

化学复合镀纳米金刚石粉的研究

A Study of Ni-P Nanometer Diamond Composite Electroless Plating

相英伟, 张晋远, 金成海 (钢铁研究总院, 北京 100081)

XIANG Ying-wei, ZHANG Jin-yuan, JIN Cheng-hai
(Central Iron & Steel Research Institute, Beijing 100081, China)

摘要: 研究了化学复合镀纳米金刚石粉的不同施镀工艺, 并分析了复合镀层的性能和结构。结果显示, 与机械搅拌和氮气搅拌相比, 注射搅拌制得的复合镀层中的纳米金刚石含量较高。实验中选用的几种表面活性剂未能提高复合镀层中纳米金刚石的复合量。纳米金刚石的嵌入不改变复合镀层的结构, 但使镀层表面形成不平整的、微小球粒堆砌状形貌。

关键词: 化学复合镀; 纳米金刚石; 表面活性剂

中图分类号: TQ 153 文献标识码: A 文章编号: 1001-4381 (2000) 04-0022-04

Abstract: The process of Ni-P nanometer diamond composite electroless plating was studied. The structure and hardness of the composite coating were analysed. The results show that the composite coating prepared with injection agitation has a larger nanometer diamond content than that with mechanical agitation and N₂ agitation. Several surfactants used in this test fail in increasing nanometer diamond content of the composite coating. The embedded nanometer diamond particles don't change the structure of Ni-P matrix, but coarsen the surface of the composite coating with a large number of spherical particles.

Key words: composite electroless plating; nanometer diamond; surfactant

化学复合镀是通过向镀液中加入具有特殊性能的惰性微粒, 使之与基质金属共沉积, 从而制备具有特殊性能的复合镀层。目前化学复合镀层主要有两大类, 一是提高耐磨性能的 Ni-P 超硬粒子镀层, 加入的超硬粒子有 Al₂O₃^[1,2], SiC^[3,4], 金刚石^[5]等; 二是改善减摩性能的 Ni-P 减摩粒子镀层, 加入的减摩颗粒有 MoS₂^[6], PTFE^[7]等。

纳米金刚石是利用负氧平衡炸药, 由爆炸过程中未反应完的游离碳转化而成。其一次粒径小于 10nm, 巨大的比表面积导致在合成过程中形成了亚微米至微米级的硬团聚颗粒^[8]。由于金刚石具有高硬度和低摩擦系数特性, 使得纳米金刚石粉在开发兼具耐磨和减摩性能的复合镀层方面具有较大的潜力, 含纳米金刚石的电化学镀层已初步显示了其减摩作用^[9,10]。本工作对化学复合镀工艺及复合镀层的结构和性能进行了研究, 得到了一些初步结果。

1 材料和实验方法

1.1 纳米金刚石粉 (nanometer diamond 简称为 ND)

试验用纳米金刚石粉的一次粒径为 8.4nm, 比表面积为 390m²/g, 其具体形貌和性能可参考文献[11]。在蒸馏水中经超声振荡 5min 后的团粒径分布如图 1 所

示, 平均粒径为 0.47μm, 85% 的粒径小于 1μm。

1.2 镀液组成

选择稳定性较高的以柠檬酸钠为络合剂的酸性镀液, 加入四硼酸钠以提高沉积速度。

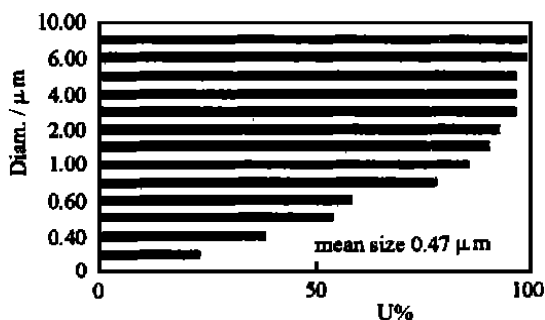


图 1 纳米金刚石粉超声振荡后的粒度分布

Fig. 1 Particle size distribution of nanometer diamond after ultrasonic vibration

镀液的组成如下:

