

热喷涂纳米 β -SiC/LBS 涂层的吸波性能

袁晓静¹, 杨俊华², 查柏林¹, 侯根良^{1,3}, 江 礼¹, 王汉功¹

- (1. 第二炮兵工程学院 501 室, 西安 710025;
2. 第二炮兵驻孝感地区军代室, 孝感 432100;
3. 西安交通大学 材料科学与工程学院, 西安 710049)

摘 要: 应用喷雾造粒技术对纳米 β -SiC/LBS 复合吸波粉末进行团聚造粒, 采用超音速火焰喷涂工艺制备高温纳米复合吸波涂层, 并对复合涂层性能进行研究。结果表明, 颗粒状 β -SiC 弥散在半熔融状态的 LBS 中形成涂层。涂层与基体的结合强度为 8.46 MPa, 拉伸过程中, 涂层从内部撕裂, 并表现为脆性断裂。与普通陶瓷吸波涂层相比, 复合涂层的吸波性能得到扩展; 随着涂层厚度的增加, 复合涂层对电磁波的衰减能力将从高频向低频移动。受到涂层抗拉强度的限制, 复合涂层的厚度应该小于 1 mm。纳米 β -SiC 含量(质量分数)为 46%时, 复合涂层的电磁波反射率系数达到 -13 dB; 当在涂层厚度相同而微波频率大于 14 GHz 时, 复合涂层的电磁波反射率系数均小于 -10 dB。数值模拟结果表明, 当 β -SiC 质量含量为 46%时, 复合涂层的吸波性能最佳。

关键词: 吸波涂层; 热喷涂; 等效媒质理论; 结合强度; 小波分析

中图分类号: TG 146.4

文献标识码: A

Absorber performance of thermally sprayed nanometer β -SiC/LBS matrix microwave absorber coatings

YUAN Xiao-jing¹, YANG Jun-hua², ZHA Bai-lin¹, HOU Gen-liang^{1,3}, JIANG Li¹, WANG Han-gong¹

- (1. Xi'an Research Institute of Hi-Tech, Xi'an 710025, China;
2. Staff of Military Deputy Xiaogan, Xiaogan 432100, China;
3. School of Materials Science and Engineering, Xi'an Jiaotong University, Xi'an 710049, China)

Abstract: The nanometer agglomerate β -SiC/Li₂O-B₂O₃-SiO₂ powders were prepared by spraying granulation. The composite absorber coatings were fabricated by high temperature velocity oxygen fuel(HVOF) thermal spraying technique, and the performances of the coatings were studied. The results show that the microstructure of the coatings is constructed with the SiC particles dispersing in the melting LBS phases. The tensile strength of the coatings is 8.46 MPa, and the crack occurs in the coatings and takes on the brittle rupture in the course of the tensile stress. The microwave reflectivity of the coatings is expanded, compared with that of normal absorber ceramic coatings. When the thickness of the coatings increases, the microwave reflectivity shifts from high frequency to low frequency. However, the thickness of the coatings should be less than 1 mm restricting with the tensile strength of the coatings. When the mass fraction of β -SiC is 46%, the microwave reflectivity coefficient of the coatings can arrive to -13 dB. Especially, at the same thickness of the coatings, when the microwave frequency is larger than 14 GHz, the reflectivity coefficients are all less than -10 dB. The simulated result shows that the microwave absorbing performance of the coatings is the best when the mass fraction of β -SiC is 46%.

Key words: absorber coatings; thermal spray; effective medium theory; tensile strength; wavelet

在武器装备的某些关键部位, 如高速飞行器的尾段、承受强烈热应力的尾部壳体等, 工作状态时常常

处于高温环境中, 常温吸波材料会因失去磁性而无法对电磁波进行有效吸收衰减。因此, 要解决设备在高

温状态下实现对电磁波吸收,就必须采用耐高温的陶瓷型介电损耗吸波材料^[1-5],而成功制备性能优异的耐高温吸波涂层则在耐高温吸收剂的工程应用中显得非常重要。

常见的高温雷达吸收剂比较多,其中 LBS ($\text{Li}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$) 具有良好的热稳定性和介电性能,其中的碱性金属离子在高频电磁场中会产生电损耗,对电磁波进行有效吸收和衰减^[6],这为吸波涂层的制备提供了优良的基础。采用合适的工艺将 LBS 与陶瓷吸收剂复合制备吸波涂层,不但能提高涂层对电磁波的吸波能力、扩展吸收频带,还能提高吸波涂层的机械特性。

