

纤维类雷达波吸收剂的研究进展

郭伟凯 李家俊 赵乃勤 周福刚

(天津大学材料学院,天津 300072)

文 摘 对目前吸波材料中用的纤维吸收剂——碳纤维、碳化硅纤维、金属纤维等的吸波特性、改性方法作了回顾,得出不同纤维的混杂和采用异型纤维是得到宽、轻、薄、强的结构吸波材料的有效方法。

关键词 吸波材料,碳纤维,碳化硅纤维,多晶铁纤维,混杂纤维,异型纤维

Development of Fibers as Radar Wave Absorbers

Guo Weikai Li Jiajun Zhao Naiqin Zhou Fugang

(School of Material Science & Engineering, Tianjin University, Tianjin 300072)

Abstract This article is a review on present absorbing characteristics and modifications of several fibers such as carbon fiber, silicon carbide fiber, metallic fiber, etc. Hybrid fibers and non-circular fibers are high performance fibers for obtaining the wide, light and thin structural absorbing materials.

Key words Absorbing material, Carbon fiber, Silicon carbide fiber, Iron fiber, Hybrid fiber, Non-circular fiber

1 前言

雷达吸波结构材料是由吸收剂和能透过雷达波的基体材料复合而成,经历了由单一纤维到混杂纤维、由次承力件到主承力件、由热固性树脂到热塑性树脂的发展过程。先进复合材料在军事飞行器上应用的不断扩大和现代通讯技术的发展,推动人们开发更高性能的吸波材料^[1,2]。

频带宽、厚度薄、质量轻、吸收强是高性能吸波材料追求的目标。迄今为止,人们对铁氧体、金属粉末等吸收剂已进行了较深入的研究。但存在密度大、单位厚度吸收低等缺点,迫使人们寻找综合性能更加优异的吸收剂。研究发现,某些纤维有很好的吸波性能^[3-5],能满足材料吸波和承载的双重特性。目前,对纤维作为主要吸收剂的研究还处于起步阶段,本文综述了常见纤维吸收剂的研究现状。

2 碳纤维

碳纤维具有优良的导电性能。早期研究中,碳纤维只是作为树脂增强体加入,添加的碳纤维量达40%(质量分数)甚至更多,碳纤维复合材料的界面反射大于93%,对电场的屏蔽效果与铝合金相近^[6]。当时研究者认为碳纤维复合材料对电磁波几乎是全反射,这种材料不可能做吸波材料。人们试图通过对碳纤维表面改性和化学掺杂改善其吸波性能,并取得了一些进展。随着研究的深入,减少碳纤维用量约至0.02%(质量分数),碳纤维显示出良好的吸波性能。碳纤维是电阻型吸波材料,微波主要衰减在材料电阻上,可作吸波材料的碳纤维电阻率要求在 10^{-2} cm左右^[5]。碳纤维的制造工艺、表面改性、纤维间距、纤维束的粗细及排布方式都会影响其吸波性能。笔者所在的研究小组对这种微量碳纤维的吸波特性进行了较系统的研究^[3,4]。

