

SiO₂/SiO₂ 复合材料高温介电性能演变规律及温度特性研究

Research of Dielectric Properties for Silicon Dioxide Composite at High Temperature

房晓勇^{1,2}, 曹茂盛¹, 侯志灵¹,

张永¹, 李仲平^{*} (1 北京理工大学材料科学与工程学院, 北京 100081; 2 燕山大学物理系, 河北 秦皇岛 066004)

FANG Xiao-Yong^{1,2}, CAO Mao-Sheng¹,
HOU Zhi-Ling¹, ZHANG Yong¹, LI Zhong-ping^{*} (1 School of Material Science and Engineering, Beijing Institute of Technology, Beijing 100081, China; 2 Department of Physics, Yanshan University, Qinhuangdao 066004, Hebei, China)

摘要: 根据经高温烧蚀后 SiO₂/SiO₂ 复合材料物态表征结果, 分析了室温至 1200℃ 温度范围内影响 SiO₂/SiO₂ 复合材料介电性能的主要因素。运用有效媒质理论, 建立计算 SiO₂/SiO₂ 复合材料介电参数的经验模型, 实现 SiO₂/SiO₂ 复合材料高温介电性能温度特性模拟(室温~1200℃), 模拟结果与实际结果基本相符。在此基础上, 对 1200~1500℃ 温度范围内 SiO₂/SiO₂ 复合材料介电性能的变化规律作出预测。

关键词: 透波材料; 有效媒质理论; 介电系数; 介电损耗

中图分类号: TB332 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-4381(2007)03-0028-03

Abstract: Based on the analysis of the influence factors on the dielectric properties of silicon dioxide composite at 25-1200℃, experiential model is established through the effective medium theory, which can describe the dielectric properties of silicon dioxide composite at high temperature. Moreover, the comparison between the calculation and experimental results shows that the model is creditable and reasonable. Dielectric properties are predicted for silicon dioxide composite at 1200-1500℃.

Key words: wave-transmitting material; effective medium theory; dielectric constant; dielectric loss

透波材料是保护飞行器在恶劣环境条件下通讯、遥测、制导、引爆等系统正常工作的一种多功能介质材料, 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。SiO₂/SiO₂ 复合材料(以下简称 SiO₂/SiO₂)作为一种具有耐高温、抗烧蚀、承载、透波等优良性能的新型多功能透波材料, 一直受到广泛的关注。目前, 国内有关 SiO₂/SiO₂ 介电性能测试的实际温度只能到达 1200℃^[1], 而在实际的飞行中, 材料本身所承受的温度远高于 1200℃, 因此, 从理论上预测 SiO₂/SiO₂ 高温介电性能(>1200℃)的变化规律具有重要的研究意义。

根据 SiO₂/SiO₂ 经高温烧蚀后的物态表征结果, 分析了从室温至 1200℃ 范围内影响 SiO₂/SiO₂ 介电性能(复介电系数 ϵ , 介电损耗 $\tan\delta$)的主要因素, 从经典理论出发, 运用有效媒质理论及其推广式, 实现 SiO₂/SiO₂ 高温介电性能温度特性模拟, 模拟结果与实际结果基本相符, 并在此基础上, 对 SiO₂/SiO₂ 介电性

能在 1200℃ 至 1500℃ 温度范围内的变化规律作出预测。

1 SiO₂/SiO₂ 高温介电性能影响因素分析

材料的介电性能是由电介质的极化引起的, 电介质的极化现象是在内外电场力的作用下电荷的移动引起的, 同时在电介质表面或体积内部形成被约束的电荷。随着温度、频率的变化, 材料的介电性能也会随之发生改变。在电介质中, 引起能量损耗主要有三种情况: (a) 离子迁移损耗, 其中包括电导损耗、离子跃迁和偶极子弛豫损耗; (b) 离子振动和变形损耗; (c) 电子极化损耗。当飞行器高速飞行时, 材料表面急剧升温, 使材料沿厚度方向存在温度梯度, 在厚度方向上同样存在相应的介电系数 ϵ 和损耗角正切 $\tan\delta$ 梯度^[2]。在高温下, 材料的组织结构变化, 反应引起化学成分变化, 组分质量比变化, 材料热物性变化以及物相变化等都

