

一种热喷涂雷达吸波涂层制备技术

何 箐¹, 王世兴¹, 吕玉芬¹, 汪瑞军¹, 王伟平¹, 张 澎², 郭 宇²

(1. 中国农业机械化科学研究院 北京金轮坤天特种机械有限公司, 北京 100083; 2. 中航工业沈阳飞机设计研究所 沈阳 110000)

摘 要: 采用耐温的磷酸盐玻璃和改性的 β -SiC 吸收剂的热喷涂材料体系, 使用火焰喷涂工艺制备了热喷涂雷达吸波涂层, 对粉末、涂层制备过程及性能进行了研究, 结果表明: 喷雾干燥造粒是制备热喷涂雷达吸波涂层粉末材料体系的合理方法, 使用火焰喷涂制备的涂层, 吸收剂含量为 20 % 时, 涂层性能最佳, 当涂层厚度为 1 mm 时, 在 $1.2 \times 10^{10} \sim 1.8 \times 10^{10}$ Hz 范围内, 涂层反射率均低于 -8 dB。

关键词: 雷达吸波涂层; 热喷涂; 吸波性能

中图分类号: TG174.442

文献标识码: A

文章编号: 1007-9289(2011)02-0031-06

A Radar Absorbing Coating Preparation Technique by Thermal Spray

HE Qing¹, WANG Shi-xin¹, LV Yu-fen¹, WANG Rui-jun¹, WANG Wei-ping¹, Zhang Peng², Guo Yu²

(1. Chinese Academy of Agricultural Mechanization Sciences, Beijing Jinlunkuntian Special Machine Co, Ltd, Beijing, 100083; 2. AVIC Shenyang Aircraft Design Institute, Shenyang)

Abstract: Fabricated the thermal spray radar absorbing coatings by flame spray, which used the thermal spray material system with modified β -SiC and phosphate glass. Analyzed the powder and coatings fabrication process and performance, the results indicated: spray dried is the appropriate way to fabricate the powder of thermal spray radar absorbing coatings. When the coating thickness is 1 mm and the content of absorbent is 20 %, the flame spray absorbing coatings have the best performance, and the reflectivity of the coating is less than -8dB between the radar waveband of 1.2×10^{10} to 1.8×10^{10} Hz.

Key words: radar absorbing coating; thermal spray; radar absorbing property

0 引 言

随着雷达探测技术的不断发展, 雷达吸波涂料已经不能满足高空高速飞行器某些耐温、力学性能要求较高部件隐身需求, 因而迫切需要开发无机粘结剂材料, 磷酸盐玻璃具有良好的熔化状态、耐中温等特性, 同时具有较低的介电常数, 可以作为吸波涂层材料体系中粘结剂使用^[1,2]。雷达吸波涂层中, 吸收剂是吸收电磁波的主体, 其性能优劣直接决定涂层的吸波性能。SiC 被认为是最具应用前景的高温吸收剂材料, 大量研究结果还表明, 在 SiC 外包覆金属有利于进一步提高吸收剂电磁波衰减特性^[3,4]。

热喷涂技术是利用高能气流或束流(等离子体等)将涂层呈液态、软化状态或熔融状态喷射到基体表面形成涂层的一种技术, 已经在航空航天领域获得了大量的应用^[5]。热喷涂吸波涂层的研究近年来逐渐受到关注, 第二炮兵学院的袁晓静^[6]等人使用聚酰亚胺和羰基铁的体系, 使用低温超音速火焰喷涂工艺制备涂层, 当羰基铁的质量分数为 30% 时, 涂层在 $8 \times 10^9 \sim 1.8 \times 10^{10}$ Hz 范围内, 反射率基本低于 -5dB; 国外也在热喷涂雷达吸波涂层领域开展了相关的研究工作, G Bolelli 等人^[7]利用 BaCoTiFe₁₀O₁₉ 铁氧体, 使用超音速火焰喷涂和等离子喷涂技术制备了雷达吸波涂层, 并对涂层的性能进行了验证, 当涂层厚度在 1 mm 时, 涂层在 X 波段具有一定的吸波性能, 反射率低于 -5dB; 同时 G Bolelli^[4]等人对这一涂层的吸波原理进行了分

