

高温吸波材料研究新进展与趋势

杨丽君 王明存

(北京航空航天大学化学与环境学院仿生智能界面科学与技术教育部重点实验室,北京 100191)

文 摘 对最近报道的耐温 $>1\ 000\text{ }^{\circ}\text{C}$ 的高温吸波材料进行了回顾,主要介绍了碳和陶瓷类无机耐高温吸波材料;同时对在纳米技术、静电纺丝技术等研究中报道的新型耐高温材料应用为电磁吸收材料进行了展望。

关键词 吸波,高温,陶瓷,制备技术

The Latest Progress and Trend in High Temperature Electromagnetic Absorbing Materials

Yang Lijun Wang Mingcun

(Key Laboratory of Bio-Inspired Smart Interfacial Science and Technology of Ministry of Education,
School of Chemistry and Environment, Beihang University, Beijing 100191)

Abstract In this paper the latest reported heat-resistant electromagnetic absorptive materials were summarized for the applications at temperatures $>1\ 000\text{ }^{\circ}\text{C}$, and it was mainly focuses on the inorganic heat resistant materials such as carbon and ceramic materials. The novel heat resistant electromagnetic absorptive materials developed in the reports of nano and electrospinning technologies was outlooked.

Key words Microwave Absorbing, High temperature resistant, Ceramics, Fabrication

0 引言

通讯技术和电子对抗技术的迅速发展对吸波材料的吸波性能要求越来越高,一般传统的吸波材料已难以满足需要。目前美、日和西欧国家在电磁波吸收材料研究和应用上处于领先,虽然主要涉及军事应用,在民用领域已分别研制出了毫米厚度电磁波吸收体。最先进的吸收材料是美国在隐身飞机上的电磁波吸收涂料,可以在较宽的频带内使雷达波的反射降低 $7\sim 10\text{ dB}$ 。我国的吸波材料和电磁波分析开始于20世纪80年代,90年代中后期进入发展阶段,基本上处于跟踪国外和探索阶段。总体上吸波材料和电磁波吸收体的理论分析和应用分析目前还没有形成成熟的理论^[1]。

根据对电磁波吸收机理的不同,吸波材料主要分为电损耗型(如石墨粉、导电高分子、碳化硅、碳纳米管等)和磁损耗型(如铁氧体粉、磁性金属粉、磁性纤维等)两大类。迄今为止,对铁氧体^[2]、金属粉末^[3]等粉类吸波材料已进行了较深入的研究,但粉

类吸波剂普遍存在密度大、单位厚度吸收率低等缺点,新型吸波材料则要求满足“薄、轻、宽、强”等特点。若考虑严苛条件(如高温、氧化和腐蚀等条件)则对吸波材料有更高的要求。目前巡航导弹、地地导弹和空空导弹的速率已达到5马赫以上,未来空天飞机的运行速率更是接近10马赫,这就对经受强烈气动加热的电磁窗口材料提出了耐高温的要求。在气动加热温度超过 $1\ 000\text{ }^{\circ}\text{C}$ 以上情况下,聚合物和金属材料因为化学分解和强度下降等因素已经不能满足吸波材料的使用要求(整体性、高温强度、耐烧蚀性、吸波性能),因此国内外主要针对碳和陶瓷材料及其复合材料作为超高温耐烧蚀吸波材料的研究。

本文对最近报道的 $>1\ 000\text{ }^{\circ}\text{C}$ 耐高温碳基和陶瓷基吸波材料进行了回顾,同时对在纳米技术、静电纺丝技术等研究中发现的新型碳基或陶瓷基耐高温材料应用为电磁吸收材料进行了展望。

