

化学沉积 Ni-Cu-P 三元合金涂层的制备及其表征

鲁香粉¹, 吴玉程^{1,2*}, 宋林云¹, 胡小晔², 郑玉春¹, 黄新民¹

(1. 合肥工业大学材料科学与工程学院, 合肥 230009; 2. 中国科学院固体物理研究所, 合肥 230031)

摘要: 采用化学沉积的方法, 在低碳钢表面上制备 Ni-Cu-P 三元合金镀层, 研究了镀液组成和操作条件对镀层沉积速率和显微硬度的影响, 确定了最佳工艺条件为: 硫酸镍 30g/L, 次亚磷酸钠 15g/L, 硫酸铜 3.5g/L, pH=9, 95℃, 负载因子 0.48dm²/L, 醋酸钠 20g/L, 柠檬酸三钠 60g/L, 沉积时间 2h, 采用 X 射线衍射仪(XRD)和扫描电子显微镜(SEM)对镀层进行表征。结果表明: 所得的化学镀层为非晶态, 经过 400℃ 热处理后镀层晶化。镀层的沉积速率和显微硬度随硫酸铜浓度、次亚磷酸钠浓度及 pH 值的增加先增后减, 随温度的升高而增加。

关键词: 化学沉积; Ni-Cu-P; 沉积速率; 显微硬度

中图分类号: TQ153.2 文献标识码: A 文章编号: 1005-8192(2008)02-0024-05

Preparation and Characterization of Electroless Ni-Cu-P Alloy Deposition

LU Xiang-fen¹, WU Yu-cheng^{1,2}, SONG Lin-yun¹,
HU Xiao-ye², ZHENG Yu-chun¹, HUANG Xin-min¹

(1 School of Material Science and Engineering, Hefei University of Technology, Hefei 230009, China;

2 Institute of Solid State Physics Chinese Academy of Sciences, Hefei 230031, China)

ABSTRACT: Electroless deposition of Ni-Cu-P alloy on mild steel specimens was carried out. The effects of composition of bath and operating condition on the deposition rate and microhardness of Ni-Cu-P deposits were studied. The optimal process conditions were identified as follows, 30g/L NiSO₄ · 6H₂O, 15g/L NaH₂PO₄ · H₂O, 3.5g/L CuSO₄ · 5H₂O, pH=9, 95℃, loadfactor of 0.48dm²/L, 20g/L CH₃COONa, 60g/L C₆H₅O₇Na₃ · H₂O, plating time 2h. The electroless Ni-Cu-P deposits were characterized by XRD and SEM. The results show that the electroless Ni-Cu-P deposits have amorphous structure. After heat treatment at 400℃, the electroless Ni-Cu-P deposits were crystallized. The deposition rate and microhardness first increased and then decreased with increasing the concentration of CuSO₄ and NaH₂PO₄ and pH of bath, while increased with increasing temperature.

KEY WORDS: electroless deposition; Ni-Cu-P; deposition rate; microhardness

1 引言

自 1946 年用化学镀的方法首次得到 Ni-P 合金镀层以来^[1], 由于其镀层厚度均匀, 具有较好的耐磨性、耐腐蚀性, 以及一些特殊的物理化学性能而广泛应

用于不同的工业领域^[2-6]。但随着其应用面的扩大, 对 Ni-P 镀层的需求呈多样化, 改善其合金特性的研究也越来越多地受到人们的重视^[7]。为了改善和提高合金镀层的性能, Ni-Co-P、Ni-Cu-P、Ni-W-P 等化学镀多元合金引起了广泛的重视^[8]。化学镀三

基金项目: 国家自然科学基金(批准号: 20571022), 教育部博士点基金(批准号: 20060359011), 安徽省教育厅重点科研项目(2006KJ044A)。

作者简介: 鲁香粉(1982-), 女, 硕士, 主要从事纳米功能材料的研究。E-mail: xiangfen_21@126.com

通讯作者: 吴玉程, 男, 1962 年出生, 博士, 合肥工业大学研究生院副院长, 教授, 博士生导师, 研究方向: 纳米表面工程。Tel: 0551-2905085(O), 2905150(L), E-mail: ycwu@hfut.edu.cn

