

文章编号:1673-9981(2008)02-0107-05

# 硼酸铝晶须增强镍磷基化学复合镀层的力学性能研究\*

金亚旭, 华林

(武汉理工大学材料科学与工程学院, 湖北 武汉 430070)

**摘要:** 采用化学复合镀技术, 在铜箔基体上沉积硼酸铝晶须增强镍磷基复合镀层, 并研究了该复合镀层的组织和力学性能。结果表明: 随着镀液中硼酸铝晶须含量的增加, 复合镀层表面的颗粒粒度变小; 复合镀层的最大延伸率、断面收缩率和拉伸断口侧面裂纹的密度增加, 但抗拉强度和弹性模量降低。

**关键词:** 硼酸铝晶须; 化学复合镀; 力学性能

**中图分类号:** TQ153.2 **文献标识码:** A

晶须是一种纤维状的微细结晶纤维, 具有长径比大、无晶界、缺陷数小于多晶等特点。晶须增强金属复合材料因具有密度低、比模量和比刚度高、强度高及抗疲劳和耐磨损性优良等特性, 而受到越来越多的关注<sup>[1-3]</sup>。获得晶须增强金属基复合材料的常用方法有热压法和化学复合镀法。化学复合镀法可以在低温下进行, 避免了高温时晶须与基体界面的反应, 成为制备晶须复合材料的主要方法之一。近年来, 在较为成熟的镍磷化学镀的基础上, 对镍基晶须复合镀层的研究取得了一定进展。研究表明, 晶须增强镍磷基化学复合镀层有较高的耐磨性和良好的耐腐蚀性<sup>[4-6]</sup>。目前, 晶须的种类有许多, 硼酸铝就是其中的一种。硼酸铝具有与金属共价性、耐化学腐蚀性及中子吸收能力和电绝缘性强等特点, 且制备成本低, 应用前景非常广阔<sup>[7]</sup>。本文以铜箔为基底材料, 在铜箔表面沉积硼酸铝晶须增强镍磷基化学复合镀层, 并对复合镀层的力学性能进行了研究。

## 1 实验

### 1.1 材料

硼酸铝晶须的平均直径为  $0.8 \mu\text{m}$ , 平均长度为

$15 \mu\text{m}$ 。为了提高硼酸铝晶须在镀液中的分散性, 对该晶须(简称为  $\text{AlBO}_w$ )进行如下处理: (1) 用 ND7-2L 型行星球磨机将  $\text{AlBO}_w$  球磨 10 h, 使  $\text{AlBO}_w$  的长度变短, 磨机转速为 400 r/min, 球料质量比为 50 : 1; (2) 在  $25^\circ\text{C}$  下用  $0.15 \text{ mol/L K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  和  $1.5 \text{ mol/L H}_2\text{SO}_4$  混合溶液将球磨过的  $\text{AlBO}_w$  粗化处理 20 min; (3) 在  $10 \text{ g/L SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  和  $10 \text{ g/L HCl}$  混合溶液中将粗化处理过的  $\text{AlBO}_w$  敏化处理 20 min; (4) 将敏化处理后的  $\text{AlBO}_w$  在  $\text{PdCl}_2 + \text{HCl} + \text{H}_3\text{BO}_3$  的溶液中活化处理 20 min, 其中  $\text{PdCl}_2$  的浓度为  $0.1 \text{ g/L}$ ,  $\text{H}_3\text{BO}_3$  的浓度为  $10 \text{ g/L}$ ,  $\text{HCl}$  的浓度为  $0.1 \text{ mol/L}$ 。上述每一过程均需利用超声波振荡器进行振荡, 使硼酸铝晶须充分分散, 用去离子水冲洗至中性, 然后真空抽滤、干燥。

为了降低基体的影响, 将厚度为  $100 \mu\text{m}$  的铜片试样加工成图 1 所示的形状, 并减薄至  $(35 \pm 2) \mu\text{m}$ 。

### 1.2 复合镀层的制备

实验所用试剂为: 硫酸镍溶液浓度  $0.076 \text{ mol/L}$ 、次亚磷酸钠溶液浓度  $0.227 \text{ mol/L}$ 、乳酸浓度  $15 \text{ g/L}$ 、丙酸浓度  $0.027 \text{ mol/L}$ 。在镀液  $\text{pH}=4.5$ 、温度为  $(90 \pm 3)^\circ\text{C}$  的条件下进行化学镀,

收稿日期: 2008-01-31

\* 基金项目: 高校青年教师奖项目 (No. [2002]383)

