

# 陶瓷吸波材料的研究现状

## Current Status of Ceramics Materials in Electromagnetic Wave Absorbing

孙晶晶, 李建保, 张 波, 翟华峰, 孙格靓

(清华大学新型陶瓷与精细工艺国家重点实验室, 北京 100084)

SUN Jing-jing, LI Jian-bao, ZHANG Bo, ZHAI Hua-zhang, SUN Ge-liang

(State Key Laboratory of New Ceramics and Fine Processing,

Tsinghua University, Beijing 100084, China)

**摘要:** 简述了电磁波吸收的基本原理, 吸收材料的种类; 详细介绍了陶瓷吸波材料的国内外研究现状, 其中以碳化硅和铁氧体为重点; 最后简述了本实验室的一些相关工作。

**关键词:** 电磁波吸收; 碳化硅; 铁氧体; 陶瓷材料

中图分类号: TM25 文献标识码: A 文章编号: 1001-4381 (2003) 02-0043-05

**Abstract:** This paper first summarizes simply the mechanism of the electromagnetic wave absorbing as a background knowledge, and the types of absorbing materials according to different standards. Secondly, the current status of ceramic absorbing materials is reviewed in detail, which takes the examples of silicon carbon and ferrite. Finally, the investigation in this field of our lab is introduced.

**Key words:** electromagnetic wave absorbing; silicon carbon; ferrite; ceramic material

随着未来战争对武器装备隐形要求的不断提高, 人们生活中电磁辐射的不断增多, 研究材料对电磁波的吸收能力, 有迫切的实用价值<sup>[1,2]</sup>。所谓吸波材料, 是指能够将电磁波转换成为其它形式的能量 (如机械能、电能和热能) 而消耗掉的材料。经合理的材料选择、结构设计和适当的制备工艺, 吸波材料可以吸收所入射电磁波的大部分能量<sup>[3]</sup>。

## 1 吸波的基本原理

对电磁波的传输过程可简述如下: 当电磁波在空气中传播而遇到媒质时, 由于媒质的阻抗与自由空间的阻抗不匹配, 电磁波在媒质与空气的前界面发生反射。除反射波外, 透射波进入媒质内部并在其中传播。在传播途中, 由于电磁波与媒质相互作用而发生能量损耗。当电磁波遇到媒质与空气的后界面时, 再次出现阻抗不匹配, 从而一部分电磁波出射进入空气; 另一部分被后界面反射回而继续在媒质中重复上述过程<sup>[4]</sup>。

电磁波的吸收, 实质上取决于吸收体与空气媒质的波阻抗是否匹配。因为只有两者的波阻抗匹配, 电磁波才能入射到吸收体中, 不会被大量反射; 而当电磁波由波阻抗为  $z_0$  的自由空间入射到无限大波阻抗为  $z_1$  的介电性表面或磁性表面, 将产生部分反射<sup>[2]</sup>。

反射系数 ( $R$ ) 一般定义为:

$$R = \frac{z_1 - z_0}{z_1 + z_0}$$

其中:  $z_0 = \frac{\mu_0}{\epsilon_0} \approx 377 \Omega$ ;  $z_1 = \frac{\mu_1}{\epsilon_1}$ 。

要获得反射为零, 必须  $R = 0$  (即  $z_1 = z_0$ )。因此, 理想的吸波材料应是  $\mu_1/\epsilon_1 = \mu_0/\epsilon_0$ 。但在微波频段,  $\mu_1$  一般与  $\epsilon_1$  的值相差较远, 所以必须选用特定材料, 采用特定设计来达到与自由空间波阻抗匹配的目的。

对于有限厚度的介质而言, 其波阻抗的表达式为:

$$z = z_0 \frac{\mu_r}{\epsilon_r} \tanh(j \frac{2\pi l}{\lambda} \sqrt{\epsilon_r \mu_r})$$

此时, 波阻抗是相对复介电常数  $\epsilon_r$  和相对复磁导率  $\mu_r$  的函数。

因此, 电磁波吸收性能最终与材料本身的性质——电磁参数: 复介电常数和复磁导率密切相关。

## 2 吸波材料的种类

根据不同的标准, 种类繁多的吸波材料可以分为以下几种:

(1) 按成型工艺和承载能力, 可分为涂覆型吸波

材料和结构型吸波材料。涂覆型吸波材料是具有电磁波吸收功能的涂料; 结构型吸波材料则兼具承载和吸波的双重功能, 其结构形式有蜂窝状、角锥状和波纹状等<sup>[5]</sup>。

(2) 按材料损耗机理, 可分为介电性吸波材料和磁性吸波材料<sup>[2]</sup>。介电性吸波材料的能量损失以欧姆损耗、介电极化弛豫等机制为主, 重要的性能参数是材料的介电常数和介电损耗角。磁性吸波材料的能量损耗以涡流损耗、磁滞损耗和剩余损耗机制为主<sup>[6]</sup>, 重要的性能参数是材料的磁导率和磁损耗角。

(3) 按研究时期, 可分为传统吸波材料和新型吸波材料。铁氧体、金属微粉、钛酸钡、碳化硅、石墨、导电纤维等属于传统吸波材料。新型吸波材料, 包括纳米材料、多晶铁纤维、手征材料、导电高聚物及电路模拟吸波材料, 具有不同于传统吸波材料的吸波机理<sup>[7, 8]</sup>。

本文着重介绍属于陶瓷材料的几种吸波材料。

### 3 陶瓷吸波材料

陶瓷材料具有优良的力学性能和热物理性能, 特别是耐高温、强度高、蠕变低、膨胀系数低、耐腐蚀性强和化学稳定性好, 同时又具有吸波功能, 能满足隐身的要求, 因此已被广泛用作吸收剂。据报道, 美国用陶瓷基材料制成的吸波材料, 加到 F-117 隐身飞机的尾喷管上, 可以承受 1093 的高温<sup>[9]</sup>。法国 Al-cole 公司采用陶瓷复合纤维制造出了无人驾驶隐身飞机。这种陶瓷复合纤维由玻璃纤维、碳纤维和芳酰胺纤维组成, 加入  $\text{TiO}_2$  后可耐 1200 高温。

陶瓷吸波材料主要有碳化硅吸波材料、碳化硅-碳纤维吸波材料、铁氧体吸波材料。

#### 3.1 碳化硅吸波材料

在陶瓷吸波材料中, 碳化硅是制作多波段吸波材料的主要组分, 有可能实现轻质、薄层、宽频带和多频段吸收, 很有应用前景<sup>[10]</sup>。国外耐高温陶瓷吸收剂的研究报道多以碳化硅为主, 日本、美国、德国对碳化硅陶瓷研究应用的重要方向之一正是吸波材料。碳化硅不仅是一种性能优异的结构陶瓷材料, 具有硬度高、高温强度大、抗蠕变、耐蚀、抗氧化、热膨胀系数小、热传导率高等特点; 同时, 它还是一种宽带隙半导体 ( $\sim 3\text{eV}$ ), 可用于高功率、高频率和高温电子器件。碳化硅的粒径、热处理时间等对其吸波性能影响非常大, 在不同处理温度和时间条件下, 其电阻率变化范围较大 ( $10^0 \sim 10^5 \Omega \cdot \text{cm}$ ), 因此可以通过控制工艺参数, 对其显微结构和电磁参数进行控制, 获得所希望的吸波效果<sup>[11]</sup>。

$\text{SiC}$  陶瓷吸波材料的损耗机理较为复杂, 一般认

为是多种损耗机制的共同作用。在不同条件下 (如热处理条件, 晶粒大小、形貌, 以及掺杂多少等), 以不同的损耗机制作为吸收的主要原因。在一定条件下,  $\text{SiC}$  的损耗机制以介电极化为主, 如图 1 所示。

