

碳纳米管/电介质双层吸波涂层衰减特性分析

Attenuation of Double-layer Type Microwave Absorber Made of Carbon Nanotubes-dielectric Composite Material

曾国勋^{1,2}, 张海燕^{1,2}, 葛 鹰¹, 陈天立¹

(1 广东工业大学 材料与能源学院, 广州 510006; 2 东南大学 毫米波国家重点实验室, 南京 210096)

ZENG Guo-xun^{1,2}, ZHANG Hai-yan^{1,2}, GE Ying¹, CHEN Tian-li¹

(1 Faculty of Materials & Energy, Guangdong University of Technology, Guangzhou 510006, China; 2 State Key Laboratory of Millimeter Waves, Southeast University, Nanjing 210096, China)

摘要: 测试了两种碳管复合材料的 C1 波段电磁参数。结果显示碳管复合材料具有较高的介电损耗。在 S, C1 频段, 单层碳管涂层的吸波频带窄。运用传输线理论分析两种直径碳管复合材料与不同材料组成双层涂层的反射率变化。结果表明: 采用碳管涂层为面层, 低介电常数、高本征阻抗材料为底层的双层涂层设计, 可以提高碳管涂层的低频吸波能力。

关键词: 碳纳米管; 双层; 反射率; 吸波体

中图分类号: O441.6; TM25 文献标识码: A 文章编号: 1001-4381(2009)05-0049-04

Abstract: Electromagnetic parameters (EMP) of carbon nanotubes (CNTs) were measured at the range C1 band, which had two different diameters of 10-20nm and 40-60nm, respectively. The results show that CNTs composites have high dielectric loss. The single-layer CNTs coating has narrow width of absorbing characteristic at S, C1 band. The results indicate that the double-layer type absorber may improve the absorbing property of the CNTs composites at C1 band, which made of surface layer of CNTs coating, bottom layer of dielectric composites with low dielectric constant, high intrinsic impedance.

Key words: carbon nanotube; double-layer; reflection; microwave absorber

目前, 研究碳纳米管微波电磁参数和吸波性能的文獻很多^[1-7]。可能是由于碳管的高比表面积和较强的吸油能力, 使得它在树脂中的填充比例难以提高。8~18GHz 频段的反射率性能成为众多文献的研究重心^[4,8-12], 低频吸波性能研究较少。利用高阻抗层做面层, 提高衰减层吸波能力的双层结构设计, 是一种常见设计^[13-19]。本工作运用传输线理论, 以 10~20nm, 40~60nm 碳纳米管为原料, 研究这两种材料与不同材料匹配, 构成双层涂层时的反射率变化规律, 提出了挖掘碳纳米管低频吸收能力的双层涂层组合方案。

1 实验

1.1 双层涂层的制备与性能测试

底层(第一层)材料选择纯环氧树脂和 9% (质量分数, 下同) 石墨/环氧树脂材料。将其分别浇铸在 180mm × 180mm 钢板上制成涂层的底层。表层(第二层)分别选用 15% 40~60nm 和 15% 10~20nm 碳纳米管(深圳纳米港公司生产)与环氧树脂混合, 丁酮作

为溶剂, 乳化机混合成均匀溶液。用喷枪分别喷涂在底层上, 制成复合双层吸波涂层。在喷涂过程中, 采用真空除去残留溶剂。将制备涂层过程中剩余的材料制成波导样片, 采用 HP8510C 矢量网络分析仪运用传输反射法测试样片的散射参数, 计算样片的电磁参数。环氧树脂的电磁参数取 $\epsilon' = 2.8$, $\epsilon'' = 0.1$, $\mu' = 1$, $\mu'' = 0$ 。采用自由空间法测试涂层的微波反射率。

