

化学镀 Ni-B 合金镀层性能

邝刘伟¹ 范希梅¹ 郝军² 张会广¹

(1. 西南交通大学材料学院 材料先进技术教育部重点实验室 成都 610031;
2. 吉林石油集团有限责任公司基建处 松原 138000)

摘要: 通过改变镀液还原剂的含量和加入定量的乙酸钠, 研究对化学镀镍硼合金形貌和性能的变化。从晶体结构、镀层形貌、硬度和耐磨曲线等几方面来分析加入乙酸钠 12 g/L 时, 化学镀 Ni-B 合金镀层形貌和性能改善的原因。乙酸钠起到缓冲剂的作用, 降低了化学镀 Ni-B 的镀速, 提高了化学镀 Ni-B 的致密度, 改善了镀层的质量从而提高镀层的各种性能。

关键词: 化学镀 Ni-B 晶体结构 表面形貌 磨损

中图分类号: TG 153.1 **文献标识码:** A **文章编号:** 1005-4537 (2011) 04-0315-04

1 前言

化学镀镍合金(二元镀)根据其还原剂不同, 主要可分为两大类: 一类是以磷为合金元素的化学镀镍磷合金, 另一类则是以硼为合金元素的化学镀镍硼合金。化学镀 Ni-P 合金已经被广泛的用于机械、电子和石油等行业; 而化学镀 Ni-B 由于其优异的耐磨和耐蚀性能, 近年来受到越来越多的关注^[1~3]。

化学镀镍硼是还原剂分解时产生的硼原子溶入镍晶格内, 形成了含硼的过饱和固溶体。由于 Fe、Cr 和 Ni 等金属及其合金都有催化作用, 它们都可以直接沉积 Ni-P 合金。沉积一旦开始, 由于 Ni 的自催化作用, 反应就会自发的在镀件各处均匀地和连续不断地进行下去, 从而可以获得具有一定厚度的 Ni-P 合金镀层。化学镀镍硼常用的还原剂是硼氢化钠和氨基硼烷。硼氢化钠的还原效率明显高于氨基硼烷和次亚磷酸钠, 因为在同一个反应当中, 次亚磷酸钠只能提供两个电子使镍离子还原, 而硼氢化钠则可以提供 8 个电子来还原镍离子, 节省了大量的原料^[4,5]。硼氢化钠在含有镍离子的酸性或者中性的镀液中会发生瞬间分解, 使化学镀无法进行^[4~6]。因此, 控制镀液的 pH 值可以有效的避免镀液瞬间分解和降低能耗^[7,8]。化学镀 Ni-B 合金的主要优点是它的高硬度和良好的耐磨性, 优于合金钢和硬铬, 在电

子行业中可以取代金元素^[4]。化学镀 Ni-B 合金镀层的高耐磨性主要是因为柱形结构有利于在黏着磨损的条件下保持自润滑的性能^[1~7]。化学镀 Ni-B 合金镀层虽然有了很好的发展前景, 但是要满足快速工业化的发展, 还有待进一步的研究。本文主要研究化学镀 Ni-B 合金镀层形貌和性能变化。

2 实验方法

采用 Q235 钢 (30 mm×10 mm×2 mm) 为基材, 在电热恒温水浴锅中进行化学镀镍硼合金, 施镀温度为 84 ℃, 施镀时间 2.5 h。通过改变镀液还原剂的含量和加入等量的乙酸钠, 研究其对化学镀镍硼合金形貌和性能的变化。实验所用镀液组成为: 样品 1: NiSO₄·7H₂O 20 g/L, 乙二胺 50 g/L, NaOH 60 g/L, 稳定剂 0.02 g/L, 还原剂 0.4~1.6 g/L, ; 样品 2: NiSO₄·7H₂O 20 g/L, 乙二胺 50 g/L, NaOH 60 g/L, 乙酸钠 12 g/L, 稳定剂 0.02 g/L, 还原剂 0.4~1.6 g/L, 实验温度为 84 ℃。

