

学校编码: 10384

分类号____密级____

学号: 20720121150050

UDC____

厦 门 大 学

硕 士 学 位 论 文

碳化硅吸波性能改性的研究

Study on Modification of Wave Absorbing

Ability of Silicon Carbide

丁 绍 楠

指导教师姓名: 刘安华副教授

专业名称: 高分子化学与物理

论文提交日期: 2015 年 月

论文答辩日期: 2015 年 月

学位授予日期: 2015 年 月

答辩委员会主席:

评阅人:

2015 年 月

厦门大学学位论文原创性声明

本人呈交的学位论文是本人在导师指导下,独立完成的研究成果。本人在论文写作中参考其他个人或集体已经发表的研究成果,均在文中以适当方式明确标明,并符合法律规范和《厦门大学研究生学术活动规范(试行)》。

另外,该学位论文为()课题(组)的研究成果,获得()课题(组)经费或实验室的资助,在()实验室完成。(请在以上括号内填写课题或课题组负责人或实验室名称,未有此项声明内容的,可以不作特别声明。)

声明人(签名):

年 月 日

厦门大学学位论文著作权使用声明

本人同意厦门大学根据《中华人民共和国学位条例暂行实施办法》等规定保留和使用此学位论文，并向主管部门或其指定机构送交学位论文（包括纸质版和电子版），允许学位论文进入厦门大学图书馆及其数据库被查阅、借阅。本人同意厦门大学将学位论文加入全国博士、硕士学位论文共建单位数据库进行检索，将学位论文的标题和摘要汇编出版，采用影印、缩印或者其它方式合理复制学位论文。

本学位论文属于：

() 1. 经厦门大学保密委员会审查核定的保密学位论文，于 年 月 日解密，解密后适用上述授权。

() 2. 不保密，适用上述授权。

（请在以上相应括号内打“√”或填上相应内容。保密学位论文应是已经厦门大学保密委员会审定过的学位论文，未经厦门大学保密委员会审定的学位论文均为公开学位论文。此声明栏不填写的，默认为公开学位论文，均适用上述授权。）

声明人（签名）：

年 月 日

摘要

碳化硅具有化学性质稳定、耐高温、耐化学腐蚀、强度高、导热系数高、热膨胀系数小的特点，不仅仅被广泛应用在功能陶瓷、高级耐火材料、磨料及冶金原料等民用领域，还应用于航空航天领域，用作发动机的热端部件。但是，有机先驱体转化法制备的 SiC 陶瓷电阻率高，对电磁波吸收效率不高。然而，对 SiC 进行电磁性能改性是该材料具有雷达隐身性能的基础。因此将铁、钴和碳等引入到碳化硅中，提高其介电损耗和磁损耗，进而提高其吸波性能，对发展功能化 SiC 陶瓷具有重要的意义。

本文选取易石墨化、碳化产率高且价格便宜中间相沥青作为碳源，利用稳定性高、粒径小且分布均匀的铁溶胶和钴溶胶作为铁源和钴源，初步探索了提高碳化硅吸波性能的方法。第一、在聚碳硅烷中添加中间相沥青和铁溶胶，高温热解后得到 SiC/C/Fe 复合材料。第二、向聚碳硅烷中添加钴溶胶，高温热解后得到 Co-SiC。

在聚碳硅烷中添加中间相沥青和铁溶胶，热解过程中铁元素可促进碳和 β -SiC 的结晶。沥青的加入可提高碳化硅的介电损耗，铁溶胶的加入既可以提高介电损耗又可以提高磁损耗。热解温度对吸波性能也有明显的影响，反射损耗随温度先减小，后增加。热解温度为 1400°C 时，反射损耗达到最低，为 -54.1dB。

钴相比铁具有更高的居里温度，更适合应用于高温磁性材料领域，向碳化硅中加入钴溶胶，经历交联、热解过程，得到 Co-SiC，研究表明，钴元素的加入有利于促进碳化硅的结晶，提高 SiC 的磁性，并且能够促进 SiC 中游离碳的有序排列，从而提高 SiC 的介电损耗，提高其吸波性能。

关键词：碳化硅；铁溶胶；钴溶胶；中间相沥青；吸波性能

Abstract

Silicon carbide has chemical stability, high temperature resistance, chemical resistance, high strength, high thermal conductivity, low coefficient of thermal expansion characteristics. It is not only widely used in ceramics, advanced refractories, abrasives and metallurgical raw materials and other civilian areas, but also applied in the aerospace field, such as hot end parts of the engine. However, the electrical resistivity of polymer-derived SiC ceramic is so high that the absorbing efficiency of SiC to electromagnetic wave is quite low. So it is essential to modify SiC in wave-absorbing property. Iron, cobalt and carbon introduced into the silicon carbide can improve the magnetic property and wave-absorbing property, increasing electrical loss and magnetic loss. Thus wave-absorbing ability is enhanced, which has important significance for the development of functional SiC.

