

# Ni-P 化学镀制备钡铁氧体基红外-微波一体化隐身材料

武晓威, 冯玉杰, 韦韩, 刘延坤

(哈尔滨工业大学 市政环境工程学院 环境科学与工程系, 哈尔滨 150090)

**摘要:** 为使钡铁氧体粉末具有红外隐身性能, 采用化学镀工艺在钡铁氧体表面镀 Ni-P 合金, 系统研究了化学镀制备工艺对钡铁氧体复合粒子红外发射率的影响. 得出了镀 Ni-P 合金的最佳工艺条件为: 硫酸镍 30g/L, 次亚磷酸钠 20g/L, 柠檬酸钠 70g/L, 硫酸铵 50g/L, 反应温度 85℃, pH 值为 10.0. 借助于 XRD、SEM 等分析测试手段对样品的晶体结构、粒径及表面形貌进行了表征, 利用 FT-IR 的漫反射系统以及矢量网络分析仪对材料的红外发射率和微波吸收性能进行了测试, 结果表明: 钡铁氧体表面包覆了完整的 Ni-P 合金镀层; 钡铁氧体复合粒子在 8~14μm 的红外发射率最低降至 0.5910, 在 2~18GHz 频段内最大反射率为 -24.3dB, 大于 -10dB 的吸收频带宽约 2.8GHz, 具有良好的红外和微波隐身性能; 钡铁氧体复合粒子有望实现红外-微波一体化隐身.

**关键词:** 钡铁氧体; 化学镀 Ni-P; 红外发射率; 吸波性能

中图分类号: O472

文献标识码: A

## Preparation of IR and Microwave Absorbing Barium Ferrite Material by Electroless Ni-P Plating

WU Xiao-Wei, FENG Yu-Jie, WEI Han, LIU Yan-Kun

(Harbin Institute of Technology, Municipal & Environmental School, Environmental Science & Engineering Department, Harbin 150090, China)

**Abstract:** In order to obtain IR absorption property, Ni-P was coated on barium ferrite powder by electroless plating, and the influence of electroless plating process on IR emissivity of barium ferrite powder was studied. The micrograph and structure of samples were studied by means of SEM and XRD. The IR and microwave absorption properties of powders were analyzed by FT-IR and Vector Network Analyzer. The optimal technology parameters are as follows, the concentration of NiSO<sub>4</sub> is 30g/L, the concentration of Na<sub>3</sub>PO<sub>3</sub> is 20g/L, the concentration of sodium citrate is 70g/L, the concentration of (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> is 50g/L, reaction temperature is 85℃ and pH is 10.0. And the results show that a uniform and compact Ni-P coating is plated onto barium ferrite. The IR and microwave absorption properties of Ni-P coated barium ferrite are greatly improved. IR emissivity of the powder decreases to 0.5910 at 8~14 μm wavelength, and the maximum reflection is -24.3dB at 2~18GHz. The bandwidth (>10dB) is about 2.8GHz.

**Key words:** barium ferrite; electroless Ni-P plating; IR emissivity; microwave absorption properties

随着探测和制导技术的不断发展, 单功能隐身材料已难以满足实战的需要, 多功能隐身材料已成为隐身材料研究的发展方向. 隐身技术包括雷达波、红外、可见光及声隐身等. 在当代军事探测和制导技术中雷达和红外是两种最普通和最主要的技术. 红外-微波兼容的多功能隐身材料在多功能隐身材料的研制中开展最早, 报道最多<sup>[1-12]</sup>. 红外-微波兼容的多功能隐身材料要求在可见光和近红外有伪装作用, 对微波有

高吸收低反射, 在热红外波段有低发射率. 目前可应用的热红外隐身材料和雷达隐身材料都不能达到上述要求. 世界发达国家正在积极开展新型红外/雷达多功能隐身材料的研究, 其中涂敷型多功能隐身材料是近期国内外研究的热点和难点<sup>[10-12]</sup>.

