

碳团簇型吸波材料的结构与性能研究

张长青 郭宇 蒋刚 朱正和

(四川大学原子与分子物理所,成都 610065)

文 摘 制备了炭化温度分别为 700 和 1 000 的两种碳团簇材料,利用 FT-IR 和 SEM 对其结构及形貌进行了表征。FT-IR 光谱表明:700 与 1 000 制备的材料其微观结构有较大差异,对微波的共振吸收性能也不相同;SEM 图则显示碳团簇粉末在微观上成短切纤维状,截面呈圆形,长度在微米量级。在此基础上,通过吸波材料多层匹配设计,采用碳团簇吸收剂制备了具有良好吸波性能的三层材料。结果表明:该材料整体厚度小于 2 mm,在 X 波最小反射率可达 -36 dB,反射率小于 -10 dB 的工作频带达到 78%。

关键词 碳团簇,雷达吸波材料,结构表征,吸波性能

Structure and Radar Absorbing Property of Carbon Cluster-Like Materials

Zhang Changqing Guo Yu Jiang Gang Zhu Zhenghe

(Institute of Atomic and Molecular Physics, Sichuan University, Chengdu 610065)

Abstract Two sorts of carbon cluster-like materials are prepared with carbonation temperature of 700 and 1 000 . The structural change and micro-appearance are studied by FT-IR spectroscopy and SEM. The FT-IR spectroscopy shows that the microstructure of the materials changes dramatically with the temperature, which results in different absorbing properties. The SEM photos show that the powder of carbon cluster-like material is short fiber with the round cross section in the length scale of μm . Based on above studies, a tri-layer carbon cluster-like radar absorbing coating with thickness less than 2 mm is prepared by means of optimization design of radar absorbing coating. In X-band, its minimum reflectivity is -36 dB, and the frequency width with reflectivity under -10 dB is 78% of the whole frequency range.

Key words Carbon cluster-like, Radar-Absorbing material, Structure characterization, Radar-Absorbing property

1 引言

吸波材料^[1]最初是为了对付雷达探测实现武器装备的隐身,因此又称雷达吸波材料(RAM)。随着电子技术的飞速发展,吸波材料的应用领域也越来越广泛。各类电子产品的普及使人们的生存环境遭受到电磁波的严重污染,采用吸波材料可以有效降低电磁辐射对人体造成的伤害,与此同时对于解决日益突出的电磁干扰(EMI)和电磁兼容(EMC)问题,吸波材料也有着广泛的应用前景^[2]。一直以来传统吸波材料的研究多以材料的宏观电磁特性为核心,新型吸波材料的研究无论是理论上还是实验中都更加注重对微观结构的研究,例如,纳米材料、手征材料、导电高聚物材料以及先进碳纤维材料等^[3],这一类材料

具有鲜明的结构特征以及明显不同于传统材料的电磁特性和损耗机理。本文从材料的分子设计入手,在微观参考准则^[4-5]的指导下,制备了碳团簇型微波吸收材料,研究了其结构、形貌以及吸波性能。

2 基本原理

分子电子、振动与转动能级的变化,一般分别出现在紫外可见、近红外和远红外光谱区,就转动而言,轻分子在远红外区,而重分子则在微波区。碳团簇型材料的设计就是利用转动能级处在微波区域的特殊大分子来共振吸收微波的能量,理论计算表明不同的结构其吸波性能有较大差异,在 1~20 GHz 内对微波的吸收主要是平面环状碳团簇的转动和平行扭转运动的贡献^[5],其中平面环状碳团簇包括六元平

收稿日期:2007-01-09;修回日期:2007-03-27

作者简介:张长青,1982年出生,硕士研究生,主要从事微波隐身材料的研究与设计、材料的分子设计工作

面碳环、类吡啶环、类萘啶环以及平面稠环这类大分子。在炭化过程中,材料结构随温度不同而变化,因此利用温度改变结构就可以得到具有不同吸波特性的材料。

除了材料自身的损耗外,吸波涂层要实现电磁波的充分吸收还要具备良好的匹配特性,即尽可能地减小入射电磁波在涂层表面的反射。碳团簇型吸波复合材料为电损耗型材料(可以认为 $\mu_r = 1$),单层很难满足匹配条件 $\mu_r = \epsilon_r$,为此须采用多层设计才能实现良好的匹配。按照微波传输线模型,可以将多层吸波材料视为具有不同特性阻抗的传输线,其第 n 层的输入阻抗为:

$$Z_n = \frac{Z_{n-1} + \frac{1}{\epsilon_n} \tanh \gamma_n d_n}{1 + Z_{n-1} \frac{1}{\epsilon_n} \tanh \gamma_n d_n} \quad (1)$$

