

镍-磷合金镀层结构及性能分析

李秋菊¹, 卫英慧², 刘中华¹

(1. 昆明理工大学 材料与冶金工程学院, 云南 昆明 650093; 2. 太原理工大学 材料工程学院, 山西 太原 030024)

摘要: 研究了化学镀镍镀层的组织结构及性能. 用 XRD 和 EDX 分析了镀层的微观结构及组成, 可知镀层在低磷时结构为微晶和非晶的混合, 而镀层在高磷时为非晶结构. 将镀层分别在 10% HCl、10% NaOH 和 3.5% NaCl 浸泡, 表明镀层在碱性介质中的耐蚀性最好, 而在酸性介质中的耐蚀性最差.

关键词: 镀层; 微晶; 显微硬度; 耐蚀性

中图分类号: TQ153.2 **文献标识码:** A **文章编号:** 1007-855X(2004)06-0031-04

Studies on Structure and Properties of Electroless Nickel - Phosphorus Deposits

LI Qiu-ju¹, WEI Ying-hui², LIU Zhong-hua¹

(1. Faculty of Material and Metallurgical Engineering, Kunming University of Science and Technology, Kunming 650093, China;

2. Faculty of Material Engineering, Taiyuan University of Science and Technology, Taiyuan 030024, China)

Abstract: The structure and properties of electroless Nickel - Phosphorus deposits are investigated. The microstructure and compositions are determined by XRD and EDX techniques. The results show that the deposits with low P content are a mixture of microcrystalline and amorphous phases, while those with the high P content are amorphous. Dipping in the solution of 10% HCl, 10% NaOH and 3.5% NaCl respectively, the deposits show the better corrosion resistance in alkaline medium than in the acidic one.

Key words: deposits; microcrystalline; microhardness; corrosion resistance

0 引言

化学镀镍是一种应用十分广泛的表面处理技术. 1947年由 A. Brenner 和 G. Riddell 提出沉积非粉末镍的方法^[1], 使化学镀镍技术工业应用有了可能, 1982年成功地开发了富磷化学镀层以来, 化学镀技术在工业上得到广泛应用. 尤其是高磷镀层由于耐蚀性能好, 被应用于工业部门的各个领域. 近年来, 对化学镀镀层的性能研究较多, 但对其结构研究较少, 本文就针对化学镀层微观结构, 并对其硬度和耐腐蚀性能进行了研究.

1 实验

1.1 镀液组成及工艺

以铝锂合金为基底, 试样规格为 20 mm × 20 mm × 1 mm; 施镀工艺为: NiSO₄ · 6H₂O 25 g/L, NaH₂PO₂ · H₂O 25 g/L, C₃H₆O₃ 20 mL/L, CH₃COONa 10 g/L, CH₃COOH 10 mL/L, pH 4 ~ 5, 温度 80 ~ 85 °C. 施镀 1 h. 镀层加热在 DRZ-6 型箱式电阻炉内进行.

1.2 镀层组织结构分析

镀层的形貌分析采用 LE0438VP 型扫描电镜 (SEM), 并用其附带 KEVEX 型能谱仪 (EDX) 分析镀层的成分及含量. 结构分析采用全自动 RigakuD/max2500 型 X-射线衍射仪, 采用 Cu 靶 (λ = 15.406 nm, 管电压 40 kV, 管电流 100 mA), 2θ 扫描, 扫描范围 20 ~ 90°, 8°/min.

收稿日期: 2003-10-28.

第一作者简介: 李秋菊 (1973~), 女, 硕士研究生. 主要研究方向: 材料的表面改性. E-mail: liqiuju@21cn.com.

1.3 镀层显微硬度的测试

镀层的硬度测试采用 HVS - 1000 型标准显微硬度计,取五组数据,计算平均值.本实验加载时间为 10 s,载荷 10 N.

1.4 镀层耐蚀性能测试

采用静态浸泡方法,评定镀件耐蚀性能,浸泡介质为 10 % HCl, 10 % NaOH, 3.5 % NaCl. 浸泡时间为 72 h,用分析天平测定损失重量.

