

doi: 10.3969/j.issn.1001-3849.2023.02.011

施镀时间对 SiCp/Al 复合材料化学镀 Ni-P 镀层的影响

李卓¹, 坚增运^{1*}, 田梅娟²

(1. 西安工业大学 光电功能材料与器件陕西省重点实验室, 陕西 西安 710021; 2. 宝鸡文理学院 化学化工学院, 陕西 宝鸡 721013)

摘要: 采用化学镀的方法在激光选区熔化(SLM)技术成型的 SiCp/Al 复合材料表面制备了 Ni-P 镀层, 研究了施镀时间对镀层的表面形貌、截面厚度、沉积速率、相结构和显微硬度的影响。结果表明: 化学镀 0.5~12 h 时, 镀层都呈胞状形貌, 且呈非晶态结构, 为高磷镀层; 随着施镀时间的延长, 胞状组织逐渐变大, 表面逐渐致密, 镀层厚度逐渐增大, 但增长速率越来越小, 显微硬度先增大后趋于稳定。施镀时间为 8 h 时的镀层表面平整、致密、连续, 厚度可达 100 μm , 显微硬度为 653.4 HV, 镀层与基体结合强度为 77.2 N。

关键词: 化学镀 Ni-P; SiCp/Al 复合材料; 化学镀时间; 硬度

中图分类号: TG111.4 **文献标识码:** A

Effect of plating time on electroless Ni-P coating of SiCp/Al matrix composites

Li Zhuo¹, Jian Zengyun^{1*}, Tian Meijuan²

(1. The Shanxi Key Laboratory of Photoelectric Functional Materials and Devices, Xi'an Technological University, Xi'an 710021, China; 2. College of Chemistry and Chemical Engineering, Baoji University of Arts and Science, Baoji 721013, China)

Abstract: Electroless Ni-P coating was prepared on the surface of SiCp/Al matrix composites by selective laser melting (SLM). The effects of electroless plating time on the microstructure, thickness, deposition rate, phase structure and microhardness of the coating were studied. The results show that the electroless plating coating is cellular morphology, amorphous structure and high phosphorus coating at 0.5–12 h. With the extension of plating time, the cellular structure becomes larger, the surface becomes denser and the thickness of the coating increases gradually, but the growth rate becomes smaller and smaller, and the microhardness first increases and then tends to be stable. When the plating time is 8 h, the surface of the coating is smooth, dense and continuous, the thickness can reach 100 μm , the micro-hardness is 653.4 HV, and the bonding strength between the coating and the substrate is 77.2 N.

Keywords: electroless Ni-P plating; SiCp/Al matrix composites; electroless plating time; hardness

铝合金 AlSi10Mg 由于具有流动性好、热裂倾向小、气密性好以及收缩率小等显著优点, 而且强度较

高、机械性能良好, 在汽车、航空航天等领域得到了广泛应用^[1-3]。以 AlSi10Mg 为基体的新型碳化硅颗

收稿日期: 2021-01-14

修回日期: 2021-02-07

作者简介: 李卓(1995—), 女, 硕士生, email: 1457164848@qq.com

*通信作者: 坚增运, 主要研究方向为合金凝固理论与技术, email: jianzengyun@xatu.edu.cn

基金项目: 国家自然科学基金(51671166)

粒增强铝基(SiCp/Al)复合材料具有轻质、热导率高、耐热冲击性能好、高比刚度、良好抗磁抗震性、低膨胀系数以及适中的密度等一系列性能特点,被看做是当代比较有应用价值的复合材料之一^[4-5]。激光选区熔化(SLM)成型技术是近年来最为先进的增材制造技术之一,此方法是利用高功率密度的激光对粉末逐点、逐线、逐层熔化,显著缩短了零部件制造周期^[6]。通过激光选区熔化(SLM)成形的SiCp/Al复合材料具有较高的综合性能,已广泛应用于国防军事、航空航天、民用、电子封装等领域^[7-9],但通过此技术成形的SiCp/Al复合材料仍存在硬度低、耐磨性差、难加工等缺点,而化学镀正是解决这些问题的有效途径。

