

文章编号: 1004 - 0609(2004)01 - 0064 - 05

纳米氧化铝粒子对化学镀镍-磷合金晶化行为的影响^①

高加强, 刘 磊, 沈 彬, 朱建华, 胡文彬, 丁文江
(上海交通大学 金属基复合材料国家重点实验室, 上海 200030)

摘 要: 通过化学复合镀制备纳米氧化铝粒子增强镍-磷合金复合镀层, 并对所得表面纳米复合材料进行透射电镜显微分析(TEM)、扫描电镜显微分析(SEM)、X 射线衍射分析(XRD)、能谱成分分析(EADX)和示差扫描量热分析(DSC)。结果表明: 纳米粒子在复合镀层中含量较高且分布均匀; 所得镀层是中磷非晶态。纳米粒子使得复合镀层晶化温度降低, 显微硬度值比镍-磷合金镀层明显提高。在一定条件下热处理, 复合镀层晶化, 硬度值大幅提高。

关键词: 化学复合镀; 纳米氧化铝粒子; 晶化; 显微硬度

中图分类号: TQ153.2

文献标识码: A

Crystallization behavior of Al₂O₃ nano-composite coatings prepared by electroless plating

GAO Jia-qiang, LIU Lei, SHEN Bin, ZHU Jian-hua, HU Wen-bin, DING Wen-jiang
(State Key Laboratory of Metal Matrix Composites,
Shanghai Jiaotong University, Shanghai 200030, China)

Abstract: Nano-particle reinforced Ni-P matrix composites were prepared by electroless plating. It's shown that Al₂O₃ nano-particles co-deposit evenly in layers according to the results of TEM. Al₂O₃ nano-particles cause the crystallization temperature of the composites to drop, and Ni₃P precipitate after heat-treatment at 230 °C for 24h in Ni-P-Al₂O₃ coating. The microhardness of the layers increase greatly due to nano-particles, and the microhardness of Ni-P-Al₂O₃ coating is HV1193 after heat-treatment at 400 °C for an hour.

Key words: electroless composite plating; Al₂O₃ nano-particles; crystallization; microhardness

化学镀镍合金镀层含有非晶态组织, 处于热力学亚稳态。化学镀镍-磷合金 130 °C 左右开始发生结构弛豫^[1], 260~ 330 °C 析出晶体镍(低磷合金)或金属间化合物 Ni₃P(高磷合金)^[1, 2]; 在 330 °C 以上温度加热, Ni₃P 析出增多、镍晶体长大; 350~ 400 °C 热处理镀层固溶体分解产生 Ni₃P 和镍晶体^[3, 4], 亚稳相向 Ni₃P 转化^[5]; 继续升温至 800 °C, 合金晶化完成, 得到稳定的 Ni₃P 与 Ni 混合物^[5-7]。为了提高镀层显微硬度和耐磨性, 一般需要对镀层进行热处理使之晶化。

在化学镀溶液中添加不同粒子可以获得耐磨性能良好的复合镀层^[8-10], 比如添加碳化硅、氧化铝等粒子可以制备耐磨镀层^[11-13], 添加 PTFE、硫化钼等粒子可以得到自润滑减磨镀层^[14, 15]。由于纳米粒子粒径小、比表面积大, 在镀液中容易分散、悬浮, 采用纳米粒子化学复合镀制备纳米复合材料可以进一步提高镀层硬度, 并有望改变镀层的晶化行为。但这方面的研究尚不多见^[16, 17], 本文作者在化学镀镍-磷复合镀溶液中添加纳米氧化铝粒子制备了表面纳米复合镀层, 并对所得镀层的组织结

① 基金项目: 上海市科技发展基金资助项目(0159nm007)

收稿日期: 2003 - 03 - 25; 修订日期: 2003 - 08 - 27

作者简介: 高加强(1977 -), 男, 博士研究生。

通讯作者: 高加强, 上海交通大学复合材料研究所; 电话: 021 - 62933585; E-mail: jd-gjq@sjtu.edu.cn

构、晶化行为及其显微硬度进行了初步研究。

1 实验

1.1 化学复合镀工艺流程

采用某化学镀镍溶液进行试验^[18], 其中镀液组成及操作条件如表 1 所示。

表 1 化学复合镀液主要组分和工艺参数

Table 1 Main composition and operating parameters of EN composite plating

$\rho(\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}) /$ ($\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$)	$\rho(\text{NaH}_2\text{PO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}) /$ ($\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$)	$\rho(\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3) /$ ($\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$)
20	25	5~15
$\rho(\text{CH}_3\text{CHOHCOOH}(88\%)) /$ ($\text{mL} \cdot \text{L}^{-1}$)	Temperature/ $^{\circ}\text{C}$	pH
3.3	90 \pm 1	4.3~4.8

