基于超材料设计的羰基铁低频复合吸波涂层研究

李 泽,赵 芳,王建江,高海涛

(陆军工程大学石家庄校区,河北 石家庄 050003)

摘 要:为获得低频宽带吸波材料,采用共沉淀和原位聚合技术制备了羰基铁/CoFe₂O₄/PANI 三元复合材料,并以此为 介质层,借鉴超材料思想,设计了一种基于超材料结构的羰基铁复合吸波涂层,改善了低频吸波性能。分析了超材料 的结构设计对羰基铁/CoFe₂O₄/PANI 涂层吸波性能的影响,并对赋予超材料结构后的复合涂层的吸波机理进行了研究和 讨论。通过仿真优化发现,在电阻膜方阻值为 10 mΩ/□和镂空十字电阻膜图案尺寸达到最佳时,在相同厚度下赋予超 材料结构后的复合涂层具有比单一羰基铁涂层更宽的吸收频带以及更低的吸收频率,在 3.8~6.9 GHz 频段内反射率均小 于-10 dB。研究表明,将超材料结构融入到羰基铁涂层性能改进中,能够有效提升其低频吸波性能。

关键词:羰基铁;低频;复合涂层;超材料;吸波机理

中图法分类号: TB332 文献标识码: A 文章编号: 1002-185X(2019)11-3628-06

随着低频探测技术的飞速发展,飞机、导弹、舰 船等武器装备的雷达隐身能力亟待提升。采用雷达吸 波材料将入射电磁能转化为热能而耗散掉成为目前常 用的雷达隐身手段^[1]。其中羰基铁粉(CIP)是一种典 型的磁性金属粉末,具有磁导率高、饱和磁化强度高 以及较强的高温稳定性等优点,被广泛应用在低频吸 波领域^[2]。但其易氧化、高密度以及阻抗匹配性差的 缺点使其低频吸收效果受到极大限制^[3],为了获得具 有"薄、宽、轻、强"特点的高效低频吸波材料,人 们对羰基铁进行了广泛研究,主要包括:颗粒片化、 表面包覆等。

高能球磨是获得片状羰基铁颗粒的最常用方法, 片状颗粒由于存在结构各向异性从而能够引起内部电 磁感应的特异性,突破 Snoek 限制,获得更高的磁导 率^[4],进而提升低频吸波性能。Xu 等^[5]通过机械压延 技术制备了片状羰基铁/橡胶吸波涂层,在2mm 厚度 时 2.6~4 GHz 频段内反射率均小于-10 dB; Han 等^[6] 采用磁场诱导技术制备了具有一致取向的片状羰基铁 吸波涂层,在极低频率范围 1.5~2.1 GHz 反射率低于 -10 dB。在片化过程中磁导率增大的同时,介电常数 会异常升高,从而造成严重阻抗失配导致吸收带宽变 窄,而采用表面包覆能够有效调控材料介电常数从而 改善阻抗匹配特性,拓展低频吸波带宽^[7]。Naeimeh 等^[8]利用聚合法制备的 PANI/羰基铁复合材料,在整个 X 波段内反射损耗 RL<-10 dB; Zhou 等^[9]采用化学沉 积法在羰基铁表面涂覆一层 SiO₂,改善了阻抗匹配特性,涂层厚度 1.4 mm 时有效吸收带宽达到 3 GHz。Liu 等^[10]制备的 CoFe₂O₄/羰基铁交替排布轻质复合吸波涂层,在 4~6 GHz 范围内反射率均小于-10 dB。

上述针对羰基铁的性能改进方式,丰富了元素组成,优化了结构形式,吸波性能得到一定提升,但随着材料制备水平以及微观表征能力的不断提高,通过传统手段改善吸波性能的难度越来越大^[11]。超材料(MMA)^[12]是一种人工设计的周期阵列结构复合材料,能够从宏观层面上设计和控制材料的电磁响应,通过进行有序结构设计可以突破某些自然规律的限制,获得超出自然界固有性质的物理特性,将超材料的特性应用到吸波领域为人们改善军用装备隐身性能提供了新思路。因此,本研究首先合成 CIP/CoFe₂O₄/ PANI 核壳结构材料,调节电磁参数初步改善羰基铁低频吸波性能,其次借鉴超材料思想,以该材料为介质层,设计了一种基于超材料结构的羰基铁复合吸波涂层,进一步拓展低频吸波带宽,从而获得优质的低频吸波材料。

