

镀液中稀土掺杂对镍基化学镀的影响

张敬尧^{1,2}, 杨秋菊¹

(1. 扬州大学 机械工程学院, 扬州 225127; 2. 南京理工大学 材料科学与工程学院, 南京 210094)

[摘要] 在酸性镍基化学镀液中掺杂稀土离子 Y^{3+} , Nd^{3+} 或 La^{3+} , 研究了稀土对镀液稳定性、沉积速度及镀层性质(组织结构、显微硬度和耐蚀性能)的影响。结果表明:添加微量稀土即能提高镀液稳定性和沉积速度,其中 Y^{3+} 的效果最明显,而 La^{3+} 的效果最差;稀土应用于化学镀中可有效细化镀层晶粒,提高镀层硬度和耐蚀性。

[关键词] 稀土掺杂; 镀液稳定性; 沉积速度; 组织结构; 显微硬度; 耐蚀性

[中图分类号] TQ153.1

[文献标识码] A

[文章编号] 1001-3660(2012)06-0044-03

Effects of RE-doped in the Bath on Nickel-base Electroless Deposit

ZHANG Jing-yao^{1,2}, YANG Qiu-ju¹

(1. Institute of Mechanical Engineering, Yangzhou University, Yangzhou 225127, China; 2. Institute of Material Science and Engineering, Nanjing University of Science and Technology, Nanjing 210094, China)

[Abstract] The rare earth ions of Y^{3+} , Nd^{3+} or La^{3+} was doped in acidic Ni-base electroless bath respectively, then the effects of RE on the bath stability and deposit rate and coating organize structure, as well as microhardness and corrosion resistance of coatings were studied. The results show that RE element with a little amount doped in the electroless bath could increase the bath stability and deposit rate, where the effect of Y^{3+} is remarkable while that of La^{3+} is worst. At the same time, RE used in electroless deposit could make nickel grain smaller and raise microhardness and corrosion resistance of coating availably.

[Key words] RE-doped; bath stability; deposit rate; organize structure; microhardness; corrosion resistance

随着镍基化学镀合金在工业、民用、国防等领域越来越广泛的应用,人们对镍基化学镀液的性质和镀层的各项性能赋予了更高的期望值。近年来,研究者们将被誉为当代“工业味精”的稀土元素引入到化学镀镍中,探讨其对沉积工艺和镀层性能的影响规律及作用机制^[1-5],其中掺杂稀土钪的研究最为常见^[6-11]。研究者普遍认为,稀土掺杂可以优化镍基化学镀工艺,提升镀层性能。不过,很多研究往往更侧重于实验事实,而忽视了镀层组织和性能之间的内在联系。在为数众多的稀土元素中,哪些能对化学镀镍增益,哪些影响不大,如何选择合适的稀土,诸多问题亟待解决。为开发和利用我国丰富的稀土资源,进一步优化化学镀工艺和提高镀层性能,有必要继续拓展该领域的研究范围,使得稀土在化学镀中的应用得到进一步推广。

1 实验

基体材料选用 30 钢(规格 15 mm×8 mm×3 mm),经常规镀前处理后施镀。镀液组成为:硫酸镍 34 g/L,

次亚磷酸钠 30 g/L,乙酸钠 20 g/L,苹果酸 10 g/L,稀土 0.01~0.05 g/L。施镀工艺参数如下:镀液 pH 值 4.4,镀液温度(88±3)℃,施镀时间 1 h。镀液温度用 HH-S4 型数显恒温水浴锅控制。

通过氯化钡稳定性试验,即将一定量的氯化钡溶液加入镀液中,使其发生自分解,考察镀液的稳定性^[12]。利用螺旋测微器测定试样施镀前后厚度的变化,以确定化学沉积速度。用 JSM-5600LV 型扫描电子显微镜观察镀层表面的组织形貌。用 HV-1000 型显微硬度计测定镀层硬度,载荷 100 g,加载时间 10 s。通过全浸法考察镀层的耐蚀性,即在室温条件下,将镀层试件浸泡于 10% (体积分数,后同)的 H_2SO_4 溶液中 72 h,测定镀层的腐蚀速率。

