

碳纤维增强莫来石陶瓷的介电性能和吸波性能研究

doi:10.3969/j.issn.1674-7100.2020.06.005

皮伟强 周伟
陈茂林 银锐明

湖南工业大学
冶金与材料工程学院
湖南 株洲 412007

摘要: 采用模压成型工艺和固相反应烧结制备了碳纤维/莫来石(C_f /Mullite)复合材料。对 C_f /Mullite复合材料的物相组成、微观结构进行了表征,使用矢量网络分析仪研究了碳纤维(C_f)含量对莫来石($3Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$)陶瓷在X波段(8.2~12.4 GHz)的介电性能和吸波性能的影响。结果表明: Al_2O_3 和 SiO_2 在高温下充分反应生成了莫来石陶瓷, C_f /Mullite复合材料具有相对致密结构, C_f /Mullite复合材料的介电常数和介电损耗角正切值($\tan \delta$)均随碳纤维添加量的增加而增大,且 C_f 的加入使得莫来石陶瓷具有更优的电磁波吸收性能。 C_f 体积分数为1.2%、 C_f /Mullite复合材料厚度 $d=1.5$ mm时,反射损耗最大吸收峰为-33.3 dB,反射损耗优于-5 dB的吸收频宽达3.675 GHz,反射损耗优于-10 dB的频宽达到2.205 GHz。 C_f 的加入显著提高了莫来石陶瓷的吸波性能。

关键词: 碳纤维; C_f /Mullite; 介电性能; 吸波性能

中图分类号: TQ174

文献标志码: A

文章编号: 1674-7100(2020)06-0034-09

引文格式: 皮伟强,周伟,陈茂林,等.碳纤维增强莫来石陶瓷的介电性能和吸波性能研究[J].包装学报,2020,12(6):34-42.

1 研究背景

在移动电话、医疗设备、雷达和微波传输等各种电子设备及技术的使用中,电磁波造成的电磁干扰越来越多,电磁污染问题日益严重^[1]。过去10年中,用于电磁辐射防护、军事装备的雷达隐身技术和医疗应用的微波吸收材料受到了极大的关注^[2-6]。电磁波吸收材料是一种对电磁波在宽频带内具有高吸收量的功能材料,可以通过介电损耗或磁损耗将电磁波能量转化为热能或其他形式能量^[7-8]。在一些特殊的应

用中,对具有质量轻、厚度薄、机械强度高、耐高温、抗氧化和吸收频带宽等特点的吸波材料的需求越来越大^[9-11],例如航空航天行业。在这种高温氧化环境中,金属基复合材料^[12-15]和聚合物基复合材料^[16]的吸波性能会发生劣化。陶瓷基复合材料具有低密度、耐高温等特点,用做高性能的高温吸波材料已受到广泛关注^[17-19]。

莫来石($3Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$)陶瓷具有低密度、低介电常数,良好的耐化学性、热稳定性、抗蠕变性等特点。重要的是,莫来石原料可用低成本氧化铝(Al_2O_3)

收稿日期:2020-10-06

基金项目:国家自然科学基金资助项目(51604107),湖南省自然科学基金资助项目(2019JJ50115)

作者简介:皮伟强(1996-),男,湖南株洲人,湖南工业大学硕士生,主要研究方向为陶瓷基复合材料,
E-mail:1073975907@qq.com

通信作者:周伟(1986-),男,湖南常德人,湖南工业大学副教授,博士,硕士生导师,主要从事电磁屏蔽与吸收材料的研究,E-mail:zhouwei@hut.edu.cn

和二氧化硅 (SiO_2) 合成, 并且在低莫来石化温度下, 莫来石原料易于提纯^[20]。由于上述优点, 莫来石被认为是高温氧化环境下使用的首选材料体系^[21-22]。此外, 可引入第二相导电材料来调节莫来石陶瓷的介电常数, 获得较好的阻抗匹配和介电损耗特性, 从而提高吸波性能。如 Zhou L. 等^[23]采用大气等离子喷涂技术制备了氧化锌 / 莫来石复合涂层, 通过掺杂 ZnO 来提高莫来石陶瓷的介电常数和吸波性能。随着 ZnO 含量的增加, 介电常数实部和虚部均显著增大。但在高温环境中, ZnO 和 Mullite 进一步反应使 ZnO 的含量下降, 导致 ZnO/Mullite 复合涂层的复介电常数显著下降, 从而吸波性能降低。

在众多介电材料中, 碳纤维 (carbon fiber, C_f) 价格低廉、易于使用, 且具有低密度、耐高温、高导电性能, 因而有很大的应用潜力^[24-26]。在非氧化环境、1 500 °C 的高温下, 碳纤维仍表现出优异的物理性能而不会降解^[27]。因此, 在低成本、耐高温性能等方面, 以碳纤维为结构功能材料的莫来石陶瓷, 比目前报道的大多数陶瓷基复合材料具有明显的优势, 碳纤维增强莫来石 (C_f /Mullite) 复合材料是极具应用前景的吸波材料。

在本课题组前期的工作中, 采用 SPS (spark plasma sintering) 工艺制备了具有良好电磁屏蔽性能的 C_f /Mullite 复合材料。当碳纤维质量分数仅为 1% 的复合材料在厚度为 2.0 mm 时, 其最高屏蔽效能超过 40 dB^[28], 但 C_f /Mullite 复合材料作为吸波材料应用及其吸波机理还有待进一步深入研究。此外, SPS 工艺设备精密复杂, 价格高昂且基础理论尚不清楚^[29]。本研究采用成本低、工艺简单的模压成型工艺和固相反应烧结制备出 C_f /Mullite 复合材料, 并研究 C_f 对 Mullite 陶瓷室温下介电性能和吸波性能的影响, 以期能为 C_f /Mullite 复合材料的应用提供一定的理论参考。

