

文章编号: 1000-324X(2008)03-0481-05

## 短切中空多孔碳纤维复合材料的吸波性能

谢 炜, 程海峰, 楚增勇, 陈朝辉

(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, 长沙 410073)

**摘 要:** 以中空多孔聚丙烯腈 (PAN) 原丝为原料, 通过预氧化处理和碳化处理工艺制备了中空多孔碳纤维, 采用 SEM 和 XRD 对其微观结构和晶体结构进行了表征, 并对其吸波性能进行了分析. 研究表明, 中空多孔碳纤维是一种非石墨结构的电损耗型雷达波吸收剂; 随着短切中空多孔碳纤维体积分数的提高, 随机分布的纤维 / 石蜡复合吸波材料的介电常数随之增大; 用所得的电磁参数结果计算了不同厚度材料的反射率, 在 2~18GHz 频率范围内, 当体积分数为 33.30%, 厚度为 2mm 时, 最低反射率为 -21.36dB, 其中 <-5dB 的反射率带宽为 5.17GHz, <-10dB 的反射率带宽为 2.88GHz.

**关 键 词:** 中空多孔碳纤维; 电磁参数; 反射率; 吸波性能

**中图分类号:** TB34      **文献标识码:** A

## Microwave Absorbing Properties of Short Hollow Carbon Fiber Composites

XIE Wei, CHENG Hai-Feng, CHU Zeng-Yong, CHEN Zhao-Hui

(Key Lab of Advanced Ceramic Fibers & Composites, National University of Defense Technology, Changsha 410073, China)

**Abstract:** In order to get lightweight radar wave absorbers, hollow carbon fibers were prepared from polyacrylonitrile (PAN) hollow fibers by thermo-oxidative stabilization in air and carbonization in nitrogen. The microstructure and microwave absorbing properties of the resultant PAN-based hollow carbon fibers (PAN-HCFs) were studied by SEM, XRD and vector network analyzer. The reflectivity was simulated by using RAMCAD software. Results show that the electromagnetic parameters of the absorbing materials increase with increase of the PAN-HCFs volume fraction. The reflection coefficient apex moves to lower frequencies with the thickness of absorbing material increasing. With increase of volume fraction of the PAN-HCFs, the reflection coefficients increase greatly and the optimal thickness decreases at the same time. It is found that the 2mm thick composites containing 33.30% PAN-HCFs has an absorbing bandwidth of 5.17GHz below -5dB and 2.88GHz below -10dB in the frequency range of 2-18GHz. The lowest reflection is -21.36dB at 10GHz. The PAN-HCFs are proved to be a light conductive radar absorbing materials in view of its hollow structures and microwave absorption properties.

**Key words:** hollow carbon fibers; electromagnetic parameters; reflectivity; microwave absorbing property

## 1 引言

随着隐身技术的发展, 雷达吸波材料作为隐身技术的一个重要分支, 正朝着轻量化的方向发展. 为了制备轻质雷达吸波材料, 首先要制备出轻质的雷达波吸收剂. 纵观现有的各种电、磁损耗型雷达

吸收剂, 电损耗型吸收剂可成为轻质雷达吸收剂的首选对象<sup>[1,2]</sup>. 人们研究的重点是电损耗型吸收剂的碳质材料. 新型的碳材料如纳米碳黑、碳纳米管等被广泛的研究<sup>[3-8]</sup>. 就吸收剂的形状来看, 纤维类吸收剂具有各向异性和良好的机械性能, 是一类

收稿日期: 2007-05-24, 收到修改稿日期: 2007-10-15

基金项目: 国家自然科学基金 (50403010)

作者简介: 谢 炜 (1980-), 男, 博士研究生. E-mail: xwxw00@163.com

很有发展前景的吸收剂<sup>[9-13]</sup>. 中空多孔碳纤维是碳质材料中一类新型的材料, 具有内部中空, 外壁多孔的特点<sup>[14-18]</sup>. 它结合了轻质和各向异性的优点, 可作为轻质雷达吸收剂的优选对象. 本工作以中空多孔的 PAN 原丝为原料, 通过预氧化、碳化工艺制备了中空多孔的碳纤维, 并研究了其吸波性能.

