

文章编号: 1000-324X(2004)03-0647-06

化学镀 Ni-P-SiC 复合镀层的研究

俞世俊, 宋力昕, 黄银松, 赵荣根, 胡行方

(中国科学院上海硅酸盐研究所特种无机材料研究与发展中心, 上海 200050)

摘 要: 采用化学复合镀工艺, 成功地制备出了不同颗粒含量的 Ni-P-SiC 复合镀层, SiC 颗粒均匀分布于镍磷合金基质中. 复合镀层的镀态硬度随颗粒的复合量增加成线性上升; 经 400°C, 1h 热处理后, 复合镀层硬度得到进一步提高, 最大硬度为 $HV_{50}1435$. 磨损试验表明, 400°C, 1h 热处理后, 复合镀层磨损率只有相同磷含量镍磷镀层的 30%, 其耐磨性能比中碳钢提高了近一个数量级.

关 键 词: 化学镀; 复合镀层; 耐磨性能

中图分类号: TB 43 **文献标识码:** A

1 引言

化学镀是在没有外加电流的情况下, 直接利用还原剂在试件表面发生催化还原反应沉积出金属镀层的方法. 与传统电镀等方法相比, 化学镀具有在复杂工件表面形成厚度均匀、键合强度高、晶粒细、无孔、耐磨耐腐蚀性能好的镀层, 并且还能够非金属以及半导体上沉积等特点, 在很多领域得到了广泛应用^[1~4]. 在化学镀的基础上同时沉积某种固体颗粒而形成的化学复合镀层, 不仅具有化学镀普通涂层的优异特性, 而且兼有分散相微粒的特性, 从而赋予化学复合镀层优良的综合性能^[5~10]. 镍磷化学镀层是化学镀中应用较广的一种重要涂层, 为了进一步提高镍磷化学镀层的硬度和耐磨性能, 本文采用化学复合镀工艺, 对 SiC 颗粒与镍磷复合镀层的制备工艺、镀层结构及其耐磨性能进行了研究.

2 实验材料与方法

2.1 实验原料与镀液组成

实验使用的 SiC 粉体平均粒径为 5 μ m; 表面活性剂为四甲基癸炔乙二醇 (2,4,7,9-Tetramethyl-5-decyne-4,7-diol ethoxylate, Aldrich 461202); 基体材料选用 C45# 碳钢. 基本镀液组成及化学镀操作条件如表 1.

复合镀前, SiC 粉体用 1:1 盐酸溶液浸洗 12h 以去除可能的金属杂质, 然后用去离子水洗至中性, 烘干备用. 基体材料经打磨、丙酮除油、碱液除油、酸洗活化等预处理, 每一步后都用去离子水冲洗. 复合镀浴温度为 88 \pm 0.5°C, 磁力搅拌避免 SiC 粉体在重力作用下发生沉降, 以 1:1 $\text{NH}_3\cdot\text{H}_2\text{O}$ 调整镀液的 pH 值在 4.8 \pm 0.1.

收稿日期: 2003-05-23, 收到修改稿日期: 2003-06-27

作者简介: 俞世俊 (1977-), 男, 硕士研究生. E-mail: shijunyu@hotmail.com

表 1 化学镀浴基本组成

Table 1 Chemical compositions of electroless plating bath

$\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	$\text{NaH}_2\text{PO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$	Lactic Acid	$\text{CH}_3\text{COONa} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	Thiourea	pH
$/\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$	$/\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$	$/\text{mL} \cdot \text{L}^{-1}$	$/\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$	$/\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$	
26~30	24~28	20~25	30~35	2~4	4.8 ± 0.1

2.2 镀层表征与性能测试

采用 JSM-6700F 扫描电镜观察镀层的表面形貌, INCA Energy 能谱仪 (EDS) 测定涂层中磷含量, D/max 2550V 型 X 射线衍射仪 (XRD) 分析镀层的相组成及热处理后的结构变化; SiC 粒子在复合镀层中的体积分数由图像分析软件 (Leica Qwin) 确定。

采用 HX-1000 型维氏硬度计测量镀层的显微硬度, 所用载荷为 50g. 摩擦磨损试验在 Optimal SRV 高温磨损试验机上进行, 配副材料为 $\phi 10\text{mm}$ 的铬钢球. 试验条件为: 室温 (27°C), 干摩擦, 载荷为 5N.

