

聚碳硅烷热解 SiC 陶瓷结构与微波吸收性能

丁冬海* 周万城 周璇 罗发 朱冬梅
(西北工业大学凝固技术国家重点实验室, 西安 710072)

摘要: 以聚碳硅烷(PCS)为原料,通过 800~1 200 °C 热解制备了 PCS-SiC 陶瓷,采用 SEM、XRD 与拉曼光谱对样品形貌、晶相及自由碳结构进行了表征。测量了样品直流电导率,并用矩形波导法测试了试样在 8.2~12.4 GHz(X 波段)频率范围的复介电常数,根据传输线理论计算出不同厚度材料的反射损耗。结果表明,随着热解温度的升高,样品电导率升高,同时复介电常数实部与虚部增加,吸波性能得到改善。PCS-SiC 陶瓷中自由碳石墨化是引起极化能力及电导损耗提高的原因。

关键词: 聚碳硅烷; SiC; X 射线衍射; 拉曼光谱; 吸波性能

中图分类号: TQ174 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-4861(2012)05-0922-05

Structure and Microwave Absorbing Property of Polycarbosilane Derived Silicon Carbide Ceramic

DING Dong-Hai* ZHOU Wan-Cheng ZHOU Xuan LUO Fa ZHU Dong-Mei
(State Key Laboratory of Solidification Processing, Northwestern Polytechnical University, Xi'an 710072, China)

Abstract: SiC ceramic was fabricated through pyrolyzing polycarbosilane (PCS) at 800~1 200 °C. The morphology, crystal phase and micro structure of free carbon were characterized by SEM, XRD and Raman spectrum, respectively. The DC conductivity of samples was tested. The complex permittivity of SiC ceramics derived from PCS (PCS-SiC) were measured by the method of rectangular waveguide using vector network analyzer in the frequency range of 8.2~12.4 GHz (X band). Based on transmission-line theory, the microwave absorbing properties of samples were calculated. The results show that DC conductivity, real and imaginary parts of permittivity increase with the evolution of pyrolysis temperature due to graphitization of free carbon in PCS-SiC ceramic. And, the microwave absorbing properties were improved due to enhancement of polarization and loss.

Key words: polycarbosilane; SiC; X-ray diffraction; Raman spectroscopy; microwave absorbing properties

吸波材料能够将电磁能量转化为热能而衰减微波,不仅是实现目标隐身的重要手段,而且可以降低无线通信带来的电磁污染^[1-4]。除了厚度薄、质量轻、吸收频率宽、吸收能力强之外,某些特殊场合的应用对吸波材料提出了更为苛刻的要求,例如战斗机、巡航导弹等空中武器装备,其工作温度局部可达到 700 °C 甚至 1 000 °C 以上;另外,具有承载功能的高温结构吸波材料必须具备高的力学性能^[5]。铁氧体、金属粉等传统吸波材料因为密度较大且高

温下失去磁性而限制了其应用,炭黑、碳纳米管、碳纤维等因高温抗氧化能力差而不能用于高温氧化环境^[6]。因此,同时具备耐高温、高强度、耐化学腐蚀等优良性能的吸波材料的研制具有重要意义。

聚合物转化 SiC、SiCO 及 SiCN 陶瓷因具有耐高温性能好、制备温度低、结构性能可设计及便于成型等优点作为高温结构材料引起了广泛关注。聚合物转化陶瓷的半导体特性^[7-9]也易于满足吸波材料高损耗的要求。目前对聚合物转化陶瓷吸波性能

收稿日期:2011-10-22。收修改稿日期:2011-12-01。

国家自然科学基金(No.51072165),凝固技术国家重点实验室(西北工业大学)自主研究课题(No.KP200901)资助项目。

*通讯联系人。E-mail:290610692@qq.com, TEL:13468604786

的研究集中于异型截面^[10-11]与金属元素掺杂^[12-13]SiC 纤维,而有关工艺参数对聚合物转化陶瓷介电及吸波性能影响的报道较少。基于上述考虑,本文以 PCS 为原料,经过真空热处理制备了 SiC 陶瓷,研究了热处理温度对 PCS-SiC 陶瓷介电及吸波性能的影响。

