

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, $T=(85\pm1)^\circ\text{C}$ 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 $^\circ\text{C}$ 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 Hui¹, ZHANG Zhao-guo², YIN Zhi-juan¹

(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, $T=85\pm1^\circ\text{C}$. The prepared coating is uniform, compact, high hardness, and has good wear resistance. The hardness of the composite coating is 1337HV after 500 $^\circ\text{C}$ 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。

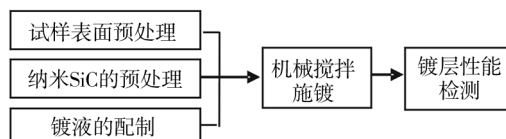
1 实验

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($\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$)、次亚磷酸钠($\text{NaH}_2\text{PO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$)、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 \times 1 cm \times 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 Δm 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 $(85 \pm 1)^\circ\text{C}$ 。

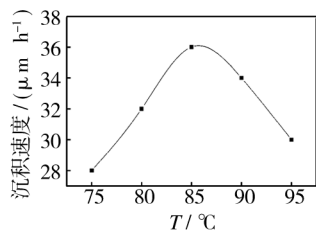


图 1 温度对沉积速度的影响

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。

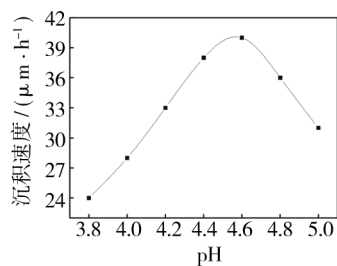


图 2 pH 对沉积速度的影响

Fig. 2 Effect of the pH value on deposition speed

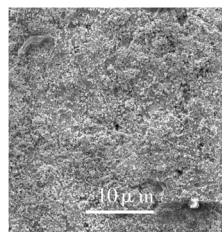


图 3 Ni-P-(SiC)P 镀层的 SEM

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

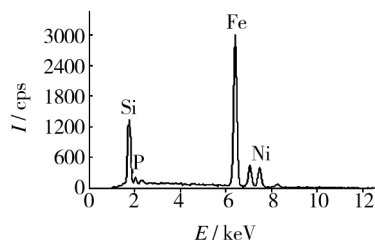


图 4 Ni-P-(SiC)P 镀层的 EDS

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 °C 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。

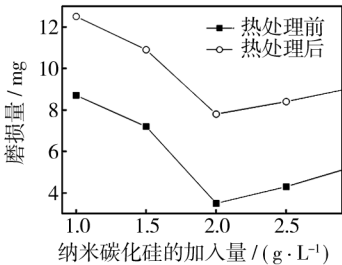


图 5 SiC 纳米含量对试件磨损量的影响
Fig. 5 Effect of nano-(SiC)_p content on wear of specimen

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 Technology. 2004,176:318—326.