

烧蚀型防热/吸波多功能一体化复合材料的制备及性能

宋若康 张梦珊 戴珍 潘振雪 洪义强 朱宇

Preparation and properties of multi-functional composite integrated with heat-shielding and radar-absorbing

SONG Ruokang, ZHANG Mengshan, DAI Zhen, PAN Zhenxue, HONG Yiqiang, ZHU Yu

在线阅读 View online: <https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20230524.001>

您可能感兴趣的其他文章

Articles you may be interested in

热阻塞效应在有机硅树脂-碳纤维物复合材料烧蚀防热中的作用

Effect of heat blockage on ablative thermal protection of silicone resin-carbon fiber fabrics

复合材料学报. 2021, 38(9): 3053-3063 <https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20210108.002>

激光烧蚀对石英/氰酸酯透波复合材料电性能的影响

Effects of laser ablation on electric properties of quartz fiber/cyanate resin wave-transmitting composite

复合材料学报. 2018, 35(11): 3001-3007 <https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20180131.001>

吸波超材料研究进展

Research progress in metamaterial absorber

复合材料学报. 2021, 38(1): 25-35 <https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20200921.004>

激光辐照下二维编织碳纤维/环氧树脂复合材料的烧蚀特征

Ablation characteristics of 2D braided carbon fiber/epoxy composites under laser irradiation

复合材料学报. 2017, 34(3): 494-500 <https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20160606.003>

Fe基高温合金涂层封填C/C-ZrC-SiC复合材料的制备及抗烧蚀机制

Preparation and ablative mechanism of C/C-ZrC-SiC composites filled with Fe-based superalloy coating

复合材料学报. 2019, 36(7): 1691-1699 <https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20181112.002>

水热法制备高反射率TiO₂壳层中空玻璃微球

Preparation of TiO₂ shelled hollow glass microspheres with high reflectivity by hydrothermal method

复合材料学报. 2021, 38(10): 3514-3521 <https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20210105.001>



扫码关注微信公众号, 获得更多资讯信息

烧蚀型防热/吸波多功能一体化复合材料的制备及性能



分享本文

宋若康¹, 张梦珊², 戴珍^{*1}, 潘振雪¹, 洪义强¹, 朱宇¹

(1. 北京机电工程总体设计部, 北京 100854; 2. 北京机械设备研究所, 北京 100076)

摘要: 本文分别以传统酚醛树脂和新型有机硅树脂为树脂基体, 针刺缝合石英纤维织物为增强材料, 双层电阻性超材料为吸波层, 采用高压树脂传递模塑成型工艺 (HP-RTM) 制备了两种烧蚀防热/吸波多功能一体化复合材料。系统研究了材料的微观组织、力学性能及烧蚀对其吸波性能的影响机制。结果表明: 采用传统酚醛树脂和有机硅树脂制备的两种多功能一体化复合材料组织均匀、力学性能优异, 材料在 2~18 GHz 的平均反射率低于 -10 dB, 尤其在 S、C、X 中低频段吸波性能优异, 吸收率大于 90% 的有效带宽大于 9 GHz, 这主要归因于介质层的良好透波性和双层超材料的谐振吸波效应。然而, 酚醛树脂基一体化复合材料在石英灯烧蚀后, 表面形成了高电导率的连续碳层, 成为雷达波强反射体, 导致其吸波性能几乎全部丧失, 相比之下, 由于有机硅树脂基一体化复合材料在烧蚀后残碳量少、不连续, 其吸波性能没有明显降低, 仅波形向高频偏移了 2 dB, 该材料在高温烧蚀隐身领域具有较大的应用潜力。

关键词: 有机硅树脂; 雷达吸波; 烧蚀; 超材料; 反射率

中图分类号: TB332 **文献标志码:** A **文章编号:** 1000-3851(2024)01-0271-10

Preparation and properties of multi-functional composite integrated with heat-shielding and radar-absorbing

SONG Ruokang¹, ZHANG Mengshan², DAI Zhen^{*1}, PAN Zhenxue¹, HONG Yiqiang¹, ZHU Yu¹

(1. Beijing System Design Institute of Electro Mechanic Engineering, Beijing 100854, China; 2. Beijing Machinery and Equipment Research Institute, Beijing 100076, China)

Abstract: In this paper, two kinds of multi-functional composites integrated with heat-shielding and radar-absorbing were prepared by high pressure resin transfer molding (HP-RTM), employing traditional phenolic and silicone resin as matrix, needle stitched quartz fiber fabric as reinforcing material, and metamaterials as radar absorbing layers. The effects of microstructure, mechanical properties, and ablation on the microwave absorbing properties of the multi-functional composites were systematically investigated. The results show that the two multi-functional composites prepared have uniform microstructure and excellent mechanical properties. The average reflectivity of the composites in 2-18 GHz are lower than -10 dB, especially in S, C, and X bands, and the effective bandwidth is wider than 9 GHz, which is ascribed to the good transmissivity of the medium layer and the resonant absorption effect of metamaterial layers. However, a continuous carbon layer with high conductivity are formed on the surface of phenolic matrix composite after ablation, which seriously degraded its wave absorbing property. In contrast, the wave absorbing property of silicone matrix composite remains the same due to discontinuity of the carbon layer with band shifting to high frequency, which shows its great application potential in high temperature ablation/stealth field.

Keywords: silicone resin; radar absorption; ablation; metamaterials; reflection loss

收稿日期: 2023-03-24; 修回日期: 2023-04-26; 录用日期: 2023-05-08; 网络首发时间: 2023-05-25 17:19:25

网络首发地址: <https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20230524.001>

基金项目: 国家自然科学基金 (52003027)

National Natural Science Foundation of China (52003027)

通信作者: 戴珍, 博士, 研究员, 研究方向为防隔热复合材料 E-mail: daizhen@iccas.ac.cn

引用格式: 宋若康, 张梦珊, 戴珍, 等. 烧蚀型防热/吸波多功能一体化复合材料的制备及性能 [J]. 复合材料学报, 2024, 41(1): 271-280.

SONG Ruokang, ZHANG Mengshan, DAI Zhen, et al. Preparation and properties of multi-functional composite integrated with heat-shielding and radar-absorbing[J]. Acta Materiae Compositae Sinica, 2024, 41(1): 271-280(in Chinese).

随着雷达探测技术快速发展, 各类预警探测和拦截系统间组网探测与协同打击能力迅速提升, 未来飞行器面临着多平台、多传感器的预警探测和拦截武器的组网拦截, 隐身性能成为飞行器生存与突防的关键^[1-6]。开发新型的融合隔热和高温雷达吸波功能的一体化复合材料, 是未来先进隔热材料的重要发展趋势之一^[7-8]。

