

铸铝表面制备环保型 Ni-P-金刚石化学复合镀层

周海飞¹, 魏洪侠², 王俊³

(1. 南昌航空大学材料科学与工程学院, 江西 南昌 330063; 2. 江铃五十铃汽车有限公司, 江西 南昌 330001;
3. 富士康(昆山)有限公司, 江苏 昆山 215316)

[摘要] 为提高铸铝表面耐磨耐蚀性能, 采用化学复合镀技术在其表面制备环保型 Ni-P-金刚石复合镀层, 研究了温度及搅拌等关键因素对复合量及显微硬度的影响, 对镀层耐磨性及耐蚀性进行了研究, 并通过 EDX 能谱仪分析了镀层组成。结果表明: Ni-P-金刚石化学复合镀层可有效提高铸铝表面耐蚀性及耐磨性, 且复合镀层耐磨性显著优于 Ni-P 镀层, 但前者耐蚀性不及后者; 温度和搅拌均通过影响金刚石微粒在镀件表面的滞留而对微粒进入镀层产生作用。

[关键词] 铸铝; 化学复合镀; Ni-P-金刚石

[中图分类号] TG174.44

[文献标识码] A

[文章编号] 1001-3660(2007)05-0050-03

Environmental Friendly Ni-P-Diamond Composite Electroless Plating Coating on the Surface of Cast Aluminium

ZHOU Hai-fei¹, WEI Hong-xia², WANG Jun³

(1. School of Materials Science and Engineering, Nanchang University of Aeronautics, Nanchang 330063, China;
2. Jiangling-ISUZU Motors Co., Ltd., Nanchang 330001, China; 3. Foxconn (Kunsan) Co., Ltd., Kunsan 215316, China)

[Abstract] In order to improve wear resistance and anti-corrosive abilities, environmental friendly Ni-P-diamond composite electroless plating coating was fabricated on the surface of cast aluminium. The influence of key factors such as temperature and stirring on diamond content in composite coating and microhardness was investigated. The wear resistance and anti-corrosive abilities were measured at the same time. The composition of the coating was analyzed by EDX. The results show that Ni-P-diamond composite electroless plating coating can improve effectively the wear resistance and anti-corrosive abilities for cast aluminium. The composite coating's wear resistance is better than Ni-P coating, but the anti-corrosive abilities are worse. There must be a little time before diamond particles in coating surface are rooted into matrix metal. Both temperature and stirring rate or style take action to change the time.

[Key words] Cast aluminium; Composite electroless plating; Ni-P-diamond

0 引言

目前, 铝合金由于易加工、高比强度等优点已应用到汽车发动机机体和活塞的生产之中。在发动机各系统中, 因摩擦造成的损失占总功率损失的 40% 以上, 其中一半以上是属于活塞、活塞环和气缸之间的摩擦损失^[1]; 航空发动机用油泵是铸铝制品, 材料内部有许多小孔洞, 流体(燃油)与铸铝构件作高速相对运动, 在表面局部地区产生涡流, 伴随有汽泡迅速生成和破灭, 由于汽泡破裂产生的巨大压力冲击着表面, 材料内部的小孔洞加剧了冲击的破坏效果。所以提高铸铝表面硬度和耐磨性具有重要意义。

铸铝表面化学镀 Ni-P 合金层, 兼有比强度大、硬度高及耐磨性良好等优点, 促使形成 Ni-P-金刚石化学复合镀层, 既为填充或掩盖铸铝表层小孔洞提供可能, 又进一步提高表面硬度, 改

善表面耐磨性。因此, 研究在铸铝表面形成高硬度、高耐磨损性能的 Ni-P-金刚石化学复合镀层无疑具有重要现实作用。

1 试验

1.1 试验材料及方法

基材为 ZL101, 规格: 40mm × 10mm × 0.5mm。

试验流程: 除油 → 水洗 → 浸酸 (H₂SO₄ + H₂O) → 热水洗 → 化学复合镀。

Ni-P-金刚石化学复合镀基础溶液组成如下:

30g/L 六水合硫酸镍, 20g/L 次磷酸钠, 14g/L 醋酸钠, 10g/L 柠檬酸, 10g/L 乳酸, 十二烷基硫酸钠微量, 粒径 10μm 的金刚石微粒 12 g/L, pH 值 4.6。

