

微纳米吸波材料研究现状

侯肖瑞^{1,2}, 孙 昌^{1,2}, 冷 亮^{1,2}, 胡志坤^{1,2}, 孙康宁^{1,2}

(1. 山东大学材料液态结构及其遗传性教育部重点实验室, 山东 济南 250061;

2. 山东大学工程陶瓷省重点实验室, 山东 济南 250061)

摘要:介绍了微纳米吸波材料的吸波机理,叙述了铁氧体吸波材料、金属微粉吸波材料、多晶铁纤维吸波材料等常用吸波材料的特点与研究进展;着重分析了纳米材料的特点以及其作为吸波材料的独特性能,并简要介绍了具有独特性能的左手材料以及碳纳米管作为吸波材料的研究现状,在此基础上对吸波材料的研究前景进行展望。

关键词:吸波材料;碳纳米管;手性材料;铁氧体;金属微粉吸波材料

中图分类号: TB34

文献标识码: A

文章编号: 0253-4320(2006)S1-0112-04

Present research situation of wave-absorbing materials

HOU Xiao-rui^{1,2}, SUN Chang^{1,2}, LENG Liang^{1,2}, HU Zhi-kun^{1,2}, SUN Kang-ning^{1,2}

(1. Key Laboratory of Liquid Structure and Heredity of Materials of the Ministry of Education, Shandong University, Jinan 250061, China; 2. key Laboratory of Engineering Ceramics of Shandong Province, Shandong University, Jinan 250061, China)

Abstract: The mechanism of wave absorption of micro or nanomaterials is introduced, and the characteristics and research advances in the common wave-absorbing materials including ferrite, micro-powder of metals and polycrystal iron fiber, etc., are summarized, with the emphasis on the characteristics of nanomaterials and their unique properties as wave-absorbing materials. The research status of carbon nanotubes and the left-handed material as wave-absorbing materials is discussed, and on the basis of that, the perspective of study on electrowave-absorbing materials is unfolded.

Key words: absorbing material; CNTs; handed material; ferrite; micro-powder of metals

吸波材料指能吸收、衰减入射的电磁波,并将其电磁能转换成热能耗散掉,或使电磁波因干涉而消失的一类材料。吸波材料最早用于军事目的,称为“隐身材料”。随着电子技术的飞速发展,未来战场的各种武器系统面临着严峻的威胁,隐身技术作为提高武器系统生存能力的有效手段,受到世界各国的高度重视。隐身技术有效地提高了武器装备的生存能力和突防能力,在现代战争中显示出了巨大的威力。电磁波的应用极为广泛,它在改善人类生活的同时,其伴生的电磁辐射对人类身体健康损害也随之产生。研究表明,电磁辐射对人体的中枢神经系统、血液及心血管系统、生殖系统及免疫系统均有不同程度的危害。所以吸波材料在电视广播、电子器件及微波辐射防护等民用方面的研究也日益受到重视。

吸波材料可分为传统型吸波材料和新型吸波材料。传统型吸波材料按微波衰减损耗机理可分为电阻型、电介质型和磁介质型^[1];新型吸波材料分为纳

米材料、手性材料、电路模拟吸波材料等^[2]。尤其是纳米科技的兴起和发展,为吸波材料的研究和发展提供了新的路径和方向。

1 吸波机理

由于目前各国探测目标的手段主要为微波雷达,它利用电磁波在传播过程中遇到介质变化时将在界面感应电磁流,并向四周辐射电磁能的原理,通过分析雷达接收天线截获(或感应)的辐射电磁能,便可判断目标的距离、方位、大小、类型等。隐身的目的就是避免接收天线截获到此辐射能:首先应避免的是产生感应电流,这主要靠材料设计实现;其次是避免天线接收到电磁能的辐射,它主要靠外形设计实现。假设雷达发射的功率为 P_t ,接收的辐射功率为 P_r ,则有关系式:

$$P_r = P_t G \lambda \sigma / (4\pi) R \quad (1)$$

式(1)中, G 为天线增益(最大辐射方向的功率与平均值的比值), λ 为电磁波波长, R 为目标距离, σ 为

收稿日期: 2006-04-17

基金项目: 山东大学 2005 年度大学生创新基金(207)

