

空心玻璃微珠表面无钯活化化学镀镍

郑衡, 邵谦, 冷树伟, 葛圣松

(山东科技大学化学与环境工程学院, 山东 青岛 266510)

[摘要] 为了在玻璃微珠表面实施无钯活化化学镀镍,以醋酸镍和次亚磷酸钠的甲醇溶液为活化液研究了空心玻璃微珠表面化学镀镍的工艺。当每升甲醇中溶有醋酸镍和次亚磷酸钠各400g时,以20g/L的装载量,将玻璃微珠在其中浸泡20min,并在165℃下热氧化还原反应30min后施镀,将施镀前后的玻璃微珠分别用环境扫描电镜和X射线能量色散谱仪进行表现形貌和成分测试,结果表明,利用该工艺可在玻璃微珠表面形成均匀光滑、包覆完整的镍磷镀层。以此工艺代替胶态钯活化工艺,既可降低成本,又可降低对环境的污染。

[关键词] 空心玻璃微珠;无钯活化;化学镀镍

[中图分类号] TQ153.3

[文献标识码] A

[文章编号] 1001-3660(2008)01-0056-03

Palladium-free Activation Electroless Nickel Plating on Cenosphere Surface

ZHENG Heng, SHAO Qian, LENG Shu-wei, GE Sheng-shong

(School of Chemistry and Environment Engineering, Shandong University of Science and Technology, Qingdao 266510, China)

[Abstract] In order to implement palladium-free activation electroless nickel plating on cenosphere surface, the technique for the cenosphere particles modified by electroless nickel plating activated by the methanol solution dissolving nickel-acetate and sodium-hypophosphite was investigated. The concentrations of nickel-acetate and sodium-hypophosphite were both 400g per liter methanol. Before electroless nickel plating, 20g cenosphere particles were soaked into 1 liter activation solution for 20 minutes, heated and reacted for 30 minutes at 165℃. The morphologies and the composition of original and modified cenosphere particles were characterized by environment scanning electron microscope and energy dispersive X ray spectroscopy, respectively. The results indicate that uniform and continuous Ni-P alloy coating is obtained on the cenosphere surfaces by this process. The technique can replace the palladium activation process to reduce not only the cost, but also the environment pollution.

[Key words] Cenospheres; Palladium-free activation; Electroless nickel plating

0 引言

空心玻璃微珠是一种轻质非金属多功能材料,具有高的抗压强度、高的耐火度、高的耐蚀性、低的热传导系数和小的热收缩系数等优点,并且质轻、价廉,已被广泛应用于建材、塑料、橡胶、涂料、化学、冶金、航海、航天等领域。对其表面进行化学镀镍、钴、铜、银、铁等金属后,尤其镀镍、钴后可以改进其对电磁波的吸收和对近红外的反射,可制成防电磁辐射材料或吸波隐形材料^[1-4]。由于空心玻璃微珠表面无催化活性反应中心,在其表面进行化学镀前需要进行活化处理。目前,在玻璃微珠表面进行活化处理主要采用钯盐活化法^[5-7],或者采用银盐活化法^[8],需消耗较多的贵金属,工艺复杂,成本较高。因此,无钯活化新工艺引起研究者更多的关注。王森林等^[9]以醋酸镍、甲醇组成的活化液,经过热处理,镍盐分解为单质镍成为化学镀镍的催化活性中心,而傅圣利等^[10]以醋酸镍、次亚磷酸钠、

甲醇组成的活化液,利用热还原分解法制取活性镍,在玻璃表面实施了化学镀镍。笔者曾用胶态钯为活化液研究了在玻璃微珠表面化学镀镍的工艺,并对玻璃微珠化学镀镍的设备进行了设计^[5]。本文采用醋酸镍、次亚磷酸钠的甲醇溶液为活化液,经过热氧化还原反应在空心玻璃微珠表面形成具有催化作用的金属镍,实现了在空心玻璃微珠表面的无钯活化化学镀镍,可得到光滑均匀的镀层。与胶态钯活化工艺相比,该工艺操作简单,以醋酸镍代替钯盐活化,大大降低了玻璃微珠表面化学镀镍的成本。

