doi: 10.11933/j.issn.1007−9289.20160901002

碳纤维表面化学复合镀Ni-P-SiC镀层的形貌及性能

杨 娟，李国栋，刘 阳，刘靖忠
(中南大学 粉末冶金国家重点实验室，长沙 410083)

摘 要: 为了同时改善碳纤维与金属铝基体之间的润湿性和分散性，采用化学复合镀的方法在碳纤维上制备Ni-P-SiC复合镀层。通过扫描电子显微镜观察镀层表面和截面形貌，通过单纤维电子强力测试仪分析Ni-P镀层和Ni-P-SiC镀层力学性能，采用同步热分析仪分析Ni-P镀层和Ni-P-SiC镀层的氧化性能。结果表明：Ni-P-SiC镀层的抗拉强度比Ni-P镀层的抗拉强度稍低，但Ni-P-SiC镀层的形状参数*m*对比Ni-P的形状参数*m*提高了8.45%，材料的可靠性提高;对比出现最大放热峰的温度，Ni-P-SiC镀层比Ni-P镀层的出现温度高130 ℃，Ni-P-SiC镀层的抗氧化性明显提高；通过Ni-P-SiC镀层改性后的碳纤维在铝基中分散性明显提高，减少了碳纤维的聚集。Ni-P-SiC镀层有效解决了高温条件下碳纤维与铝基复合的难题。

关键词: 碳纤维；化学复合镀；Ni-P-SiC镀层；抗拉强度；抗氧化性
中图分类号: TG174.44 **文献标志码:** A **文章编号:** 1007−9289(2017)01−0049−07

Morphology and Performance of Electroless Composite Plating Ni-P-SiC Coating on Surface of Carbon Fiber

YANG Juan, LI Guo-dong, LIU Yang, LIU Jing-zhong
(State Key Laboratory of Powder Metallurgy, Central South University, Changsha 410083)

Abstract: In order to improve the wettability and dispersion of carbon fibers in aluminium substrate, Ni-P-SiC coating was prepared on carbon fiber by electroless composite plating. The surface and cross-sectional morphologies of the coating were observed by scanning electron microscopy (SEM). Mechanical properties of the Ni-P coating and Ni-P-SiC coating were measured by single fiber electronic tensile strength tester. Oxidation resistance of the Ni-P coating and Ni-P-SiC coating were investigated by synchronous thermal analyzer. Results show that the tensile strength of Ni-P-SiC coating is weaker than that of Ni-P coating, while the shape parameter of Ni-P-SiC coating, *m*, is increased by 8.45%. The reliability of the Ni-P-SiC coating is improved. The temperature of largest exothermic peak of Ni-P-SiC coating is 130 ℃ higher than that of Ni-P coating, which indicates that the oxidation resistance of carbon fiber in Ni-P-SiC coating is significantly improved after electroless composite plating. Besides, the dispersion of Ni-P-SiC-coated carbon fibers in the aluminium substrate is significantly improved, decreasing the aggregation of carbon fiber. Ni-P-SiC coating effectively solves the problem of composition between carbon and aluminum substrate in high temperature.

Keywords: carbon fiber; electroless composite plating; Ni-P-SiC coating; tensile strength; oxidation resistance

收稿日期：2016-09-01；**修回日期**：2016-11-22
网络出版日期：2017-01-03 11:17；**网络出版地址**：http://www.cnki.net/kcms/detail/11.3905.TG.20170103.1117.010.html
通讯作者：李国栋(1963—)，男(汉)，教授，博士；**研究方向**：陶瓷及复合材料；**E-mail**：lgd63@163.com
基金项目：国家重点基础研究发展计划(973计划)(2011CB605805)
Fund：Supported by National Basic Research Program of China (973 Program)(2011CB605805)
引文格式：杨娟, 李国栋, 刘阳, 等. 碳纤维表面化学复合镀Ni-P-SiC镀层的形貌及性能[J]. 中国表面工程, 2017, 30(1): 49-55.
YANG J, LI G D, LIU Y, et al. Morphology and performance of electroless composite plating Ni-P-SiC coating on surface of carbon fiber[J]. China Surface Engineering, 2017, 30(1): 49-55.

