

包覆型纳米纤维吸收剂的电磁性能研究

傅成武¹⁾ 张拴勤²⁾ 陈明清^{1)†}

1) (江南大学食品胶体与生物技术教育部重点实验室, 无锡 214122)

2) (总装备部工程兵科研一所, 无锡 214035)

(2012年2月26日收到; 2012年4月4日收到修改稿)

采用化学镀方法制备出纳米磁性金属包覆碳纤维吸收剂, 分析比较了包覆前后纳米纤维长度对吸收剂电磁参数和比饱和磁化强度的影响. 在此基础上优化制备了雷达波吸收涂层样板, 检测结果表明, 制备的样板具有较好的雷达波吸收性能.

关键词: 纳米纤维, 雷达波吸收剂, 电磁参数

PACS: 75.50.Cc, 81.40.Rs, 75.50.-y

1 引言

雷达波吸收材料是一种能够吸收电磁波、降低目标雷达特征信号的功能性材料, 是实现武器装备雷达隐身的主要途径之一^[1-4]. 吸收剂是雷达波吸收材料的关键, 决定着雷达波吸收材料吸波能力的强弱和大小. 目前, 雷达波吸收性能较好的吸收剂主要是以磁损耗为主的铁氧体, 已经在多种型号上得到了应用. 而针对雷达波吸收材料厚度要薄、重量要轻、吸收波段要宽、吸收强度要高的技术要求, 国内外都在进一步开发新的吸收剂品种^[5].

对于各向同性磁性吸收剂, 其磁导率遵从 Snock 关系的限制:

$$(\mu - 1)f_r = \frac{4}{3}\gamma M_s, \quad (1)$$

式中 μ 为磁导率, f_r 为截止频率, 在截止频率处将出现最大的磁损耗, γ 为旋磁比参数, M_s 为饱和磁化强度, 是材料结构不敏感的参量. 该式表明磁导率的极大值受使用频率的限制. 对雷达波低频端, 如 3 GHz 时, 铁基金属的极限磁导率约为 7, 如果考虑实际使用时还需要加入相当数量的黏合剂, 按照

等效介质理论, 其等效磁导率还要有所降低. 对常规各向同性吸收剂提高磁导率只有两条出路: 一是提高吸收剂体积浓度; 二是努力提高 M_s , 例如选用目前 M_s 值最高的铁钴合金或 Fe_8N 粉, 但其 M_s 值也仅比纯铁粉提高 10%—15%, 同时造成成本大幅提高.

综上所述, 各向同性磁性吸收剂的进一步发展已经很困难, 各向异性磁性材料现已成为雷达波吸收剂研究的主要方向^[6]. 从理论上预测, 各向异性雷达波吸收剂的磁导率要比各向同性的雷达波吸收剂高近二个数量级. 各向异性材料包括磁晶各向异性磁性材料^[7]和形状各向异性磁性材料两种. 六角晶系铁氧体是一种具有平面六角磁晶各向异性特征的材料系列^[8], 这类材料具有很强的磁晶各向异性, 其中平面内磁晶各向异性场 H_k^φ 与垂直于平面的主轴方向的磁晶各向异性场 H_k^θ 之间存在两个数量级以上的差异, 此时各向同性材料的 Snock 关系式不再适用, 磁导率与截止频率的关系式为

$$(\mu - 1)f_r = \frac{2}{3}\gamma M_s \left(\sqrt{\frac{H_k^\theta}{H_k^\varphi}} + \sqrt{\frac{H_k^\varphi}{H_k^\theta}} \right). \quad (2)$$

如果 H_k^θ 比 H_k^φ 高两个数量级, 则在同样的截止频

* 国家自然科学基金 (批准号: 20876070) 资助的课题.

