

# 热处理对空心玻璃微珠表面镀镍层 及其吸波性能的影响\*

王思捷, 张 伟, 赵 阳, 张 纾

(装甲兵工程学院 再制造技术重点实验室, 北京 100072)

**摘 要:** 空心玻璃微珠表面镀覆金属合金层(如铁、镍、钴)能大大改善其电磁损耗性能。采用钚活化和化学镀镍工艺制备了空心玻璃微珠表面镀镍层,并对其进行 450 °C 热处理。采用 X 射线衍射仪(XRD)、扫描电子显微镜(SEM)及其附带能谱仪(EDS)对镀镍和热处理过程中的空心玻璃微珠镀层结构、表面形貌和成分进行分析,采用矢量网络分析仪对镀镍及热处理空心玻璃微珠的吸波性能进行研究。结果表明:采用化学镀技术在空心玻璃微珠表面包覆了一层均匀致密的镍镀层,镍含量高于 95.48%,其晶体结构为面心立方,镀层结合力良好;经 450 °C 热处理后,镀层粗糙度变大,增强了 Ni-P 镀层的晶化,并使晶粒长大,降低镀镍空心玻璃微珠的反射率,在 15 GHz 处,450 °C 热处理的镀镍微珠反射率最低为 -3.8 dB,与热处理前相比,反射率降低差值为 1.1 dB。

**关键词:** 化学镀; 空心玻璃微珠; 热处理; 反射率

**中图分类号:** TG174.441; TB34 **文献标识码:** A **文章编号:** 1007-9289(2012)05-0050-06

## Effects of Heat Treatment on Nickel Coatings of Hollow Glass Beads and Its Absorbing

WANG Si-jie, ZHANG Wei, ZHAO Yang, ZHANG Shu

(Science and Technology on Remanufacturing Laboratory, Academy of Armored Forces Engineering, Beijing 100072)

**Abstract:** The electromagnetic loss of hollow glass beads (GBs) is improved when metals such as Fe, Ni or Co are coated onto the surface of GBs. Nickel coating was prepared on the surface of GBs using the electroless plating, and the coating was heat treated at 450 °C. The structural characteristics, morphology and electromagnetic properties of GBs were obtained by X-ray diffraction (XRD), scanning electron microscope (SEM), and energy dispersive spectrometer (EDS) and the reflectivity were detected by vector network analyzer. Results show that a uniform Ni coating with face-centered cubic structure is coated on GBs by electroless plating, the nickel element of the coating is higher than 95.48% (mass fraction), and the surface roughness and adhesion of the coating is greater by heat treating. Heat treatment at 450 °C crystallizes the Ni-coating, which is beneficial for improving electromagnetism of the products. The reflectivity of Ni plated GBs with heat treatment is reduced to the lowest -3.8 dB at 15 GHz, and the D-value is 1.1 dB compared with that of before heat treatment.

**Key words:** electroless plating; hollow glass beads; heat treatment; reflectivity

## 0 引 言

空心玻璃微珠是一种常见的非金属轻质材料,具有比重小、比表面积大及价格低廉等优点,空心玻璃微珠表面改性是目前研究的热点,特别

是其表面镀镍、铁、钴、银等金属后,电磁性能得到改善,使其可用于电磁屏蔽和隐身材料<sup>[1]</sup>。采用钚活化、化学镀是获得非金属材料表面镀镍层的常用方法,化学镀所获涂层的均匀性较好,镀

收稿日期: 2012-06-28; 修回日期: 2012-09-12; 基金项目: \*“十二五”国家科技支撑项目(2011BAC10B05)

作者简介: 王思捷(1984-),男(汉),山东临沂人,博士生;研究方向:装备隐身材料的制备

网络出版日期: 2012-09-12 11:07; 网络出版地址: <http://www.cnki.net/kcms/detail/11.3905.TG.20120912.1107.002.html>

引文格式: 王思捷,张伟,赵阳,等. 热处理对空心玻璃微珠表面镀镍层及其吸波性能的影响[J]. 中国表面工程, 2012, 25(5): 50-55.

