铝合金微弧氧化陶瓷膜表面复合化学镀 Ni-P-SiC 的研究

吴珺仪[1]，李忠盛[2]，吴护林[3]，李立[2]
（1. 重庆南开中学，重庆 400030；2. 重庆大学 材料科学与工程学院，重庆 400044；
3. 华南理工大学 材料科学与工程学院，广州 510640）

[摘 要] 采用复合化学镀方法在铝合金微弧氧化陶瓷膜表面制备了 Ni-P-SiC 复合镀层，研究了镀液中 SiC 浓度对复合镀层物相、显微组织、沉积速率的影响，并测试了复合涂层（陶瓷膜/复合镀层）的结合力。结果表明：Ni-P-SiC 复合镀层为非晶态结构，与陶瓷膜的界面清晰，完全封闭了微弧氧化陶瓷膜表面的微孔；随着镀液中 SiC 含量的增加，复合镀层沉积速率降低，SiC 共析量则是先快速增大，当含量达到 16 g/L 后就基本保持不变。

[关键词] 复合化学镀；Ni-P-SiC 镀层；铝合金；微弧氧化
[中图分类号]TQ153.2；TG174.453 [文献标识码]A [文章编号]1001-3660(2013)04-0052-04

Investigation on Electroless Ni-P-SiC Composite Plating on Micro-arc Oxidation Film of Aluminium Alloy

WU Jun-yi[1], *LI Zhong-sheng*[2], *WU Hu-lin*[3], *LI Li*[2]
(1. Chongqing Nankai Secondary School, Chongqing 400030, China;
2. College of Materials Science and Engineering, Chongqing University, Chongqing 400044, China;
3. College of Materials Science and Engineering, South China University of Technology, Guangzhou 510640, China)

[**Abstract**] Ni-P-SiC composite plating was prepared on micro-arc oxidation film of aluminium alloy by electroless composite plating. The effect of SiC concentration in the solution on phase, microstructure and deposition rate was investigated. The adhesion of composite coating (micro-arc oxidation film and Ni-P-SiC composite plating) was also tested. The results show that the structure of Ni-P-SiC composite plating are amorphous. The interface between composite plating and ceramic film is distinct. Ni-P-SiC composite plating could cover the micropore of micro-arc oxidation film. The deposition rate of Ni-P-SiC composite plating is reduced as the concentration of SiC in the solution increasing. The amount of eutectoid SiC increases quickly with SiC concentration in the solution increased and remains unchanged while the concentration of SiC reaching 16 g/L.

[**Key words**] electroless composite plating; Ni-P-SiC plating; aluminium alloy; micro-arc oxidation

超高强度铝合金具有密度低、比强度高、成形性好、无低温脆性等优点，广泛应用于航空航天、汽车、电子、纺织等领域，以实现零部件的轻量化，但是铝合金硬度偏低，耐磨性差，因此需开发提高硬度和耐磨性的表面处理技术[1—3]。微弧氧化是在阳极氧化基础上发展起来的一种新型表面处理技术[4—6]，它利用等离子体微区弧光放电原位生成陶瓷膜，以起到改善材料耐磨性、耐蚀性及绝缘性能的作用。同样，复合化学镀也是一种优良的表面处理技术，能够在形状复杂的表面制备厚度均匀的镀层[7—8]。文中将微弧氧化和复合化学镀结合起来，制备了陶瓷膜/Ni-P-SiC 镀层，研究了镀液中 SiC 浓度对镀层物相、显微组织、沉积速率的影响，并定性地测试了复合层的结合力，为合理控制镀层结构和获得高耐磨性的复合涂层提供参考依据。

1 实验

1.1 微弧氧化

基体材料为 ϕ20 mm×2 mm 的 7A04 铝合金，微弧氧化前，先用 800 目水磨砂纸进行打磨。微弧氧化设备型号为 MAOI-50，采用磷酸盐体系电解液，电流密度恒定为 4.0 A/dm^2，占空比为 30%，频率为 1000 Hz，处理时间为 30 min。制备的陶瓷膜厚度为 20～30 μm。

