

化学镀 Ni - Fe - P - B 合金的稳定剂醋酸铅研究

余祖孝 孙亚丽 黄新 饶志由

(四川理工学院材料与化学工程系材料腐蚀与防护四川省高校重点实验室, 自贡 643000)

文 摘 用失重腐蚀、电化学和热处理方法,研究了稳定剂醋酸铅对化学镀 Ni - Fe - P - B 合金的孔隙率、失重腐蚀速率、腐蚀电流密度和硬度等影响。结果表明:当醋酸铅浓度为 1.0 mg/L 时, Ni - Fe - P - B 合金镀层的腐蚀电流密度最小 (1.259 mA/cm²), 孔隙率最低 (0.33 个/cm²), 失重腐蚀速率最小。经 200 ~ 600 热处理后, 合金耐蚀性有不同程度的下降, 当 C_{Pb(Ac)₂} = 1.0 mg/L 时, 耐蚀性下降程度最小。然而合金硬度和耐磨性提高了 (200 ~ 400), 当 C_{Pb(Ac)₂} = 1.0 mg/L, 400 热处理后, 合金硬度高达 939 HV, 是镀态的 2 倍。

关键词 化学镀, Ni - Fe - P - B 合金, 稳定剂, Pb(Ac)₂, 耐腐蚀性能, 显微硬度, 热处理

Stabilizer Pb(Ac)₂ of Electroless Plating Ni - Fe - P - B Deposit Alloys

Yu Zuxiao Sun Yali Huang Xin Rao Zhiyou

(Department of Material and Chemical Engineering, Sichuan University of Science & Engineering,
Sichuan Province Key Laboratory for Corrosion and Protection of Materials, Zigong 643000)

Abstract Influences of stabilizer Pb(Ac)₂ on corrosion performance and microhardness of Ni - Fe - P - B deposit alloys were investigated by using weightlessness corrosion, electrochemical methods and heat treatment. The results show that corrosion current density (1.259 mA/cm²), porosity (0.33 No./cm²) and weightlessness corrosion rate of the deposit (Ni - Fe - P - B) are the lowest when Pb(Ac)₂ concentration is 1.0 mg/L. Corrosion resistance of the deposit drops to a different degree in the range of 200 - 600, and its minimal fall occurs when C_{Pb(Ac)₂} = 1.0 mg/L. However, the microhardness and abrasability of testing alloy increase to a different degree in 200 - 400. When C_{Pb(Ac)₂} = 1.0 mg/L, its hardness is as high as 939HV after heat treatment at 400, which is twice of the as-plated coating.

Key words Electroless plating, Ni - Fe - P - B alloys, Stabilizer, Pb(Ac)₂, Corrosion resistance, Microhardness, Heat treatment

0 引言

利用化学镀方法沉积铁合金系镀层,具有诱人的软磁性能,应用于磁头材料等领域。近期研究较多的镀层主要有: Fe - P、Fe - Ni - P、Fe - Mo - B、Fe - W - B、Fe - Sn - B、Fe - Mo - W - B 和 Fe - Ni - P - B 等体系^[1~21],并取得了可喜的成果。但也存在不少问题,化学镀液本身处于热力学不稳定状态,常要加入稳定剂,阻止 H₂PO₂⁻分解,加入量不能过多,否则得不到镀层。目前常用的稳定剂包括:(1)重金属离子,如 Pb²⁺;(2)无机含氧酸根离子,如 D₃⁻;(3)有机酸,如苹果酸;(4)含硫有机化合物,如硫脲。稳定剂的添加量直接影响镀液镀速、镀层腐蚀电流密度、

耐蚀性和硬度等。本文研究了稳定剂 Pb(Ac)₂对 Ni - Fe - P - B 合金镀层耐腐蚀性能的影响,以及对合金热处理后性能的影响。

1 实验

1.1 方法

以紫铜为基体,化学镀 Ni - Fe - P - B 合金的方法见文献 [2]。所得镀层,用 X 荧光分析仪 (德国布鲁克)测其成分质量分数为 Ni 41%、Fe 39%、P 15%,而 B 含量用 NaOH 化学滴定法测得为 3%。

热处理温度: 100、200、300、400、500、600 和 800。热处理程序:在室温以 12.5 /min 加热至指定温度,保温 1 h 后空冷至室温。

收稿日期: 2008 - 07 - 10; 修回日期: 2008 - 09 - 01

基金项目: 材料腐蚀与防护四川省高校重点实验室科研基金资助项目 (2007CL006)

