

镀 NiCo/NiFe 碳纤维的制备及其吸波性能

李妍 乔小晶 任庆国 李旺昌

(北京理工大学爆炸科学与技术国家重点实验室,北京 100081)

文 摘 采用化学镀方法,在碳纤维表面镀覆了不同增重比的 NiCo 和 NiFe 合金,运用扫描电子显微镜、TG-DTA 热分析仪、傅里叶变换红外光谱仪、矢量网络分析仪对其进行研究。结果表明:当增重比达 80% 时,碳纤维表面形成一层连续的合金镀层;热分析显示,在空气中,镀覆 NiCo、NiFe 的碳纤维分别从 389.8℃ 和 392.9℃ 开始金属被氧化而导致增重;DTA 图中镀金属后碳纤维的起始分解及终了分解温度均提前了。化学镀 NiFe 的碳纤维红外消光性能和吸波性能优于化学镀 NiCo 的碳纤维,最大可达 8.25 dB,其与纳米材料混合后的吸波性能有明显提高,最大可达 9.9 dB。

关键词 化学镀,碳纤维,NiCo/NiFe,吸波性能

Preparation and Microwave Absorbing Properties NiCo/NiFe Coated Carbon Fibers

Li Yan Qiao Xiaojing Ren Qingguo Li Wangchang

(State Key Laboratory of Explosion Science and Technology, Beijing Institute of Technology, Beijing 100081)

Abstract Nickel-cobalt/iron coated carbon fibers with different weight increasing ratio were fabricated by electroless plating method. The metal coated carbon fibers were characterized by scanning electron micrography (SEM), TG-DTA thermal analysis, FTIR spectra and vector network analyzer. The results show that a continuous layer has already been formed when the ratio of weight increasing reaches 80%. The nickel-cobalt/iron coated carbon fibers began to be oxidized from 389.8℃ and 392.9℃, respectively. From the DTA image, we can see that the initial and final decomposition temperature of the carbon fibers becomes lower after being coated. The infrared extinction performance and microwave-absorbing property of nickel-iron coated carbon fibers with the maximum absorption of 8.25 dB is better than that of nickel-cobalt coated carbon fibers. The maximum absorption can reach 9.9 dB after mixing with nanomaterials.

Key words Electroless plating, Carbon fibers, Nickel-cobalt/ nickel-iron, Microwave-absorbing property

0 引言

碳纤维增强复合材料具有高的比强度、比模量和良好的高温性能及尺寸稳定性^[1-4]。为了进一步改善碳纤维的性能,增强其与金属、陶瓷基体的界面结合强度,提高磁导率、电导率,增加其对电磁波的散射和吸收能力,使其优异的力学、电学性能得到充分发挥,通常对其进行金属化表面处理。与其他在物体表面形成金属膜的技术相比,化学镀的方法应用广泛、比较成熟,并且设备简单、操作方便,涂层连续性、均匀性较好,目前是对碳纳米管、纳米碳纤维等纳米材料改性的主要方法^[5-8]。本文采用化学镀方法,在碳纤维表面镀覆不同增重比的 NiFe、NiCo 合金,研究其红外消光和厘米波吸波性能。

1 实验

1.1 试样与试剂

试样:碳纤维(聚丙烯晴基碳纤维,直径 6~7 μm)。

试剂:氯化钯(PdCl₂);氯化亚锡(SnCl₂);浓盐酸(HCl);硫酸镍(NiSO₄·7H₂O);硫酸亚铁铵[(NH₄)₂Fe(SO₄)₂·6H₂O];次亚磷酸钠(NaH₂PO₂·H₂O);硫酸铵[(NH₄)₂SO₄];酒石酸钾钠(KNaC₄H₄O₆·H₂O);氨水(NH₃·H₂O);硫酸钴(CoSO₄·6H₂O);柠檬酸钠(Na₃C₆H₅O₇·2H₂O),以上试剂均为分析纯。

