

空心微珠表面化学镀 Ni-P 合金及其吸波性能研究

王海燕¹, 张翠欣¹, 于升学¹, 谌岩¹, 张永生²

(1. 燕山大学, 秦皇岛 066004; 2. 航天材料及工艺研究所, 北京 100076)

[摘 要] 采用化学镀法在平均粒径 $2\ \mu\text{m}$ 的空心微珠表面包覆了均匀完整的 Ni-P 非晶合金镀层, 并对该材料进行了电磁性能和吸波性能测试。测试结果表明: 空心微珠包覆 Ni-P 非晶合金镀层后矫顽力达到 343.08 Oe, 属于电磁损耗型材料; 以包覆后的空心微珠粉体为吸收剂制备吸波涂层, 当涂层厚度为 3 mm 时, 在 4.32 GHz 达到最强吸收 -20.81 dB, 当涂层厚度为 1.5 mm 时, 在 8.56~10.08 GHz 内出现了小于 -10 dB 的较宽吸收。

[关键词] 空心微珠; 化学镀镍; Ni-P 非晶; 吸波性能

[中图分类号] TQ153.1; TB34

[文献标识码] A

[文章编号] 1001-3660(2010)06-0063-03

Microwave Absorbing Properties of the Electroless Nickel-phosphorus Deposited on the Hollow Microspheres

WANG Hai-yan¹, ZHANG Cui-xin¹, YU Sheng-xue¹, CHEN Yan¹, ZHANG Yong-sheng²

(1. Yanshan University, Qinhuangdao 066004, China;

2. Aerospace Research Institute of Materials & Processing Technology, Beijing 100076, China)

[Abstract] Nickel-phosphorus amorphous coating was deposited on the hollow microspheres with the average diameter of $2\ \mu\text{m}$ by means of electroless plating. The electromagnetic performance and reflectivity were measured in order to study the microwave absorbing properties of the material. The results show that the coercivity of the electroless nickel-phosphorus hollow microspheres reaches 343.08 Oe, and the modified hollow microspheres belong electromagnetic loss materials. Absorbing materials made of the modified hollow microspheres are prepared, the minimum reflectivity of the absorbing coating with the thickness of 3 mm reaches -20.81 dB at 4.32 GHz; The reflectivity of the coating with the thickness of 1.5 mm is less than -10 dB between 8.56 GHz and 10.08 GHz.

[Key words] hollow microspheres; electroless nickel plating; Ni-P amorphous alloy; microwave absorbing properties

空心微球作为一种新型多功能材料, 具有颗粒微细、中空、质轻、绝缘、耐高温、耐腐蚀等性能, 而且由于其成本低廉, 易于得到, 已经广泛应用于航天、航海、化学、涂料、建材等方面。如果对这种无机粉体进行表面金属化, 使其作为隐身涂层的填料使用, 有利于降低基体的密度, 有望实现吸波材料“薄、轻、宽、强”的目标^[1-3]。于美^[4]、张振华^[5]、Z. W. Liu^[6]和葛凯勇^[7]等人利用化学镀方法在玻璃微珠表面镀覆 Ni-P 合金镀层, 并对其电磁波吸收特性进行了研究。由于空心微珠粒径小, 比表面积大, 在镀液中反应剧烈, 易造成镀液分解并在器壁上析出金属镀层, 致使大多数研究工作得到的镀层较薄, 使其吸波特性受到限制。

笔者采用化学镀方法在空心微珠表面均匀包覆了

Ni-P 合金镀层, 并对其电磁性能和吸波性能进行了研究。

1 试验

1.1 空心微珠化学镀镍工艺

采用化学镀方法对平均粒径为 $2\ \mu\text{m}$ 的空心微珠(由上海某公司提供)进行表面改性, 镀前处理工艺为: 超声波碱洗(65 °C, 15 min)→粗化(室温, 1 min)→烘干(150 °C, 10 min)→敏化(室温, 3 min)→活化(室温, 3 min)→还原(室温, 1 min), 每一步完成之后, 都用蒸馏水清洗 2 次, 以免将杂质带入下一步中。最后将处理完的空心微珠放入镀液中进行施镀。

化学镀液配方如下:硫酸镍 30 g/L,次亚磷酸钠 30 g/L,乳酸 30 mL/L,其它添加剂 10 g/L。

镀液的 pH 值为 4.6~4.8,反应温度为 86~88℃,为防止镀液分解,实现空心微珠的完整包覆,施镀过程中及时测定镀液里的镍离子浓度,当镀液中镍离子质量浓度降到 25 g/L 以下时进行补加,施镀 2 h 后,将样品过滤,水洗并低温烘干。

