

NiFe_{1.98}Nd_{0.02}O₄-Fe 双层吸波涂层设计及制备

张泽洋¹, 刘祥萱², 张海丰¹, 李伟¹, 燕艳¹

(1. 第二炮兵指挥学院, 武汉 430012; 2. 第二炮兵工程大学, 西安 710025)

摘要: **目的** 制备高性能 NiFe_{1.98}Nd_{0.02}O₄-Fe 双层吸波涂层。**方法** 采用溶胶凝胶自燃烧法制备钕掺杂 NiFe_{1.98}Nd_{0.02}O₄。借助 X 射线衍射仪、扫描电镜和矢量网络分析仪对 NiFe_{1.98}Nd_{0.02}O₄ 和羰基铁的结构、形貌、电磁参数进行测试分析。采用遗传算法对 NiFe_{1.98}Nd_{0.02}O₄-羰基铁双层涂层的厚度进行优化设计。**结果** 以环氧树脂为基体,以羰基铁和 NiFe_{1.98}Nd_{0.02}O₄ 为吸波剂的双层吸波涂层具备较好的吸波性能,厚度约 1 mm,反射率在 9.25 ~ 11.35 GHz 范围内均小于 -10 dB。**结论** NiFe_{1.98}Nd_{0.02}O₄ 层和羰基铁层在吸波性能上有很好的互补性,理论优化结果和实验结果相同。

关键词: 钕掺杂; 双层吸波涂层; 反射率; 吸波性能

中图分类号: TG174.46; TJ765.5

文献标识码: A

文章编号: 1001-3660(2014)04-0119-05

Design and Preparation of Double-layer Microwave Absorbers Based on Carbonyl Iron and NiFe_{1.98}Nd_{0.02}O₄

ZHANG Ze-yang¹, LIU Xiang-xuan², ZHANG Hai-feng¹, LI Wei¹, YAN yan¹

(1. The Second Artillery Command College, Wuhan 430012, China;

2. The Second Artillery Engineering University, Xi'an 710025, China)

ABSTRACT: **Objective** To prepare high-performance double-absorbing coating NiFe_{1.98}Nd_{0.02}O₄-Fe. **Methods** Nd substituted nickel ferrites (NiFe_{1.98}Nd_{0.02}O₄) were prepared using the sol-gel-autocombustion method. The microstructures, morphology and the electromagnetic properties of NiFe_{1.98}Nd_{0.02}O₄ and carbonyl iron were characterized with X-ray diffraction (XRD), scanning electron microscopy (SEM) and a vector network analyzer. The thickness of double-layers microwave absorption coating was optimized by the genetic algorithm (GA). **Results** Using carbonyl iron and NiFe_{1.98}Nd_{0.02}O₄ as absorbents, double composite absorbing coating with thickness $d=1$ mm was prepared. The results showed that the reflection loss of coating was less than -10 dB over the range from 9.25 GHz to 11.35 GHz. **Conclusion** The results of measurements showed that the microwave absorption property of NiFe_{1.98}Nd_{0.02}O₄ and carbonyl iron were complementary to each other. The calculated RL agreed closely with the experimental results in the whole measured frequency range.

KEY WORDS: Nd substitution; double-layers absorber; reflectivity; microwave absorbing property

吸波材料作为当前民用防护和提高军事武器装备生存和攻击能力的有效方法,被广泛研究^[1-9]。由

于吸波材料自身电磁参数的局限性,单层吸波涂层已很难满足当前人们对吸波材料“轻、薄、宽”的要求。

收稿日期: 2014-03-18; 修订日期: 2014-04-05

Received: 2014-03-18; Revised: 2014-04-05

作者简介: 张泽洋(1982—),男,湖北老河口人,博士,讲师,主要从事作战仿真及隐身材料的研究。

Biography: Zhang ze-yang (1982—), Male, from Laohekou, Hubei, Ph. D., Lecturer, Research focus: combat simulation and microwave absorbers materials.