作者简介: 金亚旭 (1979-), 男, 湖北天门人, 博士研究生。

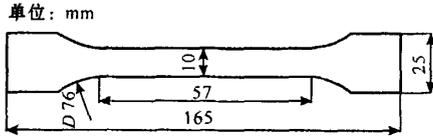


图1 试样形状示意图

Fig.1 Shape schematic diagram of tensile specimen

电镀时间为3 h. 为了提高  $\text{AlBO}_w$  的分散性, 在镀液中加入少量的阳离子表面活性剂. 镀液中  $\text{AlBO}_w$  含量分别为 0, 0.25, 0.50, 0.75 和 1.0 g/L, 相应制得的 5 组试样的编号依次为 0 号, 1 号, 2 号, 3 号和 4 号. 对所制得的 Ni-P- $\text{AlBO}_w$  复合镀试样进行擦洗、清洗、吹干, 以待备用.

### 1.3 仪器

在 Instron5848 微型材料试验机上进行试样拉伸试验, 用金相显微镜观察试样表面的形貌, 用 Philips XL30 型扫描电子显微镜观察试样拉伸断口侧面的形貌.

## 2 结果与讨论

### 2.1 镀层的表面形貌

图2为 Ni-P- $\text{AlBO}_w$  复合镀层表面形貌的金相照片. 由图2可见, 经镍磷合金化学镀后, 在试样表面有近似球状的细小粒状物, 它们的直径为  $3\sim 8\ \mu\text{m}$ ; 随着镀液中  $\text{AlBO}_w$  含量的增加, 粒状物直径变小、数量增多、密度增大, 试样表面的粒状物为化学复合镀的产物. 经活化处理的  $\text{AlBO}_w$ , 其活性远高于基体金属, Ni-P 合金首先以  $\text{AlBO}_w$  为核心形核, 然后再沉积到基体上. 随着镀液中  $\text{AlBO}_w$  含量的增加, 所形成的以  $\text{AlBO}_w$  为中心的活性核心增多, 试样表面的粒状物变小、变密, Ni-P- $\text{AlBO}_w$  镀层中  $\text{AlBO}_w$  的质量分数随着镀液中  $\text{AlBO}_w$  含量的增加而增加.

### 2.2 静拉伸力学性能

为减小实验误差, 每组平行测试 3 个试样, 在计算试样力学性能指标时, 取 3 个试样测试结果的平

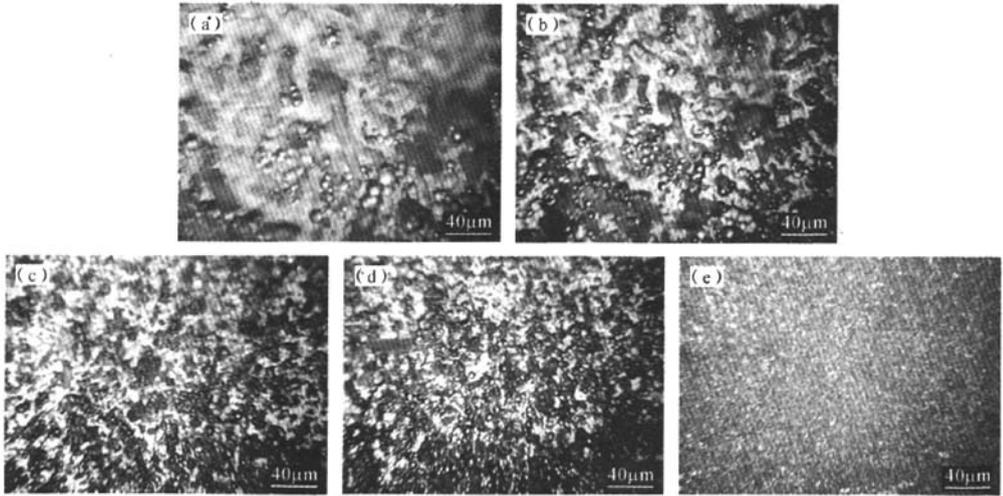


图2 Ni-P- $\text{AlBO}_w$  复合镀试样表面形貌金相照片

(a) 0号; (b) 1号; (c) 2号; (d) 3号; (e) 4号

Fig.2 Metallographic images of surface morphology of Ni-P- $\text{AlBO}_w$  composite coatings with different  $\text{AlBO}_w$  contents

均值, 所获得的应力-应变曲线如图3所示. 由图3可见, 曲线 a 和 b 所表示的变形和断裂特性为非线性弹性变形、均匀塑性变形及断裂; 曲线 c~f 所表示的变形和断裂特性为非线性弹性变形、均匀塑性

变形和颈缩后集中的塑性变形及断裂. 随着镀层中  $\text{AlBO}_w$  质量分数的增加, 复合镀层的塑性越来越好.

