

稀土吸波材料的研究进展

邓智平, 刘朝辉, 周国柱, 张行

(后勤工程学院 化学与材料工程系, 重庆 401311)

摘要: 吸波材料是一种重要的特种材料, 对解决电磁污染、电磁兼容以及提升武器装备的隐身能力起着重要的作用。从吸波材料的应用出发, 介绍了稀土增强材料吸波能力的机理, 然后分别从稀土元素掺杂铁氧体材料、稀土过渡金属间化合物、稀土锰基氧化物 LSMO 材料以及稀土掺杂磁性薄膜几方面, 对吸波材料中这类重要的稀土吸波材料的研究现状进行了论述。

关键词: 吸波材料; 稀土; 隐身

中图分类号: TG146.4⁺5; O441 **文献标识码:** A

文章编号: 1672-9242(2013)02-0079-04

Research Progress of Rare Earth Electromagnetic Wave Absorbing Material

DENG Zhi-ping, LIU Zhao-hui, ZHOU Guo-zhu, ZHANG Hang

(Dept. of Chemistry and Material Engineering, LEU, Chongqing 401311, China)

Abstract: Electromagnetic wave absorbing material is an important special material, which plays a crucial role in solving the problem of electromagnetic pollution and electromagnetic compatibility, and enhancing the stealth ability of weapons. Based on the application of electromagnetic wave absorbing material, the rare earth element doped ferrite, rare earth transition metal intermetallic compounds, rare earth manganese oxides LSMO materials, and rare-earth doped magnetic film were introduced.

Key words: electromagnetic wave absorbing material; rare earth; stealth

随着现代电子工业和信息技术的高速发展, 各种电磁波充斥着人们的生活空间, 造成严重的电磁污染, 电磁干扰与电磁兼容等问题也日益引起世界各国的关注, 对此, 吸波材料的研究和应用成为人们研究的热点。同时, 吸波材料在隐身技术方面已有广泛应用, 在现代战争中, 随着高新技术的发展和信息化、立体化战争的需要, 开发出具有“薄、轻、宽、强”(即厚度薄, 质量轻, 吸收频带宽, 吸收能力强)总

体目标的吸波材料^[1], 不仅是实现新装备高性能隐身能力的重要途径, 对于现役装备的隐身性能改装也具有重要意义^[2-3]。

稀土元素具有独特的电子结构, 其自旋-轨道相互作用和晶场作用都比较强, 具有磁光效应、原子磁矩和磁晶各向异性高、磁滞伸缩系数大以及磁有序转变温度低等特点, 因而受到广泛的关注。近年来, 不少研究机构都开展了将稀土应用于吸波材料的研

收稿日期: 2012-11-06

作者简介: 邓智平(1988—), 男, 四川广安人, 硕士研究生, 主要研究方向为雷达吸波涂层。

究,以期利用稀土元素独特的性能特点来提高吸波材料的吸波能力。相对于很多现有的吸波材料而言,这些稀土类的吸波材料或是大大提高了吸收峰值、拓宽了吸收频带,或是突破了现有的理论极限,具有很好的应用前景。开展稀土吸波材料的研究,对于开发出具有“薄、轻、宽、强”性能要求的吸波材料,满足现代战争的装备隐身需要具有重要意义。

1 稀土增强材料吸波性能的作用机理

许多研究都表明添加稀土元素可以显著提升原有吸波材料的吸波性能,通常的做法是用少量稀土进行掺杂。其作用机理可以总结为以下几个方面。

1) 畸点损耗方面。对于稀土掺杂后的体系,掺入的稀土元素替代了原物质的某些元素,通常是粒子半径大的稀土元素取代粒子半径小的元素,这样会引起新体系的晶格常数变大,出现晶格畸变,使畸点损耗变大。

2) 电损耗方面。掺入稀土元素后晶格常数的变大,意味着晶体的平均晶粒尺寸的增大,会使晶界的电阻率变小,使晶体整体的电阻率较小,进而提高材料的电涡流损耗,同时也会使谐振损耗得到一定提高。

