

文章编号:1001-3849(2012)04-0005-05

化学镀非晶态镍-磷合金的研究

武晓阳, 刘定富

(贵州大学 化学与化工学院, 贵州 贵阳 550003)

摘要: 以沉积速度和镀层中磷含量为评价指标, 通过实验分别考察了硫酸镍质量浓度、硫酸镍与次磷酸钠的摩尔比、pH、温度及 EDTA-2Na 对化学镀镍-磷合金的影响。实验结果表明, 当硫酸镍质量浓度为 20 ~ 30 g/L、 $n(\text{硫酸镍}) : n(\text{次磷酸钠})$ 为 0.25 ~ 0.40、络合剂总质量浓度为 35 g/L (其中 EDTA-2Na 为 2.5 ~ 10.0 g/L)、 θ 为 86 ~ 90 °C、pH 为 4.6 ~ 5.0 时, 沉积速度为 11.87 ~ 14.00 $\mu\text{m/h}$, 镀层中 $w(\text{磷})$ 为 10.2% ~ 12.0%; 镀层 X-射线衍射图谱显示出非晶态结构所具有的典型“馒头峰”。

关键词: 化学镀镍; 沉积速度; 镀层磷质量分数; 配位作用

中图分类号: TQ153.12 文献标识码: A

Electroless Plating of Amorphous Ni-P Alloy

WU Xiao-yang, LIU Ding-fu

(Chemistry and Chemical Engineering Institute, Guizhou University, Guiyang 550003, China)

Abstract: The influence of nickel sulfate concentration, mol ratio between nickel sulfate and sodium hypophosphite, pH, temperature and EDTA-2Na content on deposition rate and phosphorus content in Ni-P alloy electroless plated coating were studied by experiments. Results showed that the deposition rate was 11.87 ~ 14.00 $\mu\text{m/h}$ and phosphorus content in the coating was 10.2% ~ 12.0% under following parameters: sulfate concentration (20 ~ 30 g/L), mol ratio between nickel sulfate and sodium hypophosphite (0.25 ~ 0.40), total complexing agent 35 g/L (EDTA-2Na 2.5 ~ 10.0 g/L in which), temperature (87 ~ 92 °C), pH (4.6 ~ 5.2). The X-ray diffraction pattern of coating showed that a typical steamed bread peak, which meant the amorphous structure of the coating.

Keywords: electroless nickel plating; deposition rate; phosphorus content in the coating; Coordination role

引言

化学镀镍-磷合金是通过可控的氧化还原反应在镀件表面沉积一层均匀镀层的工艺过程, 该技术自 Brenner 和 Ridell 于 1946 年发表获得沉积层的工艺条件的论文并于 1950 年获得专利 (USP2532283) 后便投入了工业应用, 经三十年来各国竞相开发研

究, 至 20 世纪 80 年代进入兴盛时期, 至今方兴未艾。由于化学镀镍-磷合金具有镀层均匀、硬度高、耐腐蚀性好及深镀能力强等诸多优异性能, 已广泛地应用在石油化工、轻纺机械、汽车制造、航空及航天工业等领域。在航空电联接口的接插件和计算机硬盘制备等高科技领域中, 由于对传输信号抗干扰的要求很高, 要求镀层必需是非晶态的, 具有不导

收稿日期: 2011-07-17

修回日期: 2011-09-07

磁性能,以屏蔽其它的电磁波信号^[1-3]。

化学镀镍-磷合金所得镀层的性能与磷含量关系密切,一般说来,当镀层中 $w(\text{磷}) \geq 10\%$ 时,镀层将无晶格缺陷和位错,表现出非磁性。本文根据化学镀镍-磷合金的基本原理^[4] 在借鉴前人研究成果的基础上^[5-6],以沉积速度、镀层 $w(\text{磷})$ 为评价指标,研究镀液中硫酸镍质量浓度、 $n(\text{硫酸镍}) : n(\text{次磷酸钠})$ 、与镍(II)具有强配位作用的络合剂(EDTA-2Na)、pH、温度对沉积速度以及镀层 $w(\text{磷})$ 的影响,旨在探讨在许多工业领域中有广泛应用的非晶态化学镀镍-磷合金工艺。

1 实验材料及方法

1.1 实验材料

采用尺寸为 $55 \text{ mm} \times 50 \text{ mm} \times 2 \text{ mm}$ 的 45 碳钢作试件。

试剂: $\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{NaH}_2\text{PO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$, NaAC, 乳酸, 硫脲, 乙二胺四乙酸二钠盐, 苹果酸, 硝酸($d = 1.40$), 氨水($d = 0.89$)。

