



ISSN 1001-9731  
CODEN GOCAEA

# 功能材料<sup>®</sup>

JOURNAL OF FUNCTIONAL MATERIALS

第六届中国功能材料及其应用学术会议

论文集

8

2007

第38卷 增刊  
Vol.38 Supplement

# 功能材料

2007年38卷增刊(月刊)2007年11月15日

## 第六届中国功能材料及其应用学术会议论文集

### 目次

#### 电磁防护材料及其应用

##### ● 特邀报告

- 0862 纳米科技普遍性原理的探讨.....闻立时,黄荣芳(2927)
- 0863 羰基金属的性质、制备及在功能材料中的应用.....柳学全(2931)
- 0864 O-Y型SiC纤维制备及吸波性能研究.....王应德,殷玲玲,蓝新艳,等(2934)
- 0865 阻燃型伪装降温发泡材料技术研究.....费逸伟,佟丽萍,李争鸣,等(2938)
- 0866 螺旋形碳纤维手性吸收剂的制备及其生长过程研究.....赵东林,李怀玉,沈曾民(2942)
- 0867 伪装遮障的雷达散射截面新模型.....吕绪良,曾朝阳(2946)

##### ● 学术论文

- 0868 入射角对微波在面内各向异性磁性薄膜中传播特征的影响.....陈将伟,唐东明,张豹山,等(2949)
- 0869 环境对频率选择表面传输性能影响机理研究.....张朝发,李焕喜,吕明云(2954)
- 0870 基于材料电磁特性测量的雷达吸波材料性能分析方法研究.....卢春莲,周彦平(2958)
- 0871 电磁吸波材料的吸波机理、特性及其建筑上应用.....石南南,高培伟,董波(2961)
- 0872 吸收剂形状对雷达吸波材料性能的影响研究.....张德勇,程海峰,唐耿平,等(2963)
- 0873 铁纤维的气流分级效果研究.....谢炜,程海峰,楚增勇,等(2966)
- 0874 纳米多晶碳纤维中试技术研究.....涂国荣,杜光旭,周晓华,等(2969)
- 0875 电镀工艺条件变化对片状铁吸收剂吸波性能的影响.....孙国亮,郑文伟,程海峰,等(2972)
- 0876 Fe基玻璃包覆微丝的吸波性能研究.....何璞祯,王自东,张鸿,等(2975)
- 0877 钢纤维混凝土电磁屏蔽性能实验研究.....张小辉,康青,徐守彬(2978)
- 0878 玻璃包覆磁性合金微丝复合媒质的微波介电性能.....郝永江,江建军,别少伟,等(2981)
- 0879 Fe/SiO<sub>2</sub>复合微颗粒的微结构及电磁特性研究.....唐葆霖,何峻,王新林(2984)
- 0880 喷气燃料银片腐蚀微波吸收剂的技术研究.....佟丽萍,费逸伟,李广平,等(2987)
- 0881 含Cu<sub>9</sub>S<sub>5</sub>导电PAN纤维材料的制备与性能研究.....田启祥,吕绪良,胡江华,等(2990)
- 0882 核壳椭球微粒的吸波特性分析.....田红艳,张文杰,王省哲(2993)
- 0883 壳/核型金属纳米胶囊的制备及性能研究.....张雪峰,王登科,李璞,等(2997)
- 0884 镍锌铁氧体的制备及其吸波性能的研究.....杨洋,刘顺华(3001)
- 0885 钡铁氧体、炭黑填充聚氨酯软质泡沫基吸波材料性能的研究.....张义桃,徐俊,朱刚,等(3005)
- 0886 C<sub>f</sub>/PET复合材料制备工艺研究.....杨玉国,张积桥,朱红,等(3008)
- 0887 流变法合成纳米晶Li铁氧体.....贾利军,陆小勇,张怀武,等(3011)
- 0888 Co<sub>2</sub>Z型铁氧体材料磁谱的解析计算与仿真设计.....爱萍,冯则坤,何华辉,等(3014)
- 0889 化学镀Co-B合金对Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>吸波性能的影响.....李雪爱,韩喜江,徐平(3018)
- 0890 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>粒子填充电磁防护功能涂料研究.....力,杜仕国,刘小强,等(3022)
- 0891 气相沉积法制备Co掺杂ZnO纳米线的磁学性能研究.....多永正,常永勤,郭佳林,等(3025)
- 0892 材料参数误差对多层ZnOw吸波涂层优化结果的影响.....晁坤,刘运林,杨儒贵(3028)

0893	二氧化锰涂覆 EPS 方法与效能分析.....	杨玮玮, 刘顺华, 杜继柱 (3031)
0894	TiO <sub>2</sub> 涂层在金属 Cu 粉防腐中的应用.....	王 彬, 闫 军, 杜仕国, 等 (3035)
0895	La <sub>0.8</sub> Sr <sub>0.2</sub> Mn <sub>1-x</sub> Co <sub>x</sub> O <sub>3</sub> 微波电磁特性与损耗机制.....	王 达, 胡湘岳, 贝承训, 等 (3037)
0896	Mo/AlN 金属陶瓷微波吸收材料的制备与性能表征.....	程继贵, 梁槟星, 董 洁, 等 (3041)
0897	SiC(N)/磷酸盐玻璃吸波涂层材料的研究.....	赵宏生, 李艳青, 罗 发, 等 (3045)
0898	含异质元素碳化硅纤维及其吸波性能研究进展.....	雷永鹏, 王应德, 刘旭光 (3048)
0899	碳泡沫吸波性能的研究.....	方志刚, 李处森, 张洪涛, 等 (3052)
0900	碳纤维作宿主的三元插层化合物研究.....	乔小晶, 郑秋雨, 胡晓春, 等 (3056)
0901	金属修饰碳纤维/环氧树脂复合材料制备及其电磁性能研究.....	张积桥, 杨玉国, 朱 红, 等 (3059)
0902	复合材料中碳纤维的铺设方式对吸波性能的影响.....	莫红松, 吕 潇, 李 光, 等 (3063)
0903	聚吡咯/木单板导电复合材料的制备与表征.....	王立娟, 李 坚, 谷肄静 (3067)
0904	短切碳纤维与铁氧体在低频电磁屏蔽混凝土中的实验研究.....	吕 楠, 康 青, 张彭成 (3071)
0905	复合吸波剂填充水泥基材料吸波性能研究.....	李宝毅, 刘顺华 (3075)
0906	碳化硅/手性体混凝土电磁屏蔽性能实验研究.....	沈志强, 康 青, 刘 力 (3078)
0907	碳化硅/石墨混凝土的电磁屏蔽性能实验研究.....	沈志强, 康 青, 刘 力 (3081)
0908	无机天线罩材料研究进展.....	韩 爽, 杜海生 (3084)
0909	变色伪装材料研究关键技术.....	杜新瑜, 王向伟, 王江枫, 等 (3089)
0910	超颖材料在隐身方面的应用进展.....	燕保荣, 孔令华, 胡希伟 (3093)
0911	等离子体两种隐身机理分析.....	周友杰, 刘祥萱, 张有智 (3097)
0912	过渡元素掺杂 SnO <sub>2</sub> 激光隐身材料的制备及应用研究.....	魏美玲, 任文娟, 隋学叶, 等 (3100)
0913	激光防护光学材料的设计及性能研究.....	光善仪, 徐洪耀, 李季荣, 等 (3103)
0914	纳米 TiO <sub>2</sub> -CeO <sub>2</sub> 复合紫外屏蔽剂的制备和性能研究.....	樊小伟, 梁小平, 高永扬 (3105)
0915	热红外伪装遮障材料的制备.....	田启祥, 吕绪良, 胡江华, 等 (3108)
0916	钡铁氧体的表面改性与红外隐身性能的研究.....	武晓威, 冯玉杰, 韦 韩, 等 (3111)
0917	导热系数对红外隐身复合材料性能的影响.....	李 超, 沈卫东, 张振邦 (3114)
0918	磁控溅射超薄金属膜在太赫兹波段的光学特性.....	孙兴林, 姜宏伟, 贾新峰, 等 (3116)
0919	植物叶片仿生伪装结构模型设计.....	刘志明, 吴文健, 张 勇 (3119)
0920	绿色材料伪装性能检测技术分析.....	胡江华, 田启祥, 吕绪良, 等 (3123)

## 热功能材料及其应用

### ● 特邀报告

- 0921 近β型钛合金 Ti<sub>3</sub>Zr<sub>2</sub>Sn<sub>3</sub>Mo<sub>15</sub>Nb 的形状记忆效应和超弹性研究.....于振涛, 郑玉峰, 牛金龙, 等 (3126)
- 0922 非均匀沉淀法制备 Cu 包覆 ZrW<sub>2</sub>O<sub>8</sub> 复合粉体的研究.....程晓农, 邱 杰, 严学华, 等 (3130)
- 0923 聚合物基复合材料的导热性能研究.....闵新民, 安继明, 陈 峰, 等 (3136)

### ● 学术论文

- 0924 pH 对水合 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 纳米流体的稳定性和导热性的影响.....王先菊, 朱冬生, 李新芳, 等 (3140)
- 0925 氧化铝-水纳米流体的分散性研究.....朱冬生, 李新芳, 王先菊, 等 (3144)
- 0926 氮化铝薄膜改善 LED 散热性能的研究.....陈 勇, 方 亮, 张淑芳, 等 (3148)
- 0927 空心玻璃微珠含量比对涂料隔热性能的影响.....张之颖, 张 丹, 陈建军, 等 (3151)
- 0928 等离子喷涂 ZrO<sub>2</sub> 涂层隔热耐烧蚀性能研究.....侯根良, 吕秋娟, 苏勋家 (3156)
- 0929 烧蚀/隔热一体化的低密度材料性能研究.....胡良全, 肖永栋, 薛忠民, 等 (3159)
- 0930 相变恒温材料六水氯化钙的研究.....李志广, 徐 雷, 黄红军, 等 (3162)
- 0931 相变材料的复合及其调温性能研究.....李 桦, 马晓光, 李俊升 (3164)
- 0932 石蜡微胶囊的制备及其在隔热腻子中的应用与表征.....毛华军, 晏 华, 蔡万秀, 等 (3168)
- 0933 原位聚合法制备石蜡微胶囊的工艺研究.....毛华军, 晏 华, 谢家庆, 等 (3172)
- 0934 微胶囊相变乳状液在液冷服中的应用前景.....钱晓明, 李利娜 (3175)
- 0935 Study on the preparation of ultrafine cubic ZrW<sub>2</sub>O<sub>8</sub> and its NTE property .....刘芹芹, 杨 娟, 孙秀娟, 等 (3179)