1 耐高温吸波材料的选择

纵观国内外现状,目前新型吸波材料主要是缺乏

基础原材料。在设计、合成和制备新型耐高温电磁波吸收剂方面,是国内外研究的热点,力求为电磁吸收材料提供宽频、轻质、高强、易加工、具有温度稳定性的吸收剂^[4]。

手征性材料,比如螺旋形碳纤维,因兼具手性强化吸收、电损耗和各向异性特性,同时密度小、强度大和耐高温(吸收性能随温度变化很小),得到研究者的关注,如 Gifu 大学 S. Motojima 和北京化工大学赵东林等就研究了在 3.76 ~ 18 GHz 反射率小于 -10 dB 的宽频带吸波螺旋碳纤维^[5-6]。但本征性手性材料较难制备,现在基本处于设计制备结构型手性材料上,这也限制了这方面的应用进展。

导电高分子因质轻(1 ~ 2 g/cm³)、加工性好(成型方便)、性能可设计和品种多而受到广泛研究,有可能设计成飞机“灵巧蒙皮”。近几年研究比较多的导电高分子材料有聚苯胺^[7]、聚吡咯^[8]、聚(亚苯基乙烯)^[9]和二茂铁配位高分子^[10]等。但导电高分子的问题在于性能稳定性差、耐热性低和不耐老化,目前还没有达到实用阶段。

由于绝大部分磁性吸收剂(如磁性氧化铁、铁粉等)居里温度偏低,在高温下失去吸波性能,因此磁性吸波材料一般只能用于中常温电磁波吸收。

在传统的高温材料如金属不能发挥作用时(如 > 1 000℃ 的应用环境),高温隐身或高温吸波材料必须采用碳、陶瓷材料及其复合材料,其优点是高温力学性能好(熔点 2 000℃ 以上、蠕变小)、密度低(约为铁的 1/4 ~ 1/3)、吸波性能稳定(电阻型吸波且电阻随温度升高较稳定,无电磁损耗衰减和屈服效应),还可以有效地减弱红外辐射信号;其中碳化硅基陶瓷是制作多波段超高温吸波材料的主要组分^[11]。

2 碳和碳化硅基吸波材料

碳和碳化硅基陶瓷材料是目前研究最多的耐高温吸波材料。据报道,美国已经研究出了 SiC 纤维增强玻璃陶瓷基复合材料,应用在 F117 隐身飞机的尾喷管后沿,能够承受 1 093℃ 的高温^[12]。国防科技大学^[13]和西北工业大学^[14]等高校也进行了此类研究。为了克服碳化硅陶瓷没有磁损耗、吸波频宽较窄的缺点,国防科技大学陈志彦等采用低分子量聚硅烷(LPS)和二茂铁合成出聚铁碳硅烷(PFCS),可制得电阻率低至 10⁻²Ω·m 的 Si-C-Fe-O 纤维,这种含铁粒子的碳化硅纤维将是很好的高温宽频电磁波吸收材料^[15]。如果能够优化铁粒子的含量和分布状态,并且形成批量制备能力,含铁碳化硅材料将对我国开发超高温吸波材料提供有力的技术支撑。

宇航材料工艺 <http://www.yhclgy.com> 2012 年 第 3 期

碳纤维作为吸波材料已有较长的历史,北京航空材料研究院^[16]和天津大学^[17]等也进行了研究。但碳纤维易氧化、电磁参数也不容易调整,所以应用受到很大限制。这一方面是因为碳材料的长期抗氧化技术有待提高,更主要的是国内碳纤维技术不过关,制备多元组分碳纤维材料仅仅处于探索阶段。所以,尽管碳纤维及其复合材料具有耐超高温(>3 000℃ 条件仍可承载、高温导电性、无磁滞损耗)和轻质(密度约 1.8 ~ 2.2 g/cm³,约为常见金属材料的 1/4)的优势,要想获得抗氧化烧蚀、宽频和高效的吸波材料,仍取决于多元碳纤维制备技术和抗氧化技术的突破。

