

钡铁氧体表面化学镀 Ni - P 合金的制备及性能

武晓威^{1,2}, 冯玉杰¹, 刘延坤¹, 韦 韩¹

(1. 哈尔滨工业大学 市政环境工程学院, 哈尔滨 150090, wuxiaowei415@yahoo.com.cn;

2. 哈尔滨师范大学 地理科学学院, 哈尔滨 150025)

摘 要: 为提高钡铁氧体的吸波性能, 以钡铁氧体为芯材, 采用化学镀的方法制备表面包覆 Ni - P 镀层的钡铁氧体复合粒子. 并利用 XRD、SEM、EDS 及矢量网络分析仪对其晶体结构、表面形貌、成分、电磁吸收性能进行分析. 结果表明: 钡铁氧体表面包覆完整的 Ni - P 合金镀层, 化学镀工艺显著改善材料的电磁性能, 并提高材料对电磁波的吸收能力, 镀后复合粒子在 2 ~ 18 GHz 频段内, 最大反射率为 -24.3 dB, 大于 -10 dB 的吸收频带宽约 2.8 GHz.

关键词: 钡铁氧体; 化学镀; Ni - P 合金; 吸波性能

中图分类号: O472

文献标志码: A

文章编号: 0367 - 6234(2010)04 - 0584 - 04

Preparation and properties of electroless Ni - P coated barium ferrite powders

WU Xiao-wei^{1,2}, FENG Yu-jie¹, LIU Yan-kun¹, WEI Han¹

(1. School of Municipal and Environmental Engineering, Harbin Institute University of Technology, Harbin 150090, China, wuxiaowei415@yahoo.com.cn; 2. College of Geographical Sciences, Harbin Normal University, Harbin 150025, China)

Abstract: In order to improve the microwave absorption properties, the compound particles of Ni - P coated barium ferrite were prepared by electroless plating. The structure, morphology, composition and microwave absorption properties of the Ni - P coated powders were investigated by X - ray diffraction (XRD), scanning electron microscopy (SEM), energy dispersive analysis of X - rays (EDS), and vector network analyzer. The results show that barium ferrite is successfully coated with Ni - P alloy and exhibits excellent microwave absorption properties. The maximum microwave absorption of the compound particles reaches -24.3 dB within 2 - 18 GHz. The bandwidth with the loss above -10 dB exceeds 2.8 GHz.

Key words: barium ferrite; electroless plating; Ni-P alloy; microwave absorption properties

钡铁氧体是目前研究较多也比较成熟的吸波材料之一^[1-6]. 钡铁氧体是一种双复介质, 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. 但是, 钡铁氧体作为微波吸收材料应用时存在着比重大、吸收频带狭窄, 吸收能力差的缺点. 通

过对钡铁氧体表面电磁改性处理, 可以提高材料对电磁波的吸收, 拓宽吸收频带, 满足隐身的要求. 因此, 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^[7-13]便是发展趋势之一.

本文利用化学镀工艺对钡铁氧体表面进行金属化改性, 得到了表面包覆完整 Ni - P 合金镀层的钡铁氧体表面改性材料. 用 X 射线衍射仪(XRD)和扫描电子显微镜(SEM)对粒子进行了表征, 用 HP - 8722ES 矢量网络分析仪在 2 ~ 18 GHz 频段内测量了含 60% 重量粒子试样的复介电常数和复磁导率, 并通过计算得到了微波吸收曲线.

收稿日期: 2008 - 07 - 28.

基金项目: 哈尔滨师范大学青年学术骨干资助计划项目 (KGB200906).

作者简介: 武晓威(1978—), 女, 博士研究生, 讲师;
冯玉杰(1966—), 女, 教授, 博士生导师.

1 实 验

1.1 钡铁氧体的制备

采用溶胶 - 凝胶自蔓延法制备钡铁氧体. 步骤如下:称取一定量的硝酸铁、硝酸钡,分别配制成一定摩尔浓度的溶液;按照既定的柠檬酸与金属离子的摩尔比,称取一定量柠檬酸配制成一定摩尔浓度的溶液. 然后在磁力搅拌器上分别将硝酸铁、硝酸钡溶液缓慢倒入柠檬酸溶液中,搅拌均匀后向混合溶液中滴加浓氨水,直至溶胶呈现适当 pH 值. 然后加入少量聚乙二醇 (PEG) 作为表面活性剂,以增加溶胶的稳定性和分散性. 将形成的溶胶置于 80 ℃ 水浴锅中静置 4 h,再在电子万用炉上蒸煮,溶胶脱水逐渐形成粘度大的凝胶,继续加热,凝胶膨胀冒出大量浓烟,以致自燃生成蓬松的树枝状的前驱体自燃粉,最后将前驱体研磨、高温煅烧,即可得目的产物钡铁氧体磁粉.