1 实验部分

1.1 原材料及热处理工艺

聚碳硅烷由国防科技大学提供,分子量约 1 800,软化点约 210 ℃。在真空烧结炉(ZRS-150,锦州三特)中以 5 ℃·min⁻¹ 的速度升温。分别在 800,900,1 000,1 100,1 200 ℃保温 2 h。降温速度大约 2 ℃·min⁻¹。升温、保温及降温过程中,真空度保持在 0.1 Pa 以下。将热解产物研磨成 10 μm 左右的粉末以便结构表征与测试。

1.2 XRD 与拉曼光谱分析

用 X 射线衍射仪(XRD,D/MAX III B,Cu Kα 线)对热解产物进行物相分析。采用拉曼光谱分析仪(LabRAM HR800)对产物中碳元素的结构进行分析,激光波长为 514.5 nm。

1.3 DC 电导率测试

对于电介质,电导率与复介电常数虚部的关系可以由公式(1)表示:

$$\sigma_a = \omega \varepsilon'' \quad (1)$$

其中, σ_a 为交流电导率, ω 为角频率, ε'' 复介电常数的虚部。与 σ_a 相比,直流电导率(σ_d)的测试较为简便,本文测试了 PCS-SiC 陶瓷的 σ_d 。为了测试粉末的电导率,通常采用压片法,但是 PCS-SiC 粉末在无粘结剂的情况下难以成型,如添加粘结剂,测试结果的准确性将受到影响。本文提出了塑料管填充法测试粉末电导率,具体过程为:将研磨过的 PCS-SiC 陶瓷粉末充填于内径为 2 mm 的聚乙烯管中,施加压力使 PCS-SiC 陶瓷粉末致密,两端插入直径为 2 mm 的铜导线作为电极,用万用表测量电阻。为保证测试结果的可靠性,随施加压力增加,电阻不再变化时记录电阻。根据公式(2)计算电导率:

$$\sigma_d = \frac{L}{RS} \quad (2)$$

其中, L 为试样长度, R 为测得电阻, S 为试样截面积。

1.4 复介电常数测量与反射损耗计算

吸波材料的吸波能力通常用公式(3)与(4)表示:

$$R_L = -20 \lg \left| \frac{Z_{in} - Z_0}{Z_{in} + Z_0} \right| \quad (3)$$

$$Z_{in} = Z_0 \sqrt{\frac{\mu_r}{\varepsilon_r} \tanh[j(\frac{2\pi ft}{c}) \sqrt{\mu_r \varepsilon_r}]} \quad (4)$$

其中, R_L 表示反射损耗,单位为 dB,-10 dB 表示损耗电磁波能量的 90%, Z_{in} 表示入射波在自由空间与材料界面处的阻抗, Z_0 为入射波在自由空间的阻抗, μ 与 ε 分别表示材料复磁导率与复介电常数, c 为真空中光速, t 为材料厚度, f 为电磁波频率^[14]。因此,影响材料吸波性能的因素有复介电常数、复磁导率及试样厚度。复介电常数的实部代表材料对电磁波的储存能力,虚部表示对能量的损耗能力。聚碳硅烷热解 SiC 陶瓷不显磁性,其吸波性能由复介电常数与试样厚度决定。

本文采用矩形波导法测试试样 X 波段 (8.2~12.4 GHz) 的复介电常数。其实质是通过测量一对复数散射参数 S_{11} 与 S_{21} 通过中间变量,计算得材料复介电常数。测试设备为矢量网络分析仪(E8362B)。,石蜡介电常数实部与虚部分别为 2.1 和 0,对电磁波几乎完全透过,以石蜡为粘结剂与 PCS-SiC 粉末混合浇注成介电测试试样,PCS-SiC 粉末与石蜡体积比为 2。试样尺寸为 10.16 mm(宽)×22.86 mm(长)×2 mm(厚)。根据公式(1)与(2),采用 MATLAB 软件计算了试样的反射损耗。

