

碳化硅材料吸波性能的研究

崔若鹏, 耿志挺*, 王琪, 赵宁, 慎庸仲

清华大学材料学院, 北京
Email: *qhgz@mail.tsinghua.edu.cn

收稿日期: 2021年4月19日; 录用日期: 2021年5月17日; 发布日期: 2021年5月24日

摘要

吸波材料能有效吸收电磁波, 避免电磁波反射, 在军工等领域应用广泛。本实验采用简单易行的机械混合法制备了一系列环氧树脂/碳化硅/镍复合材料并研究了其吸波性能。结果显示, 当环氧树脂占比在20 wt%~30 wt%之间时, 随着碳化硅含量的增加, 环氧树脂/碳化硅复合材料的吸波性能得到显著提升; 而在环氧树脂占比20 wt%的环氧树脂/碳化硅/镍复合材料中, 随着镍含量的增加, 复合材料吸波性能先好后差, 其中环氧树脂/碳化硅/镍质量比为2:7:1的样品在材料厚度为1 mm时最低反射率为-13.26 dB, 频带宽度约为1.65 GHz, 达到了吸波材料基本要求, 有望成为8.2~18 GHz波段下性能较好的吸波材料。

关键词

吸波材料, 碳化硅, 复合材料, 机械混合法, 反射率, 频带宽度

Study on the Microwave Absorption Behavior of Silicon Carbide

Ruopeng Cui, Zhiting Geng*, Qi Wang, Ning Zhao, Yongzhong Shen

School of Material Science and Engineering, Tsinghua University, Beijing
Email: *qhgz@mail.tsinghua.edu.cn

Received: Apr. 19th, 2021; accepted: May 17th, 2021; published: May 24th, 2021

Abstract

Microwave absorbing materials can effectively absorb electromagnetic waves and avoid their reflection, which are widely used in areas such as war industry. A series of epoxy resin/SiC/Ni composites were prepared by simple mechanical mixing and their microwave absorption behaviors

*通讯作者。

were investigated. It was found that when the mass proportion of epoxy resin was between 20 wt% and 30 wt%, the microwave absorption behaviors of epoxy resin/SiC composites improved significantly with the increase of the mass proportion of SiC. In the epoxy resin/SiC/Ni composites with 20 wt% epoxy resin, the microwave absorption behaviors of the composites improved first but then deteriorated with the increase of the mass proportion of Ni. The sample with an epoxy resin/SiC/Ni mass ratio of 2:7:1 and thickness of 1 mm had the minimum reflection loss of -13.26 dB and bandwidth of ~1.65 GHz, which meets the basic requirement for microwave absorbing materials, and is expected to be a good microwave absorbing material in the 8.2~18 GHz frequency range.

Keywords

Microwave Absorbing Material, SiC, Composite, Mechanical Mixing, Reflection Loss, Bandwidth

Copyright © 2021 by author(s) and Hans Publishers Inc.

This work is licensed under the Creative Commons Attribution International License (CC BY 4.0).

<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>



Open Access

1. 引言

吸波材料是一类可以借助介电损耗、磁损耗等机制耗散电磁波能量或使电磁波因干涉而消失，从而有效避免入射电磁波反射的材料[1]，对于军工、民用等领域具有非常重要的意义。无论是在军工领域作为隐身材料应用于飞机、舰艇、导弹、坦克等大型作战武器上[2]，还是在民用领域保护电子设备或保障人类身体健康上[3]，吸波材料的应用十分广泛，因此吸波材料已经成为各国重点发展的一类材料[4]。由于雷达监测的电磁波频率范围一般为 2~18 GHz，因此大多数吸波材料的研究波段集中在 2~18 GHz [4]。研究吸波材料通常用反射率 R (单位 dB) 以及 $R < -10$ dB 的频带宽度来反映吸波材料的吸波性能[5]： R 反映了电磁波在吸波材料和空气界面处的反射程度，数值越小吸波性能越好[6]； $R < -10$ dB 则表明材料能够吸收 90% 以上的电磁波能量，可认为材料有效吸收了电磁波，频带宽度越大吸波性能越佳[7]。对于单层吸波材料， R 可通过传输线理论公式(1)和(2)用复介电系数和复磁导率来表示[5] [6] (公式中的 Z 是相对于自由空间的输入阻抗， μ_r 、 ϵ_r 分别是复磁导率和复介电系数， f 是电磁波频率(单位 Hz)， d 是材料厚度(单位 mm)， c 是真空光速(取 2.997925×10^{11} mm/s) [8])：

