

超声波处理聚氨酯泡沫化学镀镍优化工艺

司倩倩, 陈厚和, 张么玄, 王雄彪, 刘艳君, 江金金

(南京理工大学 化工学院, 南京 210094)

摘 要: 为研究聚氨酯泡沫化学镀镍在超声波处理条件下的最优工艺, 探讨不同超声波功率对聚氨酯泡沫化学镀镍沉积速率和电阻率的影响, 并在超声波频率 25 Hz、功率 90 W 下设计正交试验, 确定聚氨酯泡沫化学镀镍的最佳工艺条件。利用扫描电子显微镜(SEM)、X 射线衍射仪(XRD)和热震试验等手段分别对镀镍聚氨酯泡沫的表面形貌、晶型结构和镀层的结合力进行表征。结果表明: 随着超声波功率的增大, 化学镀镍的沉积速率加快, 在超声波功率为 90 W 时, 沉积速率增加趋势减慢, 电阻率得到最小 $1.3 \Omega \cdot \text{cm}$ 。通过正交试验得出: 当 NiSO_4 浓度为 35 g/L, $\text{NaH}_2\text{PO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 浓度为 20 g/L, $\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 浓度为 20 g/L, pH 为 9, 温度 45 $^\circ\text{C}$, 施镀时间为 40 min 时, 工艺条件最优。在最佳工艺条件下进行施镀, 聚氨酯泡沫镀层光亮、均匀、覆盖完全, 导电性和结合力良好。

关键词: 聚氨酯泡沫; 化学镀镍; 沉积速率; 超声波

中图分类号: TG174.441

文献标识码: B

文章编号: 1007-9289(2012)04-0074-05

Condition Optimization of Electroless Nickel Plating for PUF with Ultrasonic Treatment

SI Qian-qian, CHEN Hou-he, ZHANG Yao-xuan, WANG Xiong-biao, LIU Yan-jun, JIANG Jin-jin

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

Abstract: To research the optimal process of electroless plating nickel for PUF under the condition of ultrasonic treatment, the effects of different ultrasonic power on the deposition rate and resistivity of Ni-coated were studied. Orthogonal experiment under the condition of 25 Hz, 90 W was designed and the optimal process conditions were obtained. The surface morphology, composition and adhesion of Ni-coated PUF were characterized by SEM, XRD, and thermal shock tests. The results show that the deposition rate increases with increasing ultrasonic power. When the ultrasonic power is more than 90 W, the deposition rate slowly changes. As the ultrasonic power increases, the resistivity decreases and the minimum is $1.3 \Omega \cdot \text{cm}$ when the ultrasonic power is 90 W. Then the resistivity increases at higher ultrasonic power. The optimum process conditions are as follows: 35 g/L NiSO_4 , 20 g/L $\text{NaH}_2\text{PO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$, 20 g/L $\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, pH 9, plating temperature of 45 $^\circ\text{C}$, and time of 40 min. The obtained nickel plating layer is even and completely covered, and has bright luster, high conductivity, and good adhesion under the optimal conditions.

Key words: PU foams; electroless plating nickel; deposition rate; ultrasonic

0 引 言

以聚氨酯泡沫三维网状结构为骨架制备的泡沫镍金属具有孔隙率高、强度高、重量轻和耐腐蚀等特点, 越来越受到人们的关注。这种泡沫金属在减震器、消音器、过滤器、催化载体方面有

广泛的应用前景^[1-3], 目前主要作为氢镍电池和镉镍电池的电极基板, 是二次电池的主要材料之一^[4-6]。

聚氨酯泡沫是绝缘体, 制备泡沫金属需要先金属化, 然后进行电镀。金属化处理的主要方法有真空蒸镀、离子镀、阴极喷镀、化学镀和涂层

收稿日期: 2012-04-30; 修回日期: 2012-06-11

作者简介: 司倩倩(1986—), 女(汉), 河南新乡人, 硕士生; 研究方向: 非金属材料改性

网络出版日期: 2012-07-06 08:55; 网络出版地址: <http://www.cnki.net/kcms/detail/11.3905.TG.20120706.0855.005.html>

引文格式: 司倩倩, 陈厚和, 张么玄, 等. 超声波处理聚氨酯泡沫化学镀镍优化工艺 [J]. 中国表面工程, 2012, 25(4): 74-78.