3) 磁损耗方面。掺杂少量的稀土离子会使晶体的磁晶各向异性场增加,从而提高了矫顽力,使吸波材料在交变电磁场中的磁滞损耗增加。

4) 对其他元素的影响方面。掺杂稀土元素会使晶体中其他离子的超精细场产生一定变化,通过影响其周围的电子云密度以及电子轨道,改变其他元素的化合价,从而可能使其他离子对电磁波的损耗能力得到增强。同时稀土元素独特的电子层结构会使其与晶体中的其他元素发生相互作用,从而使吸波材料的共振峰为自然共振和交换共振的共同作用,有利于共振峰的展宽,提高吸波性能。

2 稀土吸波材料的研究进展

目前,在稀土吸波材料研究方面,对于稀土元素掺杂铁氧体材料研究得较多,此外,在稀土过渡金属间材料、稀土锰基氧化物 LSMO 材料以及稀土掺杂磁性薄膜等方面也取得了一些研究成果。

2.1 稀土元素掺杂铁氧体材料

将铁氧体作为微波吸收材料的研究历史较长,开始于20世纪40年代初期,因此对其研究较多,技术也较成熟。铁氧体吸波材料对电磁波一般同时具有电损耗和磁损耗的双重作用(一方面其电阻率比较大,且高频时的磁导率也具有较大的值),这使铁氧体材料更易吸收衰减电磁波,因而在吸波材料领域中被广泛应用。但是铁氧体吸波材料存在的主要缺点是密度较大,反射损耗曲线的吸收频带不够宽和吸收强度不高等。同时铁氧体吸波材料受到 Snoek 极限的限制,在1 GHz 以上磁损耗将迅速降低,限制了其在高频段的应用,但由于铁氧体吸波材料成本低,在拓宽频带方面较为明显,铁氧体吸波材料依然具有很好的应用前景。通常的研究是改变铁氧体的结构、形貌、化学成分、粒度以及与其他材料复合来改善铁氧体的吸波性能,近年来研究得较多的是利用稀土元素掺杂铁氧体材料,取得了较好的效果。

李国栋^[4]等用溶胶-凝胶法制备了稀土镧元素掺杂的纳米级钡铁氧体 $\text{BaLa}_x\text{Fe}_{12-x}\text{O}_{19}$ ($x=0, 0.01, 0.03, 0.05$),在7.5~11.9 GHz 频段内对其微波吸收性能进行了测试。测试结果表明,当掺杂量 $x=0.03$ 且经700 °C 退火处理后的样品微波吸收特性达到最佳,在测试频段内的低频段(7.5~10.2 GHz)比铁氧体平均增大5~8 dB,在整个测试频段内吸收量均大于25 dB,吸收峰在11.6 GHz 处,最大吸收量达到41.4 dB。王璟^[5]等利用化学共沉淀的方法制备了 Dy, Nd, Pr 掺杂的 W 型钡铁氧体,并对其在2~18 GHz 频段内的电磁特性和微波吸收特性进行了研究。发现稀土元素的掺入能使自然共振频率向高频移动,能有效调整铁氧体的电磁参数并显著提高材料的高频弛豫特性、减小复数介电常数。反射吸收的数值模拟结果显示在稀土 Dy 掺入量 $x=0.05$ 时,在匹配厚度下,2~18 GHz 频段内的吸收峰值达到-52.34 dB, -10 dB 的吸收带宽为7.9 GHz。

王丽熙^[6]等利用固相法合成了用 Sm^{3+} 掺杂的 $\text{Mn}_{0.3}\text{Zn}_{0.7}\text{Fe}_{2-x}\text{Sm}_x\text{O}_4$ 锰锌铁氧体,发现随着 Sm^{3+} 掺杂量的增大,锰锌铁氧体的晶格常数随之先增加后减少,在9~18 GHz 频段内,当 Sm^{3+} 掺杂量为0.02时材料的磁参数 μ'' , μ' 的峰值均大大增加,最大值分别达

