

化学沉积 Ni-P 及 Ni-Cu-P 合金镀层晶化行为的比较

The Comparisons of the Crystallization Behaviors of Electroless Ni-P and Ni-Cu-P Deposits

于会生, 罗守福, 王永瑞

(上海交通大学材料科学与工程学院, 上海 200030)

YU Hui-sheng, LUO Shou-fu, WANG Yong-rui

(Shanghai Jiaotong University, Shanghai 200030, China)

摘要: 利用 DSC 和 XRD 对化学沉积 Ni-P 及 Ni-Cu-P 合金镀层的晶化行为进行了比较研究。结果表明: 低磷 Ni-P 镀层直接转变为稳定相 Ni_3P , 而低磷 (高铜) Ni-Cu-P 镀层则经生成亚稳中间相 Ni_5P_2 后再向稳定相 Ni_3P 转变; 高磷非晶态 Ni-12.1% P (质量分数, 下同) 和 Ni-17.96% Cu-9.29% P 合金镀层均先形成亚稳中间相 Ni_5P_2 和 Ni_{12}P_5 后, 再转变为稳定相 Ni_3P 。但 Ni-Cu-P 合金镀层转变为亚稳相的温度比 Ni-P 镀层的高。

关键词: 化学沉积; Ni-P; Ni-Cu-P; 晶化; 中间相

中图分类号: TQ 153 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-4381 (2002) 04-0019-05

Abstract: The crystallization behavior of electroless Ni-P and Ni-Cu-P was studied contrastively by using DSC and XRD. The results show that low-P Ni-P deposits transform to the stable phase Ni_3P directly, but Ni-Cu-P deposits with low phosphorus content (high copper content) transform to the metastable phase Ni_5P_2 first, and then to the stable phase Ni_3P . Both the amorphous Ni-12.1% P (mass fraction) and Ni-17.96% Cu-9.29% P deposits with high phosphorus content transform to the metastable phases Ni_5P_2 and Ni_{12}P_5 first, then to the stable phase Ni_3P , but the temperatures of Ni-Cu-P deposits transforming to metastable phases are higher than that of Ni-P deposits.

Key words: electroless; Ni-P; Ni-Cu-P; crystallization; metastable phase

化学沉积 Ni-P 合金镀层均匀致密, 具有优良的耐磨、耐蚀性及一些特殊的物理性能, 如电阻率高、电阻温度系数小等, 因而在机械、电子、化工等工业领域中获得了广泛的应用。对于非晶态 Ni-P 镀层的结构转变也有了一些研究^[1-3]。但随着科学技术的大力发展, 对镀层材料提出了更为苛刻的要求。为了改善和提高合金镀层的性能, Ni-Co-P, Ni-Cu-P, Ni-W-P 等化学镀多元合金镀层引起了广泛的重视。由于化学沉积 Ni-Cu-P 合金镀层具有良好的导电性和极低的残磁性能、较高的热稳定性和耐蚀性^[4-7], 在许多工程技术领域中有较好的应用前景。由于镀层性能与镀层的成分和组织结构关系密切, 控制镀层的成分和组织结构可以达到控制镀层性能的目的。在国内外对化学沉积 Ni-P 及 Ni-Cu-P 合金镀层的晶化行为进行对比研究的报道还不多见, 还有许多问题有待弄清。本文对非晶态的 Ni-P 及 Ni-Cu-P 合金镀层的晶化行为进行了系统的对比研究。