作者简介: 余祖孝, 1964 年出生, 副教授, 主要从事电化学及有机功能材料研究。E - mail: yuzuxiao@126.com

1.2 性能测试

腐蚀速率:分别浸泡在 3.5% NaCl(24 h)、10% NaOH(24 h)、1 mol/L HCl(6 h)中,用失重法测。

孔隙率:采用贴滤纸法测定镀层孔隙率。

腐蚀电流密度:LK2005电化学测试系统(天津)测极化曲线。WE: Ni-Fe-P-B; AE: P_i; RE: SCE。
3.5% NaCl溶液; 10 mV/s

形貌: Epiphot 200金相显微镜(日本)测形貌。

硬度(HV):用 HV-1000显微硬度仪(上海)测合金硬度。

耐磨性:用失重法测定,将镀态和经热处理后的试样分别加载相同的外力,放在抛光机(MP-2,莱州)上,转速 1300 r/min,磨料为金刚石粉(3 μm),研磨 5 min。

2 结果与讨论

2.1 化学镀 Ni-Fe-P-B合金耐腐蚀性能

镀层的抗腐蚀性能取决于镀层同基体的结合力、镀速和孔隙率。用锉刀法检验均未发现 Ni-Fe-P-B 镀层鼓泡、起皮或脱落,表明镀层与基体结合良好。图 1 是 Pb(Ac)₂对镀液镀速及孔隙率的影响,当 C_{Pb(Ac)₂} = 1.0 mg/L时,镀速最大(46 μg/cm²·h)。Pb(Ac)₂对镀层孔隙率的影响是先降低后增加(图 1),在 C_{Pb(Ac)₂} = 1.0 mg/L时,镀层的孔隙率最小(0.33个/cm²)。

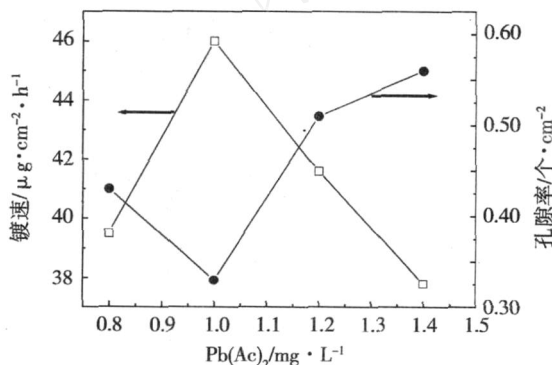


图 1 Ni-Fe-P-B合金的镀速和孔隙率

Fig 1 Deposition rate and porosity of testing alloy

Pb(Ac)₂对 Ni-Fe-P-B合金失重腐蚀速率的影响见图 2,镀层在 3.5% NaCl、10% NaOH和 1 mol/L HCl中的失重腐蚀速率经历了一个先减少后增加的过程,当 C_{Pb(Ac)₂} = 1.0 mg/L时镀层的耐蚀性较好。同时,在盐和碱性介质中,合金的耐蚀性能比在酸性介质中高 10倍。金属在同一介质中的腐蚀电流密度越小,腐蚀电位越高,就越耐腐蚀,图 3 是 Ni-Fe-P-B 镀层的 Tafel极化曲线,表明当 C_{Pb(Ac)₂} = 1.0 mg/L时,镀层合金腐蚀电流最小(1.259 mA/cm²),腐蚀电位最正(-0.192 V),即最耐 3.5% NaCl腐蚀,亦印证了图 2的结果。

