

羰基铁粉复合多孔吸波涂层的优化设计

杨平安¹, 黄宇轩¹, 李锐¹, 孙杨¹, 黄鑫¹, 寿梦杰¹, 杨健健²

(1.重庆邮电大学 自动化学院, 重庆 400065;

2.中国人民解放军军事科学院 防化研究院, 武汉 710018)

摘要: **目的** 解决吸波剂羰基铁粉颗粒 (CIP) 构成的吸波涂层存在密度较大、涂层厚度过大的问题。**方法** 利用三维多孔结构降低复合吸波涂层的密度并改善阻抗失配, 从而构筑轻质宽频羰基铁粉复合吸波涂层。利用有限元分析软件建立了羰基铁粉/石蜡复合多孔吸波涂层的仿真模型, 通过仿真研究了三维多孔结构的孔隙率、孔径和孔隙分布方式对复合吸波涂层性能 (最小反射损耗、有效吸收带宽、峰值吸收频率和密度) 的影响规律, 揭示了羰基铁粉多孔结构的吸波机理, 并确定了具有最佳综合性能的羰基铁粉三维多孔复合吸波涂层的结构参数。**结果** 随着孔隙率的增加, 涂层密度减小且峰值吸收频率向高频移动; 而随着孔径的减小, 涂层除峰值吸收频率向高频移动外, 最小反射损耗和有效吸收带宽分别呈减低和增加的趋势, 吸波性能得到有效改善。孔隙分布方面, 在随机、有序、梯度递减和梯度递增 4 种分布方式中, 梯度递减分布表现出最佳的吸波性能。相较于无孔结构, 羰基铁粉质量分数为 75%、孔隙率为 16%、孔径为 0.325 mm、孔隙呈梯度递减分布的三维多孔涂层, 其有效吸收带宽 ($RL < -10$ dB) 拓展了 49.3% (从 4.10 GHz 增加到 6.12 GHz), 密度降低了 4% (从 2.71 g/cm³ 降低到 2.6 g/cm³), 而最小反射损耗仅仅损失 0.7%。**结论** 多孔结构的引入可以实现羰基铁粉涂层轻质、宽频吸波的目的。

关键词: 吸波涂层; 羰基铁粉; 三维多孔结构; 轻质; 宽频

中图分类号: TB34 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3660(2021)11-0155-10

DOI: 10.16490/j.cnki.issn.1001-3660.2021.11.014

Optimization Design of Carbonyl Iron Powder Composite Porous Absorbing Coating

YANG Ping-an¹, HUANG Yu-xuan¹, LI Rui¹, SUN Yang¹, HUANG Xin¹,
SHOU Meng-jie¹, YANG Jian-jian²

(1.School of Automation, Chongqing University of Posts and Telecommunications, Chongqing 400065, China;

2.Research Institute of Chemical Defence, Academy of Military Sciences, Wuhan 710018, China)

收稿日期: 2021-01-25; 修订日期: 2021-04-23

Received: 2021-01-25; Revised: 2021-04-23

基金项目: 国家自然科学基金项目 (61901073, 52075063); 重庆市技术创新与应用发展专项重点项目 (cstc2019jscx-fxydX0085); 重庆邮电大学博士科研启动基金项目 (A2018-10)

Fund: National Natural Science Foundation of China (61901073, 52075063), Special Key Project of Technological Innovation and Application Development in Chongqing (cstc2019jscx-fxydX0085), Ph. D. Research Startup Foundation of Chongqing University of Posts and Telecommunications (A2018-10)

作者简介: 杨平安 (1989—), 男, 博士, 副教授, 主要研究方向为电磁吸波技术与智能防护装置。

Biography: YANG Ping-an (1989—), Male, Ph. D., Associate professor, Research focus: electromagnetic absorbing technology and intelligent protection device.

通讯作者: 李锐 (1975—), 男, 博士, 教授, 主要研究方向为智能检测技术与智能结构系统。

Corresponding author: LI Rui (1975—), Male, Ph. D., Professor, Research focus: intelligent detection technology and intelligent structural systems.

引文格式: 杨平安, 黄宇轩, 李锐, 等. 羰基铁粉复合多孔吸波涂层的优化设计[J]. 表面技术, 2021, 50(11): 155-164.

YANG Ping-an, HUANG Yu-xuan, LI Rui, et al. Optimization design of carbonyl iron powder composite porous absorbing coating[J]. Surface technology, 2021, 50(11): 155-164.

ABSTRACT: In view of the defects of high density and heavy coating thickness in the absorbing coating composed of carbonyl iron powder (CIP), one of the most commonly used absorbing agents, a three-dimensional porous structure was proposed to reduce the density of the composite absorbing coating and improve the impedance mismatch, so as to construct a light and broadband carbonyl iron powder composite absorbing coating. The simulation model of carbonyl iron powder/paraffin composite porous microwave absorbing coating was established by using finite element analysis software. The effects of porosity, pore size and pore distribution on the properties (minimum reflection loss, effective absorption bandwidth, peak absorption frequency and density) of three-dimensional porous structure were studied by simulation. The wave absorbing mechanism of carbonyl iron powder porous structure was revealed, and the structural parameters of carbonyl iron powder three-dimensional porous composite microwave absorbing coating with the best comprehensive properties were determined. The results show that with the increase of porosity, the density of the coating decreases and the peak absorption frequency moves to high frequency; with the decrease of pore diameter, except for the peak absorption frequency of coating moving to high frequency, the minimum reflection loss and effective absorption bandwidth decreases and increases respectively, which can effectively improve the microwave absorption performance; in terms of pore distribution, the gradient decreasing distribution shows the best absorbing performance among the four distribution modes of random, ordered, gradient decreasing and gradient increasing. Compared with the non porous structure, the three-dimensional porous coating with 75% carbonyl iron powder, 16 vol.% porosity, 0.325 mm pore size and gradient decreasing, has a 49.3% increase in effective absorption bandwidth ($RL < -10$ dB), and a 4% decrease in density (from 2.71 g/cm³ to 2.6 GHz), meanwhile, the minimum reflection loss is only 0.7%. The introduction of porous structure can make the carbonyl iron powder coating light and broadband.

KEY WORDS: microwave absorbing coating; carbonyl iron powder; three dimensional porous structure; light weight; broadband

随着广播电视、无线通信、雷达侦测、智能交通等国防或民用电子与通信设备的发展和广泛使用,导致局部空间内的电磁能量密度不断增加,从而造成严重的电磁辐射污染^[1]。长时间的强电磁辐射不仅影响电子和通信设备的正常工作^[2-3],还会对人体健康造成严重的威胁^[4]。此外,关键电子设备泄露的电磁辐射如若被截获和破译,会造成信息泄露,进而危害国家安全^[5]。由于电磁吸波材料能够将入射的电磁能转换为热能而彻底耗散,是提升电子与通信设备电磁防护能力和武器装备雷达隐身水平的有效技术手段^[6]。为此,高性能电磁吸波剂颗粒和涂层的研制受到世界各国的高度重视和研究者们的广泛关注。