## 2 实验

### 2.1 中空多孔碳纤维的制备

采用干湿纺法<sup>[17]</sup>制备 PAN 中空多孔纤维, 然后将 PAN 基中空多孔纤维在空气中 250 °C 预氧化 1h, 并在氮气气氛中 900 °C 碳化 1h, 从而制得中空多孔碳纤维<sup>[19-21]</sup>, 其制备工艺流程图如图 1 所示.

### 2.2 结构分析

用 JSM-6700F 型扫描电子显微镜 (Scanning Electron Microscope, SEM) 研究中空多孔碳纤维预氧化处理后和碳化处理后的纤维微观结构. XRD(X-ray Diffraction) 采用德国 D8ADVANCE 型 X 射线衍射仪, 以 CuK $\alpha$  射线为光源进行测定,  $2\theta=10\sim90^\circ$ .

### 2.3 吸波性能分析

根据测试要求, 将短切纤维与石蜡混合制成同轴环测试样, 内径 3.04mm, 外径 7.00mm, 厚度为 2~4mm. 利用 Agilent8720ET 矢量网络分析仪, 通过传输反射法测试其电磁参数<sup>[22]</sup>. 采用 RAMCAD 对电磁参数数据进行计算. RAMCAD 是根据电磁场传输线理论进行设计的. 单层雷达吸波材料的反射率计算公式为<sup>[23]</sup>

$$R = 20 \lg \left| \frac{\sqrt{\frac{\mu}{\epsilon}} \tanh \left( j \frac{2\pi f}{C} \sqrt{\epsilon \mu} d \right) - 1}{\sqrt{\frac{\mu}{\epsilon}} \tanh \left( j \frac{2\pi f}{C} \sqrt{\epsilon \mu} d \right) + 1} \right| \quad (1)$$

式中  $\epsilon$  和  $\mu$  分别是吸波材料所测试的介电常数  $f$

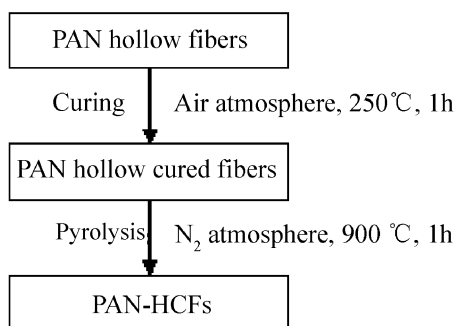


图 1 中空多孔碳纤维制备工艺流程图

Fig. 1 Fabrication flow chart of hollow carbon fibers

和磁导率,  $f$  和  $d$  分别是入射波的频率和吸波材料的厚度.

## 3 结果和讨论

图 2 为不同阶段制备的纤维的扫描电镜图像. 可以看出, 纤维具有内部中空, 外壁多孔的特点. 通过预氧化处理和碳化处理后, 纤维的形状得到保持. 通过图像处理软件对其直径进行估量, PAN 纤维的外径约为 500  $\mu\text{m}$ , 内径约为 400  $\mu\text{m}$ , 所得中空多孔碳纤维的外径约为 120  $\mu\text{m}$ , 内径约为 70  $\mu\text{m}$ . 中间的微孔尺寸分布不均.