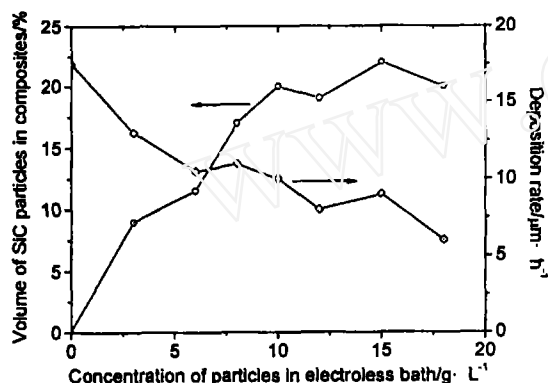


图 1 镀浴中 SiC 添加量对其复合量及沉积速率的影响

Fig. 1 Influence of SiC particle concentration in bath on deposition rate and SiC volume fraction in composite coatings

达到饱和 (大约 22vol%). 不同颗粒浓度下得到的复合镀层见图 2. 从图中可以看出, SiC 颗粒均匀分布于镍磷基质中。

3.2 复合镀层的组成与结构

虽然 EDS 半定量分析结果确认碳化硅的共沉积没有改变镀层中镍磷的相对组成, 各镀层中镍磷质量比接近 ($\text{Ni}/\text{P} \approx 94.25/5.75$), 但是, SiC 的共沉积却改变了镀层的结晶状态, 复合镀层中相对于镍的另外两个典型衍射峰 ($\text{Ni}(200)$ 和 $\text{Ni}(220)$) 隐约出现 (见图 3)。

Ni-P-SiC 复合镀层在氮气气氛中经过不同温度 1h 热处理后的 XRD 图谱如图 4 所示. 经 200°C , 1h 热处理后, 复合镀层结构没有出现明显的变化; 经 300°C 处理后, 除晶态 SiC

3 结果和讨论

3.1 粉体添加量对沉积速度和镀层中 SiC 复合量的影响

镀浴中 SiC 颗粒添加量与复合镀层沉积速率以及 SiC 颗粒的复合量的关系见图 1. 从图中可以看出, 随着镀浴中 SiC 浓度的增加, 镀层沉积速率下降; 当镀液中 SiC 超过 15g/L 时, 沉积速率下降到 $10\mu\text{m/h}$ 以下. 这是由于 SiC 颗粒的加入, 试件的表面部分地被其吸附的颗粒覆盖, 使得其表面的活性催化点相对减少的缘故. 另外, 复合镀层中的 SiC 颗粒复合量先随着镀浴中粉体添加量增加而上升, 当镀浴中 SiC 浓度达到 12g/L 时, 颗粒的复合量将不再变化而