法^[7],但前三种方法的成本较高,需要贵重设备,涂层法很难进行分批处理。化学镀适用复杂形状的各种导电或不导电基体^[8-9],并具有成本低、容易形成连续均匀镀层的优点。但由于机械搅拌条件下得到的镀层常有漏镀、镀层不均匀的现象,影响了后续电镀。文中是在超声波处理下对聚氨酯泡沫进行化学镀镍,得到了化学镀镍的最优工艺。经表征和分析,发现超声波可以提高镀镍层的质量,得到的镀层均匀、无漏镀现象,解决了常规化学镀中出现的问题,具有一定的工程应用价值。

1 试验部分

1.1 试验材料

基体材料为 2 cm×2 cm×1 cm 的 DYMJP/RD25/CF10a 型网状聚氨酯泡沫(常州市大业腾飞海绵厂),孔隙率大于 96%。所用的试剂有盐酸(37%)、氢氧化钠、氯化亚锡、氯化钡、次磷酸钠、过硫酸铵、硫酸镍、柠檬酸钠、氯化铵,以上试剂均为分析纯。除油液为 1 mol/L 的 NaOH 溶液,粗化液为 10 g/L 的过硫酸铵溶液,敏化液为 20 g/L 的 SnCl₂ 和 80 mL/L 的 HCl 混合液,活化液为 0.5 g/L 的 PbCl₂ 和 5 mL/L 的 HCl 混合液组成。

化学镀液的配置:分别用少量的蒸馏水依次溶解硫酸镍(15~35 g/L)、柠檬酸钠(15~25 g/L)、氯化铵(60 g/L)与次亚磷酸钠(15~25 g/L),然后用蒸馏水稀释到 100 mL,并用氨水调节 pH 为 9。

1.2 工艺流程

前处理工艺流程^[10-11]分为除油、粗化、敏化和活化。

把已前处理的聚氨酯泡沫浸入到镀液中,置于超声波中施镀 40 min,最后于真空干燥箱中烘干。

1.3 表征与测试

用 DT-830B 型数字万用表测聚氨酯泡沫的电阻;用 JA2003B 型电子分析天平称量聚氨酯泡沫化学镀镍前后的质量;用 JXA-840 型扫描电子显微镜观察镀镍聚氨酯泡沫的形貌;用 D/MAX-IIID 型 X-射线扫描仪分析镀层的晶型;采用热震试验测试镀层的结合力。

采用增重法测试聚氨酯泡沫上镍的沉积速率,公式如下:

$$V = \frac{m_2 - m_1}{S \cdot t}$$

其中 V 代表镍的沉积速率, m_2 代表聚氨酯泡沫镀镍后的质量, m_1 代表聚氨酯泡沫镀镍前的质量, S 代表聚氨酯泡沫的表面积, t 代表镀覆时间。

2 结果与讨论

2.1 超声波功率对沉积速率的影响

分别在超声波频率为 25 kHz,功率分别为 50、60、70、80、90、100 W 下进行化学镀镍,温度为 30 ℃,镀覆时间 40 min,不同功率对沉积速率的影响如图 1 所示。由图 1 可知,随着超声波功率的增大,镍的沉积速率在 50~80 W 明显增大,主要是由于超声波的空化作用,随着超声波功率的增大,化学镀输入的能量增加,可以使气泡进一步生成和扩大,当气泡突然破灭产生瞬间高温,使得分子碰撞激烈,分子的活化能增加,反应速度增加。另一方面,超声波起着一定的搅拌作用,有助于化学反应过程中生成的氢气脱附和逸出,从而使镍的沉积速率加快。当超声波功率大于 90 W 时,镍的沉积速率增加趋势减慢,主要由于随着功率的增大,震荡激烈导致附在聚氨酯泡沫上的活化钡核被震掉。

