第1期 2001年1月

Ni-P-Zn₃(PO₄)₂(ZnSnO₃、ZnSiO₃)纳米复合 化学镀层性质和组成的研究

马美华** 陈金喜 李小华** 潘 涛 忻新泉*

(南京大学配位化学研究所,配位化学国家重点实验室,南京 210093)

研究了温度、时间、浓度等对 A₃ 钢片上 Ni-P-Zn₃(PO₄)₂、Ni-P-ZnSnO₃ 和 Ni-P-ZnSiO₃ 纳米复合化学镀层外貌的影响。用扫描电子显微镜 (SEM)观察外貌 称重法测定厚度 通过 10% NaCl 溶液、1% H₂S 气体加速腐蚀试验、10% CuSO₄ 溶液点滴试验等多种手段测定其耐腐蚀性能;用 X- 射线光电子谱(XPS)及俄歇电子能谱(AES)测定其价态及组成。结果表明:在最佳施镀条件下,可得光亮、致密、耐腐蚀性强于 A₃ 钢、磷化膜及 Ni-P 镀层的纳米复合化学镀层。镀层的原子百分组成约为(%):Ni-P-Zn₃(PO₄)₂ Ni 70. 00, P 12. 47, Zn₃(PO₄)₂ 13. 93, C 3. 6; Ni-P-ZnSnO₃ Ni 77. 56, P 10. 00, ZnSnO₃ 9. 84, C 2. 6 (Ni-P-ZnSiO₃ :Ni 83. 00, P 10. 96, ZnSiO₃ 5. 15, C 0. 89。

关键词:	纳米复合	記化学镀	Ni -P- $Zn_3(PO_4)_2$	Ni-P-ZnSnO ₃	Ni-P-ZnSiO ₃		
	耐腐蚀性	耐腐蚀性能					
分类号:	0611	0646					

复合化学镀是在化学镀基础上发展起来的一项优秀的表面技术。由于复合镀液中加入了 不溶性固体微粒,而获得了具有特殊性能的复合镀层,如 Ni-P-SiC、Ni-P-B₄C、Ni-P-Cr₂O₃、 Ni-P-Al₂O₃、Ni-P-Si₃N₄、Ni-P-CaF₂等镀层^[1-3]。但是它们是由微米级的硬质粒子与基质共沉积而 得,硬度和耐磨性研究较多,腐蚀性能研究较少。吴玉程等指出化学沉积 Ni-P-Al₂O₃和 Ni-P-SiC 复合材料硬度和耐磨性虽好,但其表面孔隙率高、粗糙,对腐蚀保护性能无益^[4]。而 Zn₃(PO₄)₂ 常用于钢铁表面的保护膜,膜的结合力强,耐蚀耐热性好,硬度高。Zn₃(PO₄)₂引入 Ni-P 化学镀 层中未见报道^[5-9],纳米微粒代替复合镀液中的粉末粒子也少见报道^[10,11]。因此我们利用自制 的不溶性纳米微粒 Zn₃(PO₄)₂(10nm)、ZnSnO₃(8nm)、ZnSiO₃(10nm)成功地在 A₃钢片表面制备 了 Ni-P-Zn₃(PO₄)₂、Ni-P-ZnSnO₃、Ni-P-ZnSiO₃纳米复合化学镀层,并研究了其性能和组成。这种 镀层成本低,性能好,是纳米微粒应用的一个方向。

1 实验部分

1.1 制 备

2cm × 5cm 的 A₃ 钢片上纳米复合化学镀层的制备方法与文献¹¹¹相似。纳米复合化学镀液 的组成及条件见表 1。纳米微粒由本实验室通过固相反应而获得^[12,13]。A₃ 钢片表面磷化膜由常 规中温磷化所得。

1.2 测 定

采用称重法测定镀层的沉积速率及厚度。镀层密度取 8.0g・cm⁻³。采用 HITACHI X-650 收稿日期 2000-09-19。收修改稿日期: 2000-11-13。