NiSO ₄ · 6H ₂ O	25g/L
NaH ₂ PO ₂ · H ₂ O	20g/L
CH ₃ COONa · 3H ₂ O	15g/L
Na ₃ C ₆ H ₅ O ₇ · 2H ₂ O	10g/L
Na ₂ B ₄ O ₇ · 10H ₂ O	4g/L

添加剂, 硫脲, 表面活性剂。
除非特别指明, 本实验采用温度为 89 ± 1 , pH 值为 4.60 (用 CH_3COOH 调节)。

1.3 施镀工艺和检测方法

镀件材料选用低碳钢, 尺寸分别为片状 ($20\text{mm} \times 30\text{mm} \times 0.5\text{mm}$) 和块状 ($13\text{mm} \times 15\text{mm} \times 10\text{mm}$)。试样均垂直悬浮于镀液中。

试样的表面处理如下: 900°SiC 砂纸 阴极电解除油 蒸馏水洗 1 1 盐酸活化 蒸馏水洗 5% 盐酸洗 蒸馏水洗 化学镀。施镀装置如图 2 所示。

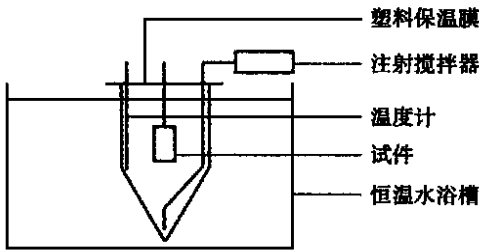


图 2 化学复合镀装置示意图

Fig. 2 Schematic diagram of the apparatus for composite electroless plating

使用 PHS-10C 数字酸度/离子计控制镀液的 pH 值, 每份镀液的使用寿命为 1.5h。将多次镀覆到试片上的 Ni-P-ND 复合镀层机械剥离, 累积至 1.3g 后采用 Leco-334 型碳硫分析仪测定镀层中纳米金刚石的含量。磷含量用 JSM-6400 扫描电镜能谱分析仪测定。用 -7865-56 型显微硬度计在镀层横截面上测量显微硬度, 镀层厚度大于 $20\mu\text{m}$, 载荷 100g。复合镀层组织结构分析采用日本理学 3014 型 X 射线衍射仪, Co 靶。

2 实验结果与讨论

2.1 搅拌方式对复合镀层中金刚石含量的影响

当镀液中含有 1g/L ND, 在 pH 4.60, 89°C 条件下, 不同搅拌方法的效果如表 1 所示, 采用机械和 N_2 搅拌的方法很难将纳米金刚石粉复合到镀层中。化学复合镀是惰性微粒在化学或物理因素的作用下到达镀件表面的亥姆霍兹面并与金属共沉积的过程, 因此微粒的性质及其在镀液中的运动状态对镀层中微粒含量影响很大。机械搅拌会导致镀液定向流动, N_2 搅拌无法避免微粒在施镀过程中的再团聚。纳米金刚石本身是已发生硬团聚的微粒, 且在施镀过程中极易再团聚, 这可能是上述方法复合镀层中金刚石含量低的主要原因。本工作中的注射搅拌是指采用 10ml 注射器反复抽取、注射镀液的方式进行搅拌, 此种方法可以在镀液中形成紊流, 能对镀液中松散的团聚颗粒进

行持续破碎, 从而提高复合镀层中纳米金刚石的含量。

2.2 硫脲含量的影响

考虑到镀件表面气体的析出可能会阻碍纳米金刚石在镀件表面的嵌入过程, 所以向镀液中加入硫脲。硫脲能吸附在镀层表面抑制氢气的发生, 并能提高还原剂的效率, 镀覆结果如表 2 所示。当镀液中含有 1g/L ND, 1mg/L 硫脲时, 所得复合镀层中纳米金刚石的含量最高, 达 0.52%。硫脲含量进一步增加对镀速影响很小, 但却导致复合镀层中纳米金刚石含量下降, 其具体原因有待进一步研究。

表 1 搅拌方式对复合镀层中纳米金刚石含量的影响

Table 1 The effect of agitation mode on the content of ND in the composite coating

搅拌方式	搅拌强度	镀层中 ND 含量/ wt%	镀层表面
注射搅拌	$\sim 50\text{ml/min}$	0.23	雾状
机械搅拌	适中	0.15	半光亮
氮搅拌	$17 \sim 40\text{ml/min}$	0.17	半光亮