试验用金刚石微粒粒径为 10μm, 经稀硝酸浸泡及表面活性剂清洗, 使微粒完全被润湿; 通过调速电动搅拌器搅拌使微粒悬浮。

1.2 复合量的测定

称量镀层质量 ($W_{Ni} + W_{微}$), 在 1:1 的 HNO₃ 中加热使复合

[收稿日期] 2007-06-13

[作者简介] 周海飞 (1979-), 男, 江西丰城人, 助教, 硕士, 研究方向: 复合电沉积及化学复合镀等。

镀层中的镍完全溶解,待金刚石微粒完全沉淀后分离,烘干,称量镀层中金刚石微粒质量($W_{\text{微}}$),由此计算复合量 $C = \frac{W_{\text{微}}}{W_{\text{Ni}} + W_{\text{微}}} \times 100\%$ (质量分数%)。在德国 Sartorius 公司的 BS210S 电子天平上进行称量,误差为 $\pm 0.2\text{mg}$ 。

1.3 镀层性能的测定

硬度的测定:采用 401/402MVD™ 数显显微维氏硬度计进行测量,载荷 100g,加载 20s。

耐磨性的测定:采用 M-2000 型磨损试验机,上试样固定,下试样的转速 200r/min,载荷 5N,时间为 20min。试样磨损前后用酒精清洗、干燥,以磨损量表示镀层耐磨性。

耐蚀性的测定:采用浓硝酸法进行测试,在室温下把镀有复合镀层的试片按长度方向将镀件的一半浸入浓硝酸中,另一半露于空气中,记录自浸入至工件表面出现第一个气泡的时间,以秒计时。测试时除施镀面外均用保护胶保护。

Ni-P 镀层中 P 含量的测定:使复合镀液停止搅拌,测量此时所得 Ni-P 镀层中的 P 含量,采用 EDX 扫描电镜中的能谱进行测试。通过 P 含量的测定初步判断镀层的密度、钎焊性及磁性性质等。

2 试验结果与讨论

2.1 温度对复合量及硬度的影响

温度对复合量及硬度影响如图 1 所示。温度是影响化学反应动力学的重要参数,刘英^[2]认为温度升高离子扩散快,总的氧化还原电位得到提高,镀层沉积明显加快;蔡莲淑等^[3]认为随施镀温度增加,粒子运动速度加快,对镀件表面的冲刷作用增强,使表面催化活性点数目增加,由此促进金属离子的沉积;甚至有研究表明^[4],温度升高 10℃,镀速加倍。新生镍与金刚石微粒所形成的界面达一定有效面积后,微粒才算进入了镀层。温度升高促使镍沉积加快,形成临界界面的时间缩短,即缩短了微粒在镀件表面的滞留时间,有利于复合量提高,

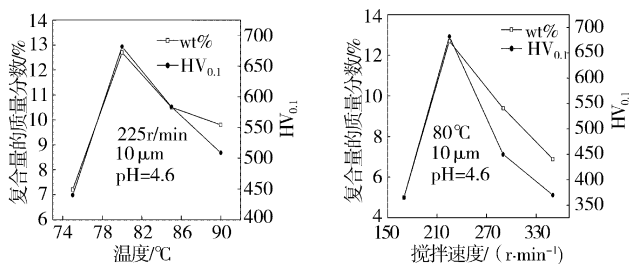


图1 溶液温度与复合量及硬度关系

Figure 1 Effect of the temperature on the codeposited diamond (wt%) and hardness.

另一方面,根据复合量计算式,镍沉积加快致使 W_{Ni} 增大,从而导致复合量降低,且温度升高还加剧粒子热运动,降低溶液黏度,又不利粒子在镀件表面的滞留,同时使溶液稳定性降低。

2.2 搅拌对复合量及硬度的影响

2.2.1 搅拌强度

搅拌对复合量及硬度的影响如图 2 所示。其趋势与 Co-Ni-

Al_2O_3 ^[5]、Ni-P-PTFE^[6]等体系一致。搅拌是复合镀实施中的一项目关键技术^[7],在复合电沉积中有两个作用,一是向阴极表面输送微粒,微粒在阴极的碰撞为其进入镀层提供可能,二是搅拌促使溶液及溶液中微粒流动,对滞留于阴极表面的微粒具有冲刷作用。当搅拌的输送效果及冲刷作用平衡时,有利于微粒进入镀层。

2.2.2 间歇搅拌

试验数据如表 1 所示。表中数据显示,在 80℃、225r/min、pH 值为 4.6 时,采用搅 10s 停 10s 的间歇搅拌方式可制备复合量的质量分数为 14.12%、HV_{0.1} 达 797 的复合镀层,复合量较连续搅拌时有所提高。

