

ZL102 表面直接化学复合镀 Ni-P-SiC 工艺研究

李亚敏, 王阿敏, 刘洪军

(兰州理工大学 有色金属合金及加工教育部重点实验室, 甘肃 兰州 730050)

摘要:研究了在 ZL102 表面直接化学镀获得 Ni-P-SiC 复合镀层的工艺,探讨了镀液组分、工艺条件及 SiC 微粒加入量对镀速和孔隙率的影响,并对镀层硬度、耐蚀性、结合强度等进行了检测,确定了优化配方及工艺。实验结果表明:复合镀镀速可达 14~15 $\mu\text{m}/\text{h}$,复合镀层表面均匀平整,SiC 微粒在镀层中分布均匀,镀层孔隙率低,与基体的结合良好,镀层镀态显微硬度可达 823 HV,复合镀层提高了 ZL102 基体的耐蚀性。

关键词:铝合金; 化学复合镀; 沉积速率; 孔隙率; SiC 微粒

中图分类号: TG174

文献标识码: A

文章编号: 1001-3814(2013)24-0145-05

Study on Technology of Ni-P-SiC Direct Electroless Composite Coating on ZL102 Surface

LI Yamin, WANG Amin, LIU Hongjun

(Key Laboratory of Non-ferrous Metal Alloys and Processing, The Ministry of Education, Lanzhou University of Technology, Lanzhou 730050, China)

Abstract: Technology of Ni-P-SiC direct electroless composite coating on the surface of ZL102 was investigated. The effects of main bath ingredients, technical conditions and the micro particles SiC addition content on the deposition rate and the porosity were discussed, and the hardness, corrosion resistance, bonding strength of the coating were tested to get the suitable formula and technology. The results show that the peak value of the deposition rate is 14–15 $\mu\text{m}/\text{h}$. And the new coating shows smooth surface morphology in which SiC particles evenly distribute. The composite coating has low porosity, high bonding strength and the micro hardness can reach 823HV. And its corrosion resistance is considerably improved too.

Key words: aluminium alloy; chemical composite plating; deposition rate; porosity; micro particles SiC

铝及铝合金由于密度小、比强度高、易于加工等特点,在电子、航空航天、国防等诸多领域得到广泛应用。但其硬度低、耐磨和耐腐蚀性差,影响了它的使用范围,常常需要采用表面处理技术来改进其制件的表面性能^[1-3]。目前国内外研究者对铝合金化学镀镍进行了大量的研究^[4-5],基本上可归纳为两种技术途径,即浸锌-预镀层法和直接化学镀镍法。在浸锌-预镀层法中由于锌相对于镍镀层是阳极,在潮湿的腐蚀性环境中将受到横向腐蚀,容易导致镀层剥落。另外,过渡锌层熔点低,也限制了其应用范围,而且两次浸锌之间还有一次硝酸退锌工序,工艺复杂且污染环境;直接化学镀镍的优势在于无浸锌层,简化工艺、提高效率、节约成本且改善了生产环境^[6-10]。但由于铝是一种比较活泼的金属,在大气中表面极易生成一层薄且致密的氧化膜,另外铝属于两性金

属,在酸、碱溶液中都不稳定,给化学镀镍造成了较大的困难,因此研究铝合金表面直接化学镀工艺具有重要的学术价值和应用价值。本文采用直接化学镀法在 ZL102 合金表面制备 Ni-P-SiC 复合镀层,在兼顾镀液稳定、镀速和镀层性能的情况下,寻求镀层性能良好的优化配方和工艺。

1 实验方法

1.1 试样材料

本实验所用的铝合金为实验室浇铸的 ZL102 (10.0%~13.0%Si),试样尺寸 45 mm×20 mm×10 mm。

1.2 复合镀工艺

化学复合镀试验装置如图 1 所示。酸性化学镀液基础配方为:硫酸镍 20~40 g/L,次亚磷酸钠 20~40 g/L,络合剂 :25 ml/L,络合剂 :10 g/L,促进剂 5 ml/L,缓冲剂 20 g/L,碘酸钾适量。在化学镀 Ni-P 基础镀液中加入一定量的微米 SiC 粒子,SiC 微粒平均粒径 1~3 μm 。镀前超声振荡,使 SiC 粒子分布均匀,然后将经前处理的试样放入镀液中施镀,施镀时间 2 h。