1.2 复合化学镀

微弧氧化试样化学镀前，需先进行敏化和活化。选择氯化亚锡作为敏化剂，敏化液中氯化亚锡的质量

[收稿日期]2013-04-05；[修回日期]2013-05-13
[通信作者]李忠盛(1980—)，男，浙江兰溪人，博士，高级工程师，主要从事材料表面涂层技术研究。

浓度为 15 g/L,敏化时间为 90 s。活化液为 0.25 g/L 的氯化钯溶液,活化时间为 40 s。

镀液基础成分为:硫酸镍 25 g/L,次亚磷酸钠 35 g/L,乙酸铵 10 g/L,丙酸 10 g/L,硫脲 2 mg/L。镀液 pH 值约为 4.5,温度 85 ℃(501 型超级恒温水浴槽控制),施镀时间 40 min。施镀时,采用机械搅拌器进行搅拌,转速为 200 r/min。实验中,分别以 SiC 质量浓度为 4,8,12,16,20,24 g/L 进行复合化学镀,研究 SiC 浓度的影响。所用 SiC 粒径约为 1 ~ 3 μm,使用前在 10%(体积分数)盐酸水溶液中浸泡 1 h,再用去离子水反复清洗,并于 300 ℃烘干。镀后,试样经去离子水超声波清洗 10 min,并烘干。

1.3　组织分析与性能测试

采用 Quanta200 型环境扫描电镜(荷兰 FEI 仪器公司)观察复合镀层的表面形貌以及陶瓷膜/复合镀层的截面形貌。采用 D8 DISCOVER X 射线衍射仪(德国 BRUKER AXS 公司)分析涂层物相组成,条件如下:CuKα,电压 60 kV,电流 80 mA,扫描范围 10° ~90°,扫描速度 4 (°)/min。

通过称重法测定镀层的沉积速率。用感量为 0.1 mg 的电子天平称取微弧氧化试样化学镀前、后的质量,按下式计算沉积速率 v(μm/h):

$$v=\frac{m_1-m_2}{s\rho t}\times 10^4 \qquad (1)$$

式中:m_1 和 m_2 分别为镀后、镀前的质量(g);S 为镀覆表面的面积(cm^2);ρ 为 Ni-P-SiC 镀层的密度(g/cm^3),它随 SiC 共析量变化而变化;t 为施镀时间(h)。

通过热震法定性检测复合化学镀 Ni-P-SiC 镀态试样的结合强度。将试样放入箱式电阻炉中加热至 250 ℃,并保温 30 min,取出后立即在室温水中冷却。重复此过程,直至镀层出现鼓泡或起皮,记录热震次数。

2　结果与分析

2.1　复合化学镀层物相分析

图 1 为不同 SiC 浓度下所得 Ni-P-SiC 镀层的 XRD 图谱。可以看出,镀层中均含有 Ni 和 SiC 两种物相。Ni 的衍射峰在 2θ 约 45°处呈宽、矮且平缓的馒头包,衍射强度在很宽的衍射角范围内缓慢减弱,具有非晶态结构的特征。SiC 衍射峰的强度随着镀液中 SiC 浓度的增加而增大,说明 Ni-P-SiC 镀层的 SiC 共析量增多。

2.2　复合化学镀层表面和横截面形貌

图 2 为不同 SiC 浓度下制备的 Ni-P-SiC 镀层的表面形貌。由图 2 可见,Ni-P-SiC 镀层表面有许多圆丘形的胞状物,排列致密,灰色区域为覆盖了 SiC 颗粒的

