

新型吸波材料研究进展

孙志岗 乔小晶 任庆国 李旺昌

(北京理工大学机电学院,北京 100081)

文 摘 以铁氧体复合吸波材料为例,概述了吸波材料发展趋势;介绍了两种新型隐身材料(碳纳米管复合吸波材料和左手材料)的发展现状,并对我国吸波材料的发展提出一些建议。

关键词 隐身材料,新型吸波材料,纳米材料,左手材料

Research Progress on Novel Wave-Absorbing Materials

Sun Zhigang Qiao Xiaojing Ren Qingguo Li Wangchang

(School of Mechatronic Engineering, Beijing Institute of Technology, Beijing 100081)

Abstract This paper summarizes the current situation of the development of wave-absorbing materials. And the novel wave-absorbing materials are laid a strong emphasis, which requires light, thin, broad-band and strong materials, such as nano-materials and the left-handed materials. Moreover, the developing trend on novel wave-absorbing materials is prospected. Further more, some suggestions have been provided for the development of the novel wave-absorbing materials in the future.

Key words Stealth material, Novelty absorbing material, Nanomaterial, Left-handed material

0 引言

现代战争中,隐身飞机在军事突防以及主动进攻方面作用日益强大。最初,战机主要依靠提升飞行高度和速度来提高其安全性,随着激光炮以及近、中、远程导弹等现代防控体系的发展,该方法已不能满足信息化时代作战需要,这便催生了由外形设计和吸波材料涂覆来实现的隐身技术^[1]。美国 F-117A 隐形战机充分利用了这两种技术的优点,在巴拿马战争、科索沃战争以及伊拉克战争中作用非凡^[2]。我国在隐身飞机领域发展也比较迅速,第四代双发重型隐形战机已多次成功试飞。

目前,各国研究较多的吸波材料分为传统吸波材料和新型吸波材料两类。传统吸波材料^[2]以涂覆型材料为主,例如金属和铁氧体纳米微粉;而新型吸波材料则主要是纳米复合材料以及电磁超介质材料,其中,复合型吸波材料主要是碳纳米结构与吸波材料的复合体,而电磁超介质则是一种具有天然媒质所不具备的、超常物理性质的人工复合结构或媒质,它是由中心硬质基板外嵌特殊结构的金属基片所构成的

“三明治”式复合结构^[3]。广义上说,隐身技术主要包括雷达隐身、红外隐身、激光隐身以及可见光隐身,目前,随着全球雷达定位系统在军事领域中的广泛应用,大部分军事目标的探测与识别也主要是基于频带较宽的雷达波段,使得对于雷达波段的隐身成为当前隐身技术发展的重点和光电对抗技术研究的焦点,而探索“轻、薄、宽、强”的新型吸波材料则成为这一领域技术突破的难点。

1 传统吸波材料现状

当前,吸波材料发展的主体仍是磁性材料,其中,铁氧体是发展最早且较为成熟的一种,它主要包括铁系、碳系、陶瓷类吸波材料^[4],而六角晶系磁铅石型铁氧体吸波材料的吸波性能最好^[5]。国内外铁氧体复合吸波材料研究较早,且已取得显著成果。然而,目前广泛研究使用的传统金属和铁氧体超微粉,大多存在密度大、吸收频带窄、电磁波吸收率低等缺点,难以适应当今吸波材料发展总趋势。

2010年,R. S. Meena等^[6]通过固相反应制备了U型六方铁氧体微波吸收材料,其作用频率为8.2~

收稿日期:2012-10-15;修回日期:2012-11-21

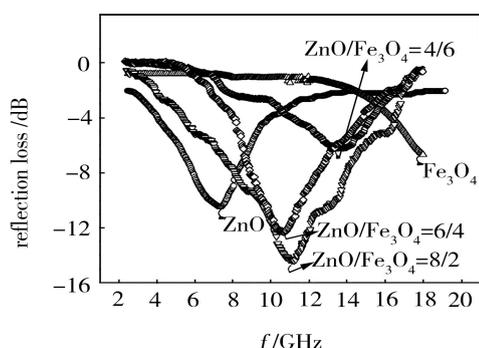
作者简介:孙志岗,1988年出生,博士研究生,主要从事雷达波段吸波材料的研究。E-mail:2120110210@bit.edu.cn