2 结果与讨论

2.1 镀液稳定性分析

经测试,不含稀土的镀液稳定时间为 40 s。添加三种稀土后,随着浓度在一定范围内的增加,镀液稳定

性均呈增加的趋势,其中 Y^{3+} 稳定镀液的效果最明显,当其质量浓度为 0.04 g/L 时,稳定时间可达 100 s 。三种稀土中,以 La^{3+} 的效果最弱。掺杂稀土可以增强镀液稳定性的原因在于:化学沉积反应过程中,次磷酸钠被氧化形成的亚磷酸根与 Ni 离子可反应形成亚磷酸镍沉淀,导致镀液提前分解,而添加适量的稀土元素不但可以加速络合镍离子和 $H_2PO_2^-$ 阴离子向试件表面的运送、吸附以及镍磷的形核,而且还可以使金属离子污染物、杂质微粒等的催化活性降低,所以能达到稳定镀液、抑制分解的目的。

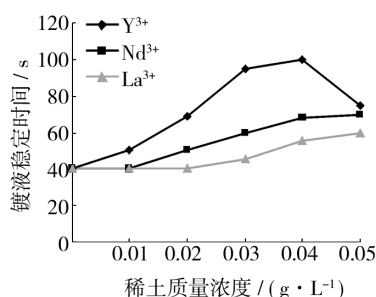


图 1 稀土对镀液稳定性的影响

Fig. 1 Effect of RE on electroless deposit bath stability

2.2 化学沉积速度分析

如前所述,掺杂稀土可提高化学镀镍液的稳定性,但同时沉积速度有可能受到削弱,因此必须同时考虑这两个因素,力求获得兼具较高稳定性和一定反应速度的化学镀镍液。

由图 2 可见,掺杂适量的稀土使得化学沉积速度增加,其中 Y^{3+} 的效果较显著,镀液中添加 0.02 g/L Y^{3+} 时,即可将沉积速度从未添加稀土的 $7.5 \mu\text{m/h}$ 提高到 $10.8 \mu\text{m/h}$ 。化学镀镍为氧化还原反应, Ni^{2+} 在工件表面的还原需要自由电子的供给,稀土是一种内层电子尚未填满的元素,可提供空轨道以加速自由电子向工件表面的运输;与此同时,到达工件表面的稀土优先吸附于晶体缺陷处,使得系统能量降低,有利于镍的形核与生长;此外,稀土元素还可促进金属表面吸附的 $H_2PO_2^-$ 中的 $P-H$ 键断裂,从而加速镍磷合金的沉积和氢的析出^[13]。但如果镀液中的稀土达到过饱和,大

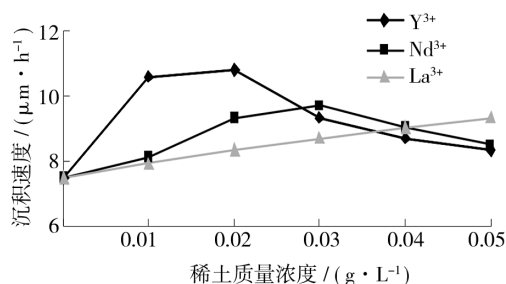


图 2 稀土对化学沉积速度的影响

Fig. 2 Effect of RE on electroless deposit rate

量吸附在工件表面的稀土元素将屏蔽催化活性中心,阻碍催化反应,进而导致沉积速度下降。

2.3 镀层表面组织形貌分析

图 3 为 $Ni-P$ 镀层的表面形貌。图 3a 是未掺杂稀土镀液获得的镀层,其表面呈现典型的“胞状”形貌。工件表面的催化活性中心诱发镍、磷先后沉积,并形成磷在镍中的固溶体,其生长遵循二维晶核长大模型,随着沉积反应的进行,逐渐形成圆丘状的胞状物。图 3b 为镀液中添加适量稀土(以添加 Y^{3+} 为例)后沉积的镀层,可见稀土离子的加入并未改变镀层的“胞状”形貌,但颗粒却明显细化,且排布更加致密。掺杂稀土 Y^{3+} 细化镀层组织结构的原因是,稀土离子在镀液中可形成稳定的络合物,使镀层组织中的某些晶面生长受到抑制,从而获得更细小的胞状结构。

