中图分类号: V25 文献标识码: A

文献编号:

1005-1198 (2020) 01-0001-98

DOI: 10.16253/j.cnki.37-1226/tq.2020.01.001



高温吸波陶瓷材料研究进展

陈政伟¹, 范晓孟², 黄小萧³, 贾德昌⁴, 李 均⁵, 邵 刚⁶, 邵长伟⁷, 王海龙⁶, 殷小玮², 杨治华⁴, 张西军⁸, 张 锐⁹, 赵 彪⁹, 周延春⁸, 周忠祥⁵

1北京航天长征飞行器研究所, 北京 100076

2西北工业大学 超高温结构复合材料重点实验室, 西安 710072

3哈尔滨工业大学 材料科学与工程学院, 哈尔滨 150001

4哈尔滨工业大学 特种陶瓷研究所,哈尔滨 150001

5哈尔滨工业大学 物理学院,哈尔滨 150001

6郑州大学 材料科学与工程学院,郑州 450001

7国防科技大学 空天科学学院, 长沙 410073

8 航天材料及工艺研究所, 北京 100076

9郑州航空工业管理学院 材料科学与工程学院,河南省航空材料与应用技术重点实验室, 郑州 450046

摘 要: 高温陶瓷吸波材料具有低密度、耐高温、强吸收等优点,已成为解决电磁污染以及军事隐身技术的关键候选材料。如何优化最小反射系数、拓宽有效吸波频宽和提高高温稳定性是发展高温陶瓷吸波材料的关键。本文针对高温吸波和电磁屏蔽对陶瓷吸波材料的需求,阐述了陶瓷吸波材料的基本原理,重点以电磁损耗机理为出发点,对现有陶瓷吸波材料体系、新型吸波材料及其吸波特性测试方法进行了全面的分析,并结合国内外研究进展对陶瓷吸波材料提出了今后的发展方向。

关键词: 空天飞行器: 吸波陶瓷材料: 吸波材料设计要求: 测试方法及原理

收稿日期: 2019-11-13

基金项目: 国家重点研发计划 (2017YFB0310400); 国家杰出青年科学基金 (51725205); 国家自然科

学基金 (51772060, 51972079); 军品配套项目 (JPPT-2017-001)。

第一作者: 所有作者对本文做出了同等重要的贡献,为并列第一作者。署名时按姓名拼音排序。

通讯作者: 杨治华 (1975 –), 男, 山西高平人, 研究员。E-mail: zhyang@hit.edu.cn。

Research Progress and Prospestion on High-Temperature Wave-Absorbing Ceramic Materials

CHEN Zheng-Wei ¹, FAN Xiao-Meng ², HUANG Xiao-Xiao ³, JIA De-Chang ⁴, LI Jun ⁵, SHAO Gang ⁶, SHAO Chang-Wei ⁷, WANG Hai-Long ⁶, YIN Xiao-Wei ², YANG Zhi-Hua ⁴, ZHANG Xi-Jun ⁸, ZHANG Rui ⁹, ZHAO Biao ⁹, ZHOU Yan-Chun ⁸, ZHOU, Zhong-Xiang ⁵

Beijing aerospace long march aircraft research institute, Beijing 100076, China
 ²Science and Technology on Thermostructural Composite MaterialsLaboratory,
 NorthwesternPolytechnical University, Xi 'an 710072, China
 ³School of Materials Science and Engineering, Harbin Institute of Technology, Harbin 150001, China
 ⁴Institute of Advanced Ceramics, Harbin Institute of Technology, Harbin 150001, China
 ⁵School of Physics, Harbin Institute of Technology, Harbin 150001, China
 ⁶School of Materials Science and Engineering, Zhengzhou university, Zhengzhou 450001, China

⁸ Aerospace Research Institute of Materials and Processing Technology, Beijing 100076, China ⁹ School of Materials Science and Engineering, Zhengzhou Institute of Aviation Industry Management, Henan Key Laboratory of Aviation Materials and Applied Technology, Zhengzhou 450046, China

⁷ College of Aerospace Science and Engineering, National University of Defense Technology, Changsha 410073, China

Abstract: High temperature microwave-absorbing ceramics are promising materials for applications in stealth, communication and information technologies due to the low density, high temperature stability and good wave absorption capacity. The main trends for the development of high temperature wave-absorbing ceramics are to maximize the reflection loss, expand the effective bandwidth and improve the high temperature stability. In this article, the mechanisms of microwave absorption including dielectric loss, magnetic loss, dielectric/magnetic loss coupling, the microwave absorption ceramic material systems, and the fundamentals of analysis and performance evaluation are comprehensively reviewed. Furthermore, directions for the development of high temperature microwave-absorbing ceramics are pointed out.

Key words: Hypersonic vehicles; Wave-absorbing ceramic materials; Design requirements of wave-absorbing materials; Testing method and principle

目 录

1 吸波材料的定义及基本原理

- 1.1 吸收材料的定义
- 1.2 吸波材料的基本原理

2 吸波材料的分类

- 2.1 按材料成型工艺和承载能力分类
- 2.2 按材料耗损机理分类
- 2.3 按研究时期分类

3 磁损耗型吸波陶瓷材料

- 3.1 单一铁氧体及其掺杂体磁损耗电磁吸波材料
- 3.2 磁损耗电磁吸波铁氧体复合材料
 - 3.2.1 铁氧体/氧化物电磁吸波材料
 - 3.2.2 铁氧体/非氧化物电磁吸波材料
- 3.3 小 结

4 电损耗型吸波陶瓷材料

- 4.1 石墨和炭黑类吸波材料
- 4.2 炭黑
- 4.3 碳纳米管
- 4.4 石墨烯
- 4.5 碳纤维
- 4.6 其他类型碳材料
- 4.7 小 结

5 介电型吸波陶瓷材料

- 5.1 SiC 吸波陶瓷
 - 5.1.1 SiC 纤维
 - 5.1.2 SiC 晶须
 - 5.1.3 SiC 粉体
- 5.2 SiCN 吸波陶瓷
 - 5.2.1 PIP SiCN 吸波陶瓷
 - 5.2.2 CVI-SiCN 吸波陶瓷
 - 5.2.3 SiCN 气凝胶吸波陶瓷
- 5.3 SiOC 吸波陶瓷
 - 5.3.1 CNTs 改性 SiOC 陶瓷的微结构和电磁性能
 - 5.3.2 钛酸四丁酯 (TBT) 改性 SiOC 陶瓷的微结 构和电磁性能
 - 5.3.3 化学改性 SiOC 陶瓷的微结构和电磁性能

5.4 SiBCN 吸波陶瓷

- 5.4.1 PIP SiBCN 吸波陶瓷
- 5.4.2 CVI-SiBCN 吸波陶瓷
- 5.5 小 结

6 纤维增强吸波陶瓷基复合材料

- 6.1 纤维增强吸波陶瓷基复合材料的设计
 - 6.1.1 复合材料各结构单元的力学性能匹配原则
 - 6.1.2 复合材料主要结构单元的吸波性能匹配原则
 - 6.1.3 结构吸波材料的结构设计
- 6.2 吸波用 SiC 纤维的制备方法
 - 6.2.1 吸波用 SiC 纤维的技术思路
 - 6.2.2 掺杂先驱体法
 - 6.2.3 热解工艺法
 - 6.2.4 涂层法
 - 6.2.5 国外不同电阻率的 SiC 纤维
- 6.3 纤维增强吸波陶瓷基复合材料研究进展
 - 6.3.1 国外吸波陶瓷基复合材料研究情况
 - 6.3.2 国内吸波陶瓷基复合材料研究情况
- 6.4 小 结

7新型吸波隐身材料

- 7.1 雷达隐身超材料
- 7.2 雷达智能隐身材料
- 7.3 等离子体隐身材料
- 7.4 国内外新型雷达隐身材料产业现状与关键技术分析

8 吸波材料测试

- 8.1 电磁参数测试
 - 8.1.1 电磁参数测试方法及原理
 - 8.1.2 电磁参数测试设备及说明
- 8.2 反射率测试
 - 8.2.1 反射率测试方法及原理
 - 8.2.2 测试方法比较及存在的问题
- 8.3 表面波衰减测试

9展 望

参考文献

电磁波吸收材料不仅可以赋予武器装备雷达隐身性能,提高国防安全水平,还能够吸收周围环境中的电磁波污染,使人们免受电磁波的伤害。因此,无论在军用领域还是在民用领域,吸波材料均具有极大的应用价值。在军事领域,美军在伊拉克战争中使用的 F117 隐身战斗机在伊军毫无察觉的时候就对其大批重要设施进行了毁灭性打击,使世界各国意识到隐身技术在现代战争中的重要作用。在民用领域,电磁波污染已经是继噪声、水和空气污染之后得到普遍重视的一种新型污染,不仅影响通信设备的信息安全和电子设备的正常运行,而且会危害人类身体健康。因此发展电磁波吸收材料具有十分迫切的需求。

1 吸波材料的定义及基本原理

1.1 吸收材料的定义

电磁波吸收材料也称电磁吸波材料或吸波材料,是一种可通过电磁损耗将入射电磁波能量转换 为热能或其他形式能量而消耗掉的一类功能材料,其反射率、散射率和透射率均很小。

吸波材料对电磁波的吸收性能取决于材料的介电常数 ε 和磁导率 μ 。通常采用相对复介电常数 ε _r和相对磁导率 μ _r、自由空间介电常数 ε ₀和自由空间磁导率 μ ₀来表征材料的介电常数 ε 和磁导率 μ 之间的关系,即 ε _r = ε/ε ₀, μ _r = μ/μ ₀^[1]。相对复介电常数和磁导率可分别由式 (1) 和式 (2) 表示:

$$\varepsilon_{\mathsf{r}} = \varepsilon' - j\varepsilon'' \tag{1}$$

$$\mu_{\mathbf{r}} = \mu' - j\mu'' \tag{2}$$

其中, ε' 为相对复介电常数的实部,表示吸波材料在电场或磁场作用下发生极化的能力; ε'' 为相对复介电常数的虚部,表示在外加电场作用下吸波材料电偶极矩发生重排引起的电损耗量度; μ'' 为相对复磁导率的实部,表示吸波材料在电场或磁场作用下发生磁化的能力; μ''' 为相对复磁导率的虚部,表示在外加磁场下吸波材料磁偶极矩发生重排引起的磁损耗量度。

吸波材料应具备阻抗匹配特性和衰减特性才能将电磁波能量耗散掉。阻抗匹配特性指的是通过 特殊的边界条件使电磁波在材料介质表面的反射率最低,从而降低电磁波在吸波材料表面的反射, 使尽可能多的电磁波进入吸波材料内部;衰减特性指的是吸波材料将进入其内部的电磁波能量耗散 掉的能力。

(1) 阻抗匹配特性: 阻抗匹配特性是通过特殊的边界条件达到吸波材料与空气阻抗相匹配^[2]。这里以电磁波从自由空间垂直入射到介质表面来说明吸波材料的阻抗匹配特性。电磁波在自由空间和介质表面的振幅反射率 ρ 可分别由式 (3) 和式 (4) 表示:

$$\rho = \frac{\eta_{\rm r} - \eta_0}{\eta + \eta_0} \tag{3}$$

$$\rho = \frac{Z_{\rm n} - \eta_0}{Z_{\rm n} + \eta_0} \tag{4}$$

其中, ρ 为电磁波在吸波材料表面的振幅反射率, η_r 为吸波材料的相对本征阻抗, η_0 为自由空间的相对本征阻抗, Z_n 为 n 层吸波材料表面相对阻抗。

欲使 $\rho = 0$, 则要求 $\eta_r = \eta_0$ 。 η_r 和 η_0 可以由式(5)和式(6)计算:

$$\eta_0 = \sqrt{\frac{\mu_0}{\varepsilon_0}} \tag{5}$$

$$\eta_{\rm r} = \sqrt{\frac{\mu_{\rm r}}{\varepsilon_{\rm r}}} \tag{6}$$

当介质层有损耗时,相对磁导率 μ_r 和相对介电常数 ε_r 应为复数,于是可以得到 $\mu_r = \varepsilon_r$ 。但是,在实际应用中很难找到相对磁导率和相对介电常数相等的吸波材料。因此,吸波材料的设计目的是尽可能使相对磁导率 μ_r 与介电常数 ε_r 匹配,在尽可能宽的频率范围内使材料的反射率尽量小。当介质为非磁性时,其相对磁导率 μ_r 为 1-0j,材料的相对介电常数 ε_r 应尽可能接近空气的相对介电常数 (1-0j),从而使材料表层介质阻抗尽可能接近空气阻抗,进而降低材料对电磁波的反射。

(2) 衰减特性:衰减特性是指进入材料内部的电磁波因电磁损耗而被迅速吸收,被吸收的电磁波 能量以分子摩擦产生热能的方式耗散。由于电磁波能量转化为分子偶极子震荡,所以损耗能力由相 对介电常数和磁导率的虚部决定,即损耗正切:

$$\tan \delta = \tan \delta_{\varepsilon} + \tan \delta_{\mu} = \frac{\varepsilon''}{\varepsilon'} + \frac{\mu''}{\mu'} \tag{7}$$

式中, $tan\delta_{\varepsilon}$ 和 $tan\delta_{\mu}$ 分别表示介电损耗和磁损耗。

因此,提高吸波材料的吸波性能必须提高 ε " 和 μ ",以增加极化"摩擦"和磁化"摩擦",同时还要满足阻抗匹配条件,使尽可能多的电磁波进入吸波材料内部。

传统吸波材料具有吸波能力弱、密度大、吸收频带窄等缺点,无法满足吸波材料对综合性能的要求^[3]。新型吸波材料要求满足"薄、轻、宽、强"的特征,并且具备多频段隐身、环境适应、耐高温、抗冲击、结构功能一体化等多重功能。

1.2 吸波材料的基本原理

电磁波吸收材料总的来说都是将入射电磁波能量转化为热能,但转化方式各不相同,总的来说可以分为以下三种:

(1) 磁损耗

磁性材料在磁化过程和反磁化过程中有一部分能量不可逆地转变为热能损耗掉,称之为磁损耗。磁性材料在变化的电磁场中衰减的能量由磁滞损耗、涡流损耗和剩余损耗引起^[4]。磁性吸波材料包括磁性金属及合金、铁氧体等。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,其吸波机理主要为磁滞损耗、共振损耗以及涡流损耗^[1]。

(2) 电导损耗

吸波材料中不可避免地存在一些导电载流子。在电场作用下,这些导电载流子作定向移动,在 吸波材料内部形成传导电流。传导电流的大小由材料本身的导电性能决定。传导电流将使得电磁能 以热能的形式损耗掉,称之为电导损耗^[4]。

(3) 介电损耗

电介质在交变电磁场下会发生极化,而各种极化形式的建立需要一定的极化时间。电子、离子建立极化所需的时间都非常短,极化时间约为 10^{-15} s~ 10^{-14} s,因此相对应的电子位移极化、离子位移极化只会出现在超高频率的电磁场中。偶极子转向极化和热离子弛豫极化等建立极化所需的时间相对要长一些,极化时间约为 10^{-8} s~ 10^{-2} s。当外加电磁场频率较高时,偶极子极化就滞后于电磁场的周期性变化,产生弛豫现象,使得电介质的极化滞后于外加电磁场。随着外加电磁场频率的进一步升高,滞后更加明显,导致材料介电常数下降。当频率高到一定程度,偶极子极化完全跟不上电磁场的周期性变化时,由这一极化机制形成的介电常数趋于零。材料极化弛豫过程将消耗部分电磁波能量。

2 吸波材料的分类

2.1 按材料成型工艺和承载能力分类

按材料成型工艺和承载能力,吸波材料可以分为结构型和涂覆型两大类。结构型吸波材料是将吸收剂分散在特种纤维增强的结构材料中所形成的结构复合材料;而涂覆型吸波材料是将吸收剂和粘合剂混合后涂覆于目标表面形成吸波涂层,其以涂覆方便灵活、可调节、吸收性能好等优点受到世界许多国家的重视。

2.2 按材料耗损机理分类

吸波材料按照耗损机理可分为干涉损耗型吸波材料和吸收损耗型吸波材料。

- (1) 干涉损耗型吸波材料:干涉损耗型吸波材料是利用电磁波相互干涉的原理消耗电磁波能量。基于金属背板模型,当电磁波入射到样品表面时将遵循光学定律,一部分电磁波会发生反射效应被反射回到自由空间,将其命名为反射波 1;剩下的电磁波将入射到样品内部,入射的电磁波在样品的下表面同样会发生反射,将其命名为反射波 2;当反射波 1与反射波 2振幅相同但相位相反时,两列波将发生干涉相消行为,从而达到损耗电磁波能量的目的。
- (2) 吸收损耗型吸波材料:吸收损耗型吸波材料通常是指吸波材料利用自身介电性质与电磁波相互作用,发挥对电磁波能量转换和损耗的作用,从而达到吸收电磁波的效果。当吸波材料处于交变电磁场环境中时,电磁波首先会在吸波材料表面发生部分反射,剩余的电磁波入射到吸波材料内部,吸波材料通过内部载流子与电磁波相互作用、介电极化与弛豫行为、磁性材料与电磁波共振等方式来转换和衰减电磁波能量,减少电磁波的二次反射行为,最终将电磁波能量转化为热量散发掉。

损耗型吸波材料按照电磁波损耗方式的不同可分为电导损耗型、介电损耗型以及磁损耗型三种。

2.3 按研究时期分类

吸波材料还可以依据研究时期分为新型吸波材料和传统吸波材料两大类。传统吸波材料有铁氧体、羟基铁、金属铁粉、钛酸钡、碳化硅石墨、导电纤维等,这些材料存在吸波频带窄、密度大等缺点。新型吸波材料有导电聚合物、手性材料、纳米材料、视黄基席夫碱等,具有吸收能力强、密度小等优点。但无论是传统吸波材料还是新型吸波材料,单独使用其中一类都很难满足"薄、轻、宽、强"的要求。利用复合材料的协同效应和电磁参数可调的优点,将不同吸收频带、不同损耗机制(电导型损耗、介电型损耗、磁损耗)的材料进行多元复合,有可能实现宽频、轻质、强吸收、微波红外多波段电磁波吸收兼容的目标。近年来,对同时具有两种或两种以上功能特性复合材料的研究正逐渐成为热点。

3 磁损耗型吸波陶瓷材料

本章主要从两个方面 (单一组分磁损耗吸波材料和多重组分磁损耗吸波材料) 来阐述磁损耗型 吸波陶瓷材料研究进展。

3.1 单一铁氧体及其掺杂体磁损耗电磁吸波材料

铁氧体是一类典型的磁损耗型吸波陶瓷材料,目前应用最广泛的是掺杂一种或者多种铁族或稀 土元素的复合氧化物。铁氧体是双重介质材料,具有磁吸收和介电吸收两种功能,其对电磁波的吸 收主要是通过极化效应和自然共振。 Gu 等人^[5]合成了纳米镍铁氧体 NiFe₂O₄。相比于微米镍铁氧体 NiFe₂O₄,纳米镍铁氧 NiFe₂O₄显示出优异的吸波性能。研究者把纳米 NiFe₂O₄ 材料的优异吸波性能归因于空间电荷极化、电子原子极化、自然共振极化、纳米尺寸效应等。Yang 等人^[6]合成了 $Zn_xFe_{3-x}O_4$ 中空微球并通过改变 x 值来优化其吸波性能,研究表明 $Zn_{0.6}Fe_{2.4}O_4$ 中空微球显示最优吸波性能,其有效的吸波频段是 3.21 GHz ~ 8.33 GHz (RL < -10 dB)。Moitra.等人^[7]通过共沉淀法在 120° C 下制备了平均尺寸约为 7 nm 的 $CoFe_2O_4$ 纳米颗粒,并研究了其电磁吸波性能:在吸波厚度为 2 mm 和频率为 9.25 GHz 的条件下,最小反射系数为 -55 dB (> 99.9999% 电磁波吸收)。Torkian 等人^[8]利用溶胶—凝胶自燃烧法制备了 $Co_xNi_{1-x}Fe_2O_4$ 铁氧体 (x=0,0.2,0.4,0.4,0.6,0.8 和 1),并研究了此系列铁氧体在 8 GHz ~ 12 GHz 频率下的反射系数,结果表明 Co 离子的掺杂取代可以增强电磁波的损耗,这是由于 Co 离子的引入 将导致铁氧体整体电阻率降低,复介电常数增加。在吸波样品厚度为 2 mm 的情况下, $Co_{0.8}Ni_{0.2}Fe_2O_4$ 样品具有最优的吸波性能(-26.3 dB, 9.7 GHz),并且有效吸波频段覆盖整个频段 8 GHz ~ 12 GHz。

北京理工大学曹茂盛课题组制备了 BiFeO₃ 纳米材料,并进行了一系列元素取代掺杂 (比如 Y 元素取代掺杂^[9]、Ho 元素取代掺杂^[10]、Er 元素取代掺杂^[11]、La 元素取代掺杂^[12]、La/Nd 元素取代掺杂^[13]、Ca 元素取代掺杂^[14]等),进一步研究了它们的磁性能以及在 X 波段的电磁吸收性能。结果表明,相比于纯 BiFeO₃ 纳米材料,取代掺杂可以提高磁性能和吸波性能。图 1 所示为纯 BiFeO₃ 和 Ca 掺杂取代 BiFeO₃ 样品的晶体结构示意图^[14]。相比于纯 BiFeO₃,除了菱方结构外,新的四方结构也能在掺杂取代产物中观察到。掺杂取代后的样品由于菱方结构和四方结构共存,通过调节晶体结构的边界,可以提高材料的复介电常数以及磁性能。此外,Ca'Bi-V'O 偶极子对和缺陷的存在会增强材料在电磁辐射下的极化,进而会提高介电性能。图 2 是不同 BiFeO₃ 样品的反射系数值。在 1.65 mm下,5 wt% Ca 掺杂取代的 BiFeO₃ 样品在 8.7 GHz~12.1 GHz 之间有较强吸收,同时出现了双吸收峰。双吸收峰的出现是由于通过调节晶面边界处提升材料阻抗匹配性和双 λ/4 波相消物理原理的缘故。

钡铁氧体 ($BaFe_{10}O_{19}$) 是研究相对比较成熟的一种吸波材料,当前的研究主要集中于钡铁氧体的多元素掺杂取代。Alam 等人 $^{[15]}$ 采用共沉淀法对钡铁氧体进行 Zn、Co 和 Zr 阳离子多元素掺杂得

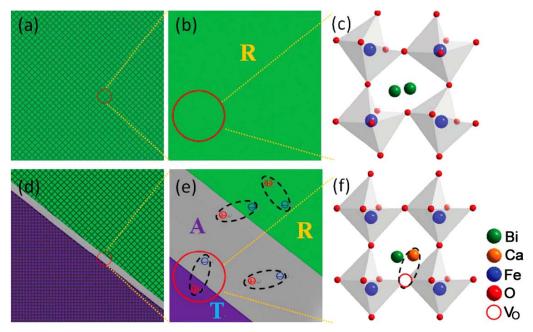


图 1 (a, b, c) BiFeO₃ 和 (d, e, f) Ca 取代掺杂 BiFeO₃ 晶体结构的示意图 Figure 1 Schematic illustrations of the crystal structures of (a, b, c) BiFeO₃ and (d, e, f) Ca-substituted BiFeO₃

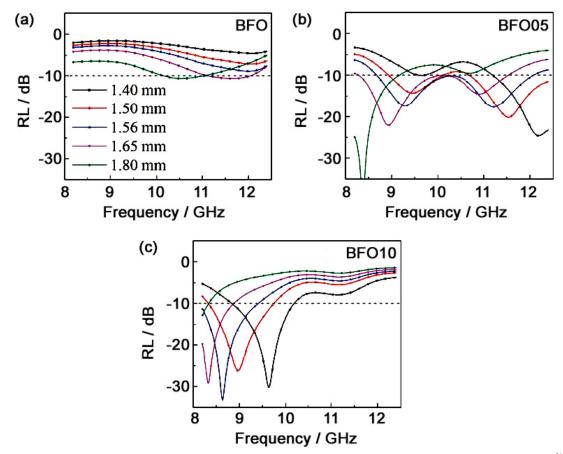


图 2 不同厚度样品的反射系数: (a) BiFeO₃; (b) 5 wt% Ca 掺杂 BiFeO₃; (c) 10 wt% Ca 掺杂 BiFeO₃ ^[14] Figure 2 The reflection loss of (g) BiFeO₃, (h) BiFeO₃ with 5wt% Ca substitution and (i) BiFeO₃ with10 wt% Ca substitution samples at various thicknesses versus frequency ^[14]

到 $BaZn_xCo_xZr_{2x}Fe_{12-4x}O_{19}$ (x=0.0,0.1,0.2,0.3,0.4,0.5)材料,当 x=0.5 时,在 10 GHz 下可以获得最小反射系数 (-14 dB)。Narang 等人 $^{[16]}$ 研究了 Co-Ti 共掺杂取代的 $BaFe_{12-2x}Co_xTi_xO_{19}$ (x=0.0,0.3,0.5,0.7,0.9) 材料 $^{[16]}$,发现在 x=0.7、样品厚度为 3.3 mm 的条件下可以得到最小反射系数 -25.15dB。对于高温固相合成掺杂 Ca 离子的 $Ba_{1-x}Ca_xFe_{12}O_{19}$ (x=0.0,0.1,0.2,0.3,0.4) 材料,Feng 等人 $^{[17]}$ 发现当 x=0.2 时,在 8.5 GHz 下可以达到最小反射系数 -30.8 dB。Lou 等人 $^{[18]}$ 通过自反应淬火过程掺杂 La 元素制备了 $Ba_{1-x}La_xFe_{12}O_{19}$ (x=0.0,0.2,0.4,0.6) 中空陶瓷微球,发现当 x=0.2 时,最小反射系数 -30.81 dB,有效吸波频段为 4.4 GHz。Deng 等人 $^{[19]}$ 用溶胶凝胶法制备了 W-型钡铁氧体 $Ba_1Co_{0.9}Zn_{1.1}Fe_{16}O_{27}$ 和 $Ba_{0.8}La_{0.2}Co_{0.9}Zn_{1.1}Fe_{16}O_{27}$ 两种粉体,研究表明:掺杂后的钡铁氧体吸波性能比未掺杂的钡铁氧体吸波性能显著提高,这是因为 La 元素掺杂可以提高 Fe^{3+} 与 Fe^{2+} 之间的电子跃迁和材料的介电损耗,增强 $Fe^{3+}-O-Fe^{3+}$ 之间的磁矩交换,其磁饱和度增大,从而增大磁损耗。

Li 等人^[20]通过静电纺丝和后续热处理的方法在钡铁氧体纳米纤维中掺杂 La 元素得到了 $Ba_{1-x}La_xFe_{12}O_{19}$ ($0.00 \le x \le 0.10$)。图 3 示出了不同含量 La 元素取代掺杂后的纳米纤维 SEM 照片。可以看出,随着 La 元素含量的增加,一些纤维变得不连续,尺寸减小,出现多孔结构,这些都有助于电磁波的吸收。图 4 是不同含量 La 元素取代掺杂后的 $Ba_{1-x}La_xFe_{12}O_{19}$ 纳米纤维在 2 mm 下的电磁吸波性能,可以看出 La 元素掺杂取代可以调节铁氧体纤维的电磁吸波性能。最优化的吸波性能从未取代的 -9.65 dB 增强到 $Ba_{0.95}La_{0.05}Fe_{12}O_{19}$ 的 -23.02 dB,并且有效吸波频段(反射系数小于 -10 dB)拓宽到了 0 GHz ~ 12.6 GHz。

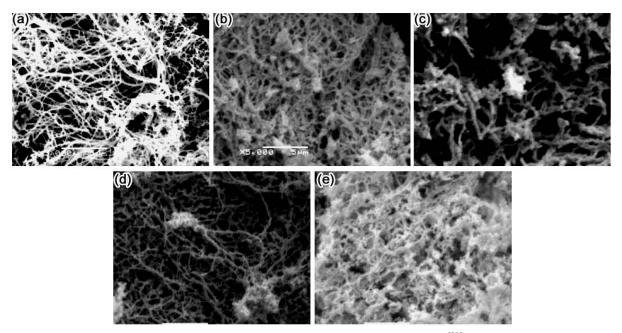


图 $3 \text{ Ba}_{1-x}\text{La}_x\text{Fe}_{12}\text{O}_{19}$ 纳米纤维样品的扫描电镜图片^[20] Figure 3 SEM images of $\text{Ba}_{1-x}\text{La}_x\text{Fe}_{12}\text{O}_{19}$ nanofibers (a) x=0.00; (b) x=0.02; (c) x=0.05; (d) x=0.08, (e) x=0.10 [20]

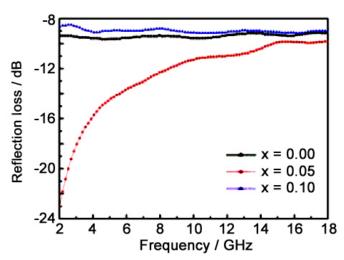


图 4 不同 $Ba_{1-x}La_xFe_{12}O_{19}$ 纳米纤维样品在涂层厚度为 2 mm 条件下的反射系数^[20] Figure 4 Reflection loss as unctions of frequency for different $Ba_{1-x}La_xFe_{12}O_{19}$ samples at a layer thickness of 2.0 mm ^[20]

Wang 等人 $^{[21]}$ 通过固相反应用不同含量的 Mn 取代了 BaCoTiFe $_{10}$ O $_{19}$ 中的 Co 元素,从而制备得到了 BaMn $_x$ Co $_{1-x}$ TiFe $_{10}$ O $_{19}$ 。当 $_x$ =0.6 时可以在 13.4 GHz 下得到最优反射系数 $_-$ 30.5 dB。通过分析磁性能和电磁吸波性能证实 BaMn $_x$ Co $_{1-x}$ TiFe $_{10}$ O $_{19}$ 是 Ku 波段 (12 GHz $_-$ 18 GHz) 的有效吸波剂。 Dong 等人 $^{[22]}$ 对 Co $_-$ Ti 共掺杂取代的 M 型 BaCo $_x$ Ti $_x$ Fe $_{12-2x}$ O $_{19}$ ($_x$ =0.3, 0.4, 0.5) 样品磁性能和 Ka 波段 (26.5 GHz $_+$ 40 GHz) 电磁吸波性能进行的研究表明,掺杂取代可以有效材料的调节磁性能和共振频率。 Shen 等人 $^{[23]}$ 采用通过共沉淀法以 La $_+$ Ni 共取代掺杂制备了尺寸范围在 50.9 nm $_+$ 65.5 nm 的 Ba $_{1-x}$ La $_x$ Fe $_{12-x}$ Ni $_x$ O $_{19}$ ($_x$ =0.0, 0.05, 0.1, 0.15, 0.2) 纳米陶瓷粉体,当 $_x$ =0.1 时,在匹配吸收厚度 1.5 mm 和 13.05 GHz 频率下,最小反射系数为 $_-$ 13.5 dB。 Meng 等人 $_+$ [24]采用溶胶凝胶法制备了 Ni 元素和

Mn 元素部分取代 BaCoTiFe₁₀O₁₉ 中 Co 元素所得到的两种陶瓷粉体 Ba(MnNi)_{0.2}Co_{0.6}TiFe₁₀O₁₉ 和 Ba(MnNi)_{0.25}Co_{0.5}TiFe₁₀O₁₉。在最优厚度 1.8 mm 下,Ba(MnNi)_{0.2}Co_{0.6}TiFe₁₀O₁₉粉体的最小反射系数是 -52.8 dB,吸波频宽(反射系数低于 -15 dB)可以达到 5.8 GHz。Ba(MnNi)_{0.25}Co_{0.5}TiFe₁₀O₁₉粉体的最小反射系数是 -69 dB,吸波频宽(反射系数低于 -20 dB)达到 4.8 GHz (13.2 GHz ~ 18 GHz)。Nikmanesh 等人 $^{[25]}$ 采用共沉淀法制备了 Cu $^{-}$ Mg $^{-}$ Zr 三种元素共取代掺杂的 M 型钡铁氧体BaCu $^{-}$ Mg $^{-}$ Zr $^{-}$ Zr $^{-}$ Fe₁₂ $^{-}$ 4 $^{-}$ 4 GHz,最小反射系数为 -14.4 dB。Huang 等人 $^{[26]}$ 利用棉花纤维素作为生物模板制备了多孔中空 BaFe₁₂O₁₉/CoFe₂O₄微米棒,此多孔中空微米棒的有效吸波频段(反射系数小于 -10 dB)可以达到 8.1 GHz。

Ni–Zn 铁氧体由于具有高电阻率、低涡流损耗和低介电损耗的特点,是一种合适的高频电磁波吸收材料^[27]。Wang 等人^[28]在低温水热条件下制备了颗粒尺寸 40 nm 左右的八面体 Ni–Zn 铁氧体,该纳米颗粒在 300 MHz ~ 4 GH 频率下表现出了优异的电磁吸波性能。Jacobno 和 Bercoff ^[29]研究了钇掺杂取代对 Ni_{0.5}Zn_{0.5}Y₂Fe_{2-y}O₄ (0.01 $\leq y \leq$ 0.05) 陶瓷材料磁性能和电磁性能的影响(1 MHz ~ 1.8 GHz),发现不同的掺杂取代量会影响电磁吸收峰的位置,但是吸收的效率都很高(小于 -40 dB),这一结果表明,此类材料可以应用于低频段(< 1 GHz)的电磁吸收。Wang 等人^[30]通过溶胶凝胶法制备了 La 掺杂的 Ni_{0.8}Zn_{0.2}La_xFe_{2-x}O₄ ($x = 0 \sim 0.1$),发现 La 掺杂可以显著改变 Ni–Zn 铁氧体的磁性能以及电磁吸波性能:当 x = 0.06 时,反射系数在 5.1 GHz 频率下是 -15.43 dB,有效吸收频段是 3.1 GHz ~ 5.9 GHz。Huang 等人^[31]采用静电纺丝法制备了 Ni_xZn_{1-x}Fe₂O₄ (x = 0.2, 0.4, 0.5, 0.6, 0.8)铁氧体纳米纤维,并研究了其电磁吸波性能。如图 5 所示,所有 Ni–Zn 铁氧体纤维都是一维结构,随着 Ni 含量的增加,纤维尺寸逐渐减小。从图 6 所示的反射系数随频率变化曲线可以看出,Ni_{0.5}Zn_{0.5}Fe₂O₄ 铁氧体纤维表现出了最好的吸波性能,其最小反射系数值在 10.9 GHz 频率下为 -14.1 dB,有效吸收频段是 8.1 GHz ~ 12.5 GHz。

此外,Ghodake 等人^[32]用 Co 元素掺杂取代 Ni 元素制备了 Zn_{0.35}Ni_{0.60-x}Co_xFe_{2.05}O₄ (x = 0.0, 0.1, 0.2, 0.3, 0.4) 粉体,Akhtar 等人^[33]用 Mg 元素取代 Zn 元素制备了 Ni_{0.5}Mg_xZn_{0.5-x}Fe₂O₄ (x = 0, 0.1, 0.2, 0.3, 0.4, 0.5) 粉体,并研究了相对应产物的电磁吸波性能。Co–Zn 铁氧体^[34,35]、Mn–Zn 铁氧体^[36]、Ce–Zn

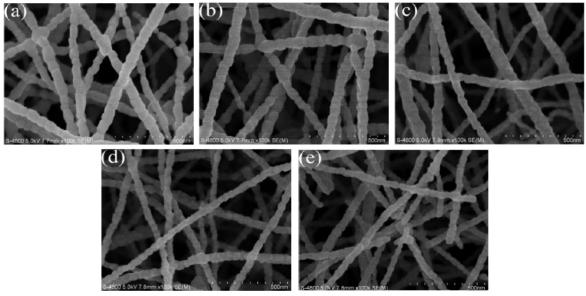


图 5 Ni_xZn_{1-x}Fe₂O₄ 铁氧体纳米纤维的扫描电镜图^[31] Figure 5 FE-SEM images of the Ni_xZn_{1-x}Fe₂O₄ ferrite nanofibers ^[31] (a) x = 0.2; (b) x = 0.4; (c) x = 0.5; (d) x = 0.6, (e) x = 0.8

掺杂取代 Ni 铁氧体^[37]、La 掺杂取代 NiCoZn 铁氧体^[38]等的电磁吸收性能在掺杂取代后也均有显著提高。

另外一种锶铁氧体 (SrFe₁₂O₁₉) 具有优异的热稳定、抗腐蚀性、高电阻率、高居里温度以及强磁各向异性,在通讯、微波设备以及磁记录等领域具有广泛的应用^[39,40]。Praveena 等人^[41]采用微波水热法制备了 Cr^{3+} 掺杂的 $SrCr_xFe_{12-x}O_{19}(x=0.0\sim0.9)$ 铁氧体,发现随着 x从 0增加到 0.9,铁磁共振频率达到 9.4 GHz,最强电磁吸收从 -16 dB 变化到 -33 dB。传统固相烧结制备的 Mn^{2+} 和 Ti^{4+} 掺杂 $SrMn_xTi_xFe_{12-2x}O_{19}(x=0.5\sim2.0)$ 铁氧体在 x=0.5时可以吸收 96.94% 的电磁波能量。其他类

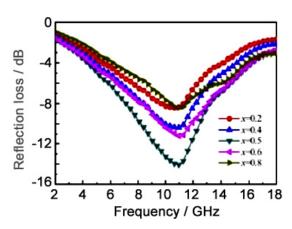


图 6 模拟计算得到的 $Ni_xZn_{1-x}Fe_2O_4$ 铁氧体 纳米纤维反射系数 $^{[31]}$ Figure 6 The calculated reflection loss of the

Ni_xZn_{1-x}Fe₂O₄ ferrite nanofibers ^[31]

似的掺杂还有 Nd-Co 取代掺杂的 $Sr_{1-x}Nd_xFe_{12-x}Co_xO_{19}$ ($x=0\sim0.4$) 铁氧体^[42]、Co-Zr 取代掺杂的 $SrCo_xZr_xFe_{12-2x}O_{19}$ ($x=0.0\sim1.0$) 铁氧体^[43]、Co-Al 取代掺杂的 $Ba_{0.5}Sr_{0.5}Co_xAl_xFe_{12-2x}O_{19}$ ($x=0.0\sim1.0$) 铁氧体^[44]和 Co-Y 掺杂取代的 $Ba_{0.5}Sr_{0.5}Co_xY_xFe_{12-2x}O_{19}$ ($x=0.0\sim1.0$) 铁氧体^[45]等,这些铁氧体的掺杂取代可以显著改变铁氧体的磁性能、铁磁共振频率和电磁参数,最终调节电磁性能。

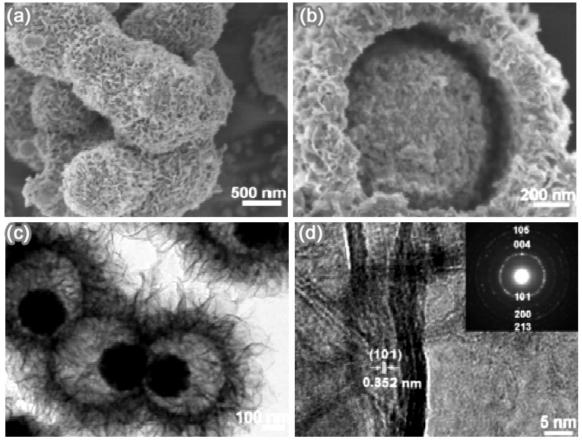


图 7 Fe₃O₄@空@TiO₂ 微球的 (a, b) 扫描电镜图及 (c, d) 透射电镜图^[57] Figure 7 (a, b) SEM and (c, d) TEM images of yolk-shell Fe₃O₄@void@TiO₂ composite microspheres ^[57]

3.2 磁损耗电磁吸波铁氧体复合材料

3.2.1 铁氧体/氧化物电磁吸波材料

复旦大学车仁超课题组通过溶剂热和煅烧法制备了以尖晶石 Fe_3O_4 为核、锐钛矿 TiO_2 片为壳的复合微球 $^{[56]}$,通过控制 Fe_3O_4 尺寸以及 Ti 源的含量可以精确得到不同内核尺寸、不同 TiO_2 厚度的 Fe_3O_4 @ TiO_2 复合微球。相比于纯 Fe_3O_4 微球, Fe_3O_4 @ TiO_2 复合微球表现出增强的电磁吸收性能,同时壳物质 TiO_2 较厚的 Fe_3O_4 @ TiO_2 复合微球比壳物质 TiO_2 较薄的复合微球电磁吸波性能要强一些。如果在 Fe_3O_4 @ TiO_2 之间再包覆一层 SiO_2 ,然后通过碱腐蚀掉 SiO_2 则可以制备出 Fe_3O_4 @空@ TiO_2 复合微球 (如图 7 所示) $^{[57]}$,空隙的大小可以由 SiO_2 层的含量精确控制。相比于 Fe_3O_4 和 Fe_3O_4 @ SiO_2 @ TiO_2 , Fe_3O_4 @空@ TiO_2 复合微球表现出更强的电磁吸波性能,如图 8 所示。同时控制 蛋黄结构 Fe_3O_4 @空@ TiO_2 复合微球的空隙大小可以有效地调节电磁吸波性能,在吸波厚度为 2.0 mm 的条件下,最优的电磁吸波性能为 -33.4 dB。此外,车仁超课题组还用类似的方法制备了蛋黄结构

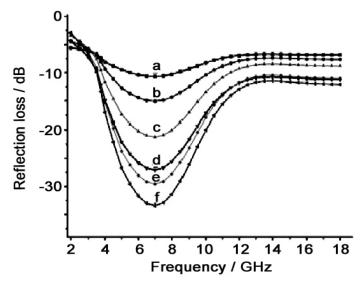


图 8 不同微球样品的反射系数: (a) Fe_3O_4 ; (b) Fe_3O_4 @ SiO_2 @ TiO_2 ; (c ~ f) 不同大小空隙的 Fe_3O_4 @void@ TiO_2 (由 c 到 f 空隙大小逐渐增大) [57]

Figure 8 Microwave reflection loss curves of (a) Fe_3O_4 , (b) Fe_3O_4 @ SiO_2 @ TiO_2 and (c ~ f) various Fe_3O_4 @void@ TiO_2 composites (void size increases from c to f) $^{[57]}$

 Fe_3O_4 @空@硅酸钡 (钛酸钡) $^{[58]}$ 、蛋黄结构 Fe_3O_4 @空@ ZrO_2 $^{[59]}$ 、蛋黄双层外壳结构 Fe_3O_4 @空@ SnO_2 $^{[60]}$ 以及蛋黄结构 Fe_3O_4 @空@硅酸铜 $^{[61]}$ 等一系列复合微球。由于介电损耗和磁损耗的协同效应以及特殊空隙的存在,这些蛋黄结构复合微球表现出了优异的电磁吸波性能。

Xie 等人 $^{[62]}$ 通过凝胶自蔓延方法制备了掺杂的 BaFe $_{11.92}$ (LaNd) $_{0.04}$ O $_{19}$ /TiO $_2$ 复合粉体,复合粉体的 磁性能和电磁性能可以由 BaFe $_{11.92}$ (LaNd) $_{0.04}$ O $_{19}$ 与 TiO $_2$ 的质量比决定,二氧化钛的引入可以增强介电损耗和拓宽吸波频带。Bhattacharya 等人 $^{[63]}$ 利用化学共沉淀法制备出了具有尖晶石结构的磁性 Li $_{0.4}$ Mg $_{0.6}$ Fe $_2$ O $_4$,然后通过溶胶凝胶法在 Li $_{0.4}$ Mg $_{0.6}$ Fe $_2$ O $_4$ 表面包覆了一层 TiO $_2$ 以形成核壳结构的 Li $_{0.4}$ Mg $_{0.6}$ Fe $_2$ O $_4$ @TiO $_2$ 复合材料,这一材料的最小反射系数为 $_{-41.6}$ dB,介电损耗与磁损耗的匹配性 是导致优异吸波性能的直接原因。此外,研究人员也探究了 BaFe $_{12}$ O $_{19}$ /TiO $_2$ $^{[64,65]}$ 、SrFe $_{12}$ O $_{19}$ /ZnO $^{[66]}$ 等复合材料的电磁吸波性能。

