

# 纳米复合隐身材料的研究进展\*

钱海霞 熊惟皓

( 华中科技大学模具技术国家重点实验室 武汉 430074 )

**文 摘** 综述了国内外目前用于隐身技术的各种吸波材料,重点介绍了纳米复合隐身材料的结构、特性、分类、隐身机理和制备方法,并指出了隐身材料的发展趋势。

**关键词** 纳米复合体,隐身材料,溶胶—凝胶法

## Research on Nanocomposite Stealthy Materials

Qian Haixia Xiong Weihao

( State Key Laboratory of Die & Mould Technology, Huazhong University of Science and Technology Wuhan 430074 )

**Abstract** Electromagnetic-wave absorbing materials used for stealthy technology at home or abroad are reviewed. The structure, characteristics, classification, stealthy mechanism and preparation methods of nanocomposite stealthy materials are introduced with focus, and developing trend is also presented.

**Key words** Nanocomposite, Stealthy material, Sol-gel method

### 1 前言

隐身技术作为提高武器系统生存、突防,尤其是纵深打击能力的有效手段,已经成为集陆、海、空、天四位一体的立体化现代战争中最重要、最有效的突防战术技术手段,并受到世界各军事大国的高度重视。

隐身材料是隐身技术发展的关键。目前,世界军事大国正在开发以下几种新型隐身材料。

(1)手性材料(chiral material)。手性是指一种物体与其镜像不存在几何对称性且不能通过任何操作使物体与镜像相重合的现象。研究表明,具有手性特性的材料,能够减少入射电磁波的反射并能吸收电磁波<sup>[1,2]</sup>。

(2)纳米隐身材料。近几年来,对纳米材料的研究不断深入,证明纳米材料具有极好的吸波特性,纳米材料已受到美、法、德、日、俄等国家的高度重视,

并把其作为新一代隐身材料进行探索和研究。

(3)导电高聚物材料<sup>[1]</sup>。这种材料是近几年才发展起来的,由于其结构多样化、密度小和独特的物理、化学特性,因而引起科学界的广泛重视。

(4)陶瓷类吸收剂<sup>[3]</sup>。陶瓷类吸收剂的密度比铁氧体低,吸波性能较好,而且还可以有效地减弱红外辐射信号,这类吸收剂主要有 SiC 粉末、SiC 纤维、硼硅酸铝等。

(5)盐类吸收剂<sup>[2]</sup>。视黄基席夫碱视聚合物,这类高极化盐类材料结构中的双联离子位移具有吸波功能,它具有强极化特性,雷达波被这种盐吸收时,能量将转变为热能而耗散掉,某种特定类型的盐可吸收特定波长的雷达波。

(6)多晶铁纤维吸收剂。多晶铁纤维是一种轻质的磁性雷达吸收剂,可在很宽的频带内实现高吸收效果,且质量减轻 40%~60%,克服了大多数磁

收稿日期:2001-05-11;修回日期:2001-09-10

\* 激光国家重点实验室开放基金 9 905;复合材料新技术国家重点实验室和粉末冶金国家重点实验室开放基金联合资助项目

钱海霞,1976 年出生,硕士研究生,主要从事纳米功能材料的研究工作

性吸收剂所存在的密度过大的缺点。这种纤维通过磁损耗和涡流损耗的双重作用来吸收电磁波<sup>[4]</sup>。

(7)等离子体吸波材料<sup>[3]</sup>。利用放射性同位素发射的 $\alpha$ 粒子,将周围空气电离,形成等离子体,可以吸收电磁波的能量。俄罗斯目前已研制成功一种全新的等离子体隐身技术<sup>[5]</sup>。

目前,隐身技术和隐身材料的研究已取得长足发展,正朝着“薄、轻、宽、强”方向发展。纳米材料作为当今材料科学的前沿,被认为是材料功能发生飞跃的关键。纳米材料可制成性能优良的吸波材料,是一种极有前途的隐身材料,纳米材料的研究正成为研制新型吸波材料的热点。

## 2 纳米复合隐身材料

### 2.1 纳米材料的特性<sup>[6]</sup>

(1)表面效应。纳米微粒尺寸小,表面能高,位于表面的原子占相当大的比例,随着粒径减小,表面原子数量比迅速增加。由于表面原子数量比增多,原子配位不足及高的表面能,使这些表面原子具有高的活性,极不稳定,很容易与其他原子结合。

