

Preparation and Microwave-Absorbing Properties of Some Non-Circular SiC Fibers

Ying-de Wang, Xu-guang Liu, Yong-gang Jiang, Xin-yan Lan, Lei Wang

State Key Lab of New Ceramic Fibers and Ceramic Matrix Composites, National University of Defense Technology, Changsha, Hunan, China, 410073

Email: wyd502@163.com

Abstract: Polycarbosilane was melt-spun through different non-circular spinneret, and then the green fibers were obtained. With the process of being cured and heated to a specific temperature, ribbon, trilobal, quatrefoil, pentalobal, C-shaped and hollow SiC fibers were prepared. The shape of non-circular SiC fibers was characterized. Electromagnetic parameters and microwave-absorbing properties of these fibers were analyzed. It was found that permittivity of foliaceous SiC fibers increases with increase of vane number in the case of having the same surface area. Permittivity of C-shaped SiC fibers is greater than hollow ones while $\tan\delta$ is less. Microwave-absorbing property of structural absorbing composites could be enhanced using different non-circular SiC fibers to match impedance.

Keywords: non-circular; SiC; fiber; microwave-absorbing

几种异形碳化硅纤维制备及其吸波性能

王应德, 刘旭光, 姜勇刚, 蓝新艳, 王磊

国防科技大学新型陶瓷纤维及其复合材料国防科技重点实验室, 湖南 长沙, 中国, 410073

Email: wyd502@163.com

摘要: 以聚碳硅烷为原料, 采用不同规格的异形喷丝孔, 经熔融纺丝、不熔化和高温处理后, 制备了条形、三叶形、四叶形、五叶形、C形和中空碳化硅纤维。表征了纤维形貌, 比较研究了不同规格异形纤维的电磁参数和吸波性能, 发现在相同表面积下, 随叶片数量增加, 叶片型 SiC 纤维的介电常数增大, C形 SiC 纤维的介电常数大于中空纤维, 其损耗角正切低于中空纤维。将不同规格的异形碳化硅进行阻抗匹配可有效提高结构吸波复合材料的吸波性能。

关键词: 异形; 碳化硅; 纤维; 吸波性能

1 引言

碳化硅 (SiC) 纤维具有密度小、强度大、模量高和膨胀系数小等特性, 并且与金属、陶瓷和聚合物的相容性都较好, 可以作为高性能复合材料的增强剂^[1,2]。与圆形纤维相比, 异形截面碳化硅纤维具有更大的比表面积, 有利于提高复合材料的力学性能^[3]。

由先驱体法制备的碳化硅纤维是一种半导体材料, 其电磁性能可以通过使用各种方法进行调节, 经过一定的调节可以使碳化硅纤维具有雷达波吸收性能。将碳化硅纤维异形化可以使碳化硅纤维具有较好的吸波性能^[4], 并且改变纤维的截面形状可以改变纤维的吸波性能^[5]。

由于异形碳化硅纤维具有优异的力学性能和吸波性能, 因此可以将其应用于结构吸波材料。结构吸波材料是一种既可作承力部件, 又具有优良的电磁波吸收性能的复合材料, 是隐身材料的重要组成部分。碳化硅纤维在结构吸波材料中既是微波吸收剂, 又是复合材料增强体, 具有广泛的应用前景。

为了更深入的研究异形碳化硅纤维的吸波性能及截面形貌变化对纤维电磁性能的影响, 本文以聚碳硅烷为原料, 采用不同规格的异形喷丝孔, 经熔融纺丝、不熔化和高温处理后, 制备了圆形、条形、三叶形、四叶形、五叶形、C形和中空碳化硅纤维, 表征了纤维形貌, 比较研究了不同规格异形纤维的电磁参数和吸波性能, 探讨了异形碳化硅纤维的吸波机理。

2 实验

资助信息: 国家自然科学基金 (批准号: 50082007) 和国家高技术研究发展计划 (863 计划) (批准号: 2002AA305101) 资助的课题。

纤维制备：采用自制熔融纺丝设备，设计制备不同形状规格的异形孔喷丝板，纺制异形聚碳硅烷(PCS)原纤维。将异形 PCS 原纤维放在丝盘中，置于不熔化炉中，按设定的升温制度在空气中进行不熔化处理，得到不熔化的异形 PCS 纤维。将不熔化后的纤维按照一定的制度进行高温烧成，得到异形碳化硅纤维。

