

基于高 Q 腔法测试氮化硅纤维的介电性能

李庆辉, 孔维纳, 李喆, 王少敏, 王绍凯, 顾轶卓, 李敏*

(北京航空航天大学 材料科学与工程学院, 北京 100191)

摘要: 氮化硅纤维具有优异的耐高温性能和透波能力, 是理想的高温透波增强材料。本文对高 Q 腔法测试陶瓷纤维介电性能的样品制备和测试方法进行了研究和优化。研究发现, 介电测试试样中纤维含量应不低于 20wt%, 含量过低易导致计算所得的纤维介电常数偏低; 同时短切纤维的长度主要影响介电测试数据的离散性, 由长度不大于 1.0 mm 的短纤维所制试样质量高, 介电测试结果稳定性更佳。对比讨论了 Lichtenecker、Bruggeman 和 Looyenga 三种介电混合模型的适用性, 最终基于 Lichtenecker 介电常数对数混合法则计算得到石英纤维的相对介电常数与文献报道数据较一致。分析表明, 氮化硅纤维在 10 GHz 频率下的相对介电常数为 4.4, 损耗角正切值为 0.0005, 是优异的低介电高透波材料。同时, 表面上浆剂通过改变纤维表面极性特征, 对氮化硅纤维介电性能尤其介电损耗产生显著影响。

关键词：陶瓷纤维；介电性能；高透波材料；高 Q 腔法；表面极性

中图分类号: TB332 文献标志码: A 文章编号: 1000-3851(2020)09-2240-10

Dielectric properties measurements on silicon nitride fiber based on high-Q cavity method

LI Qinghui , KONG Weina , LI Zhe , WANG Shaomin , WANG Shaokai , GU Yizhuo , LI Min*

(School of Materials Science and Engineering, Beihang University, Beijing 100191, China)

Abstract: The silicon nitride fiber has excellent high temperature resistance and wave transmission capability, which is an ideal reinforcement using for high-temperature wave-transparent composites. In this paper, preparation and test methods for the dielectric properties of ceramic fibers tested by high-Q cavity method were studied and optimized for continuous ceramic fibers. The study shows that the fiber content in the dielectric test sample should be no less than 20wt%, and less fiber content tended to result in a relatively smaller value of the fiber dielectric constant. Meanwhile, the length of chopped fiber has effect on the repeatability of the fiber dielectric properties. The samples made by the chopped fiber with the length no more than 1.0 mm are of high quality and the resulted fiber dielectric data are more reliable. In terms of data processing, the applicability of three dielectric mixing models of Lichtenecker, Bruggeman and Looyenga was discussed in comparison. Finally, the permittivity of quartz fibers was calculated based on Lichtenecker dielectric constant logarithmic mixing rule, which was consistent with the reported data. It has been found that the silicon nitride fiber has a permittivity of 4.4 and a loss tangent of 0.0005 at 10 GHz, demonstrating excellent low dielectric. Furthermore, it shows that the surface sizing agent has a significant effect on the dielectric properties particularly the loss tangent of the silicon nitride fiber, which is associated with its surface polarity characteristics of the silicon nitride fiber.

Keywords: ceramic fiber; dielectric properties; high wave-transmissivity materials; high-Q cavity method; surface polarity

氮化硅纤维是一种透波性能及耐高温性能优异的新型陶瓷纤维^[1-4], 其具有介电常数较低、介电损耗低、温度敏感性小、电磁波透过性好等优

点。对比传统陶瓷纤维,氮化硅纤维具有更好的力学性能、抗热冲击性和高温抗氧化性,有望应用于运载火箭、返回式卫星及航天飞行器等需要

收稿日期: 2019-10-16; 录用日期: 2020-01-14; 网络首发时间: 2020-01-16 09:12:06

网络首发地址: <https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20200115.003>

通信作者: 李敏, 教授, 博士生导师, 研究方向为先进树脂基复合材料 E-mail: leemy@buaa.edu.cn

引用格式: 李庆辉, 孔维纳, 李喆, 等. 基于高 Q 腔法测试氮化硅纤维的介电性能 [J]. 复合材料学报, 2020, 37(9): 2240-2249.

LI Qinghui, KONG Weina, LI Zhe, et al. Dielectric properties measurements on silicon nitride fiber based on high-Q cavity method[J]. *Acta Materiae Compositae Sinica*, 2020, 37(9): 2240-2249(in Chinese).

高温透波材料的航天航空领域^[5]。

准确测试陶瓷纤维的介电常数和介电损耗是科学评价纤维性能和合理设计透波复合材料的关键。目前对纤维介电性能的评价方式一般通过制成复合材料后进行测量。Zhou 等^[6]将两种不同氧含量的氮化硅纤维与环氧树脂复合,选用波导法,使用矢量网络分析仪对氮化硅纤维/环氧树脂复合材料的相对复介电常数进行测试,研究发现,由具有较低氧含量的氮化硅纤维制备的氮化硅纤维/环氧树脂复合材料具有较高的相对介电常数,从而推论低氧含量的氮化硅纤维较高氧含量纤维具有更高的相对介电常数。赵晓明等^[7]利用介电阻抗谱仪测试涤纶纤维/石蜡复合材料的介电常数,探讨了纤维长度、纤维含量、纱线粗细及排列密度对复合材料介电性能的影响。以上研究均未计算分析纤维的相对介电常数等数值,但复合材料介电性能与增强纤维的取向^[8-10]、铺层方式^[11-13]及基体材料的介电性能^[14-15]、温度稳定性^[16-17]等多种因素有关,因此无法直接反映纤维本身的性能。另外,纤维的微观结构、结晶程度等与陶瓷块体不同,其在电场中的极化机制也异于陶瓷块体,因此不能简单地用陶瓷块体材料的介电性能来代表陶瓷纤维的性能。

高 Q 腔法是基于谐振腔原理表征介电性能的方法,适用于低损耗电介质的测量,且测量精度较高。上世纪 70 年代初美国麻省理工学院^[18]建立了 X 波段高 Q 腔法高温测试系统,获得了室温~800℃ 的测试数据。前苏联研制了室温~1 200℃ 的高 Q 腔法测试系统^[19],该系统能够获得一个频率点的测试数据。Li 等^[20]研制了室温~1 500℃ 的高 Q 腔法变温复介电常数测试系统,该系统采用一腔多模技术,能够实现 7~18 GHz 的多个频点测试。高 Q 腔法测试的样品一般要求为各向同性材料,对于纤维状材料,一般采用石蜡作为粘结剂^[21],将其与纤维进行混合后对混合物进行介电性能测试。该方法制样困难,且样品表面平整度对测试结果影响显著^[22],加大了制样难度。