配制镀液 1000mL 于烧杯中, 溶解顺序是: 主盐 \rightarrow 络合剂 \rightarrow 缓冲剂 \rightarrow 促进剂 \rightarrow 稳定剂等添加剂 \rightarrow 还原剂 \rightarrow 调整 pH 值的碱(先用 NaOH 稀溶液粗调, 后用氨水溶液精确调整至所要求的 pH 值)。最后加入一定质量的纳米氧化铝粒子。

采用低碳钢做试样, 其尺寸为: 65mm \times 40mm \times 1.2mm。每个周期采用 3 片进行试验。另外还采用了铜箔和铝箔进行了试验, 除进行不同的预处理外, 工艺过程基本相同。

实验流程为: 试样打磨 \rightarrow 称量质量 \rightarrow 除油 \rightarrow 酸洗活化 \rightarrow 施镀 \rightarrow 称质量保存(每步骤之间均用去离子水清洗, 称量前晾干)。采用空气搅拌, 并在施镀过程对镀液进行必要的补充, 并调整镀液 pH 值维持在一定范围内。

1.2 主要实验仪器和设备

采用附有空气搅拌装置的化学复合镀设备制备复合镀层; 用配备能谱(EDS)分析仪的 S520 型扫描电子显微镜(SEM)测定镀层成分; 采用透射电子显微镜(TEM)和高分辨扫描探针显微镜(SPM)观察纳米粒子在化学镀层中的分布; 采用 D/Max γ B 型 X 射线衍射仪(XRD, $\text{CuK}\alpha$ 靶), 管电压和管电流分别为 40kV 和 60mA 研究纳米复合镀层的结构; 采用 Perkin Elmer DSC-7 测取镀层晶化温度及 Fischer 显微硬度仪测量镀层硬度。

2 结果与讨论

2.1 化学复合镀制备纳米复合材料

用常规的物理冶金方法制备复合材料较难使纳米粒子在复合材料中均匀分布, 且难以保证纳米粒子有一定的含量。但纳米粒子具有表面效应, 在很小的外力作用下, 即可使得纳米微粒在镀液中悬浮。通过在化学复合镀液中添加适量的表面活性剂, 采用适当功率的空气搅拌, 可使纳米氧化铝粒子在镀液中充分悬浮, 从而为制备均匀的纳米粒子增强金属基复合材料提供条件。

进行适当的前处理工艺可以在碳钢、其他金属或非金属等各种基体上制得外观较好的复合镀层; 在化学复合镀液中加入氧化铝纳米粒子, 成功地制备了粒子增强表面纳米复合材料。所得镀层表面平整, 比微米级粒子化学复合镀所得镀层相对光亮。图 1 所示为 Ni-P-Al₂O₃ 纳米复合镀层的表面形貌, 可见镀层在镀态下是由胞状组织构成的。复合镀层与基底结合良好, 对试样弯折 180 $^{\circ}$ 镀层也不会剥落。

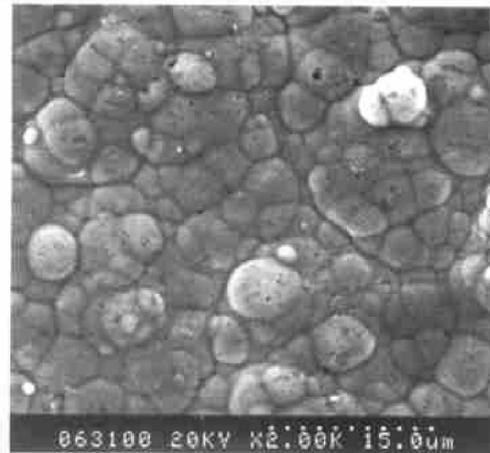


图 1 纳米复合镀层表面形貌

Fig. 1 SEM morphology of Ni-P-Al₂O₃ composite coating

2.2 化学复合镀层的组织结构

采用透射电镜观察纳米粒子在复合镀层中的分布。图 2 所示为纳米氧化铝复合镀层的透射电镜显微(TEM)分析结果。微粒粒径估算为几十个纳米, 与实际情况相吻合。图 2 右下角是复合镀层选区衍射图, 衍射花样有晕环存在, 说明纳米粒子的加入并未改变镀层镀态下的非晶态特征。从图中可以看出, 复合镀层中纳米粒子并未出现明显的团聚现象, 基本上呈均匀分布状态, 说明采用合适功率的