复合材料制备：将不同碳化硅纤维裁剪成 1cm 左右，然后与环氧树脂混合，纤维含量为 50%，在一较低温度下预压，然后在一定温度压力下固化成型。吸波材料板尺寸为 180mm×180mm，板材厚度为 1-4mm。

测试：使用 S4800 扫描电子显微镜对异形碳化硅纤维的截面及表面进行观测分析；将异形纤维切成 1mm 左右的短纤维，以切片石蜡为粘结剂，纤维与石蜡的重量比为 1:1，将短切纤维制成同轴环样品，样品尺寸为外径 7.00mm，内径 3.04mm，厚度为 2-4mm，使用 HP8720ET 网络分析仪测试样品的电磁参数，测试频率为 2-18GHz；采用弓形法测试复合材料板的反射率。测试室铺设高性能暗室用吸波材料，背景反射小于 -40dB。测试频率为 8-18GHz。

3 结果与讨论

3.1 异形 SiC 纤维的 SEM 分析

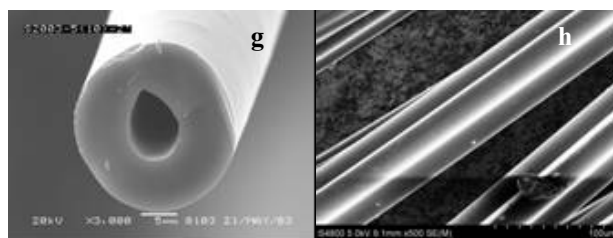
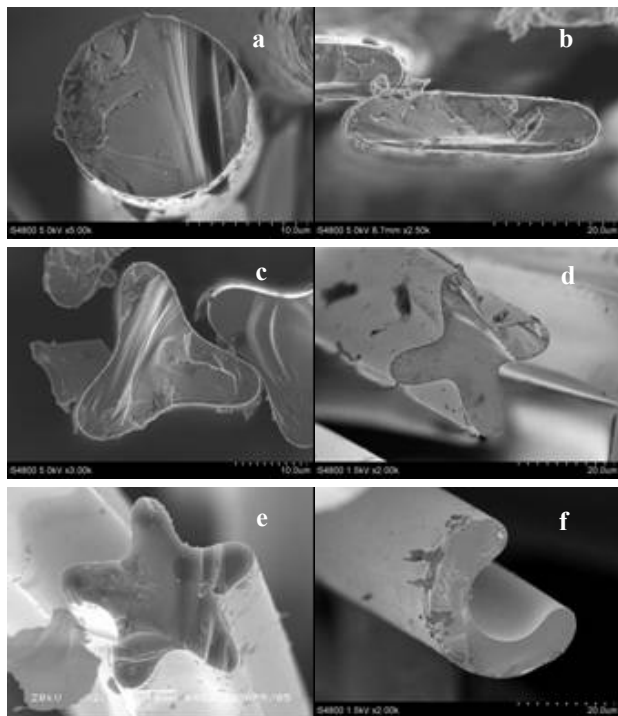


Figure 1. SEM photos of circular and non-circular SiC fibers: a – circular, b – ribbon, c – trilobal, d – quatrefoil, e – pentalobal, f – C-shaped, g – hollow, h – surface of non-circular fibers

图 1. 圆形和异形碳化硅纤维电镜照片: a-圆形, b-条形, c-三叶形, d-四叶形, e-五叶形, f-C 形, g-中空, h-异形纤维表面

图 1 是圆形和异形 SiC 纤维的电镜照片。根据纤维截面形状特点，我们将制备的异形 SiC 纤维分成两类：叶片型纤维和空心型纤维。如图 1 所示，条形、三叶形、四叶形和五叶形 SiC 纤维为叶片型纤维，该型纤维具有数量不同的叶片；C 形和中空纤维为空心型，该型纤维具有空心结构。

