Ni-P-α-Al_2O_3 纳米复合电镀工艺研究

朱福良，朱玉庆，秦瑞焕，陈元锋
（兰州理工大学 材料科学与工程学院，兰州 730050）

[摘 要] 采用复合电镀技术，在黄铜表面制备高硬度的 Ni-P-α-Al_2O_3 纳米复合镀层，研究了阴极电流密度、纳米 α-Al_2O_3 添加量、镀液 pH 值、镀液温度和电镀时间对镀层硬度的影响。结果表明：当镀液温度为 45 ℃，阴极电流密度为 4 A/dm²，镀液 pH 值为 4.0，电镀时间为 40 min，镀液中纳米 α-Al_2O_3 的质量浓度为 10 g/L 时，所得镀层均匀、细致、平滑，经适当热处理后，显微硬度可达到 1 332HV。

[关键词] Ni-P-纳米 Al_2O_3；纳米复合电镀；显微硬度
[中图分类号]TQ153.1 [文献标识码]A [文章编号]1001-3660(2012)01-0064-03

Study on the Process of Ni-P-α-Al_2O_3 Nano-composite Electroplating

ZHU Fu-liang, ZHU Yu-qing, QIN Rui-huan, CHEN Yuan-feng
(Materials Science and Engineering College, Lanzhou University of Technology, Lanzhou 730050, China)

[**Abstract**] The high hardness Ni-P-α-Al_2O_3 nano-composite coatings were prepared on brass substrates with the composite electroplating technology. The effect of cathodic current density, nano-α-Al_2O_3 content, pH value of plating bath, temperature of plating bath and plating time on the hardness of coatng was studied. The results show that the optimization conditions are the temperature 45 ℃, the cathodic current density 4 A/dm², the pH value 4.0 of the bath, the time 40min and nano-α-Al_2O_3 content 10 g/L. Under these conditions, the coatings are uniform and smooth. After appropriately heating treatment, the microhardness achieves 1 332HV.

[**Key words**] Ni-P-nano-Al_2O_3; nano-composite electroplating; microhardness

纳米颗粒不但具有本身材质的性质，而且具有体积效应、表面效应以及一些奇异的光、电、磁等性质，它的出现为复合镀技术带来了新的机遇[1]。纳米复合镀层的性能比一般复合镀层更优异，尤其是在工作温度、耐蚀性、耐磨性等方面有很大提升[2]。目前对 Ni-P 和 Ni-纳米 α-Al_2O_3 镀层的研究比较多，文中是在 Ni-P 合金镀层的基础上添加纳米 α-Al_2O_3，α-Al_2O_3 能够改善镀层的硬度、耐磨性及耐蚀性，提高镀层的整平度，降低孔隙率。这种复合镀层具有良好的性能，可应用于化学工业、精密机械和汽车工业等领域。

1 实验

1.1 实验材料

试样(阴极)采用黄铜片(H68)，尺寸 20 mm×30 mm×0.5 mm；阳极采用纯度高于 99.97%的镍片，尺寸 20 mm×30 mm×1 mm。纳米 Al_2O_3 微粒的纯度高于 98.35%，粒径为 30 nm。

1.2 复合镀层制备

自行设计的小型电镀实验装置如图 1 所示。

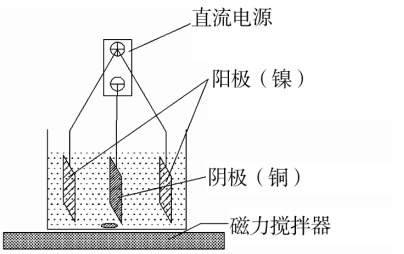


图 1 电镀试验装置

Fig. 1 Setup for electroplating experiment

镀液组成见表 1。镀前，先对纳米 α-Al_2O_3 进行润湿和分散，所用表面活性剂为十六烷基三甲基溴化铵，然后在 KQ3200DE 型数控超声波清洗器中振荡 30 min，超声波有空化效应和机械剪切作用[3]，能有效分散纳米 α-Al_2O_3。电镀时，采用 CJ-882A 大功率磁力

[收稿日期]2011-10-18；[修回日期]2011-11-09
[基金项目]甘肃省自然科学基金(3ZS042-B25-029)；兰州理工大学科研发展基金资助项目(0851)
[作者简介]朱福良(1975－)，男，新疆人，博士，副教授，研究方向为电化学。

表 1 镀液的组成

Tab. 1 Composition of the plating bath

药品	$NiSO_4 \cdot 6H_2O$	$NiCl_2 \cdot 6H_2O$	$NaH_2PO_2 \cdot H_2O$	α-Al_2O_3	柠檬酸	Na_2SO_4
质量浓度/($g \cdot L^{-1}$)	220	45	10	2～10	35	20

搅拌器搅拌镀液，使得纳米颗粒较好地悬浮在镀液中。

镀层制备的工艺流程如下：砂纸打磨，去除氧化膜→碱性除油液中进行化学除油→硫酸和盐酸组成的酸洗液中酸洗，除去残留的氧化层→稀硫酸中活化处理→蒸馏水清洗干净→电沉积。