微粒进入镀层前需在电极表面经历极短时间的滞留阶段。如前所述,搅拌有输送微粒及冲刷滞留微粒的双重效果,间歇的目的是降低冲刷作用,提高滞留微粒进入镀层的几率,停止搅拌的时间太短,则这种冲刷作用得不到有效的抑制,若时间太长,则期间基质金属的沉积占主导,致使复合量降低。同时,搅拌的停止也减少了向电极表面输送的微粒数量。

表 1 间歇搅拌对复合量及硬度的影响

Table 1 Effect of the interim stirring on the codeposited diamond (wt%) and hardness.

工艺参数	80℃	225r/min	10μm	pH 值 4.6
搅拌方式	连续搅拌	搅 10s 停 10s	搅 20s 停 20s	搅 30s 停 30s
复合量的质量分数/%	12.7	14.12	11.0	6.2
HV _{0.1}	682	797	570	370

注:搅 10s 停 10s 表示搅拌 10s 后再停止搅拌 10s,如此循环。

2.3 复合镀层耐磨性

磨损试验结果见表 2。Ni-P-金刚石复合镀层及 Ni-P 镀层为同种溶液所得,前者搅拌速度为 225r/min,后者则无搅拌。表中数据说明,Ni-P-金刚石复合镀层的耐磨性较 Ni-P 镀层提高约 43%。这与谢华^[8]、刘英^[9]等的研究结果相一致。从上述图表中复合量与硬度值的对应关系分析,金刚石微粒在镀层中的弥散强化作用促使了镀层硬度的提高;有研究表明^[10],金刚石粒子在基质金属表面形成突起,起到了支撑载荷、避免粘着磨损及减小摩擦因数的作用,此外,在摩擦过程中,镍基镀层易产生塑性变形,形成裂纹,最后断裂,被磨损,而金刚石微粒极高的强度限制了镀层的塑性变形^[11],进而使复合镀层表现出良好的抗磨损性能,达到了提高铸铝表面耐磨性能的效果。

表 2 镀层磨损试验结果

Table 2 The outcome of wear test about coatings.

镀层种类	次数	磨前质量 /g	磨后质量 /g	磨损量 /mg	平均磨损量/mg
Ni-P-金刚石	1	21.9877	21.9869	0.8	0.8
	2	21.8869	21.8862	0.7	
	3	21.9161	21.9152	0.9	
Ni-P	1	21.9776	21.9762	1.4	1.4
	2	21.8662	21.8647	1.5	
	3	21.9347	21.9334	1.3	

2.4 化学镀镍层中 P 含量

图 3 为相同条件下所得 Ni-P 镀层的能谱图。所得镀层中 P 的质量分数为 7.23%。从能谱图及相关研究^[12]表明,镀层中的

镍以微晶与非晶两种状态存在;也有资料说明^[4],此时的 Ni-P 镀层的密度约 $8.2\text{g}/\text{cm}^3$,钎焊性差,属铁磁性镀层。

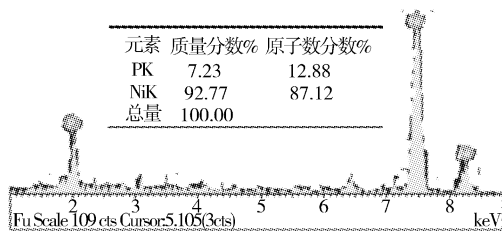


图3 Ni-P 镀层能谱图

Figure 3 Energy spectrum of Ni-P coating.

2.5 复合镀层耐蚀性

镀层的耐蚀性很大程度上取决于镀液类型及沉积条件,即镀层中 Ni、P、金刚石各自的含量,以及其它杂质和镀层的原子结构、显微组织^[13]。采用硝酸法对两种镀层的耐蚀性的测定结果见表3。数据表明:与 Ni-P 镀层相比,Ni-P-金刚石镀层耐蚀性明显下降。事实说明,金刚石微粒的确改善了复合镀层的硬度及耐磨性,但同时也使耐蚀性有所降低。组织与结构决定镀层的性能,可能是微粒影响了镍镀层的组织,使复合镀层的孔隙增多;此外,含有类金属元素 P 的 Ni-P 合金镀层在酸性腐蚀介质中极易形成致密的钝化膜^[11],所以具有良好的保护性。由图4可见,Ni-P-金刚石复合镀层表面有许多金刚石微粒的突起,即表面存在许多镍与金刚石微粒的界面,致使耐蚀性能下降。

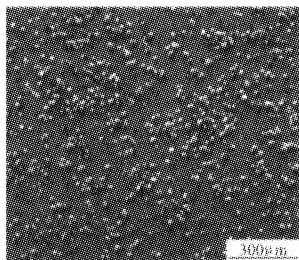


图4 Ni-P-金刚石化学复合镀层表面形貌

Figure 4 SEM morphology of Ni-P-Diamond coating.

