

文章编号: 1006-9941(2007)02-0151-04

镀镍碳化硅纤维红外消光率研究

任 慧^{1,2}, 焦清介¹, 康飞宇², 崔庆忠¹

(1. 北京理工大学爆炸科学与技术国家重点实验室, 北京 100081;

2. 清华大学深圳研究生院, 广东 深圳 518055)

摘要: 以表面镀覆金属的超细陶瓷纤维为研究对象, 从介质与入射电磁波相互作用的角度出发, 应用电磁场数值模拟技术预估陶瓷纤维材料在军用红外波段消光率随材料本征属性变化的规律, 着重研究消光率发生突变时上述参量对应的值域区间。研究发现: 纤维的长径比对消光截面影响很明显, 尤其是在中远红外波段, 当长径比在 20~200 之间变化时, 消光截面增加很快; 当纤维长径比取值在 50~200 范围时, 对应的折射率虚部小于 20 可获得理想的消光率; 复电导率实部在 $10^6 \sim 10^8$ s/m 范围内时, 纤维的消光截面较大。依据计算结果, 通过控制化学镀工艺条件制备出满足要求的材料, 并利用溴化钾压片法和小型烟箱实验对镀覆前后陶瓷纤维的质量消光系数进行对比, 实验数据证实镀镍碳化硅的红外消光性能显著提高。

关键词: 军事化学与烟火技术; 超细陶瓷纤维; 数值模拟; 消光; 红外

中图分类号: TN972+.44

文献标识码: A

1 引 言

近十年来, 许多吸波材料蜂拥而现, 如羰基铁粉、铁氧体、多晶铁纤维、手性材料、导电聚合物等等, 但总体来说, 国内关于电磁波损耗材料的研究均具有很强的跟踪性和盲从性^[1], 由于缺乏对吸波材料设计的前瞻性研究, 迄今仍无法满足工程实用的要求。对于光电技术而言, 吸波材料的计算机辅助设计及吸波性能的理论预测非常重要。国外研究者运用蒙特卡罗模拟法、T 矩阵法、时域有限差分技术等现代计算方法, 从理论上揭示了材料形貌、尺度、电磁属性对屏蔽效果的影响规律^[2-5]。国内有关材料介质与入射波相互作用的机理还未展开深层次地研究, 已有的研究成果主要针对消光率近似计算或吸波性能预测^[6-8], 国外研究表明^[9]超细陶瓷纤维经过表面改性后吸波效能显著增强。

本研究以表面镀覆金属的陶瓷纤维为例, 从介质与入射电磁波相互作用的角度出发, 应用数值模拟计算出材料红外消光截面随颗粒尺寸、形状、电磁参数变化的规律。根据计算结果, 调整工艺条件制备相应材料, 并对产物红外消光率进行检测, 对比镀覆前后的变化。

2 实验部分

2.1 原料与实验设施

原料: 陶瓷纤维 SiC_r , 清华大学材料系自制。

原料预处理所需的化学试剂有: 20% 氢氧化钠 (NaOH)、20% 硝酸 (HNO_3)、氯化亚锡 ($\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$)、浓盐酸 (HCl)、氯化钯 (PdCl_2)、次亚磷酸钠 ($\text{NaH}_2\text{PO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$)

化学镀镍用的试剂主要有: 硫酸镍 ($\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$)、氯化镍 ($\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$)、次亚磷酸钠 ($\text{NaH}_2\text{PO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$)、柠檬酸三钠 ($\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$)、氯化铵 (NH_4Cl)、硝酸铅 ($\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$)。以上试剂均为分析纯。

实验设施: 电子天平 (DJ-2000S 型, 新光电子株式会社), 强力搅拌器 (JB90-D 型, 杭州仪表电机有限公司)、耐酸加热板 (EH-20A 型, 北京莱伯泰克实验室设备公司)、pH 计 (PHS-3D 型, 上海三信仪表厂)、恒温电热水浴锅 (DK-S24 型, 上海精宏实验设备有限公司)、真空抽滤装置 (SHB-III 型, 郑州科工贸有限公司)。