0936	Synthesize $ZrW_2O_8$ powders with different particle size by co-precipitation method and characterize the negative thermal expansion property.....	孙秀娟, 杨娟, 刘芹芹, 等 (3184)
0937	封接用 Mo-Cu 复合材料研究.....	刘海彦, 李增峰, 汤慧萍, 等 (3188)
0938	陶瓷金卤灯用封接材料膨胀系数的研究.....	耿志挺, 刘玉柱, 庄卫东 (3191)
0939	近零膨胀 $ZrO_2-ZrW_2O_8$ 复合材料的制备和表征.....	张志萍, 刘红飞, 程晓农 (3194)
0940	因瓦效应及因瓦合金的研究现状.....	沈婕, 王晓军, 夏天东 (3198)
0941	约束训练对低温 Cu-Al-Mn 合金形状记忆性能的影响.....	刘传歆, 郑玉红, 龙毅, 等 (3202)
0942	过热时效对铜基形状记忆合金工程元件微观组织的影响.....	耿冰, 马桂荣, 王纯武, 等 (3205)
0943	“预处理”和热处理对 Cu-Al-Be 合金形状记忆效应的影响.....	芦笙, 陈留桥, 陈静, 等 (3207)
0944	TiNi 基形状记忆合金的温度记忆效应研究进展.....	何向明, 李明升, 多树旺, 等 (3210)
0945	爆炸合成 NiTi/NiTi 合金的相变行为.....	燕铸, 崔立山, 郑雁军 (3215)
0946	Ni-Ti 形状记忆合金爆炸焊接与复合的试验研究.....	蔺宇龙, 佟铮, 白力中, 等 (3218)
0947	真空固溶及时效处理后 NiTi 合金的两步逆相变.....	姜大强, 崔立山, 郑雁军, 等 (3221)
0948	结构不均匀 TiNi 合金中的马氏体相变特征.....	李君涛, 郑雁军, 崔立山 (3224)
0949	Ti-50.75at%Ni 形状记忆合金绞线超弹性试验研究.....	刘海卿, 王学庆, 刘森 (3228)
0950	生物用形状记忆 Ti-10Nb-5Sn 合金加热相变的 TEM 原位观察.....	李炎, 杜三明, 祝要民, 等 (3231)
0951	预变量与时效温度对 Fe-Mn-Si 合金记忆效应的影响.....	王河廷, 沈以赴, 王再友 (3234)
0952	C、N 元素对 Fe-Mn-Si 合金层错能的影响.....	陈科, 金学军 (3236)
0953	不同固溶处理温度下的 FeMnSiCrNi 合金的微观组织分析.....	李俊良, 沈英明, 杜彦良 (3239)
0954	结构地震响应监测与控制的形状记忆合金(SMA)智能系统.....	毛晨曦, 李惠, 欧进萍 (3242)
0955	固-固可逆热致变色膜的制备及性能.....	李田, 荣晓义, 张公正, 等 (3247)
0956	Preparation of thermochromic and photochromic salicylidenedimine Schiff bases.....	田刚, 许文苑, 车强, 等 (3250)
0957	电热膜材料的伪装应用.....	曾朝阳, 童爱红, 秦建飞 (3254)
0958	SnAgCu 系无铅焊锡粉末特性的实验研究.....	张于贤, 王红 (3257)
0959	Bi-Sn-In 系无铅易熔合金性能研究.....	杨亚群, 王吉会, 李群英 (3259)
0960	无铅焊接合金的制备及性能研究.....	符岩, 翟秀静, 张晓顺, 等 (3263)
0961	无铅焊料的盐雾腐蚀性能研究.....	李培培, 周建, 孙扬善, 等 (3267)
0962	再流条件对 Ni 颗粒增强复合钎料组织形态的影响.....	聂京凯, 郑菡晶, 郭福, 等 (3271)
0963	关于液态 Sn-Ag-Cu 钎料润湿性能的实验研究.....	王红, 张于贤 (3275)
0964	氧化锆对锌硼硅玻璃热震稳定性的影响.....	王海风, 郭明星, 韩文爵 (3278)
0965	聚[碳酸(亚丙酯-co- $\gamma$ -丁内酯)酯]的热稳定性及热氧分解过程.....	卢凌彬, 黄可龙 (3281)
0966	浸入式水口 MgAlON 质内衬材料的抗 $Al_2O_3$ 附着性研究.....	梁小平, 窦叔菊, 曲殿立, 等 (3285)
0967	活性模板法制备纳米铜粉体.....	王作山, 张景林, 李凤生 (3288)

# 纳米科技普遍性原理的探讨\*

闻立时, 黄荣芳

(中国科学院 金属研究所, 辽宁 沈阳 110016)

文章编号: 1001-9731(2007)增刊-2927-04

## 1 引言

在纳米科技研究中, 我们有机会接触多个纳米科技领域的理论, 它们都是针对纳米科技的某一领域的某个特殊问题提出, 并且适用于该局部领域, 例如: 金属薄膜电导率尺寸效应理论; 半导体表面纳米光催化理论; 半导体超晶格物理; 纳米结构增强原理; X射线反射多层膜原理; 介观物理; 纳米多层膜磁阻效应及其信息存储技术原理; 纳米结构电磁工程原理; 电磁波局域化理论; 光子晶体和微腔技术理论。这类理论通常称之为纳米科技的特殊性原理。

另一类理论则不同, 它们针对纳米科技整个领域的一切问题提出, 并且适用于纳米科技的全部领域, 人们称之为普遍性原理。显然, 发展和建立纳米科技的普遍性原理体系, 有利于进一步提高纳米科技领域的整体水平。但是, 这样的理论体系建立的难度, 也会比特殊性理论要大得多。本文是作者开展普遍性原理研究的初步结果<sup>[1-6]</sup>。

## 2 纳米科技普遍性原理的初步框架

为了建立纳米科技的普遍性原理体系, 首先在广泛共识的基础上, 提出了以下3条基本公设:

(1) 各种纳米效应均由特定的物质纳米结构及与之相对应的电子结构引起。

(2) 仅当该纳米结构的特征尺寸数值进入一定的纳米尺度范围时, 纳米效应才出现。

(3) 物质的纳米结构及其相对应的电子结构是纳米科技的物理基础。

其次, 在3条公设的同时, 还需要在广泛共识的基础上定义一批基本概念:

### 2.1 纳米尺寸范围

通常, 人们将纳米尺寸范围定义为1~100nm。<1nm为微观世界; >100nm为宏观世界。因此, 纳米尺寸范围是微观世界到宏观世界的过渡区。这一过渡区的特点, 表现为宏观规律和微观规律的相互交叠。一方面, 牛顿经典力学的规律尚起着重要作用; 另一方面, 量子力学的各种效应已十分显著。其结果是出现了新的尺寸效应, 其中既有本构特性变化的尺寸效应, 又有新的物

理和化学机制出现的尺寸效应。上面关于纳米尺寸范围给出的数字, 需用以下公设说明。

公设1: 微观世界到宏观世界的纳米尺寸范围的划分, 不应当是截然的, 而应是具有一定的模糊性。

### 2.2 低维组元

宏观块体物质的本构特性与其特征尺寸无关。当物质特征尺寸 $d$ 减少到某一临界值时, 其本构特性变成与特征尺寸相关, 或者出现新的物理和化学机制, 此即纳米尺寸效应。特征尺寸 $d$ 在纳米范围, 性质显著偏离块体状态值的物体称为低维组元。例如, 纳米薄膜为二维组元, 纳米纤维和纳米管为一维组元, 纳米微粒子和纳米孔为零维组元。

### 2.3 纳米结构

由低维组元构成的物质结构称为纳米结构。这个定义中隐含了纳米尺度范围的结构导致了新的异常特性及物理化学作用的大量事实, 包括在自然界中存在的, 和人们在实验室中得到的。低维组元自身可看作是纳米结构仅具有单一组元时的一种特殊情况。

公设2: 纳米结构的外形尺寸可以在纳米范围, 也可超越纳米范围。

在纳米结构的外形尺寸大大超越纳米范围情况下, 容易出现纳米结构失稳或异常特性消失的情况。

### 2.4 尺寸效应

低维组元和纳米结构的本构特性数值异常及出现新物理化学机制等尺寸相关的效应称为纳米尺寸效应, 简称尺寸效应。尺寸效应可分为两大类, 一类是本构特性的尺寸效应, 另一类是物理化学机制出现条件的尺寸效应。

公设3: 尺寸效应既可能是经典尺寸效应, 也可能是量子尺寸效应。

公设4: 在尺寸效应中, 既有起源于表面效应的, 也有起源于体积效应的。

前已提到, 纳米尺寸范围是微观世界到宏观世界的过渡区。公设1强调了微观世界到宏观世界的纳米尺寸范围的划分, 不应当是截然的, 而应是具有一定的模糊性。因此, 在这一过渡区里宏观规律与微观规律相互交叠, 一方面, 牛顿经典力学的规律尚起着重要作用, 另一方面, 量子力学的各种效应已十分显著, 就不会是意外之现象了。

### 2.5 特征尺寸

在低维材料和纳米结构的尺寸效应中起诱导因素

\* 收到稿件日期: 2007-07-31

通讯作者: 闻立时

作者简介: 闻立时(1936—), 男, 中国工程院院士, 研究方向为表面工程和纳米技术。

作用的尺寸,称为特征尺寸。例如,薄膜的厚度,长纤维直径,短纤维的直径和长度,开口纳米管的外径、内径和长度,球形粉粒的直径,椭球粉粒的长轴和短轴。

公设 5: 特征尺寸的数量与形貌结构有关,可以是 <3、等于 3 或 >3。

### 2.6 特征长度

纳米结构中新物理和化学效应的出现,通常与一定的特征长度相关联。例如,费米波长  $\lambda_F$ 、电子平均自由程  $\Lambda_E$ 、热扩散长度  $L_T$ 、电子相干长度  $L_e$ 、德布罗意波长  $\lambda_D$ 、趋肤深度  $\delta_s$ 、罗伦兹圆半径  $r_L$ 。

