第 49 卷第 9 期
2021 年 9 月

硅 酸 盐 学 报
JOURNAL OF THE CHINESE CERAMIC SOCIETY

Vol. 49，No. 9
September，2021

http://www.gxyb.cbpt.cnki.net

DOI：10.14062/j.issn.0454-5648.20200983

SiC_{nf}－C_f/Si_3N_4复合材料的微观结构与吸波性能

周 伟[1]，张玉婷[1]，王晶晶[2]，庞 亮[2]，李 杨[2]

(1. 湖南工业大学冶金与材料工程学院，湖南 株洲 412007；2. 中南大学，粉末冶金国家重点实验室，长沙 410083)

摘 要：以 Si_3N_4陶瓷为基体，分别添加碳纤维(C_f)、SiC 纳米纤维(SiC_{nf})和 SiC 纳米纤维包覆碳纤维(SiC_{nf}–C_f)作为吸波剂，采用凝胶注模和无压烧结工艺制备 Si_3N_4、C_f/Si_3N_4、SiC_{nf}/Si_3N_4和 SiC_{nf}–C_f/Si_3N_4 4 种 Si_3N_4基复合材料，并对其微观结构、室温和 800 ℃的介电性能和吸波性能进行了对比研究。结果表明：SiC_{nf}有效改善了 C_f与 Si_3N_4的高温化学相容性，使得 C_f在基体中保存完好并相互连接成导电网络，导致 SiC_{nf}–C_f/Si_3N_4复合材料中电子传导增强和存在多重弛豫现象，在室温和 800 ℃高温下均展现出最高的介电损耗值和最优的吸波性能。室温时，SiC_{nf}–C_f/Si_3N_4复合材料的最小反射损耗值为–15.2 dB (厚度为 2.57 mm)，有效吸收带宽(反射率<–10 dB)为 1.9 GHz(厚度为 2.3 mm)；800 ℃时，最小反射损耗值达到–20.4 dB(厚度为 2.0 mm)，有效吸收带宽增大到 3 GHz(厚度为 2.25 mm)。SiC_{nf}–C_f/Si_3N_4复合材料的主要吸波机制为多重反射和散射、电传导损耗、电子极化和多重弛豫；800 ℃时，电子热运动加剧使电子极化和传导增强，吸波性能进一步提高。进一步优化 SiC_{nf}–C_f/Si_3N_4复合材料的吸波性能，其有望作为优异的吸波材料应用于高温吸波领域。

关键词：氮化硅；复合材料；耐高温；碳纤维；碳化硅纳米纤维；吸波性能
中图分类号：TB332　　**文献标志码**：A　　**文章编号**：0454–5648(2021)09–1916–12
网络出版时间：2021–07–23



Microstructure and Wave Absorption Properties of SiC_{nf}–C_f /Si_3N_4 Composites

Wei Zhou[1], *Yuting Zhang*[1], *Jingjing Wang*[1], *Liang Pang*[1], *Yang Li*[1]
(1. College of Metallurgy and Materials Engineering, Hunan University of Technology, Zhuzhou 412007, Hunan China；
2. State Key Laboratory of Powder Metallurgy Central South University, Changsha 410083, China)

Abstract: To improve the microwave absorption properties of high-temperature resistance of Si_3N_4 based composites, four kinds of composites of Si_3N_4, C_f/Si_3N_4, SiC_{nf}/Si_3N_4 and SiC_{nf}–C_f/Si_3N_4 were prepared by a gel-casting and pressure less sintering process using Si_3N_4 ceramic as a substrate, and carbon fiber (C_f), SiC nanofibers (SiC_{nf}) or SiC nanofibers coated carbon fiber (SiC_{nf}–C_f), respectively, as an absorber. A comparative study on the microstructure, dielectric properties and microwave absorbing performance at room temperature and 800 ℃ of as-prepared Si_3N_4 based composites was conducted. The results show that the high-temperature chemical compatibility of C_f and Si_3N_4 is effectively improved by coating SiC_{nf} on C_f, and C_f is well preserved in Si_3N_4 matrix and connected to each other into a conductive network, thus leading to the enhanced electron conduction and multiple relaxation phenomena in SiC_n–C_f/Si_3N_4 composite. The SiC_{nf}–C_f/Si_3N_4 composite exhibits the maximum dielectric loss value and the optimal microwave absorption performance both at room temperature and 800 ℃. At room temperature, the minimum reflection loss (*RL*) of SiC_{nf}–C_f/Si_3N_4 composite is –15.2 dB at a thickness of 2.57 mm, and the effective absorption bandwidth (*RL*<–10 dB) is 1.9 GHz at a thickness of 2.30 mm. At 800 ℃, the minimum *RL* reaches –20.4 dB at a thickness of 2.0 mm, and the effective absorption bandwidth increases to 3 GHz at a thickness of 2.25 mm. The main absorbing mechanism of SiC_{nf}–C_f/Si_3N_4 composite is multiple reflections and scattering, electrical conduction loss, electron polarization and multiple relaxations. At 800 ℃, the polarization and conduction of electrons are enhanced by the accelerated thermal motion of electrons, leading to a further enhancement in the microwave absorption performance. SiC_{nf}–C_f/Si_3N_4 composite could be used as a high-performance microwave absorbing material for microwave absorption at a high temperature.

Keywords: silicon nitride; composites; high temperature resistance; carbon fiber; silicon carbide nanofiber; microwave absorption properties

收稿日期：2020–12–30。　修订日期：2021–03–04。
基金项目：国家自然科学基金(51604107)；湖南省自然科学基金(2019JJ50115)。
第一作者：周 伟(1986—)，男，副教授。
通信作者：李 杨(1987—)，男，副教授。

Received date: 2020–12–30.　**Revised date:** 2021–03–04.
First author: ZHOU Wei (1986–), male, Ph.D.,Associate Professor.
Correspondent author: LI Yang (1987–), male, Ph.D.,Associate Professor.
E-mail: liyang_csu@16.com

随着现代信息技术的飞速发展，电磁辐射所造成的有害影响越来越不可忽视。因此，微波吸收材料在医学、民用以及航空航天甚至是军事等各个领域都受到了高度关注[1–6]。目前广泛使用的吸波材料主要有碳基复合材料[7–9]、高分子基复合材料[10–11]、金属基复合材料[12–13]和陶瓷基复合材料[14–15]。但碳材料在高温下易被氧化，高分子材料高温热稳定性差，金属材料密度大且温度高于居里温度时具有强退磁性，这些都极大的限制了它们在高温环境下的广泛应用[16]。

陶瓷基复合材料因具有优异的耐高温、抗腐蚀、高化学稳定性和高比强度/比模量等性能已成为了吸波材料研究的重点方向[17–19]。在众多耐高温陶瓷材料中，从“轻质”、“高强”以及介电性能、成本等方面综合考虑，Si_3N_4 陶瓷具有优异的高温抗氧化性能(1 650 ℃)、力学性能和化学稳定性等特点，特别是高温高电阻特性(10^{13}~10^{14} Ω·cm)、介电常数和介电损耗低，且其制备方法成熟可控、结构易于设计、原料国产化程度高、成本相对低廉，是最具竞争力的耐高温吸波材料基体之一[20–21]。吸波材料主要由吸波组元和透波基体两相组成，因此吸波剂是影响 Si_3N_4 陶瓷基复合材料吸波性能的关键因素。

目前，应用耐高温纤维作为吸波剂来制备陶瓷基吸波材料是发展趋势且极具优势和前景。耐高温 SiC 纤维(SiC_f)因其具有宽禁带与可调节的电导率而具有良好的介电性能和微波吸收能力，作为吸波剂被广泛应用于耐高温陶瓷基吸波材料中[22–23]。Zhou 等采用化学气相渗透方法制备 SiC_f/Si_3N_4 复合材料，材料具有优良的吸波性能，材料厚度为 5 mm 时其最小反射损耗在 8 GHz 和 18 GHz 可达到–15.3 dB 和 –14.8 dB[24]。但目前商业化 SiC 纤维成本较高昂，这极大限制了 SiC_f/Si_3N_4 复合材料在高温吸波材料领域的广泛应用。碳纤维(C_f)具有低密度、高比强、高比模、导电性能优异等优点，使用温度可高达 3 000 ℃以上，且目前国产碳纤维的性能已达到国外 T700 的水平，并已批量生产，其价格较低。因此，碳纤维是当前吸波材料其吸波剂组元的首选材料之一，也是研制耐高温吸波材料的首选材料体系[25–26]。但碳纤维具有类金属特性，其电阻率较低(<10^5 Ω·m)，对电磁波的损耗机制较为单一，主要为电导损耗[27]，难以使复合材料的吸波性能达到最优。且碳纤维与 Si_3N_4 基体在高温烧结过程中易发生化学反应生成 SiC[28]，导致纤维损伤，进而影响复合材料的吸波性能。SiC 纳米纤维(SiC_{nf})作为 SiC 晶体极端各向异性生长的产物，其内部结构缺陷少，成分单一，具有优异的电性能、出色的抗氧化性、稳定的化学性能和可调的电导率；并由于纳米效应，使得 SiC_{nf} 具有高的比表面积，增加了对电磁波的多重散射和吸收，从而具有更优于 SiC 纤维或颗粒的吸波性能[29]。研究表明[30–31]：SiC 纳米材料原位包覆碳纤维可显著提高碳纤维的微波损耗能力并拓宽吸波带宽。此外，SiC 陶瓷与 Si_3N_4 陶瓷具有良好的物理化学相容性[32]。