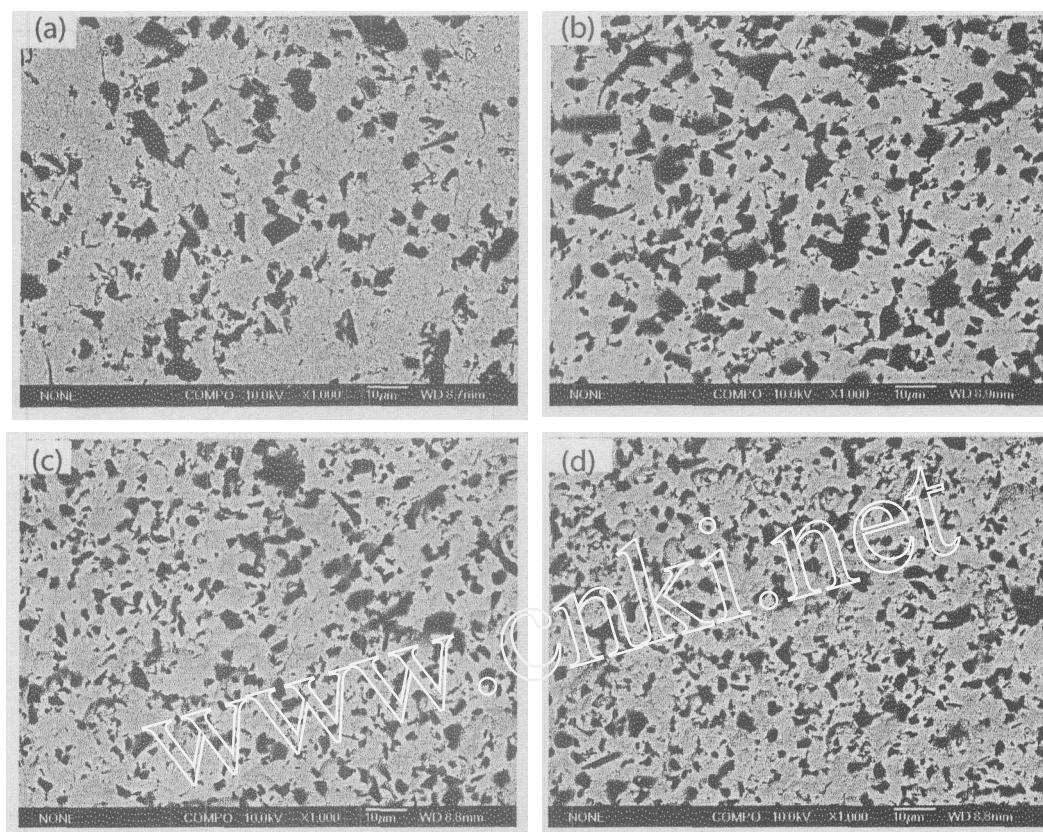


图 2 化学镀镍磷-碳化硅复合镀层表面形貌

Fig. 2 Morphologies of EN-SiC composite coatings prepared with different concentration of SiC particles in plating bath

(a) 3g/L; (b) 6g/L; (c) 10g/L; (d) 15g/L

晶粒的衍射峰外, 对应于其它晶相结构的衍射峰更加明显, 表明镀层组织结构开始发生变化; 经 350°C 热处理后的镀层中可以观察到 Ni_3P 晶相析出; 经 400°C 热处理后, 镀层析晶明显, 与金属镍及 Ni_3P 合金对应的主要衍射峰强度增加且尖锐化; 更高温度热处理后 (500°C), 析晶长大现象更为明显, 结晶也趋于完整, 相应衍射峰强度进一步增加。

3.3 复合镀层显微硬度

3.3.1 硬度与 SiC 复合量关系

化学复合镀 Ni-P-SiC 镀层的显微硬度与镀层中 SiC 含量间的关系见图 5。镀层的硬度随着 SiC 颗粒的复合量增加而增大。这主要是由于随着 SiC 颗粒的加入, 悬浮