公设 6: 每种特征长度反映了相关物理机制的特征。

## 3 下面我们考虑纳米科技的基本规律

### 3.1 基本规律的内容

(1) 基本规律 I, 低维组元和纳米结构均具有尺寸效应是微纳科技的第一基本规律。

公设 7: 尺寸效应是纳米结构独特的物理效应,是纳米科技的物理基础。

基本规律 I 是纳米结构设计原理的物理基础。尺寸效应是纳米结构设计中主要应当利用的规律。尺寸效应的多样性,为先进纳米结构设计提供了广阔的发展空间。

(2) 基本规律 II, 电子结构是纳米结构尺寸效应的物理基础。

### 3.2 基本规律相关的实验事实基础

我们来研究团簇的丰度曲线。尺寸小到纳米尺度范围的微粒子通常称为团簇,团簇在自然界或某种工艺过程的产物中丰富程度的定量表征称为丰度 (Abundance)。团簇的丰度与团簇所含原子数的关系曲线称为团簇的丰度曲线<sup>[1]</sup>。丰度曲线的峰值与团簇的稳定性成正比。以碳团簇为例,当团簇原子数较小时,丰度峰密集;当原子数较大时,丰度峰变得稀疏,说明当团簇尺寸较大时,稳定团簇出现得少了。碳团簇的丰度曲线表明(图 2),  $C_{60}$  和  $C_{70}$  是最稳定的两种碳团簇结构。

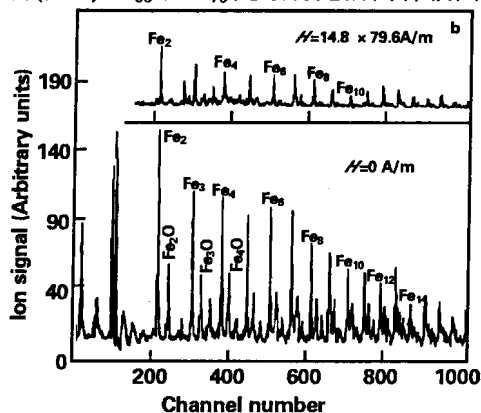


图 1 铁团簇的丰度曲线<sup>[7]</sup>

Fig 1 The abundance curve of Fe clusters<sup>[7]</sup>

团簇的电子结构随其原子数的增加而变化(图 3)<sup>[8]</sup>, 电子结构是决定低维组元和纳米结构尺寸效应作用机制的最根本的物理基础。

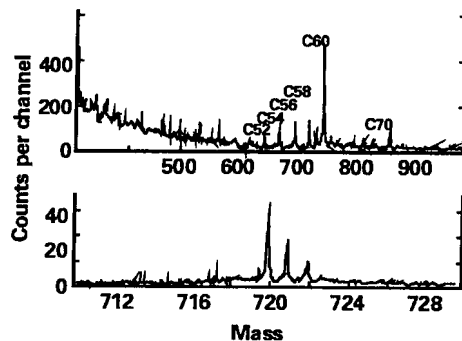


图 2 碳团簇的丰度曲线

Fig 2 The abundance curves of carbon clusters Ag clusters

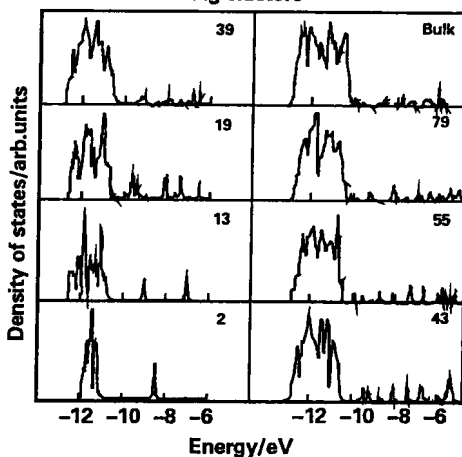


图 3 银团簇电子结构随其原子数增加的演变

Fig 3 The changes of Ag clusters' electronic structures with the increasing of atom number

以上结果提示我们,纳米结构物理和化学的主要任务,是研究纳米结构本构特性和作用机制的尺寸效应、纳米结构电子结构的尺寸效应以及纳米结构本构特性尺寸效应与纳米结构电子结构间的关系。

纳米结构设计原理是一切纳米材料、器件、线路和系统技术的基本原理,而纳米科技的普遍性原理则是纳米结构设计原理的根本性基础。利用尺寸效应的有关规律,达到符合应用标的技术要求,是进行纳米结构设计的中心问题。这里要顺便指出,并非每种纳米结构都能给出明显的和有用的纳米效应。同时,由于应用目标的千变万化,现在没有用处的纳米效应,并不等于它永远没有用处。纳米结构设计当前的两个重点突破方向是,利用本构特性的尺寸效应,得到的超常规的本构特性数值;利用物理和化学机制的尺寸效应,得到新的功能。

## 4 金属薄膜电导率的尺寸效应

在初步框架的基础上,纳米科技的普遍性原理应当向扩展和深入两个方向发展。本文以下各段落,将从不同领域和问题中,寻找可能的突破点。

对于前面提到的公设 3, 尺寸效应既可能是经典尺寸效应,也可能是量子尺寸效应。金属薄膜电导率给出了良好的范例。早在 20 世纪 30~50 年代, Fuchs<sup>[9]</sup>和

Sondheimer<sup>[10]</sup>就先后从解 Boltzmann 方程出发, 分析了薄膜表面电子散射对于电导率的影响, 提出了 F-S 模型及其电导率尺寸效应公式。1970 年, Mayadas 和 Shatzkes<sup>[11]</sup>利用一维梳状势垒模型研究了晶界电阻的效应, 并用 Mattiessen 定则, 对 F-S 模型进行了修正, 得到了更为完善的 M-S 模型。以上两种均属经典尺寸效应。但是, 超薄金属薄膜还存在量子尺寸效应, 其完善公式由 Maekawa<sup>[12]</sup>等于 20 世纪 80 年代提出。以上情况表明, 对于同一物质同一效应, 多机制的和经典的与量子的效应的共存是可能的。

### 5 低维组元的经典尺寸效应

前已提到, 纳米尺寸范围是宏观世界于微观世界间的过渡区, 其突出特点是宏观规律和微观规律的相互交叠。热力学是最典型的宏观理论, 表面和界面热力学就是这样的交叉之一, 它应是我们扩展和深入初步框架的正确选项。

在表面和界面热力学中<sup>[2]</sup>, 固体表面曲率半径  $r_1$ ,  $r_2$  的减小引起的热力学平衡参数熔点下降、蒸汽压上升、平衡浓度增加等效应的普遍性公式分别为

$$\Delta T_m = \gamma v_s T (r_1 + r_2) / r_1 r_2 L \quad (1)$$

$$RT \ln[P(c)/P] = \gamma r_1 r_2 v_s / (r_1 + r_2) \quad (2)$$

$$RT \ln[N(c)/N] = \gamma r_1 r_2 v_s / (r_1 + r_2) \quad (3)$$

式中  $\gamma$  为界面能,  $v_s$  为固体的摩尔体积;  $r_1$ 、 $r_2$  为固体表面在两个相互垂直方向上的曲率半径;  $\Delta T_m$  为熔点下降,  $P$  为固体蒸汽压强,  $N$  为固体在相邻液相中的平衡浓度。设  $r_1 = r$ , 其中  $r$  为取值在纳米尺度范围的常量;  $r_2 = \infty$ , 我们得到半径为  $r$  的无限长的圆截面超细纤维。这时, (1) ~ (3) 分别转化为

$$\Delta T_m = \gamma v_s T / r L \quad (4)$$

$$RT \ln[P(c)/P] = \gamma r v_s \quad (5)$$

$$RT \ln[N(c)/N] = \gamma r v_s \quad (6)$$

(4) ~ (6) 分别描述了随着  $r$  的减小, 超细纤维熔点下降、蒸汽压上升、平衡浓度增加的经典尺寸效应。

若  $r_1 = r_2 = r$ , 且在纳米尺度范围, 则(1)~(3)分别转化为半径在纳米尺度范围的纳米球形粒子熔点下降、蒸汽压上升及平衡浓度增加与纳米粒子半径  $r$  间的经典尺寸效应关系式:

$$\Delta T_m = 2 \gamma v_s T / r L \quad (7)$$

$$RT \ln[P(c)/P] = 2 \gamma v_s / r \quad (8)$$

$$RT \ln[N(c)/N] = 2 \gamma v_s / r \quad (9)$$

我们以铜为例, 单位体积的熔化热为  $L / v_s = 1.88 \times 10^3 \text{J/cm}^3$ , 当  $r = 10 \text{nm}$  时, 利用 (7) ~ (9) 等式, 可求出其熔点为  $T_m = 1356 \text{K}$ , 得到  $\Delta T_m = 20.8 \text{K}$ 。这说明在  $r$  进入纳米尺度范围时, 微粒子的熔点下降效应变得十分显著。用类似的方法, 可以求出微粒蒸汽压上升、平衡浓度增加等经典尺寸效应变得显著的条件。

## 6 电磁场理论与低维组元的结合

### 6.1 纳米良导体薄膜的传输特征

在良导体中, 传播系数具有复表达式:

$$\gamma = \alpha + j\beta = j\omega [\mu \epsilon (1 + \sigma / j\omega \epsilon)]^{1/2} \quad (10)$$

由于良导体是指其  $\epsilon'' \gg \epsilon'$  或  $\sigma / \omega \epsilon \gg 1$  的媒质, 在 (14)  $j\omega [\mu \epsilon (1 + \sigma / j\omega \epsilon)]^{1/2}$  中, 1 可忽略不计。因而 (10) 转化为:

$$\gamma = \alpha + j\beta \approx (1 + j)(\pi v \mu \sigma)^{1/2} \quad (11)$$

(15) 表明, 对于良导体,  $\alpha$  与  $\beta$  大致相等, 且都随  $(v)^{1/2}$  和  $(\sigma)^{1/2}$  成正比增加。即:

$$\alpha \approx \beta \approx (\pi v \mu \sigma)^{1/2} \quad (12)$$

良导体的本征阻抗为:

$$\eta_c = (\mu / \epsilon_c)$$

以铜为例, 其  $\sigma = 5.80 \times 10^7 \text{(S/m)}$ ,  $\mu = 4\pi \times 10^{-7} \text{(H/m)}$ , 电磁波在铜中的相速度为  $u_p = 720 \text{m/s}$ , 比空气中的传播速度慢了  $4 \times 10^5$  倍。良导体中的波长为:

$$\lambda = 2\pi / \beta = u_p v = 2 (\pi / v \mu \sigma)^{-1/2} \quad (14)$$

频率为 3GHz 电磁波其在铜中的波长为  $\lambda = 0.24 \mu\text{m}$ , 而在空气中的波长为 10cm, 相差也是约  $4 \times 10^5$  倍。上述情况说明, 对于 3GHz 的电磁波, 其损耗在亚微米尺度即可完成, 展示了纳米良导体作为电磁波损耗媒质的巨大潜力。然而, 由于块体金属的高反射率, 上述潜力不仅长期未能发挥出来, 而且长期不为人所知晓, 甚至当提出用纳米金属膜吸收电磁波时, 还被当成是咄咄怪事。