胡暄等^[23]将氮化硅纤维磨成粉与石蜡混合,采用高 Q 腔法对纤维粉末/石蜡复合材料进行介电测试,最后通过 Lichtenecker 对数混合定律^[24-25]反推出纤维的相对介电常数。张娟等^[26]也采用类似方式制备了不同氮化硅纤维粉末含量 (9vol%~51.3vol%) 的氮化硅纤维粉末/石蜡复合材料,结果显示,氮化硅纤维含量较低时,氮化硅纤维粉

末/石蜡复合材料介电常数结果分散性大,当氮化硅纤维含量增加至 43.8vol% 以上时,计算得到的氮化硅纤维粉末/石蜡复合材料室温介电常数才基本稳定在 6 左右,更接近氮化硅纤维的本征参数。以上两项研究均通过 Lichtenecker 对数混合定律由复合材料的介电常数反推出“纤维组分”的介电常数,但其测试用样品均为纤维磨制而成的粉末状态,这一处理方法忽略了纤维自身结构特征对介电性能的影响,所得结果仅代表“类氮化硅粉末”而非氮化硅纤维初始状态的介电性能。因此,研究一种纤维分布均匀、样品整体各向同性且保留纤维初始状态的制样方法具有重要意义。

在此背景下,本文开展了基于高 Q 腔法测试氮化硅纤维和石英纤维等介电性能的研究,特别对其制样方法、计算模型选取及测试结果的重复性等进行了细致分析,考察了氮化硅纤维的表面状态对其相对介电常数 ε 和介电损耗 $\tan\delta$ 的影响规律,并通过纤维表面形貌、表面能^[27]及极性特征深入分析了其内在机制。

1 实验材料及方法

1.1 原材料

本研究涉及的具有不同表面状态的国产氮化硅纤维包括:无浆裸纤 SIN-B、带浆纤维原样 SIN-S、带浆纤维丙酮提洗样品 SIN-A、带浆纤维水提洗样品 SIN-H。石英纤维,湖北菲利华石英玻璃股份有限公司。介电测试用高效切片石蜡,熔点为 60~62℃,上海华灵康复器械有限公司。表面能测试使用溶剂:去离子水,市售;甲酰胺,分析纯,天津市大茂化学试剂厂;二碘甲烷,化学纯,国药集团化学制剂有限公司;各试剂表面能及极性和色散分量参数如表 1 所示。

表 1 表面能测试试剂相关参数			
Table 1 Parameters of surface energy test reagent			
Reagent	Surface energy/(mJ·m ⁻²)		
	γ_L	γ_L^d	γ_L^p
H ₂ O	72.8	21.8	51.0
Formamide	58.2	39.5	18.7
Methylene iodide	50.8	48.5	2.3

Notes: $\gamma_L, \gamma_L^d, \gamma_L^p$ —Solid-liquid surface tension, dispersion and polarity property, respectively.

1.2 复合材料的制备

本文在探究高 Q 腔法介电测试样品的制备时涉及两种方法,分别为超声共混 (UB) 法和抽滤纤

维毡共混 (FMB) 法。

UB 法制备流程：首先，将纤维短切成 1 mm，然后称取约 0.5 g 短切纤维与石蜡加热混合，经大功率超声 30 min 分散均匀。由于含硅陶瓷纤维的密度超过石蜡密度的 2 倍，停止分散后纤维很快沉降，最终大部分纤维集中在容器底部不到 1 mm 的范围内，此时迅速将容器放入冰水混合物中冷却。待完全冷却后，把石蜡和纤维混合物取出，切除顶部多余的石蜡，底部约 4~5 mm 的厚度范围内有纤维。为了制备符合高 Q 腔法测试要求的样品，依次使用 250~10 μm 砂纸打磨上述分散好的纤维和石蜡混合物至厚度为 3.2 mm，然后用割圆刀划出一个直径为 50.5 mm 的圆，切除边缘多余的石蜡，制备得到符合测试要求的氮化硅纤维/石蜡复合材料。

FMB 法制备流程：首先，将连续纤维切短至 1 mm 并分散于水中，经过磁力搅拌和超声分散制得纤维分散液，采用砂芯抽滤装置进行抽滤，所得滤饼干燥后得到具有自支撑结构的短切氮化硅纤维毡。进而按照质量比为 1 : 4 添加液体石蜡，在模具中压制成 Φ50.5 mm 的圆片氮化硅纤维/石蜡复合材料，双面打磨至平行。

1.3 测试与表征

采用日本电子株式会社 (JEOL) 的 JSM7500 型 FESEM 对纤维的表面形貌进行观察分析。

参照 GB/T 5597—1999^[28]，首先将纤维/石蜡复合材料制备成均匀的各向同性样品，然后通过高 Q 腔法，测试样品在 7~18 GHz 频率范围内的介电常数和损耗角正切值。该方法使用的 AV3672C 矢量网络分析仪 (中国电子科技集团公司第四十一研究所) 要求样品的直径为 50.5 mm、厚度为 3.2 mm，且样品应干燥、均匀、表面平整、无孔隙凹陷等可见缺陷。对样品的上下表面分别进行介电测试，通过两组测试结果的比对，分析样品质量，进而采用两组介电常数的测试平均值进行后续计算。已知复合材料样品中石蜡基质的相对介电常数为 2.32^[21]，依据适宜的混合法则，利用测试得到样品中陶瓷纤维和石蜡的体积含量，则可计算出陶瓷纤维的相对介电常数。

针对复合陶瓷材料的介电常数和介电损耗与组成成分的关系，Lichtenecker^[24-25]、Bruggeman^[29] 和 Looyenga^[30] 相继提出多种理论描述，这些理论为后续多相复合材料介电特性的研究打下了基础。

1.3.1 Lichtenecker 对数模型

Lichtenecker^[24-25] 提出适用于计算多相混合物介电常数的对数法则，当混合物中各个组分都是各向同性、对称、均匀材料时，如果各个组分能均匀混合，则各个组分的相对介电常数和混合物的相对介电常数满足如下关系：

$$\ln \varepsilon = \sum_i v_i \ln \varepsilon_i \tag{1}$$

$$\sum_i v_i = 1 \tag{2}$$

式中：ε 为混合物的相对介电常数；ε_i 为混合物中第 i 种材料的相对介电常数；v_i 为混合物中第 i 种材料所占的体积分数。

1.3.2 Bruggeman 模型

Bruggeman^[29] 提出一种新的混合规则，表达式如下：

$$2\varepsilon^2 + \varepsilon[\varepsilon_a(v_b - 2v_a) + \varepsilon_b(v_a - 2v_b)] - \varepsilon_a\varepsilon_b = 0 \tag{3}$$

式中：ε 为混合物的相对介电常数；ε_a 和 ε_b 分别为混合物中 a 组分和 b 组分的相对介电常数；v_a 和 v_b 分别为混合物中 a 组分和 b 组分的体积分数。Simpkin^[31] 证明了 Bruggeman 模型可以从 Lichtenecker 模型派生而来。

