

等离子喷涂CNT基高温吸波涂层的 构建与制备

● 刘 顾 汪刘应 著



国防工业出版社

National Defense Industry Press

等离子喷涂 CNT 基 高温吸波涂层的构建与制备

刘 顾 汪刘应 著



国防工业出版社

·北京·

内 容 简 介

本书共8章,第1章绪论;第2章微弧等离子喷涂吸波涂层构建,对微弧等离子喷涂的进气方式、粉末粒径和喷涂距离进行了优化;第3章微弧等离子喷涂陶瓷粘结剂的性能研究,优选出吸波涂层的粘结剂;第4章CNT-SiC/AT20复合吸波涂层制备及性能研究;第5章CNT-ITO/AT20复合吸波涂层制备及性能研究;第6章CNT-ZnOw/AT20复合吸波涂层制备及性能研究;第7章涂层的高温氧化和高温吸波性能研究;第8章是本书的总结与展望。

本书可为从事热喷涂技术、隐身技术及表面工程工作的研究人员、工程实践人员提供参考,同时也可作为相关专业高年级本科生及研究生的参考书。

图书在版编目(CIP)数据

等离子喷涂CNT基高温吸波涂层的构建与制备/刘顾,汪刘应著.

—北京:国防工业出版社,2017.11

ISBN 978-7-118-11471-3

I. ①等… II. ①刘… ②汪… III. ①高温结构材料-吸波材料 IV. ①TB35

中国版本图书馆CIP数据核字(2017)第281968号

※

国防工业出版社 出版发行

(北京市海淀区紫竹院南路23号 邮政编码100048)

腾飞印务有限公司印刷

新华书店经售

*

开本710×1000 1/16 印张10¼ 字数184千字

2017年11月第1版第1次印刷 印数1—2000册 定价52.00元

(本书如有印装错误,我社负责调换)

国防书店:(010)88540777

发行邮购:(010)88540776

发行传真:(010)88540755

发行业务:(010)88540717

前 言

隐身技术作为提高武器系统生存、突防,尤其是纵深打击能力的有效手段,正受到世界各军事强国的高度重视。新一代战机和超声速巡航导弹等武器装备的研制,已将隐身性能列为重要的战技指标。但是高速飞行的武器装备由于气动加热现象,表面温度会急剧升高,传统的高分子甚至是部分合金吸波材料在高温下吸波性能会急剧下降甚至失去吸波能力,同时常温吸波涂层的其他性能(如结合力等)也会受到高温的影响,传统的隐身涂层技术难以满足技术要求,因此,各类航空或航天飞行器和其他武器装备某些特殊部位如头锥、发动机进气道和喷嘴等需要耐高温部位的高温隐身技术已成为装备发展亟待解决的关键技术。

涂层高温隐身性能主要取决于材料的吸波性能和吸波涂层成型技术,国内外对于涂层隐身技术研究主要集中在两个方面:一是隐身材料的开发;二是隐身涂层制备技术研究。吸波材料开发为隐身技术的发展奠定物质基础,涂层制备技术研究则是促进吸波材料应用的关键。国外对高温吸波涂层技术已进行了多年研究,取得了重要的研究成果,有些已经获得了应用。国内高温吸波涂层技术研究起步较晚,再加上国外的技术封锁,使得国内在该项技术上与国外相比有一定的差距,特别是在高温吸波剂与陶瓷粘结剂的匹配与设计、热喷涂状态控制与优化以及涂层高温耐氧化及高温电磁特性演化等方面仍需开展系统、深入的基础研究。

本书作者将多年来有关热喷涂高温吸波涂层的研究成果整理成书,共分为8章。第1章绪论;第2章微弧等离子喷涂吸波涂层构建,对微弧等离子喷涂的进气方式、粉末粒径和喷涂距离进行了优化;第3章微弧等离子喷涂陶瓷粘结剂的性能研究,优选出吸波涂层的粘结剂;第4章CNT-SiC/AT20复合吸波涂层制备及性能研究;第5章CNT-ITO/AT20复合吸波涂层制备及性能研究;第6章CNT-ZnO_w/AT20复合吸波涂层制备及性能研究;第7章涂层的高温氧化和高温吸波性能研究;第8章是本书的总结与展望,对本书的主要内容和结论进行总结,并对以后要研究的内容进行展望。本书力求为从事热喷涂技术、隐身技术及表面工程工作的研究人员、工程实践人员提供参考,同时也可作为相关专业

高年级本科生及研究生的参考书。

本研究工作先后得到国家自然科学基金(50835039)、陕西省科技创新团队(2014KCT-03)、新世纪优秀人才支持计划(NCET-11-0868)、陕西省自然科学基金(2014JM2-5084)的支持。

由于作者水平有限,书中疏漏之处在所难免,恳请读者批评指正!

