

# 溶胶-凝胶法制备镍纤维及其电磁性能研究

Preparation and Electromagnetic Properties of Nickel  
Fibers by Citrate Sol-gel Method

邓 橙, 宋永才

(国防科技大学 航天与材料工程学院新型陶瓷  
纤维及其复合材料国防科技重点实验室, 长沙 410073)

DENG Cheng, SONG Yong-cai

(Key Laboratory of Advanced Ceramic Fibers & Composites,  
National University of Defense Technology, Changsha 410073, China)

**摘要:** 以碱式碳酸镍和柠檬酸为原料, 通过络合反应形成具有良好可纺性的溶胶, 经过干法纺丝纺成前驱体纤维, 再经高温热处理还原制得了直径约为 10~20 μm 的金属镍纤维。研究了不同原料、添加剂的加入对溶胶前驱体可纺性的影响, 探讨了不同热处理气氛对纤维物相的影响。制得的镍纤维在 2~18GHz 范围内其复介电常数、复磁导率随测试频率的增大而降低, 表现了较好的频散特性。

**关键词:** 溶胶-凝胶法; 镍纤维; 制备; 电磁特性

**中图分类号:** TQ343.6 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-4381(2006)11-0000-00

**Abstract:** The nickel fibers had been successfully prepared with citric acid and nickel carbonate basic as the starting reagents by sol-gel method. This process included preparation of sol precursor with good spinnability, dry spinning and pyrolysis. The diameter of the fibers obtained was about 10~20 μm. In this article, different raw materials and additive agent were studied to improve the spinnability of sol precursor, and phase of fibers was also investigated in different decomposition atmosphere. The complex permittivity and complex permeability of nickel fibers are decreased with increasing of the experimental frequency in 2~18GHz band, which represents good dispersion characteristics.

**Key words:** sol-gel method; nickel fibers; preparation; electromagnetic properties

金属纤维具有良好的导电性、导热性以及高强度、高弹性模量等优点<sup>[1]</sup>。而金属镍纤维因其较好的导电性和铁磁性, 在电磁屏蔽材料、吸波材料方面有很好的应用前景。如将金属镍纤维与碳化硅纤维等纤维混杂, 具有较好的雷达波吸收特性, 可以作为结构吸波材料的增强剂和吸收剂, 用于隐身飞机、隐身导弹等武器装备。

金属纤维的制作方法目前主要有拉拔法<sup>[1]</sup>、切削法、熔抽法<sup>[2,3]</sup>和羰基热分解法<sup>[4-6]</sup>等, 前三种方法属于物理方法, 制备 4 μm 以上的金属纤维技术比较成熟, 而要制备更细的金属纤维则十分困难。羰基热分解法所需设备复杂, 且难以制得连续纤维。而溶胶-凝胶法则是近几十年来才发展起来的新技术, 正受到人们的广泛关注与重视。将该方法用于制备氧化物纤维已有许多成功的报道<sup>[7,8]</sup>, 而用于制备金属纤维的研究只在近年来才得以开展<sup>[9]</sup>。采用这种方法具有前驱体制备工艺简单, 而且通过溶胶的组成、结构调控以

及后续热处理条件的改变, 可以得到不同相组成的连续金属纤维的特点。

本工作以柠檬酸为络合剂, 通过络合反应合成了前驱体溶胶, 研究了不同制备条件对溶胶可纺性的影响。并通过干法纺丝和高温热处理, 制得了直径约为 10~20 μm 的金属镍纤维, 并研究了这种纤维在 2~18GHz 范围内微波电磁参数的变化规律。

## 1 实验

### 1.1 原料

柠檬酸: AR 级, 广东光华化学厂; 乙二醇: AR 级, 衡阳市有机化学试剂厂; 硫酸镍: AR 级, 上海化学试剂公司; 碱式碳酸镍: AR 级, 上海灵锦精细化工有限公司。

