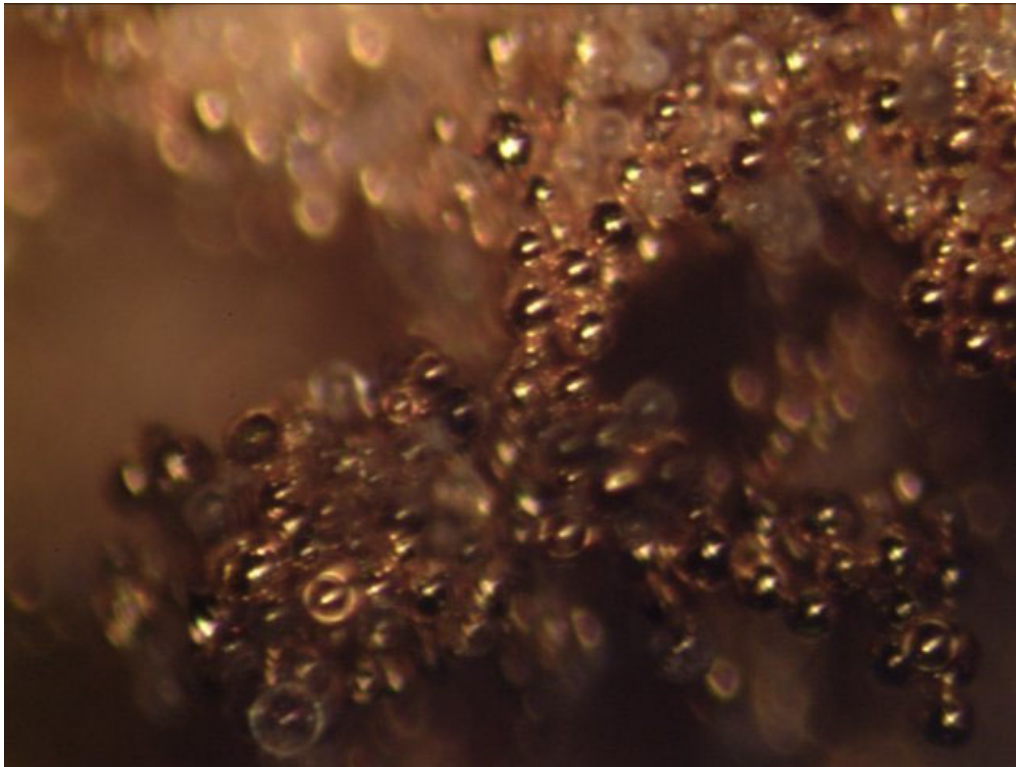


Eva Hedborg Karlsson, Lars-Göran Heimdahl, Tomas Hallberg

Optiska egenskaper hos metallbelagda cenosfärer



TOTALFÖRSVARETS FORSKNING SINSTITUT

Sensorteknik
Box 1165
581 11 Linköping

FOI-R--0878--SE

Juni 2003

ISSN 1650-1942

Teknisk rapport

Eva Hedborg Karlsson, Lars-Göran Heimdahl, Tomas Hallberg

Optiska egenskaper hos metallbelagda cenosfärer

Utgivare Totalförsvarets Forskningsinstitut - FOI Sensorteknik Box 1165 581 11 Linköping	Rapportnummer, ISRN FOI-R--0878--SE	Klassificering Teknisk rapport
	Forskningsområde 6. Telekrig	
	Månad, år Juni 2003	Projektnummer E 3033
	Verksamhetsgren 5. Uppdragsfinansierad verksamhet	
	Delområde 62 Signaturanpassning	
Författare/redaktör Eva Hedborg Karlsson Lars-Göran Heimdahl Tomas Hallberg	Projektledare Tomas Hallberg	
	Godkänd av	
	Uppdragsgivare/kundbeteckning FM	
	Tekniskt och/eller vetenskapligt ansvarig Tomas Hallberg	
Rapportens titel Optiska egenskaper hos metallbelagda cenosfärer		
Sammanfattning (högst 200 ord) <p>I denna rapport har de optiska egenskaperna hos metallbelagda cenosfärer, som pigment för lågemissiv kamouflagefärg, undersökts. Cenofärer är fina ihåliga sfäriska partiklar som på grund av sin form, kontrollerbara storlek, goda värme- och ljudisolerande egenskaper mm, har många tillämpningsområden. För försvarsmakten är det intressant att måla t.ex. fordon med lågemissiv färg, för att anpassa skrovttemperaturen till bakgrundens temperatur. Lågemissiviteten fås t.ex. genom att i färgen blanda in metalliskt pigment, som reflekterar värmestrålning. En fördel med cenofärer som pigment i en sådan färg är att dom har låg vikt, då dom är ihåliga, vilket kan vara värdefullt för speciella tillämpningar då man vill minimera vikten.</p> <p>Två olika beläggningstekniker har använts för att belägga cenofärena med metall. Kopparbelagda cenofärer tillverkades genom reaktiv magnetronspjutning. För silverbeläggning användes en vätkemisk metod där silverjoner reduceras och faller ut som metalliskt silver på ytan av cenofärena. Pigmentet blandades i ett kommersiellt bindemedel, Acronal A706. Reflektansmätningar gjordes på såväl enbart pigment som färg av pigment och bindemedel, både inom det synliga området och IR-området.</p>		
Nyckelord Metallbelagda cenofärer, lågemissiva pigment		
Övriga bibliografiska uppgifter	Språk Svenska	
ISSN 1650-1942	Antal sidor: 15 s.	
Distribution enligt missiv	Pris: Enligt prislista	

