

化学镀 Ni-B 的组织 and 性能研究

张云琨

(中国科学院长春光学精密机械与物理研究所, 吉林 长春 130021)

摘要: 热处理能提高 Ni-B 合金镀层的硬度和耐磨性, Ni-B 镀层镀态是非晶结构。热处理过程中, 它的结构开始转变成晶体, 开始转变温度为 250 ℃, 在 300 ℃ 热处理后出现 Ni₃B。化学镀 Ni-B 镀层有高硬度良好的耐磨性和优良导电性能。在一些电器元件上能代替镀金镀银。化学镀 Ni-B 的工艺、结构、性能在国内外杂志上已有报道, 但还需要进一步深入研究。本文研究用硼氢化钠作还原剂, 用 ASE 作稳定剂的化学镀 Ni-B 合金镀层的组织结构和性能, 重点研究了热处理温度对它的结构和硬度的影响。

关键词: 化学镀 Ni-B; 组织; 性能

中图分类号: O 627 文献标识码: A

1 引言

化学镀是 Brennen 和 Riddell 在 1946 年发明的。它是一种用以沉积金属的可控制自催化的化学还原过程。化学镀与电镀不同, 它不需要外电源, 是一种利用镀液中所含的还原剂就可以还原金属离子的新技术。化学镀最大的特征是镀层厚度均匀, 不存在电镀由于电流分布不均匀引起的镀层厚度差异。另外, 化学镀镀层表面均匀无针孔。

化学镀中发展最快, 应用最广的是化学镀镍, 化学镀镍合金根据其还原剂不同, 主要分为两大类: 一类是以磷为合金元素的化学镀镍磷合金; 另一类则是以硼为合金元素的化学镀镍硼合金。化学镀镍硼合金不仅具有高硬度, 良好的耐磨性, 而且其可焊性, 键合性和电学性能良好, 可在某些电子元器件上代替镀金、镀银, 经济效益十分可观。由于它的应用范围广泛, 近年来欧美和日本已推出商品化的化学镀镍硼合金槽液^[1-2]。

化学镀镍硼合金是在化学镀镍磷合金基础上发展起来的, 它是利用胺基硼烷或硼氢化物为还原剂的, 国外采用较多的是二乙胺基硼烷 (DEAB), 但胺基硼烷目前国内尚无出售, 我们主要采用硼氢化钠为还原剂, 使镀液中镍盐的镍离子还原成金属镍。以硼氢化物作为还原剂的镀液最大的缺点是只适用于高温、强碱性溶液使用, 在中性或微酸性溶液中很容易分解, 使镀液难以控制。

我国化学镀镍硼的研究起步较晚, 但近几年发展较快, 我们在这方面从九十年代初开始研究, 已经镀覆出耐磨、硬度比较好的镍硼镀层, 并计划把镍硼镀层应用于弱电触点上。

2 镀覆方法

2.1 基体材料

选用 H62 黄铜作为基体材料, 其化学成分见表 1

Table 1 Chemical composition of brass (wt pct)

element	Cu	Zn	Pb	Fe	Ag
content	61.2	36.5	1.28	0.99	0.013

金相及结构测试样品为: $\phi 15\text{mm} \times 10\text{mm}$

2.2 镀学镀 Ni-B 设备

化学镀镍硼使用单列四孔电热恒温水箱, 在镀覆过程中, 用氨水调节 PH 值, 恒温水箱控温精度为 ± 1

2.3 化学镀 Ni-B 镀液的配制方法

化学镀 Ni-B 配方如下:

氯化镍	30g/L
乙二胺	52g/L
氢氧化钠	46g/L
硼氢化钠	0.5g/L
ASE	27mg/L
PH	> 13.5
温度	90 \pm 1

2.4 化学镀 Ni-B 工艺流程

A 溶剂除油 汽油或酒精

B 化学除油(10- 30min)

硅酸钠 10g/L

氢氧化钠 12g/L

碳酸钠 60g/L

磷酸钠 60g/L

C 水洗

D 预腐蚀(60S) 30% HCl

E 水洗

F 光亮酸洗(30- 60S)

H₂SO₄ 100ml

HNO₃ 70ml

HCl 20ml

G 水洗

H 稀盐酸漂洗(30- 60S) 5% HCl

I 水洗

K 铁丝引发, 化学镀 Ni-B (在水浴炉上)