磁性金属材料拥有高 Snoke 限制频率、高饱和磁化强度、高磁导率,能够较好地实现与空气的阻抗匹配,从而降低涂层厚度,并提高吸波带宽,是研制高性能微波吸收材料的理想选择^[7]。作为一种典型磁性金属粉末,羰基铁粉具有温度稳定性好、可设计性强及生产成本低等优点,是目前最常用的吸波剂^[8]。然而,微型电子系统和军事隐身技术的迭代升级,要求新一代吸波材料同时满足质量轻、频带宽、厚度薄、吸收强的优点^[9]。而传统羰基铁粉密度大、吸收频带窄,无疑极大地限制着其在低频吸波领域的进一步发展和应用^[10-11]。尽管通过减少羰基铁粉颗粒的填充含量能够降低复合涂层的密度和整体质量,但是颗粒含量的降低会引起磁损耗能力下降和阻抗匹配特性变差,从而导致吸收强度减弱、有效吸收带宽变窄^[12-13]。因此,如何在保持羰基铁粉优异电磁吸波性能的同

时,降低复合涂层的密度并拓宽有效吸收带宽,成为值得研究的重要问题。

三维多孔结构能有效降低复合吸波材料的密度并改善阻抗失配,使电磁波最大程度地入射进入材料进行衰减,从而提高电磁波吸收效率,是构筑轻质宽频吸波材料的常用方法^[14]。Ren 等^[14]以碳纳米管和石墨烯纳米片@CoFe₂O₄ 纳米杂化物为原料,通过溶液混合和冷冻干燥工艺,制备出一种新型的三维三元复合气凝胶。实验结果显示,均匀的三维多孔结构和紧密连接的导电网络在获得低密度的同时,赋予了多孔气凝胶优良的微波吸收性能。Li 等^[15]研制并证实,分层 SiC/碳泡沫复合材料非常适合作超轻、超薄、高效的微波吸收剂,实验表明,厚度为 1.5 mm 的试样,最小反射损耗值和有效吸收带宽分别可达 -31.216 dB 和 4.1 GHz。武志红等^[16]利用包埋法制备出具有蜂窝结构的竹炭/SiC 复合材料,通过改善阻抗匹配性,在降低涂层密度的同时,显著提高了吸波性能。相关研究表明,三维多孔结构在实现轻质宽频吸波材料方面具有巨大的发展和应用前景。然而,现有的多孔电磁吸波材料的孔状结构基本呈现简单的随机分布,只能在一定程度上改善综合吸波性能^[17]。为此,需要对材料的多孔结构和分布进行优化设计,才能获得性能优异的轻质宽频复合多孔吸波涂层。纯粹由实验探寻多孔结构与涂层吸波性能间最优组合的方法,虽然简单、直接,但有很大的盲目性,并且研制周期较长^[18]。由此可见,采用科学的技术途径来优化设计具有最佳综合性能的轻质宽频复合多孔吸波

涂层至关重要。利用有限元仿真进行吸波涂层的结构设计性能优化,已经成为研制电磁吸波材料的一条高效而重要的途径^[19]。例如,Xinhua Song 等人^[20]利用 COMSOL 软件模拟分析了铁氧体/多壁碳纳米管复合材料的反射损耗,发现仿真与实验测试结果具有较好的一致性。综上所述,为克服羰基铁粉这一常用的优异电磁吸波材料密度大的缺点,可以通过构建羰基铁粉轻质宽频复合多孔吸波涂层,来拓展其应用。

本文拟在制备的不同质量配比的 CIP/石蜡复合材料上,测试并获取电磁参数,利用有限元仿真软件 COMSOL 建立具有不同孔隙率、不同孔径以及不同孔分布的羰基铁粉/石蜡复合多孔吸波涂层的仿真模型,然后仿真计算并分析各模型下的反射损耗、有效吸收带宽和密度,研究羰基铁粉多孔结构的吸波机理,最终确定具有最佳综合性能的羰基铁粉复合多孔吸波涂层的结构参数。

1 电磁参数测试与仿真模型构建

1.1 材料与仪器

材料包括:羰基铁粉 CIP,粒径约为 3~5 μm ,北京兴荣源科技有限公司;切片石蜡(60 号精蜡),中国石油抚顺石化公司生产;无水乙醇(分析纯),国药集团化学试剂有限公司;去离子水,自制。

仪器包括:场致发射扫描电子显微镜(SEM,MIRA3 FEG 型),TESCAN 公司;矢量网络分析仪(85071E 型),安捷伦公司。

1.2 试样制备与电磁参数表征及分析

称取一定量的羰基铁粉,分散在无水乙醇中,超声振荡洗涤 10 min 后,用强磁铁将羰基铁粉颗粒与清洗液分离,并分别用无水乙醇和去离子水反复冲洗数次,再转移到温度为 60 $^{\circ}\text{C}$ 的真空干燥箱中,干燥 5 h,最终获得表面洁净的羰基铁粉。由图 1 可以看出,超声清洗后的羰基铁粉表面光洁,呈现非规则的球形,分散性良好,并且平均粒径为 3~5 μm 。

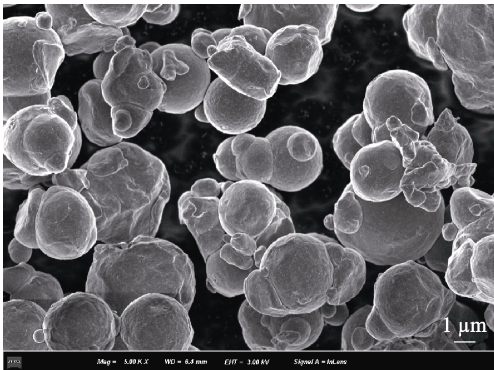


图 1 羰基铁粉的 SEM 图
Fig.1 SEM image of carbonyl iron powder

以超声清洗分散后的洁净羰基铁粉和石蜡为原料,制备测试试样,具体的样品编号和组分含量如表 1 所示。大致流程为,将切片石蜡捣碎为小颗粒,然后按比例称取一定量的洁净羰基铁粉和细碎石蜡放入研钵中研磨均匀,放入真空干燥箱中加热熔融并搅拌均匀后,倒入特制模具,压制为内径尺寸为 3.04 mm、外径尺寸为 7.00 mm、整体厚度为 3.04 mm 的同轴环。

表 1 试样组分及密度
Tab.1 Composition and density of four samples

Number	CIP/wt. %	Paraffin/wt. %	Density/($\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$)
Sample 1	75	25	2.71
Sample 2	60	40	1.95
Sample 3	45	55	1.52
Sample 4	30	70	1.24

通过矢量网络分析仪(85071E,安捷伦),采用同轴法,在频率为 2~18 GHz 下对制备试样的复介电常数($\epsilon_r = \epsilon' - j\epsilon''$)和复磁导率($\mu_r = \mu' - j\mu''$)进行测试^[21]。一般而言,在相对复介电常数中,介电常数实部 ϵ' 和磁导率实部 μ' 表示储存电荷或能量的能力,而介电常数虚部 ϵ'' 和磁导率虚部 μ'' 代表着对电磁能量的损耗能力^[22]。

