

文章编号: 1004- 0609(2000) 01- 0081- 04

化学镀 Ni-Co-P 合金的初期沉积行为^①

孙宏飞¹, 吴宜勇¹, 邵 歙², 徐庆莘²

(1. 哈尔滨工业大学 材料科学与工程学院, 哈尔滨 150001; 2. 山东科技大学 表面工程研究所, 泰安 271019)

摘 要: 用特殊制样手段在 TEM 上直接观察镍钴磷合金化学沉积的初期形貌。结果表明, 化学沉积的初期沉积过程具有明显的择优倾向和不均匀性。原子并非以单个原子的形式沉积于基体表面, 而是还原后的原子在固-液界面处首先形成原子团, 然后在基体表面的高能量区域优先沉积。随着时间的延长, 沉积晶粒的长大倾向并不明显, 而是以沉积颗粒逐步链状联结的方式扩展, 直至覆盖整个基体表面。

关键词: 化学镀; 初期沉积; 镍钴磷合金

中图分类号: TQ153.12

文献标识码: A

关于化学镀反应机理, 尽管已提出了许多理论, 如原子氢态理论、氢化物理论、电化学理论及镍的水合物理论等等, 但至今尚无统一认识^[1~6]。目前, 较为众人所接受的是自催化理论, 因为该理论能够比较完整地解释化学镀 Ni-P 的反应过程。对于反应初期的沉积过程, 目前主要集中在原子析出反应机理及先析相的问题, 如有人提出 P 只有在 Ni 的诱导下才能以 Ni-P 合金的形式析出, 而且 Ni-P 合金的沉积电位较 Ni 的沉积电位为正; Ni-P 合金的诱导共析是由于 Ni 原子和 P 原子的相互作用催化了 P 与 Ni 的共析等^[7]。这些研究大多是从化学和电化学的角度进行探讨, 而从材料学的角度去研究化学镀的初期沉积特征则很少。由于试验方法复杂、直接观察困难而使研究资料甚少。本文研究化学沉积合金的初期沉积行为, 这对了解镀层的表面特性及其与基体的界面结合特征, 对提高沉积层的附着强度和镀层质量有着至关重要的实际意义, 并对了解沉积机理有不可或缺的理论意义。

1 试验

1.1 镀液的配制及施镀工艺

硫酸镍 20 g/L, 硫酸钴 20 g/L, 次磷酸二氢钠 20 g/L, 柠檬酸钠 30 g/L, 酒石酸钾钠 170 g/L, 硫酸铵 100 g/L, 添加剂适量, 氨水适量。pH 值 8.5, 温度 90~ 95 ℃。

1.2 测试仪器

采用 HITACHI H800 型透射电子显微镜等。

1.3 试验材料及试样

基体材料为纯镍板和低碳钢板(16Mn), 以观察化学镀 Ni-Co-P 在不同基体上的沉积特性及其差别。试样尺寸取为 $d3$, 并经表面离子减薄处理。

1.4 样品制备方法

采用先离子减薄再施镀的方法, 即先制备 TEM 试样, 得到透射薄区; 然后在镀液中整体(双面)施镀, 施镀时间极短(1~ 60 s), 两相邻试样之间的施镀时间间隔为 1 s。从镀液中取出后, 经清洗干燥后直接在透射电镜下观察, 不再做进一步的减薄。此种方法可排除不利因素的影响, 以保持初期沉积时的真实形貌, 可在最大程度上接近沉积初期的真实状况^[8]。

2 结果与分析

实验结果与经典理论所得的结论不同^[9, 10]。在试样放入镀液的瞬间, 镀液中即发生自催化反应。但从前几秒的试样观察结果可知, 自催化还原反应中还原出来的原子并不是单个直接沉积于基体表面, 而是先在固-液界面处聚集成原子团, 然后再沉积于表面。在开始沉积时(约 8 s), 沉积颗粒并非均匀地分布在基体上, 而是带有一定的选择性。从图 1 及 2 可以明显地看出颗粒首先在晶界及高密度位错处沉积; 由其明暗差别可以清晰地看到成分的不均匀性, 即外缘沉积多、内部沉积少; 各颗粒也并非孢状, 而多少有些类似环状。在晶界处沉积的单个颗粒, 其环状形态更加清晰。测量沉积颗粒的尺