2 镀层结构及性能分析

2.1 镀层的形貌分析

由图 1 可看出镀层成小包状,均匀覆镀在基体表面.可知施镀均匀,没有大块团状.图 2 是化学镀镀层的能谱图,由图 2 可知镀层的 P 和其他成分的含量.

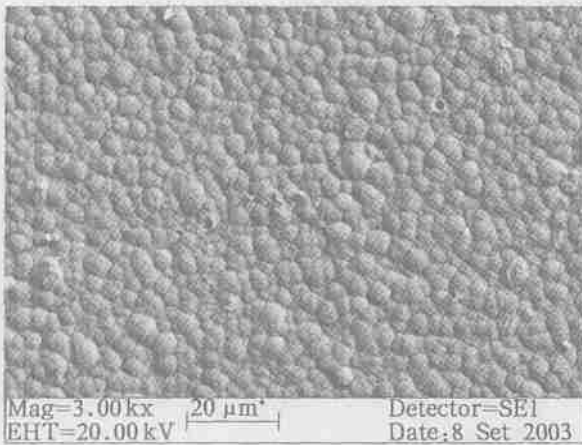


图 1 Ni-P 合金镀层在镀态时的形貌图 3000 ×

Fig.1 The micrograph of Ni-P coatings as deposits 3000 ×

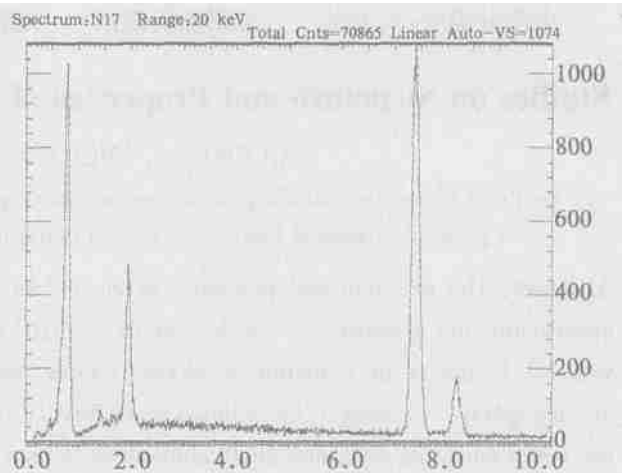


图 2 镀层的能谱分析图

Fig.2 EDAX spectrum of Ni-P coatings

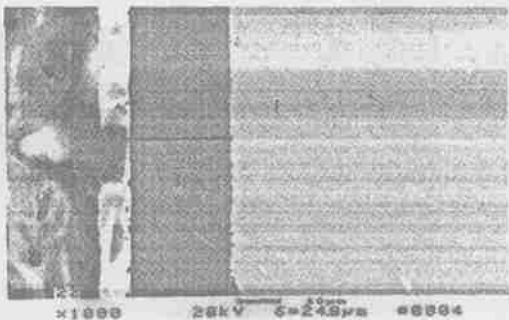


图 3 镀态时剖面电镜照片 1000 ×

Fig.3 Cross section of the coatings as deposits 1000 ×

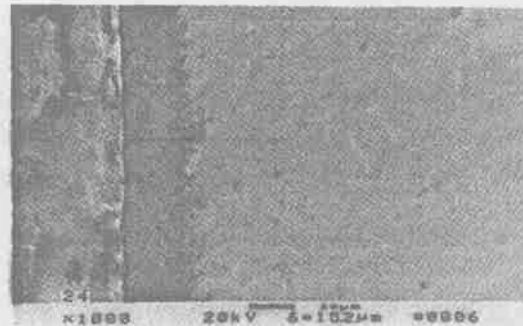


图 4 260°C加热 2 h 后的剖面电镜照片 1000 ×

Fig.4 Cross section of the coatings after heat treatment at 260°C for two hours 1000 ×

