

## 溶液温度对铝合金化学镀 Ni-W-P 三元合金的影响

姚怀<sup>1,2</sup>, 苕清华<sup>1</sup>, 王喜然<sup>1</sup>, 陈艳芳<sup>1</sup>

(1. 河南科技大学, 洛阳 471003; 2. 河南省有色金属材料科学与加工技术重点实验室, 洛阳 471003)

**[摘 要]** 在化学镀中镀液的温度不仅影响施镀过程的沉积速度,而且还将直接影响镀层成分及镀层性能。通过 X 射线衍射(XRD)、扫描电(SEM)等测试手段着重研究了溶液温度对化学镀 Ni-W-P 镀层微观组织、相组成、镀速及硬度的影响。结果表明:温度为 85 ℃时,镀层已完全覆盖基体,表面由胞状颗粒组成,大小比较均匀,颗粒直径平均为 7 μm 左右,无明显的缺陷,W 的含量高达 9.60%,镀态下的硬度高达 HV 610 左右,镀速为 11 μm/h。

**[关键词]** 化学镀; 镍钨磷合金; 硬度; 镀速

**[中图分类号]** TQ 153

**[文献标识码]** A

**[文章编号]** 1001-3660(2010)02-0061-03

## The Effect of Temperature on the Electroless Ni-W-P Ternary Alloys Plating on the Aluminum Alloy

YAO Huai<sup>1,2</sup>, CHANG Qing-hua<sup>1</sup>, WANG Xi-ran<sup>1</sup>, CHEN Yan-fang<sup>1</sup>

(1. Henan University of Science and Technology, Luoyang 471003, China;

2. Henan Key Laboratory of Non-ferrous Metal Materials Science and Processing, Luoyang 471003, China)

**[Abstract]** In the chemical plating, the temperature of plating bath in the plating process not only affects the deposition but also has a direct impact on the component and performance of plating. The effect of temperature of plating bath on microstructure, phase composition, depositing velocity and hardness of electroless Ni-W-P plating were changed by XRD, SEM, DTA and so on. The results show that the substrate is covered of Ni-W-P plating completely, the surface is composed of uniform crystalline grains, the contents of W is about 9.60% and no obvious defects, the diameter of grains is about 7 μm, the hardness is reach to HV 610 and deposition rate is 11 μm/h.

**[Key words]** Chemistry plates; Ni-W-P alloy; Hardness; Deposition rate

铝和铝合金具有机械强度高、密度小、导热导电性能好等特点,但也存在耐磨性差、硬度低等缺陷,致使它们的表面特性难以满足某些特殊的应用。铝及铝合金化学镀镍可明显提高表面硬度、耐磨耐蚀性,而且还可赋予表面其他许多功能特性,如钎焊性、可抛光性等,可进一步扩大其应用领域<sup>[1]</sup>。化学镀 Ni-P 合金由于磷的共沉积呈非晶态,因而具有耐蚀性好、硬度高、耐磨等一系列优点,已被广泛的应用于电子、计算机、飞机及汽车等行业<sup>[2-3]</sup>。

随着工业生产的发展,要求材料具有更高的耐蚀性、耐磨性、磁性和硬度等,化学镀 Ni-P 合金往往不能满足要求。由于 W 较高的熔点,较好的机械性能、力学性能,W 元素的加入成为一种较好的选择。通过合金化方法,得到的 Ni-W-P 合金层比 Ni-P 合金层具有更好的高温耐蚀性、耐磨性和热稳定性<sup>[4-7]</sup>。自从

1963 年 Pearlstein 首次成功地制备了化学镀 Ni-W-P 三元合金以来,由于这种镀层具有优良的热稳定性和比 Ni-P 合金镀层更强的耐腐蚀性及耐磨性,因此,此工艺不断被人们改进和完善。