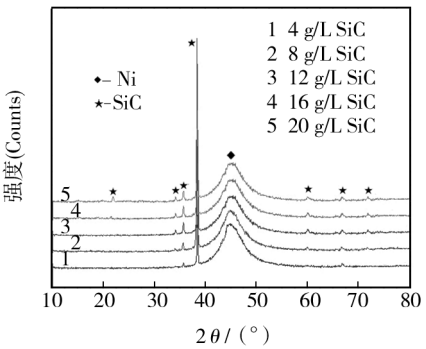


图 1　Ni-P-SiC 镀层的 XRD 图谱

Fig. 1 XRD spectrum of the electroless Ni-P-SiC composite platings

Ni-P 镀层,白色部分为裸露于表面但镶嵌在 Ni-P 镀层中的 SiC 颗粒。SiC 质量浓度为 4 g/L 时,镀层表面镶嵌的 SiC 颗粒数量少,且呈聚集态分布;随着 SiC 浓度的增加,镀层表面镶嵌的 SiC 颗粒明显增多,且分布变得均匀;SiC 质量浓度超过 16 g/L 后,镀层表面镶嵌的 SiC 颗粒数量变化不明显。在化学镀过程中,晶核一旦形成,表面催化反应就以这些晶核为中心向外推进,

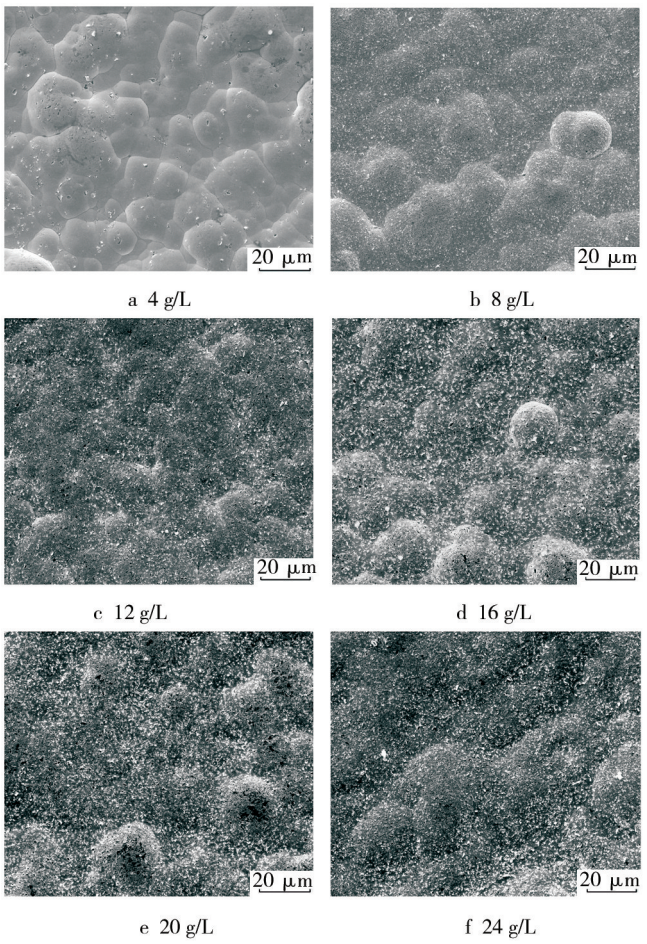
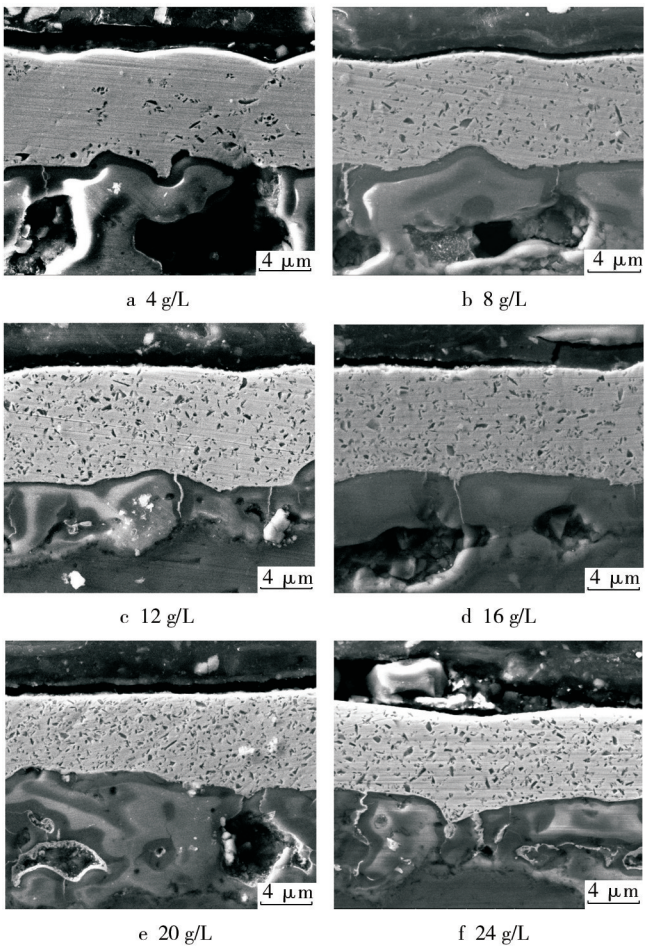


