

纤维吸波材料研究进展

尚 楷 武志红* 张路平 王 倩 郑海康

(西安建筑科技大学材料科学与工程学院, 西安 710055)

摘 要 吸波材料的吸波性能是影响雷达隐身的关键因素,对军用和民用都有重要意义。纤维以其独特的结构与电磁性能,备受吸波材料研究者的关注。综述了碳纤维吸波材料、碳化硅纤维吸波材料以及多晶铁纤维吸波材料的研究现状和吸波机理,并对新型纤维吸波材料如碳纳米管、竹炭纤维在吸波领域的应用进行阐述,展望了纤维吸波材料未来的发展趋势。

关键词 碳纤维,碳化硅纤维,碳纳米管,吸波材料

Research progress of fiber absorbing material

Shang Kai Wu Zhihong Zhang Luping Wang Qian Zheng Haikang

(Collage of Materials Science and Engineering, Xi'an University of Architecture and Technology,
Xi'an 710055)

Abstract The absorbing properties of absorbing materials, the key factors that affect radar stealth, has a great significance on military and civilian use. Fiber with its unique structure and electromagnetic properties is the favour of the researchers of absorbing materials. The research situation of carbon fiber, silicon carbide fiber and polycrystalline iron fiber of the absorbing materials as well as the absorbing mechanism were reviewed. The new type of fiber absorbing materials such as carbon nanotubes and bamboo charcoal fiber on the application in the absorbing field were expounded, and the development direction of fiber absorbing materials in the future was presented.

Key words carbon fiber, silicon carbide fiber, carbon nanotube, absorbing material

随着电子技术的高速发展,各种新型雷达和探测器不断出现,现代战争中各类武器系统越来越受到严重威胁。电磁辐射不仅会干扰电子仪器、设备正常工作,而且会影响人类健康。为实现目标隐身和解决电磁辐射污染等问题,对电磁波吸收材料(以下简称吸波材料)的研究就显得尤为重要^[1-3]。吸波材料通常由吸收剂与基体材料复合而成,根据对电磁波吸收机理不同可分为介电损耗型(如碳纤维、碳化硅纤维等)和磁损耗型(如铁、钴、镍等)两大类;按照研究时期可分为传统吸波材料和新型吸波材料。传统吸波材料很难满足现代武器装备的要求,主要存在吸收频带单一、密度大和吸收不强等问题^[4-5]。为实现吸波材料质轻、宽频和强吸收等目的,许多科研工作者积极开发新型纤维吸波材料。因纤维材料具有电磁性能独特、热传导率高、耐蚀和抗氧化性强等优势,故常被用作多层吸波材料的匹配层或基体。

笔者总结了近年来传统纤维吸波材料的发展,并对新型纤维吸波材料最新研究动态进行阐述,展望其在未来的发展方向。

1 传统纤维吸波材料

1.1 碳纤维吸波材料

碳纤维具有密度低、强度大和热膨胀系数小等优点,广泛应用于复合材料增强相。此外,复合后的碳纤维阻抗性能可调、介电损耗较强,为实现吸收电磁波提供了可能^[6]。但单纯的碳纤维电阻率较低(小于 $10^{-3} \Omega \cdot \text{cm}$),且无磁损耗或磁损耗很弱,以连续方式应用于复合材料中会导致电磁波的强反射。因此,须对其进行结构设计、化学掺杂或表面改性处理,使其具有良好吸波性能^[7]。通常采用的方法是:(1)改变碳纤维碳化温度,调控纤维的结构,来调节碳纤维的电阻率;(2)改变碳纤维横截面的形状和大

基金项目:国家自然科学基金项目(50172165);西安建筑科技大学基础研究基金(JC1496)

作者简介:尚楷(1993-),男,硕士,主要从事高温结构材料及功能复合材料研究。

联系人:武志红(1974-),男,博士,副教授,主要从事高温结构材料及功能复合材料研究。

小,合理控制电导率,可提高其对电磁波的损耗能力,常见的碳纤维异性截面有角锥体、U形、W形、Y形、箭形以及中空三角形等;(3)表面改性,在碳纤维表面引入金属、高分子聚合物以及陶瓷相等物质,均可有效改善碳纤维的电磁性能;(4)对碳纤维改性掺杂,碳纤维的电阻率很低,碳化硅纤维的电阻率较高,吸波效果均不佳,可将碳、碳纤维按不同配合比掺杂混合,调整其电阻率,制成具有良好吸波性能的碳纤维-碳复合纤维。