通过图3计算得到试样的弹性模量  $E$ 、抗拉强

度 $\sigma_b$ 、最大延伸率 $\delta$ 和断面最大收缩率 $\varphi$ 均列于表1.

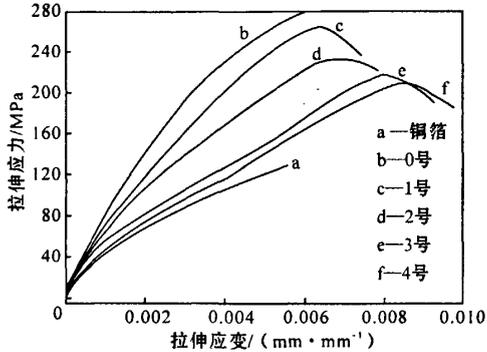


图3 复合镀试样及铜箔的拉伸曲线

Fig. 3 Tensile curves of Cu and the composite electroless plating samples with different  $\text{AlBO}_3$  contents

表1 铜箔和复合镀试样拉伸性能的指标

Table 1 Results for tensile measurement of Cu and composite electroless coatings

试样	$E/\text{GPa}$	$\sigma_b/\text{MPa}$	$\delta/\%$	$\varphi/\%$
铜箔	70.16	121.42	0.56	10.02
0#	111.53	273.32	0.61	8.54
1#	82.51	261.67	0.65	21.16
2#	68.07	218.74	0.72	26.37
3#	56.62	209.64	0.82	29.35
4#	47.09	193.96	0.87	35.27

### 2.2.1 弹性模量

由表1可知,复合镀层的弹性模量随着镀层中 $\text{AlBO}_3$ 质量分数的增加而逐渐减小.这是由于 $\text{AlBO}_3$ 能促进镀层晶化,使镍形成大量的微晶、纳米级晶粒.有资料表明<sup>[8]</sup>,纳米晶体的弹性模量比大晶粒、多晶体固体的小得多.

### 2.2.2 抗拉强度

由表1可知,Ni-P镀层0号试样的抗拉强度比复合镀试样的抗拉强度高,而且随着镀液中 $\text{AlBO}_3$ 含量的增加,所得复合镀层的 $\sigma_b$ 呈下降趋势.这是由于 $\text{AlBO}_3$ 为中空结构,这就相当于在镍磷合金基体上有很多微孔,在拉伸过程中,细长微孔两端端在应力集中,在外力的作用下,微孔进一步长大而

形成裂纹.随着拉伸的进行,若干裂纹不断扩展,进而造成材料断裂.随着镀层中 $\text{AlBO}_3$ 质量分数的增加,镀层中的细长微孔增多,相应的裂纹源增多,裂纹彼此连通和扩展的速度增加,更易发生断裂.所以,随着镀层中 $\text{AlBO}_3$ 质量分数的增加,镀层的抗断裂能力降低,即材料的抗拉强度随镀层中 $\text{AlBO}_3$ 质量分数的增加而下降.另外, $\text{AlBO}_3$ 的加入,使磷在 $\text{AlBO}_3$ 周围富集,从而引起镀层中磷的偏析,这也是复合镀层抗拉强度随镀液中 $\text{AlBO}_3$ 含量的增加而降低的一个原因.所以, $\text{AlBO}_3$ 的存在不利于复合镀层抗拉强度的提高.有资料也表明,低磷微晶合金的抗拉强度低于非晶结构合金<sup>[9]</sup>.

### 2.2.3 最大延伸率和断面收缩率

由表1可知,随着镀层中 $\text{AlBO}_3$ 质量分数的增加,试样的最大延伸率增加,即复合镀层试样的均匀变形能力增强,但变形量小于1%,复合镀层试样表现出一定的脆性.铜箔的最大断面收缩率高于0号试样的最大断面收缩率,这表明Ni-P镀层试样的收缩能力不如铜箔.随着镀层中 $\text{AlBO}_3$ 质量分数的增加,最大断面收缩率依次增加,且都高于铜箔的最大断面收缩率,这表明 $\text{AlBO}_3$ 能使材料的局部变形能力增强.所以, $\text{AlBO}_3$ 的加入提高了材料的均匀变形能力和局部变形能力,改善了复合镀层试样的韧性.

### 2.3 拉伸断口侧面形貌

图4为复合镀层试样断口侧面的形貌.从图4可以看出,镀层的裂纹与断口断裂方向相一致,且随着镀液中 $\text{AlBO}_3$ 含量的增加,镀层裂纹密度增加.这是由于复合镀层试样被拉伸时, $\text{AlBO}_3$ 微孔两端将产生应力集中,出现三向拉应力区和集中塑性变形区,使微孔两端向外扩展.若干个微孔扩展的结果是互相连通,最后形成裂纹.随着镀层中 $\text{AlBO}_3$ 质量分数的增加,在Ni-P基体中所形成的微孔就越多.所以,拉伸后的镀层表面裂纹密度增加.

