

DOI: 10.13475/j.fzxb.20170203106

磁性颗粒/碳纤维轻质柔软 复合材料制备及其吸波性能

叶伟^{1,2}, 孙雷², 余进^{1,2}, 孙启龙^{1,2}

(1. 南通大学 安全防护用特种纤维复合材料研发国家地方联合工程研究中心, 江苏 南通 226019;

2. 南通大学 纺织服装学院, 江苏 南通 226019)

摘要 为开发兼具电损耗和磁损耗的新型轻质柔软吸波复合材料,采用聚丙烯腈(PAN)基预氧丝毡浸渍金属盐溶液,经高温处理工艺制备了磁性颗粒/碳纤维轻质柔软复合材料。通过弓形法吸波测试、X射线衍射、X射线能谱分析、扫描电子显微镜观察等方法对材料性能进行表征和分析。结果表明:所制备的复合材料由碳纤维和具有磁损耗性能的Fe-Co-Ni、Fe₃O₄、Fe-Ni、Fe-Co等颗粒组成,磁性颗粒沿着纤维轴向均匀分布,电损耗与磁损耗间的协同作用使磁性颗粒/碳纤维复合材料表现出优异的吸波性能。当处理温度为650℃和700℃时,试样电磁波发射损耗小于-5 dB的吸收波段分别为8.6~18 GHz和10~18 GHz,电磁波反射损耗小于-10 dB的吸收波段分别为13.9~18 GHz和14~18 GHz。结果表明,过高或过低的处理温度会降低材料电磁波损耗,通过调节处理温度可控制材料的吸波性能。

关键词 复合材料; 碳纤维; 金属盐; 磁性颗粒; 吸波性能

中图分类号: TB 333; O 611.3 文献标志码: A

Preparation and microwave absorption property of flexible lightweight magnetic particles-carbon fiber composites

YE Wei^{1,2}, SUN Lei², YU Jin^{1,2}, SUN Qilong^{1,2}

(1. National & Local Joint Engineering Research Center of Technical Fiber Composites for Safety and Protection,

Nantong University, Nantong, Jiangsu 226019, China; 2. College of Textiles and Clothing,

Nantong University, Nantong, Jiangsu 226019, China)

Abstract For developing novel flexible lightweight composite materials having both dielectric loss and magnetic loss abilities, magnetic particles-carbon fiber composites were prepared by impregnating polyacrylonitrile (PAN) based preoxidative fiber felts with metal salt solution and high temperature carbonizing. As-prepared materials were characterized and analyzed by segmental support based adsorption, X-ray diffraction, energy dispersive spectrometry, and scanning electron microscopy. Results show that the prepared composite material was composed of carbon fibers and magnetic Fe-Co-Ni, Fe₃O₄, Fe-Ni, Fe-Co and so on. The magnetic particles are uniformly distributed along the fiber axis. With the synergistic effects of dielectric loss of magnetic particles and magnetic loss of carbon fibers, such carbon fiber composite materials exhibits excellent microwave absorption property. When the treatment temperature is 650 °C and 700 °C, the absorption bands of electromagnetic wave loss lower than -5 dB are 8.6-18 GHz and 10-18 GHz, respectively, while the absorption frequency are 13.9-18 GHz and 14-18 GHz for those of electromagnetic loss lower than -10 dB. In addition, the treatment temperature higher than 700 °C or lower than 650 °C will decrease the adsorption of electromagnetic waves. The microwave absorption property of magnetic particle-carbon fiber composites can controlled by adjusting the treatment temperature.