空气搅拌可以使镀液中纳米粒子有效地分散。

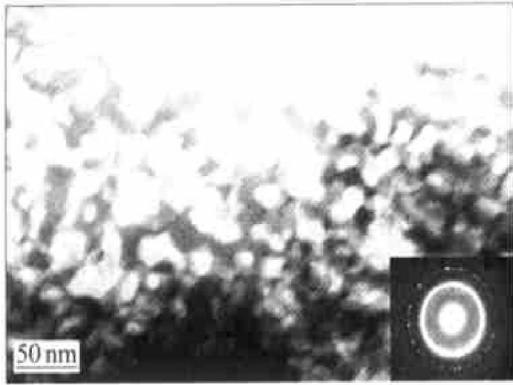


图2 纳米氧化铝复合镀层透射电镜显微像

Fig. 2 TEM image of Ni-P-Al₂O₃ composite coating

2.3 化学复合镀层的成分

镀层的成分决定镀层的性能，磷含量的高低直接决定镀层是否为非晶态。在化学复合镀液中添加不同浓度的纳米氧化铝粒子，所得镀层中的磷含量也将发生变化。采用EDAX分析所得纳米复合镀层的主要成分见表2。可见不加粒子时得到的是化学镀中的磷合金，加入粒子后镀层磷含量略有降低。从表2还可以看出，复合镀层中纳米氧化铝粒子含量较高，并且在一定范围内，镀液中粒子浓度越高镀层中粒子含量越高，质量分数最高可达11.89%。

表2 纳米氧化铝复合镀层的成分与镍-磷合金的比较

Table 2 Composition of Ni-P-Al₂O₃ layers with different concent(mass fraction, %)

$\rho(\text{Al}_2\text{O}_3)/$ ($\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$)	Al_2O_3	P	Ni
5	4.14	6.78	89.08
10	11.89	7.75	80.36
0(Ni-P)	0	8.12	91.88

2.4 化学复合镀层的晶化

加入纳米粒子降低化学镀镍合金镀层晶化温度效果明显，所得表面纳米复合材料晶化温度比同样条件下得到的化学镀镍合金晶化温度有大幅降低。对纳米氧化铝表面复合材料进行示差扫描量热分析，并与相同条件下得到的镍-磷合金相比较，放热峰峰值温度示于图3。在20, 10, 5 °C/min 3种升温速度下，复合镀层相对同样条件下制备的镍-磷合金镀层峰值温度明显减小，说明纳米粒子使得化学镀镍-磷合金的晶化温度降低。

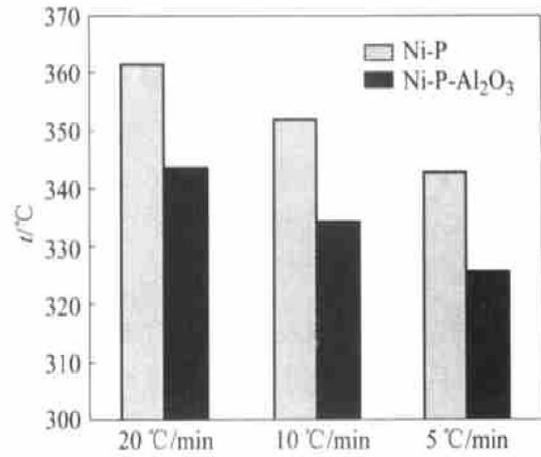


图3 不同升温速度下镀层的放热峰值温度

Fig. 3 DSC peak temperature of Ni-P-Al₂O₃ and Ni-P coating

降低化学镀镍-磷合金晶化温度意义重大，因为这可以降低热处理温度，减少热处理时间，简化工艺、节约成本；另一方面，实际生产中化学镀镍合金的热处理温度在250 °C以上，热处理过程中镀层表面会发生氧化变色，如果没有保护气氛，热处理后需对表面进行去氧化处理，降低晶化温度可有效避免镀层表面氧化变色，同时可以防止精密零件的后热处理过程中的变形及热应力。