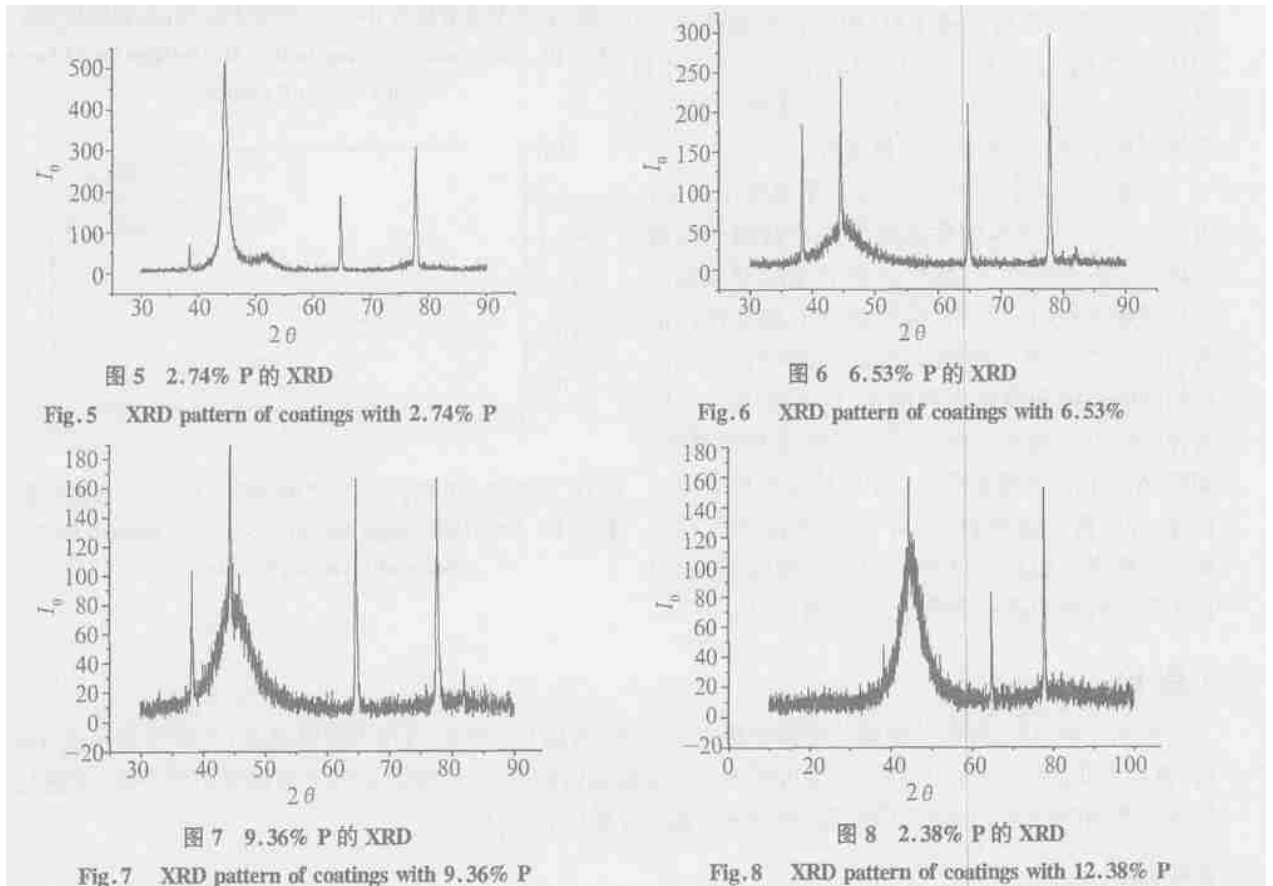
图 3 和图 4 为镀层的剖面电镜图,测其厚度为 25 μm,可见化学镀镀层覆镀均匀.由图 3 可见深色为 Ni-P 镀层,浅色为基体.可以进一步看出镀层均匀地覆镀在基体的表面.图 4 是镀件在 260 °C 加热 2 h 后的剖面图,可清楚地看到镀层向基体扩散,这样大大地提高了基体与镀层的结合力.

