

低温超声波化学镀镍层的组织结构与性能^①

李惠琪 李惠东 吴玉萍 李英庆

(山东矿业学院机电系, 泰安 271019)

摘 要 研究了低温($\sim 40\text{ }^{\circ}\text{C}$)超声波化学镀镍层的初期析出行为、组织和相结构, 并与常规化学镀镍层进行了比较, 结果表明低温超声波化学镀镍层细密均匀, 而常规化学镀镍层晶粒粗大且呈不均匀状态, 在镀层的横截面上有分层现象。低温超声波化学镀镍层主要为非晶态, 夹有少量微晶, 而常规化学镀镍层则为典型的非晶态。

关键词 超声波 化学镀 表面技术 镍

中图法分类号 TQ153.12

非晶态材料具有许多优异的物理化学、磁学、耐腐蚀、耐磨损等性能^[1]。化学镀镍作为获得非晶态镍基合金材料最经济简便的方法之一, 在国际上得到了广泛的研究、开发与应用。目前常用的化学镀镍工艺都在 $80\text{ }^{\circ}\text{C}$ 以上施镀^[2, 3], 能耗大, 且易在槽壁上沉积。在施镀过程中, 水分挥发快, 镀液易老化, 稳定性差, 次亚磷酸钠还原剂利用率低; 同时高温下对有些材料(如软化点低的塑料等)施镀, 会引起基体变形及变性, 因而在一定程度上限制了其应用。降低化学镀镍的施镀温度是一个重要的研究课题。尽管使用诱导剂可在室温下获得 Ni-P 非晶态合金粉末^[4], 但是获得完整化学镀镍层的工艺仍都采取镀液加热的能量输入方式。超声波对在溶液中的材料表面处理方面已经取得了成功的应用^[5], 也曾研究过超声波对高温化学镀镍的影响^[6, 7], 但是将超声波作为主要能量输入方式取代加热的研究, 只是近期才开展起来^[8-10]。从根本上改变能量输入方式, 开发低温超声波化学镀镍, 无论在工业应用上, 还是在化学镀理论研究方面都具有重要的意义。本文拟研究低温($\sim 40\text{ }^{\circ}\text{C}$)超声波化学镀镍层的初期析出行为、组织和相结构, 并与

常规化学镀镍层进行比较。

1 超声化学镀的基本原理

以次亚磷酸盐作还原剂的化学镀镍, 高温下在镀液中各种离子剧烈无规则碰撞及置换镍层的自催化作用下, 自发进行氧化还原反应产生金属镍的沉积, 即 $\text{NiSO}_4 \rightarrow \text{Ni}^{2+} + \text{SO}_4^{2-}$, $\text{NaH}_2\text{PO}_2 \rightarrow \text{Na}^+ + \text{H}_2\text{PO}_2^-$, H_2PO_2^- 在置换镍层的催化作用下发生脱氢反应而形成偏磷酸根, 同时分解析出初生态原子氢, 即 $\text{H}_2\text{PO}_2^- \rightarrow \text{PO}_2^- + 2[\text{H}]$ 。由于水的电离平衡 $\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{H}^+ + \text{OH}^-$, 所生成的 PO_2^- 立即与 OH^- 反应生成亚磷酸根, 导致施镀过程 pH 值不断下降, 所生成的初生态原子氢多数以共价键结合成氢分子, 进而结合成氢气泡不断从镀层表面放出。吸附的初生态原子氢与 Ni^{2+} 发生氧化还原反应 $2[\text{H}] \rightarrow 2\text{H}^+ + 2\text{e}^-$, $\text{Ni}^{2+} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Ni}$ 或 $\text{Ni}^{2+} + 2[\text{H}] \rightarrow \text{Ni} + 2\text{H}^+$, 并还原次亚磷酸根中的磷, 同时分解次亚磷酸根, 形成亚磷酸根和分子态氢 $\text{H}_2\text{PO}_2^- + [\text{H}] \rightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{OH}^- + \text{P}$ 及 $\text{H}_2\text{PO}_2^- + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{HPO}_3^{2-} + \text{H}_2 \uparrow + \text{H}^+$ 。镍原子和磷原