1.2 钡铁氧体化学镀 Ni - P 镀层材料的制备

1.2.1 钡铁氧体的表面预处理

化学镀前基体表面必须具有催化活性,这样才能引发化学沉积反应. 由于钡铁氧体表面不具备催化活性,必须通过在其表面预沉积一层本征催化活性的金属,使其表面具有催化活性后引发化学沉积. 本研究采用除油、粗化、AgCl 活化、还原的预处理方法使钡铁氧体表面预沉积一层具有催化活性的 Ag 层以获得具有催化活性的表面.

各预处理工序均在室温下使用机械搅拌器使反应均匀进行,并且钡铁氧体的加入量为 10 g/L,每步处理后,均用去离子水洗涤两次,防止上道工序的药品带入下一步反应而造成药品污染,还原后具有催化活性的钡铁氧体即可进行化学镀反应,其工艺流程如图 1 所示.

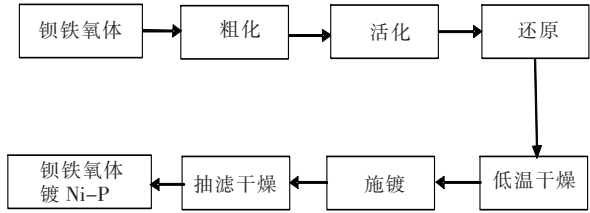
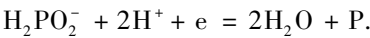
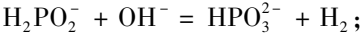
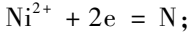


图 1 钡铁氧体粉体表面化学镀 Ni - P 的工艺流程

1.2.2 钡铁氧体化学镀 Ni - P 镀层材料的制备

采用碱性镀液的方法在钡铁氧体表面镀 Ni - P 合金. 镀液所用试剂均为分析纯,化学镀工艺及操作条件如下:按主盐硫酸镍 30 g/L、还原剂次亚磷酸钠 20 g/L、络合剂柠檬酸钠 70 g/L、缓冲剂硫酸铵 50 g/L 配制镀液,同时加入氨水调节镀液的 pH 值至 10.0. 将一定量表面预处理后的钡铁

氧体加入 85 ℃ 镀液中开始镀覆,为了防止钡铁氧体的沉降采用机械搅拌,待没有明显的气泡放出时真空抽滤、洗涤、烘箱 105 ℃ 干燥 2 h、煅烧 450 ℃ × 1 h 即得样品. 其中 Ni - P 合金镀层的沉积反应如下:



从以上反应可看出,在 Ni 金属析出的同时也伴随着 P 的共沉积,从而在钡铁氧体表面形成一层 Ni - P 合金镀层.

1.3 结构与性能分析

1.3.1 材料结构表征

采用日本岛津 D/max - rA 转靶 X - 射线衍射仪测定晶体结构,测试条件:管压为 35 kV,管电流为 25 mA, Cu (λ = 0.154 18 nm) 靶作为 X 射线源,扫描步长为 0.25/s,扫描范围为 20° ~ 90°. 利用日本 HITACHI 生产的 S - 3000N 型扫描电镜观察样品微粒的大小形状、分布状况和表面形貌,加速电压为 20 keV.

