

C_f/Al复合材料化学镀 Ni - P的研究

武高辉 王春雨 康鹏超 苟华松

(哈尔滨工业大学材料科学与工程学院, 哈尔滨 150080)

文 摘 采用化学镀 Ni - P合金的方法在 C_f/Al复合材料表面镀覆一层防腐镀层,用 SEM、EDS、XRD, 镀层结合力测试考察了镀层质量,用 3.5% (质量分数) NaCl溶液浸泡测试腐蚀速率。结果表明,二次浸锌的化学镀前处理工艺,可在 C_f/Al复合材料表面镀上均匀的 Ni - P合金镀层;镀层结合力测试表明镀层与基体结合良好;镀层成分主要是镍元素,含有少量磷,磷元素主要以 Ni₃P方式存在;3.5% NaCl溶液浸泡腐蚀实验表明,没镀镍的 C_f/Al复合材料的腐蚀严重损伤了基体,而镀镍的 C_f/Al复合材料腐蚀发生在镀层表面,不会造成基体损伤。在 C_f/Al复合复合材料表面镀覆一层防腐的 Ni - P镀层可以在原电池反应中阻挡金属铝的离子导电路径,铝电离的可能性大大减小,明显延缓铝和铝之间的电化学反应发生,提高了 C_f/Al复合材料的防腐能力,延长了 C_f/Al复合材料的使用寿命。

关键词 化学镀, Ni - P镀层, 防腐, 浸锌

Electroless Plating of Ni - P on Surface of C_f /Al Composites

Wu Gaohui Wang Chunyu Kang Pengchao Gou Huasong

(School of Materials Science and Engineering, Harbin Institute of Technology, Harbin 150080)

Abstract Improving corrosion resistance can be achieved by applying appropriate electroless plating of nickel-phosphor [Ni - P] coating on C_f/Al composites, SEM, EDS and XRD can be adopted to study that coating. It is found that by the pretreatment of zinc dipping solution, well-proportioned coating can be plated on C_f/Al composites. The pitting corrosion behavior on C_f/Al composites without plating can damage the composites, but for samples with Ni - P coating, pitting corrosion behavior can only appear on the surface of coating, so the C_f/Al composites can be protected well. The immersion test is carried out in 3.5% NaCl solution. The result indicates that the Ni - P coating can reduce corrosion rate. The Ni - P coating can cut off the circuit of electrochemical reaction in C_f/Al composites because aluminum can not become ionized. Additionally the electrochemical reaction is delayed apparently by the coated Ni - P, the corrosion resistance of C_f/Al composites is enhanced and the using life is prolonged.

Key words Electroless plating, Ni - P coatings, Corrosion resistant, Zinc dipping solution

1 前言

碳纤维增强的金属基复合材料作为新型工程材料发展迅猛^[1~2],其中碳纤维/铝基(C_f/Al)复合材料是科技工作者致力研究的复合材料。为了将碳纤维成功应用到铝基复合材料中,科技工作者在碳纤维的镀层改性方面的研究很多,取得很大进展^[3~9],但在成功制备 C_f/Al复合材料以后的腐蚀性能研究甚少^[10~11]。

C_f/Al复合材料中碳纤维对基体的抗腐蚀性有

不良影响。通常导致铝基复合材料腐蚀的因素主要有:增强物与基体之间的电偶接触,高反应活性的界面相,微裂纹、空位和孔隙。这些因素与增强物种类和生产制造工艺有关。C_f/Al复合材料表面覆盖的一层铝合金由于孔蚀而穿透后导致了 C_f/Al之间的电偶腐蚀,碳(石墨)电位较正作为阴极,铝合金电位较负作为阳极,加速铝合金的溶解^[12]。

化学镀 Ni - P合金具有高硬度、高耐蚀性、良好的可焊性和装饰性及良好的耐蚀性,是铝合金表面

收稿日期:2007 - 03 - 16

作者简介:武高辉,1955年出生,博士生导师,主要从事金属基复合材料的研究

宇航材料工艺 2007年 第5期

— 59 —

处理的重要途径。但是,铝及铝合金亲氧性强,在空气中表面容易氧化生成一层氧化膜,而且铝合金自身不具有催化活性,常常导致镀液沉积速度减慢、镀层结合力差等现象。因此,根据铝合金的组成特点,适当的化学镀 Ni-P 合金工艺规范,保证镀层质量是铝合金表面处理中亟待解决的问题^[13]。目前,C_f/Al 复合材料表面镀镍用作防腐镀层的工作报道较少。

