

doi: 10.3969/j.issn.1001-3849.2014.03.005

化学镀镍的研究进展

武慧慧, 郝利峰, 韩生

(上海应用技术学院 新能源材料研究室, 上海 201418)

摘要: 综述了化学镀工艺的发展, 详细论述了在合金化、复合化、稀土化方面复合化学镀的研究成果, 并探讨了化学镀镍的沉积机理。同时, 详细综述了复合化学镀层在耐腐蚀、耐摩擦方面的研究进展, 提出复合化学镀镍-磷合金今后的发展方向, 应朝着更实用的方向发展。

关键词: 复合化学镀; 耐磨性; 沉积原理

中图分类号: TQ153.2 **文献标识码:** A

Research Advances of Electroless Plating of Nickel-phosphorus Alloy

WU Hui-hui, HAO Li-feng, HAN Sheng

(Shanghai Institute of Technology New Energy Materials Research Laboratory, Shanghai 201418, China)

Abstract: This text summarized the development of electroless composite codeposition. The research results of electroless composite plating in the aspects of alloying, compounding, rare earth using have been expounded in detail. The deposition mechanism of electroless nickel plating has been discussed. Meanwhile, a detailed overview of research progress of composite plating in corrosion resistance and abrasion has been made, and the future development direction of nickel-phosphorus composite plating has been put forward, which should develop towards a more practical direction.

Keywords: Electroless Nickel Composite plating; Wear resistance; Deposition Principles

引言

化学镀是通过溶液中适当的还原剂使金属离子在金属表面的自催化作用下进行还原的金属沉积过程。随着航空航天、机械及汽车等领域的发展, 对机械零部件的耐磨性能的要求越来越高, 单一化的化学镀镍越来越不能满足工业发展的需要, 因此具有良好抗磨耐腐蚀的复合化学镀发展起来。复合化学镀是在原有化学镀的基础上发展而来的一种表面处理工艺, 并兼有基质金属与复合颗粒两类物质的综合性能。大量研究表明, 加入的复合颗粒

有利于改变镀层的组织结构和性能, 不同的颗粒种类对镀层有不同的作用^[1]。目前人们对各种单质金属或非金属、氧化物、碳化物、氮化物、硫化物、金刚石或石墨等各种颗粒的复合化学镀及其镀层性能都有了一定的研究^[2]。本文主要对复合化学镀镍-磷合金三大趋势进行了归纳, 探究了复合化学镀的沉积机理, 并对镀层的抗磨和耐腐蚀性进行了总结。

1 复合化学镀

在复合化学镀溶液中, 根据加入第二相粒子的

收稿日期: 2013-06-03

修回日期: 2013-06-30

基金项目: 国家自然科学基金(20976105); 上海市教委科技创新重点项目(11ZZ179); 上海市教委重点学科建设(J51503); 上海市科学技术委员会课题(09QT1400600); 上海市教委科技创新项目(09YZ387)

不同,复合化学镀出现了三大趋势,即复合化、合金化和稀土化。

1.1 复合化

复合化是在单一的化学镀溶液中加入 TiC、 Al_2O_3 、金刚石、 ZrO_2 或 Cr_2O_3 等复合粒子以得到高硬度、耐磨、耐蚀的复合镀层。自从 1966 年西德采用化学沉积的方法获得复合镀层后,对复合化学镀的研究一直在进行,已经研制出许多不同的复合化学镀溶液,大部分仍以镍-磷合金化学镀为基础。Grosjean. A^[3] 发现复合化学镀层中增加 SiC 的粒径大小有利于减少膜与钢球的摩擦系数。由于金刚石具有高的硬度,常被用于抗磨材料,因此加入到镍-磷合金化学镀溶液中可以提高镀层的耐磨损性。Hamed Mazaheri 等^[2] 研究了纳米尺寸金刚石在不使用任何表面活性剂的情况下获得的复合沉积层,结果镀层表现出较高的耐腐蚀性和硬度。Winowlin Jappes. J. T^[4] 研究了多晶金刚石的复合化学镀镍,实验表明热处理后的镀层耐磨损性大幅增加。Pan Tao 等^[5] 也研究了另一种镍-磷-ZnX 复合镀,同样发现镀层表面光亮均匀,具有很强的耐腐蚀性。

