

# 锡青铜化学镀 Ni-P 合金工艺及镀层性能

王敏<sup>1</sup>, 刘锦云<sup>2</sup>, 李文鹏<sup>2</sup>, 陈立甲<sup>2</sup>

(1. 西南科技大学 工程技术中心, 四川 绵阳 621010;

2. 西华大学 材料科学与工程学院, 成都 610039)

**摘要:** **目的** 在锡青铜基体上化学镀 Ni-P 合金镀层, 提高锡青铜的耐磨性和耐腐蚀性。 **方法** 以酸性含锌活化液活化锡青铜试样, 在相同的条件下实施化学镀, 并对镀态试样进行不同温度 (250, 400, 500 °C) 下的热处理。对比基体、镀态试样和热处理试样的性能, 研究热处理温度对锡青铜化学镀 Ni-P 合金层微观结构、显微硬度、耐磨性和耐腐蚀性的影响。 **结果** 锡青铜表面形成了 Ni-P 合金镀层, 并且镀层无孔隙缺陷, 与基体结合良好, 沉积速率较快, 为 10.00  $\mu\text{m}/\text{h}$ 。经热处理后, 镀层的微观结构由非晶态向晶态转变, 在 500 °C 热处理的镀层显微硬度最大, 耐磨性最好。镀态镀层和经 250 °C 热处理的镀层在 10%  $\text{HNO}_3$  溶液和 10%  $\text{H}_2\text{SO}_4$  溶液 (10% 均为体积分数) 中的耐腐蚀性明显好于锡青铜基体, 镀态镀层在两种介质溶液中的腐蚀速率分别为 0.225, 0.146  $\text{mg}/(\text{cm}^2 \cdot \text{d})$ 。 **结论** 采用酸性含锌活化液活化锡青铜基体, 可以在锡青铜表面制备出化学镀 Ni-P 合金镀层, 且镀覆效果较好。这表明紫铜化学镀 Ni-P 合金工艺同样适用于锡青铜。

**关键词:** 锡青铜; 酸性含锌活化液; 化学镀 Ni-P 合金; 耐磨性; 耐腐蚀性

**中图分类号:** TQ153.1 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3660(2015)06-0017-05

**DOI:** 10.16490/j.cnki.issn.1001-3660.2015.06.004

## Process and Performances of Electroless Ni-P Alloy Coating on Tin Bronze

WANG Min<sup>1</sup>, LIU Jin-yun<sup>2</sup>, LI Wen-peng<sup>2</sup>, CHEN Li-jia<sup>2</sup>

(1. Engineering Technology Center, Southwest University of Science and Engineering, Mianyang 621010, China;

2. School of Materials Science and Engineering, Xihua University, Chengdu 610039, China)

**ABSTRACT:** **Objective** To improve the wear resistance and corrosion resistance of the tin bronze by Ni-P alloy coating. **Methods** The tin bronze samples were activated by the acid activation solution with zinc and the plating was performed under the same condition. The properties of these state plated samples underwent heat treatment in the different temperatures (250, 400, 500 °C) were compared, including the matrix, the plating coating and the coating after heat treatment. The impact was investigated of the diffe-

收稿日期: 2015-01-08; 修订日期: 2015-04-07

Received: 2015-01-08; Revised: 2015-04-07

基金项目: 四川省教育厅自然科学重点项目 (102A097)

Fund: Supported by Key Projects of Natural Sciences of Sichuan Provincial Education Department (102A097)

作者简介: 王敏 (1987—), 女, 陕西人, 硕士, 助教, 主要研究化学镀技术。

Biography: WANG Min (1987—), Female, from Shaanxi, Master, Teaching assistant, Research focus: plating technology.

