

化学活化诱导碳化钨化学镀镍铜磷三元合金的研究

薛飞^{1,2}, 朱流², 王金芳², 涂志标², 陈光良¹

(1. 浙江理工大学材料与纺织学院, 杭州 310018; 2. 台州学院机械工程学院, 浙江 台州 318000)

摘要: 采用化学活化直接对 WC 陶瓷粉体进行预处理,并结合低温超声辅助化学镀制备 Ni-Cu-P 三元合金包覆 WC 复合粉体。通过场发射扫描电子显微镜(FE-SEM)和能谱仪(EDS)研究原始 WC 粉体、化学活化预处理 WC 粉体以及包覆的复合粉体表面形貌及对应的微观区域元素分布,探讨化学活化机理以及 Ni-Cu-P 三元合金沉积机理。结果表明:预处理后 WC 陶瓷粉体表面新生微观缺陷的化学表面,形成 Ni-Cu-P 三元合金沉积的活化中心,且 Cu 优先在活化中心沉积形成合金镀层内表面, Ni、P 元素沉积则贯穿化学镀过程。

关键词: 化学活化; Ni-Cu-P; 碳化钨粉体; 化学镀

中图分类号: TB333 **文献标志码:** A

0 引言

化学镀作为一种新型表面改性工艺,因其独特优点,发展十分迅速,其中,发展较早的化学镀镍已广泛应用于石油、机械、化工、汽车、电子、航空航天和计算机等领域^[1]。随着我国制造业的迅速崛起和发展,通常所用 Ni-P 合金镀层已难以满足更高的性能需求,于是出现了 Ni-Fe-P, Ni-Mo-P, Ni-W-P, Ni-Co-P 和 Ni-Cu-P 等三元合金镀层。与 Ni-P 二元合金镀层相比,化学镀 Ni-Cu-P 三元合金镀层具有更高的耐蚀性、热稳定性和自润滑性能^[2-4]。

近年来,金属陶瓷复合粉体作为热喷涂或者激光熔覆喂料粉体被广泛应用于制备高性能复合涂层^[5-7]。化学镀是制备金属包覆型陶瓷复合粉体的先进方法^[8],其制备的复合粉体实现了密封式的芯核结构,颗粒分散性较好,并且粒径和金属包覆量具有可控性。Abdel 等^[4]研究了泡沫金属表面化学镀 Ni-Cu-P,结果表明随着 Cu 质量比增加,基体耐腐蚀性能更好。Xu 等^[3]在发动机汽缸表面分别化学镀 Ni-P 和 Ni-Cu-P 涂层,结果表明 Ni-Cu-P 涂层展现出更好的耐摩擦磨损性能和耐蚀性。目前,对于

粉体化学镀 Ni-Cu-P 的研究鲜有报道。相比于传统的块材工件表面施镀,粉体表面化学镀要复杂和困难得多^[9]。首先,粉体比表面积大,颗粒之间表面差异性也大,化学镀过程中会存在选择性包覆;其次,陶瓷粉体表面缺乏催化活性,需要通过传统的贵金属活化预处理使粉体表面具有催化活性,其工艺复杂、周期长、生产成本低;再者,粉体在溶液中极易团聚,需要更稳定的镀液和均匀的分散技术。

本文采用一种简化的化学活化工艺预处理 WC 陶瓷粉体,并在低温超声辅助化学镀过程中诱导 Ni-Cu-P 三元合金在其表面生长,研究其化学活化工艺,并进一步探讨 WC 陶瓷粉体表面化学镀 Ni-Cu-P 三元合金沉积机理,为化学活化化学镀制备金属包覆陶瓷粉体的工艺优化、降低成本提供参考。

1 实验部分

1.1 实验材料

WC 陶瓷粉体(厦门金鹭特种合金有限公司,平均粒径 12 μm)。实验所用主要化学试剂均采购于阿拉丁试剂有限公司,包括:氟化铵 NH_4F , 氢氟酸 HF , 硝酸 HNO_3 , 硫酸镍 $\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, 硫酸铜

收稿日期: 2014-11-14

基金项目: 浙江省自然科学基金项目(LY12E2003)

