For citation: Hu Zekui, Mei Shunqi, Alexey Guryev, Burial Lygdenov. Principle and metal surface application of electroless Ni-B plating // Grand Altai Research & Education — Issue 1 (19)'2023 (DOI: 10.25712/ASTU.2410-485X.2023.01) — EDN: https://elibrary.ru/jhxnto

UDK 544.654.2

PRINCIPLE AND METAL SURFACE APPLICATION OF ELECTROLESS NI-B PLATING

Hu Zekui[1], Mei Shunqi[1], Alexey Guryev[1,2], Burial Lygdenov[1,3]

1 Hubei Digital Textile Equipment Key Laboratory, Wuhan Textile University, Wuhan, China
2 Zhejiang Taitan Co., Ltd, Zhejiang Xinchang, China
3 Zhejiang Xinchang Sanxiong Bearing Co., Ltd, Zhejiang Xinchang, China
E-mail: 863076403@qq.com ; meishunqi@vip.sina.com

Abstract. Ni-B plating is widely used in textile, aerospace, automotive, ship and other fields due to its excellent characteristics such as uniform thickness, high hardness, anti-wear, corrosion resistance and self-lubrication. In this paper mainly introduces the principle and application of electroless Ni-B plating, and finally looks forward to the development trend of electroless Ni-B plating. It is believed that the future of electroless plating can be developed towards the direction of excellent electroless Ni-B plating solution and plating method with strong adaptability and high compatibility, so that a solution or metal surface treatment method can be applied to a variety of metals.

Keywords: electroless Ni-B; principle; application

金属表面化学镀 NI-B 镀层的原理和应用

胡泽馗[1], 梅顺齐[1], 古里耶夫·亚历山大[1,2], 雷格德诺夫·布利亚尔[1,3]

1 武汉纺织大学, 湖北省数字化纺织装备重点实验室, 机械工程与自动化学院, 武汉
2 浙江泰坦股份有限公司, 浙江新昌, 中国
3 浙江新昌三雄轴承有限公司, 浙江新昌, 中国
E-mail: 863076403@qq.com ; meishunqi@vip.sina.com

摘要: Ni-B 镀层由于其厚度均匀, 高硬度, 抗磨损, 耐腐蚀, 自润滑等优良的特性, 广泛应用于纺织, 航空航天, 汽车, 轮船等领域. 本文主要介绍了化学镀 Ni-B 镀层的原理和应用, 最后展望了化学镀镍硼镀层的发展趋势, 认为化学镀未来可朝着适配性强, 兼容性高的优良化学镀 Ni-B 镀液, 镀法的方向发展, 实现一种溶液或金属表面处理方法适用于多种金属.

关键词: 化学镀 Ni-B; 原理; 应用

0 引言

在各个行业实际应用中, 金属材料表面处理是提高工件性能和使用寿命的重要方法之一, 金属表面处理技术包括化学镀 (EN), 气相沉积 (CVD), 激光熔覆 (LC) 等 [1]. 化学镀 Ni-B 就是其中一种方法简单, 成本低的化学镀方法, 其镀层是由镀液中镍离子和硼氢根离子通过氧化还原反应形成的. 其镀层厚度均匀, 耐腐蚀性强, 硬度高, 自润滑, 抗磨损等优良的特性, 适用于各种金属, 例如钢, 铝, 钛, 镁等, 因此在纺织, 航空航天, 汽车, 轮船等领域得到了广泛应用 [2].

本文介绍了化学镀 Ni-B 镀层的发展历程和形成原理, 并主要针对 Ni-B 镀层的金属种类和性能提升进行综述, 最后对金属表面上化学镀 Ni-B 镀层的未来应用及发展方向进行了展望.