In this paper, the carbon source is mesophase pitch with easy graphitization and high yield. And the iron and cobalt sources are iron colloid and cobalt colloid which have high stability, small particle sizes and uniform dispersion. Ways to improve the wave absorbing properties of silicon carbide are initially explored. First, add mesophase pitch and iron sol into the polycarbosilane. SiC/C/ Fe composites are prepared after high temperature pyrolysis. Second, add cobalt sol into polycarbosilane and CoSi containing SiC is obtained.

Add mesophase pitch and iron sol into the polycarbosilane. Iron can not only enhance the crystallization of β -SiC, but also that of carbon. The add of pitch can improve dielectric loss and the add of iron sol can improve dielectric loss and magnetic loss. Temperature also has significant influence on the wave absorbing ability. The reflection loss first decreases with increased temperature, then increases. With both pitch and iron sol added, at the pyrolysis temperature of 1400 °C, the reflection loss of Co-SiC reaches the lowest value of -54.1dB.

Compared to Iron, cobalt has higher Curie temperature, which makes Cobalt more suitable for the uses of high temperature magnetic materials. Cobalt containing

silicon carbide(Co-SiC) is obtained after adding cobalt sol to polycarbosilane and the process of oxidation curing and pyrolysis. Studies show that adding cobalt helps to promote the crystallization of SiC, improve magnetic property of SiC and facilitate the orderly arrangement of free carbon in SiC, thereby improving dielectric loss and wave absorbing properties.

Key words: Silicon carbide; Iron colloid and cobalt colloid; Mesophase pitch; Wave absorbing ability

厦门大学博硕士学位论文摘要

目录

第一章 前言	1
1.2 吸波材料的分类	3
1.3 吸波材料的研究现状	4
1.3.1 传统吸波材料	4
1.3.1.1 铁氧体	4
1.3.1.2 金属磁性微粉	5
1.3.1.3 石墨、炭黑、碳纤维	5
1.3.2 新型吸波材料	6
1.3.2.1 多晶铁纤维	6
1.3.2.2 导电聚合物	7
1.3.2.3 手性材料	8
1.3.2.4 纳米吸波材料	9
1.4 碳化硅吸波性能的研究现状	11
1.4.1 碳化硅纤维吸波性能的改进	12
1.4.2 纳米碳化硅粉体吸波性能的改进	13
1.5 本课题研究的意义、创新点	14
第二章 实验	15
2.1 实验原料和仪器设备	15
2.2 分析表征方法	17
2.2.1 X 射线衍射分析 (XRD)	17
2.2.2 透射电子显微镜 (TEM)	17
2.2.3 磁性能分析 (VSM)	17
2.2.4 吸波性能分析	17
2.2.5 元素组成	18
第三章 含 C、Fe 碳化硅的制备和表征	19
3.1 含 C、Fe 碳化硅的制备	19
3.1.1 共混蒸馏	19

3.1.2 氧化交联.....	20
3.1.3 热解.....	20
3.1.4 实验流程图.....	21
3.2 结果与分析.....	21
3.2.1 铁溶胶性质的表征.....	21
3.2.2 含 C、Fe 碳化硅的表征.....	25
3.3 本章小结.....	33
第四章 含钴碳化硅的制备和表征.....	35
4.1 含钴碳化硅陶瓷的制备.....	35
4.1.1 钴溶胶的合成.....	35
4.1.2 含钴聚碳硅烷的制备.....	36
4.1.3 氧化交联.....	36
4.1.4 热解.....	36
4.1.5 实验流程图.....	37
4.2 结果与分析.....	37
4.2.1 含钴聚碳硅烷中钴含量的测定.....	37
4.2.2 温度对含钴碳化硅结晶性的影响.....	39
4.2.3 钴含量对含钴碳化硅结晶性的影响.....	40
4.2.4 温度对含钴碳化硅磁性能的影响.....	42
4.2.5 钴含量对含钴碳化硅磁性能的影响.....	43
4.2.6 温度对含钴碳化硅吸波性能的影响.....	43
4.2.7 钴含量对含钴碳化硅吸波性能的影响.....	45
4.3 本章小结.....	46
第五章 总结与展望.....	47
5.1 总结.....	47
5.2 展望.....	47
参考文献.....	49
致谢.....	62

