

含碳化硅纤维正交电路屏的吸波复合材料的研究

Study on the Radar Absorbing Composite with
Orthogonal arranged Silicon Carbide Fiber Circuit

李家俊, 郑长进, 赵乃勤, 郭新权
(天津大学材料学院, 天津 300072)

LI Jia-jun, ZHENG Chang-jin, ZHAO Nai-qin, GUO Xin-quan
(School of Materials Science and Engineering, Tianjin University, Tianjin 300072, China)

摘要: 研究了 SiC 纤维正交电路屏/环氧树脂复合材料和化学镀镍 SiC 纤维正交电路屏/环氧树脂复合材料的吸波性能。研究发现, 纤维间距、镀镍纤维增重率对复合材料的吸波性能有显著影响。对于前者, 纤维间距较宽时(如: 8mm, 6mm), 材料的吸波效果很差, 随着纤维间距进一步减小(6mm → 4mm → 2mm), 材料的有效带宽和最大吸收峰值均明显增大; 对于后者, 随着纤维间距或增重率的增大, 材料的总体吸波效果先增强后减弱。

关键词: 吸波材料; 碳化硅纤维; 正交电路屏; 化学镀镍

中图分类号: TM25 文献标识码: A 文章编号: 1001-4381(2005)03-0006-04

Abstract: Radar absorption performances of orthogonal arranged SiC circuit/epoxy composite and orthogonal arranged electroless nickel plated SiC circuit/epoxy composite were studied. The results showed that radar absorption performances of the composites were deeply affected by the distance between SiC and the rate of mass growth of the nickel coating. As to the former, with the decrease of the distance between SiC, radar absorption bandwidth and the maximum absorption peak exhibited an enhancement, as though radar absorption effect was weak when the distance was wide (such as 8mm, 6mm); as to the latter, with the increase of the distance or the rate of weight growth, radar absorption performance exhibited an increase and then followed by a decline.

Key words: radar absorbing material; silicon carbide fiber; orthogonal arranged circuit; electroless nickel plating

吸波材料是一种能有效吸收入射雷达波, 并使其散射大幅度衰减的功能复合材料。目前, 吸波材料已广泛应用于军事隐身技术领域(如隐身飞机、隐身舰船、隐身飞弹、隐身坦克等)和诸多民用领域(如电磁防护、微波暗室、信息安全保密等)。对现有吸收剂进行改性以提高其吸波性能或开发新的吸收剂是吸波材料研究的热点之一, 其中, 高性能复合材料增强体 SiC 纤维作为微波吸收剂的研究受到很大的重视。

SiC 纤维是继碳纤维之后开发成功的一种高性能增强陶瓷纤维, 具有高强、高模、高温抗氧化、强耐蚀等优异性能。目前, SiC 纤维的制备方法主要有: CVD 法、聚合物先驱体转化法、活性碳纤维转化法和超微粉体挤压法^[1,2]等。其中, 先驱体转化法处于主要地位, 而采用这种方法制备的 SiC 纤维的电阻率一般为 $10^6 \Omega \cdot \text{cm}$ 左右, 是一种典型的透波材料。如果要使 SiC 纤维具有微波吸收性能, 一般公认的观点是降低纤维

的电阻率使其处于 $10^1 \sim 10^3 \Omega \cdot \text{cm}$ 范围^[3,4]。目前, 国内外主要通过对 SiC 纤维进行高温处理^[5]、表面化学改性(如: 化学镀 Ni, Co, Fe 以及化学复合镀磁性合金等)^[6-8]和掺杂改性(在先驱体中加入纳米 Fe, Co, Ni 粉或有机金属化合物)^[9-12]等方法来调节纤维的电阻率和电磁参数, 使其具有吸波能力。此外, 据报道, 一些非圆形截面的 SiC 纤维也具有吸波性能^[13]。

本工作分别将具有适当电阻率的 SiC 纤维和化学镀镍 SiC 纤维以不同的间距进行正交排布, 然后与玻璃纤维布和棉布(纤维层居中)压制在一起, 制成了两种电路屏。将这两种电路屏分别与环氧树脂复合, 制成了吸波材料, 测试了其吸波能力, 取得了较好的结果。