12.4 GHz, 并分别用 P^{5+} 、 La^{3+} 替换该材料中的 Co^{2+} 、 Ba^{2+} , 得到 $Ba_4(Co_{1-5x}P_{2x})_2Fe_{36}O_{60}$ 和 $(Ba_{1-3x}La_{2x})_4Co_2Fe_{36}O_{60}$ 发现, 替换后材料的平均吸收率都超过 96%, 且最大吸收率可达 99.8%, 得到比替换前更好的吸波性能, 但其反射损耗 < -10 dB 的带宽不足 2 GHz。

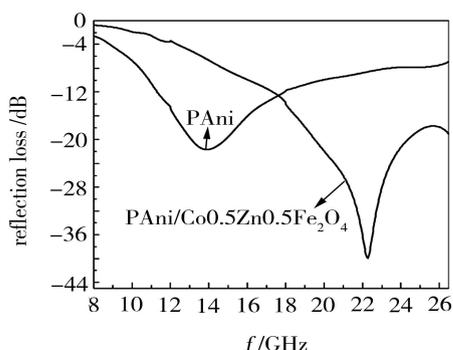
2011 年, M. J. Iqbal 等人^[7] 用化学共沉淀法合成了一种单相 W 型六角锥型铁氧体结构—— $BaCo_2Fe_{16-2x}(ZrMn)_xO_{27}$, 发现在 10 kHz 响应频段下, Zr-Mn 添加剂的加入增大了材料的电磁损耗值。在铁氧体材料中加入 Ni、Mn、Zr 等过渡金属, 虽然得到较好的隐身效果, 却使铁氧体材料密度大大增加, 这不利于吸波材料轻质要求的实现, 而探索一些空心或者管

状结构则可望达到两全其美的效果^[8-9]。

2010 年, 吉林大学的 Cao Jing 等^[10] 使用溶液合成法制备出花状纳米 ZnO/Fe_3O_4 复合吸波材料, 其电磁波吸收性能比单纯 ZnO 或 Fe_3O_4 优良得多, 制备方法简单、适用, 且管状和花状结构使材料密度有所降低; 但其反射损耗 < -10 dB 的最大带宽不足 3.5 GHz, 且最低反射损耗仅 -15 dB [图 1(a)], 反射损耗带宽偏窄和吸收峰值偏低成为限制该材料发展的瓶颈。R. T. Ma 等人^[11] 采用机械合金化法制备了不同 Co 含量的 PAni(聚苯胺)/ $Co_{0.5}Zn_{0.5}Fe_2O_4$ 合金, 测得其在 8~24 GHz、2.0 mm 厚样品的反射率损失 < -20 dB 的带宽达 4.5 GHz, 且吸收峰值达 -39.9 dB [图 1(b)]。



(a) 材料厚度为 1.5 mm



(b) 材料厚度为 2.0 mm

图 1 材料厚度分别为 1.5 和 2.0 mm 时的反射损耗

Fig. 1 Reflection loss determined in the thickness 1.5 mm and 2.0 mm

R. T. Ma 等人^[11] 的研究表明, 对于传统吸波材料的选择探究更加趋向于响应频带宽、波段兼容性好、密度小的复合材料。另外, 人们在进一步提高与改进传统吸波材料的同时, 正致力于多种新型吸波材料的探索, 例如, 以碳纳米管复合材料和左手材料为代表的新型吸波材料, 这些材料克服了传统吸波材料的以上缺点, 在减少雷达散射界面(RCS)上更有成效。

2 新型吸波材料

2.1 碳纳米管复合吸波材料

国外对碳纳米管与有机聚合物复合材料进行了深入研究。2004 年, Roberts 等人^[12] 用溶液合成的方法制备了单壁碳纳米管(SWCNTS)/聚碳酸酯复合材料, 该材料对一些频段的电磁波具有较强的吸收能力。同年, 印度科研人员^[13] 通过 CVD 法得到有序、均一排列的镍填充多壁碳纳米管(MWNTS), 发现其在磁存储方面具有十分重要的应用前景。

2008 年, 日本研究者^[14] 基于印度科研人员的研宇航材料工艺 <http://www.yhclgy.com> 2013 年 第 2 期

究, 将 MWNTS 与聚亚胺酯类有机物复合, 研究发现, 在 18~26.5 GHz 波段的吸波峰值达 -40 dB, 50~75 GHz 波段的吸波峰值达 -60 dB, 极大地加宽了吸收波段和吸波峰值, 这进一步肯定了碳纳米管复合材料作为吸波材料的价值。