采用溴化钾压片法和小型烟箱分别测试合成产物在军用红外波段的消光率。使用仪器有: 傅立叶变换红外光谱仪 (WQF-400 型, 北京瑞利分析仪器厂生产), 波数范围: $7800 \sim 400 \text{ cm}^{-1}$, 分辨率: 0.65 cm^{-1} , 波数精度: $\pm 0.01 \text{ cm}^{-1}$, 液氮制冷 MCT 探测器。万分之一天平 (AE200 型, 梅特勒-托利多有限公司生产)。压片模具, 玛瑙研钵, 油压机, 台式烘箱和 360 目、200 目分样筛等仪器设备。测试温度: $25 \text{ }^\circ\text{C}$, 湿度: 60%。

自行设计的小型烟幕试验柜, 有效容积 4.2 dm^3 ,

收稿日期: 2006-11-01; 修回日期: 2006-12-13

基金项目: 国家自然科学基金资助 (50572047)

作者简介: 任慧 (1973 -), 博士, 讲师, 主要从事含能药剂与材料化学领域研究。e-mail: renhui@bit.edu.cn

可在与光路平行的高度上沿光路方向三点同时对浓度取样,具有温度、湿度连续监测和变速搅拌装置。

2.2 工艺路线

基本工艺过程为:纤维经短切、粗化、敏化、活化、还原等预处理后,在60~80℃的次亚磷酸盐为还原剂的镀液中施镀,得到镀镍碳化硅纤维,控制工艺条件可以在一定范围内调整碳化硅纤维的电磁参数,其介电常数和介电损耗能够发生很大变化。

3 消光截面数值模拟

3.1 计算方法

为使镀覆金属陶瓷纤维的吸波性能达到最优化,本研究应用数值模拟技术研究了其消光率随材料本征属性变化的规律。在尽量避免数值解不稳定性的前提下,对计算模型进行简化处理。求解消光截面时,综合运用了无限长圆柱体电磁散射计算模型以及有限长、高电导率长椭球体的瑞利散射理论。通过计算得出多分散体系中任意取向纤维状粒子在较宽波长区间的消光效率因子。消光效率因子取决于微粒尺度和复折射率,折射率是波长的函数,当颗粒尺寸极小时,与导电载流子的平均自由程相关,进而影响到折射率。折射率可由德拜方程预测,纤维中导电载流子平均自由程边界简化为细导线模型。

3.2 模拟结果讨论

因考核材料红外消光性能,所以计算时取入射波长为1~14 μm(覆盖军用电光器材的红外窗口)。假设纤维的轴向尺寸变化范围为:10 nm~10 μm,径向尺寸变化范围为:0.1~100 nm,纤维的直流电导率为 10^6 s/m。数值模拟发现,当入射光的频率与材料的形貌、尺寸、介电特性达到最佳匹配时,消光率存在快速增大过程。

图1为材料消光截面随长径比、入射波长变化关系。从图中可以看出,材料的长径比对消光截面影响很明显,尤其是在中远红外波段,当长径比在20~200之间变化时,消光率增加很快。按照计算初始条件,长径比约为50左右存在消光最大值。随着长径比进一步增大,大于200之后,消光截面变化不大,在近红外波段反而有下降的趋势。由此看来,依靠调节长径比来增强消光效果有一定的上限。

图2为消光截面随纤维折射率虚部和长径比变化关系。设计吸波剂时,材料外形尺寸与折射率之间应遵从一定规律。折射率的实部和虚部分别表征了光在媒质中传播的速度以及给定频率的辐射场振幅在媒质中衰减的快慢。其中实部代表了散射效应,而虚部则