纳米吸波材料兼备了吸波宽频带、质量轻、种类多等特点,是一种极具发展前途的吸波材料,美、俄、法、德、日等国都把纳米材料作为新一代吸波材料加以重点研究和探索。纳米材料的吸波原理是由于纳米材料的量子隧道效应、量子尺寸效应和界面效应,而且这些吸波机理(或效应)在高温下也会保持。磁性金属、磁性氧化物、碳和陶瓷材料的纳米级粉体都得到研究^[18-19]。由于磁性金属及其氧化物高温下磁性减弱,远不如碳和陶瓷材料稳定(包括力学性能、耐候性能和电磁吸收性能),所以尽管纳米铁合金粉或铁氧体具有很强的电磁吸收率,但在高温吸波材料领域,应该研究如何提高碳和陶瓷纳米材料的吸波性能。即在保持碳、陶瓷及其复合材料在力学性能、耐高温性能、抗烧蚀性能、导电介电性能方面的优势的同时,借助纳米材料的宽频吸波机理(量子隧道效应、尺寸效应和界面效应),研究和开发能够实用化的新型高温无机吸波材料。

比如美国继“超黑粉 superblack”后,研究了吸收性能更为优异的“buckypaper”,这是基于 CVD 法生长的约 10 μm 高的单壁碳纳米管阵列森林,据认为接近 0.99 的吸收率来源于纳米管的手性吸收和电磁波在阵列中的反复反射与吸收(图 1)^[20];这就体现了纳米材料在电磁波吸收性能上与传统材料电阻损耗和磁滞损耗完全不同的衰减机理,更为重要的是纳米材料(或纳米阵列)基于微观尺寸效应和宏量界面效应的吸波机理受温度影响很小,这就为纳米技术改造传统吸波材料和应用到高温吸波材料上提供了广阔的空间。北京交通大学和南昌大学等也有这方面的研究报道^[21-22]。

高温吸波纳米陶瓷主要指以 SiC 为基础的掺杂型陶瓷材料,包括 SiC、SiC-C、Si-C-N、Si-C-O、Si-C-Fe 等。它们具有一定的吸波性能,且耐高温、相对密度小、强度大、电阻率高等优点。西北工业大学研究了 Si/C/N 复合陶瓷粉体在厘米波和毫米波范围内具有良好的吸波性能^[23]。但掺杂型纳米陶瓷材料

的问题是纳米化均匀性和吸波性能稳定性,如果有所突破,在高速飞行器上有极为广阔的用途。

若将纳米化和纤维化结合起来,将使陶瓷材料的力学和吸波性能有很大提高,如台湾逢甲大学 Sheng-Cheng Chiu 制备的 SiC 纳米线环氧复合材料在很宽频率范围内具有极佳的电磁波吸收能力,如图 2 所示^[24]。清华大学核能研究院采用聚碳硅烷前驱体法制备了 SiC/CNTs 纳米复合材料, SiC 包覆 CNTs 纳米复合材料的损耗机制以介电损耗为主,当聚碳硅烷含量为 15% 时, SiC/CNTs 纳米复合材料具有最高的介电常数和损耗角,并表现出复合效应^[25]。因此改善陶瓷材料吸波性能,不仅在于开发新型组分陶瓷材料,还应该将纳米技术和纤维技术结合起来,满足诸如工艺性、使用性和可靠性等综合要求。

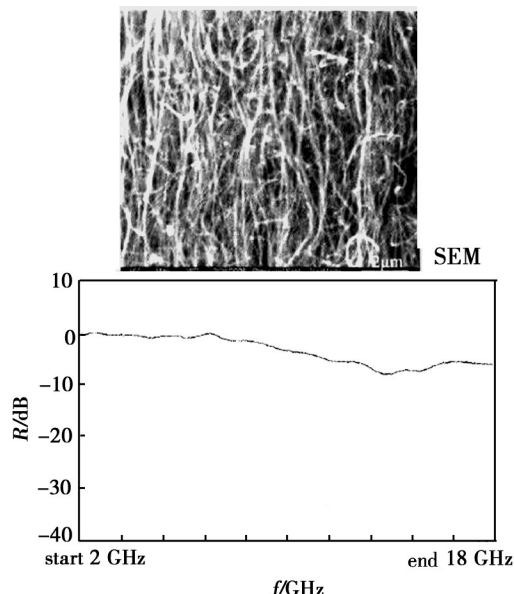


图 1 单壁碳纳米管阵列宽域吸波性能 (厚度 0.46 mm, 面密度 2.5 mg/cm²)