① 收稿日期: 1999- 02- 03; 修订日期: 1999- 07- 10

作者简介: 孙宏飞(1959-), 男, 教授, 博士研究生

寸, 大都在 10^{-7} m (1 000 Å) 量级, 最大的有 3×10^{-7} m (3 000 Å)。

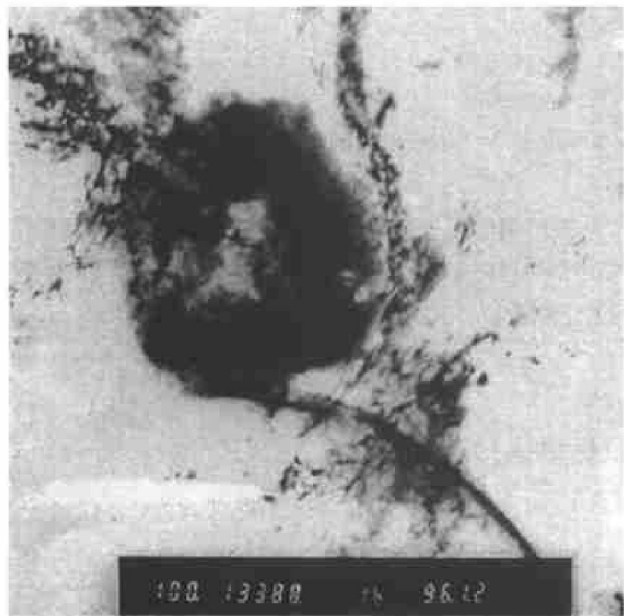


图1 晶界处最初的沉积形貌

Fig. 1 Initial depositing micrograph
at grain boundary
(TEM, 100 000 $\times$, 8 s)

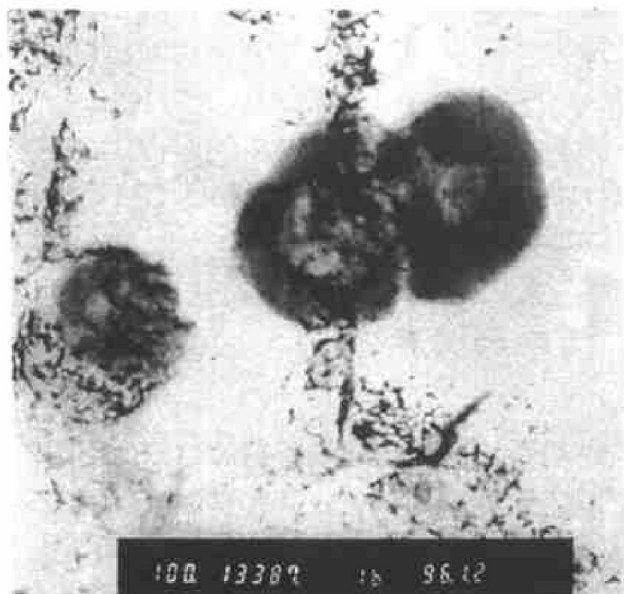


图2 晶界高密度位错处的沉积形貌

Fig. 2 Depositing micrograph at region
of high density dislocations
(TEM, 100 000 $\times$, 10 s)

初期沉积的不均匀性及择优倾向, 主要表现为两个方面: 晶界处的优先沉积和晶粒有利取向处的优先沉积。晶界处的能量较高, 施镀时沉积激活能低, 因而优先沉积; 而当基体取向有利时, 沉积颗粒易于同它产生某种适配关系, 沉积激活能也低,

同样会优先沉积。此外, 由于基体中存在少量杂质, 加上基体中各微区的成分不均匀, 产生不同的相组织, 沉积时形成微电池, 同样会使择优沉积加剧。初期沉积的这种不均匀性也说明基体表面结构差异及界面状态对沉积初期过程有着明显的影响。

随着时间的增加, 沉积颗粒在原有环状颗粒基础上一点点叠加, 逐步连成链, 从而在整体上趋于类孢状(图3, 4)。沉积颗粒相互叠加而逐步向纵深



图3 原子团的链接形貌

Fig. 3 Micrograph of chain-shaped atomic group
(TEM, 800 00 $\times$, 15 s)