1 试验方法

在 45# 钢基片上进行化学沉积 Ni-P 及 Ni-Cu-P 合金镀层。钢基片经砂纸打磨、除油及活化处理后进行化学沉积。化学沉积 Ni-P 合金的镀液基本组成为: $\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 20g/l, $\text{NaH}_2\text{PO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 10g/l, $\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7\text{Na}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 5g/l, CH_3COONa 15g/l。镀液 pH 值用乳酸或 NaOH 溶液调整, pH 值控制在 4.00 ~ 6.48。镀液温度控制在 90℃, 时间为 60 min。在上述条件下, 分别在 pH 值为 4.00, 5.25, 6.00, 6.48 时得到四种 Ni-P 镀层。然后改变还原剂和络合剂浓度, 在 $\text{NaH}_2\text{PO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 25g/l, $\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7\text{Na}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 30g/l, pH 值为 4.00, 其它条件不变时, 得到另一种 Ni-P 镀层。在 $\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 20g/l, $\text{NaH}_2\text{PO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 25g/l, CH_3COOH 25ml/l, $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 50g/l, 顺丁烯二酸酐 1.5g/l, pH 值为 4.00, 镀液温度为 90℃, 时间为 60min 时得到一种高磷 Ni-P 镀层。化学沉积 Ni-Cu-P 合金的镀液组成为: $\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 25g/l, $\text{NaH}_2\text{PO}_2 \cdot$

H₂O 25g/l, C₆H₅O₇Na₃ · 2H₂O 60g/l, CH₃COONa 20g/l, CuSO₄ · 5H₂O 0.2~5.0g/l。在 CuSO₄ 浓度分别为 0.2, 1.0, 3.0, 5.0, 10.0g/l 时, 得到五种 Ni-Cu-P 合金镀层。镀液 pH 值用 NaOH 溶液调整至 10。镀液温度控制在 90℃, 时间为 60 min。

Ni-P 及 Ni-Cu-P 合金镀层的成分由 S-520 型扫描电镜和 EDAX-9100 型 X 射线能谱仪分析测定。采用 DSC 2910 Modulated (TA Instruments) 差热分析仪测量化学沉积 Ni-P 及 Ni-Cu-P 合金镀层的晶化反应温度, 加热速率为 10℃/min。Ni-P 镀层在 300, 400, 800℃ 进行热处理, Ni-Cu-P 镀层在 300, 400, 500℃ 进行热处理, 时间除了 Ni-12.1%P 镀层在 300℃ 保温 5h、Ni-Cu-P 镀层在 400℃ 保温 10min 外, 均为 1h。采用日本理学 D/max IIIA 型 X 射线衍射仪对化学沉积 Ni-P 及 Ni-Cu-P 合金镀层组织结构进行了分析。

2 试验结果与讨论

2.1 成分

得到的化学沉积 Ni-P 及 Ni-Cu-P 合金镀层的成分见表 1。

表 1 合金镀层的成分 (质量分数, %)

Table 1 The composition of the deposits (mass fraction, %)

成分	Ni-P 镀液 pH 值					
	4.00	5.25	6.00	6.48	4.00	4.00
Ni	90.80	93.40	96.42	97.69	89.81	87.9
P	9.20	6.60	3.58	2.31	10.19	12.1

	Ni-Cu-P 镀液中 CuSO ₄ 浓度/ (g/l)				
	0.2	1.0	3.0	5.0	10.0
Ni	84.06	72.75	53.41	40.31	17.42
Cu	3.36	17.96	40.20	55.78	81.53
P	12.58	9.29	6.39	3.91	1.05

由表 1 可以看出, 随着 Ni-P 镀液 pH 值的升高, 镀层中 Ni 含量上升, 而 P 含量下降; 随着 Ni-Cu-P 镀液中 CuSO₄ 浓度的升高, 镀层中 Ni、P 含量下降, 而 Cu 含量上升。Ni-P 镀液 pH 值升高, 有利于 Ni 的形成, 而不利于 P 的形成。对于 Ni-Cu-P 合金镀层, 因为铜的氧化性比镍、磷强^[8], 从而在沉积过程中会优先析出。

2.2 镀态镀层的组织结构

2.2.1 Ni-P 镀层镀态时的组织结构

几种不同成分的 Ni-P 镀层镀态时 X 射线衍射图见图 1。镀层镀态时的组织结构由镀层中 P 含量所决定, 通常认为, P 含量低于 7% 时镀层为 P 在晶体 Ni