(2)量子尺寸效应。粒子尺寸下降到一定值时,费米能级附近的电子连续能级离散化,致使纳米材料具有高的光学非线性,特异的催化及光催化特性。

(3)小尺寸效应。当超细微粒的尺寸与光波波长、德布罗意波长以及超导态的相干长度或透射深度等物理特征尺寸相当或更小时,晶体周期性的边界条件将被破坏,从而产生一系列特殊的光学、热学、磁学和力学性质。

### 2.2 纳米复合隐身材料的隐身机理<sup>[1,7]</sup>

由于纳米材料的结构尺寸在纳米量级,物质的量子尺寸效应和表面效应等方面对材料性能有重要影响,如纳米材料的电导率很低,随着纳米材料颗粒尺寸减小,材料的比饱和磁化强度下降,但磁化率和矫顽力都急剧上升。金属、金属氧化物和某些非金属材料的纳米级超微粉在细化过程中,处于表面的原子数越来越多,增大了纳米材料的活性;因此在微波场的辐射下,原子、电子运动加剧,促使磁化,使电磁能转化为热能,从而增加了对电磁波的吸收性能。一般认为,纳米吸波材料对电磁波能量的吸收由晶格电场热运动引起的电子散射、杂质和晶格缺陷引起的电子散射以及电子与电子之间的相互作用三种效应决定。

宇航材料工艺 2002年 第2期

纳米复合隐身材料具有极高的电磁波吸收特性,已引起了科技界研究人员的极大兴趣,并开始对该类型材料进行探索和研究工作。

### 2.3 纳米材料的制备方法和纳米复合隐身材料的复合新技术

纳米复合隐身材料是指分散相尺度至少有一维小于100 nm的隐身材料。纳米颗粒因其具有的表面效应、量子尺寸效应和小尺寸效应等性质而备受人们青睐,对纳米颗粒进行复合,使不同颗粒间产生性能的协同效应,更有助于改善和提高其性能。纳米复合隐身材料的合成与制备技术包括作为原材料的粉体及纳米薄膜材料的制备,以及纳米复合材料的成形方法。

#### 2.3.1 制备方法

##### (1)溶胶—凝胶法

溶胶—凝胶法是近些年发展起来的用于制备纳米材料的一种新工艺。它是将金属有机或无机化合物经溶液制得溶胶;溶胶在一定的条件下(如加热)脱水时,具有流动性的溶胶逐渐变粘稠,成为略显弹性的固体凝胶;再将凝胶干燥、焙烧得到纳米级产物<sup>[8]</sup>。烧结的方式和温度随物料的不同也有差异,近年来有用微波加热代替常规加热,在较低的温度和极短时间内合成了粒度小、纯度高的超细粉<sup>[9]</sup>,还有用 $\gamma$ 射线照射制得纳米级CdSe(硒化镉)/聚丙烯酰胺复合粉<sup>[10]</sup>。

溶胶—凝胶能够制备气孔相互连接的多孔纳米材料。可以利用液体浸透、物理方法和化学沉积、热解、氧化及还原反应来填充气孔以制备复合材料。目前采用溶胶—凝胶法制备纳米复合材料的具体技术或工艺过程相当多,但按其产生溶胶—凝胶的机制主要有三种类型<sup>[8]</sup>。

(a)传统胶体型。通过控制溶液中金属离子的沉淀过程,使形成的颗粒不团聚成大颗粒而沉淀,得到稳定均匀的溶胶;再经过蒸发溶剂(脱水)得到凝胶。Adriana S. Albuquerque<sup>[11]</sup>等运用传统胶体法使 $\text{Ni}_{0.5}\text{Zn}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ 纳米颗粒镶嵌在 $\text{SiO}_2$ 玻璃相中,通过改变铁氧体的量和退火温度获得优良的磁性能。

(b)无机聚合物型。通过可溶性聚合物在水或有机相中的溶胶—凝胶法过程,使金属离子均匀地分散在其凝胶中。常用的聚合物有聚乙烯醇、硬脂酸、聚丙烯酰胺等。王丽<sup>[12]</sup>等用聚乙烯醇溶胶—凝

胶法制备了  $\text{Ni}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$  ( $0 \leq x \leq 1.0$ ) 纳米颗粒, 该方法得到的产物纯度高, 颗粒细, 热处理温度低。Gang Xiong<sup>[13]</sup> 等人用硬脂酸凝胶法制备了 10 nm ~ 25 nm 大小的  $\text{Ba}_4\text{Co}_2\text{Fe}_{36}\text{O}_{60}$  粉末, 并且随热处理温度提高, 粉末形状由球形变为立方体。