1.2 双层涂层吸波设计

公式(1)~(5)是双层涂层反射率计算公式。从公式可知, 若是要入射波得到大量衰减, 则 $|Z_{2in}| \rightarrow Z_0$ 。

$$Z_{2in} = Z_{2c} \frac{Z_{1in} + Z_{2c} \tanh[j\gamma_2 d_2]}{Z_{2c} + Z_{1in} \tanh[j\gamma_2 d_2]} \quad (1)$$

$$\gamma_k = \frac{2\pi f}{c} \sqrt{\epsilon_{kr} \mu_{kr}} \quad (2)$$

$$Z_{kc} = \sqrt{\frac{\mu_k \mu_{kr}}{\epsilon_0 \epsilon_{kr}}} \quad (3)$$

$$\Gamma = \frac{Z_{2in} - Z_0}{Z_{2in} + Z_0} \quad (4)$$

$$R = 20 \lg |\Gamma| \quad (5)$$

式中: $k=1, 2$, 涂层序号, 1 是底层, 2 是面层; ϵ_{kr} , μ_{kr} 分别

为涂层材料的复介电常数, 复磁导率; $Z_{k\text{in}}$ 为第 k 涂层的入射阻抗; f , c 分别是频率和自由空间中的光速。

令 $Z_{2\text{in}} = a + jb$ (归一化值); Z_0 取归一化阻抗, $Z_0 = 1$;

$$\text{则 } \Gamma = \frac{a - 1 + bj}{a + 1 + bj}, |\Gamma| = \frac{\sqrt{(a-1)^2 + b^2}}{\sqrt{(a+1)^2 + b^2}} \quad (6)$$

降低 R , 可使 $a \rightarrow 1, b \rightarrow 0$ 。第二层材料一旦选定, Z_{2c} 可认为是定值。第二层涂层可以预先设定厚度, $\tanh[j\gamma_2 d_2]$ 可确定。这样就可以根据公式(1), 确定 $Z_{1\text{in}}$ 值, 再按两种方式确定第一层材料参数: 1) 预定厚度, 计算电磁参数(电介质材料认为 $\mu' = 1, \mu'' = 0$), 进而选定材料; 2) 选定电介质材料, 计算相应涂层厚度。这个过程可以通过计算机编程完成。按照上述原理, 在双层吸波材料中, 可选择具有高本征阻抗材料为底层, 提高 $Z_{1\text{in}}$; 将较高本征阻抗层放在低本征阻抗层底部构成双层吸波体, 可以提高入射面阻抗。若要获得底层的高阻抗, 则可选择低介电常数、高磁导率的材料。目前该材料主要是铁磁材料和亚铁磁材料, 这些材料的比重普遍较高, 不利于降低吸波体的面密度; 另一材料可选择低介电常数的电介质材料。如各种树脂和橡胶

材料等。这些材料本身介电常数较低, 本征阻抗较高。用于吸波体的底层材料也能够起到降低涂层微波反射率的作用。

2 结果与分析

2.1 两种管径的碳纳米管电磁参数分析

图 1 是构成涂层的不同材料在 3.95~5.85GHz 频段的电磁参数。从图 1 可知, 9% 石墨/环氧树脂材料的 $\epsilon = 4.4 - j0.24$ 。可认为是低介电低损耗材料, 其本征阻抗较高。另两种材料是两种管径的碳纳米管/环氧树脂材料。其中 15% 40~60nm 碳管/环氧树脂的 $\epsilon = (60-55) - j(22-25)$, 15% 10~20nm 碳纳米管/环氧树脂的 $\epsilon = (27-25) - j(7-8)$ 。这两种材料具有较高的复介电常数和较低的本征阻抗。其中 15% 40~60nm 碳管的电磁参数高于 15% 10~20nm 碳管电磁参数。对比上述材料可知, 阻抗由大到小的顺序如下: 纯环氧树脂、9% 石墨材料、15% 10~20nm 碳管复合材料、15% 40~60nm 碳管复合材料。