2.2 镀层结构分析

化学镀 Ni-P 镀层是典型的过渡金属-类金属二元非晶合金.多年来,国内外对 Ni-P 镀层的组织结构进行大量的研究.化学镀镍镀态下是一种介稳定的过饱和合金,磷加入 Ni-P 镀层中,使纯镍原子结构排列受阻,由晶态转变为微晶,随磷含量增加,微晶尺寸进一步减小,最终成为类似液体原子无序排列的非晶结构.P 在镍中的含量是有限的,一般 P 含量的范围不超过 15%.其中含磷量为 1%~3% 的称低磷,含

磷在 3% ~ 7% 为中磷, 而含磷量大于 7% 的称之为高磷. 许多研究表明^[2], 当磷含量在小于 3% 时, 镀层为晶态. 随着镀层中 P 量的增加, 合金结构由晶态转变为微晶结构和非晶态的混合, 随着 P 量的继续上升, 当 P 的含量大于 12%, 镀层变为非晶态^[3], 其 X 射线衍射花样为宽化的漫散射峰. 总的说来, Ni - P 合金镀层随 P 含量的增加, 其结构变化规律为: 晶态 → 晶态 + 微晶 → 非晶. 以下是以铝合金为基体的化学镀 Ni - P 镀层在镀态下的 X - 射线衍射图. 用来说明结构的变化过程.

由 X 衍射图可以看出, 在 $2\theta = 38$ 左右时, 有尖峰出现, 明显可知是晶态结构, 随着磷含量的升高, 衍射峰渐变平缓, 可知有非晶物质出现, 在含磷量到 12.38% 时, 已经完全转变成非晶结构. 而且随着磷含量的上升, 强度有所下降. 图 5 ~ 8 分别是含磷量为 2.74%, 6.53%, 9.36%, 12.38% 的 XRD, 可知随 P 含量的增大, 镀层结构由晶态经由非晶和微晶的混合转变为非晶结构.



2.3 镀层的性能分析

2.3.1 硬度

图 9 是不同镀层含磷量的显微硬度图, 含磷量为 2.74% 的镀层的显微硬度为 HV420, 而含磷量为 12.38% 镀层的显微硬度仅为 HV182. 可见磷含量对镀层性能的影响是非常重要的.

由图 9 可以看到: 在镀态, Ni - P 镀层总的趋势是低磷的硬度比高磷的硬度高. 由 X - 射线衍射分析可知, 镀层在热处理前具有非晶型的无定形结构, 低磷的组织结构是微晶, 而随着磷含量的增加, 逐渐转变为非晶结构. 因而产生这种现象可能是由于低磷镀层中的磷对镍晶格变形产生的影响更大的缘故.

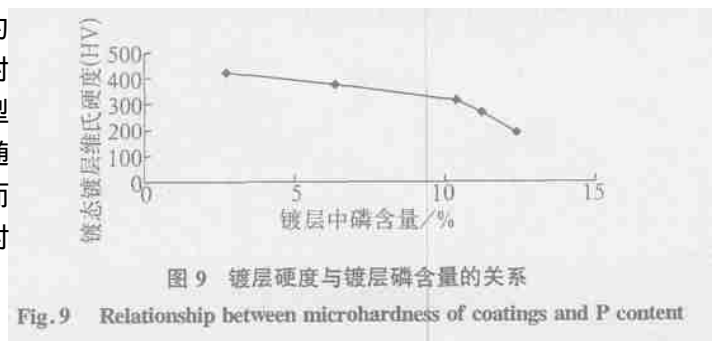


图 9 镀层硬度与镀层磷含量的关系

Fig. 9 Relationship between microhardness of coatings and P content

2.3.2 耐蚀性

化学镀技术能广泛应用的原因之一是镀层具有优越的耐蚀性能,Ni-P镀层是阴极性涂层,所以镀层厚度及完整性是保护基材效果好坏的关键.Ni-P镀层耐蚀性能与含磷量密切相关.选取一组含磷量分别为3.24%、6.58%、9.36%、12.38%的试样,室温下在10%的HCl,10%NaOH和3.5%NaCl浸泡24h,48h,72h.测其损失量.如图10所示.