1.3.3 Looyenga 模型

Looyenga^[30] 提出了与 Lichtenecker 模型类似、但权重因子为 1/3 的 Looyenga 模型，表达式如下：

$$\varepsilon^{\frac{1}{3}} = \sum_i v_i \varepsilon_i^{\frac{1}{3}} \tag{4}$$

$$\sum_i v_i = 1 \tag{5}$$

式中各符号意义与 Lichtenecker 对数模型相同。

Looyenga 模型多用于描述粉末状和多孔系统的介电性能。Tuncer^[32] 提出 Looyenga 模型适用于具有自相似分形性质系统，如具有胶体聚集体和多孔材料的复合材料。Marquardt 等^[33] 证明当混合物中含有强耗散粒子时，Looyenga 模型比 Bruggeman 模型更可靠。

Lichtenecker 模型、Looyenga 模型和 Bruggeman 模型均有其各自的适用范围^[34-37]。总体上，三种模型均要求复合材料中分散物组分处于均匀的随机分布状态。不同的是，Bruggeman 模型和 Looyenga 模型均是在“分散物组分的形状为球体”的假设基础上提出的，而 Lichtenecker 对数模型则未对分散物形状提出规定和要求。

1.4 纤维表面能及其极性分量、色散分量测试

利用 Dataphysics 公司的 OCA 20 型视频光学接触角测量仪，采用躺滴法^[38]测得处理前后上浆剂薄膜与去离子水、甲酰胺和二碘甲烷等 3 种测试液体的接触角，并采用 OWRK 法^[27]处理得出上浆剂薄膜的表面能及其极性、色散分量。OWRK 法是建立在 Fowkes^[39]固体表面能加和理论基础之上，将固/液界面的作用力分为色散分量和包含氢键在内的极性分量两部分，分别反映接触相之间不同类型的作用力，并利用几何平均的方式将两部分结合起来，关系如下：

$$\gamma_L(1 + \cos \theta) = 2 \sqrt{\gamma_S^d \gamma_L^d} + 2 \sqrt{\gamma_S^p \gamma_L^p}$$
 (6)

式中： γ_L 、 γ_L^d 和 γ_L^p 分别为测试用液体表面能及其色散分量和极性分量； γ_S 、 γ_S^d 和 γ_S^p 分别为待测固体表面能及其色散分量和极性分量； θ 为待测固体表面与测试液滴切线的夹角，即接触角。将由躺滴法测得的接触角分别代入式 (6)，即可求得待测固体表面能等参数。

2 结果与讨论

2.1 氮化硅纤维的表面微观形貌

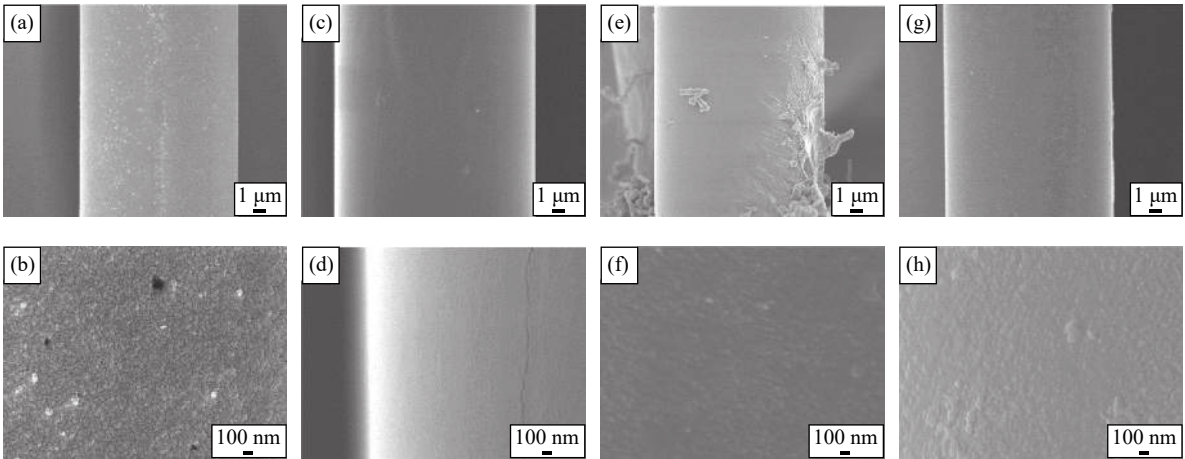
图 1 为氮化硅纤维表面的 SEM 图像。可以看出，SIN-B 纤维表面粗糙，说明未上浆氮化硅纤维表面有少量环境杂质污染及一定的缺陷存在；相比之下，SIN-S 纤维表面很光滑，几乎观察不到杂质；SIN-A 纤维在较多区域可以观察到明显附着物，即处理后纤维表面仍有大量上浆剂残余；SIN-H 纤维表面较粗糙，且有些许颗粒感，说明

上浆剂处理效果较好，仅有极少量残余。

记录处理前后纤维的质量变化，两种去剂方法所得的氮化硅纤维表面上浆剂含量明显不同，其中丙酮去剂测得的上浆剂含量仅为 1.0wt%，而水洗测得的上浆剂含量达到 1.7wt%。综合 SEM 表面形貌图像可以得出结论，水洗方法可以较好地去除氮化硅纤维表面的浆料，而丙酮对浆料的溶解性较差，处理后纤维表面存在大量残余。

2.2 氮化硅纤维的高 Q 腔法介电测试

图 2 为 UB 法和 FMB 法制备的氮化硅纤维/石蜡复合材料，这些测试样品表面光滑平整，没有气泡划痕等缺陷。表 2 为不同方法制备的氮化硅纤维/石蜡复合材料及反演的氮化硅纤维的介电性能。由图 2(a) 和表 2 可以看到，UB 法制备的氮化硅纤维/石蜡复合材料经测试得到的两组介电常数差值均不超过 0.02，说明该方法制备的氮化硅纤维/石蜡复合材料均匀性较好。由 Lichtenecker 对数模型计算得到氮化硅纤维的性能结果显示，由两个面的数据反演出的氮化硅纤维相对介电常数出现很大的波动性，在不同频率下的相对介电常数为 2.33~4.47，最大差值为 2.14。说明 UB 法制备的氮化硅纤维/石蜡复合材料中氮化硅纤维含量(为 3.2wt%) 过少，导致复合材料测试结果中氮化硅纤维性能的占比过小，通过 Lichtenecker 对数模型反演后系统误差相对较大，难以准确计算得到氮化硅纤维的介电性能。因此，基于高 Q 腔法的介电测试需要制备更高纤维含量的氮化硅纤维/石蜡复合材料。

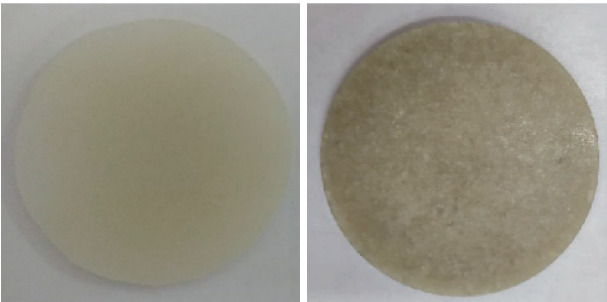


SIN-B—Bare fibers; SIN-S—As-received fibers; SIN-A—Fibers removed sizing agent with acetone; SIN-H—Fibers removed sizing agent with water