2009 年, Sharma Rahul 等人^[15] 将 Ni-P 镀于掺杂 Ni、Ti 的 M 型纳米钡铁氧体上, 形成电镀 Ni-P/ $BaNi_{0.4}Ti_{0.4}Fe_{11.2}O_{19}$, 这种纳米复合吸波材料在 12.4~18 GHz 的反射衰减值可达 -28.70 dB, 而经 400°C 退火 4 h, 其反射衰减可降到 -35.90 dB, 作用频宽相应增加, 说明了淬火煅烧对于材料反射衰减有利。同年, 美国人^[16] 研制出一种多功能碳纳米管复合隐身涂层, 他们将这种材料涂覆在装备表面, 可同时削弱敌方多个波段电磁波包括可见光、近红外、激光和雷达射线等的威胁。这就将碳纳米管吸波材料的研究推广到另外一个更高的高度, 有力地说明了碳纳米管吸波材料吸波频带宽的特性。

2010 年, K. Jin-Bong 等^[17] 以双层的 Dallenbach

型雷达吸波材料为基础,设计、优化得到宽频雷达聚合物多层布吸波材料,并进一步探究发现,可通过复合涂层中添加的碳纳米材料量的多少来控制其电磁特性,这对于电磁材料吸波特性的优化十分有用,促使科研人员更加细致、直观地去调控这些材料的性质,拓宽了吸波材料设计、优化思路。

我国在这个领域起步较晚,但也取得了非常可观的研究成果。北京交通大学林海燕等人于2007年和2008年分别研究了Fe填充^[18]和Co填充^[19]的碳纳米管复合材料的吸波性能,发现用Fe填充复合物在厚度为3.5 mm时,最大吸收峰值为-22.73 dB,反射衰减<-10 dB的带宽达4.22 GHz,而用Co填充的碳纳米管则在复合物厚度为3.5 mm时,最大吸收峰值可达-39.32 dB,反射衰减<-10 dB的带宽达3.47 GHz,两者都比单纯的碳纳米管吸波性能优良得多。之后又用相关理论计算并实验验证了材料厚度 d_m 和反射损耗匹配频率 f_m 之间的关系,发现复合物材料厚度越大,吸收峰值越向低频段移动,这对于碳纳米管复合吸波材料的优化设计具有十分重要的价值,为以后科研人员研究碳纳米管复合吸波材料提供十分重要的理论依据。

2008年,同济大学刘玲等^[20]将不同管径的MWNTS添加到环氧618与环氧6360组成的混合物中,发现其在3.9~12.4 GHz最大吸收强度均在-30~-40 dB,反射率<-10 dB的吸收带宽均达到2.5~3.0 GHz,但研究只是停留在实验上,其应用性研究则未见报道。

2009年,台湾学者^[21-22]研究MWNTS与聚甲基丙烯酸甲酯复合而成的吸波材料,发现其在2~18 GHz峰值可达-32.67 dB。2010年,Tianchun Zou等^[23]在Ni/Al₂O₃的催化下,用甲烷CVD法制备出Ni纳米线填充的MWNTS,他们发现它与石蜡组成的复合材料在6.4~11 GHz反射损耗达到-10 dB,且在8.0 GHz其峰值达-23.0 dB,总结发现随着Ni纳米线的增多,材料 ϵ 及 μ 均有所提高,其带宽也相应增大,顺应了新型吸波材料“轻、薄、宽、强”的总趋势。

碳纳米管的缺点主要表现为其磁导率相对较小^[24]。而克服这些缺点也成为碳纳米管复合材料的一大难题。目前,为了增强和改善碳纳米管的微波吸收性能,科研人员通常在其管腔中填充磁性颗粒或合金,但研究过程中,存在以下三个亟待解决的问题:第一,制备和填充碳纳米管的产物纯化问题,制备过程中引入的杂质,严重影响材料的吸波性能;第二,碳纳米管材料在溶剂中较难分散的问题;第三,复合碳纳

