

Ni-P/Ag 纳米复合化学镀层的耐磨损性能

马洪芳^{1,2}, 许斌^{1,2}, 郭强¹

(1. 山东建筑大学材料学院, 山东 济南 250101; 2. 山东大学材料学院, 山东 济南 250100)

[摘要] Ni-P/非金属纳米化学镀溶液中纳米粒子容易团聚, 镀液难以保持稳定性。在化学镀 Ni-P 溶液中添加纳米银粒子, 在钢铁基体上制备了 Ni-P/Ag 纳米复合镀层。用显微硬度计、金相显微镜等技术分析了镀层的厚度、硬度和表面形貌, 用磨损试验机研究了镀层的耐磨损性能。结果表明: 银纳米粒子在镀液中的含量为 1.0×10^{-7} mol/L, 银纳米粒子加快了镀层的沉积速度, 使纳米复合镀层厚度增加; 在相同的施镀条件下, Ni-P/Ag 纳米复合镀层比 Ni-P 镀层具有更高的硬度和更好的耐磨损性能。

[关键词] Ni-P/Ag 纳米复合镀; 化学镀; 纳米 Ag 粒子; 耐磨性能

[中图分类号] TQ 153.2 **[文献标识码]** A **[文章编号]** 1001-1560(2009)04-0024-03

0 前言

化学镀 Ni-P 合金具有优异的力学性能, 被广泛应用于化学工业、精密机械、航空航天和汽车工业领域^[1,2]。化学镀 Ni-P 合金镀层为非晶态, 经过 400 ℃ 热处理后转变为晶态, 其硬度、耐磨损性能显著增强, 抗滑动磨损性能优于镀铬层, 可以用于替代高污染的电镀铬工艺, 也是目前代替硬铬的主要途径之一^[3]。

纳米 Ni-P 复合化学镀是将纳米粒子弥散于化学镀液中, 形成以 Ni-P 合金为连续相、以纳米粒子为分散相的镀层, 纳米粒子作为第二相粒子对镀层有强化作用, 颗粒越细, 强化作用越强。与普通镀层相比, 纳米复合镀层具有更高的耐磨损性能和特殊的理化性能^[4]。

耐磨性复合化学镀镍中添加的复合粒子主要是硬度较高的非金属纳米粒子, 如 SiC, SiO₂, 氧化铝, 金刚石等^[5-7]。添加的纳米粒子大多为粉体, 在溶液中容易团聚, 实际操作过程中, 要保证其稳定性存在着一定的困难。

本工作采用化学法制备了纳米 Ag 粒子溶液, 将其

添加到化学镀镍溶液中, 解决了纳米粉体在镀液中常见的团聚问题, 2 种溶液能均匀混合, 制得的 Ni-P/Ag 纳米复合镀层较厚, 硬度高, 耐磨损性强。

1 试验

1.1 纳米 Ag 粒子制备

纳米 Ag 粒子溶液采用化学还原法制得^[8], 平均粒径小于 20 nm, 在稳定剂的保护下均匀分散在溶液中(室温下, 稳定 3~6 月)。

1.2 化学镀 Ni-P

试样材料为 45 钢, 经过砂纸打磨、化学除油(30~40 g/L NaOH, 20~30 g/L Na₂CO₃, 40~60 g/L Na₃PO₄·12H₂O, 5~10 g/L Na₂SiO₃, 1~3 g/L OP)、20% HCl 溶液酸洗除锈、活化等前处理后, 再放入加热至一定温度的化学镀液中, 保温至一定时间后, 取出, 用蒸馏水冲洗, 吹干备用。

化学镀 Ni-P 基础镀液 pH 值为 4.5~5.0, 其组成见表 1。

表 1 化学镀溶液的组成及参数

组成	$\rho / (\text{g} \cdot \text{L}^{-1})$
NiSO ₄ · 7H ₂ O	25.000
NaH ₂ PO ₂ · H ₂ O	30.000
Na ₃ C ₆ H ₅ O ₇ · 2H ₂ O	30.000
NaC ₂ H ₃ O ₂ · H ₂ O	20.000
Pb(C ₂ H ₃ O ₂) ₂	0.002

采用 L₉(3⁴) 正交试验方案, 对操作温度, 施镀时

[收稿日期] 2009-01-15

[基金项目] 山东省优秀中青年科学家科研奖励基金资助(No. 2007BS04006), 山东省教育厅科技计划(No. J07WA07)资助

[通信作者] 马洪芳, 教授, 博士, 主要从事材料表面处理与纳米材料的研究; 电话: 0531-86367035, E-mail: merryhf@yahoo.com.cn