L 水洗、热水洗、热风吹干

3 试验方法

3.1 镀覆后的热处理

镀态试样分别在箱式炉中作 200、250、300、325、350、400, 1h 或 20min 热处理。

3.2 镀层的显微组织测定

显微组织浸蚀剂采用硝酸和氢氟酸, 其成份为: 硝酸一份, 氢氟酸二份, 甘油二至三份, 试样浸渍 5- 10s, 镀层表面形貌及金相组织分别在 HSS- 2X 扫描电镜和 Neophot- 型光学显微镜上观察, 并使用 JXA- 80 透射电镜观察。

3.3 镀层的结构测定

用 D/MAX- AB 型自动 X 射线衍射仪以铜靶测定镀层的晶化衍射图像。

3.4 硬度的测量

在 MT-3 型显微硬度计上测量镀后及热处理条件下的显微硬度, 负荷 50g, 加载时间 10s, 测五点取五点平均值作为测量值。

4 镀层的显微组织与结构

4.1 化学镀 Ni-B 的表面质量和表面形貌

在黄铜表面化学镀 Ni-B 镀层的施镀质量比较好, 镀层平整, 与基体结合牢固, 稍加抛光后, 表面光洁度很高。如图 1, 镀层上有许多大小不一的

胞状物, 是由于基体材料上的位错露头, 气孔裂纹和划痕等会成为 Ni-B 合金的沉积中心, 以这些为中心开始沉积, 然后逐渐外延分层长大, 随着镀层的生长和增厚, 逐渐长大成了具有丘状的外形, 即表面形成许多胞状物。

4.2 化学镀 Ni-B 的显微组织与结构

图 2 是化学镀 Ni-B 镀态显微组织, 镀态下为不规则的块组织; 图 3 是经 400 × 1h 热处理后, 基体析出的弥散的第二相 Ni₃B 已经发生聚集。

图 4 是化学镀 Ni-B 镀态的电子衍射花样为同心环, 这是非晶的特征衍射, 但不是标准的非晶, 有微小颗粒呈有序状。也就是说化学镀 Ni-B 镀层镀态结构是晶态向非态的过渡阶段, 或者说具有短程有序的微晶结构。在衍射花样中出现 1- 2 条漫散晕环, 这是由于晶粒尺寸非常细小引起的严重宽化, 以致电子衍射花样中仅有 1- 2 条漫散晕环成为部分非晶结构^[3]。