Issuing organization FOI – Swedish Defence Research Agency Sensor Technology P.O. Box 1165 SE-581 11 Linköping	Report number, ISRN FOI-R--0878--SE	Report type Technical report
	Programme Areas 6. Electronic Warfare	
	Month year June 2003	Project no. E 3033
	General Research Areas 5. Commissioned Research	
	Subcategories 62 Low Observables	
Author/s (editor/s) Eva Hedborg Karlsson Lars-Göran Heimdahl Tomas Hallberg	Project manager Tomas Hallberg	
	Approved by	
	Sponsoring agency Swedish Armed Forces	
	Scientifically and technically responsible Tomas Hallberg	
Report title (In translation) Optical properties of metalized cenospheres		
Abstract (not more than 200 words) <p>This report describes the optical properties of metal-coated cenospheres, used as a pigment for low emissive camouflage paint. A cenosphere is a lightweight, inert and hollow sphere. Due to their unique combination of spherical shape, relatively high strength, good thermal and acoustical insulating properties, many applications can benefit from this material. For military applications it is of interest to paint, e.g., a vehicle with a low emissive paint in order to adapt the apparent temperature of the body to that of the background. A decrease in emissivity can be achieved by adding some heat reflecting pigment, like metal powder, to the paint. One advantage of using cenospheres as a pigment in such a camouflage paint is due to their light weight, since they are hollow, which may be of interest for special applications when the weight should be minimized.</p> <p>Two different types of techniques were used in order to cover the cenospheres with metals. The copper coating was achieved by using reactive magnetron sputtering. For the silver coating a wet chemical method was used. The pigment was then mixed with a commercial polymer binder, Acronal A706. Reflectance measurements were made, first on the metal-coated cenospheres and then on the mixed paint, both in the visual and in the IR region.</p>		
Keywords Metalized cenospheres, low emissive pigment		
Further bibliographic information	Language Swedish	
ISSN 1650-1942	Pages 15 p.	
	Price acc. to pricelist	

Innehåll

1	Inledning	5
2	Provpreparering	7
2.1	Sputtring	7
2.2	Reduktion av silver	7
3	Mätningar	8
4	Resultat och diskussion	8
4.1	Silverpartiklar	9
4.2	Silverbelagda cenosfärer	9
4.3	Mätningar på silverbelagda cenosfärer i bindemedel	12
4.4	Kopparpartiklar	13
4.5	Cenosfärer sputtrade med koppar	13
4.6	Mätningar på kopparbelagda cenosfärer i bindemedel	14
5	Slutsats	15
6	Referenser	15

1 Inledning

Det finns ett stort antal möjligheter att maskera och kamouflera objekt, d v s "gömma" objekt i en viss omgivning. Man har utvecklat färger med kulör och ytstruktur som liknar standardbakgrunden. Dessa kamouflagefärger försvårar upptäckt inom det synliga våglängdsområdet (0,4-0,7 μm) och en bit in i IR-området d v s (0,4-0,9 μm). Våglängdsområdet mellan 0,7-2,5 μm kallas närinfraröda (NIR) området. Största delen av värmestrålningen (emissionen) från ett objekt som värmts upp antingen inifrån av t ex en motor eller utifrån av solen, ligger i våglängdsbandet 2,5-25 μm vilket också kallas det termiska IR-området eller TIR-området. Inom detta område finns två våglängdsband, i vilka atmosfärtransmissionen är hög och därför är maskering särskilt viktig. Dessa är 3-5 μm samt 8-12 μm . Det är inom dessa våglängdsband sensorer, för upptäckt och identifiering, arbetar.

När det gäller värmestrålning från t ex uppvärmda skrovytor hos militära objekt, är det känt att denna kan reduceras med s k lågemissiva beläggningar. Då summan av reflektans och emittans, i avsaknad av transmittans genom färgen, är 1, betyder låg emittans att ytans reflektans är hög inom det aktuella våglängdsområdet. [1]

Infallande strålning reflekteras alternativt både reflekteras och bryts i färgens yta. Både reflektans och brytning bestäms av brytningsindex hos de två media som strålningen ska passera. Det finns, inom färgterminologin, två typer av reflektion. Den ena är spegelreflektion eller spekulär reflektion, även kallad glans. Glansen ökar med ytans jämnhet och är beroende av infallsvinkeln.

