

铁磁体/碳复合材料多频干扰性能

郭晓镔¹, 乔小晶¹, 李旺昌², 任庆国¹, 魏 龙¹

(1. 北京理工大学 机电学院, 北京 100081; 2. 浙江工业大学 材料学院, 浙江 杭州 310000)

摘要: 制备研究了钴铁磁体/碳和镍钴铜铁磁体/碳复合纳米材料, 测试并根据朗伯-比尔定律计算了在紫外/可见光(200~800 nm)和红外波段(2.5~25 μm)的质量消光系数, 结果如下: 铁磁体/碳复合材料焙烧后红外消光性能都有所提高, 镍钴铜铁磁体/碳质量消光系数能达到 $0.36 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$, 在 3~16 μm 波段大于 $0.15 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ 。镍钴铜铁磁体/碳与乙炔黑混合比为 5:1 时, 质量消光系数达到 $1.25 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$, 在 3~5 μm 和 8~14 μm 均高于 $0.90 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ 。在紫外/可见光波段, 铁磁体/碳复合材料都达到了良好的消光效果。探讨了材料在紫外/可见光和红外波段的主要作用机理。采用“弓形法”测试 2~18 GHz 波段反射率, 结果表明: 碳纤维在加入铁磁体/碳复合材料后, 反射率曲线明显向低频移动, 增加了吸波频宽。

关键词: 多频干扰; 烟幕; 消光系数; 纳米; 碳复合材料

中图分类号: TN216 文献标志码: A DOI: 10.3788/IRLA201645.0321001

Multi-frequency jamming of ferromagnet/carbon composite

Guo Xiaodang¹, Qiao Xiaojing¹, Li Wangchang², Ren Qingguo¹, Wei Long¹

(1. School of Mechatronical Engineering, Beijing Institute of Technology, Beijing 100081, China;

2. College of Materials Science and Engineering, Zhejiang University of Technology, Hangzhou 310000, China)

Abstract: Cobalt ferromagnet/carbon and nickel cobalt copper ferromagnet/carbon nano composite were prepared. Infrared and ultraviolet-visible spectra were tested in range of 2.5–25 μm and 200–800 nm, while the extinction coefficients were calculated by using Lambert-Beer law. The extinction coefficients of cobalt ferromagnet/carbon composite, especially nickel cobalt copper ferromagnet/carbon composite increased after calcination. Nickel cobalt copper ferromagnet/carbon composite attained at $0.36 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ and exceeded $0.15 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ in the range of 3–16 μm . When the ratio of Nickel cobalt copper ferromagnet/carbon composite to acetylene black is 5:1, the extinction coefficient of the mixture reached $1.25 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ and exceeded $0.90 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ in the range of 3–5 μm and 8–14 μm . For ultraviolet-visible band, both cobalt ferromagnet/carbon composite and nickel cobalt copper ferromagnet/carbon composite exhibited show excellent extinction property. The different of main mechanism between infrared and ultraviolet-visible range were discussed. The reflectivity curves were test by adopting Arch Method in the range of 2–18 GHz. Mixing ferromagnet/carbon composite, the reflectivity curve of FeNi/carbon fiber moved to lower frequencies, as well as the absorbing bandwidth broadened.

Key words: multi-frequency interference; smokescreen; extinction coefficient; nano; carbon composite

收稿日期: 2015-07-11; 修订日期: 2015-08-20

基金项目: 国家部委项目(51305120302)

作者简介: 郭晓镔(1990-), 男, 硕士生, 主要从事光电对抗、隐身材料方面的研究。Email: gxiaodang@163.com

导师简介: 乔小晶(1961-), 女, 教授, 博士生导师, 主要从事功能材料方面的研究。Email: qxjbit84@163.com

0 引言

随着探测制导技术的迅速发展,全方位、多渠道的战场侦察网络和精确制导打击武器备受推崇,其中,红外探测、紫外探测和雷达侦察系统由于其优异的抗干扰能力和高效费比成为现代化电子战的核心,战场目标受到的威胁越来越大。精确制导武器由最初的单一红外、紫外、毫米波、微波和激光等制导模式逐渐发展到双模、多模等复合制导模式^[1]。单频干扰的烟幕材料已经不能满足战争的需要,研制新型宽波段多频谱干扰材料是关键突破点。烟幕作为一种经济、高效、实施简易的无源光电对抗手段,可用于干扰侦察告警、搜索跟踪以及制导系统^[2]。