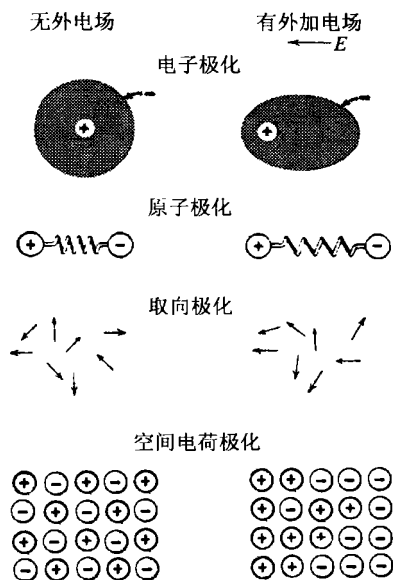


图 1 介电材料的极化机制

Fig. 1 Schematic representation of different mechanisms of polarization

目前, 碳化硅吸波材料的应用形式多以碳化硅纤维为主, 即吸收层是由碳化硅的纤维组成。这种吸收剂在强度、耐热和耐化学腐蚀方面性能较好, 并且能得到满意的宽频带吸收性能。 $\text{SiC}$  陶瓷纤维最初是由日本东北大学教授矢岛圣使在 1975 年采用先驱体转化法制备的<sup>[12]</sup>。国内也有一些相关研究表明, 例如, 运用超声将平均粒径  $30\text{nm}$  的超细金属钴粉均匀分散到聚碳硅烷中, 通过熔融纺丝、烧结等处理, 制备出具有良好力学性能、电阻率连续可调的掺混型磁性碳化硅陶瓷纤维。将这种纤维正交铺排, 与环氧树脂复合, 制备的三层结构吸波材料具有良好的微波吸收特性<sup>[13]</sup>。又如, 一种合成厚度为  $6\text{mm}$  的三层结构吸波材料在  $8.0 \sim 12.4\text{GHz}$  频率范围反射衰减达  $-12\text{dB}$  以上, 最大可达  $-16.3\text{dB}$ , 其中小于  $-15\text{dB}$  的宽度约  $1.2\text{GHz}$ 。

#### 3.2 碳化硅-碳纤维吸波材料

$\text{SiC-C}$  纤维是新近研究的一类材料。它综合了  $\text{SiC}$  耐高温氧化和碳纤维高强度、导电的优点。由于这种纤维是以  $\beta\text{-SiC}$  型微晶与自由状态的  $\text{X}$  ( $\text{X}$  可以是  $\text{C}$ ,  $\text{N}$ ,  $\text{Fe}$ ,  $\text{Ni}$ ,  $\text{Co}$ ,  $\text{Ti}$ ,  $\text{Zr}$  单独一种或同时多种元素) 成混晶状态, 所以它的损耗综合了介电损耗和磁损耗<sup>[3]</sup>。

航天材料及工艺研究所的黎义等人利用 SiC 涂层和 SiC-C 共沉积涂层改性碳纤维表面, 通过改变涂层或沉积层的厚度及其中的碳含量来改变材料的复介电常数, 从而使材料对电磁波的反射特性有所降低<sup>[14]</sup>。

### 3.3 铁氧体吸波材料

铁氧体吸波材料是研究得较多也较成熟的吸波材料。它的优点是吸收效率高、涂层薄、频带宽; 不足之处是比重大, 使部件增重, 以至影响部件性能。

按微观结构的不同, 铁氧体可分为六角晶系磁铅石型、立方晶系尖晶石型和石榴石型三个主要系列。铁氧体对电磁波的吸收包括介电性和磁性两方面的原理。介电性方面主要来自极化效应; 磁性方面, 大体可分为磁滞损耗、涡流损耗和剩余损耗三部分。一般认为工作在微波频段的铁氧体吸收剂产生损耗的机制主要是剩余损耗中的自然共振<sup>[15]</sup>。

近两年在铁氧体吸收剂方面的研究很多, 主要集中在日本, 其思路、手段对我国的研究具有一定的启示。

例 1: 通过改变成分来改变铁氧体的性能, 从而改变电磁波吸收能力。Satoshi Sugimoto 等人<sup>[16]</sup>发现: 改变 Ba-M 型铁氧体中掺杂物 Ti 和 Mn 的含量, 改变  $H_A$  (磁晶各向异性场)、 $M_s$  (饱和磁化强度) 和  $T_c$  (居里温度), 从而改变  $f_r$  (自然共振频率), 最终达到改变  $\mu$  的目的。可以使铁氧体的  $f_r$  在 3.85 ~ 60.18 GHz 的大范围内变动。用这种铁氧体制成的吸收剂可以很大程度上达到阻抗匹配的目的, 而且吸收剂厚度 < 4mm, 反射损耗值 (R. L.) < -20dB。