图 2　不同 SiC 浓度下制备的 Ni-P-SiC 镀层表面形貌

Fig. 2 Surface microphology of the electroless Ni-P-SiC composite platings with different SiC concentration in the solution

镍、磷原子紧挨着新生的表面不断沉积,随着镀层的增厚,逐渐形成圆丘状的外形,表面形成许多胞状物。当胞体越来越多并且不断长大后,便相互接近,直到临近的胞体相互聚积,致使整个表面逐渐形成为胞体致密排布的沉积层。由文献[9]和[10]可知,Al-Zn-Mg-Cu 铝合金微弧氧化陶瓷膜表面有明显的烧结熔融痕迹和直径约为 10 ~ 20 μm 的环形堆积状颗粒,并残留了孔径不等、类似火山口的小孔。而图 2 中,Ni-P-SiC 镀层致密,表面基本没有气孔及其他缺陷存在,已不同于微弧氧化陶瓷膜的表面形貌,这说明复合化学镀对微弧氧化陶瓷膜进行了很好的封孔处理。

图 3 为不同 SiC 浓度下制备的 Ni-P-SiC 镀层的截面形貌,图中下面为铝合金基体,基体上面带孔洞的为微弧氧化陶瓷膜,再上面为 Ni-P-SiC 镀层,最上面为镶嵌料。由图 3 可见,Ni-P-SiC 镀层与微弧氧化陶瓷膜的界面清晰,镀层具有良好的“仿形性”,自表面到结合层均无孔洞及其他缺陷,完全封闭了微弧氧化陶瓷膜表面的微孔,并通过微孔“渗入”陶瓷膜内部。随着 SiC 浓度的增加,镀层 SiC 共析量明显增加,且 SiC 分布变得均匀;当 SiC 质量浓度超过 16 g/L 后,SiC 共析量变化不明显。此外,随着 SiC 浓度的增加,Ni-P-SiC 镀层减薄。



a 4 g/L　　b 8 g/L

c 12 g/L　　d 16 g/L

e 20 g/L　　f 24 g/L

图 3　不同 SiC 浓度下制备的 Ni-P-SiC 镀层截面形貌

Fig. 3 Cross-sectional microphology of the electroless Ni-P-SiC composite platings with different SiC concentration in the solution

2.3　复合化学镀层沉积速率

图 4 所示为沉积速率随镀液 SiC 浓度的变化情况。可见在文中涉及的条件下,Ni-P-SiC 镀层的沉积速率随着 SiC 浓度增加而降低。这与图 3 中复合镀层厚度的变化情况较为吻合,说明镀液中过多的 SiC 颗粒掩盖了反应的活性中心,不利于 Ni-P 合金的沉积,从而降低了复合镀层的沉积速率。