传统干扰剂主要有气悬体、等离子体、膨化石墨、泡沫云等^[3]。目前多频谱干扰的主要研究集中在红外、激光、毫米波三个波段的电磁波。俄罗斯的专利(RU2371665C2)^[4]公布了海陆两用的可形成圆盘型大面积烟幕,干扰可见光、红外和雷达波段的宽频烟幕弹。余斯辉以碳纤维、镀铜碳纤维、导电炭粉、石墨等制备的红外/毫米波复合干扰材料,对3 mm 和 8 mm 波分别有 12.7~16.4 dB 和 21.2~33.2 dB 的衰减,并且对 3~5 μm 和 8~14 μm 的红外也有 90% 和 85% 的吸收。张大志以消光铜粉、导电石墨、碳纤维为原料,设计、研究了兼顾红外、激光和毫米波的复合干扰剂。然而,关于抗紫外/可见光/红外/厘米波的干扰材料的研究甚少。纳米材料不仅仅对红外有很好的干扰效果,其对微波也有很好的吸收特性,有望成为性能良好的多频干扰材料^[5]。

李旺昌等^[6]将纳米铁磁体引入红外干扰材料,制备了新型轻质的具有多种干扰机制的红外干扰材料。文中在此基础上加以改进,通过水热合成法研制了性能优异的铁磁体/碳复合多频干扰材料,测试并计算了它们在 200~800 nm 和 2.5~25 μm 的紫外-红外衰减性能,并测试了在 2~18 GHz 上的反射率曲线,研究了它们在改进材料微波吸收方面所起到的明显效果。

1 铁磁材料/复合材料的制备

采用水热合成法分别制备了只掺杂钴和掺杂镍、钴、铜的铁磁体/碳复合材料前驱体;在 N₂ 气氛

保护下于适当温度下焙烧处理,制备了钴铁磁体/碳纳米复合材料(下文简称 Co-FM/C)和镍钴铜铁磁体/碳纳米复合材料(下文简称 NiCoCu-FM/C);在 N₂ 气氛保护下于适当温度下,将 NiCoCu-FM/C 与乙炔黑按不同比例混合焙烧后,制备了镍钴铜铁磁体/碳/乙炔黑(NiCoCu-FM/C/AB)复合材料。

2 性能测试结果与分析

2.1 红外消光性能测试结果及分析

使用 KBr 压片法,利用傅里叶变换红外光谱仪(Bruker, EQUINOX-55)测试样品在 2.5~25 μm 波长范围内的红外透过率,根据朗伯-比尔定律计算了质量消光系数 α。

由图 1 可见,经过焙烧后 Co-FM/C 较前驱体 α 值明显提高。Co-FM/C 前驱体在 3 μm 和 6 μm 处出现了两个波峰,并且在 3 μm 处达到最大值 0.301 m²·g⁻¹,该峰为铁磁体的特征峰。远红外波段 10~18 μm 之间都低于 0.05 m²·g⁻¹,但在 17 μm 附近呈现出一个略微平坦的馒头峰。焙烧后在 5.5~10.5 μm 处出现吸收频带,在 6.1 μm 处达到最大值 0.30 m²·g⁻¹,15~20 μm 处的馒头峰变为峰值为 0.18 m²·g⁻¹ 的高吸收峰。

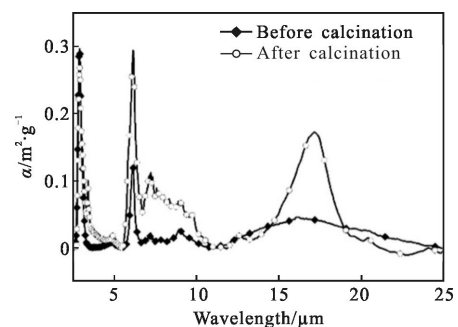


图 1 钴铁磁体/碳复合材料的红外质量消光系数
Fig.1 Infrared extinction coefficient of manganese cobalt ferromagnet/carbon composite