3.2.2 铁氧体/非氧化物电磁吸波材料

Cui 等人 $^{[67]}$ 通过两步氧化聚合反应成功制备了 Fe_3O_4 /聚苯胺复合材料,通过分析 Fe_3O_4 /聚苯胺复合材料电磁参数可以发现, Fe_3O_4 镶嵌在聚苯胺基底中不仅可以调节复合材料的复介电常数,也可以产生磁共振损耗,因此材料的阻抗匹配性和吸波性能显著提高。此外, Fe_3O_4 与聚苯胺质量比对复合材料的电磁吸波性能有很大影响,可以通过调节质量比进而调控复合材料的电磁性能。Sun 等人 $^{[68]}$ 通过氧化—还原和原位聚合反应成功制得了以 Fe_3O_4 为核、聚苯胺为壳的核壳结构复合材料,由于特殊的核壳结构和 Fe_3O_4 核物质强的自然共振,这种材料在吸波厚度仅为 1.7 mm 的条件下就可以得到最强的吸收 (-35.1 dB)。Yang 等人 $^{[69]}$ 用硫化的聚苯乙烯微球作为模板,然后用四氢呋喃溶液除去聚苯乙烯球,成功制备了中空聚苯胺/ Fe_3O_4 复合材料;通过控制复合材料中的 Fe_3O_4 含量可以调控产物的磁性能和电磁性能,其有效吸波频段(反射系数小于 -10 dB)可以达到 8.0 GHz。Zhou 等人 $^{[70]}$ 通过两步法(溶剂热法和聚合反应)成功制备了高度规则的核壳结构 Fe_3O_4 @聚(3,4—乙烯二氧噻吩)复合微球。其形貌如图 9 (a) 所示。简单地控制 Fe_3O_4 和聚(3,4—乙烯二氧噻吩)摩尔比,可以得到从几十纳米到几百纳米厚的高分子聚合物,进而可以调节复合微球的电磁吸波性能,在吸波厚度为4.0 mm 时具有最强吸收 -30 dB [图 9 (b)]。

Wu 等人 $^{[71]}$ 以树突状 α-Fe₂O₃ 为前驱体、葡萄糖作为 C 源,通过碳热还原法制备了树突状 Fe₃O₄/C 纳米复合材料。由于特殊的树突状结构以及良好的阻抗匹配性,此类树突状 Fe₃O₄/C 复合材料的电磁吸波性能优于单纯的树突状 Fe₃O₄ 颗粒。Bayat 等人 $^{[72]}$ 以聚丙烯腈作为基底,通过静电纺丝工艺和

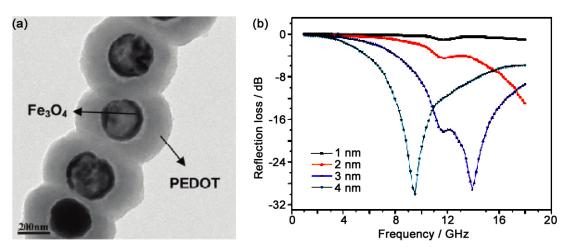


图 9 核壳结构 Fe₃O₄@聚(3,4-乙烯二氧噻吩)的 (a) 透射电镜图和 (b) 反射系数曲线^[70] Figure 9 (a) TEM image and (b) reflection loss curve of core-shell Fe₃O₄@PEDOT composite microspheres ^[70]

碳化处理制备了 Fe_3O_4/C 纳米纤维,研究了不同 Fe_3O_4 含量对 Fe_3O_4/C 纳米纤维的电导性、磁性能以及电磁性能的影响,发现通过调节 Fe_3O_4 含量可以很好地控制复合纳米纤维的电磁吸收性能。Chen等人 $^{[73]}$ 采用三步法(制备 α – Fe_2O_3 纳米棒、以葡萄糖为 C 源制备 α – Fe_2O_3/C 纳米棒、 H_2 气氛还原制备 Fe_3O_4/C 纳米棒)成功制得了多孔核壳结构的 Fe_3O_4/C 纳米棒,当吸波剂厚度为 2.0 mm 时,最优的吸波性能达到 -27.9 dB。 Fe_3O_4 纳米颗粒负载在碳纳米管中形成的 Fe_3O_4 碳纳米管复合材料电磁吸波性能也被广泛报道 $^{[74-77]}$ 。由于磁损耗的 Fe_3O_4 与介电损耗、电导损耗的碳纳米管协同效应和多种界面极化、偶极子极化的存在,这些 $Fe_3O_4/$ 碳纳米管复合材料展示出了强烈的电磁吸收效果。

石墨烯由于具有质轻、二维层状结构以及高电导性等特点,已经被证实是一种理想的电磁吸波材料,但是纯石墨烯的高电导性会引起涡流,促使电磁波停留在材料表面,不利于电磁波的吸收。因此,当前研究的热点是将石墨烯和 Fe_3O_4 复合以降低复合材料的电导性,同时引入磁性损耗,可以得到高效的电磁吸波性能。大量不同形貌的 Fe_3O_4 分散于石墨烯层中形成的复合材料电磁吸波性能陆续得到报道。例如,Guan 等人 $^{[78]}$ 通过磁力搅拌混合直接制备了 Fe_3O_4 纳米颗粒/石墨烯复合材料;Ma 等人 $^{[79]}$ 通过氢气还原制备 Fe_3O_4 纳米颗粒/还原氧化石墨烯复合材料;Sun 等人 $^{[80]}$ 利用乙二醇作为溶剂和还原剂共同还原制备了 Fe_3O_4 纳米颗粒/还原氧化石墨烯复合材料,并研究了不同 Fe_3O_4 含量对复合材料电磁吸波性能的影响;Zong 等人 $^{[81]}$ 采用共沉淀法,以硼氢化钠作为还原剂共同还原氧化石墨烯和 Fe^{3+} ,制备了不同质量比例的 Fe_3O_4 /还原氧化石墨烯纳米复合材料;Xu 等人 $^{[82]}$ 在乙二醇溶液中添加一定的表面活性剂,通过溶剂热法制备了中空碗状 Fe_3O_4 与还原氧化石墨烯的纳米复合

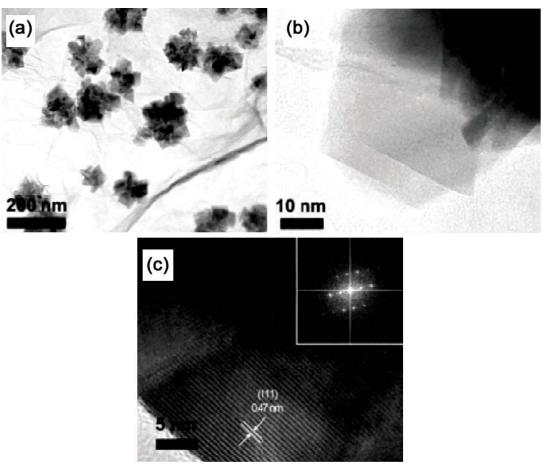


图 10 三维花状 Fe₃O₄/还原氧化石墨烯复合材料的透射电镜图^[85] Figure 10 TEM images of Fe₃O₄ nanoflowers on reduced graphene oxide sheets ^[85]

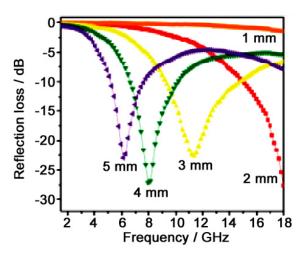


图 11 三维花状 Fe₃O₄/还原氧化石墨烯复合材料在 不同厚度下的反射系数曲线^[85]

Figure 11 Reflection loss curve with various thicknesses of Fe₃O₄ nanoflowers on reduced graphene oxide sheets ^[85]

材料; Sun 等人 $^{[83]}$ 制备了多孔 Fe_3O_4 修饰还原氧化石墨烯纳米复合材料; Zhang 等人 $^{[84]}$ 通过在石墨烯层双面定向生长 Fe_3O_4 纳米棒获得了 Fe_3O_4 纳米棒/石墨烯复合材料等。

Hu等人^[85]则通过在还原氧化石墨烯层间沉积三维花状 Fe₃O₄ 获得了相应的纳米复合材料。如图 10 所示,尺寸约为 100 nm 的花状 Fe₃O₄ 沉积在二维薄片状的还原氧化石墨烯表面上。这类三维花状 Fe₃O₄/还原氧化石墨烯复合材料在不同厚度下的反射系数示于图 11: 随着厚度的增大,最强吸收往低频方向移动,当吸波厚度为4.0 mm 时,最强电磁吸收为 -27.0 dB。

此外,多元物质组成的 $Fe_3O_4/$ 石墨烯基复合材料的电磁吸波性能也逐渐引起了研究人员的重视,得到研究的材料包括:聚苯胺/ $Fe_3O_4/$ 石墨烯 $[^{86,87}]$ 、还原氧化石墨烯/ $Fe_3O_4/Ag^{[88]}$ 、还原氧

化石墨烯/ $Fe_3O_4/SiO_2/SnO_2$ [89]、还原氧化石墨烯/ Fe_3O_4 @Fe/ZnO [90]、还原氧化石墨烯@ Fe_3O_4 @ WO_3 @ 聚苯胺[91]、 Fe_3O_4 @锂铝硅酸盐/还原氧化石墨烯[92]等。

对于钡铁氧体及其掺杂取代的铁氧体/非氧化物电磁吸波的研究主要可以分为两大类:一是钡铁 氧体与导电高分子之间的复合,二是钡铁氧体与碳材料之间的复合。

在铁氧体与导电高分子复合材料中,导电高分子可以适当提高复合材料的导电性,增强物质的电导损耗、偶极子极化损耗以及界面极化损耗,同时结合铁氧体的磁损耗,提升阻抗匹配性,进而提高电磁吸波性能。导电高分子主要有三种:聚苯胺 (PANI)、聚吡啶 (PPY) 以及聚 (3,4~乙烯二氧噻吩) (PEDOT)。铁氧体与聚苯胺的复合材料主要包括:BaFe₁₂O₁₉/聚苯胺复合粉体^[93,94]、凹土/BaFe₁₂O₁₉/聚苯胺复合粉体^[95]、聚苯胺-BaFe₁₂O₁₉-CoFe₂O₄复合粉体^[96]、(BaFe₁₂O₁₉+BaTiO₃)/聚苯胺复合粉体^[97]、核壳结构聚苯胺/SrFe₁₂O₁₉复合材料^[98]、SrTiO₃/BaFe₁₂O₁₉/聚苯胺纳米复合粉体^[99]、手性聚苯胺/BaFe₁₂O₁₉复合材料^[100]、Sm 掺杂的 SrSm_{0.3}Fe_{11.7}O₁₉/聚苯胺纳米复合粉体^[101]、机械混合制备的 Mn_{0.2}Ni_{0.4}Zn_{0.4}Fe₂O₄/聚苯胺纳米复合材料^[102]、聚苯胺/MnFe₂O₄ 纳米复合材料^[103]、聚苯胺/NiZn铁氧体复合材料^[104]、Ni_{0.6}Zn_{0.4}Fe₂O₄/聚苯胺复合材料^[105]、海胆状聚苯胺纤维/Co_{0.2}Ni_{0.4}Zn_{0.4}Fe₂O₄复合材料^[106]等。聚吡啶与铁氧体的复合材料主要包括:片状 BaFe₁₂O₁₉/聚吡啶复合材料^[107]、BaFe₁₂O₁₉@SiO₂/聚吡啶复合材料^[108]、聚吡啶/Ba_{0.6}Sr_{0.4}Fe₁₂O₁₉复合材料^[109]、聚吡啶-BaFe₁₂O₁₉/Ni_{0.8}Zn_{0.2}Fe₂O₄沉积的石墨烯纳米片^[110]、稀有元素离子(Sm³+,Er³+)掺杂锶铁氧体/聚吡啶纳米复合粉体^[111]等。Ohlan等人^[112]通过原位微乳液聚合反应制备了核壳结构的 BaFe₁₂O₁₉@聚(3,4~乙烯二氧噻吩)复合材料,由于介电损耗和磁损耗的协同作用、多重的界面极化方式以及有效的各向异性能量,此核壳结构表现出来优异的电磁吸波性能。

关于钡铁氧体/碳复合材料的电磁性能研究也取得了不少引人注目的成果。Sutradhar 等人 $^{[113]}$ 通过简单的两步法 (溶胶凝胶法制备铁氧体、超声震荡分散制备复合材料) 把 $Ni_{0.40}Zn_{0.40}Cu_{0.20}Fe_2O_4$ 纳米颗粒成功嵌入了碳纳米管内,相比于单一物质,这一复合材料的电磁吸波性能显著增强。Zong 等人 $^{[114]}$ 通过一步水热法成功制备了 $NiFe_2O_4$ 纳米棒—石墨烯复合材料,观察发现尺寸大小约为 50 nm、长度为 400 nm 左右的 $NiFe_2O_4$ 纳米棒均匀地分散在石墨烯纳米片上。由于特殊的一维纳米棒状结构, $NiFe_2O_4$ 纳米棒—石墨烯复合材料的吸波性能强于 $NiFe_2O_4$ 纳米颗粒—石墨烯复合材料。当吸波厚度为

2.0 mm 时,其最优的吸波性能为 -29.2 dB。在没有添加任何还原剂的条件下,Fu 等人 $^{[115]}$ 通过一步 水热法成功制备了还原氧化石墨烯/ $CoFe_2O_4$ 复合材料。如图 12 所示,颗粒尺寸约为 15 nm \sim 25 nm 的 $CoFe_2O_4$ 纳米颗粒均匀地分散于还原氧化石墨烯层的表面。与单纯的 $CoFe_2O_4$ 纳米颗粒相比,此 类 $CoFe_2O_4$ 复合材料展示出了增强的电磁吸收性能(图 13)。

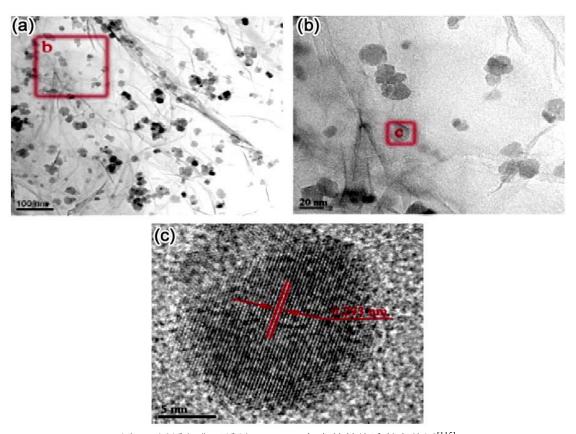


图 12 还原氧化石墨烯/ $CoFe_2O_4$ 复合材料的透射电镜图 $^{[115]}$ Figure 12 TEM images of reduced graphene oxide/ $CoFe_2O_4$ nanocomposite $^{[115]}$

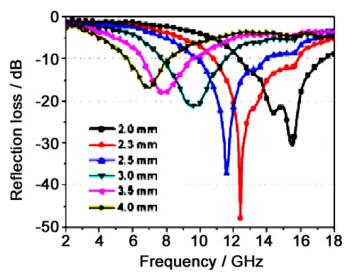


图 13 还原氧化石墨烯/CoFe₂O₄复合材料在不同吸波厚度下的反射系数曲线^[115] Figure 13 Reflection loss curve at various absorber thicknesses of reduced graphene oxide/CoFe₂O₄ nanocomposite ^[115]

此外,关于其他石墨烯基铁氧体复合材料的电磁吸波性能也有大量研究,比如 ZnFe₂O₄/还原氧 化石墨烯纳米复合物 $^{[116]}$ 、石墨烯纳米片负载 $Ni_{0.8}Zn_{0.2}Ce_{0.06}Fe_{1.94}O_4$ 纳米复合颗粒 $^{[117]}$ 、三元还原氧化 石墨烯/ $SmFe_5O_{12}/CoFe_2O_4$ 纳米复合材料等。

3.3 小 结

本章总结了当前纯铁氧体 (Fe₃O₄)、掺杂铁氧体及其与氧化物或非氧化物的复合材料的电磁吸波 性能研究进展。通过调控铁氧体形貌、减小铁氧体尺寸、磁性金属 (Fe、Co、Ni 及其合金) 与氧化 物或非氧化物复合、铁氧体 (Fe₃O₄) 及掺杂铁氧体与氧化物或非氧化物复合等途径,可以有效地降 低 Snoek's 限制, 使材料在高频下能够有效吸收电磁波。

在这些吸波材料中引入一些中空多孔或者核壳结构可以显著提高材料的吸波性能。对于核壳结 构,如果调节壳物质的形貌使其具有特殊复杂结构或者改变壳物质组成则有可能得到所需的吸波性 能,满足对吸波强度、吸波频段以及吸波厚度等的要求。倘若在核壳结构中引入空隙使其具有特殊 蛋黄状核@空隙@壳结构则可以进一步调控电磁参数以提高阻抗匹配性。另外,空隙的存在促使电 磁波的传输路径改变,引起电磁波的多重反射散射,为电磁波吸收带来另外的机制,同时也满足了 吸波材料中"轻"的要求,具有一定的理论和实践指导意义。

4 电损耗型吸波陶瓷材料

电损耗型吸波材料主要是通过把电磁能转换为热能消耗电磁波[118]。这类吸波材料中的吸波剂以 碳的同素异形体为主。在宇宙中,碳(C)是第四丰富的化学元素,它是大自然选择作为生命基础的 元素。如图 14 所示[119], 从最初研究的碳材料碳黑, 到上世纪 80 年代的富勒烯、上世纪 90 年代最 热门的碳纳米管,再到本世纪初实现成功剥离的石墨烯,碳材料在零维、一维、二维和三维上都有 各自的存在形式,这使得碳材料在吸波领域的应用越来越广泛。

最早得到研究的具有吸波性能的材料为铁氧体材料和碳质材料。碳材料作为一种吸波剂添加到 涂层中发挥吸波性能已有较长的研究历史。1936年,荷兰专利中首次报道了在炭黑 (Carbon Black, CB) 和 TiO₂ 为基体的材料中加入碳吸波剂。上世纪 60 年代,碳材料作为吸波剂在军事上崭露头角, 并且在上世纪80年代局部战争中得到广泛应用,例如二战时,德国首先在潜艇表层包覆含碳粉纸的 塑料,成功地躲避了机载雷达的探测。随后,又进一步发展到在环氧树脂中掺入炭黑与银粉作为强 吸波剂使用。美国还首先发明了 Halpern 防辐射涂料,即在橡胶中加入 CB 和铝片,所得的这种涂料 对 X 波段电磁波的吸收能够达到 -15~-20 dB, 从而成功地应用在航空和航海交通工具中。到上世 纪 80 年代,美国的 F-22 隐身飞机更是将隐身设计和吸波涂层的应用发挥到极致,推动全球军事进 入到了一个"全隐身"时代。

碳材料作为一种被广泛研究的吸波材料与其结构和性质有着密不可分的关系。碳材料的密度低, 导电性能优异,力学性能较好,存在形式从三维到零维从块体到粉末,为制备工艺提供了多种可能 选择。

4.1 石墨和炭黑类吸波材料

作为应用最早的吸波材料,石墨的应用始于二战时期,主要填充在飞机蒙皮的夹层中[120,121]。由 于其密度低,故通常用于填充蜂窝结构[122]。但是,石墨单独作为吸波材料使用时阻抗匹配较差,因 此在更多的情况下是将其与高聚物或者陶瓷材料进行复合。石墨与高聚物或者陶瓷之间具有良好的 结合性,可以调节复合材料的电导率,从而改善吸波效果。美国的一种称为"超黑粉"的纳米吸波

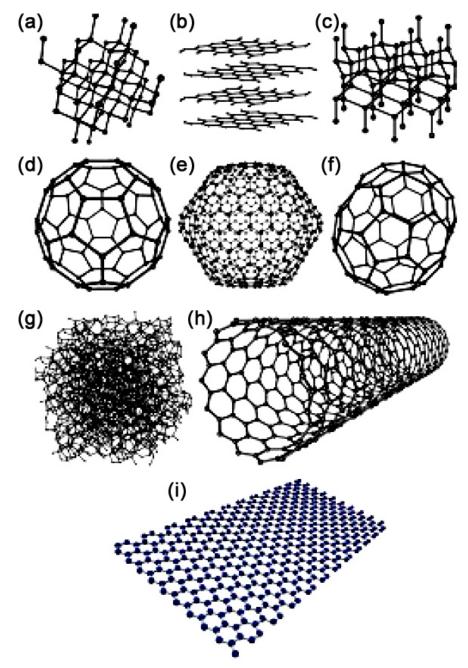


图 14 碳的同素异形体: (a) 金刚石; (b) 石墨; (c) 郎斯代尔矿; (d, e, f) 富勒烯 (C60, C540, C70); (g)非晶碳; (h) 碳纳米管; (i) 石墨烯

Figure 14 Allotrope of carbon: (a) diamond; (b) graphite; (c) the lonsdale mine; (d, e, f) fullerene (C60, C540, C70); (g) amorphous carbon; (h) carbon nanotubes; (i) graphene

材料^[123,124]就是由石墨-热塑性复合材料和石墨-环氧树脂复合材料构成。这种复合材料既保持了高的吸收率 (吸收率高达 99%),同时在低温下 (-53°C) 仍然保持良好的韧性。它主要的缺点是对高温高湿的环境比较敏感。石墨也用在吸波涂料方面。石墨与高损耗物质混合制备的吸波涂料具有更好的吸波性能^[125,126]。

早期关于石墨类吸波材料的研究主要以片状石墨材料为主。Fan 等人^[127]首次在酚醛树脂制备中加入球磨的片状石墨,从而得到一种新型的吸波材料。这种吸波材料具有 2.9 GHz 的吸波频宽,同时在 14.5 GHz 处具有 -25.5dB 的吸收率。实验表明: 球磨时间越长,片状石墨越容易分散在酚醛树

脂中,复合材料的吸波效果越好。Gogoi 等人^[128]研究了膨胀石墨片与线性酚醛树脂复合材料的吸波性能。研究表明这种复合材料的介电损耗大于 1,在整个 X 频段 (8 GHz~12 GHz) 最小反射系数小于 -10 dB。国内研究^[129]主要集中于片状石墨与磁性金属颗粒或者金属氧化物的复合和掺杂。贾瑛等人^[130]采用化学镀方法在膨胀石墨片表面镀覆纳米镍、镍钴、镍铁钴等制备了复合吸波材料。这种复合吸波材料极大地扩展了吸波频宽,最大吸波频宽可达 7.5 GHz。

石墨类材料由于具有高的介电损耗,不利于电磁波进入吸波材料内部。因此,研究进一步往多层吸波材料方向发展。侯进等人^[131]首次采用层状无机物作为吸波剂与石墨吸波剂复合,制备出了双层复合吸波涂层。研究表明:增加最顶层和最底层的吸波剂含量有利于吸波峰往低频移动,反之则向高频移动。

4.2 炭黑

炭黑是目前最常用且用量最大的吸波剂^[132]。这种吸波剂常见于微波暗室的吸波锥中。图 15 所示为微波暗室图,图中的吸波锥就是由混有炭黑的聚氨酯泡沫制成的。

相比于铁氧体吸波材料,炭黑具有更细的粒径 (~10 nm) 和更轻的密度 (~2 g/cm³),因此它具有更广泛的吸波频带应用。有的频带甚至可以延伸到 THz 频段。例如,乙炔炭黑^[132]不仅可以起到吸收电磁波的作用,甚至还可以有效地抑制红外辐射。

Wu 等人^[133]制备了核壳聚苯胺/炭黑纳米颗粒的复合材料,发现当炭黑填充量为 30 wt% 时可以在 X 波段内达到 -40 dB 的最小反射系数,但是有效吸波带宽仅有 3 GHz。Oh 等人^[134]通过在玻璃/环氧树脂中混入 6 vol% 纳米炭黑来制备复合吸波材料,这种复合材料在 X 波段可达到 -32 dB 的吸波强度,有效吸波带宽为 2.3 GHz。Kwon 等人^[135]制备了炭黑/硅橡胶复合吸波材料,这种复合材料最小反射系数为 -24 dB,有效吸波带宽为 3.9 GHz。炭黑填充的聚合物样品可以有效改善聚合物样品的导电性,从而影响复合材料的吸波性能。

当炭黑体积分数较低时,随着炭黑含量的增加,复合体系的体积电阻率逐渐减小,隧穿电流增加,这有利于电磁波吸收。而当碳黑体积分数较高时,由于表面反射增多,将阻止电磁波进入复合材料内部。研究表明^[136-140]:当炭黑粒子填充到聚合物样品时,可以依靠介质内部的极化形成导电链或局部导电网络,从而吸收电磁波;当导电高聚物处于半导体状态时对微波有较好吸收,在一定电导率范围之内,最大吸收随电导率的增大而增大。



图 15 微波暗室图 Figure 15 Anechoic chamber diagram

核壳结构是由一种纳米材料通过化学或其他作用力将另一种纳米材料包覆起来形成的纳米尺度的有序组装结构。在这种结构的复合吸波材料中,碳通常作为壳覆在磁性金属表面以减轻材料质量。 电磁吸波复合材料合理的微观设计对于改善吸波性能效果明显,而填充材料低的化学均匀性将导致 这些复合材料吸波特性存在差异,或多或少会影响到材料的应用。相比之下,碳-核壳结构具有高度 的均匀一致性和协同增强特性,因而广泛应用于吸波材料。

Ding 等人 $[^{141}]$ 由 Co_3O_4 @酚醛树脂经反应制备出 Co@C 核壳结构。在高温下,碳壳可以约束 Co 粒子的团聚,保证了核壳微观结构的一致性,抑制了 Co 交叉导电网络的趋肤效应,从而使 Co 核产生较强的磁损耗。壳层形成机理如图 16 所示。

图 17 记录了样品在实验过程中的形貌变化,所制备的 Co-甘油酸酯为均匀的球形颗粒,平均直径约为 750 nm~800 nm [图 17 (a)],均匀的微观结构为 Co-甘油酸酯原位转化位 Co₃O₄ 提供了良好的基础。所得到的 Co₃O₄ 非常好地继承了 Co-甘油酸酯的基本形态,其平均直径在煅烧过程中由于骨架收缩和有机物的去除而缩小到 500 nm~550 nm [图 17 (b)]。当引入间苯二酚和甲醛时,可以清楚地观察到核壳结构,并且不能检测到独立的酚醛树脂 [图 17 (c)],这表明 Co₃O₄ 微球在这一条件下起到了间苯二酚和甲醛聚合成核位点的作用。在高温碳化和还原之后,最终的 Co@C 复合材料仍然保持球形形态并且直径有所减少 [图 17 (d)]。通过 TEM 可以更好地观察 Co@C 微球的形态和结构。由于 Co@C 微球的重叠,很难将重点放在单个微球上。TEM 照片验证了在热处理过程中核一壳微结构依然可以保持稳定,其中均匀的碳壳厚度为约 10 μm。内核颗粒表面沉积 60 nm [图 17 (e)]。在高分辨率 TEM 照片中可以看到作为内核的 Co 颗粒晶格条纹 (0.20 nm),与金属 Co 的 (111) 面匹配良好。所制备的 Co@C 核壳结构具有优异的吸波性能:在厚度为 1.65 mm、频率为 10.6 GHz 下达到最小反射系数 -68.7 dB。

Huang 等人^[142]通过电弧放电法制备出软磁镍纳米粒子核和电介质碳壳的核壳结构。碳壳可以减小趋肤效应的影响,并防止镍核氧化,增强复合材料的化学稳定性。复合材料在 2 GHz~18 GHz 频率范围内表示出良好的吸波特性。图 18 是 Ni@C 纳米颗粒的 TEM 图像。图 18 (a) 表明 Ni@C 纳米粒子具有典型的球状核-壳结构,直径分布在 40 nm~65 nm 之间,碳壳厚度约为 2.6 nm; 由图 18 (b)可以看出镍核被薄碳层紧密包裹。在图 18 (c)中可以确定石墨状碳壳的存在。石墨层的晶格平面间距约为 0.34 nm,对应于石墨的 [002]面。另外,由于碳原子层严重弯曲和坍塌,可以观察到石墨壳的一些晶格缺陷。如图 18 (d) 所示,芯中的晶面间距为 0.203 nm,对应于面心立方 (FCC) 结构镍的 (111) 面。

Huang 等人^[142]通过电弧放电法制备出软磁镍纳米粒子核和电介质碳壳的核壳结构。碳壳可以减小趋肤效应的影响,并防止镍核氧化,增强复合材料的化学稳定性。复合材料在 2 GHz~18 GHz 频率范围内表示出良好的吸波特性。图 18 是 Ni@C 纳米颗粒的 TEM 图像。图 18 (a) 表明 Ni@C 纳米粒子具有典型的球状核-壳结构,直径分布在 40 nm~65 nm 之间,碳壳厚度约为 2.6 nm; 由图 18 (b)可以看出镍核被薄碳层紧密包裹。在图 18 (c)中可以确定石墨状碳壳的存在。石墨层的晶格平面间距约为 0.34 nm,对应于石墨的 [002] 面。另外,由于碳原子层严重弯曲和坍塌,可以观察到石墨壳的一些晶格缺陷。如图 18 (d) 所示,芯中的晶面间距为 0.203 nm,对应于面心立方 (FCC) 结构镍的 (111) 面。

Han 等人^[143]也通过电弧放电法制备出了类洋葱形 FeSn₂@C 核壳复合材料,并使用德拜模型分析了吸波机理,发现材料的三个弛豫过程分别为类洋葱形碳电介质极化、FeSn₂纳米粒子电介质极化和 FeSn₂核和碳壳之间的界面极化。其微结构如图 19 所示。图 19 (a) 中的 TEM 图像证实 FeSn₂@C 具有不规则的纳米颗粒球形形状,尺寸范围为 10 ~ 50 nm。磁纳米颗粒的聚集现象是由于磁性纳米颗粒之间的磁偶极相互作用导致的。从图 19 (b) 所示的 HRTEM 照片中可以清楚地观察到单个纳米

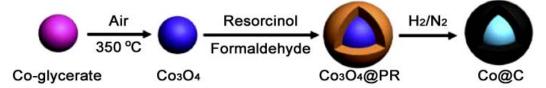


图 16 Co@C 形成机理图 Figure 16 Formation mechanism diagram of Co@C

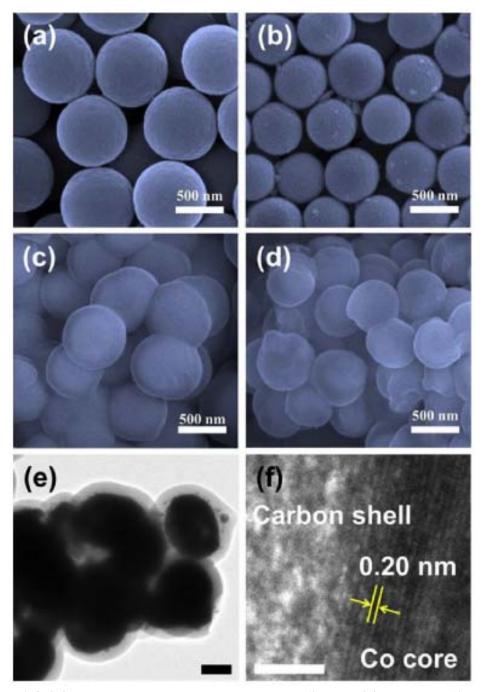


图 17 (a) Co-甘油酸酯、(b) Co₃O₄、(c) Co₃O₄@PR 和(d) Co@C 的 SEM 照片; (e) Co@C 的 TEM 照片; (f) Co@C 的 HRTEM 照片 $^{[141]}$

Figure 17 SEM mirographs of (a) Co- glycerate, (b) Co_3O_4 , (c) Co_3O_4 @PR and (d) Co@C; (e) TEM micrograph of Co@C; (f) HRTEM micrograph of $Co@C^{[141]}$

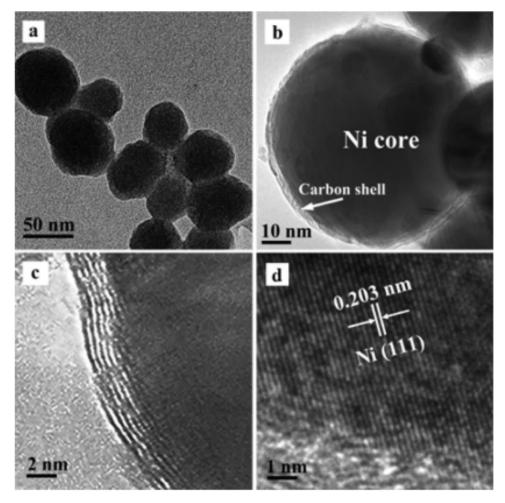


图 18 Ni@C 纳米颗粒: (a) 低倍 TEM; (b) 高倍 TEM; (c) 低倍 HRTEM; (d) 高倍 HRTEM [142] Figure 18 Ni@C nanoparticles: (a) low-magnification TEMr; (b) high-magnification TEM; (c) low-magnification HRTEM; (d) high-magnification HRTEM [142]

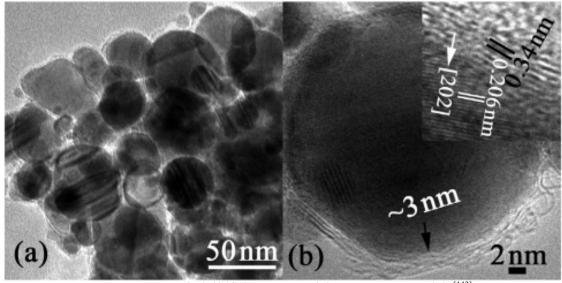


图 19 FeSn₂@C 复合材料的 (a) TEM 照片及 (b) HRTEM 照片 [143] Figure 19 (a) TEM and (b) HRTEM micrographs of FeSn₂@C [143]

颗粒的详细微观结构。核/壳结构纳米颗粒包含结晶核和洋葱状壳,壳的厚度约为 3 nm,核的直径约为 30 nm,壳/核的比率大致为 1:10。图 19 (b) 右上角插图中,对应于石墨 (002) 面、距离为 0.34 nm 的透明原子平面包含明显的波纹和缺陷,这可能是由非平衡冷却过程引起的。

Chen 等人^[144]将碳涂覆在 BaMg_{0.2}Co_{0.8}TiFe₁₀O₁₉ (BMCTF) 六角铁氧体中,使用热碳化法和碳热还原法制备出了 BMCTF@C 核壳结构,他们发现可以通过控制碳热还原过程来实现该复合材料完全的阻抗匹配。通过 FE-SEM 和 HR-TEM 观察了所制备的复合材料详细微观结构,如图 20 所示。其中,图 20 (a) 和 (b)分别为 BMCTF 的 SEM 和 TEM 图像,这些图像证明 BMCTF 颗粒具有不同尺寸大小,最大颗粒尺寸范围为 100 nm~300 nm,但呈现出不规则的形态(除了一些更大的晶体有显著的六边形形状)。图 20 (c) 和 (d) 显示了 BMCTF 上的 C 涂层。相比于纯 BMCTF [图 20 (b)],BMCTF@C 核壳结构的 HRTEM 图像显示出纳米颗粒含有一些深色调,被浅色框覆盖,厚度约为 5 nm。深色调是由 BMCTF 颗粒引起的,而浅色框架是由于 BMCTF 上 C 的形成。这种颜色差异可以通过考虑 BMCTF 和 C 的电子穿透能力来解释。此外,在一定水平内,壳的厚度可以通过改变葡萄糖用量加以调节。

图 21 (a) 为 BMCTF-石蜡复合材料在不同吸收层厚度下 0.5 GHz~18 GHz 频率范围内的的 RL

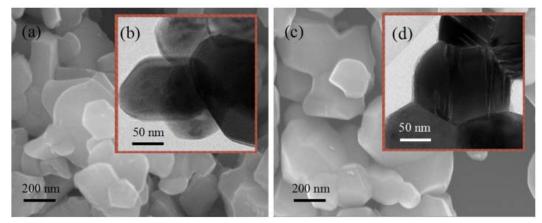


图 20 BMCTF 的 (a) SEM 和 (b) TEM 照片; BMCTF@C 的 (c) SEM 和 (d) TEM 照片 $^{[144]}$ Figure 20 (a) SEM and (b) TEM micrographs of BMCTF SEM; (c) SEM and (d) TEM micrographs of BMCTF@C $^{[144]}$

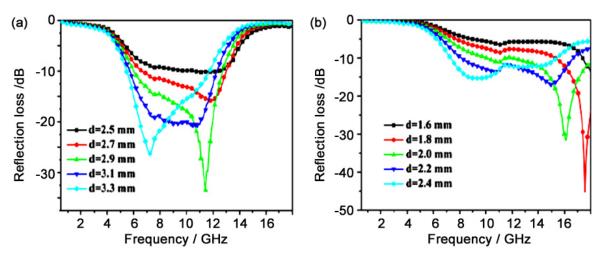


图 21 (a) BMCTF-石蜡复合材料及 (b) C@BMCTF-石蜡复合材料不同厚度和频率范围的反射率曲线 Figure 21 Reflectivity curve of different thickness and frequency range of (a) BMCFT-paraffin composite material and (b) c@ BMCFT -paraffin composite

值,可以看出 $BaMg_{0.2}Co_{0.8}TiFe_{10}O_{19}$ 复合材料厚度为 3.3~mm 时,在 $5.5~GHz\sim11.7~GHz$ 频率范围内反射系数均低于 -10~dB (意味着 90%~ 吸收)。当 BMCTF 复合材料的厚度为 2.9~mm、频率为 11.43~GHz 时,最小反射系数为 -33.43~dB。随着吸收体厚度的增加,最大吸收频率移至较低频率区域,这说明通过调整复合材料的厚度可以很容易地调整吸收频率范围。

对于具有不同厚度的 C@BMCTF-石蜡复合材料,其反射系数 RL 与频率在 0.5 GHz ~ 18 GHz 范围内变化关系曲线如图 21 (b) 所示。从 RL 曲线可以看出,C@BMCTF 具有比 BMCTF 更好的反射损耗值,C@BMCTF 复合材料厚度为 2.0 mm 时,在 12.14 GHz ~ 18 GHz 频率范围内带宽均低于 -10 dB,即可以覆盖整个 Ku 波段(12.4 GHz ~ 18 GHz)。当 C@BMCTF 复合材料厚度为 1.8 mm、频率为 17.56 GHz 时可获得最小 RL (-45.2 dB)。BMCTF 铁氧体以磁损耗为主要损耗方式,磁导率值远大于介电常数,导致磁带吸收窄带。随着碳的加入,复合材料的介电常数在整个 GHz 范围内增加,介电常数和磁导率值很好地匹配,电磁波更容易进入吸收体。因此,介电损耗的增加使得 C@BMCTF 复合材料的波吸收特性增强。

4.3 碳纳米管

1991年,日本科学家 Iijima ^[145]首次合成出碳纳米管。此后,碳纳米管由于其独特螺旋结构以及大比表面积而吸引全世界各国科学家的关注。

在电磁波吸收方面,碳纳米管^[146]不仅具有一维纳米结构,而且其表面存在大量的悬挂键和 π 电子。这样的结构有利于构建大量的偶极子极化和界面极化,从而快速将电磁能转化成热能,易于满足雷达吸波材料"薄、轻、宽、强"的要求。与炭黑/高聚物复合材料相比,碳纳米管/高聚物复合材料具有更强的机械性能^[147]—— 弹性模量约为 1 TPa,抗拉强度在 50 GPa ~ 500 GPa 范围。同时,

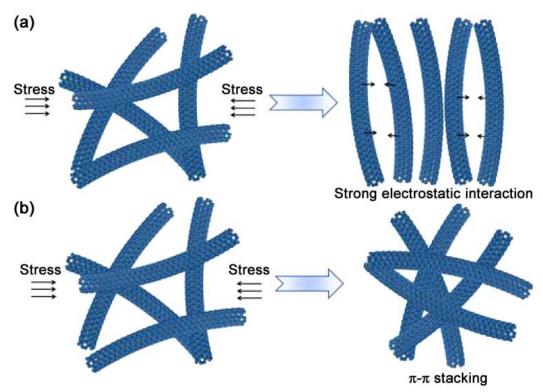


图 22 碳纳米管在基体中分布示意图: (a) 含氟原子掺杂; (b) 不含氟原子掺杂 Figure 22 Distribution of carbon nanotubes in the matrix: (a) doping with fluorine atoms; (b) no fluorine atom doping

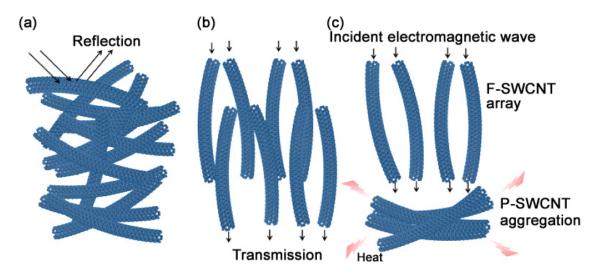


图 23 碳纳米管吸波机理图: (a) P-CNTs; (b) F-CNTs; (c) F-CNTs 混合 P-CNTs Figure 23 Wave absorption mechanism of carbon nanotubes: (a) p-cnts; (b) F-CNTs; (c) F-CNTs mixed P-CNTs

碳纳米管可以通过工艺手段很好地调控自身导电性^[148,149]。在高聚物基体中混入 0.35 wt.% 碳纳米管,获得的复合材料电导率相当于高聚物基体中混入 20 wt% 炭黑时的电导率。值得注意的是,不同结构的碳纳米管吸波性能差别比较大。多壁碳纳米管具有更多的缺陷和界面结构,因此它的介电损耗小于单壁碳纳米管。一些文献^[150,151]曾经报道,具有缺陷结构的碳纳米管其介电常数随着缺陷种类的不同而表现出不同的变化趋势及大小。

Fan 等人^[152]研究了多壁碳纳米管和不同聚合物复合所得到的吸波材料的吸波性能。研究发现,随着碳纳米管加入量的增多,复合材料的吸波峰逐渐向低频移动。碳纳米管/聚酯复合材料反射系数小于 -5 dB 的频宽为 13 GHz。Liu 等人^[153]制备了一种氟原子掺杂的单壁碳纳米管 (F-CNTs)。研究表明,在用于制备吸波复合材料时,F-CNTs 可以在基体中定向分布,构建透波通道,改善复合材料的阻抗匹配。图 22 所示为纯单壁碳纳米管 (P-CNTs) 和 F-CNTs 在基体中的分布示意图。以不同质量比例混合 F-CNTs 和 P-CNTs,结合 P-CNTs 高损耗电磁波特性和 F-CNTs 透波特性,可以在更小的添加量 (~4.8 wt%) 条件下实现更有效的吸波率 (~65.6 dB) 和更宽的吸波频段 (~5.1 GHz)。相应的吸波机理如图 23 所示。

碳纳米管作为非磁性吸波材料具有大的介电常数,会导致阻抗不匹配,这就限制了其吸波性能的进一步提高。常用的解决办法是用磁性颗粒或者磁性金属氧化物 (例如 Fe_3O_4 纳米颗粒 $^{[75,155]}$) 包覆或填充碳纳米管材料,增加界面极化和磁损耗。这些纳米颗粒的形状、尺寸、应力状态、晶体结构和多孔结构都深深影响复合吸波剂的吸波能力 $^{[156-159]}$ 。Lu 等人 $^{[160]}$ 通过共沉淀方法合成了一种葡萄状 Fe_3O_4 和多壁碳纳米管的复合材料。研究表明,在 X 波段和 323 K ~ 473 K 温度范围内,这种复合材料具有双吸收带,而且在 323 K 时,RL < -20 dB (吸收 99% 电磁波) 的带宽覆盖 X 波段。由于结合界面极化、磁损耗和介电损耗,这种复合材料的双吸收带具有温控特性。随着温度变化,双吸收带的吸收率分别在 -10 dB ~ -16 dB ~ -25 dB 范围内变化。图 24 示出了不同温度下双向吸收带的变化情况。

目前单纯的磁性材料具有很大的磁损耗,但过小的介电损耗又限制了其在吸波材料领域的应用。碳纳米管由于在微波频段下具有高的介电常数,因而常与磁性材料复合,制备协同增强复合吸波材料。碳纳米管/磁性材料/有机聚合物三元协同增强材料不仅具有高的阻抗匹配特性,而且吸波特性优良。表1总结了碳纳米管与不同磁性材料构成的复合材料的吸波特性。

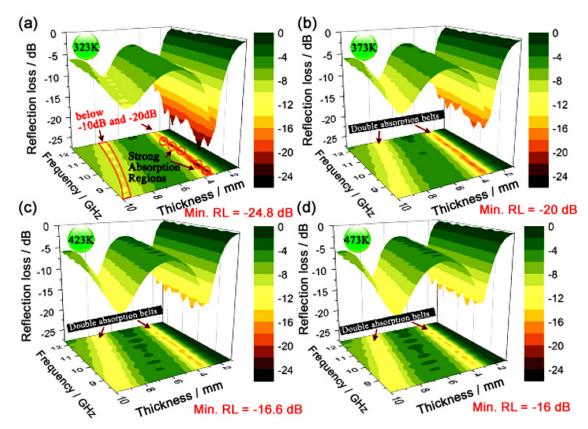


图 24 不同温度下四氧化三铁/碳纳米管复合材料吸波 3D 图: (a)323K; (b) 373K; (c) 423K; (d) 473K Figure 24 Wave absorption 3D figure of ferric tetroxide/carbon nanotube composites at different temperatures: (a) 323K; (b) 373 K; (c) 423 K; (d) 473 K

