

CFRP 表面纳米晶镀层的制备

韩 剑 孙士勇 邢灵冰 杨 睿

(大连理工大学精密与特种加工教育部重点实验室,大连 116024)

文 摘 采用化学镀和脉冲电镀在 CFRP 表面制备纳米晶镀层;通过对镀层 X 射线衍射结果的分析得到,该工艺下脉冲电镀得到的晶粒为纳米晶,其尺寸为 50~53 nm,并随着电镀时间的增加缓慢增加,平均增大速率为 1 nm/h;试件粗化、化学镀、电镀后表面粗糙度呈现减小的趋势。化学镀后,粗糙度由 1.55 减小至 1.34 μm ,脉冲电镀后,粗糙度由 1.34 减小至 0.96 μm 。总体粗糙度值减小了 36%。

关键词 CFRP, 纳米晶, 脉冲电镀, 粗糙度, 金属化

中图分类号:TB332

DOI:10.12044/j.issn.1007-2330.2017.06.011

Manufacturing of Nano Crystalline Metal Layer on CFRP

HAN Jian SUN Shiyong XING Lingbing YANG Rui

(Key Laboratory for Precision and Non-traditional Machining Technology of Ministry of Education,
Dalian University of Technology, Dalian 116024)

Abstract In this study, electroless plating and pulsed electroplating were combined to prepare composite nano crystalline coating on the surface of CFRP composites. By the microstructure and X-ray diffraction analysis of the coating, the primary crystalline size is determine 50.6nm, and the crystalline grain size of the coating surface increases slowly with the increasing of the plating time, and the average increasing rate is 1 μm per hour. By the measurement of the surface roughness, the value of *Ra* shows a 36% decreasing trend from initial machine coarsening to final pulsed electroplating. After chemical plating, the value of *Ra* is reduced from 1.55 μm to 1.34 μm , and after the pulse electroplating, the value of *Ra* is reduced from 1.34 μm to 0.96 μm .

Key words CFRP, Nano crystalline, Pulsed electroplating, Roughness, Metallization

0 引言

随着空间天文光学和遥感技术的发展,新型反射器将逐渐向大口径、轻量化的方向发展。CFRP 复合材料以其热稳定性好、面内弹性模量高、工艺简单、热膨胀系数低、制造成本低、以及良好的可设计性等,在近些年越来越受到国内外反射器研究者的瞩目,成为下一代反射器面板制备的理想材料^[1-6]。

要使 CFRP 复合材料制备的反射器面板具备反射功能,需要在其表面制备功能层。20 世纪 90 年代, NASA 通过在 CFRP 表面涂覆氰酸树脂,经由离子抛光保证反射功能。但是树脂的脆性以及吸湿蠕变等缺点限制了该种工艺的应用。相比较下,制备金属层的工艺则使复合材料不但保留了其轻质高强的

特点,而且能够兼具电磁屏蔽、导电性等优异特性,因而被更多地采用^[7-9]。2003 年,美国 ATK 公司在 CFRP 基体表面镀细晶铜;2012 年,日本太空发展署在 CFRP 镜面基体上镀铝来制备反射镜镜面^[10];而国内在这方面的研究还不多,多处于反射镜镜体的试制阶段^[11],对 CFRP 反射镜表面金属层的研究还较少。本文将化学镀镍与脉冲镀镍技术联合应用于 CFRP 表面的金属化处理,在 CFRP 表面制备了纳米晶复合镀层^[12-14],并对复合镀层表面形貌、纳米晶生长速率和表面粗糙度变化规律进行了分析。

