

TiC/PE 蜡复合材料在 60 GHz 波段的微波介电性能研究

张魁才, 曾樊升, 余振华, 陈嘉, 肖全能, 曾国勋, 殷陶*

(广东工业大学材料与能源学院, 广东广州 510006)

摘要: 随着毫米波技术的快速发展, 60 GHz 毫米波段在通信、雷达、遥感等领域展现出巨大的应用潜力。然而, 60 GHz 波段的波长短, 在传播过程分布效应明显, 信号容易受到干扰。为解决该问题, 开发一种高效的毫米波吸波材料具有重要意义。由于 TiC 具备较好的介电性能、较大的介电损耗值及良好的电磁波吸收特性, 因此对 TiC 粉体及其复合材料在 60 GHz 毫米波段的微波吸收性能进行了研究。探究 TiC 粉体填充比例(质量分数)和热处理温度对 TiC/PE 复合材料复介电常数和微波吸收性能的影响, 并通过 X 射线物相分析仪(XRD)、扫描电子显微镜(SEM)、差示扫描量热仪(DSC)和激光粒度仪(LPS)分别对样品进行表征。实验结果表明, 随着 TiC 粉末质量分数的增加复合材料的复介电常数增大, 热处理温度可以调节复合材料的微波吸收性能。当 TiC 质量分数为 75% 时, 复合材料的复介电常数实部(ϵ')为 11.19—12.60、复介电常数虚部(ϵ'')为 3.33—3.91, 在厚度 0.30 mm 处最小反射损耗(RL_{\min})可达 -24.20 dB, 厚度为 0.35 mm 时相应的最大有效吸收带宽(EAB)可达 15.50 GHz。当热处理温度为 200 °C 时, TiC/PE 复合材料的 ϵ' 为 14.45—16.54、 ϵ'' 为 5.56—6.44, 在厚度 0.30 mm 处 RL_{\min} 可达 -19.18 dB, 而 EAB 可达 16.83 GHz; 当热处理温度为 325 °C 时, TiC 粉末发生氧化开裂, 其 ϵ' 为 10.67—11.05、 ϵ'' 为 0.86—1.19, 在厚度 2.15 mm 处 RL_{\min} 可达 -48.28 dB, 当厚度为 1.10 mm 时 EAB 可达 5.50 GHz。通过调整 TiC 粉体的质量分数和热处理温度, 可以达到调控复介电常数的目的, 使 TiC 粉末复合材料的 EAB 保持在较大的频率范围内。TiC 粉末复合材料在 60 GHz 毫米波段表现出良好的微波吸收性能, 为毫米波段微波吸收材料的设计提供了重要参考。(专精特新·电磁波吸收与屏蔽用新型材料的研究进展专辑十二之十一)

关键词: TiC; 粉末; 热处理; 复合材料; 60 GHz 波段; 介电性能; 微波吸收性能; 吸波材料

中图分类号: TB332

文献标志码: A

文章编号: 1673-9981(2025)01-0118-11

引文格式: 张魁才, 曾樊升, 余振华, 等. TiC/PE 蜡复合材料在 60 GHz 波段的微波介电性能研究[J]. 材料研究与应用, 2025, 19(1): 118-128.

ZHANG Kuicai, ZENG Fansheng, YU Zhenhua, et al. Study on the Microwave Dielectric Properties of TiC/PE Wax Composite Materials in the 60 GHz Band[J]. Materials Research and Application, 2025, 19(1): 118-128.

0 引言

随着科技的迅猛发展, 电磁波技术在通信、雷达、电子对抗等多个领域取得了显著进步^[1-3]。在当今高速发展的电子通讯和雷达技术中, 毫米波频段逐渐成为研究热点^[4]。毫米波频段是用于成熟的 5G 和未来 6G 技术应用的主要频率^[5-6], 毫米波设备可以提供超宽的工作带宽和超快传输速率^[7-8]。毫米波频段 50—75 GHz 是波频应用最为广泛的范围之一, 其具有高带宽、低传输延迟等优点, 然而, 毫米波信号在传输过程中容易受到反射折射和环境干扰等影响, 需要进行有效地吸收和隔离^[9-11]。因此, 研

究高效的毫米波吸波材料是提高毫米波信号传输质量和可靠性的关键因素之一, 相关产业对高性能、轻薄、宽频带^[12]、低反射率等特性的毫米波吸波材料的需求也不断攀升。

毫米波吸波材料在无线通讯中, 如 60 GHz 的 Wi-Fi、自动驾驶、先进驾驶辅助系统(ADAS)及非接触生物监测系统都有潜在的应用^[13-15]。同时, 由于毫米波长短和其分布效应明显, 抑制电磁波在发射器与接收器之间的衍射及抑制影响电路与电路板的电磁波的衍射十分必要^[16]。为解决此问题, 采用相应的吸波材料是一种十分必要的手段。在早期的

收稿日期: 2024-03-31

基金项目: 广东省自然科学基金-面上项目(2024A1515011219)

作者简介: 张魁才, 硕士, 研究方向为微波吸收材料研究。E-mail: 2112102192@mail2.gdut.edu.cn.

通信作者: 殷陶, 博士, 高级实验师, 研究方向为微波吸收材料研究。E-mail: yintao@gdut.edu.cn.

研究^[17-18]中,钽铁氧体在波频45—60 GHz和锆铁氧体在波频45—65 GHz的强磁共振被发现,从而证明了这两种材料是循环器、隔离器或吸收器设计的绝佳候选材料。Song等^[19]制备石墨烯自组装膜(GAF),并研究其在波频20—67 GHz间的屏蔽性能,有助于GAF减薄厚度后实现高EMI屏蔽效率(SE)。Wang等^[20]研究与设计了在60—89 GHz波段有良好透过率的FSS表面结构。Gi等^[21]制备了 ϵ -Fe₂O₃,并研究了Ga元素掺杂对 ϵ -Fe₂O₃磁共振峰的影响,结果发现在波频60—110 GHz之间,通过不同Ga含量可调节 ϵ -Fe₂O₃相应的磁共振峰的峰位,显示出 ϵ -Fe₂O₃潜在的毫米波吸收潜力。

目前,热点研究的吸波材料有介电材料^[22-23]、MXene基^[24-25]材料、超材料^[26-27]等多种吸波材料。此外,如一些过渡金属陶瓷(MoSi₂、TiC等)材料,通常需要与其他材料(如磁性纳米颗粒或导电聚合物等)结合使用,以形成复合材料或异质结构,从而实现更好的吸波效果。Jiang等^[28]通过引入Cu_xS_y纳米颗粒构建的Cu_xS_y-MoS₂异质结构,实现了在宽频带范围内的高效电磁波吸收性能,具有低匹配厚度和优越的反射损耗特性。TiC是一种典型的金属陶瓷,具有密度低、熔点高、一定的导电性和化学稳定性好等显著优点,使其成为有潜力的微波吸收材料^[29-30]。研究^[31]表明,通过控制吸波材料的微观结构和形貌,可以有效的提高微波吸收性能。Yuan等^[32]制备了碳化钛纳米颗粒装饰碳纳米球(C@TiC),其最小反射损耗(RL_{min})值为-52.4 dB(13.1 GHz, 1.5 mm)。Yan等^[33]以TiO₂和添加铁的碳棒为阳极,采用氩-氢直流电弧放电的方法,成功将碳化钛纳米颗粒(TiC-SWCNTs)附着在单壁碳纳米管上,其RL_{min}为-45.60 dB(14.2 GHz, 1.8 mm)。Feng等^[34]通过熔盐介导的碳热还原法制备了由多层TiC纳米片修饰的TiB₂板的新型杂化物(TiB₂/TiC杂化物),其RL_{min}值为-52.5 dB(13.1 GHz, 5.2 mm),表明通过引入碳化钛可达到调节材料形貌结构的目的,良好的阻抗匹配可以使其表现出不错的微波吸收性能。Yu等^[35]通过在碳涂层块体TiC晶格核壳TiC@C中掺杂N物质,其RL_{min}为-47.1 dB(12.36 GHz, 1.9 mm),这主要是N物质替换了TiC(111)晶面,细化了材料的晶粒尺寸,使原子和界面偶极子极化增强。Zhou等^[36]报告了一种制备独特的(TiC/Ni)@C三元复合材料的简便方法,复合材料的RL_{min}为-43.4 dB(7.0 GHz, 3.4 mm),将Ni掺入TiC/C基体形式的界面在改善阻抗匹配的同时,还引入额外的偏振调谐介电容量,展示了在较低频段TiC及其复合材料的微波吸收性