隔热/吸波多功能一体化复合材料分为烧蚀型和非烧蚀型两种, 以碳化硅、碳化硼、氧化物/氧化物复合材料为基的非烧蚀型隔热/吸波多功能一体化复合材料具有高比强度、高比模量、抗烧蚀、耐高温等优点, 主要用于飞行器端头、前缘、舵翼等热流环境恶劣且需要保持稳定外形的部位^[9-14]。然而, 非烧蚀型隔热/吸波多功能一体化复合材料的密度大、结构复杂、价格昂贵, 对于雷达特征明显的飞行器隔热舱体, 难以实现整体成型。因此, 对于热流环境相对温和的飞行器结构舱体主要采用树脂基隔热复合材料+吸波涂层或超材料方案来实现隔热和雷达吸波的兼容^[15]。然而, 飞行器舱体所用的传统酚醛、环氧树脂基热防护材料在烧蚀后会形成连续残碳结构, 引起电磁波的强反射, 导致飞行器舱体只能在主动段(即非烧蚀阶段)存在吸波能力, 无法实现全程吸波^[16-17], 因此, 发展树脂基烧蚀型隔热/吸波多功能一体化复合材料势在必行。研究表明^[18-20], 耐高温有机硅树脂对雷达波具有较好的透过性, 且烧蚀后不会形成连续残碳结构, 仍具有透波能力, 因此, 有机硅基吸波复合材料有望成为下一代烧蚀型隔热/吸波多功能一体化复合材料^[21-22]。

本文分别以传统酚醛树脂和有机硅树脂为树脂基体, 针刺缝合石英纤维织物作为增强材料, 双层电阻性超材料(RRAMM)作为吸波层, 采用高压树脂传递模塑成型工艺(HP-RTM)制备了两种烧蚀隔热/吸波多功能一体化复合材料, 通过性能测试, 对比分析了不同基体对一体化复合材料力学性能及吸波性能的影响, 并分析了两种材料在烧蚀后的吸波性能变化机制, 以阐明有机硅树脂为基的低成本隔热/吸波多功能一体化复合材料在未来飞行器雷达吸波应用中具备的巨大优势和应用潜力。

1 实验材料及方法

1.1 原材料

针刺缝合石英纤维增强体织物, 密度 0.75 g/cm^3 ,

江苏天鸟; 耐高温酚醛树脂, 固含量为 80wt%, 自制; 含硼有机硅树脂, 自制; 聚硼硅氮烷树脂, 中科院化学所; 高温电阻型超材料, 自制; 无水乙醇, 分析纯, 市售。

1.2 新型含硼氮有机硅树脂的制备

通过水解-缩合反应制备了含硼聚硅氧烷树脂(PSOB), 反应方程式如图 1 所示。计算并称量硅烷偶联剂和硼酸, 加入 1 000 mL 三口烧瓶中, 磁力搅拌并升温到指定温度 80°C 。去离子水滴加到升温后的烧瓶中, 搅拌, 计时。反应结束后, 减压蒸馏, 去除反应后残留的水及生成的甲醇等小分子化合物, 减少预聚体进一步反应的发生, 增加产物的稳定性, 出料备用, 制得 PSOB。PSOB 的数均分子量为 841, 分子量分布系数为 1.6, 80°C 的黏度为 $200 \text{ mPa}\cdot\text{s}$ (图 2)。将 PSOB 与聚硼硅氮烷(PBSZ)进行复配, 制备了一种新型含硼氮有机硅树脂。

1.3 烧蚀型隔热/吸波多功能一体化复合材料设计与制备

树脂基隔热材料在增加了高温吸波需求后, 吸波与隔热的兼容性问题显得尤为突出, 一方面高温吸波/烧蚀隔热机制变得复杂, 另一方面吸波、烧蚀隔热性能与使用环境、结构密切相关, 还要尽量与现有隔热材料的成型工艺相适应。本文提出的烧蚀型隔热/吸波多功能一体化复合材料, 采用吸波夹层结构设计方案, 如图 3 所示, 由树脂基复合材料介质层、位于介质层内部的超材料吸波层及金属反射背底组成。首先制备以玻璃为粘结相、高温抗氧化的贵金属氧化物为导电相的高温电阻浆料, 再将高温电阻浆料采用丝网印刷工艺印制于石英纤维布的表面, 并经过烧结工艺制备出周期图案, 使高温电磁周期结构附着于石英纤维布表面(图 4(a)), 形成超材料吸波层; 其次, 将超材料吸波层与介质层石英纤维织物按照设计参数层铺, 采用纤维缝合方式制成纤维预制品。在纤维缝合过程中, 根据电磁周期结构特性和层间强度要求设计缝合纱线排布参数, 在确保层间高强度的情况下尽量避免对电磁周期结构单元的损伤; 然后, 按表 1 工艺参数, 采用 HP-RTM 工艺, 分别将耐高温酚醛树脂、新型高温透波有机硅树脂注入两块上述石英纤维织物中, 在烘箱中升温至 120°C 保温 2 h, 升温至 140°C 保温 4 h, 升温至 180°C 保温 4 h, 冷却至室温, 制备出如

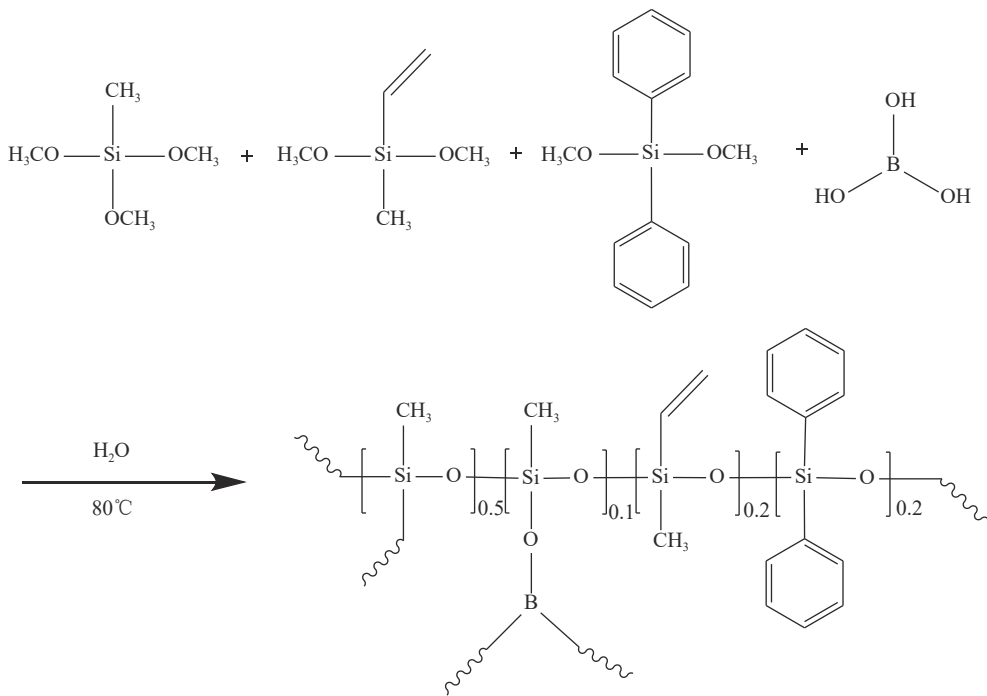


图1 含硼聚硅氧烷树脂 (PSOB) 的合成路线

Fig. 1 Synthetic route for boron containing polysiloxane (PSOB)

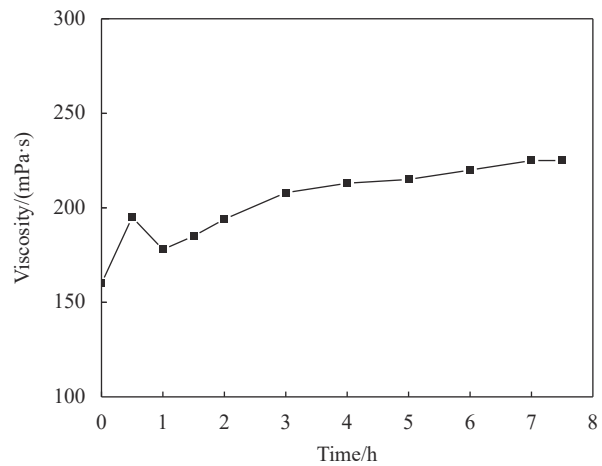


图2 PSOB 的等温黏度曲线 (80℃)