多层吸波涂层材料是根据电磁波在材料中的损耗规律,将不同属性的吸波材料进行最优化组合,得到的高性能吸波涂层。多层吸波涂层优化设计制备一直是研究的重点和难点,国内外研究人员在多层优化方面进行了大量的研究并取得了显著的成果^[10-12]。Samir 等^[12]利用阻抗匹配建立了一种用于双层吸波涂层快速优化的方法,适用于内层为磁损耗,外层为介电损耗的情况。Michielssen 等^[10]在研究了多层吸波材料各影响因素的基础上,建立了基于遗传算法的多层吸波涂层优化计算方法。

由于吸波涂层制备过程中存在厚度控制、吸波剂沉降等问题,双层吸波涂层的研究更具有现实意义。文中制备 $\text{NiFe}_{1.98}\text{Nd}_{0.02}\text{O}_4$, 并利用遗传算法进行优化,将其与羰基铁联合制备成具有薄、宽特性的双层吸波涂层,并进行吸波性能的测试分析。

1 试验

1.1 掺杂镍铁氧体的制备

按 $\text{NiFe}_{1.98}\text{Nd}_{0.02}\text{O}_4$ 的化学计量比称取相应质量的硝酸铁、硝酸镍和硝酸钕,溶于一定量的去离子水中,按 $n(\text{CA}) : n(\text{Fe} + \text{Nd} + \text{Ni}) = 4 : 3$ 向溶液中加入柠檬酸,搅拌 30 min,用 25% (体积分数,下同) 浓氨水调节溶液的 pH 值到 7,此时溶液呈墨绿色。将该溶液在 80 °C 恒温水浴条件下蒸发,形成黏稠的湿凝胶。再将湿凝胶在 120 °C 下干燥,形成干凝胶。将干凝胶在空气中引燃,自蔓延燃烧后得到蓬松的前驱体。最后将前驱体粉末在高温炉中以 5 °C/min 的升降温速率在 1200 °C 下热处理 3 h,得到 $\text{NiFe}_{1.98}\text{Nd}_{0.02}\text{O}_4$ 。

1.2 吸波涂层的制备

将 18 mm×18 mm×3 mm 的铝板依次用清水、丙酮洗净,烘干待用。按 $m(\text{NiFe}_{1.98}\text{Nd}_{0.02}\text{O}_4) : m(\text{环氧树脂} + \text{聚酰胺}) = 3 : 2$ 称取原料,将环氧树脂和聚酰胺分别溶于二甲苯与正丁醇混合溶剂中,充分搅拌至溶解。再依次将吸波剂和一定量的防沉降剂加入到环氧树脂体系中,加入偶联剂并充分搅拌,超声波分散 30 min。将溶解后的聚酰胺加入该体系中,充分搅拌 30 min 制成黏稠浆料,添加固化促进剂搅拌 10 min。采用多次刷涂进一步控制吸波剂沉降,将涂料均匀涂刮在预处理后的铝板上,45 °C 干燥,待涂层初步固化后再次刷涂。在刷涂过程中,使用模具控制每

次刷涂的厚度,直至涂层厚度达到要求。最后于 45 °C 干燥完全。

1.3 样品表征及吸波性能测试

样品的形貌及尺寸使用 VEGAII XMUINCN 型扫描电镜(捷克 TESCAN 公司)进行表征。电磁参数是以石蜡为基体,采用同轴法,使用 HP-8720ES 矢量网络分析仪进行测量,测量的频段为 2 ~ 18 GHz。吸波涂层反射率测试根据 GJB 2038—1994《雷达吸波材料反射率测试方法》进行,文中采用 RAM 反射率弓形测量。

2 结果和讨论

2.1 XRD 分析

图 1 为镍铁氧体中钕掺杂量为 0.02 时的 XRD 图谱。根据相关研究^[13-14]和图 1 可知:钕掺杂量为 0.02 时的 XRD 图谱与 NiFe_2O_4 的标准图谱完全一致,没有出现 Nd_2O_3 、 FeNdO_3 和 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 等杂质峰。这说明在本实验的条件下,所制备的铁氧体为单相的 $\text{NiFe}_{1.98}\text{Nd}_{0.02}\text{O}_4$ 。

