

# 硅烷膜在化学镀镍磷合金镀层上的封闭性能研究

陈文明, 曾为民, 马玉录

(华东理工大学承压系统安全科学教育部重点实验室机械与动力工程学院, 上海 200237)

**[摘要]** 化学镀镍磷合金镀层在形成过程中不可避免地存在着微孔, 由于以碳钢为基体的化学镀镍磷合金镀层在大多数腐蚀介质中都属阴极性镀层, 微孔的存在将会导致基体的孔蚀。采用表面硅烷化方法对镍磷合金镀层进行了封闭处理, 结果表明: 镍磷合金镀层表面硅烷化后可以大幅提高镍磷合金镀层的抗腐蚀性能。

**[关键词]** 硅烷膜; 镍磷合金镀层; 耐蚀性; 化学镀; 镀镍磷合金; 封闭处理

**[中图分类号]** TQ153.4; TG176

**[文献标识码]** A

**[文章编号]** 1001-3660(2008)03-0004-02

## Research on Pore Sealing of Electroless Ni-P Plating Alloy Covered with Silane Film

CHEN Wen-ming<sup>1</sup>, ZENG Wei-min<sup>1</sup>, MA Yu-lu

(Key Laboratory of Safety Science of Pressurized System, Ministry of Education, School of Mechanical Engineering, East China University of Science and Technology, Shanghai 200237, China)

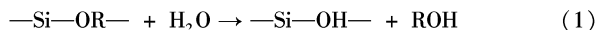
**[Abstract]** It is inevitable to form pore in the process of electroless Ni-P plating alloy, Ni-P plating alloy on the surface of steel belongs to cathode anticorrosion plating in mostly corrosion mediums, pore conduces steel hole corrosion. The silane film was used to seal porosity in electroless Ni-P plating alloy. The results show that the anticorrosion of electroless plating is improved dramatically after the plating covered with silane films.

**[Key words]** Silane films; Electroless Ni-P Plating Alloy; Anticorrosion; Chemical plating; Electroless Ni-P plating alloy; Sealing

## 0 引言

化学镀镍磷具有工艺简单、镀层厚度均匀、可以大面积涂覆、耐蚀性好、耐磨性好等优点, 正日益受到人们的关注<sup>[1]</sup>。但化学镀镍磷合金镀层在形成过程中不可避免地存在着微孔, 对以碳钢为基体的化学镀镍磷合金镀层在大多数腐蚀介质中都属阴极性镀层。对阴极性涂层而言, 孔隙率是一个很重要的质量指标, 直接影响镀层的耐蚀性<sup>[2]</sup>。在腐蚀介质中, 当镀层存在与基体相通的孔隙时, 镍磷合金镀层将会构成微孔电池的阴极, 碳钢基体将会构成微孔电池的阳极而导致基体金属的加速腐蚀, 从而引起镀层的早期失效。因此对化学镀镍磷合金镀层存在的孔隙进行封闭、研究镀后的封闭工艺, 以提高镀层的耐蚀性是十分必要的。金属表面硅烷化是近年来发展的一种新型金属表面防护处理技术。因硅烷化具有无污染、处理件耐蚀性好、与外涂层结合牢固等特点, 所以近年来备受人们关注。金属表面硅烷化是利用硅烷试剂(通式为  $X-Si(OR)_n$ , 其中, X 代表官能团, R 为烷基, 通常 R 为  $-CH_3$  或  $-CH_2CH_3$ ,  $n=2$  或 3) 水解生成硅醇( $-Si-OH-$ ), 硅醇与金属(Me)表面结合及自身交联在金属表面形成 1 层致密的网状保护膜, 从而大幅度提高金属的耐蚀性。硅烷化处理过程主要经过以下反应<sup>[3-4]</sup>。

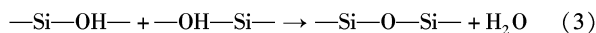
硅烷水解:



硅醇在金属表面吸附:



硅醇在金属表面交联形成具有空间网状结构的保护膜:



## 1 试验

1) 将普通碳钢制成 20mm × 50mm, 厚度为 1mm 的试样 1 和直径为 10mm、高度为 10mm 的圆柱形试样 2, 其中圆柱形试样 2 在背面焊接导线后用酚醛树脂进行镶嵌, 仅露出直径为 10mm 的圆面作为工作面。2 种试样经砂纸磨至光亮→碱除油→水洗→丙酮擦洗→浸入镍磷镀液进行镍磷合金施镀 3h 后待用。