† E-mail: mqchen@jiangnan.edu.cn

率情况下,磁导率可能提高一个数量级.我国曾在上世纪70年代集中力量研制了CoZn取代W形六角铁氧体吸收剂,其磁导率确实比各向同性尖晶石铁氧体系列有明显提高,但进一步改善性能仍然有许多困难.首先其 M_s 远低于磁性金属,其次居里温度低、温度稳定性差,第三是继续提高磁导率必须充分利用其各向异性结构,在工艺上带来许多困难.目前普遍只能采用混乱分布作为各向同性材料使用,从而削弱了其磁晶各向异性材料带来的优势.

形状各向异性材料为大幅度提高磁导率和磁损耗提供了一个广阔空间.这类材料往往涉及到纳米材料系列,包括一维的磁性纤维和二维的磁性膜.理论上可以考虑处理扁平旋转椭球体,此时磁导率和截止频率的关系可描述为

$$(\mu - 1)f_r^2 = (2.8)^2 4\pi M_s (H_k + 4\pi M_s D), \quad (3)$$

式中 D 为旋转椭球体扁平轴向退磁因子,由该式可以推出不同截止频率下磁导率的最大值极限,对 $4\pi M_s = 20 \text{ kOe}$, ($1 \text{ Oe} = 79.5775 \text{ A/m}$),在 2 GHz 时 μ 可达到800左右, 5 GHz 时 μ 可达到100左右,比各向同性磁性材料高两个数量级.

纳米碳纤维是直径为50—200 nm,长度为50—100 μm ,长径比为100—500的碳材料,具有高导电性、大比表面积以及管状结构和较高的介电常数.经表面改性或化学掺杂,可以进一步改善纳米碳纤维的电导率和磁导率,成为电磁损耗型吸波纤维,用于雷达吸波材料^[9].

本文采用化学镀法制备出纳米磁性金属包覆碳纤维吸收剂,比较了包覆前后纳米纤维长度对吸收剂电磁参数、雷达波反射系数和比饱和磁化强度的影响,确定了最佳制备工艺条件.

2 实验

2.1 纳米磁性金属包覆碳纤维吸收剂的制备^[10,11]

碳纤维是由聚丙烯腈纤维在高温下处理得到的.纳米碳纤维是一种具有大比表面积的物质,其比表面积达到约 $300 \text{ m}^2/\text{g}$,而且其表面不像金属一样具有化学镀活性,要在其表面镀上金属具有相当

的难度.先对纳米纤维表面进行氧化、敏化等处理以去除纳米纤维表面的杂质和油污,敏化剂采用氯化亚锡溶液.将一定量的氯化亚锡溶解在酸性水溶液中,加入纳米纤维,超声波振荡分散,过滤,水洗.然后将已经敏化处理的纳米纤维浸入弱酸性的氯化钯溶液中,然后进行超声波振荡分散后过滤,水洗.将经过敏化处理的纳米纤维放入化学镀液中,化学镀液由浓度为 30 g/L 的氯化镍、 16 g/L 的硫酸亚铁铵、 10 g/L 的次亚磷酸钠、 100 g/L 的焦磷酸钠、 50 g/L 的氯化铵和 160 g/L 的氨水组成.

将经过化学镀的样品进行后处理,将镀上金属层的粉末用蒸馏水洗涤后放入烘箱中,在 $80\text{--}100 \text{ }^\circ\text{C}$ 下烘干得到样品.

2.2 性能检测

采用日本HITACHI公司的H-800型透射电子显微镜(TEM)测试样品的形貌、粒度及均匀性等显微结构;采用振动磁强计测试样品的比饱和磁化强度和内禀角顽力等参数.

将制备的样品和环氧树脂以一定的质量百分比充分混合均匀,在未完全干燥以前压入同轴线模具(外径尺寸为 $7_{-0.02}^{+0.03} \text{ mm}$,内径为 $3.04_{-0.04}^{+0.01} \text{ mm}$)中,然后用较高目数的细砂纸打磨表面,使样品表面的光洁度达到要求.用HP8510D矢量网络分析仪测试电磁参数频谱特性.测试的波段为S, C, X, Ku波段($2\text{--}18 \text{ GHz}$).

