波材料表面覆上一层致密的表面涂层将材料表面气孔密封是提高透波材料防潮性能的关键。因此要求用于透波陶瓷表面的涂层材料需较为致密、显气孔率较小、对液态水以及气态水有明显的阻隔作用以达到防潮的效果。

(2) 涂层材料应具备良好的介电性能：天线罩表面涂层作为天线罩的一部分，为避免降低罩体的透波性能，表面涂层应具有较低的介电常数和较小的损耗角正切值。而为了满足宽频透波的要求，一般选取的表面涂层材料介电常数比芯部材料的介电常数略大。

(3) 涂层材料应具备一定的力学性能和耐烧蚀性能：在航天器高速飞行的过程中，天线罩表面涂层直接受到高速气流的冲击力作用，这就要求涂层必须具有相当强度的刚性，使其受力时不易破损。此外，随着导弹飞行速度的不断加快，其表面气动加热越来越严重，罩体表面温度也越来越高，为保证罩体结构完整性，要求涂层具备一定的耐烧蚀性能。

(4) 涂层与基体之间应具有良好的粘接性：为了使涂层与基体之间紧密结合，在结合界面处不产生空隙，这就要求在涂层制备的过程当中涂层能够完全地填封基体材料表面的空隙及缺陷。此外，涂层与基体材料之间不能仅存在简单的物理机械结合，尚需存在化学结合，以保证涂层与基体材料具有较强的结合力，避免在使用过程中脱落，保证其能发挥应有的作用。

(5) 涂层材料与基体材料热膨胀系数应相匹配：为了避免涂层的开裂和脱落，基体表面涂层材料的热膨胀系数应尽可能与基体的热膨胀系数相匹配。此外，为了连接更加紧密，所选涂层材料的热膨胀系数应适当小于基体材料的热膨胀系数。因为当涂层材料的热膨胀系数略小于基体材料的热膨胀系数时，烧成后的制品在冷却过程中，表面涂层的收缩比基体小，这将使涂层材料中分布压应力。均匀分布的预压应力能明显地提高脆性材料的力学强度[182]。此外，压应力也会抑制表面涂层微裂纹的产生，阻碍裂纹的扩展，使涂层强度提高。但是，涂层材料的热膨胀系数不宜比基体材料小过多，不然涂层易脱落或造成结构缺陷。

虽然有机天线罩涂层具有良好的防潮性能，但是其耐高温和耐老化性能较差。此外，在高温条件下有机物分解会产生残余碳，这将严重影响天线罩的透波性能。近年来，随着导弹飞行速度的加快，气动加热逐渐强烈，导致天线罩表面温度逐渐增高，有机涂层的弊端在高温条件下逐渐显露，这使得无机高温涂层材料更加受到人们青睐。

高温透波涂层材料是在高温条件下服役的雷达天线罩涂层材料，以无机涂层为主，主要包括二氧化硅、氮化硅、微晶玻璃等。其制备技术主要有：

(1) 热喷涂法：热喷涂技术是利用高温热源对涂层材料进行熔融，然后利用高速射流雾化的方法

将熔融后的涂层材料雾化为小液滴或高温颗粒，再将其喷涂于预先处理过的基体材料表面。高温热源的使用是热喷涂技术区别于其它表面涂覆技术的主要特征。热喷涂过程对基体材料的热影响较小，一般基体受热温度不高于 200°C。此外，热喷涂法可选材料种类繁多，范围涵盖几乎所有的固体工程材料，如金属、合金、陶瓷、塑料、非金属矿物等都可用于各种防护涂层的制备。但是该方法制备的涂层与基体之间为简单的物理机械结合，存在结合强度不高，力学性能较差等问题。

(2) 物理气相沉积 (Physical Vapor Deposition, PVD)：PVD 是在真空室中使用加热或高能束轰击的技术，将涂层材料气化为气态，并在基体表面形成一层涂层的技术。其镀层范围广、镀层纯度高、镀层与集体粘结性能优良。基体的温度变化范围较广，可从零下到高温范围变化，但通常不超过 500°C (低于基体的分解温度)。当然，这种技术也有一些缺点，主要包括工件的尺寸受真空室体积限制、镀层速度慢、镀膜设备价格高、难以实现连续自动生产等。

(3) 低温化学气相沉积：低温化学气相沉积技术是作为 CVD 和 PVD 技术补充而发展起来的，具有设备简单、工件变形小等优点、沉积温度低于 600°C。低温化学气相沉积技术拓宽了基体材料适用范围，可以在石英陶瓷、石英纤维增强石英复合陶瓷等不耐高温的透波陶瓷表面使用。该技术具有涂层均匀、调整成分方便等优点，克服了高温 CVD 技术沉积温度高、对基体材料要求严格的缺点，又避免了 PVD 技术设备复杂的问题，是一种具有很大发展前景和应用价值的新型涂层工艺技术。

(4) 溶胶–凝胶法：溶胶–凝胶是一个由溶胶到凝胶再到固态涂层的转变过程，其过程为将金属的烷氧基化合物或金属盐溶解于水或醇溶液中，在溶液中水解缩聚形成溶胶后，将其涂覆于基体表面。基体表面的溶胶由于溶剂蒸发聚合为凝胶；随后，将凝胶进行干燥处理，最终在基体表面形成所需的涂层。溶胶–凝胶法制备涂层的优点在于反应温度较低、制品在分子或原子水平上均匀度高、化学计量准确，易于掺杂改性、工艺简单不需要复杂设备；其缺点在于所用原料多为有机化合物，成本较高且危害人体健康。此外。若烧成不够完善，制品中会残留细孔及氢氧根或碳。碳会导致制品带黑色，且严重影响材料透波性能。

4.2 国内外研究现状

Barta 等人[183]利用反应烧结法制备了具有双层结构的氮化硅陶瓷耐热宽频天线罩材料，该材料由一层低密度 (l.0 g/cm^3 ~ 2.2 g/cm^3) 多孔氮化硅外加一层高密度 (2.8 g/cm^3 ~ 3.2 g/cm^3) 氮化硅表面层组成。高密度氮化硅具有不透水且硬度大的特点，用于表面层以增强抗雨蚀、沙蚀能力，同时起到了较为理想的防潮效果。Verzemnieks 等人[184]也用类似的方法在多孔氮化硅陶瓷表面上制备了与基体材料相同的具有较高密度的氮化硅涂层。该涂层较为致密，具有良好的防潮效果；强度较高，具有良好的抗雨蚀能力，且可有效拓展天线罩的透波频带。

从以上国外研究报道可以看出，国外透波陶瓷表面涂层的设计以及涂层与天线罩整体结构之间匹配研究得较为成熟。而国内对多孔陶瓷基体材料高温涂层制备研究起步较晚，且多以涂层材料的研究为主，对高性能涂层制备技术与整体天线罩性能缺乏系统的研究。

孙雨薇等人[85]采用溶胶–凝胶法在多孔 Si_3N_4 透波陶瓷表面制备了 $CaO–B_2O_3–SiO_2$ 微晶玻璃涂层，并研究了该涂层对多孔氮化硅材料高温高频介电性能的影响。结果表明，未涂装涂层的多孔氮化硅透波材料介电损耗随频率以及温度的变化有较大的波动，不利于其应用。而表面涂装涂层后，介电损耗明显降低，并且频率稳定性以及温度稳定性有了显著的改善，如图 68 所示。此外，表面涂层的存在使得样品的介电常数略有增大，如图 69 所示。

刘建等人[185]采用硅溶胶和石英粉体在多孔氮化物表面制备了一层致密涂层。该涂层具有良好的防潮效果。基体表面涂装涂层后，材料的显气孔率和吸水率得到了明显的降低，同时抗弯强度从涂装前的 60.5 MPa 提高到涂装后的 88.5 MPa，提高幅度可达 46.3%。

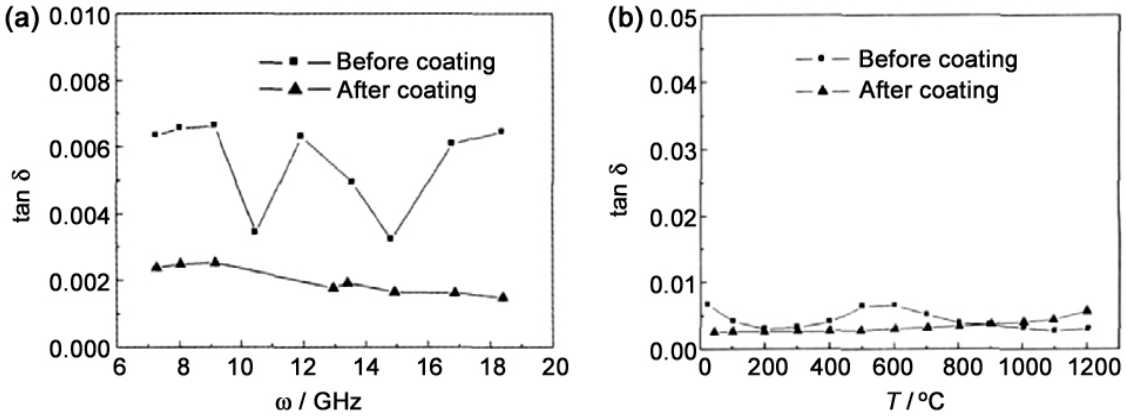

图 68 涂装涂层前后 Si_3N_4 陶瓷介电损耗随 (a) 频率及 (b) 温度的变化曲线
Figure 68 Variation of loss tangent with (a) frequency and (b) temperature for Si_3N_4 ceramic before and after coating

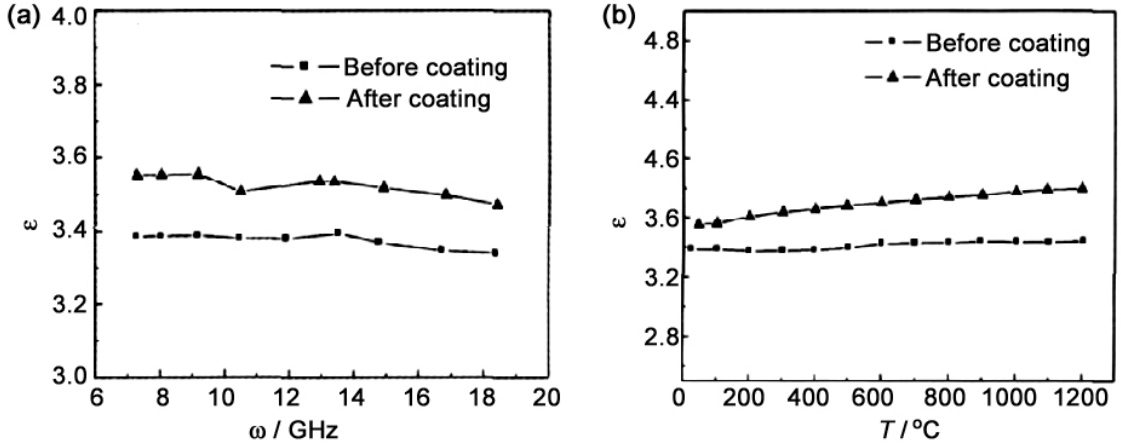

图 69 涂装涂层前后 Si_3N_4 陶瓷介电常数随 (a) 频率及 (b) 温度的变化曲线
Figure 69 Variation of dielectric constant with (a) frequency and (b) temperature for Si_3N_4 ceramic before and after the coating

5 频率选择表面

5.1 高温透波陶瓷基频率选择表面研究意义

雷达隐身技术的核心是降低雷达散射截面 (Radar Cross-Section，RCS)。RCS 是定量表征目标散射强弱的物理量[186]。根据雷达方程，当 RCS 降低到原来的 20% 时，探测距离缩减到原来的 67%，使武器系统具有较高的突防能力、生存能力及综合作战效能。随着探测技术的发展，飞机雷达舱、导弹制导舱等雷达天线系统成为了飞行器鼻锥方向的强雷达散射源，以雷达末制导导弹为例，其制导天线以及“腔体效应”对导弹正前方 RCS 的贡献量将超过 50%。

飞行器雷达天线罩作为一种观通窗口，既要最大限度地保证自身工作雷达的信号正常接收和发射，又要在非工作波段有效地缩减飞行器正前方的 RCS。常规的隐身措施 (如飞行器外形隐身技术、雷达吸波材料技术等) 都不能行之有效地解决这一问题。采用频率选择表面 (Frequency Selective Surface，FSS) 这一空间滤波材料制备隐身天线罩已成为目前的最佳技术选择。加载频率选择表面的天线罩被称为频率选择表面天线罩或混合天线罩，图 70 示出了其隐身工作原理。加载频率选择表面

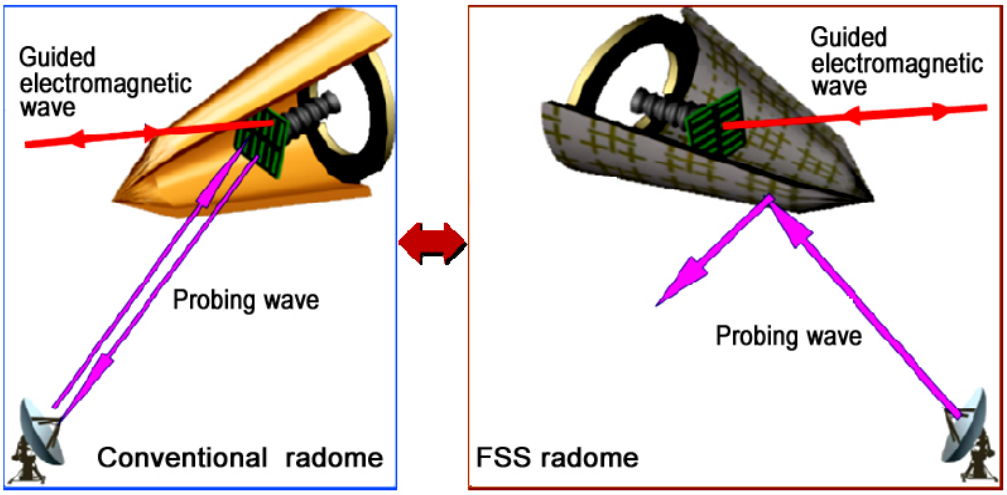

图 70 飞行器雷达天线罩隐身工作原理示意图
Figure 70 Schematic diagram of working principle of the cloaking of aircraft radome

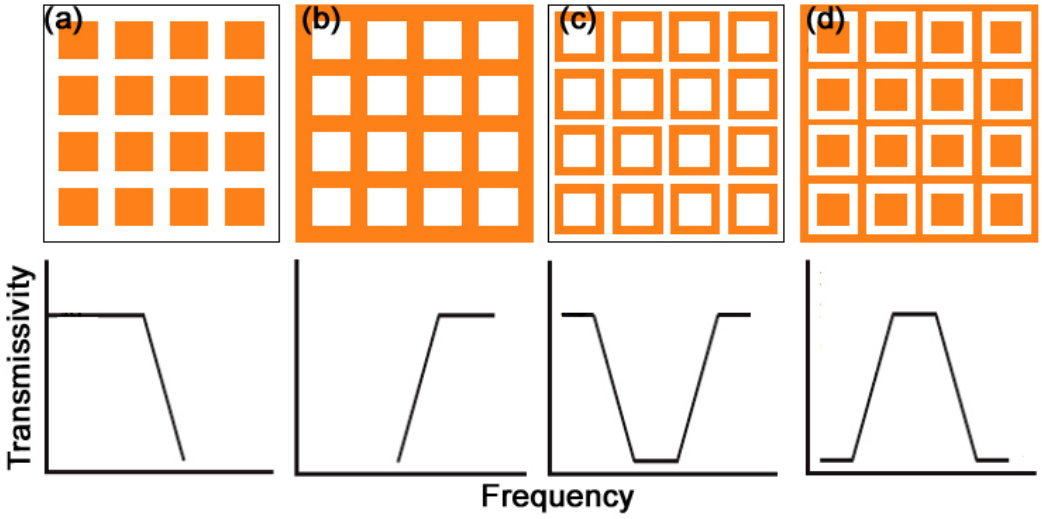

图 71 频率选择表面基本结构及其相应的滤波特性示意图
Figure 71 Basic structure of frequency selective surfaces and the corresponding filter characteristics

后，由于频率选择表面的频率选择特性，天线罩在己方雷达工作频段内具有带通传输特性，允许电磁波通过，不影响天线正常工作；而在己方雷达工作频段之外，频率选择表面天线罩具有“全反射”(金属化) 特性，可以利用其流线型表面的低 RCS 特征将敌方雷达探测波散射到非重要方向，从而避免了罩内雷达天线的镜面反射和“腔体效应”，有效地缩减了飞行器雷达舱正前方的 RCS。

频率选择表面是指由介质基底上周期性排布的金属贴片单元或孔径单元组成的二维周期结构。当工作波长与谐振单元尺寸一致时，能够使电磁波全反射 (贴片型频率选择表面) 或全透过 (孔径型频率选择表面)，是一种对电磁波频率和极化方式均有选择作用的空间滤波器。根据滤波特性，频率选择表面可以分为低通、高通、带阻和带通四种类型。其基本结构及相应的特性曲线如图 71 所示。一般来说，金属网栅和网栅互补结构具有高通和低通滤波特性，而金属贴片型和孔径型频率选择表面具有带阻和带通滤波特性。

频率选择表面单元图形多种多样，大体可分为以下四种类型：中心连接型单元 (Y 单元、锚形单元、耶路撒冷单元等)、环形单元 (圆环、十字环、方环单元等)、实心单元和复合单元 (组合单元

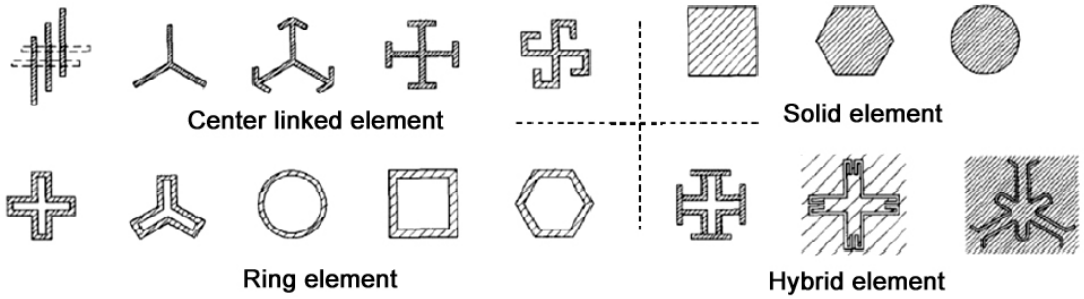

图 72 频率选择表面单元结构示意图
Figure 72 Illustrations of the unit structures used for frequency selective surfaces

或具有拓扑结构的单元) 等，如图 72 所示。

频率选择表面传输特性的主要参量有中心频点、中心频点对应的透过率和带宽。良好的频率选择表面结构在不同入射角度和极化方式下都应具有稳定的传输特性。频率选择表面传输特性影响因素很多，包括单元的几何形状、尺寸、布阵方式、周期，介质的厚度、介电常数、介质损耗、层数、加载方式、电磁波的入射角度和极化方式等。

单元结构：单元形状尺寸是影响频率选择表面中心频点的主要因素。对于一些简单、规则的频率选择表面单元，中心频点可以进行简单的估算。例如，偶极子单元的谐振波长约等于极子长度的 2 倍，环形单元平均周长约为谐振波长的整数倍，实心单元的谐振波长至少为图形周长的 2 倍。对于同一单元图形来说，单元尺寸越大，谐振频率越低。无论何种单元，其对称性越好，极化稳定性和角度稳定性就越好。频率选择表面单元形状尺寸直接决定了频率选择表面性能的优劣。

单元周期：单元周期对频率选择表面传输曲线的带宽影响较大。在相邻单元不接触的前提下，单元周期越小，频率选择表面带宽就越大。一般情况下，如果二维周期结构中的 d_x 或 d_y 之一减少了 1/2，则谐振曲线的带宽将大致变为原来的 2 倍；如果 d_x 和 d_y 都减少了 1/2，则相应的谐振曲线带宽将大致变为原来带宽的 4 倍。

选取单元周期大小还要考虑一个重要的因素：Wood 奇异和栅瓣现象。

当频率选择表面相邻两单元上的电压或电流的相位延迟满足 $2n\pi$ 时将产生 Wood 奇异。当单元按照矩形排列时，如果满足了

$$d_x(1 \pm \sin\theta) = \pm n\lambda \qquad n = 1, 2, 3, \ldots \tag{20}$$

则带通频率选择表面的滤波曲线将出现一个零点，即发生全反射。保持单元周期小于 $\lambda/2$，即可避免 Wood 奇异现象的产生。当频率选择表面存在介质基底或者频率选择表面布阵方式不再是矩形排布时，式 (20) 不再适用，需要进行修正。

栅瓣现象与 Wood 奇异相关，入射波频率低于第一 Wood 奇异频率时，被频率选择表面散射的电磁能量或者直接穿过谐振表面，或者沿着特定方向反射。高于第一 Wood 奇异频率时，因为单元上电压或电流的相位原因，散射能量会沿着其它方向传播，这些方向就是栅瓣方向。高于第一 Wood 奇异的的谐振，由于部分能量沿着栅瓣方向上被辐射出去，因此谐振能量达不到最大值。

入射角度和极化方式：电磁波入射角度对频率选择表面的中心频点也有影响。随着入射角度的增大，频率选择表面的中心频点会向低频方向漂移。

入射角度和极化方式还可以影响频率选择表面的带宽。对于孔径型频率选择表面, TE 极化时，随着入射角度 θ 的增大，带宽近似按 $\cos\theta$ 的比例变化，即随着入射角度增大，带宽逐渐变小。TM

极化时，随着入射角度 θ 的增大，带宽近似以 1/cosθ 的比例变化，即随着入射角度的增大，带宽逐渐增大。对于贴片型频率选择表面，情况正好相反。

介质基底：为了满足机械强度的需求，频率选择表面必须包括起支撑作用的介质层。

一般情况下，介质的谐振频率随入射角度增大而向高频漂移，而频率选择表面的谐振频率则随入射角度增大向低频漂移。将介质与频率选择表面进行合理的匹配设计，可以提高结构的角度稳定性。另外，对于固定的中心频点，有介质加载的频率选择表面结构，由于介质对谐振频率的调制作用，单元图形尺寸可以更小，排列更加紧密，角度稳定性更好，且大角度入射时产生栅瓣的频率下降较小，使可用带宽范围更大。

总之，频率选择表面设计是一个多参数的优选过程。在设计过程中，如果熟悉这些参数对传输特性的影响将会起到事半功倍的作用。

频率选择表面作为一种空间滤波结构，早在上世纪 60 年代就引起了人们的关注并得以大量应用。首先，如上文所述，频率选择表面可以用于军事装备的雷达带外隐身，降低目标正前方的 RCS。据报道，美国战斗机 F–22 上已经使用了频率选择表面天线罩技术。频率选择表面还被应用于舰艇的强散射结构上，如已经开始服役的瑞典维斯比级护卫舰、美国的 LPD–17 圣安东尼奥级两栖船坞运输舰。维斯比级舰的传感器被封闭在频率选择表面下，而 LPD–17 已经用频率选择表面制成了全封闭式的隐身桅杆，这项技术更早是在美海军雷弗德号驱逐舰上进行试验，取得了良好的效果。频率选择表面天线罩技术已成为实现 RCS 减缩的重要方法之一。

另外，频率选择表面在通信领域也有广泛的应用。在微波波段，频率选择表面可以被用做大型反射面天线的副反射面，实现多频共用，提高天线利用率，从而降低天线系统的重量、体积和费用。在毫米波和亚毫米波波段，频率选择表面可以作为滤波器、极化器、倍频器等。在红外波波段，频率选择表面可用于航空航天的遥感系统中，也可用于激光器的腔镜、输出耦合器及法布里–珀罗干涉仪中。在太赫兹范围，频率选择表面可用于准光学系统中做带通滤波结构，也可用于天线共用器及倍频器中保证单向工作条件。在近红外和可见光区域，频率选择表面还可用于太阳能吸收表面等。下面以卫星通信中的频率分离器和建筑中使用的频率选择窗为例说明频率选择表面的应用。

图 73 (a) 所示为欧洲静止轨道气象卫星 GOMAS 的天线系统。图 73 (b) 则给出了这一卫星天线

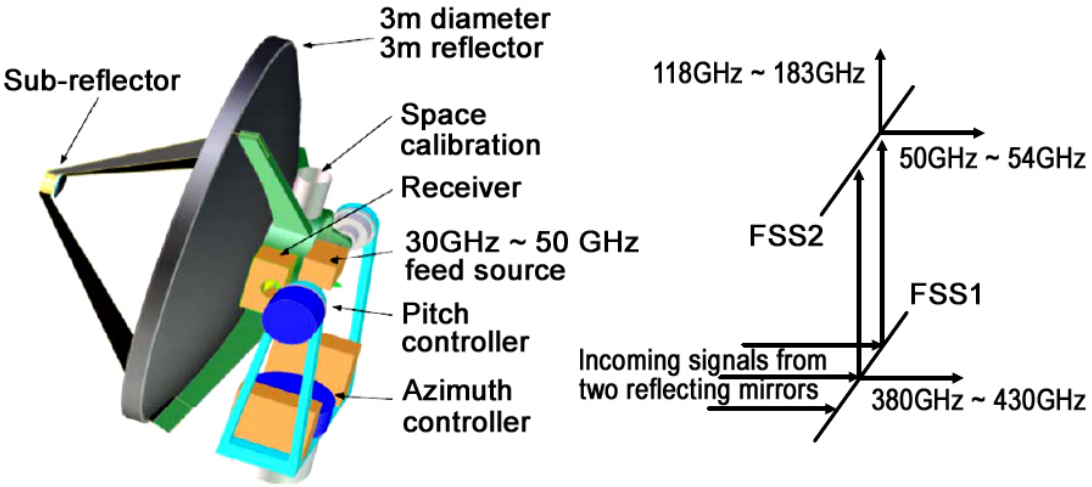

图 73 (a) GOMAS 卫星天线系统及其 (b) 馈源频率分离原理图

Figure 73 (a) GOMAS satellite antenna system and (b) the schematic diagram of its source feeding frequency separation

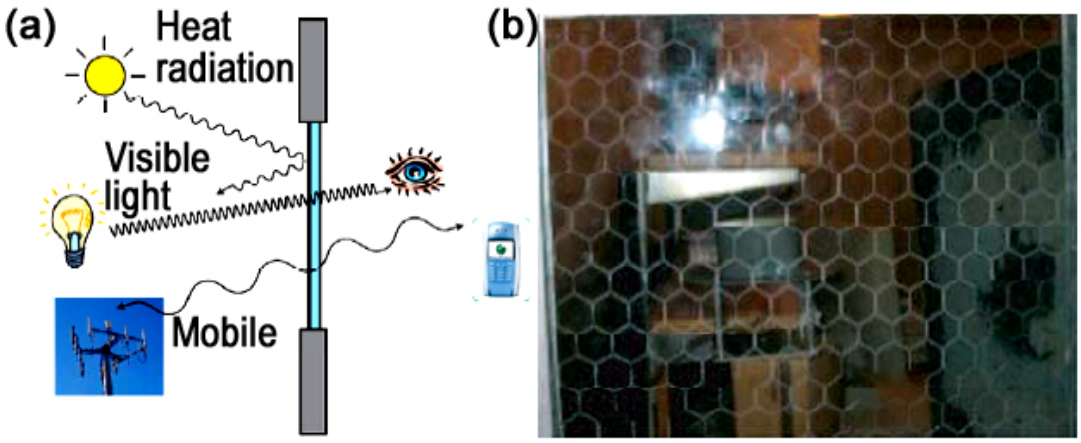

图 74 (a) 频率选择窗工作原理图及 (b) 实验样件图

Figure 74 (a) Working principle diagram and (b) experimental sample of frequency selective surface window

天线基于频率选择表面的准光馈电网络，频率选择表面 1 和频率选择表面 2 对应着两个高通滤波器，它将 50 GHz ~ 430 GHz 分离成了 3 个频段的信号。

图 74 给出了建筑玻璃使用频率选择窗的工作原理以及制备在软玻璃上的频率选择表面样件。它在隔热的同时还不影响可见光透过，也能覆盖 900 MHz ~ 2.2 GHz 波段，可以满足 GSM、GPS、UMTS 等手持移动设备的通信需求[]187–189]。

由于频率选择表面是一种轻质薄膜材料，具有“薄、轻、宽”的特点，应用在飞行器雷达隐身中不必改变原有的结构外形。既可用于研发新一代隐身武器，又可用于现役武器的改造；既不增阻，又不增重；既不用维护，又可以替代高速飞行器的防闪电保护金属条；既可防止电磁干扰，同时又可以防御高功率微波武器。

飞行器的速度越来越快，导致天线罩表面温度越来越高，很多已达 1000°C 以上甚至更高，频率选择表面阵列的基底材料将面临高温环境的严峻挑战。目前，频率选择表面的基底材料多采用聚酰亚胺塑料膜或纤维/树脂基复合材料，耐温 300°C 以内，显然无法满足飞行器高马赫数带来的高温需求。为了满足超音速或高超音速飞行器透波、隐身、承载、防隔热等多功能需求，高温透波陶瓷基频率选择表面技术已成为飞行器电磁隐身、抗电磁干扰、高功率微波防护等领域研究热点。

5.2 高温透波陶瓷基频率选择表面研究现状

美国是开展频率选择表面隐身天线罩技术最早的国家，上世纪 60 年代就开始相关技术的研究，1974 年制作出第一个锥形金属天线罩时采取的研究策略便是将外形设计 (主要是锥角)、频率选择表面结构设计、槽形制作技术、微波测试等综合考虑。Mission Research Corporation (MRC) 公司的首席专家 Thomas W. Kornbau [190]曾撰文指出，设计 B–2 和 F–117 的低可探测天线必须采用频率选择表面天线罩一体化技术。

欧洲 ACAB 公司在其官网上公开报道[191]，宣称为欧洲各种飞行器提供雷达天线罩等先进结构部件，其中部分频率选择表面隐身天线罩产品如图 75 所示。

美国 Rock West 公司同样也开展了频率选择表面技术研制并生产隐身天线罩[192]。图 76 所示为该公司研制的天线罩，它具有高透波、耐高温、宽通带、带外隐身、抗侵蚀、抗冲刷等功能。

近几年，超材料技术在多个领域引发了重大变革，美国已将超材料技术作为国防领域颠覆性基础问题进行研究。2014 年，雷神公司公开报道了一种透波率可调控的超材料[193]，如图 77 所示。

图 75 欧洲 ACAB 公司在其官网报道的频率选择表面隐身天线罩产品
Figure 75 Stealth radome products with frequency selective surfaces published on Europe ACAB website