式中, Z_n 、 ϵ_n 、 γ_n 、 d_n 分别表示归一化特征阻抗、传播常数和厚度。

于是,第 n 层的反射系数为:

$$R = \left| \frac{Z_n - Z_0}{Z_n + Z_0} \right|^2 = \left| \frac{Z_n - 1}{Z_n + 1} \right|^2 \quad (2)$$

用分贝表示的功率反射率为:

$$R = 20 \lg |R| \quad (3)$$

由上可知,层数越多可调节的参数也就越多,也就更有利于实现 $Z_n = 1$,从而可以通过调节参数而减少反射系数。

3 实验

3.1 样品制备

炭化设备采用非标井式炭化炉,由炉体和电控设备组成,其中电控部分采用进口 FP73 数显表与可控硅实行 PD 温度控制,额定温度为 1 100。将聚丙烯腈(PNA)预氧丝在高纯度(99.999%)保护氮气中逐步升温加热,到达预设温度后保温 20~30 min,然后自然冷却至室温后将材料取出,经粉化处理后得到所需的碳团簇型材料。本实验中分别设定炭化温度为 700 和 1 000。

采用 E-44 型环氧树脂作为基体,三乙烯四胺为固化剂,将碳团簇型材料以一定的比例与树脂和固化剂复合,然后在模具中固化成型,制成 3 cm 波导式测量线所要求的尺寸。

3.2 测试方法和手段

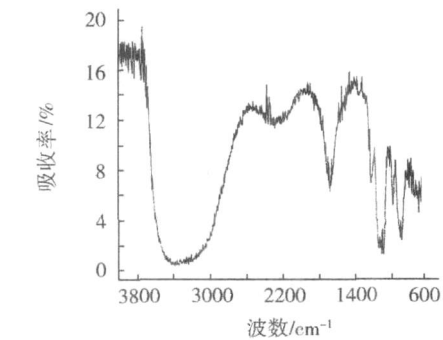
使用 FTS3000 傅里叶变换红外光谱仪,采用 KBr 压片法对粉末进行红外光谱分析;采用型号 JSM-5900LV 扫描电镜观察粉末的微观形貌;利用波导测量线,采用驻波比法测量微波隐身涂层在金属平板前对微波的反射率^[6],测量范围 8.2~12.4 GHz。

4 结果与讨论

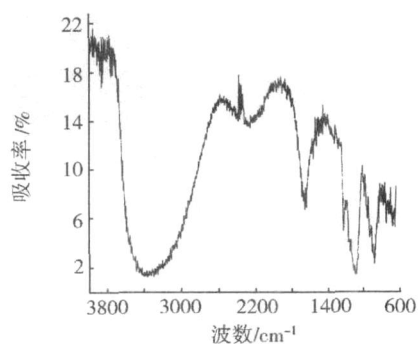
4.1 碳团簇型吸波材料的结构随温度的变化

宇航材料工艺 2007 年 第 3 期

图 1 为 700 与 1 000 下制备的碳团簇粉末的 FT-IR 光谱,可以看到最为显著的特征为在 1 600~1 450 cm^{-1} 之间出现的三个吸收峰,该区域为芳香化合物骨架运动的特征振动区,这说明了环状结构的存。其中 1 580 cm^{-1} 处的吸收峰为 $\text{C}=\text{C}$, $\text{C}=\text{N}$ 伸缩振动、 $\text{N}-\text{H}$ 弯曲振动耦合的峰值^[7],当温度到达 1 000 时该峰大为减弱。结合炭化过程中释放气体的变化^[8]可以推测这是由于:(1) 900 以后开始发生脱氮反应(生成 N_2),因此在 $\text{C}=\text{N}$ 结构中的含量下降;(2) 随着炭化温度的逐步升高 H 元素逐步被驱除, $\text{N}-\text{H}$ 振动特征逐步消失;(3) 环状分子间进一步交联,形成大的网络结构,导致 $\text{C}=\text{C}$ 振动强度降低。此外,通过对比还可以发现 700 时在 1 700 cm^{-1} 处有一明显的吸收峰,该峰是由环状链上的 $\text{C}=\text{O}$ 基团产生的^[7,9],当炭化温度达到 1 000 时该峰则基本消失,这与 700~900 仍有水的产生而 900 之后则没有水产生的实验观察相一致,这些水分子主要是小的梯形结构在交联、缩聚过程释放的副产物。在 2 330 cm^{-1} 附近也出现了吸收峰,这是由于 CO_2 杂质所产生的。