### 6.2 纳米良导体薄膜的经典透射效应

我们来考察电磁场理论与低维组元的结合。由电磁场理论, Maxwell 方程在导电媒质中解的一维表达式为

$$E_x = E_0 e^{-\alpha z} e^{-j\beta z} \quad (15)$$

式中  $E_0$  为一常矢量,  $j$  为虚数单位,  $\alpha$  为衰减常数,  $\beta$  为相位常数,  $z$  为沿电磁波传播方向的坐标。对于良导体,  $\alpha$  与  $\beta$  近似相等, 并可表示为:

$$\alpha \approx \beta \approx (\pi v \mu \sigma)^{-1/2} \quad (16)$$

式中  $v$  为电磁波的频率,  $\mu$  和  $\sigma$  分别为传播媒质 (在这里为良导体) 的导磁率和电导率。方程 (16) 表明, 在高电导的金属薄膜中, 电场强度  $E$  在传播中迅速衰减, 其振幅的表达式为:

$$E = E_0 e^{-\alpha z} \quad (17)$$

变换 (17) 可得到电磁波振幅在趋肤深度范围内的衰减公式, 即电磁波穿透厚度为  $z$  的薄膜时的透射率公式:

$$t = E/E_0 = e^{-\alpha z} \quad (18)$$

式 (18) 给出了良导体薄膜透射率的经典尺寸效应 (图 4)。图的左端  $0.1 \mu\text{m}$  以下区域, 透射率高于 90%, 电磁波的进入为发挥良导体高损耗媒质作用潜力提供了发展方向。

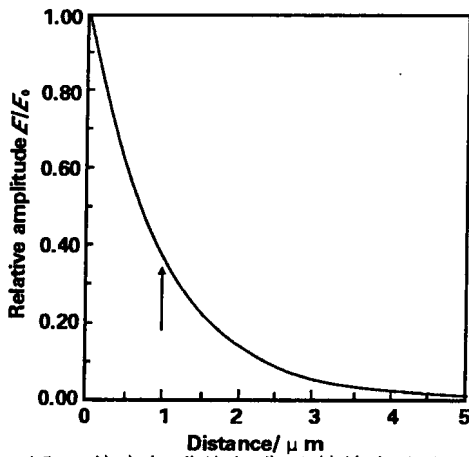


图4 纳米铝膜的经典透射效应曲线

Fig 4 The curve of classic transmission effects of Aluminicum nanofilm

#### 参考文献:

- [1] Wen L S. Vapor Deposited Nanocomposited Thin Film, Symposium Invited Paper at MRS[C]. 1990 Spring Meeting, 1990, San Francisco, California, MRS Proc, 434.
- [2] 闻立时. 固体材料界面研究的物理基础[M]. 北京: 科学出版社, 1991. 315-323.
- [3] 闻立时, 黄荣芳. 薄膜技术前沿的现状和发展[M]. 济南: 山东科技出版社, 2002. 271-327.
- [4] Wen L S, Huang R F, Liu D C, et al. [J]. Surface and Caotings Technology, 2000, (130): 100-109.
- [5] Wen L S, Huang R F, Liu D C, et al. [J]. J of the Korean Vacuum Society, (2000) 9, S1, 6-16.
- [6] 闻立时, 黄荣芳. 纳米结构电磁工程—原理、技术和应用. 中国科学技术前沿(中国工程院版), 第7卷 [M]. 北京: 高等教育出版社, 2004. 793-825.
- [7] Whetten R L, et al. [J]. Surface Science, 1985, (156): 8-35.
- [8] Baetzold R C. [J]. Surface Science, 1981, (106): 243- 250.
- [9] Fuchs K. [J]. Proc Cambridge Philos Soc, 1938, (34): 100.
- [10] Sondheimer E H, [J]. Adv Phys, 1952, 1:1.
- [11] Mayadas A F, Shatzkes M. [J]. Phys Rev B, 1970, 1: 1382-1389.
- [12] Tensanovic Z, Jaric M V, Maekawa S. [J]. Phys Rev Lett, 1986, 57: 2760.



# 羰基金属的性质、制备及在功能材料中的应用\*

柳学全

(钢铁研究总院, 北京 100081)

**摘要:** 羰基金属是过渡金属与 CO 所形成的配合物, 它们在新材料的合成与制备中有着十分重要的应用。本文较全面的介绍了各种羰基金属配合物的基本理化特性及典型羰基金属配合物的合成工艺, 同时对其在功能材料, 尤其在纳米材料、薄膜及涂层领域中的应用进行了展望。

**关键词:** 羰基金属; 性质; 制备; 应用

中图分类号: O614

文献标识码: A

文章编号: 1001-9731(2007)增刊-2931-03

## 1 引言

羰基金属作为过渡金属与 CO 所形成的配合物<sup>[1]</sup>, 它们在较低温下极易挥发(升华)和解离, 由于这些反应是在原子量级上进行的, 因此通过控制羰基金属的解离方式及解离温度、时间与气氛, 可以制备出包括零维(纳米、微米级颗粒材料)、一维(针状及丝状材料)、二维(薄膜材料)和三维(丸、包覆、梯度及空心材料)材料在内的多种金属(合金)、氧化物、氮化物、碳化物、硫化物功能材料, 这些功能材料在电子、化工、能源、机械、航空、航天以及国防等领域中有着广泛的应用前景和极大的市场需求。

本文根据多年对羰基金属配合物的研究, 较全面的介绍了各种羰基金属配合物的基本理化特性及典型羰基金属配合物的合成工艺, 同时对其在功能材料领域的

应用进行了展望。

## 2 常用羰基金属的性质

羰基金属作为过渡金属与 CO 所形成的配合物, 这些羰基配合物既可以是仅含 CO 配位体的均配体, 如羰基镍(Ni(CO)<sub>4</sub>)、羰基铁(Fe(CO)<sub>5</sub>), 而更普遍的羰基金属配合物含多个配位体, 如 Fe(NO)<sub>2</sub>(CO)<sub>2</sub>、IrCl(CO)(P(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>3</sub>)<sub>2</sub>、(CH<sub>3</sub>C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>)Mn(CO)<sub>3</sub> 等。羰基金属配合物有许多种, 但它们都来源于二元羰基金属母体配合物, 即 [M(CO)<sub>n</sub>]<sup>Z</sup>。二元羰基金属母体配合物有电中性、阴离子及阳离子 3 种。电中性二元羰基金属配合物主要有: V(CO)<sub>6</sub>、Cr(CO)<sub>6</sub>、Mo(CO)<sub>6</sub>、W(CO)<sub>6</sub>、Mn<sub>2</sub>(CO)<sub>10</sub>、Fe(CO)<sub>5</sub>、Ru<sub>3</sub>(CO)<sub>12</sub>、Os<sub>3</sub>(CO)<sub>12</sub>、Co<sub>2</sub>(CO)<sub>8</sub>、Ni(CO)<sub>4</sub> 等, 阴离子及阳离子二元羰基金属配合物主要有: [M(CO)<sub>5</sub>]<sup>-</sup>(M=Mn, Tc, Rc)、[V(CO)<sub>6</sub>]<sup>-</sup>、[Co(CO)<sub>4</sub>]<sup>-</sup>、[M(CO)<sub>4</sub>]<sup>2-</sup>(M=Fe, Ru, Os)、[Ti(CO)<sub>6</sub>]<sup>2-</sup>、[M(CO)<sub>6</sub>]<sup>+</sup>(M=Mn, Tc, Re)及[M(CO)<sub>6</sub>]<sup>2+</sup>(M=Fe, Ru, Os)等。

羰基金属均有毒, 部分原因是因为它们能羰化血红蛋白形成缺氧血红蛋白。电中性二元羰基金属配合物, 除羰基铁、羰基镍室温下为液体外, 其它均为固体, 其物理性质如表 1 所示, 羰基金属配合物极不稳定, 在较低温度下极易发生解离, 如:

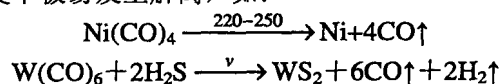


表 1 电中性二元羰基配合物物理性质

Table 1 Physical properties of charge-neutral binary metal carbonyls

名称	分子式	外观	熔点(°C)	沸点(°C)	可溶性
羰基钒	V(CO) <sub>6</sub>	蓝绿色晶体	—	50 升华(2×10 <sup>4</sup> Pa)	不溶于水, 在乙烷中的溶解度为 5g/L
羰基铬	Cr(CO) <sub>6</sub>	无色晶体	150 (分解)	升华	不溶于水、溶于苯
羰基钼	Mo(CO) <sub>6</sub>	无色晶体	150	30°C 升华	微溶于四氢呋喃
羰基钨	W(CO) <sub>6</sub>	无色粉末	150	升华	微溶于四氢呋喃
羰基锰	Mn <sub>2</sub> (CO) <sub>10</sub>	黄色晶体	154	60°C 升华(664.5Pa)	在甲苯中的溶解度为 300g/L
羰基铁	Fe(CO) <sub>5</sub>	淡黄色液体	-20	103°C	不溶于水, 溶于有机溶剂
羰基钌	Ru <sub>3</sub> (CO) <sub>12</sub>	黄色固体	224	真空下升华	不溶于水, 溶于有机溶剂
羰基铑	Os <sub>3</sub> (CO) <sub>12</sub>	黄色固体	224	真空下升华	不溶于水, 微溶于有机溶剂
羰基钴	Co <sub>2</sub> (CO) <sub>8</sub>	红橙色晶体	51~52	真空下 >40°C 升华	不溶于水、但溶于苯、四氢呋喃
羰基镍	Ni(CO) <sub>4</sub>	无色液体	-19	43°C	不溶于水

## 3 常用羰基金属的合成

自从 1890 年 Ludwig Mond<sup>[2]</sup>合成出羰基镍以来, 人们已合成出多种羰基金属配合物, 不过, 除羰基铁、

羰基镍可由金属铁或镍与 CO 直接羰化合成出来以外, 其他羰基配合物通常须采用“还原羰化”工艺, 由它们的金属盐或氧化物在高压合成釜中与高压 CO 化合来制备。几个具有代表性的典型羰基金属合成工艺如下:

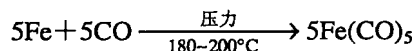
\* 收到稿件日期: 2007-07-30

通讯作者: 柳学全

作者简介: 柳学全(1977—), 博士, 教授, 从事羰基金属及纳米材料研究。

### 3.1 羰基铁的合成

羰基铁是金属铁(海绵态)与 CO 在高压下反应而合成出来的,其反应方程式为:



