

硫酸盐酸性镀液中碳纤维电镀铜

曹卓坤, 刘宜汉, 姚广春

(东北大学材料与冶金学院, 辽宁 沈阳 110004)

摘要: 针对在硫酸铜酸性镀液中碳纤维电镀出现的镀层粗糙、“黑心”等问题, 研究了纤维预处理、镀液成分和电解规范对镀层的影响, 确定了合适的碳纤维电镀铜工艺. 预处理采用空气高温氧化和硝酸粗化氧化, SEM 和 XPS 分析显示, 预处理后碳纤维表面粗糙度增加, 并且存在大量亲水性含氧官能团. 讨论了镀液中游离硫酸浓度、有机添加剂及 Cl⁻ 等对镀铜层质量的影响, 并采用 SEM, XRD 等方法考察了镀层质量. 结果表明, 在 CuSO₄ 60 g/L, H₂SO₄ 180 g/L 镀液中加入适量 2-巯基苯并咪唑、乙撑硫脲和聚二硫二丙烷磺酸钠等添加剂, 控制 Cl⁻ 含量 20~60 mg/L, 以及选择合适的工艺参数, 可以在碳纤维表面得到均匀、平整、与纤维结合紧密的镀铜层.

关键词: 碳纤维; 预处理; 润湿性; 电镀; 镀铜

中图分类号: TQ153

文献标识码: A

文章编号: 1009-606X(2006)04-0651-05

1 前言

碳纤维因具有一系列优异的性能, 如高比强度、比模量等, 而在复合材料领域得以广泛应用. 碳纤维与复合材料基体间的界面是制备复合材料的核心问题, 解决方法一般是通过气相沉积、镀涂等方式在碳纤维表面获得涂层或镀层, 以改善碳纤维与金属基体间的润湿性, 并阻止其与基体发生反应. 其中铜镀层因具有如高温下很好的强度保持率等优良性能而被认为是比较理想的镀层^[1,2], 在碳纤维增强 ABS 基复合材料以及金属基复合材料中, 碳纤维表面镀铜都被广泛采用^[3,4].

目前应用于碳纤维镀铜的工艺方法有^[5-8]: 化学镀、焦磷酸盐电镀、化学镀-电镀以及两步电镀等. 这些工艺程序复杂, 成本较高, 污染环境, 且镀铜层的质量一般. 硫酸盐镀铜与其他镀铜工艺相比, 成本低廉, 工艺稳定, 镀层质量较好. 但目前尚无将硫酸盐电镀工艺应用于碳纤维表面镀铜的报道, 大多认为此工艺仍存在难解决的“黑心”问题, 及镀层结晶粗大等不足. 本工作试图通过表面处理、改变游离酸浓度、加入添加剂等方法来改善酸性镀液中碳纤维镀铜工艺.

2 材料和实验

2.1 实验材料

实验所用碳纤维为沈阳安科公司生产的 12 K 碳纤维, 直径 7~8 μm. 添加剂由 2-巯基苯并咪唑(M)、乙撑硫脲(N)和聚二硫二丙烷磺酸钠(SP)与甲基蓝和乳化剂按合适比例配制成溶液, 其他化学试剂均为分析纯, 所用水均为去离子水. 主要考察的 3 种镀液成分见表 1.

表 1 镀液的成分及含量

Table 1 Components and contents of solutions

Solution	CuSO ₄ (g/L)	H ₂ SO ₄ (g/L)	Additive agent (mL/L)
1	200	70	-
2	60	180	-
3	60	180	5

2.2 碳纤维的预处理

实验采用空气氧化除胶, 将碳纤维原丝在空气气氛中加热到 400 °C, 保温 30 min. 除胶后碳纤维浸入 40% HNO₃ 中煮沸 20 min 进行粗化氧化. 用去离子水冲洗至中性, 干燥后备用. 采用 SEM 和 XPS 对纤维表面形貌及官能团的变化进行了分析.

2.3 碳纤维表面电镀铜实验

电镀使用 MPS702 系列直流稳压稳流电源, 稳压控制, 工作电压为 1.6~2.0 V. 阳极为 2 块含磷铜板, 每块阳极面积为 100 mm×300 mm. 每次电镀碳纤维长度 45 cm, 碳纤维两端用导电夹具固定. 实验温度为 12~20 °C.