相对复介电常数和复磁导率是反映吸波涂层电磁特性的重要参数,图 2 为含不同质量分数羰基铁粉的试样在 2~18 GHz 频段的电磁参数。从图 2a 可以看到,介电常数实部 ϵ' 随着羰基铁粉质量分数的增加而增加。一般而言, ϵ' 代表着材料的极化,也就是说样品中羰基铁粉的含量越多,样品存在越高的极化^[23]。这主要是因为,样品中颗粒的含量越多,颗粒与石蜡的界面越多,在电磁波作用下的极化就越强。从图 2b 看出,试样的介电常数虚部 ϵ'' 基本上呈现出相同的变化趋势,并且曲线上有很多振动峰,呈现出典型的非线性谐振行为^[24]。这种现象可以归结为 CIP 与石蜡基体之间的相互作用带来的综合效应。试样的复磁导率实部 μ' 和虚部 μ'' 的变化曲线如图 2c、2d 所示。从图 2c 可以看到,在测试频段内,4 种样品的磁导率实部 μ' 随着频率的升高,都呈现下降趋势,这说明试样的磁共振频率在 2 GHz 以下^[25]。同时,图 2d 中,磁导率虚部 μ'' 呈现的振动峰说明试样存在共振行为^[26],并且较低频率的共振峰可以归结于自然共振,而处于高频的谐振可能由交换共振引起^[27]。

基于测量的相对复介电常数和复磁导率,对于以金属为背板的单层吸波体,可以采用传输线理论分析复合涂层的反射损耗(Reflection Loss, RL, 单位 dB),具体的理论计算公式如下^[28]:

$$Z_{\text{in}} = \sqrt{\frac{\mu_0 \mu_r}{\epsilon_0 \epsilon_r}} \tanh\left(j \left(\frac{2\pi}{c}\right) f d \sqrt{\mu_r \epsilon_r}\right)$$

(1)

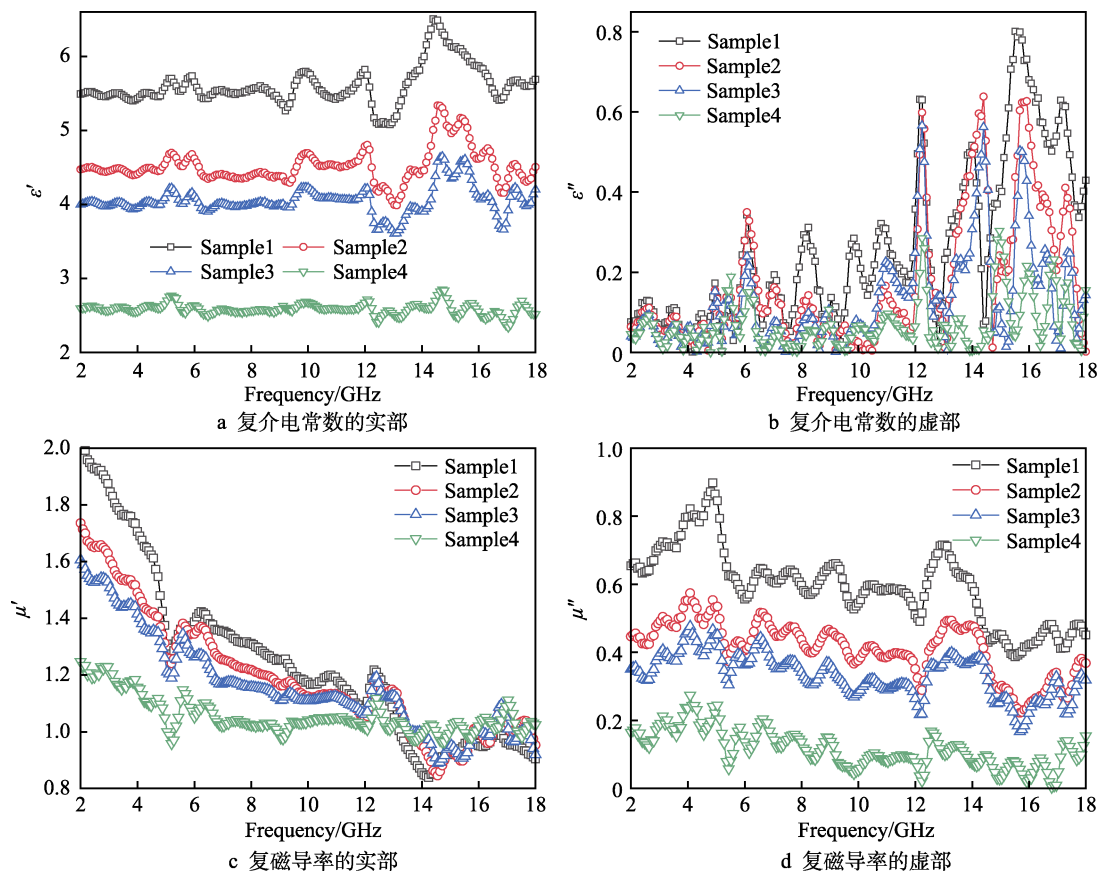


图2 4种样品的电磁参数

Fig.2 Electromagnetic parameters of four samples: a) the real parts of complex permittivity; b) the imaginary parts of complex permittivity; c) the real parts of complex permeability; d) the imaginary parts of complex permeability

$$RL = 20 \lg \left| \frac{Z_{in} - Z_0}{Z_{in} + Z_0} \right| \quad (2)$$

式中: $z_0 = \sqrt{\mu_0/\epsilon_0}$, 为自由空间阻抗; Z_{in} 是自由空间和材料界面之间的正常输入阻抗; c 是光速; f 是入射电磁波频率; d 是样品厚度。

根据传输线理论和4种样品的电磁参数,可以得到不同质量分数下羰基铁粉复合材料的反射损耗曲线,如图3所示。随着羰基铁粉质量分数的降低,最小反射损耗和峰值频率都逐渐增大,而吸收带宽则呈下降的趋势,特别是对于羰基铁粉含量较低的样品4而言,最小反射损耗在2~18 GHz频段始终大于-10 dB,不存在有效吸收带宽。为了确定后续设计多孔结构的优化对象,需要综合考虑4种样品的吸波性能。通过表2可以看到,样品1具有最佳的最小反射损耗和更大的吸收带宽,且由于其密度较大,存在充

分的轻质优化空间。故选择CIP质量分数为75%的样品1作为复合多孔吸波涂层优化设计的对象。

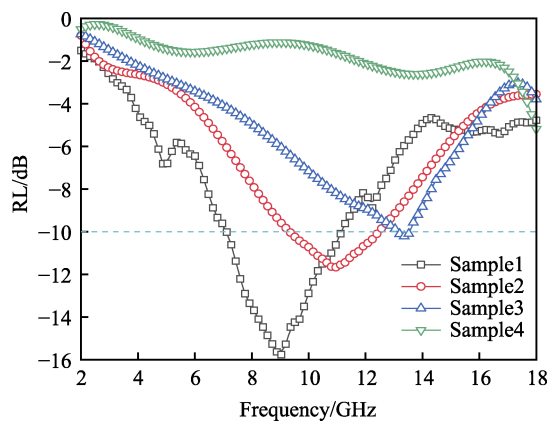


图3 4种样品的反射损耗曲线

Fig.3 Reflection loss curves of four samples

表2 试样组分及密度
Tab.2 Composition and density of samples

Number	Minimum RL/dB	Absorption peak/GHz	Effective bandwidth/GHz	Density/(g·cm ⁻³)
Sample1	-15.8	8.97	4.1	2.71
Sample 2	-11.69	10.9	3.2	1.95
Sample 3	-10.25	13.38	0.45	1.52
Sample 4	-5.3	18	—	1.24