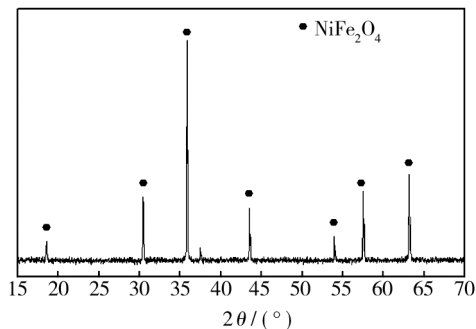


图 1 $\text{NiFe}_{1.98}\text{Nd}_{0.02}\text{O}_4$ 的 XRD 图谱

Fig. 1 XRD patterns of $\text{NiFe}_{1.98}\text{Nd}_{0.02}\text{O}_4$

图 2 为 $\text{NiFe}_{1.98}\text{Nd}_{0.02}\text{O}_4$ 铁氧体和羰基铁粉的扫描电镜照片。从图 2a 中可以看出, $\text{NiFe}_{1.98}\text{Nd}_{0.02}\text{O}_4$ 铁氧体为直径 0.5 ~ 1 μm 的不规则颗粒,颗粒晶型完整并且有明显的团聚现象。观察图 2b 发现,羰基铁颗粒呈现出大小不一的圆球状,且团聚在一起,直径 1 ~ 4 μm 不等。

2.2 电磁参数分析

样品的电磁参数如图 3 所示。图 3a 是以石蜡为基体, $\text{NiFe}_{1.98}\text{Nd}_{0.02}\text{O}_4$ 铁氧体质量分数为 60% 的样品

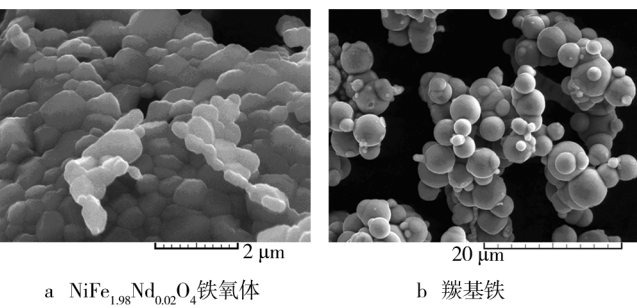


图 2 样品扫描电镜照片
Fig. 2 SEM micrographs of the samples

的电磁参数。从图中分析可知,磁导实部 μ' 和磁导虚部 μ'' 在 2 ~ 9 GHz 随着频率变化有较大波动,而后基本保持不变。 μ' 先减小后增大,在 6 GHz 左右达到最小值; μ'' 先增大后减小,在 5 GHz 左右达到最大值。这可能是 $\text{NiFe}_{1.98}\text{Nd}_{0.02}\text{O}_4$ 铁氧体自然共振峰所在的区域。介电实部 ε' 和虚部 ε'' 随着频率的变化在测试波段内基本不变, ε' 保持在 3.5 左右, ε'' 保持在 0.2 左右,这说明 $\text{NiFe}_{1.98}\text{Nd}_{0.02}\text{O}_4$ 样品具有较好的透波性,比较适合作为面层透波材料。

