

电镀非晶态镍磷合金在织物上的应用

陆邵闻^a 王 炜^{a*} 孙 宾^b 朱美芳^b

(^a 东华大学化学与化工学院, 生态纺织教育部重点实验室 上海 201620)

(^b 东华大学材料科学与工程学院, 纤维改性国家重点实验室 上海)

摘 要 制备了一种镍磷非晶态合金电磁屏蔽材料, 并对制备工艺及其性能进行了初步的研究与探讨, 选择了一条较为成功的工艺流程。选用已化学镀铜导电涤纶织物, 经过电镀处理, 得到稳定、光亮的非晶态镍磷镀层。利用正交试验方法, 研究了镀液组成、温度、时间、pH 值等对镀层的 K/S 值与电阻值的影响, 优选出了最高 K/S 值和最低电阻值的工艺条件, 分析了各因素对电沉积过程的影响。得出工艺条件: 硫酸镍 250 g/L, 氯化镍 55 g/L, 次亚磷酸钠 70 g/L, 硼酸 45 g/L, 时间 10 min, 温度 65℃, pH=2.0。实验表明, 此电镀镍磷非晶态合金柔性电磁屏蔽材料具有良好的导电性能及耐磨擦、耐腐蚀性能。

关键词 电镀, 非晶态, 镍磷合金, 电磁屏蔽材料

中图分类号: O654.6

文献标识码: A

文章编号: 1000-0518(2008)08-0952-05

Ni-P 合金作为防护工程的一种标准镀层已用于工业各部门, 其在织物上的应用主要体现在化学镀的方法上^[1], 人们对于电沉积 Ni-P 合金的研究还不多^[2], 与化学沉积相比, 电沉积具有沉积速度快、工作温度低、镀液稳定性高、反应时间短、镀层较厚、镀层磷含量高等优点^[3-4]。一般来说, Ni-P 非晶态合金中 P 元素的质量分数 > 8% 时, 镀层为非晶结构^[5]。这种结构没有晶界和位错等晶体缺陷, 具有优良的耐蚀、耐磨性。Ni-P 非晶态合金具有优异的机械性能 (强度、韧性兼优, 硬度高, 耐磨性好)、物理特性 (很高的电阻率、负的温度系数及超导特性)、磁质特性 (极高的透磁率、低损耗磁芯)、化学特性 (化学稳定性高、耐蚀性好^[6]) 以及优良的电化学特性及催化活性^[7-8]。因此 Ni-P 非晶态合金成为了一种技术潜力很大的材料。非晶态合金, 特别是以电镀方式沉积在织物上还有待开发^[9]。为解决电磁波污染这一难题, 现主要有 2 种方法: 一是距离保护; 二是屏蔽保护。本文讨论的电磁波屏蔽织物就属于后者, 即是利用吸波材料的屏蔽作用对人体进行防护^[10]。本文在已化学镀铜后的涤纶织物表面电镀镍磷合金, 以生成高磷非晶态化合物, 使其表面具有高耐蚀性及优异的磁学、力学、电学特性。

1 实验部分

1.1 试剂和仪器

化学镀铜后涤纶平纹织物 230T (57 根 / cm × 33 根 / cm) (浙江三元科技有限公司), 布面呈现均匀的桔红色, 泛有金属光泽, 表面阻值约为 $55 \times 10^{-3} \Omega / \text{m}^2$; 硫酸镍、硼酸、次亚磷酸钠、氯化镍, 均为分析纯试剂, 所用水为去离子水。

哈式槽、整流器 (上海凯悦电子科技有限公司) 用于在已化学镀铜后的织物上进行电镀非晶态镍磷合金实验; R235 DMR-1 C 型方阻仪 (南京达明仪器有限公司) 用于测量织物的表面电阻; Datacolor 650 型电脑测色配色仪 (美国 Datacolor 公司) 用于测量织物表面得色深度 (K/S 值, 数值越大说明颜色越深); JSM-5600 LV 型扫描电子显微镜 (JEOL 日本电子株式会社) 用于观察织物表面的形态结构; DMAX-γB X 型光衍射仪 (日本理学电机株式会社) 用于检验金属在织物上结晶。Prodigy 型电感耦合等离子体发射光谱仪 (美国 Leeman 公司) 用于检验样品组成。