米管材料的制备问题。

2.2 电磁超介质吸波材料——左手材料

电磁超介质是指在传统媒质材料中嵌入特定的几何结构单元,形成与传统自然媒质电磁特性不同甚至相反的人工介质材料。由于其电磁特性异常,过去30年里,受到越来越多国内外学者的关注,这种新型的人工材料主要包括左手材料(Left-hand-material, LHM)、光子晶体以及复合左右手传输线,它们在电磁波隐形、平板天线以及耦合器的设计方面应用甚广,其中用于隐身领域的主要是左手材料。

人们研究左手材料虽然起步较晚,但其存在性一经证实,便引起了广大研究人员的兴趣。1968年,Veselag对电磁波在 ϵ 和 μ 同为负的介质中的传播特点作过理论研究,但由于自然界中并没有发现这种介质,起初并未引起人们关注。直至1996年,英国帝国理工学院Pendry等人相继提出理论模型,并采用周期性排列金属直导线(wires)和开口谐振环(SRR)分别在微波波段实现了 $-\epsilon$ 和 $-\mu$,左手材料才迅速发展起来^[25-26]。

2007年,瑞典人和美国人用不同几何结构和硬质表面的吸波材料制备涂层,测得各自相关吸波参数^[27],发现在单一极化 T_m 波情形下,横截面越长、越圆,其隐身效果越优良,理想的多层径向梯度超介质材料作为涂层比理想的完美磁导体(PMC)作为涂层效果更佳,但涂层厚度较大(约30 mm),应用起来十分不便,相关研究也只是停留在理论阶段。

2010年,西班牙人^[28]将人工磁导体(AMC)结构用于增强透射、减少雷达散射截面(RCS),并用两种设计来实现:一是仅用具有重叠频带的AMC表面;二是用完美的电导体(PEC)和AMC表面相结合,于电磁波暗室中测量各自散射角和反射振幅,分析、比较发现,第一种使RCS降低更加明显。说明了AMC单独作为吸波材料的可行性。

2011年,德国人^[29]则发现非晶态金属纳米微粒做成的低电导率壳层具有可调谐性,可用于遮蔽电介质微球,并设计模型在600~1 200 THz波段仿真整个壳层体系,发现其散射损耗达70%,这与实际情况非常相近。同年,我国Liangkui Sun等人^[30]设计了一种在2~4 GHz起作用的超材料(MA),发现该材料在该频段内存在两个吸收峰,分别为2.24和3.46 GHz,均由电磁共振引起;并且发现材料厚度为4 mm时,响应频段内吸波率达68%;实验中他们发现这种超物质材料的频率选择表面(FSS)与容抗和感抗引起的共振效应并无直接关联。

清华大学 Jingbo Sun 等人^[31]提出用“超材料反射波相消干涉”理论设计“宽频带吸波材料”的方法,并用“CST 微波工作室”仿真、探索其吸波机制,优化、设计出由四层电介质作基片组成的吸波材料,其所涉及材料的组成以及 SRRs 结构的相关层厚见图 2,图中尺寸相关参数数值见表 1,发现这三种 SRRs 结构可在 0~30 GHz 形成合适的折射率,致使电磁损耗而实现宽频带范围内对电磁波的吸收。通过计算 S_{11} 的结果显示,在 0~30 GHz 的频带内显示两种吸

收峰,高频(>10 GHz)峰随顶层厚度 d_4 增加出现红移现象,这可由抗反射理论解释;而低频峰(<10 GHz)却不随 d_4 的增加而改变,这是由三种 SRRs 结构的电磁共振损耗所引起。在基于抗反射理论前提下,用 CST 软件数值计算这种超材料的电磁波吸收性能,显示它在 0~70 GHz 有 60 GHz 的强吸收带宽,假如这种材料得以实现,会对新型超材料的发展起巨大的推动、指导作用。

