

文章编号: 1000-324X(2003)03-0580-05

SiC(N)/LAS 吸波材料吸波性能研究

罗 发, 周万城, 焦 桓, 赵东林

(西北工业大学凝固技术国家重点实验室, 西安 710072)

摘 要: 研究了由 SiC(N) 纳米吸收剂制备的 SiC(N)/LAS 吸波材料的介电性能. 对影响介电性能的吸收剂的含量、吸波材料烧结温度和碳界面层等因素进行了较为全面的研究. 结果表明, 在 1080°C 以下烧结温度对陶瓷致密度的影响较大而对陶瓷介电常数的影响较小; 在 1080°C 以上烧结温度对烧结致密度的影响较小, 对陶瓷介电常数的影响较大. 吸波材料介电常数的实测值与计算值之间存在很大的差异. 这种差异是吸波材料制备过程中纳米级的 SiC(N) 促进了碳界面层形成, 导致了在较高温度烧结时吸波材料介电常数对温度的敏感性, 使吸波材料介电常数的实测值与计算值之间出现了很大的差异. 形成的碳界面层复介电常数的虚部较高, 使吸波材料对电磁波的损耗进一步升高, 从而使吸波材料的吸波性能得到增强.

关 键 词: 纳米 SiC(N); LAS 玻璃陶瓷; 介电常数; 界面层; 吸波材料

中图分类号: TQ129 **文献标识码:** A

1 引言

碳化硅作为吸收剂已经进行了较多的研究, 碳化硅不仅吸波性能好、能减弱发动机红外信号, 而且具有耐高温、相对密度小、韧性好、强度大、电阻率高等优点, 是国内外发展很快的吸收剂之一, 但吸收效率不是很高^[1,2]. 国内外在这方面已开展了多方面的研究. 常规制备的碳化硅并不能作为雷达波吸收剂, 必须对其作进一步的处理^[3,4]. 由于纳米材料独特的结构, 纳米雷达波吸收剂作为一种新型的吸收剂已成为各国研究的热点. 本文在利用掺杂的纳米 SiC(N) 吸收剂与 LAS 玻璃陶瓷制备高温吸波材料的过程中发现, 由于纳米 SiC(N) 吸收剂的高化学活性, 不仅使吸波材料的介电损耗进一步提高, 而且使吸波材料的吸波性能也得以改善, 本文就此进行了一些相应的研究.

2 实验

2.1 原料

LAS 玻璃陶瓷基体由 LAS 玻璃粉末制备, 复介电常数 $\epsilon = \epsilon' - j\epsilon'' = 7.5 - j0.16$. 熔制 LAS 玻璃的原料为分析纯 SiO_2 、 Al_2O_3 和 Li_2CO_3 . 纳米 SiC(N) 吸收剂由激光诱导法制备, 复介电常数 $\epsilon = \epsilon' - j\epsilon'' = 235 - j277$.

2.2 试样的制备

收稿日期: 2002-04-08, 收到修改稿日期: 2002-06-04

基金项目: 航空基金 (99G53082); 博士点基金 (19990699)

作者简介: 罗 发 (1963-), 男, 博士后. E-mail: gslfa@yahoo.com.cn

将纳米 SiC(N) 吸收剂与 LAS 玻璃粉末混合后在丙酮中进行超声波分散, 干燥后进行热压烧结. 烧结后的样品加工成复介电常数波导测试样, 测定其在 8.2~12.4GHz 频率范围的复介电常数.

2.3 性能测试

复介电常数测试采用波导型反射传输法测量系统, 电磁波发射源为美国惠普公司生产的 HP83630I 扫频仪, 发射频率范围 10MHz~26.5GHz, HP8510B 网络分析仪.

测试系统给出被测样品的复磁导率和复介电常数. 由于所研究的复合材料为非磁性材料, 其复磁导率 $\mu = \mu' - j\mu'' = 1 - j0$, 给出的复介电常数则为 $\epsilon = \epsilon' - j\epsilon''$.

