

# 碳纤维化学镀镍表面改性研究

姚怀<sup>1,2</sup>, 郭军华<sup>1</sup>, 崔文聪<sup>1</sup>, 董伟学<sup>1</sup>, 詹海娇<sup>1</sup>

(1. 河南科技大学 材料科学与工程学院, 河南 洛阳 471023;  
2. 有色金属共性技术河南省协同创新中心, 河南 洛阳 471023)

**摘要:** 目的 在碳纤维表面进行化学镀镍,对碳纤维化学镀镍的表面改性进行研究。方法 通过X射线衍射仪、扫描电子显微镜等测试手段研究pH值、热处理温度及超声波对镀层的形貌、组织结构及镀速的影响。结果 pH值在8.0~10.0时,随pH值增大,沉积速率逐渐变大,镀层表面均匀致密,与基体结合良好,厚度约为0.5 μm;pH值在10.0~11.0时,碳纤维发生团聚。热处理温度为400℃时,保温10 min,镀层重结晶析出Ni<sub>3</sub>P相;随温度升高,镀层发生开裂,且开裂部位间隔变小。结论 pH值对镀层沉积影响较大,超过极限值会导致碳纤维团聚。热处理温度过高会导致镀层重结晶,且发生开裂。

**关键词:** 碳纤维; 化学镀镍; 表面改性

中图分类号: TQ153.1 文献标识码: A 文章编号: 1001-3660(2014)05-0016-04

## Study on Electroless Nickel Plating for Surface Modification of Carbon Fiber

YAO Huai<sup>1,2</sup>, GUO Jun-hua<sup>1</sup>, CUI Wen-cong<sup>1</sup>, DONG Wei-xue<sup>1</sup>, ZHAN Hai-jiao<sup>1</sup>

(1. School of Materials Science and Engineering, Henan University of Science and Technology, Luoyang 471023, China;  
2. Collaborative Innovation Center of Nonferrous Metals of Henan, Luoyang 471023, China)

**ABSTRACT:** **Objective** To perform nickel coating on the surface of carbon fiber using chemical deposition under ultrasonic condition so as to study nickel plating for surface modification of carbon fiber. **Methods** The organizational structure, microstructure and plating rate were changed by the pH value of plating bath and temperature of heat treatment as well as ultrasound, which were investigated through XRD and SEM analysis. **Results** When the pH value was between 8.0 and 10.0, the deposition rate was increased with the pH value, the coating was uniform, dense and well bonded with the matrix and the coating thickness was about 0.5 μm. The carbon fiber had a reunion phenomenon, when the pH value was between 10.0~11.0. The plating layer was recrystallized to generate Ni<sub>3</sub>P phase after being kept for 10 min at the heat treatment temperature of 400℃. With increasing of the temperature, the plating layer crazed and the gap between the crazed parts decreased. **Conclusion** The pH value had great influence on deposition and would lead to carbon fiber reunion when exceeding the limit value. Too high temperature for heat treatment would lead to recrystallization and crack of the plating layer.

**KEY WORDS:** carbon fiber; electroless nickel plating; surface modification

收稿日期: 2014-04-15; 修订日期: 2014-05-15

Received: 2014-04-15; Revised: 2014-05-15

基金项目: 河南科技大学青年科学研究基金(2013QN011); 河南科技大学大学生训练计划(2014025)

**Fund:** Supported by Henan University of Science and Technology Youth Science Fund(2013QN011) and Henan University of Science and Technology College Students Training Plan(2014025)

作者简介: 姚怀(1978—),男,河南人,硕士,讲师,主要从事化学镀工艺与镀层性能研究。

**Biography:** YAO Huai(1978—), Male, from Henan, Master, Lecturer, Research focus: chemical plating and coating performance.