化学镀是材料表面改性技术的重要方法之一^[10],其成本低、设备简单、镀层均匀,并可用于复杂形状物体,因此受到学者们的广泛研究^[11-13]。化学镀时间是影响镀层厚度、硬度、表面形貌等的关键因素,而目前关于化学镀时间的研究较少,尤其是以

SLM所成形的SiCp/Al复合材料为基体。本文采用化学镀的方法在激光选区熔化(SLM)技术成形的SiCp/Al复合材料表面制备Ni-P镀层,并研究施镀时间对镀层微观形貌、厚度、硬度、结合力等方面的影响。

1 实验部分

1.1 材料

本实验采用的实验原料为激光选区熔化(SLM)技术所制备的SiCp/Al复合材料。SiCp/Al复合材料的基体为AlSi10Mg,平均粒径为30 μm,形状近似球形颗粒;增强颗粒为SiC颗粒,平均粒径为10 μm,形状为多角颗粒状。

实验所需的原材料如表1所示。

表1 实验原材料

Tab.1 Experimental raw materials

材料名称	平均粒径/μm	纯度/(wt.%)	形状
AlSi10Mg	30	99.9	近似球形
SiC	10	99.9	多角形颗粒

表2 AlSi10Mg合金的化学成分

Tab.2 Chemical composition of AlSi10Mg alloy

元素	Si	Mg	Cu	Mn	Fe	Ni	Zn	Ti	Sn
含量/(wt.%)	9.0 ~ 11.0	0.27	<0.01	0.01	0.12	<0.01	<0.01	0.012	<0.01

1.2 实验方法

采用二次浸锌前处理工艺对SiCp/Al复合材料进行前处理,具体工艺步骤及条件如表3所示,每一个步骤之间必须用去离子水将试样冲洗干净,避免上一道工序的残留液进入下一道工序。碱性预镀和化学镀均在水浴锅中进行,施镀1 h后再将试样换入同等浓度的另一个新的镀液中,直至完成设定的施镀时间。

1.3 性能测试

1.3.1 表面形貌和截面厚度

通过Quanta 400F型扫描电子显微镜对镀层的微观形貌进行观察和分析,利用EDS能谱仪对镍磷镀层的成分进行分析。

用亚克力粉将试样镶嵌后再利用粗糙度为240#、600#、1000#、1500#的金相砂纸打磨截面,进而通过扫描电子显微镜检测镀层厚度,在镀层截面上取5处不同的点进行测量,取其平均值。

1.3.2 显微硬度

采用型号为402MVD显微维氏硬度计试样进行硬度测试,实验设定加载力为100 g,持续时间为15 s,共测试5个数据点并求其平均值。

1.3.3 相结构

通过XRD-6000型X射线衍射仪对镀层相结构进行检测及分析,衍射射线源为Cu靶Kα,仪器转速为1000 °/min,重复性精度可达±0.001 °,功率为2 kW(40 kV×50 mA),扫描范围为20~80 °,扫描速度为4 °/min。

1.3.4 结合强度

采用WS-2005涂层附着力自动划痕仪并结合热震试验测试镀层与基体的结合力。自动划痕仪是采用声发射模式,施加动载荷的方法,通过声发射信号与载荷变化的对应曲线,获得镀层与基体的结合强度(镀层破坏瞬间的临界载荷),实验设定加载速率60 N/min、试验载荷为100 N,划痕长度为5 mm,往复次数为2。

表 3 预处理及化学镀工艺步骤及条件
Tab.3 Steps and conditions of pretreatment and electroless plating process