作者

2017年6月于西安

目 录

第 1 章 绪论	1
1.1 研究背景	1
1.2 国内外研究现状	1
1.2.1 电磁波吸收材料概况	1
1.2.2 高温吸波材料研究现状	7
1.2.3 吸波涂层制备技术研究现状	12
1.2.4 存在问题及发展趋势	13
1.3 主要内容及章节安排	14
1.3.1 主要内容	14
1.3.2 结构安排	16
第 2 章 微弧等离子喷涂吸波涂层构建	17
2.1 引言	17
2.2 高温吸波涂层构建思想	18
2.2.1 等离子喷涂特点	18
2.2.2 高温吸波涂层构建思路	18
2.3 微弧等离子喷涂系统及喷枪电热特性研究	19
2.3.1 微弧等离子喷涂系统	19
2.3.2 微弧等离子喷枪电弧特性	21
2.3.3 微弧等离子喷枪热效率	23
2.4 等离子喷涂射流和粒子特性分析	24
2.4.1 射流温度与速度	25
2.4.2 喷涂粒子温度与速度	25
2.4.3 喷涂粒子沉积特征	27
2.5 本章小结	28

第 3 章 微弧等离子喷涂陶瓷粘结剂优化与性能研究	30
3.1 引言	30
3.2 实验材料及方法	30
3.2.1 喷涂材料	30
3.2.2 涂层制备	33
3.2.3 样品表征	33
3.2.4 力学性能测试	33
3.3 喷涂工艺参数优化	34
3.3.1 喷涂电流对涂层性能的影响	35
3.3.2 气体流量对涂层性能的影响	36
3.3.3 气体压力对涂层性能的影响	37
3.3.4 优化结果	38
3.4 涂层组织结构与力学性能研究	39
3.4.1 组织结构	39
3.4.2 物相组成	42
3.4.3 结合强度	45
3.4.4 显微硬度	46
3.5 本章小结	47
第 4 章 CNT - SiC/AT20 复合吸波涂层制备与性能研究	49
4.1 引言	49
4.2 实验材料及方法	49
4.2.1 实验材料	49
4.2.2 电磁参数测试样品制备	50
4.2.3 样品表征	50
4.2.4 性能测试	51
4.3 CNT/石蜡复合体电磁特性研究	51
4.3.1 CNT/石蜡复合体电磁参数	51
4.3.2 CNT/石蜡复合体模拟反射率	53
4.4 CNT - SiC/AT20 电磁特性研究	55
4.4.1 SiC 电磁特性	55
4.4.2 CNT - SiC/AT20 电磁参数	56
4.4.3 CNT - SiC/AT20 模拟反射率	58

4.5	复合吸波涂层的制备及表征	60
4.5.1	涂层的制备	60
4.5.2	组织结构	62
4.5.3	X射线衍射分析	65
4.6	复合吸波涂层吸波性能研究	65
4.7	复合吸波涂层力学性能研究	67
4.8	本章小结	69
第5章	CNT-ITO/AT20 复合吸波涂层制备与性能研究	71
5.1	引言	71
5.2	实验材料及方法	72
5.2.1	材料及设备	72
5.2.2	样品制备	73
5.2.3	样品的表征	74
5.2.4	性能测试	74
5.3	合成温度对 ITO 粉体性能的影响	74
5.3.1	物相组成	74
5.3.2	粉末组织结构	75
5.3.3	粉末电磁特性	78
5.4	制备工艺对 CNT-ITO 电磁性能的影响	79
5.4.1	粉末组织结构	80
5.4.2	粉末电磁特性	81
5.4.3	第二相粒子对复合材料的电磁性能影响	84
5.5	CNT-ITO/AT20 电磁特性研究	86
5.5.1	CNT 含量对 CNT-ITO/AT20 复合粉体电磁性能的影响	86
5.5.2	ITO 含量对 CNT-ITO/AT20 复合粉体电磁性能的影响	89
5.6	复合吸波涂层的制备及表征	91
5.6.1	组织结构	92
5.6.2	X射线衍射分析	94
5.7	复合吸波涂层吸波性能研究	96
5.8	复合吸波涂层力学性能研究	97
5.9	本章小结	99
第6章	CNT-ZnO_w/AT20 复合吸波涂层制备与性能研究	101
6.1	引言	101

