

Ni-P-(Ni/SiC)_p 化学复合镀层的研究

Study on Ni-P-(Ni/SiC)_p Electroless Composite Coatings

宿 辉^{1,3}, 蔡 伟¹, 曹茂盛²

(1 哈尔滨工业大学 材料科学与工程流动站, 哈尔滨 150001; 2 北京理工大学 材料科学与工程学院, 北京 100081; 3 黑龙江工程学院 材料与化学工程系, 哈尔滨 150050)

SU Hui^{1,3}, CAI Wei¹, CAO Mao-sheng²

(1 Mobile Postdoctoral Center of Materials Science and Engineering, Harbin Institute of Technology, Harbin 150001, China; 2 School of Materials Science and Engineering, Beijing Institute of Technology, Beijing 100081, China; 3 Engineering Department of Materials and Chemistry, Heilongjiang Institute of Technology, Harbin 150050, China)

摘要: 为解决裸(SiC)_p在实际应用中存在的不足,采用简单的化学镀方法对其表面进行改性,得到了包覆型的改性(Ni/SiC)_p,以(Ni/SiC)_p为第二相粒子制备了Ni-P-(Ni/SiC)_p化学复合镀层,经扫描电镜、能量散射仪、硬度等测试,并与常见的Ni-P化学镀层、Ni-P-(SiC)_p化学复合镀层比较,结果显示: Ni-P-(Ni/SiC)_p镀层具有组成均匀、硬度高、镀层耐磨损等优点,为(SiC)_p增强金属镀层及基体材料的研究提供了一个新的思路。

关键词: 化学镀; (Ni/SiC)_p; 镀层; 硬度

中图分类号: T Q050.4⁺ 8 文献标识码: A 文章编号: 1001-4381(2007)10-0039-03

Abstract: In order to decrease the high cost of applications of naked (SiC)_p, (SiC)_p was surface-modified to (Ni/SiC)_p by a simple electroless plating, then (Ni/SiC)_p particles were incorporated into the Ni-P plating solution to prepare Ni-P-(Ni/SiC)_p electroless composite coatings. The microstructure and properties of the Ni-P-(Ni/SiC)_p electroless composite coatings were investigated by metallographic microscope, scanning electronic microscope (SEM), energy dispersive spectrum (EDS) and micro-sclerometer. Compared with the Ni-P coatings and the Ni-P-(SiC)_p coatings, the results show that the Ni-P-(Ni/SiC)_p electroless composite coatings has many merits such as the homogenous composition, thick coatings, high hardness and good wear-resisting properties, etc. The electroless plating method is very simple and the cost is very low, which may be avail to the further research of (SiC)_p reinforced the alloy coating and metal matrix composite.

Key words: electroless plating; (Ni/SiC)_p; coating; hardness

(SiC)_p具有良好的硬度、耐磨性和抗腐蚀性能,被广泛地用作第二相粒子来增强金属镀层及金属基复合材料,也是制备先进功能材料、结构材料的重要原料^[1-3]。但裸(SiC)_p直接使用时,还存在一些技术问题需要解决,如:当(SiC)_p增强金属镀层及金属基复合材料时,(SiC)_p的共价键与金属的金属键之间的本质差别,使界面的结合性能差,颗粒易脱落;(SiC)_p与金属镀层、基体接触时,界面处在800℃以上发生显著的固相反应,改变金属基体的微结构,对材料的力学性能造成不利的影响^[4,5]。研究发现,在(SiC)_p表面修饰Ni或其它金属,形成金属-陶瓷复合粉体,以该复合粉体为第二相粒子制备出复合镀层,可以增加(SiC)_p与金属基体的界面润湿程度;同时抑制或延缓粒子与

基体的固相反应^[6,7]。

为了低成本地解决(SiC)_p在应用中存在的技术问题,本研究采用化学镀方法对(SiC)_p表面进行改性,以改性后复合(SiC)_p为第二相粒子,制备出Ni-P-(Ni/SiC)_p化学复合镀层,并与常见的Ni-P化学镀层、Ni-P-(SiC)_p化学复合镀层进行比较。

1 实验材料与方法

1.1 试剂与原料

实验所用试剂包括次亚磷酸钠(NaH₂PO₂·H₂O)、硫酸镍(NiSO₄)等,均为分析纯。实验中所用(Ni/SiC)_p为裸(SiC)_p经表面化学镀镍得到,金属基