1 化学镀 Ni-B 镀层的发展历程

1946 年, Brenner 和 Riddle 首次提出以次磷酸盐为还原剂的化学镀镍磷镀层技术, 奠定了无外加电极的镀法, 又名化学镀 (Electroless Plating) [3]. 1954 年开始, 学者们从最初的镍磷镀层到以硼氢化钠, 氨基硼烷, 肼等还原剂的化学镍硼镀层进行探索. 1968 年, 因美国出现化学镀镍硼的专利, 化学镀镍硼得到了研究员和工业高层的高度重视, 大量学者加入镍硼镀层的实验, 就此化学镀镍硼的研究正式开始. 到了 20 世纪 70 年代, 化学镀镍硼技术开始应用于工业生产, 并逐渐发展成为一种成熟的表面处理技术. 此时, 技术已经进一步改进, 以提高镀层的均匀性和降低处理时间. 之后 20 世纪 80 年代, 化学镀镍技术的发展突飞猛进, 所研制镀液更加稳定可使用次数更多 [4]. 21 世纪以来, 随着化学镀镍硼技术的不断发展, 镀层性能得到进一步提高, 相关文章急剧增加, 化学镀镍硼的兴趣也达到高潮 [5]. 例如, 引入纳米颗粒, 添加特殊的添加剂等, 可以改善镀层的硬度, 自润滑和耐腐蚀性等方面的性能, 使得该技术应用范围更广.

2 化学镀 Ni-B 镀层的原理

2.1 基本理论

其原理是基体放置在镀液中, 通过加热装置, 磁力搅拌装置等, 如图1 所示, 以水溶性硼氢化物作为还原剂, 失去电子, 还原镀液中的 Ni^{2+}, 最后生成的镍和硼吸附到基体上形成镍硼镀层, 如图2 所示.

其反应机理理论上为:

$$4Ni^{2+}+BH_4^-+8OH^- \longrightarrow B(OH)_4^-+4Ni+4H_2O \qquad (2\text{-}1)$$

根据实际镍离子和硼氢根的消耗量比为 1:1, 其实际反应机理为:

$$2Ni^{2+}+4H_2O+2BH_4^- \longrightarrow 2Ni+B+B(OH)_4^-+3H^++\frac{9}{2}H_2 \qquad (2\text{-}2)$$

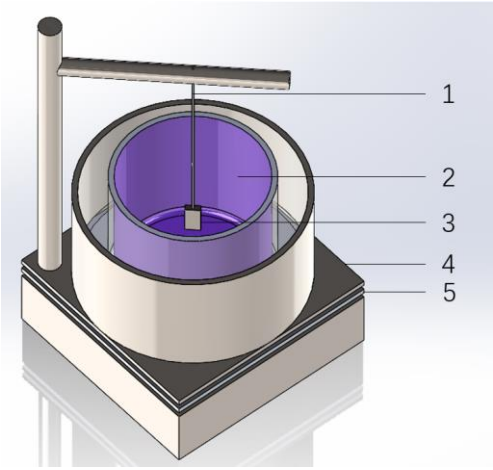

图1 化学镀装置

1) 挂绳; 2) 镀液; 3) 基体; 4) 加热装置; 5) 搅拌装置

Figure 1. Electroless plating device

1) Lanyard; 2) Plating solution; 3) Substrate; 4) Heating device; 5) Mixing device

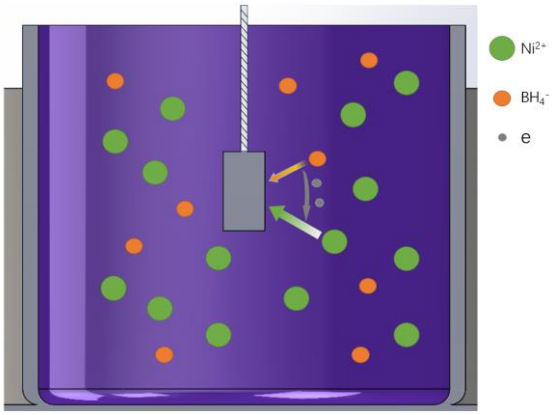

图2 化学镀原理

Figure 2. Principle of electroless plating

2.2 镀液的组成及作用

化学镀镍硼镀液主要组成主要包括镍盐, 还原剂, 络合剂, 稳定剂, pH 调节剂 [5], 如表1 所示, 包括:

镍盐: 是溶液中金属镍离子的来源. 例如: 六水合氯化镍, 甲烷磺酸镍.