1 原料与实验方法

1.1 原料

SiC 纤维由国防科技大学提供, 电阻率 $10^{-1} \sim 10^1$

$\Omega \cdot \text{cm}$, 1600 根/束, 表面较光滑, 截面成圆形, 作为微波吸收剂; 玻璃纤维布为天津玻璃纤维总厂生产的 S 玻璃纤维布, 化学成分为氧化硅、氧化铝、氧化镁的化合物, 加入环氧树脂中, 起阻抗匹配作用; 基体为无锡市树脂厂生产的凤凰牌环氧树脂, 牌号 E-44, 介电常数 3.0~3.4, 损耗角正切 0.01~0.03; 固化剂选用低分子量聚酰胺, 型号为 203[#], 天津延安化工厂生产, 介电常数为 3.0~4.0, 电阻率为 $10^{13} \sim 10^{14} \Omega \cdot \text{cm}$ 。环氧树脂与低分子聚酰胺以质量比 2:1 混合。

1.2 SiC 纤维化学镀镍工艺

将碳化硅纤维短切成 180mm 的小段, 经粗化、中和、清洗、敏化、活化、还原、化学镀、烘干等工艺流程, 获得镀镍碳化硅纤维。采用低温碱性镀液配方, $\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 20g/L, $\text{NaH}_2\text{PO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 30g/L, NH_4Cl 30g/L, $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (25%) 30g/L, $\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 10g/L, pH: 9~10, 温度: 40℃, 化学镀时间 2~10min。

1.3 吸波材料的制备

吸波材料由透波层、吸波层和反射层组成。玻璃纤维布/环氧树脂复合材料作为透波层; 正交电路屏(由玻璃纤维布、正交排布的 SiC 纤维层和棉布压制而成)/环氧树脂复合材料作为吸波层; 反射层为铝箔。在吸收层和反射层之间加一层玻璃纤维布, 以平衡由透波层玻璃纤维布引起的应力, 使试样不致翘曲。采用整体热压成型工艺, 固化温度 80℃, 压力 10MPa, 固化时间 2h。吸波材料尺寸: 180mm × 180mm × 4mm。

1.4 化学镀镍 SiC 纤维显微形貌观察及物相分析

采用 PHILIPS XL-30 环境扫描电镜对化学镀镍碳化硅纤维进行横、纵两个方向的显微形貌观察; 采用 D/max-2500 X 射线衍射仪对化学镀镍 SiC 纤维进行物相分析。

1.5 吸波材料的反射率测试

按照国家军用标准 GJB 2038-94 的规定^[14], 采用弓形测试法测量。测试仪器: 8757-E 标量网络分析仪; 测量范围: 2~18GHz; 测试单位: 北京航空材料研究院。

2 实验结果与讨论

2.1 SiC 纤维正交电路屏/环氧树脂复合材料的吸波性能

将 SiC 纤维以不同的间距 8, 6, 4, 2mm 进行正交排布, 与玻璃纤维布和棉布共同压制成电路屏, 将这种电路屏与环氧树脂制成吸波材料, 制备工艺同 1.3 所述, 分别制得 1[#], 2[#], 3[#] 和 4[#] 试样, 其吸波性能如图 1 所示。由图中可看出, 四条反射衰减曲线的走势是很

相像的, 高频段(8~18GHz)的吸波效果明显好于低频段(2~8GHz); 当纤维间距较宽时(如 8, 6mm), 材料的吸波效果很差, 在全频段没有低于 -10dB 的反射衰减, 纤维间距进一步减小(6mm 4mm 2mm), 有效带宽和最大吸收峰值均明显增大; 当纤维间距为 2mm 时, 材料的吸波效果最好, 低于 -10dB 的有效带宽达到 9GHz 以上, 最大吸收峰达到 -19.4dB, 对应的中心频率为 11.4GHz; 而且令人感兴趣的是, 在 8~18GHz 范围内, 反射衰减曲线呈现出多个吸收峰。

