# 镍基纳米$(SiC)_P$化学复合镀层的研究

宿辉[1]，张兆国[2]，尹志娟[1]
(1.黑龙江工程学院，哈尔滨 150050；2.东北农业大学，哈尔滨 150030)

[摘 要] 为了进一步提高化学复合镀层的性能，采用纳米级$(SiC)_P$制备出了Ni-P-纳米$(SiC)_P$化学复合镀层，研究了各工艺条件对镀层性能的影响，同时观察了镀层形貌，测试了镀层的成分、性能，并与常见的Ni-P镀层、Ni-P-$(SiC)_P$镀层进行了比较。实验结果表明：当pH4.5，$T=(85\pm1)$ ℃时，镀液的镀速最快，镍磷沉积量最大，所获得的镀层均匀、致密、硬度高，耐磨性能好，500 ℃热处理后硬度可达到HV1337。

[关键词] 纳米$(SiC)_P$；化学复合镀层；温度；pH；硬度
[中图分类号]TG174.44 [文献标识码]A [文章编号]1001-3660(2010)02-0055-03

# Study on Electroless Nickel-based Nano-$(SiC)_P$ Composite Coating

*XU Hui*[1], *ZHANG Zhao-guo*[2], *YIN Zhi-juan*[1]
(1. Heilongjiang Institute Technology, Harbin 150050, China;
2. Engineering Institute of Northeast Agricultural University, Harbin 150030, China)

[**Abstract**] In order to further improve the properties of electroless composite coating, the Ni-P-$(SiC)_p$ electroless composite plating added nano-$(SiC)_p$ was prepared and technical conditions of coating were studied. The micro-morphology of the coating was observed. The composition and properties of the coating were tested. It was compared with Ni-P coating and Ni-P- $(SiC)_P$ coating. The results show that the deposition rate is the fastest and the deposition is the largest, when the pH= 4.5, T=85±1℃ . The prepared coating is uniform, compact, high hardness, and has good wear resistance. The hardness of the composite coating is 1337HV after 500℃ heat treatment.

[**Key words**] nano-$(SiC)_P$; electroless composite coating; temperature; pH; hardness

化学复合镀是在化学镀基础上发展起来的一种表面处理技术，其通过化学方法将不溶性的固体颗粒与金属镀层共沉积至基体表面，形成具有特殊性能的复合镀层[1-2]。复合镀层在保持原有金属基体性质的基础上，兼有复合相的特征，这使复合镀层的功能具有相当的自由度，在一定程度上赋予了人们控制材料性能的主动性[3-4]。但由于加入的固体颗粒多为微米级，其性能不能满足科技飞速发展的要求，应用范围受到了一定限制。近年来，随着纳米材料与科技的发展，国内外掀起了纳米化学复合镀的研究热潮。$(SiC)_P$是一种性能优良的非氧化物陶瓷材料，具有高强度、高弹性模量、耐磨、耐高温、耐腐蚀等优点[5-8]，被广泛地用作第二相粒子来制备金属基化学复合镀层。本实验采用纳米级$(SiC)_P$制备Ni-P-纳米$(SiC)_P$化学复合镀层，研究工艺参数等对沉积速度影响，并对镀层性能进行测试。

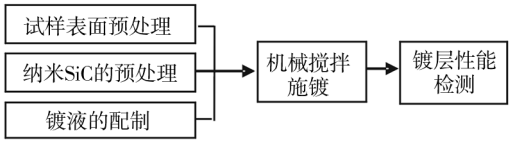
## 1 实 验

### 1.1 试剂与原料

实验所使用的纳米$(SiC)_P$是采用激光诱导法制备的，主要为α-$(SiC)_P$，平均粒度约为30 nm.；所用试剂主要有硫酸镍($NiSO_4 \cdot 6H_2O$)、次亚磷酸钠($NaH_2PO_2 \cdot H_2O$)、柠檬酸钠、乳酸、聚乙烯醇等，均为分析纯；金属基体试样为1 cm×1 cm×1 cm的Q235钢。

### 1.2 复合镀的工艺流程及测试方法

复合镀的工艺流程为：




[收稿日期]2009-10-27；[修订日期]2010-02-08
[基金项目]黑龙江省科技攻关项目(GC06A208)；黑龙江省教育厅项目(11521029)
[作者简介]宿辉(1971－)，女，山东省莱州人，博士，副教授，主要研究方向为纳米、微米陶瓷材料。