本文主要研究了镀液温度对镀层的微观组织、相组成、镀速及硬度的影响。

## 1 实验

试样基体选用 H112 铝合金,经除油和酸腐蚀后进行强碱性镀液闪镀,然后在电子恒温不锈钢水浴锅(型号为 DZKW-2)中进行化学镀 Ni-W-P 合金,施镀时间 3 h。预镀镍溶液主要成分是:10 g/L 的 NiSO<sub>4</sub> 和 12.8 g/L 的 C<sub>6</sub>H<sub>8</sub>O<sub>7</sub> 溶液,并用 NaOH 调节溶液 pH 为 10~11,预镀镍在室温下进行 30~60 s。化学

镀 Ni-W-P 镀液组成:  $\text{NiSO}_4$  35 g/L,  $\text{Na}_2\text{WO}_4$  40 g/L,  $\text{NaH}_2\text{PO}_2$  25 g/L,  $\text{CH}_3\text{COONa} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  15 g/L,  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  10 g/L,  $\text{C}_3\text{H}_6\text{O}_3$  1 mg/L。镀液的 pH 值为 9.0 左右,温度 70~90 ℃。

利用德国 BRUX 的 D8ADVANCE 型 X 射线衍射仪(X 射线管功率 3 kW,电压 50 kV,电流 50 mA,测角仪精度 0.02°),检测镀层的组织结构。利用日本附带能谱仪的 JSM-5610LV 型扫描电子显微镜(加速电压 2~30 kV,放大倍率 20~200 000,分辨率 60 Å)观察镀层表面的微观组织形貌和成分组成。采用 MH-3 显微硬度计来测量镀层的硬度,加载量 25 g,保载时间 10 s。

镀速的测定,利用分析电子天平称量试样在化学镀 Ni-W-P 前后的质量,镀速以式(1)计算:

$$v=\frac{m_1-m_2}{s\rho H}\times10^4$$

(1)

式中: $v$  为镀层沉积速度, $m_1$  为试样镀后质量, $m_2$  为试样镀前质量, $s$  为试样镀覆表面的面积, $\rho$  为 Ni-W-P 合金镀层密度, $H$  为施镀时间。

## 2 结果和讨论

### 2.1 溶液温度对镀层组成及表面形貌的影响

通过能谱分析,各个温度下镀层化学成分的质量分数见表 1。通过表 1 可知,在 75~90 ℃ 范围内,化学镀 3 h,随着镀液温度的增加,P 的质量分数逐渐降低,W 的质量分数逐渐增加。

表 1 不同温度下镀层的成分

Tab.1 The component of plating at different temperatures

$t / \text{℃}$	$\omega_{\text{W}} / \%$	$\omega_{\text{P}} / \%$	$\omega_{\text{Ni}} / \%$
75	7.59	9.83	82.58
80	8.49	8.49	83.02
85	9.60	7.73	82.67
90	10.08	3.81	86.11

镀层的表面形貌见图 1。当温度在 85 ℃ 时,镀层已完全覆盖基体,表面由胞状物组成,大小比较均匀,经测量,颗粒直径平均为 7  $\mu\text{m}$  左右,无明显的缺陷。当温度在 75 ℃,80 ℃ 时,镀层颗粒均匀性较差,晶粒大小不一致,整体晶粒度较小,当温度在 90 ℃ 时,晶粒变大,从图 1 中可以发现,晶粒的大小受 P 含量的影响,因为磷易在晶粒间偏聚,阻碍晶粒长大,实验还发现 W 的含量对镀层表面形貌也有影响,W 的含量较高时,Ni-W-P 合金镀层晶粒大小不一,但胞相对明显。且随着镀层中 W 含量增加,W 作为第 3 元素的共沉积易在晶界偏聚,形成掺杂晶界阻碍晶粒的长大,有利于晶粒的稳定。通过 EDS 分析,在镀层表面出现的白色