2.1 连续纤维

收稿日期:2003-02-24;修回日期:2003-06-30

郭伟凯,1979年出生,硕士研究生,主要从事电磁功能复合材料的研究工作

2.1.1 表面改性与化学掺杂

碳纤维是一种电阻率很低的电损耗材料,普通圆截面的碳纤维几乎不具有磁损耗特性。为了改善碳纤维的电性能和磁性能,研究者对碳纤维进行了表面改性与化学掺杂以改变碳纤维的电导率和磁导率,使碳纤维成为电磁损耗型吸波纤维。高文^[7]等人研究了化学气相沉积法在碳纤维表面共沉积 SiC 涂层对碳纤维复合材料微波性能的影响,研究表明 SiC 涂层对纤维的电磁参数影响很大,碳纤维表面的 SiC 涂层,可以在一定程度上使其复合材料的介电常数和介电损耗角正切值减小,沉积产物主要是 - SiC 晶体,是 SiC 纤维的晶型。有涂层纤维与无涂层纤维制备的吸波复合材料相比,前者吸收率有明显的增加;但这种吸收率还较小,还未达到实际应用的吸波隐身效果。黄小忠等人^[8]用溶胶-凝胶技术在碳纤维表面涂敷 BaFe₁₂O₁₉ 型铁氧体,制得具有磁性涂层的连续碳纤维,该碳纤维有独特的电磁性能,沿轴向磁化时,可以获得较大的 μ 与 ϵ 。易沛等^[9]研究了镀金属碳纤维对吸波的影响。镀金属碳纤维可调整吸波材料的电磁参数,其中主要是复数介电常数。它可显著改善单一涂层的吸波性能和拓宽吸收频带,对于高性能的多层复合涂层的设计、研制具有重要意义。曾祥云等^[10]研究了碳纤维布镀镍吸波材料的吸波性能后发现,碳纤维布适量镀镍后有较好的吸波性能,随镍含量的增大,吸波性能有一极大值,而且镀镍碳纤维布在 K_U 波段吸波性能优于 X 波段。

2.1.2 排布方式及间距

纤维取向不同而导致的各向异性在电性能上表现较为突出,沿纤维轴向,电流能够沿纤维长度方向流动具有很大的导电率;沿纤维径向,电流不能洞穿纤维间的空隙而只能在横截面上流动,导电率要小得多。所以,不同的纤维排布方式会对纤维吸波效果产生差异。王晓红等^[11,12]研究了不同铺层方式碳纤维复合材料的微波反射特性,结果表明,单向纤维铺层中,随着纤维与电场方向夹角增大,材料的反射系数降低,纤维与入射电场方向夹角的绝对值是 90° 时反射系数最小。交叉铺层的反射率很大,只比金属略小。

笔者所在的研究小组^[3,4]系统地研究了 2 GHz ~ 18 GHz 下碳纤维含量、间距、排布方式(平行、正

交、垂直、垂直—平行)对材料吸波性能的影响及其机理。发现碳纤维适当排布有良好的吸波性能,碳纤维的间距、排布方式对吸波性能有重要影响;垂直—平行交替排布的吸波性能优于单纯垂直排布和平行排布,在 8 GHz ~ 18 GHz 电磁波吸收率高于 90%,而厚度仅为 4 mm,达到实际应用的水平。另外垂直排布时在高频段的吸波性能有继续增大的趋势,是一种可在厘米波段甚至毫米波段性能优异的吸收剂。目前这种吸波材料的吸波机理在进一步研究之中。

2.2 短切碳纤维

甘永学等^[13]研究了纤维的平均长度为 1.5 mm 短切镀镍碳纤维与环氧树脂复合和纤维的平均长度为 3 mm 镀镍碳纤维与铁氧体和环氧树脂复合构成的材料的吸波性能。在 8.2 GHz ~ 12.4 GHz 随着频率的增大,对雷达波的吸收逐渐增强。赵东林^[2]也研究了镀镍短切碳纤维的吸波性能。他们两人在解释机理时发生分歧,甘永学认为短切镀镍碳纤维在吸波材料中起半波谐振子的作用。在短切镀镍碳纤维的近区存在似稳感应场,此感应场激起耗散电流,在铁氧体和周围基体作用下,耗散电流被衰减,从而雷达波能量转换为其他形式的能量,主要为热能。赵东林认为在含短切碳纤维的吸波材料中,可以把短切碳纤维作为偶极子。短切碳纤维偶极子在电磁场的作用下,会产生极化耗散电流。在周围基体作用下,耗散电流被衰减,从而雷达波能量转换为其它形式的能量。邢丽英等人^[14]研究了掺混短碳纤维后材料在电磁波作用下某些宏观物理量的响应特性。结果表明,调整纤维长度及含量可在很宽范围内改变材料的电磁参数与衰减量;对于不同长度的短碳纤维,在介质中的最佳填充量不同,在对应的最佳填充量(此时纤维的长度接近传输波长的一半)可对电磁波起较大衰减作用;而且短碳纤维的加入,可大大减少粉料吸收剂的添加量。这样,在保证材料电性能的同时,可提高材料力学性能,并能起到一定的减重效果。