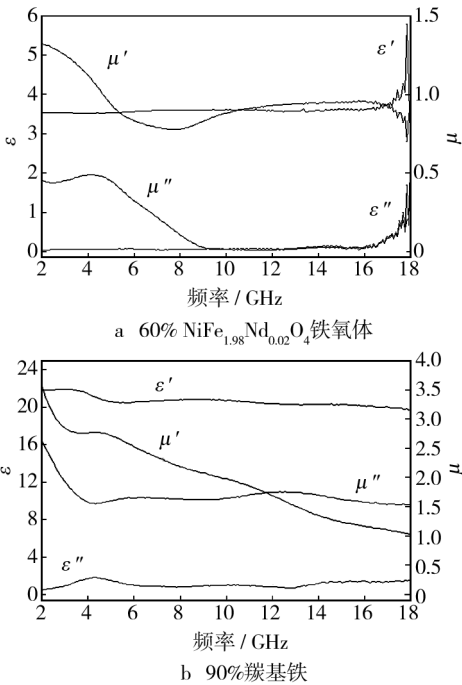


图 3 样品电磁参数

Fig. 3 Permittivity and permeability spectra of the samples

图 3b 是以石蜡为基体,羰基铁质量分数为 90% 的样品的电磁参数。当羰基铁填料为 90% 时,介电实部 ε' 和虚部 ε'' 随着频率的变化只有较小的波动, ε' 保持在 21 左右, ε'' 保持在 1.5 左右。由于畴壁振动

和松弛运动,磁导实部 μ' 随着频率的增加不断减小,磁导虚部 μ'' 随着频率的增加先减小,在 4.5 GHz 附近有一个极小值,而后增大,最后保持在 1.5 左右。较大的介电实部 ε' 和磁导虚部 μ'' 说明 90% 的羰基铁样品拥有较高的介电损耗和磁损耗能力。同时,由于介电虚部 ε'' 较大,因此其不适合作为面层材料,而适合作为底层吸波材料。

2.3 基于遗传算法的双层吸波涂层的设计

依据传输线理论^[15],导电衬底的双层吸波涂层对电磁波的反射衰减由式(1)—(3)表示:

$$R=20\lg\left|\frac{Z_{in}(N)-Z_0}{Z_{in}(N)+Z_0}\right| \tag{1}$$

$$Z_{in}=Z_2\frac{Z_{in1}+Z_2\tanh[j\pi fd_2\sqrt{\mu_{r2}\varepsilon_{r2}}/c]}{Z_2+Z_{in1}\tanh[j\pi fd_2\sqrt{\mu_{r2}\varepsilon_{r2}}/c]} \tag{2}$$

$$Z_{in1}=Z_1th(2j\pi fd_1\sqrt{\mu_{r1}\varepsilon_{r1}}/c) \tag{3}$$

式中: Z_{in} 、 Z_{in1} 分别为面层和底层的垂直输入阻抗; Z_0 、 Z_1 、 Z_2 分别为自由空间、底层和面层的特征阻抗; f 为电磁波频率; d 为涂层的厚度; ε_r 为材料相对介电常数; μ_r 为材料相对磁导率; c 为真空中的光速。

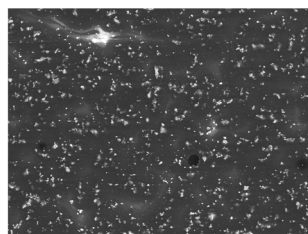
可以看出,多层吸波涂层的反射率与电磁波频率 f 、涂层的厚度 d 及各层的电磁参数 ε_r 和 μ_r 有关。通过对电磁参数的分析可知,掺杂后的铁氧体适合作为表层,羰基铁适合作为底层,故上式可以简化为对各层厚度的优化。文中的厚度优化限定两层涂层总厚度小于 1.5 mm 且在 2 ~ 18 GHz 范围内低于 -10 dB 带宽最宽,优化计算的结果为:面层铁氧体厚度为 0.27 mm,底层羰基铁厚度为 0.77 mm,总厚度为 1.04 mm。

2.4 双层复合涂层制备及 SEM 分析表征

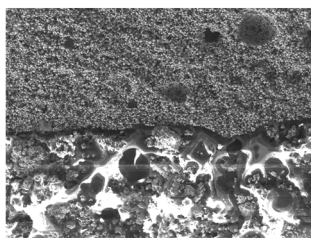
按文中前述的吸波涂层制备方法进行第一层吸波涂层的制备。由于第一层的厚度很薄,很容易使涂层刷厚,所以在第一层完全干燥之后对其表面进行打磨,以保证厚度的相对精确。采用同样的方法在第一层上刷涂第二层。