1 试验

1.1 材料

待镀试件为含有镍粉过渡层的 CFRP 基板,其制

收稿日期:2017-03-21;修回日期:2017-06-26

第一作者简介:韩剑,1990 年出生,硕士研究生,研究方向为复合材料零件的设计、制造和结构优化。E-mail: jianhan@mail.dlut.edu.cn

通信作者:孙士勇,1981 年出生,工学博士,副教授,主要研究复合材料结构制造成型与加工机理等。E-mail: sunshy@dlut.edu.cn

备和固化参考文献[15],通过在CFRP复合材料表面添加含有镍粉的共固化过渡层而简化了化学镀工艺,其过渡层中的Ni粉质量分数为50%。该过程中,碳纤维选用的是日本东丽公司生产的T300编织布,树脂为亨兹曼公司生产的环氧树脂LY1564。镍粉为北京兴荣源科技有限公司生产,粒径为6.5 μm。

1.2 脉冲镀液成分

试验中,化学镀液参考文献[15],电镀液在传统瓦特型镀液基础上改进,其具体成分为:硫酸镍,200 g/L;氯化镍,60 g/L;硼酸,40 g/L;均为分析纯,天津大茂生产。

1.3 仪器设备

KQ-50B 超声波清洗机,昆山市超声仪器有限公司;HH-2 数显恒温水浴锅,国华电器有限公司;PHS-25C PH计,上海雷磁仪器厂;JJ1000 电子天平,常熟市双杰测试仪器厂;电化学沉积试验台,自制;Empyrean XRD 测试仪,PANalytical;Q45 扫描电子显微镜,FEI;VHX-600E 超景深光学显微镜,Keyence;NV5000 5022S 轮廓仪,Zygo。

1.4 样品制备

Ni粉经超声波清洗后与树脂混合,并涂覆于CFRP基板上,借助真空RTM技术共固化。基板厚度约为2 mm,过渡层厚度为0.1~0.2 mm。试件固化之后脱模,通过砂纸打磨的方法粗化表面,并经由除油、酸化等工艺后进行化学镀,其制备流程见图1。

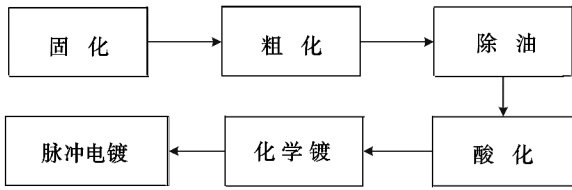


图1 镀镍工艺流程图

Fig.1 Process of nickel plating

化学镀之后,CFRP表面已经形成了连续的金属层,再通过脉冲电镀的方法在其表面制备纳米晶镀层。电镀前,首先用丙酮脱脂,随后用去离子水清洗;再在稀释的硫酸溶液(10wt%)中浸泡,最后使用去离子水清洗,最终清洗后衬底仍然保持湿润状态时立即进行电镀,采用的电镀设备为电化学沉积试验台。

为研究晶粒长大的机制以及镀层表面粗糙度、PV值的变化,试件的电镀时间分别设定为0.5、1.0、1.5、2.0及2.5 h。其他关键工艺参数如下:电流密度为A/m²,占空比为0.4,频率为900 Hz,温度为40℃。将粗化后的试件标记为1#,化学镀后试件标记为2#,电镀后的试件随时间的递增依次标记为3#~7#。

1.5 性能测试与表征

通过超景深显微镜观测2#及3#;通过XRD测试仪对2#及3#~7#的镀层表面进行物相分析,采用铜靶,λ=0.154 06 nm;通过3D表面轮廓仪测量1#~7#各试件表面粗糙度以及PV值;最后,利用XRD测试结果,结合Debye-Scherrer公式计算出3#~7#电镀层纳米晶粒的大小,公式如下:

$$D = \frac{K\lambda}{\beta \cos\theta} \quad (1)$$

式中,D为晶粒大小,K为常数,本文中K取0.89,λ为X射线波长,β为衍射峰的半高宽,θ为布拉格衍射角。

2 结果与讨论

2.1 化学镀与电镀后表面形貌变化

经过化学镀后,试件表面形成了Ni-P层。颗粒的直径为2~6 μm,但是镀层表面凹凸不平,颗粒起伏较大(图2),其中圆圈内为凸起部分,方框内为凹陷部分,可见明暗区别明显。试件在经过了脉冲电镀之后,表面则形成了更加致密、“平坦”的金属Ni连续镀层(图3)。