Fig. 2 Isothermal viscosity curve (80℃) of PSOB

图 4(b)、图 4(c) 所示的两种多功能一体化复合材料试板，两种材料试样分别命名为 1[#]和 2[#]试样；最后，选取铝合金薄板作为复合材料的反射背衬，以提高吸波效率。

1.4 测试与表征

采用 BRUKER VERTEX 80/80v 傅里叶变换红外光谱仪(布鲁克(北京)科技有限公司)对含硼硅树脂的红外图谱 (KBr 压片) 进行表征，采用 BRUKER 400M 核磁仪器(布鲁克(北京)科技有限公司)对含硼硅树脂的核磁氢谱 (¹H-NMR)、核磁

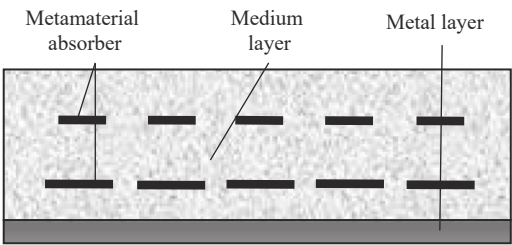


图3 防热/吸波多功能一体化复合材料结构示意图

Fig. 3 Structure diagram of multi-functional composites integrated with heat-shielding and radar-absorbing

硅谱 (²⁹Si-NMR)、核磁硼谱 (¹B-NMR) 进行表征，以确定树脂结构。将制备好的两种多功能一体化复合材料板材进行线切割，切出块状试样，利用 QUANTA 公司 FEG 250 型扫描电镜观察其微观组织形态特征，并分析树脂与纤维浸润特性。利用 Mettler Toledo 公司 SDTA 851e 型差热同步分析仪测试了材料在 25~1 000℃ 范围内热重 (TG) 数据，考核材料的耐热性及热分解规律。材料的室温拉伸、压缩试验采用岛津公司 AGX 250 kN 型万能力学试验机进行，试样尺寸分别依照 GB/T 1447—2005^[23] 及 GB/T 1448—2005^[24] 进行加工，测试位移速率统一选择为 1 mm/min。材料的室温热导率试验采用 DTC-300 型导热系数测量仪(美国 TA 仪器公司)进行，试样尺寸选取为直径 Φ50.8 mm×3 mm。

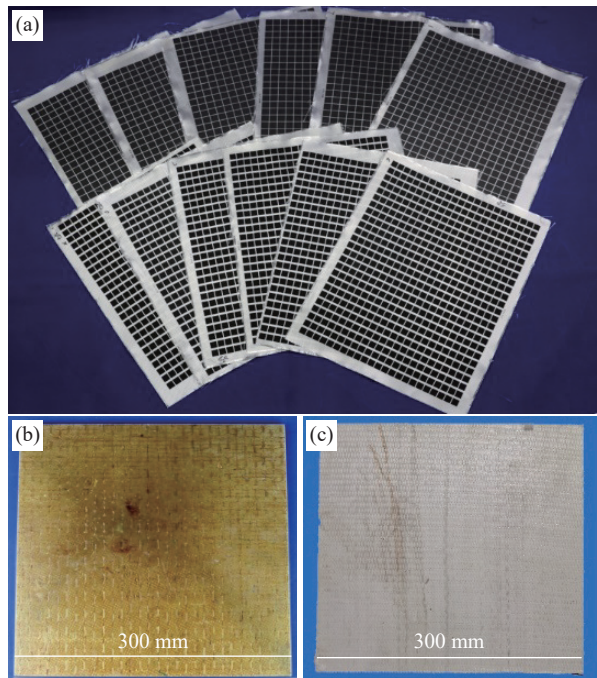


图4 超材料吸波层及多功能一体化复合材料试板: (a) 超材料吸波层; (b) 1[#]试样; (c) 2[#]试样

Fig. 4 Photos of electromagnetic metamaterial absorber sheets and multi-functional composite: (a) Metamaterial absorber sheets; (b) 1[#] sample; (c) 2[#] sample

表1 高压树脂传递模塑成型 (HP-RTM) 注射工艺参数
Table 1 Injection process parameters of high pressure resin transfer molding (HP-RTM)

Items	Injection pressure/MPa	Injection temperature/℃	Viscosity/(mPa·s)
1 [#]	1.2	80	300
2 [#]	1.2	80	260

为了考核介质层对防热/吸波多功能一体化复合材料雷达吸波性能的影响,采用EMCO3115喇叭天线对纯树脂基复合材料介质层试板(厚度为15 mm)在2~18 GHz内的雷达透波性能进行了测试,选择法向入射角度。此外,为了验证材料在烧蚀前后的吸波性能变化,采用相同热流条件对两种材料进行石英灯烧蚀试验,并采用ENC19-BJ01RT-D540材料微波电性能测试系统(成都恩驰微波科技有限公司)对烧蚀前后夹层材料试片(厚度为15 mm)的法向吸波性能进行表征,采用QUANTA FEG 250型扫描电镜观察材料表面烧蚀层的微观组织形态特征,并通过EDS分析其相组成,以分析两种材料烧蚀后树脂基体的透波特性。

2 结果与讨论

2.1 新型含硼氮有机硅树脂的化学结构表征

采用红外图谱对含硼硅树脂的结构进行初步

表征,如图5(a)所示。曲线在1 200~1 010 cm⁻¹间存在宽而强的吸收带,这是硅树脂中Si—O—Si的不对称特征吸收区域。研究表明,该区域的宽度取决于重复单元的长度,此宽峰表明所得硅氧烷具有非常长的Si—O—Si链。2 967 cm⁻¹、1 270 cm⁻¹处为Si—CH₃中的C—H不对称伸缩振动特征峰,3 078 cm⁻¹处为苯环上C—H的伸缩振动特征峰,1 592 cm⁻¹处为乙烯基中C=C振动特征峰,879 cm⁻¹和1 349 cm⁻¹处出现不同强度的吸收峰,分别对应于B—O—Si的平面剪切振动及B—O的伸缩振动。由以上分析可知,硼元素可能以B—O或B—O—Si的形式被引入到硅树脂分子主链中。

为进一步确定产物结构,对产物进行了¹H-NMR、¹¹B-NMR和²⁹Si-NMR测试,结果见图5(b)~5(d)。在¹H-NMR图谱中存在以下氢原子信号(图5(b)):-0.1×10⁻⁶~-0.5×10⁻⁶处峰值属于与Si相连的甲基中质子的化学位移峰;3.2×10⁻⁶~3.8×10⁻⁶处峰值归属于未完全反应的甲氧基中氢质子的化学位移峰;5.5×10⁻⁶~5.8×10⁻⁶处为Si—Vi中氢质子的化学位移峰;7.0×10⁻⁶~7.6×10⁻⁶处的多重峰归属于苯环(Ph)—H的质子吸收峰。¹¹B-NMR图谱中(图5(d)),含硼硅树脂中硼的特征位移吸收峰在20×10⁻⁶处显示,证明了产物中Si—O—B键的存在; ²⁹Si-NMR图谱中(图5(c)), -37×10⁻⁶~-20×10⁻⁶处的信号峰对应T¹(Ph₂Si(OMe)O—、ViMeSi(OMe)-O—或MeSi(OMe)₂O—)中硅原子的化学位移, -60×10⁻⁶~-40×10⁻⁶的信号峰对应T²(Ph₂SiO₂—、ViMeSiO₂—或MeSi(OMe)O₂—)中硅原子的化学位移, -70×10⁻⁶~-60×10⁻⁶的信号峰对应T³(MeSiO₃—)中硅原子的化学位移。综合FTIR、¹H-NMR、¹¹B-NMR和²⁹Si-NMR测试结果,可确定合成产物为含硼硅树脂。