到6.2和5.5,同时电参数 ε'' , ε' 稍有增加,介电常数虚部 ε'' 出现最大值的位置向低频移动。孙银凤^[7]用 La^{3+} 置换 Ba^{2+} 的Co-Y型Ba铁氧体,掺杂前的反射损耗峰值在15.71 dB,掺杂后发现其反射损耗峰值增加到27.567 dB。贝承训等^[8]采用溶胶-凝胶法制备了具有钙钛矿形晶体结构的 $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{Mn}_{0.98-x}\text{Fe}_x\text{Co}_{0.02}\text{O}_3$ ($x=0.08, 0.10, 0.12, 0.14$)晶粉,发现当 $x=0.08$ 且涂层厚度为2 mm时吸收峰值为21.8 GHz,吸收带宽为4.2 GHz。丁铁柱等^[9]采用溶胶-凝胶法制备了尖晶石型 $\text{Ni}_{0.4}\text{Co}_{0.24}\text{Zn}_{0.36}\text{La}_{0.07}\text{Fe}_{1.93}\text{O}_4$ 铁氧体以及六角晶系的 $\text{SrLa}_{0.3}\text{Co}_{0.3}\text{Ti}_{0.3}\text{Fe}_{11.4}\text{O}_{19}$ 铁氧体,发现在1000 °C和800 °C时其吸收性能最好,其中 $\text{Ni}_{0.4}\text{Co}_{0.24}\text{Zn}_{0.36}\text{La}_{0.07}\text{Fe}_{1.93}\text{O}_4$ 铁氧体的最大吸收可达38.55 dB,在8.2~12.5 GHz的整个测试频段内其反射损耗都小于-15 dB,适合作为高频吸波材料使用,同时 $\text{SrLa}_{0.3}\text{Co}_{0.3}\text{Ti}_{0.3}\text{Fe}_{11.4}\text{O}_{19}$ 铁氧体的最大吸收峰可达42.37 dB,10 dB带宽达2.90 GHz,20 dB带宽达2.33 GHz。

另外,陈娜等^[10-11]研究了采用溶胶-凝胶法和自蔓延燃烧法相结合的方法制备镧、铈、钕三种离子替代的锶铁氧体,发现用稀土离子替代锶铁氧体后,颗粒的团聚现象减弱,在保证材料饱和磁化强度降低不太多的情况下,可以使矫顽力增加,吸波性能得到很大提高。特别是对镧离子,当其对锶的替代量为0.15时,反射损耗从-24 dB降低到-37.7 dB,匹配厚度从2.6 mm减小到2.3 mm,10 dB带宽从2.7 GHz(6.4~9.1 GHz)拓展到4 GHz(6~10 GHz)。并在制得镧离子对锶替代量为0.15的铁氧体基础上,采用一步法制备了镧替代锶铁氧体与锌铁氧体的复合粉末,将其与环氧树脂基体以质量比为1:1.25复合时,匹配厚度较小,为2.2 mm,最小反射频率为-41 dB,10 dB带宽拓宽到5.7 GHz,特别是当样品厚度为1.5 mm时,也得到比较好的吸波能力,显示出该材料较好的应用前景。

2.2 稀土过渡金属间化合物

传统的高频磁性材料的初始磁导率和共振频率的乘积遵从Snoek极限,逐渐难以满足更高频率下对材料的要求。稀土-3d金属间化合物在具有高面外各向异性场的同时具有较低的面内各向异性场,这样就可以在大幅度提高吸波材料磁导率的同时,使共振频率保持在较高的范围,兰州大学相关研究人