铝合金表面直接化学复合镀 Ni-P-SiC 工艺流

收稿日期:2013-02-28

基金项目:甘肃省自然科学基金资助项目(2007GS04799)

作者简介:李亚敏(1973-),女,河北蠡县人,副教授,博士,主要从事表面工程及高温合金的研究;电话:0931-2976572;

E-mail:leeyamin@163.com

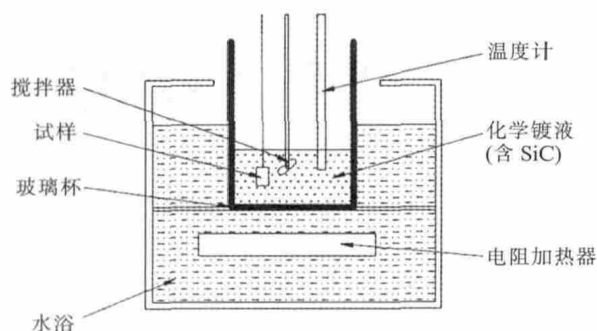


图1 实验装置示意图

Fig.1 Sketch of the experimental device

程:试样打磨(水砂纸打磨至 2000 目)→超声清洗→水洗→固定试样于挂具上→用无水乙醇擦洗试样并用大量清水冲洗→置于蒸馏水中超声波清洗 2~3min→碱洗除油(70℃,大约 5s)→水洗→酸洗(室温侵蚀,大约 10s)→水洗→活化(70℃,大约 15s)→水洗→蒸馏水中预热(85℃左右)→酸镀(镀液中加入的 SiC 提前超声 0.5h)→水洗→超声清洗→热风吹干→性能检测。

1.3 镀层性能检测

用附带能谱仪的 JSM-6700F 扫描电镜观察复合镀层表面形貌并测试镀层中 SiC 的质量分数;沉积速度=镀层厚度/施镀时间,镀层厚度采用 TT260 型数字式涡流测厚仪测试;镀层硬度采用 HVS-1000 型数显显微硬度计测试,每个试样取 5 组数据的平均值;孔隙率采用贴滤纸法,试液组成为 3.5 g/L 铝试剂+150 g/L NaCl,斑点颜色为玫红色。孔隙率=斑点个数/被测镀层面积;镀层与基体的结合强度采用划痕实验法确定;镀层的耐蚀性采用 CHI660c 电化学工作站进行分析。

2 结果与讨论

2.1 酸性化学镀基础镀液配方及工艺的优化

在化学镀过程中,镀速和孔隙率这两个实验结果值得我们特别关注。镀速反映了化学镀反应的快慢程度,直接影响化学镀的生产率;孔隙率则直接反映镀层的防护能力,因而孔隙率是体现镀层表面致密程度的主要指标之一^[1]。因此本文基于镀速和孔隙率这两个实验指标首先确定铝合金表面酸性化学镀的优化配方及工艺,在此基础上再确定 SiC 粒子的加入量,从而最终确定复合镀的优化配方及工艺。

2.1.1 基础镀液配方的优化

根据已有的实验基础,基础镀液采用硫酸镍为主盐,浓度分别取 20、25、30、35 和 40 g/L。实验时发

现,当硫酸镍的浓度达到 40 g/L 时,镀液中有黑色沉淀析出,镀液分解,这是由于镀液中 Ni^{2+} 过大,降低了镀液稳定性,从而导致镀液分解,故不对大于 40 g/L 的硫酸镍浓度做研究。图 2 为硫酸镍浓度对镀速及孔隙率的影响。可以看出,硫酸镍浓度为 20~30 g/L 时,随硫酸镍浓度的升高镀速增加,在 30 g/L 时镀速达到最大值,高于 30 g/L 时,沉积速度开始下降。这可以解释为随着 Ni^{2+} 浓度的增加,刚开始 H_2PO_2^- 浓度相对较高,可以还原镀液中 Ni^{2+} ,当硫酸镍浓度超过 30 g/L 时,镀液中 H_2PO_2^- 浓度相对减少,导致镀液中 Ni^{2+} 不能被还原,从而沉积速率下降;此外从图 2 中还可以看出,随硫酸镍质量浓度的增加,镀层的孔隙率呈先减少后增加的趋势,这是由于主盐质量浓度增加,镍离子的沉积速度增大,镀层变厚,导致镀层的孔隙率明显减少,当 Ni^{2+} 浓度过高时则会降低镀层的沉积速度,使镀层变薄,导致孔隙率增加。综合考虑镀速、孔隙率这两个因素,确定基础镀液优化配方中硫酸镍浓度以 25~30 g/L 为宜。

