

加入纳米金刚石对铜基体上 Ni-P 化学镀层性能的影响

毕晓勤, 王琦

(河南工业大学 材料科学与工程学院, 郑州 450001)

[摘要] 为增强化学镀 Ni-P 镀层的性能,以纯铜为基体,在镀液中加入纳米金刚石,共沉积 Ni-P/纳米金刚石复合镀层,研究了纳米金刚石的加入对镀层性能的影响。结果表明:纳米金刚石质量浓度为 12 g/L 时,获得的镀层质量较好;纳米金刚石的加入大大提高了镀层的摩擦磨损性能和耐腐蚀性能。

[关键词] 纳米金刚石; Ni-P 镀层; 摩擦磨损; 耐腐蚀

[中图分类号] TQ153.2

[文献标识码] A

[文章编号] 1001-3660(2013)02-0031-03

Influences of Incorporating with Nano-diamond on Properties of Ni-P Composite Coating on Copper Substrates

BI Xiao-qin, WANG Qi

(College of Materials Science and Engineering, Henan University of Technology, Zhengzhou 450001, China)

[Abstract] Adding nano-diamond in the plating solution, Ni-P/nano-diamond electroless coating was prepared on copper using electroless plating technology. Properties of the coatings can be improved by incorporating nano-diamond in the nickel plating. The effects of incorporating with nano diamond on properties of Ni-P composite coating were investigated. Research results show that the coating quality is better when the diamond concentration is 12 g/L. The incorporation nano-diamond improves the friction and wear resistance and corrosion resistance of the coating.

[Key words] nano-diamond; Ni-P coating; friction and wear; corrosion resistance

与电镀工艺相比,化学镀具备镀层厚度均匀、设备简单、可在非金属材料表面施镀等优势,有些化学镀层还具有特殊的物化性能。化学镀镍与电镀镍相比,具有许多优点: Ni-P 非晶态结构镀层致密,耐腐蚀性较好,在某些情况下该镀层制品可替代不锈钢使用;镀层硬度高,耐磨性能良好,某些情况下可替代镀硬铬;镀层钎焊性能好,可通过控制磷含量使其为磁性或非磁性等^[1-5]。这使得化学镀镍被广泛应用于电子、汽车、石油和天然气、装饰等诸多行业。

随着科学技术的发展,尤其是纳米技术的兴起,纳米复合镀出现了一个新高潮。纳米金刚石不仅具有一般纳米材料的性质和金刚石的基本性质,还具有某些特性,如化学活性大、德拜温度低、形貌规则、比表面积较大等^[6]。文中以纯铜为基体,研究了引入纳米金刚石对 Ni-P 化学镀层性能的影响。

1 实验

以 15 mm×15 mm×2 mm 纯铜片为基体。镀液主

要成分为:25 g/L 硫酸镍,20 g/L 次亚磷酸钠,15 g/L 柠檬酸钠,15 g/L 无水乙酸钠。配制镀液时,作为还原剂的次亚磷酸钠最后加到镀液中,并调镀液 pH 值至 5。施镀温度为(85±2)℃,施镀时间为 1 h,后续热处理为 400℃×1 h。

铜为难镀基体,施镀前需对其进行活化处理。活化液的主要组成为:20~25 mL/L 乳酸,3~5 mL/L 硫酸,10~15 mL/L 乙醇,10~15 mL/L 表面活性剂。实验中是在常温下活化 4~5 min。

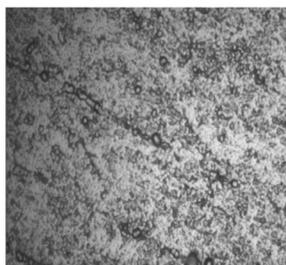
纳米粒子的表面效应使其易发生团聚,较大的比表面积和活性也会让镀液变得极不稳定,因此实验中对纳米粒子进行了分散处理。纳米金刚石悬浮液经超声分散 1 h 后,备用。

利用立式万能摩擦磨损实验机对镀层试样进行耐磨损检测,测定摩擦系数。加载速度为 5 N/s,实验力为 100 N,实验转速为 200 r/min,实验时间为 600 s,对磨材质为 45 钢。

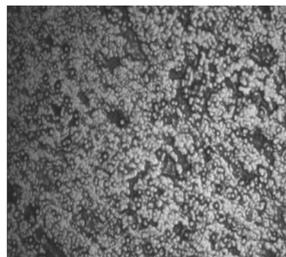
2 结果与分析

2.1 纳米金刚石浓度对镀层显微组织的影响

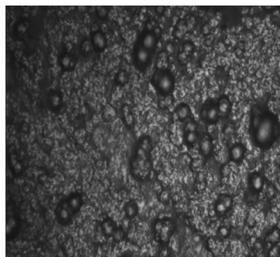
在纳米金刚石质量浓度分别为 4, 12, 20 g/L 的条件下施镀。如图 1 所示, 在 12 g/L 施镀时, 所得镀层具有最佳的表面形貌, 组织均匀、致密, 纳米金刚石颗粒在镀层内分布较均匀, 表面光洁、平整, 无孔洞、毛刺等缺陷; 在较低质量浓度下施镀时, 镀层表面不致密, 光整度稍差, 纳米金刚石颗粒的分布不均匀; 在较高质量浓度下施镀时, 由于纳米金刚石的团聚效应, 镀层表面出现了较大粒度的金刚石, 镀速加快^[7]。