收稿日期: 2010-11-22; 修回日期: 2011-03-25

作者简介: 何箐 (1983—), 男(汉), 湖北黄冈人, 工程师, 博士生。

析,认为热喷涂涂层中的孔隙、涂层中未熔粒子的存在是吸收电磁波的主要贡献者,但以上研究主要基于耐温性能有限的磁损耗吸收剂或基于有机粘结剂体系,涂层的使用温度相对吸波涂料而言难以进一步提高。

文中利用和发展传统吸波涂料涂装涂层的吸收剂材料体系、吸波原理,使用磷酸盐玻璃作为黏结剂和分散剂,使用改性的β-SiC材料作为吸收剂,重点探讨了SiC改性前后涂层的吸波性能以及不同吸收剂含量对涂层吸波性能的影响规律。

1 试验过程

1.1 试验材料

针对热喷涂工艺特性,利用火焰喷涂工艺,根据吸波涂层的设计原理,选择磷酸盐玻璃材料作为黏结剂材料,玻璃粉末特性如表1所示。使用耐高

温的β-SiC作为吸收剂,采用高压加氢湿法还原法对SiC进行表面改性,使其表面均匀包覆颗粒状Ni(Ni的质量分数为30%),增加SiC材料的电磁吸收性能,β-SiC材料的特性如表2所示。原始的SiC粉末及SiC@30Ni(30%Ni包覆SiC)粉末的微观形貌如图1所示。

涂层反射率测使用180 mm×180 mm×5 mm标准板,试板为普通碳钢材料。涂层体系中使用电弧喷涂NiAl涂层作为金属粘结层。

按照一定比例将粉末混合均匀后(如表3所示),分别使用真空烧结破碎和喷雾干燥造粒两种工艺制备热喷涂粉末,真空烧结在700℃下进行,保温1 h后随炉冷却,对粉末进行破碎、粉碎、筛分处理后用于喷涂。使用高速离心喷雾干燥设备对搅拌均匀后的浆料进行造粒处理,对造粒后粉末进行烘干、筛分后用于喷涂。造粒后粉末形貌如图2所示。

表1 玻璃粉末特性

Table1 Properties of the glass powder

粉末名称	粒度范围 / μm	主要成分	转变温度 / °C	软化温度 / °C	使用温度 / °C	25~300 °C范围内的平均线膨胀系数 /K ⁻¹
磷酸盐玻璃	<200	ZnO、SnO、P ₂ O ₅ 、B ₂ O ₃	410±10	450±10	460~650	90×10 ⁻⁷ ~100×10 ⁻⁷

表2 β-SiC 粉末特性

Table 2 Properties of the β-SiC powder

粉末	纯度 w / %	粒度级别	杂质含量 w / %			
			碳含量	Fe ₂ O ₃	硫	游离 C
β-碳化硅	>99.5	W14	29.4~29.99	≤0.06 %	0.17 %	≤0.02