表 1 碳纳米管与不同磁性材料构成的复合物的吸波特性 Table 1 Wave absorption of composites composed of carbon nanotubes and different magnetic materials

Composite material	Preparation method	Maximum reflection loss / dB	Effective absorption bandwidth / GHz	Thicknes s / mm	Ref.
BaMg _{0.5} Co _{0.5} TiFe ₁₀ O ₁₉ / MWCNTs	Co-precipitation acoustic degradation	-34.0	5.50	2.0	[161]
MWCNTs/CIPs	Double roller method	-25.1	4.40	1.5	[162]
$\begin{array}{c} MWCNT_{S}/\\ Sr_{0.5}Ba_{0.5}Fe_{11}Al_{0.5}Cr_{0.5}O_{19}/\\ PANI \end{array}$	Chemical method sol-gel	-26.0	3.00	5.0	[163]
SrFe ₁₂ O ₁₉ -MWCNTs	Sol-gel	-19.7	_	3.0	[164]
$\begin{array}{c} Cu_{0.25}Ni_{0.25}Zn_{0.5}Fe_2O_4/\\ MWCNTs \end{array}$	Coprecipitation solution blending	-37.7	0.53	2.5	[165]
FeSiAl/MWCNTs	Ball-milling	-42.8	3.90	1.9	[166]
Fe ₃ O _{4/} MWCNTs	Hydrothermal	-40.0	<u> </u>	3.5	[167]

多壁碳纳米管 (MWCNTs) 表面能较大,未经修饰的 MWCNTs 容易相互重新团聚,无法均匀一致地分布到聚合物基体中,这严重影响了它在吸波材料中的应用。因此,对 MWCNTs 进行相应的修饰就变得相当重要。在不破坏 MWCNTs 特殊结构和其固有性质的前提下,将 MWCNTs / 聚合物

非共价功能化是增强吸波特性的一种有效方式。非共价功能化不仅促进了碳纳米管的分散,而且提高了碳纳米管与聚合物基体界面之间的相互作用。

Zhang 等人^[168]通过使用线性 PMMA (Linear PMMA, L–PMMA) 和星形支化 PMMA (Star PMMA, S–PMMA) 两种不同空间结构的聚合物包覆 MWCNTs 进行非共价修饰。非共价修饰机理如图 25 所示。原始 MWCNTs 与经修饰后 MWCNTs 的复介电常数实部与虚部在 8 GHz ~ 12 GHz 范围内的变化示于图 26 所示。显然,用 PMMA 改性 MWNTs 使介电性能大大提高。这是由于涂覆在 MWNT 表面上的 PMMA 会产生界面极化效应和相关的弛豫,有助于增强介电损耗。另一方面,添加 PMMA 有助于增强 MWNT 的分散,有效地增加电子传导通路的形式,增加电导率。与 L–PMMA/MWNT 相比,在 8 GHz ~ 12 GHz 频率范围内,S–PMMA/MWNT 的 ε " 值低于 L–PMMA/MWNT。较小的实部 ε " 和较大的虚部 ε " 将有助于改善吸收性能。

Kachusova 等人^[169]通过超声波处理修饰 MWCNTs / 聚合物,发现复介电常数实部和虚部对超声波处理的时间很敏感。随着超声波处理时间的增加,出现了定向极化,改变了复介电常数实部和虚部,其主要原因是 MWCNTs 团聚体的分散度在变化。

Luo 等人^[170]用均匀沉淀法制备出了 ZnO 修饰的 MWCNTs,制备流程如图 27 所示。这种异质结构在高温下表现出了优异的吸波特性。所制备的异质结构在高温下的吸波性能如图 28 所示。其中,图 28 (a) 给出了含有 2 wt% 玻璃填料的 CNT-ZnO/玻璃复合材料在不同温度下的反射率曲线。可以看出,有效吸收带宽随温度的升高而增加。当温度在 300℃ ~ 400℃ 范围内时,有效吸收带宽大于3.2 GHz;最小反射率随温度的升高而降低,在 400℃ 时获得最小值。图 28 (b) 给出了含有 3 wt% 玻璃填样品的反射率曲线。这种情况下,最小反射率随着温度的升高而增加,与图 28 (a) 中所呈现的趋势正好相反。可以认为,当测量温度升高时,复介电常数逐渐偏离最佳介电常数。

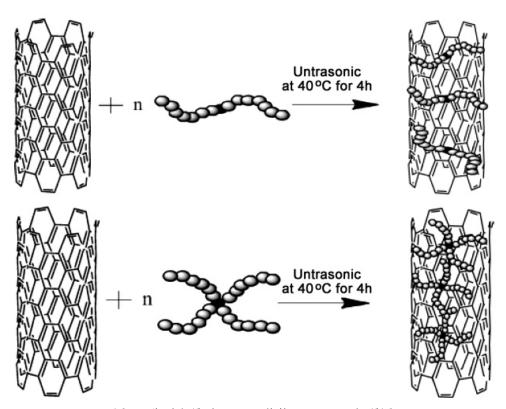


图 25 线型和星型 PMMA 修饰 MWCNTs 机理图 Figure 25 Mechanism diagrams of MWCNTs modified by linear and star PMMA

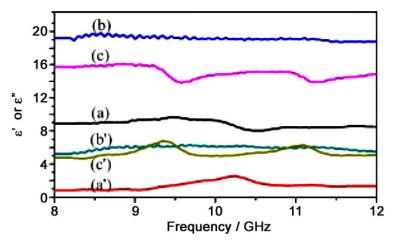


图 26 S-PMMA/MWNT 和 L-PMMA/MWNT 的介电常数随频率变化曲线 Figure 26 Variation of dielectric constant of S-PMMA/MWNT and L-PMMA/MWNT with frequency (a) & of pristinme MWNTs; (a') & of pristinme MWNTs; (b) & of L-PMMA/MWNTs; (b') & of L-PMMA/MWNTs; (c') & of S-PMMA/MWNTs

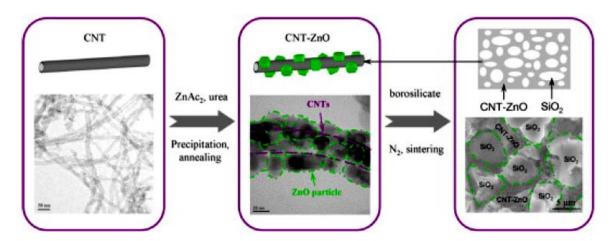


图 27 ZnO 包覆 MWCNTs 制备过程示意图 Figure 27 Illustration of the preparation of MWCNTs coated with ZnO

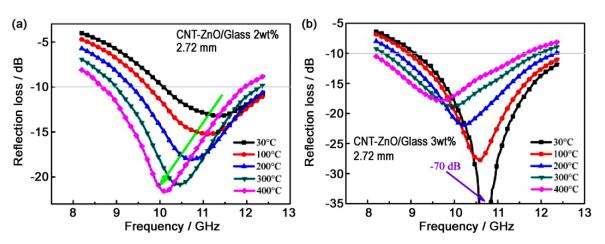


图 28 不同温度下不同玻璃含量 CNT-ZnO/玻璃复合材料的反射率曲线: (a) 2 wt%; (b) 3wt% Figure 28 Reflectivity curves of CNT-ZnO/glass composites with different glass contents at different temperatures: (a) 2 wt%; (b) 3 wt %

4.4 石墨烯

2004 年,曼彻斯特大学的科学家通过机械剥离法制备出了一种新的碳材料 —— 石墨烯^[171]。 从此,石墨烯作为一种拥有巨大潜力的碳材料被人们广泛关注并深入研究。

石墨烯在吸波方向的应用价值被逐渐发掘。石墨烯具有低密度、低电阻率、高电子迁移率、高比表面积等特性,更易满足对吸波材料"薄、宽、轻、强"的要求,是一种很有发展前途的新型吸波材料^[172]。Wang等人^[172]通过化学还原法制备了石墨烯,并研究了石墨烯的直流电导率和吸波性能。当石墨烯的填充质量分数为 15 wt%时,在 8.2 GHz~12.4 GHz 内的反射损耗值能够达到 -21 dB。由此,Wang等人认为还原氧化石墨烯中的化学官能团和缺陷可以改善石墨烯的阻抗匹配,使其与石墨和碳纳米管相比具有更好的吸波性能。图 29 所示为氧化还原石墨烯与石墨吸波曲线对比图。

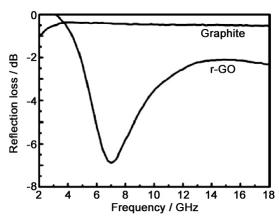


图 29 石墨烯和 r-GO 的吸波性能比较^[172]
Figure 29 Comparison of absorption performance of graphene and r-GO ^[172]

但是, 当石墨烯单独作为吸波剂时, 其损耗

电磁波的能力仅仅来源于介电损耗,而且高的介电常数和低的磁导率也不利于阻抗匹配。因此,学者们多将石墨烯与其他材料进行复合制备石墨烯基复合吸波材料。如 Pan 等人^[173]研究了一种简单的一步相控制法,在石墨烯表面生长钴纳米粒子。制得的 Co/GN 复合吸波材料在 11.9 GHz 处的最小反射系数达到 -47.5 dB。

表 2 列出了近年来文献报道的有关石墨烯-聚合物、石墨烯-金属等复合材料的一些吸波性能。可以看出,吸波基材种类对石墨烯基复合吸波材料的吸波性能产生重要影响,复合材料的带宽大约为 3 GHz~6 GHz,复合材料的最小反射损耗范围大约为 -20 dB~-60 dB。

Feng 等人^[182]通过简单的溶液混合方法制备出了 RGO/ZnO 复合吸波材料,其吸波原理如图 30 所示。从 SEM 图像 [图 31 (a)] 上可以看出 RGO 表面均匀分布着大小约为 6 nm ~ 12 nm 的 ZnO 纳米颗粒。当吸波材料的厚度为 2.4 mm、复合材料在石蜡中的填充质量分数为 15% 时得到的反射损

表 2 近年来报道的石墨烯复合材料吸波性能 Table 2 Wave absorption properties of graphene composites reported in recent years

Materials	$\begin{array}{c} RL_{min} \\ / \ dB \end{array}$	$f_{ m m}$ / GHz	$d_{ m m}$ / mm	Bandwidth (RL < -10 dB) / GHz	Ref.
Graphene/Ni	-16.0	9.15	1.5	5.0	[174]
FeCo/graphene	-40.2	8.90	2.5	3.5	[175]
RGO/CoFe ₂ O ₄	-47.9	12.40	2.0	5.0	[114]
RGO/NBR	-57.0	9.60	3.0	4.5	[176]
Graphene/PANI	-36.9	10.30	3.5	5.3	[177]
ZnO/graphene	-52.0	5.20	3.5	6.6	[178]
PANI-RGO-Co ₃ O ₄	-32.6	6.30	3.0	3.8	[179]
Fe ₃ O ₄ -RGO-PANI	-36.5	7.40	4.5	5.8	[87]
GN/PPy/Fe ₃ O ₄	-56.9	6.60	5.3	5.7	[180]
RGO/NiO	-55.5	10.60	3.5	6.7	[181]

耗曲线在 15.2 GHz 处具有最小值为 -52.8 dB, 小于 -10 dB 的频宽达到 6.7 GHZ [图 31 (b)]。

吸波材料的多种损耗方式和电磁波的多重散射方式使得具有特殊微观结构的吸波材料具有优良的吸波特性。目前所研究的基于氧化石墨烯的多相混合物以获得更多极化方式为目标,例如多层分层体系结构已经被证明是一种新的能够增强吸波特性的结构。

石墨烯/碳化硅二元复合材料^[183]具有较强的耐高温特性,由于其存在多层分层体系结构、碳化硅纳米网络、材料的缺陷和含氧官能团,在厚度为 2.35 mm、频率为 10.55 GHz 下可达到最小反射系数 -69.3 dB (图 32)。

如图 33 所示,同样具有三维结构的还原氧化石墨烯/碳纳米管二元复合吸波材料^[184]在 9.6 GHz 下达到最小反射系数 -41 dB,吸收频带 (RL < -20 dB) 为 0.8 GHz。而相比之下,石墨烯纳米片/碳纳米管复合材料在 8.4 GHz 下达到最小反射系数 -23 dB,吸收频带 (RL < -20 dB) 为 0.2 GHz。这说明拥有含氧官能团的三维结构 (即 rGO) 具有很好的吸波特性。

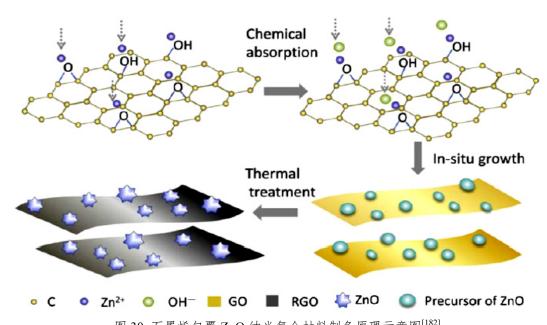


图 30 石墨烯包覆 ZnO 纳米复合材料制备原理示意图 $^{[182]}$ Figure 30 Schematic diagram of the preparation of graphene-coated ZnO nanocomposite $^{[182]}$

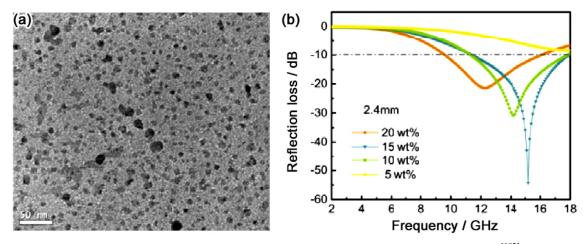


图 31 石墨烯包覆 ZnO 纳米复合材料的 (a) SEM 图像及 (b) 反射损耗曲线^[182] Figure 31 (a) SEM micrograph and (b) reflection loss curves of graphene-coated ZnO nanocomposite ^[182]

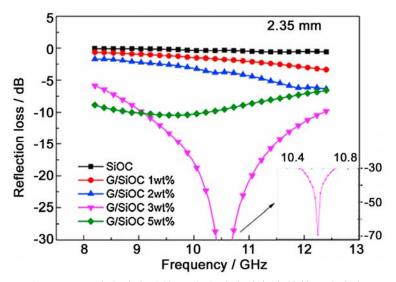


图 32 不同碳化硅含量的石墨烯/碳化硅复合材料吸波曲线

Figure 32 Absorption curves of graphene/silicon carbide composites with different silcon carbide contents

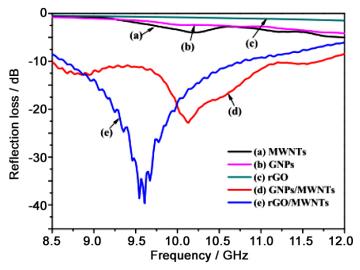


图 33 (a) 多壁碳纳米管、(b) 石墨烯纳米片、(c) 还原氧化石墨烯、(d) 石墨纳米片/多壁碳纳米管及 (e) 还原氧化石墨烯/多壁碳纳米管复合材料的反射率曲线

Figure 33 Reflectivity curves of (a) multi-walled carbon nanotubes, (b) graphene nanosheets, (c) reduced graphene oxide, (d) graphite nanosheets/multi-walled carbon nanotubes and(e) reduced go/MWCNTS

多孔花状的 GN-Fe₃O₄ 二元复合材料^[83]展示出了在低频范围内高的磁损耗,以及在高频范围内高的介电损耗。拥有异质结构的石墨烯/聚苯胺纳米棒阵列^[185]在厚度为 2.5mm 时表现出最大反射损耗为 -45.1 dB。一维结构的聚苯胺纳米棒垂直生长在石墨烯薄片表面,增强了石墨烯与聚苯胺纳米棒的电子转移和介电弛豫。

不同的制备方法对石墨烯基复合吸波材料的吸波特性影响有所不同。在制备过程中使用的溶剂不同,得到的吸波特性也会有所不同。制备石墨烯/磁性金属粉末复合材料时通常要对磁性材料进行球磨处理,经过球磨机扁平化处理之后,复合材料吸波能力大大增强。这是因为随着研磨时间增加,颗粒逐渐由球形变为片状,颗粒纵横比增大,比表面积增大,导致空间电荷极化作用增强,介电常数变大。另一方面,颗粒纵横比增大导致涡流损耗减小,退磁场减弱,磁导率升高。又因为研磨过程使颗粒尺寸分布和形貌分布变宽,磁损耗呈现宽频特征。Zong 等人[186]通过水热法制备了不同比

例的还原氧化石墨烯/CoFe₂O₄ 复合材料,研究表明不同还原剂决定了还原氧化石墨烯/CoFe₂O₄ 复合材料具有不同的吸波性能。以 $N_2H_4/NaBH_4$ 为还原剂制备的还原氧化石墨烯/CoFe₂O₄ 复合材料在厚度为 2.3 mm、频率为 12.4 GHz 下达到最小反射系数 -47.9 dB,吸波频带 (RL < -10 dB) 为 5 GHz。 Dan 等人 $[^{187}]$ 采用行星球磨法制备了 FePCB/石墨烯复合材料,通过对纯 FePCB、片状 FePCB 和片状 FePCB/石墨烯复合材料三种材料吸波特性的研究,发现片状 FePCB/石墨烯复合材料吸波性能最好。

4.5 碳纤维

碳纤维材料是一种高强、高模量和轻质的纤维材料。它主要通过有机纤维高温碳化而制备,广泛应用于各种军工武器中,例如飞行器和导弹。碳纤维作为一种新型吸波材料,具有结构功能一体化等优点。国外的很多隐身战机、战斗机、战略轰炸机和巡航导弹都大量采用了碳纤维材料,例如美国 F117、B-2、YF-22、YF-23、F-22、F-16、法国的"幻影"和"阵风"、苏联的米格-29 和 EF2000等。碳纤维的含碳量视种类的不同而不同,但一般含碳量大于 90% [188]。实心碳纤维 [189] 具有良好的导电性能,当微波到达其表面时会发生强烈发射,但是通过特殊工艺处理,如进行表面改性或掺杂、将纤维短切后进行掺杂或者在制备过程中调整其工艺制备中空多孔碳纤维、螺旋型碳纤维等,可改良碳纤维材料的介电性能或者改变其微波反射方式,从而达到微波吸收的效果。碳纤维具有高的介电常数,故也常与其他电磁性材料或者透波材料复合,制备新型吸波材料。

Zeng 等人 $^{[190]}$ 通过在空气退火处理 Cu/CF (碳纤维) 制备 CuO/CF 复合材料。研究表明,这种吸波材料在 1.8~mm 厚和 7.8~GHz 频率条件下可以达到 -29.6~dB 的吸收率。厚度在 $1~\text{mm} \sim 4~\text{mm}$ 范围内变化时,它的有效吸波带宽超过 $2.7~\text{GHz} \sim 15.9~\text{GHz}$ 范围,吸收率高达 99% 的范围为 $3.0~\text{GHz} \sim 9.4~\text{GHz}$ 。相应的吸波曲线如图 34~所示。

Ye 等人^[191]首先把聚丙烯晴 (PAN) 纤维浸入到不同金属盐的溶液中,之后通过在氮气中煅烧制备原位生长磁性颗粒的碳纤维材料。研究表明,这种复合材料的吸波性能可以通过调整盐溶液种类和浓度加以调控。图 35 给出了这类材料的反射率曲线。此外,这种复合材料还具有很好的柔韧性。Liu 等人^[192]通过水热加空气煅烧方法制备了氧化钴和氧化亚钴包覆的碳纤维吸波材料。这种复合材

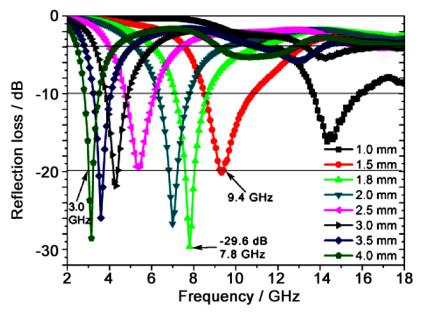


图 34 不同厚度 CuO/CF 复合材料的吸波曲线 Figure 34 Absorption curves of CuO/CF composites with different thickness

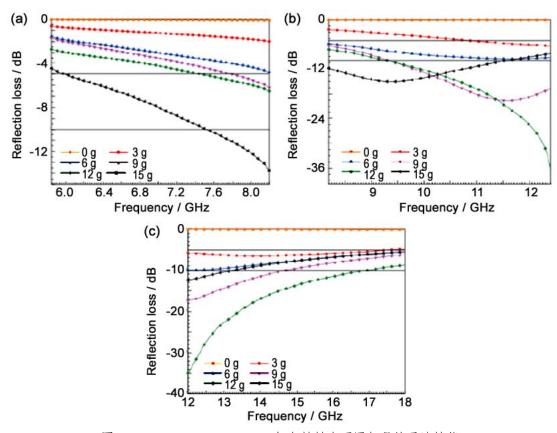


图 35 CF/Magnetic-particle/PU 复合材料在不同频段的吸波性能 Figure 35 Absorption performances of CF/Magnetic-particle/PU in different frequency bands

料在 $1.11 \text{ mm} \sim 5.12 \text{ mm}$ 厚度范围内有效带宽覆盖 $4 \text{ GHz} \sim 18 \text{ GHz}$,吸收率高达 99% 的频宽覆盖 $11.54 \text{ GHz} \sim 14.77 \text{ GHz}$ 。在厚度为 1.5 mm、频率为 13.41 GHz 条件下,这种复合材料的吸波率高达 -45.16 dB。

Min 等人^[193]制备了定向片状羰基铁/碳纤维复合材料,研究表明可以通过改变碳纤维排列方向实现复合材料的各向异性电性能。他们还设计了一种新型的双层微波吸收器,将不同取向碳纤维复合材料相结合,实现了宽吸收带和最佳微波吸收。计算结果表明,单层取向复合材料具有较宽的吸收带宽和较薄的厚度,双层取向复合材料吸收性能进一步增强。如图 36 所示,双层 FCI/CF 复合材料在厚度为 0.8 mm 时吸收频率范围从 6 GHz~18 GHz,宽度为 12.0 GHz,反射损耗低于 -5 dB。

除了对 CF 表面改性或表面涂层外,还通过氧化处理对碳纤维表面进行碳纳米管修饰。李宝毅等人 $^{[194]}$ 选择化学接枝法在酸氧化的碳纤维表面成功制备了碳纳米管。结果表明,氧化处理可提高 CNT 的接枝量和接枝效率,进而提高其介电常数和对电磁波的损耗性能。当硝酸浓度为 65%、反应时间为 8 h 时,碳纤维表面 CNT 接枝率达到 15.3% 且无团聚发生,对电磁波具有较好的吸收效果,反射系数 RC \leq - 6 dB 的频段为 10.0 GHz \sim 15.4 GHz,RC \leq - 8 dB 的频段为 10.8 GHz \sim 13.9 GHz。 王永辉等人 $^{[195]}$ 用直流电弧等离子体法制备 Fe 纳米粒子 用作微波吸收剂。用 γ —氨丙基三乙氧基硅烷 (KH550) 对 Fe 纳米粒子进行表面改性,然后按不同比例与环氧树脂均匀混合,在混合物中添加碳纤维后制备出 Fe 纳米粒子/碳纤维/环氧树脂基功能/结构一体化吸波复合材料。研究表明,碳纤维促进了结构体内电磁波的多重反射与吸收,在低频段出现反射损耗峰并提高吸波性能;随着 Fe 纳米粒子含量的提高,吸波能力逐渐增强,吸收峰向低频移动;在环氧树脂的固化过程中,重力导致 Fe 纳米粒子浓度呈梯度分布,使平板状复合材料正、反两面的吸波性能出现差异,吸收剂浓度的梯度分布

有利于电磁波的进入和吸收。熊超^[196]采用两步法制备工艺制备了连续碳纤维/聚醚醚酮复合材料并对其性能进行了研究: 首先制备了"碳纤维/聚芳醚飒醚酮"预浸料,然后采用热压成型工艺使预浸料与聚醚醚酮复合,成功制备出了连续碳纤维/聚醚醚酮复合材料。研究表明,连续碳纤维/聚醚醚酮复合材料具有良好的力学性能。当碳纤维含量为 21% 时,制备的复合材料力学性能达到: 断裂强度281.7 MPa、应变 2.3%、杨氏模量 17.09 GPa、冲击强度 33.51 KJ/m。4 层碳纤维预浸料的连续碳纤维/聚醚醚酮复合材料具有最优的吸波性能: 损耗因子最大值出现在频率为 2.31 GHz 处,其值为 1.81。马存庆^[197]使用改进的热还原方法制备 rGO/F–NPs 复合膜材料,结果表明,当纳米粒子含量为 200 mg时,复合膜样品吸波性能最好: 在厚度为 2 mm、频率 10.64 GHz 时具有最佳的反射损耗值 -22.18 GHz,有效吸波带宽为 3.12 GHz,与未填加碳纤维的 rGO/F–NPs (200 mg) 复合膜样品相比,反射损耗率提高了近一倍,并有效拓宽了吸波频带。

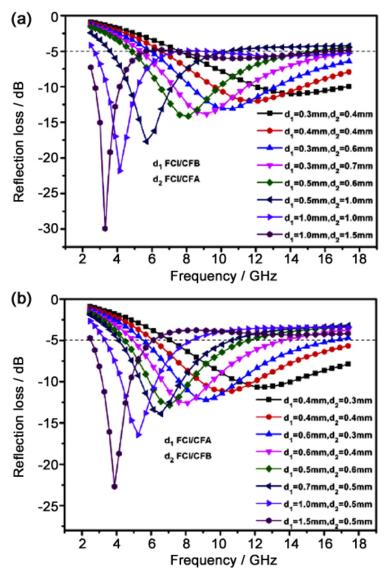


图 36 双层复合材料 RL 曲线计算结果: (a) 样品 1, 匹配层 FCI/CFA, 吸收层 FCI/CFB; (b) 样品 2, 匹配层 FCI/CFB, 吸收层 FCI/CFA

Figure 36 Calculated RL curves for double layer composites: (a) sample 1, matching layer FCI/CFA, absorption layer FCI/CFB; (b) sample 2, matching layer FCI/CFB, absorption layer FCI/CFA

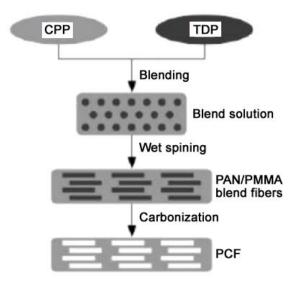


图 37 CPP 与 TDP 共混纤维制备 PCF 原理图 Figure 37 Schematic diagram of PCF preparation with CPP and TDP blend fibers

除此之外,一些高分子和碳纤维复合形成的 复合材料由于表现出了优良的吸波性能和力学 性能也引起了研究者的关注。陶睿等人[198]以 2 mm 短切碳纤维为吸收剂、水性聚氨酯为基体 树脂,制备了碳纤维吸波涂层。研究表明单层碳 纤维吸波涂层在厚度较薄时吸波性能较差,在与 空气层进行匹配后其吸波强度得到明显提升。将 不同含量的碳纤维涂层进行匹配制备多层匹配 碳纤维吸波涂层,可有效提升涂层的吸波性能。 党柯[199]以聚丙烯腈 (PAN) 为碳前躯体 (Carbon Precursor Polymer, CPP), 以聚甲基丙烯 酸甲酷 (PMMA) 为热解聚合物 (Thermally Decomposed Polymer, TDP) (其中PMMA含量为 30070), 通过溶液共混的方法制得 PAN/PMMA 共混溶液,进而通过湿法纺丝和静电纺丝制备出 PAN/PMMA 共混纤维,对该共混纤维预氧化和

碳化后获得了多孔碳纤维 (Porous Carbon Fiber, PCF) 和纳米多孔碳纤维 (n-PCF),图 37 为这一工艺流程的示意图。通过改变 PMMA 含量和碳化温度可以调控 PCF 和 n-PCF 中的孔体积和碳纤维的石墨化程度。以 PCF 和 n-PCF 为吸波剂,与环氧树脂结合,制备出吸波复合材料小样。研究表明,纤维原丝中 PMMA 含量越高,其碳纤维制备的复合材料吸波性能越优异,并且 PMMA 含量越高,其碳纤维制备的吸波复合材料最低反射频率向低频方向移动。碳化温度越高,其复合材料吸波性能越优异,且多孔碳纤维中孔的存在对电磁波耗散起到重要作用。

班国东等人^[200]以水性聚氨酯 (PR) 为基体树脂、碳纤维 (CF) 为填料,制备了不同碳纤维长度和含量的碳纤维复合吸波材料 (Carbon Fiber Composite Absorbing Materials, CFCAM)。研究结果表明 3 mm 碳纤维在质量分数为 0.9% 时具有较好的频散特性,适宜用以制备吸波性能强、频带宽的雷达吸波涂层材料。图 38 所示为不同碳纤维质量分数时 CFCAM 的介电常数。

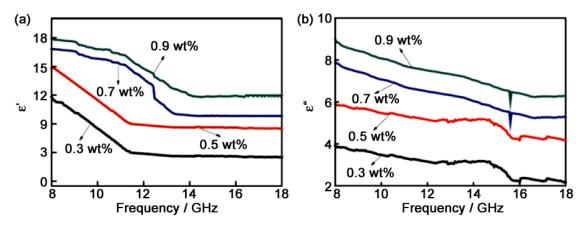


图 38 不同碳纤维含量的 3 mm CFCAM 介电常数谱图 Figure 38 Dielectric constant spectra of 3mm CFCAM with different CF contents

4.6 其他类型碳材料

除了常规碳材料之外,还有一些异形状碳材料,如多孔碳、生物质碳材料和碳微米管等。

Wang 等人^[201]用"浸泡-热解"的方法制备了 3D 泡沫碳。这种材料有效吸波带宽可以达到 5.8 GHz。 Wang 等人^[202]成功制备了有序的多孔碳—二氧化硅复合材料,这种材料表现出良好的电磁屏蔽能力。 Li 等人^[203]也做了相似的工作,他们制备有序多孔的碳—二氧化硅/FeNi 复合材料。这种材料在厚度仅为 3 mm 时,在 11.1 GHz 的反射损耗最大达到 -46.5 dB。

Wang 等人^[204]在氮气气氛下对铁素体/ZIF-67 进行原位热碳化,制备了一系列铁素体/Co/多孔碳材料。图 39 为改材料的制备流程示意图。研究表明,碳化温度是影响多孔结构的关键因素。在 500°C 下制备的铁氧体/钴/多孔碳 (FC500)表现出最佳的微波吸收性能。FC500 的最大反射损耗 (RL) 能在 14.32 GHz 时达到–31.05 dB,并且有效吸收带宽 (RL \leq –10 dB) 为 4.8 GHz (12.24 GHz \sim 17.04 GHz),对应的厚度为 1.5 mm。最大反射损耗 (RL) 在 8.4 GHz 时可达 \sim 47.31 dB,吸收带宽 (RL \leq –10 dB) 为 2.72 GHz (6.80 GHz \sim 9.52 GHz),厚度为 2.5 mm。由于最佳厚度较薄,组分吸收材料可以显著降低铁氧体吸收材料的重量。

Qiu 等人^[205]通过在保护气氛下煅烧 KOH 活化的核桃壳来制备含有微孔结构的碳材料。通过煅烧温度的控制制备了吸收不同频段的吸波材料。研究表明,活化生物质材料经过 600°C 煅烧之后,比表面高达 736.2 m²/g。在 2 mm 厚和 8.88 GHz 频率下,这种材料的吸波率可以达到 -42.4 GHz。这种材料的吸波机制主要由界面极化和偶极子极化构成。Zhao 等人^[206]则是选择大米为原材料,通过浸泡金属 Ni 盐溶液、KOH 活化和高温碳化来制备多孔碳材料。这种吸波剂在添加量为 15 wt.% 时,最小反射系数达 -52 dB,吸波有效带宽为 5 GHz。黄飞^[207]以高温方式碳化生物质纤维材料(杨絮和梧桐飘絮)制备生物质碳材料。综合比较起来,在碳材料(杨絮)质量占比 27 wt%、厚度为 3.0 mm的条件下,吸波频率在 13 GHz 处最小反射系数达 -45 dB,低于 -10 dB 的频带宽度达到 8.5 GHz;而碳材料(梧桐飘絮)质量占比 35%、厚度为 4.5 mm 的条件下,频率为 7.8 GHz 时,最小反射系数

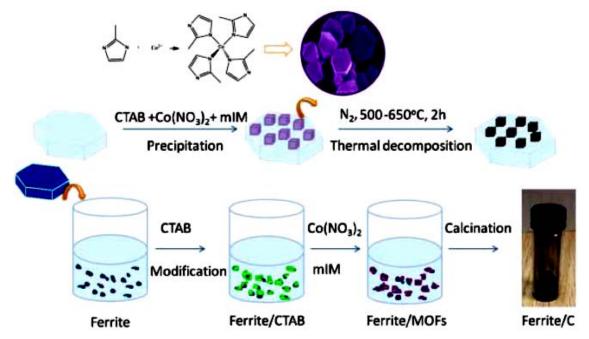


图 39 铁氧体/钴/多孔碳微波吸收材料制作示意图

Figure 39 Production diagram of ferrite/cobalt/porous carbon microwave absorption material

达到 -35 dB。采用高温碳化生物质纤维材料 (杨絮) 与硫混合物制备硫掺杂碳材料,结果表明,随着样品厚度的增大,吸波峰向低聘段移动。硫掺杂碳材料质量分数占比 35%、厚度在 2.5 mm ~ 3.0 mm 之间时,其反射损耗峰值均在 -10 dB 以上,表现出良好的吸波性能。

鲁明^[208]、Huang 等人^[209]、于洪明^[210]以及 Huang 等人^[211]通过真空气相反应烧结法制备碳微米管和其它磁性颗粒的复合材料。研究表明,用碳微米管与环氧树脂混合制备吸波材料,当厚度为 2 mm、碳微米管质量分数分别为 1.0 wt% 和 1.5 wt% 时,电磁波的吸收最强,在 2 GHz \sim 18 GHz 范围内最低反射率分别为 -23.1 dB 和 -24 dB,低于 -10 dB 的带宽分别为 6.5 GHz 和 2.4 GHz。

4.7 小 结

尽管各种各样的碳材料有希望成为未来吸波材料有力的候选者,但是碳材料本身还存在的一些缺陷和不足制约了它的应用。

对于碳系吸波剂的研究以炭黑 (Carbonblack, CB)、石墨 (Graphite, Ga) 等材料为起点,经过数代人的努力逐步丰富和发展,形成了当今以碳纤维 (Carbon Fiber, CF)、碳纳米管 (Carbon Nanotubes, CNT) 为重要支撑、石墨烯 (Graphene, Gr) 等新型吸波剂并存的格局。然而,碳系吸波剂的介电常数较大,不具有磁性,单独使用时存在阻抗匹配特性较差、吸收频带窄、吸收性能弱等缺点。

为了进一步改善碳系吸波剂的性能,增强其对电磁波的散射和吸收能力,使其优异的力学、电学性能得到充分发挥,通常将其与其他吸波剂如铁氧体、羰基铁 (Carbonyl iron, CI)、单质金属微粒等复合制成碳基磁性复合吸波剂 (Magnetic Composite Absorbent Based on Carbon, MCAC)。这些材料主要吸波机制为偶极子极化和界面极化,少部分带有磁损耗。

考虑到当前的研究成果,我们预测未来石墨烯、碳纳米管和多孔碳材料有希望作为新型吸收频 带可控的吸波材料。在当前阶段,这些材料面临着从实验室到工业化批量转化的难题。

首先,最重要的挑战是可控可调地生产这些材料,同时保证质量的稳定性。

其次,吸波材料作为一种复合材料,它是吸波剂和吸波基体的复合体。合理的选择基体材料也成为影响吸波材料性能发挥的关键因素。不仅要考虑吸波剂的分散问题,还要考虑复合材料的结构功能一体化问题。

所以,今后有关电损耗型吸波陶瓷材料的制备与吸波性能研究将朝以下方向发展:

- (1) 对电损耗型吸波陶瓷材料的微观形貌进行可控制备,建立微观形貌与电磁参数之间的对应关系,使之理论化、系统化,从而能够通过控制形貌达到有针对性地调节电磁参数的目的;
- (2) 探索合理可行、经济实用的工艺流程,为电损耗型吸波陶瓷材料规模化合成与产业化应用奠定基础,如结合激光增材制备工艺,实现复杂结构的吸波材料的生产;
 - (3) 相关的吸波机制到目前为止还很模糊,有待进一步论证,指导实验。 无论如何,在未来,碳材料都是有希望在吸波领域做出卓越贡献。

5 介电型吸波陶瓷材料

吸波材料通常由吸波剂和高分子材料、玻璃或透波陶瓷等吸波剂载体组成。其中,吸波剂的主要作用是衰减和耗散电磁波,吸波剂载体的主要作用是实现吸波材料与电磁波传输介质之间的阻抗匹配。一般来说,材料吸波性能的优劣主要由吸波剂决定。按照损耗机理不同,可以将吸波剂分别电损耗型 (如炭黑、石墨、碳纤维、碳纳米材料等)、磁损耗型 (如铁氧体、羰基铁和超金属微粉等)及介电型 (如钛酸钡类)。随着先进武器装备的开发与应用,吸波材料需要满足高温服役要求。如提

高战斗机和巡航导弹等空中武器装备的战场生存能力,要求其尾喷管、鼻锥帽、机翼前沿等服役温度达 700°C 甚至 1000°C 以上。密度较大的磁性吸波剂在居里温度以上转变为顺磁体,失去磁性,不适于作为高温吸波剂使用。目前备受关注的电损耗吸波剂主要包括纤维和纳米粉体。与电损耗吸波剂相比,介电型吸波陶瓷材料具有更优异的抗氧化性和高温使用性能,能够满足高温隐身的应用要求。

5.1 SiC 吸波陶瓷

5.1.1 SiC 纤维

图 40 为 SiC 纤维典型的显微形貌照片。

SiC 纤维吸波剂作为复合材料的增强体,是构造结构型吸波材料的核心单元。采用不同方法制备的 SiC 纤维具有不同的介电性能和电磁吸波性能。对 SiC 纤维进行电磁吸波性能调控的常用方法包括高温处理法、表面改性法、掺混异元素法和改变纤维截面形状法等。

高温处理法: 高温处理法可改变 SiC 纤维的组分和微晶尺度,进而间接调节纤维电阻率和电磁参数。研究表明,先驱体转化法所制 SiC 纤维由 β-SiC 微晶、游离碳和非晶态 Si-C-O 组成^[212-216]。 经高温处理后,非晶态 Si-C-O 网络结构被破坏,析出大量游离碳和 β-SiC 微晶,使纤维电阻率降低,介电损耗增加,吸波性能提高^[216]。同时,随热处理时间延长和热处理温度升高,SiC 纤维电阻率不断降低,对电磁波吸收率逐渐提高。Tan 等人^[217]制备了 SiC 纤维织物,在空气中 1300°C 热处理 3 h 后,该织物对 17 GHz ~ 40 GHz 电磁波吸收率可达 90%,但此时 SiC 纤维的力学性能严重下降。

表面改性法:表面改性法是通过在纤维表面涂覆介电损耗介质或者沉积导电层,降低 SiC 纤维电阻率或增大其磁导率,从而改善其吸波性能。如 Mouchon 等人^[218]、罗发等人^[219]在 Nicalon SiC 纤维表面涂覆碳层以提高其介电常数。化学镀镍也可调节 SiC 纤维的介电常数,但不能显著提高其磁导率^[220]。Huang 等人^[221]在 SiC 纤维表面涂覆含铁氧化物、钡铁氧化物和氧化铁的复合涂层,所制纤维铺层板在 2.0 GHz 的雷达反射率约为 11 dB。另外,在 SiC 纤维表面涂覆 Fe-Co 合金涂层和 B₄C 涂层也可调节其电阻率和电磁参数。

掺混异元素法: 通过在 SiC 纤维中掺杂具有良好导电性的金属元素 (如 Ti、Fe、Co、Ni、Zr 等) 可以调节纤维的电阻率,进而调整其电磁性能 $^{[222]}$ 。研究表明,Ti 掺杂可有效改善 SiC 纤维电磁性能。 当含钛 SiC 纤维的电阻率调节至 10^{-2} $\Omega \cdot \text{cm} \sim 10^2$ $\Omega \cdot \text{cm}$ 之间时即可吸收频率为 500 MHz ~ 3000 GHz 的电磁波 $^{[223-225]}$ 。 Ishikawa 等人 $^{[226]}$ 和 Yamamura 等人 $^{[227]}$ 研制出了耐热型含锆 SiC 纤维,其电阻率在 10^2 $\Omega \cdot \text{cm} \sim 10^3$ $\Omega \cdot \text{cm}$ 之间连续可调,对 8 GHz ~ 12 GHz 的雷达反射率可达 -15 dB,最低可至 -40 dB。

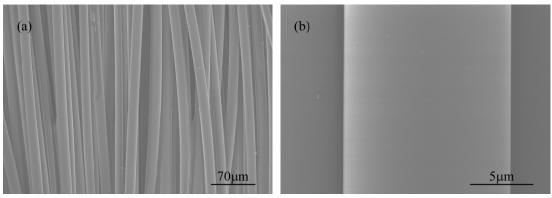


图 40 SiC 纤维的微观形貌 Figure 40 Microstructure of SiC fibers

陈志彦等人 $^{[228-230]}$ 研究了含铁 SiC 纤维的电磁性能,发现其电阻率最低可达 10^{-2} Ω ·cm,纤维具有较大介电常数和一定磁损耗,在 8.0 GHz ~ 18.0 GHz 之间的最小反射系数达 -15.4 dB,小于 -10 dB 的带宽为 4.0 GHz。陆雪川等人 $^{[231]}$ 的研究指出,通过热处理和 Fe 掺杂的协同作用可使 SiC 纤维电阻率由 13847 Ω ·cm 连续降至 6 Ω ·cm。王军 $^{[232]}$ 借助超声技术将纳米超细金属 Ni、Co、Ti 粉均匀分散到聚碳硅烷 (PCS) 中,制备出了电阻率连续可调的掺混型 SiC 纤维,其在 8.0 GHz ~ 12.4 GHz 范围内的反射系数达 -12 dB 以下,最低可为 -21.6 dB,小于 -10 dB 的带宽为 5.6 GHz。

此外,掺杂 $AI^{[233-235]}$ 、 $N^{[236]}$ 、 $B^{[237,238]}$ 、 $Y^{[239]}$ 等元素亦可降低 SiC 纤维的电阻率,提高其吸波性能。Long 等人 $C^{[240,240]}$ 在电子辐照聚碳硅烷纤维裂解烧成过程中加入活性氨气,成功制备了不同氮含量的 $C^{[240,240]}$ 在电子辐照聚碳硅烷纤维裂解烧成过程中加入活性氨气,成功制备了不同氮含量的 $C^{[240,240]}$ 在电子辐照聚碳硅烷纤维剂电阻率可以在 $C^{[240,240]}$ $C^{[240,240]}$ 在电子辐照聚碳硅烷纤维剂 电阻率可以在 $C^{[240,240]}$ $C^{[240,240]}$ 在电子辐照聚碳硅烷纤维剂 电阻率可以在 $C^{[240,240]}$ $C^{[240,240]}$ 在电子辐照聚碳硅烷纤维剂 电阻率可以在 $C^{[240,240]}$ 可以获得较优的电磁吸波性能(最终实现电磁吸波性能的调控。研究表明,当氮含量为 $C^{[240,240]}$ 时,可以获得较优的电磁吸波性能(最低反射率达 $C^{[240,240]}$ $C^{[2$

改变纤维截面形状法: 改变纤维截面形状法通过将 SiC 纤维的截面处理为异形结构以调整其电磁性能。姜勇刚等人 $^{[242]}$ 制备出了具有 C 形和中空截面的 SiC 纤维。其中,C 形截面 SiC 纤维的介电常数实部为 $8.8 \sim 9.2$,虚部为 $5 \sim 6$,介电损耗为 $0.5 \sim 0.7$ 。中空截面 SiC 纤维的电阻率在 1.24×10^4 $\Omega \cdot \text{cm} \sim 2.28 \times 10^4 \Omega \cdot \text{cm}$ 之间可调。王应德等人 $^{[243-245]}$ 所制备的三叶形 SiC 纤维介电损耗较大,是典型的介电损耗型吸波材料。刘旭光 $^{[246]}$ 制备了条形、五叶形和三折叶形 SiC 纤维。其中,条形纤维的介电常数实部为 $6.2 \sim 6.8$,虚部为 $2.5 \sim 3.4$;五叶形纤维介电常数实部为 $5.2 \sim 5.4$,虚部为 $1.2 \sim 1.8$;三折叶形纤维介电常数实部为 $6.5 \sim 6.9$,虚部为 $3.0 \sim 4.0$ 。殷玲玲 $^{[247]}$ 研究了 O-Y 型 SiC 纤维的制备工艺和电磁性能,表明其吸波性能优于三叶形 SiC 纤维和同形状、同质量比的混杂 SiC 纤维。