1 实 验

粒径约 6 μm 羰基铁粉,陕西兴化有限公司;六 水氯化亚铁,无水乙醇,六水氯化钴,磷酸,天津大 茂化学试剂厂;过硫酸铵(APS),苯胺,天津永大 化学试剂厂;氨水,石家庄化学试剂厂;以上试剂均

收稿日期: 2018-11-05

基金项目:国家自然科学基金(51172282);装备预研重点实验室基金(9140C870401140C87366) 作者简介:李泽,男,1990年生,博士生,陆军工程大学石家庄校区,河北石家庄 050003,电话:0311-87994005, E-mail:

1548953378@qq.com

为AR 试剂,实验室用水为自制蒸馏水。

采用日本日立公司 SU-8010 型扫描电子显微镜观 察样品形貌;采用德国布鲁克公司 D8 型 X 射线衍射 仪进行 XRD 测试;采用安捷伦公司 N5242A 型矢量网 络分析仪测量样品 1~10 GHz 频段电磁参数。

采用共沉淀法和原位聚合法^[13]分别将 CoFe₂O₄与 PANI 包覆于羰基铁表面。量取 150 mL 蒸馏水通 N₂ 进行搅拌排氧,按化学计量比称取 2.7 g 氯化亚铁和 1.19 g 氯化钴,溶于上述蒸馏水中,30 ℃水浴搅拌 30 min,记为溶液 A。将经超声分散的 CIP 加入到 A 溶 液中,升温至 70 ℃水浴。滴加氨水至 pH 值介于 9~11, 搅拌 20 min,待溶液变色停止搅拌沉化 1 h,用无水 乙醇清洗 3 遍,磁选分离后加入至 200 mL 蒸馏水中 超声分散完全。加入 1.1 mL 苯胺和 2 mL 磷酸,再将 含有 2.2 g APS 的 120 mL 水溶液恒压 0.5 h 后滴加至 上述溶液中,机械搅拌 10 h,真空抽滤分离干燥,得 到 CIP/CoFe₂O₄/PANI 粉体。将上述粉体与石蜡按体积 比 24%混合,用特定磨具制备成内径 3 mm,外径 7 mm,厚度 3 mm 的环状涂层样品。

在实际应用环境中,羰基铁一般是涂覆于金属背 板表面使用,而超材料的一般组成结构为上层的图案 层、中间介质层以及底层金属层。因此,在进行羰基 铁的超材料设计时,将制备的 CIP/CoFe₂O₄/PANI 涂层 作为超材料介质层,金属背板作为超材料底层,然后 在涂层之上添加一层电阻膜图案,便可构成具有超材 料结构的羰基铁复合吸波涂层。

电阻膜一般是由导电颗粒(石墨、银粉等)与胶体组成,通过控制导电颗粒比例可调整电阻膜方阻值,选择不同印刷模具可以设计任意图案。由于镂空图案更有利于提升低频谐振^[14],故本研究设计了一种具有旋转对称性的镂空十字图案。基于超材料设计的羰基铁复合吸波结构如图1所示。自上而下依次为镂空十字图案电阻膜、CIP/CoFe₂O₄/PANI涂层和金属背板。本研究使用 CST 电磁仿真软件中的频域求解器对吸波涂层进行数值仿真分析,限定 x、y 方向为超材料结构单元的周期边界,电场沿 y 轴方向,磁场沿 x 轴方向,电磁波沿-z 轴方向垂直入射。

基于超材料设计的涂层结构参数在图 1b 中标出, 其中结构单元尺寸 a=7.5 mm,介质层厚度 $h_1=3$ mm, 金属背板厚度 $h_0=0.2$ mm;十字长 b、镂空宽 c 以及电 阻膜方阻值 x 作为变量进行优化设计。为使仿真结果贴 近实际,一般将电阻膜厚度设为 0 mm,另外由于低频 电磁波的趋肤效应,金属背板厚度 h_0 对涂层吸波性能 的影响可以忽略。根据等效媒质理论^[12]可知,吸波材 料的吸收率 A 可以表示为: A=1-T-R,其中 $R = |S_{11}|^2$