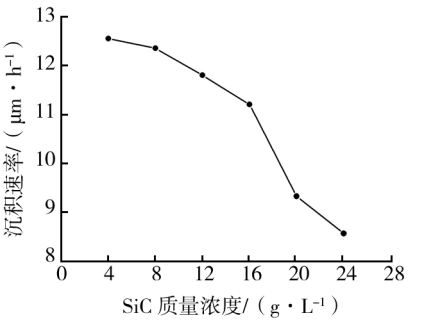


图 4　沉积速率随 SiC 浓度的变化

Fig. 4 Deposition rate as adding different SiC concentration

2.4　复合化学镀层结合强度

表 1 列出了不同 SiC 浓度下制备的 Ni-P-SiC 镀层出现鼓泡或起皮的热震次数。由表 1 可知,在文中涉及的实验条件下,随着 SiC 浓度增加,复合镀层的热震次数减少,这定性地说明了复合镀层中 SiC 共析量增加会使镀层的结合强度降低。

表 1　热震实验结果

Tab. 1 The results of thermal-shock

SiC 质量浓度/(g·L⁻¹)	4	8	12	16	20	24
热震次数	5	5	4	4	3	2

3　讨论

表面化学镀镍包括以下步骤:反应物向表面扩散→反应物在催化表面上吸附→在催化表面上发生化学反应→产物从表面层脱附→产物扩散离开表面[11]。根据 Gutzeit 的原子氢催化理论,Ni-P 合金沉积在催化活性表面实现,还原剂 $H_2PO_2^-$ 在催化及加热条件下水解释放出原子氢,或者催化脱氢产生原子氢,即:

$$H_2PO_2^- + H_2O \rightarrow HPO_3^{2-} + H^+ + 2[H] \quad (2)$$

$$H_2PO_2^- \rightarrow PO_2^{2-} + 2[H] \quad (3)$$

活性表面上吸附的氢原子失去电子,发生氧化反应,而 Ni^{2+} 得到电子,发生还原反应而生成镍,沉积在表面,即:

$$Ni^{2+} + 2[H] \rightarrow Ni + 2H^+ \quad (4)$$

原子氢理论对磷的沉积和氢气的析出也作出解释，$H_2PO_2^-$被原子氢还原出磷，或自身发生氧化还原反应沉积出磷，即：

$$H_2PO_2^- + H \rightarrow H_2O + OH^- + P \quad (5)$$

$$3H_2PO_2^- \rightarrow H_2PO_3^- + H_2O + 2OH^- + 2P \quad (6)$$

氢气的析出可以是 $H_2PO_2^-$水解产生，也可以由初生态氢原子合成：

$$H_2PO_2^- + H_2O \rightarrow H_2PO_3^- + H_2 \quad (7)$$

$$2[H] \rightarrow H_2 \quad (8)$$

上述所有化学反应在镍沉积过程中同时发生，单个反应的速度则取决于镀液温度、使用周期及 pH 值等条件。(4)—(6)式解释了化学镀镍得到的是 Ni-P 合金，而且 pH 值低、酸性大时，则(5)和(6)式反应速度增加，(4)式反应速度降低，镀层中磷含量上升。

化学镀初期只有镍的沉积，当镍诱发磷共沉积后，就会形成磷在镍中的固溶体，随着沉积过程的持续进行，镀层中的磷不断增多，导致形成的置换型固溶体的点阵畸变越来越严重。当磷含量达到一定值时，Ni-P 固溶体的点阵长程有序性无法维持，就会发生微晶到非晶的转变。

X 射线衍射主要是 X 射线通过符合布拉格衍射角的晶面形成的，衍射强度与晶体结构、原子在晶胞中的位置等因素有关。由 X 射线金属学可知，衍射峰宽度由 Scherre 公式决定[12]：

$$\beta = k\lambda / (L\cos\theta) \quad (9)$$

式中：β 为多晶衍射宽度；λ 为入射的 X 射线波长；L 为晶胞尺寸；θ 为布拉格角。

非晶态可以看成是由许多短程有序的微晶构成的，其衍射必然漫射在很宽的角度上而出现一个宽的衍射峰。相对于晶态而言，非晶态的原子排列呈现出一种长程无序而短程有序的结构。