亮点是因为该处 P 含量较高。

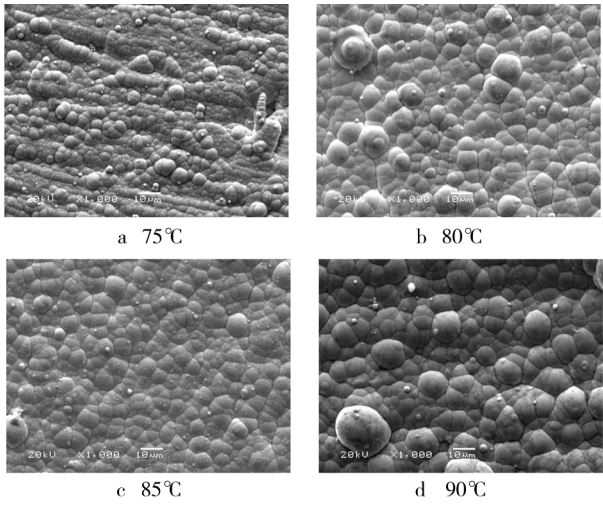


图 1 不同温度下 Ni-W-P 镀层的表面形貌  
Fig.1 Surface morphologies of electroless Ni-W-P plating at different temperatures

### 2.2 镀层的显微硬度

采用 MH-3 显微硬度计分别在试样上进行多点测试显微硬度,从本试验看,镀层硬度与镀层 W 的含量有着密切的关系,一般来说,影响镀层硬度的主要因素有晶粒大小、位错等缺陷的密度及对位错等缺陷产生钉扎作用的杂质元素。W 含量对镀层硬度的影响可归因于 W 的晶化作用,W 固溶引起晶格畸变<sup>[9]</sup>。结合 EDS 分析可知,W 含量增加,镀层细化作用加强,硬度升高,见图 2。在温度为 85 ℃ 时镀态下的硬度高达 HV610 左右,当温度低于 85 ℃ 时,由于颗粒的不均匀,致密性差,W 的含量较低,硬度偏低,当温度高于 85 ℃ 时,W 的含量增加,由于其强的原子间结合力,可能导致 P 在 Ni 的晶界偏聚,改变镀层结构,使硬度降低。

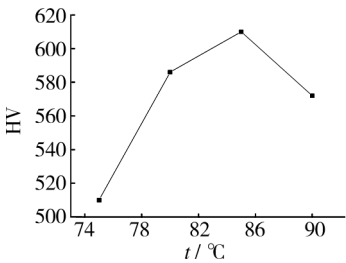


图 2 镀液温度对镀层显微硬度的影响  
Fig.2 The effect of temperature of plating bath on micro-hardness of plating

### 2.3 镀态镀层的组织结构

在 Ni-W-P 三元合金化学镀中,当镀层中 P 的含量较低(W 与 P 质量分数之和<5%)时,镀层呈现晶体结构,即 P 在 Ni 晶体中以非稳定的过饱和态存在,当 W 与 P 质量分数之和>5%时,整个镀态以非晶态

的形式存在<sup>[9]</sup>。图 3 为不同三元镀层镀态的 XRD 谱, 通过图 3 可以得知, 整个镀层是非晶态, 与表 1 中 W 与 P 质量分数之和 $>5\%$ 相吻合。

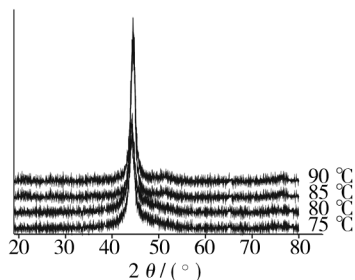


图 3 Ni-W-P 镀层在不同温度晶化处理后 XRD 图

Fig. 3 XRD pattern of Ni-W-P plating after germination treating at different temperatures

## 2.4 镀液温度对沉积速度的影响

实验表明, 镀速随温度增加而增大, 见图 4。当镀液温度为  $85\text{ }^{\circ}\text{C}$  左右时, 镀速为  $11\text{ }\mu\text{m/h}$ , 且镀层表面颗粒较为均匀, 表面硬度较高, 应当控制其镀液温度为  $85\text{ }^{\circ}\text{C}$  左右。当温度达到  $90\text{ }^{\circ}\text{C}$  时, 镀速高达  $13\text{ }\mu\text{m/h}$ 。且从镀液的稳定性考虑, 当温度过高时, 镀液变得不稳定, 且镀液反应强烈, 所以镀液温度太高不利于三元镀液长时间使用。因此, 欲获得质量优良的镀层, 镀液的温度应该保持在  $85\text{ }^{\circ}\text{C}$  左右, 在长时间施镀过程中应注意随时调整镀液的温度。

