复合材料学报 第17卷 第4期 11月 2000年
ACTA MATERIAE COMPOSITAE SINICA Vol. 17 No. 4 November 2000

文章编号: 1000-3851(2000)04-0066-05

化学镀制备功能梯度材料的实验研究

徐智谋[1], 郑家燊[1], 刘宏芳[1], 张联盟[2]
([1] 华中理工大学 化学系, 武汉 430074) ([2] 武汉工业大学 材料科学与工程学院, 武汉 430070)

摘 要: 提出采用低温化学镀工艺方法制备陶瓷/金属功能梯度材料的设想, 利用自制的化学镀装置对制备 SiC/Ni-P FGM 进行了实验研究。结果表明, 通过优化化学镀工艺, 调整施镀时间和 SiC 微粒的添加速度及添加量等参数, 可以合适地控制材料镀层的厚度和成分梯度分布。功能梯度材料的微观结构和力学性能等都与材料成分梯度分布之间有很好的对应关系。

关键词: 化学镀; 功能梯度材料; SiC/Ni-P
中图分类号: TQ174.75+8.22 **文献标识码**: A

INVESTIGATION OF PRODUCTION OF FUNCTIONALLY GRADIENT MATERIAL BY ELECTROLESS PLATING

XU Zhi-mou[1], ZHENG Jia-shen[1], LIU Hong-fang[1], ZHANG Lian-meng[2]
([1]Department of Chemistry, Huazhong University of Science and Technology, Wuhan 430074, China)
([2] Institute of Materials Science and Engineering, Wuhan University of Technology, Wuhan 430070, China)

Abstract: A new method of producing ceramic/metal functionally gradient material by electroless plating technique was proposed. The preparation of SiC/Ni-P FGM was carried out by self-made electroless plating facilities. The results show that the thickness of FGM coating and the gradient distribution of composition can be controlled by changing the parameters such as plating time, the addition speed and concentration of SiC particles after optimizing electroless plating technology. The good corresponding relationships among the SiC content, the microstructure and the mechanical property of the FGM are obtained.

Key words: electroless plating; functionally gradient material; SiC/Ni-P

功能梯度材料(Functionally Gradient Material, 简称 FGM)是八十年代末九十年代初诞生的一种新型复合材料[1,2]。目前制备 FGM 通常采用高温制备工艺, 但是, 设备昂贵、温度高对材料存在一定的损伤, 尤其对复杂和大型 FGM 部件的加工, 高温工艺制备很难满足要求, 由此, FGM 的大规模生产和应用受到了一定的限制作用。寻找一种合适的制备 FGM 的工艺方法是当今 FGM 研究工作者研究的热点方向之一[3,4]。化学镀具有操作温度低、不需要压力、设备简单、镀层厚度可操纵, 并且可以加工任意复杂形状和大型的零部件等优点[5~7], 目前对采用该工艺方法制备陶瓷/金属 FGM 的研究报道很少[8]。本文作者采用自制的化学镀设备和 SiC 微粒振动添加流量控制仪对制备 SiC/Ni-P FGM 进行了一定的实验研究。

1 实验方法

实验中采用自行设计的化学镀装置和 SiC 微粒振动添加流量控制仪制备 SiC/Ni-P FGM。通过振动添加流量控制仪的振动频率和阀门大小合适地控制 SiC 微粒的添加速度和添加量。SiC 微粒添加量与添加速度符合以下公式:

$$C = V \cdot t \tag{1}$$

式中: C —— 添加量 (g/L); V —— 添加速度即流量 (g/L·h); t —— 时间 (h)。

基材为 A3 钢, 尺寸 40mm×20mm×5mm, 经退火处理后机械研磨去除氧化皮, 进行施镀。工序如

收稿日期: 1999-05-10; 收修改稿日期: 1999-08-23
基金项目: 国家自然科学基金项目, 编号: 59771028
作者介绍: 徐智谋, 男, 博士后, 主要从事新材料设计和表面处理工程研究。

