

掺混型碳化硅纤维及其微波吸收特性

The Mixed Silicon Carbide Fiber and its Microwave-Absorbing Properties

王军 宋永才 冯春祥 (国防科技大学, 长沙)

Wang Jun Song Yongcai Feng Chunxiang
(National University of Defence and Technology, Changsha)

[摘要] 运用超声将平均粒径 30nm 的超细金属镍粉均匀分散到聚碳硅烷中, 通过熔融纺丝、不熔化处理、烧结, 制备出具有良好力学性能、电阻率连续可调的掺混型碳化硅陶瓷纤维。这种纤维与环氧树脂复合制备的三层结构吸波材料具有良好的微波吸收特性。运用 WAXD 研究了纳米镍粉在陶瓷纤维内的存在状态。

关键词 碳化硅纤维 纳米材料 镍 聚碳硅烷 微波吸收材料

[Abstract] In this paper, nano nickel particle, $d = 30\text{nm}$, was dispersed into polycarbosilane (PC) equally by ultra-sonic and subsequently magnetic mixed silicon carbide ceramic fiber, with good mechanical properties and continuous controllable resistivity, was prepared by melt spinning, curing treatment and sintering. The tri-layer structure microwave absorber composed of the mixed SiC fiber and epoxy resin have good microwave-absorbing properties. The form of nano Ni particle in ceramic fiber was studied by WAXD.

Keywords silicon carbide fiber nano material nickel polycarbosilane microwave absorber

1 前言

先驱体转化法制备的碳化硅(SiC)陶瓷纤维是金属基、陶瓷基、树脂基复合材料高性能增强纤维^[1,2], 它具有良好的力学特性和高温抗氧化性能, 可在 1000 ~ 1200 °C 下长期工作。现在, 人们对其磁性能和微波吸收特性也越来越感兴趣。一般说来, SiC 纤维的电阻率可在 $1 \sim 10^6 \Omega \cdot \text{cm}$ 之间依据制造条件来调节^[3], 因其直径细、易于编织, 还可以与其它有机或无机纤维(如 PEEK、PEK、C 纤维等)混编成混杂纤维, 用于制备树脂基结构吸波材料。此外, 陶瓷纤维也是导弹头锥、发动机喷管等耐高温、耐高速气流冲刷部件用陶瓷结构吸波材料的首选吸收剂材料。

近十余年来, 在“863”高技术和国家攻关计划资助下, 我们一直进行先驱体转换制备连续 SiC 陶瓷纤维的研究^[4], 并对其吸波特性进行了一些初步探索^[5]。本文将平均粒径 30nm 的超细金属镍微粉掺混入聚碳硅烷(PC), 通过熔融纺丝、不熔化处理、烧结制备出了电阻

率连续可调的掺混型 SiC 纤维。将这种纤维正交铺排, 与环氧树脂复合, 制备的三层结构吸波材料具有良好的微波吸收特性。

2 实验过程

2.1 主要原料

聚碳硅烷(PC): 自己合成, 软化点 185 ~ 195 °C, $M_n = 1800$

纳米镍微粉: 青岛化工学院提供, 平均粒径 30nm

2.2 掺混型 SiC 纤维的制备

运用功率超声将纳米 Ni 粉均匀分散到聚碳硅烷体系中, 按照连续 SiC 纤维的制备工艺^[4], 通过熔融纺丝、不熔化处理、烧结等处理, 制得掺混型 SiC 陶瓷纤维。

2.3 结构性能测试

采用 H-800 型扫描电镜观察纤维的截面和外表; 采用 Siemens D-500 型 X 射线衍射仪进行物相分析; 采用 YG-001 型电子强力仪测试纤维的强度。

2.4 电磁性能测试

2.4.1 电阻率的测定: 采用双臂电桥测量纤维的电阻率。

2.4.2 电磁参数的测定: 将掺混型 SiC 纤维与环氧树脂复合 (重量比为 8 : 2), 制成大小为 10.16mm × 22.86mm × 2mm 的试样, 采用波导法测量其电磁参数。测试频率 8.0 ~ 12.4GHz。

2.4.3 反射衰减的测定: 将不同 Ni 含量的掺混型 SiC 纤维正交铺排, 按一定比例分别与环氧树脂复合, 制成大小为 180mm × 180mm × 2mm 的板材, 根据阻抗匹配设计多层叠合。采用空间样板移动法, 测试试样在 8.0 ~ 12.4GHz 频率范围内的衰减量。