还原剂: 其作用是通过氧化释放电子让镍离子还原并沉积在基体表面, 并且硼离子氧化成硼, 共沉积成二元合金或多元合金镀层. 例如: 硼氢化钠, 二甲基胺硼烷等.

络合剂: 吸附游离镍离子, 形成络合物, 防止镀液直接反应, 增强镀液的稳定性. 例如: 乙二胺, 乙酸钠等.

稳定剂: 吸附在镀液中微粒表面以遮盖其催化活性, 从而防止自催化反应速率过快增强镀液稳定性. 例如: 柠檬酸三钠, 各种重金属盐等.

PH 调节剂: 调节镀液的 pH, 达到所需氢离子和氢氧根离子浓度实验条件. 例如: 氢氧化钠, 氨水等.

表1 化学镀镍硼镀液主要组成

Table 1. Main composition of electroless nickel-boron plating solution

主要成分	作用	化学药品种类	含量 (g/L)	参考文献
镍盐	溶液中金属镍离子的来源	六水合氯化镍	20-30	**Ошибка! Источник ссылки не найден.- Ошибка! Источник ссылки не найден.**
		甲烷磺酸镍	6	**Ошибка! Источник ссылки не найден.**
还原剂	通过氧化释放电子让镍离子还原并沉积在基体表面, 并且硼离子氧化成硼, 共沉积成二元合金或多元合金镀层	硼氢化钠	0.4-1.2	**Ошибка! Источник ссылки не найден.**
		硼氢化钾	0.5-2	**Ошибка! Источник ссылки не найден.**
		二甲基胺硼烷	1	**Ошибка! Источник ссылки не найден.**
络合剂	吸附游离镍离子, 形成络合物, 防止镀液直接反应, 增强镀液的稳定性	乙二胺	60-120	**Ошибка! Источник ссылки не найден.**
		乙酸钠	7	**Ошибка! Источник ссылки не найден.**
		柠檬酸三钠	20-40	**Ошибка! Источник ссылки не найден.**
稳定剂	吸附在镀液中微粒表面以遮盖其催化活性, 从而防止自催化反应速率过快所导致镀液分解	硝酸铊	0.11	**Ошибка! Источник ссылки не найден.**
		钨酸铅	0.02	**Ошибка! Источник ссылки не найден.Ошибка! Источник ссылки не найден.Ошибка! Источник ссылки не найден.**
		硝酸铅	0.015	**Ошибка! Источник ссылки не найден.**

		硫脲	1	**Ошибка! Источник ссылки не найден.- Ошибка! Источник ссылки не найден.**
		柠檬酸三钠	20-40	
pH 调节剂	调节镀液的 pH, 达到所需氢离子或氢氧根离子浓度的实验条件	氢氧化钠	40	**Ошибка! Источник ссылки не найден.**
		氨水	少量	**Ошибка! Источник ссылки не найден.**

3 Ni-B 镀层在金属表面的应用

3.1 钢化学镀 Ni-B

工业中钢材最为常见, 在钢上镀 Ni-B 镀层应用的也最为广泛. 黄建娜 [16] 等研究了用于提升在铸钢板上化学镀 Ni-B 合金薄膜性能, 有效的提高了滑轮的耐磨性. F. Bulbul [17] 的研究中, 化学镀镍硼镀层沉积于 AISI 304 不锈钢基上, 在不同的测试条件下 (不同水平的温度, 硼氢化钠含量, 氯化镍含量, 沉积时间), 使用田口 L9 实验方法评估结果, 主要研究了上述参数对镍-硼涂层晶体学性能的影响和所得涂层的形态学性能的力学性能和摩擦学性能. Wan Y [18] 等实验发现 PTFE 浸渍后可以提高 AISI 52100 钢上 Ni-B 镀层的摩擦学性能和耐蚀性.