将制备的吸收剂样品和环氧树脂以一定重量比混合均匀,采用高压无空气喷涂将涂料喷涂在 $180 \text{ mm} \times 180 \text{ mm}$ 光滑平整的铝板表面,待涂层表干后再喷下一道,直到总厚度达到预定的要求.在微波暗室用HP8510D矢量网络分析仪测试样板的雷达波反射系数.

3 结果与讨论

3.1 纳米纤维包覆前后的表面形貌

图1是纳米纤维包覆前后的TEM照片.对比包覆前(a)和包覆后(b)的电镜照片,可以明显看出处理过后的纳米纤维被均匀的包覆上了一层磁性(FeNi)层.

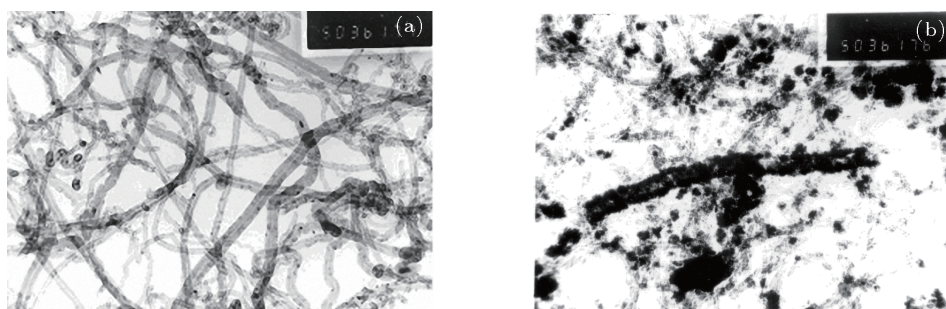


图1 纳米纤维包覆前后的透射电镜照片(放大倍数5万倍) (a) 包覆前; (b) 包覆后

3.2 不同长度纳米纤维包覆前后的电磁参数

3.2.1 纳米纤维包覆前后的介电常数

长度分别为 $60\ \mu\text{m}$, $30\ \mu\text{m}$ 和 $15\ \mu\text{m}$ 的纳米纤维吸收剂和环氧树脂混合后的介电常数频谱曲线如图2所示, 其中吸收剂的固含量均为 20%.

可以看出, 纳米纤维的介电常数 ϵ' 和介电损

耗 ϵ'' 随频率的增加呈下降趋势, 这一点对展宽材料吸收频带是有利的. 随着纤维长度的增加, 样品的导电性变强, 甚至可能形成导电网络, 因此样品的 ϵ' 和 ϵ'' 均增大.

图3给出了长度为 $60\ \mu\text{m}$, $30\ \mu\text{m}$ 和 $15\ \mu\text{m}$ 的纳米纤维包覆磁性 FeNi 合金后的吸收剂和不同量环氧树脂混合后的介电常数, 其中吸收剂的固含量均为 20%.