1.2 实验仪器

DF-101S 型集热式恒温加热磁力搅拌器(河南省巩义市予华仪器有限责任公司); DK-98-11A 型恒温水浴锅(天津市泰斯特仪器有限公司); FA-1004 型电子天平(上海良平仪器仪表有限公司); PH100 防水型笔式 pH 计(上海三信仪表厂); 722 可见分光光度计(上海菁华科技仪器有限公司)。

1.3 工艺流程

化学镀 Ni-P 合金工艺流程为:

镀件 → 砂纸打磨 → 称量 → 化学除油 → 水清洗 → 20% 盐酸活化 → 水洗 → 纯水清洗 → 化学镀 Ni-P 合金 → 水洗 → 烘干 → 称量 → 退镀 → 测定磷含量。

1.4 镀液成分及工艺条件

化学镀 Ni-P 合金溶液成分及操作条件为:

20 g/L $\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, 27 g/L $\text{NaH}_2\text{PO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$, 12 g/L 乙酸钠, 20 mL/L 乳酸(88%), 6 g/L 苹果酸, 2 ~ 4 g/L EDTA-2Na, 2 mg/L 硫脲, 10 mg/L 十二烷基硫酸钠, pH 为 4.5 ~ 5.0, θ 为 86 ~ 90 °C, 装载量 1.1 dm²/L。

1.5 测试方法

1) 沉积速度。采用称量法测定按下式计算^[7]:

$$v = (m_1 - m_0) \times 10^4 / \rho A t,$$

$$\rho = \frac{113.6 - w}{12.7}$$

式中: v 为沉积速度, $\mu\text{m}/\text{h}$; m_0 为镀前试样的质量, g ; m_1 为镀后试样的质量, g ; ρ 为镀层相对密度, g/cm^3 ; A 为试样表面积, cm^2 ; t 为施镀时间, h (本实验施镀时间为 1 h); w 为镀层中的磷, %。

2) 镀层中磷的测定。采用分光光度法测定, 镀层用浓硝酸溶解, 煮沸驱除氮氧化物, 然后滴加高锰酸钾氧化磷呈正磷酸盐, 过量的氧化剂及氧化过程中生成的二氧化锰沉淀用亚硝酸钠煮沸溶解, 冷却后用水定容至 250 mL 即得试液。取适量试液(磷 $\leq 1.5 \text{ mg}$) 于 100 mL 容量瓶中, 加入 25 mL 钼酸铵-钒酸铵试剂, 用水定容, 常温下显色 15 min, 在波长 420 nm 处用 10 mm 比色皿测定吸光度, 减去试剂空白的吸光度后对照工作曲线确定对应的磷含量^[8]。

3) 工作曲线绘制。用磷酸二氢钾(基准试剂)配制 0.10 mg/L 的磷标准液, 分别吸取 0、2、4、6、8 和 10 mL 于 100 mL 容量瓶中, 以下操作同分析步骤。将所测吸光度值减去空白吸光度, 然后以 $\rho(\text{磷})$ 对吸光度作图, 即得工作曲线如图 1 所示:

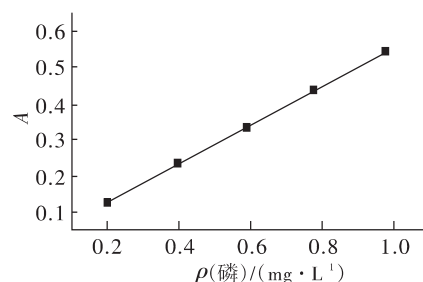


图 1 磷的工作曲线

2 实验结果与讨论

2.1 硫酸镍的影响

控制镀液 pH 为 5.0, θ 为 86 ~ 90 °C, 30 g/L 次磷酸钠、12 g/L 乙酸钠、20 mL/L 乳酸(88%)、6 g/L 苹果酸、2.5 g/L EDTA-2Na、2 mg/L 硫脲、10 mg/L 十二烷基硫酸钠的条件下, 改变硫酸镍质量浓度进行施镀, 镀后测定镀层的 $w(\text{磷})$ 和沉积速度, 分别以沉积速度和镀层中的磷为变量对硫酸镍质量浓度作图, 如图 2 所示:

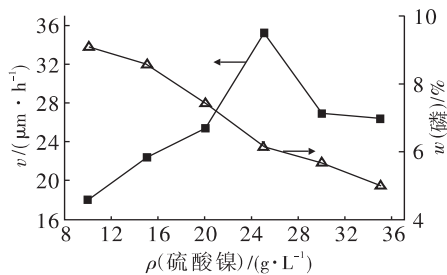


图2 ρ (硫酸镍)对沉积速度和镀层 w (磷)的影响

结果表明,随着 ρ (硫酸镍)的增加化学镀镍-磷合金沉积速度先增加后降低,镀层中的 w (磷)则逐渐降低。在化学镀镍-磷合金反应过程中硫酸镍作为主盐,主要作用是提供沉积所需的 Ni^{2+} ,它大部分与络合剂络合,极少部分以游离形式存在。 ρ (硫酸镍)的增加使游离 ρ (Ni^{2+})增加,镍离子容易被还原,沉积速度随之提高。镀液中 ρ (硫酸镍)的提高还降低了次磷酸根在碳钢催化表面的还原数目,使镀层 w (磷)降低。综合考虑,镀液中 ρ (硫酸镍)在25 g/L为宜^[9-10]。

2.2 n (硫酸镍): n (次磷酸钠)的影响

控制镀液pH为5.0、 θ 为86~90℃,25 g/L硫酸镍、12 g/L乙酸钠、20 mL/L乳酸(88%)、6 g/L苹果酸、2.5 g/L EDTA-2Na、2 mg/L硫脲、10 mg/L十二烷基硫酸钠的条件下,改变次磷酸钠质量浓度进行施镀,测定镀层 w (磷)和沉积速度,分别以镀层 w (磷)和沉积速度对硫酸镍与次磷酸钠的摩尔比作图,如图3所示:

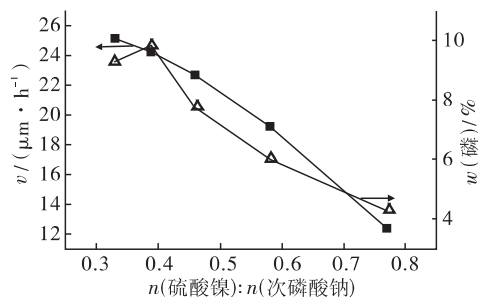
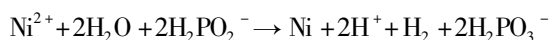


图3 n (硫酸镍): n (次磷酸钠)对沉积速度和镀层 w (磷)的影响

结果表明,随着主盐与次磷酸钠摩尔比的增加,化学镀镍-磷合金沉积速度逐渐降低,镀层 w (磷)是先增加后逐渐降低。在酸性化学镀镍-磷合金中,根据反应式:



从反应动力学角度考虑,镍离子的变化对沉积

速度影响并没有次磷酸钠显著,而且镍离子过多时镀液中会生成氢氧化镍沉淀,降低镀液稳定系数,所以次磷酸钠的增加,即主盐与还原剂摩尔比降低会促使沉积速度显著提高。同时 ρ (次磷酸钠)的提高还会促进析磷反应的进行,增加镀层 w (磷)。根据在88℃下亚磷酸镍的溶度积 $\text{NiHPO}_3(\text{s}) = \text{Ni}^{2+} + \text{HPO}_3^{2-}$, $K_{\text{sp}2} = [\text{Ni}^{2+}][\text{HPO}_3^{2-}] = 6.0 \times 10^{-4}$ 及亚磷酸的电离常数^[11],可计算镀液对亚磷酸钠(NaH_2PO_3)的“容忍度”为33.488 g/L,相应的 n (硫酸镍): n (次磷酸钠)为0.30,即在此环境下当镀液中 ρ (亚磷酸钠)达到33.488 g/L时镀液会因生成亚磷酸镍沉淀而分解报废。综合考虑,镀液中 n (硫酸镍): n (次磷酸钠)在0.38为宜^[12-13]。

2.3 镀液pH的影响

控制施镀 θ 为86~90℃,25 g/L硫酸镍、30 g/L次磷酸钠、12 g/L乙酸钠、20 mL/L乳酸(88%)、6 g/L苹果酸、2.5 g/L EDTA-2Na、2 mg/L硫脲、10 mg/L十二烷基硫酸钠的条件下,改变pH进行施镀,测定镀层 w (磷)和沉积速度,分别以镀层 w (磷)和沉积速度对镀液pH作图,如图4所示:

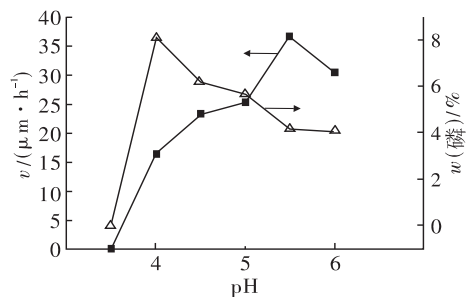


图4 pH对沉积速度和镀层 w (磷)的影响

结果表明,溶液pH在3.5~6.0范围内,化学镀镍-磷合金沉积速度随着pH的增大先增加后降低,而镀层 w (磷)逐渐降低。溶液pH的高低直接影响镍离子的还原速率和次磷酸钠的氧化析氢速率,从而影响化学镀镍-磷合金的沉积速度。当pH=3.5时化学镀镍-磷合金反应不能进行,沉积速度为零;pH从3.5升至5.0过程中酸性逐渐减弱,氢离子浓度降低,基体活性增强,使镍离子的还原速率和次磷酸钠的析氢速率提高,进而提高了沉积速度;当pH达到6.0接近中性时氢离子浓度降低较前不再明显,镍离子的还原速率变化缓慢,而次磷酸根转为亚磷酸根生成沉淀的速率提高,抑制了析磷反应因而沉积速度略有降低。同时溶液pH的改

变还会影响镀层中的 $w(\text{磷})$,在溶液 $\text{pH} = 3.5$ 时化学镀镍-磷合金反应没有进行,由于磷的析出反应是在酸性条件下次磷酸根被还原进行的,镀液 pH 在 $4.0 \sim 6.0$ 中变化使溶液氢离子浓度降低酸性减弱阻碍了磷析出反应的进行,使得镀层中 $w(\text{磷})$ 降低。综合分析镀液 pH 对沉积速度和镀层 $w(\text{磷})$ 的影响趋势,确定酸性化学镀镍-磷合金工艺中镀液 pH 为 4.8 ± 0.2 [14-15]。

2.4 温度的影响

控制镀液 pH 为 5.0 25 g/L 硫酸镍、 30 g/L 次磷酸钠、 12 g/L 乙酸钠、 20 mL/L 乳酸(88%)、 6 g/L 苹果酸、 2.5 g/L EDTA-2Na、 2 mg/L 硫脲、 10 mg/L 十二烷基硫酸钠的条件下,改变施镀温度施镀,测定镀层 $w(\text{磷})$ 和沉积速度,分别以镀层 $w(\text{磷})$ 和沉积速度为变量对温度作图,如图 5 所示:

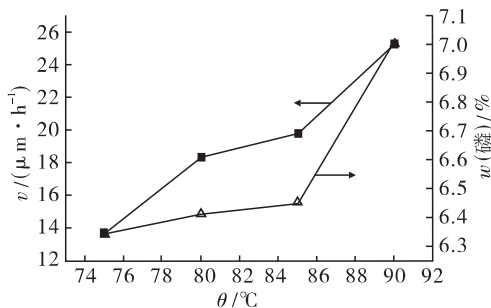


图 5 温度对沉积速度和镀层 $w(\text{磷})$ 的影响

结果表明,随着施镀温度的升高沉积速度显著提高,同时镀层的 $w(\text{磷})$ 也逐渐增加。温度在化学镀镍-磷合金过程中的主要作用是提供反应进行所要的能量, θ 在 $75 \sim 95 \text{ }^\circ\text{C}$ 范围内升高,为反应提供的能量增加,使更多游离 Ni^{2+} 和 H_2PO_2^- 获得反应所需能量,增加反应活化分子数,从而加快反应速率。同时升高温度也为还原剂次磷酸的分解提供能量,当升温所供给的能量大于分解所需能量时,继续升温会加快次磷酸的分解,也就是加快磷析出反应的进行,镀层中的 $w(\text{磷})$ 也随之增加。但当 θ 升至 $95 \text{ }^\circ\text{C}$ 时还原剂的加速分解和镀液的快速挥发会增加溶液中的亚磷酸根,造成镀液稳定性下降,镀液瞬时分解报废。综合分析温度对沉积速度和镀层 $w(\text{磷})$ 的影响并考虑工业实际生产,确定酸性化学镀镍-磷合金工艺中 θ 在 $85 \text{ }^\circ\text{C}$ 为宜 [16-17]。