用 X 射线衍射仪测定 PAN 原丝在预氧化、碳化过程中的 XRD 图谱如图 3 所示. 由图 3 可见, 预氧化后的纤维在 17° 左右和 25° 左右各有一个衍射峰, 其中 17° 左右的衍射峰强度很小. 碳化后的纤维 17° 左右的衍射峰不存在, 仅在 25° 左右有一个明显的宽峰, 对应于石墨结构的 (002) 衍射峰,

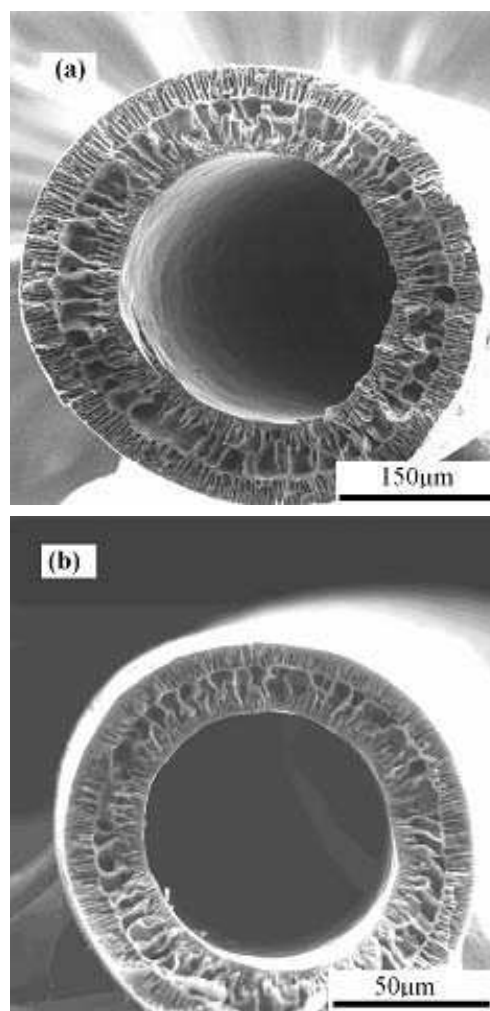


图 2 PAN 原纤维及中空多孔碳纤维的扫描电镜照片

Fig. 2 SEM images of the fibers

(a) PAN hollow fiber; (b) Hollow carbon fiber

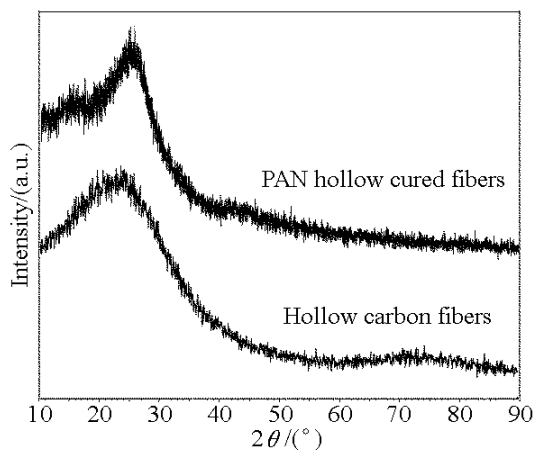


图3 预氧化和碳化后样品的 XRD 图谱

Fig. 3 XRD patterns of PAN hollow cured fibers and hollow carbon fibers

而石墨结构的 (110)(44°) 和 (112)(83°) 则不明显, 说明所得碳纤维是一种非石墨化的碳质材料。

图 4 为不同体积分数短切中空多孔碳纤维 / 石蜡复合材料的电磁参数与频率的关系。从图可以看出, 随着体积分数的增加, 介电常数依次增大, 当增加到一定含量时, 增加幅度降低, 图 4 表明体积分数为 50.00% 和 57.14% 时介电常数实部数值变化幅度降低, 介电常数虚部基本无变化; 从磁导率的

变化可以看出, 磁导率实部基本在 1.1 附近, 磁导率虚部在 0 附近。通过变化短切中空碳纤维吸收剂的体积分数, 可以调节其介电常数。电磁参数结果表明所制备的中空多孔碳纤维是一种电损耗型吸收剂。