作者简介: 薛飞(1989-),男,安徽安庆人,硕士研究生,主要从事新型功能材料方面的研究。

通信作者: 朱流, Email: zhuliu@tzc.edu.cn

$\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, 柠檬酸钠 $\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, 次亚磷酸钠 $\text{NaH}_2\text{PO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$, 硼酸 H_3BO_3 , 氢氧化钠 NaOH 等。实验所用溶剂和粉体清洗液为去离子水。

1.2 实验装置

实验所用主要设备如表 1 所列。碳化钨陶瓷粉体化学镀过程中, 化学活化及金属施镀所采用装置如图 1 所示, 其中, KQ-400KDE 型高功率数控超声波清洗器作为反应主要装置, 不仅可控制水浴温度, 而且能够有效分散溶液中的粉体, 防止团聚, 尤其是纳米粉体; 电动机械搅拌器转速连续可调, 可进一步辅助超声波清洗器分散大颗粒粉体。

表 1 实验设备

设备名称	生产厂家
KQ-400KDE 型高功率数控超声波清洗器	昆山市超声仪器有限公司
电动机械搅拌器	江苏金坛市江南仪器厂
日本 AND 双量程电子分析天平 GH-202	东生兴业有限公司
HH · S21-8-S 水浴锅	上海新苗医疗器械制造有限公司
DZF-6050 型真空干燥箱	宁波江南仪器厂
PHS-3C 型 pH 计	上海盛磁仪器有限公司
多功能摇摆粉碎机	高鑫科技有限公司

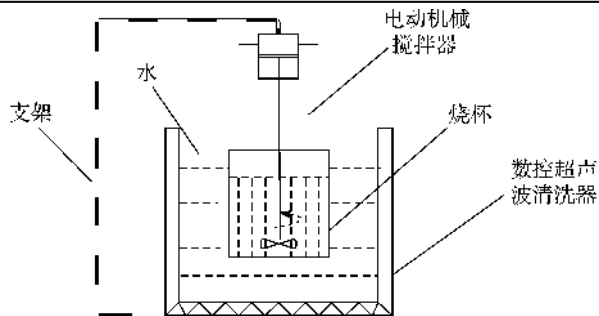


图 1 化学镀装置

1.3 化学活化工艺

化学活化液组成如表 2。对于碳化钨陶瓷粉体, 其化学活化工艺如下: 首先, 将 100 g 碳化钨陶瓷粉体浸入 1 L 化学活化液中, 室温下超声处理约 30 min; 待静置至粉体沉降后, 分离化学活化液, 再用去离子水清洗粉体 3 次, 真空干燥箱中 120°C 下干燥 4 h 即可用于形貌观察和后续化学镀。

表 2 化学活化液配方

化学活化液组分	组分浓度
氟化铵(NH_4F)	3 g/L
氢氟酸(HF , 浓度约 40%)	40 mL/L
硝酸(HNO_3 , 浓度约 68%)	30 mL/L

1.4 化学镀 Ni-Cu-P 三元合金

低温超声辅助化学镀 Ni-Cu-P 三元合金镀液配

方如表 3。在本实验中, 用 NaOH 溶液将镀液 pH 值调节至 10.0 附近, 镀层的厚度通过控制粉体装载量来调节。将 WC 粉体加入 Ni-Cu-P 镀液中, 在 80°C 水浴中保温孕育 2 min 左右, 化学镀反应启动, 然后再转入低温超声波化学镀装置进行施镀。化学镀后粉体均用去离子水清洗粉体 3 次, 真空干燥箱中 120°C 下干燥 4 h 即可用于观察粉体化学镀后形貌以及表面元素分析。

表 3 化学镀 Ni-Cu-P 镀液配方

化学镀液组分	组分浓度/(g/L)
主盐: 硫酸镍($\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$)	20
主盐: 硫酸铜($\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$)	5
络合剂: 柠檬酸钠($\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$)	80
还原剂: 次亚磷酸钠($\text{NaH}_2\text{PO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$)	25
稳定剂: 硼酸(H_3BO_3)	25

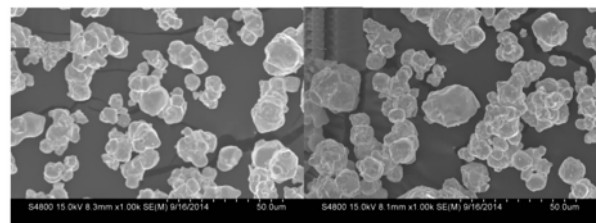
1.5 产物分析方法

采用日立 S-4800 场发射扫描电子显微镜(FESEM), 研究化学活化和化学镀前后的粉体表面形貌和金属包覆情况, 并借助于其配有的能谱仪(EDS)对粉体表面微观区域进行成分和物相组成分析。