(c) 络合物型。利用络合剂(如柠檬酸)将金属离子形成络合物, 再经过溶胶—凝胶过程形成络合物凝胶。刘常坤<sup>[14]</sup> 采用柠檬酸络合分解的溶胶—凝胶法制备了平均粒径为 30 nm 且分散均匀的  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  超细微粒。

与其它一些传统的无机材料制备方法相比, 溶胶—凝胶法具有反应烧结温度低、粒径分布均匀等优点, 但也存在反应过程过长、凝胶易开裂等缺陷<sup>[15]</sup>。

### (2) 惰性气体冷凝法

惰性气体冷凝法是制备清洁界面纳米粉的主要方法之一, 是由德国 Gleiter 和美国 Siegel 等人发展起来的。该方法主要是将装有待蒸发物质的容器抽至  $10^{-6}$  Pa 高真空后, 充填入惰性气体, 然后加热蒸发源, 使物质蒸发成雾状原子, 随惰性气流冷凝到冷凝器上, 将聚集的纳米尺度粒子刮下、收集, 即得到纳米粉体。如果采用多个蒸发源, 可同时得到复合粉体和化合物粉体。颗粒尺寸可以通过蒸发速率和凝聚气的压力进行调控。

### 2.3.2 纳米复合隐身材料的复合新技术<sup>[16]</sup>

隐身材料按其吸波机制可分为电损耗型和磁损耗型。电损耗型隐身材料包括 SiC 纤维, 金属短纤维, SiC 粉末, 钛酸钡陶瓷体, 导电高聚物, 导电性石墨粉等; 磁损耗型隐身材料包括铁氧体粉, 羟基铁粉, 超细金属粉或纳米相材料等。运用复合技术对这些材料进行纳米尺度上的复合便可得到吸波性能大大提高的纳米复合隐身材料。近年来, 纳米复合隐身材料的制备新技术发展很迅速, 这些复合新技术包括: 以在材料合成过程中于基体中产生弥散相且与母体有良好相容性、无重复污染为特点的原位复合技术; 以自放热、自洁净和高活性、亚稳结构产物为特点的自蔓延复合技术; 以组分、结构及性能渐变为特点的梯度复合技术; 以携带电荷基体通过交替的静电引力来形成层状高密度、纳米级均匀分散材料为特点的分子自组装技术; 以及依靠分子识别现象进行有序堆积而形成超分子结构的超分子复合

技术等。

材料性能与组织结构有密切关系。与其他材料相比, 复合材料的物相之间有更加明显并呈规律变化的几何排列与空间织构属性, 因此复合材料具有更加广泛的结构可设计性。

纳米复合隐身材料因其综合了纳米材料和复合材料的优点而具有良好的吸收特性, 已成为材料科学的研究热点之一。

### 3 前景展望<sup>[17]</sup>

(1) 宽频化。目前的反雷达探测隐身技术主要是针对厘米波雷达, 覆盖的频率有限。例如, 谐振型吸波材料只能吸收一种或几种频率的雷达波, 介电型吸波材料和磁性吸波材料主要覆盖范围大致分别在厘米波的低端和高端。而先进红外探测器、米波雷达、毫米波雷达等先进探测设备的相继问世, 要求材料具备宽频带特性, 即用同一材料对抗多波段电磁波的探测。

(2) 复合化。根据目前吸波材料的发展现状, 一种类型的材料很难满足日益提高的隐身技术所提出的“薄、宽、轻、强”的综合要求, 因此需要将多种材料进行各种形式的复合以获得最佳效果, 如铁磁性 Mn-Zn、Ni-Zn 铁氧体与铁电性  $\text{BaTiO}_3$  复合, 能够极大地提高吸波性能<sup>[18,19]</sup>; 也可采用有机—无机纳米复合技术, 这种方法能够很方便地调节复合物的电磁参数以达到阻抗匹配的要求, 而且可以大大减轻质量, 可望成为今后吸波材料研究与发展的重点方向。

(3) 低维化。为探索新的吸收机理和进一步提高吸波性能, 纳米微粒、纤维、薄膜等低维材料日益受到重视。研究对象集中在磁性纳米粒子、纳米纤维、颗粒膜和多层膜, 它们具有吸收频带宽、兼容性好、吸收强、密度小等特点, 成为极具潜力的隐身材料发展方向。