羰基铁的合成按其合成压力大小可分为:高压法和中压法。高压法 CO 压力通常为 20~22MPa;而中压法合成压力一般为 7~10MPa。反应过程中,通过循环不断地将釜内的产物放出,经过冷凝器冷凝及高、中、低压分离器气液分离后,得到常温羰基铁液体。

### 3.2 羰基钨的合成

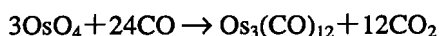
羰基钨的合成是以钨盐  $\text{WCl}_6$  为原料,采用“还原碳化”工艺来制取的,其反应方程式为:



在 CO 压力为 5MPa、温度为 50~80℃ 的条件下,反应 3h,羰基钨的合成率为 85%。

### 3.3 羰基钼的合成

羰基钼的合成是以  $\text{OsO}_4$  与 CO 在 175℃ 直接反应生成的,其反应方程式为:



## 4 羰基金属的应用展望

羰基金属在新材料的合成与制备中有着十分重要的应用,许多羰基金属及其衍生物本身就是重要的化工原料和催化剂。此外,由于羰基金属一般都极不稳定,它们在较低温下极易挥发(或升华)并解离,因此它们在新材料,尤其在纳米材料、膜及涂层领域有着重要的应用。

### 4.1 在有机合成领域中的应用

羰基金属配合物在有机合成领域中占据重要的地位。如液体的羰基镍及其衍生物具有优良的催化性能,是合成橡胶、树脂及丙烯酸酯的催化剂,也是化学工业不可缺少的化工原料。羰基钴是一种十分重要的均相络合催化剂<sup>[3,4]</sup>,许多重要的有机酸、醛、酮和酯类化合物都可以在羰基钴的催化作用下,经羰基化反应制备。例如,德国 BASF 公司开发了催化甲醇羰基化反应制乙酸<sup>[5]</sup>,氯苄催化羰基化制取苯乙酸<sup>[6-8]</sup>,氯苄催化双羰基化合成苯丙酮酸<sup>[9]</sup>, $\alpha$ -烯烃羰基化合成醛类<sup>[10]</sup>,苄基氯化物羰基化合成苄基醋酸酯等<sup>[11]</sup>。同时,不断有利用羰基钴进行催化环氧化物开环反应、齐聚反应的报道<sup>[12]</sup>,并利用羰基钴进行多核碳化物合成。六羰基钼既是合成原子簇化合物时经常使用的一种常用试剂,同时,它还是合成线状聚乙烯、某些热塑性或可凝固的高聚物、块聚烃聚合物的优良催化剂<sup>[13]</sup>等。

此外,采用羰基法制备的超细(纳米)粉末在有机合成中也有重要的应用,利用羰基金属离解制备的羰基金属(合金)粉末,由于具有极大的比表面积与活性,因此具有极高的催化活性和选择性,可以显著地提高有机物的合成效率和催化效率。例如,利用  $\text{Ni}(\text{CO})_4$  气相

渗透沉积制备的负载性纳米镍催化剂,与同类其它纳米镍催化剂在白油加氢反应中应用效果相比,催化活性大幅度提高,模型化合物甲苯加氢转化率由 37% 提高到 66%,而催化剂的镍量下降 35%。

### 4.2 在纳米材料领域中的应用

羰基金属配合物在低温下极易离解的特性,使得其在纳米材料领域有着广泛的应用。人们利用羰基金属配合物已成功制备出铁、镍、钨、钼、钴、铬、钒等多种纳米材料,其中,所制备的最小纳米颗粒其平均粒径仅有 8nm。尤其是利用羰基铁、羰基镍制备纳米级铁、镍及其合金粉末,由于其产量大、纯度高、成本低,目前已被公认为纳米铁、镍材料的最佳制备方法。此外,利用羰基金属配合物还可制备出像纳米  $\text{Fe}_x\text{N}$  磁性颗粒<sup>[14]</sup>、富勒球状(Fullerene-like)纳米  $\text{WS}_2$ 、 $\text{MoS}_2$  颗粒、针状  $\gamma$ -FeNi 合金纳米颗粒<sup>[15]</sup>、碳纳米巢壳(carbon nanoshells)<sup>[16]</sup> 及 WC、 $\text{W}_2\text{C}$ 、 $\text{Cr}_3\text{C}_2$  纳米颗粒等在内的一些特殊的纳米材料,它们在高性能磁性液体、纳米润滑、多频谱隐身材料、催化等高新材料与技术领域有着十分重要的应用。

### 4.3 在薄膜及涂层领域中的应用

羰基金属配合物由于具有纯度高、气化(升华)及离解温度低、解离产物多样性等特点,因此它们在金属有机物气相沉积(MOCVD)、金属有机物气相渗透沉积(MOCVI)及原子层沉积(Atomic Layer Deposition,简称 ALD)上有着广泛的应用。人们利用羰基金属 MOCVD(MOCVI)工艺已制备出多种羰基复合(或包覆)材料、薄膜(或涂层)材料及功能梯度材料,并在许多领域得到广泛的应用。如利用羰基镍(铁)MOCVD 制备的空心磁粉及镍(铁)包覆石墨、 $\text{MoS}_2$ 、PTFE、 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 、WC 等粉体材料在高性能磁流变液、固体自润滑材料、热喷涂材料及硬质合金中得到很好的应用<sup>[17]</sup>,制备的镍包覆碳纤维材料具有很好的电磁屏蔽和雷达干扰性能<sup>[18]</sup>;利用 MOCVI 制备负载型纳米催化剂具有更高催化效率和选择性。而在膜及涂层制备方面,人们利用羰基铁、羰基镍作为 MOCVD 的前驱体,成功地制备出巨磁致电阻中的薄膜材料<sup>[19]</sup>、利用羰基钨作为前驱体成功地制备出  $\text{WO}_3$  电致变色薄膜材料<sup>[20]</sup>、 $\text{WS}_2$  减摩涂层<sup>[21]</sup>;利用羰基钼、羰基铁还可制备出新型二硫化钼铁硫( $\text{Mo}_{1-x}\text{Fe}_x\text{S}_2$ )薄膜太阳能电池材料,该材料可充分吸收太阳光,在近红外光范围的光吸收系数  $a$  可达  $10^3 \sim 10^5$ ,比铜钼硫薄膜太阳能电池材料的光吸收系数高 1~2 个数量级;在梯度材料方面,利用羰基铁、羰基钼成功地制备出 Fe/Mo 功能梯度材料<sup>[22]</sup>、Mo/SiO<sub>2</sub> 功能梯度材料<sup>[23]</sup>,利用羰基钨 MOCVD 工艺还可制备出核聚变试验堆的面向等离子材料(PFM),该材料具有纯度高和致密性好等优点,可满足核聚变装置中面向等离子体材料的所需高导热性、高抗热震性和高熔点的要求。此外,随着 ALD 技术的出现,羰基金属在纳米

器件制备上也有重要的应用, 如以羰基钨为前驱体, 采用低温 ALD 技术制备的纳米钨线, 可用于超微纳器件内部电路连接线、纳米器件之间的连接线, 纳米钨膜可用作纳米器件的基板等。

## 5 结 论

羰基金属在新材料的合成与制备中有着十分重要的应用。利用羰基金属低熔点、易挥发(升华)、易解离的理化特性制备的一些特殊金属(合金)、氧化物、氮化物、碳化物、硫化物等功能材料, 在新材料及高技术领域有着广泛的应用前景。

### 参考文献:

- [1] Elschenbroich C, Salzer A. Organometallics: A Concise Introduction (2nd Ed)[M]. Wiley-VCH, 1992.
- [2] Mond L, et al. [J]. Journal of the Chemical Society, 1890, (2): 749-753.
- [3] Mortrenx A, et al. Industrial Applications of Homogeneous Catalysis[M]. New York; Dordrecht: D. Reidel Puh. co, 1988.19.
- [4] 李光兴, 等. [J]. 合成化学, 1999, 7(1): 31.
- [5] 潘平来, 等. [J]. 应用化学, 1993, 10: 72.
- [6] 于晓东, 等. [J]. 合成化学, 1993, 1(1):23.
- [7] 朱道亚, 等. [J]. 辽宁化工, 1990, 6: 22.
- [8] Grambarotta S, et al. [J]. J Org Chem, 1981, 212: 23.
- [9] 范伟平, 等. [J]. 高校化学工程学报, 1997, 11(2): 177.
- [10] Adkins H, et al. [J]. J Am Chem Soc, 1999, 71: 3051.
- [11] El-chahawi M, et al [P]. German Patent: 2240398. 1997.
- [12] 钱延龙, 陈新滋, 主编. 金属有机化学与催化[M]. 北京: 化学工业出版社, 1997. 127.
- [13] 秦玉楠. [J]. 中国铝业, 1997, 21(2): 3.
- [14] 刘思林, 等. [J]. 金属学报, 1998, 34(11): 1223.
- [15] 陈利民, 等. [J]. 金属功能材料, 1995, 6: 229.
- [16] Zbigniew S, et al. [J]. Carbon, 2006, 44: 1779.
- [17] 钢铁研究总院. 羰基实验室内部报告[R]. 北京: 钢铁研究总院, 2004.
- [18] Inco invests in its nickel future at Clydach.PM Special feature[M]. Inco, 1998, 4: 24.
- [19] Lane PA, et al. [J]. Chemical vapor deposition, 1997, 3(2): 97.
- [20] Gogova D, et al. [J]. Crystal growth, 1999, 198/199: 1230.
- [21] Claire J. [J]. Polyhedron, 2003, 22: 1499.
- [22] 郑慧雯, 等. [J]. 西南师范大学学报(自然科学版), 2004, 29(6): 981.
- [23] 章娴君, 等. [J]. 西南师范大学学报(自然科学版), 2005, (4): 682.

## Properties, syntheses of metal carbonyls and their applications in functional materials

LIU Xue-quan

(Central Iron & Steel Research Institute, Beijing 100081, China)

**Abstract:** Metal carbonyls are coordination complexes of transition metals with carbon monoxide, which have very important applications in preparations and syntheses of new materials. In this paper, the properties of metal carbonyls and their synthesis methods were introduced, the application prospects of metal carbonyls in functional materials, especially in nanomaterials, films and coatings were reviewed.