员开展了有望突破Snoek极限的稀土-3d过渡金属间化合物研究。刘忻等^[12]采用真空电弧熔炼和真空热处理的方法制备了不同Co替代含量的1:12型稀土铁基金属间化合物 $\text{Nd}(\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x)_{10}\text{V}_2$ 样品,发现 $x=0.2$ 和 $x=0.3$ 的样品反射吸收峰的最低值是-40 dB和-33 dB,说明了具有平面各向异性的 $\text{Nd}(\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x)_{10}\text{V}_2$ 复合材料具有作为一种新型微波吸收材料的可能。伊海波等^[13]通过电弧熔炼、高温煅烧淬火和球磨等工艺制备了平面型2:17稀土-3d过渡金属间化合物 $\text{Nd}_2(\text{Co}_{1-x}\text{Fe}_x)_{17}$ ($0 \leq x \leq 1$)和 $\text{Ce}_2(\text{Co}_x\text{Fe}_{1-x})_{17}$ ($0 \leq x \leq 0.8$)微粉,其中,具有平面型磁晶各向异性的 $\text{Ce}_2(\text{Co}_x\text{Fe}_{1-x})_{17}$ ($x=0.6, 0.7, 0.8$)微粉/环氧树脂复合材料的高频本征磁性突破了Snoek极限的限制,同时在整个成分变化范围内, $\text{Ce}_2(\text{Co}_{0.2}\text{Fe}_{0.8})_{17}$ 具有最高的磁导率,可以达到4.27,同时在5.2 GHz时有最大的复数磁导率虚部1.67,有望成为新一代的高频磁性材料和微波吸收材料,但目前对其在微波吸收性能方面的研究还很少。

2.3 稀土锰基氧化物材料

稀土锰基氧化物(LSMO)具有良好的高温导电性能,被广泛用作高温导电材料,它是由具有钙钛矿结构的氧化物 LaMnO_3 掺杂低价氧化物(如SrO)所形成的材料,还具有巨磁阻效应等许多优良性能。近年来在电磁吸波方面LSMO材料的吸波特性也受到广泛关注,安徽大学胡国光和中南大学周克省等^[14-15]对LSMO材料吸收特性作了一定研究。研究表明LSMO材料具有良好的介电损耗特性,可作为一种良好的电磁波吸收剂。作为电磁吸波材料在实际应用中为改善匹配特性,需要调节其介电常数,通常的做法是与其他低介电常数低电导率的材料(如 SiO_2)复合。邓龙江等^[16]研究了LSMO材料与 SiO_2 微粉复合材料介电常数和吸收特性随温度的变化规律。研究表明,LSMO/ SiO_2 复合材料的居里温度在100 °C左右,当温度小于100 °C时,反射损耗峰位于12.4 GHz附近,峰值在10~12.5 dB之间,在100 °C时反射损耗峰略微减小;而当温度高于100 °C时,材料的反射损耗峰加强,温度越高反射损耗峰越强,250 °C时其峰值大于25 dB,峰值位置略微向低频移动。对于LSMO材料,当温度高于居里温度100 °C时,材料会失去磁性从而失去磁损耗,但由于高温

时,LSMO材料在微波段主要是以其介电损耗来吸收电磁波,磁损耗对微波吸收的贡献较小,磁性消失对材料微波吸收特性的影响并不大。由此可见,从微波吸收方面来看LSMO材料同时具有磁损耗特性和介电损耗特性,易于实现吸波负载的阻抗匹配,在低温时可利用其磁性损耗和介电损耗,高温时可调控其电参数,实现高温吸收,该类材料作为一种耐高温吸波负载材料有望成为一类重要的吸波材料。

2.4 稀土掺杂磁性薄膜

开展稀土掺杂对磁性薄膜磁损耗影响的研究开始于20世纪90年代。稀土元素一般具有强弛豫特性,添加到薄膜材料中对其高频响应性能和磁损耗特性有明显的调节作用。自然共振是磁性薄膜在高频下影响其性能的主要原因,而与自然共振频率(SRF)有关的因素主要是材料的饱和磁化强度(M_s)和等效各向异性场(H_k)。高饱和磁化强度(M_s)、高电阻率(ρ)、低矫顽力(H_c)以及合适的各向异性场(H_k)是高频下对材料性能的基本要求。Russal^[17]和Suran^[18]等对稀土元素掺入CoZr薄膜进行了较深入的研究,发现这些材料具有高饱和磁化强度和低矫顽力,即具有较好的软磁特性,且在高频下有较高的 μ'' 值,共振线宽主要依赖于掺杂稀土元素的含量和所掺稀土元素的固有特性。何华辉等^[19-20]研究了掺杂稀土元素的含量和种类对磁性CoFeZrRE(RE指Nd,Pr,Dy,Tb等磁性稀土元素)薄膜磁各向异性和磁化强度等基本磁参量,以及微波磁导率和磁损耗的影响。研究表明,重稀土元素(如Dy,Tb)在提高微波磁损耗方面的效果更加显著,CoFeZrRE类薄膜具有较高的微波磁导率和磁损耗,在2GHz处 μ' 和 μ'' 均高于200,有望在微波吸收 μ' 和 μ'' 抗电磁干扰领域获得广泛应用。