0 引 言

碳纤维具有低密度、高比强度、高比模量、耐高温等一系列的优异性能[1]。它既可以作为结构材料的增强体承载负荷，又可作为功能材料[2]。碳纤维可以和金属基复合用来制备高模量高强度的金属基复合材料[3-4]，但是由于碳纤维与金属基体湿润性[5]、化学相容性[6]、物理相容性差以及碳纤维在制备复合材料的工艺过程中易受热氧化而导致力学性能的降低[7]。在碳纤维表面施加镀层是解决此类问题的方法之一[8]。纤维常见的金属镀层有铜和镍[9-11]，其中化学镀Ni-P可改善电镀Ni时碳纤维易出现的“黑心”的问题[12]，Ni镀层具有优异的耐腐蚀抗氧化能力，可改善和金属基体的润湿性[13]。碳纤维增强金属基复合材料，除了要改善基体和碳纤维的相容性，还需要改善碳纤维在基体的分散性[14]，使得碳纤维在基体中均匀分布。利用化学复合镀Ni-P-SiC[15]镀层中纳米颗粒在镀层均匀分散特征和颗粒“空间位阻”作用[16]，可有效改善纤维间粘结和团聚，改善纤维在金属液中的分散状态。提高复合材料力学性能和可靠性。

在碳纤维表面化学复合镀Ni-P-SiC镀层。并对碳纤维表面化学复合镀Ni-P-SiC镀层和化学镀Ni-P的表面形貌，拉伸性能，抗氧化性能以及金属铝基的润湿性和分散性等进行了分析和研究。

1 试验材料及方法

1.1 试验材料

试验采用东丽公司生产的T700SC-6K-50C型聚丙烯腈(PAN)系碳纤维，表面带胶，每束含单丝6 000根，单丝直径约7 μm，拉伸强度3.53 GPa，模量230 GPa，断裂伸长为2.1%，线密度为400 g/km，密度为1.80 g/cm^3。

1.2 试验方法

1.2.1 试验预处理

去胶：将碳纤维放入400 ℃马弗炉内加热保温1 h。粗化：用重铬酸钾(20 g/L)和硫酸(100 mL/L)在室温下处理10 min。经过脱胶的碳纤维表面活性官能团比较少，粗化可以改变官能团的状态，增加碳纤维的比表面积。

中和：用氢氧化钠中和粗化过程中残留的酸。

敏化：敏化用氯化亚锡(14 g/L)和盐酸(40 mL/L)在碳纤维表面生成微溶于水的凝胶状物$Sn_2(OH)_3Cl$。

活化：敏化处理后的碳纤维侵入含有催化活性的贵金属化合物氯化钯中，通过置换反应将钯还原，为化学镀反应提供催化剂，钯为化学镀镍的结晶核心。

还原：将活化处理后的残留的氯化钯用次亚磷酸钠进行还原，防止其带入镀液，污染镀液。

解胶：盐酸将凝胶状物$Sn_2(OH)_3Cl$氧化除去。

1.2.2 化学镀和化学复合镀

将碳纤维前处理后放入化学镀液和化学复合镀液中进行化学镀，镀层的工艺为pH: 4.0~4.5，温度:85 ℃，经水洗烘干后得到碳纤维镀层。通过控制施镀时间1、2、3和4 min，依次获得厚度为0.2、0.3、0.5和0.7 μm的Ni-P-SiC镀层，其中化学复合镀Ni-P-SiC的配方为：25g/L $NiSO_4•7H_2O$、25g/L $NaH_2PO_4•H_2O$ 、20g/L $NaC_2H_3O_2•3H_2O$、20g/L $Na_3C_6H_5O_7•2H_2O$、10g/L SiC和1 mg/L$(NH_2)_2CS$。

1.3 检测方法

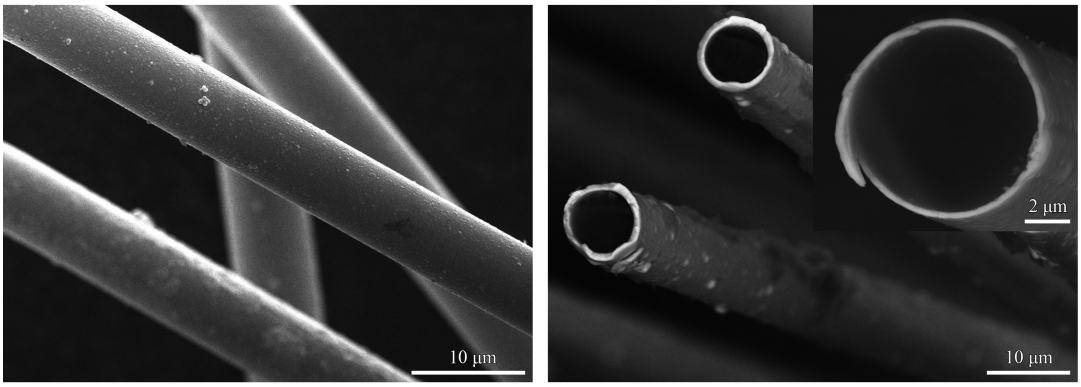
使用美国FEI公司的Nova Nano SEM230场发射扫描电子显微镜观察碳纤维及镀层表面的微观形貌和镀层均匀性。采用国产的YG-001A-1型单纤维电子强力仪来测量纤维的力学性能。同一批碳纤维中随机选取50根单丝样品，去除无效数据，取35个有效试样的统计平均值作为力学性能的测试结果。用耐驰netzsch同步热分析仪(STA449C)测得两种镀层的DSC和TG曲线。