会影响材料的介电性能^[3]。因此,在烧蚀过程中,由于 SiO₂/SiO₂ 内部存在着不同的物态变化,随着温度的升高,在不同温度范围内存在着多种影响 SiO₂/SiO₂ 介电性能的因素。通过分析 SiO₂/SiO₂ 烧蚀后的物态表征结果,得到影响 SiO₂/SiO₂ 高温介电性能的主要因素是微成分,包括水、碳颗粒、碱金属离子等^[4]。利用专用高温电性能测试设备,在室温至 1200℃ 温度范围,对实际 SiO₂/SiO₂ 进行电性能测试,结果如图 1 所示。

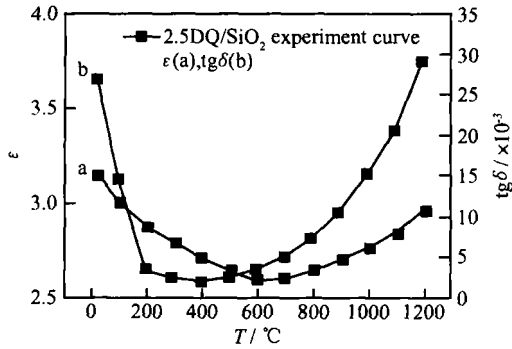


图1 室温至 1200℃ SiO₂/SiO₂ 介电性能实测曲线

Fig. 1 The experiment curve of ϵ vs T for silicon dioxide composite at 25-1200℃

(1) 室温至 600℃

在实际 SiO₂/SiO₂ 中,存在着表面吸附水和体内物理水,其体积分数大概为千分之一^[4]。随着温度升高,水分挥发或蒸发, SiO₂/SiO₂ 的介电系数 ϵ 和损耗角正切值 $\text{tg}\delta$ 均下降。在室温至 200℃,由于初始水分含量较多,随着温度升高,水分挥发率高,因此, ϵ 和 $\text{tg}\delta$ 呈近似线性下降。而在 200℃至 400℃,由于水分挥发率减小, ϵ 和 $\text{tg}\delta$ 仍下降,但幅度有所减小。当温度升至 600℃, ϵ 降到最小值,表明 SiO₂/SiO₂ 中所吸附的水分基本挥发完全。此时,可认为在室温至 600℃ 温度范围,由水的极化所引起的介电性能的变化明显,因此,可以确定影响 SiO₂/SiO₂ 介电性能的主要因素是水。

(2) 600℃至 1200℃

由于在制备 SiO₂/SiO₂ 时添加了类似于有机硅树脂的防潮剂,当温度到达 400℃ 时,有机相中甲基碳氢键断裂会生成碳颗粒相^[4],此时,由于水是主要影响因素,因而碳颗粒相对介电常数影响不大,但能引起材料电导率和介电损耗的小幅度增加。当温度到达 600℃ 时,由于 SiO₂/SiO₂ 中防潮剂的分解,产生了碳颗粒相和少量结构水,同时,在制备 SiO₂/SiO₂ 时引入的微量杂质钠、钾等随温度的升高开始电离并产生离子电导。因此,随着温度升高,在碳、水和碱金属离子的共同作

用下, ϵ 和 $\text{tg}\delta$ 呈非线性上升,且上升幅度较大。此时,可以确定影响 SiO₂/SiO₂ 介电性能的主要因素是碳、结构水和碱金属离子。

2 SiO₂/SiO₂ 高温电性能温度特性模拟

根据物态表征结果及实测电性能测试结果,可确定在室温至 1200℃ 温度范围,影响 SiO₂/SiO₂ 的主要因素是碳、结构水和碱金属离子。可通过理论近似计算,模拟并预测 SiO₂/SiO₂ 高温介电性能变化规律。