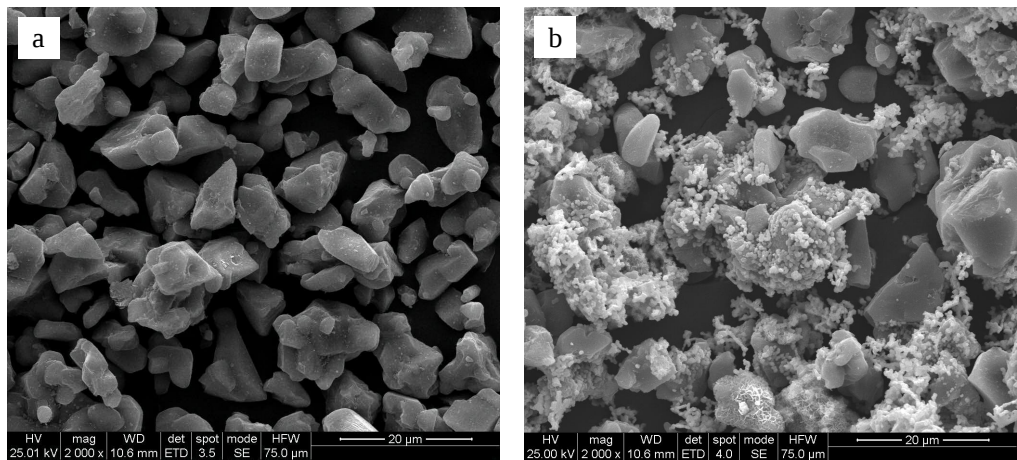


图1 原始SiC粉末(a)和SiC@30Ni粉末(b)微观形貌

Fig.1 Microstructures of the original SiC (a) and SiC@30Ni powder(b)

表 3 热喷涂粉末特性
Table 3 Properties of the thermal spray powder

粉末编号	粒度范围 / μm	吸收剂含量 w	黏结剂材料	制备工艺
1 号	45~98	20 % SiC@30Ni	磷酸盐玻璃， 余量	烧结破碎
2 号	45~98	15 % SiC@30Ni		喷雾干燥造粒
3 号	45~98	20 % SiC@30Ni		喷雾干燥造粒
4 号	45~98	30 % SiC@30Ni		喷雾干燥造粒
5 号	45~98	30% SiC		喷雾干燥造粒

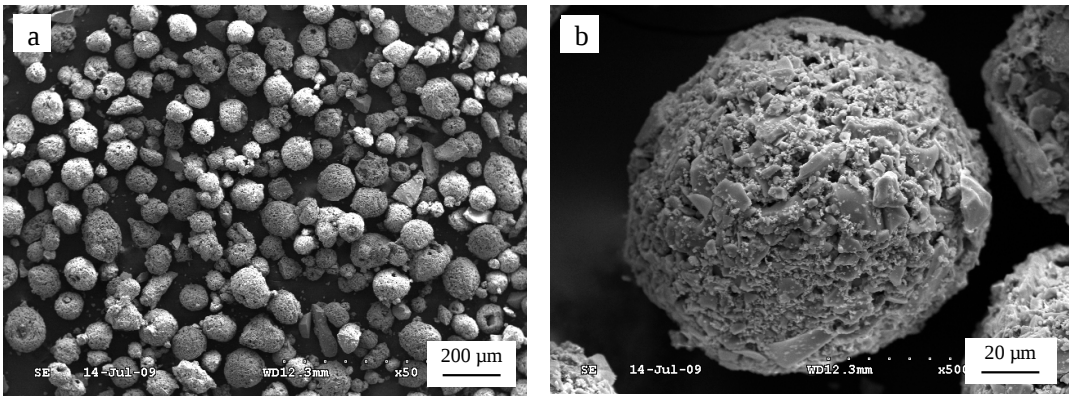


图 2 3 号粉末微观形貌
Fig.2 Microstructures of the powder of sample 3

1.2 热喷涂吸波涂层制备

使用北京金轮坤天特种机械有限公司制造的 DZ500E 电弧喷涂系统喷涂 Ni-Al 复合丝，制备厚约 50 μm 的金属粘结层，减少面层和基体间的热膨胀系数不匹配性引起的残余应力；使用公司自研的 DZ8000 火焰喷涂系统制备涂层，喷涂前将基体预热至 400 $^{\circ}\text{C}$ ，以保证喷涂过程中玻璃黏结剂可以很好地熔融和流平，喷涂涂层厚度控制在 1 mm 左右。涂层的喷涂工艺参数如表 4 所示。

