



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 101967668 A

(43) 申请公布日 2011. 02. 09

(21) 申请号 201010284740. 4

(22) 申请日 2010. 09. 08

(66) 本国优先权数据

200910248512. 9 2009. 12. 16 CN

(71) 申请人 辽宁师范大学

地址 116029 辽宁省大连市沙河口区黄河路
850 号

(72) 发明人 张竞 李梦轲

(74) 专利代理机构 大连东方专利代理有限责任
公司 21212

代理人 李洪福

(51) Int. Cl.

C25D 15/00 (2006. 01)

C23C 18/32 (2006. 01)

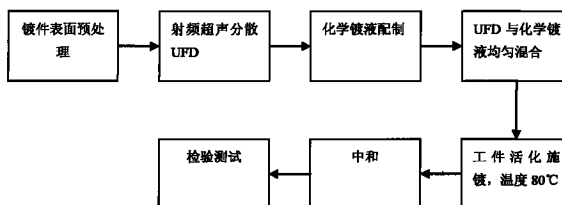
权利要求书 1 页 说明书 4 页 附图 1 页

(54) 发明名称

用化学镀或电镀工艺制备 Ni-P-UFD 复合镀层的方法

(57) 摘要

本发明公开了一种用化学镀或电镀工艺制备 Ni-P-UFD 复合镀层的方法,该方法采用镀制前的表面活化处理,选择合适的化学镀或电镀镀液配方,加入特殊的两性表面活性剂,利用射频超声分散技术使超微金刚石颗粒 (UFD) 均匀分散在 Ni-P 化学镀和电镀溶液中,在化学镀或电镀工艺过程中通过持续不断地在镀液容器底部通入 Ar 气并连续机械搅拌的方法,在保证镀液不分解、沉淀和化学物理特性稳定可靠的同时,制备出了比传统的 Ni-P 镀层具有更高硬度、耐磨及高温性能的 Ni-P-UFD 复合镀层,解决了超微金刚石第二相颗粒在镀液和膜层的均相分散问题。



1. 一种用化学镀或电镀工艺制备 Ni-P-UFD 复合镀层的方法,其特征在于:包括以下步骤:

A、首先用 1000 号 SiC 砂纸对被镀工件表面进行打磨处理,后用 5%洗衣粉水溶液进行超声清洗,再在 90-100°C 的 0.4mol 的 NaOH 水溶液中浸泡 10min,烘干备用;

B、制备镀层前,先将被镀工件在 5%的 H_2SO_4 水溶液中浸泡 1min 进行表面活化处理,后将被镀工件安装在化学镀镀槽或电镀镀槽中;所述的被镀工件安装在化学镀镀槽中的步骤是将被镀工件连接到电源负极、将金属 Ni 板连接到电源正极;所述的被镀工件安装在电镀镀槽中的步骤是将被镀工件直接用挂钩悬挂在镀槽的镀液中;

C、取 0.5-2g 的 UFD 粉末,加 20ml 去离子水和适量的两性表面活性剂在陶瓷容器中用大功率射频超声分散仪进行射频超声分散,打破 UFD 颗粒中的团聚颗粒,使之均匀分散在去离子水中;

D、按工艺配方配制好化学镀镀液或电镀镀液后,搅拌均匀,用滤纸或多层纱布过滤后,将均匀分散好的 UFD 混合液倒入镀液中,搅拌均匀混合,移入镀槽中,在机械搅拌的同时持续不断的在镀槽底部通入 Ar 气;

E、在规定的镀液温度和时间里对被镀工件进行化学镀或电镀处理,制备 Ni-P-UFD 复合镀层;

F、工艺完成后,将被镀工件用自来水冲洗后,再浸泡在 10%的碳酸氢钠水溶液中,中和 5min,再用去离子水冲洗后烘干,进行检验测试。

2. 根据权利要求 1 所述的用化学镀或电镀工艺制备 Ni-P-UFD 复合镀层的方法,其特征在于:步骤 E 所述的电镀工艺过程中镀液的温度可为室温,也可适当加温,最高可到 45°C,工艺中镀液温度范围为控制在室温 -45°C 范围,时间为 10-20min,电流密度约为 $20A/dm^2$;所述的化学镀过程中的镀液温度为 75-85°C,时间为 0.5-2h。