1.2 实验流程

- (镀铜后的涤纶平纹织物) 浸酸粗化→水洗→电镀镍磷合金→水洗→烘干。
- 1.2.1 浸酸粗化 将镀铜后的导电布浸在含 20 g/L 氧化铬酸性溶液中 4 左右, 以清除布面上的油脂等赃物, 粗化布面, 使镍磷更容易通过电镀的方式沉积在织物上。洗去表面酸液后, 即可进行下一步操作。
- 1.2.2 电镀镍磷合金 采用硫酸镍为主盐, 硼酸为缓冲剂, 氯化镍为导电盐, 次亚磷酸钠作为磷化剂, 主要的工艺参数为^[11]: $\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 240 ~ 260 g/L, $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 35 ~ 55 g/L, NaH_2PO_2 50 ~ 70 g/L, H_3BO_3 25 ~ 45 g/L, 温度 45 ~ 65 °C, pH 值为 2.0 ~ 3.0 电流密度 1.11 A/dm²; 电镀时间 5 ~ 15 min。
- 1.2.3 电镀镍 采用硫酸盐为主盐, 硼酸为缓冲剂, 氯化镍为导电盐, 其主要的工艺参数为^[12]: $\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 260 g/L, $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 40 g/L, H_3BO_3 45 g/L, 温度 45 ~ 60 °C, pH=4.5 电流密度 1.11 A/dm²; 电镀时间 5 min。
- 1.2.4 摩擦实验 将试验样品固定在试验机底板上, 使试样的长度方向与仪器的动程方向一致。将摩擦布固定在试验机的摩擦头上, 使摩擦布的经向与摩擦头运行方向一致。在试样的长度方向上, 在 10 s 内摩擦 10 次, 往复动程为 100 mm; 垂直压力为 9 N。摩擦后, 将试样取出, 并测试电阻值。
- 1.2.5 盐雾实验 文中用中性盐雾对镀层的耐蚀性进行表征^[9]。即将电镀镍后的织物试样放于盛有 NaCl (CP), 50 g/L, pH 值为 6.5 ~ 7.2 的盐雾箱内。试样被试面呈 15° ~ 30°, 温度为 (35 ± 2) °C, 盐雾沉降 (24 h) 0.012 5 × 10⁻³ ~ 0.025 × 10⁻³ L/(h · cm²), 实验中喷雾不中断。试验周期为 16 h 以及 32 h 烘干盐雾实验后的织物, 对其表面阻值、K/S 值进行检测。

2 结果与讨论

2.1 实验部分

2.1.1 正交实验方法选择 为了考察镀液组成和工艺条件对镀层性能的影响, 进行了 7 因素 3 水平的正交试验。试验的 7 因素分别为: A 硫酸镍浓度; B 氯化镍浓度; C 次亚磷酸钠浓度; D 硼酸浓度; E 时间; F 温度; G pH 值。电镀电流密度控制在 1.11 A/dm²。正交试验结果见表 1。

表 1 正交试验表
Table 1 Orthogonal test design

Level	Factor						
	A $\text{NiSO}_4 / (\text{g} \cdot \text{L}^{-1})$	B $\text{NiCl}_2 / (\text{g} \cdot \text{L}^{-1})$	C $\text{NaH}_2\text{PO}_2 / (\text{g} \cdot \text{L}^{-1})$	D $\text{H}_3\text{BO}_3 / (\text{g} \cdot \text{L}^{-1})$	E Time/min	F t/°C	G pH
1	230	35	50	25	5	45	2.0
2	240	45	60	35	10	55	2.5
3	250	55	70	45	15	65	3.0

为确定试剂所用的量以及哪种试剂对电镀后的效果影响较大, 织物表面的 K/S 值及电阻值作为考量标准进行考证。电阻值是考量布面导电性能的标准, 也可以作为其屏蔽效能的参考依据, 其值越小越好。

2.1.2 正交试验级差分析 为了解各因素对镀层性能的影响, 对试验数据进行了极差计算, 结果见表 2。根据 K/S 极差的大小, 各因素对 K/S 的影响为: pH 值 > 温度 > 硫酸镍浓度 > 氯化镍浓度 > 硼酸浓度 > 时间 > 次亚磷酸钠浓度。对 K/S 值的最佳工艺条件为: A₃B₃C₃D₂E₁F₃G₁, 即硫酸镍 250 g/L、氯化镍 55 g/L、次亚磷酸钠 70 g/L、硼酸 35 g/L、时间 5 min、温度 65 °C、pH=2.0 由此得到的布面 K/S 值最大; 根据电阻值极差的大小, 各因素对电阻值的影响为: pH 值 > 时间 > 硫酸镍 > 氯化镍 > 次亚磷酸钠 > 硼酸 > 温度。电阻值的最佳工艺条件为: A₂B₃C₂D₃E₃F₂G₃, 即硫酸镍 240 g/L、氯化镍 55 g/L、次亚磷酸钠 60 g/L、硼酸 45 g/L、时间 15 min、温度 55 °C、pH=3.0 由此得到的布面的电阻值最小。