非晶的热稳定性差, 因为它的结构属于亚稳定相, 当加热时会发生某些程度的结晶化, 在几百度热处理时便会失去非晶态特征, 而转变成一个或几个结晶相。

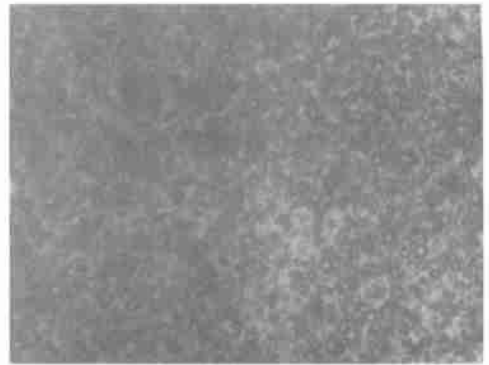


Fig. 1 Optical micrograph of electroless Ni-B deposit, as-plated. 500 ×

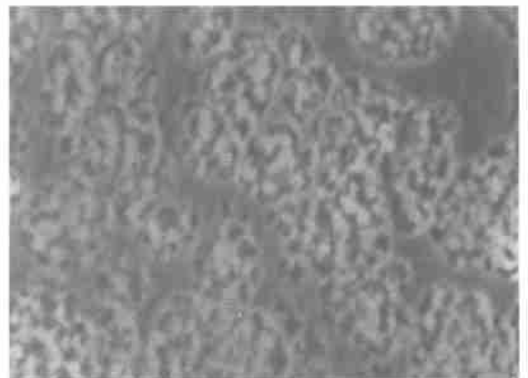


Fig. 2 SEM photograph of surface coating: As-plated. 2000 ×

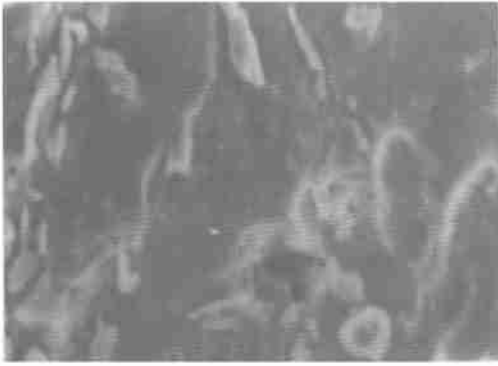
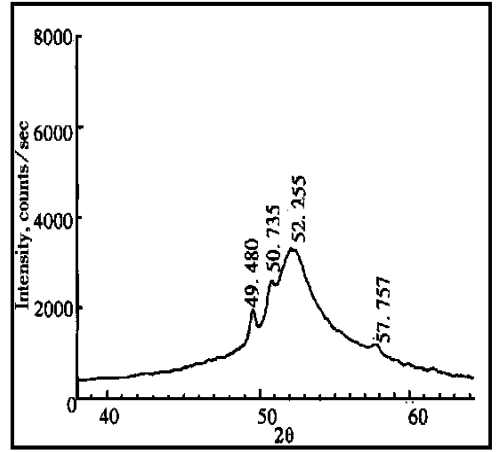


Fig. 3 SEM photograph of surface coating: After one hour at $400 \sim 2000 \times$



(a)

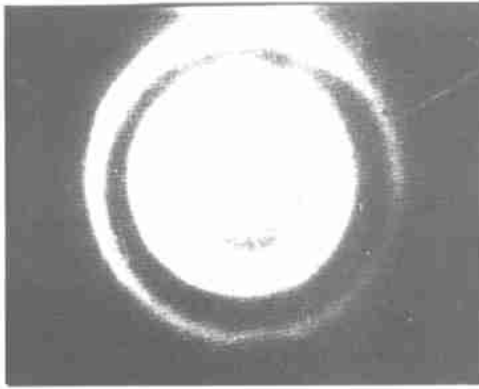
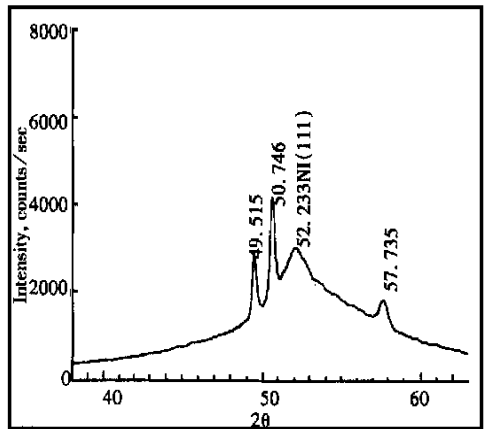


Fig. 4 Electron diffraction pattern of the as-plated coating

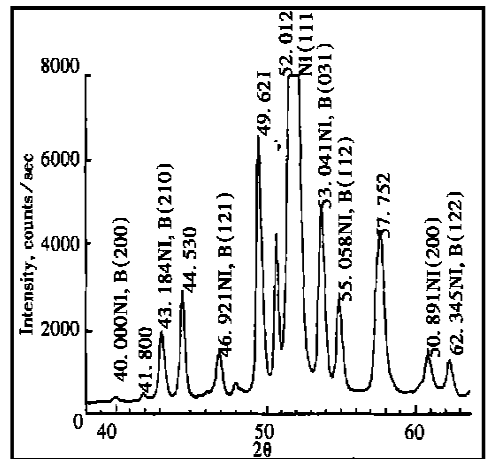


(b)

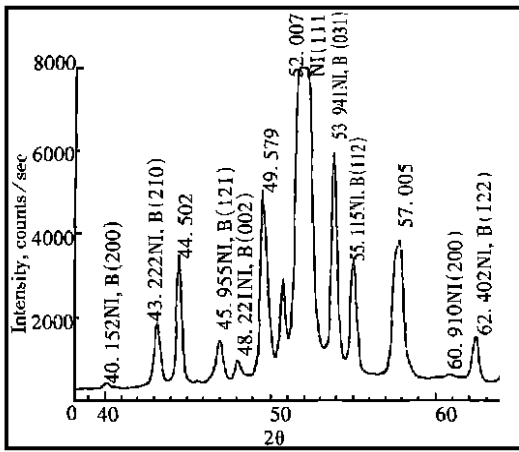
图 5(a) 是化学镀 Ni-B 镀层镀态的 X 射线衍射图, $2\theta = 49.480, 50.735, 57.767$ 是基体材料的衍射峰, 在 $2\theta = 52.265$ 出现了馒头包状衍射峰, 表明化学镀 Ni-B 镀层镀态是非晶态。