$$Z = \sqrt{\frac{\mu_r}{\epsilon_r}} \tanh\left(j \frac{2\pi f d}{c} \sqrt{\mu_r \epsilon_r}\right) \quad (1)$$

$$R(\text{dB}) = 20 \log \left| \frac{Z-1}{Z+1} \right| \quad (2)$$

吸波材料根据电磁波的损耗机制可分为电阻型、电介质型和磁损耗型[4] [7]。电阻型吸波材料主要通过电阻耗能散热吸收电磁波，电介质型吸波材料主要借助极化弛豫等介电损耗机制吸收电磁波，而磁损耗型吸波材料主要利用磁滞损耗、涡流损耗、自然共振损耗以及畴壁共振等磁损耗机制吸收电磁波[4] [7]。碳化硅(SiC)是一种电介质型吸波材料[4]，主要依靠介电极化损耗来消耗电磁波能量，损耗机理比较复杂[2]。碳化硅不仅吸波性能可调，而且具有密度小、耐高温、强度大等特点[2] [9]，有望实现轻质、薄层等优良特性，因此成为吸波材料领域中研究的重点[10]。为进一步提升碳化硅材料的吸波性能，通常采用添加其它材料制备复合材料的方法来实现这一点[11]。其中，添加铁、钴、镍等磁性材料后，碳化硅复合材料可同时兼具磁损耗和介电损耗，有望获得吸波性能较好的吸波材料[12] [13] [14]。鉴于此，本研究将

以环氧树脂作为粘结剂, 主要关注环氧树脂/碳化硅/镍复合材料对于 X 波段(8.2~12.4 GHz)和 Ku 波段(12.4~18 GHz)电磁波的吸波性能。首先探究碳化硅的含量对不含镍的环氧树脂/碳化硅复合材料吸波性能的影响, 而后选择并固定最佳环氧树脂质量占比, 研究镍的含量对环氧树脂/碳化硅/镍复合材料吸波性能的影响。

2. 实验设计

2.1. 材料制备

实验所用原料为碳化硅粉(南京市雷公合金材料有限公司生产, 纯度 99%, 粒度 5~15 μm)、超细镍粉(南京市雷公合金材料有限公司生产, 纯度 99.9%, 粒度 0.2 μm)、环氧树脂(艾力克生产, 分为无色透明的 E44 环氧树脂胶和浅黄棕色的 650 环氧固化剂)。实验共研究十二份样品, 各组分质量比(环氧树脂:碳化硅:镍)分别为 3:7、3:6.5:0.5、3:6:1、3:5.5:1.5、2.5:7.5、2.5:7:0.5、2.5:6.5:1、2.5:6:1.5、2:8、2:7.5:0.5、2:7:1、2:6.5:1.5, 其中环氧树脂是等质量加入 E44 环氧树脂胶和 650 环氧固化剂。为便于讨论, 将这十二份样品按环氧树脂占比进行分组, 每份样品可用各组分比例进行简记(如表 1 所示)。

Table 1. Information of the prepared materials

表 1. 材料制备信息

实验样品组分	简称	组号
环氧树脂 30 wt% 碳化硅 70 wt%	3:7	1
环氧树脂 30 wt% 碳化硅 65 wt% 镍 5 wt%	3:6.5:0.5	1
环氧树脂 30 wt% 碳化硅 60 wt% 镍 10 wt%	3:6:1	1
环氧树脂 30 wt% 碳化硅 55 wt% 镍 15 wt%	3:5.5:1.5	1
环氧树脂 25 wt% 碳化硅 75 wt%	2.5:7.5	2
环氧树脂 25 wt% 碳化硅 70 wt% 镍 5 wt%	2.5:7:0.5	2
环氧树脂 25 wt% 碳化硅 65 wt% 镍 10 wt%	2.5:6.5:1	2
环氧树脂 25 wt% 碳化硅 60 wt% 镍 15 wt%	2.5:6:1.5	2
环氧树脂 20 wt% 碳化硅 80 wt%	2:8	3
环氧树脂 20 wt% 碳化硅 75 wt% 镍 5 wt%	2:7.5:0.5	3
环氧树脂 20 wt% 碳化硅 70 wt% 镍 10 wt%	2:7:1	3
环氧树脂 20 wt% 碳化硅 65 wt% 镍 15 wt%	2:6.5:1.5	3

