复合材料学报 Acta Materiae Compositae Sinica
第30卷 第1期 2月 2013年
Vol. 30 No. 1 February 2013

文章编号：1000-3851(2013)01-0067-06

压电复合材料表面化学镀镍工艺及镀层性能

孙 敏[1]，张 颖[2]，周美娟[1]，郝 超[2]，黄世峰*[1]

（1. 济南大学 山东省建筑材料制备与测试技术重点实验室，济南 250022；2. 济南大学 化学化工学院，济南 250022）

摘 要： 采用化学镀镍的方法对压电复合材料进行金属化。通过正交试验并结合实际生产，研究确定了压电复合材料表面化学镀镍前处理中新型粗化液、活化液以及化学镀液的最佳工艺配方和条件：粗化溶液浓度 350 g/L，粗化温度 25 ℃，粗化时间 25 min；$PdCl_2$ 浓度 0.4 g/L，活化温度 30 ℃，活化时间 5 min；施镀温度 38～43 ℃，施镀时间 8～10 min，镀液 pH 8.5～9.5。利用 SEM、EDS 和 XRD 研究镀层的形貌、成分及镀层结构，采用热震实验和极化曲线测试镀层的结合力及耐蚀性。结果表明：最佳实验条件下获得的镀层均一性良好，具有较好的耐腐蚀性能及较强的结合力。

关键词： 压电复合材料；化学镀镍；影响因素；镀层性能；正交试验

中图分类号： TB333 **文献标志码：** A

Process and properties of electroless nickel plating on the surface of piezoelectric composite

SUN Min[1], ZHANG Ying[2], ZHOU Meijuan[1], HAO Chao[2], HUANG Shifeng*[1]

(1. Shandong Provincial Key Lab. of Construction Materials Preparation and Measurement, University of Jinan, Jinan 250022, China; 2. School of Chemistry and Chemistry Engineering, University of Jinan, Jinan 250022, China)

Abstract: Nickel films were deposited on the piezoelectric composites by the electroless Ni plating. The optimal process and formula conditions of pretreatment process, activation process and the electroless plating solution were obtained in combination with the orthogonal test and the practical production as follows, 350 g/L of mass concentration, 25 ℃ of roughening temperature, 25 min of roughening time; 0.4 g/L of $PdCl_2$, 30 ℃ of activation temperature, 5 min of activation time; 38～43 ℃ of plating temperature, 8～10 min of plating time and pH value of 8.5～9.5. The deposit's micro-morphology and compositions of piezoelectric composites were analyzed and compared by using SEM, EDS and XRD analysis. The results show that the deposit of the optimal conditions has well uniformity, and with good adhesion and corrosion resistance.

Keywords: piezoelectric composites; electroless Ni plating; influencing factor; deposit performance; orthogonal test

压电复合材料是指至少由一种压电相材料与非压电相材料按照一定的连通方式组合在一起而构成的具有压电效应的新材料[1-2]。压电复合材料广泛应用于航空、航天及电子工业等领域[3]。由于压电复合材料本身的特性，使得电极同时在两种材料上具有良好的附着强度并达到均匀一致性非常困难，从而限制了压电复合材料的使用范围[4]。因此研究适合于压电复合材料电极的制备方法，使其发挥优良的压电性能，对压电复合材料的推广应用具有非常重要的意义。

化学镀工艺是无需外加电流，在具有自催化活性的材料表面通过溶液中化学还原反应进行的金属沉积过程[5]。随着化学镀镍工艺不断发展，在非金属材料表面化学镀镍的报道也非常多[6-8]，如：在玻璃、塑料、碳纤维、金刚石、水泥、陶瓷基表面进行化学镀镍。高彦静等[9]探究了以锆钛酸铅为主要成分的压电陶瓷基体表面的化学镀镍磷，并对镀层性能进行了探索，得到了电学性能、声学性能及耐蚀性、可焊性较好的压电陶瓷。钟晓倩等[10]采用化学镀镍的方法对氮化铝（AlN）陶瓷进行金属化，将金属化后的 AlN 陶瓷与颗粒增强铝基复合材料 SiC_P/Al 复合材料焊接，剪切强度可达 110 MPa。