碳纤维增强的金属基复合材料具有高比强度、高比模量、较小的热膨胀系数和密度,同时兼有良好的导电能力,在航天、航空及一些民用工业领域具有广阔的应用前景<sup>[1-4]</sup>。

碳纤维/金属复合材料中,碳纤维与基体金属间的润湿性及化学相容性相对较差,并且表面未处理的碳纤维表面能相对较低,惰性大,表面光滑,反应活性低,能够与金属进行有损基体的化学反应,在复合材料中应用具有一定的负面影响。因此,通常对碳纤维表面进行金属化处理以改善碳纤维与基体金属间的润湿性及化学相容性。碳纤维表面金属化最常用的方法主要有电镀、气相沉积及化学镀。

镍具有很强的导电性,研究表明,对碳纤维进行表面镀镍,能够保持碳纤维良好的导电性,但是镀镍过程经常出现“黑心”现象。文献<sup>[5-10]</sup>中对于解决碳纤维镀镍过程中出现的“黑心”现象尚无较好的方法,仅是一些简单的工艺研究与探索。文中在原有化学镀镍方法的基础上,进行了工艺研究分析<sup>[11-13]</sup>。对碳纤维化学镀前的敏化及活化方法进行了部分改进,并引入超声波及分散剂对碳纤维进行松散,研究镀液的 pH 值及热处理对镀层的影响。

## 1 实验

实验所用碳纤维是市售的聚丙烯腈基碳纤维,每束 12 000 根,平均密度为  $1.77 \text{ g/cm}^3$ 。实验用化学试剂主要为六水硫酸镍、次亚磷酸氢钠、氯化铵、柠檬酸钠及十二烷基硫酸钠等,所用药品均为分析纯。

将碳纤维放入  $400^\circ\text{C}$  的真空炉中加热 30 min 后,放入  $80^\circ\text{C}$  的 20% (质量分数,后同) 硝酸溶液中粗化 8~10 min,再置入  $35^\circ\text{C}$  的敏化液中处理 3~5 min,在  $35^\circ\text{C}$  活化液中浸泡 5~7 min,去离子水清洗后于 5% 的稀盐酸溶液中解胶 1 min,清洗至中性待用。

配制含一定浓度六水硫酸镍、氯化铵、柠檬酸钠、十二烷基硫酸钠及亚磷酸氢钠的镀液,用氢氧化钠溶液调节 pH 值,加入分散剂待用。

将镀液放入超声波容器中,所施加功率为 200 W,频率为 15 kHz。当镀液温度升至  $60^\circ\text{C}$  时,按  $2 \text{ g/L}$  的加载量加入碳纤维,施镀时间为 15 min。结束后,将包覆后的碳纤维用蒸馏水清洗,在真空干燥箱中烘干。

利用德国 BRUX 的 D8ADVANCE 型 X 射线衍射仪检测镀层的组织结构,利用日本 JSM-5610LV

型扫描电子显微镜观察镀层表面的微观组织形貌。镀速为试样在化学镀镍前后的质量差与施镀时间的比值。

## 2 结果与讨论

### 2.1 pH 值对镀速的影响

以次亚磷酸氢钠为还原剂,在碱性镀液的化学沉积反应中,pH 值对施镀过程有较大影响。图 1 为镀速与镀液 pH 值的关系曲线。当镀液 pH 值在 8.0~10.0 时,随着镀液 pH 值的增大,镀速逐渐变大;pH 值在 10.0~11.0 时,镀液变化明显,大量的气体生成,碳纤维有团聚现象,出现了细小的白色镍片及海绵状的镍,此时镀速明显变小。

