

一种新型 CVD 铁涂层吸波纤维*

许永平 程海峰 陈朝辉 唐耿平

(国防科技大学航天与材料工程学院,湖南长沙 410073)

摘要 利用 $\text{Fe}(\text{CO})_5$ 受热分解,以 CVD 方法在 SiC 纤维表面涂覆单质铁的涂层。研究表明,涂层的引入对 SiC 纤维力学性能基本没有损伤,纤维依靠涂层导电,其电阻率显著降低;改变工艺条件,可以在较大范围内调节涂层纤维的介电常数,同时也引入了磁损耗机制;采用较低的沉积温度和较高的载气流速,可以提高介电常数和磁导率,同时有好的频散效应。

关键词 碳化硅纤维;羰基铁;化学气相沉积法;涂层;电磁参数

中图分类号:TQ343 文献标识码:A

New Microwave-absorbing Fibers with CVD Iron Coating

XU Yong-ping, CHENG Hai-feng, CHEN Zhao-hui, TANG Geng-ping

(College of Aerospace and Material Engineering, National Univ. of Defense Technology, Changsha 410073, China)

Abstract Silicon carbide fibers were coated with iron (Fe) via the chemical vapor deposition (CVD) method. No obvious changes were observed for the silicon carbide fibers' tension while the coating process continued, but the strength of the iron-coated fiber declined accordingly as a result of the increased diameter. The resistivity decreased greatly. The dielectric constant of the iron-coated fibers could be adjusted in a wide range under different process conditions. Magnetic loss was introduced due to the inherent property of the iron. The dielectric constant and magnetic permeability could be improved under lower depositing temperature and higher flow rate of carrier gas.

Key words silicon carbide fiber; carbonyl iron; chemical vapor deposition method; coating; electromagnetic parameters

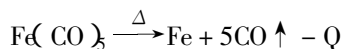
随着超高音速飞机和先进导弹的发展,采用吸波、承载一体化的结构型吸波材料已经成为新一代军用飞行器材料研究的一个热点。碳化硅(SiC)纤维具有耐高温、低蠕变、耐腐蚀、热膨胀系数低和化学稳定性好等优点,因此作为高温结构陶瓷材料已受到广泛的关注。而从电性能的角度来看, SiC 纤维具有半导体特性,又是一种很有前途的微波吸收材料^[1]。

从目前的报道来看,纯 SiC 纤维的吸波性能不是很好,但可通过高温处理法^[2]、掺杂异元素法^[3]和表面涂层法^[4]等方法进行改性,改善其微波吸收特性。纯 SiC 纤维对电磁波的吸收只有电损耗,而研究表明,在吸波材料中引入磁损耗机制,可以有效地减小材料厚度,拓宽吸收频带^[5]。

1 实验

1.1 纤维表面涂层制备原理和方法

将 Nicalon SiC 纤维(束丝)置于马弗炉中,在 500℃ 下进行脱胶,时间为 30min。SiC 纤维表面铁涂层的制备采用化学气相沉积(CVD)工艺,化学反应方程式为:



工艺过程中, $\text{Fe}(\text{CO})_5$ 流速由电脑恒流泵控制,和高纯氮气一起引入沉积炉内。通过改变氮气流速、沉积温度和沉积时间,可以控制涂层的表面形貌和厚度。

1.2 性能测试

1.2.1 涂层纤维的显微形貌分析(SEM)

* 收稿日期:2003-09-20

基金项目:国防科技大学预研基金项目

作者简介:许永平(1979—),男,硕士生。

利用 JSN-5600LV 型扫描电子显微镜观察涂层的显微形貌。

1.2.2 单丝强度的测试

纤维力学性能的测试,采用 YG-002 型单纤维电子强力仪,试样标距是 25.0mm,拉伸速率为 2.0mm/min,记录纤维断裂时的张力(F),用螺旋测微器测量其直径(D),用公式 $\sigma = F/A$ 计算其单丝抗拉强度, A 代表涂层纤维的截面积。

1.2.3 电阻率的测试

将导电胶粘在涂层纤维的两端,待丙酮挥发以后用电阻仪测量其电阻(R),用直尺测量其长度(L),用螺旋测微器测量其直径,用公式 $\rho = R \cdot A/L$ 计算其电阻率, A 代表纤维的截面积。为了保证测量结果的可比性,测量时统一取两电极间纤维长度为 10mm。