通讯作者: 刘锦云 (1963—), 女, 教授, 主要研究方向为材料现代表面工程技术、高性能结构材料等。

Corresponding author: LIU Jin-yun (1963—), Female, Professor, Research focus: materials modern surface engineering technology, high-performance structural materials, etc.

rent heat treatment temperatures on microstructure, microhardness, wear resistance and corrosion resistance of electroless Ni-P alloy coating on the tin bronze. **Results** The Ni-P alloy coating was formed on the surface of the tin bronze surface, the state plating coating has no void defect with the base; instead, a good combination was observed; moreover, the deposition is faster, namely, 10.00  $\mu\text{m}/\text{h}$ . The microstructure of the coating transforms from amorphous to crystalline after heat treatment was studied, and the microhardness and wearability of the coating was best after 500  $^{\circ}\text{C}$  heat treatment, the corrosion resistance of the state plating coating and the coating after 250  $^{\circ}\text{C}$  heat treatment was obviously better than the tin bronze substrate in 10%  $\text{HNO}_3$  solution and 10%  $\text{H}_2\text{SO}_4$  solution, and the corrosion rate of the state plating coating was respectively 0.225  $\text{mg}/(\text{cm}^2 \cdot \text{d})$  and 0.146  $\text{mg}/(\text{cm}^2 \cdot \text{d})$  in the two kinds of medium solutions. **Conclusion** By the acid activation solution with zinc, electroless Ni-P alloy coating can be successfully prepared on the tin bronze surface with a nice plating effect. Our results show that the technology of electroless Ni-P alloy on copper can be also applied to the tin bronze.

**KEY WORDS:** tin bronze; acid activation solution with zinc; electroless Ni-P alloy; wear resistance; corrosion resistance

锡青铜无磁性,无低温脆性,易切削加工,焊接性能好,冲击时不产生火花,主要用于制作耐磨零件和弹性元件。在有色金属合金中,锡青铜的铸造收缩率最小,常用于生产形状复杂、轮廓清晰、气密性要求并不高的铸件,但铸造锡青铜不能通过热处理来强化力学性能,并且通常要求锡青铜具有一定的耐磨性和耐腐蚀性<sup>[1-2]</sup>。金属材料的磨损和腐蚀一般从表面开始,镀覆一层耐磨抗蚀层是提高材料耐磨性和耐腐蚀性的有效方法<sup>[3]</sup>。

化学镀技术相当灵活,是工业上应用非常广泛的表面处理技术之一<sup>[4]</sup>,非晶态结构的 Ni-P 合金耐磨性和耐腐蚀性较好,并且具有良好的抗剪切性和较高的强度<sup>[5-10]</sup>。如果在锡青铜表面化学镀 Ni-P 合金,可以使其某些性能得到改善,这将大大扩展锡青铜的工业应用<sup>[11-13]</sup>。

到目前为止,铜及铜合金化学镀 Ni-P 合金工艺鲜有报道,因此研究铜及铜合金化学镀 Ni-P 合金的可行性及镀覆效果具有非常积极的意义。已有研究者采用酸性含锌活化液<sup>[14]</sup>活化紫铜试样,制备了紫铜化学镀 Ni-P 合金镀层。为了扩展紫铜化学镀 Ni-P 合金工艺在铜合金上的应用,笔者欲采用相同工艺活化锡青铜,在锡青铜试样表面制备出化学镀 Ni-P 合金镀层,并分析镀覆效果,以及后续热处理温度对镀层的影响。

## 1 试验

### 1.1 工艺条件

试验材料为规格 35 mm×15 mm×0.8 mm 的锡青铜试样。镀液配方为:  $\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  30 g/L,  $\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_4$  5.00 g/L,  $\text{NaH}_2\text{PO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  20 g/L,  $\text{C}_6\text{H}_5\text{Na}_3\text{O}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

15.00 g/L,  $\text{CH}_3\text{COONa}$  9.05 g/L,  $\text{CH}_2(\text{NH}_2)\text{COOH}$  10 g/L。施镀条件如下:装载比 0.97  $\text{dm}^2/\text{L}$ ,镀液温度  $(88 \pm 2) ^{\circ}\text{C}$ ,pH 值 4.0~4.5,不搅拌,时间 80 min。

将镀态试样放入 ECF1-10-14 箱式高温烧结炉中进行热处理,温度依次为 250,400,500  $^{\circ}\text{C}$ ,保温时间为 1 h,随炉冷却。

