

# 钨铜合金表面化学镀 Ni-P 镀层性能研究

朱厚菲<sup>1</sup>, 黄文全<sup>2</sup>, 杨超<sup>3</sup>, 郝龙<sup>1</sup>, 甘复兴<sup>1,4\*</sup>

1. 武汉大学 资源与环境科学学院环境工程系, 武汉 430079; 2. 安徽工贸职业技术学院, 淮南 232001;  
3. 浙江省环境保护科学设计研究院 环境监理中心, 杭州 310007; 4. 金属腐蚀与防护国家重点实验室, 沈阳 110016

**摘要:**从钨铜合金表面化学镀 Ni-P 镀层的表面形貌及成分, 镀层结构, 外观, 结合力, 硬度, 耐磨性, 孔隙率, 钎焊性等方面进行了检测和表征. 结果表明, 化学镀 Ni-P 合金层磷含量为 11.37%, 属于高磷镀层, 主要为非晶型结构, 在钨铜合金表面化学镀 Ni-P 合金可以大大提高钨铜合金的硬度和耐磨性, 且 Ni-P 合金镀层与钨铜合金基体结合强度高, 孔隙率低, 钎焊性好.

**关键词:**钨铜合金; 化学镀; Ni-P 合金; 镀层性能

**中图分类号:** TQ174.44 **文献标识码:** A **文章编号:** 1002-6495(2009)03-0347-03

## PERFORMANCE OF ELECTROLESS Ni-P COATING ON W-Cu ALLOY

ZHU Hou-fei<sup>1</sup>, HUANG Wen-quan<sup>2</sup>, YANG Chao<sup>3</sup>, HAO Long<sup>1</sup>, GAN Fu-xing<sup>1,4\*</sup>

1. School of Resource and Environmental Science, Wuhan University, Wuhan 430079;

2. Anhui Vocational & Technical College of Industry & Trade, Huainan 232001;

3. Department of Environment Supervision, Zhejiang Province's Environmental Protection Science Design and Research Institute, Hangzhou 310007;

4. State Key Laboratory for Corrosion and Protection, Shenyang 110016

**Abstract:** The surface morphology and composition, microstructure, appearance, adhesion, hardness, anti-abrasion ability, porosity ratio, solder ability and corrosion resistance of electroless Ni-P alloy plating on W-Cu alloy were investigated. The result indicates that the Ni-P alloy coating belongs to high phosphorus coating with P content 11.37 wt. % and it is amorphous in nature, and the anti-abrasion ability and hardness of W-Cu alloy was greatly improved by electroless Ni-P alloy plating. Meanwhile, the Ni-P alloy coating has a qualified adhesion with W-Cu alloy substrate with lower porosity ratio and good solderability and the deposit can offer fairly good protection to W-Cu alloy substrate in 3.5 wt. % NaCl solution, artificial sweat solution and 10% H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> solution.

**Keywords:** W-Cu alloy; electroless plating; Ni-P alloy; coating property

钨铜合金的硬度(HV)一般在200~300之间,耐磨性一般,在运输中难以避免其表面因为碰撞而留下划痕等创伤.同时因为钨铜合金中铜的存在,该材料耐酸、盐腐蚀的能力并不好.钨铜合金应用于电子封装材料,通常要在其表面进行焊接等工艺.钨铜合金材料由于组成成分原因,钎焊性较差<sup>[1,2]</sup>.综合这些因素,需要在钨铜合金表面进行处理.化学镀Ni-P合金具有较好的耐磨性、耐腐蚀性、抗剪切性和较高的机械强度<sup>[3]</sup>.如能在钨铜合金表面实施化学镀Ni-P合金,有可能能够同时满足保护基材并保持良好钎焊性的要求.但毕竟钨铜粉末合金和常见的基材金属(如铁合金材料等)的热力学性质和表面状态存在很大差异,能否在该基材上成功实施化学镀Ni-P合金还需要研究和探索,同时能否保护基

材和保持良好钎焊性也需要实验来证明.本研究成功地在钨铜合金表面实现了化学镀Ni-P合金,并从镀层的表面形貌及成分,镀层结构,外观,结合力,硬度,耐磨性,孔隙率,钎焊性等方面进行了检测和表征.