Ni-B 合金镀层的镀速用增重法测量, 用 X 射线衍射仪 (Cu K α) 测定镀层的晶体结构。镀层的表面硬度用显微硬度仪在载荷为 200 gf, 加载时间为 15 s 的条件下测定。耐磨性是用 CSEM 摩擦磨损试验机在往复式干摩擦的情况下, 在载荷为 5 N, 线速度为 3 cm/s、振幅为 4 mm、角速度为 952 r/min 的条件下测定。化学镀层的表面形貌用环境扫描电子显微镜 (SEM) 来观察。

实验的工艺流程为: Q235 钢经过喷砂处理 → 超声波清洗 → 碱洗除油 → 水洗 → 酸洗除锈 → 水洗 → 活化 → 水洗 → 施镀 2.5 h → 取出样品 → 冷水洗

定稿日期: 2010-10-10

基金项目: 西南交通大学科技发展基金项目 (2007B08) 和吉林油田公司科技项目资助

作者简介: 邝刘伟, 男, 1983 年生, 硕士生, 研究方向为材料表面技术

通讯作者: 范希梅, E-mail: xmfan@swjtu.edu.cn

→ 热水洗 → 自然风干, 最后得到样品。

分别称量化学镀前 Q235 钢的质量和化学镀后的质量, 沉积速率 V 用下面的表达式:

$$V = \frac{m_1 - m_2}{t}$$

式中: m_1 表示化学镀 Ni-B 合金后的质量, m_2 表示化学镀 Ni-B 合金前基体 Q235 钢的质量, t 表示化学镀的时间。

3 结果与讨论

3.1 沉积速率

乙酸钠对沉积速率的影响如图 1, 在图中明显的可以看出, 乙酸钠降低了化学镀 Ni-B 合金的速度。

3.2 晶体结构

图 2 为化学镀 Ni-B 镀层的 XRD。从图中可以看出, Ni (111) 晶面很明显, 化学镀 Ni-B 镀层为典型的面心立方结构, 镀层中 B 的含量较少, 但仍然是 Ni 的过饱和固溶体。加入乙酸钠后 Ni-B 镀层中 Ni (111) 峰更趋向“馒头峰”, 微晶结构更明显^[9]。如果 B 的含量进一步提高, B 的存在会阻碍 Ni 形成面心立方结构, 而形成非晶体结构^[10]。

3.3 表面形貌

图 3 是未加乙酸钠的化学镀 Ni-B 镀层的 SEM。图 3a 中镀层非晶化的趋势明显, 图 3b~d 随着还原剂浓度的增加, 镀层晶体化趋势明显, “针孔”增多。这可能和还原剂 NaBH_4 有关。还原剂 NaBH_4 的浓

度决定了镀层形貌。 NaBH_4 能提供 8 个电子, 还原能力强, 图 3a 中还原剂的浓度小, 镀速较小, 图 3b~d 随还原剂浓度增加, 镀速增加, 容易引起图 3b~d 镀层的内应力增大, 而形成“针孔”。图 4 为加入 12 g/L 乙酸钠时化学镀 Ni-B 镀层的 SEM。加入乙酸钠, 图 4b~d 镀层的“针孔”明显减少, 镀层均匀, 致密度高, 镀层质量改善。这可能是因为加入乙酸钠, 缓冲了 NaBH_4 的强还原能力, 降低了镀速和内应力。这和 XRD 的变化规律一致。