制备的条形 SiC 纤维的截面长度为 40 μ m 左右，宽度为 10 μ m 左右，当量直径为 23 μ m 左右；三叶形 SiC 纤维的叶片长度为 10 μ m 左右，叶片宽为 8 μ m 左右，当量直径为 24 μ m 左右；四叶形 SiC 纤维的叶片长度为 12 μ m 左右，叶片宽为 7 μ m 左右，当量直径为 24 μ m 左右；五叶形 SiC 纤维的叶片长度为 12 μ m 左右，叶片宽为 8 μ m 左右，当量直径为 26 μ m 左右；C 形纤维的外径为 30 μ m 左右，内径为 14 μ m 左右；中空纤维的外径为 23 μ m 左右，内径为 8 μ m 左右。制备的异形 SiC 纤维由于截面形状较复杂，其当量直径较大。

由图 1 (h) 可以看到，异形 SiC 纤维的表面光滑，纤维截面沿轴线方向形状均一。与圆形纤维相比，异形 SiC 纤维的表面沿周向具有不同的曲率。

3.2 异形 SiC 纤维的电磁特性分析

3.2.1 叶片型 SiC 纤维的电磁特性分析

使用同轴环方法测试了叶片型 SiC 纤维的电磁参数，其磁导率实部为 1，虚部为 0，因此只考虑其介电常数变化。图 2 是条形 (BiF)、三叶形 (TrF)、四叶形 (QuF) 和五叶形 (PeF) SiC 纤维的介电常数随微波频率的变化。由图可知随频率增加，四种纤维的介电常数实部和虚部降低，异形 SiC 纤维的截面形状不同，其介电常数不同，介电常数实部由大到小的顺序为：五叶形>条形>三叶形>四叶形；介电常数虚部

的大小顺序为：四叶形>五叶形>条形>三叶形。

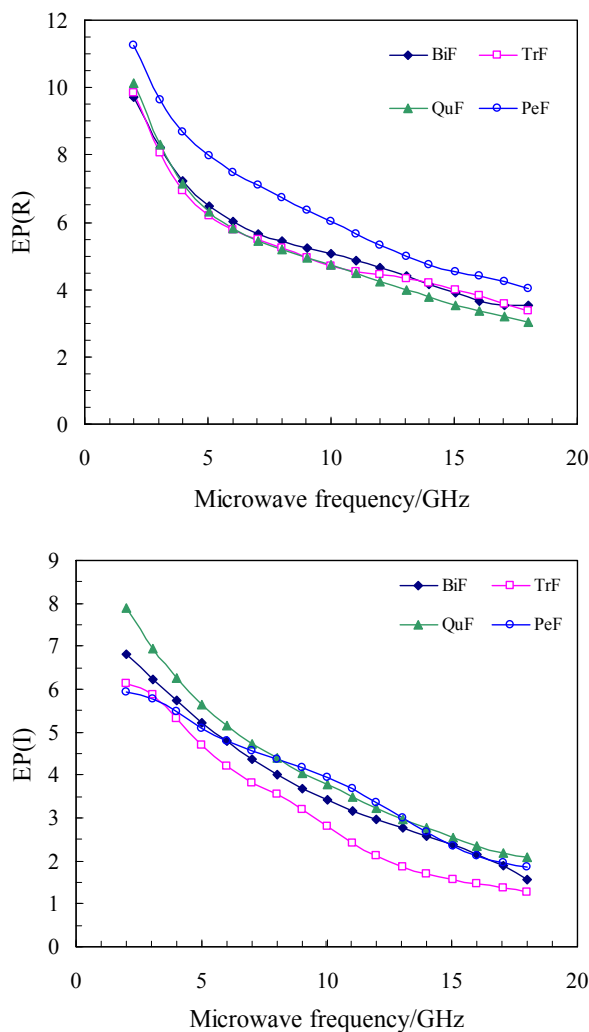


Figure 2. Relationships between electrical parameters of foliaceous SiC fibers and microwave frequency: a – real part, b – imaginary

part

图 2. 叶片型 SiC 纤维介电常数随微波频率的变化：a-实部，b-虚部

纤维截面形状不同，其介电损耗角正切值 ($\tan\delta = \epsilon''/\epsilon'$) 不同，如图 3 所示为四种纤维 $\tan\delta$ 随微波频率变化。条形、三叶形、四叶形和五叶形 SiC 纤维的 $\tan\delta$ 分别为：0.45-0.80，0.38-0.77，0.68-0.89 和 0.46-0.66。在测试频率范围内， $\tan\delta$ 的大小顺序基本为：四叶形>条形>五叶形>三叶形。