引入 SiC_{nf} 界面相可改善碳纤维和 Si_3N_4 基体的界面结合，并提高了 Si_3N_4 基复合材料的断裂韧性和吸波性能[33]；但 SiC_{nf} 和碳纤维分别对复合材料微波损耗能力的贡献和作用机制尚不明晰，且 SiC_{nf} 和碳纤维同时作为吸收剂引入 Si_3N_4 中增加了复合材料制备工艺复杂度和成本，是否添加单一吸收剂也能使复合材料具有与添加复合吸收剂时相同的吸波性能，以及高温下吸波性能是否依然优异和稳定尚不清楚，探明相关问题对于 Si_3N_4 基复合材料吸波性能优化设计及其低成本高效制备具有重要的指导意义。

以 Si_3N_4 陶瓷为基体，分别添加相同体积含量的以碳纤维、SiC 纳米纤维和 SiC 纳米纤维包覆碳纤维(SiC_{nf}–C_f)为吸波剂，采用凝胶注模和无压烧结工艺制备了 4 种 Si_3N_4 陶瓷基复合材料，分别为纯氮化硅陶瓷(PS)、C_f/Si_3N_4 复合材料(CS)、SiC_{nf}/Si_3N_4 复合材料(SS)和 SiC_{nf}–C_f/Si_3N_4 复合材料(SCS)。对比研究了材料微观结构、室温和 800 ℃的介电性能与吸波性能，并对其吸波机理进行了探讨。

1　实验

1.1　试样制备

碳纤维为聚丙烯腈基炭纤维(T700/12K)，Si_3N_4 粉末的纯度>93%、d_{50} = 0.5 μm；其他试剂均为分析纯。

首先将碳纤维在丙酮中浸泡 24 h 并经过蒸馏水超声清洗后，置于烘箱中 100 ℃干燥 2 h，然后将碳纤维和石墨纸浸入浓度为 15%(质量分数)的硫酸镍溶液中，在电流强度为 10 A 的条件下在表面电镀催化剂镍颗粒。然后再采用催化化学气相沉积法，使用三氯甲烷(MTS)–H_2–Ar 体系，在 1 000 ℃保温 2 h，在电镀有镍催化剂颗粒的碳纤维和石墨纸表面制备 SiC_{nf}。将制得的 SiC_{nf}–C_f(SiC_{nf} 的体积含量为 5%(体积分数))短切成 2~3 mm 并将 SiC_{nf} 从石墨纸上收集下来备用。然后将 α–Si_3N_4，Al_2O_3 和 Y_2O_3 的混合粉末与 15%有机单体(丙烯酰胺)的溶液球磨混合

4 h，获得固体含量为 45%的 Si_3N_4 浆料。将 C_f、SiC_{nf} 和 SiC_{nf}–C_f 分别加入 Si_3N_4 浆料中并在真空下机械搅拌 30 min 混合均匀。随后采用凝胶注模工艺将引发剂(过硫酸铵)和催化剂(N，N，N'，N'–四甲基乙二胺)加入浆料中，再将浆料浇铸到硅橡胶模具中。生坯在烘箱中干燥后，在真空烧结炉中 1 700 ℃ N_2 气氛中保温 1 h 进行无压烧结，最终制得 4 种 Si_3N_4 基复合材料(PS、CS、SS 和 SCS)。Si_3N_4 基复合材料的组成和基本物理性能见表 1：

表 1 Si_3N_4 基复合材料的组成和物理性能

Table 1 Composition and basic physical properties of Si_3N_4 matrix composites

Samples	v(Absorbing)/%			φ(Si_3N_4 matrix)/%	Density/ ($g\cdot cm^{-3}$)	Porosities/%
	C_f	SiC_{nf}	SiC_{nf}–C_f			
PS				100%	3.07	2.7
CS	8%			92%	3.01	4.8
SS		8%		92%	2.98	5.2
SCS			8%	92%	3.03	4.1

φ—Volume fraction.

1.3 样品表征

采用 Archimedes 法在蒸馏水中测试 Si_3N_4 基复合材料的密度和开孔率。采用 D/max 2550 型 X 射线衍射检测复合材料的物相。用 Nova NanoSEM 230 型扫描电子显微镜和 HT770 型透射电子显微镜观察 Si_3N_4 基复合材料的微观形貌。将复合材料加工成尺寸为 22.86 mm×10.16 mm×3 mm 的矩形试样，并用 N5230A 型矢量网络分析仪测量其在室温和 800 ℃的电磁参数(ε_r, μ_r)，测试频率范围为 8.2~12.4 GHz，其中，高温测试过程如下：首先将波导测试腔从室温加热到 800 ℃(5 ℃/min)，待温度稳定后，放入耐高温标样恒温 10 min 后进行校准，然后放入待测试试样，保温 10 min 使样品温度达到均匀后进行测试。复合材料的电磁波反射损耗(RL)可由测得的复介电常数($\varepsilon_r=\varepsilon'-j\varepsilon''$)和复磁导率($\mu_r=\mu'-j\mu''$)计算得出[33–34]：

$$Z_{in}=\sqrt{\frac{\mu_r}{\varepsilon_r}}\tanh\left[j\left(\frac{2\pi fd\sqrt{\mu_r\varepsilon_r}}{c}\right)\right] \quad (1)$$

$$RL(dB)=20\lg\left|\frac{Z_{in}-1}{Z_{in}+1}\right| \quad (2)$$

其中：c、d、f 分别为真空光速、样品厚度和电磁波频率；Z_{in} 为输入阻抗。4 种 Si_3N_4 基复合材料均为介电材料，其复磁导率为 1。

2 结果与讨论

2.1 微观结构

图 1 为样品样品 PS、样品 CS、样品 SS 和样品 SCS 的 XRD 谱。由图 1 可见，4 种 Si_3N_4 基复合材料中均出现了明显的 β-Si_3N_4 相的衍射峰，说明 α-Si_3N_4 相在高温下已基本转化成 β-Si_3N_4 相。在样品 SS 和 SCS 中均出现了 β-SiC 相的衍射峰，这来自于添加的 SiC_{nf}。在样品 SCS 中除了存在 β-Si_3N_4 相和 β-SiC 相外，还出现了碳的衍射峰和少量残留烧结助剂 Y–Al 氧化物的衍射峰。与样品 CS 相比，SCS 中出现碳的衍射峰说明了复合材料中碳纤维的存在，这可能是由于碳化硅纳米纤维包覆在碳纤维的表面，一定程度上降低了碳纤维的化学腐蚀损伤。

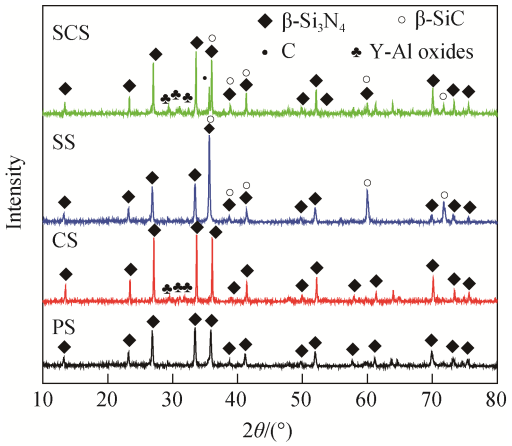
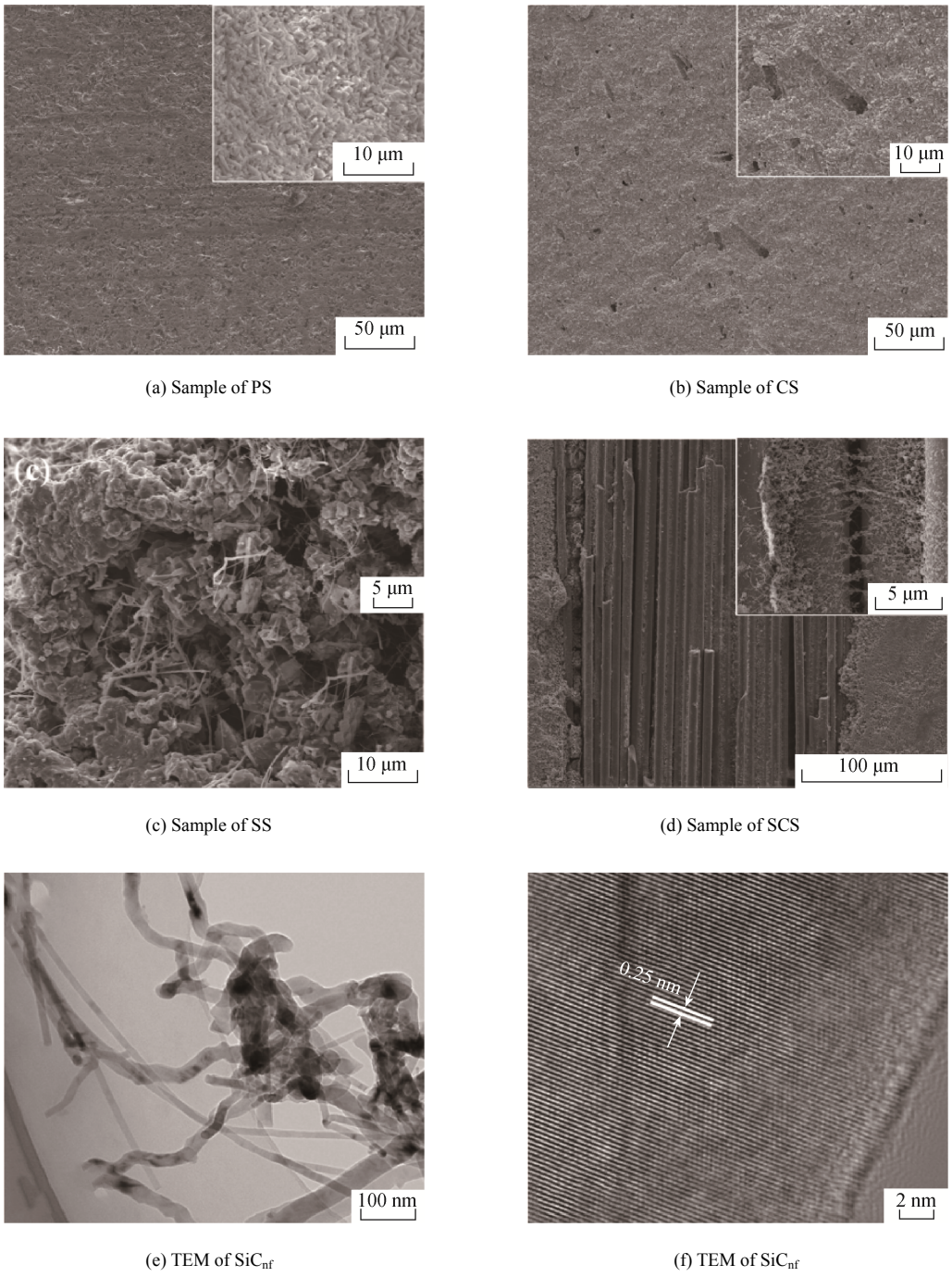