图 4 为制备的双层吸波涂层的表面和截面 SEM 照片。由图 4a 可知,涂层表面平坦,填料分布均匀。图 4b 为没有抛光的截面图,两层之间的界面十分明显,下层 60% $\text{NiFe}_{1.98}\text{Nd}_{0.02}\text{O}_4$ 明显被基体分隔开,部分团聚在一起,上层 90% 的羰基铁聚集在一起。图 4b 中出现了较多的孔洞,这是由于在切开涂层时,其中的填料掉出所导致。为了更清晰地观察吸波填料在基体中的分布情况,对截面进行了打磨、抛光,如图

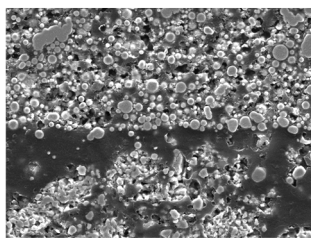
4c所示。由图4c可知,羰基铁的颗粒密实均匀分布于涂层中,羰基铁颗粒被基体所包裹,使得羰基铁颗粒之间没有形成导电网络,有利于电磁波的进入。 $\text{NiFe}_{1.98}\text{Nd}_{0.02}\text{O}_4$ 在涂层中部分团聚在一起,形成了较大的颗粒分布于基体之中,出现了较大面积的基体剖面区和吸波剂区。从打磨、抛光之后的截面发现,涂层内部并没有较大的孔洞等缺陷存在。



a 涂层表面



b 未抛光的截面



c 抛光后的截面

图4 双层涂层表面和截面 SEM 照片

Fig. 4 SEM micrographs of double-layer coating surface and section

2.5 吸波性能测试

对所制备的双层吸波涂层进行了吸波性能测试,结果如图5所示。通过对比发现,实验值和计算值总体形状相似,在2~10 GHz之间十分吻合,但在10~18 GHz之间有较大的差异。实验值和理论值虽然有一定的误差,但实验值还是基本反映出了理论优化结果的准确性。

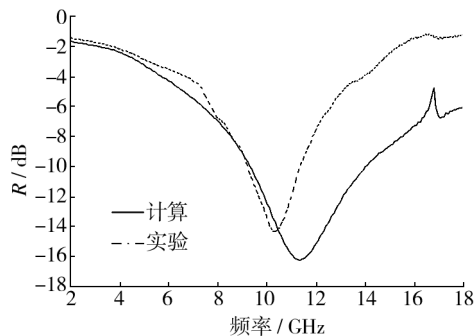


图5 双层吸波涂层计算和测试结果

Fig. 5 Comparison of measured and calculated reflection loss for the double-layer microwave absorber

通过分析可知,导致双层吸波涂层实验和理论差异的主要原因为:1)双层涂层制备过程中会造成两层的厚度误差叠加而产生较大的厚度误差;2)第一层铁氧体分布不均匀;3)基体材料不同,电磁参数测试采用石蜡为基体,涂层使用环氧树脂作为基体。

3 结论

1) 采用溶胶凝胶自燃烧法制备出了单相的 $\text{NiFe}_{1.98}\text{Nd}_{0.02}\text{O}_4$ 铁氧体。

2) $\text{NiFe}_{1.98}\text{Nd}_{0.02}\text{O}_4$ 铁氧体适合作为匹配层,使电磁波尽可能多地进入到涂层中来;羰基铁适合作为底层的强磁损耗层,迅速将入射的电磁波消耗掉。

3) 制备的双层吸波涂层厚度约1 mm,反射率在9.25~11.35 GHz范围内均小于-10 dB。

4) 优化计算的结果和实验结果峰位很接近,只是最小值有所不同。这说明理论计算值是准确的,这些差别是由于理论计算和实验测试所使用的基体不同,厚度控制不够准确等实验因素造成的。