3 结果和讨论

3.1 SiC(N)/LAS 吸波材料的介电常数

将纳米 SiC(N) 吸收剂分别以 3%、5%、7%、10% 的重量百分比与 LAS 玻璃粉末混合, 在 15MPa 压力 1080°C 热压烧结 30min. 图 1 为烧结后样品复介电常数与纳米 SiC(N) 吸收剂含量之间的关系.

从图 1 中看出, 随着纳米 SiC(N) 含量的增加, 纳米 SiC(N)/LAS 陶瓷基复合材料复介电常数的实部和虚部均有大幅度的增加, 实部从 3wt% 时的 14.93 增加到 10wt% 时的 32.45, 虚部从 13.85 增加到 28.9. 说明纳米 SiC(N) 吸收剂的含量决定着吸波材料的复介电常数.

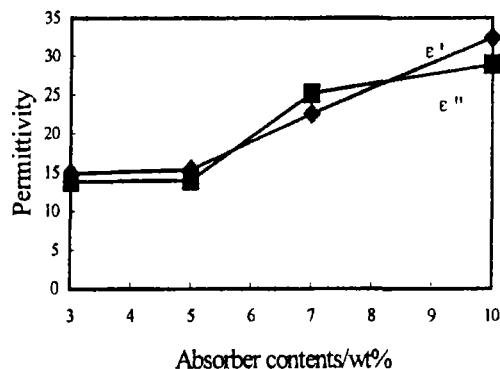


图 1 SiC(N)/LAS 复合材料复介电常数与吸收剂含量之间的关系

Fig. 1 Relationship between permittivity of SiC(N)/LAS and nanometer SiC(N) contents

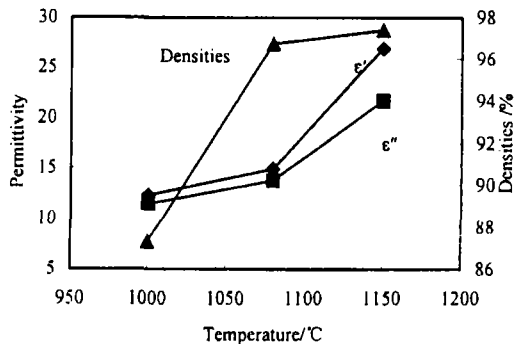


图 2 SiC(N)/LAS 复介电常数与烧结温度和致密度之间的关系

Fig. 2 Relationship between permittivity of SiC(N)/LAS and sintering temperatures, densities respectively

复合材料的复介电常数不仅与各组成成分的复介电常数有关, 而且也与烧结条件有关. 需要对烧结温度对吸波材料介电常数的影响进行研究. 由于热压烧结温度范围较窄, 此处仅选取了 1000、1080 和 1150°C 三个烧结温度, 在 15MPa 压力烧结 30min. 图 2 给出了含 3wt% 吸收剂样品介电常数与热压温度之间的关系. 从图中看出, 随着热压温度的升高, 样品致密度升高, 吸波材料复介电常数的实部和虚部也均随之而升高. 实部从 1000°C 时的 12.34 增加到 1150°C 时的 26.87, 虚部则从 11.46 增加到 26.77. 从图中还可以看出, 当烧结温度从 1000°C 上升到 1080°C 时, 样品的致密度有较大幅度的提高, 但复介电常数的变化并不十分明显. 当烧结温度从 1080°C 上升到 1150°C 时, 样品致密度变化不大, 但是复介电常数

实部和虚部却有显著增大. 该现象说明, 烧结温度对 SiC(N)/LAS 陶瓷复介电常数具有显著影响.