图 1 不同样品 的 XRD 谱

Fig. 1 XRD patterns of different samples

图 2 为 Si_3N_4 基复合材料的 SEM 照片。由图 2a 可知，纯氮化硅陶瓷的微观组织较为致密，由棒状 β-Si_3N_4 颗粒相互紧密连接形成，但材料中仍可观察到少量制备过程中形成的孔隙。对于样品 CS，基体中出现了大量碳纤维完全反应后留下的明显孔洞，且未发现有碳纤维残留(图 2b)，说明碳纤维在高温烧结过程中基本被化学腐蚀完全。对于样品 SS，SiC_{nf} 加入使得基体中的孔隙的数量和尺寸相比于样品 PS 有所增加；SiC_{nf} 较均匀地分布在 Si_3N_4 颗粒之间，且 SiC_{nf} 相互连接形成网状结构(图 2c)。值得注意的是，相互连接的 SiC_{nf}、孔隙和 Si_3N_4 颗粒形成的多尺度网络结构有利于电磁波能量的衰减。由图 2d 可知，大量碳纤维在样品 SCS 中保存完好，其表面无明显被化学腐蚀的痕迹；且碳纤维表面被大量枝状 SiC_{nf} 包裹，SiC_{nf} 相互连接使得相邻碳纤维连接起来，这将有利电子传导进而增强对电磁波的传导损耗。图 2e~图 2f 为 SiC_{nf} 的 TEM 形貌。由

图 2e 可知，SiC_{nf} 呈细枝状形貌，其直径为 20~50 nm。SiC_{nf} 的高分辨 TEM 照片(图 2f)显示片层间距为 0.25 nm，这对于 β-SiC 的(111)晶面，说明高结晶度的 SiC_{nf} 沿着[111]方向生长形成[36]。



(a) Sample of PS　　(b) Sample of CS

(c) Sample of SS　　(d) Sample of SCS

(e) TEM of SiC_{nf}　　(f) TEM of SiC_{nf}

图 2　Si_3N_4 基复合材料的 SEM 照片

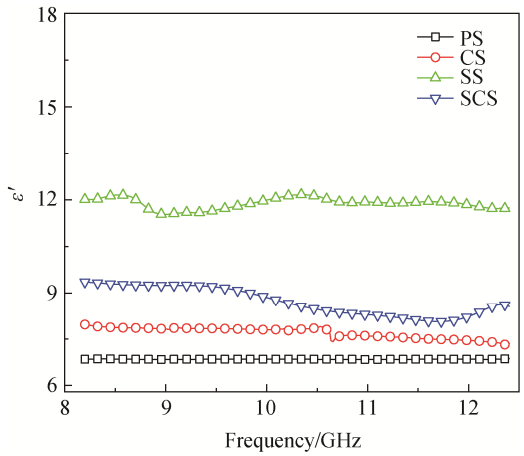
Fig. 2　SEM images of Si_3N_4 matrix composites

2.2　介电性能

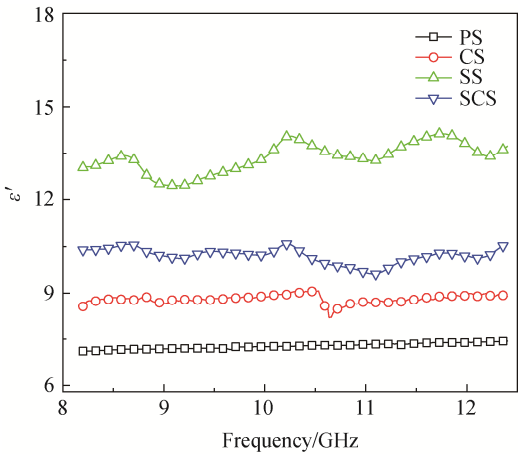
图 3 为 Si_3N_4 基复合材料在室温和 800 ℃高温下的复介电常数、介电损耗角正切($\tan\delta=\varepsilon''/\varepsilon'$)、电导率与频率关系曲线。由图 3 可知，室温下，样品 PS 的介电常数实部(ε')为 5.09~5.21，介电常数虚部(ε'')、$\tan\delta$ 和电导率的值均接近 0，为典型的透波材料。在 Si_3N_4 基体中加入 C_f 后，样品 CS 的 ε'、ε''、$\tan\delta$ 和电导率的值均有所上升，但增加幅度较小。当加入 SiC_{nf} 后，样品 SS 的 ε'、ε''、$\tan\delta$ 和电导率的值相比于样品 CS 进一步增大。当加入 SiC_{nf}–C_f 后，样品 SCS 的 ε''、$\tan\delta$ 和电导率的值进一步增大高于样品 SS，分别达到 1.25~2.52；0.13~0.30 和

0.56~1.54，而 ε'的值高于样品 CS 但低于样品 SS。此外，在 ε''、tanδ 和电导率曲线中出现弛豫峰，这有利于增强材料的微波衰减能力[37]。在 800 ℃高温下，4 种 Si_3N_4 基复合材料的 ε'、ε''、tanδ 和电导率的值具有与室温时相同的变化规律，但所有的值均高于室温条件下的。

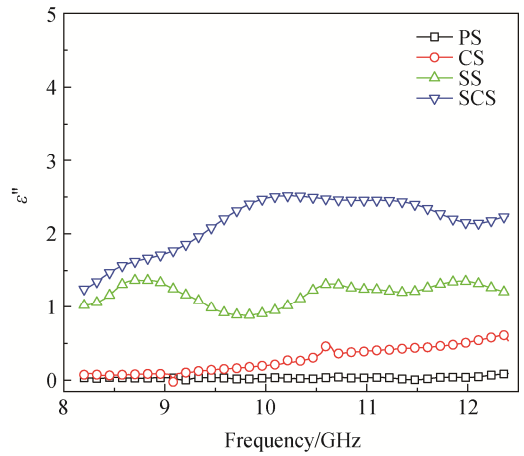
根据 Dybye 理论，复介电常数的实部主要与极化有关，而虚部主要与材料的电导率有关[38–39]。在 Si_3N_4 基体中加入 C_f 后，虽碳纤维基本被完全反应掉，但生成的 SiC 相增加了异质界面，也增加了材料的导电性，从而使得样品 CS 的界面极化增强和电导率增大，进而 ε'、ε''和 tanδ 的值增大。此外，基体中碳纤维留下的孔隙较分散且数量较多(图 2b)，这会对材料的介电性能造成不利影响。因此，



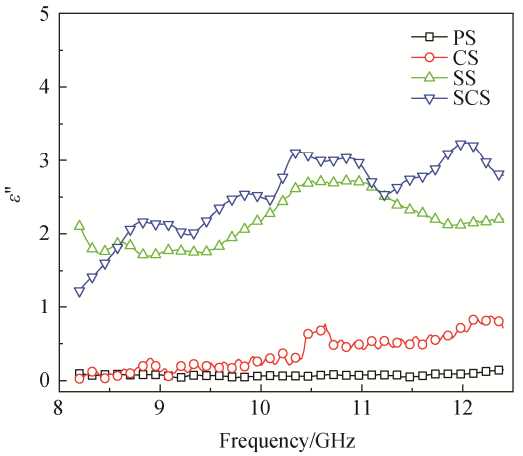
(a) Real part of complex permittivity at room temperature