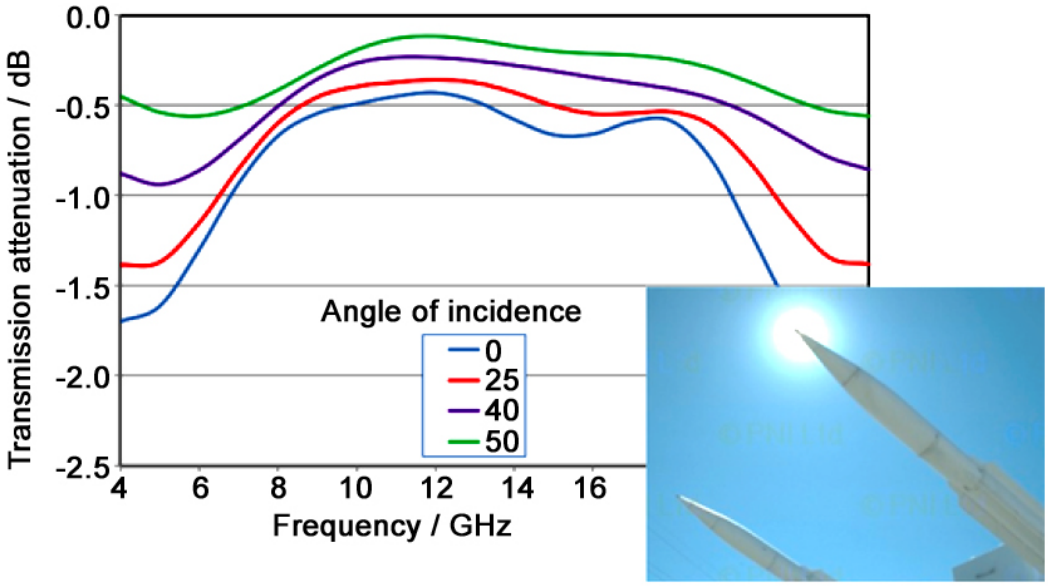

图 76 美国 Rock West 公司在其官网报道的隐身天线罩一体化技术
Figure 76 Integrated technology of stealth radome products with frequency selective surfaces published by America Rock West

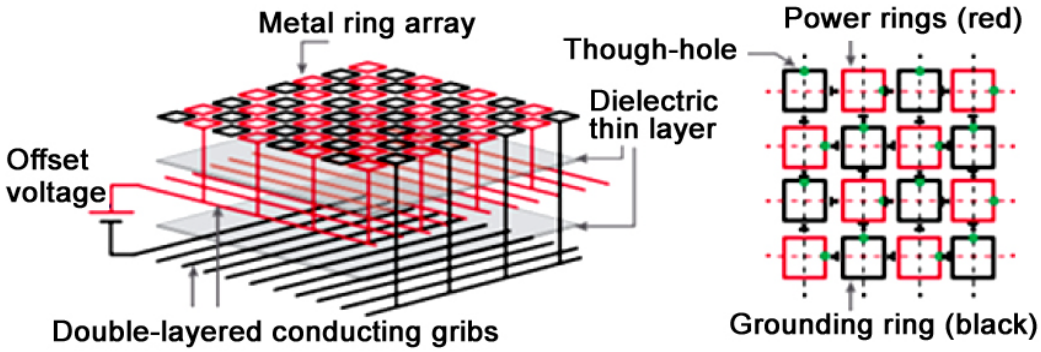

图 77 雷神公司公开的透波率可调控雷达隐身超材料设计原理
Figure 77 Design principle of stealth metamaterial for transmittanvity-tunable radar published by Raytheon' Corporation

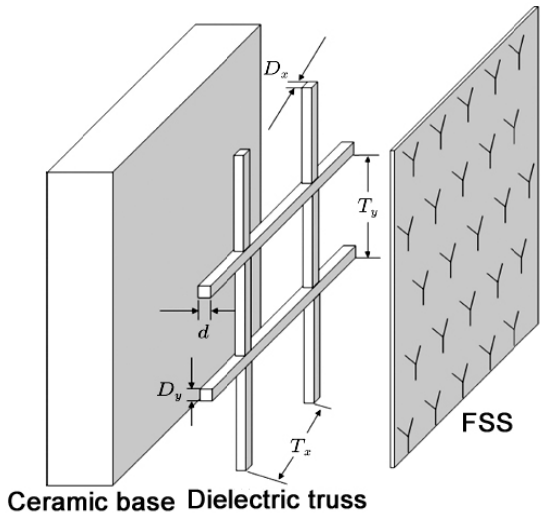

图 78 采用电介质桁架设计的高温透波陶瓷基频率选择表面结构形式

Figure 78 Structure of a high-temperature wave-transparent ceramic-based frequency selective surface based on a dielectric truss design

随着反导技术的高速发展，飞行器的隐身与突防能力被推上了一个新的高度。在满足气动性能的基础上，透波、隐身、承载及防隔热成为飞行器总体设计中的重要内容。在优化过程中，飞行器的上述功能相互影响、相互制约，影响了飞行器隐身与突防能力的进一步提升。在飞行器总体设计中，雷达天线罩部分是这一矛盾存在的最主要区域，并且对飞行器最终性能表现的优劣起到了举足轻重的决定性作用。

在隐身、突防能力决定飞行器生存能力的今天，采用高温透波陶瓷基频率选择表面进行弹头等飞行器武器的设计已成为国际各先进国家的共识。但是令人遗憾的是，高温透波陶瓷基频率选择表面技术的研究国外尚未公开报道，国内也没有引起足够重视，直到近几年才有少量研究见诸报导。

戴雨涵[194]、陈小浪[195]以及 Zhang 等人[196]先后采用掺杂 Li_2O–K_2O–Al_2O_3 石英陶瓷粉体作为原料探索高温共烧陶瓷工艺，结合丝网印刷工艺制备陶瓷基频率选择表面。魏美玲等人[197]以耐高温的多孔氮化物陶瓷为基底、铂为导电金属层，制备了多层频率选择表面耐高温宽频透波材料，该材料在 9.5 GHz ~ 18 GHz 频率范围内具有 95% 以上的透过率；此外，还采用三层介质和双屏频率选择表面对称夹心结构制备了曲面频率选择表面天线罩，在某波段通带带宽为 1 GHz，通带透过率优于–05 dB，带外 RCS 缩减 20 dB。空军工程大学[198–200]以具有高介电常数、低介电损耗的钛酸锶钡基陶瓷为介质设计出了全介质频率选择表面结构，并制作出平板型频率选择表面样件。

中国科学院长春光学精密机械与物理研究所高劲松研究团队在国内率先开展了高温透波陶瓷基频率选择表面技术研究[201]，首先针对高温透波陶瓷基频率选择表面结构形式进行了优化设计，提出采用电介质桁架结构作为高温透波陶瓷基底与频率选择表面的介质匹配层，如图 78 所示。该项工作解决了频率选择表面透波、隐身以及工艺装配难题。

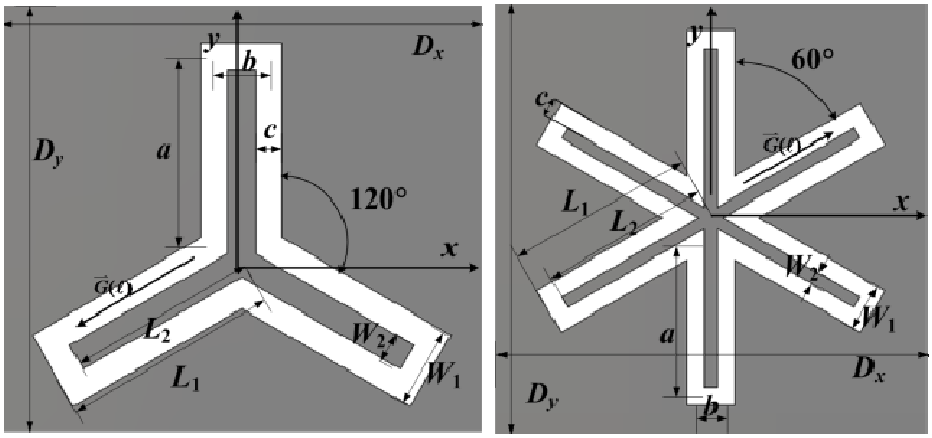

图 79 频率选择表面图案从常规 Y 形优化成“雪花”模型

Figure 79 Frequency selection surface patterns optimized from a conventional Y shape to a "snowflake" model

然后，针对高温透波陶瓷基频率选择表面通带、阻带的特殊性能要求，该团队采用图 79 所示“雪花”形图案，提高了频率选择表面通带角度、极化稳定性[202]；采用了图 80 所示组合型频率选择表面图案，在保障高温陶瓷基频率选择表面优良透波功能基础上，实现了满足了飞行器特殊阻带设计要求，其电磁传输特性曲线如图 81 所示[203]。对比高温透波陶瓷基底、高温透波陶瓷基底加载普通 Y 环单元频率选择表面、加载混合频率选择表面图案以及双屏频率选择表面结构四种状态的透波曲线，该团队提出的罩壁结构形式、频率选择表面图案设计方法既满足了通带透波要求，同时又在阻带 (9 GHz) 具有优良的反射效果，其反射性能甚至优于多屏频率选择表面结构。

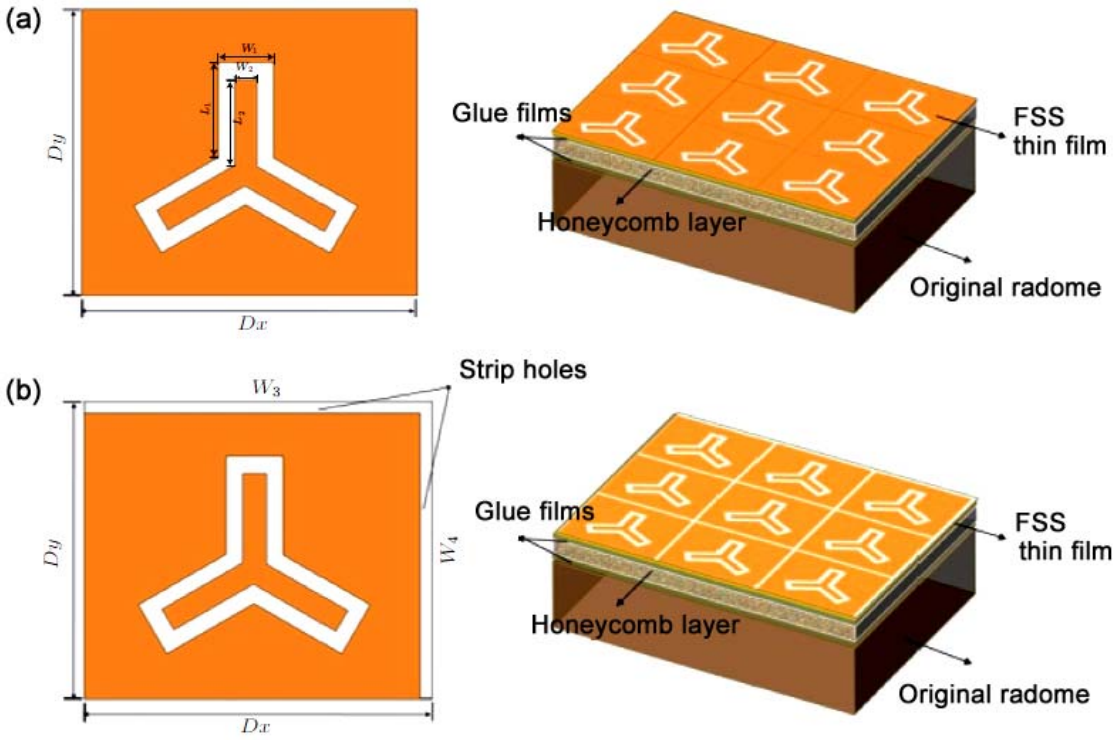

图 80 陶瓷基底 (a) 加载常规 Y 图案罩壁结构与 (b) 加载新型混合单元的罩壁结构

Figure 80 Ceramic substrates loaded with (a) conventional Y-patterned wall structure and (b) the wall structure of the new hybrid unit

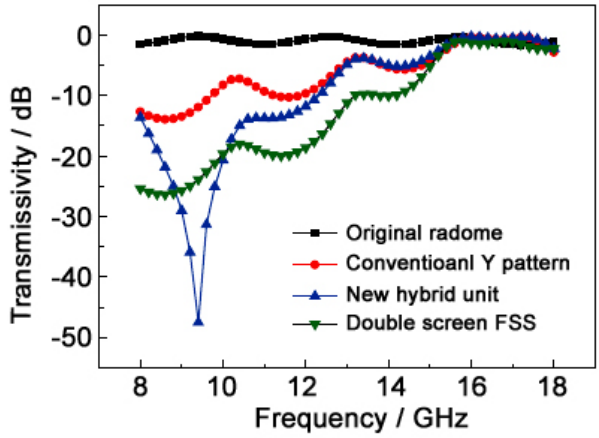

图 81 原罩与分别加载三种频率选择表面结构时的仿真曲线 (入射角 20°)

Figure 81 Simulation curves for original cover and structures loaded with three frequency selective surfaces (incident angle 20°)

对比国内外高温透波陶瓷基频率选择表面研究现状可知，解决 (高) 超音速飞行器雷达天线罩高透波、隐身、承载及防隔热一体化设计难题，关键在于高温透波陶瓷基频率选择表面罩壁结构以及频率选择表面图案的优化设计。目前，国外已经将其应用于武器装备，国内正处于由探索走向工程应用的过渡阶段。

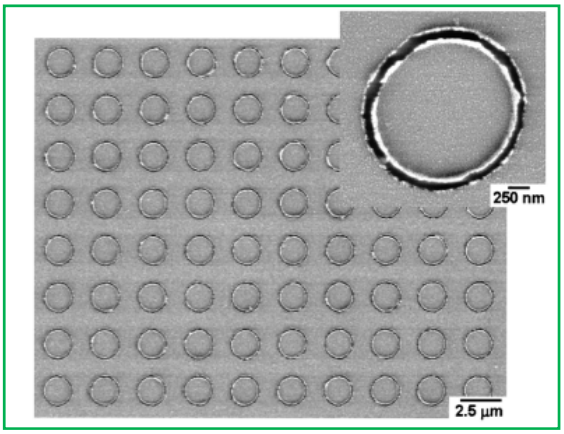

图 82 软刻蚀工艺制作的中红外波段平面频率选择表面

Figure 82 Mid-infrared band plane frequency selective surface fabricated by soft etching process

5.3 高温透波陶瓷基频率选择表面制备工艺

目前在国内外，平面频率选择表面加工都已不再是难题，采用印刷电路板技术和常规掩模复制技术即可加工出满足要求的平面频率选择表面，但是这两种工艺并不适用于曲面频率选择表面制作。近年来，国内外对曲面频率选择表面制作工艺进行了广泛的探索，形成了以下几种主流技术方案。

5.3.1 软刻蚀技术

软刻蚀技术是通过表面带图案的弹性掩模板来实现图案转移的图形复制技术，其核心是制作弹性掩膜版，并需要掩模与基底紧密共形接触。

Paul 等人[204]采用了软刻蚀工艺制作了中红外波段的平板频率选择表面，谐振单元为圆环，幅面为 4 cm^2。用具有图形阵列的薄弹性掩模，与基底上涂覆的光刻胶共形接触，曝光后移除掩模、显影、镀金属膜、去胶后得到如图 82 所示的平面频率选择表面。

Wu 等人[205]利用微透镜投影光刻的方法制作出了大于 10 cm^2 的平面频率选择表面，其实质也是一种软刻蚀技术，单元图形分别为十字型和 Y 型，图形精度达到亚微米级，在 6 μm ~ 18 μm 波长范围内具有较好的带阻特性。

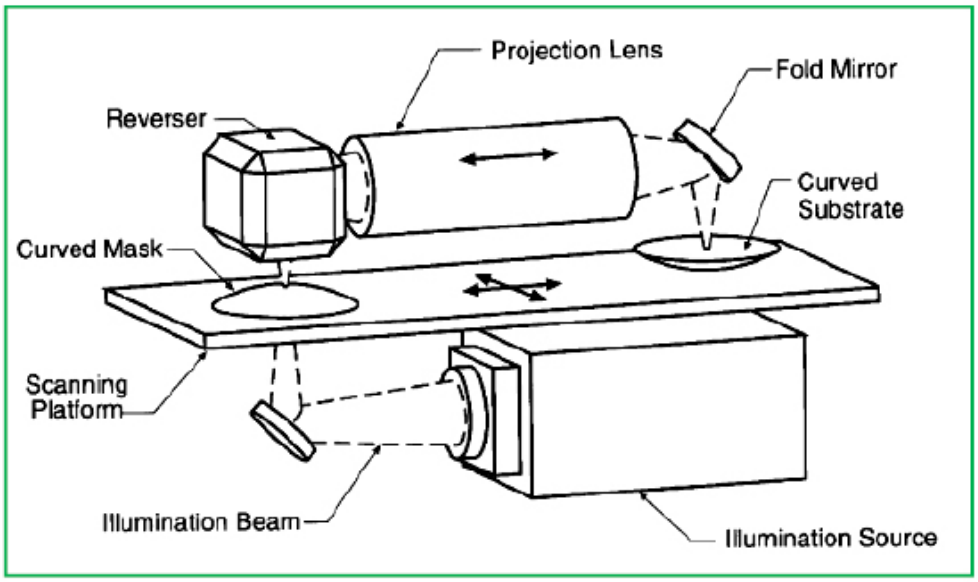

图 83 曲面基底投影光刻系统

Figure 83 Curved base projection lithography system

美国 Anvik 公司的 Klosner [206] 在专利中介绍了一种投影光刻系统，能在曲面表面映射制作高精度图形，如图 83 所示，系统用高分辨透镜将曲面掩模直接在曲面基底上成相。图 84 所示为这种曲面基底投影光刻系统的工艺流程示意图。

美国 Boeing 公司的 Dull [207] 介绍了一种三维共形掩膜接触曝光、精确刻蚀的方法制作频率选择表面雷达罩，即先用掩膜在光刻胶–金属–雷达罩上曝光，在光刻胶上形成图形孔径，再用 $CuCl_2$ 与氯盐溶液将露出的金属腐蚀，最后将光刻胶去胶，其掩模曝光原理如图 85 所示。

软刻蚀技术的优点是：在理想的前提条件 (如高精度的掩模、合适的基底材料、可展开的曲面面形) 下，制作出的图形精度较高。但这一技术也存在一些明显的缺点，包括：(1) 工艺繁琐，需要涂敷抗蚀剂、对准图形曝光、显影、腐蚀或沉积等多个环节；(2) 高精度的曲面掩模制作困难；(3) 曲率大的基底载体难以实现掩模与基底紧密共形接触；(4) 湿法光刻工艺不适用于纤维/树脂基复合材料，容易造成材料内部液体残留，但复合材料恰恰是天线罩、天线等系统的常用材料。

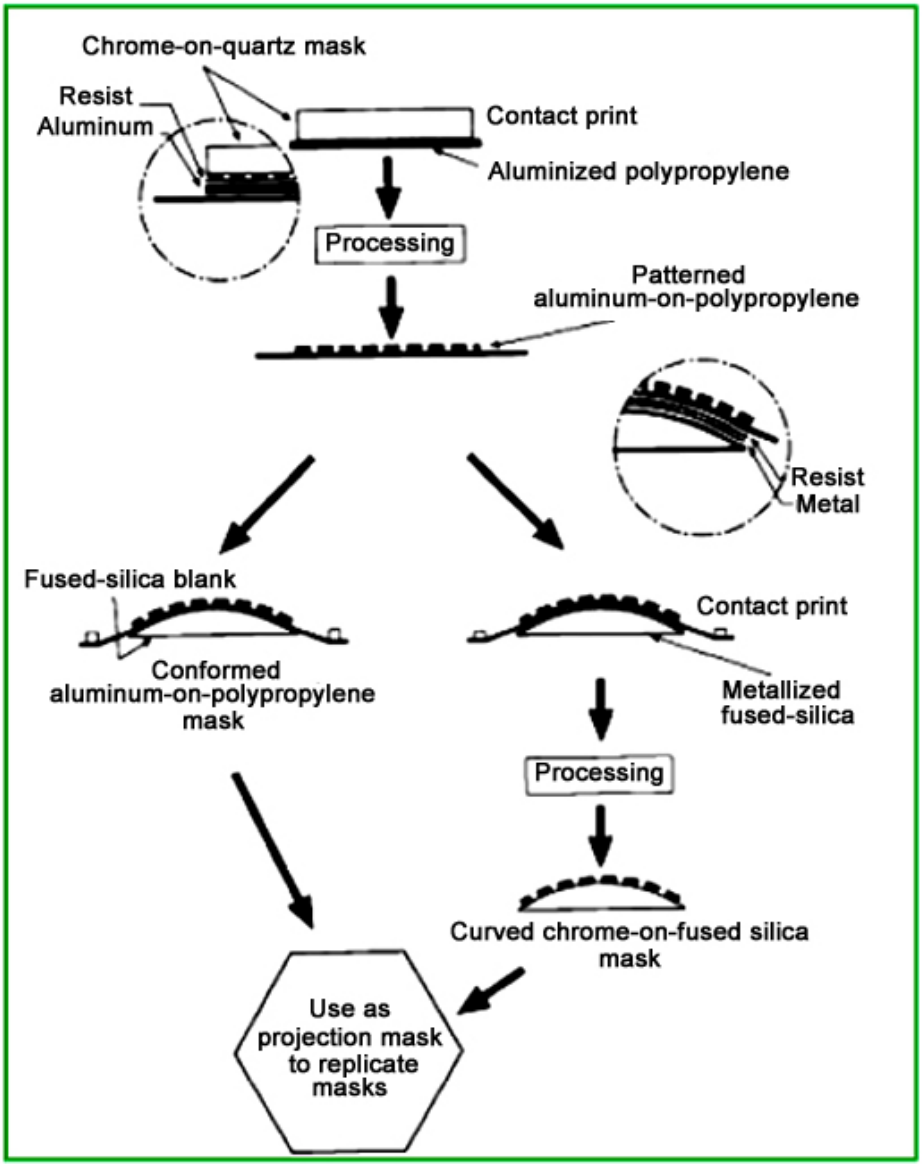

图 84 曲面基底投影光刻系统工艺流程示意图

Figure 84 Process schematic diagram of curved base projection lithography system

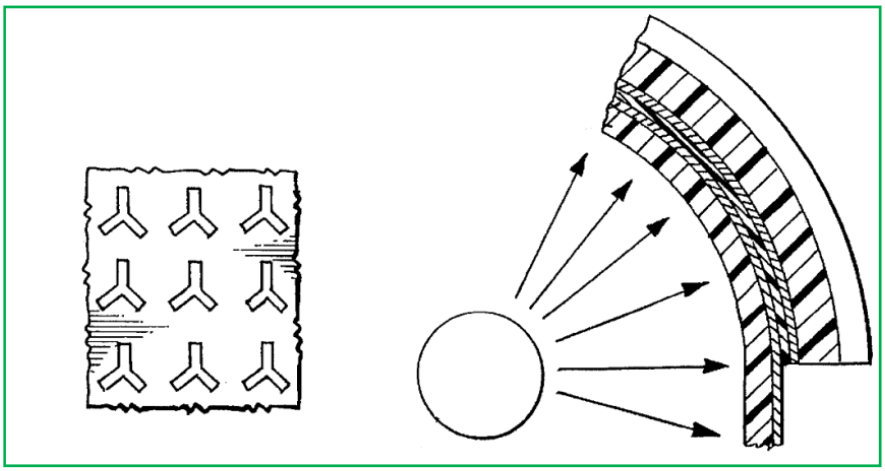

图 85 三维共形掩膜接触曝光法
Figure 85 Three-dimensional conformal mask contact exposure method

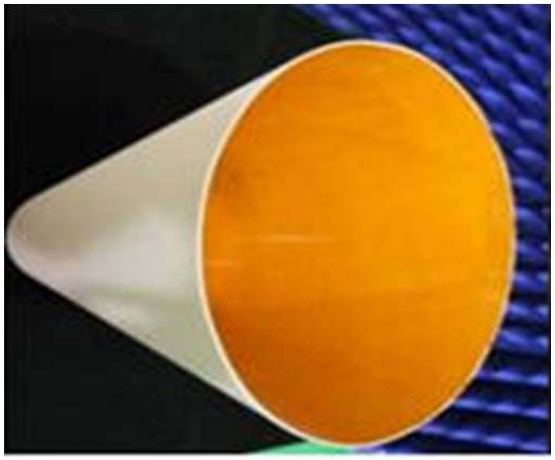

图 86 采用柔性膜转移法制作的频率选择表面衬罩
Figure 86 Liner with frequency selective surface made by flexible film transfer method

5.3.2 柔性膜转移技术

柔性膜转移技术是先采用平面频率选择表面制作工艺在柔性薄膜基底上制作频率选择表面图形阵列，然后再将其随形反贴到曲面载体上的方法。在国内，中国科学院长春光机所首创了柔性膜转移法，成功研制出频率选择表面衬罩(图 86)，但该衬罩为可展开的直锥外形。中国科学院长春光机所还针对不可展曲面频率选择表面衬罩开展了柔性膜曲面转移工艺摸索，主要采用分片随形反贴技术，取得一定进展，但效果相对可展曲面要差些。

Gregoire [208]也采用 PCB 反贴技术制作了三维共形椭圆全息裂缝天线。如图 87 所示，将三维图形单元映射到二维平面，采用 PCB 工艺将图形制作于平面柔性基底上，再将平面频率选择

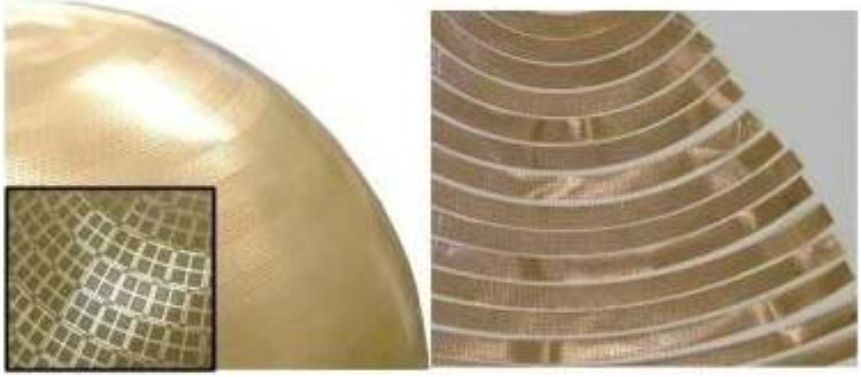

图 87 采用分片式频率选择表面反贴技术制备的三维共形椭圆全息裂缝天线
Figure 87 Three-dimensional conformal elliptical holographic crack antenna made by anti-sticking method of segmentation frequency selection surface

表面图形分成若干片后反贴回曲面去。这种方法和长春光机所采用的方法基本一致，特点是分片越多，反贴的随形程度越高，但是工艺越复杂。

还有一种柔性膜转移技术针对不可展曲面外形，将制作的柔性频率选择表面膜采用热塑成型工艺成型为曲面面形，然后再将之拼接反贴到曲面基底上。卢俊等人[209]针对某型飞机的雷达窗口外形，研究了频率选择表面热压成型工艺方法。Williams [210]描述了这种三维频率选择表面制作工艺。如图 88 所示，先将频率选择表面制作于二维热塑型覆铜塑料基底上，再用三维曲面阴阳模具将二维频率选择表面热压成形，多片曲面频率选择表面热塑成形后，将之拼接反贴到曲面基底上，就得到了曲面频率选择表面。

柔性膜转移技术的优点是：(1) 降低了频率选择表面图形阵列的制作难度；(2) 特别适用于可展开曲面载体，有成功先例。这一技术的缺点是：当曲面载体不可展开时，需分片拼接或将平面频率

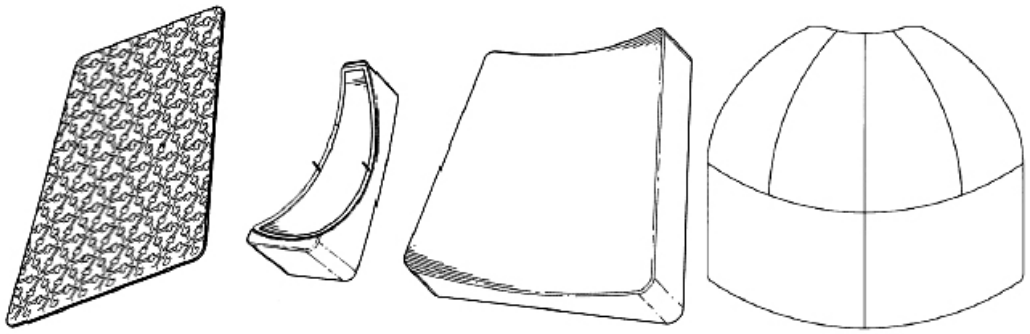

图 88 热塑成型法制作曲面频率选择表面

Figure 88 The curved frequency selection surface prepared by thermoforming

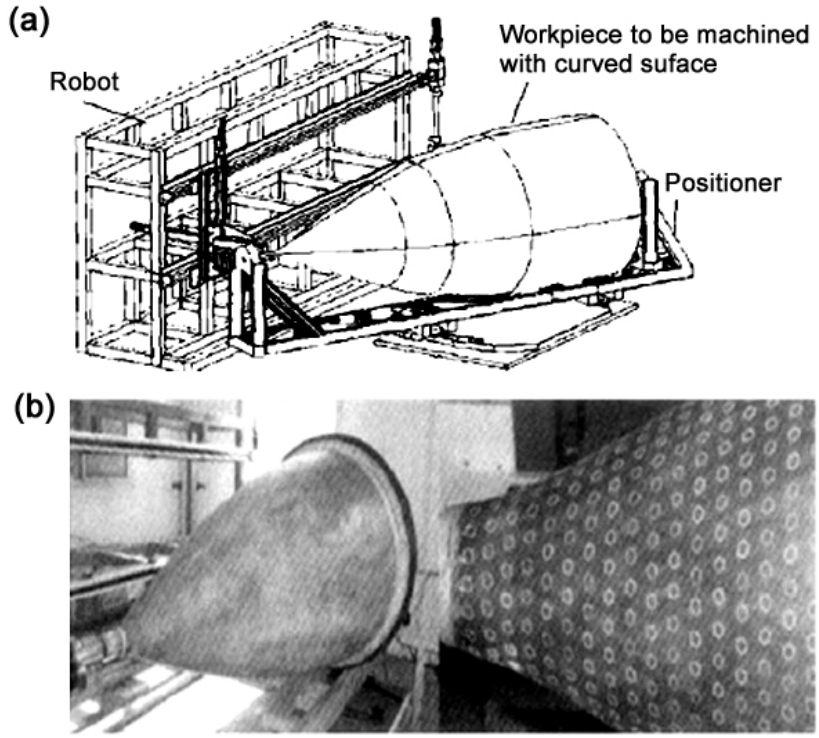

图 89 (a) 基于机械刻划的数字化加工系统及 (b) 频率选择表面雷达罩

Figure 89 (a) Digital machining system based on mechanical scribing and (b) radome with frequency selective surface

