

化学镀 Ni-P 复合耐磨镀层的研究进展

金永中^{1, 2}, 邓建国¹, 刘东亮¹, 曾宪光¹

(1. 四川理工学院材料与化学工程学院, 四川 自贡 643000 2 材料腐蚀与防护四川省高校重点实验室, 四川 自贡 643000)

摘要: 化学镀 Ni-P 镀层具有良好的耐蚀性, 但耐磨性不佳, 通过引入纳米或微米粒子可以提高其耐磨性。本文综述了近几年来国内外在颗粒增强复合镀层、稀土增强复合镀层和减摩复合镀层方面的研究进展, 并指出了 Ni-P 复合耐磨镀层在基础研究中的主要发展方向。

关键词: Ni-P 复合镀层; 化学镀; 耐磨; 微粒

中图分类号: TQ153.2

文献标识码: A

引言

化学复合镀是在化学镀基础上发展起来的一种获得复合镀层的工艺方法, 它是指在不通电的条件下, 通过在镀液中加入一种或多种不溶性固体微粒等, 经过搅拌使之均匀分散地悬浮于镀液中, 使固体颗粒与金属离子共沉积而形成复合镀层的一种沉积技术^[1-3]。化学复合镀成本低、污染小, 且能满足大部分场合的性能需要。与电镀相比, 化学复合镀可以施镀形状复杂、内孔较多的零件, 且镀层结晶致密、光洁度高、耐蚀性好, 具有特殊的机械、物理和化学性能等。镍基镀层具有较高的表面强度, 良好的耐蚀性、磁性与光泽等, 是应用最广泛的表面镀层之一^[4-5]。然而, 随着工业化的推进和高科技水平的进一步发展, 特别是在航天航空器的发动机零件、轴类等转动零件、军用枪械等应用领域对镍基镀层提出了更高耐磨性的要求。本文综述了近年来国内外镍基耐磨镀层的研究现状, 并指出了需要重点发展的方向。

1 颗粒增强 Ni-P 复合镀层

尽管化学镀 Ni-P 镀层具有很好的耐蚀性, 但其耐磨性不高仍然限制了它的使用范围。通过化学复合镀可以将硬质相微粒引入镀层, 显著提高其耐磨性。

1.1 氧化物增强复合镀层

冷楠等人^[6]利用化学复合镀制备了 Ni-P-A₂O₃ 镀层。与 Ni-P 镀层相比, 纳米 A₂O₃ 复合镀层没有改变原镀层的晶体结构, 但硬度提高, 其中纳米 α-A₂O₃ 复合镀层的 HV 硬度最高, 可达到 594.75MPa, 但是, 疏松多孔、絮状结构 γ-A₂O₃ 颗粒的加入, 降低了镀层的致密度和结合力, 使镀层的耐蚀性和耐磨性降低。

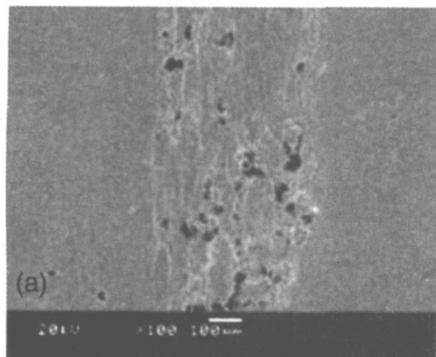
Karthikeyan 等人^[7]在研究化学复合镀时发现, 与 Ni-P 镀层相比, Ni-P-SiO₂ 和 Ni-P-C₂O₃ 复合镀层的耐蚀性和耐磨性均同时得到提高。Ni-P 镀层的 HV 硬度仅为 495MPa, 当镀液中 SiO₂ 的浓度为 35g/L 时, Ni-P-SiO₂ 镀层的 HV 硬度提高到 578MPa, 400℃热处理后获得最高硬度值 794MPa, 而当镀液中 C₂O₃ 的浓度为 10g/L 时, Ni-P-C₂O₃ 镀层热处理前后的 HV 硬度分别达到 77MPa 和 894MPa。

