

木材化学镀镍镀层形貌及成分研究

孙斌

(中原工学院材料与化工学院,河南 郑州 450007)

[摘要] 通过化学镀镍,在木材表面可以获得连续、均匀、致密的镀层。化学镀镍后,木材表面呈光亮的银灰色,但镀层的平整度和光亮度不高。扫描电子显微镜(SEM)观察表明:经过抛光的木材看似光滑,实质上比较粗糙,存在有大量的木材纤维和导管孔洞,镀层受木材表面粗糙度影响较大。能谱分析(EDS)表明:镀层为Ni-P合金,Ni和P的质量分数分别为95.36%和4.64%,为低磷合金镀层。

[关键词] 化学镀镍;木材;形貌;成分;镍镀层

[中图分类号] TQ153

[文献标识码] A

[文章编号] 1001-3660(2008)01-0045-03

Study on the Morphology and Composition of Electroless Nickel on the Wood Surface

SUN Bin

(Department of Materials and Chemical Engineering, Zhongyuan University of Technology, Zhengzhou 450007, China)

[Abstract] The continuous, uniform and compact coating on the wood surface can be obtained by the electroless nickel. After electroless nickel, the wood surface appears to be colour of silver-gray, but the smoothness and brightness of the coating is not high. The analysis of scanning electron microscopy (SEM) shows that the wood surface looks like smooth after polishing, but actually it's a bit rough, and there are plenty of wood fibers and holes. Electron Microprobe analysis shows that the composition of the coating is low-phosphorus alloy of Ni and P, and the percentage of Ni and P is 95.36% and 4.64%, respectively.

[Key words] Electroless nickel; Wood; Morphology; Composition; Nickel coating

0 引言

木材是自然界中最典型的生物复合材料,与其他资源不同,利用太阳能每时每刻都能生产,而且木材具有强重比大、隔热、隔音性好、加工能耗低、对环境污染小、可再生、可自然降解等优点。然而木材也具有一些缺点,如性质变异性大、各向异性、尺寸稳定性受湿度影响大、具有树节等天然缺陷,木材易生物败坏、易燃烧等,大大降低了木材的使用价值^[1]。

20世纪七八十年代,日本学者如品川俊一、长泽长八郎,翟金坤开始利用化学镀在木材上镀金属,制备木材-金属复合材料^[2]。木材-金属复合材料不但具有木材的优点,且可以克服木材易生物败坏、易燃烧等天然缺陷。应用木材-金属复合材料可以开发防静电、电磁波屏蔽功能性材料,也可以应用于装饰建筑材料。

目前国内关于木材化学镀的研究很少,其中具有代表性的北京林业大学的赵广杰博士^[3],他们研究了木材化学镀镍工艺及电磁屏蔽性能等。东北林业大学的王立娟、李坚等人^[4]对杨木板化学镀镍工艺进行了研究。这些研究表明:在木材表面

进行化学镀,不同树种,不同金属镀层需要的化学药剂不同,处理工艺也不同。

众所周知,非金属在化学镀镍中不具备催化活性,因而要获得与非金属基体结合性良好的化学镀镍层最重要的是这些材料的镀前处理工作。不同的非金属材料预处理的步骤基本相同,但在处理溶液的组成和操作条件上却有着较大的差异。木材是非金属,木材表面必须要经过特殊的镀前处理,才能进行化学镀镍。木材由大量的木材纤维组成,且表面存在很多的分泌油性树脂的导管和孔洞,与塑料、陶瓷相比,木材化学镀的镀前处理工艺较复杂。

本文研究了松木和榆木的化学镀工艺,并对镀层的形貌和成分进行分析。

1 试验部分

1.1 原料及试剂

原料:赤松木和榆木,分别产于辽宁和郑州。

试剂:盐酸、L-苹果酸、丁二酸、氯化亚锡、氢氧化钠、硫酸镍、硝酸铅、次亚磷酸钠、氯化钯、KH-550 硅烷偶联剂、糖精、无水乙醇,均为市售分析纯试剂。

1.2 工艺流程

试样制备 → 去除抽提物 → 水洗 → 干燥 → 敏化处理 →

[收稿日期] 2007-11-03

[基金项目] 河南省自然科学基金项目资助(072300440020)