元合金是在原有二元系基础上引入某种新的金属成分(特别是 Cu、Mo、W、Cr、Zn 等),以达到改善镀层的机械、韧性、耐热性、耐腐蚀性和非磁稳定性的目的^[9]。由于化学沉积 Ni-Cu-P 合金镀层较单一的 Ni-P 合金,具有较好的导电性和极低的剩磁性能、较高的热稳定性和耐腐蚀性^[10~12],在许多技术领域中有较好的应用前景。Ni-Cu-P 合金涂层主要用于制造薄膜电阻,如可以用于印刷电路及空间望远镜电子元件的外罩。同时,由于其耐腐蚀性好,毒性也很小,有时甚至可以用作厨房用具。Ni-Cu-P 合金涂层在热处理前后都具有非磁性,因此可以作为硬盘的底镀层。化学镀合金镀层的成分、组织结构及性能受化学镀液成分及沉积条件控制^[13~14]。

本文在低碳钢表面化学沉积镍铜磷三元合金的同时,分析了化学沉积 Ni-Cu-P 合金镀层组织结构,系统地研究了不同的沉积液组成和操作条件对沉积速率和显微硬度的影响。

2 实验

2.1 实验设备

CKC11R02 型控温水浴锅; TG328B 电子分析天平; 用 D/max-γB 型 X 射线衍射仪和 X-650 型扫描电子显微镜。

2.2 试样制备

在低碳钢(15×40×2mm)表面化学沉积 Ni-Cu-P 三元合金涂层,其工艺流程如图 1 所示。

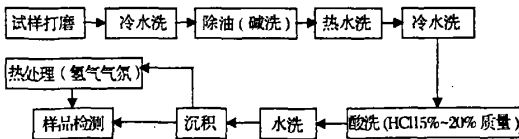


图 1 化学沉积 Ni-Cu-P 三元合金流程图

Fig. 1 Flow process diagram of electroless Ni-Cu-P ternary alloy

3 结果与讨论

3.1 化学沉积 Ni-Cu-P 三元合金的沉积特性

3.1.1 硫酸铜含量对沉积速率的影响

镍和铜具有不同的氧化还原性,因此硫酸铜的加入会影响镀层的沉积速率。由于铜的氧化性比镍、磷强,从而在沉积过程中会优先析出。从图 2 可以看出,镀层沉积速率随硫酸铜含量的增加先增加后降低。这是因为在其他条件不变的情况下,随着硫酸铜浓度的增加,镀液总的氧化还原电位提高,故

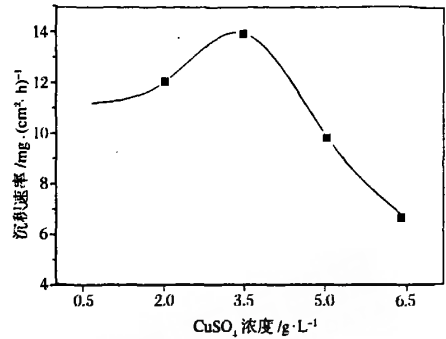


图 2 硫酸铜浓度对沉积速率的影响

Fig. 2 Influence of cupric sulfate concentration on deposition rate

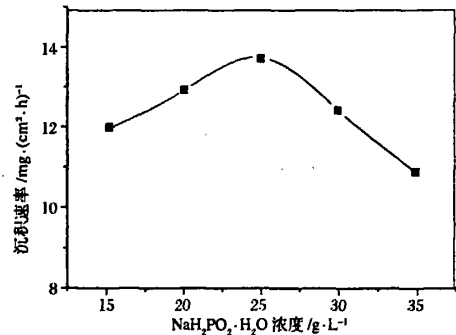


图 3 次亚磷酸钠浓度对沉积速率的影响

Fig. 3 Influence of hypophosphite concentration on deposition rate

沉积速率增大。但当铜离子的含量超过 3.5g/L 时,沉积速率下降,这是由于金属铜对次磷酸根离子脱氢缺乏催化活性,当镀液中硫酸铜的浓度增加时,镀件表面铜的沉积数量将增加,这就增加了镀层表面非催化活性部分的比例,能够被表面吸附且能够脱氢的次磷酸根离子减少,使得沉积速率下降。