2.4 极化曲线

用 ZAHNER Elektrik IM6e 电化学工作站测量电位扫描极化曲线. 采用三电极体系, 工作电极为面积 1 cm² 的石墨电极, 辅助电极为 3 cm² 铂片电极, 参比电极为饱和甘汞电极.

3 结果与分析

3.1 预处理对碳纤维的影响

碳纤维表面有一层有机胶, 使其与水溶液润湿性差, 很难在水中分散, 给电镀造成困难, 所以必须对碳纤维进行预处理, 以提高碳纤维表面活性, 增强亲水性. 图 1 为碳纤维预处理前后的 SEM 微观照片, 预处理后

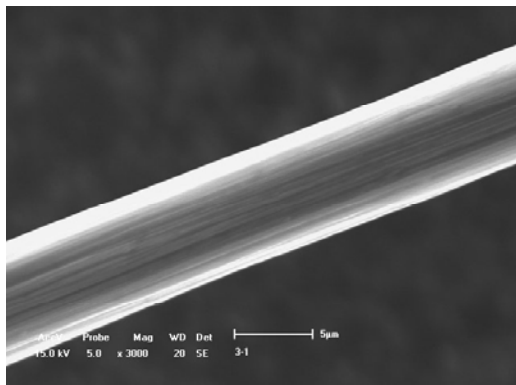
收稿日期: 2005-09-26, 修回日期: 2005-11-04

基金项目: 国家高技术研究发展计划(863 计划)基金资助项目(编号: 2001AA335010)

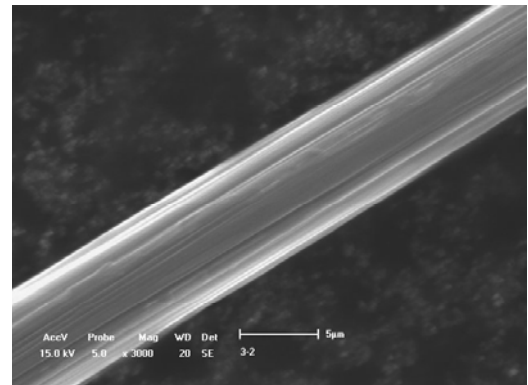
作者简介: 曹卓坤(1982-), 男, 河北省栾城县人, 博士研究生, 有色金属专业, E-mail: czkstick@163.com, Tel: 024-83686462.

碳纤维表面纹理加深,粗糙度加大,表面积增加,提高了碳纤维的表面活性,并且粗糙的表面有利于增强镀层与碳纤维间的结合力.而碳纤维表面没有开叉、断裂等

明显的损伤,表明预处理对纤维的机械性能没有明显的影响.



(a) Before pretreatment



(b) After pretreatment

图1 碳纤维预处理前后 SEM 照片

Fig.1 SEM micrographs of carbon fibers before and after pretreatment

使用 X 射线光电子能谱(XPS)对氧化除胶和粗化氧化后的碳纤维样品表面进行了分析,图 2 为两试样的 XPS 全谱图,532 eV 左右为 O_{1s} 峰,可以看出,氧化除胶和硝酸粗化氧化后碳纤维表面含有丰富的氧.对 C_{1s} 进行分峰处理,分析碳纤维表面存在的各官能团及其含量,结果如表 2 所示.经过预处理后,碳纤维表面生成大量以 $C-OH$ 为主的含氧官能团,这些含氧基团的亲水性可以有效改善碳纤维与水溶液的润湿性,使碳纤维能够在镀液内充分分散,为下一步电镀中避免“黑心”问题、得到均匀镀层创造了必要条件.

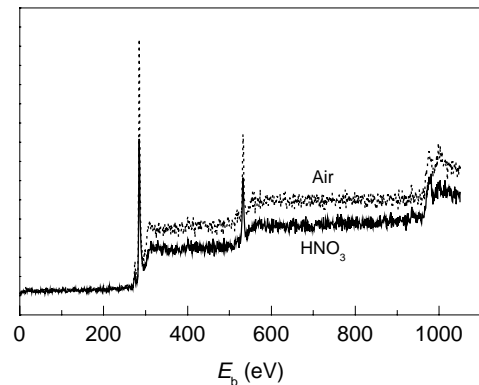


图2 碳纤维氧化处理后 XPS 图像

Fig.2 XPS spectra of carbon fibers after oxidizing

表 2 XPS 分析氧化处理后碳纤维表面官能团的含量

Table 2 Functional group analysis of the surface of carbon fibers after oxidation treatment with XPS