6.2	CNT - ZnO _w /AT20 电磁特性	101
6.2.1	ZnO _w 电磁特性	101
6.2.2	CNT 含量对 CNT - ZnO _w /AT20 复合粉体电磁性能的影响	104
6.2.3	ZnO _w 含量对 CNT - ZnO _w /AT20 复合粉体电磁性能的影响	106
6.3	复合吸波涂层的制备及表征	109
6.3.1	组织结构	109
6.3.2	X 射线衍射分析	111
6.4	复合吸波涂层吸波性能研究	112
6.5	复合吸波涂层力学性能研究	114
6.6	本章小结	115
第 7 章	CNT 基/AT20 复合吸波涂层高温性能研究	117
7.1	引言	117
7.2	高温氧化性能研究	117
7.3	高温吸波性能研究	120
7.3.1	温度对介电常数影响	120
7.3.2	复介电常数增加对吸波性能的影响	122
7.3.3	高温吸波性能分析	123
7.4	本章小结	131
第 8 章	总结与展望	132
8.1	主要工作	132
8.2	研究展望	134
参考文献	136

第1章 绪论

1.1 研究背景

现代电子通信和雷达探测技术的迅速发展,极大地提高了战争中对目标的搜索和跟踪能力,武器装备受到越来越严重的威胁。通过隐身技术可以降低目标的雷达散射截面(Radar Cross Section, RCS)^[1,2],减弱雷达回波强度,使探测系统不易发现目标或发现距离缩短,从而提高武器装备的作战生存和突防攻击能力。隐身技术作为提高武器系统生存、突防能力,尤其是纵深打击能力的有效手段,已成为集陆、海、空、天、电磁五维一体的立体化现代战争中最重要、最有效的防护突防战术手段,正受到世界各军事强国的高度重视^[3,4]。

雷达隐身技术是多学科交叉、综合性强的系统工程,主要包括结构隐身和材料隐身两大部分^[5-8]。结构隐身就是对外形进行合理设计,尽量减小雷达散射截面;材料隐身就是采用雷达波吸收材料来减小雷达散射截面。合理的结构隐身可以显著减小雷达散射截面,但对外形的过多苛求势必会引起空气动力性能的显著下降;同时,外形改造难度大,耗费较高,因而不易实现。而吸波材料设计制造难度相对较小,耗费较低,成为雷达隐身技术不可或缺的部分^[9,10]。

新一代战机和超声速巡航导弹等武器装备的研制,已将隐身性能列为重要的战技指标。高速飞行的武器装备由于气动加热现象,表面温度会急剧升高,常温雷达吸波材料在高温下吸波性能会急剧下降甚至失去吸波能力,同时常温吸波涂层的其他性能(如结合力等)也会受到高温的影响而无法正常使用。因此,各类航空或航天飞行器和其他武器装备某些特殊部位如头锥、发动机进气道和喷嘴等需要耐高温部位的高温隐身技术已成为我军武器装备发展亟待解决的关键技术^[11,12]。

1.2 国内外研究现状

1.2.1 电磁波吸收材料概况

雷达波吸收材料(Radar Absorbing Material, RAM),简称吸波材料,是指能够

吸收、衰减入射电磁波,并将其电磁能转换成热能、电能或机械能等其他形式能量而耗散掉的一类功能材料^[13-15]。RAM 一般由吸波剂和基体构成,吸波剂起到吸收和反射电磁波的作用,吸收剂的特性决定了 RAM 的吸波性能。基体材料是吸波剂的载体,在吸波材料中起骨架作用,它提供吸收剂赖以起作用的载体,能够承载并分散吸波剂,且本身具有一定的力学性能。目前所研究的基体材料主要是有机粘结剂,一般分为橡胶型和树脂型两类。树脂型粘结剂主要有环氧树脂、聚氨酯、聚酯、硅树脂和酚醛树脂等;橡胶型粘结剂主要有氯磺化聚乙烯、丁烷基橡胶、氯丁橡胶、聚异丁烯和硫化硅橡胶等。

吸波材料按照电磁损耗机理不同,可分为电损耗型和磁损耗型两大类。电损耗型又可分为导电损耗型和介电损耗型,电损耗型吸波材料具有较高的复介电常数,主要依靠欧姆损耗以及介质的极化弛豫损耗机制衰减电磁波能量。磁损耗型吸波材料具有较高的复磁导率,主要利用介质的磁滞损耗、铁磁共振和涡流损耗等机制来吸收电磁波。