3.2 界面对 SiC(N)/LAS 吸波材料介电损耗的影响

材料复介电常数的实部和虚部决定于其中各相复介电常数的实部、虚部、体积分数以及测定频率. 如果烧结过程中各相间无相互作用, 烧结复介电常数的影响仅仅表现在烧结致密度上, 如一般的氧化物陶瓷烧结后介电常数基本上符合混合物法则. 图 3 是根据纳米 SiC(N) 吸收剂复介电常数和 LAS 玻璃陶瓷复介电常数计算得到的吸波材料复介电常数与吸收剂含量之间的关系. 计算多相材料复介电常数的方法较多, 这里采用了考虑形状去极化因子的 Polder-van Santen 公式^[5]:

$$\epsilon_e = \epsilon + \frac{\sum_{i=1}^3 f[\epsilon_e + N_i(\epsilon_e - \epsilon)](\epsilon_s - \epsilon)/3[\epsilon_e + N_i(\epsilon_s - \epsilon_0)]}{1 - \sum_{i=1}^3 fN_i(\epsilon_s - \epsilon)/3[\epsilon_e + N_i(\epsilon_s - \epsilon)]} \quad (1)$$

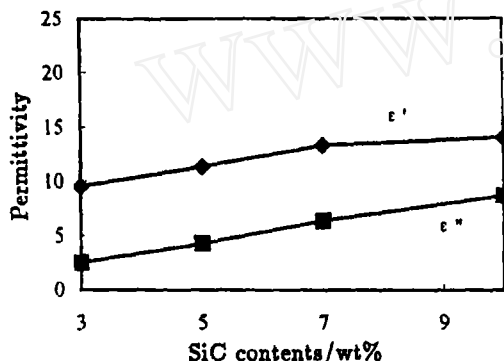


图 3 无界面反应时推算的 SiC(N)/LAS 介电常数与纳米 SiC(N) 含量之间的关系

Fig. 3 Calculated relationship between permittivity and SiC(N) contents without interface reaction

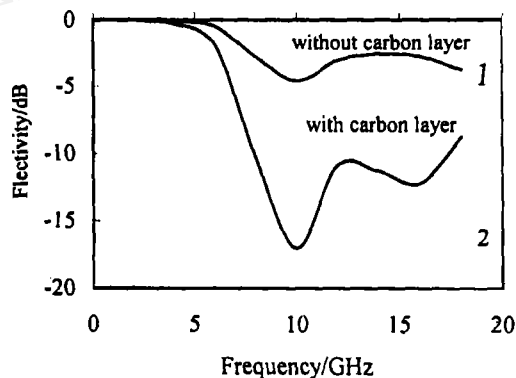


图 4 界面对吸波材料吸波性能的影响

Fig. 4 Effect of interface on the property of microwave absorbing material

ϵ 、 ϵ_s 、 ϵ_e 分别为基体、掺入相和混合物的介电常数, f 为掺入相体积分数, N_i 为样品的形状去极化因子. 对于球形颗粒 $N_1=1/3$, $N_2=1/3$, $N_3=1/3$; 对于针状颗粒 $N_1=1/2$, $N_2=1/2$, $N_3=0$; 对于片颗粒 $N_1=1$, $N_2=0$, $N_3=0$. TEM 分析表明, 所采用的纳米 SiC 为针状, 故 $N_1=1/2$, $N_2=1/2$, $N_3=0$. 如果忽略混合过程中可能存在的少量气孔, 则上述混合物由两相构成, 可以直接利用 1.1 式进行计算.

对比图 1 和 3 发现, 二者相差很大. 图 1 中复介电常数的虚部和实部较为接近, 二者之比 $\tan\theta = \epsilon''/\epsilon'$ 在 0.9~1.1 之间, 基本不随 SiC(N) 的含量而变. 但图 3 中介电常数的实部和虚部相差较大, $\tan\theta = \epsilon''/\epsilon'$ 在 0.26~0.61 之间, 且随纳米 SiC(N) 吸收剂含量的增加而升高. 由于在此烧结温度下纳米 SiC(N) 吸收剂的结构和成分是稳定的, 其复介电常数也保持不变. 因此, 图 1 和 3 所显示的复介电常数实测值与计算值之间的巨大差异以及图 2 所显示的温度对介电常数的影响, 与该吸波材料烧结过程中形成的碳界面有关, 因为在此条件下, SiC(N) 吸收剂与 LAS 基体形成其它界面层的可能性很小.