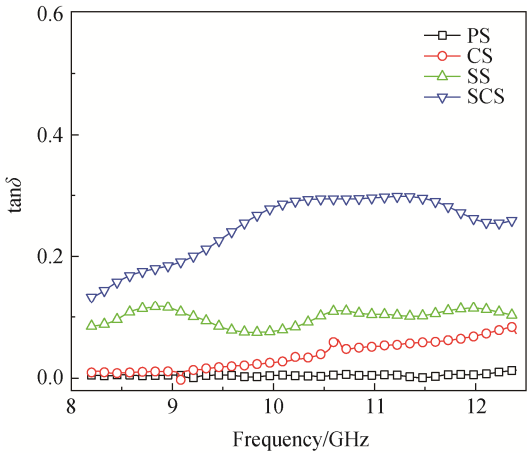
(b) Real part of complex permittivity at 800 ℃



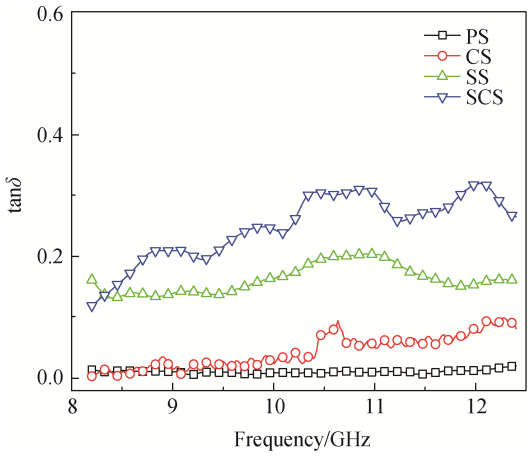
(c) Imaginary part of complex permittivity at room temperature



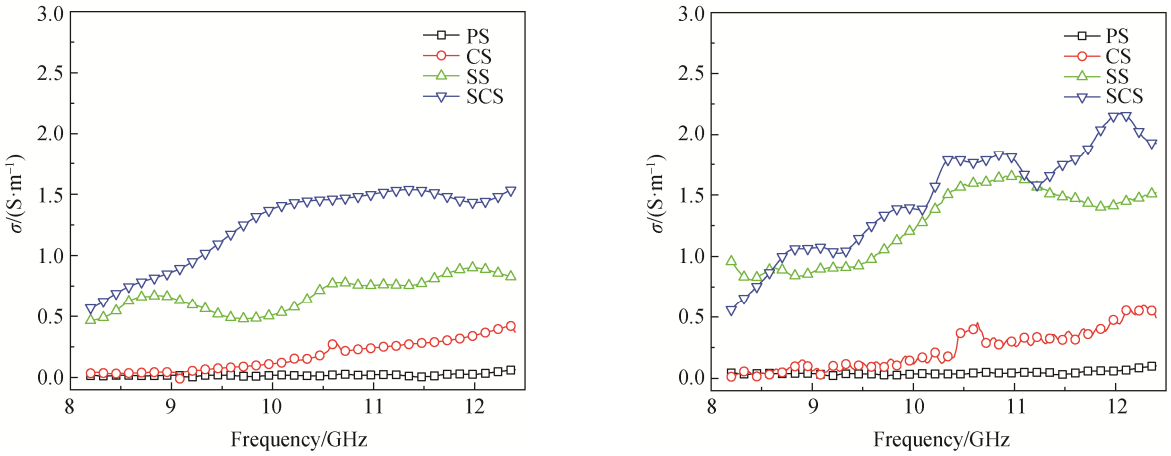
(d) Imaginary part of complex permittivity at 800 ℃



(e) Loss angel of at room temperature



(f) Loss angel at 800 ℃



(g) Conductive loss at room temperature　　(h) Conductive loss at 800 ℃

图 3　样品复介电常数实部、复介电常数虚部、介电损耗角正切、电导损耗与频率关系曲线

Fig. 3　Real part of the complex dielectric constant, the imaginary part of the complex dielectric constant, the tangent of the dielectric loss Angle, the conductance loss and the frequency relation curve of different samples

由于 C_f 被腐蚀和残留孔隙的影响，最终导致样品 CS 的 ε'、ε''和 tanδ 的值增加的幅度较小。基体中加入 SiC_{nf}后，样品 SS 中多尺度传导网络结构的形成不仅增强了电子极化和弛豫[30]，还增强了电子的传导，从而使得 ε'、ε''和 tanδ 的值进一步增大高于样品 CS 的。加入 SiC_{nf}–C_f后，SiC_{nf}有效避免了 C_f 被化学腐蚀，而 C_f的导电性能显著优于 SiC 材料，因此样品 SCS 的 ε''和 tanδ 的值继续增大高于样品 SS。但部分 SiC_{nf}仅将相邻 C_f连接(图 2d，并未在基体中形成大量的多尺度网络结构，这导致样品 SCS 的复介电常数实部的值低于样品 SS 的。高温下，材料复介电常数与温度的关系式如下[24]：

$$\varepsilon' = \varepsilon_\infty + \frac{\varepsilon_s - \varepsilon_\infty}{1+\omega^2\tau(T)^2} \tag{3}$$

$$\varepsilon'' = \varepsilon''_{relax} + \varepsilon''_{\sigma} = \frac{\varepsilon_s - \varepsilon_\infty}{1+\omega^2\tau(T)^2} \times \frac{\sigma(T)}{\varepsilon_0\omega} \tag{4}$$

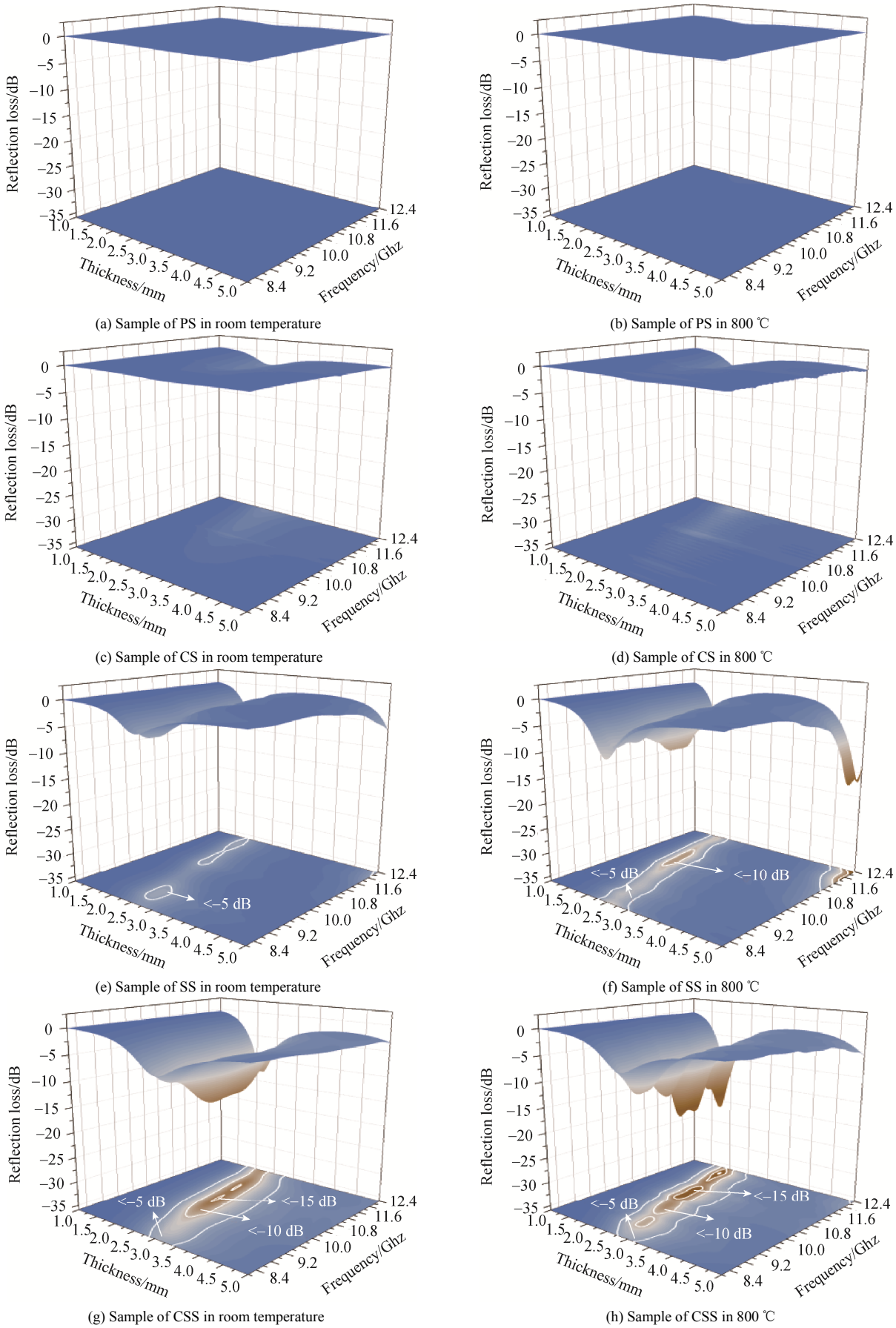
$$\tau(T) = \tau_0 \exp\left(\frac{U}{RT}\right) \tag{5}$$