2.5 EDTA-2Na 的影响

控制镀液 pH 为 5.0 、 θ 为 $86 \sim 90 \text{ }^\circ\text{C}$ 25 g/L 硫酸镍、 30 g/L 次磷酸钠、 12 g/L 乙酸钠、 20 mL/L 乳酸

(88%)、 6 g/L 苹果酸、 2 mg/L 硫脲、 10 mg/L 十二烷基硫酸钠的条件下,改变 $\rho(\text{EDTA-2Na})$ (从 2.5 g/L 到 10.0 g/L 变幅为 2.5 g/L) 测定沉积速度和镀层 $w(\text{磷})$,分别以沉积速度和镀层 $w(\text{磷})$ 对 $\rho(\text{EDTA-2Na})$ 作图,如图 6 所示:

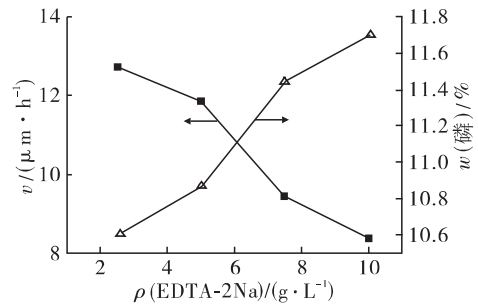


图 6 $\rho(\text{EDTA-2Na})$ 对沉积速度和镀层 $w(\text{磷})$ 的影响

结果表明,随着 $\rho(\text{EDTA-2Na})$ 的增加,化学镀镍-磷合金沉积速度逐渐降低而镀层 $w(\text{磷})$ 逐渐提高。在化学镀镍-磷合金反应中 EDTA-2Na 作为络合剂使用,随其加入量的增多游离镍离子质量浓度的减少,镍离子还原速率减慢,使沉积速度降低。同时镀液中游离镍离子质量浓度降低,在碳钢催化表面上吸附的 Ni^{2+} 减少,供次磷酸还原为磷的数目点增多,使镀层 $w(\text{磷})$ 增多。综合分析镀液中络合剂 $\rho(\text{EDTA-2Na})$ 对沉积速度和镀层 $w(\text{磷})$ 的影响并考虑镀液在施镀过程中的有效性,确定镀液中 $\rho(\text{EDTA-2Na})$ 在 5 g/L 为宜 [18-21]。

2.6 镀层结构分析

将典型工艺条件下得到的镀层 [$w(\text{P})$ 为 11.2%] 委托中国科学院贵阳地球化学研究所作 XRD 谱图测试,如图 7 中所示,在 $2\theta = 40 \sim 50^\circ$ 之间出现典型的馒头峰,表明该镀层的结构是非晶态的。

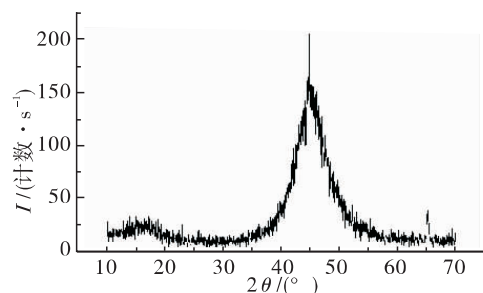


图 7 Ni-P 合金镀层 XRD 谱图

3 结论

影响化学镀镍-磷合金工艺的因素很多,且这些

因素间相互影响,根据化学镀镍-磷合金的基本原理,从错综复杂的诸多影响因素中选择主盐质量浓度、主盐与还原剂摩尔比、辅助络合剂 EDTA-2Na 质量浓度、镀液 pH、温度为考察对象,以沉积速度和镀层 $w(\text{磷})$ 为评价指标,经过实验研究得到以下几点结论:

1) 在酸性镀镍-磷合金镀液中主盐硫酸镍质量浓度的增加使化学镀镍-磷合金沉积速度先增加后降低,而镀层 $w(\text{磷})$ 逐渐降低,分析确定镀液中 $\rho(\text{硫酸镍})$ 为 25 g/L 时最佳。

2) 在酸性镀镍-磷合金镀液中还原剂次磷酸钠的质量浓度的增加会显著加速化学镀镍-磷合金沉积速度并提高镀层中的 $w(\text{磷})$,分析确定镀液中 $n(\text{硫酸镍}) : n(\text{次磷酸钠})$ 为 0.38,此值与文献^[21]中所说最大沉积速度时 $n(\text{硫酸镍}) : n(\text{次磷酸根离子})$ 为 0.3~0.45 相符合。