1.2 化学镀 Ni-Fe 和 Ni-Co 工艺

(1)敏化活化:采用一步敏化活化法,将一定浓度的氯化亚锡,氯化钯,浓盐酸配制成敏化活化液,于 40~45℃ 水浴条件下,将碳纤维置于该溶液中敏化活化 4~6 min,用蒸馏水洗涤 2~3 遍。

(2) 解胶:将敏化活化后的碳纤维置于 30 ~ 40℃ 的盐酸溶液中解胶 5 min 后用蒸馏水洗涤 2 ~ 3 次。

(3) 化学镀:镀液基本配方及工艺条件^[9]见表 1。

表 1 镀液基本配方与工艺条件

Tab.1 Bath composition and plating condition for electroless plating

| 组分 | 硫酸镍 /g·L ⁻¹ | 硫酸钴 /g·L ⁻¹ | 硫酸亚铁 铵/g·L ⁻¹ | 次亚磷酸 钠/g·L ⁻¹ | 酒石酸钾 钠/g·L ⁻¹ | 硫酸铵 /g·L ⁻¹ | 柠檬酸钠 /g·L ⁻¹ | 氨水 | pH 值 | 温度 /℃ |
|-------|---------------------------|---------------------------|-----------------------------|-----------------------------|-----------------------------|---------------------------|----------------------------|----|--------|----------|
| Ni-Fe | 25 | - | 12.5 | 25 | 75 | 40 | - | 适量 | 9 ~ 10 | 65 ~ 80 |
| Ni-Co | 20 | 10 | - | 30 | 35 | 40 | 30 | 适量 | 9 ~ 10 | 70 ~ 80 |

1.3 分析与表征

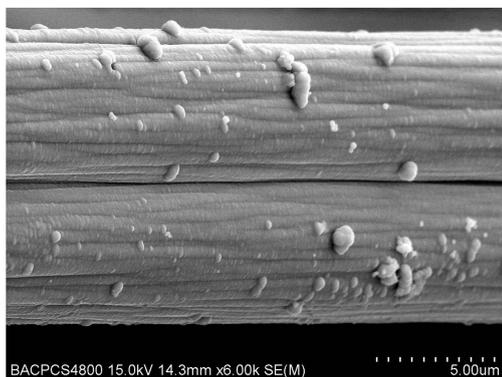
采用 HITACHI S-4800 冷场发射扫描电镜;采用日本精工 EXSTAR-6300 型 TG-DTA 热分析仪,空气气氛下,流速 30 mL/min,以 20℃/min 的速率从室温升至 1 000℃;红外消光,采用 Brucker EQUINOX-55 型傅里叶变换红外光谱仪,KBr 压片法;矢量网络分析仪,Agilent 8722ES,测试频率为 2 ~ 18 GHz。

2 结果与讨论

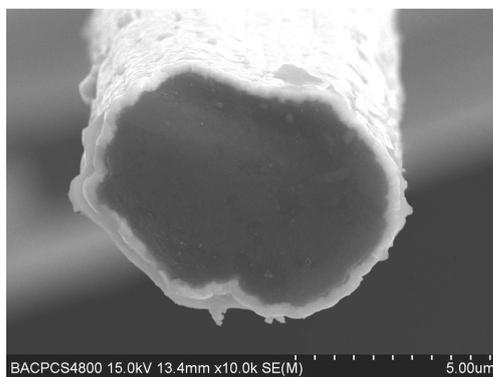
2.1 SEM 及 EDS 能谱分析

2.1.1 碳纤维镀 NiFe 合金

从图 1 可看出,碳纤维表面均匀地镀上了一层金属,经电子天平称量,镀层的增重比为 80%,厚度约为 0.35 μm。图 2 和表 2 为 NiFe 镀层的 EDS 分析结果,可看出碳纤维表面镀层为 NiFe 合金,掺杂有少量的 P,Ni、Fe 的质量分数分别为 77.44%、6.89%。