2 实验

2.1 原材料与仪器设备

1) 主要原材料

氧化铝 (Al_2O_3), 分析纯, 西陇科学股份有限公司; 二氧化硅 (SiO_2), 分析纯, 国药集团化学试剂有限公司; 氧化钇 (Y_2O_3), 分析纯, 国药集团化学试剂有限公司; 聚乙烯醇 $[\text{CH}_2\text{CHOH}]_n$, 分析纯, 无锡市亚泰联合化工有限公司; 碳纤维 (聚丙烯腈基碳

纤维), T700-12K, 日本东丽公司。

2) 主要仪器与设备

磁力加热搅拌器, HJ-4, 巩义予华仪器有限责任公司; 电热鼓风干燥箱, 101-1EBS, 北京市永光明医疗仪器有限公司; 箱式高温电炉, JXL180030, 上海久工电器有限公司; 高温真空管式炉, TL1700, 南京博蕴通科技有限公司; 立式行星球磨机, XQM-4, 长沙天创粉末技术有限公司; X 射线粉末衍射仪, D/max2550, 日本 Rigaku 公司; 扫描电子显微镜, Nano SEM230, 美国 TEI 公司; 矢量网络分析仪, N5230A, Agilent 公司; 快速油压机, KTQ 系列, 昆山金拓智机械有限公司。

2.2 试样制备

1) 莫来石的制备

将 Al_2O_3 和 SiO_2 粉末按 3:2 的量比放入玛瑙罐中, 并按 3:2 的球料质量比加入玛瑙球进行球磨。球磨转速为 250 r/min, 时间为 48 h, 球磨好的料浆放入鼓风干燥箱, 干燥 12 h。将烘干后的混料研磨过筛, 然后称取适量粉末倒入 $\Phi 80$ mm 钢制模具中干压成型, 压力为 5 MPa, 保压 5~8 s。将压制好的生胚放入刚玉坩埚, 并置于箱式高温电炉中, 以 5 °C/min 升温至 1 500 °C, 保温 4 h, 烧结成莫来石圆块。再将莫来石圆块粉碎研磨并过 40 目筛, 制得莫来石粉末。

2) 碳纤维 / 莫来石复合材料的制备

将莫来石粉末与长度为 1 mm 的碳纤维以及质量分数为 10% 的 Y_2O_3 放入玛瑙罐中, 再加入 100 mL 去离子水和玛瑙球, 球磨 4 h。将球磨好的料浆加热搅拌至黏糊状后, 转移到鼓风干燥箱中干燥, 然后取出研磨并过 80 目筛后得到混合粉末备用。在制得的混合粉末中加入 5~6 滴质量分数为 5% 的聚乙烯醇溶液进行充分研磨并过 40 目、60 目和 80 目筛, 然后称取适量粉末倒入 $\Phi 60$ mm 钢制模具中, 使用快速油压机压制成型, 压力为 12.5 MPa, 保压 3 min。将压制得到的生胚放入鼓风干燥箱中干燥, 将充分干燥的生胚置于管式炉中进行固相烧结, Ar 气氛保护, 升温速率为 5 °C/min, 并在 600 °C 之前将聚乙烯醇排出, 最后升温至 1 500 °C, 保温 4 h, 共制得 4 种不同纤维含量的 C_f /Mullite 材料样品, 如表 1 所示。

表 1 不同纤维含量的莫来石陶瓷基复合材料

Table 1 Mullite ceramic matrix composites with different fiber contents

样品代号	M0	MC0.4	MC0.8	MC1.2
C_f 体积分数 / %	0	0.4	0.8	1.2

2.3 分析方法

利用X射线衍射仪确定试样的物相,利用扫描电子显微镜观察试样的形貌和微观结构。将4种样品加工成 $22.86\text{ mm} \times 10.16\text{ mm} \times 3.00\text{ mm}$ 的长方体试样,利用矢量网络分析仪和波导法测试材料在X波段的常温复介电常数 $\varepsilon_r = \varepsilon' - j\varepsilon''$ 。

3 结果与讨论

3.1 C_f /Mullite 复合材料的物相组成

图1为碳纤维、纯莫来石陶瓷(M0)和碳纤维体积分数为0.8%的 C_f /Mullite复合材料(MC0.8)的XRD图谱。由纯莫来石陶瓷的图谱b可知,所有的衍射峰均对应莫来石相(JCPDS no. 74-2419),这说明 Al_2O_3 和 SiO_2 在高温下充分反应生成了莫来石陶瓷。由 C_f /Mullite复合材料(MC0.8)的图谱c可知,除了出现莫来石相的衍射峰外,还出现了部分由少量烧结助剂 Y_2O_3 与 SiO_2 反应生成的 $\text{Y}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ 烧结液相的衍射峰^[30]。由碳纤维的图谱a可知,碳纤维未出现衍射强峰,而是非晶态的宽峰。由于碳纤维为非晶态结构^[31],所以 C_f /Mullite复合材料的衍射图谱中未出现碳纤维的衍射峰。

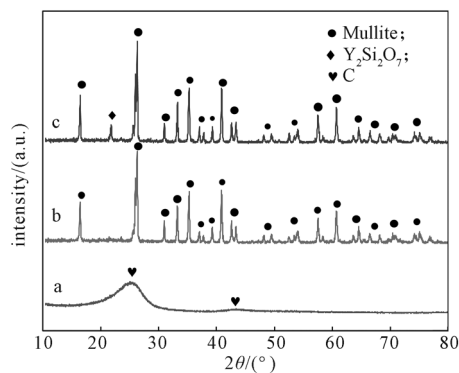


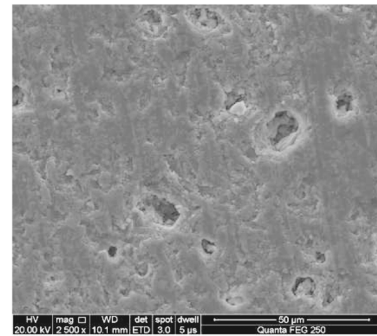
图1 碳纤维、纯莫来石陶瓷、 C_f /Mullite复合材料的XRD图谱

Fig. 1 XRD patterns of carbon fiber, pure Mullite ceramics, C_f /Mullite composites