1.2 样品的表征

用 KYKY-2800 型扫描电子显微镜 (SEM)、Kevex-Sigma Level 4 型能谱仪 (EDS) 和 D/MAX-rB X 射线衍射仪 (XRD) 进行样品的表面形貌、成分与相组成分析;用美国 LakeShore 公司振动样品磁强计测定样品的磁滞回线,用 N5230A 矢量网络分析仪进行样品的电磁参数与吸波性能测试。

2 结果与讨论

2.1 化学镀空心微珠形貌及成分分析

图 1 为空心微珠施镀后的 SEM 及 EDS 图。由图 1a 和 b 可以看出,微珠粒径均匀,直径约为 2 μm 。经 2 h 化学镀处理后,微珠表面包覆上均匀致密的镀层。空心微珠化学镀后出现了团聚现象,这是由于微珠粒径小,比表面积大,随施镀时间延长,合金颗粒逐渐长大,镀层合金生长速度的差异造成空心微珠彼此相连。图 1c 的 EDS 图谱显示所得合金镀层中含 84.74% Ni 和 15.26% P (均为质量分数,后同),属于高磷镀层。

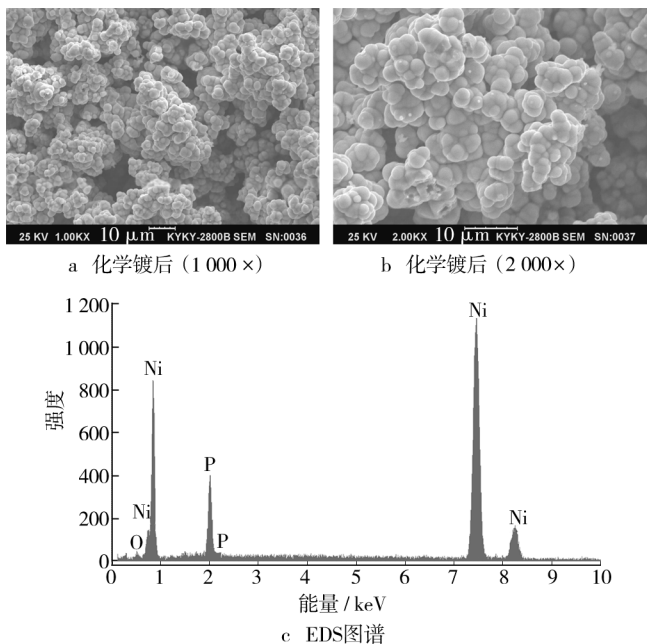


图 1 化学镀镍后空心微珠 SEM 及 EDS 图谱

Fig. 1 SEM and EDS patterns of the hollow microspheres after electroless nickel plating

2.2 化学镀空心微珠 XRD 分析

图 2 为空心微珠化学镀 Ni-P 合金前后的 X 射线衍射图。由图 2a 可知,空心微珠的结晶相主要是莫来石,同时含有少量石英成分,非晶相为玻璃体(主要为 Al_2O_3 和 SiO_2)。空心微珠经化学镀后 X 射线衍射图为非晶峰,见图 2b,该衍射峰比较宽, 2θ 在 $38^\circ\sim 52^\circ$ 之间,同时石英和莫来石的衍射峰已完全消失,说明空心微珠经 2 h 化学镀后表面已均匀包覆了较厚的非晶镀层,结合前述 EDS 图谱可知此镀层为 Ni-P 非晶合金。镀态高磷 Ni-P 合金结构通常呈非晶态。

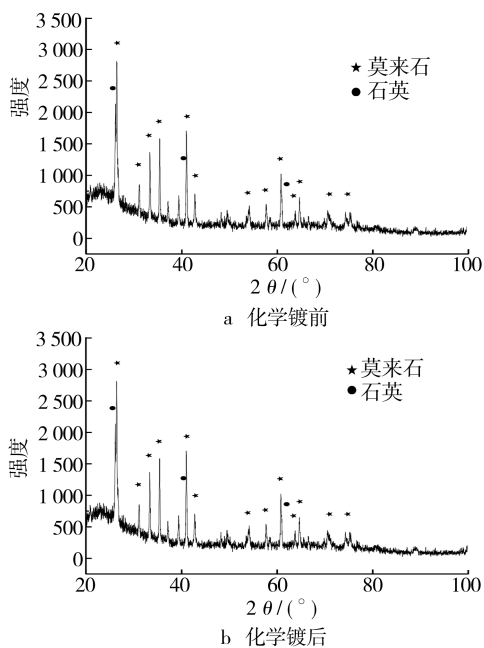


图 2 化学镀镍前后空心微珠 XRD 图谱

Fig. 2 XRD pattern of the hollow microspheres before and after electroless nickel plating