### 1.2 前驱体溶胶的合成

将柠檬酸和含镍化合物按一定配比均匀混合于蒸

馏水中,在 60 ℃ 下搅拌反应 10h 得到柠檬酸镍溶液,转移至 50~ 60 ℃ 干燥箱中蒸发脱水,得到粘度较大的具有可纺性的前驱体溶胶。

1.3 金属镍纤维的制备

将上述合成的前驱体溶胶调节到合适粘度,在自制小型电动纺丝机上纺得前驱体纤维,随后将其在干燥箱内干燥数小时,最后在不同气氛下于管式炉中高温热处理即得到金属镍纤维。

1.4 测试与表征

用 X 射线衍射仪(德国 BRUKER 公司 ADVANCED 型, CuK $\alpha$ , 管电压 35kV, 管电流 35mA)测定纤维的相结构和组成。采用日本 Nicolet-360 型 FT-IR 红外光谱仪记录前驱体的红外吸收光谱,分析其官能团的结构及变化规律(用 KBr 压片法制样)。用熔点仪测定干凝胶的熔点。采用日本电子 JEOL 公司 JSM-5600LV 型扫描电子显微镜对纤维形貌进行观察。用 HP8720 型矢量网络分析仪测试样品在 2~

18GHz 范围内微波电磁参数随频率的数值变化,同轴试件的配比为  $m(\text{镍纤维})/m(\text{石蜡}) = 3/1$ , 尺寸为内径 3.04mm, 外径 7.00mm, 厚度约 2.50mm。

2 结果与讨论

2.1 影响溶胶可纺性的因素

在本实验中,合成出具有较好可纺性的前驱体溶胶是制备镍纤维的关键。并不是所有的溶胶都具有可纺性,不同原料通过络合反应得到线性分子是获得可纺溶胶的关键,有许多因素影响溶胶的可纺性,如原料的种类、组分配比、溶胶粘度、添加剂等。

2.1.1 不同原料及配比对前驱体溶胶可纺性的影响  
采用柠檬酸作为络合剂分别与不同的镍盐反应制备了前驱体溶胶,考察了溶胶的可纺性与固化性。结果如表 1 所示。

实验结果显示只有以氢氧化镍和碱式碳酸镍为原

表 1 不同原料对溶胶可纺性的影响

Table 1 The spinnability of the precursor sol influenced by raw materials

Raw material	CA/Ni <sup>2+</sup> (molar ratio)	T/℃	Reaction time/h	Spinnability	Curing
Nickel hydroxide	1.5:1	60	10	Good, long fibers	Good
Nickel sulfate	1.5:1	60	10	Bad	Bad
Nickel carbonate basic	1.5:1	60	10	Good, long fibers	Good

料时,所形成的溶胶才有较好的可纺性,而以硫酸镍为原料不能制得具有可纺性的前驱体溶胶。这是由于硫酸镍与柠檬酸反应没有形成线性聚合物,而是生成了

具有规则排列的片状晶体,因而不具有可纺性。  
柠檬酸与 Ni<sup>2+</sup> 不同配比对溶胶可纺性的影响如表 2 所示。

表 2 不同配比溶胶的可纺性

Table 2 The spinnability of the precursor sol in different ratios

Sample	CA/Ni <sup>2+</sup> (molar ratio)	T/℃	Reaction time/h	[Ni <sup>2+</sup> ]/M	Spinnability	Curing
1	2:1	60	10	0.6	Normal, short fibers	Bad
2	1.5:1	60	10	0.6	Good, long fibers	Good
3	1.2:1	60	10	0.6	Good, long fibers	Good
4	1:1	60	10	0.6	Normal, short fibers	Good

由表 2 可知,当柠檬酸与 Ni<sup>2+</sup> 摩尔比在 1.5:1 到 1:2:1 的范围内所得溶胶均具有较好可纺性,其中以 1.5:1 效果最好。同时研究发现当体系中柠檬酸的比例过大会降低溶胶的可纺性和固化性,纺得的前驱体纤维不能迅速固化,容易相互粘连。  
对制得的前驱体溶胶进行红外分析。结果如图 1 所示,由柠檬酸的红外光谱可见,位于 1720cm<sup>-1</sup> 附近的柠檬酸的羧基特征吸收峰非常明显。在溶胶前驱体