上述十二份样品每份总质量均为 30 g, 按照表 1 称量好各组分后, 反复搅拌混合物, 直至几乎无颗粒状物质残留, 然后将混合物均匀涂覆在玻璃皿上并压实固化。待样品完全固化后, 用切割机、磨床和砂纸加工样品至符合吸波性能测试时要求的样品标准尺寸: 大块 22.86 mm \times 10.16 mm \times 2 mm (8.2~12.4 GHz 的波导测试), 小块 15.799 mm \times 7.899 mm \times 2 mm (12.4~18 GHz 的波导测试)。

2.2. 性能测试和结构表征

吸波性能利用中电科 3656D 矢量网络分析仪(VNA), 采用波导传输线法测试环氧树脂/碳化硅/镍复合材料的复介电系数和复磁导率, 由公式(1)和(2)计算出反射率和频带宽度。材料结构表征则采用 Rigaku

的 X 射线衍射分析仪(XRD)确定复合材料的物相组成;使用 Phenom Pure 扫描电镜(SEM)观察复合材料的表面形貌,借助 Zeiss 扫描电镜(SEM)做 X 射线能谱分析(EDS)确定表面形貌的具体信息。

3. 结果与讨论

3.1. 碳化硅含量对环氧树脂/碳化硅复合材料的影响

由于粘结剂环氧树脂同样具有一定的介电损耗性能[15],因此有必要先探究环氧树脂/碳化硅复合材料的吸波性能随碳化硅占比增加的变化趋势,从 3:7 样品、2.5:7.5 样品和 2:8 样品中选出吸波性能最佳的,而后对相应小组内的含镍复合材料样品再做进一步讨论。如图 1 所示,在材料厚度均为 2 mm 的情况下,3:7 样品的吸波性能最低反射率 R_{Lmin} 明显大于 2.5:7.5 样品的,但是由于 2:8 样品的反射率曲线在 X-Ku 波段未出现峰值,且其 R_{Lmin} 和 2.5:7.5 样品的接近,因此需要进一步探讨 2:8 样品和 2.5:7.5 样品的吸波性能。因为材料的复介电系数和复磁导率不随材料厚度的改变而变化,所以可通过调整材料厚度得到 2:8 样品的反射率曲线峰值进而对比 2:8 样品和 2.5:7.5 样品的吸波性能。如图 2 所示,在材料厚度均为 1.5 mm 的情况下,2.5:7.5 样品和 2:8 样品在 X 波段的反射率曲线均出现了峰值,且 2:8 样品的 R_{Lmin} 小于 2.5:7.5 样品的 R_{Lmin} ,故 2:8 样品在本实验不同比例的环氧树脂/碳化硅复合材料中吸波性能最佳,即当环氧树脂占比在 20 wt%~30 wt%时,随着环氧树脂/碳化硅复合材料中碳化硅的比例上升,样品的吸波性能提高。

3.2. 镍含量对环氧树脂/碳化硅/镍复合材料的影响

由 3.1 可知,本研究将重点分析环氧树脂占比 20 wt%的第三组样品的吸波性能,探究在环氧树脂占比为 20 wt%固定的情况下,镍粉含量对环氧树脂/碳化硅/镍复合材料吸波性能的影响。如图 3 所示,在材料厚度均为 2 mm 的情况下,随着镍粉占比的提高,环氧树脂/碳化硅/镍复合材料样品的 R_{Lmin} 先显著降低后有所增加,且 2:7:1 样品的 R_{Lmin} 最小。由于图 3 中 2:7:1 样品未出现峰值,无法获得频带宽度,可通过改变材料厚度计算出不同厚度下 2:7:1 样品进一步研究其吸波性能。如图 4 所示,2:7:1 样品在材料厚度为 1 mm 时的 R_{Lmin} 能达到-13.26 dB (在 16.43 GHz 处取得),该数值已小于-10 dB 的反射率标准[7];而频带宽度约为 1.65 GHz,吸波性能优于李华展等制备的单向碳化硅纤维/环氧树脂复合材料[16]。

