

结构吸波材料 SiC-C 纤维的研究

刘心慰 欧阳国恩

(材料科学与应用化学系)

摘要 本文用聚碳硅烷(PCS)与煤沥青(P)共混,制得 PCS-P 共混物,再经纺丝、氧化、高温烧成,制成了 SiC-C 纤维。该纤维电阻率随碳含量的增加而减少,强度和模量随碳含量的增高而降低,而且该纤维与环氧树脂复合制得的层合板材,具有良好的吸收电磁波性能。

关键词 碳化硅纤维,碳化硅-碳纤维,陶瓷纤维,结构吸波材料,吸收剂

分类号 V258.5

隐身技术是当代军事技术上最新成就之一,材料是它的重要组成部分。目前使用的以铁氧体为代表的吸波涂层,由于吸收频带窄而限制了使用。多功能吸波涂层,虽有较好的吸收性能,但由于厚度增加,引起重量增大和粘合不牢,飞行阻力增加等缺点。

结构吸波材料是指既有吸收电磁波性能,又可作结构部件使用的材料。在现代复合材料中,最有代表性的增强材料是碳纤维和 SiC 陶瓷纤维,两者的共同特点是具有高比强度、高比模量、耐化学腐蚀性能好。但耐高温氧化性能, SiC 纤维优越于碳纤维,前者可在 1200℃ 的空气中使用。

碳纤维是一种良导体,电阻率为 $0.8 \sim 1.8 \times 10^{-3} \Omega \cdot \text{cm}$ 之间,是电磁波的反射材料; SiC 纤维是一种半导体,电阻率为 $10^7 \Omega \cdot \text{cm}$ 左右,是电磁波的透过材料。这两种纤维对电磁波的吸收性能并不理想。文献^[1]报导,对于电阻型吸波材料,其电阻率在 $10^1 \sim 10^3 \Omega \cdot \text{cm}$ 之间吸波性能最好。导电性能优良的碳纤维,要提高其电阻率,可以通过降低热处理温度,制成半导体的碳纤维,但相应带来碳纤维强度和模量的降低。电阻率较高的 SiC 纤维,可以通过提高处理温度(1300℃ 以上)和延长热处理时间,以降低电阻率,但也带来工艺上的困难和强度的降低。如果将两者以不同的比例,通过人工设计的方法,控制其电阻率,便可做成耐高温、抗氧化、有优异力学性能和良好吸波性能的 SiC-C 复合纤维。

长谷川良雄曾指出^[2],可用聚硅烷与石油沥青共裂解制备 SiC-C 纤维。石油沥青与聚硅烷相容性差,而制备工艺复杂。本文采用将聚碳硅烷与精制沥青共混的方法,制造 SiC-C 纤维,该方法是将两种原料分别处理,工艺简单,可以定量控制共混物的比例,能制造出预定碳含量的 SiC-C 纤维。

1 实验部分

1.1 先驱体合成

聚碳硅烷(PCS): 将当量比为 1:1 的二甲基二氯硅烷与金属钠在二甲苯溶剂中, N₂ 气保护下, 强烈搅拌, 加热反应, 生成聚二甲基硅烷(PDMS)。将 PDMS 在常压下, N₂ 气保护, 高温热裂解重排, 生成淡黄色透明状固体 PCS, 软化点为 160~180℃。

精制沥青(P): 参考资料^[3]。

聚碳硅烷—沥青共混物(PCS—P)将 PCS 与 P 按预定比例, 在 N₂ 气保护下, 加热至 250℃ 左右, 搅拌, 混合。

1.2 SiC—C 纤维的制备

将 PCS—P 共混物熔融纺丝, 所得纤维在氧化性气氛中加热进行不熔化处理。把不熔化处理后的 PCS—P 纤维放入高温炉中, 在 N₂ 气流保护下, 以 100~250℃/小时的升温速度, 加热至 1000~1200℃, 得黑色发亮的 SiC—C 纤维。