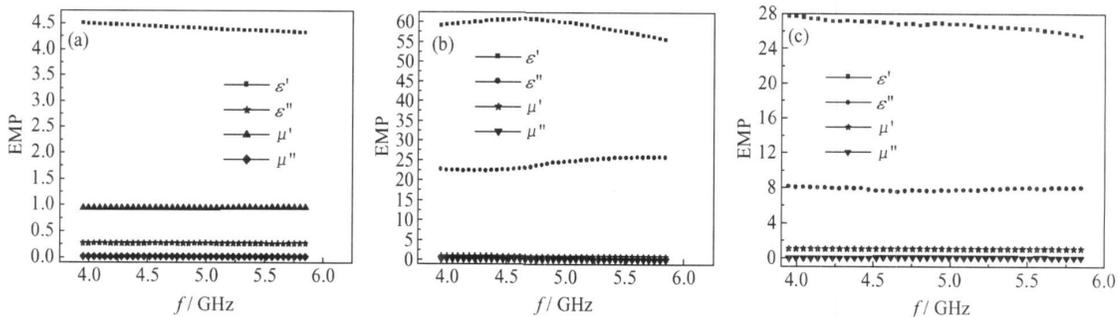


图 1 组成涂层的不同材料电磁参数

(a) 9% 石墨/环氧树脂; (b) 15% 40~60nm 碳纳米管/环氧树脂; (c) 15% 10~20nm 碳纳米管/环氧树脂

Fig 1 Electromagnetic parameters (EMP) of epoxy resin composite materials loading

(a) 9% graphite powder; (b) 15% 40-60nm carbon nanotubes; (c) 15% 10-20nm carbon nanotubes

2.2 碳纳米管/电介质双层吸波涂层吸波特点分析

图 2 是以 9% 石墨/环氧树脂为底层, 15% 10~20nm 碳纳米管/环氧树脂为表层的双层涂层理论反射率。分别将两者电磁参数和不同的底层厚度代入公式(1)~(5), 得到的系列反射率。从图 2 可知, 保持面层厚度($d = 1.5\text{mm}$)不变, 改变底层厚度, 可以迅速降低涂层的反射率。当底层厚度 $d = 1\text{mm}$ 时, 涂层反射率 -5dB 的频宽达到 1.3GHz , 明显好于单层涂层。同样将 15% 40~60nm 碳纳米管/环氧树脂和纯环氧树脂组成材料的电磁参数和不同的底层厚度代入公式(1)~(5), 得到系列反射率, 如图 3 所示。从图 3 可知, 同样增加底层厚度, 涂层反射率明显下降。

2.5mm 厚涂层反射率位于 $-7 \sim -13\text{dB}$ 。 -5dB 频宽要高于 1.9GHz 。且吸收峰在 3.95GHz 附近, 暗示涂层具有好的低频吸波性能潜力。

图 4, 5 是上述两种涂层结构的输入阻抗模。可知, 将高阻抗层作为涂层底层后, 随着底层厚度的增加, 涂层输入阻抗模逐渐增加。可推知, 涂层与空气的阻抗匹配得到改善。这种涂层结构设计与许多文献采用的方法相反^[13-18]。根据这个思路, 假设底层是 1mm 空气层, 面层是 1mm 15% 40~60nm 碳管层, 计算得到涂层反射率见图 6。从图 6 可知, 在不增加涂层质量的前提下, 涂层 -5dB 频宽反射率高于 1.9GHz 。由此可联想到, 实际中若能将涂层悬空(如

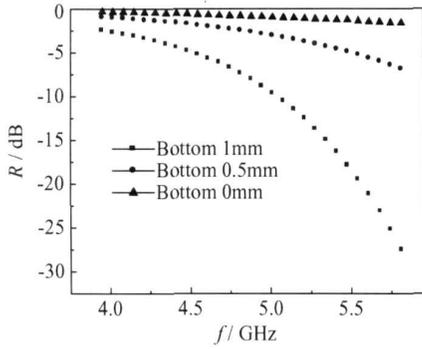


图2 1.5mm厚度15% 10~20nm碳纳米管/环氧树脂面层,不同底层厚度9%石墨/环氧树脂双层涂层理论反射率

Fig.2 Theoretical reflection loss curves of two-layer coating; surface: 1.5mm 15% 10-20nm CNTs composite materials, bottom: 9% graphite powders composite materials for 0, 0.5, 1mm, respectively