图 1 不同方式去剂前后氮化硅纤维表面的 SEM 图像

Fig. 1 SEM images of surface of silicon nitride fibers before and after sizing removal in different ways

((a), (b)) SIN-B; ((c), (d)) SIN-S; ((e), (f)) SIN-A; ((g), (h)) SIN-H)



(a) UB sample (sample prepared by ultrasonic blending pump) (b) FMB sample (sample prepared by filtration fiber mat blending)

图 2 不同方法制备的氮化硅纤维/石蜡复合材料介电测试试样

Fig. 2 Dielectric test samples of silicon nitride fiber/paraffin wax composites prepared by different methods

由图 2(b) 和表 2 可知, FMB 法制备的氮化硅纤维/石蜡复合材料两个面的相对介电常数差值均不超过 0.02, 说明氮化硅纤维/石蜡复合材料均匀性较好。利用 Lichtenecker 对数模型初步计算得到氮化硅纤维在不同频率下的相对介电常数介于 4.85~4.38, 最大差值为 0.47, 数据非常稳定。说明 FMB 法制备的氮化硅纤维/石蜡复合材料可以满足高 Q 腔法氮化硅纤维介电测试的相关要求。

确定用于测试的氮化硅纤维/石蜡复合材料的成型方法后, 还需对介电测试复合材料中氮化硅纤维含量的影响进行分析, 采用 FMB 法制备了不同纤维含量的氮化硅纤维/石蜡复合材料进行测试。结果表明, 随着氮化硅纤维含量由 11.28wt% 增加

至 21.97wt%, 氮化硅纤维/石蜡复合材料的相对介电常数由 2.33 增加至 2.45 左右。

图 3 为采用 Lichtenecker、Bruggeman 和 Looyenga 三种模型计算的氮化硅纤维相对介电常数。可以看到, 当氮化硅纤维含量为 11.28wt% 时, Lichtenecker、Bruggeman 和 Looyenga 三种模型计算得到的氮化硅纤维介电常数基本相同; 当氮化硅纤维含量分别增加到 17.11wt% 和 21.97wt% 时, Bruggeman 和 Looyenga 模型计算结果仍基本相同, 而 Lichtenecker 对数模型计算结果数值偏大, 最大差值为 0.25。推测这一细小差别来源于各个模型的假设, Bruggeman 模型和 Looyenga 模型均对混合体中分散物的形状提出要求, 即为均质小球体, 而 Lichtenecker 对数模型则未对分散物的形状提出要求。本研究中, 介电测试氮化硅纤维/石蜡复合材料中分散物组分为初始长径比为 77 左右的短切纤维, 当复合材料中氮化硅纤维含量较少时, 纤维之间相隔较远, 彼此相互作用较小, 因此与“均质小球体”差别不明显; 而随着氮化硅纤维含量增加, 纤维之间可能形成搭接结构, 此时若仍将其视为“均质小球体”, 则会对结果造成一定的偏差。因此, 当纤维含量较大时, 采用 Lichtenecker 对数模型计算得到纤维介电常数会相对更准确。本研究后续讨论均基于 Lichtenecker 对数模型的计算结果, 探究测试方法的重复性及

表 2 不同方法制备的氮化硅纤维/石蜡复合材料及反演的氮化硅纤维的介电性能

Table 2 Dielectric properties of silicon nitride fiber/paraffin wax composites and silicon nitride fiber prepared by different methods

Type	Frequency/ MHz	Permittivity by test			Permittivity of fiber calculated by Lichtenecker formula			
		ϵ_1	ϵ_2	Average	ϵ_1	ϵ_2	Difference	Average
UB	7 382	2.33	2.34	2.34	2.33	3.23	0.90	2.74
	8 173	2.33	2.35	2.34	2.33	4.47	2.14	3.23
	9 335	2.33	2.35	2.34	2.33	4.47	2.14	3.23
	10 736	2.33	2.35	2.34	2.33	4.47	2.14	3.23
	12 283	2.33	2.35	2.34	2.33	4.47	2.14	3.23
	13 914	2.34	2.35	2.35	3.23	4.47	1.24	3.80
	15 607	2.33	2.35	2.34	2.33	4.47	2.14	3.23
	17 348	2.33	2.34	2.34	2.33	3.23	0.90	2.74
FMB	7 382	2.49	2.49	2.49	4.75	4.75	0	4.75
	8 173	2.49	2.50	2.50	4.75	4.95	0.20	4.85
	9 334	2.49	2.50	2.50	4.75	4.95	0.20	4.85
	10 733	2.49	2.49	2.49	4.75	4.75	0	4.75
	12 277	2.47	2.49	2.48	4.38	4.75	0.37	4.56
	13 905	2.47	2.49	2.48	4.38	4.75	0.37	4.56
	15 592	2.47	2.48	2.48	4.38	4.56	0.18	4.47
	17 331	2.46	2.48	2.47	4.20	4.56	0.36	4.38

Notes: ϵ_1 , ϵ_2 —Permittivity of the front and back of the samples or fibers; Difference and average are the differences and averages of ϵ_1 and ϵ_2 .

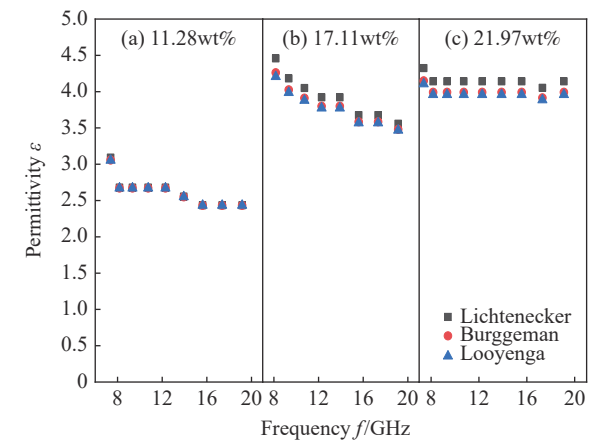


图3 不同纤维含量的氮化硅纤维/石蜡复合材料依据三种混合模型估算所得氮化硅纤维的相对介电常数

Fig.3 Permittivities of silicon nitride fiber evaluated by three dielectric mixture models according to silicon nitride fiber/paraffin wax composites with different fiber contents