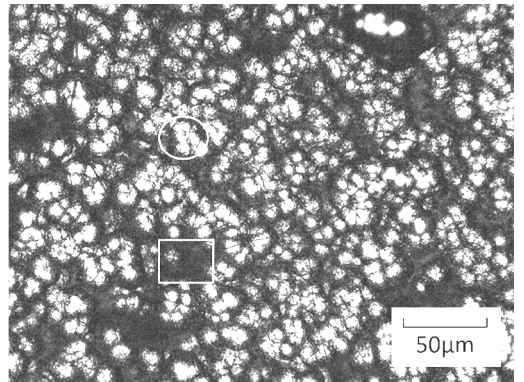


图2 超景深显微镜下化学镀Ni-P镀层的表面形貌
Fig.2 Ultra-depth microscopic observation of Ni-P electroless plating

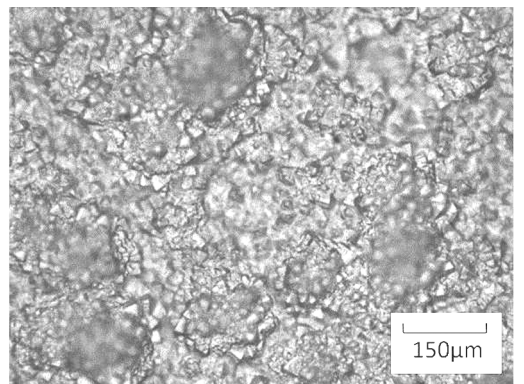


图3 超景深显微镜下电镀金属Ni镀层的表面形貌
Fig.3 Ultra-depth microscopic observation of pulse nickel electroplating

通过观测表面发现,电镀镀层表面颗粒呈现金字塔航材料工艺 <http://www.yhclgy.com> 2017年 第6期

塔形状,与化学镀层相比较,表面颗粒尺寸更加均匀、细小、连续,同时表面的起伏程度也更小。从表面的质量来看,将化学镀与脉冲电镀相结合的复合镀层明显优于单一的化学镀镀层。

2.2 试件的 XRD 分析

化学镀选用的是含 P 为 4wt% 的镀液,镀层中 P 的质量分数较低,进入到镍晶格中的 P 原子有限,因而镀层属于微晶结构,化学镀的 XRD 测试图中衍射峰呈现轻微的、不明显的宽化状态。经计算,化学镀层的结晶度为 30.68%,可能是含有部分非晶态 Ni_2P 的缘故。

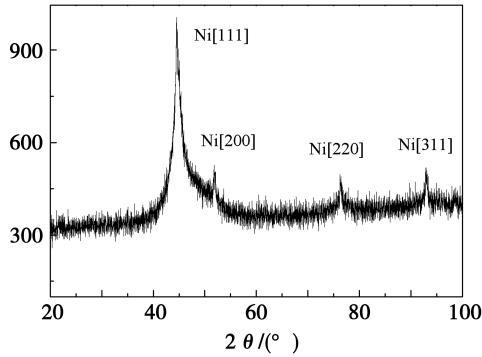


图 4 化学镀 Ni-P 镀层的 XRD 测试结果

Fig.4 XRD pattern of Ni-P electroless plating

脉冲电镀初期,纳米晶在 Ni-P 镀层上形成了晶核,并随着电镀时间的增加,晶粒不断长大。电镀 0.5 h 后的镀层 XRD 测试结果表明,镀层表面的晶粒沿着 Ni[111] 取向生长;衍射峰尖锐,结晶度高,如图 5 所示。