Den andra typen av reflektion är mera beroende av pigment och fyllnadsmedel i en färg. IR-strålning som når en färgbelagd yta bryts i ytskiktet innan den når eventuella pigment i färgen. När ljuset når pigmentpartiklarnas yta reflekteras eller bryts strålarna i olika riktningar och man får en diffus strålning. Den del av strålningen som vänder tillbaka kommer att spridas och lämna ytan i alla riktningar.

Spridning av synligt och infrarött ljus är en funktion av brytningsindex (n) hos pigmentet och brytningsindex hos bindemedlet. Brytningsindex varierar, för de flesta kommersiella pigment, mellan 1,4 och 2,8. Spridningsförmågan (m) hos ett pigment beräknas genom att dividera pigmentets brytningsindex med bindemedlets brytningsindex. De vanligaste bindemedlen har brytningsindex mellan 1,45 och 1,50. För ett fixt värde på m kommer strålning av våglängden (λ) effektivast att spridas av pigment med diametern d . [2]

$$\kappa = d/\lambda$$

$$\kappa = 0,90(m^2 + 2) / n\pi(m^2 - 1)$$

där n är brytningsindex för bindemedlet.

Exempel: Antag att ett pigment består av amorf kiseldioxid vilket har $\kappa=5,86$. Genom att utnyttja ekvationen ovan, $d = \lambda \times \kappa$, kan vi beräkna vilken

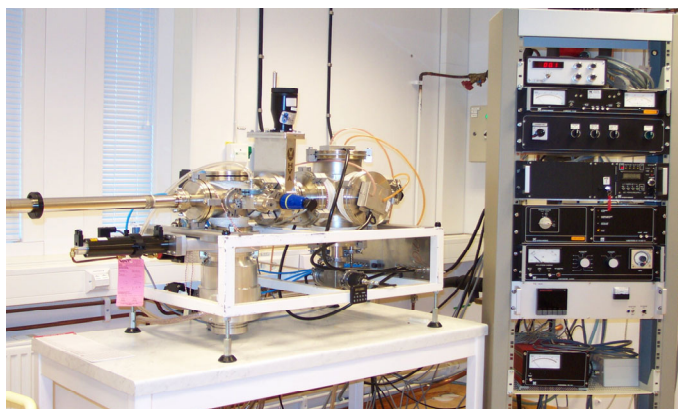
2 Provpreparering

Cenosfärerna har från början storleksfördelningen 20-80 μm . För att få en uppfattning av storleksfördelningens inverkan på reflektansen siktades cenosfärerna med hjälp av en vibrerande sikt, "Analysette 3".

Reflektansmätningar utfördes sedan på fyra olika partikelstorleksfördelningar: 20-36, 36-45, 45-63 samt 63-80 μm . Av flera skäl har vi valt att använda storleksfördelningen 36-45 μm i våra undersökningar. Dels för att ytorna inte ska bli för skrovliga, dels för att de visade högst reflektion inom IR-området. Resultaten i exemplet ovan stämmer inte helt överens med våra mätresultat. Detta beror förmodligen på att cenosfärerna inte enbart består av SiO_2 och därför har ett lite annorlunda m -värde. Två olika metallbeläggningar har använts, koppar och silver.

2.1 Sputtring.

Två olika tekniker har utnyttjats för att belägga cenosfärerna med metall. Sputtring är en process som sker i vakuum (ca 2×10^{-6} torr) där joniserade gasatomer, ofta argon, accelererar mot en negativt laddad "target", i detta fall koppar. Om de inkommande jonerna har tillräckligt hög energi kommer atomer från "target" att sputtras. Dessa partiklar rör sig mot substratet (cenosfärerna), vilka placeras inne i kammaren. Sputtersystemet är en Nordiko Modell 2000.



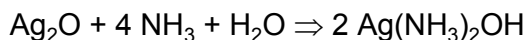
Figur 2. Sputteranläggning

2.2 Reduktion av silver

För silverbeläggning på cenosfärerna har en våtkemisk metod använts där silverniträt löses i en basisk vattenlösning.



Ammoniak tillsattes.



Därefter tillsättes ett reducerande ämne, i vårt fall laktos. Silverjonerna kommer nu att reduceras till metalliskt silver och faller ut på cenosfärerna.



Detta upprepades sex gånger och reflektansmätningar gjordes mellan varje beläggning.

3 Mätningar

De optiska karakteriseringarna utfördes med två spektrometrar, utrustade med integrerande sfär för att kunna mäta den totala reflektansen från ytorna. För mätningar i synliga och NIR-området (0,4-2 μm) användes en Cary 5G spektrometer och för mätningar i IR-området (2-20 μm) användes en Bruker IFS 55 spektrometer.

