

碱性条件下碳纤维镀镍

张积桥, 杨玉国, 朱红

(北京交通大学理学院, 北京 100044)

[摘要] 为在碳纤维表面镀一层致密的镍, 以扩大具有优良性能的碳纤维的使用范围, 采用化学镀镍的方法对碳纤维进行表面改性, 就整个施镀过程中至关重要的前期处理步骤进行了详细分析。经 SEM 和 EDS 表征分析表明: 化学施镀后, 碳纤维表面镀有均匀的镀层, 镀层成分为 Ni 及 P。碱性镀液条件下得 O、P、Ni 的质量比为 3:1:6。因镀磁性金属镍, 增强了碳纤维磁方面的性能, 为开发性应用提供了建设性意见。

[关键词] 碳纤维; 化学镀镍; 吸波复合材料; 表面改性

[中图分类号] TQ153.3

[文献标识码] A

[文章编号] 1001-3660(2008)02-0037-03

Ni Plating on Carbon Fiber on the Condition of Alkali

ZHANG Ji-qiao, YANG Yu-guo, ZHU Hong

(School of Science, Beijing Jiaotong University, Beijing 100044, China)

[Abstract] In order to plate dense nickel on carbon fiber to open the application extent, the surface of carbon fiber by electroless nickel plating was modified. The process and mechanical of electroplating nickel on carbon fiber were introduced. The principle of nickel plating, and process of the technical both were introduced. Especially, the key action of pretreatment of the progress was introduced. By SEM and EDS analyses the plating with Ni and P was uniform. The result shows that the mass ratio of O, P and Ni is 3:1:6. The coated Ni can enhance the magnetic properties, which plays the instructive role for the study and usage of the materials.

[Key words] Carbon fibers; Electroless; Wave absorbing composites; Surface modification

0 引言

碳纤维具有较好的导电性能, 可采用多种应用形式与聚合物复合, 都有较好的电磁防护性能^[1-2]。易沛^[3]发现适量镀镍后的碳纤维有较好的电磁防护性能, 吸波性能较裸纤维的好且有一极大值, 而且镀镍碳纤维布在 Ku 波段(12.0~18.0GHz)的吸波性能优于在 X 波段(8~12.0GHz)的吸波性能。镀金属碳纤维可调整材料的电磁参数, 其中主要是复数介电常数, 它可显著改善单一涂层对电磁的防护性能和拓宽吸收频带, 对于高性能的多层复合涂层的设计、研制具有重要的意义。碳纤维自身具有优良的导电性能, 但是在早期研究中, 碳纤维只是作为树脂增强体加入, 将碳纤维改性后再添加其它物质作为吸波、透波层是当今电磁防护材料主要的发展方向之一^[4-5]。镀磁性金属于碳纤维表面, 还可进一步增强碳纤维的使用范围^[6]。因此, 本文采用化学镀在碳纤维表面镀磁性金属镍, 并分析了镀层成分。

1 试验

1.1 试验原料

碳纤维是日本 TORAY 生产的 T300B, 所使用的试剂为分析

纯级别。

1.2 工艺流程

碳纤维镀镍的工艺流程大致如下: 碳纤维去胶→除油→水洗→粗化→水洗→中和→水洗→敏化→水洗→活化→水洗→还原→水洗→化学镀镍→水洗→烘干。

1.2.1 前处理

需进行化学镀的镀件一般不溶于水或者难溶于水。化学镀工艺的关键在于预处理, 预处理的目的是使镀件表面生成具有显著催化活性效果的金属粒子, 这样才能最终在碳纤维基体表面施镀金属镀层。由于镀件微观表面凹凸不平, 必须进行严格的镀前预处理, 否则易造成镀层不均匀, 镀层与碳纤维结合力差, 甚至难于施镀的后果。主要包括以下步骤:

1) 去胶

去胶是除去附在碳纤维表面的有机杂质和脏物, 以保证后道工序中镀液的稳定性和提高镀层的结合力。采用高温灼烧法是将纤维束放入马弗炉内灼烧, 去掉碳纤维表面的有机粘结剂。其最佳去胶条件为: 400℃, 灼烧 30min。

2) 除油

除油条件: 50~60g/L 氢氧化钠、15g/L 碳酸钠、30g/L 磷酸钠、3~5g/L 6501 清洗剂(椰油酰基二乙醇胺), 温度 40~50℃, 时间 30~40min。