content

1 Introduction	1
1.1 Classification of wave absorbing materials	3
1.2 Current studies on wave absorbing materials	4
1.3.1 Traditional wave absorbing materials	4
1.3.1.1 Ferrite	4
1.3.1.2 Metallic micro powder	5
1.3.1.3 Graphite, carbon black, carbon fibers	5
1.3.2 New wave absorbing materials	6
1.3.2.1 Polycrystalline iron fibers	6
1.3.2.2 Conductive polymer	7
1.3.2.3 Chiral materials	8
1.3.2.4 Nano wave absorbing materials	9
1.3 Current studies on modification of wave absorbing materials of SiC	11
1.4.1 Modification of wave absorbing materials of SiC fibers.....	12
1.4.2 Modification of wave absorbing materials of nano SiC powders	14
1.4 Significance and innovation points of this topic	14
2 Experimental materials and equipment and test methods	16
2.1 Experimental materials and equipment	16
2.2 Test methods	18
2.2.1 X-ray diffraction (XRD)	18
2.2.2 Transmission electron microscope (TEM)	18
2.2.3 Vibrating Sample magnetometer (VSM)	18
2.2.4 Vector Network analyzer (VNA)	19
2.2.5 Elemental analysis	19
3 Preparation and characterization of carbon and iron containing SiC	19
3.1 Preparation of carbon and iron containing SiC	19

3.1.1 Blending and distillation	20
3.1.2 Oxidation curing	20
3.1.3 Pyrolysis.....	21
3.1.4 Flow chart of experiment	21
3.2 Results and discussion	22
3.2.1 Charaterization of iron colloid.....	22
3.2.2 Charaterization of carbon and iron containing SiC.....	22
3.3 Chapter conclusion	26
4 Preparation and characterization of Cobalt containing SiC	35
4.1 Preparation of Cobalt containing SiC.....	36
4.1.1 Synthesis of cobalt colloid.....	36
4.1.2 preparation of cobalt containing polycarbosilane	36
4.1.3 oxidatin curing	37
4.1.4 pyrolysis.....	37
4.1.5 Flow chart of experiment	38
4.2 Results and discussion	38
4.2.1 Cobalt content of cobalt containing polycarbosilane.....	38
4.2.2 Influence of temperature on crystallization of SiC	38
4.2.3 Influence of Cobalt content on crystallizationof SiC.....	40
4.2.4 Influence of temperature on magnetic property of SiC	40
4.2.5 Influence of Cobalt content on magnetic property of SiC	42
4.2.6 Influence of temperature on wave absorbing ability of SiC	43
4.2.7 Influence of Cobalt content on wave absorbing ability of SiC.....	44
4.3 Chapter conclusions.....	45
5 Conclusions and outlooks.....	47
5.1 Conclusions.....	48
5.2 Outlooks.....	48
References.....	49

Acknowledgement62

厦门大学博硕士学位论文摘要库

厦门大学博硕士学位论文摘要库

第一章 前言

微波吸波材料又叫做吸波材料，是一种具有特殊性能的电磁功能材料，这种材料能够有效地吸收入射的电磁波，将电磁能转化为热能或其他能量而消耗，或者使电磁波互相干涉消减从而显著减弱电磁波强度^[1,2]。

吸波材料在日常生活和国防科技的应用十分广泛。近年来，随着科学技术的迅猛发展，电子设备充斥在人们的日常生活的方方面面，引发了不容忽视的电磁辐射，电磁环境日益恶化造成的危害颇多，它不仅对电子仪器、电子设备等的正常运行产生负面影响，而且对人类的健康造成不容忽视的伤害。同时，吸波材料在军事领域也有非常重要的用途，世界各国在武器装备方面的竞争日趋激烈，为了适应现代探测技术和精确制导武器的迅速发展，同时提高飞机、导弹、舰艇及其它派生作战武器的生存几率，研究武器的隐身功能至关重要。自美国在 80 年代研制出第一架隐形战斗机 F117A 之后，各国在对隐形战斗机的研究方兴未艾。我国在隐形战斗机的研制领域发展迅速，2011 年歼-20 首飞成功，2012 年 10 月 31 日，最新一代双发中型隐形战斗机歼-31 研制成功，自此，我国成为全球第二个能够同时试飞两种五代机原型机的国家^[4-9]。