Keywords composite; carbon fiber; metal salt; magnetic particle; wave absorption property

收稿日期: 2018-02-11 修回日期: 2018-09-28

第一作者: 叶伟(1984—)男,讲师,硕士。研究方向为安全与防护用纺织品。

通信作者: 孙启龙(1983—)男,副教授,博士。研究方向为安全与防护用纺织品。E-mail: sunqilong001@ntu.edu.cn。

材料的相对磁导率、介电常数和材料的结构对材料的电磁波吸收性能起着关键的作用,电磁波吸收材料可分为磁损耗型和介电损耗型两大类^[1]。目前一般的吸波材料难以满足“薄、轻、软、宽、强”的综合要求,因此近几年来广泛开展了兼具磁损耗与介电损耗复合材料的研究,有望获得密度低、质地柔软、吸收强和宽频带的效果。

碳纤维是一种优良的介电损耗吸波材料,具有密度低、强度高、模量比高、电阻可控、导热好等特点,广泛应用在各种吸波复合材料中^[2]。单一使用时存在介电常数高、磁导率低、吸收频带窄、吸收强度低的缺点^[3-4];而碳纤维与导电高分子、铁氧体、软磁合金等制备的复合材料,可克服单一碳纤维吸波性能的缺点,提高了其电磁波吸收性能^[5-6],但是仍存在密度高、质地硬、工艺复杂等问题。本文将软磁性能较好的 Fe、Co、Ni 金属磁性材料负载于碳纤维毡,以期制备兼具电损耗和磁损耗特性的电磁波吸收复合材料。

1 实验部分

1.1 材料及仪器

材料:七水硫酸钴(天津市鼎盛鑫化工有限公司),六水硫酸镍(无锡市展望化工试剂有限公司),无水三氯化铁(上海润捷化学试剂有限公司),自制聚丙烯腈(PAN)基预氧丝毡(200 g/m²),去离子水。

仪器:ZSX1400 型真空马弗炉(西尼特(北京)科技有限公司),DZF-6050 型电热恒温干燥箱(上海善志仪器设备有限公司),D/max-2500PC 型 X 射线衍射仪(日本理学公司),S-3400 N 型显微镜(日本日立公司),INCA 型能谱仪(英国 Asylum Research),N5 244 A 型矢量网络分析仪(安捷伦),弓形架吸波测试仪(中国电子科技集团公司第四十一研究所)。

1.2 样品制备

将 28.725 g 的七水硫酸钴、六水硫酸镍、氯化铁加入到 150 mL 去离子水中搅拌至完全溶解,并将金属盐溶液密封静置 24 h。PAN 基预氧丝毡先在 60 °C 干燥箱中干燥至恒态质量,并裁剪成 200 mm×200 mm 的试样,随后将试样放置到金属盐溶液中进行三浸三轧,轧余率为 600%,然后置于 60 °C 的烘箱中至恒重。将浸轧过金属盐溶液的 PAN 基预氧丝毡放置到马弗炉中分别在 550、600、650、700、750 °C 下处理(保温 30 min,升温速率为 5 °C/min,烧结过程中通 N₂ 保护),然后取出密封备用。

1.3 性能测试

1.3.1 复合材料结构测试

采用 X 射线衍射仪进行物相分析,测试为 Cu 靶 Ka 射线($\lambda = 0.154\ 18\ \text{nm}$),管电压为 40 kV,管电流为 200 mA,扫描范围为 25°~95°,扫描速率为 6(°)/min,步长为 0.02°。

1.3.2 表面元素测试

采用与扫描电镜连接的 INCA 型能谱仪对纤维表面的元素进行分析测试,放大倍数为 3 000,电压为 15 kV。

1.3.3 形貌观察

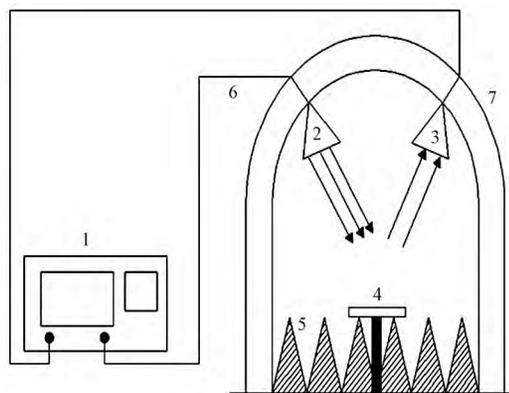
采用显微镜观察高温处理后纤维的表面负载颗粒的形貌和微观结构,放大倍数为 500,电压为 15 kV。