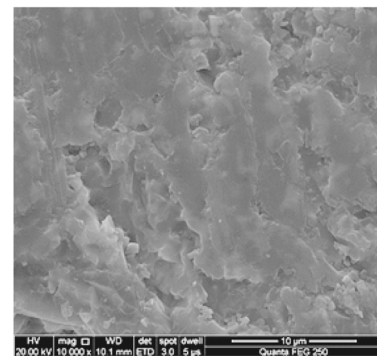
3.2 C_f /Mullite 复合材料的显微形貌

图2为纯莫来石陶瓷(M0)和 C_f /Mullite复合材料的断口SEM形貌。由图2a和2b可知,纯莫来石陶瓷试样具有相对致密结构,其中的少量孔隙是由于高分子黏接剂排胶时蒸发所造成。由图2c和2d可知,在 C_f /Mullite复合材料中碳纤维完整地存在于莫来石基体中。由图2d可知,部分碳纤维与莫来石基体之间存在一定孔隙,这可能是由于碳纤维

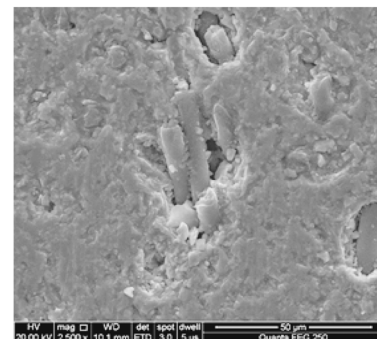
与莫来石陶瓷的热膨胀系数不匹配导致两者界面结合处出现缺陷,也有可能是纤维引入孔隙所导致。



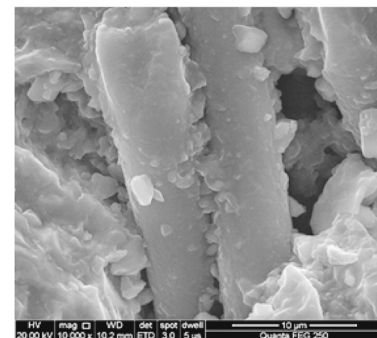
a) M0 放大 2 500 倍



b) M0 放大 10 000 倍



c) MC0.8 放大 2 500 倍



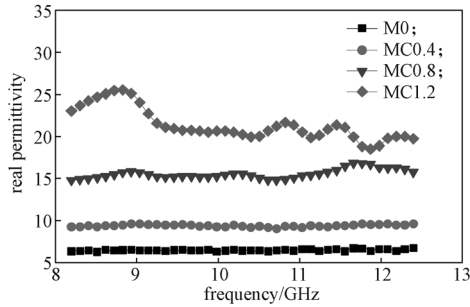
d) MC0.8 放大 10 000 倍

图2 纯莫来石陶瓷和 C_f /Mullite复合材料的断口SEM形貌

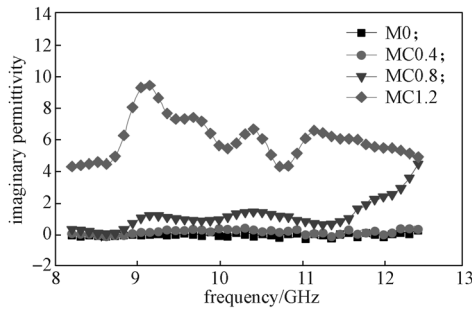
Fig. 2 Fracture SEM morphology of pure Mullite ceramics and C_f /Mullite composites

3.3 C_f /Mullite 复合材料的介电性能

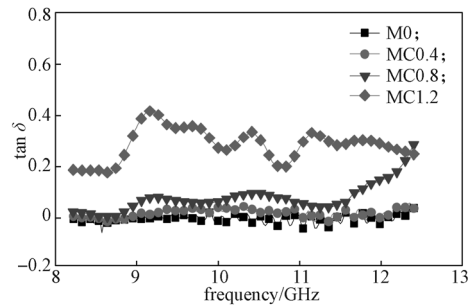
图3为 C_f /Mullite 复合材料在 X 波段的介电性能曲线。由图 3a 和 3b 可知, Mullite 陶瓷的介电常数实部和虚部分别为 6.1~6.8 和 0~0.30, 属于典型的透波材料。随着 C_f 添加量的增加, 复合材料的介电常数实部和虚部也随之增大。当 C_f 加入的体积分数为 1.2% 时, 复合材料的实部和虚部分别增大至 18.46~25.58 和 4.2~9.6。因此, C_f 的加入可以显著增大 Mullite 陶瓷的复介电常数。