1.3 试样制备与电磁参数表征及分析

为了系统地分析电磁波在孔隙吸波材料中的传播过程以及吸收性能, 运用 COMSOL 有限元仿真软件进行数值模拟计算。本文通过 GJB 2038—94《雷达吸波材料反射率测试方法》中的雷达截面(RCS)法测反射率, 即在给定波长和极化条件下的电磁波从同一方向, 以同一功率密度入射到吸波材料平面和良导体平面, 二者的镜面反射功率之比表示材料对电磁波的反射率(式(3))^[29-30]。

$$R = 10 \lg(P_1/P_0) \quad (3)$$

式中: R 为吸波材料的反射率; P_0 、 P_1 分别为通过测量金属平板和相同尺寸吸波材料平板在垂直入射时的频域响应而得到的二者随频率变化的回波功率。由此可见, R 的值越小, 吸波材料对电磁波的吸收性能越好。

基于 COMSOL 有限元仿真软件创建的三维电磁屏蔽模型如图 4a 所示, 模型结构的整体尺寸为 $3 \text{ mm} \times 3 \text{ mm} \times 6 \text{ mm}$ 。整个模型分为 3 个部分, 最底层为吸波材料层, 中间层为空气层, 最上层为完美匹配层(PML), 厚度分别为 3、2、1 mm。吸波材料层的底部设置有一层很薄的高导电层, 可以完全反射电磁波, 即完美电导体(PEC)。在吸波材料和空气层的 4 个侧面上, 使用 Floquet-周期性边界条件来模拟无限域。模型结构顶部的 PML 能够吸收来自源端口的激发模式电磁波和周期性结构产生的任何高阶模式的电磁波。模型结构的网格划分如图 4b 所示, 吸波材料内部与孔隙部分间的网格划分越精细, 越能够精确地模拟电磁波在吸波材料内部的传播, 而空气层部分划分相对粗糙是为了提高计算效率。

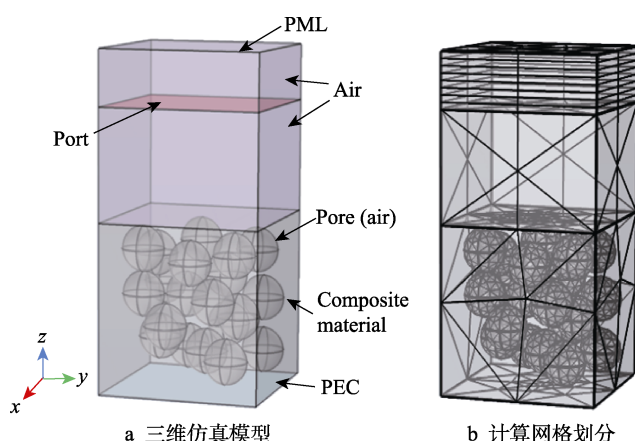


图 4 三维电磁屏蔽模型

Fig.4 Three-dimensional electromagnetic shielding model: a) three dimensional simulation model; b) grid generation

为验证仿真模型的正确性, 基于样品 1 的电磁参数, 对基于传输线理论的计算结果与孔隙率为 0 下的模型仿真结果进行对比, 结果如图 5 所示。可以看到, 除在个别频段(主要为 12~15 GHz)和最小反射损耗

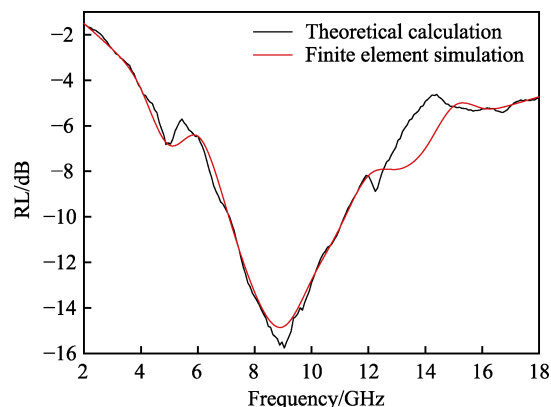


图 5 基于传输线的理论计算与有限元仿真结果对比
Fig.5 Comparison of theoretical calculations and finite element simulation results based on transmission lines

处存在少量偏差外, 理论计算和仿真结果在测试频段都具有很好的一致性, 充分说明所建立的有限元模型的正确与有效性。

2 结果与讨论

2.1 孔隙率对羰基铁粉复合吸波涂层吸波性能的影响

基于样品 1 的电磁参数, 分别设计出 7 组不同孔隙率的仿真模型试样, 即孔隙率分别为 0%、4%、8%、12%、16%、20%、24%。由一般方法制备的羰基铁粉复合多孔材料的内部孔径都集中分布在毫米级^[31], 并且仿真模型结构中吸波涂层的尺寸为 $3 \text{ mm} \times 3 \text{ mm}$, 为此, 将孔的半径设定为 0.401 mm (每个孔的体积刚好为吸波涂层的百分之一)。仿真计算时, 电磁波由端口入射, 沿着 z 轴反方向传播, 并且设置电场在 x 和 y 方向同时极化, 以便真实模拟实际的电磁波。

样品 1 在不同孔隙率下的反射损耗如图 6a 所示。在此基础上, 提取最小反射损耗、峰值吸收频率和有效吸收带宽 ($RL < -10 \text{ dB}$), 并绘制图 6b。从图 6b 可以看到, 样品 1 的最小反射损耗随着孔隙率的增加, 呈现先降低后增加的趋势, 并且在孔隙率为 4% 时, 获得最小值, 同时峰值吸收频率都随着孔隙率的增加而向高频移动。产生上述现象的主要原因可能是, 一定的孔隙有利于入射电磁波的多重反射, 从而增强吸收效果。但是孔隙过大, 会导致羰基铁粉颗粒能够分布的空间缩小, 颗粒之间的间隔减小, 电导率增加, 使得阻抗匹配特性恶化, 导致最小反射损耗增加, 以及峰值吸收频率向高频移动。此外, 从图 6b 还可以看到, 随着孔隙率的增加, 样品的有效吸收带宽 ($RL < -10 \text{ dB}$) 先减小、后增加、再减小, 在孔隙率为 16% 时, 达到最大值。从表 3 可以看出, 虽然相比于没有空隙时, 孔隙率为 16% 的试样的最小反射损耗衰减了 1.86 dB (12.7%), 但是有效吸收带宽