钡铁氧体是目前研究较多也比较成熟的吸波材料之一<sup>[13-15]</sup>. 钡铁氧体是一种双复介质, 它不但具有一般介质材料所具有的欧姆损耗、极化损耗、离子和电子共

振损耗,还具有铁氧体特有的畴壁共振损耗、磁矩自然共振损耗和离子共振损耗,因此钡铁氧体至今仍是微波吸收材料的主要成分之一. 钡铁氧体材料在高频下具有较高的磁导率,而且电阻率也很大,因而电磁波易于进入并快速衰减,被广泛应用于雷达吸波材料领域中. 但是纯的钡铁氧体粉末存在红外发射率高,微波吸收频带狭窄,吸收能力差的缺点,限制了它在红外/雷达兼容的多功能隐身材料领域的应用. 因此,一般情况下都把钡铁氧体制成复合钡铁氧体,以期展宽其隐身频带,增强红外伪装能力. 目前国内外都采用各种办法对钡铁氧体的性能加以改进,其中钡铁氧体的表面金属化改性<sup>[16-20]</sup>便是发展趋势之一.

本工作采用化学镀工艺在钡铁氧体粉末表面镀 Ni-P 金属合金,并系统研究了化学镀制备工艺对钡铁氧体复合粒子红外发射率的影响,期望得到性能优异的红外-微波一体化隐身材料.

1 实验

1.1 样品的制备

实验用钡铁氧体粉末为实验室自制的 M 型钡铁氧体,平均粒径为 20 $\mu\text{m}$ ,其余均为分析纯试剂. 钡铁氧体粉末在进行化学镀之前要进行前处理工艺,传统的工艺包括除油清洗、粗化、敏化、活化和还原 5 个步骤,本实验采用的是敏化、活化一步法,使用硝酸银溶液作为活化液. 实验中选用硫酸镍作为主盐,次亚磷酸钠作为还原剂,硫酸铵为缓冲剂,柠檬酸钠作络合剂,硫脲作为缓冲剂,用氨水调节镀液的 pH 值.

本实验采用正交试验法,共考察 6 个因素,包括:硫酸镍的浓度、柠檬酸钠的浓度、次亚磷酸钠的浓度、硫酸铵的浓度、反应温度和镀液 pH 值. 每个因素考察 5 个水平,因素水平设计如表 1 所示. 利用  $L_{25}(5^6)$  正交设计表格,进行 6 因素 5 水平的实验设计,如表 1. 镀液总体积为 500mL,装载量为 2g/L.

1.2 结构与性能分析

采用日本岛津 D/max-rA 转靶 X 射线衍射仪和

日本 HITACHI 生产的 S-3000N 型扫描电子显微镜对材料的物相结构和表面形貌进行表征.

通过 Perkin Elmer Spectrum One 傅立叶变换红外光谱仪的漫反射装置,对材料的红外发射率进行测试. 测试原理:根据能量守恒定律,电磁波投射到不同介质的交界面上发生反射、透射和吸收后,有:

$$\alpha + \rho + \tau = 1 \tag{1}$$

式中: $\alpha$  为吸收率; $\rho$  为反射率; $\tau$  为透射率.

再由基尔霍夫定律: $\alpha = \varepsilon$ ,  $\varepsilon$  为物体的红外发射率,对不透明体: $\tau = 0$ ,则  $\varepsilon = 1 - \rho$ ,代入反射率数值即得发射率大小.

利用 HP8722-ES 全自动矢量网络分析仪测定样品的电磁参数,测试的频率范围为 2 ~ 18GHz. 根据公式,用 Matlab 编程计算出一定厚度的样品在不同的频率上的反射率,研究 Ni-P 合金镀层对钡铁氧体微波吸收特性的影响.

2 结果与讨论

2.1 正交实验结果

通过化学镀制备出的样品,经过傅立叶变换红外光谱仪测试后,实验结果见表 2.

2.2 数据的正交设计分析

对正交实验结果采用逐步回归法进行二次回归分析,分析结果见表 3.

从表 3 中数据可以看出,单因素对化学镀后样品的红外发射率影响最大的是还原剂的浓度,其次是主盐的浓度和 pH 值,络合剂的浓度、缓冲剂的浓度和温度对发射率的影响较小. 根据表 2 和表 3 的正交实验结果可以得出:实验 6 制备出的样品的红外发射率最低,为 0.5910,相应的水平组合(主盐浓度为 30g/L,还原剂浓度为 20g/L,络合剂浓度为 70g/L,缓冲剂浓度为 50g/L,温度为 85 $^{\circ}\text{C}$ ,pH 值为 10.0)是最好的水平搭配,即为最优的工艺参数.

