

面向 SLA 原型的化学镀镍前处理工艺研究

黄春艳^{1,2}, 刘洪军^{1,2}, 李亚敏^{1,2}

- (1. 兰州理工大学甘肃省有色金属新材料省部共建国家重点实验室, 甘肃 兰州 730050 ;
2. 兰州理工大学 有色金属合金省部共建教育部重点实验室, 甘肃 兰州 730050;)

[摘 要] 立体印刷快速成型(即 SLA)原型件对镍的化学还原不具有催化性,必须经过适当的表面预处理,以保证化学镀镍的实施以及镀层与基体的紧密结合。对 SLA 原型表面化学镀镍的前处理工艺流程及各工序进行了介绍,讨论了 SLA 原型件化学镀镍前处理条件的选择。经本工艺处理的 SLA 原型件更易起镀,化学镀镍后镀层与基体结合良好,镀层光亮致密。

[关键词] SLA 原型;化学镀镍;粗化;敏化;活化;立体印刷快速成型

[中图分类号] TQ153.3

[文献标识码] A

[文章编号] 1001-3660(2008)01-0059-03

Pretreatment of Electroless Nickel Plating for SLA Prototype

HUANG Chun-yan^{1,2}, LIU Hong-jun^{1,2}, LI Ya-min^{1,2}

- (1. State Key Laboratory of Gansu Advanced Non-ferrous Metal Materials, Lanzhou University of Technology, Lanzhou 730050, China; 2. Key Laboratory of Non-ferrous Metal Alloys, The Ministry of Education, Lanzhou University of Technology, Lanzhou 730050, China)

[Abstract] The SLA prototype has't the catalysis to the nickel chemical recovery; it must pass through the suitable superficial pretreatment, guarantee covers of electroless nickel plating implementation as well as coating and SLA prototype in close integration with. The flow and each procedure of the process were introduced. The selection of pretreatment process conditions of electroless nickel plating on SLA prototype was discussed. SLA prototype treated by the improved process is easier to be plated and has good adhesion after electroless nickel plating. The plating coating is luminous and compact.

[Key words] SLA prototype; Electroless nickel plating; Coursing; Sensitization; Activation; SLA

0 引 言

随着快速成型工艺的成熟和应用,快速模具制造技术取得了很大的进展,特别是立体印刷快速成型(Stereo Lithography Apparatus—SLA)工艺具有成型速度快、尺寸精度高、表面质量较好等优点,成为快速制造模具的主要原型制造工艺。SLA 原型件是由高分子环氧基或丙烯酸光固化树脂构成,是无定形高分子材料,外观呈象牙色,半透明,低毒。本次试样中光敏树脂的主要成分是双酚 A 环氧树脂(DA),它是环氧氯丙烷缩聚而成的,它可以与多种类型的固化剂发生交联反应而生成不溶的具有三维结构的体型高聚物。双酚 A 环氧树脂具有优良的机械性能、电气性能以及力学强度好等特点,但由于结构的原因,SLA 原型件的耐候性、耐湿热性较差,在紫外线和热、氧作用下易发生氧化降解使制品变硬发脆。若在 SLA 原型件表面沉积一层金属,就能大大提高它的使用性能,扩大其使用范围,使之具有金属的性能。SLA 原型件经化学镀镍后既保持了制件质量轻,又赋予了其金属的耐磨性、导电性、装饰性等功能。由于

SLA 原型件对镍的化学还原不具有催化性,必须经过适当的表面预处理,以保证化学镀镍的实施以及镀层与基体的紧密结合。目前,国内大多数文献是关于 ABS 塑料前处理的工艺,而 SLA 原型件与塑料表面前处理工艺有着一定的差别,本文就 SLA 原型件表面化学镀镍前处理工艺进行了研究。

1 试验条件

1.1 试样与设备

被镀件为 SLA 快速原型,规格为 20mm×20mm×3mm。

主要仪器:HH-2 型恒温水浴锅电热恒温水浴锅、JJ-1 型自动定时搅拌器、pHS-25 型数字式 pH 计、BP211D 型电子天平、EPMA-1600 型电子探针仪。