在吸波涂层的制备工艺方面,目前的应用制备工艺较多^[7],但都因其局限性难以满足现代战争对武器装备隐身性能的要求。热喷涂技术具有使用范围广、工艺简单等特点,适合制备吸波涂层^[8],但在国内外关于采用热喷涂技术制备复合吸波涂层的研究鲜见报道。本文作者采用超音速火焰喷涂技术制备了 β -SiC/LBS 复合吸波涂层,研究涂层微波吸收性能及制备工艺规律,并根据等效媒质理论,研究涂层特征对电磁波吸收性能的影响。

1 实验

热喷涂用纳米 β -SiC/LBS 复合吸收剂粉末采用机械法制备,方法如下:配比 5% 含量聚乙烯醇(PVA)溶液,分别按质量分数为 30%、46%和 64%的配比将 β -SiC 纳米粉末与相应的 LBS 粉末混合;再将配比的混合粉体加入有机溶液中,超声搅拌;然后在 200 目筛,以获得制备吸波涂层的混合喷涂粉末。

涂层的制备过程中,选择超音速火焰喷涂工艺参数如下: O_2 流量(32、28 和 24 m^3/h , 1.6 MPa),煤油流量(20、16 和 12 L/h , 1.5 MPa),喷涂距离(250 mm)。喷涂前,基体经过喷砂粗化,清洁处理。

涂层的性能测试:涂层的结合强度根据 GB8642—88 用对偶试样拉伸试验法测定,将制成涂层试样在 Instron—1195 拉伸试验机上进行拉伸试验。高温吸波涂层的电磁波反射率采用弓型法测试,试样为 180 mm × 180 mm 正方形平板。

2 结果与分析

2.1 LBS 基纳米 SiC 复合粉末的表征

图 1 所示为复合吸波粉末的 SEM 像和 XRD 谱。

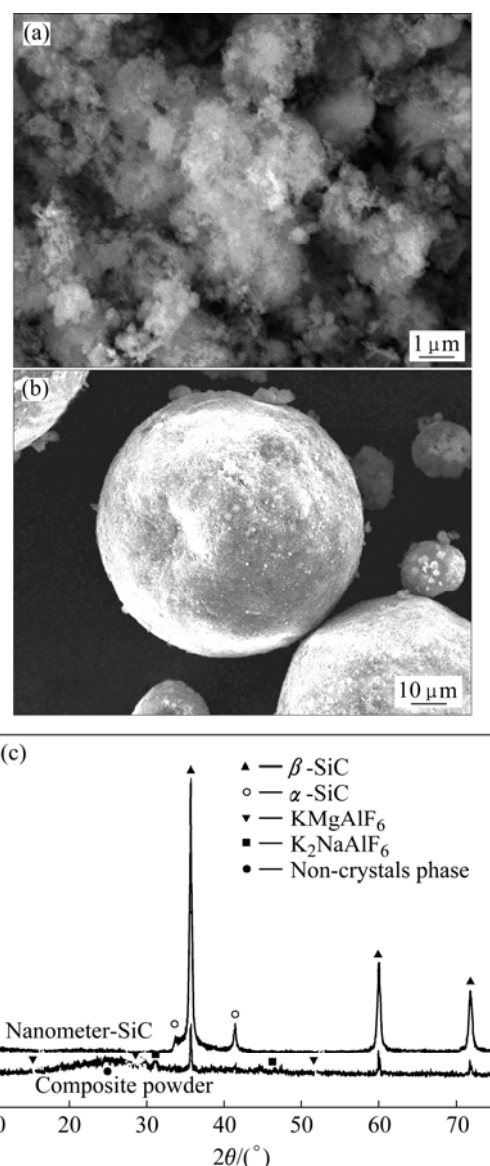


图 1 复合粉末的 SEM 像和 XRD 谱

Fig.1 SEM images and XRD patterns of composite powders: (a) Nanometer β -SiC particles; (b) Agglomerate powders; (c) XRD patterns of composite powders