在碳纤维作为吸波材料与粘结剂、固化剂等混合涂覆于目标装备表面时,表现出良好吸波性能,见表1。其性能可通过以下两种机理来解释:一是在电磁场中碳纤维可被看作谐振子,与入射电磁波产生谐振,从而形成耗散电流;二是可被看作为偶极子,在电磁场作用下产生极化耗散电流,在周围基体作用下电磁能可转换为其它形式能量衰减掉^[8]。

表1 不同手段改性碳纤维复合材料的吸波性能

样品	质量 分数/ %	测试 频段/ GHz	最低 反射率/ dB	有效频带宽度 ($<-10\text{dB}$), 厚度/mm	参考 文献
螺旋形碳纤维	10.0	2~18	-21.62	14.24GHz, 1.4mm	[9]
碳纤维/树脂	0.5	2~18	-29.60	12.00GHz, 3.0mm	[10]
碳纤维/铁涂层	4.0	2~18	-16.80	4.20GHz, 2.0mm	[11]
碳纤维/镍	10.0	2~18	-20.74	2.60GHz, 1.0mm	[12]

研究表明,碳纤维的含量、间距、粗细及排布方式都会影响材料的吸波性能,可对碳纤维进行表面化学改性和掺杂改性,在不同程度上调整纤维的电磁性能从而改善吸收性能,同时通过控制碳纤维的长度和含量,采用异型截面或螺旋碳纤维,进一步改进吸波碳纤维的制备工艺,提高碳纤维的吸波性能,这将使碳纤维吸波材料向低维化、复合化和多频谱兼容化等更高的要求发展。

1.2 碳化硅纤维吸波材料

碳化硅(SiC)纤维是20世纪80年代发展较快的一类陶瓷材料,作为吸收剂和增强剂,具有高强度(1~4GPa)、高模量(150~400GPa)、耐高温($>1200^{\circ}\text{C}$)、耐腐蚀、抗氧化、低密度($<3.5\text{g}/\text{cm}^3$)等特点,且其电阻率在 $10^{-2}\sim 10^6\Omega\cdot\text{cm}$ 之间连续可调^[8,13-15]。因此,这对现役飞行器隐身化及新一代武器装备高温部件的隐身设计意义重大。通常纯SiC纤维对电磁波是全透明的,通过对其进行掺杂改性,使之具有合适的电阻率,以提高电磁损耗^[16]。

国内外制备SiC吸波纤维主要采用表面改性、掺杂异元素(物理掺杂法和化学掺杂法)和高温处理等方法,主要分为以下三类^[17]:(1)对SiC纤维进行高温处理,尼卡隆(Nicalon)SiC纤维在经过高温处理后,会析出大量游离碳,使纤维电阻率降低、介电损耗增加,使SiC纤维对雷达波具有一定吸收作用;(2)对SiC纤维进行表面改性,采用在碳纤维表面沉积、涂覆或掺入具有吸收特性的元素以改善纤维电磁性能;(3)对SiC纤维进行掺杂改性,通常在SiC纤维内掺杂一些具有良好导电性、磁性元素或物相,可调节SiC纤维复介电常数和磁导率,以提高其电磁损耗和吸波性能。

近年来,纤维吸波材料正朝着陶瓷基复合材料发展,如将C、SiC以不同配合比,采用人工设计控制其电阻率,可制成耐高温、抗氧化、具有优异力学性能和良好吸波性能的SiC-C复合纤维。Zhou等^[18]采用化学气相沉积在碳纤维表面原位催化生长出SiC纳米纤维,其反射率小于-10dB带宽达2.5GHz。在样品厚度为2.0mm条件下,反射率最小值为-19.9dB,而纯碳纤维的反射率只有-2.1dB。通过研究碳、SiC复合纤维吸波性能和机理,对其进行改性和结构设计以研制出高性能复合型纤维吸波材料。