江苏省科学基金(BJ97039)和国家自然科学基金资助项目 (No. 29631040)。

*通讯联系人。

**南京晓庄学院,南京 210017。

第一作者:马美华,女 42岁 副教授;研究方向:表面配位化学。

表 1 纳米复合化学镀液的组成及条件

Table 1 Composition and Condition of Electroless Nanometer Composite Coating

composition/(mol \cdot L $^{-1})$ and condition of the plating bath	
$Ni_2SO_4 \cdot 6H_2O(A. R.)$	0.15
HEDP(1-hydroxyethyliphosphonate)	0.08
$C_6H_{17}O_7N_3(A. R.)$	0.06
$Pb(Ac)_2(A. R.)$	6. 0×10^{-6}
$NaH_2PO_2 \cdot H_2O(A. R.)$	0.24
OP-21(neutral surfacant)	1.0
$C_{19}H_{42}BrN(A. R.)$	0.50
$ZnSiO_3/ZnSnO_3/Zn_3(PO_4)_2(nanometer\ particle)$	0.01~0.025
pH	4.5~5.0
Т	85 ~ 95℃
plating time	2h

SEM (扫描电子显微镜) 观察镀层的外貌, 电子枪发射能量为 20kV。

镀层防腐蚀性能试验在室温 20℃下进行。将试验样片分别浸入 10% NaCl 溶液中,记录溶 液随时间而变化的浑浊程度,并用称重法测定腐蚀 54 小时之内的腐蚀速率;1% H₂S 气体腐蚀 试验在改装的真空干燥器中进行,观察试片变色时间,并计算腐蚀速率;在试片上各取 5 个部 位分别作 10% CuSO₄ 试液点滴试验,记录出现红色铜沉积的平均时间。按照 GB5935-86 标准 贴滤纸法测定镀层孔隙率。

镀层组成的测定采用美国 Perkin-Elmer PHI-550 ESCA/SAM 多功能电子能谱仪进行 XPS 和 AES 分析。X 射线激发源为 Al 靶 ,AIKαX 射线能量 1486. 6eV 靶电压 10kV、靶电流 40mA。 XPS 全扫描和高分辨谱测定时通能分别为 100eV 和 50eV、离心泵工作气压小于 10⁻⁷Torr。AES 分析中电子束压为 3kV、束流为 10 μ A,深度剥蚀时 Ar⁺束压为 4kV、束流为 15mA,溅射面积为 5×5mm²,在此条件下用 Ta₂O₅ 作标准得刻蚀速率约为 5nm·min⁻¹,结合能用 C_{1s}(284. 6eV) 标 定 测定误差为 ±0. 1eV,元素的 XPS 高分辨谱用计算机专用程序分峰并求出其相对含量。

2 结果与讨论

2.1 纳米复合化学镀条件及镀层外貌的研究

在其它条件不变的情况下,讨论了施镀时间、温度及纳米微粒的浓度对镀层外貌的影响。 以下以 Ni-P-ZnSiO₃ 镀层为例,Ni-P-ZnSnO₃、Ni-P-Zn₃(PO₄)₂ 镀层的情况与此类似。

温度是影响酸性化学镀沉积速率的重要因素之一。温度低于 65℃时,镀层增重很慢,随着 温度的升高镀层增重加快,见图 1(a)。但温度过高会引起镀液的分解和纳米微粒的聚集。图 2 (a)、(b)为相同浓度不同温度时 Ni-P-ZnSiO₃ 镀层的外貌,温度升高表面粒径稍有增大,这与温 度升高纳米微粒团聚倾向、沉积速率增大有关。表面颗粒是因为 Ni、P 在纳米微粒表面异相成 核形成 Ni、P 包覆纳米微粒的缘故。由其外貌可知,温度在 85~95℃之间均能得到表面均匀、 致密、光亮的纳米复合镀层,其光泽性优于 Ni-P 镀层图 2(d),因此施镀温度可控制在 85~ 95℃之间。

纳米微粒的用量也是影响复合镀的重要因素之一。适量的微粒,有利于共沉积,含量过高,微粒聚集倾向大,反而阻碍共沉积,见图1(b)。同时含量太高表面变得粗糙,试验表明,纳米微粒添加量为 $0.01 \sim 0.025$ mol·L⁻¹时效果最佳,其外貌见图2(a)、(c)。在所选的浓度范围内,