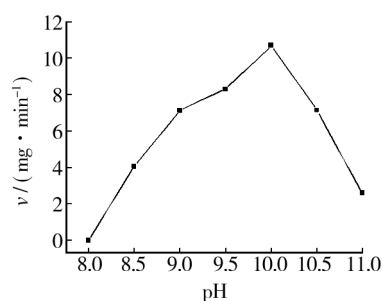


图1 pH 值对镀速的影响

Fig. 1 Effect of pH value on deposition rate

### 2.2 pH 值对镀层表面形貌的影响

图 2 为不同 pH 值条件下碳纤维镀层及断面的 SEM 照片。可以看出,当 pH 值为 8.0 时,碳纤维裸露,表面光滑,没有被金属镍覆盖,与镀速测试及镀液观察相一致,沉积反应未发生。pH 值为 9.0,9.5 时,可以明显看出碳纤维表面被镀覆一层致密的镍,镀层均匀,镀层表面出现有少量的球状镍,主要是由于部分碳纤维在氧化或活化时分散性不均匀,导致镀层垂直沉积速率大于横向沉积速率<sup>[14]</sup>。pH=9.5 时,镀层与基体结合良好,镀层厚度大约为  $0.5 \mu\text{m}$ ,在此 pH 值,化学镀过程中由于引入超声波,没有发现所谓“黑心”现象。pH 值为 10.0,10.5 时,可以明显看出镀层均匀性保持较好,但是镀层晶粒随 pH 值的增加明显粗大,镀层存在少量体积较大的球状镍粒子。主要原因是随 pH 值的增大,镀液中反应自由能较高,镀速较快,镀层镍粒子的增长速率较大,导致在相同的时间内,镀层粒子整体较大。