注: ND 为 1g/L , 注射搅拌 pH 4.60, 89°C 。

表 2 硫脲含量对镀层中纳米金刚石含量的影响

Table 2 The effect of thiourea on the content of ND in the composite coating

硫脲含量 / (mg/L)	镀层中 ND 含量/ wt%	镀层表面	镀速 / (mg/cm ² h)
0	0.23	雾状	11.7
1	0.52	雾状	12.2
2	0.17	半光亮	12.2
3	0.08	光亮	12.5

注: ND 为 1g/L , 注射搅拌, pH 4.60, 89°C 。

2.3 镀液中纳米金刚石含量的影响

镀液中纳米金刚石含量对镀层中金刚石含量的影响如图 3 所示。在 1mg/L 硫脲, 注射搅拌条件下,

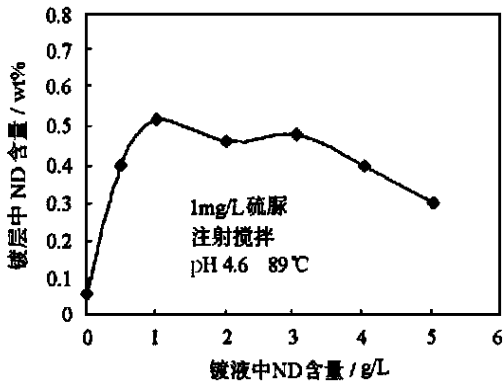


图 3 镀液中 ND 含量对镀层中 ND 含量的影响

注: Ni-P 镀层的测量值是碳含量

Fig. 3 Effect of the content of ND in the bath on the content of ND in the composite coating

Note: the value of Ni-P means the carbon content

镀液中纳米金刚石含量为 0.5 ~ 4g/L 时, 镀层中纳米金刚石含量差别不大, 在 0.4% ~ 0.52% 之间。镀液中纳米金刚石含量为 1g/L 时, 镀层中纳米金刚石含量最高, 为 0.52%。当镀液中纳米金刚石含量大于 4g/L 时, 镀层中金刚石含量开始下降。在另一沉积镀覆实验中, 将试片平放于镀液底部, 1g/L ND, 1mg/L 硫脲, 间歇机械搅拌 (搅拌 1min, 间歇 5min), 得到的镀层中纳米金刚石含量为 0.36 %。可见镀液中纳米金刚石含量对镀层中金刚石含量影响不大, 关键因素是镀件表面附近纳米金刚石的团聚及运动状态。

2.4 表面活性剂的影响

为了提高镀层中纳米金刚石的含量, 向镀液中加入了几种常用的表面活性剂, 结果如表 3 所示。镀液中含有 1g/L ND, 1mg/L 硫脲, 采用注射搅拌。结果表明表面活性剂的效果不佳, 镀层中纳米金刚石的含量较低。在所用的多种表面活性剂中以十二烷基硫酸

钠的效果稍好, 但镀层中纳米金刚石含量也只有 0.3% 左右。含不同表面活性剂的镀液的镀速差别不大, 在 11 ~ 14mg/cm²h 之间。虽然文献[6, 12]中表明表面活性剂可以有效地提高复合镀层中微粒的复合量, 但这一对微米级微粒有效的方法并不适用于纳米金刚石。虽然纳米金刚石在合成过程中就形成了亚微米级的团聚颗粒, 但其比表面积高达 390m²/g, 并且包含有大量的晶体缺陷和多种含氧官能团^[8]。这些特征使得纳米金刚石在镀件表面附近的状况不同于传统的微米级颗粒。在室温下表面活性剂的分散效果较好, 但在施镀温度下由于镀液粘度降低, 粒子运动加剧, 均匀分散状态极易受到破坏, 形成大尺寸团聚颗粒, 非离子表面活性剂的团聚现象更为明显, 这也许是表面活性剂效果不理想的主要原因。为提高复合镀层中纳米金刚石的含量, 仍需进一步研究不同的镀覆工艺和摸索有效的表面活性剂。

表 3 表面活性剂对镀层中纳米金刚石含量的影响
Table 3 The effect of surfactant on the ND content in the composite coating