(a) 700



(b) 1 000

图 1 不同温度下碳团簇的红外光谱

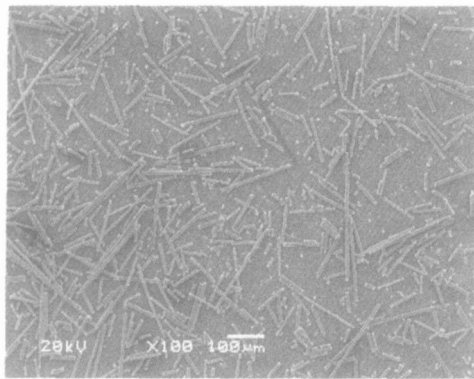
Fig 1 FT-IR spectra of carbon cluster-like powder

通过上述分析可知,实验中制备出的碳团簇型材料是一种多结构成分的体系,制备温度不同,其所富含的结构也不相同,从而可以吸收不同频段的微波。在实验中可以认为 700 为标志性炭化温度^[8],当炭

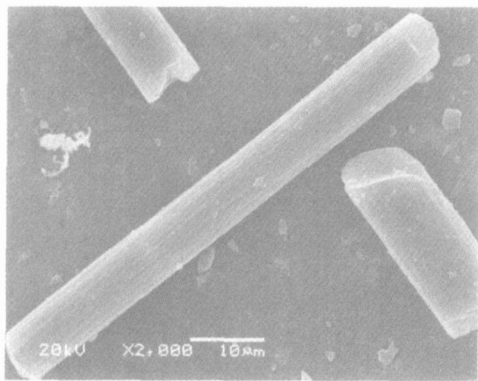
化温度达到 700 时环状结构就已形成,但此时结构单元相对较小,且在结构中仍有相当一部分 N、O、H 等元素组成的基团;之后,随着温度的继续升高较小的环状分子间进一步交联,当达到 1 000 时,已形成较大的网络结构。因此高温与低温炭化的材料其微观结构有较大差异,从而对微波的共振吸收性能也不相同。此外,由于材料的微观结构决定了其宏观性质,因此制备温度不相同的材料其宏观电磁性能也不相同。在制备吸波涂层时选择合适的材料,结合含量的控制以及多层设计就可以实现对微波的良好匹配与吸收。

4.2 碳团簇型吸波复合材料的形貌表征

图 2 为碳团簇型微波吸收剂粉末的 SEM 图。



(a) 粉末



(b) 单根纤维

图 2 碳团簇粉末的形貌 (制备温度 700)

Fig 2 Micro-Appearance of carbon cluster-like powder with temperature of 700

可以看出所用吸收剂粉末在微观上成短切柱状纤维,其长度在十几微米到几百微米之间不等,平均长度比传统的短切碳纤维约小一个数量级。因此,当碳团簇型吸波复合材料与电磁波相互作用时,增加了电磁波所遇到的界面,增强了散射作用,使得碳团簇与电磁波充分作用实现共振吸收。由于纤维长度较短,与环氧树脂复合时其填充量远大于一般短切碳纤维,对双层吸波材料而言,其吸收层质量分数可达 18%,从而可以利用含量的变化在更大范围内调节复

合材料的电磁参数,实现多层匹配。

4.3 三层碳团簇型吸波复合材料的吸波性能

依据阻抗匹配原理,制备出 1[#]和 2[#]两种三层吸波材料,其中 1[#]试样的吸收层采用 700 的碳团簇材料,2[#]试样的吸收层采用 1 000 的碳团簇材料,其余参数相同。材料的组成如表 1 所示,图 3 为其吸波性能的测试结果。

表 1 三层样品的组成

Tab 1 Constitution of tri-layer sample

材料组成	吸收剂制备温度 /	吸收剂质量分数 /%	涂层厚度 /mm
匹配层	1000	18	0.53
中间层	700	18	0.55
吸收层	700(1 [#] 试样)	10	0.75
	1000(2 [#] 试样)	10	0.75

由图 3 可以看出,1[#]试样从正反两面测量性能相差很大,正面效果良好,而反面几乎没有吸波能力;2[#]试样两面均有一定吸波效果,且相差不大。这说明两种温度的材料都具有吸波能力,但 1 000 材料比 700 材料更有利于和空气匹配;同时,多层吸波涂层中层次的变化对吸波性能影响显著。

从图中还可以看出 1[#]试样在 X 波段具有良好的吸波性能,最小反射率可达 -32 dB,反射率小于 -10 dB 的工作频带达到 78%。涂层整体厚度小于 2 mm,且密度仅为 1.16 g/cm³[10],因此具有较高的实用价值。在低频方向上的吸波性能明显优于高频方向。

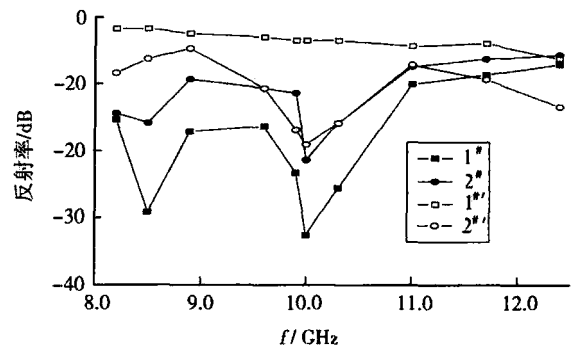


图 3 三层结构碳团簇型微波隐身涂层的反射率

Fig 3 Reflectivity of tri-layer structural carbon cluster-like radar absorbing coatings