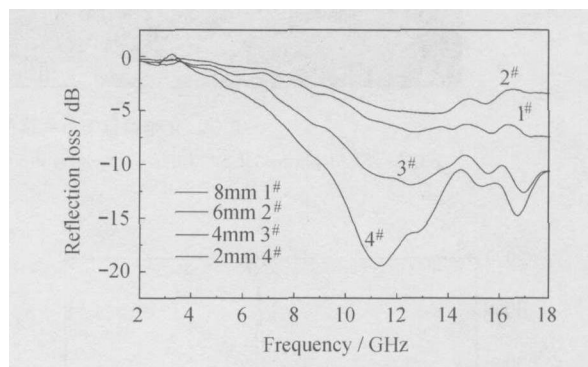


图 1 SiC 纤维不同间距正交排布吸波材料的反射衰减曲线

Fig. 1 The effect of distance between SiC fibers on the reflection loss

SiC 纤维是一种电损耗型吸收剂, 其吸波机理为电阻热损耗。正交排布的 SiC 纤维构成一个平面导电网络, 在入射电磁波的作用下, 产生感应电流, 通过欧姆损耗(或涡流损耗)将电磁波能量转化为热能而损耗掉, 纤维间距减小, 欧姆损耗增加, 对电磁波的衰减增强。此外, 由正交排布的 SiC 纤维构成的吸波屏会起到反射屏的作用, 从吸波屏表面反射的电磁波和从反射层(铝箔)反射的电磁波会产生相位对消的效应, 从而引起某个频率下电磁波的衰减。在电阻热损耗机制和相位对消机制的共同作用, 吸波材料的反射衰减曲线呈现出多个吸收峰。

2.2 化学镀镍 SiC 纤维正交电路屏/环氧树脂复合材料的吸波性能

2.2.1 化学镀镍 SiC 纤维的显微形貌及 X 射线衍射分析

化学镀镍 SiC 纤维(镀覆时间 10min)的扫描电镜照片如图 2 所示, 由图可见化学镀镍层很均匀, 镀层厚度略小于 1 μm 。化学镀镍 SiC 纤维的 X 射线衍射分析如图 3 所示, 化学镀镍层由晶态结构(Ni, P 的过饱和固溶体)和非晶态结构组成。

2.2.2 纤维间距对复合材料吸波性能的影响

将化学镀镍 SiC 纤维(镀覆时间 10min)按照不同的间距 4, 6, 8, 12mm 进行正交排布, 然后与玻璃纤维

布和棉布共同压制成电路屏, 将这种电路屏与环氧树脂制成结构吸波材料, 制备工艺同 1.3 节所述, 分别得

到 5[#], 6[#], 7[#] 和 8[#] 试样, 其吸波性能如图 4 所示。从图中可看出, 材料在高频段(Ku 波段以上) 具有较好

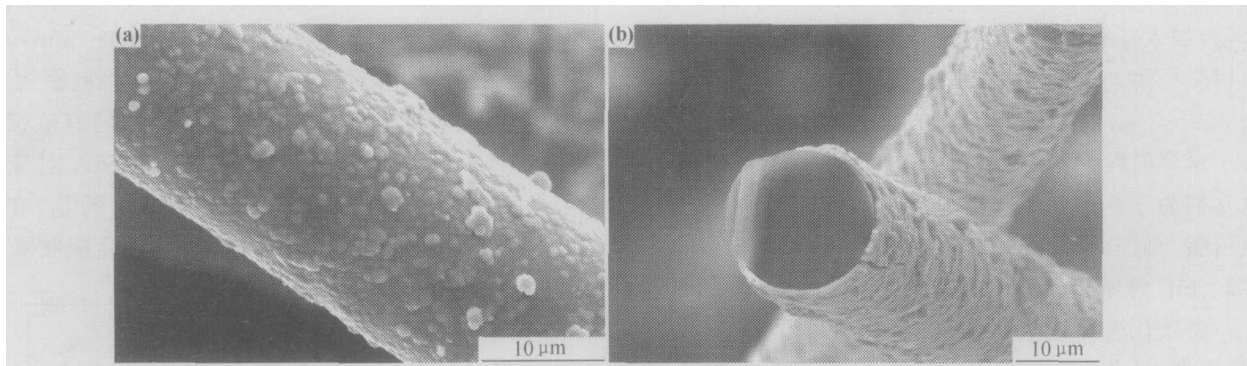


图 2 化学镀镍 SiC 纤维的扫描电镜图像 (a) 纵向; (b) 横向

Fig. 2 SEM photos of SiC fiber with electroless nickel plating (a) longitudinal direction; (b) cross section