将所测得的电磁参数代入公式 (1) 计算, 并得到了不同条件下纤维 / 石蜡复合吸波材料的单层反射率。图 5 为一定厚度不同体积含量复合材料的计算反射率与频率的关系。从图中可以看出, 在 2~18GHz 频率范围内,  $d=1\text{mm}$  时, 最低反射率为 -7.52dB, 对应的体积分数为 57.14%, 其  $<-5\text{dB}$  反射率的带宽为 6.08GHz。即随着体积分数的增加, 反射率依次降低。  $d=2\text{mm}$  时, 在 10GHz 时最低反射率为 -21.36dB, 对应的体积分数为 33.30%,  $<-10\text{dB}$  反射率的带宽为 5.17GHz, 其  $<-5\text{dB}$  的带宽为 2.88GHz。  $d=3\text{mm}$  时, 在 6.4GHz 时最低反射率为 -17.24dB, 对应的体积分数为 33.30%, 其  $<-5\text{dB}$  反射率的带宽为 3.84GHz, 其  $<-10\text{dB}$  的带宽为 1.6GHz。同时可看出, 在相同厚度的条件下, 随体积分数的增加, 吸收峰位向低频移动。从图中还可以看出, 在 1mm 厚度下, 随着中空多孔碳纤维体积分数的增加, 低于 -5dB 的反射率带宽增大, 反射率的最小值依次降