## 1 实验方法

实验采用钨铜合金作为基材,其质量组成为(mass%):88 W,12 Cu.试片规格为4.120 cm×1.015 cm×0.195 cm.化学镀Ni-P合金工艺条件:28 g/L NiSO<sub>4</sub>·6 H<sub>2</sub>O,30 g/L NaH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>·H<sub>2</sub>O,15 g/L 配位体,1.5 mg/L 稳定剂,少量表面活性剂;温度为(88±2)℃,pH值为4.8,施镀时间2 h.

化学镀镍磷工艺流程:80℃热碱液除油→清洗→60℃热乙醇洗→清洗→酸洗活化→清洗→化学镀Ni-P→清洗→50℃热重铬酸钾液钝化→200℃高温脱氢1 h.

清洗过程用自来水和二次蒸馏水依次冲洗.除油热碱液采用标准配方,成分为:20 g/L,NaOH;30 g/L,NaHCO<sub>3</sub>;20 g/

收稿日期:2007-03-12 初稿;2008-03-14 修改稿

作者简介:朱厚菲(1985-),女,硕士研究生.研究方向为腐蚀与环境电化学.

\* Tel:027-68775799 E-mail:fxgan@whu.edu.cn

L,  $\text{Na}_3\text{PO}_4$ .

## 2 结果与讨论

### 2.1 镀层厚度、形貌及成份

镀层厚度采用千分尺测量基材施镀前后的尺寸差得到, 施镀 2 小时后测得镀层厚度在  $25 \sim 30 \mu\text{m}$  之间, 此厚度可以满足化学镀 Ni-P 合金在航空航天、汽车、化工、石油和天然气、食品加工、采矿和军事等诸多工业中的应用要求<sup>[4]</sup>. 镀层形貌和成份用采用 X-650 型扫描电子显微镜及其能谱进行检测. 图 1 为化学镀前后的基材表面的扫描电镜照片, 放大倍数为 3000 倍. 从图中可以看到, 施镀前基材表面图 1(a) 粗糙多孔, 施镀后基材表面图 1(b) 化学镀 Ni-P 层呈典型的圆球堆积型, 晶粒间排列紧密, 大小较为一致, 同时可以看到镀层上有个别凹面颜色较暗, 这是由于高钨钨铜合金属于粉末冶金材料, 基材表面不可避免的存在一些较深的孔洞, 单纯使用化学镀 Ni-P 的方法难以将其填平, 但孔洞中有镀层存在, 可在空隙率实验和耐蚀性实验中得到证明, 因此, 此孔洞的存在并不影响镀层对基材的保护作用. 通过电子探针检测, 化学镀 Ni-P 合金质量组成为: Ni 88.63%; P 11.37%, 可知该镀层属于高磷镀层.

### 2.2 镀层结构

X 射线衍射分析采用 Lab-XRD-6000X 型 X 射线衍射仪, 电压 40 kV, 电流 50 mA, 扫描速度为  $4^\circ/\text{min}$ . 图 2 是镀层的 XRD 图谱, 可以看出 XRD 曲线有一个馒头形的衍射峰和

一些小的尖峰, 这说明镀层主要为非晶态结构, 其中可能存在着一些微晶结构. 非晶态结构因没有晶界、位错等而具有优异的耐腐蚀性能. 图 2 中尖锐衍射峰是由于 Ni-P 镀层在  $200^\circ\text{C}$  下保温 1 小时脱氢的过程中, 发生了从非晶相向热力学稳定的  $\text{Ni}_3\text{P}$  相转变.

### 2.3 镀层外观

参照 ISO4527, 6.1 标准, 通过肉眼和 10 倍放大镜观察, 发现镀层均匀, 无漏镀的现象, 表面无花斑、麻点、起泡等现象, 外观光亮平整.

### 2.4 镀层结合力

参照 GB5270-85 标准, 采用两种方法评定: 一是标准热循环测试, 即将样品在  $300^\circ\text{C}$  保温 1 小时, 立即投入室温冷水中, 反复五次后用 10 倍放大镜观察镀层是否有剥落、起泡等现象. 二是划痕试验: 用小刀在样品表面做纵横各五道 1 mm 的划痕, 划痕一刀完成, 深及基体, 用 10 倍放大镜观察划痕交错处是否剥落.