1.2 工艺流程

除油→水洗→粗化→水洗→中和→水洗→还原→水洗→浸酸→敏化→水洗→活化→水洗→化学镀镍→干燥。

2 前处理工艺研究

2.1 工艺条件

1) 除油 除油是为了去除试样表面的油污,有利于 SLA 原

[收稿日期] 2007-11-21

[作者简介] 黄春艳(1982-),女,湖北荆门人,在读硕士,主要从事基于 SLA 原型的相关技术开发。

型件表面粗化均匀,同时还可以延长粗化液的使用寿命。为了保证预处理效果,粗化前应先进行除油,对于 SLA 原型件我们采用丙酮进行清洗除油即可。

2) 粗化 粗化可以提高工件表面的亲水性并形成适当的粗糙度,以保证镀层有良好的附着力。目前广泛使用的是化学粗化法,用化学浸蚀剂使 SLA 原型表面粗糙,增加表面积和生成某些极性基团,使表面由憎水性变成亲水性。粗化的工艺条件为:400g/L 铬酐,400g/L 浓硫酸,温度 55 ~ 70℃,时间 25 ~ 40min。

3) 中和 为把在化学粗化过程中残留于 SLA 原型件表面的六价铬离子清洗干净,需要进行中和处理,试验条件为:100g/L 氢氧化钠,温度为室温,时间为 2 ~ 5min。

4) 还原 此工序的目的是将残留在 SLA 原型件表面的六价铬还原为三价铬,以防污染敏化液或活化液。还原工艺条件为:40g/L 亚硫酸钠,温度为室温,时间 2 ~ 5min。

5) 浸酸 浸酸处理对敏化液可以起到缓冲的作用,防止敏化液中的盐酸被稀释。浸酸工艺条件为:150mL/L 盐酸(HCl 分析纯 AR),温度为室温,时间为 1 ~ 3min。

6) 敏化 敏化就是在经过粗化的 SLA 原型表面上,吸附 1 层容易被还原的物质,以便在活化处理时通过还原反应,使 SLA 原型表面具有化学镀镍的催化活性。敏化工艺条件为:

15g/L 氯化亚锡($\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$),40mL/L 盐酸(HCl 分析纯 AR),锡条 1 根重约 80g,温度 17 ~ 30℃,时间 3 ~ 5min。

7) 活化 活化的目的是使 SLA 原型表面生成 1 层薄的催化表面,通过敏化表面上吸附的 Sn^{2+} 来还原金属钯离子,使其成为催化中心。活化工艺条件为:0.4g/L 氯化钯,5mL/L 盐酸(HCl 分析纯 AR),温度 17 ~ 30℃,时间 3 ~ 5min。

2.2 前处理工艺条件的确定

前处理工艺的好坏将直接影响到镀层的质量。根据实验得出适于 SLA 原型的前处理工艺条件,见表 1。

表 1 适合 SLA 原型的前处理工艺

Table 1 Pretreatment process suitable for SLA

工艺步骤	温度/℃	时间/min	SLA 原型表面特征
除油	室温	10 ~ 15	完全水润
粗化	55 ~ 70	25 ~ 40	平整无光
中和	室温	2 ~ 5	平整无光
还原	室温	2 ~ 5	平整无光
浸酸	室温	1 ~ 3	平整无光
敏化	17 ~ 30	3 ~ 5	平整无光
活化	17 ~ 30	3 ~ 5	均匀呈浅褐色

1) 粗化能使高分子结构产生化学侵蚀,令其表面产生锁形凹槽并形成多孔性结构,活化中心 Pd 驻留在微孔中,从而能形成牢固的化学镀层。另外,粗化液使 SLA 原型件表面长分子链断裂成较短的链,并促使表面产生较多的亲水性基团,使非离子型的分子极化,从而提高了 SLA 原型件表面的亲水性,粗化不足或粗化过度都会使镀层的结合力下降。本次试验选用高铬酸型粗化液和高硫酸型粗化液进行对比试验,结果表明高硫酸型粗化液在粗化试样过程中存在粗化不均匀、产生漏镀的现象,故本次试验采用高铬酸型粗化液。

SLA 原型粗化后的表面形貌见图 1。图 2 是 SLA 原型粗化

前在扫描电子显微镜下放大 1000 倍的表面形貌图像,其中竖条纹是 SLA 原型件成型过程中激光扫描线所致。通过粗化前后的试样表面形貌可以看出,SLA 原型表面被侵蚀,粗化均匀,有一定的粗糙度,保证了镀层良好的附着力。

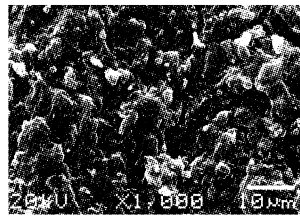


图 1 粗化后 SLA 原型表面的 SEM 照片 1000 ×
Figure 1 SEM image of SLA surface after coursing

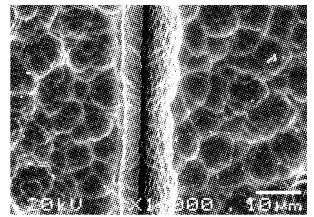


图 2 粗化前 SLA 原型表面的 SEM 照片 1000 ×
Figure 2 SEM image of SLA surface before coursing