1.2 合金化

合金化是在化学镀 Ni-P 合金镀层中根据需要加入铜、钴或钨等金属以实现化学共沉积,满足合金镀层的高硬度、耐热及耐腐蚀等要求。20 世纪 60 年代, Lee 等^[6] 开始研究化学镀 Ni-Co-P 合金镀层,与传统的 Ni-P 合金镀层相比,合金镀层具有更好的硬度和耐蚀性能,能够广泛的应用于腐蚀防护、信息存储等多个领域。Pearlstein F 等^[7] 在 1963 年成功制取了化学镀 Ni-W-P 三元合金镀层,它能在高温条件下保持稳定的结构,是一种很好的电触点材料,可用来制作薄膜电阻,也可以用作热传感器的测头,近年来已得到大量研究和应用。

目前对镍-磷合金化镀层的研究范围十分广泛。孙宝珠等^[8] 采用 SnCl_2 敏化和 PdCl_2 活化相结合的化学镀工艺在 p 型单晶硅面制备了 2 种不同的镍-钴-磷合金镀层,对其晶体结构和显微组织进行表征,并通过测定其不同腐蚀介质中的极化曲线分析了两者的耐腐蚀性能。

Takanari Ouchi 等^[9] 利用化学镀镍-磷合金的方法,在镍-磷-钴合金表面制作高磁性的纳米结构。为制作理想的纳米结构,他们改进了镍磷钴的结晶度,利用铜表面的自动催化化学沉积。结果表明,

镍磷钴的沉积选择性发生在纳米孔的底部,因此化学共沉积过程可以使用高的结晶度用来形成纳米结构,并且在初始阶段没有异常的沉积。

黄英等^[10] 通过实验研究了在玻璃纤维上化学镀 Ni-Co-P 合金的工艺,探讨了复合络合剂、还原剂及主盐的摩尔比对镀层性能的影响。研究了所得镀层的结构、晶态转变过程以及镀层合金的电、磁损耗。三元合金除了对镀层性能有一定的改善,在其他方面也有相当好的作用,如铂合金能够制成 Pt-Ni 催化剂。另外,研究人员还对四元合金进行了研究,如 Alirezaei. S^[11] 将银和氧化铝颗粒共同沉积在镍-磷合金镀层内获得了具有自润滑性、耐磨损性和最高硬度的 Ni-P-Ag- Al_2O_3 复合镀层。

1.3 稀土化

稀土元素由于其电子结构的特点以及其独特的化学性质,在镀层表面处理中的应用也越来越受到关注。实践证明,在镀液中加入稀土化合物,有利于提高耐蚀性,提高镀液稳定性,有效提高晶粒形核率,细化晶粒,改善提高镀层性能。稀土元素之所以能够改善镀层性能是由于稀土元素性质活泼,加入化学镀液后,可优先吸附在试样表面的晶体缺陷处,降低了表面能,促进了金属配位物离子和还原剂离子向金属表面的吸附,并为合金的形核提供了催化活性,使其形核度提高,沉积速度加快^[12]。Shao Guangjie^[13] 在浸渍实验中发现 Ni-P 合金镀层的耐蚀性主要决定于镀层的非晶相,而非晶相的形成受稀土离子的影响,由于稀土离子本身不与镍和磷复合,所以没有影响镀层中磷的含量。根据动电位扫描、X-射线能量色散谱分析法,原子发射光谱法等数据的结果可以推断稀土离子可以改变镍离子沉积的阴极层结构,从而促进非晶相的形成。Yan. M 等^[14] 考察了 Yb^{3+} 用量对镀层耐蚀性和沉积速率的影响,由于 Yb^{3+} 的加入, Ni-P 合金的成核速率加速,形成微细晶粒和较低的孔隙度,所以显著地改善了涂层的耐腐蚀性能,盐雾试验出现腐蚀时间大大延长。贾瑛等^[15] 通过 X-射线衍射对比添加和未添加硝酸铈的镀层结构,发现添加硝酸铈后镀层开始有微晶化趋势,硝酸铈不但可以改善镀液的稳定性、提高镀层的沉积速率,而且可使镀层更加致密、光滑、均匀。