2.3 化学镀空心微珠磁性分析

由图 3 镀镍微珠的磁滞回线可知,合金镀层的饱和磁化强度 (M_s) 为 532.76 μemu , H_c 为 343.08 Oe。该镀镍微珠的矫顽力值高于文献[6] 和 [8] 中的数值。镀镍微珠的磁性能与磁性金属含量、镀层厚度、微观结构及微珠粒径等因素有关。在研究中,所得镍磷合金镀层较厚,且微珠粒径较小,这可能是导致其矫顽力较高的主要原因。材料磁滞损耗与矫顽力大小有关,矫顽力越大,磁滞损耗也越大,所以空心微珠经化学镀镍处理后有望用作吸波材料。

2.4 化学镀空心微珠电磁性能分析

复介电常数和复磁导率是吸波材料电磁特性的两个基本参数,是评价吸波材料性能优劣的主要依据。图 4a 和图 4b 分别是镀层的复介电常数和复磁导率曲线。从图 4a 可以看出, ϵ' 和 ϵ'' 随频率的变化没有呈现出很好的规律性,波动性比较大,但 ϵ' 在频率为 12

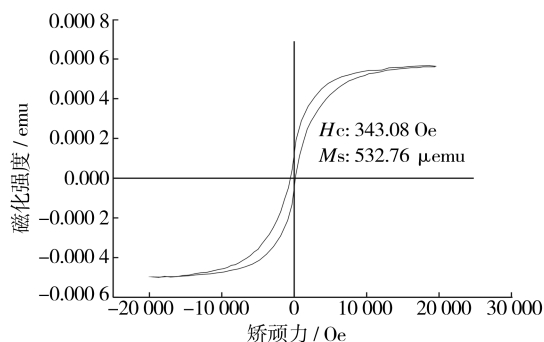


图 3 化学镀镍后空心微珠磁滞回线

Fig. 3 Hysteresis loops of hollow microspheres after electroless nickel plating

GHz 时出现了最大值 31.6, ϵ'' 在频率为 13 GHz 时出现了最大值为 15.5; 同样图 4b 显示的材料复磁导率曲线也出现了无规律的波动性, 在 14~15 GHz 范围内 μ' 和 μ'' 分别出现了最大值 1.29 和 0.27。在吸波材料中, 材料的电磁参数实部 (ϵ') 表示材料储存能量的能力, 而虚部表示材料对能量的损耗, 从吸波效果来看, 虚部 (ϵ'') 对介电常数和磁导率的贡献越大, 能量损耗也就越大。结合磁滞回线可知, 化学镀后空心微珠属于电磁损耗型材料。

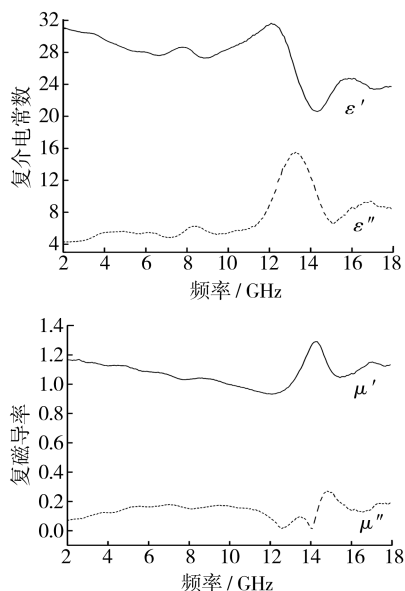


图 4 化学镀镍后空心微珠复介电常数和复磁导率

Fig. 4 Complex permittivity and complex permeability of hollow microspheres after electroless nickel plating

2.5 化学镀空心微珠吸波性能分析

将化学镀镍空心微珠与石蜡按照 7:3 质量比例制备得到吸波涂层, 其吸波曲线如图 5 所示。从图 5 可见, 该涂层的反射率随涂层厚度的增加呈下降趋势, 并且最大吸收向低频方向移动, 吸收频带变窄。1 mm 厚涂层的吸波性能较差, 当涂层厚度达到 1.5 mm 时, 反射率小于 -10 dB 的频宽在 8.56~10.08 GHz 之