1.3 粉末及涂层性能检验

按 GJB2038-1994 要求，在 $2\times 10^9\sim 1.8\times 10^{10}$ Hz 范围内，用弓形法对涂层的反射率进行测试；用扫描电镜对粉末和涂层的微观组织结构进行分析；使用高温炉在不同温度下热处理磷酸盐玻璃材料，利用火焰喷涂制备玻璃涂层，并用 X 射线衍射仪分析玻璃粉末材料的高温相结构稳定性；将石蜡和吸收剂

或黏结剂粉末按 1:1 质量比进行混合，制备成厚度为 2 mm 的同轴测试样品，用网络矢量分析仪对同轴样品进行扫频，测试材料的电磁参数，测试频率为 $2\times 10^9\sim 1.8\times 10^{10}$ Hz。

2 结果与讨论

2.1 玻璃材料介电性能与高温稳定性分析

对磷酸盐玻璃材料在 $2\times 10^9\sim 1.8\times 10^{10}$ Hz 范围内的介电常数进行测量，结果如图 3 所示。在室温下，材料表现出较低的介电常数，在一定程度上接近某些透波材料的性能，说明选用的磷酸盐玻璃作为黏结剂材料具有优异的透波性能。

使用玻璃粉末在 450 $^{\circ}\text{C}$ 、700 $^{\circ}\text{C}$ 和 900 $^{\circ}\text{C}$ 在大气气氛下热处理 1 h，对不同热处理条件下粉末的相结构进行分析，如图 4 所示。结果表明玻璃粉末材料具有良好的中高温稳定性，相结构在不同热处理状态下均未发生变化；大气条件下烧结破碎的粉

表 4 火焰喷涂工艺参数
Table 4 Parameters of the flame spray

乙炔压力 / MPa	氧气压力 / MPa	乙炔流量 / (L/h)	氧气流量 / (L/h)	送粉气压力 / MPa	送粉气流量 / (L/h)	压缩空气压力 / MPa	喷涂距离 / mm
0.1	0.7	600	1200	0.03	15	0.8	200

末晶火焰喷涂工艺制备玻璃涂层,对玻璃涂层相结构进行了分析,与原始粉末基本一致,说明磷酸盐材料本身具有良好的稳定性。

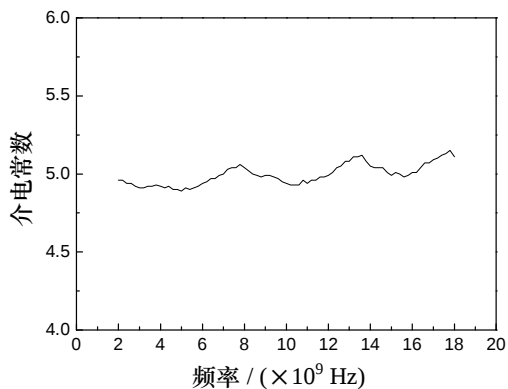


图3 玻璃材料室温介电常数随频率变化曲线

Fig.3 Permittivity of the glass material vs frequency at room temperature

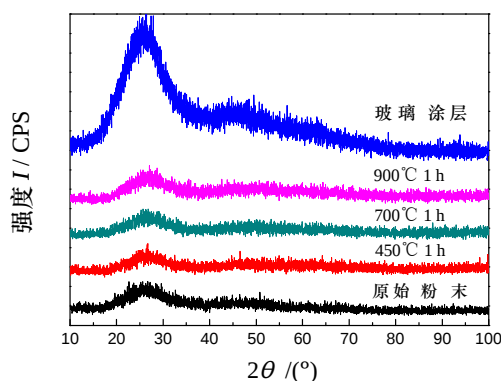


图4 不同热处理状态下玻璃粉末及玻璃涂层的相结构
Fig.4 XRD pattern of glass powders from various heat treatment stage and glass coating