© 1994-2010 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

下: 化学除油(10～30 min)→水洗→电解除油→水洗→20%HCl浸渍(1～2min)→水洗→化学镀→镀后清洗→干燥。SiC 微粒为中科院建筑材料研究所提供的α-SiC, 粒径为1.5μm。化学镀镀液配方: 硫酸镍: 23 g/L; 醋酸钠: 14 g/L; 次亚磷酸钠: 30 g/L; 润湿剂和稳定剂: 适量。工艺参数: pH 值: 4.8; 温度: 89±1℃; 采用机械搅拌, 搅拌速度约为150r/min。

SiC 微粒的含量及镀层厚度用定量金相法进行分析。利用 JXA-8800R 电子探针分析仪, JEM 100CX-Ⅱ型透射电镜和D32 型显微硬度计(载荷 100 g)等方法和手段对 SiC/Ni-P FGM 的形貌、组织结构特征、成分分布和硬度进行分析。

2 实验结果与分析

2.1 化学镀制备 SiC/Ni-P FGM

化学镀制备 SiC/Ni-P FGM 关键在于如何合理地控制 SiC 微粒共沉积量在材料中的分布。试验中发现优化化学镀工艺(实验方法中已给出)之后, 影响 SiC 微粒共沉积量的主要因素为 SiC 微粒的加入量。图1示出了 SiC 微粒加入量与镀层中 SiC 微粒的共沉积量的关系。可见, 随着镀液中 SiC 微粒的加入量的增加, 镀层中 SiC 微粒的共沉积量也随着增加。在0～10g/L 的添加量时镀层中 SiC 微粒的共沉积量几乎成线性增加, 10～30g/L 添加量时镀层中 SiC 微粒的共沉积量增加幅度减缓, 当进一步增加 SiC 微粒的添加量达30g/L 以上时, 镀层中 SiC 微粒的共沉积量几乎没有变化。图2示出了镀层镀速与 SiC 微粒加入量的关系。随着 SiC 微粒加入量的增大, 镀速先增加后下降, 在约6g/L 时出现极大值, 在30g/L 时镀速趋于稳定。这主要因为少量 SiC 微粒的加入, 使先期沉积的镶嵌有 SiC 微粒的 Ni-P 镀层表面粗糙度增加, 单位面积上 Ni-P 形核的位置增多, 并且还镶嵌有一定厚度的 SiC 微粒, 因而镀速增大。但是 SiC 微粒超过某一浓度(如6g/L)时, SiC 微粒在沉积层表面吸附的数量明显增多, 有时甚至出现重重层叠的现象, 这时虽然单位面积上 Ni-P 形核的活化位置增多, 但由于某些活化位置又被 SiC 微粒遮掩住, 因而降低了 Ni-P 形核位置数量, 对 Ni-P 的形成起到了一定的阻碍作用, 镀速反而降低。

根据上述结果, 合理地控制化学镀的时间和 SiC 微粒的加入速度与加入量(即控制振动添加流量控制仪的振动频率和阀门大小), 可以制备出不同厚度、不同微粒浓度分布的 FGM。