1[#]、2[#]表示从反面测量。

以上结果说明,制备出的碳团簇型材料对微波有着明显的共振吸收特性,由于 700 和 1 000 的碳团簇型材料结构不同,其吸收与匹配性能均有不同;由它们组合而成的三层吸波涂层可以形成阻抗渐变的结构,从而可实现良好的匹配。

5 结论

(1)利用分子的振动与转动能级的跃迁可以共振吸收微波的能量。

(2)700与1000 制备出的材料其结构与吸波性能均不同,因此研究材料结构随制备温度的变化,结合结构与吸波性能的关系,可以建立宏观与微观的联系,指导实验研究。

(3)采用短切纤维可以有效地减少反射,且降低短切纤维的长度可以增大填充量,便于在更大范围内调节复合材料的宏观电磁参数进行匹配设计。

(4)采用多层结构的设计,可以实现良好的匹配,本文制备出的三层吸波材料厚度小于2mm,在X波段具有较好的吸波性能,是一种具有较高实用价值的电损耗吸波材料。

致谢 感谢四川大学轻纺学院姚永毅老师提供的红外光谱表征以及有意义的指导。

参考文献

- 1 孙晶晶,李建保,张波等.陶瓷吸波材料的研究现状.材料工程,2003;(2):43~47
- 2 范学伟,姚敏琪等.GHz铁氧体电磁波吸收材料的研究.宇航材料工艺,2004;34(3):30~33

- 3 胡传妍.隐身涂层技术.北京:化学工业出版社,2004:285~302

- 4 朱正和.平面环状碳团簇的微波吸收特性.原子与分子物理学报,1995;12(1):11~14

- 5 朱正和,曾蓉,张明荣等.研制碳团簇型微波隐身材料的参考准则.化学研究与应用,1995;7(2):147~153

- 6 周清一.微波测量技术.北京:国防工业出版社,1964:12~20

- 7 Zhang Wangxi, Liu Jie, Wu Gang Evolution of structure and properties of PAN precursors during their conversion to carbon fibers Carbon, 2003; 41: 2 805 ~ 2 812

- 8 贺福.碳纤维及其应用技术.北京:化学工业出版社,2004:84~86

- 9 Usami T, Itoh T et al Structural study of polyacrylonitrile fibers during oxidative thermal degradation by pyrolysis-gas chromatography, solid-state ¹³C nuclear magnetic resonance, and fourier transform infrared spectroscopy Macromolecules, 1990; 23: 2 460 ~ 2 465

- 10 罗杰,徐国亮,蒋刚等.双层结构碳团簇型微波隐身材料的吸波性能研究.功能材料,2002;33(4):401~402

(编辑 李洪泉)

(上接第24页)

5 结论

根据材料出气分子经历的出气、在空间的传播运输、沉积和多污染出气源的相互影响等几个重要机理过程,对空间分子污染效应进行了研究,建立了一套针对飞行器敏感系统功能表面在轨分子污染沾染量的预估方法。该方法的建立,为飞行器敏感系统在轨污染量的预估提供了一种理论方法,在工程上,可作为一种实用的分子污染控制手段。同时本文在立体相机的防污染设计的事例中,利用此方法预估计算了相机各个镜头的污染物沉积量,并结合地面试验,得出相机镜头表面在轨寿命期间因为污染引起可见光谱段的透光率衰减达30%以上,与环境试验后实测的结果相当。取得的结果大大超出相机的设计指标,建议设计师针对相机的材料和结构进行改进,选择低出气率的胶黏剂,在结构上尽量避免出气面直接面对光学镜头等控制措施,来减少空间污染效应产生的危

害。

参考文献

- 1 王先荣.蒙特卡罗模拟方法研究.载人航天,1996;(4):20~23

- 2 Rantanen R O. Spacecraft Contamination Modeling Martin Marietta Aerospace, Denver, Colorado, June, 1977, AIAA 77-0739

- 3 Arnold G S Spacecraft contamination model development In: Proc SPIE 3427, 1998: 227~289

- 4 Rios E R, Rodriguez R T Molflux Molecular Flux User's Manual NASA JSC - 22496, Rev 1, February 1989, NASA Johnson Space Center, Houston, Texas

- 5 王鸪.航天器非金属材料出气分子空间污染传输沉积模型方法研究.卫星环境工程技术研讨会,2003:20~27

(编辑 吴坚)