关于复合化学镀的颗粒共沉积原理，人们提出了三种共沉积机理，即机械共沉积、电泳共沉积和吸附共沉积。目前，人们普遍接受的是 Guglielmi 的三步共沉积机理[13—14]，其主要观点为：固体颗粒在流动的镀液中运动到试样表面的附近，然后吸附在表面上，进而被金属基质包覆，从而实现共沉积。因此，随着镀液中 SiC 浓度的增加，复合镀层 SiC 共析量先增大，当浓度达到一定值后，复合镀层 SiC 共析量基本保持不变。此外，随着 SiC 共析量增多，试样表面吸附的 Ni^{2+} 变少，从而影响了复合镀层的沉积速率。

4 结论

1）制备的 Ni-P-SiC 复合镀层为非晶态结构，与陶瓷膜的界面清晰，均匀并完全封闭了微弧氧化陶瓷膜表面的微孔，并通过微孔“渗入”陶瓷膜内部。

2）文中涉及的实验条件下，随着镀液中 SiC 质量浓度的增加，SiC 共析量先快速增大，当质量浓度达到 16 g/L 后基本保持不变，而复合镀层沉积速率则一直呈降低趋势。

3）Ni-P-SiC 复合镀层与陶瓷膜的结合强度随着 SiC 共析量的增加而变差。

[参 考 文 献]

[1] MUKHOPADHYAY A K. High Strength Aluminum Alloys for Structural Application[J]. Metals Materials and Processes, 2007, 119(1): 1—6.

[2] CHEN K H, LIU H W, ZHANG Z, et al. The Improvement of Constituent Dissolution and Mechanical Properties of 7055 Aluminum Alloy by Stepped Heat Treatments[J]. Journal of Materials Processing Technology, 2003, 142: 190—196.

[3] 刘晓涛，董杰，崔建忠，等. 高强铝合金均匀化热处理[J]. 中国有色金属学报，2003，13(4)：909—913.

[4] 李忠盛，吴护林，潘复生，等. 氧化时间对 7A55 铝合金微弧氧化膜的影响[J]. 航空材料学报，2009(3)：23—26.

[5] YEROKHIN A L, SHATROV A, SAMSONOV V, et al. Oxide Ceramic Coatings on Aluminium Alloys Produced by a Pulsed Bipolar Electrolytic Oxidation Process[J]. Surface and Coatings Technology, 2005, 199: 150—157.

[6] 吴振东，姜兆华，姚忠平，等. 纯铝及其合金的微等离子体氧化成膜特征[J]. 中国有色金属学报，2005，15(6)：946—951.

[7] 方信贤. 中温酸性化学镀镍磷合金组织和性能研究[J]. 表面技术，2007，36(4)：25—27.

[8] RIEDEL W. Electroless Nikel Plating[M]. UK: Fingshing Publications Ltd, 1991.

[9] 李忠盛，吴护林，潘复生，等. 7A55 铝合金微弧氧化陶瓷膜的组织与性能[J]. 航空材料学报，2010，30(5)：54—57.

[10] 刘元，李俊兴，龚正朋. 氧化时间对 7A09 超高强度铝合金微弧氧化陶瓷膜的影响[J]. 表面技术，2013，42(2)：53—55.

[11] 陈月华，刘永永，江德凤，等. 化学镀镍施镀过程稳定性分析[J]. 表面技术，2013，42(2)：74—76.

[12] 范雄. X 射线金属学[M]. 北京：机械工业出版社，1998：103—104.

[13] BALARAJU J N, EZHILSELVI V, WILLIAM V K. Electro Chemical Studies on Electroless Ternary and Quaternary Ni-P Based Alloy[J]. Electro Chemical Acta, 2006, 52: 1064—1074.

[14] 阳范文，赵耀明，高茜斐. 表面活性剂对 Ni-P-SiC 化学复合镀层性能的影响[J]. 材料保护，2000，33(9)：12—13.