间, 涂层厚度为 3 mm 时, 在 4.32 GHz 处达到最大吸收 -20.81 dB。

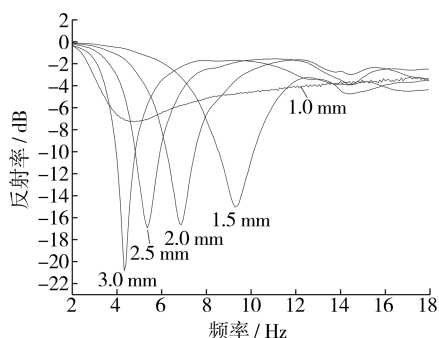


图 5 化学镀镍后空心微珠吸波曲线

Fig. 5 Wave absorbing curve of hollow microspheres after electroless nickel plating

空心微珠作为一种陶瓷绝缘介质, 其本身不具备吸收电磁波的特性, 当在其表面包覆一定厚度的 Ni-P 合金磁性金属膜时, 空心微珠便成为导电导磁的小球, 当它们在涂层中达到较高比例时互相接触的几率就会大大增加, 有利于形成微观导电网络, 宏观上表现为电导率的增加, 进而形成传导电流, 传导电流会引起磁性材料对电磁场能量的损耗; 另一方面由于空心微珠粒径与电磁波波长相比很小, 它对电磁波的散射也会消耗掉部分电磁波^[9]。如前所述, 研究所得微珠表面镀镍层均匀致密且微珠粒径相对较小, 这使得研究所得材料具有相对较好的吸收特性。

3 结论

1) 采用化学镀法在空心微珠表面包覆了均匀致密的 Ni-P 非晶合金镀层。磁滞回线测试结果表明, 微珠表面化学镀镍后 Ms 为 532.76 μemu, Hc 为 343.08 Oe。

2) 镀镍微珠制备的吸波涂层的电磁参数和吸波性能测试结果表明, 该材料具有较好的吸波性能, 当涂层厚度为 3 mm 时在 4.32 GHz 达到了最强吸收 -20.81 dB, 当涂层厚度为 1.5 mm 时在 8.56~10.08 GHz 内出现了小于 -10 dB 的较宽频带。良好的吸波性能与微珠表面包覆的均匀致密镍层和较小的微珠粒径有关。

[参 考 文 献]

- [1] 刘家琴, 吴玉程, 薛茹君. 空心微珠表面化学镀 Ni-Co-P 合金[J]. 物理化学学报, 2006, 22(2): 239.
- [2] Matsunaga T, Kim J K, Hardcastle S, et al. Crystallinity and Selected Properties of Fly Ash Particles[J]. Materials Science Engineering, 2002, 325(1/2): 333-343.

4 结语

随着红外隐身材料研究的快速发展,许多成熟的红外隐身材料技术已广泛应用于军事目的,并对战争格局产生了重要影响。新一代红外隐身材料的研制已在进行之中,未来红外隐身材料将具备强吸收、轻质、自清洁、耐化学战剂和结构简单的特点,并向可见、红外、激光、雷达等多频段兼容隐身方向发展。

[参 考 文 献]