作者简介: 侯肖瑞(1984-),女,大学;孙康宁(1955-),男,教授,博士生导师,研究方向为新材料声像检测、制备和加工成型等,通讯联系人, 0531-88392439, sunkangning@sdu.edu.cn。

雷达散射截面。取决于目标特性的只有雷达散射截面 σ ,它与目标的大小、电磁特性参数(与形状、波长相关)及反射系数有关,而反射系数取决于界面材料的电性能及雷达波的波长、入射角和入射极化(电场与入射面的关系)。对于平面界面,当入射角垂直界面时,垂直极化与平行极化的反射系数相等,即有:

$$\Gamma = (Z_2 - Z_1)/(Z_2 + Z_1) \quad (2)$$

式(2)中, Z_1 、 Z_2 为2种介质的本征阻抗,由介质的电特性介电常数 ϵ 和磁导率 μ 确定,即:

$$Z_1 = \mu_1/\epsilon_1 \quad Z_2 = \mu_2/\epsilon_2$$

由式(2)可得不反射条件为:

$$Z_1 = Z_2 \text{ 或 } \mu_1/\epsilon_1 = \mu_2/\epsilon_2 \quad (3)$$

由此可见,从目标结构选材方面缩减反射率的途径可避免2种介质阻抗的剧烈变化,确保阻抗渐变或匹配,它可通过材料的特殊设计实现,即将材料设计成表面阻抗接近自由空间阻抗,随厚度增加,阻抗渐小。其方法有2种:①采用具有上述电特征的板层结构;②在主体材料中加入具有相反电特征的物质微粒——导体加陶瓷等绝缘微粒,而绝缘体加金属微粒,且随厚度不同,微粒的密度不同。另外从能量守恒角度来看,电磁波反射减小,折射必增大,如果不将其损耗,当其遇到其他界面(如蒙皮内部或内部结构)时还将反射。损耗电磁波的方法是其转变成其他能(如热),这也得通过特殊材料的特殊设计实现。

目前常用的损耗电磁能手段有以下3种:①介电物或微粒型:借助介电物或微粒的分子在电磁作用下趋于运动,同时受限导电率限制而将电磁能转换为热能损耗掉;②磁化物或粒子型:借助内部偶极子在磁场作用下运动同时受限磁导率影响而将电磁能转变成热能损耗掉;③反相干涉型:采用一结构形式使入射波相位与反射波相反来衰减电磁能。目前人们还在探讨其他途径,如利用异性同位素产生的等离子吸收电磁波从而获得高效能。

2 常用的吸波材料

2.1 铁氧体吸波材料

铁氧体吸波材料是研究较多而且比较成熟的吸波材料,由于其在高频下有较高的磁导率,而且电阻率也较大,电磁波易于进入并快速衰减,被广泛地应用在雷达吸波材料领域中^[3-4]。铁氧体吸波材料通常分为尖晶石型铁氧体与六角晶系铁氧体2种类型,其中尖晶石型铁氧体应用的历史很长,但其电磁参数(介电常数和磁导率)都比较小,而且难以满足

相对介电常数和相对磁导率尽可能接近的原则,因此单一铁氧体材料难以满足吸收频带宽、厚度薄和面密度小的要求。但如果将铁氧体粉末分散到磁性微粒中制成复合铁氧体材料,则可通过铁氧体粉末的粒径、组成等来控制其电磁参数。

近期的研究工作更多集中在六角晶系铁氧体材料上^[5],目前对钡系M、W型六角晶系铁氧体材料的研究开展较多。国内铁氧体吸波材料的频率在8~18 GHz内,全频段吸收率为10 dB,面密度约5 kg/m²,厚度约2 mm。日本在研制铁氧体吸波材料方面处于世界领先地位,已研制出一种由阻抗变换层和低阻抗谐振层组成的双层结构宽频高效吸波涂料,可吸收1~2 GHz的雷达波,吸收率为20 dB,这是迄今为止最好的吸波材料。