其中：ε_s 和 ε_∞分别为静态介电常数($\omega\to0$)和高频相对静态介电电常数($\omega\to\infty$)，$\sigma(T)$温度相关的电导率；ω 为角频率；$\tau(T)$为温度相关的弛豫时间；U 为活化能。由式(3)和式(4)可知，高温下，材料的复介电常数增大主要由其极化弛豫和电导率增加导致。由式(5)可知，高温下弛豫时间缩短，从而导致复介电常数实部和虚部增大。此外，高温下更多的电子被激发参与导电且电子运动加快，导致电导率增加，从而使得复介电常数虚部和 tanδ 增大。800 ℃时，Si_3N_4 基复合材料的复介电常数增大，特别是介电损耗角正切(代表损耗能力)增加将有利于提高材料的吸波性能。

2.3　吸波性能

图 4 为 4 种 Si_3N_4 基复合材料在室温和 800 ℃高温下的 3D 反射损耗。由图 4a~图 4b 可知，在室温和 800 ℃，样品 PS 近似透波材料，当厚度从 0~5 mm 变化时，其反射损耗值均接近 0。样品 CS 的反射损耗值在室温和 800 ℃均大于–5 dB(图 4c~图 4d)，说明复合材料具有较差的吸波性能。样品 SS 的反射损耗值在室温下均大于–5 dB；在 800 ℃特定厚度下其反射损耗出现小于–10 dB 的值，但有效吸收带宽(*RL*<–10 dB，>90%吸收)较小且反射损耗最小值均大于–15 dB(图 4e~图 4f)，说明吸波性能有所提高但并未达到最优。样品 SCS 的最小反射损耗值在室温和 800 ℃条件下分别达到了–15.2 dB(厚度为 2.57 mm)和–20.4 dB(厚度为 2.0 mm)，且有效吸收带宽为 1.9 GHz(10.5~12.4 GHz，厚度为 2.3 mm)明显大于样品 SS(图 4g~图 4h)；此外，800 ℃条件下样品 SCS 的有效吸收带宽相比常温时进一步增大到 3 GHz(9.7~11.7 GHz，厚度为 2.25 mm)，说明吸波性能提高。以上结果表明，相比于 C_f和 SiC_{nf}吸波剂，引入 SiC_{nf}–C_f 吸波剂更加有效地改善了 Si_3N_4 陶瓷的吸波性能，且随温度升高，吸波性能进一步提高。

图 5 为 SCS 样品在 800 ℃最佳匹配厚度范围时其厚度与反射损耗关系曲线。由图 5 可见，材料在 2.00 mm 时达到最佳反射损耗–20.4 dB。在 1.95~2.00 mm 范围内，随着厚度的增加，材料的反射损耗逐渐增强，当厚度继续增加，材料最佳反射损耗略微降低，但材料有效吸收带宽明显增加。



(a) Sample of PS in room temperature
(b) Sample of PS in 800 ℃
(c) Sample of CS in room temperature
(d) Sample of CS in 800 ℃
(e) Sample of SS in room temperature
(f) Sample of SS in 800 ℃
(g) Sample of CSS in room temperature
(h) Sample of CSS in 800 ℃

图 4 反射损耗与厚度及频率关系曲线

Fig. 4 Reflection loss in relation to thickness and frequency

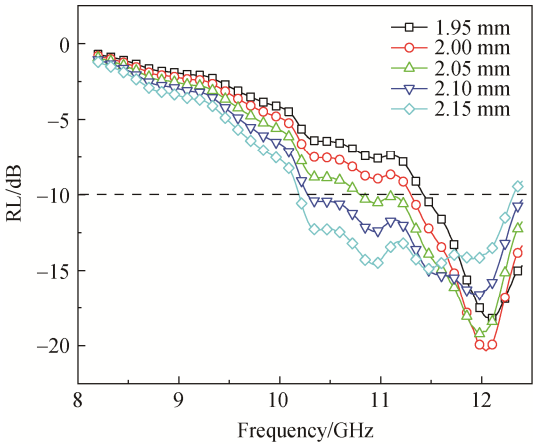


图 5　800 ℃条件下 SCS 样品在最佳厚度范围时其厚度与反射损耗关系曲线

Fig. 5　Relationship between the thickness and the reflection loss of SCS samples in the optimal thickness range at 800 ℃

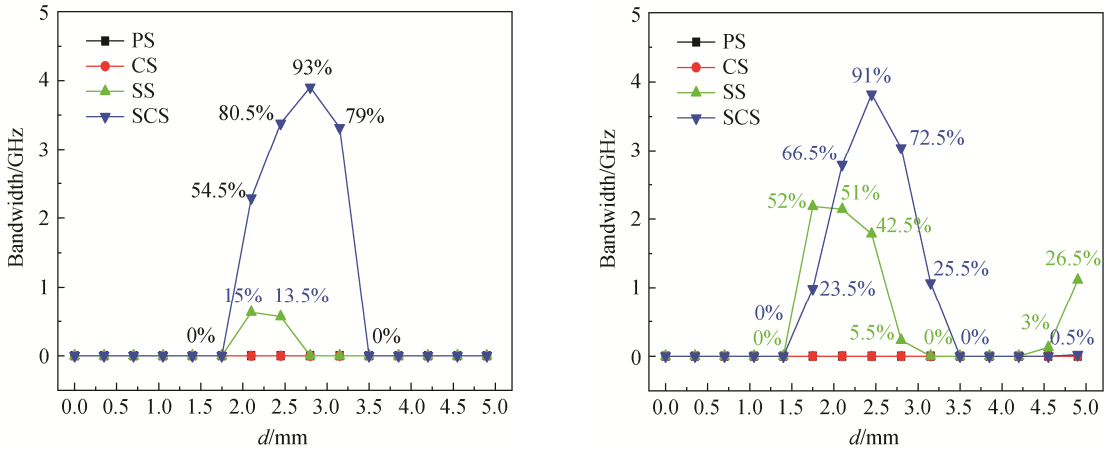
图 6 为 Si_3N_4 基复合材料在室温和 800 ℃条件下、不同厚度下反射损耗值小于–5 dB 的吸收带宽占测试频段的比值。由图 6 可以看出，在室温和 800 ℃条件下，样品 PS 和 CS 的反射损耗值小于–5 dB 的吸收带宽基本趋近于零。样品 SS 在室温下 *RL*<–5 dB 的带宽占总频段的比值不超过 15%，但在 800 ℃条件下，吸收带宽明显增大，在厚度为 1.75 mm 达到最大，占总波段的 52%。样品 SCS 在室温和 800 ℃条件下 *RL*<–5 dB 吸收带宽均较宽，最大吸收带宽占总波段的均超过 90 %，表现优良的吸波性能。相比于样品 PS、样品 CS 和样品 SS，样品 SCS 具有更优的吸波性能。

为了使材料获得优异的吸波性能，应尽可能的减少电磁波在入射面的反射，增加进入材料内部的电磁波，并使进入的电磁波尽可能被转化成其他形式的能量，这要求材料具有良好的阻抗匹配和较高的衰减常数。材料的阻抗与衰减常数可由以下关系式计算得到[39]：

$$Z=Z_0\sqrt{\frac{\mu_r}{\varepsilon_r}} \tag{6}$$

$$\alpha=\frac{\sqrt{2}\pi f}{c}\times\sqrt{(\mu''\varepsilon''-\mu'\varepsilon')+\sqrt{(\mu'\varepsilon''-\mu''\varepsilon')^2+(\mu''\varepsilon''-\mu'\varepsilon')}} \tag{7}$$