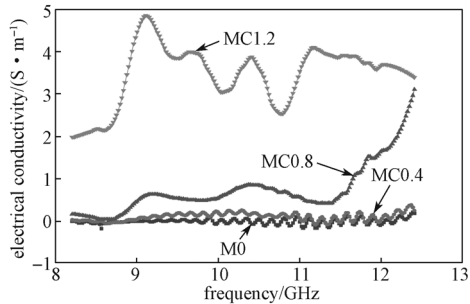
a) 介电常数实部 (ϵ') 曲线



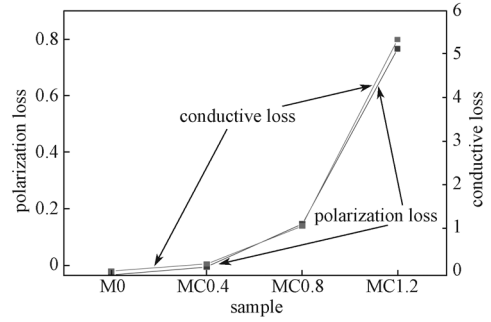
b) 介电常数虚部 (ϵ'') 曲线



c) 介电损耗角正切 ($\tan \delta$) 曲线



d) 电导率曲线



e) 极化损耗、电导损耗曲线

图3 C_f /Mullite 复合材料的介电性能曲线

Fig. 3 The curves of dielectric properties of C_f /Mullite composites

根据德拜理论, 复合材料介电常数的实部 (ϵ') 和虚部 (ϵ''), 可分别用公式 (1) 和 (2) 描述^[32]。

$$\epsilon' = \epsilon_{\infty} + \frac{\epsilon_s - \epsilon_{\infty}}{1 + \omega^2 \tau^2}, \quad (1)$$

$$\epsilon'' = \frac{\epsilon_s - \epsilon_{\infty}}{1 + \omega^2 \tau^2} \omega + \frac{\sigma}{\omega \epsilon_0}, \quad (2)$$

式 (1)~(2) 中: ϵ_{∞} 为高频极限介电常数;

ϵ_s 为静态介电常数;

ϵ_0 为自由空间介电常数 (8.854×10^{-12} F/m);

ω 为角频率;

τ 为弛豫时间;

σ 为电导率。

ϵ' 表示电磁波能量储存能力, 并由极化所控制。

由公式 (1) 可知, 随着碳纤维的加入, 碳纤维与莫来石基质之间产生大量新的界面, 大量电荷聚集在异质界面上并形成偶极子, 从而在外部交变电磁场作用下导致界面极化增加, 所以 ϵ' 也随之增大。

ϵ'' 表示电能损耗能力, 由极化和电导率所控制。由公式 (2) 可知, 由于碳纤维具有良好的导电性, 所以随着碳纤维含量的增加, 复合材料中的自由电子越来越多, 复合材料的电导率也大大提高; 而且 C_f 的加入使材料内部形成一些局部导电网络, 显著促进了迁移电子和跳跃电子运动^[33], 这有利于材料电导率的提高, 从而电导损耗随之增大。因此 ϵ'' 随着 C_f 含量的增大而增大。在 X 波段内, 电导率可以用下述公式 (3)^[34] 描述:

$$\sigma = 2\pi f \epsilon_0 \epsilon'' \quad (3)$$

由图 3d 可知, C_f /Mullite 复合材料的电导率随着 C_f 含量的增多而增大。

极化损耗和电导损耗可以分别由下述公式 (4) 和 (5)^[35] 描述:

$$\varepsilon_p'' = \frac{(\varepsilon_s - \varepsilon_\infty)\omega\tau}{1 + \omega^2\tau^2}, \quad (4)$$

$$\varepsilon_c'' = \frac{\sigma}{\omega\varepsilon_0}. \quad (5)$$

由图 3e 可知, 随着碳纤维含量的增加, C_f / Mullite 复合材料的极化损耗和电导损耗也随之增大。

介电损耗角正切 ($\tan \delta = \varepsilon''/\varepsilon'$) 可以用于评估电磁波吸收的能力^[36]。由图 3c 可知, 随着 C_f 含量增加, C_f /Mullite 复合材料的介电损耗角正切值也随之增大, 这是由于界面极化增强和传导损耗增强所致。当添加 C_f 的体积分数为 1.2% 时, 复合材料的介电损耗角正切值最大为 0.41。这表明 C_f 的加入能有效调节 Mullite 陶瓷的微波损耗能力, 从而可通过加入适量的 C_f 来提高 Mullite 陶瓷的吸波性能。

3.4 C_f /Mullite 复合材料的吸波性能

根据传输线理论, 通过计算反射损耗 (reflection loss, RL), 在 8.2~12.4 GHz 频带内评估 C_f /Mullite 复合材料的电磁波吸收性能。反射损耗可用下述公式 (6) 和 (7)^[37] 描述。

$$Z_{in} = \sqrt{\frac{\mu_r}{\varepsilon_r}} \tanh\left(j \frac{2\pi}{c} \sqrt{\mu_r \varepsilon_r} f d\right), \quad (6)$$

$$L_r = 20 \lg \left| \frac{Z_{in} - 1}{Z_{in} + 1} \right|, \quad (7)$$

式 (6) 和 (7) 中: Z_{in} 为归一化输入阻抗;

μ_r 为复磁导率, 非铁磁材料复磁导率为 1;

c 为电磁波在自由空间的传播速度;

f 为电磁波频率;

L_r 为反射损耗。

C_f /Mullite 复合材料厚度 $d=1.5$ mm 时在 X 波段的反射损耗计算结果如图 4 所示。由图 4 可知, 随着 C_f 的加入, 材料的电磁波反射衰减效果逐渐改善, C_f /Mullite 复合材料吸波性能逐渐提高。当 C_f 的体积分数为 0.8% 时, 复合材料只有在高频阶段反射衰减得到明显改善, 其反射损耗最低可达 -18.98 dB, 反射损耗优于 -5 dB 的频宽达到 0.714 GHz, 占整个 X 波段的 17%, 但吸波效果不理想。当 C_f 的体积分数为 1.2% 时, 其反射损耗为 -2.05~-33.30 dB, 反射损耗优于 -5 dB 的频宽达到 3.675 GHz, 占整个 X 波段的 87.5%, 反射损耗优于 -10 dB 的频宽达到 2.205 GHz, 占整个 X 波段的 52.5%, C_f /Mullite 复合材料的吸波性能得到显著改善。