能潜力,并为其在毫米波段微波吸收材料的设计提供了重要参考。本研究通过测量碳化钛粉末和聚乙烯蜡不同混合比例的介电常数和反射损耗(RL),探究了TiC填充比例(质量分数)对TiC/PE复合材料微波吸收性能的影响。通过氧化表面改性的方式,研究了TiC及其复合材料在60 GHz频段的微波吸收性能。

1 实验部分

实验原料TiC粉末由上海肴弋合金材料有限公司生产,将其在不同温度下(200和325 °C)进行氧化处理并保温3 h,所得样品分别记为S1、S2,而未处理的样品记为S0。将上述粉末与聚乙烯蜡按照一定的质量比混合均匀,随后压制直径50 mm、厚度2 mm的圆饼。其中,TiC粉末质量分数为60%的样品记为S00,质量分数为65%的样品记为S01,质量分数为70%的样品记为S02,质量分数为75%的样品记为S03。

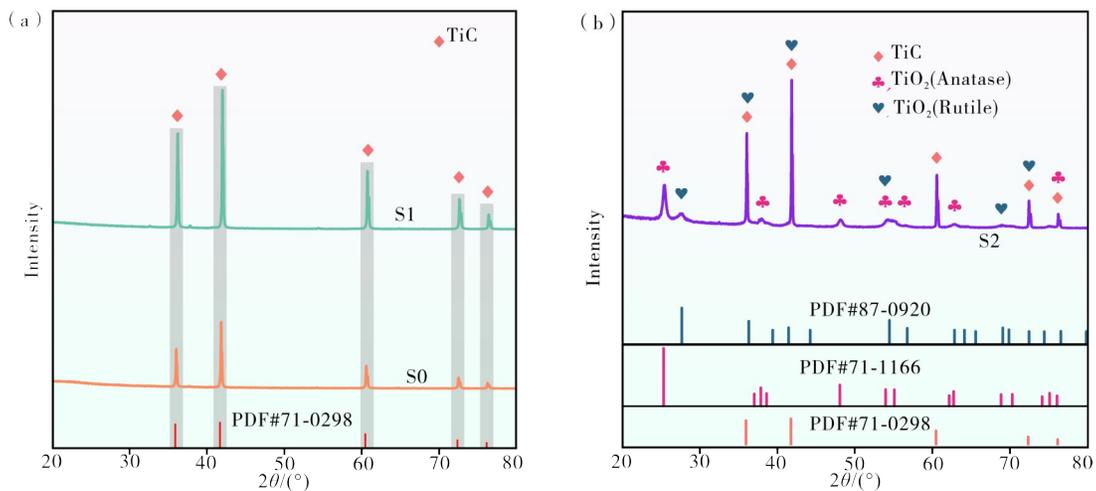
通过SEM和EDS仪,观察分析处理前后TiC粉末的形貌和化学成分。利用XRD仪,分析处理前后TiC粉末的物相结构。运用LPS,分析TiC粉末的粒径分布。采用热重法(TG)和差示扫描量热法(DSC),测试TiC粉末的耐氧化性能。

为研究TiC及其复合材料在60 GHz频段的微波吸收性能,对样品S00、S01、S02、S03、S1和S2进行了电磁参数的测试。以Keysight PNA 5225A为主机,WR15TxRx扩频器为发射端和接收端,MCK的WR15+为测试夹具及配套测试软件,测试了样品在50—75 GHz频率范围内的复介电常数,并对所得到的复介电常数(ϵ_r' 和 ϵ_r'')及介电损耗正切值($\tan\delta_e$)进行了处理,并计算出相应的平均值和测量误差。数据处理采用t分布,置信区间为95%。

2 结果与讨论

2.1 材料的结构与形貌

为了对样品进行物相表征,对其进行了X射线衍射(XRD),结果如图1所示。从图1(a)可以看出,试样S0、S1在35.909°、41.704°、60.449°、72.354°和76.126°处的5个主要衍射峰与PDF标准卡片71-0298相对应,分别对应于碳化钛的(111)、(200)、(220)、(311)和(222)晶面,且峰位一致,并未发现其他明显的衍射峰。从图1(b)可见,随着氧化温度的升高,样品发生了氧化反应,S2样品的衍射峰,除了包含未被完全氧化的碳化钛之外,还出现了两种不同物相结构的氧化钛,分别是锐钛矿(Anatase)相的TiO₂和金红石相(Rutile)的TiO₂。



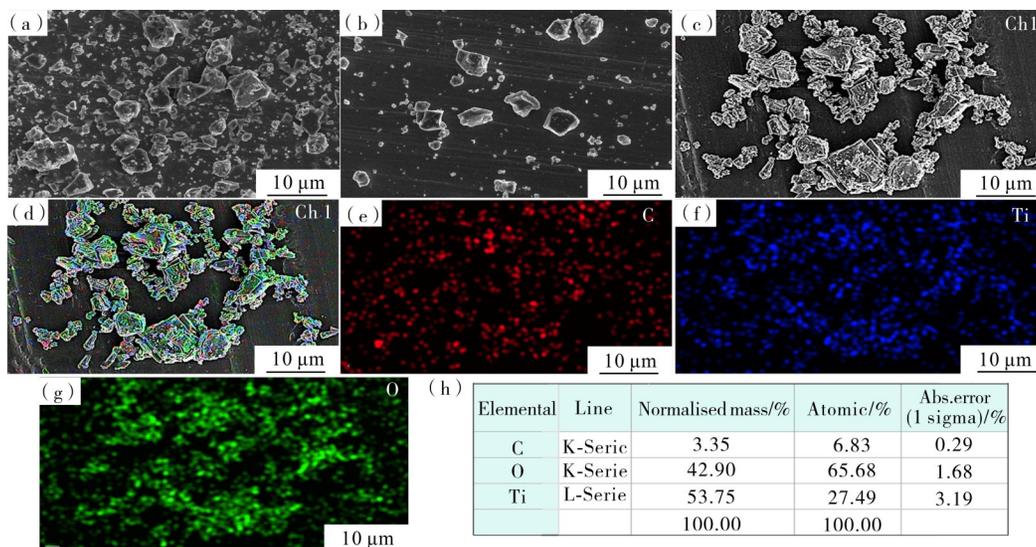
(a)—TiC 原粉(样品 S0)和样品 S1 的 XRD 图谱;(b)—样品 S2 的 XRD 图谱。
(a)—X-ray diffraction (XRD) patterns of the TiC raw powder (referred to as sample S0) and sample S1; (b)—X-ray diffraction (XRD) pattern of sample S2.