图 2 和图 3 表明了复介电常数和复磁导率随 Ti, Mn 含量的变化。这反映了电磁参数与吸收性能的对立关系。

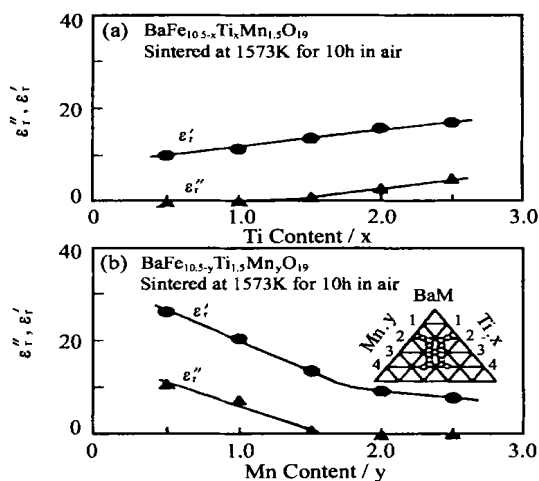


图 2  $\epsilon_r$  随成分变化

Fig. 2 Variation of complex permittivity with respect to Ti (x) and Mn (y) content

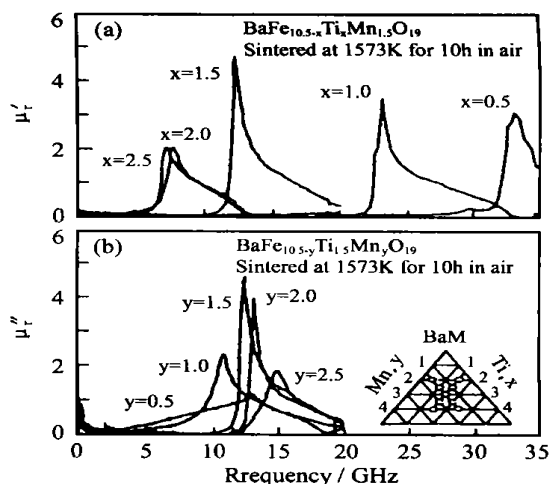


图 3  $\mu_r$  随成分变化

Fig. 3 The frequency dependences of permeability ( $x, y = 0.5 \sim 2.5$ )

例 2: Yoshiaki Maeda 等人<sup>[17]</sup>, 研究了由 BaM 和 BaZn<sub>2</sub> 型六角铁氧体两相组成的 BaZn<sub>2x</sub>Fe<sub>0.8+4x</sub>(Sn<sub>0.5</sub>M<sub>0.5</sub>)<sub>1.2</sub>O<sub>19+8x</sub> ( $x = 0.25 \sim 0.75$ ) 烧结体的电磁波吸收性能。重点研究 R. L. < -20dB 的频带宽度 ( $\Delta F$ ) 随成分 ( $x$ ) 改变而变化的情况。

如图 4 所示, BaM 型单相烧结体,  $d_m = 0.6\text{mm}$ ,  $\Delta F = 0.1\text{GHz}$ 。在 1473K 烧结 10h 的 BaZn<sub>2</sub>Fe<sub>12.8</sub>(Sn<sub>0.5</sub>M<sub>0.5</sub>)<sub>1.2</sub>O<sub>23</sub>, 值增加较大 ( $\Delta F = 2.2\text{GHz}$ ), 而匹配厚度变化不大 ( $d_m = 1.0\text{mm}$ )。

可见, 利用 M 和 W 型两相混合铁氧体, 是增加吸收频带宽度 ( $\Delta F$ ) 的有效方法。

例 3: Hiroyuki Takabayashi 等人<sup>[18]</sup>也研究了 BaM 型六角晶系铁氧体, 其研究重点为晶体取向的影响: 在成型时通过外加磁场改变 BaFe<sub>9</sub>(Ti<sub>0.5</sub>M<sub>0.5</sub>)<sub>3</sub>O<sub>19</sub> 晶粒取向, 使晶粒的 C 轴沿一定方向排列。图 5 表明不同取向度的 BaFe<sub>9</sub>(Ti<sub>0.5</sub>M<sub>0.5</sub>)<sub>3</sub>O<sub>19</sub> 的  $\mu$ ,  $\mu_r$  值随  $\theta$  改变而变化的现象。当  $\theta$  为某一特定角度时,  $\mu$  有最大值, 进而有  $d_m$  的最小值。另外, 研究了烧结时间的影响: 延长烧结时间 (烧结 10h),  $\mu$  达到 6.0; 进而厚度从 0.72mm 变小到 0.51mm, 即比烧结 10h 的  $d_m$  减少 30%。