经过标准热循环实验的镀层无剥离、裂纹和起泡现象. 划痕实验中镀层划痕交错处无脱皮和剥落. 这表明得到的镀层与基材的结合强度好.

### 2.5 镀层显微硬度

在化学镀层上随机找出 5 点, 测量其硬度, 并计算其算术平均值. 表 1 为化学镀层在镀态和经  $400^\circ\text{C}$  热处理 1 小时后的硬度值. 可以看到化学镀层在镀态时硬度值达 722.4 MPa, 大于钨铜合金的硬度. 若将化学镀层经过  $400^\circ\text{C}$  以上的

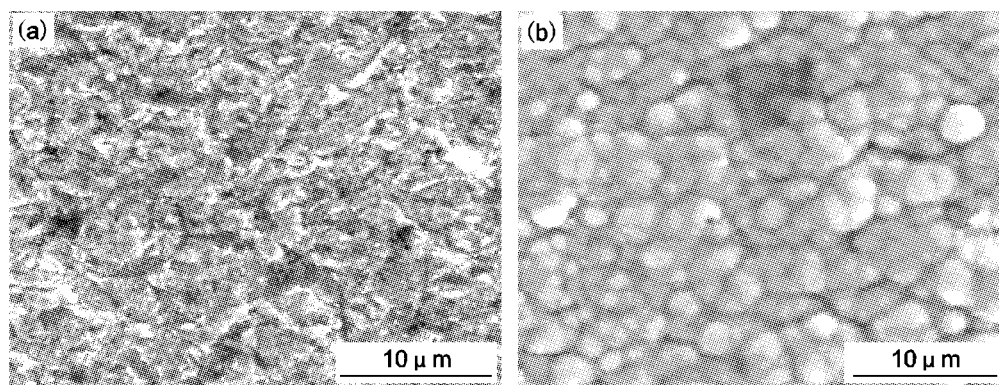


Fig. 1 SEM micrographs of W-Cu and Ni-P deposit

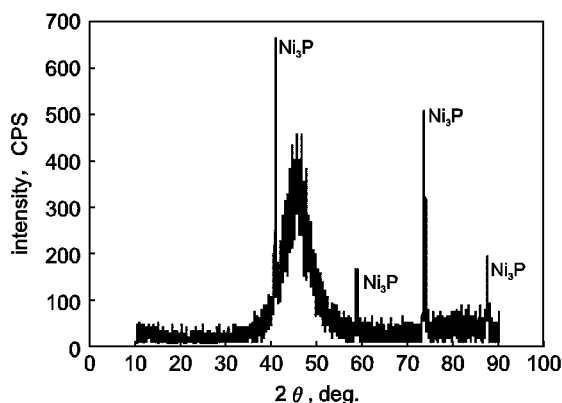


Fig. 2 XRD pattern of Ni-P deposit

热处理, 化学镀层的硬度达到 978.7 MPa, 接近电镀硬铬 ( $1000 \sim 1100 \text{ MPa}$ ).

化学镀层经过  $400^\circ\text{C}$  热处理 1 h 后硬度值有了较大的提高, 原因在于: 化学镀层在镀态时属于典型的非晶态结构, 受热 ( $200^\circ\text{C}$  以上) 后, 镀层经历非晶态  $\rightarrow$  亚稳态  $\rightarrow$  稳定的晶态的转变. 镀层在  $400^\circ\text{C}$  左右完全晶化, 转变为镍磷固溶体和 Ni<sub>3</sub>P 相, 沉淀相 Ni<sub>3</sub>P 的形成过程和弥散是镍磷合金热处理后硬度升高的主要原因之一.

### 2.6 镀层耐磨性

采用 ISO4527, 6.9 规定的试验方法, 对镀层的耐磨性进行测定. 试验仪器为 Taber 磨损试验机, 东京试验机制作所产品. 加载 1000 克 (9800 牛顿); 磨轮 CS-17; 转速为 0.3 m/min.