1.3 多晶铁纤维吸波材料

近年来,使用的大多数磁性吸波材料质量较大,难以实现导弹等飞行武器应用。多晶铁纤维具有形状各向异性,是一种轻质磁性雷达波吸波材料,对它的研究始于20世纪80年代中期。多晶铁纤维在粘结剂中层状取向排列所形成的吸波涂层,可在很宽频带内实现高效吸收,质量比传统金属微粉吸波材料减轻40%~60%,涂层面密度可降低至1.5~2.0kg/m²。因此,多晶铁纤维在雷达波吸收方面应用前景广阔^[19]。

多晶铁纤维是铁磁性导体,在微波电磁场作用下,它的磁距主要来源于两个方面:(1)固有磁距的趋向,包括磁畴转动磁化过程和磁壁位移磁化过程;(2)电子涡流产生的磁距。研究表明多晶铁纤维表面的电阻率非常低,使用时易反射电磁波,降低吸波效率。在实际应用中,可通过表面改性等手段提高其表面电阻率。在外界交变电场作用下,纤维内自由电子发生振荡,产生振荡电流,使其具有较强的介电损耗。贺君等^[20]采用气氛退火炉对多晶铁纤维进行表面原位氧化改性,获得表面包覆铁氧化物的

多晶铁纤维复合结构。在多晶铁纤维填充量为 20% (wt, 质量分数, 下同), 涂层微波吸收性能在 8~18GHz 频段内, 小于 -10dB 反射率的吸收带宽可达 4.5GHz, 最低峰值可达 -25.38dB。

近年来, 多晶铁纤维吸波材料备受关注的原因在于其电磁参数的各向异性、轴向介电常数远大于径向介电常数、轴向磁导率远大于其径向磁导率, 所以铁纤维在涂层的取向对涂层吸收性能有很大影响。通过实验或模拟, 优化多晶铁纤维形貌、微观结构与成分, 综合采用表面处理等改性手段进一步提高其吸波性能。多晶铁纤维独特的磁性能在与其他类型吸收剂有效复合后, 也将丰富对微波电磁参数调控手段, 实现宽频带强吸收。

2 新型纤维吸波材料

2.1 碳纳米管吸波材料

自 1991 年碳纳米管 (CNTs) 被发现以来, 其特殊的纳米效应、螺旋结构、高温抗氧化性和比重小等优点倍受吸波材料研究者的青睐, 可用于隐形材料、电磁屏蔽材料或暗室吸波材料^[21]。纯 CNTs 磁损耗较小, 而介电常数较高, 难以实现复介电常数与复磁导率匹配, 可通过改变 CNTs 的结构、排列方式和外应力, 控制其介电性能来提高吸波性能。CNTs 作为偶极子在电磁场作用下产生耗散电流, 耗散电流被周围基体衰减, 使电磁波能量转化成热能等其他形式消耗; 另外 CNTs 具有较高的比表面积, 存在大量悬挂键易界面极化, 对电磁波可进行多重散射。通常将 CNTs 加入绝缘树脂或聚合物基底材料中形成复合材料, 或者在 CNTs 内部进行铁磁材料掺杂、CNTs 外铁磁性金属包覆后形成 CNTs-磁性链复合物, 而获得优良吸波性能^[22], 见表 2。采用多种材料的交叉复合, 特别是与具有不

同电磁特性材料的复合, 可大幅度提高 CNTs 吸波性能。

2.2 竹炭纤维吸波材料

竹炭是毛竹经过烧制碳化而成, 具有不同尺度的微孔和蜂窝化结构。竹炭纤维是采用纳米技术, 先将竹炭微粉化, 然后再与聚酯改性切片熔融纺丝而制得。该纤维具有内外贯穿的蜂窝状微孔结构, 边缘呈不规则形状, 纵向表面光泽均一, 有较浅沟槽, 是一种新型功能性纤维, 已应用于微波吸收、医用及产业用纺织品等领域, 具有广阔的发展前景^[27]。

竹炭的导电性随炭化温度升高而提高, 吸附分解能力超强, 能发射远红外线, 也具有一定吸波性能。李好婕等^[28]以竹炭、金属硅 (Si) 粉为原料, 已制备出性能优异的竹炭/SiC 复合吸波材料。Qian 等^[29]以毛竹为模板合成生物形态炭/二氧化钛复合吸波材料, 在 17.4GHz 条件下, 最低反射率为 -18.0dB。