图 2 为 NiCoCu-FM/C 的红外消光系数图。NiCoCu-FM/C 前驱体的 α 曲线与 Co-FM/C 前驱体的趋势大致相似,但前者总体优于后者,明显的不同在于 7~10 μm 波段出现了几个峰,并且 7.2 μm 处达到最大值 0.36 m²·g⁻¹,分析是由于掺杂镍、铜元素引起的吸收峰。NiCoCu-FM/C 性能远远优于焙烧前,大于 0.15 m²·g⁻¹ 的波段为 3~16 μm,宽达 13 μm。在 2.9 μm 处达到最大值 0.36 m²·g⁻¹。NiCoCu-FM/C 焙

烧前后性能的差距是由于在焙烧过程中,随着温度的升高,材料的物相发生变化。前驱体逐渐碳化脱去氢和氧,并且伴随着石墨化,铁氧体逐渐被还原为铁磁体。在物相的变化过程中,材料的电磁性能也渐变,从而在合适焙烧温度下,红外消光性能大大提高^[6]。

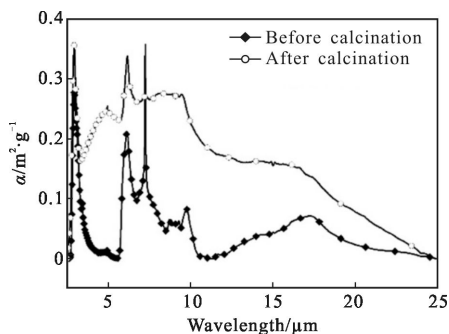


图 2 镍钴铜铁磁体/碳复合材料的红外质量消光系数
Fig.2 Infrared extinction coefficient of nickel cobalt copper ferromagnet/carbon composite

如图 3 所示,乙炔黑作为一种传统的红外干扰材料,具有良好的红外干扰性能,在 3~5 μm 和 8~14 μm 波段的 α 平均值分别为 $0.33 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ 和 $0.24 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$,在 4.54 μm 达到最大值 $0.37 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ ^[7]。NiCoCu-FM/C/AB 红外消光性能显著性提高,且随着铁磁体/碳材料在其中的比例增加而提高。当 NiCoCu-FM/C 与乙炔黑混合比为 2:1 时,在 3~5 μm 和 8~14 μm 波段的 α 平均值分别为 $0.34 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ 和 $0.38 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$,在 7.14 μm 达到最大值 $0.57 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$;当混合比为 5:1 时,3~5 μm 和 8~14 μm 波段 α 平均值分别为 $0.92 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ 和 $0.91 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$,且在远红外 14~20 μm 的消光性能也显著提高,平均 α 为 $0.49 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$,在 6.3 μm 处达到最大值 $1.25 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ 。NiCoCu-FM/C 与乙炔黑混合后红外干扰性能明显优于单独的 NiCoCu-FM/C 和乙炔黑的原因如下:一方面,在高温过程中,磁性纳米粒子容易相互团聚形成微球。加入乙炔黑后,乙炔黑的隔离作用防止了团聚现象的发生,有利于均匀单分散纳米铁磁体/碳复合材料的形成;另一方面,在传统烟幕材料中添加纳米磁性材料有可显著提高烟幕的消光能力^[6]。根据电磁波原理,具有较高电导率、磁导率虚部、介电常数虚部的材料对电磁波能量损耗较大,有较宽的遮蔽效果。因此,NiCoCu-FM/C/AB 综合两者性能,表现出优异的宽频红外消光性能。

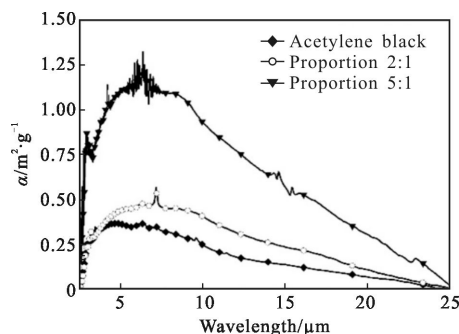


图 3 镍钴铜铁磁体/碳/乙炔黑复合材料的红外质量消光系数
Fig.3 Infrared extinction coefficient of nickel cobalt copper ferromagnet/carbon/acetylene black composite