收到初稿日期： 2011-11-23；**收到修改稿日期：** 2012-03-06；**网络出版时间：** 2012-09-17 15:50:49
网络出版地址： www.cnki.net/kcms/detail/11.1801.TB.20120917.1550.016.html
基金项目： 国家自然科学基金(50931160438，51172097)
通讯作者： 黄世峰，教授，硕士生导师，主要从事水泥基压电复合材料的研究及应用 E-mail：mse_huangsf@ujn.edu.cn.

目前制备压电复合材料电极的方法多采用涂银浆、喷金工艺等，采用涂银浆方法制备的电极结合强度与均匀性差，而喷金工艺中原料及设备昂贵，产品成本太高，失去市场竞争力。但是压电复合材料采用一般的非金属表面化学镀的方法不能生成正常的镀层，聚合物无法附着电极，而将化学镀用于制备压电复合材料的电极尚未见报道。因此必须研究探索一种新的、适合压电复合材料的化学镀方法，才能使两种不同材料具有相近的自催化活性，从而获得均匀一致的镀层。本文作者在压电陶瓷化学镀镍的基础上改进配方及工艺，对施镀工艺及镀层性能进行研究，以获得压电复合材料化学镀镍的最佳工艺条件。

1　实验方法

1.1　实验材料

基底材料为由双酚 A 型环氧树脂和锆钛酸铅压电陶瓷 PZT－5 陶瓷采用切割-浇注法制备的 1－3型环氧树脂基压电复合材料。

1.2　化学镀镍工艺

化学镀镍的前处理工艺及镀镍溶液的组成与工艺条件如表 1 所示。

化学镀镍的工艺流程包括以下步骤：(1) 对压电复合材料进行打磨处理；(2) 将处理后的压电复合材料加入粗化液中，10～40 ℃下处理 5～30 min，取出放入沸水中清洗，以除去粗化液及油脂等污物；(3) 将粗化后的压电复合材料放入敏化液中，室温下处理 8 min 后用去离子水清洗；(4) 将敏化后的压电复合材料放入活化液中，25～35 ℃下处理 4～6 min 后用去离子水清洗；(5) 将活化后的压电复合材料放入镀镍液中，在 25～50 ℃下进行镀镍，并不断搅拌，镀层达到厚度时停止镀镍；(6) 将复合材料无需覆盖电极的两侧多余镍层除去，即得覆盖镍电极的压电复合材料。

1.3　实验方法及性能测试

本实验中采用 $L_9(3^4)$正交设计表，对粗化工艺及活化工艺的质量浓度、温度、活化时间进行优化，以镀层的表面状态与镀速为指标，寻找最佳的工艺参数。

以最佳前处理工艺为前提，采用单因素实验分别从镀液温度、镀液 pH 和施镀时间三个方面研究施镀工艺对镀层性能影响。实验中采用正交实验优化的最佳前处理工艺参数，并固定其他条件(即，pH 为 9，时间 10 min，温度 42 ℃，固定其中两个条件)。

实验中用双列四孔仪表恒温水浴锅进行恒温加热，用 PHS－3D 数字式酸度计测镀液 pH 值，用梅特勒精密电子天平准确称样，采用 SEM 和 EDS 对镀层表面进行形貌观察和成分分析，并通过 XRD 分析化学镀层的物相结构。利用 LK2005A 电化学工作站测试镀件在 3.5%(质量分数) NaCl 溶液中的塔菲尔极化曲线，工作面积为 1 cm^2，饱和甘汞电极为参比电极，铂电极为辅助电极。镀速测定采用称重法。用热震实验方法测试镀层的结合力，具体方法为将样品放在 85 ℃烘箱中恒温 3 h，取出迅速放入温度为 10 ℃的水中急速冷却至室温。