### 1.2 性能检测

1) 采用 PME OLYMPUS 金相显微镜测定镀层厚度,确定单位时间内镀层沉积速度。

2) 采用 HVS-1000 型显微硬度计测定镀层显微硬度,载荷 0.098 N,加载时间 20 s。

3) 采用 ECF1-10-14 高温电炉,参照 GB 5933—1986《轻工产品金属镀层的结合强度测试方法》的规定,通过热震法检测镀层与基体的结合强度。

4) 参照 GB 5935—1986《轻工产品金属镀层的孔隙率测试方法》的规定,通过贴滤纸法测定镀层孔隙率。

5) 采用 DX-2500 型 X 射线衍射分析仪测定镀层微观结构。

6) 采用 S-3400N 型扫描电镜观察镀层截面形貌,结合能谱仪测定镀层成分。

7) 采用 MM200 磨损试验机进行磨损试验,上试样为镀层试样,下试样为 60 钢(硬度 36HRC)。试验参数为:载荷 29.4 N,转速 200 r/min,干摩擦 6 min。参照 GB 12444.1—90《金属磨损试验方法》的规定,算得磨损量。以单位时间内单位载荷下材料的磨损量(即磨损率)衡量镀层耐磨性。

8) 采用静态全浸悬挂法进行腐蚀试验,腐蚀介质为 10%  $\text{HNO}_3$  稀溶液和 10%  $\text{H}_2\text{SO}_4$  稀溶液(10%均为体积分数,后同),腐蚀时间 1 d,温度控制在  $(20 \pm 2) ^{\circ}\text{C}$ 。参照 JB/T 7901—1999《金属材料实验室均匀腐

蚀全浸实验方法》的规定,算得腐蚀量。以单位时间内单位面积上材料的腐蚀量(即腐蚀速率)衡量镀层耐腐蚀性。

2 结果与讨论

2.1 镀覆效果

图 1 和表 1 为锡青铜化学镀 Ni-P 合金层的 SEM 形貌和 EDS 图谱分析结果。微区化学成分分析结果显示,镀层中 P 的质量分数为 11.66%,表明该镀层属于高磷镀层<sup>[15]</sup>。经检测,镀层无孔隙缺陷,厚度为 13.33 μm,沉积速率较快,为 10.00 μm/h。经多次加热法试验,镀层没有出现起泡、剥落等与基体分离的现象,说明锡青铜基体与镀层的结合良好<sup>[16]</sup>。

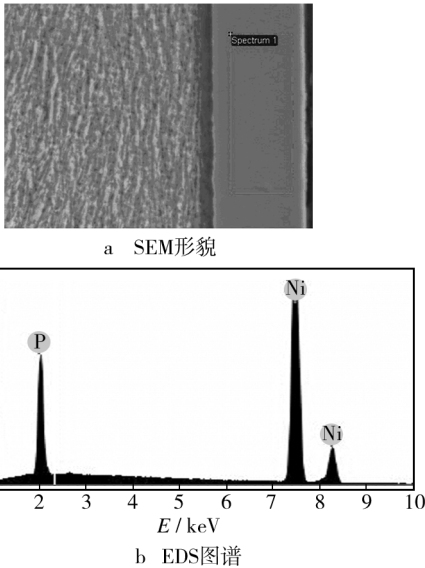


图 1 锡青铜化学镀 Ni-P 合金层的形貌和能谱  
Fig. 1 SEM morphology (a) and EDS map (b) of the tin bronze electroless Ni-P alloy coating

表 1 镀层微区化学成分

Tab. 1 Chemical compositions of the micro area		
Element	Weight percent/%	Atomic percent/%
P K	11.66	20.00
Ni K	88.34	80.00
Totals	100.00	100.00

2.2 热处理温度对镀层微观结构的影响

对镀态试样及经 250,400,500 ℃ 热处理的镀覆试样进行 X 射线衍射分析,结果如图 2 所示。可以看出,镀态镀层的图谱在 2θ=45°附近存在一个馒头峰,

表示镀层为典型的非晶结构,镍的衍射方向有漫散的衍射峰,且衍射峰的强度低。镀层经 250 ℃ 热处理后,衍射峰变得稍微尖锐一些。经 400 ℃ 热处理的镀层已经由非晶结构向晶态结构转变,出现了 Ni<sub>5</sub>P<sub>2</sub>, Ni<sub>3</sub>P, Ni<sub>2</sub>P 高硬质相。经 500 ℃ 热处理的镀层又形成了新的 NiP 相,镀层中大量的 Ni 相与这些硬质磷化物相共格,产生了弥散强化,增加了塑性变形的滑移阻力,此时基本完成了晶化,镀层变为晶态结构,镍的馒头峰已不存在,衍射峰的强度更强。