1.3.4 电磁参数测试

根据 SJ 20512—1995《微波大损耗固体材料复介电常数和复磁导率测试方法》测试电磁参数。将粉体与石蜡均匀混合,质量分数为 30%,然后在专用模具中压制成厚度为 2 mm,内径为 3 mm,外径为 7 mm 的同轴试样。

1.3.5 吸波性能测试

根据 GJB 2038A—2011《雷达吸波材料反射率测试方法》测试吸波性能,测试仪器如图 1 所示。将试样裁剪成 180 mm×180 mm 大小,测试频率分别为 X 波段(8.2~12.4 GHz)和 Ku 波段(12~18 GHz)。



1—网络分析仪; 2—发射天线; 3—接收天线; 4—样品台; 5—吸波尖劈; 6—同轴电缆线; 7—弓形架。

图 1 弓形架吸波测试仪

Fig.1 Segmental support wave absorption tester

2 结果和讨论

2.1 复合材料结构分析

图 2 为制备出样品的 X 射线衍射(XRD)图谱。结合物像标准 PDF 卡及文献[7-8]可知,本文实验中浸渍七水硫酸钴、六水硫酸镍、氯化铁溶液后,

PAN 基预氧丝毡在高温中经一系列热裂解及还原反应产生了 Fe—Co—Ni、Fe₃O₄、Fe—Ni、Fe—Co、Fe—Ni—O、Fe—Co—O、CoO、NiO 等物质,其中 Fe—Co—Ni、Fe₃O₄、Fe—Ni、Fe—Co、Fe—Ni—O、Fe—Co—O 等是明显的磁损耗材料,具备着一定的吸波性能^[9-12]。并且由图可知,经 550 °C 处理后,纤维表面负载的颗粒基本上是金属氧化物,随着烧结温度的升高,氧化物的峰也在变小,这是因为一部分金属氧化物在高温中被 C 还原后生成了铁钴镍、铁钴、铁镍等合金。当经过 650 °C 温度处理后形成了 Fe—Co—Ni、Fe—Co、Fe—Ni 等合金,在图中可看到明显的合金特征峰。