Oxidization method	C—H		C—OH		C=O		COOH	
	E_b (eV)	a (%)	E_b (eV)	a (%)	E_b (eV)	a (%)	E_b (eV)	a (%)
Air	284.61	60.8	286.30	22.4	287.75	9.3	289.32	7.4
HNO ₃	284.59	61.0	286.04	31.7	287.94	5.6	288.94	1.6

3.2 镀液成分的影响

3.2.1 游离酸浓度的影响

“黑心”问题是碳纤维镀铜需要解决的首要问题.实验所用碳纤维为每束 12000 根,内外层纤维到阳极距离存在差异以及外层的纤维对内层纤维的电屏蔽作用很容易造成内部纤维不能得到镀层.解决“黑心”问题要求镀液必须有很好的分散能力,而当阴极的形状及其与阳极的位置固定时,电镀液的分散能力取决于溶液的导电性能和阴极极化度^[9].对于硫酸铜酸性镀液,增加游离硫酸浓度可以有效提高镀液导电性能和阴极极化

度,从而提高镀液的分散能力.

图 3 为实验不同镀液的阴极极化曲线,可以看到,提高游离 H_2SO_4 浓度后,镀液的阴极极化度明显提高.图 4(a)为 $CuSO_4$ 200 g/L, H_2SO_4 70 g/L 的镀液中电镀所得样品的表面微观形貌,分布在外层的部分碳纤维上能够形成镀层,但结晶比较粗大;而在纤维束内侧的纤维表面很难得到镀层,产生了所谓“黑心”现象.图 4(b)为 $CuSO_4$ 60 g/L, H_2SO_4 180 g/L 镀液中所得到镀层的微观形貌,可以看出,在各根纤维上都能得到镀层,没有“黑心”出现.

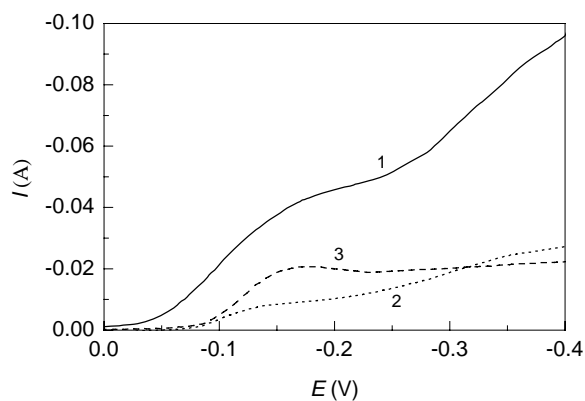


图3 不同镀液阴极极化曲线(镀液成分如表1所示)
Fig.3 The cathodic polarization curves in different electroplating solutions (as shown in Table 1)

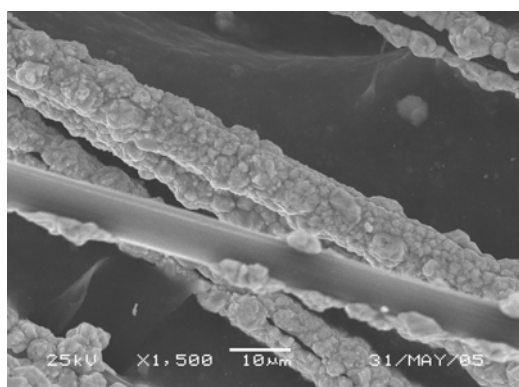
但是, 在提高 H_2SO_4 浓度的同时, 由于同离子效应必须降低主盐 CuSO_4 的浓度, 否则镀液 CuSO_4 极易结晶析出. 而电镀液主盐浓度的降低会造成镀液的整平能力变差. 图4(c)为图4(b)放大后的镀层微观形貌 SEM 照片, 可见镀层表面比较粗糙, 不平整, 且背对电极方向出现了一条明显的沟壑.