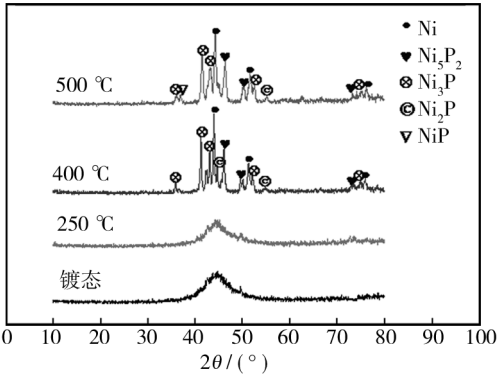


图 2 镀层的 X 射线衍射图谱  
Fig. 2 X ray diffraction analysis curve of the coating

2.3 热处理温度对镀层硬度和耐磨性的影响

镀态试样及经 250,400,500 ℃ 热处理的镀覆试样的硬度测试结果及磨损率计算结果见表 2。锡青铜显微硬度为 219HV,对比可知,锡青铜化学镀 Ni-P 合金后,表面硬度明显提高。此外,随着热处理温度的升高,镀层的显微硬度提高,磨损率降低,当温度达到 500 ℃ 时,硬度达到最高值,磨损率最小,此时镀层的耐磨性最好。这主要是由于经热处理后,镀层生成了 Ni<sub>5</sub>P<sub>2</sub>, Ni<sub>3</sub>P, Ni<sub>2</sub>P 和 NiP 等磷化物硬质相,产生了弥散强化,从而硬度和耐磨性明显提高<sup>[17-18]</sup>。测试结果表明,热处理温度升高将会引起镀层性能发生变化。

表 2 镀层的显微硬度及磨损率

Tab. 2 Micro-hardness and wear rate of the coating		
热处理温度/℃	显微硬度 (HV)	磨损率/(mg·N <sup>-1</sup> ·min <sup>-1</sup> )
镀态	574	0.048
250	634	0.031
400	1153	0.028
500	1297	0.016

2.4 热处理温度对镀层耐腐蚀性的影响

表 3 为几种试样在 10% HNO<sub>3</sub> 和 10% H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 溶

液中的腐蚀量和腐蚀速率的测定结果。从表 3 可以看出,按锡青铜、镀态镀层和 250,400,500 ℃ 热处理镀层的顺序,在两种介质溶液中的腐蚀速率变化规律一致,并且此变化规律与紫铜化学镀 Ni-P 合金层的腐蚀速率规律趋于一致<sup>[19]</sup>。镀态镀层和经 250 ℃ 热处理的镀层比锡青铜基体更耐腐蚀。镀态镀层腐蚀前后的质量差值仅为 2.8 mg,耐腐蚀性最好,说明化学镀 Ni-P 合金可以提高锡青铜基体的耐腐蚀性。经 400 ℃ 热处理的镀层与其他试样相比,腐蚀量和腐蚀速率急剧增大。这是由于热处理引起镀层结构由非晶或微晶向晶体转变,体积变化可能产生裂纹,晶粒生成与长大会产生大面积的晶界,镀层中磷含量降低,电位负移,此时很容易形成原电池,从而加剧了腐蚀<sup>[20]</sup>。500 ℃ 热处理镀层与 400 ℃ 热处理镀层相比,腐蚀量大幅减小,主要原因是该镀层在更高的温度下被严重氧化,被腐蚀的部分仅仅是氧化层而已。

表 3 试样在不同介质溶液中的腐蚀量和腐蚀速率  
Tab.3 Sample corrosion amount and corrosion rate in the different medium solutions

介质 溶液	试样	表面积 /cm <sup>2</sup>	腐蚀量 /mg	腐蚀速率/ (mg·cm <sup>-2</sup> ·d <sup>-1</sup> )
10% HNO <sub>3</sub>	锡青铜	11.508	10.1	0.878
	镀态	12.428	2.8	0.225
	250 ℃ 热处理	11.970	5.2	0.434
	400 ℃ 热处理	11.719	119.6	10.206
	500 ℃ 热处理	11.265	7.8	0.692
10% H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	锡青铜	11.596	7.0	0.604
	镀态	11.619	1.7	0.146
	250 ℃ 热处理	12.378	4.1	0.331
	400 ℃ 热处理	11.284	77.2	6.841
	500 ℃ 热处理	12.181	5.0	0.410