Fig. 1 Effect of temperature (a), $ZnSiO_3$ concentration (b) and plating time (c) on coating weight gained



图 2 温度、ZnSiO3 浓度对 Ni-P-ZnSiO3 镀层形貌的影响(a)、(b)、(c) ;Ni-P 镀层的 SEM 照片 (d)

Fig. 2 Effect of temperature, $ZnSiO_3$ concentration on Ni-P-ZnSiO₃ coating morphology (a), (b), (c) ; The SEM micrograph of Ni-P coating (d)

纳米微粒浓度大 被镀件表面吸附的量多 表面粒径小。

施镀时间不仅影响镀层厚度,也影响镀层的外貌。随着施镀时间的增加,镀层增重先增加 而后变化不大,见图1(c)。这是因为开始时溶液中纳米微粒、Ni²⁺、H₂PO₂-浓度较大,随着沉积 的不断进行,其浓度逐渐下降。我们选择施镀时间为达到最大速率后再增加半小时即2小时, 这样可得到比较厚且致密的镀层。

2.2 纳米复合镀层的耐腐蚀性能

由表 2 可知,纳米复合化学镀层耐盐水、 H_2S 气体的腐蚀性能不仅优于纯 A_3 钢片、磷化 膜、甚至优于 Ni-P 镀层 相近厚度)。对于盐水的耐腐蚀性能 $Ni-P-ZnSnO_3$ 优于 $Ni-P-Zn_3(PO_4)_2$

表 2 耐腐蚀性能试验结果

Table 2 Results of the Accelerated Corrosion and Tarnish Tests

anating complex /C Fa	calt mater dispine /hª	US tomich /hb	corrosion rate / $(g \cdot m^{-2} \cdot h^{-1})$	
coating samples/ C-re	san water dipping/ n	n ₂ 5 tarmsn/ n	salt water	H_2S
A ₃ steel plate	$0.75(1) \to 1(2) \to 1.5(3) \to 5(4)$	$0.25(1) \rightarrow 0.5(4)$	0.070	0.064
Phosphating film	$2(1) \rightarrow 2.5(2) \rightarrow 6(3) \rightarrow 8(4)$	$1(1) \rightarrow 2(4)$	0.063	0.024
Ni-P	$2(1) \to 4(2) \to 8(3) \to 13(4)$	$3(1) \rightarrow 4(4)$	0.033	0.003
Ni -P- $Zn_3(PO_4)_2$	$23(1) \rightarrow 26(2) \rightarrow 29(2) \rightarrow 48(4)$	$4(1) \rightarrow 6(4)$	0.027	0.002
Ni-P-ZnSnO3	$29(1) \rightarrow 33(2) \rightarrow 48(3)$	$4(1) \rightarrow 6(4)$	0.012	0.002
Ni-P-ZnSiO ₃	$20(1) \rightarrow 23(3) \rightarrow 26(4) \rightarrow 48(4)$	$4(1) \rightarrow 6(4)$	0.030	0.002

^aParenthetical numbers mean: (1) faint muddy; (2) light muddy; (3) obvious muddy; and (4) serious muddy.

^bParenthetical numbers mean: (1) faint tarnish; (2) light tarnish; (3) obvious tarnish; and (4) serious tarnish.

优于 Ni-P-ZnSiO₃。这与它们的表面形貌及组成有关。纳米微粒的存在既改变了 Ni-P 镀层的形 貌又增强了其耐腐蚀性能 ,表面越致密 ,耐腐蚀性能越好。三者对于 H₂S 气体的耐腐蚀性能相 当。

10% CuSO₄ 溶液点滴试验结果:A₃ 钢片 0.5min 出现铜的紫色;磷化膜 2.5min 出现紫色; 其余的均在 24h 后仍无变化。说明 Ni-P、纳米复合镀层表面均非常致密,没有孔隙。孔隙率的 测定结果与此相符,与文献^[14]比较:30µm 厚的 Ni-P-Al₂O₃ 及 Ni-P-SiC 镀层孔隙率分别为 0.24 和 0.27 个/cm²。可见纳米复合镀层的耐腐蚀性能优于微米复合镀层。