5.1.2 SiC 晶须

SiC 晶须具有低密度、高熔点、高强度、高模量、低热膨胀率及耐腐蚀等优良特性。SiC 晶须可通过 CVD 和电弧放电法等方法制备。虽然力学性能不如 SiC 纤维,但其在基体中的分散性比较好,一般可用于作为 B 相提高材料的吸波性能。Chiu 等人^[248]采用化学气相沉积法 (Chemical Vapour Depostion, CVD) 方法制备了 SiC 晶须并将其与树脂基体复合,得到 SiCnw/环氧树脂基复合材料,结果表明,当 SiCnw 含量为 35 wt% 时,其最小反射系数可以达到 -31.7dB。Han 等人^[249]将 SiC 晶须与石墨烯基体结合在一起,SiC 晶须的加入在提高了复合材料稳定性的同时也增强了材料的吸波

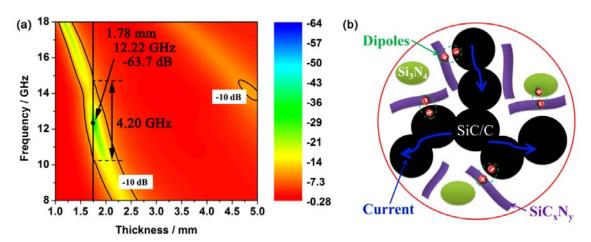


图 41 N 掺杂 SiC 纤维的 (a) 吸波性能和 (b) 吸波机制 Figure 41 (a) The wave-absorbing properties and (b) mechanism of N-doped SiC fibers

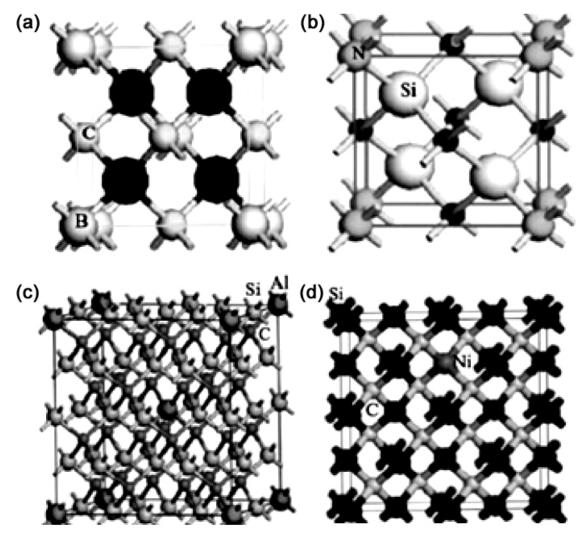
性能,实现了 X 波段的全频有效吸收。Li 等人 $^{[250]}$ 在 MXene 泡沫中引入了 SiC 晶须,SiC 晶须的存在不仅增加了材料的力学性能,也优化了材料的阻抗匹配,同时实现了 X 波段的全频吸收。

5.1.3 SiC 粉体

粉体吸波剂具备吸收频带宽、抗氧化性能好、高温使用性能优等特点。SiC 粉体的制备方法主要有 Acheson 法 $^{[251]}$ 、溶胶 $^{-}$ 凝胶 (Sol-gel) 法 $^{[252]}$ 和 CVD 法 $^{[253]}$ 等。

常规方法制备的 SiC 粉体吸波性能并不理想,需对其改性处理。常用改性处理方法为对 SiC 粉体进行晶格掺杂,掺杂元素主要包括 N、P 等 V 族元素和 B、Al 等 III 族元素。图 42 为晶格掺杂 SiC 晶体结构示意图^[254,255]。由图 42 可见,在 SiC 粉体中掺杂 N 后^[256],SiC 晶格中固溶的 N 原子取代 C 原子形成晶格缺陷。由于 N 为三价,只能与三个 Si 原子成键,另一个 Si 原子将剩余一个不能成键的价电子,形成一个带负电的缺陷。这个电子可在 N 原子周围的四个 Si 原子上运动,在电磁场中该电子的位置也会随电磁场方向变化而发生位移。随着电磁场频率的增加,电子位移运动滞后于电场,出现强烈极化弛豫,该强烈极化弛豫能显著提高 SiC 对电磁波的损耗能力。

吕振林等人^[257]研究了 Al 元素掺杂对反应烧结 SiC 粉体导电特性的影响,发现 Al 固溶在 SiC 粉



体中增加了空穴浓度,降低了 SiC 的电阻率。Su 等人^[258]研究了两元素共掺杂对 SiC 吸收剂介电性能的影响,发现在氩气与氮气中燃烧合成的 N、Al 共掺杂 SiC 吸收剂介电常数实部、虚部和损耗角正切都随 Al 掺杂量增加而下降;B、N 共掺杂也呈现出相似规律。其间的原因可能是 N 原子引起带负电的缺陷与 Al 原子引起带正电的缺陷相互泯灭,从而降低了 SiC 晶格缺陷浓度。为了进一步理解晶格掺杂对 SiC 吸收剂介电性能的影响与作用机制,研究者分别采用基于密度泛函理论的第一性原理平面波超软膺势法计算了晶格掺杂 SiC 晶体的电子结构与介电性能,计算表明掺入 N 元素使 SiC 能带结构具有从间接带隙向直接带隙转变的趋势,费米能级进入导带内部;而 Al 掺杂 SiC 的费米能级进入价带区,带隙变宽;Ni 元素掺入 SiC 占据 Si 原子位置更为稳定,带隙中出现新的能级,使电子容易跃迁。

此外,当 SiC 粉体形态转变为纳米尺寸纤维时,可有效改善 SiC 吸波剂的电磁特性。Yao 等人 $^{[259]}$ 研究了 β -SiC 纳米纤维的性能,发现与 SiC 粉相比, β -SiC 纳米纤维具有更大介电损耗。当 SiC 纳米纤维表面包覆碳层时,电荷更易在界面聚集,产生极化,从而增大纤维介电损耗。

5.2 SiCN 吸波陶瓷

5.2.1 PIP SiCN 吸波陶瓷

微结构变化: PDCs–SiCN 陶瓷是一类重要的聚合物转化陶瓷 (Polymer-Derived Ceramics, PDC),具有密度低、耐高温、抗氧化、抗蠕变、热稳定性好和特殊的电学性能等优点 $[^{260}]$ 。在热处理过程中,PDCs–SiCN 逐渐从非晶态转变化为 SiC/C/Si $_3$ N $_4$ 或者 SiC/Si $_3$ N $_4$ 4纳米复相陶瓷,同时陶瓷从绝缘体转变为半导体,其电导率在 10^{-8} S/m $\sim 10^1$ S/m 之间变化 $[^{261}]$ 。这种微结构和物理性能的变化使PDCs-SiCN 陶瓷成为一种具有不同介电性能的材料,在高温宽频吸波领域中具有潜在的应用价值。

图 43 是 PDCs-SiCN 陶瓷的 SEM 图片。PDCs-SiCN 陶瓷中含有大量的孔隙,这主要是因为在

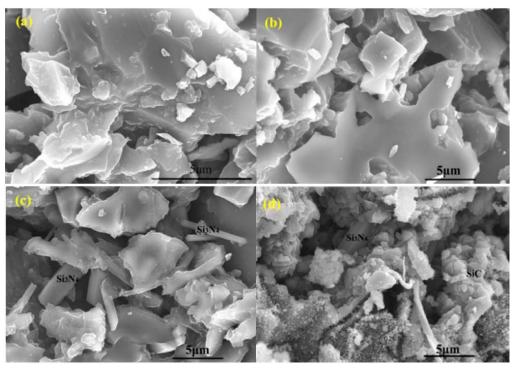


图 43 PDCs-SiCN 陶瓷 SME 照片: (a) SiCN-1350; (b) SiCN-1500; (c) SiCN-1600; (d) SiCN-1700 Figure 43 SME photographs of PDCS-SiCN ceramics: (a) SiCN-1350; (b) SiCN-1500; (c) SiCN-1600; (d) SiCN-1700

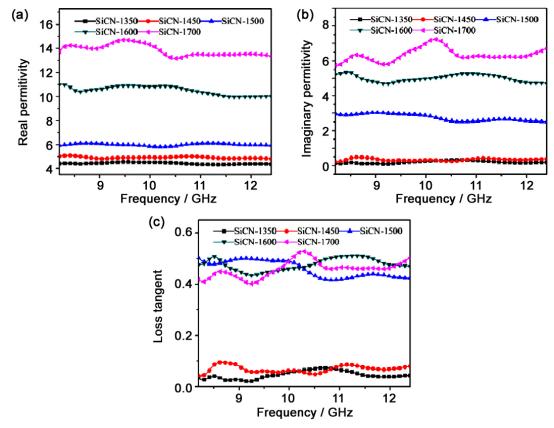


图 44 PDCs-SiCN 陶瓷的相对复介电常数和损耗角正切值: (a)实部; (b) 虚部; (c) 损耗角正切值 Figure 44 Relative complex dielectric constant and loss angle tangent of PDCs-SiCN ceramics: (a) real part; (b) imaginary part; (c) loss angle tangent

固化-裂解-热处理过程中释放出大量气体、没有添加烧结助剂以及采用无压烧结等原因造成的。随着热处理温度的升高,PDCs-SiCN 陶瓷的开气孔率从 39.1% 略微增加到 43.5%,密度从 1.43 g/cm³减小到 1.30 g/cm³。PDCs-SiCN 陶瓷由几微米到十几微米的颗粒相互连接组成。当热处理温度低于 1500°C 时,PDCs-SiCN 陶瓷的微观形貌没有明显变化,由非晶态 SiCN、Si₃N₄纳米晶粒和自由碳组成。当热处理温度为 1600°C 时,SiCN-1600 陶瓷由 Si₃N₄纳米晶粒、Si₂N₄棒状晶粒、SiC 纳米晶粒、自由碳和非晶 SiCN 陶瓷组成。当热处理温度达到 1700°C 时,SiCN-1700 陶瓷由 Si₃N₄纳米晶粒、SiC 纳米晶粒、SiC 纳米晶粒、自由碳和非晶态 SiCN 陶瓷组成,且 SiC 晶粒尺寸和含量增加。

电磁性能: PDCs-SiCN 陶瓷的实部、虚部和损耗角正切见图 44。介电常数实部和虚部随着热处理温度增加而增加。SiCN-1450 陶瓷在 10GHz 的介电常数实部和虚部分别为 4.5 和 0.25,而 SiCN-1700 陶瓷的介电常数实部和虚部在 10GHz 分别为 14.3 和 7.0,分别增加了 3 倍和 28 倍。随着热处理温度升高,SiC 纳米晶粒、自由碳纳米畴和 Si_3N_4 在 PDCs-SiCN 陶瓷中逐渐生成。 Si_3N_4 是一种优异的高温透波材料。致密 Si_3N_4 陶瓷的介电常数实部和损耗角正切值分别为 8 和 10^{-2} 左右,当 Si_3N_4 陶瓷的气孔率达到 46%时,其介电常数实部和损耗角正切降低到 3.7 和 4.7×10^{-2} 。因此,PDCs-SiCN 陶瓷介电性能的增加是由 SiC 和自由碳引起的。

SiCN 陶瓷的电导率随热处理温度的升高先增加后降低,在 1600℃ 热处理后达到一个最大值。 SiCN 陶瓷电导率的增加是由自由碳和 SiC 晶化程度的提高以及 N 掺杂 SiC 引起的。热处理温度低于 1400℃ 时,SiCN 陶瓷高温电导率表现出非晶态特性,这时声子辅助近费米能级载流子跳跃的增加是电导率随温度增加的主要原因。在低温区,试样 SiCN-1500 中的自由碳和 SiCN-1700 中 N 掺杂

SiC 载流子的运动是电导率随温度增加的主要原因;在高温区,载流子获得更高的能量跨越晶界是电导率随温度增加的主要原因。SiCN 介电常数实部和虚部随热处理温度增加而增加。1500℃~1600℃ 热处理后,SiCN 陶瓷的介电损耗是由自由碳引起的;1700℃ 热处理后,SiCN 陶瓷的介电损耗是由 N 掺杂的 SiC 引起的。极化损耗是 SiCN 陶瓷主要的损耗机制。

5.2.2 CVI-SiCN 吸波陶瓷

CVI–SiCN 陶瓷可通过热力学计算、动力学调控、热处理或者纳米陶瓷改性来优化其微结构和 吸波性能 $^{[262]}$ 。对 SiCl $_4$ –C $_3$ H $_6$ (CH $_4$)–NH $_3$ –H $_2$ –Ar 体系进行的热力学计算表明,在体系总压为 0.01 atm、温度为 800°C ~ 1000°C、 $[H_2]/[SiCl_4]=10$ 的条件下,通过调节反应气体比例,可实现 Si $_3$ N $_4$ –SiC 两相和 Si $_3$ N $_4$ –SiC–C 三相共沉积 $^{[263,264]}$ 。不同沉积温度和不同反应气体比可获得不同相成分和含量的 CVI–SiCN 陶瓷,其材料具有不同的电磁性能。对 CVI–SiCN 陶瓷进行不同温度热处理可得到不同晶化程度的陶瓷。由于 SiCN 陶瓷中各相的晶化程度不同,其电磁性能也不同。

微结构变化: CVI–SiCN 陶瓷在一定沉积温度和氢气稀释比条件下制备时,高硅源高碳源的反应气比例有利于促进沉积反应,SiCN 的沉积速率加快、沉积均匀性和渗透性变差。碳源比例较低时,CVI–SiCN 陶瓷中各元素主要以 Si_3N_4 和 SiC 的形式存在;碳源比例较高时,陶瓷中各元素以 Si_3N_4 、 SiC 和 C 的形式存在。而在一定反应气体比条件下,升高温度有利于促进沉积反应,但温度过高($\geq 1000^{\circ}C$) 时,反应气在等温区滞留时间变短,其与基底表面接触机会变少,导致有效沉积反应减弱,沉积速率降低。沉积温度较高($1000^{\circ}C$)时,陶瓷中存在 Si_3N_4 –SiC–C 三相,沉积温度较低($700^{\circ}C$ ~ $900^{\circ}C$)时,陶瓷中存在 Si_3N_4 –SiC 两相。

表 3 不同沉积温度下 CVI-SiCN 陶瓷在 10 GHz 处的介电常数 Table 3 Dielectric constants at 10 GHz of CVI-SiCN ceramics deposited at different temperatures

		_	=
Deposition temperature /°C	Real part ε'	Imaginary part $arepsilon''$	Dielectric loss $\tan \delta$
700	03.97	00.06	0.015
800	04.91	02.15	0.438
900	15.88	34.56	2.176
1000	06.29	05.64	0.897

吸波性能:CVI-SiCN 陶瓷的电磁性能随其微结构变化而变化。沉积温度为 1000℃ 时,Si₃N₄-SiC 两相共沉积 SiCN 陶瓷在 10 GHz 处的介电常数实部为 4.09,虚部为 0.08,介电损耗为 0.020。提高碳源比例后,CVI-SiCN 陶瓷由 Si₃N₄-SiC-C 三相组成,介电常数实部为 6.29,虚部为 5.64,介电损耗为 0.897。不同沉积温度下 SiCN 陶瓷的介电常数见表 3。800℃ 制备的 SiCN 陶瓷介电常数较低而介电损耗达中等水平,故可兼具优良阻抗匹配性能和电磁吸波能力;900℃ 制备的 SiCN 陶瓷具有高介高损的电磁特性,会引起阻抗失配;1000℃ 制备的 SiCN 陶瓷具有中介中损的电磁特性,可以在一定程度上缓解阻抗失配。

在 800°C 一定气体比条件下制备的 SiCN 陶瓷由连续致密基体和均匀分散其中的纳米球形颗粒组成,颗粒平均尺寸约为 5 nm。通过 HRTEM 测量得到的纳米球形颗粒不同晶面间距分别为 0.25 nm和 0.22 nm,对应 β —SiC 的 (111) 晶面和 (200) 晶面 [图 45 (a)];连续基体具有蠕虫状结构,为典型非晶态特征 [图 45 (b)]。由能谱分析可知,该陶瓷中非晶态相为 Si_3N_4 ,弥散分布于其中纳米颗粒为 β —SiC 纳米晶粒。上述 SiC— Si_3N_4 复相基体具有 A+B 型电磁吸波结构,且原位自生的纳米颗粒可赋予该复相基体纳米增韧效应,故其可兼具优良吸波性能和力学性能。

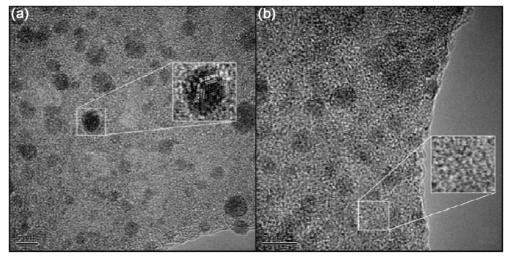


图 45 800°C 制备 Si-C-N 的 TEM 图: (a) 纳米颗粒局部放大图; (b) 非晶区域局部放大图 Figure 45 TEM images of Si-C-N prepared at 800°C: (a) local magnification of nanoparticles; (b) local enlargement of the amorphous region

该复相基体中起吸波剂作用的 B 相为 SiC 纳米颗粒。SiC 是介电损耗型吸波剂,其主要依靠偶极子阻尼振动和 SiC 纳米颗粒间的漏电导效应吸收电磁波。同时,由于该复相基体中多晶 SiC 纳米颗粒和非晶态 Si₃N₄间的介电常数和电导率不同,故在交变电场下,该复相基体内部大量纳米界面处易出现电荷积累,这些电荷形成界面偶极子,产生界面极化,从而衰减电磁波。上述 SiC-Si₃N₄复相基体的电磁损耗机理包括极化损耗和电导损耗。由于吸波剂 SiC 纳米颗粒适量且均匀弥散分布于低介低损的透波非晶态 Si₃N₄中,故该复相基体不仅能满足阻抗匹配条件,使电磁波更易射入其内部,而且还能通过上述电磁损耗机理充分耗散和吸收电磁波能量。

5.2.3 SiCN 气凝胶吸波陶瓷

SiCN 气凝胶/复合气凝胶除了具有 SiCN 聚合物转化陶瓷良好的高温稳定性、抗氧化/耐腐蚀性以及可调的电/介电性能外,还具备气凝胶轻质、多孔及高比表面积等特点,具有反射、散射、界面极化以及电导/介电损耗等多重电磁波耗散机制,具备"薄、宽、轻、强"等突出的综合性能,是制备高温极端环境用吸波材料的优异候选材料,至 2017 年首次报道后受到了广泛的关注。

Zhao 等人^[265,266]利用高压反应釜在环己烷极稀溶液中使聚氮硅烷与二乙烯基苯之间的硅氢发生加成反应 (在 Pt 的催化作用下)获得了 SiCN 先驱体湿凝胶,先驱体湿凝胶经冷冻干燥及热解后 (氮气气氛保护)获得 SiCN 先驱体陶瓷气凝胶 (图 46)。分析结果表明,不同温度 (1000°C、1200°C、1400°C)下所得到的 SiCN 气凝胶陶瓷具有良好的三维立体网络结构以及质量轻 (0.19 g/cm³)、孔隙率高、比表面积大 (134 m²/g)等特点 (图 47)。随着热解温度的升高,SiCN 气凝胶陶瓷的孔径不断增大。当热解温度达到 1400°C 时,气凝胶陶瓷的微观结构中出现了一维的 SiC 晶须,这是由碳热还原反应导致的。

测试结果表明 SiCN 气凝胶陶瓷具有优异的吸波性能。其中 1200℃ 热处理后的样品 RL 最低值为 12.5 GHz 频率下的 -42.01 dB, 吸波频带宽达到 6.6 GHz。这是由于 SiCN 气凝胶陶瓷有大量的介孔/大孔以及高比表面积的三维立体网络结构,能够引起电磁波的多重反射、散射和界面极化等作用以及具有合适的导电/介电性能,在保证良好阻抗匹配的同时,具有更多的电磁波耗散机理、更强的电磁波衰减能力。因此,SiCN 气凝胶吸波陶瓷具有吸波能力强、吸波频带宽、质量轻以及厚度薄的特性,适合制备高温极端环境吸波材料。

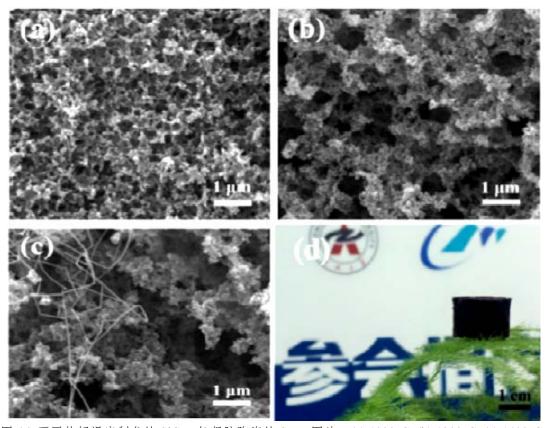


图 46 不同热解温度制备的 SiCN 气凝胶陶瓷的 SEM 图片: (a) 1000°C; (b) 1200°C; (c) 1400°C; (d) 实物照片

Figure 46 SEM images of SiCN ceramic aerogels pyrolysized at different temperatures: (a) 1000 °C; (b) 1200 °C; (c) 1400 °C. (d) optical pictures of PDCA pyrolyzed at 1000 °C

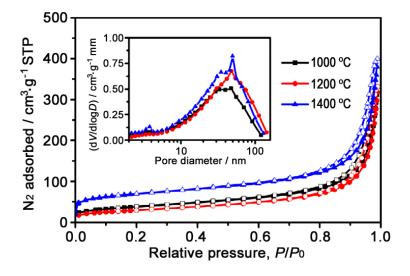


图 47 不同热解温度下制备 SiCN 气凝胶陶瓷的 (a) N_2 吸附脱附曲线和 (b) 孔径分布 Figure 47 (a) N_2 adsorption and desorption curves and (b) pore size distribution of SiCN ceramic aerogels pyrolysized at different temperatures

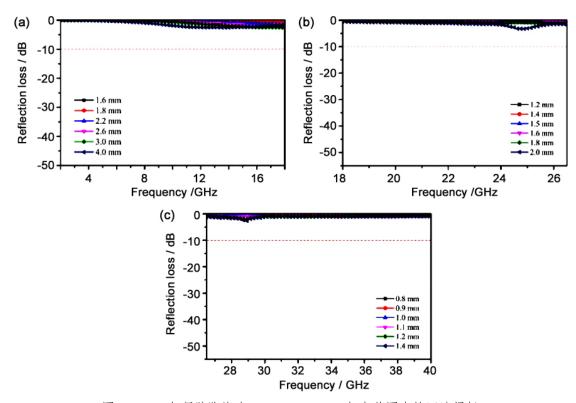


图 48 SiCN 气凝胶陶瓷在 2 GHz~40 GHz 频率范围内的回波损耗 Figure 48 Reflection loss of SiCN ceramic aerogel composites (frequency range of 2 GHz~40 GHz)

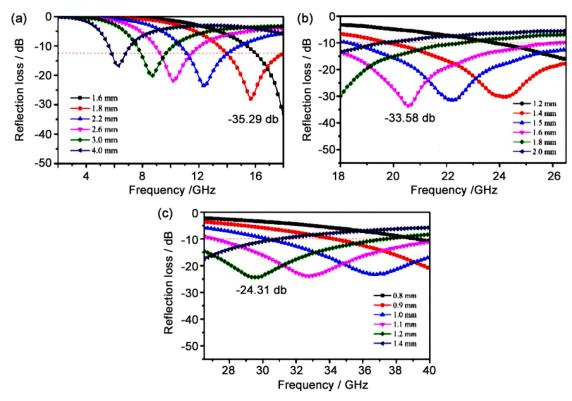


图 49 醋酸钴浓度为 0.5 mol/L 制备的 Co/SiCN 气凝胶陶瓷在 2 GHz~40 GHz 频率范围内的回波损耗 Figure 49 Reflection loss of Co/SiCN ceramic aerogel composites prepraed in 0.5 mol/L cobalt acetate tetrahydrate solution (frequency range of 2 GHz~40 GHz)

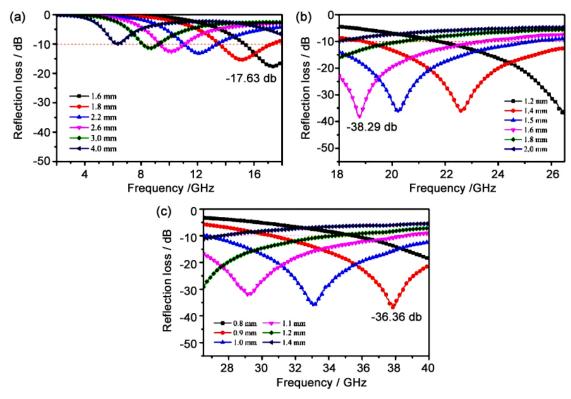


图 50 醋酸钴浓度为 1.0 mol/L 制备的 Co/SiCN 气凝胶陶瓷在 2 GHz~40 GHz 频率范围内的回波损耗 Figure 50 Reflection loss of Co/SiCN ceramic aerogel composites prepraed in 1.0 mol/L cobalt acetate tetrahydrate solution (frequency range of 2 GHz~40 GHz)

此外,Shao 等人^[267]在 SiCN 气凝胶制备过程中利用反微乳液法 (醋酸钴水溶液作为 Co 源,Span-20 作为表面活性剂) 将磁性金属 Co 引入到 SiCN 气凝胶吸波陶瓷中,除了 SiCN 气凝胶本身的吸波能力外,通过磁性金属引入磁损耗。随着醋酸钴溶液加入浓度的增加,金属 Co 的衍射峰逐渐增强。 当醋酸钴浓度为 1 mol/L 时,SiCN 气凝胶陶瓷中出现明显的 Co 衍射峰,表明 Co 的成功引入。吸波性能测试表明 Co/SiCN 气凝胶复合陶瓷的吸收频带宽覆盖整个 K 波段。当醋酸钴溶液的浓度为0.5 mol/L 时,Co/SiCN 气凝胶复合陶瓷吸收频带宽达到 10.9 GHz (26.5 GHz~40 GHz) (图 48~图 50)。

进而,Shao 等人^[268]又巧妙地利用微波催化(二茂铁为催化剂)在低温下(600°C)合成了 SiC 纳米线(SiCnw)与 SiCN 气凝胶的复合陶瓷 SiCnw/SiCN,并实现了 SiCnw 的可控生长(图 51)。600°C 微波处理的样品中有 β -SiC 析出,成海胆状,SiCnw 很短;800°C 时 SiCnw 长度增加,成晶须状;到 1000°C 时 SiCnw 长度进一步增加,成纤维状。其主要生长机理为固—液—固(Solid-Liquid-Solid, SLS)机制(图 52),微波场作用进一步降低了其合成温度。经微波处理后的 SiCnw/SiCN 气凝胶复合陶瓷的 ε' 、 ε'' 和 $\tan\delta$ 均高于未经微波处理的 SiCN 气凝胶陶瓷。这是因为 SiCnw/SiCN 气凝胶复合陶瓷中出现了低维的 SiCnw 相及诱导了游离碳的 sp^3 - sp^2 转化,使其电导性提高,电导损耗增大,从而使 SiCw/SiCN 气凝胶复合陶瓷的 ε' 和 ε'' 大幅提高。800°C 微波处理后的样品 RL 最小(-26.5 dB),吸 波频带宽为 3.2 GHz,优于 600°C 和 1000°C 微波处理的样品,这是由于其具有合适的阻抗匹配性(电导率适中)和更为复杂的微观结构,这都有利于电磁波的进入和耗散。

SiCN 气凝胶/复合气凝胶具备"薄、宽、轻、强"等优异的吸波性能主要是由于其具有独特的 微观结构和成分,这带来了更多的电磁波耗散机制,其主要吸波机理可以概况为^[269](图 53): (1) 在 微观结构方面: SiCN 气凝胶的三维立体网状结构导致了电磁波的多重反射与散射;多重界面 (SiCN/

游离碳/一维 SiC/磁性相)及高比表面积导致了界面极化损耗。(2)在成分吸波方面: SiCN 基体/一维 SiC 导致了介电损耗;游离碳(及其悬键)/一维 SiC 导致了电导损耗;磁性相导致了磁损耗。

5.3 SiOC 吸波陶瓷

聚合物转化 SiOC 陶瓷 (PDC-SiOC) 具有耐高温、抗氧化、耐腐蚀、力学和介电性能可设计等优点,是一种潜在的高温结构和功能应用材料。无定形 PDC-SiOC 陶瓷的电导率通常介于半导体 (如碳化硅) 与绝缘体 (如氮化硅) 之间,其介电常数偏低,导致吸波性能较差、有效吸收带宽较窄。从

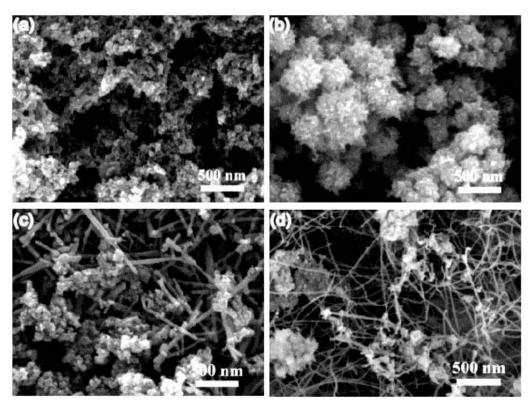


图 51 不同温度微波处理后的 SiCnw/SiCN 气凝胶陶瓷 SEM 图:

(a) 微波处理前; (b) 600°C; (c) 800°C; (d) 1000°C

Figure 51 The SEM images of SiCnw/SiCN ceramic aerogel (a) before microwave heating and after microwave treating at (b) 600°C, (c) 800°C and (d) 1000°C

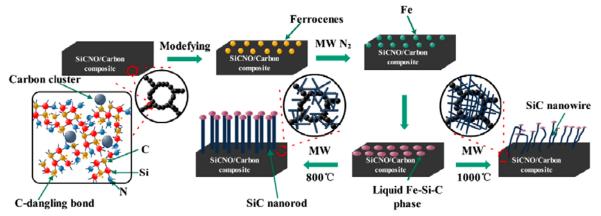


图 52 气凝胶复合陶瓷形成机理图

Figure 52 Schematic of the formation mechanism for aerogel composites

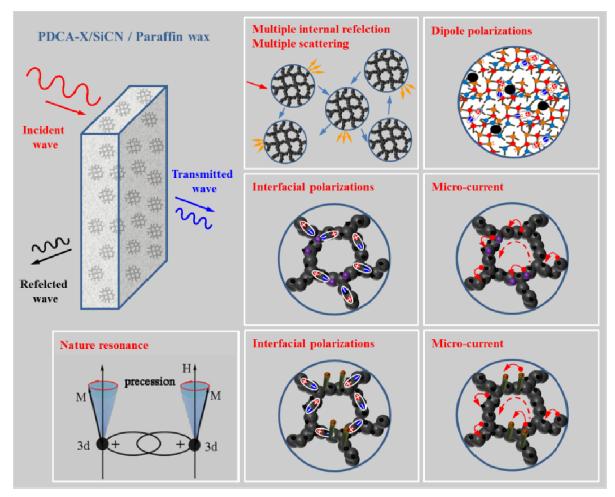


图 53 SiCN 气凝胶复合陶瓷的吸波机理图

Figure 53 Mechanism diagram of electromagnetic wave absorption for SiCN ceramic aerogel composites

PDC-SiOC 陶瓷微结构和相组成出发,通过机械改性、物理改性和化学改性在低介低损的 PDC-SiOC 陶瓷中掺杂中等损耗的 CNTs、SiC 纳米线、SiC 和 TiC 纳米晶粒等来调控其微结构,可以实现 PDC-SiOC 陶瓷的宽频吸收。

5.3.1 CNTs 改性 SiOC 陶瓷的微结构和电磁性能

将 CNTs 分散在聚硅氧烷 (PSO) 溶液中制备 CNTs/SiC/SiOC 陶瓷, 然后在 1400°C 热处理。未加 CNTs 的 PDC-SiOC 中无 SiC 纳米线生成,加入 CNTs 后可促进 SiC 纳米线的生成。SiC 纳米线含量随 CNTs 含量增加而增加。CNTs/SiC/SiOC 陶瓷由 SiC、C 和非晶 SiOC 三相组成 (图 54), SiC 和 C 相均匀分散在非晶 SiOC 相中,其中 C 相主要以外加 CNTs 的形式存在,SiC 相主要有 SiC 纳米颗粒和 SiC 纳米线。

不同 CNTs 含量 PDC-SiOC 陶瓷的介电性能列于表 4。随着 CNTs 含量的增加,介电常数实部、虚部和损耗均增加。这是因为:首先,导电相 CNTs 作为 A 相有利于提高陶瓷的电导率;其次,CNTs 在陶瓷裂解过程中发生氧化反应,壁厚变薄,可进一步提高其电导率;最后,半导体 SiC 纳米晶作为 B 相,其含量的增加可提高陶瓷损耗电磁波的能力。

不含 CNTs 时,PDC-SiOC 陶瓷无损耗电磁波能力,吸波能力差。当 CNTs 含量为 2 wt% 时,CNTs/SiC/SiOC 陶瓷的介电常数接近最优吸收时的介电常数目标值,试样厚度为 2.9 mm 时的最小反

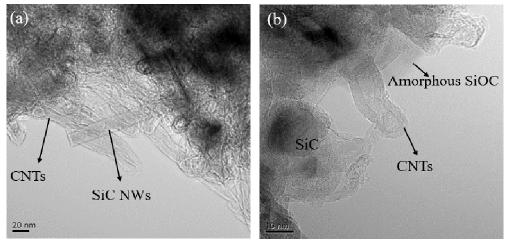


图 54 含 2 wt% CNTs 的 CNTs/SiC/SiOC 陶瓷在 1400°C 热处理后的 TEM 图 Figure 54 TEM of CNTs/SiC/SiOC ceramics containing 2 wt% CNTs after heat treatment at 1400°C

表 4 不同 CNTs 含量 PDC-SiOC 陶瓷 1400°C 热处理后的介电常数 Table 4 Dielectric constants of PDC-SiOC ceramics with different CNTs contents after heat treatment at 1400°C

CNTs mass fraction / wt%	Real part	Imaginary part	Dielectric loss
0	04.1	0.1	0.024
2	08.2	3.0	0.366
4	10.2	6.1	0.598
6	10.2	6.1	0.598

射系数为 -59 dB, 这主要是试样对电磁波的吸收和厚度引起的干涉相消引起的。然而,介电常数过高并不利于阻抗匹配特性的保持。当 CNTs 含量为 4 wt% 和 6 wt% 时, CNTs/SiC/SiOC 陶瓷的介电常数实部增加到 10 左右,会引起强的表面反射,试样上表面反射波和下表面反射波的干涉相消作用下降,导致吸波性能下降。

5.3.2 钛酸四丁酯 (TBT) 改性 SiOC 陶瓷的微结构和电磁性能

将 PSO 与 TBT 反应获得改性先驱体 PSO-TBT,然后先驱体经固化、裂解和高温处理制备 TiC/SiC/SiOC 复相陶瓷。未加入钛酸四丁酯时,SiOC 陶瓷为非晶态结构;加入 1 wt% Ti 时,SiOC 陶瓷中析出 β -SiC,引入 Ti 有利于 SiC 纳米晶在低温下析出。当 Ti 含量为 3 wt% 时,SiOC 陶瓷中析出 β -SiC 和 TiC。随 Ti 含量进一步增加,TiC 的含量增加而 SiC 的含量随之降低。

TiC/SiC/SiOC 陶瓷中 TiC 纳米晶的含量随先驱体中 Ti 含量的增加而增加,引起材料的损耗增加,最终使得陶瓷的反射系数逐渐降低,吸收频带宽度逐渐增加。当 Ti 含量增加到 7 wt% 时,吸收频带覆盖整个 X 波段。材料达到最优吸收时所需厚度随 TiC 纳米晶含量增加而降低 (表 5)。

5.3.3 化学改性 SiOC 陶瓷的微结构和电磁性能

将 PSO 与 Karstedt's 催化剂及单体 1,1′—二 (二甲基硅乙烯基)二茂铁 (VF) 反应制备化学改性的超支化聚硅氧烷 (HBPSO–VF) 先驱体,然后先驱体经固化、裂解和不同温度热处理得到 C/SiC/SiOC 陶瓷。经这一化学改性后的 SiOC 陶瓷析晶温度明显降低, 1100° C 热处理后开始析出 β –SiC 和 Fe₃Si;经 1450°C 热处理后析出 β –SiC、Fe₃Si、SiO₂和石墨。C/SiC/SiOC 陶瓷由 SiC 纳米晶、少数的乱层石墨碳和大量非晶 SiOC 相组成。

C/SiC/SiOC 陶瓷的介电常数实部和虚部均随热处理温度升高而呈单调递增趋势: 热处理温度由

表 5 不同钛酸四丁酯改性 PDC-SiOC 陶瓷 1400°C 热处理后的介电常数和吸波性能
Table 5 Permittivity and absorption properties of PDC-SiOC ceramics modified by tetrbutyl titanate
after heat treatment at 1400°C

Ti mass fraction / wt%	Real part	Imaginary part	Thickness / mm	RC / dB	Effective absorption bandwidth / dB
0	4.05	00.14	3.00	0-1	0
1	6.14	02.31	3.35	-41	2.4 (/4.2)
3	6.40	02.89	3.11	-51	3.9 (/4.2)
5	6.26	02.83	2.73	-66	3.5 (/4.2)
7	8.12	13.90	2.38	0-5	0

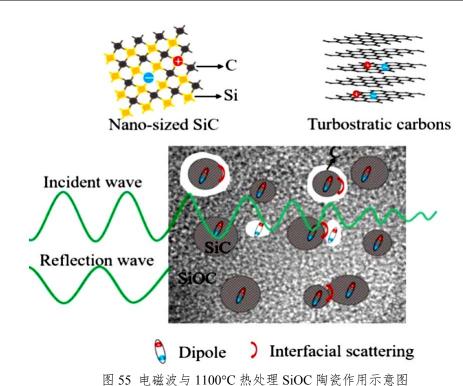


Figure 55 Action diagram of electromagnetic wave and SiOC ceramics after heat treatment at 1100°C

900°C 增加到 1450°C 时,介电常数实部和虚部分别由 3.16 和 0.004 增加至 28.2 和 46.3。经 900°C 裂解后的 C/SiC/SiOC 陶瓷介电损耗角接近 0,经 1000°C 裂解后介电损耗增加至 0.47,温度由 1300°C 上升至 1450°C 时,C/SiC/SiOC 陶瓷介电损耗由 0.73 增加至 1.74,这主要是由于碳含量增加以及 SiC 纳米晶生长导致。经 900°C 和 1000°C 热处理的 C/SiC/SiOC 陶瓷吸波能力较差,反射系数曲线中未出现明显的峰。当热处理温度上升到 1100°C 时,C/SiC/SiOC 陶瓷的吸波性能最佳,最小反射系数为 -36 dB。随热处理温度继续升高,C/SiC/SiOC 陶瓷吸波性能开始逐渐下降。陶瓷中 SiC 纳米晶和乱层石墨碳在电磁波作用下发生极化弛豫,SiC 纳米晶、乱层石墨碳和非晶 SiOC 相之间的多界面产生界面散射,如图 55 所示。

5.4 SiBCN 吸波陶瓷

5.4.1 PIP SiBCN 吸波陶瓷

聚合物转化 SiBCN 陶瓷具有陶瓷产率高、热稳定性好、抗热震和抗氧化性能优等特点[270]。

非晶态 SiBCN 陶瓷的电导率介于绝缘体 (如氮化硼、氮化硅) 和半导体 (如碳化硅) 之间,表现为透波性。SiC 是多波段吸波剂,且抗氧化性比碳材料更好。通过高温处理和掺入导电颗粒可以使 SiBCN 陶瓷形成由"非晶态基体和均匀分散其中的 SiC 晶粒"组成的 A + B 型电磁吸波结构,并提高其吸波性能。

裂解态 SiBCN 陶瓷的表面光滑平整; 1200° C 处理后,该陶瓷表面出现大量颗粒状物; 1350° C 处理后,颗粒状物开始细化; 1500° C 处理后,颗粒更趋细小; 1650° C 处理后,颗粒开始聚集变大,且陶瓷中出现体收缩孔隙和裂纹; 1800° C 处理后,颗粒尺寸进一步增大,陶瓷晶化基本完成。高温处理诱导 SiBCN 陶瓷发生相分离,其微结构从非晶态转变为 "SiC 纳米晶 (B 相) 和非晶态 SiBCN 基体 (A 相)"组成的多相结构。高温处理促使 SiBCN 陶瓷析晶,导致其介电常数和介电损耗显著增大,甚至由低介低损特性转变为中介中损特性 ($T \geq 1650^{\circ}$ C),说明该陶瓷对电磁波的极化和衰减能力增强。

在 SiBCN 先驱体中掺杂纳米 SiC 粉体,然后经固化、裂解可以得到 SiC-SiBCN 陶瓷。纯 SiBCN 陶瓷为非晶态蠕虫状结构,掺入纳米 SiC 粉体后,SiC-SiBCN 复相陶瓷形成了非晶态基体 (A 相)包裹纳米 SiC 粉体 (B 相) 的电磁吸波结构。随纳米 SiC 粉体含量增加,SiC-SiBCN 陶瓷在 10 GHz 的介电常数实部从 2.75 升至 6.86,虚部从 0.06 升至 0.95,介电损耗从 0.022 升至 0.145。当纳米 SiC 粉体含量高于 10 wt% 时,该陶瓷介电常数的频散效应增强,这是由纳米 SiC 粉体的极化滞后所致;同时,该陶瓷介电常数的增幅提高,说明高的粉体含量有助于增强该陶瓷对电磁波的极化和衰减。

对经高温处理、裂解态掺入纳米 SiC 粉体或经高温处理含有纳米 SiC 粉体的 SiBCN 陶瓷, 其物相组成中起吸波剂作用的相均为 SiC 晶粒。在交变电场下, SiC 可成为偶极子, 产生偶极子转向极化, 并因滞后于电磁场周期性变化而发生弛豫,继而消耗电磁波能量, 这是 SiBCN 陶瓷吸波的主要原因。提高 SiC 晶粒含量将利于增强 SiBCN 陶瓷的偶极子极化。

其次,由于 SiC 晶粒和非晶态基体之间存在非均相特征,在交变电场下,少量自由电荷会停留在 SiC 晶粒与非晶态基体间的纳米界面处,很难实现电荷中和。因此,堆积电荷形成空间电荷层,空间电场相应发生改变。由此引起的界面电荷极化也将发生弛豫,继而衰减电磁波能量,这是 SiBCN 陶瓷吸波的另一个重要原因。陶瓷中纳米界面愈多,界面极化愈强,内部散射损耗愈大。

再次,在交变电场下,载流子可在 SiC 晶粒之间往返运动而损耗电磁波。当 SiC 晶粒含量较少时,会被非晶态基体阻隔而导致陶瓷漏导电流较小,故电导损耗较低;当 SiC 晶粒含量提高或陶瓷中晶相增多时,导电网络更易形成,载流子可通过隧道效应在 SiC 晶粒之间传输而增大陶瓷漏导电流,故电导损耗提高,这是 SiBCN 陶瓷吸波的另一原因。陶瓷析晶加剧,导电颗粒增多,均可增强载流子与电场作用,提高陶瓷吸波效率。

由此可见,无论对于经高温处理的、裂解态掺入纳米 SiC 粉体的或经高温处理含有纳米 SiC 粉体的 SiBCN 陶瓷,其对电磁波的损耗均包括极化损耗 (偶极子极化和界面极化等) 和电导损耗。

5.4.2 CVI-SiBCN 吸波陶瓷

CVI–SiBCN 陶瓷较 SiCN 陶瓷相成分更复杂,高温稳定性更好,在 1500° C 以下热处理可以保持优异的电磁波透过特性。在热力学计算优化设计的基础上,通过调控沉积实验参数以及热处理温度可获得具有良好吸波性能的 CVI–SiBCN 陶瓷。当沉积温度为 800° C ~ 1000° C、 H_2 稀释比为 10 时,调节反应气体流量可获得 Si_3N_4 –C–SiC–BN 四相和 C–SiC–BN 三相共沉积的 SiBCN 陶瓷。

(1) 不同沉积温度下 SiBCN 陶瓷的微结构和电磁性能

SiBCN 陶瓷的沉积速率随沉积温度升高而增大。当沉积温度较低时,沉积物表面有明显块状突起,可能是因为此时的沉积过程受表面化学反应控制,基底表面吸附物质的过饱和度较高,能够连