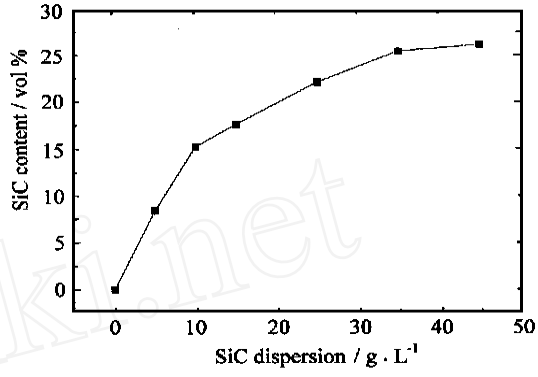

图1 SiC 添加量对其共沉积量的影响

Fig. 1 Effect of SiC concentration on the SiC content

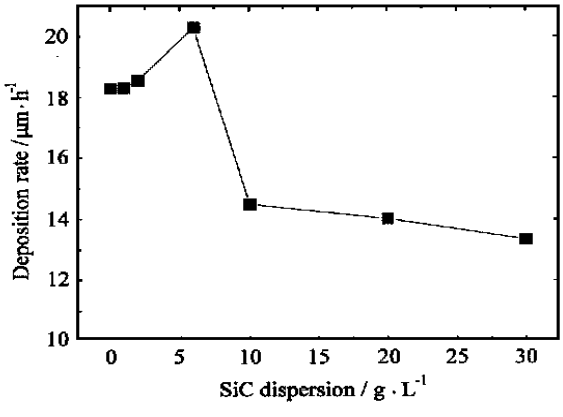

图2 镀速与 SiC 微粒加入量的关系

Fig. 2 Effect of SiC concentration on the deposition rate

2.2 化学镀 SiC/Ni-P FGM 的组织层次和成分分布

图3示出了39.5μm 和57.2μm 两种厚度的化学镀 SiC/Ni-P FGM 的电子探针背散射电子截面组织形貌图。两种 FGM 都可以分为四个区域。左侧灰黑色区域1为基材A3钢; 白灰色无黑色颗粒区域2为 FGM 底层 Ni-P 合金层; 区域3为 FGM 功能梯度层, 黑色颗粒为 SiC 微粒, 白灰色部分为基质 Ni-P 合金, SiC 微粒含量变化为0～25.4vol%; 区域4为 FGM 表层 Ni-P-SiC 复合镀层, SiC 微粒含量为25.4vol%。图4是 FGM 中 SiC 与 Ni-P 结合界面结构形态的 TEM 照片。可见, 该功能梯度材料致密, 基质合金 Ni-P 主要作为粘结金属包络着 SiC 微粒, 两者界面结合紧密, 无孔隙和裂纹等缺陷。

对于 FGM 不同部位截面组织层次变化, 可以在不同施镀时间取片进行观察, 如图5所示。图5(a)、5(b)、5(c)、5(d)、5(e) 分别表示57.2μm 厚的 FGM 的底层 Ni-P ($x/d=0$ 处)和添加 SiC 微