2.3 纳米复合化学镀层的组成

纳米复合镀层的组成通过 XPS 及 AES 在 Ar⁺溅射前后的分析而获得。对于 Ni-P-Zn₃(PO₄)₂ 镀层, Ar⁺溅射前的 AES 全谱见下图 3(a), 表面存在 C、O、P、Ni、Zn 元素^[15], 5mm×5mm 溅射 10min 后, C 峰减弱, O 峰略有减弱, Zn 峰保留, Ni、P 峰加强, 说明复合镀层的 主要组成元素为 O、P、Ni、Zn、C。Ar⁺溅射前的 XPS 全谱见下图 3(b), 表面存在 C₁s、O₁s、O_(KVV)、 P₂s、P₂p、Ni₂p、Ni₃s、Ni₃p、Ni_(LMM)、Zn₃s、Zn₃p^[16]。5mm×5mm 溅射 10min 后, C₁s 峰很小, O₁s 峰





第1期

· 105 ·

稍有减少 Ni、P 峰加强 Zn 峰保留 同样说明复合镀层由 O、P、Ni、Zn、C 组成。

从 Ar^+ 溅射前后的高分辨谱来确定各组成元素的价态。溅射前 C_{1s} 的结合能为 284. 991eV 和 285. 147eV。标准 $(CH_2)_n$ 及 $Cr(C_6H_6)_2$ 的 C_{1s} 峰结合能分别为 284. 6eV 和 285. 6eV。说明镀 层中 C 为烷基和苯基中的 C ,即表面活性剂中的 C。溅射后 C_{1s} 峰较弱 ,结合能为 284. 649eV 和 285. 274eV ,同样为表面活性剂中的 C。说明有少量表面活性剂被带入了镀层。

表 3 Ni-P-Zn₃(PO₄)₂ 镀层中各元素的结合能

Table 3 Binding Energy of Elements in the Ni-P-Zn₃(PO₄)₂ Coating

sample	$01 s_{1/2}/eV$	$P2p_{3/2}/eV$	Ni2p _{3/2} /eV	$Zn2p_{3/2}/eV$	$ZnL_3M_{45}M_{45}/eV$	C1s/eV
before sputtering	531.577(-2)	129.618(0)	852.848(0)	1022.569(+2)	989.746	284.991(alkyl)
		133.112(+5)				285.147(phenyl)
after 10min of sputtering	531.353(-2)	129.572(0)	852.848(0)	1022.848(+2)	990.631	284.649(alkyl)
		133.011(+5)				285.274(phenyl)

 O_{1s} 峰溅射前结合能为 531. 577eV,与 Al₂O₃ 的 O_{1s} 结合能 531. 6eV 和 Na₂SO₄ 的 O_{1s} 结合能 531. 8eV 比较接近,而与 ZnO、NiO 的 O_{1s} 结合能 530. 4eV 和 529. 6eV 相差较远,因此 O 以含氧酸盐的形式存在。内部 O_{1s} 峰结合能为 531. 353eV,同样为含氧酸盐中的 O。表面 P2p_{3/2} 结合能 为 129. 618eV 和 133. 112eV,与单质 P 和 Na₂HPO₄ 的 P2p_{3/2} 结合能 129. 6eV 和 133. 112eV 比较接近,所以表面 P 以单质及 P(V)含氧酸盐的形式存在。内部 P2p_{3/2} 结合能 129. 572eV 和 133. 011eV,与表面存在形式相同。表面 Ni2p_{3/2} 结合能为 852. 848eV,其 2p_{3/2} 峰和 2p_{1/2} 峰之间 无小峰,与单质 Ni2p_{3/2} 结合能 852. 3eV 比较接近,表明 Ni 以单质形式存在。内部 Ni2p_{3/2} 结合能为 852. 848eV,同样 2p_{3/2} 峰和 2p_{1/2} 峰之间无小峰,为 1022. 569eV,ZnL₃M₄₅M₄₅ 动能为 989. 746eV,与 ZnSe 的 Zn2P_{3/2} 结合能 1022. 0eV,ZnL₃M₄₅M₄₅ 动能为 990. 631eV,所以 Zn 也以 Zn (II)盐的形式存在,即以 Zn₃(PO₄)₂ 的形式存在。