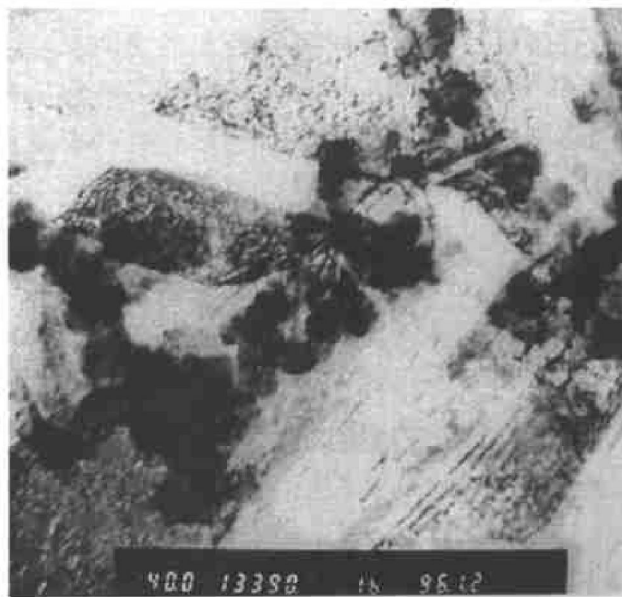


图4 沿晶界的沉积形貌

Fig. 4 Micrograph of atomic group
at grain boundary
(TEM, 400 00 $\times$, 20 s)

及周边区域扩大, 从而连成链状。链状发展到一定阶段便形成大面积沉积, 沉积层已基本覆盖基体。即在初始择优沉积的基础上逐步叠加, 并以链状向外延伸, 渐渐地连成片、形成大面积覆盖。从图 5, 6 可以看到明显的沉积不均匀性。

在沉积开始的瞬间, 沉积只在能量较高、沉积激活能较低的少数位置(晶界、边界及某些特殊的

取向)优先沉积, 随着时间增加, 沉积在原有颗粒的基础上逐步叠加, 并形成链状。其最终的结果表现为链状的延伸和向周围的扩展, 从而逐步连成大面积的区域。在本文的试验条件下, 其沉积生长机制可认为是“原子团环状颗粒择优沉积 $\rightarrow$ 叠加生长 $\rightarrow$ 延伸扩展至大面积区域”的机制。宏观上看到的抱状堆积, 便是上述这种机制的必然结果。从这个角度可以很好地理解镀层的成分不均匀性及厚度波动等问题。它能够较好地解释化学镀中岛状形态、抱状堆积等现象。岛状形态是以上机制在一定时期的产物, 是沉积过程的一个中间时期; 而此机制下的叠加和延伸扩展, 在宏观上看像是抱状堆积。

3 结论

1) 化学镀 Ni-Cr-P 在镍基体上的沉积初期并非单个原子的均匀沉积, 而是聚集成原子团后择优沉积, 表现在晶界、边界及某些特殊取向处的优先沉积。

2) 初期沉积的原子团小颗粒是以环状形态存在, 环状颗粒的尺寸为 10^{-7} m (1000 Å) 量级。

3) 化学沉积层在初始择优沉积的基础上逐步叠加形成链状, 并逐步向周围延伸、扩展, 直至覆盖整个区域。沉积 25 s 后已基本覆盖样品的大部分区域。

4) 化学镀 Ni-Cr-P 合金的沉积生长机制可认为是“原子团环状颗粒择优沉积 $\rightarrow$ 叠加生长 $\rightarrow$ 延伸扩展至大面积区域”的机制。

REFERENCES

- [1] SUN Hong-fei (孙宏飞), *et al.* Electroless Ni-Cr-P alloy plating [J]. *Materials Protection*, 1997, 30(5): 11~13.
- [2] Bindra P and Tweedie J. Mechanisms of Electroless Metal Plating [J]. *J Electrochem Soc*, 1983, 130(3): 1112.
- [3] Severin J W. A Study on Changes in Surface Chemistry during the Initial Stages of Electroless Ni(P) Deposition on Aluminium [J]. *J Electrochem Soc*, 1993, 140(3): 682.
- [4] SUN Hong-fei (孙宏飞), *et al.* Study on the adhesive strength of amorphous nickel-phosphorus alloy plating [J]. *Shandong Science (山东科学)*, 1997, 10(4): 27.
- [5] WANG Ling-ling (王玲玲), *et al.* 化学镀 Fe-Mo-B 合金镀层的非晶形成趋势和热稳定性分析[J]. *The Chir*