选择表面热压成为曲面频率选择表面；曲率越大，需要分片数目越多或变形量越大才能较好地与曲面载体复合，但分片造成的电连接破坏及热塑成形造成的频率选择表面单元图形失真都会导致频率选择表面性能劣化。另外，分片拼接定位的难度和工作量大。

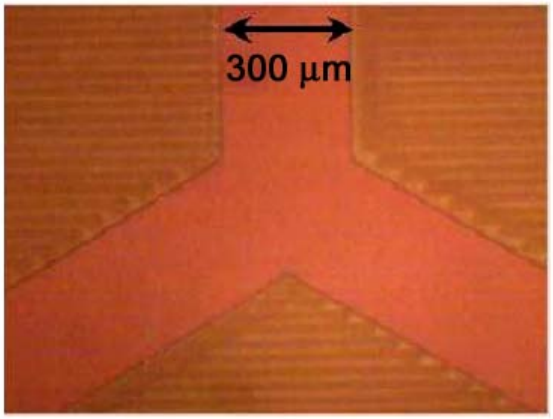

图 90 激光刻蚀法在玻璃基底 ITO 膜上刻蚀的 Y 型频率选择表面单元

Figure 90 Y-type frequency selective surface unit etched on the glass-based ITO film by laser etching

5.3.3 数字化机械铣削加工技术

数字化机械铣削加工技术是多轴数字化机器人用铣削的方式直接在金属化曲面载体表面进行图案刻划加工的技术。为解决大型复杂曲面频率选择表面加工中的关键技术，北京航空航天大学率先研究并开发了 5 自由度机器人数字化加工系统[211]，如图 89 所示。这使得不可展开曲面的三维频率选择表面加工得以实现。这种曲面频率选择表面单元阵列直接机械铣削加工方法，在国内曲面频率选择表面直接制备工艺及设备研制上具有重要意义。

数字化机械铣削加工技术的优点是直观，可以在曲面上直接加工频率选择表面图形阵列。其缺点包括：(1) 接触式刻划，只能加工硬质材料；(2) 容易对基底材料造成损伤；(3) 加工精度受限于道具精度；(4) 复杂图形算法复杂，较适合简单图形；(5) 效率较低。

5.3.4 激光直接刻蚀技术

激光刻蚀技术是将脉冲激光刻蚀加工与先进的数控系统结合起来的一种柔性加工技术。它利用短脉冲、高峰值功率的激光脉冲使待刻蚀的材料表面局部迅速加热升温、熔化乃至汽化，可实现表层材料的精确去除。

Pique 等人[212]在镀有 ITO 膜的玻璃基底上，用 UV 激光直接烧蚀频率选择表面阵列图形，在不伤害玻璃基底的情况下完全去除了 ITO 膜，如图 90 所示。Ueno 等人[213]利用激光刻蚀法在玻璃基底金薄膜表面刻蚀了如图 91 所示的平面频率选择表面样件，谐振图形为直径 0.6 μm ~ 0.8 μm 的圆环孔径单元，排布周期为 1.0 μm 和 2.0 μm。频率选择表面样件在近红外波段具有带通特性，证明了激光刻蚀技术用于金属频率选择表面的快速制作的可行性。

激光直接刻蚀技术的优点是：(1) 直观，可以在曲面上直接加工频率选择表面；(2) 非接触方式，无需制作掩模；(3) 材料加工范围广；(4) 高柔性、高精度、高效率。

以上曲面频率选择表面加工工艺是目前能够查阅到的几种主流加工工艺。然而鉴于频率选择表面在各领域尤其是在军事领域的重要应用价值，不排除国外对核心技术进行了封锁保密处理。通过对上述几种技术的比较，可以发现激光直接刻蚀技术有望成为未来曲面频率选择表面加工的理想工艺途径。

目前国际上已有激光刻蚀法制作小幅面、高精度频率选择表面平板样件的成功先例，也出现了一些用于平面金属图案加工的设备。如德国的 LPKF 公司研发的 ProtoLaser S 系列直接成型刻板机 (图 92) [214]，利用红外波段激光直接雕刻 PCB，无需化学腐蚀，采用蒸发和剥离的方式即可形成精细节距的电路和大面积金属层，可加工覆铜/铝的 FR4、陶瓷等微波板材 (图 93)，加工最小线宽/间距为 50 μm / 25μm，最大电路尺寸可达 229 mm × 305 mm (9 inch × 12 inch)。LPKF 公司同时还研发了世界上唯一一款 PCB 线路直写技术的紫外激光设备 Proto Laser U_3 [214]，激光波长 355 nm。紫外激

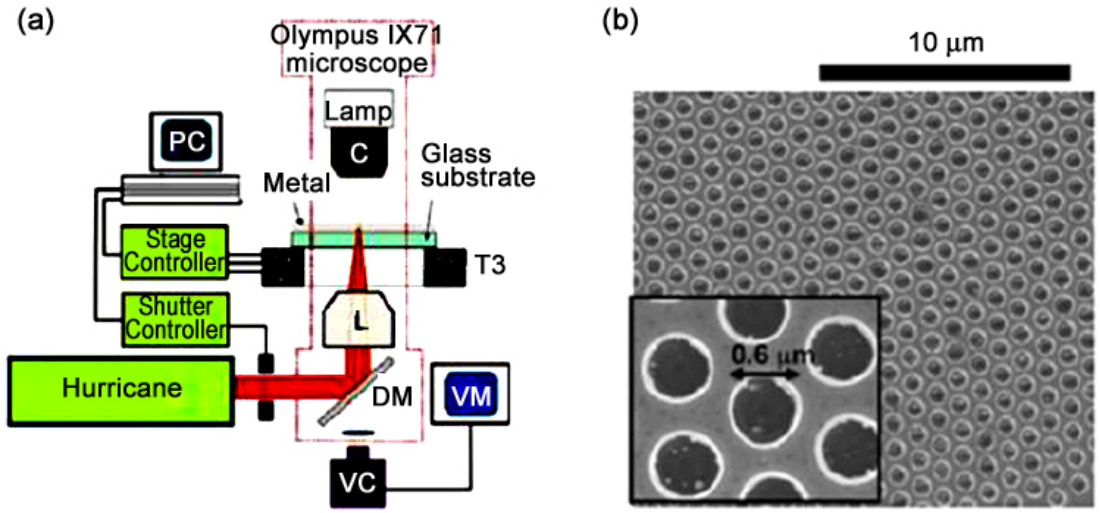

图 91 飞秒激光器在玻璃基底金薄膜表面刻蚀的平面频率选择表面

Figure 91 Planar frequency selective surface prepared by femtosecond laser etching on the surface of glass-based gold film

图 92　Protolaser S 直接成型刻板机

Figure 92 Protolaser S direct forming machine

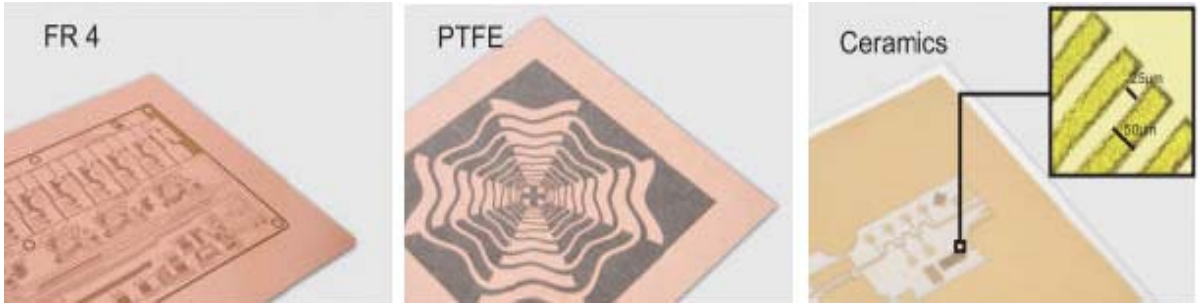

图 93 LPKF Protolaser S 在各种材料上的加工实例

Figure 93 Processing examples of LPKF Protolaser S on various materials

光使聚焦光斑更小、导线更为精细。图 94 给出了设备外观及加工案例 —— 在 18 μm 厚铜材料上加工出的 100 μm 节距。该设备还具有自动调焦功能，使工件永远处于激光焦点范围内。激光打标机也是一种采用激光刻蚀的方法在不同材料表层刻蚀图案的设备。

目前，国内外的激光打印设备有很多，如德国的 IPG、国内的海目星激光、苏州曙天激光、博业激光均有较为成熟的激光打印设备。上述用于 PCB 加工和打印的激光设备和频率选择表面激光加工设备有共通之处，但应用领域有所不同，因此研发的侧重点也肯定不同。比如这些设备多为平面加工设备，加工幅面通常较小；具有较大幅面加工能力的设备通常精度较差或是只能刻蚀非金属基底。表 16 将上述具有代表性的设备基本指标进行了对比。总的来说，上述设备由于不能兼顾大幅面、

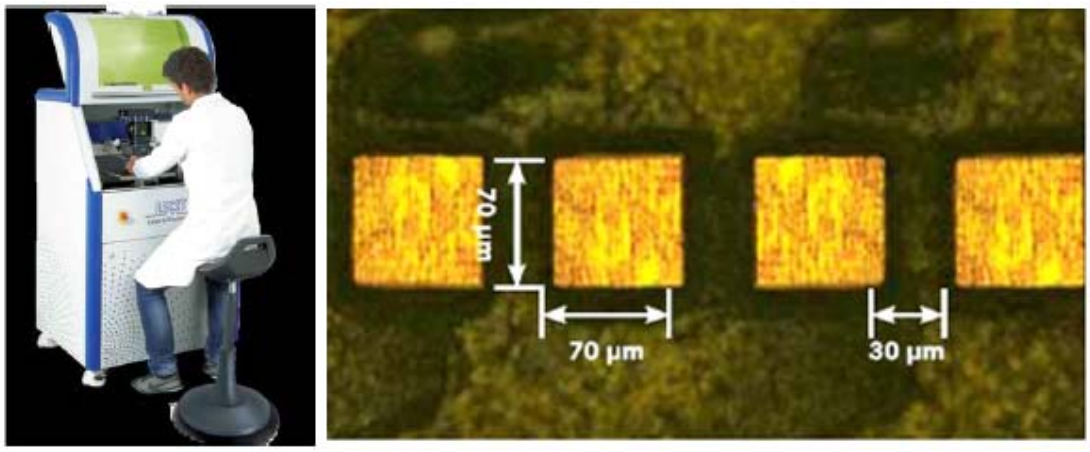

图 94 LPKF Proto Laser U3 设备外观及加工实例

Figure 94 Appearance and processing examples of LPKF Proto Laser U3

表 16 几种典型的激光刻蚀设备性能指标对比

Table 16 Comparison of the performance index of some typical laser etching equipments

Brand/Model	LPKF ProtoLaserU3	IPG 20W	Q-LM-T CO_2	Suzhou Shutian	HYM-3DL20
Production place	Germany	Germany	China	China	China
Laser type	Semiconductor laser	Optical laser	CO_2 laser	Semiconductor laser	Semiconductor laser
Laser wavelength	355 nm	1064 nm	10.6 μm	1064 nm	1064 nm
Optical quality	< 1.5	< 1.5	< 5	< 6	< 1.1
Processing size	229 mm × 305 mm	110 mm × 110 mm	100 mm × 100 mm ~ 1200 × 1200 mm	160 mm × 160 mm	300 mm × 300 mm
Processing speed	6 cm^2/min	≤ 12000 mm/s	0 mm/s ~ 5000 mm/s	≤ 7000 mm/s	≤ 15000 mm/s
Repeatability	2 μm	1 μm	10 μm	10 μm	2 μm
Minimum linewidth	15 μm	10 μm	145 μm ~ 1090 μm	200 μm	10 μm
Be available for hook etching	No	No	Yes	Yes	Yes
Be available for metals	Yes	Yes	No	Yes	Yes

高精度、复杂曲面加工特性，均不能满足目前曲面频率选择表面的加工需求，国际市场上也还没有针对这类加工问题的商品化激光加工设备，因此曲面频率选择表面激光刻蚀设备只能依靠自主研发。

5.4 高温透波陶瓷基频率选择表面的测试

5.4.1 高温透波陶瓷基频率选择表面透波率测试

透波率 S 测试是所有评估频率选择表面性能最为直观的途径，因为矢量网络分析仪最基本的功能就是进行 S 参数测试，其中的 S_{21} 参数即为透波系数，只需将收发天线、线缆、转接器及矢网仪端口连接进行直通校准后即可进行测试。频率选择表面与其它材料透波率的不同之处仅在于时域门参数的设置。因为时域门宽度“Gate Span”决定了滤除哪些信号，在一般的 S_{21} 测试中，反射信号都会被当作无用信号而被滤除掉，但对于频率选择表面有些反射信号表现的是其本身属性，因此不应当被滤除，否则测试结果将出现很大偏差。

图 95 为频率选择表面透波率测试的各种状态，均采用点聚焦透镜天线测试系统完成。点聚焦透镜天线的特点是波束在设计的焦点上汇聚形成焦斑，两个点聚焦透镜天线的焦点重合时，两天线之间的传输损耗最小。由于相交点的附近区域较小，电磁波通过被测材料时发生绕射的程度要明显低于普通天线，只要样品的尺寸大于焦平面上天线主瓣的 –3 dB 波束宽度 3 倍以上，样品的边缘绕射就可以忽略。同时，透镜天线可在有限的空间内将球面波在焦平面转换成近似平面波，因此这种方法成为近年来物质微波透波特性及反射特性的最好方法之一。然而，需要注意的是透镜天线有时并不适用于曲面试件的测试。一是由于透镜天线照射在被测件上的电磁波过于集中，在进行曲面试件测试时往往会无法真实反应曲面整体的传输性能；二是由于透镜天线收发天线间的距离固定，虽然有一定距离的调节行程但非常有限，较大尺寸的曲面试件放在两天线中间很不方便，因此曲面试件通常采用喇叭天线或近场探头替代透镜天线来测试。

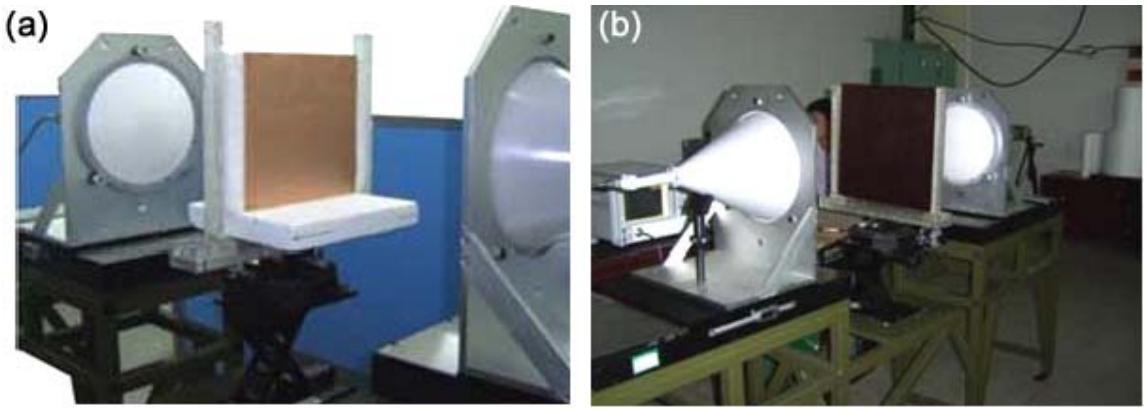

图 95 材料透波率测试：(a) 频率选择表面等效平板测试；(b) 频率选择表面基底介质材料测试
Figure 95 Test of material permeability: (a) equivalent plate of frequency selective surface; (b) substrate dielectric material for frequency selective surface

频率选择表面平面独立屏等相关平板材料均适宜采用透镜天线自由空间系统测试。经多次验证，试件尺寸达到 400 mm × 400 mm 即可满足入射角在 0° ~ 60° 范围内的测试需要。频率选择表面独立屏测试时需采用平板泡沫材料支撑。由于泡沫材料的介电常数无限接近 1 且损耗几乎为 0，所以可将其等同于空气，这种状态下的测试结果可认为是频率选择表面独立屏的测试结果。所有平板材料测试时均需注意将试件中心调整到两透镜天线中心的连线上，利用样品架下的转台改变入射角度，每改变一次角度都要对矢量网络分析仪重新进行直通校准，具体的矢网仪测试参数设置如下：功率

–10 dB，点数 2000 点，中频带宽 1 KHz，时域门宽 1.2 ~ 1.7 ns (需根据具体测试件的状态设置)。

5.4.2 高温透波陶瓷基频率选择表面天线罩透波测试

频率选择表面曲面独立屏与混合罩测试通常采用喇叭天线作为电磁波发射和接收源，测试状态如图 96 所示，利用样品架下的转台改变入射角度。具体的矢网仪测试参数设置如下：功率 –10 dBm，点数 2000 点，中频带宽 1 KHz，时域门宽 1.2 ns ~ 1.7 ns (需根据具体测试件的状态设置)。

5.4.3 高温透波陶瓷基频率选择表面反射率测试

根据 GJB 2038–1994《雷达吸波材料反射率测试方法》[215]，目前国内有关射频吸波材料反射率的测试系统采用的测试方法主要有：(1) 远场 RCS (Radar Cross-Section) 测试法；(2) 样板空间平移测试法；(3) 弓形测试法。

远场 RCS 测试法是以扫频方式在微波暗室中测量平板反射率。测试时要求系统具有幅度与相位测试能力以及矢量运算能力，且要有产生时域软件距离门的功能。测试时先测量背景响应，然后测量标准板的响应，将标准板的响应和背景响应进行矢量相减，以扣除背景的响应；利用矢量网络分析仪的时间门功能去除样板区以外的杂散反射，得到金属标准板的响应；然后，将金属标准板换为平板样板，用同样的方法得到平板面的响应；最后，用标准板的响应除平板面的响应，就可得平板的反射率。

样板空间平移测试法是以点频方式在一般的实验室中测量平板的反射率，其基本原理是在一般实验室中借助微波测量线测量平板样板在空间平移而产生的场强变化，实现自由空间平板反射率测量。该方法仅要求在无强电磁干扰的一般实验室里进行测量，样板支架背后的墙壁要以微波暗室用平板遮挡。

弓形测试法是以扫频方式在微波暗室或一般实验室里测试平板反射率。基于材料在不同的极化方式和不同入射角下的吸波性能不同，要对材料性能进行准确的评估，测量时要使发射天线和接收天线工作在同一极化方式 (垂直极化或水平极化)，设计弓形框架，以调整入射角度；调整样板支架，使标准板成水平状态并处于弓形框圆心；先测量金属标准板反射，然后用平板样板取代标准板，测量平板的反射，即可得平板样板得反射率。

弓形法的优点在于：(1) 收发天线利用拱形可以实现相对于材料的同圆心运动，实现多角度的反射率测试；(2) 利用时域波门技术可以消除收发天线之间的直接耦合，容易得到满意的结果；(3) 测试非常简单、直观，又无须借助昂贵的设备，并能对其他更为先进的测试技术结果精确度和可靠性进行进一步检验，测试快捷。因此，弓形法在射频吸波材料性能测试中得到了广泛的应用。

图 96 频率选择表面曲面试件测试示意图
Figure 96 Testing schematic diagram of curved frequency selected surface specimen

5.5 高温透波陶瓷基频率选择表面发展趋势

高温透波陶瓷基频率选择表面涉及多个学科，如计算电磁学、电学、材料学、微电子制造工艺、曲面成型工艺等。为实现高温透波陶瓷基频率选择表面技术在飞行器中的工程应用，还需

重点解决以下几个方面的问题。

(1) 曲面高温透波陶瓷基频率选择表面建模与精确计算：频率选择表面应用到天线罩曲面结构中时，通常采用无限大频率选择表面等效平板仿真、天线罩曲面分片和频率选择表面曲面成型三个步骤。由于数值计算与真实物理环境之间的差异，等效平板仿真结果与天线罩曲面测量结果之间会存在偏差，因此需要通过测试反馈，进一步修正频率选择表面设计。这增加了设计周期和成本。曲面频率选择表面建模和精确仿真技术成为未来的亟需解决的问题之一。

目前曲面频率选择表面仿真大多采用近似方法，计算结果精度有限，其难点主要集中在曲面频率选择表面建模和剖分。如何使频率选择表面在曲面上尽量保持周期性，尤其是在曲率较大的局部小区域，如何分布才能获得更好的滤波特性，都值得进一步探讨。除此之外，曲面加工工艺也是未来频率选择表面需要突破的技术难点。

(2) 有源高温透波陶瓷基频率选择表面工程化应用：随着雷达探测技术的飞速发展，迫切需要探索新的隐身机制和更有效的隐身手段。具有可调谐功能的频率选择表面天线罩是其未来发展趋势之一。

传统的被动频率选择表面一旦应用，其谐振频率及工作带宽等电磁特性均无法改变，而可调谐频率选择表面天线罩能够灵活地适应外部电磁环境变化，克服被动频率选择表面无法实现带内隐身的缺陷，满足全频段 RCS 缩减的需求。

目前关于智能频率选择表面天线罩的研究尚处于起步阶段，如何在天线罩结构中加载馈源并控制其直流偏置电压、如何设计馈电网络以及有关有源频率选择表面工艺制备技术的研究等都是有源频率选择表面实现工程化应用需要解决的问题。

6 宽频透波陶瓷材料

随着毫米波技术的发展、导弹制导精度的提高及反辐射导弹的发展，为了提高制导系统和电子设备抗电子干扰能力，导弹制导系统中已经采用了种种新技术 (如频率捷变技术，多模工作方式等)，这些技术要求天线罩具有宽带特性，需要覆盖一个或者数个波段的频带[216,217]，比较典型的如 1 GHz ~ 18 GHz、甚至 0.5 GHz ~ 40 GHz 这样的超宽频带。这就给天线罩的设计与材料选择提出了更大的挑战。研制高性能宽频高透波率天线罩已经成为反辐射弹头、突防电子干扰等高性能导弹弹头迫切需要解决的瓶颈问题。

关于天线罩频带，国际上普遍采用的是美国电气电子工程师协会 IEEE 521–2002 标准[218]，具体如表 17 所示。

6.1 宽频透波天线罩结构形式

天线罩要获得宽频透波性能，一是需要采用极低介电常数、极小介电损耗的介质材料，二是使材料具有特殊的结构。极低介电常数介质材料结构天线罩多采用空间骨架结构，结构梁的网眼一般用较薄的玻璃纤维薄板覆盖。这种形式的天线罩虽然在很宽的频带范围内都满足高透波率的要求，但是由于其所使用的多是有机聚合物材料，耐高温性能差，而且由于空间骨架结构的承载能力有限，一般只应用于一些地面天线罩，不能作为导弹天线罩使用。因此，在实现宽频透波天线罩时，尽量采用第二种方法。

天线罩的透波性能与其罩壁结构密切相关。传统的半波壁厚度天线罩习惯上被称为“窄带天线罩”，因为这种结构仅有百分之几的带宽。为了有效提高天线罩材料的频带宽度，天线罩电气设计者主要着眼于天线罩材料以及罩壁结构的设计和研究。典型的天线罩罩壁结构如图 97 所示，其中宽

表 17 美国 IEEE 521–2002 标准采用的电磁波频带名称及其频带范围
Table 17 Electromagnetic band and its frequency band range adopted in American IEEE 521–2002 standard

Frequency band	Frequency band range	Name resolution
HF	3 MHz ~ 30 MHz	High frequency
VHF	30 MHz ~ 300 MHz	Very high frequency
UHF	300 MHz ~ 1000 MHz	Ultra high frequency
L	1 GHz ~ 2 GHz	Longwave
S	2 GHz ~ 4 GHz	Shortwave
C	4 GHz ~ 8 GHz	Compromise between S and X
X	8 GHz ~ 12 GHz	Used in WWII for fire control, X for cross
Ku	12 GHz ~ 18 GHz	Kurz-under
K	18 GHz ~ 27 GHz	German Kurz (short)
K_a	27 GHz ~ 40 GHz	Kurz-above
V	40 GHz ~ 75 GHz	
w	75 GHz ~ 110 GHz	W follows V in the alphabet
mm	110 GHz ~ 300 GHz	Millimeter wave

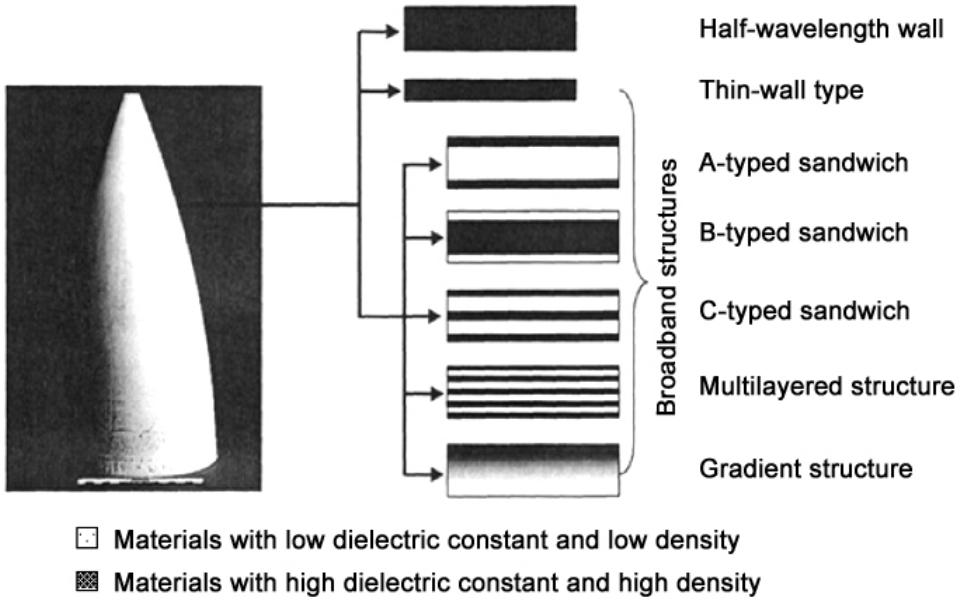

图 97 天线罩罩壁结构示意图
Figure 97 Schematic diagram of the radome wall

频天线罩罩壁结构形式主要有：(1) 薄壁型结构；(2) 特殊的夹层结构；(3) 梯度结构；(4) 罩壁含金属的天线罩结构。

薄壁结构：薄壁结构天线罩要求其壁厚小于波长的 1/10 ~ 1/20。当电磁波波长为 20 mm 时，壁厚仅为 1 mm ~ 2 mm。由于厚度较小，只能用在对力学性能要求不高的场合。特别是对于脆性陶瓷材料来说，无论从结构安全性还是可加工性上考虑．都是不可行的。

特殊的夹层结构：在传统的天线罩设计中，天线罩的频带较窄，采用单层半波长壁厚结构天线罩容易满足电性能要求。对于宽频带天线罩，当对力学性能要求较高时，必须利用多层罩壁结构来满足频带宽度的要求。当对称的等效阶梯阻抗变换器的反射系数满足切比雪夫多项式关系时，就可以优化设计得到连续频率的宽频带天线罩。图 98 为对称多层介质的等效阶梯阻抗变换器示意图。常

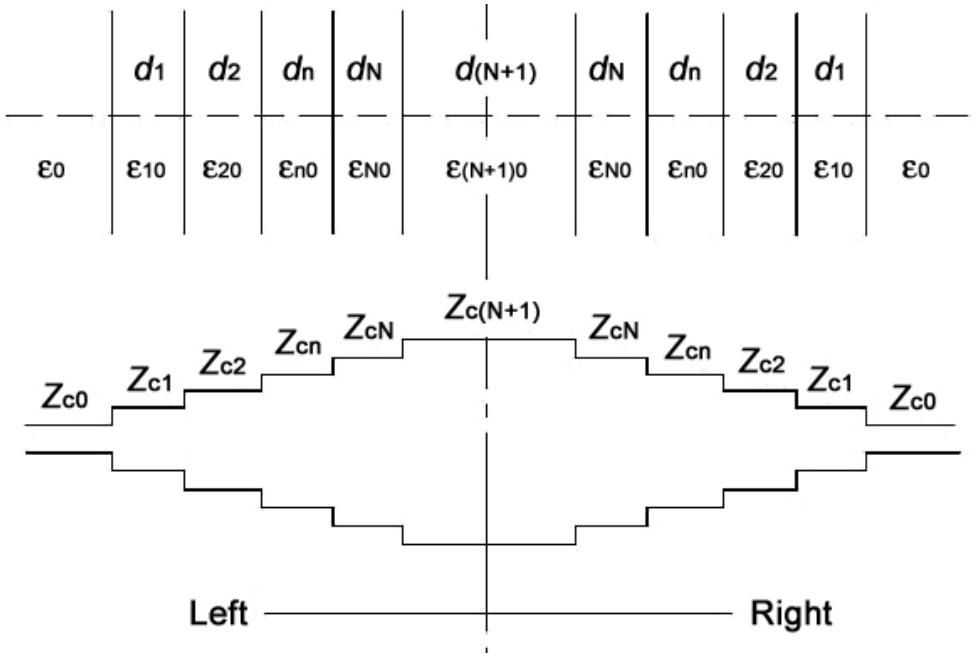

图 98 对称多层介质的等效阶梯阻抗变换器示意图

Figure 98 Schematic diagram of equivalent step impedance converter for symmetric multilayer media

用的多层罩壁结构类型有 A 夹层、B 夹层、C 夹层等[219]。

A 夹层结构是一种三层对称结构，它由里外两层比较致密的高介电常数薄表层和一层低介电常数、低介电损耗、低密度的多孔芯层 (如多孔材料、泡沫、蜂窝材料等) 组成，具有良好的重量–强度比。A 夹层多用于尺寸较小的飞行器上鼻锥天线罩或流线型天线罩，也常与介质桁架一起做成高质量的地面雷达天线罩。法向入射 (电磁波对罩壁入射角小于 30°) 的天线罩多数使用 A 夹层来提供足够的强度。其重量轻、电性能好，可实现最大功率传输，减小天线相位畸变。大角度入射的天线罩是指为满足空气动力学要求而选用的流线型鼻锥或卵形的天线罩，在多数情况下也采用 A 夹层。但由于 A 夹层对极化很敏感，当垂直极化与水平极化有较大相位差时，A 夹层的传输性能将显著降低。