除油后, 必须多次清洗, 并在稀硫酸中浸泡 1 次以中和残余的碱, 避免带入下一步影响粗化液的使用寿命。

[收稿日期] 2007-10-18

[作者简介] 张积桥(1982-), 女, 宁夏中卫人, 在读硕士, 主要从事碳纤维吸波材料的研究。

3) 粗化

使得碳纤维表面呈现微观的粗糙,增大金属镀层与碳纤维的接触面积,并使碳纤维表面由憎水体变为亲水体,增强镀层与基体的结合力。

粗化条件:200g/L 过二硫酸铵、100mL/L 硫酸($d = 1.84\text{g}/\text{cm}^3$),室温,时间15min。

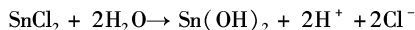
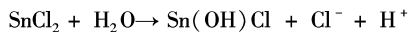
4) 中和

用10%的NaOH溶液中和粗化后残留在碳纤维表面低凹处的酸,避免残留的酸对敏化液的影响。

5) 敏化

使碳纤维表面吸附一层易氧化的物质,在活化处理时,活化剂被还原形成催化晶核,留在碳纤维的表面,使得以后的化学镀可以在这些表面上进行。

敏化条件:10~20g/L 氯化亚锡、40~50mL/L 盐酸($d = 1.19\text{g}/\text{cm}^3$),锡条或锡粒,室温,时间3~5min。其原理为:

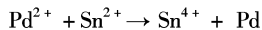


反应生成的 $\text{Sn}(\text{OH})\text{Cl}$ 和 $\text{Sn}(\text{OH})_2$ 结合,生成微溶于水的凝胶状物 $\text{Sn}_2(\text{OH})_3\text{Cl}$ 吸附于碳纤维表面。

6) 活化

将敏化处理后的碳纤维浸入含有催化活性的贵金属溶液中,进行再处理,使得碳纤维表面生成一层具有催化活性的贵金属层。

活化条件:0.5g/L 氯化钯、10~15mL/L 盐酸($d = 1.19\text{g}/\text{cm}^3$),室温,时间3~5min。其原理为:



敏化和活化时必须进行强力搅拌,使得碳纤维得到均匀的处理,保证后续的镀层均匀、无漏镀。

7) 还原

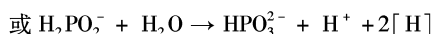
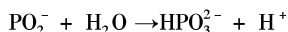
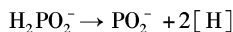
将经过活化处理后残留在碳纤维表面的氯化钯进行还原,防止其被带入镀液,导致镀液不稳定。还原时,将经过活化处理的碳纤维浸入10~30g/L的次磷酸钠溶液中,室温搅拌1min即可。

1.2.2 施镀

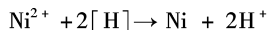
镀液配方:35g/L 六水硫酸镍、30g/L 次亚磷酸钠、60g/L 焦磷酸钠、适量三乙醇胺,pH值9.5~10.5,温度60℃。

化学镀原理为:

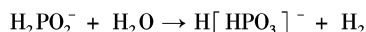
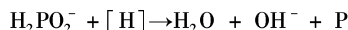
1) 化学镀沉积Ni-P合金是在金属的催化作用下发生氧化还原反应,次亚磷酸根在水溶液中脱氢而形成亚磷酸根,同时放出初生态原子氢。



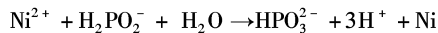
2) 初生态原子氢被吸附在催化金属表面上使其活化,使镀液中的镍离子还原,在催化金属表面上沉积金属镍。



3) 在催化金属表面上的初生态原子氢使次亚磷酸根还原成磷;同时,由于催化作用,次亚磷酸根分解,形成亚磷酸和分子态氢。



因为镍盐被还原,次亚磷酸盐被氧化,可以得出总反应式为:



4) 镍原子和磷原子共沉积,并形成镍磷合金层:



1.3 测试

利用冷场发射扫描电子显微镜SB-154(SEM)观察施镀后的碳纤维形貌,并与原裸碳纤维形貌作对比,观察包覆情况。并利用EDS成分分析仪器分析镀层成分。

2 结果及讨论

2.1 碳纤维上镀层的形貌分析

对原碳纤维在相同条件下进行前处理后,在不同配方的化学镀液中进行施镀,对金属镀层进行了扫描电镜观察。图1为在 10^4 倍的放大倍数下化学镀镍层的扫描电镜图,图1a和图1b为不同部位的表面形貌,可以清楚地看到镀层中的颗粒。从图1a可以看出,碳纤维表面的镀层状况良好;图1b为故意破坏的碳纤维末端镀层的断面结构,仍可以看出镀层良好,原来光滑的碳纤维表面明显镀有一薄层均匀连续的磁性金属,厚度为 $1\mu\text{m}$ 左右。

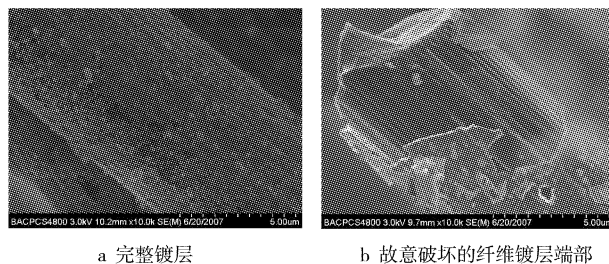


图1 不同部位纤维镀层扫描电镜图

Figure 1 SEM of the carbon fiber with different magnifications

2.2 EDS 能谱图表征

将施镀好的碳纤维去掉镀层,测其化学组成进行分析,结果见图2。从图2可以看到,内部为实心的碳纤维,主要由C组成。镀金属薄膜后的碳纤维除有C外,在图3中有Ni和P元素沉积在碳纤维表面,从而达到试验所要求的结果。由于以 $\text{NaH}_2\text{PO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 为还原剂,因而会有一定的P存在,且有文献解释P含量在8%以下可以促进甚至强化碳纤维的电磁屏蔽效果^[7]。数据显示碱性镀液条件下得O、P、Ni质量比为3:1:6。

3 结论

通过化学镀镍的方法对光滑的碳纤维进行表面改性,表面镀有均匀连续的Ni-P的磁性金属,厚度为 $1\mu\text{m}$ 左右。经SEM表征分析,化学镀后,碳纤维表面镀有均匀的镀层,镀层成分为Ni及P。进一步EDS表征分析可知,在碱性镀液条件下得O、P、Ni的质量比为3:1:6。为后续的材料制备有指导和基础性的研究价值。

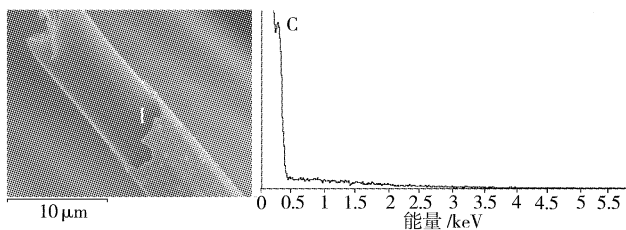


图 2 原始纤维的扫描以及 I 处的能谱分析图

Figure 2 EDS analysis of naked carbon fiber

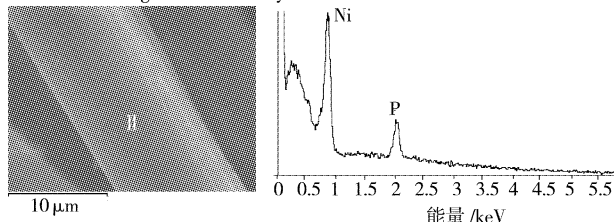


图 3 施镀后碳纤维表面扫描以及 II 处能谱分析图

Figure 3 EDS analysis of carbon fiber with Ni-P after electroless plating

(上接第 22 页)

物瞬间断裂。而且化学镀织物的拉伸性能主要受镀层厚度的影响。镀铜织物(增重率 130.4%)的初始模量为 374.494MPa,拉伸应变为 28.52%,比镀银织物相应指标明显增大,主要是因为镀层厚度增加的缘故。