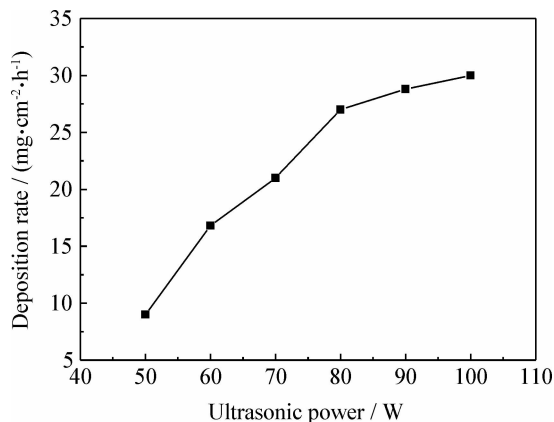


图 1 超声波的功率与沉积速率的关系

Fig. 1 The relationship between power of ultrasonic and the rate of deposition

2.2 超声波功率对电阻率的影响

由图 2 可知,当超声波功率低于 90 W 时,电

阻率随着超声波功率的增大呈下降趋势;当超声波为 90 W 时,镀镍聚氨酯泡沫的电阻率最小可达到 $1.3\ \Omega\cdot\text{cm}$,具有良好的导电性。当功率大于 90 W 时,电阻率呈上升的趋势。主要原因是超声波功率的增大可以使化学镀镍反应速度进一步加快,镀层厚度增加,所以电阻率降低,但当超声波功率过大时,聚氨酯泡沫表面吸附的钯核被超声波震掉,导致镍沉积速率减慢,镀层不均匀,电阻率增大。综合上述超声波功率对沉积速率的影响,当超声波功率为 90 W 时,沉积速率较大,电阻率最小,所以超声波的功率最优为 90 W。

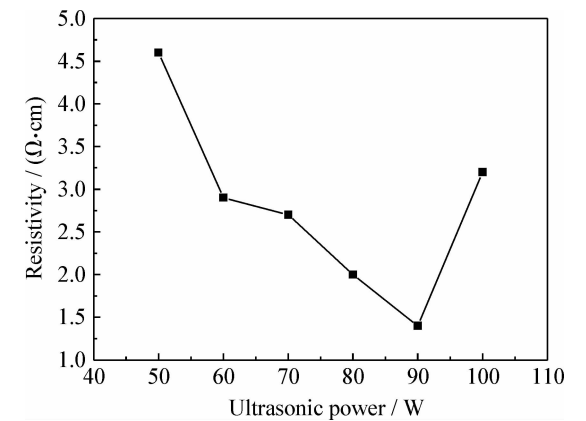


图 2 超声波的功率与电阻率的关系
Fig. 2 The relationship between powers of ultrasonic and resistivity

2.3 正交实验设计与结果

选择硫酸镍浓度、次磷酸钠浓度、柠檬酸钠浓度和温度 4 种因素,按 $L_9(4^3)$ 设计正交实验如表 1 所示。其它工艺参数为:超声波频率 25 kHz,功率 90 W,缓冲剂 NH_4Cl 浓度 60 g/L, pH 9, 镀覆时间 40 min。

表 1 正交实验水平因素表				
Table 1 Factor-level table of orthogonal tests				
Factor		Level		
		1	2	3
A	$c(\text{NiSO}_4)/\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$	15	25	35
B	$c(\text{NaH}_2\text{PO}_2\cdot\text{H}_2\text{O})/\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$	15	20	25
C	$c(\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7\cdot 2\text{H}_2\text{O})/\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$	15	20	25
D	$T/(^{\circ}\text{C})$	25	35	45