2 结果和分析

2.1 表面形貌和表面成分

碳纤维表面镀层形貌如图1所示，其中图1(a)(b)分别是化学镀Ni-P镀层的表面和截面形貌，图1(c)(d)分别是化学复合镀Ni-P-SiC镀层的表面和截面形貌。两种镀层都致密均匀，无漏镀，无裂纹的现象。但是Ni-P-SiC镀层的形貌明显比Ni-P镀层粗糙，这是因为SiC颗粒和Ni一起共沉积在碳纤维表面。从镀层截面可知，碳纤维和镀层结合处无孔洞裂纹等缺陷，说明镀层与碳纤维界面结合良好。

图2对碳纤维表面镀层进行面扫得到镀层表面成分能谱图。由能谱分析可见，Ni-P镀层的主要成分是Ni和P。而Ni-P-SiC镀层的成分主要为Ni、P和SiC。其中是C元素是碳纤维基体。加入纳米SiC颗粒后，虽然磷和镍的含量都有细微的变化，

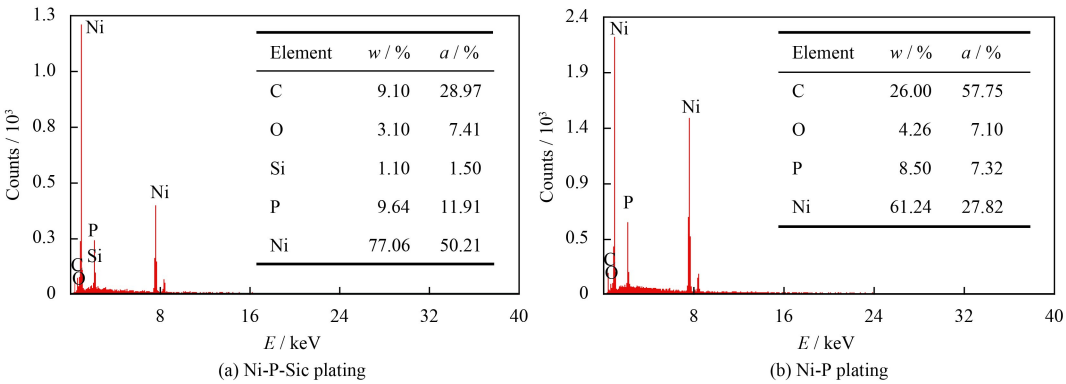


(a) Surface morphology of Ni-P plating　(b) Cross section morphology of Ni-P plating

(c) Surface morphology of Ni-P-SiC plating　(d) Cross section morphology of Ni-P-SiC plating

图 1　化学镀Ni-P镀层和化学复合镀Ni-P-SiC镀层表面和截面形貌

Fig.1　Surface and cross section morphologies of electroless plating Ni-P and electroless composite plating Ni-P-SiC



(a) Ni-P-Sic plating　(b) Ni-P plating

图 2　化学复合镀Ni-P-SiC镀层和化学镀Ni-P镀层的表面成分

Fig.2　Surface composition of electroless composite plating Ni-P-SiC and electroless plating Ni-P

但是没有改变镍磷元素比。由此可知，纳米SiC颗粒是被Ni-P合金带入，在镀层中呈弥散分布。

2.2　镀层力学性能

2.2.1　断裂强力

通过不同的施镀时间获得不同厚度的镀层纤维，图3为单纤维强力仪测量得到的纤维断裂强力随镀层厚度的变化情况。由图3可知，Ni-P镀层的断裂强力随着镀层厚度的增加而逐渐增大，主要是因为①镀层具有能够修复碳纤维表面的微孔和裂纹以及其他缺陷的作用，这可以使得碳纤维的强度得到相应的提高。纤维表面的缺陷如图4所示。施镀后的Ni-P镀层的表面形貌如图5所示。②镀层厚度的增加，增加了纤维整体的截面积，从而提高了其承载的能力，在拉伸碳纤维的时候，镀层会对碳纤维起到一定的保护作用。