**Key words:** metal carbonyls; properties; syntheses; applications

## O-Y 型 SiC 纤维制备及吸波性能研究\*

王应德, 殷玲玲, 蓝新艳, 薛金根

(国防科技大学 新型陶瓷纤维及其复合材料国防科技重点实验室, 湖南 长沙 410073)

**摘要:** 为了进一步提高异形 SiC 纤维的吸波性能, 以阻抗匹配理论为指导, 设计了 O-Y 型 (喷丝板上由外往里, 分别排布了圆形和三叶形两种喷丝孔), 通过熔融纺丝、不熔化和烧成, 制备了 O-Y 型同板多形 SiC 纤维, 并对纤维的介电和吸波性能进行了研究。研究表明, 在 X 波段, O-Y 型 SiC 纤维的  $\tan\delta=0.3\sim 1.3$ , 具有较好的频响效应; O-Y 型 SiC 纤维中三叶形纤维异形度的变化, 会引起介电参数的较大变化, 异形度在 0.9 左右时, 其  $\tan\delta$  最高; O-Y 型 SiC 纤维吸波性能优于纯三叶形 SiC 纤维和同质量比的圆形和三叶形混杂 SiC 纤维。

**关键词:** 同板多形; 碳化硅纤维; 聚碳硅烷; 电磁性能

中图分类号: TQ343\*.6

文献标识码: A

文章编号: 1001-9731(2007)增刊-2934-04

## 1 引言

先驱体转化法 SiC 纤维是一种典型的半导体材料<sup>[1,2]</sup>, 未经改性的圆形截面 SiC 纤维, 电阻率为  $10^6\Omega\cdot\text{cm}$ , 在 X 波段的电磁参数一般为  $\epsilon'=3\sim 5$ ,  $\epsilon''=0$ ,  $\mu'=0.98\sim 1.03$ ,  $\mu''=0$ , 其介电损耗角较小。

使 SiC 纤维具有良好的吸波性能常用的方法主要有<sup>[2-8]</sup>: (1)高温处理法; (2)表面改性法; (3)掺混异元素法; (4)改变纤维的截面形状。

国防科技大学开展了三叶形、C 形和中空截面 SiC 等多种异形截面碳化硅纤维的研究<sup>[9,10]</sup>。与圆形纤维相比, 异形 SiC 纤维的力学性能、纤维与基体间的复合性能等都有较大的改善<sup>[11]</sup>, 更有意义的是, 异形截面 SiC 纤维还表现出良好的吸收电磁波的性能, 有望成为结构吸波材料的吸收剂和增强剂。国外有 Fraunhofer-Gesellschaft<sup>[12]</sup>等人制备了中空截面 SiC 纤维, 但未见国外文献对其性能和应用背景的报道。

研究表明<sup>[9]</sup>, 三叶形截面 SiC 纤维的磁导率与圆形截面 SiC 纤维相当, 但其介电损耗角正切是后者的 30~60 倍, 在 8~18GHz 范围内具有较好的雷达吸波性能。C 形和中空 SiC 纤维的介电参数与圆形 SiC 纤维相比, 也有较大差异<sup>[10]</sup>。本文以聚碳硅烷(PCS)原料, 通过熔融纺丝等工艺, 将不同介电参数的圆形和异形截面 SiC 纤维按一定的规律组合成了一束纤维, 即所谓的同板多形 SiC 纤维, 并对这种纤维的电磁参数等进行了研究。

目前, 除本校获得的国家发明专利<sup>[13]</sup>外, 未见国内外的其它相关文献报道。

## 2 实验

PCS 为本室自制, 软化点为 230℃左右。根据 PCS 熔体的流变性能, 以阻抗匹配理论为指导, 设计了 O-Y 型同板多形喷丝板, 喷丝板外圈排布圆形喷丝孔 30 个, 中心排布三圈三叶形喷丝孔共 51 个, 两种微孔按照同心圆形式排列。在本室自制的多孔熔融纺丝装置上进行熔融纺丝制得连续 PCS 原纤维。将同板多形 PCS 原纤维, 置于不熔化炉中, 按设定的升温制度在空气中进行不熔化处理, 得到不熔化纤维。将不熔化 PCS 纤维经过集束后, 在  $N_2$  保护下, 进入 1300℃连续烧成炉中进行烧成。连续纤维经上胶, 通过卷绕头, 绕于丝筒上。

异形度的测试: 采用自制脆性纤维观察装置, 在 XS-213 型生物显微镜下观察, 并用数码相机拍照后测取纤维各几何参数, 然后按相应公式<sup>[9,10]</sup>计算异形度, 样品数为 20。电磁参数测试: 将同板多形 SiC 纤维与环氧树脂以一定的比例复合, 制备成  $22.86\text{mm}\times 10.16\text{mm}\times (2.0\pm 0.1)\text{mm}$  的标准测试样品, 采用扫描双六端口网络分析仪(北京 207 所)测试。反射率测试: 采用 RAM 反射率弓形测试法。纤维含量 46%(质量分数), 正交铺排, 环氧树脂为基体, 样品尺寸为  $180\text{mm}\times 180\text{mm}\times (1.5\sim 5)\text{mm}$ 。

## 3 结果与讨论

## 3.1 同板多形 SiC 纤维中纤维的铺排

研究发现<sup>[8]</sup>, 在制备 3 层结构吸波材料时, 将某吸波纤维按照介电常数由小到大、介电损耗逐渐增加、电阻率逐渐降低的顺序排列, 能使材料阻抗尽可能与自由空间匹配, 具有较好的吸波效果。

表 1 所示为不同截面 SiC 纤维的电磁参数, 由表可知, 三叶形截面 SiC 纤维的介电常数的虚部为 11.3, 介电损耗正切值为 1.33, 较大; C 形 SiC 纤维的虚部为 5.17, 介电损耗正切值为 0.57; 圆形截面纤维的介电常数虚部为 0, 介电损耗正切值为 0<sup>[9,14]</sup>; 由此可知, 如果将一定量的这 3 种纤维按圆形、C 形和三叶形顺序, 由外至里排列, 就能实现介电常数由小到大、介电损耗逐渐增加的排列方式, 也就是说, 尽可能实现纤维束内各

\* 基金项目: 国家高技术研究发展计划 (863 计划) 资助项目 (2002AA305101)

收到稿件日期: 2007-08-01

通讯作者: 王应德

作者简介: 王应德 (1964-), 男, 湖南益阳人, 教授, 博士, 主要从事陶瓷纤维及复合材料研究。

层纤维间的阻抗匹配 (见图 1)。而这样的纤维束可以

通过利用同板多形喷丝板熔融纺丝来制备。

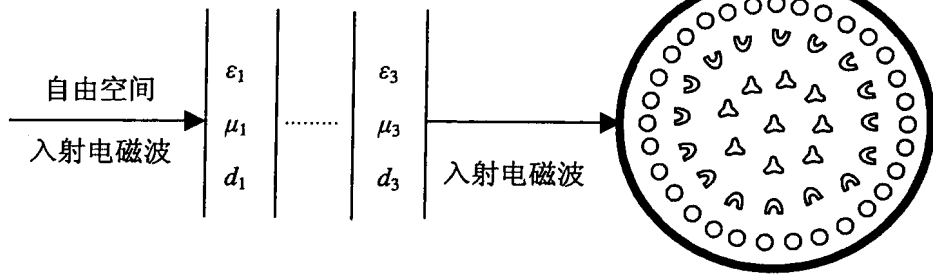


图 1 规则排列的多层 SiC 纤维束示意图

Fig 1 The schematic diagram of multi-layer SiC fibers with inerratic arrangement

本文采用了圆形和三叶形截面两种纤维, 设计了 O-Y 型同板多形喷丝板, 喷丝板外圈排布圆形喷丝孔 30 个, 中心排布三圈三叶形喷丝孔共 51 个, 两种微孔按照同心圆形式排列。

表 1 不同截面 SiC 纤维的电磁参数(测试频率 10GHz)  
Table 1 The electromagnetic parameter of non-circular SiC fibers

Cross-section of the SiC fibers	$\epsilon'$	$\epsilon''$	$\mu'$	$\mu''$	$\tan\delta$
C-shaped	8.98	5.10	0.90	0	0.57
C-shaped+ Trilobal(1 : 1, wt%)	10.5	8.87	0.86	-0.01	0.84
Trilobal	8.46	11.3	1.04	0.02	1.33

3.2 O-Y 型 SiC 纤维中三叶形纤维异形度对电磁参数的影响

采用 O-Y3 和 O-Y5 两种 O-Y 型 SiC 纤维, 原料均为 PCS-2, 两种纤维中, 三叶形纤维的异形度分别为 0.96 和 0.78。在纤维/环氧=1 : 1 (质量比) 时, 测试其在 X 波段的介电参数, 结果见图 2。

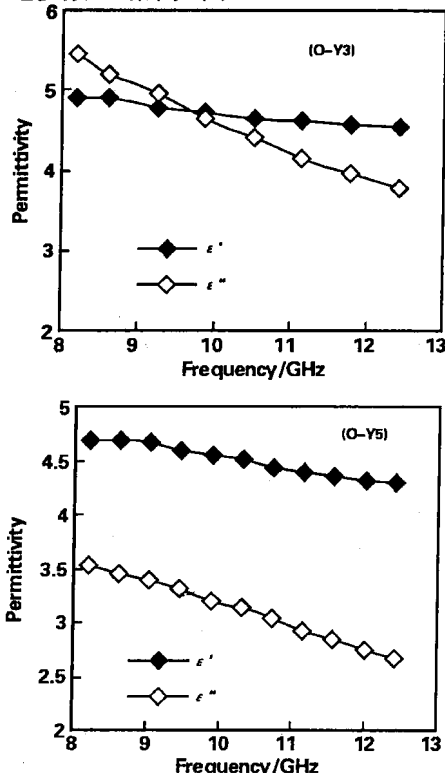


图 2 O-Y3 和 O-Y5 多形 SiC 纤维的介电参数

Fig 2 The electromagnetic parameters of multi-shaped fibers O-Y3 and O-Y5

由图 2 可知, 两种纤维介电常数都随频率的增加而减小, 这样的频响效应有利于吸波频带的拓宽<sup>[15]</sup>, O-Y3 纤维的介电常数的实部和虚部值比 O-Y5 纤维大, 而且介电损耗也较大, 两种纤维的损耗角正切最高分别为 1.32 和 0.72; 由此可知, 在其它条件相近时, 三叶形纤维的异形度的变化, 会引起电磁参数的较大变化, 同板多形纤维中三叶形纤维的异形度较大时, 其损耗角正切也较大, 最高值为 1.32。

3.3 O-Y 型 SiC 纤维与混杂纤维的电磁参数和反射率比较

将圆形和三叶形截面的纤维剪切成约 2mm 的短纤维, 按照 O-Y 型 SiC 纤维中圆形和三叶形纤维质量百分含量分别为 20% 和 80% 混合均匀就得到混杂纤维, 将混杂纤维/环氧树脂=2 : 1 (质量比) 复合, 测试 X 波段的电磁参数, 并与 O-Y 型纤维的电磁参数比较, 见图 3。由图 3 可以看出, O-Y 型纤维  $\epsilon'$  在 7 左右,  $\epsilon''$  约为 2, 混杂纤维  $\epsilon'$  在 3.7 左右,  $\epsilon''$  在 1.1 左右, 与 O-Y 型纤维相比, 混杂纤维的介电常数实部和虚部的值都明显下降, 介电损耗正切值都在 0.3 左右。