由图10可以看出,随着浸泡时间的延长,损失量加大,而且随着磷含量上升,腐蚀损失量减小.可知高磷含量镀层在酸性介质中耐蚀性较好.图11是镀层在中性介质中的浸泡损失失重图,同样,高磷镀层在中性介质中的耐蚀性最好.

在碱性介质中浸泡,失重量几乎测量不出来,可知,在碱性介质和中性盐类介质中高磷和低磷都具有好的耐蚀性.在酸性介质中,Ni-P镀层的腐蚀量经比较可以看出,高磷镀层的耐蚀性比低磷的耐蚀性好,这与高磷的非晶态结构有关.高磷结构的原子排列顺序无周期性,因而在Ni-P固溶体组织中不存在晶界、位错、孪晶或其他缺陷.而且,Ni-P合金在酸性介质中能快速形成磷化钝化膜,并吸附在镀层表面上.另外,非晶态镀层表面钝化膜组织也是高度均匀的非晶结构,起到阻止了镀层腐蚀的进一步进行,保护能力很强.

3 结论

由上分析可知,镀层的性能与结构有很大的关系,镀层在低磷时结构为混晶结构,当磷含量超过8%后,镀层为非晶结构.由于高磷时,磷可能参与了对镍晶格的变形,而使镀层的显微硬度有所下降.而镀层的耐蚀性则随磷含量的增高而升高,特别是在碱性介质中,耐蚀性更好.

参考文献:

- [1] 罗守福.化学镀镍[M].上海:上海交通大学出版社,1996.
- [2] 罗守福,顾明元,胡文彬.镍磷化学镀层的性质与磷含量和热处理工艺的关系[J].上海交通大学学报,1997,(4):98~103.
- [3] Sampath Kumar P, Kesavan Nair P. Studies on crystallization of electroless Ni-P deposits[J]. Journal of Materials Processing Technology, 1996,(56):511~520.

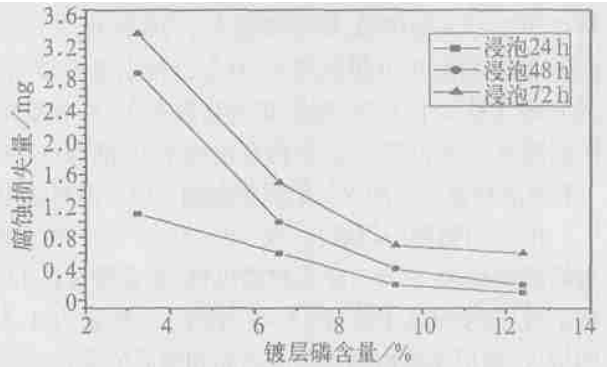


图10 不同磷含量在10% HCl溶液浸泡72 h的腐蚀失重图
Fig.10 corrosion weight loss in 10% HCl solution for 72 hours with various P content

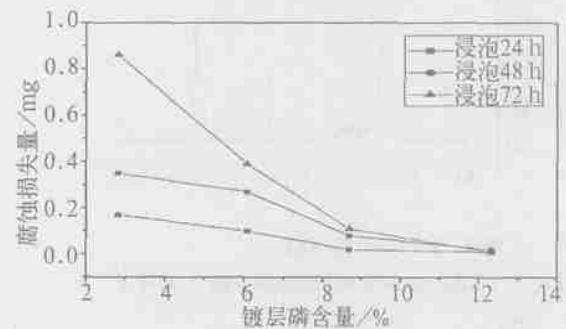


图11 不同磷含量在3.5% NaCl溶液浸泡72 h的腐蚀损失量
Fig.11 Corrosion weight loss in 3.5% NaCl solution for 72 hours with various P content