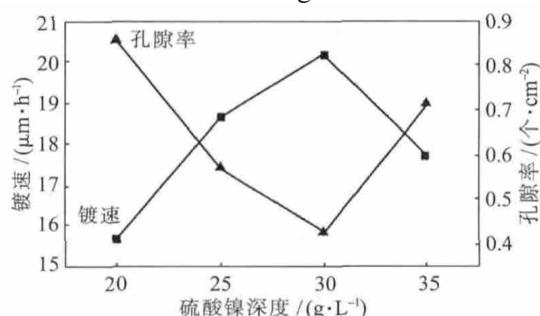


图2 硫酸镍浓度对镀速及孔隙率的影响

Fig.2 Influence of nickel sulfate concentration on plating speed and porosity

基础镀液中还原剂采用次亚磷酸钠,用于提供活性氢,把镍离子还原成金属镍,其用量取决于镍盐的含量。在主盐硫酸镍为 30 g/L 时,次亚磷酸钠浓度对镀速及孔隙率的影响如图 3 所示。可看出,次亚磷酸钠的浓度为 20~30 g/L 时,镀速随次亚磷酸钠含量

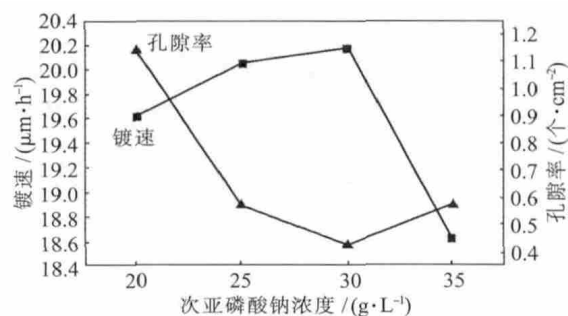


图3 次亚磷酸钠浓度对镀速及孔隙率的影响

Fig.3 Influence of sodium hypophosphite concentration on plating speed and porosity

的增加而增加,而当浓度高于 30 g/L 时,镀速则呈下降趋势;镀层的孔隙率也呈现了相同的趋势。这是因为开始随着次亚磷酸钠浓度的增加,氧化还原反应电位随之增加,自由能变化向负方向移动,使沉积速率增加,镀层厚度增加,加之起初析出的镍晶粒细小均匀,孔隙率也降低;随着沉积反应的进行,由于次亚磷酸根离子不断增加,使镍离子在镀液中的浓度相对减少,当次亚磷酸钠浓度的增加对氧化还原反应电位增大的影响与镍离子还原电位的增加使氧化还原反应电位降低的影响相当时就形成了最大沉积速率^[12],当浓度高于 30 g/L 时,镀速降低,镀层变薄,导致孔隙率上升。随次亚磷酸钠浓度的升高,镀液活性也随之升高,到 40 g/L 时,镀液分解。因此基础镀液中次亚磷酸钠的浓度应控制在 25~30 g/L 为宜。

2.1.2 工艺条件的优化

基础镀液配方确定后,研究工艺条件的影响尤为重要,特别是 pH 值及温度的变化对镀液、镀层性能的影响很大。

图 4 为 pH 值对孔隙率及镀速的影响。可以看出,随 pH 值增加,镀层的沉积速率几乎呈直线上升,镀层的孔隙率则呈下降的趋势。这是因为随着镀液酸性的减弱,次亚磷酸钠的活性增大,析氢速率加快,导致沉积速率加快,而镀层厚度增加会导致孔隙率降低,这说明在一定范围内镀层的致密性会随 pH 值的增加而增加。然而沉积速率加快的同时,镀层表面的应力会逐渐增大,当沉积速率很高时,镀层中就会产生不同特征的沉积层,即产生不同内应力层,使镀层的结合力下降;另一方面,当 pH 值增大到 6.0 时,镀液中有黑色沉淀析出,镀液分解,这是由于亚磷酸盐的溶解度降低,产生沉淀引起的镀液分解,因此基础镀液的 pH 值选在 5.0~5.5 较好。