图 1 TiC 粉末在不同热处理温度下的 XRD 图谱

Figure 1 XRD patterns of raw powder and different heat treatment temperatures

图 2 为 TiC 粉末在不同氧化温度下的 SEM 形貌图。从图 2(a)可见,试样 S0 的颗粒尺寸集中在 1—10 μm 之间,其表面粗糙并附有有一些细小的颗粒。这是由于游离的碳,附着在试样 S0 表面造成的。从图 2(b)可见,经过 200 $^{\circ}\text{C}$ 的氧化处理后,样品 S1 的颗粒表面比较光滑,尺寸集中在 3—10 μm ,没有看到 S0 形貌中出现的细小颗粒。这是由于游离的碳,在热处理过程中被氧化。从图 2(c)可见,样品 S2 的颗粒尺寸集中在 5—13 μm ,且颗粒出现开

裂现象。结合 XRD 分析结果可知,在温度 325 $^{\circ}\text{C}$ 下,TiC 发生氧化而生成氧化钛,从而导致颗粒膨胀、开裂,使得颗粒尺寸变大。采用 EDS 能谱仪对 S2 样品中的 C、Ti 和 O 元素分布及含量,进行了区域面扫描观察分析。从图 2(d—h)可见,S2 样品中 C、Ti 和 O 元素分布均匀,Ti 元素和 C 元素的位置上出现了 O 元素。结果说明,TiC 粉末中的部分 C 元素被氧化成 CO_2 ,而 TiC 被氧化成 TiO_2 ,该结果与 XRD 检测的结果相一致。



(a)—样品 S0 的 SEM 图像;(b)—样品 S1 的 SEM 图像;(c)—样品 S2 的 SEM 图像;(d—g)—样品 S2 的区域面扫描图像;(h)—样品 S2 区域面扫描的元素含量表。

(a)—SEM image of sample S0; (b)—SEM image of sample S1; (c)—SEM image of sample S2; (d—g)—EDS surface analysis of sample S2; (h)—element content table of EDS surface analysis of sample S2.

图 2 TiC 粉末在不同热处理温度下的 SEM 图

Figure 2 SEM images of raw powder and different heat treatment temperatures

样品 S0、S1 和 S2 的粒径分布直方图如图 3 所示。从图 3(a)可以看出,样品 S0 粒径范围为 0.82—8.01 μm ,整体分布较为均匀,其中 $D_v(10)$ 为 0.82 μm 、 $D_v(50)$ 为 3.11 μm 和 $D_v(90)$ 为 8.01 μm ,有 50% 的颗粒尺寸集中在 3.11 μm 以内。从图 3(b)可以看出,样品 S1 粒径范围为 0.88—6.43 μm ,整体分布较为均匀,其中 $D_v(10)$ 为 0.88 μm 、 $D_v(50)$ 为 2.65 μm 和 $D_v(90)$ 为 6.43 μm ,有 50% 的颗粒尺寸集中在 2.65 μm 以内。从图 3(c)可以看出,样品 S2 的粒径范围为 2.12—17.30 μm ,整体分布更加均匀,其中 $D_v(10)$ 为 2.12 μm 、 $D_v(50)$ 为 6.16 μm 和 $D_v(90)$ 为 17.30 μm ,有 50% 的颗粒尺寸集中在 6.16 μm 以内。值得注意的是,图 3(a)和图 3(b)基本上没有差别,图 3(c)的曲线明显出现整体粒径范围向增大方向移动的情况,这与氧化处理导致样品膨胀有关,与图 2(c)的结果相对应。

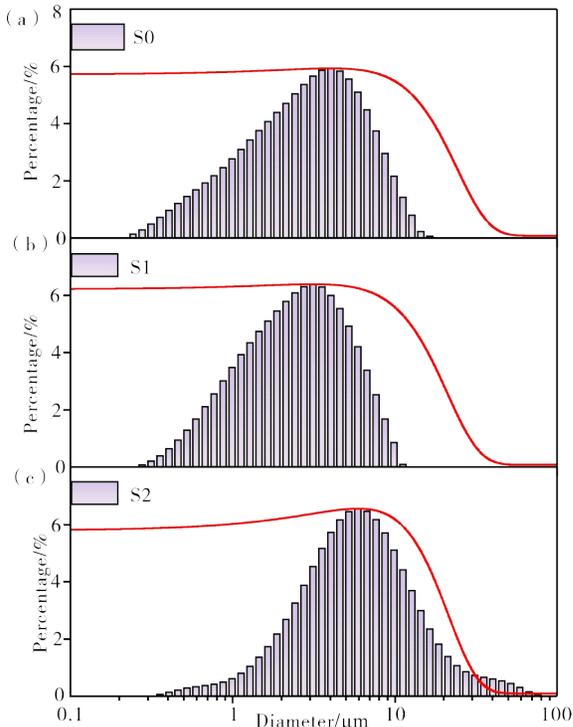


图 3 样品 S0、S1 和 S2 的粒径分布直方图
Figure 3 Histogram of particle size distribution of sample S0, sample S1 and sample S2

图 4 为样品 S0 的 TG 和 DSC 曲线。从图 4 可以看出,样品 S0 热失重(TG)曲线从温度上大致可分为两个阶段,分别为 26—300 $^{\circ}\text{C}$ 和 300—600 $^{\circ}\text{C}$ 阶段,在 26—300 $^{\circ}\text{C}$ 范围内质量增加不显著,而在 300—600 $^{\circ}\text{C}$ 范围内,出现了增重现象,且增重率约为 6%。这是因为 TiC 粉末在 26—300 $^{\circ}\text{C}$ 范围内未被分解且热稳定性比较稳定,但随着温度进一步升高,其在空

气的氛围中发生了氧化反应,生成了两相的 TiO_2 ,并出现增重。从图 4 还可见,吸/放热(DSC)曲线在 430—550 $^{\circ}\text{C}$ 之间有一个明显的吸热峰。这与热失重曲线相对应,说明在这个温度范围内氧化速度变快,增重变化比较明显,在 S0 样品的 XRD 图谱中存在 TiO_2 的物相结构也可以说明这一点。

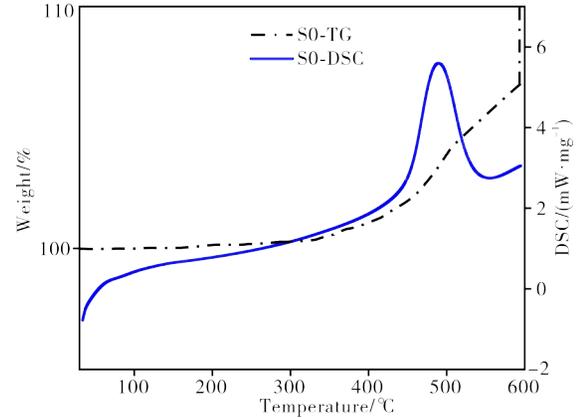


图 4 样品 S0 的 TG-DSC 曲线
Figure 4 TG-DSC curve of sample S0

2.2 材料的介电性能和微波吸收性能分析

利用矢量网络分析仪,测量材料的复介电常数 ($\epsilon_r = \epsilon_r' - j\epsilon_r''$)。根据传输线理论,实部 (ϵ_r') 表示材料响应或与电磁场相互作用的程度或能力,虚部 (ϵ_r'') 表示材料消耗或耗散电磁波能量的能力,介电损耗正切值 ($\tan\delta_\epsilon = \epsilon_r''/\epsilon_r'$) 可以用来衡量电介质在电场中的能量损耗能力,该值越大电介质的损耗能力越强。