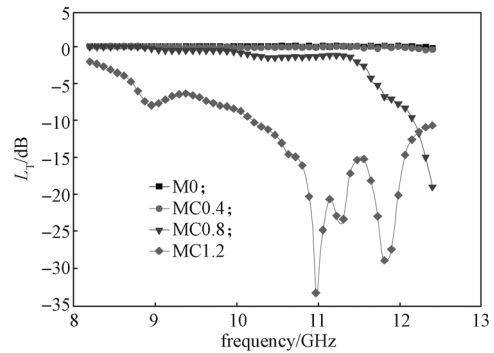


图 4 C_f /Mullite 复合材料的吸波性能曲线
Fig. 4 Curves of absorbing performance of C_f /Mullite composites

为了获得高效的电磁波吸收性能, 材料的输入阻抗应接近自由空间的输入阻抗, 以实现最佳阻抗匹配, 即空气阻抗 $Z_0 = Z_{in}$ 。这样在空气和材料之间的界面处产生零反射电磁波, 大部分电磁波进入材料内部, 即满足阻抗匹配原则^[38]。通常用下述公式 (8) 来表征材料的阻抗匹配^[39]:

$$Z = \left| \frac{Z_{in}}{Z_0} \right|, \quad (8)$$

理想状态下, 阻抗匹配系数 $Z=1$ 。

图 5 为 C_f /Mullite 复合材料的阻抗匹配系数变化曲线。

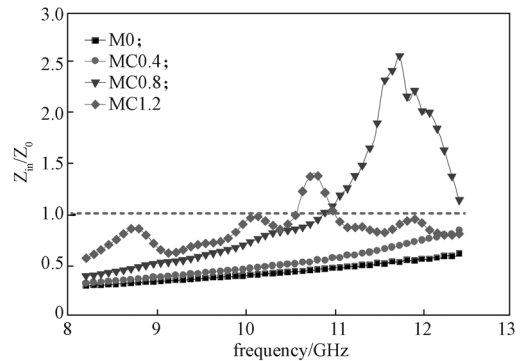


图 5 C_f /Mullite 复合材料的阻抗匹配系数变化曲线
Fig. 5 Curves of impedance matching coefficient of C_f /Mullite composites

由图 5 可知, 当 C_f 的体积分数为 1.2%, 复合材料厚度为 1.5 mm 时, C_f /Mullite 复合材料具有良好的阻抗匹配。而碳纤维的体积分数为其他值的 C_f /Mullite 复合材料, 其阻抗系数值均远偏离 1, 从而具有较差的阻抗匹配。阻抗匹配差会导致大量电磁波在表面反射而无法进入材料内部被损耗, 从而使材料的吸波性能较差。

从上述分析得知, 当 C_f 的体积分数为 1.2% 时能有效地改善 Mullite 的吸波性能。由式 (6) 和 (7) 可知, 材料的厚度也影响材料的吸波性能, 因此进一步探究材料的厚度对其吸波性能的影响。

图 6 为 C_f 的体积分数为 1.2% 的 C_f /Mullite 复合材料 (MC1.2) 在不同厚度下的吸波性能。由图 6 可知, 试样 MC1.2 的反射损耗能力随厚度的增加先增强后减弱, 其在厚度为 1.5 mm 时具有最佳的吸波性能, 反射损耗最低可达 -33.3 dB, 反射损耗优于 -10 dB 的频宽达到 2.205 GHz, 占整个 X 波段的 52.5%。

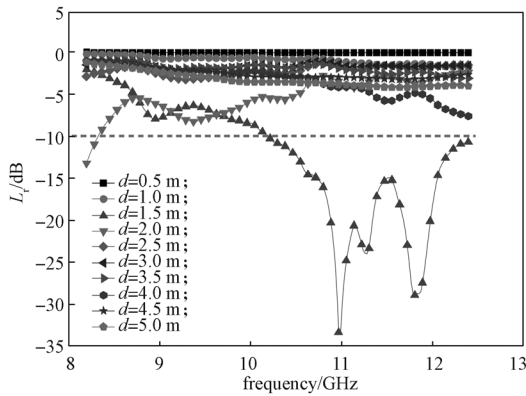


图 6 MC1.2 在不同厚度时的反射损耗曲线

Fig. 6 The reflection loss curve of MC1.2 under different thicknesses

此外, 吸收带宽也通常用来评判材料吸波性能的优劣, 图 7 为 C_f /Mullite 复合材料 MC1.2 反射损耗优于 -5 dB 的吸收带宽随厚度的变化曲线。

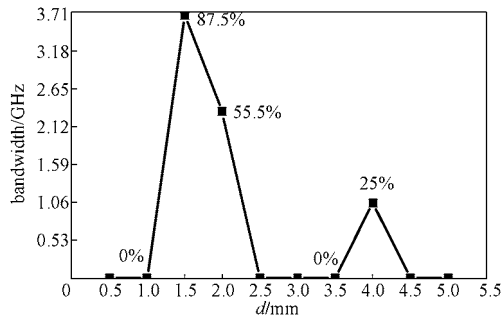


图 7 MC1.2 反射损耗优于 -5 dB 的吸收带宽随厚度的变化曲线

Fig. 7 MC1.2 reflection loss better than -5 dB absorption bandwidth curve with thickness

由图 7 可知, 当厚度小于 1.0 mm 时, 复合材料的吸波性能较差, 反射损耗在整个 X 波段没有超过 -5 dB。当厚度为 1.0~2.5 mm 时, 吸收带宽增加, 厚度

为 1.5 mm 时, 吸收带宽达到最大为 3.675 GHz, 占整个波段的 87.5%; 厚度为 2.0 mm 时, 吸收带宽为 2.33 GHz, 占整个波段的 55.5%。当厚度为 2.5~3.5 mm 时, 复合材料的吸波性能变差, 反射损耗没有超过 -5 dB。当厚度为 4 mm 时, 复合材料的吸收带宽为 1.050 GHz, 占整个波段的 25%。当厚度 4.5~5.0 mm 时, 复合材料的吸波性能再次变差, 反射损耗没有超过 -5 dB。