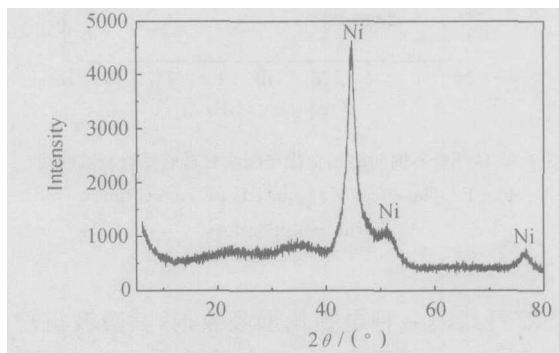


图 3 化学镀镍 SiC 纤维的 X 射线衍射分析图像

Fig. 3 X-ray diffraction photo of the electroless nickel-plated SiC fiber

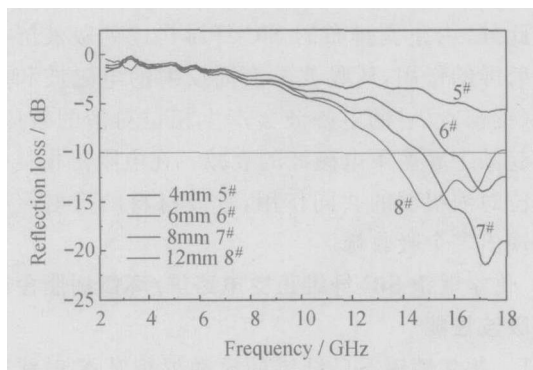


图 4 纤维间距对含镀镍 SiC 纤维正交电路屏复合材料吸波性能的影响

Fig. 4 The effect of distance between electroless nickel-plated SiC on the reflection loss

的吸波性能; 随着纤维间距的增大, 最大吸收峰值先增大后减小, 而有效带宽呈现出逐步增大的规律, 但总体来看, 随着纤维间距的增大, 吸波效果先增强后减弱。当纤维间距为 8mm(7[#] 试样) 时, 吸波效果最好, 反射衰减低于 -10dB 的有效频带宽度达 3.3GHz 以上, 最

大吸收峰值为 -21.5dB。此外, 由图 4 还可看出, 如果能够测量 18GHz 以上频段的吸波衰减曲线, 那么 7[#] 试样仍将会有一较宽的有效频带宽度。

2.2.3 增重率(或镀覆时间)对复合材料吸波性能的影响

通过改变化学镀镀覆时间 2, 4, 6, 10min, 分别获得四种增重率 50.0, 146.7, 283.3, 503.3mg/g 的镀镍 SiC 纤维。增重率 ΔW 采用以下公式计算:

$$\Delta W = 1000 \times (\text{镀后纤维质量} - \text{镀前纤维质量}) / \text{镀前纤维质量} \quad (1)$$

将这四种化学镀镍 SiC 纤维分别按间距 8mm 进行正交排列, 然后与玻璃纤维布和棉布压制成电路屏, 将电路屏与环氧树脂制成吸波材料, 制备工艺同 1.3 节所述, 分别得到 9[#], 10[#], 11[#] 和 12[#] 试样, 反射率曲线测试结果如图 5 所示。随着增重率 ΔW 的增大(化学镀时间的延长), 吸波材料的最大吸收峰先增大而后降低, 所对应的峰值频率先向高频移动然后又移到较低频率; 而有效带宽先增大而后变窄。其中以镀覆时间 6min(增重率 283.3mg/g) 的 11[#] 试样吸波性能最好, 在 2~18GHz 范围, 有效频带达 4.5GHz, 最大吸收峰 -24.3dB。