B 夹层结构也是一种三层对称结构。与 A 夹层结构不同，它是由两层低介电常数、低密度的多孔表层和一层高介电常数、高密度的芯层组成。为保证获得宽频带高透波率，中间层介电常数一般为外层介电常数的均方值。B 夹层的损耗是由于蒙皮较厚、热耗较大引起的。用于 B 夹层的材料，无论是蒙皮还是夹芯，均应是损耗极低的材料。B 夹层在大型地面天线罩设计中较少采用，在较小型多频段反干扰设备的保护天线罩以及在毫米波、亚毫米波天线罩设计中有时会用到这种断面结构。

C 夹层结构是五层结构，由两层 A 夹层结构组合而成，一般内外蒙皮等厚，使用相同材料；两夹芯也用相同等厚材料；中间蒙皮可以与内外蒙皮使用相同材料，也可以使用不同材料；中间蒙皮的厚度可以是内外蒙皮厚度之和，也可以不是。该结构电磁波透过性较好，可在较大的入射角范围内获得较高的传输性能，可用于高度流线型天线罩，但插入相位延迟随入射角变化剧烈。

夹层结构由于具有较好的宽频带高透波率性能，已经成功应用于低马赫数导弹天线罩。但是，由于不同层之间材料热物理性能差别较大，当作为高马赫数导弹天线罩使用时容易引发由于热失配而使材料在高温使用过程被破坏。

梯度结构：梯度罩壁结构可以看作是多层介电材料按照梯度的介电性能变化顺序组成。首先，梯度结构具有优良的热应力缓和特性，可以防止由于高温环境使用时产生的层间热应力而导致的材

料破坏，因而具有较好的耐高温性能和抗热震性能，可以作为高马赫数天线罩结构使用；其次，梯度罩壁结构由于类似多层介电材料结构，通过对其透波性能进行设计与优化，可以满足宽频带高透波率要求。目前来看梯度结构天线罩最有希望在高马赫数宽频带高透波率天线罩中取得实际应用。

罩壁含金属的天线罩结构：通常提出的天线系统常常是复杂的整体结构，设计困难。为此，提出了天线–天线罩一体化设计方法：在天线罩壁的外表面上用镶嵌、电镀等方法制作天线及其馈电电路，以实现天线与天线罩的复合。典型的天线罩–天线由平行板辐射器构成，辐射呈楔形配置，被镀 (铜) 在介质表面上[220]。

另外一种实现宽频的方法是在天线罩壁内部加入特定结构的金属网格。其原理是：天线罩的壁厚按照某一个频段进行设计，然后利用金属网格 (间距、粗细) 的谐振效应提高另一频段的透波率。此技术经过发展，有可能把多用途、多频率天线系统组合进天线罩结构。例如，天线罩头段内部用网络状导体表面代替完全镀铜表面，而围绕根部周围使用附加的平行板辐射器，这样就可以设计出不同频率的另一天线系统。

6.2 宽频透波天线罩壁结构设计现状

天线罩最初的设计采用的是几何光学射线跟踪法，而后逐渐发展成为描述天线罩–天线系统的射线轨迹法、平面波谱法、表面积分法、边缘绕射法等等。常用的天线罩设计与分析方法主要有平均入射角法、射线轨迹分析法、平面波谱法和表面积分法等[221]。天线罩现代分析理论以微波传输线理论为基础，并在由此衍生出了多种其他理论。

单一频率天线罩的优化设计可以采用图表法。阶梯阻抗变换器原理法[222]。适用于优化设计连续频率的宽频带天线罩。王笃祥[223]提出了一种有效的宽带改型 B 夹层天线罩罩壁结构。这种结构在 0° ~ 70° 的入射角范围、0 GHz ~ 40 GHz 带宽内，功率传输系数优于 80.0%，且垂直极化与水平极化之间的插入相位延迟的差异极小。郭敏等人[224]利用微波传输理论对宽频带天线罩的壁结构进行了设计，并利用切比雪夫阶梯阻抗变换器设计方法给出了设计实例，计算结果表明，在给定介电常数、损耗以及入射角等条件后，在 1 GHz ~ 15 GHz 之间，功率传输系数大于 88%。袁乃昌等人[225]以几何光学射线跟踪法为技术背景，根据多频段天线罩设计的特殊要求，建立二重优化模型，然后采用 SUMT 外点法和 POWELL 方向加速法相结合，以罩壁传输系数为目标函数对罩壁各层介质厚度进行优化，取得了较好的结果。

6.3 宽频透波天线罩材料研究现状

由于宽频透波材料主要用于反辐射武器，各国关于高速导弹宽频天线罩材料和工艺的研究报道很少，仅有部分专利涉及到材料和工艺的研究。

美国哈姆导弹基本型天线罩为 A 夹层结构，外层厚 1.37 mm，介电常数 3.5；中间为蜂窝结构，厚 3 mm，介电常数 1.2；内层厚 0.7 mm，介电常数 3.5。关于材料和成型工艺未见报道。早在 1964 年，美国 Douglas Aircraft 公司制备了一种能适应热梯度而不产生高应力 (耐温 1400°C ~ 1600°C)、同时能在极高和超高频带内的宽带上有高的传输效率和低的瞄准误差的 A 夹层结构天线罩[226]。这种氧化铝基 A 夹层天线罩质量减轻了 30% ~ 40%，具有较高的比强度。

20 世纪 70 年代初，Harris 等人[227]通过缠绕法、泥浆浇注蜂巢结构、发泡超高纯非晶态石英等方法来制备低密度、高强度多孔芯层，在多孔芯层上复合高强度蒙皮层，制备了高强度 A 夹层结构天线罩。天线罩结构总的有效介电常数不超过 2.2，总质量不超过同样尺寸和设计中心频率下单壁结构质量的 2/3，在垂直入射下带宽有 ±20% 设计频率，且在这一频率范围内入射角为 ±45° 时的最低传输效率高于 85%。

此外，Raytheon 公司的 Purinton 等人[228,229]采用有机先驱体聚合物浸渍–裂解 (PIP) 工艺制备了 A 夹层宽频带陶瓷基复合材料天线罩。这种宽频带陶瓷基复合材料天线罩制备工艺如下：罩壁中间为蜂巢结构的多孔芯层 (二氧化硅蜂窝等)，将石英纤维布浸渍聚硅氧烷或聚硅氮烷树脂，然后将纤维布夹在蜂窝两端形成 A 夹层三明治结构，通过加热使流动的树脂渗透纤维布进入蜂窝，随着温度升高，树脂从液态变成粘弹态，控制不同裂解工艺 (温度、时间等) 使树脂完全裂解或部分裂解成无机材料 (聚硅氧烷 650°C 时转变为固态的二氧化硅多孔基体，若是聚硅氮烷则 900°C 时裂解形成氮化硅)，最后在罩壁外表面涂一层含 TiO_2 的聚硅氧烷进行防潮和密封处理。此工艺制备的天线罩罩壁弯曲强度大于 35 MPa，介电常数小于 3.0，损耗角正切 0.02，天线罩能在 870°C 持续 5 min (峰值温度 1260°C，数秒钟) 正常工作，可以满足反辐射导弹在高速 (5 Ma) 短时 (5 min) 高温飞行时宽频透波 (2 GHz ~ 18 GHz) 的要求。图 99 为制备的天线罩外形及其三明治结构罩壁示意图，两侧为石英纤维布叠层 (3 ~ 6 层，每层厚度约 1.52 mm)，罩壁外表面为聚硅氧烷 (或聚硅氮烷) 和聚四氟乙烯等涂层。另外，这种工艺制备的天线罩可以通过控制聚合物树脂裂解的不同程度，保证天线罩介于聚合物树脂和陶瓷两个极端状态之间的一种状态，能够获得兼有与聚合物树脂相关的韧性和与陶瓷相关的耐高温性的天线罩。

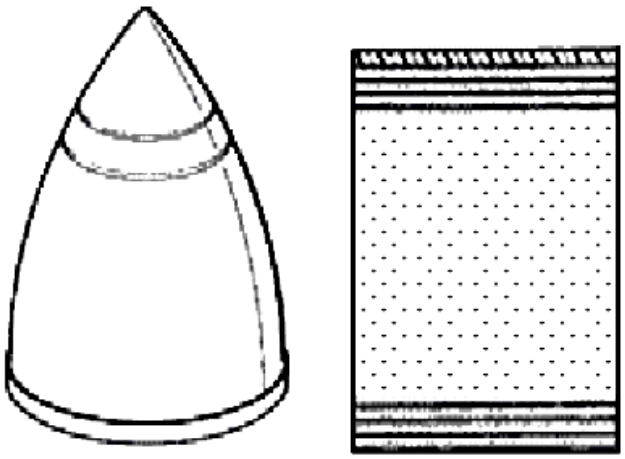

图 99 三明治结构天线罩及其罩壁剖面图
Figure 99 Radome with sandwich structure and its wall profile

1987 年，美国波音宇航公司专利 US4677443 [230] 提出了一种由氮化硅和钡铝硅酸盐为组分的双层结构耐高温、宽频带天线罩设计方法，其中蒙皮和芯层氮化硅选用烧结、反应烧结或化学气相沉积方法制造。外蒙皮介电常数 5.0，厚为 0.7 mm。芯层的介电常数仅为 1.8，厚为 10.5 mm。芯层和蒙皮的厚度比为 15:1。这种两层天线罩通过石墨/聚酰亚胺层压板与基础连接件相连。芯层和蒙皮的介电性能、弹性模量、热膨胀系数等性能在 815.6°C 下变化很小。与常规的对称三层结构 (A 夹层结构) 相比，由于内表面不存在高密度表层，从而减少了气动、辐射引起的热冲击应力[231]。这种两层结构的高温宽带天线罩可以耐热梯度引起的热应力，可用于超音速或高超音速导弹上。此外, Barta 等人[183]也研制了一种类似的宽频带天线罩，由一种低密度 (1.0 g/cm^3 ~ 2.2 g/cm^3)、低介电常数的 Si_2N_2O 泡沫芯层外加一层高密度 (2.8 g/cm^3 ~ 3.2 g/cm^3) 的 Si_3N_4 蒙皮层组成，其介电性能可满足 ε = 2.5 ~ 8、tgδ < 0.0003，而且强度高、耐雨蚀、砂蚀性能良好，可耐高温 1600°C ~ 1850°C。其中，泡沫芯层的主要成分是 Si_3N_4 和 Si_2N_2O，通过反应烧结过程中造孔剂挥发逸出使之形成多孔结构；高密度表层是采用液相无压烧结技术制得的。为了在烧制过程中得到液相，需要先将 Si_3N_4 和氧化物添

加剂制成粉末状混合物，压实，再进行烧结。此工艺需要两次成型和反应烧结。

通过控制压制坯体中氮化硅粉末与硅粉的比例及造孔材料 (如萘、樟脑等) 的含量，Verzemnieks 等人[184]采用反应烧结技术制备了在宽频带范围内满足电性能要求的可控密度氮化硅天线罩。将压制成型的坯体在氮气气氛下反应烧结使造孔材料从坯体升华形成多孔坯体结构，使其转变为同一形状的 α-Si_3N_4 晶须结构。α-Si_3N_4 晶须密集生长，经氮化后的芯体形成多孔的高度互连，由此产生一种类似泡沫的多孔壁结构。前部的密度为 0.9 g/cm^3，从前部到后部的过渡部分由 4 个区域组成, 密度分别为 1.0 g/ cm^3、1.2 g/ cm^3、1.4 g/ cm^3 和 1.6 g/ cm^3，后部的密度为 1.8 g/cm^3。可以通过控制造孔材料的量来产生不同的密度，从而达到控制材料介电常数的目的。在上述低密度芯层的表面再制备一层高密度蒙皮 (压制硅粉表层后氮化或化学气相沉积硅后反应烧结制备)。这种高密度、高介电常数蒙皮层与低密度、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。另外，厚的芯层也提供了足够的抗弯曲强度，而表层提供了抗雨蚀和防潮性能。

Goto 等人[232]分别制备了气孔率为 35% ~ 55% 的氮化硅、氧化铝、石英陶瓷多孔芯层，通过在多孔芯层上涂覆或浸渍树脂、非晶质二氧化硅或硼硅玻璃等涂层，成功地制备得到了抛物面形状的 A 夹层产品 (天线罩)，其中 Si_3N_4 天线罩显示了良好的综合性能，如耐温远大于 500°C，弯曲强度为 150 MPa ~ 270 MPa，介电常数 2.7 ~ 3.7，介电损耗 0.05 ~ 0.06。不同多孔陶瓷的透波频率 (功率传输损失小于 3 dB 的频段) 分别为：Si_3N_4 (1 GHz ~ 8 GHz、9 GHZ ~ 16.5 GHz、17.5 GHz ~ 20 GHz)；Al_2O_3 (1 GHz ~ 4 GHz、5 GHz ~ 9 GHz、10 GHz ~ 19 GHz)；SiO_2 (1 GHz ~ 7 GHz、8 GHz ~ 15 GHz、16 GHz ~ 20 GHz)。

Leggett[233]制备了由 3 层 Si_3N_4 (ε = 6.0，tgδ = 0.009，每层厚度 0.33 mm) 和 2 层浇铸熔融石英 (Slip Casting Fused Silica, SCFS) (ε =2.1，tgδ = 0.0001，每层厚度 4.06 mm) 交替排列的复合结构组成的 C 夹层结构天线罩。天线罩罩壁剖面如图 100 所示。其中，石英层采用熔融石英注浆成型并烧结而成，氮化硅层采用低压化学气相沉积工艺制备。其制备过程如下：首先成型多孔的石英芯层 (图 100 中层 13)，并烧结至较小收缩；化学气相沉积可渗透的多孔氮化硅层 (图 100 中层 14)，在此基础上浇注多孔石英层 (图 100 中层 15)；烧结后，化学气相沉积内外致密的氮化硅蒙皮层 (图 100 中层 16 和层 17)。天线罩壁中间氮化硅层为多孔结构氮化硅，外层为致密氮化硅层，通过调节载气流量大小可改变氮化硅的气孔率。因为氮化硅热膨胀系数高于石英，沉积完毕后冷却过程中，氮化硅受拉，石英受压，导致预应力状态。这种预应力状态可以缓解高速飞行时天线罩内外温差对罩壁的损坏，显著减少裂纹产生及传播。该天线罩在 10 GHz 下微波传输效率为 71.4%，可用于超音速 (4.5 Ma) 反辐射导弹。

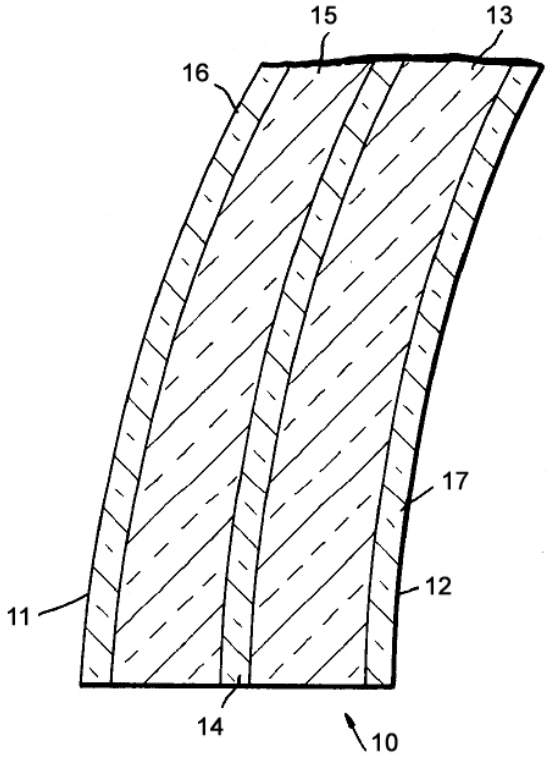

图 100 C 夹层陶瓷宽频带天线罩罩壁剖面图
Figure 100 Sectional view of the C-sandwich ceramic broadband radome cover wall

与国外相比，国内关于宽频带天线罩的研究

究较少。近年来，国内某些单位针对宽频带天线罩开展了一些初步的研究工作，研究内容主要集中在氮化硅基、石英基多孔芯层的制备及以上夹层材料的制备和测试上，但在宽频带导弹天线罩的制备和应用方面还未取得实质性进展。

哈尔滨工业大学报道[234]采用聚四氟乙烯制备宽频天线罩材料，但由于力学性能差，耐温性能有限、成型工艺困难而不适合高速导弹天线罩的制备。某大型 C 波段相控阵雷达天线罩要求较高的环境适应能力和机械强度及良好的透波率，因此选用 A 夹层结构，芯材选用芳纶蜂窝，蒙皮由基体树脂及增强纤维复合而成，两者通过胶液按一定的工艺胶接成构件[235]。但此树脂基复合材料不能承受高速导弹带来的高温，因此在高速导弹上的应用受到了限制。

闫法强[236]采用磷酸盐粘结技术将满足介电性能和壁厚设计的单层平板材料粘结起来，制备了 $ZrP_2O_7/SiO_2/ZrP_2O_7$ 体系 A 夹层结构和 SiO_2/Si_3N_4–BN–SiO_2(n)/SiO_2 体系 B 夹层结构平板，其中 A 夹层结构平板材料在 2 GHz ~ 5 GHz 和 9 GHz ~12 GHz 频带范围内透波率大于 90%，B 夹层结构平板材料在 3 GHz ~ 6 GHz 和 11 GHz ~ 17 GHz 频带范围内透波率大于 90%，且实测结果与理论计算结果比较吻合。

2014 年，山东工陶院和天津大学联合开展了关于氮化硅陶瓷 A 夹层结构宽频带 (1 GHz ~ 18 GHz) 天线罩的研制工作，成功制备出低密度高强度多孔氮化硅陶瓷全尺寸天线罩芯层，采用料浆涂覆法制备高密度氮化硅和钡铝硅酸盐蒙皮层，初步解决了高密度层与低密度层间的良好匹配结合问题，得到 A 夹层结构陶瓷天线罩，有望满足反辐射导弹、频率捷变雷达制导导弹等对高温宽频天线罩的需求。

6.4 宽频天线罩研究制备存在的问题

天线罩的宽频化理论已经基本成熟，但宽频透波天线罩在设计、制备及加工等实际过程中仍面临着以下问题。

宽频天线罩的设计：设计薄壁结构的宽频天线罩时，若透波频带在 2 GHz ~ 18 GHz，则天线罩罩壁厚度最小应小于 1 mm，这样的天线罩本身强度没有保障，也无法承受导弹高速飞行产生的气动载荷。设计多层结构天线罩时，一般罩壁外层采用耐冲刷、耐高温的陶瓷基复合材料，内层为低密度有机复合材料，这样既可以充分发挥有机材料介电性能好、密度低的优势；又能发挥无机材料耐高温和耐冲刷等性能优异的特点，从而提高天线罩的综合性能[217]。但双层结构涉及材料的热结构设计，如果设计不精确则容易产生较大的热应力导致材料破坏；若全部使用无机材料制备则不仅介电性能上会打折扣，材料成型也比较困难。

宽频天线罩的制备工艺：制备多层结构宽频天线罩时，由于天线罩各层材料不同，各层分别成型时层间结合强度不高，容易导致材料发生层间剪切破坏；各层整体成型时，每层厚度及材质的均一性控制又具有相当的难度。制备罩壁含金属天线罩时，工艺非常复杂，控制金属丝之间的间距及金属丝在材料中的位置是工艺中两大难点。

多孔芯层天线罩与内外蒙皮的复合技术：多孔芯层天线罩成型、烧结并加工至所需尺寸后，需采用一些复合工艺 (如浸渍复合蒙皮技术、化学气相沉积技术等) 制备内外蒙皮，需要解决蒙皮复合并烧结后的收缩开裂以及气相沉积完成后冷至室温的蒙皮龟裂等问题。此外，蒙皮与芯层界面的结合强度及存在缺陷等问题都是夹层天线罩制备过程中需要解决的技术难题。

宽频带天线罩的电性能设计与天线罩电性能的均匀性：无机材料宽频带天线罩电性能设计方面可以应用经典的宽频带天线罩设计原理和方法，利用有机夹层天线罩已有的设计经验进行无机材料宽频带天线罩电性能设计。电性能设计后，需要对夹层天线罩进行反复的试验测试与修正，通过修

天线罩法向壁厚尺寸，用几何厚度的偏差来补偿天线罩材料介电的差异，获得罩体整体电性能的均匀性。其中，夹层材料的电性能修磨是一项技术难题，如何测试蒙皮的厚度、判断蒙皮与芯层的结合面都是电性能设计和电性能修磨的难点，这是获得天线罩电性能的均匀性的保证。

宽频天线罩的加工：天线罩在理想情况下，应保证罩壁上各处电厚度一致。而实际上天线罩在成型之后，气动外形虽已基本满足设计要求，但由于材料介电常数的分散性和几何厚度偏差的存在，其电厚度精度指标很难达到要求[237,238]，这对多层结构天线罩的影响尤为明显，所以没有精细的加工条件作为保证，复合得到的天线罩也很可能无法满足电性能要求。

相对于其它两种宽频透波的实现方式，多层结构天线罩更具实用价值，阻碍多层结构天线罩发展的主要因素有热结构设计、选材、制备工艺及后期的精确加工等方面。其中，天线罩罩壁的制备工艺及后期的精确加工将成为研究的重中之重。

7 透波性能测试设备及测试原理

透波材料是一类集结构强度、微波电磁信号传输、防隔热等多功能一体的电介质材料。因此，除力学性能、防隔热性能需要关注外，微波电磁信号传输也是必须关注的关键性能。

透射和反射是微波电磁信号在材料中传输的两种方式，其传输能量包括透射、反射和功率损耗三部分，可用式 (21) 表示。

$$|\Gamma|^2 + |R|^2 + L = 1 \tag{21}$$

式中，$|\Gamma|^2$ 是功率透过系数 (简称透过率)，$|R|^2$ 是功率反射系数，L 是功率损耗。

功率损耗 L 可以表示为：

$$L = \left(\frac{2\pi d}{\lambda}\right)\left[\frac{\varepsilon \tan\delta}{(\tan\delta - \sin^2\theta)^{1/2}}\right] \tag{22}$$

式中，θ 为电磁波入射角度，d 为电磁波入射处材料的厚度，ε 为该材料的介电常数实部 (简称介电常数)，$\tan\delta$ 为该材料的损耗角正切。

功率反射系数$|R|^2$可以表示为：

$$R = (1 - n_{ab})(1 + n_{ab}) \tag{23}$$

式中，n_{ab} 电磁波入射处材料的折射率，由下式给出：

$$n_{ab} = \frac{\varepsilon \cos\theta}{(\varepsilon - \sin^2\theta)^{1/2}} \tag{24}$$

结合式 (22)～(24) 可以得到：

$$|\Gamma|^2 = \frac{(1 - R^2)^2}{(1 - R^2)^2 + 4R^2 \sin^2\phi} \tag{25}$$

$$\phi = \left(\frac{2\pi d}{\lambda}\right)\left(\varepsilon - \sin^2\theta\right)^{1/2} \tag{26}$$

由式 (21)～ 式 (26) 可知，材料的透波性能 (即电磁波透过率)$|\Gamma|^2$与其频率、入射角度、介电

常数、损耗角正切和厚度相关。材料的透波性能可以通过直接测量其透过率 (即直接法) 进行表征。也可通过测量其介电常数、损耗角正切 (即介电性能) 通过上述公式计算得到其透过率，此为间接法。直接法和间接法无明显界限，互为交叉。

直接法需要特定波段的发射天线和接收天线，且对测量环境要求较高，一般对构件如天线罩 (窗) 或热透波模拟时采用，对材料样件级考核通常采用间接法。因为间接法相对比较容易实现，可以通过采用成熟的商用宽频矢量网络分析仪，这一类仪器一般覆盖多个频段，从米波至毫米波，能满足不同频段下的测试需要，所以本节首先介绍间接法。

间接法有很多种，大多集中于谐振法和非谐振法[145]。谐振法通过测试腔体加载试样前后的谐振频率及品质因数计算复介电常数，包括高 Q 腔法、带状线法、带状线谐振腔法、微扰法等，适用于低损耗材料介电性能测试。非谐振法通过测量加载试样前后传输系统 (波导传输或同轴传输) 中的反射与传输系数计算复介电常数，包括终端短路波导法、自由空间法等。所有这些测试方法中，室温测试技术相比都比较成熟，早在 30 年前就已先后建立了 4 个不同测试方法的国家标准[239–242]。高温测试相对难度巨大，特别是 1000°C 以上的高温，难度数量级增大。主要体现在高温测试环境的实现与高精度控制、高温微波器件的选材及高温校准。尤其困难的是高温微波器件的选材及高温校准。

7.1 高 Q 腔法

因高 Q 腔法试样与腔壁为非接触状态，一般不需要缝隙的修正，对低损耗试样有很高的测试精度，因而该法室温和高温均获得了广泛应用[243]。

高 Q 腔法分固定谐振频率、改变腔体尺寸 (简称定频法) 和固定腔体尺寸、改变谐振频率 (简称变频法) 两种。

早期由于信号源功能单一，定频法应用较多，其中包括高 Q 腔法国家级标准或指南[239,244–246]。近期，集多功能于一体的全自动扫频信号源得到广泛应用，由于其频率测试精度优于长度测试精度 3 ~ 4 个量级[243]及容易实现宽频测试等特点，变频法的应用日渐增多。此外，高 Q 腔法原则上对测试频率无特殊限制，但频率低于一定值后，就存在高 Q 谐振腔系统体积大，试样尺寸也大，高温实现有一定困难等问题。

7.1.1 测试原理

在某一确定模式 (TE_{0mn}^{0}) 和测试温度下，设圆柱型高品质因数测试腔的初始空腔谐振频率为 f_{00}，固有品质因数为 Q_{00}。当此测试腔放入了厚度为 d 的圆片状试样后 (图 101) 将发生两方面的变化：

由于介质试样的介电常数大于 1，放入有介质试样的那段测试腔其相位常数将增大，在固定谐振腔长度条件下，其谐振频率必将降低，记为 f_{0s}；由于介质试样将引入附加的介质损耗，导致测试腔的固有品质因数下降为 Q_{0s}。

根据放入介质试样前后测试腔体谐振频率和品质因数的变化，依据圆波导谐振腔的麦克斯韦场方程及相关理论，可分别计算出介质试样的介电常数 ε' 和介质损耗 $\tan\delta$。

介电常数计算方法　对于空腔，存在以下关系：

$$(f_{00}D)^2=\left(\frac{c}{\pi}\mu'_{0m}\right)^2+\left(\frac{cn}{2}\right)^2\left(\frac{D}{L}\right)^2 \tag{27}$$

$$Q_{00}=\frac{(kD)^3\eta DL}{4\mu'_{0m}R_s\left(4DL\mu'_{0m}+D^4\Psi^2\right)} \tag{28}$$

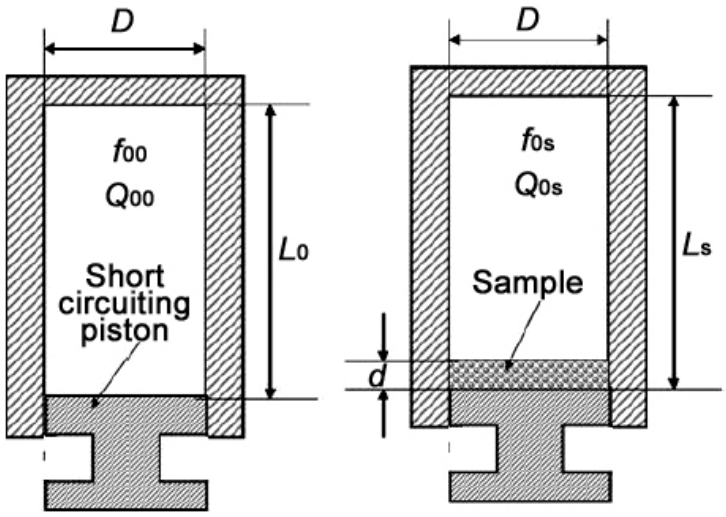

图 101 高 Q 腔法测试原理图

Figure 101 Schematic diagram of testing principle for the high Q cavity method

其中：

$$R_{\mathrm{s}}=\sqrt{\frac{\pi f_{00}\mu_0}{\sigma}} \tag{29}$$

$$k=2\pi f_{00}\sqrt{\mu_0\varepsilon_0} \tag{30}$$

$$\Psi=\frac{n\pi}{L} \tag{31}$$

式中，f_{00} 为空腔谐振频率 (Hz)，Q_{00} 为空腔品质因数，D 和 L 分别为腔体直径和长度 (m)，c 为自由空间光速 (3×10^8 m/s)，η 为波阻抗 (Ω)，R_{s} 为微波表面电阻 (Ω)，σ 为电导率 (s/cm)，$\mu_{0\mathrm{m}}'$ 为贝塞尔函数的根 (对于 TE_{01}^{0}，$\mu_{0\mathrm{m}}'$=3.8317)，μ_0 和 ε_0 分别为真空磁导率和真空介电常数，其值分别为 $4\pi\times10^{-7}$ N/A^2 和 8.85418×10^{-12} F/m，m、n 分别为模式数。

对加载试样后的腔体，则存在以下关系：

$$\beta_\varepsilon^2=\left(\frac{2\pi f_{0\mathrm{s}}}{c}\right)\varepsilon'-\left(\frac{2\mu_{0\mathrm{m}}'}{D}\right)^2 \tag{32}$$

$$\beta_0^2=\left(\frac{2\pi f_{0\mathrm{s}}}{c}\right)-\left(\frac{2\mu_{0\mathrm{m}}'}{D}\right)^2 \tag{33}$$

$$\frac{d\tan\beta_\varepsilon}{\beta_\varepsilon}+\frac{(L-d)\tan\beta_0}{\beta_0}=0 \tag{34}$$

在腔体直径已知的情况下，通过空腔测量获得 f_{00}，由式 (27) 可以求得腔体长度 L。这样式 (32) ~ 式 (34) 中，D、n、L、$\mu'_{0\mathrm{m}}$ 及光速 c 均为已知，联立求解即可求得 ε'。

损耗角正切计算方法 置入试样后，有：

$$\tan\delta=\left(1+\frac{\mu}{wv\varepsilon_{\mathrm{r}}'}\right)\left(\frac{1}{Q_{0\mathrm{s}}}-\frac{1}{Q_{00}'}\right) \tag{35}$$