C_f /Mullite 复合材料的吸波性能比纯 Mullite 显著提高, 主要有以下几个原因:

1) C_f 在材料内部形成导电网络, 提高了复合材料的电导率^[40]。在导电网络中, 电子等载流子可以自由移动, 与入射的电磁辐射相互作用, 以热的形式耗散电磁能量^[41]。

2) C_f 与 Mullite 基体界面的大量偶极子和积累电荷, 在电磁场的作用下产生极化耗散电流, 耗散电流在材料内部衰减, 使电磁波能量以热损耗的形式耗散^[41]。

3) 厚度是影响 C_f /Mullite 复合材料吸波性能的关键因素之一, 适当的厚度可以充分发挥材料对电磁波的半波损耗效应^[42]。 C_f /Mullite 复合材料在厚度为 1.0~2.5 mm 范围内, 除了碳纤维电导损耗和界面间的极化损耗之外, 半波损耗效应进一步拓宽了吸收带宽, 提高了电磁波的吸收性能。

C_f /Mullite 复合材料的吸波机制如图 8 所示。

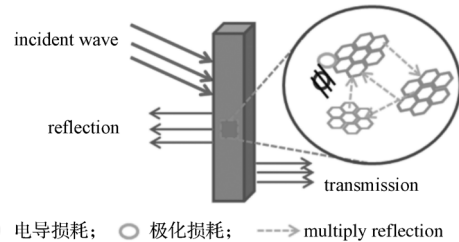


图 8 C_f /mullite 复合材料的电磁波吸收机制

Fig. 8 Electromagnetic wave absorption mechanism of C_f /Mullite composites

将所制备的 C_f /Mullite 复合材料与具有代表性的陶瓷基复合材料进行了电磁波吸收性能的比较, 结果如表 2 所示。

由表 2 可知, 与文献 [43] 中的复合材料相比, 本研究中 C_f 体积分数为 1.2% 的 C_f /Mullite 复合材料 (MC1.2) 的反射损耗相近, 但厚度明显降低; 与文献 [45] 中的复合材料相比, 本研究的 MC1.2 具有更宽的吸收频宽。

表2 代表性陶瓷基复合材料在X波段的电磁波吸收情况
Table 2 Electromagnetic wave absorption of ceramic matrix composites at X band

样品	填充物	基体	厚度 / mm	反射损耗 / dB	吸收频宽 / GHz	参考文献
CNTs/SiBCN	CNTs	SiBCN	3.0	-32.0	3.0	[43]
SiC _f /Mullite	SiC _f 、SiC、Ti ₃ SiC ₂	Mullite	3.5	-53.0	2.1	[44]
SiC _f /Mullite	SiC _f	Mullite	2.9	-38.0	1.4	[45]
C _f /Mullite	C _f	Mullite	1.5	-33.3	2.2	本文

4 结论

本文采用模压法和固相烧结法制备了C_f/Mullite复合材料,并对其介电性能和吸波性能进行了研究,可得如下主要结论:

1) 碳纤维加入莫来石陶瓷,使C_f/Mullite复合材料的复介电常数实部和虚部显著提高,并增强了界面极化损耗和电导损耗,从而增强了C_f/Mullite复合材料的电磁波损耗能力,明显改善了其在X波段的吸波性能。

2) 当添加C_f的体积分数为1.2%时,C_f/Mullite复合材料的吸波最佳厚度为1.5 mm,反射损耗最大值达到-33.3 dB,优于-5 dB的吸收带宽达3.675 GHz,占整个X波段的87.5%。若进一步优化C_f/Mullite复合材料的性能,其有望作为优异的吸波材料应用于高温吸波领域。

参考文献:

- [1] TADJARODI A, RAHIMI R, IMANI M, et al. Synthesis, Characterization and Microwave Absorbing Properties of the Novel Ferrite Nanocomposites[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2012, 542: 43-50.
- [2] LIU P B, HUANG Y, YAN J, et al. Magnetic Graphene@PANI@Porous TiO₂ Ternary Composites for High-Performance Electromagnetic Wave Absorption[J]. Journal of Materials Chemistry C, 2016, 4(26): 6362-6370.
- [3] ZHAO T K, HOU C L, ZHANG H Y, et al. Electromagnetic Wave Absorbing Properties of Amorphous Carbon Nanotubes[J]. Scientific Reports, 2015, 4: 5619.
- [4] KUMAR S, CHATTERJEE R. Complex Permittivity, Permeability, Magnetic and Microwave Absorbing Properties of Bi³⁺ Substituted U-Type Hexaferrite[J]. Journal of Magnetism and Magnetic Materials, 2018, 448: 88-93.
- [5] SUN C, SUN K N, CHUI P F. Microwave Absorption Properties of Ce-Substituted M-Type Barium Ferrite[J]. Journal of Magnetism and Magnetic Materials, 2012, 324(5): 802-805.
- [6] ZHANG X M, JI G B, LIU W, et al. Thermal Conversion of an Fe₃O₄@Metal-Organic Framework: A New Method for an Efficient Fe-Co/Nanoporous Carbon Microwave Absorbing Material[J]. Nanoscale, 2015, 7(30): 12932-12942.
- [7] LI Y J, YUAN M W, LIU H H, et al. In Situ Synthesis of CoFe₂O₄ Nanocrystals Decorated in Mesoporous Carbon Nanofibers with Enhanced Electromagnetic Performance[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2020, 826: 154147.
- [8] SU X G, WANG J, ZHANG X X, et al. One-Sep Preparation of CoFe₂O₄/FeCo/Graphite Nanosheets Hybrid Composites with Tunable Microwave Absorption Performance[J]. Ceramics International, 2020, 46(8): 12353-12363.
- [9] JIA Z R, LIN K J, WU G L, et al. Recent Progresses of High-Temperature Microwave-Absorbing Materials[J]. Nano, 2018, 13(6): 1830005.
- [10] ZHANG Y, HUANG Y, ZHANG T F, et al. Broadband and Tunable High-Performance Microwave Absorption of an Ultralight and Highly Compressible Graphene Foam[J]. Advanced Materials, 2015, 27(12): 2049-2053.
- [11] CHEN Y H, HUANG Z H, LU M M, et al. 3D Fe₃O₄ Nanocrystals Decorating Carbon Nanotubes to Tune Electromagnetic Properties and Enhance Microwave Absorption Capacity[J]. Journal of Materials Chemistry A, 2015, 3(24): 12621-12625.
- [12] KAUR P, CHAWLA S K, NARANG S B, et al. Structural, Magnetic and Microwave Absorption Behavior of Co-Zr Substituted Strontium Hexaferrites Prepared Using Tartaric Acid Fuel for Electromagnetic Interference Suppression[J]. Journal of Magnetism and Magnetic Materials, 2017, 422: 304-314.
- [13] ZHAO H, ZHU Z H, XIONG C, et al. The Influence of Different Ni Contents on the Radar Absorbing Properties of FeNi Nano Powders[J]. RSC Advances, 2016, 6(20): 16413-16418.
- [14] LIU T, PANG Y, XIE X B, et al. Synthesis of Microporous Ni/NiO Nanoparticles with Enhanced Microwave Absorption Properties[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2016, 667: 287-296.