3 结 论

- 1) 采用特殊处理液活化锡青铜基体,成功在锡青铜表面制得了化学镀 Ni-P 合金层。镀层无孔隙缺陷,沉积速率较快,为 10.00 μm/h,与基体结合良好。
- 2) 经热处理后,Ni-P 镀层结构由非晶态转变为晶态。
- 3) 500 ℃ 热处理的镀层显微硬度达 1297 HV,磨损量达到 2.9 mg,磨损率为 0.016 mg/(N·min)。相比之下,其显微硬度最大,耐磨性最好。
- 4) 镀态镀层和经 250 ℃ 热处理的镀层在 10% HNO<sub>3</sub> 和 10% H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 溶液中的耐腐蚀性明显好于锡

青铜基体。镀态镀层在 10% HNO<sub>3</sub> 溶液中的腐蚀速率仅为 0.225 mg/(cm<sup>2</sup>·d),在 10% H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 溶液中的腐蚀速率仅为 0.146 mg/(cm<sup>2</sup>·d),说明化学镀 Ni-P 合金可以提高锡青铜基体的耐腐蚀性。

5) 紫铜化学镀 Ni-P 合金工艺同样适用于锡青铜,且镀覆效果相当不错。文中研究扩展了酸性含锌活化液在铜合金上的应用。

参考文献

[1] CHEN Xiao-hua,WANG Zi-dong,DING Ding,et al. Strengthening and Toughening Strategies for Tin Bronze Alloy through Fabricating in-situ Nanostructured Grains[J]. Materials & Design,2015,66:60—66.

[2] 周延军. 高性能耐磨锡青铜合金及其先进制备加工技术研究[D]. 洛阳:河南科技大学,2012.

ZHOU Yan-jun. Research on High-performance Wear-resistant Tin Bronze Alloy and Its Advanced Processing Technology[D]. Luoyang: Henan University of Science and Technology,2012.

[3] 刘海平. 论金属的腐蚀及其防护方法[J]. 价值工程,2013(35):311—312.

LIU Hai-ping. On Metal Corrosion and Protection Methods[J]. Value Engineering,2013(35):311—312.

[4] 李志广,米伟娟,俞梁. 铝粉表面超声波化学镀 Ni-Co 合金的研究[J]. 装备环境工程,2014,11(5):6—9.

LI Zhi-guang,MI Wei-juan,YU Liang. The Study of Ultrasonic Chemical Electroless Plating Ni-Co Alloy on the Surface of Aluminum Powder[J]. Equipment Environmental Engineering,2014,11(5):6—9.

[5] ZHAO Qi,LIU Chen,SU Xue-ju,et al. Antibacterial Characteristics of Electroless Plating Ni-P-TiO<sub>2</sub> Coatings[J]. Applied Surface Science,2013,274:101—104.

[6] MAZAHERI Hamed,ALLAHKARAM Saeed Reza. Deposition,Characterization and Electrochemical Evaluation of Ni-P-nano Diamond Composite Coatings[J]. Applied Surface Science,2012,258(10):74—80.

[7] 沟引宁,黄伟九,朱翊. 镁合金表面化学镀 Ni-P 和 Ni-P-SiC 的对比[J]. 表面技术,2014,43(1):16—20.

GOU Yin-ning,HUANG Wei-jiu,ZHU Yi. Comparative Study of Electroless Ni-P and Ni-P-SiC on AZ91D Magnesium Alloy[J]. Surface Technology,2014,43(1):16—20.

[8] ABDOLI M,SABOUR ROUHAGHDAM A. Preparation and Characterization of Ni-P/Nanodiamond Coatings: Effects of Surfactants[J]. Diamond & Related Materials,2013,31:30—37.