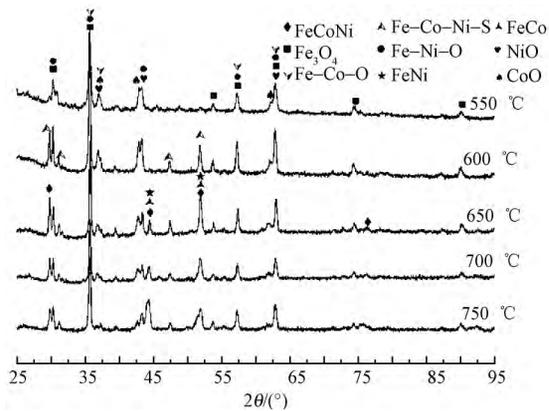


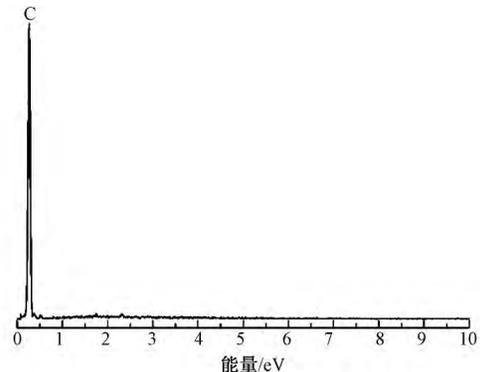
图 2 试样的 XRD 图谱

Fig.2 XRD patterns of sample

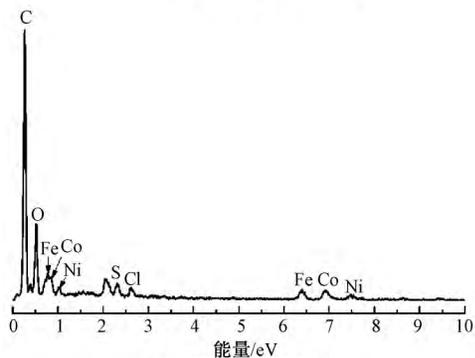
2.2 纤维表面元素分析

图 3 为经过 700 °C 高温处理后纤维表面的 X 射线能谱图(EDS)。可以看出,经过处理后纤维表面存在 Fe、Co、Ni 等金属元素,这是因为纤维经过金属盐浸渍后溶液存留在纤维表面,然后经过

高温处理会在纤维表面形成合金或者其他颗粒,其中磁性颗粒与碳纤维有效结合影响了材料的吸波性能。



(a) 未浸渍金属盐溶液



(b) 浸渍金属盐溶液

图 3 700 °C 高温处理后纤维表面的 EDS 分析图谱

Fig.3 EDS analysis patterns of fiber surface after hightemperature treatment at 700 °C.

- (a) Unimpregnated metal salt solution;
- (b) Impregnated with metal salt solution

2.3 纤维表面形貌分析

图 4 示出不同成型温度下试样的表面形貌。

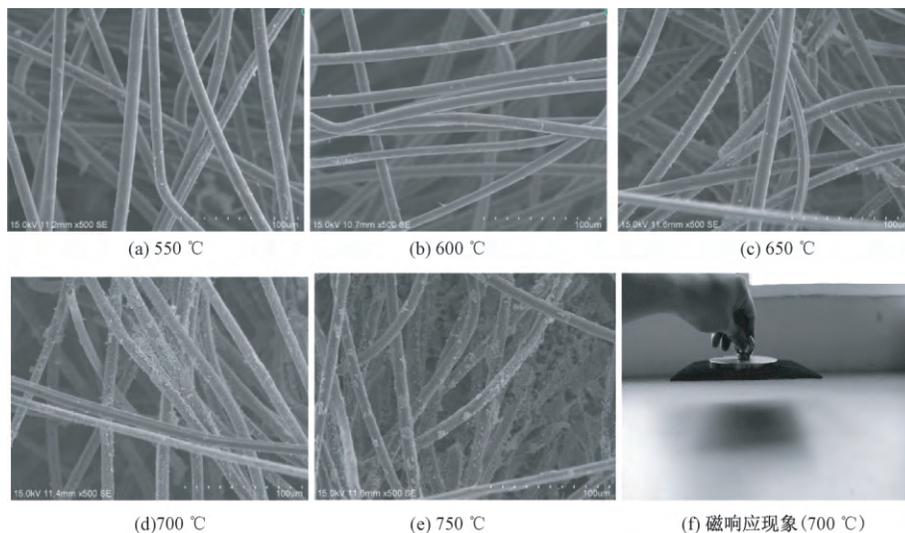


图 4 经过不同温度处理后试样的 SEM 照片和磁性能(×500)

Fig.4 SEM images and magnetic performance of samples at different treatment temperatures(×500).

- (a) 550 °C; (b) 600 °C; (c) 650 °C; (d) 700 °C; (e) 750 °C; (f) Magnetic performance (700 °C)

由图 4 可以发现,金属盐浸渍后的 PAN 基预氧丝毡经过高温处理后,表面分布着颗粒物,且随着温度的升高,纤维表面的颗粒物逐渐聚集变大,如 750 °C 处理后纤维表面颗粒明显聚集变大。颗粒过大或过小,材料吸波性能也会随之减弱^[13-15]。从图中可看出:750 °C 处理后的纤维表面已出现微孔,这是因为随着温度的升高,纤维经过热分解和碳化后形成了微孔,温度越高碳化率越高;纤维与纤维间存在着大量的空隙,这些空间有利于入射波进入材料,