2.1 有效媒质理论

利用各组分的本征介电系数来计算复合材料的等效介电系数,这种思想被称为有效媒质理论^[5]。它是一种自洽的平均场理论,基本思想是:对某二组分复合材料,假定组分一(填料)和组分二(基体)对材料的贡献等效,无论填料颗粒,还是基体颗粒,都认为悬浮在有效背景媒质基底上,则等效介电常数可由各组分的介电常数及相应的体积比算出。

球形颗粒复合体系的等效介电系数,可根据其体积分分数选用 Maxwell-Garnett 公式、Bruggeman 公式来预测复合材料的介电参数^[6-9]。

Maxwell-Garnett 公式,表示为: $\frac{\epsilon_i - \epsilon_m}{\epsilon_i + 2\epsilon_m} f_i = \frac{\epsilon_{\text{eff}} - \epsilon_m}{\epsilon_{\text{eff}} + 2\epsilon_m}$

$$\frac{\epsilon_i - \epsilon_m}{\epsilon_i + 2\epsilon_m} f_i = \frac{\epsilon_{\text{eff}} - \epsilon_m}{\epsilon_{\text{eff}} + 2\epsilon_m} \quad (1)$$

Bruggeman 公式,表示为: $\frac{\epsilon_i - \epsilon_{\text{eff}}}{\epsilon_i + 2\epsilon_{\text{eff}}} f_i + \frac{\epsilon_m - \epsilon_{\text{eff}}}{\epsilon_m + 2\epsilon_{\text{eff}}} (1 - f_i) = 0$

$$\frac{\epsilon_i - \epsilon_{\text{eff}}}{\epsilon_i + 2\epsilon_{\text{eff}}} f_i = 0 \quad (2)$$

其中, f_i, f_m 分别表示填料和基体的体积分数; ϵ_i, ϵ_m 分别表示填料和基体的介电系数; ϵ_{eff} 表示复合材料等效介电系数。

2.2 理想 SiO₂/SiO₂ 介电性能温度特性模拟

由于实际 SiO₂/SiO₂ 介电性能的影响因素是由多种物态因素组成,结构体系较为复杂,不能直接套用 (1), (2) 式直接计算介电参数,需要引入理想 SiO₂/SiO₂ 经验模型来计算相关介电参数。本工作中,理想 SiO₂/SiO₂ 是指由石英纤维和二氧化硅基体按照一定的体积比,通过 2.5 维编织而成复合材料,其中不含其它任何杂质,只存在气孔和二氧化硅颗粒相。

根据静电学自洽场理论及 Bruggeman 公式,可以建立计算 D 维编织的理想 SiO₂/SiO₂ 介电参数的经验模型:

$$\frac{\epsilon_i - \epsilon_{\text{eff}}}{\epsilon_i + (D-1)\epsilon_{\text{eff}}} (1 - f_i) + \frac{\epsilon_m - \epsilon_{\text{eff}}}{\epsilon_m + (D-1)\epsilon_{\text{eff}}} f_i = 0 \quad (3)$$

$$\operatorname{tg} \delta_{\text{eff}} = \frac{f_f \varepsilon_f [\varepsilon_s + (D-1) \varepsilon_{\text{eff}}]^2 \operatorname{tg} \delta_s - (f_f - 1) \varepsilon_s [\varepsilon_s + (D-1) \varepsilon_{\text{eff}}]^2 \operatorname{tg} \delta_s}{f_f \varepsilon_f [\varepsilon_s + (D-1) \varepsilon_{\text{eff}}]^2 - [(f_f - 1) \varepsilon_s (\varepsilon_s + (D-1) \varepsilon_{\text{eff}})]^2} \quad (4)$$

其中, f_f, f_s 分别表示纤维和基体的体积分数; $\varepsilon_s, \varepsilon_{\text{eff}}$ 分别表示纤维、基体和复合材料的介电系数。 $\operatorname{tg} \delta_s, \operatorname{tg} \delta_s, \operatorname{tg} \delta_{\text{eff}}$ 表示纤维、基体和复合材料的介电损耗正切值。