操作步骤	试剂成分	浓度/(g·L ⁻¹)	条件
打磨	—	—	240 [#] 、600 [#] 、1000 [#] 、1500 [#] 金相砂纸
除油	丙酮	—	室温, 8 min
	Na ₂ CO ₃	30	75 ℃, 2 min
	Na ₃ PO ₄	40	
	NaOH	3	
浸蚀	HNO ₃	3:1(体积比)	室温, 5 s
	HF	1:1(体积比)	
	H ₂ O	1:1(体积比)	
一次浸锌	ZnO	20	室温, 40 ~ 50 s
	NaOH	120	
	C ₄ O ₆ H ₄ KNa	50	
	FeCl ₃	2	
硝酸除退	HNO ₃	—	室温, 3 s
一次浸锌	同一次浸锌	—	—
碱性预镀	NiSO ₄ ·6H ₂ O	25	45 ℃, 3 ~ 4 min, pH=10±0.1
	NaH ₂ PO ₂	25	
	Na ₄ P ₂ O ₇	50	
	NH ₃ ·H ₂ O	25	
化学镀	NiSO ₄ ·6H ₂ O	25	88 ℃, 0.5 ~ 12 h, pH=4.5±0.1
	NaH ₂ PO ₂	30	
	C ₆ H ₈ O ₇	10	
	C ₃ H ₆ O ₃	15	
	NaAc	20	
	NaF	1	
	C ₄ H ₂ O ₃	1	

按照 GB/T5270—1985 标准进行热震实验, 试样在炉温为 220 ℃ 环境中保温 1 h, 然后将其迅速浸没于室温水 10 min, 重复上述操作 3 次, 观察镀层表面是否出现气泡、脱落等现象。

2 结果与讨论

2.1 对镀层表面形貌的影响

图 1 为 SiCp/Al 复合材料在不同施镀时间下的表面形貌, 其中图 1(a) 为化学镀镍 0.5 h 后的扫描照片, 可以看到, 镍磷颗粒形状近似于球状, 以原子团簇的形状沉积在 SiCp/Al 复合材料表面上。由于镀镍时间较短, SiCp/Al 复合材料表面 Ni 沉积较少, 颗粒较小, 镀层不均匀, 同时也存在一些孔洞和缝隙, 包覆不完全, 且不均匀致密。与施镀时间 0.5 h 的显微形貌照片相比, 1 h 后的 SiCp/Al 复合材料表面 Ni 沉积较为均匀, 但仍包覆不均匀。化学镀镍 4 h 后的

镀层表面较为均匀致密, 无明显缺陷, 胞状组织较为均匀, 与镀镍时间较短的表面形貌相比, 6 h 后的胞状结构明显变大。从施镀 10 h 和 12 h 后的表面形貌照片可以看到, 镀层致密、连续、均匀, 趋于平整, 且胞状结构更大, 晶界模糊。从化学镀镍磷合金的生长机理可知, 镍磷颗粒先在锌晶粒处沉积, 同时在基体的缺陷处、锌晶粒间和首先沉积的镍颗粒处沉积^[14-15], 随着化学镀的进行, 镍具有的自催化作用使其在已长大的颗粒处继续沉积, 大颗粒之间逐渐融合, 使镀层表面越来越光滑、越均匀, 晶界逐渐模糊^[16-17], 最终呈现出图 1 所示的形貌。

2.2 对镀层相结构的影响

为进一步确定 Ni-P 镀层的结构, 对经不同施镀时间下的试样进行 XRD 测试, 如图 2 所示。可以看到, 化学镀 0.5 h 后还存在 Al 衍射峰, 当化学镀 2 h 后, 在 2θ=45° 附近出现漫散射衍射峰, 通过能谱分

析,发现Ni-P合金镀层中磷和镍质量分数分别为12.16%和87.84%。已有文献报道^[18-19],对于高磷组分(>10%)的合金,只能形成非晶的Ni-P固溶结构。随着化学镀时间的延长,Al峰几乎消失,Ni峰明显。施镀6 h后,无其他峰出现,2 θ =45°处的衍射峰较

宽,呈漫散射分布,即镀层为非晶态结构。磷含量较多时,P原子进入到Ni晶格中,使得Ni晶格发生一定程度的畸变,形成非晶态的固溶物,所以呈现出非晶态的特征^[20]。30 min和1 h的化学镀并不是完全的非晶态结构,可能是由于镀层较薄,镀覆不均匀。