入射波在材料内部多次反射并产生损耗,有利用材料吸波性能的提升;纤维毡能被磁铁吸引,磁性颗粒的负载使材料具备了一定的磁性能。

2.4 电磁特性分析

图 5 示出试样的电磁参数。可见,热处理温度影响着试样的介电常数,当处理温度为 550 °C 时介电常数虚部 ϵ'' 为 2.9,随着温度的升高, ϵ'' 逐渐增大到 5.2。同样,介电常数实部 ϵ' 也存在着一样的变大趋势。

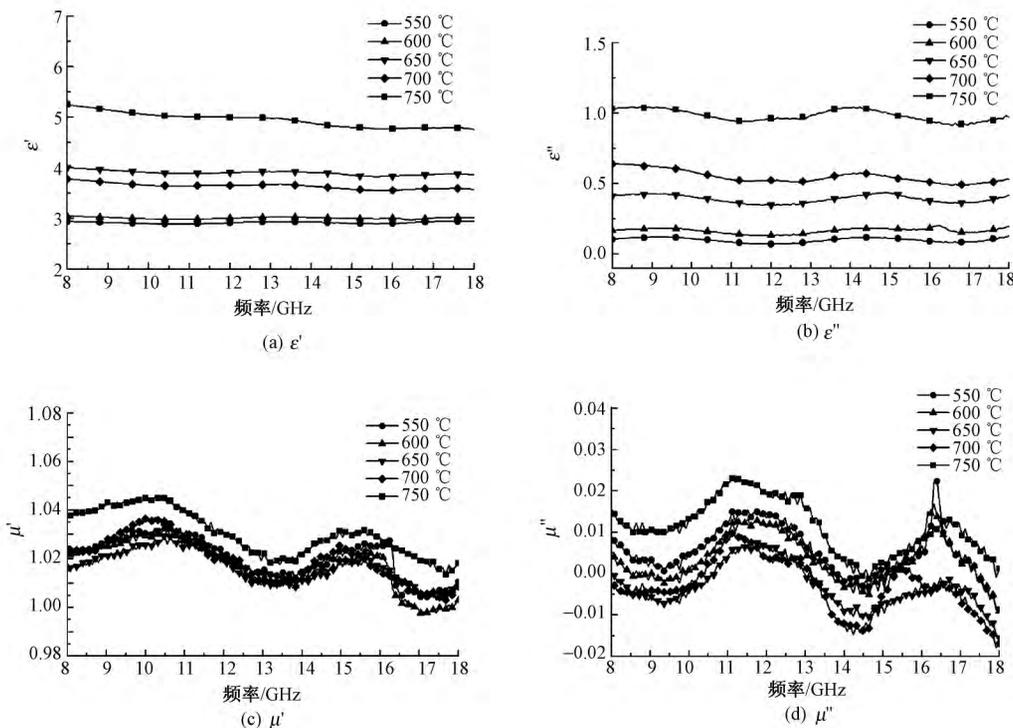


图 5 经过不同温度处理后试样的电磁参数

Fig.5 Electromagnetic parameters of samples after different temperature treatments

这是因为 PAN 在高温中更加容易碳化,从而影响了试样的介电常数。同时,从图 5 (c)、(d) 中可以看出,不同温度处理的试样在 8~18 GHz 范围内磁导率电磁率虚部 μ'' 在 1 到 1.05 之间,电磁率实部 μ' 在 -0.02 到 0.03 之间,试样的磁损耗较弱。如文献所述^[16],介电损耗在碳质复合材料的电磁波吸收中起到了关键的作用。众所周知,微波吸收材料的介电常数太高会对阻抗匹配产生影响,因为它会产生强烈的反射和弱吸收^[17-18]。同时,可知偏振和界面极化是微波频率范围内复合材料介电损耗的 2 个主要原因,碳纤维与磁性颗粒涂层之间的界面会引入更多的界面极化^[19],当介电损耗、磁损耗和材料结构协同作用时,可加强材料的电磁波吸收性能^[20]。