图 5 为 TiC/PE 复合材料的电磁特性,其中图 5(a—c)为 TiC 粉末与聚乙烯蜡不同质量比的变化曲线,图 5(d—f)是 TiC 粉末在不同温度下氧化改性的变化曲线。从图 5(a—c)可以看出:随着 TiC 质量分数从 60% 逐渐上升到 75% 时, ϵ_r' 值的波动范围从 6.46—6.65 (样品 S00) 上升到 11.19—12.60 (样品 S03); 对应的 ϵ_r'' 值的波动范围从 0.87—1.01 (S00) 上升到 3.33—3.91 (S03); $\tan\delta_\epsilon$ 值的波动范围从 0.13—0.16 (S00) 上升到 0.29—0.32 (S03)。结果表明,随着填充量的增加, ϵ_r' 值、 ϵ_r'' 值和 $\tan\delta_\epsilon$ 值均呈上升的趋势,当 TiC 粉末的质量分数为 75% 时,相应复合材料的 ϵ_r' 值、 ϵ_r'' 值和 $\tan\delta_\epsilon$ 值最大。从图 5(d—f)可以看出,随着温度的升高, ϵ_r' 值、 ϵ_r'' 值和 $\tan\delta_\epsilon$ 值呈先上升后下降的趋势。 ϵ_r' 值的波动范围从 11.19—12.60 (S03) 之间上升到 14.45—16.54 (S1) 之间,然后下降到 10.67—11.05 (S2) 之间, ϵ_r'' 值的波动范围从 3.33—3.91 (S03) 之间上升到 5.56—6.44 (S1) 之间,又下降到 0.86—1.19 (S2) 之间,下降的较为明

显。这是因高温会对介电常数产生影响,由于原子或分子的热运动加剧,使得晶格振动更强烈、结构更松散,高温引起的氧化会产生高电阻的 TiO₂,导致样品的电阻升高,从而引起介电常数的下降。从图 5(d—f)还可以看出, tanδ_e 值的波动范围从 0.29—0.32(S03)之间上升到 0.39—0.41(S1)之间,然后下降到 0.08—0.11(S2)之间。在整个频段中,样品 S1 的 tanδ_e 值与 S03 的较为接近,表现出比较强的介

电损耗能力,这与 TiC 颗粒表面变光滑有相关,促进了介电损耗能力的提高。S2 的 ε_r 数值最小,这是因为经 325 °C 的氧化后,生成了两种不同物相结构的 TiO₂。不同种类的氧化物具有不同的电介质性能,对介电损耗正切值有不同的影响。两种不同物相结构的 TiO₂ 均有较高的电阻,从而引起样品 S2 的 tanδ_e 值下降。

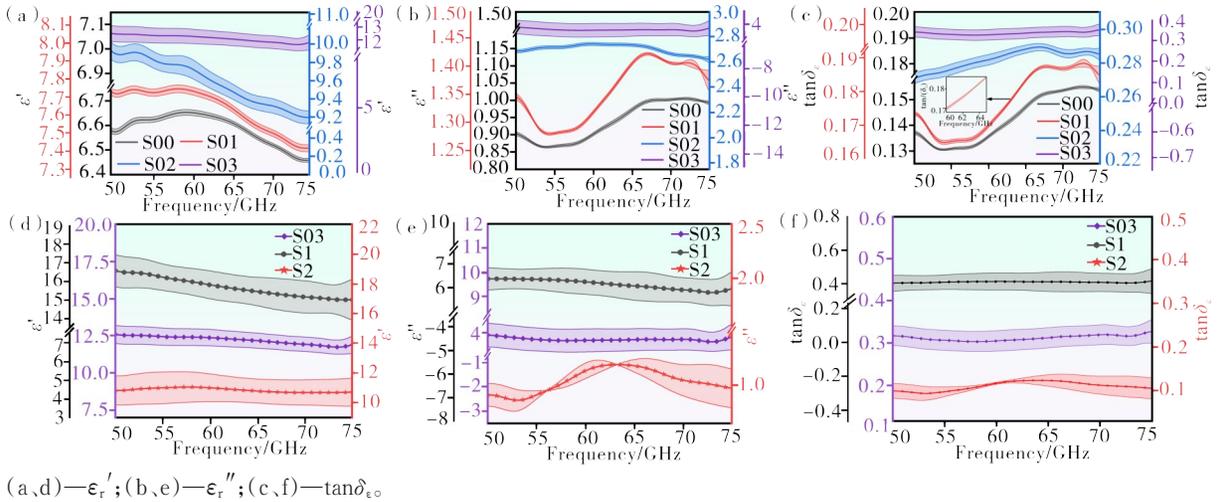


图 5 TiC/PE 复合材料的电磁特性

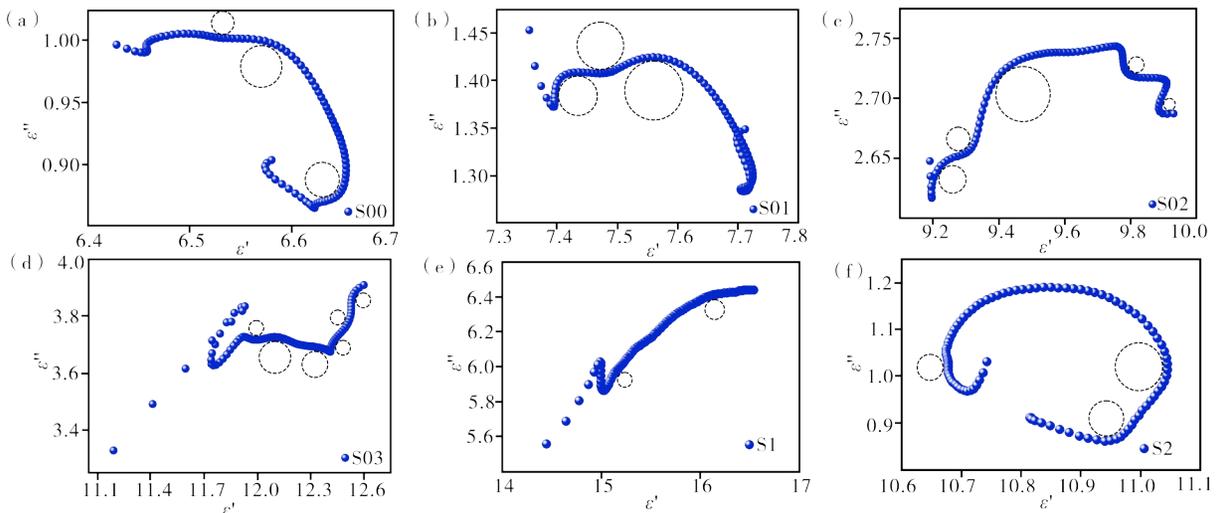
Figure 5 Electromagnetic parameters of TiC/PE composite materials

一般来说,材料的介电损耗主要由极化损耗和传导损耗两部分组成。根据 Cole-Cole Debye 理论可知,当 ε' 和 ε'' 之间呈现半圆关系(Cole-Cole 半圆)时,代表德拜弛豫过程存在。根据式(1)可以计算出样品的 Cole-Cole 图(ε'-ε'' 曲线),其中 ε' 为材料的介电常数实部、ε'' 为材料介电常数虚部、ε_s 为极低频率

时的介电常数、ε_∞ 为极高频率时材料的介电常数。

$$(\epsilon' - \frac{\epsilon_s + \epsilon_\infty}{2})^2 + (\epsilon'')^2 = (\frac{\epsilon_s - \epsilon_\infty}{2})^2 \quad (1)$$

对样品 S00、S01、S02、S03、S1 和 S2 在频率 50—75 GHz 之间的介电损耗机理进行了研究,结果如图 6 所示。从图 6 可见,各样品的 Cole-Cole 曲线



(a)—样品 S00;(b)—样品 S01;(c)—样品 S02;(d)—样品 S03;(e)—样品 S1;(f)—样品 S2。

(a)—sample S00;(b)—sample S01;(c)—sample S02;(d)—sample S03;(e)—sample S1;(f)—sample S2。

