

[19] 中华人民共和国国家知识产权局



[12] 发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 200610018791.6

[51] Int. Cl.

C23C 18/16 (2006.01)

C23C 18/18 (2006.01)

C23C 18/32 (2006.01)

C23C 18/36 (2006.01)

[43] 公开日 2006 年 9 月 27 日

[11] 公开号 CN 1837405A

[22] 申请日 2006.4.17

[21] 申请号 200610018791.6

[71] 申请人 武汉理工大学

地址 430070 湖北省武汉市洪山区珞狮路 122
号武汉理工大学科研处

[72] 发明人 张安富 张桂敏 方 伟 童 辉
雷家珩

[74] 专利代理机构 湖北武汉永嘉专利代理有限公司
代理人 王守仁

权利要求书 1 页 说明书 4 页

[54] 发明名称

氧化锆陶瓷在超声波作用下的表面预处理及其镀镍的方法

[57] 摘要

本发明是一种氧化锆陶瓷在超声波作用下的表面预处理及其镀镍的方法，即：在 10 ~ 100kHz 超声波作用下，先对氧化锆陶瓷工件除油、粗化、敏化、活化和还原处理，然后将工件置入镀镍液中在不断搅拌下镀镍，并且调整 pH 值为 4.5 ~ 5.0 和温度为 80 ~ 90℃，施镀时间为 1 ~ 1.5 小时。本发明工艺简单，操作方便，可以有效的提高镀层和陶瓷表面的结合强度，使其能够满足在热机燃烧室内恶劣环境下的使用要求：镍层光滑细腻，没有发现漏镀、花斑、气泡、针孔、卷边等现象；通过划线划格实验、粘结—剥离实验及热振实验测试，镀层均无剥脱、翘起、鼓泡等现象；通过结合强度测试，镀层和陶瓷基体间的平均结合强度达到 210kg/cm²。

1. 氧化锆陶瓷的表面预处理及其镀镍的方法, 先进行预处理, 然后镀镍, 其中, 表面预处理依次是按除油、粗化、敏化、活化和还原步骤进行, 其特征是: 在 10~100kHz 超声波作用下, 对氧化锆陶瓷工件的表面按照下述方法进行预处理和镀镍,

(1) 工件表面预处理:

除油: 经无水酒精溶液浸泡和去离子水冲洗干净后, 使工件表面完全除油, 再自然晾干,

粗化: 常温下用氢氟酸浸泡, 使工件表面粗化,

敏化: 常温下用含有二水氯化亚锡的敏化溶液浸泡, 使工件表面敏化,

活化: 常温下用含有氯化钯的活化溶液浸泡, 使工件表面活化,

还原: 常温下用含有亚磷酸钠溶液浸泡, 使工件表面残留的 Pd^{2+} 还原, 然后用去离子水清洗, 自然晾干,

(2) 镀镍:

将经过表面预处理的工件置入镀镍液中, 在不断搅拌下, 调整 pH 值为 4.5~5.0 和温度为 80~90°C, 施镀时间为 1~1.5 小时。

2. 根据权利要求 1 所述的氧化锆陶瓷的表面预处理及其镀镍的方法, 其特征是将氧化锆陶瓷工件用无水酒精溶液浸泡 25~35min。

3. 根据权利要求 1 所述的氧化锆陶瓷的表面预处理及其镀镍的方法, 其特征是采用质量分数为 28~44% 的氢氟酸对除油完全的氧化锆陶瓷工件表面进行粗化, 常温浸泡 30~15 分钟。

4. 根据权利要求 1 所述的氧化锆陶瓷的表面预处理及其镀镍的方法, 其特征是采用含有 15g/L 二水氯化亚锡和 0.55mol/L 盐酸的溶液对氧化锆陶瓷工件表面进行敏化, 常温浸泡 4~6 分钟。