1.1 吸波材料的机理

雷达通过发射电磁波，接收其反射信号通过运算后测得目标物体与雷达的相对位置、运行速度、海拔高度等信息。尽可能减少电磁波的回波强度是实现隐身的关键。吸波性良好的材料必须具备以下两个特点：^[2,5,6]

第一，最大限度地使入射到材料表面的电磁波进入到材料内部，尽可能减少电磁波的直接反射。入射到材料表面的电磁波能否入射到材料内部取决于材料的波阻抗与自由空间的波阻抗的相对强弱。材料的波阻抗与自由空间的波阻抗强弱越接近，能入射到材料内部的电磁波就越多。界面处微波的反射系数用 R 表示，由式(1.1)计算得到：

$$R = \sqrt{\frac{Z - Z_0}{Z + Z_0}} \quad (1.1)$$

$$Z = \frac{E}{H} = \sqrt{\frac{\mu_r \mu_0}{\epsilon_r \epsilon_0}} \quad (1.2)$$

$$Z_0 = \sqrt{\frac{\mu_0}{\epsilon_0}} \quad (1.3)$$

其中 Z 表示材料界面处波阻抗, Z_0 表示自由空间波阻抗, E 表示介质中电磁波传播时的电场强度, H 表示介质中有电磁波传播时的磁场强度, μ_r 、 ϵ_r 分别为介质的复介电常数 ($\epsilon_r = \epsilon' - j\epsilon''$)、复磁导率 ($\mu_r = \mu' - j\mu''$), 其中复介电常数的实部 ϵ' 表示在电场作用下材料内部的各种位移极化的量, 代表着材料的储能项, 虚部 ϵ'' 表示外高频电场变化快于材料内部的各种转向极化而造成的电子极化、离子极化、分子极化或界面极化等的量, 代表着材料的损耗项; 复磁导率实部 μ' 是表示吸波材料在电场作用下极化或者在磁场作用下磁化程度的量, 虚部 μ'' 表示在外加磁场下材料的磁偶极矩发生重排造成的损耗程度的量。 μ_0 、 ϵ_0 分别为真空磁导率、真空介电常数。

由式 (1.1) 可看出, 随着界面处波阻抗与自由空间波阻抗逐渐接近, 入射到介质内部的电磁波逐渐增加, 反射系数变小, 因此想要获得吸波性能较好的材料应该在尽可能宽的频率范围内使 $\mu_r \approx \epsilon_r$ 。

根据传输线理论[10,11], 对于金属衬底上的介质, 其反射损耗可由一下公式计算:

$$RL = 20 \lg \left| \frac{Z_{in} - 1}{Z_{in} + 1} \right| \quad (1.4)$$

$$Z_{in} = \sqrt{\frac{\mu_r}{\epsilon_r}} \tanh \left(\frac{j2\pi f d}{c} \sqrt{\mu_r \epsilon_r} \right) \quad (1.5)$$

其中 f 表示电磁波频率, d 表示实测介质厚度, c 表示真空中的光速。

第二. 尽可能提高入射到材料内部电磁波的有效吸收或衰减。复介电常数、复磁导率、损耗因子 (损耗角正切) 是影响材料对电磁波吸收能力的主要参数, 能量损耗可以表示为

$$\tan \delta = \tan \delta_E + \tan \delta_M = \frac{\epsilon''}{\epsilon'} + \frac{\mu''}{\mu'} \quad (1.6)$$

式中： δ_E 和 δ_M 分别为电损耗角和磁损耗角，分别代表电损耗和磁损耗的大小。可见随着 ϵ'' 和 μ'' 增大，损耗角变大，电磁波衰减损耗增加。因此设法提高材料的电损耗和磁损耗，均可以改善吸波材料吸波性能。

