

化学镀非晶态Ni-B合金的研究

胡石林

刘利辉

(中国原子能科学研究院, 北京)

(湘西仪器研究所, 湖南)

本文通过化学镀方法在铜和钢上沉积非晶态Ni-B合金。着重讨论了还原剂浓度、络合剂浓度对化学镀沉积速率的影响; 分析了它的耐蚀原因和其显微硬度随退火温度的变化情况并就其应用和发展略作说明。

关键词 耐腐蚀, 强硬度, 化学镀, 非晶态Ni-B合金。

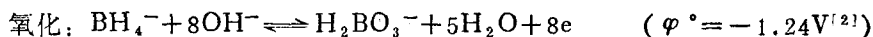
一、前言

化学镀就是借助于适当的还原剂使溶液中的金属离子还原成金属状态, 并很好地沉积在镀件表面的一种覆镀方法, 它实质上是一个在催化剂条件下, 发生氧化、还原反应的过程。通过化学镀的方法沉积非晶态合金是近来获得非晶态合金的一种比较容易的方法。在国外已广泛地被应用。化学镀非晶态Ni-B合金比非晶态Ni-P合金有较多的优良性能。尤其是在硬度、强度、耐磨性、可焊性等方面, 它也具有较强的耐腐蚀性能。因此, 在国际上已受到愈来愈多人们的重视。

二、实验部分

1. 实验原理

(1) **关于金属离子的必要条件** 根据氧化-还原反应的电位要求, 电动势 E° 必须大于零, 即金属离子能使与所用的还原剂完全反应, 亦即 $\varphi^\circ_{\text{Ni}^{2+}} > \varphi^\circ_{\text{BH}_4^-}$



$$E^\circ = -0.25 - (-1.24) = 0.99\text{V}, \text{ 即} > 0$$

电极电位的大小反映了氧化-还原电对氧化-还原能力的强弱^[1]。

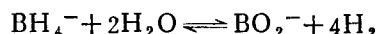
(2) **还原剂** 作为化学镀的还原剂要求有较强的还原能力。还原能力强的, 化学沉积速率大。另外, 还要求还原剂不能使催化剂中毒。

(3) **络合剂** 为了要获得非晶态合金并使镀层比较均匀, 必须要加入络合剂, 使之把要还原或沉积的金属离子完全络合。另一方面 Ni^{2+} 在碱性溶液中极不稳定, 大约在pH值为

1987年9月17日收到。

9时就开始产生沉淀,生成绿色的 $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 。当使用乙二胺为络合剂时,形成的络离子为 $[\text{Ni}(\text{en})_3]^{2+}$,通常用的络合剂还有:酒石酸钾钠、柠檬酸钠等。

(4) **稳定剂** 由于硼氢化钾易水解,在加热条件下极不稳定,其水解方程式^[3]为:



为了防止水解,镀液要求处于强碱性状态之下,其溶液的pH值维持在12至14之间较好。pH值可采用NaOH、氨水等来调节。在强碱性溶液中,虽说能防止水解的发生,镀液还是不太稳定,镀液的利用率比较低,沉积速率小,沉积时间短。为保持镀液的稳定,可加入适量的稳定剂,如铊盐、铅盐、硫脲、 α -巯基苯并噻唑、神酸等。但是,稳定剂也不能过量,否则,它会抑制还原剂的还原能力,降低反应速度,甚至终止反应的进行^[4]。

(5) **催化剂** 关于催化剂的作用,目前还未搞得十分清楚,但一般地,次外层的d轨道上电子不饱和时容易被化学吸附,有催化作用^[5]。所以在周期表中,符合这个条件的元素有下列的VIB和VIII族元素。