本文采用化学镀的方法在 C_f/Al 复合材料表面镀覆 Ni-P 合金层,用来阻挡碳纤维和铝之间的电偶腐蚀过程的离子导电回路,可有效延缓电偶腐蚀的原电池反应。

2 实验

2.1 材料及仪器

本文使用的 C_f/Al 复合材料是实验室使用挤压铸造技术制备的,碳纤维型号是 M40,铝合金牌号是 6061。所用化学药品均为分析纯,为使镀覆过程在确定温度下进行,采用水浴加热。镀液 pH 值由 PHS-25C 型酸度计测定。复合材料表面镀层状况用 S-4700 型扫描电子显微镜观察,表面成分使用 EDS 能谱仪测试,表面晶体相结构采用 XRD 进行测试,材料腐蚀情况用 3.5% (质量分数) NaCl 盐水浸泡 240 h 以上的试样增重率 (减重率) 评价。

2.2 化学镀 Ni-P 工艺

C_f/Al 复合材料化学镀前处理工艺采用二次浸锌工艺,操作过程如下:试样除油 水洗 1:1 硝酸钝化 水洗 一次浸锌 水洗 1:1 硝酸退锌 水洗 二次浸锌 热水洗 纯水洗 化学镀镍磷合金 水洗 140 烘烤 1 h,去氢。

3 结果与讨论

3.1 化学镀前处理

所用除油工艺包括丙酮浸泡 20 min 去除油渍,再用化学除油液去除润滑液等表面杂质,所用除油液配方及工艺条件如下:Na₃PO₄ 30 g/L,Na₂CO₃ 25 g/L,Na₂SiO₃ 8 g/L,70~85℃,2~5 min。除油后用蒸馏水彻底水洗,特别注意到硅酸盐清洗不净将会带来镀层结合力不强的后果。为了保证每一步骤彻底的清洗,使用超声波震荡作为清洗强化步骤,清洗液使用蒸馏水。浸锌工艺和条件:NaOH 120 g/L,ZnO 50 g/L,KNaC₄H₄O₆ 50 g/L,FeCl₃ 2 g/L,NaNO₃ 1 g/L,20~25℃。浸锌的时候首先溶解掉铝表面的氧化膜,进而又腐蚀晶界处和合金元素周围的铝容易形成毛细空洞,成为镀层与基体结合的隐患^[16]。因此,浸锌与除油、浸蚀一样,要十分注意不使铝基体产生过腐蚀。

二次浸锌法是铝基化学镀镍前处理工艺中较常用的方法之一,它的作用有以下两点。

(1)通过第一次浸锌除去铝基表面氧化膜,并使活性较强的铝表面变成活性相对较弱的锌表面,从而防止铝基表面在除去氧化铝膜后再次生成氧化膜;第一次浸锌在室温下进行,一般为 30~50 s。浸锌以后,原来白色的表面被一层均匀的青灰色锌层所代替。

(2)第二次浸锌在退除第一次浸锌时所获得的较粗糙、覆盖不完全且含有夹杂物的锌层后进行,而且浸锌时对基体的腐蚀可能又使合金夹杂物暴露出来。为了获得表面更均匀、质量更好的浸锌层,一般采用体积比 1:1 的硝酸将第一次浸锌层退除,退除的同时将暴露的夹杂去除,进一步纯化了铝的基体,露出更均匀的富铝表面。第二次浸锌就可以获得更薄、更均匀、更致密的浸锌层。第二次浸锌层如果发现色泽不均或有斑点,需要重新退除后再浸。第二次浸锌溶液的配方与第一次相同,也可以是同一缸,但浸入的时间更短,一般 15~20 s。以获得更薄、更均匀、更致密的浸锌层,厚度约为 50 nm。