1.2.4 电磁参数的测试

将涂层纤维剪断成约 1mm 到 2mm 长的短切纤维,按照 1:1 的质量比与石蜡混合均匀后压制成外径 7mm,内径 3mm,高 3~4mm 的同轴试样。在 2.0GHz~18.0GHz 频段内,用 HP8510C 矢量网络分析仪扫频测定同轴样的电磁参数,以此表征相应的涂层纤维的电磁特性。

2 结果和讨论

2.1 涂层的表面形貌

保持 $F(\text{CO})_2$ 的流速为 1.0ml/min,氮气流速为 150ml/min,使 $F(\text{CO})_2$ 在一定温度下分解,分解产生的 Fe 原子部分沉积在 SiC 纤维的表面,沉积时间为 30min。

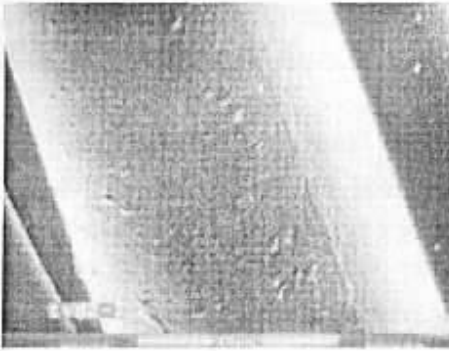


图 1 涂层侧面形貌图

Fig.1 Surface of iron-coated fibers

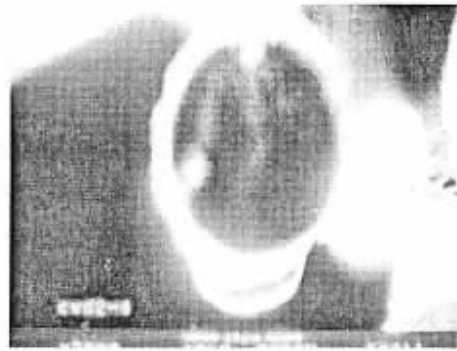


图 2 涂层截面形貌图

Fig.2 Section of iron-coated fibers

SiC 纤维表面涂层的形貌见图 1 和图 2。从图中可以看出,在 SiC 纤维表面形成了连续较致密的完整涂层。从图 2 可以看出,涂层的厚度在很短的时间内就达到了约 $2\mu\text{m}$,这说明在该工艺条件下涂层生长速度很快。

2.2 涂层对纤维单丝强度的影响

固定沉积时间和 $F(\text{CO})_2$ 流速,改变沉积温度和氮气流速,制备了不同的样品。测量样品的单丝抗拉强度,并与除胶后的 SiC 纤维的单丝抗拉强度相比较,如表 1 所示。

表 1 铁涂层对 SiC 纤维力学性能的影响

样品号	沉积温度(°C)	氮气流速(ml/min)	平均张力(N)	平均直径(μm)	平均强度(GPa)
1	T ₁	150	43.26	15.54	2.33 ± 0.71
2	T ₂	150	37.38	15.50	2.07 ± 0.74
3	T ₂	100	41.87	14.47	2.76 ± 0.65
4	T ₂	50	39.11	16.16	1.98 ± 0.83
5	T ₃	150	46.18	14.21	2.91 ± 0.82
除胶 SiC _f			45.53	13.98	2.99 ± 0.71

注 :T₁ < T₂ < T₃

表 2 涂层纤维的电阻率

样品号	沉积温度(°C)	氮气流速(ml/min)	平均电阻(kΩ/cm)	平均直径(μm)	平均电阻率(Ω·cm)
1	T ₁	150	8.00	15.61	2.2 × 10 ⁻²
2	T ₂	150	18.30	15.48	4.0 × 10 ⁻²
3	T ₂	100	5.53	14.39	9.25 × 10 ⁻³
4	T ₂	50	38536	16.08	5.89 × 10 ¹
5	T ₃	150	1501	14.25	2.3 × 10 ⁰
除胶 SiC _f					> 10 ⁶