1.2.1.1 磁损耗型吸波材料

磁损耗型吸波材料主要包括铁氧体、磁性金属及合金吸波材料。本节着重介绍磁性吸收剂的研究现状以及发展方向。

1. 铁氧体系吸波材料

铁氧体是以氧化铁为主要成分,包括铁族和其他一种或多种适当的金属元素的复合氧化物。铁氧体是最早实用化的电磁波吸收剂,最早应用于美国的 U-2 高空侦察机。铁氧体对电磁波的损耗包括磁损耗和介电损耗,最主要的损耗机制为铁磁自然共振吸收^[16]。铁氧体吸波材料通常分为尖晶石型、磁铅石型和石榴石型三大类,而作为吸波材料的主要是尖晶石型铁氧体和磁铅石型铁氧体。尖晶石型铁氧体是研究较早的一类铁氧体材料,晶体结构对称性高,自然共振频率较低。磁铅石型铁氧体以 $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ 为代表,以二价金属离子部分置换 Ba^{2+} 形成成分为 $\text{BaO}-\text{MeO}-\text{Fe}_2\text{O}_3$, 按照不同的结构形式,又可分为 W、M、X、Y、Z、U 型的复合晶体,其中以 M 型和 W 型六角铁氧体应用最为广泛。目前对铁氧体的研究主要集中于对形貌、粒径的控制,成分掺杂以及与其他材料的复合。

圆片形吸波剂的吸波效能明显大于球形吸波剂^[17]。针刺状的 $\alpha-\text{Fe}_2\text{O}_3$ 和 Fe_3O_4 同样具有较佳的吸波效果,反射率峰值可以达到 -29.96dB ^[18]。粒径对铁氧体的吸波性能有很大的影响, Song 等^[19] 研究发现 Mn-Zn 铁氧体的吸波性能随着粒径的增大而降低。铁氧体结构的纳米化会对其电磁性能带来有益的改变,铁磁共振峰相比微米结构更尖^[20]。10~52nm 的 $\text{Mn}_{0.7}\text{Zn}_{0.3}\text{Fe}_2\text{O}_4$ 和 $\text{Ni}_{0.7}\text{Zn}_{0.3}\text{Fe}_2\text{O}_4$ 在 3mm 以上具有较好的吸波效果^[21]。纳米结构 $\text{Co}_x\text{Mn}_{1-x}\text{Fe}_2\text{O}_4$

在8~12GHz 具有较好的吸波效果, $\text{Co}_x\text{Mn}_{1-x}\text{Fe}_2\text{O}_4$ 与石蜡混合物在 10.5GHz 的反射率峰值可以达到 -46.60dB^[22]。

六角钡铁氧体具有很好的吸波性能^[23,24], 通过对 Ba^{2+} 或者 Fe^{3+} 进行取代可以提高其电磁性能, 进一步对吸波性能进行调节^[25-28]。Deng 等^[29] 采用溶胶—凝胶法制备了片状 $\text{Ba}_1\text{Co}_{0.9}\text{Zn}_{1.1}\text{Fe}_{16}\text{O}_{27}$ 和 $\text{Ba}_{0.8}\text{Co}_{0.9}\text{La}_{0.2}\text{Zn}_{1.1}\text{Fe}_{16}\text{O}_{27}$ 两种六角钡铁氧体, 并研究了 La 掺杂对 $\text{Ba}_1\text{Co}_{0.9}\text{Zn}_{1.1}\text{Fe}_{16}\text{O}_{27}$ 电磁性能的影响。La 掺杂后可以提高其介电损耗和磁损耗, 其反射率峰值和频带宽均有所提高, 具有更好的吸波性能。Deng 等采用化学共沉淀法制备了 Al 和 Ce 掺杂的 W 型六角铁氧体 $\text{BaCoZnFe}_{16-2y}\text{Al}_y\text{Ce}_y\text{O}_{27}$, 当 $y=0.2$ 和 0.4 时具有较好的宽频带吸收性能^[30]。Li 等^[31] 采用溶胶—凝胶工艺在 SiO_2 基体上制备了纳米结构的 La 掺杂 $\text{SrLa}_x\text{Fe}_{12-x}\text{O}_{19}$ 薄膜, 测试了薄膜涂层的电磁性能, 当 $x=0.2$ 时, La 掺杂 $\text{SrLa}_x\text{Fe}_{12-x}\text{O}_{19}$ 薄膜在 9~10.5GHz 损耗增强, 同时吸波频带也有所增加。Alam 等^[32] 以 BaCo_3 、 Fe_2O_3 、 TiO_2 、 MgO 和 Co_3O_4 为原料, 采用烧结的方法制备了 M 型钡铁氧体 $\text{BaMg}_{0.5}\text{Co}_{0.5}\text{Ti}_{1.0}\text{Fe}_{10}\text{O}_{19}$, 研究了 $\text{BaMg}_{0.5}\text{Co}_{0.5}\text{Ti}_{1.0}\text{Fe}_{10}\text{O}_{19}$ 与丙烯酸树脂复合物在 13~20GHz 的吸波性能, 80% (质量) $\text{BaMg}_{0.5}\text{Co}_{0.5}\text{Ti}_{1.0}\text{Fe}_{10}\text{O}_{19}$ 在厚度为 2.3mm 时具有最佳的吸波性能, 反射率峰值达到 -40dB。Tehrani 等^[33] 研究了 Mg、Mn、Co、Ti 共掺杂对 M 型钡铁氧体电磁性能的影响, 发现 2.7mm 厚的 $\text{BaMg}_{0.25}\text{Mn}_{0.25}\text{Co}_{0.5}\text{Ti}_{1.0}\text{Fe}_{10}\text{O}_{19}$ 在 K 波段吸波频带有所拓宽。