[作者简介] 孙斌(1976-),男,河南郑州人,副教授,博士研究生,现主要从事表面处理方面的研究。

活化处理 → 还原处理 → 水洗 → 干燥 → 化学镀镍 → 水洗 → 干燥。

1.3 主要工艺说明

1.3.1 去除抽提物

将抛光的木块放在 50℃ 的热水中用超声波清洗器处理,时间为 10min,然后将热水换为无水乙醇再处理 20min,最后将无水乙醇换为蒸馏水处理 10min。如此反复处理的主要目的:一是要除去木块表面上的灰尘和抛光时带入的各种杂质,二是要除去木块中的各种冷热水提取物(挥发油、天然树脂、油脂与脂肪酸等),以保证木块具有清洁的表面。将处理过的木块用蒸馏水冲洗干净后放入鼓风烘箱中以 80℃ 的温度干燥 1h,确保木块绝对的干燥。

1.3.2 敏化处理

将表面处理过的木块,浸入亚锡盐($\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$)的酸性溶液中(20mL 盐酸 + 3g 氯化亚锡 + 200mL 蒸馏水)浸泡 10min,表面处理后的木块表面具有一定的活性,在亚锡盐的酸性溶液中亚锡盐水解生成氢氧化亚锡或氧化亚锡沉积物,被均匀地吸附在处理过木块的表面,此沉积物作为还原剂在活化处理时,把活化剂中的金属离子还原成金属。

1.3.3 活化处理

将敏化过的木块用水洗净后,浸入活化溶液中,亚锡离子把活化剂中的金属离子还原成金属粒子,该粒子可作为化学镀层的催化剂。在本实验中采用氯化钯配制的水溶液(10mg 氯化钯 + 200mL 蒸馏水)作为活化处理液,将表面处理好的木块在氯化钯配制的水溶液中浸渍 10min,实现对木块表面催化处理。将活化处理后的木块用蒸馏水冲洗后放入干燥箱中,在 80℃ 温度下干燥 40min。

1.3.4 化学镀

化学镀液的组成及其工艺条件如下所示,其中镀液为 100mL。

镀液组成:

L-苹果酸	15g
丁二酸	15g
硫酸镍	6g
次亚磷酸钠	7.2g
光亮剂糖精	1g
稳定剂硝酸铅	10mg
温度	70℃
时间	40min
pH 值	8

1.4 扫描电子显微镜(SEM)及能谱分析(EDS)

清洁已化学镀镍木块的表面,将其固定在样品台上,用扫描电子显微镜(JSM-6330 型,日本电子 JEOL 公司)及能谱分析仪分析镀层的表面及镀层横截面的形貌和成分。观察截面时,沿垂直纤维的方向将镀层打磨掉,由于该面无镀层,不能导电,所以需对该面喷金以形成导电层。

1.5 镀层厚度的测量

采用显微金相法测量镀层的厚度,金相显微镜型号为 MM6,德国 Leitz 公司生产。

2 试验结果与讨论

2.1 镀层形貌

2.1.1 镀层宏观形貌

图 1 为松木化学镀镍后的数码照片。可以看出,化学镀后,木材表面已经完全被镀层覆盖,表面呈银灰色,有一定的金属光泽,但镀层的平整度和光亮度不高。木材表面各个部分都均匀镀有镍层,镀层连续、均匀,没有明显的间隙和厚薄现象,亦无针孔、麻点、起皮、起泡、剥落、斑点等缺陷。镀后木材表面构造没有明显的改变,其纹理依然清晰可见,这是由于镀层的厚度相对于木材表面纤维或孔隙直径小得多造成的,也正是由此才保持了木材原有的表面特性。