造粒前粉末的形貌(见图 1(a))为纳米絮状 β -SiC 粉末,存在明显的团聚现象。加入 LBS 粉末并采用喷雾造粒技术制备的纳米复合粉末团聚后形成球状喷涂粉末,其中纳米 β -SiC 的形态得到明显改善,并且提高了复合粉末的流动性能(见图 1(b))。而团聚前后纳米 β -SiC 粉末的 XRD 谱(见图 1(c))也表明,团聚前纳米 β -SiC 粉末中还有部分杂质,团聚后的复合粉末具有 LBS 形态非晶结构的玻璃相^[9]以及 β -SiC 的特征衍射峰。

图 2 所示为喷雾造粒前纳米 β -SiC 与 LBS 粉末的复介电系数,图 2(a)和(b)所示分别为介电系数实部和

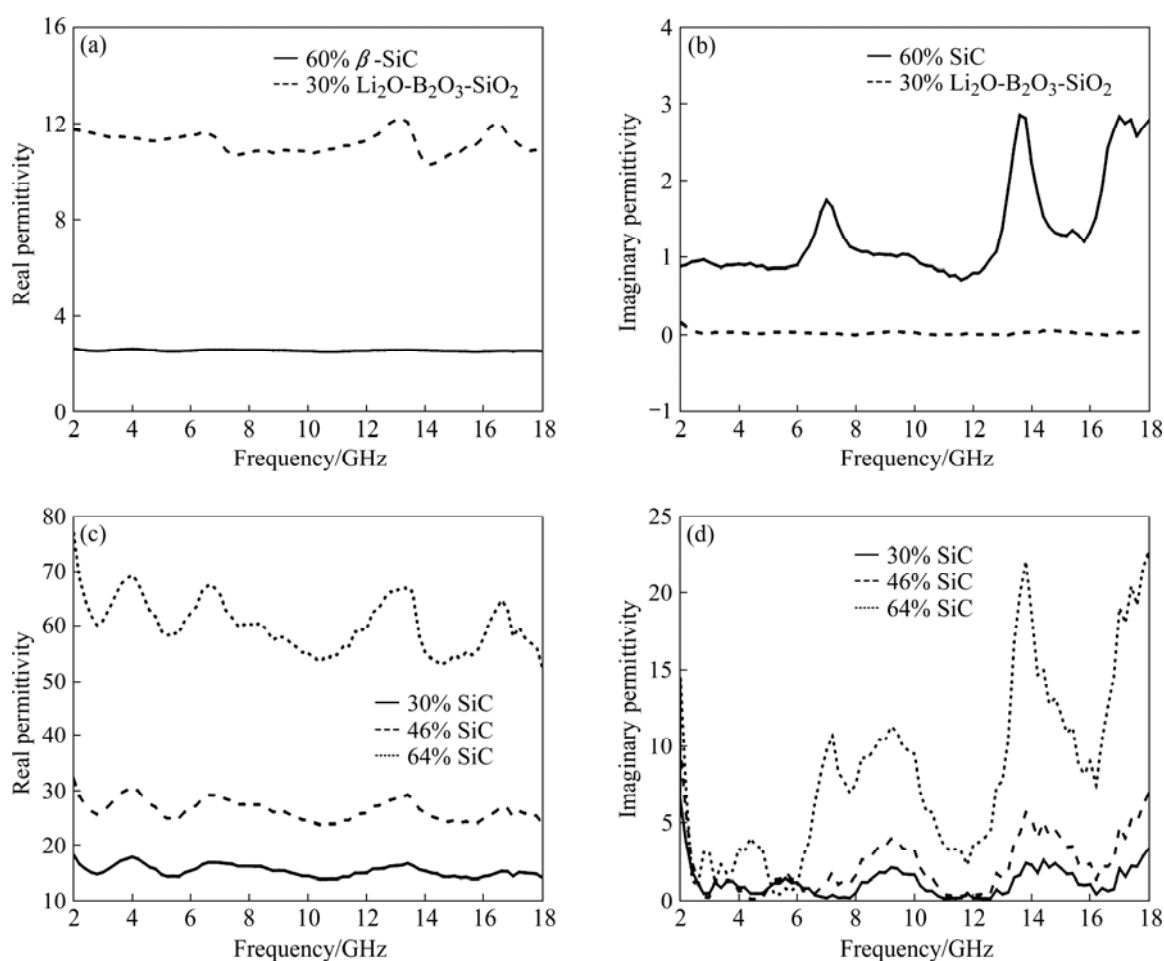


图2 复合粉末的复介电系数

Fig.2 Complex permittivity of powders: (a) Real permittivity (before granulation); (b) Imaginary permittivity (before granulation); (c) Real permittivity (after granulation); (d) Imaginary permittivity (after granulation)

介电系数虚部。测试时,按照标准分别将 β -SiC(60%)粉末与LBS(30%)粉末与相应含量的石蜡混合后,在HP8510矢量网络分析仪实验台上进行测试。实验表明,纳米 β -SiC具有一定的介电损耗(见图2(b)),且在7.5和13.5 GHz附近存在明显的虚部峰。