不同因素的影响作用。

随氮化硅纤维/石蜡复合材料中纤维含量增加，Lichtenecker 对数模型计算得到的氮化硅纤维的相对介电常数由约 2.68 增加至 4.14 左右。氮化硅纤维含量由 11.28wt% 增加到 17.11wt% 时，反演得到的纤维介电常数差异相对显著；而氮化硅纤维含量由 17.11wt% 增加到 21.97wt% 时，反演得到的纤维介电常数在低频阶段基本一致，随频率的增大略有增加，总体差异不大。由此可知，基于高 Q 腔法表征氮化硅纤维的介电常数时，用于测试的氮化硅纤维/石蜡复合材料中氮化硅纤维含量应不低于 20wt%。

测试复合材料中另一个重要变量是纤维长度，因此有必要进一步探讨氮化硅纤维/石蜡复合材料中氮化硅纤维长度对其介电测试结果的影响。保持氮化硅纤维含量不低于 20wt% 前提下，分别制备纤维切割长度为 1.0 mm、1.5 mm 和 2.0 mm 的氮化硅纤维/石蜡复合材料。实际上，经 FMB 成型后氮化硅纤维/石蜡复合材料中纤维长度会低于原始切割长度，并出现一定范围的长度分布。为尽可能保留氮化硅纤维自身结构特征，其切割长度不宜低于 1.0 mm。

图 4 为不同切割长度氮化硅纤维制备的氮化硅纤维/石蜡复合材料的相对介电常数。可知，不同切割长度纤维制备的氮化硅纤维/石蜡复合材料测试结果在较低频率时差距较大，随频率增加彼此差异减小。相比 1.0 mm，氮化硅纤维切割长度为 1.5 mm 的复合材料介电常数的测试结果波动性

较大。推测其原因与氮化硅纤维在石蜡基质中的分散均匀性有关，纤维长度增加，易形成团聚和自搭接结构，降低氮化硅纤维/石蜡复合材料的“均匀性”和“各向同性”特征。氮化硅纤维切割长度为 2.0mm 的复合材料介电常数与纤维切割长度为 1.0 mm 的复合材料介电常数测试结果基本一致。图 5 为不同纤维切割长度的氮化硅纤维/石蜡复合材料的照片。可以看出，纤维切割长度分别为 1.5mm 和 2.0 mm 的复合材料中含有一定的空隙缺陷，纤维切割长度为 2.0 mm 的复合材料缺陷更为明显。由于空气的介电常数低，空隙缺陷的存在会对复合材料的介电测试结果造成影响。相比之下，纤维切割长度为 1.0 mm 的氮化硅纤维/石蜡复合材料均匀一致，纤维与石蜡的浸润较完全。因此，综合考虑介电测试结果的稳定性和样品成型质量，推荐高 Q 腔法介电测试所用氮化硅纤维的原始切割长度为 1.0 mm。

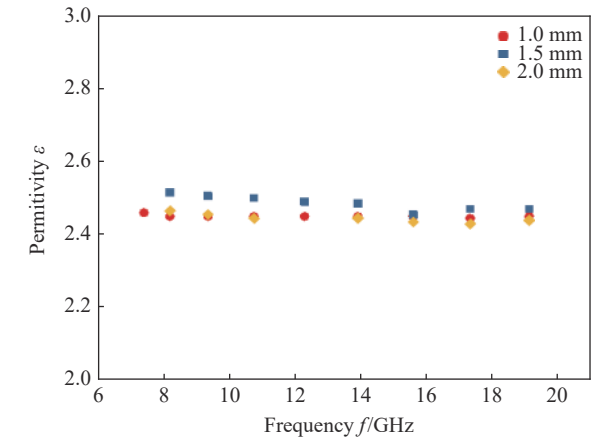


图4 不同切割长度的氮化硅纤维/石蜡复合材料的相对介电常数
Fig.4 Relative permittivity of silicon nitride fiber/paraffin wax composites with different chopped lengths of silicon nitride fiber

为进一步分析高 Q 腔法测试纤维介电性能的重复性和准确性，在 2018~2019 年间对同一氮化硅纤维/石蜡复合材料样品进行了 3 次测试，相对介电常数测试结果如图 6 所示。可以看出，设备检修前后同一氮化硅纤维/石蜡复合材料测得的相对介电常数最大相差 0.06，而时间相近的两次测试结果则只相差 0.01。假设氮化硅纤维/石蜡复合材料中纤维含量为 20wt%，则可估算设备检修前后测试所得的氮化硅纤维介电常数相差约为 1.2，而后一种情况纤维的介电常数仅相差 0.2。说明基于高 Q 腔法测试氮化硅纤维介电常数的方法能够很好地保证结果的重复性。

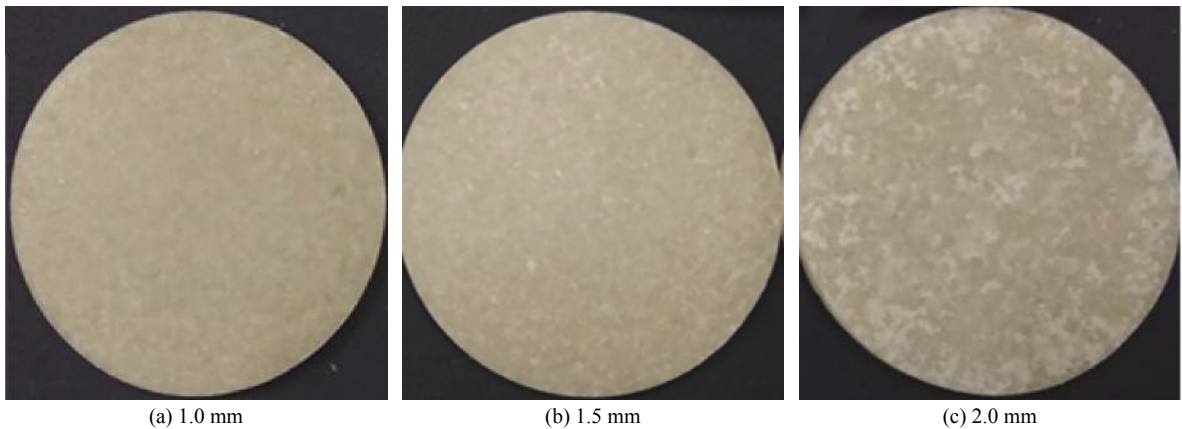


图 5 不同切割长度的氮化硅纤维/石蜡复合材料的照片

Fig. 5 Photographs of silicon nitride fiber/paraffin wax composites with different chopped lengths of silicon nitride fiber

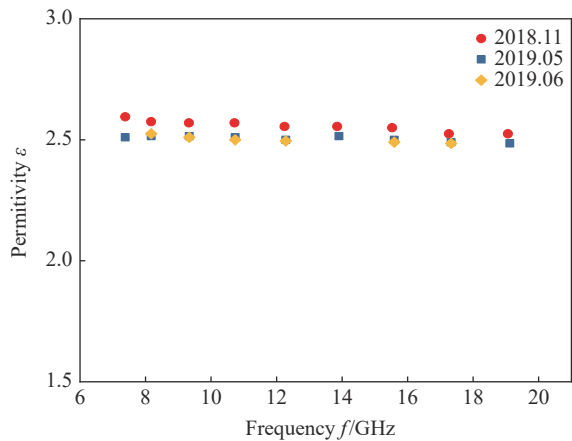


图 6 同一氮化硅纤维/石蜡复合材料不同时间相对介电常数测试结果

Fig. 6 Permittivities of silicon nitride fiber/paraffin wax composites sample obtained at different times