VIB	VIII		IB	
$3d^6 4s^1$ Cr	$3d^6 4s^2$ Fe	$3d^7 4s^2$ Co	$3d^8 4s^2$ Ni	$3d^{10} 4s^1$ Cu
			$4d^{10}$ Pd	$4d^{10} 5s^1$ Ag
		$5d^7 6s^2$ Ir	$5d^9 6s^1$ Pt	$5d^{10} 8s^1$ Au

而IB族中的Cu, Ag, Au虽说不符合以上的条件,但这些金属元素的次外层的d电子跃迁到外层的S轨道所需的能量不大,则在d轨道上有可能造成电子空穴,因此,它们同样也具有催化作用。Ni对 H_2 也具有强烈的吸附作用^[1],则它会影响着Ni-B的沉积速率。从而可得知,化学镀需要在温度比较高, H_2 易逸出的条件下进行。

当镀件没有催化作用时,可用有催化作用的金属引发或进行络合催化,络合剂通常采用 CuCl_2 , PdCl_2 等。它们是通过催化的络合作用使反应物活化而容易起反应^[6]。

2. 实验方法

(1) **预处理** 镀件必须进行去膜、去油、活化、出光等一系列有序化处理。具体方法可根据实际情况来选择。本实验采用的方法为:砂纸磨→有机溶剂去油→热碱液除油→腐蚀→中和。

(2) **镀液的配制** 由于镍离子遇碱易沉淀,所以在配镀液时应注意加试剂的顺序。采用载荷为 $17\text{ml}/\text{cm}^2$ 配制镀液。在测定沉积速率随还原剂 KBH_4 浓度变化时的镀液配方为 NiCl_2 , 30g/l;乙二胺, 76ml/l; NaOH, 40g/l; TiNO_3 , 0.1g/l; KBH_4 (0.85—1.8)g/l。在测定沉积速率随络合剂浓度变化时的配方为 NiCl_2 , 30g/l; NaOH, 40g/l; KBH_4 , 1.0g/l; TiNO_3 , 0.1g/l; 乙二胺65—87ml/l。因为铜的催化能力较弱,可采用镍或铁等进行引发,镀时为1小时,温度为 95°C 。

(3) **试样的制备** 将15g NiCl_2 , 30ml 乙二胺, 20g NaOH, 700mg KBH_4 配成500ml溶液,然后将溶液分成200ml和300ml两份。200ml的溶液中加入200mg硝酸铊,放入8个钢镀件,载荷为 $3.4\text{ml}/\text{cm}^2$,温度为 95°C ,镀2h;另一份溶液不加入硝酸铊稳定剂,放入8个铜片,载荷为 $4.34\text{ml}/\text{cm}^2$,温度为 95°C ,镀1.5h,用镍片引发1min。

(4) **腐蚀性能的测试** 用强、中、弱酸, 也含有强氧化性酸、碱、碱性盐、中性盐、强氧化性盐、水、有机溶剂。试样为铜片上镀的Ni-B合金, 由于试剂纯度的影响以及腐蚀液的配制得比较少, 则腐蚀液的浓度不十分严格, 腐蚀速率也不十分准确, 但能大体比较Ni-B合金在各腐蚀液中的耐腐蚀情况。

(5) **非晶态的检验与晶化温度的测试** 为了确证化学镀的Ni-B合金为非晶态, 采用Debye照相方法。把试样剥下来, 剪成细条, 装入试样管, 照射2.5h。

利用差热分析仪找出其晶化温度。其工作条件为: 电压 $\pm 25\text{mV}$, 斜率4, 升温速率 $20^\circ\text{C}/\text{min}$, 用 Al_2O_3 作为对比物。

(6) **退火温度对显微硬度的影响** 用镀在钢片上的试样, 试样分别按照 200°C , 250°C , 270°C , 300°C , 400°C , 500°C , 600°C , 700°C 下进行退火, 保温1h, 用空气冷却。试样在退火过程中, 由于没有用惰性气体保护, 表面上发生了轻微的氧化。为了使氧化层对硬度测试不产生明显的影响, 在硬度测试之前需要进行一下粗略抛光。使用HZ-100型显微硬度计, 测定其维氏硬度, 加载50g, 时间15s。