(4) 智能化。智能型材料是一种具有感知功能、信息处理功能、自我指令并对信号作出最佳响应功能的材料和结构。目前这种新兴的智能材料和结构已在航空航天领域得到了越来越广泛的应用。

### 参考文献

- 1 秦嵘, 陈雷. 国外新型隐身材料研究动态. 宇航材料工艺, 1997; (4): 18
- 2 孟凡文, 杨觉明, 严文等. 纳米复合隐身材料. 西安工宇航材料工艺 2002 年 第 2 期

业学院学报,1999;19(4):325~326

3 杨咏来,宁桂玲.吸波材料及其研究进展.化工进展,1996;(5):20~21

4 张卫东,冯小云,孟秀兰.国外隐身材料研究进展.宇航材料工艺,2000;(3):2~4

5 Crowson A. Smart materials fabrication and materials for micro-electro-mechanical systems. In: Johnson G C et al. Materials Research Society Symposium Proceedings, California: Materials Research Society, 1992:811~821

6 张立德,牟季美.纳米材料和纳米结构.北京:科学出版社,2001:59~64

7 王海.雷达吸波材料的研究现状和发展方向.上海航天,1999;(1):57~59

8 范薇.磁铅石型六角铁氧体纳米磁粉的制备.矿冶,1998;7(3):64

9 戴长虹,张显鹏,刘素兰.氮化铝超细粉微波合成机理研究.无机材料学报,1997;12(5):755

10 Qiao Zhengping, Xie Yi, Li Gang et al. Single-step confined growth of CdSe/polyacrylamide nanocomposites under  $\gamma$ -irradiation. Radiation Physics Physics and Chemistry, 2000; 58(3):287~292

11 Asriana S, Albuquerque, Jose D, Ardisson, Macedo

Waldemar A A. A study of nanocrystalline NiZn-ferrite-SiO<sub>2</sub> synthesized by sol-gel. Journal of Magnetism and Magnetic Materials, 1999;192:277~280

12 王丽,周庆国,李发伸.纳米晶 NiZn 铁氧体的结构.磁性材料及器件,2000;(6):6~9

13 Gang Xiong, Ming Xu, Zhenhong Mai. Magnetic properties of Ba<sub>4</sub>Co<sub>2</sub>Fe<sub>36</sub>O<sub>60</sub> nanocrystals prepared through a sol-gel method. Solid State Communications, 2001;118:53~58

14 刘常坤.CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>超细微粒催化剂的制备、性能与表征.功能材料,1997;28(4):427~428

15 Miroslav Sedlar, Vlastimil Matejec, Tomas Grygar et al. Sol-gel processing and magnetic properties of nickel zinc ferrite thick films. Ceramics International, 2000;26:507

16 吴人洁.复合材料.天津:天津大学出版社,2000:330

17 方亮,龚荣州,官建国.雷达吸波材料的现状与展望.武汉工业大学学报,1999;21(6):23

18 黄婉霞,毛健,吴行等.铁磁性 Mn-Zn、Ni-Zn 铁氧体与铁电性 BaTiO<sub>3</sub> 复合材料吸收电磁波能力研究.四川联合大学学报(工程科学版),1998;2(6):110~113

19 Yamamoto T, Chino M, Tanaka R. Study of ferroelectric composites. Ferroelectric, 1989;95:175~178

(编辑 马晓艳)

## 双柱坐标镗床新光栅数字显示

本项成果用于 T42200 型精密坐标镗床的坐标数字显示。本成果采用 5 个施密特过零触发器构成十倍频线路,横向与纵向坐标的最小读数为 0.002 mm,光栅尺的刻度距离为 0.02 mm 采用隔离电源,提高系统的抗干扰能力,系统交替使用  $x$ 、 $y$  坐标倍频线路,增强了故障切换和装置自检查能力。系统安全可靠,有应用价值。

## 管状靶元件芯厚测量与端头定位

本成果是在特定条件下采用中子吸收法进行管状靶元件芯厚测量与端头定位。

它的原理是  $Li^6$  对热中子有很大的吸收截面,当中子流穿过  $Li^6$ -Al 合金时,热中子被大量吸收,不同厚度的吸收体将使被吸收后剩余中子的计数率产生差异,根据预先绘制的标准曲线即可对未知芯厚的靶元件进行测量,确定芯厚度。用此方法还可找到元件端头部位。

· 李连清 ·