图 6 TiC/PE 复合材料的 Cole-Cole 曲线

Figure 6 Cole-Cole curve of TiC/PE composite material

不止一个半圆。表明,存在多种的德拜弛豫机制。随着TiC粉末质量分数的增加, $\epsilon'-\epsilon''$ 曲线的弯曲变大,弯曲程度的关系为S03>S02>S01>S00。如果 ϵ' 和 ϵ'' 关系曲线为直线,那么导电损耗则会取代介电损耗成为主要损耗机制^[37-38]。值得注意的是,与S03的Cole-Cole图相比,S1的曲线出现长尾,显示其欧姆损耗较强;S2的未观察到直线,半圆的宽度变宽,说明随着极化弛豫的增加,极化损耗会取代传导损耗成为主要机制。这是因后续的加热处理,使TiC发生氧化反应,从而导致其导电性变差有关。综上所述可知,改变TiC粉末的质量分数和氧化处理的温度,可以改善极化损耗。

根据传输线理论,在50—75 GHz的频率范围、厚度为0—2 mm或0—5 mm时,样品的RL值是通过测量的复介电常数和复磁导率计算得到的,计算公式如下。

$$Z_{in} = Z_0 \sqrt{(\mu_r/\epsilon_r)} \tanh [j(2\pi fd/c) \sqrt{\left(\frac{\mu_r}{\epsilon_r}\right)}] \quad (2)$$

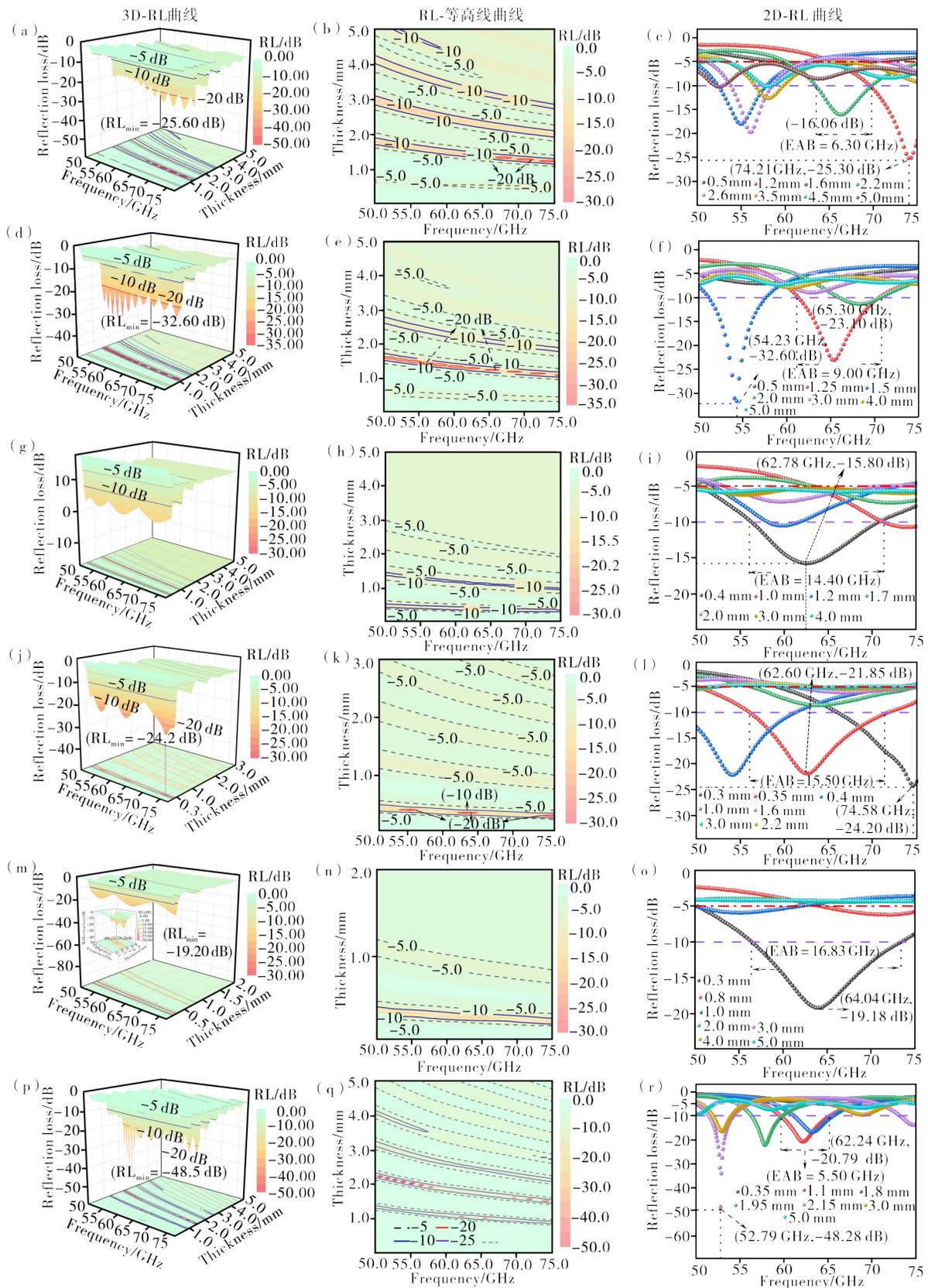
$$RL = 20 \lg |(Z_{in} - Z_0)/(Z_{in} + Z_0)| \quad (3)$$

式中 Z_{in} 表示吸收体的输入阻抗、 Z_0 表示自由空间中的阻抗、 f 表示频率、 d 是吸收层的厚度、 c 是光速、 μ_r 和 ϵ_r 分别代表相对复磁导率和相对复介电常数。需要注意的是,针对材料本身的无磁性质,设定 $\mu_r' = 1$ 、 $\mu_r'' = 0$ ($\mu_r = \mu_r' - j\mu_r''$)进行计算。RL值越低,表示材料对电磁波的反射损耗越大,吸收能力越强。当RL值达到或小于-10 dB时,该材料吸收了至少90%以上的入射电磁波,并只有少量的波能被反射回去,对应的频率范围称为有效吸收带宽(Effective Absorption Bandwidth, EAB)^[39]。

图7为TiC/PE复合材料的RL曲线。从图7(a—c)可以看出,当TiC粉末的质量分数为60%、厚度为1.2 mm时,S00在74.21 GHz处的RL_{min}可达-25.30 dB,EAB在2.2 mm厚度下可以达到6.30 GHz(63.50—69.80 GHz)。从图7(d—f)可以看出,当TiC粉末的质量分数为65%、厚度为1.5 mm

时,S01在54.23 GHz处的RL_{min}可达-32.60 dB,EAB在1.25 mm厚度下可以达到9.00 GHz(61.43—70.43 GHz)。从图7(g—i)可以看出,TiC粉末的质量分数为70%、厚度为0.4 mm时,S02在62.78 GHz处的RL_{min}可达-15.80 dB,EAB同时可以达到14.40 GHz(56.30—70.70 GHz)。从图7(j—l)可以看出,TiC粉末的质量分数为75%、厚度为0.3 mm时,S03在74.58 GHz处的RL_{min}可达-24.20 dB,EAB在0.35 mm厚度下可以达到15.50 GHz(56.10—71.6 GHz)。随着TiC粉末质量分数的增加,EAB值逐渐增大,即EAB(S03)>EAB(S02)>EAB(S01)>EAB(S00)。TiC作为一种金属陶瓷材料具有一定的导电性,随着其质量分数的增加会加大复合材料的介电损耗,导致电磁波在材料中有更大程度的能量损耗,从而改善微波吸收的带宽。