3) 在酸性镀镍-磷合金中镀液 pH 的升高使化学镀镍-磷合金沉积速率显著提高,而镀层 $w(\text{磷})$ 逐渐降低,经实验确定镀液 pH 在 4.8 为最佳。

4) 在酸性镀镍-磷合金中需高温施镀,并且随着温度的升高化学镀镍-磷合金沉积速率显著提高,同时镀层中的 $w(\text{磷})$ 也会逐渐增加,经分析确定 θ 为 86~90 °C 时最佳。

5) EDTA-2Na 在镀液中作为络合剂使用,随着镀液中 $\rho(\text{EDTA-2Na})$ 的增加,游离镍离子质量浓度降低,镀镍沉积速率逐渐降低,同时镀层中 $w(\text{磷})$ 逐渐升高,实验确定镀液中 $\rho(\text{EDTA-2Na})$ 为 5 g/L 时最佳。

6) XRD 图谱分析结果表明,镀层结构是非晶态的。

参考文献

- [1] 简初,刘钧泉.国内外化学镀镍的研究及进展[J].广东化工,1989,(2):4-5.
- [2] 胡信国,张钦京.美国化学镀镍年会论文综述[J].电镀与涂饰,2003,22(2):35-37.
- [3] 朱明军.化学镀镍技术的研究与应用[J].柴油机,2005,27(5):41-45.
- [4] 曾建皇,陈范才,周小平,等.化学镀镍磷合金机理初探[J].电镀与环保,2002,22(5):19-22.
- [5] 吴宜勇,戴长松,张永忠,等.高含磷量化学镀镍工艺[J].电镀与环保,1997,17(2):14-17.
- [6] 张道礼,龚树萍,周东祥.不同络合剂对化学镀镍过程的影响[J].材料开发与应用,2000,15(1):5-8.
- [7] 胡文彬,刘磊,件亚婷.难度基材的化学镀镍技术[M].北京:化学工业出版社,2003:135.
- [8] 舒余德,谢勤.分光光度法测定 Zn-Ni-P 合金镀层及镀液中的磷[J].电镀与精饰,2001,23(1):38-39.
- [9] Paul T, Bolger, David C, et al. Current and emerging technologies for extending the lifetime of electroless nickel plating baths[J]. Clean Products and Processes, 2001, 2: 209-219.
- [10] 李宁,袁国伟,黎德育.化学镀镍基合金理论与技术[M].哈尔滨:哈尔滨工业大学出版社,2000:14.
- [11] 杭州大学化学系分析化学教研室.分析化学手册第一分册[M].(第2版).北京:化学工业出版社,1997:157.
- [12] 李素芳,李孝铖,陈宗璋,等.酸性化学镀镍工艺研究[J].电镀与涂饰,2003,22(2):16-21.
- [13] Molla H R, Modarress H, Abdouss M. Electroless nickel-phosphorus deposition on carbon steel CK-75 and study of the effects of some parameters on properties of the deposits[J]. Journal of Coatings Technology and Research, 2009:1-6.
- [14] 高加强,胡文彬.化学镀镍-磷镀层中磷含量的控制及性能研究[J].电镀与环保,2002,22(1):1-4.
- [15] 黄高山,陶莉,周桂香,等.酸性化学镀镍-磷工艺研究[J].电镀与涂饰,2001,20(2):15-21.
- [16] 蒲艳丽,杜敏,高荣杰,等.化学镀 Ni-P 合金工艺的优化[J].电镀与精饰,2004,26(3):25-29.
- [17] 蒋伏广.中低温化学镀镍工艺[J].电镀与环保,2004,24(1):25-27.
- [18] 张玉峰,吴晓明,吴刚.两种配位剂对刷镀镍-磷合金协同效应的分析[J].电镀与环保,2008,28(6):38-39.
- [19] 蔡晓兰,张永奇,贺子凯.化学镀镍磷络合剂对磷含量的影响[J].表面技术,2003,32(2):28-30.
- [20] 蔡晓兰,黄鑫,刘志坚.化学镀镍溶液中络合剂对镀速影响的研究[J].吉林化工学院学报,2000,17(4):21-23.
- [21] 王福生,许芸芸,宋兵魁.化学镀 Ni-P 合金工艺的研究[J].天津化工,2004,18(5):1-3.