由上分析得纳米复合镀层组成为 Ni-P-Zn₃(PO₄)₂和少量的表面活性剂。其相对 含量据AES深度剥蚀图组成恒定时求得见 图4,其原子百分组成(%)为:Ni70.00,P 14.60,O8.60,Zn 3.20,C 3.60。单质P与P (V)之比由高分辨XPS分峰并由计算机专用 程序得出峰面积之比,与Ni-P-Zn₃(PO₄)₂原 子个数之比PO):P(V)=5.9:1相符。因此 原子(分子)数比Ni:P:Zn₃(PO4)₂:C为 70.00:12.47:13.93(1.07):3.6。Ni-P-Zn₃(PO₄)₂占镀层的96.40%。由图还可看出



镀层相当厚 溅射 10min, 未见基底 ,由称重法知 ,镀层厚度为 17.83μm。

以同样的 AES 和 XPS 分析方法得 Ni-P-ZnSnO₃ 和 Ni-P-ZnSiO₃ 镀层的原子百分组成(%) 分别为 Ni 77.56, P 10.00, Zn 2.01, Sn 1.95, O 5.88; C 2.60 和 Ni 83.00, P 10.96, Zn 1.17, Si 0.98, O 3.00, C 0.89;原子 份子)数比 Ni: P: ZnSnO₃: C 为 77.56:10.00:9.84(1.97):2.6 和 Ni: P: ZnSiO₃: C 为 83.00:10.96:5.15(1.03):0.89。Ni-P-ZnSnO₃ 占镀层的 97.4%, Ni-P-ZnSiO₃ 占镀层的 99.11%。Ni-P-ZnSnO3 镀层厚度为 17.60µm, Ni-P-ZnSiO3 镀层厚度为 18.01µm。

3 结 论

(1) 采用 Zn₃(PO₄)₂、ZnSnO₃ 和 ZnSiO₃ 纳米微粒进行化学镀获得了光亮、致密的复合镀 层。纳米复合镀层的孔隙率低于微米复合镀层。

(2) 纳米复合镀层具有优良的耐腐蚀性能。其耐盐水、 H_2S 气体腐蚀的性能均优于纯 A_3 钢 片、磷化膜、Ni-P 镀层 化固定度)。

(3)确定了镀层的组成,Ni-P-Zn₃(PO₄)₂占镀层的 96.40%,3.60%为表面活性剂中的 C; Ni-P-ZnSnO₃占镀层的 97.4%,表面活性剂中的 C 占 2.6%;Ni-P-ZnSiO₃占镀层的 99.11%,0.89%为表面活性剂中的 C。镀层中纳米微粒原子百分数大,所吸附的表面活性剂多,表面活性剂的带入不影响镀层的性质。决定镀层性质的主要因素是纳米微粒的分子数,三种镀层中纳米微粒的分子数之比 Zn₃(PO₄)₂:ZnSnO₃:ZnSiO₃为1.07:1.97:1.03。ZnSnO₃分子数最多,因此 Ni-P-ZnSnO₃ 镀层的耐腐蚀性能最强,镀层表面粒子也最细。