表 1　化学镀前处理及镀镍溶液的组成和工艺条件

Table 1　Composition and process conditions of the electroless nickel bath

Process	Coarsening	Sensitization		Activation		Nickel plating	
Chemical and concentration	Inorganic acid	$SnCl_2 \cdot 2H_2O$ 37% HCl	30 g/L 50 mL/L	$PdCl_2$ 37% HCl	0.4 g/L 9.9 mL/L	$NiSO_4 \cdot 7H_2O$ $Na_3C_6H_5O_7 \cdot 2H_2O$ $NaH_2PO_2 \cdot H_2O$ NH_4Cl BSO additive Ammonia	20 g/L 11.7 g/L 23 g/L 30 g/L 0.1 g/L Right amount
Temperature/℃	10～40	Room temperature		25～35		25～50	
Time/min	5～30	8		4～6		10	
pH						9.0～9.6	
Stir	Hand stirring	Hand stirring		Hand stirring		Hand stirring	

2　结果与讨论

2.1　粗化工艺正交试验结果

采用正交试验方法考察粗化时间、粗化液浓度及粗化温度对镀速与镀层外观的影响，见表 2。按照正交表 $L_9(3^4)$安排实验，结果分析见表 3，综合分析极差大小得出，各影响因素的主次顺序为：$B_1>A_1>C_1$。综合两项考察指标得出粗化的最佳工艺条件为：$A_1 2B_1 2C_1 2$，即溶液浓度 350 g/L、反应温度25 ℃、反应时间 15 min。通过对镀层外观的观察还可看出，粗化工艺对镀层表面形貌影响很大，不合理的粗化方式会导致镀层不完整。

2.2　活化工艺正交实验结果

采用正交试验方法考察活化时间、活化液浓度及活化温度对镀速与镀层外观的影响，见表 4。按照正交表 $L_9(3^4)$安排实验，结果分析见表 5，极差 R_1 大小得出的各因素影响主次顺序为：$C_2>A_2>B_2$。对于耐腐蚀性考察指标，各因素的极差 R_2 大小得出的各因素影响主次顺序为：$A_2>B_2>C_2$。综合两项考察指标得出活化的最佳工艺条件为：$A_2 2B_2 2C_2 2$，即 $PdCl_2$ 浓度为 0.4 g/L、反应温度 30 ℃、反应时间 5 min。

表 2　粗化工艺正交实验因素水平

Table 2　Factors and levels of orthogonal experiment of coarsening process

Level	Factors		
	Mass concentration (A_1)/(g·L^{-1})	Roughening time(B_1)/min	Roughening temperature(C_1)/℃
1	467	5	10
2	350	15	25
3	280	25	40

2.3　施镀工艺对镀层的影响

2.3.1　镀液温度对镀层性能的影响

温度升高有利于提高化学反应的速率，因此温度对镀速有很大的影响。图 1 为镀速随温度的变化曲线。可以看出，随着温度的升高，镍的沉积速率逐渐增大。同时温度对镀层的外观质量也有很大的影响，温度过高(>50 ℃)时，镀层光泽度不理想，并且温度过高也会影响镀液的稳定性，这是因为温度过高溶液中的亚磷酸盐浓度增加，容易导致镀液加速分解。温度较低(<35 ℃)时，镀层覆盖不完全，光泽度很差。将所得镀件放在 3.5%NaCl 溶液中浸泡 24 h，观察其镀层腐蚀情况，结果发现温度

表 3　粗化工艺正交试验 $L_9(3^4)$结果分析

Table 3　Analysis table of $L_9(3^4)$ orthogonal experiment result of coarsening process