3.4 显微硬度

图 5 为未加乙酸钠 (曲线 1) 和加入乙酸钠 (曲线 2) 同一配方硬度的比较。加入乙酸钠后, 镀层的

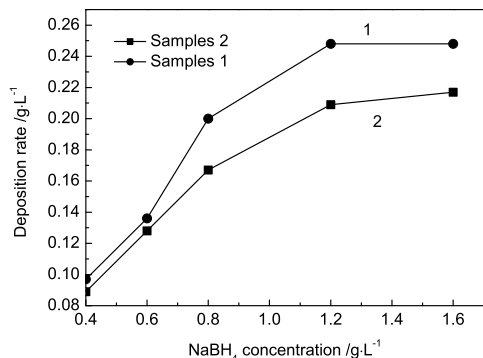


Fig.1 2 g/L NaAC's effect on deposition rate

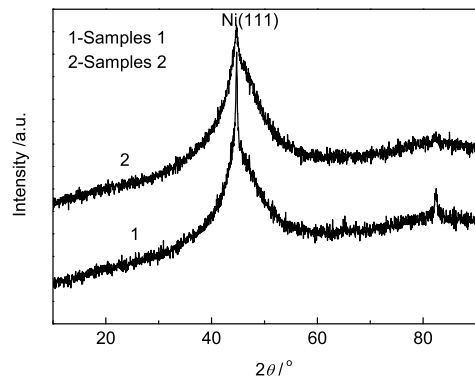


Fig.2 XRD patterns of the samples

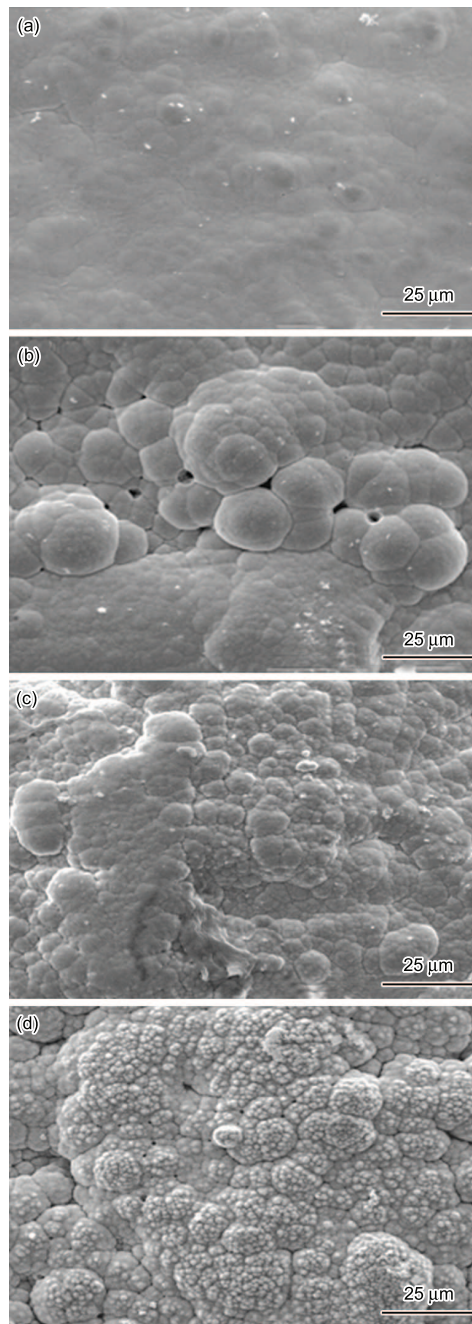


Fig.3 Scanning electron micrographs of electroless Ni-B (a) 0.4 g/L, (b) 0.8 g/L, (c) 1.2 g/L, (d) 1.6 g/L