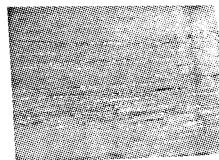


图 1 松木化学镀镍的宏观形貌

Figure 1 Macroscopic morphology of electroless Ni plating on pine wood

2.1.2 镀层的微观形貌

图 2a、图 2b、图 2c 分别是松木和榆木镀镍后不同放大倍数的扫描电子显微镜照片。可以看出,经化学镀镍后看似光滑的松木和榆木表面布满了木纤维、导管、孔洞等凹凸不平的构造,有一定的孔隙。图 2b 所表现的连续性、均匀性、致密度要比图 2a 要好,这是由于榆木的致密度较松木好,其表面加工的光洁度比松木高的原因。由于榆木的质地较松木的坚硬,纤维和导管的直径都比松木的要小得多,因此,镀镍后榆木表面所表现出的表面平滑度、光亮度、金属质感都较松木的要好。

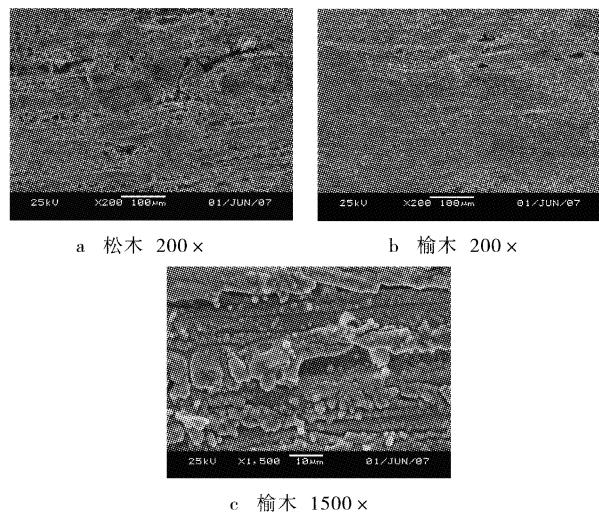


图 2 松木、榆木镀镍后不同放大倍数的电子显微镜照片

Figure 2 Electron microscope pictures of pine wood and elm wood at different enlarged times after Nickel plating

从图 2c 可以看出,镀层呈条状,有沟壑,有明显的米粒状和胞状物,胞状物排列紧密、规则,无孔洞,有一定的方向性。化学镀镍的沉积是先在基体材料的位错、露头、气孔、裂纹和划痕等

处结晶生核，再逐渐外延长大成胞体，最后相互集连成一片成为胞体致密分布的沉积层。本试验中镀层先在木材表面的纤维处，以及加工表面时造成的损伤处等形核长大，沿表面纤维的地方较高就形成了条状，纤维与纤维之间的部分由于较低则形成了沟壑状。

2.1.3 镀层的截面形貌

图3是榆木化学镀镍后沿垂直纤维方向截面的扫描电子显微镜照片。可以看出镀层与木材基体的结合较紧密，镀层厚度在木材表面较均匀没有明显的厚薄差异。采用显微金相法测量镀层的厚度，镀层的厚度大概为 $25\mu\text{m}$ 。

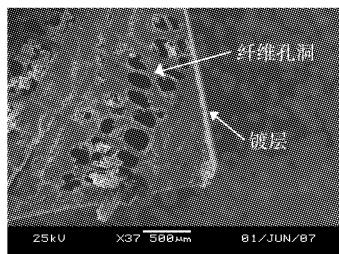


图3 榆木化学镀镍后沿垂直纤维方向截面的扫描电子显微镜照片

Figure 3 Scanning electron microscope picture of cross along vertical fibre of Ni plated elm wood

非金属基底材料，如塑料、氧化物陶瓷等，与化学镀镍层的结合力取决于范德华力和非金属表面的粗糙度。由于木材与金属相比具有很好的粗糙度，其结合力为范德华力，因此，该镀层与木材基体的结合较紧密。

化学镀镍层的一个主要优点是沉积金属的厚度在整个基底表面是均匀的，几乎与它的几何形状无关。并且在全部被溶液浸润以及镀液在流动的条件下，可获得非常均匀的镀层。本试验中我们将木块全部浸入镀液中，且在施镀过程中进行了适当的翻动，因此，镀层比较均匀。