表面活性剂	性质	含量	pH	镀层中 ND 含量/wt%	镀层表面	镀速 / (mg/cm ² h)
十二烷基硫酸钠	阴	0.001g/L	4.60	0.10	光亮	12.7
		0.01g/L	4.20	0.17	半光亮	11.0
			4.60	0.32	雾状	12.8
			5.00	0.15	半光亮	13.51
		0.05g/L	4.60	0.14	半光亮	13.4
十六烷基三甲基溴化铵	阳	0.01g/L	4.60	0.18	半光亮	12.5
聚乙二醇	非	0.4m l/L	4.60	0.08	光亮	13.5
聚乙烯醇	非	0.01g/L	4.60	< 0.1	光亮	12.0
壬基苯基聚氧乙烯醚	非	0.05m l/L	4.60	< 0.1	光亮	12.1
吐温 20	非	1m l/L	4.60	< 0.1	光亮	12.3

硫脲 1mg/L, ND 1g/L, 注射搅拌, 89

2.5 镀层的显微硬度

镀层的显微硬度见表 4。高纳米金刚石含量的 Ni-P-0.52% ND 复合镀层的显微硬度略高于 Ni-P 镀

表 4 镀层的显微硬度
Table 4 Microhardness of the coatings

镀层	P 含量 / wt%	HV ₁₀₀ (镀态)	HV ₁₀₀ (热处理后)
Ni-P	8.0	400 ~ 420	928 ~ 1030
Ni-P-0.52%ND	7.6	460 ~ 480	928 ~ 950

层, 但在氮中 400 热处理 1h 后, 两种镀层的显微硬度相当。虽然复合镀层的镀态显微硬度由于超硬纳米

金刚石的嵌入而略有增加, 但热处理后的显微硬度主要取决于 Ni₃P 的含量, 而 Ni₃P 的含量由镀层中的磷含量决定, 所以少量的纳米金刚石尚不能对热处理后的显微硬度产生明显的影响。

2.6 镀层的结构

实验中所得的镀层结构均为非晶态, 镀层的 X 射线衍射图谱如图 4, 5 所示。纳米金刚石的嵌入对 Ni-P 基体结构没有任何影响。

2.7 镀层表面形貌

镀层的镀态形貌见图 6, 7。Ni-P 镀层表面致密、无孔隙, 非常平整、光滑; Ni-P-0.52%ND 复合镀层由于纳米金刚石微粒的嵌入, 表面不平整, 呈微小球

粒堆砌状。

3 结论

(1) 与机械搅拌和 N₂ 搅拌方法相比, 注射搅拌所得到的 Ni-P-ND 复合镀层中的纳米金刚石含量较高, 达到 0.52wt%。

(2) 采用的几种表面活性剂均未能提高复合镀层中的纳米金刚石含量, 主要原因是在施镀温度下, 表面活性剂不能有效地分散纳米金刚石微粒。

(3) Ni-7.6P-0.52ND 复合镀层的镀态硬度略高于 Ni-8.0P 镀层, 但在氮中 400 °C 热处理 1h 后, 其显微硬度略低于 Ni-8.0P 镀层。