层厚度便于控制<sup>[1-6]</sup>;鉴于空心玻璃微珠的熔融温度的特点,一般热处理温度选择在400℃左右,热处理后,镀层结晶化和粗糙程度提高,其电磁损耗性能明显增强<sup>[7-8]</sup>。

文中以化学镀的方法获得了均匀致密的空心玻璃微珠镀镍层,对镀层进行热处理,并以聚氯乙烯材料为粘结剂制备吸波涂层,对镀层形貌和成分变化进行分析,并对热处理镀镍空心玻璃微珠的吸波机制进行研究。

## 1 试验过程

### 1.1 试验材料

空心玻璃微珠(马鞍山矿业研究院提供)密度为0.10~0.25 g/cm<sup>3</sup>,粒径为8~100 μm;镀镍试验中所用试剂主要有:硫酸镍、次亚磷酸钠、焦磷酸钠、氯化氨、氯化钠、氯化钡、氯化亚锡、硅烷偶联剂、聚氯乙烯等,各试剂皆为分析纯(北京化学试剂厂)。

### 1.2 空心玻璃微珠镀镍及热处理

空心玻璃微珠镀镍的前处理工艺分为:除油-粗化-偶联-敏化-活化。具体流程如下:

称取10 g空心玻璃微珠放入除油液中(30 g/L NaOH、40 g/L Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>),磁力搅拌(300 r/s)1 h,洗涤之后,放入粗化液(1 mol/L 氢氟酸和0.05 mol/L 氟化钠混合溶液)中反应6 min,洗涤、干燥。

将偶联液(KH-550与去离子水按照1:1体积比混合的溶液)与粗化后的空心玻璃微珠以1:5(质量比)充分混合,40℃干燥12 h。

将0.2 mol 盐酸滴加到0.5 g PdCl<sub>2</sub>中组成活化液,将20 g SnCl<sub>2</sub>·2H<sub>2</sub>O与15 g NaCl溶于去离子水中组成敏化液,将敏化液与活化液充分混合,组成敏化活化液,并缓慢升温至70℃。

将偶联后的空心玻璃微珠按照5 g/L的加载量加入敏化活化液中,室温下磁力搅拌(300 r/s)反应5 min,过滤、洗涤、干燥。

将已前处理的空心玻璃微珠以5 g/L的加载量加到镀液(表1)中,调整pH值为4.5~6.0,80℃保温反应3 h,反应过程中磁力搅拌,搅拌速度前1 h为450 r/s,之后1 h为150 r/s,最后,静置1 h,过滤、洗涤、干燥。

将干燥后的镀镍空心玻璃微珠放入马弗炉中,以50℃/h的升温速率升温至450℃,在氮气

氛围中保温1 h,自然冷却。

表1 镀液的配方

Table 1 Composition of nickel solution

Reagent	Concentration/(g·L <sup>-1</sup> )
NiSO <sub>4</sub> ·6H <sub>2</sub> O	30
NaC <sub>2</sub> H <sub>3</sub> O <sub>2</sub> ·3H <sub>2</sub> O	20
NaH <sub>2</sub> PO <sub>2</sub>	30
C <sub>6</sub> H <sub>15</sub> NO <sub>3</sub>	25
NH <sub>4</sub> Cl	30
Na <sub>3</sub> C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> O <sub>7</sub> ·2H <sub>2</sub> O	6

### 1.3 表征方法

采用扫描电子显微镜(Nova Nano SEM 450)及其附带能谱仪(EDS)对镀镍及热处理前后的空心玻璃微珠进行表征;采用X-Ray衍射仪(D/max-rB)对镀层晶型结构进行表征;采用矢量网络分析仪(HP8722ES)对镀镍微珠的反射率进行检测。