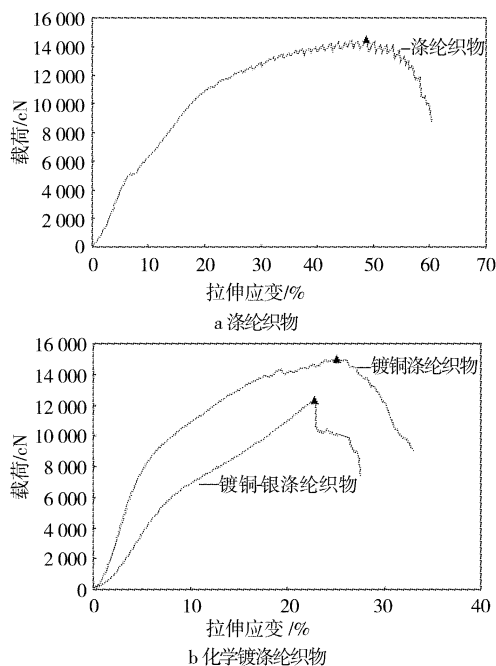


图 5 织物拉伸曲线

Figure 5 The relationship between stress and elongation of fabric

3 结 论

1) 涤纶织物化学镀铜-银后,热分解温度有所下降,镀层所占质量分数和实测织物的增重率基本接近。

2) 当增重率相同时,镀铜-银织物的电磁波屏蔽效能明显好于镀铜织物;镀层的致密性和金属成分对电磁波屏蔽效能影

[参 考 文 献]

- [1] 邓龙江,周佩珩,翁小龙. 磁性电磁吸波材料的研究现状与进展 [A]. 功能材料学术会论[C]. 2005.3 007-3 011
- [2] The National Academy of Science. Material Research to Meet 21st Century Defense Needs [M]. Washington DC, USA;The National Academies Press, 2003. 24-26
- [3] 易沛,甘永学. 镀金属碳纤维吸波涂层添加剂的初探[J]. 航空学报,1991,12(12):655-657
- [4] 罗发,周万城,焦桓,等. 高温吸波材料研究现状[J]. 宇航材料工艺,2002,32(1):8-11
- [5] 赵九蓬,吴佩莲. 新型吸波材料研究动态[J]. 材料科学与工艺,2002,10(2):220-222
- [6] 曹婷. 碳纤维(碳毡)/环氧吸波复合材料的制备及性能研究[D]. 天津:天津大学,2002. 48-60
- [7] 赵东林,沈曾民,迟伟东. 碳纤维及其复合材料的吸波性能和吸波机理[J]. 新型碳材料,2001,16(2):66-70

响显著。

3) 化学镀涤纶织物的拉伸曲线兼有金属和纤维的拉伸特性。在拉伸起始阶段主要表现出金属的拉伸特性,在拉伸后期才表现出纤维的受力特征。镀层厚度对拉伸性能影响显著。

[参 考 文 献]

- [1] 张翼,宣天鹏. 电磁屏蔽材料的研究现状及进展[J]. 安全与电磁兼容,2006,(6):77-81
- [2] 高玲,尚福亮. 吸声材料的研究与应用[J]. 化工时刊,2007,21(2):63-69
- [3] 苑改红,王宪成. 吸声材料研究现状与展望[J]. 机械工程师,2006,(6):17-19
- [4] 詹建朝,张辉,沈兰萍. 增重率对化学镀铜涤纶针织物防电磁波性能的影响[J]. 针织工业,2005,(12):44-46
- [5] 詹建朝,张辉,沈兰萍. 不同增重率的化学镀镍电磁屏蔽织物的研究[J]. 产业用纺织品,2006,(8):26-29
- [6] 张辉,沈兰萍,詹建朝. 涤纶织物不同还原剂化学镀银及电磁波屏蔽性能[J]. 材料工程,2007,(5):31-35
- [7] 孙润军,来侃,张建春. 服装用纺织品防电磁辐射测试方法的研讨[J]. 西安工程科技学院学报,2003,17(2):100-103

专利名称:电弧蒸发装置

专利申请号:02815378.2 公开号:CN1539154

申请日:2002-06-04 公开日:2004-10-20

申请人:瑞士-普拉斯股份有限公司;赫伯特 M·加百利

本发明的电弧蒸发装置包括一个阳极、一个起阴极作用的靶、一个连接在该阳极和阳极上的用来在靶表面产生电弧斑点的电压源,以及一个设置在靶下面的包括内、外环形线圈的磁性装置,用来产生一个影响靶表面上电弧运动的磁场。为了电弧在规定的轨道上可在靶表面的大部分区域运动,建议磁性装置的至少一个环形线圈配置一个在靶表面的区域内影响该环形线圈磁场的高相对磁导率($\mu_r \gg 1$)的元件。