其中：Z 和 Z_0 分别为材料阻抗与空气阻抗(377 Ω)；α 为衰减常数。

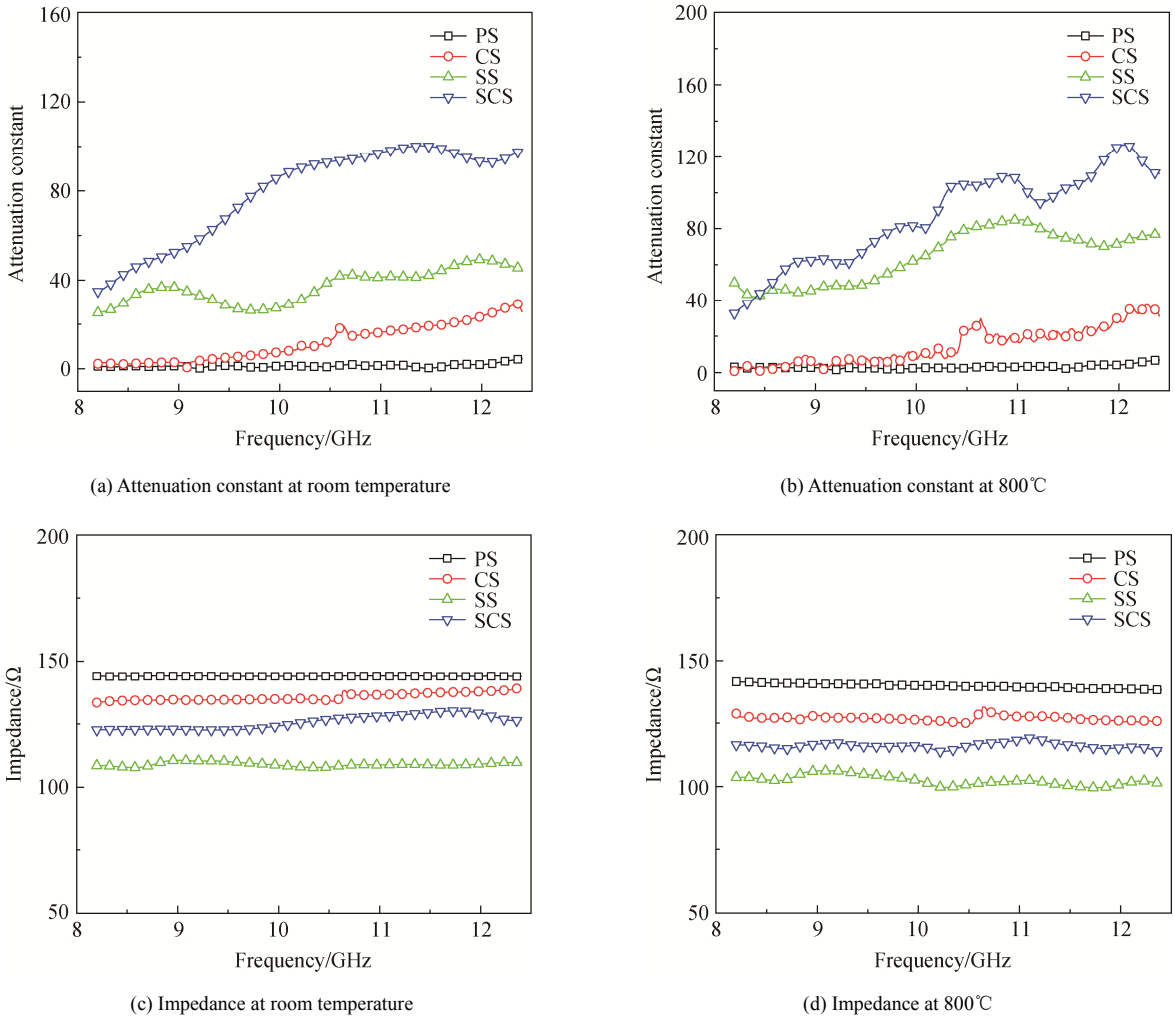


(a) At room temperature　　(b) At 800 ℃

图 6　样品 PS、样品 CS、样品 SCS 在不同厚度下 RL<–5 dB 的吸收带宽占总频段的比值

Fig. 6　Percent of RL<–5 dB in the total frequency band of sample of PS, CS, SS and SCS at different thicknesses

图 7 为 Si_3N_4 基复合材料在室温和 800 ℃条件下的衰减常数与阻抗随频率变化曲线。由图 7 可见，由于材料的衰减常数与其介电损耗角正切呈正相关[25]，因此，4 种 Si_3N_4 基复合材料的衰减常数的变化规律与其介电损耗角正切的变化规律相同。由图 7a 明显可见，室温下，样品 SCS 具有最高的衰减常数，样品 SS 的次之，样品 CS 的再次之，样品 PS 的基本为零。相比于室温，800 ℃时，样品 PS 和样品 CS 的衰减常数基本保持不变，样品 SCS 与样品 SS 的衰减常数均明显增加，说明介电损耗能力增强。由式(6)可知，介电材料的阻抗会随着复介电常数的增加而减小。因此，样品 PS 的阻抗最大，样品 CS 的次之，样品 SCS 的再次之，样品 SS 的最小；且随温度升高，4 种 Si_3N_4 基复合材料的阻抗均有较小幅度的降低。材料阻抗减小，与空气阻抗差距变大，这意味着材料表面对电磁波的反射会增加。样品 SCS 的阻抗虽小于样品 PS 和样品 CS 的，但其具有最高的衰减常数，使其吸波性能在所制备的 4 种 Si_3N_4 基复合材料中最优。



(a) Attenuation constant at room temperature

(b) Attenuation constant at 800℃

(c) Impedance at room temperature

(d) Impedance at 800℃

图 7 不同样品的衰减常数与阻抗随频率变化曲线

Fig. 7 Curves of attenuation constant and impedance of different samples with frequency

样品 SCS 在室温和 800 ℃条件下均具有较宽的有效吸收带宽，在 4 种 Si_3N_4 基复合材料中具有最优的吸波性能，因此，主要对其微波损耗机制进行探讨。众所周知，材料的吸波性能与其介电性能密切相关。根据 Dybye 弛豫理论，材料复介电常数实部(ε')与虚部(ε'')的关系可用 Cole–Cole 图来描述。介电常数 Dybye 理论公式如下述所示：

$$\left(\varepsilon'-\frac{\varepsilon_s+\varepsilon_\infty}{2}\right)^2+(\varepsilon'')^2=\left(\frac{\varepsilon_s-\varepsilon_\infty}{2}\right)^2 \tag{8}$$

图 8 为 SCS 的 Cole–Cole 图。Cole–Cole 图中每 1 段圆弧对应着 1 个弛豫现象。由图 8a 可知，室温下，SCS 的 Cole–Cole 曲线呈现出 4 个圆弧形状，这表明了极化弛豫现象的存在。800 ℃条件下，Cole–Cole 图可观察到 10 个圆弧形状，这说明温度升高，材料中极化和弛豫显著增强。为了进一步的探讨 SCS 的弛豫现象，引入弛豫因子 κ 来说明。由复介电常数与频率的关系式(9)和式(10)，介电损耗角正切可被描述为：

$$\varepsilon'=\varepsilon_\infty+\frac{\varepsilon_s-\varepsilon_\infty}{1+(\omega\tau)^2} \tag{9}$$

$$\varepsilon''=\frac{\varepsilon_s-\varepsilon_\infty}{1+(\omega\tau)^2}\omega\tau \tag{10}$$

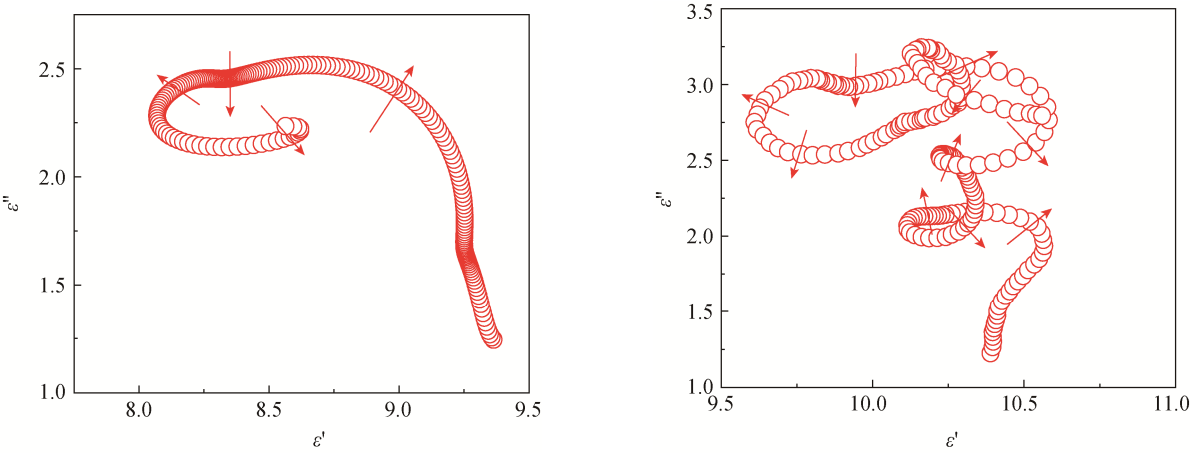
$$\tan\delta=\frac{\varepsilon_s-\varepsilon_\infty}{\varepsilon_s+\varepsilon_\infty(\omega\tau)^2}\omega\tau \tag{11}$$

由图 3 可知，温度升高不会改变介电损耗角正切随频率的变化规律，只会使得峰的强度发生变化。因此，对介电损耗角正切进一步求偏导，得出特定温度下的弛豫因子 κ：

$$\kappa=\frac{\partial\tan\delta}{\partial\omega}=\frac{(\varepsilon_s-\varepsilon_\infty(\omega\tau)^2)(\varepsilon_s-\varepsilon_\infty)}{(\varepsilon_s+\varepsilon_\infty(\omega\tau)^2)^2} \tag{12}$$

图 9 为 SCS 的弛豫因子 κ 与频率关系曲线。由图 9 可以看出，以 κ 等于 0 为界限，κ 与频率的曲线可被明显分为几个波峰或波谷。室温时 κ 曲线共有 3 个零点，将曲线分为波峰或波谷，这正好对应