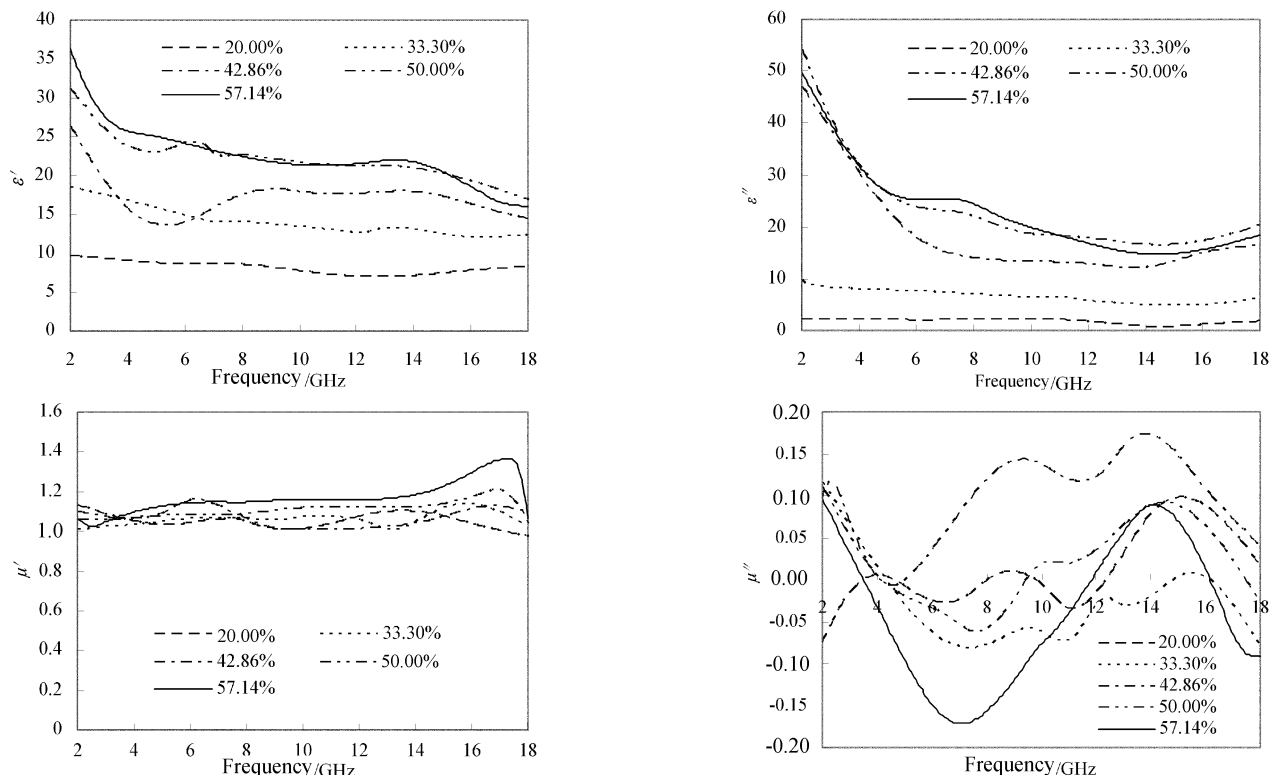


图4 不同体积分数短切中空多孔碳纤维 / 石蜡复合材料的电磁参数与频率的关系曲线

Fig. 4 Electromagnetic parameters of short hollow carbon fibers/paraffin vs. microwave frequency with different volume fractions

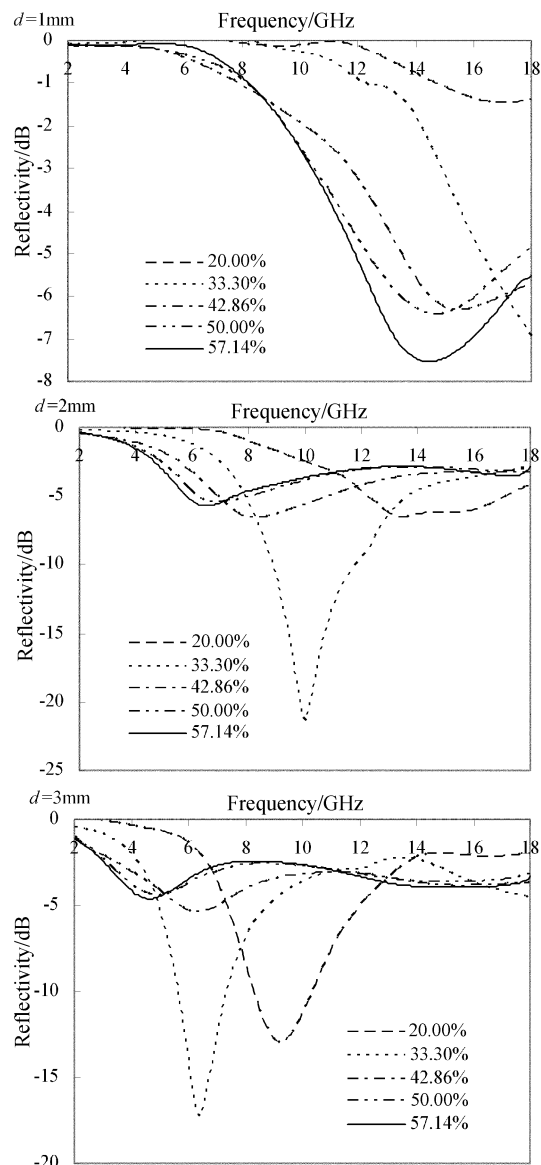


图 5 不同体积分数的短切中空多孔碳纤维 / 石蜡吸波材料计算反射率与频率的关系曲线

Fig. 5 The calculated reflectivity curves of short hollow carbon fibers/paraffin vs. microwave frequency with different volume fractions

低. 复合材料厚度增加时, 吸收剂的体积分数存在着—最佳值. 从而可以看出, 通过调节吸收剂的体积分数, 可以控制吸波复合材料的反射率峰值和带宽.

当吸收剂体积分数一定时, 随着厚度的增加, 吸收峰位向低频移动. 在吸收剂体积分数为 33.30% 时, 厚度为 1mm 时, 低于 -5dB 的反射率带宽为 1.68GHz, 吸收峰位在 18GHz 之后. 对吸收剂体积分数和复合材料厚度的分析发现, 增大吸收剂体积分数和吸波材料厚度, 反射率峰位向低频移动, 低频吸波性能改善, 由此也可以得出, 调节中空多孔碳纤维吸收剂的体积分数和吸波材料厚度对其吸

波性能有重要的影响.