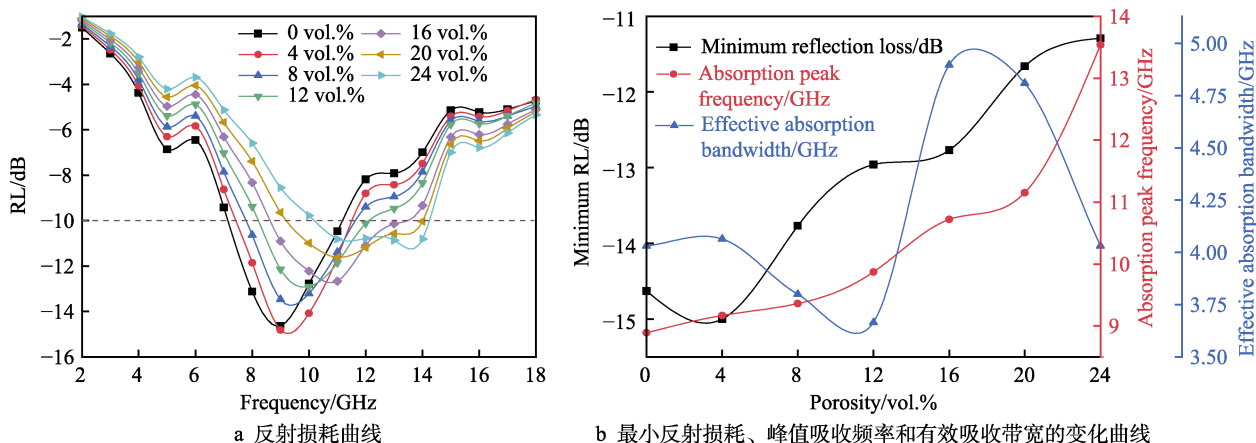


图6 不同孔隙率下样品1的吸波性能

Fig.6 Microwave absorbing properties of sample 1 under different porosity: a) reflection loss curve; b) minimum reflection loss, absorption peak and effective bandwidth

表3 不同孔隙率对样品1吸波性能的影响

Tab.3 Effect of different porosity on microwave absorbing properties of sample 1

Porosity /vol. %	Minimum RL/dB	Absorption peak/GHz	Effective bandwidth /GHz	Density $/(g \cdot cm^{-3})$
0	-14.63	8.89	4.03	2.71
4	-15	9.17	4.06	2.68
8	-13.77	9.36	3.8	2.65
12	-12.96	9.87	3.67	2.63
16	-12.77	10.72	4.9	2.60
20	-11.66	11.15	4.81	2.57
24	-11.29	13.54	4.03	2.54

($RL < -10$ dB) 从 4.03 GHz 增加到 4.9 GHz, 拓展了 21.6%, 并且密度也降低了 4%。由此充分说明, 通过构筑三维多孔羰基铁粉复合结构能够在降低密度的同时, 拓展有效吸收带宽, 从而实现轻质宽频电磁吸波的目的。

2.2 孔径对羰基铁粉复合吸波涂层吸波性能的影响

根据前述研究, 将孔隙率设置为 16%, 此时的吸波性能优异。选择 0.636、0.469、0.401、0.325、0.274、0.218 mm 6 种不同孔径, 进一步研究孔径对羰基铁粉复合涂层吸波性能的影响。保持孔隙率为 16%, 构建孔径分别为 0.401 mm 和 0.218 mm 时的三维多孔结构有限元模型。

从图 7 可以看出, 孔隙率一定时, 孔的数量随着孔径减小而增加, 从而可能对复合涂层的吸波性能产生影响^[32]。为此, 本文在研究孔隙率对复合吸波涂层吸波性能影响的基础上, 探究了孔径对羰基铁粉复合涂层吸波性能的影响。

孔隙率为 16%、不同孔径下样品 1 的反射损耗曲线如图 8 所示。从图中可以看到, 孔径为 0.636 mm

的多孔结构的反射损耗最大、峰值频率最小、有效吸收带宽最窄。随着孔个数的增加, 材料的吸波性能持续提升, 但在孔径小于 0.325 mm 之后, 孔径大小基本不再影响吸波性能。这可能是因为, 电磁波在材料内部传播时, 遇到多孔结构将会发生漫反射现象, 而减小孔径尺寸在一定程度上加剧了电磁波的反射程度, 增加了电磁波传输的路程, 从而增加了材料对电磁波的损耗吸收。因此这里可以得出结论, 在孔隙率一定的情况下, 减小孔径可以适当增加羰基铁粉/石蜡复合材料的吸波性能, 当孔径降低到一定值, 不再增加复合材料的吸波性能。从表 4 可以看出, 相比于前述孔径为 0.401 mm 的试样, 孔径为 0.325 mm 的试样最小反射损耗降低了 0.58 dB (4.5%), 有效吸收带宽 ($RL < -10$ dB) 却从 4.9 GHz 增加到了 5.39 GHz, 拓展了 10%。由此说明, 通过降低三维多孔羰基铁粉复合结构中的孔径尺寸, 可以拓宽羰基铁粉复合材料的有效吸收带宽, 且综合考虑优化效果和制备复杂性, 确定三维多孔羰基铁粉复合结构的最佳孔径尺寸为 0.325 mm。

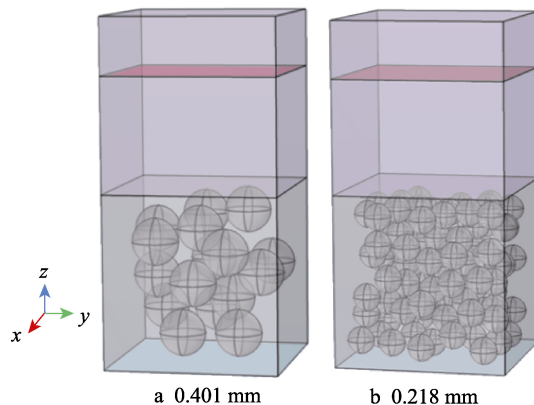


图7 复合涂层的孔隙率为 16%时两种孔径的多孔结构有限元模型

Fig.7 The finite element model of porous structure with two pore sizes when the porosity is 16%

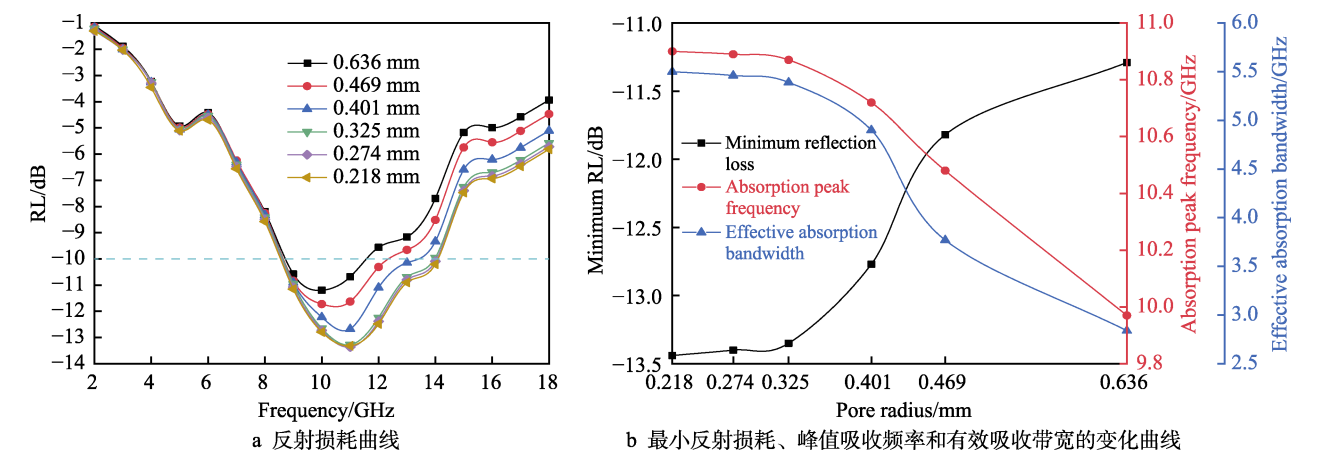


图 8 不同孔径下样品 1 的吸波性能
Fig.8 Microwave absorbing properties of sample 1 under different pore radius: a) reflection loss curve; b) minimum reflection loss, absorption peak and effective bandwidth