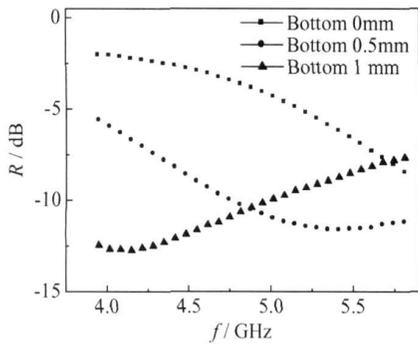


图3 不同厚度纯环氧树脂底层, 1.5mm 15% 40~60nm碳纳米管/环氧树脂面层的双层涂层理论反射率

Fig.3 Theoretical reflection loss curves of two-layer coating; surface: 1.5mm 15% 40-60nm CNTs composite materials; bottom: epoxy resin for 0, 0.5, 1mm, respectively

底层采用蜂窝状多孔底层), 涂层反射率也能改善, 且也有助于降低涂层质量。

图7是15% 40~60nm碳管材料单层反射率实测曲线。从图7可知, 在3.7GHz处, 有一个约-10dB的吸收峰; $R < -5$ dB的频宽仅0.7GHz, 吸波频宽较窄, 且在S波段几乎没有吸收。图8, 图9是根据上述思路制备的两种涂层反射率实测曲线。从图8可知, 在2.6~6GHz范围内, 面层15% 10~20nm碳纳米管/环氧树脂、底层9%石墨/环氧树脂构成的吸波涂层反射率 $R < -5$ dB的频宽约1.5GHz, 涂层厚度约2.8mm。从图9可知: 面层15% 40~60nm碳纳米管、纯环氧树脂底层组成的吸波涂层反射率 $R < -5$ dB的频宽约1.5GHz, 涂层厚度约2.8mm, 尤其在S波段, 具有-3~-7dB的反射率, 明显好于单层吸波涂层(图7)。与计算值相比, 有一些偏差。主要是喷涂过程不可避免在涂层中留有气孔以及喷涂过程中,

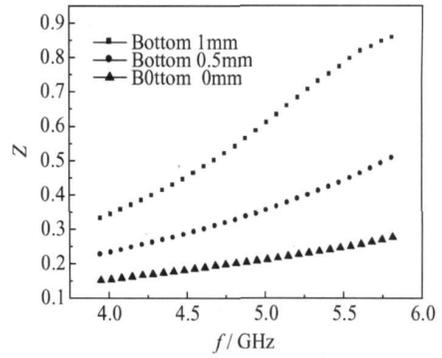


图4 不同厚度9%石墨底层, 1.5mm 15% 10~20nm碳纳米管/环氧树脂面层的双层涂层输入阻抗模曲线

Fig.4 Absolute value curves of the input impedance(Z) of two-layer coating; surface: 1.5mm 15% 10-20nm CNTs composite materials; bottom: 9% graphite powders composite materials for 0, 0.5, 1mm, respectively

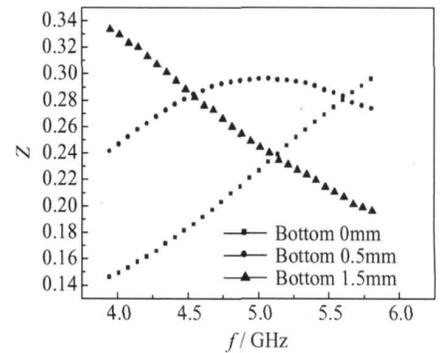


图5 不同厚度纯环氧树脂底层, 1.5mm 15% 40~60nm碳纳米管面层的双层涂层输入阻抗模曲线

Fig.5 Absolute value curves of input impedance (Z) of two-layer coating; surface: 1.5mm 15% 40-60nm CNTs composite materials; bottom: epoxy resin for 0, 0.5, 1.5mm, respectively