其中：

$$\frac{1}{Q'_{00}}=\frac{1}{Q_{00}}\left(\frac{f_{00}}{f_{0s}}\right)^{5/2}\frac{\left(\frac{2\mu'_{0m}}{D}\right)^2(wv+u)+D\left(w\beta_\varepsilon^2+\beta_0^2\right)}{(wv\varepsilon'+u)\left[\left(\frac{2\mu'_{0m}}{D}\right)^2\left(1-\frac{D}{L}\right)+\left(\frac{2\pi f_{00}}{c}\right)^2\left(\frac{D}{L}\right)\right]} \tag{36}$$

$$w=\left[\frac{(L-d)\sin\beta_0}{d\sin\beta_\varepsilon}\right]^2 \tag{37}$$

$$u=2(L-d))-\frac{(L-d)\sin 2\beta_0}{\beta_0} \tag{38}$$

$$v=2d-\frac{d\sin 2\beta_\varepsilon}{\beta_\varepsilon} \tag{39}$$

式中，Q_{00} 为空腔品质因数；Q'_{00} 为放入假设的理想无耗试样后测试腔的无载品质因数；Q_{0s} 为腔中放入实际试样后测试腔的无载品质因数。

将空腔测得的无载品质因素 Q_{00} 和放置试样后腔体的无载品质 Q_{0s} 代入式 (35) ~ 式 (39) 即可求得 tanδ。

7.1.2 变温校准

当高 Q 腔法用于高低温变温条件下测试时，腔体直径、长度和内表面电阻因温度变化均会发生变化。此外，微波信号传输线阻抗或插入损耗也会发生改变。因此，需要进行变温条件下腔体直径、长度和内表面电阻等的准确校准。由于加热和冷却是变温的两种方式，下面以加热为例，来说明如何进行变温校准。

高 Q 腔法变温校准的依据为式 (27) 和式 (28)，它们分别确立了固定测量模式和温度下空腔谐振频率与腔体直径 $D(T)$、腔体长度 $L(T)$ 之间的关系以及空腔品质因数和微波表面电阻 $R_s(T)$ 之间的关系。因此，只要测量某一温度和某一模式下空腔的谐振频率和品质因数，就可以计算得到该温度和该模式下的 $D(T)$、$L(T)$和 $R_s(T)$。但是，式 (27) 中有两个未知量 $D(T)$ 和 $L(T)$，一个空腔谐振频率数据不能同时确定 $D(T)$ 和 $L(T)$，需要同模式和同温度下两个空腔谐振频率数据才能计算得到 $D(T)$和 $L(T)$。

高 Q 腔法变温 (加热) 校准分均温加热校准和非均温加热校准两种。均温加热校准就是直接解二元方程组就可计算得到 $D(T)$和 $L(T)$。非均温加热校准相对复杂。当腔体为恒定温度梯度分布时，可以采用图 102 所示的校准模型和分段计算方法，进行校准公式推导。

设第 i 段的温度为 $T(i)$，直径为 $D(i)$，长度为 $L(i)$，表面电阻为 $R_s(i)$，每段在室温下对应的高度为 $LC(i)$。设腔体高温等温区的温度为 T_2，腔体顶端温度为 T_1，温度为 T_2 处所对应的腔体直径、长度及微波表面电阻分别为 $D(T_2)$、$L(T_2)$、$R_s(T_2)$，其相邻点 (温度 $TD=T_2-\Delta T$) 处所对应的腔体直径、长度及微波表面电阻分别为 $D(TD)$、$L(TD)$、$R_s(TD)$，则：

$$D(\mathrm{i})=D(T_\mathrm{D})+\frac{D(T_\mathrm{D})-D(T_2)}{T_\mathrm{D}-T_2}\times(T_\mathrm{i}-T_\mathrm{D}) \tag{40}$$

$$L(\mathrm{i})=L(T_\mathrm{D})+\frac{L(T_\mathrm{D})-L(T_2)}{T_\mathrm{D}-T_2}\times(T_\mathrm{i}-T_\mathrm{D}) \tag{41}$$

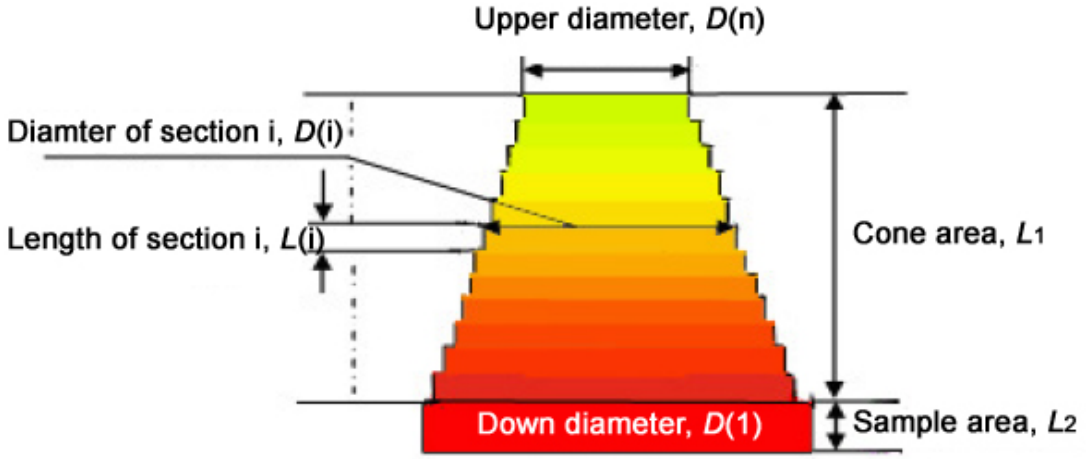

图 102 高温腔体分段计算模型
Figure 102 Segmentation calculation model of high temperature cavity

$$R_{\mathrm{s}}(\mathrm{i}) = R_{\mathrm{s}}(T_{\mathrm{D}}) + \frac{R_{\mathrm{s}}(T_{\mathrm{D}}) - R_{\mathrm{s}}(T_2)}{T_{\mathrm{D}} - T_2} \times (T_{\mathrm{i}} - T_{\mathrm{D}}) \tag{42}$$

因此，腔体内的所有尺寸和表面电阻均可用 $D(T_2)$、$L(T_2)$、$R_{\mathrm{s}}(T_2)$ 表示。

7.1.3 相关测试设备

高 Q 腔法用于介电性能测试的设备不管是常温测试用还是变温测试用，目前大多都是一些非标设备，根据需要各自进行研制。但其主要组成一般都包括微波网络分析仪、高 Q 谐振腔和传输线，其中高 Q 谐振腔又包括测试腔、耦合装置、短路活塞 (试样台与短路定位板) 等。当用于变温测试时，还需要高低温环境箱及控温装置。特别是高温测试时，高温高 Q 谐振腔和传输线的选材与工艺极为重要，是高温测试系统研制的难点之一[247,248]。

高 Q 腔法介电性能测试装置原则上频率可从 1 GHz ~ 40 GHz，由 3 ~ 5 套不同尺寸的高 Q 谐振腔来实现。当测试频率低至 1 GHz ~ 2 GHz 时，高 Q 谐振腔和试样尺寸都很大，非常不经济；相反

图 103 室温高 Q 腔法介电性能测试装置
Figure 103 Equipments for dielectric properties testing with high Q cavity at room temperature

图 104 高温 1600°C 高 Q 腔法介电性能测试装置
Figure 104 Equipments for dielectric properties testing with high Q cavity at 1600°C

当测试频率高至毫米波时，高 Q 谐振腔和试样尺寸都很小，腔体品质因素不高，加工精度难于保证，耦合设计与实现都很困难，并且难于制备合格的试样。所以，高 Q 腔法介电性能测试装置多数用于 X 波段和 Ku 波段的介电性能测试。图 103 和图 104 分别为典型的室温和高温高 Q 腔法介电性能测试装置，属宽频测试，频率范围 7 GHz ~ 18 GHz。

7.2 带状线法

带状线法适用于低介电低损耗电介质材料宽频介电性能测试，有国家级测试标准，即微波介质基片复介电常数带状线测试方法[241]，目前在用标准号为 GB/T12636–1990。国内只有室温带状线法介电性能测试装置，高低温变温下应用的测试装置未见出现。

7.2.1 测试原理

以被测介质基片与良导金属片和薄金属导带构成典型的带状传输线。一段两端开路的带状传输线具有谐振电路的特性，它的谐振频率 f_0 与基片材料的介电常数 ε' 有关，其固有品质因素 Q_0 与基片材料的介质损耗角正切 $\tan\delta$ 相联系。

测试用带状传输线谐振电路是由两片完全相同的被测介质基片试样、在其正中置一根良导金属带、在两介质基片外侧各置一金属接地板而组成，如图 105 所示。良金属导带宽度 W 约为 1.6 mm，厚度 t 不大于 0.018 mm，直线度不大于 0.02 mm。

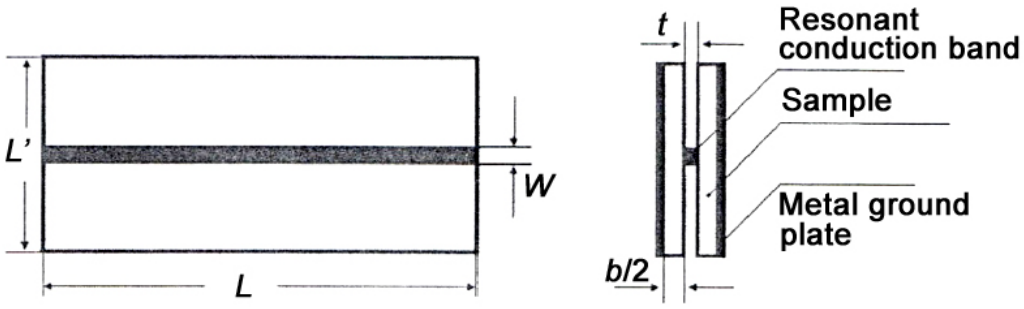

图 105 带状线谐振电路示意图

Figure 105 Schematic diagram of stripline resonant circuit

介电常数的计算公式为：

$$\varepsilon' = \left[\frac{nc}{2f_{\mathrm{n}}(L+\Delta L)}\right]^2 \tag{43}$$

式中，c 为光速，其值为 2.9979×10^{11} mm/s；n 为谐振时沿谐振导带分布的驻波半波长个数；f_{n} 为第 n 号模式的谐振频率；L 为谐振导带长度；ΔL 为考虑到金属导带两端面边缘场效应后金属导带的有效增长量。若 $\varepsilon' > 10$，可以取 ΔL 为 0.1 mm。

n 和 ΔL 可以分别有以下公式计算得到：

$$n = \left|\frac{f_{\mathrm{n}}}{f_{\mathrm{n}} - f'_{\mathrm{n}}}\right| \tag{44}$$

$$\Delta L = \frac{f_{\mathrm{n}}(L/n) - f_{\mathrm{m}}(L'/m)}{f_{\mathrm{m}}/m - f_{\mathrm{n}}/n} \tag{45}$$

式中，f_n为第 $(n-1)$ 号或 $(n+1)$ 号模式的谐振频率；m 为当谐振器在频率f_m上谐振时，沿金属导带L'驻波分布的半波长个数;f_m为在金属导带L'上第 m 号模式的谐振频率 (Hz);L'为谐振导带长度。

由于存在测试误差，由式 (44) 计算得到的 n 值可能不为整数，需要对计算结果取整。

损耗角正切 tanδ 的计算公式为：

$$\tan\delta = \frac{1}{Q_L} - \frac{1}{Q_C} \tag{46}$$

$$Q_L = \frac{f_n}{f_2 - f_1} \tag{47}$$

$$Q_C = \frac{\pi f_n \sqrt{\varepsilon'}}{c\alpha_c} \tag{48}$$

式中，Q_L为带状线谐振器的有载品质因素，Q_C为表征带状线金属损耗的品质因素，f_n为第 n 号模式的谐振频率，f_2、f_1分别为上、下半功率点频率，α_c为带状线的衰减常数。如果 $W/(b-t) \geq 0.35$，则α_c的表达式为:

$$\alpha_c = \frac{4R_s Z_0 \varepsilon'}{(120\pi)^2 b}\left[\frac{1}{x} + \frac{2W/b}{x^2} + \frac{1}{\pi}\cdot\frac{1+t/b}{x^2}\cdot\ln\left(\frac{1/x+1}{1/x-1}\right)\right] \tag{49}$$

$$x = 1 - \frac{t}{b} \tag{50}$$

$$R_s = \sqrt{\frac{\pi\mu_0 f_n}{\sigma}} \tag{51}$$

式中，W 为谐振器导带宽度；t 为谐振器导带厚度；b 为介质基片厚度；R_s为金属表面电阻；μ_0为真空中的磁导率，其值为 $4\pi \times 10^{-7}$ H/m；σ 为金属导带的电导率 (铜的电导率为 5.8×10^7 S/m)；Z_c为带状线的特性阻抗。

Z_c的表达式为:

$$Z_C = \frac{30\pi}{\dfrac{W/b}{x} + \dfrac{C_f}{0.00885\varepsilon'}} \tag{52}$$

式中，C_f为单位长度横向边缘电容，其表达式为：

$$C_f \frac{0.00885\varepsilon'}{\pi}\left[\frac{2}{x}\ln\left(\frac{1}{x}+1\right) - \left(\frac{1}{x}-1\right)\right]\ln\left(\frac{1}{x^2}-1\right) \tag{53}$$

考虑到金属表面的氧化和不光滑使得损耗增加，所以一般需要将 Q_c 理论值乘上 0.85 (经验修正系数)。

7.2.2 相关测试设备

带状线法介电性能相关测试装置目前国外尚没有商用成熟设备推向市场，国内也只是个别实验室有室温条件下使用的测试装置。航天材料及工艺研究所的功能复合材料国防重点实验室 2000 年前后建立了一套带状线法介电性能测试装置，其测试的频率范围为 1 GHz ~ 18 GHz，适用的介电常数范围为 2 ~ 8，损耗角正切范围为 $5 \times 10^{-4} \sim 2 \times 10^{-2}$，测试误差为：$|\Delta\varepsilon'/\varepsilon'| \leq 1$ %；$|\Delta\tan\delta| \leq 15\%\ \tan\delta +$

图 106 带状线法介电性能测试装置
Figure 106 Equipment for dielectric property testing with stripline method

4×10^{-4}。测试装置的实物照片见图 106。

7.3 微扰法

用于测量介质材料复介电常数的微扰法始于 20 世纪 60 年代早期[249,250],因其具有操作相对简单、所需样品体积小、测量精度高以及适合于低损耗介质测量等优点而被广泛重视，美国和中国都建立了微扰法测试国家级标准，分别是 ASTM–D2520 和 GB/T7265.1。微扰法依据的微扰理论基本假设前提是：(1) 腔体放入介质试样后导致的谐振频率相对变化量很小；(2) 除介质试样附近外,试样置入腔体引起腔内电磁场结构的变化量很小。为满足腔体“微扰”的前提条件，微扰法仅适用于小体积试样的测量，即试样体积要远小于腔体体积，而且待测试样的 ε' 不能过大，tanδ 应该为低损耗。

7.3.1 测试原理

微扰法大多涉及两种规则外形的谐振腔，一种是矩形腔，采用的模式为 $TE_{10n}^{口}$，试样放入矩形腔中心电场最强处；另一种为圆柱腔，采用的模式为 TM_{omo}^{o}，试样放入圆柱腔中心磁场最强处，如图 107 所示。同样测量置于试验前后腔体的谐振频率和品质因数变化，由微扰理论推导获得计算介电常数和损耗角正切的公式。

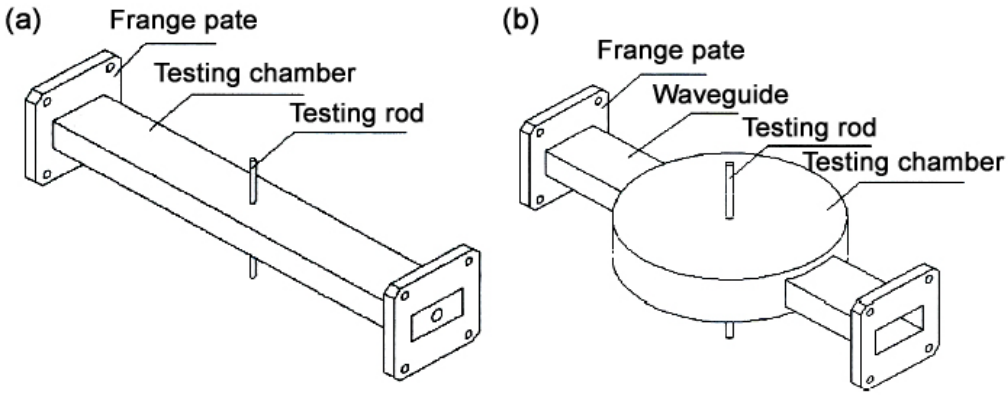

图 107 微扰测试腔结构示意图：(a) 矩形微扰谐振腔；(b) 圆柱形微扰谐振腔
Figure 107 Schematic diagram of perturbation test chamber:
(a) rectangular perturbation cavity; (b) cylinder perturbation cavity

对于矩形微扰腔，样品的介电常数可由以下公式计算得到

$$\varepsilon' = 1 + 2K\left(\frac{aL}{\pi d_{\mathrm{S}}^2}\right)\left(\frac{f_{00} - f_{0\mathrm{s}}}{f_{0\mathrm{s}}}\right) \quad \text{(圆棒试样)} \tag{54a}$$

$$\varepsilon' = 1 + \frac{1}{2}K\left(\frac{aL}{\pi wt}\right)\left(\frac{f_{00} - f_{0\mathrm{s}}}{f_{0\mathrm{s}}}\right) \quad \text{(矩形棒试样)} \tag{54b}$$

式中：f_{00} 为空腔谐振频率；$f_{0\mathrm{s}}$ 为放入试样后测试腔的谐振频率；d_s 为圆棒试样直径；a 为矩形腔体宽边尺寸；L 为矩形腔体长度；W 为矩形棒试样宽度；t 为矩形棒试样厚度；K 为微扰公式的修正因子。

介电损耗则可以由以下公式计算：

$$\tan\delta = \frac{\varepsilon''}{\varepsilon'} = \frac{aL}{\pi\varepsilon' d_{\mathrm{S}}^2}\left(\frac{1}{Q_{0\mathrm{s}}} - \frac{1}{Q_{00}}\right) \quad \text{(圆棒试样)} \tag{55a}$$

$$\tan\delta = \frac{aL}{4\varepsilon' wt}\left(\frac{1}{Q_{0\mathrm{s}}} - \frac{1}{Q_{00}}\right) \quad \text{(矩形棒试样)} \tag{55b}$$

式中，Q_{00} 为测试空腔的无载品质因数；$Q_{0\mathrm{s}}$ 为腔中放入试样后测试腔的无载品质因数。

微扰法对试样尺寸要求较高。ASTM D2520 [246] 标准规定：对于圆棒状试样，当频率为 X 波段 (8 GHz ~ 12 GHz) 时，要满足介电常数测试误差小于 1% 的要求，试样的直径应为$1.04^{0}_{-0.005}$ mm；当频率为 S 波段 (2.6 GHz ~ 3.9 GHz) 时，试样的直径为$3.2^{0}_{-0.05}$ mm。由此可见，测试频率越高，试样直径将越小，Ku 波段以上一般很少被采用。

7.3.2 相关测试设备

微扰法介电性能相关测试装置目前也同样处于实验室水平，室温和高温都有过相关报道。与只适用于低介电低损耗介质材料高 Q 腔法相比较，微扰法的适用范围可适当放宽，并可用于一些异型材料 (如纤维、粉末)，包括其高温测试。但试样尺寸的严格要求影响了该方法在普遍关注的热透波材料高温测试中的普及与应用。

在国内，功能复合材料国防重点实验室建立了一套微扰法介电性能测试装置，其测试频率范围为 2 GHz ~ 18 GHz，适用的介电常数范围为 2 ~ 20，损耗角正切范围为 $1 \times 10^{-4} \sim 1 \times 10^{-1}$，测试误差范围为：$|\Delta\varepsilon'/\varepsilon'| \le 1\ \%$；$|\Delta\tan\delta| \le 15\%\ \tan\delta + 5 \times 10^{-4}$。此外，电子科技大学也建立了室温至 1700°C 微扰法贫氧环境下介电性能原理性测试装置，测试的频率为 X 波段 (8.2 GHz ~ 12.4 GHz)，其测试装置见图 108。

7.4 带状线谐振腔法

带状线谐振腔法优势在于可以对低频、小损耗、尺寸较小的试样进行测试。其作为低频 (0.5 GHz ~ 7 GHz) 测试方案，可有效解决低频高 Q 腔法试样、关键器件制造及系统研制等困难。但带状线谐振腔法需要针对试样在腔体内填充情况求解介电性能。总的来说，全填充有精确场解，但实现起来较为困难；部分填充无解析解，需要借用全填充原理和数值方法求解[145]。

7.4.1 测试原理

在某一确定模式 (TEM_{00n}) 下，设带状线矩形谐振腔内初始谐振频率为 f_{00}，固有品质因数为 Q_{00}。

图 108 室温至 1700°C 微扰法贫氧环境下介电性能原理性测试装置

Figure 108 Equipment for dielectric propertiy perturbation testing under oxygen-poor environment from room temperature to 1700 °C

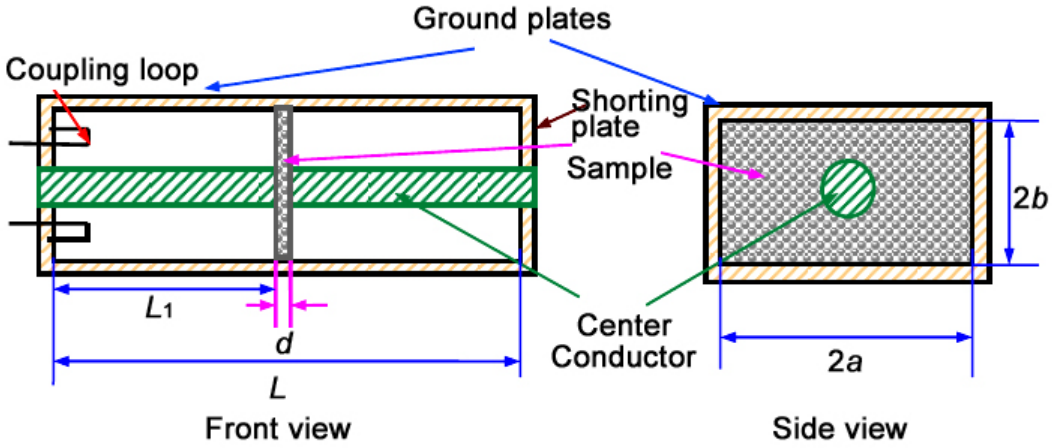

图 109 全填充试样带状线谐振法测试装置示意图

Figure 109 Schematic diagram of the test configuration for stripline resonance method with fully filled sample

当 n 为奇数时，此测试腔中间部位电场最强、磁场最弱处，横截面全填充厚度为 d 的矩形状长条试样，见图 109。有耗介质试样将扰动腔中电磁场分布，从而使谐振频率降为 f_{0S}，固有品质因数下降为 Q_{0S}。根据电磁场理论分析，该带状线谐振腔的精确场解为：

$$\beta_2^2 = \frac{\beta_1}{\tan(\beta_1 L_1)} \cdot \frac{\beta_2}{\tan(\beta_2 d)} + \frac{\beta_1}{\tan(\beta_1 L_1)} \cdot \frac{\beta_3}{\tan[\beta_3 (L - L_1 - d)]} + \frac{\beta_2}{\tan(\beta_2 d)} \cdot \frac{\beta_3}{\tan[\beta_3 (L - L_1 - d)]} \tag{56}$$

式中，β_1 为左半部分填充空气时的传播常数，β_2 为中间部分填充试样时的传播常数，β_3 为右半部分填充空气时的传播常数，β_1、β_2、β_3 分别由下面的公式给出：

$$\beta_1 = \beta_3 = \frac{2\pi c}{f_{0s}} \tag{57}$$

$$\beta_2 = \left(\frac{2\pi c}{f_{0s}}\right)\sqrt{\varepsilon'} \tag{58}$$

式中 $c = 3 \times 10^8$ m/s 为真空光速。

腔体长度 L 可由空腔谐振频率 f_{00} 计算得到：

$$L = \frac{cn}{2f_{00}} \tag{59}$$

在测量获得放入试样前后腔体的谐振频率 f_{00} 和 f_{os} 后，求解超越方程 (56) ~ (59) 即可求出介质试样的介电常数 ε'。

当测量模式确定时，介质试样的损耗角正切 tanδ 按以下方法进行计算：

$$\tan\delta = \frac{P_1}{2\varpi\varepsilon'\varepsilon_0\left\{\frac{A_2}{\beta_2}\left[\cos(\beta_1 L_1) - \cos\left(\beta_1(L_1+d)\right)\right] - \frac{B_2}{\beta_2}\left[\sin(\beta_1 L_1) - \sin\left(\beta_1(L_1+d)\right)\right]\right\}\cdot EXY} \tag{60}$$

其中，P_1、A_2、B_2 都是为简化公式而所设立的代数符号，其表达式如下：

$$P_1 = \frac{4\varepsilon_0\pi f_{0s}\cdot EXY}{Q_{0s}}\left\{\frac{A_1}{\beta_1}\left[1 - \cos\left(\beta_1 L_1\right) + \varepsilon' F_1 + F_2\right]\right\} - F_3 - F_4 - F_5 - F_6 \tag{61}$$

式中，

$$F_1 = \frac{A_2}{\beta_2}\left\{\cos\left(\beta_1 L_1\right) - \cos\left[\beta_1\left(L_1+d\right)\right] - \frac{B_2}{\beta_2}\left[\sin\left(\beta_1 L_1\right) - \sin\left[\beta_1(L_1+d)\right]\right]\right\} \tag{61a}$$

$$F_2 = \frac{A_3}{\beta_3}\left\{\cos\left[\beta_3\left(L_1+d\right)\right] - \cos\left(\beta_3 L\right) - \frac{B_3}{\beta_3}\left[\sin\left[\beta_1(L_1+d)\right] - \sin\left(\beta_1 L_1\right)\right]\right\} \tag{61b}$$

$$F_3 = \frac{R_s}{2\varpi}\left\{A_1\left[1 - \cos\left(\beta_1 L_1\right)\right]\right\}\cdot\left(EXYN + EXY0\right) \tag{61c}$$

$$F_4 = \frac{R_s}{2\varpi}\left\{A_2\left[\cos\left(\beta_1\left(L_1+d\right)\right) - \cos\left(\beta_1 L_1\right)\right] - B_2\left[\sin\left(\beta_1\left(L_1+d\right)\right) - \sin\left(\beta_1 L_1\right)\right]\right\}\left(EXYN + EXY0\right) \tag{61d}$$

$$F_5 = \frac{R_s}{2\varpi}\left\{A_3\left[\cos\left(\beta_3 L\right) - \cos\left(\beta_1\left(L_1+d\right)\right)\right] - B_3\left[\sin\left(\beta_3 L\right) - \sin\left(\beta_1\left(L_1+d\right)\right) - \right]\right\}\left(EXYN + EXY0\right) \tag{61e}$$

$$F_6 = \frac{R_s}{2\varpi}\cdot A_1\cdot EXY + \frac{R_s}{2\varpi}\left[A_3\cos\left(\beta_3 L\right) - B_3\sin\left(\beta_3 L\right)\right]\cdot EXY \tag{61f}$$

$$A_1 = -\frac{1}{\beta_2\cos\left(\beta_3 L\right)}\frac{\beta_2\sin\left[\beta_3(L - L_1 - d)\right]\cos(\beta_2 d) + \sin\left(\beta_2 d\right)\cos\left[\beta_3(L - L_1 - d)\right]}{\sin\left(\beta_1 L_1\right)} \tag{61g}$$

$$A_2 = \frac{1}{\beta_2\cos\left(\beta_3 L\right)}\left\{\begin{matrix} -\beta_2\sin\left[\beta_3(L - L_1 - d)\right]\sin\left[\beta_2(L - L_1)\right] \\ +\beta_3\cos\left[\beta_3(L - L_1 - d)\right]\cos\left[\beta_2(L - L_1)\right] \end{matrix}\right\} \tag{61h}$$

$$A_3 = \text{constant} \tag{61i}$$

$$B_2 = -\frac{1}{\beta_2 \cos(\beta_3 L)}\left\{\begin{array}{l}\beta_2 \sin[\beta_3(L-L_1-d)]\cos[\beta_2(L-L_1)] \\ +\beta_3 \cos[\beta_3(L-L_1-d)]\sin[\beta_2(L-L_1)]\end{array}\right\} \tag{61j}$$

$$B_3 = -\tan(\beta_3 L) \tag{61k}$$

$$R_s = \alpha_c \cdot \frac{376.6^2 b}{4Z_0} \cdot \frac{1}{\left[\dfrac{1}{1-t/b} + \dfrac{2w/b}{(1-t/b)^2} + \dfrac{1}{\pi}\dfrac{1+t/b}{(1-t/b)^2} \cdot \ln\left(\dfrac{\dfrac{1}{1-t/b}+1}{\dfrac{1}{1-t/b}-1}\right)\right]} \tag{61l}$$

$$Z_0 = \frac{94.15}{\dfrac{D/(b/2)}{1-D/(b/2)} + \dfrac{C_f}{0.000885}} \tag{61m}$$

$$C_f = \frac{0.0088}{\pi}\left\{\frac{2}{1-D/(b/2)}\ln\left(\frac{1}{1-D/(b/2)}+1\right) - \left(\frac{1}{1-D/(b/2)}-1\right)\ln\left[\frac{1}{(1-D/(b/2))^2}-1\right]\right\} \tag{61n}$$

以上各式中，D 为带状线中心导体的直径，$2b$ 为带状线两个接地板之间的距离，C_f为电容，d 为被测试样的厚度。腔体的电导率α_c可由空腔的品质因数 Q_{00} 计算得到：

$$\alpha_c = \frac{n\pi}{2Q_{00}L} \tag{62}$$

全填充存在制样和装样方面的困难，特别是在变温情况下。因此，实际上多采用部分填充的方案。部分填充时存在两种测量方式，即顶部开孔和侧面开孔，如图 110 所示。这两种方式都是将试样部分填充于带状线谐振腔内[251]。

无论采用何种填充方式，都存在既不符合微扰理论又无精确场解的问题，需要借助 FDTD 数值计算方法，通过对其场强分别进行网格划分、仿真计算得到部分填充与全填充条件下介电常数间对应关系，而后通过插值获得介电常数。

以 2.0 GHz 频点为例，采用 FDTD 算法仿真计算得到不同厚度试样的介电常数真值与全填充等效介电常数之间的关系曲线如图 111 所示，通过插值分析即可得到对应的真实介电常数。