3 碳化硅纤维

SiC 纤维具有优异的耐高温性能。它与基体材料相容性好,与基体界面线膨胀率及热导率非常接近,而且在高频段有较好的吸波性能。SiC 纤维是半导体材料,电阻率较大,人们想了许多办法对其改

性以提高其性能^[5,15]。

3.1 连续纤维

3.1.1 表面改性

对先驱体转化法制备的 SiC 纤维进行表面涂敷含损耗介质的树脂或沉积导电层(如碳、钛、钴、镍、铁等),降低 SiC 纤维的电阻率,提高纤维的电磁损耗。程海峰等^[16]通过化学镀方法在 SiC 纤维表面镀覆厚度为 1 μm ~ 5 μm 的钴、铁调节其微波电磁性能,铁含量的降低,介电常数的实部和虚部、磁导率常数的虚部均增大,镀层中铁含量为 0.41% (质量分数)时磁导率常数的实部达到最大。Mouchon 等人^[17]对 SiC 纤维制备陶瓷基结构吸波材料表面生成富碳层的情况进行了研究。纤维表面生成富碳界面层,降低 SiC 纤维的表面电阻率,能有效提高碳化硅纤维的吸波性能。制得的 SiC/Nasion 复合材料具有非常优良的吸波性能以及良好的力学性能和耐高温性能。杨孚标等^[18]采用化学气相沉积方法,在连续碳化硅纤维表面沉积一层 B₄C 涂层。结果表明 SiC 纤维涂层处理不仅可以大幅度提高纤维单丝的强度,而且可调节纤维的电阻率。

3.1.2 化学掺杂

用常用的先驱体转化法制备的 SiC 纤维导电性能较差,介电损耗低,是非磁性纤维。通过在 SiC 纤维内掺杂一些具有良好导电性或导磁性的元素或物相,提高其电磁损耗和吸波性能。掺杂的方法主要有两种:一是在先驱体中加入良好导电或磁的物质。王军等^[19~23]在聚碳硅烷中掺杂纳米尺度的铁、钴、镍、钛等微粉,制备出具有良好力学性能和吸波性能的 SiC 纤维,该纤维与环氧树脂复合可得到较好的吸波性能。纳米金属微粉含量低时随掺入量的增大, SiC 纤维的电磁损耗逐渐增大。添加 Ti 粉所得试样厚度为 4 mm,吸波衰减最大可达 -21.6 dB,小于 -10 dB 的带宽为 5.6 GHz。添加镍粉所得试样也为 4 mm,在 8 GHz ~ 18 GHz 范围内反射衰减均小于 -10 dB,达到实际应用的水平。含镍 SiC 复合纤维可以作为一种兼增强/吸波的结构吸波材料。另一种是在先驱体中加入有机金属化合物,在烧成过程中有机金属化合物分解生成金属微粒或金属碳化物,从而调节 SiC 纤维的微波电磁性能。这种方法是更为常用的调解 SiC 纤维微波电磁性能的方法。Yamamura 等人^[24]在先驱体合成过程中,采用 Ti

(OR)₄、Zr(OR)₄ 等有机金属化合物与聚碳硅烷同时热解制得钛、锆含量很高的聚钛(锆)碳硅烷,经纺丝、烧结制备出 SiC/Ti(Zr) 纤维,这种纤维对 8 GHz ~ 12 GHz 的雷达波反射衰减 -15 dB 以上,最大可达 -40 dB。日本 UBE 工业公司^[25]已生产并出售含钴 SiC 纤维,其商品牌号为“Tyranno”,这种纤维可耐 1200 高温,电阻率为 10⁻² $\Omega\cdot\text{cm}$ ~ 10⁴ $\Omega\cdot\text{cm}$,具有良好的吸波性能。王亦菲等^[26]以 Ti(OBu)₄ 与低分子量聚硅烷为原料合成不同含钛量的聚碳硅烷,制备出力学性能良好、电阻率为 10⁻² $\Omega\cdot\text{cm}$ ~ 10² $\Omega\cdot\text{cm}$ 的 Si-Ti-C-O 纤维。