正交实验的结果如表 2 所示。可以看出,影

响沉积速率因素的顺序是: $D > A > C > B$, 影响电阻率因素顺序是: $D > C > B > A$ 。说明温度是影响沉积速率和电阻率的首要因素。若优先考虑沉积速率,则最佳工艺为 $\text{D}_3\text{A}_3\text{C}_1(\text{C}_2)\text{B}_2$, 但 $\text{D}_3\text{A}_3\text{C}_1\text{B}_2$ 配方得到的镀液稳定性能不好,施镀 5 min 后,镀液开始变浑浊,而方案 $\text{D}_3\text{A}_3\text{C}_2\text{B}_2$ 镀液的稳定性较好;若优先考虑导电性,最佳工艺为: $\text{D}_3\text{C}_2\text{B}_3\text{A}_3$, 但 $\text{D}_3\text{C}_2\text{B}_3\text{A}_3$ 得到的镀层光泽性较差,而 $\text{D}_3\text{A}_3\text{C}_2\text{B}_2$ 配方综合沉积速率、导电性、光泽性、镀液的稳定性都得到了较好的效果。所以施镀最佳工艺选为 $\text{D}_3\text{A}_3\text{C}_2\text{B}_2$: NiSO_4 浓度为 35 g/L, $\text{NaH}_2\text{PO}_2\cdot\text{H}_2\text{O}$ 浓度为 20 g/L, $\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 浓度为 20 g/L, 缓冲剂 NH_4Cl 浓度为 60 g/L, 温度为 $45\ ^{\circ}\text{C}$ 。

表 2 正交实验的结果						
Table 2 Orthogonal results						
No.	Factor				Deposition rate $y_1/$ ($\text{mg}\cdot\text{cm}^{-2}\cdot\text{h}^{-1}$)	Resistivity $y_2/$ ($\Omega\cdot\text{cm}$)
	A	B	C	D		
1	1	1	1	1	7.4	12.5
2	1	2	2	2	9	7.2
3	1	3	3	3	18	2.3
4	2	1	2	3	27	1.4
5	2	2	3	1	9.3	26.3
6	2	3	1	2	10	8
7	3	1	3	2	11.3	11.5
8	3	2	1	3	33.8	1.8
9	3	3	2	1	12	3.6
K1	11.5	15.2	17.1	9.6	y_1	
K2	15.4	17.4	16	10.1		
K3	19	13.3	12.9	26.3		
R	7.5	4.1	4.2	16.7		
K1	7.3	8.5	7.4	14.1	y_2	
K2	11.9	11.8	4.1	8.9		
K3	5.6	4.6	13.4	1.8		
R	6.3	7.2	9.3	12.3		

2.4 SEM 分析

图 3 分别为机械搅拌和在超声波频率为

25 kHz, 功率为 90 W 的条件下聚氨酯泡沫镀镍后的表面形貌。由图中可以明显看出, 超声波处理得到的镀层光滑均匀, 覆盖完全, 而用机械搅拌得到的镀层不均匀。分析原因是由于超声波

的空化和搅拌作用, 会产生气穴、显微流动及去气现象^[12]。这些作用一方面可以促进镍的成长, 另一方面可以抑制其生长趋势, 使之分布均匀, 从而不会出现漏镀的现象。