1.3.2 材料性能表征

将制得的钡铁氧体粉末和钡铁氧体镀 Ni - P 合金粉末分别与石蜡按照质量比 60:100 混合制成 2.00 mm 厚的块状,在 HP8722 - ES 全自动矢量网络参数扫频测试系统中,测定样品的复磁导率及复介电常数,扫描频率范围为 2 ~ 18 GHz,每隔 0.2 GHz 测量一次数据,可得复介电常数、复磁导率的实部和虚部 (ε'、ε''、μ'、μ'') 的数值. 根据公式,用 Matlab 编程计算出一定厚度的样品在不同频率上的反射率,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 化学镀 Ni - P 前后钡铁氧体的晶体结构分析

图 2 是化学镀 Ni - P 前后钡铁氧体粉末的 X 射线衍射谱线. 其中 (a) 为钡铁氧体粉末, (b) 为化学镀 Ni - P 后的钡铁氧体粉末, (c) 为经过 450 ℃ × 1 h 热处理 (b) 样品. 由图 2 (a) 中可以看出:钡铁氧体 (BaFe₁₂O₁₉) 是六角晶系磁铅石型结构,属空间群, M 型钡铁氧体,主要衍射峰位于 30.26°, 32.10°, 34.06°, 37.02° 和 56.42° 处; 由图 2 (b) 可以看出,钡铁氧体化学镀 Ni - P 后,钡铁氧体的衍射峰强度明显减小,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° 之间出现了一个非晶的馒头峰,峰型比较平滑,结合能谱分析表明为 Ni - P 非晶衍射

峰;分析图 2(c)发现,XRD 谱线中除了钡铁氧体衬底的衍射峰外,谱线中还出现了新的晶化相衍射峰,主要衍射峰位于 2θ 为 17.04° , 27.4° , 41.8° , 43.72° , 44.50° , 46.62° 和 51.92° 等处,经过标定证实新的衍射峰是 Ni 和 Ni_3P 的衍射峰.说明经过化学镀后,在钡铁氧体表面形成了 Ni - P 合金包覆层.

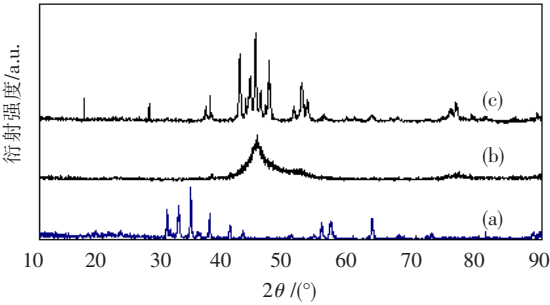


图 2 化学镀 Ni - P 前后钡铁氧体粉末的 XRD 图

2.2 化学镀 Ni - P 前后钡铁氧体的形貌与成分分析

为了确定化学镀 Ni - P 后镀层的元素组成,观察其表面形貌,对化学镀前后的钡铁氧体进行 EDS 和 SEM 分析.图 3,4 为化学镀前钡铁氧体的 SEM 和 EDS 图,图 5,6 为钡铁氧体化学镀 Ni - P 后表面 SEM 形貌及对应 EDS 能谱图.

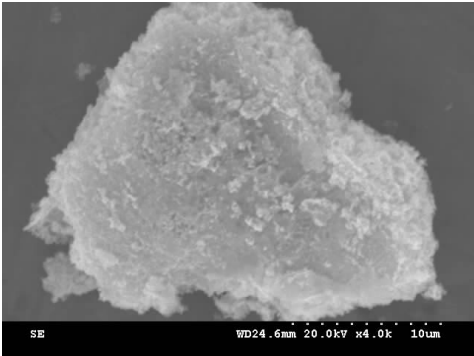


图 3 钡铁氧体的 SEM 图

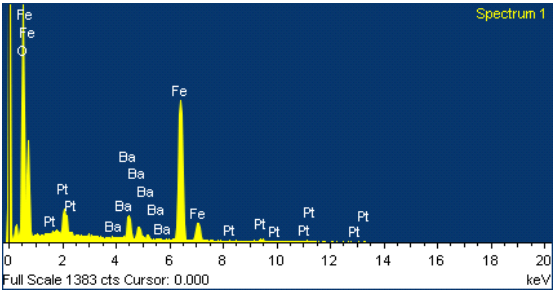


图 4 钡铁氧体粉末的 EDS 能谱图

比较图 4 和图 6 可知:钡铁氧体的主要成分是 Ba 和 Fe 的氧化物,并无 Ni、P 元素存在.谱图中的 Pt 是喷金所致,不是钡铁氧体中含有的物质. Ba、Fe 和 O 3 种元素的质量分数分别为

11.23%, 47.72%, 34.34%;钡铁氧体经化学镀 Ni - P 后表面含有 Ni 和 P 元素,因为经过 $450^{\circ}\text{C} \times 1\text{h}$ 热处理表面含有 O 元素, Ni、P 和 O 的质量分数分别为 74.11%, 8.7%, 17.2%. 由此表明,利用氯化银作活化剂在钡铁氧体表面化学镀 Ni - P 合金工艺可行.化学镀后钡铁氧体的 EDS 中只出现了 Ni、P 和 O 元素,说明 Ni - P 镀层较厚,包覆完整.