注 :T₁ < T₂ < T₃

随着 SiC 纤维表面涂层的不断增长,它的直径将会变大。以除胶后未经涂覆的 SiC 纤维为基础,假设该涂层的作用只是使 SiC 纤维的直径增大,而对 SiC 纤维本身的力学性能没有影响,则随着涂层厚度增大,涂层纤维的抗拉强度将会逐渐下降,如图 3 中的斜线所示。从图 3 中可以看出,各涂层纤维对应的数据点都在这条斜线的下方,但都比较接近这条斜线,这说明涂层对 SiC 纤维本身的力学性能基本没有损伤。

2.3 涂层对纤维电阻率的影响

由于 SiC 纤维本身具有半导体的性质,所以除胶后未经涂覆的纤维的电阻率是很高的,而当 SiC 纤维表面引入了一层单质铁的涂层以后,其电阻率大大降低,见表 2。这说明涂层纤维导电主要是依靠表面的铁涂层实现的。由于工艺条件的不同,所制备的涂层的质量肯定有所不同,而涂层的完整性、致密性和厚度等就决定了纤维的电阻率。从表 2 可以看出,降低沉积温度可以有效降低涂层纤维的电阻率,这是因为 F₂(CO)₂ 的分解速率随温度增加呈指数增长。而沉积速度太快不利于形成完整致密的涂层。从表 2 还可以看出,必须选择适中的载气流速,才能更加有效地降低涂层纤维电阻率。

2.4 涂层对纤维电磁参数的影响

金属对电磁波有强烈的损耗,由于趋肤效应,电磁波不能进入金属内部,所以块状金属不能用作微波吸收材料。如果能够将金属的粒度降到它的趋肤深度以下,就能够大大提高金属对电磁波的损耗。本文中, SiC 纤维表面的铁涂层的厚度在微米数量级(在微波频段,铁的趋肤深度也在这一数量级),有

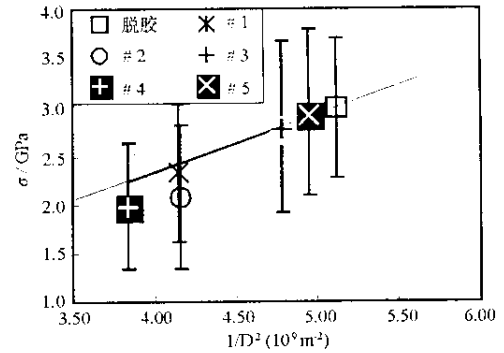


图 3 涂层纤维表观强度与表观直径的关系
Fig.3 The effect of diameter on strength of iron-coated fibers

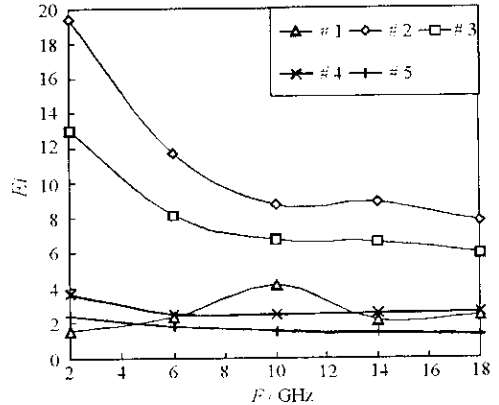
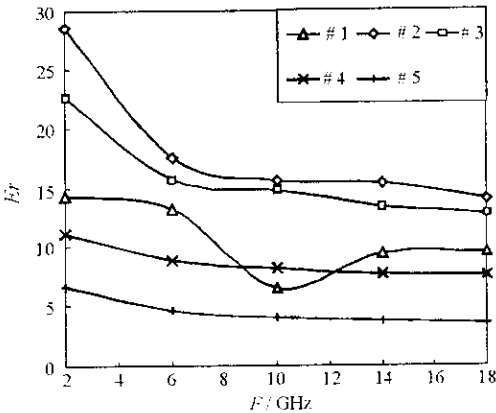