1.3 结构吸波材料试件的制备

根据降低反射、提高吸收效果的原理, 试样应按电阻率渐变型或梯度型制成。分别取 SiC—C(5%)、SiC—C(10%)、碳纤维和玻璃纤维与环氧树脂制成单向铺排的长、宽、厚为 90×90×1(mm³)的平板复合材料。将上述几种平板材料以不同的层合方式, 置于铝板前面, 测其吸波性能。

1.4 结构性能测试

- (1) 红外光谱: 日立 Hitachi270—30 型红外光谱仪, 用 KBr 压片法测定。
- (2) 扫描电镜: 日产 H—800 型分析电镜, 断口镀金进行分析。
- (3) 力学性能: 用 YG—001 型电子强力仪。
- (4) 电阻率: 用 401 型智能电桥测得。
- (5) 电磁波衰减: 用空间波样板移动法。频率为 8~12GHZ。

2 结构与讨论

2.1 共混物的织态结构

PCS 分子是以 Si—C 键为主、分子量较低(1000~2000)、支化程度较高的六元稠环组成的扁球体形态, 已有文献详细报导^[4]。精制煤沥青是一大群稠环化合物及其衍生物组成的混合物^[5], 两者分子形态相似, 分子量和软化点接近, 所以相容性较好, 很容易形成均匀的共混物。

图 1 分别示出沥青、PCS 和 PCS—P(20%)的红外光谱图, 可以看出, 混合物既没有新键产生, 也没有旧键消失, 只是 PCS 与沥青吸收峰的叠加, 所以 PCS—P 共混物属于物理共混。

从扫描电镜照片可以看出, 共混物属于两相复合体系, 沥青的微区(分散相)均匀分布 PCS(连续相)中。

PCS—P 共混物中, 由于 PCS 和沥青分子量较小, 均为稠环结构, 两者在纺丝温度下的熔体属于牛顿流体^[6~7], 在纺丝过程中, 分子不发生取向, 作为连续相的 PCS, 仍是扁

球体分子的密堆积，沥青微区在纺丝过程中将会随着熔体的拉伸而变细伸长。所以，当 PCS-P 共混纤维高温处理后，得到的 SiC-C 纤维将是一种细长的碳微区沿 SiC 纤维轴向均匀分布的复合结构。显然，细长碳微区的存在，将有效调节 SiC 纤维的导电性。

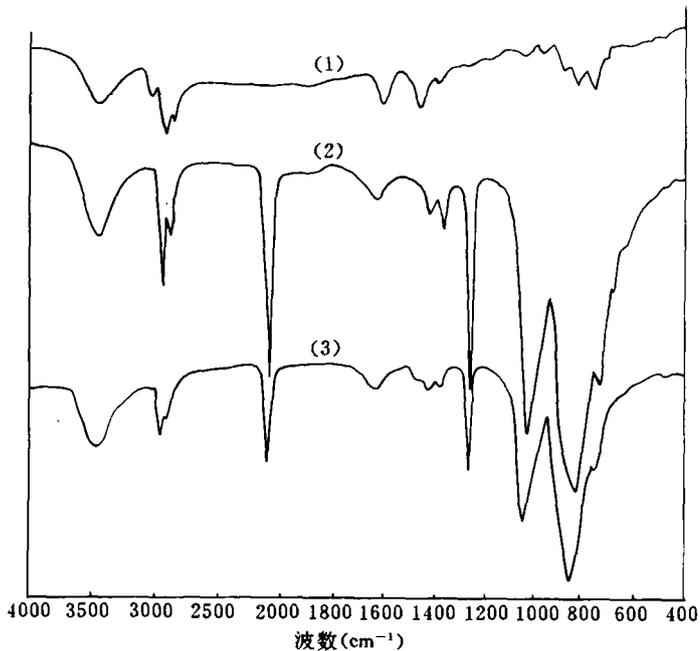


图 1 沥青(1)、PCS(2)、PCS-P(20%)(3)红外光谱图

2.2 SiC-C 纤维力学性能与沥青含量的关系

PCS-P 共混物中，沥青含量对 SiC-C 纤维力学性能的影响，列于表 1 和图 2。

表 1 SiC-C 纤维强度、模量与 PCS-P 中沥青含量关系

PCS-P 中沥青含量(%)	10	20	30	40	50	60
抗拉强度(MPa)	1731	1460	1136	718	577	550
杨氏模量(GPa)	134	109	77.8	59.0	44.0	35.9