2.5 电磁波吸收性能分析

图 6 示出不同温度处理后试样在雷达 X 波

段(8.2~12.4 GHz)和 Ku 波段(12~18 GHz)的吸波性能。PAN 基预氧丝毡在 N₂ 的保护下经过高温碳化,具备了一定电损耗性能的介电损耗材料;而表面负载的金属盐在高温中经过热裂解及碳还原等反应后生成了具备磁损耗性能的磁性颗粒^[21];因此,处理后的碳纤维毡兼具电损耗及磁损耗的吸波性能。在 X 波段和 Ku 波段内,650、700 °C 下处理后的碳纤维毡具有优异的雷达吸收性能。当处理温度为 650 °C 时,试样在 8.6~18 GHz 范围电磁波反射损耗小于 -5 dB,在 13.9~18 GHz 范围电磁波反射损耗小于 -10 dB;当处理温度为 700 °C 时试样在 10~18 GHz 范围电磁波反射损耗小于 -5 dB,在 14~18 GHz 范围内电磁波反射损耗小于 -10 dB,并在 18 GHz 处电磁波反射损耗达到 -20 dB。而过低或过高的处理温度制备的试样吸波性能都较差,这是因为 PAN 基预氧丝在不同温度下碳化程度有差异,

具备着不同的介电损耗性能, 同样金属盐在不同温度下生成磁性颗粒的种类、百分比、颗粒大小等也存在着差异, 这些因素对材料吸波性能产生了影响, 这些影响值得深入探讨。弓形架测试方法更能直观地体现出材料的吸波性能, 且能反映出材料结构对电磁损耗性能的影响, 但是不同的测试波段对应着不同的喇叭口, 造成了在波段衔接处的数据产生了一定的误差。

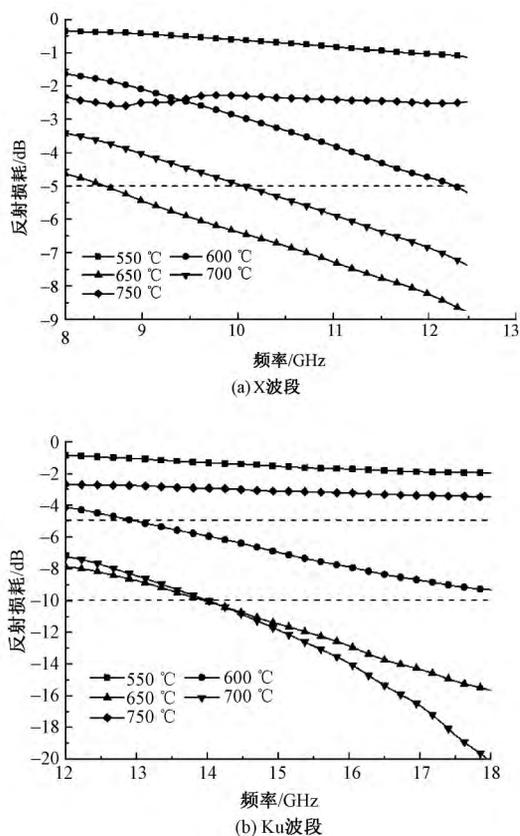


图 6 试样在不同雷达波段下反射损耗曲线图
Fig.6 Reflection loss curves of different radar frequencies waves. (a) X band; (b) Ku band

图 7 示出纤维毡电磁波反射损耗的模型。可以看出, 三维多孔毡结构确保电磁波很容易入射到材

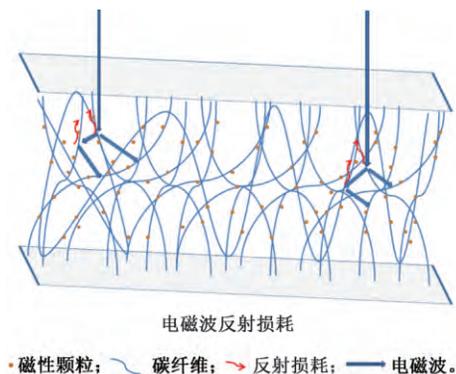


图 7 试样的电磁波反射损耗模型

Fig.7 Schemes of electromagnetic loss in composite textile

料内部, 使得不会在表面被反射掉, 而材料内部是由碳纤维和磁性粒子构成的三维电损耗网络和磁损耗网络, 进入材料的电磁波在纤维之间经历多次反射和损耗, 从而增强材料的电磁波吸收特性。