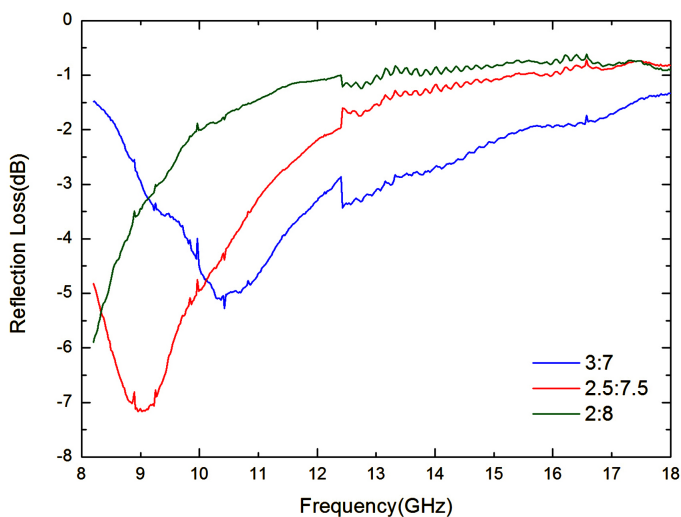


Figure 1. Reflection loss curve of epoxy resin/SiC composites with thickness of 2 mm

图 1. 厚度 2 mm 的环氧树脂/碳化硅复合材料的反射率曲线

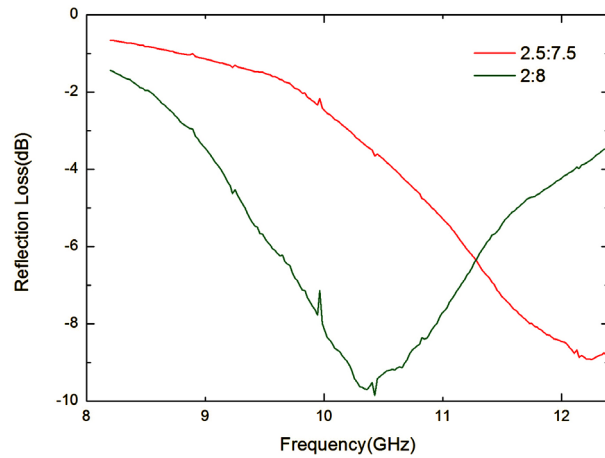


Figure 2. Reflection loss curve of epoxy resin/SiC composites with thickness of 1.5 mm

图 2. 厚度 1.5 mm 的环氧树脂/碳化硅复合材料的反射率曲线

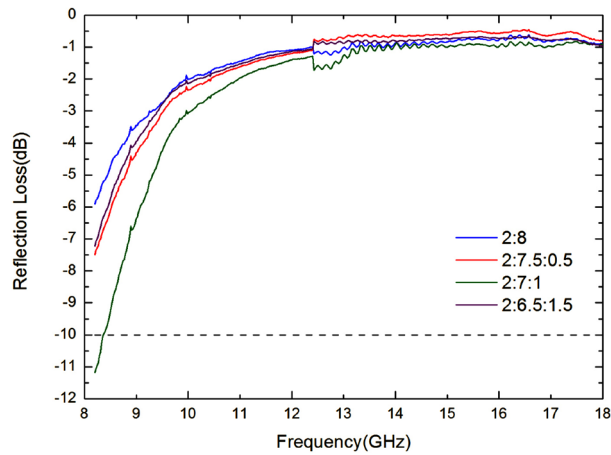


Figure 3. Reflection loss curve of epoxy resin/SiC/Ni composites with thickness of 2 mm: group 3

图 3. 厚度 2 mm 的第三组环氧树脂/碳化硅/镍复合材料的反射率曲线

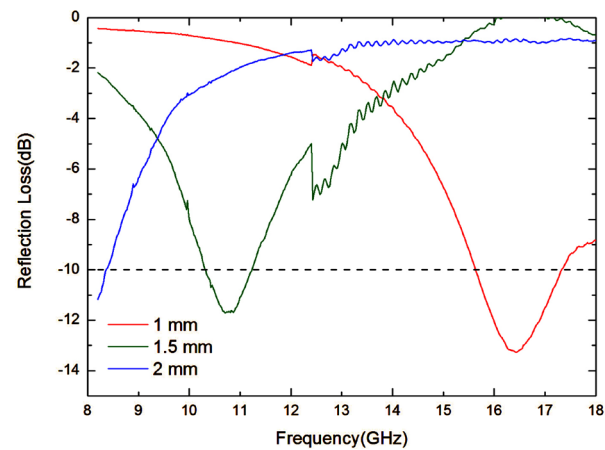


Figure 4. Reflection loss curve of the epoxy resin/SiC/Ni composite with the ratio of 2:7:1 in different thickness