3.2.2 有机添加剂的影响

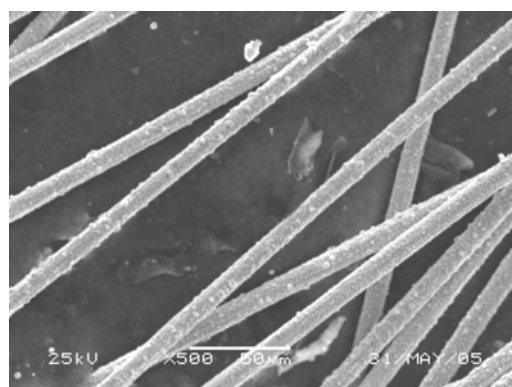
2-巯基苯并咪唑、乙撑硫脲和聚二硫二丙烷磺酸钠为常用的酸性镀铜添加剂, 三者与甲基蓝和乳化剂配合使用可以使镀层晶粒细化, 并使镀液具有良好的整平能力. 从图3中镀液阴极极化来看, 在游离硫酸浓度高的情况下, 有机添加剂的加入对阴极极化贡献不大, 即对镀液的分散能力影响较小. 其主要的作用表现在扩大了允许阴极电流密度上限, 而在高电流密度下工作有助于提高晶核形成的速率, 使结晶细密^[10]. 图4(d)为在 CuSO_4 60 g/L, H_2SO_4 180 g/L 镀液中加入添加剂后得到的镀层微观形貌, 镀层细密平整, 表明加入有机添加剂后, 镀液的整平性能也明显提高.

3.2.3 Cl^- 离子的影响

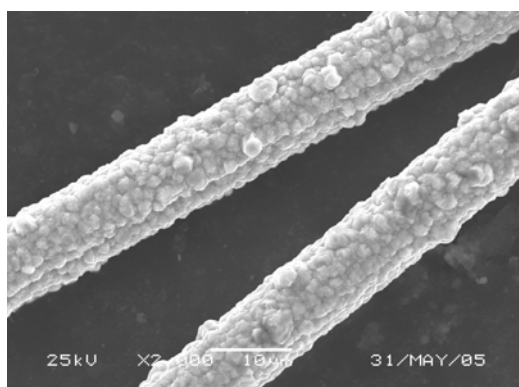
Cl^- 离子对镀液性能的影响过程很复杂, 本电镀体系其含量必须控制在 20~60 mg/L. Cl^- 离子含量不当会使阴极电流密度变窄, 镀层粗糙, 易烧焦, 并且使镀层沿纤维长度方向生长困难, 造成不能在碳纤维表面得到良好、完整的镀层.



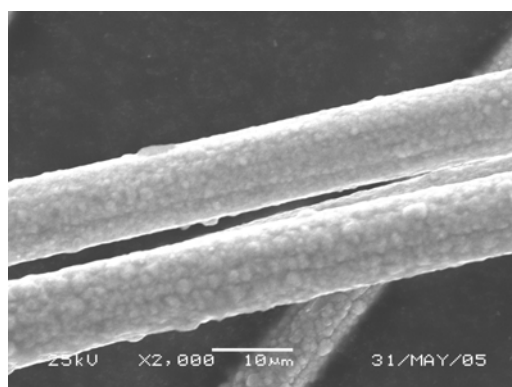
(a) CuSO_4 200 g/L, H_2SO_4 70 g/L



(b) CuSO_4 60 g/L, H_2SO_4 180 g/L



(c) CuSO_4 60 g/L, H_2SO_4 180 g/L



(d) CuSO_4 60 g/L, H_2SO_4 180 g/L with additive agents

图4 不同镀液中得到的铜镀层 SEM 图片

Fig.4 SEM images of carbon fibers with copper coating obtained in different solutions

3.3 工艺条件对镀层的影响

3.3.1 电源参数的影响

碳纤维电阻率较大,且直径小,造成电位在纤维长度方向衰减很快.电镀过程中,铜镀层表现为首先在靠近夹具处沉积,而后沿纤维长度方向生长,直至电镀结束.形成的镀层成为电荷传递的载体,电阻率迅速下降,使电镀体系有效阴极面积增加.如采用恒电流控制,由于体系的阴极有效面积不断变化,阴极电流密度很不稳定,不能在纤维表面形成良好的镀层.因此,碳纤维电镀铜体系应采用恒电压控制.

在保证镀层质量的前提下,体系控制电压可以在较大范围内选择,但当控制电压大于 2.1 V 时,靠近夹具处碳纤维表面电流密度过大,镀层出现“烧焦”现象,严重时明显析出氢气.而控制电压低时,镀层在碳纤维表面生长速度慢,表现为体系电流增长缓慢,完成电镀所需时间较长.图 5 为不同控制电压下电流随时间的变化曲线,显示了控制电压对完成电镀时间的影响明显,控制电压为 2.1 V 时,完成电镀需时 190 s,而控制电压为 1.1 V 时则需要 370 s 左右.可见工作电压低时,生产效率明显降低.综合考虑,体系电压控制在 1.6~2.0 V 之间比较合适,能够在较高的生产效率下得到质量较好的镀层.