2.2 金属微粉吸波材料

这类吸波材料一般由超细磁性金属粉末与高分子粘接复合而成,可以通过改变多相超细磁性金属粉末的混合比例等来调节电磁参数,以达到较理想的吸波效果。

磁性金属和合金粉末具有温度稳定性好,磁导率、介电常数大,电磁损耗大等优良特性,虚部(u'')和实部(u')随频率上升而降低,有利于达到阻抗匹配和展宽吸收频带等优点,使其成为吸波材料的主要发展方向。目前主要使用的是粒径为微米级(1~10 μm)的纯Fe、Co、Ni及其合金粉^[6-7]。法国巴黎大学(Paris University)研究了微米级Ni、Co粉末吸波性能,发现在1~8 GHz频率范围内有最大值,如粒径为1.4 μm 的Ni粉,当频率为1.4 GHz时, $u' = 8$, $u'' = 5$ ^[8-9]。目前磁性金属粉面临的主要问题是低频(<2 GHz)吸收性能不理想,比重较大。因此,纳米金属粉末的吸波性能研究在国内外受到广泛重视。

2.3 多晶铁纤维吸波材料

多晶铁纤维为羰基铁单丝,直径为1~5 μm ,长度为50~500 μm ,纤维密度低,结构可呈各向同性或各向异性。该材料是通过磁损耗和涡流损耗的双重作用来吸收电磁波的,因而可在很宽的频带内实现良好的吸收效果,且质量可减轻40%~60%。

1994年美国CIT公司研制出微米级多晶铁纤维^[10],其直径为1~5 μm ,长度为50~500 μm 。以多晶铁纤维为主要吸收材料制备的雷达吸波涂层具有吸收强、频带宽、面密度低、可吸收行波、吸收与入射角无关等特点。与常规吸波涂层相比,CIT公司的吸波涂层质量可减少40%~60%,面密度可降低到

2 kg/m²。CIT 公司还研制出一种轻质雷达吸波涂层,面密度为 2.4 kg/m²。当电磁波以 65°角斜入射时,涂层在 5.0~17.5 GHz 宽频带内反射率低于 -5 dB,在 7.5~13.0 GHz 频带内反射率低于 -10 dB。

3 新型纳米吸波材料

能带理论认为,块状金属中传导电子的能谱是准连续的,然而当颗粒尺寸减小时,连续的能带将分裂成不连续的能级,电子分裂后的能级间隔处于微波的能量范围,从而导致新的吸波通道。纳米材料既有极好的吸波特性和同时具备宽频带、兼容性好、质量轻、厚度薄等特点,是最具有发展前景的吸波材料。

文献[11]用溶胶-凝胶工艺制备纳米复合吸波材料,并研究了其介电性能及损耗,结果表明,制得的纳米粉体具有吸波特性,且介电损耗随频率升高有上升趋势。西北工业大学凝固技术国家重点实验室采用化学气相沉积(CVD)法制备了 SiC(N)纳米粉体^[12],并利用阻抗匹配原理进行优化设计,分别设计出一系列双层吸波材料。不同氮含量的 SiC(N)纳米粉体设计的吸波材料的反射率曲线表明,在 8~18 GHz 频率范围内,反射率均大于 -2 dB,甚至出现峰值反射率为 -22.6 dB,这足以显示纳米材料对电磁波具有较好的吸波效果。

在军用上,美国、俄罗斯、法国、德国、日本等国家都把纳米吸波材料作为新一代雷达吸波材料进行研究。美国研制的一种称作“超黑粉”的纳米吸波材料对雷达波的吸收率高达 99%,目前正在研究覆盖厘米波、毫米波、红外、可见光等波段的纳米复合材料^[12]。法国最近研制成功一种宽频吸波涂层,它由粘结剂和纳米级微屑填充材料构成。纳米级微屑由超薄不定形磁性薄层(厚 3 nm)及绝缘层(厚 5 nm)堆叠而成,绝缘层可以是碳或无机材料。据报道,这种由多层薄膜叠合而成的夹层结构具有很好的微波磁导率,其磁导率的实部和虚部在 0.1~10 GHz 宽频带内均大于 6,与粘结剂复合成的吸波涂层在 50 MHz~50 GHz 频率范围内具有良好的吸波效果^[13]。