但是Ni-P-SiC镀层的断裂强力却随着镀层厚度

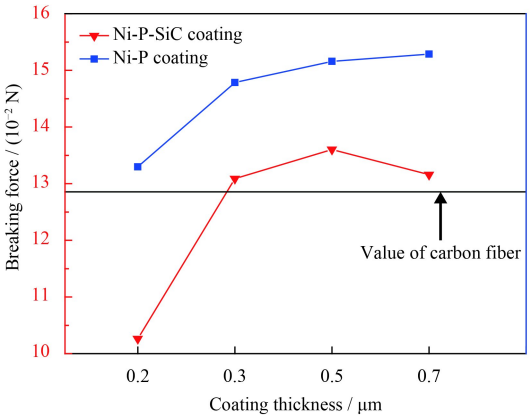


图 3 纤维断裂强力随镀层厚度的变化

Fig.3 Fiber breaking force changes with coating thickness

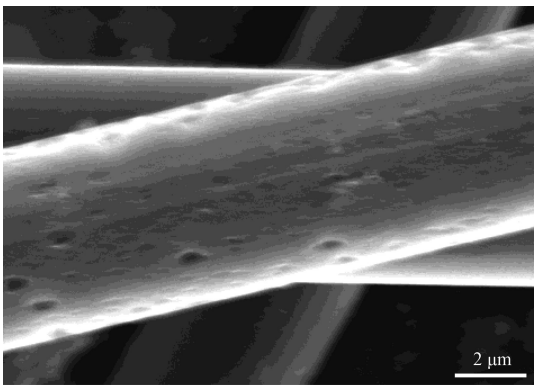


图 4 脱胶处理后纤维表面的缺陷

Fig.4 Defects on the surface of fiber after degumming

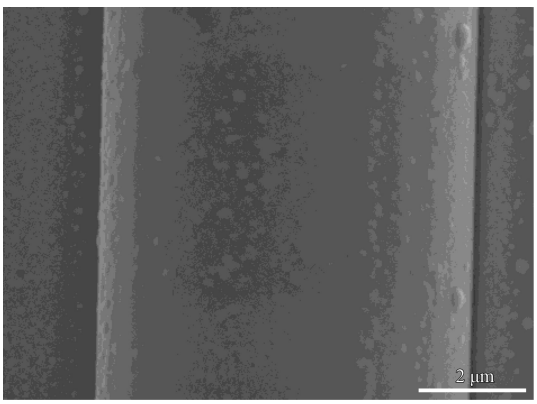


图 5 Ni-P镀层的表面形貌

Fig.5 Surface morphology of Ni-P coating

的增加出现先增大后减小的现象。从图3中可知，当纤维镀层厚度小于0.3 μm时的断裂强力比纤维原丝的断裂强力还要低，主要是因为当镀层厚度比较薄时，纳米SiC颗粒和镀层的附着性较差，再加上水洗冲刷，镀层表面的SiC颗粒被冲刷掉而留下细微的孔洞，如图6所示，而这些孔洞破坏了镀层本身的堆积结构，也使其成为新的裂纹源，使镀层的断裂强力降低。随镀层厚度增加。镀层结构逐渐达到致密，使镀层的断裂强力增加。如图7所示，其拉伸断口形貌为平切型。当镀层增加到0.7 μm的时候，断裂强力又开始降低，是因为镀层中纳米SiC的颗粒逐渐增多。使得镀层的脆性增大，镀层优先断裂，镀层在断裂的同时，又将裂纹传递到纤维表面，从而加速了碳纤维的断裂。如图8所示，其拉伸断口形貌为拔出型。