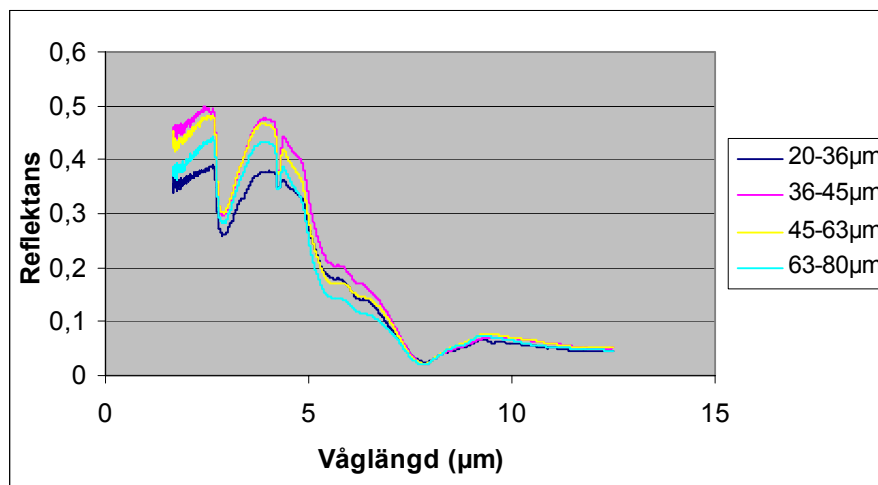
För att karaktärisera storlek, form samt ytstruktur hos pigmenten användes ett LEO 1550 FEG Scanning Electron Microscope (SEM).

Mätfelen ligger under 10 %. Syftet med rapporten är att jämföra olika typer av ytor snarare än att ange exakta värden. Mätnoggrannheten är tillräcklig för detta syfte.

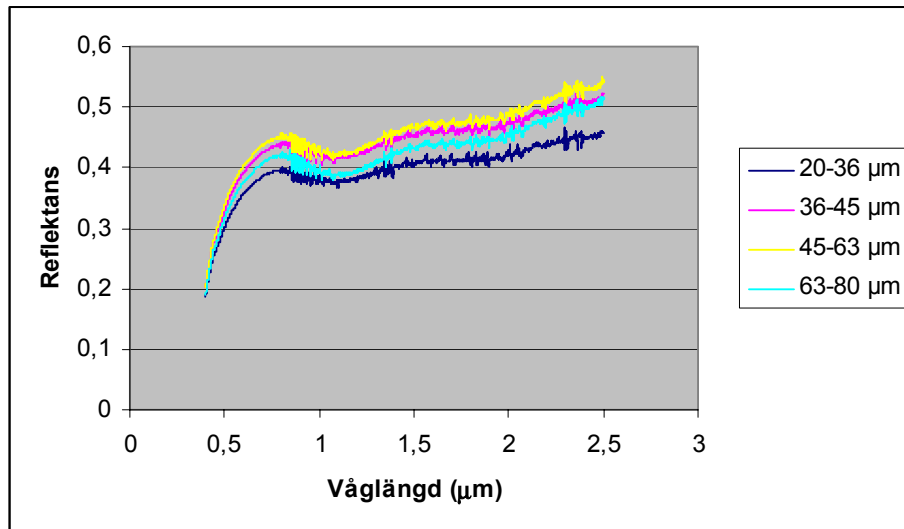
4 Resultat och diskussion

Reflektanskurvor för rena cenosfärer med olika storleksfördelning visas i Figur 3 och Figur 4. Reflektansen är låg och nästan densamma för de olika storleksfördelningarna i våglängdsområdet 7-15 μm . Förmodligen beror detta på att de flesta oxider har ett brett absorptionsband mellan 9 μm och 30 μm . Den lilla toppen vid 4 μm kommer från (CO_2) i atmosfären och den bredare toppen vid 3-3,5 μm härrör troligen från OH-grupper på oxiderna.

I följande arbeten har vi valt att använda cenosfärer med storleksfördelningen 36-45 μm .



Figur 3. Reflektanskurvor inom IR-området för cenosfärer med olika storleksfördelning.

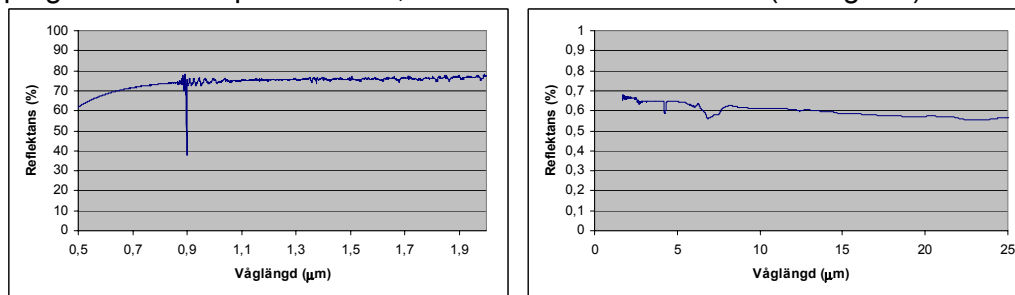


Figur 4. Reflektanskurvor inom synliga och NIR-området för cenosfärer med olika storleksfördelning.

4.1 Silverpartiklar

Silverpartiklar större än 20 µm placerades i en kopp och den totala reflektansen mättes med hjälp av en integrerande sfär.