3.1.3 还原剂含量对沉积速率的影响

次亚磷酸钠是整个化学反应过程的还原剂,是自催化氧化还原反应的驱动力。从图 3 可以看出,随着次亚磷酸钠浓度的增加,沉积速率变大,这是由于随次亚磷酸根离子浓度的增加,次亚磷酸根氧化电位得到提高,从而使氧化还原反应过程的总电位也得到提高,使得反应自由能大幅度降低,增强了次亚磷酸盐的还原能力,从而沉积速率变大。但是,当次亚磷酸钠的浓度超过 25g/L 后,沉积速率开始减小,这是因为当沉积反应进行后,试样表面的液层由于存在浓度梯度将产生扩散,浓度梯度越大,扩散越快,随次亚磷酸钠浓度的增加,次亚磷酸根离子补给速度加快,导致反应加快,但是沉积液中的镍、铜离

子浓度不变,从而使镍铜离子在试样表面液层中的浓度更加贫乏,使镍铜离子放电的超电位增加,当镍铜离子放电超电位增加速率与次亚磷酸根氧化电位增加速度相当时,总的氧化还原电位便停止增加,从而出现最高沉积速率,若次亚磷酸钠浓度再增加,总的氧化还原电位将降低,从而导致沉积速率降低。

3.1.4 pH对沉积速率的影响

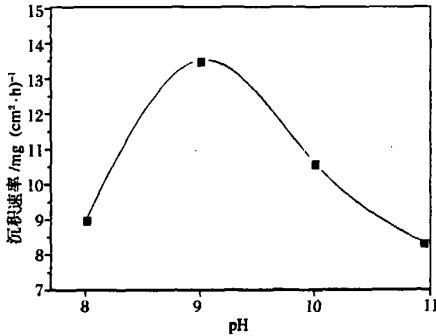


图4 pH值对沉积速率的影响

Fig. 4 Influence of pH on deposition rate

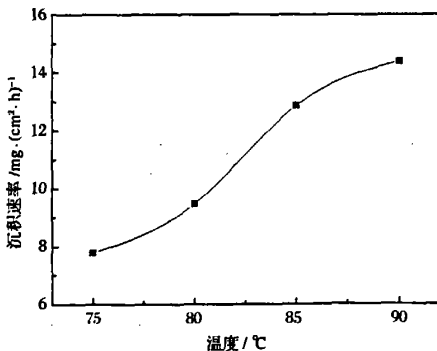
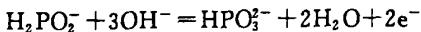


图5 温度对沉积速率的影响

Fig. 5 Influence of temperature on deposition rate

由图4可以看出,沉积速率随PH的增加先增后减。由于在碱性溶液中, H_2PO_2^- 的氧化反应(为决定速度步骤)为:



pH值增加,使得次亚磷酸钠还原能力增强,使铜镍电极电位更为相近,有利于加快铜、镍的共沉积,从而提高了其共轭反应,即铜、镍离子的还原速率。当pH值超过9后,沉积速率随pH提高反而降低,这是由于当pH值太高时,镀液分解,镍、铜离子不完全在试样表面还原析出,而是在沉积液中无选择性的还原沉淀,从而降低沉积速率。