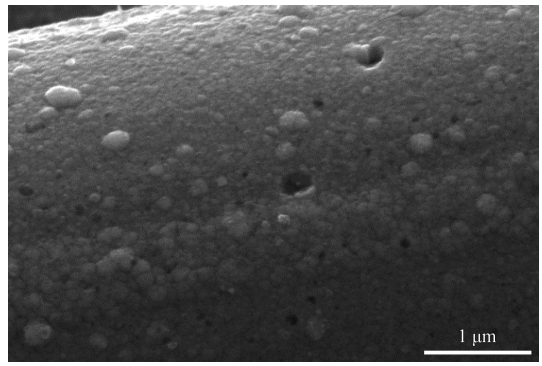


图 6 Ni-P-SiC镀层表面的孔洞

Fig.6 Holes on the surface of Ni-P-SiC coating

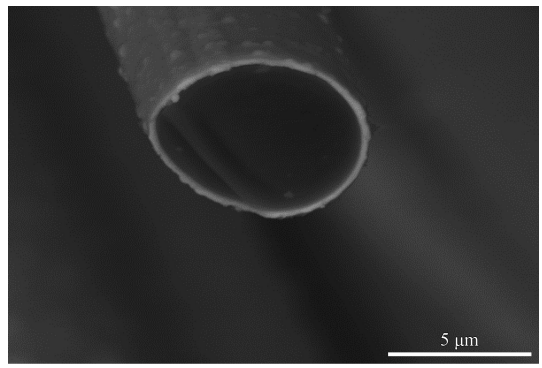


图 7 厚度为0.3 μm的Ni-P-SiC镀层的拉伸断口形貌

Fig.7 Tensile fracture morphology of Ni-P-SiC coating with thickness of 0.3 μm

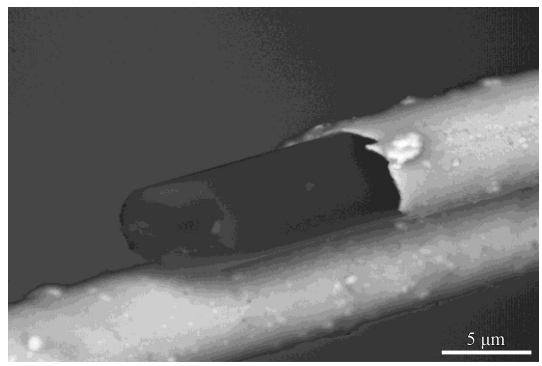


图 8 厚度为0.7 μm的Ni-P-SiC镀层的拉伸断口形貌

Fig.8 Tensile fracture morphology of Ni-P-SiC coating with thickness of 0.7 μm

2.2.2　抗拉强度

图9中可以看到不管是Ni-P镀层的强度还是Ni-P-SiC镀层的强度都是先增加后减小。但是Ni-P-SiC的抗拉强度始终比碳纤维原丝要低，这受以下几个因素的影响。①镀层和纤维界面的影响，只有当镀层与纤维界面结合适中时才表现出有最大的拉伸强度，而界面结合太强或太弱，纤维都容易在低应力下破坏。②镀层中裂纹等缺陷的影响。无论是哪种镀层，都不可避免会产生一些缺陷。当镀层碳纤维受力拉伸时，裂纹开始扩展并穿过镀层和纤维的界面，到达纤维表面，从而加速了纤维的断裂。③Ni-P-SiC镀层中纳米碳化硅的影响。纳米SiC破坏了各种镀层本身的堆积结构，也使其成为新的裂纹源，使镀层强度降低。

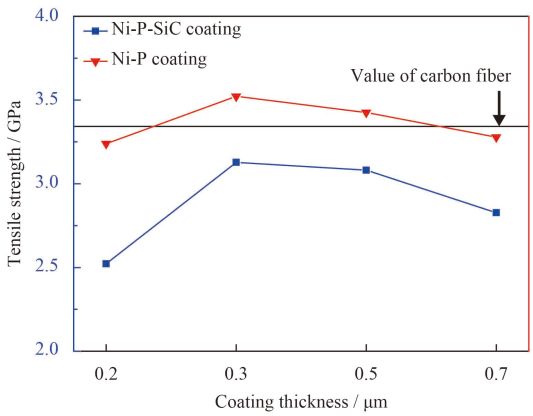


图 9　纤维抗拉强度随镀层厚度的变化

Fig.9　Fiber tensile strength changes with coating thickness

从图3和图9中可知，断裂强力和抗拉强度随着镀层厚度的变化规律不完全一致，主要是因为增加相同的镀层厚度断裂强力的变化不一致，但是增加的镀层的厚度是一致的，抗拉强度是断裂强力和纤维截面面积的比值，所以得到的抗拉强度的变化规律和断裂强力变化规律不一致。

2.2.3　纤维强度的Weibull统计分析

碳纤维缺陷为随机分布，这也是纤维强度分散的主要原因之一。将Weibull强度分布函数适当变形，得到如下式子[17]：

$$\ln\left(\ln\frac{1}{1-F}\right)=m\ln\sigma-m\ln\sigma_0 \tag{1}$$

其中F为断裂概率，σ为碳纤维的抗拉强度。σ_0为对应测试跨距下的尺度参数。m为纤维的形状参数，F可用如下式子表示：

$$F=i/(N+1) \tag{2}$$

其中N为样品总数，i为由小到大排列测试的样品序数。以 $\ln\left(\ln\frac{1}{1-F}\right)$ 为纵坐标Y轴，以lnσ为横坐标X轴，就可以得到一次函数，如下式：

$$Y=mX+m\ln\sigma \tag{3}$$

两种镀层纤维的Weibull线性分布如图10所示。由图中可见，Ni-P镀层和Ni-P-SiC镀层的纤维的强度数据统计分布基本符合Weibull线性关系。用origin进行线性模拟，得到了两种镀层的m值，如表1所示。