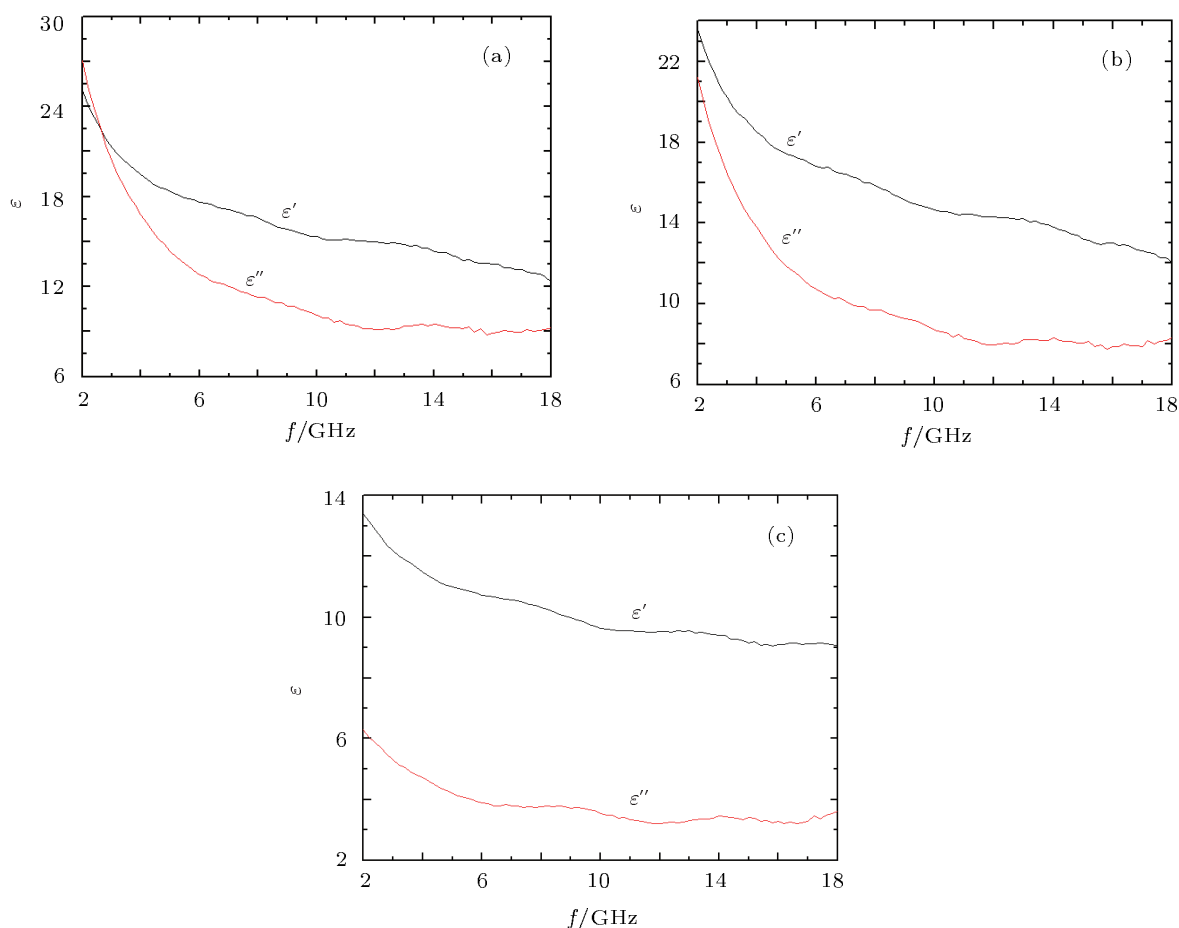


图2 不同长度纳米纤维包覆前的介电常数频谱 (a) $60\ \mu\text{m}$; (b) $30\ \mu\text{m}$; (c) $15\ \mu\text{m}$

通过对比图 2 和图 3 中的介电常数频谱曲线可以看出, 同等条件下包覆磁性金属后纳米纤维的 ϵ' 和 ϵ'' 与同样长度的未包覆磁性金属的纳米纤维样品相比明显减小, 有利于界面匹配. 对于图 3 中不同长度的磁性金属包覆纳米纤维来说, ϵ' 随纳米纤维长度减小而呈降低的趋势, 这主要是因为同等吸收剂含量条件下, 纤维长度越长, 越易形成导电网络, 因而其 ϵ' 呈现下降趋势; 而不同长度的磁性金属包覆纳米纤维的 ϵ'' 相对变化不大, 主要是由于纳米纤维包覆磁性金属相同所致.