体为 A₃ 钢。

1.2 镀层制备

称取一定质量的 (SiC)_P 经氧化、亲水、敏化、活化处理后^[8], 加入到已配置好的化学镀液 1 中, 超声波分散后再机械搅拌约 40min, 制备 (Ni/SiC)_P。

将制得的 (Ni/SiC)_P 配成浆液, 加入到化学镀液 2 中, 加热镀液到规定温度后, 放入预处理过的金属基体, 施镀。镀层的热处理在自动控温的 SX₂-2.5-12 型箱式电阻炉中进行, 保温时间约 1.5h。

1.3 镀层的测试方法

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; 金相显微镜结合千分尺测试镀层厚度; HX-100 型显微硬度计进行测试镀层硬度, 所加载荷为 25N, 时间为 15s; 耐磨

性实验选取厚度为 1.5mm 的 A₃ 钢板为试样, 在 MM-200 摩擦磨损机上进行测试。实验参数为: 载荷 20N, 转数 200r/min, 磨损时间 10min。

2 实验结果与讨论

2.1 微观组织

2.1.1 改性前后的 (SiC)_P

改性前后的 (SiC)_P 的形貌见图 1, 可见, 原粉形状不规则, 表面光滑, 无颗粒沉积; 导电性差。改性后的 (SiC)_P 颜色明显变深, (SiC)_P 表面均匀沉积了衬度高于它的其它物质, 且镀层连续, 无光滑 (SiC)_P 裸露, 整体的导电性明显提高。为了验证 (SiC)_P 表面沉积物的成分, 又对其进行了 EDS 分析 (见图 2), 图中存在

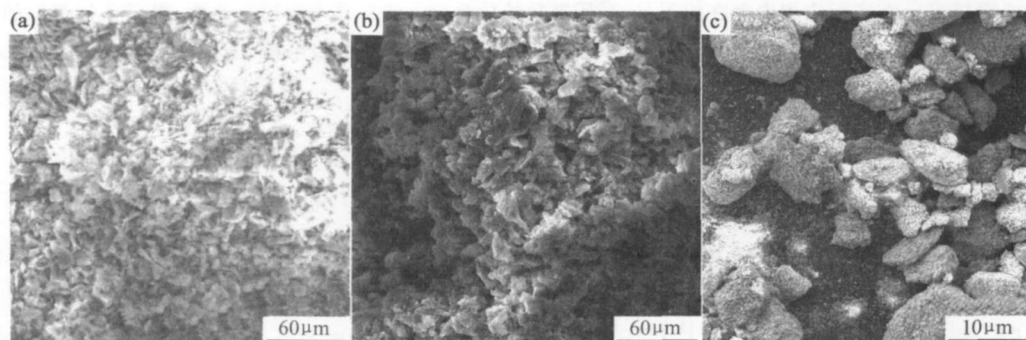


图 1 改性前、后的 (SiC)_P 的 SEM (a) 改性前; (b), (c) 改性后

Fig. 1 SEM of (SiC)_P before and after decoration (a) before decoration; (b), (c) after decoration

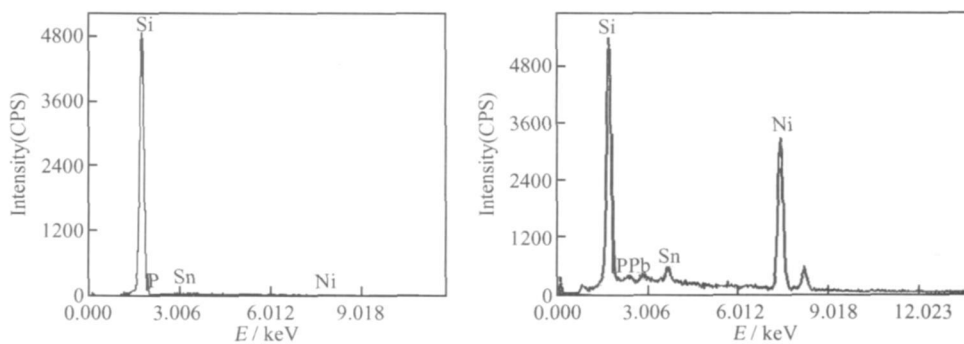


图 2 改性前、后的 (SiC)_P 的 EDS (a) 改性前; (b) 改性后

Fig. 2 EDS of (SiC)_P before and after decoration (a) before decoration; (b) after decoration