Silver har, som de flesta metaller, en hög reflektans inom både det synliga och IR-området. Reflektanskurvan för en slät silveryta bör ligga runt 0,98 i båda områdena. För silver i pulverform kommer reflektansens kurvorna inte upp till detta värde. Den ökande porositeten bidrar till ökad absorption, delvis på grund av multipelreflektion, vilket minskar reflektionen (se Figur 5).



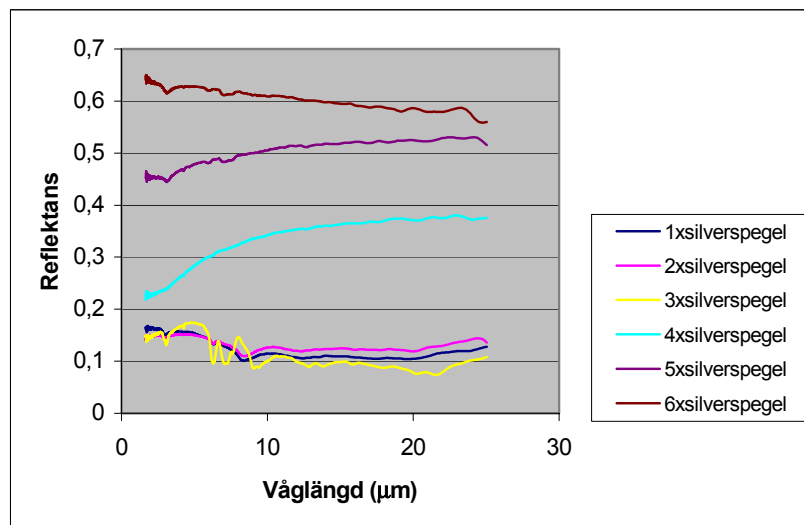
Figur 5. Reflektanskurvor för rent silverpulver med en partikelstorlek över 20 µm inom det synliga, NIR-området samt IR-området.

4.2 Silverbelagda cenosfärer

Totalreflektansen på silverbelagda cenosfärer med storleksfördelningen 36-45 µm uppmättes på samma sätt som ovan. Cenofärerna belades, våtkemiskt, med silver. Efter varje beläggning togs en reflektanskuva upp (se figur 6). I våglängdsområdet 7-25 µm sker en liten ökning av reflektansen redan från början, vilket förmodligen beror på minskad absorption från oxiderna. I området under 5 µm sjunker reflektansen markant efter de tre första beläggningarna jämfört med reflektansen från rena cenosfärer. Eventuellt beror detta på destruktiv interferens i de tunna silverskikten. En annan förklaring kan vara följande: I det visuella området ser man nämligen att

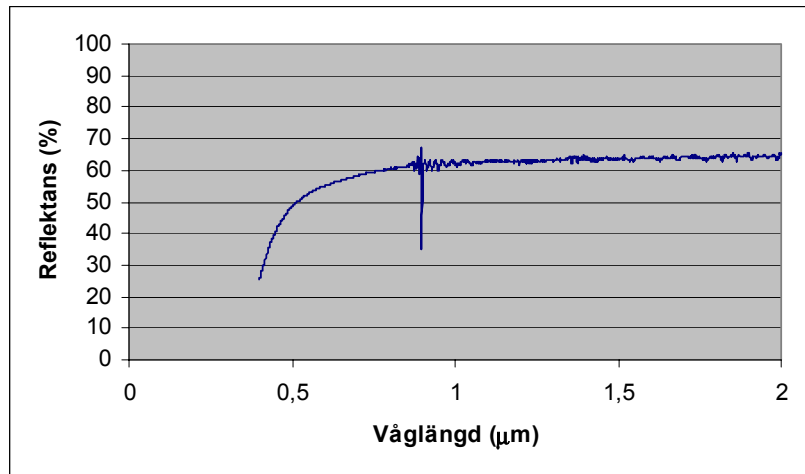
partiklarna ändrar färg, från ljusgrå, och blir mörkare. Det är väl känt att små partiklar (storleksordning ljusvåglängden) av silver ger en låg reflektion i det synliga området. Som nämnts tidigare är storleken på cenosfärerna större än de ljusvåglängder som de belyses med. Det betyder att det kan finnas mindre partiklar av silver, belagda på cenosfärerna, som ger upphov till ökad absorption, d v s minskad reflektion, eftersom silver inte transmitterar ljus.

Efter endast tre silverbeläggningar är lagret tunt och poröst d v s varje cenosfär har på ytan en mängd silverpartiklar som är mindre än ljusvåglängden. Därefter ökar reflektansen markant, i hela våglängdsområdet, efter varje gång en ny beläggning görs. Efter fyra beläggningar börjar cenosfärerna att anta en ljusare färg igen. Vid en viss tjocklek på silverbeläggningen kommer porositeten att försvinna och man har ett homogent, täckande lager av silver på cenosfärytan. Det är rimligt att anta att detta är orsaken till den ökade reflektansen. Efter den sjätte omgången förändrades inte utseendet på kurvan.