2.2 烧蚀型防热/吸波多功能一体化复合材料的微观组织和力学性能

图6为两种复合材料的微观形貌,可以看出,由于采用HP-RTM工艺(表1),复合材料在制备过程中存在真空辅助排气和高压混合注射过程,纤维与树脂的浸润效果好。两种树脂基体较致密,与纤维织物结合良好。然而,由于在80℃下酚醛树脂黏度较大,注射过程中流动性较差,导致1[#]试样基体中存在一定孔隙缺陷,相比之下,黏度较小的有机硅树脂浸润性较好,充分填充了纤维

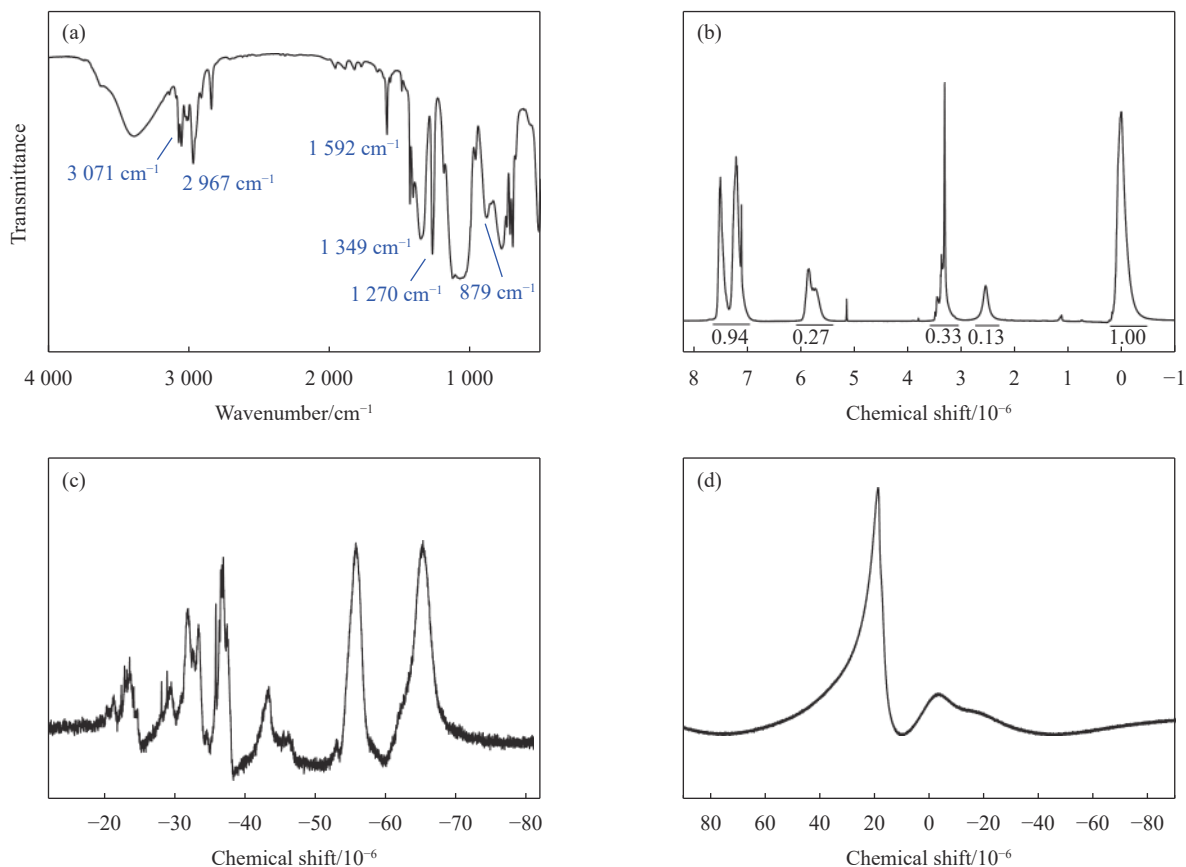


图5 新型含硼硅树脂的化学结构表征：(a) FTIR 图谱；(b) ¹H-NMR；(c) ²⁹Si-NMR；(d) ¹¹B-NMR

Fig. 5 Characterization of chemical structure of new borosilicate resins: (a) FTIR spectrum; (b) ¹H-NMR; (c) ²⁹Si-NMR; (d) ¹¹B-NMR

织物。此外，由于两种树脂在固化时存在一定的体积收缩，表面处出现了少许裂纹。表2为两种样品室温下力学性能数据，可以看出，1#和2#样品的拉伸性能不相上下，这是由于石英纤维增强树脂基复合材料的拉伸强度及模量主要由纤维织物贡献，树脂基体的改变并不会显著影响材料拉伸性能。

2.3 烧蚀型防热/吸波多功能一体化复合材料的吸波性能

图7为酚醛和有机硅树脂基复合材料介质层的法向雷达透波率测试结果，可以看出，有机硅树脂基复合材料介质层透波率 T 基本在 -2.4 dB 至 1.0 dB 间波动，平均透波率在 -0.72 dB ，酚醛基复合材料介质层透波率 T 主要在 -1.2 dB 至 -0.6 dB 间波动，平均透波率在 -1.3 dB 。对于 $T>0$ 的现象，主要由雷达波在复合材料与空气表面多次反射造成的，由于 $T>0$ 出现频段较少，最大值不超过 1 dB ，对透波性能结果的影响几乎可以忽略不计，因此不做深入讨论。

对于平板的雷达透波率 T 可通过下式计算：

$$T = 10\lg \frac{P_a}{P_0} \tag{1}$$

其中： P_0 为定标时的接受功率响应； P_a 为放置被测平板时的功率响应。采用公式 (2) 将 T 换算成无量纲的透过率 T' 。

$$T' = 1 - 10^{T/10} \tag{2}$$

由式 (2) 可以得出，有机硅树脂基复合材料介质层透过率大于 84% ，酚醛基复合材料介质层透过率大于 74% ，两种基体材料在未烧蚀情况下都具有良好的雷达透波能力。

采用上述两种介质层制备了多功能一体化复合材料平板，图8和表3为两种多功能一体化复合材料平板在常温下的雷达反射率测试结果，可以看出，由于本文采用了双层超材料吸波层材料方案 (图3)，充分调控了材料在宽频段范围内的阻抗匹配与损耗特性，因此，两种材料在 $2\sim 18\text{ GHz}$ 内均具有较好的吸波性能，尤其在 S、C、X 中低频段反射率低于 -10 dB ，反射率低于 -10 dB 的有效带宽大于 9 GHz ，有效验证了本文防热/吸波多功能一体化复合材料设计制备方案的可行性，