1 试验方法

1.1 原料及试剂

原料:1~10μm的空心玻璃微珠,上海格润亚纳米材料有限公司生产。

试剂:醋酸镍、硫酸镍、次亚磷酸钠、氢氟酸、氢氧化钠、磷酸钠、碳酸钠、氯化钯、氯化亚锡、盐酸、醋酸钠、乳酸、柠檬酸钠,均为市售分析纯试剂。

[收稿日期] 2007-10-25

[作者简介] 郑衡(1981-),男,山东菏泽人,硕士,主要从事精细化工研究。

1.2 工艺流程

空心玻璃微珠 → 除油 → 水洗 → 酸蚀 → 水洗 → 活化 → 水洗 → 化学镀。

1.3 工艺说明

1.3.1 溶液的配制

除油液、酸蚀液及化学镀镍液的配制参见文献[5]。

无钯活化液:称取一定量的醋酸镍溶于甲醇中,待完全溶解后,加入次亚磷酸钠,完全溶解。溶液须快速配制,以防止甲醇挥发。

1.3.2 活化

将经过除油、酸蚀后的微珠水洗后放入活化液中,磁力搅拌使活化液和玻璃微珠充分接触,并吸附在玻璃微珠表面。过滤后,将微珠置于烘箱中,在一定的温度下热处理一定时间,使微珠表面产生具有活化作用的金属镍微粒,为后面的化学镀提供催化活性中心。

1.3.3 化学镀

将镀液升温至 75 ~ 85℃,然后将活化后的空心玻璃微珠以 5g/L 的装载量加入到化学镀镍液中施镀一定时间,过滤,并用水洗涤,烘干。

1.4 镀速的测定

本文采用空心玻璃微珠活化后施镀时的镀速来评价活化及施镀效果,镀速以镍不在容器上沉积为前提的条件下镀镍液中镍离子的降低量来衡量,该降低量越大,说明镀速越快,活化效果越明显。镀液中镍离子的含量采用 EDTA 滴定法测定。

1.5 测试表征方法

用 Quanta 200 环境扫描电子显微镜 (ESEM) 观察空心玻璃微珠化学镀镍前后的表面形貌;用 IWCA 300 X 射线能量色散谱仪 (EDS) 分析空心玻璃微珠的表面成分。

2 试验结果与讨论

2.1 活化液组成的确定

活化液中的溶剂对还原剂次亚磷酸钠及醋酸镍应有较好的溶解性,并且不影响后面的热氧化还原反应,甲醇作为溶剂可以满足要求,故本文选用醋酸镍、次亚磷酸钠的甲醇溶液为活化液。为了确定活化液中醋酸镍和次亚磷酸钠的浓度,首先在总浓度不变的条件下,改变醋酸镍与次亚磷酸钠的比例,结果表明当醋酸镍与次亚磷酸钠比例为 1:1 (质量比) 时,镀速较快,且施镀效果较好,镀液也稳定。然后固定此比例,改变醋酸镍和次亚磷酸钠的总量,结果如表 1 所示。

表 1 活化液浓度对玻璃微珠表面化学镀镍的影响

Table 1 Influence of concentration of activation solution on nickel electroless plating on cenosphere surface

| 序号 | 醋酸镍和次亚磷酸钠的总量 (g/L 甲醇) | 活化及施镀效果 |
|----|-----------------------|-------------------|
| 1 | 600 | 微珠易过滤,但镀速很慢 |
| 2 | 700 | 微珠易过滤,但镀速较慢 |
| 3 | 800 | 微珠易过滤,镀速较快,镀层致密均匀 |
| 4 | 900 | 微珠较不易过滤,镀速较快 |
| 5 | 1000 | 镀速很快,但镀液分解 |

由表 1 中结果可见,当醋酸镍和次亚磷酸钠的总量为 800g/L 甲醇时,活化时微珠易过滤,且施镀反应快速,镀液也稳定,镀层均匀光滑。故本文确定无钯活化液的组成为每升甲醇中溶解 400g 醋酸镍和 400g 次亚磷酸钠。

2.2 活化工艺的确定

2.2.1 微珠在活化液中浸泡时间的影响

玻璃微珠在活化液中浸泡,可使玻璃微珠与活化液充分接触,使活化液吸附在玻璃微珠表面。在活化液中的浸泡时间将直接影响玻璃微珠最终的施镀效果。本文在磁力搅拌的条件下,对在活化液中分别浸泡不同时间的玻璃微珠进行实验,结果表明:浸泡 20min 时,镀速适中、镀液稳定、镀层均匀致密、微珠分散不团聚。故本文选择微珠在活化液中的浸泡时间为 20min。