2) 敏化、活化是使 SLA 原型件对镍的化学还原具有催化性,在敏化、活化过程中,温度必须严格控制。经多次实验可知敏化、活化过程温度应控制在 17 ~ 30℃。温度低时,敏化、活化效果不好,镀层质量差且不均匀,或者产生漏镀现象;温度过高会缩短溶液的使用寿命。

3 化学镀镍效果

3.1 化学镀镍

采用基础配方为:35g/L 硫酸镍,35g/L 次亚磷酸钠,25g/L 乳酸钠,30g/L 氯化铵,10mL/L 三乙醇胺,用氨水调节 pH 为 9,温度 40℃,时间 1h,装载量:2dm²/L。图 3 和表 2 分别是 SLA 原型表面化学镀镍后电子探针分析图和分析结果。

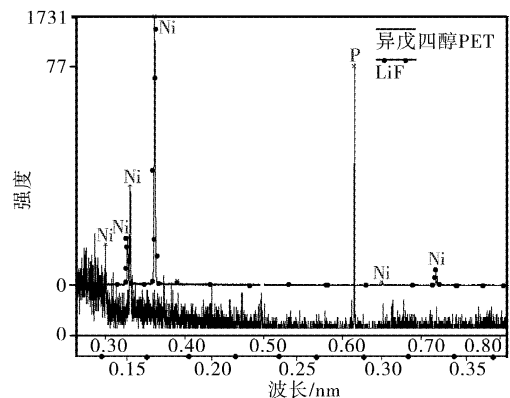


图 3 SLA 原型化学镀镍后的 EPMA 分析图

Figure 3 EPMA image of SLA surface after chemical Ni plating

表 2 SLA 原型化学镀镍后的 EPMA 分析结果

Table 2 EPMA result of SLA surface after chemical Ni plating

序号	元素	晶体	质量分数/%	摩尔分数/%
1	Ni	LIF	97.456	95.286
2	P	PET	2.544	4.714

经电子探针仪进行镀层成分测定,测得 Ni 的质量分数为:96.705% ~ 97.532%;P 的质量分数为:2.468% ~ 3.295%,属于低磷合金。

3.2 结合力检测

热震法:因为基体材料为 SLA 原型树脂,不耐高温,故将试

样加热到 100℃ 并保温 1h, 之后将试样取出在室温置放 1h, 如此反复 4 次, 镀层不起皮, 不脱落, 由此表明: 镀层与基体的结合力良好。

3.3 化学镀镍后的表面形貌

图 4 是 SLA 原型经过化学镀镍后在扫描电子显微镜下放大 2000 倍的表面形貌图像。图中呈“小葡萄”形状的微粒为 Ni-P 化学镀合金微粒, 由图可知, 镀层结晶细致, 镀层完好, 不存在裂纹或漏镀现象。

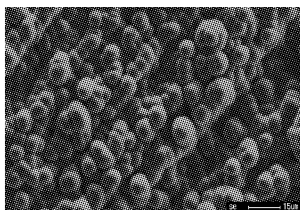


图 4 SLA 原型化学镀镍后的 SEM 照片 2000 ×

Figure 4 SEM image of SLA surface after chemical Ni plating 2000 ×

(上接第 55 页)

200A 左右时, 铝熔化量进一步增加, 液态铝滴变大, 由于压缩气压力不变, 雾化效果就会变差, 喷出液铝颗粒度变大, 和工件表面结合不好, 且产生溅射现象, 进一步影响结合强度。继续增加电流, 还会使熔融金属温度过高, 氧化现象严重, 产生烟尘, 涂层疏松、粗糙, 并伴有大量氧化物颗粒, 涂层强度进一步降低。

从表 3 还可以看出, 电压对涂层结合强度影响较小。喷涂电压直接反映 2 根喷涂丝熔化的端部距离 (即电弧长度), 它维持恒定才能保证雾化条件的恒定。电压过高时, 电弧长度及弧柱直径增大, 电弧温度升高, 金属熔滴张力相对减小, 因此容易雾化形成太细的颗粒, 微细的金属颗粒携带的热能少, 未到达试件表面已固化, 以金属粉末的形式喷向试件表面, 降低了结合强度; 同时, 电压过高, 不仅浪费电能, 加速导电嘴的烧损, 而且会造成喷涂颗粒的严重氧化, 影响涂层质量。电压过低时则不易起弧, 起弧后的电弧温度也低, 喷涂材料熔化不完全, 喷涂过程变得不连续, 时而发生短路。故电弧喷铝时的最佳喷涂电压为 34V 左右。