© 1994-2010 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

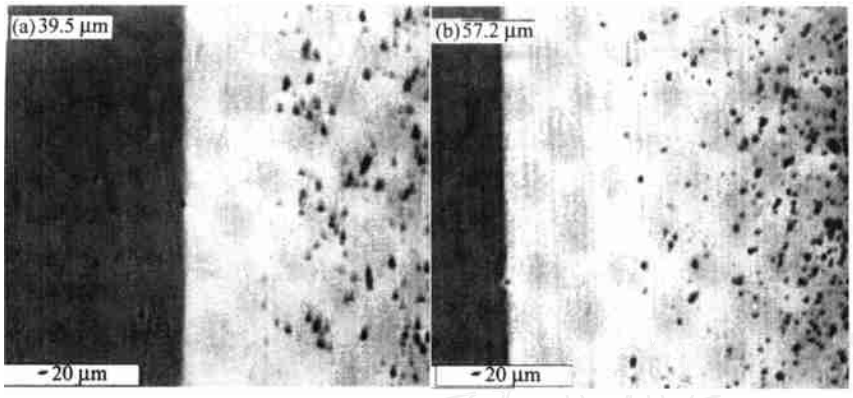

图 3　化学镀 SiC/Ni-P FGM 的截面组织形貌图

Fig. 3　Section morphology of SiC/Ni-P FGM with different thicknesses

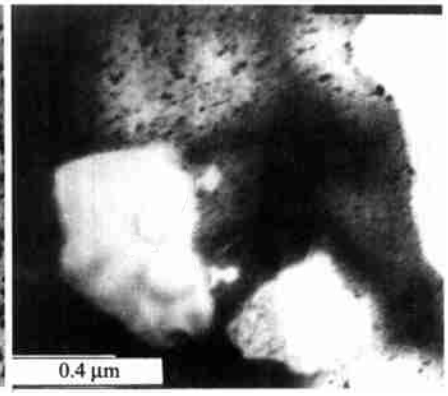

图 4　化学镀 SiC/Ni-P FGM 中 SiC 与 Ni-P 结合界面结构形态

Fig. 4　Interface morphology of SiC and Ni-P of SiC/Ni-P FGM

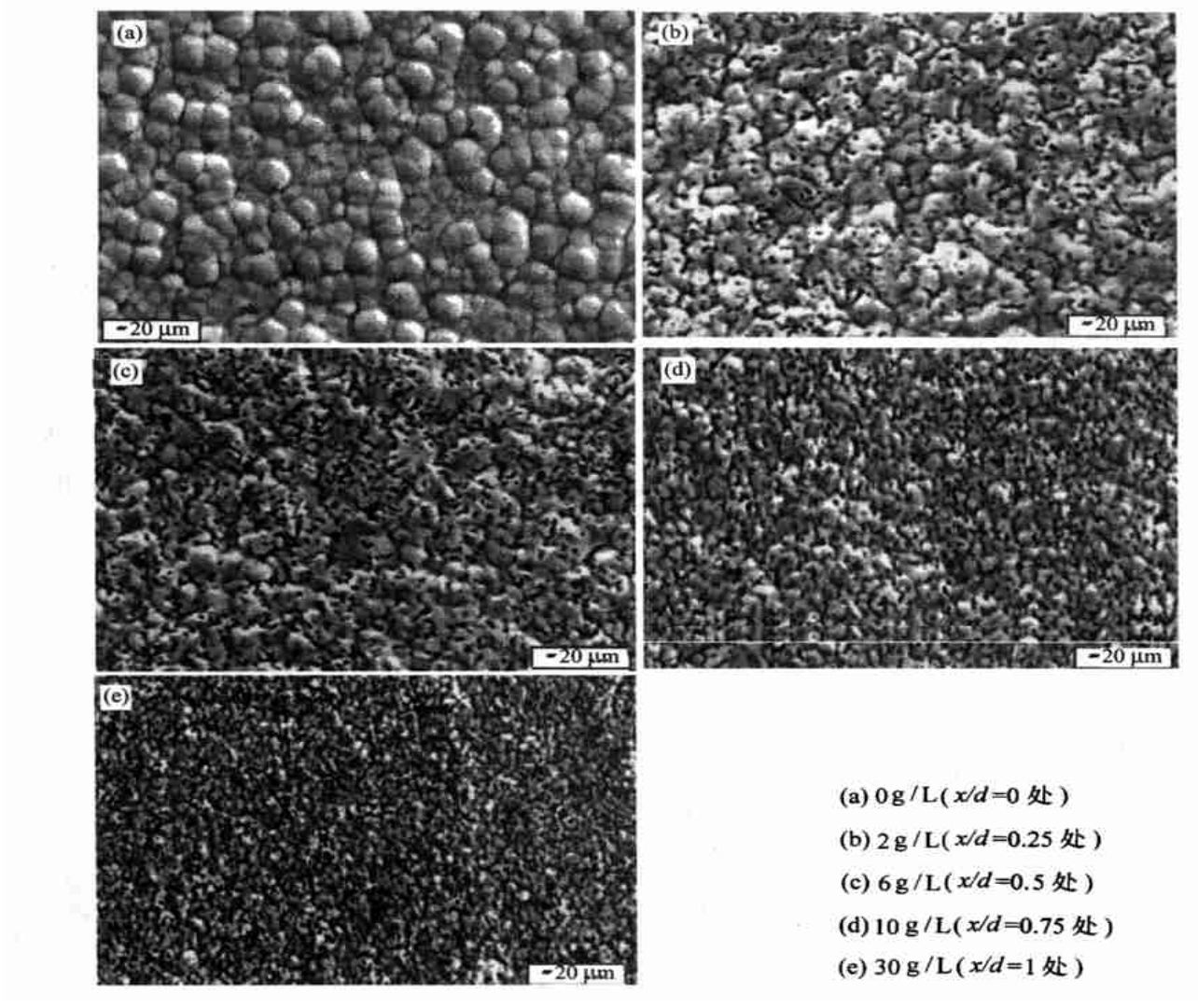

图 5　化学镀 SiC/Ni-P FGM 的不同 SiC 添加量的截面层次组织形貌图

Fig. 5　Section arrangement morphology of electroless plating SiC/Ni-P FGM with different SiC concentrations at different distances to the substrate