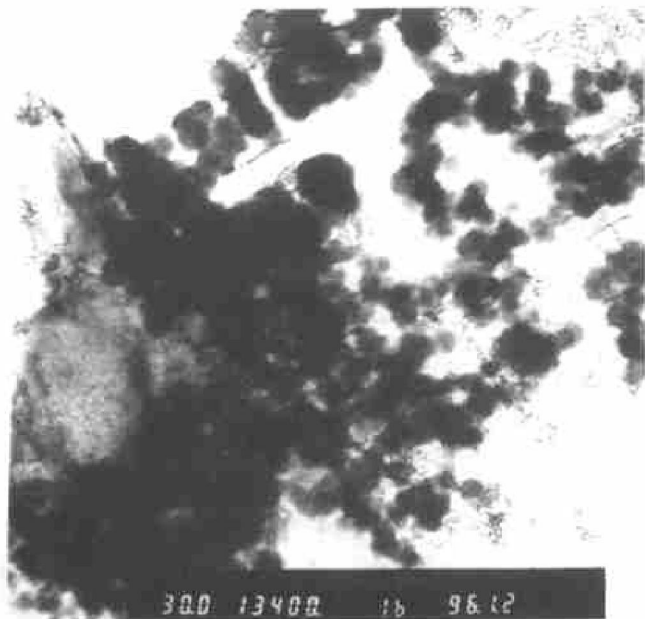


图 5 相连的沉积形貌

Fig. 5 Depositing micrograph of atomic crystal linked together
(TEM, 30000 $\times$, 20 s)

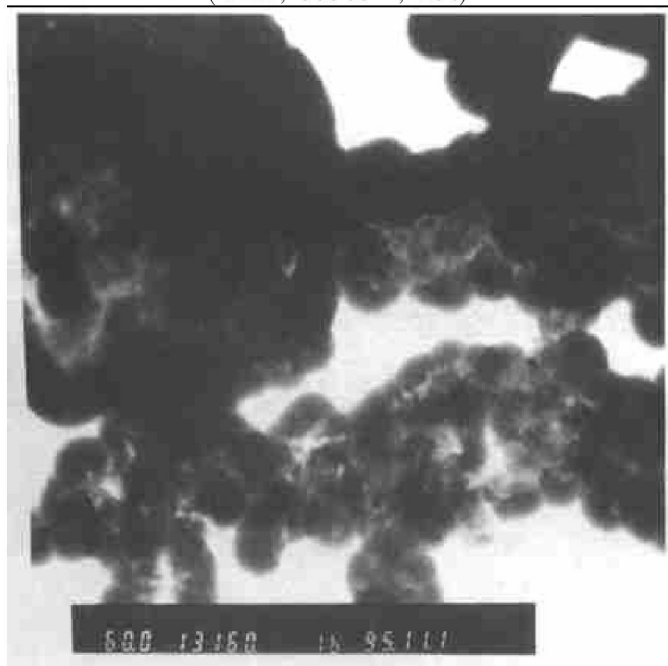


图 6 连接成片的形貌

Fig. 6 Microstructure of the plating nearly all over surface
(TEM, 60000 $\times$, 25 s)

- nese Journal of Nonferrous Metals (中国有色金属学报), 1998, 8(1): 74.
- [6] SONG Jir-fu(宋锦福), *et al.* 成分和结构对 Ni-W-P 镀层冲刷腐蚀性能的影响[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals (中国有色金属学报), 1998, 8(3): 379.
- [7] SUN Dong-bai, *et al.* Study on the initial stages of aggradation process of amorphous Ni-P alloy [A]. In: Proc 1st Electroless Conf. Nanjing: 1992.
- [8] ZHENG Xiao-shi(郑晓势). 化学镀 Ni-Co-P 的初期沉积及其镀层性能[D]. Master Dissertation. Tai'an: Shandong Institute of Mining & Technology, 1996: 23.
- [9] Graham A H, Lindsay R W and Read H J. Structure of Electroless Nickel deposition [J]. J Electrochem Soc, 1965, 112(3): 401.
- [10] Chow S J, Hedgecock N W and Schlesinger M. Electron Microscope Study of the Nucleation and Growth of Electroless Cobalt and Nickel [J]. J Electrochem Soc, 1972, 119(12): 1614.

Behaviours of initial depositing stage of electroless Ni-Co-P plating

SUN Hong-fei¹, WU Yi-yong¹, SHAO Qian², XU Qing-xin²

1. School of Materials Science and Engineering, Harbin Institute of Technology,
Harbin 150001, P. R. China;

2. Shandong University of Science and Technology, Tai'an 271019, P. R. China

Abstract: The behaviours of the initial depositing stage of electroless Ni-Co-P alloy plating on nickel and carbon steel by special sample preparation methods and TEM was studied. It is evidently that there are the phenomena of preferred orientation as well as inhomogeneity during the initial depositing process. The reduced atoms can't directly, individually deposit on the surface of the matrix, they form atomic crystal at the interface between solid-liquid first, then preferably deposit on the high energy region of the matrix surface; with the increase of depositing time, the growth tendency for atomic crystal is not very clear. The depositing atomic crystals join together with chain shape step by step until covering all over the matrix surface.

Key words: electroless plating; initial depositing stage; Ni-Co-P alloy

(编辑 袁赛前)