3 展望

综上所述, 科研工作者对纤维吸波材料研究已取得很大进展, 但在深入研究传统纤维吸波材料的同时, 需加大对新型纤维吸波材料开发力度。如通过纤维吸收剂的改性处理, 改变纤维吸收剂在基体中分布状态及基体结构设计等来提高吸波体的吸波性能。碳纤维及 SiC 纤维复合吸波材料在吸波/承载一体化吸波材料中具有较强优势。对 CNTs、竹炭纤维等新型纤维吸波材料, 可通过与不同电磁特性材料复合来提高其吸波性能。而竹炭基吸波材料, 可同时利用结构及基体材料的双重作用, 进一步改善孔内表面材料的组成和形成状态来提高电磁波吸收性能。今后纤维吸波材料发展中, 可加强宽频吸波材料及纤维改性增强吸波材料的研究, 同时加强如竹炭等具有生物结构等环保类材料在吸波材料领域的理论研究, 大力发展相应的基体材料和生物特殊结构的研究和利用。

表 2 不同粒子/碳纳米管复合材料的吸波性能

样品	质量 分数/ %	测试 频段/ GHz	最低 反射率/ dB	有效频带宽度 (<-10dB), 厚度/mm	参考 文献
BaTiO ₃ /多壁碳纳米管	10	2~18	-37.50	3.5GHz, 2mm	[23]
纳米 Al ₂ O ₃ -TiO ₂ / 碳纳米管	5	2~18	-16.00	2.0GHz, 2mm	[24]
四氧化三铁/聚苯胺/ 碳纳米管	10	2~18	-29.81	3.0GHz, 2mm	[25]
镍纳米线/碳纳米管	5	2~18	-23.10	4.6GHz, 2mm	[26]

参考文献

- [1] Zou T C, Wu Y B, Li H P. Electromagnetic and microwave absorbing properties of carbon-encapsulated cobalt nanoparticles [J]. Materials Letters, 2018, 214: 280-282.
- [2] Meng F B, Wang H G, Huang F, et al. Graphene-based microwave absorbing composites: a review and prospective [J]. Composites Part B, 2018, 137: 260-277.