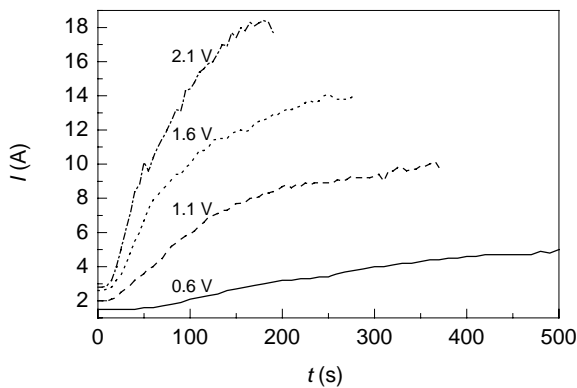


图 5 不同控制电压下电流/时间曲线
Fig.5 Curves of current versus time under different controlling voltages

3.3.2 温度的影响

电解液的温度对镀层的影响是多方面的,升高温度可以提高体系电导率,从而提高电流密度,有助于提高生产效率^[10].但温度过高会降低阴极极化,并使光亮剂分解过快,不利于镀液的分散能力和体系的稳定性.而温度过低时容易造成 CuSO_4 析出而使镀液成分改变.研究表明,本电镀体系适宜的工作温度范围为 10~32 °C,最佳温度为 12~20 °C.

3.3.3 搅拌和过滤的影响

电镀过程中必须对镀液进行搅拌,使碳纤维充分分散开,防止出现外层纤维对内层纤维包覆造成黑心.搅拌方式不宜采用空气搅拌,避免气泡吸附在碳纤维表面造成镀层局部缺陷.

镀液也需要经常过滤,清除其中的机械杂质,以免影响镀层质量.最好使用泵强制循环过滤电解液,既可以连续过滤,又能够起到一定的搅拌作用.

3.4 镀层质量

图 6 为镀层的 X 射线衍射图,可以看到,镀层较为纯净,其他杂质很少,且镀层的各衍射峰相对强度与铜标准谱线吻合,表明镀层不存在晶体的择优取向.

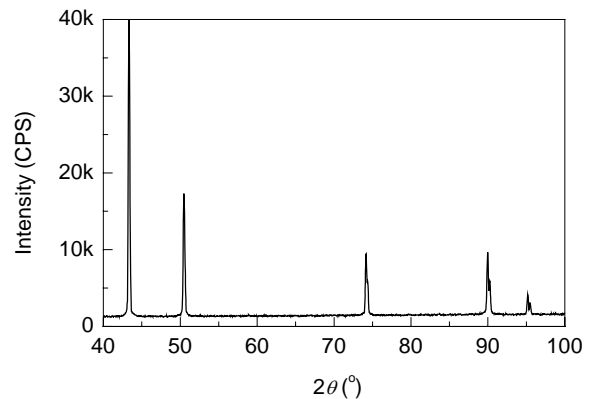


图 6 铜镀层的 XRD 谱图
Fig.6 XRD pattern of copper coating

从图 4(d)来看,铜镀层表面比较平整,结晶细密.图 7 为碳纤维镀铜后的横截面微观照片,可以看出镀铜层沿碳纤维表面纹理生长,与纤维结合紧密,并且镀层致密,厚度比较均匀.

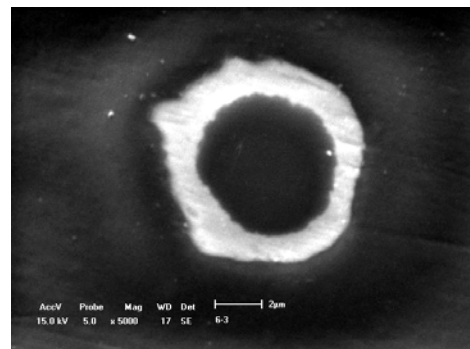


图 7 镀铜后碳纤维横截面 SEM 图片
Fig.7 SEM micrograph of cross-section of carbon fiber with copper coating