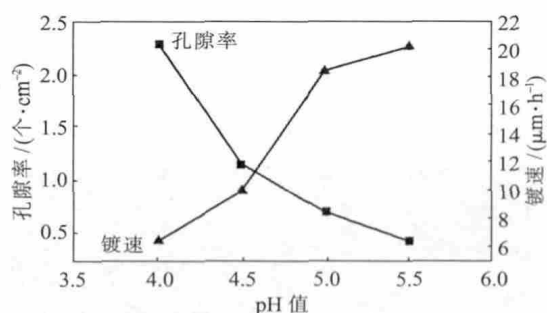


图 4 pH 值对孔隙率及镀速的影响

Fig.4 Influence of pH on plating speed and porosity

镀液温度是影响沉积速度的又一重要因素,已有实验表明沉积速度随温度升高几乎呈直线增大,

而且在酸性镀液中随镀液温度的升高镀件表面由暗逐渐变亮,镀层表面起皮、麻点等缺陷逐渐减少。另外温度的升高还有利于提高镀层与基体之间的结合力。因此,为了获得较高的沉积速度一般都尽可能采用较高温度的镀液。然而在化学镀镍反应中,温度提供了氧化还原反应的活化能,温度过低时溶液中不发生氧化还原反应,温度过高时则导致氧化还原反应速度太快,镀液将很容易分解。本文测试了 70~90 °C 时镀液温度对沉积速率及镀层孔隙率的影响,实验结果如图 5 所示。从图 5 可以看出,随镀液温度升高镀速增加,几乎呈直线上升。由于温度升高,试样基体表面催化活性点数会增加,能促进 Ni²⁺ 的沉积,因此镀层的沉积速率会随之增大;而孔隙率随温度的升高呈明显的下降趋势,这是由于低于 85 °C 时适当地升高镀液温度有利于提高镍离子(Ni²⁺)、磷离子(P³⁻)及碳化硅(SiC)粒子的沉积速率,镀层厚度增加且致密,导致孔隙率降低。当镀液温度升高到 90 °C 时,溶液析出了黑色沉淀,镀液分解。观察施镀后试样表面可以发现,随镀液温度升高酸性化学复合镀(Ni-P-SiC 层)由暗逐渐变亮(表 1 所示)。这说明随镀液温度的升高,镀层表面光亮度变好。

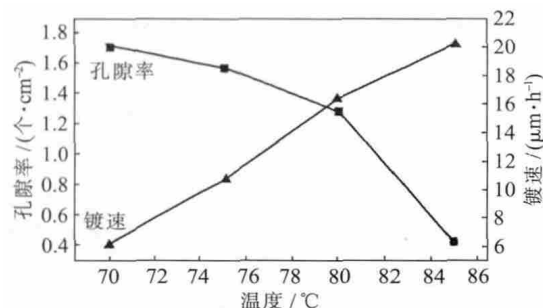


图 5 温度与镀速及孔隙率的关系曲线

Fig.5 Influence of temperature on plating speed and porosity

表 1 镀液温度对镀层外观及镀液稳定性的影响

Tab.1 Influence of bath temperature on deposit appearance and the bath stability

温度 / °C	70	75	80	85	90
镀层外观	半光亮	半光亮	光亮	光亮	-
镀液稳定性	稳定	稳定	稳定	稳定	分解

综合考虑镀层的孔隙率、镀速和镀层外观,本文选择 85 °C 作为施镀温度。

2.2 微米 SiC 加入量对复合镀的影响

微米 SiC 作为 Ni-P-SiC 化学复合镀中的第二相粒子,对复合镀层起着至关重要的作用。SiC 粒子的加入量不同,复合镀的镀速也不尽相同,镀层孔隙率也表现出较大差异。图 6 为 SiC 加入量对复合化学镀镀速及孔隙率的影响。从图 6 可以看出,与基础