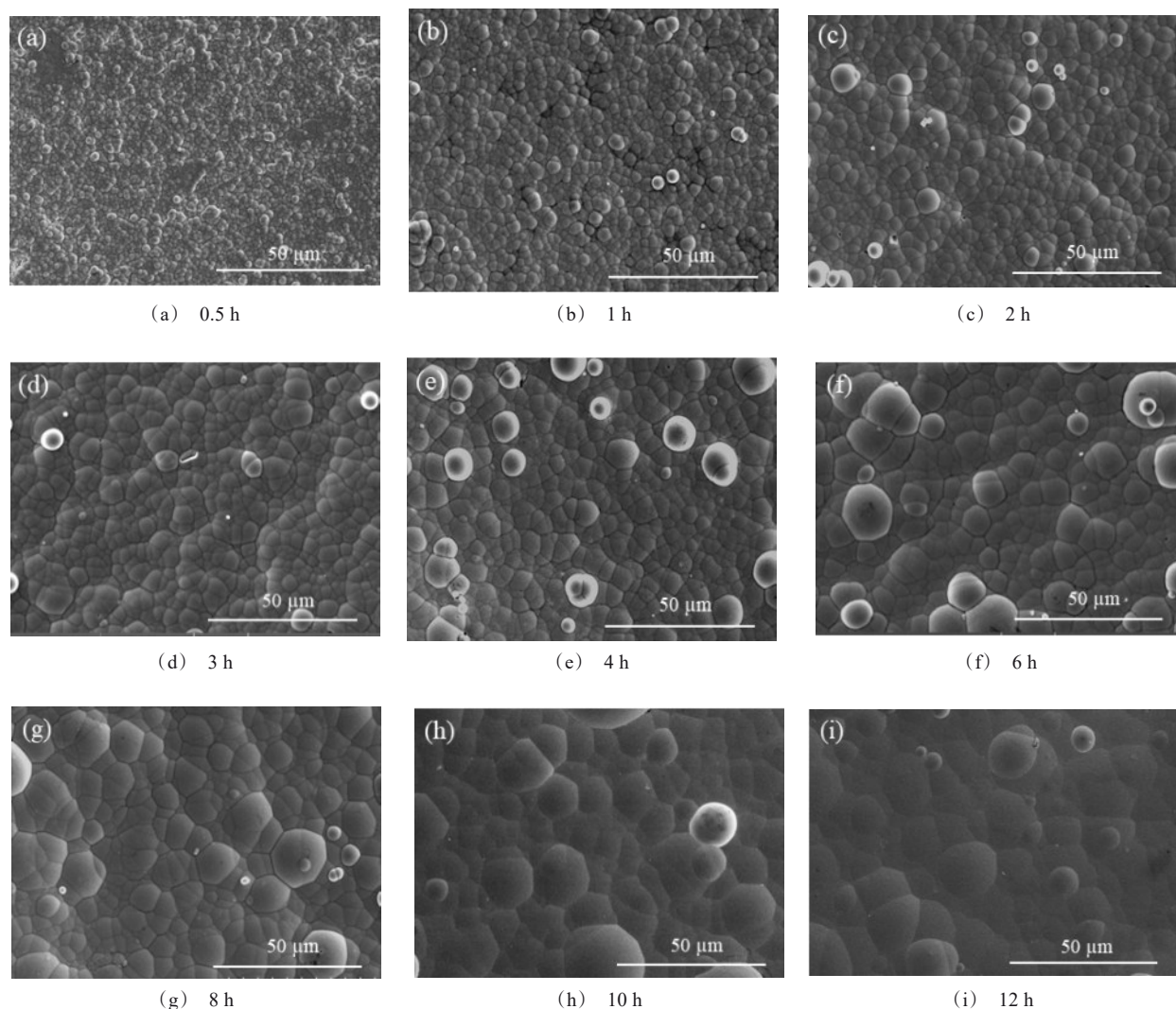


图1 不同化学镀时间后的镀层表面形貌图

Fig.1 Surface morphologies of electroless plating under different plating time

2.3 对镀层厚度及沉积速度的影响

不同施镀时间下镀层的截面形貌如图3所示,从图3可以看到,化学镀镍2 h时,镀层厚度约为35 μm ;当镀镍时间为4 h时,镀层厚度为60 μm 左右;镀镍时间为6 h时,镀层厚度为75 μm 左右;镀镍时间为8 h时,镀层厚度为100 μm 左右;而当镀镍时间为10 h,镀层厚度可达120 μm ;当化学镀时间为