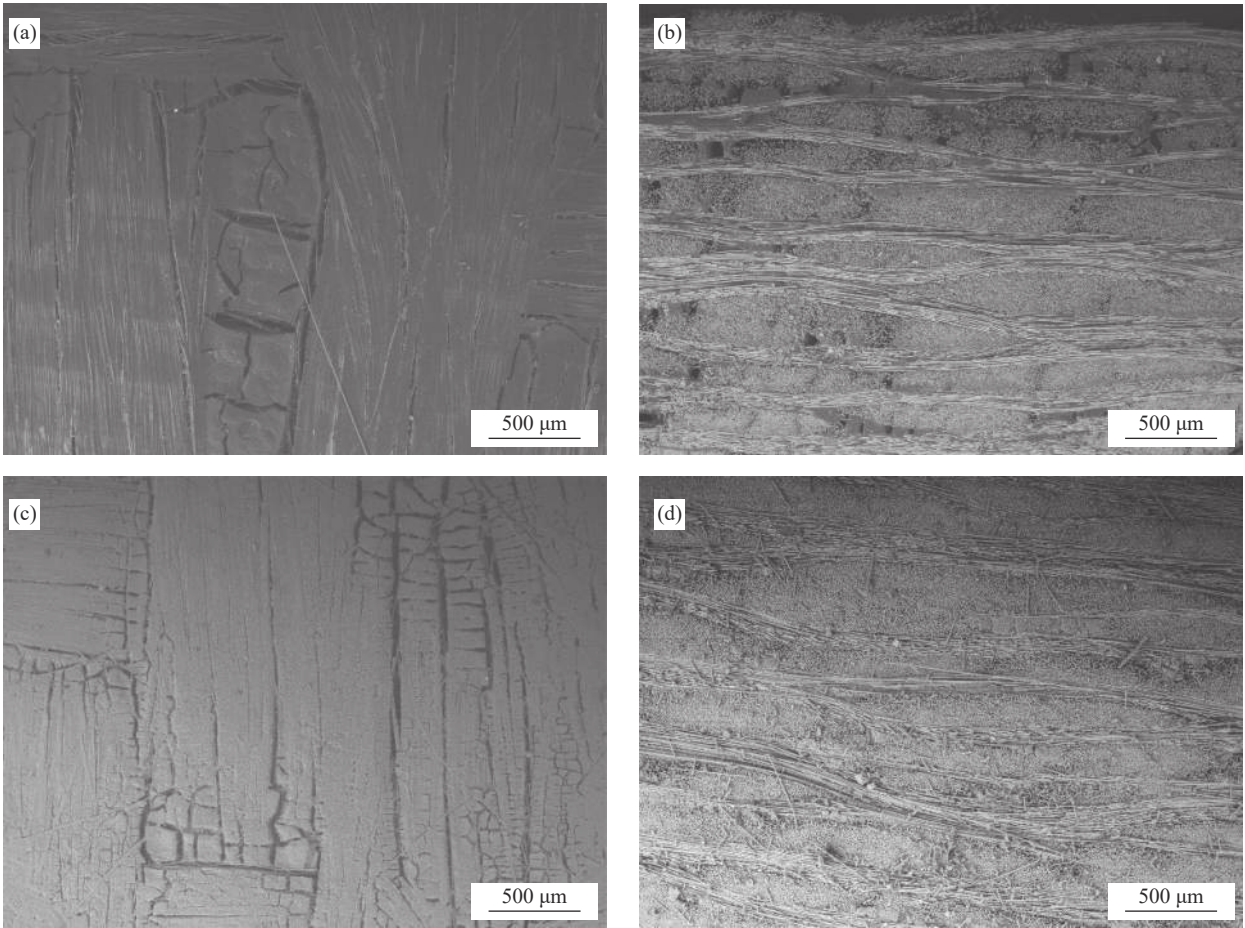


图6 防热/吸波多功能一体化复合材料微观组织: (a) 1#表面; (b) 1#截面; (c) 2#表面; (d) 2#截面

Fig. 6 Microstructure of multi-functional composites integrated with heat-shielding and radar-absorbing: (a) Surface of sample 1#; (b) Cross section of sample 1#; (c) Surface of sample 2#; (d) Cross section of sample 2#

表2 防热/吸波多功能一体化复合材料的力学性能

Table 2 Mechanical properties of multi-functional composites integrated with heat-shielding and radar-absorbing					
Items	Density/cm ³	Tensile stress/MPa	Modulus/GPa	Elongation/%	Interlaminar shear strength/MPa
1#	1.6	95.2	8.7	1.5	32
2#	1.5	90.4	6.3	1.6	28

此外，由于有机硅树脂基复合材料介质层透波性能更好，更多的雷达波可以入射至超材料吸波层表面被吸收掉，因此，2#样品反射率更低。

2.4 石英灯烧蚀对材料微观组织和吸波性能的影响

树脂基复合材料作为烧蚀型雷达吸波材料应用于高温飞行器时存在两个关键难题：树脂基材料烧蚀后存在的烧蚀残碳会引起雷达波强反射，导致隐身失效；超材料吸波层在高温下易出现退磁或介电常数频散特性限制等问题，从而难以实现高温下的宽频吸波。为了验证典型服役环境下本文多功能一体化复合材料的雷达吸波性能，采用图9所示的热流条件对1#、2#材料进行石英灯烧蚀试验。结果表明，两种材料在烧蚀过程中背

温变化趋势基本一致，1#、2#材料最终背温分别为280.6℃和272.5℃，可以看出两种材料在隔热性能上差别不大。由于采用的石英灯烧蚀试验无气流冲刷作用，1#、2#材料的的线烧蚀率几乎为0，质量烧蚀率分别为0.776 g/s和0.534 g/s，1#样品因碳化造成的质量损失较大。

图10和图11为两种材料烧蚀后表面宏观形貌及雷达反射率，可以看出，烧蚀后1#表面由黄色变成黑色，发生了严重碳化，深度约4 mm，其平均雷达反射率从-10.00 dB升至-0.52 dB，雷达吸波性能几乎全部丧失(表4)。相比之下，2#样品在烧蚀后表面由白色变成淡黄色，碳化程度较低，深度约2.5 mm，其烧蚀前后的平均雷达反射率没

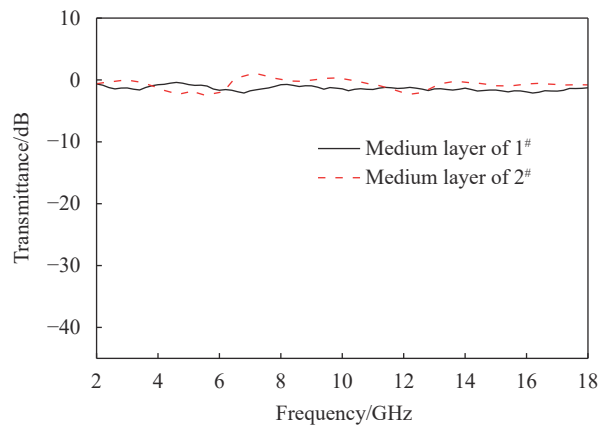


图7 介质层在 2-18 GHz 频段的法向雷达透波性能

Fig. 7 Vertical radar transmittance of the medium layer in 2-18 GHz

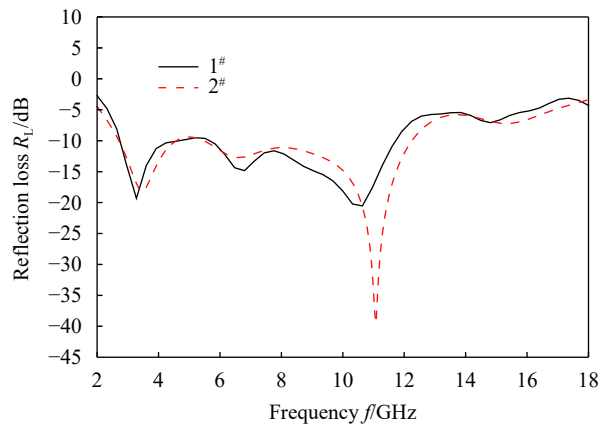


图8 防热/吸波多功能一体化复合材料的雷达反射率

Fig. 8 Reflection loss curves of multi-functional composites integrated with heat-shielding and radar-absorbing