- 图 1 基于超材料设计的羰基铁复合吸波涂层截面图及结构 单元
- Fig.1 Structure chart of the carbonyl iron composite absorbing coating based on metamaterial design: (a) sectional view and (b) structural units

为反射率, $T = |S_{21}|^2$ 为透射率。由于金属背板的存在, 其透射率 T=0。因此,吸收率 A 可以简化为: A=1- $R=1-|S_{11}|^2$,故可用散射参数 S_{11} 来表征吸波涂层对电 磁波的吸收,进而分析其吸波性能。

2 结果与讨论

CIP/CoFe₂O₄/PANI 复合材料的电磁性能与吸波 特性

图 2 为原始羰基铁粉和 CIP/CoFe₂O₄/PANI 复合材 料的表面形貌。其中图 2a 为原始羰基铁粉形貌,呈现 出规则球形,粒径分布于 4~10 μm 之间;图 2b 为经 过共沉淀包覆后的 CIP/CoFe₂O₄ 复合材料,可见在球 形颗粒表面包裹有 CoFe₂O₄ 白色颗粒;图 2c 为原位合 成聚苯胺后的三元复合材料表面形貌,看出有大量片 状聚苯胺团聚在羰基铁表面。

图 3 为 CIP/CoFe₂O₄/PANI 复合材料的 XRD 图谱。 经与标准衍射 PDF 卡片对比可以看到除与羰基铁三 强峰相匹配外,还存在 CoFe₂O₄ 对应衍射峰,可知经 共沉淀合成的 CoFe₂O₄ 为面心立方尖晶石结构,其中 由于 PANI 是一种高分子有机物没有特定衍射峰。

图 4 为 CIP/CoFe₂O₄/PANI 与原始羰基铁电磁参数 随频率变化曲线。可以看出,CIP/CoFe₂O₄/PANI 介电 常数实部与虚部随频率变化趋于恒定,实部稳定在 13 左右,虚部稳定在 9 左右,但均显著高于原始羰基铁 粉;CIP/CoFe₂O₄/PANI 的磁导率随频率变化趋势与原



图 2 原始羰基铁粉、CIP/CoFe₂O₄和 CIP/CoFe₂O₄/PANI SEM 照片 Fig.2 SEM images of CIP (a), CIP/CoFe₂O₄ (b), and CIP/CoFe₂O₄/PANI (c)





始羰基铁粉相同,实部均随频率升高而下降,虚部随 频率升高变化不明显,但略有波动。能够看出复合后 材料介电常数增大而磁导率小幅降低,这是由于聚苯 胺是一种导电材料,密度小体积大,复合后使相近颗 粒更易发生搭接,形成导电网络从而促使介电常数升 高;在填充率相同条件下,引入了介电损耗材料而导 致的单位体积内有效磁组分降低,是磁导率小幅降低 的原因。

根据传输线理论,设定吸波涂层厚度为 3 mm, 结合材料测定的电磁参数可以计算出吸波涂层的反射 率。如图 5 所示,CIP/CoFe₂O₄/PANI 涂层最低反射损 耗 *RL*_{min}由原始羰基铁粉的-13.6 dB 降为-22.9 dB,最 低吸收峰频率 *f*_m 也由 7.5 GHz 降为 5.7 GHz,相比原 始羰基铁粉经过表面包覆后 CIP/CoFe₂O₄/PANI 低频 吸波性能得到显著提升。其中原因在于:随着低频介 电常数的升高,促进了吸波涂层的 1/4 波长干涉相消 损耗^[15],此外聚苯胺与 CoFe₂O₄的引入提升了羰基铁 的介电损耗能力。

2.2 基于超材料设计的羰基铁复合涂层吸波性能

为方便对比超材料设计改进后对羰基铁复合涂层 性能的影响,涂层厚度仍然设定为3mm。运用遗传算





Fig.4 Electromagnetic parameters of ternary composites and carbonyl iron: (a) permittivity and (b) permeability

