

文章编号: 1001-2486 (2000) 05-0033-04

Ni-P-SiC 化学复合镀*

李义和, 傅圣利, 王本根, 王清华

(国防科技大学航天与材料工程学院, 湖南长沙 410073)

摘要: 采用化学共沉淀法对 Ni-P-SiC 化学复合镀研究, 通过能谱仪和扫描电镜分析了镀层的组成与形貌, 并对镀层的硬度、耐腐蚀性能进行了研究。结果表明, 镀层硬度随 SiC 微粒浓度加大而增加; 镀液中 SiC 微粒的浓度和镀液的 pH 值对镀层中 SiC 微粒的含量有影响; 在 SiC 浓度为 7.5 g/L 时镀层中 SiC 含量达到最大值 16.81%; 而 pH 值的最佳值为 4.7; 同时, 由于 SiC 微粒的加入, 镀层表面色泽变暗, 外观较粗糙, 镀层的耐腐蚀性降低。

关键词: 化学复合镀; SiC; 耐腐蚀性; 硬度

中图分类号: TP153.12 **文献标识码:** B

Research of Ni-P-SiC Complex Chemical Plating

LI Yi-he, FU Sheng-li, WANG Ben-gen, WANG Qing-hua

(College of Aerospace and Materials Engineering, National Univ. of Defense Technology, Changsha 410073, China)

Abstract: Ni-P-SiC complex chemical platings were investigated by chemical co-deposition method. The composition and surface of the plate were analyzed by XSP and SEM. The hardness and anti-corrosive abilities were also studied at the same time. The results showed that the plates' hardness increased with the increase of SiC concentration in the plating solutions. SiC concentration of plates were greatly influenced by plating solution concentration and its pH value. SiC concentration of plates got its top value, 16.81%, while SiC concentration in the plating solution was 7.5g/L and plating solution' pH value was 4.7. However, the plates' surface became dim and rough, and the plates' anti-corrosive abilities decreased.

Key words: SiC; anti-corrosive abilities; hardness

化学镀在表面处理技术中占有重要地位, 这表现为: 化学镀的布散性能好、膜厚均匀、耐蚀性能好, 基底材料选择范围宽, 可以是金属, 也可以是非金属。以化学镀镍为例, (1) 在非导体上施镀可改善其装饰和功能 (例如电磁干扰屏蔽), (2) 铝或钢材这类非贵金属基底采用化学镀镍防护技术来改善其表面性质, 可以代替高成本的不锈钢, (3) 比较软的、不耐磨的基底可用化学镀镍来提高其表面的耐磨性; (4) 许多情况下, 用化学镀镍代替镀硬铬, 对于内部施镀和形状复杂的零件, 以及需要镀后机械加工的情况, 具有明显的优势, (5) 一些基底使用化学镀镍后可使改善其钎焊性能。因而, 化学镀在许多领域有重要应用^[1-4]。随着现代工业技术的发展, 对材料的硬度和耐磨性提出了更高的要求, 在某些领域单纯的 Ni-P 镀层已不能满足需要, 于是发展了复合镀。复合镀是指由金属化合物、氟塑料、金刚石小颗粒等弥散分布在化学镀 Ni-P 或 Ni-B 等点阵中组成复合弥散的金属陶瓷镀层, 以提高制件表面的硬度和耐摩擦、耐磨损性能。这些弥散分布的共沉积组分是较坚硬的物质, 如 Al、Cr、Mo、Si、Ti、Ta、W、Ca 等金属的氧化物、碳化物、氮化物或者金刚石小颗粒^[5]。本文以铁片为基底, 对 Ni-P-SiC 化学复合镀的工艺条件及镀层性质进行了研究。