1.2 硬质颗粒增强复合镀层

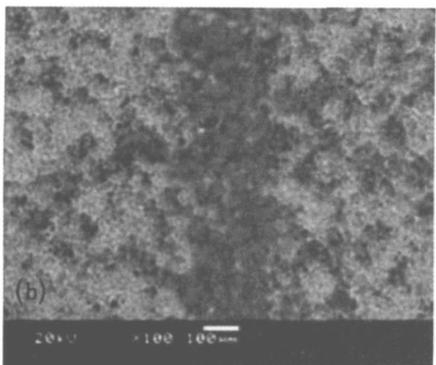
在硬质颗粒增强 Ni-P 镀层中, 常用的硬质粒子是碳化物硬质相粉末。李晖等人^[8]研究了纳米 SiC 粒子对 Ni-P 镀层硬度和耐磨性的影响, 发现 Ni-P 纳米 SiC 复合镀层经 400℃热处理 1h 后形成的镍基固溶体和 Ni₃P 化合物尺寸相当, 显著阻碍镍基固溶体和 Ni₃P 化合物的析出和长大。所以, 在 500℃热处理 1h 后, 镀层仍有细小的 Ni₃P 化合物的析出, 产生了硬化效应, HV 硬度的峰值接近 120MPa, 此时耐磨性最好。程秀等人^[9]在 4Cr13 不锈钢基体上化学镀 Ni-P-SiC 时, 也发

现 SC 颗粒使纳米镀层晶化温度有所提高。

AbdelHamid 等人^[10]研究发现: 当 WC 在镀液中的浓度为 20g/L, pH 值为 5.5-6.0 镀液温度为 85-90℃, 搅拌速度为 150r/min 时, Ni-P-WC 镀层中的 WC 复合量可达到 50-55vol% 的最大值; 并认为 WC 的加入不能改变 Ni-P 镀层相结构, 但能抑制其晶粒长大。其中 WC 复合量在 53vol% 时, 可获得最大 HV 硬度值 (825MPa) 和最小摩擦系数 (0.016)。Liu 等人^[11]在 400℃ 真空退火处理纳米 Ni-P-WC 镀层, 获得最大 HV 硬度 (1150MPa), 耐磨性显著提高, 具有独特的磨损形貌 (如图 1 所示)。这主要源于 Ni₃P 的析出、纳米 WC 粒子的钉扎作用、致密的显微组织以及晶粒的细化。然而, 由于 WC 具有密度大易沉降的特点, 因此如何保证施镀过程 WC 微粒稳定分布在镀液中, 是制备高质量 Ni-P-WC 镀层的关键。一般可采用减小 WC 粒径和超声或磁力搅拌等手段加以解决。



(a) Ni-P 镀层



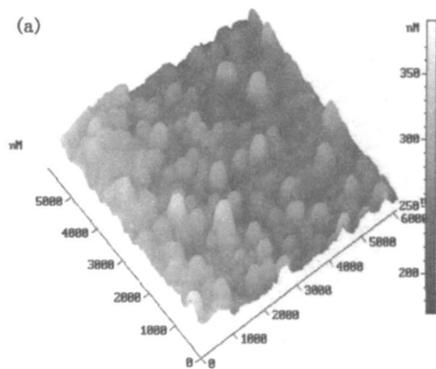
(b) 400℃ Ni-P-WC 镀层

图 1 不同 Ni 基镀层的干摩擦磨损形貌对比^[11]

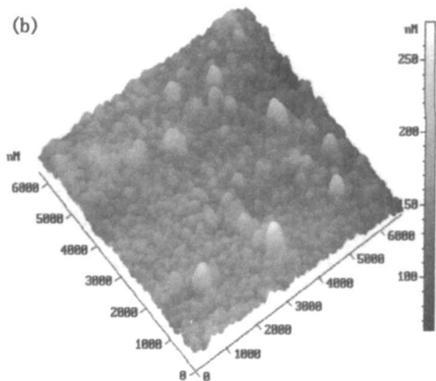
1.3 超硬颗粒增强复合镀层

文献^[12]利用化学镀将 3-8μm 的金刚石微粒植入到 Ni-P 镀层中, 其工艺条件为: 硫酸镍 28-30g/L, 次磷酸钠 20-25g/L, 醋酸钠 10-15g/L, 乳酸 10ml/L, 表面活性剂 200-400mg/L, pH=4.5, 施镀温度 88℃。先施镀 Ni-P 镀层 0.5h, 再施镀 Ni-P-金刚石镀层