可见, 对 BaM 型铁氧体, 晶体取向程度和烧结时间是影响电磁波吸收性能的两个重要因素。

在国内, 安徽大学姜明连等人已研究开发大别山区的河铁砂, 研制了一种性能优良、价格低廉的铁氧体基电波吸收材料; 并研究了多层结构的铁氧体基吸收体, 使吸收量从 20dB 增加到 37dB<sup>[19]</sup>。天津大学的张永祥等人研究了六角型多晶铁氧体吸波材料的设计和工艺, 采用离子联合取代的方法, 制得的吸波材料为 Ba(Co<sub>2</sub>TiZn)<sub>x</sub>Fe<sub>12-4x</sub>O<sub>19</sub> 系列。该种材料具有良

好的性能, 在 8~18GHz 频段具有 10dB, 带宽为 4.24~5.5GHz 的吸波性能<sup>[20]</sup>。

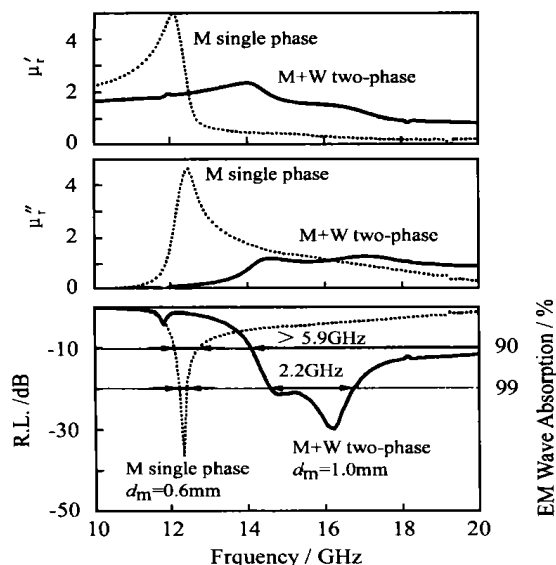


图4 M型和M+W型 $\mu$ , R.L.值对比

Fig. 4 Frequency dispersions of  $\mu$  and R.L. of M + W type, compared with M type

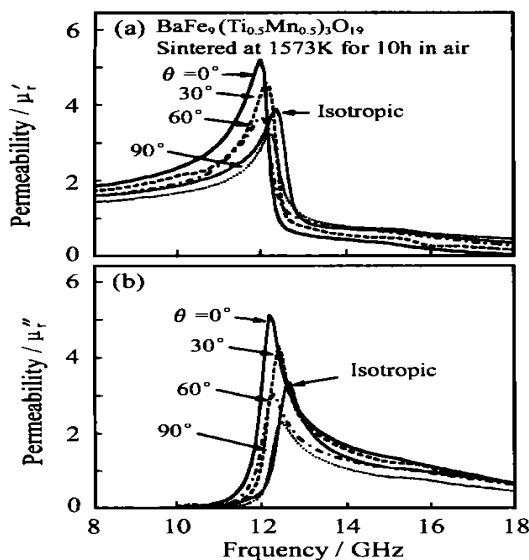


图5 晶粒取向对 $\mu$ 的改变

Fig. 5 Frequency dependences of permeability, with different degrees of alignment

#### 4 本实验室的工作简介

在陶瓷吸波材料方面, 本实验组也开展了一些研究工作。主要内容有以下两方面:

##### (1) 纳米碳化硅粉

如上文所介绍, 目前报道中 SiC 在吸波材料上的应用形式主要以纤维为主, SiC 粉的形式较少。因为陶瓷粉末涂料有耐高温、比重轻以及使用方便等优点,

我们在 SiC 粉方面作了一些研究。

纳米碳化硅粉和掺杂碳化硅粉分别是通过碳热还原 SiO<sub>2</sub> 以及 SiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 干凝胶制备的。通过改变样品中 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 的含量, 考察掺杂 Al 量对 SiC 粉介电性能的影响。