(a) 镀层表面



(b) 横截面

图 1 碳纤维化学镀 NiFe 的 SEM 图像

Fig.1 SEM morphology of carbon fibers with NiFe plating

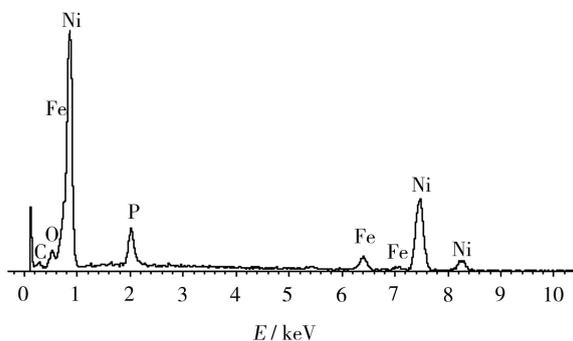


图 2 碳纤维化学镀 NiFe 的 EDS 谱图

Fig.2 EDS patterns of NiFe deposition on carbon fibers

表 2 碳纤维表面 NiFe 镀层的 EDS 分析结果

Tab.2 Composition of NiFe deposition on carbon fibers by EDS

| 元素 | 质量分数/% | 原子分数/% |
|----|--------|--------|
| C | 6.23 | 21.79 |
| O | 3.79 | 9.96 |
| P | 5.65 | 7.66 |
| Fe | 6.89 | 5.18 |
| Ni | 77.44 | 55.41 |

2.1.2 碳纤维镀 NiCo 合金

在碳纤维表面镀上一系列不同增重比的 NiCo 合金,其扫描电镜图如图 3 所示。通过改变化学镀液中金属盐的浓度,得到不同增重比的镀 NiCo 碳纤维。从图中可看出,当增重比达到 60% 时,碳纤维表面的镀层较疏松,表面有很多类球形晶粒沉积;当增重比增至 80% 时,碳纤维表面镀层致密,已经形成了连续的 NiCo 合金镀层,增重比为 80%、100%、125% 时,镀层厚度分别约为 0.25、0.45 和 0.70 μm。四种增重比条件下,合金层均紧密地镀覆在碳纤维表面,合金增重比对合金与碳纤维表面结合力并无影响。因扫描电镜制样时,较大剪应力的存在导致镀层部分脱落,但在实际使用过程中,该四种增重比条件下,合金与碳纤维结合紧密且良好。

图 4 和表 3 为增重比为 80% 的 NiCo 镀层的 EDS 能谱分析,可见 Ni、Co 的质量分数分别为 47.52%、24.28%,同时掺杂少量的 P。