No.	A_1	B_1	C_1	Deposition rate/(g(dm^2·h)$^{-1}$)	Coating appearance	Coating appearance index
1	1	1	1	0.1474	Nonuniform	3
2	1	2	2	0.2556	Peeled	1
3	1	3	3	0.3281	Peeled	1
4	2	1	3	0.2485	Peeled	1
5	2	2	1	0.2505	Brightness, uniform	0
6	2	3	2	0.3155	Brightness, uniform	0
7	3	1	2	0.2114	Peeled	2
8	3	2	3	0.2351	Peeled	1
9	3	3	1	0.2897	Brightness, uniform	0
R_1	0.0278	0.1086	0.0320			
R_2	1.3334	1.6667	0.3333			

Note: $R(j=A_1, B_1, C_1)$ was the range of factors j; Best combination of the R_1 and R_2 were both found to $A_1 2B_1 2C_1 2$. Coating appearance index of nickel deposit on behalf of the coating appearance was good or bad, brightness and uniform was 0.

表 4　活化工艺正交实验因素水平

Table 4　Factors and levels of orthogonal experiment of activation process

Level	Factors		
	Mass concentration of $PdCl_2$(A_2)/(g·L^{-1})	Activation time(B_2)/min	Activation temperature(C_2)/℃
1	0.35	4	25
2	0.40	5	30
3	0.45	6	35

表 5　活化工艺正交试验 $L_9(3^4)$ 结果分析

Table 5　Analysis table of $L_9(3^4)$ orthogonal experiment result of activation process

No.	A_2	B_2	C_2	Deposition rate/ $(g(dm^2 \cdot h)^{-1})$	Mass gain of corrosion product/g
1	1	1	1	0.6664	−0.0001
2	1	2	2	0.9410	0.0000
3	1	3	3	0.8214	0.0001
4	2	1	3	0.9917	0.0001
5	2	2	1	0.8887	0.0004
6	2	3	2	0.7405	0.0008
7	3	1	2	0.9266	0.0006
8	3	2	3	0.7602	0.0009
9	3	3	1	0.9093	0.0009
R_1	0.0640	0.0400	0.2250		
R_2	0.0008	0.0004	0.0002		

Note: $R(j=A_2, B_2, C_2)$ was the range of factors j; Best combination of the R_1 and R_2 were both found to $A_2 2 B_2 2 C_2 2$ by the orthogonal experiment.

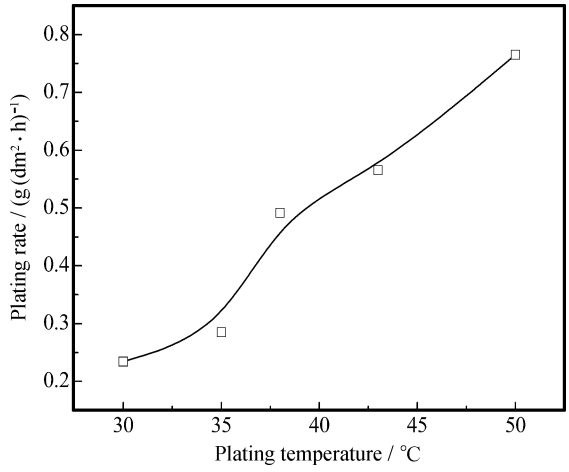


图 1　镀液温度对压电复合材料表面化学镀镍镀速的影响

Fig. 1　Influence of the plating temperature on the electroless nickel plating rate on the surface of the piezoelectric composites

在 38 ℃和 43 ℃时所得镀件具有较好的耐腐蚀性。最终取最佳温度范围为 38～43 ℃。

2.3.2　镀液 pH 值对镀层性能的影响

镀液 pH 值对镀速的影响趋势如图 2 所示。可以看出，随着 pH 的增加，镍的沉积速率呈现先增大后减小的趋势，并且在 pH 为 9.0 时镀速最大。pH 高于 9.5 镀速急剧减小，氨水挥发快，pH 值不易控制，镀层易脱皮、起泡，镀层外观较差，这是由于镀层内部拉伸应力过高造成的。同时 pH 过高，也会产生镍的亚磷酸氢盐沉淀，使镀液分解。