明显的 Ni 峰, 说明改性后的 (SiC)_P 中含有 Ni, 金属 Ni 确实已沉积在 (SiC)_P 表面。即得到了改性的 SiC 复合粉体。

2.1.2 不同金属基镀层

将在相同条件下所制得的 Ni-P, Ni-P-(SiC)_P, Ni-P-(Ni/SiC)_P 镀层进行比较, 图 3 为不同镀层的微观形貌比较, 由图可见: Ni-P 镀层表面沉积颗粒较少, 分布较稀疏、不均匀 (见图 3a); Ni-P-(SiC)_P 镀层表面沉

积物分布较均匀, 但颗粒间有间隔 (见图 3b); Ni-P-(Ni/SiC)_P 镀层表面可清楚看见均匀、密集的沉积层 (见图 3c)。

由图 3 可知, 以包覆型 (SiC)_P 为第二相粒子制备出的 Ni-P-(Ni/SiC)_P 复合镀层, 与常见的 Ni-P 镀层、Ni-P-(SiC)_P 复合镀层相比, 镀层组织均匀, 沉积量大, 沉积层致密。

为了分析各沉积层的成分, 本工作对各镀层进行

了EDS 比较, 见图 4。

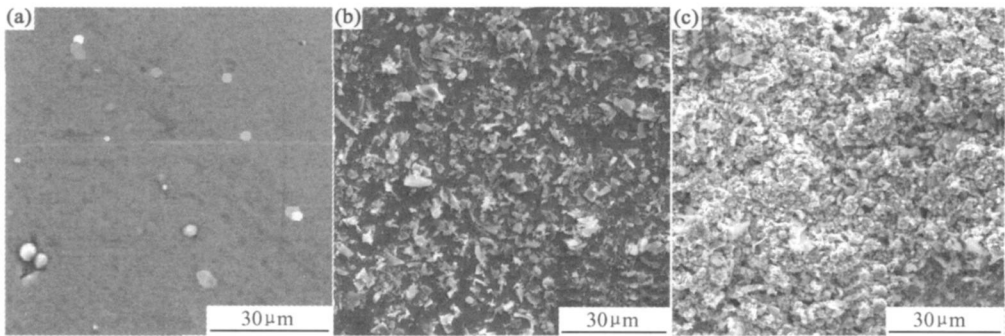


图 3 不同镀层的 SEM 比较 (a) Ni-P; (b) Ni-P-(SiC)_p; (c) Ni-P-(Ni/SiC)_p

Fig. 3 SEM of coatings (a) Ni-P; (b) Ni-P-(SiC)_p; (c) Ni-P-(Ni/SiC)_p

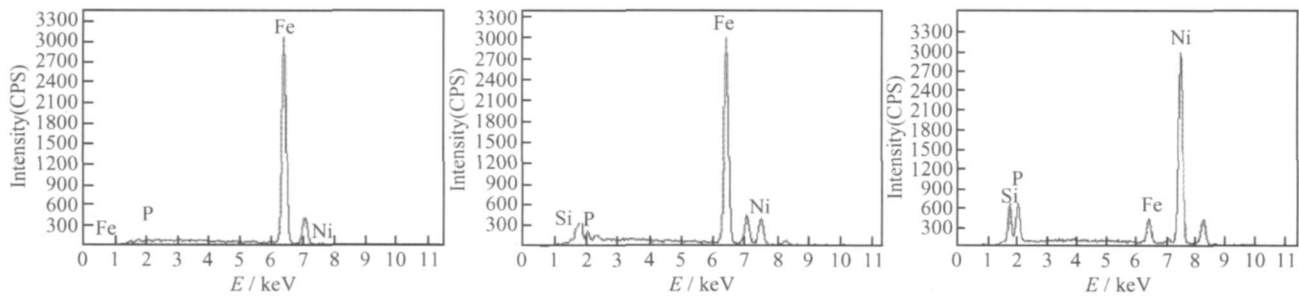


图 4 不同镀层的 EDS 比较 (a) Ni-P; (b) Ni-P-(SiC)_p; (c) Ni-P-(Ni/SiC)_p

Fig. 4 EDS of coatings (a) Ni-P; (b) Ni-P-(SiC)_p; (c) Ni-P-(Ni/SiC)_p

由图 4 可知, Ni-P 化学镀层表面 Ni, P, Si 的含量很少, 几乎为零, 其特征峰不明显, 分析结果中大部分为 Fe (见图 4a)。Ni-P-SiC 镀层表面 Ni, P, Si 的含量较 Ni-P 化学镀层增多, 存在着清楚的镍、硅特征峰 (见图 4b)。图 4c 为 Ni-P-(Ni/SiC)_p 镀层, Ni, P, Si 的沉积量较图 4a, b 均有明显提高, 镍、硅特征峰明显, 基体金属铁几乎被大颗粒 (Ni/SiC)_p 遮盖住。镍的沉积量高于硅, 这是由于 (Ni/SiC)_p 表面包覆了较多的镍, 镍与基体铁均为金属, 金属键间的融合好于共价键 SiC 与金属键 Fe 的融合。

2.2 力学性能

2.2.1 镀层的硬度

为了进一步确定各镀层硬度的大小, 本研究测试了各镀层的硬度 (见图 5)。

Ni-P 镀层、Ni-P-(SiC)_p 镀层的硬度在 600℃ 出现一个峰值, Ni-P-(Ni/SiC)_p 镀层的硬度则持续上升, 这主要是因为: (SiC)_p 虽然具有十分稳定的结构, 但是当其与 Fe, Ti 等金属发生接触时, 在 800℃ 左右就会发生分解。(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