测量了 8.2~12.4GHz 范围内 SiC 粉料的相对介电常数 ( $\epsilon_r$ ) 和损耗角正切值 ( $\tan \delta$ ), 实验表明  $\beta$ -SiC (未掺铝) 的相对介电常数 ( $\epsilon_r = 30 \sim 50$ ) 和介电损耗角正切值 ( $\tan \delta = 0.7 \sim 0.9$ ) 高于掺铝样品, 且这两个参数随铝含量的增加而降低。因此, 我们认为纳米级  $\beta$ -SiC 粉具有比  $\alpha$ -SiC 粉高得多的相对介电常数 ( $\epsilon_r = 30 \sim 50$ ) 和介电损耗角正切值 ( $\tan \delta = 0.7 \sim 0.9$ ), 更适于作为吸波成分。另外, 实验中表现出来 SiC 粉的损耗与其导电率关系不大, 这可能是因为反应温度低于 1550 时, 其损耗的主要机制是极化机制, 而非电导机制。

##### (2) M型钡铁氧体

研究取代的 M 型钡铁氧体 (磁铅石型), 以改善其在 GHz 频段的吸波性能。

使用矢量网络分析仪, 在 2~8GHz 频段对样品的介电性能进行测量 (HP 8510C)。结果表明在 8~18GHz 范围内材料具有电磁波吸收性, 吸收幅度达到 -10~-20dB。实验反映出取代的 M 型钡铁氧体有可能在超高频段 (2GHz~20GHz) 吸收电磁波。这可能与它的微观结构——片状有关, 因为片状一般被认为是此类吸收剂的最佳形状; 同时这也可能与六角晶系磁铅石型铁氧体具有较高的磁晶各向异性等效场, 因而具有较大的自然共振吸收有关<sup>[21]</sup>。

#### 5 展望

因为吸波材料的吸收机理复杂, 其能量损耗涉及介电损耗和磁损耗, 每种损耗又包含多种机制; 影响吸收性能的因素众多, 如温度、频率、材料微观结构等因素; 相关知识涉及面广, 如物理化学、电磁学以及导体、半导体和介质的专业知识。所以, 对吸波材料的研究需要系统的理论, 大量的实验, 合理的设计和科学的分析。

另外, 吸波材料的研究趋势是: 向“薄”、“轻”化发展; 兼容吸收毫米波、厘米波和米波; 追求宽频带吸收; 与红外隐身材料相容。各种材料, 包括陶瓷吸波材料的进一步研究和发展, 将有可能使其变为现实<sup>[22, 23]</sup>。

##### 参考文献

- [1] Alan S Brow. Aerospace America, 1990, 3: 16.
- [2] Roger A, Stonier. SAMPLE J, 1991, 27 (4): 9.
- [3] 宣兆龙, 易建政. 材料科学与工程, 1998, 17 (2): 94.

- [4] 倪尔瑚. 材料科学中的介电谱技术 [M]. 北京: 科学出版社, 1999: 180.
- [5] Thomas K D, Playa D R, Norman H H, et al. US patent: 5381149, 1995.
- [6] 小西弘良编, 王兴斌译. 电子陶瓷基础和应用 [M]. 北京: 机械工业出版社, 1983.
- [7] A Lakhtakia, V V Varadan, V K Varadan. IEEE transaction on EMC, 1986 (28): 90.
- [8] F D Ge, L M Chen, J Zhu. Inter J Infrared and Millimeter Waves, 1996, 17 (1): 255.
- [9] 张卫东, 冯小云. 宇航材料工艺, 2000 (3): 1.
- [10] 杨咏来, 宁桂玲. 化工进展, 1996 (5): 19.
- [11] 吴晓光, 车晔秋. 国外微波吸收材料 [M]. 长沙: 国防科技大学出版社, 1992.
- [12] Yajima S, et al. J Am Ceram Soc, 1976, 59 (7-8): 324.
- [13] 王军, 宋永才, 冯春祥. 功能材料, 1997, 28 (6): 619.

- [14] 高文, 冯志海, 黎义等. 宇航材料工艺, 2000 (5): 53.
- [15] 鲍元恺, 金秀中, 赵振声等. 宇航材料工艺, 1989, (4-5): 6.
- [16] Satoshi Sugimoto. Materials Trans, 1999, 40 (9): 887.
- [17] Yoshiaki Maeda. Mat Trans, 2000, 42 (5): 567.
- [18] Hiroyuki Takabayashi. Mat Trans, 2000, 41 (9): 1184.
- [19] 姜明连. 安徽大学学报 (自然科学版), 1999, 23 (2): 34.
- [20] 张永祥, 丁荣林, 等. 硅酸盐学报, 1998, 26 (3): 275.
- [21] 王海. 上海航天, 1999 (1): 55.
- [22] 焦恒, 周万城. 材料导报, 2000, 14 (3): 11.
- [23] 曾祥云, 马铁军, 李家骏. 材料导报, 1997, 11 (3): 57.