2 结果与讨论

2.1 PCS-SiC 微观分析

图 1 为 1 200 ℃ PCS-SiC 研磨后的低倍与高倍 SEM 照片,,表面有细小的附着物,可能是聚碳硅烷热解产生的碳氢化合物。图 2 为不同温度热解产物的 XRD 图,从图中可以看出,产物含有较多的非晶相。800 与 900 ℃试样仅在 36° 出现较宽衍射峰。随着温度的升高, β -SiC (111) 晶面的衍射峰越来越明显,热解温度高于 1 000 ℃后,可以看到较宽的 β -SiC(220)与(311)晶面峰。

聚合物转化 SiC、SiCN 及 SiCO 通常含有一定量自由碳,Wang 等^[8,9]研究表明,自由碳对 SiCN 及 SiCO 陶瓷的导电机制起着决定作用。石墨碳对陶瓷电性能有重要影响,而无定形碳相的影响不大。因此,对自由碳的结构的研究很有必要。激光拉曼光谱是表征聚合物转化陶瓷中自由碳结构的一种有效手段^[7]。图 3 为不同温度热处理产物的拉曼光谱图,800 与 900 热解产物图中仅在 1 500 cm⁻¹ 出现

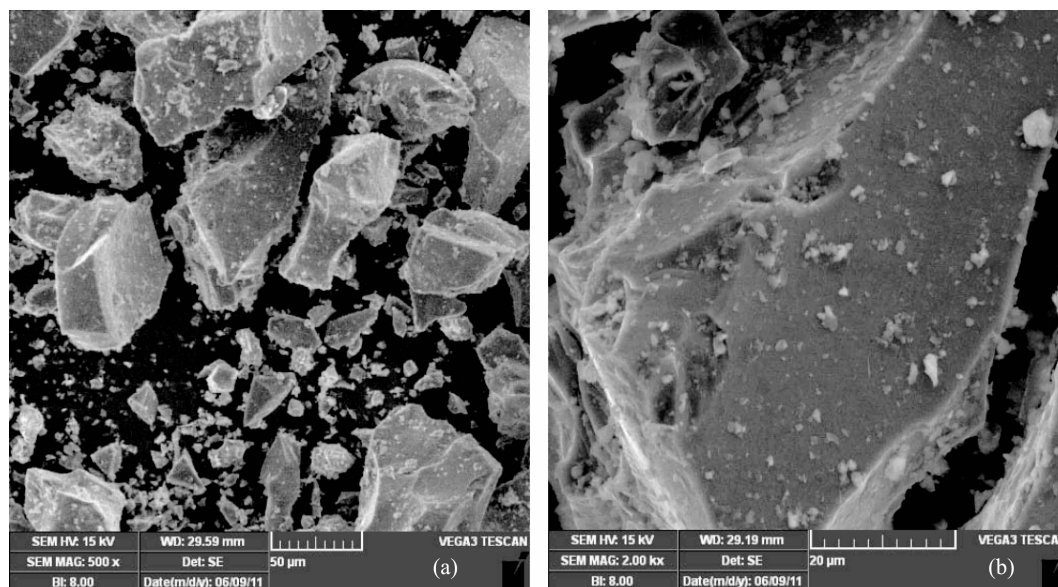


图 1 1200 °C热解 PCS-SiC 陶瓷低倍(a)与高倍(b)的 SEM 照片

Fig.1 High and low magnification SEM images of PCS-SiC pyrolyzed at 1200 °C

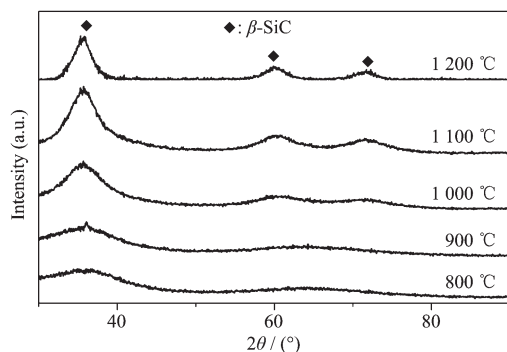


图 2 为不同热解温度 PCS-SiC XRD 图

Fig.2 XRD patterns of PCS-SiC pyrolyzed at 800~1200 °C

不对称峰,表明碳仍与氢原子结合。热解温度高于 1000 °C,在 1380 与 1584 cm^{-1} 出现 2 个很明显的峰,它们分别对应无定形碳及石墨^[7]。拉曼光谱表明,随着热解温度的提高,PCS 中发生了碳的石墨态转变。另外,拉曼光谱中没有出现 SiC 的峰,这是因为激光拉曼光谱对碳非常敏感,SiC 峰被碳峰所