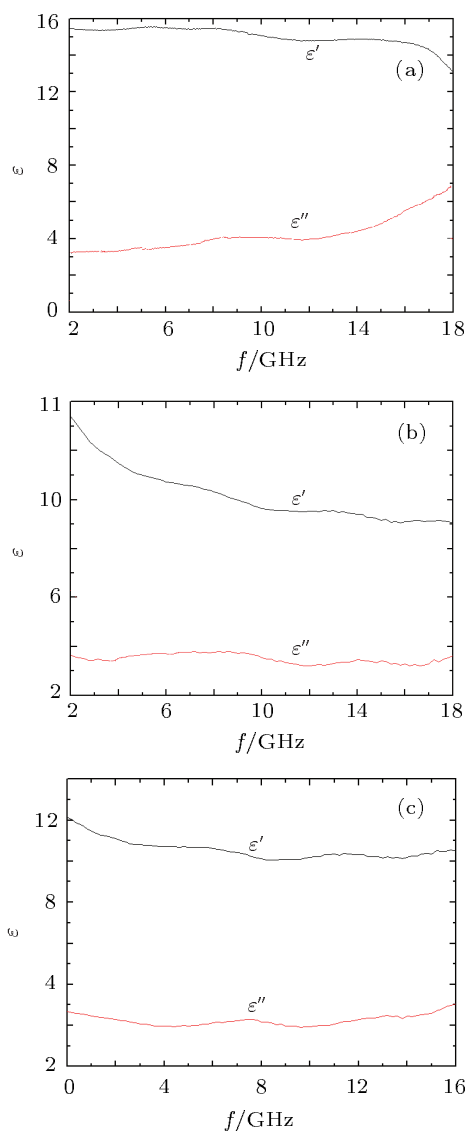


图 3 不同长度纳米纤维包覆 FeNi 后的介电常数频谱 (a) 60 μm ; (b) 30 μm ; (c) 15 μm

3.2.2 纳米纤维包覆前后的磁导率

由于纯纳米纤维无磁性, 样品的磁导率 $\mu' = 1$, 磁损耗 $\mu'' = 0$, 且与浓度和频率无关, 显示了非磁

性的特征, 三种不同长度纳米纤维包覆前的磁导率频谱曲线如图 4 所示.