参考文献

- [1] FENG Yong-bao, QIU Tai. Preparation, Characterization and Microwave Absorbing Properties of FeNi Alloy Prepared by Gas Atomization Method[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2012, 513: 455—459.
- [2] WEN Fu-sheng, ZUO Wen-liang, YI Hai-bo. Microwave Absorbing Properties of Shape-optimized Carbonyl Iron Particles with Maximum Microwave Permeability[J]. Physica B, 2009, 404: 3567—3570.
- [3] ADRIANA M, MIRABELC R, CHRISTINEC D. Dependence of Microwave Absorption Properties on Ferrite Volume Fraction in MnZn Ferrite/Rubber Radar Absorbing Materials [J]. Journal of Magnetism and Magnetic Materials, 2011, 323: 2782—2785.
- [4] 董艳, 杨崇斌, 张丹. 功能涂料在雷达上的应用[J]. 装备环境工程, 2013, 10(2): 71—74.
DONG Yan, YANG Chong-bin, ZHANG Dan. Application of Functional Coating on Radar[J]. Equipment Environmental Engineering, 2013, 10(2): 71—74.
- [5] 陈秦, 魏薇, 肖冰. 国外武器装备 RCS 测试外场研究现状[J]. 表面技术, 2012, 45(5): 129—132.
CHEN Qin, WEI Wei, XIAO Bing. Research Status of Outdoor RCS Measurement Range for Weapon and Equipment Abroad[J]. Surface Technology, 2012, 45(5): 129—132.