① 国家自然科学基金资助项目 59571049 收稿日期: 1998-04-13; 修回日期: 1998-06-03

李惠琪, 男, 44岁, 博士

子共沉积,形成镍磷合金层。

当在化学镀镍溶液中施加超声波时,超声波将引起媒质分子以其平衡位置为中心的振动。在超声波压缩相内,分子间的平均距离小,而在稀疏相内,分子间距将增大。对于强度为 I 的声波,它作用于媒质的声压为 $p_a = p_A \sin \omega t$, p_A 为声压振幅, ω 为超声波的角频率,且 $I = 1/2 p_A \rho c$, ρ 及 c 分别为媒质的密度及声速。因此,在超声波的负压相(即稀疏相)内,媒质受到的作用力为 $p_h - p_a$, p_h 为流体静压力。倘若声强足够大,使液体受到的相应负压力亦足够强,那么分子间的平均距离就会增大到超过极限距离,从而破坏液体结构的完整性,导致出现空腔或空穴。一旦空穴形成,它将一直增长至负声压达到极大值,相继进入持续振荡;而另外一些空化泡将完全崩溃,并伴随着高温、高压和冲击波产生,即超声空化。超声空化的瞬间高温,可导致大量的活性自由基产生,高压释放所产生的冲击波,为增强分子碰撞、实现低温化学镀镍提供了可能。

2 实验方法

采用频率为 19.5 kHz、功率为 250 W 的 J93025 探头式超声发生器,试片采用 40 mm × 40 mm × 0.8 mm 的钢片和铜片。用试片增重法测定镀速,用分度值为 0.1 mg 的 TG328B 光电分析天平称取质量。采用国产 HXD-100 型数字式显微硬度计测量硬度,试验载荷为 25 g,加载时间为 5 s。结构分析采用 Dmax-RB 旋转阳极 X 射线衍射仪(XRD),功率 12 kW,电流 100 A, Cu 靶。镀层初期沉积形貌用 Hitachi H-800 型透射电子显微镜观测。镀层成分和组织形貌用 S520 型扫描电镜观测。

在本实验中,为突出超声波对化学镀镍的影响,将低温超声波化学镀镍与常规化学镀镍加以比较,其中常规化学镀镍施镀工艺如下:

超声化学除油 → 超声清水洗 → 超声酸蚀活化 → 超声清水洗 → 90 °C 恒温水浴中施镀 → 清水洗 → 热风吹干。

低温超声波化学镀镍施镀工艺如下:

超声化学除油 → 超声清水洗 → 超声酸蚀活化 → 超声清水洗 → 在 40 °C 超声波施镀 → 40 °C 下静置一定时间 → 清水洗 → 热风吹干。

化学除油所用碱液配方为: NaOH 30 g/L, Na₃PO₄ 30 g/L, Na₂CO₃ 30 g/L。酸蚀活化用 15% 的盐酸。

3 实验结果与讨论

3.1 镍磷合金层的厚度

低温超声波化学镀与常规化学镀施镀 1 h 后,其厚度均达到 10 μm 以上。镀态下低温超声波化学镀层的断面 SEM 形貌见图 1。由图 1 可看出,其断面厚度均匀且呈柱状晶生长。



图 1 镀态 Ni-P 合金层的 SEM 形貌

Fig. 1 SEM morphology of as-plated Ni-P coatings

3.2 Ni-P 合金层的硬度

对于相同基体的样品,将镀态下低温超声波化学镀层与常规化学镀层的硬度进行比较见表 1。

在镀态下,低温超声波化学镀镍样品的镀层硬度要比常规化学镀镍层高。

3.3 Ni-P 合金层的磷含量

对于相同的基体,将低温超声波化学镀层与常规化学镀层的磷含量进行比较见表 2。

低温超声波化学镀层的含磷量比常规化学

镀层要高。在同一种施镀方法中，随着含磷量的降低，在镀态下镀层的硬度会增大，这是符合一般规律的，但是在不同的施镀方法中，镀

表 1 低温超声波化学镀层与
常规化学镀层硬度的比较

Table 1 Hardness comparison of low
temperature ultrasonic EN
and common EN(HV)

Substrate	Low temperature EN	Common EN
Steel substrate	724	572
Copper substrate	585	351

表 2 低温超声波化学镀层与
常规化学镀层磷含量的比较

Table 2 P content comparison of low
temperature ultrasonic EN
and common EN(%)

Substrate	Low temperature EN	Common EN
Steel substrate	4.75	2.27
Copper substrate	5.23	2.36