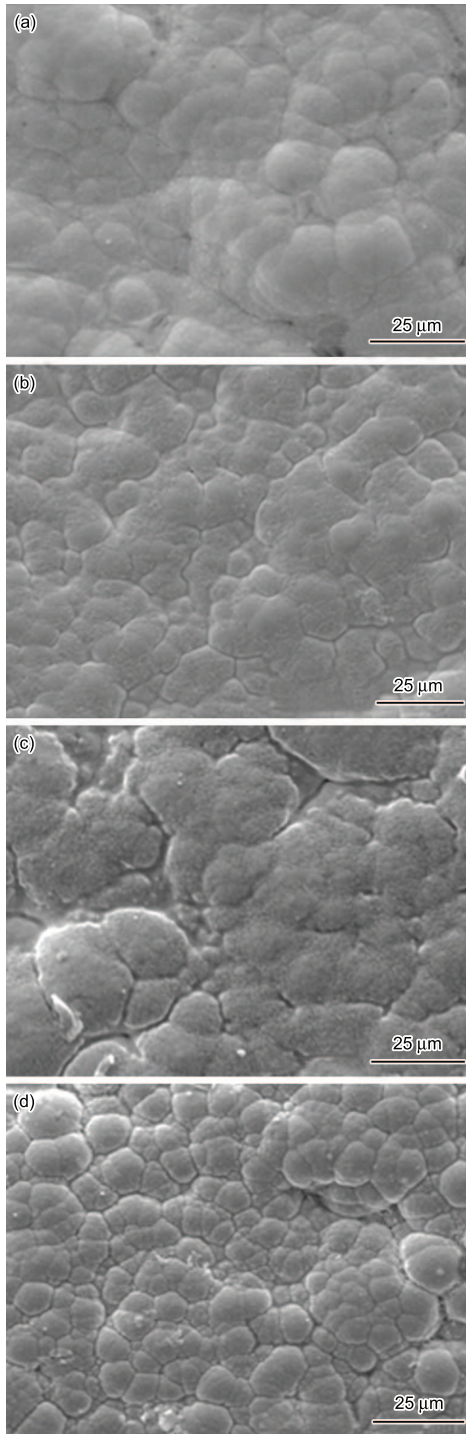


Fig.4 Scanning electron micrographs of the addition of sodium acetate trihydrate of electroless Ni-B
(a) 0.4 g/L, (b) 0.8 g/L, (c) 1.2 g/L, (d) 1.6 g/L

显微硬度有了很大提高, 这可能是因为加入的乙酸钠起到缓冲剂的作用, 减缓了镀速, 提高了致密度, 减少了内应力的存在。这和 SEM 的结果一致。

3.5 耐磨性能

耐磨性是材料在一定摩擦条件下表现出来的抗磨损能力。它不是材料固有属性, 而是一个系统的特征的表现, 这个系统包括材料的结构、硬度及韧性也包含所受外力的作用形式, 同时也与摩擦作用时的

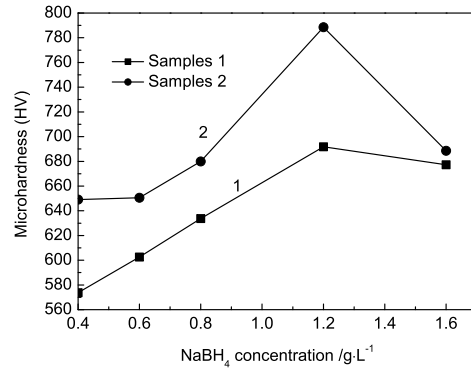


Fig.5 Comparison of hardness of Ni-B alloy in the same formula

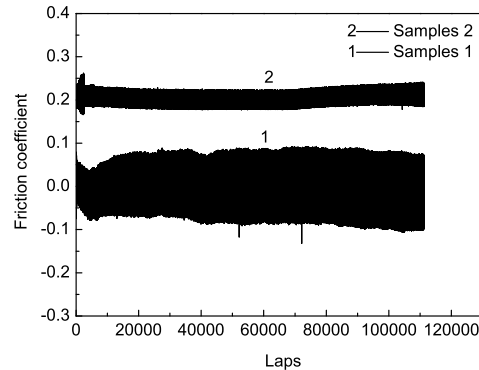


Fig.6 Friction and wear curves electroless Ni-B and the addition of sodium acetate of electroless Ni-B

环境有关。

磨损率与硬度的关系: 镀层的硬度越高, 磨损的体积越小, 符合以下关系^[11]:

$$W = K \frac{N}{H}$$

式中, W 为磨损率, N 为载荷, H 为材料硬度, K 为摩擦系数, 是综合变量, 与材料组织结构等因素有关。由公式可见, 硬度成为控制磨损的重要因素, 高硬度是耐磨涂层不可缺少的重要条件。

耐磨性并不是完全由硬度决定, 还和摩擦系数有很大的关系。图 6 所示的摩擦磨损曲线中, 摩擦系数大致在 -0.1~0.1 的范围内变化, 摩擦系数较大, 这可能是因为镀速比较大, 镀层不均匀, 导致了镀层内应力增大, 镀层的平整度下降。而加入 12 g/L 乙酸钠摩擦磨损曲线中摩擦系数保持在较小的一个范围内, 加入乙酸钠降低了镀速, 镀层均匀, 减少了内应力的存在, 镀层平整度增加, 很大程度上降低镀层的摩擦系数, 提高了镀层的耐磨性。