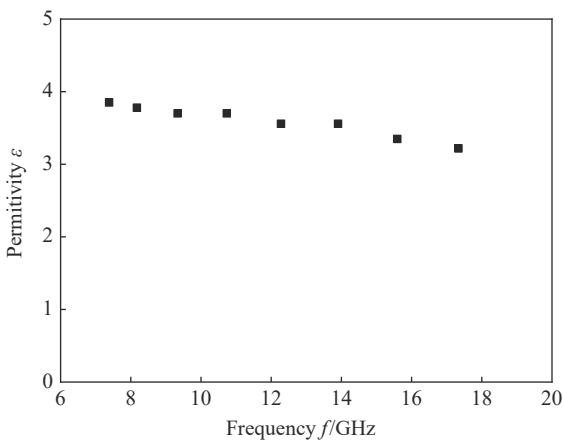


图 7 高 Q 腔法测试得到的石英纤维的相对介电常数

Fig. 7 Permittivities of quartz fiber based on high-Q cavity method

另外，为分析高 Q 腔法所测纤维介电常数绝对值的准确性，实验采用前述方法制备了石英纤维/石蜡复合材料，其中石英纤维质量分数为 21.42wt%。图 7 为经高 Q 腔法测试并由 Lichten-ecker 对数模型反演得到石英纤维的介电常数。可知，在 8~19 GHz 范围内石英纤维的相对介电常数为 3.15~3.85，随频率增加介电常数稍有降低，介电损耗稳定在 $6\times10^{-4}\sim9\times10^{-4}$ 范围内。频率为 10 GHz 时，石英纤维的相对介电常数为 3.70，与标准理论值 3.74^[40] 很接近，证明高 Q 腔法在表征纤维相对介电常数方面的可靠性。

2.3 氮化硅纤维表面状态对介电性能的影响

图 8 为不同方式去剂的氮化硅纤维的相对介电常数及损耗角正切。由图 8(a) 可以发现，SIN-B、SIN-S、SIN-A 和 SIN-H 纤维的相对介电常数存在明显差异。其中，SIN-B 与 SIN-S 两种纤维的相对介电常数在 8~11 GHz 的低频段差异显著，约为

0.7 左右；随着频率升高，纤维介电常数的差异逐渐减小，在 19 GHz 处氮化硅纤维的表面状态对其介电常数的影响可以忽略。这是由于氮化硅纤维表面上浆剂的存在影响了纤维的介电性能。众所周知，材料的相对介电常数随材料极性增加而增大，因此带有极性上浆剂的氮化硅纤维相对介电常数要高于无浆裸纤维，但随着电磁波频率的增加，偶极子及原子等各层次极化逐渐跟不上电磁波的变化，因此随频率增加，氮化硅纤维的相对介电常数均有所下降且差距变小。

同样，SIN-A 与 SIN-H 两种纤维的相对介电常数也存在显著差异，其中，SIN-H 纤维的相对介电常数与 SIN-B 纤维基本相同，进一步说明水洗处理有着良好的上浆剂去除效果，且此操作未对纤维本体产生影响；但经去剂效果较差的丙酮洗提后，SIN-A 纤维的相对介电常数不仅没有下降反而大幅提高，甚至超过了 SIN-S 纤维。由图 8(b) 也可以看出，只有 SIN-A 纤维的损耗角正切值明

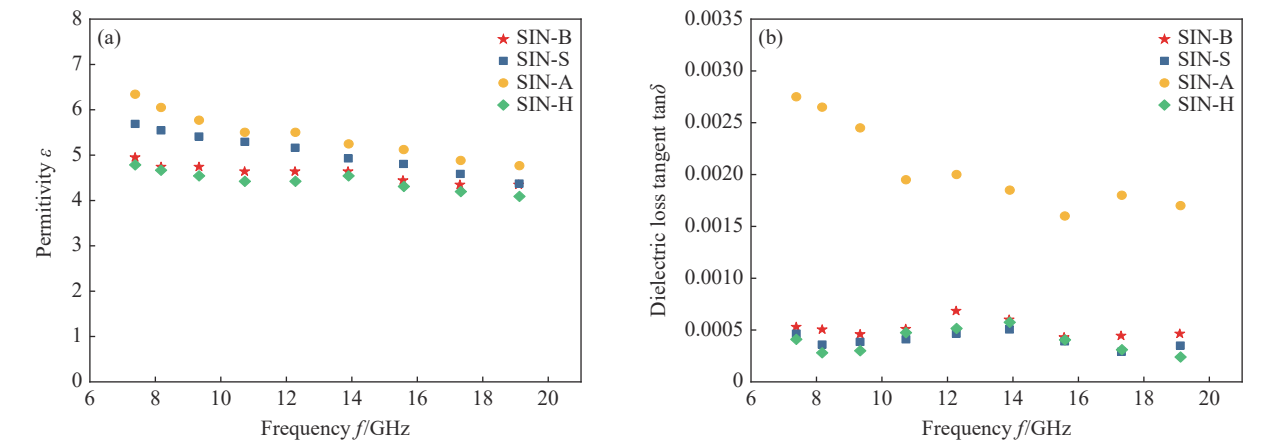


图 8 不同方式去剂的氮化硅纤维的相对介电常数及损耗角正切

Fig. 8 Permittivities and dielectric loss tangent of silicon nitride fibers after sizing removal by different methods

显不同于其他三种状态纤维 (SIN-B、SIN-S 和 SIN-H 纤维)。由此推测, 丙酮处理可能显著改变了氮化硅纤维表面的理化特性, 即丙酮与上浆剂发生了一定的相互作用。

为验证此推测, 将氮化硅纤维表面上浆剂进行提取制膜, 并使用丙酮对其进行与纤维去剂相同的洗提处理, 最后利用接触角测量及 OWRK 法计算得到上浆剂薄膜的表面能、色散分量和极性分量, 计算结果及经丙酮处理后薄膜的表面特性如表 3 所示。可以看到, 丙酮处理后的上浆剂表面能稍有增加, 但极性分量与色散分量的比值较处理前增大了近一倍, 说明丙酮确实会与上浆剂发生相互作用, 可发生极化的偶极子数目增多, 上浆剂极性有所增大, 最终导致 SIN-A 纤维相对介电常数及介电损耗增大。

表 3 氮化硅纤维上浆剂薄膜丙酮处理前后的表面能及极性/色散比
Table 3 Surface energy and ratio of polarity to dispersion of silicon nitride fibers' sizing film before and after treated by acetone

Sample	Surface energy			
	$\gamma_s/(\text{mJ}\cdot\text{m}^{-2})$	$\gamma_s^p/(\text{mJ}\cdot\text{m}^{-2})$	$\gamma_s^d/(\text{mJ}\cdot\text{m}^{-2})$	γ_s^p/γ_s^d
Sizing film	63.6	22.3	41.4	0.54
Acetone treated sizing film	67.2	34.1	33.1	1.03

Notes: $\gamma_s, \gamma_s^d, \gamma_s^p$ —Solid surface energy, dispersion and polarity property, respectively.