3.1.5 温度对沉积速率的影响

由图5可以看出随着温度的升高,沉积速率加快,但是当温度过高时,镀液有大块的还原镍铜金属

泛起,镀液出现浑浊现象,表明镀液出现了分解,且镀层与基体结合力较差,易剥落,镀层组织不均匀。因此温度不宜过高。

3.2 化学沉积 Ni-Cu-P 三元合金显微硬度

图6分别是镀液成分及操作条件对Ni-Cu-P三元合金沉积层显微硬度的影响图。图a表明,随着镀液中硫酸铜的增加,沉积层的显微硬度先增加后减小。这是由于涂层硬度与硫酸铜浓度密切相关,铜沉积以后,一是会起到细化晶粒的作用,另外从涂层结构分析表明,铜能促进磷与镍形成一种新的亚稳中间相 Ni_5P_2 ,该相起沉淀强化作用。因此随着硫酸铜浓度增加,涂层铜含量增加,Ni-Cu-P合金涂层向亚稳中间相 Ni_5P_2 转变,涂层硬度提高。但是,由于铜和镍具有不同的氧化还原性,当硫酸铜的浓度超过3.5g/L时,铜比镍先析出,铜会优先沉积在沉积件表面,沉积层中Ni/Cu比降低。并且铜沉积在工件表面后,改变了工件的表面性能,使其显微硬度降低。图b表明,涂层硬度随温度升高而提高。一方面温度升高有利于铜离子的还原,另一方面铜离子的还原对镍离子还原产生阻滞作用,使镍离子的还原减慢。根据合金沉积的诱导共析理论,镍沉积的减慢同样影响到磷沉积的减慢,使沉积层中镍、磷含量呈下降趋势,从而使沉积层硬度提高。一般来说,当镀液温度过高后,导致镀液分解加快,沉积层与基体结合力较差,易剥落,涂层组织不均匀,有麻点和针点的缺陷,因此温度不宜过高,应控制在90~95℃左右为宜。次亚磷酸钠是整个化学反应过程的还原剂,从图c可以看出,涂层厚度随次亚磷酸钠浓度增加而增加。但当次亚磷酸钠浓度较高时,涂层硬度下降,这是由于过量的次亚磷酸钠使沉积液分解,从而破坏沉积层的性能,降低显微硬度。从图d可以看出,当pH值升高时,沉积层硬度提高。按照“原子氢态理论”,提高pH值有利于降低涂层中磷含量。同时,pH值升高使铜镍电极电位更为相近,有利于加快铜镍的共沉积使铜含量相对提高。当pH值超过9时,沉积液不稳定,产生分解,所以沉积层的硬度急剧下降。

3.3 化学沉积 Ni-Cu-P 三元合金镀层结构

图7分别是Ni-Cu-P三元合金在400℃热处理前后的XRD图。当采用X射线衍射研究镀层的晶型结构时,对于晶体可得到一系列的分峰,而对于非晶只能得到单个的宽峰。从图7a可以看出,镀态下镍的衍射峰是很宽的馒头峰,该衍射峰向两侧逐渐漫射开,表明镍是以非晶态形式存在^[15]。在沉积

层中还出现了铜的衍射峰, 证明在化学沉积过程中铜和镍共同在试样表面还原析出。经 400℃ 在氢气保护气氛中热处理 1h 后, Ni-Cu-P 三元合金沉积层的 X 衍射图中有 Ni₃P、Ni₅P₂ 和 Cu₃P 的峰出现, 原来非晶态的馒头峰消失, 取代的是尖锐的 Ni₃P 和 Ni₅P₂ 峰, 这是由于经过 400℃ 热处理 1h 后, 沉积层

中的镍和铜与磷反应形成第二相物质 Ni₃P、Ni₅P₂ 和 Cu₃P, 并且沉积液中随着硫酸铜含量的增加, Ni-Cu-P 三元合金沉积层中 Cu₃P 增多, 由图 7b 可以看出沉积液中随着硫酸铜含量的增加, XRD 中 Cu₃P 的衍射峰越强。