通过先驱体法制备的 SiC 纤维，纤维表面富碳，对纤维的电磁特性具有很大影响^[6]。本文制备的叶片

型 SiC 纤维，具有不同的比表面积，通过测量计算得到条形、三叶形、四叶形和五叶形 SiC 纤维的比表面积分别为 $0.293\mu\text{m}^{-1}$ 、 $0.248\mu\text{m}^{-1}$ 、 $0.265\mu\text{m}^{-1}$ 和 $0.289\mu\text{m}^{-1}$ 。

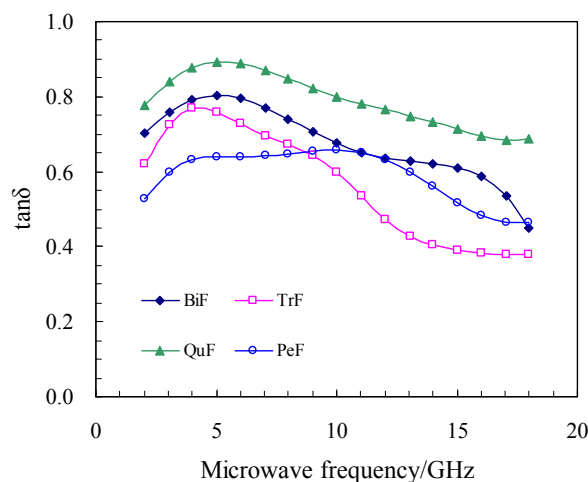


Figure 3. Relationships between $\tan\delta$ of foliaceous SiC fibers and microwave frequency

图 3. 叶片型 SiC 纤维损耗角正切值随微波频率的变化

将四种纤维的介电常数进行比表面积归一化，即将介电常数除以该纤维的比表面积，得到单位比表面积的介电常数。结果发现纤维的介电常数实部和虚部的大小顺序都为：条形<三叶形<四叶形<五叶形。即在具有相同表面积的情况下，随叶片型纤维叶片数量增加，纤维的介电常数增大。

将四种纤维的 $\tan\delta$ 进行比表面积归一化后，发现随纤维叶片数量增加，纤维的 $\tan\delta$ 呈增大趋势。

3.2.2 空心型 SiC 纤维的电磁特性分析

图 4 是 C 形和中空纤维的介电常数随微波频率变化，由图可知随微波频率增加，纤维的介电常数降低，C 形纤维的介电常数实部 (ϵ') 是 11.92-4.41，虚部是 8.66-2.82，中空纤维的 ϵ' 是 7.65-2.84， ϵ'' 是 7.82-1.82。

C 形 SiC 纤维具有比中空纤维更大的介电常数，但是其 $\tan\delta$ 却比中空纤维小，如图 5 所示是两种纤维的 $\tan\delta$ 随微波频率变化，可见中空 SiC 纤维具有更大的 $\tan\delta$ 。