2) 将镀好镍磷合金镀层的试样 1 分别经室温放置及 100、200、300℃ 表面氧化 3h 处理, 再将试样浸入水、无水乙醇、硅烷试剂体积比为 90:5:5, 且水解时间为 3d 的  $CH_3Si(OCH_3)_3$  (简称 ZH1101) 硅烷溶液中 2h, 取出后自然干燥再在 100℃ 下完全固化, 固化时间约为 9h。将经不同温度氧化、硅烷化的试样分别浸入 3.5% NaCl 溶液和 5%  $H_2SO_4$  溶液中 48h, 进行腐蚀失重试验, 由试验前后的质量差计算腐蚀速率。

3) 将镀好镍磷合金镀层的试样 1 和试样 2 分别经 100℃ 氧化 3h 处理, 然后将试样浸入水、无水乙醇、硅烷试剂体积比为 90:5:5, 且水解天数分别为 0、1、2、3、4d 的  $CH_3Si(OCH_3)_3$  硅烷

**[收稿日期]** 2008-01-23

**[作者简介]** 陈文明(1982-), 男, 江西九江人, 在读研究生, 研究方向为金属腐蚀与防护。

溶液中 2h,取出后自然干燥再在 100℃ 下完全固化,固化时间约为 9h。将试样 1 分别浸入 3.5% NaCl 溶液和 5% H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 溶液中 48h,进行腐蚀失重试验。将试样 2 浸入 3.5% NaCl 溶液 1h 后进行电化学 Tafel 曲线的测量,所用仪器为 CHI604B 电化学工作站,参比电极为氯化银电极。

4) 将镀好镍磷合金镀层的试样 2 经 100℃ 氧化 3h 处理,然后将试样浸入水、无水乙醇、硅烷试剂体积比为 90:5:5,且水解天数为 3d 的 CH<sub>3</sub>Si(OCH<sub>3</sub>)<sub>3</sub> 硅烷溶液中 2h,取出后自然干燥再在 100℃ 下完全固化,完成镍磷合金镀层表面硅烷化的封闭处理。将硅烷化处理的试样和未经硅烷化处理的试样分别浸入 3.5% NaCl 溶液和 5% H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 溶液中,进行时间为 120h 的腐蚀试验,试验完成后观察其表面腐蚀状况。

## 2 结果和讨论

### 2.1 氧化温度的影响

由试验(2)所得试验结果如表 1 所示。

表 1 试样经不同温度氧化处理后的平均腐蚀速率  
Table 1 Average corrosion rate of the test samples in different oxidation temperature

氧化温度	3.5% NaCl/ ( $\times 10^{-6} \text{ g} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{h}^{-1}$ )	5% H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> / ( $\times 10^{-5} \text{ g} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{h}^{-1}$ )
20℃ 氧化再硅烷化	1.73	2.77
100℃ 氧化再硅烷化	1.12	1.66
200℃ 氧化再硅烷化	2.23	2.08
300℃ 氧化再硅烷化	4.21	3.80

从表 1 不难发现,镍磷合金镀层表面氧化温度对硅烷膜在镍磷合金表面封闭性能有较大影响,造成上述结果的可能原因:1) 镍磷合金镀层在低温氧化时会形成 1 层致密的氧化膜,使硅烷能与之化合成稳定的硅烷化膜,有效地阻止腐蚀反应进行,从而提高其耐腐蚀性能。2) 镍磷合金镀层在高温氧化时,其组织可能会发生变化,300℃ 时部分非晶态组织会转化为晶态,降低其原有的耐腐蚀性能。综合考虑,表面氧化温度以 100℃ 左右为最佳。

### 2.2 水解天数的影响

由试验(3)所得试验结果如表 2 所示。图 1 为试验(3)所测得的 Tafel 曲线。

表 2 试样在不同水解天数的硅烷溶液中硅烷化后的平均腐蚀速率  
Table 2 Corrosion rate of the test samples treated in silane solution with different hydrolyzing time

水解天数/d	3.5% NaCl/ ( $\times 10^{-4} \text{ g} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{h}^{-1}$ )	5% H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> / ( $\times 10^{-4} \text{ g} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{h}^{-1}$ )
0	2.55	3.93
1	1.11	3.29
2	0.76	3.45
3	0.29	1.43
4	0.87	1.79

从表 2 可知硅烷溶液的水解时间对硅烷溶液在镍磷合金镀层上的封闭性能有较大影响,对于本试验中所用体积比的硅烷溶液在水解 3d 时对镍磷合金的封闭性能最好,同时也可以从图

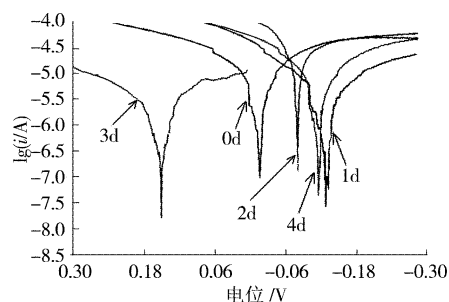


图 1 试样在不同水解天数的硅烷溶液中硅烷化后的 Tafel 曲线  
Figure 1 The Tafel plot of test samples treated in silane solution different hydrolyzing days