12 h,镀层的厚度约为135 μm 。也可以从图3中看到,镀层与基体结合较为紧密,厚度均匀,无裂纹、脱落、孔隙等缺陷出现。

为了能更加明显地看出沉积速度随镀镍时间的变化关系,做出如图4所示的变化曲线图。可以看到,当化学镀时间为1 h时,沉积速率最大,为17.5 $\mu\text{m}/\text{h}$ 左右,而当化学镀时间为10 h时,沉积速

率为 $12.0 \mu\text{m/h}$ 左右,即随着施镀时间的延长,镀层厚度逐渐增大,沉积速度逐渐减小。若将试样放入

镀液中沉积更长的时间,有可能会获得更大的厚度。

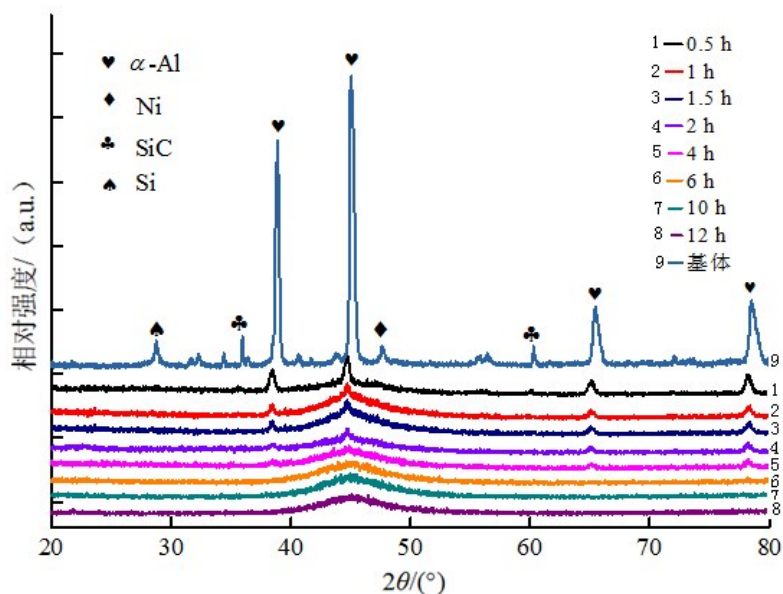


图 2 不同化学镀时间下 Ni-P 镀层的 X 射线衍射图谱

Fig.2 X-ray diffraction patterns of Ni-P coating under different electroless plating time