图 5(b) 是化学镀 Ni-B 镀层在 250°C 热处理后, 出现了 Ni(111) 衍射峰, 但峰很低, 半高宽较大。图 5(c) 和图 5(d) 是化学镀 Ni-B 镀层在 300°C 和 325°C 热处理后, Ni(111) 衍射峰有明显升高, 出现了 Ni(200) 衍射峰, 但峰值很低, 有大量 Ni_3B 衍射出现, 说明晶化在不断加强。

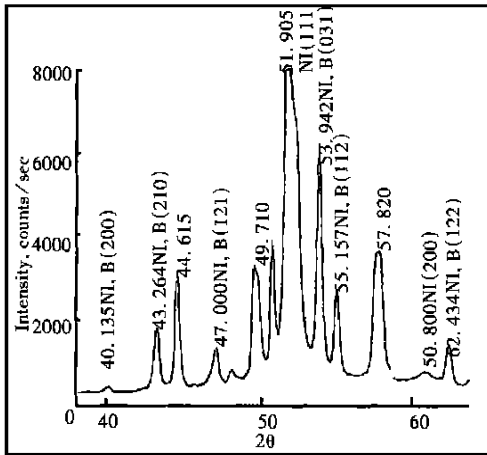
图 5(e) 和图 5(f) 是化学镀 Ni-B 镀层在 350°C 和 400°C 热处理后, Ni(111) 衍射峰进一步提高, Ni(200) 衍射峰也有所提高, 有大量 Ni_3B 出现。



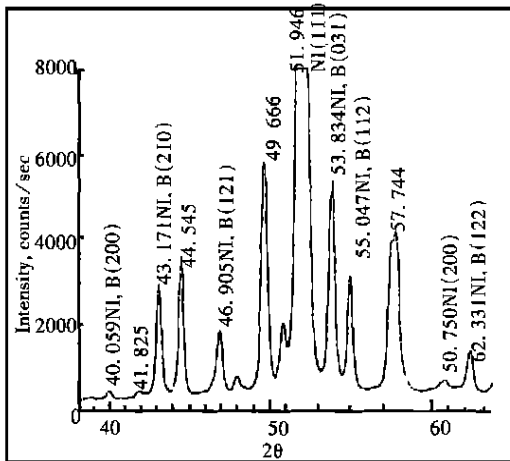
(c)



(d)



(e)



(f)

Fig. 5 X-ray diffraction spectra of the coatings (all for 20min except as-plated): (a) as-plated; (b) 250 ; (c) 300 ; (d) 325 ; (e) 350 ; (f) 400

图 5(a) 是化学镀 Ni-B 镀层镀态的 X 射线衍射图, $2\theta = 49.480, 50.735, 57.767$ 是基体材料的衍射峰, 在 $2\theta = 52.265$ 出现了馒头包状衍射峰, 表明化学镀 Ni-B 镀层镀态是非晶态。

图 5(b) 是化学镀 Ni-B 镀层在 250 热处理后, 出现了 Ni(111) 衍射峰, 但峰很低, 半高宽较大。图 5(c) 和图 5(d) 是化学镀 Ni-B 镀层在 300 和 325 热处理后, Ni(111) 衍射峰有明显升高, 出现了 Ni(200) 衍射峰, 但峰值很低, 有大量 Ni₃B 衍射出现, 说明晶化在不断加强。

图 5(e) 和图 5(f) 是化学镀 Ni-B 镀层在 350 和 400 热处理后, Ni(111) 衍射峰进一步提高, Ni(200) 衍射峰也有所提高, 有大量 Ni₃B 出现。

Table 2 Heat-treatment temperature and the intensity of X-ray diffraction peak of the coatings

temperature	2θ	FWHM	intensity
noncrystalline			
200			
250	52.233	1.050	3085
300	52.012	0.950	9336
325	52.007	0.950	9440
350	51.985	0.850	11891
400	51.946	0.800	12458

如表 2 所示, 随着热处理温度升高, 峰的强度增大 Ni(111) 晶面衍射峰所对应的 2θ 角变小, 峰的强度增大, 半高宽 B 减小, 根据布拉格方程, $2d\sin\theta = \lambda$, λ 不变, 2θ 变小, 晶面间距 d 变大, 这是由于化学镀 Ni-B 镀层存在压应力, 在热处理时, 力得到释放, 使晶胞变大, 晶面间距变大。