表 1 为不同热解温度 PCS-SiC 陶瓷电导率

Table 1 Conductivity of PCS-SiC ceramic pyrolyzed at 800~1200 °C

Pyrolysis temperature / °C	800	900	1 000	1 100	1 200
DC conductivity / ($\text{S} \cdot \text{cm}^{-1}$)	$<3.9 \times 10^{-7}$	1.5×10^{-6}	4.0×10^{-5}	5.3×10^{-5}	7.2×10^{-5}

2.2 PCS-SiC 陶瓷复介电常数

图 4(a)与(b)分别为不同热解温度 PCS-SiC 陶瓷复介电常数的实部与虚部。可以看出,实部随频率的升高而缓慢下降,而虚部随频率的升高而增加,

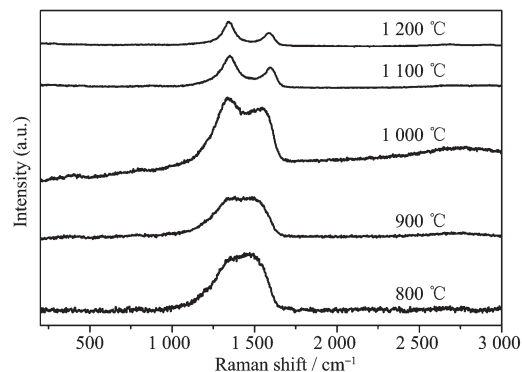


图 3 不同热解温度 PCS-SiC 的拉曼光谱图

Fig.3 Raman spectra of PCS-SiC pyrolyzed at 800~1200 °C

掩盖^[15]。

2.1 PCS-SiC 陶瓷电导率

表 1 为不同热解温度 PCS-SiC 陶瓷直流电导率,可以看出,PCS-SiC 陶瓷直流电导率随热解温度的升高而增加。较高的热解温度所产生的石墨碳所带自由电子引起的漂移电导是 PCS-SiC 陶瓷电导率提高的原因。

实部与虚部均随热解温度的升高而增加,并且 1100 与 1200 °C 试样增加较为明显。一般来讲,在 GHz 波段,界面极化与电子松弛极化对复介电常数实部贡献较大,而虚部主要由介电损耗与电导损引

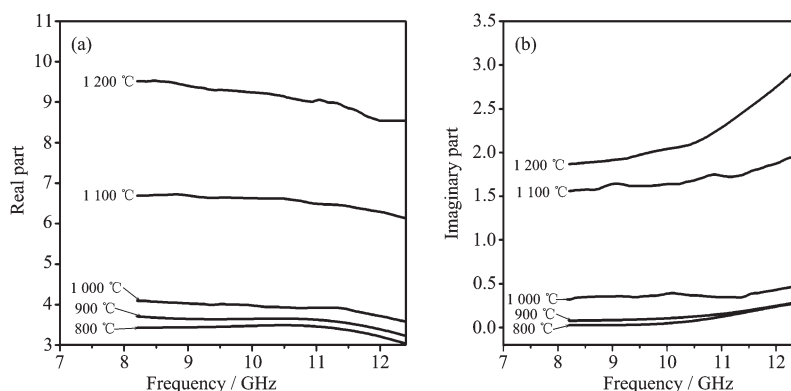


图4 不同处理温度 PCS-SiC 陶瓷复介电常数的实部(a)与虚部(b)