- [15] JIANG J J, LI D, GENG D Y, et al. Microwave Absorption Properties of Core Double-Shell FeCo/C/BaTiO₃ Nanocomposites[J]. *Nanoscale*, 2014, 6(8): 3967–3971.
- [16] TIAN C H, DU Y C, XU P, et al. Constructing Uniform Core-Shell PPy@PANI Composites with Tunable Shell Thickness Toward Enhancement in Microwave Absorption[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2015, 7(36): 20090–20099.
- [17] LI Q, YIN X W, ZHANG L T, et al. Effects of SiC Fibers on Microwave Absorption and Electromagnetic Interference Shielding Properties of SiC_f/SiCN Composites[J]. *Ceramics International*, 2016, 42(16): 19237–19244.
- [18] GE P H, SUN K N, LI A M, et al. Improving the Electrical and Microwave Absorbing Properties of Si₃N₄ Ceramics with Carbon Nanotube Fibers[J]. *Ceramics International*, 2018, 44(3): 2727–2731.
- [19] MO R, YIN X W, YE F, et al. Electromagnetic Wave Absorption and Mechanical Properties of Silicon Carbide Fibers Reinforced Silicon Nitride Matrix Composites[J]. *Journal of the European Ceramic Society*, 2019, 39(4): 743–754.
- [20] SACKS M D, WANG K Y, SCHEIFFELE G W, et al. Effect of Composition on Mullitization Behavior of α -Alumina/Silica Microcomposite Powders[J]. *Journal of the American Ceramic Society*, 1997, 80(3): 663–672.
- [21] SCHNEIDER H, SCHREUER J, HILDMANN B. Structure and Properties of Mullite: A Review[J]. *Journal of the European Ceramic Society*, 2008, 28(2): 329–344.
- [22] WANG Y, CHENG H F, WANG J. Mechanical and Dielectric Properties of Mullite Fiber-Reinforced Mullite Matrix Composites with Single Layer CVD SiC Interphases[J]. *International Journal of Applied Ceramic Technology*, 2015, 12(3): 500–509.
- [23] ZHOU L, ZHOU W C, SU J B, et al. Effect of Composition and Annealing on the Dielectric Properties of ZnO/Mullite Composite Coatings[J]. *Ceramics International*, 2012, 38(2): 1077–1083.
- [24] CAO M S, SONG W L, HOU Z L, et al. The Effects of Temperature and Frequency on the Dielectric Properties, Electromagnetic Interference Shielding and Microwave-Absorption of Short Carbon Fiber/Silica Composites[J]. *Carbon*, 2010, 48(3): 788–796.
- [25] DE ROSA I M, DINESCU A, SARASINI F, et al. Effect of Short Carbon Fibers and MWCNTS on Microwave Absorbing Properties of Polyester Composites Containing Nickel-Coated Carbon Fibers[J]. *Composites Science and Technology*, 2010, 70(1): 102–109.
- [26] XIE W, CHENG H F, CHU Z Y, et al. Microwave Absorbing Properties of Short Hollow Carbon Fiber Composites[J]. *Journal of Inorganic Materials*, 2008, 23(3): 481–485.
- [27] LONG L, XIAO P, LUO H, et al. Enhanced Electromagnetic Shielding Property of C_f/Mullite Composites Fabricated by Spark Plasma Sintering[J]. *Ceramics International*, 2019, 45(15): 18988–18993.
- [28] 张东明. 陶瓷材料脉冲电流烧结机理的研究[D]. 武汉: 武汉理工大学, 2002.
- ZHANG Dongming. Study on Mechanism of Pulse Electric Current Sintering of Ceramic Materials[D]. Wuhan: Wuhan University of Technology, 2002.
- [29] BOURBIGOT S, FLAMBARD X. Heat Resistance and Flammability of High Performance Fibres: A Review[J]. *Fire and Materials*, 2002, 26(4/5): 155–168.
- [30] SHE J H, MECHNICH P, SCHMÜCKER M, et al. Reaction-Bonding Behavior of Mullite Ceramics with Y₂O₃ Addition[J]. *Journal of the European Ceramic Society*, 2002, 22(3): 323–328.
- [31] WANG K, HUANG Y, WANG M Y, et al. PVD Amorphous Carbon Coated 3D NiCo₂O₄ on Carbon Cloth as Flexible Electrode for both Sodium and Lithium Storage[J]. *Carbon*, 2017, 125: 375–383.
- [32] PETROV V M, GAGULIN V V. Microwave Absorbing Materials[J]. *Inorganic Materials*, 2001, 37(2): 93–98.
- [33] 周伟, 肖鹏, 李杨, 等. BN/SiC 复合涂层改性碳纤维的吸波性能研究[J]. *无机材料学报*, 2014, 29(10): 1093–1098.
- ZHOU Wei, XIAO Peng, LI Yang, et al. Microwave Absorbing Properties of Carbon Fibers Modified with BN/SiC Composite Coatings[J]. *Journal of Inorganic Materials*, 2014, 29(10): 1093–1098.
- [34] CHEN X G, LÜ S S, ZHANG P P, et al. Fabrication and Electromagnetic Performance of Micro-Tubular Nanocomposites Composed of Monodisperse Iron Nanoparticles and Carbon[J]. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 2012, 324(9): 1745–1751.
- [35] MAJZADEH-ARDAKANI K, BANASZAK HOLL M M. Nanostructured Materials for Microwave Receptors[J]. *Progress in Materials Science*, 2017, 87: 221–245.
- [36] DAI J J, YANG H B, WEN B, et al. Flower-like MoS₂@Bi₂Fe₄O₉ Microspheres with Hierarchical Structure as Electromagnetic Wave Absorber[J]. *Applied Surface Science*, 2019, 479: 1226–1235.
- [37] CHE R C, PENG L M, DUAN X, et al. Microwave

