

文章编号: 1006-9941(2008)05-0595-04

碳纤维织物铜银复合镀覆及其3毫米波RCS特性

侯伟, 潘功配, 关华, 朱晨光

(南京理工大学化工学院, 江苏南京210094)

摘要: 为制备一种新型毫米波无源干扰材料, 采用化学复合镀覆技术在碳纤维织物表面沉积了铜银薄膜。并对复合镀层的微观形貌、导电性能及毫米波雷达散射截面(RCS, Radar cross section)性能进行了测试。结果表明: 该化学镀工艺所得铜银复合镀覆碳纤维织物镀覆均匀、光泽性好, 有较强的导电性能。RCS值随着金属镀覆碳纤维织物导电性能的增强而增大, 铜银复合镀覆碳纤维织物的RCS值为其理论计算值的92.3%, 是一种有效的毫米波干扰材料。

关键词: 军事化学与烟火技术; 碳纤维织物; 化学镀铜银; 毫米波; 雷达散射截面(RCS)

中图分类号: TJ55; TB333

文献标识码: A

1 引言

近二十年来, 毫米波近程雷达技术和精确制导武器的发展异常迅速, 它给未来战争带来了难以预计的影响, 毫米波雷达的发展也加速了干扰技术的研究步伐^[1]。当前研究较多的是用膨胀石墨来衰减毫米波^[2-3], 虽然能起到一定的干扰作用, 但随着制导技术的不断发展, 特别是成像制导的发展, 研究一种对毫米波有较强散射能力的新型干扰材料非常必要。

金属基碳纤维复合材料具有高比强度、高比模量、导电性强和韧性好等优良性能, 在航空、航天、生物材料和民用工业领域具有广泛的应用前景。通过在碳纤维织物表面进行化学镀覆金属, 增强其导电性, 可获得较大的毫米波雷达散射截面(RCS, 定量表征目标散射强弱的物理量称为目标对入射雷达波的有效散射截面积, 通常简称为目标的雷达散射截面, 它是目标的一种假想的面积^[4])值, 用于干扰毫米波雷达。铜导电性强且价格便宜, 是基材表面改性时常用金属, 但是铜抗氧化能力差, 长期暴露在空气中表面易形成氧化膜从而对其性能有很大影响。银兼具导电性好和抗氧化能力强的优点, 但是价格昂贵, 只适用于某些特定的场合, 因此在镀铜碳纤维织物表层再加以镀银则可以克服单一使用这两种金属的缺点。当前国内外各种材料表面化学镀铜和镀银的研究已有很多^[5-9], 但在碳纤维织物表面进行化学复合镀覆铜银金属薄膜, 并对其

3 mm波RCS特性开展研究的尚未见报道。因此研究碳纤维织物铜银复合镀覆工艺及其3 mm波RCS特性, 对于促进新型毫米波无源干扰材料研究, 增强干扰对抗毫米波雷达的能力具有重要现实意义。

2 实验方法

2.1 实验原料

碳纤维织物采用东丽T300B-3000-40B型J-3K碳纤维织物, 织物结构为平纹, 厚度为0.28 mm, 面密度为200 g·m⁻², 经纬密度均为5根/10 mm。其他试剂均为市售化学纯, 未经特殊处理。

2.2 金属镀覆碳纤维织物的制备

在进行化学镀之前首先要对碳纤维织物表面进行预处理, 具体方法为去胶(马弗炉400℃灼烧5 min)、除油(无水乙醇室温浸泡5 min)、粗化(强酸溶液室温浸泡15 min)、敏化(SnCl₂溶液室温5 min)、活化(AgNO₃溶液20~30℃10 min)。将预处理后的碳纤维织物放入预先准备好的化学镀铜液中, 反应过程用磁力搅拌器加热并进行搅拌, 施镀10 min, 用去离子水洗涤干净后放入化学镀银液中镀银10 min。镀铜工艺优选配方见表1, 镀液pH值: 12.5~13.0, 镀液温度: 60℃。镀银工艺优选配方见表2, 配制镀液时将银氨溶液缓慢地加入到还原液中, 并不断用玻璃棒搅拌。制备单一镀铜层碳纤维织物的施镀时间为20 min。