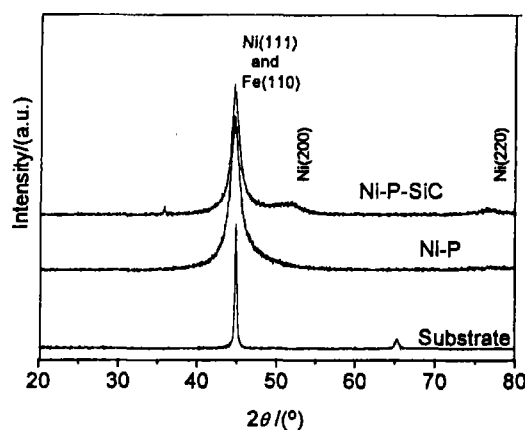


图 3 复合镀 Ni-P 及 Ni-P-SiC 涂层的 XRD 分析

Fig. 3 XRD patterns of as-deposited Ni-P and Ni-P-SiC coatings

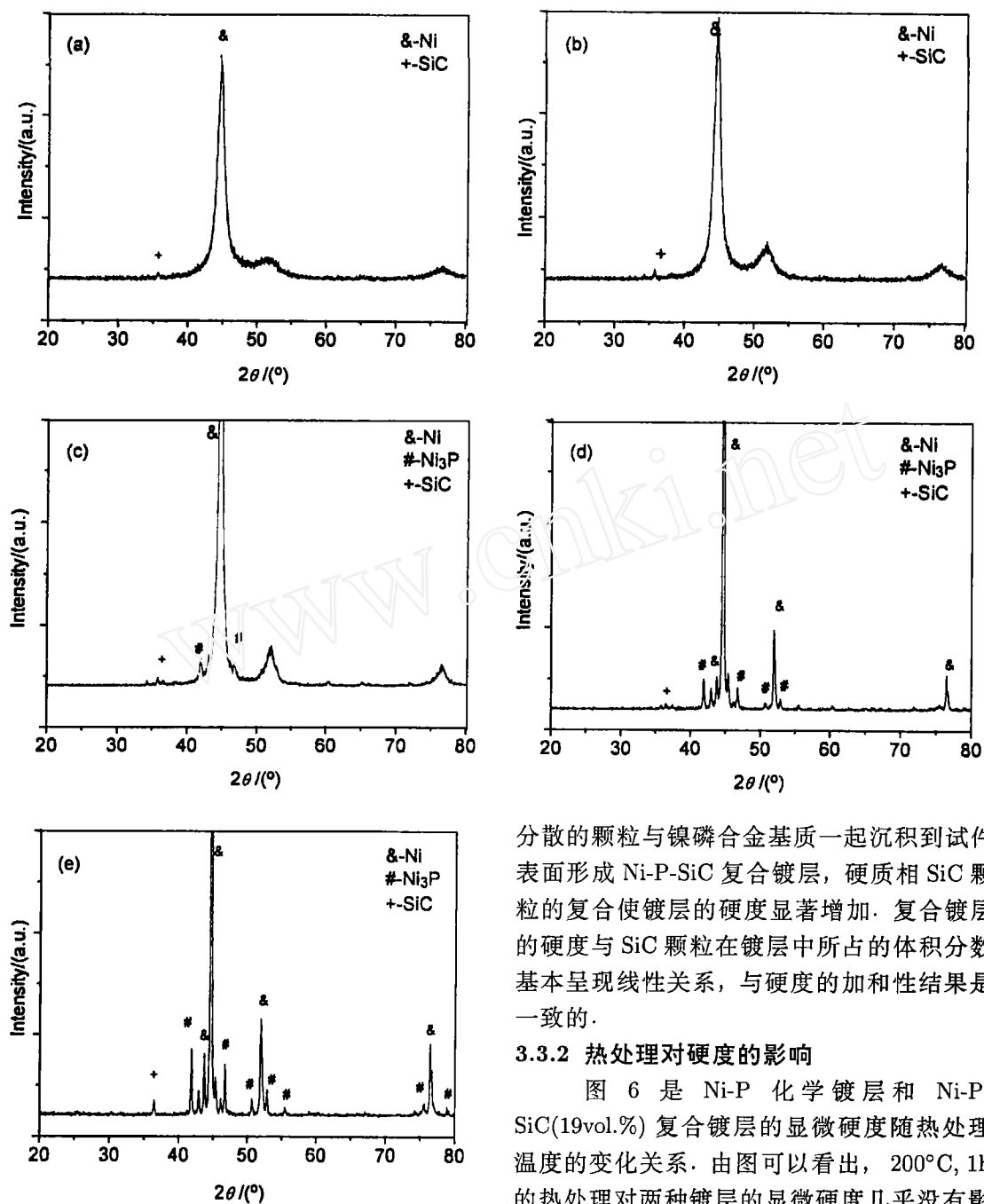


图 4 热处理对镍磷-碳化硅化学复合镀层的影响
Fig. 4 Heat-treatment effect on the structure of EN-SiC composite coatings