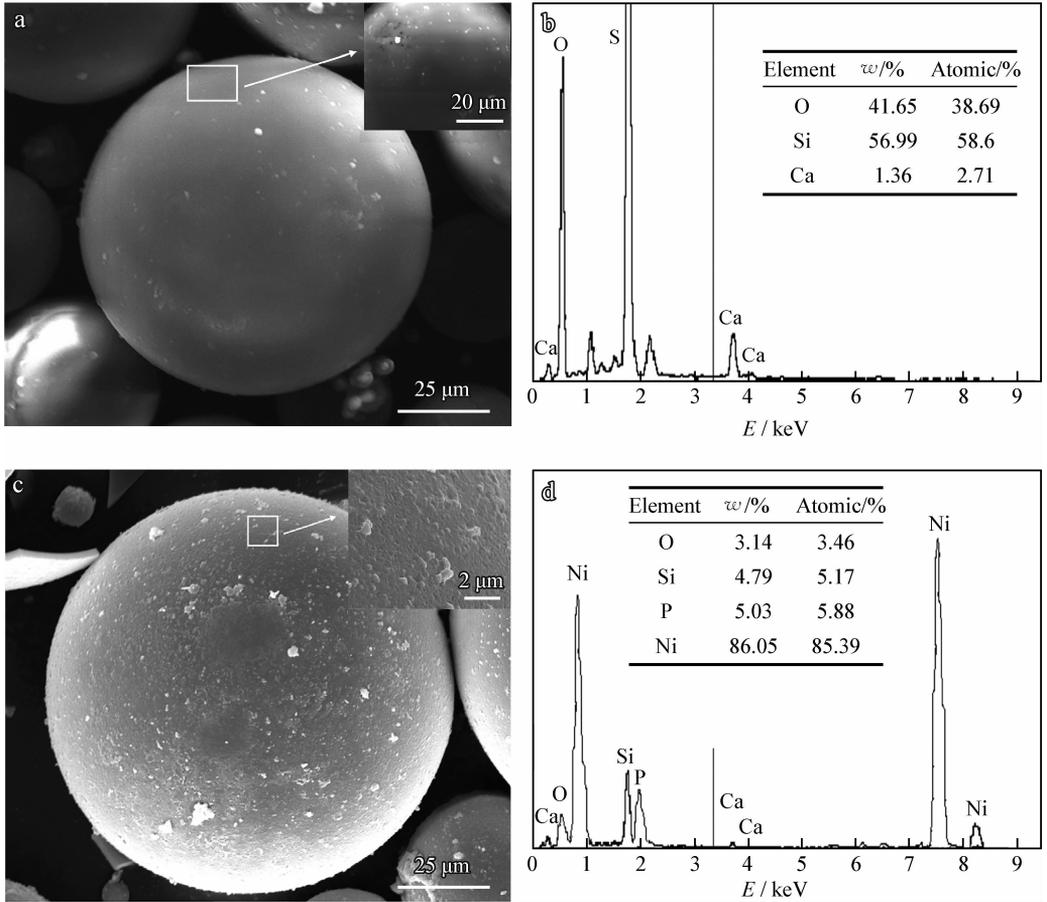
镀层结合力的测试采用研磨法与冷热循环相结合的方法,将热处理前后镀镍空心玻璃微珠分别放入研钵中研磨30 s,并在扫描电镜下观察研磨后微观形貌;将热处理镀镍微珠置于沸水中煮沸25 min,然后在冰水(0~5℃)中放置5 min后取出,重复3次,观察滤液中沉淀物及有无悬浮颗粒。

为研究空心玻璃微珠在镀镍和热处理后的反射率变化,以聚氯乙烯材料(聚氯乙烯、增塑剂和抗氧化剂按照50:25:1质量比混配而成)为粘结剂,分别以空心玻璃微珠、镀镍空心玻璃微珠和热处理后镀镍空心玻璃微珠为吸收剂,吸收剂添加量为16%(质量分数),组成吸波乳液,涂覆在反射率检测铝板(180 mm×180 mm×5 mm)上,170℃固化成厚度为(1.6±0.2) mm的涂层,采用矢量网络分析仪对涂层反射率进行检测。

## 2 试验结果与分析

### 2.1 镀镍空心玻璃微珠的形貌及成分

镀镍前后空心玻璃微珠的表面形貌及成分分析如图1所示。由图1可知,空心玻璃微珠表面较为光滑,局部有小突起,主要成分是SiO<sub>2</sub>;镀镍后,微珠表面形成了一层致密、包覆完整的Ni-P镀层,镀层基本光滑,镍含量达到86.05%,但



(a) SEM images of GBs (b) EDS of GBs (c) SEM images of GBs after coated (d) EDS of GBs after coated