2.2 Ni的包覆对涂层吸波性能的影响

为了深入研究 β -SiC 颗粒外包覆 Ni 对 SiC 吸收剂的电磁和电磁波吸收、衰减性能的影响,对包覆前后 β -SiC 粉末进行了电磁测试,结果如图 5 (ϵ' 和 μ' 代表实部, ϵ'' 和 μ'' 代表虚部)。包覆 Ni 颗粒后,在 $1 \times 10^{10} \sim 1.8 \times 10^{10}$ Hz, ϵ'' 有一定增大趋势,会使 SiC 极化困难,一定程度上提高 SiC 材料的介电损耗性能;在 $2 \times 10^9 \sim 1.8 \times 10^{10}$ Hz 范围内, SiC@30Ni 粉末样品磁导率 μ' 、 μ'' 均随频率升高而降低,具有一定的频率响应特征,且其在 $2 \times 10^9 \sim 8 \times 10^9$ Hz 范围内, μ' 明显高于原始 SiC 粉末的样品, SiC 粉末外包覆 Ni 后,吸收剂本身的磁损耗和介电损耗性能均有所增加,这仍需要在涂层反射率测试中进一步验证。

用 4 号和 5 号粉末制备的涂层反射率进行测试,

涂层厚度均为 1 mm,测试结果如图 6 所示。4 号粉末和 5 号粉末中吸收剂含量一致,均为 30 %,可见 4 号粉末中吸收剂包覆 Ni 后,相同粉末和涂层制备流程和条件的前提下,使用包覆 Ni 颗粒吸收剂后的涂层反射率明显较低,在 1.664×10^{10} Hz 峰值达到 -21.8 dB。可知包覆 Ni 后,吸收剂的吸波性能得到了明显的改善,吸波性能增强、吸波频段变宽。

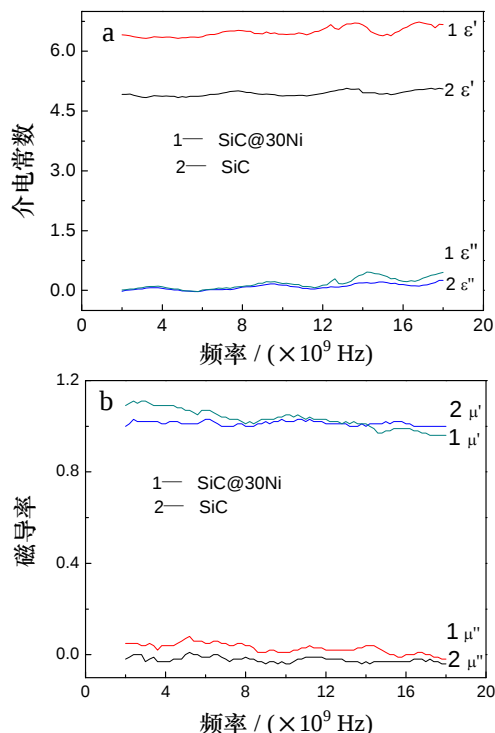


图5 包覆前后 SiC 粉末电磁参数 (a)介电常数 (b)磁导率
Fig.5 Electromagnetic parameters of SiC and SiC coated nickel powders (a) permittivity (b) permeability

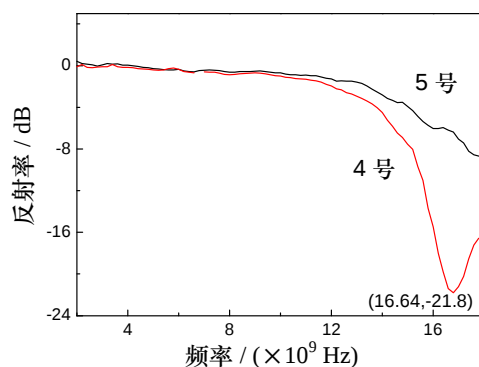


图6 4 号和 5 号粉末制备涂层的反射率曲线
Fig.6 Reflectivity curves of the coating by powders 4 and 5