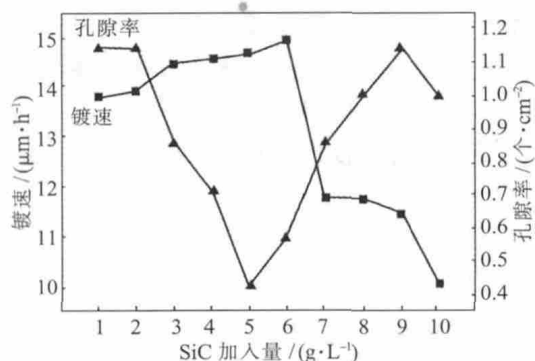


图6 SiC 加入量对镀速及孔隙率的影响

Fig.6 Influence of SiC addition on plating speed and porosity
镀液相比,加入 SiC 粒子后,复合化学镀的镀速有所降低,但随 SiC 加入量的增加,复合镀镀速先增加后减小,当 SiC 加入量为 6 g/L 时,镀速达到最大值 14.93 μm/h。这说明 SiC 粒子的加入会掩盖基体的部分活性中心,因此复合化学镀的镀速会降低。但随镀液中 SiC 含量的增加,在单位时间内沉积到 Ni-P 镀层表面的 SiC 数量也随之增加,导致待沉积表面增加,同时 SiC 粒子对基体的刮擦使得表面催化活性点数目增多,因而复合化学镀镀速随镀液中 SiC 含量的增加而增加,镀层厚度的增加导致孔隙率的降低;当 SiC 粒子加入量大于 6 g/L 时,由于镀液中 SiC 粒子含量过高,掩盖了部分活性中心,另外过多的粒子对镀件表面冲刷频率加快,不利于镍-磷镀层的沉积,因此镀速下降,镀层厚度减小,孔隙率也相应升高。

图 7 为 SiC 加入量对镀层显微硬度的影响。可看出,复合镀层的硬度随 SiC 加入量的增加呈先增大后减少的趋势。这是由于 SiC 粒子是硬质微粒,镶

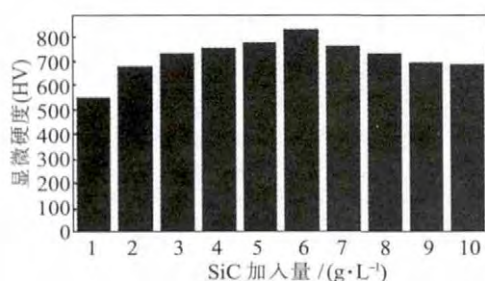


图7 SiC 加入量对镀层显微硬度的影响

Fig.7 Influence of SiC addition on microhardness of plating

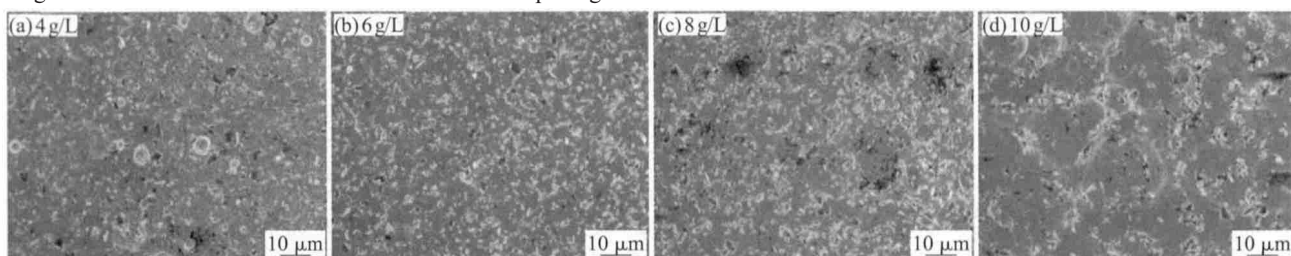


图8 不同 SiC 加入量时复合镀层的表面形貌

Fig.8 Surface morphology of coating with different SiC additions

嵌在 Ni-P 镀层中起到了弥散强化作用,因此复合镀层的硬度会随镀层中 SiC 共沉积量的增加而增大。当微粒添加量较小时,随加入量的增加, SiC 粒子对基体的刮擦作用使得基体表面催化活性点数目增多, SiC 共沉积量也随之增加;当微粒添加量达到一定值时,继续添加微粒, SiC 共沉积量已达到饱和,多余的微粒会对试样表面产生冲刷刮擦作用, SiC 共沉积量增加缓慢甚至下降,使得复合镀层的显微硬度增加缓慢甚至下降。从图 7 可看出, SiC 加入量为 6 g/L 时复合镀层镀态显微硬度最高可达 823 HV。