a 纳米金刚石 12 g/L



b 纳米金刚石 4 g/L



c 纳米金刚石 20 g/L

图 1 镀层的表面形貌

Fig. 1 Appearance of the composite coatings

2.2 纳米金刚石对镀层摩擦磨损性能的影响

加入纳米金刚石后所得复合镀层的 XRD 谱图如图 2 所示, 由 XRD 谱图可判断晶体的微观结构。复合镀层主要是非晶态, 这表明金刚石的加入并未改变晶体的微观结构。

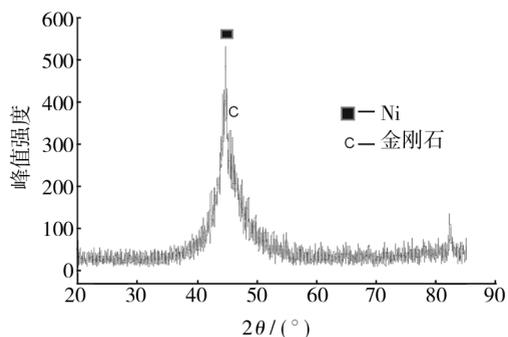


图 2 未经过热处理的复合镀层 XRD 谱图

Fig. 2 XRD patterns of composite coatings without heat-treatment

为提高化学复合镀层的机械和摩擦学性能, 通常对其进行热处理。如图 3 所示, 经热处理的 Ni-P/纳米金刚石复合镀层由先前的非晶结构转变为了典型的结晶状态, 镀层中出现了 Ni_3P 相。作为强化相的 Ni_3P 不断从过饱和固溶体中析出长大, 同时金刚石作为第二相粒子均布在镀层中, 阻碍其位错运动, 进而改变其塑变性能^[8], 使镀层硬度明显升高, 达到 1138HV。

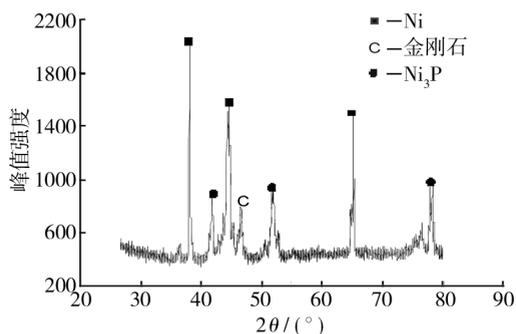


图 3 经过热处理的复合镀层 XRD 谱图

Fig. 3 XRD patterns of composite coatings with heat-treatment

硬度获得提高, 加之有纳米金刚石颗粒作为硬质点, 因此镀层的耐磨性能大大提高。如图 4 所示, 相比于 Ni-P 镀层, Ni-P/纳米金刚石复合镀层的摩擦系数低并且稳定, 没有太大波动。金刚石的存在起到磨削、润滑的作用, 使复合镀层的磨损率降低^[9]。

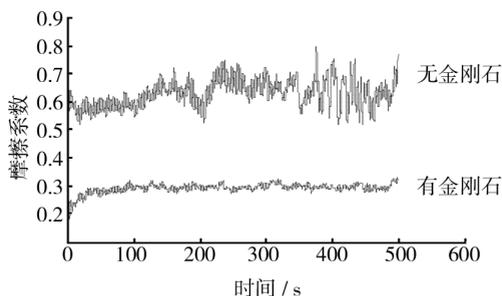


图 4 镀层的摩擦系数对比

Fig. 4 Comparison of friction coefficient of coatings

2.3 纳米金刚石对镀层耐蚀性能的影响

镀层的抗腐蚀性能除与其本身的性质有关外, 还与孔隙率有关^[10]。测定孔隙率所用测试溶液的组分为: $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN}_6)]$ 10 g/L, NaCl 20 g/L。先将镀层表面待测部位用脱脂棉蘸酒精擦拭除油, 洗涤并吹干, 再将浸有上述溶液的滤纸贴在待测部位, 停留 10 min, 揭下滤纸后观察有色斑点 (孔隙直达铜时呈红褐色), 记下斑点数目。测试结果见表 1, 可见厚度相同时, 加入纳米金刚石的镀层与未加金刚石的镀层相比, 孔隙率明显降低。

采用人造海水浸泡法对镀层试样进行耐腐蚀性测试。先配制 pH 值为 6 ~ 6.5 的溶液, 其组分为: NaCl 27 g/L, MgCl_2 6 g/L, CaCl_2 1 g/L, KCl 1 g/L。溶液配