在民用上,纳米材料可制成纤维织入衣物等中用于屏蔽电磁波,因其薄而轻,使衣物既有美丽外观和舒适手感,又兼有防护功能,是理想的微波防护材料。日本已研制出纳米级的导电纤维,可掺入普通纤维中织成衣物^[13]。我国在纳米材料的研究和制备上,尤其是功能材料的研究上取得了重大进展,但在纳米材料应用方面相对比较薄弱^[14],尤其是用于

吸波方面,所见报道并不多。

碳纳米管的超强力学性能使其在复合材料领域有巨大的应用前景。因碳纳米管具有高导电性、比表面积大,用它们制得的复合材料可兼具吸波和承载的功能,在微波吸收领域有很好的应用价值。目前,一般采用在碳纳米管表面镀镍的方法改善碳纳米管与基体结合性差的缺点,同时也有利于材料的吸波性能。北京化工大学沈增民、浙江大学陈小华、中国科学院金属研究所杜金红等均开展了碳纳米管表面化学镀镍的研究。由于碳纳米管表面曲率大,具有高度石墨化结构,使得表面活性很低,很难获得连续致密的镀层。他们通过加强对碳纳米管表面的氧化、敏化和活化处理,调整传统的化学镀镍溶液配方和反应条件,使反应在尽可能低的速率下进行,在碳纳米管表面实现了金属镍的镀覆。将镀镍纳米管与环氧树脂混合物涂覆于 2 mm 厚的铝板上制成吸波涂层,在 2~18 GHz 频率范围内测试其吸波性能,结果表明镀镍碳纳米管最大反射衰减达 12 dB,虽然吸收峰比碳纳米管的小,但有宽化的趋势,这对吸波性能是有利的。含碳纳米管涂覆层的吸波机理主要为:碳纳米管作为偶极子在电磁场作用下产生耗散电流,在周围基体作用下,耗散电流被衰减,电磁波能量转化成热能等形式的能量。

由于受生产能力和高成本的限制,碳纳米管作为吸波材料的应用仍处于实验室水平。随着碳纳米管制备技术的进展与突破,碳纳米管的应用基础研究必将得到发展,作为吸波材料的实际应用将成为可能。

4 独特的左手材料

左手材料是指介电常数和磁导率都是负数的材料。介电常数和磁导率是用于描述物质电磁性质的基本物理量,它决定电磁波在物质中的传播特性。在自然界中所有已知电介质的介电常数和磁导率都为正值。由麦克斯韦方程可知,入射电磁波的电场、磁场和波矢(相位传播方向)三者构成右手关系,这样的物质被称为右手材料。迄今为止在自然界见到的都是右手材料,右手规则一直被认为是物质世界的常规。但是,在左手材料中,电磁波的电场、磁场和波矢却构成左手关系。左手材料有时也被称为异向介质、负折射系数材料。由于这种材料的介电常数和磁导率都是负数,折射率也是负的,根据电磁学理论可以推断出它有很多奇异的特性,比如光的负折射、负的切伦科夫效应、反多普勒效应等。根据左

手材料不同凡响的特性,科学家已预言可以将之应用于通信系统以及资料储存媒介的设计,用来制造更小的移动电话或者是容量更大的储存媒体拓宽频带。

令各国军事部门备感兴趣的是,左手材料有可能用于电磁波隐身。目前各国的隐身技术主要是使用各种吸波、透波材料实现对雷达的隐形。用左手材料制造的兵器可能将光线或雷达波反向散射出去,使得从正面接收不到反射的光线或微波,从而实现隐身。此外,左手材料还有可能在新型波导和光纤中得到应用。如果使产生负折射系数的频段扩展到可见光领域(即频段上升5个数量级),则必然会出现更多的新的光学效应。目前,左手材料的研究还只处在初级阶段,随着研究的深入,这种独特的材料必将在光学、磁学、电磁存储等方面有新的突破。

5 展望

综上所述,国内外在吸波材料的研究方面目前还存在频带窄、效率低、密度大等缺点,应用范围受到一定限制。发展兼容型吸波材料,即能兼容米波、厘米波、毫米波及红外激光等多波段的吸波材料,拓宽吸波波段,是今后研究的方向。结构型吸波材料既能承载又能吸波,并具有宽频带、高效率的优点,是今后研究的重点。原材料的筛选、材料力学性能、电磁特性的选择和协调、吸波结构的设计和制作工艺、结构型吸波材料的力学高性能和吸波性能的优化也是今后研究的重要内容。