3 结果讨论

3.1 纳米 Ni 粉的分散性及掺混型聚碳硅烷的熔融纺丝

图 1 是纳米 Ni 粉分散于聚碳硅烷体系中的 SEM 照片。从中看出, 功率超声是一种有效的分散手段, 可以使纳米 Ni 粉均匀分散到聚碳硅烷体系中。



图 1 纳米 Ni 粉分散于 PC 的 SEM 照片

Fig. 1 SEM photo of nano Ni particle dispersing in PC

流变性能测试表明, 随着纳米 Ni 粉加入量的增加, 聚碳硅烷熔体粘度大大增加 (见表 1)。这是因为纳米微粉具有增稠作用, 导致聚碳硅烷熔体粘度增大, 同时体系中微粉还会阻碍聚碳硅烷分子链在熔纺过程中的牵伸移动, 因而掺混纳米 Ni 粉后聚碳硅烷熔融纺丝温度也相应升高 (见表 1)。但熔纺温度过高, 会使聚碳硅烷体粘度下降, 导致部分未完全分散开的纳米粉在熔融纺丝过程中发生沉降而堵塞喷丝孔, 因而加入纳米微粉后聚碳硅烷熔融纺丝工艺条件更加难以控制。在实际操作过程中, 严格控制熔纺条件, 纺出了直径 15 ~ 35 μm 的连

续聚碳硅烷纤维 (见图 2)。流变性能测试表明, 稳定纺丝时聚碳硅烷熔体的粘度为 1Pa · s 左右。

表 1 纳米 Ni 粉含量对 PC 熔体粘度和熔融纺丝温度的影响

Table 1 Effect of nano Ni particle content on PC melt viscosity and melt spinning temperature

Ni, wt%	0	2	5	10	15	20
η , Pa · s	113.5	148.3	225	442.3	1204	3969
T_s , °C	290	292	295	300	307	315

注: 粘度测试温度为 260 °C; T_s 表示 PC 熔纺纤维温度。

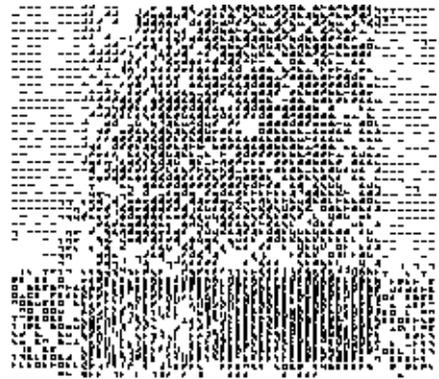


图 2 掺混纳米 Ni 粉的 PC 纤维

Fig. 2 PC fiber mixed with nano Ni particle

3.2 聚碳硅烷原丝的不熔化处理、烧结

将含纳米 Ni 粉的 PC 原纤维置于空气中, 以小于 0.5 °C/min 升温速度加热至 210 °C 左右, 恒温 3 ~ 5h, 控制纤维增重为 9 ~ 11wt%, 即可完成不熔化处理。经不熔化处理的原纤维是不溶不熔的。

将经不熔化处理的 PC 纤维在高纯 N₂ 的保护下, 以 1 ~ 1.5 °C/min 的升温速度加热至 1250 °C, 恒温 60min, 即可制得掺混型 SiC 纤维。

3.3 掺混型 SiC 纤维的抗拉强度

随着纳米 Ni 粉含量的增加, 掺混型 SiC 纤维的强度逐步下降 (见表 2)。这是因纳米 Ni 粉分散于聚碳硅烷体系中, 导致熔融纺丝时在原纤维表面和内部形成了一些损伤和缺陷, 造成 SiC 纤维的强度下降。

3.4 掺混型 SiC 纤维的电阻率

先驱体转化法制备的 SiC 纤维 (如 Nicalon) 的电阻率一般约 10⁶ Ω · cm。从表 2 看出, 加入纳米 Ni 粉后掺混型 SiC 纤维的电阻率急剧下降。只需加入约 1 ~ 5wt% 的纳米微粉就可将掺混型 SiC 纤维的电阻率调节

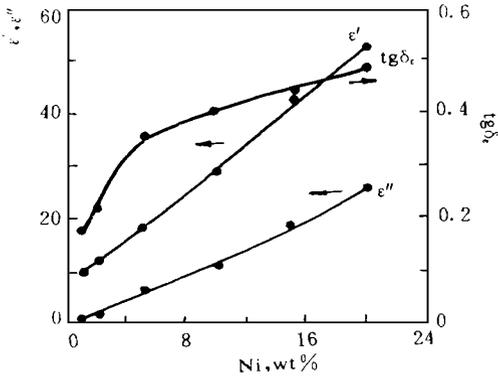
至 $1 \sim 10^3 \cdot \text{cm}$ 范围内。从表 2 中还可以看出含 1 ~