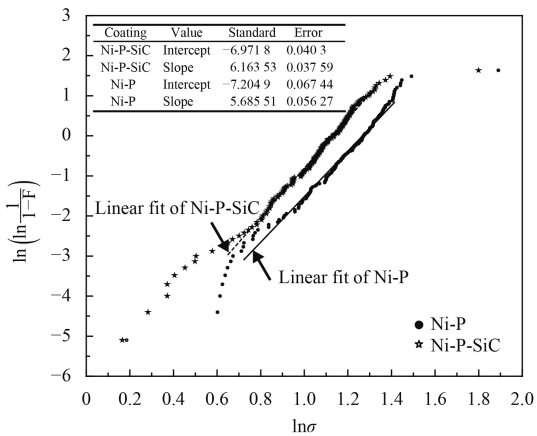


图 10　两种镀层纤维的Weibull线性分布图

Fig.10　Weibull linear distribution of two kinds of coating fiber

表 1　Weibull统计结果

Table 1　Results of Weibull statistics

Coating	Shape parameter, m	Tensile strength / GPa
None	4.94	3.12
Ni-P-SiC	6.16	2.89
Ni-P	5.68	3.37

由表1可得，两种不同镀层的形状参数都比碳纤维原丝要高，虽然Ni-P-SiC的镀层的抗拉强度比Ni-P镀层的抗拉强度稍低，但是Ni-P-SiC镀层的形状参数m对比Ni-P的形状参数m有了一定的提高，这表明镀层纤维强度值的分散明显减小，材料的可靠性提高。

2.3　碳纤维的抗氧化性能

从图11中DSC曲线可知，原始碳纤维在500 ℃开始氧化放热，至651 ℃附近剧烈氧化，出现一个最大的放热峰，化学镀Ni-P镀层的碳纤维在720 ℃开始氧化放热。至810 ℃出现一个最大的放热峰。而化学复合镀Ni-P-SiC镀层的碳纤维在740 ℃时才开始氧化。至940 ℃出现最大的放热