图 4. 不同厚度下的 2:7:1 环氧树脂/碳化硅/镍复合材料样品的反射率曲线

为分析环氧树脂/碳化硅/镍复合材料的物相组成,探究该复合材料在混料过程是否有新相生成,本研究选择对 2:6.5:1.5 的环氧树脂/碳化硅/镍复合材料样品进行 XRD 测试。XRD 谱图如图 5 所示,可以看出 2:6.5:1.5 样品主要由 6H-SiC(PDF#72-0018)和 Ni(PDF#87-0712)两晶相组成,无其它新相生成,表明在混合过程中碳化硅粉和镍粉没有发生化学反应。由于第三组制备方法和原料相近,此结果可以说明第三组样品无新相生成。

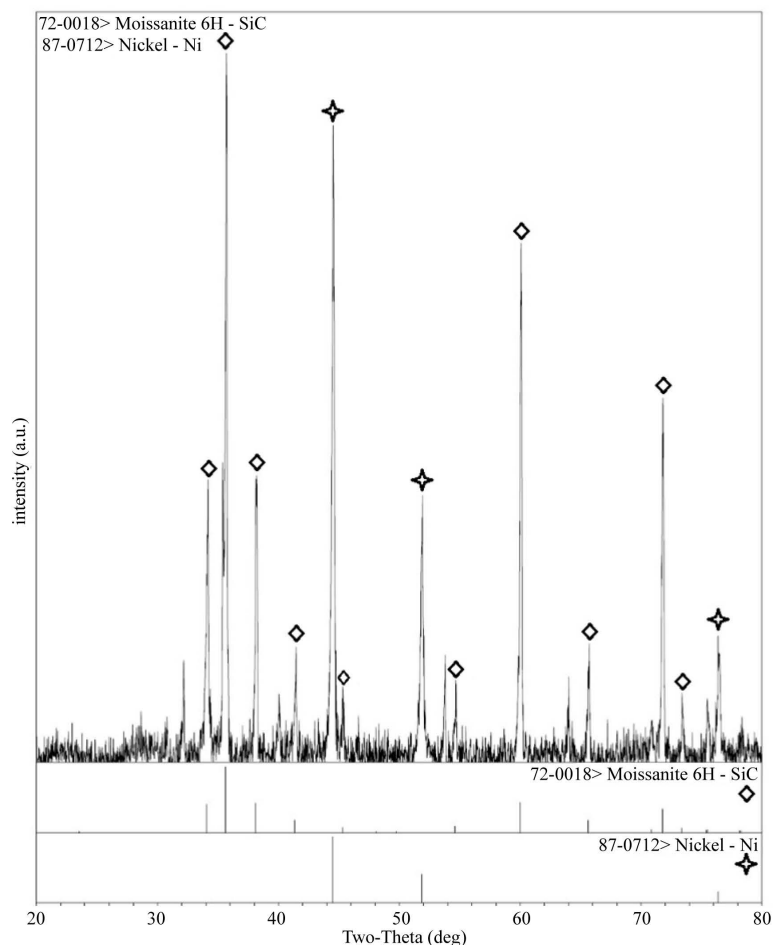


Figure 5. XRD pattern of the epoxy resin/SiC/Ni composite with the ratio of 2:6.5:1.5

图 5. 2:6.5:1.5 环氧树脂/碳化硅/镍复合材料样品的 XRD 谱图

图 6 是第三组四个样品的 SEM 照片(放大倍率 1200 \times),从左到右,从上到下分别是 2:8 样品、2:7.5:0.5 样品、2:7:1 样品、2:6.5:1.5 样品,可以看出随着镍含量的增加,白色小颗粒数量增多,而灰色的大颗粒略微减少,初步判定白色小颗粒是镍,而灰色大颗粒是碳化硅。为进一步验证该分析结果,本研究选择对 2:6.5:1.5 的环氧树脂/碳化硅/镍复合材料样品进行 EDS 元素分析。面扫结果如图 7 所示,可以看出碳化硅中出现的硅元素的位置,对应图 7 左侧 SEM 照片中大颗粒的位置;而镍元素呈现均匀分布,不像硅元素那样出现明显的聚集,因此可以确定白色小颗粒是镍,而灰色大颗粒是碳化硅。由图 6 还可以看出,碳化硅大颗粒在第三组各个样品中分布均匀,而镍的小颗粒在 2:7.5:0.5 样品和 2:7:1 样品的 SEM 照片中也呈现出比较均匀的弥散分布,但是在 2:6.5:1.5 样品中镍的小颗粒出现了一定的聚集,这可能导致了 2:6.5:1.5 样品没有像预期的那样吸波性能比 2:7:1 样品好。