Fig.4 Real (a) and imaginary (b) parts of complex permittivity of PCS-SiC ceramic

起^[16-18]。基于相关报道^[19-21]及本文 XRD 与拉曼光谱分析结果,PCS 热解产物结构为由电导率高的石墨碳弥散于电导率低的 SiC 微晶及非晶相中。一方面,由于大部分石墨碳所带自由电子被低电导率非晶相的阻隔而难以在更大范围内运动,可以看成弱束缚电子,能够引起电子松弛极化;另一方面,纳米 SiC 晶粒、非晶相及石墨碳之间的界面能够引起界面极化。石墨碳所带自由电子引起的漂移电导损耗应该对介电常数虚部起重要作用。随着热解温度的升高,产物中自由碳石墨化程度提高,形成石墨微晶,导致电子松弛极化、界面极化及漂移电导损耗的加剧。因此,复介电常数实部虚部均随热解温度

的升高而增加。

2.3 PCS-SiC 陶瓷微波反射损耗

图 5 为假设吸波材料为单层,通过公式(1)(2)计算的不同厚度样品的反射损耗。800 °C、900 °C 与 1000 °C 试样介电常数比较相似,吸波性能也相近,因此仅计算 1000、1100、1200 °C 试样的反射损耗。可以看出,1100 °C 试样匹配厚度为 3.5 mm,反射损耗-8 dB 以下频率带宽为 3.1 GHz。1200 °C 试样匹配厚度为 2.5 mm,反射损耗-8 dB 以下频率带宽为 3.4 GHz,在约 9.7 GHz 达到最优值-12.5 dB。由此可见,试样反射损耗随着热解温度的提高而得到改善。这是因为石墨微晶导致了试样极化以及损耗的增加。

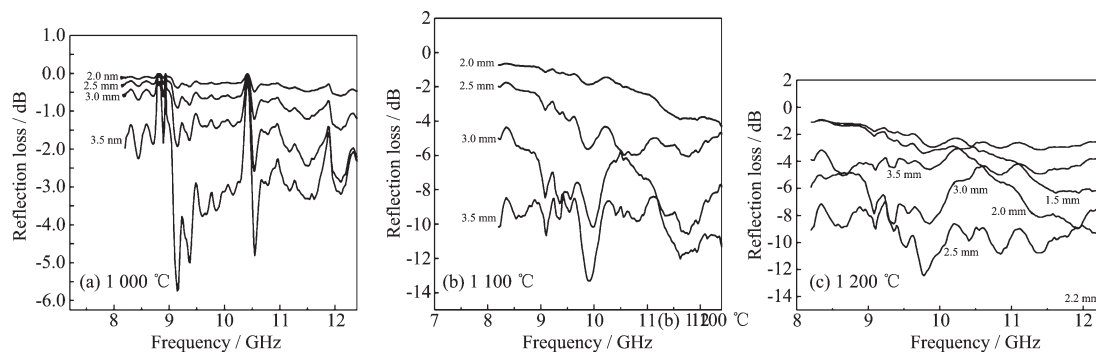


图5 不同厚度的 PCS-SiC 理反射损耗随频率的变化

Fig.5 Microwave absorbing curves of PCS-SiC samples with different thickness

3 结 论

PCS-SiC 陶瓷复介电常数实部及虚部均随着热解温度的升高而增加。较低热解温度 PCS-SiC 陶瓷吸波能力较差,热解温度为 1200 °C 的 PCS-SiC 陶瓷吸波性能最佳,匹配厚度为 2.5 mm,吸收强度-8 dB 以下频率带宽为 3.4 GHz,在约 9.7 GHz 达到最低值-12.5 dB。石墨碳所带自由电子引起的极化与漂移电导损耗的提高是吸波性能得到改善的原因。