目前,吸波材料的研究主要集中在高频段,而应用于低频段吸波材料的研究相对较少,对应用于电磁辐射防护的低频段吸波材料的研究将受到越来越

多的关注。碳纳米管、手性材料等新型吸波材料的研究仍处于初级阶段,限制在实验室水平,随着研究的深入,必将得到广泛应用。

参考文献

- [1] 步文博,徐洁,丘泰,等.吸波材料的基础研究及微波损耗机理的探讨[J].材料导报,2001,15(5):14-19.
- [2] 吴晓光,车晔秋.国外微波吸收材料[M].长沙:国防科技大学出版社,1992.
- [3] 李萍,陈绍杰,朱珊,等.隐身复合材料的研究和发展[J].飞机设计,1994,21(1):2.
- [4] Hou Ch-K, Hu Chen. Complex permeability and permittivity and microwave absorption of ferrite-rubbercomposite in X-band frequencies [J]. IEEE Transactions on Magnetics, 1991, 27(5): 4305-4309.
- [5] 焦桓,周万城.雷达吸收剂研究进展[J].材料导报,2000,14(3):11-12.
- [6] 刘列,张明雪,胡连成,等.[J].宇航材料工艺,1994,24(1):1-9.
- [7] Jaggard D L, Engheta N, Liu J. Asalisbury/Dallenbach shield alternative [J]. Electronics letters, 1990, 26(17): 1332-1334.
- [8] Berthault A, Rousselle D, Zerah G. Magnetic properties of permalloy microparticles [J]. Journal of Magnetism & Magnetic Materials, 1992, 112(1/2/3): 477-480.
- [9] 秦嵘,陈雷.国外新型隐身材料研究动态[J].宇航材料工艺,1997,27(4):17-23.
- [10] 孟凡文.纳米复合电磁波吸收材料的研究[D].西安:西安工业学院,1998:25-27.
- [11] 焦桓,罗发,周万城.SiC(N)纳米粉体的吸波性能研究[J].西北工业大学学报,2002,20(2):172-175.
- [12] 王海.雷达吸波材料的研究现状和发展方向[J].上海航天,1999(1):55-59.
- [13] 罗敏,陈震宾,陈小立,等.纳米吸波材料在人体防护中的现状及发展方向[J].化学世界,2001(6):324-326.
- [14] 白春礼.中国纳米科技研究的现状与思考[J].物理,2002,31(2):65-70. ■
- [25] 郑效农.4,4'-二氨基二苯醚的制备方法:中国,1397544[P].2003-02-19.
- [26] 李学浩,陈伟朱,王补森,等.以球形碳化树脂为载体用水合肼法还原4,4'-二硝基二苯醚制备4,4'-二氨基二苯醚[J].离子交换与吸附,1986(2):19-24.
- [27] 陈敏为,甘礼雅.催化转移氢化方法制备4,4'-二氨基二苯基醚[J].化学世界,1988,29(12):535-538.
- [28] Inst Chimii Macromolecular (RO). Production method of 4,4-diamino diphenyl ether:RO,104752[P].1994-08-20.
- [29] Osaka City, Wakayama Seika Kogyo Co Ltd. Preparation of 4,4'-diaminodiphenyl ether:JP,56022752[P].1981-03-03.
- [30] Z Vtuz Pri Karagandin Metall K (SU). Catalyst for hydrogenation of dinitrodiphenyl ester:SU,1694201[P].1991-11-30.
- [31] Ube Industries. Production of 4,4'-diaminodiphenyl ether:JP,61001648[P].1986-01-07.
- [32] Ube Industries. Process for preparing 4,4'-diaminodiphenyl ether:JP,51149236[P].1976-12-22.
- [33] Mallinckrodt Inc. Preparation of amino- and nitro-substituted diphenyl ethers:中国,992991[P].1976-07-13.
- [34] Mallinckrodt Inc. Preparation of diamino diphenyl ethers:EP,94212[P].1983-11-16. ■

(上接第111页)