收稿日期: 2001-06-27

作者简介: 孙晶晶 (1977-), 女, 硕士, 联系地址: 清华大学材料科学与工程系新型陶瓷与精细工艺国家重点实验室 (100084)。

(上接第42页)

比  $A/F = 14.65$  的条件下, 做催化剂起燃温度特性试验。试验结果如图2所示。

由图2可以看出, 在400℃条件下, 使用90#无铅汽油, 尾气中有害气体转化率分别为: CO 93%, THC 89%, NO<sub>x</sub> 98%, 完全达到国家排放法规的规定。

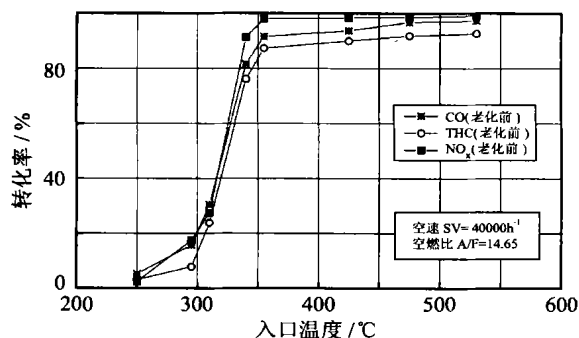


图2 催化剂起燃温度特性

Fig. 2 The characteristic of the catalysts igniting temperature

由图2也可以看出, 在转化率达到50%的情况下, 起燃温度分别为: CO 322℃, THC 325℃及NO<sub>x</sub> 321℃, 与目前国内高品质的汽车尾气净化器相比, 略微偏高。

尾气中有害气体的催化反应温度不能人为控制, 完全决定于汽车尾气的自身温度, 汽车尾气的温度又不恒定, 启动时的温度低, 加速时温度高, 甚至高达1000℃<sup>[3]</sup>。因此催化剂既要能耐高温, 又要有良好的低温活性。起燃温度越低, 催化剂活性越好, 由图2可看出催化剂的起燃温度范围是320~325℃。分析原因首先在于做活性评价试验时, 由于进气口气密性不是很好, 这样就导致测温仪上的温度比实际催化剂中实

际气体的温度高, 从而引起一定的测试误差; 另外C<sub>e</sub>的含量偏低。由于C<sub>e</sub>的加入可提高催化剂的低温活性, 应该进一步提高催化剂中C<sub>e</sub>的含量, 或者也可以采用附加热源加热排放气和催化剂, 使催化剂可以尽快发挥作用。同时, 在安装时, 要尽可能使催化剂更靠近发动机的位置, 这样尾气温度较高可以缩短起活时间, 减少有污染气体的排放。

### 3 结论

(1) 依次浸渍Pd, Rh, Pt制成催化剂, 再加入稀土金属作助催化剂以提高主催化剂的催化活性。试验表明: 老化前, 该种催化剂有良好的催化活性。

(2) 以铂钯铑的配比约为1.3:10:1制成催化剂, 其起燃温度为320~325℃; 转化率可达CO: 97.9%, THC: 92.7%, NO<sub>x</sub>: 99.1%。

### 参考文献

- [1] 冯昭仁. 车用催化剂与汽车污染治理 [J]. 工业催化, 1998, 6 (2): 3-12.
- [2] 付名利, 叶代启, 梁红. 铑含量对贵金属型三效催化剂性能的影响 [J]. 贵金属, 2002, 23, (2): 6-10.
- [3] 李玉敏. 工业催化原理 [M]. 天津: 天津大学出版社, 1996, 175.
- [4] 蔡俊修, 陈笃慧. 用于汽车废气处理的多孔材料 [J]. 功能材料, 1994, 25 (5): 465-473.
- [5] Hideaki Muraki, Geng Zhang. Design of advanced automotive exhaust catalysts [J]. Catalytic Today, 2000, 63: 339-340.

收稿日期: 2002-07-05

作者简介: 王芙蓉 (1976-), 女, 现从事贵金属材料生产开发研究, 通讯地址: 北京81信箱14分箱 (100095)。