根据这个最优条件,制备了钡铁氧体表面镀 Ni-P 合金复合粉末材料,对此复合粉末进行系列表征.

表 1  $L_{25}(5^6)$  因素-水平表  
Table 1  $L_{25}(5^6)$  factor-level form

Level	Factor					
	Main salt	Reducing agent	Complexing agent	Buffer agent	Temperature	pH value
1	20	20	60	40	75	8.0
2	30	30	70	50	80	8.5
3	40	40	80	60	85	9.0
4	50	50	90	80	90	9.5
5	60	60	100	90	95	10.0

表 2 正交实验结果  
Table 2 Orthogonal experiment results

Item No.	Factor						Results (emissivity)
	Main salt salt /(g · L <sup>-1</sup> )	Reducing agent /(g · L <sup>-1</sup> )	Complexing agent/(g · L <sup>-1</sup> )	Buffer agent /(g · L <sup>-1</sup> )	Temperature /℃	pH value	
1	20	20	60	40	70	8.0	0.793
2	20	30	70	50	75	9.0	0.798
3	20	40	80	60	80	9.0	0.800
4	20	50	90	70	85	9.5	0.745
5	20	60	100	80	90	10.0	0.713
6	30	20	70	50	85	10.0	0.591
7	30	30	80	70	90	8.0	0.762
8	30	40	90	80	70	8.5	0.803
9	30	50	100	40	75	9.0	0.751
10	30	60	60	50	85	9.5	0.787
11	40	20	80	70	75	9.5	0.618
12	40	30	90	40	80	10.0	0.820
13	40	40	100	50	85	8.0	0.855
14	40	50	60	60	90	8.5	0.846
15	40	60	70	90	75	9.0	0.848
16	50	20	90	50	90	9.0	0.820
17	50	30	100	60	70	9.5	0.792
18	50	40	50	70	75	10.0	0.827
19	50	50	70	80	80	8.0	0.820
20	50	60	80	40	90	9.0	0.825
21	60	20	100	70	80	8.5	0.817
22	60	30	60	80	85	9.0	0.838
23	60	40	70	40	90	9.5	0.835
24	60	50	80	50	70	10.0	0.803
25	60	60	90	60	80	8.0	0.819

表 3 数据正交设计分析表  
Table 3 Orthogonal design analysis

Item	Factor						Results (emissivity)
	Main salt /(g · L <sup>-1</sup> )	Reducing agent/(g · L <sup>-1</sup> )	Complexing agent/(g · L <sup>-1</sup> )	Buffer agent /(g · L <sup>-1</sup> )	Temperature /℃	pH value	
1	0.770	0.727	0.818	0.805	0.808	0.810	—
2	0.738	0.802	0.778	0.813	0.763	0.816	—
3	0.797	0.824	0.762	0.769	0.809	0.714	—
4	0.817	0.793	0.801	0.800	0.770	0.755	—
5	0.822	0.798	0.786	0.758	0.795	0.750	—
Range	0.084	0.097	0.056	0.055	0.046	0.066	—

2.3 化学镀前后钡铁氧体粉末的物相结构分析

图 1 为钡铁氧体粉末的 XRD 图谱,可以看出:钡铁氧体(BaFe<sub>12</sub>O<sub>19</sub>)为六角晶系磁铅石型结构,属空间群 M 型钡铁氧体.图 2 为 450℃ × 1h 热处理后钡铁

氧体镀 Ni-P 合金粉末的 XRD 图谱.由图 2 可见:化学镀 Ni-P 后钡铁氧体的衍射峰明显减少,衍射峰强度减弱,这是由于一定厚度的 Ni-P 镀层降低了钡铁氧体的衍射强度,并且在 40° ~ 50°之间出现多个新的衍