综上可知, 纤维的表面状态对其介电性能存在显著影响, 纤维表面极性越大, 其相对介电常数越大。水洗处理得到的 SIN-H 不仅有效去除了

上浆剂的干扰, 且由图 1 可知, 其表面比原本就无上浆剂保护的 SIN-B 更加洁净, 不存在因长时裸露存放而有外界污染物附着的情况, 因此 SIN-H 的介电测试结果更能体现氮化硅纤维的真实介电性能。由图 8 可知, 10 GHz 频率下 SIN-H 氮化硅纤维的相对介电常数为 4.4, 损耗角正切值为 0.0005, 表明该纤维具有很高的透波性。

3 结论

(1) 通过搭建类似于砂芯抽滤装置的成型装置, 利用抽滤法成功制备了既具有较高纤维质量分数又保证纤维结构特征基本保留的高 Q 腔介电测试氮化硅纤维/石蜡复合材料。

(2) 采用 Lichtenecker、Bruggeman 和 Looyenga 三种模型, 由氮化硅纤维/石蜡复合材料的介电测试结果反演氮化硅纤维的介电常数。结果表明, 纤维原始长度不大于 1.0 mm、纤维含量不低于 20wt% 的氮化硅纤维/石蜡复合材料介电测试结果重复性较好, 选用 Lichtenecker 对数模型反演得到的氮化硅纤维相对介电常数较准确。

(3) 上浆剂通过改变氮化硅纤维表面极性特征, 对其介电性能测试结果影响显著, 表面极性越大, 氮化硅纤维相对介电常数越高, 介电损耗增加越显著。

(4) 排除表面上浆剂的影响后, 氮化硅纤维在 10 GHz 频率下的相对介电常数为 4.4, 损耗角正切值为 0.0005, 是优异的低介电高透波材料。

参考文献:

[1] TAKI T, INUI M, OKAMURA K, et al. A study of nitridation process of polycarbosilane fibers by solid-state high-resolution NMR[J]. *Applied Magnetic Resonance*, 1991, 2(1):

- 61-68.
- [2] PETZOW G, HERRMANN M. Silicon nitride ceramics[J]. *Structure and Bonding*, 2009, 102: 47-167.
- [3] TAKI T, OKAMURA K, SATO M, et al. A study on the electron irradiation curing mechanism of polycarbosilane fibres by solid-state²⁹Si high-resolution nuclear magnetic resonance spectroscopy[J]. *Journal of Materials Science Letters*, 1988, 7(3): 209-211.
- [4] 邹春荣, 张长瑞, 肖永栋, 等. 高性能透波陶瓷纤维的研究现状和展望[J]. *硅酸盐通报*, 2013, 32(2): 274-279.
ZOU Chunrong, ZHANG Changrui, XIAO Yongdong, et al. Progress and prospect of high performance wave-transparent ceramic fibers[J]. *Bulletin of the Chinese Ceramic Society*, 2013, 32(2): 274-279(in Chinese).
- [5] 李端, 张长瑞, 李斌, 等. 氮化硅高温透波材料的研究现状和展望[J]. *宇航材料工艺*, 2011, 41(6): 4-9.
LI Duan, ZHANG Changrui, LI Bin, et al. High temperature wave-transparent silicon nitride materials[J]. *Aerospace Materials & Technology*, 2011, 41(6): 4-9(in Chinese).
- [6] ZHOU J, YE F, CUI X, et al. Mechanical and dielectric properties of two types of Si₃N₄ fibers annealed at elevated temperatures[J]. *Materials*, 2018, 11(9): 1498.
- [7] 赵晓明, 李卫斌, 赵家琪, 等. 涤纶纤维介电性能研究[J]. *成都纺织高等专科学校学报*, 2016, 33(1): 89-93.
ZHAO Xiaoming, LI Weibin, ZHAO Jiaqi, et al. Research on dielectric properties of polyester fiber[J]. *Journal of Chengdu Textile College*, 2016, 33(1): 89-93(in Chinese).
- [8] 伏金刚, 朱冬梅, 罗发, 等. 短切碳纤维/环氧树脂复合材料的介电性能研究[J]. *材料导报*, 2012, 26(18): 58-60.
FU Jingang, ZHU Dongmei, LUO Fa, et al. Dielectric properties of short carbon fiber filled epoxy resins composites[J]. *Materials Review*, 2012, 26(18): 58-60(in Chinese).
- [9] 陈平, 张显友, 陈辉. 纤维含量及排列方向对单向纤维复合材料介电性能的影响[J]. *复合材料学报*, 1993, 10(2): 61-67.
CHEN Ping, ZHANG Xianyou, CHEN Hui. Influence of content and orientation of fiber on the electrical properties of unidirectional composites[J]. *Acta Materiae Compositae Sinica*, 1993, 10(2): 61-67(in Chinese).
- [10] 伏金刚, 朱冬梅, 周万城, 等. 定向分布碳纤维复合材料介电性能研究[J]. *无机材料学报*, 2012, 27(11): 1223-1227.
FU Jingang, ZHU Dongmei, ZHOU Wancheng, et al. Anisotropic dielectric properties of short carbon fiber composites[J]. *Journal of Inorganic Materials*, 2012, 27(11): 1223-1227(in Chinese).
- [11] 张灵林. 碳纤维增强树脂基复合材料微波固化机理[D]. 南京: 南京航空航天大学, 2018.
ZHANG Linglin. Microwave curing mechanism of carbon fiber reinforced polymer composites[D]. Nanjing: Nanjing University of Aeronautics and Astronautics, 2018(in Chinese).
- [12] 高正平, 王晓红. 多层吸波材料的电磁参数反演[J]. *材料工程*, 2006(7): 19-22, 27.
GAO Zhengping, WANG Xiaohong. Inverse for EM parameters of multilayer absorbing material[J]. *Journal of Materials Engineering*, 2006(7): 19-22, 27(in Chinese).
- [13] 饶克谨, 高正平. 碳纤维多向铺层板的雷达反射特性[J]. *电子科技大学学报*, 1998, 27(4): 397-402.
RAO Kejin, GAO Zhengping. Radar reflection characteristics of multi-ply carbon fiber[J]. *Journal of University Electronic Science and Technology of China*, 1998, 27(4): 397-402(in Chinese).
- [14] GAO H, LUO F, WEN Q, 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.
- [15] OMRI M A, SANJAY M R, TRIKI A, et al. Dielectric properties and interfacial adhesion of jute, kenaf and E-glass fabrics reinforcing epoxy composites[J]. *Polymer Composites*, 2019, 40(6): 2142-2153.
- [16] KUANG J, HOU X, XIAO T, et al. Enhanced dielectric permittivity and microwave absorbing properties of Au-decorated SiC nanowires[J]. *Japanese Journal of Applied Physics*, 2019, 58(6): 060916.
- [17] 曾娟娟. 碳纳米纤维/聚合物基复合材料的结晶行为和介电性能研究[D]. 北京: 北京化工大学, 2013.
ZENG Juanjuan. The crystallization behavior and dielectric properties of carbon nanofibers/polymer composites[D]. Beijing: Beijing University of Chemical Technology, 2013(in Chinese).
- [18] WESTPHAL W B, IGLESIAS J. Dielectric measurements on high-temperature materials: AFML TR70-138[R]. Cambridge: Massachusetts Institute of Technology Cambridge, 1970.
- [19] 黎义, 李建保, 何小瓦. 采用谐振腔法研究透波材料的高温介电性能[J]. *红外与毫米波学报*, 2004, 23(2): 157-160.
LI Yi, LI Jianbao, HE Xiaowa, et al. Study on high temperature dielectric properties of magnetic window materials by cavity resonator method[J]. *Journal of Infrared and Millimeter Waves*, 2004, 23(2): 157-160(in Chinese).
- [20] LI E, LI Z, NIE Z, et al. Measurement of complex permittivity of dielectrics at high temperatures by using cylindrical cavity[C]//2008 China-Japan Joint Microwave Conference. Shanghai: IEEE, 2008: 707-709.
- [21] 李军奇, 周万城, 罗发, 等. 晶相组成对Si₃N₄陶瓷介电性能的影响[J]. *稀有金属材料与工程*, 2009, 38(s2): 384-386.
LI Junqi, ZHOU Wancheng, LUO Fa, et al. Influence of crystal phase on dielectric properties of silicon nitride cera-