图 8 为不同 SiC 加入量时复合镀层的表面形貌。其中白色部分为裸露于表面即镶嵌在 Ni-P 镀层中的 SiC 颗粒,而黑色区域则是镀层中 SiC 颗粒脱落所致。从图 8 中可以看出,当 SiC 加入量为 4 g/L 时,镀层表面 SiC 粒子虽然分布较均匀,但能谱分析复合镀层中 SiC 粒子的复合量较小,只有 2.1%;当 SiC 加入量为 8 g/L 和 10 g/L 时, SiC 粒子分布不均匀,且复合镀层中 SiC 复合量也较少,分别为 3.4% 和 2.8%,由于 SiC 加入量过高使镀层表面粗糙出现 SiC 粒子结合不牢固而脱落,产生空洞较多;当 SiC 加入量为 6 g/L 时, SiC 分布均匀,进一步能谱分析其复合量可达 5%,这也解释了 SiC 加入量为 6 g/L 时复合镀层显微硬度最高的实验结果。

综合考虑镀速、镀层孔隙率、硬度及表面形貌和复合量,优化复合镀配方中选取的 SiC 加入量为 6 g/L。

2.3 优化配方及工艺条件下复合镀层的性能

通过上述实验,确定最佳复合镀液配方及工艺条件为:硫酸镍 30 g/L;次亚磷酸钠 30 g/L; pH=5.5; 施镀温度 85 °C; SiC 粒子加入量为 6 g/L。用该配方施镀 2 h 获得的复合镀层外观良好,镀层表面平整均匀,均镀能力较好;从镀层横截面金相照片可以看出(图 9),复合镀层厚度均匀、致密,镀层中 SiC 微粒分布均匀,由能谱测出镀层中 SiC 粒子质量百分比达 5%。用锉刀在镀层表面上划 2 条相距 2 mm 的平行线,划线交叉处没有起皮现象,说明镀层与基体结

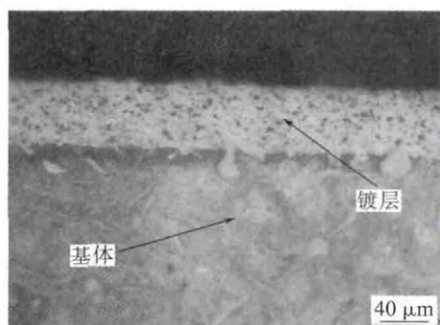


图9 Ni-P-SiC复合镀层截面金相照片

Fig.9 Metallographic micrograph of coating cross-section

合较好。对镀层显微硬度测试表明,其镀态平均显微硬度达 823 HV。由图 10 的极化曲线可以看出,复合镀层较基体曲线明显右移、下移,说明复合镀层较基体的耐蚀性有较大改善。

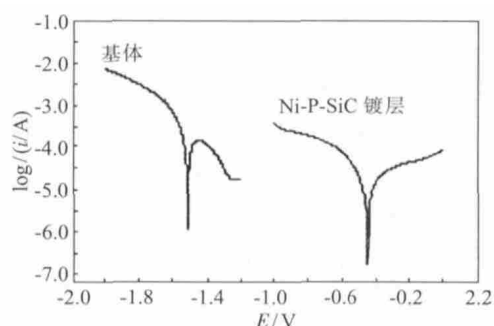


图10 基体与复合镀层的极化曲线

Fig.10 Polarization curves of substrate and coating

3 结论

(1) 通过实验获得了 ZL102 表面直接化学复合镀 Ni-P-SiC 的优化配方及工艺:硫酸镍 30 g/L;次亚磷酸钠 30 g/L;络合剂 :25 ml/L,络合剂 :10 g/L,

(上接第 144 页)方式则提高了粒子的速度。

(3) 受喷涂时 Y_2O_3 粒子的状态 and 热传递时间等综合因素的影响, Y_2O_3 涂层与 Al 基底的结合强度随喷涂距离的增大呈现先提高后降低的特点,在 180mm 处出现极大值。