3 结 论

本文通过合适的工艺, 将碳纤维与磁性颗粒有效地结合, 从而制备出具有良好吸波性能的复合材料。

1) 制备的磁性颗粒/碳纤维复合材料在雷达 X 波段和 Ku 波段都具有较好的吸波效果, 尤其是在 650 °C 和 700 °C 下处理后的试样表现出优异的吸波性能。650 °C 下处理后试样在 8.6~18 GHz 波段内电磁波损耗小于 -5 dB, 在 14~18 GHz 波段内电磁波损耗小于 -10 dB; 700 °C 下处理后试样在 18 GHz 时电磁波损耗达到最高值 -20 dB。

2) PAN 基预氧丝毡通过浸渍硫酸钴、硫酸镍、氯化铁等共混金属盐溶液, 并在 N₂ 保护下经一系列热分解和热还原反应, 纤维表面生成了具有磁损耗性能的 Fe-Co-Ni、Fe₃O₄、Fe-Ni、Fe-Co、Fe-Ni-O、Fe-Co-O 等物质, 且这些颗粒均匀的负载在纤维表面, 这些磁性颗粒的存在对提高碳纤维毡的吸波性能产生了一定的影响。 FZXB

参考文献:

- [1] 叶芹, 向军, 李佳乐, 等. NZFO-PZT 磁电复合纳米纤维的制备及其吸波性能 [J]. 无机化学学报, 2015, 31(7): 1296-1304.
YE Qin, XIANG Jun, LI Jiale, et al. Fabrication and microwave absorption properties of NZFO-PZT magnetoelectric composite nanofibers [J]. Chinese Journal of Inorganic Chemistry, 2015, 31(7): 1296-1304
- [2] QIN F, BROSSEAU C. A review and analysis of microwave absorption in polymer composites filled with carbonaceous particles [J]. Journal of Applied Physics, 2012, 111(6): 061301.
- [3] 李晶晶, 田启祥, 邹南智, 等. 结构型碳纤维吸波复合材料的研究及应用 [J]. 纤维复合材料, 2012(2): 7-10.
LI Jingjing, TIAN Qixiang, ZOU Nanzhi, et al. Research and application development of carbon fiber reinforced structural microwave-absorbing composite material [J]. Fiber Composites, 2012(2): 7-10.
- [4] FOLGUERAS L C, NOHARA E L, FEA R, et al. Dielectric microwave absorbing material processed by impregnation of carbon fiber fabric with poly-aniline [J]. Materials Research, 2007, 10(1): 95-99