铁氧体在低频段以及拓宽频带方面具有良好的应用前景, 然而由于密度大、高温特性差, 限制了其在诸多领域的应用, 通常需要与其他吸收剂复合进行性能改善^[34-38]。

2. 磁性金属及合金吸波材料

磁性金属材料的饱和磁化强度比铁氧体高, 具有较大的介电常数, 其吸波机理主要有磁滞损耗、共振损耗以及涡流损耗^[39]。磁性金属吸波材料主要有两种: 一种是羰基金属吸波材料, 包括羰基铁、钴、镍; 另一种是磁性金属吸收材料, 主要以 Fe、Co、Ni 以及合金粉体为主。

羰基铁是目前最为常用的雷达波吸收剂之一, 具有磁损耗角大、吸波能力强等优点。为了进一步改善羰基铁的吸波性能, 通常对其进行改性处理。对球形的羰基铁进行 20h 球磨, 形成厚度为 0.1~0.3 μm 、直径为 5~10 μm 的薄片状结构, 其介电常数、磁导率和吸波性能都有所提高, 50% (质量) 羰基铁/环氧树脂复合物, 厚度为 5mm 时, 反射率在 5.5GHz 达到 -23.0dB^[40]。采用超声电镀铜的方法对羰基铁进行包覆, 改性后的羰基铁相比未改性前其复介电常数和磁导率均有所提高, 反射率峰值在 9.35GHz 达到 -26.0dB^[41]。采用镀镍的方法对羰基铁进行改性后, 反射率峰值下降, 同时向高频移动, 反射率在 8.2~12.4GHz

可以小于 -10dB ^[42]。炭黑铁单独作为吸波材料存在密度高、匹配厚度大等缺点,目前一般是将炭黑铁与碳纳米管^[43]、碳纤维^[44]、 BaTiO_3 ^[45]等材料进行复合或制作成多晶铁纤维^[46],以改善其性能。

金属微粉的粒度对吸波性能具有很大影响,当金属微粒的粒径与电磁波的趋肤深度在一个数量级或小于一个数量级时,其电磁波吸收的效率最高^[47]。多相合金粉的吸波性能一般好于单相,目前磁性金属吸收材料多采用多相复合以提高吸波性能^[48,49]。Wei 等^[50]采用球磨法制备了薄片状 $\text{Fe}_{50}\text{Ni}_{50}$ 合金粒子,并采用 H_2O_2 和酒精对其进行超声处理,在其表面形成一层氧化层,从而在保持其磁性能的同时减小涡流影响保持一个合适的介电常数,其复磁导率实部和虚部在 1GHz 分别达到 11.8 和 8.2,而介电常数相比未处理的 $\text{Fe}_{50}\text{Ni}_{50}$ 有较大下降,有利于磁导率和介电常数之间的匹配。表面处理后的 $\text{Fe}_{50}\text{Ni}_{50}$ 和环氧树脂复合材料在 L 波段($1\sim 2\text{GHz}$)具有较好的电磁波吸收性能,厚度为 $1.2\sim 2.5\text{mm}$ 时,其反射率在 $0.8\sim 1.8\text{GHz}$ 低于 -10dB ,厚度为 2.3mm 时,其反射率峰值达到 -40dB 。Liu 等^[51]研究了粒径对 FeSi 电磁性能的影响,结果表明减小粒径可以提高其介电常数与磁导率,带来吸波性能的提高且谐振频率的低频移动。随着粒径的减小,纳米 CoFe 颗粒的磁导率实部不断增大,小于 -10dB 的频带增宽^[52]。Liu 等^[53]研究发现纳米结构 FeCo 合金的磁导率远大于尖晶石型铁氧化物,且随 Co 含量的下降而下降,最低反射率可达 -44.8dB 。