2.2.4 讨论

化学镀镍 SiC 纤维正交电路屏/环氧树脂吸波复合材料在高频段(Ku 波段以上) 具有优异的吸波性能, 明显好于低频段(2~8GHz)。分析认为, 化学镀镍 SiC 纤维的吸波机理主要为涡流损耗, 根据电磁波理论^[15], 随着入射电磁波频率的增加, 纤维镀镍层的趋肤深度减小, 相应的有效截面积大大减小, 因而镀镍层的涡流损耗能力增强, 对电磁波的衰减增强趋肤深度 δ 的计算公式:

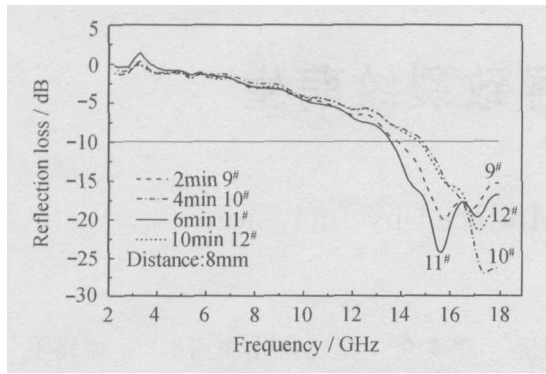


图5 增重率(或镀覆时间)对含化学镍 SiC 纤维正交电路屏复合材料吸波性能的影响

Fig. 5 The effect of the rate of mass growth of the nickel-plated SiC fiber on the reflection loss

$$\delta = \sqrt{2 / (\omega \mu_0 \sigma)} = 1 / \sqrt{\pi f \mu_0 \sigma} \quad (2)$$

式中: $\omega = 2\pi f$ 为电磁波角频率; f 为电磁波频率; σ 为电导率; μ_0 为磁导率。取镍的 $\Delta\sigma = 1.3 \times 10^7 \text{ S/m}$, $\mu_0 = 1.256 \times 10^{-4} \text{ H/m}$, 代入公式(2)中, 可计算出镍的趋肤深度 $\delta = 0.01397 / \sqrt{f} \text{ (m)}$, 当 $f = 8 \sim 18 \text{ GHz}$ 时, 电磁波对镍的趋肤深度为 $0.104 \sim 0.156 \mu\text{m}$, 其与 SiC 纤维化学镀镍层厚度(几百个纳米)在同一数量级, 因此含化学镀镍 SiC 纤维正交电路屏的吸波材料在高频段的吸波性能要好于低频段。如果把化学镀镍 SiC 纤维复合材料同未镀镍 SiC 纤维复合材料的吸波性能作一比较(如图 6 所示), 可看出当纤维间距较宽时(如 $11^\#$ 与 $1^\#$), 镀镍的要明显好于未镀镍的, 分析认为, 一方面 SiC 纤维化学镀镍处理增大了纤维本身的电损耗能力(涡流损耗), 另一方面化学镀镍层具有铁磁

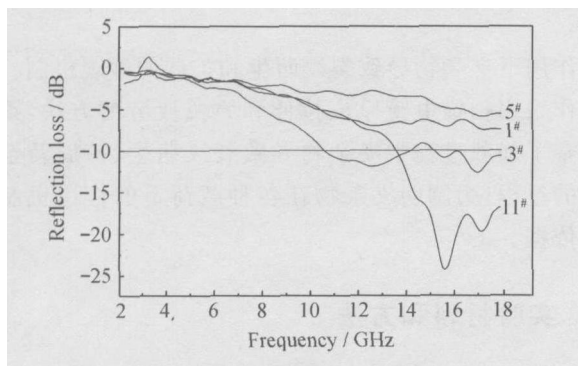


图6 SiC 纤维复合材料与化学镀镍 SiC 纤维复合材料吸波性能比较

Fig. 6 The comparison of the radar absorbing properties of SiC fiber composite and nickel-plated SiC fiber composite