根据制备的 C 形纤维的截面形状，其截面类似于微型平板电容，该结构更容易在电磁场中极化，因而在电磁波作用下更易产生极化电荷，进而增大纤维的

介电常数。中空纤维与圆形纤维类似，其表面曲率沿周向基本不变，没有额外的极化点，因此中空 SiC 纤维的介电常数低于 C 形纤维。

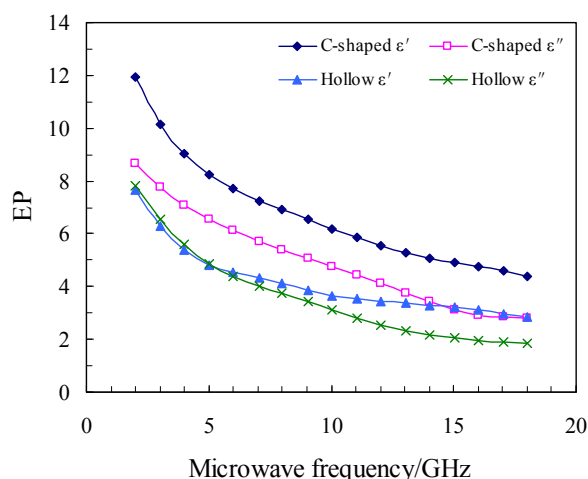


Figure 4. Relationships between electrical parameters of concave SiC fibers and microwave frequency

图 4. 空心型 SiC 纤维介电常数随微波频率的变化

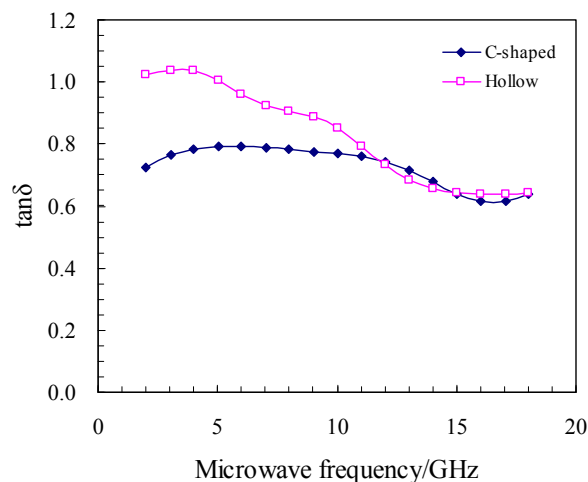


Figure 5. Relationships between $\tan\delta$ of concave SiC fibers and microwave frequency

图 5. 空心型 SiC 纤维损耗角正切值随微波频率的变化

由于 C 形 SiC 纤维截面的平板电容结构，其具有更强的储能作用，因此 C 形纤维的介电常数实部增大幅度更大，进而使 C 形纤维的 $\tan\delta$ 降低。C 形纤维具有比中空纤维低的 $\tan\delta$ 是由 C 形纤维的特殊截面形状

造成的。

3.3 异形 SiC 纤维的吸波性能

不同截面形状的 SiC 纤维具有不同的介电常数，因而可以通过使用不同截面形状的碳化硅纤维进行阻抗匹配，使复合材料获得更好的吸波性能。

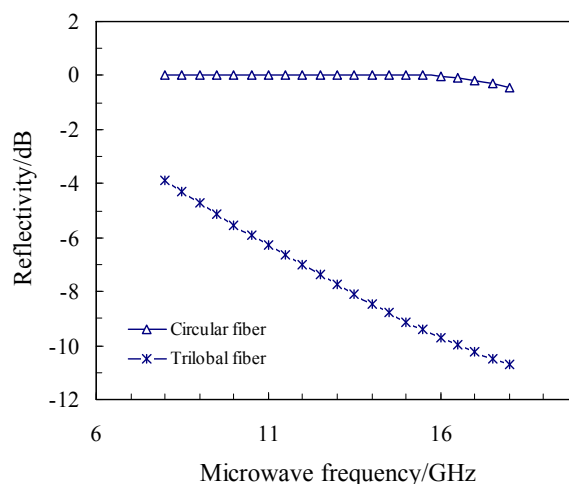


Figure 6. Relationships between microwave frequency and reflectivity of circular and trilobal SiC fibers

