

# 低磷化学镀镍层性能的研究<sup>①</sup>

郭 慧 林

胡信国

苏贵品

(西北大学化学系, 西安 710069)

(哈尔滨工业大学应用化学系, 哈尔滨 150001)

**摘要** 低磷镀层(LP)在碱性和中性盐水条件下的耐蚀性较高磷镀层好. 当LP镀层在350℃下热处理1 h后, 镀层的显微硬度从454 Hv增加到890 Hv. 差热分析研究发现, 在341.6℃和406.2℃有两个放热峰, 分别对应于新相 $\text{Ni}_5\text{P}_2$ 和 $\text{Ni}_3\text{P}$ 的形成. 利用X射线衍射对镀层的结构进行分析, 发现该镀层由非常细的微晶构成.

**关键词** 化学镀镍, 低磷, X射线衍射, 差热分析

## 1 前 言

化学镀镍磷合金层具有耐蚀性、耐磨和硬度高等优点, 已在许多部门得到了应用<sup>[1~3]</sup>. 化学镀镍层随镀层中磷的质量分数的不同, 可分为低磷(0.01~0.04)、中磷(0.07~0.08)和高磷(0.10~0.12). 近年来低磷化学镀镍的研究特别引人注目, 已发现低磷镀层具有优良的导电性、可焊性、耐磨性、高硬度、高磁性和耐碱腐蚀等优点. 用具有类似性能的低磷镀层代替Ni-B, 减少了废水处理问题, 且易于进行工艺操作. 由于热处理后低磷化学镀镍层的硬度超过了热处理后硬铬层的硬度值, 所以前者成了硬铬层一个极好的替代材料.

## 2 实验方法

### 2.1 样品制备(见表1)

### 2.2 镀层磷的质量分数测试

用JCA-723电子探针测定镀层中磷的质量分数, 并按ASTM B 656-79化学分析加以比较. 电子探针的实验条件: 束流  $5 \times 10^{-8}$  A; 加速电压 20 kV.

### 2.3 镀层耐蚀性测试

1) 按ASTM G-31进行测定, 计算在不同腐蚀介质中镀层的腐蚀速率.

实验条件: 试样 镀态镀层50  $\mu\text{m}$ ; 方法 全浸泡法; 时间 60天; 温度 室温.

<sup>①</sup> 本文1995-07-18收到, 1995-10-11收到修改稿

2) 腐蚀电位曲线测试: 图1 是以美国PARC公司的M353软件, HDV-7C恒电位仪为主, 并辅之以IBM PC/XT计算机组成的控制测量系统. 用于测量镀层的腐蚀电位曲线. 实验条件:

腐蚀介质: NaCl 的质量分数为0.035; 研究电极: 新鲜镀层面积1 cm<sup>2</sup>;  
辅助电极: 铂电极; 参比电极: 饱和甘汞电极; 扫描速度: 6 mV/s; 扫描范围: -0.8 V~0.4 V, SEC.;

2.4 镀层硬度测试

采用AKASHI显微硬度计, 按ASTM B 578-80进行测试, 负载300 g, 试件的镀层厚度大于30 μm.

2.5 镀层的差热分析

采用日本理光TAS-100热分析仪, 以剥离的镀态镀层为试样, 升温速度20 °C/min.

2.6 镀层的X射线衍射分析

采用D/max-rBx衍射仪, 试样为镀态镀层, 实验条件: 铜靶、铜滤波、40 kV、50 mA.

3 结果与讨论

3.1 镀层的耐蚀性

如表2, 低磷镀层在酸性条件下耐蚀性不如高磷镀层, 但在碱性及中性条件下比高磷的好.

表1 两种化学镀镍层的工艺配方  
Tab. 1 Compositions of two electroless nickel baths

组 成	配方1(LP)	配方2(HP)
NiSO <sub>4</sub> · 6H <sub>2</sub> O(g · dm <sup>-3</sup> )	30	30
NaH <sub>2</sub> PO <sub>2</sub> · H <sub>2</sub> O(g · dm <sup>-3</sup> )	30	30
乳酸(cm <sup>3</sup> · dm <sup>-3</sup> )	25	25
NaAC · 3H <sub>2</sub> O(g · dm <sup>-3</sup> )		10
配位体(cm <sup>3</sup> · dm <sup>-3</sup> )		2
配位体H(g · dm <sup>-3</sup> )	30	
缓冲剂L(g · dm <sup>-3</sup> )	30	
光亮剂(mg · dm <sup>-3</sup> )	1	
促进剂(mg · dm <sup>-3</sup> )		2
稳定剂(mg · dm <sup>-3</sup> )	1	1
pH(用NH <sub>3</sub> · H <sub>2</sub> O调节)	7.0~7.2	4.6~4.8
温度(t/°C)	70~72	88~90
镀层磷的质量分数ω(p)	0.0375	0.085
试件(20 mm×50 mm)	冷轧铁片	冷轧铁片