在所制备的吸波涂层中,复相混合比例对高性能吸波涂层的获得具有重要的影响。本研究中,将3种不同SiC质量分数(30%、46%、64%)的SiC/LBS复合粉末进行团聚造粒后,并以复合粉末质量分数为60%配比与相应的石蜡混合,测试得到不同SiC质量分数的复合粉末的电磁参数,然后根据等效媒质公式^[9]推导得到不同SiC质量分数的纳米复合粉末的介电系数,分别如图2(c)和(d)所示。从图2可知,随着SiC质量分数的增加,复合粉末的介电系数虚部随之增大。

2.2 β -SiC/LBS 复合吸波涂层的组织特征

在超音速火焰喷涂过程中,氧气和煤油流量越大,

燃烧室产生的热量和压力就越大,火焰的温度和速度也随之提高,同时粒子的受热时间会相对缩短^[10]。根据吸收剂粉末的物理特性,采用合适的喷涂工艺(O₂流量(28 m³/h)、煤油流量(16 L/h)、喷涂距离(250 mm))制备纳米 β -SiC/LBS复合吸波涂层。图3所示为纳米 β -SiC/LBS复合吸波涂层的微观组织与XRD谱。由图3可见,所形成的涂层表面存在大量变形不充分的粒子(见图3(a))。在涂层内部的组织结构中,粉末在喷涂过程中呈半熔融状态,颗粒状SiC相弥散在涂层中(见图3(b)),同时存在少量孔隙(见图3(c))。在喷涂过程中,由于团聚颗粒相对较大,需要将粉末熔化的热量多。提高氧气和煤油流量后,高温高速火焰接触已形成的涂层会导致涂层过熔。大量研究表明, β -SiC在高温环境下会转化为 α -SiC^[11],这会降低涂层对电磁波的吸收性能。涂层的XRD谱表明,涂层形成后,其内部的SiC没有发生分解与相变(见图3(d)),这保证了吸收剂相对电磁波的吸收能力。