法对电阻膜镂空十字图案的结构尺寸(十字长 b,镂 空宽 c)以及电阻膜方阻值 x 进行优化,求解在 1~10 GHz 频段内反射率小于-10 dB 的最大带宽。最终确定 了超材料结构的最优参数,包括图案方阻值 10 m Ω/\Box , 镂空十字长度 3.35 mm,镂空宽 0.3 mm,结合设定的 涂层厚度 3 mm,获得了经过超材料改进后羰基铁复合 涂层。图 6 为改进后涂层与羰基铁涂层的反射率曲线。 可以看出由于电阻膜与金属板间的电磁谐振作用,反 射率曲线产生一个新的低频吸收峰 f_m =4.3 GHz,能够 对更低频率电磁波进行吸收,双吸收峰的出现显著拓 宽了低于-10 dB 带宽。对比 CIP/CoFe₂O₄/PANI

(3)

吸波带宽由 4.6~6.6 GHz 拓宽至 3.8~6.9 GHz, 拓展约 1.1 GHz,最低反射率也由-22.9 dB 降至-26 dB,可以 看出经过超材料设计羰基铁低频吸波性能得到进一步 提升。各材料详细吸波性能数据统计于表 1。

2.3 基于超材料设计羰基铁复合涂层的吸波机理分析

为揭示超材料设计改进后吸波涂层的工作机理, 建立如下等效电路模型,如图7所示。在有金属背板 的情况下,羰基铁复合涂层可以等效为一段传输线, 电阻膜等效为具有电纳特性的电路,整个超材料结构 等效为两者电路的并联。

由图 7 可以得到改进后涂层的等效输入导纳: $Y_{in}=Y_{os}+Y_d$ (1)



图 5 CIP/CoFe₂O₄/PANI 与原始羰基铁粉反射损耗曲线

Fig.5 Reflection loss of the CIP/CoFe₂O₄/PANI and CIP



图 6 改进后涂层与羰基铁涂层反射损耗曲线 Fig.6 Reflection loss of the improved coating and CIP coating

表1 各材料吸波性能数据统计

 Table 1
 Absorbing performance statistics of various

materials			
Sample	$f_{\rm m}/{\rm GHz}$	$RL_{\rm min}/{\rm dB}$	Frequency band ≤-10 dB/GHz
CIP	7.5	-13.6	6~8.7
CIP/CoFe ₂ O ₄ /PANI	5.7	-22.9	4.6~6.6
Coating based on MMA design	4.3/6	-11.5/-26	3.8~6.9

其中, 电阻膜的导纳 Y _{os} 为:	
-------------------------------	--

$$Y_{\rm os} = G_{\rm os} + jB_{\rm os} \tag{2}$$

羰基铁复合涂层导纳 Y_d为:

 $Y_d = G_d + jB_d$

根据阻抗匹配原则,当 B_{os}+B_d=0 时,电路发生谐 振,吸波体将会在谐振频率附近出现吸收峰。导纳为 阻抗的倒数,通过 S 参数可以计算出羰基铁复合涂层 与电阻膜的归一化等效导纳虚部,如图 8 所示。在 4.6 和 5.8 GHz 频点处,电阻膜导纳虚部与羰基铁复合涂 层导纳虚部大小相等,符号相反,满足谐振吸收条件。 因此,在该频点应出现吸收峰,可以看到这与计算仿 真结果存在些微偏差,这是因为等效电路只是整个吸 波结构的近似模拟,无法涵盖图案间以及图案与金属 背板间的耦合作用。

为进一步研究电阻膜结构对改进后涂层吸波性能 的影响,选取频段内两吸收峰位置为观察点,即 *f*=4.3 GHz 和 *f*=6 GHz,分别观察在 TE 波模式下涂层的电 磁场分布。仿真结果如图 9 所示,电场(*E*)和磁场(*H*) 强度关于 *x*, *y* 轴对称且在 4.3 GHz 频点处电场和磁场



图 7 基于超材料设计羰基铁涂层等效电路模型 Fig.7 Equivalent circuit diagram of the MMA



图 8 电阻膜和羰基铁复合涂层导纳虚部

Fig.8 Admittance imaginary part of resistive film and carbonyl iron composite coating

强度均高于 6 GHz。如图 9a、9b 所示,在 4.3 GHz 频点处,电场聚集于镂空十字电阻膜上下两端,在远 离电阻膜方向上电场强度逐渐减弱,沿 z 轴方向由上 至下电场强度逐渐减弱;在 6 GHz 频点处,电场主 要集中在镂空十字中心,随着远离十字中心电场强度 先减弱后增强,在涂层内部分布与 4.3 GHz 相同。如 图 9c、9d 所示,在 4.3 GHz 频点处,在镂空十字左 右两侧聚集较强磁场,随着远离镂空十字磁场强度逐 渐减弱,沿 z 轴方向涂层距离电阻膜越远磁场强度越 高;在 6 GHz 频点处,磁场主要集中在镂空十字左 右两端,沿各轴磁场变化规律与 4.3 GHz 相同,但强 度略低。