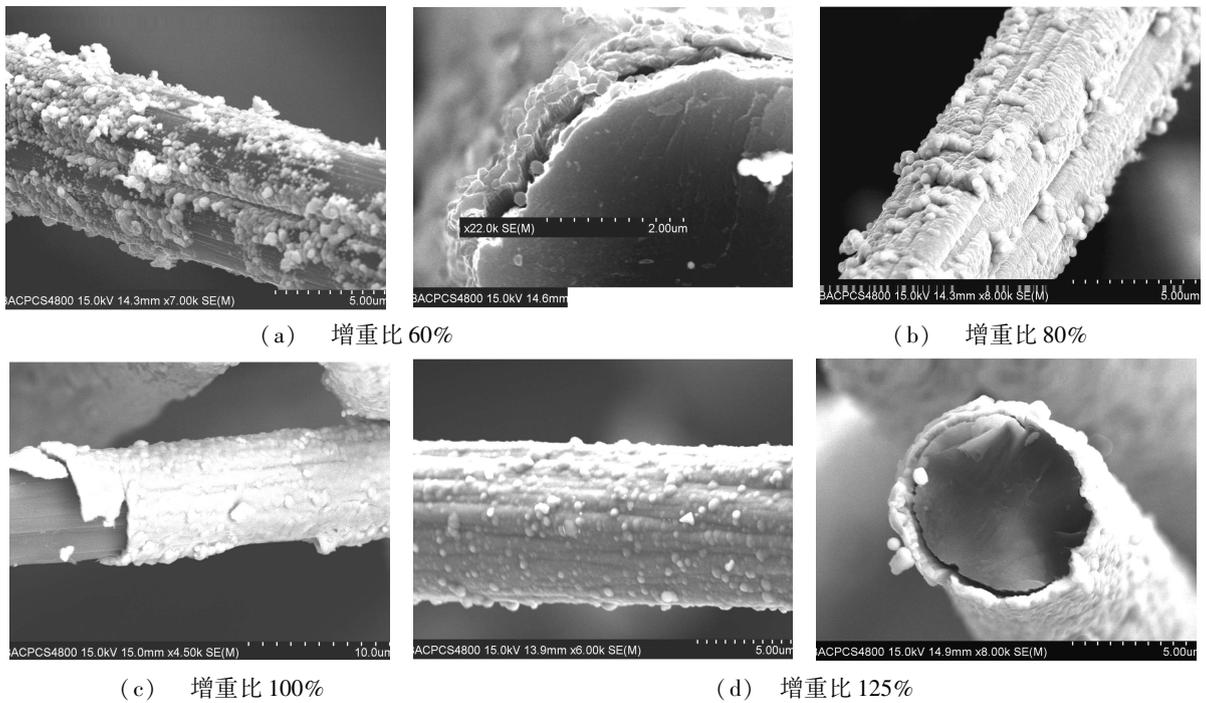


图3 CF-NiCo 的 SEM 图

Fig.3 SEM morphology of NiCo plating carbon fibers with different weight increasing ratio

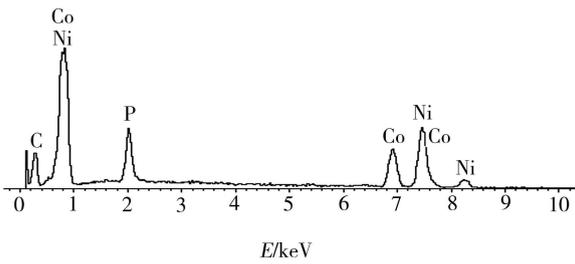


图4 碳纤维化学镀 NiCo 的 EDS 谱图

Fig.4 EDS patterns of NiCo deposition on carbon fibers

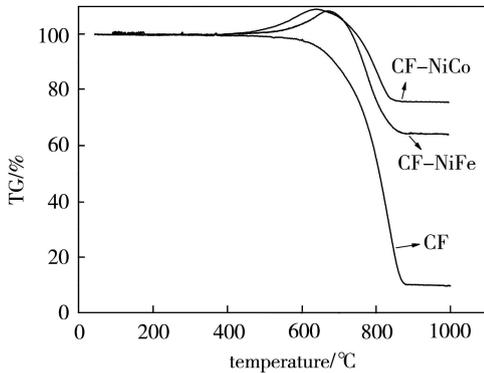
表3 碳纤维表面 NiCo 镀层的 EDS 分析结果

Fig.3 Composition of NiCo deposition on carbon fibers by EDS

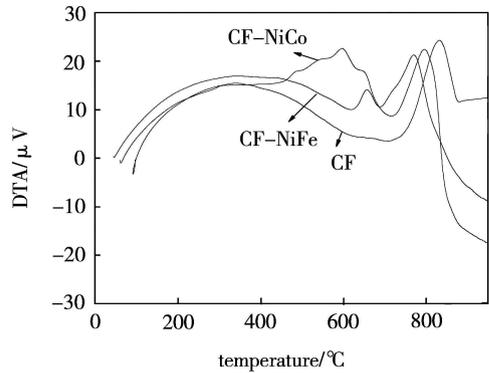
| 元素 | 质量分数/% | 原子分数/% |
|----|--------|--------|
| C | 22.44 | 57.03 |
| P | 5.76 | 5.68 |
| Co | 24.28 | 12.58 |
| Ni | 47.52 | 24.71 |