2.5h, 镀层厚度 28-30μm。如图 2 所示, 与 Ni-P 镀层相比, Ni-P-金刚石镀层的晶粒显著细化, 仅为 50-100nm, 具有更好的耐蚀性。在 400℃ 热处理后, Ni-P-金刚石镀层获得了最大的 HV 硬度 (1316MPa), 最低的摩擦系数 (0.36) 和最小的磨损量。



(a) Ni-P 镀层



(b) Ni-P-金刚石镀层

图 2 不同 Ni 基镀层的 AFM 形貌对比^[12]

Reddy 等人^[13]研究认为 Ni-P-金刚石镀层的耐磨性随镀层中的 P 含量的增加和金刚石粒径的减小而提高; 同时还发现镀层厚度和金刚石粒径的比值对镀层耐磨性有显著影响。文献^[25]认为: 金刚石微粒抑制 Ni-P 镀层晶粒长大的原因是由于大量的纳米金刚石粉颗粒悬浮在镀液中, 成为了 Ni-P 沉积的核心, 核与生长, 从而组织了 Ni-P 胞状组织的聚集长大。

Monir Vaghafi 等人^[15]在 B₄C 超硬粒子浓度为 8g/L 的镀液中, 通过化学镀的方法获得了 33vol% B₄C 含量的 Ni-P-B₄C 复合镀层; 随后在 Ar 保护 400℃ 热处理 1h 获得了 1400MPa (HV) 的超高镀层硬度。

2 稀土增强 Ni-P 复合镀层

刘铁虎等人^[16]研究发现, Sm、Eu 和 Gd 的混合稀土氧化物粒子能够与 Ni₃P 及 SC 或 C₂O₃ 共沉积, 形成 Ni-P-RE-SC 和 Ni-P-RE-C₂O₃ 复合镀层。适量

稀土氧化物能够提高 Ni-P 化学镀镀速,同时有稳定镀液的作用,还能明显提高镀层中 Cr_2O_3 或 SiC 粒子的沉积量。但在稀土是否参与化学镀沉积的问题上,文献 [17] 持有不同观点,认为稀土元素在化学镀中不参与沉积,只改变镀层的晶体结构。

文献 [18] 分析了 Ni-P- CaO_2 镀层在 250°C 热处理 2h 后的相成分,认为热处理后在镀层组织中形成的 Mg_7Ce_2 、 Ni_3R 、 Ce_2N 新相的弥散强化明显提高了镁合金镀层的耐磨性。文献 [19] 认为稀土硫酸盐不能提高镀液的沉积速度和镀层的耐蚀性能,而稀土氧化物能提高镀液的沉积速度。文献 [20] 也发现添加适量的稀土氧化物能够提高 Ni-P 化学镀的镀速,同时有稳定镀液的作用;当稀土加入量为 $20\text{ mg/L} - 25\text{ mg/L}$, 镀速可达 $14\mu\text{m/h} - 15\mu\text{m/h}$ 。

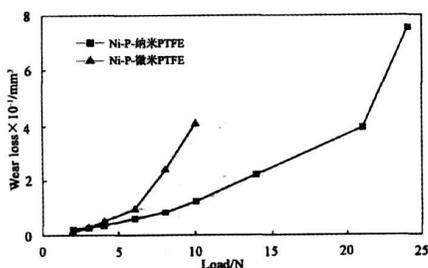


图 3 PTFE 的粒径对 Ni-P-PTFE 镀层耐磨性的影响^[21]