5. 根据权利要求 1 所述的氧化锆陶瓷的表面预处理及其镀镍的方法, 其特征是采用含有 0.25g/L 氯化钯和 0.15 mol/L 盐酸的溶液对氧化锆陶瓷工件表面进行活化, 常温浸泡 4~6 分钟。

6. 根据权利要求 1 所述的氧化锆陶瓷的表面预处理及其镀镍的方法, 其特征是采用含有 15g/L 次磷酸钠溶液还原氧化锆陶瓷工件表面残留的 Pd^{2+} , 常温浸泡 2.5~3.5 分钟。

7. 根据权利要求 1 所述的氧化锆陶瓷的表面预处理及其镀镍的方法, 其特征是镀镍液的组分为: 硫酸镍 20~30g/L, 次磷酸钠 20~30g/L, 乳酸 7~9mL/L, 钼酸铵 10~35mg/L。

氧化锆陶瓷在超声波作用下的表面预处理及其镀镍的方法

技术领域

本发明涉及陶瓷表面处理技术领域，尤其涉及一种氧化锆陶瓷在超声波作用下的表面预处理及其镀镍的方法。

背景技术

氧化锆陶瓷是一种耐高温、耐腐蚀、耐磨损的无机非金属材料。在陶瓷材料中，氧化锆陶瓷的热导率最低。作为热障涂层，氧化锆陶瓷在热机如燃气轮机和内燃机的燃烧室部件上使用，可有效地降低燃烧室受热工件的热负荷，减缓工件的热腐蚀，从而提高这些部件的使用寿命和运行可靠性。

将氧化锆陶瓷作为热机燃烧室内的热障涂层，在其表面镀上金属镍层，可促使烃类和水蒸气发生重整生成氢气，从而达到提高燃烧效率和燃烧稳定性的效果。

由于氧化锆陶瓷具有高致密、耐腐蚀的特点，难于对其表面进行处理，因此氧化锆陶瓷表面镀镍一直是一个技术难点。CN 85 108949 A 专利公开了一种瓷介电容器的化学镀镍方法，工件通过在含有少量氢氟酸和铬酐的粗化液中浸泡处理，并通过在含硫酸镍、次亚磷酸镍和焦硫酸镍的溶液中进行预镀等方法，克服了镀层附着力弱的问题。但该方法仅适用于以钛酸钡、钛酸锶和氧化锌等材料为基体的瓷介电容器，使用该法于氧化锆陶瓷镀镍，其镀层不均匀、漏镀且有裂缝出现。CN 88 104823.2 专利公开了一种陶瓷材料化学镀前的预处理方法，使用氢氟酸和乙醇的混合溶液对陶瓷表面进行粗化，该方法处理对象为一般的氧化铝、氧化硅基陶瓷及某些磁性材料、半导体材料。使用该法对氧化锆陶瓷进行粗化后的表面只有少量的坑洼，由此得到的镀层和基体的结合强度很弱。

在张桂敏、谭月华和张安富等撰写的“二氧化锆陶瓷表面化学镀镍”（武汉理工大学学报., 2004.26,5~8.）文献中提出了采用质量分数为38%以上的氢氟酸对氧化锆陶瓷表面进行处理，从而实现了对氧化锆陶瓷的表面镀镍。但热机燃烧室不仅受到反复的热冲击，而且受到乳化油的浸蚀和活塞的往返磨损，这种恶劣的工作环境要求金属镍层与热障涂层之间具有良好的结合强度。经过以后试验表明，由“二氧化锆陶瓷表面化学镀镍”文献中的技术制得的金属镍层与陶瓷表面的结合强度较低，不能满足热机燃烧室使用的要求。

发明内容

本发明所要解决的技术问题是：对热机燃烧室用氧化锆热障涂层表面处理和镀镍进行改进，提出了在超声波作用下对氧化锆陶瓷进行表面粗化和化学镀镍，使氧化锆陶瓷与镍层间的结合强度提高一倍以上，从而能够满足氧化锆热障涂层表面功能化的要求。