Fig. 1 Electromagnetic absorption of single wall nanocarbon array (height 0.46mm, area mass density 2.5 mg/cm²)

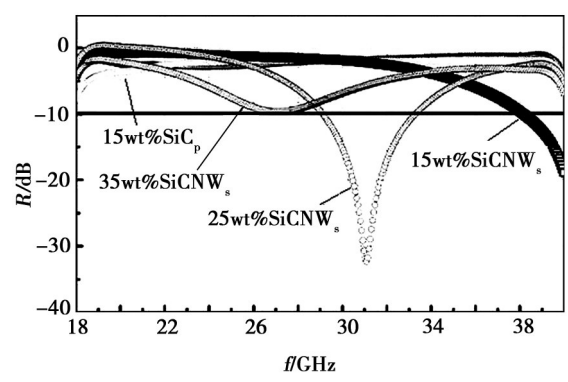


图 2 SiC 纳米线环氧复合材料的宽域强吸波能力 (厚度 2 mm, 密度 1.08 ~ 1.28 g/cm³)

Fig. 2 Electromagnetic absorption of SiC nanowire reinforced epoxy composite (height 2 mm, density 1.08 to 1.28 g/cm³)

对比碳纤维、碳纳米管和碳纳米粉的吸波特性将会发现,材料的多孔结构和高比表面积,增强了表面极化作用和各向异性效应,使纳米材料的电磁波吸收机制(表面极化、量子隧道效应、界面多重散射)得以强化。因此如果能够制备中空或多孔结构的纳米陶瓷纤维,研究其作为高温吸波材料的性能,有很深远的科学与实用价值。

3 静电纺丝技术制备新型耐高温电磁吸收材料

静电纺丝技术是制备纳米级纤维的有效方法,而纳米纤维采用通常的熔体纺丝法是很难实现的(熔体纺丝一般得到 10 μm 直径纤维)^[26]。纳米氧化物陶瓷纤维可由 sol-gel 工艺经静电纺丝而得^[27],但非氧化物陶瓷如碳化硅却最好由聚合物前驱体纺丝后热解制备^[28]。以碳化硅为基础的导电性陶瓷及其复合材料是目前最值得期待和得到最广泛研究的耐高温吸波材料。因此结合纳米技术和静电纺丝技术有望制备新型耐高温陶瓷吸波材料。尽管这一领域的研究刚刚起步,但预计将会制备不同于以往吸波材料结构形式与性能的新型陶瓷吸波材料(纳米化、纤维、多级结构、非氧化物陶瓷)。

美国 Purdue 大学 J. P. Youngblood 经由聚甲基硅烷树脂(用高分子量聚苯乙烯调制纺丝液来满足静电纺丝所需流变性)静电纺丝制备了具有一定空腔结构的纳米 SiC 纤维(图 3)^[29],但并未研究其高温电磁波吸收性能。但可以借鉴空腔纳米 SiC 纤维的制备方法,应用到制备轻质、高强、高效空腔纳米 SiC 纤维吸波材料上。

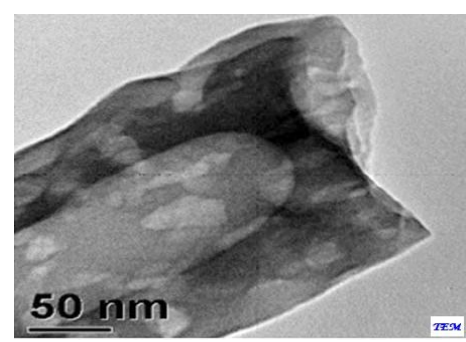


图 3 聚合物前驱体静电纺丝制备 SiC 纳米纤维

Fig. 3 SiC nanofiber by polymer derived electrospinning

采用同轴电纺可以制备多种仿生纳米空芯陶瓷纤维(中空、多通道或卷曲毡状)^[30-32]。如图 4 所示,中科院化学所 Y. Zhao 等采用同轴电纺法制备了多通道结构的 TiO₂ 纤维,不仅具有较大的比表面积,同时具有较高的强度^[31]。德国马普固体研究所 Y. Yan 等制备了含锡的多通道碳微管,直径约 2 ~ 3 μm