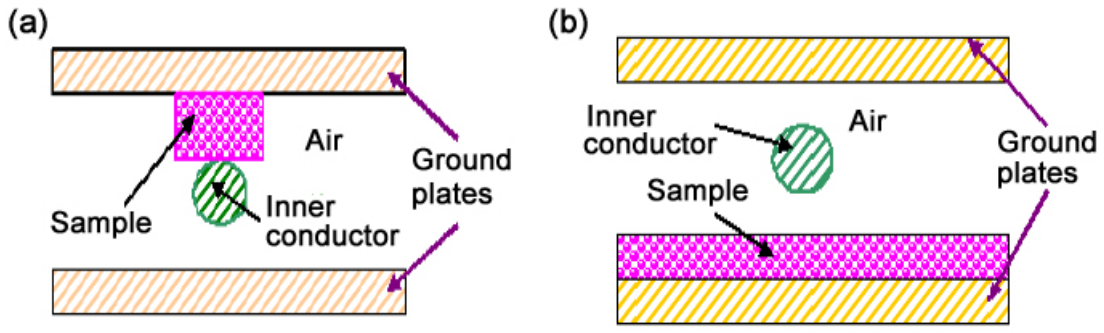

图 110 带状线谐振腔法试样放置方式：(a) 顶部放置；(b) 底部放置

Figure 110 Sample placements for stripline resonator method: (a) placed on the top; (b) placed on the bottom

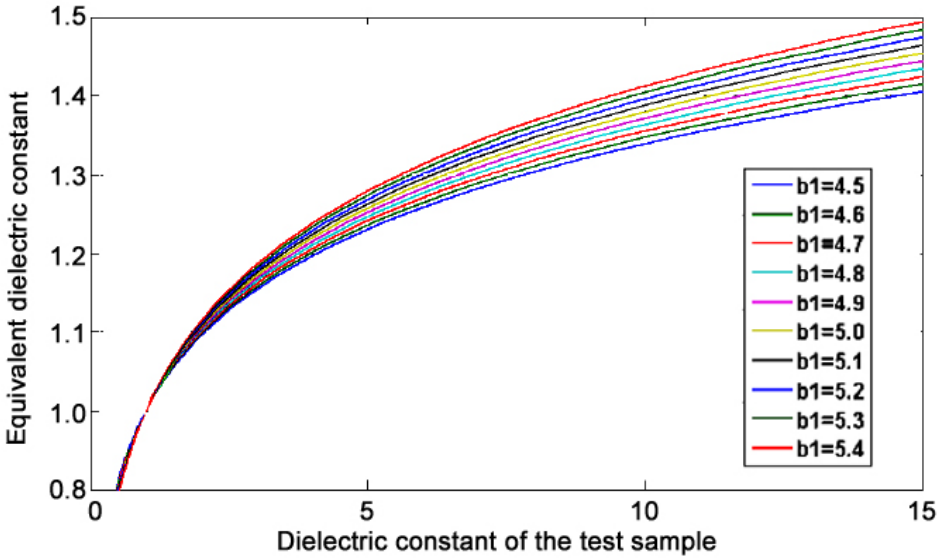

图 111 不同厚度试样等效介电常数与试样介电常数真值关系 (2.0 GHz)
Figure 111 Variation of the equivalent dielectric constant with the true value of the test sample for different sample thicknesses at 2.0 GHz

7.4.3 变温校准方法

由式 (59) 和式 (62) 可知，空腔谐振频率只与腔体长度和所选取的测量模式数相关，空腔品质因数只与腔体长度和材料电导率相关，与腔体高度和宽度无关。因此，带状线谐振腔法高温校准相比其它方法略为简单。

通过空腔不同温度和不同模式下谐振频率和品质因数的测试，可反算得该温度该模式下的等效腔长 $L(T)$、$L_1(T)$和$\alpha_{cn}(T)$，即：

$$L_n(T)=\frac{cn}{2f_{0n}(T)} \tag{63}$$

$$L_{1n}(T)=L(T)\cdot\frac{L_{1n}(T_0)}{L_n(T_0)} \tag{64}$$

$$\alpha_{cn}(T)=\frac{n\pi}{2Q_{0n}(T)L_n(T)} \tag{65}$$

式中，$f_{0n}(T)$、$Q_{0n}(T)$ 分别为变温条件下模式 n 的空腔谐振频率和品质因数；T_0 和 T 分别为室温和测试温度；$L_{1n}(T_0)$、$L_n(T_0)$ 分别为室温模式 n 时距离左短路面的距离和腔体总长度。$L_{1n}(T)$、$L_n(T)$、$a_{cn}(T)$ 分别为 T 温度模式 n 时距离左短路面的距离、腔体总长度和电导率。

7.4.2 相关测试设备

目前只有功能复合材料国防重点实验室具有带状线谐振腔法介电性能测试设备，并可对外提供测试服务。该测试设备如图 112 所示，其主要技术指标如下：

测试温度：室温 ~ 1600°C；

测试频率：0.6 GHz ~ 7 GHz；

介电常数：1 ~ 9；

损耗角正切：$5\times10^{-4}\sim2\times10^{-2}$；

图 112 高温 (1600°C) 带状线谐振腔法测试装置
Figure 112 Equipments for stripline resonator method at high temperature (1600°C)

试样尺寸要求：1.98 mm × 9.8 mm × 30 mm。

7.5 终端短路波导法

终端短路波导法是一种经典的介质材料介电性能测量方法，最早由 Roberts 和 Hippel [252] 提出，迄今已有 60 余年的历史。采用该法测量时，需要将一段放入试样的传输线终端短路 (SCL)，测量该传输线的反射系数，依据反射系数的幅值和相位计算材料的复介电常数。所采用的传输线可以是同轴线、波导或其他类型的传输线，其中矩形波导应用最为普遍。该方法中短路板 (或短路器) 可以是固定的，也可以是移动的[253]。

终端短路波导法仅需要测量单端口的反射系数，测试装置相对较简单，特别是高温相对容易实现。上世纪 70 年代到 80 年代间所获得的室温和高温数据大多是由该方法测量获得[254]。ASTM D2520 测试标准[246]中，波导终端短路法也是其中的重要部分。

7.5.1 测试原理

被测试样全截面填充于一端短路的矩形波导传输线内，且试样紧贴短路板，构成如图 113 所示

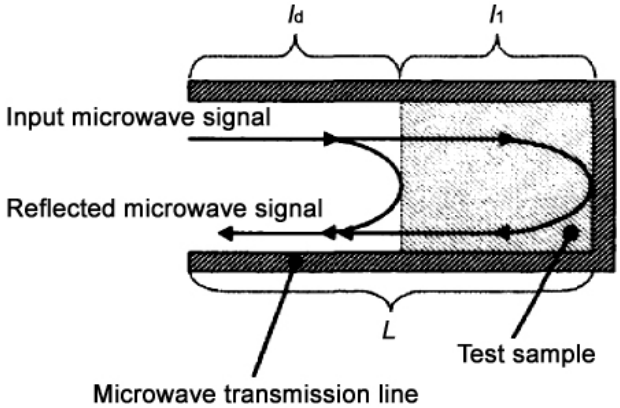

图 113 终端短路波导法物理模型
Figure 113 Physical model for the terminal short-circuit waveguide method

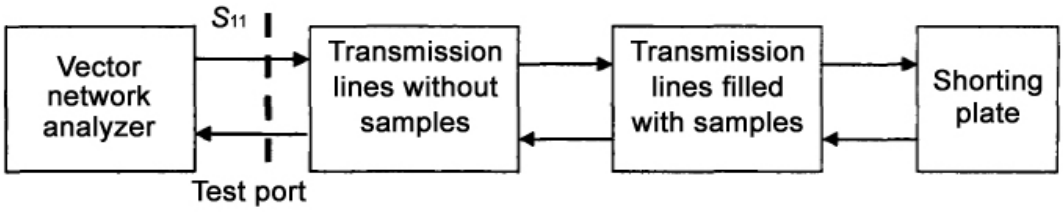

图 114 终端短路波导法网络级联示意图

Figure 114 Schematic diagram of the network cascade for terminal short-circuit waveguide method

的单端口网络, 其等效的网络级联见图 114。通过测试该单口网络的反射系数，依据传输线阻抗概念，推导得出介质试样的介电常数 ε' 和损耗角正切 $\tan\delta$。

假设采用矢量网络分析仪测试得到该单口网络的反射系数为$|S_{11}|e^{j\theta_{s11}}$ ，则：

$$\rho=\frac{1+|s_{11}|}{1-|s_{11}|} \tag{66}$$

$$\theta_{\mathrm{j}}=\frac{\theta_{s_{11}}-(2n+1)\pi}{2}+2\beta_0 l_{\mathrm{d}} \tag{67}$$

$$\beta_0=\frac{2\pi}{\lambda_0}\cdot\sqrt{1-\left(\frac{\lambda_0}{\lambda_{\mathrm{c}}}\right)^2} \tag{68}$$

$$\gamma=a+j\beta \tag{69}$$

式中，ρ 为驻波比；γ 为填充试样波导的传播常数；l_0 为驻波最小点至试样的距离 (mm)；l_{d} 为反射系数测试面到试样的空气波导长度 (mm)；β_0 为空气波导的传播常数；λ_0 为自由空间波长 (mm)；λ_{c} 为波导截止波长 (mm)。当矩形波导采用 TE_{10} 模式时，有$\lambda_{\mathrm{c}}=2a$，a 为矩形波导宽边的尺寸 (mm)。于是，有：

$$\varepsilon'=\frac{\lambda_0}{2\pi}\cdot\left[\left(\frac{2\pi}{\lambda_c}\right)^2+\beta^2-\alpha^2\right] \tag{70}$$

$$\tan\delta=\frac{2\alpha\beta}{\left(\frac{2\pi}{\lambda_{\mathrm{c}}}\right)^2+\beta^2-\alpha^2} \tag{71}$$

利用上述公式，可知复介电常数 ε_{r} 与以下参量相关：

$$\varepsilon_{\mathrm{r}}=f(l_1,a,f_0,S_{11},l_{\mathrm{d}}) \tag{72}$$

即 ε_{r} 与 S_{11} 的幅值和相位α、测试频率f_0、l_1、l_{d} 等相关，而 S_{11} 的幅值和相位又与测试波导的微波损耗和长度相关。由于相位模糊性和超越方程多值解问题，一个频率下的复反射系数将有多个复介电常数测试结果，且校准端面与被测试样间距离越大，其影响越严重。解决的办法就是输入与待测试样介电常数接近的初值。当其介电常数范围未知时， ASTM 标准[246]及 NIST 报告[255]提出：将待测试样全截面填充于矩形波导内，并按图 115 所示构成全填充矩形谐振腔，利用该矩形谐振腔填充试样前后的谐振频率，计算得介电常数初值。

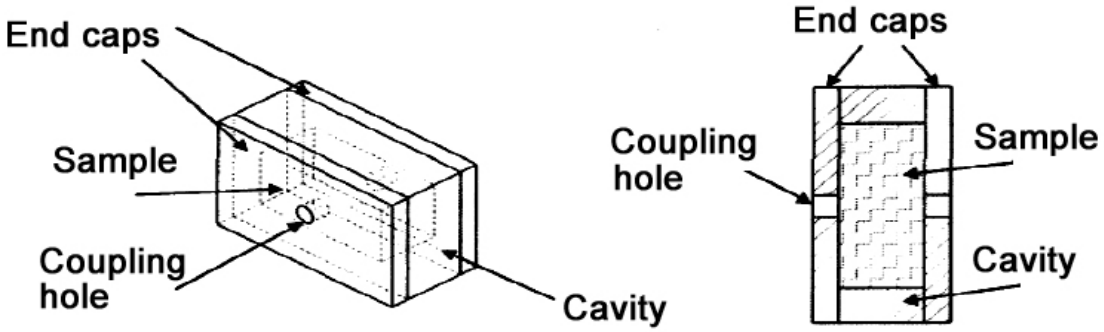

图 115 填充试样的矩形谐振腔示意图
Figure 115 Schematic diagram of a rectangular resonator filled with sample

对尺寸为 $a \times b \times l$ 的矩形谐振腔，全填充介电常数为ε'的试样时，TE_{mnp} 模式的谐振频率 f_{mnp} 为：

$$f_{\mathrm{mnp}} = \frac{c}{2\pi\sqrt{\varepsilon'}}\sqrt{\left(\frac{m\pi}{a}\right)^2 + \left(\frac{n\pi}{b}\right)^2 + \left(\frac{p\pi}{l}\right)^2} \tag{73}$$

全填充空气时，谐振频率 f'_{mnp} 为：

$$f'_{\mathrm{mnp}} = \frac{c}{2\pi}\sqrt{\left(\frac{m\pi}{a}\right)^2 + \left(\frac{n\pi}{b}\right)^2 + \left(\frac{p\pi}{l}\right)^2} \tag{74}$$

因此，被测试样的介电常数初值为：

$$\varepsilon' = \left(\frac{f'_{\mathrm{mnp}}}{f_{\mathrm{mnp}}}\right)^2 \tag{75}$$

终端短路波导法对低损耗材料比较实用，但当材料介电损耗较大时，谐振腔不能起振，无法获得介电常数初值。

7.5.2 高温校准方法

校准是波导终端短路法不可缺少的一环。室温下相对简单，可以采用 TRL 校准，基本可以抵消多达 12 项误差[256,257]，使短路波导法室温测量准确度达到 $\Delta\varepsilon'/\varepsilon' \le \pm 2\%$、$\Delta\tan\delta \le \pm 10\% + 0.0002$ 的水平。高温测试精确性相比室温要差。高温下波导沿长度方向伸长，制作波导用材料的热膨胀系数一般不小于通常关注的热透波材料的热膨胀系数，造成高温缝隙加大。此外，高温腔体材料电特性的改变造成插损幅值增大，相位偏移。因此，高温波导截面与长度尺寸及电特性的校准方法决定了高温测试的准确性误差水平。

可以采用高温反应式矩形谐振腔进行校准，其原理图如图 116 所示。通过谐振频率反算波导尺寸，与直接用热膨胀系数修正相比准确性大幅度提高，这是因为材料热膨胀系数的真值无法获得，任何测试均存在原理性误差和测试误差。

采用同材质同尺寸的波导同时进行高温比对测试是一种简便和科学的方法，能实现空波导插损幅值和相位偏移量的准确校准。两套空波导先同步比对测试 (见图 117) 是为了扣除初始状态的差异性，实现归一化；再将其中一套置入试样，和另一套空波导进行同步比对测试，是为了扣除高温波导插损和相位偏移的影响 (见图 118)。

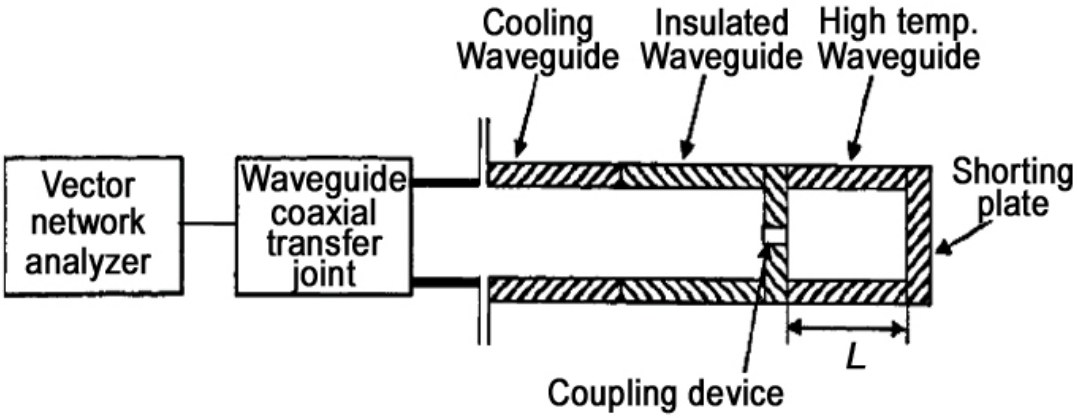

图 116 高温反应式谐振腔尺寸校准方法图
Figure 116 Schematic diagram of the calibration method for the size of high temperature reactive cavity

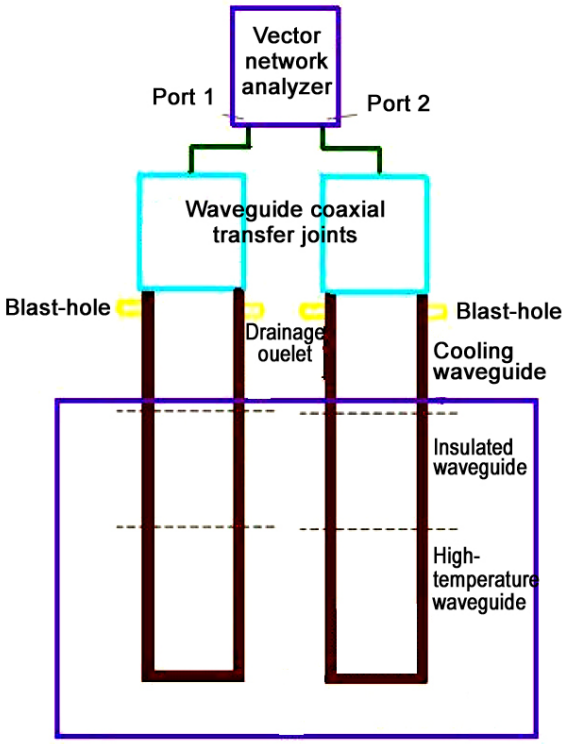

图 117 两套空波导高温归一化测试
Figure 117 High temperature normalization test with two sets of hollow waveguides

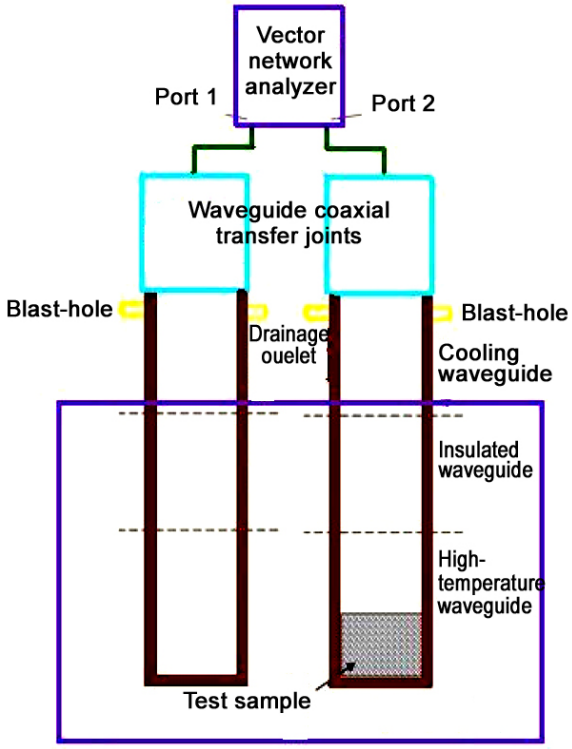

图 118 高温空波导与试样的对比测试
Figure 118 Comparison test between hollow waveguide and sample at high temperature

7.5.3 相关测试设备

目前国内航天材料及工艺研究所的功能复合材料国防重点实验室、航天 XX 所和二院 XX 所等具有终端短路波导法介电性能测试设备，可对外提供测试服务，其中前两个单位除了能测试室温数据外，还能测试高温数据[258]。这一类测试设备的典型实物照片见图 119，其主要技术指标如下：

(a) 室温装置：测试频率为 X 波段和 Ku 波段；测试介电常数范围为 1.2 ~ 30；测试损耗角正切范围为 $1 \times 10^{-3} \sim 0.5$。

(b) 高温装置：测试温度范围为室温到 2000°C；测试频率为 X 波段。

图 119 终端短路波导法介电性能室温和高温典型测试装置：(a) 室温；(b) 高温
Figure 119 Typical equipments for dielectric properties testing with terminal short-circuit waveguide method: (a) room temperature; (b) high temperatures

7.6 准光腔法

准光腔是准光学谐振腔的简称。准光腔法是谐振法中的一种，相比于高 Q 腔法、微扰法、带状线谐振腔法等封闭式谐振腔体，准光腔法具有开放性、Q 值更高、工作模式更简单、模式稀疏高阶模影响更小、操作更简便、腔体的尺寸远大于工作电磁波的波长且方便精确加工等诸多优点，特别适合于波长短的毫米波、亚毫米波甚至太赫兹等高频介电性能测试[259]。

国外关于准光腔法的研究始于 1961 年，最早用于电介质复介电常数测量的是 Culshaw 和 Anderson [260–262]。国内相比要晚 20 年左右。电子科技大学的研究成果更显著。

依据准光腔法的方法特点，可将其分为单球面的平凹腔和双球面的双凹腔两类 (如图 120)，后者比前者 Q 值更高，相比之下适合更高频率的介电性能测试。但平凹准光腔法更容易实现，特别是高温测试，目前已经建立了室温国家级测试标准[242]。

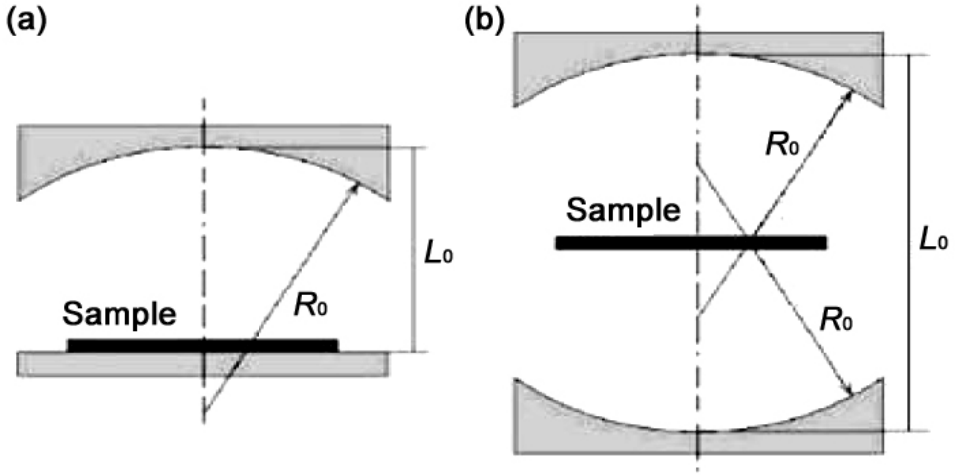

图 120 两种准光腔法的基本测试原理：(a) 单球面平凹腔；(b) 双球面双凹腔
Figure 120 Basic test principle of two quasi-optical cavity methods: (a) hemisperical open resonator; (b) Fabry-Perot resonator

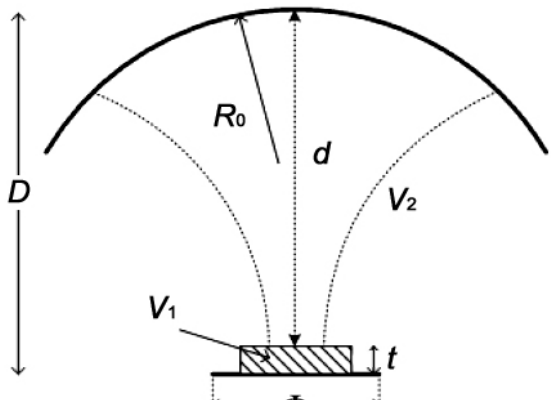

图 121 加载试样的准光腔

Figure 121 Quasi-optical cavity with sample loading

7.6.1 测试原理

准光腔法的测试原理与其它谐振腔法一样，都是测量放入试样前后的谐振频率和品质因数。以单球面的平凹腔为例，将加载试样的准光腔分为两个区域：介质区域 V_1 和空气区域 V_2，如图 121 所示。测试所用模式为准光腔的主模 TEM_{00q}。根据共轭场理论，准光腔的驻波场是由两反向传播的高斯波束叠加而成。由电场方程和连续条件可以得到相对介电常数计算公式：

$$\tan[nkt-\phi_1(t)]=n\tan[-kd-\phi_2(t)+\phi_2(t+d)] \tag{76}$$

令 $\phi_1=\phi_1(t)$，$\phi_2=\phi_2(t+d)-\phi_2(t)$，则有：

$$\frac{1}{n}\tan(nkt-\phi_t)=-\tan(kd-\phi_d) \tag{77a}$$

$$\phi_t=\arctan\left(\frac{t}{ns_0}\right) \tag{77b}$$

$$\phi_d=\arctan\left(\frac{d''}{s_0}\right)-\arctan\left(\frac{t}{ns_0}\right) \tag{77c}$$

$$w_0^2=\frac{2}{k}\sqrt{\left(d+\frac{t}{n^2}\right)\left(R_0-d-\frac{t}{n}\right)} \tag{77d}$$

$$s_0=\sqrt{d''(R_0-d'')} \tag{77e}$$

$$d=D-t \tag{77f}$$

$$d''=d+\frac{t}{n} \tag{77g}$$

$$n=\sqrt{\varepsilon_r} \tag{77h}$$

令 Q_L 为准光腔加载试样的品质因数，Q_0 为空腔品质因数，则试样损耗导致的品质因数为：

$$\frac{1}{Q}=\frac{1}{Q_L}-\frac{1}{Q_0} \tag{78}$$

由此可得：

$$\tan\delta = \frac{1}{Q_\mathrm{e}} \cdot \frac{t\Delta + d}{t\Delta + \dfrac{1}{2k}\sin\left[2\left(kd - \phi_\mathrm{d}\right)\right]} \tag{79a}$$

$$\frac{1}{Q_\mathrm{e}} = \frac{1}{Q_{0\mathrm{s}}} - \frac{1}{Q_\mathrm{l}} \tag{79b}$$

$$Q_\mathrm{l} = Q_{00} \cdot \frac{2(t\Delta + d)}{D(\Delta + 1)} \tag{79c}$$

$$\Delta = \frac{n^2}{n^2\cos^2\left(nkt - \phi_\mathrm{t}\right) + \sin^2\left(nkt - \phi_\mathrm{t}\right)} \tag{79d}$$

其中，$Q_{0\mathrm{s}}$ 为放入试样后的无载品质因数；Q_l 表示加入理想无耗试样的无载品质因数；Q_{00} 表示谐振腔的固有品质因数。

利用矢量网络分析仪获得谐振腔的谐振频率和品质因数，通过解超越方程 (77) 即可获得测试样品材料的相对介电常数；将数据代入式 (79) 即可获得其损耗角正切。

7.6.2 相关测试设备

国内，电子科技大学分别搭建有单球面的平凹腔和双球面的双凹腔毫米波介电性能测试装置，最高测试频率超过 100 GHz [259]。航天材料及工艺研究所的功能复合材料国防重点实验室建有跨厘米–毫米波 (18 GHz ~ 40 GHz) 高温介电性能测试装置，其实物照片见图 122。其主要技术指标如下：

测试温度：室温至 1600°C；

测试频率： 18 GHz ~ 40 GHz；

介电常数范围：1.2 ~ 10；

损耗角正切范围：$1 \times 10^{-4} \sim 2 \times 10^{-2}$。

图 122 高温准光腔法介电性能测试装置

Figure 122 Equipments for dielectric property testing with high temperature quasi-optical cavity method

7.7 自由空间法

自由空间法属直接法。在间接法中也可以用于材料的介电性能测试，是非谐振法中的一种。自由空间法是一种非接触和非破坏的测试方法，对试样 (构件) 不会产生损伤，可以对其进行宽频带扫频和取向测试。该方法对被测件的形状要求不高，可以满足测试需要[145,243,257,263, 264]，适合于高低温测试，最高测试温度高达 2000°C [265]。自由空间法要求被测件面积要大，以保证其对信号的接收和传播；而面积太大的情况下，高温测试时容易造成样品表面弯曲或位置的变动，对测试产生较大的误差。另外，自由空间法 (测试精度为 tanδ ± 0.005) 不适于测试低损耗介质材料。当损耗角正切小于 0.006 时就不适合采用自由空间法。

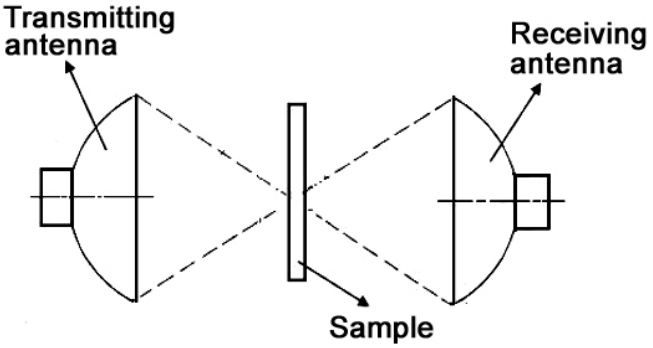

图 123 自由空间法测试原理
Figure 123 Testing principle of free space method

7.7.1 测试原理

将相同焦距和频段的发射天线和接收天线分别置于试样两侧，试样置于两天线焦距处 (见图 123)。发射天线以准 TEM 模式辐射电磁波，在试样与天线间发生反射和透射；通过测量反射系数 S_{11} 和透射系数 S_{21}，即可计算得到介质的复介电常数：

$$S_{21} = \frac{T\left(1-\Gamma^2\right)}{1-\Gamma^2 T^2} \tag{80}$$

其中，Γ 和 T 分别为：

$$\Gamma = \frac{Z_{\mathrm{sn}} - 1}{Z_{\mathrm{sn}} + 1} \tag{81}$$

$$T = e^{ikd} \tag{82}$$

式中，Z_{sn} 和 k 分别为标准阻抗和试样传播常数，其与试样介电常数的关系分别为：

$$Z_{\mathrm{sn}} = \frac{1}{\sqrt{\varepsilon'}} \tag{83}$$

$$k = k_0\sqrt{\varepsilon'} \tag{84}$$

式中，$k_0 = 2\pi/\lambda_0$，，λ_0 为自由空间波长。

自由空间法要求试样平坦、双面平行、试样面积足够大，低损耗试样足够厚，且测量时要注意避免电磁波的绕射和空间二次散射[145,239,247]。

7.7.2 相关测试设备

自由空间法除了用于吸波和透波材料试样的反射率和透射率测量，还可用于天线罩 (窗) 等产品透波率以及雷达方向图和瞄准误差的测量。用于自由空间法的设备属非标设备，其中试样类的测量室温和高温都有。此外，自由空间法还有一个很重要的应用就是用于再入类飞行器的地面热透波模拟，即模拟和评价材料在接近实际使用热环境下的透波性能，是热透波选材和构件电气设计的重要参考依据和地面验证手段。

热透波模拟试验复杂而困难，其难点在于需要同时具备以下两个条件：一是尽可能真实地模拟实际飞行热环境；二是热环境适合电气测量，模拟的热环境对微波的衰减应近可能小。太阳炉 (塔) 法由于直接利用太阳热辐射作为热源，对微波的干扰很小，但热场尺度及热流密度均存在明显制约，对 Φ30 mm 以上区域难以达到 1.0 MW/m^2 以上热流密度[266]。电弧加热器法虽然具有较大的热流密度调节范围 (可达 10 MW/m^2 量级)，可较为真实地模拟飞行热环境，但气体电离导致流场电子密度过高，对微波衰减幅度大，因此适合电气测量的热环境获取是电弧加热器法的关键技术。早期试验由于该关键技术未能有效突破，电气测量只能在加热器关机后进行。利用流场品质调控技术手段，实现开机条件下的实时热透波模拟试验技术是现阶段的研究重点。航天科技集团 XX 院曾开展过电弧加热环境下的动态热透波实验，其设备仪器结构图如图 124 所示。

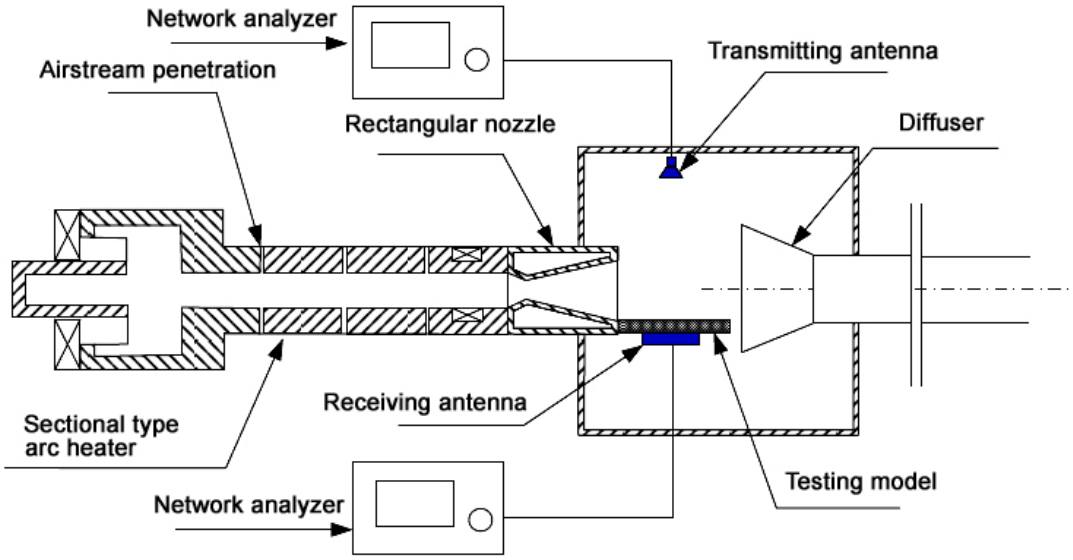

图 124　电弧极热环境下的热透波模拟试验系统结构图

Figure 124 Schematic diagram of the system structure for thermal wave penetration simulation test under extreme arc heat environment

8 结束语及展望

透波陶瓷材料的发展是未来高超声速飞行器实现快速、精准飞行的首要条件，而高超声速飞行器是一个国家在特殊环境下掌握主动和控制权的最有效手段之一，是保证未来国家安全、领土完整和保障社会和平、人民生命安全所必须的力量。因此，如何提升陶瓷透波材料的耐温、高温透波及承载等特性就成为材料研究学者所追求的目标。

本文首先明确了高超声速飞行器对透波陶瓷材料的技术要求，进而着重评述了现有透波陶瓷材料包括均质透波陶瓷材料、纤维增韧透波陶瓷材料、透波陶瓷涂层、宽频透波陶瓷材料、频率选择

表面的研究进展以及透波特性的测试原理及方法的发展现状。

随着航空航天技术的快速发展，透波陶瓷材料未来的发展方向主要包括：

(1) 发展具有更耐高温烧蚀和优异透波特性的氮化物陶瓷纤维及其复合材料，特别是有效提升其高温介电稳定特性；

(2) 针对大尺寸、异形构件发展先进材料成型技术；

(3) 多孔透波构件的致密高温陶瓷涂层以及可实现 800℃ 以下制备的低温透波陶瓷涂层；

(4) 耐高温的大面积隔热透波材料；

(5) 宽频透波及耐高温的频率选择表面制备技术，特别是实现陶瓷基的频率选择表面；

(6) 针对更高测试要求的温度、精度等测试手段及计算方法。

作者希望本文能为未来新一代高超声速飞行器天线罩、天线窗等关键部件的设计提供参考。

参考文献

[1] 房晓勇, 曹茂盛, 侯志灵, 等. SiO_2/SiO_2 复合材料高温介电性能演变规律及温度特性研究[J]. 材料工程, 2007, (3): 28–30, 41.