本发明解决其技术问题所采用的技术方案是：在 10~100kHz 超声波作用下，先对氧化锆陶瓷工件进行包括除油、粗化、敏化、活化和还原处理，然后将工件置入镀镍液中在不断搅拌下镀镍，并且调整 pH 值为 4.5~5.0 和温度为 80~90℃，施镀时间为 1~1.5 小时。

本发明与现有技术相比具有如下主要的有益结果：

本发明工艺简单，操作方便，提供的超声波辅助手段可以有效的提高镀层和陶瓷表面的结合强度，使其能够满足在热机燃烧室内恶劣环境下的使用要求：使用本方法在氧化锆陶瓷表面施镀的镍层光滑细腻，没有发现漏镀、“花斑”、气泡、针孔、卷边等现象；镀层通过划线划格实验、粘结—剥离实验及热振实验测试，镀层均无剥脱、翘起、鼓泡等现象；通过结合强度测试，镀层和陶瓷基体间的平均结合强度达到 210kg/cm²。这些测试结果表明，使用本方法在氧化锆陶瓷表面施镀的镍层与陶瓷基体结合状况良好。

具体实施方式

本发明提供的是一种氧化锆陶瓷在超声波作用下的表面预处理及其镀镍的方法，即：在超声波作用下，先对氧化锆陶瓷工件进行包括除油、粗化、敏化、活化和还原处理，然后对工件在酸性条件下镀镍。具体如下：

(1) 工件表面预处理：

除油：经无水酒精溶液浸泡 25~35min 后，在 10~100kHz 超声波作用下，用去离子水冲洗干净，使工件表面完全除油，再自然晾干。

粗化：在 10~100kHz 超声波作用下，采用质量分数为 28~44% 的氢氟酸对除油完全的氧化锆陶瓷工件表面进行粗化，常温浸泡 30~15 分钟，使工件表面粗化。

敏化：在 10~100kHz 超声波作用下，采用含有 15g/L 二水氯化亚锡和 0.55mol/L 盐酸的溶液对氧化锆陶瓷工件表面进行敏化，常温浸泡 4~6 分钟，使工件表面敏化。

活化：在 10~100kHz 超声波作用下，采用含有 0.25g/L 氯化钯和 0.15 mol/L 盐酸的溶液对氧化锆陶瓷工件表面进行活化，常温浸泡 4~6 分钟，使工件表面活化。

还原：在 10~100kHz 超声波作用下，采用含有 15g/L 次磷酸钠溶液还原氧化锆陶瓷工件表面残留的 Pd²⁺，常温浸泡 3~5 分钟。然后用去离子水清洗，自然晾干。

(2) 镀镍：

将经过表面预处理的工件置入镀镍液中，在不断搅拌下，用适量醋酸/醋酸钠缓冲溶液调整 pH 值为 4.5~5.0，温度为 80~90℃，施镀时间为 1~1.5 小时。镀速可达到 15 μm/h。

镀镍液的组分可以是：硫酸镍 20~30g/L，次磷酸钠 20~30g/L，乳酸 7~9mL/L，钼酸铵 10~35mg/L。

下面结合具体实例对本发明作进一步说明。

实例 1：将氧化锆陶瓷工件用无水酒精溶液浸泡约 30min 后，在频率为 90kHz 的超声波作用下，用去离子水冲洗干净，自然晾干。然后依次转入粗化槽、敏化槽、活化槽、还原槽

中各浸泡一段时间，上述各处理步骤均在频率为 90kHz 的超声波作用下进行。工件处理液组成和浸泡时间见表 1。

工件预处理后，用去离子水清洗，自然晾干。最后放入外置超声波发生器的镀槽中，超声波发生器的工作频率为 90kHz，在不断搅拌下调整温度为 80℃左右，用醋酸/醋酸钠缓冲溶液调节 pH 值在 4.5~5.0，施镀时间为 1 小时，得到与氧化锆陶瓷表面结合良好的镍层。镀液的组成见表 2。