间,纳米 Ag 粒子添加量进行优选,研究它们对镀层性能的影响,最佳工艺条件如下:温度 85 ℃,纳米 Ag 粒子添加量为 1×10^{-7} mol/L,施镀时间为 60 min。

1.3 镀层性能测试

采用 SX24-10 型箱式电阻炉对试样进行热处理,随炉升温至 400 ℃后保温 1 h,室温下自然冷却。

镀层厚度测试采用 4XA 型金相显微镜直接观察断面的厚度,每个试样测定 5 个点,取平均值;同时对镀层形貌进行分析。

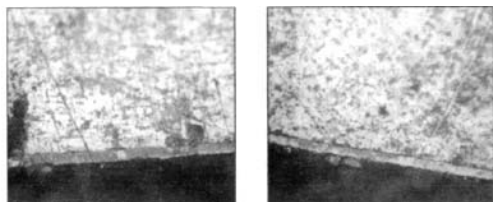
镀层的硬度采用 HV-1000 显微硬度计测试,载荷为 0.49 N,加载时间 15 s,每个试样测定 5 个点,取平均值。

采用 M-2000 型磨损试验机进行磨损试验,用电子天平称量试样磨损前后的质量,确定镀层的耐磨性,载荷为 500 N,磨损时间为 15 min。

2 结果与讨论

2.1 镀层厚度及形貌

2 种镀层截面的 SEM 形貌见图 1,厚度测试结果见表 2。从图 1 和表 2 可以看出,Ni-P/Ag 纳米复合镀层的厚度大于 Ni-P 镀层厚度。



(a) Ni-P/Ag 纳米 (b) Ni-P 合金

图 1 2 种镀层截面的 SEM 形貌 400 ×

表 2 2 种镀层的厚度

镀层	t (施镀)/min	δ (厚度)/ μm
Ni-P	60	12.13
Ni-P/Ag 纳米	60	15.25

虽然 Ag 纳米粒子在镀液中只有 1×10^{-7} mol/L,但由于具有表面效应和体积效应^[9,10],催化活性明显,相同施镀条件下,能使化学镀反应速度提高 25%。

2.2 镀层硬度

2 种化学镀层热处理前后的硬度见表 3。从表 3 可以看出,纳米复合化学镀层热处理前后的硬度均高于 Ni-P 合金镀层。纳米 Ag 粒子增加了镀层的位错密度,即增大了晶体滑移的阻力和变形抗力,进而提高了

镀层的强度和硬度。化学镀 Ni-P 合金和 Ni-P/Ag 纳米复合镀层皆为非晶态结构,经热处理后生成了 Ni_3P 和 Ni 基固溶体。 Ni_3P 析出时与母相保持共格关系,引起点阵畸变。点阵畸变的产生,阻碍位错的进行,从而导致镀层的硬度和耐磨性提高。并且, Ni_3P 具有很高的硬度,在镀层中弥散析出时,增加了镀层抗塑性变形的能力。因此,镀层的强度和硬度得到提高^[11,12]。

表 3 2 种镀层热处理前后的硬度

镀层	t (热处理)/℃	硬度/HV
Ni-P	—	549.45
	400	841.10
Ni-P/Ag 纳米	—	648.29
	400	1 145.12

2.3 镀层耐磨损性能

400 ℃热处理后,Ni-P/Ag 纳米复合化学镀层和 Ni-P 镀层的磨损量与磨损时间的关系见图 2。

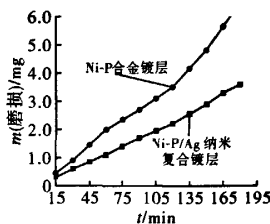
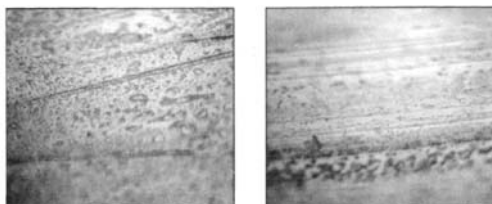


图 2 2 种镀层热处理后磨损量与磨损时间的关系

从图 2 可以看出,Ni-P/Ag 纳米复合镀层的耐磨损性能比 Ni-P 镀层好。均匀弥散在 Ni-P/Ag 纳米复合镀层中的纳米 Ag 粒子对镀层晶粒间的滑移产生了阻碍,提高了镀层抵抗局部变形的能力,这种弥散强化作用使镀层的耐磨损性能得以提高^[11]。

2 种镀层磨损后的表面形貌见图 3。与 Ni-P 合金镀层相比,Ni-P/Ag 纳米复合镀层表面划痕较少,更加均匀致密。Ni-P/Ag 纳米复合镀层表面有明显的胞状突起,这种胞状突起使镀层与物体的接触方式为点接触,降低了镀层的摩擦系数,进一步强化了其耐磨损性能。