2.3 复合粉末成分及制备工艺优化

1 号和 3 号粉末吸收剂含量相同,粉末制备工艺不同,使用火焰喷涂工艺制备涂层,涂层厚度均

为 1 mm, 图 7 为两种涂层的反射率对比曲线。相对而言, 喷雾干燥造粒工艺制备粉末具有更好的吸波性能, 3 号粉末在 $1.2 \times 10^{10} \sim 1.8 \times 10^{10}$ Hz 范围内制备涂层, 其反射率均低 -8 dB, 其吸波性能要远远优于使用烧结破碎粉末喷涂涂层。

对粉末制备过程进行了系统分析, 烧结破碎法制备的粉末由于玻璃黏结剂材料具有一定的脆性, 会导致在破碎、粉碎过程中玻璃体难以完好的包覆吸收剂, 而吸收剂粒径较小, 在后续的筛分过程中可能会导致复合粉末中吸收剂含量低于配比含量; 而喷雾干燥造粒过程中, SiC 材料与玻璃材料的密度接近, 在浆料制备、高速离心喷雾干燥过程中, 出现浆料分层或液滴分离的可能性不大, 3 号粉末中吸收剂含量略高; 另外从粉末制备过程而言, 喷雾干燥造粒过程会使喷雾粉末中吸收剂和黏结剂粉末分散更加均匀 (图 8 为喷雾干燥造粒粉末截面形貌及能谱分析结果)。从图 8 中可明显看出 3 号粉末中 SiC 颗粒和玻璃粉末实现了均匀分布, 且粉末在喷雾干燥过程中未发生成分或类似 Ni 颗粒剥离等变化, 从能谱分析结果可知, 3 号粉末中, Ni 颗粒仍然在 SiC 颗粒外围。

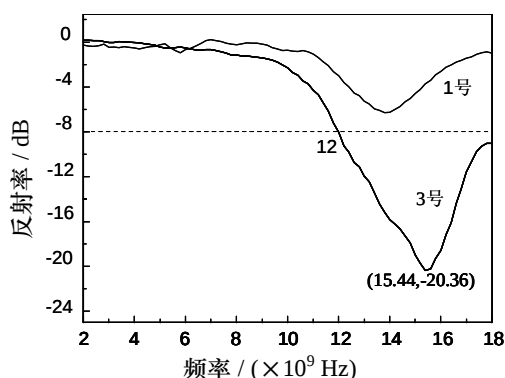


图 7 1 号和 3 号粉末制备涂层的反射率曲线
Fig.7 Reflectivity curves of the coatings by powders 1 and 3

对 2 号、3 号和 4 号涂层试样进行反射率测试, 验证不同吸收剂含量条件下涂层的吸波性能, 进一步优化粉末的成分, 结果如图 9 所示。由反射率测试结果可知, 3 号粉末喷涂涂层的吸波性能最佳, 即当吸收剂含量为 20.% 时, 涂层吸波频段最宽, 在 $1.2 \times 10^{10} \sim 1.8 \times 10^{10}$ Hz 范围内, 反射率低于 -8 dB, 但吸收剂含量过低 (15 %, 2 号) 时, 涂层基本没有吸波性能, 当吸收剂含量进一步升高, 达到 30 % 时, 涂层吸波性能反而下降, 这与吸收剂和黏结剂