由表 1 和图 2 可以看出，SiC-C 纤维的强度和模量均随 PCS-P 共混物中沥青含量的增加而减小。这是因为各向同性沥青基碳纤维本身的强度和模量比较低产生的。在图 2 的强度曲线上，当沥青含量在 30% 到 40% 之间出现一个拐点，这是不是相转变而产生的，待进一步研究。

2.3 PCS-P 共混比例对 SiC-C 纤维电阻率影响

表 2 和图 3 为不同比例的 PCS-P 共混物制得的 SiC-C 纤维的电阻率。可以看出，PCS-P 共混物中沥青含量的增加，SiC-C 纤维电阻率呈规律性下降，这归因于纤维中碳含量的增加。

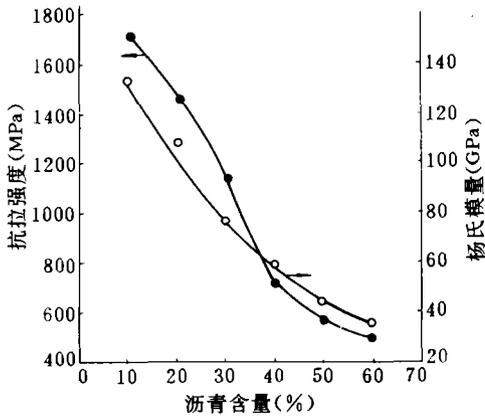


图2 SiC-C纤维强度与先驱体中沥青含量的关系

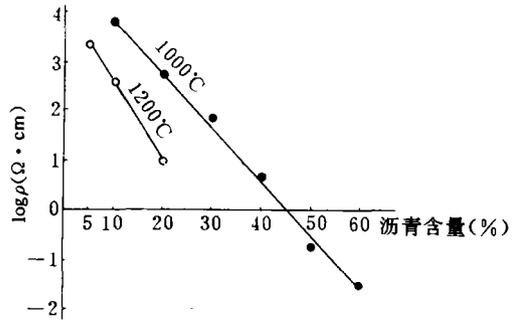


图3 PCS-P共混比例与SiC-C纤维电阻率关系

表2 PCS-P共混比例对SiC-C纤维电阻率的影响

PCS-P中沥青含量(%)	5	10	20	30	40	50	60
电阻率							
(Ω·cm)	1000℃烧成	6.8×10^3	5.48×10^2	68.5	4.76	0.17	2.64×10^{-2}
	1200℃烧成	1.96×10^3	3.95×10^2	8.13			

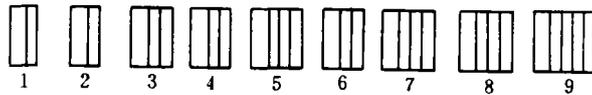
在共混比例相同的情况下,随SiC-C纤维烧成温度的升高,其电阻率减小。这是由于SiC和C微区结晶性提高的结果。

2.4 结构吸波材料的复合方式与吸波性能

综合考虑结构吸波材料对强度和吸波性能的要求,选用1200℃下,PCS-P共混物沥青含量为5%和10%两种SiC-C纤维与环氧树脂复合,制成平板结构吸波材料,测其对电磁波的衰减性能。

几种平板结构吸波材料的复合方式如下:

图中, 1. A1板/SiC-C (5%); 2. A1板/SiC-C (10%); 3. A1板/SiC-C (10%)/SiC-C(5%); 4. A1板/SiC-C(5%)/玻璃纤维;



5. A1板/C/SiC-C(5%)/玻璃纤维; 6. A1板/SiC-C(10%)/玻璃纤维; 7. A1板/C/SiC-C(10%)/玻璃纤维; 8. A1板/SiC-C(10%)/SiC-C(5%)/玻璃纤维; 9. A1板/C/SiC-C(10%)/SiC-C(5%)/玻璃纤维。

铝板厚为2.06mm,其它均为纤维增强环氧复合材料板材,其厚度均为1mm。对电磁波的衰减列于表3和图4。可以看出:

(1) 1、2、3号单独用SiC-C/环氧单层板或双层板,吸波性能并不佳,这是电磁波入

射时，不能完全进入材料内部，而被反射回去一部分。同时，1、2号样太薄，3号是双层，相比之下，吸波性能要好得多。

表3 吸波材料试片层合方式与电磁波衰减关系

衰减(dB)	频率(GHZ)				
	8	9	10	11	12
1	2.0	0.52	1.5	0.82	3.3
2	0.4	6.0	1.1	1.7	1.4
3	2.9	5.7	10.6	9.7	22
4	2.4	4.3	9.5	4.6	4.4
5	3.4	15.9	13.0	19.6	20
6	9.3	12.1	3.6	10.3	8.0
7	1.9	4.2	22.3	25.1	28.0
8	2.1	12.0	21.0	3.1	27.1
9	9.4	16.5	12.3	14.3	29

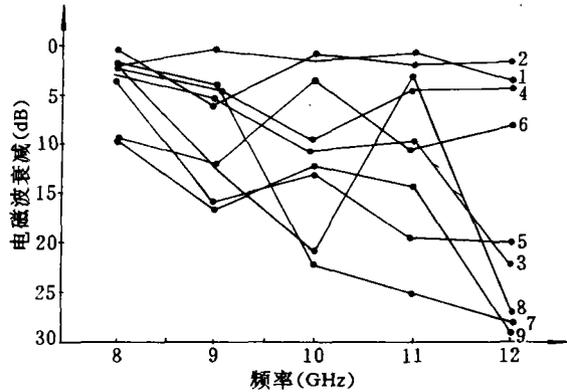


图4 吸波材料试片层合方式与电磁波衰减关系图

(2) 4, 6, 8号与1, 2, 3号相比，表面增加一层透波材料，能使大部分电磁波进入材料内部，有利于发挥 SiC-C 纤维的吸波效果。

(3) 5, 7, 9号与4, 6, 8号相比，靠铝板增加一碳纤维层，降低了铝板反射程度，使吸波效果比4, 6, 8号又有提高。

(4) 相比之下，9号在宽频率范围内吸波性能最好，这与阻抗的合理匹配有关。

采用合适的 PCP-P 共混比例，制得多种电阻率不同的 SiC-C 纤维，复合成阻抗渐变的复合材料，有望做出吸波性能更优越的结构吸波材料。

3 结 束 语

SiC-C 纤维是一种具有高比强度、高比模量、耐高温、抗氧化的半导体材料，电阻率可以通过 PCS-P 共混比例调节，是一种很有希望的结构吸波材料。

参 考 文 献

- [1] Toshikatsu Inohara, et al. CA1203-873
- [2] 长谷川良雄, 冈村清人. 木^oりうことよを共熱分解縮合てちるSiC-C纤维を前駆体を合成. 1987, (1): 99~103
- [3] 刘心慰, 陈殿珩等. 碳素, 1989, (3): 19
- [4] 刘心慰, 陈来等. GPC-VPO-[η]联用研究聚碳硅烷分子的形态和尺寸. 湖南省宇航学会论文集, 1988
- [5] 刘心慰, 陈殿珩等. 碳素. 1989, (2): 25
- [6] 齐锦宁. 聚碳硅烷流变性能的研究. 国防科技大学五系硕士学位论文, 1988
- [7] 刘心慰, 陈殿珩等. 碳素, 1990, (3): 1

A Study of SiC-C Fibers Used in Structure Microwave Absorbers

Liu Xinwei Ouyang Guoen

(Department of Material Science and Applied Chemistry)

Abstract

The PCS—P miscellanies have been obtained to blend polycarbosilane (PCS) with coal pitch (P). The SiC—C fibers have been obtained by spinning , preoxidation, heat treatment of these PCS—C miscellanies. The resistivity, strength and modulus of these fibers decrease with the increase of the carbon contents. The composites composed of the SiC—C fibers and epoxy resin have good electromagnetic wave absorption properties.

Key words silicon carbide fiber, silicon carbide—carbon fiber, ceramic fiber, structure microwave absorber, absorbent