3 结语

稀土元素的引入给吸波材料的研究注入了新的活力,无论在对原有吸波材料进行性能改性还是开发新型吸波材料方面,都表现出很大的潜力。要对稀土元素引入吸波材料后所表现出的新的电磁特性进行解释,在理论上需要进一步完善。同时,作为吸波材料,“薄、轻、宽、强”的发展方向永无止境,现有

对稀土吸波材料吸波性能的研究,主要以单一材料的测试为主,相对于实际应用还存在吸收频带较窄,匹配厚度较厚等问题,离实际工程应用还有一定差距。因此,开展关于稀土吸波材料优化与电磁匹配方面的应用研究,将会成为下一步稀土吸波材料研究的一项重要内容。

参考文献:

- [1] 高永芳,时家明.一种双层吸波材料的制备与吸波特性研究[J].表面技术,2010,39(2):93—95.
- [2] 王连杰,高焕方.吸波涂料概述[J].表面技术,2004,33(6):13—14.
- [3] 高焕方,陈一农,张捷,等.吸波涂料的研究现状[J].表面技术,2003,32(5):1—3.
- [4] 云月厚,张常在,李国栋.掺杂稀土元素镧的钡铁氧体超细粉末的微波吸收特性研究[J].功能材料,2004,35(1):749—754.
- [5] 王璟,张虹,白书欣,等.稀土元素对W型钡铁氧体微波吸收特性的作用[J].功能材料与器件学报,2007,13(4):317—322.
- [6] 宋杰,许乃岑,王丽熙,等.钆掺杂对锰锌铁氧体微波电磁性能的影响[J].中国稀土学报,2009,27(3):414—418.
- [7] 孙银凤,李国栋,张常在,等.稀土Z型铁氧体 $Ba_{3-x}Ce_xCo_2Fe_{24}O_{41}$ 的制备及其微波吸收性能[J].中国稀土学报,2006(12),24(1):152—155.
- [8] 贝承训,王达. $La_{0.8}Sr_{0.2}Mn_{0.98-x}Fe_xCo_{0.02}O_3$ 微波吸收特性研究[J].安徽大学学报,34(5):44—48.
- [9] 张磊,丁铁柱,尚涛,等. $Ni_{0.4}Co_{0.24}Zn_{0.36}La_3Fe_{2-x}O_4$ 铁氧体微波吸收特性的研究[J].稀土,2011,32(4):35—39.
- [10] CHEN Na, MU Guo-hong, PAN Xi-feng, et al. Microwave Absorption Properties of $SrFe_{12}O_{19}/ZnFe_2O_4$ Composite Powders[J]. Materials Science and Engineering B, 2007, 139(2/3):256—260.
- [11] CHEN Na, MU Guo-hong, PAN Xi-feng, et al. Microwave Absorption Properties of La-Substituted M-type Strontium Ferrites[J]. Journal of Alloy and Compounds, 2010, 490(1/2):609—612.
- [12] LIU Xin, QIAO Liang, LI Fa-sheng. Microwave Properties in Relation to Magnetic Anisotropy of the $Nd(Fe_{1-x}Co_x)_{10}V_2$ System[J]. Journal of Physics D—Applied Physics, 2010, 43(16):287—291.
- [13] 伊海波.平面型2:17稀土-3d过渡金属间化合物的微波磁性研究[D].兰州:兰州大学,2010.