将所制备的中空碳纤维与粘结剂按一定比例混合并压制成 180mm×180mm 的吸波材料, 用弓形法测试其反射率, 并与相同条件下中空碳纤维的计算反射率和普通 PAN 碳纤维的反射率进行对比, 结果如图 6 所示. 当材料的厚度约为 3.2mm 时, 实际所测材料的最低反射率为 -5.27dB, 对应的频率为 5.7GHz 附近, 计算反射率的最低值为 -4.90dB, 对应的频率为 6.0GHz 附近, 实际所测材料的反射率与其对应的计算值有一定的差值, 这与材料制备过程中的厚度控制及纤维长径比的控制有关. 从图 6 也可以看出, 相同条件下的普通碳纤维在 11GHz 时的最低反射率为 -9dB, 而在低频 (<6GHz) 反射率则较大. 由此可以看出, 与普通碳纤维相比, 中空碳纤维更适合于作为低频吸收剂使用.

短切中空多孔碳纤维吸收剂在吸波材料中的主要微波吸收机制是电导损耗, 根据电损耗吸波材料的吸波机理<sup>[25]</sup>, 电磁波在材料中传播的复数波  $k$  为

$$k = k' - jk'' = |k| e^{-\frac{j(\delta_e + \delta_m)}{2}} \quad (2)$$

介质损耗角正切

$$\tan \delta_e = \frac{\epsilon''}{\epsilon'} = \frac{\sigma}{\omega \epsilon_0 \epsilon'} = \frac{\text{传导电流密度}}{\text{位移电流密度}} \quad (3)$$

在损耗取决于电导且没有磁损耗的情况下, 由式 (2) 和 (3) 可以看出

$$k' \approx k'' = \sqrt{\frac{\omega \mu_0 \mu \sigma}{2}} \quad (4)$$

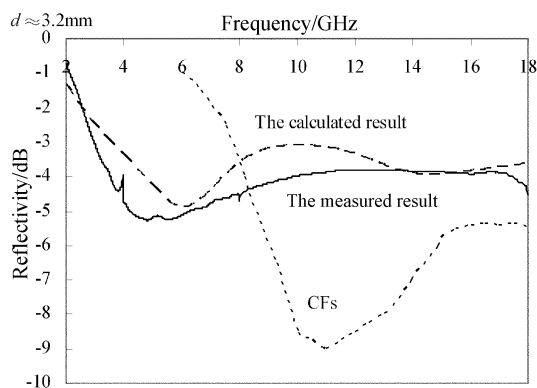


图 6 相同条件下短切中空碳纤维与其计算反射率及普通碳纤维的反射率比较<sup>[24]</sup>

Fig. 6 Comparison of the reflectivity curves of short hollow carbon fibers and general carbon fibers and the calculated results vs. microwave frequency on the same conditions<sup>[24]</sup>

由式 (4) 可见, 似乎吸波材料的电导率越大越好, 但从阻抗匹配的角度来说

$$Z = \sqrt{\frac{\mu\mu_0}{\varepsilon\varepsilon_0}} \approx Z_0 \sqrt{j \frac{\mu}{\varepsilon \tan \delta_e}} = (1+j) \sqrt{\frac{\omega\mu_0\mu}{2\sigma}} \quad (5)$$

材料的阻抗越小, 从真空入射到材料表面的电磁波反射率越高, 当材料的  $\sigma \rightarrow \infty$  时将全部反射电磁波. 对于中空多孔碳纤维为主的吸波材料, 要达到高吸收的目的, 一方面要使电磁波能够全部进入吸波材料中, 这需要较低的电导率, 另一方面必须使吸波材料对微波有较大的衰减量, 这需要有较高的电导率. 当吸波材料中纤维的体积分数增加时, 电导率也相应地增加, 这有利于获得较低的反射率, 但当体积分数增加到一定量时, 电导率的增大导致材料表面阻抗匹配失配, 反而损害了其吸波性能, 因此, 短切中空多孔纤维存在最佳体积分数.