图1 空心玻璃微珠镀镍前后的扫描电镜图及能谱分析图

Fig. 1 SEM images and EDS of GBs before and after coated

还出现了 Si、O 的小峰,这是由于有些地方镀层较薄,电子束射入的深度为镀层  $1\ \mu\text{m}$  以下的微珠表面。镀层的主要成分是镍,还含有少量的磷,其含量约为 6%(质量分数)。

## 2.2 热处理镀镍层的形貌及成分

图2为热处理镀镍微珠的表面微观形貌及成分分析。

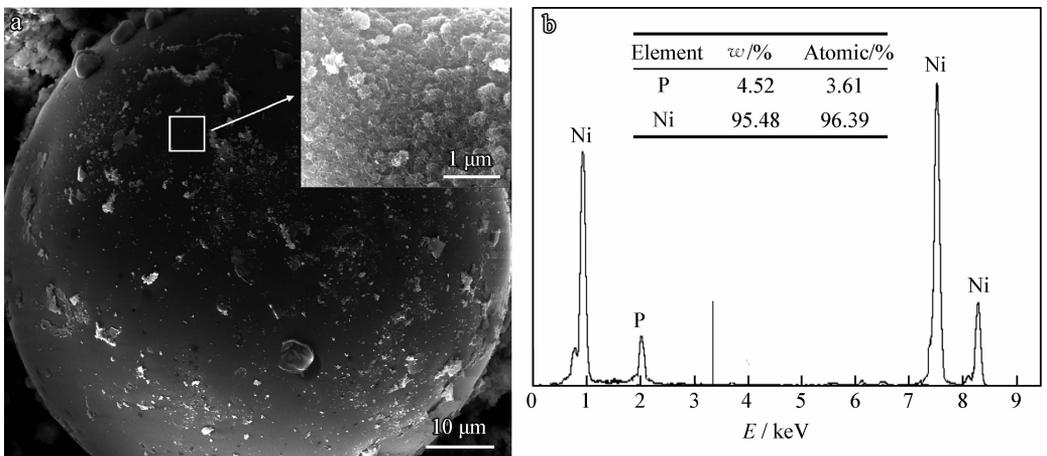


图2 热处理镀镍微珠扫描电镜图(a)及能谱分析图(b)

Fig. 2 SEM images (a) and EDS (b) of Ni-plated GBs after heat treatment

由图 2 可知,经 450 °C 热处理后,镀镍空心玻璃微珠表层粗糙度大大提升,EDS 图中 Si、O 峰消失,镀层中 Ni、P 含量大大增加,镍元素含量达到 95.48%,磷元素含量低于 5%,其主要原因是热处理后,晶粒尺寸不断增大,晶相不断析出,镀层厚度增加,能谱图中的元素分析结果完全为镀层成分。

### 2.3 热处理对镀镍层结构的影响

图 3 为空心玻璃微珠化学镀镍及热处理前后的 XRD 谱,曲线 1 和曲线 2 分别为化学镀前和化学镀后样品的 XRD 谱,曲线 3 为镀镍玻璃微珠 450 °C 热处理后的 XRD 谱。曲线 1 显示出非晶衍射特征,说明空心玻璃微珠是非晶结构,曲线 2 在 44.82°、51.01°和 76.61°出现三个衍射峰,但峰较宽,对照 PFD 标准谱图,分析可知三个衍射峰分别是 Ni(111), Ni(200)和 Ni(220)面的特征衍射,镀层具有面心立方结构。综上所述,化学镀后,镀层均匀,且具有一定厚度,为面心立方结构。通过曲线 3,可以看出,经热处理后,金属镍的衍射峰变得越来越尖锐,说明热处理温度提高,镍晶化增强,此外,衍射图中还出现了 Ni<sub>3</sub>P 的衍射峰,这说明热处理可以使 Ni-P 合金镀层晶化,使镍及 Ni<sub>3</sub>P 晶化程度增强,Ni<sub>3</sub>P 呈现出铁磁性,镀层向铁磁性转变,利于提高镀层的磁性能。