3.2 短切纤维

程海峰等^[16]通过表面化学镀铁、钴合金并进行适当的热处理,调节短切 SiC 纤维的微波电磁参数。结果表明,热处理工艺条件、镀层中铁和钴元素含量、复合镀层的构成及短切纤维的取向对所制的吸收体的电磁参数有重要影响。

4 金属纤维

金属纤维填充聚合物复合材料不仅使其具有导电、导热功能,而且作为电磁屏蔽材料和吸波材料具有广泛的应用前景。而在电磁屏蔽研究领域,由于反射易造成系统内部干扰等不利影响,已由过去的高反射调整为高吸收低反射。谭松庭等人^[27]以不锈钢纤维作为填料,分别与 ABS 和 PP 复合制得了电磁屏蔽用导电性聚合物复合材料。这类复合材料对电磁波的屏蔽效果以吸收损耗为主。谭松庭等人还考察了表面改性和复合工艺对金属纤维/聚合物复合材料性能的影响。结果表明,用不同表面处理剂处理不锈钢纤维后,随纤维表面张力增加,复合材料的电阻率增加;使用母料法复合工艺有效地改善金属纤维在聚合物基体中的分散,可以提高复合材料的导电性能和电磁屏蔽性能。

赵振声、何华辉领导的课题组^[28~30]从麦克斯韦理论出发,对多晶铁纤维的微波吸收材料从纤维制备、改性、铺层、纤维直径及长径比较为系统进行了深入地研究,导出了多晶铁纤维吸收剂复磁导率和复介电常数的理论计算公式。发现多晶铁纤维的轴向磁导率和轴向介电常数是影响其吸波性能的关键因素,应优先选用亚微米级的铁纤维,提高铁纤维的长径比是提高铁纤维磁耗的有效途径。张秀成等^[29]依据电磁场理论推导出了多层不同取向的纤

宇航材料工艺 2003 年 第 6 期

维铺层吸波板的反射率公式,利用此公式对给定的电磁参数及结构计算吸波板的反射率。由计算结果分析了入射波的偏振角、邻近层纤维取向夹角及层数与反射特性的关系。若希望在某一频段内有良好的吸波性能,就要在同时考虑频率的条件下对反射率进行优化设计。余洪斌等^[30]为了克服铁纤维使用时搭接在一起在涂层内部构成导电网络,对电磁波反射的问题,采用磷化工艺对铁纤维进行了表面处理,处理后纤维的表面电阻率得到很大的提高,磁性能也有一定提高。

5 混杂纤维

在现有的纤维中,碳纤维、石墨纤维、金属纤维、SiC纤维及导电高分子纤维等具有一定吸波性能,玻璃纤维、Kevlar纤维、硼纤维、氮化硅纤维等具有较好透波特性^[31]。不同纤维混杂排布、编织可以产生协同效应,充分发挥不同纤维的应用潜力。如碳纤维与玻璃纤维混杂编织成三向织物,这种三向织物就象微波暗室结构一样,有许许多多微小的角锥,具有良好的吸收性能。国内用混杂纤维作为吸收剂的研究较少。国防科技大学较早开展了SiC/C结构吸波材料的研究,北京航空材料研究院和航天材料及工艺研究所开展了碳纤维和玻璃纤维的混杂排布对吸波屏蔽方面的研究^[4]。华宝家等^[6]研究了碳纤维(CF)/玻璃纤维(GF)的排布方式、比例、碳纤维的排布方向对吸波性能的影响。实验结果表明,随碳纤维体积含量增加,反射率增加。设计的试样厚度为2.8 mm~3.5 mm,在8 GHz~18 GHz范围内,当CF/GF为1/18(体积分数,下同)时,反射率均小于-10 dB;CF/GF为1/1时,与金属一样几乎为全反射。材料反射率与碳纤维排布方向和电磁波极化方向之间的夹角密切相关,当二者互相垂直时,无论碳纤维含量是多少,其反射率均小于-10 dB,且很接近;当二者互相平行时,CF/GF为1/1、1/2、1/4时,其反射率大,与金属类似。仅在CF/GF为1/8时,反射率随频率增加而降低,基本小于-10 dB。