由于所采用的纳米 SiC(N) 的结晶度较低, 在进行 HR-TEM 分析过程中无法清楚地区分出界面层. 但是 SiC_f/LAS 复合材料的大量研究结果表明, 高温下 SiC 纤维与 LAS 玻璃陶

瓷、SiC 颗粒与 LAS 玻璃陶瓷之间普遍存在界面反应, 生成碳界面层^[6~9]。从图 2 中看出, 当烧结致密度变化不大时, 烧结温度对复介电常数的影响却很大, 这也说明确实存在界面层。当烧结温度较低时, 界面反应不明显, 温度对复介电常数的影响不大。当烧结温度升高时, 界面反应增强, 界面层变厚, 温度对介电常数的影响加大。这一事实说明, 用公式 (1) 中的二相不能解释介电常数变大的现象, 而碳界面层作为第三相则可合理解释实验结果。另一方面, 由于采用的纳米 SiC(N) 吸收剂尺度在纳米范围 (40~50nm), 具有极高的化学活性和比表面积, 在高温下发生界面反应较为强烈, 而反应生成的碳界面层复介电常数较高, 与无界面层时相比, 使得吸波材料的复介电常数有了进一步的提高。

3.3 吸波材料吸波性能的影响

高温吸波材料一般通过改变材料电性能和吸波材料的厚度来达到吸波目的。由于电损耗吸波材料的吸收频带较窄, 为了增加吸收带宽, 往往需要将材料设计成多层结构形式。材料外表面的阻抗与自由空间的阻抗相匹配, 使表面反射达到最小, 大部分进入吸收体的雷达波由于材料损耗因子的增大而被消耗和吸收。根据吸波材料实际测定的复介电常数数据和无界面反应时计算的复介电常数数据, 设计出了总厚度为 3mm, 主要吸收频段在 2~18GHz 频率范围的双层吸波材料。LAS 玻璃陶瓷厚 1.8mm, SiC(N)/LAS 厚 1.2mm, 其中 SiC(N) 含量为 9wt%。它们均在 15MPa 压力下于 1080°C 烧结 30min。反射率-频率曲线见图 4, 图中曲线 1 为根据无界面反应时吸波材料计算复介电常数设计的吸波材料反射率-频率曲线, 图中曲线 2 为根据吸波材料实际复介电常数设计的吸波材料反射率-频率曲线。

由图可见, 吸波材料有无界面对电磁波的反射率影响很大。在吸波材料结构相同的条件下, 吸波材料无界面反应时, 在 8~18GHz 频率范围反射率高于 -2.5dB, 吸波材料对电磁波的吸收能力很低。吸波材料存在界面反应时, 在 8~18GHz 频率范围内反射率几乎均 <-10dB, 吸波材料对电磁波的吸收能力增强。说明界面反应使吸波材料的吸波性能得到了进一步的提高。虽然增加吸收剂含量也能够达到同样的吸波效果, 但是碳界面层的出现使吸波材料中吸收剂的含量降低, 提高了吸波材料对电磁波的吸收效率。