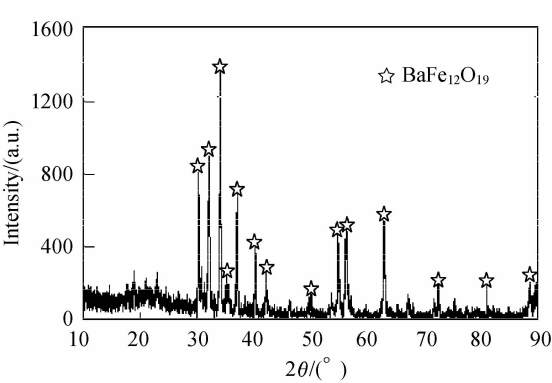


图 1 钡铁氧体粉末的 XRD 图谱  
Fig. 1 XRD pattern of barium ferrite powders

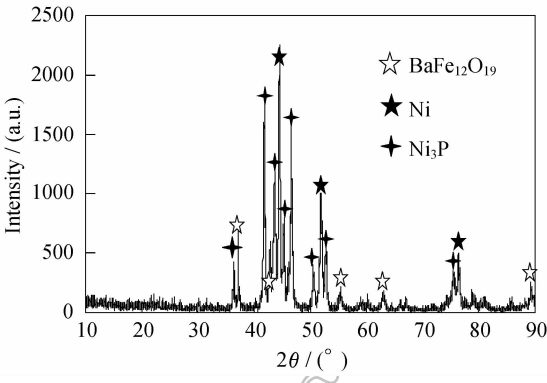


图 2 钡铁氧体复合粉末的 XRD 图谱  
Fig. 2 XRD pattern of electroless Ni-P coated barium ferrite powders

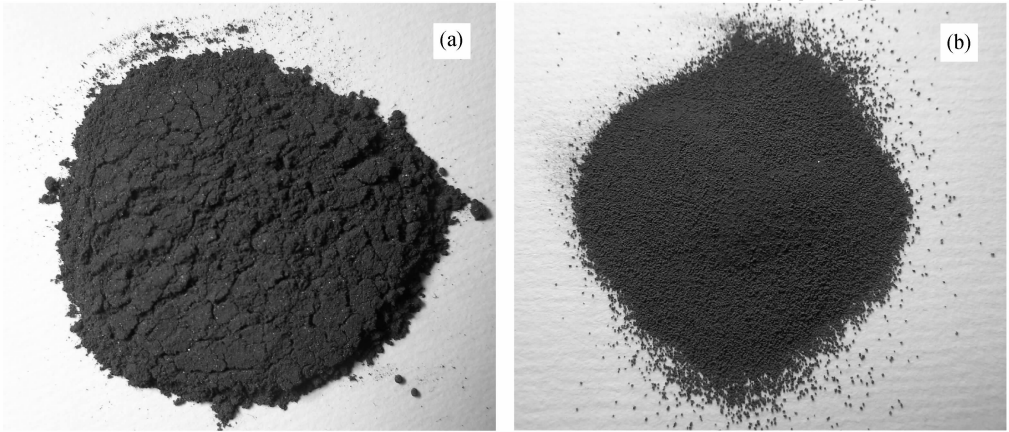


图 3 化学镀 Ni-P 前后钡铁氧体粉末的宏观外貌照片  
Fig. 3 Macroscopical photographs of electroless Ni-P coated barium ferrite powders  
(a) Before coating; (b) After coating

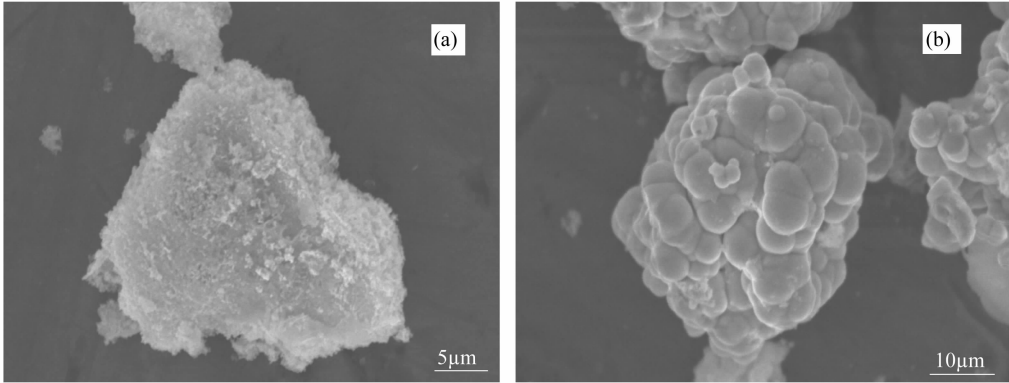


图 4 化学镀 Ni-P 前后钡铁氧体粉末的微观 SEM 照片  
Fig. 4 SEM micrographs of electroless Ni-P coated barium ferrite powders  
(a) Before coating; (b) After coating

射峰,经过标定为 Ni 和  $\text{Ni}_3\text{P}$  的衍射峰. 说明经过化学镀后,在钡铁氧体粉末表面形成了 Ni-P 合金薄膜,镍磷以固熔体的形式存在.