表1 化学镀铜工艺配方

Table 1 The composition of electroless copper plating

reagents	CuSO ₄	HCHO	NaKC ₄ H ₄ O ₆	NaOH
concentration	10 g/L	10 mL/L	40 g/L	10 g/L

收稿日期: 2008-03-19; 修回日期: 2008-05-12

作者简介: 侯伟(1978-), 男, 硕士, 在读博士, 主要从事烟火无源干扰材料技术研究。e-mail: dahou1978@163.com

通讯联系人: 潘功配, 男, 博导, 教授, 从事军事化学与烟火技术研究。

表2 化学镀银工艺配方

Table 2 The composition of electroless silver plating

ammoniated silver solution				reducer solution				reaction temperature
AgNO ₃	NH ₃ · H ₂ O	NaOH	H ₂ O	C ₆ H ₁₂ O ₆	C ₄ H ₆ O ₆	C ₂ H ₅ OH	H ₂ O	
10.5 g	100 mL	10 g	500 mL	22.5 g	2 g	50 mL	500 mL	20 ℃

2.3 试验仪器

JEOLJSM-6380LV 型扫描电镜(日本电子株式会社生产),GENESIS2000 型 X 射线能谱仪(美国 EDAX 公司生产),DT-830 型数字电表,HP-5301 型 RCS 测试系统。

RCS 测试过程:测试时将各待测碳纤维织物样品分别制成 5 cm × 5.5 cm 的试样,垂直置于微波暗室旋转测试台上,调整微波发射源,取电磁波入射角为 0° 进行测试。

毫米波 RCS 测试系统实测值结果单位为 dBsm,而在实际应用中,RCS 单位一般为 m²,因此需要对其单位进行处理转换。由公式(1)^[4]可以计算出以 m² 为单位的 RCS 值,同时根据理论公式(2)^[10]可以计算金属镀覆碳纤维织物的 RCS 理论值。

$$10 \times \lg \sigma = D \quad (1)$$

其中,σ 为雷达散射截面积,m²;D 为仪器实测值,dBsm。

$$\sigma = \frac{4\pi S^2}{\lambda^2} \quad (2)$$

式中,σ 为雷达散射截面积,m²;S 为被测目标表面面积,m²;λ 为工作波长,m。

3 结果与分析

3.1 复合镀层表面形貌及镀层成份分析

采用优化工艺制得的铜银复合镀覆碳纤维织物,目视其表面为银灰色,镀覆均匀,具有较强的金属光泽性。图1为其3000倍扫描电镜照片,从图上可以清楚地看出,碳纤维织物经过铜银复合镀覆后,在纤维表面沉积了一层金属,且表面光滑,明显突起状金属颗粒较少,说明化学镀覆工艺较佳,镀层性能优异。用 X 射线能谱仪(EDAX)对镀层内各元素的含量进行了分析,如图2所示,镀层由铜和银元素组成,因镀层较薄,能谱仪分析结果中含有基体碳纤维中的碳元素,碳的含量为 21.61(质量分数),银的含量为 61.4(质量分数),铜的含量为 16.98(质量分数)。

3.2 金属镀覆碳纤维织物的导电性能

将按照最佳配方制备得到的金属镀覆碳纤维织物制成 10 mm × 10 mm 试样,用 DT-830 数字万用表测量

两端电阻,取两面平均值。经测量铜银复合镀覆碳纤维织物的表面电阻为 1.2 Ω · cm⁻¹,镀铜碳纤维织物为 2.6 Ω · cm⁻¹,而未经表面金属改性处理的碳纤维织物表面电阻为 27.5 Ω · cm⁻¹,可以看出,表面金属改性的碳纤维织物具有优良的导电性能,与碳纤维织物相比其导电性能显著增强。