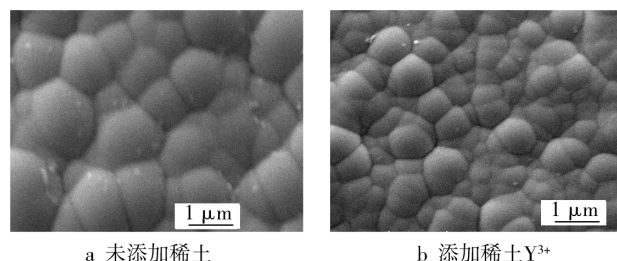


图 3 $Ni-P$ 镀层的 SEM 形貌

Fig. 3 SEM morphology of $Ni-P$ coating

2.4 镀层显微硬度分析

由图 4 可见,未掺杂稀土时,镀层硬度为 487 HV ,镀液中添加适当的稀土离子,可在一定范围内提高镀层的显微硬度。 Y^{3+} 的作用较为明显,当添加量为 0.04 g/L 时,镀层的显微硬度达到 606 HV 。 La^{3+} 也能使镀层显微硬度略有增加,但 Nd^{3+} 使镀层硬度有所降低。化学镀液中加入 Y^{3+} 和 La^{3+} 均能使镀层硬度增加,但其原因却不同^[14]: Y^{3+} 可与镀液中的丁二酸钠形成稳定络合物,抑制镍的二维晶核生长而获得细晶组织,故其对镀层主要起细晶强化作用,且微量 Y^{3+} 即可在较大程度上提高镀层硬度;而 La^{3+} 在镀液中受镍盐和丁二酸钠共同影响,析出电位正移,从而实现与镍磷合金共沉积,一方面因其为具有特殊 $4f$ 电子结构且表面活性大

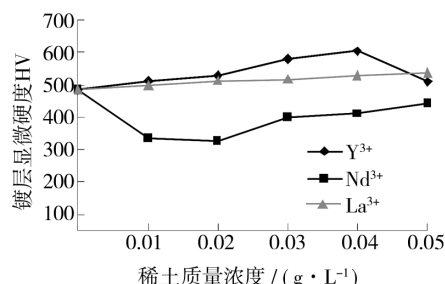


图 4 稀土对镀层显微硬度的影响

Fig. 4 Effect of RE on microhardness of coating

的元素,优先吸附于试件基体上而提高了镀层形核率,细化了组织,另一方面它会进入镍晶格形成固溶体,引起晶格畸变,强化组织,因此掺杂适量 La^{3+} 可提高镀层硬度,其实质为细晶强化和微合金化联合作用。当镀液中添加的稀土离子过饱和时,对化学沉积的负面影响将削弱上述强化作用。

2.5 镀层耐蚀性分析

表 1 所列数据反映了稀土掺杂对镀层耐蚀性的影响。从数据来看,在镀液中添加适量稀土后,镀层腐蚀

速率减小,即镀层耐蚀性增强。原因如下:其一,稀土元素可促进镀层的非晶化,因而有利于镀层耐蚀性的提高;其二,化学镀镍层的耐蚀性与其表面的致密程度密切相关,稀土使镀层表面趋于平整化,胞状组织细小且结合紧密,表面缺陷显著减少,因而镀层的电化学腐蚀倾向降低;其三,化学沉积时,在镀层和镀液界面间形成的富磷膜(磷化膜)对镀层的耐蚀性有益^[15],而稀土可使镀层中的 P 含量增加,有助于缩短磷化膜的成膜时间和增加其厚度,从而提高镀层的耐蚀性。

表 1 镀层在 10% H_2SO_4 溶液中的腐蚀速率
Tab.1 Corrosion rate of coating in H_2SO_4 (10%) solution

稀土	腐蚀速率/($\text{mg} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{h}^{-1}$)					
	未加稀土	稀土 0.01 g/L	稀土 0.02 g/L	稀土 0.03 g/L	稀土 0.04 g/L	稀土 0.05 g/L
Y^{3+}	0.0120	0.0113	0.0105	0.0087	0.0064	0.0152
Nd^{3+}	0.0120	0.0085	0.0076	0.0095	0.0124	0.0148
La^{3+}	0.0120	0.0108	0.0084	0.0092	0.0105	0.0097

当镀液中的稀土过量时,镀层的腐蚀速率会增大,表明其耐蚀性降低。这可能与过量稀土导致磷原子在镀件表面的还原能力下降,镀液稳定性下降,以及镀层表面形貌的变化有关。由图 5 可以看出,稀土对化学镀层的表面形貌产生了明显的影响:未添加稀土的 Ni-P 镀层具有较粗大的胞状颗粒,且排列松散;添加 0.04 g/L Y^{3+} 后,镀层表面变得平整,胞状颗粒细小、均匀,且排列致密;当 Y^{3+} 添加过量时,镀层表面又变得粗糙,出现了新的隆起。镀层表面形貌的变化与镀层耐蚀性的变化规律相吻合。