密度接近, 吸收剂含量增大导致体积比进一步增大, 会引起吸收剂分布不均匀而导致吸波性能下降。

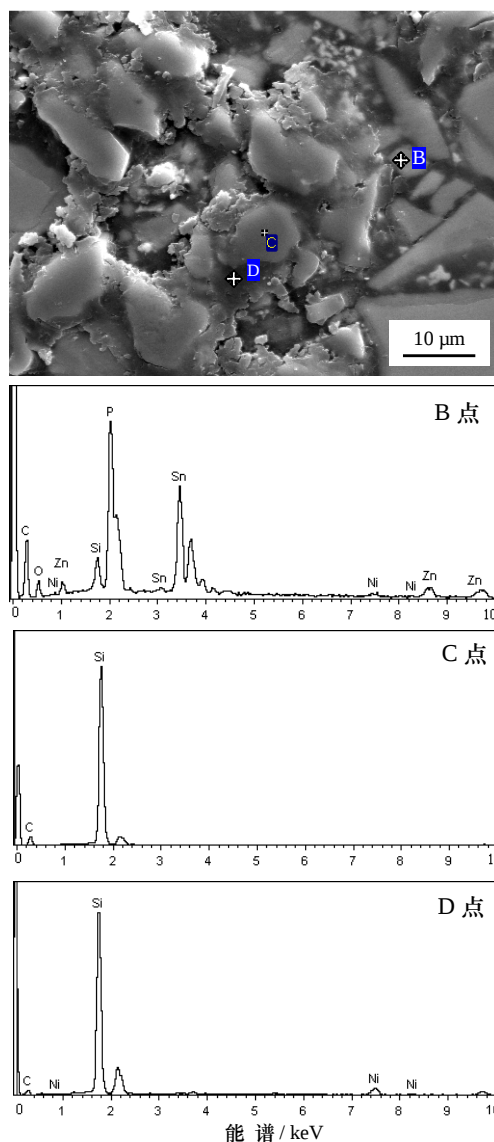


图 8 3 号粉末截面微观形貌及能谱分析结果
Fig.8 Microstructure and EDS results of section of powders 3

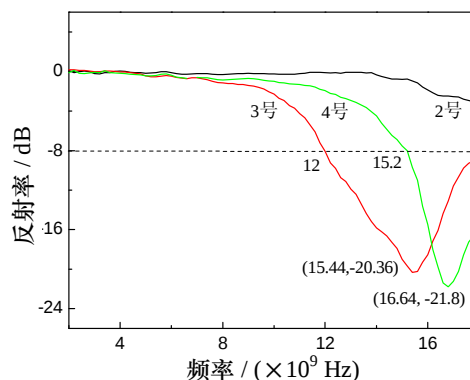
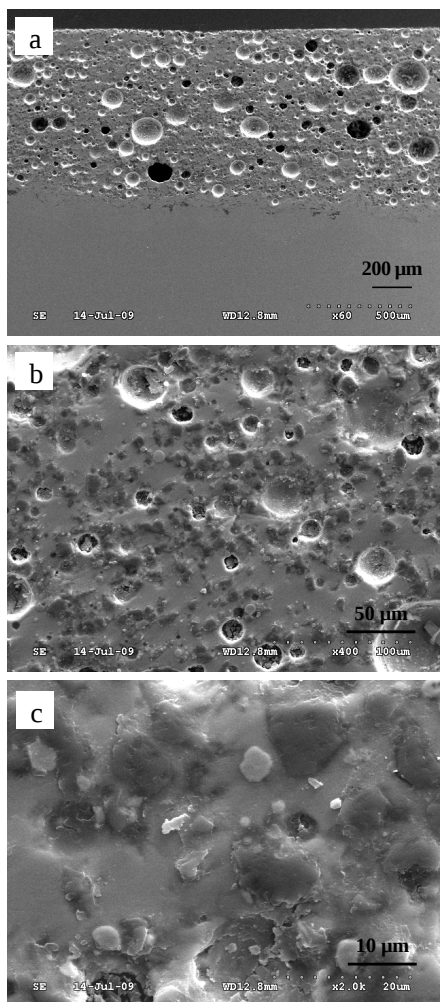