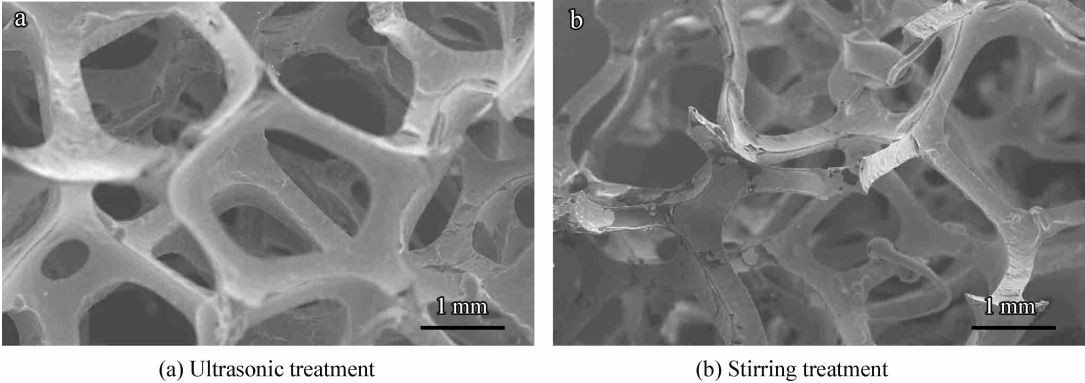


图 3 化学镀镍聚氨酯泡沫的 SEM 形貌

Fig. 3 SEM images of Ni-coated PU foams with different treatment

2.5 XRD 分析

图 4 为聚氨酯泡沫化学镀镍前后的 XRD 图谱, 聚氨酯泡沫化学镀镍前在 19.8°有 PU 的明显特征峰。聚氨酯泡沫化学镀镍后在 44°处有较强的衍射峰为镍的特征峰, 表明金属 Ni 已经镀在聚氨酯泡沫上。而在 19.8°的衍射峰强度明显减弱, 表明聚氨酯泡沫上的 Ni 覆盖完整。

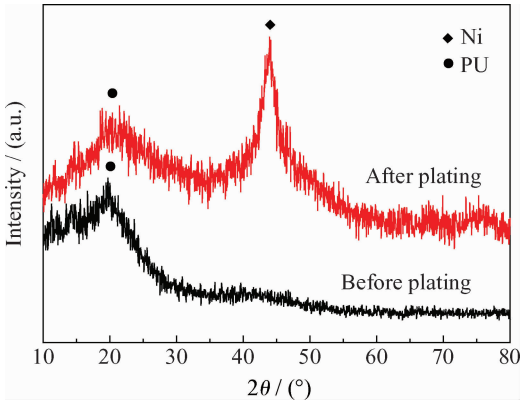


图 4 聚氨酯泡沫的 XRD 谱图

Fig. 4 XRD spectra of polyurethane foam

2.6 结合力的测定

采用热震试验^[13]对镀镍后的聚氨酯泡沫进行镀层结合力的测定。先将镀好的聚氨酯泡沫放在热水中震荡 10 min, 然后放入室温水里中激冷, 循环 5 次后, 发现镀层表面无气泡脱落现象, 表明镀层结合力良好, 如图 5 所示。

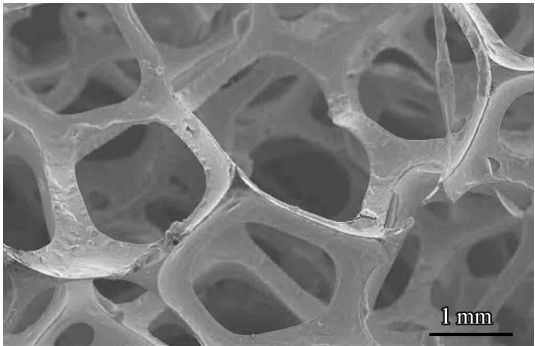


图 5 热震试验后的镀镍聚氨酯泡沫 SEM 图

Fig. 5 SEM images of Ni-coated PU foams after TST

3 结 论

(1) 在超声波条件下, 通过正交实验得到化学镀镍的最佳工艺条件为: NiSO_4 浓度为 35 g/L, $\text{NaH}_2\text{PO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 浓度为 20 g/L, $\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 浓度为 20 g/L, 缓冲剂 NH_4Cl 浓度为 60 g/L, 镀液温度为 45 °C。

(2) 超声波可以加速化学镀镍的沉积速率, 当超声波功率超过 90 W 时, 沉积速率增加缓慢, 在此工艺条件下化学镀得到的金属镀层光亮、均匀, 覆盖完全, 导电性好, 结合力强。

参考文献

[1] Cao X Q, Wang Z H, Ma H W, et al. Effects of cell size on compressive properties of aluminum foam [J]. Trans Nonferrous Met Soc China, 2006, 16(2): 351-356.