高镀液稳定性和化学沉积速度。文中所考察的三种稀土中, Y^{3+} 的效果最明显,当其添加量为 0.04 g/L 时,镀液进行氯化钼稳定性试验的稳定时间可达 100 s;当其添加量为 0.02 g/L 时,沉积速度可达 10.8 $\mu\text{m}/\text{h}$ 。

2) 化学镀液中添加适量的稀土可显著细化镀层组织,获得致密、平整的表面形貌。

3) 镀液中添加适量的稀土元素,可以改善镀层的性能,如添加 0.04 g/L Y^{3+} 时,显微硬度可提高至 606HV,浸泡于 10% H_2SO_4 溶液中 72 h 的腐蚀速率低至 0.0064 $\text{mg}/(\text{cm}^2 \cdot \text{h})$ 。稀土元素的作用机制主要是细晶强化作用或细晶强化与微合金化联合作用。

[参 考 文 献]

[1] 郭忠诚. 稀土对复合镀工艺及镀层性能的影响[J]. 金属学报,1996(5):50—58.
[2] 严密,张小星. 镱对镍磷合金化学镀组织和抗腐蚀性能的影响[J]. 稀有金属,2005,29(3):285—288.
[3] 王柳斌. 稀土对化学复合镀 Ni-P-PTFE 工艺以及镀层性能的影响[D]. 无锡:江南大学,2008.
[4] 潘秉锁,杨洋,杨凯华. 稀土添加剂对镀镍液性能的影响[J]. 材料保护,2005(4):3—8.
[5] 杨胜奇,张弘伟. 稀土添加剂镀镍耐蚀性能的研究[J]. 电镀与环保,2001(1):23—24.
[6] 章磊,宣天鹏,黄芹华. 铈对化学镀 Co-Ni-P 合金工艺的影响[J]. 电镀与精饰,2002,24(1):5—9.
[7] 朱云丽,宣天鹏,王卫荣. 稀土铈对化学镀 Co-Fe-B 合金工艺的影响[J]. 电镀与环保,2005,25(4):23—25.

(下转第 50 页)

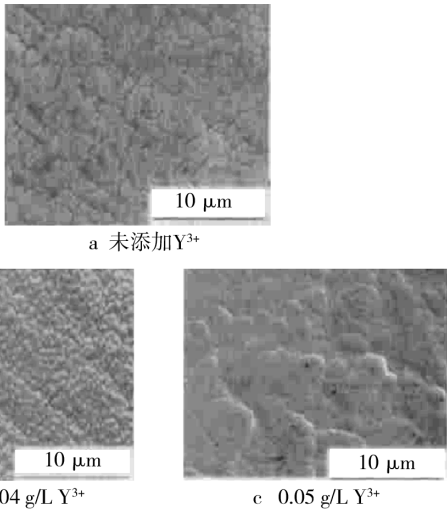


图 5 镀液中添加不同浓度稀土 Y^{3+} 的 Ni-P 镀层 SEM 形貌
Fig.5 SEM morphology of Ni-P coatings with different concentration of Y^{3+} doped in the bath

3 结论

1) 化学镀液中添加微量的稀土元素,就能有效提

从表 1 可见,镁合金在组分浓度适宜的转化液中成膜后, R_i 由 $786.3 \Omega \cdot \text{cm}^2$ 增大到 $16\,287 \Omega \cdot \text{cm}^2$,说明电荷在电极与溶液之间的转移变得困难,转化膜的存在提高了镁合金的耐腐蚀性能;感抗值增大,说明成膜后,试样发生点蚀的可能性减小;弥散系数由 0.8 上升到 0.82,双电层电容由 $15.84 \mu\text{F}/\text{cm}^2$ 下降到 $9.2 \mu\text{F}/\text{cm}^2$,说明相对于镁合金自然氧化膜来说,Ce-Mn 转化膜更致密,表面的缺陷、针孔较少。Ce-Mn 转化膜形成后,阻碍了腐蚀液与镁合金的接触,一方面降低了镁合金基体的溶解速率,另一方面也阻碍了 O_2 和电子在溶液与金属界面之间的扩散、迁移,使得电荷传递电阻增大,因此点腐蚀难以发生,腐蚀速率降低,镁合金的耐腐蚀性能得以有效提高。

3 结论

1) 随着转化液中 $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$ 浓度和 KMnO_4 浓度的升高,转化膜的耐蚀性先增大,后减小。转化液较佳的配方为: $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$ 5~8 g/L, KMnO_4 1.4~2.5 g/L,辅助添加剂 0.2 g/L。

2) Ce-Mn 转化膜为非晶态的物相结构,主要由 Ce, Mn 和少量 Mg 的氧化物或氢氧化物组成。成膜时, Ce 和 Mn 元素同时沉积在镁合金表面。

3) Ce-Mn 转化膜可提高镁合金的电荷转移电阻,对镁合金起到较好的防护作用。

[参 考 文 献]

[1] 黄海军, 韩秋华, 王瑞权, 等. 镁及镁合金研究动态及发

展趋势[J]. 中国铸造装备与技术, 2010(1): 1—5.