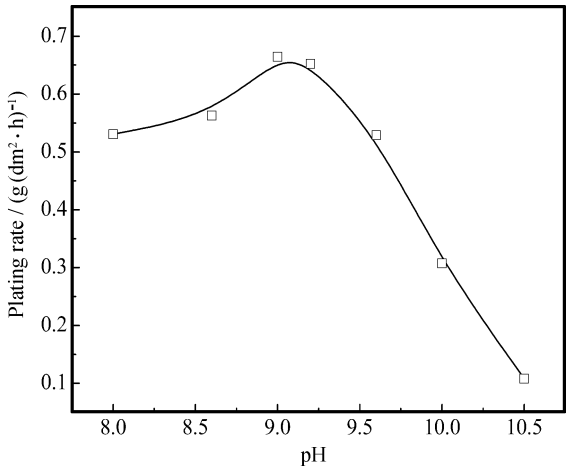


图 2　镀液 pH 值对压电复合材料表面化学镀镍镀速的影响

Fig. 2　Influence of pH value on plating rate on the surface of the piezoelectric composites

结合镀层外观及镀层的耐腐蚀性，取最佳的 pH 范围为 8.5～9.5。

2.3.3　施镀时间对沉积量的影响

图 3 为施镀时间对沉积量的影响。可以看出，随着施镀时间的增加，沉积量增加，并且沉积量增加的趋势随着时间的持续增加，增幅逐渐减缓。然而随着时间的增加，镀层孔隙率增加，镀层出现剥落现象。结合实际应用对于镀层厚度及结合力的要求，经实验总结施镀时间应该控制在 8～10 min。

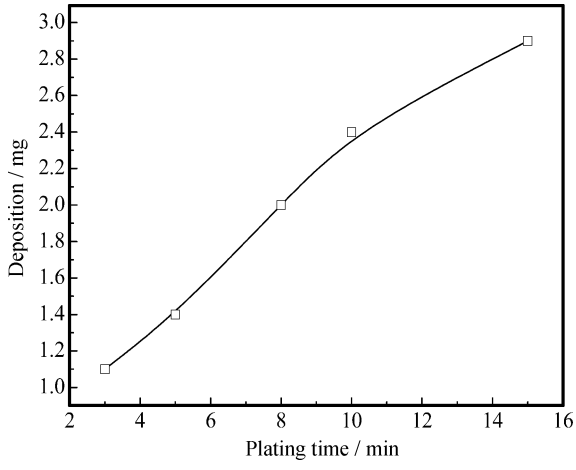


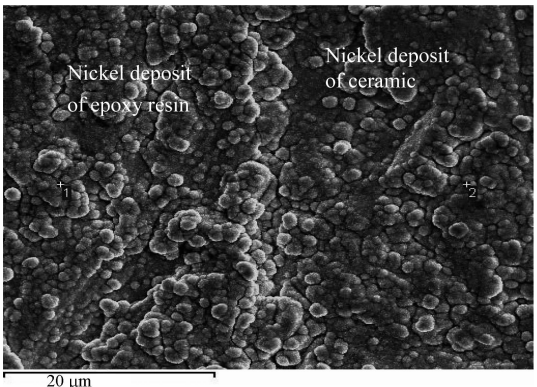
图 3　施镀时间对压电复合材料表面化学镀镍沉积量的影响

Fig. 3　Influence of the plating time on the deposition on the surface of the piezoelectric composites