3.2 镁铝合金化学镀 Ni-B

M. Vijayanand [19] 等开发了一种新型柠檬酸盐稳定的化学镀液, 并优化了工艺参数 (镍, 还原剂和稳定剂的浓度) 以实现 7075-T6 铝合金上化学镀镍硼镀层的最大硬度. R. Petro [20] 等介绍了一种在高碱性环境下直接在抛光的 AZ91D 和 AM50 镁合金上沉积粘附良好的化学铜和化学镍硼镀层的新方法. V. Vitry [21] 等在 Al-Cu-Mg 合金上成功镀上了镍硼镀层, 并在中性 (95%Ar+5%H2) 气氛下进行热处理, 镀层有利于附加铝合金良好的耐磨性. E. Correa [15] 等通过添加纳米颗粒润滑液, 在商业纯镁上形成的化学镀 Ni-B 镀层的摩擦性能有效提高.

3.3 其他合金化学镀 Ni-B

S. Ziyuan [7] 等在铜表面镀上了一层均匀的镍硼镀层, 在保证纯铜的电阻率的情况下有效的提高了铜表面镀层硬度. 张士民 [22] 等采用化学镀技术在铜片上制备了镍硼镀层, 通过添加稀土, 改善了铜片上 Ni-B 合金镀层得耐腐蚀性. 贾尧 [13] 通过对活化工艺的改进 (二次浸锌和氢化处理) 实现了钛合金上化学镀

Ni-B 镀层的制备, 有效提高了镍硼镀层和钛合金基体间的结合强度以及抗磨擦, 抗磨损性能.

综上所述 Ni-B 镀层可在金属表面提供一层保护, 有效提高硬度, 耐磨, 抗腐蚀等性能. 镍硼镀层通常用于加工机械的高速旋转, 高磨损部件, 如机械行业的轴承, 齿轮, 凸轮, 气缸, 生产机床, 模具, 传动装置等, 纺织行业的滑动轴承, 钢领, 织针, 转杯等. 这些部件通常在高速旋转时会产生磨损和热量, 镍硼镀层可以提高部件的表面硬度和热稳定性, 提高它们的性能和寿命, 从而提高生产效率和产品质量. 镍硼镀层也可用于提高零件硬度和零部件的表面保护, 如汽车轮船的轮毂, 发动机零部件, 制动器零部件, 船舶零部件等, 航天航空的飞行器的零部件表面保护, 如气动翼, 发动机叶片, 涡轮喷气发动机零件等. 镀层可以增加表面硬度, 耐磨性和耐腐蚀性, 显著提高部件的性能和寿命, 减少维护成本, 促进生产效率和产品质量的提升.

4 结束语

化学镀 Ni-B 可镀的基体逐渐向各种金属延伸, 可适用的零件越来越多, 因此, 在纺织, 航空航天等行业被广泛应用. 虽然化学镀镍硼的金属应用方面得到了长足的进展, 但仍面临着各种机遇和挑战, 未来应该朝着适配性强, 兼容性高的优良化学镀 Ni-B 镀液, 镀法的方向发展. 实现一种溶液或镀法适用于多种基体的方法, 对工业发展具有重要的意义.

参考文献

[1] 李冰, 赵仁兵, 孙思薇等. 表面处理技术在金属纺织专用基础件的应用 [J]. 纺织器材, 2022, 49(06):35-39.
[2] Ünal E., Yaşar A., Karahan İ.H. A review of electrodeposited composite coatings with Ni–B alloy matrix [J]. Materials Research Express, 2019, 6(9): 092004.
[3] Brenner A. Nickel plating on steel by chemical reduction [J]. J. Research Natl. Bur. Standards, 1946, 37: 31.
[4] 秦真波, 吴忠, 胡文彬. 表面工程技术的应用及其研究现状 [J]. 中国有色金属学报, 2019, 29(09):2192-2216.
[5] Vitry V., Hastir J., Mégret A., et al. Recent advances in electroless nickel-boron coatings [J]. Surface and Coatings Technology, 2022, 429: 127937.
[6] Srinivasan K.N., Meenakshi R., Santhi A., et al. Studies on development of electroless Ni–B bath for corrosion resistance and wear resistance applications [J]. Surface Engineering, 2010, 26(3): 153-158.
[7] Ziyuan S., Deqing W., Zhimin D. Surface strengthening pure copper by Ni-B coating [J]. Applied Surface Science, 2004, 221(1-4): 62-68.
[8] Hamid Z.A., Hassan H.B., Attyia A.M. Influence of deposition temperature and heat treatment on the performance of electroless Ni–B films [J]. Surface and coatings technology, 2010, 205(7): 2348-2354.
[9] Bonin L., Castro C.C., Vitry V., et al. Optimization of electroless NiB deposition without stabilizer, based on surface roughness and plating rate [J]. Journal of Alloys and Compounds, 2018, 767: 276-284.