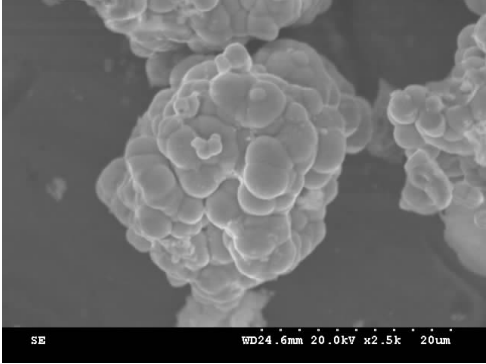


图 5 化学镀 Ni - P 后钡铁氧体粉末的 SEM 图

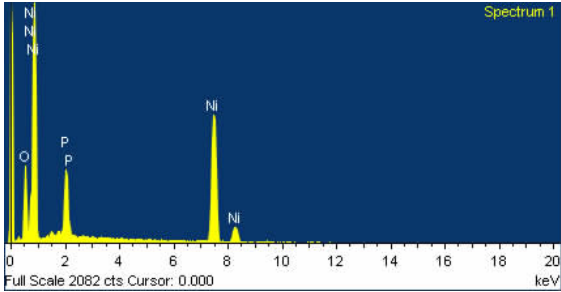


图 6 钡铁氧体镀 Ni - P 合金粉末的 EDS 能谱图

从 EDS 所对应的 SEM 照片观测分析,化学镀前钡铁氧体颗粒为三角形,表面为絮状物,不光滑,粒径在 $20\text{ }\mu\text{m}$ 左右.化学镀后钡铁氧体镀层较均匀,包覆完整,由于 Ni 和 P 生长速度不均匀而出现少量突起,使得游离的 Ni - P 合金颗粒吸附在一起形成瘤状物.

2.3 吸波性能分析

当电磁波垂直入射样品上时,其等效阻抗 Z_{in}/Z_0 为

$$\frac{Z_{\text{in}}}{Z_0} = \sqrt{\frac{\mu}{\varepsilon}} \tanh \left[j \left(\frac{2\pi ft}{c} \right) \sqrt{\mu \varepsilon} \right]. \quad (1)$$

反射率为

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

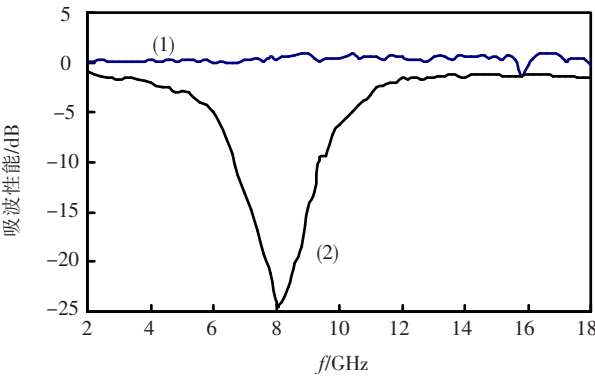
式中: Z_{in} 为复合材料的阻抗; Z_0 为自由空间阻

抗; c 为光速; t 为厚度; f 为电磁波频率; $\varepsilon = \varepsilon' - j\varepsilon''$,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式(1)和(2)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.各个产物的详细吸波数据见表 1.

从图 7 和表 1 中可以看出,钡铁氧体原样的吸波性能很差,衰减最大频率出现在 15.8 GHz ,衰减值为 -1.3 dB ;大于 10 dB 和大于 5 dB 的频宽均为 0 GHz .钡铁氧体镀 Ni-P 合金后吸波性能得到了优化,拓宽了在 $2\sim 18\text{ GHz}$ 范围内的吸波带宽, $>10\text{ dB}$ 的吸收带宽达到 2.8 GHz , $>5\text{ dB}$ 的吸收带宽则高达 4.2 GHz ,最大吸出

现在 8.0 GHz ,衰减值为 -24.3 dB .综上可知,镀 Ni-P 合金后钡铁氧体粉末的微波吸收能力显著提高.