注: LP为磷的质量分数为0.0375的镀层; HP为磷的质量分数为0.085的镀层

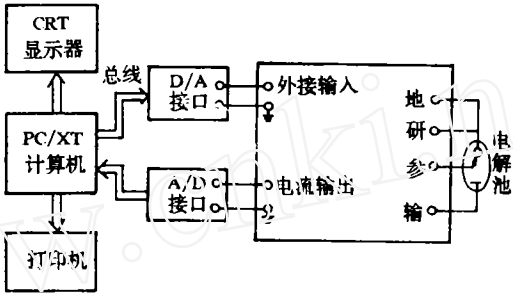


图1 微机控制测极化曲线装置图  
Fig. 1 Computer-controlled equipment of measuring polarization curve

表2 镀层在不同介质中的腐蚀速率  
Tab. 2 Corrosion Rates of several coatings in various chemical processing environment

介 质	温度	腐蚀速率v(μm · a <sup>-1</sup> )	
		LP	HP
ω(NaOH)=0.45, ω(NaCl)=0.05	室温	0.00	0.016
ω(NaOH)=0.35	室温	0.00	0.074
ω(NaOH)=0.50	室温	0.00	0.317
ω(H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> )=0.05	室温	134.84	31.29
ω(NaCl)=0.035	室温	7.00	15.30
ω(NH <sub>3</sub> · H <sub>2</sub> O)=0.25	室温	173.60	63.45
柠檬酸(饱和)	室温	9.72	8.57

由图2可见,在NaCl质量分数为0.05的介质中,低磷镀层(LP)的自腐蚀电位 $\varphi_{CH} = -465$  mV,自腐蚀电流 $I_{CH} = 3.16 \times 10^{-6}$  A;而高磷镀层(HP)的 $\varphi_{CH} = -386$  mV,  $I_{CH} = 6.3 \times 10^{-6}$  A.这与表2中质量分数为0.035介质中低磷镀层耐蚀性比高磷镀层好相一致.

### 3.2 热处理对镀层硬度的影响

在不同温度下对低磷镀层进行热处理1 h,用AKASHI显微硬度计测其硬度,热处理温度对镀层硬度的影响如图3所示,显然,在350℃下热处理的镀层硬度最高(890 Hv).由X射线衍射实验表明,在热处理过程中镀层会发生相变,生成晶化度和硬度都较高的 $\text{Ni}_3\text{P}_2$ 相,温度升高而转变为完全晶态的 $\text{Ni}_3\text{P}$ 相,致使硬度下降.

图4示出在固定的热处理温度(250℃)下,热处理时间对镀层硬度的影响.虽然,在低于350℃下,只要适当延长热处理时间,镀层硬度仍可得提高,但却达不到350℃下的硬度值.此结果表明,如果基体材料不允许在较高的温度下进行热处理,权宜的办法是采用相对低温作长时间的热处理,以期尽可能提高镀层的硬度.