因为随着镀镍 SiC 纤维间距的减小, 使正交电路屏的金属反射性增强, 因而吸波性能变差。此外, 化学镀镍 SiC 纤维正交电路屏复合材料具有与电路模拟吸波材料相似的性质, 即: 材料对特定的频带具有较小的反射系数, 而在带外反射系数很大, 因而一定间距的化学镀镍 SiC 纤维正交电路屏对应某个频率有一较大的吸收峰; 具有适当增重率的 SiC 纤维可综合发挥镀镍层和纤维本身两者的吸波能力, 因而获得 ΔW 较好的吸波效果, 增重率过大, 镀镍层掩盖了纤维本身的性能, 使纤维金属反射性增强, 因而吸波能力变差。以上只是初步分析, 一些细节还有待于进一步研究。

3 结论

(1) 本实验所用的 SiC 纤维在 X 波段以上频段、化学镀镍 SiC 纤维在 Ku 波段以上频段均可作为优良的微波吸收剂。

(2) 纤维间距对 SiC 纤维正交电路屏/环氧树脂复合材料的吸波性能有很大的影响。纤维间距较宽时(如: 8, 6mm), 材料的吸波效果很差, 随着纤维间距进一步减小(6mm 4mm 2mm), 材料的有效带宽和最大吸收峰值均明显增大。当纤维间距为 2mm 时, 吸波效果最好, 可获得有效带宽达 9GHz, 最大吸收峰-19.4dB 的反射衰减。

(3) 纤维间距、镀镍增重率对化学镀镍 SiC 纤维正交电路屏/环氧树脂复合材料的吸波性能有很大的影响。总体来看(综合考虑有效带宽和最大吸收峰值), 随着纤维间距或增重率的增大, 材料的吸波效果先增强而后减弱。当纤维间距为 8mm, 增重率为 283.3mg/g 时, 可获得有效频带达 4.5GHz, 最大吸收峰-24.3dB 的反射衰减。

参考文献

- [1] 张玉龙. 高技术复合材料制备手册[M]. 北京: 国防工业出版社, 2003. 77-79.
- [2] 冯春祥, 薛金根, 宋永才. SiC 纤维研究进展[J]. 高科技纤维与应用, 2003, 28(1): 15-19.
- [3] 吴晓光, 车晔秋. 国外微波吸收材料[M]. 长沙: 国防科技大学出版社, 1992. 152-157.
- [4] 欧阳国恩. 碳化硅-碳功能纤维[J]. 功能材料, 1994, 25(4): 300-305.
- [5] NARISAWA M, ITOI Y, OKAMURA K. Electrical resistivity of Si-Ti-G-O fibres after rapid heat treatment[J]. J Mat Sci, 1995, 30(10): 3401-3406.

(下转第 51 页)

性, 适当地增加了对电磁波的磁损耗能力; 而当纤维间距较小时(如 $3^\#$ 与 $5^\#$), 未镀镍的要好于镀镍的, 这是

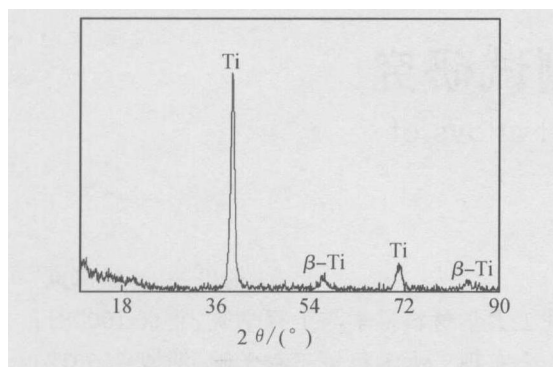


图 7 E 试样 XRD 分析

Fig. 7 X-ray diffraction pattern of sample E

的铌和 Me 元素, 在接近钛合金母材的区域, 由于低熔点的钛合金大量熔化, Me 原子特别是铌原子的扩散速度较慢, 钛合金母材附近熔化区富钛, 而含有较低的铌和 Me 元素, 从而在中间过渡层形成了化学元素浓度梯度, 该浓度梯度的存在对于真空电子束焊接铌管是有益的, 达到了为向纯铌管的过渡提供中间层的目的。