2.2 TG-DTA 分析

对碳纤维及镀 NiFe、NiCo 碳纤维进行了热分析, 图5 为它们的 TG 和 DTA 曲线。



(a) TG 曲线



(b) DTA 曲线

图5 样品的 TG 及 DTA 曲线

Fig.5 TG and DTA curves of the nickel-iron coated fibers, nickel-cobalt coated fibers and naked carbon fibers

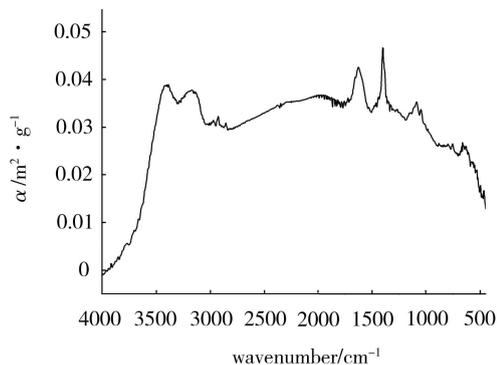
从 TG 曲线可看出,碳纤维在 602.2°C 前失重较小,失重约 1.83%,之后开始加速失重,直至 882.1°C 失重结束,终重约为 10.15%;DTA 曲线上约 713.0°C

开始出现较尖锐的分解吸热峰。从 DTA 曲线可见镀金属后,碳纤维的分解起始及终止温度均有所提前。镀 NiCo 碳纤维的 TG 曲线上温度为 389.8°C 时开始

增重,分析为镀层的 Ni、Co 分别被氧化为 NiO 和 Co₂O₃ 导致的增重,638.0℃ 时质量达最大值;DTA 曲线上约 424.0℃ 时第一个较尖锐的放热峰开始加速进行,715.6℃ 时此峰放热结束,分析此时合金镀层被氧化完全,随后碳纤维开始氧化,出现第二个尖锐的放热峰,碳纤维损失量逐渐增多,871.5℃ 左右失重结束,终重约为 75.79%。TG 图中镀 NiFe 碳纤维从 392.9℃ 始增重, Ni、Fe 分别被氧化为 NiO 和 Fe₂O₃, 672.2℃ 时质量达最大值;DTA 曲线上 659.4℃ 处出现第一个较尖锐的放热峰,691.7℃ 时结束,对应于 NiFe 合金镀层被完全氧化,随后出现碳纤维氧化的第二个尖锐的放热峰;875.3℃ 左右失重结束,终重约为 64.49%。由于镀金属碳纤维的 TG 曲线的增重末端同时发生碳纤维分解失重,而在 DTA 曲线中合金的氧化放热阶段,碳纤维放热不显著,故将 DTA 的第一个较尖锐的放热峰终了作为合金被氧化完全的判据。

2.3 红外消光性能

根据 Lambert-Beer 定律[(1)式],测试计算了镀



(a) 镀 NiFe

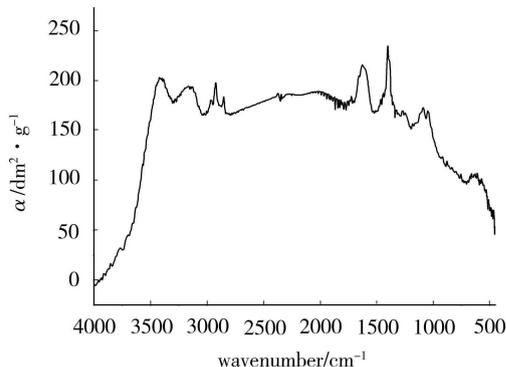
NiFe、NiCo 碳纤维的红外消光系数。质量消光系数 α 的计算如(2)式所示:

$$I(L) = I_0 \cdot \exp[-\alpha(\lambda)CL] \quad (1)$$

$$\alpha = [-1/(CL)] \cdot \ln(I/I_0) \quad (2)$$

式中, $\alpha(\lambda)$ 为某波长 λ 下的质量消光系数,指在恒定的烟幕浓度下,透过率对数与光程直线关系的比例因子; C 为物体的质量浓度; L 为光程长,指 KBr 压片的厚度; I_0 和 I 为光通过样品前后的光强, I/I_0 即红外透射率。