(a) 200°C; (b) 300°C; (c) 350°C; (d) 400°C; (e) 500°C

增加了镀层塑性变形滑移的阻力, 起到沉淀硬化作用而提高了镀层的硬度; Ni-P-SiC 复合镀层中的 SiC 颗粒与镍磷基质为机械结合, 既保持着基质的沉淀硬化作用, 同时具有高硬度

分散的颗粒与镍磷合金基质一起沉积到试件表面形成 Ni-P-SiC 复合镀层, 硬质相 SiC 颗粒的复合使镀层的硬度显著增加. 复合镀层的硬度与 SiC 颗粒在镀层中所占的体积分数基本呈现线性关系, 与硬度的加和性结果是一致的.

3.3.2 热处理对硬度的影响

图 6 是 Ni-P 化学镀层和 Ni-P-SiC(19vol.%) 复合镀层的显微硬度随热处理温度的变化关系. 由图可以看出, 200°C, 1h 的热处理对两种镀层的显微硬度几乎没有影响; 此后随着热处理温度的升高, 镀层硬度增加, 当热处理温度为 400°C 时, 两种镀层都达到最大硬度, HV_{50} 分别为 1050 和 1435. 这是因为一定温度下析出第二相 Ni₃P(图 4),

SiC 颗粒产生的弥散强化作用, 所以相同温度热处理后, 复合镀层的硬度比镍磷镀层高. 另外, 热处理温度 $>400^{\circ}\text{C}$, Ni_3P 进一步析出, 然后聚集粗化, 晶粒长大, 涂层软化, 从而硬度下降 [5]; 复合镀层硬度下降较为缓慢, 可能因为 SiC 颗粒阻碍了 Ni_3P 晶粒进一步长大和聚集粗化.

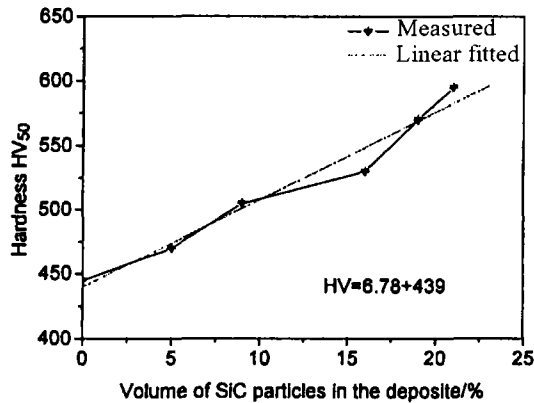


图 5 Ni-P-SiC 镀层镀态硬度与 SiC 复合量的关系
Fig. 5 Relation of hardness and SiC volume content for Ni-P-SiC composite coatings as deposited

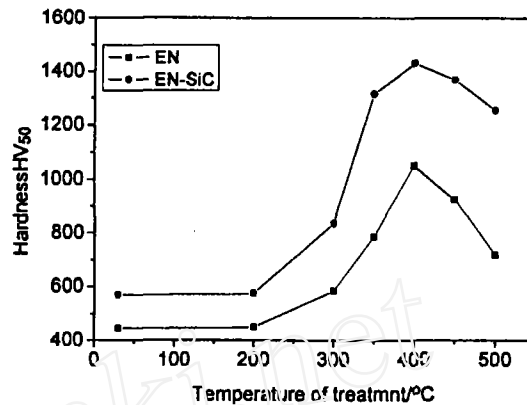


图 6 热处理对镀层显微硬度的影响
Fig. 6 Influence of heat-treatment on the micro-hardness of the coatings

3.4 耐磨性能

氮气气氛中经 400°C , 1h 等温热处理后的化学镀 Ni-P 及 Ni-P-SiC 镀层与铬钢对磨时的摩擦磨损结果见表 2. 热处理后的复合镀层磨损率只有相同磷含量镍磷镀层的 30%, 中碳钢的 10.6%; 也就是说, 复合镀层耐磨性能比中碳钢提高了近一个数量级. Ni-P-SiC 复合镀层比一般镀层耐磨的根本原因, 可以认为是复合的硬相颗粒相起了防止粘着和承受对磨面施加载荷的作用 [8].