3.2 化学镀 Ni-P

化学镀镍溶液由主盐、还原剂、络合剂、缓冲剂、稳定剂、加速剂、光亮剂等。本实验所用的以上配方中主盐是硫酸镍,还原剂选用价格低、易控制的次亚磷酸钠,可得到性能优良的镀层。选用醋酸钠作为缓冲剂可以有效的控制镀速,使镀液中 pH 值变化不至于太快而难于控制。乳酸和柠檬酸作为络合剂可以抑制镀液中出现复杂的沉淀物质,影响化学镀镍的正常进行。醋酸铅等其他物质可起到光亮镀层、稳定镀液等重要作用,也是不可缺少的。本文所用的化学镀镍优化配方及工艺条件: NiSO₄·7H₂O 20~30 g/L, CH₂O₃ 20~30 g/L, C₆H₈O₇·H₂O 10~15 g/L, Na₂(CH₃COO) 20~30 g/L, Pb₂(CH₃COO) 1×10⁻⁴%, NaH₂PO₂·H₂O 20~30 g/L, pH 4~6, 温度 70~80℃。

用于 C_f/Al 复合材料化学镀镍的镀液,寿命比用于其他材料的镀液要短得多。这是因为,随着化学镀镍周期的延长,镀液中积累的硫酸根、亚磷酸根阴离子浓度越来越高,结果对铝的腐蚀性越来越强,C_f/Al 复合材料中的铝合金进入这样的镀液,锌层来不及与镍发生置换反应,便被溶解去除,失去对铝表面的保护,使铝基体受到腐蚀。硫酸根、亚磷酸根浓度积累带来的另一个后果是镀层内应力升高,这些因素会使化学镀镍时镀层起泡、起皮的几率增大。针对这一情况,本文采用的办法是使用新配的镀液来做化学镀。

3.3 镀层结合力测试

判断基体与镀层界面的结合力,按需要可以采取不同的试验方法,如弯曲法、锉刀法、热震法、划痕

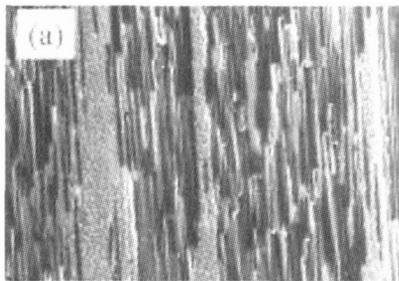
法等^[17]。方法原理都是利用基体与镀层界面的物理、机械能不同,在外力的作用下观察镀层是否剥离。具体选择何种方法,因镀层材料性质、用途、工作环境而定。 C_f/Al 复合材料属于脆性材料,本文选择锉刀法和热震法。

锉刀法:采用锋利的刀尖在试样表面划两至多条平行线或者矩形网格,并运用足够的力量使刀尖划到基体,然后根据平行线或网格间是否有镀层脱落或从基体裂开情况来判定镀层结合力的好坏。结合力测试结果表明,镀层经网格试验后均未出现剥离或脱落现象,说明镀层的结合力均满足实验要求。

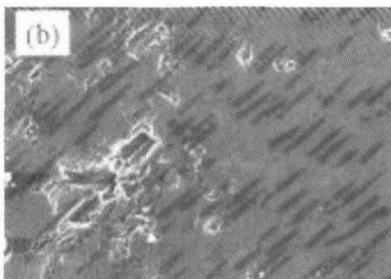
热震法:加热至 200 保温 10 min 后,在冷水中急冷,重复 20 次,未发现镀层鼓泡、剥落,说明镀层结合力良好。

3.4 镀层状态观察及成分测试

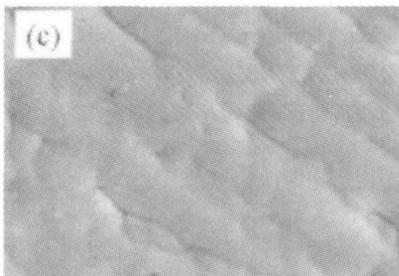
C_f/Al 复合材料及其全浸泡腐蚀前后的 Ni-P 镀层表面形貌如图 1 所示。图 1 可知镀镍层覆盖了 C_f/Al 复合材料表面,可以起到阻隔电化学腐蚀介质和切断离子导电路径的作用;3.5% NaCl 水溶液浸泡 90 h 以后,未镀层 C_f/Al 复合复合材料受到了严重腐蚀破坏,出现了点腐蚀坑洞;而 Ni-P 合金镀层只在镀层表面出现点腐蚀。