6 异型纤维

异形截面碳纤维具有优异的力学性能,而且具有某些特殊光电磁功能。文献[31]中报道的异型截面有:三角形、U形、W形、Y形、箭形、中空三角形等。美国、日本在异形截面碳纤维研制中处于领先地位^[4]。美国的F-117、B-2和F-22隐身飞机都

宇航材料工艺 2003年 第6期

大量使用了这种异形截面碳纤维,具有优异的“隐身”性能。美国Clementon大学的先进工程纤维中心对异形截面沥青基碳纤维进行了详细研究,发现异形截面碳纤维可以承受较大压应力和纤维特有转动惯量^[32,33]。国内北京化工大学开展了异形截面碳纤维的研究工作^[2],并成功地制备出了力学性能优异的异形截面中间相沥青基碳纤维,对其微波电磁特性进行了初步研究。研究结果表明这种异形截面中间相沥青基碳纤维不仅具有非常高的介电损耗,而且还有比较高的磁损耗,是一种非常有潜力的吸波碳纤维。国防科技大学王军^[20,21]等开展SiC异型纤维的研究,采用先驱体法制备了三叶型SiC纤维,研究了纺丝温度、压力、牵引速度对纤维异型度和直径当量的影响,确立了异型SiC纤维的熔融纺丝工艺。通过阻抗匹配设计,制得4 mm厚吸波体在X波段有小于-10 dB的反射衰减。

7 结语

碳纤维、SiC纤维、金属纤维等导电纤维具有不同程度的吸波特性,通过表面改性和掺杂改性,可以不同程度调整纤维的电磁性能从而改善吸收性能。碳纤维的不同排布影响微波吸收性能。将不同纤维混杂和开发异型截面纤维是获得高性能吸波材料的有效途径。

参考文献

- 1 马晓光,刘越,崔河.防电磁波辐射纤维的发展现状及工艺设计探讨.合成纤维,2002;31(1):14~17
- 2 赵东林,沈曾民,迟伟东.碳纤维及其复合材料的吸波性能和吸波机理.新型炭材料,2001;16(2):66~72
- 3 曹婷.碳纤维(碳毡)/环氧吸波复合材料的制备及性能研究.天津大学硕士学位论文,2002
- 4 马铁军.碳纤维毡类电磁功能复合材料的研究.天津大学博士学位论文,1998
- 5 罗发,周万城,焦桓,赵东林.高温吸波材料研究现状.宇航材料工艺,2002;32(1):8~11
- 6 华宝家,肖高智.碳纤维在结构隐身材料中的应用研究.宇航材料工艺,1994;24(3):31~34
- 7 高文,冯志海.涂层改性碳纤维复合材料的微波性能研究.宇航材料工艺,2000;30(5):53~57
- 8 黄小忠,冯春祥,李效东.一种新型的Ba-M型铁氢体磁性涂层吸波碳纤维研制.新型炭材料,1999;14(4):72~74

(下转第46页)

参考文献

- 1 张大海,黎义,高文等. 高温天线罩材料研究进展. 宇航材料工艺,2001;31(6):1
- 2 郭景坤,马利泰,茅志琼等. 碳纤维/石英复合材料中石英玻璃的析晶. 材料科学进展,1990;4(2):188
- 3 韩欢庆,雷廷权,温广武等. 碳纤维补强增韧熔石英性能研究. 机械工程材料,1996;20(3):28
- 4 贾德昌,周玉,雷廷权等. 碳纤维含量对 C_f/SiO_2 复合材料组织与性能的影响. 宇航材料工艺,2001;31(4):30
- 5 韩欢庆,葛启录,雷廷权等. 熔石英基复合材料性能的研究. 粉末冶金技术,1999;17(3):201
- 6 韩欢庆,葛启录,陈玉萍等. 晶须补强增韧熔石英材料的热学性能. 材料科学与工艺,1999;7(1):30