[2] 于翘. 材料工艺 (导弹与航天丛书: 液体弹道导弹运载火箭系列) [M]. 北京: 北京宇航出版社, 1993.

[3] 李端, 张长瑞, 李斌, 等. 氮化硼透波材料的研究进展与展望[J]. 硅酸盐通报, 2010, 29 (5): 1072–1078.

[4] 彭望泽. 防空导弹天线罩[M]. 北京: 宇航出版社, 1991.

[5] 胡连成, 黎义, 于翘. 俄罗斯航天透波材料现状考察[J]. 宇航材料工艺, 1994, (1): 48–52.

[6] 王零森. 特种陶瓷[M]. 长沙: 中南大学出版社, 2005.

[7] 谢志鹏. 结构陶瓷[M]. 北京: 清华大学出版社, 2011.

[8] TAYLOR KM. Hot pressed boron nitride [J]. Industrial and Engineering Chemistry, 1955, 47 (12): 2506–2509.

[9] 周燕, 邓诗峰, 黄发荣. 磷酸盐基复合材料中石英纤维的表面处理[J]. 玻璃钢/复合材料, 2009, (2): 37–41.

[10] 张伟儒. 高性能氮化物透波材料的设计、制备及特性研究[D]. 武汉: 武汉理工大学博士学位论文, 2007.

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

[12] ECONOMY J, JUN CK, LIN RY. Boron nitride-boron nitride composites; 美国 US 4075276 [P]. 1978–02–21.

[13] PLACE TM. Properties of BN-3DX, a 3-dimensional reinforced boron nitride composite[R]. The 13th Symposium on Electromagnetic Windows. USA, Atlanta: Georgia Institute of Technology, 1977.

[14] PLACE TM. Low loss radar window for reentry vehicle; 美国 US 4786548 [P]. 1988–11–22.

[15] ZHANG X, CHEN JX, Zhang J, et al. High-temperature mechanical and thermal properties of h-BN/30 vol% Y_2SiO_5 composite [J]. Ceramics International, 2015, 41 (9): 10891–10896.

[16] ZHANG X, CHEN J, LI X, et al. Microstructure and mechanical properties of h-BN/Y_2SiO_5 composites [J]. Ceramics International, 2015, 41 (1): 1279–1283.

[17] EICHLER J, LESNIAK C. Boron nitride (BN) and BN composites for high-temperature applications [J]. Journal of the European Ceramic Society, 2008, 28 (5): 1105–1109.

[18] 叶书群. (Si_3N_4)p 及 AlN 对 BN–SiO_2 基复合陶瓷的微观组织及性能的影响[D]. 哈尔滨: 哈尔滨工业大学硕士学位论文, 2014.

[19] 严妍. SiO_2 及 AlN 对 BN 基复合材料性能的影响[D]. 哈尔滨: 哈尔滨工业大学硕士学位论文, 2012.

[20] XU Y, MA TY, WANG XH, et al. High temperature oxidation resistance of hot-pressed h-BN/ZrO_2 composites [J]. Ceramics International, 2014, 40 (7): 11171–11176.

[21] CHEN L, WANG YJ, SHEN HF, et al. Effect of SiC content on mechanical properties and thermal shock

resistance of BN-ZrO_2-SiC composites [J]. Materials Science and Engineering A, 2014, 590: 346–351.
[22] VISHNYAKOV LR, MAZNAYA AV, TOMILA TV, et al. Effect of mechanical activation on the in situ synthesis of aluminosilicates in the BN-Al_2O_3-SiO_2-Si_3N_4 system [J]. Powder Metallurgy and Metal Ceramics, 2008, 47 (7–8): 373–378.
[23] ZHOY Y, JIA DC, YANG ZH, et al. Mechanical properties and plasma erosion resistance of (ZrO_2)p(3Y)/BN-SiO_2 ceramic composites under different sintering temperatures [J]. IOP Conference Series: Materials Science and Engineering, 2011, 18: No. 202003.
[24] LEI YC, BAO XD, LIU J, et al. Liquid phase sintering of hexagonal boron nitride [J]. Journal of Jiangsu University (Natural Science Edition), 2005, 26 (4): 357–360.
[25] CHEN L, WANG YJ, YAO MY, et al. Corrosion kinetics and corrosion mechanisms of BN-ZrO_2-SiC composites in molten steel [J]. Corrosion Science, 2014, 89: 93–100.
[26] DUAN XM, WANG MR, JIA DC, et al. Anisotropic mechanical properties and fracture mechanisms of textured h-BN composite ceramics [J]. Materials Science and Engineering A, 2014, 607: 38–43.
[27] LI HB, ZHENG YT, HAN JC, et al. Microstructure, mechanical properties and thermal shock behavior of h-BN-AlN ceramic composites prepared by combustion synthesis [J]. Journal of Alloys and Compounds, 2011, 509 (5): 1661–1664.
[28] LI YL, QIAO GJ, JIN ZH. Machinable Al_2O_3/BN composite ceramics with strong mechanical properties [J]. Materials Research Bulletin, 2002, 37 (8): 1401–1409.
[29] WEI DQ, MENG QC, JIA DC. Mechanical and tribological properties of hot-pressed h-BN/Si_3N_4 ceramic composites [J]. Ceramics International, 2006, 32 (5): 549–554.
[30] CHEN ZS, LI HJ, FU QG, et al. Tribological behaviors of SiC/h-BN composite coating at elevated temperatures [J]. Tribology International, 2012, 56: 58–65.
[31] LONG NN, BI JQ, WANG WL, et al. Mechanical properties and microstructure of porous BN-SiO_2-Si_3N_4 composite ceramics [J]. Ceramics International, 2012, 38 (3): 2381–2387.
[32] YAMASHITA H, YAMAGUCHI A. Oxidation of aluminum oxynitride-boron nitride (AlON-BN) composite prepared by reaction sintering [J]. Journal of the Ceramic Society of Japan, 2001, 109 (2): 94–99.
[33] TIAN Z, DUAN XM, YANG ZH, et al. Ablation mechanism and properties of in-situ SiAlON reinforced BN-SiO_2 ceramic composite under an oxyacetylene torch environment [J]. Ceramics International, 2014, 40 (7): 11149–11155.
[34] CAI D, JIA D, YANG Z, et al. Effect of magnesium aluminum silicate glass on the thermal shock resistance of BN matrix composite ceramics [J]. Journal of the American Ceramic Society, 2017, 100 (6): 2669–2678.
[35] DUAN X, YANG Z, CHEN L, et al. Review on the properties of hexagonal boron nitride matrix composite ceramics [J]. Journal of the European Ceramic Society, 2016, 36 (15): 3725–3737.
[36] 田卓, 贾德昌, 段小明, 等. BN 基复合陶瓷高温力学性能[J]. 材料科学与工艺, 2014, (1): 1–6.
[37] 田卓, 段小明, 杨治华, 等. AlN 添加量对 BN 基复合陶瓷热学性能与抗热震性的影响[J]. 无机材料学报, 2014, 29 (5): 503–508.
[38] CAI D, YANG Z, DUAN X, et al. A novel BN-MAS system composite ceramics with greatly improved mechanical properties prepared by low temperature hot-pressing [J]. Materials Science and Engineering A, 2015, 633: 194–199.
[39] CAI D, YANG Z, DUAN X, et al. Influence of sintering pressure on the crystallization and mechanical properties of BN-MAS composite ceramics [J]. Journal of Materials Science, 2016, 51: 2292–2298.
[40] CAI D, YANG Z, DUAN X, et al. Inhibiting crystallization mechanism of h-BN on α-cordierite in BN-MAS composites [J]. Journal of the European Ceramic Society, 2016, 36: 905–909.
[41] YANG JF, ZHANG GJ, KONDO N, et al. Synthesis of porous Si_3N_4 ceramics with rod-shape pore structure [J]. Journal of the American Ceramic Society, 2005, 88 (4): 1030–1032.
[42] 张勇, 汪红杰, 张雯, 等. 高强度多孔氮化硅陶瓷的制备与研究[J]. 稀有金属材料与工程, 2004, 33 (6): 655–658.

[43] 李坊森, 周万城, 胡汉军, 等. 氮化硅多孔陶瓷制备技术的研究进展[J]. 材料导报, 2008, 22 (10): 18–21.
[44] 葛伟萍, 赵昆渝, 李智东. 氮化硅多孔陶瓷[J]. 云南冶金, 2004, 33 (1) :47–48, 52.
[45] WANG CM, PAN XQ, RUHLM M, et al. Silicon nitride crystal structure and observation of lattice defects [J]. Journal of Materials Science, 1996, 31 (20): 5281–5298.
[46] 刘萝葳, 曹运红, 王蕾, 等. 导弹雷达天线罩用的工艺材料[J]. 战术导弹技术, 2004, (1): 23–28.
[47] 张长瑞, 郝元恺. 陶瓷基复合材料：原料、工艺、性能与设计[M]. 长沙: 国防科技大学出版社, 2002.
[48] 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.
[49] SWAIN MV. 陶瓷的结构与性能[M]. 郭景坤 等，译. 北京: 科学出版社, 1998.
[50] DIAZ A, HAMPSHIRE S. Characterization of porous silicon nitride materials produced with starch [J]. Journal of the European Ceramic Society, 2004, 24 (2): 413–419.
[51] 李军奇, 罗发, 朱冬梅, 等. 氮化硅多孔陶瓷的制备及微波介电性能研究[J]. 稀有金属材料与工程, 2006, 35 (Z1): 173–176.
[52] CHEN F, SHEN Q, ZHANG LM. Pressureless sintering of silicon nitride porous ceramics with high porosity and bimodal pore structure [J]. Key Engineering Materials, 2012, 508: 69–75.
[53] YIN X, LI X, ZHANG L, et al. Microstructure and mechanical properties of Lu_2O_3-doped porous silicon nitride ceramics using phenolic resin as pore-forming agent [J]. International Journal of Applied Ceramic Technology, 2010, 7 (3): 391–398.
[54] LI FS, ZHOU WC, HU HJ, et al. High performance porous Si_3N_4 ceramics prepared by coated pore-forming agent method [J]. Ceramics International, 2009, 35 (8): 3169–3173.
[55] LI Y, CHEN F, LI L, et al. Gas pressure sintering of arbitrary porous silicon nitride ceramics with high mechanical strength [J]. Journal of the American Ceramic Society, 2010, 93 (6): 1565–1568.
[56] KOSSOWSKY R. The microstructure of hot-pressed silicon-nitride [J]. Journal of Materials Science, 1973, 8 (11): 1603–1615.
[57] KOSSOWSKY R, MILLER DG, DIAZ ES. Tensile and creep strength of hot-pressed Si_3N_4 [J]. Journal of Materials Science, 1975, 10 (6): 983–997.
[58] SINGHAL SC. Thermodynamics and kinetics of oxidation of hot-pressed silicon nitride [J]. Journal of Materials Science, 1975, 10 (6): 500–509.
[59] YANG JF, OHJI T, NIIHARA K. Influence of yttria-alumina content on sintering behavior and microstructure of silicon nitride ceramics [J]. Journal of the American Ceramics Society, 2000, 83 (8): 2094–2096.
[60] KONDO N, SUZUKI Y OHJI T. High-strength porous silicon nitride fabricated by the sinter-forging technique [J]. Journal of Materials Research, 2001, 16 (1): 32–34.
[61] KONDO N, INAGAKI Y, SUZUKI Y, et al. Fabrication of porous anisotropic silicon nitride by using partial sinter-forging technique [J]. Materials Science and Engineering A, 2002, 335 (1): 26–31.
[62] INAGAKI Y, KONDO N, OHJI T. High performance porous silicon nitrides [J]. Journal of the European Ceramic Society, 2002, 22 (14): 2489–2494.
[63] PLUCKNETT KP, QUINLAN M, GARRIDO L, et al. Microstructure development in porous β-Si_3N_4 ceramics prepared with low volume RE_2O_3-MgO-(CaO) additions (RE = La, Nd, Y, Yb) [J]. Materials Science and Engineering A, 2008, 489 (1): 337–350.
[64] ABE H, HOTTA T, NAITO M, et al. Origin of strength variation of silicon nitride ceramics with CIP condition in a powder compaction process [J]. Powder Technology, 2001, 119 (2): 194–200.
[65] KOVALCIKOVA A, BALKO J, BALAZSI C, et al. Influence of hBN content on mechanical and tribological properties of Si_3N_4/BN ceramic composites [J]. Journal of the European Ceramic Society, 2014, 34: 3319–3328.
[66] CHEN D, ZHANG B, ZHUANG H, et al. Combustion synthesis of network silicon nitride porous ceramics [J]. Ceramics International, 2003, 29 (4): 363–364.
[67] 鲁元, 杨建锋, 李京龙, 等. 碳热还原–反应烧结法制备多孔氮化硅陶瓷 [J]. 无机材料学报, 2013, 28 (5): 469–473.

[68] CHEN F, SHEN Q, SCHOENUNG JM, et al. Sintering behavior in zirconium phosphate bonded silicon nitride porous ceramics [J]. Materials Science and Engineering A, 2008, 497 (1–2): 495–500.
[69] YANG J, YANG JF, SHAN SY, et al. Effect of sintering additives on microstructure and mechanical properties of porous silicon nitride ceramics [J]. Journal of the American Ceramic Society, 2006, 89 (12): 3843–3845.
[70] WANG HJ, YU JL, ZHANG J, et al. Preparation and properties of pressureless-sintered porous Si_3N_4 [J]. Journal of Materials Science, 2010, 45 (13): 3671–367.
[71] 张雯, 王红洁, 张勇, 等. 凝胶注膜成型制备纳米复合多孔氮化硅陶瓷[J]. 复合材料学报, 2004, 21 (5): 83–87.
[72] JENNY MA, OMATETE OO. Method for molding ceramic powders using a water-based gel casting; 美国 US 5145908 [P]. 1992–09–08.
[73] OMATETE OO, JENNY MA, STREHLOW RA. Gelcasting: a new ceramic forming process [J]. Bulletin of the American Ceramic Society, 1991, 70 (10): 1641–1649.
[74] ZHANG W, WANG HJ, JIN ZH. Gel casting and properties of porous silicon carbide/silicon nitride composite ceramics [J]. Materials Letters, 2005, 59 (2): 250–256.
[75] 余娟丽, 王红洁, 张健, 等. 烧结温度对 Si_3N_4 显微结构及性能的影响[J]. 宇航材料工艺, 2009, 39 (5): 48–51.
[76] 余娟丽, 王红洁, 张健, 等. 凝胶注膜成型制备微多孔氮化硅陶瓷[J]. 稀有金属材料与工程, 2009, 38 (A02): 340–343.
[77] YU JL, WANG HJ, ZHNG J, et al. Gelcasting preparation of silicon nitride ceramics by adjusting the content of monomers [J]. Journal of Sol-Gel Science and Technology, 2010, 53 (3): 515–523.
[78] 尉磊, 汪长安, 魏乔苑, 等. 固相含量对多孔 Si_3N_4 显微结构及性能的影响[J]. 硅酸盐学报, 2011, 39 (7): 1197–1200.
[79] 谢雨洲, 彭超群, 王小峰, 等. 流延成型技术研究进展[J]. 中国有色金属学报, 2015, 25 (7): 1846–1857.
[80] INAGAKI Y, OHJI T, KANZAKI S, et al. Fracture energy of an aligned porous silicon nitride [J]. Journal of the American Ceramic Society, 2000, 83 (7): 1807–1809.
[81] SHE JH, YANG JF, JAYASEELAN DD, et al. Thermal shock behavior of isotropic and anisotropic porous silicon nitride [J]. Journal of the American Ceramic Society, 2003, 86 (4): 738–740.
[82] ZENG YP, YANG JF, KONDO N, et al. Fracture energies of tape-casting silicon nitride with β-Si_3N_4 seed addition [J]. Journal of the American Ceramic Society, 2005, 88 (6): 1622–1624.
[83] DING S, ZENG YP, JIANG DL. Oxidation bonding of porous silicon nitride ceramics with high strength and low dielectric constant [J]. Materials Letters, 2007, 61 (11–12): 2277–2280.
[84] ZOU CR, ZHANG CR, LI B, et al. Microstructure and properties of porous silicon nitride ceramics prepared by gel-casting and gas pressure sintering [J]. Materials & Design, 2013, 44: 114–118.
[85] 孙雨薇, 王树彬, 张健. CBS 涂层对多孔氮化硅高温高频介电性能的影响[J]. 材料工程, 2011, (2): 42–45.
[86] 仝毅, 周馨我. 微波透波材料的研究进展[J]. 材料导报, 1997, 11 (3): 1–5.
[87] 曹运红. 用于导弹雷达天线罩的材料、工艺现状及未来发展趋势[J]. 飞航导弹, 2005, (5): 59–64.
[88] 鞠银燕, 宋士华, 陈晓峰. 多孔陶瓷的制备、应用及其研究进展[J]. 硅酸盐通报, 2007, 26 (5): 969–974, 1035.
[89] CHEN F, LI YF, SHEN Q, et al. Cold spray and pressureless sintering of zirconium phosphate bonded silicon nitride ceramic with porous gradient structure [J]. Journal of Physics: Conference Seriese, 2013, 419: No.012006.
[90] LEVIN EM, ROBBINS CR, MCMURDIE HF. Phase Diagrams for Ceramists: 1969 Supplement [M]. USA, Ohio: The American Ceramic Society Inc., 1969.
[91] OGURA Y, KONDO M, MORIMOTO T, et al. Oxygen permeability of Y_2SiO_5 [J]. Materials Transactions, 2001, 42 (6): 1124–1130.
[92] NOWOK JW, KAY JP, KULAS RJ. Thermal expansion and high temperature phase transformation of the

yttrium silicate Y_2SiO_5 [J]. Journal of Materials Research, 2001, 16 (8): 2251–2255.
[93] LI DY, LI MS. Porous Y_2SiO_5 ceramic with low thermal conductivity [J]. Journal of Materials Science and Technology, 2012, 28 (9): 799–802.
[94] 李燚华. 凝胶注模 Y_2SiO_5 多孔陶瓷的制备工艺与性能研究[D]. 哈尔滨: 哈尔滨工业大学硕士学位论文, 2014.
[95] WANG JY, ZHOU YC, LIN ZJ. Mechanical properties and atomistic deformation mechanism of γ-$Y_2Si_2O_7$ from first-principles investigations [J]. Acta Materialia, 2007, 55: 6019–6026.
[96] SUN ZQ, ZHOU YC, WANG JY, et al. γ-$Y_2Si_2O_7$, a machinable silicate ceramic: mechanical properties and machinability [J]. Journal of the American Ceramic Society, 2007, 90: 2535–2541.
[97] FELSCHE J. Crystal data on polymorphic disilicate $Y_2Si_2O_7$ [J]. Naturwissenschaften, 1970, 57: 127–128.
[98] SUN ZQ, ZHOU YC, WANG JY, et al. Thermal properties and thermal shock resistance of γ-$Y_2Si_2O_7$ [J]. Journal of the American Ceramic Society, 2008, 91: 2623–2629.
[99] SUN ZQ, LI MS, ZHOU YC. Kinetics and mechanism of hot corrosion of γ-$Y_2Si_2O_7$ in thin-film Na_2SO_4 molten salt [J]. Journal of the American Ceramic Society, 2008, 91: 2236–2242.
[100] SUN ZQ, LI MS, LI ZP, et al. Hot corrosion of γ-$Y_2Si_2O_7$ in strongly basic Na_2CO_3 molten salt environment [J]. Journal of the European Ceramic Society, 2008, 28: 259–265.
[101] LUO YX, WANG JM, WANG JY, et al. Theoretical predictions on elastic stiffness and intrinsic thermal conductivities of yttrium silicates [J]. Journal of the American Ceramic Society, 2014, 97: 945–951.
[102] SUN ZQ, ZHOU YC, LI MS. Effect of $LiYO_2$ on the synthesis and pressureless sintering of Y_2SiO_5 [J]. Journal of Materials Research, 2008, 23: 732–736.
[103] SUN ZQ, LI MS, ZHOU YC. Thermal properties of single-phase Y_2SiO_5 [J]. Journal of the European Ceramic Society, 2009, 29: 551–557.
[104] CHING WY, OUYANG LH, XU YN. Electronic and optical properties of Y_2SiO_5 and $Y_2Si_2O_7$ with comparisons to α-SiO_2 and Y_2O_3 [J]. Physical Review B, 2003, 67 (24): No. 245108.
[105] SCHWARTZWALDER K, SOMERS AV. Method of making porous ceramic articles; 美国 US3090094 [P]. 1963–05–21.
[106] 吴贞. 轻质高强钇硅氧多孔陶瓷的可控制备、微观结构和性能[D]. 合肥: 中国科学技术大学博士学位论文, 2015.
[107] ZHU XW, JIANG DL, TAN SH. Reaction bonding of open cell SiC-Al_2O_3 composites [J]. Materials Research Bulletin, 2001, 36: 2003–2015.
[108] YAO XM, TAN SH, HUANG ZR, et al. Effect of recoating slurry viscosity on the properties of reticulated porous silicon carbide ceramics [J]. Ceramics International, 2006, 32: 137–142.
[109] AKPINAR S, ALTUN LA, ONEL K. Effects of SiC addition on the structure and properties of reticulated porous mullite ceramics [J]. Journal of the European Ceramic Society, 2010, 30: 2727–2734.
[110] COLOMBO P, VAKIFAHMETOGLU C, COSTACURTA S. Fabrication of ceramic components with hierarchical porosity[J]. Journal of Materials Science, 2010, 45: 5425–5455.
[111] ZHANG RB, FANG DN, CHEN XM, et al. Microstructure and properties of highly porous Y_2SiO_5 ceramics produced by a new water-based freeze casting [J]. Materials and Design, 2013, 46: 746–750.
[112] HOU ZG, LIU JC, DU HY, et al. Preparation of porous Y_2SiO_5 ceramics with relatively high compressive strength and ultra-low thermal conductivity by a TBA-based gel-casting method [J]. Ceramics International, 2013, 39: 969–976.
[113] HRUBESG LW, KEENE LE, LATORRE VR. Dielectric-properties of aerogels [J]. Journal of Materials Research, 1993, 8: 1736–1741.
[114] MALEKI H, SURAES L, PORTUGAL A. An overview on silica aerogels synthesis and different mechanical reinforcing strategies [J]. Journal of Non-Crystalline Solids, 2014, 385: 55–74.
[115] JAIN A, ROGOJEVIC S, PONOTH, et al. Porous silica materials as low-k dielectrics for electronic and optical interconnects [J]. Thin Solid Films, 2001, 398: 513–522.
[116] BERTINO MF, HUND JF, SOSA J, et al. High resolution patterning of silica aerogels [J]. Journal of Non-Crystalline Solids, 2004, 333: 108–110.

[117] TANG GH, ZHAO Y, GUO JF. Multi-layer graded doping in silica aerogel insulation with temperature gradient [J]. International Journal of Heat and Mass Transfer, 2016, 99: 192–200.
[118] XIONG R, LI XL, HE J. Thermal stability of ZrO_2-SiO_2 aerogel modified by Fe (III) ion [J]. Journal of Sol-Gel Science and Technology, 2014, 72: 496–501.
[119] BAO Y, NICHOLSON PS. $AlPO_4$-coated mullite/alumina fiber reinforced reaction-bonded mullite composites [J]. Journal of the European Ceramic Society, 2008, 28: 3041–3048.
[120] WANNAPARHUN S, SEAL S. Combined spectroscopic and thermodynamic investigation of Nextel-720 fiber/alumina ceramic-matrix composite in air and water vapor at 1100°C [J]. Journal of the American Ceramic Society, 2003, 86: 1628–1630.
[121] CHAWLA KK. Interface engineering in mullite fiber/mullite matrix composites [J]. Journal of the European Ceramic Society, 2008, 28: 447–453.
[122] LIEBIG WV, VIETS C, SCHULTE K, et al. Influence of voids on the compressive failure behaviour of fibre-reinforced composites [J]. Composites Science and Technology, 2015, 117: 225–233.
[123] HE J, LI X, SU D, et al. Ultra-low thermal conductivity and high strength of aerogels/fibrous ceramic composites [J]. Journal of the European Ceramic Society, 2016, 36 (6): 1487–1493.
[124] HRUBESH LW. Aerogel applications [J]. Journal of Non-Crystalline Solids, 1998, 225: 335–342.
[125] SCHULTZ JM, JENSEN KI, KRISTIANSEN FH. Super insulating aerogel glazing [J]. Solar Energy Materials and Solar Cells, 2005, 89: 275–285.
[126] RANDALL JP, MEADOR MA, JANA SC. Tailoring mechanical properties of aerogels for aerospace applications [J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2011, 3: 613–626.
[127] SCHMIDT M, SCHWERTFEGER F. Applications for silica aerogel product [J]. Journal of Non-Crystalline Solids, 1998, 225: 364–368.
[128] EBERT HP. Thermal properties of aerogel [C] // in AEGERTER AA, LEVENTIS A, KOEBEL MM. Aerogels Handbook. New York: Springer, 2011: 537–564.
[129] ZHANG R, HOU X, YE C, et al. Enhanced mechanical and thermal properties of anisotropic fibrous porous mullite-zirconia composites produced using sol-gel impregnation [J]. Journal of Alloys and Compounds, 2017, 699: 511–516.
[130] 邵高峰, 沈晓冬, 崔升, 等. 陶瓷防隔热瓦表面难熔金属硅化物涂层的研究进展[J]. 材料导报, 2014, 28 (21): 136–142.
[131] 左军超. SiO_2 气凝胶及其复合材料的常压干燥制备工艺与性能研究[D]. 哈尔滨: 哈尔滨工业大学硕士学位论文, 2009.
[132] 3M Nextel™ ceramic textiles technical notebook [Z]. 3M Center, 2004.
[133] MILEIKO ST. Single crystalline oxide fibres for heat-resistant composites [J]. Composites Science and Technology, 2005, 65: 2500–2513.
[134] KRENKEL W. Ceramic Matrix Composites Fiber Reinforced Ceramics and their Applications [M]. USA: WILEY-VCH, 2008.
[135] KURLOV VN, KIIKO VM, KOLCHIN AA, et al. Sapphire fibres grown by a modified internal crystallization method [J]. Journal of Crystal Growth, 1999, 204: 499–504.
[136] EL-BUAISHI NM, JANKOVIC-CASTVAN I, JOKIC B, et al. Crystallization behavior and sintering of cordierite synthesized by an aqueous sol-gel route [J]. Ceramics International, 2012, 38: 1835–1841.
[137] ARVIND A, KUMAR R, DEO MN, et al. Preparation, structural and thermo-mechanical properties of lithium aluminum silicate glass-ceramics [J]. Ceramics International, 2009, 35: 1661–1666.
[138] EICHLER K, SOLOW G, OTSCHIK P, et al. BAS ($BaO·Al_2O_3·SiO_2$)-glasses for high temperature applications [J]. Journal of the European Ceramic Society, 1999, 19: 1101–1104.
[139] MA WM, WEN L, GUAN RG, et al. Sintering densification, microstructure and transformation behavior of $Al_2O_3/ZrO_2(Y_2O_3)$ composites [J]. Materials Science and Engineering A, 2008, 477: 100–106.
[140] OCHIAI S, UEDA T, SATO K, et al. Deformation and fracture behavior of an Al_2O_3/YAG composite from room temperature to 2023 K [J]. Composites Science and Technology, 2001, 61: 2117–2128.
[141] SCHNEIDER H, SCHREUER J, HILDMANN B. Structure and properties of mullite: a review [J]. Journal of the European Ceramic Society, 2008, 28: 329–344.