表 2 正交试验结果
Table 2 Results of the orthogonal test

Average		Factor						
		A NiSO ₄ /(g·L ⁻¹)	B NiCl ₂ /(g·L ⁻¹)	C NaH ₂ PO ₂ /(g·L ⁻¹)	D H ₃ BO ₃ /(g·L ⁻¹)	E Time/min	F t/°C	G PH
K/S	K ₁	2.157	2.306	2.556	3.146	2.951	2.078	4.746
	K ₂	2.634	2.405	2.848	3.178	2.897	2.722	2.050
	K ₃	3.470	3.550	2.856	1.936	2.412	3.460	1.465
	r*	1.313	1.244	0.300	1.242	0.539	1.382	3.281
R	K ₁	82.333	79.333	69.667	70.833	88.167	67.167	100.500
	K ₂	51.000	61.167	51.167	65.000	59.667	61.833	49.833
	K ₃	58.667	51.500	71.167	56.167	44.167	63.000	41.667
	r	31.333	27.833	20.000	14.666	44.000	5.334	58.833

* $r = \max(K_i) - \min(K_i)$ in one factor for different level

2.1.3 验证试验 为了检验由正交试验所得 2 个指标的最佳工艺条件是否可靠, 本文进行了一系列的验证性试验。首先, 按照正交试验极差分析所得最佳工艺条件分别进行试验, 结果如下:

(1) 在 A₃B₃C₃D₂E₁F₃G₁的工艺条件下所得试样镀层的 K/S 值为 8.026 比正交试验中的最好结果为 (7.900) 大 0.126 其电阻值为 $45 \times 10^{-3} \Omega / \text{cm}^2$; (2) 在 A₂B₃C₂D₃E₃F₂G₃的工艺条件下所得试样镀层的 K/S 值为 1.523 其电阻值为 $25 \times 10^{-3} \Omega / \text{cm}^2$, 比正交试验中的最好结果 ($35 \times 10^{-3} \Omega / \text{cm}^2$) 减小了 $10 \times 10^{-3} \Omega / \text{cm}^2$ 。结果可见, 二者的 K/S 值相差很大, 表明颜色深度相差很大 (二者相差 6.5 左右)。二者的表面电阻值相差近 $20 \times 10^{-3} \Omega / \text{cm}^2$ 。织物表面颜色较深, 说明镀层中含磷量较多, 织物的耐磨擦性能以及耐腐蚀性能均较为优异, 且 $45 \times 10^{-3} \Omega / \text{cm}^2$ 的表面电阻值也不算很高, 工业可用。所以本文选择 A₃B₃C₃D₂E₁F₃G₁ 方案, 即硫酸镍 250 g/L、氯化镍 55 g/L、次亚磷酸钠 70 g/L、硼酸 35 g/L、时间 5 min、温度 65 °C、PH=2.0。织物表面的 K/S 值可达 8.026 电阻值只有 $45 \times 10^{-3} \Omega / \text{cm}^2$ 。

2.2 镀层的耐腐蚀性和耐磨擦性能

经过磨擦腐蚀后, 织物的电阻值均有所提高。摩擦后升至 $78 \times 10^{-3} \Omega / \text{cm}^2$; 腐蚀后升至 $75 \times 10^{-3} \Omega / \text{cm}^2$, 但仍能显示出其较优异的导电性能。

如图 1 所示, 磨擦及腐蚀后织物的 K/S 值均有明显的减少, 表明织物磨擦、腐蚀后, 表面颜色变浅。这可能是由于经过磨擦或腐蚀后, 镀层表面的 P 含量减少, 使得镀层的颜色变浅。

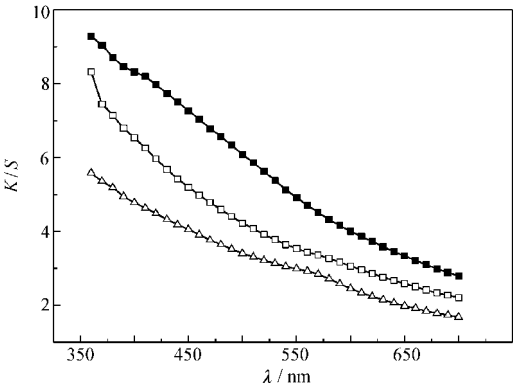


图 1 电镀黑镍后 (■)、摩擦后 (□) 和腐蚀后 (△) 织物的 K/S 值

Fig 1 K/S values of the fabric with amorphous NiP alloy electroplated (■), and then after rubbing (□) or after corrosion (△)