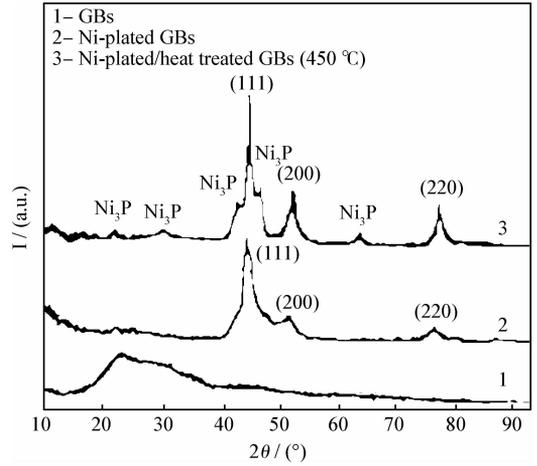
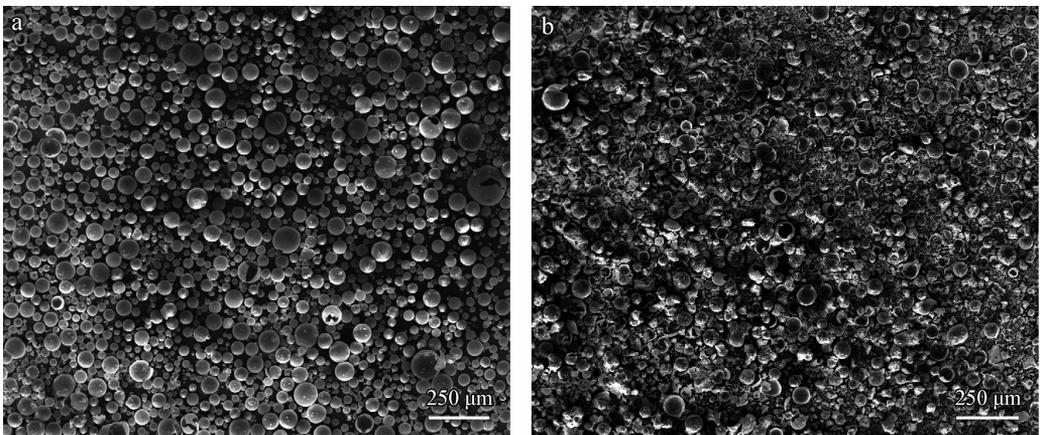


图 3 空心玻璃微珠镀镍及热处理前后的 XRD 谱图  
Fig. 3 XRD patterns of coated GBs before and after heat treatment

### 2.4 镍镀层结合力

图 4 与图 5 为研磨前后的镀镍微珠/热处理镀镍微珠图,由图可以看出,镀镍微珠及热处理前的大部分镀镍微珠形貌基本良好,完好率在 90% 以上,经研磨,未经热处理的微珠碎裂较为严重(图 4(b)),40% 以上的微珠出现破损,热处理后微珠经研磨后也有一部分损坏,但 90% 以上的微珠仍然保持完整(图 5(b)),这说明,热处理对镀层强度起到较好的强化作用,镀层耐磨性大幅提高。