© 1994-2010 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved.　http://www.cnki.net

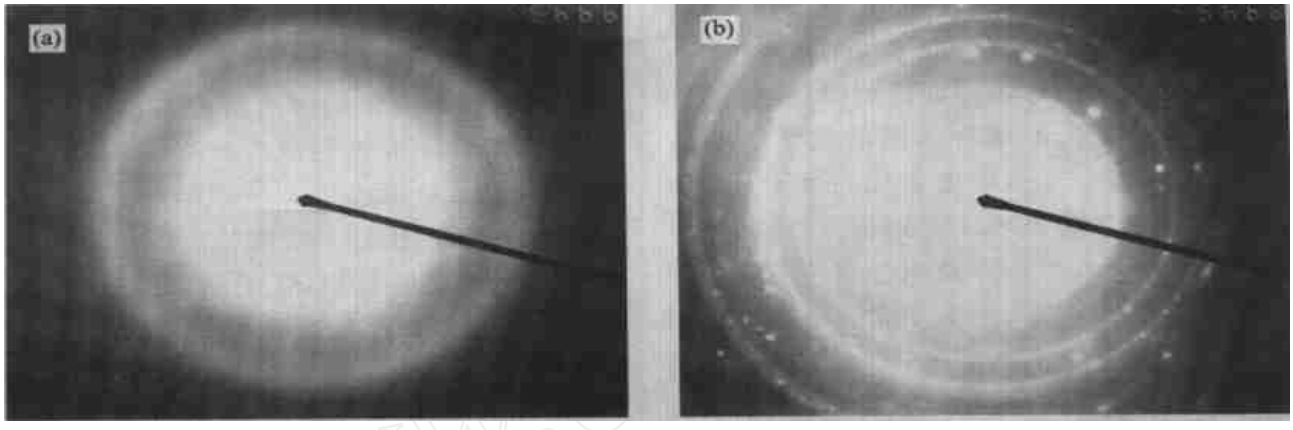

图 6 化学镀 SiC/Ni-P FGM 的底层 Ni-P (a) 和表层 Ni-P-SiC (b) 的 TEM 衍射花样

Fig. 6 Diffraction patterns of the bottom layer of Ni-P (a) and the surface layer of Ni-P-SiC (b) of SiC/Ni-P FGM

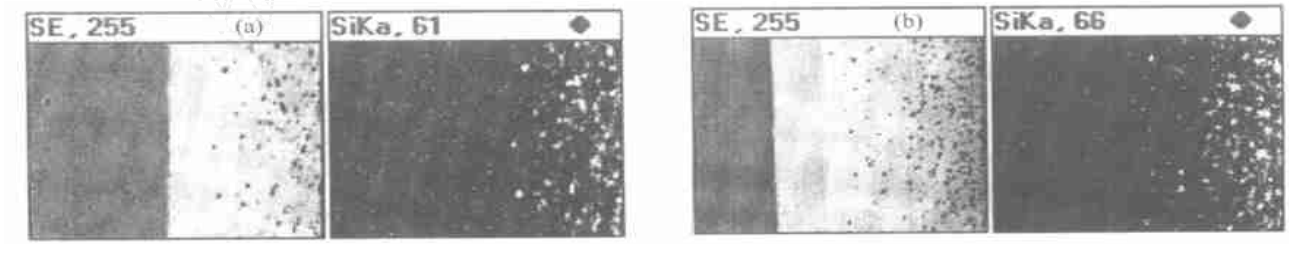

图 7 化学镀 SiC/Ni-P FGM 的元素面分析 ((a) 39.5μm; (b) 57.2μm)