2.2.2 热氧化还原反应温度及时间的影响

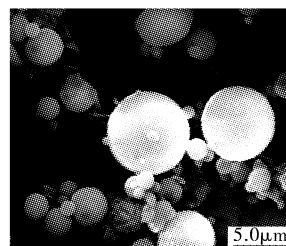
加热是进行热氧化还原反应的条件,如果温度过低,热氧化还原反应就无法进行,玻璃微珠表面就无法形成具有催化活性的镍微粒。反之,如果温度过高,会造成次亚磷酸钠的分解,产生杂质,施镀时会导致镀液分解;同时微珠易团聚,也对施镀产生不利影响。通过在不同的加热温度和加热时间下进行实验,结果表明在 165℃ 下加热 30min 后的施镀效果最佳。故本文选择热氧化还原反应的温度为 165℃,加热时间为 30min。

2.2.3 活化液装载量的影响

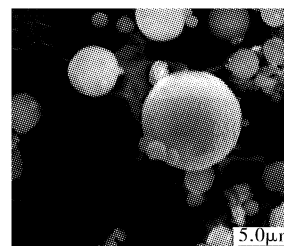
空心玻璃微珠直径很小,只有 1 ~ 10μm,因而其比表面积非常大。一般 1g 空心玻璃微珠的比表面积可达到十几平方米。因此用活化液处理玻璃微珠时,活化液的装载量也是影响玻璃微珠后续化学镀镍效果的一个重要因素。在不同的装载量下对空心玻璃微珠进行活化、施镀,测定镀速,并用高倍显微镜观察施镀效果,结果显示:活化液的装载量为 20g/L 时,微珠分散均匀、镀速稳定、镀层光滑、微珠分散良好不团聚。

2.3 镀态空心玻璃微珠的表观形貌

用该工艺对空心玻璃微珠进行化学镀镍,施镀前后的 SEM 照片如图 1 所示。由图 1 可见,未经处理的空心玻璃微珠 (图 1a) 为粒度大小不一的球形颗粒,表面光滑;施镀 15min 后的微珠表面 (图 1b) 形成的镀层光滑,均匀,且微珠分散性较好。



a 未处理



b 施镀15min

图 1 空心玻璃微珠镀镍前后的 SEM 照片

Figure 1 The SEM photoes of cenospheres before and after electroless nickel plating

2.4 镀层成分分析

为了进一步表明在微珠表面形成了 Ni-P 镀层,又采用 EDS 对微珠表面的成分进行了分析测试,结果如图 2 所示。

由图 2 可见,未经处理的微珠表面的成分主要是 Al_2O_3 和 SiO_2 , 同时还有微量的 K、Na、Mg、Ti、Fe 等元素,但无 Ni、P 的

存在;镀镍后除了原基体成分,还有 Ni、P,而且 Ni 已经成为主峰,说明在微珠表面有因化学镀镍而产生的 Ni-P 合金镀层形

成。由于施镀时间短,所形成的镀层较薄,因此 Al、Si、K、Fe 等元素还没有完全被镀层覆盖。

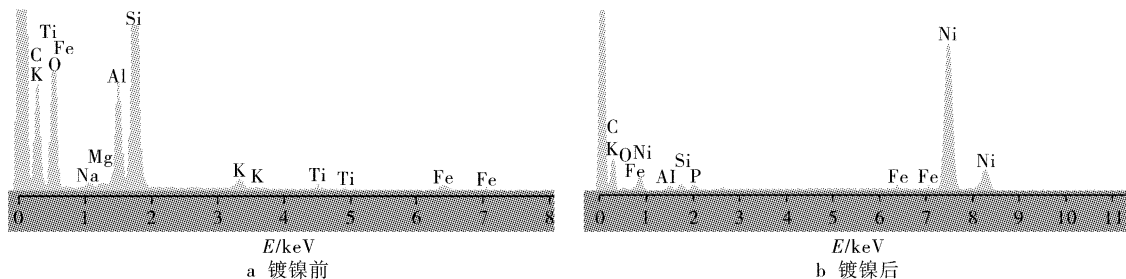


图2 微珠镀镍前后的 EDS 能谱图

Figure 2 EDS spectrum of cenospheres before electroless plating and after electroless plating