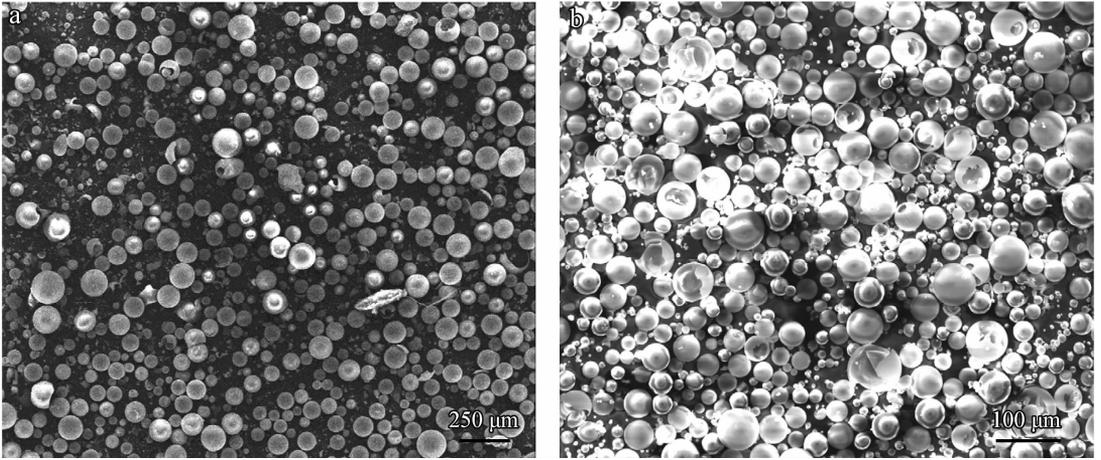
(a) Before grinding (b) After grinding

图 4 研磨前后的镀镍微珠形貌图

Fig. 4 SEM images of Ni-plated GBs before and after grinding

由图 6 可以看出,经冷热循环,热处理镀层保持完好,且表面附着的微珠碎片及突出的镍点脱落,镀层更加光滑,滤液中有小部分沉淀,经电

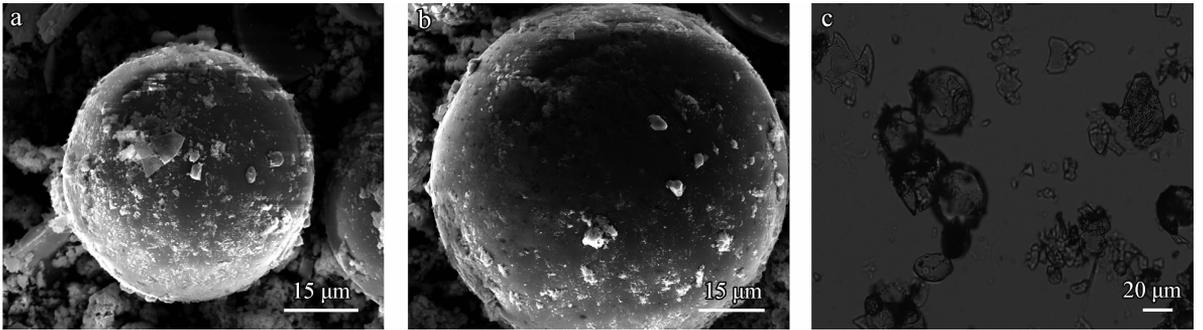
子显微镜观察,发现其为破碎的微珠碎片,并非脱落的镀层,说明经冷热循环处理镀层无明显脱落现象,镀层与微珠表面结合力较大。



(a) Before grinding (b) After grinding

图5 研磨前后的热处理镀镍微珠形貌图

Fig. 5 SEM images of heat treated/Ni-plated GBs before and after grinding



(a) Heat treated/Ni-plated GBs before cold-heat cyclic treating (b) Heat treated/Ni-plated GBs after cold-heat cyclic treating (c) Analysis of filtrate deposition

图6 冷热循环前后热处理微珠形貌的变化及滤液沉淀分析

Fig. 6 SEM images of heat treated/Ni-plated GBs before and after cold-heat cyclic treating and analysis of filtrate deposition

## 2.5 热处理对镀镍空心微珠吸波性能的影响

图7为不同填充材料涂层的反射率。由图可知,PVC板反射率很高,微珠/PVC板反射率稍有降低,主要原因是电磁波受空心玻璃微珠反射和折射后波能衰减的影响,在2~18 GHz范围内,反射率在-1~1 dB范围内变化。加入镀镍空心玻璃微珠后,PVC板的反射率明显降低,特别是在12~17 GHz频带内,反射率降低幅度较大,与镀镍前的空心玻璃微珠相比,反射率平均降低差值为1.8 dB,原因是镀镍层的形成增强了空心玻璃微珠的导电性和铁磁性,提升了电磁损耗。经450℃热处理后,镀镍空心玻璃微珠的反射率最小,在15 GHz处,反射率最低值为-3.8 dB,主要原因是:一方面,镍是铁磁性金属,热处理提升