层硬度却随着含磷量的升高而升高，这是由于

镀层在超声状态下的形核与生长方式发生了变化，组织结构更为细化所致，此点后面还将深入探讨。

3.4 镀层的初期析出行为

图 2 为超声波化学镀施镀不同时间及常规化学镀初期沉积的透射电镜照片，可以看出，沉积颗粒并非均匀地分布在基体上，而带有一定的选择性。图 2(a) 所示为施镀 20s 时的透射电镜形貌，由图可见，镀层优先在晶界处或缺陷处形核生长。图 2(b) 为施镀 30s 时的透射电镜形貌，沉积的胞状颗粒增多，密集在晶界处，并逐渐向四周延伸，形成封闭的环状。镀层不仅在晶界处优先生长，而且在晶粒内部的缺陷处及某些区域也优先生长。化学镀镍层的择优生长原因在于晶界和缺陷处原子能量高，晶内高密勒指数表面的台阶和扭曲原子的浓度比低密勒指数的大，原子配位数少，其表面能大，吸附能力强，对于难活化的分子其反应活性比在低密勒指数表面上要高，因而镀层形核功小，在这些部位优先形核生长。另一方面，在基体中不可避免地存在着少量杂质，形成成

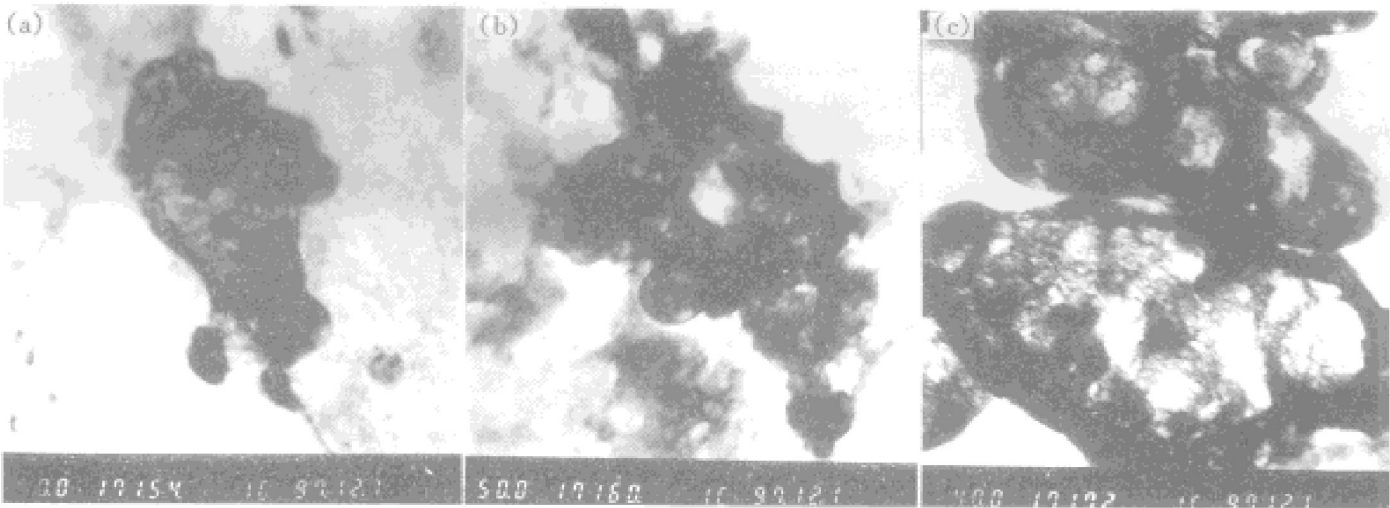


图 2 低温超声波及常规化学镀初期沉积的透射电镜形貌

Fig. 2 TEM morphologies of low temperature ultrasonic and common
electroless coatings at primary deposition stage

- (a) —Low temperature ultrasonic electroless plating at 20 s;
- (b) —Low temperature ultrasonic electroless plating at 30 s;
- (c) —Common electroless plating at 15 s

分的微观不均匀性,在电解质溶液中成为微电池,也促使了镀层的不均匀生长。

图2(c)为常规化学镀15 s时的透射电镜形貌。由于常规化学镀镍的施镀温度高,故生长速度快,所生成的胞状颗粒比低温超声波化学镀大得多。

3.5 镀态下的镀层组织

通过扫描电镜分别观察低温超声波化学镀镍层和常规化学镀镍层,如图3(a),(b)所示。两者皆为胞状分布,并且初形成的胞状物形状规则,近圆形。随着体积的增大,相互之间发生影响并变形。图3(a)所示为低温超声波化学镀层胞状物,其量多且均匀,细密处连接成片;而图3(b)则显示出常规化学镀层的胞状物,它们粗大分散。上述差异导致了镀镍层的性能如显微硬度等的差异。