图 9 2 号、3 号和 4 号粉末制备涂层的反射率曲线
Fig.9 Reflectivity curves of the coating by powders 2,3 and 4

重点对 3 号粉末制备涂层的截面形貌进行了分析,如图 10 所示,涂层中存在一定量的微孔,且孔隙尺寸较大,达到 $20\sim 50\ \mu\text{m}$,由于金相样品制备过程中部分吸收剂剥离导致孔隙的生成,在磨、抛后孔隙尺寸进一步增大;也可能是由于玻璃材料在喷涂后凝固速率过快所导致;从吸收剂颗粒的分布来看,黑色的 SiC 颗粒均匀分布灰色的玻璃基体当中。SiC@30Ni 颗粒的均匀分布和涂层中大量微孔的存在可能是热喷涂吸波涂层在相对涂料吸收剂含量低前提下具有接近吸波性能的原因,热喷涂吸波涂层的吸波机理尚待进一步深入研究。



(a)(b)(c)为不同倍数下 3 号粉末的截面形貌

图 10 3 号粉末制备涂层截面微观形貌

Fig.10 Microstructure of the coating by the powder 3

3 结论

(1) 选用具有低介电常数的磷酸盐玻璃材料,室温至 $900\ ^\circ\text{C}$ 之间具有良好的稳定性,可以很好地

满足吸波涂层材料体系中黏结剂的要求;

(2) β -SiC 颗粒经过包覆改性后,可很好地改善吸收剂的吸波性能,从材料的电磁参数测试和涂层的反射率对比曲线均可表明;

(3) 喷雾干燥造粒粉末喷涂涂层性能优于相同成分的烧结破碎粉末喷涂涂层,当吸收剂含量为 20 % 时,涂层的吸波性能最佳,在 $1.2\times 10^{10}\sim 1.8\times 10^{10}\ \text{Hz}$ 范围内,涂层反射率低于 $-8\ \text{dB}$;

(4) 通过微观结构分析可知,吸收剂均匀分布在玻璃基体当中,涂层中存在一定微孔;从吸收剂和黏结剂耐温性看,涂层满足使用温度高于 $400\ ^\circ\text{C}$ 的条件。热喷涂雷达吸波涂层的电磁波吸收、衰减机理及涂层的高温吸波性能将在以后的工作中深入研究。

参考文献:

- [1] 刘顺化, 刘军民, 董星龙, 等. 电磁波屏蔽及吸波材料 [M]. 化学工业出版社, 2007(1): 135-137.
- [2] 陈国平, 章春香, 殷海荣, 等. 环保型低熔封接微晶玻璃研究现状及发展方向 [J]. 无机盐工业, 2008, 40(9): 1-4.
- [3] 李智敏, 杜红亮, 罗发, 等. 碳化硅高温吸收剂的研究现状 [J]. 稀有金属材料与工程, 2007, 36(3): 94-98.
- [4] 葛凯勇, 王群, 张晓宁, 等. SiC 吸收剂改性研究 [J]. 功能材料与器件学报, 2002, 8(3): 263-266.
- [5] 吴子健, 等. 热喷涂技术与应用 [M]. 北京: 机械工业出版社, 2005: 1-10.
- [6] Xiaojing Yuan, Hangong Wang, Bailin Zha, et al. Submicron α -Fe/polyamide composite absorber coating by low temperature high velocity air fuel spray technique [J]. Surface & Coatings Technology, 2007, 201: 7130-7137.
- [7] Bolelli G, Lusvarghi L, Lisjak D, et al. Thermally-sprayed $\text{BaCoTiFe}_{10}\text{O}_{19}$ layers as microwave absorbers [C]. Thermal Spray 2009: Proceedings of the International Thermal Spray Conference, Las Vegas, Nevada, USA, 2009(4): 628-633.

作者地址: 北京市德胜门外北沙滩一号 49 信箱 100083

Tel: (010) 6488 3219

E-mail: heqing68@gmail.com