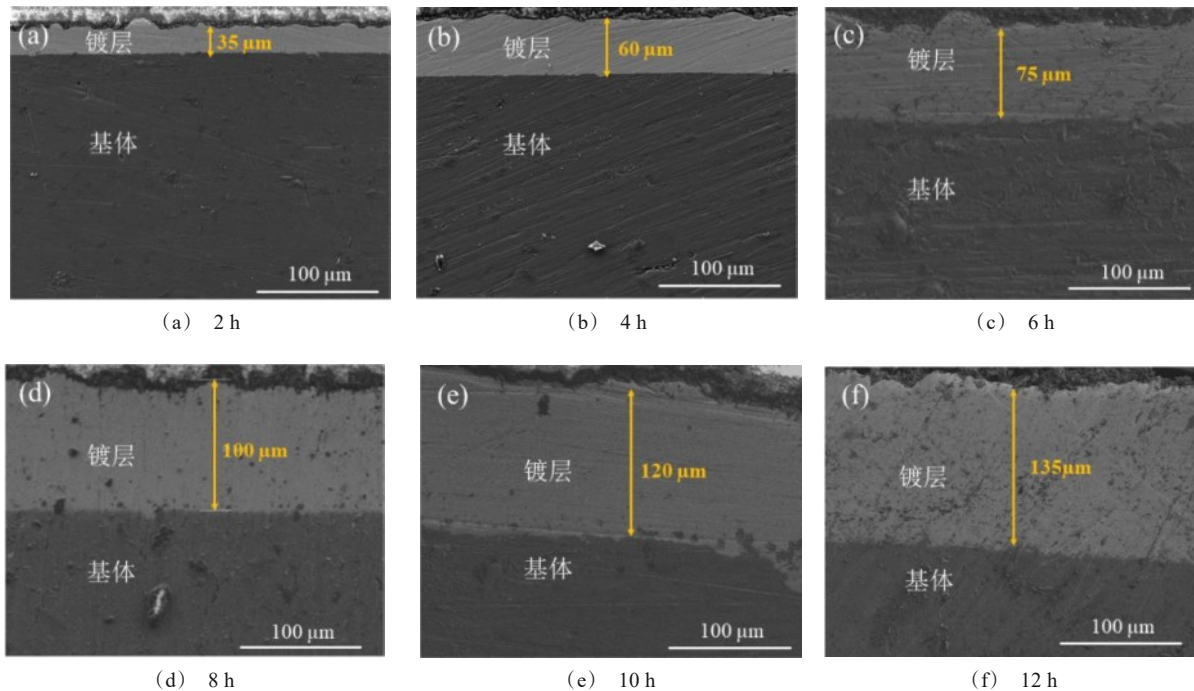


图 3 不同化学镀时间下镀层截面厚度 SEM 图

Fig.3 The SEM morphologies of coating section thickness under different electroless plating time

2.4 对镀层结合力的影响

评价镀层质量好坏的一项重要指标就是镍磷镀

层与基体的结合力,镀层与基体之间的结合力将直接影响镀层的性能。采用热震法对不同时间下镀层

的结合力进行测定,即对经过不同化学镀时间的试样在热处理炉中加热到 220 °C,保温 1 h,然后放入冷水中急冷 10 min,重复操作 3 次。肉眼观察到镀层没有起皮、脱落等现象,再通过 WS-2005 涂层附着划痕仪对不同施镀时间所得到的镀层结合力进行测试,如图 5 所示。可以看到,在不同化学镀时间下,镀层与基体的结合良好,结合强度高达 70.0 N,施镀时间为 8 h 时,结合强度高达 77.2 N。镀层与基体的结合力主要由前处理工艺决定,化学镀之前经二次浸锌前处理工艺(除油、浸蚀、一次浸锌、硝酸除退、二次浸锌、碱性预镀)后,镀层与基体的结合力提高。

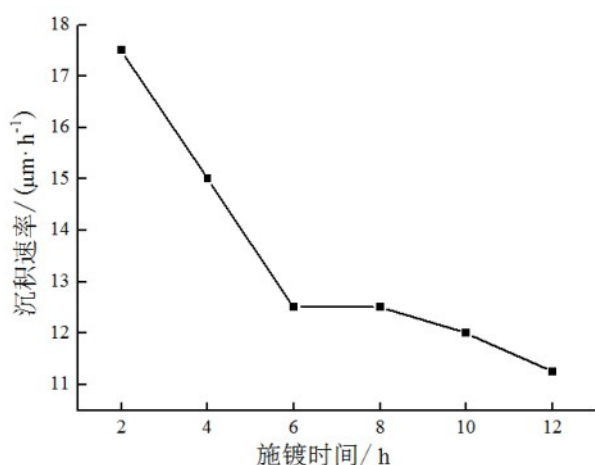


图4 沉积速率随化学镀时间的变化

Fig.4 Variation of deposition rate with electroless plating time

2.5 对镀层硬度的影响

镀层显微维氏硬度与施镀时间的关系见图6。施镀 1 h 后,镀层硬度平均值为 388.2 HV;施镀 2 h 后,镀层硬度平均值为 448.6 HV,较施镀 1 h 的镀层厚度有明显的提高;施镀 8 h 后,镀层硬度平均值为 653.4 HV,当施镀时间 12 h 时,镀层硬度平均值为 685.6 HV。即随着施镀时间的延长,镀层显微硬度在 388.2 ~ 685.6 HV 之间呈先增大后趋于稳定的趋势,这和镀层的厚度随施镀时间的延长发生变化有关,当施镀时间短时,镀层较薄,且镀覆不均匀,存在孔隙等缺陷,抵抗塑性变形的能力较弱,同时得到的显微硬度实际为镀层和基体的综合硬度,所以相对较低。随着施镀时间的延长,镀层逐渐加厚,Ni 由小颗粒慢慢聚集长大,大颗粒在 SiCp/Al 复合材料