[142] KRIVEN WM, PASK JA. Solid solution range and microstructures of melt-grown mullite [J]. Journal of the American Ceramic Society, 2006, 66 (9): 649–654.
[143] SCHAWALLER D, CLAUB B, BUCHMEISER MR. Ceramic filament fibers: a review [J]. Macromolecular Materials and Engineering, 2012, 297 (6): 502–522.
[144] KAYA C, BUTLER EG, SELCUK A, et al. Mullite (Nextel™ 720) fiber-reinforced mullite matrix composites exhibiting favourable thermomechanical properties [J]. Journal of the European Ceramic Society, 2002, 22 (13): 2333–2342.
[145] 李仲平. 热透波机理与热透波材料[M]. 北京: 中国宇航出版社, 2013.
[146] 王义. 铝硅酸盐纤维增强氧化物陶瓷基复合材料的制备与性能[D]. 长沙: 国防科学技大学博士学位论文, 2015.
[147] 梁艳媛, 王岭, 焦健, 等. 连续氧化物纤维增强氧化物陶瓷基复合材料的制备方法.中国专利, CN105254320A [P]. 2016–01–20.
[148] 孙妮娟, 王驰, 张娟, 等. 一种耐高温高强氧化铝纤维增强复合材料及其制备方法; 中国 CN106904952A [P]. 2017–06–30.
[149] 向阳春, 陈朝辉, 曾竟成. 氮化硼陶瓷纤维的合成研究进展[J]. 材料导报, 1998, 12 (2): 66–69.
[150] KIMURA Y, KUBO Y, HAYASHI N. High-performance boron-nitride fibers from poly(borazine) preceramics [J]. Composites Science and Technology, 1994, 51 (2): 173–179.
[151] BERBARD S, CORNU D, MIELE P, et al. Pyrolysis of poly[2,4,6-tri(methylamino)borazine] and its conversion into BN fibers [J]. Journal of Organometallic Chemistry, 2002, 657: 91–97.
[152] 高庆文, 张清文, 童申永, 等. 氮化硼纤维制备工艺及其设备; 中国 CN1059507A [P]. 1992–03–18.
[153] 张铭霞, 唐杰, 杨辉, 等. 利用化学转化法制备氮化硼纤维的反应热力学动力学研究[J]. 硅酸盐通报, 2004, 23 (6): 15–19.
[154] 张铭霞, 唐杰, 程之强. BN 纤维晶体形态及显微结构研究[J]. 硅酸盐通报, 2007, 26 (6): 1249–1254.
[155] DENG C, SONG YC, WWANG YD, et al. A facile synthesis of 2,4,6-trichloroborazine from boron trichloride-dimethylsulfide complex and ammonium chloride [J]. Chinese Chemical Letters, 2010, 21 (2): 135–138.
[156] LEI YP, WANG YD, SONG YC, et al. Nearly stoichiometric BN fiber by curing and thermolysis of a novel poly[(alkylamino)borazine] [J]. Ceramics International, 2011, 37 (6): 1795–1800.
[157] LEI Y, WANG Y, SONG Y, et al. Nearly stoichiometric BN fiber with low dielectric constant derived from poly[(alkylamino)borazine] [J]. Materials Letters, 2011, 65 (2): 157–159.
[158] YOSHIDA M, YOKOYAMA K. Silicon nitride sintered body and process for preparation thereof; 美国 US 4892848 [P]. 1990–01–09.
[159] 徐鹏, 杨建, 丘泰. 高导热氮化硅陶瓷制备的研究进展[J]. 硅酸盐通报, 2010, 29 (2): 384–389.
[160] OKAMURA K. Ceramic fibers from polymer precursors [J]. Encyclopedia of Materials Science and Technology, 2001, 18 (2): 1051–1055.
[161] ARAI M, FUNAYAMA O, NISHII H, et al. High-purity silicon nitride fibers; 美国 US4818611 [P]. 1989–04–04.
[162] BANSAL NP, DICKERSON RM. Tensile strength and microstructural characterization of HPZ ceramic fibers [J]. Materials Science and Engineering A, 1997, 222 (2): 149–157.
[163] YOKOYAMA Y, NANBA T, NISHI I, et al. X-ray diffraction study of the structure of silicon nitride fiber made from perhydropolysilazane [J]. Journal of the American Ceramic Society, 1991, 74 (3): 654–657.
[164] 周伟. 聚碳硅烷先驱体法制备氮化硅纤维的研究[D]. 厦门: 厦门大学硕士学位论文, 2010.
[165] 邹春荣, 张长瑞, 肖永栋, 等. 高性能透波陶瓷纤维的研究现状和展望[J]. 硅酸盐通报, 2013, 2: 274–279.
[166] FUNAYAMA O, NAKAHARA H, TEZUKA A, et al. Development of Si-B-O-N fibers from polyborosilazane [J]. Journal of Materials Science, 1994, 29 (8): 2238–2244.
[167] 唐云. 先驱体转化法制备 SiBN 陶瓷纤维研究[D]. 长沙: 国防科学技术大学博士学位论文, 2009.
[168] TANG Y, WANG J, LI XD, et al. Polymer-derived SiBN fiber for high-temperature structural/functional applications [J]. Chemistry, 2010, 16 (22): 6458–6462.

[169] 谢征芳, 王军, 邵长伟, 等. 一种 SiBN 纤维的制备方法; 中国 CN104831419A [P]. 2015–08–12.
[170] ECONOMY J, KIM DP. Borazine oligomers and composite materials including boron nitride and methods of making the same; 美国 US5399377 [P]. 1995–03–21.
[171] 陈明伟. 有机前驱体法 BN 陶瓷纤维及 BN_f/BN 复合材料的制备[D]. 北京: 中国科学院大学博士学位论文, 2012.
[172] 徐鸿照, 王重海, 张铭霞, 等. BN 纤维织物增强陶瓷透波材料的制备及其力学性能初探[J]. 现代技术陶瓷, 2008, (2): 10–12.
[173] 李端. 氮化硼纤维增强陶瓷基透波复合材料的制备与性能研究[D]. 长沙: 国防科学技术大学硕士学位论文, 2011.
[174] 余娟丽, 李森, 吕毅, 等. 先驱体浸渍–裂解法制备 SiBN 纤维增强 SiBN 陶瓷基复合材料[J]. 复合材料学报, 2015, 32 (2): 484–490.
[175] 余娟丽, 王涛, 吕毅, 等. PIP 法制备 SiBN 纤维增强氮化物陶瓷基复合材料: I, 纤维和先驱体性能分析[J]. 宇航材料工艺, 2015, 45 (3): 19–23.
[176] 李光亚, 梁艳媛. 纤维增强 SiBN 陶瓷基复合材料的制备及性能[J]. 宇航材料工艺, 2016, 46 (3): 61–64.
[177] 李光亚, 梁艳媛. $Mullite_f$/SiBN 结构功能一体化材料的介电性能与力学性能[J].现代技术陶瓷, 2016, 37 (4): 270–279.
[178] 李光亚. 结构功能一体化纤维增强陶瓷复合材料的制备及性能研究[D]. 天津: 天津大学硕士学位论文, 2016.
[179] 邹春荣. 氮化物纤维增强氮化硼陶瓷基透波复合材料的制备与性能研究[D]. 长沙: 国防科学技术大学博士学位论文, 2016.
[180] 张立同, 刘晓菲, 殷小玮, 等. 一种透波型 Si_3N_4 纤维增韧 Si_3N_4 陶瓷基复合材料的制备方法; 中国 CN103804006A [P]. 2014–05–21.
[181] GENTILMAN R, BURKS DG, ROCKOSI DJ, et al, Methods and apparatus for high performance structures; 美国 US7710347 [P]. 2010–05–04.
[182] 张晓丽. 低膨胀透波涂层材料的制备[D]. 淄博: 山东理工大学硕士学位论文, 2010.
[183] BARTA J, MANELA M. Si_3N_4 and Si_2N_2O for high performance radomes [J]. Materials Science and Engineering, 1985, 71: 265–272.
[184] VERZEMNIEKS J, SIMPSON FH. Silicon nitride articles with controlled multi density regions; 美国 US5103239 [P]. 1992–04–07.
[185] 刘建, 李伶, 张伟儒, 等. SiO_2 涂层对多孔氮化物陶瓷材料性能影响初探[J]. 硅酸盐通报, 2004, (6): 38–40.
[186] 孙连春. 组合薄膜材料在导弹雷达隐身及抗电磁干扰中的应用[J]. 光机电信息, 2000, 17 (11): 1–6
[187] MING Y, BROWN AK. A hybrid model for eadio wave propagation through frequency selective structures [J]. IEEE Transactions on Antennas and Propagation, 2010, 58 (9): 2961–2967.
[188] KIANI GI, KARLSSON A, OSSLON L, et al. Transmission of infrared and visible wavelength through energy-saving glass due to etching of frequency selective surfaces [J]. IET Microwave, Antennas and Propagation, 2010, 4 (7): 955–961.
[189] KIANI GI, FORD KL, ESSELLE, et al. Angle and polarization independent bandstop frequency selective surface for indoor wireless systems [J]. Microwave and Optical Technology Letters, 2008, 50 (9): 2315–2317.
[190] MUNK B, KORNBAU TW. On stabilization of the bandwidth of a dichroic surface by use of dielectric slabs [J]. Electromagnetics, 1985, 5 (4): 349–373.
[191] https://trove.nla.gov.au/version/188930314.
[192] https://www.rockwestcomposites.com.
[193] GOVIND S, DODDS K. Realizing the Potential of Metamaterials [J]. Raytheon Technology Today, 2012.
[194] 戴雨涵. 陶瓷基频率选择表面的研究[D]. 成都: 电子科技大学硕士学位论文, 2013.
[195] 陈小浪. 陶瓷基频率选择表面的设计与制备[D]. 成都: 电子科技大学硕士学位论文, 2014.
[196] ZHANG LL, ZHANG JH, CHEN XL, et al. Modified silica ceramic for frequency selective surface

radome [J]. Journal of the Ceramic Society of Japan, 2015, 123: 937–941.
[197] 魏美玲, 王守兴, 王再义, 等. 陶瓷基多层复合频率选择表面材料的研究[J]. 宇航材料工艺, 2015, 45 (5): 23–25.
[198] LI L, WANG J, WANG JF, et al. All-dielectric metamaterial frequency selective surfaces based on high-permittivity ceramic resonators [J]. Applied Physical Letters, 2016, 106: No.212904.
[199] LI L, WANG J, MA H, et al. Achieving all-dielectric metamaterial band-pass frequency selective surface via high-permittivity ceramics [J]. Applied Physical Letters, 2016, 108: No. 122902.
[200] 王军, 屈绍波, 李立杨, 等. 可重构超材料全介质频率选择表面的制备方法; 中国 CN105272216B [P]. 2018–08–07.
[201] 陈新, 高劲松, 徐念喜, 等. 电介质桁架对频率选择表面传输特性的影响[J]. 物理学报, 2012, 61 (21): No. 217307.
[202] 王岩松, 高劲松, 陈新, 等. 具有低空气隙敏感度的雪花单元频率选择表面[J]. 光学精密工程, 2013, 21 (8): 1949–1956.
[203] 王岩松, 高劲松, 徐念喜, 等. 具有陡降特性的新型混合单元频率选择表面[J]. 物理学报, 2014, 63 (7): No. 078402.
[204] PAUL KE, ZHU C, LOVE JC, et al. Fabrication of mid-infrared frequency-selective surfaces by soft lithography [J]. Applied Optics, 2001, 40 (25): 4557–4561.
[205] WU MH, PARK C, WHITESIDES GM. Fabrication of arrays of microlenses with controlled profiles using gray-scale microlens projection photolithography [J]. Langmuir, 2002, 18 (24): 9312–9318.
[206] KLOSNER MA, ZEMEL MI, JAIN K, et al. Projection lithography on curved substrates; 美国 US6416908 [P]. 2002–07–09.
[207] DULL DL, JENSEN DG, TICHENOR DR. Method for making precision radomes; 美国 US5650249 [P]. 1997–07–22.
[208] GREGOIRE DJ, PATEL A, QUARFOTH R, et al. A design for an electronical-steerable holographic antenna with polarization control [C] // Proceedings of 2015 IEEE International Symposium on Antennas and Propagation & USNC/URSI National Radio Science Meeting. USA, IEEE, 2015: 2203–2204.
[209] 卢俊, 高劲松, 孙连春. 频率选择表面及其在隐身技术中的应用[J]. 光机电信息, 2003, (9): 1–4.
[210] WILLIAMS VG, MACFARIAND AB, SALADIN EC, et al. Thermoformed frequency selective surface; 美国 US 20070200787A1 [P]. 2008–08–19.
[211] 吕明云, 祝明, 王焕青, 等. 复杂曲面 FSS 加工系统研究[J]. 航空学报, 2005, 26 (40: 524–527.
[212] PIQUE A, PRATAP B, MATHEWS SA, et al. Laser direct-write of embedded electronic components and circuits[J] Proceedings of the SPIE, 2005, 5713: 223–230.
[213] UENO K, TAKABATAKE S, NISHIJIMA Y, et al. Nanogap-assisted surface plasmon nanolithography [J]. Journal of Physical Chemistry Letters, 2010, 1 (3): 657–662.
[214] https://www.lpkf.com/.
[215] GJB 2038–1994, 雷达吸波材料反射率测试方法 [S].
[216] FRALICK DT. W-band free space permittivity measurement setup for candidate radome materials [R]. NASA–CR–201720. US, Hampton, NASA Langley Research Center, 1997.
[217] 姜勇刚, 张长瑞, 曹峰, 等. 宽频天线罩结构设计及制备工艺进展[J], 材料导报, 2006, 20 (8): 1–4.
[218] IEEE Std 521™–2002, IEEE Standard for Letter Designations for Radar-Frequency Bands [S].
[219] 杜耀惟. 天线罩电信设计方法[M]. 北京: 国防工业出版社, 1993.
[220] JONES HS. 天线罩–天线一体化设计新技术[J]. 宋银锁, 译. 航空兵器, 1997, (8): 45–46.
[221] 彭望泽. 防空导弹天线罩[M]. 北京: 宇航出版社, 1993.
[222] 王好朋. 提高预警机雷达罩功率传输系数的研究[J]. 现代雷达, 1985, 7 (3): 104–109.
[223] 王笃祥. 宽带改型 B 夹层天线罩罩壁结构[J]. 电子科学学刊, 1994, 3 (5): 232–237.
[224] 郭敏, 张恒庆. 宽频带天线罩电性能设计[J]. 制导与引信, 2003, 24 (4): 42–44.
[225] 袁乃昌, 莫锦军. 多频段天线罩功率传输系数的优化设计[J]. 电波科学学报, 1999, 14 (4): 378–383.
[226] CALDWELL OG, CLERCQ LL. Hyper-environmental radome and the like; 美国 US 3292544 [P]. 1966–12–20.
[227] Harris J N, Bomar S H. High-strength broadband lightweight silicon oxide radome techniques [R].

AFAL–TR–68–71, 1968.
[228] PURINTON DL, SEMFF LR. Method of making a broadband composite structure fabricated from an inorganic polymer matrix reinforced with ceramic woven cloth; 美国 US 5738750 [P]. 1998–04–14.
[229] PURINTON DL, SEMFF LR. Broadband composite structure fabricated from inorganic polymer matrix reinforced with glass or ceramic woven cloth; 美国 US 6080455 [P]. 2000–06–27.
[230] KOETJE EL, SIMPSON FH, SCHORSCH JF. Broadband high temperature radome apparatus; 美国 US 4677443 [P]. 1987–06–30.
[231] 宋银锁. 高速战术导弹综述[J]. 航空兵器, 2003, (1): 42–44.
[232] GOTO T, FUJI A, KAWAI C. Radome; 美国 US 6091375 [P]. 2000–07–18.
[233] LEGGETT H. Ceramic broadband radome; 美国 US 4358772 [P]. 1982–11–09.
[234] 王小群, 杜善义, 韩杰才. 高速导弹天线罩研制探讨[J]. 宇航材料工艺学, 1998, (2): 17–23.
[235] 李振兴. 天线罩介质损耗的精确测量[J]. 现代雷达, 2002, (1): 80–83.
[236] 闫法强. 夹层结构天线罩材料的设计、制备及其宽频透波性能[D]. 武汉: 武汉理工大学博士学位论文, 2007.
[237] 韩桂芳, 陈照峰, 张立同. 高温透波材料研究进展[J]. 航空材料学报, 2003, 23 (1): 57–61.
[238] 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[J]. 硅酸盐学报, 2005, 33 (5): 632–636.
[239] GB/T 5597–1999, 固体电介质微波复介电常数的测试方法[S].
[240] GB/T 7265.1–1987, 固体电介质微波复介电常数的测试方法 —— 微扰法[S].
[241] GB/T 12636–1990, 微波介质基片复介电常数带状线测试方法[S].
[242] GB/T 7265.2–1987, 固体电介质微波复介电常数的测试方法 —— 开式腔法[S].
[243] 李恩. 透波材料介电性能高温宽频测试技术研究[D]. 成都: 电子科技大学博士学位论文, 2009.
[244] GOST 12723–67, Method for the Determination of Electric Constant and Dielectric Power Factor from 9 to 10 GHz [S].
[245] BAKER-JARVIS JR, JANEZIC MD, RIDDLE BF, et al. Dielectric and conductor-loss characterization and measurements on electronic packaging materials [R]. NIST Tech. Report 1520. US, Gaithersburg: National Institute of Standards and Technology, 2001.
[246] ASTM–D2520–2001, Standard Test Method for Complex Permittivity (Dielectric Constant) of Solid Electrical Insulating Materials at Microwave Frequencies and Temperatures to 1650°C [S].
[247] 陈聪慧, 何凤梅, 李恩, 等, 透波材料高温介电性能评价表征[J]. 宇航材料工艺, 2011, (2): 30–33.
[248] 何凤梅, 李恩, 李仲平, 等. 高温高 Q 腔法介电性能测试系统稳定性研究[J]. 宇航材料工艺, 2009, (1): 78–81.
[249] HURCHEON R, DE JONG M and ADAMS F. A system for rapid measurement of RF and microwave properties up to 1400°C: part 1, theoretical development of the cavity frequency-shift data analysis equations [J]. Journal of Microwave Power and Elecromagnetic Energy, 1992, 27: 87–92.
[250] HURCHEON R, DE JONG M, ADAMS F, et a1. A system for rapid measurement of RF and microwave properties up to 1400°C: part 2, description of apparatus, data collection techniques and measurements on selected materials [J]. Journal of Microwave Power and Elecromagnetic Energy, 1992, 27: 93–102.
[251] 李恩, 李仲平, 聂在平, 等. 低损耗电介质材料高温复介电常数测试装置及方法; 中国 ZL200710050352.8 [P]. 2009–12–09.
[252] ROBERTS　S, VON HIPPEL A. A new method for measuring dielectric constant and loss in the range of centimeter waves [J]. Journal of Applied Physics, 1946, 17: 610–616.
[253] DESCHAMPS GA. Determination of reflection coefficients and insertion loss of a wave-guide junction [J]. Journal of Applied Physics, 1953, 24: 1046–1050.
[254] WESTPHAL WB. Dielectric constant and loss measurements on high-temperature materials [R]. NP–13431. US, N.P.: 1963.
[255] BAKER-JARVIS JR. Transmission/reflection and short-circuit line permittivity measurements [R]. NIST Tech. Report 1355–R. US, Gaithersburg: National Institute of Standards and Technology, 1993.
[256] 郭高凤. 终端短路法介质材料介电性能高温测试系统研究[D]. 成都: 电子科技大学博士学位论文,

2008.
[257] VARADAN VV, HOLLINGER RD, GHODGAONKAR DK, et al. Free-space, broadband measurements of high-temperature, complex dielectric properties at microwave frequencies [J]. IEEE Transactions on Instrumentation and Measurement , 1991, 40 (5): 842–846.
[258] 李恩, 李仲平, 聂在平, 等. 基于终端短路法的介质材料高温复介电常数测量方法; 中国 CN 101158702 [P]. 2008–04–09.
[259] 刘莹. W 波段准光腔法复介电常数测试系统的研究[D]. 成都: 电子科技大学硕士学位论文, 2016.
[260] CULLEN AL, YU PK. The accurate measurement of permittivity by means of an open resonator [J]. Proceedings of the Royal Society of London A, 1971, 325 (1563): 493–509.
[261] CULLEN AL, NAGENTHIRAM P, WILLIAMS AD. Improvement in open resonator permittivity measurement [J]. Electronics Letters, 1972, 8 (23): 577–579.
[262] CULLEN AL, YU PK. Complex source-point theory of the electromagnetic open resonator [J]. Proceedings of the Royal Society of London A, 1979, 366: 155–171.
[263] CHEN LF, ONG CK, NEO CP, et al. Microwave Electronics: Measurement and Materials Characterization [M]. UK, West Sussex: .John Wiley & Sons Ltd., 2004.
[264] 王依超, 郭高凤, 王娟, 等. 自由空间法测量电磁材料电磁参数[J]. 宇航材料工艺, 2014, (1): 107–111.
[265] BASSETT HL. A free-space focused microwave system to determine the complex permittivity of materials to temperatures exceeding 2000°C [J]. Review of Scientific Instruments, 1971, 42: 200–204.
[266] SPLINTER S, DARYABEIHI K, HORVATH T, et al. Solar tower experiments for radiometric calibration and validation of infrared imaging assets and analysis tools for entry aero-heating measurements [R]. AIAA 2008–4025. USA, Seattle: 40th AIAA Thermophysics Conference, 2008.

※ ※

蔡德龙，助理研究员，工学博士。2017 年在哈尔滨工业大学获得工学博士学位，2017 年 7 月起在哈尔滨工业大学材料科学与工程学院任教。主要从事结构–功能一体化陶瓷基复合材料的设计、组织结构控制及成型技术研究工作，并研究其在极端服役条件下的损伤机理。到目前为止，参与及负责国家重点研发计划、国家自然科学基金、总装预研、国防科工局军品配套、航天创新基金等科研项目 8 项，发表 SCI 论文 20 余篇，申报国家发明专利 5 项。

陈斐，博士，武汉理工大学材料科学与工程学院教授、博士生导师， *Materials Science and Engineering A* 编辑 (Editor)，美国陶瓷学会期刊发审委员会委员，《美国陶瓷学会通报》顾问委员，美国陶瓷学会会员。主要研究领域：功能梯度材料、先进电工材料。已主持国家重点研发计划、国家自然科学基金、军品配套、总装备部支撑计划等 10 余项科研项目，发表论文 150 余篇 (SCI 收录 100 余篇)，获国家发明专利 15 项，参加国际会议 30 余次。

何凤梅，女，研究员，1965 年 5 月生，中国运载火箭技术研究院院级高级专家。长期从事航天各类材料高低温性能评价方法研究，涉及热、力、电等不同技术领域。针对航天材料特殊服役环境，解决了超高温和深低温热物理性能、力学性能和介电性能测试技术难题，研制非标测试仪器，建立方法标准。曾先后获国防科技发明奖一等奖 1 项、技术进步一等奖和三等各奖 1 项，院技术进步奖一等奖和二等奖各 2 项。发明专利授权 8 项，主编国家军用标准 3 项，企业标准多项。

贾德昌，男，教授、博士生导师。国家百千万人才工程、万人计划，国家有突出贡献中青年专家，长江学者，国家杰青，科技部中青年科技创新领军人才，第十二、十三届全国政协委员。从事先进陶瓷与陶瓷基复合材料的设计、制备与评价方面的研究工作。研制出具有自主知识产权多种陶瓷基复合材料，并攻克其工程化应用中多项关键技术，在多种型号关键防热部件上获得应用；获国家技术发明二等奖 1 项，省部级科技进步一、二等奖 7 项；授权国家发明专利 60 余项；发表与合作发表学术论文被 SCI 收录 400 余篇，SCI 他引 3000 多次；出版专著/教材 6 部。

匡宁，教授级高工，中材科技南京玻纤院创新中心，长期从事高性能纤维预制体的研究工作，研制的整体夹芯中空织物及其复合材料综合性能及制造效率达到国际先进水平。兼任江苏省复合材料学会高性能纤维及预制体专业委员会、陶瓷基复合材料专业委员会委员，主持与参与各类科研项目 20 余项，先后获得中材集团、建材行业技术革新类一等奖 4 项，二等奖 3 项。授权发明专利 18 项 (PCT 专利 3 项)，发表论文 30 余篇，SCI 收录 8 篇，编制国家标准 1 项。

苗蕾，女，教授，博导，日本国立大学工学博士学位，中科院“百人计划”引进国外杰出人才，广西“八桂学者”，桂林电子科技大学材料科学与工程学院热电转换材料与器件“八桂学者”团队学术带头人，兼任日本精细陶瓷研究中心材料技术研究所客座研究员，中国硅酸盐学会特陶分会和热电分会理事。申请国外及中国发明专利共 41 件，已授权 27 件。SCIE 收录论文 170 篇，SCI 他引 2254 次。受邀为英国皇家学会、日本太阳能系统和 JST 月报撰写综述性论文 3 篇，合作出版日语，英语著作 2 本。承担科技部基金委以及地方科研项目二十余项。先后获得全国三八红旗手、日本“开拓创新–先端技术”大奖、中日陶瓷学会科技交流奖、及省部级奖励 3 项。

邱海鹏，工学博士，研究员，中国航空制造技术研究院复材中心陶瓷研究室主任、首席专家，航空工业一级专家，中国硅酸盐学会特种陶瓷分会理事、测试技术分会理事，SAMPE 北京分会常务理事，从事陶瓷基及碳基复合材料研发，获集团科技进步二等奖 1 次、三等奖 2 次，授权国家专利 11 项，发表学术论文 90 余篇。

王洪升，男，1982 年出生，高级工程师，山东工陶院陶瓷透波材料学科带头人；长期从事耐高温陶瓷基、纤维增强陶瓷基透波材料及其产品的研发。先后主持参与科工局军品配套、总装预研、总装共性技术、军委科技委基础加强计划等纵向课题近 20 项；完成国防科技成果鉴定 7 项，获山东省科技发明一等奖等省部级奖励 2 项，获山东省劳动模范，入选淄博市有突出贡献的中青年专家；授权国家发明 (国防) 专利 19 项，国军标 5 项，SCI、EI 收录论文 10 余篇。

徐念喜，博士，中科院长春光机所副研究员，研究领域为隐身技术，研究方向为频率选择表面及电磁功能材料技术，开发了小型化 FSS、有源 FSS、多频 FSS、超材料 FSS、耐高温 FSS 等多种隐身新技术、新方法，解决了多个型号的隐身技术难题，研究成果获得总体单位一致好评。作为项目负责人，主持完成了国家自然基金、国防基础科研、总装预研基金

各类预研项目多项，作为第一或通讯作者，在 SCI 及 EI 源刊上发表学术论文 27 篇，获授权发明专利 8 项。

杨治华：男，山西高平人，博士，副研究员，博士生导师，哈尔滨工业大学特种陶瓷研究所常务副所长，“先进焊接与连接“国家重点实验室主任助理、“先进结构功能一体化材料与绿色制造技术”工业和信息化部重点实验室主任助理。主要从事结构–功能一体化陶瓷及其复合材料的应用基础研究。主持国家自然科学基金、国家重点研发计划项目课题、国防基础科研、总装预研、航天横向项目等科研项目 20 余项。已经发表学术论文 130 余篇，其中 SCI 收录 110 余篇。申请国家发明专利 70 项 (授权 40 余项)。2015 获黑龙江省技术发明一等奖 1 项 (排名第 2)。

于长清，男，博士，1980 年 1 月出生，黑龙江绥化人。航天特种材料及工艺技术研究所第六技术部副主任。从事耐高温陶瓷基复合材料的研制工作。负责多项总装、国防科工局、航天科工集团公司、航天三院的研究课题项目，研制的透波/防热/承载多功能一体化的天线罩 (窗) 产品应用于我国多个型号武器系统，为型号的发展做出了重要的贡献。

张俊武，男，汉族，湖北仙桃人，中国运载火箭技术研究院研究员，博士，高超声速飞行器防隔热与热控技术中心副主任、首席技术专家，哈尔滨工业大学兼职博士生导师。主要从事高超声速导弹总体设计、热透波部件设计、测试工作，参与研制了“航母杀手”、“关岛快递”等杀手锏武器，获得国防科技发明奖一等奖 1 项、国防科技进步奖一等奖 1 项、省级科技发明奖一等奖 1 项、军队科技进步奖二等奖 1 项、国防发明专利 11 项。

张伟儒，男，教授级高级工程师，工学博士；现任中材高新材料股份有限公司总裁，山东工业陶瓷研究设计院有限公司董事长，山东省功能透波陶瓷材料重点实验室主任，北京市氮化物陶瓷国际合作基地主任，山东大学等 6 所大学兼职教授，国家知识产权局特聘咨询专家，享受国务院政府特殊津贴。长期从事纳米陶瓷、先进陶瓷及其复合材料的研制和工程化，主持承担了国家 863 计划、国家科技攻关和军品配套重点项目等国家、省级课题 30 余项，荣获 6 项省部级科技奖，已获授权 35 项发明专利，制定国家及行业标准 6 项，国际专利 1 项，国家级新产品 5 个。

周延春，1985 年毕业于清华大学，1988 和 1991 年在中科院金属所获得硕士和博士学位。现任航天材料及工艺研究所研究员，中国运载火箭研究院首席技术专家。

主要从事高温陶瓷及复合材料的多层次结构设计、制备和性能研究。发表 SCI 论文 400 多篇，被引用 12300 多次， H-因子 59。获中科院院长奖学金特别奖、国家科技进步二等奖、辽宁省自然科学一等奖、美国陶瓷学会 Global Star 奖、国际衍射数据中心 (ICDD) 贡献奖等奖励。

1999 年获国家杰出青年基金, 2010 年当选美国陶瓷学会 Fellow 和世界陶瓷科学院院士, 2013 年当选亚太材料科学院院士。担任《现代技术陶瓷》主编、《J. Am. Ceram. Soc.》和《J. Mater. Res.》等 9 个国际期刊的副主编或编委。