4 结论

通过对硫酸盐酸性镀液中碳纤维电镀铜进行研究,得出以下结论:

(1) 采用空气高温氧化和硝酸粗化氧化可以使碳纤维表面粗糙度增加, 去除有机胶并使碳纤维表面含有大量以 C—OH 为主的含氧亲水官能团, 改善其与镀液的润湿性及与镀层的结合力。

(2) 增加游离 H_2SO_4 浓度可以明显提高酸性镀液的分散能力, 在 CuSO_4 60 g/L, H_2SO_4 180 g/L 镀液中电镀, 能够消除“黑心”现象。

(3) 在 CuSO_4 60 g/L, H_2SO_4 180 g/L 镀液中加入 2-巯基苯并咪唑、乙撑硫脲和聚二硫二丙烷磺酸钠等添加剂后, 可以增大光亮范围, 使镀层晶粒细化, 并改善镀液的整平能力。通过 SEM 观察和 XRD 分析, 得到的铜镀层细密、平整、纯净, 并且与纤维结合良好。

(4) 电镀体系合适的工艺条件为: 稳压控制, 工作电压 1.6~2.0 V, 温度 10~32 °C, 适宜采用机械搅拌及连续过滤。

符号表:

a	原子含量 (%)	E	电位 (V)
E_b	结合能 (eV)	I	电流 (A)
t	电镀时间 (s)		

参考文献:

- [1] 邹勇, 蔡华苏. 碳纤维增强铝基复合材料的研究进展 [J]. 山东工业大学学报, 1997, 21(1): 44-48.
- [2] Silvaina J F, Proutb A, Lahayea M, et al. Microstructure and Chemical Analysis of C/Cu/Al Interfacial Zones [J]. Composites: Part A, 2003, 34: 1143-1149.
- [3] Tzeng S S, Chang F Y. EMI Shielding Effectiveness of Metal-coated Carbon Fiber-reinforced ABS Composites [J]. Mater. Sci. Eng., 2001, A302: 258-267.
- [4] Berner A, Mundim K C, Ellis D E, et al. Microstructure of Cu-C Interface in Cu-based Metal Matrix Composite [J]. Sens. Actuators, 1999, 74: 86-90.
- [5] 王济国. 碳纤维表面的化学镀铜 [J]. 新型碳材料, 1996, 11(4): 44-48.
- [6] 师春生, 张加万, 李国俊. 中长碳纤维连续镀铜设备及工艺 [J]. 材料保护, 2000, 33(10): 7-8.
- [7] 虞新林, 王伯羲. 碳纤维表面镀铜的研究 [J]. 北京理工大学学报, 1999, 19(5): 642-645.
- [8] 赵晓宏, 崔春翔, 王如. 两步电镀铜对 C/Cu 复合材料的复合效果的影响 [J]. 河北工业大学学报, 2002, 32(3): 51-54.
- [9] 陈亚. 现代实用电镀技术 [M]. 长沙: 国防工业出版社, 2002. 134-136.
- [10] 安茂忠. 电镀理论与技术 [M]. 哈尔滨: 哈尔滨工业大学出版社, 2004. 33-35.

Electroplating of Carbon Fibers in Sulfate Acidic Solution

CAO Zhuo-kun, LIU Yi-han, YAO Guang-chun

(School of Material and Metallurgy, Northeastern University, Shenyang, Liaoning 110004, China)

Abstract: Carbon fibers coated with copper are widely utilized in many fields because of their special properties. In this study, carbon fibers were pretreated in both air at high temperature and HNO_3 solution, and the surface change of the fibers was detected by X-ray photoelectron spectroscopy (XPS). A simple electroplating technique in a sulfate bath was used. Through changing the concentrations of H_2SO_4 and CuSO_4 and adding additive agents of 2-mecaptobenzimidazole, ethylene thiourea, 3,3-Dithiobis-1-propanesulfonic acid disodium salt, etc., uniform and smooth copper coating was obtained on carbon fibers. And the effects of H_2SO_4 and the additive agents on the copper coating features were examined. The copper coating was characterized by scanning electron microscope (SEM) and X-ray diffraction (XRD). The results indicates that uniform and smooth copper coating could be obtained in the solution of CuSO_4 60 g/L, H_2SO_4 180 g/L and addition of additive agents.

Key words: carbon fiber; pretreatment; wetting ability; electroplating; copper coating