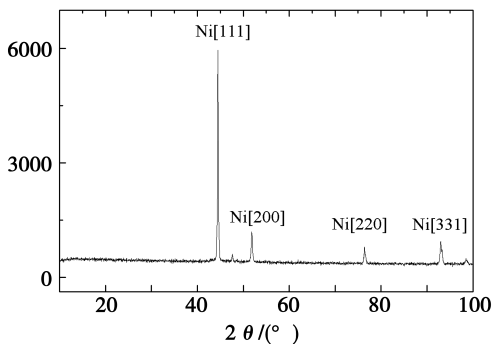


图 5 电镀金属 Ni 镀层的 XRD 测试图

Fig.5 XRD pattern of nickel electroplating

通过对电镀各个阶段的镀层表面 XRD 测试与晶粒大小的计算,发现镀层晶粒初期长大迅速,电镀 0.5 h 后的晶粒大小为 50.6 nm,但随着时间的增加,这种增长渐渐放缓。电镀层的晶粒尺寸从最初的 50.6 nm 增加到 2.5 h 后的 52.93 nm,其变化趋势如图 6 所示。在 2.5 h 内总的变化率为 4.6%,镀层结构稳定,晶粒的形核与长大也趋于平稳。

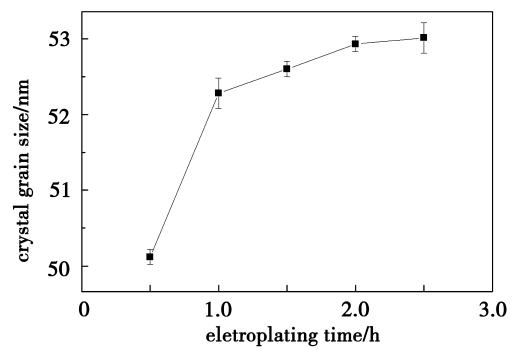


图 6 晶粒大小随电镀时间的变化

Fig.6 Change of crystalline size with time

2.3 表面粗糙度变化

分别测量试件粗化、化学镀、电镀后的粗糙度值发现,化学镀和电镀都分别减小了前一工艺步骤的粗糙度值。化学镀结束后,试件表面粗糙度从 1.55 减少到 1.34 μm ;电镀结束后,粗糙度则由 1.34 减少到了 0.96 μm 。在整个工艺完成后,粗糙度减小了 36%,其具体的变化趋势如图 7 所示。

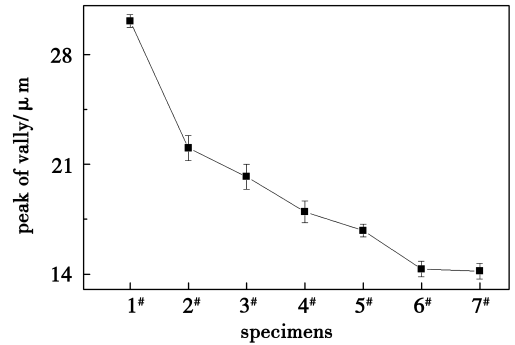


图 7 复合镀工艺下试件 Ra 值的变化

Fig.7 Change of Ra by composite plating

随着粗糙度 Ra 的减小,试件表面变得相对更加平整,这是由于经过砂纸粗化的试件会产生高低不平的锯齿状表面。当化学沉积开始进行时,首先在表面形成均匀沉积的薄层,随着反应的进行,在锯齿状的低谷处和尖峰处,镀层先后交汇而形成圆角,也就是说试件表面的 PV 值减小了,图 8 印证了这种分析。