图 6 为镀 NiFe 和 NiCo 碳纤维在增重比为 100% 时的红外消光系数。由图 6(a) 可见,镀覆 NiFe 合金的碳纤维在 1 300 ~ 3 500 cm^{-1} 波段,红外消光系数较大且保持稳定,消光性能较好,消光系数大于 0.03 m^2/g ,表明其具有宽波段红外消光性能。从图 6(b) 中可看出,镀 NiCo 碳纤维在 1 000 ~ 3 500 cm^{-1} 波段红外消光系数较大(大于 0.017 m^2/g),最大可达 0.023 m^2/g 。两者相比,化学镀 NiFe 碳纤维的红外消光性能更好。



(b) 镀 NiCo

图 6 镀 NiFe 和 NiCo 碳纤维的红外消光系数

Fig. 6 IR extinction coefficient of nickel-iron and nickel-cobalt coated fibers

大量实验表明,红外消光系数随合金增重比的增加而降低。碳纤维的红外消光效果优于其表面镀覆的 NiFe、NiCo 纳米晶颗粒,故随着合金增重比的增加,红外消光系数略有下降。但 NiFe、NiCo 纳米晶颗粒对 2 ~ 18 GHz 电磁波有良好的吸收,故通过对碳纤维化学镀合金的方法实现了对红外、厘米波多波段遮蔽的效果。

2.4 吸波性能

本实验中,采用对微波基本无衰减的泡沫作为分散介质,将样品分散在泡沫里,模拟烟雾在空中分散情况,测试反射率,泡沫背景已扣除。相关测试参数如下:混有样品的泡沫长、宽、高均为 20 cm,化学镀 NiFe、NiCo 合金增重比均为 100%,图 7 中①~③曲线所对应的碳纤维浓度分别为 8.29×10^{-6} 、 8.08×10^{-6} 、 8.40×10^{-6} g/cm^3 ,曲线③中纳米材料浓度为 2.84×10^{-6} g/cm^3 ,分散工艺:机械湿混法。测试样品

采用化学镀 NiFe、NiCo 的 4 mm 长碳纤维和某纳米吸波材料。

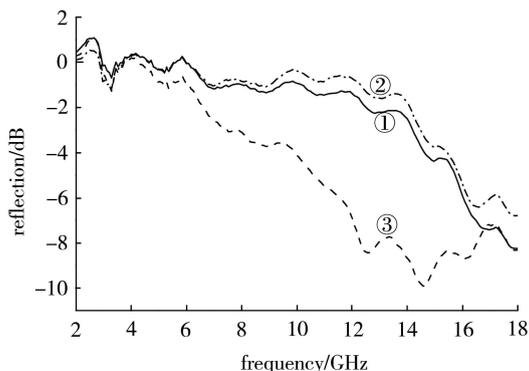


图 7 样品对厘米波反射率曲线

Fig. 7 Reflectivity curves of samples

- ① 镀覆 NiFe 碳纤维;
- ② 镀覆 NiCo 碳纤维;
- ③ 加入纳米材料的镀覆 NiFe 碳纤维。

从图中可看出化学镀 NiFe 的碳纤维在 18 GHz 宇航材料工艺 <http://www.yhclgy.com> 2012 年 第 3 期

处吸收强度最大为-8.25 dB,反射率小于-4 dB 的有效带宽为 3.36 GHz(14.64 ~ 18 GHz),镀 NiCo 的碳纤维反射率小于-4 dB 的有效带宽为 2.56 GHz(15.44 ~ 18 GHz),在 18 GHz 处吸收强度达最大值-6.79 dB。化学镀 NiFe 的碳纤维吸波性能略优于化学镀 NiCo。