1 实验部分

1.1 实验药品

NiSO₄ 溶液 20.0g/L、NaH₂PO₂ 溶液 20.5g/L、SiC 粉 (粒径 10-30 μ m)、络合剂 A、缓冲剂 B、表面

* 收稿日期: 1999-12-5

作者简介: 李义和 (1972), 男, 讲师, 硕士。

活性剂C、稳定剂铅、打磨后的马口铁片。

1.2 实验仪器

Kyky-amary 扫描电镜、Edax9800 能谱仪、维氏硬度计、螺旋测微器、控温磁力搅拌器。

1.3 工艺流程

化学除油 → 水洗 → 酸洗 (活化) → 水洗 → 施镀 → 镀后处理

2 结果与讨论

2.1 镀层组分与表面形貌

复合镀层中除有化学镀成分 Ni、P 外, 还有共沉颗粒 SiC, 这是复合镀与化学镀的最大区别, 这从两者的能谱图上也可以看得出来。

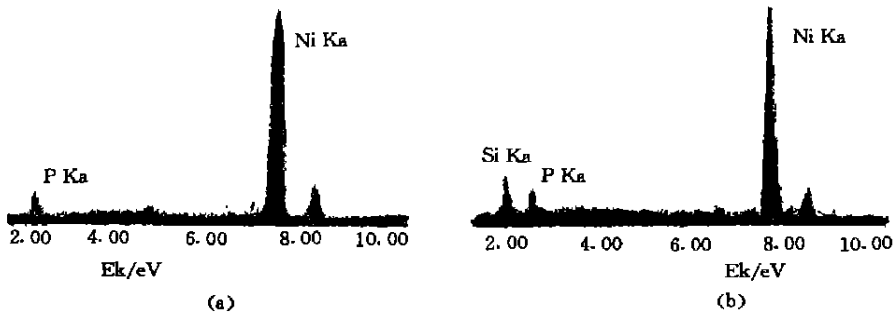


图1 镀层能谱图 (激发源为 MgKa): (a) Ni-P 镀层; (b) Ni-P-SiC 镀层

Fig.1 X-ray photo-electron spectroscopy of plates : (a) Ni-P and (b) Ni-P-SiC

如图1所示, (a) 为 Ni-P 镀层的能谱图, (b) 为 Ni-P-SiC 镀层的能谱图。由于能谱仪不能对原子序数在 10 之前的元素响应, 所以能谱中显示的为 Si 的含量, 从它换算为 SiC 的含量。能谱图中可看出 Si 峰很明显, 另外, 由于镀液和基底材料的影响, 在镀层中可能引入其它杂质, 如 Ni (Ka) 峰左侧的铁峰, 稳定剂铅也可能有少量进入镀层, 对镀层性能的影响却不容忽视, 故在施镀时应尽量排除这些干扰因素。