中的过饱和固溶体, 而高于 7% 的镀层为非晶态镀层^[9]。由图 1 可见, P 含量大于 7% 的两种镀层, X 射线衍射图为馒头峰, 表明它们是非晶态合金镀层; P 含量为 3.58%, 6.60% 的两种合金镀层, X 射线衍射图中仅有 Ni 的 (111) 晶面衍射峰; 含量为 2.31% 的镀层的 X 射线衍射图中出现了 Ni 的 (111), (200), (220), (311) 晶面衍射峰。Ni-3.58%P 和 Ni-6.60%P 有 (111) 择优取向, Ni-2.31%P 有 (111) 和 (200) 择优取向。这说明随着 P 含量的降低, Ni-P 合金镀层由非晶态结构向晶态结构转变, 并出现了择优取向。

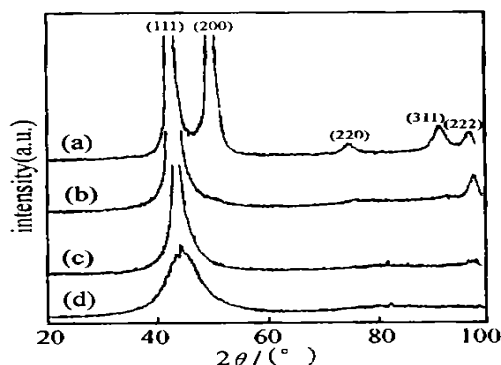


图 1 Ni-P 镀层镀态时 X 射线衍射图

(a) Ni-2.31%P; (b) Ni-3.58%P;
(c) Ni-6.60%P; (d) Ni-9.20%P

Fig. 1 The X-ray diffraction patterns of the Ni-P deposits as-deposited

2.2.2 Ni-Cu-P 镀层镀态时的组织结构

镀态 Ni-Cu-P 镀层的 X 射线衍射图见图 2。镀态 Ni-Cu-P 镀层的组织结构也是由其 P 含量所决定, 当 P 含量低于 7.05% 时, 合金镀层是晶态结构, 当 P 含量高于 7.05% 时, 合金镀层是非晶态结构^[10]。由图 2 可见, P 含量大于 7% 的两种镀层, X 射线衍射图为馒头峰, 表明它们是非晶态合金镀层; P 含量为 3.91%, 6.39% 的两种合金镀层中, 仅出现了 Ni-Cu 的 (111)、(222) 晶面衍射峰; Ni-81.53%Cu-1.05%P 镀层中出现了 Ni-Cu 的全部衍射峰, 包括 (111), (200), (220), (311), (222) 晶面衍射峰。还可看出, 随着镀层中 Cu 含量的增加, Ni-Cu (111) 晶面间距增大。P 含量为 3.91%, 6.39% 的两种合金镀层中有 (111) 择优取向。这说明随着 P 含量的降低, Ni-Cu-P 合金镀层由非晶态结构向晶态结构转变, 并出现了择优取向, 而在 P 含量较低时 (1.05%), 合金镀层没有择优取向, 呈各向同性结构。

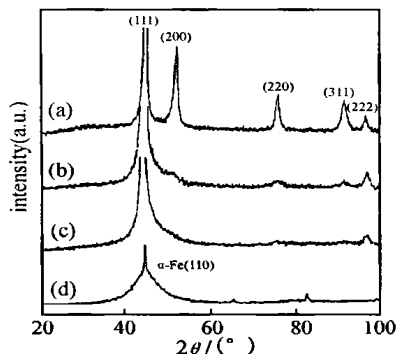


图2 Ni-Cu-P 镀层镀态时的X射线衍射图

(a) Ni-81.53% Cu-1.05% P; (b) Ni-55.78% Cu-3.91% P;

(c) Ni-40.20% Cu-6.39% P; (d) Ni-3.36% Cu-12.58% P

Fig. 2 The X-ray diffraction patterns of the Ni-Cu-P deposits as-deposited

2.3 镀层结构转变温度

2.3.1 Ni-P 镀层结构转变温度

Ni-P 镀层的差热分析结果见图3。P 含量较低的两种合金镀层 Ni-2.31%P 在 150 到 400 之间有一宽阔放热峰, 随着温度的升高, 在 426.72 还有一个较尖锐放热峰; P 含量接近共晶 (11%) 的镀层仅有一个尖锐放热峰; P 含量为过共晶时 (12.1%), 也有两个放热峰。结合 X 射线衍射结果 (见图4) 可对