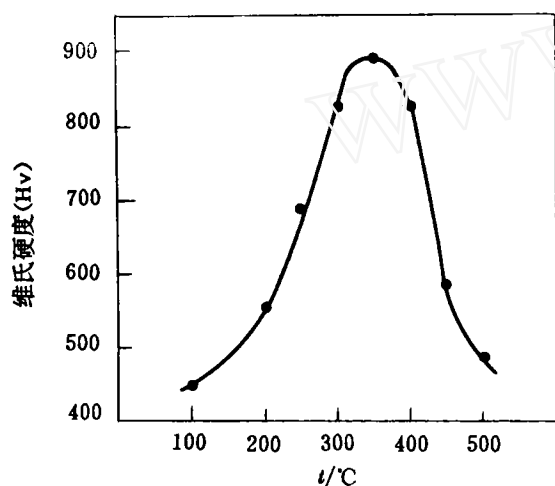


图3 热处理温度对硬度的影响

Fig. 3 Effect of heated temperature on Vickers hardness

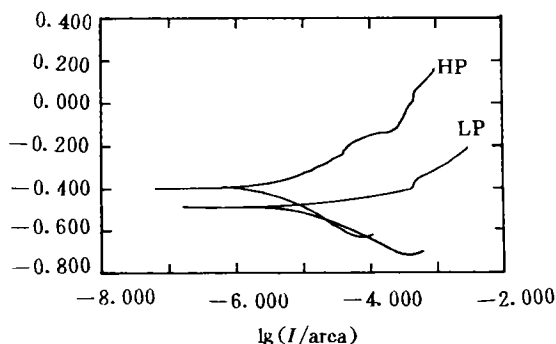


图2 低磷镀层(LP)和高磷镀层(HP)的腐蚀极化曲线

Fig. 2 Corrosion polarization curves of the low phosphorus (LP) and the high phosphorus coating (HP)

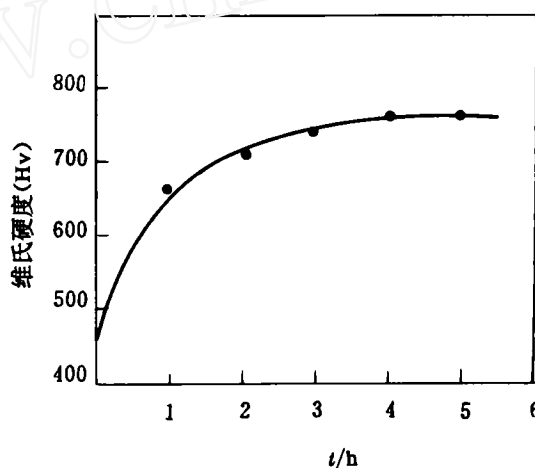


图4 热处理时间对硬度的影响,热处理温度:250℃

Fig. 4 Effect of heated time of Vickers hardness

### 3.3 镀层的差热分析

图5示出低磷镀态镀层差热分析结果.如图,在341.6℃和406.2℃下各有一个放热峰.由

上述的X射线衍射分析可知,第一放热峰对应于该镀层由镀态的Ni和亚稳态的 $\text{Ni}_x\text{P}_y$ 产生新相 $\text{Ni}_5\text{P}_2$ 时的相变热效应;第二峰则为在较高温度下,生成晶化度更高的 $\text{Ni}_3\text{P}$ 相的相变热.这两个放热过程也是镀层(体系)能量降低的稳定化过程.

### 3.4 镀层的X射线衍射分析

根据X射线衍射图分析,在不同温度下热处理的镀层物相组成为:

低磷镀态未热处理(图6):Ni,  $\text{Ni}_x\text{P}_y$

300 °C下热处理,1 h(图略):Ni,

$\text{Ni}_x\text{P}_y$ , 少量 $\text{Ni}_5\text{P}_2$

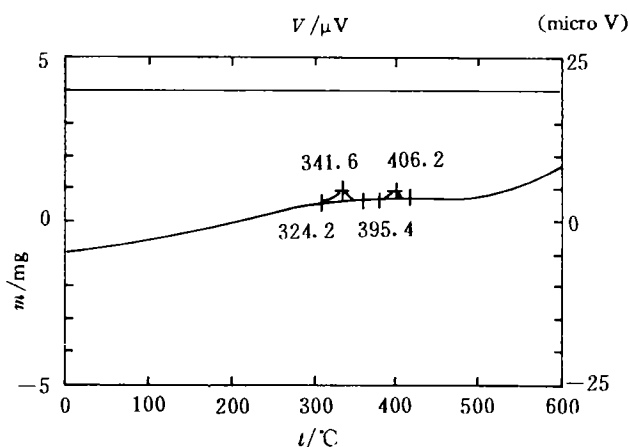


图5 低磷镀层的差热分析

Fig. 5 Differential thermal analysis of LP

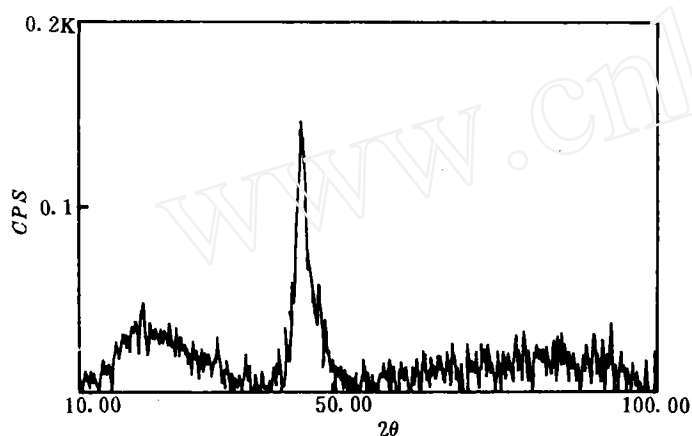


图6 未经热处理的低磷镀态镀层的X射线衍射图

Fig. 6 X-ray diffraction of LP, as-deposited condition

350 °C下热处理,1 h(图7):Ni,  $\text{Ni}_x\text{P}_y$ , 大量 $\text{Ni}_5\text{P}_2$ ,  $\text{Ni}_3\text{P}$

400 °C下热处理,1 h(图略):Ni,  $\text{Ni}_5\text{P}_2$ ,  $\text{Ni}_3\text{P}$  三相共存

450 °C下热处理,1h(图略):Ni,  $\text{Ni}_5\text{P}_2$ , 大量 $\text{Ni}_3\text{P}$

对高磷镀态镀层(图8),其物相组成为Ni和大量 $\text{Ni}_x\text{P}_y$ .而低磷镀层镀态的属于晶态结构,其结晶化程度不高.

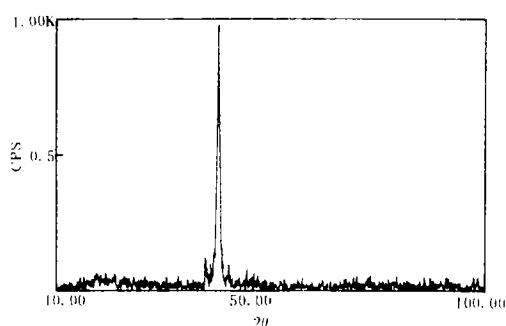


图7 350 °C下热处理1 h 镀层的X 射线衍射图  
Fig. 7 X-ray diffraction of LP, heat treat 350 °C, 1h

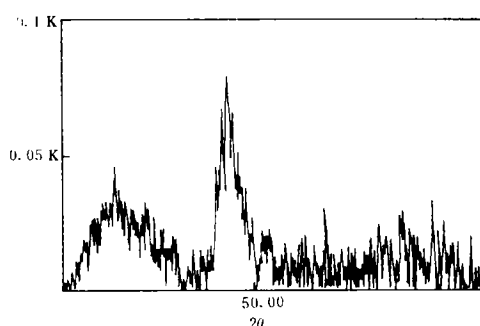


图8 高磷镀态未经热处理镀层的X 射线衍射图  
Fig. 8 X-ray diffraction of HP, as-deposited condition

本文是作者攻读硕士学位的论文, 仅此衷心感谢导师胡信国教授、苏贵品副教授的悉心指导和辛勤教诲。

## A Study on Performance of Electroless Nickel Coatings Containing Low Phosphorus

Guo Huilin

(Department of Chemistry, Northwest University, Xi'an 710069)

Hu Xinguo Su Guipin

(Department of Applied Chemistry, Harbin Institute of Technology, Harbin 150001)

**Abstract** The low phosphorus coatings(LP) had superior corrosion resistance to that of high phosphorus(HP) in alkaline and neutral NaCl solutions. The microhardness of the coatings increased from 454 Hv to 890 Hv when they were heated at 350 °C for one hour. Two exothermic peaks were observed at 341.6 °C and 406.2 °C, which respectively corresponded to form the new phases  $\text{Ni}_3\text{P}_2$  and  $\text{Ni}_3\text{P}$  in the differential thermal analysis. The atomic structure of as-deposited coatings in the terms of X-ray diffraction had confirmed that the coatings consisted of extremely fine crystallites.

**Key words** Electroless nickel, Low phosphorus, X-ray diffraction, Differential thermal analysis.

### References

- 1 Jackson B, Macary R, Shawhan G. Low phosphorus electroless nickel coating technology. *Trans. Inst. Metal Finish.*, 1990, 68(3):75~83
- 2 Mandich N V, Krulik G A. The evolution of a process: Fifty years of electroless nickel. *Metal Finish.*, 1992, 90(5):25~27
- 3 Lambart M R, Duquette D J. A study of electroless nickel coatings containing low phosphorus. *Thin solid Films*, 1989, 177:207~223