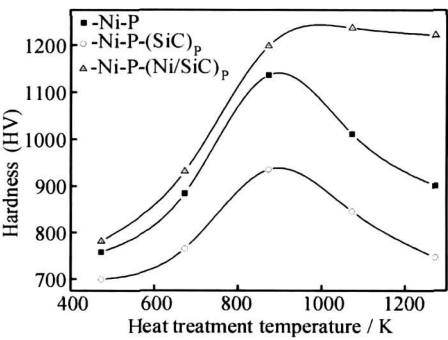


图 5 热处理温度对镀层硬度的影响

Fig. 5 The effect of the heat treatment temperature on the coat hardness

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, 因而极大的降低了材料的硬度。

镀 Ni 后的 (SiC)_p, 在 800℃ 时也分解成 Si 和 C 向镀层中扩散, 同样也在界面处因为 C 的过饱和而析出石墨, 生成的 Si 基本上固溶于 Ni 中, 而析出的石墨一方面阻止了 Ni 与 (SiC)_p 的进一步反应, 另一方面由于其密度小, 反应后因体积效应在界面处形成张应力,

(下转第 64 页)

- 3113.

[13] ZENG Q, BAKER I. Magnetic properties and thermal ordering of mechanically alloyed Fe-40% Al[J]. Intermetallics, 2006, 14 (4): 396- 405.

[14] 唐传安,吴运新,王瑞峰,等. 机械球磨与热处理法制备 FeAl (B₂)金属间化合物粉末[J]. 清华大学学报(自然科学版), 2006, 46(8): 1365- 1368.

[15] 尹衍升,李嘉,谭训彦,等. 机械合金化加压烧结制备 Fe₃Al 金属间化合物[J]. 粉末冶金技术, 2004, 22(3): 151- 155.

[16] 范景莲,黄伯云,汪登龙. 过程控制剂对机械合金化过程与粉末特征的影响[J]. 粉末冶金工业, 2002, 12(2): 7- 12.

[17] SHAW L, ZAWRAH M, VILLEGAS J, et al. Effects of process control agents on mechanical alloying of nanostructured

aluminum alloys[J]. Metallurgical and Materials Transactions A: Physical Metallurgy and Materials Science, 2003, 34(1): 159- 170.

[18] KIYOTAKA K, TAKAMI M. Influence of boron addition on the tensile properties of sintered FeAl compacts by powder injection molding[J]. Journal of the Japan Society of Powder and Powder Metallurgy, 2002, 34(9): 787- 792.