[10] Vijayanand M., Varahamoorthi R., Kumaradhas P., et al. Process Modeling and Intuitive Search Based Optimization of Average Surface Roughness in Citrate Stabilized Electroless Nickel-Boron Coatings [J]. JOM, 2022, 74(2): 563-573.
[11] Delaunois F., Lienard P. Heat treatments for electroless nickel–boron plating on aluminium alloys [J]. Surface and Coatings Technology, 2002, 160(2-3): 239-248.
[12] Vitry V., Delaunois F., Dumortier C. Mechanical properties and scratch test resistance of nickel–boron coated aluminium alloy after heat treatments [J]. Surface and Coatings Technology, 2008, 202(14): 3316-3324.
[13] 贾尧. 钛合金上化学镀 Ni-B 涂层的制备及其摩擦学行为的研究 [D]. 西南科技大学, 2021. 2021.000822.
[14] Arias S., Castaño J.G., Correa E., et al. Effect of heat treatment on tribological properties of Ni-B coatings on low carbon steel: wear maps and wear mechanisms [J]. Journal of Tribology, 2019, 141(9): 091601.
[15] Correa E., Mejía J.F., Castaño J.G., et al. Tribological characterization of electroless Ni–B coatings formed on commercial purity Magnesium [J]. Journal of Tribology, 2017, 139(5).
[16] 黄建娜, 刘松林. 硼氢化钠对滑轮用铸钢板化学镀 Ni-B 合金薄膜性能的影响 [J]. 电镀与环保, 2020, 40(02):22-24.
[17] Bulbul F. The effects of deposition parameters on surface morphology and crystallographic orientation of electroless Ni-B coatings [J]. Metals and Materials International, 2011, 17: 67-75.
[18] Wan Y., Yu Y., Cao L., et al. Corrosion and tribological performance of PTFE-coated electroless nickel boron coatings [J]. Surface and Coatings Technology, 2016, 307: 316-323.
[19] Vijayanand M., Varahamoorthi R., Kumaradhas P., et al. Modelling and optimisation of hardness in citrate stabilised electroless nickel boron (ENi-B) coatings using back propagation neural network–Box Behnken design and simulated annealing–genetic algorithm [J]. Transactions of the IMF, 2021, 99(5): 253-264.
[20] Petro R., Schlesinger M. Direct electroless deposition of nickel boron alloys and copper on aluminum containing magnesium alloys[J]. Electrochemical and Solid-State Letters, 2011, 14(4): D37.
[21] Vitry V., Delaunois F., Dumortier C. Mechanical properties and scratch test resistance of nickel–boron coated aluminium alloy after heat treatments[J]. Surface and Coatings Technology, 2008, 202(14): 3316-3324.
[22] 张士民, 陈必清, 高利霞等. 稀土 Eu 对化学镀 Ni-B 合金层的影响 [J]. 材料保护, 2020, 53(05):92-95.