通过不同氧化温度对样品表面进行改性,研究了氧化温度对TiC及其复合材料的介电常数和微波吸收性能的影响,从图7(m—r)可见,在50—75 GHz的频率范围内,TiC/PE复合材料的RL_{min}值随着氧化温度的升高呈现先减小后增大的趋势,而EAB值则呈现出相反的趋势。从图7(m—o)可以看出,当样品S1厚度为0.3 mm时,在64.04 GHz处的RL_{min}可达-19.18 dB,而EAB可以达到16.83 GHz(56.48—73.31 GHz)。这是因为在氧化温度200 °C下TiC还未生成TiO₂相,介电损耗主要是依赖于TiC自身的介电损耗。从图7(p—r)可以看出,当样品S2的厚度为2.15 mm时,其在52.79 GHz处的RL_{min}可达-48.28 dB,而EAB在1.1 mm厚度下可以达到5.50 GHz(56.10—71.6 GHz)。这是由于氧化层的生成使介电损耗能力大幅下降, $\lambda/4$ 波长厚度效应显著增加,导致微波吸收集中在特定的频率范围内,造成有效吸收带宽变窄。研究结果表明,通过调节TiC粉末的质量分数和氧化温度,在改善TiC/PE复合材料的微波吸收性能方面具有不错的效果,在维持较薄厚度的情况下改善了带宽,可以达到吸收90%的电磁波的效果。



(a, b, c) — 样品 S00; (d, e, f) — 样品 S01; (g, h, i) — 样品 S02; (j, k, l) — 样品 S03; (m, n, o) — 样品 S1; (p, q, r) — 样品 S2。
 (a, b, c) — sample S00; (d, e, f) — sample S01; (g, h, i) — sample S02; (j, k, l) — sample S03; (m, n, o) — sample S1; (p, q, r) — sample S2.

图 7 TiC/PE 复合材料的反射损耗与频率 (50—75 GHz) 的关系

Figure 7 Reflection Loss curve of TiC/PE Composite Materials between 50—75 GHz

为了进一步研究复合材料的微波吸收机理,对归一化的阻抗匹配($Z=|Z_{in}/Z_0|$)和衰减系数(α)进行了讨论。根据电磁波的传播机理,当电磁波入射在吸波材料表面时,如果使材料具有更强的电磁波吸收性能,这就要求吸波材料具有良好的阻抗匹配,阻抗匹配 Z 可由式(4)计算得到。为了尽可能降低界

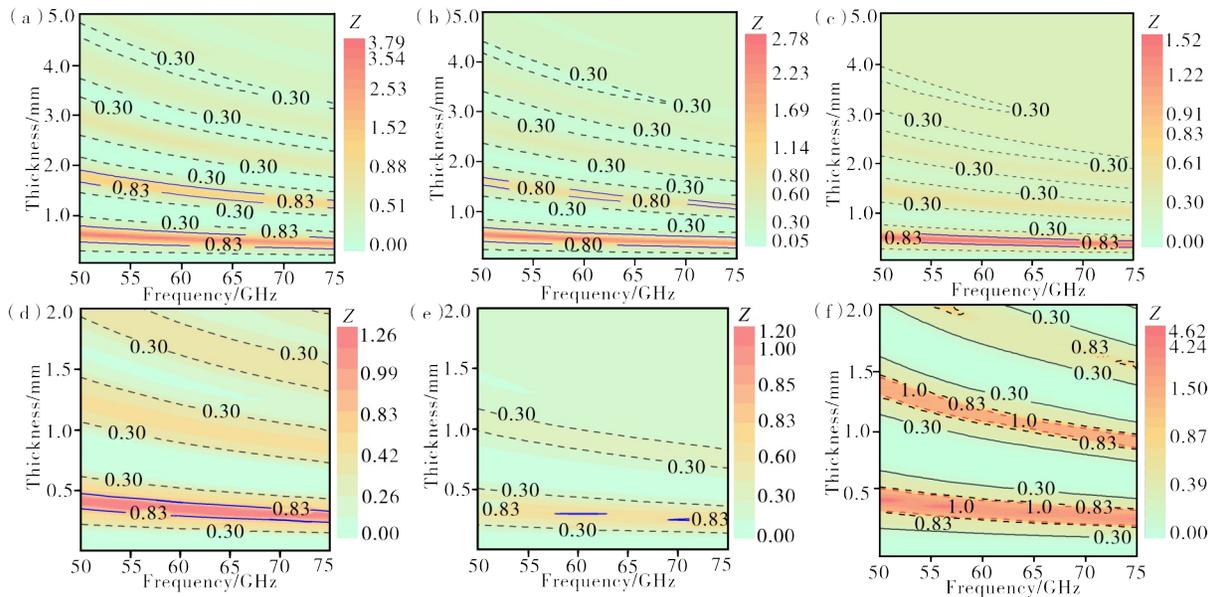
面反射,根据阻抗匹配原理,当 $|Z_{in}/Z_0|$ 值接近1时可以实现零反射,具备良好的微波吸收性能。衰减系数(α)用来评价材料对入射电磁波的衰减能力,是决定材料吸波性能的另一个关键参数, α 值越大代表吸波材料的电磁波衰减能力越强,其可由式(5)计算得到。

$$Z = \left| \frac{Z_{in}}{Z_0} \right| = \left| \sqrt{\frac{\mu_r}{\epsilon_r}} \tanh \left[j \left(\frac{2\pi f d}{c} \right) \sqrt{\mu_r \epsilon_r} \right] \right| \quad (4)$$

$$\alpha = \frac{\sqrt{2\pi f}}{c} \times \sqrt{(\mu''\epsilon' - \mu'\epsilon'') + \sqrt{(\mu\epsilon'' - \mu'\epsilon')^2 + (\mu'\epsilon'')^2}} \quad (5)$$

图8为TiC/PE复合材料的 Z 值在50—75 GHz范围内的等值线曲线。通过整体对比可以发现, $Z(S2) > Z(S1) > Z(S03) > Z(S02) > Z(S01) > Z$

(S00),其中样品S1在0—0.5 mm的厚度范围内表现出较好的阻抗匹配,显示出良好的微波吸收性能。



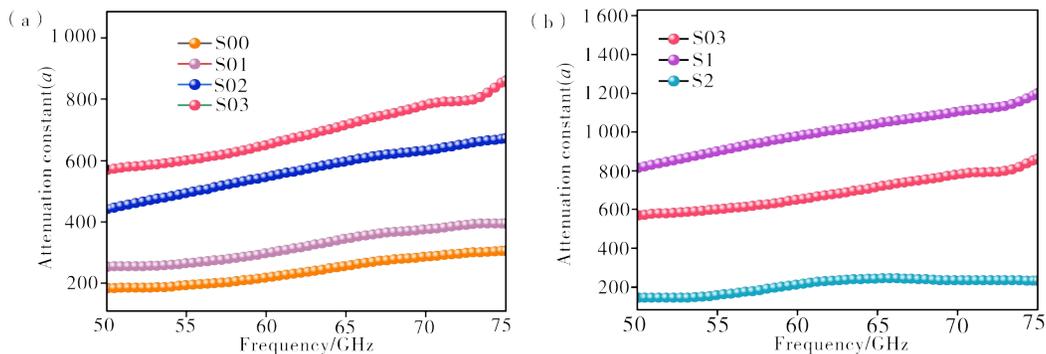
(a)—样品S00;(b)—样品S01;(c)—样品S02;(d)—样品S03;(e)—样品S1;(f)—样品S2。
(a)—sample S00;(b)—sample S01;(c)—sample S02;(d)—sample S03;(e)—sample S1;(f)—sample S2.

图8 TiC/PE复合材料的阻抗匹配特性

Figure 8 Impedance matching properties of TiC/PE composite materials

图9为TiC/PE复合材料的 α 随频率变化的曲线。从图9(a)可以看出,在50—75 GHz的频率范

围内,随着TiC质量分数的增加, α 值逐渐增大。当TiC质量分数达到75%时, α 值最大,即 $\alpha(S03) >$



(a) —样品S00、样品S01、样品S02、样品S03的衰减常数 α 随频率的变化;(b)—样品S03、样品S1和样品S2的衰减常数 α 随频率的变化。
(a) — α - f curve of sample S00, S01, S02; (b) — α - f curve of sample S1, S2.