- [5] LIU Z, TAO R, LUO P, et al. Preparation and microwave absorbing property of carbon fiber/polyurethane radar absorbing coating [J]. *Rsc Advances*, 2017, 7(73): 46060–46068.
- [6] OSOULIBOSTANABAD K, AGHAJAN H, HOSSEINZADE E, et al. High microwave absorption of Nano-FeO deposited electrophoretically on carbon fiber[J]. *Materials and Manufacturing Processes*, 31(1): 1351–1356.
- [7] 王晨, 康飞宇, 顾家琳. 铁钴镍合金粒子/石墨薄片复合材料的制备与吸波性能研究[J]. *无机材料学报*, 2010, 25(4): 406–410.
WANG Chen, KANG Feiyu, GU Jialin. Synthesis and microwave absorbing properties of FeCoNi alloy particles/graphite flaky composites [J]. *Journal of Inorganic Materials*, 2010, 25(4): 406–410.
- [8] 吴爱兵. 碳包覆磁性纳米颗粒的合成、结构及磁性性能研究[D]. 长春: 吉林大学, 2011: 92–97.
WU Aibing. Synthesis, structure and magnetic property studies of carbon-encapsulated magnetic nanoparticles [D]. Changchun: Jilin University, 2011: 92–97.
- [9] 曾国勋, 张海燕, 葛鹰, 等. FeCoNi 合金超细粉体的制备及其微波性能研究 [J]. *表面技术*, 2010, 39(3): 1–5.
ZENG Guoxun, ZHANG Haiyan, GE Ying, et al. Fabrication and absorption of FeCoNi alloy fine powders [J]. *Surface Technology*, 2010, 39(3): 1–5.
- [10] 邹建平. 磁性四氧化三铁纳米复合材料的制备及其微波吸收应用研究[D]. 合肥: 安徽大学, 2014: 27–28.
ZHOU Jianping. Preparation and microwave absorption property of magnetic Fe₃O₄ nanocomposites [D]. Hefei: Anhui University, 2014: 27–28.
- [11] LIU Z, XU G, ZHANG M, et al. Synthesis of CoFe₂O₄/RGO nanocomposites by click chemistry and electromagnetic wave absorption properties [J]. *J Mater Sci Mater Electron*, 2016, 27(9): 9278–9285.
- [12] LI Z T, YE M Q, HAN A J, et al. Preparation, characterization and microwave absorption properties of NiFe₂O₄, and its composites with conductive polymer [J]. *J Mater Sci Mater Electron*, 2016, 27(1): 1031–1043.
- [13] 吴友朋, 刘祥萱, 周友杰, 等. 吸收剂颗粒尺寸对吸波材料性能的影响 [J]. *宇航材料工艺*, 2010, 40(1): 42–44.
WU Youpeng, LIU Xiangxuan, ZHOU Youjie, et al. Effects of inclusion-particle size on absorbing ability of microwave absorbing materials [J]. *Aerospace Materials & Technology*, 2010, 40(1): 42–44.
- [14] 张晏清, 张雄. 钡铁氧体的颗粒粒径与吸波性能研究 [J]. *同济大学学报(自然科学版)*, 2006, 34(2): 225–228.
ZHANG Yanqing, ZHANG Xiong. Effect of particle size on microwave absorption property of barium ferrite [J]. *Journal of Tongji University (Natural Science Edition)*, 2006, 34(2): 225–228.
- [15] DOSOUDIL R, USAKOVA M, FRANEK J, et al. Particle size and concentration effect on permeability and EM-wave absorption properties of hybrid ferrite polymer composites [J]. *IEEE Transactions on Magnetics Magr*, 2010, 46(2): 436–439.
- [16] HAN Z, LI D, WANG H, et al. Broadband electromagnetic - wave absorption by FeCo/C nanocapsules [J]. *Appl Phys Lett*, 2009, 95: 023114
- [17] LU M M, CAO W Q, SHI H L, et al. Multi-wall carbon nanotubes decorated with ZnO nanocrystals: mild solution-process synthesis and highly efficient microwave absorption properties at elevated temperature [J]. *J Mater Chem A*, 2014, 2(27): 10540–10547.
- [18] CAO M S, QIN R R, QIU C J, et al. Matching design and mismatching analysis towards radar absorbing coatings based on conducting plate [J]. *Mater Design*, 2003, 24(5): 391–396.
- [19] WANG L, HE F, WAN Y. Facile synthesis and electromagnetic wave absorption properties of magnetic carbon fiber coated with Fe-Co alloy by electroplating [J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2011, 509(14): 4726–4730.
- [20] LI J, BI S, MEI B, et al. Effects of three-dimensional reduced graphene oxide coupled with nickel nanoparticles on the microwave absorption of carbon fiberbased composites [J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2017, 717: 205–213.
- [21] TEKMEEN C, TSUNEKAWA Y, NAKANISHI H. Electrospinning of carbon nanofiber supported Fe/Co/Ni ternary alloy nanoparticles [J]. *Journal of Materials Processing Technology*, 2010, 210(3): 451–455.