的红外光谱图中,在 1600cm<sup>-1</sup> 和 1420cm<sup>-1</sup> 处分别出现了 COO<sup>-</sup> 反对称和对称伸缩振动吸收峰,这正是羧酸盐的特征吸收峰,说明柠檬酸的羧酸根与镍离子发生了反应,形成了羧酸盐<sup>[10]</sup>。从 670cm<sup>-1</sup> 处的 O-Ni-O 振动吸收峰可以判断前驱体主链上以 O-Ni-O 为主。根据以上分析并结合溶胶的良好的可纺性,可以认为前驱体溶胶具有线性聚合物结构,其分子结构可推断如下:

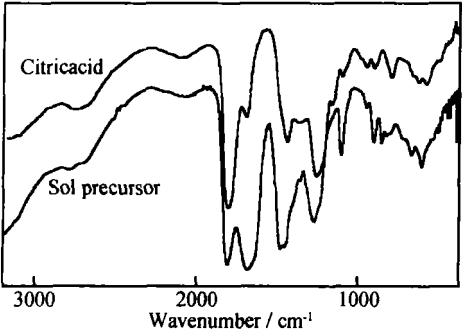
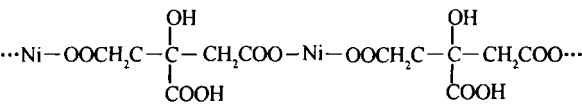


图 1 柠檬酸及溶胶前驱体的 FTIR 光谱

Fig 1 FTIR spectra of citric acid and the sol precursor

表 3 不同乙二醇加入量对溶胶性能的影响

Table 3 The spinnability of the precursor sol with different ethylene glycol (EG) dosage

Sample	CA/EG(molar ratio)	CA/ Ni <sup>2+</sup> (molar ratio)	Melting point/	Spinnability	Curing
1	4.8 1	1.5 1	> 250	Normal, short fibers	Good
2	2.4 1	1.5 1	> 250	Good, long fibers	Good
3	1.2 1	1.5 1	95	Good, long fibers	Good
4	0.6 1	1.5 1	63.3	Normal, short fibers	Bad

具有可纺性的溶胶只有在一定的粘度范围内才能具有很好的成丝性。因此必须将上述前驱体溶胶调控至一定的粘度范围,然后在自制小型电动纺丝机上纺得前驱体纤维,最后置于管式炉中进行高温热处理,使有机的前驱体纤维逐步转变为无机的金属纤维。为了研究前驱体纤维的热转化过程,分别对其进行了 IR, XRD, TG 等分析。

图 2 是不同温度下前驱体纤维的 FTIR 光谱,图 3 为前驱体纤维在氢气气氛中经 300, 400, 500 ℃ 处理 1.5h 后的 XRD 谱图。结合图 2、图 3 可以看出,其热分解转化过程大致分为 3 个阶段。第一阶段从 100~300 ℃,位于 1720cm<sup>-1</sup> 附近的羧基特征吸收峰明显减弱,直至被相邻的 COO<sup>-</sup> 反对称伸缩振动吸收峰所湮没,表明这一阶段主要是游离柠檬酸的裂解。在 300 ℃ 的 XRD 曲线上仍不见明显的衍射峰,说明此时前驱体是一种非晶态结构,前驱体的热分解反应还未完全开始。第二阶段从 300~400 ℃,在这一过程中 COO<sup>-</sup> 反对称和对称伸缩振动吸收峰分别向高波数和低波数发生轻微的移动,其余各有机基团对应的吸收峰相继消失。从 XRD 曲线上观察有大量氧化镍生成,同时还有少量单质镍,这一阶段主要是前驱体纤维的分解,由有机的前驱体纤维转变为金属氧化物纤维。

2. 1. 2 添加剂对前驱体溶胶可纺性的影响

从以上分析可知,前驱体溶胶中还残留有未反应的柠檬酸分子以及羧基和羟基,为了防止这些活性基团之间的酯化反应,避免支化交联结构的形成,在溶胶中引入了乙二醇进行改性,结果如表 3 所示。从实验中可以发现制得溶胶的粘度和固化性随着乙二醇加入量的增加而逐渐降低。其原因是加入适量乙二醇,与前驱体溶胶中部分活性基团发生酯化反应,可以提高前驱体线性度,从而提高其可纺性;但是当加入大量乙二醇会将前驱体中几乎所有活性基团反应掉,这样不利于前驱体纤维的固化,纤维之间易发生粘连、变形等。由表 3 可以看出,当柠檬酸与乙二醇的摩尔比为 1.2 1 时改性效果最好。