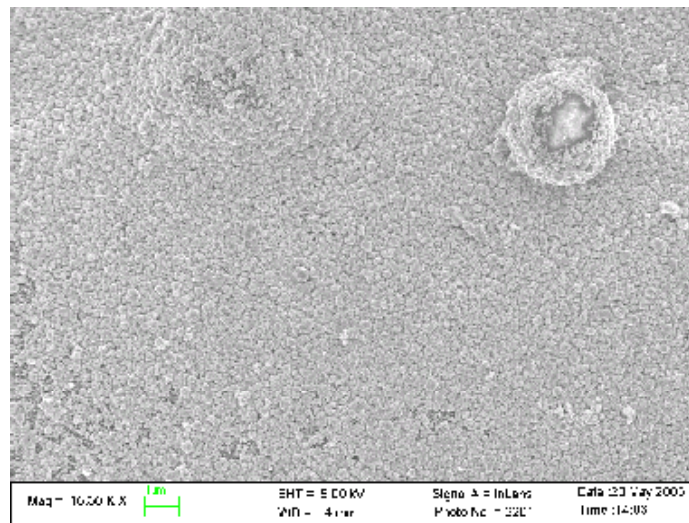
Figur 6. I figuren visas reflektanskurvor för silverbelagda cenosfärer med olika filmtjocklek.

Efter sex beläggningar mättes även reflektansen i det synliga området. Cenofärer med en tjockare silverbeläggning liknar i hög grad rena silverpartiklar vad gäller reflektansen (jämför Figur 5-7).



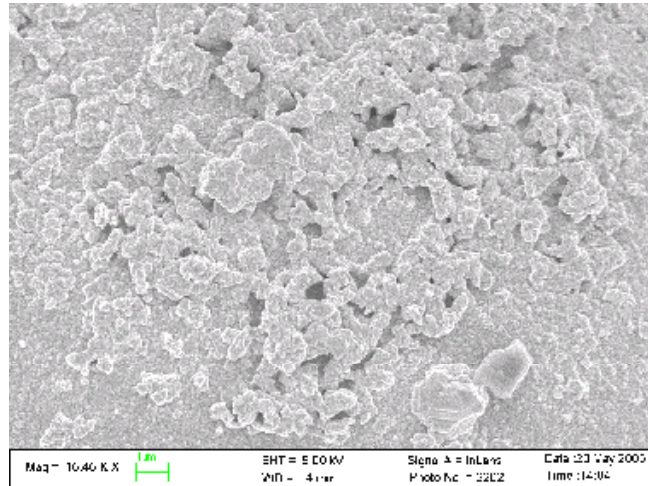
Figur 7. Reflektanskurvan inom det synliga våglängdsområdet efter sex silverbeläggningar på cenosfärer.

På SEM-bilderna nedan (den gröna skallinjen har längden 1 µm) framgår strukturskillnaden på ytan av cenosfärerna efter tre (se Figur 8) beläggningsomgångar samt efter den sjätte omgången (se Figur 9). De små kornen på ytan i Figur 8 leder förmodligen till en större absorption och på så vis bidrar detta till en minskad reflektion.



Figur 8. Ytstrukturen hos en cenosfär med en tunn silverbeläggning.

I Figur 9 har kornen växt samman och bildar en grövre struktur och partiklarnas reflektans närmar sig reflektansen från solida silverpartiklar.

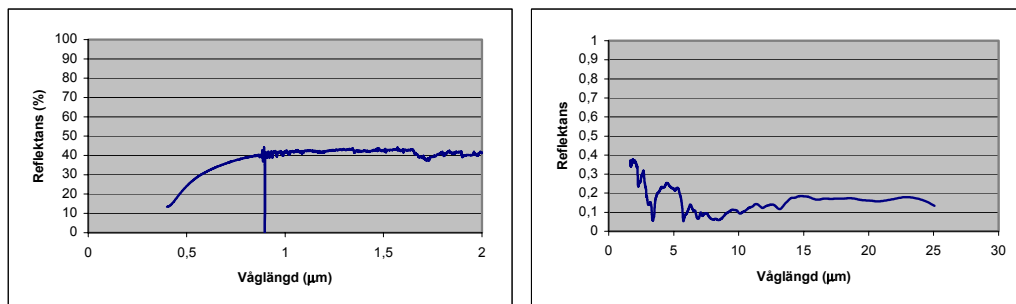


Figur 9. Ytstrukturen på en cenosfär med tjockare silverbeläggning.

4.3 Mätningar på silverbelagda cenosfärer i bindemedel

Kurvorna nedan visar reflektansen för silverbelagda cenosfärer blandade i ett kommersiellt bindemedel, Acronal A706. Blandningen bestod av 20 % cenosfärer. Vid transmissionsmätningar kan man se att bindemedlet har en svag absorptionstopp i området 3-3,5 μm samt ett bredare absorptionsband i området 7-9 μm , vilket minskar reflektansen hos den färdigblandade färgen i dessa områden. Ett optimalt bindemedel bör ha så liten absorption som möjligt i hela våglängdsområdet för att minska påverkan av pigmenten.