表 3 还说明, 采用适中的喷涂距离可获得最大的结合强度。因为喷涂距离的大小直接影响被雾化粒子的温度和速度, 以及基材表面粒子的氧化程度。合适的喷涂距离能获得最高的粒子温度和速度, 最小的氧化程度, 从而得到最大的结合强度。喷涂距离是喷涂的颗粒飞行的距离, 在颗粒的飞行过程中, 其温度和速度都要发生变化。颗粒飞行速度先是加速, 而后是减速; 颗粒温度随距离的增加而降低。因此, 当喷涂距离过大时, 由于打击基材表面的颗粒的温度和动能不够, 不能产生足够的变形, 不仅会降低涂层结合强度, 还会造成更多的颗粒反弹散失而降低沉积效率; 同时因更多地受周围大气影响, 氧化趋于严重, 造成涂层氧化物夹渣增多。喷涂距离过小, 颗粒在热源中停留时间过短, 不能受到充分加热和加速, 同时喷距较近时, 熔滴来不及充分雾化就喷射到试件表面上, 形成溅射, 降低了涂层结合强度,

4 结 论

1) 经本工艺处理的 SLA 原型件化学镀镍后结合力良好, 镀层光亮致密。

2) 在敏化、活化过程中, 温度必须严格控制。温度低时, 敏化、活化效果不好, 镀层质量差且不均匀, 或者产生漏镀现象。敏化、活化过程温度应控制在 17 ~ 30℃ 为宜。

[参 考 文 献]

- [1] 梁志杰. 现代表面镀覆技术[M]. 北京: 国防工业出版社, 2005. 209-219
- [2] 白永兰. ABS 塑料上 Ni-SiC 复合电镀工艺研究[D]. 广州: 华南师范大学, 2004. 43-48
- [3] 杨世莹, 贺子凯, 黄鑫. ABS 化学镀镍前处理工艺的改进[J]. 电镀与涂饰, 2006, 25 (4): 16-18

距离越近, 雾化越差, 溅射现象越严重, 结合强度也就越低。

5 结 论

由正交试验结果可以得出电弧喷铝的最佳工艺条件为: 喷涂电压 34V, 喷涂电流 150A, 喷涂压力 0.7MPa, 喷涂距离 150mm。所得涂层的结合力在 25 MPa 以上, 比一般电弧喷铝的涂层结合力 (18MPa) 提高 40% 左右。

[参 考 文 献]

- [1] 靖长财, 张宝林. 超音速电弧喷涂技术在发电厂锅炉中的应用[J]. 广东电力, 2004, 17(1): 58-61
- [2] 田峰, 李秉忠, 张海成. 电弧喷涂工艺参数对 Zn-Al 伪合金制模涂层性能的影响[J]. 材料保护, 2006, 39(9): 34-36
- [3] 赵素青, 董立先, 陈玉华, 等. 电弧喷涂铝涂层工艺参数优化和涂层结构分析[J]. 新技术新工艺, 2006, (2): 92-94
- [4] 刘雪峰, 刘春和, 张仕念, 等. 多功能超音速火焰喷涂粒子特性的数值模拟[J]. 表面技术, 2007, 36(3): 25-27
- [5] 李玉刚. 热喷涂技术在钢桥防腐中的应用[J]. 表面技术, 2007, 36(1): 87-89
- [6] 李平, 乔生儒, 王汉功. 钛-铝双丝超音速电弧喷涂过程中熔滴粒子几何特性研究[J]. 表面技术, 2007, 36(1): 84-86
- [7] 邱华, 张宗明, 冉洪武, 等. 正交试验方法在防腐涂料研究中的应用[J]. 表面技术, 2006, 35(6): 67-68
- [8] 张忠礼, 李德元, 张楠楠. 电弧喷涂铝青铜涂层的力学性能[J]. 表面技术, 2006, 35(2): 10-12
- [9] 尹技虎, 闫伟. 超音速电弧喷涂技术在 440t/h CFB 锅炉上的应用[J]. 表面技术, 2004, 33(6): 77-79
- [10] 路炜. 提高发动机铝合金件耐磨性的表面处理工艺[J]. 电镀与精饰, 2007, 29(3): 25-26