3.4 讨论

材料具有良好的吸波性能, 必须具备以下两个条件: 其一是材料波阻抗必须尽量与自由空间波阻抗介电常数相匹配, 以便能够使入射的电磁波最大限度地进入材料内部; 其二是材料应该具备较大的电磁波衰减特性, 以便使进入材料内部的电磁波最大限度地被损耗掉。在 SiC(N)/LAS 吸波材料与空气之间添加 LAS 玻璃陶瓷后, 降低了电磁波在空气与吸波材料界面上的反射, 使更多的电磁波进入吸波材料之中。在 SiC(N)/LAS 吸波材料中, 纳米 SiC(N) 吸收剂是 N 原子取代了纳米 SiC 中的 C 原子, 形成的具有晶格缺陷的纳米 SiC。由于 N 只有三价, 只能与三个 Si 原子成键, 而另外的一个 Si 原子将剩余一个不能成键的价电子, 形成一个带负电的缺陷。这个电子可以在有限的范围内运动, 故被称为“准自由电子”。在电磁场中, 这种“准自由电子”的位置随电磁场的方向而变化, 导致电子位移, “准自由电子”从一个平衡位置跃迁到另一个平衡位置, 要克服一定的势垒, 从而运动滞后于电场, 出现强烈的极化弛豫, 损耗电磁波能量。另一方面, 虽然碳是很强的电磁波反射材料, 但是由于形成的碳界面层很薄, 而且均匀分散于吸波材料之中, 电磁波能够在透过过程中被损耗掉, 正如微波暗室中使用的泡沫塑料-碳吸波材料一样。因此, 碳界面层与纳米 SiC(N) 的共同作用提高了吸波材料对电磁波的吸收率。

4 结论

1. SiC(N)/LAS 吸波材料的复介电常数主要决定于吸收剂的复介电常数和含量, 吸波材料复介电常数的实部和虚部均随吸收剂含量的升高而增大.

2. 在热压烧结条件中, 以热压温度对吸波材料复介电常数的影响最显著, 随着热压温度的升高, 吸波材料介电常数的实部和虚部均明显增大.

3. SiC(N)/LAS 吸波材料复介电常数的实测值与计算值之间存在很大差异, 该差异源于烧结过程中出现的碳界面层.

4. 纳米 SiC(N) 吸收剂的高化学活性和高比表面积促进了碳界面层的形成.

5. 形成的碳界面层使得吸波材料的复介电损耗明显升高, 提高了吸波材料对电磁波的吸收能力, 从而降低吸波材料对微波的反射率.

参考文献

- [1] 吴晓光, 车沛秋. 国外微波吸收材料, 第一版. 长沙: 国防科技大学出版社, 1992. 143-144.
- [2] Mouchon E, Colomban P H. *J. Materials Science*, 1996, **31** (2): 323-334.
- [3] Narisawa M, Itoi Y, Okamura K. *J. Materials Science*, 1995, **30**: 3401-3406.
- [4] 王 军, 宋永才, 冯春祥. 材料研究学报, 1998, **12** (4): 419-422.
- [5] Sihvola A H, Kong J A. *IEEE Transaction on Geoscience and Remote Sensing*, 1988, **26** (4): 420-429.
- [6] 罗 发, 周万城, 赵东林. 材料工程, 2000, (1): 37-40.
- [7] Jha A, Moore M D. *Glass Technology*, 1992, **33** (1): 30-37.
- [8] HSU JEN-YAN, SPEYER R F. *J. Materials Science*, 1992, **27**: 374-380.
- [9] ANCIN M, ONTHIEU C, ARHIC C, et al. *J. Materials Science*, 1994, **9**: 3759-3766.

Microwave Absorbing Material SiC(N)/LAS

LUO Fa, ZHOU Wan-Cheng, JIAO Huan, ZHAO Dong-Lin

(State Key Laboratory of Solidification Processing, Northwestern Polytechnical University, Xi'an 710072, China)

Abstract: Radar wave absorbing material (RAM) SiC(N)/LAS was prepared from nano SiC(N) absorber and LAS glass powder. The effect of nano SiC(N) absorber contents, hot-pressing temperatures, and the carbon-rich layer at the absorber/matrix interface on microwave permittivity and microwave absorbing ability of the RAM were studied. The results show that increasing the hot-pressing temperature over 1080°C remarkably increases the RAM's permittivity while the densities of the RAM keep nearly the same. A great difference between the measured and expected permittivity exists. The discrepancy of permittivity is related to the carbon-rich layer at the absorber/matrix interface that has a high permittivity. The activity and high specific surface of the nanometer SiC(N) facilitate the interface formation and intensify the RAM's wave absorbing ability.

Key words nano SiC(N); LAS glass-ceramic; permittivity; interface; RAM