1.3 硬度测试

复合镀层显微硬度用 HX-1000TM 型显微硬度计进行测定，加载 25 g，加载时间为 10 s。每个试样在中心半径 0.5 mm 范围内测试 5 次，取平均值。

2 各工艺条件对镀层的影响

2.1 阴极电流密度和热处理的影响

在镀液 pH 值为 4.0，温度为 45 ℃，纳米 α-Al_2O_3 质量浓度为 10 g/L，施镀时间 30 min 的工艺条件下，以阴极电流密度为变量来考察镀层的外观及硬度，结果见表 2。

表 2 电流密度对镀层的影响

Tab. 2 Effect of the current density on the coatings

电流密度/($A \cdot dm^{-2}$)	镀层外观	显微硬度(HV)
2	较薄	370
3	较理想	433
4	理想	663
5	边缘有起泡	606
6	严重起泡、起皮	539

由表 2 可知，电流密度越大，镀层与基体的结合越差，越容易起泡，电流密度很大时，甚至起皮脱落。当电流密度为 4 A/dm^2 时，镀层质量很好，故合适的阴极电流密度为 4 A/dm^2。

根据文献[4]，镀层在 250 ℃进行热处理，延长时间可以提高显微硬度，热处理 5 h，显微硬度可超过 1 000HV。将上述电流密度为 3 A/dm^2 和 4 A/dm^2 获得的镀层在 250 ℃热处理 5 h，测得其显微硬度分别为 1 096HV 和 1 332HV。由此可知，镀层经 250 ℃热处理 5 h 后，显微硬度明显增大。这是因为热处理后，Ni-P 合金镀层由非晶转化成 Ni_3P 等晶相，晶相转化过程中会造成晶格畸变，从而镀层的塑变抗力增加，硬度得到提高。

2.2 纳米 α-Al_2O_3 添加量的影响

在镀液温度为 45 ℃，pH 值为 4.0，阴极电流密度为 4 A/dm^2，施镀时间为 30 min 的工艺条件下，改变镀液中纳米 α-Al_2O_3 的质量浓度，获得镀层，并将镀层在 250 ℃热处理 5 h，之后测量显微硬度，结果见图 2。

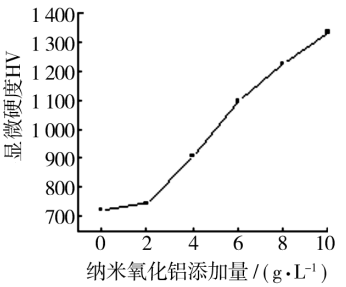


图 2 纳米 α-Al_2O_3 质量浓度对镀层硬度的影响

Fig. 2 Effect of nano-α-Al_2O_3 content on the hardness of coatings

由图 2 可知，随着镀液中纳米 α-Al_2O_3 添加量的增加，镀层显微硬度逐渐增大，这表明镀层中纳米 α-Al_2O_3 的含量是随之增加的。一方面，当纳米微粒均匀弥散于镀层中时，可使微粒周围的位错运动受到阻碍，变性更加困难，使得镀层硬度增加；另一方面，纳米 α-Al_2O_3 本身的硬度很高，这也可以增加镀层的硬度。不过，纳米 α-Al_2O_3 微粒的添加量会出现一个极值，到达这个极值后再增加，镀层硬度不会再增大。这是因为纳米微粒在镀液中的含量较高时，一方面，微粒的无规则运动将对金属阳离子的定向迁移造成阻碍作用，从而导致镀层中纳米 α-Al_2O_3 的含量增加缓慢[5]；另一方面，会引起内应力增加，从而导致镀层粗糙、开裂或剥落。

2.3 镀液 pH 值的影响

在镀液阴极电流密度为 4 A/dm^2，纳米 α-Al_2O_3 质量浓度为 10 g/L，温度为 45 ℃，施镀时间为 30 min 的工艺条件下，改变镀液 pH 值获得镀层，并在 250 ℃热处理 5 h，考察镀液 pH 值对镀层硬度的影响，结果见图 3。

从图 3 中可知，随着镀液 pH 值的增加，镀层的显微硬度先逐渐增大，然后逐渐减小。当 pH 值为 4.0 时，镀层生长良好，表面均匀细致，质量最好。这是由于 α-Al_2O_3 纳米微粒将镀液中的 H^+ 吸附于其表面，从而带正电，在电场力作用下，“带正电”的纳米微粒向阴极定向移动，使共沉积得以进行，镀液 pH 值越小，H^+ 的浓度越高，越有利于纳米微粒的电沉积。但如果 H^+ 的浓度过高，阴极析氢就很严重，阴极析氢会阻碍阴极表面的沉积，而且使镀层中易形成微孔[6]。pH 值过大时，H^+ 的浓度降低，OH^- 的浓度增大，镀液中的镍