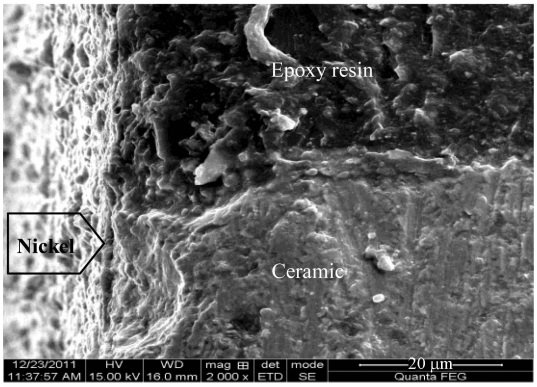
2.4　压电复合材料镀层性能

2.4.1　镀层形貌及成分分析

在最佳条件下获得的压电复合材料镀层，宏观上具有良好的光泽性，且表面均匀一致。图 4 为最佳工艺条件下(即正交实验得到的最佳前处理工艺



(a) Surface morphology of nickel deposit



(b) Section morphology of nickel deposit

图 4　镀层表面及断面 SEM 图像

Fig. 4　Surface and section morphologies of nickel deposit

及镀镍的最佳工艺 pH 9，时间 10 min，温度42 ℃）获得的镀层在高倍扫描电镜下得到的表面及断面的形貌。由图 4(a)可以看出，无论是陶瓷部分还是树脂部分的镀层均由较致密的胞状团块构成，说明镀层表面致密、均匀、无缺陷。但树脂部分和陶瓷部分交界处的镀层与单一材料上的镀层存在着细微的差别，团聚现象较严重，说明交界处镀层的结合力较弱。同时可以看出，陶瓷部分镀层的均匀程度优于聚合物部分的镀层，这主要是因为前处理中，粗化工艺对陶瓷与环氧树脂的粗化程度稍有不同。同时，陶瓷材料本身具有晶格结构，镍在陶瓷材料上沉积时沿着其晶格结构沉积，因此陶瓷材料上的镀层更均匀致密。由图 4(b)可以看出，镀层在两基体表面均附着良好，并且镀层的厚度相差较小。

镀层的能谱成分分析如表 6 所示。可以看出，镀后压电复合材料中树脂与陶瓷两部分的镀层均有 Ni、P 元素存在，并且两部分的镀层镍磷含量相差较小，压电复合材料各部分镀层成分较均一。

表 6　镀层的 EDS 能谱成分分析

Table 6　EDS componential analysis of nickel deposit

Substrate	Element	Atomic fraction/%	Mass fraction/%
1	P	0.75	23.19
	Ni	12.85	1.28
2	P	0.41	1.85
	Ni	12.83	73.68

Note: 1—Nickel deposit of epoxy resin; 2—Nickel deposit of ceramic.

2.4.2　镀层物相分析

图 5 为镀液温度 40 ℃与 50 ℃下获得镀层的 XRD 谱图。经查阅卡片及与相关文献[11-13]对比发现，XRD 谱图中 2θ 约为 37°和 44°位置上的衍射峰是基体压电复合材料的衍射谱峰，而镍层的衍射峰在 2θ 约为 45°处。样品镀镍后，由于形成的镍层为多晶和非晶态，2θ 约为 45°处峰的尖锐程度会降低。对比两温度下镍磷合金的衍射峰可以看出，40 ℃下获得的峰尖锐程度略低于 50 ℃峰，即 40 ℃获得镀层的结晶程度比 50 ℃的结晶程度低。一般情况下，非晶态镀层要比晶态镀层耐蚀性更好一些。因此在最佳镀液温度范围(38～43 ℃)内获得的镀层耐腐蚀性能好。