2.2 紫外消光性能测试结果及分析

以 20%丙三醇和 80%乙醇溶剂,利用紫外-可见光分光光度计(759UV-Vis,上海菁华),选用石英比色皿测试样品在 200~800 nm 波长范围内的紫外-可见光透过率,并根据朗伯-比尔定律计算了质量消光系数。乙醇和丙三醇混合液有利于样品分散且不易沉降,并且丙三醇和乙醇的极限波长分别为 205 nm 和 210 nm^[8]。为保证数据不受溶剂影响,重点分析 300~400 nm 的“紫外窗口”和 400~800 nm 可见光波段。

由图 4 和图 5 可以看出,Co-FM/C 和 NiCoCu-FM/C 在 210 nm 左右都存在的尖峰是由溶剂引起的,而 280 nm 处的馒头峰来源于轻质碳材料对紫外光的消光作用。图 4 显示,Co-FM/C 前驱体的 α 平均值在 300~400 nm 为 $2.88 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$,在 400~800 nm 为 $2.21 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ 。焙烧后 α 在 300~400 nm 和可见光波段平均值分别为 $2.09 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ 和 $1.67 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ 。

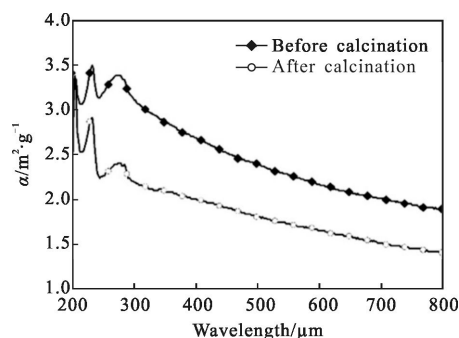


图 4 钴铁磁体/碳复合材料的紫外质量消光系数
Fig.4 Ultraviolet extinction coefficient of manganese cobalt ferromagnet/carbon composite

图 5 显示,NiCoCu-FMC 前驱体的 α 在 300~400 nm 和可见光波段平均值分别为 $0.57 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ 和 $0.38 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ 。

焙烧后 α 在 300~400 nm 和可见光波段的平均值分别为 $0.46 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ 和 $0.39 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ 。总体上, NiCoCu-FM/C 的紫外消光性能稍逊于 Co-FM/C, 并且焙烧处理降低了材料的紫外干扰性能, 这源于焙烧中无定型碳的减少使得材料密度上升, 紫外散射能力下降。

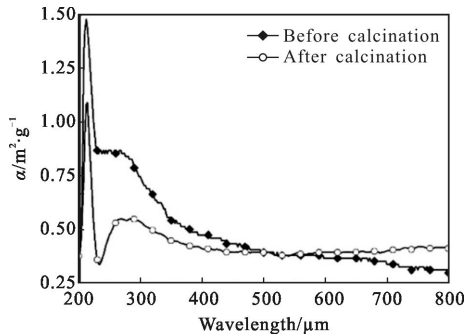


图 5 镍钴铜铁磁体/碳/乙炔黑复合材料的紫外质量消光系数
Fig.5 Ultraviolet extinction coefficient of nickel cobalt copper ferromagnet/carbon/acetylene black composite

图 6 显示了乙炔黑及其与 NiCoCu-FM/C 不同比例复合后的紫外消光性能。可以看出, 含乙炔黑的复合材料在 270 nm 处都出现了吸收峰, 其中乙炔黑含量越高峰值越大。在中紫外光波段, 纯乙炔黑的 α 在中紫外和可见光波段平均值分别为 $11.48 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ 和 $8.80 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$, 峰值为 $13.32 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$; 混合比为 2:1 时, 在中紫外和可见光波段分别为 $7.45 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ 和 $6.13 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$; 混合比为 5:1 时, 在中紫外和可见光波段分别为 $3.62 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ 和 $3.02 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ 。随着 NiCoCu-FM/C 的掺入量增加, 紫外消光性能减弱, 说明了紫外干扰主要来源于乙炔黑的消光效果。

