

超声波对聚氨酯泡沫塑料化学镀铜的影响

Effect of Adding Ultrasonic on Copper Electroless

Plating of Polyurethane Foam

赵 鹏¹, 浦玉萍¹, 黄春晖², 吕广庶²

(1 中国钢研科技集团公司 粉末冶金研究室,

北京 100081; 2 北京理工大学 材料科学与工程学院, 北京 100081)

ZHAO Peng¹, PU Yu-ping¹, HUANG Chun-hui², LU Guang-shu²

(1 Powder Metallurgy Department, China Iron & Steel

Research Institute Group, Beijing 100081, China; 2 School of Materials

Science and Engineering, Beijing Institute of Technology, Beijing 100081, China)

摘要: 为了研究超声波对泡沫塑料化学镀铜的影响, 比较了聚氨酯泡沫塑料在以 Sn-Pd 活化后直接加超声波进行化学镀铜以及在形成连续铜层的基础上施加超声波进行化学镀铜的效果。结果表明: 直接在连续铜层上施加超声波不但可缩短镀铜诱导期, 而且使镀速加快、施镀深度加大, 并随超声波功率增加, 铜层增重加快变缓。而在聚氨酯上未形成连续铜层前, 在预处理以 PdCl_2 敏化的基础上施加超声波, 早期可将钯核震掉影响镀速, 从而确定了施加超声波的时间至少在预镀 5min 后进行。

关键词: 泡沫金属; 超声波; 化学镀

中图分类号: T Q153 3 文献标识码: A 文章编号: 1001-4381(2008)04-0043-04

Abstract: To research the influence of adding ultrasonic on the process that electroless plating copper film on the framework of polyurethane foam, the paper respectively investigated the effect of adding ultrasonic on the Sn-Pd activated polyurethane foam directly and on the copper film covered framework. The result shows that adding ultrasonic on the copper film covered framework can shorten the inducing time and elevate the speed of the reaction, and the lifting rate of weight increasing slows down while the ultrasonic power augments. When adding ultrasonic on the Sn-Pd activated polyurethane foam, which had not been covered with continuous copper film, the palladium nuclei could be shocked away from the framework, so the ultrasonic should be added after 5 minutes' pre-plating at least.

Key words: metal foam; ultrasonic; electroless plating

近年来, 泡沫金属作为一种新型的结构-功能一体化材料, 在化工、环保等众多行业体现出越来越广泛的应用前景^[1]。制取泡沫金属的方法很多, 在塑料基体沉积金属是制备高孔隙率(95%以上)泡沫金属最常用的方法, 而该种方法的“瓶颈”技术是如何实现泡沫塑料的导电化, 目前人们较多的采用了化学镀的工艺^[2~4], 但由于受到工艺的限制, 在化学镀的初始阶段往往“诱导期”比较长, 且镀层常有漏镀现象发生, 这就为后续的金属沉积制造了缺陷, 本工作采用加载超声波的方法, 探索超声波对化学镀铜的镀速及镀层表面质量地影响, 解决了电沉积方法制备泡沫金属过程中的关键问题, 具有一定的工程应用价值。

1 实验

1.1 主要原材料及仪器、化学试剂

实验用聚氨酯泡沫塑料, 孔径规格 30ppi(每英寸尺度内的孔数量, 平均孔径约为 0.85mm), 孔隙率大于 96%。

主要仪器: KQ-300DB 型数控超声清洗器, 最大功率为 300W, FA2104N 电子天平, 202 型电热恒温干燥箱, S-570 型扫描电子显微镜。

实验用试剂包括: 硫酸铜(分析纯), 乙二胺四乙酸二钠 $\text{EDTA} \cdot 2\text{Na}$ (分析纯), 甲醛 HCHO (分析纯), 酒石酸钾钠 $\text{KNaC}_4\text{H}_4\text{O}_6 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (分析纯), 亚铁氰化

钾 $K_4Fe(CN)_6$ (分析纯), 氢氧化钠 $NaOH$ (分析纯) 等, 均为市售。

1.2 实验方法

(1) 前处理

将聚氨酯泡沫塑料材料用专用切割工具切割成所需尺寸, 按顺序进行除油、粗化、并经 $SnCl_4$ 及 $PdCl_2$ 敏化、活化、解胶处理, 使聚氨酯泡沫塑料表面吸附金属钯, 以便为后续化学镀铜提供钯核。用 202 型电热恒温干燥箱烘干, 电子天平称重, 记录为镀前质量 W_1 。

(2) 施镀

按表 1 配方实施化学镀, 具体步骤: 将盛有镀液的烧杯放入 KQ-300DB 型数控超声清洗器水浴中, $NaOH$ 调节镀液 pH 值在 12~ 13, 施镀温度控制在 50℃。调节超声波的功率至所需功率档位, 将试样放入镀液, 开启超声波发生器实施化学镀。