图4(a)和(b)分别为低温超声波化学镀层和常规化学镀层的截面形貌。低温超声波化学镀层截面均匀致密,在与基体结合面处撕裂后镀层截面仍然保持完整。与此相反,常规化学镀层截面胞状颗粒比较大,出现分层现象。

图5(a)为低温超声波化学镀层的电子衍射谱。由于存在着短程有序和长程无序,一个

原子的散射线仅与其相邻原子的散射线发生干涉,其衍射花样形成很宽的漫散的衍射圆环。在低角度有一强衍射环,在高角度有一很弱的衍射环。图5(b)是低温超声波化学镀层的X射线衍射图,具有非晶态的衍射花样,其角度与Ni(111)晶面对应,有少许尖峰,说明其中含有少量的微晶。

图6(a)为常规化学镀层的电子衍射图像,呈现出很宽的漫散环,为典型的非晶态图样。图6(b)是常规化学镀层的X射线衍射谱,镀层在 $20^{\circ} \sim 45^{\circ}$ 处出现包状衍射峰,可以确认此镀层微观结构为非晶态。

4 结论

(1) 低温超声波化学镀镍与常规化学镀镍在初期沉积阶段,都在晶界、缺陷及晶内某些部位处优先形核生长,但胞状物尺寸小、数量少,然后在原有晶粒上逐步叠加,形成环状及链状,扩展增厚,连接成片,呈柱状晶生长。

(2) 常规化学镀层的截面呈粗大颗粒状,断裂时有分层现象,镀层中含磷量低;而低温超声波化学镀镍层的截面致密均匀,镀层中含

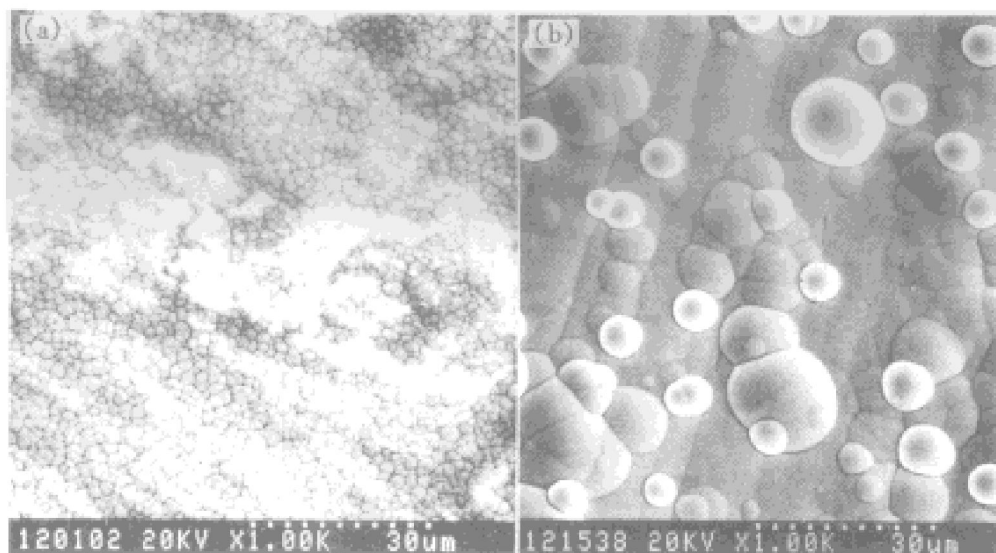


图3 镀态下镍磷镀层的表面形貌

Fig. 3 Surface morphologies of as-plated Ni-P coatings

(a) —Low temperature ultrasonic electroless coatings; (b) —Common electroless coatings