[2] Tian Q H, Guo X Y, Xue P, et al. Electro-deposition for foamed zinc material from zinc sulfate solution [J]. Materials Science Forum, 2007, 561/565(3): 1669-72.

[3] Afsaneh R, Lakshmi V, Nick R, et al. Processing and characterization of a new composite metal foam [J]. Materials Transactions, 2006, 47(9): 2148-53.

[4] 余成洲, 赖为华, 颜广昊, 等. 氢镍电池的现状与发展方向 [J]. 电池. 2001(2): 58-61.

[5] 谢中伟. 方型密封镉镍电池快速充电研究 [J]. 电源技术. 1996(3): 104-127.

[6] 余国华, 张士杰, 陈帮华, 等. 我国镉镍电池的电极制造技术及发展 [J]. 电源技术. 1998(2): 79-85.

[7] Jun J B, Seo M S, Cho S H, et al. Synthesis of monodisperse nickel-coated polymer particles by electroless plating method utilizing functional polymeric ligands [J]. Journal of Applied Polymer Science, 2006(5): 3801-08.

[8] 钟良, 侯力, 刘传慧, 等. 纳米 C60 晶体表面化学镀镍工艺研究 [J]. 中国表面工程, 2011, 24(1): 66-68.

[9] Xu Z M, Zheng J S, Liu H F, et al. Investigation of production of functionally gradient material by electroless plating [J]. 2000, 17(4): 66-70.

[10] 孙跃, 万喜伟, 姜久兴, 等. 碳纤维表面化学镀镍前处理工艺研究 [J]. 中国表面工程, 2007, (5): 41-44, 49.

[11] 靳鹏, 董世运, 张晓东, 等. 环氧树脂表面化学镀镍层制备及结合力评估 [J]. 中国表面工程, 2011, 24(3): 69-73.

[12] Walker R. Ultrasound improves electrolytic recovery of metals [J]. Ultrasonic Sonochemistry, 1997, (4): 39-41.

[13] 沈艺程, 续振林, 赵雄超, 等. 激光表面处理对陶瓷基底化学镀铜层结合力的影响 [J]. 中国表面工程, 2006, 19(4): 28-31.

作者地址: 江苏省南京市玄武区孝陵卫 200 号 210094
Tel: 189 9408 3285
E-mail: siqianqian1129@126.com

• 本刊常务副理事长单位介绍 •

全军装备维修表面工程研究中心

全军装备维修表面工程研究中心(以下称“中心”)成立于 1991 年,是在总部领导下为全军装备维修服务的高科技组织,也是国内最早系统开展表面工程技术研究的单位之一,挂靠在装甲兵工程学院。“中心”深入贯彻“主题主线”的战略思想,以科学发展观为指导,以提高我军战斗力为标准,努力研究开发和推广表面工程新技术,加强军内外的学术交流与合作,促进表面工程学科发展,不断提高我军的装备维修水平,为我军装备现代化服务。

“中心”下设低温离子硫化实验室、铝合金表面陶瓷化实验室、表面纳米化强化实验室、复合材料损伤修复实验室、无电焊接技术实验室等 10 余个专业实验室,拥有数十台(套)先进的检测分析仪器及工艺设备,具备良好的科研试验硬件条件,能有效地支撑装备维修和战场抢修技术预先研究、新技术新材料研发以及先进成果的推广应用。

“中心”拥有一支高素质的人才队伍,包括国内知名的表面工程专家,以及一批优秀的中、青年科研骨干。先后承担了数十项国家和军队的科研项目,获得十余项国家和军队科技进步奖励。一批研究成果在我军得到大规模推广应用,有效解决了装备维修和战场抢修的重点难点问题,产生了显著的军事效益。“中心”还积极开展与地方企事业单位的技术合作,运用先进技术手段有效解决了工矿企业装备维修及关键零部件表面处理的难点问题,为国民经济建设做出了贡献。