续形成新核,且低温下吸附态分子能量小,迁移能力差,各核之间分子交换少,沉积产物易集中生长。随着温度的升高,块状突起发展为菜花状形貌,这主要是由于形核点增多,沉积速率加快,而且吸附态原子获得了足够的能量在基体表面迁移,表现为不同位置的沉积产量更加均匀。随着温度的进一步提高,这种菜花状形貌逐渐消失,沉积物表面变得更加光滑。800℃~900℃制备的样品元素组成均保持在20%左右;1000℃制备的Si-B-C-N陶瓷C元素含量较高,N元素含量较低,1100℃制备的Si-B-C-N陶瓷的碳元素含量继续上升,B元素和Si元素含量急剧下降,说明1100℃时以C单质的沉积为主,不利于含 B物相的生成。在800℃~1100℃范围内该沉积体系均能实现Si-B-C-N四元陶瓷的沉积,且元素含量随温度的提高而发生明显变化,因此可以通过制备温度来调控Si-B-C-N陶瓷的元素组成。800℃~900℃下制备的Si-B-C-N陶瓷为均匀的非晶产物,而当制备温度为1000℃时发现非晶产物中存在纳米晶粒,通过晶面间距测量可知该纳米晶粒为SiC。

表 6 多孔 Si₃N₄ 和不同温度 LPCVD 制备的 SiBCN/Si₃N₄ 复相陶瓷的介电常数 Table 6 Dielectric constants of SiBCN/Si₃N₄ composite ceramics prepared by porous Si₃N₄ and LPCVD at different temperatures

Temperature	Dielectric constant at 10 GHz					
/ °C	Real part	Imaginary part	Dielectric loss			
Porous Si ₃ N ₄	4.40	0.0038	0.00857			
0800	4.74	0.0320	0.00668			
0900	4.80	0.4540	0.09470			
1000	4.88	0.2880	0.05900			
1100	5.84	3.7680	0.64500			

多孔 Si_3N_4 基片气孔率约为 30%,介电常数为 4.4。如表 6 所示, Si_B-C-N/Si_3N_4 复相陶瓷的介电常数随着温度升高呈缓慢上升趋势。800°C 制备的 Si_B-C-N/Si_3N_4 复相陶瓷介电损耗约为 0,表现出电磁波偏透过特性。900°C 制备的复相陶瓷介电损耗约为 0.1,具有一定的电磁波吸收特性。900°C ~ 1000°C 制备的复相陶瓷介电常数实部变化不大,但其虚部有明显增加,表现出电磁波吸收特性,但还有待提高。当沉积温度达到 1100°C 时,介损耗超过 0.6,说明材料对电磁波有较强的损耗能力,同时介电常数实部均低于 7.0,说明 1100°C 制备的 Si_B-C-N 陶瓷的介电损耗仅有 0.1,电磁反射系数最低为 -4 dB,而 1100°C 制备的 Si_B-C-N 陶瓷的介电损耗适中,具有优异的电磁波吸收性能,但是由于制备温度高导致沉积均匀性变差,综合考虑吸波性能和沉积均匀性两个方面,900°C 是制备 Si_B-C-N 陶瓷的适宜温度。

(2) 不同沉积时间下 SiBCN 陶瓷的微结构和电磁性能

CVI-SiBCN 陶瓷的沉积速率随着沉积时间延长而呈现出上升趋势,初始沉积速率较快,随沉积时间延长,沉积速率有所降低。900℃ 制备的 SiBCN 陶瓷非晶相中弥散分布着纳米 SiC 和石墨。

所获得的 $SiBCN/Si_3N_4$ 复相陶瓷介电常数实部、虚部和损耗较多孔 Si_3N_4 基片均有较大幅度上升,且复相陶瓷的介电实部、虚部均随沉积时间延长而上升 (表 7),这与吸波型 SiBCN 陶瓷的含量上升有关。同时,复相陶瓷介电常数虚部均小于 6,具有较好的阻抗匹配特性,而虚部平均值在 2 左右,即不同沉积时间下获得的 $SiBCN/Si_3N_4$ 复相陶瓷的介电损耗均在 $0.2\sim0.6$ 之间,因此可以推测所获得的 $SiBCN/Si_3N_4$ 复相陶瓷具有较好的电磁波吸收特性。

随着沉积工艺参数中 SiCH₃Cl₃ (MTS) 流量比例的提高,获得的 SiBCN 陶瓷中在析出 SiC 纳米颗粒的同时析出纳米碳相,生成的碳相具有更高的电导率和电磁波损耗能力。在 SiC 纳米颗粒和碳纳米颗粒共同作用下,SiBCN /Si₃N₄ 复相陶瓷的介电损耗有明显提高。随着沉积时间的延长,吸波

剂 (SiC 纳米颗粒和碳纳米颗粒) 含量的提高引起 SiBCN/Si₃N₄ 复相陶瓷介电常数实部和虚部的进一步提高。由于碳是两种吸波剂之一,其较差的抗氧化性可能导致 SiBCN/Si₃N₄ 复相陶瓷在高温氧化环境下介电性能的衰减。

通过控制 SiBCN 陶瓷的质量分数可以使 SiBCN/Si₃N₄ 复相陶瓷的介电损耗达到 0.387。如图 56 所示,SiBCN/Si₃N₄ 复相陶瓷的电磁反射系数最低可达 -40 dB 以下,当材料厚度为 3.25 mm 时,谐振峰最宽,材料的反射系数可以实现全波段 -8 dB 以下,具有优异的电磁波吸收性能。

综合吸波性能和沉积均匀性两方面考虑,900℃ 可以制备同时具有优异吸波性能和渗透性的 Si-B-C-N 陶瓷基体。

(3) 不同热处理温度下 SiBCN 陶瓷的微结构和电磁性能

CVI 法制备的 SiBCN 陶瓷具有非晶态中弥散分布 SiC 纳米晶的结构, 其热稳定性可能会由于纳

表 7 Si₃N₄ 基底陶瓷和不同沉积时间下获得的 SiBCN/Si₃N₄ 陶瓷的介电常数 Table 7 Dielectric constants of Si₃N₄ substrate ceramics and SiBCN/Si₃N₄ ceramics obtained with different deposition times

a 1		Dielectric constant at 10	GHz	
Sample -	Real part	Imaginary part	Dielectric loss	
Porous Si ₃ N ₄ ceramics	3.79	0.002	0.000658	
S-6h	4.96	1.43	0.288	
S-12h	5.40	1.82	0.337	
S-18h	5.52	1.94	0.353	
S-24h	5.56	2.15	0.387	

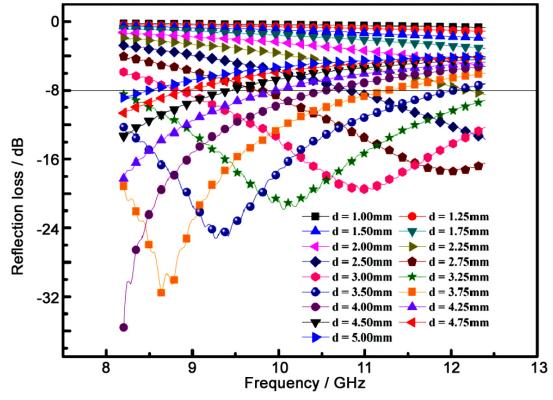


图 56 SiBCN/Si₃N₄ 复相陶瓷的反射系数与材料厚度的关系

Figure 56 Relation between reflection coefficient and material thickness of SiBCN/Si₃N₄ composite ceramics

米晶粒的存在而衰减,通过不同温度热处理可以深入了解 CVI-SiBCN 陶瓷不同晶化程度下的微结构 演变和电磁性能。

随着热处理温度的上升,SiBCN/Si₃N₄复相陶瓷的重量不断下降,说明热处理后材料内部发生了一定的固相反应,有气相产物逸出,这可能与试样表面吸附的杂质被消耗有关。在 1400°C 和 1500°C 热处理后,失重率较低,推测在这个阶段主要是表面杂质被消耗。随着热处理温度的继续上升,在 1600°C 和 1700°C 热处理后失重率显著提高,推测在这一阶段发生了固相分解反应。随热处理温度的上升,氧含量先逐步下降后趋于稳定,说明在热处理初始阶段,试样表面吸附的氧首先被消耗,在热处理后期,氧含量的下降主要由固相物质的挥发贡献。高温热处理后,Si 含量有一定幅度上升,这可能由于沉积制备的 SiBCN 陶瓷表面活性较高,会吸附空气中的 CO₂ 和 H₂O 等轻量物质,使得 Si 的相对含量较低,而高温热处理可以降低陶瓷的表面活性并使吸附物挥发掉。随着热处理温度继续升高,Si 的含量呈下降趋势,这可能与内部 SiNO、BNO 等物质的分解有关。B 元素的含量整体变化不大,在 EDS 元素分析的误差范围之内。C 元素的含量表现出先下降后上升趋势,下降阶段可能与含碳吸附物被耗散有关,而上升趋势推测主要是由于 SiNO、BNO 等物质分解,Si、N 的量降低使得 C 的相对含量上升。N 含量下降的程度最大,说明有大量的含 N 物相分解挥发或者转移到 EDS 的探测范围之外,如沿着裂纹转移到 Si₃N₄基片上,参与基底 Si₃N₄的晶型转变过程。

800°C 下制备的 SiBCN/Si₃N₄ 复相陶瓷在热处理前后介电常数实部基本保持在 4.7 左右,这是因为 800°C 下制备复相陶瓷中 SiBCN 含量很少。复相陶瓷的介电常数虚部在 1600°C 以下热处理之后基本保持不变,约为 0,表现出偏透波特性;当热处理温度达到 1700°C 时,介电常数虚部达到 0.15 (10 GHz),对电磁波有一定的损耗能力,说明获得的 SiBCN 陶瓷在 1700°C 时物相发生转变。当热处理温度低于 1600°C 时,有一定的 α —Si₃N₄ 析出,碳主要以低晶化形式存在,具有较低的电导率,对电磁波有损耗能力有限,表现为低的介电损耗;当热处理温度达到 1700°C 时,SiBCN 陶瓷中的碳和 α —Si₃N₄ 发生剧烈反应,生成对电磁波有强衰减能力的 SiC 纳米颗粒,进而导致 SiBCN/Si₃N₄ 复相陶瓷的介电损耗大幅度提高。

表 8 Si₃N₄基底陶瓷和不同温度热处理获得的 SiBCN/Si₃N₄ 陶瓷的介电常数 Table 8 Dielectric constants of Si₃N₄ substrate ceramic and SiBCN/Si₃N₄ ceramics obtained by heat treatment at different temperatures

Comple	Dielectric constant at 10 GHz					
Sample -	Real part Imaginary part		Dielectric loss			
S800	4.74	0.0320	0.00668			
HT-1400°C	4.70	0.0377	0.00802			
HT-1500°C	4.65	0.0143	0.00522			
HT-1600°C	4.62	0.0283	0.00612			
HT-1700°C	4.71	0.1522	0.03231			

5.5 小 结

综上所述,介电吸波陶瓷材料一般都是由吸波剂和吸波基体组成。单纯的陶瓷材料一般都为透波相。通过掺杂、化学改性、热处理等方式在其中引入介电型吸波剂则可以使其成为吸波陶瓷。目前,介电型吸波陶瓷在常温已经可以实现 X 波段全频有效吸收,但对其在高温下的表现研究较少。特别是在高温氧化环境下其性能保持程度亟待研究。

6 纤维增强吸波陶瓷基复合材料

纤维增强的陶瓷基复合材料 (Fiber-Reinforced Ceramic Matrix Composites, FRCMC) 是航空航天技术新时代的关键材料,是支撑速度更高、距离更远、时间更长的飞行器发展目标的必要物质基础。纤维增强吸波陶瓷基复合材料是由特殊介电性能的陶瓷纤维作为增强体的陶瓷基复合材料,兼有结构承载和吸收雷达波作用两种功能。这种吸波陶瓷基复合材料属于介电损耗的结构型吸波材料,避免了吸波涂层在高低温冲击下易脱落的问题,是高温部位的主要隐身手段。

陶瓷基复合材料由增强纤维、基体和界面三部分组成。基于承载和吸波的双重要求,纤维增强吸波陶瓷基复合材料既要进行力学性能的设计,还要同时满足电性能的设计要求,这就需要对复合材料的各部分进行材料设计和结构优化,达到纤维、界面与基体的热、力、电的兼容适配。为了达到"薄、轻、宽、强"的设计目标,吸波陶瓷基复合材料往往需要多层结构,需要不同介电性能的纤维以满足各层材料的电磁性能的匹配。碳/碳 (C/C) 复合材料、碳纤维增强碳化硅 (C/SiC) 复合材料的电阻率一般低于 $10^{-3}\,\Omega\cdot\text{cm}$,材料对电磁波主要呈现反射特性;而用于热结构材料的碳化硅纤维增强碳化硅 (SiC/SiC) 复合材料由于未考虑电性能约束条件,往往也不具备吸波性能或者吸波性能很差。

以多层阻抗匹配吸波材料为例,材料一般由匹配层、损耗层以及反射层构成,各功能层根据阻抗匹配特性要求对材料的电性能要求不尽相同。对于反射层,一般要求具有较低的电阻率以实现对电磁波的完全反射;对于匹配层,一般要求具有较高的电阻率以实现与自由空间的阻抗匹配;对于损耗层,则一般要求具有适中的电阻率以实现损耗与阻抗匹配的协调统一。一般来说,纤维增强的吸波陶瓷基复合材料需要分别具有低电阻率($10^{-1}~\Omega\cdot\text{cm}\sim10^{1}~\Omega\cdot\text{cm}$)、中电阻率($10^{2}~\Omega\cdot\text{cm}\sim10^{4}~\Omega\cdot\text{cm}$)、高电阻率($10^{5}~\Omega\cdot\text{cm}\sim10^{7}~\Omega\cdot\text{cm}$)的多种增强纤维。从增强纤维的选材来讲,低电阻率的纤维可以选用碳纤维或者低电阻率的 SiC 纤维,中电阻率的纤维可以选用中等电阻率的 SiC 纤维,高电阻率的纤维可以选用氮化硅纤维、氧化铝纤维和高电阻率的 SiC 纤维。因此,具有不同电阻率的 SiC 纤维是吸波型陶瓷基复合材料的关键原材料。

国内外在不同电性能的 SiC 纤维及其复合材料方面开展了广泛研究,取得了很多研究成果,为 飞行器高温隐身材料奠定了重要基础。

6.1 纤维增强吸波陶瓷基复合材料的设计

6.1.1 复合材料各结构单元的力学性能匹配原则

从力学性能角度,吸波纤维复合材料的各结构单元需要具备以下条件: (1) 陶瓷基体和纤维应满足构件使用环境要求,具有良好的高温稳定性; (2) 陶瓷基体与纤维应满足弹性模量匹配。

复合材料的应力极限值为:

$$\sigma_{\rm c} = (\sigma_{\rm m})_{\varepsilon_{\rm f max}} \left[1 + V_{\rm f} \left(\frac{E_{\rm f}}{E_{\rm n}} - 1 \right) \right] \tag{8}$$

式中, $\sigma_{\rm m}$ 为对应纤维断裂应变值 $\varepsilon_{\rm fmax}$ 的基体应力, $V_{\rm f}$ 为复合材料中纤维的体积分数, $E_{\rm f}$ 为纤维的弹性模量, $E_{\rm n}$ 为基体的弹性模量。

由式 (8) 可知,当复合材料中纤维体积分数一定时,纤维与基体的弹性模量比值愈大,纤维承载愈大。因此,纤维的强度和弹性模量均应高于基体。

当复合材料中纤维与基体的弹性模量比值一定时,纤维体积分数愈大,纤维对力学性能贡献愈大。根据理论计算,复合材料中纤维体积分数最高可达 90.69%。但在实际情况中,当该值大于 80%

时,复合材料强度即随纤维含量升高而降低。这可能与纤维含量过高导致没有足够基体渗入纤维中从而没有形成复合材料有关。同时研究表明,当纤维含量过低时,不但对基体无增强效果,反而会使基体强度降低。一般可以根据公式 (9) 计算复合材料中纤维的临界体积分数 $V_{\rm fcr}$:

$$V_{f cr} = \frac{(\sigma_{u})_{m} - (\sigma_{m})_{\varepsilon_{f max}}}{(\sigma_{u})_{f} - (\sigma_{m})_{\varepsilon_{f max}}}$$

$$(9)$$

式中, $\sigma_{\rm u}$ 为断裂强度,下标 m 和 f 分别代表基体和纤维。当 $V_f > V_{\rm fer}$ 时,复合材料的破坏由纤维控制。相比于基体,纤维对复合材料力学性能的贡献更大。

(3) 裂纹偏转

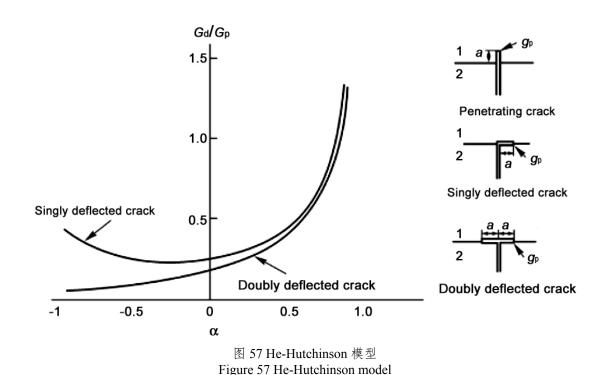
复合材料是由纤维、界面和基体组成,其中界面是将载荷由基体传递到纤维的关键结构单元。为了发挥纤维的增强增韧作用,需要合适的弱界面使得裂纹能够发生偏转,以避免纤维被直接剪断。

根据如图 57 所示的 He-Hutchinson 模型可判断受载条件下复合材料中的裂纹是否能沿界面扩展并发生偏转。以该模型为依据,以基体和纤维之间的 Dundur 弹性模量失配因子 α (亦称 Dundur 模量匹配系数) 为横坐标,以界面层断裂能 (Γ_i) 与纤维断裂能 (Γ_f) 之比 Γ_i / Γ_f 为纵坐标,可绘制裂纹偏转与界面脱粘的判据关系图。横坐标 α 由式 (10) 和式 (11) 计算获得:

$$\alpha = \frac{(E^*)_f - (E^*)_m}{(E^*)_f + (E^*)_m} \tag{10}$$

$$E^* = \frac{E}{1 - v^2} \tag{11}$$

式中,E*为基体或纤维的平面应变模量,v 为泊松比。若材料发生界面脱粘、滑移,而不是裂纹穿透纤维使其脆断,则纵坐标需要满足如下不等式关系:



$$\Gamma_{\rm i} < \frac{1}{4} \Gamma_{\rm f} \tag{12}$$

6.1.2 复合材料主要结构单元的吸波性能匹配原则

通常采用介电常数对非磁性吸波材料进行电磁学描述,其可表征材料与电磁场之间的交互作用, 并决定材料中电磁波能量的蓄积和消耗水平。介电常数实部代表材料的储能容量,虚部则代表材料 对电磁波的损耗能力。

基于金属背板模型,可根据非磁性吸波材料的介电常数、厚度和测试频率,计算预测材料的电磁反射系数。计算过程如式 (13) 和式 (14) 所述:

$$Z_{\rm in} = \sqrt{\frac{\mu_{\rm r}}{\varepsilon_{\rm r}}} \tanh \left(j \frac{2\pi f d}{c} \sqrt{\varepsilon_{\rm r} \mu_{\rm r}} \right) \tag{13}$$

$$RC = 20 \log_{10} \left| \frac{Z_{\text{in}} - 1}{Z_{\text{in}} + 1} \right|$$
 (14)

式中, $Z_{\rm in}$ 为材料的归一化输入阻抗,d 为材料厚度,f为测试频率,c 为光速。对于非磁性材料, $\mu_{\rm r}=1$ 。当 RC = 0 时,材料对电磁波全反射;当 RC < 0 时,材料对电磁波部分反射、部分吸收。 RC 数值愈低,材料对电磁波的反射愈弱,当 RC < -10 dB 时,约仅有 10% 的电磁波能量被材料反射。由此可见,RC 是衡量材料吸波性能的关键参数。因此,以上述电磁理论为基础,可计算可得复合材料的电磁反射系数。

SiC 纤维和陶瓷基体是构成连续 SiC 纤维增强陶瓷复合材料的两个主要结构单元,复合材料的介电性能由纤维和基体决定。国内外有关 SiC 纤维介电性能的文献报道较少。Ishikawa 研究了 Nicalon 型 SiC 纤维的直流电阻率与其所形成的 Nicalon SiC/环氧树脂复合材料 (SiC 纤维体积分数未知) 介电性能的关系,这是目前已公开报道的较全面的 SiC 纤维电磁性能数据,如图 58 所示。可以看出,当 SiC 纤维的电阻率处于 10^2 Ω ·cm $\sim 10^7$ Ω ·cm 范围时,复合材料的介电常数

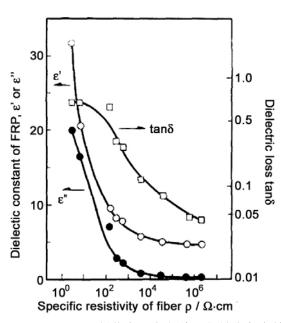


图 58 Nicalon SiC 纤维电阻率与其环氧树脂复合材料介电性能关系

Figure 58 Relationship between the resistivity of Nicalon SiC fiber and dielectric properties of its epoxy resin composites

实部在 $5 \sim 10$ 范围内变化,虚部则在 $0 \sim 7$ 范围内变化;当 SiC 纤维的电阻率进一步降低至 10 Ω·cm 以下时,复合材料的介电常数继续提升: $\rho = 5$ Ω·cm 时, $\varepsilon_{\rm r}$ '= 31, $\varepsilon_{\rm r}$ "= 20。

由此分别取介电损耗为 $tan\delta = 0.08 \times 0.3$ 和 0.65 时的三组介电常数数据作为 SiC 纤维的基础数据,其分别代表低介低损、中介中损和高介高损纤维。

设定 X 波段的代表频率为 10 GHz,复合材料厚度为 d=3.2 mm,材料中 SiC 纤维的体积分数 $V_f=40\%$,则设计过程及计算结果如下所述:

(1) 低介低损 SiC 纤维: ε_f '=5, ε_f "=0.4, $\operatorname{tg} \delta_f$ =0.08

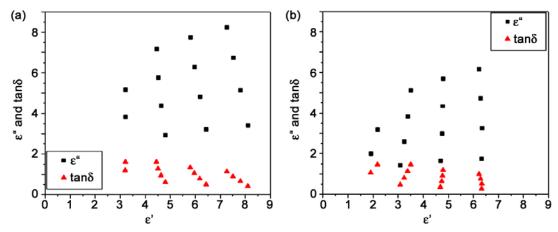


图 59 满足复合材料电磁反射系数小于 -10 dB 的陶瓷基体介电性能: (a) $\varepsilon_{\mathbf{f}}' = 5$, $\varepsilon_{\mathbf{f}}'' = 0.4$; (b) $\varepsilon_{\mathbf{f}}' = 8$, $\varepsilon_{\mathbf{f}}'' = 2.4$

Figure 59 Dielectric properties of ceramic matrix whose composite electromagnetic reflection coefficient is less than -10 dB: (a) $\varepsilon_f' = 5$, $\varepsilon_f'' = 0.4$; (b) $\varepsilon_f' = 8$, $\varepsilon_f'' = 2.4$

根据多相体系中介电常数的混合法则,结合介电常数与反射系数的数学关系式 (13) 和式 (14) 可以计算出: 若欲使复合材料在特定频段内的电磁反射系数低于 -10 dB,此时陶瓷基体需具备以下介电参数特征: $3.20 < \varepsilon_{\rm m}' < 8.10$, $2.94 < \varepsilon_{\rm m}'' < 8.26$, $0.42 < \tan \delta_{\rm m} < 1.61$ [图 59 (a)]。可以看出: 当 SiC 纤维表现为低介低损的偏透波特性时,需要配合具有一定吸波性能的中介中损型陶瓷基体,以实现复合材料电磁吸波性能的最优化。

(2) 中介中损纤维: ε_f '=8, ε_f "=2.4, $\tan \delta_f$ =0.3

根据多相体系中介电常数的混合法则,结合介电常数与反射系数的数学关系式 (13) 和式 (14) 可以计算出,若使复合材料在特定频段内的电磁反射系数低于 -10 dB,陶瓷基体需具备以下介电参数特征: $1.91 < \varepsilon_{\rm m}' < 6.34$, $1.44 < \varepsilon_{\rm m}'' < 6.17$, $0.28 < \tan\delta_{\rm m} < 1.47$ [图 59(b)]。

比较图 59 可知,随着 SiC 纤维介电常数提高,满足条件的陶瓷基体介电常数向小数值方向移动, 介电损耗亦有所降低。由此可见,当 SiC 纤维表

现为中介中损偏吸波特性时,可以配合低损型陶瓷基体或中损型吸波基体,以实现复合材料吸波 性能最低化

性能最优化。

(3) 高介高损 SiC 纤维: $\varepsilon_{\rm f}'=31$, $\varepsilon_{\rm f}"=20$, ${\rm tan}\delta_{\rm f}=0.65$

与前两种情况不同,由于第三种 SiC 纤维具有很高的介电常数和介电损耗,计算与其相配合的陶瓷基体的优化介电参数时,无法实现电磁反射系数小于 -10 dB。

一般认为,当材料电磁反射系数达到 -4 dB 时,大约 36% 电磁波能量能被材料衰减和吸收。 因此,此处以 RC < -4 dB 作为评价标准,采用 混合法则计算与高介高损 SiC 纤维相配合陶瓷 基体的介电参数最佳解,结果示于图 60。

从图 60 可以看出,数据组合主要集中在两

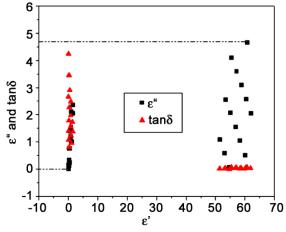


图 60 满足复合材料电磁反射系数小于-4 dB 的陶 瓷基体介电性能 ($\varepsilon_f'=31$, $\varepsilon_f''=20$)

Figure 60 Dielectric property of ceramic matrix whose electromagnetic reflection coefficient is less than -4 dB when $\epsilon_{\rm f}'=31$ and $\epsilon_{\rm f}''=20$

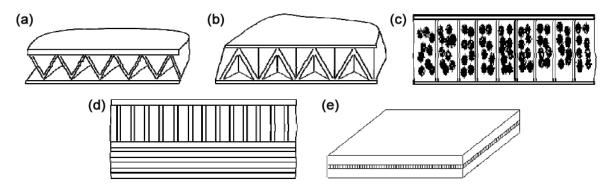


图 61 多层结构的吸波材料 Figure 61 Absorbing materials with multilayer structure

个区域: (i) $0.005 < \varepsilon_{\text{m}}' < 1.486$,对应 $0.014 < \varepsilon_{\text{m}}'' < 2.375$; (ii) $51.41 < \varepsilon_{\text{m}}' < 61.91$,对应 $0.08 < \varepsilon_{\text{m}}'' < 4.66$ 。由此可见,当 SiC 纤维表现为高介高损的偏反射特性时,可以配合低介低损型透波基体,或低介高损、高介低损型陶瓷基体,以实现复合材料的电磁反射系数低于 -4 dB 的要求。

6.1.3 结构吸波材料的结构设计

结构吸波材料虽然有很好的吸波性能,但单靠一种或一层结构吸波材料并不能达到完全的隐身效果,通常需要设计多层结构的吸波材料^[271,272]。常见的多层结构包括:

- (1) 波纹板夹层结构:如图 61 (a) 所示。波纹板可用结构吸波材料制作,也可以在波纹板上涂覆吸波涂料。波纹板为两个斜面相交的结构形式,有利于多次吸波;
- (2) 角锥夹层结构:如图 61 (b)所示。作为夹层的角锥是结构吸波材料,也可以是吸波涂料。角锥四个斜面相交,角锥高度(吸波材料厚度)不同,有效吸收范围不同。角锥夹层结构的顶角最好在40°左右;
- (3) 蜂窝夹芯结构:蜂窝制造已经比较成熟,可以考虑在夹芯上涂覆吸波涂料,或用结构吸波材料制造蜂窝,蜂窝形状有多种,应选择对吸波有利的形状;
- (4) 吸波材料填充结构:如图 61 (c) 所示。在透波材料的蜂窝夹层结构中填充吸波材料,吸波材料可以是絮状、泡沫状、球状或纤维状,空心球作为吸波材料效果更佳;
- (5) 多层吸波结构:采用上面是蜂窝,下面是吸波材料,如图 61 (d) 所示。蜂窝由透波材料制作,吸波材料采用多层结构;
- (6) 铺层中加吸波层结构: 在复合材料铺层中夹进吸收层而制成结构吸波材料,如图 61 (e) 所示:
- (7) 粘接或机械连接结构:用粘接或机械方式把事先制备好的结构吸波材料和复合材料结合成层状体,总厚度控制在雷达波长的一半(按最低频率计算)。

在结构吸波材料的结构形式设计中,仅用一种结构形式很难达到完全隐身,因此,可采用多种 结构形式综合设计的方法来达到最佳的吸波效果。

6.2 吸波用 SiC 纤维的制备方法

6.2.1 吸波用 SiC 纤维的技术思路

SiC 陶瓷是一种 n 型半导体材料,电阻率为 10^6 Ω ·cm 量级,本身不具备吸波性能。但是,先驱体转化制备的连续 SiC 纤维组成中通常含有超化学计量比的碳元素,以纳米尺度分散的富余碳决定了 SiC 纤维电阻率的大小,碳含量越高,电阻率越低。同时,在先驱体中以物理掺杂或者化学改性

方式引入其他导电性优异的金属元素也会明显降低 SiC 纤维的电阻率,而在纤维制备过程中减少碳元素则会提高纤维的电阻率。因此,改变 SiC 纤维的组成是调控纤维电阻率的重要方法。除此之外,表面涂层也是改变 SiC 纤维电阻率的重要手段。界面本身就是陶瓷基复合材料的关键部分,借助于涂层的化学组成一方面解决了复合材料本身的界面问题,另一方面也同时解决了 SiC 纤维的电阻率调控问题。

结合先驱体制备 SiC 纤维的技术路线和吸波陶瓷基复合材料的要求,大范围调控 SiC 纤维电阻率的方法主要有掺杂先驱体法 (低电阻率)、热解工艺法 (中、高电阻率)和涂层法 (低和高电阻率)等三类。

除上述三类方法外,异形截面 SiC 纤维也具有吸波功能。王应德等人^[273]曾研制出了当量直径为 20 μm~30 μm、抗拉强度为 1 GPa 以上的三叶形 SiC 纤维。这种三叶形纤维具有与圆形截面纤维相当的介电常数实部,但是却具有更高的介电常数虚部和介电损耗,因此具有更优异的电磁吸波性能。将三叶形 SiC 纤维与环氧树脂复合制成的结构吸波材料在 8 GHz~18 GHz 范围内表现出良好的吸波性能,在 11.6 GHz~18.0 GHz 范围内,反射衰减小于 -10 dB,其中在 13.9 GHz~18.0 GHz 范围内,反射衰减小于 -15 dB,最大反射衰减约为 -20 dB。异形界面纤维不利于陶瓷基复合材料的制备和吸波性能的设计,本文不做详述。

6.2.2 掺杂先驱体法

物理掺杂:聚碳硅烷 (PCS) 本身含有大量碳元素,进一步掺杂导电性好的碳或金属元素,则会进一步提高 SiC 纤维的导电性,电阻率也会随着导电相含量的提高而降低。欧阳国恩等人 $^{[274]}$ 用 PCS 和沥青共混后,经熔融纺丝、不熔化、高温烧成制得 SiC-C 纤维,其电阻率约为 $10^1\,\Omega\cdot\text{cm}\sim 10^5\,\Omega\cdot\text{cm}$,并随碳含量的增加而降低;用该纤维与环氧树脂复合制得的层状板材具有良好的吸波性能。但这种纤维的拉伸强度较低,还存在 PCS 与沥青软化点不一致以及两者难以形成均匀稳定的共混体系等问题,因而对熔融纺丝会带来一定的困难。

王军等人 $^{[275-277]}$ 采用超声分散法把平均粒径为 70 nm ~ 80 nm 的 Fe、Co、Ni、Ti 等纳米微粉均匀分散在 PCS 中,经熔融纺丝、不熔化、高温烧成制备出有良好力学性能和电磁性能的掺混型 SiC 纤维。将 Fe、Co、Ni、Ti 的质量比分别控制在 5% ~ 10%、7% ~ 20%、1% ~ 4%、10% ~ 15% 就可以使纤维的电阻率在 10^1 Ω ·cm ~ 10^3 Ω ·cm 范围内连续可调。随着纳米微粉含量的增加,其电阻率明显下降,复介电常数和介电损耗增大。将掺混型 SiC 纤维与环氧树脂复合制成厚度为 4 mm ~ 5 mm 的多层结构吸波材料,这种材料对 X—波段的电磁波具有较好的吸收性能。但是由于 Fe、Co、Ni、Ti 等纳米微粉在聚碳硅烷中颗粒较大(平均尺寸约 0.2 μm),对其熔融纺丝带来了不利影响,制得的掺混型 SiC 纤维直径较粗且难以实现连续化。刘军 $^{[278]}$ 、王娟 $^{[279]}$ 分别采用聚二甲基硅烷(PDMS)、聚氯乙烯(PVC)共裂解合成了陶瓷先驱体,后者经熔融纺丝、不熔化处理、高温烧成制得了电阻率在 10^{-1} Ω ·cm ~ 10^{1} Ω ·cm 之间且具有较好抗拉强度的 SiC 纤维。

化学掺杂: 化学掺杂法是最为常见的改变 SiC 纤维电磁性能的方法。这种方法主要是利用聚碳 硅烷 (PCS) 中含有较活泼的 Si-H 与金属有机化合物中的活性基团 (如乙酰丙酮基) 聚合成含异质 元素的 PCS,然后经熔融纺丝、不熔化处理、烧成制得含金属元素或金属碳化物的 SiC 纤维。Yamamura 等人 $^{[280]}$ 用聚二甲基硅烷 (PDMS)、派松和钛酸丁酯作用合成了聚钛碳硅烷,经过一系列的处理制备 了 Si-Ti-C-O纤维,这种纤维抗拉强度、杨氏模量、密度分别为 3.0 GPa ± 0.2 GPa、220 GPa ± 10 GPa、2.35 g/cm³,其电阻率在 10^{-1} Ω ·cm $\sim 10^{7}$ Ω ·cm 之间且连续可调,具有较好的雷达波吸收性能。 Yamamura 等人 $^{[281]}$ 用电阻率在 10^{-2} Ω ·cm $\sim 10^{2}$ Ω ·cm 之间的 SiC (含 Ti 或 Zr) 纤维制备的复合材料对 8 GHz ~ 12 GHz 的雷达波反射衰减达 ~ 15 dB 以上,最高可达 ~ 40 dB。

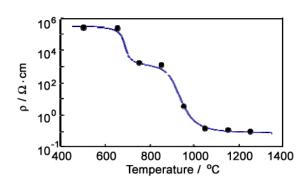


图 62 连续 Si-Fe-C-O 纤维与电阻率随烧成温度 的变化关系

Figure 62 Variation of resistivity with sintering temperature for continuous Si-Fe-C-O fibers

Ishikawa 等人 $^{[226]}$ 采用 PCS 和乙酰丙酮锆合成聚锆碳硅烷,并制得 Si-Zr-C-O 纤维,锆能抑制 β -SiC 的生长,因此 Si-Zr-C-O 纤维显示出较好的耐高温性。日本 UBE 工业公司已生产出商品名为"Tyranno"的含钛 SiC 纤维,这种纤维可耐 1200° C 高温,电阻率为 10^{0} Ω ·cm \sim 10^{4} Ω ·cm,具有良好的吸波性能。Song 等人 $^{[282]}$ 在 1990 年报道了采用化学改性方法合成的聚钛碳硅烷 (PTCS),采用与 KD-I 型 SiC 纤维类似的制备工艺获得了 Si-C-Ti-O 纤维,单丝拉伸强度在 1.5 GPa \sim 2 0 GPa、电阻率为 10^{3} Ω ·cm \sim 10^{6} Ω ·cm。陈志彦等人 $^{[283]}$ 用 1 wt% \sim 3 wt% 二茂铁和聚二甲基硅烷 (PDMS) 为原料合成了陶瓷先

驱体聚铁碳硅烷 (PFCS),经多孔熔融纺丝、不熔化处理和高温烧成制备出连续 Si–Fe–C–O 纤维。 Si–Fe–C–O 纤维的拉伸强度为 1.9 GPa ~ 2.1 GPa,平均直径为 12 μ m ~ 14 μ m。纤维的电阻率随烧成温度的升高迅速降低 (图 62),最低可降到 $10^{-2}\Omega$ ·cm,明显低于一般 KD–I 型 SiC 纤维。

6.2.3 热解工艺法

热解温度、气氛等工艺参数对最终纤维的组成结构有重要影响。胡天娇 $^{[284]}$ 采用两步烧成方式,系统研究了烧成温度对 SiC 纤维电性能的影响规律,结果如图 63 所示: 随着预烧与终烧温度的升高,碳化硅纤维的导电性呈增加趋势。空气不熔化工艺制备的 SiC 纤维由 β -SiC 微晶、SiC $_{4-x}$ O $_x$ 、游离碳组成,SiC $_{4-x}$ O $_x$ 成分在 1300°C 以上分解, β -SiC 微晶逐渐长大。游离碳相的电阻率在 10^{-2} Ω ·cm $\sim 10^{0}$ Ω ·cm 范围,而 SiC $_{4-x}$ O $_x$ 无定形相具有高电阻率特性,一般会大于 10^4 Ω ·cm。SiC $_{4-x}$ O $_x$ 分解析出更多

的游离碳;随着温度的升高,分散的游离碳逐渐 形成连续相,导致纤维的电阻率降低。可是在高 温处理过程中由于 CO、SiO 等气体小分子逸出, 使纤维的失重可达 20%~30%,并在纤维内部、 表面形成缺陷,严重地影响其力学性能,使其应 用受到限制^[285]。

一般情况下,碳化硅纤维的烧成在惰性气氛下进行,C/Si 原子比较高,且纤维内部存在大量游离碳。为进一步提升纤维的综合性能,开发出了在 H₂ 活性气氛下的纤维烧成工艺,使纤维内部的过量碳在 H₂ 的作用下以 CH₄ 的形式逸出,从而调整纤维的 C/Si 原子比。日本碳公司将Hi–Nicalon 纤维置于 1500°C 氢气中进一步烧结,获得了 C/Si 原子比约为 1.03 的近化学计量比Hi-Nicalon Type S 碳化硅纤维^[286]。随后,法国国家科研中心 (CNRS) 的 Chollon 等人^[287]以控制复合材料的雷达信号为研究背景开展了不同种类碳化硅纤维 (见表 9) 的电性能研究工作。

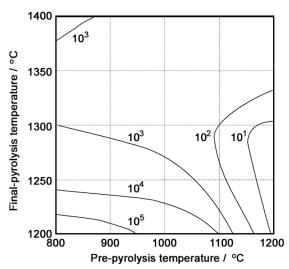


图 63 烧成温度对碳化硅纤维电性能影响 (电阻率单位 Ω·cm)

Figure 65 Effect of sintering temperature on the electrical performance of silicon carbide fiber (resistivity Ω ·cm)

研究表明,不同工艺制备的碳化硅纤维组成与微观结构具有明显差异,会造成纤维内部电性能差异较大的各相含量与分布显著不同。电阻率范围较广的碳化硅纤维为高温吸波结构材料的设计与制备提供了较广阔的空间。

表 9 法国 CNRS 研究的碳化硅纤维化学组成
Table 9 Chemical compositions of silicon carbide fibers studied by CNRS in France

Mark	Si / at%	C / at%	O / at%	Ti / at%	C/Si	Free C / at%	Specific resistance $/\Omega \cdot cm$
NL 200	39.5	48.6	12.0		1.23	14.9	$10^3 \sim 10^4$
GC 1400	40.0	57.0	3.0		1.43	18.5	$\sim 10^{0}$
Hi-Nicalon	41.0	58.0	1.0		1.41	17.1	$\sim 10^{0}$
Tyranno Lox-E	36.0	57.0	6.0	0.9	1.58	23.2	$10^0\sim 10^1$
Nicalon (0.91)	52.4	47.6	~0		0.91	0	$10^4 \sim 10^5$
Nicalon (1.23)	44.8	55.2	~0		1.23	10.4	$\sim 10^4$
Nicalon (1.38)	42.0	58.0	~0		1.38	16	$10^0\sim 10^1$

6.2.4 涂层法

在纤维表面进行化学镀层或沉积导电物质是降低 SiC 纤维电阻率的方法之一。程海峰等人 $^{[288]}$ 用化学方法在 SiC 短切纤维表面镀一层厚度为 $1~\mu m\sim 5~\mu m$ 的镍,从而降低纤维的电阻率,调节其微波电磁性能,使其具有一定的吸波性能,取得了较好的效果。Mouchon 等人 $^{[218]}$ 将基体为 Nasicon (Na $_2$ 9 Zr_2Si_1 9 $P_{1.1}O_{1.2}$) 的 Nicalon NLM202 SiC 纤维热压处理,在 SiC 纤维表面生成富碳界面层使其电阻率降低,使 SiC 纤维/Nasicon 复合材料具有非常优良的吸波性能以及良好的力学性能和耐高温性能。

KD-I 型 SiC 纤维采用惰性气氛下的连续烧成工艺制备,连续烧成炉的气封形式主要包括三种:两端进气、入端进气和出端进气。不同的气封方式将会导致纤维的结构产生显著差异。Hu 等人^[289]

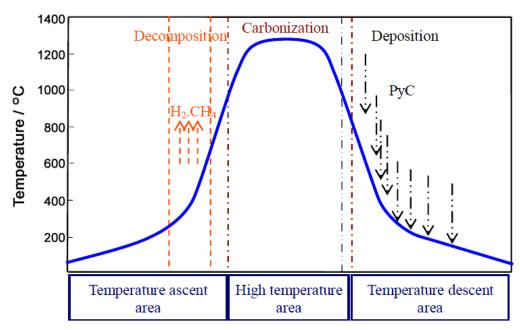


图 64 SiC 纤维表面碳层形成机理

Figure 64 Formation mechanism of carbon layer on SiC fiber surface

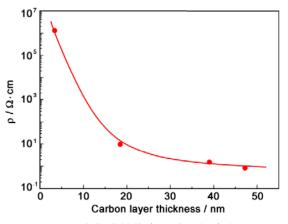


图 65 碳化硅纤维表面碳层厚度与 纤维电阻率关系

Figure 65 Relationship between the thickness of carbon layer on the surface of silicon carbide fiber and the resistivity of the fiber

系统研究了气封方式对空气不熔化工艺制备的碳化硅纤维电性能的影响。当出端进气(即气体流向与纤维走向相反)时,纤维电阻率激增5~6个数量级,主要原因是气流方向与纤维走向相反,热解碳无法在纤维表面沉积,导致纤维电阻率大幅提高。碳层产生的主要原因是在纤维无机化过程中,大量小分子烷烃逸出过程会再次热解沉积到纤维表面,原位形成碳层结构,如图 64 所示。对于表面富有碳层的"皮芯"结构碳化硅纤维,电阻率与碳层厚度密切相关。Hu等人^[289]测试了不同碳层厚度的纤维电阻率情况,结果如图 65 所示。当纤维表面碳层厚度由 5 nm 增至 20 nm时,纤维电阻率降幅最大,约 5 个数量级;当碳层厚度大于 20 nm 后,电阻率下降趋势变缓,其变化基本符合反比规律。

表 10 不同类型 Nicalon 纤维的性能参数 Table 10 Properties of different types of Nicalon fibers

Ceramic grade NL-200	High resistivity level NL-400	Low resistivity level NL-500	Carbon coating level NL-607
3.0	2.8	3.0	3.0
220	200	220	220
1.4	1.6	1.4	1.4
2.55	2.30	2.50	2.55
$103 \sim 104$	$106\sim107$	$0.5 \sim 5.0$	0.8
9	6.5	$20 \sim 30$	NA
	3.0 220 1.4 2.55 103 ~ 104	Ceramic grade NL-200 resistivity level NL-400 3.0 2.8 220 200 1.4 1.6 2.55 2.30 103 ~ 104 106 ~ 107	Ceramic grade NL-200 resistivity level NL-400 resistivity level NL-500 3.0 2.8 3.0 220 200 220 1.4 1.6 1.4 2.55 2.30 2.50 103 ~ 104 106 ~ 107 0.5 ~ 5.0