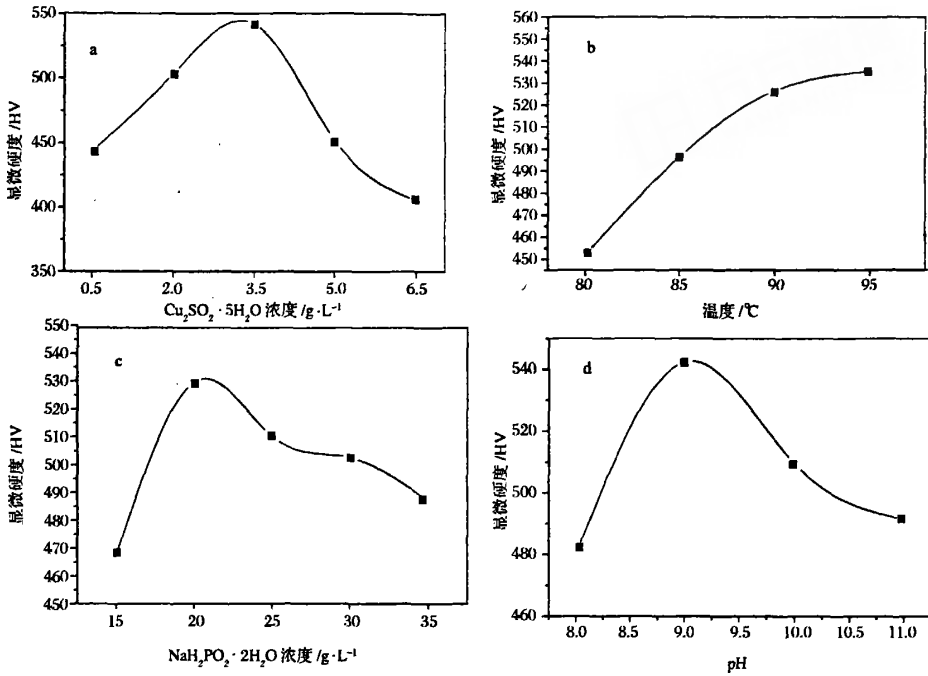


图 6 沉积液组成及操作条件对沉积层硬度影响

a) CuSO₄ 浓度对硬度影响; b) 温度对硬度影响; c) NaH₂PO₂ 浓度对硬度影响; d) pH 值对硬度影响

Fig. 6 Effects of bath composition and operating condition on the microhardness

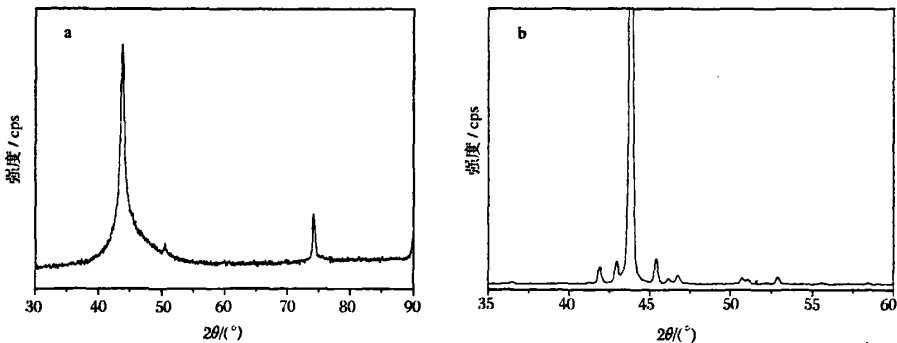


图 7 Ni-Cu-P 三元合金沉积层 XRD 图

a) 镀态; b) 400℃ 热处理后

Fig. 7 XRD patterns of Ni-Cu-P deposits

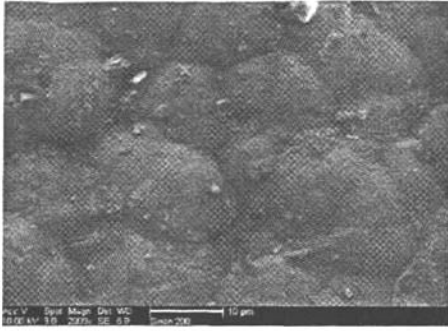


图8 Ni-Cu-P 镀层 SEM 形貌

Fig. 8 SEM photo of Ni-Cu-P deposits

最佳工艺所制备的 Ni-Cu-P 三元合金镀层表面形貌如图 8 所示。从图中可以看出,镀层基本是以包状组织为主,由于铜的存在组织更致密,包状组织细化。同时可以看到在表面上许多细小的颗粒,它们可能是镀层的新的生长中心,由于这些生长中心突出于表面,电镜观察时表现为小颗粒。

4 结论

(1)通过正交实验得出化学沉积 Ni-Cu-P 三元合金的最佳工艺为:硫酸镍 30g/L,硫酸铜 3.5g/L,次亚磷酸钠 15g/L, pH=9, 温度 95℃。

(2)经 XRD 分析,样品热处理前沉积层为非晶态,400℃热处理后沉积层晶化,出现 Ni_3P 、 Ni_5P_2 和 Cu_3P 增强相。

(3)化学沉积 Ni-Cu-P 三元合金沉积层的沉积速率和显微硬度随着硫酸铜、次亚磷酸钠、及 pH 值的增加先增后减,随温度的升高而增加。

参考文献:

- [1] 周爱生,等.化学镀 Ni-P 合金镀层的耐蚀性试验[J]. 山东电力技术,2001,(3),6.
- [2] 钟惠妹,等.超声化学镀 Ni-Cu-P 合金[J]. 电镀与涂饰,2005,24(6):8.
- [3] Chang Ying-Chan, et al. Fabrication and crystallization behaviors of sputtered Ni-Cu-P films on tool steel[J]. Surface and Coating Technology, 2001,139: 233.
- [4] 王 霞,等.化学镀 Ni-P 镀层的应用现状[J]. 西部探矿工程,2006,2006 年增刊:135.
- [5] 王 霞,等.化学镀 Ni-P 合金耐蚀性能优化的研究方向[J]. 表面技术,2006,35(4):9.
- [6] 刘 曦,等.化学镀 Ni-P 合金在电子工业中的应用[J]. 电镀与精饰,2006,28(1):30.
- [7] 叶桐青,等.化学镀 Ni-Cu-P 合金工艺研究[J]. 腐蚀与防护,2000,21(3):126.
- [8] 于会生,等. Ni-Cu-P 合金化学镀层制备及组织结构的研究[J]. 功能材料与器件学报,2001,7(2):192.
- [9] 刘 波,等.化学镀 Ni-Cu-P 镀液组成研究[J]. 中国表面工程,2004,17(6):36.
- [10] Liu Y, et al. Study of electroless Ni-Cu-P coatings and their anti-corrosion properties[J]. Applied Surface Science, 2004,228: 57.
- [11] Ashassi-Sorkhabi H, Dolati H, et al. [J]. Applied Surface Science, 2002,185:155.
- [12] 徐瑞东,等.化学镀 Ni-Cu-P 合金工艺及性能研究[J]. 表面技术,2004,33(1):45.
- [13] Mallory G O, et al. Electroless Plating Fundamentals and Applications [M]. Orlando, FL: AESF Press,1990.
- [14] Awrilo G G. Chemical (Electroless) Nickel-Plating [M]. Great Britain: Portcullis Press Ltd,1979.
- [15] 梁 平,等. Ni-P 化学镀层正交实验设计及形貌结构分析[J]. 电镀与涂饰,2005,24(11):15.

收稿日期:2007-05-21

(上接第 19 页)

- [5] Yanfeng Han, et al. [J]. Composites Part A: Applied Science and Manufacturing, 2002,33(3): 439.
- [6] Lim C S, et al. [J]. Journal of Materials Processing Technology, 1997, 67(1-3):13.
- [7] 何玉松,等. [J]. 中国有色金属学报, 2007,17(9): 1516.
- [8] Nakornriab Nicom, et al. [J]. Materials Science and Engineering A, 2006,441(1-2):97.
- [9] Johnson R N. ElectroSpark Deposition: Principles and Applications[A]. 2002 Society of Vacuum Coaters Technical Conference Proceedings[C]. Lack Buena Viista, FL, 2002:87-92.
- [10] XIE Yu-jiang, et al. [J]. Surface and Coatings Technology, 2006,201(3-4):691.
- [11] LIU Dongyan, et al. [J]. Materials Letters, 2007,61(1):165.
- [12] Frangini S, et al. [J]. Surface and Coatings Tecnology, 2004,

184(1):31.

- [13] Wang R J, et al. [J]. Applied Surface Science, 2004,228(1-4):405.
- [14] Frangini S, et al. [J]. Surface and Coatings Technology, 2002, 149(2-3):279.
- [15] Hyoung Seop Kim[J]. Materials Science and Engineering A, 1998,251(1-2):100.
- [16] Lavernia E J, et al. [J]. International Materials Reviews. 1992,37(1):1.
- [17] Swartzendruber L J, et al, Binary Alloy Phase Diagrams[M]. ASM, New York, 1990, 165.
- [18] 魏建锋,等[J]. 稀有金属材料与工程,1994,23(3): 17.

收稿日期:2007-12-21