宇航材料工艺 2008年 第6期

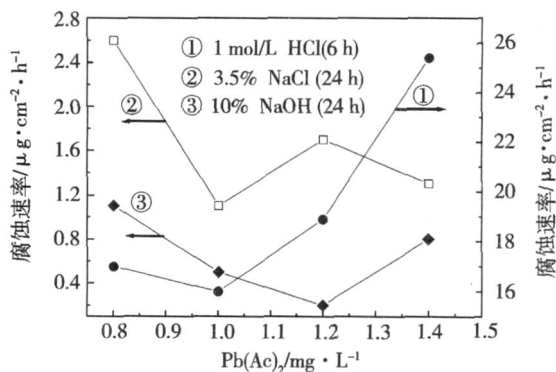


图 2 合金的失重腐蚀速率

Fig 2 Corrosion rate of testing alloy

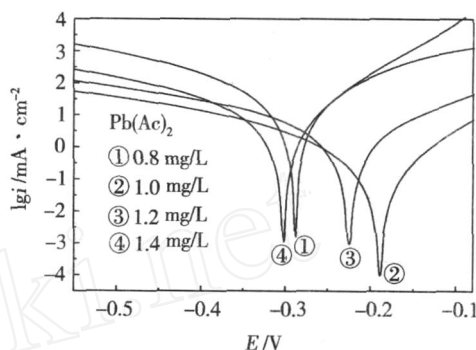


图 3 Ni-Fe-P-B合金的 Tafel极化曲线

Fig 3 Tafel polarization curves of Ni-Fe-P-B

稳定剂对化学镀 Ni-Fe-P-B有正反两方面的作用。一方面是稳定镀液、提高镀速,改善镀层耐蚀性;另一方面,过量的稳定剂会使镀液中毒,镀层耐蚀性很差,所以 Pb(Ac)₂作稳定剂的最佳浓度为 1.0 mg/L。Pb(Ac)₂稳定镀液的机理可由吸附、置换理论来解释^[3],镍、铁、铅的电极电位如下: Fe²⁺ / Fe (-0.440 V); Ni²⁺ / Ni(-0.250 V); Pb²⁺ / Pb(-0.126 V),表明了 Pb²⁺应优先于 Ni²⁺还原,因此,当镀液中有还原反应发生时, Pb²⁺应优先吸附、还原,从而使 Ni²⁺的还原反应被抑制,起到稳定镀液的作用;同时铅为非催化性金属,当微粒或基体表面铅量过多时,基体或微粒表面的 Ni-P沉积反应就会终止(毒化),使镀速降低甚至镀速为零,这就是随 Pb(Ac)₂增加,镀液镀速曲线出现极值的原因。

2.2 热处理对 Ni-Fe-P-B镀层合金性能的影响

热处理对合金失重腐蚀速率的影响见图 4。表明在 400 以下热处理后,其耐蚀性较镀态时明显下降,失重腐蚀速率增大 3倍以上,当 C_{Pb(Ac)₂} = 1.0 mg/L时, Ni-Fe-P-B合金热处理后的失重腐蚀速率增大程度是最小的。400 以上热处理后,失重腐蚀速率都随温度升高而降低,至 600 以上,其腐蚀速率才小于镀态时的合金镀层。因此,提高热处理温度

不能明显改善 Ni-Fe-P-B 镀层耐蚀性,其原因是:合金镀层随着热处理温度的提高而进一步晶化,由非晶态转化为微晶态和晶态,使 Ni 的晶格尺寸进一步畸化,合金内部产生更大的拉应力^[4],加速合金镀层的腐蚀。镀层经 400 以上热处理后,合金与基体间会形成扩散层(因为合金中高浓度的 Ni 和 P 将进一步扩散至基体^[5]),加大了合金层的厚度,利于提高耐蚀性。

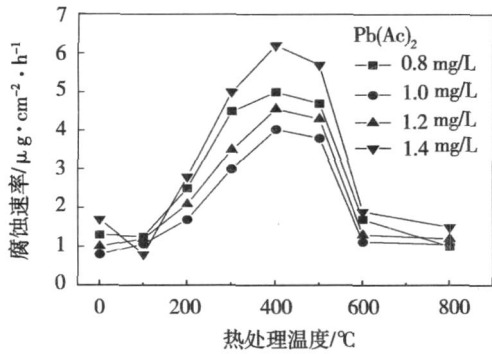


图 4 热处理对 Ni-Fe-P-B 合金腐蚀速率的影响

Fig 4 Influences of heat treatment on corrosion rate of testing alloy

图 5 是在 $C_{Pb(Ac)_2} = 1.0 \text{ mg/L}$ 时,热处理对镀层 Tafel 极化曲线的影响,400 热处理后,合金腐蚀电流最大 (316 mA/cm^2),腐蚀电位最负 (-0.325 V),