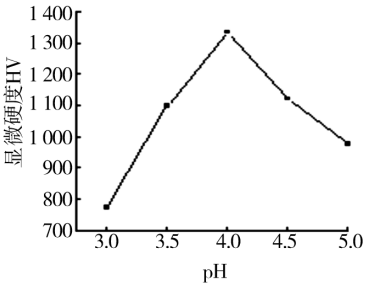


图 3 pH 值对镀层硬度的影响

Fig. 3 Effect of the pH on the hardness of coatings

离子与 OH^- 形成不溶性镍的氢氧化物固体微粒，因此镀液中镍离子的浓度降低，镀层中的 α-Al_2O_3 微粒随之增多，从而使得镀层内应力增大、粗糙或开裂。

2.4 镀液温度的影响

在镀液中纳米 α-Al_2O_3 的质量浓度为 10 g/L，pH 值为 4.0，阴极电流密度为 4 A/dm^2，施镀时间 30 min 的工艺条件下，改变温度获得镀层，并在 250 ℃热处理 5 h，考察温度对镀层硬度的影响，结果见图 4。

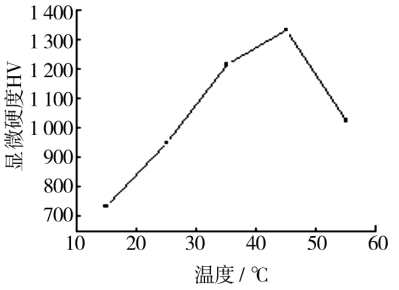


图 4 镀液温度对镀层硬度的影响

Fig. 4 Effect of the temperature on the hardness of coatings

由图 4 可知，随着镀液温度的升高，镀层的显微硬度增加，达到一定值后又有所降低。当温度为 45 ℃时，镀层的显微硬度最大。这是因为随着镀液温度的升高，镀液中纳米微粒的能量增多，热运动更加剧烈，动能增加，向阴极的定向移动速度加快，因此加快了共沉积速度，使得镀层中纳米微粒的含量增加，从而提高了镀层的显微硬度。但当温度升高到一定值时，镀液中纳米微粒的能量过大，热运动过于剧烈，电场力对纳米微粒的作用减弱，使得纳米微粒的沉积效率大大降低，不利于共沉积，因此复合镀层的显微硬度有所降低[5]。

2.5 电镀时间的影响

在镀液 pH 值为 4.0，温度为 45 ℃，阴极电流密度为 4 A/dm^2，纳米 α-Al_2O_3 的质量浓度为 10 g/L 的条件下，改变电沉积时间获得镀层，并在 250 ℃热处理 5 h，考察电镀时间对镀层硬度的影响，结果见图 5。

由图 5 可知，随着电镀时间的延长，镀层硬度先增加，后减小，施镀 40 min 所得镀层的质量最好，硬度最

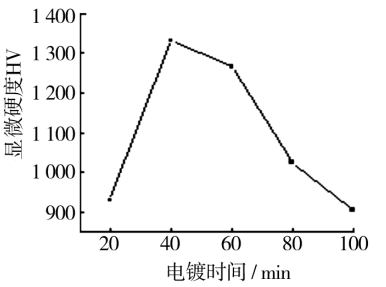


图 5 电镀时间对镀层硬度的影响

Fig. 5 Effect of time on the hardness of coatings

高。电镀时间延长，沉积到镀层中的纳米 α-Al_2O_3 增多，因此镀液导电性能减弱，阴、阳极之间的电阻值增大，电压也增大，从而溶液中带电微粒迁移到阴极的速率加快，阴极沉积速率随之加快，但过程紊乱、无序，所以镀层内应力增大，导致镀层粗糙、开裂或剥落。

3 结论

1) Ni-P-α-Al_2O_3 纳米复合电镀的最佳工艺条件如下：镀液中 α-Al_2O_3 的质量浓度为 10 g/L，pH 值为 4.0，阴极电流密度为 4 A/dm^2，温度为 45 ℃，电镀时间为 40 min。

2) 镀层经过热处理后从非晶态转变为晶态，显微硬度增大，在 250 ℃热处理 5 h 可达到 1 332HV。

[参 考 文 献]

[1] 刘建平，高中平. Ni/α-Al_2O_3 纳米复合电镀工艺的研究第一部分——纳米 α-Al_2O_3 浆料及其镍基复合镀液的制备[J]. 电镀与涂饰，2007，26(3)：38－41.

[2] 钟诚. 复合电镀研究新进展[J]. 四川化工，2004，7(1)：16－18.

[3] 黄新民，吴玉程，郑玉春，等. 分散方法对纳米颗粒化学复合镀层组织及性能的影响[J]. 电镀与精饰，1999，21(5)：12－15

[4] 王丽丽，管从胜，孙从征. 热处理对镍-磷合金镀层结合强度和硬度的影响[J]. 电镀与精饰，2008，30(2)：4－6.

[5] 冯秋元，李廷举，金俊泽. 影响微粒复合沉积的诸因素[J]. 材料保护，2006，39(5)：35－39.

[6] 华小社，王红军. 纳米碳化硅-镍复合电镀的研究[J]. 西安理工大学学报，2006，22(3)：331－334.