测试方法：镀层的形貌采用日立 S-570 型扫描电子显微镜测定；成分采用美国 KYKY 型能谱仪测定；HX-100 型显微硬度计进行测试镀层硬度，所加载荷为 25 N，时间为 15 s；镀速采用施镀时间($T$)，施镀面积 $S$ 质量的增加量 $\Delta m$ 表示，即 $v=\Delta m/(S\times T)$。耐磨性实验选取厚度为 1.5 mm 的 A3 钢板为试样，在 MM-200 摩擦磨损机上进行测试。试验参数为：载荷 20 N，转数 200 r/min，磨损时间 10 min。

## 2　实验结果与讨论

### 2.1　施镀条件的确定

#### 2.1.1　温度对沉积速度的影响

温度是影响镀层沉积速度的重要因素，由图 1 可见，沉积速度出现先增加再降低的趋势，这是由于随温度的升高，镀液中粒子的运动速度加快，与基体表面的碰撞作用增强，并使基体表面的催化活性点数目增加，加速金属离子的沉积，使反应速度加快。但如果温度再升高，镀液就会很容易分解，镀液中出现大量的气泡，所制备镀层变的疏松、多孔，质量差，镀速出现下降的趋势。因此，最佳温度确定为(85±1)℃。

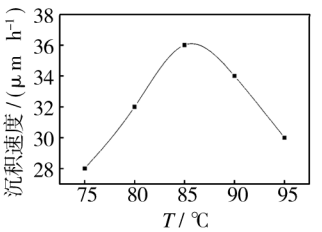



图 1　温度对沉积速度的影响

Fig. 1 Effect of the plating temperature on deposition speed

#### 2.1.2　pH 值对沉积速度的影响

镀液中 $H^+$ 含量也是影响沉积速度的重要参数之一。选择合适的 pH 值范围对获得较适宜的沉积速度是很重要的。随着镀液 pH 值的提高，沉积速度加快，亚磷酸盐的溶解度降低，容易引起镀液的自分解发生，如果镀液 pH 值过高，则次磷酸盐氧化成亚磷酸盐的反应加快，而催化反应转化为自发性反应，使镀液很快失效，见图 2。pH 值增加，镀层中磷含量有所下降，pH 值太低又反应无法进行。所以实验把 pH 值范围控制在 4.5～5.0 之间，最佳 pH 值为 4.5。

### 2.2　镀层的形貌和成分

采用上述实验确定的最佳反应条件，制备 Ni-P-$(Ni/SiC)_P$ 镀层，其形貌与成分见图 3，4。由 SEM 照片可见，Ni-P-$(Ni/SiC)_P$ 镀层均匀、致密；由 EDS 谱可见，镀层中沉积了较多的 Ni，P，Si。这也预示着 Ni-P-$(Ni/SiC)_P$ 镀层具有较高的硬度及耐磨性。

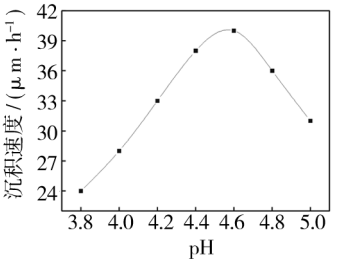



图 2　pH 对沉积速度的影响

Fig. 2 Effect of the pH value on deposition speed

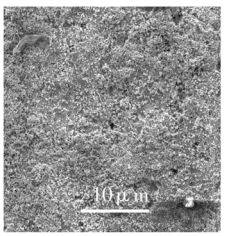



图 3　Ni-P-(SiC)P 镀层的 SEM

Fig. 3 SEM of Ni-P-(SiC)P coatings

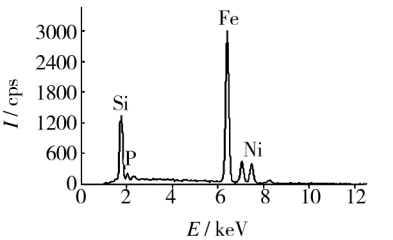



图 4　Ni-P-(SiC)P 镀层的 EDS

Fig. 4 EDS of Ni-P-(SiC)P coatings

### 2.3　镀层的性能检测

#### 2.3.1　镀层的硬度

分别对热处理前及不同热处理温度下 Ni-P-纳米$(SiC)_P$镀层的硬度进行了测量，并与常见 Ni-P 镀层、Ni-P-$(SiC)_P$镀层进行了比较，测试结果见表 1。镀层在镀态的情况下，平均显微硬度已经达到 HV975，而 500 ℃热处理后硬度可达到 HV1 337。这是由于热处理后 Ni-P 从过饱和固溶体中析出，弥散分布在镍基固溶体中，增加了镀层塑性变形的阻力，同时$(SiC)_P$ 镶嵌在镀层中，使晶格的位错密度增大，硬质微粒的弥散强化作用更明显，从而使镀层的硬度明显提高。但当温度过高时，$(SiC)_P$ 分解为 Si，C 并向基体中扩散，而硅为强石墨化元素，当其固溶于铁基体中后，一方面降低 C 在 Fe 中的扩散系数而阻止 C 向远离基体扩散，使 C 在粒子周围富集，另一方面大大降低 C 在 Fe 中的溶解度，因而过饱和的 C 以石墨的形式析出，所以在$(SiC)_P$ 周围形成了类似灰口铸铁的片状石墨与铁素体的共晶组织。这种组织在材料中形成了软点，因而降低了材料的硬度。