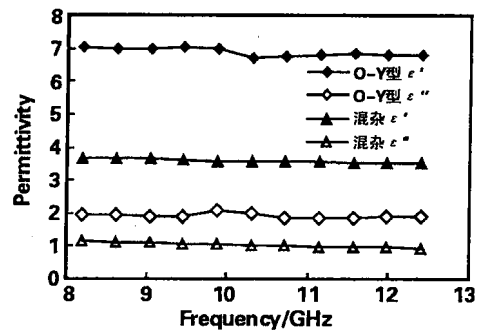


图 3 O-Y 型 SiC 和混杂 SiC 纤维的介电常数

Fig 3 The dielectric constant of intermixed SiC fibers and O-Y typed SiC

根据测试的电磁参数计算混杂纤维和同板多形纤维厚度为 3mm 时的反射率, 如图 4 所示。可见, 在纤维含量相同的条件下, 厚度为 3mm 时, O-Y 型纤维在频率为 9.7~12.4GHz (带宽为 2.7GHz) 范围内, 反射率 < -10dB, 而且反射率曲线表现为多个小的吸收峰的形式; 混杂纤维在频率为 10.7~12.4GHz 范围 (带宽为 1.7GHz) 内, 反射率 < -10dB, 在 X 波段的吸波性能



相对较差; O-Y 型纤维的反射率 <math>-10\text{dB}</math> 时带宽约为混杂纤维的 1.5 倍, 而且吸波频带向低频发展, 这无疑对提高结构吸波材料的吸波性能是有益的。可见, 相比之下, O-Y 型纤维的吸波性能更好。

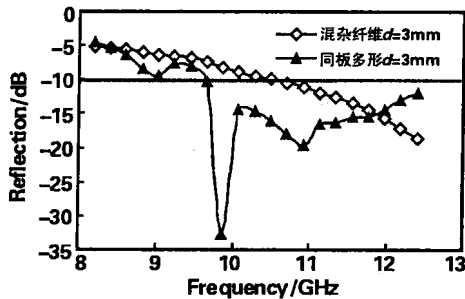


图 4 混杂纤维和 O-Y 型 SiC 纤维在厚度为 3mm 时反射率的模拟值

Fig 4 The calculated reflection curve of O-Y typed and intermixed SiC fibers at the thickness of 3mm

### 3.4 O-Y 型 SiC 纤维与纯三叶形纤维电磁参数及其反射率比较

在其它条件相同情况下, 采用当量直径和异形度相当的纯三叶形碳化硅纤维和同板多形碳化硅纤维作对比, 其介电参数随频率的变化规律于图 5 所示。

由图 5 可知, 在 X 波段, 同板多形 SiC 纤维的复介电常数的实部 ( $\epsilon'$ ) 在 4~5 之间, 虚部 ( $\epsilon''$ ) 在 3~4 之间, 纯三叶形纤维的  $\epsilon'$  和  $\epsilon''$  均在 2.5~4。可见与 O-Y 型纤维相比, 纯三叶形纤维的介电常数的实部和虚部都降低。根据测试的电磁参数计算三叶形截面 SiC 纤维在厚度为 3mm 时的反射率, 并与 O-Y 型纤维比较, 于图 6 所示。由反射率的模拟值可知, 同板多形纤维厚度为 3mm 时, 在频率为 8.6~12.4GHz 范围内 (带宽为 3.8GHz), 反射衰减 <math>-10\text{dB}</math>, 最高衰减为 <math>-22\text{dB}</math>, 在 X 波段的吸波效果比较显著; 三叶形截面 SiC 纤维在 10.9~12.4GHz 范围内 (带宽为 1.5GHz), 反射衰减 <math>-10\text{dB}</math>, 最高衰减为 <math>-16\text{dB}</math>。可见, O-Y 型 SiC 纤维的吸波性能优于纯三叶形纤维的吸波性能。

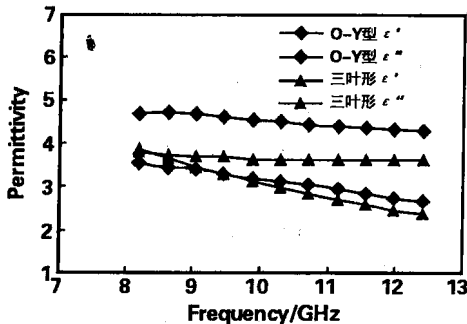


图 5 O-Y 型 SiC 纤维和三叶形截面 SiC 纤维介电参数比较

Fig 5 The compare with electromagnetic parameters between multi-cross and trilobal SiC fiber

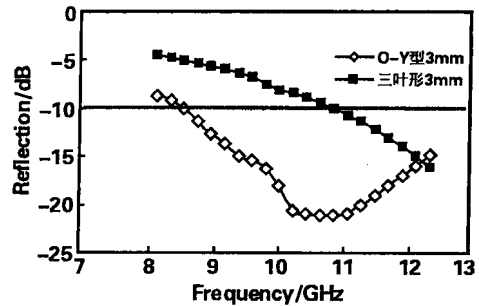


图 6 异形截面纤维和同板多形纤维在厚度为 3mm 时反射率模拟值曲线

Fig 6 The calculated reflection attenuation curves of trilobal fibers and O-Y typed SiC fibers

## 4 结 论

其它条件都接近相同的情况下, O-Y 型纤维中, 三叶形纤维的异形度的变化, 会引起电磁参数的较大变化, O-Y 型纤维中三叶形纤维的异形度在 0.9 左右时, 其损耗角正切较大, 最高值为 1.32。

O-Y 型 SiC 纤维的介电损耗角正切  $\tan\delta$  值在 0.3~1.3 之间, 且纤维的介电常数  $\epsilon'$ 、 $\epsilon''$  随频率的增加而减小, 具有较好的频响效应; 从模拟结果可知, 在 3mm 厚度时, O-Y 型和混杂 SiC 纤维的反射衰减大于 10dB 的带宽分别为 2.7GHz 和 1.7GHz, O-Y 型 SiC 纤维吸波性能优于纯三叶形 SiC 纤维和同质量比圆形/三叶形混杂 SiC 纤维。

### 参考文献:

- [1] Narisawa M, Itoi Y, Okamura K. [J]. Mater Sci, 1995, (30): 3401.
- [2] 罗 发, 周万城, 赵东林. [J]. 材料工程, 2000, 2: 37-40.
- [3] 程海峰, 陈朝晖, 李永清, 等. [J]. 宇航材料工艺, 1998, 28(2): 55-59.
- [4] Yamauna T, Toshikawa T, Shibuya M[P]. USP 5094907, 1992.
- [5] Song Y C, Hasegawa Y, Yang S J, et al. [J]. J Mater Sci, 1988, (23): 19-11.
- [6] 欧阳国恩. [J]. 功能材料, 1994, 25(4): 300-305.
- [7] Lu S, Rand B, Bartle K D, et al. [J]. Carbon, 1997, 35(10): 1485-1493.
- [8] 王 军, 宋永才, 冯春祥. [J]. 宇航材料工艺, 1997, (4): 61-64.
- [9] Wang Yingde, Wang Juan, Cheng Yemo, et al. [J]. Journal of Materials Science Letters, 2002, 21(4): 349-350.
- [10] Jiang Yong-gang, Wang Ying-de, et al. [J]. Journal of Materials Science, 2004, (39): 5881-5882.
- [11] 殷玲玲, 王应德, 薛金根, 等. [J]. 功能材料, 2005, 36(3): 445-447.
- [12] Fraunhofer-Gesellschaft[P]. 德国专利, DE 101 12734 A1, 2001.12.6.
- [13] 王应德, 殷玲玲, 等[P]. 中国发明专利, ZL200510031149.7.
- [14] Muto N, Miyayama M, Yahagida. [J]. J Amer Ceram Soc, 1990, (73): 443.
- [15] 赵东林. [J]. 隐身技术, 1999, (3): 30-34.

## Preparation and radar wave absorbing properties of silicon carbide fibers with circular and trefoil shaped cross filament inerratic arrangement

WANG Ying-de, YIN Ling-ling, LAN Xin-yan, XUE Jin-geng

(State Key Laboratory for Ceramic Fibers & Composites, National University of Defence Technology, Changsha 410073, China)

**Abstract:** With the direction of impedance matching rule, O-Y spinnerets with circular and trefoil shaped orifices were designed, the fibers fabricated with them were named O-Y fibers which had been fabricated from the polycarbosilane (PCS) by the process of melt spinning, curing and pyrolysis. O-Y and O-C-Y PCS fibers' preparation techniques were studied respectively. The electromagnetic parameters of O-Y fibers were also measured; what more, the electromagnetic performance of O-Y SiC fibers and intermixed SiC fibers with the same shapes and ratios of different fibers were compared. As a result, in X band, for O-Y SiC fibers, the dielectric loss ( $\tan\delta$ ) lies in 0.3~1.3, there is gradual fall for  $\epsilon'$ ,  $\epsilon''$ , electromagnetic parameter's change can be induced by the change of degree of profile, It is showed that the loss can be highest when the degree of profile is 0.9 around, The wave absorbing ability of the O-Y SiC fibers is better than pure trilobal fibers and intermixed fibers with the same shapes and ratios of different fibers.