图 4 1~5 号涂层纤维介电常数与频率关系

Fig.4 The function of dielectric constant as a variation of microwave frequency

利于提高对电磁波的吸收作用,引入磁损耗机制。同时,由于铁涂层改变了 SiC 纤维的导电特性,也将对微波频段的介电常数产生影响,如图 4、图 5 所示。

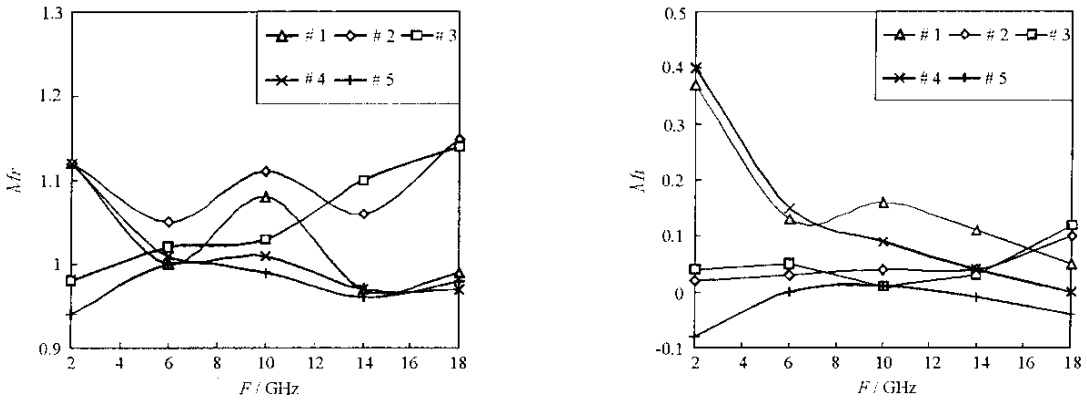


图 5 1~5 号涂层纤维磁导率与频率关系

Fig.5 The function of magnetic permeability as a variation of microwave frequency

从图 4 可以看出,改变工艺条件可以在较大范围内调节涂层纤维的介电常数。总的来说,随着沉积温度的降低和载气流速的提高,介电常数的实部和虚部也都逐渐增大。同时,随着沉积温度的降低和载气流速的提高,样品介电常数的实部和虚部的频散效应也逐渐变好。因此,这种涂层纤维的频散效应是可以调节的,这有利于拓宽它的吸收频带。

纯 SiC 纤维作为吸波材料是电损耗的,没有磁损耗机制,在电磁参数上表现为磁导率实部为 1,虚部为 0。从图 5 中看到,采用适当的工艺条件能够提高磁导率的实部和虚部,这表明成功地引入了磁损耗机制。进一步优化工艺条件,磁导率还有上升的空间。从图 5 可以看出,各样品磁导率变化曲线虽然有些交叉,但总的来看,其规律与复介电常数变化规律基本一致(尤其在高频区域),即随着沉积温度的降低和载气流速的提高,复磁导率的实部和虚部都将增大,同时其频散效应也变好。

3 结论

(1) 采用 CVD 工艺,可以在 SiC 纤维表面涂覆完整致密的铁涂层。

(2) 涂层对 SiC 纤维本身的力学性能基本没有损伤。

(3) 涂层的存在使得纤维的电阻率大大降低,采用低的沉积温度和较高的载气流速,有利于制备连续完整的涂层,降低涂层纤维的电阻率。

(4) 改变工艺条件,可以在较大范围内调节介电常数,成功地引入了磁损耗机制,降低沉积温度和提高载气流速有利于提高涂层纤维的介电常数和磁导率,同时也改善了频散效应。

参考文献:

- [1] 科夫涅里斯特,等.微波吸收材料[M].蔡德录,刘承钧译.北京:科学出版社,1985.
- [2] Narisawa N, Itoi Y, Okamura k. Electrical Resistivity of Si-Ti-C-O Fibres after Rapid Heat Treatment[J]. Journal of Materials Science, 1995, 30: 3401.
- [3] Yamamura et al. Electromagnetic Wave Absorbing Material[P]. USP5 090 907, 1992.
- [4] Mouchon E, Colombari P H. Microwave Absorbent Preparation, Mechanical Properties and R. F-Microwave Conductivity of SiC (and/or Mullite) Fibre Reinforced Nacicon Matrix Composites[J]. Journal of Materials Science, 1996, 31: 323.
- [5] 邓龙江.磁性材料在 RAM 的应用及其进展[J].功能材料,1999,30(2):118-121.