表 4 孔隙率为 16% 时不同孔径对样品 1 吸波性能的影响
Tab.4 Effect of different pore radius on the microwave absorbing properties of sample 1 with porosity of 16%

Pore radius /mm	Minimum RL/dB	Peak frequency /GHz	Effective band-width/GHz
0.636	-11.29	9.97	3.04
0.469	-11.82	10.48	3.86
0.401	-12.77	10.72	4.9
0.325	-13.35	10.87	5.39
0.274	-13.4	10.89	5.46
0.218	-13.44	10.9	5.5

2.3 孔隙分布对羰基铁粉复合吸波涂层吸波性能的影响

一般而言，要获得高性能的电磁吸波材料，需要同时满足两个基本条件：首先，具有良好的空间阻抗匹配特性，以使入射电磁波能够最大程度地进入到材料的内部；其次，要具备高衰减特性，才能使进入材料内部的电磁波被尽量多地衰减和耗散^[33]。研究表明，通过合理安排吸波材料的结构，构成梯度功能材

料，改善表面阻抗特性，能够显著提升吸波性能^[34]。由此可见，羰基铁粉复合吸波涂层中孔状结构的分布，将影响材料的阻抗匹配特性和衰减特性，从而带来吸波性能的不同。基于此，本文在孔隙率为 16% 的情况下，针对不同孔径尺寸，将孔隙按照随机分布、有序分布、梯度递增分布和梯度递减分布 4 种不同分布的方式进行有限元建模，以研究孔隙分布对羰基铁粉复合多孔吸波涂层性能的影响。图 9 为孔隙率 16%、孔径 0.325 mm 下，孔隙分别呈随机、有序、梯度递增和梯度递减分布的 4 种有限元仿真模型。

孔隙率为 16%、孔径为 0.325 mm、不同孔分布时样品 1 的反射损耗曲线见图 10。从图 10 可以看出，在 8 GHz 之后，分布方式对材料反射损耗的影响逐渐体现出来。其中，梯度递增分布的吸波性能最差，随机分布的吸波性能较梯度递增分布有所提升，有序分布的吸波性能较随机分布好，而梯度递减分布的吸波性能最好，最小反射损耗较前述随机分布降低了 1.18 dB（8.8%），达到 -14.53 dB，有效吸收带宽（RL<-10 dB）从 5.39 GHz 增加到 6.12 GHz，拓展了 11.6%。

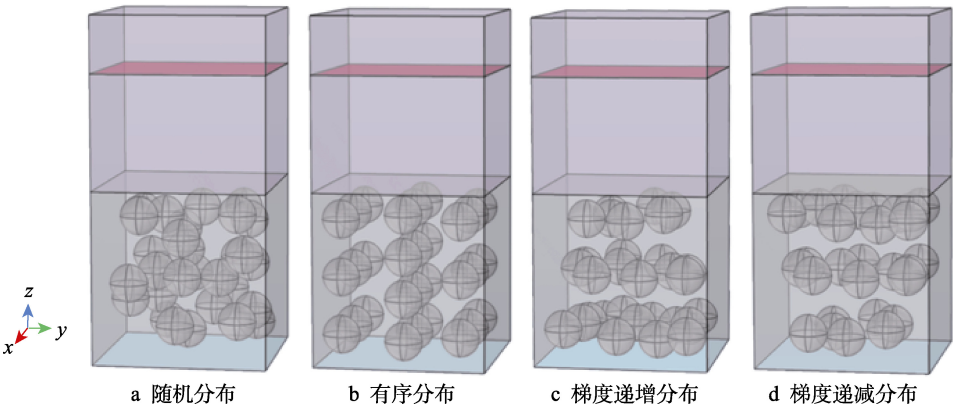


图 9 孔隙率为 16%、孔径为 0.325 mm 下的 4 种有限元仿真模型
Fig.9 4 finite element simulation models with a porosity of 16% and a pore radius of 0.325 mm: a) the random distribution; b) ordered distribution; c) gradient increasing distribution; d) gradient decreasing distribution

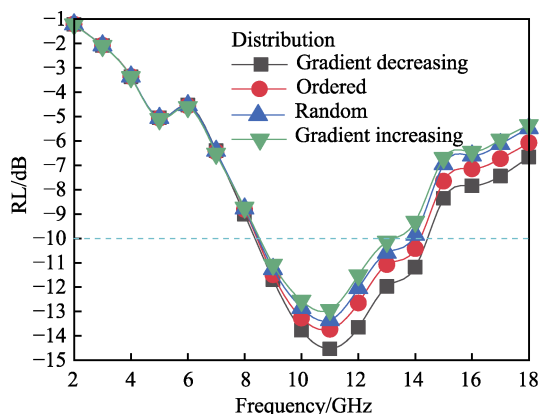


图10 不同孔分布下样品1的反射损耗曲线

Fig.10 Reflection loss curves of sample 1 with different pore radius

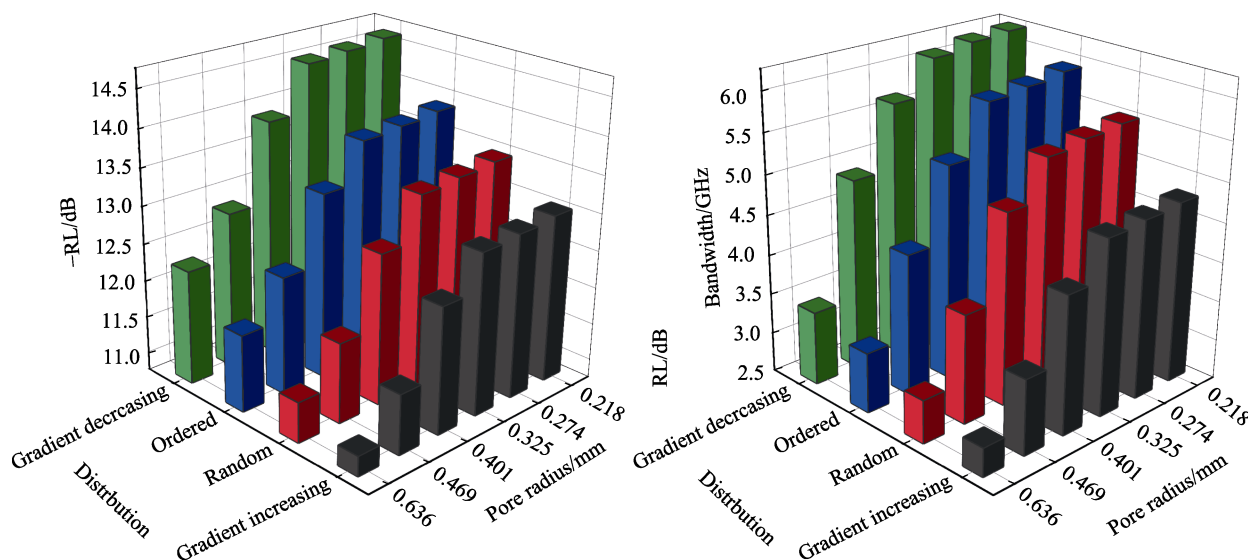


图11 孔隙率为16%时不同孔径和不同孔分布下的最小反射损耗和有效吸收带宽

Fig.11 Minimum reflection loss and effective bandwidth with porosity of 16%, different pore sizes and different pore distribution