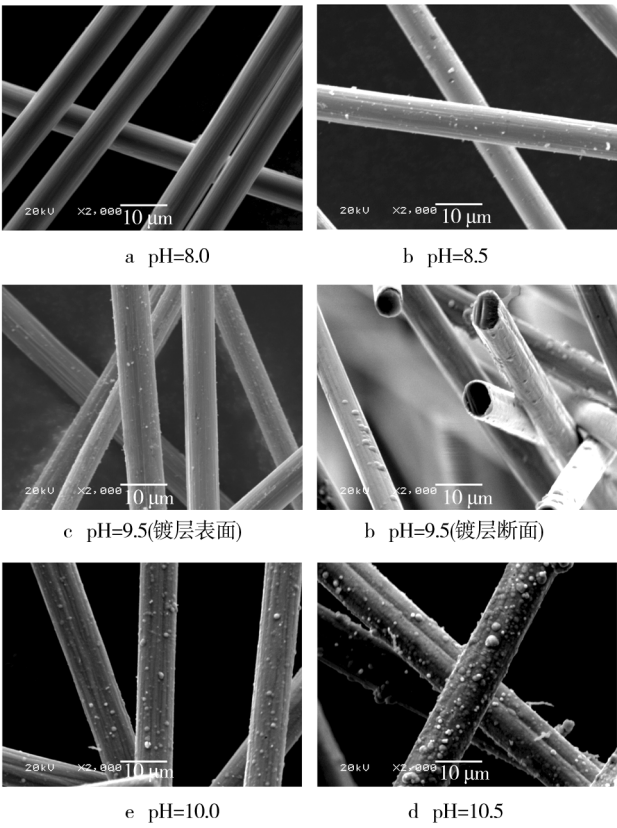


图 2 不同 pH 值下镀层的 SEM 照片

Fig. 2 SEM micrographs of coated powder at different pH values

2.3 热处理温度对组织结构和表面形貌的影响

图 3 为不同热处理温度下镀层的 XRD 谱图。在氮气气氛保护下,对镀层进行热处理,350 ℃ 加热保

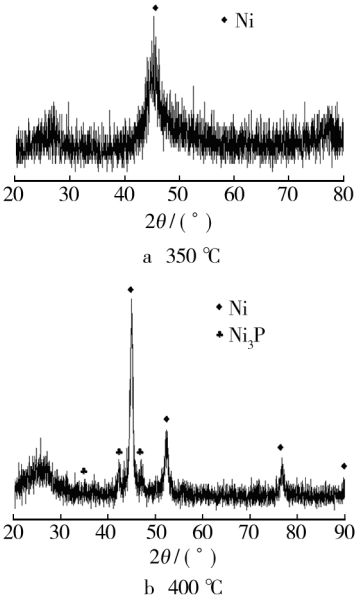


图 3 不同热处理温度下镀层的 XRD 谱图

Fig. 3 X-ray diffraction patterns of coating at different annealed temperatures

温 10 min,XRD 曲线没有变化,仅仅有 1 个 Ni 的衍射峰;随着温度的增加,到达 400 ℃ 左右时,镀层中 Ni 基发生了重结晶,析出了  $\text{Ni}_3\text{P}$  相。从图 4 中镀层形貌的变化也可以看出,对镀后碳纤维进行热处理后,碳纤维镀层发生了开裂,随温度升高,开裂部位的间隔变小。这主要是由于镀后碳纤维在加热过程中,镀层出现重结晶以及碳纤维与镀层的热膨胀系数不同所致。

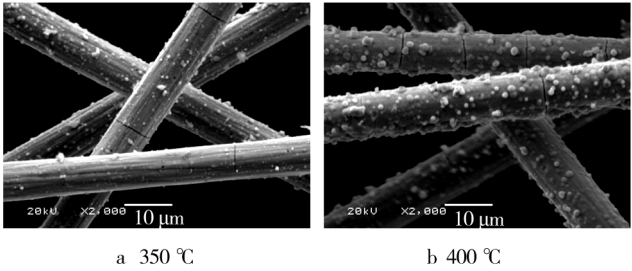


图 4 不同热处理温度下镀层的 SEM 照片

Fig. 4 SEM micrographs of coating at different annealed temperatures

2.4 超声波对化学镀镍的影响

与普通化学镀相比,引入超声波能够提高镀速和均匀化镀层。同时,超声波通过对镀液的空化及搅拌,能够使最初所形成的非晶 Ni—P 分子团分裂成小的分子团,并以这些分裂的次级小分子团为催化中心生长为一个个的小晶胞。所有 Ni—P 分子团会按照沿金属表面及垂直于金属表面两种方式进行生长,分子团沿金属表面进行生长能够使基体表面镀覆一层完整的镀层,而垂直于基体表面生长的分子团会使镀层的厚度增加,超声波加速分子团分裂的功能具有一定的晶粒细化作用,从而使镀层晶胞细小而致密。超声波的引入,还能够很好地对束状碳纤维进行分散,克服表面张力,避免碳纤维细丝粘接在一起,使碳纤维在高度分散的情况下参与反应,避免出现“黑心”现象。

3 结论

1) 当镀液 pH 值在 8.0 ~ 10.0 时,随着 pH 值的增加,沉积速率逐渐变大;pH 值在 10.0 ~ 11.0 时,镀液中有大量的气体生成,碳纤维有团聚现象,并有一定量的细小白色镍片及海绵状的镍生成。

2) pH 值为 9.0 和 9.5 时,碳纤维表面被镀覆一

层致密的镍,镀层均匀,镀层表面出现有少量的小球状的镍粒子。镀层与基体结合良好,镀层厚度大约为0.5  $\mu\text{m}$ ,无“黑心”现象发生。

3) 热处理温度达到400  $^{\circ}\text{C}$ 时,镀层中Ni基发生重结晶,析出 $\text{Ni}_3\text{P}$ 相,碳纤维镀层发生开裂,且随温度的升高,开裂部位的间隔变小。