图 6. 圆形和三叶形 SiC 纤维的反射率随微波频率的变化

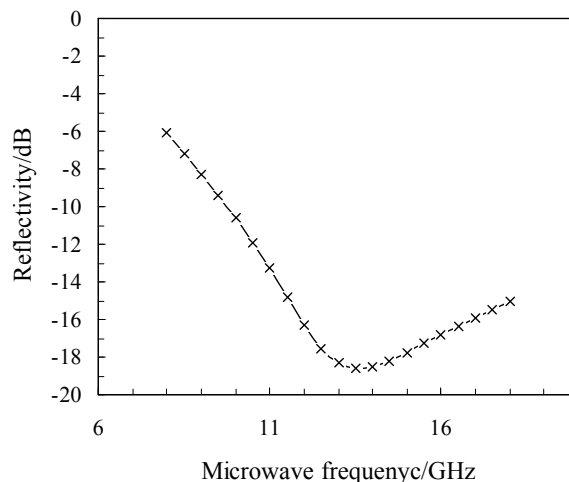


Figure 7. Reflectivity of composite after matching circular and trilobal fibers

图 7. 圆形和三叶形匹配后复合材料的反射率

将一种圆形和一种三叶形 SiC 纤维为与分别制成

复合材料板材(厚度: 圆形 1.5mm, 三叶形为 2.0mm), 测试其反射率(见图 6), 可见圆形 SiC 纤维和三叶形 SiC 纤维单独使用时, 其吸波性能并不理想。

将两种纤维进行适当匹配, 将圆形 SiC 纤维板置于上层, 测试匹配复合后材料的反射率(图 7)。可见, 其最低反射率为-18.62dB, 反射率低于-10dB 的频宽超过 8GHz, 吸波性能明显提高。

吸波复合材设计时, 希望有多种不同电磁参数的纤维可供选择, 这样容易实现阻抗匹配设计, 从而提高复合材料的吸波性能^[7-9]。从以上的例子可见, 只有两种纤维组合后, 其吸波性能就发生了明显的变化。我们制备的 7 种不同截面的碳化硅纤维, 组成结构基本相同, 但其电磁参数各不相同, 这为结构吸波复合材料的阻抗匹配设计提供了方便, 一方面丰富了不同电磁参数的吸收剂种类, 另一方面, 这些纤维的组成、结构和力学性能等基本一致, 这为复合材料的制备提供了方便。

3.4 异形 SiC 纤维吸波机理

SiC 是半导体材料^[10], 在电磁波作用下, 纤维轴向产生感应电流, 在电磁波的交变电磁场作用下, 感应电流方向和大小发生变化, 在纤维本身电阻作用下, 使电磁波能量转化为热量, 从而使电磁波能量损耗, 达到一定的吸波作用。

对于异形截面 SiC 纤维, 纤维表面曲率沿周向发生很大变化, 在表面曲率半径较小的位置更容易在电磁场作用下聚集电荷, 并形成较大的电荷密度^[11]。叶片型 SiC 纤维的叶片端和 C 形 SiC 纤维的两端具有较小的曲率半径, 在电磁场作用下会形成带电极, 纤维本身为电中性, 根据电荷守恒, 不同纤维叶片端将带有不同极性的电荷, 进而在纤维表面形成宏观偶极子^[12]。

在电磁波的交变电磁场作用下, 叶片型 SiC 纤维截面叶片端和 C 形纤维的两端形成的宏观偶极子将随着电磁场的变化而改变电荷极性, 从而产生振动, 并在纤维电阻作用下迟滞, 进一步损耗了电磁波的能量。感应电流和宏观偶极子的共同作用, 使异形 SiC 纤维具备了吸波的功能。

4 结论

(1) 制备的 7 种不同截面的异形 SiC 纤维。异形 SiC 纤维的表面光滑, 纤维截面沿轴线方向形状均一。

(2) 具有不同叶片数量的叶片型 SiC 纤维具有不同的介电常数和损耗角正切, 在具有相同表面积的情况下, 随叶片数量增加, 叶片型 SiC 纤维的介电常数增大, 纤维的损耗角正切呈增大趋势。

(3) C 形 SiC 纤维的介电常数大于中空纤维, 其损耗角正切低于中空纤维, 该变化是由 C 形纤维的平板电容结构引起的。

(4) 可以使用具有不同介电常数的异形碳化硅纤维进行阻抗匹配, 而提高异形 SiC 纤维复合材料的吸波性能。感应电流和宏观偶极子的共同作用, 使异形 SiC 纤维具备了吸波的功能。

References (参考文献)