表 2 纳米 Ni 粉含量对掺混型 SiC 纤维的抗拉强度和电阻率的影响

Table 2 Effect of nano Ni particle content on strength and resistivity of mixed SiC fiber

Ni, wt%	0	1	2	3	5	10	15	20
σ , GPa	2.26	1.96	1.87	1.82	1.62	1.10	0.62	0.40
ρ , $\cdot \text{cm}$	$> 10^6$	1356	128.7	27.4	1.34	0.49	0.22	0.082

注: Ni, wt% 是指在聚碳硅烷中加入的 Ni 的量



5wt% 纳米 Ni 粉的 SiC 纤维仍能保持较高的强度。

3. 5 碳化硅纤维的电磁参数

先驱体转化法制备的 SiC 纤维 (如 Nicalon) 一般不显磁性, 其电磁参数在 X 波段为 $\mu < 5$, $\epsilon < 0.15$; $\sigma = 0.98 \sim 1.03$, $\rho = 0$ 。这是一种良好的透波材料。图 3 显示了掺混型 SiC 纤维的电磁参数随纤维内 Ni 含量的变化规律。可以看出, 随着纤维内 Ni 含量的提高, 其电磁参数 ϵ' 、 ϵ'' 和 $\text{tg} \delta_c$ 都增大。纤维的 μ 值大于 1, 这表明纤维具有一定磁性。同时, 电磁参数损耗角也增大, 表明掺混型 SiC 纤维可以做为一种微波吸收使用。

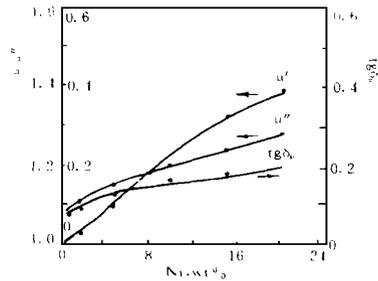


图 3 Ni 含量对掺混型 SiC 纤维电磁参数的影响 (a) ϵ' 、 ϵ'' 和 $\text{tg} \delta_c$; (b) μ 和 $\text{tg} \delta_c$

Fig. 3 Effect of Ni content on electromagnetic parameter of mixed SiC fiber

(a) ϵ' 、 ϵ'' and $\text{tg} \delta_c$; (b) μ and $\text{tg} \delta_c$

3. 6 掺混型 SiC 纤维的物相分析

纯聚碳硅烷制备的 SiC 纤维是由直径约 10nm 左右 β -SiC 微晶紧密堆砌而成, 其 WAXD 分析谱图中只有很宽的 β -SiC 衍射峰 (图 4)。掺混型 SiC 纤维的 WAXD 分析谱图 (图 4) 中存在明显的 β -SiC、 Ni_2Si 的衍射峰。这

的引入促进了掺混型 SiC 纤维内 β -SiC 微晶的生长, 生成了直径约 180nm 左右的 β -SiC 晶粒, 导致 SiC 纤维电阻率下降, 介电常数和介电损耗增加。

3. 7 掺混型 SiC 纤维的微波吸收特性

经过阻抗匹配设计, 将含 Ni 量分别为 1, 2, 3wt% 的聚碳硅烷所制备的掺混型 SiC 纤维分别与一定量的环氧树脂复合, 再叠合成总厚度为 6mm 的三层层合板材。这种材料在 8.0 ~ 12.4GHz 频率范围内的衰减量见图 5。

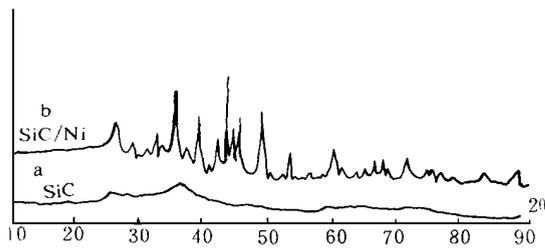


图 4 SiC 纤维和掺混型 SiC 纤维的 WAXD 分析

(a) SiC 纤维; (b) 掺混型 SiC 纤维

Fig. 4 WAXD analysis of SiC fiber and mixed SiC fiber

(a) SiC fiber; (b) mixed SiC fiber

表明在 SiC 纤维内纳米 Ni 粉主要以 Ni_2Si 的形式存在。 Ni_2Si 是一种磁性物质, 因而掺混型 SiC 纤维显现磁性, 并有一定的磁损耗。图中尖锐的 β -SiC 衍射峰表明 Ni