## 参考文献

- [1] RAMS J, URENA A, ESCALERA M D, et al. Electroless Nickel Coated Short Carbon Fibers in Aluminum Matrix Composites[J]. Composites: Part A, 2007(38): 566—575.
- [2] RICHARD P, PRASSE T, CAVAILLE J Y, et al. Reinforcement of Rubbery Epoxy by Carbon Nanofibres[J]. Materials Science and Engineering A, 2003, 352(1): 344—348.
- [3] 吴利英, 高建军, 靳武刚. 金属基复合材料的发展及应用[J]. 化工新型材料, 2002, 30(10): 32—35.  
WU Li-ying, GAO Jian-jun, JIN Wu-gang. Development and Application of Metal Matrix Composites[J]. New Chemical Materials, 2002, 30(10): 32—35.
- [4] 穆柏春, 刘秉余, 孟力凯. 化学镀碳纤维增强钛酸铝基复合材料的研究[J]. 新技术新工艺, 2004(3): 48—50.  
MU Bai-chun, LIU Bin-yu, MENG Li-kai. Study on the Aluminum Titanate Ceramics Matrix Composite Reinforced by Carbon Fiber Electroless Plated[J]. New Technology and New Process, 2004(3): 48—50.
- [5] 侯伟, 潘功配, 关华, 等. 碳纤维化学镀镍工艺参数的优化研究[J]. 热加工工艺, 2007, 36(12): 42—48.  
HOU Wei, PAN Gong-pei, GUAN Hua, et al. Study on Optimization of Technological Parameters for Electroless Nickel Plating[J]. Hot Working Technology, 2007, 36(12): 42—48.
- [6] 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, 20(5): 41—45.  
SUN Yue, WAN Xi-wei, JIANG Jiu-xing, et al. Study on Technique of Pretreatment for Electroless Nickel Plating on Carbon Fiber[J]. China Surface Engineering, 2007, 20(5): 41—45.
- [7] 张积桥, 杨玉国, 朱红. 碱性条件下碳纤维镀镍[J]. 表面技术, 2008, 37(2): 37—39.  
ZHANG Ji-qiao, YANG Yu-guo, ZHU Hong. Ni Plating on Carbon Fiber on the Condition of Alkali[J]. Surface Technology, 2008, 37(2): 37—39.
- [8] 张积桥, 杨玉国, 朱红, 等. 碳纤维化学镀镍表面改性的初步研究[J]. 电镀与涂饰, 2008, 27(4): 26—27.  
ZHANG Ji-qiao, YANG Yu-guo, ZHU Hong, et al. Preliminary Study on Electroless Nickel Plating for Surface Modification of Carbon Fiber[J]. Electroplating and Finishing, 2008, 27(4): 26—27.
- [9] SONG S Q, LIU Z, ORTEGA C M, et al. Electrochemical Study of Ni Deposition on Carbon Microfiber[J]. Electrochimica Acta, 2013(94): 252—258.
- [10] 霍彩红, 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 Cai-hong, HE Wei, FAN Zhong-xiao. Study on Metalized Technics on Surface of Carbon Fiber[J]. Surface Technology, 2003, 32(6): 40—42.
- [11] 姚怀, 朱广林. pH值对碳化硅粉体表面镀镍的影响[J]. 表面技术, 2013, 42(2): 20—22.  
YAO Huai, ZHU Guang-lin. The Effect of pH on the Electroless Ni Plating on the SiC Powder[J]. Surface Technology, 2013, 42(2): 20—22.
- [12] 姚怀, 徐波, 王永志. 温度对碳化硅粉体表面镀镍的影响[J]. 表面技术, 2011, 40(6): 71—73.  
YAO Huai, XU Bo, WANG Yong-zhi. The Effect of Temperature on the Electroless Ni on the SiC Powder[J]. Surface Technology, 2011, 40(6): 71—73.
- [13] 陈月华, 刘永永, 江德凤, 等. 化学镀镍施镀过程稳定性分析[J]. 表面技术, 2013, 42(2): 74—76.  
CHEN Yue-hua, LIU Yong-yong, JIANG De-feng, et al. Evaluation on Plating Stability in Electroless Nickel Deposition[J]. Surface Technology, 2013, 42(2): 74—76.
- [14] 董艳晖, 张美云. 碳纤维表面化学镀镍工艺研究[J]. 电镀与涂饰, 2009, 28(2): 16—19.  
DONG Yan-hui, ZHANG Mei-yun. Study of Electroless Nickel Plating on Surface of Carbon Fiber[J]. Electroplating and Finishing, 2009, 28(2): 16—19.