将镀 NiFe 碳纤维与纳米材料混合后同样进行分散,其对厘米波的反射率如图 7 中曲线③所示,可见在频率大于 4 GHz 后其衰减性能明显高于混合前,反射率小于-5 dB 的频谱区域为 10 ~ 18 GHz,频宽为 8 GHz,高频吸收效果较好,最大吸收峰在 14.5 GHz,反射率为-9.9 dB。

3 结论

(1)采用一步敏化活化法化学镀覆制备了一系列不同增重比的镀覆 NiCo、NiFe 合金的碳纤维,当增重比达 80% 时,碳纤维表面形成了连续的合金镀层。

(2)TG-DTA 分析结果表明,空气气氛中,碳纤维 450℃ 开始氧化,表面镀上 NiCo、NiFe 合金后,分别从 389.8 和 392.9℃ 开始表面镀覆的金属被氧化而导致增重;从 DTA 曲线可见镀金属后,碳纤维的分解起始及终止温度均有所提前,热失重结束温度提前的不显著,碳纤维及镀 NiCo、NiFe 碳纤维的失重结束温度分别为 882.1、871.5 和 875.3℃。

(3)镀覆 NiFe 合金的碳纤维红外消光性能和厘米波吸波性能优于镀覆 NiCo 合金的碳纤维,在 1 300 ~ 3 500 cm^{-1} 波段,红外消光系数较大($>0.03 \text{ m}^2/\text{g}$)且保持稳定,消光性能较好;在 18 GHz 处吸收强度最大为-8.25 dB,反射率小于-4 dB 的有效带宽为 3.36 GHz;镀 NiFe 碳纤维与纳米材料混合后吸波性能明

显增强,在 14.5 GHz 处,反射率达最大值-9.9 dB,反射率小于-5 dB 的频宽增至 8 GHz。

参考文献

- [1] 沈国柱,徐政,蔡瑞琦.短切碳纤维-铁氧体填充的复合材料吸波性能[J].同济大学学报(自然科学版),2006,34(7):933-936
- [2] 黄远,李家俊,马铁军.利用碳纤维毡制备结构吸波材料的研究[J].复合材料学报,2000,17(1):28-31
- [3] Downs W B, Baker R T K. Novel carbon fiber-carbon filament structures[J]. Carbon, 1991, 29(8):1173-1179
- [4] Li Jun, Luo Ruiying, Bi Yanhong, et al. The preparation and performance of short carbon fiber reinforced adhesive for bonding carbon/carbon composites [J]. Carbon, 2008, 46(14):1957-1965
- [5] Park K Y, Han J H, Lee S B, et al. Microwave absorbing hybrid composites containing Ni-Fe coated carbon nanofibers prepared by electroless plating[J]. Composites:Part A, 2011, 42:573-578
- [6] 申蓉蓉,刘继光.碳纤维表面金属化工艺[J].机械工程与自动化,2006,2(1):121-125
- [7] Zhang Fengying, He Dongmei, Ge Shutian, et al. Effect of fiber splitting on the catalytic graphitization of electroless Ni-B-coated polyacrylonitrile-based carbon fibers [J]. Surface & Coatings Technology, 2008, 203:99-103
- [8] Bi Hui, Kou K C, Ostrikov K K, et al. High-yield atmospheric-pressure CVD of highly-uniform carbon nanocoils using Co-P catalyst nanoparticles prepared by electroless plating[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2009, 484:860-863
- [9] Huang Guifang, Deng Jianqin, Huang Weiqing, et al. Influence of metal salt ratio on Ni-Fe-P film by chemical process [J]. Int. J. Electrochem. Sci., 2007(2):72-81

(编辑 李洪泉)