2.2 镀层成分

图4是榆木的能谱分析区域扫描电子显微镜照片，对图4中方框区域进行了能谱分析，结果见表1。从结果来看，镀层的主要成分为元素Ni，此外，尚含有少量的元素P，P的质量分数为4.64%，Ni的质量分数为95.36%，此镀层为低磷镀层。

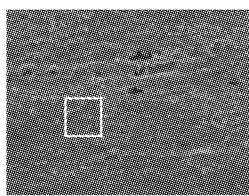


图4 榆木的能谱分析区域扫描电子显微镜照片

Figure 4 Scanning electron microscope picture of energy spectrum analysis area of elm wood

表1 X射线能谱分析结果

Table 1 Energy spectrum analysis result of X-ray

元素	质量分数/%	原子数分数/%
P	4.64	8.44
Ni	95.36	91.56
总量	100.00	100.00

3 结 论

1) 松木和榆木经过去除抽提物、表面处理、敏化、活化、还原等处理后，利用化学镀的方法可以进行化学镀镍。

2) 经过化学镀镍后镀层呈银灰色，表面被均匀且连续的镀层覆盖，金属感较强，但镀层的平整度和光亮度不高，受木材表面影响较大。

3) 看似光滑的镀层其实比较粗糙，依然存在木纤维、导管、孔洞等凹凸不平的构造，镀层与木材基体的结合较紧密，镀层厚度在木材表面较均匀没有明显的厚薄差异。

4) 镀层为低磷镀层，Ni、P的质量分数分别为95.36%和4.64%。

[参 考 文 献]

- [1] 尹思慈. 木材学[M]. 北京:中国林业出版社, 1996. 2-3
- [2] 長澤長八郎, 梅原博行. 木材小片への無電解ニッケルめっきにおける前処理工程と皮膜の析出状態変化[J]. 木材学会言志, 1992, 38(11): 1010-1016
- [3] 赵广杰. 木材表面化学镀处理技术[J]. 北京林业大学学报, 2005, 34(2): 1-4
- [4] 王立娟, 李坚, 刘一星. 木材单板表面化学镀镍[J]. 精细化工, 2006, 23(3): 230-233

(上接第27页)

- 层CVD制备[J]. 材料热处理学报, 2002, 23(4): 39-42
- [3] Benayoun S, Fouilland P, Hantzpergue J. Microscratch test studies of thin silica films on stainless steel substrates [J]. Thin Solid Films, 1999, 352(1/2): 156-166
- [4] Sorribas H, Braun D, Leder L, et al. Adhesion proteins for a tight neuron-electrode contact [J]. J Neuroscience Methods, 2001, 104(2): 133-141
- [5] Kusnezow W, Hoheisel J D. Solid supports for microarray immunoassays [J]. J Molecular Recognition, 2003, 16: 165-176
- [6] 赵胜利, 文九巴, 樊丽梅, 等. 铝基体上沉积二氧化硅薄膜及结合性能研究[J]. 功能材料, 2006, 37(12): 1926-1928
- [7] Prakash S, Brinker J, Hurd A, et al. Silica aerogel films prepared at ambient pressure by using surface derivatization to induce reversible drying shrinkage [J]. Nature, 1995, 374: 439-443
- [8] 赵胜利, 文九巴, 祝要民, 等. 蛋白质芯片技术及在癌标志物研究中的新进展[J]. 现代预防医学, 2005, 32(10): 87-89
- [9] 殷明志, 姚熹, 张良莹. 碱催化多孔二氧化硅薄膜的制备和性能表征[J]. 功能材料, 2003, 34(1): 103-105
- [10] Seibert V, Wiesner A, Buschmann T, et al. SELDI TOF-MS and protein chip technology in proteomics research [J]. Pathology Research and Practice, 2004, 200(2): 83-94
- [11] 李智, 姚熹, 张良莹. Sol-gel法制备多孔纳米 SiO_2 薄膜[J]. 电子元件与材料, 2005, 24(2): 32-35