1 中 Tafel 曲线得到验证。

### 2.3 腐蚀形貌对比

由试验(4)所得试验结果分别见图 2、图 3。图中最内圈为金属,中间棕红色为酚醛树脂,白色最外层为塑料套管。

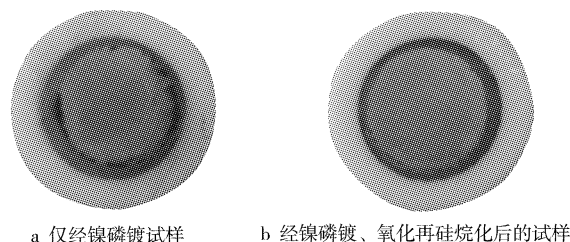


图 2 试样硅烷化前后浸入在 3.5% NaCl 溶液 120h 后取出烘干形貌对比  
Figure 2 The photo of test samples covered with silane film or not immersed in 3.5% NaCl solution

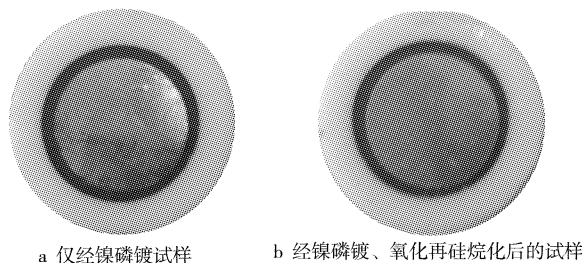


图 3 试样硅烷化前后浸入在 5% H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 溶液 120h 后取出烘干形貌对比  
Figure 3 The photo of test samples covered with silane film or not immersed in 5% H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> solution after 120h

从图 2 可见,试样仅经镍磷镀处理后浸入在 3.5% NaCl 溶液 120h 后腐蚀较严重,特别是边缘区腐蚀更为严重,而试样经镍磷镀处理、表面氧化处理再经表面硅烷化后浸入在 3.5% NaCl 溶液 120h 后边缘虽然开始腐蚀,但不明显。从图 3 可见,试样经镍磷镀处理后浸入在 5% H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 溶液 120h 后试样表面可见明显腐蚀,试样经表面硅烷化后浸入在 5% H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 溶液 120h 后取出烘干,试样表面未见明显腐蚀。综上所述,说明采用硅烷化封闭处理可明显提高镍磷合金镀层的耐腐蚀性能。

## 3 结论

1) 镍磷合金镀层表面经适当的氧化处理后,再进行硅烷化,对镍磷合金镀层的封闭性能有较大影响。镍磷合金镀层在 (下转第 8 页)

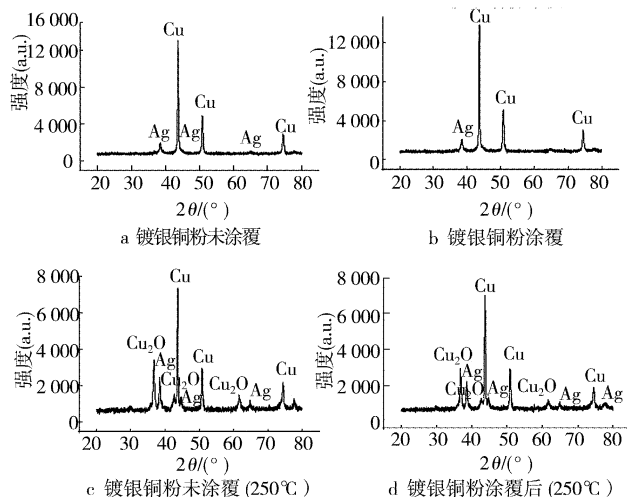


图5 涂覆与未涂覆有机膜微米级镀银铜粉的 XRD 图谱

Figure 5 XRD of super fine silver-plated copper power before and after organic coated

较曲线变化趋势,3#样品出现相对明显增重,2#样品和4#样品氧化反应速度降低,且4#样品在400~700℃缓慢升温过程中,变化曲线上无明显增重,说明经表面镀银涂覆有机膜双重处理的微米级铜粉的热稳定性非常好。由此可认为双重抗氧化处理后的微米级铜粉具有更好的抗氧化性。