三、实验结果与讨论

1. 沉淀速率

(1) **硼氢化钾浓度对沉积速率的影响** 随反应物 KBH_4 浓度的增加, 化学反应速度加快, 几乎成线性关系, 但是 KBH_4 浓度过高, 虽说加快了反应速度, 而在基片上沉积的Ni-B合金的速率不会增加, 反而下降。这是因为硼氢化钾浓度过高, 反应极不稳定, 在杯底有许多沉积物, 主要是镍粉。它将会严重地影响着沉积在镀件上的速率, 大大地降低了镀液的利用率。实验结果示于图1。

(2) **乙二胺与 Ni^{2+} 的摩尔比对沉积速率的影响** 影响结果示于图2。镍的配位数是6, 只有当乙二胺与镍的摩尔比大于3时, 镀液中的镍离子才能完全被络合, 当乙二胺的浓度增加时, 溶液的碱性增大, 镀液变得稳定, 从而增大了硼氢化钾的还原能力, 沉积速率也就相应地增加。但当乙二胺浓度过大时, 阻止了 $[\text{Ni}(\text{en})_3]^{2+}$ 的电离, 减小了 Ni^{2+} 的浓度, 使沉积速率下降; 另一方面, 乙二胺在镀件表面的逸出也将抑制着沉积速率的增大。

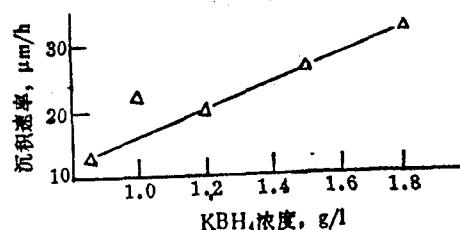


图1 KBH_4 浓度对沉积速率的影响

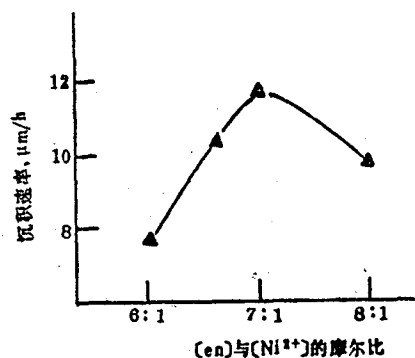


图2 乙二胺与镍的摩尔比对沉积速度的影响

2. Debye照相与差热分析

图3为镀层的Debye照相, 它是个比较模糊的光晕, 由此可以确定, 其镀层确实是一种非晶态合金。



图3 Debye照相

差热分析曲线示于图4。从图4可以明显地看出, 此非晶态Ni-B的晶化温度为310℃。

3. 腐蚀性能

在不同的介质中各镀片的腐蚀速率列入表4。

表4 在不同的介质中各镀片的腐蚀速率

介质	时间, d	腐蚀速率, mg/a·cm ²		Cr ₁₈ Ni ₉ 不锈钢 [7]
		Ni-B (非晶)	Ni-P (非晶)	
10% H ₂ SO ₄	4	67.79	33.92 [9]	>1200
50% H ₂ SO ₄	4	132.51	7.2 [8]	
10% HCl	4	288.70	1.89 [9]	
30% HCl	4	354.47	32.56 [7]	>1200
50% HCl	4	481.29		
85% H ₃ PO ₄	7	56.37	0.16 [9]	
85% C ₃ H ₈ O ₃	7	22.35	0.80 [8]	>1200 可能产生点蚀, 晶间腐蚀
20% Fe(NO ₃) ₃	4	剥掉		
10% FeCl ₃	4	剥掉	1404.8 [7]	>1200 可能产生点蚀, 晶间腐蚀
10% Na ₂ SO ₄	7	稍增重	0.64 [8]	
30% NaOH	7	13.35	无 [9]	>1200
70% NaOH	7	无	0.14 [9]	
C ₆ H ₆	7	无	无 [8]	
饱和Na ₂ CO ₃	7	20.56		
去离子水	7	无		
丙酮	7	无	无 [8]	