2 复合化学镀机理

研究认为,复合化学镀层中的基质金属是通过

氧化还原反应得到的,镀液中加入的微细颗粒一般具有很强的化学稳定性,在镀覆过程中不参与化学反应,所以不影响镍的沉积机理,只是与基质金属共同沉积在镀层中,因此复合化学镀沉积可以分成基质金属沉积以及伴随的微细颗粒沉积两部分。化学镀 Ni-P 合金目前的沉积机理有原子氢、氢化物传输、电化学及羧基-镍离子配位这四种理论。Gutzeit, G^[16]在前人研究的基础上提出的原子氢理论较好的解释了 Ni-P 合金的沉积过程,普遍被人所接受,下面重点归纳微细颗粒的沉积原理。

复合化学镀形成良好复合镀层的关键是基质金属与复合粒子的共沉积。镀液中的复合粒子进入镀层,经过的阶段,首先是粒子向金属表面输送,其次是粒子在阴极镀件表面附着,最后是粒子被阴极上析出的基质金属嵌入,其中颗粒在阴极表面吸附是粒子进入镀层的关键。研究人员认为实现强吸附的粒子才能保证进入镀层,并被析出的金属包裹,而弱吸附的粒子在搅拌的过程中,很可能重新回到镀液中。

复合镀沉积机理主要有:吸附机理、力学机理及电化学机理。吸附机理认为,微粒在阴极上吸附是微粒与金属间发生共沉积的首要条件,而微粒与阴极间的范德华力是主要影响因素。力学机理认为,在外力作用下,微粒运动到阴极表面后会被生长的金属俘获,在共沉积过程中流体力学因素很重要。电化学机理认为,微粒有选择地吸附正离子,然后在电场作用下发生共沉积,电泳迁移是微粒进入镀层的主要因素。研究中发现不同的粒子在镀层中沉积情况不同,依靠的作用力也不同。谢华^[1]研究了镍-磷-金刚石的沉积机理,金刚石表面电位为负值,表明金刚石没有吸附镀液中的正离子,其沉积不是依靠电场力作用,而主要是依靠机械力的作用。任晨星等^[17]采用金相显微镜、扫描电子显微镜和能谱等方法研究了在镁合金基体上复合化学镀(Ni-P)-TiO₂纳米粒子复合镀层,TiO₂纳米粒子的沉积主要由于电化学吸引沉积在基体上,所以复合镀沉积过程常常存在电化学作用和吸附作用并存的情况。

王憨鹰等^[18]对沉积时间不同的镀层进行了研究,发现化学镀 Ni-Cu-P 合金镀层的初期沉积是聚集成原子团后在晶界、边界及某些特殊取向处优先沉积,在施镀时,镍、铜和磷三种原子优先在金属表

面附着、沉积,随后迅速铺展、长大、相互接触形成第一层。第一层元素的自催化作用为镀层的形成提供了能量的保证,所以在析出的元素间继续沉积并形成新的基元,而后这些基元铺展长大,最终成为平整光滑的镀层。

