第2卷 第2期

2008年6月

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[1-3].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[4-6]. 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[7].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 µm,平均长度为

15 μm. 为了提高硼酸铝晶须在镀液中的分散性,对 该晶须(简写为 AlBO_w)进行如下处理:(1) 用 ND7-2L型行星球磨机将 AlBO_w 球磨 10 h,使 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℃下用 0.15 mol/L K₂Cr₂O₇ 和1.5 mol/L H₂SO₄ 混合溶液将球磨过的 AlBO_w 粗化处 理 20 min;(3)在 10 g/L SnCl₂ · 2H₂O 和 10 g/L HCl 混合溶液中将粗化处理过的 AlBO_w 敏化处理 20 min;(4)将敏化处理后的 AlBO_w 在 PdCl₂ + HCl +H₃BO₃ 的溶液中活化处理 20 min,其中 PdCl₂ 的 浓度为 0.1 g/L,H₃BO₃ 的浓度为 10 g/L,HCl 的 浓度为 0.1 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 μm 的铜 片试样加工成图 1 所示的形状,并减薄至(35 ± 2) μm.

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 mol/L、次亚磷酸钠溶液浓度 0.227 mol/L、 乳酸浓度 15 g/L、丙酸浓度 0.027 mol/L.在镀液 pH=4.5、温度为(90±3) ℃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

施镀时间为3h.为了提高AlBO。的分散性,在镀液中加入少量的阳离子表面活性剂.镀液中AlBO。含量分别为0,0.25,0.50,0.75和1.0g/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-AlBO。复合镀试样进行擦洗、清洗、吹干,以待备用.

1.3 仪器

在 Instrom5848 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-AlBO, 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 3~8 μm;随着镀液中 AlBO, 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 AlBO, ,其活性远高 于基体金属,Ni-P 合金首先以 AlBO, 为核心形核, 然后再沉积到基体上.随着镀液中 AlBO, 含量的增 加,所形成的以 AlBO, 为中心的活性核心增多,试 样表面的粒状物变小、变密,Ni-P-AlBO, 镀层中 AlBO, 的质量分数随着镀液中 AlBO, 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-AlBO, 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-AlBO, composite coatings with different AlBO, 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 AIBO "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 σ_b 、最大延伸率 δ 和断面最大收缩率 φ 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 AlBOw 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/GPa	σ _b /MPa	δ/%	φ/ %
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 AlBO, 质量分数的增加而逐渐减小.这是由于 AlBO,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^[8],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 AlBOw 含量的增加,所得复合镀层的 ob 呈下降趋势.这是 由于 AlBOw 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,细长微孔两端存 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 AlBO, 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 AlBO, 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 AlBO, 质量分数的增加而下降.另外,AlBO, 的加入,使磷 在 AlBO, 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 AlBO, 含量的增 加而降低的一个原因.所以,AlBO, 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^[9].

2.2.3 最大延伸率和断面收缩率

由表1可知,随着镀层中AlBO。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AlBO。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AlBO。能使材料的局部变形能力增强.所以,AlBO。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 AlBO。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,AlBO。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 AlBO。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-AlBOw 复合镀层的表面分布着密集的粒状物,其粒度随着镀液中 AlBOw 含量的增加而变小.

(2) 在镀液中加入 AlBO_w,有利于 Ni-P-AlBO_w 复合镀层韧性的提高.随着镀液中 AlBO_w 含量的增 加,即镀层中 AlBOw 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.

(1号) 10um 1.000 10.0 (3号) (4号

图 4 Ni-P-AlBOw 复合镀试样断口侧面形貌

Fig. 4 Micrographs for fracture side of Ni-P-AlBOw composite electroless plating samples with different AlBOw 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 Sci-

ence 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[]]. 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. 工程材料的微细观结构和力学性能[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 Uniersity of Technology, Wuhan 430070, China)

Abstract: The Ni-P-aluminum borate whisker (Ni-P-AlBOw) composite electroless coating was deposited on the surface of copper foil using composite electroless plating technology, and (下转第 136 页)

Micellization of cationic surfactant N, N-dimethyl-N allyl hexadecyl ammonium bromide in aqueous solution

WANG Xiang-ying¹, ZHU Jian-lin², LIU Min¹, DAI Yu-chun¹

(1. Department of Chemistry, Zhuzhou Teachers College, Zhuzhou 412000, China;

2. Faculty of Architectural, Civil Engineering & Environment, Ningbo University, Ningbo 315211, China)

Abstract: The critical micelle concentration (CMC) of AA₁₆ DB was measured by using surface tension, conductivity and steady-state fluorescence measurements at 25 °C and the CMC values are 0.64, 1.17, 0.5 mol/L respectively. The surface tension of CMC (γ_{CMC}) is 34.00 mN/m, which means that AA₁₆ DB has higher surface activity than classical cationic surfactant. Besides, the value of surface area per molecule calculated by using Gibbs' equation is 0.63 nm², indicating the relatively large size of the AA₁₆ DB molecule.

Key words: cationic surfactant; monomer; N, N-dimethyl-N allyl hexadecyl ammonium bromide; critical micelle concentration; micelle

(上 接第 110 页) microstructure and mechanical properties of the composite coatings were investigated. The results indicate that the grain size on the sample surface decreases with increasing in AlBO_w content. Meanwhile, the maximum extensibility, the reduction of area and the crack density of the fracture side of Ni-P-AlBO_w composite electroless coatings increase with the increase of AlBO_w content, while the tensile strength, the fracture strength and elastic modulus decrease.

Key words: aluminum borate whisker; composite electroless plating; mechanical properties