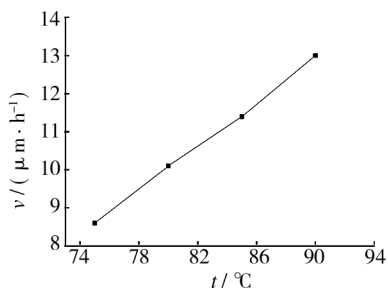


图 4 镀液温度对镀速的影响

Fig. 4 The effect of temperature of plating bath on plating speed

## 3 结论

1) 当温度在  $85\text{ }^{\circ}\text{C}$  时, 镀层已完全覆盖基体, 表面由胞状物组成, 大小比较均匀, 经测量, 颗粒直径平均为  $7\text{ }\mu\text{m}$  左右, 无明显的缺陷。镀态下的硬度高达 HV 610 左右, 当温度低于  $85\text{ }^{\circ}\text{C}$  时, 镀层颗粒不均匀, 致密性差, W 的含量较低, 硬度偏低, 当温度高于  $85\text{ }^{\circ}\text{C}$  时, W 的含量增加, 且镀层硬度降低。

2) XRD 衍射分析表明, 镀液的 pH 值为 9 左右

时, 温度  $70\sim 90\text{ }^{\circ}\text{C}$  范围内, 整个镀层为非晶态。

3) 结合镀层表面形貌及其表面硬度, 应当控制其镀液温度为  $85\text{ }^{\circ}\text{C}$  左右, 且镀速为  $11\text{ }\mu\text{m/h}$ 。

## [ 参 考 文 献 ]

- [1] Valova E, Armyanov S, Franqut A, et al. Electroless Deposited Ni-Re-P, Ni-W-P and Ni-Re-W-P alloys[J]. Journal of Applied Electrochemistry, 2001, 31:1367—1372.
- [2] Tien Shih-Kang, DUH Jenq-Gong, CHEN Yung-I. Structure, Thermal Stability and Mechanical Properties of Electroless Ni-P-W Alloy Coating During Cycle test [J]. Surface and Coatings Technology, 2004, 177:532—536.
- [3] Gao Y, Zheng Z J, Zhu M, et al. Corrosion Resistance of Electroless Deposited Ni-P and Ni-W-P Alloys with Various Structures[J]. Materials Science and Engineering, 2004, 38(1):98—103.
- [4] Gao Y, Zheng Z J, Zhu M, et al Corrosion Resistance of Electroless Deposited Ni-P and Ni-W-P alloys with Various structures[J]. Materials Science and Engineering, 2004, 38(1):98—103.
- [5] Zhang B W, Xie H W. Effect of Alloying Elements on the Amorphous Formation and Corrosion Resistance of Electroless Ni—P based Alloys [J]. Materials Science and Engineering, 2000, 28(2):286—291.
- [6] Aaoki K, Takano Q. Corrosion Characteristics of Crystalline and Amorphous Electroless Ni-W-P deposits[J]. Plating and Surface Finishing, 1990, 77(3):136—141.
- [7] 陈克明, 陈钮秋, 乔学亮, 等. 化学镀 Ni—W—P 合金镀层耐磨耐蚀性研究[J]. 热加工工艺, 1996, 12(2):45—47.
- [8] Bangwei Z. Properties of Electroless Ni—W—P Amorphous Alloys[J]. Materials Characterization, 1996, 37:119—122.
- [9] Balaraju J N, Rajam K S. Electroless deposition of Ni-Cu-P, Ni-W-P and Ni-W-Cu-P alloys[J]. Surface and Coatings Technology, 2005, 195(2,3):154—161.