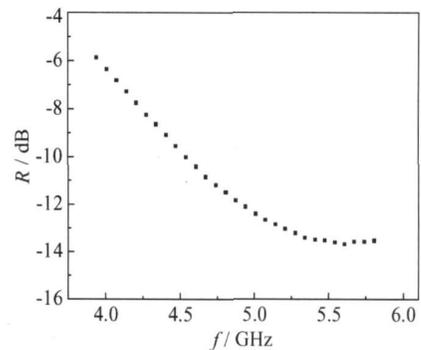


图6 1mm空气底层, 1mm 15% 40~60nm碳纳米管面层的双层涂层理论反射率

Fig.6 Theoretical reflection loss curve of two-layer coating; bottom: 1mm air; surface: 1mm 15% 40-60nm CNTs composite materials

每层涂层厚度控制有误差, 造成与计算值间的偏差。

上述涂层参数的选择有一定随机性,若能优化工艺如采用遗传算法优化涂层设计,考虑表层、底层厚度组合,应该可获得更薄、性能更好的涂层参数。

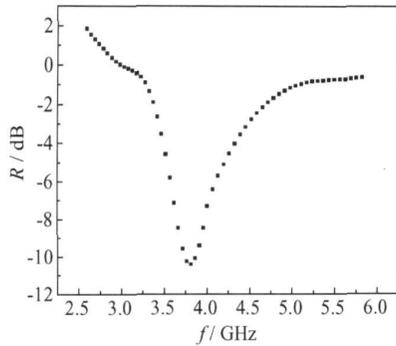


图 7 15% 40~60nm 碳纳米管/环氧树脂 ($d=3\text{mm}$) 反射率测试曲线

Fig. 7 Experimental reflection loss curve of single layer epoxy resin loading 15% 40-60nm CNTs ($d=3\text{mm}$)

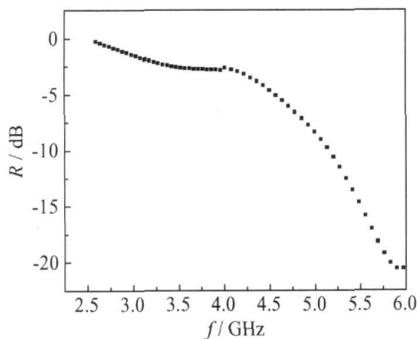


图 8 面层 15% 10~20nm 碳纳米管/环氧树脂, 底层 9% 石墨/环氧树脂的吸波涂层反射率测试曲线

Fig. 8 Experimental reflection loss curve of two-layer coating: bottom, 2mm 9% graphite powders composite materials; surface,

0.8mm 15% 10-20nm CNTs composite materials

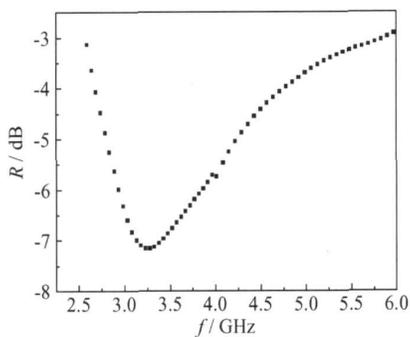


图 9 面层 15% 40~60nm 碳纳米管, 纯环氧树脂底层吸波涂层反射率测试曲线

Fig. 9 Experimental reflection loss curve of two-layer coating: bottom, 2mm epoxy resin; surface, 0.8mm 15% 40-60nm CNTs composite materials

3 结论

(1) 在 3.95~5.85GHz 频段, 15% 40~60nm 碳纳米管/环氧树脂以及 15% 10~20nm 碳纳米管/环氧树脂的复介电常数较高, 显示出较强的微波衰减能力。