**Key words:** spinneret with multi-shaped orifices; SiC fiber; polycarbosilane; electromagnetic performance

# 阻燃型伪装降温发泡材料技术研究\*

费逸伟, 佟丽萍, 李争鸣, 马晓宇, 李广平, 梁国宏, 张子阳

(徐州空军学院 航空油料物资系, 江苏 徐州 221000)

**摘要:** 系统研究了伪装发泡材料的配方技术及其阻燃性能, 结果显示伪装颜色在可见光波段与绿色植物相吻合, 黄土色和深绿色光谱反射率符合伪装技术要求; 加黑色或白色颜料能改变体系的亮度和饱和度, 而且把黑色颜料加到黄色颜料中, 体系色调有变绿的趋势; 将伪装颜料与复合阻燃剂配合使用均匀发泡, 可获得阻燃性能良好的伪装发泡材料。

**关键词:** 阻燃发泡材料; 光学隐身; 伪装颜色; 配方技术

中图分类号: TQ174.75\*8.2

文献标识码: A

文章编号: 1001-9731(2007)增刊-2938-04

## 1 引言

目前国内外有关聚氨酯材料在伪装领域的应用方式主要是先采用普通的聚氨酯材料直接喷涂于目标表面(因其本身并不具有任何伪装特性), 然后再在其表面上喷涂迷彩涂料以达到伪装目的。通过研究认为, 这种伪装方式固然有一定的可取性, 但是它存在的弊端也是很明显的。首先, 聚氨酯发泡材料本身不能提供给目标伪装性能, 而只能靠一层很薄的涂层来维护, 一旦涂层破损则会破坏目标的整体伪装效能; 二是聚氨酯发泡材料在实际施工过程中, 当其表面固化后再喷涂迷彩涂料会造成伪装工作量大增, 而且施工的难度也很大; 三是此种方法不能提供给目标持久的伪装效果, 后续维护工作量大。基于以上分析, 本文研究工作旨在研制一种本身就具有整体伪装性能的阻燃型聚氨酯迷彩发泡材料, 当其用于军事目标伪装工程时也就无需再进行表面迷彩化处理, 从而可以显著提高其伪装防护效果<sup>[1,2]</sup>。

## 2 实验制备与检测技术

### 2.1 发泡原料与测试仪器

**发泡基料:** 反应型阻燃聚醚-8305, 工业级, 自制产品; 异氰酸酯 20S, 工业级, 南京化学工业公司; 泡沫稳定剂, 硅油, 工业级, 江都市大江化工厂; 催化剂 DMP-30, 工业级, 江都市大江化工厂; 发泡剂 HCFC-141b, 纯度 $\geq 99.7\%$ , 浙江富斯特化工公司; 复合添加型阻燃剂配方, 本文开发的阻燃剂配方。

**伪装颜料:** 氧化铁黄、氧化铁红、氧化铬黄、铁黑、炭黑、氧化铬绿、硫化锑和镉红等。

**测试仪器:** SFJ-400 砂磨、分散、搅拌多用机, 上海现代环境工程技术有限公司; C84-III 反射率测定仪, 上海普申化工机械有限公司; QZX-60A 型镜向光泽计, 天津市材料试验机厂; QXD 型刮板细度计, 天津市材料试验机厂等。

### 2.2 实验方法

本实验采用手工发泡法。将各种颜料按比例混合与溶剂一起加入到 SFJ-400 砂磨、分散、搅拌多用机中进行研磨 2h, 使颜料均匀分散在溶剂中, 制成色浆, 然后按一定量加入到反应型阻燃聚醚-8305、硅油、催化剂 DMP-30 和发泡剂 HCFC-141b 组成的聚醚组合料中, 搅拌均匀, 按照 1:1 的比例立即与异氰酸酯搅拌、混合均匀, 倒入模中, 起化学反应并发泡后得到的泡沫制品为聚氨酯发泡伪装材料样品。最后在符合要求的迷彩配方中添加本文开发的复合添加型高效阻燃剂, 制得高效阻燃型聚氨酯迷彩发泡材料。

一般来说, 发泡材料的色泽要达到与背景协调一致, 在可见光区域内光谱曲线也一定要符合要求, 所以阻燃型聚氨酯迷彩发泡材料的伪装颜料的配方技术研究应主要从颜色上考虑, 为此, 本文选择某特定方向的军事目标为实施阻燃型聚氨酯迷彩发泡材料工程伪装的研究对象, 所处环境属于东南林地型, 山貌复杂多样, 植被繁多茂盛, 结构复杂; 绿色季节长, 有许多常绿植物, 南部许多地区是霜雪罕至, 草木终年苍翠; 土壤多属黄色土壤和红色土壤, 湿度大, 干湿季节不太明显。该地区由于植被茂盛, 背景多属于绿色植被类。因此, 植物背景模拟以绿色为主, 非植物背景模拟为土壤颜色, 所模拟的伪装颜色都是参照伪装涂料颜色标准<sup>[3,4]</sup>。

## 3 聚氨酯发泡材料伪装颜色配方技术研究

### 3.1 黄土色迷彩发泡材料配方研究

黄土色用于模拟背景的各种土壤、落叶、枯黄的草地等的颜色, 属于多色迷彩中的土色系, 这种颜色在多色迷彩中所占的面积比例较大, 四色迷彩中约占 25%~40%左右。实验过程中参照 GJB798-90 中黄土 YE2344 标准配制黄土色聚氨酯迷彩发泡材料样品<sup>[5]</sup>。

模拟南方土壤颜色, 一般选用红色、黄色和黑色颜料进行混合。由于土壤、岩石、混凝土等是非植物背景, 对它们的光谱发射特性有一定的要求。颜料体系中红色

\* 收到稿件日期: 2007-04-26

通讯作者: 费逸伟

作者简介: 费逸伟(1961—), 男, 江苏无锡人, 教授, 博士生导师, 从事机场油库伪装防护与航空油料应用方面研究。

颜料的选择主要采用氧化铁红。黄色颜料选择氧化铁黄。因为氧化铁黄相对于铬黄颜色比较柔和，在颜色上则更接近于土色，而铬黄颜色纯正鲜亮，反射率高。当然，根据不同的背景环境，根据颜色和反射率的要求来选用铁黄和铬黄，一般而言铬黄的用量要小于铁黄。

从表 1 中可以看出，随着各种颜料的增加，反射率在逐渐下降。铁黄的遮盖力比较小，添加很大的量，反射率的变化不是很大，但铁红的遮盖力要好一些，炭黑的遮盖力最好，改变很少的量，就能引起反射率很大的变化。通过聚氨酯迷彩发泡材料样品的实际颜色还可以看出，在其它两种颜色量不变的情况下，随着铁黄的逐渐增加，样品逐渐呈现出灰黄土的颜色；随着炭黑的少量增加，样品就很容易变成黑褐色；而铁红的增加，使样品也很容易变成红色，与标准色样相差很大。另外，通过测定与比较，配方 3、4 和 7 样品在颜色上于周围的背景基本相似，图 1 为样品 7 的光谱反射曲线，在可见光和近红外波段与混凝土、干燥红土很接近，达到了较好的模拟效果。

表 1 黄土色伪装发泡材料配方

Table 1 Yellow-earth color formula of camouflage foam material

No.	颜料用量/g					
	铁黄	铁红	炭黑	反射率	光泽	颜色效果
1	20.0	1.0	0.4	26.3	6.5	■
2	30.5	1.0	0.4	24.0	5.2	□
3	32.0	1.0	0.6	16.9	3.5	△
4	32.0	1.0	0.7	14.0	3.0	△
5	32.0	1.5	0.6	16.0	3.5	●
6	32.0	2.0	0.6	15.1	3.2	■
7	32.0	1.1	0.6	16.5	3.5	△

注：颜色效果一项为样品与 GJB798-90 中 YE2344 标准色样比较结果：△表示颜色相同；●表示颜色基本相同；□表示颜色有误差；■表示颜色有较大误差。

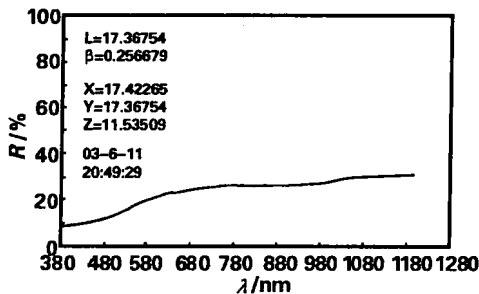


图 1 黄土色样品 7 的光谱反射曲线

Fig 1 Spectrum reflective curve of yellow-earth color sample #7

### 3.2 深绿色迷彩发泡材料配方研究

在多色迷彩中，深绿色是作为目标的阴影出现，在多色迷彩中所占的面积比例也不大。GJB 798-90 中对深绿色伪装涂料性能指标有具体的要求，参照其中的深绿色 DG0730 标准，对深绿色聚氨酯迷彩发泡材料进行了研究。

从表 2 中可以看出，炭黑的遮盖力比铁黑大很多，少量的炭黑就可以将反射率降低很多。从聚氨酯迷彩发泡材料样品的实际颜色还可以看出，随着铁黄的逐渐增加，样品的颜色逐渐从绿色变成灰绿，并且有发白现象。炭黑加入太多的话，样品的颜色从绿色变为黑色，达不到伪装的性能要求。因为深绿色伪装材料模拟的是植物的阴影部分，因此，对其在近红外波段没有特别的要求。通过测定与比较，配方 3 样品在颜色上于周围的背景基本相似<sup>[6]</sup>。

表 2 深绿色伪装发泡材料配方

Table 2 Dark-green color formula of camouflage foam material

NO.	颜料(g)					
	铬绿	铁黄	炭黑	铁黑	反射率	颜色效果
1	6.8	1.0	0.1	/	12.2	■
2	6.8	2.5	0.2	/	10.1	□
3	6.8	2.5	0.3	/	8.5	△
4	6.8	2.5	0.4	/	6.8	●
5	6.8	2.5	/	0.3	11.3	■
6	6.8	2.5	/	1.2	9.5	□
7	6.8	2.5	/	2.5	8.9	●

注：颜色效果一项为样品与 GJB798-90 中 DG0730 标准色样的比较结果，颜色效果符号表示同表 1。

### 3.3 黄绿色迷彩发泡材料配方研究

在多色迷彩中黄绿色或翠绿色模拟的是自然背景中的新生绿色植物，这类迷彩在颜色上要求色泽鲜艳，其近红外亮度因数要求在 56 以上，是多色迷彩中最难以实现的一种。根据上面所做的分析对黄绿色聚氨酯迷彩发泡材料样品配方作了研究。

本文首先选用铁红作为近红外特征模拟的颜料，表 3 为在体系中添加铁红颜料的黄绿色聚氨酯迷彩发泡材料配方。从对近红外伪装分析中可以知道，对绿色植物的模拟主要是近红外波段与绿色植物有相似的光谱反射曲线。下列图 2 为测得样品的光谱反射曲线。

表 3 黄绿色伪装发泡材料配方

Table 3 Yellow-green color formula of camouflage foam material

NO.	颜料用量/g					
	铬绿	铬黄	铁黄	铁红	反射率	颜色效果
1	6.8	/	4.0	1.0	12.2	●
2	6.8	/	5.0	2.0	11.6	□
3	6.8	/	6.0	2.0	10.5	■
4	6.8	2.0	/	2.0	13.0	●
5	6.8	2.5	/	2.0	14.5	△
6	6.8	3.0	/	2.0	16.2	●

注：颜色效果一项为样品与 GJB798-90 中 YG1560 标准色样的比较结果，颜色效果符号表示同表 1。所有样品在绿色检验镜下，均呈现出橙红色。