图 10 为两吸收峰频点处的表面电流(*I*)与功率损 耗密度(*P*)分布图。由图 10a、10b 可以看出,在 4.3 GHz 处镂空十字电阻膜和金属背板表面均产生了感应电 流,电流在电场作用下沿 y 轴由上至下传导;6 GHz 处的感应电流方向与 4.3 GHz 处相反,且电流密度变 小。通过上述现象可分析得出,由于电阻膜与金属背 板存在反相平行电流,可等效为一个磁偶极子,从而 产生磁谐振;此外在电阻膜周围聚集较强的电场,在 电场作用下产生了电谐振。当电磁波照射时,电磁谐 振被激励,产生强烈的电磁波损耗。

从图 10c、10d 中可以看出,在 4.3 GHz 电阻膜附 近的能量损耗较强,离电阻膜越远,能量损耗逐渐减小, 涂层中的能量损耗越接近底层背板损耗越强,这与磁场 分布较为接近,说明损耗主要是由磁损耗产生。磁损耗 有 2 个来源, 一是金属背板附近聚集的磁场产生的损 耗,二是电阻膜周围磁场产生的损耗。此外,在电阻膜 周围聚集的电场引起的介电损耗,以及表面电流经过电 阻膜时产生的欧姆损耗也是入射电磁波能量损耗的一 部分。在 6 GHz 处, 电阻膜周围能量损耗依然较强, 但相比 4.3 GHz 处损耗下降,同时涂层内的损耗相比 4.3 GHz 处增强。这表明,随着频率的升高,电阻膜周 围的电磁场强度减弱,电阻膜上的电流相应减弱,涂层 内的电磁场强度增加,能量损耗的一部分由电阻膜周围 转移到羰基铁复合涂层中。因此,超材料设计改进后涂 层吸波性能的增加主要是由于引入电阻膜结构之后,改 变了涂层的电磁场分布,增加了磁损耗、介电损耗和欧 姆损耗;而随着频率的升高,损耗逐渐由电阻膜向涂层 内部转移,使得改进后涂层实现宽频吸收。



图 9 涂层在两吸收峰处的电磁场分布图

Fig.9 Electromagnetic field distribution of the coating at two absorption peaks: (a) *E* at 4.3 GHz, (b) *E* at 6 GHz, (c) *H* at 4.3 GHz, and (d) *H* at 6 GHz



图 10 涂层在两吸收峰处的表面电流和功率损耗密度分布

Fig.10 Surface current and power loss density distribution of coating at two absorption peaks: (a) *I* at 4.3 GHz, (b) *I* at 6 GHz, (c) *P* at 4.3 GHz, and (d) *P* at 6 GHz

3 结 论

 采用共沉淀与原位聚合方法成功制备了 CIP/CoFe₂O₄/PANI复合材料,提升了低频介电常数, 促进了电磁波更低频率的1/4波长干涉相消损耗与介 电损耗,相较原始羰基铁粉初步提升了低频吸波性能。

2) 针对 CIP/CoFe₂O₄/PANI 涂层优化设计了镂空 十字表面电阻膜图案(包括镂空十字长 3.35 mm,镂 空十字宽 0.3 mm,电阻膜方阻值 10 mΩ/□),组成超 材料结构,拓展了低频吸波带宽,在厚度 3 mm 时, 超材料改进后涂层低于-10 dB 频带达 3.8~6.9 GHz,相 较 CIP/CoFe₂O₄/PANI 带宽进一步拓展约 1.1 GHz。

3) 在电阻膜表面导纳虚部和 CIP/CoFe₂O₄/PANI 涂层导纳虚部和为 0 时,吸波结构发生电磁谐振,是 改进后涂层出现吸收峰的原因。引入电阻膜结构后, 改变了 CIP/CoFe₂O₄/PANI 的电磁场分布,增加了磁损 耗、介电损耗并产生了欧姆损耗,是吸波性能提升的 内在原因。将超材料思想与传统吸波材料相结合,对 获得优异低频吸波材料有重要价值。