2 结果与讨论

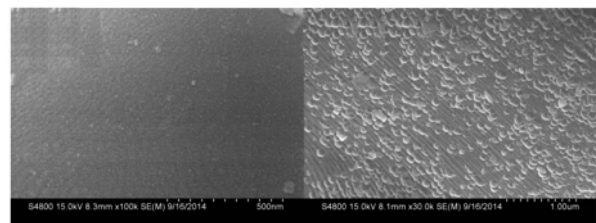
2.1 WC 粉体化学活化机理

图 2 为经过清洗干燥处理后的原始 WC 粉体和化学活化 WC 粉体 FESEM 形貌图。由图 2(a) 和 (c) 可知, 原始粉体与化学活化 WC 粉体颗粒的形貌整体上没有明显差异, 粉体没有尖锐的棱角, 外观比较圆润; 图 2(b) 和 (d) 分别是原始和化学活化 WC 粉体颗粒表面放大图, 由图可知, 放大至 100 k 倍时, 原始 WC 粉体颗粒表面依旧比较光滑, 没有出现



(a) 原始 WC 粉体

(b) 原始颗粒表面放大图(100 k 倍)



(c) 化学活化 WC 粉体

(d) 化学活化颗粒表面放大图(100 k 倍)

图 2 WC 粉体 FE-SEM 形貌

任何明显的表面缺陷;而化学活化 WC 粉体颗粒表面放大只有 30 k 倍时就可见形貌明显变化:表面粗糙,伴有大量梯田式的沟槽,沟槽内布满纳米质点,沟槽外散布着 100 nm 左右半球形凸点。

Van den Meerakker 在化学镀过程中对氢的同位素进行跟踪之后,提出了一种适合所有还原体系的统一反应模式,即忽略还原剂的个性,将沉积过程归类为一系列的阴阳极反应^[1]:

阳极脱氢 $\text{RH} \longrightarrow \text{R}_{\text{ad}} + \text{H}_{\text{ad}}$ (RH 表示还原剂,脱氢需在催化表面进行)

氧化 $\text{R}_{\text{ad}} + \text{OH}^- \longrightarrow \text{ROH} + \text{e}$

再结合 $\text{H}_{\text{ad}} + \text{H}_{\text{ad}} \longrightarrow \text{H}_2$

氧化 $\text{H}_{\text{ad}} + \text{OH}^- \longrightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{e}$

阴极金属析出 $\text{M}^{n+} + \text{ne} \longrightarrow \text{M}$ (M^{n+} 表示化学镀金属离子)

析氢 $2\text{H}_2\text{O} + 2\text{e} \longrightarrow \text{H}_2 + 2\text{OH}^-$

析磷 $\text{H}_2\text{PO}_2^- + \text{e} \longrightarrow \text{P} + 2\text{OH}^-$

该机理第一步,也是最核心的一步,即阳极还原剂脱氢,揭示了化学镀过程的催化本质:某基体表面若能催化还原剂的键解离,也就说明该基体表面对此镀液体系具有催化活性。阴极过程则主要是金属离子的还原沉积和析氢反应,其关键还是还原剂脱氢释放的自由电子。此外,在以次亚磷酸盐为还原剂时,阴极还会析出磷。

对于缺乏催化活性的陶瓷粉体,传统化学镀前需先采用贵金属活化预处理,使不具备催化活性的陶瓷粉体表面附着 Pd 元素等贵金属微粒,从而作为形核中心催化还原剂脱氢,使化学镀反应在陶瓷粉体表面有选择性地沉积。本文所采用化学活化预处理,不仅去除陶瓷粉体上的油污、氧化物及其他粘附物,使其露出新鲜的表面组织,而且使陶瓷颗粒表面新生大量台阶、纳米颗粒等微观缺陷,粉体表面由机械表面向具有催化活性的化学表面转变,该活性表面能够催化还原剂脱氢(不同于附着的贵金属微粒容易脱落而污染镀液),将自身缺陷表面作为活性中心,为化学镀提供了稳定的形核生长催化中心。