4 结论

通过化学镀 Ni-B 和加入乙酸钠 12 g/L 的化学镀 Ni-B 在镀速、表面形貌、显微硬度, 耐磨性曲线的对比研究, 说明了加入 12 g/L 的乙酸钠对化学镀 Ni-B 合金性能性能的影响。

通过对镀速的对比, 说明乙酸钠主要起到了缓冲

剂的作用,降低了镀速,稳定了镀液。加入乙酸钠,虽然对镀层的晶体结构的影响较小,但是镀层的质量的明显改善,硬度和耐磨性有了明显的提高,可能是因为乙酸钠的加入,降低了镀层反应的速率,减少了内应力的存在,同时减少了“针孔”的产生,提高了镀层的致密度。

参考文献

- [1] Gawrilov G G. Chemical (Electroless) Nickel-Plating [M]. Redhill: Portcullis Press Limited, 1979, 529-539
- [2] Mallory G O, Hajdu J B. Electroless Plating Fundamentals and Applications [M]. Florida: AESF. 1990, 252-256
- [3] Riedel W. Electroless Nickel Plating, Metals Park [M]. Ohio: ASM International, 1991, 48-181
- [4] Krishnaveni K, Sankara N T S N, Seshadri S K. Electroless Ni-B coatings: preparation and evaluation of hardness and wear resistance [J]. Surf. Coat. Technol., 2005, 190(1): 115-121
- [5] Lo Y L, Hwang B J. Kinetics of ethanol oxidation on electroless Ni-Pt/SnO₂/Ti electrodes in KOH solutions [J]. Electrochem. Soc., 1995, 142(2): 445-450
- [6] Gorbunova K M, Ivanov M V, Moiseev V P. Electroless deposition of nickel-boron alloys: mechanism of process, structure, and some properties of deposit [J]. J. Electrochem. Soc., 1973, 120(5): 613-618
- [7] Baurand D W. ASM Handbook (Surface Engineering 5-Electroless Plating) [M]. ASM, 1994: 290
- [8] Delaunoy F, Lienard P. Heat treatments for electroless nickel-boron plating on aluminium alloys [J]. Surf. Coat. Technol., 2002, 160(2): 239-248
- [9] Wang D Q, Shi Z Y, Zou L J. A liquid aluminum corrosion resistance surface on steel substrate [J]. Appl. Surf. Sci., 2003, 214(1): 304-311
- [10] Krishnaveni K, Sankara N T S N. Electroless Ni-P/Ni-B duplex coatings: preparation and evaluation of microhardness, wear and corrosion resistance [J]. Surf. Coat. Technol., 2003, 82(3): 771-779
- [11] Suo Y Z. Composite Deposits and Technical Deposits [M]. Beijing: Chemical Industry Press, 2008: 26
(索玉柱. 复合镀镍和特种镀镍 [M]. 北京: 化学工业出版社, 2008: 26)

STUDY ON THE PROPERTIES OF ELECTROLESS Ni-B

KUANG Liuwei¹, FAN Ximei¹, HAO Jun², ZHANG Huiguang¹

1. Key Laboratory of Advanced Technologies of Materials of Ministry of Education, Southwest Jiaotong University, Chengdu 610031;
2. Construction Department, Petro-China Jilin Oilfield Company, Songyuan 138000

Abstract: In order to enhance the properties of electroless Ni-B, the changes in morphology and performance of electroless Ni-B alloy was studied by changing the contents of reducing agent and adding quantitative sodium acetate. The reasons of the morphology and performance of the electroless Ni-B were improved while adding sodium acetate 12 g/L are analyzed based on crystal structure, coating morphology, hardness, wear curves. It was found that sodium acetate as a buffer can reduce the deposition rate of the chemical plating Ni-B, increase the density of the chemical plating Ni-B, and improve the quality of coating in the process.

Key words: electroless Ni-B, crystal structure, coating morphology, wear