表3 防热/吸波多功能一体化复合材料雷达反射率测试
Table 3 Results of reflection loss tests of multi-functional composites integrated with heat-shielding and radar-absorbing

Sample	Parameter	<i>f</i> /GHz	<i>R_T</i> /dB
1 [#]	Avg.	2.00-18.00	-10.00
	Max	2.00	-2.74
	Min	10.64	-20.54
2 [#]	Avg.	2.00-18.00	-10.85
	Max	18.00	-3.39
	Min	11.08	-39.49

有明显变化, 依然具备优异的吸波性能, 仅吸波频段向高频偏移, 这主要与介质层在烧蚀后介电常数的变化有关。

为了揭示石英灯烧蚀对材料微观组织的影响, 采用 EDS 对两种材料表面在烧蚀前后进行 C 元素面扫分析, 如图 12 所示。可以看出, 1[#]表面 C 元素含量从 53.37wt% 增加至 88.11wt%, 形成了明显连续的残碳层, 电导率 σ 为 3.6×10^3 S/m, 2[#]表面

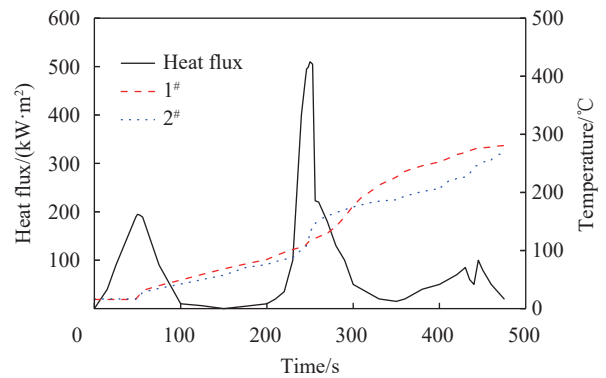


图9 防热/吸波多功能一体化复合材料的石英灯烧蚀试验测试结果

Fig. 9 Ablation tests of multi-functional composites integrated with heat-shielding and radar-absorbing

C 元素含量从 16.33wt% 增加至 30.40wt%, 残碳层呈不连续岛状分布, 电导率 σ 为 51 S/m。此外, 烧蚀后, 1[#]样品介电常数从 3.8 剧烈增加至 120, 基体几乎丧失透波性能, 而 2[#]样品介电常数从 2.2 增加至 4.34, 其基体透波性下降不明显, 这与吸波性能测试结果相吻合。

根据 Snell 和 Fresnel 理论^[25-26], 当电磁波入射到介质界面时, 同时存在入射波、反射波和折射波。反射波垂直分量相对于入射波垂直分量的反射系数为 R_T , 反射波平行分量相对于入射波平行分量的反射系数为 $R_{//}$:

$$R_T = \left| \frac{E'_0}{E_0} \right|_T^2 = \frac{n_1 \cos \theta - n_2 \cos \theta''}{n_1 \cos \theta + n_2 \cos \theta''} \quad (3)$$

$$R_{//} = \left| \frac{E'_0}{E_0} \right|_{//}^2 = \frac{n_2 \cos \theta - n_1 \cos \theta''}{n_1 \cos \theta + n_2 \cos \theta''} \quad (4)$$

当入射角 $\theta = \theta'' = 0$ 垂直入射时, 反射系数 R 定义为

$$R = R_T = R_{//} = \left[\frac{n_2 - n_1}{n_2 + n_1} \right]^2 \quad (5)$$

其中: E'_0 为反射波电场的振幅; E_0 为入射波电场的振幅; θ'' 为折射角; n_1 为空气折射率; n_2 为介质折射率。

由于 1[#]和 2[#]材料在烧蚀后存在导电的残碳层, 可将其看作电磁波在导体表面上的反射问题。1[#]和 2[#]材料反射系数 R 可近似为

$$R = \left[\frac{n_2 - n_1}{n_2 + n_1} \right]^2 = \frac{(1 - \sqrt{2\varepsilon_0\omega/\sigma})^2 + 1}{(1 + \sqrt{2\varepsilon_0\omega/\sigma})^2 + 1} \approx 1 - 2\sqrt{\frac{2\varepsilon_0\omega}{\sigma}} \quad (6)$$