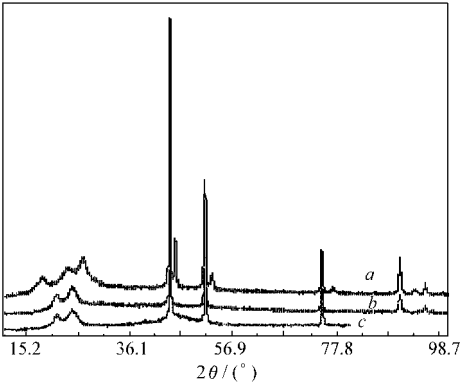


图 2 电镀光亮镍后 (a)、电镀前 (b) 和电镀镍磷合金后 (c) 的织物的 X 衍射谱图

Fig 2 XRD Patterns of (a) the fabric after electroplating of pure Ni (b) the fabric before electroplating and (c) the fabric after electroplating of amorphous NiP alloy

2 3 镀层的结构与表面形貌

2 3 1 X衍射测试及结果分析 由图 2 结果可以看出, 图中 2θ 为 $20^{\circ} \sim 25^{\circ}$ 时的峰为织物纤维的结晶峰; 一般来说^[13], 单质 Cu 在 2θ 为 43° 、 50° 、 74° 、 89° 左右有很强烈的衍射峰, 而单质 N 在 2θ 为 44° 、 52° 、 76° 、 92° 左右有很强烈的衍射峰, 即在图 2 谱线 a 中, 2θ 为 43° 左右的那个最强的衍射峰是单质 Cu 的衍射峰, 其右边则是单质 N 的衍射峰。然而在电镀镍磷合金前后织物的 X 衍射图的峰型比较相似, Cu 衍射峰附近没有 N 的特征吸收峰。结果可以表明, 电镀镍磷合金镀层中的 N 在布面上并不是以晶态的形式存在, 而是以非晶态的形式沉积在布面上。也说明, 经过电镀后的金属层显示为较深的颜色的现象。非晶态合金没有晶界, 质地均匀, 具有一般金属不具备的特征, 与晶态不同, 非晶态金属原子排列无周期性, 具有原子长程无序的排列结构, 无法很好地反射光线, 而是将其完全吸收。因此, 布面颜色较深。

根据电感耦合元素分析数据表明, N 含量为 155.6 mg/g P 含量为 33.0 mg/g 从 NiP 合金镀层分析 P 元素的质量分数高达 17.5% 。一般来说, NiP 非晶态合金中磷元素的质量分数 $> 8\%$ 时, 镀层为非晶结构^[12], 这种结构没有晶界和位错等晶体缺陷且无偏析, 具有优良的耐蚀、耐磨性。而其含质量分数为 17.5% 的磷属于高磷范畴, 合金的耐蚀、耐磨性更加优异^[9]。

2 3 2 扫描电镜图 从图 3 可以看出, 由上述工艺制得的非晶态 NiP 合金镀层已经均匀覆盖在织物纤维表面, 镀层较平滑。图中可见, 非晶态层粒径约为 800 nm 。

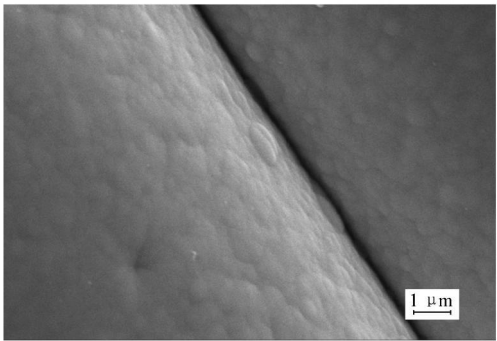


图 3 织物表面镀层的 SEM 照片
Fig 3 SEM image of black nickel electroplated fabric

参 考 文 献

1 HUA ZaiWen(华载文), WANG ZhongXia(王忠霞), HUA Dong(华东). Textile Sci Res(纺织科学研究)[J], 2001 2(2): 5

2 ZHAN Jian-Chao(詹建朝), ZHANG Hu(张辉), SHEN Lan-Ping(沈兰萍). Shanghai Textile Sci & Tech(上海纺织科技)[J], 2006 34(6): 15

3 LU Yan-Ping(卢燕平). Mater Protection(材料保护)[J], 1994 27(5): 5

4 ZHANG Ya(张亚). Modern Applied Electroplating Technology(现代实用电镀技术)[M]. Beijing(北京): National Defence Industry Press(国防工业出版社), 2003: 377