图9 TiC/PE复合材料的电磁衰减特性

Figure 9 Electromagnetic attenuation properties of TiC/PE composite materials

$\alpha(S02) > \alpha(S01) > \alpha(S00)$ 。从图9(b)可见,随着氧化温度的升高,样品S03、S1和S2的 α 值显示出先增大后减小的变化趋势,其中样品S1的衰减系数较大,明显大于其余两个,即 $\alpha(S1) > \alpha(S03) > \alpha(S2)$ 。

TiC/PE复合材料介电损耗,主要来源于材料内部的电子极化、复合材料的界面极化和欧姆损耗。在交变电场的作用下,电子和离子会尝试跟随电场变化而重新定向,而电偶极矩的变化需要消耗能量,导致极化损耗,TiC和PE-Wax的复合有效的增强了界面极化。欧姆损耗存在于每个样品中,当热处理温度为200℃时,显示出较强的欧姆损耗。多重的衰减机制使TiC/PE复合材料表现出良好的微波吸收性能。图10为TiC/PE复合材料的EMW的吸收机理图。

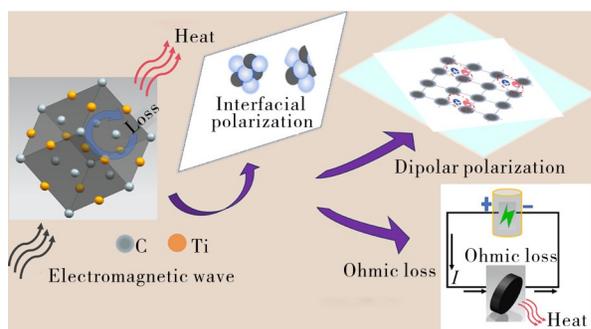


图10 微波吸收机制

Figure 10 Microwave absorption mechanism

3 结论

本研究对TiC质量分数和热处理温度对TiC/PE复合材料的介电常数和微波吸收性能的影响进行了研究,其有望成为未来毫米波吸收材料的候选材料之一。

(1) 随着TiC质量分数的增加,TiC/PE复合材料介电损耗能力增强,这有助于样品厚度的减薄,同时可以改善带宽。当TiC粉末质量法达到75%、厚度为0.3 mm时,样品在74.58 GHz处的 RL_{\min} 可以达到-24.20 dB,在0.35 mm厚度下EAB可以达到15.50 GHz(56.10—71.6 GHz)。

(2) 加热处理可以调节TiC/PE复合材料的介电性能。当热处理温度为200℃时,相应的TiC/PE复合材料样品的复介电常数实部 ϵ' 相较于原始样品的提高了28.11%,其复介电常数虚部 ϵ'' 则提高了66.10%。当热处理温度为325℃时,TiC发生氧化而生成 TiO_2 。

(3) 加热处理可以调节TiC/PE复合材料的微波吸收性能。当热处理温度为200℃、厚度为

0.3 mm时,TiC/PE复合材料样品在64.04 GHz处的 RL_{\min} 可达-19.18 dB,EAB在此厚度下可以达到16.83 GHz(56.48—73.31 GHz)。当热处理温度为325℃时,EAB变窄,TiC/PE复合材料的微波吸收性能下降。

参考文献:

- [1] YIN R, ZHANG C, SHAO J, et al. Integration of flexible, recyclable, and transient gelatin hydrogels toward multifunctional electronics [J]. *Journal of Materials Science & Technology*, 2023, 145: 83-92.
- [2] GAO Z, IQBAL A, HASSAN T, et al. Texture regulation of metal-organic frameworks, microwave absorption mechanism-oriented structural optimization and design perspectives [J]. *Advanced Science*, 2022, 9(35): 2204151.
- [3] REN S N, YU H J, WANG L, et al. State of the art and prospects in metal-organic framework-derived microwave absorption materials [J]. *Nano-Micro Letters*, 2022, 14(1): 68.
- [4] LIU C, JIANG T, GAO T, et al. A novel and facile route for the in situ formation of composites with dual coupling interactions for considerable millimeter wave absorption performance [J]. *Journal of Materials Chemistry C*, 2021, 9(37): 12523-12529.
- [5] HU R, PAN D, XU X, et al. Tunable natural resonances via synergistic effects of two phases in $Fe_x(Co_yNi_{1-y})_{100-x}$ for multi-band microwave absorption [J]. *Journal of Materiomics*, 2023, 9(1): 90-98.
- [6] WON H, HONG YK, CHOI M, et al. Microwave absorption performance of M-type hexagonal ferrite and MXene composite in Ka and V bands (5G millimeter wave frequency bands) [J]. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 2022, 560: 169523.
- [7] ROH W, SEOL JY, PARK J, et al. Millimeter-wave beamforming as an enabling technology for 5G cellular communications: Theoretical feasibility and prototype results [J]. *IEEE Communications Magazine*, 2014, 52(2): 106-113.
- [8] RAPPAPORT T S, XING Y, MACCARTNEY G R, et al. Overview of millimeter wave communications for fifth-generation (5G) wireless networks-with a focus on propagation models [J]. *IEEE Transactions on Antennas and Propagation*, 2017, 65(12): 6213-6230.
- [9] HEMADEH I A, SATYANARAYANA K, EL-HAJJAR M, et al. Millimeter-wave communications: Physical channel models, design considerations, antenna constructions, and link-budget [J]. *IEEE Communications Surveys and Tutorials*, 2018, 20(2): 870-913.