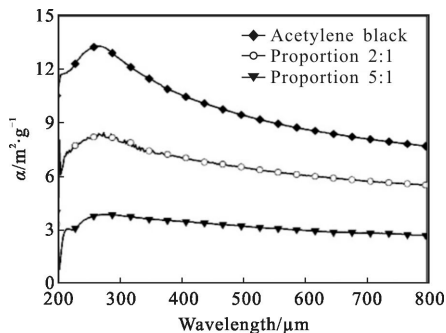


图 6 镍钴铜铁磁体/碳/乙炔黑复合材料的紫外质量消光系数
Fig.6 Ultraviolet extinction coefficient of nickel cobalt copper ferromagnet/carbon/acetylene black composite

在红外波段, 焙烧后的产物比焙烧前的消光效果有所提高, NiCoCu-FM/C 比 Co-FM/C 更好,

NiCoCu-FM/C/AB 的红外消光性能随着 NiCoCu-FM/C 的含量增大而升高, 而对于紫外光区则不一致。原因在于 NiCoCu-FM/C/AB 在不同波段的主要作用机理不同。烟幕对光波的消光作用是烟幕微粒对光的吸收和散射共同作用的。在直径小于入射波长的烟幕粒子的消光作用中吸收效应占主导地位, 随着粒子直径增大, 散射效应逐渐增强^[9]。在红外波段, 纳米复合材料的粒径远小于波长, 吸收为主要消光机理, 根据振子理论, 铁磁体粒子的固有频率与入射辐射频率相等时发生共振现象, 将红外能量转化为热能或其他形式的能量。而对于紫外波段, 散射为主要消光机理, 铁磁体/碳复合材料及乙炔黑颗粒都为纳米级大小, 粒径与紫外光光波波长相当, 此时散射较大。影响散射机理的一个重要因素为烟幕微粒数, 由于乙炔黑的密度远远小于铁磁体/碳, 故一定质量下, 纯的乙炔黑或掺镍钴铜铁磁体/碳较少的复合材料粒子数较多, 对紫外的散射能力强。

2.3 微波干扰性能测试结果及分析

将样品分散在基本无损耗的泡沫颗粒中, 采用“弓形法”测试系统测试样品的微波干扰性能, 结果如图 7 所示, 其中样品 CF 为自制镀铁镍碳纤维(FeNi/CF)。可以看出碳纤维在 15.6~18 GHz 波段反射率小

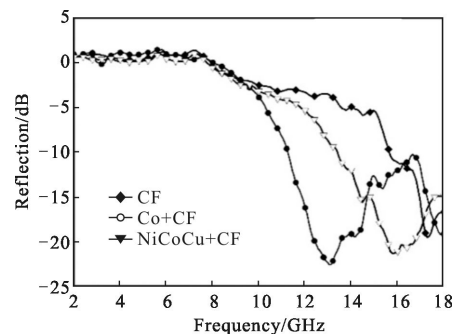


图 7 铁磁体/碳复合材料和镍铁碳纤维混合后的反射率曲线
Fig.7 Reflection of the mixture of ferromagnet/carbon composite and FeNi/carbon fiber

于 -10 dB, 在 17.3 GHz 处达到最小值 -19.7 dB, 然而在低频段对电磁波的衰减效果不佳。将样品 Co-FM/C 和样品 NiCoCu-FM/C 与样品 CF 均匀混合, 并按上述方法分别进行微波干扰测试。由图 7 可知, 铁磁体/碳复合材料的加入使得反射率曲线向低频移动, 明显地增强了吸波效果。Co-FM/C 和碳纤维的混合反射率小于 -10 dB 的波段为 11.2~18 GHz, 频宽 6.8 GHz,

在 13.05 GHz 处效果最好, 为 -23 dB。NiCoCu-FM/C 和碳纤维的混合反射率小于 -10 dB 的波段为 13.3~18 GHz, 在 15.7 GHz 有最小值 -21.7 dB。

3 结 论

通过上述分析, 可以得出以下结论:

(1) 通过水热反应法制备了铁磁体/碳复合材料, 适当温度下焙烧得到最终产物。Co-FM/C 和 NiCoCu-FM/C 焙烧后消光性能比前驱体增强; NiCoCu-FM/C 的最大红外消光系数达到 $0.36 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$, 几乎全波段的干扰性能都得到大幅增强, 其中大于 $0.15 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ 的波段宽达 $13 \mu\text{m}$ 。NiCoCu-FM/C/AB 的消光性能随着铁磁体/碳与乙炔黑的比例增高而提升, 混合比例为 5:1 时, 在 $3\sim 5 \mu\text{m}$ 波段和 $8\sim 14 \mu\text{m}$ 的质量消光系数均远高于 $0.90 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$, 且在远红外 $10\sim 20 \mu\text{m}$ 的消光性能也显著提高, 最大消光系数约为 $1.25 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ 。