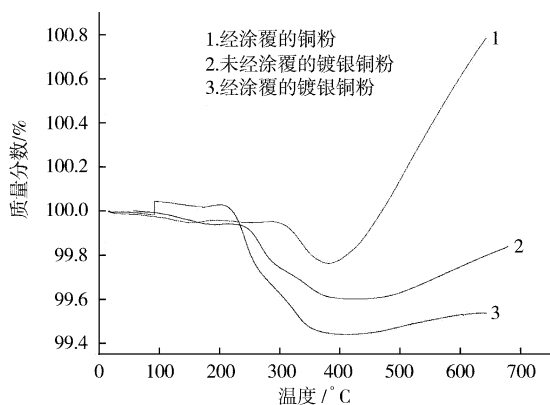


图6 金属粉热重曲线

Figure 6 Variation of super fine metal powder weight with temperature

## 2.4 温度变化与导电稳定性能的关系(见图7)

对1#~4#样品进行加速老化试验,间隔取点进行电阻率的测试,从图7中的曲线可看出,在温度不到200℃时,4#样品的电阻率近似为直线,较好地符合热稳定要求,但在200~250℃阶段随温度的升高,电阻率变大,这与有机物的挥发有一定联

系。相对与其他的涂覆工艺更能显示较好的导电性,说明在工作常温下能保持较好的抗氧化性。

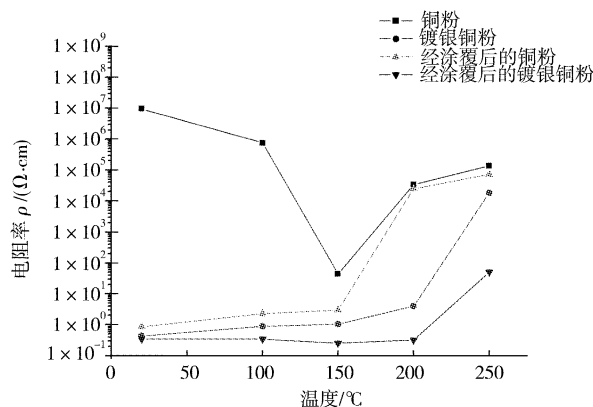


图7 温度与电阻率的变化曲线

Figure 7 Variation of electronic resistivity with temperature

## 3 结论

- 1) 有机物能在超细金属粉体表面形成均匀、包覆完整的膜层。
- 2) 表面镀银再涂覆有机膜的微米级铜粉常温条件和高温条件下均具有良好的热稳定性能。
- 3) 表面镀银再涂覆有机膜的微米级铜粉在200℃下能保持良好的导电性能。

### [参考文献]

- [1] 高保娇,高建峰,蒋红梅,等.微米级铜-银双金属粉镀层结构及抗氧化性[J].物理化学学报,2000,(4):366-369
- [2] 刘志杰,赵斌,张宗涛,等.铜超微粉末的表面改性及其抗氧化性能[J].华东理工大学学报,1996,2(3):193
- [3] Mori, Seiji, Sannohe, et al. Copper powder for solderable and electroconductive paints and process for producing the same [P]. 美国专利: 5409520, 1995-04-25
- [4] Ng C M, Oel H P, Wu S Y, et al. Surface modification of plasma-pre-treated high density polyethylene films by graft copolymerization for adhesion improvement with evaporated copper [J]. Polymer Engineering and Science, 2000, 40(5): 1047-1055
- [5] 刘志杰,赵斌,张宗涛,等.超细核壳铜-银双金属粉末的抗氧化性能研究[J].无机化学学报,1996,(1):30-35
- [6] 曹晓国,吴伯麟.超细镀银铜粉的制备及其性能研究[J].机械工程材料,2005,29(9):31-34

(上接第5页)

100℃氧化3h,再硅烷化封闭处理可明显提高镍磷合金镀层的耐腐蚀性能。

2) 采用不同水解时间的硅烷溶液在镍磷合金镀层表面进行硅烷化处理,所得硅烷膜对镍磷合金镀层的封闭性能也有较大影响。水解3d的硅烷溶液对镍磷合金镀层进行硅烷化处理的封闭性能最好。

### [参考文献]

- [1] 姜晓霞,沈伟.化学镀理论及实践[M].北京:国防工业出版社,2000.64-67,146-148
- [2] 侯峰,徐宏,关凯书,等.化学镀镍磷合金表面涂覆SiO<sub>2</sub>溶胶-凝胶封孔技术[J].表面技术,2004,33(2):26-28
- [3] 刘惊,胡吉明,张鉴清,等.金属表面硅烷化防护处理及其研究现状[J].中国腐蚀与防腐学报,2006,26(1):59-64
- [4] 郭增昌,王云芳,王汝敏.铝合金表面不同硅烷化预处理的耐蚀性研究[J].中国腐蚀与防腐学报,2007,27(3):172-175