[33]。但这些研究并不是针对高温吸波材料,但是在吸波材料研究中这些特种材料的制备方法值得借鉴,可以用来制备特定微观和介观结构的吸波陶瓷材料。

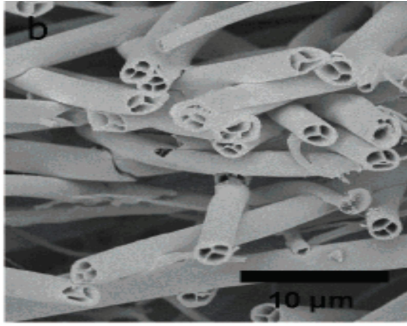


图4 静电纺丝制备多通道 TiO₂ 纤维

Fig.4 Multi-channel TiO₂ fiber by sol-gel derived electrospinning

兰州大学 J. Zhou 等利用碳热还原反应,在静电纺制的含 Ti 氧化硅纳米纤维上生长出 SiC 树枝状纳米棒(直径 100 ~ 300 nm,长度 2 ~ 3 μm,如图 5 所示)[34],制备出树枝状多级纳米复合结构的纳米碳化硅纤维。作者主要为了开发光致发光材料,但树枝状纳米碳化硅材料的独特结构,具有吸收衰减电磁波的机制,将会是一类很有希望的耐高温吸波陶瓷材料,值得进行超高温抗氧化吸波材料的研究。

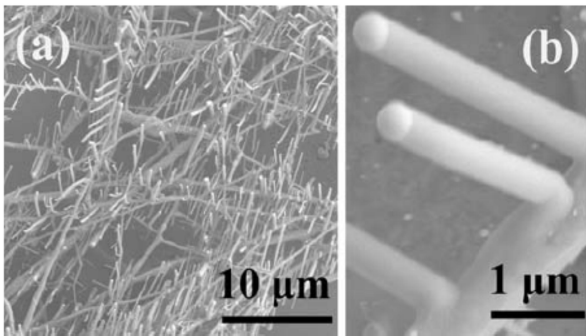


图5 树枝状纳米 SiC 纤维(催化化学气相沉积技术)

Fig.5 SiC nano-tree by catalytic CVD technique

美国加州大学 P. Lu 等通过静电纺丝法制备了聚脲硅氮烷/聚甲基丙烯酸甲酯(PUS/PMMA)和聚脲硅氮烷/聚苯乙烯(PUS/PS)纳米纤维,经 1 560℃ 碳热还原反应制得具有多种形貌的纳米 SiC 纤维;其中经由 PUS/PS 复合纤维可以得到由纳米空洞和褶皱表皮组成的 SiC 纤维,而由 PUS/PMMA 复合纤维可得到由大量纳米线连接起来的纳米空洞 SiC 纤维[35]。这类包含多级纳米结构的碳化硅纤维很有希望具有良好电磁波吸收材料,值得关注并开展类似研究。韩国陶瓷工程与技术研究所 Doh-Hyung Riu 等通过电纺聚碳硅烷树脂和 1 000 ~ 1 400℃ 热解制备宇航材料工艺 <http://www.yhclgy.com> 2012 年 第 3 期

了 SiC 陶瓷毡,其中纤维直径 1 ~ 3 μm;在更高温度下热解会得到带有纳米空隙的纤维结构[36]。这为制备大面积纳米陶瓷吸波材料提供了可能,因为国内聚碳硅烷树脂技术相对成熟,而陶瓷毡易于进一步制备复合材料,是值得深入研究的方向。