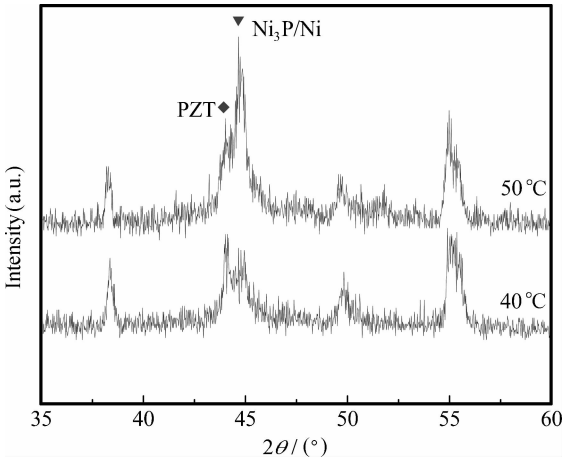


图 5　镀液温度 40 ℃与 50 ℃下获得镀层的 XRD 谱图

Fig. 5　XRD patterns of sample treated at the temperatures of 40 ℃ and 50 ℃

2.4.3　镀层耐蚀性分析

图 6 为不同温度下得到的镀层在 3.5%的 NaCl 溶液中的极化曲线。可见，镀层极化曲线(塔菲尔曲线)峰不尖锐，这是因为，镀件的基体材料为不导电的压电复合材料，电阻很大而且镀层的晶格排列相对疏松无序。可以看出，不同温度下镀层的极化曲线的峰值集中在 0.5 V 左右，而腐蚀电流随着温度的升高而减小，这证明随着温度的升高，镀层的耐蚀性降低。然而结合施镀工艺镀层的镀速以及镀层完整

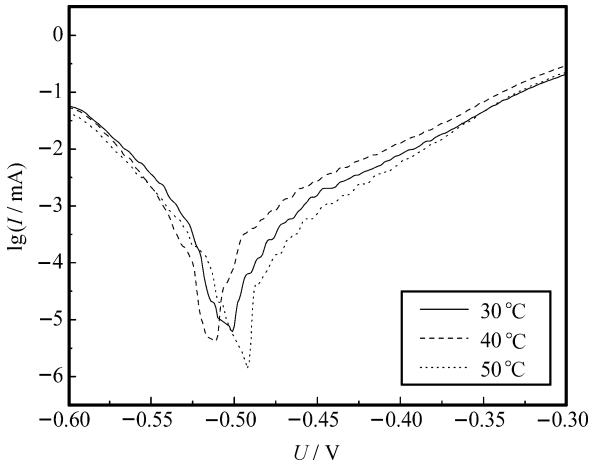


图 6　不同温度下获得镀层的电化学腐蚀塔菲尔曲线

Fig. 6　Electrochemical impedance spectra of nickel deposit at different temperatures

性分析，仍选择 38～43 ℃作为最佳的施镀温度范围。

2.5　镀层结合力

采用热震试验法，将试片在箱式恒温加热炉中加热到一定温度后恒温一定时间，然后在水中冷却至室温。由于镀层与基体材质不同，收缩率不同，急冷后在镀层与基体间会产生一个分离的力，如镀层结合强度不高，镀层就会凸起或脱落。在恒温加热炉内 80 ℃保温 3 h 后取出，在水中急速冷却后，表层无起皮、破裂、裂纹等现象。说明镀层的结合力很好。

3　结　论

（1）在压电复合材料基体表面化学镀镍工艺中，粗化工艺、活化工艺、施镀工艺对镀层及其性能的影响比较大。经正交试验、条件实验方法得到最佳工艺条件。粗化工艺：溶液浓度 350 g/L，粗化温度 25 ℃，粗化时间 15 min；活化工艺：$PdCl_2$ 浓度 0.4 g/L，活化温度 30 ℃，活化时间 5 min；施镀工艺：施镀温度 38～43 ℃，施镀时间 8～10 min，镀液 pH 8.5～9.5。

（2）以化学镀镍最佳工艺制备的镀层经 XRD 分析、SEM－EDS 观察、热震实验、电化学腐蚀测试，发现镀层的外观光亮均匀、镀层结合力较强且耐蚀性良好。

参考文献：

[1]　黄世峰，常　钧，秦　磊，等. 1－3 型水泥基压电复合材料传感器的性能 [J]. 复合材料学报，2008，25(1)：112-118.
Huang Shifeng，Chang Jun，Qin Lei，et al. Properties of 1－3 cement based piezoelectric composite sensor [J]. Acta Materiae Compositae Sinica，2008，25(1)：112-118.