表示了吸收效应。从图中可以看出,纤维的长径比在50~200范围内,对应的折射率虚部小于20则可获得理想的消光率。如果长径比太大,单纯增加折射率虚部与消光无益。

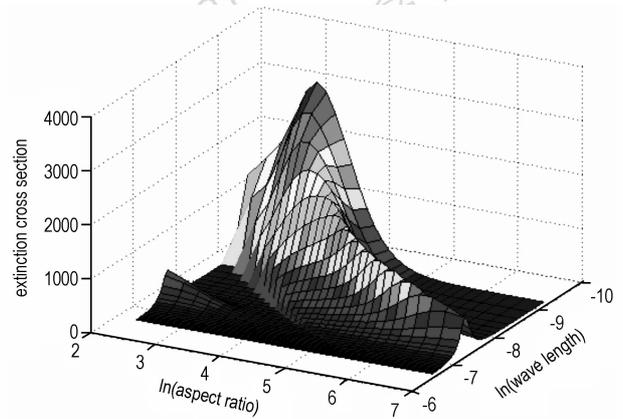


图1 纤维消光截面与入射波长和纤维长径比的关系

Fig. 1 Extinction cross section change with wavelength and aspect ratio

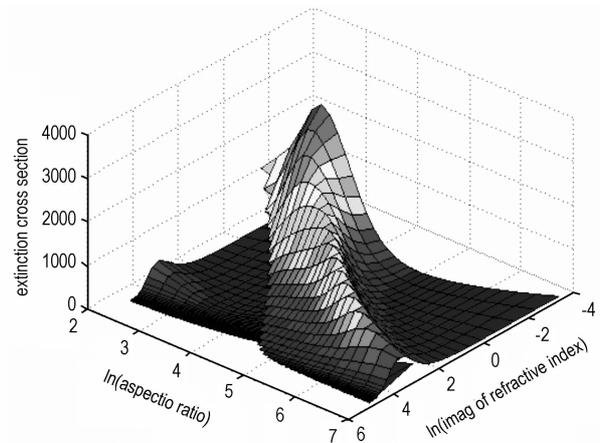


图2 消光截面与折射率虚部、长径比的关系

Fig. 2 Extinction cross section change with refractive index and aspect ratio

图3为消光截面随波长、复电导率实部变化关系。根据固体物理的知识,复电导率具有混合的电阻-电感特性,其实部体现了与电压同相的电流,是焦耳热产生的根由;而虚部体现与电压有位相差的感生电流。在红外波段区间内,电阻特性占主导地位,虚部可以忽略不计,此时,电子从场中吸收能量,纤维在交变电磁场下的电导率近似等于静态电导率,因此,载流子浓度越大,弛豫时间越长,电子的有效质量越小,相应地电导率越高,从而增大电磁损耗。从图3可以看出,随着电

导率实部的增大,消光截面呈快速上升。这一现象在整个红外波段都可以观察到。当复电导率实部在 $10^6 \sim 10^8 \text{ s/m}$ 范围内时,粒子的消光率较高。这一区域包含有常见的金属材料、各类人工合成的导电材料等。

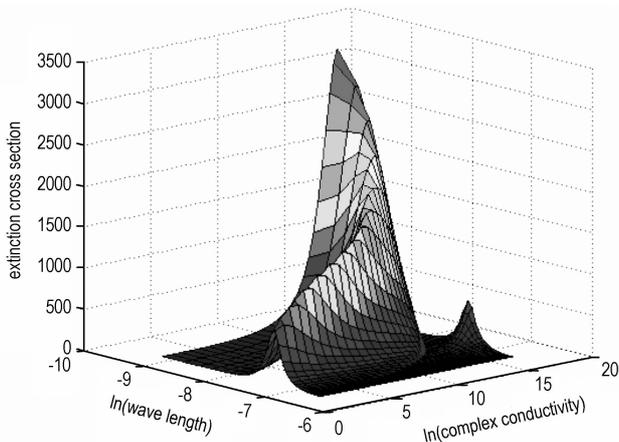


图 3 消光截面与波长和复电导率实部的关系

Fig. 3 Extinction cross section change with wavelength and real of conductivity

图 4 为数值模拟的消光截面随波长、介电常数虚部变化关系。介电损耗也是电磁波损耗的内在机质,其速率正比于介电常数虚部,在碰撞频率处,介电常数虚部最大,在此频率附近损耗速率最大。因此选取碰撞频率在军用红外窗口处的材料,可获得较佳的干扰效果。从图可知,在近红外波段($1 \sim 3 \mu\text{m}$)内增大介电常数虚部,粒子消光性能变化不大;在中远红外波段,介电常数虚部大小对消光率影响非常明显。