4 结论

(1) 采用全自动闭环控制的真空电子束钎焊系统, 制备出了组分连续变化且未见 Ti₃Re₂₄脆性相产生的中间层材料。

(2) 真空电子束熔炼制备工艺参数为: 加速电压 50kV, 束流 6~15mA。聚焦电流 600mA, 加热时间 5~10min, 速度 7r/min, 束流与熔炼时间参数为: T_1 为 30s, T_2 为 90s, T_3 为 110s。 I_1 为 1mA, I_2 为 11mA,

I_3 为 6.5mA。

(3) 由硬度测试结果可见, 所有过渡层的表面硬度和端面硬度都高于钛合金和纯铌管的硬度。总的趋势是随着合金粉末中 Me 含量的增加, 其硬度降低, 随着合金粉末中铌含量的增加, 其硬度上升。同时, 复合过渡层材料中铌的含量越高, 其脆性越大, 加工性能越差。

(4) 线扫描成分分析结果显示, 中间层接头中 Re, Me, Ti 元素过渡均匀, 无突变。XRD 分析表明, 过渡层材料中未见 Ti₃Re₂₄脆性相生成。

参考文献

- [1] 王顺昌, 齐守智. Re 铌的资源、用途和市场[J]. 世界有色金属, 2001, (2): 12-14.
- [2] 刘世友. 铌的应用现状与展望[J]. 稀有金属与硬质合金, 2000 (3): 57-60.
- [3] 刘敏, 康继东, 李瑜, 等. Ti 合金电子束焊接三维温度场计算[J]. 金属学报, 2001, 37(3): 301-306.
- [5] 林盾, 蒲成易, 廖杰, 等. ES-1 型电子束焊机微机控制系统[J]. 电焊机, 2001, (1): 17-20.
- [6] MITTENDORF D. The effect of manufacturing processes on the mechanical integrity of rhenium[R]. AIAA97-2675, 1997: 8.
- [7] WOLLMER S, MACK T, GLATZEL U. Influence of tungsten and rhenium concentration on creep properties of a second generation superalloy[J]. Materials science and engineering, 2001, A319-321: 792-795.

收稿日期: 2004-09-27; 修订日期: 2004-12-28

作者简介: 陈艳(1980-), 女, 硕士研究生, 研究方向为铌钛焊接技术, 联系地址: 上海交通大学焊接研究所(200030)。

(上接第 9 页)

- [6] 程海峰, 陈朝晖. 碳化硅短切纤维电磁特性改进研究[J]. 宇航材料工艺, 1998, (2): 55-59.
- [7] 程海峰, 陈朝晖. 碳化硅纤维表面化学镀改性研究[J]. 功能材料, 1998, (增刊): 396-399.
- [8] 程海峰, 陈朝晖. 短切碳化硅纤维微波电磁参数改性研究[J]. 宇航材料工艺, 1999, (4): 41-44.
- [9] 王军, 宋永才, 冯春祥. 掺混型碳化硅纤维微波吸收剂的制备[J]. 宇航材料工艺, 1997, (4): 61-64.
- [10] 王军, 宋永才, 冯春祥. 掺混型碳化硅纤维及其微波吸收特性[J]. 材料工程, 1998, (5): 41-43.
- [11] 王军, 宋永才, 冯春祥. 具有微波吸收功能的掺混型碳化硅纤维的研制[J]. 功能材料, 1997, 28(6): 619-622.
- [12] 王亦菲, 赵鹏, 宋永才, 冯春祥. 富碳含钛碳化硅纤维的研制[J]. 新型碳材料, 2000, 15(2): 57-60.

- [13] 王应德, 陈彦模, 朱美芳. 三叶形截面碳化硅纤维介电性能与吸波性能研究[J]. 东华大学学报(自然科学版), 2002, 28(4): 110-113.
- [14] 中华人民共和国国家军用标准 GJB 2038-94. 雷达吸波材料反射率测试方法[J]. 1994.
- [15] 全泽松. 电磁场理论[M]. 成都: 电子科技大学出版社, 1995. 196-201.

基金项目: 天津市自然科学基金资助项目(013616911)

收稿日期: 2004-05-08; 修订日期: 2004-09-11

作者简介: 李家俊(1955-), 男, 工学博士, 教授, 主要从事电磁功能复合材料的研制, 联系地址: 天津大学材料学院(300072)。