表 1 镀液配方

Table 1 Component of electroless plating solution	
Component	Concentration ratio
$CuSO_4 \cdot 5H_2O$ (AR)	10~ 20g/L
$EDTA \cdot 2Na$ (AR)	15~ 20g/L
$HCHO$ (36%)(AR)	10~ 15mL/L
$KNaC_4H_4O_6 \cdot 4H_2O$ (AR)	Relative
$K_4Fe(CN)_6$ (AR)	Relative

表 2 试样施镀前后质量变化

Table 2 Mass change of the elect roless plating						
U ltrasonic power / %	0	40	60	80	100	0+ 100
W_1 / g	0.0442	0.0415	0.0428	0.0407	0.0482	0.0456
W_2 / g	0.0507	0.0439	0.0458	0.0458	0.0590	0.0655
η	14.7	5.78	7.01	12.53	22.41	43.46

镀液时, 发现加载超声波的镀液底部沉积有铜粉。

2.1.2 超声波加载时机的影响

对于 2.1.1 的实验结果, 参照反应现象, 考虑到可能是由于反应初期试样活化阶段附着的钯核由于超声波的加载而被振掉, 从而影响施镀后续反应。为验证这一想法, 故设计额外的对比实验——化学镀施镀过程前 5min 不加超声波, 后 10min 加功率 100% 的超声波, 本工作称之为复合工艺, 或简称超声波功率为 0+ 100。实验结果见表 2。图 1 为超声波与试样增重率关系。

由图 1 可见, 在施镀 15min 的时间内, 复合工艺的效果最佳, 增重率最大, 特别是复合工艺即 0+ 100 与 100% 功率相比, 同样均为总施镀时间为 15min, 但复合工艺在前 5min 不加超声波, 而后 10min 加 100% 超

(3) 试样后处理

将试样取出后, 用清水洗净, 烘箱烘干, 称重, 记录为镀后质量 W_2 。并计算增重率 $\eta = (W_2 - W_1) / W_1 \times 100\%$ 。

2 结果与讨论

2.1 初始时载入超声波对镀层的影响

2.1.1 超声波加载功率的影响

在 30ppi, 30mm × 10mm × 10mm 聚氨酯泡沫塑料小试样基体上, 分别于无超声波加载即超声波功率为 0 与 40%, 60%, 80% 及 100% 功率加载的条件下进行对比试验, 每种条件下同时施镀 3 只试样, 取其平均值, 施镀时间 15min, 其结果见表 2 所示。

由表 2 可见, 不同功率超声波, 试样的增重率 η 依次为功率 100% > 0 > 80% > 60% > 40%。

观察镀覆过程中的现象, 发现不加载超声波的试样在 2min 左右时, 试样颜色发生明显变化, 既反应的诱导期在 2min 左右, 并在 5min 左右时颜色完全转变成最终的颜色, 说明在 5min 左右时, 试样表层基本上生成连续镀铜层。而加载超声波的几组反应, 诱导期与生成连续相的时间较之不加加载超声波的反应更长, 反应过程中有程度不同的分解现象。待反应结束观察