1.2.1.2 电损耗型吸波材料

电损耗型吸波材料可分为导电损耗型(如碳系材料、导电聚合物)和介电损耗型(如钛酸钡),主要依靠欧姆损耗以及介质的极化弛豫损耗机制衰减电磁波能量。

1. 导电聚合物

导电高聚物是近几十年发展起来的新型功能材料,具有结构多样化、密度小等特点。作为吸收剂的导电聚合物主要有聚乙炔、聚吡咯、聚苯胺等,其结构特点是具有电子共轭体系。导电高聚物的电导率可以在绝缘体、半导体、金属导体之间变化,其吸波性能也随着电导率的不同而变化。研究表明^[54],当导电聚合物处于半导体状态时对微波有较好的吸收。

导电聚合物的电磁特性主要与主链结构、电导率、微观形貌以及涂层结构等因素有关。将导电高聚物与纳米粒子复合可望发展成为一种新型的纳米复合吸波材料。美国卡耐基·梅隆大学用视黄基席夫碱制成的吸波涂层可使目标的 RCS 缩小 80%,而密度只有铁氧体的 10%^[55]。Lee 等^[56]对聚苯胺和聚噻吩的吸波性能进行了研究,结果表明二者在 X 波段对电磁波具有较好的吸收,电磁波反射率均小于 -10dB 。

导电聚合物是一种很有发展前途的新型电损耗型吸波材料,具有密度低、力学性能好、结构多样等优点,但同时也存在吸波频段窄、高温稳定性差、制备工艺严格等缺点。将导电聚合物材料与磁损耗介质或超微粒子复合,比如 Fe_3O_4 ^[57]、 CoFe_2O_4 ^[58] 以及 TiO_2 ^[59] 等,可望发展成为一种新型的轻质、宽频带吸波材料。

2. 碳系材料

碳系吸波材料包括石墨、乙炔炭黑、碳纤维和碳纳米管等。

石墨在第二次世界大战期间就被用来填充在飞机蒙皮的夹层中吸收雷达波,由于其密度低,也常被用来填充在蜂窝夹层结构中。

炭黑是目前应用最广、用量最大的导电填料,其吸波机制主要是电损耗导电。炭黑常被用来与高分子材料复合,调节高分子复合材料的导电率,达到吸波效果^[60]。Oh J. H 等^[61]研究了炭黑填充玻璃/环氧树脂复合材料的吸波性能,制备了双层结构吸波材料,其反射率峰值为 -30dB ,小于 -10dB 的吸波频带宽为 2.4GHz 。Liu 等^[62]利用炭黑优良的导电特性,将其与 SiC 混合后制备的涂层反射率峰值达到在 -41dB 。

碳纤维是一种由碳元素组成的特种纤维,通常做成结构吸波材料,既能减轻结构重量又能提高有效载荷,具有承载和减小雷达反射截面的双重功能^[63]。碳纤维的电阻率很低,为了调节碳纤维的电磁性能,通常需要对碳纤维进行掺杂和表面改性处理^[64-68]。通过改性处理,一方面利用了碳纤维优良的电性能,另一方面提高了碳纤维的磁性能,使碳纤维成为电磁损耗型吸波纤维,拓宽了碳纤维的应用范围。

碳纳米管是一种新型碳材料,可以看成由石墨片层卷曲而成的闭合的中空同心管状结构,1991年由日本电子显微镜专家 Iijima 博士发现^[69],由于其独特的拓扑结构、优异的力学性能和特殊的导热、导电和电磁性能^[70-72],是新一代最具发展潜力的吸波材料。

碳系吸收剂的介电常数较大,单独使用时与空气之间存在阻抗匹配差的问题,一般将其与铁氧体、羰基铁、金属微粒等复合制成复合材料,以进一步改善其吸波性能^[73-76]。

3. 钛酸钡

钛酸钡是重要的铁电、压电陶瓷材料,具有立方相结构和四方相结构。立方相钛酸钡具有顺电性,而四方相钛酸钡具有压电性。四方相结构钛酸钡具有高的介电常数^[77],利用钛酸钡的介电损耗可以实现对电磁波的吸收^[78,79]。

单一成分的钛酸钡很难实现宽频强吸收,通常利用其高介电的特性与其他吸波材料进行复合,进而提高其吸波性能。Wang 等采用化学镀的方法在钛酸钡粒子表面包覆了 Co ^[80] 和 Ni ^[81],研究了改性后的 BaTiO_3/Co 和 BaTiO_3/Ni 的电

磁特性和吸波性能,与单一的钛酸钡吸波材料相比,包覆改性后吸波性能显著提高,涂层的厚度也有了大幅下降,1.2mm 的 BaTiO_3/Ni 复合物反射率可以达到 -14.9dB ,1.5mm 的 BaTiO_3/Co 复合物反射率可以达到 -26.12dB 。将 BaTiO_3 与炭黑^[82]和羰基铁^[83]混合后其吸波性能同样有很大提高。