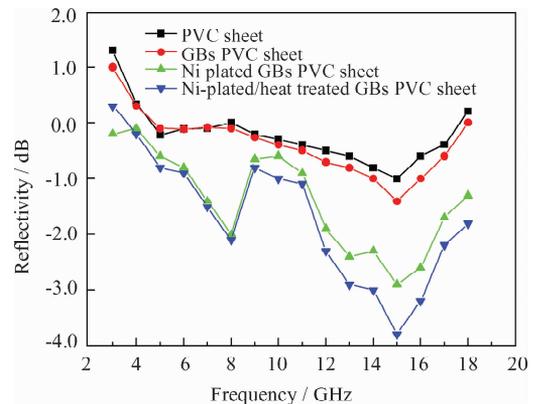


图7 不同填充材料(微珠/镀镍微珠/热处理镀镍微珠)涂层的反射率

Fig. 7 Reflectivity of GBs, Ni-plated GBs and heat treated/Ni-plated GBs

了镀层中镍的晶化程度, 饱和磁化强度明显增强, 热处理后的  $\text{Ni}_3\text{P}$  也呈现出铁磁性, 镀层向铁磁性转变, 磁性能增强; 另一方面, 热处理使晶粒长大, 镀层粗糙度增加, 改变了电磁波在镀层的反射和透射(图 8), 电磁波在粗糙表面传播时能量损耗要大于光滑表面, 提高了电磁波的损耗。

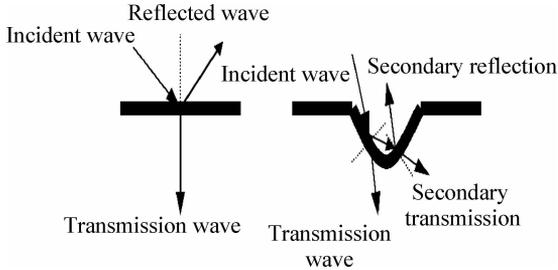


图 8 电磁波在光滑及粗糙涂层表面的传播路径

Fig. 8 Propagation of detection wave in glossy and rough surface

### 3 结 论

(1) 采用钚活化化学镀镍的方法成功制备了空心玻璃微珠镍镀层, 镀层均匀致密。

(2) 经  $450\text{ }^\circ\text{C}$  热处理, 镍镀层变厚, 粗糙度增加, 能谱显示镀层镍含量可达  $95.48\%$ , 镀层晶化程度增强, 为面心立方结构, 涂层结合力较大。

(3) 经镀镍, 空心玻璃微珠的反射率有较大程度降低, 与镀前相比, 反射率差值达到  $1.8\text{ dB}$ ; 经热处理, 镀镍空心玻璃微珠的反射率降低明显, 反射率最小值达  $-3.8\text{ dB}$ 。

### 参考文献

[1] 秦铁男, 马立群, 刘敏基, 等. 非金属材料表面化学镀中

活化工艺的改进及发展方向 [J]. 中国表面工程, 2010, 23(1): 69-74.

- [2] 钟良, 侯力, 刘传慧, 等. 纳米 C60 晶体表面化学镀镍工艺研究 [J]. 中国表面工程, 2011, 24(1): 66-72.
- [3] Ozlem Altinisik, Meltem Dogan, Gulsen Dogu. Preparation and characterization of palladium-plated porous glass for hydrogen enrichment [J]. Catalysis Today, 2005, 105: 641-646.
- [4] Xie Qiyuan, Zhang Heping, Tong Lin. Experimental study on the fire protection properties of PVC sheath for old and new cables [J]. Journal of Hazardous Materials, 2010, 179: 373-381.
- [5] Niwa Daisuke, Takano Nao, Yamada Taro, et al. Nickel electroless deposition process on chemically pretreated Si (100) wafers in aqueous alkaline solution [J]. Electrochimica Acta, 2003, 48: 1295-1300.
- [6] Zhang Qiuyu, Wu Min, Zhao Wen. Electroless nickel plating on hollow glass microspheres [J]. Surface & Coatings Technology, 2005, 192: 213-219.
- [7] Hamid Z Abdel, Hassan H B, Attyia A M. Influence of deposition temperature and heat treatment on the performance of electroless Ni-B films [J]. Surface and coatings technology, 2010, 205: 2348-54.
- [8] Stéphane Haag, Michel Burgard, Barbara Ernst. Pure nickel coating on a mesoporous alumina membrane: preparation by electroless plating and characterization [J]. Surface and Coatings Technology, 2006, 201: 2166-73.
- [9] Maayouf R M A. The neutron reflectivity of Ni films coated on plexiglass [J]. Physica B, 1997, 89-91: 241-243.

作者地址: 北京市丰台区杜家坎 21 号

100072

Tel: (010) 6671 7650

E-mail: wsj665588@126.com