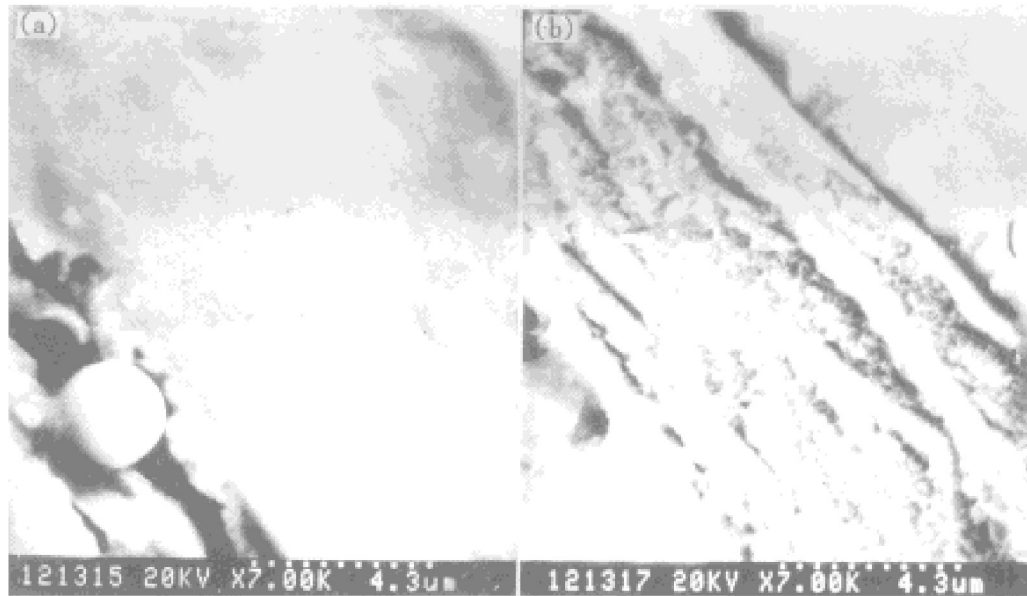


图4 镀态下镍磷镀层的截面形貌

Fig. 4 Cross section morphologies of as-plated Ni-P coatings

(a) —Low temperature ultrasonic electroless coatings; (b) —Common electroless coatings

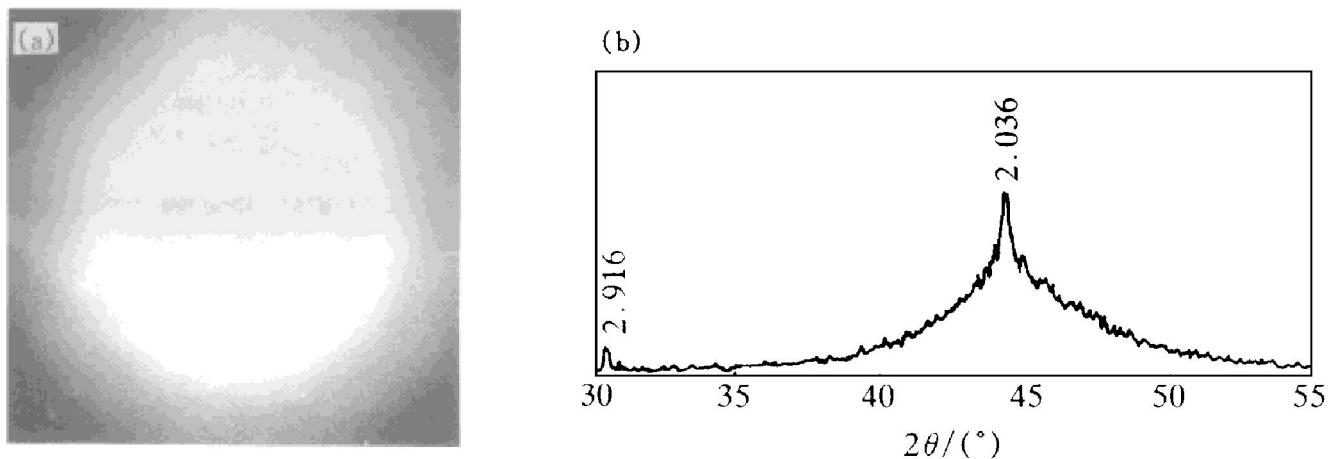


图5 低温超声波化学镀层的衍射谱

Fig. 5 Diffraction patterns of low temperature ultrasonic electroless Ni-P coatings

(a) —Electron diffraction pattern; (b) —X-ray diffraction pattern

磷量高, 显微硬度较常规化学镀层有明显提高。

(3) 常规化学镀镍层为典型的非晶态, 而低温超声波化学镀镍层则为非晶态与微晶的混合物。

REFERENCES

- 1 Song Jinfu(宋锦福), Guo Kaiming(郭凯铭) and Zhao Zihui(赵子辉). The Chinese Journal of Nonferrous Metals(中国有色金属学报), 1998, 8(3): 379.
- 2 Don Baudrand. Metal Finishing, 1995, 93(9): 17.
- 3 Gao Mingshi(高铭适) and Bai Shulin(白树林). Plating and Finishing, 1987, 9(1): 12.
- 4 Shen Jianyi(沈俭一), Li Zhiyu(李智渝), Hu Zheng(胡征) *et al.* Acta Chimica Sinica, 1994, 52: 858.
- 5 Feng Ruofu(冯若) and Li Huamao(李化茂). Sonic Chemistry and its Application. Hefei: Anhui Science and Technology Press, 1992: 6.