**Table 1 Microhardness of electroless Ni-P deposit (MPa)**

point	As-deposited	heat-treated at 400°C for 1 h
1	699.1	968.8
2	774.8	1002.7
3	707.7	985.4
4	691.1	958.2
5	739.3	978.6
average value	722.4	978.7

累计转数 5000 转。磨损指数是根据磨损试验前后试样重量变化计算,以每 1000 转试样失重毫克数表示 (mg/1000 cycles)。测量镀层在镀态和经过 400°C 热处理 1 小时后的磨损率。结果表明:镀态时 Taber 磨损指数 (CS-17) 为 14.32; 经过 400°C 热处理 1 小时后 Taber 磨损指数 (CS-17) 为 4.68。查阅文献<sup>[5,6]</sup> 确定经过 400°C 热处理 1 小时后 Taber 磨损指数 (CS-17) 高于但接近于电镀硬铬的磨损指数 (3.46)。

材料的耐磨性与摩擦副的配对、材料的硬度、组织结构、表面物理化学性质和润滑条件有关。在本研究试验条件下, Taber 磨损指数最低值基本上与试样的硬度最高值相对应。所以可以认为化学镀层即使在镀态,其耐磨性能也要远好于钨铜合金。

由于热处理对高硬度的贡献是以不可逆转地牺牲镍磷合金镀层非晶态结构为代价的,因此经热处理后的镀层的耐蚀性将下降。作为保护层,如何在耐蚀性和硬度中找到平衡点,还需要根据实际使用的要求综合考虑。

### 2.7 镀层孔隙率

检验溶液配制<sup>[7]</sup>:将 20 g 白明胶用 500 ml 蒸馏水浸泡,静置使其膨胀,然后在水浴上加热至呈胶体溶液为止,另装 10 g 铁氰化钾和 15 g 氯化钠分别溶于 200 ml 蒸馏水中,将上述溶液注入 1 L 容积的量筒中,在蒸馏水稀释到 1 L 标线处,混合均匀,贮存在棕色玻璃瓶中备用。

将未镀基材和镀层用无水乙醇和二次蒸馏水清洗后,置入孔隙液中 10 分钟后取出,用滤纸吸干后观察镀层表面有无红褐色点出现。试验结果表明未镀基材表面布满了红褐色

斑点,说明钨铜合金表面存在孔隙,这是由于钨铜合金是粉末合金的缘故,而镀层表面无红褐色点出现,说明镀层无孔隙缺陷,因此,SEM 形貌图中凹面颜色较暗的孔洞中也有 Ni-P 合金镀层的存在。

### 2.8 镀层可焊性

采用焊槽法判别钎焊性。将镀好的试样,先浸以松香异丙醇焊剂,再浸入熔融焊料中(焊料取 60% Sn、40% Pb, 25% 焊剂采用松香、75% 异丙醇,温度控制在  $(235 \pm 2)^\circ\text{C}$ ),浸入时间为 3 秒,然后立即取出。冷却后观察试样表面完全被润湿,由此可判断该镀层的钎焊性很好。

## 3 结论

1. 钨铜合金表面上化学镀 Ni-P 合金镀层为高磷镀层,磷含量为 11.37%,其主要结构为非晶态。

2. 钨铜合金表面化学镀 Ni-P 合金可以大大提高钨铜合金的硬度和耐磨性,且 Ni-P 合金镀层与钨铜合金基体结合强度合格,孔隙率低,有良好的钎焊性。

### 参考文献:

- [1]王铁军,周武平,熊宁. 电子封装用粉末冶金材料[J]. 粉末冶金工业,2005,23(2):145.
- [2]杨超,甘复兴,沈伟. 恒电位极化诱发钨铜合金化学镀镍磷的研究[J]. 材料保护,2006,39(5):4.
- [3]Baskaran I, Sankara Narayanan T S N. Effect of accelerators and stabilizers on the formation and characteristics of electroless Ni-P deposits[J]. Materials Chemistry and Physics, 99(2006):117.
- [4]姜晓霞,沈伟. 化学镀理论及实践[M]. 北京:国防工业出版社,2000. 182.
- [5]Das L., Chin D T. Effect of bath stabilizer on electroless nickel deposition on ferrous substrates[J]. Plating and Surface Finishing, 1996, 83(8):55.
- [6]Konrad P. The effect of nickel salts on electroless nickel plating [J]. Plating and Surface Finishing, 1996, 83(1):70.
- [7]QB/T3823-1999, 轻工产品金属镀层的孔隙率测试方法[S].