- [10] NATARAJAN A, KOMIJANI A, GUAN X, et al. A 77-GHz phased-array transceiver with on-chip antennas in silicon: Transmitter and local LO-path phase shifting [J]. *IEEE Journal of Solid-State Circuits*, 2006, 41(12): 2807-2819.
- [11] BEN-DOR E, RAPPAPORT T S, QIAO Y J, et al. Millimeter-wave 60 GHz outdoor and vehicle AOA propagation measurements using a broadband channel sounder [C]. *Palatchi:IEEE*, 2011.
- [12] WANG B L, WU Q, FU Y G, et al. A review on carbon/magnetic metal composites for microwave absorption [J]. *Journal of Materials Science & Technology*, 2021, 86: 91-109.
- [13] HE R, AI B, WANG G, et al. Propagation channels of 5G millimeter-wave vehicle-to-vehicle communications: Recent advances and future challenges [J]. *IEEE Vehicular Technology Magazine*, 2020, 15(1): 16-26.
- [14] NITSCH T, CORDEIRO C, FLORES A B, et al. IEEE 802.11ad: Directional 60 GHz communication for multi-gigabit-per-second Wi-Fi [J]. *IEEE Communications Magazine*, 2014, 52(12): 132-141.
- [15] RAPPAPORT T S, MACCARTNEY G R, SAMIMI M K, et al. Wideband millimeter-wave propagation measurements and channel models for future wireless communication system design [J]. *IEEE Transactions on Communications*, 2015, 63(9): 3029-3056.
- [16] KAMEI T, SHIMA H, YAMAMOTO T, et al. Millimeter-wave absorption properties of thin wave absorber in free space with new porous carbon material [J]. *Wireless Engineering and Technology*, 2017, 8(3): 51-58.
- [17] KOROLEV K A, SUBRAMANIAN L, AFSAR M N. Magnetic properties of diluted ferrites near ferromagnetic resonance in millimeter waves [J]. *IEEE Transactions on Magnetics*, 2006, 42(10): 2864-2866.
- [18] KOROLEV K A, SUBRAMANIAN L, AFSAR M N, et al. Complex permittivity and permeability measurements of ferrite powders at millimeter waves [C]. *Amsterdam:IEEE*, 2005: 1011-1013.
- [19] SONG R, JIANG S, HU Z, et al. Ultra-high conductive graphene assembled film for millimeter wave electromagnetic protection [J]. *Science Bulletin*, 2022, 67(11): 1122-1125.
- [20] WANG C, CHEN X, JIA X, et al. Fabrication of the double-layer millimeter wave frequency selective surface by femtosecond laser [J]. *Optik*, 2023, 278: 170726.
- [21] JO G R, YUN M B, SON Y H, et al. Facile synthesis of epsilon iron oxides via spray drying for millimeter-wave absorption [J]. *Chemical Communications*, 2022, 58(81): 11442-11445.
- [22] LU J, ZHANG X, YAN X, et al. Sodium citrate-induced generation of multi-interfacial embroidered spherical SnO₂ for augmented electromagnetic wave absorption [J]. *Journal of Materials Chemistry C*, 2023, 11(14): 4855-4866.
- [23] LI W, LI C, LIN L, et al. All-dielectric radar absorbing array metamaterial based on silicon carbide/carbon foam material [J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2019, 781: 883-891.
- [24] ZENG X, ZHAO C, JIANG X, et al. Functional Tailoring of Multi-Dimensional Pure MXene Nanostructures for Significantly Accelerated Electromagnetic Wave Absorption [J]. *Small*, 2023, 19(41): 2303393.
- [25] ZENG X J, JIANG X, NING Y, et al. Construction of dual heterogeneous interface between zigzag-like Mo-MXene nanofibers and small CoNi@NC nanoparticles for electromagnetic wave absorption [J]. *Journal of Advanced Ceramics*, 2023, 12(8): 1562-1576.
- [26] QU Z, JING H, DENG H, et al. Ultra-wideband electromagnetic interference suppression lightweight metamaterial absorber based on S/C/X frequency band [J]. *Advanced Composites and Hybrid Materials*, 2023, 6(5): 156.
- [27] FENG M, ZHANG K, CHENG H, et al. A nanocomposite metamaterial with excellent broadband microwave absorption performance and good mechanical property [J]. *Composites Science and Technology*, 2023, 239: 110050.
- [28] 何邦, 李博, 曾小军, 等. Cu_xS_y-MoS₂异质结构的介电损耗调控及其高效电磁波吸收 [J]. *人工晶体学报*, 2024, 53(2): 276-285.
- [29] ZHONG Y, XIA X, SHI F, et al. Transition metal carbides and nitrides in energy storage and conversion [J]. *Advanced Science*, 2016, 3(5): 1500286.
- [30] HOU T, WANG B, MA M, et al. Preparation of two-dimensional titanium carbide (Ti₃C₂T_x) and NiCo₂O₄ composites to achieve excellent microwave absorption properties [J]. *Composites Part B—Engineering*, 2020, 180: 107577.
- [31] JIAN X, TIAN W, LI J, et al. High-temperature oxidation-resistant ZrN_{0.4}B_{0.6}/SiC nanohybrid for enhanced microwave absorption [J]. *Acs Applied Materials & Interfaces*, 2019, 11(17): 15869-15880.
- [32] YUAN X, HUANG S, LI B, et al. Tunable microwave absorption band via rational design of C@TiC nanospheres [J]. *Ceramics International*, 2022, 48(11): 15576-15581.

- [33] YAN M, ZHANG Y, FANG Y, et al. The electromagnetic properties and microwave absorbing performance of titanium carbide attached single-walled carbon nanotubes [J]. *Journal of Materials Science-Materials in Electronics*, 2018, 29(23): 20260-20270.
- [34] FENG B, SHEN S, SONG S, et al. Multi-layer TiC nanosheets-decorated TiB₂ plates for enhanced microwave absorption [J]. *Ceramics International*, 2022, 48(6): 8761-8765.
- [35] YU J, LIU X, SU R, et al. Optimized microwave absorption properties by tailoring the morphology of carbon coated TiC nanoparticles by N₂ pressure [J]. *Ceramics International*, 2021, 47(17): 23950-23957.
- [36] ZHOU Y, MUHAMMAD J, ZHOU T, et al. Incorporation of magnetic component to construct (TiC/Ni)@C ternary composite with heterogeneous interface for enhanced microwave absorption [J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2019, 778: 779-786.
- [37] YANG X, DUAN Y P, ZENG Y S, et al. Experimental and theoretical evidence for temperature driving an electric-magnetic complementary effect in magnetic microwave absorbing materials [J]. *Journal of Materials Chemistry C*, 2020, 8(5): 1583-1590.
- [38] WANG J L, ZHOU M, XIE Z C, et al. Enhanced interfacial polarization of biomass-derived porous carbon with a low radar cross-section [J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2022, 612: 146-155.
- [39] ZHAO B, LI Y, JI H, et al. Lightweight graphene aerogels by decoration of 1D CoNi chains and CNTs to achieve ultra-wide microwave absorption [J]. *Carbon*, 2021, 176: 411-420.

Study on the Microwave Dielectric Properties of TiC/PE Wax Composite Materials in the 60 GHz Band

ZHANG Kuicai, ZENG Fansheng, YU Zhenhua, CHEN Jia, XIAO Quanneng, ZENG Guoxun, YIN Tao*
(School of Materials and Energy, Guangdong University of Technology, Guangzhou 510006, China)

Abstract: With the rapid advancement of millimeter-wave technology, the 60 GHz band has demonstrated considerable potential for applications in communications, radar, remote sensing, and various other domains. However, the short wavelength inherent in the 60 GHz band leads to significant propagation distribution effects, rendering signals highly susceptible to interference. To mitigate this challenge, the development of effective millimeter-wave absorbing materials is crucial. Given TiC's superior dielectric properties, high dielectric loss, and robust electromagnetic wave absorption capabilities, research has focused on the microwave absorption performance of TiC powders and their composites within the 60 GHz band. The study investigated the influence of TiC powder filling ratio (mass fraction) and heat treatment temperature on the complex permittivity and microwave absorption performance of TiC/PE composites. Characterization of the samples was conducted using X-ray diffraction (XRD), scanning electron microscopy (SEM), differential scanning calorimetry (DSC), and a laser particle size analyzer (LPS). Experimental results indicate that an increase in TiC powder mass fraction results in an elevation of the composites' complex permittivity, with microwave absorption performance adjustable via heat treatment temperature. Specifically, at a TiC mass fraction of 75%, the real part (ϵ') of the complex permittivity ranged from 11.19 to 12.60, the imaginary part (ϵ'') from 3.33 to 3.91, achieving a minimum reflection loss (RL_{\min}) of -24.20 dB at a thickness of 0.30 mm, and a maximum effective absorption bandwidth (EAB) of 15.50 GHz at 0.35 mm thickness. When the heat treatment temperature was set to 200 °C, ϵ' ranged from 14.45 to 16.54, ϵ'' from 5.56 to 6.44, with RL_{\min} reaching -19.18 dB at 0.30 mm thickness and an EAB of 16.83 GHz. Conversely, at 325 °C, TiC powder underwent oxidation and cracking, resulting in ϵ' values between 10.67 and 11.05, ϵ'' between 0.86 and 1.19, RL_{\min} of -48.28 dB at 2.15 mm thickness, and an EAB of 5.50 GHz at 1.10 mm thickness. By manipulating the TiC powder mass fraction and heat treatment temperature, the complex permittivity can be controlled, enabling the maintenance of a large EAB for TiC powder composites across a broad frequency range. TiC powder composites exhibit outstanding microwave absorption performance in the 60 GHz band, offering valuable insights for the design of microwave absorbing materials in the millimeter-wave spectrum.

Keywords: TiC; powder; heat treatment; composites; 60 GHz band; dielectric properties; microwave absorption properties; wave absorbing materials

(学术编辑:罗永皓)