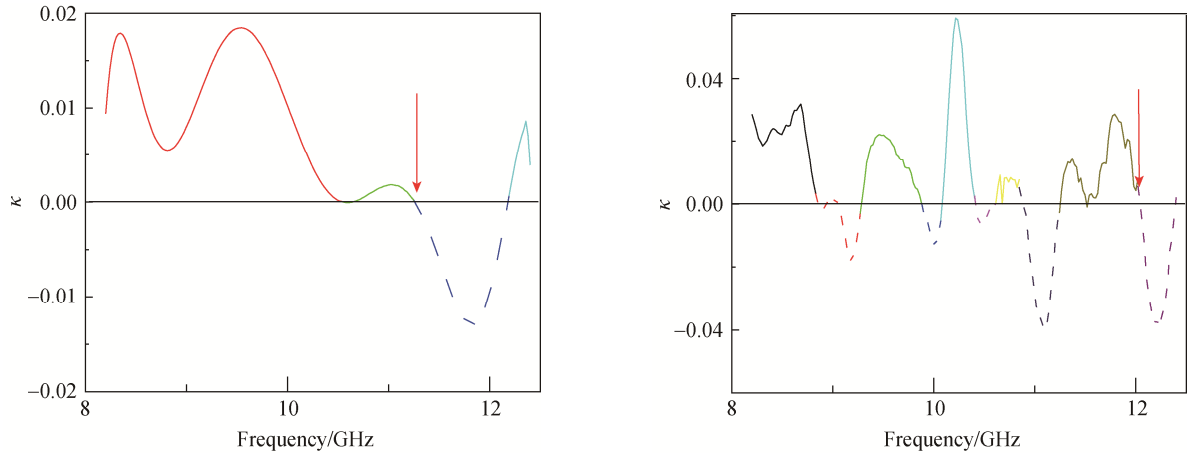
于 Cole–Cole 图中 4 个弛豫过程。由于 κ 的零点为材料的最大或最小能量损耗点，结合图 4 g，图 9a 中箭头所示处即为损耗最强频率点。800 ℃时，κ 曲线被 9 个零点分为 10 个波峰或波谷，对应于 Cole–Cole 图中 10 个弛豫过程，同样结合图 4h，图 9b 中箭头所示处为电磁波损耗最大频率点。以上表明样品 SCS 中存在多重介质弛豫现象，从而具有高的介电损耗能力(tanδ 值最大)；随温度升高，电子运动加快，弛豫时间变短，材料的极化和弛豫显著增强，从而微波损耗能力进一步增强。



(a) At room temperature　　(b) 800 ℃

图 8　样品 SCS 的 Cole–Cole 图

Fig. 8　Cole – Cole of sample of SCS



(a) At room temperature　　(b) 800 ℃

图 9　SCS 的弛豫因子 κ 与频率关系曲线

Fig. 9　Relation curve of relaxation factor kappa and (κ) frequency of sample of SCS

基于以上讨论，SCS 的吸波机制主要有以下几个方面(如图 10 所示)：首先，C_f 之间、SiC_{nf} 之间、C_f 与 SiC_{nf} 之间、SiC_{nf}–C_f 与 Si_3N_4 之间存在的大量间隙或界面对电磁波具有多重反射和散射作用，电磁波进入材料后，经历多重反射和散射，传播路径延长，能量逐渐减弱直至消耗；其次，C_f 具有优异的导电性能且 SiC_{nf}–C_f 相互连接形成导电网络，入射电磁波能量在电磁场作用下转化为电流，在导电网络中传导造成了能量损失，这部分损失称之为电传导损耗。再次，在电磁场作用下，碳纤维内部的“准自由电子”发生迁移，形成电偶极矩[31]；并且材料中存在大量异质界面，电荷会在界面处聚集形成极化，这都显著增加了材料的极化和弛豫过程。此外，由于导电网络的形成，相邻 C_f 之间存在电子迁移，而相邻 SiC_{nf} 之间还存在局部的电子跃迁[40]，这些都进一步增强了材料的极化能力，导致出现多重弛豫现象。800 ℃时，电子热运动显著增强导致电子极化弛豫现象大幅度增加，进一步增强了 SCS 的介电损耗能力，从而微波吸收性能提高。

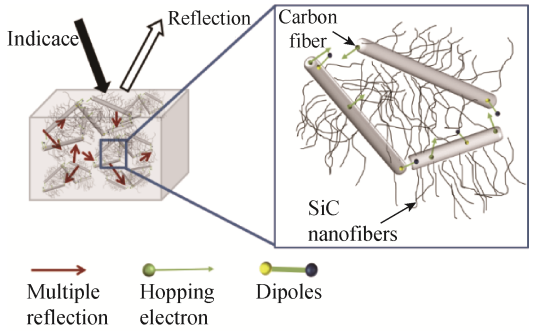


图 10 SCS 的主要吸波机制示意图

Fig. 10 Schematic diagram of main wave absorption mechanism of SCS

图 11 为陶瓷基吸波材料位于不同厚度的最佳反射损耗[24,34,41–43]。由图 11 可知，相比于文献报道的几种陶瓷基吸波材料，所制备的 SiC_{nf}–C_f/Si_3N_4 复合材料在微波损耗能力和厚度方面均具有明显的优势，是一种极具发展前景的耐高温吸波材料。

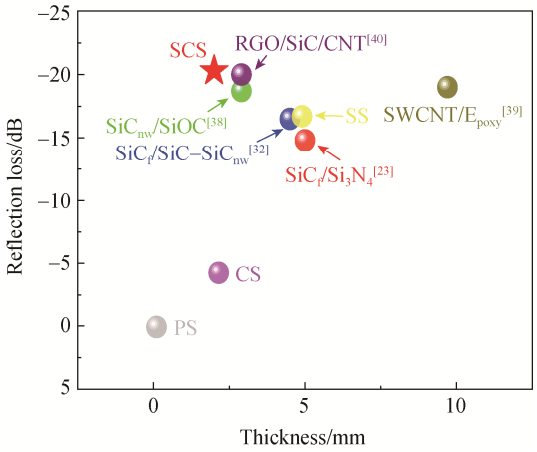


图 11 几种陶瓷基吸波材料的微波吸收性能

Fig. 11 Microwave absorption properties of several ceramic-based absorbing materials

3 结论

1) 纯 Si_3N_4 材料的微观组织较为致密，由棒状 β-Si_3N_4 颗粒相互紧密连接形成；C_f/Si_3N_4 中 C_f 基本被化学腐蚀完全，留下大量孔洞；SiC_{nf}/Si_3N_4 中孔隙的数量和尺寸有一定程度增加，SiC_{nf} 相互连接与孔隙和 Si_3N_4 颗粒形成的多尺度网络结构；SiC_{nf}–C_f/Si_3N_4 中，大量 C_f 被枝状 SiC_{nf} 包裹并相互连接，在基体中保持完好，SiC_{nf} 有效改善了 C_f 与 Si_3N_4 高温化学不相容问题。

2) 室温下，SiC_{nf}–C_f/Si_3N_4 具有最高的介电损耗能力(tanδ 值最大)，SiC_{nf}/Si_3N_4 的次之，C_f/Si_3N_4 和纯 Si_3N_4 的介电损耗接近于 0；SiC_{nf}–C_f/Si_3N_4 的高介电损耗主要由高导电 C_f 增强电子传导和材料中存在多重弛豫现象所致；800 ℃条件下，4 种 Si_3N_4 陶瓷基复合材料的介电损耗具有与室温时相同的变化规律，但由于高温电子运动加速，介电损耗值均增大。

3) 室温和 800 ℃条件下，C_f/Si_3N_4 和纯 Si_3N_4 均具有较差的吸波性能，SiC_{nf}/Si_3N_4 的吸波性能也并不理想，SiC_{nf}–C_f/Si_3N_4 的吸波性能最优；高温下的吸波性能相较于室温下均有提高；SiC_{nf}–C_f/Si_3N_4 的最小反射损耗值在 800 ℃下、厚度 2.0 mm 时达到 –20.4 dB，且有效吸收带宽(RL<–10 dB)增大到 3 GHz(9.7~11.7 GHz，厚度为 2.25 mm)，展现出优异的吸波性能。

4) 加入 SiC_{nf}–C_f 吸波剂使 Si_3N_4 基复合材料吸波性能显著提高可主要归因于增强的微波多重反射和散射、电传导损耗、极化过程和多重弛豫现象；800 ℃时，电子热运动加剧使电子极化和传导大幅增加，介电损耗能力增强，SiC_{nf}–C_f/Si_3N_4 复合材料的吸波性能进一步提高。

参考文献:

[1] 武志红, 张路平, 郑海康, 等. $MoSi_2$ 对 C_f/SiC/Ni 复合材料微观结构及吸波性能的影响[J].硅酸盐学报, 2020, 48(4):525–532.
WU Zhihong, ZHANG Luping, ZHENG Haikang, et al. J Chin Ceram Soc, 2020, 48(4): 525–532.

[2] WANG J, LIU L, JIAO S, et al. Hierarchical carbon fiber@MXene@MoS_2 core–sheath synergistic microstructure for tunable and efficient microwave absorption [J]. Adv Funct Mater, 2020, 30(45): 2002595(1–10).

[3] WU Z, PEI K, XING L, et al. Enhanced microwave absorption performance from magnetic coupling of magnetic nanoparticles suspended within hierarchically tubular composite [J]. Adv Funct Mater, 2019, 29(28): 1901448(1–10).