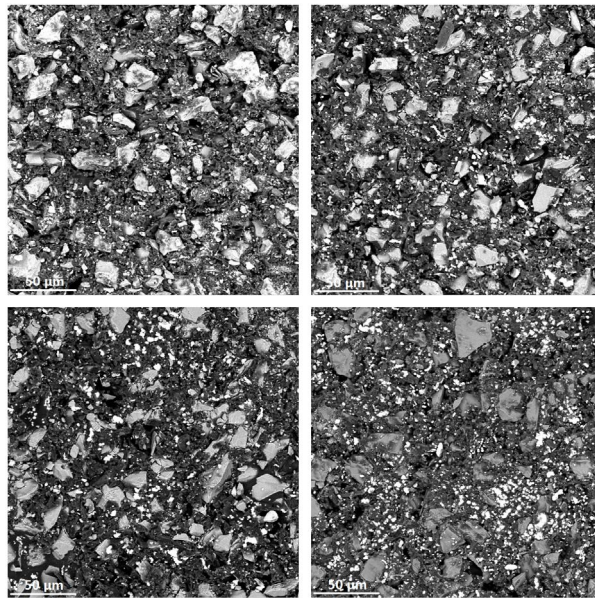
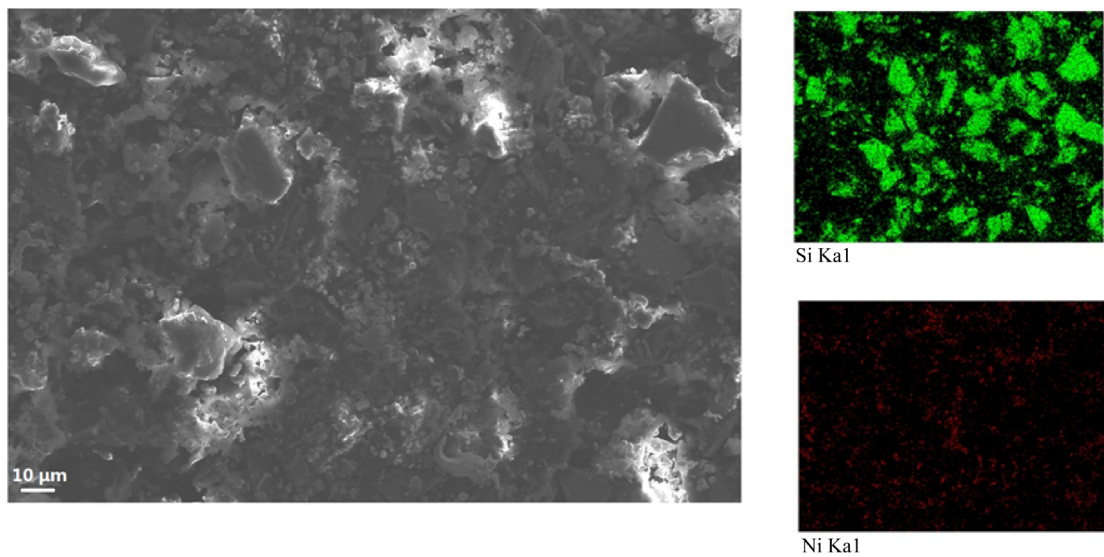


Figure 6. SEM images of epoxy resin/SiC/Ni composites: group 3 (Magnification 1200×)

图 6. 第三组环氧树脂/碳化硅/镍复合材料样品的 SEM 照片(放大倍率 1200×)



元素	重量百分比	原子百分比
C K	68.16	82.46
O K	9.05	8.22
Si K	13.65	7.06
Ni K	9.13	2.26
总量	100.00	

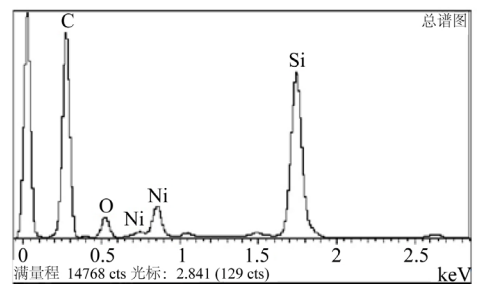


Figure 7. EDS results of the epoxy resin/SiC/Ni composite with the ratio of 2:6.5:1.5