参考文献

- [1] LI Yong-Jun Planting and Surface Finishing, 1997, 84(11), 77.
- [2] LIU Zhen(刘 珍), LIU Yan-Ping(刘燕萍) Cailiao Baohu (Materials Protection), 1998, 31(11), 5.
- [3] QU Yan-Ping(曲彦平), LI De-Gao(李德高) Biaomian Jishu(Surface Technology), 1999, 28(6), 4.
- [4] WU Yu-Cheng(吴玉程), ZHANG Li-De(张立德), LI Guang-Hai(李广海) et al Yingyong Huaxue(Chinese Journal of Applied Chemistry), **1999**, **16**(1), 65.
- [5] YE Xiang-Rong(叶向荣), XIN Xin-Qian(忻新泉) Huaxue Xuebao(Acta Chimica Sinica), 1995, 53, 462.
- [6] Ye X. R., Xin X. Q., Hou H. W. Plating and Surface Finishing, 1996, 83(5), 142.
- [7] Ye X. R., Xin X. Q., Xin F. B. J. Applied Electrochem., 1997, 27(6), 659.
- [8] Zhu J. J., Ye X. R., Chen H. Y. et al *Electroanalysis*, 1998, 10(8), 579.
- [9] WANG Hong-Yan(王红艳), LU Xu-Feng(陆旭峰), YE Xiang-Rong(叶向荣)et al Wuji Huaxue Xuebao(Chinese Journal of Inorganic Chemistry), 1999, 15(5), 636.
- [10] HUANG Xin-Min (黄新民), WU Yu-Cheng (吴玉程), ZHENG Yu-Chun (郑玉春) Biaomian Jishu (Surface Technology), 1999, 28(6), 10.
- [11]YU Xiang-Hua, WANG Hong-Yan, YANG Zhen-Rong et al Applied Surface Science, 2000, 158, 335.
- [12] Yu X. H., Li F., Xin X. Q. J. Am. Ceram. Soc., 2000, 83(4), 64.
- [13] Ye X. R., Jia P. Z., Yu J. Q. et al Adv. Mater., 1999, 11(11), 941.
- [14] WU Yu-Cheng(吴玉程), HUANG Xin-Min(黄新民), DENG Zong-Gang(邓宗钢) et al Diandu Yu Tushi (Electroplating and Finishing), 1998, 17(2), 5.
- [15] Davis L. E., Donald N. C. Mac, Palmberg P. W. et al Handbook of Auger Electron Spectroscopy, Perkin-Elmer: Eden Prairie, MN, 1979, p29 ~ 157.
- [16] Wagner C. D., Riggs W. M., Davis L. E. et al Handbook of X-ray Photoelectron Spectroscopy, Perkin-Elmer: Eden Prairie, MN, 1979, p39 ~ 120.

马美华等: Ni-P-Zn₃(PO₄)₂(ZnSnO₃、ZnSiO₃)纳米复合 化学镀层性质和组成的研究

· 107 ·

The Properties and Compositions of Ni-P-Zn₃(PO₄)₂(ZnSnO₃, ZnSiO₃) Electroless Nanometer Composite Coatings

MA Mei-Hua CHEN Jin-Xi LI Xiao-Hua PAN Tao XIN Xin-Quan

(Coordination Chemistry Institute, State Key Laboratory of Coordination Chemistry, Nanjing University, Nanjing 210093)

In this paper the effects of temperature, nanoparticle concentration and plating time on composite coatings morphology were investigated by Scanning Electron Microscope (SEM). The physical chemistry natures of the Ni-P-Zn₃(PO₄)₂, Ni-P-ZnSnO₃ and Ni-P-ZnSiO₃ coatings have been studied by weighting, accelerated corrosion tests, Auger Electron Spectroscopy (AES) and X-ray Photoelectron Spectroscopy (XPS). The results showed that the surfaces of the coatings are homogeneous, polished and with strong corrosion resistance which is superior to A₃ steel specimen, nickel-phosphorus coating and phosphating film. For the Ni-P-Zn₃(PO₄)₂, Ni-P-ZnSnO₃ and Ni-P-ZnSiO₃ coatings, the atomic percentage compositions (%) are Ni 70. 00, P 12. 47, Zn₃(PO₄)₂ 13. 93, C 3. 60; Ni 77. 56, P 10. 00, ZnSnO₃ 9. 84, C 2. 60 and Ni 83. 00, P 10. 96, ZnSiO₃ 5. 15, C 0. 89, respectively.

Keywords:	electroless nanon	$Ni-P-Zn_3(PO_4)_2$		
	Ni-P-ZnSnO ₃	Ni-P-ZnSiO ₃	corre	sion resistance