3 减摩 Ni-P 复合镀层

吕晓仁等人^[21]采用化学镀在 Q235 钢基材上制备了纳米和微米 PTFE 粒子的 Ni-P-PTFE 复合镀层。施镀的工艺条件为: 装载比为 $0.5\text{ dm}^2/\text{L} - 1.5\text{ dm}^2/\text{L}$, Ni^{2+} 浓度为 6 g/L , 镀层中 P 的质量分数为 $5\% - 8\%$, 镀速为 $15 - 18\mu\text{m/h}$, 温度 $88^\circ\text{C} - 92^\circ\text{C}$, pH 值 $4.5 - 4.7$, 机械搅拌或超声波振荡, 施镀时间: 2h, 镀层厚度: 约 $30\mu\text{m}$ 。实验结果表明: 纳米和微米复合镀层均在 PTFE 的体积含量约 26% 时出现最佳的减摩效果, 摩擦系数为 $0.11 - 0.15$ 。纳米粒子复合镀层的摩擦系数与磨损量在较低载荷下与微米粒子复合镀层接近, 但其承载能力远优于微米粒子复合镀层, 两者临界载荷之比约为 3.5 (如图 3 所示)。

韩贵等人^[22]利用化学复合镀制备了 Ni-P-碳纳米管和 Ni-P-无机类富勒烯复合镀层, 发现两种复合镀层的减摩抗磨性能均优于化学镀 Ni-P 和 Ni-P-石墨镀层, 其原因在于 Ni-P-碳纳米管复合镀层中的碳纳米管具有优异力学性能和同轴石墨纳米管结构, 而 Ni-P-无机类富勒烯复合镀层中的无机类富勒烯具有封闭层状类富勒烯球形结构, 二者均具有优异的自润滑性

能。文献 [23] 报道了 MoS_2 粒子能 Ni-P 镀层的摩擦系数降低约 50%, 化学镀 Ni-P- MoS_2 复合镀层具有良好的自润滑性。

4 结束语

目前, 化学镀制备 Ni-P 复合耐磨镀层具有广阔的应用前景, 但相关基础研究仍处在起步阶段, 有必要针对以下两个方面进行重点研究: (1) 应从复合材料界面设计的角度考虑引入镀层中的微粒与镀层基体之间的热力学匹配问题, 因为微粒与基体之间的界面结合状况直接关系到复合镀层的耐磨性和耐蚀性的好坏。当微粒与基体之间具有良好的润湿性、相近的弹性模量和热膨胀系数时, 有利于提高复合镀层的使用性能; (2) 应针对耐磨镀层的非晶相形成机理展开深入研究。可通过 AFM、TEM 等先进的纳米尺度检测手段来探讨镀层微观结构, 并建立镀层微观结构与平衡相图(合金成分)之间的相关性, 最终建立“微观结构-相图-性能调控”的研究方法。

参考文献

- [1] Dong D, Chen X H, Xiao W T, et al Preparation and properties of electroless Ni-P- SiO_2 composite coatings [J]. Applied Surface Science, 2009, 255(15): 7051-7055
- [2] Zuleta A A, Galvis O A, Castano J G, et al Preparation and characterization of electroless Ni-P- Fe_3O_4 composite coatings and evaluation of its high temperature oxidation behaviour [J]. Surface and Coatings Technology, 2009, 203(23): 3569-3578
- [3] Gao J Q, Liu L, Wu Y T, et al Electroless Ni-P-SiC composite coatings with superfine particles [J]. Surface and Coatings Technology, 2006, 200(20-21): 5836-5842
- [4] 王吉会, 尹玫. (Ni-P)-WC 纳米微粒复合电镀的研究 [J]. 电镀与精饰, 2005, 27(1): 1-7
- [5] 张文峰, 朱获. Ni-ZnO₂ 纳米复合电铸层耐磨性研究 [J]. 机械科学与技术, 2006, 25(12): 1467-1470
- [6] 冷楠, 赵福国, 黄昊, 等. 纳米 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 和 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 颗粒增强镍-磷复合镀层的性能对比 [J]. 机械工程材料, 2009, 33(7): 56-60
- [7] Karthikeyan S, Smivasan K N, Vasudevan T, et al Studies on electroless Ni-P- Cr_2O_3 and Ni-P- SiO_2 composite coatings [J]. 电镀与涂饰, 2007, 26(1): 1-6
- [8] 李晖, 谢华, 邹刚. Ni-P 纳米 SiC 化学复合镀层组织与性能研究 [J]. 表面技术, 2009, 38(1): 37-39, 85
- [9] 程秀, 揭晓华, 蔡莲淑, 等. Ni-P-SiC (纳米) 化学复合镀层的组织与性能 [J]. 材料工程, 2006(1): 43-56