Fig. 7 Element surface analysis of SiC/Ni-P FGM with different thicknesses ((a) for 39.5μm; (b) for 57.2μm)

粒达到 2g/L (x/d = 0.25 处), 6g/L (x/d = 0.5 处), 10g/L (x/d = 0.75 处), 30g/L (x/d = 1 处) 时的组织形貌。式 x/d 中, x 表示 FGM 功能梯度层的位置坐标, 从底层与功能梯度层交界面算起, d 表示 FGM 功能梯度层的厚度。图中黑色颗粒为 SiC 微粒, 其主要沿 Ni-P 胞状组织(包括亚胞状组织)之间的界面分布。并且从图中还可以发现, 对于该 FGM, 随着 SiC 微粒添加量的增加, 胞状组织更加细小, 这主要是由于 SiC 微粒浓度升高时, Ni-P 镀层形成的形核位置数量也增加的缘故, 因而 SiC 微粒起到了细化胞状组织的作用。TEM 衍射花样表明, FGM 显微组织由底层 Ni-P 镀层的非晶态向表层的混晶(由非晶、微 Ni 单晶及多晶和 α-SiC 晶体组成)组织结构转化, 如图 6 所示。

图 7 为图 3 所示的两种厚度的化学镀 SiC/Ni-P FGM 的 EPMA 元素面分析图。可见, Si 元素沿材料截面方向呈梯度分布, 进一步证实了材料中 SiC 微粒的梯度分布特征。为了更加定量地分析 SiC 微粒在 FGM 中的分布规律, 采用不同时间取片观察定量分析 SiC 微粒沿材料截面厚度方向的共沉积量, 结果如图 8 所示。可见, 两种厚度的 FGM 中 SiC 微粒共沉积量都呈梯度分布, 且符合不同的成分梯度

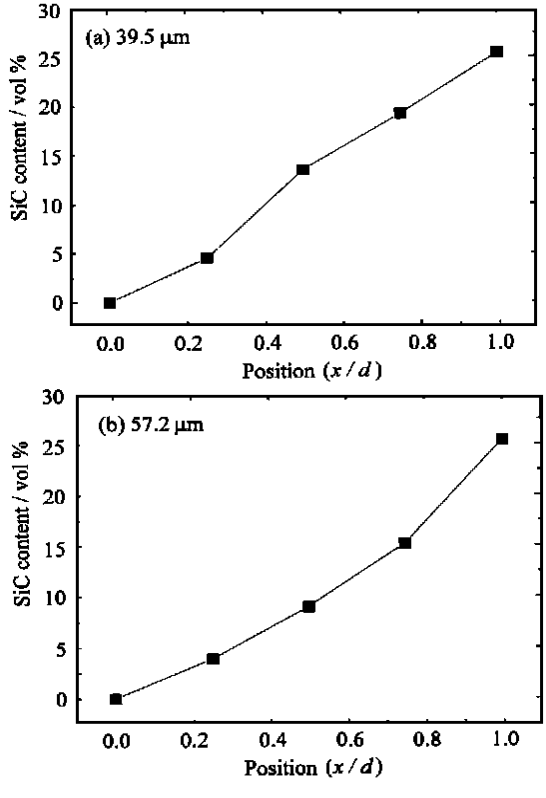

图 8 化学镀 SiC/Ni-P FGM 中 SiC 微粒共沉积量的分布规律

Fig. 8 Distribution rules of SiC particles in SiC/Ni-P FGM with different thicknesses

© 1994-2010 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

分布特征, 这主要与实验过程中化学镀的时间和 SiC 微粒的加入速度及加入量的不同有关。

2 3　化学镀 SiC/Ni-P FGM 横截面显微硬度

图 9 示出了图 3 所示两种厚度的化学镀 SiC/Ni-P FGM 的试样截面显微硬度变化。由于 SiC 微粒与基质 Ni-P 合金的显微硬度差别很大, 因此通过硬度的变化可以非常有效地反映出合金中 SiC 微粒成分浓度的分布变化规律。图 9 中曲线上各数据点代表距基材 A3 钢同一距离的 8 个测量点的平均值。可见, 从 FGM 外表面到基材表面, 显微硬度总的变化趋势是逐渐降低的, 其变化趋势与图 8 中 SiC 微粒共沉积量的变化趋势基本上接近一致。