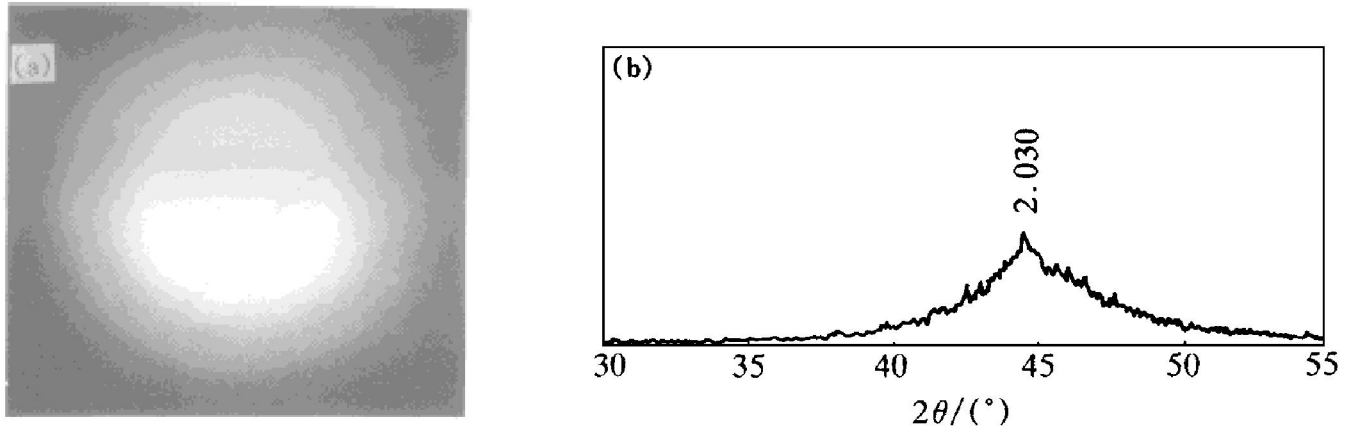


图6 常规化学镀层的衍射谱

Fig. 6 Diffraction patterns of common electroless Ni-P coatings

(a) —Electron diffraction pattern; (b) —X-ray diffraction pattern

- 6 Matsuoka M and Hayashi T. Metal Finishing, 1986, 84(2): 27.
- 7 Guan Changbin(关长斌), Zhou Zhengjun(周振君) and Yu Jinku(于金库). Materials Protection, 1995, 28(1): 6.
- 8 Li Huiqi(李惠琪), Li Huidong(李惠东) and Wu Yuping(吴玉萍). Academic Periodical Abstracts of China(中国学术期刊文摘), 1977, (1): 124.
- 9 Li Huiqi(李惠琪) and Li Huidong(李惠东). Academic Periodical Abstracts of China(中国学术期刊文摘), 1977, (8): 1009.
- 10 Liu Junbo(刘俊波). Master thesis(硕士论文). Tai'an: Shandong Mining Institute, 1998: 5.

MICROSTRUCTURES AND PROPERTIES OF LOW TEMPERATURE ULTRASONIC ELECTROLESS Ni COATINGS

Li Huiqi, Li Huidong, Wu Yuping and Li Yingqing
*Department of Mechanical and Electrical Engineering,
Shandong Mining Institute, Taian 271019, P. R. China*

ABSTRACT Compared with common electroless nickel coatings, the primary stage deposition behaviour and microstructure of low temperature ($\sim 40^\circ\text{C}$) ultrasonic electroless nickel coatings were studied. The low temperature ultrasonic electroless nickel coating showed that fine grains well-distribute on the substrate surface, and granular ones in its cross section. The common electroless nickel coating observation showed that thick and big grains bad-distribute on the substrate surface, and a dim lamellar structure appears in its cross section. The majority of low temperature ultrasonic electroless nickel coating is amorphous, but it is mixed with microlites. The common electroless nickel coating is typically amorphous.

Key words ultrasonic wave electroless deposition surface technology Ni

(编辑 黄劲松)