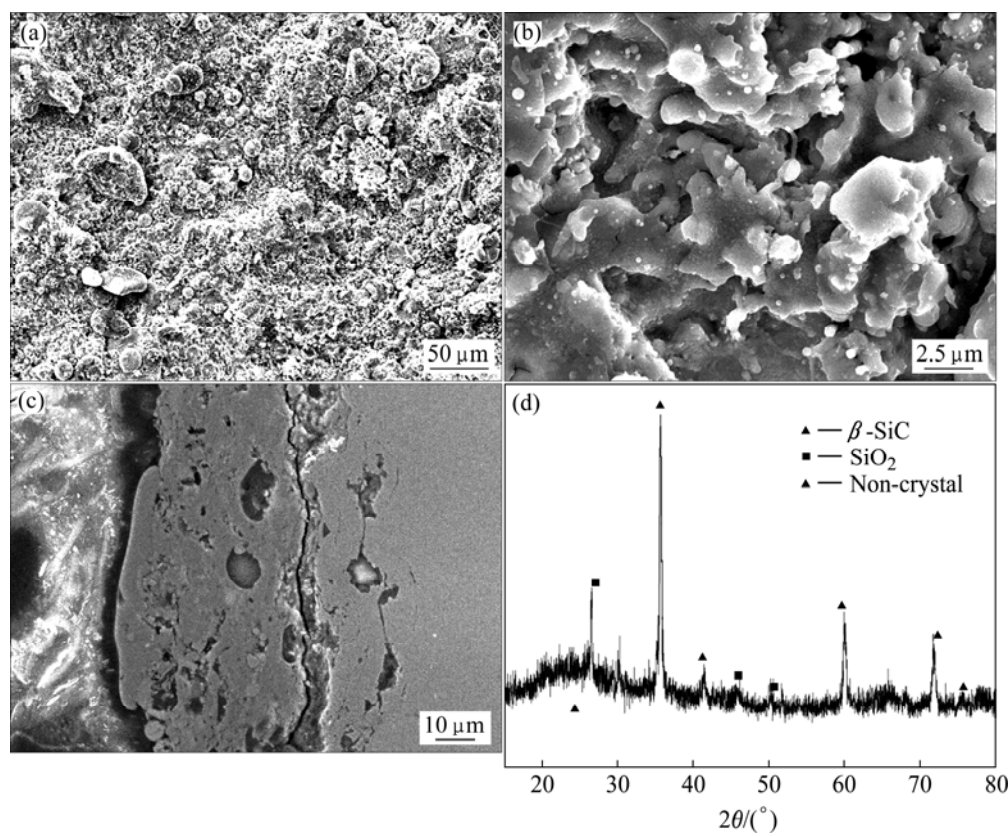


图 3 LBS 基纳米 β -SiC 涂层的微观组织形貌与 XRD 谱

Fig.3 Microstructures of nano-SiC/LBS coatings: (a) Surface; (b) Interlayer; (c) Cross section; (d) XRD pattern

2.3 涂层的结合强度与断裂特征

涂层结合强度的测试结果如表 1 所列。试验表明, 涂层与基体的结合强度良好。在拉应力作用下, 涂层内部产生裂纹后逐渐发生断裂, 并表现为脆性断裂。对于含 46%SiC 的涂层, 当涂层厚度为 0.7 mm 时, 涂层与基体的结合强度为 8.46 MPa; 对于含 64%SiC 的涂层, 当涂层厚度为 0.3 mm 时, 涂层与基体的结合强度可达 22.97 MPa, 说明涂层的厚度与涂层的结合强度之间存在重要的关系。随着涂层厚度的增加, 涂层与基体的结合强度随之下降。为了满足工程应用并获得优秀的吸波性能, 涂层厚度选取 0.7 mm, 因此, 该涂层的结合强度为 8.46 MPa。

图 4 所示为涂层的断口形貌。由图 4 可见, 在涂层的断裂斜截面底部有半熔化的粒子被拉出后留下的凹孔, 斜截面呈台阶状, 断裂表面有较多的裂纹(图 4(a)), 涂层的断裂过程如下: 在应力作用下, 部分与涂层结合较差的粒子脱落造成应力集中, 促使涂层被撕裂; 涂层中孔隙较多的地方, 涂层与基体结合强度较低, 因而也成为涂层在拉伸中的断裂源。因此, 涂层的断裂特征表现为脆性断裂与已有孔隙断裂^[12]。图