(下转第131页)

纹,而动载荷要比普通螺纹高出数倍甚至数十倍^[5]。根据航空工业经验,在保证承载能力的情况下 MJ8 螺栓可代替 M10 螺栓。由于这些优势, MJ 螺纹越来越多地运用在航空航天产品中,而我国标准化的日趋完善也使得 MJ 螺纹的标准件、紧固件在专业厂家得到规格化、系列化生产, MJ 螺纹应用将更为方便。

另外,因采用了公制即米制长度单位, MJ 外螺纹虽应与 MJ 内螺纹配合,但通常可以与米制普通内螺纹配合^[6](除配合内螺纹孔加工到最大实体状态的极限情况外)。因此,在原有设计与工艺为 M 时,若承载能力不足,特别是需要提高耐振动冲击或变载能力的,可在不改变原结构情况下改用 MJ 螺纹紧固件^[7]。

3 结语

MJ 以其增大的螺纹牙底圆弧半径 0.150 11P~0.180 42P 牙型及特殊的制作工艺、更大的承受振动冲击或变载能力,有效减少由螺线沟槽等应力集中部位尖角,合理利用空间,节省了材料(以最小材料承受最大载荷),满足冲击环境条件,增强了螺纹的抗疲劳寿命,在航空与航天产品上发挥了优势。随

着 MJ 螺纹标准被深入了解, MJ 螺纹标准件、紧固件的专业化生产及其应用领域可得到拓展,如在兵器行业的某些受冲击载荷武器装备中,零件结构的连接与紧固也可借鉴应用。

参考文献:

- [1] 李晓滨. 公制、美制和英制螺纹标准手册[M]. 北京: 中国标准出版社, 2006.
- [2] GJB 3.1A—2003, MJ 螺纹 通用要求[S].
- [3] GJB 3.2A—2003, MJ 螺纹 螺栓和螺母螺纹的极限尺寸 [S].
- [4] GJB 3.3A—2003, MJ 螺纹 管路件螺纹的极限尺寸[S].
- [5] 孙小炎. MJ 螺纹紧固件简介(二)[J]. 航天标准化, 2009 (2): 13—17.
- [6] 徐孝恩, 刘瑞清, 余志新. 螺纹标准与检验手册[M]. 北京: 中国计量出版社, 1991.
- [7] 曲绪英. MJ 螺纹与普通螺纹能否配合的判定公式[J]. 航空标准化与质量, 2006(6): 25—26, 49.

(上接第 82 页)

- [14] 胡国光, 尹萍, 吕庆荣. $\text{La}_x\text{Sr}_{1-x}\text{MnO}_3$ 氧化物的导电和吸收特性[J]. 中国稀土学报, 2002, 20(2): 179—181.
- [15] 周克省, 王达, 尹荔松, 等. $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{Mn}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_3$ 微波电磁特性与损耗机制[J]. 中国有色金属学报, 2006, 16(5): 753—157.
- [16] 梁迪飞, 杨勇, 邓龙江. LSMO/SiO₂ 复合材料变温微波吸收特性研究[J]. 中国稀土学报, 2009, 27(1): 76—79.
- [17] CALLEJA J F, CORRALES J A, RIVAS M, et al. Induced and Local Anisotropies in Amorphous CoZr-Rare Earth Thin Films Containing Pr, Nd and Tb[J]. Journal of Applied

Physics, 1996, 79(6): 3168—3174.

- [18] SURAN G, OUAHMANE M, RIVOIRE M, et al. Static and Dynamic Magnetic Properties of $(\text{CoZr})_{100-x}\text{Re}_x$ Amorphous Thin Films[J]. Journal of Applied Physics, 1993, 73(10): 5721—5723.
- [19] 邓联文, 何华辉, 冯则坤, 等. CoFeZrRE 磁性薄膜微波电磁特性研究[J]. 稀有金属材料与工程, 2006, 35(6): 986—989.
- [20] 江建军, 何红宇, 邓联文, 等. 稀土元素对磁损耗型 CoFeZrRE 合金微波特性的作用[J]. 中国稀土学报, 2004, 22(5): 627—631.