2. 2 金属镍纤维的制备

第三阶段从 400~500 ℃,刚分解获得的氧化镍纤维在这一过程中随着温度的升高被逐步还原,最后得到金属镍纤维。因此前驱体纤维在 500 ℃ 处理 1.5h 已经完全转变为金属镍纤维。

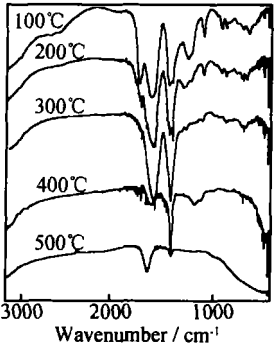


图 2 不同温度下前驱体纤维的 FTIR 光谱

Fig 2 FTIR spectra of the precursor at different temperatures

同时研究发现,不同的热处理气氛对最终纤维的物相组成有重要影响。图 4 为前驱体纤维在空气和氮气气氛中经 500 ℃, 1.5h 焙烧后产物的 XRD 图谱,结合图 3 氢气气氛中 500 ℃ 焙烧后的 XRD 曲线,可以发

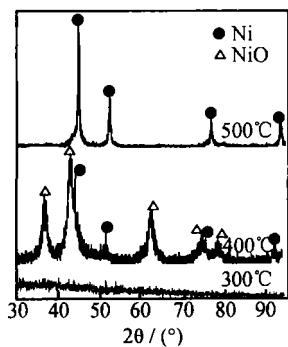


图 3 不同热处理温度下的 XRD 曲线(氢气气氛)  
Fig 3 XRD patterns of the precursor fibers calcined at different temperatures in H<sub>2</sub> atmosphere

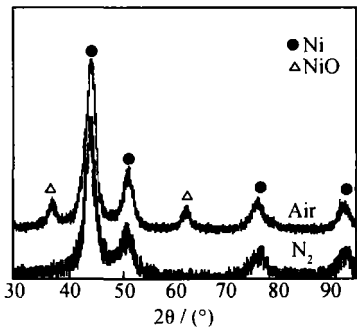


图 4 前驱体纤维在不同气氛下热处理产物的 XRD 曲线  
Fig 4 XRD patterns of the precursor fibers calcined in different atmosphere

现前驱体纤维在空气中经 500 °C 焙烧后得到的纤维为 Ni 和 NiO 的混合物。在氮气气氛中热处理后即无氧化物的衍射峰出现, 说明前驱体纤维已完全转变为金属镍纤维, 具有面心立方结构。在氢气气氛中焙烧后所得纤维的衍射峰强度增大, 表明其结晶程度提高, 产物晶化更为完整。因此在氢气气氛中更有利于制备高质量的镍纤维。

2.3 纤维形貌表征

图 5 是金属镍纤维的 SEM 照片。由图 5a 可以看出, 前驱体纤维经高温焙烧后仍然保持了前驱体的纤维形貌, 制得的镍纤维表面比较光滑, 纤维直径均匀, 约为 10~ 20 μm; 图 5b 是镍纤维在高放大倍数下的观察结果, 可见制得的镍纤维致密性很好, 没有出现空洞等缺陷。