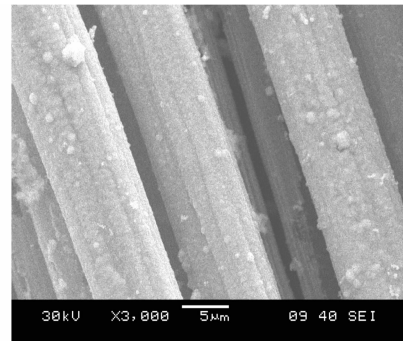


图1 铜银复合镀覆碳纤维织物的 SEM 照片

Fig.1 SEM photograph of Cu-Ag deposited carbon fiber fabric

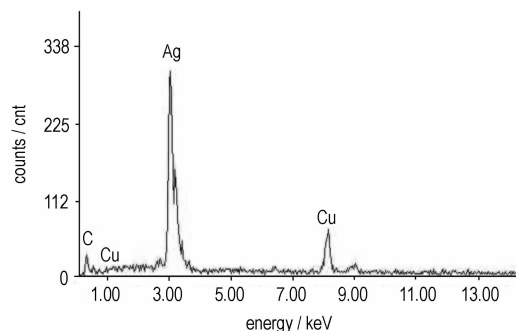


图2 铜银复合镀覆碳纤维织物的 EDAX 能谱图

Fig.2 EDAX curve of Cu-Ag deposited carbon fiber fabric

3.3 铜银复合镀覆碳纤维织物的镀层结合性能

镀层与碳纤维织物之间的结合性能直接影响着复合材料的工程实用性,因此需要对复合材料的镀层结合性能进行测试。基于碳纤维基材的特性,镀层结合性能测试采用采用冷热循环法^[11]。将铜银复合镀覆碳纤维织物复合材料在 100 ℃ 的沸水中煮沸 20 ~ 25 min,然后在 0 ~ 5 ℃ 的冷水浴中保持 3 min 后取出,镀层无起泡、脱落,此时镀层的结合力不低于 0.8 ~ 0.9 kg · cm⁻¹^[12]。本实验的铜银复合镀覆碳纤维织物样品经过 3 个周期的冷热循环测试,镀层无起泡、脱

落,说明镀层的结合强度符合要求。

3.4 3毫米波 RCS 测试结果及特性分析

图3为铜银复合镀覆碳纤维织物和未表面改性的碳纤维织物在3 mm波段 RCS 实测值。从图3上可以看出,未经表面金属改性处理的碳纤维织物的 RCS 实测值最小,而铜银复合镀覆碳纤维织物由于导电性能的增强,RCS 值比镀铜碳纤维织物值大,与未表面改性处理的碳纤维织物相比,五个测试频率点的平均值为其5.48倍。与理论计算值相比较,约为其92.3%。

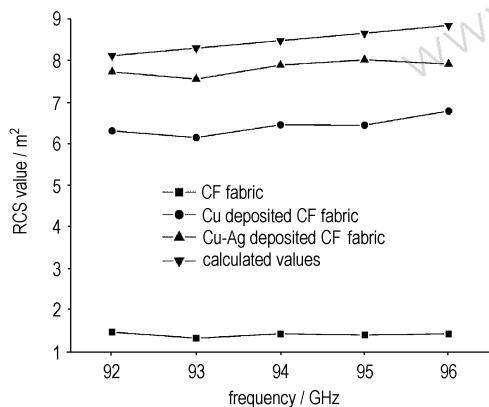


图3 3 mm 波段实测值与理论值的比较图

Fig. 3 Comparison of experimental and calculated values in 3 mm wave band

当电磁波入射到介质表面时,一部分直接反射,一部分穿过介质而透射,一部分进入介质表层后又向外散射,而另一部分进入介质后产生传导电流和位移电流,从而产生热损耗而被介质所吸收。RCS 值的大小与被金属镀层吸收掉的部分直接相关,因此首先要计算镀层的热损耗电阻。