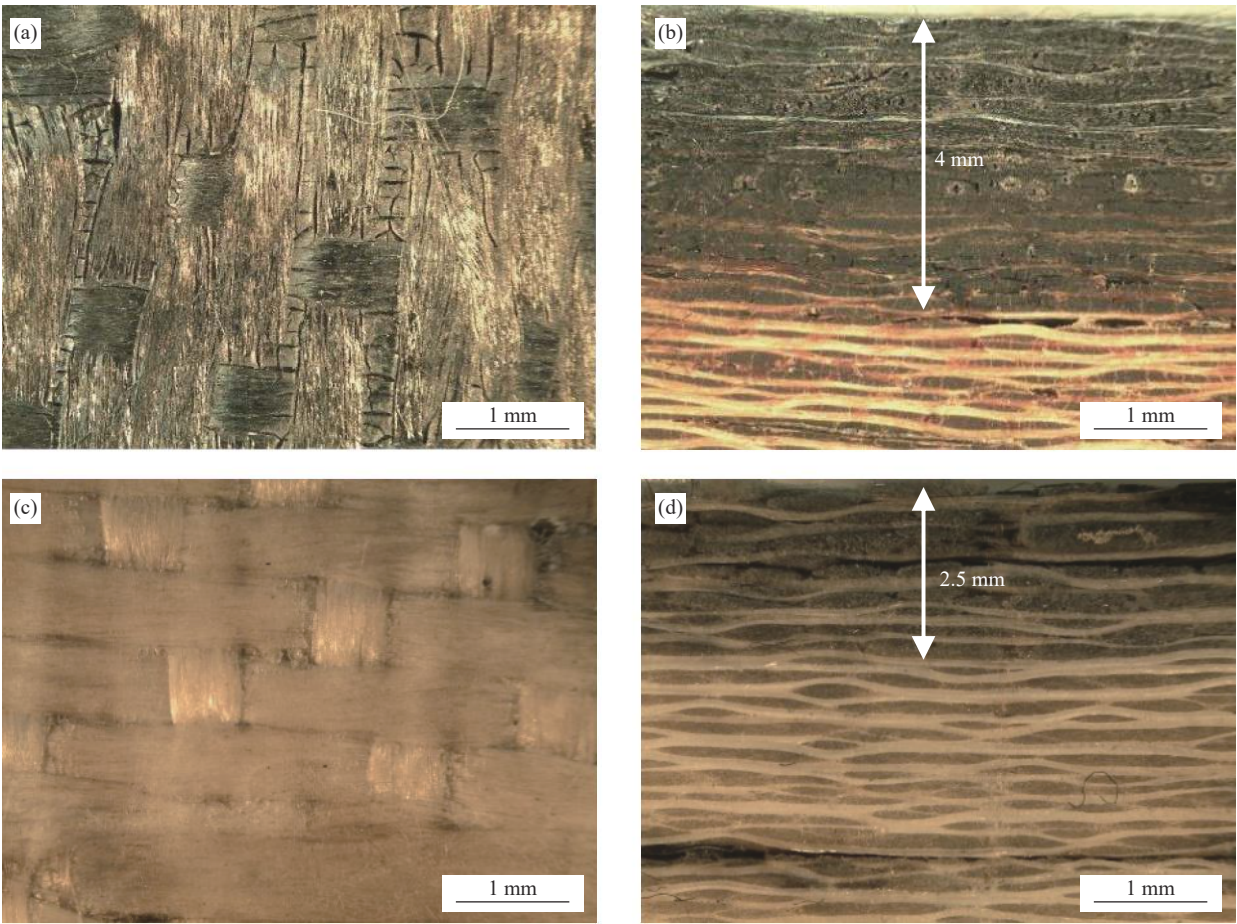


图 10 防热/吸波多功能一体化复合材料烧蚀后形貌特征: (a) 1#表面; (b) 1#截面; (c) 2#表面; (d) 2#截面

Fig. 10 Microstructure of multi-functional composites integrated with heat-shielding and radar-absorbing after ablation: (a) Surface of sample 1#; (b) Cross section of sample 1#; (c) Surface of sample 2#; (d) Cross section of sample 2#

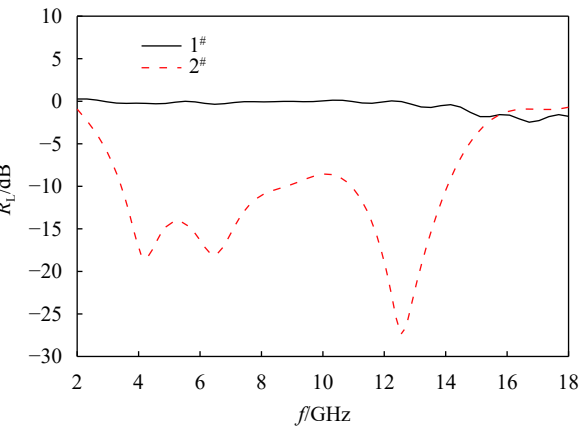


图 11 防热/吸波多功能一体化复合材料烧蚀后的雷达反射率

Fig. 11 Reflection loss curves of multi-functional composites integrated with heat-shielding and radar-absorbing after ablation

式中： σ 为介质电导率； ω 为电磁波频率； ϵ_0 为真空介电常数，其值为 8.85×10^{-12} F/m。

由公式 (6) 可以看出，介质的电导率 σ 越大， $(\epsilon_0 \omega) / \sigma$ 的值越小，反射率 R 越大，1#材料表面的

表 4 烧蚀后防热/吸波多功能一体化复合材料的雷达反射率
Table 4 Reflection loss of multi-functional composites integrated with heat-shielding and radar-absorbing after ablation

Sample	Parameter	f/GHz	R_L/dB
1#	Avg.	2.00-18.00	-0.52
	Max	2.00	0.27
	Min	16.72	-2.46
2#	Avg.	2.00-18.00	-10.48
	Max	18.00	-0.71
	Min	12.56	-27.47

连续导电残碳层是雷达波的强反射体，严重降低了介质层材料透波性能，部分雷达波无法到达超材料表面，导致 1#材料在烧蚀后雷达吸波性能恶化严重。综上所述，本文以热透波有机硅树脂为基体制备的防热/吸波多功能一体化复合材料具有优异的力学和吸波性能，相比于传统酚醛树脂制备的一体化复合材料，材料烧蚀后没有形成连续碳层，因此，在高温烧蚀后其吸波性能几乎没有

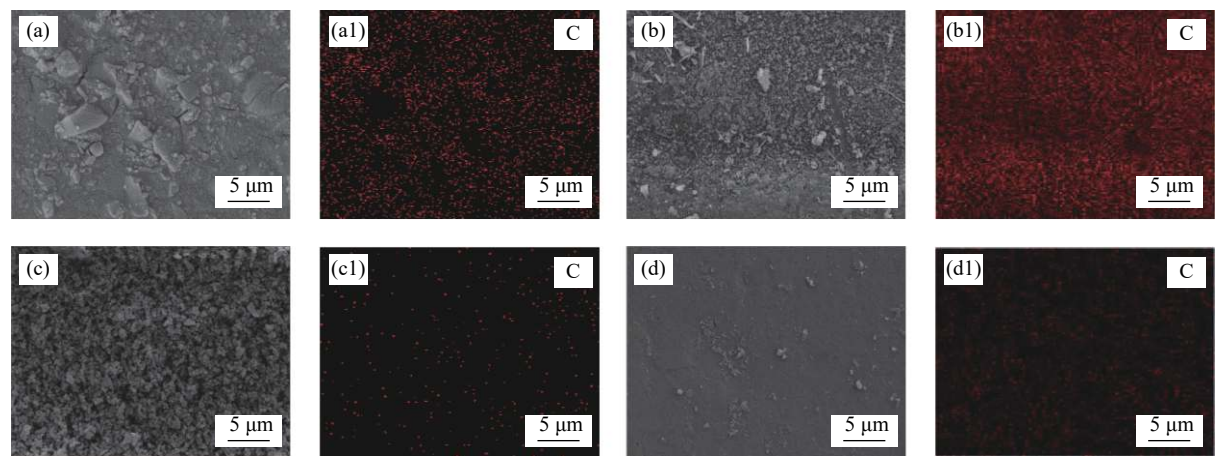


图 12 防热/吸波多功能一体化复合材料烧蚀前后表面碳含量变化: ((a), (a1)) 1[#]烧蚀前; ((b), (b1)) 1[#]烧蚀后; ((c), (c1)) 2[#]烧蚀前; ((d), (d1)) 2[#]烧蚀后

Fig. 12 Change of surface carbon content before and after ablation of multi-functional composites integrated with heat-shielding and radar-absorbing: ((a), (a1)) 1[#] before ablation; ((b), (b1)) 1[#] after ablation; ((c), (c1)) 2[#] before ablation; ((d), (d1)) 2[#] after ablation

下降, 在飞行器高温雷达吸波应用中具有巨大的应用潜力。

3 结论

(1) 采用传统酚醛树脂和新型热透波有机硅树脂为树脂基体, 缝合石英纤维织物作为增强材料制备的两种复合材料介质层组织均匀、力学性能和雷达透波性能优异, 有机硅树脂基复合材料介质层透过率大于 84%, 酚醛基复合材料介质层透过率大于 74%。

(2) 两种多功能一体化复合材料在 S、C 低频段具有优异的吸波性能, 有效带宽大于 9 GHz, 这主要归因于双层超材料的谐振效应。此外, 有机硅树脂基复合材料介质层具有更高的雷达波透过率, 因此, 有机硅树脂基多功能一体化复合材料吸波性能更好。

(3) 不同于传统酚醛树脂, 新型热透波有机硅树脂在高温烧蚀后残碳量低, 未形成连续残碳层, 有机硅树脂基多功能一体化复合材料在烧蚀后吸波性能几乎没有下降, 仅波形向高频偏移约 2 dB, 这表明新型热透波有机硅树脂基多功能一体化复合材料作为高温吸波材料方案具有较高的可行性。

参考文献:

[1] WANG C, CHEN M, LEI H, et al. Radar stealth and mechanical properties of a broadband radar absorbing structure[J]. *Composites Part B: Engineering*, 2017, 123: 19-27.