- [9] XU Xiu-qing, MIAO Jian, BAI Zhen-quan, et al. The Corrosion Behavior of Electroless Ni-P Coating in  $\text{Cl}^-/\text{H}_2\text{S}$  Environment[J]. Applied Surface Science, 2012, 258(22): 2—6.
- [10] FARZANEH Amir, MOHAMMADI Maysam, EHTESHAMZADEH Maryam, et al. Electrochemical and Structural Properties of Electroless Ni-P-SiC Nanocomposite Coatings[J]. Applied Surface Science, 2013, 276: 697—704.
- [11] AFROUKHTEH S, DEHGHANIAN C, EMAMY M. Preparation of Electroless Ni-P Composite Coatings Containing Nano-scattered Alumina in Presence of Polymeric Surfactant[J]. Materials International, 2012, 22(4): 318—325.
- [12] 朱厚非, 黄文全, 杨超, 等. 钨铜合金表面化学镀 Ni-P 镀层性能研究[J]. 腐蚀科学与防护技术, 2009, 21(3): 347—349.
- ZHOU Hou-fei, HUANG Wen-quan, YANG Chao, et al. Performance of Electroless Ni-P Coating on W-Cu Alloy[J]. Corrosion Science and Protection Technology, 2009, 21(3): 347—349.
- [13] 张庆乐, 付传起, 苏宝华, 等. 镀液活性剂和 PTFE 含量对 Ni-P-PTFE 复合镀层防垢性能的影响[J]. 表面技术, 2014, 43(1): 86—89.
- ZHANG Qing-le, FU Chuan-qi, SU Bao-hua, et al. Effect of the Surfactant and PTFE Content in Plating Solution on the Antifouling Properties of Ni-P-PTFE Composite Coating[J]. Surface Technology, 2014, 43(1): 86—89.
- [14] 王敏, 刘锦云, 付正鸿, 等. 紫铜化学镀 Ni-P 合金工艺[J]. 中国表面工程, 2013, 26(5): 90—95.
- WANG Min, LIU Jin-yun, FU Zheng-hong, et al. Technology of Electroless Ni-P Alloy on Copper[J]. China Surface Engineering, 2013, 26(5): 90—95.
- [15] SEIFZADEH D, RAJABALIZADEH Z. Environmentally-friendly Method for Electroless Ni-P Plating on Magnesium Alloy[J]. Surface & Coating Technology, 2013, 218: 119—126.
- [16] LI Zhong-hou, QU Yu-ping, ZHENG Feng, et al. Direct Electroless Ni-P Plating on AZ91D Magnesium Alloy[J]. Transactions of Nonferrous Metals Society of China, 2006, (A03): 23—26.
- [17] 杨海戎, 李争显, 张雯. 热处理对钛表面 Ni-P 合金镀层性能影响的研究[J]. 钛工业进展, 2013, 30(4): 15—18.
- YANG Hai-yu, LI Zheng-xian, ZHANG Wen. Impact of Heat Treatment on Ni-P Coating of Titanium Substrate[J]. Titanium Industry Progress, 2013, 30(4): 15—18.
- [18] 谢华, 钱匡武, 陈文哲. Ni-P-金刚石化学复合镀层的耐磨性[J]. 机械工程材料, 2002, 26(10): 19—22.
- XIE Hua, QIAN Kuang-wu, CHEN Wen-zhe. Wear-resistance of Electroless Ni-P-Diamond Composite Coating[J]. Materials for Mechanical Engineering, 2002, 26(10): 19—22.
- [19] 王敏, 刘锦云, 李文鹏, 等. 热处理对铜基化学镀镍层结构和性能的影响[J]. 西华大学学报(自然科学版), 2014, 33(3): 29—32.
- WANG Min, LIU Jin-yun, LI Wen-peng, et al. Effect of Heat Treatment on the Structure and Property of Electroless Ni-P Alloy Coating on Copper Base[J]. Journal of Xihua University (Natural Science), 2014, 33(3): 29—32.
- [20] 宋玉强, 王引真, 何艳玲. 化学镀 Ni-P 镀层高温热处理后耐蚀性的研究[J]. 材料保护, 2003, 36(5): 31—33.
- SONG Yu-qiang, WANG Yin-zhen, HE Yan-ling. Corrosion Resistance of Electroless Ni-P Plating with High Temperature Heat Treatment[J]. Materials Protection, 2003, 36(5): 31—33.