4. 非磁性金属材料

非磁性的金属吸波剂主要有铝粉、铝片以及铜等。非磁性的金属吸波剂一般不单独使用,通常将其与高损耗吸波剂及树脂做成吸波涂料,或者将涂层厚度设计成微波介质 $1/4$ 波长的奇数倍,同时利用微波的吸收作用和干涉作用达到吸波效果。

1.2.1.3 其他吸波材料

1. 等离子体吸波材料

等离子体吸波材料指利用等离子体发生器或者放射性同位素在隐身目标表面形成一层等离子云,使电磁波被吸收或发生绕射,从而达到隐身的目的^[84]。俄罗斯目前已研制成功一种全新的等离子体隐身技术,即将用于其第五代战斗机。等离子吸波材料具有吸收频带宽、有效时间长、使用方便等优点,可以避免常规吸波涂层由于厚度和重量而带来的问题;但是等离子发生器设备的安装位置以及额外的重量会对隐身目标带来一定影响,而放射性元素对人体有害也限制了其应用。

2. 手性吸波材料

手性材料是指与其镜像不存在几何对称性,且不能使用任何方法使其与镜像重合的材料^[85,86]。研究表明,具有手性结构的材料能够减少入射电磁波的反射并能吸收电磁波^[87]。目前,手性材料在吸波领域中的应用还比较有限,主要将其与其他基体复合制备成手性复合材料。将手性材料与 Fe_3O_4 /聚苯胺复合后制备成的手性复合材料,相比 Fe_3O_4 /聚苯胺吸波性能有了提高,反射率峰值从 -17.8dB 下降到 -25.0dB 。

3. 左手吸波材料

左手材料(Metamaterials)是一种介电常数和磁导率同时为负的人工周期结构材料,其概念最早由苏联科学家 Veselago 于 1968 年提出^[88]。电磁波在左手材料中传播时,会出现一些奇特的电磁特性,如负折射效应、逆多普勒效应、“完美透镜”现象。利用这些奇特的现象可以实现左手材料对电磁波的吸收或屏蔽^[89,90]。将左手材料与常规吸波材料结合形成新的人工左右手材料,有利于提高吸波性能,拓宽吸收频带。为了考察左手材料在吸波体结构设计中的效果,张振辉等^[91]提出了一种由空气/左手介质/右手介质/金属构成的吸波体模型,研究结果表明在材料最优匹配时,0.4~10GHz 频带内,该结构可实现平均 -12dB

的反射率,吸收峰值在 -60dB 左右。左手材料与空气、吸波层能达到良好的匹配,从而拓宽吸波频带、提高吸收峰值,为宽频带/多频带吸收材料的研制提供了一条可供选择的途径。

1.2.2 高温吸波材料研究现状

武器装备需要隐身的部位按照工作温度划分,可以分为常温和高温两类。耐高温吸波材料又可以进一步分为3类:第一类耐温小于 300°C ,用于飞行速度小于 $2.52Ma$ 的高速飞行器表面;第二类耐温 $300\sim 1000^\circ\text{C}$,用于飞行器发动机喷口;第三类耐温高于 1000°C ,用于弹道飞行器头部。

按照吸波机理可以将吸波材料分为磁损耗型和电损耗型。大多数磁性吸波材料在高温下将失去磁性,从而失去吸波效果。武器系统的高温部件和部位的隐身通常采用电损耗型高温吸波材料。高温吸波材料的研究主要有两个方面:吸波材料基体(粘结剂)和吸波剂。

高温吸波材料的基体应具有较强的承载能力,由于材料在高温和常温下工作,基体还应具有较低的热膨胀系数及较强的耐热冲击性;此外,还应考虑到基体与吸波剂的匹配问题。当前研究较多的高温吸波材料基体可分为两类:陶瓷基体,如 Si_3N_4 、 Al_2O_3 、 AlN 、莫来石等;耐高温玻璃基体,如LAS玻璃、磷酸盐玻璃、MAS玻璃等。

高温吸波剂通常为电损耗型吸波剂,主要有碳系吸波材料以及陶瓷基吸波材料。碳纳米管具有独特的结构和物化性能^[92-94],同时相比炭黑、碳纤维和石墨等碳材料具有较高的导电率和较低的逾渗阈值^[95],成为碳系材料中最具发展潜力的高温吸波剂。而 SiC 由于高强度、高硬度、抗氧化等优点,是目前研究最为广泛的耐高温陶瓷吸波材料。

1.2.2.1 碳纳米管吸波剂

碳纳米管可看成由石墨片层绕着中心轴按照一定的螺旋度卷曲而成的管状物,管壁由六边形排列的碳原子组成,每个碳与周围的3个碳原子相邻,C-C间通过 sp^2 和 sp^3 杂化键结合^[96]。按其石墨的层数碳纳米管可以分为单壁碳纳米管(SWNT)和多壁碳纳米管(MWNT),其结构如图1.1所示。