2.4 化学镀前后钡铁氧体粉末的形貌分析

利用普通的数码相机对钡铁氧体粉末和钡铁氧体复合粉末进行拍照,得到钡铁氧体粉末样品在化学

镀镍磷前后的宏观外貌,如图 3. 由图可见,在化学镀前,样品表现呈粉末状,颜色为棕红色. 镍磷化学镀后,样品仍然为粉状,样品的颜色变为灰黑色. 用磁铁检验样品,化学镀前,样品粒子并不随磁铁的移动而产生磁移;化学镀后,样品粒子随着磁铁的移动而产生磁移,说明化学镀后钡铁氧体复合粉末具有磁性.

对化学镀前后的粉末样品用扫描电子显微镜进行微观形貌分析,如图 4. 由图可以看出,化学镀前钡铁氧体颗粒为三角形,表面絮状物不光滑,粒径在  $20\mu\text{m}$  左右. 化学镀后钡铁氧体颗粒尺寸变大、镀层较致密均匀、包覆完整,由于 Ni 和 P 生长速度不均匀而出现少量突起,甚至游离的 Ni-P 合金颗粒吸附而形成瘤状凸起物. 这说明施镀工艺得到的镀层质量好,达到了修饰钡铁氧体表面的目的.

## 2.5 粉末的红外发射率分析

钡铁氧体粉末和钡铁氧体复合粒子在  $8 \sim 14\mu\text{m}$  的红外发射率图谱如图 5 和图 6 所示. 统计图 5 和图 6 的所有发射率数据,得出钡铁氧体粉末和钡铁氧体复合粒子在  $8 \sim 14\mu\text{m}$  的平均红外发射率分别为 0.8542 和 0.5910.

红外发射率测试结果表明:钡铁氧体复合粉末在  $8 \sim 14\mu\text{m}$  的红外发射率明显低于钡铁氧体粉末,复合材料的红外发射率从 0.8542 降至 0.5910. 究其原因,主要是由于材料的红外发射率是材料表面特性的函数<sup>[21]</sup>,而钡铁氧体经过 Ni-P 包覆后, Ni-P 金属合金膜填充了钡铁氧体的表面缺陷使其表面光滑平整度得到有效提高,特别是金属 Ni-P 合金对红外光具有较强的反射率,减小了薄膜下钡铁氧体粒子对入射光的吸收,另一方面由于这种金属薄膜改变了钡铁氧体表面原子和化学键的运动方式,使原来处于热红外波段的吸收峰发生了减弱<sup>[22,23]</sup>,从而使复合材料的红外发射率降低,具有良好的红外隐身性能.

## 2.6 粉末对电磁波的吸收

根据电磁理论,材料的反射率 ( $R/\text{dB}$ ) 可由下式得到:

$$R(\text{dB}) = 20\lg \left| \frac{Z_{\text{in}} - Z_0}{Z_{\text{in}} + Z_0} \right| = 20\lg \left| \frac{Z_{\text{in}}/Z_0 - 1}{Z_{\text{in}}/Z_0 + 1} \right| \quad (2)$$

当电磁波垂直入射样品时,其等效阻抗  $Z_{\text{in}}/Z_0$  为:

$$\frac{Z_{\text{in}}}{Z_0} = \sqrt{\mu/\varepsilon} \tanh \left[ j(\pi ft/c) \sqrt{\mu\varepsilon} \right] \quad (3)$$