表 1 纳米 β -SiC/LBS 复合吸波涂层结合强度

Table 1 Tensile strength of nanometer β -SiC composite coatings

w(SiC)/%	Coatings thickness/mm	Mean tensile strength/MPa
30	0.7	8.33
46	0.7	8.46
46	0.4	10.15
64	0.3	22.97

4(b)所示为应用小波极大模法提取的涂层断裂后的界面^[13]。由图 4(b)可见, 涂层在断裂过程中具有清晰的撕裂特征。

2.4 涂层特征对电磁反射率系数的影响

本研究采用弓形法^[14]测试涂层的微波反射率系数 (见图 5 (a))。实验结果表明, 涂层的衰减能力均在高频比较明显。与其他两种涂层相比, 含 46 %SiC 的涂层的反射率系数相对较小。当频率大于 14 GHz 时, 涂层的反射率系数达到-13 dB。

为了研究热喷涂吸波涂层结构特征对电磁波吸收

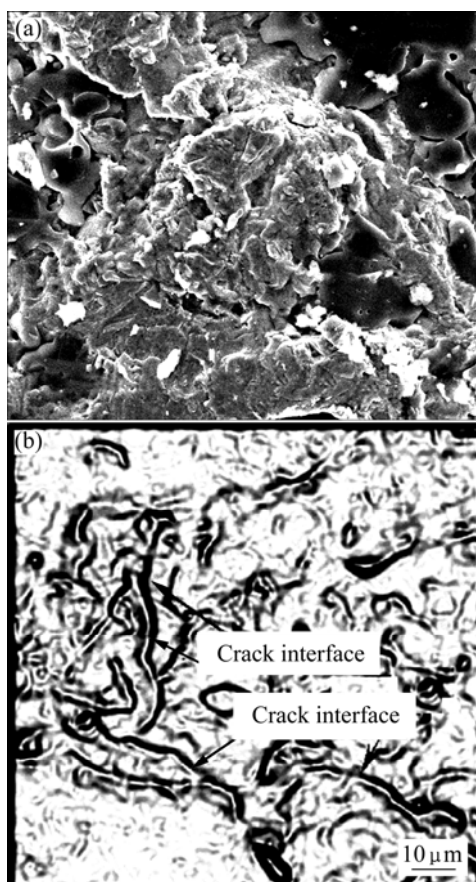


图4 涂层的断口形貌

Fig.4 Rupture interface of composite absorber coatings: (a) Micrographs of rupture interface; (b) Crack extracted with wavelet

性能的影响,图5(b)给出了涂层厚度为1.0 mm时,不同 β -SiC质量分数的复合吸波涂层对电磁波的反射率系数。由图5(b)可知,当 β -SiC质量分数为46%时,涂层对电磁波的反射率系数最小,即涂层的电磁波吸收能力最强。当 β -SiC质量分数小于46%时,涂层对电磁波的吸收能力集中在高频段,当 β -SiC质量分数超过46%,涂层对电磁波的吸收频带向低频移动。

文献[15]表明,涂层厚度与涂层自结合强度之间的关系为反比例关系。在工程应用中,吸波涂层的结合强度是决定涂层质量的重要标准。当涂层厚度超过1 mm时,涂层的结合强度将受到严重影响。因此,选择超音速火焰喷涂SiC/LBS涂层的 β -SiC质量分数为46%,依据等效媒质理论与传输线方程^[16-17],计算了复合吸波涂层对电磁波的反射率系数,结果如图5(c)所示。由图5(c)可知,当涂层厚度由0.5 mm增加到0.7 mm时,涂层的电磁波反射率系数变化较大。随着涂层厚度的增加,涂层对电磁波的主要衰减能力将从