5 镀层的硬度

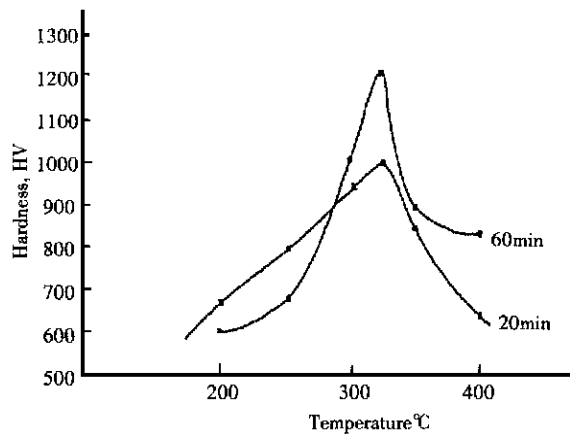


Fig. 6 Relationship between heat-treatment temperature and hardness

化学镀 Ni-B 镀态硬度为 H_v634 , 经热处理后, 其硬度明显升高。热处理 1 小时和 20 分钟的硬度曲线在低于 325°C 时, 随着热处理温度的升高, 化学镀 Ni-B 镀层的硬度曲线呈现上升趋势; 在高于 325°C 时, 随着热处理温度的升高, 化学镀 Ni-B 镀层的硬度曲线呈现下降趋势。并且都在 325°C 时出现硬度峰值, 其中 $325^\circ\text{C} \times 1\text{h}$ 热处理硬度峰值可达 H_v1230 。这是由于化学镀 Ni-B 镀层在热处理时, 由非晶态向晶态转变, 同时析出 Ni₃B 稳定相, 随着析出量增加, 镀层的硬度不断上升, 在达到 325°C 时, Ni₃B 析出量达到最大。随

着温度的继续提高, Ni₃B 开始聚集长大, 硬度开始下降, 因此硬度在 325°C 出现峰值。

6 结 论

(1) 化学镀 Ni-B 镀层表面是胞状结构并有良好的表面质量。

(2) 化学镀 Ni-B 镀层镀态为非晶, 经热处理后, 从非晶向晶体转变, 晶化温度为 250°C 。

(3) 热处理能显著提高化学镀 Ni-B 镀层的硬度, 热处理 $325^\circ\text{C} \times 1\text{h}$, 硬度达到 H_v1230 。

参考文献:

- [1] 宣天鹏, 邓宗刚. 化学镀 Ni-B 合金层的结构性能和应用[J]. 国外金属热处理, 1988, 29(2): 25- 27.
- [2] Zhang Hongzhe. Structure and properties of electroless nickel-boron alloy [J]. Plating and Surface Finishing, 1993, 61(4): 80- 82.
- [3] 方景礼. 化学镀 Ni-B 合金工艺研究[J]. 表面技术, 1989, 30(3): 4- 6.

Structure and properties of electroless nickel-boron alloy

ZHANG Yun-kun

(Changchun Institute of Optics, Fine Mechanics and Physics,
Chinese Academy of Sciences, Changchun 130021, China)

Abstract: Heat treatment is capable of improving the hardness and wear-resistance of nickel-boron alloy considerably. The as-plated Ni-B alloy coating is noncrystalline. During heat treatment, its structure begins converting to crystalline and nickel crystal is precipitated at 250°C . Ni₃B is precipitated at 300°C . Electroless Ni-B alloy coating has significant hardness, superior wear-resistance and excellent electrical properties. It can be used instead of gold or silver in some electrical components. Studies on the technology, structure and properties of electroless Ni-B coatings have been reported in domestic and foreign journals, but some aspects need additional study. This paper discusses the structure and properties of electroless nickel-boron alloy coatings, using sodium borohydride as reducing agent and ASE as stabilizer on brass. The effect of heat treatment temperature on structure and hardness are studied especially.

Key words: electroless; Ni-B; structure; property

作者简介: 张云琨(1968-), 女, 吉林省长春市人, 1990年毕业于吉林工业大学金属材料系, 1998年在中科院长春光学精密机械研究所获机械制造硕士学位, 现从事表面处理与热处理工作。