- Absorption Enhancement and Complex Permittivity and Permeability of Fe Encapsulated Within Carbon Nanotubes[J]. *Advanced Materials*, 2004, 16(5): 401–405.
- [38] 成来飞, 莫然, 殷小玮, 等. 吸波结构型陶瓷基复合材料[J]. *硅酸盐学报*, 2017, 45(12): 1738–1747.
CHENG Laifei, MO Ran, YIN Xiaowei, et al. Wave-Absorbing Structural Ceramic Matrix Composites[J]. *Journal of the Chinese Ceramic Society*, 2017, 45(12): 1738–1747.
- [39] HUANG H, GAO Y, FANG C F, et al. Spray Granulation of Fe and C Nanoparticles and Their Impedance Match for Microwave Absorption[J]. *Journal of Materials Science & Technology*, 2018, 34(3): 496–502.
- [40] HE J Z, WANG X X, ZHANG Y L, et al. Small Magnetic Nanoparticles Decorating Reduced Graphene Oxides to Tune the Electromagnetic Attenuation Capacity[J]. *Journal of Materials Chemistry C*, 2016, 4(29): 7130–7140.
- [41] MONDAL S, GANGULY S, DAS P, et al. Low Percolation Threshold and Electromagnetic Shielding Effectiveness of Nano-Structured Carbon Based Ethylene Methyl Acrylate Nanocomposites[J]. *Composites Part B: Engineering*, 2017, 119: 41–56.
- [42] CAO M S, YUAN J, LIU H, et al. A Simulation of the Quasi-Standing Wave and Generalized Half-Wave Loss of Electromagnetic Wave in Non-Ideal Media[J]. *Materials and Design*, 2003, (24): 31–35.
- [43] ZHANG Y J, YIN X W, YE F, et al. Effects of Multi-Walled Carbon Nanotubes on the Crystallization Behavior of PDCs-SiBCN and Their Improved Dielectric and EM Absorbing Properties[J]. *Journal of the European Ceramic Society*, 2014, 34(5): 1053–1061.
- [44] GAO H, LUO F, NAN H Y, et al. Improved Mechanical and Microwave Absorption Properties of SiC Fiber/Mullite Matrix Composite Using Hybrid SiC/Ti₃SiC₂ Fillers[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2019, 791: 51–59.
- [45] GAO H, LUO F, WEN Q L, et al. Effect of Preparation Conditions on Mechanical, Dielectric and Microwave Absorption Properties of SiC Fiber/Mullite Matrix Composite[J]. *Ceramics International*, 2019, 45(9): 11625–11632.

(责任编辑: 邓光辉)

Study of the Dielectric Properties and Microwave Absorbing Properties of Carbon Fiber Reinforced Mullite Ceramics

PI Weiqiang, ZHOU Wei, CHEN Maolin, YIN Ruiming

(College of Metallurgy and Material Engineering, Hunan University of Technology, Zhuzhou Hunan 412007, China)

Abstract: The carbon fiber/mullite composites (C_f /Mullite) were prepared through compression molding process and solid-phase reaction sintering. The phase composition and microstructure of C_f /Mullite composites were characterized, and the influence of carbon fiber(C_f) content on the dielectric properties and microwave absorption properties of Mullite ($3Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$) ceramics in the X band (8.2~12.4 GHz) was investigated by using a vector network analyzer. The results showed that Al_2O_3 and SiO_2 fully reacted to produce Mullite ceramics at high temperature, and C_f /Mullite composites ceramics had a relatively dense structure. The dielectric constant and dielectric loss tangent ($\tan \delta$) of C_f /Mullite composites increased with the increase of fiber addition, and mullite ceramics exhibited better electromagnetic wave absorption capacity by adding C_f . When the C_f content was 1.2% (volume fraction) and C_f /Mullite composites thickness $d=1.5$ mm, the maximum absorption peak of reflection loss was -33.3 dB and the absorption bandwidth of reflection loss better than -5 dB reached 3.675 GHz, while the absorption bandwidth of reflection loss better than -10 dB reached 2.205 GHz. The addition of C_f obviously improved the electromagnetic wave absorption performance of mullite ceramics.

Keywords: carbon fiber; C_f /Mullite; dielectric property; wave absorbing property