- [10] AbdelHamid Z, Elbadry S A, AbdelAAL A. Electroless deposition and characterization of Ni-P-WC composite alloys [J]. Surface and Coatings Technology, 2007, 201: 5948-5953
- [11] Liu Y-Y, Yu J Huang H, et al Synthesis and tribological behavior of electroless Ni-P-WC nanocomposite coatings [J]. Surface and Coatings Technology, 2007, 201: 7246-7251.
- [12] Xu H, Yang Z, Li M-K, et al Synthesis and properties of electroless Ni-P-Nanometer Diamond composite coatings [J]. Surface and Coatings Technology, 2005, 191: 161-165
- [13] Reddy V V N, Ramamoorthy B, Kesavan nair P. A study on the wear resistance of electroless Ni-P/diamond composite coatings [J]. Wear, 2000, 239: 111-116
- [14] 朱昌洪, 朱永伟, 邵建兵, 等. 化学镀纳米金刚石/Ni 复合镀层制备及其摩擦学性能 [J]. 中国表面工程, 2009, 22(4): 31-32
- [15] Monir Vaghefi S M, Saatchi A, Ebrahimi-hoseinabadi M. Deposition and properties of electroless Ni-P-B₄C composite coatings [J]. Surface and Coatings Technology, 2003, 168(2-3): 259-262
- [16] 刘铁虎, 王毅坚, 孙东. 氧化稀土对 Ni-P 化学镀及其复合镀工艺及镀层组织成分的影响 [J]. 化工机械, 1999, 26(4): 211-214
- [17] 孙雅茹, 于锦, 周凯. 稀土元素在化学镀 Ni-P 中作用的研究 [J]. 沈阳工业大学学报, 2001, 23(4): 292-294
- [18] 时海芳, 姜晓红, 马壮, 等. AZ91D 合金 Ni-Ce-P 化学镀层耐磨性的研究 [J]. 材料热处理, 2007, 36(22): 52-53 56
- [19] 黄燕滨, 许晓丽, 孟昭福, 等. 稀土对化学镀 Ni-W-P 镀液及镀层性能的影响 [J]. 电镀与涂饰, 2005, 24(3): 5-7.
- [20] 高玉芳, 张洁. 混合稀土对 Ni-P 化学镀工艺的影响 [J]. 材料热处理技术, 2008, 37(24): 111-113
- [21] 吕晓仁, 刘阳, 李曙. 纳米 PTFE 粒子复合 Ni-P 化学镀层的摩擦学行为 [J]. 摩擦学学报, 2009, 29(2): 116-122
- [22] 韩贵, 陈卫祥, 夏军宝, 等. 化学镀耐磨自润滑 Ni-P 复合镀层的摩擦磨损性能 [J]. 摩擦学学报, 2004, 24(3): 216-219
- [23] 于光. 化学镀 Ni-P-MoS₂ 复合镀层的工艺及镀层性能 [J]. 表面技术, 1996, 25(4): 12-14

Review of the Research on Electroless Wear-resisting Ni-P Composite Coatings

JIN Yong-zhong, DENG Jian-guo, LIU Dong-liang, ZENG Xian-guang

(1. School of Material and Chemical Engineering, Sichuan University of Science & Engineering, Zigong 643000, China
2. Key Laboratory of Material Corrosion and Protection of Sichuan Colleges and University, Zigong 643000, China)

Abstract Electroless Ni-P coatings have good corrosion resistance, but poor abrasion resistance which can be improved by adding nanosized iron particles into Ni-P coatings. In this paper, current status of Ni-P composite coatings including particulate reinforced, rare earth reinforced, antifrictional coatings was discussed in detail. At last, main development prospects of fundamental researches on Ni-P composite coatings were also presented.

Keywords Ni-P composite coatings; electroless plating; abrasion resistance; particulate