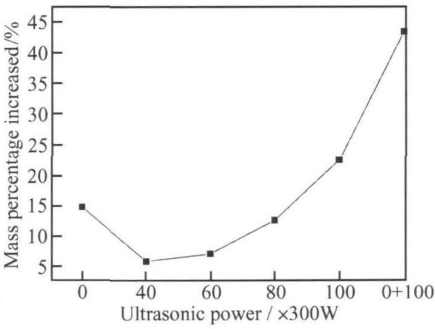


图 1 不同超声波功率对增重率的影响

Fig 1 Effect of adding varied power of ultrasonic on weight percentage increased

声波, 镀层增重率几乎提高 1 倍, 而比不加超声波(即超声波功率为 0 者)提高 3 倍。同时复合镀工艺镀层

的表面形貌最为平整、致密,图 2 为不同施镀条件下试样的表面形貌。

从图 2 可见在一定的时间内, 超声波的加入有利于化学镀, 尤其是能提高镀层的连续性, 减小表面的裂

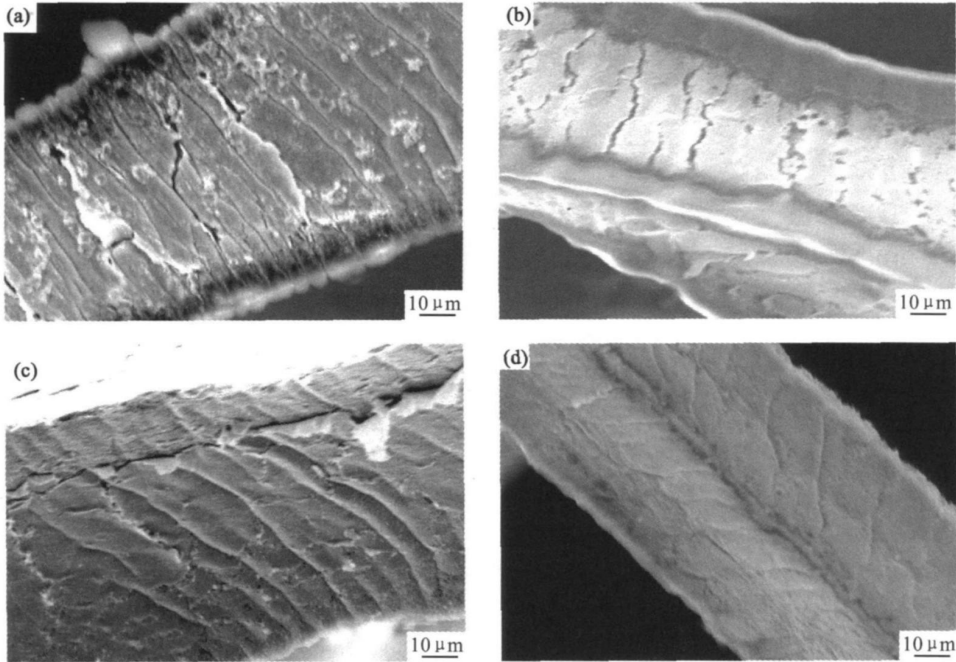


图 2 化学镀后的试样形貌

(a) 无超声波; (b) 60% 的超声波; (c) 100% 超声波; (d) 复合工艺

Fig 2 Surface morphology after electroless plating

(a) non- ultrasonic; (b) 60% power; (c) 100% power; (d) compound technics

纹产生, 并且随着超声波功率的提高漏镀现象逐步消失。但超声波的加入强度和时机十分关键, 当开始时即无超声波或加入较低强度的超声波, 在 15min 内表面裂纹最多(图 2a), 化学镀的过程需要经历以下几个阶段: 第一阶段是溶液中 Cu^{2+} 向基体表面的迁移; 第二阶段 Cu^{2+} 在基体表面的吸附; 第三阶段 Cu^{2+} 的沉积。而超声波的加入可以明显提高第一阶段的迁移速度, 但也会破坏第二阶段的吸附量, 而在化学镀的初始阶段, Cu^{2+} 的吸附占主要作用, 一旦表面形成了金属层, 其迁移速度将其主导作用, 因此当加入的超声波在 60% 时(图 2b), 表面裂纹明显增多, 而随着强度的增强, 迁移速度将明显加快, 镀速将增加, 裂纹被后续的镀层所覆盖(图 2c)。而复合工艺针对化学镀的各阶段的特点, 既能保证 Cu^{2+} 的吸附, 又能保证 Cu^{2+} 的迁移, 使得镀层无论在厚度上还是在质量上都能达到最佳(图 2d)。

2 2 超声波加载对化学镀铜镀速的影响

基体采用 2 1 中的复合工艺制备的泡沫金属, 即在已获得均匀化学镀铜层的基础上分别在超声波 0%, 40%, 60%, 100% 功率条件下, 施镀 1, 2, 4, 6,

8min, 考察超声波对镀速(单位时间的增重率)的影响, 这就排除了活化钯核的影响。其结果见图 3 所示。

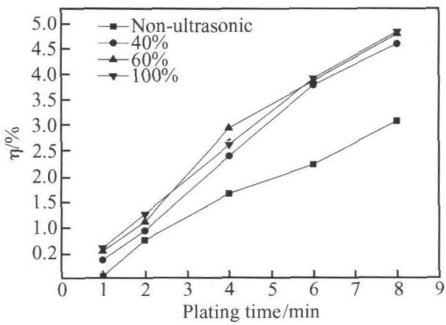


图 3 施镀时间与增重的关系

Fig 3 Relationship between plating time and mass increased

由图 3 可见, 直接在泡沫铜上施镀, 超声波的加入将明显加快化学镀铜的速度, 这是由于超声波空化时所形成的微小气泡一方面增加了两相间的接触面积, 有利于反应的发生, 另一方面超声波空化所产生的高速微射流强化了溶液的搅拌作用, 加强了离子的运输能力, 减小了分散层厚度和浓度梯度, 镀液被“激活”。