## 4 结论

1. 晶体结构表明所制备的纤维为非石墨结构的碳质中空多孔纤维.

2. 提高中空多孔碳纤维的体积分数, 可以增大中空多孔碳纤维 / 石蜡吸波材料的介电常数.

3. 增大吸收剂体积分数和吸波材料的厚度, 反射率峰位向低频移动, 低频吸波性能改善.

4. 不同体积分数的复合吸波材料性能表明, 材料中短切中空多孔碳纤维存在最佳体积分数.

## 参考文献

- [1] Petrov V M, Gagulin V V. *J Inorg. Mater.*, 2001, **37** (2): 93–98.
- [2] 哈恩华, 黄大庆, 丁鹤雁. 材料工程, 2006, (3): 55–59.
- [3] 赵东林, 沈曾民 (ZHAO Dong-Lin, *et al*). 无机材料学报 (Journal of Inorganic Materials), 2003, **18** (5): 1057–1062.

- [4] 戈 敏, 沈曾民. 新型碳材料, 2003, **18** (1): 31–36.
- [5] Che R C, Peng L M, Duan X F, *et al. Adv. Mater.*, 2004, **16** (5): 401–405.
- [6] 朱春野, 谢自立, 郭坤敏 (ZHU Chun-Ye, *et al*). 无机材料学报 (Journal of Inorganic Materials), 2004, **19** (3): 599–604.
- [7] Shen X, Gong R Z, Nie Y, *et al. J. Magn. Magn. Mater.*, 2005, **288**: 397–402.
- [8] 赵东林, 沈曾民 (ZHAO Dong-Lin, *et al*). 无机材料学报 (Journal of Inorganic Materials), 2005, **20** (3): 608–612.
- [9] Park S J, Seo M K, Shim H B. *Mat. Sci. Eng. A*, 2003, **352**: 34–39.
- [10] Woo S C, Dai G L. *Compos. Struct.*, 2007, **77**: 457–465.
- [11] Zhao N Q, Zou T C, Shi C S, *et al. Mat. Sci. Eng. B*, 2006, **127**: 207–211.
- [12] Yanan Sha, K. A. Jose, C. P. Neo, *et al. Microw. Opt. Techn. Lett.*, 2002, **32** (4): 245–249.
- [13] BinYu, Lu Qi, Hui Sun, *et al. J. Mater. Sci.*, 2007, **42** (1): 3783–3788.
- [14] Elisa B C, Vera M S, Cristiano P B. *Carbon*, 2003, **41**: 1707–1714.
- [15] Lan Y J, Tai S C, Raj R. *Carbon*, 2007, **45**: 166–172.
- [16] Smith S P J, Linkov V M, Sanderson R D, *et al. Micropor. Mater.*, 1995, (4): 385–390.
- [17] 孙俊芬. 聚丙烯腈基活性中空炭纤维结构和性能的研究. 上海: 东华大学博士论文, 2004.
- [18] Sun J F, Wu G X, Wang Q R. *J. Mater. Sci.*, 2005, **40**: 663–668.
- [19] Tsai H A, Ciou Y S, Hu C C, *et al. J. Membrane. Sci.*, 2005, **255**: 33–47.
- [20] Stephen D, Frank H, Peter M B. *Polymer.*, 1999, **40**: 5531–5543.
- [21] Yang M C, Chou M T. *J. Membrane. Sci.*, 1996, **116**: 279–291.
- [22] Vanzura E J, Baker-Jarvis J R, Grosvenor J H, *et al. IEEE Trans. Microwave Theory Tech.*, 1994, **42** (11): 2063–2070.
- [23] 周永江, 程海峰, 曹 义, 等. 材料工程, 2006, (4): 8–11.
- [24] 周永江. PAN 基吸波纤维和吸波结构的研究. 长沙: 国防科学技术大学硕士论文, 2002. 36–37.
- [25] 科夫涅里斯特著, 蔡德录等译. 微波吸收材料. 北京: 科学出版社, 1985.