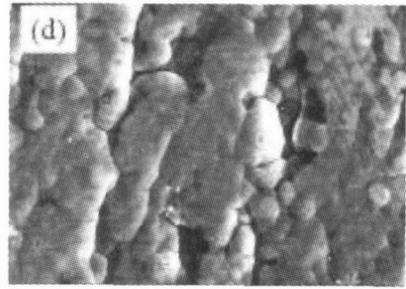
(a) C_f/Al 复合材料



(b) C_f/Al 复合材料浸泡 90 h



(c) C_f/Al 复合材料镀 Ni-P 合金



(d) C_f/Al 复合材料镀 Ni-P 合金浸泡 90 h

图 1 C_f/Al 复合材料及其浸泡腐蚀 Ni-P 镀层形貌
Fig 1 Morphology of C_f/Al composites with electroless plating of Ni-P alloys and their immersion test

使用 EDS 测试了镀层成分见图 2,镀层主要成分是镍元素,还含有少量磷元素。镀层 XRD 测试表明,镀层主要相组成为非晶态的 Ni-P。见图 3。

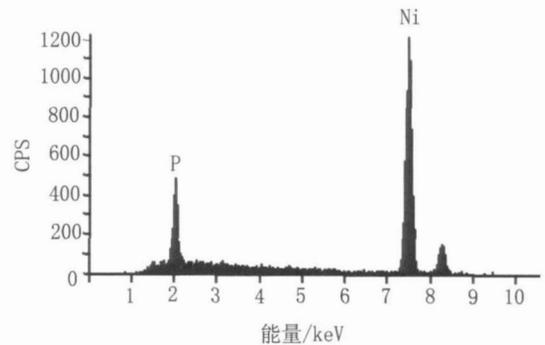


图 2 化学镀镍层 EDS 化学成分

Fig 2 Components of Ni-P plating layer by EDS

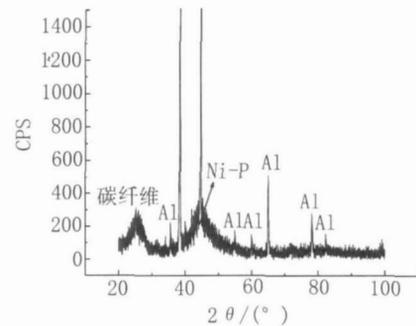


图 3 C_f/Al 复合材料镀 Ni-P 合金的 XRD 结果

Fig 3 Results of XRD analysis of coated C_f/Al composites

3.5 全浸泡测试

为了验证防腐蚀 Ni-P 镀层的耐蚀性,将化学镀 Ni-P 合金试样和未镀层的试样分别浸泡在 3.5% NaCl 水溶液中,定期观察其表面腐蚀状态。在两试样浸泡时,试样表面出现气泡,表明在 NaCl 水溶液中两种材料均由原电池反应。虽然表面上无法区分两种材料的防腐蚀能力,但经过几十小时以后,两溶液出现白色混浊物,推测是由于原电池反应造成的反应物。未镀层试样溶液中还出现黑色物质,并且随时间

延长黑色物质增多;镀镍后的试样溶液虽然也有白色浑浊,但没有黑色物质出现。溶液中出现的黑色物质为原电池反应后试样表面腐蚀,碳粉脱落造成的。

由此可知,未镀层试样腐蚀会造成材料基体的严重损伤,而镀镍后材料腐蚀只发生在镍镀层当中,材料基体受到了很好的保护。在两试样浸泡过程中,每隔一段时间取出清洗后称量,结果见表 1。

表 1 不同浸泡时间试样质量变化

Tab 1 Mass changes during immersion in salt solution at different time

浸泡时间 / h	未镀镍试样质量变化 /g	镀镍试样质量变化 /g
18	- 0.010	0.050
66	- 0.021	0.102
90	- 0.024	0.127
130	- 0.024	0.163
240	- 0.027	0.243

表 1 显示未镀镍材料质量随浸泡时间延长减小,镀镍材料试样随浸泡时间延长质量增加。这是由于未镀镍材料电化学腐蚀严重,铝的电离使试样质量减少;镀镍后镀层存在微小孔隙,在 NaCl 水溶液中孔隙处有析出物质,超声波等手段难以将其洗净去除,导致样品质量略微增加,但这一现象不影响其防腐蚀性能。以上试验可以充分证明没镀镍的 $C_f/A1$ 复合材料腐蚀的发生严重损伤了基体,而镀镍的 $C_f/A1$ 复合材料腐蚀发生在镀层表面,不会造成基体损伤。