实例 2：将氧化锆陶瓷工件用无水酒精溶液浸泡约 30min 后，在频率为 65kHz 的超声波作用下，用去离子水冲洗干净，自然晾干。然后依次转入粗化槽、敏化槽、活化槽、还原槽中各浸泡一段时间，上述各处理步骤均在频率为 65kHz 的超声波作用下进行。工件处理液组成和浸泡时间见表 1。

工件预处理后，用去离子水清洗，自然晾干。最后放入外置超声波发生器的镀槽中，超声波发生器的工作频率为 65kHz，在不断搅拌下调整温度为 90℃左右，用醋酸/醋酸钠缓冲溶液调节 pH 值在 4.5~5.0，施镀时间为 1 小时，得到与氧化锆陶瓷表面结合良好的镍层。镀液的组成见表 2。

实例 3：将氧化锆陶瓷工件用无水酒精溶液浸泡约 30min 后，在频率为 80kHz 的超声波作用下，用去离子水冲洗干净，自然晾干。然后依次转入粗化槽、敏化槽、活化槽、还原槽中各浸泡一段时间，上述各处理步骤均在频率为 85kHz 的超声波作用下进行。工件处理液组成和浸泡时间见表 1。

工件预处理后，用去离子水清洗，自然晾干。最后放入外置超声波发生器的镀槽中，超声波发生器的工作频率为 80kHz，在不断搅拌下调整温度为 85℃左右，用醋酸/醋酸钠缓冲溶液调节 pH 值在 4.5~5.0，施镀时间为 1.5 小时，得到与氧化锆陶瓷表面结合良好的镍层。镀液的组成见表 2。

实例 4：将氧化锆陶瓷工件用无水酒精溶液浸泡约 30min 后，在频率为 50kHz 的超声波作用下，用去离子水冲洗干净，自然晾干。然后依次转入粗化槽、敏化槽、活化槽、还原槽中各浸泡一段时间，上述各处理步骤均在频率为 50kHz 的超声波作用下进行。工件处理液组成和浸泡时间见表 1。

工件预处理后，用去离子水清洗，自然晾干。最后放入外置超声波发生器的镀槽中，超声波发生器的工作频率为 50kHz，在不断搅拌下调整温度为 90℃左右，用醋酸/醋酸钠缓冲溶液调节 pH 值在 4.5~5.0，施镀时间为 1.5 小时，得到与氧化锆陶瓷表面结合良好的镍层。镀液的组成见表 2。

上述几个实例不是用来限定本发明，仅仅作为对本发明的更进一步的理解。

附表

表 1 工件处理液组成和浸泡时间

		实例 1	实例 2	实例 3	实例 4
粗化液	组成	30wt%氢氟酸	38wt%氢氟酸	35wt%氢氟酸	42wt%氢氟酸
	时间	10min	20min	10min	20min
敏化液	组成	15g/L 二水氯化亚锡 +0.55mol/L 盐酸	15g/L 二水氯化亚锡 +0.55mol/L 盐酸	15g/L 二水氯化亚锡 +0.55mol/L 盐酸	15g/L 二水氯化亚锡 +0.55mol/L 盐酸
	时间	4min	6min	4min	6min
活化液	组成	0.25g/L 氯化钯 +0.15mol/L 盐酸	0.25g/L 氯化钯 +0.15 mol/L 盐酸	0.25g/L 氯化钯 +0.15 mol/L 盐酸	0.25g/L 氯化钯 +0.15mol/L 盐酸
	时间	4min	6min	4min	6min
还原液	组成	15g/L 次磷酸钠	15g/L 次磷酸钠	15g/L 次磷酸钠	15g/L 次磷酸钠
	时间	3min	5min	3min	5min

表 2 镀液组成

实例	硫酸镍	次磷酸钠	乳酸	钼酸铵
1	25g/L	20g/L	8mL/L	15mg/L
2	25g/L	27g/L	8mL/L	25mg/L
3	25g/L	22g/L	8mL/L	20mg/L
4	25g/L	30g/L	8mL/L	30mg/L