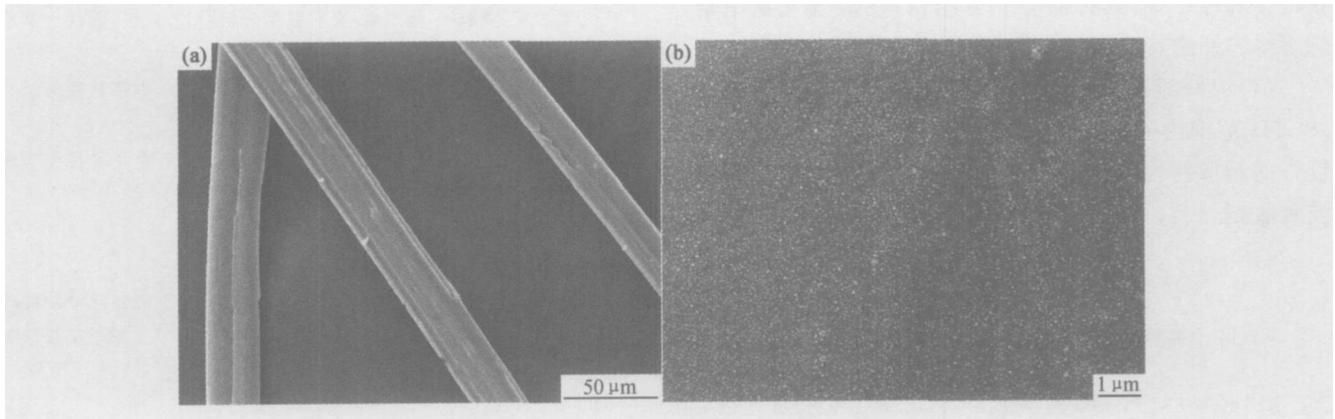


图 5 镍纤维的 SEM 照片  
Fig 5 SEM micrograph of nickel fibers

2.4 微波电磁参数的研究

为了研究该镍纤维在电磁波吸收领域的应用, 对其微波电磁参数进行了测试, 结果如图 6 所示。从图 6 可以看出, 镍纤维的复介电常数实部 在 2~ 18GHz 范围内逐渐由 15.53 减小到 10.1, 虚部 在相同频率范围内由 8.69 逐渐减小到 5.29; 随着频率的增大, 镍纤维的复磁导率实部 和虚部 也都有不同程度的降低, 表现了较好的频散特性。

这是由于镍纤维具有较大的长径比, 能相互搭接, 增强了材料的导电网络, 提高了材料的导电性, 使电导率 增大, 材料表现出导电性, 交变电磁场在材料内部感生涡流, 此涡流在材料内部处于闭合状态, 不能由导

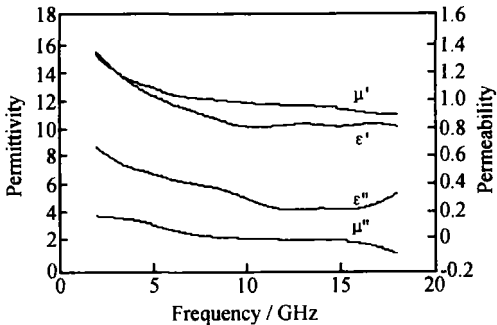


图 6 镍纤维微波电磁参数随频率的变化  
Fig 6 The microwave electromagnetic parameters of nickel fibers alongside the frequency

电线路向外输出,故只能以产生焦耳热的形式消耗掉,导致材料温度上升<sup>[11]</sup>,介电常数实部 因此随交变电场频率的升高而逐渐降低;同时由于介电常数虚部与电导率的关系即  $\epsilon'' = 1/2 f^{[12]}$ ,如果电导率一定,则随频率的增大镍纤维的介电常数虚部 降低。

### 3 结论

(1)制备的金属镍纤维直径在 10~ 20  $\mu\text{m}$ 。加入乙二醇作为添加剂可以改善前驱体溶胶的稳定性,提高其可纺性。

(2)前驱体纤维的热分解转化过程大致分为 3 个阶段:第一阶段主要是游离柠檬酸的裂解;第二阶段主要是前驱体纤维的分解,由有机的前驱体纤维转变为氧化镍纤维;第三阶段为氧化镍纤维随着温度的升高被逐步还原,得到金属镍纤维。

(3)不同的热处理气氛对最终纤维的物相组成有重要影响。在空气中,前驱体纤维经 500  $^{\circ}\text{C}$  焙烧后得到的纤维为 Ni 和 NiO 的混合物;在氮气气氛中热处理可获得金属镍纤维,具有面心立方结构;在氢气气氛中焙烧所得镍纤维其结晶程度较高,产物晶化更为完整。

(4)镍纤维试样的复介电常数、复磁导率在 2~ 18GHz 范围内随微波测试频率的增大而降低,表现了较好的频散特性,有望成为一种性能优越的新型电磁波吸收剂材料。

#### 参考文献

- [1] 刘古田.金属纤维综述[J].稀有金属材料与工程,1994,23(1):7-15.
- [2] RUDKOWSKI P, RUDKOWSKA G, ZALUSKA A, et al. The properties of sub 20 micro permalloy fiber formed by melt extraction [J]. IEEE Transaction on Magnetics, 1992, 28(4): 1899-

1903.