目前人们对复合化学镀中微细颗粒的共沉积机理还处在探索阶段,没有统一的定论。

3 耐磨损性和耐腐蚀性

目前在工业应用中主要关注的是金属镀层的耐磨损性和耐腐蚀性,多数研究都是从这两方面入手。

耐磨性是材料在一定摩擦条件下表现出的抗磨损能力,是一个系统特性的表征。大量研究表明,复合化学镀层的耐磨性和加入的颗粒硬度有很大关系,即颗粒硬度越高,复合镀层的硬度越高,耐磨性能也越好。人们对一些高硬耐磨颗粒进行了研究,如 SiC、Al₂O₃、SiO₂ 及 WC 等。Ni-P 合金镀层经不同温度热处理后,镀层结构出现变化,从而影响 Ni-P 合金的耐磨性。显微硬度的提高有利于耐磨性的增加,而非晶态结构的镀层虽然均匀,但在干摩擦滑动磨损情况下,由于表面硬度不高,强度低发生塑性变形。高温热处理后,基体表面分布细小的 Ni₃P 颗粒,而 Ni₃P 颗粒具有高硬度、高耐磨性,可以抵抗干摩擦磨损,故而提高了镀层的耐磨性^[19]。周广宏等^[20]利用摩擦磨损试验机和扫描电镜分析(Ni-P)-NanoAl₂O₃复合镀层中的 Al₂O₃ 纳米微粒,认为 Al₂O₃ 纳米微粒能够有效地降低摩擦副之间的犁沟效应和粘着效应,从而提高复合镀层的磨损性能。

影响化学镀镍-磷合金层耐蚀性的因素很多,例如镀层中磷的质量分数、复合镀层的组织结构等。复合镀层优良的耐蚀性与镀层的组织结构密切相关,由 X-射线衍射图谱可知, Ni-P 合金复合镀层是非晶态结构,结构成分高度均匀,不存在晶态结构中的晶界、亚晶界、相界、位错及层错之类的结构不完整性,所以在腐蚀介质中比较稳定、耐蚀性好,易于形成钝化膜。在腐蚀过程中, Ni-P 合金镀层表面的磷由于氧化而形成了起钝化膜作用的磷化物膜,阻挡了腐蚀的进行。磷化物膜的保护能力比纯镍钝化膜强,从而提高了镀层的耐蚀性,对基体起到很好的保护作用^[21]。所以,热处理后的 Ni-P 合金

镀层由非晶态向晶态转化,导致镀层亚稳态中间相增多,使镀层耐腐蚀性能有所降低^[22]。而李丽波等^[21]利用电化学方法测试了镀液中的磷含量对镀层耐蚀性的影响。结果发现,随着镀液温度及pH的降低,镀层中磷质量分数随之升高,进而提高了镀层的耐蚀性。又探讨了碳化硅颗粒增强铝基复合材料表面化学镀镍-磷合金层耐腐蚀机理。结果表明,在腐蚀过程中,镀层中磷元素在表面富集形成具有良好耐蚀性的钝化膜,从而提高镀层的自钝化能力和耐蚀性。

4 缺陷与展望

复合化学镀层比单一的化学镀层有更优良的性能,更能适应当今社会的发展,但是镍-磷合金化学镀也存在着许多缺陷。

1) 目前化学镀镍-磷合金的形成机理并没有获得定论,对今后的研究工作造成了很大的阻碍,所以对复合化学镀的形成机理的研究是重点。

2) 虽然加入镀液中的第二相颗粒种类很多,但是真正研究深入的极少,研究成果主要是运用于实验室,在实际生产生活中较少。

3) 复合化学镀得到的镀层虽然比单纯的化学镀的镀层性能更好,但是也存在些许问题,如镀层耐蚀性、耐磨性不是很理想,加入的颗粒不能均匀的附着在镀层中等问题。今后的研究应朝着更实用的方向发展。