趋肤深度表示电磁波在导体内的衰减快慢或电磁波在导体内的穿透能力,用 δ 表示^[13]。

$$\delta = \sqrt{\frac{1}{f\pi\mu\sigma}} \quad (3)$$

式中, f 为电磁波频率; μ 为导电媒质的磁导率; σ 为导电媒质的电导率。

根据式(3)可以计算出在3 mm波段银的趋肤深度约为0.2 μm ,铜的趋肤深度为0.4 μm ,可知二者趋肤深度远小于镀层厚度,此时可用下式计算其热损耗电阻^[14]:

$$R = \frac{R_s L}{2W} \quad (4)$$

式中, R 为热损耗电阻, R_s 为表面电阻率, L 为金属镀覆碳纤维织物的长度, W 为其厚度。

导体的表面电阻率为^[13]:

$$R_s = \frac{1}{\sigma\delta} \quad (5)$$

根据式(4)可以得出铜的热损耗电阻约为银的2倍,入射到镀铜碳纤维织物表面的电磁波因热损耗而被吸收掉的部分,相比铜银复合镀覆碳纤维织物要多,因此反射和散射部分就要少,而使得其RCS值小于铜银复合镀覆碳纤维织物值。这与文献[15]中所讲的材料反射效能与金属镀层的电导率和入射电磁波的频率有关,当电磁波的频率一定时,电导率越大,反射效能越高是一致的。反射效能越高,材料的毫米波RCS值越大,越接近于理想导体的RCS理论值。因此金属镀覆碳纤维织物的导电性能成为影响其毫米波段RCS大小的关键因素之一。

未经表面金属改性处理的碳纤维织物在毫米波波段RCS实测值最小,这是因为碳纤维本身具有吸波作用^[16],而使得毫米波散射能力下降造成的。RCS理论值高于铜银复合镀覆碳纤维织物的实际测量值,是因为理论计算时视金属方片为无损耗(电导率无穷大)的理想导体,而实际上金属层是有一定损耗的^[10],测试时受测试环境的影响,被测目标周围会存在一些杂波。同时受化学镀工艺条件的影响,金属复合镀层内部晶体排列存在缺陷,使得镀层电导率降低,这些因素都将导致实际测量值小于理论计算值。

4 结 论

(1) 制备得到的铜银复合镀覆碳纤维织物表面光滑平整,金属光泽性强,有良好的镀层结合强度及较强的导电性能。

(2) 在3 mm波段,铜银复合镀覆碳纤维织物RCS实测值与理论值较接近,约为其92.3%,同比同尺寸的未改性碳纤维织物,五个测试频率点的平均值为其5.48倍。

(3) 经过表面复合化学镀覆铜银处理后的碳纤维织物吸波效能明显下降,毫米波散射效能显著提高,该复合织物材料可以作为一种有效的毫米波干扰材料。

参考文献:

- [1] 付伟. 毫米波无源干扰技术的发展现状[J]. 火控雷达技术, 2001,30(1): 22-25.
- FU Wei. Technologies of MMW passive countermeasures[J]. Fire Control Radar Technology, 2001,30(1): 22-25.
- [2] 潘功配, 关华, 朱晨光, 等. 可膨胀石墨用作抗红外/毫米波双模发烟剂的研究[J]. 含能材料, 2007,15(1): 70-72.
- PAN Gong-pei, GUAN Hua, ZHU Chen-guang, et al. Study on anti-