3. 根据权利要求 1 所述的用化学镀或电镀工艺制备 Ni-P-UFD 复合镀层的方法,其特征在于:步骤 C 所述的适量的两性的表面活性剂为按 1g 干燥的 UFD 颗粒添加 0.5g 的聚乙烯吡咯烷酮。

4. 根据权利要求 1 所述的用化学镀或电镀工艺制备 Ni-P-UFD 复合镀层的方法,其特征在于:步骤 D 所述的化学镀镀液的工艺配方为: $NiSO_4 \cdot 6H_2O$, 30-35g/L; $NaH_2PO_2 \cdot H_2O$, 20-25g/L; $CH_3COONa \cdot 3H_2O$, 15-20g/L; 乙酸, 20-25ml/L; 丙酸, 5-10ml/L; 醋酸铅, 4mg/L; UTD, 1g/L; 化学镀液的 pH 约为 4.5-4.8。

5. 根据权利要求 1 所述的用化学镀或电镀工艺制备 Ni-P-UFD 复合镀层的方法,其特征在于:所述的电镀镀液的工艺配方为: $NiSO_4 \cdot 6H_2O$, 180g/L; H_3PO_4 , 20-22ml/L; $NiCl_2$, 10g/L; 柠檬酸, 100g/L; UTD, 1g/L。

用化学镀或电镀工艺制备 Ni-P-UFD 复合镀层的方法

技术领域

[0001] 本发明涉及化学镀或电镀工艺技术、纳米颗粒均匀分散技术、材料表面处理技术，特别是用化学镀或电镀工艺在各种工件和材料表面制备 Ni-P-UFD(镍-磷-超微金刚石)复合镀层的方法。

背景技术

[0002] 近 20 多年来,材料表面工程技术迅猛发展,各种功能性多元特种复合镀层在生产中的应用日益广泛,其应用领域涉及航空航天工程、电子工业、机械制造、仪器仪表制造、能源交通工程、信息和军事工程等技术部门及领域,在材料和工件表面制备特种复合镀层技术已成为材料表面改性的专门手段。随着材料学相关技术的发展和进步,该领域的技术和工艺仍在不断地发展创新。

[0003] 用传统的化学镀或电镀工艺方法制备的 Ni-P 非晶态合金镀层具有较好的耐磨性和耐腐蚀性,其可焊性好、镀层厚度均匀、外观良好。工业上, Ni-P 镀层常作为功能性镀层和绝缘体电镀前的预镀层,因该工艺技术过程不需要铬的氰化物,工艺结果对环境污染较小,常用于金属和无机非金属粉体材料的表面处理。因 Ni-P 镀层在后期热处理过程中将发生晶化,产生强化相 Ni₃P 的析出等转变,使 Ni-P 合金镀层具有较好的耐磨性,可被广泛用来代替高合金材料和硬铬镀层。传统化学镀或电镀方法制备的 Ni-P 镀层硬度一般为 HV500-900,其抗拉强度一般在 400 ~ 500MPa,为进一步提高其硬度和耐磨性能,以便将其应用于更多的特殊领域,目前世界范围内主要采用在传统的化学镀或电镀方法制备的 Ni-P 镀层中添加复合硬质相而构成 Ni-P 复合材料镀层,如在 Ni-P 镀层中添加石墨、SiC、Al₂O₃、SiO₂、ZrO₂ 等微粒开发高耐磨性 Ni-P 基复合材料镀层工艺,这类 Ni-P 复合材料镀层以高硬度、高耐磨及耐高温等性能,具有比传统的 Ni-P 镀层更优异和更广泛的应用前景。

[0004] 爆轰法制备的超微金刚石兼备超硬材料和纳米颗粒的双重特性,近来在工业领域的应用越来越广泛。利用化学镀和电镀两种工艺,在 Ni-P 镀层中加入超微金刚石第二相颗粒形成 Ni-P-UFD 复合材料,在被镀件表面制备出 Ni-P-UFD 复合镀层,将进一步改善传统化学镀或电镀工艺制备 Ni-P 镀层的耐磨特性和硬度,拓展 Ni-P 镀层的应用领域和使用寿命,提高 Ni-P 镀层的硬度和耐磨、抗拉、抗腐蚀特性,这项技术在刀具、研磨、润滑、摩擦、化工、耐蚀的保护镀层、装饰等方面将会具有更广泛的用途。但该项技术最关键的技术是如何将纳米尺度的超微金刚石颗粒以溶胶的形式均匀分散在化学镀和电镀酸性或碱性溶液中,同时不破坏化学镀和电镀溶液的物理和化学特性,并在 Ni-P 镀层沉积过程中,使 UFD 超微颗粒均匀分布其中,在 Ni-P-UFD 复合镀层后续的热处理过程中能顺利实现 Ni-P 层的晶化与相转变过程。