即它在 3.5% NaCl 中腐蚀最严重,而镀态和 600 热处理后,合金腐蚀电流最小,这也印证了图 4 的实验结果。 $C_{Pb(Ac)_2} = 1.0 \text{ mg/L}$ 时合金的表面形貌见图 6。镀态试样 [图 6(a)] 表面无明显凸起,结晶细致,平整光亮,说明镀态时 Ni-Fe-P-B 合金的耐腐蚀性能较好,试样 300 热处理后 [图 6(b)],表面平整光滑略差,300 热处理后的镀层再浸泡在 3.5% NaCl 介质中腐蚀 24 h,表面变得比较粗糙 [图 6(c)],因为镀层 300 热处理后就开始晶化^[6],必然在腐蚀介质中沿着晶界发生严重的晶界腐蚀,这也进一步印证了图 4 的实验结果。

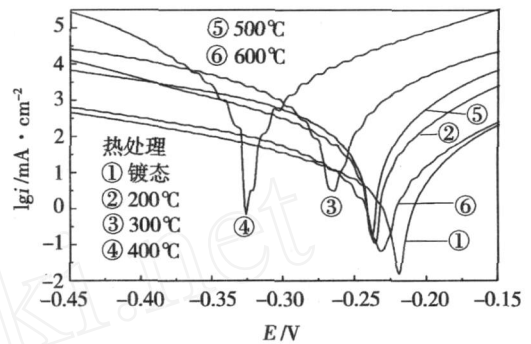


图 5 Ni-Fe-P-B 合金热处理后的 Tafel 极化曲线

Fig 5 Tafel polarization curves of Ni-Fe-P-B alloy after heat treatment

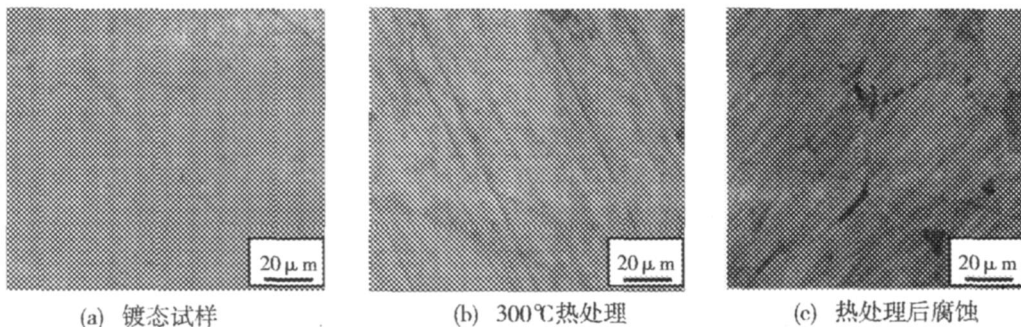


图 6 Ni-Fe-P-B 合金的表面形貌

Fig 6 Surface images of testing alloy

经 200~400 热处理,合金硬度和耐磨性有所提高(表 1)。

表 1 热处理对 Ni-Fe-P-B 合金硬度和耐磨性的影响

Tab 1 Influences of heat treatment on hardness and abrasability of testing alloy

| 热处理 温度 / | 显微硬度 (HV) | | | | 耐磨性 / $\mu\text{g}\cdot\text{cm}^{-2}\cdot\text{min}^{-1}$ | | | |
|-------------|-----------|----------|----------|----------|--|----------|----------|----------|
| | 0.8 mg/L | 1.0 mg/L | 1.2 mg/L | 1.4 mg/L | 0.8 mg/L | 1.0 mg/L | 1.2 mg/L | 1.4 mg/L |
| 镀态 | 433 | 492 | 470 | 439 | 65.0 | 58.2 | 64 | 80 |
| 100 | 452 | 511 | 502 | 441 | 66.2 | 57.2 | 61 | 71 |
| 200 | 540 | 650 | 610 | 507 | 35.6 | 26.6 | 30 | 40 |
| 300 | 820 | 880 | 850 | 790 | 26.9 | 16.9 | 20 | 30 |
| 400 | 890 | 939 | 900 | 859 | 10.0 | 1.1 | 6 | 15 |
| 500 | 532 | 572 | 560 | 500 | 45.8 | 28.8 | 30 | 50 |
| 600 | 435 | 479 | 470 | 430 | 56.3 | 49.8 | 53 | 60 |

当 $C_{Pb(Ac)_2} = 1.0 \text{ mg/L}$ 、400 热处理后,合金硬度 (939HV) 和耐磨性能最好,其原因^[7]:随热处理温

度升高,非晶态镀层中 P 原子扩散迁移,集聚形成一些晶化核心,引起镀层畸变,硬度和耐磨性升高,发生

晶化后,形成细小弥散的晶化相,接着 Ni_3P 沉淀物形成,硬度大幅度上升;当超过 400 之后,镀层中 Ni 要发生再结晶,沉淀物 Ni_3P 聚集粗化,畸变消失,镀层软化,硬度和耐磨性又下降了。