[2] 袁振海, 史国中. 镁合金表面化学镀铜工艺[J]. 四川兵工学报, 2012, 33(5): 81—83.

[3] RUDD A L, BRESLIN C B, MANSFELD F. The Corrosion Protection Afforded by Rare Earth Conversion Coatings Applied to Magnesium[J]. Corrosion Science, 2000, 42(2): 275—288.

[4] DABALA M, BRUNELLI K, NAPOLITANI E, et al. Cerium-based Chemical Conversion Coating on AZ63 Magnesium Alloy[J]. Surface and Coating Technology, 2003, 172(2/3): 227—232.

[5] LIN C S, FANG S K. Formation of Cerium Conversion Coatings on AZ31 Magnesium Alloys[J]. Journal of the Electrochemical Society, 2005, 152(2): 54—59.

[6] 李凌杰, 雷惊雷, 于海生, 等. 镁合金铈转化膜的形成及表征[J]. 中国稀土学报, 2007, 25(6): 736—739.

[7] 钟丽应, 曹发和, 施彦彦, 等. AZ91 镁合金表面铈基稀土转化膜的制备及腐蚀电化学行为[J]. 金属学报, 2005, 44(8): 979—985.

[8] 陈冬初, 吴桂香, 李炜常, 等. AZ91D 镁合金无铬铈盐转化膜的正交试验研究[J]. 轻合金加工技术, 2007, 35(6): 46—47.

[9] 盘艳红, 杜军, 李文芳, 等. AZ91 镁合金表面 Ce-Mn 复合转化膜室温制备及其耐蚀性研究[J]. 表面技术, 2011, 40(3): 40—43.

[10] 盘艳红, 杜军, 李文芳, 等. 室温下 AZ91 镁合金 Ce-Mn 转化膜成膜工艺优化[J]. 材料保护, 2012, 45(9): 43—45.

[11] 曹楚南, 张鉴清. 电化学阻抗谱导论[M]. 北京: 科学出版社, 2002.

(上接第 46 页)

[8] 靳惠明, 董伟, 李美栓, 等. 碱性化学镀 Ni-P/CeO₂ 复合镀层及其耐蚀性研究[J]. 表面技术, 2000, 29(5): 4—6.

[9] XUE Yu-jun, JIA Xian-zhao, ZHOU Yan-wei, et al. Tribological Performance of Ni-CeO₂ Composite Coatings by Electrodeposition[J]. Surface & Coatings Technology, 2006, 200(8): 5677—5681.

[10] XU Rui-dong, WANG Jun-li, HE Li-fang, et al. Study on the Characteristics of Ni-W-P Composite Coatings Containing nano-SiO₂ and nano-CeO₂ Particles[J]. Surface & Coatings Technology, 2008, 202: 1574—1579.

[11] JIN Hui-ming, JIANG Shi-hang, ZHANG Lin-nan. Structural Characterization and Corrosive Property of Ni-P/CeO₂ Composite Coating[J]. Journal of Rare Earths, 2009, 2(1):

109—114.

[12] DAS L, CHIN D T. Effect of Bath Stabilizers on Electroless Nickel Deposition on Ferrous Substrates[J]. Plating and Surface Finishing, 1996, 83(8): 55—61.

[13] 陈一胜, 张乐观, 王勇. 稀土对化学镀镍溶液稳定性的影响[J]. 材料保护, 2002(4): 38—40.

[14] 陈一胜, 刘慧舟, 王勇. 稀土对化学镀镍磷合金镀层性能的影响[J]. 金属热处理, 2003, 28(6): 35—39.

[15] ELSENER B, CROBU M, SCROCIAPINO M A, et al. Electroless Deposited Ni-P Alloys: Corrosion Resistance Mechanism[J]. Journal of Applied Electrochemistry, 2008, 38(7): 1053—1060.