表 1　热处理温度对试件硬度的影响

Tab. 1 Effect of heat-treatment temperature on hardness of coatings

| 温度/K | 硬度 HV | | |
|---|---|---|---|
| | Ni-P 镀层 | Ni-P-$(SiC)_P$ 镀层 | Ni-P-纳米$(SiC)_P$ 镀层 |
| 热处理前 | 635 | 851 | 975 |
| 573 | 721 | 925 | 1 125 |
| 673 | 815 | 1 076 | 1 251 |
| 773 | 997 | 1 123 | 1 337 |
| 873 | 952 | 1 078 | 1 298 |
| 1 073 | 813 | 948 | 1 152 |

### 2.3.2　镀层的耐磨性

分别对不同$(SiC)_P$浓度的镀层进行热处理前后的耐磨性实验，选择最佳热处理温度 500 ℃，测试结果见图 7。

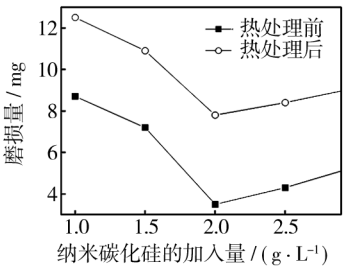



图 5　SiC 纳米含量对试件磨损量的影响

Fig. 5 Effect of nano-$(SiC)_P$ content on wear of specimen

由图 5 可知，500℃热处理后纳米复合镀层的磨损量小于镀态复合镀层，镀层的磨损量随纳米粉体含量增加而减少。热处理后纳米 SiC 含量为 2.0 g/L 时，耐磨性比镀态下复合镀层提高了近 4 倍。这是因为随着镀液中$(SiC)_P$含量的增加，镀层中$(SiC)_P$含量增加，加强了对镀层金属的弥散强化作用，使镀层的硬度增加，耐磨性也随之增加。镀层热处理后，发生了晶型转变，镀层组织由非晶态变为晶态，这一转变，提高了镀层的硬度，使耐磨性也随之提高。然而增加到一定程度时，SiC 颗粒在镀层中出现聚集现象，并且镀层中孔洞与疏松增多，从而使耐磨性降低。

## 3　结 论

研究了 Ni-P-纳米$(SiC)_P$化学复合镀层，得出以下主要结论：

1）温度、pH 值对镀层的沉积速率有较大的影响。本实验的最佳施镀工艺参数 pH4.5，温度(85±1) ℃。

2）热处理温度对 Ni-P-纳米$(SiC)_P$化学复合镀层硬度较大影响，当热处理温度为 500 ℃时，镀层的硬度达到最大值 HV1 337。

3）Ni-P-纳米$(SiC)_P$镀层均匀、致密，Ni，P，Si 沉积量大。

4）与常见 Ni-P 镀层、Ni-P-$(SiC)_P$镀层相比较，Ni-P-纳米$(SiC)_P$镀层的磨损量低，耐磨性高。

[ 参　考　文　献 ]

[1] 李宁，袁国伟，黎德育. 化学镀镍基合金理论与技术[M]. 哈尔滨：哈尔滨工业大学出版，2000.

[2] 闫洪. 现代化学镀镍和复合镀新技术[M]. 北京：国防工业出版社，1999.

[3] 白晓军. 耐磨 Ni-SiC 复合镀层的研制及应用[J]. 表面技术 2004，23(4)：56－61.

[4] 宿辉，曹茂盛. 纳米粒子化学复合镀的研究进展. 电镀与精饰. 2004，(2)：12－15.

[5] 胡三媛，关永峰，徐方超. Ni-P-SiC 复合镀工艺的优化[J]. 中国农业大学学报，2002，7(4)：39－42.

[6] 邹刚，谢华. Ni-P-纳米 SiC 化学复合镀工艺的优化[J]. 机械工程材料. 2008，15(2)：12－15.

[7] 高加强. 超细 SiC 对 Ni-P 化学合金镀层组织结构的影响[J]. 机械工程材料，2006，(7)：33－36.

[8] Sorkhabi Ashassi H，Rafizadeh S H. Effect of Coating Time and Heat Treatment on Structures and Corrosion Characteristics of Electroless Ni－P Alloy Deposits [J]. Surface and Coatings Technolgy. 2004，176：318－326.