由表4中的腐蚀速率可以看出, 非晶态合金的耐腐蚀能力比不锈钢(晶态)的强很多, 但非晶态Ni-B的耐蚀能力比不上非晶态Ni-P, 这进一步证实了M·Naka提出的在Ni基体中加入P元素后的耐蚀性能要比加入B元素后的耐蚀能好^[10]。

图5给出了非晶态Ni-B合金在10% H₂SO₄液中的极化曲线。从图5可以看出, 非晶态Ni-B合金的强耐蚀能力, 不一定是由于产生了钝化膜所引起的, 而是由于非晶态合金, 只具有化学短程有序, 使它在化学成分分布上具有高度的单相均匀性, 而又不存在着位错、晶界等缺陷。因此难于形成腐蚀赖以成核的核心, 从而大大地提高了它的耐蚀能力。短程序越短, 亚稳态的能量越高, 化学成分均匀性越好, 其耐腐蚀的能力相应地也越强^[11]。

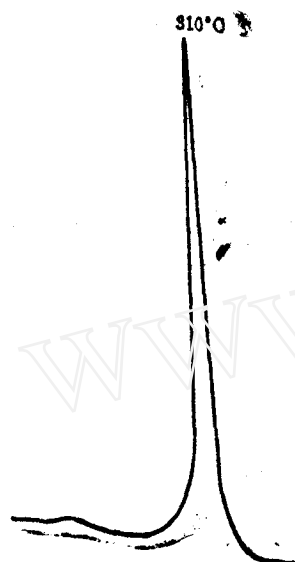
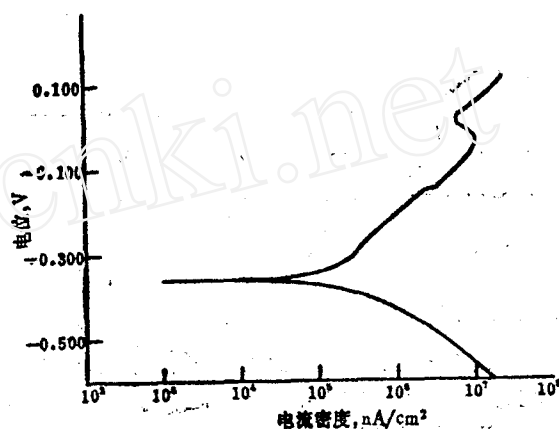


图4 差热分析曲线

图5 非晶态Ni-B合金在10% H₂SO₄液中的极化曲线

4. 显微硬度

图6给出了退火温度对硬度的影响,从图中可见在小于25°C时退火,显微硬度是随退火温度的升高而增大。这是因为,随退火温度的升高,原子量较小的硼原子在镍基体内运动,并在有的地方出现了硼原子的聚集,从而形成了富硼区和贫硼区^[1,2],形成了成分的起伏,这种成分的起伏也就是化学成分的有序化,这样就强化了非晶态基体,所以其硬度显著升高。在温度介于250°C和310°C之间,硬度随退火温度的升高而下降。这主要是由于小原子的偏聚,逐渐形成了过渡相和一些原子集团开始合并,形成了少量的晶核,随着温度的升高,晶核不断地增多与长大,最后新相的析出和晶态的形成,从而使硬度急剧下降。在大于310°C时,即在晶态下进行退火,其硬度随退火温度的升高而下降是显而易见的。