参考文献:

- [1] CHEN Xue-Gang(陈雪刚), YE Ying(叶瑛), CHENG Ji-Peng(程继鹏), et al. *J. Inorg. Mater. (Wuji Cailiao Xuebao)*, **2011**,**26**(5):499-457
- [2] DU Guang-Xu(杜光旭), WANG Xu-Hui(王旭辉), TU Guo-Rong(涂国荣), et al. *Chinese J. Inorg. Chem. (Wuji Huaxue Xuebao)*, **2006**,**22**(2):281-286
- [3] GUO Lan(郭岚), FU Min-Gong(傅敏恭), WAN Yi-Qun(万

- 益群), et al. *Chinese J. Inorg. Chem.*(*Wuji Huaxue Xuebao*), **2007**,**23**(7):1251-1254
- [4] Huo J, Wang L, Yu H J. *J. Mater. Sci.*, **2009**,**44**:3717-3927
- [5] LIU Hai-Tao(刘海韬), CHENG Hai-Feng(程海峰), WANG Jun(王军), et al. *Mater. Rev.*(*Cailiao Daobao*), **2009**,**23**(10): 24-27
- [6] Li Z M, Zhou W C, Su X L, et al. *J. Alloys Compd.*, **2011**, **509**:973-976
- [7] Colombo P, Mera G, Riedel R, et al. *J. Am. Ceram. Soc.*, **2010**,**93**:1805-1837
- [8] Ryu H Y, Wang Q, Raj R, et al. *J. Am. Ceram. Soc.*, **2010**, **93**:1668-1676
- [9] Wang Y S, Jiang T, Zhang J T, et al. *J. Am. Ceram. Soc.*, **2009**,**92**:1603-1606
- [10] LIU Xu-Guang(刘旭光), WANG Ying-De(王应德), WANG Lei(王磊), et al. *J. Inorg. Mater.*, **2010**, **25**(4):1-4
- [11] Jiang Y G, Wang Y D, Lan X Y, et al. *J. Mater. Sci.*, **2004**, **39**:5991-5882
- [12] LIU Xu-Guang(刘旭光), WANG Ying-De(王应德), WANG Lei(王磊), et al. *J. Funct. Mater.*(*Gongneng Cailiao*), **2010**, **41**(4):697-699
- [13] WANG Jun(王军), CHEN Ge(陈革), SONG Yong-Cai(宋永才), et al. *J. Funct. Mater.*(*Gongneng Cailiao*), **2001**,**32**(1): 34-36
- [14] Liu J H, Zhang X L, Li S M, et al. *Appl. Surf. Sci.*, **2011**, **257**:2383-2386
- [15] Ma Y, Wang S, Chen Z H, et al. *Ceram. Int.*, **2010**,**36**:2455-2459
- [16] Cao M S, Song W L, Hou Z L, et al. *Carbon*, **2010**,**48**:788-796
- [17] Song W L, Cao M S, Hou Z L, et al. *Appl. Phys. Lett.*, **2009**,**94**:233110
- [18] Qing Y C, Zhou W C, Luo F, et al. *Carbon*, **2010**,**48**:4074-4080
- [19] Bunsell A R, Plant A. *J. Mater. Sci.*, **2006**,**41**:823-839
- [20] ZHAO Da-Fang(赵大方), WANG Hai-Zhe(王海哲), LI Xiao-Dong(李效东). *J. Inorg. Mater.*(*Wuji Cailiao Xuebao*), **2009**, **24**(6):1097-1104
- [21] Ding D H, Zhou W C, Zhang B, et al. *J. Mater. Sci.*, **2011**, **46**:2709-2714