表面上横向堆积生长,慢慢将表面的孔洞、裂缝填满,表面的 Ni 层逐渐变得均匀致密,提高其抵抗塑性变形的能力,硬度增大。

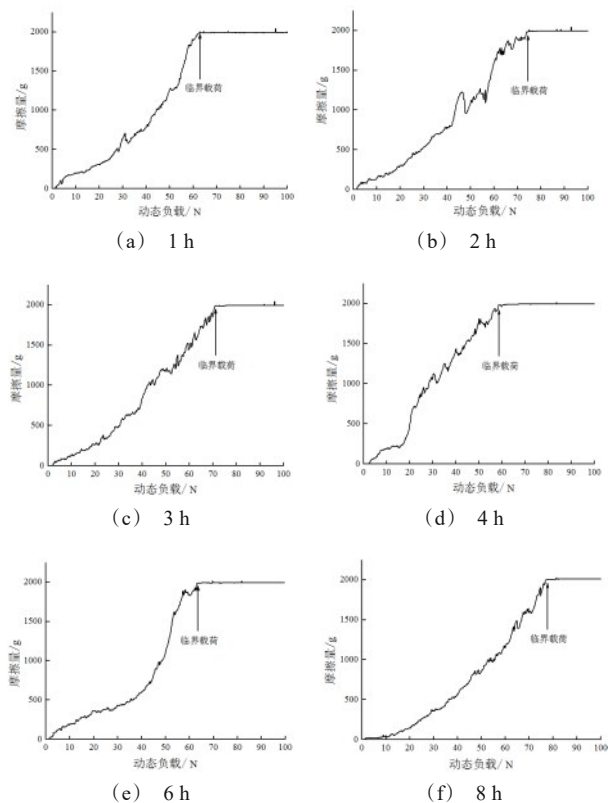


图5 不同化学镀时间下镀层的结合强度

Fig.5 Bonding strength of electroless plating under different plating time

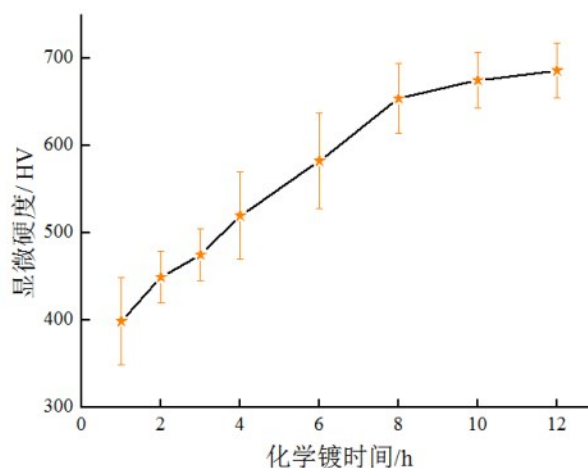


图6 不同化学镀时间下镀层的显微维氏硬度

Fig.6 Micro Vickers hardness of coating under different plating time

3 结论

(1)施镀时间对镀层的表面形貌、厚度、显微硬度都有较为明显的影响,随着施镀时间的延长,表面胞状物组织逐渐变大,镀层逐渐加厚,但增厚的速率逐渐减小,显微硬度呈先增长后平稳的趋势。

(2)在本次研究中的化学镀工艺条件下,获得的镀层为非晶结构,属于高磷镀层,且镀层与基体的结合强度高。施镀时间为 8 h 时就可得到 100 μm 厚的镀层,此时镀层硬度为 653.4 HV,结合强度为 77.2 N。