(2) 制备的铁磁体/碳复合材料在紫外-可见光区都具备良好的干扰效果。Co-FM/C 的消光性能优于 NiCoCu-FM/C, 焙烧后材料的性能不如焙烧前。NiCoCu-FM/C/AB 随着加入铁磁体/碳的增加而消光性能衰减。

(3) 在镀铁镍碳纤维中加入所制备的铁磁体/碳复合材料, 其有利于增强吸波效果。分别加入 Co-FM/C 和 NiCoCu-FM/C 后小于 -10 dB 的频段分别增宽了 4.4 GHz 和 2.3 GHz。铁磁体/碳复合材料拓宽低频吸波频段, 有望成为新型的兼顾紫外/红外和厘米波的干扰材料。

参考文献:

[1] Li Xue, Wang Xuewei. Research of radar/IR composite seeker anti-jamming index system [J]. *Infrared Technology*, 2015, 37(3): 258-262. (in Chinese)
李学, 王学伟. 雷达/红外复合导引头抗干扰指标体系研究 [J]. 红外技术, 2015, 37(3): 258-262.

[2] Bi Pengyu, Wu Yu, Nie Fengquan, et al. Study on the infrared interference property of layered supramolecular

smoke material[J]. *Initiators & Pyrotechnics*, 2015(2): 1-5. (in Chinese)
毕鹏禹, 吴昱, 聂凤泉, 等. 层状超分子烟幕材料红外干扰性能研究[J]. 火工品, 2015(2): 1-5.

[3] Zhao Jijin, Li Xiaoxia, Guo Yuxiang, et al. Effect of expanding volume of exfoliated graphite on infrared screening performance [J]. *Infrared and Laser Engineering*, 2014, 43(2): 434-437. (in Chinese)
赵纪金, 李晓霞, 郭宇翔, 等. 膨胀石墨体积膨胀率对红外遮蔽性能的影响[J]. 红外与激光工程, 2014, 43(2): 434-437.

[4] Shvajkovskij V A, Koble V D, Devjatkin S L. Method of protecting land -and sea -based equipment [P]. RU: 2371665C2, 2009-10-27.

[5] Cheng Hongfei, Huang Daqing. Research progress in multi-spectrum compatible stealth materials [J]. *Journal of Aeronautical Materials*, 2014, 34(5): 93-99. (in Chinese)
程红飞, 黄大庆. 多频谱兼容隐身材料研究进展 [J]. 航空材料学报, 2014, 34(5): 93-99.

[6] Li Wangchang, Li Mingyu, Wang Shuman, et al. IR jamming of the ferromagnet/carbon composite[J]. *Journal of Beijing University of Technology*, 2013, 39(4): 604-608. (in Chinese)
李旺昌, 李明愉, 王书满, 等. 铁磁体/碳复合材料红外衰减性能[J]. 北京工业大学学报, 2013, 39(4): 604-608.

[7] Bao Lixia, Qiao Xiaojing, Li Wangchang, et al. IR interference performance of carbon/ferromagnet composite materials [J]. *Infrared and Laser Engineering*, 2011, 40(8): 1416-1419. (in Chinese)
暴利霞, 乔小晶, 李旺昌, 等. 炭/铁磁体复合材料红外干扰性能[J]. 红外与激光工程, 2011, 40(8): 1416-1419.

[8] Zhang Hua. Modern Organic Spectrometric Identification[M]. Beijing: Chemical Industry Press, 2005. (in Chinese)
张华. 现代有机波谱分析 [M]. 北京: 化学工业出版社, 2005.

[9] Wang Xuanyu, Pan Gongpei. Red phosphorus smoke usage characteristic and optimal extinction diameter to emissions of infrared laser[J]. *Acta Armamentarii*, 2007, 28(9): 1138-1143. (in Chinese)
王玄玉, 潘功配. 红磷烟幕使用特性及其对红外激光的最佳消光直径[J]. 兵工学报, 2007, 28(9): 1138-1143.