参考文献 References

- [1] Yan Zhiran(闫智然), Ai Yibo(艾轶博), Wang Yixuan(王祎旋) et al. Journal of Materials Engineering(材料工程)[J], 2019, 47(3): 63
- [2] Zhao Tingkai(赵廷凯), Zhang Hongyan(张红燕), Zhu Ruoxing(朱若星) et al. Rare Metal Materials and Engineering (稀有金属材料与工程)[J], 2016, 45(8): 2165
- [3] Zhang Z, Wei J, Yang W et al. Physica B: Condensed Matter[J], 2011, 406: 3896

- [4] Walser T, Kang W. Trans Magnetics[J],1998, 34: 1144
- [5] Xu Y Y, Zhang D Y, Cai J et al. Journal of Magnetism and Magnetic Materials[J], 2013, 327: 82
- [6] Han R, Han X H, Qiao L et al. Physica B: Condensed Matter[J], 2011, 406: 1932
- [7] Yin C L, Fan J L, Bai L et al. Journal of Magnetism and Magnetic Materials[J], 2013, 340: 65
- [8] Naeimed B L, Khadijeh D, Elham Y et al. Silicon[J], 2018, 10: 1337
- [9] Zhou Y Y, Xie H, Zhou W C et al. Journal of Magnetism and Magnetic Materials[J], 2018, 446: 143
- [10] Liu Y, Liu X X, Wang X J. Journal of Alloys and Compounds[J], 2014, 584: 249
- [11] Pang Yongqiang(庞永强). The Theory and Design of Metamaterial Absorbers(电磁吸波超材料理论与设计研究)[D]. Changsha: National University of Defense Technology, 2013
- [12] Zhang Yong(张 勇), Zhang Binzhen(张斌珍), Duan Junping(段俊萍) et al. Journal of Materials Engineering(材 料工程)[J], 2016, 46(11): 120
- [13] Zhang Long(张 龙), Hou Jieqiong(后洁琼), Qiu Hu(秋 虎) et al. Chemical Journal of Chinese Universities(高等学校化 学学报)[J], 2017, 38(12): 2352
- [14] Zhou Zhuohui(周卓辉), Liu Xiaolai(刘晓来), Huang Daqing(黄大庆) et al. Acta Physica Sinica(物理学报)[J], 2014, 63(18): 1
- [15] Feng Yongbao(冯永宝), Tang Chuanming(唐传明), Qiu Tai(邱泰). Journal of Materials Engineering(材料工程)[J], 2014(2):1

Carbonyl Iron Composite Microwave Absorbing Coating Based on Metamaterial Design

Li Ze, Zhao Fang, Wang Jianjiang, Gao Haitao

(Army Engineering University Shijiazhuang Campus, Shijiazhuang 050003, China)

Abstract: In order to obtain low-frequency broadband absorbing materials, carbonyl iron/CoFe₂O₄/PANI ternary composites were prepared by co-precipitation and in-situ polymerization techniques. Using this as a dielectric layer, a metamaterial-based structure was designed based on the idea of metamaterials to improve the low frequency absorbing properties of carbonyl iron composite absorbing coating. The effects of the structural design of metamaterials on the absorbing properties of carbonyl iron/CoFe₂O₄/PANI coatings were analyzed, and the absorbing mechanism of the composite coatings with superstructures was studied and discussed. Through simulation optimization, it is found that when the resistance of the resistive film is $10 \text{ m}\Omega/\Box$ and the pattern size of the hollow cross-resistive film is optimal, the composite coating provided with the metamaterial structure at the same thickness has a wider absorption band and a lower absorption frequency than the single carbonyl iron coating. The reflectivity is less than -10 dB between $3.8 \sim 6.9$ GHz. The study shows that the integration of metamaterial structure into the performance improvement of carbonyl iron coating can effectively improve its low frequency absorbing performance.

Key words: carbonyl iron; low frequency; composite coating; metamaterial; absorbing mechanism

Corresponding author: Li Ze, Candidate for Ph. D., Army Engineering University Shijiazhuang Campus, Shijiazhuang 050003, P. R. China, Tel: 0086-311-87994005, E-mail: 1548953378@qq.com