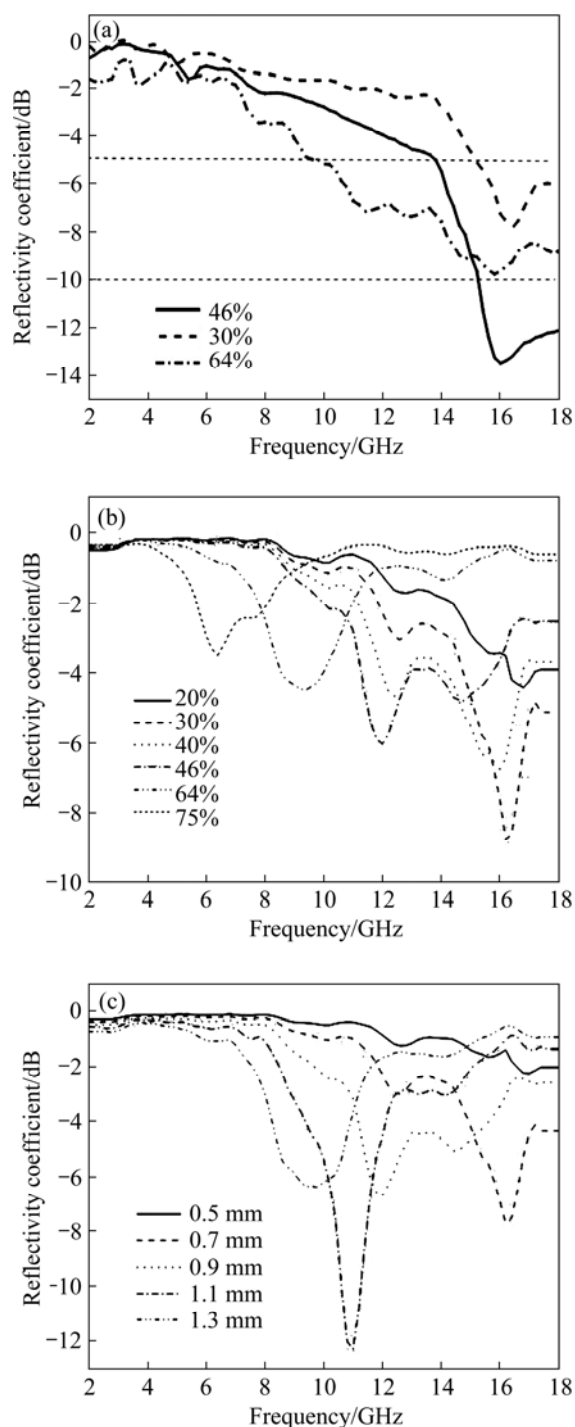


图5 SiC/LBS涂层结构特征对电磁波反射率系数的影响

Fig.5 Effects of SiC/LBS coating characteristics on microwave reflectivity coefficients: (a) Measured reflectivity coefficients; (b) Mass fraction of β -SiC (1.0 mm); (c) Coating thickness (46% β -SiC)

高频向低频移动。因此,要使涂层既保持高结合强度,又具有较强的吸波能力,热喷涂制备复合吸波涂层的厚度应控制在0.7~1.0 mm之间。

3 结论

1) 应用超音速火焰喷涂技术制备了纳米 SiC/LBS 复合吸波涂层。合适的喷涂工艺参数为 O_2 流量 $28\text{ m}^3/\text{h}$, 煤油流量 16 L/h , 喷涂距离 250 mm 。所制备的涂层结合强度为 8.46 MPa 。在拉伸过程中, 涂层表现为脆性断裂。

2) 随着涂层厚度增加, 涂层的最小电磁波反射率系数向低频移动, 涂层在高频段 ($12\sim 18\text{ GHz}$) 对电磁波的吸收能力更强。但考虑到涂层与基体之间的结合强度, 涂层的厚度需要控制在 $0.7\sim 1.0\text{ mm}$ 之间。在涂层厚度相同时, $\beta\text{-SiC}$ 质量分数为 46% 的涂层对电磁波的反射率系数最小。