mics[J]. *Rare Metal Materials and Engineering*, 2009, 38(s2): 384-386(in Chinese).

[22] 李巍. 低耗介质介电参数的圆柱腔测量方法研究[D]. 西安: 西北工业大学, 2006.

LI Wei. Research on cylindrical cavity measurement method for low-consumption dielectric parameters[D]. Xi'an: Northwestern Polytechnical University, 2006(in Chinese).

[23] 胡暄, 纪小宇, 邵长伟, 等. 连续氮化硅陶瓷纤维的组成结构与性能研究[J]. *功能材料*, 2016, 47(s1): 123-126.

HU Xuan, JI Xiaoyu, SHAO Changwei, et al. Composition, structure and properties of continuous silicon nitride fibers[J]. *Journal of Functional Materials*, 2016, 47(s1): 123-126(in Chinese).

[24] LICHTENECKER K. Die Dielektrizitätskonstante natürlicher und künstlicher mischkörper[J]. *Physikalische Zeitschrift*, 1926, 27: 115-158.

[25] LICHTENECKER K, ROTHER K. Die herleitung des logarithmischen mischungs-gesetzes aus allegemeinen prinzipien der stationären stromung[J]. *Physikalische Zeitschrift*, 1931, 32: 255-260.

[26] 张娟, 周明星, 张敬义, 等. 透波氮化硅纤维的综合性能评价表征研究[J]. *宇航材料工艺*, 2019, 49(4): 72-75, 94.

ZHANG Juan, ZHOU Mingxing, ZHANG Jingyi, et al. Characterization and properties of new silicon nitride fibers for wave-transmitting[J]. *Aerospace Materials & Technology*, 2019, 49(4): 72-75, 94(in Chinese).

[27] OWENS D K, WENDT R C. Estimation of the surface free energy of polymers[J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 1969, 13(8): 1741-1747.

[28] 中国国家标准化管理委员会. 固体电介质微波复介电常数的测试方法: GB/T 5597—1999[S]. 北京: 中国标准出版社, 2009.

Standardization Administration of the People's Republic of China. Test method for complex permittivity of solid dielectric materials at microwave frequencies: GB/T 5597—1999[S]. Beijing: China Standards Press, 2009(in Chinese).

[29] BRUGGEMAN D A G. Berechnung verschiedener physikalischer Konstanten von heterogenen Substanzen II: Dielektrizitätskonstanten und Leitfähigkeiten von Vielkristallen der nichtregulären Systeme[J]. *Annalen der Physik*, 1936, 417(7): 645-672.

[30] LOOYENGA H. Dielectric constants of homogeneous mixture[J]. *Molecular Physics*, 1965, 9(6): 501-511.

[31] SIMPKIN R. Derivation of Lichtenecker's logarithmic mixture formula from Maxwell's equations[J]. *IEEE Transactions on Microwave Theory and Techniques*, 2010, 58(3): 545-550.

[32] TUNCER E. The Landau-Lifshitz/Looyenga dielectric mixture expression and its self-similar fractal nature[EB/OL]. (2005-03-31) [2019-10-16]. <http://arxiv.org/abs/cond-mat/0503750>.

[33] MARQUARDT P, NIMTZ G. Size-governed electromagnetic absorption by metal particles[J]. *Physical Review B*, 1989, 40(11): 7996-7998.

[34] GONCHARENKO A V, LOZOVSKI V Z, VENGIER E F. Lichtenecker's equation: Applicability and limitations[J]. *Optics Communications*, 2000, 174(1-4): 19-32.

[35] MACKAY T G. Bruggeman formalism versus "Bruggeman formalism": Particulate composite materials comprising oriented ellipsoidal particles[J]. *Journal of Nanophotonics*, 2012, 6(1): 069501.

[36] MACKAY T G, LAKHTAKIA A. A limitation of the Bruggeman formalism for homogenization[J]. *Optics Communications*, 2004, 234(1-6): 35-42.

[37] KAMPIA R D, LAKHTAKIA A. Bruggeman model for chiral particulate composites[J]. *Journal of Physics D: Applied Physics*, 1992, 25(10): 1390-1394.

[38] STAIKOPOLUS D N. The computation of surface tension and of contact angle by the sessile-drop method[J]. *Journal of Colloid Science*, 1962, 17(5): 439-447.

[39] FOWKES F M. Determination of interfacial tensions, contact angles, and dispersion forces in surfaces by assuming additivity of intermolecular interactions in surfaces[J]. *Journal of Physical Chemistry*, 1962, 66(2): 382.

[40] 李刚, 欧书方, 赵敏健. 石英玻璃纤维的性能和用途[J]. *玻璃纤维*, 2007(4): 9-13, 16.

LI Gang, OU Shufang, ZHAO Minjian. Properties and uses of quartz glass fiber[J]. *Fiber Glass*, 2007(4): 9-13, 16(in Chinese).