2.2 化学镀 Ni-Cu-P 三元合金及沉积机理

图 3 是化学活化 WC 粉体颗粒以及包覆后复合粉体颗粒表面形貌。由图 3 可知,与化学活化 WC 粉体颗粒表面相比,不同装载量下,包覆后的复合粉体颗粒表面形貌均有变化,但不尽相同,说明化学活化低温超声化学镀成功诱导 WC 粉体表面沉积 Ni-Cu-P 三元合金,随着粉体装载量的减小,表面趋于光滑。表 4 中区域 1—3 的元素原子比依次对应

图 3(b)–(d)复合粉体颗粒表面元素原子比。表 4 显示,WC 粉体表面成功包覆了 Ni-Cu-P 三元合金。由表 4 还可知,随着粉体装载量的减小,即包覆层越来越厚,复合粉体颗粒表面 Cu 元素分布在降低, Ni、P 元素则相应升高。在其他条件完全相同的情况下,化学镀 Ni-Cu-P 三元合金元素原子比应该是相对固定的。由此说明, Ni-Cu-P 三元合金化学镀沉积是有规律的,即 Cu 优先沉积, Ni、P 沉积则贯穿整个化学镀过程。

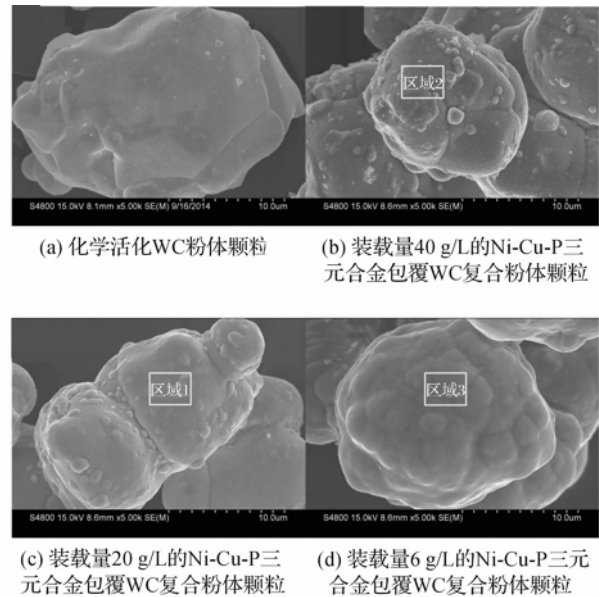


图 3 活化及包覆后粉体 FE-SEM 表面形貌

表 4 复合粉体颗粒表面元素的原子比

元素	原子比/%		
	区域 1	区域 2	区域 3
C	44.91	29.74	31.61
O	7.17	10.81	14.34
P	6.22	11.29	12.79
Ni	17.55	35.39	41.26
Cu	21.86	11.97	0
W	2.29	0.80	0
合计	100.00	100.00	100.00

金属离子的沉积需要基体和沉积层的催化来进行,如果沉积出来的金属不具有催化还原剂氧化反应,当基体完全被金属镀层覆盖时反应即停止。而 Cu 表面不具备催化还原剂次亚磷酸盐脱氢反应的能力, Ni 表面的催化活性则较好^[10]。结合以上观察分析得出结论,以次亚磷酸钠为还原剂体系下的化学活化低温超声辅助化学镀 Ni-Cu-P 三元合金沉积机理为:化学活化预处理使 WC 粉体表面产生微观缺陷的化学表面,催化次亚磷酸盐脱氢释放出自由电子,镀液中的金属离子和次亚磷酸离子互相竞

争得到电子,而 $\text{P}/\text{H}_2\text{PO}_2^-$ 、 Ni/Ni^{2+} 、 Cu/Cu^{2+} 的标准电极电位依次升高(分别为 -1.82 、 -0.25 、 $+0.34$ V),标准电极电位越高得到电子能力越强,因此,Cu,Ni,P 按照优先顺序沿着微观缺陷共沉积在 WC 粉体活性表面。其中,沉积的金属 Ni 表面能够催化还原剂次亚磷酸盐脱氢,成为新的化学镀催化中心,使 Ni-Cu-P 三元合金沉积以空间三维的方式形核并生长,而不是仅仅沿着化学活化平面延伸,最终 WC 粉体活化表面被合金镀层完全覆盖,之后,只有金属 Ni 表面继续发挥催化作用。镀液组分浓度中, Ni^{2+} 浓度大约是 Cu^{2+} 的 4 倍,次亚磷酸钠是过量的,而 Cu 则优先沉积在催化表面,所以镀液中 Cu^{2+} 首先消耗殆尽,Ni,P 沉积将继续进行,直至反应结束。