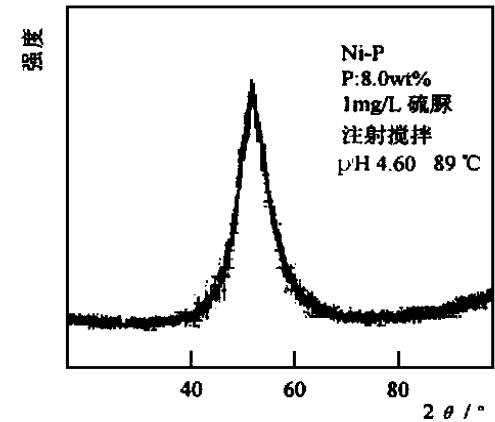


图 4 Ni-P 镀层的 X 射线衍射图谱
Fig. 4 XRD pattern of Ni-P coating

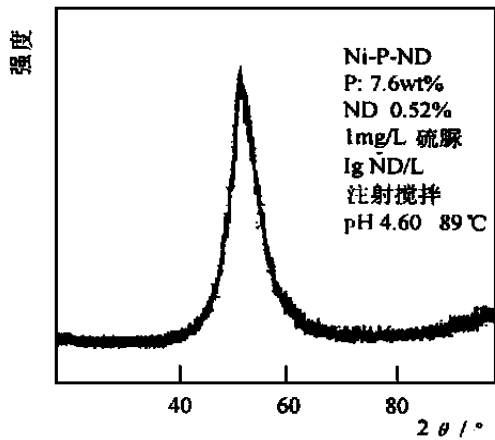


图 5 Ni-P-0.52% ND 镀层的 X 射线衍射图谱
Fig. 5 XRD pattern of Ni-P-0.52% ND composite coating

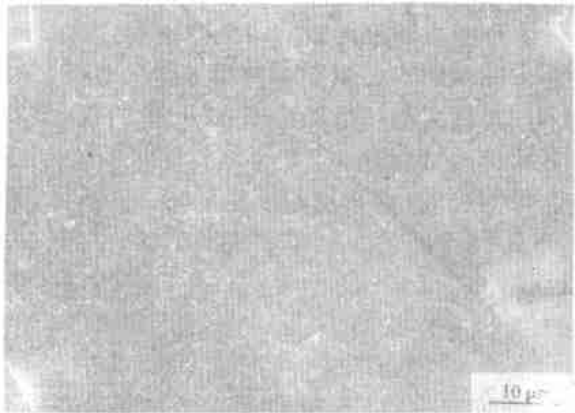


图 6 Ni-8.0P 镀层的镀态表面形貌
Fig. 6 As-plated surface of Ni-P (8.0wt% P) coating

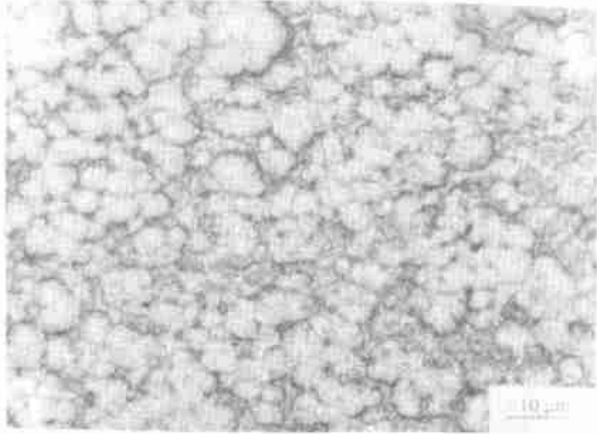


图 7 Ni-7.6P-0.52% ND 镀层的镀态表面形貌
Fig. 7 As-plated surface of Ni-7.6P-0.52% ND composite coating

(4) 纳米金刚石的嵌入不改变复合镀层中 Ni-P 基体的结构, 但使得复合镀层的镀态表面不平整, 呈许多微小球粒堆砌状。

参考文献

[1] 钟花香. 表面技术, 1991, 8~12
[2] 王国斌. 东北工学院学报, 1991, 12 (5): 548~552
[3] 黄新民等. 金属科学与工艺, 1992, 11 (2): 30~35
[4] 李乃朝等. 金属科学与工艺, 1991, 10 (4): 35~38
[5] 张信义等. 表面技术, 1996, 25 (1): 13~15
[6] 于光. 表面技术, 1996, 25 (1): 12~14
[7] 周啸等. 电镀与涂饰, 1997, 16 (4): 1~6
[8] 徐康等. 化学进展, 1997, 9 (2): 201~208
[9] 阎逢元等. 材料研究学报, 1994, 8 (6): 573~576
[10] 冶银平等. 表面技术, 1996, 25 (4): 27~29
[11] 相英伟等. 金刚石与磨料磨具工程, 1999, (2): 5~9
[12] H. Matsuda, et al. Transactions of the institute of metal finishing, 1994, 72 (2): 55~57

基金项目: 航空基金资助项目
收稿日期: 1999-04-19; 修订日期: 1999-10-29
作者简介: 相英伟 (1972-), 男, 博士生, 研究方向是纳米金刚石复合材料。联系地址: 北京海淀区学院南路 76 号钢铁研究总院四室 (100081)

本文编辑: 全宏声