由图 3 明显可见不加超声波时施镀 1min 无铜层新增,其诱导期为 1~ 2min。而加入超声波,在施镀 1 分钟时不论超声波功率如何均有铜层增厚,且随超声波功率增加,铜层增厚量加大。这进一步说明了图 2 中,在当聚氨酯泡沫仅在钽活化情况下直接加超声波镀,比预镀 5min 后加超声波镀速要慢,原因是钽核被超声波震掉。由图 3 还可看出在施镀时间相同的情况下,随超声波功率的增大,镀层增重加大,在超声波功率 40% 以前镀速明显增大,但在 40% ~ 100% 功率之间随功率增加,镀层增重率增加缓慢。

3 结论

- (1) 镀铜层连续相一旦形成,超声波对镀液的“激活”作用能明显提高镀速,随超声波功率增加镀速提高,但超声波功率超过 40% ,镀层厚度增加缓慢。
- (2) 当在聚氨酯泡沫上经钽核活化后进行化学镀铜时,初始阶段便直接施加超声波,由于钽核被震掉而减慢初期铜层的形成。
- (3) 初始阶段不加超声波直接进行化学镀铜,即预

镀 5min 后施加 100% 的超声波的“复合工艺”可大大提高镀层的质量及镀速。
(4) 加载超声波能提高镀层的连续性,减小漏镀现象及表面的裂纹产生。

参考文献

[1] ASHBY M F, EVANS A G, FLECK N A, et al. Metal foams: a design guide [M]. Oxford : Butterworth- Heinermann, 2000.
[2] 罗远辉. 泡沫铜制备工艺研究[J]. 有色金属, 2002, 11(4) : 17- 20.
[3] 荆慧, 吕广庶. 聚氨酯泡沫化学镀的前处理工艺的改进[J]. 电镀与涂饰, 2005, 11: 12- 14.
[4] BANHART J. Manufacture, characterisation and application of cellular metals and metal foams [J]. Progress in Materials Science, 2001, 46(2) : 559- 632.

收稿日期: 2007-08-02; 修订日期: 2007-12-21
作者简介: 赵鹏(1981—), 男, 在读硕士研究生, 助理工程师, 主要从事泡沫金属的研制及应用开发工作, 联系地址: 北京市学院南路 76 号中国钢研科技集团公司 4# 信箱(100081)。E-mail: ciliuti@sina.com

(上接第 22 页)

表 9 40CrMnSiMoVA 棒材和锻材裂纹扩展速率(da/ dN) 分布检验
Table 9 Distribution examination of crack growth rate (da/ dN) for 40CrMnSiMoVA bar and forging

No	1	2	3	4	5	6	7
Crack length / mm	35	36	37	38	39	40	41
t distribution examination value	5. 2849	5. 6781	5. 7941	6. 0144	6. 3743	6. 8701	7. 1841
F distribution examination value	0. 8765	1. 0944	1. 8401	3. 5155	3. 4285	2. 4229	1. 4504

5 结论

- (1) 无论是棒材还是锻材, 其裂纹扩展速率和寿命均随着裂纹的增加而增加, 在裂纹扩展初期, 棒材的寿命稍小于锻材, 但由于棒材的裂纹扩展速率稍大于锻材, 导致了在裂纹扩展末期棒材的寿命远小于锻材。
- (2) 无论是棒材还是锻材, 其裂纹扩展寿命的分散性均随着裂纹长度的增加而减小, 锻材的分散性比棒材的分散性减小得慢, 但从总体分析, 棒材的分散性小于锻材的分散性。
- (3) 无论是棒材还是锻材, 其裂纹扩展速率的均值均随裂纹长度的增加而增加, 棒材的均值普遍大于锻材的均值, 其分散性先随着裂纹长度的增加而减小, 达到一定程度后, 随裂纹长度的增加而增加, 锻材的分散性大于棒材。
- (4) 但从统计意义上进行分布假设检验, 可以得到以下结论: 对于裂纹扩展寿命, 棒材和锻材的方差在

置信水平为 0. 05 时, 有显著性差异; 在置信水平为 0. 02 时, 无显著性差异; 对于裂纹扩展速率, 棒材和锻材的方差无显著性差异, 但其均值有显著性差异。

参考文献

[1] 中国航空材料手册编辑委员会. 中国航空材料手册[M]. 北京: 中国标准出版社, 1998, 305—384.
[2] GB/ T 6398—1996, 金属材料疲劳裂纹扩展速率试验方法[S].
[3] 高镇同. 疲劳应用统计学[M]. 北京: 国防工业出版社, 1986.

基金项目: 云南省教育厅基金资助项目(9612062)
收稿日期: 2007-05-30; 修订日期: 2007-09-10
作者简介: 李淑兰(1957—), 女, 副教授, 主要研究方向为材料的力学性能及其可靠性研究, 参与国家自然科学基金、云南省科技厅基金项目的研究, 主持云南省教育厅基金项目 2 项。联系地址: 昆明市白龙寺 296 号昆明理工大学化学工程学院过程装备与控制工程系(650224)。E-mail: lishulany@ 126. com