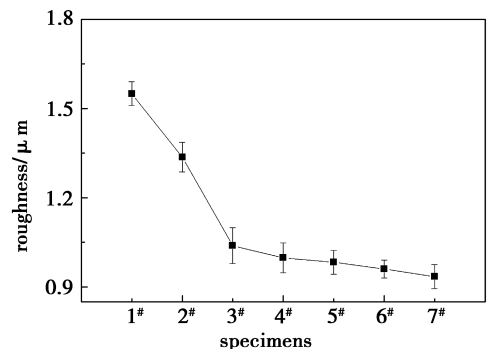


图 8 复合镀工艺下试件表面 PV 值的变化

Fig.8 Change of surface PV value by composite coating

3 结论

采用化学镀与脉冲电镀相结合的方法,在 CFRP 表面制备了纳米晶镀层。

(1)相较于单一的化学镀层,复合镀层表面的颗粒更加均匀、细小,起伏更小;

(2)镀层晶粒尺寸为 50~53 nm。电镀 0.5 h 后,晶粒尺寸为 50.1 nm,随着时间的延长,晶粒尺寸逐渐增大。2.5 h 后,晶粒尺寸为 53 nm。在 2.5 h 内总的变化率为 4.6%,镀层结构稳定,晶粒的形核与长大较为平稳;

(3)随着工艺的进行,试件的粗糙度逐渐减小。化学镀后,粗糙度由 1.55 减小至 1.34 μm ;脉冲电镀后,粗糙度由 1.34 减小至 0.96 μm 。整体粗糙度值减小率为 36%。

参考文献

[1] 李威,郭权锋.碳纤维复合材料在航天领域的应用[J].中国光学,2011,4(3):201-212.

[2] 方珏.碳纤维复合材料反射镜[J].宇航材料工艺,1992(4):74-75.

[3] 刘韬,周一鸣,江月松.国外空间反射镜材料及应用分析[J].航天返回与遥感,2013,34(5):90-99.

[4] 王志.碳纤维复合材料的智能复合反射镜技术研究[J].长春理工大学学报(自然科学版),2013(6):6-9.

[5] ROMEO R C, MARTIN R N. Unique space telescope concepts using CFRP composite thin-shelled mirrors and structures[J]. Proc. Spie., 2007:28.

[6] CHEN P C, HALE R D. Large aperture nanocomposite deformable mirror technology [J]. Proc. Spie., 2007: 67210R -

67210R-8.

[7] 任屏源. 卫星天线用碳纤维增强复合材料表面金属化研究[D]. 兰州大学, 2007.

[8] THOMPSON S J, DOEL P, BROOKS D, et al. A 1-metre Ni coated CFRP demonstrator for large deformable mirrors [C]// 1st AO4ELT Conference - Adaptive Optics for Extremely Large Telescopes. EDP Sciences, 2010.

[9] 王睿, 万怡灶, 何芳, 等. 碳纤维连续镀镍生产工艺及其屏蔽复合材料[J]. 复合材料学报, 2010, 27(5): 19-23.

[10] UTSUNOMIYA S, KAMIYA T. Development of CFRP mirrors for low-temperature application of satellite telescopes [C]// SPIE Astronomical Telescopes + Instrumentation. International Society for Optics and Photonics, 2012: 21-30.

[11] 王永杰, 解永杰, 马臻, 等. 空间反射镜新材料研究进展[J]. 材料导报, 2016, 30(7): 143-147.

[12] YIM Y, RHEE K Y, PARK S. Influence of electroless nickel-plating on fracture toughness of pitch-based carbon fibre reinforced composites [J]. Composites Part B: Engineering, 2015, 76: 286-291.

[13] 汪荣华. 化学镀镍-磷层的功能特性及其在工业上的应用[J]. 宇航材料工艺, 1991(2): 12-20.

[14] 周丽, 于锦, 马安远. 脉冲电镀镍及其性能的研究[J]. 电镀与涂饰, 2009, 28(11): 5-8.

[15] SUN S, YANG R, HAN J, et al. Effect of nickel particles on the interfacial adhesive strength between a Ni-P composite coating and a polymeric composite substrate [J]. Surface & Coatings Technology, 2016, 297: 19-26.