[0005] 纳米尺度的超微金刚石 (UFD) 颗粒直径一般在 5-20nm,纯度在 95%左右,在 UFD 的生产和用强酸处理提纯工艺过程中,UFD 颗粒表面原子被人为引入了大量的羧基和羰基官能团,使得这些 UFD 纳米颗粒相互间具有较强的团聚作用,同时这些纳米颗粒本身表面大量的悬挂键也会造成镀液的化学物理性质产生变化,导致 Ni-P 复合镀层工艺过程的急

剧改变,影响化学镀或电镀工艺法制备 Ni-P-UFD 复合镀层的物理特性。现有技术存在如下问题:在化学镀或电镀的高温、强酸碱镀液条件及镀液中 UFD 纳米颗粒相互间具有较强的团聚作用等因素影响下,化学镀或电镀工艺过程中易造成镀液中的 UFD 纳米颗粒团聚沉淀,同时 UFD 颗粒本身表面具有的大量悬挂键也易造成镀液的化学物理性质产生变化,导致 Ni-P 复合镀层工艺过程不稳定,UFD 纳米颗粒在 Ni-P-UFD 复合镀层分布不均匀。

[0006] 为解决现有技术存在的问题,必须开发新的方法和工艺,解决化学镀或电镀工艺过程中 Ni-P-UFD 复合镀层的制备问题,拓展 Ni-P-UFD 复合镀层的应用领域。

发明内容

[0007] 为解决现有技术存在的上述问题,本发明要研制一种用化学镀或电镀工艺制备 Ni-P-UFD 复合镀层的方法,保证 UFD 纳米颗粒能均匀添加到传统化学镀和电镀溶液中,并能耐受住化学镀或电镀的高温、强酸碱等条件,同时还要保证不产生沉淀和相分离,不破坏镀液的物理化学性质,使制备出的 Ni-P-UFD 复合镀层比传统的 Ni-P 镀层具有更高的硬度、耐磨性及耐高温性能。

[0008] 为了实现上述目的,本发明的技术方案如下:一种用化学镀或电镀工艺制备 Ni-P-UFD 复合镀层的方法包括以下步骤:

[0009] A、首先用 1000 号 SiC 砂纸对被镀工件表面进行打磨处理,后用 5% 洗衣粉水溶液进行超声清洗,再在 90-100℃ 的 0.4mol 的 NaOH 水溶液中浸泡 10min,烘干备用;

[0010] B、制备镀层前,先将被镀工件在 5% 的 H_2SO_4 水溶液中浸泡 1min 进行表面活化处理,后将被镀工件安装在化学镀镀槽或电镀镀槽中;所述的被镀工件安装在化学镀镀槽中的步骤是将被镀工件连接到电源负极、将金属 Ni 板连接到电源正极;所述的被镀工件安装在电镀镀槽中的步骤是将被镀工件直接用挂钩悬挂在镀槽的镀液中;

[0011] C、取 0.5-2g 的 UFD 粉末,加 20ml 去离子水和适量的两性表面活性剂在陶瓷容器中用大功率射频超声分散仪进行射频超声分散,打破 UFD 颗粒中的团聚颗粒,使之均匀分散在去离子水中;

[0012] D、按工艺配方配制好化学镀镀液或电镀镀液后,搅拌均匀,用滤纸或多层纱布过滤后,将均匀分散好的 UFD 混合液倒入镀液中,搅拌均匀混合,移入镀槽中,在机械搅拌的同时持续不断的在镀槽底部通入 Ar 气;

[0013] E、在规定的镀液温度和时间里对被镀工件进行化学镀或电镀处理,制备 Ni-P-UFD 复合镀层;