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(50574052)

收稿日期: 2006-12-19; 修订日期: 2007-03-20

作者简介: 宋海霞(1975-), 女, 硕士研究生, 现从事金属粉末注射成形研究, 联系地址: 清华大学机械工程系先进成形制造教育部重点实验室(100084)。

(上接第 41 页)

导致 Ni 金属层的破裂,从而使一部分石墨向基体中扩散,同时 Ni 也向基体扩散固溶于 Fe 中,但 Ni 提高了 C 在 Fe 中的扩散系数,使周围基体增碳而又不至于过饱和析出片状石墨。此时,粒子邻近区包括有镀层中扩散来的 Ni, (SiC)_p 部分分解带来的碳、再加上基体本身含有的合金元素,粒子邻近区实际上成了高碳合金钢的成分,因而在冷却的过程中生成了更多的高碳马氏体组织以及在晶界形成了网状 Fe₃C,材料的硬度得到了很大的提高,这种组织对粒子的支撑能力很强,并且随着(SiC)_p 质量分数的增加, (SiC)_p 位错强化进一步提高了材料的硬度。质量分数的增加, SiC 位错强化进一步提高了材料的硬度。

2.2.2 镀层的耐磨性

若适当优化 Ni-P-(Ni/SiC)_p 镀层的烧结温度和时间,可以抑制 Fe₃C 的形成,只生成高碳马氏体组织,则会更加提高整个材料的耐磨性能(见表 1)。

表 1 不同镀层的耐磨性比较

T/K	Wear and tear/mg		
	Ni-P coating	Ni-P-(SiC) _p coating	Ni-P-(Ni/SiC) _p coating
673	2.1	1.5	1.3
873	1.7	1.1	1.0
1073	1.2	0.8	0.7
1273	1.5	0.9	0.5

随着热处理温度的升高, Ni-P 镀层、Ni-P-(SiC)_p 镀层的磨损量减少,在 1037K 达到极值后又增加;在相同条件下, Ni-P-(Ni/SiC)_p 镀层磨损量减少,最后达到稳定极值。可见:与常见 Ni-P 镀层、Ni-P-SiC 镀层相比, Ni-P-(Ni/SiC)_p 镀层具有较低的磨损量。

3 结论

采用经表面改性后的 (Ni/SiC)_p 制备出了性能优良 Ni-P-(Ni/SiC)_p 化学复合电镀层,该镀层与常见的 Ni-P 镀层、Ni-P-SiC 镀层相比,具有镀层致密,微观组织均匀,沉积量大,镀层硬度高、耐磨等优点。同时解释了 Ni-P-(Ni/SiC)_p 镀层硬度、耐磨性提高的原因。

参考文献

[1] LEE Y F, LEE S L, CHUANG C L, et al. Effects of SiC reinforcement by electroless copper plating on properties of Cu / SiC composites[J]. Powder Metallurgy, 1999, 42(2): 147- 152.

[2] HAIHE S H, YANG T J. Study of the composite coating of SiC particlesdispersed in an electroless nickel matrix[J]. Key Engineering Materials, 2003, 249(2): 195- 198.

[3] GROSJEAN A, REZRAZI M, TAKADOUM J. Hardness, friction and wear characteristics of nickel+SiC electroless composite deposits[J]. Surface and Coatings Technology, 2001, 137(1): 92- 96.

[4] PETROVA M, PETROV C, SCHMIDT C. Electroless deposition of nickel-matrix composite coatings on plastics-Part 1: micro-scale dispersoids[J]. Galvanotechnik, 2000, 91(5): 1262- 1270.

[5] WU Y C, LI G H, ZHANG L. Wear resistance of electroless deposited Ni-P and Ni-P/SiC composite coatings on low alloy cast iron[J]. Surface Engineering, 2000, 16(6): 506- 510.

[6] YU X Q, SHEN C F. Study on prparation of Ni-P-SiC composite coatings by electroless deposition[J]. Dongnan Daxue Xuebao, 2002, 32(5): 245- 248.

[7] LEONCA H E, DREWRA L J M. Preparation of nickel coated powders as precursors to reinforced[J]. Mater Sci, 2000, 35 (4): 4763- 4768.

[8] 宿辉,曹茂盛. SiC_p 表面修饰及结构表征[J]. 材料工程, 2005, (2): 37- 40.

基金项目: 黑龙江省博士后基金; 黑龙江省科技攻关项目(GC06A208)

收稿日期: 2006-08-11; 修订日期: 2006-12-29

作者简介: 宿辉(1971-), 女, 副教授, 博士, 现从事纳米、微米陶瓷材料的研究、应用工作, 联系地址: 黑龙江工程学院材料系(150050)。