由(3), (4) 式计算可得, 随着温度的升高, 理想 $\text{SiO}_2/\text{SiO}_2$ 的介电系数与介电损耗增大, 但增加的幅度很小, 没有数量级的变化。如图 2 所示。

2.3 实际 $\text{SiO}_2/\text{SiO}_2$ 介电性能温度特性模拟

考虑到水、碳、碱金属离子的影响, 假设微成分均为球形颗粒, 初始条件为: 碳的体积分数为 0.2%, 水的体积分数为 0.168%, 碱金属离子的体积分数为 0.0027%。将理想 $\text{SiO}_2/\text{SiO}_2$ 看作基体, $\text{SiO}_2/\text{SiO}_2$ 中含有的微成分看作填料, 根据各相所占体积分数, 对 Bruggeman 公式进一步推广, 建立计算实际 $\text{SiO}_2/\text{SiO}_2$ 介电参数的经验模型:

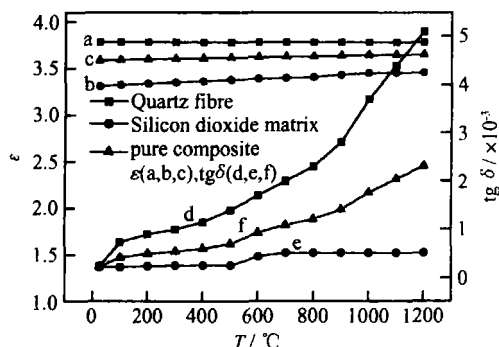


图 2 室温至 1200 °C 理想 $\text{SiO}_2/\text{SiO}_2$ 介电性能模拟曲线

Fig. 2 The simulation of dielectrics for pure silicon dioxide composite at 25-1200 °C

$$\frac{\varepsilon_{\text{eff}} - \varepsilon_s}{\varepsilon_{\text{eff}} + (D-1) \varepsilon_s} = \sum_j f_j \frac{\varepsilon_j - \varepsilon_s}{\varepsilon_s + (D-1) \varepsilon_s} \quad (5)$$

$$\operatorname{tg} \delta_{\text{eff}} = \sum_j f_j \frac{[\varepsilon_{\text{eff}} + (D-1) \varepsilon_s]}{[\varepsilon_s + (D-1) \varepsilon_s]} \left\{ \frac{\varepsilon_j}{\varepsilon_{\text{eff}}} [2\varepsilon_s + (D-2) \varepsilon_j] \operatorname{tg} \delta_j + \frac{\varepsilon_s}{\varepsilon_{\text{eff}}} [(D-2) \varepsilon_s - 2(D-1) \varepsilon_j] \operatorname{tg} \delta_s \right\} \quad (6)$$

式中, j 表示不同的颗粒相; f_j 表示不同颗粒相的体积分数。

由于在不同温度范围内, 影响实际 $\text{SiO}_2/\text{SiO}_2$ 介电性能的主要因素(吸附水、碳、结构水和碱金属离子)不同, 根据(5), (6) 式计算结果, 模拟出 $\text{SiO}_2/\text{SiO}_2$ 高温电性能变化曲线, 并将模拟曲线与测试曲线进行比较, 结果基本相符。如图 3, 4 所示。从图中可以看出, 模拟曲线较实验区线整体上升, 这种变化可能是由于

材料本身的密度所引起的。

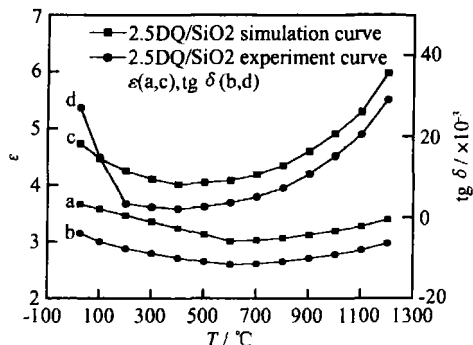


图 3 室温至 1200 °C $\text{SiO}_2/\text{SiO}_2$ 介电性能模拟曲线与实测对比

Fig. 3 The comparison between experiment and simulation curve for $\text{SiO}_2/\text{SiO}_2$ at 25-1200 °C