- [3] Ghasali E, Alizadeh M, Pakseresht A H, et al. Preparation of silicon carbide/carbon fiber composites through high-temperature spark plasma sintering[J]. Journal of Asian Ceramic Societies, 2017, 5(4): 472-478.
- [4] 王震, 邢宏龙, 朱燕婷, 等. 二氧化锰/三氧化二铁/聚苯胺复合材料的制备及微波吸收性能研究[J]. 化工新型材料, 2017, 45(6): 76-79.
- [5] Feng J, Pu F Z, Li Z X, et al. Interfacial interactions and synergistic effect of CoNi nanocrystals and nitrogen doped graphene in a composite microwave absorber[J]. Carbon, 2016, 104: 214-225.
- [6] 李永波, 黄成亮, 曲发增, 等. 碳纤维吸波材料研究现状及展望[J]. 硅酸盐通报, 2015, 34(11): 3228-3231.
- [7] Luo H, Chen W B, Zhou W, et al. Carbon fiber/Si₃N₄ composites with SiC nanofiber interphase for enhanced microwave absorption properties[J]. Ceramics International, 2017, 43(15): 12328-12332.
- [8] 黎炎图, 黄小忠, 杜作娟, 等. 结构吸波纤维及其复合材料的研究进展[J]. 材料导报, 2010, 24(7): 76-79.
- [9] 赵东林, 高云雷, 沈曾民. 螺旋形碳纤维结构吸波材料的制备及其吸波性能研究[J]. 功能材料信息, 2011, 8(4): 17-21.
- [10] 邹田春, 冯振宇, 赵乃勤, 等. 活性炭纤维/树脂复合吸波材料的研究[J]. 材料工程, 2011, 1(2): 22-25.
- [11] 刘渊, 刘祥萱, 陈鑫, 等. 碳纤维表面 α -Fe 的 MOCVD 生长制备及吸波性能研究[J]. 无机材料学报, 2013, 28(12): 1328-1332.
- [12] 刘辉, 高云雷, 赵东林, 等. 镀镍中间相沥青基碳纤维的吸波性能[J]. 安全与电磁兼容, 2011, 1(5): 9-12.
- [13] Yuan X Y, Cheng L F, Zhang L T. Electromagnetic wave absorbing properties of SiC/SiO₂ composites with ordered inter-filled structure[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2016, 680: 604-611.
- [14] Wang J G, Huang S, Liu S, et al. EBSD characterization of the growth mechanism of SiC synthesized via direct microwave heating[J]. Materials Characterization, 2016, 114: 54-61.
- [15] Meng Q C, Li Z H, Zhu Y M, et al. Mechanical and x-band dielectric properties of vitrified bonded SiC composites[J]. Materials and Design, 2016, 92: 18-22.
- [16] Wei Y S, Yue J L, Tang X Z. Enhanced microwave absorbing properties of FeCo magnetic film-functionalized silicon carbide fibers fabricated by a radio frequency magnetron method[J]. Ceramics International, 2017, 43(18): 16371-16375.
- [17] Shi Y M, Luo F, Ding D H, et al. Effects of thermal oxidation on microwave absorbing and mechanical properties of SiC_f/SiC composites with PyC interphase[J]. Transactions of Non-ferrous Metals Society of China, 2015, 25(5): 1484-1489.
- [18] Zhou W, Long L, Xiao P, et al. Silicon carbide nano-fibers in-situ grown on carbon fibers for enhanced microwave absorption properties[J]. Ceramics International, 2017, 43(7): 5628-5634.
- [19] 杨芾蓁, 侯兴哲, 王丽蕊, 等. 铁纳米线的制备与电磁吸波性能研究[J]. 化工新型材料, 2017, 45(7): 101-103.
- [20] 贺君, 胡照文, 邓联文, 等. 多晶铁纤维表面原位氧化及其微波吸收性能[J]. 矿冶工程, 2016, 36(3): 98-101.
- [21] 胡文丽, 邢宏龙, 胡晓伶, 等. 多壁碳纳米管/四氧化三钴复合材料的微波吸收性能研究[J]. 化工新型材料, 2017, 45(3): 66-68.
- [22] Ali G. Enhanced reflection loss and permittivity of self assembled Mg-Co-Zr substituted barium ferrite dot array on carbon nanotube[J]. Journal of Magnetism and Magnetic Materials, 2012, 324(6): 1080-1083.
- [23] 毕成, 朱美芳, 张青红, 等. 电磁波吸收剂 BaTiO₃/MWCNT 及其与 PAN 杂化纤维的制备与性能研究[J]. 无机材料学报, 2010, 25(8): 829-834.
- [24] 汪刘应, 徐卓, 华绍春, 等. 微弧等离子喷涂碳纳米管/纳米 Al₂O₃-TiO₂ 复合涂层高温性能研究[J]. 无机材料学报, 2011, 26(3): 239-243.
- [25] 周洪福. 碳纳米管表面有机高分子改性及其纳米复合材料的制备与表征[D]. 北京: 北京化工大学, 2011.
- [26] Zou T C, Li H P, Zhao N Q, et al. Electro-magnetic and microwave absorbing properties of multi-walled carbon nanotubes filled with Ni nanowire[J]. Alloys and Compounds, 2010, 496(1/2): 22-24.
- [27] Yang F C, Wu K H, Huang J W, et al. Preparation and characterization of functional fabrics from bamboo charcoal/silver and titanium dioxide/silver composite powders and evaluation of their antibacterial efficacy[J]. Materials Science and Engineering C, 2012, 32(5): 1062-1067.
- [28] 李好婕, 武志红, 张聪, 等. 竹炭/SiC 复合材料结构及其吸波性能[J]. 硅酸盐学报, 2018, 46(1): 1-6.
- [29] Qian L C, Yang S Y, Hong W N, et al. Synthesis of biomimetic charcoal/TiO₂ composites from moso bamboo templates for absorbing microwave[J]. Bio Resources, 2016, 11(3): 7078-7090.

收稿日期: 2018-04-08

修稿日期: 2019-06-03

欢迎登陆《化工新型材料》投稿系统, www.hgxx.org