3 结论

提出一种利用三维多孔结构降低羰基铁粉复合吸波涂层的密度,并改善阻抗失配,构筑轻质宽频吸波涂层的方法。通过有限元仿真软件 COMSOL,以质量分数为75%的羰基铁样品的电磁参数为基础,建立起具有不同孔隙率、不同孔径以及不同孔分布的羰基铁粉/石蜡复合多孔吸波涂层的仿真模型,并利用仿真计算分析各模型下孔隙参数对涂层性能(反射损耗、有效吸收带宽($RL < -10$ dB)、峰值吸收频率和密度)的影响规律,得到以下重要结论:

1) 孔隙率对羰基铁粉/石蜡复合涂层的主要影响表现在,峰值吸收频率随孔隙率的增加而增加,并且能够在某些孔隙率下拓展有效吸收带宽,而对最小反射损耗影响甚微。相比无孔结构,复合涂层的有效吸收带宽拓展了21.6%(从4.03 GHz增加到4.9 GHz),密度降低了4%(从 2.71 g/cm^3 降低到 2.6 g/cm^3),

图11为前述6种孔径尺寸在不同孔分布方式下的最小反射损耗和有效吸收带宽。在不同孔径下,不同孔分布方式的优化趋势基本一致,梯度递减分布都具有最优的吸波性能。因此可以得出,随机、有序、梯度递增、梯度递减这4种分布情况相比,梯度递减分布时具有最优的吸收性能。这可能与阻抗匹配程度有关,即接近空气的孔隙越多,材料电磁参数越接近于空气,从而具备良好的通透性。当电磁波通过表层后,再由内部孔隙少的部分高效吸收电磁波。这类类似于梯度复合吸波结构设计原理,即与空气接触的一层采用电磁参数较接近于空气的材料作为阻抗匹配层,后面的层则由吸波效果较好的材料作为吸收层实现对电磁波的最大限度吸收。

能够实现轻质、宽频的目的。

2) 随着孔径的减小(特别是在孔径大于0.325 mm时),羰基铁粉/石蜡三维复合多孔吸波涂层的最小反射损耗减小,有效吸收带宽和峰值吸收频率增加,呈现良好的规律性。在16%的孔隙率下,相比于0.401 mm的孔径,0.325 mm孔径涂层的最小反射损耗减小了4.5%(从-12.77 dB下降到-13.35 dB),有效吸收带宽拓展了10%(从4.9 GHz增加到5.39 GHz)。

3) 在随机、有序、梯度递减和梯度递增4种分布方式中,由于梯度递减分布能够最大限度地提升阻抗匹配程度,因而具有最优的吸波性能。在孔隙率和孔径分别为16%和0.325 mm的结构参数下,相比于随机分布,梯度递减分布的最小反射损耗和有效吸收带宽分别提升了8.8%(-14.53 dB)、11.6%(6.12 GHz)。

综合而言,孔隙率为16%、孔径为0.325 mm、孔隙呈梯度递减分布的三维多孔羰基铁粉/石蜡复合

涂层具有最佳综合性能, 最小反射损耗为 -14.53 dB, 有效吸收带宽达 6.12 GHz, 密度为 2.6 g/cm³, 相比于无孔结构, 其有效吸收带宽拓展了 49.3% , 密度降低了 4% , 而最小反射损耗相差无几。由此表明, 三维多孔结构能够实现羰基铁粉复合吸波涂层轻质、宽频的目的, 并且能够推广到相关吸波剂颗粒涂层的密度降低和频带拓宽上。但是, 目前适合于复合多孔吸波涂层吸收性能的相关理论尚不够成熟, 仍然需要进一步完善。

参考文献:

- [1] YANG Ming-long, YUAN Ye, YIN Wei-long, et al. Co/CoO@C nanocomposites with a hierarchical bowknot-like nanostructure for high performance broadband electromagnetic wave absorption[J]. Applied surface science, 2019, 469: 607-616.
- [2] SALFORD L G, BRUN A E, EBERHARDT J L, et al. Nerve cell damage in mammalian brain after exposure to microwaves from GSM mobile phones[J]. Environmental health perspectives, 2003, 111(7): 881-883.
- [3] KOWALL B, BRECKENKAMP J, HEYER K, et al. German wide cross sectional survey on health impacts of electromagnetic fields in the view of general practitioners[J]. International journal of public health, 2010, 55(5): 507-512.
- [4] JIA Li-chuan, YAN Ding-xiang, LIU Xiao-feng, et al. Highly efficient and reliable transparent electromagnetic interference shielding film[J]. ACS applied materials & interfaces, 2018, 10(14): 11941-11949.
- [5] WEI Hong-yu, ZHANG Zhi-ping, HUSSAIN G, et al. Techniques to enhance magnetic permeability in microwave absorbing materials[J]. Applied materials today, 2020, 19: 100596.
- [6] YANG R B, LIANG W F, LOU C W, et al. Electromagnetic and microwave absorption properties of magnetic stainless steel powder in 2-18 GHz[J]. Journal of applied physics, 2012, 111(7): 07A338.
- [7] 侯志灵, 王殿杰, 何朋, 等. Fe₃O₄ 纳米纺锤体复合材料的制备及其高性能微波吸收[J]. 科学通报, 2018, 63(34): 3667-3676.
HOU Zhi-ling, WANG Dian-jie, HE Peng, et al. Preparation of Fe₃O₄ nanospindle composites and high performance microwave absorption[J]. Chinese science bulletin, 2018, 63(34): 3667-3676.
- [8] YU Miao, YANG Ping-an, FU Jie, et al. Flower-like carbonyl iron powder modified by nanoflakes: Preparation and microwave absorption properties[J]. Applied physics letters, 2015, 106(16): 161904.
- [9] ZHOU Xin-feng, JIA Zi-rui, FENG Ai-ling, et al. Construction of multiple electromagnetic loss mechanism for enhanced electromagnetic absorption performance of fish scale-derived biomass absorber[J]. Composites part B: Engineering, 2020, 192: 107980.
- [10] 李泽, 王建江, 高海涛, 等. 多孔羰基铁/CoFe₂O₄/聚苯胺复合材料的制备及吸波机理[J]. 高等学校化学学报, 2019, 40(8): 1784-1792.
LI Ze, WANG Jian-jiang, GAO Hai-tao, et al. Fabrication and microwave absorption mechanism of PCIP/CoFe₂O₄/PANI composites[J]. Chemical journal of Chinese universities, 2019, 40(8): 1784-1792.
- [11] 李泽, 赵芳, 王建江, 等. 基于超材料设计的羰基铁低频复合吸波涂层研究[J]. 稀有金属材料与工程, 2019, 48(11): 3628-3633.
LI Ze, ZHAO Fang, WANG Jian-jiang, et al. Carbonyl iron composite microwave absorbing coating based on metamaterial design[J]. Rare metal materials and engineering, 2019, 48(11): 3628-3633.
- [12] FENG Yong-bao, QIU Tai, SHEN Chun-ying, et al. Electromagnetic and absorption properties of carbonyl iron/rubber radar absorbing materials[J]. IEEE transactions on magnetics, 2006, 42(3): 363-368.
- [13] YANG Ping-an, RUAN Hai-bo, SUN Yang, et al. Excellent microwave absorption performances of high length-diameter ratio iron nanowires with low filling ratio[J]. Nanotechnology, 2020, 31(39): 395708.
- [14] REN Fang, GUO Zheng-zheng, SHI Yan-fei, et al. Lightweight and highly efficient electromagnetic wave-absorbing of 3D CNTs/GNS@CoFe₂O₄ ternary composite aerogels[J]. Journal of alloys and compounds, 2018, 768: 6-14.
- [15] LI Bin-bin, MAO Bang-xiao, WANG Xing-bang, et al. Novel, hierarchical SiC nanowire-reinforced SiC/carbon foam composites: Lightweight, ultrathin, and highly efficient microwave absorbers[J]. Journal of alloys and compounds, 2020, 829: 154609.
- [16] 武志红, 李好婕, 张聪, 等. 竹炭/SiC 复合材料结构及其吸波性能[J]. 硅酸盐学报, 2018, 46(1): 150-155.
WU Zhi-hong, LI Yu-jie, ZHANG Cong, et al. Structure and microwave absorption properties of bamboo charcoal/SiC composites[J]. Journal of the Chinese Ceramic Society, 2018, 46(1): 150-155.
- [17] PEYMANFAR R, JAVANSHIR S, NAIMI-JAMAL M R, et al. Preparation of a superior intense, lightweight, affordable, broadband microwave-absorbing nanocomposite by PUF/PANi[J]. Materials research express, 2019, 6(8): 0850e9.
- [18] 蔡云骧, 周志勇, 徐小倩, 等. 一种基于精英策略非支配排序遗传算法-Ⅱ的多层吸波涂层结构设计方法[J]. 兵工学报, 2015, 36(8): 1574-1579.
CAI Yun-xiang, ZHOU Zhi-yong, XU Xiao-qian, et al. A design method for multilayered microwave absorbing coating structure based on NSGA-Ⅱ[J]. Acta armamentarii, 2015, 36(8): 1574-1579.
- [19] 邱克鹏, 吴晨, 张卫红. 蜂窝夹芯结构吸波性能的有限元计算分析[J]. 中国科学: 物理学 力学 天文学, 2013,