复合镀层经过不同热处理工艺后的X射线衍射谱见图4。可见纳米复合镀层在镀态下为非晶态，在低于200 °C温度时，热处理镀层结构没有发生变化，于200 °C热处理24h后镀层谱仍为馒头峰。随着热处理温度升高，镀层发生晶化。在同样条件下(230 °C, 24h)热处理，加入纳米粒子的复合镀层

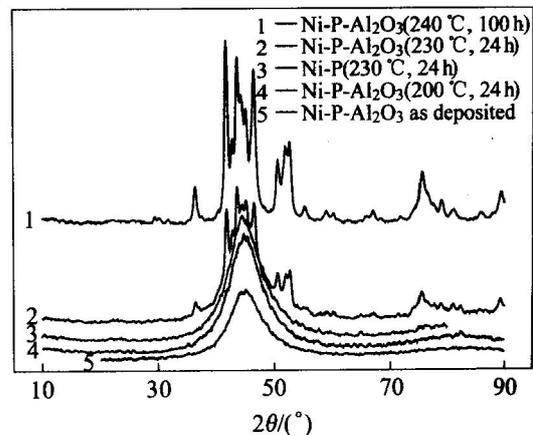


图4 不同热处理工艺后Ni-P-Al₂O₃复合镀层的X射线衍射谱

Fig. 4 XRD patterns of electroless plating Ni-P-Al₂O₃ coating after different heat treatments

X 射线衍射谱上存在衍射峰, 即晶体结构发生变化, 开始晶化; 而相同条件下得到的镍-磷合金并未发生晶化。热处理温度继续提高, 复合镀层进一步晶化, 析出更多的 Ni_3P 相。故加入纳米粒子后可降低晶化温度。

2.5 化学复合镀层的显微硬度

显微硬度是化学镀镍的重要性能, 复合镀层镀态显微硬度试验数据列于表 3。可见纳米粒子对合金镀层有增强作用, 复合镀层硬度值比镍-磷合金镀层高, 提高幅度达 14%~28%。并且随着纳米粒子加入量的增加, 显微硬度随之上升。

复合镀层经热处理后, 析出 Ni_3P 化合物相, 对镀层起沉淀强化作用而使硬度提高^[10]。随着温度升高, 化学镀镍-磷固溶体中 Ni_3P 析出相不断增多, 镀层显微硬度不断提高。再加上粒子对镀层的弥散强化, 使得复合镀层硬度比镍-磷合金镀层还要高。纳米氧化铝复合镀层热处理后镀层的硬度如表 3 所示。于 200℃以下温度热处理后, 镀层硬度几乎没有变化; 经 230℃保温 24h 热处理后, 复合镀层晶化硬度提高到 HV882, 而相同条件下热处理的化学镀镍-磷合金的硬度只有 HV657。温度越高, 镀层晶化越充分, 硬度提高也越大。复合镀层在 400℃热处理 1h 可以充分晶化, 硬度达到最大值 HV 1193。

表 3 不同热处理工艺后 $\text{Ni-P-Al}_2\text{O}_3$

复合镀层与化学镀 Ni-P 合金的显微硬度比较

Table 3 Microhardness of $\text{Ni-P-Al}_2\text{O}_3$ composite coating after different heat treatments

$\rho(\text{Al}_2\text{O}_3)/(\text{g}\cdot\text{L}^{-1})$	Heat treatment	Microhardness(HV)
0(Ni-P)	RT	509
5	RT	578
10	RT	593
10	200℃, 24h	594
0	230℃, 24h	657
10	230℃, 24h	882
10	250℃, 24h	908
10	400℃, 1h	1193

RT—room temperature.

3 结论

1) 采用化学复合镀的方法可以有效地对纳米粒子进行分散, 在多种基体上制备表面纳米复合材

料。实验所用的配方及工艺可行, 实现了 Ni-P 合金与 Al_2O_3 纳米粒子的共沉积, $\text{Ni-P-Al}_2\text{O}_3$ 复合镀层中纳米粒子含量达到 11.89%。

2) 所得化学复合镀层在镀态下是中磷非晶态, 加入纳米粒子后, 复合镀层的活化能变化不大, 但晶化温度比同样条件下得到的镍-磷合金明显降低。化学镀 $\text{Ni-P-Al}_2\text{O}_3$ 纳米复合镀层在 230℃保温 24h 热处理后发生晶化, 析出 Ni_3P 相。