## 3 结论

(1) Ni-P- $\text{AlBO}_3$ 复合镀层的表面分布着密集的粒状物,其粒度随着镀液中 $\text{AlBO}_3$ 含量的增加而变小.

(2) 在镀液中加入 $\text{AlBO}_3$ ,有利于Ni-P- $\text{AlBO}_3$ 复合镀层韧性的提高.随着镀液中 $\text{AlBO}_3$ 含量的增

加,即镀层中  $\text{AlBO}_w$  质量分数的增加,复合镀试样的抗拉强度和弹性模量降低,而最大延伸率和断面收缩率增大,拉伸断口侧面的裂纹密度增加。

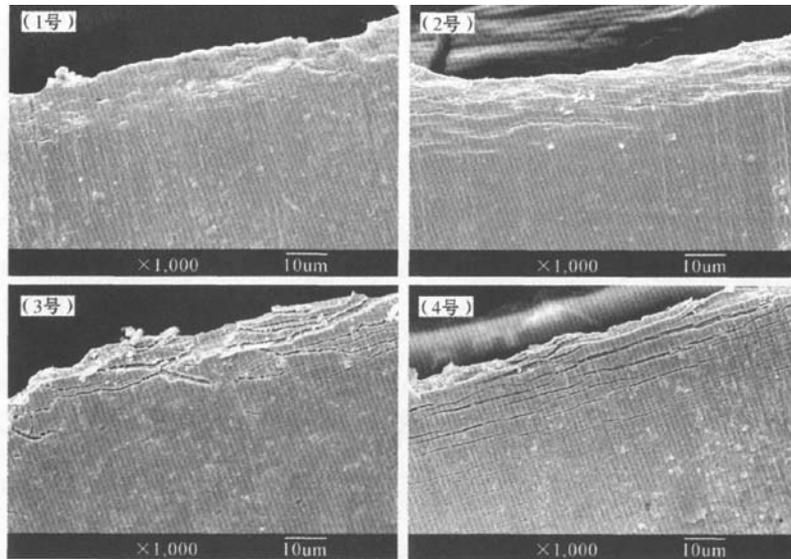


图4 Ni-P- $\text{AlBO}_w$  复合镀试样断口侧面形貌

Fig. 4 Micrographs for fracture side of Ni-P- $\text{AlBO}_w$  composite electroless plating samples with different  $\text{AlBO}_w$  contents

#### 参考文献:

- [1] 党争光. 无机晶须的应用现状[J]. 辽宁化工, 2007, 36 (11): 777-780.
- [2] NINGZHONG B, XIN F, XIAOHUA L, et al. Study on the formation and growth of potassium titanate whiskers [J]. Journal of Materials Science, 2002, 37: 3035-3043.
- [3] 雷运生, 孙江勇. SiCP/Al 复合材料组织及性能的研究 [J]. 广东有色金属学报, 2006, 16 (1): 22-26.
- [4] JIN Y X, HUA L. Preparation and tribological properties of Ni-P electroless composite coating containing potassium titanate whisker [J]. Journal of Materials Science and Technology, 2007, 23 (3): 387-391.
- [5] 金亚旭, 华林. (Ni-P)-钛酸钾晶须化学复合镀层的制备与耐蚀性[J]. 电镀与精饰, 2007, 29 (3): 1-3.
- [6] 华林, 金亚旭. 自润滑镍-磷-钛酸钾晶须化学复合镀层的共沉积机制[J]. 润滑与密封, 2007, 32 (10): 93-96.
- [7] 王湃, 孙铁军. 硼酸铝晶须的应用与制备[J]. 无机盐工业, 2006, 38 (10): 16-17.
- [8] 刘孝敏. 工程材料的微观结构和力学性能[M]. 合肥: 中国科学技术大学出版社, 2003: 225-270.
- [9] 李宁. 化学镀实用技术[M]. 北京: 化学工业出版社, 2004: 176-200.

## Study on mechanical properties of Ni-P-aluminum borate whisker composite electroless coating

JIN Ya-xu, HUA Lin

(School of Materials Science and Engineering, Wuhan University of Technology, Wuhan 430070, China)

**Abstract:** The Ni-P-aluminum borate whisker (Ni-P- $\text{AlBO}_w$ ) composite electroless coating was deposited on the surface of copper foil using composite electroless plating technology, and (下转第 136 页)