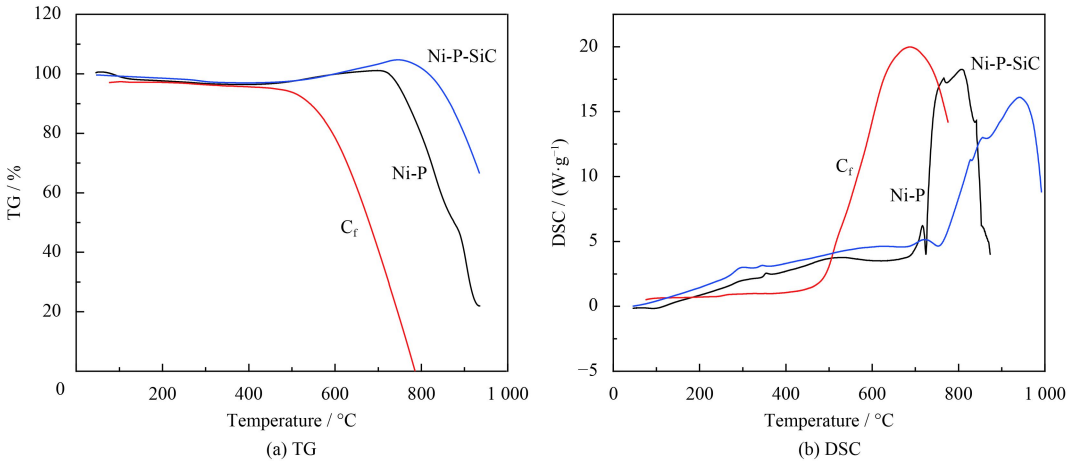


图 11 厚度为0.5 μm的不同镀层碳纤维TG及DSC曲线

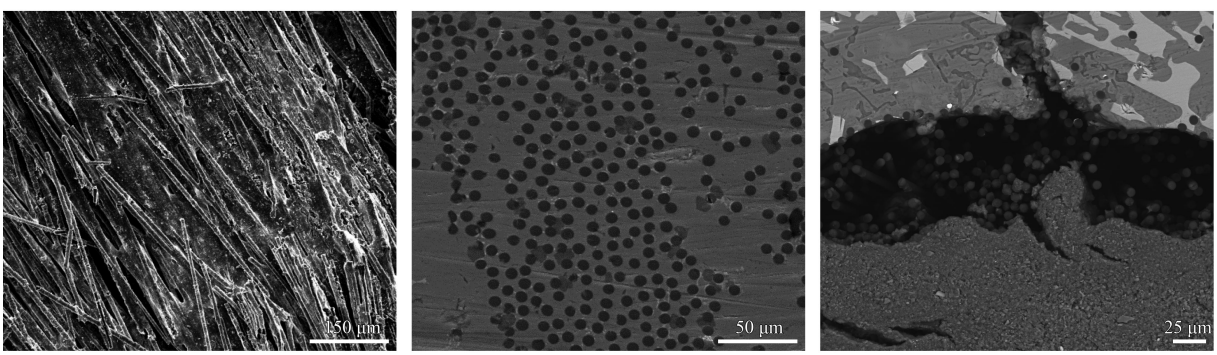
Fig.11 TG and DSC curves of different coating with thickness of 0.5 μm

峰。从图11中的TG曲线可知，当DSC曲线氧化放热的时候，纤维开始严重失重。表明此时碳纤维表面镀层已经被部分氧化，碳纤维开始暴露在空气中，发生氧化。出现上述差热分析结果，主要是因为原始碳纤维表面无保护层，在较低温度下(500 ℃)便与空气中的氧发生氧化反应开始放热。包覆镀层的碳纤维可有效阻止碳纤维与氧气的直接接触，形成致密的NiO、SiO_2等氧化物膜层。从而提升了碳纤维的起始氧化温度；当温度继续升高，镀层被全部氧化破坏、脱落，碳纤维失去保护，开始与氧气发生较剧烈氧化放热反应。

由此可见，Ni-P镀层和Ni-P-SiC镀层都可以提高碳纤维的抗氧化性，其中Ni-P镀层使碳纤维的氧化温度提高了220 ℃，Ni-P-SiC镀层使纤维氧化的温度提高了240 ℃，虽然两种镀层开始氧化的温度相近，但是出现最大放热峰的温度却相差130 ℃，说明Ni-P-SiC镀层的氧化速度比Ni-P镀层的氧化速度慢，抗氧化性更强，对碳纤维的保护作用越有效，能提高高温下碳纤维的使用寿命。

2.4 碳纤维和铝的润湿性和分散性

Ni-P-SiC镀层由于可靠性好，抗氧化性强，所以在高温和铝基复合的时候，可以有效保护碳纤维。从图12(a)(b)中可知，每根纤维基本上都被铝液润湿，明显改善了纤维和铝基体之间的润湿性。由于Ni-P-SiC镀层表面比较粗糙，有效阻碍了纤维间的粘结和团聚，让纤维之间有一个的良好的分散作用，与铝液具有良好的润湿性和分散性的碳纤维可以与铝液良好的接触、分散，复合后无团聚、孔洞等缺陷。如图12(b)所示，纤维均匀分散在铝的基体中，明显改善了纤维与铝基体之间的分散性。而没有镀层的碳纤维和铝液基本不润湿，纤维团聚在铝液中间，如图12(c)所示。



(a) Wettability of Ni-P-SiC coating (b) Dispersion of Ni-P-SiC coating (c) Wettability and dispersion of carbon fiber

图 12 碳纤维在铝液中的润湿性和分散性

Fig.12 Wettability and dispersion of carbon fiber in molten aluminum

3 结　论

(1) 在碳纤维上得到的Ni-P-SiC镀层均匀致密、界面结合良好。

(2) Ni-P-SiC镀层的力学性能比Ni-P镀层的力学性能稍低，但Ni-P-SiC镀层的形状参数比Ni-P的形状参数大，使得Ni-P-SiC镀层的可靠性提高。

(3) 表面镀Ni-P-SiC和Ni-P的碳纤维开始与空气反应的温度都提升了约200 ℃，在空气中具有优异的稳定性能抗氧化性能。Ni-P-SiC镀层出现最大放热峰的温度比Ni-P镀层出现最大放热峰的温度高出130 ℃，氧化速度减慢，使得纤维受到更有效的保护。

(4) 碳纤维表面化学复合镀Ni-P-SiC镀层，明显改善了碳纤维和铝基体之间的润湿性和分散性。

参考文献

[1] 谭婷婷, 王成国, 井敏, 等. PAN基碳纤维的微观组织结构与力学性能关系研究[J]. 功能材料, 2012, 43(16): 2226-2230.
TAN T T, WANG C G, JING M, et al. Study on relationship between microstructure and mechanical property of PAN-based carbon fiber[J]. Functional Materials, 2012, 43(16): 2226-2230 (in Chinese).