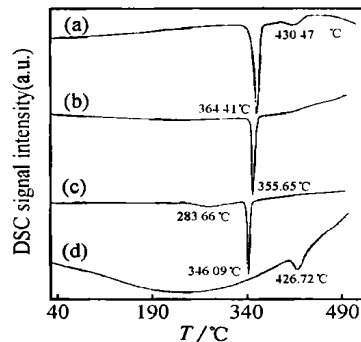


图3 Ni-P 合金镀层的 DSC 曲线

(a) Ni-12.1% P; (b) Ni-10.19% P;

(c) Ni-9.20% P; (d) Ni-2.31% P

Fig. 3 The DSC curve for the Ni-P deposits

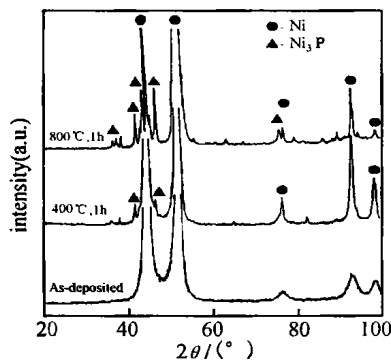


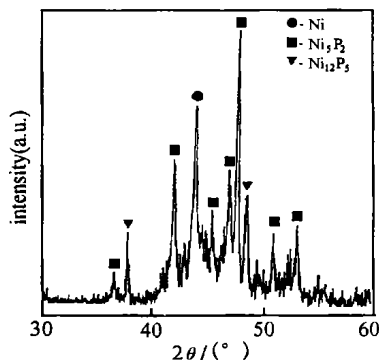
图4 经过热处理后 Ni-P 镀层的 XRD 图 (a) Ni-2.31% P; (b) Ni-12.1% P (300 × 5h)

Fig. 4 The X-ray diffraction patterns of the Ni-P deposits after heat treatment

Ni-Cu-P 镀层的差热分析结果见图5a, b。几种不同 Cu 含量的 Ni-Cu-P 合金镀层都有两个较明显的晶化峰; P 含量较高的两种非晶态合金镀层的第一个晶化峰都很尖锐, 第二个晶化峰较宽; 而 P 含量较低的两种晶态结构的合金镀层在 150 到 300 之间还有一宽阔放热峰 (图5b)。结合 X 射线衍射结果 (图6) 可对差热分析结果进行解释: 对于 P 含量为 3.91% 和 6.39% 的低 P 高 Cu 的两种合金镀层, 第一个宽阔放热峰表明了合金镀层中 Ni-Cu 晶粒的粗化和磷元素

差热分析结果进行解释: 低 P 镀层第一个宽阔的放热峰表明了合金镀层中 Ni 晶粒的粗化及磷元素向晶界偏聚^[11], 第二个放热峰表明镀层中 P 含量较高的非晶相向热力学稳定的 Ni₃P 转变; 接近共晶成分的合金镀层直接由非晶态结构向热力学稳定的 Ni₃P 转变; 过共晶成分的合金镀层第一个放热峰表明非晶态镀层转变为亚稳中间相 Ni₅P₂ 及 Ni₁₂P₅, 第二个放热峰表明亚稳中间相向热力学稳定的 Ni₃P 转变。

2.3.2 Ni-Cu-P 镀层结构转变温度



向晶界偏聚^[11], 第二个放热峰表明合金镀层中 P 含量较高的非晶相向亚稳中间相 Ni₅P₂ 转变, 第三个放热峰表明亚稳中间相 Ni₅P₂ 向热力学稳定的 Ni₃P 转变; 对于 P 含量为 9.29% 和 12.58% 的高 P 低 Cu 的两种合金镀层, 第一个放热峰表明非晶态结构向亚稳中间相 Ni₅P₂ 及 Ni₁₂P₅ 转变, 第二个放热峰表明亚稳中间相 Ni₅P₂ 及 Ni₁₂P₅ 向热力学稳定的 Ni₃P 转变。