从外观上, 看化学复合镀 Ni-P-SiC 镀层呈灰白色, 色彩暗淡, 与 SiC 颗粒颜色相近, 而 Ni-P 镀

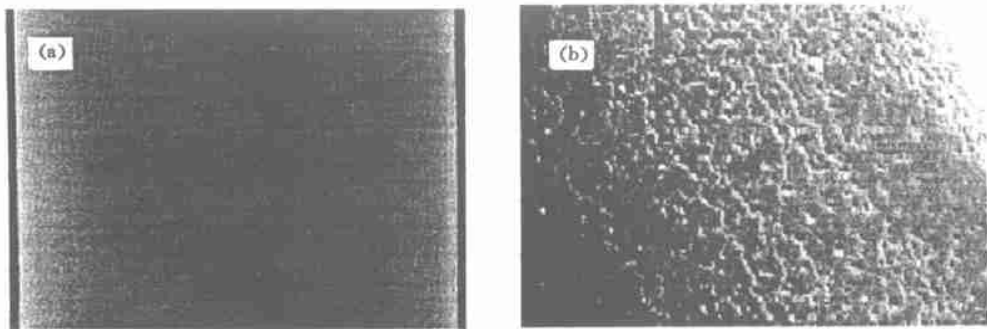


图2 镀层的扫描电镜照片: (a) Ni-P, (b) Ni-P-SiC

Fig.2 SEM photograph of plates: (a) Ni-P and (b) Ni-P-SiC

层呈光亮的银白色。施镀后的表面微观形貌如电镜照片即图2所示 (工作电压 20kV, 放大倍数 1000), 其中, (a) 为 Ni-P 镀层的电镜照片, (b) 为 Ni-P-SiC 镀层的电镜照片。可以看出 Ni-P 镀层的表面均匀一致, 而 Ni-P-SiC 镀层的表面则显示出了 SiC 的颗粒, 还有许多因为 SiC 颗粒的脱落而留下的

凹坑, 其表面明显不如 Ni+P 镀层的表面平整, 因而光亮度差些。

2.2 镀层的厚度

镀层厚度将决定镀层的质量和用途, 其计算方法为: 镀层厚度 = 镀速 × 沉积时间。但镀速是时间等多个因素的函数, 所以用此公式计算镀层厚度时, 只能取其平均值, 由于化学沉积金属镀层的一大优点是, 镀层在整个基底表面是均匀的, 与它的几何形状无关, 因此, 可以采用千分尺法来测定镀层厚度, 即测量前后试样的厚度, 再测量施镀后镀片的厚度, 两者差的二分之一即为镀层厚度。本文在 85℃, Ph= 4.7, SiC 浓度 7.5g/L 条件下, 复合镀 50min 所得结果 (a) 镀层厚度为 14μm, (b) 镀层厚度为 15μm, 即镀速分别为 0.28μm/min 和 0.30μm/min。

2.3 硬度

本文采用维氏硬度计测定镀层硬度。维氏硬度计的压头具有对称的棱锥形式, 冲击后测出力或载荷 (P) 与表面积 (F) 之比, F 可以从单独测量棱锥的对角线长度来测定, 表达式如下:

$$H = \frac{P}{F} = K \times \frac{P}{L^2}$$

其中, H = 硬度, K = 常数, L = 特征长度, 常数 K 决定于压头的形状。

上式经过进一步推导, 可得: $HV = K \times \alpha_v$ 式中, α_v 为微粒体积百分含量, 即 HV 正比于微粒的体积百分含量^[5]。为制得高硬度的复合镀层, 研究了镀层中 SiC 颗粒含量与硬度的关系, 如表 1 所示。结果表明, 随着层镀中 SiC 颗粒含量的升高, 镀层厚度相应提高, 与理论情况相符。

表 1 镀层 SiC 含量与硬度的关系

Tab 1 The relationship between SiC concentration and hardness of plates SiC concentration (wt%)

SiC concentration (wt%)	0	14.99	15.03	16.81
hardness (HV)	437	747	770	842

2.4 镀层耐蚀性分析

复合镀层附着于在基底表面, 对保护基底材料具有重要意义, 因此镀层的耐腐性显得尤为重要。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、SiC 各自的含量, 以及其它杂质和镀层的原子结构、显微组织。研究表明, 将未镀的基底、Ni+P 镀片、Ni+P-SiC 镀片分别放入 3mol/L HNO₃ 溶液中, 其表面出现气泡所需时间不同, 结果如表 2 所示。

表 2 镀层的耐蚀性比较

Tab 2 The anti-corrosive abilities of plates

plates	-	Ni+P	Ni+P-SiC
anti-corrosive abilities (s)	6	48	35

可见, 化学镀或复合镀的耐腐蚀性能明显优于未镀材料, 而且 Ni+P 镀层的耐腐蚀性要高于 Ni+P-SiC 镀层。这说明, 在镀层中加入 SiC 颗粒以后, 虽然能提高硬度, 但降低了镀层的耐腐蚀性。这是因为 SiC 的颗粒较粗, 影响了镀层的内部结构, 使得镀层致密度降低, 表面空隙多 (见图 2 电镜照片 b), 造成耐蚀性下降。所以, 实际应用中如果环境腐蚀性很强, 则不宜采用复合镀层的材料, 应选用 Ni+P 镀层。