由上述分析可知，可以从两个方面提高材料的吸波性能，一方面通过达到阻抗匹配条件，减少反射率；另一方面，提高介质的电损耗和磁损耗。而对于同一种材料来说，如果满足阻抗匹配条件，吸收强度一般不会太高；反之，假设吸收强度高，通常难以满足阻抗匹配条件。因此通过将满足阻抗匹配和满足强吸收的材料进行复合，可以有效改善材料的吸波性能。

1.2 吸波材料的分类

目前吸波材料的分类方法较多，比较认可的主要有以下几种方法^[1-5,8,12-16]：

一. 按吸波原理分类

按照吸波原理不同可以将吸波材料分为两类，分别是吸收型吸波材料和干涉型吸波材料，吸收型吸波材料主要通过材料本身的性质来吸收电磁波损耗，而干涉型吸波材料主要是利用材料表层和底层两列反射波的相互干涉相消来降低电磁波的强度。

二. 按损耗机理分类

按照损耗机理进行分类，可以把吸波材料分为电阻型、介电损耗型和磁损耗型三类。电阻型吸波材料包括石墨、碳纤维，电磁能主要损耗在电阻上；介电损耗型吸波材料，包括钛酸钡、铁电陶瓷等，对电磁波的损耗主要依靠介质在电场作用下的极化弛豫。磁损耗型吸波材料，包括铁氧体、羰基铁粉、磁性金属及其纳米材料等，对电磁波的损耗主要依靠在电磁场的作用下产生的畴壁共振和自然共振

三. 按材料成型工艺分类

按照成型工艺的不同进行分类，可以把吸波材料分为涂覆型和结构型两类。涂覆型吸波材料，将吸收剂与有机黏结剂混合均匀制成涂料，涂于器具表面，制备简单、易于使用。结构型吸波材料结构形式多样，有蜂窝状、角锥状和波纹状等，既可吸收电磁波，又可制成结构件承受一定的载荷。

四. 按研究时期分类

按照材料的研究时期进行分类,将吸波材料分为传统吸波材料和新型吸波材料两类,前者包括铁氧体、磁性金属微粉、钛酸钡、石墨、碳化硅纤维等,后者包括多晶铁纤维、导电聚合物、手性材料、纳米材料等。

1.3 吸波材料的研究现状

本节按照传统吸波材料和新型吸波材料的分类,对常见的吸波材料的特点、制备方法、优缺点进行了系统论述。

1.3.1 传统吸波材料

1.3.1.1 铁氧体

铁氧体的磁导率在高频范围内较高,对电磁波有磁损耗,而且电阻率较大,所以铁氧体对电磁波的又有介电损耗。因此铁氧体对电磁波具有很好的吸波能力,吸收率高,从而所需涂层厚度薄以及成本低^[17-22],是目前发展得最为成熟的吸波材料。

铁氧体的晶体类型有尖晶石型、磁铅石型和石榴石型三种。应用最广泛的是尖晶石型铁氧体,但磁铅石型的吸波性能最好,磁铅石型铁氧体的吸收频带更宽,磁晶各向异性更大,复磁导率更大。

铁氧体的制备方法多样化,溶胶-凝胶法、固相球磨法、化学共沉淀法、微乳液法、微波高温合成法、水热合成法均可用于合成铁氧体^[23,24]。

铁氧体的主要缺点是密度较大、温度稳定性较差,饱和磁化强度较低,为了避免上述缺点,铁氧体正向着以下几个方向发展:(1)纳米化,可以有效地降低密度,自由电子的热运动还可以提高低频范围内的吸波性能。Gang Xiong^[25]等利用溶胶-凝胶法在 750°C 下制备了尺寸在 10-25nm 的 BaCoFeO 纳米晶,温度远低于传统陶瓷法,并且磁性能随尺寸可调。(2)离子掺杂改性^[26,27]。通过掺入与 Fe 半径相仿的主族金属、过渡金属或镧系金属,提高其导电率,进一步提高铁氧体的电容量和循环性。(3)颗粒形貌特殊化。铁氧体有针状、棒状、片状和球状等,其中球状铁氧体比表面积最大,磁性能最好;片状六角铁氧体的各向异性

Degree papers are in the “[Xiamen University Electronic Theses and Dissertations Database](#)”.

Fulltexts are available in the following ways:

1. If your library is a CALIS member libraries, please log on <http://etd.calis.edu.cn/> and submit requests online, or consult the interlibrary loan department in your library.
2. For users of non-CALIS member libraries, please mail to etd@xmu.edu.cn for delivery details.