References

[1] Li Bing,Zhao Renbing,Sun Siwei et al. Application of surface treatment technology in metal textile special base parts [J]. Textile Equipment, 2022, 49(06):35-39.
[2] Ünal E, Yaşar A, Karahan İ H. A review of electrodeposited composite coatings with Ni–B alloy matrix [J]. Materials Research Express, 2019, 6(9): 092004.
[3] Brenner A. Nickel plating on steel by chemical reduction [J]. J. Research Natl. Bur. Standards,1946,37: 31.
[4] Qin Zhenbo, Wu Zhong, Hu Wenbin. Application of surface engineering technology and its research status [J]. Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2019, 29(09):2192-2216.
[5] Vitry V., Hastir J., Mégret A., et al. Recent advances in electroless nickel-boron coatings [J]. Surface and Coatings Technology, 2022, 429: 127937.
[6] Srinivasan K.N., Meenakshi R., Santhi A., et al. Studies on development of electroless Ni–B bath for corrosion resistance and wear resistance applications [J]. Surface Engineering, 2010, 26(3): 153-158.
[7] Ziyuan S., Deqing W., Zhimin D. Surface strengthening pure copper by Ni-B coating [J]. Applied Surface Science, 2004, 221(1-4): 62-68.

[8] Hamid Z.A., Hassan H.B., Attyia A.M. Influence of deposition temperature and heat treatment on the performance of electroless Ni–B films [J]. Surface and coatings technology, 2010, 205(7): 2348-2354.
[9] Bonin L., Castro C.C., Vitry V., et al. Optimization of electroless NiB deposition without stabilizer, based on surface roughness and plating rate [J]. Journal of Alloys and Compounds, 2018, 767: 276-284.
[10] Vijayanand M., Varahamoorthi R., Kumaradhas P., et al. Process Modeling and Intuitive Search Based Optimization of Average Surface Roughness in Citrate Stabilized Electroless Nickel-Boron Coatings [J]. JOM, 2022, 74(2): 563-573.
[11] Delaunois F., Lienard P. Heat treatments for electroless nickel–boron plating on aluminium alloys [J]. Surface and Coatings Technology, 2002, 160(2-3): 239-248.
[12] Vitry V., Delaunois F., Dumortier C. Mechanical properties and scratch test resistance of nickel–boron coated aluminium alloy after heat treatments [J]. Surface and Coatings Technology, 2008, 202(14): 3316-3324.
[13] Jia Yao. Preparation of chemically plated Ni-B coatings on titanium alloys and study of their tribological behavior [D]. Southwest University of Science and Technology,2021. 2021.000822.
[14] Arias S., Castaño J.G., Correa E., et al. Effect of heat treatment on tribological properties of Ni-B coatings on low carbon steel: wear maps and wear mechanisms [J]. Journal of Tribology, 2019, 141(9): 091601.
[15] Correa E., Mejía J.F., Castaño J.G., et al. Tribological characterization of electroless Ni–B coatings formed on commercial purity Magnesium [J]. Journal of Tribology, 2017, 139(5).
[16] Huang Jianna,Liu Songlin. Effect of sodium borohydride on the properties of thin films of Ni-B alloy chemically coated on cast steel plates for pulleys[J]. Electroplating and Environmental Protection,2020,40(02):22-24.
[17] Bulbul F. The effects of deposition parameters on surface morphology and crystallographic orientation of electroless Ni-B coatings [J]. Metals and Materials International, 2011, 17: 67-75.
[18] Wan Y., Yu Y., Cao L., et al. Corrosion and tribological performance of PTFE-coated electroless nickel boron coatings [J]. Surface and Coatings Technology, 2016, 307: 316-323.
[19] Vijayanand M., Varahamoorthi R., Kumaradhas P., et al. Modelling and optimisation of hardness in citrate stabilised electroless nickel boron (ENi-B) coatings using back propagation neural network–Box Behnken design and simulated annealing–genetic algorithm [J]. Transactions of the IMF, 2021, 99(5): 253-264.
[20] Petro R., Schlesinger M. Direct electroless deposition of nickel boron alloys and copper on aluminum containing magnesium alloys[J]. Electrochemical and Solid-State Letters, 2011, 14(4): D37.
[21] Vitry V., Delaunois F., Dumortier C. Mechanical properties and scratch test resistance of nickel–boron coated aluminium alloy after heat treatments[J]. Surface and Coatings Technology, 2008, 202(14): 3316-3324.
[22] Zhang Shimin, Chen Biqing, Gao Lixia et al. Effect of rare earth Eu on chemically plated Ni-B alloy layers [J]. Materials Protection,2020,53(05):92-95.