(a) Ni-P/Ag 纳米 (b) Ni-P 合金

图 3 2 种镀层磨损后的表面形貌 400 ×

3 结 论

(1)将银纳米粒子添加到化学镀镍溶液中,在钢基体上沉积得到了 Ni-P/Ag 纳米复合化学镀层,Ag 纳米粒子对镀层的性能有显著的影响。

(2)Ag 纳米粒子所具有的催化作用使镀层的沉积速度加快,在相同的施镀时间内纳米复合化学镀层厚度增加。

(3)Ag 纳米粒子在复合化学镀层中的弥散强化,增加了镀层的位错密度,提高了镀层的强度和硬度,从而使其耐磨损性能得到增强。

[参 考 文 献]

- [1] 李 宁. 化学镀实用技术[M]. 北京:化学工业出版社, 2004:1~20;40~50.
- [2] 马洪芳,陈慎豪,田 芳,等. 镍-磷/金纳米粒子复合化学镀层的研究[J]. 山东大学学报,2006(10):124~128.
- [3] Ashassi-Sorkhabi H, Rafizadeh S H. Effect of Coating Time and Heat Treatment on Structures and Corrosion Characteristics of Electroless Ni-P Alloy Deposits [J]. Surf Coat Technol, 2004, 176 (3): 318~326.
- [4] Ma H F, Liu Z B, Tian F, et al. Study on the Nano-Composite Electroless Coating of Ni-P/Au [J]. J Alloys Compd, 2008, 450:348~351.
- [5] Huang Y S, Zeng X T, Hu X F, et al. Corrosion Resistance Properties of Electroless Nickel Composite Coatings [J]. Electrochimica Acta, 2004, 49(25): 4 313~4 319.
- [6] Yu X H, Wang H Y, Yang Z R, et al. XPS and AES Investigation of Two Electroless Composite Coatings [J]. Appl Surf Sci, 2000, 158(3~4): 335~339.
- [7] Shrestha N K, Hamal D B, Tetsuo S J. Composite Plating of Ni-P-Al₂O₃ in Two Steps and Its Anti-Wear Performance [J]. Surf Coat Technol, 2004, 183(2~3): 247~253.
- [8] Li D G, Chen S H, Zhao S Y, et al. The Study of Phase Transfer and Self-Assembled Film of Ag Nanoparticles [J]. Appl Surf Sci, 2002, 200:62~67.
- [9] Tamura M, Fujihara H. Chiral Bisphosphine BINAP-Stabilized Gold and Palladium Nanoparticles with Small Size and Their Palladium Nanoparticle-Catalyzed Asymmetric Reaction [J]. J Am Chem Soc, 2003, 125(51): 15 742~15 743.
- [10] 白春礼. 纳米科技及其发展前景[J]. 科学通报, 2001, 46(2): 89~91.
- [11] 郭鹤桐,张 元. 复合镀层[M]. 天津:天津大学出版社, 1991:272~278.
- [12] 姚素薇,穆高林,张卫国. 化学镀 Ni-P/纳米 Al₂O₃ 复合镀层结构及性能研究[J]. 材料保护, 2008, 40(10): 26~28.

[编辑:徐 军]

2009 第六届中国(天津)国际涂装、 电镀及表面处理展览会

会展时间: 2009 年 5 月 25~27 日

主办单位: 天津市科学技术学会 天津市电镀行业协会等

承办单位: 天津裕华展览服务有限公司

协办单位: 天津市电镀工程学会

会展地点: 天津国际展览中心

电 话: 022-58581918 58581908

传 真: 022-58581928

电子邮箱: yuhua808@126.com

联系地址: 天津市河西区大沽南路 857 号国华大厦 2108 室(300200)

支持媒体:《材料保护》杂志,《表面工程资讯》杂志,《电镀与精饰》杂志,《慧聪商情广告》杂志,《电镀与涂饰》杂志,《电镀与环保》杂志,《温州电镀》杂志,《表面处理商情》杂志,《南方涂饰》杂志

第八届广州国际表面处理、涂装展览会 第四届广州国际电镀工业及 防腐蚀展览会

会展时间: 2009-5-18

结束时间: 2009-5-20

主办单位: 中国表面工程协会电镀分会 广东电镀协会 广东省涂料行业协会 香港智展国际有限公司 广东智展展览有限公司

承办单位: 广东智展展览有限公司

组委会地址: 广州市寺右新马路五号华友大厦 1802 室

邮 编: 510600

电 话: +86-20-37599008 37599157

传 真: +86-20-37599151

网 址: <http://www.sf-expo.cn>