参考文献:

- [1] Kato N, Mizuno H, Kitamura J, et al. Ceramic Coatings Prepared by Plasma Spraying for Semiconductor Production Equipment [C]// Proceedings of the 2006 International Thermal Spray Conference. Washington:2006.
- [2] Kitamura J, Ibe H, Mizuno H, et al. Erosion properties of plasma sprayed ceramic coatings against process plasma in semiconductor production equipment [C]// Proceedings of the 2007 International Thermal Spray Conference. Beijing:2007.
- [3] Kitamura J, Ibe H, Yuasa F, et al. Plasma sprayed coatings of

促进剂 5 ml/L,缓冲剂 20 g/L,碘酸钾适量;pH=5.5;施镀温度 85 °C;SiC 加入量为 6 g/L。

(2) 在 ZL102 表面获得的复合镀层表面平整光滑,与基体结合良好,孔隙率低,耐蚀性好,镀层中共沉积的 SiC 质量分数可达 5%,镀层镀态硬度为 823 HV,复合镀速为 14.93 $\mu\text{m}/\text{h}$ 。

参考文献:

- [1] 王霞,彭健锋,张志东,等. 化学镀 Ni-P 镀层的应用现状[J]. 西部探矿工程,2006(增刊):135-137.
- [2] 贺晓凌,张江彩,郝振海. 铝合金表面处理研究进展[J]. 河北化工,2001(2):20-23.
- [3] 孔水龙,楼白杨,李培华,等. 铝合金阳极氧化膜的耐蚀行为研究[J]. 热加工工艺,2012,41(10):157-158.
- [4] 邱星武,刘春阁. 铝合金 A356 化学镀 Ni-P 正交实验[J]. 热加工工艺,2011,40(18):183-184.
- [5] 蒙铁桥. 铝合金化学镀镍工艺 [J]. 材料保护,2000,33(2):25-26.
- [6] 胡文彬,刘磊,仵亚婷. 难镀基材化学镀镍技术[M]. 北京:化学工业出版社,2003.
- [7] 刘英,弓金霞. 化学镀 Ni-P 合金在铝合金剑杆头上的应用 [J]. 热加工工艺,2002(3):31-32.
- [8] 郝清伟,康凤娣,邵忠财,等. 铝及其合金表面改性技术的进展 [J]. 有色矿冶,2004,20(6):30-33.
- [9] 高岩,郑志军,曹达华. 铝基化学镀 Ni-P 前处理工艺对镀层结合力的影响[J]. 电镀与环保,2005,25(2):21-23.
- [10] 尹国光,潘小芳,陈延明,等. 铝合金化学镀镍工艺研究[J]. 材料保护,2004,37(1):30-32.
- [11] 徐瑞东,郭忠诚,薛方勤,等. 化学镀锡层孔隙率研究[J]. 电镀与精饰,2003,25(2):27-28.
- [12] 王琳. 中温化学镀镍-磷合金工艺研究[D]. 辽宁:辽宁科技大学,2007.

high-purity ceramics for semiconductor and flat-panel-display production equipment [J]. Journal of Thermal Spray Technology,2008,17(5-6):878-886.

- [4] 任先京,冀晓娟,侯伟鹤,等. 高纯氧化钇涂层制备工艺及性能研究[J]. 热喷涂技术,2009,1(1):25-29.
- [5] 罗小晨,王文东,刘邦武,等. 氧化钇陶瓷涂层的制备及结构研究[J]. 热加工工艺,2011,40(20):116-118.
- [6] Lech Pawlowski. Science and engineering of thermal spray coatings, second edition [M]. England:John Wiley and Sons Ltd.,2008:180-210.
- [7] 杨晖,王良. 等离子喷涂工艺参数对粒子速度和温度的影响 [J]. 热加工工艺,2007,36(11):44-47.
- [8] 周庆生. 等离子喷涂技术[M]. 江苏:江苏科学技术出版社,1982:9-11.
- [9] 韩志海,王海军,白宇,等. 喷涂粒子在等离子体射流中的加热历程及熔化状态研究[J]. 热喷涂技术,2012,4(2):35-43.
- [10] 徐滨士. 表面工程的理论与技术[M]. 北京:国防工业出版社,1999:44-54.