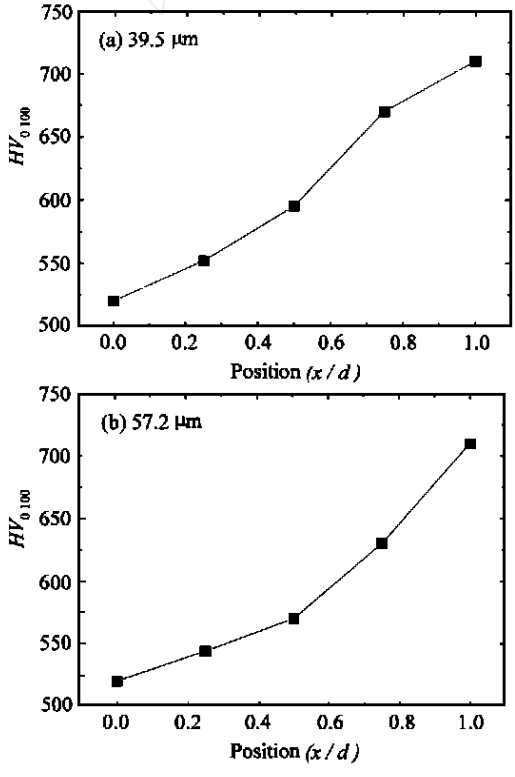

图 9　化学镀 SiC/Ni-P FGM 的截面显微硬度变化

Fig. 9　Microhardness along the section of SiC/Ni-P FGM with different thicknesses

3　结　论

(1) 化学镀 SiC/Ni-P FGM 时, 通过控制施镀时间和 SiC 微粒的加入速度与加入量, 可以制备出不同厚度、不同微粒浓度分布的 FGM。

(2) SiC 微粒的共沉积起到了弥散 Ni-P 合金胞状组织的作用, SiC 微粒共沉积量愈多, 胞状组织愈细小。SiC/Ni-P FGM 的组织由底层的非晶态向表层的混晶组织结构变化。

(3) SiC/Ni-P FGM 中基质 Ni-P 合金主要作为粘结金属包络着 SiC 微粒, 两者界面结合紧密, 无孔洞和裂纹等缺陷。SiC 微粒在 FGM 中弥散分布, 无团聚现象。

(4) SiC/Ni-P FGM 的显微组织、显微硬度和 SiC 微粒梯度分布之间有很好的对应关系。

参考文献:

[1] Topics: First versatile functionally gradient materials[J]. *Science and Technology in Japan*, 1989, 10: 70—71.

[2] 新野正之, 平井敏雄. 傾斜机能材料——宇宙机用超耐热材料を目指して[J]. 日本复合材料学会志, 1987, 13 (6): 257—264.

[3] Chin, Ernest S C. Army focused research team on functionally graded armor composites, materials science & engineering A: structural materials: properties [J]. *Microstructure and Processing*, 1998, A259 (2): 155—161.

[4] Koizumi M. FGM activities in Japan[J]. *Composites Part B: Engineering*, 1997, 28 (1～2): 1—4.

[5] Krulik G A. Electroless plating of plastics[J]. *J Chem Education*, 1978, 55: 361.

[6] Martin W Bayes. Electroless nickel in the 90's[J]. *Metal Finishing*, 1990, 4: 27.

[7] Mandich N V, Krulik G A. The evolution of a process: fifty years of electroless nickel[J]. *Metal Finishing*, 1992, 5: 25.

[8] Zhang Bangwei, Hu Wangyu, Zhu Deqi. Magnetic properties of crystalline and amorphous Fe-B alloys prepared by electroless plating[J], *Physica B*, 1993, 183: 205—210.

© 1994-2010 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved.　http://www.cnki.net