表3 镀层耐蚀性比较

Table 3 The comparison about corrosion resistance for coatings.

镀层	ZL101	Ni-P	Ni-P-金刚石
出现气泡所需时间/s	4	10	6

(上接第40页)

要与 CO_2 反应生成非保护性的氧化层,由于相变应力和氢气的压力导致试样开裂、起皮直至腐蚀失效。

2) 在 700°C 、 CO_2 氛围中保温相同时间,反应时间越长, CO_2 气固反应法制备的阻氢渗透层受到的腐蚀越严重。

3) 氢化锆直接和 CO_2 反应生成的氧化层不具有保护性,基体将不断遭到腐蚀。

[参 考 文 献]

[1] 熊炳昆. 锆铅及其化合物应用[M]. 北京:冶金工业出版社, 2002. 18-33

3 结 论

1) 温度和搅拌均通过影响金刚石微粒在镀件表面的滞留而对微粒进入镀层产生作用。

2) Ni-P-金刚石化学复合镀可有效提高铸铝表面硬度,改善表面耐蚀及耐磨性能,其中,Ni-P-金刚石复合镀层耐磨性较 Ni-P 镀层提高约 43%,但前者耐蚀性较后者差。

3) 在 80°C 、 $225\text{r}/\text{min}$ 、pH 值为 4.6 时,采用搅 10s 停 10s 的间歇搅拌方式可制备复合层的质量分数为 14.12%、 $\text{HV}_{0.1}$ 达 797 的 Ni-P-金刚石化学复合镀层。

[参 考 文 献]

[1] 邵红红,纪嘉明. 发动机用铝合金化学复合镀研究[J]. 农业机械学报,2002,33(1):100-102

[2] 刘英. 化学复合镀镍-磷-金刚石镀速的研究[J]. 表面技术,2003,32(3):25-27

[3] 蔡连淑,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

[4] 沃尔夫冈·里德尔. 化学镀镍[M]. 上海:上海交通大学出版社,1996. 85-100

[5] Kim S K, Yoo H J. Formation of bilayer Ni-SiC composite coating by electrodeposition[J]. Surface and Coatings Technology, 1998, 108/109(1-3):564-569

[6] 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社,2000. 138-162

[7] 陈亚. 现代实用电镀技术[M]. 北京:国防工业出版社,2003. 267, 302-326

[8] 谢华,陈文哲,钱匡武. Ni-P-金刚石化学复合镀层的组织结构及性能[J]. 表面技术,2003,32(4):25-27

[9] 刘英,张振华. 化学复合镀镍-磷-金刚石镀层性能的研究[J]. 热加工工艺,2004,(3):26-27

[10] 谢华,钱匡武,陈文哲. Ni-P-金刚石化学复合镀层的耐磨性[J]. 机械工程材料,2002,26(10):19-23

[11] 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. 18,171-183

[12] 李鹏兴. 表面工程[M]. 上海:上海交通大学出版社,1989. 125-193

[13] 李义和,傅圣利,王本根,等. Ni-P-SiC 化学复合镀[J]. 国防科技大学学报,2000,22(5):33-36

[2] 赵平,彭倩,孔祥巩,等. 氢化锆表面 CO_2 反应层结构分析[J]. 核动力工程,2005,26(4):377-379

[3] 张华锋,杨启法,王振东,等. 氢化锆高温抗氧化渗透涂层研究[J]. 原子能科学技术,2005,39:83-87

[4] 朱日彰. 耐热钢和高温合金[M]. 北京:化学工业出版社,1996. 32-52

[5] 李铁藩. 金属高温氧化和热腐蚀[M]. 北京:化学工业出版社,2003. 87-116

[6] 钱余海,李美栓,张亚明. 氧化膜开裂和剥落行为[J]. 腐蚀科学与防护技术,2003,15(2):90-93

[7] 雷明凯. 高温氧化防护涂层寿命预测的基础理论问题[J]. 腐蚀科学与防护技术,2005,17(1):12-14