参考文献

- [1] 谢华,钱匡武. Ni-P-金刚石三元复合化学镀工艺及沉积机理[J]. 材料保护, 2002, 35(9): 22-24.
- [2] Hamed Mazaheri, Saeed Reza Allahkaram. Deposition characterization and electrochemical evaluation of Ni-P-nano diamond composite coatings [J]. Applied Surface Science, 2012, 258(10): 4574-4580.
- [3] Grosjean A, Rezrazi M, Takadoum J. Hardness, friction and wear characteristics of nickel-SiC electroless composite deposits [J]. Surface and Coatings Technology, 2001, 137(1): 92-96.
- [4] Winowlin Jappes J T, Ramamoorthy B, Kesavan Nair P. Novel approaches on the study of wear performance of electroless Ni-P/diamond composite deposits [J]. Journal of Materials Processing Technology, 2009, 209(2): 1004-1010.
- [5] 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 ($ZnX = ZnSnO_3, Zn_3(PO_4)_2, ZnSiO_3$) [J]. Applied surface science, 2001, 181(3): 191-195.
- [6] Lee W G. Process of chemical nickel plating of amphoteric: US 2928757 [P]. 1960-03-15.
- [7] Pearlstein F, Weightman R, Wick R. Nickel-Tungsten electroless deposition [J]. Metal Finishing, 1963, 61: 77.
- [8] 孙宝珠, 张含卓, 钟耀东. 两种化学镀镍-钴-磷镀层的显微组织与耐蚀性 [J]. 电镀与涂饰, 2012, 31(6): 23-26.
- [9] Ouchi T, Shimano N, Homma T. CoNiP electroless deposition process for fabricating ferromagnetic nanodot arrays [J]. Electrochimica Acta, 2011, 56(26): 9575-9580.
- [10] 黄英, 时刻, 廖梓珺, 等. 玻璃纤维表面化学镀镍-钴-磷合金 [J]. 硅酸盐学报, 2007, 34(12): 1485-1490.
- [11] Alirezai S, Monirvaghefi S M, Saatchi A. Novel investigation on tribological properties of Ni-P-Ag- Al_2O_3 hybrid nanocomposite coatings [J]. Tribology International, 2013, 62: 110-116.
- [12] 肖顺华, 任玮, 项卫胜, 等. 工艺条件对复合化学镀RE-Ni-Mo-P-WC沉积速度的影响及机理研究 [J]. 材料保护, 2004, 37(12): 29-38.
- [13] Shao Guangjie, Qin Xiujuan, Wang Haiyan. Influence of RE element on Ni-P coelectrodeposition process [J]. Materials chemistry and physics, 2003, 80(1): 334-338.
- [14] Yan M, Ying H G, Ma T Y. Effects of Yb^{3+} on the corrosion resistance and deposition rate of electroless Ni-P deposits [J]. Applied Surface Science, 2008, 255(5): 2176-2179.
- [15] 贾瑛, 冯程, 张颖. 钼对化学镀 Ni-Fe-Co-P 镀液及镀层性能的影响 [J]. 电镀与环保, 2012, 32(2): 27-30.
- [16] Gutzeit G. Catalytic nickel deposition from aqueous solution. I-IV [J]. Plating surface finishing, 1959, 46: 1158-1164.
- [17] 任晨星, 龙小丹, 曹文博, 等. 铸态镁合金 Ni-P-纳米 TiO_2 复合化学镀的初始沉积机理 [J]. 材料保护, 2009, 42(9): 4-6.
- [18] 王憨鹰, 陈焕铭, 徐靖, 等. NdFeB 磁性材料化学镀 Ni-Cu-P 合金沉积机理研究 [J]. 兵器材料科学与工程, 2009, 32(1): 50-52.
- [19] 王迎春, 马壮, 吕广庶, 等. 化学镀 Ni-P 合金的耐磨性研究 [J]. 材料工程, 2000, (8): 25-27.
- [20] 周广宏, 丁红燕, 章跃. Ni-P-Nano- Al_2O_3 复合化学镀层的磨损机理 [J]. 金属热处理, 2004, 29(7): 38-40.
- [21] 李丽波, 安茂忠, 武高辉. SiCp/Al 复合材料化学镀镍层耐蚀性能及机理研究 [J]. 中国腐蚀与防护学报, 2006, 26(3): 160-164.
- [22] 万玖聪. 纳米 MoS_2 复合化学镀层的制备及耐蚀性能研究 [D]. 安徽: 合肥工业大学, 2007: 55-59.