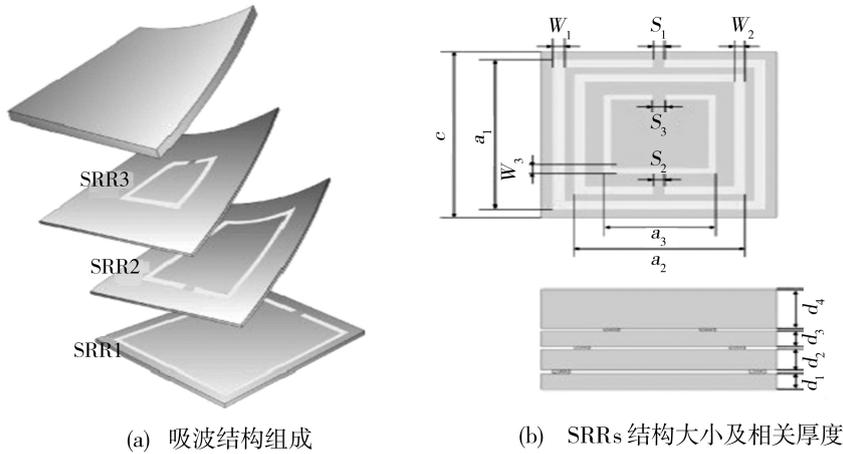


图 2 吸波结构组成和 SRRs 结构大小及相关厚度

Fig. 2 Fabrication of absorber structure and typical size of the SRRs and layers thickness

表 1 超材料结构尺寸参数的相关数值¹⁾

Tab. 1 Typical size of the metamaterial structure

超材料	结构尺寸参数/mm			
SRR1	$a_1 = 5.8$	$W_1 = 0.3$	$s_1 = 0.3$	$d_1 = 0.6$
SRR2	$a_2 = 4.3$	$W_2 = 0.3$	$s_2 = 0.3$	$d_1 = 0.8$
SRR3	$a_3 = 3.0$	$W_3 = 0.25$	$s_3 = 0.35$	$d_3 = 0.6$

注:1) $c = 6.4$ mm; copper thickness = 0.017 mm; $d_4 = 2.5$ mm。

目前,对左手材料的研究还处于理论验证和实验阶段,还有许多问题需要解决。由于左手材料结构设计多样,表征复杂,研究者大多应用计算机仿真、数值分析以及程序设计等,随着对左手材料的深入研究,问题会逐一解决,最终会实现多频段内隐身或对特定对象的隐身目标。

3 结语

根据我国吸波材料研制和发展现状,建议:(1)加强碳纳米管复合吸波材料的制备、结构与性能优化及设计等方面的基础研究;(2)政府应加大力度,注重国内光电对抗技术的发展,培养该专业创新型人才;(3)尤其注重宽频段吸波材料研发。

参考文献

[1] 胡传焯等. 隐身涂层技术[M]. 北京:化学工业出版社, 2004:183-363

[2] 焦桓,周万城. 雷达吸收剂研究进展[J]. 材料导报, 2000(3): 11-12

[3] 罗晓,李俊,孙晓金. 隐身技术的产生与发展[J]. 科技信息, 2012(34): 422-423

[4] Robert C, Pullar et al. Hexagonal ferrites: A review of the synthesis, properties and applications of hexaferrite ceramics [J]. Progress in Materials Science, 2012(57): 1191-1334

[5] 韩志全. 超高频软磁平面六角铁氧体和铁氧体复合材料研发动态[J]. 磁性材料及器件, 2010(6): 1-9

[6] Meena R S, Bhattacharya S, Chatterjee. Development of “tuned microwave absorbers” using U- type hexa ferrite [J]. Materials & Design, 2010(08): 3220-3226

[7] Iqbal M J, Khan R A, Mizukami S, et al. Tailoring of structural, electrical and magnetic properties of BaCo W- type hexaferrites by doping with Zr-Mn binary mixtures for useful applications [J]. Journal of Magnetism and Magnetic Materials, 2011(8): 2137-2144

[8] Cao S W, Zhu Y J. Iron oxide hollow spheres: micro-wave-hydrothermal ionic liquid preparation, formation mechanism [J]. Crystal Phase and Morphology Control and Properties Acta Mater., 2009, 57: 2154-165