如果由静电纺丝法制备具有多腔异型结构的非晶 SiC 基纤维,综合利用各种吸波机制(电损耗、纳米尺寸效应、界面效应等),将会赋予该类型纤维宽频、高效、耐氧化的高温吸波性能,但这类纤维还未见文献报道,是值得关注的研究方向。

4 结语

应用隐身技术提高现代武器系统的攻击和生存能力,提高总体作战效能,已成为各国武器发展的重要组成部分。随着航空航天飞行器速率的提高,可适应高马赫数的高温电磁波吸收材料的发展在一定程度上决定了新型武器研制水平,虽然这些工作主要由军方参与并开展,但高校等科研机构也有大量的关于基础原理、材料合成和原始性能数据等成果。

在高温吸收剂的研究方面还有待于开发种类更多、吸波性能更好的新型吸收剂,以满足不同飞行器隐身材料“轻、宽、高”的要求。耐高温吸波材料不仅要满足使用条件下的电磁波吸收性能,还要考虑和满足其他性能,比如密度要小、强度要高、耐候性、耐空气氧化和高速气流烧蚀(有些时候甚至是决定性的)。

结合纳米技术和特种材料成型技术(如静电纺丝技术),应该加强以碳化硅为基础的陶瓷材料作为耐高温吸波材料的基础和工程研究。

参考文献

- [1] 石南南,高培伟,董波. 电磁吸波材料的吸波机理、特性及其建筑上应用[J]. 功能材料,2007,38:2961
- [2] Kim YongJin, Kim Sung Soo. Magnetic and microwave absorbing properties of Ti and Co substituted M-hexaferrites in Ka-band frequencies (26.5 ~ 40 GHz) [J]. Journal of Electroceramics,2010,24:314
- [3] Elsukov E P, Rozanov K N, Lomaeva S F, et al. Microwave absorbing properties of Fe powders milled in various media [J]. The Physics of Metals and Metallography,2008,106:465
- [4] Saville P. Review of radar absorbing materials [R]. AD-A436262/XAB,2005
- [5] Motojima S, Ueshima N. Vapor phase preparation and properties of NbN/C(carbon coils)/NbN - NbN micro-coils/micro-tubes [J]. Journal of Alloys and Compounds,2005,393:307
- [6] 赵东林,高云雷,沈曾民. 螺旋形碳纤维结构吸波材料的制备及性能研究[J]. 安全与电磁兼容,2009(6):60
- [7] Wan M, Li J, Li S. Microtubules of polyanilines as new

microwave absorbent materials[J]. *Polymers for Advanced Technologies*, 2001, 12: 651

[8] Olmedo L, Hourquehie P, Jousse F. Microwave absorbing materials based on conducting polymers[J]. *Advanced Materials*, 1993, 5: 373

[9] Courric S, Tran V H. The electromagnetic properties of blends of poly (p-phenylene-vinylene) derivatives[J]. *Polymers for Advanced Technologies*, 2000, 11: 273

[10] 唐红梅, 袁茂林, 邓科, 等. 二茂铁配位高分子吸波材料的合成与性能表征[J]. *化学研究与应用*, 2010, 33: 8

[11] Sneddon L G. Chemical routes to ceramics with tunable properties and structures[R]. ADA455765/XAB, 2007

[12] Stomer A R. Stealth aircraft & technology from World War II to the Gulf [J]. *SAMPE Journal*, 1991, 27(4): 9

[13] Liu H, Cheng H, Wang J, et al. Dielectric properties of the SiC fiber-reinforced SiC matrix composites with the CVD SiC interphases[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2010, 491: 248

[14] Ding D, Zhou W, Zhang B, et al. Complex permittivity and microwave absorbing properties of SiC fiber woven fabrics [J]. *Journal of Materials Science*, 2010, 46: 2709

[15] 陈志彦, 王军, 李效东, 等. Si-C-Fe-O 功能陶瓷纤维的制备[J]. *材料科学与工程学报*, 2005, 23: 487

[16] 邢丽英, 刘俊能, 任淑芳. 短碳纤维电磁特性及其在吸波材料中应用[J]. *研究材料工程*, 1998(1): 19

[17] Zou T, Shi C, Zhao N. Microwave absorbing properties of activated carbon-fiber felt dipole array/epoxy resin composites[J]. *Journal of Materials Science*, 2007, 42: 4870