2.4 实际 $\text{SiO}_2/\text{SiO}_2$ 介电性能温度特性预测

目前, 由于实验测试手段限制, 国内尚不能通过仪器测试手段获得 1200 °C 以上 $\text{SiO}_2/\text{SiO}_2$ 介电性能数据。根据经验模型(5), (6), 对 $\text{SiO}_2/\text{SiO}_2$ 在 1200 °C 至 1500 °C 温度范围内的介电性能变化规律作出预测, 结果如图 4 所示。从图中可以看出, 随着温度的升高, 介电系数和介电损耗均增加明显, 而损耗正切值呈跨越数量级变化, 这种变化可能是由于碱金属离子在高温下离子电导的迅速增大所引起的。当温度超过 1500 °C 时, 由于环境差异的增大, $\text{SiO}_2/\text{SiO}_2$ 本身发生复杂的变化, 不宜采用现有的理论公式直接计算介电参数^[1]。

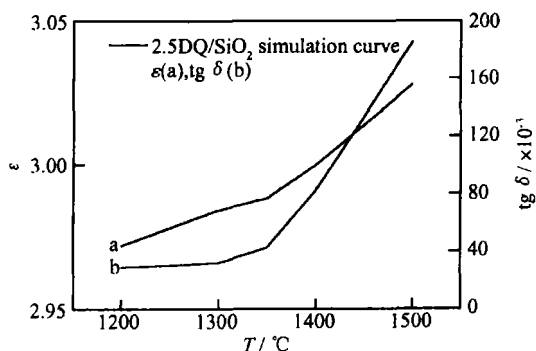


图 4 1200 °C 至 1500 °C $\text{SiO}_2/\text{SiO}_2$ 介电性能模拟曲线

Fig. 4 The simulation of dielectrics for $\text{SiO}_2/\text{SiO}_2$ composite at 1200-1500 °C

3 结论

(1) 根据烧蚀 $\text{SiO}_2/\text{SiO}_2$ 的物态表征结果, 确定了室温至 1200 °C 温度范围内, 不同温度区间影响 $\text{SiO}_2/\text{SiO}_2$

(下转第 41 页)

能量密度大,等离子流力大,对熔池的挖掘作用增强,因而焊缝中心附近熔深增大;随着氦气的增加,电弧电

压增加,在工件表面附近弧柱半径增大,作阳极的母材受热面变宽,因而熔宽增大。

表 1 不同混合气体下的焊缝成形系数
Table 1 Physical dimension of weld in different shielding gases

Shielding gases	Welding current/ A	Welding voltage/ V	Welding speed/ (mm • min ⁻¹)	Fusion width/ mm	Fusion depth/ mm	Reinfor cement/ mm
Ar100%	120	18	110	9.00	1.00	1.58
Ar37.5% + He60% + CO ₂ 2.5%	120	18	110	9.55	1.20	1.7
Ar22.5% + He75% + CO ₂ 2.5%	120	18	110	9.62	1.38	1.74
Ar7.5% + He90% + CO ₂ 2.5%	120	18	110	9.70	1.98	2.00

3 结论

- (1) 多元混合气体(Ar+ He+ CO₂) 氩弧焊时, 弧柱柱状中心区等离子流力较大, 对焊缝的几何成形起着主要的作用。
- (2) 随着混合气体中氦气含量的增加, 焊接电压增高, 氦气的比例大于 60% 以后, 随着氦气的增加, 电弧电压几乎呈线性增长。氦气的比例大于 75% 以后, 电弧具有氦弧的特性。
- (3) 随着混合气体中氦气含量的增加, 熔深和熔宽均增加, 但熔深增加得更明显一些。

参考文献

[1] 栗卓新. 不锈钢管打底工艺的进展[J]. 兵器材料科学与工程, 2001, 24(6): 54- 57.