[2]　程　新，黄世峰，胡雅莉，等. 环境湿度对 1－3 型水泥基压电复合材料性能的影响 [J]. 硅酸盐学报，2006，34(5)：626-629.
Cheng Xin，Huang Shifeng，Hu Yali，et al. Effect of humidity on performance of 1－3 cement-based piezoelectric composites [J]. Journal of the Chinese Ceramic Society，2006，34(5)：626-629.

[3]　Dong Biqin，Li Zongjin. Cement-based piezoelectric ceramic smart composites [J]. Composites Science and Technology，2005，65(9)：1363-1371.

[4]　Li Libo，An Maozhong，Wu Gaohui. A new electroless nickel deposition technique to metallise SiCp/Al composites [J]. Surface & Coatings Technology，2006，200(16/17)：5102-5112.

[5]　张　颖，王晓轩，李　涛，韩振华. 钨合金表面化学镀镍工艺 [J]. 电镀与涂饰，2006，25(3)：8-12.
Zhang Ying，Wang Xiaoxuan，Li Tao，Han Zhenhua. Process of electroless nickel plating on the surface of tungsten alloy [J]. Electroplating & Finishing，2006，25(3)：8-12.

[6]　朱棉霞，吴先益，王竹梅. 压电陶瓷表面化学镀镍技术及发展趋势 [J]. 中国陶瓷，2008，44(9)：11-13.
Zhu Mianxia，Wu Xianyi，Wang Zhumei. The technology and developing trend of electroless plating Ni on the surface of the piezolelctric ceramic [J]. China Ceramics，2008，44(9)：11-13.

[7]　郝　竞. 中温低磷化学镀镍磷合金工艺研究 [D]. 济南：山东大学，2007.
Hao Jing. Mid-temperature and low-phosphorus electroless niekel plating technology [D]. Jinan：Shandong University，2007.

[8]　高艳蕊，刘楚明，傅圣利，等. ZM6 镁合金化学镀镍预处理工艺及镀层耐蚀性 [J]. 中南大学学报：自然科学版，2011，42(5)：1248-1253.
Gao Yanrui，Liu Chuming，Fu Shengli，et al. Pretreatment process and corrosion resistance of electroless nickel plating on ZM6 magnesium alloy [J]. Journal of Central South University：Science and Technology，2011，42(5)：1248-1253.

[9]　高彦静，王健云. 压电陶瓷表面酸性化学镀镍磷 [J]. 北京化工大学学报，2001，28(3)：21-23.
Gao Yanjing，Wang Jianyun. Acid electroless nickel-phosphorus plating on PZT ceramic [J]. Journal of Beijing University of Chemical Technology，2001，28(3)：21-23.

[10]　钟小婧，秦明礼，李　慧，等. AlN 陶瓷表面化学镀镍工艺 [J]. 真空电子技术，2011(3)：15-17.
Zhong Xiaojing，Qin Mingli，Li Hui，et al. The technology research of electroless nickel plating on AlN ceramic surface [J]. Vacuum Electronics，2011(3)：15-17.

[11]　李　鹏，黄　英，黄　涛. 非金属材料化学镀镍工艺与镀层性能研究 [J]. 应用化工，2003，32(5)：1-5.
Li Peng，Huang Ying，Huang Tao. Process for electroless nickle plating of non-metal material and study of coating property [J]. Applied Chemical Industry，2003，32(5)：1-5.

[12]　张京迪，刘　峥，周英智. 涤纶织物化学镀的无钯活化方法研究 [J]. 表面技术，2010，39(4)：25-29.
Zhang Jingdi，Liu Zheng，Zhou Yingzhi. Pd-free activation method using chemical plating on the PET fabric [J]. Surface Technology，2010，39(4)：25-29.

[13]　Singh Virendra，Kumar H H，Khar D K，et al. Effect of Lanthanum substitution on ferroelectric properties of Niobium doped PZT ceramics [J]. Materials Letters，2006，60(24)：2964-2968