表 2 化学镀 Ni-P 及 Ni-P-SiC 镀层的磨损性能
Table 2 Wear resistance of EN and EN-SiC coatings

	Mild steel	Ni-P	Ni-P-SiC(19vol.%)
Hardness (HV_{50})	215	1050	1435
Average friction coefficient	0.33	0.33	0.37
Wear rate/ $10^{-6}\text{mm}^3\cdot\text{N}^{-1}\cdot\text{m}^{-1}$	13.5	4.63	1.43

4 结论

Ni-P-SiC 复合镀层中颗粒复合量随着镀浴中 SiC 颗粒添加量的增加而增大, 当 SiC 颗粒浓度达到 12g/L 时, 颗粒的复合量将不再明显增大, 而趋于饱和 (约 22vol%). 复合的 SiC 颗粒均匀分布于 Ni-P 合金基质中. 硬相颗粒的复合大大提高了镀层硬度, Ni-P-SiC 复合镀层的硬度与颗粒复合量成线性关系. 由于硬质 SiC 颗粒的弥散强化作用以及热处理后 Ni_3P 晶相的析晶强化作用, 400°C , 1h 热处理后的 Ni-P-SiC 复合镀层最大硬度为 1435, 磨损率只有相同磷含量的镍磷镀层的 30%, 其耐磨性能比中碳钢提高了近一个数量级.

参考文献

- [1] Glenn O. Mallory, Juan B. Hajdu, *Electroless Plating: Fundamentals and Applications*, Reprint Edition, New York, Noyes Publications/William Andrew Publishing, LLC, 2000.
- [2] 姜晓霞, 沈伟著. 化学镀理论及实践, 第1版, 北京, 国防工业出版社, 2000. 181-182.
- [3] Don Baudrand, Brad Durkin. *Metal Finishing*, 1998, (5): 20-24.
- [4] Apachitei I, Duszczek J. *Surface and Coatings Technology*, 2000, (132): 89-98.
- [5] Grosjean A, Rezrazi M. *Surface & Coatings Technology*, 2001 (137): 92-96.
- [6] Hamid Z A, El-Adly R A. *Plating & Surface Finishing*, May 1999, (5): 136-139.
- [7] Bozzini B, Boniardi M. *International Journal of Materials and Product Technology*, 2001, 16 (6-7): 626-641.
- [8] Grosjean A, Rezrazi M, Bercot P. *Surface and Coatings Technology*, 2000, (130): 252-256.
- [9] Zhang Y Z, Wu Y Y, Sun K N. *Journal of Materials Science Letters*, 1998, (17): 119-122.

Electroless Ni-P-SiC Composite Coating

YU Shi-Jun, SONG Li-Xin, HUANG Yin-Song, ZHAO Rong-Gen, HU Xing-Fang

(Research and Development Center of Special Inorganic Materials of Shanghai Institute of Ceramics, Chinese Academy of Sciences, Shanghai 200050, China)

Abstract: A series of Ni-P-SiC composite coatings were successfully prepared by electroless plating process. Up to 22vol% SiC particles can be uniformly distributed in Ni-P matrix. It was found that hardness linearly increases with the SiC particles co-deposition in the as-deposited coatings. Heat-treatment can improve the coating properties, i.e. in the conditions 400°C with 1h treated, Ni-P-SiC coating shows the highest hardness of HV_{50} 1435. Wear tests show that electroless Ni-P-SiC exhibits good wear resistant property. The wear rate is only 30% of that of Ni-P coating and 10% of mild steel substrate, respectively.

Key words electroless plating; composite coatings; wear resistant property