图 7. 2:6.5:1.5 环氧树脂/碳化硅/镍复合材料样品的 EDS 结果

4. 结论

1) 当环氧树脂占比在 20 wt%~30 wt% 之间时, 随着碳化硅质量比例的增加, 环氧树脂/碳化硅复合材料的吸波性能显著得到提升; 环氧树脂/碳化硅比例为 2:8 的样品吸波性能最佳。

2) 在环氧树脂占比为 20 wt% 的环氧树脂/碳化硅/镍复合材料中, 随着镍含量的增加, 该复合材料的吸波性能先提高后降低, 性能下降的原因是镍粉颗粒的聚集。

3) 环氧树脂/碳化硅/镍的比例为 2:7:1 的样品在 16.43 GHz 处取得最低反射率-13.26 dB, 频带宽度约为 1.65 GHz, 吸波性能达到了基本要求, 有望成为 X-Ku 波段下性能较好的吸波材料。

基金项目

清华大学实验室创新基金。

参考文献

- [1] 曾东海, 陈阳如, 熊国宣. 无机吸波材料的研究进展[J]. 无机盐工业, 2007, 39(5): 4-7+28.
- [2] 范跃农, 龚荣洲. 陶瓷吸波材料的研究进展[J]. 陶瓷学报, 2010, 31(1): 538-541.
- [3] 杨会静. 典型电介质材料的微波介电及吸波性能研究[D]: [博士学位论文]. 北京: 北京理工大学, 2015.
- [4] 刘继鹏. SiC 基核壳复合材料的制备及吸波性能研究[D]: [硕士学位论文]. 哈尔滨: 哈尔滨工业大学, 2019.
- [5] 肖卫要, 徐晋勇, 高成, 高波. 吸波涂层材料的研究进展[J]. 中国胶粘剂, 2019, 28(5): 53-56+61.
- [6] 于永涛, 王彩霞, 刘元军, 赵晓明. 吸波复合材料的研究进展[J]. 丝绸, 2019, 56(12): 50-58.
- [7] 吴建廷. SiC 基纳米粒子的制备与吸波性能研究[D]: [硕士学位论文]. 哈尔滨: 哈尔滨工业大学, 2019.
- [8] C. 基泰尔. 固体物理导论[M]. 北京: 化学工业出版社, 2018: 455.
- [9] 邹桂真, 曹茂盛, 张亮, 金海波, 宿辉, 王正平. 化学镀制备 Ni 包覆纳米 SiC 核壳颗粒及其介电响应[J]. 无机材料学报, 2006, 21(4): 797-802.
- [10] 孙晶晶, 李建保, 张波, 翟华嶂, 孙格靓. 陶瓷吸波材料的研究现状[J]. 材料工程, 2003(2): 43-47.
- [11] 程涛, 李铁虎, 李莎莎, 赵廷凯, 程有亮, 侯翠岭. 吸波材料的研究进展[J]. 材料导报, 2011, 25(8): 50-52+63.
- [12] 李海燕, 张世珍, 桂林, 孙春龙. 新型纳米吸波材料研究进展[J]. 现代涂料与涂装, 2010, 13(7): 25-27+33.
- [13] 葛凯勇, 王群, 张晓宁, 毛倩瑾, 周美玲. 超细镍粉制备及其在吸波材料中的应用[C]//中国材料研究学会. 纳米材料和技术应用进展——全国第二届纳米材料和技术应用会议论文集(下卷). 北京: 中国材料研究学会, 2001: F59-F62.
- [14] 葛凯勇, 王群, 张晓宁, 毛倩瑾, 周美玲. 碳化硅吸波性能改进的研究[J]. 功能材料与器件学报, 2002, 8(3): 263-266.
- [15] 魏红. 高介电环氧树脂复合材料的制备及性能研究[D]: [博士学位论文]. 长春: 吉林大学, 2014.
- [16] 李华展, 李永财, 兰琳, 李思维, 陈立富, 丁马太. 单向碳化硅纤维/环氧树脂复合材料吸波性能的研究[J]. 功能材料, 2016, 47(4): 4006-4010.