(2) 碳纳米管单层涂层, 具有一定的低频损耗能力, 但衰减频宽较窄。

(3) 反射率公式分析表明, 在双层吸波涂层设计中, 选择低介电常数的材料为涂层的底层, 可以起到提高吸波涂层入射阻抗, 降低涂层反射率的目的。

(4) 在 2.6~6GHz 范围内, 采用上述设计思想制备的表层 15% 10~20nm 碳纳米管/环氧树脂、底层 9% 石墨/环氧树脂的吸波涂层, 其反射率 $R < -5\text{dB}$ 的频宽约 1.5GHz, 涂层厚度约 2.8mm。面层 15% 40~60nm 碳纳米管、底层纯环氧树脂组成的吸波涂层, 其反射率 $R < -5\text{dB}$ 的频宽约 1.5GHz, 涂层厚度约 2.8mm, 尤其在 S 波段, 具有 -3~-7dB 的反射率, 明显好于单层吸波涂层。

参考文献

- [1] 朱长纯, 邓宁. 碳纳米管薄膜对电磁波吸收特性的研究[J]. 西安交通大学学报, 2000, (2): 102-104.
- [2] 李鹏, 李泉注, 张先锋, 等. 定向生长的多壁碳纳米管 2-18 复介电常数与复磁导率谱[J]. 无机材料学报, 2004, (1): 165-169.
- [3] 梁奇. 碳纳米管的催化制备、结构及其电磁波吸收性能研究[D]. 成都: 中国科学院博士学位论文, 2001.
- [4] 曹茂盛, 高正娟, 朱静. 复合材料的微波吸收特性研究[J]. 材料工程, 2003, (2): 34-36.
- [5] WATTS P C P, PONNAMPALAM D R, HSU W K, et al. The complex permittivity of multi-walled carbon nanotube-polystyrene composite film in X-band [J]. Chemical Physics Letters, 2003, 378: 609-614.
- [6] GRIMES C A, MUNGLE C, KOUZOU D, et al. The 500MHz to 5.5GHz complex permittivity spectra of single wall carbon nanotube-loaded polymer composites [J]. Chemical Physics Letters, 2000, 319: 460-464.
- [7] GRIMES C A, DICKEY E C, MUNGLE C, et al. Effect of purification of the electrical conductivity and complex permittivity of multiwall carbon nanotubes[J]. Journal of Applied Physics, 2001, 90: 4134-4137.
- [8] 刘玲, 梁燕民. MWNTs/环氧的吸波与力学性能[J]. 宇航材料工艺, 2008, (1): 40-42.
- [9] 孙晓刚. 碳纳米管吸波性能研究[J]. 人工晶体学报, 2005, (1): 174-177.
- [10] 沈曾民, 赵东林. 镀镍碳纳米管的微波吸收性能研究[J]. 新型碳材料, 2001, (1): 1-3.

(下转第 56 页)

2.3 静强度对低周疲劳性能的影响

为进一步考察静强度对应力控制低周疲劳性能的影响,对比分析了 TC4^[7], TC6^[7] 和 TC18 三个合金应力控制低周疲劳性能,如图 5 所示。这三个合金的铝含量相当,其强度水平主要与它们各自的 β 稳定元素含量有关,三个合金的 β 稳定系数 K_{β} 分别为 0.3, 0.6 和 1.1,对应的抗拉强度使用值分别为 900, 980, 1080 MPa。由图 5 可见,应力控制低周疲劳性能与静强度有较好的对应关系,静强度水平高的 TC18 钛合金低周疲劳性能最高,其次是 TC6, TC4 最低。

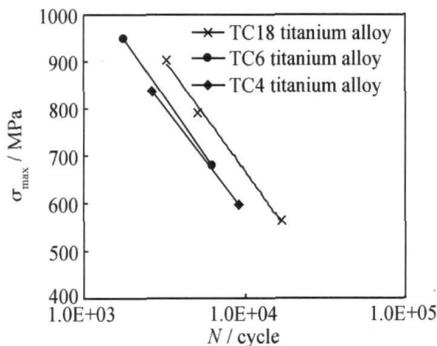


图 5 TC4, TC6 和 TC18 钛合金的 S-N 曲线

Fig 5 S-N curves of TC4, TC6 and TC18 titanium alloys

3 结论

(1) 在 $2 \times 10^3 \sim 2 \times 10^4$ 寿命区间,显微组织类型对 TC18 钛合金应力控制低周疲劳性能无明显影响,疲劳寿命主要取决于加载的应力振幅, σ_{\max} 与疲劳寿命 N 之间呈对数关系,相关系数高达 0.99 以上。