[2] BARRY MESSER, GREG LAWRENCE. Welding stainless steel

pip ing with no backing gas[J]. Welding Journal, 2002, 81(12): 32- 34.

[3] 邢丽, 艾盛, 张赋升, 等. Ar+ O₂ 混合气体熔化极脉冲焊时的旋转喷射过渡特征[J]. 机械科学与技术, 1998, 17(4): 103- 105.

[4] 安藤弘平, 长谷川光雄. 焊接电弧现象[M]. 北京: 机械工业出版社. 1985. 138- 152.

[5] 李明利, 刘占明. 大电流钨极氩-氦混合气体电弧行为分析[J]. 焊接学报, 2005, 26(8): 39- 42.

[6] 于彦东, 刘伯全. 混合气体配比对焊缝成形的影响[J]. 哈尔滨科学技术大学学报, 1994, 18(4): 30- 33.

基金项目: 中国石油化工股份有限公司科技发展基金资助项目 (J303002)

收稿日期: 2006-02-13; 修订日期: 2006-09-15

作者简介: 李国栋(1974-) 男, 助教, 硕士, 从事焊接材料、金属焊接性及焊接工艺研究, 联系地址: 北京工业大学材料学院(100022)。

(上接第 30 页)

- SiO₂ 介电性能的主要因素分别为: 在室温至 600℃, 影响介电性能的主要因素为吸附水和物理水, 在 600℃至 1200℃, 影响介电性能的主要因素是碳、结构水和碱金属离子。
- (2) 运用有效媒质理论, 建立了计算实际 SiO₂/SiO₂ 介电参数的经验模型, 模拟并预测了室温至 1500℃温度范围, SiO₂/SiO₂ 介电性能的变化规律, 且模拟结果与实验结果基本相符。

参考文献

[1] 黎义, 李建保, 张大海, 等. 航天透波多功能复合材料的介电性能分析[J]. 宇航材料工艺, 2001, 31(6): 4- 9.

[2] 李金刚, 曹茂盛, 张永, 等. 国外透波材料高温电性能研究进展[J]. 材料工程, 2005, (2): 60- 61.

[3] 黎义, 张大海, 陈英, 等. 航天透波多功能材料研究进展[J]. 宇航材料工艺, 2000, 30(5): 1- 5.

[4] 李金刚. 石英纤维增强二氧化硅复合材料高温物态及高温介电性能研究[D]. 北京理工大学硕士学位论文, 2006. 14- 20.

[5] GIORDANO S T. Effective medium theory for dispersions of die-

lectric ellipsoids[J]. Journal of Electrostatics, 2003, 58: 59- 76.

[6] MACKAYA T G, LAKHTAKI A B, WEIGLHOFER W S. Homogenisation of isotropic, cubically nonlinear, composite mediums by the strong permittivity. fluctuation theory: third-order considerations[J]. Optics Communications, 2002, 204: 219- 228.

[7] ADRIAN D, THOMAS W. T-matrix method for electromagnetic scattering from scatters with complex structure[J]. Journal of Quantitative Spectroscopy & Radiative Transfer, 2001, 70: 663 - 673.

[8] CHYLEK P, VIDEEN G. Scattering by a composite sphere and effective medium approximations[J]. Optics Communications, 1998, 146: 15- 20.

[9] 杜昊, 肖金泉, 谭明辉, 等. 利用有效媒质理论对纳米金属薄膜介电函数的初步分析[J]. 金属学报, 2000, 36(11): 1165- 1169.

基金项目: 973 计划(5131803) 资助项目

收稿日期: 2006-05-28; 修订日期: 2006-10-20

作者简介: 房晓勇(1963-), 男, 教授, 主要从事电磁功能材料研究, 北京理工大学材料科学与工程学院(100081)。

* 李仲平, “973” 技术首席, 先进功能复合材料国防科技重点实验室