REFERENCES

- [1] ZHANG Hong-tao, ZHANG Jin-song, ZHANG Hong-yan. Computation of radar absorbing silicon carbide foams and their silica matrix composites[J]. Computational Materials Science, 2007, 38(4): 857–864.
- [2] 梁彤祥, 赵宏生, 张岳. SiC 涂敷碳纳米管的电磁波吸收性能[J]. 无机材料学报, 2006, 5: 659–663.
LIANG Tong-xiang, ZHAO Hong-sheng, ZHANG Yue. Electromagnetic wave absorption properties of SiC coated CNTs nano-composites[J]. Journal of Inorganic Materials, 2006, 5: 659–663.
- [3] JEONG M C, OH B Y, LEE W, MYOUNG J M. Comparative study on the growth characteristics of ZnO nanowires and thin films by metalorganic chemical vapor deposition[J]. Journal of Crystal Growth, 2004, 268(1/2): 149–154.
- [4] DONG S M, KATO H Y, KOHYAMA A, SCHWAB S T, SNEAD L L. Microstructural evolution and mechanical performances of SiC/SiC composites by polymer impregnation/ microwave pyrolysis(PIMP) process[J]. Ceramics International, 2002, 28(8): 899–905.
- [5] ZHANG Hai-jun, WU Xiang-wei, JIA Quan-li, JIA Xiao-lin. Preparation and microwave properties of Ni-SiC ultrafine powder by electroless plating[J]. Materials and Design, 2007, 28: 1369–1373.
- [6] ABBAS S M, CHANDRA M, VERMA A, CHATTERJEE R, GOEL T C. Complex permittivity and microwave absorption properties of a composite dielectric absorber[J]. Composites: Part A, 2006, 37(11): 2148–2154.
- [7] COLOMBAN P. Sol-gel control of the micro/nanostructure of functional ceramic-ceramic and metal-ceramic composites [J]. Materials Research Society, 1998, 13(4): 803–811.
- [8] PAWLOWSKI L. The science and engineering of thermal spray coatings[M]. Baffins Lane, Chichester: John Wiley & Sons Ltd, 1995: 137–147.
- [9] 曲远方. 功能陶瓷的物理性能[M]. 北京: 化学工业出版社, 2007: 67–69.
QU Yuan-fang. Physical performance of functional ceramics[M]. Beijing: Chemistry Industry Press, 2007: 67–69.
- [10] 查柏林. 多功能超音速火焰喷涂技术研究[D]. 第二炮兵工程学院, 2003: 34–37.
ZHA Bai-lin. Research on high velocity oxygen/air fuel spraying technique [D]. Xi'an: Xi'an Research Institute of Hi-Tech, 2003: 34–37.
- [11] 周玉, 雷廷权. 陶瓷材料学[M]. 北京: 科学出版社, 2004: 90–102.
ZHOU Yu, LEI Ting-quan. Ceramics materials[M]. Beijing: Science Press, 2004: 90–102.
- [12] 关振铎, 张忠太, 焦金生. 无机材料物理性能[M]. 清华大学出版社, 1992: 55–58.
GUAN Zhen-duo, ZHANG Zhong-tai, JIAO Jin-sheng. Physical performance of inorganic material[J]. Beijing: Tsinghua University Press, 1992: 55–58.
- [13] PARRA C, IFTEKHARUDDIN K, RENDON D. Wavelet based estimation of the fractal dimension in fBm images[C]// Proceedings of First International IEEE EMBS Conference on Neural Engineering, 2003: 533–536.
- [14] 何山. 雷达吸波材料性能测试[J]. 材料工程, 2003(6): 25–28.
HE Shan. Measurement of radar absorber material[J]. Material Engineering, 2003(6): 25–28.
- [15] YUAN Xiao-jing, WANG Han-gong, HOU Gen-liang, JIANG Li, YAO Chun-jiang. The nano $\alpha\text{-Fe}$ /epoxy resin composite absorber coatings fabricated by thermal spraying technique[J]. IEEE Transactions on Magnetics, 2006, 42(9): 2115–2120.
- [16] POLDER D, van SANTEN J H. The effective permeability of mixtures of solids[J]. Physica, 2003, 12(6): 257–271.
- [17] SAITOH M, YAMAMOTO T, OKINO H, CHINO M. Double-layer type microwave absorber made of magnetic-dielectric composite material[J]. Mat Res Innovat, 2002, 5(5): 208–213.

(编辑 何学锋)