(3)延长施镀时间可提高镀层表面形貌的质量并增加镀层厚度,减少镀层表面的孔洞等缺陷,使镀层表面更加致密、均匀。

参考文献

- [1] Wu J, Wang X Q, Wang W, et al. Microstructure and strength of selectively laser melted AlSi10Mg[J]. *Acta Materialia*, 2016, 117: 311-320.
- [2] Birol Y. AlB₃ alloy to grain refine AlSi10Mg and Al-Si12Cu aluminium foundry alloys[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2012, 513: 150-153.
- [3] 张文奇. AlSi10Mg 合金粉末的选取熔化成形工艺及性能研究[D]. 武汉: 华中科技大学, 2015.
- [4] Yashpal, Sumankant, Jawalkar C S, et al. Fabrication of aluminium metal matrix composites with particulate reinforcement: A review[J]. *Materials Today Proceedings*, 2017, 4(2): 2927-2936.
- [5] 张颖怀, 王晓虹, 冯培忠. SiCp 增强金属基复合材料的研究进展[J]. *轻金属*, 2003(7): 49-51.
- [6] 李怀学, 巩水利, 孙帆, 等. 金属零件激光增材制造技术的发展及应用[J]. *航空制造技术*, 2012, 55(20): 26-31.
- [7] Gu D D, Wang H, Chang F, et al. Selective laser melting additive manufacturing of TiC/AlSi10Mg bulk-form nanocomposites with tailored Microstructures and properties[J]. *Physics Procedia*, 2014, 56: 108-116.
- [8] 刘业胜, 韩品连, 胡寿丰, 等. 金属材料激光增材制造技术及在航空发动机上的应用 [J]. *航空制造技术*, 2014, 57(10): 62-67.
- [9] Kunze K, Etter T, Grsslin J, et al. Texture, anisotropy in microstructure and mechanical properties of IN738LC alloy processed by selective laser melting (SLM)[J]. *Materials Science and Engineering: A*, 2015, 620: 213-222.
- [10] 姜晓霞, 沈伟. 化学镀理论及实践[M]. 北京: 国防工业出版社, 2001.
- [11] Li L B, An M. Electroless nickel-phosphorus plating on SiCp/Al composite from acid bath with nickel activation [J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2008, 461(1-2): 85-91.
- [12] 张建云, 吴鹏, 周贤良等. 高体积分数 SiCp/Al 的化学镀镍[J]. *宇航材料工艺*, 2007, 6(3): 43-47.
- [13] Touri S, Monirvaghefi S M. Fabrication and characterization of functionally graded Ni-P electroless coating with variable properties along the surface of the coating[J]. *Materials Today*, 2020, 24: 1-7.
- [14] 王婷. 铝合金化学镀镍层生长方式及性能研究[D]. 成都: 西华大学, 2010.
- [15] Ariizumi N, Shibata M, Furuya N. Catalytic activity of Pd Ad-atoms for electroless Ni-P plating[J]. *Electrochemistry Tokyo*, 1999, 67(5): 445-449.
- [16] Tsai T K, Chao C G. The growth morphology and crystallinity of electroless Ni-P deposition on silicon[J]. *Applied Surface Science*, 2004, 233(1/4): 180-190.
- [17] Park S J, Jang Y S, Rhee K Y. Interlaminar and ductile characteristics of carbon fibers-reinforced plastics produced by nanoscaled electroless nickel plating on carbon fiber surfaces[J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2002, 245(2): 383-390.
- [18] Hentschel T, Isheim D, Kirchheim R, et al. Nanocrystalline Ni-3.6 at.% P and its transformation sequence studied by atom-probe field-ion microscopy[J]. *Acta Materialia*, 2000, 48(4): 933-941.
- [19] Wang H L, Liu L Y, Jiang W F. Effect of novel ternary ligand system on acidic electroless Ni-P plating on AZ91D magnesium alloy[J]. *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*, 2014, 24(9): 3014-3022.
- [20] 冒国兵, 孙宇峰, 张光胜, 等. pH 值对 AM60B 镁合金化学镀镍的影响[J]. *稀有金属材料与工程*, 2010, 39(11): 2039-2043.