- IR/millimeter wave smoke composition with expansive graphite[J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 2007, 15(1): 70-72.
- [3] 关华,潘功配,王广,等. 三维空间中的膨胀石墨对毫米波衰减性能实验研究[J]. *含能材料*, 2004, 12(5): 273-276.
GUAN Hua, PAN Gong-pei, WANG Guang, et al. Study on the millimeter wave attenuation performance of expanded graphite in three-dimensional space [J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 2004, 12(1): 273-276.
- [4] 阮颖铮. 雷达截面与隐身技术[M]. 北京: 国防工业出版社, 1998: 30.
- [5] J M Gómez de Salazar, M I Barrena, C Merino, N Merino. Preparation of CNFs surface to coat with copper by electroless process [J]. *Materials Letters*, 2008, 62(3): 494-497.
- [6] LIANG Tong-xiang, GUO Wen-li, YAN Ying-hui, et al. Electroless plating of silver on graphite powders and the study of its conductive adhesive[J]. *International Journal of Adhesion and Adhesives*, 2008, 28(1-2): 55-58.
- [7] Jeong Hoon Byeon, Ki Young Yoon, Jae Hong Park, et al. Characteristics of electroless copper-deposited activated carbon fibers for antibacterial action and adsorption-desorption of volatile organic compounds [J]. *Carbon*, 2007, 45(11): 2313-2316.
- [8] 甘雪萍, 仵亚婷, 刘磊, 等. 以次磷酸钠为还原剂涤纶织物化学镀铜研究[J]. *功能材料*, 2007, 38(5): 782-786.
GAN Xue-ping, WU Ya-ting, LIU Lei, et al. Electroless copper plating on PET fabrics using hypophosphite as reducing agent[J]. *Functional Materials*, 2007, 38(5): 782-786.
- [9] 庾新林, 王伯羲. 碳纤维表面镀铜的研究[J]. *北京理工大学学报*, 1999, 19(5): 642-645.
TUO Xin-lin, WANG Bo-xi. Depositing copper on the surface of carbon fiber[J]. *Journal of Beijing Institute of Technology*, 1999, 19(5): 642-645.
- [10] 赵洁, 闵江. 毫米波段 RCS 测试技术研究[J]. *光电对抗与无源干扰*, 1995(1): 14-23.
ZHAO Jie, MIN Jiang. Study on the technology of testing RCS in mm wave band[J]. *Electro-optic Warfare & Radar Passive Countermeasures*, 1995(1): 14-23.
- [11] 高嵩, 姚广春. 化学镀铜前碳纤维预处理的研究[J]. *材料保护*, 2005, 38(7): 43-45.
GAO Song, YAO Guang-chun. Study on pretreatment of electroless Cu plating on carbon fiber[J]. *Materials Protection*, 2005, 38(7): 43-45.
- [12] 伍学高. 塑料电镀技术[M]. 成都: 四川科技出版社, 1983: 359-370.
- [13] 王家礼, 朱满座, 路宏敏. 电磁场与电磁波[M]. 西安: 西安电子科技大学出版, 2000: 164-166.
- [14] Jane's Information Group Inc. Jane's Radar & EW (1999-2000) [M]. London, 2000.
- [15] 顾国锋, 胡航. 化学镀电磁辐射防护织物的屏蔽效能分析[J]. *广西物理*, 2005, 26(1): 38-40.
GU Guo-Feng, HU Hang. Shielding effectiveness of electromagnetic shielding fabric with electroless plating [J]. *Guangxi Wuli*, 2005, 26(1): 38-40.
- [16] 赵乃勤, 邹田春, 师春生, 等. 活性碳毡电路屏(直立碳纤维)/树脂复合吸波材料[J]. *复合材料学报*, 2006, 23(2): 47-52.
ZHAO Nai-Qin, ZOU Tian-Chun, SHI Chun-Sheng, et al. Microwave absorbing properties of active carbon-fiber felt screen (vertical-arranged carbon fibers)/epoxy resin composites [J]. *Acta Material Compositae Sinica*, 2006, 23(2): 47-52.

Cu-Ag Plating Carbon Fiber Fabric and its Radar Cross Section Speciality in 3 mm Wave Band

HOU Wei, PAN Gong-pei, GUAN Hua, ZHU Chen-guang

(School of Chemical Engineering, Nanjing University of Science & Technology, Nanjing 210094, China)

Abstract: The Cu-Ag coating was deposited on the surface of carbon fiber fabric by electroless plating process to make a new millimeter wave passive countermeasure materials. The surface microcosmic appearance, resistances and the Radar cross section(RCS) values of Cu-Ag deposited carbon fiber fabric were measured. Results show that Cu-Ag deposited carbon fiber fabric has better uniformity, luster, adhesion and conducting ability. The RCS values increase with the increasing of conducting ability of metal deposited carbon fiber fabric and the RCS value of Cu-Ag deposited carbon fiber fabric is 92.3% of the calculated value. The Cu-Ag deposited carbon fiber fabric would be an efficient materials to interfere millimeter wave.

Key words: military chemistry and pyrotechnics; carbon fiber fabric; electroless Cu-Ag plating; millimeter wave; Radar cross section(RCS)