四、结论

镀层的沉积速率随硼氢化钾还原剂浓度的增大而明显加快,几乎呈线性关系。

络合剂乙二胺的存,在一定的条件下能稳定镀液,增大沉积速率,但是,浓度过大,反而会阻碍镍离子的还原,减小沉积速率。

非晶态 Ni-B 合金的耐腐蚀能力不如非晶

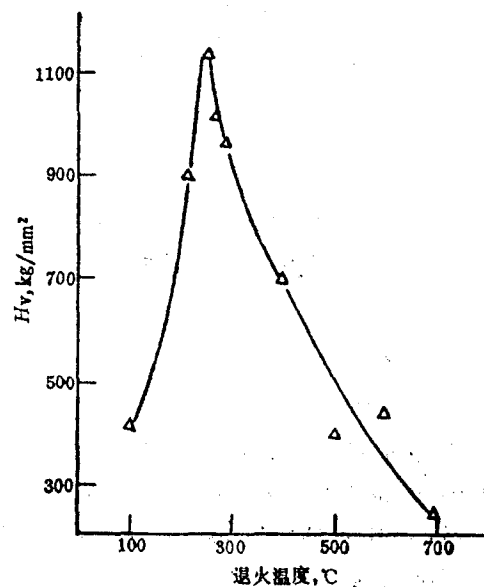


图6 退火温度对硬度的影响

态Ni-P合金, 但比不锈钢的耐蚀能力强很多。化学镀的非晶态Ni-B合金对碱的抗腐蚀能力很强, 而对盐酸和强氧化性盐的抗腐蚀能力比较弱。

经过退火后的化学镀非晶态Ni-B合金, 可以达到很高的硬度。

从实验可以看出, 经过化学镀的非晶态Ni-B合金, 它能很好地应用于磨具、轴承、刀刃、海洋中航行的船的叶轮、石油化工上的阀门、眼镜框架等, 同时, 也可应用到非金属材料, 如塑料、瓷器, 增加它的强度、硬度、导电和耐腐蚀性能, 从而节省大量的金属材料。另外, 由于Ni和Fe处于同一周期, 又都为第VIII族元素, 只要选择好适当的络合剂、还原剂, 同样也能镀出非晶态Fe-B合金来, 它的强度和硬度可能更高于Ni-B合金。

本文得到了张邦维、张恒、胡望宇等指导, 在此深表谢意。

参 考 文 献

- [1] 张祥麟, 无机化学, 湖南教育出版社, 1983年。
- [2] Gorbunov, K.M. and Moisey, V.P., *J. Electrochem. Society*, 5, 613 (1973).
- [3] 高铭适, 电镀与精饰, 1, 12 (1987).
- [4] 马可勃, 电镀与环保, 3, 44 (1986).
- [5] 仲玉林, 表面物理, 辽宁科学技术出版社, 1986年。
- [6] 史少华, 物理化学, 高等教育出版社, 1985年。
- [7] Spencer, Lester F., *Metal Finishing*, 1, 40 (1975).
- [8] 冯力群, 腐蚀与防护, 1, 18 (1986).
- [9] *Metals Handbook*, Ninth Edition, p.229.
- [10] Naka, M., *J. Non-Cryst. Science*, 28, 403 (1978).
- [11] 愈静, 北京钢铁学院学报, 2, 135 (1982).
- [12] 王淑清, 金属材料研究, 4 (5), 172 (1986).

ELECTROLESS DEPOSITION OF AMORPHOUS NICKEL-BORON ALLOY

HU SHILIN

(Institute of Atomic Energy
P. O. Box 275, Beijing)

LIU LIFEI

(Instrumental Institute in
Xianxi, Hunan)

ABSTRACT

In this paper, a process for the electroless deposition of amorphous nickel-boron alloy is described, and the effect of the concentration of the reducing agent and the complex agent on the rate of the electroless deposit is studied. The alloy hindrance-corrosion is analysed, and the alloy hardness at various annealing temperatures is discussed.

Key words Hindrance-corrosion, Hardness, Electroless deposition, Amorphous nickel-boron alloy.