3) 纳米氧化铝粒子的加入量增加, 镀层显微硬度随之增加, 与同样条件下得到的镍-磷合金相比, 提高幅度达 14%~28%。经 400℃保温 1h 热处理后, $\text{Ni-P-Al}_2\text{O}_3$ 复合镀层显微硬度高达 HV 1193。

REFERENCES

- [1] Hentschel T H, Isheim D, Kirchheim R, et al. Nanocrystalline $\text{Ni}_3.6\text{at}\% \text{P}$ and its transformation sequence studied by atom-probe field-ion microscopy [J]. *Acta Materialia*, 2000, 48(4): 933-941.
- [2] Apachitei I, Duszczyc J, Katgerman L, et al. Electroless Ni-P composite coatings: the effect of heat treatment on the microhardness of substrate and coating [J]. *Scripta Materialia*, 1998, 38(9): 1347-1353.
- [3] LI He-xing, CHEN Hai-ying, DONG Shu-zhong, et al. Study on the crystallization process of Ni-P amorphous alloy [J]. *Applied Surface Science*, 1998, 125(1): 115-119.
- [4] LI He-xing, WANG Wei-jiang, CHEN Hai-ying, et al. Surface morphology and electronic state characterization of Ni-P amorphous alloy films [J]. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 2001, 281(1-3): 31-38.
- [5] Keong K G, Sha W, Malinov S. Crystallisation kinetics and phase transformation behaviour of electroless nickel-phosphorus deposits with high phosphorus content [J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2002, 334(1-2): 192-199.
- [6] Duncan R N. The metallurgical structure of electroless nickel deposits: effect on coating properties [J]. *Plating and Surface Finishing*, 1996, 83(11): 65-69.
- [7] Parker K. Electroless nickel: state of the art [J]. *Plating and Surface Finishing*, 1992, 79(3): 29-33.
- [8] 郭鹤桐, 张三元. 复合镀层 [M]. 天津: 天津大学出版社, 1991. 64-68.
- [9] GUO He-tong, ZHANG San-yuan. *Composite Coating* [M]. Tianjin: Tianjin University Press, 1991. 64-68.
- [9] Metzger M, Florian T. The deposition of dispersion hardened coatings by means of electroless nickel [J].

- Transactions of the Institute of Metal Finishing, 1976, 54: 174 - 177.
- [10] Mallory G O, Hajdu J R. Electroless Plating [M]. Florida: AESF, 1990. 269 - 276.
- [11] Kalantary M R, Holbrook K A, Wells P B. Optimisation of a bath for electroless plating and its use for the production of nickel-phosphorus-silicon carbide coatings [J]. Transactions of the Institute of Metal Finishing, 1993, 71(2): 55 - 61.
- [12] Sheela G, Pushpavanam M. Diamond-dispersed electroless nickel coatings [J]. Metal Finishing, 2002, 100 (1): 45 - 47.
- [13] Hamid Z A, ElAdly R A. Mechanism of nickel-phosphorus-aluminum oxide composite coatings by electroless process [J]. Plating and Surface Finishing, 1999, 86 (5): 136 - 138.
- [14] Tulsi S S. Electroless nickel-PTFE composite coatings [J]. Transactions of the Institute of Metal Finishing, 1983, 61(4): 147 - 149.
- [15] Moonir-Vaghefi S M, Saatchi A, Hedjazi J. Tribological behaviour of electroless Ni-P-MoS₂ composite coatings [J]. Z Metallkd, 1997, 88(6): 498 - 501.
- [16] XIANG Ying-wei, ZHANG Jin-yuan, JIN Cheng-hai. Study of electroless Ni-P-nanometer diamond composite coatings [J]. Plating and Surface Finishing, 2001, 88 (2): 64 - 67.
- [17] PAN Tao, MA Mei-hua, XIN Fei-bo, et al. XPS and AES investigation of nanometer composite coatings of Ni-P-ZnX on steel surface (ZnX = ZnSnO₃, Zn(PO₄)₂, ZnSiO₃) [J]. Applied Surface Science, 2001, 181: 191 - 195.
- [18] 高加强, 胡文彬, 杨光, 等. 化学镀镍-磷液的周期循环研究 [J]. 电镀与环保, 2002, 22(3): 8 - 10.
- GAO Jia-qiang, HU Wen-bin, Yang Guang, et al. A cyclical research on an electroless bath [J]. Electroplating and Pollution Control, 2002, 22(3): 8 - 10.

(编辑 陈爱华)