[4] SUN X, YANG M, YANG S, et al. Ultrabroad band microwave absorption of carbonized waxberry with hierarchical structure [J]. Small, 2019, 15(43): 1902974(1–10).

[5] XUE J, YIN X, YE F, et al. Microstructure and EMW absorption properties of CVI Si_3N_4–SiCN ceramics with BN interface annealed in N_2 atmosphere [J]. J Am Ceram Soc, 2018, 101(3): 1201–1210.

[6] YANG M, ZHOU W, LUO F, et al. Enhanced dielectric and microwave absorption properties of $LiCoO_2$ powders by magnesium doping in the X-band [J]. J Am Ceram Soc, 2019, 102(7): 4048–4055.

[7] LIU P, GAO S, WANG Y, et al. Magnetic porous N-doped carbon composites with adjusted composition and porous microstructure for lightweight microwave absorbers [J]. Carbon, 2021, 173: 655–666.

[8] 丁冬海, 白冰, 肖国庆, 等. 燃烧合成碳化硼粉体及其介电吸波性能[J].硅酸盐学报,2020,48(3) : 343–350.
DING Donghai, BAI Bing, XIAO Guoqing, et al. J Chin Ceram Soc, 2020, 48(3): 343–350.

[9] LI M, FAN X, XU H, et al. Controllable synthesis of mesoporous carbon hollow microsphere twined by CNT for enhanced microwave absorption performance [J]. J Mater Sci Technol, 2020, 59: 164–172.

[10] MA J, REN H, LIU Z, et al. Embedded MoS_2–PANI nanocomposites with advanced microwave absorption performance [J]. Compos Sci

Technol, 2020, 198: 108239(1–29).

[11] ZHANG X, WANG X, SHA P, et al. High-efficiency electromagnetic wave absorption of epoxy composites filled with ultralow content of reduced graphene/carbon nanotube oxides [J]. Compos Sci Technol, 2020, 189: 108020(1–26).

[12] GUAN G, GAO G, XIANG J, et al. $CoFe_2$/$BaTiO_3$ hybrid nanofibers for microwave absorption [J]. ACS Appl Nano Mater, 2020, 3(8): 8424–8437.

[13] RADOŃ A, ŁUKOWIEC D, WŁODARCZYK P. Microwave absorption by dextrin-magnetite nanocomposite in frequencies below 2.5 GHz: Role of magnetite content, shape and temperature on magneto-dielectric properties [J]. Mater Design, 2020, 193: 108860(1–10).

[14] YE X, CHEN Z, AI S, et al. Porous SiC/melamine-derived carbon foam frameworks with excellent electromagnetic wave absorbing capacity [J]. J Adv Ceram, 2019, 8(4): 479–488.

[15] LI M, LI X, CHEN P, et al. The conductivity, dielectric and electromagnetic attenuation properties of $MgZr_4P_6O_{24}$ ceramics at elevated temperature [J]. J Eur Ceram Soc, 2020, 40(15): 5511–5517.

[16] BYEON J H, KIM J W. Aerosol based fabrication of a Cu/polymer and its application for electromagnetic interference shielding [J]. Thin Solid Films, 2011, 520(3): 1048–1052.

[17] FENG Y, GUO X, GONG H, et al. The influence of carbon materials on the absorption performance of polymer-derived SiCN ceramics in X-band [J]. Ceram Int, 2018, 44(13): 15686–15689.

[18] LAN X L, LI Y B, WANG Z J. High -temperature electromagnetic wave absorption, mechanical and thermal insulation properties of *in-situ* grown SiC on porous SiC skeleton [J]. Chem Eng J, 2020, 397 :125250(1–26).

[19] JIA Y, AJAYI T D, ROBERTS M A, et al. Ultrahigh-temperature ceramic–polymer-derived SiOC ceramic composites for high-performance electromagnetic interference shielding [J]. ACS Appl Mater Interf, 2020, 12(41): 46254–46266.

[20] ZHAO M, LIU Y, CHAI N, et al. Effect of SiBCN content on the dielectric and EMW absorbing properties of SiBCN–Si_3N_4 composite ceramics [J]. J Eur Ceram Soc, 2018, 38(4): 1334–1340.

[21] YE F, SONG Q, ZHANG Z, et al. Direct growth of edge-rich graphene with tunable dielectric properties in porous Si_3N_4 ceramic for broadband high-performance microwave absorption [J]. Adv Funct Mater, 2018, 28(17): 1707205(1–10).

[22] DUAN S, ZHU D, DONG J, et al. Enhanced mechanical and microwave absorption properties of SiC_f/SiC composite using aluminum powder as active filler [J]. J Alloys Compd, 2019, 790: 58–69.

[23] WAN F, YAN J, XU H. Enhanced microwave absorbance of oxidized SiC_f/$AlPO_4$ composites *via* the formation of a carbon layer on the SiC fibre surface [J]. J Eur Ceram Soc, 2018, 38(13): 4356–4362.

[24] ZHOU Q, YIN X, YE F, et al. Multiscale designed SiC_f/Si_3N_4 composite for low and high frequency cooperative electromagnetic absorption [J]. J Am Ceram Soc, 2018, 101(12): 5552–5563.

[25] 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.

[26] LONG L, XU J, LUO H, et al. Dielectric response and electromagnetic wave absorption of novel macroporous short carbon fibers/mullite composites [J]. J Am Ceram Soc, 2020, 103(12): 6869–6880.

[27] ZHOU W, LONG L, XIAO P, et al. Comparison in dielectric and microwave absorption properties of SiC coated carbon fibers with PyC and BN interphases [J]. Surf Coat Technol, 2019, 359: 272–277.

[28] ZHOU W, LONG L, LI Y. Mechanical and electromagnetic wave absorption properties of C_f–Si_3N_4 ceramics with PyC/SiC interphases [J]. J Mater Sci Technol, 2019, 35(12): 2809–2813.

[29] WU R, ZHOU K, YUE C Y, et al. Recent progress in synthesis, properties and potential applications of SiC nanomaterials [J]. Prog Mater Sci, 2015, 72 (jul.): 1–60.

[30] YAN L, HONG C, SUN B, et al. *In situ* growth of core–sheath heterostructural SiC nanowire arrays on carbon fibers and enhanced electromagnetic wave absorption performance [J]. ACS Appl Mat Interf, 2017, 9(7): 6320–6331.

[31] ZHOU W, LONG L, XIAO P, et al. Silicon carbide nano–fibers in–situ grown on carbon fibers for enhanced microwave absorption properties [J]. Ceram Inter, 2017, 43(7): 5628–5634.

[32] LI X, YUAN G, ZHOU Y, et al. Electromagnetic properties of porous Si_3N_4 ceramics with gradient distributions of SiC and pores fabricated by directional in-situ nitridation reaction [J]. Ceram Int, 2018, 44(1): 1176–1181.

[33] ZHOU W, LI Y, LONG L, et al. High-temperature electromagnetic wave absorption properties of C_f/SiCNFs/Si_3N_4 composites [J]. J Am Ceram Soc, 2020, 103(12): 6822–6832.

[34] HAN T, LUO R, CUI G, et al. Effect of SiC nanowires on the high-temperature microwave absorption properties of SiC_f/SiC composites [J]. J Eur Ceram Soc, 2019, 39(5): 1743–1756.

[35] WU Z, TIAN K, HUANG T, et al. Hierarchically porous carbons derived from biomasses with excellent microwave absorption performance [J]. ACS Appl Mater Interf, 2018, 10(13): 11108–11115.

[36] WU R, YANG Z, FU M, et al. *In-situ* growth of SiC nanowire arrays on carbon fibers and their microwave absorption properties [J]. J Alloys Compd, 2016, 687:833–838.

[37] WEN B, CAO M S, HOU Z L, et al. Temperature dependent microwave attenuation behavior for carbon-nanotube/silica composites [J]. Carbon, 2013, 65 (Complete):124–139.

[38] HAN M, YIN X, HOU Z, et al. Flexible and Thermostable graphene/SiC nanowire foam composites with tunable electromagnetic wave absorption properties [J]. ACS Appl Mater Interf, 2017, 9(13): 11803–11810.

[39] BINDU DUVURU H, ALLA S K, SHAW S K, et al. Magnetic and dielectric properties of Zn substituted cobalt oxide nanoparticles [J]. Ceram Inter, 2019, 45(13): 16512–16520.

[40] SEONG H K, CHOI H–J, LEE S K, et al. Optical and electrical transport properties in silicon carbide nanowires [J]. Appl Phys Letters, 2004, 85(7): 1256–1258.

[41] DUAN W, YIN X, LI Q, et al. Synthesis and microwave absorption properties of SiC nanowires reinforced SiOC ceramic [J]. J Eur Ceram Soc, 2014, 34(2): 257–266.

[42] MICHELI D, APOLLO C, PASTORE R, et al. *X*-band microwave characterization of carbon-based nanocomposite material, absorption capability comparison and RAS design simulation [J]. Compos Sci Technol, 2010, 70(2): 400–409.

[43] HOU Z, XUE J, WEI H, et al. Tailorable microwave absorption properties of RGO/SiC/CNT nanocomposites with 3D hierarchical structure [J]. Ceram Int, 2020, 46(11, Part A): 18160–18167.