表 1 镀层孔隙率

Tab. 1 Porosity of compound coating

厚度/ μm	孔隙率/(个· cm^{-2})	
	Ni-P	Ni-P/纳米金刚石
10 \pm 1	4.4	2.7
15 \pm 1	3.6	1.8
20 \pm 1	1.3	0

制好后,用蒸馏水稀释 10 倍作为人造海水使用。样品浸泡 48 h 后,观测其腐蚀斑点密度及大小。镀层表面腐蚀斑点数目见表 2。结合表 1、表 2 及实验中的目视观察,发现腐蚀斑点的数目和位置与孔隙基本相符。Ni-P/纳米金刚石复合镀层的腐蚀斑点密度低于 Ni-P 镀层,且越厚,耐蚀性能越好。这是由于纳米颗粒的加入降低了镀层的孔隙率,从而提高了其耐蚀性能^[8]。

表 2 复合镀层腐蚀斑点数目

Tab. 2 Number of composite coating corrosion spots

厚度/ μm	腐蚀斑点/(个· cm^{-2})	
	Ni-P	Ni-P/纳米金刚石
10 \pm 1	5.3	3.1
15 \pm 1	3.6	1.8
20 \pm 1	1.3	0.9

3 结论

1) 纳米金刚石浓度的变化会影响纳米微粒在基体表面的吸附,同时影响复合镀层表面形貌。实验表明,纳米金刚石质量浓度为 12 g/L 时,获得的镀层表面形貌最好。

2) 纳米金刚石的加入未改变镀层的微观结构,在作为第二相提高镀层硬度的同时,也改善了镀层的耐磨损性能。Ni-P/纳米金刚石复合镀层的摩擦系数比

Ni-P 镀层低,并且更为稳定。

3) 纳米金刚石的加入降低了镀层的孔隙率,从而提高了镀层的耐蚀性能。

[参 考 文 献]

- [1] 付传起,王宙,何旭. Ni-P-PTFE 复合镀层工艺及摩擦学行为研究[J]. 润滑与密封,2011,36(5):44—47.
- [2] 周细应,李卫红,徐洲. PTFE 对复合镀层摩擦特性的影响[J]. 润滑与密封,2008,33(8):31—35.
- [3] MALFATTI C F, FERREIRA J, SANTOS C B. Ni-P-SiC Composite Coatings: the Effects of Particles on the Elect Chemical Behavior[J]. Corrosion Science, 2005, 47: 567—580.
- [4] 李晖,谢华,邹刚. Ni-P-纳米 SiC 化学复合镀层组织与性能研究[J]. 表面技术,2009,38(1):37—39.
- [5] 蔡莲淑,程秀,揭晓华,等. Ni-P-SiC(纳米)化学复合镀工艺的研究[J]. 表面技术,2003,32(5):38—41.
- [6] 邹芹,王明智,王艳辉. 纳米金刚石的性能与应用前景[J]. 金刚石与磨料磨具工程,2003(2):54—58.
- [7] 杨战争,吕广庶,蔡刚毅. Ni-P-纳米金刚石化学复合镀研究[J]. 电镀与涂饰,2006,25(10):5—7.
- [8] MAZAHERI H, ALLAHKARAM S R. Deposition, Characterization and Electrochemical Evaluation of Ni-P-nano-diamond Composite Coatings [J]. Applied Surface Science, 2012, 258:4574—4580.
- [9] 陈文哲,谢华,李勇,等. 纳米金刚石化学复合镀新技术研究[J]. 材料导报,2004,18(8A):271—273.
- [10] 梁志杰. 现代表面镀覆技术[M]. 北京:国防工业出版社,2005.

(上接第 17 页)

- [9] KONG G, LIU L Y, LU J T, et al. Corrosion Behavior of Lanthanum-based Conversion Coating Modified with Citric Acid on Hot Dip Galvanized Steel in Aerated 1 M NaCl Solution [J]. Corrosion Science, 2011, 53:1621—1626.
- [10] 王典,刘建国,殷跃军,等. 钛添加剂对无铬达克罗防腐性能的影响[J]. 腐蚀科学与防腐技术,2009,21(4):426—428.
- [11] 邹群,水中和,徐昌盛,等. 表面处理技术提高混凝土内置钢筋耐久性的研究[J]. 装备环境工程,2012,9(4):19—23.
- [12] CIESLIK M, ENGVALL K, PAN J S, et al. Silane-parylene

Coating for Improving Corrosion Resistance of Stainless Steel 316L Implant Material [J]. Corrosion Science, 2011, 53: 296—301.

- [13] KONG G, LU J T, ZHANG S H, et al. A Comparative Study of Molybdate/Silane Composite Films on Galvanized Steel with Different Treatment Processes [J]. Surface & Coatings Technology, 2010, 205:545—550.
- [14] SIMÕES A M P, CARBONARI R O, DI SARLI A R, et al. An Environmentally Acceptable Primer for Galvanized Steel: Formulation and Evaluation by SVET [J]. Corrosion Science, 2011, 53:464—472.