[2] 杨秀珍, 李青山. 聚丙烯腈碳纤维研究进展[J]. 现代纺织技术, 2007, 15(1): 45-47.
YANG X Z, LI Q S. Research progress in the Pan-based carbon fiber[J]. Modern Textile Technology, 2007, 15(1): 45-47 (in Chinese).

[3] RAGHUKANDAN K, HOKAMOTO K, et al. An investigation on underwater shock consolidated carbon fiber reinforced Al composites[J]. Journal of Materials Processing Technology, 2003, 134(3): 329-337.

[4] MIYAJIMA T, IWAI Y. Effects of reinforcements on sliding wear behavior of aluminum matrix composites[J]. Wear, 2003, 255(1-6): 606-616.

[5] ZHANG Y H, WU G H. Interface and thermal expansion of carbon fiber reinforced aluminum matrix composites[J]. Transactions of Nonferrous Metals Society of China, 2010, 20(11): 2148-2151.

[6] VIDAL-SÉTIF M. H, et al. On the role of brittle interfacial phases on the mechanical properties of carbon fibre reinforced Al-based matrix composites[J]. Materials Science & Engineering A, 1999, A272: 321-333.

[7] 王涛, 赵宇新, 付书红, 等. 连续纤维增强金属基复合材料的研制进展及关键问题[J]. 航空材料学报, 2013, 33(2): 87-96.
WANG T, ZHAO Y X, FU S H, et al. Progress and key problems in research and fabrication of fiber reinforced metal matrix composite[J]. Journal of Aeronautical Materials, 2013, 33(2): 87-96 (in Chinese).

[8] TANG Y P, LIU L, LI W W, et al. Interface characteristics and mechanical properties of short carbon fibers/Al composites with different coatings[J]. Applied Surface Science, 2009, 255(8): 4393-4400.

[9] 霍彩虹, 何为, 范中晓. 碳纤维表面金属化工艺研究[J]. 表面技术, 2003, 32(6): 40-42.
HUO C X, HE W, FAN Z X. Study on metalized technics on surface of carbon fiber[J]. Surface Technology, 2003, 32(6): 40-42 (in Chinese).

[10] FAN Y, YANG H, LIU X, et al. Preparation and study on radar absorbing materials of nickel-coated carbon fiber and flake graphite[J]. Journal of Alloys & Compounds, 2008, 461(1/2): 490-494.

[11] 刘双进, 崔春翔, 戚玉敏, 等. 碳纤维表面电镀铜工艺的研究[J]. 材料科学与工艺, 2008, 16(6): 840-846.
LIU S J, CUI C X, QI Y M, et al. Study on technology of copper plating on the surface of carbon fiber surface[J]. Materials Science and Technology, 2008, 16(6): 840-846 (in Chinese).

[12] RAMS J, URENA A, ESCALERA M D, et al. Electroless nickel coated short carbon fibres in aluminium matrix composites[J]. Applied Science and Manufacturing, 2007, 38(2): 566-575.

[13] ZHONG S H, LIU Y H. Preparation and characterization of nickel-coated carbon fibers by electroplating[J]. Journal of Materials Engineering and Performance, 2012, 21: 324-330.

[14] SHALU T, ABHILASH E, JOSEPH M. A. Development and characterization of liquid carbon fibre reinforced aluminium matrix composite[J]. Journal of Materials Processing Technology, 2009, 209(10): 4809-4813.

[15] FARZANEH A，MOHAMMADI M，EHTESHAMZADEH M, et al. Electrochemical and structural properties of electroless Ni-P-SiC nanocomposite coatings[J]. Applied Surface Science, 2013, 276: 697-704.

[16] 牛朝霞. 纳米结构Ni-SiC复合薄膜的电化学制备[D]. 浙江: 浙江大学, 2006.
LIU Z X. Study on the electrochemical fabrication and the ralated the theories of nanostructured Ni-SiC composite film[D]. Zhejiang: zhejiang university, 2006 (in Chinese).

[17] Thomason J L. On the application of Weibull analysis to experimentally determined single fibre strength distributions[J]. Composites Science and Technology, 2013, 77: 74-80.

(责任编辑: 王鑫)