- [3] RUDKOWSKI P R, RUDKOWSKA G, STROMLSEN J. The fabrication of fine metallic fibers by continuous melt extraction and their magnetic and mechanical properties [J]. Materials Science and Engineering, 1991, A133: 158- 161.
- [4] SCHLADITZ H J. High strength metal filaments and the process and apparatus for forming the same [P]. USA Patent: 34414081969.
- [5] GERSHENSON M, SCHELL T. Method and apparatus for the manufacture of metallic filaments [P]. USA Patent: 4853036, 1989.
- [6] YOSHIKAWA S, YOSHITERU KAGEYAMA, MASASHI IWATA, et al. Synthesis and magnetic properties of ultrafine iron particles prepared by pyrolysis of carbonyl iron [J]. Appl Phys, 1992, 31(12a): 3858- 3861.
- [7] 曹凯,沈湘黔,王涛平,等.溶胶凝胶法制备纳米结构氧化铝陶瓷纤维[J].矿冶工程,2004,24(5):76- 79.
- [8] VENKATESH R, ROY RAMANAN S. Effect of organic additives on the properties of sol-gel spun alumina fibres [J]. Journal of the European Ceramic Society, 2000, 20: 2543- 2549.
- [9] 王涛平,沈湘黔,景茂祥.柠檬酸盐凝胶原位还原法制备超细金属镍纤维[J].矿冶工程,2004,24(5):127- 130.
- [10] 孟令芝,龚淑玲,何永炳.有机波谱分析[M].武汉:武汉大学出版社,2003.213.
- [11] 张有纲,黄永杰,罗迪民.磁性材料[M].北京:电子科技大学出版社,1988.73- 78.
- [12] 楼仁海,符果行,袁敬阔.电磁理论[M].北京:电子科技大学出版社,1996.162- 165.

收稿日期:2005-10-09;修订日期:2006-05-20

作者简介:邓橙(1981-),男,博士研究生,主要从事陶瓷纤维材料研究,联系地址:湖南省长沙市国防科技大学航天与材料工程学院新型陶瓷纤维及其复合材料国防科技重点实验室(410073)。

(上接第 39 页)

(2)铝/钢爆炸焊接界面处的组织存在着严重的塑性变形,晶粒呈流线状,界面存在熔化和扩散现象。

(3)铝与钢之间存在一定的爆炸焊接性,但焊接窗口较小,在工艺上存在一定困难。爆炸焊接过程中容易产生硬度较大的脆性相,是影响铝钢复合强度的重要因素。在铝/钢的炸焊接过程中应尽量消除或减少界面的熔化。

#### 参考文献

- [1] 李标峰.船用铝合金焊接及其建造工艺[M].北京:国防工业出版社,2005.
- [2] YAN LI, HASTUJIRO H, EIICHI S, et al. Morphology and structure of various phases at the bonding interface of Al/steel

formed by explosive welding [J]. Journal of Electron Microscopy, 2005, 49(1): 5- 16.

- [3] 郑远谋,张胜军.不锈钢-钢爆炸复合板结合区的研究[J].钢铁研究,1998,10(1):30- 34.
- [4] 郑哲敏.爆炸加工[M].北京:国防工业出版社,1981.
- [5] 沈黎.铝-铜-钢-铝层状金属复合材料的界面反应研究[D].昆明:昆明理工大学,2002.
- [6] JUN H H, JAE P A, MYUNG C S. Effect of interlayer thickness on shear deformation behavior of AA5083 aluminum alloy/SS41 steel plates manufactured by explosive welding [J]. Journal of Materials Science, 2003, 38(1): 13- 18.

收稿日期:2006-03-16;修订日期:2006-09-08

作者简介:王建民(1979-),男,博士研究生,主要从事材料爆炸焊接方面的研究,联系地址:武汉海军工程大学 102 教研室(430033)。