3 结论

(1)在氯化钠腐蚀介质中,当 $C_{Pb(Ac)_2} = 1.0 \text{ mg/L}$ 时, $Ni-Fe-P-B$ 镀层合金腐蚀电流密度最小 (1.259 mA/cm^2),腐蚀电位最正 (-0.192 V),孔隙率最低 (0.33 个/cm^2),即它最耐腐蚀;在 $3.5\% \text{ NaCl}$ $10\% \text{ NaOH}$ 和 1 mol/L HCl 介质中,当 $C_{Pb(Ac)_2} = 1.0 \text{ mg/L}$ 时,镀层的失重腐蚀速率最小,同时,在盐和碱性介质中,合金的耐蚀性能比在酸性介质中高 10 倍。

(2)经 200~600 热处理后,合金耐蚀性有不同程度的下降,当 $C_{Pb(Ac)_2} = 1.0 \text{ mg/L}$ 时,耐蚀性下降程度最小;晶格变化、镀层与基体间扩散层形成,都会对合金耐蚀性能起重要作用。

(3)经 200~400 热处理后,合金硬度和耐磨性有所提高,当 $C_{Pb(Ac)_2} = 1.0 \text{ mg/L}$ 、400 $\times 1 \text{ h}$ 热处理

后,合金硬度高达 939 HV,是镀态的 2 倍。

参考文献

- 1 Wang Senlin. Electroless plating and magnetic properties of Fe-Ni-B alloy. 功能材料, 2006; 37(7): 1153~1159
- 2 王玲玲,赵立华. 化学沉积 Ni-Fe-P 及 Ni-Fe-P-B 合金膜的结构和显微硬度. 湖南大学学报, 2001; 28(6): 41~47
- 3 聂书红. 复合络合剂、稳定剂及加速剂在酸性镍磷共镀中作用规律研究. 西安:西安理工大学硕士论文, 2000
- 4 张刚,陆柱. 热处理对化学镀 Ni-Mo-P 合金耐蚀性能的影响及其机理. 华东理工大学学报, 1994; 20(3): 373~376
- 5 White J L. The interdiffusion of phosphorus electroless in nickel deposits. Metal Finishing, 1987; 85(8): 35~41
- 6 孙冬柏,俞宏英,杨德钧. 短时间热处理后镍磷合金镀层的性能. 金属热处理, 1999; (1): 7~9
- 7 宋锦福,郭凯铭. 热处理对化学镀 Ni-W-P 三元合金的组织 and 性能的影响. 金属热处理, 1998; (2): 15~18

(编辑 李洪泉)

(上接第 63 页)

3 结论

(1)冷轧状态 3J21 合金经过欠时效、峰时效和过时效处理后,晶粒大小相近,与时效状态无关。冷轧状态和欠时效态 3J21 合金的结构均为面心立方结构,且欠时效态、峰时效态和过时效态均没有发现析出相。

(2)室温条件下,峰时效态 3J21 合金的拉伸强度和屈服强度均略高于欠时效态和过时效态,但其伸长率略低于欠时效态和过时效态。

(3)3J21 合金欠时效态、峰时效态和过时效态的拉伸断口均为韧窝断口。峰时效态合金的断口韧窝小且浅,拉伸断口附近组织中滑移线之间的距离最大,过时效态的次之,欠时效态合金滑移线之间的距离最小。

参考文献

- 1 束德林. 金属力学性能. 北京:机械工业出版社, 1987
- 2 潘肃,李成功. 金属功能材料在航天航空工业方面的应用. 金属功能材料, 1995; (1): 1~4
- 3 阿·诺伊曼. 材料和材料的未来. 北京:科学普及出版社, 1986
- 4 何开元. 精密合金材料学. 北京:冶金工业出版社, 1991
- 5 庞芳仙. 弹性合金的热处理. 金属热处理, 1996; (6): 42~44
- 6 陈复民,李国俊. 弹性合金. 上海:上海科学技术出版社, 1986
- 7 崔约贤,王长利. 金属断口分析. 哈尔滨:哈尔滨工业大学出版社, 1998

(编辑 李洪泉)