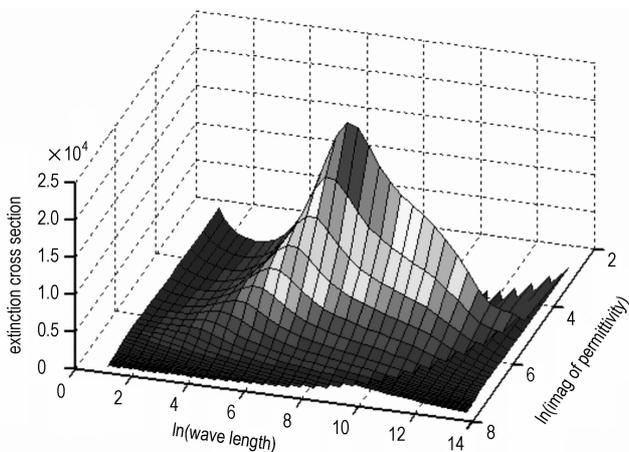


图 4 消光截面与入射波长和介电常数的关系

Fig. 4 Extinction cross section change with wavelength and image of dielectric constant

4 红外消光率检测

红外隐身材料主要功能是降低或改变目标的红外特征和强度,或是使目标的综合热散射特征与背景接近,阻碍或破坏观测与识别。但是目前为止,国内还没有出台一套切实可行的红外隐身材料评价体系和测试方案,本研究合成产物的红外消光特性,主要是从光电对抗和无源干扰的角度评价材料的红外遮蔽效果,利用红外溴化钾压片法和小型烟箱试验考核消光性。表 1 列出试验结果。

表 1 红外消光率测试数据

Table 1 Data of infrared mass extinction coefficients

| material | transparence / % | | extinction ratio / $\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ | |
|---------------------|---------------------|----------------------|---|----------------------|
| | 3 ~ 5 μm | 8 ~ 14 μm | 3 ~ 5 μm | 8 ~ 14 μm |
| ceramic fiber | 0.694 | 0.69 | 0.770 | 0.78 |
| coating metal fiber | 0.564 | 1.21 | 0.607 | 1.05 |

利用红外溴化钾压片法和小型烟箱分别测试了产物的质量消光系数,结果表明,满足预计要求的镀镍超细陶瓷纤维的红外消光率相当于或优于未镀金属的陶瓷纤维,在远红外波段的质量消光系数不小于 $1.0 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ 。按照数值模拟结果优化设计出的材料具有优良的红外消光性能。

5 结 论

- (1) 利用化学镀技术在超细碳化硅纤维表面镀金属镍,通过控制工艺参数可以调节材料的介电属性;
- (2) 建立计算模型,模拟纤维材料的尺寸、形貌、介电特性随入射波长变化的规律;
- (3) 根据模拟结果合成出满足设计要求的镀镍陶瓷纤维,在远红外波段其质量消光系数比未镀纤维提高显著,增至 $1.0 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ 以上。

参考文献:

- [1] 刑丽英. 隐身材料[M]. 北京:化学工业出版社,2004: 56-57.
XING Li-ying. Stealth materials [M]. Beijing: Chemical Industry Press, 2004: 56-57.
- [2] N. V. Voshchinnikov, V. G. Farafonov. Light scattering by an elongated particle: spheroid versus infinite cylinder[J]. *Measurement Science and Technology*, 2002, 13(5): 249-255.
- [3] Paul G. Appleyard, Nigel Davies. Calculation and measurement of infrared mass extinction coefficients of selected ionic and partially ionic insulators and semiconductors: a guide for infrared obscuration application[J]. *Optical Engineering*, 2004, 43(2): 376-386.
- [4] Jianjun Guo, Leung Tsang,. Frequency dependence of scattering by dense media of small particles based on Monte Carlo simulation of