碳纳米管自1991年发现以来^[69],因其优良的力学性能^[98-102]、导电性能^[103-106]、导热性能^[107-112]、光电性能^[113-119]和其他特殊性能,在传感器、增强复合材料、光学材料、场效应晶体管、场发射器等领域引起了研究者的广泛关注。同时碳纳米管具有独特的微结构和几何构形,由于小尺寸效应和高比表面积效应,具有较高的介电损耗角正切,依靠介质的电子极化或界面极化衰减吸收电磁波;而且由于量子限域效应,电子在碳纳米管中的运动是沿轴向的,碳纳米管表

现出金属或半导体特性,有利于电磁波的衰减吸收^[120]。

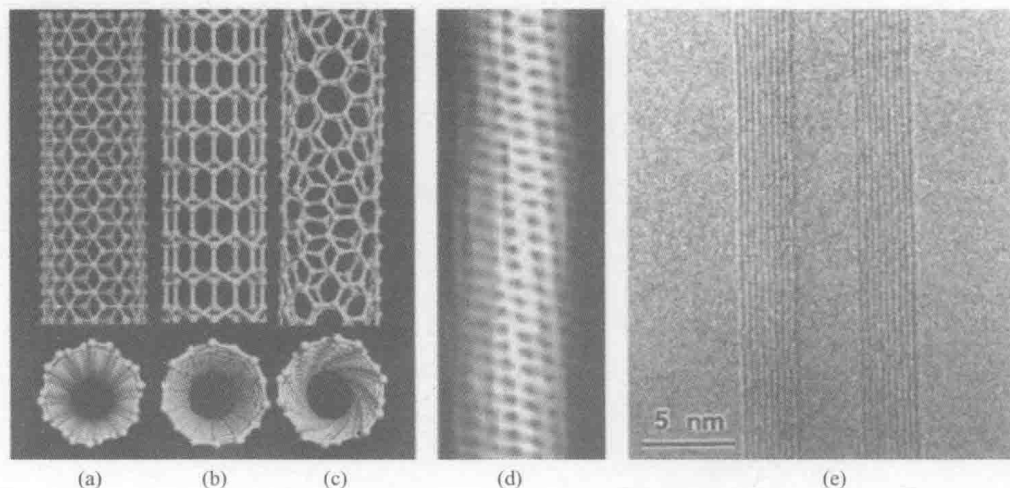


图 1.1 单壁和多壁碳纳米管的微观结构示意图^[97]

- (a) 扶手形单壁碳纳米管;(b) 锯齿形单壁碳纳米管;(c) 螺旋单壁碳纳米管;
(d) 螺旋单壁碳纳米管隧道扫描电镜照片;(e) 多壁碳纳米管隧道扫描透射电镜照片。

目前,国内外对碳纳米管吸波材料的研究主要集中在不同结构碳纳米管吸波材料、磁性金属/碳纳米管复合吸波材料、稀土/碳纳米管复合吸波材料、铁氧化物/碳纳米管复合吸波材料、碳纳米管/聚合物复合吸波材料等。

1. 不同结构碳米管吸波材料

碳纳米管按不同的结构形态可以分为单壁碳纳米管和多壁碳纳米管;原生碳纳米管和纯化碳纳米管;有缺陷碳纳米管和无缺陷碳纳米管;定向生长碳纳米管和团聚态碳纳米管。Micheli 等^[121]和 Kim 等^[122]研究表明碳材料的结构形态对其电磁特性以及吸波效果有重要的影响。单壁碳纳米管由于具有更小的管径和更大的长径比,相同含量下比多壁碳纳米管具有更大的导电性,多数研究者将其用于电磁屏蔽^[123-125]。

Watts 等^[126]研究发现,碳纳米管的开口以及缺陷有利于电子的发射,缺陷可以作为低能态的电子通道,从而导致有缺陷的碳纳米管比石墨化的碳纳米管导电性更好。Hsu W. K 等^[127,128]制备了有较多晶格缺陷的碳纳米管、晶格完整的碳纳米管以及硼掺杂的碳纳米管,研究了缺陷对多壁碳纳米管介电常数的影响。测试了 3 种碳纳米管与聚苯乙烯在 X 波段(8~12GHz)的复介电常数,研究发现含有较多晶格缺陷的碳纳米管的复介电常数实部远大于其他两种碳纳米管,而硼掺杂碳纳米管的虚部最大。晶格缺陷可以起到极化中心的作用,从而提高碳纳米管复介电常数的实部,即提高了存储电磁场能量的能力。同时,掺杂硼