[0014] F、工艺完成后,将被镀工件用自来水冲洗后,再浸泡在 10% 的碳酸氢钠水溶液中,中和 5min,再用去离子水冲洗后烘干,进行检验测试。

[0015] 本发明步骤 E 所述的电镀工艺过程中镀液的温度可控制在室温 -45℃ 范围,随着温度的提高,镀层沉积速度也随之增加,反应时间为 10-20min,电流密度约为 $20A/dm^2$;所述的化学镀过程中的镀液温度为 75-85℃,时间为 0.5-2h。

[0016] 本发明步骤 C 所述的适量的两性的表面活性剂为按 1g 干燥的 UFD 颗粒添加 0.5g 的聚乙烯吡咯烷酮。

[0017] 本发明步骤 D 所述的化学镀镀液的工艺配方为: $NiSO_4 \cdot 6H_2O$, 30-35g/L; $NaH_2PO_2 \cdot H_2O$, 20-25g/L; $CH_3COONa \cdot 3H_2O$, 15-20g/L; 乙酸, 20-25ml/L; 丙酸, 5-10ml/L; 醋酸

铅,4mg/L;UTD,1g/L;化学镀液的 pH 约为 4.5-4.8。

[0018] 本发明所述的电镀镀液的工艺配方为: $\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, 180g/L; H_3PO_4 , 20-22ml/L; NiCl_2 , 10g/L; 柠檬酸, 100g/L; UTD, 1g/L。

[0019] 与现有技术相比, 本发明具有以下有益效果:

[0020] 1、本发明通过采用两性表面活性剂对 UFD 纳米颗粒进行前期的大功率射频超声分散表面处理, 并采用独特的化学镀或电镀工艺配方, 在化学镀或电镀工艺过程中通过持续不断的在镀液容器底部通入 Ar 气并连续机械搅拌的方法, 解决了超微金刚石第二相颗粒在镀液和膜层的均相分散问题, 成功地在各种高速钢、钻头、铜基和铝基、不锈钢工件等被镀件表面制备出 Ni-P-UFD 复合镀层。经物理、化学实验分析, 发现膜层中 P 的含量约为 12.85wt.%, 80°C 条件下, 镀层沉积速度约 25 $\mu\text{m}/\text{h}$, 经 420°C 二次退火处理后, 厚度约 25 μm 的 Ni-P-UFD 复合镀层, 硬度可达 HV 950-1200, 其抗拉强度一般在 640 ~ 750MPa, 利用 0.1mol/L 的 NaCl、6mol 的 KOH 和 0.5mol H_2SO_4 水溶液进行的电化学实验表明, Ni-P-UFD 复合镀层的耐腐蚀特性比单纯的 Ni-P 镀层都有显著提高。测试数据表明, UFD 的加入大大增加了 Ni-P 镀层的耐磨性能和硬度, Ni-P-UFD 复合镀层硬度比传统 Ni-P 镀层硬度提高约 1 倍, 如果首先对镀层在 260°C 条件下退火 1h, 再在 500°C 条件下退火 1h, 复合镀层的硬度更可达 HV1300。微球磨损实验机的研究数据表明, 各种金属表面镀制 Ni-P-UFD 复合镀层后耐磨特性明显改善, 在 204 钢上均镀 30-40 μm 的 Ni-P-UFD 复合镀层后, 其耐磨性分别比传统 Ni-P 层增强 2-3.5 倍。

[0021] 2、由于本发明通过采用两性化学分散剂和大功率射频超声预先分散技术, 加上镀膜制备中的不断搅拌技术, 成功的解决了传统的 UFD 多元复合镀层化学镀和电镀工艺中的 UFD 颗粒的团聚沉淀问题, 化学镀液中 UFD 颗粒的最大添加量可达 2g/L, 电镀液中 UFD 颗粒的最大添加量可达 4g/L, 两种工艺制备的膜层中 UFD 颗粒分布均匀。

[0022] 3、本发明采用了独创的酸性条件化学镀或电镀镀液配方, 该配方可保证添加一定量 UFD 颗粒和表面活性分散剂的化学镀或电镀溶液的化学物理特性相对稳定, 保证镀层沉积的均匀一致性。

附图说明

[0023] 本发明共有附图 2 幅, 其中:

[0024] 图 1 是用化学镀工艺制备 Ni-P-UFD 复合镀层的工艺流程示意图。

[0025] 图 2 是用电镀工艺制备 Ni-P-UFD 复合镀层的工艺流程示意图。

具体实施方式

[0026] 下面结合附图对本发明进行进一步说明。如图 1 所示, 一种用化学镀工艺制备 Ni-P-UFD 复合镀层的方法包括以下步骤:

[0027] A、首先用 1000 号 SiC 砂纸对被镀工件表面进行打磨处理, 后用 5% 洗衣粉水溶液进行超声清洗, 再在 95°C 的 0.4mol 的 NaOH 水溶液中浸泡 10min, 烘干备用;

[0028] B、制备镀层前, 先将被镀工件在 5% 的 H_2SO_4 水溶液中浸泡 1min 进行表面活化处理, 后将被镀工件连接到电源负极、将金属 Ni 板连接到电源正极;

[0029] C、取 1g UFD 粉末, 加 20ml 去离子水和 0.5g 聚乙烯吡咯烷酮在陶瓷容器中用大功

率射频超声分散仪进行射频超声分散,打破 UFD 颗粒中的团聚颗粒,使之均匀分散在去离子水中;

[0030] D、按以下配方配制好化学镀液后,搅拌均匀,用滤纸或多层纱布过滤后,将均匀分散好的 UFD 混合液倒入镀液中,搅拌均匀混合,移入镀槽中,在机械搅拌的同时持续不断的在镀槽底部通入 Ar 气;

[0031] $\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, 30g/L ; $\text{NaH}_2\text{PO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$, 20g/L ; $\text{CH}_3\text{COONa} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, 15g/L ; 乙酸, 20ml/L ; 丙酸, 5ml/L ; 醋酸铅, 4mg/L ; UTD, 1g/L ; 化学镀液的 pH 约为 4.5-4.8。

[0032] E、在 75℃ 的镀液和 0.9hr 时间里对被镀工件进行化学镀或电镀处理,制备 Ni-P-UFD 复合镀层;

[0033] F、工艺完成后,将被镀工件用自来水冲洗后,再浸泡在 10% 的碳酸氢钠水溶液中,中和 5min,再用去离子水冲洗后烘干,进行检验测试。

[0034] 如图 2 所示,一种用电镀工艺制备 Ni-P-UFD 复合镀层的方法包括以下步骤:

[0035] A、首先用 1000 号 SiC 砂纸对被镀工件表面进行打磨处理,后用 5% 洗衣粉水溶液进行超声清洗,再在 100℃ 的 0.4mol 的 NaOH 水溶液中浸泡 10min,烘干备用;

[0036] B、制备镀层前,先将被镀工件在 5% 的 H_2SO_4 水溶液中浸泡 1min 进行表面活化处理,后将将被镀工件直接用挂钩悬挂在镀槽的镀液中;

[0037] C、取 2g UFD 粉末,加 20ml 去离子水和 1g 聚乙烯吡咯烷酮在陶瓷容器中大功率射频超声分散仪进行射频超声分散,打破 UFD 颗粒中的团聚颗粒,使之均匀分散在去离子水中;

[0038] D、按以下配方配制好电镀液后,搅拌均匀,用滤纸或多层纱布过滤后,将均匀分散好的 UFD 混合液倒入镀液中,搅拌均匀混合,移入镀槽中,在机械搅拌的同时持续不断的在镀槽底部通入 Ar 气;

[0039] $\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, 180g/L ; H_3PO_4 , 22ml/L ; NiCl_2 , 10g/L ; 柠檬酸, 100g/L ; UTD, 1g/L。

[0040] E、在镀液温度为室温 -45℃ 任意温度范围内、时间为 20min、电流密度约为 20A/dm² 的条件下对被镀工件进行化学镀或电镀处理,制备 Ni-P-UFD 复合镀层;