3 结 论

采用化学活化预处理低温超声辅助化学镀,成功在 WC 陶瓷粉体表面包覆均匀 Ni-Cu-P 三元合金镀层;化学活化预处理在 WC 粉体表面新生的台阶、纳米突起等微观缺陷化学表面成为化学镀的活化中心,以此为形核中心 Cu,Ni,P 共沉积在 WC 粉体表面,并以空间三维的方式形核生长,最终形成芯核结构的包覆型复合粉体。

参考文献:

- [1] 姜晓霞,沈 伟. 化学镀理论及实践[M]. 北京:国防工业出版社,2001: 4.
- [2] 肖 鑫,秦 灏,郭贤焰,等. 化学镀镍-铜-磷三元合金工艺的研究[J]. 电镀与涂饰,2003, 22(1): 15-18.
- [3] Xu Y F, Zheng X J, Hu X G, et al. Preparation of the electroless Ni-P and Ni-Cu-P coatings on engine cylinder and their tribological behaviors under bio-oil lubricated conditions[J]. Surface & Coatings Technology, 2014, 258: 790-796.
- [4] Abdel A A, Shehata A M. Electroless Ni-Cu-P plating onto open cell stainless steel foam[J]. Applied Surface Science, 2009, 255: 6652-6655.
- [5] Farzin G, Soheil G, Hassan A P. Structural and oxidation behavior of atmospheric heat treated plasma sprayed WC-Co coatings[J]. Vacuum, 2013, 94: 64-68.
- [6] Espallargas N, Berget J, Guilemany J M, et al. Cr_3C_2 -NiCr and WC-Ni thermal spray coatings as alternatives to hard chromium for erosion-corrosion resistance[J]. Surface & Coatings Technology, 2008, 202: 1405-1417.
- [7] Ishikawa Y, Kuroda S, Kawakita J, et al. Sliding wear properties of HVOF sprayed WC-20% Cr_3C_2 -7% Ni cermet coatings[J]. Surface & Coatings Technology, 2007, 201: 4718-4727.
- [8] 朱 流. 金属-陶瓷复合粉体制备与机理及其应用研究[D]. 杭州: 浙江大学, 2006: 1-2.
- [9] 刘 君,吕 珺,王建民,等. 粉体化学镀的研究及应用进展[J]. 金属功能材料, 2005, 12(4): 35-38.
- [10] 李 宁,袁国伟,黎德育. 化学镀镍基合金理论与技术[M]. 哈尔滨: 哈尔滨工业大学出版社, 2000: 21-22.

Investigation on Ni-Cu-P Ternary Alloy by Wolfram Carbide Chemical Plating Induced by Chemical Activation

XUE Fei^{1,2}, ZHU Liu², WANG Jin-fang², TU Zhi-biao², CHEN Guang-liang¹

(1. School of Materials and Textiles, Zhejiang Sci-Tech University, Hangzhou 310018, China,

2. College of Mechanical Engineering, Taizhou University, Taizhou 318000, China)

Abstract: Chemical activation was adopted to directly pretreat WC ceramic powder, and low temperature, ultrasonic wave and chemical plating were adopted to prepare WC composite powder coated by Ni-Cu-P ternary alloy. Field emission scanning electron microscopy (FE-SEM) and energy dispersion spectrometry (EDS) were used to explore surface morphology of original powder chemical activation pretreatment of WC powder and coated composite powder and element distribution of corresponding microcosmic region. Meanwhile, chemical activation mechanism and deposition mechanism of Ni-Cu-P ternary alloy were discussed. The results show that the chemical surface created by specific chemical activation pretreatment can act as active centre of Ni-Cu-P ternary alloy deposition; Cu first deposits at active center and forms internal surface of alloy plating layer; deposition of Ni and P elements run through the process of chemical plating.

Key words: chemical activation; Ni-Cu-P; WC powder; chemical plating

(责任编辑: 张祖尧)