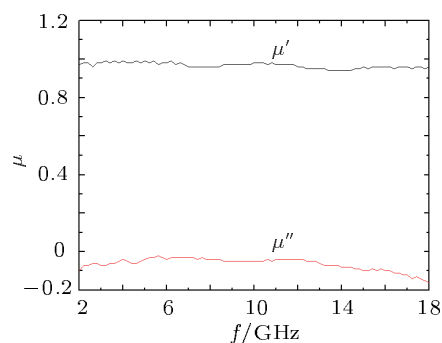


图 4 纳米纤维包覆前的磁导率频谱

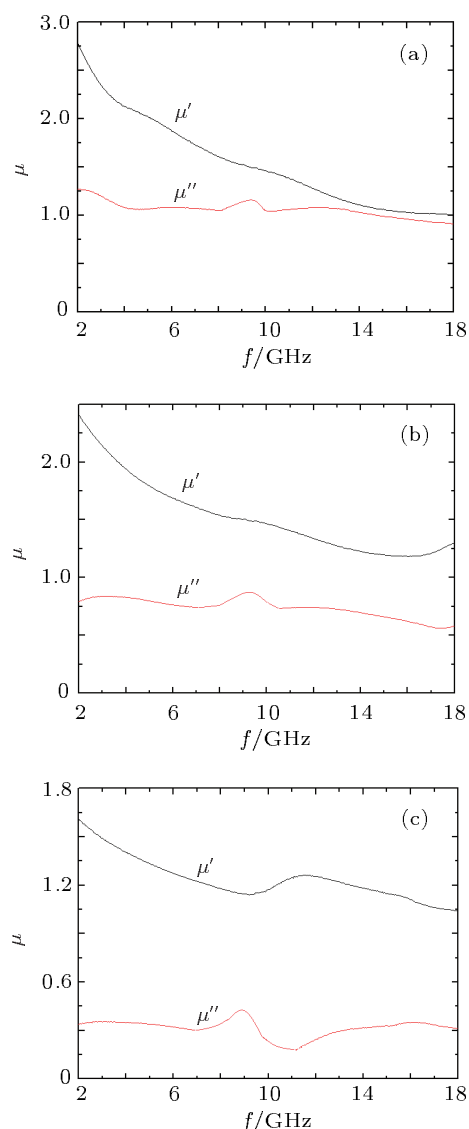


图 5 不同长度纳米纤维包覆 FeNi 后的磁导率频谱 (a) 60 μm ; (b) 30 μm ; (c) 15 μm

图 5 给出了长度为 60 μm , 30 μm 和 15 μm 的

纳米纤维包覆磁性 FeNi 合金后的吸收剂和不同量环氧树脂混合后的磁导率, 其中吸收剂的固含量均为 20%.

对比图 4 和图 5 中的磁导率频谱曲线可以看出, 包覆磁性金属后纳米纤维的 μ' 和 μ'' 发生了很大变化. 包覆前的纳米纤维没有显示磁性, 包覆后 μ' 随频率升高呈降低的趋势, 这有利于展宽吸收频带; μ'' 整体上随频率变化比较平稳, 在 8—10 GHz 之间存在一个磁损耗峰. 包覆后纳米纤维的 μ' 和 μ'' 随着纳米纤维长度的减小都有所降低, 这主要是由于在相对较低的吸收剂固含量下, 纤维长度越长, 纤维的各向异性对其磁特性的影响越大 [12].

3.3 不同长度纳米纤维包覆磁性金属的比饱和磁化强度

表 1 给出了不同长度纳米纤维包覆磁性金属的比饱和磁化强度, 可以看出, 纳米纤维的长度越长, 包覆磁性金属的纳米纤维的比饱和磁化强度越大, 这与图 5 中的纤维越长相应磁损耗越大的结果一致.

表 1 不同长度纳米纤维包覆 FeNi 后的比饱和磁化强度

纳米纤维长度/ μm	比饱和磁化强度/ $\text{emu}\cdot\text{g}^{-1}$
60	22.55
30	16.73
15	8.23

3.4 纳米纤维吸收材料的反射系数

以长度为 60 μm 的纳米纤维包覆 FeNi 作为吸收剂制备雷达波吸收涂层样板, 测试其在 8—12 GHz 频段范围内的吸收性能, 反射率曲线如图 6

所示. 涂层厚度约为 1.1 mm, 面密度约为 1.9 kg/m^2 .

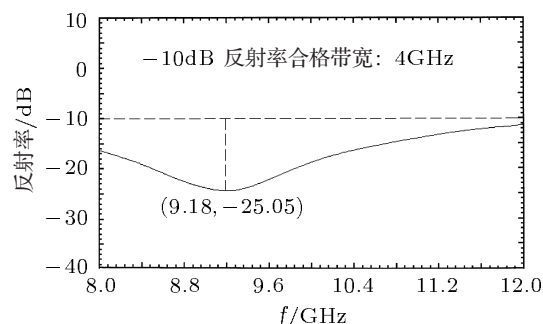


图 6 以纳米纤维包覆材料为吸收剂制备的雷达波吸收材料的反射率曲线

可以看出, 涂层在 8—12 GHz 的雷达波反射性能在 -10 dB 以下, 而在 8—10 GHz 范围内出现了一个较宽的吸收峰, 这和图 5 中磁导率频谱曲线中显示的磁损耗峰是一致的, 说明该涂层具有较好的雷达波吸收性能.

4 结论

采用化学镀方法制备出纳米磁性金属包覆碳纤维吸收剂, 分析比较了包覆前后纤维长度对纳米吸收剂电磁参数特性的影响. 未包覆磁性金属前, 纳米纤维不显示磁性, 且随着纤维长度的增加 ϵ' 和 ϵ'' 均增大. 同等条件下包覆磁性金属后, 纳米纤维的 ϵ' 和 ϵ'' 明显减小, ϵ' 随纳米纤维长度减小而呈降低的趋势, ϵ'' 相对变化不大, 主要是由于纳米纤维包覆磁性金属相同所致. 包覆磁性金属后纳米纤维的 μ' 和 μ'' 发生了很大变化, 且随着纳米纤维长度的减小相应的 μ' 和 μ'' 都有所降低, μ' 呈现出随频率升高呈降低的趋势, μ'' 在 8—10 GHz 存在一个磁损耗峰, μ'' 整体上随频率变化比较平稳.