[2] ANANTH P B, ABHIRAM N, KRISHNA K H, et al. Synthesis of radar absorption material for stealth application[J]. *Materials Today: Proceedings*, 2021, 47: 4872-4878.

[3] GAO Z, FAN Q, TIAN X, et al. An optically transparent broadband metamaterial absorber for radar-infrared bi-stealth[J]. *Optical Materials*, 2021, 112(3): 110793.

[4] FU Z Y, PANG A, LUO H, et al. Research progress of ceramic matrix composites for high temperature stealth technology based on multi-scale collaborative design[J]. *Journal of Materials Research and Technology*, 2022, 18: 2770-2783.

[5] CHENG H F, WANG J. Review on high-temperature structural radar absorbing materials[J]. *Materials Review*, 2009, 23(19): 24-27.

[6] DING D H, LUO F, ZHOU W C, et al. Research status and outlook of high temperature radar absorbing materials[J]. *Journal of Inorganic Materials*, 2014, 29(5): 461-469.

[7] RAN M A, FANG Y A, XI A, et al. A high-temperature structural and wave-absorbing SiC fiber reinforced Si₃N₄ matrix composites[J]. *Ceramics International*, 2020, 47(6): 8191-8199.

[8] WANG W, ZHANG L, DONG X, et al. Additive manufacturing of fiber reinforced ceramic matrix composites: Advances, challenges, and prospects[J]. *Ceramics International*, 2022, 48(14): 19542-19556.

[9] YUE H, HUANG D Q, SHI Y Q, et al. Research progress of high temperature microwave-absorbing ceramic matrix composites[J]. *Journal of Aeronautical Materials*, 2019, 39(5): 1-12.

[10] TIAN H, LIU H T, CHENG H F. A high-temperature radar absorbing structure: Design, fabrication, and characterization[J]. *Composites Science & Technology*, 2014, 90: 202-208.

[11] LIU H T, CHENG H F, TIAN H. Design, preparation and microwave absorbing properties of resin matrix com-

- posites reinforced by SiC fibers with different electrical properties[J]. *Materials Science and Engineering: B*, 2014, 179: 17-24.
- [12] HA E H, HANG D Q, DING H Y. Application research and prospects of new and light mass radar absorbing materials[J]. *Journal of Materials Engineering*, 2006, 21(3): 55-59.
- [13] 董雁瑾, 杨海升, 白以龙. 玻璃纤维增强复合材料的I型层间断裂韧性[J]. *材料研究学报*, 1999, 13(2): 147-152.
DONG Yanjin, YANG Haisheng, BAI Yilong. Mode I inter-laminar fracture toughness of glass woven fibric reinforced composites[J]. *Journal of Materials Research*, 1999, 13(2): 147-152(in Chinese).
- [14] 叶卓然, 罗靛, 潘海燕, 等. 超高分子量聚乙烯纤维及其复合材料的研究现状与分析[J]. *复合材料学报*, 2022, 39(9): 4286-4309.
YE Zhuoran, LUO Liang, PAN Haiyan, et al. Research status and analysis of ultra-high molecular weight polyethylene fiber and its composites[J]. *Acta Materiae Compositae Sinica*, 2022, 39(9): 4286-4309(in Chinese).
- [15] 梁圆龙, 黄贤俊, 姚理想, 等. 透明电磁屏蔽材料的研究进展[J]. *安全与电磁兼容*, 2021(2): 61-68, 103.
LIANG Yuanliang, HUANG Xianjun, YAO Lixiang, et al. Recent research advances on transparent electromagnetic shielding materials[J]. *Safety & EMC*, 2021(2): 61-68, 103(in Chinese).
- [16] ZHU X Z, GUO A Q, YAN Z Y, et al. PET/AgNW/PMMA transparent electromagnetic interference shielding films with high stability and flexibility[J]. *Nanoscale*, 2021, 13(17): 8067-8076.
- [17] 王强, 王岩, 黄小忠, 等. 新型全介质谐振表面二元超材料吸波体[J]. *材料导报*, 2019, 33(2): 363-367.
WANG Qiang, WANG Yan, HUANG Xiaozhong, et al. A novel binary metamaterial absorber using all-dielectric resonance surface[J]. *Materials Reports*, 2019, 33(2): 363-367(in Chinese).
- [18] 王彦朝, 许河秀, 王朝辉, 等. 电磁超材料吸波体的研究进展[J]. *物理学报*, 2020, 69(13): 39-51.
WANG Yanzhao, XU Hexiu, WANG Chaohui, et al. Research progress of electromagnetic metamaterial absorbers[J]. *Acta Physica Sinica*, 2020, 69(13): 39-51(in Chinese).
- [19] ZHANG K L, ZHANG J Y, HOU Z L, et al. Multifunctional broadband microwave absorption of flexible graphene composites[J]. *Carbon*, 2019, 141: 608-617.
- [20] HUANG Y X, SONG W L, WANG C X, et al. Multi-scale design of electromagnetic composite metamaterials for broadband microwave absorption[J]. *Composites Science and Technology*, 2018, 162: 206-214.
- [21] CHEN X Q, WU Z, ZHANG Z L, et al. Ultra-broadband and wide-angle absorption based on 3D-printed pyramid[J]. *Optics and Laser Technology*, 2020, 124: 105972.
- [22] 胡正浪, 吴海华, 杨增辉, 等. 石墨烯-铁镍合金-聚乳酸复合材料的制备及其吸波性能[J]. *复合材料学报*, 2022, 39(7): 3303-3316.
HU Zhenglang, WU Haihua, YANG Zenghui, et al. Preparation of graphene-iron-nickel alloy-polylactic acid composites and their microwave absorption properties[J]. *Acta Materiae Compositae Sinica*, 2022, 39(7): 3303-3316(in Chinese).
- [23] 中国国家标准化管理委员会. 纤维增强塑料拉伸性能试验方法: GB/T 1447—2005[S]. 北京: 中国标准出版社, 2005.
Standardization Administration of the People's Republic of China. Fiber-reinforced plastic composites—Determination of tensile properties: GB/T 1447—2005[S]. Beijing: China Standards Press, 2005(in Chinese).
- [24] 中国国家标准化管理委员会. 纤维增强塑料压缩性能试验方法: GB/T 1448—2005[S]. 北京: 中国标准出版社, 2005.
Standardization Administration of the People's Republic of China. Fiber-reinforced plastic composites—Determination of compressive properties: GB/T 1448—2005[S]. Beijing: China Standards Press, 2005(in Chinese).
- [25] OYHARCABAL M, OLINGA T, FOULC M P, et al. Influence of the morphology of polyaniline on the microwave absorption properties of epoxy polyaniline composites[J]. *Composites Science & Technology*, 2013, 74: 107-112.
- [26] SMITH B, ZHOU J. "Snell or Fresnel": The influence of material index on hyper NA lithography[J]. *Proceedings of SPIE*, 2007, 6520: 65200A.