6.2.5 国外不同电阻率的 SiC 纤维

1975 年,日本东北大学 Yajima 教授发明了聚碳硅烷制备连续 SiC 纤维的方法。日本碳公司率 先取得 Yajima 教授的专利权,并在 1982 年生产了第一批工业化的 SiC 纤维 (Nicalon 100 系列) $^{[290]}$; 随后又推出了 Nicalon 200 系列 (Ceramic-Grade,陶瓷级) 纤维 $^{[291]}$ 。后者目前已经成为许多陶瓷基复合材料研究的通用型陶瓷纤维。在此基础上,又进一步开发了具有不同电阻率的 NL-400 (High-Volume-Resistivity Grade,HVR 级)、NL-500 (Low-Volume-Resistivity Grade,LVR 级) 和 NL-607 (碳涂层) 等纤维品种。其中 NL-500 纤维具有良好的吸波性质,可用于高温隐身材料。表 10 列出了 Nicalon 系列 SiC 纤维的基本性能。这些 SiC 纤维都属于第一代 SiC 纤维,氧含量高(含量约10 wt%)、碳含量高(碳硅比约 1.3),基本处于无定形状态,在有氧环境下 1050°C 时仍然具有良好的热稳定性。由于纤维中含有较多的 SiO $_x$ C $_y$ 杂质相和游离碳,在空气中 1050°C 以上、惰性气氛中 1200°C 以上将发生 SiO $_x$ C $_y$ 杂质相分解反应,并伴随着 $_y$ —SiC 晶粒的迅速生长,导致纤维强度的急剧降低 $_y$

宇部兴产公司对PTCS 纤维采用电子辐照交联工艺来降低氧含量,生产了Tyranno Lox-E 纤维, 其氧含量下降至 5 wt% 左右,这主要是在先驱体合成过程中钛醇盐 Ti(OR)₄与 PCS 反应引入的。鉴于辐照工艺昂贵,且Tyranno Lox-E 纤维性能提高不足,宇部兴产公司没有商业化生产Tyranno Lox-E 纤维,转而采用元素 Zr 代替 Ti 加入到 PCS 先驱体中,制备了氧含量更低的聚锆碳硅烷 (Polyzirconocarbosilane, PZCS) [227,293],并以 PZCS 为原料制备出 Tyranno ZMI 和 Tyranno ZE 两种纤维。Tyranno ZMI 采用空气预氧化并实现了工业化,氧含量在 10 wt% 左右,而 Tyranno ZE 采用电子辐照工艺,氧含量更低。Tyranno ZMI 纤维尽管氧含量较高,但在 Ar 气氛中最高耐热温度可达到 1500°C,这是因为与 Ti 相比,含 Zr 的晶间相稳定性更高。Tyranno Lox-E、Tyranno ZMI、Tyranno ZE 纤维以及 Tyranno Lox-M 纤维因 Zr、Ti 元素的引入,具有电阻率可调的特性,可用于制备高温隐身结构材料^[294]。表 11 列出了不同类型 Si-Ti-C-O 纤维的基本性能。

表 11	不同类型 Si-Ti-C-O 纤维的性能
Table 11 Prop	perties of different types of Si-Ti-C-O fibers

Fiber	A	D(S)	Е	F	G	LoxM	Lox E
Intensity / GPa	3.0	3.3	3.3	3.3	3.3	3.5	3.5
Modulus / GPa	170	180	180	180	180	200	220
Density / g⋅cm ⁻³	2.29	2.35	2.35	2.4	2.4	2.5	2.55
Specific resistance / Ω·cm	10^{6}	10^{3}	10^{2}	10	1	30	1.7
Thermal conductivity $/ W(m \cdot K)^{-1}$	0.97	0.97	0.97	0.97	0.97	1.35	2.42

表 12 欧洲联合研究中心制备的 SiC/SiC 复合材料特性 Table 12 Properties of SiC/SiC composites prepared by JRC

Sample	Fiber type	Fabric structure	Boundary phase	Preparation technology
2D SEP, CG Nicalon	CG Nicalon NL207	Two-dimension	Carbon	CVI
3D SEP, CG Nicalon	CG Nicalon NL207	Three-dimension	Carbon	CVI
2D SEP, Hi Nicalon	Hi Nicalon	Two-dimension	Carbon	CVI
2D PIP, CG Nicalon	CG Nicalon NL207	Two-dimension	_	PIP

6.3 纤维增强吸波陶瓷基复合材料研究进展

6.3.1 国外吸波陶瓷基复合材料研究情况

1996 年,法国航空航天研究院(ONERA)的 Mouchon 和 Colomban 以明确的高速飞行器高温吸波材料需求为背景开展了碳化硅纤维以及铝硅酸盐纤维增强 Nasicon 复合材料的研究工作 $[^{218]}$ 。研究工作分别选取了具有半导体特性的碳化硅纤维以及具有介质特性的铝硅酸盐(3M Nextel 440)纤维为增强体,选取电阻率具有 4 个数量级调控范围的 Nasicon $[(Na_{1+x}Zr_2Si_xP_{3-x}O_{12}(0 \le x \le 3);x$ 值不同,制备的材料电阻率不同]为基体材料,采用浆料浸渍—热压烧结工艺制备了复合材料;为改善复合材料的界面特性,采用液相法在复合材料中制备了 $Zr_{-}Si_{-}P_{-}B$ 界面相,并系统研究了复合材料力学与介电性能。制备的碳化硅纤维增强复合材料三点弯曲强度在 100 MPa ~ 200 MPa 之间, ε' 在 $16\sim 40$ 之间, ε'' 40 ~ 50 之间(10 GHz)。我们对文中制备的复合材料电性能做了进一步分析。在 10 GHz 频点、材料厚度在 1 mm ~ 3 mm 的情况下,由于材料的介电常数较大,其反射率均大于 -3 dB,材料对电磁波主要呈现出反射特性。其主要原因是,在复合材料高温制备过程中,碳化硅纤维与 Nasicon 基体发生反应并在复合材料中形成富碳界面相所致。

2002 年,欧洲联合研究中心 (European Commission Joint Research Center, JRC) Scholz 等人^[295] 对不同类型的碳化硅纤维增强碳化硅复合材料高温电性能开展了研究工作,研究的复合材料参数列于表 12,不同温度下的电导率示于图 66。由图 66 可见,不同类型复合材料的电导率随温度的升高

均呈增加趋势,含有碳界面相的复合材料比不含碳界面相的电导率高几个数量级,含有碳界面相的复合材料电导率达到 10^2 S/m,单层的此类材料对电磁波将主要呈现反射特性,因此碳界面相不适合应用于高温吸波材料体系。此外,通过对不同类型碳化硅纤维以及工艺制备的 SiC/SiC 复合材料电性能分析可以发现,主要考虑热结构性能而制备的 SiC/SiC 复合材料电导率往往偏高或偏低,难以直接作为高温吸波材料使用。

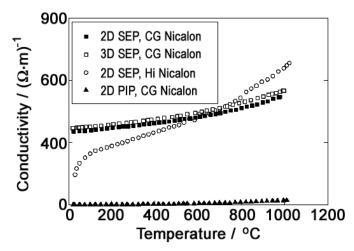


图 66 欧洲联合研究中心制备的 SiC/SiC 复合材料高温电导率

Figure 66 High temperature conductivity of SiC/SiC composites prepared by the European joint research centre

6.3.2 国内吸波陶瓷基复合材料研究情况

相比国外,国内关于吸波材料的研究工作起步较晚。但近十年来,从公开报道的资料看,国内在高温吸波材料领域取得了显著进步,性能上获得了重要突破,形成了针对不同背景需求的高温吸波材料体系。目前国内对纤维增强吸波陶瓷基复合材料还比较少,西北工业大学和国防科技大学开展了较为系统的研究。

西北工业大学周万城教授课题组[296-300]开展了碳纳米管、短切碳纤维、碳化硅纤维、不完全碳 化硅纤维增强复合材料的研究工作,研究了不同复合材料体系的力学性能和电学性能。西北工业大 学殷小玮教授课题组开展了 SiC/Si(B)CN 复合材料的研究工作。采用高 C/Si 比的碳化硅纤维为增强 体 (Si 57.43 wt%、C 40.75 wt%、O 1.82 wt%、C/Si 原子比为 1.66), 以先驱体转化工艺制备的低损 耗 SiBCN 为陶瓷基体、以 CVD 工艺制备的 BN 为界面相制备了 SiC/SiBCN 复合材料 (电阻率约为 $6.5 \Omega \cdot cm$), 在材料厚度为 3.2 mm 的情况下、 $8 \text{ GHz} \sim 18 \text{ GHz}$ 范围内有 $2 \text{ dB} \sim 3 \text{ dB}$ 的吸波效果。在 此基础上,在材料表面制备了厚度约为 0.8 mm 的吸波涂层,使得材料在 8 GHz~18 GHz 频段范围 内反射率达到 -3 dB~-12 dB。此外,分别以具有 BN 涂层的 ZMI-SiC 纤维和 Amosic-SiC 纤维为 增强体、以化学式为 SiC_{1.18}N_{0.84}O_{0.06} 的 SiCN 陶瓷为基体,制备了两种 SiC₄/SiC-Si₃N₄复合材料。其 中 Amosic-SiC 纤维由于具有更多的自由碳以及较高的电导率和介电损耗,使得 Amosic-SiC 纤维增 强 SiCN 复合材料吸波性能优于 ZMI-SiC 纤维增强复合材料。为克服单层碳化硅纤维增强复合材料 吸波性能较差的问题,叶昉[301]采用多层电性能匹配方案研制了一种三层结构纤维增强的高温吸波结 构材料, 其中表层采用 3M Nextel 610 氧化铝纤维布 (设计厚度为 1.1 mm), 中间层采用日本宇部兴 产公司的 Tyranno ZMI-SiC 纤维布 (设计厚度为 0.6 mm), 内层则采用厦门大学的 Amosic-SiC 纤维 布 (设计厚度为 1.3 mm), 以 CVD 工艺制备的 BN 为界面相,采用聚氮硅烷为 SiCN 陶瓷先驱体, 利用先驱体转化工艺制备了三层结构的复合材料,在 8 GHz~18 GHz 频段范围内反射率可低于-8dB, 但未报道其高温吸波性能。

国防科技大学自"八五"开始即开展了高温吸波材料的相关研究工作,研究初期主要集中在不同电磁特性碳化硅纤维制备方面。近 10 年来,采用多种吸波材料结构方案设计并制备了耐温可达到 1000° C 的高温吸波结构材料,吸波频段可以覆盖 2 GHz \sim 18 GHz 频段,并具备较好的力学性能,具备了高温吸波构件研制能力,可制备 1 m 量级轴对称、双曲面、翼面类等复杂形状构件,主要研究结果可参阅《高温吸波材料》一书[302]。

国防科技大学隐身材料课题组对碳化硅纤维及其复合材料的电性能开展了系统的研究。研究发现,当碳化硅纤维电阻率在 $10^5\,\Omega$ ·cm $\sim 10^6\,\Omega$ ·cm 时,制备的 SiC/SiC 复合材料介电常数如图 67 所示,可以满足夹层结构吸波材料介质层的电性能要求;而当碳化硅纤维的电阻率在 $1\,\Omega$ ·cm 附近时(表面含有碳层),制备的 SiC/SiC 复合材料电性能可以满足夹层结构吸波材料吸收层要求。

夹层结构 SiC/SiC 高温吸波结构材料 (图 68) 厚度为 5 mm 时,在 6.9 GHz~18 GHz 频段范围内 反射率均可小于 -10 dB,低于 -10 dB 的带宽可达 11.1 GHz; 当吸波材料厚度为 3.4 mm 时,7.4 GHz~18 GHz 频段范围内反射率均可小于 -8 dB,低于 -8 dB 的带宽可达到 10.6 GHz。置于高温平板炉上,采用弓形架法测试高温吸波材料不同温度下的反射率以及反射率曲线,结果如图 69 和图 70 所示。由图可见,随着温度的升高,在 8 GHz~14 GHz 范围内,反射率增大;而在 14 GHz~18 GHz

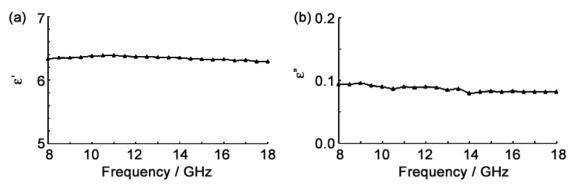


图 67 介质层 SiC/SiC 复合材料介电常数 Figure 67 Dielectric constants of dielectric layer SiC/SiC composites



图 68 夹层结构 SiC/SiC 高温吸波结构材料照片 Figure 68 Photo of SiC/SiC high temperature absorbing structural materials with sandwich structure

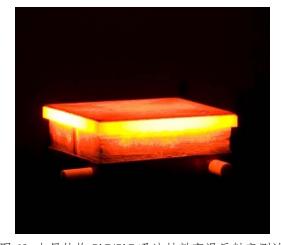


图 69 夹层结构 SiC/SiC 吸波材料高温反射率测试 照片

Figure 69 High temperature reflectivity test of sandwich structured SiC/SiC absorbing material

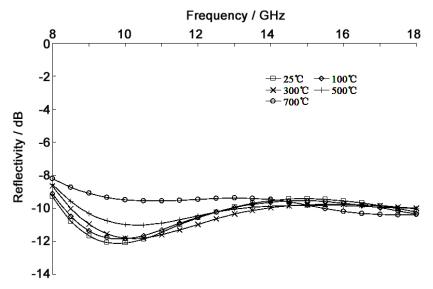


图 70 夹层结构 SiC/SiC 吸波材料不同温度下的反射率曲线

Figure 70 Reflectivity curves of sandwich structured SiC/SiC absorbing materials at different temperatures

频段内,反射率减小。高温条件下,吸波材料的反射率在 $8\,\mathrm{GHz}\sim18\,\mathrm{GHz}$ 频段范围内反射率仍可低于 $-8\,\mathrm{dB}$,具有较好的高温吸波性能。

6.4 小 结

纤维增强吸波陶瓷基复合材料是可承受热、力载荷,具备吸波功能,并可维持外形的一类结构 功能一体化高温吸波材料。与高温吸波涂层相比,高温吸波结构材料的典型特征是具备承载功能,将之替代金属部件后,可在满足部件热、力使用性能要求的前提下赋予其雷达隐身功能,并且不会增加装备重量,从而产生显著军事效益。

高温吸波结构材料在某种程度上可以认为是在热结构材料基础上发展起来的,在热结构材料热、 力约束的基础上,增加了电性能约束,导致其在设计、选材、制备、性能测试等方面的研制难度更 大。

目前国内外针对高温吸波材料开展了大量研究工作,但现阶段尚未获得广泛应用,主要原因在于诸多科学、技术以及工程难题尚未得到有效解决,主要表现在:约束边界条件多,设计与选材限制大;电性能设计空间小,宽频吸波实现困难;材料电性能随温度变化规律复杂,机理尚不清晰;成本高,制备工艺复杂;性能测试标准不健全,试验平台不成熟,性能考核耗资高等方面,亟待大力发展并突破。

面向未来武器装备的需求,纤维增强吸波陶瓷基复合材料还需要迎难而上,从材料设计、增强 纤维研发、复合材料制备与考核等方面自主创新、协同发展。在设计方面,建立热、力、电多场耦 合条件下纤维增强吸波陶瓷基复合材料、吸波结构的设计方法,形成一套宽频、高温吸波结构材料 的设计平台。在选材方面,实现系列化电阻率的增强纤维、具有较好电性能频散特性的吸波填料等 关键原材料的国产化和低成本化,为复合材料的选材提供广泛而可靠的材料库。在复合材料方面, 系统研究纤维及其复合材料在服役环境下的化学与物理变化,特别是电性能变化规律,建立陶瓷基 复合材料制备与加工的低成本方法,形成一套适应于工程应用的吸波陶瓷基复合材料工艺。随着应 用需求的牵引力度增加和科研投入力度的加大,通过广大科研管理、总体、材料以及测试人员的共 同努力,以上问题将被逐步解决。

7新型吸波隐身材料

新型雷达隐身材料主要包括近年出现的雷达隐身超材料、雷达智能隐身材料、等离子体隐身材 料等。

7.1 雷达隐身超材料

电磁超材料是人工设计的能够对电磁波进行一定程度调控的周期性电磁结构。经过 10 多年的研究,目前初步形成了几类基于电磁超材料的雷达隐身超材料。按照实现隐身的机理不同,主要可分为吸波超材料、隐身衣超材料等。

吸波超材料通过周期性的电磁结构实现电磁谐振损耗、吸收,经过精细设计的周期性电磁结构能够实现电磁波"完美吸收",但其吸波频段一般较窄。隐身衣超材料通过周期性的电磁结构对电磁波的调制作用实现电磁波束偏转、赋形,经过精细设计的周期性电磁结构能够使电磁波绕过目标而实现目标隐身,但其隐身衣厚度一般较大。

在雷达隐身超材料方面,吸波超材料和隐身衣超材料是国外研究最为集中的两个方向。吸波超材料方面,2008 年美国科学家 Landy 等人^[303]提出了利用电磁超材料强谐振损耗性质实现电磁波完美吸收的概念,设计制备的吸波超材料理论上可实现 100% 吸波,图 71 所示为超结构设计图与测试结果,实际厚度约 0.8 mm 的单层材料在 11.5 GHz 下吸收率达到 88%,其缺陷在于窄频吸收。

2006 年 Schurig 等人^[304]利用开口谐振环作为周期单元的超材料结构,如图 72 (e) 所示,满足了磁导率在径向上的梯度变化,进而实现了在微波频段的二维隐身,并且通过实验实现了这种二维 TE 波弱化情况下的电磁隐身。

Liu 等人^[305]利用工字型结构单元构建了第一个微波频段的地毯式隐身斗篷,通过控制结构单元 尺寸实现了折射率在 1.08~1.67 范围内的渐变。由于该结构在非谐振状态下工作,因此在 13 GHz~

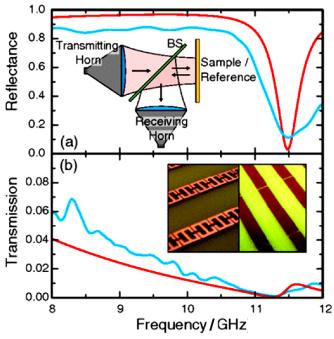


图 71 Landy 等人设计的电磁波吸超材料结构及传输特性[303]

Figure 71 Structure and transmission characteristics of electromagnetic wave absorbing metamaterials designed by Landy *et al.*^[303]

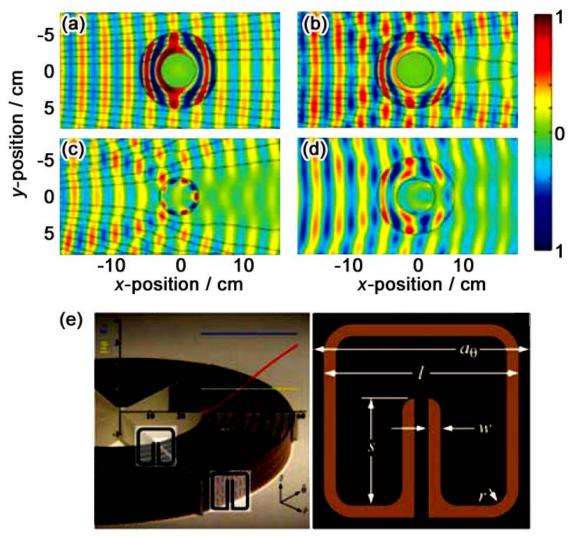


图 72 二维 TE 波弱化圆柱斗篷^[304]: (a) 精确参数和 (b) 弱化参数的隐身斗篷微波隐身模拟效果; (c) 裸露金属圆柱和 (d) 包覆弱化参数隐身斗篷后的微波隐身实验测试效果; (e) 实物照片与单元结构 Figure 72 Two-dimensional TE wave weakened cylindrical cloak ^[304]: microwave stealth simulation effect of stealth cloak with (a) precise parameters and (b) weakened parameters; microwave stealth experiment test effect of (c) exposed metal cylinder and (d) coated weakened parameters of stealth cloak. (e) physical photo and unit structure

16 GHz 频率范围内都能实现很好的隐身效果 (图 73), 且损耗较小。

在雷达隐身超材料方面,国内对电磁超表面开展了较多的研究工作,研究主要集中在电磁超表面电磁波散射调控方法以及宽带低散射电磁超表面设计方面,但目前尚未实现应用。国内提出了基于超材料等效参数分布的电磁超表面设计,通过设计电磁超表面上磁导率和介电常数的分布,构建能够将入射电磁波高效转化为表面波模式的电磁超表面。最近,国内部分高校研究团队分别设计了多种微波段的电磁超表面,对电磁波散射进行了有效调控,在不改变目标外形的条件下实现了雷达波的散射缩减。

7.2 雷达智能隐身材料

雷达智能隐身材料是伴随着智能材料的发展而出现的一种新型功能材料,它可以感知目标和周 围电磁环境的变化,对感知的信息进行处理并作出最佳响应,实现主动的或自适应的雷达隐身。普

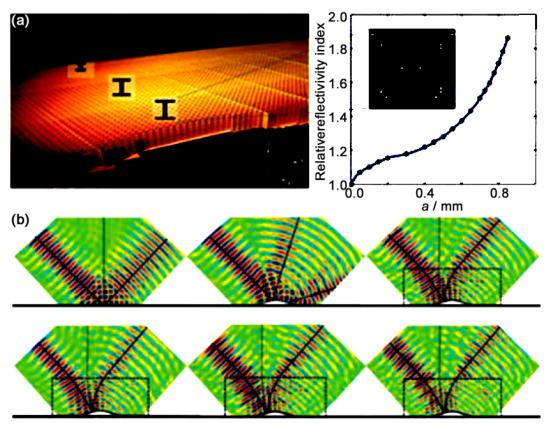


图 73 微波地毯式隐身斗篷^[305]: (a) 结构和工字型结构单元, (b) 在微波频段实现相对宽频的隐身效果 Figure 73 Microwave carpet invisibility cloak^[305]::(a) structure and I-type structure unit; (b) achieving relatively wide-band invisibility effect in microwave frequency band

通的雷达隐身材料功能单一,只能被动地抑制目标雷达信号特征。雷达智能隐身材料是智能材料与雷达隐身材料的有机结合,这种结合使雷达隐身材料具有了智能材料的感知、回馈、控制、执行能力,实现目标在各种环境中的雷达隐身。

在雷达智能隐身材料方面,Tennant等人^[306]研究了用 PIN 二极管控制的频率选择表面 (Frequency selective surface, FSS),图 74 为其结构示意图。该结构实现了自适应雷达吸波,能够对 9 GHz~13 GHz 频段的反射率进行有效的动态控制。Barnes 等人研制了一种介电常数可电控调节的导电高聚物,能够对 2 GHz~3 GHz 频段的反射率进行开关式控制,将其作为 Jaumann 吸波体的结构层,能够对 7 GHz~16 GHz 频段的反射率进行有效的动态控制。另外还出现了通过液晶分子取向调控介电常数来实现吸波频段动态调控的雷达智能隐身材料^[307–309]。

在雷达智能隐身材料方面,国内学者吴杨慧等人^[310]设计了一种可用于航空器电磁防护和智能隐身的光学透明宽带超材料柔性吸波器,该吸

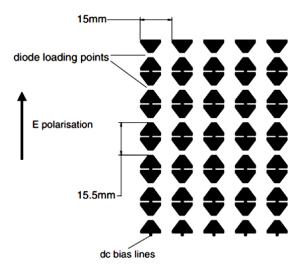


图 74 利用 PIN 控制频率选择表面 (FSS) 实现自适应雷达吸波结构^[306]

Figure 74 The structure of adaptive radar wave absorption using PIN control FSS^[306]

波器采用 ITO-PET-ITO 的三明治结构,吸波单元如图 75 所示,测试中该结构吸波器实现了 2.0 GHz ~ 5.2 GHz 的低频透明频带电磁波吸收。

另外,国内利用新型多铁复合材料的磁电耦合效应、铁磁共振效应和各向异性磁电阻效应,通过外加电场或外加磁场对磁电耦合材料的相对介电常数、磁导率等电磁参数进行调谐,有望实现智能隐身^[310-315]。

7.3 等离子体隐身材料

等离子体隐身技术是指产生并利用在武器装备表面形成的等离子体云来实现规避电磁波探测的一种隐身技术。它可以在武器装备几乎不作任何结构和性能上改变的情况下,通过控制武器装备表面的等离子体云特征参数,使敌方雷达难以探测,达到隐身目的。运用等离子体隐身的方法主要有两种:一种是利用等离子体发生器在武器装备表面产生等离子体云;另一种是在飞行器强雷达散射区涂一层放射性同位素,通过辐射出的α射线电离空气产生具有足够电离密度和厚度的等离子体云。

在等离子体隐身材料方面,俄罗斯的研究水平处于世界领先。俄罗斯开发了第一代等离子体发生片和第二代等离子体发生器,并在飞机上进行试验获得成功。第一代等离子体发生片厚度为0.5 mm ~ 0.7 mm、电压几千伏、电流零点几毫安;第二代等离子体发生器重量不到100 kg,耗电不超过几十千瓦。正在开发的第三代等离子体隐身系统可利用飞行器周围的静电能量来减小飞行器的雷达散射截面 (Radar Cross-Section, RCS),达到美国 F-117A 隐身战斗机和 B-2 隐身轰炸机大致相当的隐身效果。

除俄罗斯外,美国、法国等也制定了一些研究计划,对等离子体在雷达隐身以及减少飞行阻力等方面的作用开展了研究。

在等离子体隐身材料方面,国内对雷达隐身用等离子体源进行了论证,并对隐身用封闭型等离子体层进行了设计。Lan 等人^[316]、Yuan 等人^[317]、Bai 等人^[318]分别从数值模拟的角度对吸波材料和等离子相结合的隐身结构进行了研究,指出复合技术的隐身效果优于单一隐身技术,两种隐身技术优化设计后可产生互补。李泽斌等人^[319]在封闭腔体中对空气放电产生等离子体,分别测试了辉光放电等离子体的反射损耗与等离子体复合吸波材料的反射损耗特性,结果表明,等离子体在低频段(<6 GHz)存在优异的微波吸收特性,补足了传统吸波材料低频段性能薄弱的缺陷,且其吸收峰强度与

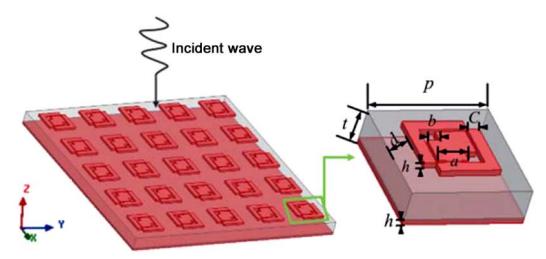


图 75 ITO-PET-ITO 结构低频宽带吸波器结构示意图^[310] Figure 75 Structure diagram of ITO-PET-ITO low-frequency broadband absorber ^[310]

等离子体密度正相关,在与传统吸波材料复合之后可强化其低频吸收特性并表现出等离子体隐身的 开关特性。

等离子体隐身材料目前仍处于原理验证阶段,尚未突破飞行器大功率等离子体发生器等关键技术。

7.4 国内外新型雷达隐身材料产业现状与关键技术分析

在新型雷达隐身材料方面,由于技术成熟度距离实用要求差距较大,国外尚处于研发及产业化初级阶段;个别新型雷达隐身材料技术 (如某些雷达隐身超材料技术) 实现了应用,但尚未形成规模。国外新型雷达隐身材料研究主要集中在大学、研究机构及武器系统承包商,专门从事传统雷达隐身材料研发生产的公司对新型雷达隐身材料的研究较少。

雷达隐身超材料作为一类人工电磁介质,电磁特性可设计性极强,可以突破传统介质吸波材料的电磁理论限制,在电磁波束赋形、电磁传输调控、极化偏转等领域具有传统介质吸波材料不可比拟的优势,是传统吸波材料的有力补充,因此雷达隐身超材料设计与应用技术是雷达隐身材料的关键技术之一。

自适应雷达隐身材料、仿生雷达隐身材料等雷达智能隐身材料是国外雷达隐身材料的热点研究 领域,智能隐身材料的技术进步可以为武器装备隐身技术的革命性发展提供有力的材料支撑。

等离子体隐身技术作为一种全新的隐身技术,具有吸波频带宽、效率高、使用简单、造价低等 优点,特别是应用于飞行器隐身,无需改变装备的外形,解决了隐身与气动性能间的矛盾。等离子 体隐身面向应用仍需突破机载大功率等离子体发生器设计与实现等关键技术。

8 吸波材料测试

吸波材料是利用材料特殊电磁性能改变入射波的传输反射特性,以缩减目标雷达回波强度,减小目标雷达散射截面 (RCS) 的一类材料。测试评价是开展吸波材料研究的基础和前提。在实际工作中,除常规的物理、力学等评价指标外,吸波材料更关注的是其电性能指标,主要包括电磁参数、反射率和表面波的抑制效果等三项指标。

电磁参数是吸波材料的本质参数,通过电磁参数测试可以进行吸波材料结构设计、目标 RCS 计算以及开展材料成份、组成等与其电磁特性之间的关系研究等,推动高性能吸收剂的研制;反射率是直接评价材料吸波性能的指标,可直观判断材料的吸波效能;表面波衰减效果则是近年来提出的评价吸波材料的指标,其反映了在一定角度下材料对微波的衰减效果,这一指标与其对目标 RCS 缩减能力密切相关。

8.1 电磁参数测试

目前,除空气以外的其他物质,其复介电常数和复磁导率均没有理论计算值,只能通过实验得到它的试验值。因此,吸波材料的研究在很大程度上还是依赖于材料电磁参数的测量 $[^{320}]$ 。对于吸波材料来说,电磁参数包括了介电常数实部 (ε') 、介电常数虚部 (ε'') 、磁导率实部 (μ'') 和磁导率虚部 (μ'') 四个参数。对吸波材料进行电磁参数测试,是开展吸波材料仿真设计及其内在变化规律研究的基础,也是开展吸波材料研究的基础工作之一。

8.1.1 电磁参数测试方法及原理

在微波及毫米波波段,材料的电磁参数测试方法按测试原理可分为网络参数法、谐振腔法两大 类^[321]。谐振腔法主要用于低损耗材料的电磁参数测试。该类方法是将材料样品分别置于封闭或开放 式谐振腔中,通过测试样品放置前后腔体的品质因数及谐振频率的变化,从而推算出材料的电磁参数。网络参数法主要是指将样品及传感器视为一单端口或双端口网络,利用时域法、传输/反射法、多厚度法、多状态法、自由空间法等测试出其表征网络特性的参数 (通常是散射参数或复反射系数),据此推出材料的复介电常数及复磁导率。网络参数法主要用于高损耗材料微波电磁参数的测量^[322]。

对吸波材料电磁参数的测试应采用网络参数法。网络参数法分为时域法、传输/反射法、多厚度法、多态法、自由空间法。几种测试方法的优缺点分析如下:

- (1) 时域法^[323,324]: 时域法是根据介质材料对于一个快速上升的时间脉冲的频率响应来计算介质 材料的相对介电常数的。上世纪 60 年代,时域法应用广泛,但仅考虑了波形的一次反射和传输分量, 忽略了多次反射和传输。时域法具有低成本、测量简单的优点,但对于高损耗材料,波形容易畸变, 不适用于高损耗材料的测量。
- (2) 传输/反射法:该方法由 Nicolson、Ross 等人于 20 世纪 70 年代提出,通常称之为 NRW 传输/反射法^[323-326]。传输/反射法将均匀、线性、各向同性的被测样品填充在标准传输线内 (同轴、波导等),构成一个互易双端口网络,通过矢量网络分析仪测量出该双端口网络的散射参数;根据散射参数即可计算出被测样品的电磁参数。传输/反射法只需对测试样品安装一次。对样品进行散射参数的测试,其校准方法和测试方法与测试一般双端口网络器件的方法一致,测试和校准的实现比较容易,且能通过网络分析仪进行四个散射参数的全面测试。
- (3) 多厚度法^[322]: 多厚度法通过测试两种厚度介质波导段输入端的反射系数,计算出不同厚度下介质波导段输入端的输入阻抗,联立求解这两个方程可以计算出被测样品的电磁参数。多厚度法一般采用二倍厚度法,要求两个样品均匀一致。由于不同样品材料性能的差异以及求解电磁参数随厚度所呈现的准确度变化等因素的影响,多厚度法一般难以得到准确结果。
- (4) 多态法: 多态法是在样品终端短路和开路状态下测出相应的复反射系数,利用两次测试得到得复反射系数,并通过公式推导计算得出吸波材料的电磁参数。此法将会限制对高损耗材料的测试,因为改变终端状态时,所测的反射信号幅值和相位变化很小,测试准确度降低^[326]。
- (5) 自由空间法:该方法采用矢量网络分析仪和收发天线等主要测试设备,构成开放空间测试系统,通过测量矢量反射系数和传输系数来确定样品的微波复介电常数和复磁导率。近年来,随着矢量网络分析仪的迅速发展,其测试精度、噪声门限电平、动态范围及自动化程度有了很大提高,微波领域自由空间测试法因准确度提高而得到广泛的关注^[327]。自由空间法的主要优点为:相对于闭场法来说,理论分析与数值计算较为简单,被测样品大小不像闭场法那样需要特殊加工。自由空间法的主要缺点为:为避免绕射场干扰测试,被测样品往往较大;由于绕射干扰总是存在,同时还存在环境的干扰,因此相对于闭场法其测试误差较大。

通过上述分析,从样品测试的便利程度以及降低测试误差等方面考虑,国内相关单位多采用传输反射法进行测试,也有部分单位采用自由空间法进行测试。其中传输/反射法按照样品夹具或测量座的不同又可分为矩形波导型、带线型、微带线型及同轴型等 4 种类型^[328]。

8.1.2 电磁参数测试设备及说明

国内相关吸波材料研究单位一般采用波导法、同轴法和自由空间法进行材料的电磁参数测试, 其测试参照标准主要有: SJ20512-1995《微波大损耗固体材料复介电常数和复磁导率测试方法》、 GB/T35679《固体材料微波频段使用波导装置的电磁参数测量方法》。这里针对波导法、同轴法和自由空间法分别进行介绍。

(1) 同轴法

同轴法测试系统如图 76 所示 [321]: 由两根同轴电缆分别连接矢量网络分析仪的 1 端口和 2 端口

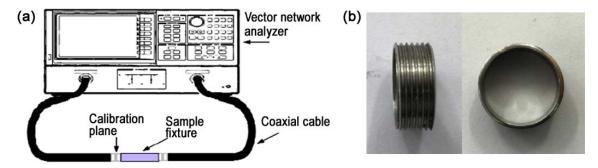


图 76 (a) 同轴法测试系统示意图及 (b) 测量夹具 Figure 76 (a) Schematic diagram of coaxial method and (b) sample fixture



图 77 85050D 同轴校准件 Figure 77 85050D coaxial calibration pieces

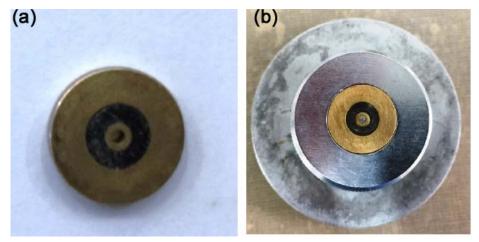


图 78 (a) 同轴法测试样品及 (b) 样品制备模具 Figure 78 (a) Sample and (b) sample preparation mold for coaxial test

[图 76 (a)],同轴电缆另一端则连接测量夹具 [图 76 (b)]。矢量网络分析仪是整个测试系统的核心,用于进行样品散射参数的测量,整个系统由计算机控制。

同轴法测试过程大致为,首先对测试系统进行校准,校准件可选用 85050D (图 77),获得测量端口面的散射参数;然后对样品进行测试;由散射参数得到传输系数和反射系数,进而确定样品的电磁参数^[327]。

同轴法测试样品如图 78 (a) 所示,样品一般用如图 78 (b) 所示的模具制备。同轴试样内径尺寸为 $3.0~\mathrm{mm}$,外径为 $7.0~\mathrm{mm}$,一般情况下,样品的厚度选用 $2~\mathrm{mm}\sim3~\mathrm{mm}$ 较为合适。

同轴法多用于吸收剂粉体的测试评价,选用石蜡或树脂与吸收剂粉体混合后,通过模具制备试样进行测试。样品制备过程中容易出现混合不均匀情况而引起测试误差,因此一般需要制备 3 个平行试样进行测试对比。

在测试过程中,容易出现试样污染端口的情况导致校准不理想,因此需要定期对端口进行清理。

(2) 波导法

波导法测试装置如图 79 所示^[328]。与同轴法类似,波导法首先也需要对测试系统进行校准,校准在端口 1 与端口 2 之间进行。国内的系统校准多采用全二端口 TRL (Thru-Reflect-Line) 校准技术,其校准件包括直通、大反射负载和一段传输线。直通为系统测试端口 1 与端口 2 直接相连,大反射负载为一个双面短路板,以减少系统连接次数。校准中所用的一段传输线校准件的长度约为所测频段中心波长的四分之一。校准完成后对样品进行测试,整个校准和测试过程由计算机控制矢量网络分析仪的工作状态以及取出被测样品的散射参数并进行计算,得出样品的电磁参数测试结果^[329]。

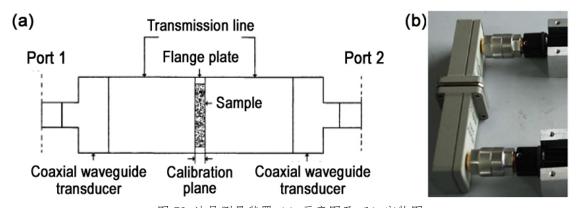


图 79 波导测量装置 (a) 示意图及 (b) 实物图 Figure 79 (a) Schematic diagram and (b) physical photo of waveguide measuring device

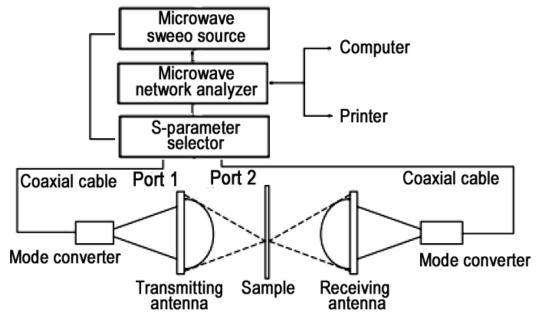


图 80 自由空间法测量装置示意图 Figure 80 Schematic diagram of free space measurement device

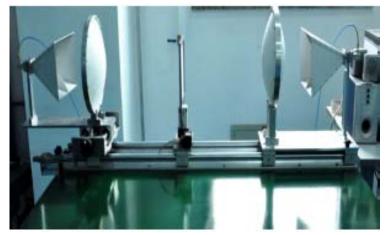


图 81 自由空间法测量装置实物图 Figure 81 Device for free space measurement device

波导法测试所需的样品材料应均匀无气孔。样品与波导壁之间不应有隙缝或要求隙缝宽度小于 0.02 mm。目前较多选择的样品厚度为 2 mm,最佳厚度可能比 1/4 波长要短。对小损耗材料可以选择试样厚为 1/4 波长的奇数倍,以提高损耗角正切测试的精确度^[329]。

(3) 自由空间法

自由空间法参数测试系统装置示意图如图 80 所示[330],图 81 为一个实际的测试装置照片。

自由空间法利用聚焦天线将电磁波辐射到置于焦平面处的样品,电磁波在样品与空气的交界面 发生反射和透射,使用天线接收这些反射和透射信号,则可以获得材料的透过率;也可以通过矢量 网络分析仪测出的散射参数与电磁参数间的关系,计算出材料的电磁参数。

自由空间法测试参数与过程可参照波导法,同样可采用直通、短路和传输线校准。短路采用金属板直接进行,传输线需要移动天线至一定的距离后进行,类似于增加一段空气传输线,直通则是不放置试样直接相连进行校准。自由空间法是一个开场测试方法,对试样要求不高,仅要求测试样品有两个平行表面,对侧面形状无任何限制,可实现非接触性、非破坏性测试。相对于波导法,由于边缘干扰以及试样大小尺寸限制,测试误差较大。

自由空间法测试时试样厚度 2 mm~5 mm 范围内较为合理;对于试样透过率较大 (接近 100%)或是较小 (小于 10%)时,其边缘影响不可忽略,测试误差将增大。

8.2 反射率测试

反射率是衡量材料吸波性能的直接指标,也是吸波材料测试评价最常用的指标。材料反射率测量参照国军标 GJB2038A《雷达吸波材料反射率测试方法》进行。国内对反射率的测量主要采用弓形法和远场 RCS 测试法。

8.2.1 反射率测试方法及原理

图 82 为弓形法反射率测试系统示意图,图 83 为一个实际的测试装置照片。

图 82 中,发射天线与接收天线安装在被测吸波材料样板上方的弓形架子上,样板置于弓形框的圆心。测反射率时,信号由网络分析仪经一架天线发射,被样品支架的金属板反射;另一架天线接收反射信号,然后将信号传输到网络分析仪。这样就建立起某个特性频率的参考功率电平。然后,将吸波材料置于金属板上,测出接收到的功率减少值。金属板与吸波材料接收功率电平之差为反射率(以 dB 表示)。

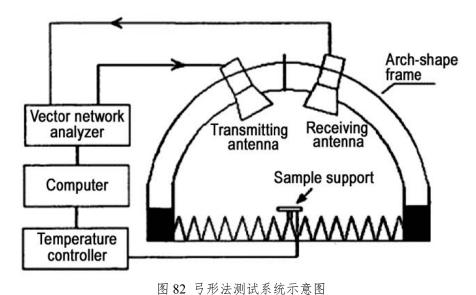


Figure 82 Schematic diagram of the test system with the bow method



图 83 弓形法测试系统实物图 Figure 83 Test device for the bow method

RCS 测试系统主要由紧缩场 (Compact Antenna Test Range, CATR)、矢量网络分析仪 (Vector Network Analyzer, VNA)、信号收发设备、计算机、目标支架及转台、转台驱动控制和定位对准装置组成,如图 84 所示。采用准单站远场 RCS 测试系统,矢量网络分析仪发射频率步进的信号,通过扫频得到吸波材料的频域响应,应用傅立叶变换将其变换到时域,在选取合适的门函数、截取主要的能量之后反变换回频域,分别比较金属平板贴上吸波材料前后的效果得到吸波材料的反射率。

8.2.2 测试方法比较及存在的问题

弓形法适用于试验室开展吸波材料研究工作,其主要优缺点如下包括: (1) 弓形法设备简单,投资小,可快速实现宽频带测试 (如 2 GHz~18 GHz 可一次测出),但测试精度相对差,尤其是反射率小于 -20 dB 时,测试误差较大; (2) 通过对弓形架上天线移动可以实现不同角度的双站测量; (3) 通过对放置样品支架进行改造,增加温控装置,可以实现不同温度下材料反射率测量; (4) 对样品放置要求不高;

低频 (小于 2 GHz) 测试要求使用尺寸较大的试样,因此很少采用弓形法进行。

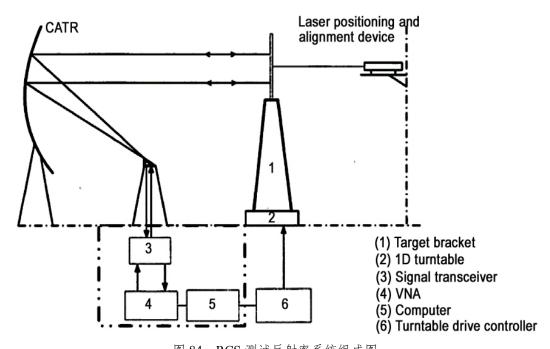


图 84 RCS 测试反射率系统组成图 Figure 84 Composition diagram of RCS test reflectivity system

远场 RCS 测试不仅能够完成材料的测试,同时能够进行目标 RCS 测试,因此对于吸波材料应用到目标后的效果可直接进行评价,对吸波材料的测试评价更为全面,但是该系统占地面积大,投入高,适用于专职研究单位。在材料反射率测试中的主要特点包括: (1) 多为分段测试,如在 2 GHz~18 GHz 范围内通常分为 5 段,测量准确度高,测试效率低; (2) 可以测量试样 RCS 绝对值; (3) 测量过程中样板必须垂直放置,且试样放置好坏对测试结果影响较大; (4) 利用转台,可以测量试样在不同角度下的后向散射。

在实际反射率测试中应注意以下问题:

- (1) 测试样板和校准板: 无论是 RCS 法还是弓形法,均需要将吸波材料与相同尺寸金属板进行对比得到其反射率,因此金属板需要满足相关标准要求。实际测量中金属板尺寸一般选用 $180~\text{mm} \times 180~\text{mm} \times 200~\text{mm} \times 200~\text{mm} \times 300~\text{mm} \times 300~\text{mm} \times 500~\text{mm} \times 500~\text{mm}$ 等规格。样板不能出现弯曲变形等情况,厚度应大于 4~mm。
- (2) 样品放置: 弓形法测试中一般要求样品放置在圆心位置,测试位置会影响测试结果,测试过程中应关注样品支架位置及水平度。RCS 法则应关注样品垂直度。
- (3) 宽带天线引起测量误差: 弓形法测试一般采用宽带天线 (通常 2 GHz ~ 18 GHz 采用一对天线完成),这容易在某些频率下产生较大的误差,在测试过程中应能够通过矢量网络分析仪信号反馈进行简单判断。

8.3 表面波衰减测试

表面波是一种沿两媒质之间界面传播的电磁波,媒质之一通常是空气。界面可以是光滑表面 (平面或曲面),也可以是周期性或不规则结构。对于导弹等飞行器目标,往往由多部段连接组成,外表面存在较多的接缝,在雷达波照射下会发生二次辐射,会对后向散射截面产生贡献^[330]。另外,在飞行器采用外形和镜面波吸收材料等隐身措施之后,由边缘绕射、接合处不连续性等引起的表面行波和爬行波散射则成为雷达散射截面 (RCS) 的主要贡献者^[332]。由此可见,材料表面波的抑制效果与

其 RCS 紧密相关, 因此有必要开展吸波材料抑制表面波效果的测试评价工作。

表面波衰减测试标准正在制定中,一般采用紧缩场进行测试。可参照 GJB5022《室内场缩比目标雷达散射截面测试方法》要求进行,一般为点频测试,测试采用水平极化电磁波,单站发射接收,被测试板在转台上进行转动以改变角度,得到电磁波衰减吸收与试板转动角度的关系曲线,材料对表面波的吸收衰减性能按角度—吸收衰减曲线中最后一个峰值与相应基准金属板的性能作比较而获得^[320]。在测试过程中,角度变化范围为—90°~90°,因此同一样板可得到两个结果,取其平均值即为该样板的测试结果。由于样板的长度为 500 mm,表面波衰减单位以 dB/m 计算,因此材料的表面波衰减性能为样板测试结果的 2 倍。

表面波衰减测试的试样两端为尖劈形状 (图 85)。试样尺寸与测试频率相关,频率越低,所需的试样尺寸就越长,常用尺寸为 500 mm × 100 mm 规格。





图 85 表面波衰减测试用试样 Figure 85 Samples used for surface wave attenuation testing

在材料表面波衰减测试过程中,金属样板不能出现变形,一般需要其厚度大于 4 mm; 另外在测试厚度较大的材料 (厚度大于 10 mm) 时,材料的端面将会对其后向散射产生较为明显的影响,在评判衰减效果时,应能够予以区分。

9 展 望

国内对吸波材料的研究已经取得长足的发展,但与国外相比仍存在一定的差距。现有的吸波材料还存在吸波频段较窄、单频吸收的缺点,研制吸收强、频带宽、密度小、厚度薄、双频吸收甚至 多频吸收的频带兼容性好的吸波材料将是未来吸波材料的发展趋势。

国内外在进一步提高传统吸波材料性能的同时,正致力于新材料及新技术的探索,主要向以下 几个方面发展:

- (1) 磁性吸波材料还存在频带窄、密度大、性能低等缺点,应用范围受到一定限制。探索轻质、高效、宽频的多功能吸波材料、研究兼容型吸波材料、拓宽吸波波段是未来发展的方向之一。探索宽频范围内电磁参数频散效应不敏感的新型损耗型吸波介质,可在宽频率范围内同时满足阻抗匹配和强吸收,将是未来吸波材料研究的热点和难点。
- (2) 单一的吸波材料难以满足日益提高的隐身需求,因此需要将多种材料进行各种形式的复合以获得最佳效果,将不同吸收频带、不同损耗机制的材料进行多层复合,通过调节复合物的电磁参数达到阻抗匹配的要求,而且可以大大降低密度减轻质量,有望成为今后吸波材料研究与发展的重点方向。
- (3) 为探索新的吸收机理和进一步提高吸波性能,纳米微粒、纤维、薄膜等低维材料日益受到重视,研究对象主要集中在磁性纳米粒子、纳米纤维、颗粒膜与多层膜。它们具有吸收频带宽、兼容

性好、吸收强、质量轻等优点,极具发展潜力。新型的多晶铁纤维吸收剂克服了大多数磁性吸收剂 存在的质量太重的缺点,可以在很好的频带内实现高吸收率,受到越来越多的关注。

- (4) 高温吸波材料集防热、承载、吸波于一体,具备广阔的应用前景,SiC 及碳纤维增强复合材料作为高温结构吸波材料最具优势,需要进一步探索新的电性能调控途径或者材料体系、进行烧蚀性能、承载性能与吸波性能协同设计。探索温度、应力多因素耦合作用下高温吸波材料的性能及结构演变行为与机制。
- (5) 未来飞行器具备战术技术指标高、功能强等特点,当前隐身、防热、结构各功能孤立设计的传统方法无法实现各参数的最优配置,严重制约了飞行器整体性能的提升,迫切需要发展先进的防热、承载、隐身多功能一体化吸波材料,建立隐身–防热–结构一体化材料体系、设计模型与理论方法。
- (6) 超材料在飞行器隐身上具备广阔的应用前景,利用超材料实现对电磁波的吸收,为吸波材料的研究开辟了一个全新的领域。超材料具备可设计及可加工的特点,通过超材料层与防热结构层或透波结构层组合及复合设计,是提升宽带隐身性能的一种新途径。利用超材料实现阻抗匹配设计,通过结构设计与防热结构层或透波结构层形成一体化结构的雷达红外隐身性能及整体防隔热性能。后续还需进一步探索拓宽吸收频带的有效方法及开展三维结构单元的研究,为超材料在飞行器上的工程化应用奠定基础。

参考文献

- [1] LIU QH, CAO Q, BI H, et al. CoNi@SiO₂@TiO₂ and CoNi@Air@TiO₂ microspheres with strong wideband microwave absorption [J]. Advanced Materials, 2016, 28: 486–490.
- [2] YIN XW, KONG L, Zhang LT, et al. Electromagnetic properties of Si-C-N based ceramics and composites [J]. International Materials Review, 2014, 59: 326–355.
- [3] XU H, YIN XW, LI M, et al. Mesoporous carbon hollow microspheres with red blood cell like morphology for efficient microwave absorption at elevated temperature [J]. Carbon, 2018, 132: 343–351.
- [4] LU M, CAO W, SHI H, et al. Multi-wall carbon nanotubes decorated with ZnO nanocrystals: mild solution-process synthesis and highly efficient microwave absorption properties at elevated temperature [J]. Journal of Material Chemistry A, 2014, 2: 10540–10547.
- [5] GU X, ZHU WM, JIA CJ, et al. Synthesis and microwave absorbing properties of highly ordered mesoporous crystalline NiF2₂O₄ [J]. Chemical Communications, 2011, 47: 5337–5339.
- [6] YANG ZH, LI ZW, YANG YH, et al. Optimization of Zn_xFe_{3-x}O₄ hollow spheres for enhanced microwave attenuation [J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2014, 6: 21911–21915.
- [7] MOITRA D, HAZRA S, GHOSH BK, et al. A facile low temperature method for the synthesis of CoFe₂O₄ nanoparticles possessing excellent microwave absorption properties [J]. RSC Advances, 2015, 5: 51130–51134.
- [8] TORKIAN S, GHASEMI A, RAZAVI RS. Cation distribution and magnetic analysis of wideband microwave absorptive Co_xNi_{1-x}Fe₂O₄ ferrites [J]. Ceramics International, 2017, 43: 6987–6995.
- [9] HOU ZL, ZHOU HF, YUAN J, et al. Enhanced ferromagnetism and microwave dielectric properties of Bi_{0.95}Y_{0.05}FeO₃ nanocrystals [J]. Chinese Physics Letters, 2011, 28: No. 037702.
- [10] HOU ZL, ZHOU HF, KONG LB, et al. Enhanced ferromagnetism and microwave absorption properties of BiFeO₃ nanocrystals with Ho substitution [J]. Materials Letters, 2012, 84: 110–113.
- [11] ZHOU HF, HOU ZL, KONG LB, et al. Enhanced magnetization and improved leakage in Er-doped BiFeO₃ nanoparticles [J]. Physica Status Solidi A, 2013, 210: 809–813.
- [12] LI Y, YANG HJ, YANG WG, et al. Structure, ferromagnetism and microwave absorption properties of La Substituted BiFeO₃ nanoparticles [J]. Materials Letters, 2013, 111: 130–133.
- [13] LI Y, FANG X, CAO MS, Thermal frequency shift and tunable microwave absorption in BiFeO₃ family [J]. Scientific Reports, 2016, 6: No. 24837.

- [14] LI ZJ, HOU ZL, SONG WL, et al. Unusual continuous dual absorption peaks in Ca-doped BiFeO₃ nanostructures for broadened microwave absorption [J]. Nanoscale, 2016, 8: 10415–10424.
- [15] ALAM RS, MORADI M, ROSTAMI M, et al. Structural, magnetic and microwave absorption properties of doped Ba-hexaferrite nanoparticles, synthesized by co-precipitation method [J]. Journal of Magnetism and Magnetic Materials, 2015, 381: 1–9.
- [16] NARANG SB, KAUR P, BAHEL S, et al. Microwave characterization of Co-Ti substituted barium hexagonal ferrites in X-band [J]. Journal of Magnetism and Magnetic Materials, 2016, 405: 17–21.
- [17] FENG GL, ZHOU WC, WANG CH, et al. Microwave absorption of M-type hexaferrite $Ba_{1-x}Ca_xFe_{12}O_{19}$ ($x \le 0.4$) ceramics in 2.6 ~ 18 GHz [J]. Ceramics International, 2019, 45: 7102–7107.
- [18] LOU HF, LU XL, PAN YL, et al. $Ba_{1-x}La_xFe_{12}O_{19}$ (x = 0.0, 0.2, 0.4, 0.6) hollow microspheres: material parameters, magnetic and microwave absorbing properties [J]. Journal of Materials Science: Materials in Electronics, 2016, 27: 11231–11240.
- [19] DENG LW, DING L, ZHOU KS, et al. Electromagnetic properties and microwave absorption of W-type hexagonal ferrites doped with La³⁺ [J]. Journal of Magnetism and Magnetic Materials, 2011, 323: 1895–1898.
- [20] LI CJ, WANG B, WANG JN. Magnetic and microwave absorbing properties of electrospun Ba_{1-x}La_xFe₁₂O₁₉ nanofibers [J]. Journal of Magnetism and Magnetic Materials, 2012, 324: 1305–1311.
- [21] WANG L, YU HT, Ren XH, et al. Magnetic and microwave absorption properties of BaMn_xCo_{1-x}Fe₁₀O₁₉ [J] Journal of Alloys and Compounds, 2014, 588: 212–216.
- [22] DONG CS, WANG X, ZHOU PH, et al. Microwave magnetic and absorption properties of M-Type ferrite BaCo_xTi_xFe_{12-2x}O₁₉ in the Ka band [J]. Journal of Magnetism and Magnetic Materials, 2014, 354: 340–344.
- [23] SHEN P, LUO JH, ZUO Y, et al. Effect of La-Ni substitution on structural, magnetic and microwave absorption properties of barium ferrite [J]. Ceramics International, 2017, 43: 4846–4851.
- [24] MENG PY, XIONG K, JU K, et al. Wideband and enhanced microwave absorption performance of doped barium ferrite [J]. Journal of Magnetism and Magnetic Materials, 2015, 385: 407–411.
- [25] NIKMANESH H, MORADI M, BORDBAR GH, et al. Effect of multi dopant barium hexaferrite nanoparticles on the structural, magnetic, and X-Ku bands microwave absorption properties [J]. Journal of llovs and Compounds, 2017, 708: 99–107.
- [26] HUANG XG, ZHANG J, LIU ZH, et al. Facile preparation and microwave absorption properties of porous hollow BaFe₁₂O₁₉/CoFe₂O₄ composite microrods [J]. Journal of Alloys and Compounds, 2015, 648: 1072–1075.
- [27] LI LZ, TU XQ, PENG L, et al. Structure and static magnetic properties of Zr-substituted NiZn ferrite thin films synthesized by sol-gel process [J]. Journal of Alloys and Compounds, 2012, 545: 67–69.
- [28] WANG ZZ, WU MZ, JIN SW, et al. Ni-Zn ferrite octahedral nanoparticles with high microwave permeability and high magnetic loss tangent [J]. Journal of Magnetism and Magnetic Materials, 2013, 344: 101–104.
- [29] JACOBO SE, BERCOFF PG. Structural and electromagnetic properties of yttrium-substituted Ni-Zn ferrites [J]. Ceramics International, 2016, 42: 7664–7668.
- [30] WANG Y, WU XM, ZHANG WZ, et al. Synthesis and electromagnetic properties of La-doped Ni-Zn ferrites [J]. Journal of Magnetism and Magnetic Materials, 2016, 398: 90–95.
- [31] HUANG XG, ZHANG J, LAI M, et al. Preparation and microwave absorption mechanisms of the NiZn ferrite nanofibers [J]. Journal of Alloys and Compounds, 2015, 627: 367–373.
- [32] GHODAKE JS, KAMBALE RC, SHINDE TJ, et al. Magnetic and microwave absorbing properties of Co²⁺ substituted nickel-zinc ferrites with the emphasis on initial permeability studies [J]. Journal of Magnetism and Magnetic Materials, 2016, 401: 938–942.
- [33] AKHTAR MN, RAHMAN A, SULONG AB, et al. Structural, spectral, dielectric and magnetic properties of Ni_{0.5}Mg_xZn_{0.5-x}Fe₂O₄ nanosized ferrites for microwave absorption and high frequency applications [J]. Ceramics International, 2017, 43: 4357–4365.
- [34] HUANG XG, ZHANG J, WANG W, et al. Effect of pH value on electromagnetic loss properties of Co-Zn ferrite prepared via coprecipitation method [J]. Journal of Magnetism and Magnetic Materials, 2016, 405: 36–41.

- [35] POORBAFRANI A, KIANI E. Enhanced microwave absorption properties in cobalt-zinc ferrite based nanocomposites [J]. Journal of Magnetism and Magnetic Materials, 2016, 416: 10–14.
- [36] YOU CY, FAN XD, TIAN N, et al. Improved electromagnetic microwave absorption of the annealed pre-sintered precursor of Mn-Zn ferrite [J]. Journal of Magnetism and Magnetic Materials, 2015, 381: 377–381.
- [37] YAN Z, LUO JH. Effects of Ce-Zn co-substitution on structure, magnetic and microwave absorption properties of nickel ferrite nanoparticles [J]. Journal of Alloys and Compounds, 2017, 695: 1185–1195.
- [38] REN XH, XU GL. Electromagnetic and microwave absorbing properties of NiCoZn-ferrites doped with La³⁺ [J]. Journal of Magnetism and Magnetic Materials, 2014, 354: 44–48.
- [39] KATLAKUNTA S, MEENA SS, SRINATH S, et al. Improved magnetic properties of Cr³⁺ doped SrFe₁₂O₁₉ synthesized via microwave hydrothermal route [J]. Materials Research Bulletin, 2015, 63: 58–66.
- [40] PRAVEENA K, BOUOUDINA M, REDDY MP, et al. Structural, magnetic, and electrical properties of microwave-sintered Cr³⁺-doped Sr hexaferrite [J]. Journal of Electronic Materials, 2015, 44: 524–531.
- [41] PRAVEENA K, SADHANA K, LIU HL, et al. Microwave absorption studies of magnetic sublattices in microwave sintered Cr³⁺ doped SrFe₁₂O₁₉ [J]. Journal of Magnetism and Magnetic Materials, 2017, 426: 604–614.
- [42] ZHANG ZY, LIU XX, WANG XJ, et al. Effect of Nd-Co substitution on magnetic and microwave absorption properties of SrFe₁₂O₁₉ hexaferrites [J]. Journal of Alloys and Compounds, 2012, 525: 114–119.
- [43] KAUR P, CHAWLA SK, NARANG SB, et al. Structural, magnetic and microwave absorption behavior of Co-Zr substituted strontium hexaferrites prepared using tartaric acid fuel for electromagnetic interference suppression [J]. Journal of Magnetism and Magnetic Materials, 2017, 422: 304-314.
- [44] SINGH J, SING C, KAUR D, et al. Tunable microwave absorption in Co-Al substituted M-type Ba-Sr hexagonal ferrite [J]. Materials & Design, 2016, 110: 749–761.
- [45] SINGH J, SING C, KAUR D, et al. Investigation on structural and microwave absorption property of Co²⁺ and Y³⁺ substituted M-type Ba-Sr hexagonal ferrites prepared by a ceramic method [J]. Journal of Alloys and Compounds, 2017, 695: 792–798.
- [46] CHEN YJ, GAO P, ZHU CL, et al. Synthesis, magnetic and electromagnetic wave absorption properties of porous Fe₃O₄/Fe/SiO₂ core/shell nanorods [J]. Journal of Applied Physics, 2009, 106: No. 054303.
- [47] ZHU CL, ZHANG ML, QIAO YJ, et al. Fe₃O₄/TiO₂ core/shell nanotubes: synthesis and magnetic and electromagnetic wave absorption characteristics [J]. The Journal of Physical Chemistry C, 2010, 114: 16229–16235.
- [48] CHEN YJ, ZHANG F, ZHAO GG, Synthesis, multi-nonlinear dielectric resonance, and excellent electromagnetic absorption characteristics of Fe₃O₄/ZnO core/shell nanorods [J]. The Journal of Physical Chemistry C, 2010, 114: 9239–9244.
- [49] CHEN YJ, GAO P,WANG RX, et al. Porous Fe₃O₄/SnO₂ core/shell nanorods: synthesis and electromagnetic properties [J]. The Journal of Physical Chemistry C, 2009, 113: 10061–10064.
- [50] WANG ZJ, WU LN, ZHOU JG, et al. Enhanced microwave absorption of Fe₃O₄ nanocrystals after heterogeneously growing with ZnO nanoshell [J]. RSC Advances, 2013, 3: 3309–3315.
- [51] QIAO MT, LEI XF, MA Y, et al. Dependency of tunable microwave absorption performance on morphology-controlled hierarchical shells for core-shell Fe₃O₄@MnO₂ composite microspheres [J]. Chemical Engineering Journal, 2016, 304: 552–562.
- [52] QIAO MT, LEI XF, MA Y, et al. Facile synthesis and enhanced electromagnetic microwave absorption performance for porous core-shell Fe₃O₄@MnO₂ composite microspheres with lightweight feature [J]. Journal of Alloys and Compounds, 2017, 693: 432–439.
- [53] SUN DP, ZOU Q, WANG YP, Controllable synthesis of porous Fe₃O₄@ZnO sphere decorated graphene for extraordinary electromagnetic wave absorption [J]. Nanoscale, 2014, 6: 6557–6562.
- [54] REN YL, ZHU CL, ZHANG S, et al. Three-dimensional SiO₂@Fe₃O₄ core/shell nanorod array/graphene architecture: synthesis and electromagnetic absorption properties [J]. Nanoscale, 2013, 5: 12296–12303.
- [55] WANG L, HUANG Y, SUN X, et al., Synthesis and microwave absorption enhancement of

- graphene@Fe₃O₄@SiO₂@NiO nanosheet hierarchical structures [J]. Nanoscale, 2014, 6: 3157–3164.
- [56] LIU JW, CHE RC, CHEN HJ, et al. Microwave absorption enhancement of multifunctional composite microspheres with spinel Fe₃O₄ cores and anatase TiO₂ shells [J]. Small, 2012, 8: 1214–1221.
- [57] LIU JW, XU JJ, CHE RC, et al. Hierarchical Fe₃O₄@TiO₂ yolk-shell microspheres with enhanced microwave-absorption properties [J]. Chemistry–A European Journal, 2013, 19: 6746–6752.
- [58] LIU JW, XU JJ, CHE RC, et al. Hierarchical magnetic yolk-shell microspheres with mixed barium silicate and barium titanium oxide shells for microwave absorption enhancement [J]. Journal of Materials Chemistry, 2012, 22: 9277–9284.
- [59] YU M, LIANG CY, LIU MM, et al. Yolk-shell Fe₃O₄@ZrO₂ prepared by a tunable polymer surfactant assisted sol-gel method for high temperature stable microwave absorption [J]. Journal of Materials Chemistry C, 2014, 2: 7275–7283.
- [60] LIU JW, CHENG J, CHE RC, et al. Double-shelled yolk-shell microspheres with Fe₃O₄ cores and SnO₂ double shells as high-performance microwave absorbers [J]. The Journal of Physical Chemistry C, 2013, 117, 489–495.
- [61] LIU JW, CHENG J, CHE RC, et al. Synthesis and microwave absorption properties of yolk-shell microspheres with magnetic iron oxide cores and hierarchical copper silicate shells [J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2013, 5: 2503–2509.
- [62] XIE Y, HONG XW, LIU JM, et al. Synthesis and electromagnetic properties of BaFe_{11.92}(LaNd)_{0.04}O₁₉/titanium dioxide composites [J]. Materials Research Bulletin, 2014, 50: 483–489.
- [63] BHATTACHARYA P, HATUI G, MANDAL A, et al. Investigation of microwave absorption property of the core-shell structured Li_{0.4}Mg_{0.6}Fe₂O₄/TiO₂ nanocomposite in X-band region [J]. Journal of Alloys and Compounds, 2014, 590: 331–340.
- [64] AKMAN O, DURMUS Z, KAVAS H, et al. Effect of conducting polymer layer on microwave absorption properties of BaFe₁₂O₁₉-TiO₂ composite [J]. Physica Status Solidi A, 2013, 210: 395–402.
- [65] AKMAN O, KAVAS H, BAYKAL A, et al. Microwave absorption properties of BaFe₁₂O₁₉-TiO₂ composite coated with conducting polymer [J]. Journal of Superconductivity and Novel Magnetism, 2013, 26: 1369–1373.
- [66] POORBAFRANI A, KAMELI P, SALAMATI H. Structural, magnetic and electromagnetic wave absorption properties of SrFe₁₂O₁₉/ZnO nanocomposites [J]. Journal of Materials Science, 2013, 48: 186–191
- [67] CUI CK, DU YC, LI TH, et al. Synthesis of electromagnetic functionalized Fe₃O₄ microspheres/polyaniline composites by two-step oxidative polymerization [J]. The Journal of Physical Chemistry B, 2012, 116: 9523–9531.
- [68] SUN YP, XIAO F, LIU XG, et al. Preparation and electromagnetic wave absorption properties of core-shell structured Fe₃O₄-polyaniline nanoparticles [J]. RSC Advances, 2013, 3: 22554–22559.
- [69] YANG CM, LI HY, XIONG DB, et al. Hollow polyaniline/Fe₃O₄ microsphere composites: preparation, characterization, and applications in microwave absorption [J]. Reactive and Functional Polymers, 2009, 69: 137–144.
- [70] ZHOU WC, HU XJ, BAI XX, et al. Synthesis and electromagnetic, microwave absorbing properties of core-shell Fe₃O₄-Poly(3, 4-ethylenedioxythiophene) microspheres [J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2011, 3: 3839–3845.
- [71] WU H, WANG LD, WU HJ. Synthesis, characterization and microwave absorption properties of dendrite-like Fe₃O₄ embedded within amorphous sugar carbon matrix [J]. Applied Surface Science, 2014, 290: 388–397.
- [72] BAYAT M, YANG H, KO F. Electromagnetic properties of electrospun Fe₃O₄/carbon composite nanofibers [J]. Polymer, 2011, 52: 1645–1653.
- [73] CHEN YJ, XIAO G, WANG TS, et al. Porous Fe₃O₄/carbon core/shell nanorods: synthesis and electromagnetic properties [J]. The Journal of Physical Chemistry C, 2011, 115: 13603–13608.
- [74] WANG ZJ, WU LN, ZHOU JG, et al. Magnetite nanocrystals on multi-walled carbon nanotubes as a synergistic microwave absorber [J]. The Journal of Physical Chemistry C, 2013, 117: 5446–5452.

- [75] CAO MS, YANG J, SONG WL, et al. Ferroferric oxide/multiwalled carbon nanotube vs polyaniline/ferroferric oxide/multiwalled carbon nanotube multiheterostructures for highly effective microwave absorption [J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2012, 4, 6949–6956.
- [76] ZHANG DQ, YANF XY, CHENG JY, et al. Facile Preparation, characterization, and highly effective microwave absorption performance of CNTs/Fe₃O₄/PANI nanocomposites [J] Journal of Nanomaterials, 2013: 134–134.
- [77] HEKMATARA H, SEIFI M, FOROORAGHI K. Microwave absorption property of aligned MWCNT/Fe₃O₄ [J]. Journal of Magnetism and Magnetic Materials, 2013, 346: 186–191.
- [78] GUAN PF, ZHANG XF, GUO J. Assembled Fe₃O₄ nanoparticles on graphene for enhanced electromagnetic wave losses [J]. Applied Physics Letters, 2012, 101: No. 153108.
- [79] MA EL, LI JJ, ZHAO NQ, et al. Preparation of reduced graphene oxide/Fe₃O₄ nanocomposite and its microwave electromagnetic properties [J]. Materials Letters, 2013, 91: 209–212.
- [80] SUN X, HE JP, LI GX, et al. Laminated magnetic graphene with enhanced electromagnetic wave absorption properties [J]. Journal of Materials Chemistry C, 2013, 1: 765–777.
- [81] ZONG M, HUANG Y, ZHAO Y, et al. Facile preparation, high microwave absorption and microwave absorbing mechanism of RGO-Fe₃O₄ composites [J]. RSC Advances, 2013, 3: 23638–23648.
- [82] XU HL, BI H, YANG RB. Enhanced microwave absorption property of bowl-like Fe₃O₄ hollow spheres/reduced graphene oxide composites [J]. Journal of Applied Physics, 2012, 111: No. 07A522.
- [83] SUN DP, ZOU Q, QIAN GQ, et al. Controlled synthesis of porous Fe₃O₄-decorated graphene with extraordinary electromagnetic wave absorption properties [J]. Acta Materialia, 2013, 61: 5829–5834.
- [84] ZHANG HM, ZHU CL, CHEN YJ, et al. Growth of Fe₃O₄ nanorod arrays on graphene sheets for application in electromagnetic absorption fields [J]. ChemPhysChem, 2014, 15: 2261–2266.
- [85] HU CG, MOU ZY, LU GW, et al. 3D graphene-Fe₃O₄ nanocomposites with high-performance microwave absorption [J]. Physical Chemistry Chemical Physics, 2013, 15: 13038–13043.
- [86] SINGH K, OHLAN A, PHAM VH, et al. Nanostructured graphene/Fe₃O₄ incorporated polyaniline as a high performance shield against electromagnetic pollution [J]. Nanoscale, 2013, 5: 2411–2420.
- [87] CHEN T, QIU JH, ZHU KJ, et al. Enhanced electromagnetic wave absorption properties of polyaniline-coated Fe₃O₄/reduced graphene oxide nanocomposites [J]. Journal of Materials Science: Materials in Electronics, 2014, 25: 3664–3673.
- [88] ZONG M, HUANG Y, WU HW, et al. Facile synthesis of RGO/Fe₃O₄/Ag composite with high microwave absorption capacity [J]. Materials Letters, 2013, 111: 188–191.
- [89] WANG L, HUANG Y, DING X, et al. Supraparamagnetic quaternary nanocomposites of graphene@Fe₃O₄@SiO₂@SnO₂: synthesis and enhanced electromagnetic absorption properties [J]. Materials Letters, 2013, 109: 146–150.
- [90] REN YL, WU HY, LU MM, et al. Quaternary nanocomposites consisting of graphene, Fe₃O₄@Fe core@shell, and ZnO nanoparticles: synthesis and excellent electromagnetic absorption properties [J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2012, 4: 6436–6442.
- [91] WANG Y, WU XM, ZHANG WZ, et al. 3D heterostructure of graphene@Fe₃O₄@WO₃@PANI: preparation and excellent microwave absorption performance [J]. Synthetic Metals, 2017, 231: 7–14.
- [92] YANG YA, XIA L, ZHANG T, et al. Fe₃O₄@LAS/RGO composites with a multiple transmissionabsorption mechanism and enhanced electromagnetic wave absorption performance [J]. Chemical Engineering Journal, 2018, 352: 510–518.
- [93] JIANG J, AI LH, QIN DB, et al. Preparation and characterization of electromagnetic functionalized polyaniline/BaFe₁₂O₁₉ composites [J]. Synthetic Metals, 2009, 159: 695–699.
- [94] TING TH, WU KH. Synthesis, characterization of polyaniline/BaFe12O19 composites with microwave-absorbing properties [J]. Journal of Magnetism and Magnetic Materials, 2010, 322: 2160–2166.
- [95] BAI DZ, FENG HX, CHEN NL, et al. Synthesis, characterization and microwave characteristics of ATP/BaFe₁₂O₁₉/PANI ternary composites [J]. Journal of Magnetism and Magnetic Materials, 2018, 457: 75–82.

- [96] YANG HB, YE T, LIN Y, et al. Excellent microwave absorption property of ternary composite: polyaniline-BaFe₁₂O₁₉-CoFe₂O₄ powders [J]. Journal of Alloys and Compounds, 2015, 653: 135–139.
- [97] YANG CC, GUNG YJ, SHIH CC, et al. Synthesis, infrared and microwave absorbing properties of (BaFe₁₂O₁₉+BaTiO₃)/polyaniline composite [J]. Journal of Magnetism and Magnetic Materials, 2011, 323: 933–938.
- [98] YUAN CL, HONG YS. Microwave adsorption of core-shell structure polyaniline/SrFe₁₂O₁₉ composites [J]. Journal of Materials Science, 2010, 45: 3470–3476.
- [99] HOSSEINI SH, ZAMANI P. Preparation of thermal infrared and microwave absorber using SrTiO₃/BaFe₁₂O₁₉/polyaniline nanocomposites [J]. Journal of Magnetism and Magnetic Materials, 2016, 397: 205–212.
- [100] XU FF, MA L, GAN MY, et al. Preparation and characterization of chiral polyaniline/barium hexaferrite composite with enhanced microwave absorbing properties [J]. Journal of Alloys and Compounds, 2014, 593: 24–29.
- [101] LUO JH, XU Y, GAO DD. Synthesis, characterization and microwave absorption properties of polyaniline/Sm-doped strontium ferrite nanocomposite [J]. Solid State Sciences, 2014, 37: 40–46.
- [102] GAIROLA SP, VERMA V, KUMAR L, et al. Enhanced microwave absorption properties in polyaniline and nano-ferrite composite in X-band [J]. Synthetic Metals, 2010, 160: 2315–2318.
- [103] HOSSEINI SH, MOHSENI SH, ASADNIA A. Synthesis and microwave absorbing properties of polyaniline/MnFe₂O₄ nanocomposite [J]. Journal of Alloys and Compounds, 2011, 509: 4682–4687.
- [104] TING TH, YU RP, JAU YN. Synthesis and microwave absorption characteristics of polyaniline/NiZn ferrite composites in 2-40 GHz [J]. Materials Chemistry and Physics, 2011, 126: 364–368.
- [105] WANG M, JI GB, ZHANG BS, et al. Controlled synthesis and microwave absorption properties of Ni_{0.6}Zn_{0.4}Fe₂O₄/PANI composite via an in-situ polymerization process [J]. Journal of Magnetism and Magnetic Materials, 2015, 377: 52–58.
- [106] QI TBH, YAO ZJ, ZHOU JT, et al. Interfacial polymerization preparation of polyaniline fibers/Co_{0.2}Ni_{0.4}Zn_{0.4}Fe₂O₄ urchin-like composite with superior microwave absorption performance [J]. Journal of Alloys and Compounds, 2018, 769: 669–677.
- [107] XU P, HAN XJ, WANG C, et al. Synthesis of electromagnetic functionalized barium ferrite nanoparticles embedded in polypyrrole [J]. Journal of Physical Chemistry B, 2008, 112: 2775–2781.
- [108] SHEN JH, CHEN KY, LI LC, et al. Fabrication and microwave absorbing properties of (Z-type barium ferrite/silica)@polypyrrole composites [J]. Journal of Alloys and Compounds, 2014, 615: 488–495.
- [109] VELHAL N, PATIL ND, KULKAMI G, et al. Electromagnetic shielding, magnetic and microwave absorbing properties of polypyrrole/Ba_{0.6}Sr_{0.4}Fe₁₂O₁₉ composite synthesized via in-situ polymerization technique [J]. Journal of Alloys and Compounds, 2019, 777: 627–637.
- [110] WANG Y, HUANG Y, DING J. Synthesis and enhanced electromagnetic absorption properties of polypyrrole-BaFe₁₂O₁₉/Ni_{0.8}Zn_{0.2}Fe₂O₄ on graphene nanosheet [J]. Synthetic Metals, 2014, 196: 125–130.
- [111] LUO JH, XU Y, MAO HK. Magnetic and microwave absorption properties of rare earth ions (Sm³⁺, Er³⁺) doped strontium ferrite and its nanocomposites with polypyrrole [J]. Journal of Magnetism and Magnetic Materials, 2015, 381: 365–371.
- [112] OHLAN A, SINGH K, CHANDRA A, et al. Microwave absorption behavior of core-shell structured poly (3,4-Ethylenedioxy thiophene)-barium ferrite nanocomposites [J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2010, 2: 927–933.
- [113] SUTRADHAR S, MUKHOPADHYAY K, PATI S, et al. Modulated magnetic property, enhanced microwave absorption and Mossbauer spectroscopy of Ni_{0.40}Zn_{0.40}Cu_{0.20}Fe₂O₄ nanoparticles embedded in carbon nanotubes [J]. Journal of Alloys and Compounds, 2013, 576: 126–133.
- [114] ZONG M, HUANG Y, WU HW, et al. One-pot hydrothermal synthesis of RGO/CoFe₂O₄ composite and its excellent microwave absorption properties [J]. Materials Letters, 2014, 114: 52–55.
- [115] FU M, JIAO QZ, ZHAO Y. Preparation of NiFe₂O₄ nanorod-graphene composites via an ionic liquid assisted one-step hydrothermal approach and their microwave absorbing properties [J]. Journal of

- Materials Chemistry A, 2013, 1: 5577-5586.
- [116] YANG ZW, WAN YZ, XIONG GY, et al. Facile synthesis of ZnFe₂O₄/reduced graphene oxide nanohybrids for enhanced microwave absorption properties [J]. Materials Research Bulletin, 2015, 61: 292–297.
- [117] WANG Y, HUANG Y, WANG QF, et al. Preparation and electromagnetic properties of graphene-supported Ni_{0.8}Zn_{0.2}Ce_{0.06}Fe_{1.94}O₄ nanocomposite [J]. Powder Technology, 2013, 249, 304–308.
- [118] 张衡. 宽频带微波隐身材料的吸波性能研究[D]: 西安: 西安电子科技大学硕士学位论文; 2012.
- [119] QIN F, BROSSEAU C. A review and analysis of microwave absorption in polymer composites filled with carbonaceous particles [J]. Journal of Applied Physics, 2012, 111: No. 061301.
- [120] 董星龙, 刘顺华, 刘军民. 电磁波屏蔽及吸波材料[M]. 北京: 化学工业出版社, 2014.
- [121] 孟新强, 朱绪宝. 隐身技术和隐身武器的研究及应用现状[J]. 弹箭与制导学报, 1999 (3): 59-64.
- [122] 巩晓阳, 董企铭. 吸波材料的研究现状与进展[J]. 河南科技大学学报:自然科学版, 2003, 24 (2): 19-22.
- [123] 吴红焕, 王晓艳, 张玲, 等. 碳纤维吸波材料的研究进展[J]. 材料导报, 2007, 21 (5): 115-117.
- [124] 罗发, 周万城, 焦桓, 等. 高温吸波材料研究现状[J]. 宇航材料工艺, 2002, 32 (1): 8-11.
- [125] KIM JB, LEE SK, KIM CG. Comparison study on the effect of carbon nano materials for single-layer microwave absorbers in X-band [J]. Composites Science & Technology, 2008, 68 (14): 2909–2916.
- [126] 张克立, 从长杰, 郭光辉, 等. 纳米吸波材料的研究现状与展望[J]. 武汉大学学报(理学版), 2003, 49 (6): 680-684.
- [127] FAN Y, YANG H, LI M, et al. Evaluation of the microwave absorption property of flake graphite [J]. Materials Chemistry & Physics, 2009, 115 (2): 696–698.
- [128] GOGOI JP, BHATTACHARYYA NS, RAJU KCJ. Synthesis and microwave characterization of expanded graphite/novolac phenolic resin composite for microwave absorber applications [J]. Composites B, 2011, 42 (5): 1291–1297.
- [129] 李斌鹏, 王成国, 王雯. 碳基吸波材料的研究进展[J]. 材料导报, 2012, 26 (7): 9-14.
- [130] 贾瑛, 任强富, 李志鹏, 等. 膨胀石墨基纳米镍、铁、钴化学镀制备复合吸波材料[J]. 材料保护, 2009, 42 (8): 1-3.
- [131] 侯进, 陈国华. 层状无机物和石墨复合涂层的吸波特性研究[J]. 红外与毫米波学报, 2008, 27 (3): 202-204.
- [132] 吕潇. 不同形态碳吸波剂结构吸波复合材料研究[D]. 上海: 东华大学博士学位论文, 2010.
- [133] WU KH, TING TH, WANG GP, et al. Effect of carbon black content on electrical and microwave absorbing properties of polyaniline/carbon black nanocomposites [J]. Polymer Degradation & Stability, 2008, 93 (2): 483–488.
- [134] OH JH, OH KS, KIM CG, et al. Design of radar absorbing structures using glass/epoxy composite containing carbon black in X-band frequency ranges [J]. Composites B, 2004, 35 (1): 49–56.
- [135] KWON SK, AHN JM, KIM GH, et al. Microwave absorbing properties of carbon black/silicone rubber blend [J]. Polymer Engineering & Science, 2002, 42 (11): 2165–2171.
- [136] CLERC JP, GIRAUD G, LAUGIER JM, et al. The electrical conductivity of binary disordered systems, percolation clusters, fractals and related models [J]. Advances in Physics, 1990, 39 (3): 191–309.
- [137] SHANTE VKS, KIRKPATRICK S. An Introduction to Percolation Theory [M]. UK, London: Taylor & Francis, 1992.
- [138] NAN CW. Physics of inhomogeneous inorganic materials [J]. Progress in Materials Science, 1993, 37 (1): 1–116.
- [139] LIU X, ZHANG Z, WU Y. Absorption properties of carbon black/silicon carbide microwave absorbers [J]. Composites B, 2011, 42 (2): 326–329.
- [140] GONG CH, WANG XX, LIU HJ, et al. Facile in situ synthesis of nickel/cellulose nanocomposites: mechanisms, properties and perspectives [J]. Cellulose, 2014, 21 (6): 4359–4368.
- [141] DING D, YING W, LI X, et al. Rational design of core-shell Co@C microspheres for high-performance microwave absorption [J]. Carbon, 2017, 111: 722–732.

- [142] HUANG Y, ZHANG H, ZENG G, et al. The microwave absorption properties of carbon-encapsulated nickel nanoparticles/silicone resin flexible absorbing material [J]. Journal of Alloys & Compounds, 2016, 682: 138–143.
- [143] HAN D, OR SW, DONG X, et al. FeSn₂/defective onion-like carbon core-shell structured nanocapsules for high-frequency microwave absorption [J]. Journal of Alloys & Compounds, 2017, 695: 2605–2611.
- [144] CHEN J, WANG ML, MENG PY, et al. Electromagnetic and microwave absorption properties of the core-shell structured C@BaMg_{0.2}Co_{0.8}TiFe₁₀O₁₉ nanoparticles [J]. Journal of Materials Science: Materials in Electronics. 2016, 28: 2100–2106.
- [145] IIJIMA S. Helical microtubules of graphitic carbon [J]. Nature, 1991, 354 (6348): 56-58.
- [146] HASSANIEN A, TOKUMOTO M, OHSHIMA S, et al. Geometrical structure and electronic properties of atomically resolved multiwall carbon nanotubes [J]. Applied Physics Letters, 1999, 75 (18): 2755–2757.
- [147] AJAYAN PM, EBBESEN TW. Nanometre-size tubes of carbon [J]. Reports on Progress in Physics, 1997, 60 (10): 1025–1062.
- [148] KOCABAS C, PIMPARKAR N, YESILYURT O, et al. Experimental and theoretical studies of transport through large scale, partially aligned arrays of single-walled carbon nanotubes in thin film type transistors [J]. Nano Letters, 2007, 7 (5): 1195–1202.
- [149] TAISHI T, TAKUMI T, MASASHI S, et al. Stable and controlled amphoteric doping by encapsulation of organic molecules inside carbon nanotubes [J]. Nature Materials, 2003, 2 (10): 683–688.
- [150] CORZILIUS B, AGAWALL S, DINSE KP, et al. Electron paramagnetic resonance and non-resonant microwave absorption of single wall carbon nanotubes [J]. Physica Status Solidi A, 2010, 244 (11): 3890–3895.
- [151] ESTER V, MAURIZIO P. Carbon nanotubes and microwaves: interactions, responses, and applications [J]. ACS Nano, 2009, 3 (12): 3819–3824.
- [152] FAN Z, LUO G, ZHANG Z, et al. Electromagnetic and microwave absorbing properties of multi-walled carbon nanotubes/polymer composites [J]. Materials Science & Engineering B, 2006, 132 (1): 85–89.
- [153] LIU Y, ZHANG Y, ZHANG C, et al. Aligned fluorinated single-walled carbon nanotubes as a transmission channel towards attenuation of broadband electromagnetic waves [J]. Journal of Materials Chemistry C, 2018, 6: 9399–9409.
- [154] TONG G, LIU Y, CUI T, et al. Tunable dielectric properties and excellent microwave absorbing properties of elliptical Fe₃O₄ nanorings [J]. Applied Physics Letters, 2016, 108 (7): No. 072905.
- [155] JIA X, WANG L, LI Y, et al. Synthesis and microwave absorption property of flexible magnetic film based on graphene oxide/carbon nanotubes and Fe₃O₄ nanoparticles [J]. Journal of Material Chemistry A, 2014, 2 (36): 14940–14946.
- [156] WANG W, GUO J, LONG C, et al. Flaky carbonyl iron particles with both small grain size and low internal strain for broadband microwave absorption [J]. Journal of Alloys & Compounds, 2015, 637: 106–111.
- [157] WANG A, WANG W, LONG C, et al. Facile preparation, formation mechanism and microwave absorption properties of porous carbonyl iron flakes [J]. Journal of Material Chemistry C, 2014, 2 (19): 3769–3776.
- [158] FAN X, GUAN J, LI Z, et al. One-pot low temperature solution synthesis, magnetic and microwave electromagnetic properties of single-crystal iron submicron cubes [J]. Journal of Materials Chemistry, 2010, 20 (9): 1676–1682.
- [159] LONG C, XU B, HAN C, et al. Flaky core-shell particles of iron@iron oxides for broadband microwave absorbers in S and C bands [J]. Journal of Alloys & Compounds, 2017, 709: 735–741.
- [160] LU MM, CAO MS, CHEN YH, et al. Multiscale assembly of grape-like ferroferric oxide and carbon nanotubes: a smart absorber prototype varying temperature to tune intensities [J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2015, 7 (34): 19408–19415.
- [161] ALAM RS, MORADI M, NIKMANESH H. Influence of multi-walled carbon nanotubes (MWCNTs)

- volume percentage on the magnetic and microwave absorbing properties of BaMg_{0.5}Co_{0.5}TiFe₁₀O₁₉/MWCNTs nanocomposites [J]. Materials Research Bulletin, 2016, 73: 261–267.
- [162] XU Y, YUAN L, CAI J, et al. Smart absorbing property of composites with MWCNTs and carbonyl iron as the filler [J]. Journal of Magnetism & Magnetic Materials, 2013, 343 (5): 239–244.
- [163] AFGHAHI SSS, PEYMANFAR R, JAVANSHIR S, et al. Synthesis, characterization and microwave characteristics of ternary nanocomposite of MWCNTs/doped Sr-hexaferrite/PANI [J]. Journal of Magnetism & Magnetic Materials, 2017, 423: 152–157.
- [164] WANG W, LI Q, CHANG C. Effect of MWCNTs content on the magnetic and wave absorbing properties of ferrite-MWCNTs composites [J]. Synthetic Metals, 2011, 161 (1–2): 44–50.
- [165] BIBI M, ABBAS SM, AHMAD N, et al. Microwaves absorbing characteristics of metal ferrite/ multiwall carbon nanotubes nanocomposites in X-band [J]. Composites B, 2017, 114: 139–148.
- [166] HUANG L, LIU X, DAN C, et al. Flaky FeSiAl alloy-carbon nanotube composite with tunable electromagnetic properties for microwave absorption [J]. Scientific Reports, 2016, 6: No. 35377.
- [167] XIA R, YIN Y, MIN Z, et al. High-frequency absorption of the hybrid composites with spindle-like Fe₃O₄ nanoparticles and multiwalled carbon nanotubes [J]. Nano, 2016, 11: No. 16397.
- [168] ZHANG Y, ZHANG A, DING L, et al. The effect of polymer spatial configuration on the microwave absorbing properties of non-covalent modified MWNTs [J]. Composites A, 2016, 81 (4): 264–270.
- [169] KACHUSOVA AO, ULIANOVA OA, DOTSENKO OA, et al. Effect of ultrasonic treatment on electromagnetic properties of composites based on multiwall carbon nanotubes at microwave frequency range [R] // 17th International Conference of Young Specialists on Micro/nanotechnologies & Electron Devices. Russia: Erlagol, 2016.
- [170] LUO K, YIN X, HAN M, et al. Carbon nanotubes modified with ZnO nanoparticles: high-efficiency electromagnetic wave absorption at high-temperatures [J]. Ceramics International, 2015, 41 (3): 4906–4915.
- [171] NOVOSELOV KS, GEIM AK, MOROZOV SV, et al. Electric field effect in atomically thin carbon films [J]. Science, 2004, 306 (5696): 666–669.
- [172] WANG C, HAN XJ, XU P, et al. The electromagnetic property of chemically reduced grapheme oxide and its application as microwave absorbing material [J]. Applied Physics Letters, 2011, 98 (7): No. 072906.
- [173] PAN G, ZHU J, MA S, et al. Enhancing the electromagnetic performance of Co through the phase-controlled synthesis of hexagonal and cubic Co nanocrystals grown on graphene [J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2013, 5 (23): 12716–12724.
- [174] FANG J, ZHA W, KANG M, et al. Microwave absorption response of nickel/graphene nanocomposites prepared by electrodeposition [J]. Journal of Materials Science, 2013, 48 (23): 8060–8067.
- [175] LI X, FENG J, DU Y, et al. One-pot synthesis of CoFe₂O₄/graphene oxide hybrids and their conversion into FeCo/graphene hybrids for lightweight and highly efficient microwave absorber [J]. Journal of Materials Chemistry A, 2015, 3 (10): 5535–5546.
- [176] SINGH VK, SHUKLA A, PATRA MK, et al. Microwave absorbing properties of a thermally reduced graphene oxide/nitrile butadiene rubber composite [J]. Carbon, 2012, 50 (6): 2202–2208.
- [177] CHEN XN, MENG FC, ZHOU ZW, et al. One-step synthesis of graphene/polyaniline hybrids by in situ intercalation polymerization and their electromagnetic properties [J]. Nanoscale, 2014, 6 (14): 8140–8108.
- [178] ZHANG B, LU C, LI H. Improving microwave adsorption property of ZnO particle by doping graphene [J]. Materials Letters, 2014, 116 (2): 16–19.
- [179] LIU P, HUANG Y, WANG L, et al. Preparation and excellent microwave absorption property of three component nanocomposites: polyaniline-reduced graphene oxide-Co₃O₄ nanoparticles [J]. Synthetic Metals, 2013, 177 (24): 89–93.
- [180] LIU P, HUANG Y, ZHANG X. Synthesis and excellent microwave absorption properties of graphene/ polypyrrole composites with Fe₃O₄ particles prepared via a co-precipitation method [J]. Materials Letters, 2014, 129 (21): 35–38.