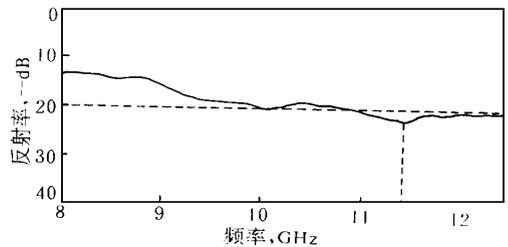


图 5 三层结构吸波材料的微波吸收特效

Fig. 5 Wave-absorbing properties of tri-layer structure wave absorber

3.5 二体、三体磨损结果

表3是准贝氏体磨料磨损试验结果。从表看出,准贝氏体钢7h渗碳后空冷+180℃回火与18Cr2Ni4WA钢最终热处理后磨损性能接近或稍逊于后者,但280℃回火后准贝氏体钢的磨损量均小于18Cr2Ni4WA钢。较高温度回火后,准贝氏体钢的耐磨性可达到或超过18Cr2Ni4WA钢水平。图4是准贝氏体钢磨面的扫描电镜照片。

由图4所示磨损面表面形貌知:二体磨损机制以微切削机制为主,三体磨损机制以应变疲劳机制为主。

4 结论

(1) 准贝氏体钢具有良好的渗碳特性和优越的空冷淬硬性,而且工艺简单。该钢种可代替昂贵的18Cr2Ni4WA钢,用于制造渗碳零部件;

(2) 准贝氏体渗碳层中不出现渗碳体及石墨化,渗层最外层为高碳马氏体+残留奥氏体组织;次外层为马

氏体+准贝氏体组织;心部为准贝氏组织,具有很好的强韧性配合。

参考文献

- 1 合金钢手册. 北京:冶金工业出版社,1984.45
- 2 康沫狂. 现代材料科学进展. 北京:国防工业出版社,1992.104
- 3 Kan M K, Sun J L and Yang O M. Metall Trans, 1990, 214(4): 853
- 4 康沫狂. 材料科学进展, 1988, (2.3): 12
- 5 H K D H Bhadeshia et al. TMS-AIME, 1982, 993

收稿日期: 1997年5月25日

改稿收到日期: 1997年11月22日

程巨强,男,1963年出生,讲师。目前,在西北工业大学攻读博士学位,主要从事贝氏体钢的推广应用工作。联系地址:西北工业大学401教研室(邮编710072)。

参考文献

- 1 Yajima S., Okamura K., Omori M. Synthesis of continuous silicon carbide fibers with high tensile strength. J. Am. Ceram. Soc., 1976, 59(7~8): 324
- 2 Yajima S., Hayashi J., Omori M., Ger. offen. 265685, (02) May, 1978
- 3 Narisawa N., Itoi Y., Okamura K. Electrical resistivity of Si-Ti-C-O fibres. after rapid heat treatment. J. Mat. Sci., 1995, 30: 3401
- 4 冯春祥,杨一明,陆逸,宋永才. 连续SiC纤维的研制. 国防科技大学学报, 1993, 1: 66
- 5 刘心慰,欧阳国恩,刘洪滨,刘滨. 结构吸波材料SiC-C纤维的研究. 宇航材料工艺, 1992, 1: 9

国防预研基金资助项目

收稿日期: 1997年1月

王军,男,1971年生,博士。主要从事先驱体转化法制备高性能陶瓷纤维、陶瓷基复合材料及隐身材料的研究,在国内外发表学术论文20余篇。联系地址:长沙国防科技大学502教研室(邮编410073)。

(上接第43页)

从图中可以看出,经过阻抗匹配设计,掺混型SiC纤维与环氧树脂复合制成的三层结构吸波材料具有优异的微波吸收特性,在8~12.4GHz范围内其反射衰减达-12dB以上,最大可达-23dB,小于-20dB的带宽约2.0GHz。这表明掺混型SiC纤维是一种很有实用价值和前景的结构吸波材料用的吸收剂。

4 结论

(1) 功率超声可使纳米Ni粉均匀分散在聚碳硅烷体系内,通过熔融纺丝、不熔化处理、烧结,可以制备出掺混型SiC纤维,这种纤维具有较好的力学性能。

(2) 随着纳米Ni粉含量的增加,掺混型SiC纤维的电阻率急剧下降,其介电常数和磁导率增大,损耗角tgδ、tgδ也增大。

(3) 掺混型SiC纤维与环氧树脂复合制成的三层结构吸波材料具有优良的微波吸收特性,表明掺混型SiC纤维是一种很有实用价值和前景的结构吸波材料。