- [1] R. Naslain, Design, preparation and properties of non-oxide CMCs for application in engines and nuclear reactors: an overview[J]. *Composites Science and Technology*, 2004, 64: 155-170.
- [2] Xuguang Liu, Yingde Wang. Preparation and Properties of Ribbon SiC Fibers[J]. *Journal of Solid Rocket Technology*, 2008, 31(6): 642-645 (Ch).
刘旭光, 王应德. 条形碳化硅纤维的制备与性能[J]. *固体火箭技术*, 2008, 31(6): 642-645.
- [3] Lingling Yin, Yingde Wang, Jingen Xue and Xinyan Lan. Study on the properties of continued trilobal cross silicon carbide fibers[J]. *Journal of Functional Materials*, 2005, 36(3): 445-447 (Ch).
殷玲玲, 王应德, 薛金根, 蓝新艳. 三叶形连续碳化硅纤维的性能研究[J]. *功能材料*, 2005, 36(3): 445-447.
- [4] Yingde Wang, Chunxiang Feng, Juan Wang, Yongcai Song, Jun Wang, Min Yao, Yingchun He, Jingen Xue and Jianfeng Long. Preparation of Trilobal SiC Fibers With Radar-absorbing Properties[J]. *ACTA MATERIAE COMPOSITAE SINICA*, 2001, 18(1): 42-45 (Ch).
王应德, 冯春祥, 王娟, 宋永才, 王军, 姚闽, 何迎春, 薛金根, 龙剑锋. 具备雷达吸波特性的三叶形碳化硅纤维的研制[J]. *复合材料学报*, 2001, 18(1): 42-45.
- [5] Xuguang Liu, Yingde Wang, Lei Wang, Jingen Xue and Xinyan Lan. The Influence of Cross-shape on Electromagnetic Properties of Trifoliate SiC Fibers[J]. *Journal of Functional Materials*, 2010, 41(4): 697-699 (Ch).
刘旭光, 王应德, 王磊, 薛金根, 蓝新艳. 截面形貌对三叶型 SiC 纤维电磁性能的影响[J]. *功能材料*, 2010, 41(4): 697-699.
- [6] E. MOUCHON, PH. COLOMBAN. Microwave absorbent: preparation, mechanical properties and r.f.-microwave conductivity of SiC (and/or mullite) fibre reinforced Nasicon matrix composites [J]. *Journal of Materials Science*, 1996, 31: 323-334.
- [7] Yanfei He, Rongzhou Gong, Xiangcheng Li, Xian Wang and Huahui He. Preparation and Microwave Absorbing Properties of Multi-layered Radar(Microwave) Absorbing Materials Composites[J]. *Journal of Inorganic Materials*, 2006, 21(6): 1449-1453 (Ch).
何燕飞, 龚荣洲, 李享成, 王鲜, 何华辉. 多层复合吸波材料的制备及其吸波性能[J]. *无机材料学报*, 2006, 21(6): 1449-1453.
- [8] Kexing Zhou, Kelong Huang, Deming Kong and Zhiguang Li. Physical mechanism and design of materials with electromagnetic wave absorption function[J]. *Journal of Central South University of Technology(Natural Science)*, 2001, 32(6): 617-621 (Ch).

- 周克省, 黄可龙, 孔德明, 李志光. 吸波材料的物理机制及其设计[J]. 中南工业大学学报, 2001, 32(6): 617-621.
- [9] Donglin Zhao and Wancheng Zhou. Structural Radar Absorbing Materials and Their Structural Model Design[J]. *Ordnance Material Science and Engineering*, 1997, 20(6): 53-57 (Ch).
赵东林, 周万城. 结构吸波材料及其结构型式设计[J]. 兵器材料科学与工程, 1997, 20(6): 53-57.
- [10] T. Yamauna, T. Toshikawa and Shibuya M.. Electromagnetic wave absorbing material[P]. USP5094907, 1992.
- [11] Yiming Yao, Anna Jänis and Uta Klement. Characterization and dielectric properties of β -SiC nanofibres[J]. *Journal of Materials Science*, 2008, 43(3): 1094-1101.
- [12] Traian Dumitric, Chad M. Landis and Boris I. Yakobson. Curvature-induced polarization in carbon nanoshells[J]. *Chemical Physics Letters*, 2002, 360(1-2): 182-188.