- [181] ZHANG H, TIAN X, WANG C, et al. Facile synthesis of RGO/NiO composites and their excellent electromagnetic wave absorption properties [J]. Applied Surface Science, 2014, 314 (314): 228–232.
- [182] FENG W, WANG Y, CHEN J, et al. Reduced graphene oxide decorated with in-situ growing ZnO nanocrystals: facile synthesis and enhanced microwave absorption properties [J]. Carbon, 2016, 108: 52–60.
- [183] HAN M, YIN X, DUAN W, et al. Hierarchical graphene/SiC nanowire networks in polymer-derived ceramics with enhanced electromagnetic wave absorbing capability [J]. Journal of the European Ceramic Society, 2016, 36 (11): 2695–2703.
- [184] CHEN Y, ZHANG A, DING L, et al. A three-dimensional absorber hybrid with polar oxygen functional groups of MWNTs/graphene with enhanced microwave absorbing properties [J]. Composites B, 2017, 108: 386–392.
- [185] YU H, WANG T, BO W, et al. Graphene/polyaniline nanorod arrays: synthesis and excellent electromagnetic absorption properties [J]. Journal of Materials Chemistry, 2012, 22 (40): 21679–21685.
- [186] ZONG M, HUANG Y, ZHANG N, et al. Influence of (RGO)/(ferrite) ratios and graphene reduction degree on microwave absorption properties of graphene composites [J]. Journal of Alloys & Compounds, 2015, 644: 491–501.
- [187] DAN C, LIU X, YU R, et al. Enhanced microwave absorption properties of flake-shaped FePCB metallic glass/graphene composites [J]. Composites A, 2016, 89: 33–39.
- [188] 吴红焕. 短切碳纤维和炭黑的介电性能研究[D]. 西安: 西北工业大学硕士学位论文, 2007.
- [189] 高瑞. 碳/铁系化合物复合吸波材料的制备及性能研究[D]. 济南: 山东大学硕士学位论文, 2014.
- [190] ZENG J, XU J, TAO P, et al. Ferromagnetic and microwave absorption properties of copper oxide-carbon fiber composites [J]. Journal of Alloys & Compounds, 2009, 487 (1): 304–308.
- [191] YE W, LI W, SUN Q, et al. Microwave absorption properties of lightweight and flexible carbon fiber/magnetic particle composites [J]. RSC Advances, 2018, 8 (44): 24780–24786.
- [192] LIU Y, ZHANG Z, XIAO S, et al. Preparation and properties of cobalt oxides coated carbon fibers as microwave-absorbing materials [J]. Applied Surface Science, 2011, 257 (17): 7678–7683.
- [193] MIN D, ZHOU W, QING Y, et al. Highly oriented flake carbonyl iron/carbon fiber composite as thin-thickness and wide-bandwidth microwave absorber [J]. Journal of Alloys & Compounds, 2018, 744: 629–636.
- [194] 李宝毅, 张换换, 王东红, 等. 氧化处理对碳纤维表面碳纳米管修饰效果及其电磁性能的影响研究 [J]. 功能材料, 2018, 49 (10): 10075-10079.
- [195] 王永辉, 赛义德, 黄昊, 等. 铁纳米粒子/碳纤维/环氧树脂基复合材料的制备和吸波性能[J]. 材料研究学报, 2015, 29 (2): 81-87.
- [196] 熊超. 连续碳纤维/聚醚醚酮复合材料制备及其性能研究[J]. 南昌: 南昌大学硕士学位论文, 2018.
- [197] 马存庆. 碳纤维增强的石墨烯/Fe₃O₄ 复合膜的微波吸收和力学性能的研究[D]. 长春: 吉林大学硕士 学位论文, 2017.
- [198] 陶睿, 刘朝辉, 班国东, 等. 2 mm 短切碳纤维吸波涂层的制备与吸波性能[J]. 当代化工, 2017, 46 (10): 2018–2021.
- [199] 党柯. 多孔碳纤维的吸波性能及吸波机理研究[D]. 上海: 东华大学硕士学位论文, 2017.
- [200] 班国东, 刘朝辉, 叶圣天, 等. 碳纤维复合吸波材料的频散特性影响规律研究[J]. 表面技术, 2017, 46 (4): 205-211.
- [201] WANG S, XIAO N, ZHOU Y, et al. Lightweight carbon foam from coal liquefaction residue with broad-band microwave absorbing capability [J]. Carbon, 2016, 105: 224–226.
- [202] WANG J, XIANG C, LIU Q, et al. Ordered mesoporous carbon/fused silica composites [J]. Advanced Functional Materials, 2010, 18 (19): 2995–3002.
- [203] LI G, GUO Y, SUN X, et al. Synthesis and microwave absorbing properties of FeNi alloy incorporated ordered mesoporous carbon–silica nanocomposite [J]. Journal of Physics & Chemistry of Solids, 2012, 73 (11): 1268–1273.
- [204] WANG LX, GUAN YK, XU Q, et al. Efficient ferrite/Co/porous carbon microwave absorbing material based on ferrite@metal-organic framework [J]. Chemical Engineering Journal, 2017, 326: 945–955.

- [205] QIU X, WANG L, ZHU H, et al. Lightweight and efficient microwave absorbing materials based on walnut shell-derived nano-porous carbon [J]. Nanoscale, 2017, 9 (22): 7408–7418.
- [206] ZHAO HQ, CHENG Y, LV HL, et al. A novel hierarchically porous magnetic carbon derived from biomass for strong lightweight microwave absorption [J]. Carbon, 2019, 142: 245–253.
- [207] 黄飞. 生物质碳材料、Fe₃O₄/C 复合材料的制备与吸波性能研究[D]. 安徽淮北: 淮北师范大学硕士 学位论文, 2018.
- [208] 鲁明. 碳微米管及其复合材料的制备与吸波性能[D]. 哈尔滨: 哈尔滨工业大学硕士学位论文, 2013.
- [209] HUANG X, LU M, ZHANG X, et al. Carbon microtube/Fe₃O₄ nanocomposite with improved wave-absorbing performance [J]. Scripta Materialia, 2012, 67 (6): 613–616.
- [210] 于洪明. 碳微米管的合成及其性能研究[D]. 哈尔滨: 哈尔滨工业大学博士学位论文, 2011.
- [211] HUANG X, YAN X, XIA L, et al. A three-dimensional graphene/Fe₃O₄/carbon microtube of sandwich-type architecture with improved wave absorbing performance [J]. Scripta Materialia, 2016, 120: 107–111.
- [212] 冯春祥, 谭自烈. 碳化硅纤维研究近况和发展动向[J]. 新型炭材料, 199, (3-4): 78-84.
- [213] CHAUVET O, STOTO T, ZUPPIROLI L. Hopping conduction in a nanometer-size crystalline system: a SiC fiber [J]. Physical Review B, 1992, 46: 8139–8146..
- [214] FAREED A, FANG P, KOCZAK MJ, et al. Thermomechanical properties of SiC yarn [J] American Ceramic Society Bulletin, 1987, 66: 353–358.
- [215] JHA A, MOORE M. A study of the interface between silicon carbide fibre and lithium aluminosilicate glass ceramic matrix [J]. Glass Technology, 1992, 33: 30–37.
- [216] YANG ZF, GUHA AK, SIRKAR KK, Novel membrane-based synergistic metal extraction and recovery processes [J]. Industrial & Engineering Chemistry Research, 1996, 35: 1383–1394.
- [217] TAN E, KAGAWA Y, DERICIOGLU A. Electromagnetic wave absorption potential of SiC-based ceramic woven fabrics in the GHz range [J]. Journal of Materials Science, 2009, 44: 1172–1179.
- [218] MOUCHON E, COLOMBAN P. Microwave absorbent: preparation, mechanical properties and rf-microwave conductivity of SiC (and/or mullite) fibre reinforced Nasicon matrix composites [J] Journal of Materials Science, 1996, 31: 323–334.
- [219] 罗发, 周万减. 结构吸波材料中纤维的电性能和吸波性能[J] 材料工程, 2000, (2): 37-40.
- [220] 程海峰, 陈朝辉. 碳化硅短切纤维电磁特性改进研究[J], 宇航材料工艺, 1998, 28 (2): 55-59.
- [221] HUANG ZX, FENG C, SONG YC. Electromagnetic characteristic of continuous carbon fiber with Fe coating [C] // International Conference on Sensor Technology (ISTC 2001). International Society for Optics and Photonics, 2001, 4414: 366-369.
- [222] 雷永鹏, 王应德, 刘旭光. 含异质元素碳化硅纤维及其吸波性能研究进展[J]. 功能材料, 2007, 38: 3048-3051
- [223] CHOLLON G, ALDACOURROU B, CAPES L, et al. Thermal behaviour of a polytitanocarbosilane-derived fibre with a low oxygen content: the Tyranno Lox-E fibre [J], Journal of Materials Science, 1998, 33: 901–911.
- [224] 王亦菲, 冯春祥, 宋永才. 电阻率可调的 Si-Ti-C-O 纤维的研制[J]. 高技术通讯, 1999, 9 (5): 45-48.
- [225] 王亦菲, 赵鹏, 宋永才, 等. 富碳含钛碳化硅纤维的研制[J]. 新型炭材料, 2000, 15 (2): 57-60.
- [226] ISHIKAWA T, KOHTOKU Y, KUMAGAWA K. Production mechanism of polyzirconocarbo-silane using zirconium (IV) acetylacetonate and its conversion of the polymer into inorganic materials [J]. Journal of Materials Science, 1998, 33: 161–166.
- [227] YAMAOKA H, ISHIKAWA T, KUMAGAWA K. Excellent heat resistance of Si–Zr–CO fibre [J]. Journal of Materials Science, 1999, 34: 1333–1339.
- [228] 陈志彦, 王军, 李效东, 等. 先驱体法制备连续 Si-Fe-CO 吸波纤维的研究[J]. 航空材料学报, 2006, (2): 33-36.
- [229] 陈志彦, 王军, 李效东, 等. 连续含铁碳化硅纤维及其结构吸波材料的研制[J]. 复合材料学报, 2007, 24 (5): 72-76.
- [230] 陈志彦, 李效东, 王军. 连续 Si-Fe-CO 功能陶瓷纤维的制备及其表面分析[J]. 无机材料学报, 2006, 21 (1): 103-108.
- [231] 陆雪川, 陈立富, 李思维, 等. Fe掺杂和热处理对SiC纤维微结构与电性能影响规律的研究[J]. 功能

- 材料, 2014, (7): 7125-7129.
- [232] 王军. 含过渡金属的碳化硅纤维的制备及其电磁性能研究[D]. 长沙: 国防科技大学博士学位论文, 1997.
- [233] ISHIKAWA T, KOHTOKU Y, KUMAGAWA K, et al. High-strength alkali-resistant sintered SiC fibre stable to 2200°C [J]. Nature 1998, 391: 773–775.
- [234] 郑春满, 刘世利, 李效东, 等. 连续 SiC(Al) 纤维的耐超高温性能及其机理[J]. 物理化学学报, 2008, 24 (6): 971–976.
- [235] YU Y, TANG X, LI X. Characterization and microstructural evolution of SiC(OAl) fibers to SiC(Al) fibers derived from aluminum-containing polycarbosilane [J]. Composite Science and Technology, 2008, 68: 1697–1703.
- [236] MOCAER D, PAILLER R, NASLAIN R, et al. Si-CN ceramics with a high microstructural stability elaborated from the pyrolysis of new polycarbosilazane precursors [J]. Journal of Materials Science, 1993, 28: 2615–2631.
- [237] JONES RE, PETRAK D, RABE J, et al. SYLRAMIC™ SiC fibers for CMC reinforcement [J]. Journal of Nuclear Materials, 2000, 283: 556–559.
- [238] LIPOWITZ J, RABE J, ZANGVIL A, et al. Structure and properties of SylramicTM silicon carbide fiber: a polycrystalline, stoichiometric β-SiC composition [J], Ceramic Engineering and Science Proceedings, 1997, 18: 147–157.
- [239] YANG DX, SONG YC, YU YX, et al. Fabrication of SiC fibers from yttrium-containing polycarbosilane [J]. Transactions of Nonferrous Metals Society of China, 2012, 22: 879–886.
- [240] LONG X, SHAO CW, WANG SS, et al. Nanochannel diffusion-controlled nitridation of polycarbosilanes for diversified SiCN fibers with interfacial gradient-SiC_xN_y phase and enhanced high-temperature stability [J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2019, 11: 12993–13002.
- [241] LONG X, SHAO CW, WANG J. Continuous SiCN fibers with interfacial SiC_xN_y phase as structural materials for electromagnetic absorbing applications [J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2019, 11: 22885–22894.
- [242] JIANG YG, WANG YD, LAN XY, et al. Preparation of C-shaped silicon carbide fibers [J]. Journal of Materials Science, 2004, 39: 5881–5882.
- [243] 王应德、王娟. 异型 (三叶型) 截面碳化硅纤维制备工艺研究[J]. 高技术通讯、2000、10 (8): 91-93.
- [244] 王应德, 冯春祥, 王娟, 等. 具备雷达吸波特性的三叶型碳化硅纤维的研制[J]. 复合材料学报, 2001, 18 (1): 42-45.
- [245] WANG Y, CHEN Y, ZHU M, et al. Development for silicon carbide fibers with trilobal cross section [J]. Journal of Materials Science Letters, 2002, 21: 349–350.
- [246] 刘旭光. 复杂异形截面碳化硅纤维的制备与性能[D]. 长沙: 国防科学技术大学硕士学位论文, 2005.
- [247] 殷玲玲. 同板多形碳化硅纤维的制备及其性能研究[D]. 长沙: 国防科学技术大学硕士学位论文, 2004.
- [248] CHIU SC, YU HC, LI YY. High electromagnetic wave absorption performance of silicon carbide nanowires in the gigahertz range [J]. Journal of Physics and Chemistry C 2010, 114: 1947–1952.
- [249] HAN M, YIN X, HOU Z, et al. Flexible and thermostable graphene/SiC nanowire foam composites with tunable electromagnetic wave absorption properties [J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2017, 9: 11803–11810.
- [250] LI XL, YIN XW, XU HL, et al. Ultralight MXene-coated, interconnected SiCnws three-dimensional lamellar foams for efficient microwave absorption in the X-Band [J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2018, 10: 34524–34533.
- [251] 姜勇刚, 王应德, 蓝新艳, 等. C 形、中空截面碳化硅纤维的成形工艺研究[J]. 宇航材料工艺, 2004, (3): 22-26.
- [252] 邢素丽, 王军, 曾竟成, 等. 溶胶凝胶法制备碳化硅陶瓷及其影响因素[J]. 长沙电力学院学报: 自然科学版, 2002, 17 (1): 82-84.
- [253] OKABE Y, HOJO J, KATO A. Formation of fine silicon carbide powders by a vapor phase method [J]. Journal of the Less Common Metals, 1979, 68: 29–41.
- [254] LIU HS, FANG XY, SONG WL, et al. Modification of band gap of β-SiC by N-doping [J]. Chinese

- Physics Letters, 2009, 26 (6): 239-242.
- [255] DOU Y, JIN HB, CAO MS, et al. Structural stability, electronic and optical properties of Ni-doped 3C–SiC by first principles calculation [J]. Journal of Alloys & Compounds, 2011, 509: 6117–6122.
- [256] 赵东林, 周万城, 万伟. 纳米 Si/C/N 复相粉体的微波介电特性[J]. 物理学报, 2001, (12): 2471-2476.
- [257] 吕振林, 高积强. 添加元素对反应烧结碳化硅导电特性的影响[J]. 西安交通大学学报, 2000, 34 (2): 92-94.
- [258] SU X, ZHOU W, XU J, et al. Preparation and dielectric property of Al and N co-doped SiC powder by combustion synthesis [J]. Journal of the American Ceramic Society, 2012, 95: 1388–1393.
- [259] YAO Y, JANIS A, KLEMENT U. Characterization and dielectric properties of β-SiC nanofibres [J]. Journal of Materials Science, 2008, 43: 1094–1101.
- [260] RIEDEL R, KIENZLE A, DRESSLER W, et al. A silicoboron carbonitride ceramic stable to 2000°C [J]. Nature, 1996, 382: 796–798.
- [261] PRASAD RM, MERA G, MORITA K, et al. Thermal decomposition of carbon-rich polymer-derived silicon carbonitrides leading to ceramics with high specific surface area and tunable micro-and mesoporosity [J]. Journal of the European Ceramic Society, 2012, 32: 477–484.
- [262] 张伟刚. 化学气相沉积: 从烃类气体到固体碳[M]. 北京: 科学出版社, 2007.
- [263] YE F, ZHANG L, YIN X, et al. Thermodynamic and kinetic studies on the deposition of silicon carbon nitride from CH₃SiCl₃–C₃H₆–NH₃–H₂–Ar and its excellent electromagnetic absorbing property [J]. Journal of Alloys & Compounds, 2014, 589: 579–589.
- [264] XUE J, YIN X, YE F, et al. Thermodynamic analysis on the co-deposition of SiC–Si₃N₄ composite ceramics by chemical vapor deposition using SiCl₄–NH₃–CH₄–H₂–Ar mixture gases [J]. Journal of the American Ceramic Society, 2013, 96: 979–986.
- [265] ZHAO WY, SHAO G, JIANG MJ, et al. Ultralight polymer-derived ceramic aerogels with wide bandwidth and effective electromagnetic absorption properties [J]. Journal of the European Ceramic Society, 2017, 37 (13): 3973–3980.
- [266] ZHAO WY, SHAO G, HAN SX, et al. Facile preparation of ultralight polymer-derived SiOCN ceramic aerogels with hierarchical pore structure [J]. Journal of the American Ceramic Society, 2019, 102: 2316–2324.
- [267] SHAO G, LIANG JF, ZHAO WY, et al. Co decorated polymer-derived SiCN ceramic aerogel composites with ultra-broad microwave absorption performance [J]. Journal of Alloy & Compounds, 2020, 813: 152007–152015.
- [268] SHAO G, LIANG JF, ZHAO WY, et al. Microwave induced synthesis of SiC nanowires on carbon riched SiCNO ceramic aerogels with excellent electromagnetic wave absorption performance [J]. Carbon, 2019 (under review).
- [269] 赵婉瑜. 聚合物先驱体陶瓷气凝胶的吸波性能调控及机理研究[D]. 郑州: 郑州大学博士学位论文, 2018.
- [270] ZENG YH, DAI N, CHENG Q, et al. Preparation and characterization of phosphorus-doped silicon nanocrystals in SiC_x films [J]. Materials Science in Semiconductor Processing, 2013, 16: 598–604.
- [271] 赵东林, 周万城. 结构吸波材料及其结构型式设计[J]. 兵器材料科学与工程, 1997, (6): 53-57.
- [272] 彭智慧, 曹茂盛, 袁杰, 等. 雷达吸波材料设计理论与方法研究进展[J]. 航空材料学报, 2003, 23 (2): 58-63.
- [273] 王应德, 冯春祥, 王娟, 等.具备吸收雷达波功能的三叶型碳化硅纤维研制[J]. 复合材料学报, 2001, 18 (1): 42-45.
- [274] 欧阳国恩, 刘心慰, 岳曼君. SiC-C 纤维有机先驱体流变可纺性研究[J]. 复合材料学报, 1995, 12 (3): 46-52
- [275] 王军, 宋永才, 冯春祥. 具有微波吸收功能的掺混型碳化硅纤维的研制[J]. 功能材料, 1997, 28 (6): 619-622.
- [276] 王军, 宋永才, 冯春祥. 含钛碳化硅纤维的制备及其微波吸收特性[J]. 材料研究学报, 1998, 12 (4): 419-422.
- [277] 王军, 宋永才, 冯春祥. 聚碳硅烷/纳米铁粉的热裂解[J]. 材料研究学报, 1998, 12 (2): 195-198.

- [278] 刘军. 先驱体转化法制备低电阻率 Si-C-O 纤维[D]. 长沙: 国防科技大学博士学位论文, 2000.
- [279] 王娟. 低电阻率的制备与研究[D]. 长沙,国防科技大学硕士学位论文,2001.
- [280] YAMAMURA T, ISGIKAWA T, SHIBUYA M. Development of a new Si-Ti-C-O fiber using an organometallic polymer precursor [J]. Journal of Materials Science, 1988, 23: 2589–2594.
- [281] YAMAMURA T, ISHIKAWA T, SHIBUYA M. Electromagnetic wave absorbing material; 美国, US 5094907 [P]. 1992–10–03.
- [282] SONG YC, FENG CX, TAN Z, et al. Structure and properties of polytitanocarbosilane as the precursor of SiC-TiC fibre [J] Journal of Materials Science Letters, 1990, 9: 1310–1313.
- [283] 陈志彦, 王军, 李效东, 等. 功能化碳化硅陶瓷先驱体聚铁碳硅烷的合成及熔融纺丝[J]. 浙江理工大学学报, 2005, (1): 13-17.
- [284] 胡天娇. 具有轴向周期渐变结构的功能梯度碳化硅纤维的研制[D]. 长沙: 国防科学技术大学博士学位论文, 2012.
- [285] NARIWA M, ITOI Y, OKAMURA K. Electrical resistivity of Si-Ti-C-O fibers after rapid heat treatment [J]. Journal of Materials Science, 1995, 30 (10): 3401-3406.
- [286] TAKEDA M, SAEKI A, SAKAMOTO JI, et al. Properties of polycarbosilane-derived silicon carbide fibers with various C/Si compositions [J]. Composites Science and Technology, 1999, 59 (6): 787–792.
- [287] CHOLLON G, PAILLER R, CANET R, et al. Correlation between microstructure and electrical properties of SiC-based fibres derived from organosilicon precursors [J]. Journal of the European Ceramic Society, 1998, 18: 125–133.
- [288] 程海峰, 陈朝辉, 李永清, 等. 短切碳化硅纤维微波电磁参数改性研究[J]. 宇航材料工艺, 1999, 29 (4): 41-44.
- [289] HU TJ, LI XD, LI GY, et al. SiC fibers with controllable thickness of carbon layer prepared directly by preceramic polymer pyrolysis routes [J]. Material Science and Engineering B, 2010, 176: 706–710.
- [290] BUNSELL A, PIANT A. A review of the development of three generations of small diameter silicon carbide fibres [J]. Journal of Materials Science, 2006, 41 (3): 823–839.
- [291] ISHIKAWA T. Recent developments of the SiC fiber Nicalon and its composites, including properties of the SiC fiber Hi-Nicalon for ultra-high temperature [J]. Composites Science and Technology, 1994, 51 (2): 135–144.
- [292] MAH T, HECHT NL, MCCULLUM DE, et al. Thermal stability of SiC fibres (Nicalon@) [J]. Journal of Materials Science, 1984, 19: 1191–1201.
- [293] KUMAGAWA K, YAMAOKA H, SHIBUYA M, et al. Fabrication and mechanical properties of new improved Si-M-C-(O) Tyranno fiber [J]. Ceramic Engineering and Science Proceedings, 1998, 19 (3): 65–72
- [294] ICHIKAWA H. Polymer-derived ceramic fibers [J]. Annual Review of Materials Research, 2016, 46: 335–356.
- [295] SCHOLZ R, MARQUES FDS, RICCARDI B. Electrical conductivity of silicon carbide composites and fibers [J]. Journal of Nuclear Materials, 2002, 307–311: 1098–1101.
- [296] MU Y, ZHOW WC, HU Yang, et al. Temperature-dependent dielectric and microwave absorption properties of SiC_f/SiC-Al₂O₃ composites modified by thermal cross-linking procedure [J]. Journal of the European Ceramic Society, 2015, 35: 2991–3003.
- [297] HUANG ZB, KANG WB, QING YC, et al. Influences of SiC_f content and length on the strength, toughness and dielectric properties of SiC_f/LAS glass-ceramic composites [J]. Ceramics International, 2013, 39: 3135–3140.
- [298] MU Y, ZHOU WC, WANG HY, et al. Mechanical and dielectric properties of 2.5D SiC_f/SiC–Al₂O₃ composites prepared via precursor infiltration and pyrolysis [J]. Materials Science & Engineering A, 2014, 596: 64–70.
- [299] QING YC, MU Y, ZHOU YY, et al. Multiwalled carbon nanotubes-BaTiO₃/silica composites with high complex permittivity and improved electromagnetic interference shielding at elevated temperature [J]. Journal of the European Ceramic Society, 2014, 34: 2229–2237.
- [300] HU Y, LUO F, YANG ZN, et al. Improvement dielectric and microwave properties of SiC_f/SiC-AlPO₄ composites prepared by precursor infiltration and pyrolysis process [J]. Journal of Alloys and Compounds,

- 2017, 699: 498-504.
- [301] 叶昉. 结构吸波型 SiC_f/Si(B)CN 的设计/制备基础与性能优化[D]. 西安: 西北工业大学博士学位论文, 2015.
- [302] 刘海韬, 黄文质, 周永江. 高温吸波结构材料[M]. 北京: 科学出版社, 2017.
- [303] LANDY NI, SAJUYIGBE S, MOCK JJ, et al. Perfect metamaterial absorber [J]. Physical Review Letters, 2008, 100 (20): No. 207402.
- [304] SCHURIG D, MOCK J, JUSTICE B, et al. Metamaterial electromagnetic cloak at microwave frequencies [J]. Science, 2006, 314 (5801): 977–980.
- [305] LIU R, JI C, MOCK J, et al. Broadband ground-plane cloak [J]. Science, 2009, 323 (5912): 366-369.
- [306] TENNANY A, CHAMBERS B. Adaptive radar absorbing structure with PIN diode controlled active frequency selective surface [J]. Smart Materials and Structures, 2004, 13 (1): 122–125.
- [307] GOELDEN F, GAEBLER A, MUELLER S, et al. Liquid-crystal varactors with fast switching times for microwave applications [J]. Electronics Letters, 2008, 44 (7):480–481.
- [308] HU W, DICKIE R, CAHILL R, et al. Liquid crystal tunable mm wave frequency selective surface [J]. IEEE Microwave and Wireless Components Letters, 2007, 17 (9): 667–669.
- [309] BUSHBECK MD, CHAN CH. A tuneable, switchable dielectric grating [J]. IEEE Microwave and Guided Wave Letters, 1993, 3 (9): 296–298.
- [310] 吴杨慧, 王俊杰, 赖森锋, 等. 用于航空电磁防护和智能隐身的光学透明柔性宽带吸波器的试验研究[J]. 航空科学技术, 2019, 30 (5): 70-74.
- [311] SUN NX, SRINIVASAN G. Voltage control of magnetism in multiferroic heterostructures and devices. Spin, 2012, 2: No. 1240004.
- [312] XUAN HC, WANG LY, ZHANG YX, et al. Electric field control of magnetism without magnetic bias field in the Ni/Pb(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O₃–PbTiO₃/Ni composite [J]. Applied Physics Letters, 2011, 99: No. 032509.
- [313] DENG C, ZHANG Y, MA J, et al. Magnetic-electric properties of epitaxial multiferroic NiFe₂O₄- BaTiO₃ heterostructure [J]. Journal of Applied Physics, 2007, 102 (7): No. 074114.
- [314] RAO W, WANG YB, WANG YA, et al. Magnetoelectric properties of Ba_{0.8}Sr_{0.2}TiO₃-CoFe₂O₄ multilayered composite film via sol–gel method [J]. Journal of Materials Science: Materials in Electronics, 2013, 24 (11): 4192–4196.
- [315] ZHAO SS, ZHOU ZY, PENG B, Quantitative determination on ionic-liquid-gating control of interfacial magnetism [J]. Advanced Materials, 2017, 29 (17): No. 1606478.
- [316] LAN CH, HU XW, JIANG ZH. Interaction of electromagnetic waves with two-dimensional metal covered with radar absorbing material and plasma [J]. Plasma Science and Technology, 2008, 10 (6): 717–723.
- [317] YUAN CX, ZHOU ZX, ZHANG JW, et al. Properties of propagation of electromagnetic wave in a multilayer radar-absorbing structure with plasma- and radar-absorbing material [J]. IEEE Transactions on Plasma Science, 2011, 39 (9): 1768–1775.
- [318] BAI B , LI X , XU J , et al. Reflections of electromagnetic waves obliquely incident on a multilayer stealth structure with plasma and radar absorbing material [J]. IEEE Transactions on Plasma Science, 2015, 43 (8): 2588–2597.
- [319] 李泽斌, 王海露, 袁承勋, 等. 等离子体复合雷达吸波材料的电磁特性[J]. 电波科学学报, 2018, 33 (6): 695-700.
- [320] 冯永宝, 丘泰. 传输/反射法测量微波衰减材料电磁参数的研究[J]. 电波科学学报, 2006, 21 (2): 293-297.
- [321] 曹江. 介质材料电磁参数测量综述[J]. 宇航计测技术, 1994, 13 (3): 30-34.
- [322] 李恩. 吸波材料电磁参数在 X 波段的变温测试[D]. 成都: 电子科技大学硕士学位论文, 2003.
- [323] 王祥震. 宽带电磁参数测量系统的研究[D]. 南京: 南京信息工程大学硕士学位论文, 2016.
- [324] COURTNEY CC, MOTIL W. One-port time-domain measurement of the approximate permittivity and permeability of materials [J].IEEE Transactions on Microwave Theory & Techniques, 1999, 47 (5): 551–555.

- [325] NIAN F. A time-domain method for measuring the permittivity and permeability of materials [R] // Presented at 2008 International Conference on Microwave and Millimeter Wave Technology, Nanjing, 2008.
- [326] ZHAO C, JIANG Q, JING S. Calibration-independent and position-insensitive transmission/reflection method for permittivity measurement with one sample in coaxial line [J]. IEEE Transactions on Electromagnetic Compatibility, 2011, 53 (3): 684–689.
- [327] PIUZZI E, CANNAZZA G, CATALDO A, et al. Measurement system for evaluating dielectric permittivity of granular materials in the 1.7-2.6 GHz band [J]. IEEE Transactions on Instrumentation & Measurement, 2015, 65 (5): 1051–1059.
- [328] 张军英, 张雨, 姜维维. 微波材料的电磁参数测试方法[J]. 工程塑料应用, 2012, 40 (5): 107-110.
- [329] 戴雅琪. 吸波材料微波电磁参数同轴法自动测量系统研究[D]. 武汉: 华中科技大学硕士学位论文, 2015.
- [330] 葛鹰. 吸波材料及其电磁性能的测定[D]. 广州: 广东工业大学硕士学位论文, 2009.
- [331] 王娟. 自由空间法微波参数测试技术[D]. 成都: 电子科技大学硕士学位论文, 2013.
- [332] 郭芳, 胡楚锋, 李南京. 雷达吸波材料反射率远场测试方法研究[J]. 计算机测量与控制, 2007, 15 (7): 931-932.



陈政伟,男,1986 年 11 月生,现工作于北京航天长征 飞行器研究所,任防热研究设 计试验室副主任,从事飞行器 热防护设计及相关理论研究工 作,主持完成多个项目的研究 及验证工作。



范晓孟,河南许昌人,2015 年毕业于西北工业大学,获博士学位,而后赴德国埃尔朗根—纽伦堡大学进行博士后研究; 于2017年应聘为西北工业大学材料学院副教授。主要研究方向为多功能一体化陶瓷基复合材料,先后参与到了多项国家自然科学基金的研究工作中,

累计发表学术论文 40 余篇。



黄小萧,黑龙江桦南人, 中共党员。哈尔滨工业人事 授、博士研究生导师。及功 纳米碳及陶瓷材料制备及 SCI 纳米碳及陶研究工作,发表 SCI 论文 100 余篇,申请国人大 专利 30 余项,作为负国大 专利 30 余项,作为负国大 国家套校企重大合作基金 家及省部级科研项目,荣获黑 龙江省自然科学一等奖、技术发明一等奖、二等 奖各一项,出版专著《特种陶瓷工艺原理》一部。 荣获黑龙江省龙江学者特聘教授荣誉称号。



贾德昌,1969年生,教授/博导,哈尔滨工业大学材料学院特种陶瓷研究所所长、"先进结构功能一体化材料与绿色制造技术"工信部重点实验室主任。长江学者特聘教授,国家杰青基金获得者,科技部中青年科技创新领军人才,中组部首批"万人计划"入选者,百

千万人才工程国家级人选、国家级"有突出贡献的中青年专家";国务院特殊津贴专家;九三学社哈工大委员会主委;第十二届、第十三届全国政协委员。

主要从事先进陶瓷与陶瓷基复合材料及其在航天防热部件上的应用等方面的科研和教学工作。主持和参与国家自然科学基金、863、重大专项和重点研发计划等各类科研课题 50 项。研制出具有自主知识产权多个体系几十种新型复相陶瓷及陶瓷基复合材料,攻克其工程化应用中多项关键技术并获成功应用;获国家技术发明二等奖 1 项,省部级科技进步一奖 5 项、二等奖 3 项;1 项参研成果入选中国高校十大科技进展;授权国家发明专利 60 项;发表与合作发表学术论文被 SCI 收录360 篇、EI 收录 320 篇,SCI 他引 5000 余次;分别由科学出版社、台湾沧海书局和哈尔滨工业大学出版社等出版专著/教材 7 部。



李均,四川射洪人,中共 党员。副教授、博士研究生导 师。

从事钙钛矿型功能材料的制备及微波电磁特性研究工作,发表 SCI 论文 30 余篇,申请国家发明专利 7 项,作为负责人承担国家自然科学基金青年基

金、军口863、军委科技委科技创新特区项目、国家博士后基金等国家及省部级科研项目。

荣获哈尔滨工业大学第七届青年教师教学基本功竞赛一等奖,担任教育部大学物理教指委文 科物理委员会委员。



邵刚,本科、硕士毕业于 郑州大学,2013年美国中佛罗 里达大学获得博士学位。现任 郑州大学材料科学与工程学院 副教授。

兼任中国硅酸盐学会特种 陶瓷分会青年工作委员会副秘 书长、中国机械工程学会工程

陶瓷专业委员会理事。

主要从事聚合物先驱体转化陶瓷高温极端环境传感器的设计及性能评估,轻质、宽频吸波材料的设计与性能研究。发表 SCI 论文 50 余篇, H 因子 21。

获中国青少年科技创新奖、河南省科学技术 进步二等奖,河南省自然科学一等奖,河南省自 然科学优秀学术论文一等奖、二等奖等奖励。



邵长伟,博士,副研究员、硕士生导师。1983年10月出生于山东滕州,2005年7月毕业于兰州大学化学与化工学院,2010年7月毕业于清华大学化学系并获得博士学位,随后加入国防科技大学新型陶瓷纤维及其复合材料重点实验室。

主要从事元素有机聚合物与高性能陶瓷纤维等研究工作,负责或参与完成了国家自然科学基金、武器装备预研基金、科技部 863、军品配套等科研项目。

在 ACS Appliled Materials and Interfaces、 Journal of the European Ceramic Society、Dalton Transactions等材料和化学领域专业期刊发表研究 论文 30 余篇,授权国家发明专利 10 余项,获军 队科技进步一等奖 1 项,荣立三等功 1 次。



王海龙,2000 年毕业于郑州工业大学,2004 和2007 年在郑州大学获得硕士和博士学位,曾在清华大学、韩国材料研究所 (KIMS) 进行访问学习。现任郑州大学材料科学与工程学院副院长、教授,绿色选冶与加工国家地方联合工程研究中心副主任。

主要从事超高温陶瓷及复合材料的微结构设计、强韧化、制备工艺和性能研究。发表 SCI 论文 50 多篇。获首届中国青少年科技创新奖、宝钢优秀教师奖、河南省优秀教师、河南省高校科技创新人才、郑州市创新领军人才、河南省科技进步二等奖 3 项。

兼任中国硅酸盐学会特种陶瓷分会理事会理事、中国机械工程学会工程陶瓷专业委员会理事、 J. Am. Ceram. Soc. 、Ceram. Int. 等期刊审稿人。



杨治华,男,1975年生,博士,副研究员/博士生导师,哈尔滨工业大学特种陶瓷研究所常务副所长,先进焊接与连接国家重点实验室主任助理,先进结构功能一体化材料与绿色制造技术工信部重点实验室主任助理。中国硅酸盐学会特陶分会理事,特陶分会青年工

作委员会副主任,中国机械工程学会工程陶瓷专业委员会理事。主要从事先进陶瓷及其复合材料方面的科研工作,在 SiBCN、BN 等多种体系陶瓷复合材料在极端服役环境下关键部件上的应用基础研究方面取得了多项研究成果。承担国家自然科学基金、科技部重点研发计划课题、军品纵向等项目科研项目 20 余项。发表 SCI 论文 100 余篇,授权国家发明专利 40 余项。荣获省部级一等奖 2项,中国硅酸盐学会青年科技奖提名奖以及中国硅酸盐学会特陶分会首届特陶学术奖等奖项。



殷小玮教授,1973 年生. 在西北工业大学获得学士、硕士和博士学位,2003 年获以色列 Lady Davis 基金会博士后奖学金,2004 年获德国洪堡基金会研究奖学金,2008 年入选教育部新世纪优秀人才支持计划。2006 年 6 月回国后,任西北工业大学材料学院教授,2015 年

5月任材料学院副院长,2018年11月任西北工业

大学研究生院常务副院长。主要围绕结构功能一体化陶瓷基复合材料方向主持完成国家自然科学基金、973、863 等 10 余项国家课题,以第一作者或通讯作者发表 SCI 论文 70 篇,SCI 引用 3100余次,H 因子 31。获 2016 年教育部自然科学一等奖 (排名 1)、2012 年军队科技进步一等奖 (排名 3)、2016 年陕西省自然科学一等奖 (排名 4),2017年陕西省优秀博士学位论文指导教师。

2019年11月26日不幸因病逝世。



张锐,教授,博士生导师, 国务院特殊津贴专家,1990年 和1995年在清华大学获得本科 和硕士学位,2004年在中国科 学院上海硅酸盐研究所获得博 士学位。现任郑州航空工业管 理学院副校长,2018~2023教 育部材料类专业教学指导委员

会委员,中国硅酸盐学会理事。主要从事微波烧结 SiC 基复合材料、电磁波吸收材料等研究。发表 SCI 论文 260 多篇,申请中国发明专利 57 项 (授权 41 项);编著教材 5 部。获国家教学成果二等奖、宝钢教育基金优秀教师奖、河南省首届自然科学一等奖、河南省科技进步二等奖,2017 年、2018年英国皇家化学学会全球 Top1% 高被引中国作者等奖励。主持国家自然科学基金委项目、教育部新世纪人才、河南省杰出人才、河南省杰出青年基金、河南省国际合作项目等科研项目 40 多项。



张西军,男,汉族,1976年生,航天材料及工艺研究所研究员,主要从事隐身材料技术研究工作,负责多项总装、航天科技集团、航天一院等研究课题,为我国型号发展做出了重要贡献。曾先后获国防科技进步二等奖2项,三等奖1项,军事科技进步二等奖1项,

授权专利10余项。



赵彪,1988年生,多伦多 大学博士后,副教授。现任郑 州航空工业管理学院特聘教授。

主要从事电磁波吸收与屏蔽材料的制备。发表 SCI 论文 60 多篇,其中 ESI 高被引论文 12 篇,被引用 3100 多次,H-因子 34。获河南省科学技术进

步二等奖、河南省自然科学一等奖,入选河南省优秀博士学位论文、英国皇家化学学会 2018 Top1%高被引作者。Frontiers in Materials 期刊吸波专题客座编辑、Eng. Sci.期刊编辑委员会成员、中国超材料学会青年理事、河南省青年科技工作者协会理事,英国皇家化学学会、美国化学学会等出版社 30 多种期刊审稿人,Ceram. Int.、Chem. Eng. J.、J. Alloys & Compounds 等国际期刊优秀审稿人。



周延春,1985 年毕业于清华大学,1988 和1991 年在中科院金属所获得硕士和博士学位。现任航天材料及工艺研究所研究员,中国运载火箭研究院首席技术专家。

主要从事高温陶瓷及复合材料的多层次结构设计、制备和性能研究。发表 SCI 论文 400

多篇,被引用 13800 多次, H 因子 62。获中科院院长奖学金特别奖、国家科技进步二等奖、辽宁省自然科学一等奖、美国陶瓷学会 Global Star 奖、国际衍射数据中心 (ICDD) 贡献奖等奖励。

1999 年获国家杰出青年基金,2010 年当选美国陶瓷学会 Fellow 和世界陶瓷科学院院士,2013年当选亚太材料科学院院士。担任《现代技术陶瓷》主编、Journal of the American Ceramic Society、Journal of Materials Reearch、Journal of Advanced Ceramics.等9个国际期刊的副主编或编委。



周忠祥,哈尔滨工业大学教授、博士生导师,"十二五"国家""863"计划主题专家,教育部学位授权评审通讯评议专家,"长江特聘教授"通讯评审专家,入选中科院"百人计划",黑龙江省杰出青年基金获得者,航天科技集团公司

红外探测技术研发中心学术委员会委员,《电波科学学报》和《飞控与探测》期刊编委。

主要研究方向包括光电功能材料与器件、非线性光学与光信息处理、隐身材料与隐身技术、等离子体与电磁波相互作用、无铅压电材料与器件以及多铁材料。近年来发表 SCI 收录论文 200 余篇,授权发明专利 20 余项,主持和参与探索一代、军口"863"、国防科技创新特区、国家自然科学基金等等科研课题 30 余项,获黑龙江省自然科学技术二等奖 2 项,在高等教育出版社和科学出版社分别出版教材/专著各 1 部。