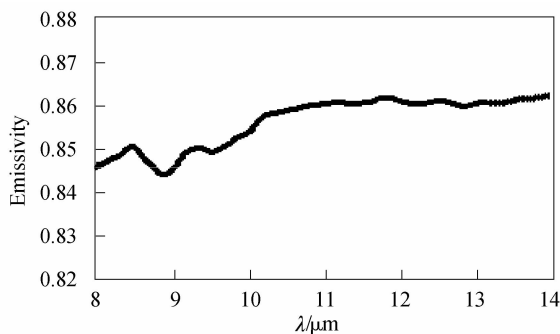


图 5 钡铁氧体粉末的红外发射率图谱

Fig. 5 IR emissivity spectrum of barium ferrite powder

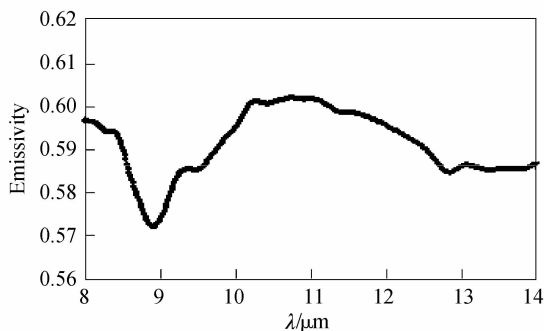


图 6 钡铁氧体复合粒子的红外发射率图谱

Fig. 6 IR emissivity spectrum of Ni-P coated barium ferrite powder

式中:  $Z_{\text{in}}$  为复合材料的阻抗;  $Z_0$  为自由空间阻抗;  $c$  为光速;  $t$  为厚度;  $f$  为电磁波频率;  $\varepsilon = \varepsilon' - \varepsilon''$  为复介电常数;  $\mu = \mu' - j\mu''$  为复磁导率.

将化学镀 Ni-P 合金前后钡铁氧体粉末的电磁参数代入到 (2) 和 (3) 式中, 假设试样厚度  $d = 2\text{mm}$ , 用 Matlab 编程计算出样品在不同频率上的反射率, 研究化学镀 Ni-P 合金对钡铁氧体微波吸收特性的影响, 并将结果绘制成反射率随频率的变化曲线, 如图 7 所示.

由图 7 可见, 钡铁氧体粉末的吸波性能很差, 衰减最大频率出现在  $15.8\text{GHz}$ , 衰减值为  $-1.3\text{dB}$ ; 大于  $10\text{dB}$  和大于  $5\text{dB}$  的吸收频宽均为 0. 镍磷复合镀以后, 钡铁氧体复合粒子对电磁波的吸收有一定的提高, 衰减最大频率出现在  $3.4\text{GHz}$ , 衰减值为  $-5.54\text{dB}$ . 钡铁氧体复合粒子经过  $450^\circ\text{C} \times 1\text{h}$  热处理后吸波性能显著提高, 拓宽了在  $2 \sim 18\text{GHz}$  范围内的吸波带宽, 大于  $10\text{dB}$  的吸收带宽达到  $2.8\text{GHz}$ , 大于  $5\text{dB}$  的吸收带宽则高达  $4.2\text{GHz}$ , 最大吸收出现在  $8.0\text{GHz}$ , 衰减值为  $-24.3\text{dB}$ . 究其原因: 主要是因为钡铁氧体原样的复介电常数和磁导率都很小, 电磁性能很弱. 镀 Ni-P 后钡铁氧体粉末的电磁参数得到了显著提高, 其中复介电常数的提高是因为钡铁氧体表面的金属化, 使在钡铁氧体颗粒间的空间电荷极化的缘故; 而复磁导率的增大则是因为 Ni-P 合金具有较强的磁性能. 总之, 通过对钡铁氧体表面化学镀 Ni-P 合金可以提高钡铁氧体的电磁损耗, 增强材料的吸波性能.

## 3 结论

1) 利用正交实验设计法发现, 单因素对包覆后样品的红外发射率影响最大的是还原剂的浓度和主盐的浓度, 当主盐浓度为  $30\text{g/L}$ , 还原剂浓度为  $20\text{g/L}$ , 络合剂浓度为  $70\text{g/L}$ , 缓冲剂浓度为  $50\text{g/L}$ , 温度为  $85^\circ\text{C}$ , pH 值为 10.0 时, 复合粒子的红外发射率最低.