- [1] 邱贞慧,彭著良,孙元宝. 现代伪装涂料的研究进展[J]. 表面技术,2005,34(1):5-7.
- [2] 赵印中,许雯,李林,等. 掺杂氧化物半导体在复合隐身方面的研究进展[J]. 真空与低温,2009,15(3):178-183.
- [3] 马格林,曹全喜,黄云霞. 红外和雷达复合隐身材料——掺杂氧化物半导体[J]. 红外技术,2003,25(4):77-80.
- [4] 哈恩华,黄大庆,王智勇,等. 雷达与红外兼容隐身材料的研究与进展[J]. 材料导报,2006,20(4):325-327.
- [5] 宋兴华,於定华,马新胜,等. 红外低发射率ATO粉末的制备及其特性研究[J]. 红外技术,2003,25(6):49-53.
- [6] 王自荣,余大斌,於定华,等. ITO涂料在8~14 μm 波段红外发射率的研究[J]. 红外技术,1999,21(1):41-44.
- [7] 武晓威,冯玉杰,刘延坤,等. 制备工艺对锌铝氧化物(ZAO)粉末红外发射率的影响[J]. 材料科学与工艺,2010,18(2):279-283.
- [8] Shan Y, Zhou Y M, Cao Y, et al. Preparation and Infra-red Emissivity Study of Collagen-g-PMMA/ In_2O_3 Nanocomposite[J]. Materials Letters, 2004(58):1655-1660.
- [9] Wang Z J, Zhang J, Xu S H, et al. 1D Partially Oxidized Porous Silicon Photonic Crystal Reflector for Mid 2 Infra-red Application[J]. J PhysD: ApplPhys, 2007, 40:4482-4484.
- [10] 张民,杨小静,刘名扬. 红外隐身一维光子晶体结构反射特性的理论分析[J]. 装甲兵工程学院学报,2009,23(5):89-91.
- [11] 费逸伟,李广平,李争鸣,等. 相变材料及其在热红外伪装领域的应用研究[J]. 红外技术,2007,29(6):328-332.
- [12] 胡传圻. 隐身涂层技术[M]. 北京:化学工业出版社,2004.
- [13] 邓春涛. 热红外伪装技术的现状与发展[J]. 现代兵器,1990(2):29-32.
- [14] McKinney R A, Bryant Y G, Colvin D P. Method of reducing infrared viewability of objects: US, 6373058[P]. 2002-04-16.
- [15] 李春华,齐暑华,张剑,等. 高分子材料在红外隐身中的应用[J]. 国外塑料,2005,23(1):26-30.
- [16] 李靖宇,杜仕国,施冬梅,等. 红外隐身涂料粘合剂的研究进展[J]. 表面技术,2009,38(4):72-73.
- [17] Calvert R L, Gagliardi J A, McLachlan A D. Surface Coatings for Low Emittance in Thermal Surveillance Band: AR 20032929[P]. 1984.
- [18] 丽江涛,姜卫陵,赵云峰. 红外隐身涂料的研究进展[J]. 宇航材料工艺,2000,30(5):15-18.
- [19] 李永明,肇研. 涂料用粘结剂的热辐射性能评定[J]. 红外技术,1994,16(3):32-34.
- [20] 董延庭,张捷,翁小龙,等. 高透明红外隐身涂料粘合剂的研制[J]. 中国涂料,2005,20(3):14-17.
- [21] 邵春明,徐国跃,郭腾超,等. 改性聚乙烯作为低红外辐射材料的研究[J]. 红外技术,2008,30(7):412-415.
- [22] 吴广文,陈宏书,胡志毅,等. 低发射率羟基丙烯酸树脂的合成[J]. 化工新型材料,2007,35(4):78-79.
- [23] Tului M, Valle R, Morton, et al. Composite with a Low Emissivity in the Medium and Far Infrared, and with a Low Reflectivity in the Visible and Near Infrared: US Pat, 7070857[P]. 2006.
- [24] 黄亮,姜涛. 智能隐身材料的研究现状及发展趋势[J]. 国防科技,2008,29(3):7-11.
- [25] Andrew Crowson. Smart Materials and Structures: An Armyperspective. Proceedings of Conference on Recent Advance in Adaptive and Sensory Materials and Their applications(R). 1992. (余不详)
- [26] 张升康,陈重,冯来,等. 表面控温红外智能隐身材料系统的研制[J]. 表面技术,2004,33(1):63-64.
- [27] 于海涛. 导电高分子材料在智能隐身技术中的应用[J]. 中国涂料,2010,48(2):26-29.

(上接第65页)

- [3] 逢剑锋. 空心微珠及其表面化学镀镍[J]. 科技信息,2009,3:54.
- [4] 于美,刘建华,李松梅,等. 空心玻璃微球镍镀层的制备及其电磁性能[J]. 材料工程,2009,6:1-4.
- [5] 张振华,孟锦宏,曹晓晖. 空心玻璃微珠表面金属化及电磁性能[J]. 表面技术,2006,35(5):10-11.
- [6] Liu Z W, Phua L X, Liu Y, et al. Microwave Characteristics of Low Density Hollow Glass Microspheres Plated with Ni Thin-film[J]. Journal of Applied Physics, 2006, 100(9):45-51.
- [7] 葛凯勇,王群,毛倩瑾,等. 空心微珠表面改性及其吸波特性的研究[J]. 功能材料与器件学报,2003,9(1):67-70.
- [8] 杨文彬,张冰杰,沈丹,等. 空心玻璃微珠表面化学镀Ni-P合金磁性涂层的研究[J]. 功能材料,2007,11(38):1856-1858.
- [9] 胡传圻. 隐身涂层技术[M]. 北京:化学工业出版社,2004.