(2) 钛合金的应力控制低周疲劳性能与静强度有较好的对应关系,静强度水平高的 TC18 钛合金低周疲劳性能明显优于静强度水平较低的 TC6 和 TC4 钛合金。

参考文献

- [1] 王金友,葛志明,周彦邦. 航空用钛合金[M]. 上海:上海科学技术出版社,1985. 106.
- [2] POLKIN S, RODIONOV V L, STROSHKOV A N, et al. Structure and mechanical properties of VT22($\sigma + \beta$) high strength titanium alloy semiproducts[A]. FROES I H, CAPLAN I. Titanium Science and Technology[C]. San Diego: TMS, 1992. 1569-1572.
- [3] 盛险峰,丁志文,朱益藩. 变形量和热处理工艺对 Ti-5Al-5Mo-5V-1Cr-1Fe 钛合金组织和性能的影响[J]. 金属学报,1999, 35(S1): 465-468.
- [4] 沙爱学,李兴无. 热变形温度对 TC18 钛合金显微组织和力学性能的影响[J]. 中国有色金属学报,2005, 8: 1167-1172.
- [5] 丁剑,张荻. 应力控制条件下奥氏体不锈钢的低周疲劳性能[J]. 金属学报,2002, 12: 1261-1265.
- [6] 李云飞,姚念奎. 某型飞机主起落架机轮半轴断裂原因分析[J]. 飞机设计,2006, 2: 45-47.
- [7] 中国航空材料手册编辑委员会. 中国航空材料手册,第 4 卷[M]. 北京:中国标准出版社,2002. 104-146.

收稿日期:2007-11-26; 修订日期:2008-12-15

作者简介:冯抗屯(1966-),男,高级工程师,从事金属材料及锻造工艺研究工作.联系地址:陕西城固县汉江路 18 号 1 分箱工艺所(723200), E-mail: fengchao200@sina.com

(上接第 52 页)

- [11] 陈仁松,何彬,王红霞. 碳纳米管 8~12 GHz 电磁波衰减实验研究[J]. 复合材料学报,2007, (3): 126-130.
- [12] 赵东林,卢振明,沈曾民. 镀 N+P 和 N+N 合金碳纳米管的磁性能及其复合材料的微波吸收性能[J]. 复合材料学报,2004, 21(3): 54-58.
- [13] 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,1990. 62-75.
- [14] 何燕飞,龚荣洲,何华辉. 双层吸波材料吸波特性研究[J]. 功能材料,2004, (6): 782-784.
- [15] 崔晓冬,刘顺华,管洪涛,等. 双层吸波材料吸波特性研究[J]. 材料科学与工程学报,2006, (5): 725-729.
- [16] 崔晓冬,李长茂,刘顺华. 双层雷达波吸收平板吸波特性研究[J]. 材料开发与应用,2006, 21(4): 8-10,15.
- [17] 何燕飞,龚荣洲,李享成,等. 多层复合吸波材料的制备及其吸波

性能[J]. 无机材料学报,2006, 21(6): 1449-1453.

- [18] 罗洁,徐国亮,蒋刚,等. 双层结构碳团簇型微波隐身材料的吸波性能研究[J]. 功能材料,2004, 33(4): 401-402.
- [19] 骆武,胡传. 涂层与镀层复合雷达波吸收性能研究[J]. 材料工程,2006, (增刊 1): 128-131.

基金项目:国家自然科学基金资助项目(50372013);高等学校博士学科点专项科研基金资助项目(20050562002);广东省自然科学基金资助项目(07001769);广东省教育厅自然科学研究重点项目(04Z005)

收稿日期:2008-05-29; 修订日期:2008-11-28

作者简介:曾国勋(1968-),男,在职博士,讲师,研究电磁波吸收材料,联系地址:广州大学城广东工业大学(510006), E-mail: zenggx@gdut.edu.cn