2.3.3 镀层结构转变和热稳定性的对比

由上述讨论可知, 低磷 Ni-P 镀层从非晶相直接

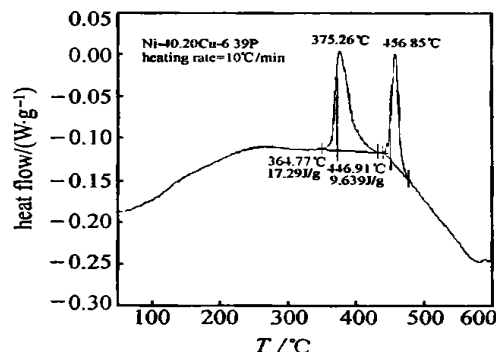
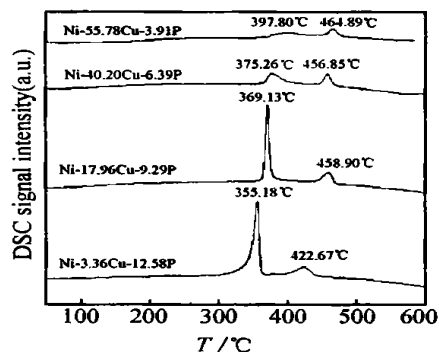


图5 Ni-Cu-P 镀层的 DSC 曲线 (a) 四种不同成分的镀层; (b) Ni-40.20% Cu-6.39% P

Fig. 5 The DSC curve for the Ni-Cu-P deposits (a) The deposits of four compositions; (b) Ni-40.20% Cu-6.39% P

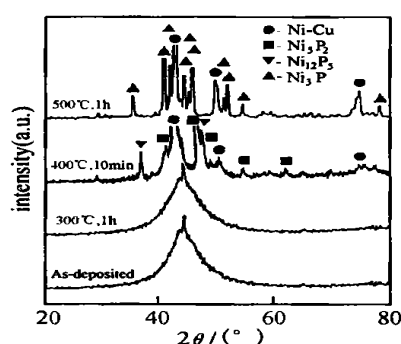
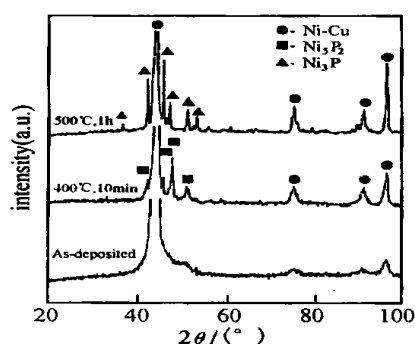


图6 经过热处理后 Ni-Cu-P 镀层的 XRD 图 (a) Ni-55.78% Cu-3.91% P; (b) Ni-17.96% Cu-9.29% P

Fig.6 The X-ray diffraction patterns of the Ni-Cu-P deposits after heat-treatment

转变为稳定相, 而低磷(高铜) Ni-Cu-P 镀层则经生成亚稳中间相 Ni_5P_2 后再向稳定相转变。高磷非晶态 Ni-P 和 Ni-Cu-P 合金镀层均先形成亚稳中间相 Ni_5P_2 和 Ni_{12}P_5 后, 再转变为稳定相 Ni_3P 。

Ni-9.20%P 的晶化转变温度分别为 346.09 , 而 P 含量相近的 Ni-17.96%Cu-9.29%P 的晶化转变温度分别为 369.13 , 比 Ni-9.20%P 的晶化转变温度高出 23.04 , 说明 Ni-Cu-P 合金镀层的热稳定性比 Ni-P 高。

2.4 热处理生成相

2.4.1 Ni-P 镀层热处理生成相

Ni-P 镀层经过热处理后的 X 射线衍射结果见图 4a, b。图 4a 是 Ni-2.31%P 镀层的 X 射线衍射图, 经 400 热处理 1h 后镀层中出现了少量 Ni_3P , 经 800 热处理 1h 后, Ni_3P 晶面衍射峰的数量和强度增加, 说明 Ni_3P 数量增加。图 4b 是过共晶成分的非晶态 Ni-12.1%P 镀层的 X 射线衍射图, 经 300 热处理 5h 后镀层中出现了亚稳中间相 Ni_5P_2 及 Ni_{12}P_5 。