(1) 为钡铁氧体粉末的吸波曲线;(2) 为经过 $450\text{ }^{\circ}\text{C} \times 1\text{ h}$ 热处理后的镀 Ni-P 合金钡铁氧体粉末的吸波曲线.

图 7 化学镀 Ni-P 合金前后钡铁氧体粉末的吸波曲线

表 1 化学镀 Ni-P 前后钡铁氧体粉末的吸波性能参数

镀 Ni-P 前后	最大衰减值	衰减最大频率	>10 dB 时的频宽	>5 dB 时的频宽
钡铁氧体	-1.3	15.8	0	0
Ni-P 包覆钡铁氧体	-24.3	8.0	2.8	4.2

3 结 论

1)采用溶胶-凝胶自蔓延法制得了钡铁氧体,并通过化学镀工艺对钡铁氧体表面进行金属化改性,制备了钡铁氧体镀 Ni-P 合金粉末. SEM 和 EDS 分析表明,化学镀后钡铁氧体表面包覆了完整的 Ni-P 合金镀层.

2)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 $2\sim 18\text{ GHz}$ 频段内的最大反射率为 -24.3 dB ,大于 -10 dB 的吸收带宽可达 2.8 GHz ,大于 -5 dB 的吸收带宽可达 4.2 GHz .

参考文献:

[1] QIU J X, LAN L Y, ZHANG H, *et al.* Microwave absorption properties of nanocomposite films of $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ and TiO_2 prepared by sol-gel method[J]. Mater Sci Eng,2006, 133(1/2/3): 191-194.

[2] SIMMS S, FUSCO V. Thin radar absorber using artificial magnetic ground plane[J]. Electronics Letters, 2005, 41(24): 1311-1313.

[3] PENG C H, HWANG C C, WAN J, *et al.* Microwave-absorbing characteristics for the composites of thermal-plastic polyurethane (TPU)-bonded NiZn-ferrites prepared by combustion synthesis method[J]. Mat Sci Eng B-Solid, 2005, 117(1): 27-36.

[4] 张晏清,张雄. 包覆钡铁氧体的多孔玻璃微珠吸波材料制备与性能[J]. 无机材料学报,2007,21(4):861-866.

[5] AVAKYAN P B, NERSESYAN M D, MERZHANOV A

G. New materials for electronic engineering[J]. Am Ceram Bull,1996,75 (2):50-54.

[6] HANEDA K, MIYAKAWA C, GOTO K. Preparation small particles of $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$ with high coercivity by hydrolysis of metal-organic complexes[J]. IEEE Transactions on Magnetics, 1987, 23 (5): 3134-3136.

[7] 葛凯勇,王群,毛倩瑾,等. 空心微珠表面改性及其吸波特性[J]. 功能材料与器件学报,2003, 9(3): 67-70.

[8] DISHOVSKY N, GRIGOROVA M N. On the correlation between electromagnetic waves absorption and electrical conductivity of carbon black filled polyethylenes[J]. Mater Res Bull,2000,35 (3):403-409.

[9] 孟凡君,茹森焱,刘爱祥,等. 替代 M-型钡铁氧体纳米粒子的微波吸收性能[J]. 无机化学学报,2002,18 (10):1067-1070.

[10] CHOI S H, OH J H, KO T. Preparation and characteristics of Fe_3O_4 -encapsulated BaTiO_3 powder by ultrasound-enhanced ferrite plating[J]. Journal of Magnetism and Magnetic Materials, 2004, 272 (3): 2233-2235.

[11] 徐坚,熊惟皓,曾爱香. 银催化化学镀合金包覆空心微珠粉体的制备[J]. 稀有金属材料与工程,2007, 36(1):141-144.

[12] 刘家琴,吴玉程,薛如君. 空心微珠表面化学镀 Ni-Co-P 合金[J]. 物理化学学报, 2006,22 (2):239-243.

[13] NARAYANAN T S N S, SELVAKUMAR S, STEPHEN A. Electroless Ni-Co-P ternary alloy deposits: Preparation and characteristics[J]. Surface and Coatings Technology, 2003, 172(2/3): 298-307.