- [9] Lian Jiabiao, Duan Xiaochuan, Ma Jianmin, et al. Hematite (α - Fe_2O_3) with various morphologies; ionic liquid-assisted synthesis[J]. Formation Mechanism, and Properties ACS Nano, 2009, 3(11): 3749-3761
- [10] Cao Jing, Fu Wuyou, Yang Haibin, et al. Fabrication, characterization and application in electromagnetic wave absorption of flower-like $\text{ZnO}/\text{Fe}_3\text{O}_4$ nanocomposites[J]. Materials Science and Engineering B-Advanced Functional Solid-State Materials, 2010(11): 56-59
- [11] Ma R T, Zhao H T, Zhang G. Preparation, characterization and microwave absorption properties of polyaniline/ $\text{Co}_{0.5}\text{Zn}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ nanocomposite [J]. Materials Research Bulletin, 2010(45): 1064-1068
- [12] Roberts J A, Imholt T, Ye Z. Electromagnetic wave properties of polymer blends of single wall carbon nanotubes using a resonant microwave cavity as a probe [J]. Applied Physics, 2004,95(8): 4352-4356
- [13] Tyagi P K, Singha M K, Misra A, et al. Preparation of Ni-filled carbon nanotubes for key potential applications in nano technology[J]. Thin Solid Films, 2004(69): 127-130
- [14] Yuen Siuming, Ma Chenchu, et al. Effect of processing method on the shielding effectiveness of electromagnetic interference of MWCNT/PMMA composites[J]. Composites Science and Technology, 2008(68): 963-968
- [15] Sharma Rahul, Agarwala R C, Agarwala Vijaya. Development of electroless (Ni-P)/ $\text{BaNi}_{0.4}\text{Ti}_{0.4}\text{Fe}_{11.2}\text{O}_{19}$ nanocomposite powder for enhanced microwave absorption[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2009(7): 357-365
- [16] Al-Saleh M H, Sundararaj U. A review of vapor grown carbon nano-fiber polymer conductive composites [J]. Carbon, 2009(47): 2-22
- [17] Kim Jinbong, Kim Chungon. Design of broad band radar absorbing composite laminates [C]//Multi-functional materials and structures III. PTS 1 and 2 Advanced Materials Research, 2010: 951-954
- [18] Lin Haiyan, Zhu Hong, Guo Hongfan, et al. Investigation of the microwave-absorbing properties of Fe-filled carbon nanotubes[J]. Materials Letters, 2007(43): 3548-3550
- [19] Lin Haiyan, Zhu Hong, Guo Hongfan, et al. Microwave-absorbing properties of Co-filled carbon nano-tubes[J]. Materials Research Bulletin, 2008(43): 2697
- [20] 刘玲, 梁燕民. MWNTs/环氧的吸波与力学性能 [J]. 宇航材料工艺, 2008,38(1): 40-43
- [21] Huang Yuanli, Yuen Siuming. Morphological, electrical, electromagnetic interference (EMI) shielding, and tribological properties of functionalized multi-walled carbon nanotube/poly methyl methacrylate (PMMA) composites [J]. Composites Science and Technology, 2009(6): 1991-1996
- [22] Zhang Chunsheng, Ni Qingqing. Electromagnetic interference shielding effect of nano composites with carbon nanotube and shape memory polymer [J]. Composites Science and Technology, 2007(67): 2973-2980
- [23] Zou Tianchun, Li Haipeng, et al. Electromagnetic and microwave absorbing properties of multi-walled carbon nanotubes filled with Ni nanowire [J]. Alloys Compd, 2010(496): L22
- [24] 姚文惠, 黄英. 碳纳米管在吸波材料中的研究与应用 [J]. 宇航材料工艺, 2012,42(5): 5-9
- [25] 崔万照, 等. 电磁超介质及其应用 [M]. 北京: 国防工业出版社, 2008: 32-79
- [26] 吴群, 等. 左手材料理论及其应用 [M]. 北京: 国防工业出版社, 2010: 51-152
- [27] Kildal Per-Simon, Ahmed Kishk, Zvonimir Sipus, RF invisibility using metamaterials: Harry Potter's cloak or the emperor's new clothes [J]. IEEE, 2007: 2361-2364
- [28] Cos M E, Alvarez Y, Las-Heras F. A novel approach for RCS reduction using a combination of artificial magnetic conductors [J]. Progress in Electromagnetics Research, 2010(7): 147-159
- [29] Stefan Muhlig, Mohamed Farhat, Carsten Rockstuhl, et al. Cloaking dielectric spherical objects by a shell of metallic nanoparticles [J]. Physical Review, 2011(5): 195116-1-195116-7
- [30] Sun Liangkui, Cheng Haifeng, Zhou Yongjiang, et al. Low-frequency and broad band meta-material absorber: design, fabrication, and characterization [J]. Applied Physics A Material Science & Processing, 2011(9): 49-53
- [31] Sun Jingbo, Liu Lingyun, Dong Guoyan, et al. An extremely broad band metamaterial absorber based on destructive interference [J]. Optics Express, 2011(10): 21155-21162

(编辑 李洪泉)