2.4.2 Ni-Cu-P 镀层热处理生成相

Ni-Cu-P 镀层经过热处理后的 X 射线衍射结果

见图 6a, b。图 6a 是高 Cu 低 P 的晶态 Ni-55.78%Cu-3.91%P 镀层的 X 射线衍射图, 经 400 热处理 10min 后镀层中出现了亚稳中间相 Ni_5P_2 , 经 500 热处理 1h 后仅有 Ni-Cu 和热力学稳定的 Ni_3P , 说明亚稳中间相 Ni_5P_2 已全部转变为稳定相 Ni_3P 。图 6b 是低 Cu 高 P 的非晶态 Ni-17.96%Cu-9.29%P 镀层的 X 射线衍射图, 镀层经 300 热处理 1h 后仍保持非晶态, 经 400 热处理 10min 后镀层中出现了亚稳中间相 Ni_5P_2 及 Ni_{12}P_5 、Ni-Cu 和少量 Ni_3P , 经 500 热处理 1h 后仅有 Ni-Cu 和热力学稳定的 Ni_3P , 说明亚稳中间相 Ni_5P_2 及 Ni_{12}P_5 已全部转变为稳定相 Ni_3P 。

3 结论

(1) Ni-2.31%P 镀层为晶态结构, 且有 (111) 和 (200) 择优取向, 在 150 至 400 之间出现放热反应为镀层中 Ni 晶粒粗化、磷元素向晶界偏聚所引起, 而在 426.72 的放热峰为镀层向热力学稳定的 Ni_3P 转变; 而 Ni-55.78%Cu-3.91%P 合金镀层也为晶态结构, 具有 (111) 择优取向, 在 183 到 310 之间也

发生晶粒粗化、磷元素偏聚现象, 在 397.80 合金镀层中非晶相向亚稳中间相 Ni_5P_2 转变, 在 464.89 亚稳中间相 Ni_5P_2 向稳定相 Ni_3P 转变。

(2) 低磷 Ni-P 镀层直接从非晶相转变为稳定相, 而低磷 (高铜) Ni-Cu-P 镀层则经生成亚稳中间相后再向稳定相转变。

(3) 高磷非晶态 Ni-12.1% P 和 Ni-17.96% Cu-9.29% P 合金镀层均先形成亚稳中间相 Ni_5P_2 和 Ni_{12}P_5 后, 再转变为稳定相 Ni_3P 。但 Ni-Cu-P 合金镀层转变为亚稳相的温度比 Ni-P 镀层的高。

参考文献

- [1] Q X Mai. Structural changes induced by heating in electroless nickel-phosphorus alloys [J]. Thin Solid Films, 1988, 166: 235-247.
- [2] K H Hur, et al. Microstructures and crystallization of electroless Ni-P deposits [J]. J Mater Sci, 1990, 25: 2573-2584.
- [3] Ma Erming, et al. A transmission electron microscopy study on the crystallization of amorphous Ni-P electroless deposited coatings [J]. Thin Solid Films, 1988, 166: 273-280.
- [4] K H Hur, et al. Effect of annealing on magnetic properties and microstructure of electroless nickel-copper-phosphorus alloy deposits [J]. J Mater Sci, 1991, 26: 2037-2044.
- [5] N Krasteva, V Fotty, and S Armanyanov. Thermal stability of Ni-P and Ni-Cu-P amorphous alloys [J]. J Electrochem Soc, 1994, 141 (10): 2864-2867.
- [6] H Nawafune, T Uegaki, and T Mizumoto, et al. Preparation and electrical resistance characteristics of electroless copper-nickel alloy deposits [J]. Trans IMF, 1998, 76 (6): 231-234.
- [7] Y W Wang, C G Xiao, and Z G Deng. Structure and corrosion resistance of electroless Ni-Cu-P [J]. Plat Surf Finish, 1992, 79: 57-59.
- [8] D A Jones. Principles and prevention of corrosion, Chap. 2 [M]. New York: Macmillan Publishing Company, 1992.
- [9] Vafaei-Makhsos E. Electron diffraction study of newly discovered nickel phosphides in partially crystallized amorphous electrodeposited Ni-P thin films [J]. J Appl Phys, 1980, 51 (12): 6366-6376.
- [10] 于会生, 罗守福, 王永瑞. Ni-Cu-P 化学镀工艺及组织结构的研究 [J]. 材料工程, 2001, (2): 30-33.
- [11] B Farber, E Cadel, and A Menand, et al. Phosphorus segregation in nanocrystalline Ni-3.6 at % P alloy investigated with the tomographic atom probe (TAP) [J]. Acta Mater, 2000, 48: 789-796.