2.5 镀层中 SiC 含量及其影响因素

由前面的讨论可知, SiC 微粒的含量, 很大程度上影响着镀层的硬度 HV、耐蚀性等, 从而决定着镀层的用途, 影响镀层中 SiC 含量的因素主要有: 镀液中 SiC 的含量、镀液 pH 值等。

2.5.1 镀液中 SiC 浓度与镀层中 SiC 含量的关系

复合镀的镀液是 SiC 微粒均匀分散的悬浊液, 通常, 微粒的浓度越大, 在单位时间内通过搅拌作用输送到镀件表面的微粒数量越多; 但由于 SiC 浓度加大, 镀液的稳定性降低, 镀液中 SiC 浓度与镀层中 SiC 含量就不是线性关系。在 SiC 浓度为 7.5g/L (镀液 pH 值一定) 时镀层中 SiC 含量达到最大值, 如表 3 所示。

表3 镀液中 SiC 浓度与镀层中 SiC 含量的关系

Tab 3 Relationship between SiC concentration of the plating solution and SiC concentration of plates

SiC concentration of the plating solution (g/L)	6.5	7.5	8.5	9.5
SiC concentration of plates (wt%)	15.03	16.81	14.99	15.28

2.5.2 镀液 pH 值对镀层中 SiC 含量的影响

镀液中 H^+ 的含量,影响着镀层中 Ni 和 P 的含量,复合镀中加入 SiC 后 (SiC 在镀液中浓度一定),镀层中 SiC 的含量也受镀液 pH 值的影响,如表 4 所示:

表4 镀层中 SiC 含量与镀液 pH 值关系

Tab. 4 Relationship between SiC concentration of plates and plating solution's pH

plating solution's pH	4.3	4.7	5.0	5.5
SiC concentration of plates (wt%)	14.15	15.36	12.55	13.62

可见,随 pH 值增加,镀层 SiC 的含量呈减小的趋势,但也会出现局部随 pH 值增加 SiC 的含量反而增加的现象。这是因为 SiC 的含量受多种因素影响,当 pH 值较小时, H^+ 的浓度较大,容易吸附于颗粒表面,进而为催化表面所吸附,促使 SiC 微粒共沉淀;当 pH 值较大时,这种共沉淀作用减弱,但由于 H^+ 浓度的减小,降低了由于析出 H_2 而对基体表面的吸附所产生的不利影响,这反而对形成复合镀层有利。正是以上因素的共同作用决定 pH 值对镀层成分的影响。

3 结论

化学复合镀是改善材料表面性能的有效途径之一。通过对 Ni-P-SiC 化学复合镀的研究表明,镀层硬度随 SiC 微粒浓度加大而增加;镀液中 SiC 微粒的浓度和镀液的 pH 值对镀层中 SiC 微粒的含量有影响,在 SiC 浓度为 7.5g/L 时镀层中 SiC 含量达到最大值 16.81%;而 pH 值的最佳值为 4.7; SiC 微粒的加入,使镀层表面色泽变暗,外观不很光滑,降低了镀层的耐腐蚀性。

参考文献:

- [1] 罗守福. 化学镀镍 [M]. 上海: 上海交通大学出版社, 1996.
- [2] 胡信国. 无机颗粒的共沉积机理 [J]. 电镀与精饰, 1995, 17 (3): 3.
- [3] 胡传昕. 表面处理技术手册 [M]. 北京: 北京工业大学出版社, 1997.
- [4] 徐志刚. 化学镀镍及其在航空工业中的应用 [J]. 航空工艺技术, 1997, (1): 15-16.
- [5] 郭鹤桐, 张三元. 复合镀层 [M]. 天津: 天津大学出版社, 1991.