- 43(9): 1057-1064.
 QIU Ke-peng, WU Chen, ZHANG Wei-hong. Numerical analysis of absorbing property for structural absorbing material (SAM) with honeycomb cores[J]. *Scientia sinica physica, mechanica & astronomica*, 2013, 43(9): 1057-1064.
- [20] SONG Xin-hua, LI Xiao-jie, YAN Hong-hao. Study on absorbing wave of $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{MWCNTs}$ nanoparticles based on large-scale space[J]. *Journal of materials science: Materials in electronics*, 2020, 31(3): 2666-2675.
- [21] YANG Ping-an, YU Miao, FU Jie, et al. Synthesis and microwave absorption properties of hierarchical Fe microsphere assembly by nano-plates[J]. *Journal of alloys and compounds*, 2017, 721: 449-455.
- [22] YU Miao, YANG Ping-an, FU Jie, et al. Study on the characteristics of magneto-sensitive electromagnetic wave-absorbing properties of magnetorheological elastomers[J]. *Smart materials and structures*, 2016, 25(8): 085046.
- [23] ZHAO Biao, SHAO Gang, FAN Bing-bing, et al. Synthesis of flower-like CuS hollow microspheres based on nanoflakes self-assembly and their microwave absorption properties[J]. *Journal of materials chemistry A*, 2015, 3(19): 10345-10352.
- [24] ZHAO Biao, SHAO Gang, FAN Bing-bing, et al. Facile synthesis of crumpled ZnS net-wrapped Ni walnut spheres with enhanced microwave absorption properties[J]. *RSC advances*, 2015, 5(13): 9806-9814.
- [25] LIU Li-dong, DUAN Yu-ping, LIU Shun-hua, et al. Microwave absorption properties of one thin sheet employing carbonyl-iron powder and chlorinated polyethylene[J]. *Journal of magnetism and magnetic materials*, 2010, 322(13): 1736-1740.
- [26] ZHAO Biao, SHAO Gang, FAN Bing-bing, et al. Facile synthesis and enhanced microwave absorption properties of novel hierarchical heterostructures based on a Ni microsphere-CuO nano-rice core-shell composite[J]. *Physical chemistry chemical physics: PCCP*, 2015, 17(8): 6044-6052.
- [27] ZHAO Biao, SHAO Gang, FAN Bing-bing, et al. Facile preparation and enhanced microwave absorption properties of core-shell composite spheres composited of Ni cores and TiO_2 shells[J]. *Physical chemistry chemical physics*, 2015, 17(14): 8802-8810.
- [28] HUANG Ben, YUE Jian-ling, WEI Yong-shan, et al. Enhanced microwave absorption properties of carbon nanofibers functionalized by FeCo coatings[J]. *Applied surface science*, 2019, 483: 98-105.
- [29] WANG Li-rui, YU Miao, YANG Ping-an, et al. Synthesis of absorbing coating based on magnetorheological gel with controllable electromagnetic wave absorption properties[J]. *Smart materials and structures*, 2019, 28(4): 044001.
- [30] DANG Sai-chao, LIN Yang, WEI Xue-zhong, et al. Design and preparation of an ultrawideband gradient triple-layered planar microwave absorber using flaky carbonyl iron as absorbent[J]. *Journal of materials science: Materials in electronics*, 2018, 29(20): 17651-17660.
- [31] SHEN Xiang-zhong, XIE Shan-mei, GUO Jun, et al. Microwave absorbing properties of ternary linear low-density polyethylene/carbonyl iron powder/carbon black composites[J]. *Journal of applied polymer science*, 2009, 114(6): 3434-3439.
- [32] 马兴瑾, 彭华龙, 杨慧丽, 等. 基于 MOFs 的多孔碳材料在吸波方面的研究进展[J]. *科学通报*, 2019, 64(31): 3188-3195.
 MA Xing-jin, PENG Hua-long, YANG Hui-li, et al. Porous carbon materials based on MOFs in microwave absorbing[J]. *Chinese science bulletin*, 2019, 64(31): 3188-3195.
- [33] 孔静, 高鸿, 李岩, 等. 电磁屏蔽机理及轻质宽频吸波材料的研究进展[J]. *材料导报*, 2020, 34(9): 9055-9063.
 KONG Jing, GAO Hong, LI Yan, et al. Research progress of electromagnetic shielding mechanism and lightweight and broadband wave-absorbing materials[J]. *Materials reports*, 2020, 34(9): 9055-9063.
- [34] DE MICHELI D, PASTORE R, DELFINI A, et al. Electromagnetic characterization of advanced nanostructured materials and multilayer design optimization for metrological and low radar observability applications[J]. *Acta astronautica*, 2017, 134: 33-40.