(上接第 11 页)

随着时间的延长而增加, 但有机粘土加入后, 增塑剂的吸收率大幅度降低, 表明加入有机粘土可以降低增塑剂在材料中的迁移, 这与 Chen 等对复合材料吸收增塑剂速率的研究结果一致^[9], 而加入无机粘土后, 复合体系对增塑剂吸收率的改善效果不大, 这与无机粘土在聚氯乙烯的分散程度不及有机粘土有直接的关系。

3 结论

采用熔融共混方法制备得到了聚氯乙烯/粘土纳米复合材料。当粘土含量为 4% 质量分数时, 复合材料的悬臂梁缺口冲击强度 (I_{zod}) 提高了 140%, 热变形温度提高了 7 左右, 而拉伸强度保持不变; 同时复合材料的溶剂阻隔性能有明显的提高。这为聚氯乙烯的高性能化提供了一条新的途径。

参考文献

- [1] T J Pinnavaia and G W Beal. Polymer-clay nanocomposites [M]. John Wiley & Sons, New York, 2000.
- [2] M Ugawa and K Kuroda. Preparation of inorganic-organic nanocomposites through intercalation of organoammonium ions into layered silicates [J]. Bull Chem Soc Jpn, 1997, 70: 2593-2618.
- [3] C Zeng and L J Lee. PMMA and PS/clay nanocomposites prepared by in-situ polymerization [J]. Macromolecules, 2001, 34: 4098-4103.
- [4] M Okamoto, et al. Synthesis and structure of smectic clay/PMMA and clay/PS nanocomposite via in situ intercalative polymerization [J]. Polymer, 2000, 41: 3887-3890.
- [5] D C Lee and L W Jang. Preparation and characterization of PMMA/clay hybrid composite by emulsion polymerization [J]. J Appl Polym Sci, 1996, 61: 1117-1122.
- [6] 王胜杰, 李强, 漆宗能等. 硅橡胶/蒙脱土复合材料的制备、结构与性能 [J]. 高分子学报, 1998, (2): 149-153.
- [7] 罗艳红. 河北工业大学学位论文 [D]. 2000.
- [8] Vaia R A. Microstructural evolution of melt intercalated polymer-organically modified layered silicates nanocomposites [J]. Chem Mater, 1996, 8: 2628-2635.
- [9] G Chen, K Yao, J Zhao. Montmorillonite clay/PMMA hybrid resin and its barrier property to the plasticizer within PVC composite [J]. J Appl Polym Sci, 1999, 72: 1031-1038.

基金项目: 国家九五科学仪器科技攻关资助项目 (96-A23-02-17)

收稿日期: 2001-03-10; 修订日期: 2002-01-14

作者简介: 于会生 (1972-), 男, 上海交通大学博士研究生, 联系地址: 上海交通大学材料学院 520 (200030)。

基金项目: 河北省自然科学基金资助项目 (500017), 教育部青年骨干教师资助项目

收稿日期: 2001-05-22; 修订日期: 2002-01-06

作者简介: 瞿雄伟 (1964-), 男, 汉族, 浙江萧山人, 副教授, 博士, 从事聚合物共混、共混及复合材料研究。联系地址: 天津河北工业大学高分子研究所 (300130)