- [6] 高海波, 鲜勤, 王健伦. 雷达隐身常用电磁波吸收材料研究进展[J]. 表面技术, 2013, 42(6): 88—90.
GAO Hai-bo, XIAN Qin, WANG Jian-lun. Research Progress of Frequently-used Electromagnetic Wave Absorbing Material for Radar Stealth[J]. Surface Technology, 2013, 42(6): 88—90.
- [7] 邓智平, 刘朝辉, 周国柱. 平面各向异性羰基铁/铁氧体复合吸波材料的设计[J]. 表面技术, 2012, 41(6): 104—107.
DENG Zhi-ping, LIU Zhao-hui, ZHOU Guo-zhu. Design of Absorber of the Planar Anisotropic Carbonyl-iron/Ferrite Composites[J]. Surface Technology, 2012, 41(6): 104—107.
- [8] 李宇明, 武占成, 孙永卫. 武器装备吸波材料及谐振型吸波体设计[J]. 装备环境工程, 2012, 9(1): 50—53.
LI Yu-ming, WU Zhan-cheng, SUN Yong-wei. Design of Wave-absorbing Materials and Resonant Wave-absorber for Armament [J]. Equipment Environmental Engineering, 2012, 9(1): 50—53.
- [9] 邓智平, 刘朝辉, 周国柱. 稀土吸波材料的研究进展[J]. 装备环境工程, 2013, 10(2): 79—82.
DENG Zhi-ping, LIU Zhao-hui, ZHOU Guo-zhu. Research Progress of Rare Earth Electromagnetic Wave Absorbing Material[J]. Equipment Environmental Engineering, 2013, 10(2): 79—82.
- [10] 周光华, 谭延江. 新型雷达吸波涂料涂装技术研究[J].
.....
(上接第77页)
- [12] 王艳忠, 黄素萍. 新型荧光材料的应用及其发展趋势[J]. 化工新材料, 2000, 28(11): 13—15.
WANG Yan-zhong, HUANG Su-ping. Application and Development Trend of New Fluorescent Materials [J]. New Chemical Materials, 2000, 28(11): 13—15.
- [13] 武照强, 孟令芝. 荧光聚合物研究进展[J]. 化学进展, 2007, 19(9): 1981—1992.
WU Zhao-qiang, MENG Ling-zhi. Progress in Fluorescent Polymers[J]. Progress in Chemistry, 2007, 19(9): 1981—1992.
- [14] 郭萍, 朱宪忠, 张彦娜, 等. 荧光粉表面包覆膜制备方法及其功能的研究进展[J]. 表面技术, 2013, 42(4): 100—103.
GUO Ping, ZHU Xian-zhong, ZHANG Yan-na, et al. Progress of Fabrication and Function of Surface Coating of Fluorescent Powders [J]. Surface Technology, 2013, 42(4): 100—103.
- [15] 李宁. 化学镀实用技术[M]. 北京: 化学出版社, 2012.
LI Ning. Electroless Practical Technology [M]. Beijing: Chemical Publishing House, 2012.
- [16] 朱昌洪, 朱永伟, 陈拥军, 等. 化学复合镀中金刚石颗粒的分散对复合镀层性能的影响[J]. 电镀与涂饰, 2010, 表面技术, 2011, 40(1): 68—70.
ZHOU Guang-hua, TAN Yan-jiang. Study on Painting Technology of the Novel Radar Absorbing Coating [J]. Surface Technology, 2011, 40(1): 68—70.
- [11] MICHELSEN E, RANJITHAN S. Design of Light Weight, Broad-band Microwave Absorbers Using Genetic Algorithms [J]. IEEE Transactions on Microwave Theory and Techniques, 1993, 41: 617.
- [12] SOTIRIOS K. GA Versatile Software Tool for Microwave Planar Radar Absorbing Materials Design Using Global Optimization Algorithms [J]. Materials and Design, 2007, 28: 2585—2595.
- [13] SAMIR F. A Two Layer Planar Microwave Absorber[J]. Microwave and Optical Technology Letters, 1997, 3: 170—173.
- [14] ZHANG Ze-yang, LIU Xiang-xuan, WANG Xuan-jun. Effect of Nd-Co Substitution on Magnetic and Microwave Absorption Properties of $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$ Hexaferrites [J]. Journal of Alloys and Compounds, 2012, 525C: 114—119.
- [15] ZHANG Ze-yang, LIU Xiang-xuan, WANG Xuan-jun, et al. Electromagnetic and Microwave Absorption Properties of $\text{Fe-Sr}_{0.8}\text{La}_{0.2}\text{Fe}_{11.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_{19}$ Shell-Core Composites [J]. Journal of Magnetism and Magnetic Materials, 2012, 324: 2177—2182.
- [16] BREGAR V B. Advantages of Ferromagnetic Nanoparticle Composites in Microwave Absorbents [J]. IEEE Transactions on Magnetics, 2004, 40(3): 1678—1684.
-
29(12): 19—24.
ZHU Chang-hong, ZHU Yong-wei, CHEN Yong-jun, et al. Effect of Dispersion of Diamond Particles on the Performance of Electroless Composite Deposit [J]. Electroplating and Finishing, 2010, 29(12): 19—24.
- [17] 王勇, 杜克勤, 郭兴华, 等. 化学镀 Ni-P- Al_2O_3 复合镀层的研究[J]. 电镀与环保, 2013, 33(4): 22—25.
WANG Yong, DU Ke-qin, GUO Xing-hua, et al. A Study of Electroless Ni-P- Al_2O_3 Composite Coating [J]. Electroplating and Pollution Control, 2013, 33(4): 22—25.
- [18] 赵杰. pH 对化学镀 (Ni-P)-SiC 复合镀层性能影响的研究[J]. 电镀与精饰, 2013, 35(2): 1—4.
ZHAO Jie. Effect of pH on the Properties of (Ni-P)-SiC Composite Coatings [J]. Plating and Finishing, 2013, 35(2): 1—4.
- [19] 曾琦华, 张信果, 梁宏斌, 等. 白光 LED 用荧光粉的研究进展[J]. 中国稀土学报, 2011, 29(1): 8—17.
ZENG Qi-hua, ZHANG Xin-guo, LIANG Hong-bin, et al. Progress in White LED Phosphors [J]. Journal of the Chinese Rare Earth Society, 2011, 29(1): 8—17.