[0041] F、工艺完成后,将被镀工件用自来水冲洗后,再浸泡在 10% 的碳酸氢钠水溶液中,中和 5min,再用去离子水冲洗后烘干,进行检验测试。

[0042] 研究表明,采用化学镀或电镀两种独立工艺制备出的 Ni-P-UFD 复合镀层比传统的 Ni-P 合金层具有更优异的耐磨性、耐蚀性和抗高温氧化能力。因 UFD 微粒的硬度和屈服极限高,通过其在 Ni-P 基质中的弥散强化,使 Ni-P 基质的塑变抗力也大幅度提高。同时分散的第二相 UFD 粒子在镀层被磨损时还能起到充当第一滑动面的作用效果,增加耐磨作用。另外,采用化学镀制备的 Ni-P-UFD 复合镀层在热处理过程中,由于硬质 UFD 纳米粒子相的强化作用,阻碍了基质的软化,故在加热到较高温度时仍能保持较高的硬度,也显著提高了 Ni-P 镀层的耐磨特性。同时, Ni-P-UFD 复合镀层在磨损过程中,因 UFD 超微颗粒可以阻断镀层裂纹的扩展,相对传统的 Ni-P 镀层, Ni-P-UFD 复合镀层的耐磨性能得到极大提高。这两种 Ni-P-UFD 复合镀层制备工艺可用于各种形状复杂的零部件的制造与修复,该工艺使传统 Ni-P 合金镀层的应用范围进一步扩大,在机械、船舶及电子等行业有着广阔的市场前景。

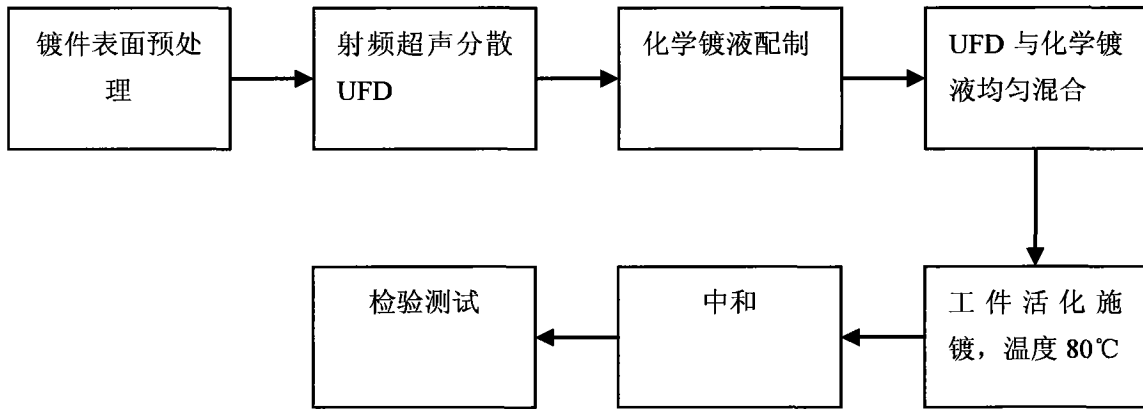


图 1

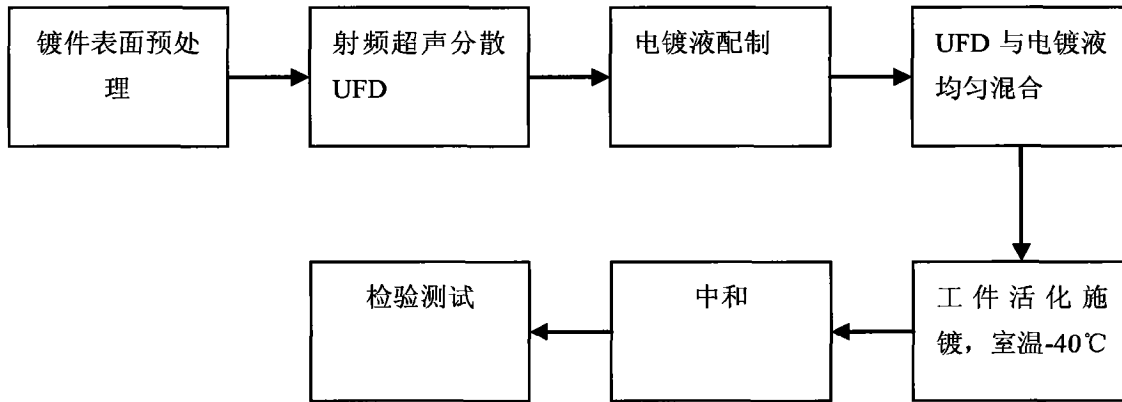


图 2