优化制备了雷达波吸收涂层样板, 涂层在 8—12 GHz 雷达反射系数在 -10 dB 以下, 具有较好的雷达波吸收性能.

[1] Siddharth J, Jain R C 2002 *J. Appl. Phys.* **92** 3890

[2] Eric M, Jean M S, Ranjithan S 1993 *IEEE Trans. Microwave Theory Techn.* **41** 1024

[3] Zhang J, Zhu Z H, Zhang M R, Sun Y, Zhang Q F 1994 *J. Chengdu Sci. Techn. Univ.* **2** 52 (in Chinese) [张杰, 朱正和, 张明荣, 孙颖,

张清福 1994 成都科技大学学报 **2** 52]

[4] Fu C W, Zhang S Q and Chen M Q 2008 *Chin. Phys. B* **17** 1107

[5] Zhang S Q, Shi Y L, Huang C G, Lian C C 2007 *Acta Phys. Sin.* **56** 1231 (in Chinese) [张拴勤, 石云龙, 黄长庚, 连长春 2007 物理学报 **56** 1231]

- [6] Zhang S Q, Shi Y L 2010 *Acta Phys. Sin.* **59** 4216 (in Chinese) [张拴勤, 石云龙 2010 物理学报 **59** 4216]
- [7] Chen W B, Han M G, Deng L J 2011 *Acta Phys. Sin.* **60** 017507 (in Chinese)[陈文兵, 韩满贵, 邓龙江 2011 物理学报 **60** 017507]
- [8] Feng Q Y, Ren L 2000 *Acta Phys. Sin.* **49** 0152 (in Chinese) [冯全源, 任朗 2000 物理学报 **49** 0152]
- [9] Song A K, Lv S Y, Wang G X, Xie G W 2011 *Journal of Qingdao University of Science and Technology (Natural Science Edition)* **32** 118 (in Chinese) [宋安康, 吕少勇, 王桂雪, 谢广文 2011 青岛科技大学学报 (自然科学版) **32** 118]
- [10] Zhao D L, Shen Z M, Chi W D 2001 *New Carbon Materials* **16** 66 (in Chinese) [赵东林, 沈曾民, 迟伟东 2001 新型炭材料 **16** 66]
- [11] Xing L Y, Liu J N, Ren S F 1998 *Journal of Materials Engineering* **1** 19(in Chinese)[邢丽英, 刘俊能, 任淑芳 1998 材料工程 **1** 19]
- [12] Tsang L, Kong J A, Newton R W 1982 *IEEE AP* **30** 292

Research on the electromagnetic properties of nano-fiber coating absorbent*

Fu Cheng-Wu¹⁾ Zhang Shuan-Qin²⁾ Chen Ming-Qing^{1)†}

1) (The Key Laboratory of Food Colloids and Biotechnology, Ministry of Education, School of Chemical and Material Engineering, Jiangnan University, Wuxi 214122, China)

2) (The First Engineers Scientific Research Institute of the General Armaments Department, Wuxi 214035, China)

(Received 26 February 2012; revised manuscript received 4 April 2012)

Abstract

Electrochemical method is used to fabricate nano-fiber coating absorbent. The effect of the fiber length on electromagnetic property is analyzed. Radar absorbing coating is prepared preferentially. The measurements show that nano-fiber coating absorbent has good absorbing properties.

Keywords: nano-fiber, radar absorbent, electromagnetic coefficients

PACS: 75.50.Cc, 81.40.Rs, 75.50.-y

* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 20876070).

† E-mail: mqchen@jiangnan.edu.cn