2) 钡铁氧体粉末在  $8 \sim 14\mu\text{m}$  波段的平均红外发射率为 0.8542, 镀 Ni-P 合金层后其平均红外发射率

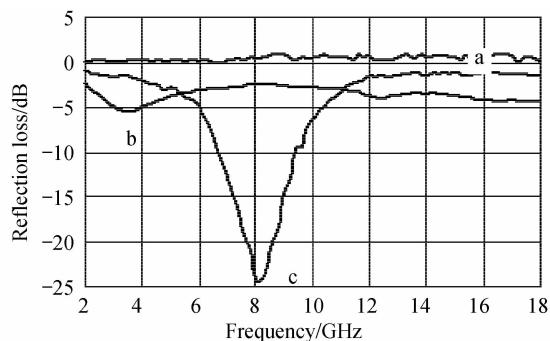


图7 化学镀 Ni-P 合金前后钡铁氧体粉末的吸波曲线

Fig.7 Microwave absorption curves of Ni-P coated barium ferrite powders

(a) Barium ferrite powder; (b) Ni-P coated barium ferrite powder; (c) Ni-P coated barium ferrite powder heat-treated at 450°C for 1 h

降至-24.3dB,说明表面改性的方法可以使钡铁氧体具有较好的红外隐身性能。

3) 化学镀 Ni-P 合金后钡铁氧体的吸波性能提高,吸波频段宽化,在 2~18GHz 频段内的最大反射率为 -24.3dB,大于 10dB 的吸收带宽可达 2.8GHz,大于 5dB 的吸收带宽可达 4.2GHz. 钡铁氧体镀镍磷复合粒子有望成为多波段兼容的优质隐身材料。

#### 参考文献:

[1] 谢国华,吴瑞彬,吴伶芝,等. 宇航材料工艺, 2001, **31**(4): 5-10.  
 [2] Pusch. Broad Band Camouflage Screen Having a Frequently Dependent Attenuation. US4743478, 1998.  
 [3] Stein E R, Park J S. *Polymer Composites*, 1991, **12**(4): 289.  
 [4] 张树海,荀瑞君. 华北工学院学报, 2002, **23**(2): 100-104.  
 [5] Barbaccia, Philip L. Radiative Counter measures Method. US635-2031, 2002.

[6] Boehne H. Coated Objected. DE3507889, 1986.  
 [7] 杨长胜,程海峰,李效东,等. 功能材料, 2005, **36**(5): 643-647.  
 [8] Czaja, Stan. Electromagnetic Radiation Absorber and Method For The Production There of. US5561428, 1996.  
 [9] Saito. Electromagnetic-wave Shielding and Light Transmitting Plate and Panel Laminated Plate. US6469440, 2002.  
 [10] Bechtold W. Production of camouflage material effective in visible, infrared and radar spectra comprises manufacturing textile support, removing surfactants and applying metal coating, primer and camouflage lacquer in my patents list. CH 692761, 2002.  
 [11] Aldissi. Super-wide band shielding materials. US 6379589, 2002.  
 [12] Lettington A H. Camouflage materials for military applications has infrared transparent layer formed on reflecting layer which reflects infrared radiation. DE3123754, 2003.  
 [13] 张晏清,张雄(ZHANG Yan-Qing, et al). 无机材料学报(Journal of Inorganic Materials), 2007, **21**(4): 861-866.  
 [14] Maeda A, Kume M. *Mater. Sci. Eng.*, 1996, **217**(2): 209.  
 [15] Avakyan P B, Nersesyan M D, Merzhanov A G. *Am. Ceram. Bull.*, 1996, **75**(2): 50-54.  
 [16] Haneda K, Miyakawa C, Goto K. *IEEE Transactions on Magnetics*, 1987, **23**(5): 3134-3136.  
 [17] Dishovsky N, Grigorova M. *Mater. Res. Bull.*, 2000, **35**(3): 406-407.  
 [18] 孟凡君,茹森焱,刘爱祥,等. 无机化学学报, 2003, **19**(2): 211-214.  
 [19] 阮圣平,吴凤清,王永为,等. 物理化学学报, 2003, **19**(3): 275-277.  
 [20] 徐徐坚,熊惟皓,曾爱香. 稀有金属材料与工程, 2007, **36**(1): 141-144.  
 [21] 刘家琴,吴玉程,薛如君. 物理化学学报, 2006, **22**(2): 239-243.  
 [22] 戴光平. 四川兵工学报, 1996, **17**(4): 2-3.  
 [23] 周钰明,单云,曹勇,等. 高等学校化学学报, 2004, **25**(5): 966-970.