采用金属表面镀镍的办法在原电池反应中阻挡了金属铝离子的导电路径,铝电离的可能性大大减小,镍的电极电位较高,电离能力差,不易被腐蚀,因此,表面镀镍可以成功地阻碍 $C_f/A1$ 复合材料电化学反应的发生,材料的防腐蚀能力大大提高。

4 结论

(1) $C_f/A1$ 复合材料化学镀镍的二次浸锌工艺,可以获得质量良好的镀层。

(2) 镀层结合力测试表明,镀层与基体结合良好;EDS 测试表明,镀层成分主要是镍元素,含有少量磷;XRD 结果表明,镀层主要由非晶态成分组成。

(3) 防腐蚀实验表明,没镀镍的 $C_f/A1$ 复合材料腐蚀的发生严重损伤了基体,而表面镀镍在原电池反应中阻挡了金属铝离子的导电路径,铝电离的可能性大大减小,镀镍的 $C_f/A1$ 复合材料腐蚀发生在镀层表面,不会造成基体损伤。

参考文献

1 Chu S J, Wang H W, Wu R J. Investigation on the prop-

erties of carbon fibre with C - Si functionally graded coating. *J. Surf Coat Technol*, 1996; 88: 38 ~ 43

2 Silvaina J F, Proult A, Lahayea M et al. Microstructure and chemical analysis of C/Cu/Al interfacial zones. *J. Compos : A*, 2003; 34: 1 143 ~ 1 149

3 Sobczak N, Sobczak J, Seal S et al. TEM examination of the effect of the Al/C interface structure. *Mater Chem. Phys*, 2003; 81: 319 ~ 322

4 于志强,武高辉,孙东立. 铝基复合材料增强体涂层与界面. *材料工程*, 2001; (10): 13 ~ 17

5 Wang Y Q, Zhou B L. Effect of a fiber coating on the fabrication of fiber reinforced metal-matrix composites. *J. Mater. Proc. Technol*, 1998; 73: 78 ~ 81

6 Chou T V, Kelly A. Fiber-reinforced metal-matrix composites. *Compos*, 1985; 16: 187 ~ 191

7 张国定. 金属基复合材料的界面问题. *材料研究学报*, 1997; 11: 649 ~ 657

8 Lancin M, Marhic C. TEM study of carbon fiber reinforced aluminum matrix composites: inference of brittle phases and interface on mechanical properties. *J. Europ. Ceram. Soc*, 2000; 20: 1 493 ~ 1 501

9 Chen H, Alpas A T. Wear of aluminum matrix composites reinforced with nickel-coated carbon fibers. *J. Wear*, 1996; 192: 186 ~ 198

10 Annett D, Bemhard W, Christian. Improvement of corrosion resistance of C/Al-composites by diamond-like carbon coatings. *J. Thin Solid Films*, 1999; 355 ~ 356: 214 ~ 218

11 郭树启,隋全武,唐风军等. 影响碳 - 铝复合材料耐久性的因素. *复合材料学报*, 1991; (8): 9 ~ 15

12 陆峰,张晓云,汤智慧等. 碳纤维复合材料与铝合金电偶腐蚀行为研究. *中国腐蚀与防护学报*, 2005; 25: 39 ~ 44

13 Libo Li, Maozhong An, Gaohui Wu. Model of electroless Ni deposition on $SiC_p/A1$ composites and study of the interfacial interaction of coatings with substrate surface. *Appl Surf Sci*, 2005; 252: 959 ~ 965

14 Sankara Narayanan T S N, Selvakumar S, Stephen A. Electroless Ni Co P ternary alloy deposits: preparation and characteristics. *Surf Coat Technol*, 2003; 172: 298 ~ 307

15 高岩,郑志军,曹达华. 铝基化学镀 Ni - P 前处理工艺对镀层结合力的影响. *电镀与环保*, 2005; 25: 21 ~ 23

16 Tarozait A R, Gylien A O, Staljonis G. Adipate adsorption and its incorporation into Ni - P coatings from citrate electroless nickel plating solutions. *J. Surf Coat Technol*, 2005; 200: 2 208 ~ 2 213

17 李丽波,安茂忠,武高辉等. $SiC_p/A1$ 复合材料化学镀镍工艺的研究. *电镀与环保*, 2005; 25: 21 ~ 23

(编辑 任涛)