(编辑 马晓艳)

(上接第 15 页)

- 9 易沛,甘永学. 镀金属碳纤维吸波涂层添加剂的初探. 航空学报,1991;12(12):B655~B657
- 10 曾祥云. 新型微波吸收复合材料的制备工艺和性能研究. 天津大学硕士论文,1997
- 11 王晓红,刘俊能,何山. 碳纤维复合材料的雷达透射性研究. 材料工程,1998;(1):15~18
- 12 王晓红,刘俊能. 碳纤维复合材料的微波反射特性研究. 功能材料,1999;30(4):387~388
- 13 甘永学. 含谐振子的电磁波功能材料的研究. 北京航空航天大学博士论文,1992
- 14 邢丽英,刘俊能. 短碳纤维电磁特性及其在吸波材料中应用研究. 材料工程,1998;(1):19~21
- 15 吴晓光,车晔秋编译. 国外微波吸收材料. 国防科技大学出版社,1992:16
- 16 程海峰,陈朝辉. 短切碳化硅纤维微波电磁参数改性研究. 宇航材料工艺,1999;29(4):41~44
- 17 Mouchon E. CoLombanl macrowave absorbent preparation,mechanic properties and microwave conductivity of SiC fiber reinforced nasicon matrix composite. J. Mater. Sci.,1996;31(2):323~332
- 18 杨孚标,李永清,程海峰. SiC 纤维的 B_4C 涂层研究. 功能材料,2002;33(3):286~287
- 19 王军,王应德. 以碳化硅纤维为吸收剂的结构吸波材料设计. 功能材料增刊,1998;(1):628~629
- 20 王军,陈革. 以异型碳化硅纤维为吸收剂的结构吸波材料设计. 材料工程,2000;(7):27~29
- 21 王军,姚闽. 异型截面聚碳硅烷纤维的制备. 材料工程,2000;(9):38~41
- 22 王军,宋永才. 含钛碳化硅纤维的制备及其微波吸收特性. 材料研究学报,1998;12(8):419~422
- 23 王军,许云书. 含镍碳化硅纤维的制备及其电磁性能. 功能材料,2001;32(1):37~39
- 24 Yamamura et al. Electromagnetic wave absorbing material. USP 5 094 907 1992-02-15:2
- 25 王秀春. 国外隐身材料的研究与发展. 隐身技术,1993;(4):70~74
- 26 王亦菲,冯春祥. 电阻率可调的 $Si-Ti-C-O$ 纤维的研制. 高技术通讯,1999;9(5):45~48
- 27 谭松庭,章明秋. 金属纤维填充聚合物复合材料的导电性能和电磁屏蔽性能. 材料工程,1999;(12):15~17
- 28 赵振声. 多晶铁纤维吸波材料的微波磁性研究. 磁性材料与器件,2000;31(1):13~16
- 29 张秀成,何华辉. 多晶铁纤维铺层的雷达波反射特性研究. 功能材料,2001;32(5):461~463
- 30 余洪斌,赵振声. 一种多晶铁纤维的表面改性方法. 表面技术,2002;31(1):45~47
- 31 王曙中,王庆瑞,刘兆锋编著. 高科技纤维高论. 中国纺织大学出版社,1999:11
- 32 Edie D D, Hayes G J, Rast H E et al. Processing of non-circular pitch based carbon fibers. Hightemp Highpressures,1990;22(2):289~198
- 33 Stoner E G, Edie D D, Kennedy J M. Mechanical properties of noncircular pitch based carbon fiber. Hightemp Highpressures,1990;22(2):299~308

(编辑 马晓艳)