Ett lager av den färdigblandade färgen ströks ut på en glasskiva och reflektansen uppmättes i både det synliga och IR-området. Jämfört med resultaten från de rena pigmenten, sjönk reflektansen från ca 60-65 % till 40 % i det visuella våglängdsområdet och från ca 60 % till ca 20 % i IR-området. Den stora förändringen i det borte IR-området var inte väntad då bindemedlet inte har några större absorptionsband över 9 μm . Förklaringen till detta kan vara att de metallbelagda cenosfärerna interagerar med bindemedlet, vilket ger upphov till nya bindningar som i sin tur absorberar inom det aktuella våglängdsområdet.



Figur 10. Reflektanskurvor för silverbelagda cenosfärer blandade i Acronal A706.

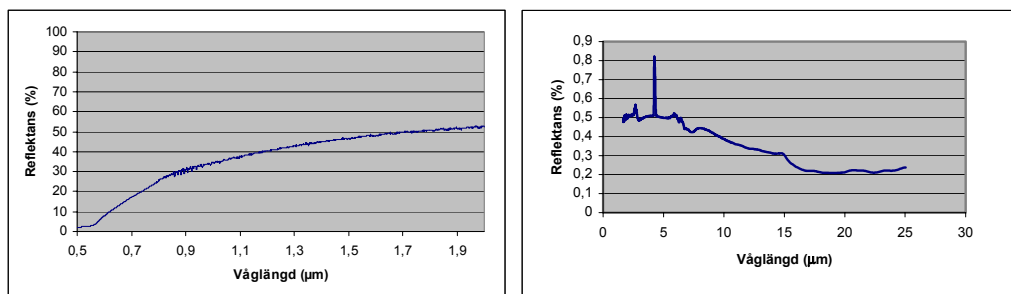
Mätningar har även utförts på en blandning av 20 % rena silverpartiklar i Acronal A706. Dessa gav samma resultat som reflektansmätningarna på silverbelagda cenosfärer.

4.4 Koppardpartiklar

Mätningarna på koppardpartiklar utfördes på samma sätt som för silver. En ren slät kopparyta har en reflektans runt 95 %. Orsaken till den lägre reflektansen hos koppardpartiklarna är densamma som för silver.

IR-egenskaperna för koppard och silver skiljer sig inte mycket åt. Båda är goda elektriska ledare och har därför hög IR-reflektans. Däremot skiljer de sig åt i det synliga området. Koppard reflekterar inte kortare våglängder i lika hög utsträckning som silver och har därför en rödaktig färg.

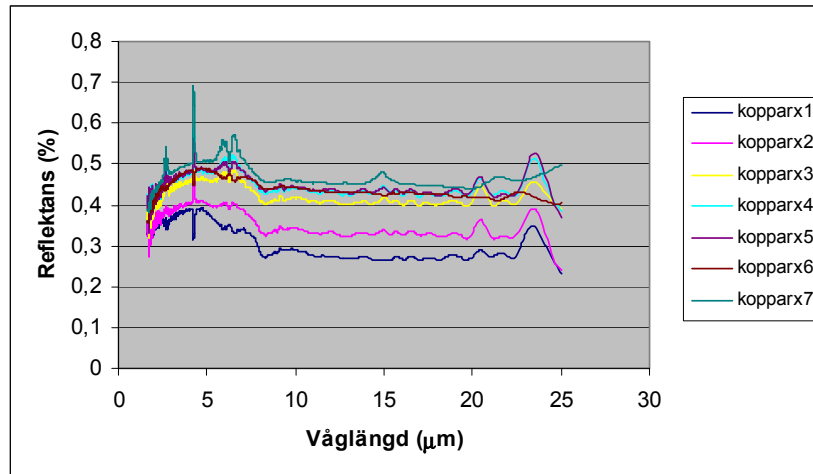
Det framgår dock av reflektanskurvorna i Figur 11 att koppardpartiklarna har en lägre reflektion än silverpartiklar, både i det synliga och inom IR-området. Dessutom sjunker reflektansen markant vid våglängder större än 9 μm . Teoretiskt bör denna effekt inte finnas. En möjlig förklaring är att koppardpartiklarna har ett oxidskikt som påverkar IR-egenskaperna samt, eller att kornstorlekarna, vad gäller silver respektive koppardpigment, är lite olika, vilket bidrar till olika spridningseffekter och absorption.



Figur 11. Reflektanskurvor för rent koppardpulver med en partikelstorleksfördelning 32-45 μm inom det synliga, NIR-området samt IR-området.