- Maxwell equations[A]. IEEE Transactions on Geoscience and remote-sensing[C], 2002, 40(1): 153-161.
- [5] Xiang cheng Luo, D D L Chung. electromagnetic interference shielding using continuous carbon-fiber carbon-matrix and poly-matrix composites. Composite: part B, 1999,30(2): 227-231.
- [6] 窦文斌,孙忠良. 电磁波在包含各向异性媒质多层介质中传播的分析[J]. 红外与毫米波学报, 1996,15(3): 229-232.
- DOU Wen-bing, SUN Zhong-liang. Analysis of electromagnetic wave propagation in multilayer mediums containing anisotropic material[J]. *J Infrared Millim Waves*, 1996,15(3): 229-232.
- [7] 邢丽英,刘俊能,任淑芳. 短碳纤维电磁特性及其在吸波材料中应用研究[J]. 材料工程, 1998,1: 19-21.
- XING Li-ying, LIU Jun-neng, REN Shu-fan. Study on electro-magnetic property of short carbon fiber and its application to radar absorbing materials[J]. *Material Engineering*, 1998,1: 19-21.
- [8] 李毅,潘功配,王雪. 一级多次散射近似法求解烟幕透过率[J]. 火炸药学报, 2001,2: 39-41.
- LI Yi, PAN Gong-pei, WANG Xue. Calculation of smoke transmission based on first-order multiple scattering approximation[J]. *Chinese Journal of Explosives & Propellants*, 2001,2: 39-41.
- [9] L M Ly Kov, V A Bogush. Thin-film nickel coatings on fiber materials [J]. *Technical Physics Letters*, 2003, 29(8): 641-642.

Infrared Extinction of Super-fine Ceramic Fiber Coated Nickel

REN Hui^{1,2}, JIAO Qing-jie¹, KANG Fei-yu², CUI Qing-zhong¹

(1. National Key Laboratory of Explosive Science and Technology, Beijing institute of technology, Beijing 100081, China;

2. Graduate School at Shenzhen, Tsinghua University, Shenzhen 518055, China)

Abstract: From the viewpoint of interaction between medium and incidence electromagnetic wave, the extinction section of fiber coated nickel was estimated by method of electromagnetic field numerical simulation. It was researched that extinction changed with material properties, including aspect ratio of fiber, conductivity, refractive index, and dielectric constant. The results showed parameter regions corresponded to mutation of extinction section. Aspect ratio of fiber influenced the extinction section, especially at middle-near infrared frequency. While aspect ratio was 20-200, image of refractive index was smaller than 20 and real of conductivity of ceramic fiber was $10^6-10^8 \text{ s} \cdot \text{m}^{-1}$, extinction section would be increased rapidly. According to calculated results, nickel coated ceramic fiber was prepared with method of chemistry plating. The extinction coefficients were contrasted between metal coated fibers and uncoated fiber measured by potassium bromide press and smoke box. The data showed that mass extinction coefficient of nickel coated carborundum was enhanced obviously, in far infrared range.

Key words: military chemistry and pyrotechnics; super fine ceramic fiber; numerical simulation; extinction; infrared

(上接 150 页)

Microwave Attenuation Performance of Different Carbon Nano-Materials

WANG Hong-xia, LIU Dai-zhi, ZHAI Wei-gang

(The Second Artillery Engineering Institute, Xi'an 710025, China)

Abstract: To explore the applications of carbon nano-materials in electromagnetic wave passive jamming field, the 8-12 GHz microwave attenuation performances of carbon nano-powder, carbon nanotubes, and carbon nanofibers were studied based on the static measuring method. The results indicate that the microwave attenuation performance of carbon nanofibers is better than that of carbon nanotubes and carbon nano-powder. The average microwave attenuation value per quality of carbon nanofibers with 60 nm diameter is between -2.84 dB and -4.27 dB, which is over 10 times of carbon nano-powder's. It is concluded that the attenuation performance of carbon nanofibers with diameter of 60 nm is the best of these carbon nano-materials with different structures and sizes.

Key words: materials science; carbon nano-material; carbon nanotube; carbon nanofiber; microwave attenuation