5 LIN Zhong-Fu(林忠夫). Plating & Finishing(电镀与精饰)[J], 2002 1(24): 12

6 HE Jian-Bo(何建波), WU Xiao-An(吴肖安), HUANG Hui(黄辉), YUAN Jun-Guo(袁军国), XIE Shui-Hai(谢水海). J Zhejiang Univ Tech(浙江工业大学学报)[J], 1999 27(1): 62

7 LIU Ying-Ke(刘应科), CHENG Ying-Liang(程英亮), ZHANG Zhao(张昭). Chinese J Non-ferrous Metals(中国有色金属学报)[J], 2005 15(10): 1 642

8 YANG Jian-Min(杨建民), LI Jian(吕剑), AN Zhong-Wei(安忠维). Ind Catal(工业催化)[J], 2000 8(5): 18

9 LI Zhi-Guo(吕志果), GUO Zhen-Mei(郭振美). Chem Ind and Eng Progress(化工进展)[J], 2002 21(8): 552

10 Moham S Snih G V Barok M. Adv Catal[J], 1989 36(2): 329

11 ZHANG Sheng-Tao(张胜涛). The Project of Electroplating(电镀工程)[M]. Beijing(北京): Chemical Industry Press(化学工业出版社), 2005: 161

12 YANG Jun-You(杨君友), ZHANG Tong-Jun(张同俊), LI Xing-Guo(李星国), XIONG Wei-Hao(熊惟皓), CUI Kun(崔昆). Mater Rev(材料导报)[J], 1995 7(6): 31

13 LIU Yue-Hui(刘粤惠), LIU Ping-An(刘平安). X-ray Diffraction Analysis of Principles and Applications(X射线衍射分析原理与应用)[M]. Beijing(北京): Chemical Industry Press(化学工业出版社), 2003: 202

Electroplating of Amorphous Ni-P Alloy on Fabric

LIU ShaoWen^a, WANG Wei^{a*}, SUN Bi^b, ZHU MeiFang^b

(^aMOE Key Laboratory of Eco-textile Science & Technology

College of Chemistry and Chemical Engineering Donghua University Shanghai 201620

^bState Key Laboratory for Modification of Chemical Fibers and Polymeric Materials

College of Material Science and Engineering Donghua University Shanghai

Abstract An electromagnetic shielding material was made by electroplating amorphous nickel-phosphorous alloy on a fabric and the preparation process was studied. Stable bright amorphous nickel-phosphorous alloy coating was obtained by electroplating on copper-coated terylene. The effects of electrolyte composition, temperature, time and pH on the K/S value and resistance of the deposit were studied by orthogonal test and the process parameters for optimum K/S value and Resistance were determined, which were as follows: NiSO_4 250 g/L, NiCl_2 55 g/L, NaHPO_4 70 g/L, H_3BO_3 45 g/L, 10 min, 65 °C, $\text{pH}=2.0$. The experiments showed that this soft electromagnetic shielding fabric had a fine corrosion and abrasion resistance property.

Keywords electroplating; amorphous nickel-phosphorous alloy; electromagnetic shielding material

《应用化学》2008年征订启事

《应用化学》创刊于 1983 年,是经国家科委批准向国内、国外公开发行的学术性期刊。由中国化学会、中国科学院主办,中国科学院长春应用化学研究所承办,科学出版社出版,中国科技核心期刊。

《应用化学》设有综合评述、研究论文、研究简报、研究快报栏目。出版周期短,报道新成果快。

《应用化学》期刊被 14 家国内外重要检索机构、文摘收录。

欢迎广大科研单位、大专院校和化学化工领域的科研技术人员、图书馆订阅。

- 中国化学会 中国科学院主办,中国科学院长春应用化学研究所承办。
- 多次获国家、省、部级奖励,发行量大,广告宣传效果好。
- 国内外公开发行,月刊,每月 10 日出版。
- 国内统一刊号 CN 22-1128/C6 国际标准刊号 ISSN 1000-0518。
- 全国各地邮局订阅,国内邮发代号 8-184 每册定价 16.00 元,全年定价 192 元;中国国际图书贸易总公司办理国外订阅(国外发行代号 BM809)。
- 如未能在邮局订阅,可与编辑部联系订阅。

《应用化学》编辑部地址:吉林省长春市人民大街 5625 号 邮编:130022

电话:0431-85262016 85262330 传真:0431-85685653

E-mail: yhx@cjic.jl.cn

网址: www.cjic.jl.cn/yhx