[18] Viau G, Ravel F, Acher O, et al. Preparation and microwave characterization of spherical and monodisperse Co-Ni particles[J]. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 1995, 140: 377

[19] Concas G, Spano G, Cannas C, et al. Inversion degree and saturation magnetization of different nanocrystalline cobalt ferrites[J]. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 2009, 321: 1 893

[20] Mizuno K, et al. A black body absorber from vertically aligned single-walled carbon nanotubes[C]. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, 2009, 106(15): 6044

[21] 朱红, 於留芳, 林海燕, 等. 化学镀镍碳纳米管的微波吸收性能研究[J]. *功能材料*, 2007, 38: 1213

[22] 孙晓刚, 程利, 杜国平. 阵列式碳纳米管薄膜雷达波吸收性能研究[J]. *人工晶体学报*, 2009, 38: 1114

[23] Zhao D L, Luo F, Zhou W C. Microwave absorbing property and complex permittivity of nano SiC particles doped with nitrogen[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2010, 490: 190

[24] Chiu S C, Yu H C, Li Y Y. High electromagnetic wave absorption performance of silicon carbide nanowires in the gigahertz range. *The Journal of Physical Chemistry C*, 2010, 114: 1947

[25] 梁彤祥, 赵宏生, 张岳. SiC/CNTs 纳米复合材料吸波性能的研究[J]. *无机材料学报*, 2006, 21: 659

[26] Deitzel J M, Kleinmeyer J, Harris D, et al. The effect of processing variables on the morphology of electrospun nanofibers and textiles[J]. *Polymer*, 2001, 42: 26

[27] Tekmen C, Suslu A, Cocen U. Titania nanofibers prepared by electrospinning[J]. *Materials Letters*, 2008, 62: 4470

[28] 杨国锐, 延卫. 静电纺丝法机理及其在无机中空微/纳米纤维制备中的研究进展[J]. *材料导报*, 2010, 24: 66

[29] Eick B M, Youngblood J P. SiC nanofibers by pyrolysis of electrospun preceramic polymers[J]. *Journal of Materials Science*, 2009, 44: 160

[30] Wang H S, Fu G D, Li X S. Functional polymeric nanofibers from electrospinning[J]. *Recent Patents on Nanotechnology*, 2009(3): 21

[31] Zhao Y, Cao X, Jiang L. Bio-mimic multichannel microtubes by a facile method[J]. *Journal of the American Chemistry Society*, 2007, 129: 764

[32] Li F, Zhao Y, Song Y. Core-Shell nanofibers: Nano channel and capsule by coaxial electrospinning[M]. In: *Nanofibers*, edited by Ashok Kumar, IN-TECH Publishing (Austria, EU), 2010: 418

[33] Yu Y, Gu L, Zhu C, et al. Tin nanoparticles encapsulated in porous multichannel carbon microtubes: preparation by single-nozzle electrospinning and application as anode material for high-performance Li-based batteries[J]. *Journal of the American Chemistry Society*, 2009, 131: 15984

[34] Zhou J Y, Chen Z Y, Zhou M, et al. SiC nanorods grown on electrospun nanofibers using Tb as catalyst: fabrication, characterization, and photoluminescence properties[J]. *Nanoscale Research Letters*, 2009(4): 814

[35] Lu P, Huang Q, Mukherjee A, et al. Effects of polymer matrices to the formation of silicon carbide (SiC) nanoporous fibers and nanowires under carbothermal reduction[J]. *Journal of Materials Chemistry*, 2011, 21: 1005

[36] Shina D-G, Riu D-H, Kim H-E. Web-type silicon carbide fibers prepared by the electrospinning of polycarbosilanes [J], *Journal of Ceramic Processing Research*, 2008(9): 209

(编辑 任涛)