3 结 论

1) 通过单因素试验优化了在玻璃微珠表面实施化学镀镍的甲醇溶液体系无钎活化工艺:活化液的组成为硫酸镍、次亚磷酸钠和甲醇;每升甲醇溶解醋酸镍和次亚磷酸钠各 400g;微珠在活化液中的浸泡时间为 20min;热氧化还原的温度 165℃,时间 30min;活化液装载量为 20g/L。

2) 采用此方法进行活化处理,镀镍后在微珠表面形成的镍磷镀层光滑均匀。

3) 采用无钎活化工艺减少了对贵金属的使用,降低了成本,同时也降低了对环境的污染,具有较好的应用前景。

[参 考 文 献]

- [1] 刘曦,邓意达,沈彬,等. 空心微米镍球的表面改性及微波吸附性能研究[J]. 化学学报, 2006, 64(23): 2317-2321
- [2] Kim S S, Kim S T, Ahn J M, et al. Magnetic and microwave absorbing properties of Co-Fe thin films plated on hollow ceramic micro-

spheres of low density[J]. Journal of Magnetism and Magnetic Materials, 2004, 271: 39-45

- [3] Zeng A X, Xiong W H, Xu J. Electroless Ni-Co-P coating of cenospheres using $[Ag(NH_3)_2]^+$ activator[J]. Materials Letters, 2005, 59: 524-528
- [4] 陈布明,郭忠诚,杨显万,等. 表面活性剂对空心玻璃微珠化学镀银影响的研究[J]. 电镀与涂饰, 2006, 26(2): 25-28
- [5] 杨玉香,邵谦,郑衡,等. 空心玻璃微珠表面化学镀镍磷合金[J]. 表面技术, 2007, 36(1): 39-41
- [6] 刘家琴,吴玉程,薛茹君. 空心微珠表面化学镀 Ni-Co-P 合金[J]. 物理化学学报, 2006, 22(2): 239-243
- [7] Kim Y B, Park H M. Synthesis of amorphous/crystalline composite using electroless copper plated amorphous powder [J]. Materials Science and Engineering A, 2005, 396: 166-171
- [8] 张振华,孟锦宏,曹晓晖,等. 空心玻璃微珠表面金属化及电磁性能[J]. 表面技术, 2006, 35(5): 10-12
- [9] 王森林,吴辉煌. 玻璃表面的无钎活化化学镀镍[J]. 应用化学, 2003, 20(5): 491-492
- [10] 傅圣利,李义和,王本根,等. 玻璃表面无钎活化化学镀镍的研究[J]. 电镀与精饰, 2000, 22(5): 10-13

(上接第 20 页)

基体和 $(Fe, Cr)_7C_3$, Cr_7C_3 组成。在适当参数的外加磁场的作用下,硬质相均匀分布,并且垂直于堆焊表面生长,从而提高了堆焊层的硬度和耐磨性。

3 结 论

1) 外加间歇交变磁场频率可以改善堆焊层金属的结晶形态,细化晶粒,促使硬质相以较规则的六方块状均匀分布,垂直于堆焊表面生长,从而使堆焊层金属的硬度和耐磨性提高。

2) 分析外加间歇交变纵向磁场作用下堆焊层金属的性能及组织,得出只有在间歇交变磁场频率与焊接速度和占空比相匹配时,焊缝组织才能获得最佳的细化效果。

3) 焊接电流 $I = 160A$,焊接速度 $V_{cb} = 50mm/min$,间歇交变

磁场电流 $I_m = 3A$ 、间歇交变磁场频率 = 10Hz,间歇交变磁场占空比 = 60% 时,堆焊层金属的性能达到最佳值,此时,硬度为 67.7HRC,磨损量 $\Delta G = 0.032g$ 。

[参 考 文 献]

- [1] 张忠典,李冬青,尹孝辉,等. 外加磁场对焊接过程的影响[J]. 焊接, 2002, (3): 76-82
- [2] 刘政军,刘景铎,牟力军,等. 磁场强度对重熔层耐磨性的影响[J]. 焊接学报, 2001, 22(5): 73-75
- [3] 阿勃拉洛夫,阿勃杜拉赫曼洛夫. 电磁作用焊接技术[M]. 北京:机械工业出版社, 1988. 76-79
- [4] 应小午,李午申,冯灵芝. 电磁搅拌对超高硬度堆焊层组织和性能的影响[J]. 焊接, 2004, (3): 20-23