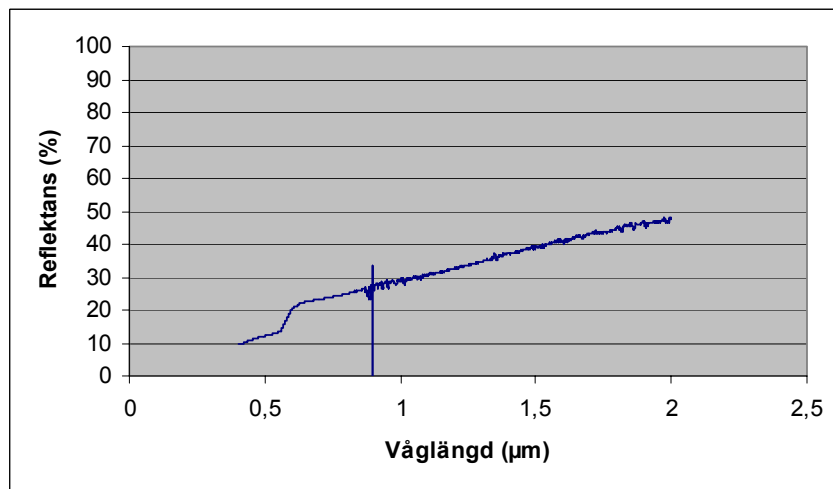
4.5 Cenofärer sputtrade med koppard

Cenofärena sputtrades med koppard (ca 0,5 μm) i sju omgångar. Efter varje gång skakades de om för att få en jämn beläggning runt hela sfären. Enligt Figur 12 uppvisar kurvorna inte någon minskning av reflektansen vid våglängder större än 9 μm , vilket var fallet i Figur 11. I våglängdsområdet mellan 2-9 μm har de en reflektans som liknar de rena koppardpartiklarnas.



Figur 12. Reflektanskurvor för kopparbelagda cenosfärer med olika filmtjocklek.

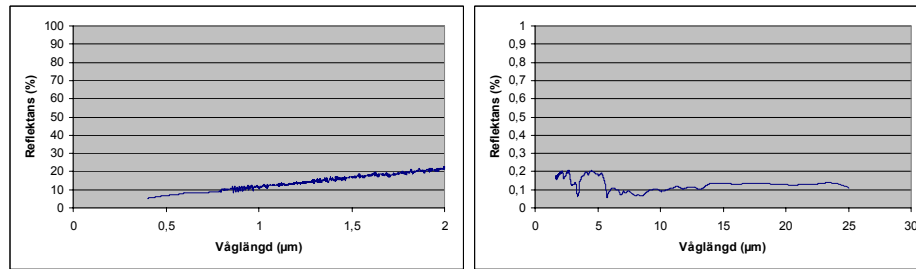
Även inom det visuella området finns det en viss likhet i reflektansen mellan rena kopparpartiklar och cenosfärer sputtrade med koppar. Det som framför allt skiljer dessa partiklar åt är formen och eventuellt ytstrukturen, vilket förmodligen är förklaringen till de skillnader man ser i kurvorna



Figur 13. Reflektanskurvan inom det synliga våglängdsområdet efter sex kopparbeläggningar på cenosfärer.

4.6 Mätningar på kopparbelagda cenosfärer i bindemedel

Tillvägagångssättet vid dessa mätningar var detsamma som för silver. Även här ser man en kraftig nedgång av reflektansen av samma förmodade orsak som för silverpigmenten



Figur 14. Reflektanskurvor för kopparbelagda cenosfärer blandade i Acronal A706.

5 Slutsats

För att förbättra möjligheterna till signaturanpassning i det synliga och IR-området behöver nya lösningar tas fram. Tanken med detta arbete var att utveckla en ny typ av pigment, för lågemissiv färg. Om man kan ersätta metallpigment med metallbelagda cenosfärer, vinner man mycket framförallt vad gäller vikten då de flesta solida metallpartiklar är förhållandevis tunga. Resultaten som kommit fram här visar att silver och kopparbelagda cenosfärer har samma goda egenskaper som de rena metallpartiklarna, vad gäller reflektans i både IR och det synliga våglängdsområdet.

Både bindemedlet och pigmenten har goda egenskaper var för sig, men när man blandar dessa komponenter försämras egenskaperna, framförallt i IR-området. Detta beror troligen på att dessa två metaller reagerar med sidokedjor i den polymer som utgör bindemedlet.

Det vore lämpligt att i ett framtida arbete testa aluminium på samma sätt. Resultat från våra samarbetspartners vid PvTT i Finland visar att aluminium har goda egenskaper tillsammans med Acronal A706. Aluminium bildar snabbt ett tunt oxidlager när det kommer i kontakt med luft. Detta lager gör att metallen är inert och inte reagerar så lätt med andra ämnen. På så sätt blir det inga reaktioner mellan metallen och sidokedjorna i polymeren och metallen behåller sina lågemissiva egenskaper även då den blandas med bindemedel. Problemet att kombinera lågemissiva egenskaper i IR-området med lågt glanstal i det synliga området kvarstår dock.

6 Referenser

1. Mikael Georgsson, Metallpulver som pigment för lågemissiv färg, FOA-R-99-01367-615--SE
2. L.V. Lake and R.F. Brady, Formulating infrared coatings for defense applications, MRL Research Report MRL-RR-1-93
3. Rajalaxmi Mohapatra and J Rajagopala Rao, Some aspects of characterisation, utilisation and environmental effects of fly ash, Journal of Chemical Technology and Biotechnology 76:9-26 (2001)