

doi: 10.3969/j.issn.1001-3849.2014.03.009

化学镀 Ni-P 合金复合络合剂的应用研究

胡海娇, 刘定富

(贵州大学 化学与化工学院, 贵州 贵阳 550003)

摘要: 在化学镀 Ni-P 合金溶液中, 加入有机酸 L_A 、丁二酸、乳酸和甘氨酸四种络合剂为因素进行正交实验, 以磷含量、镀速和稳定时间为考察指标, 确定最佳实验方案。结果表明, 当复合络合剂中 ρ (有机酸 L_A) 为 22 g/L, ρ (丁二酸) 为 6 g/L, ρ (乳酸) 为 12 mL/L 时, 三种络合剂复配效果最佳。并对加入复合络合剂所得化学镀 Ni-P 合金镀层进行 X-射线衍射分析、中性盐雾腐蚀测试和溶液使用周期试验。结果表明, 组合镀液所得镀层是非晶态的, 镀层耐蚀性良好, 镀液使用可达 6 个周期。

关键词: 化学镀 Ni-P 合金; 络合剂复配; X-射线衍射; 中性盐雾测试; 周期试验

中图分类号: TQ153.12

文献标识码: A

Application of Composite Complexing Agent in Electroless Nickel Plating

HU Hai-jiao, LIU Ding-fu

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

Abstract: Orthogonal experiments were conducted by factors of L_A , succinic acid, lactic acid and glycine content and the optimum experiment scheme was determined by taking phosphorus content, deposition rate and stability time as indexes. Results showed that when the concentrations of L_A , succinic acid and lactic acid was 22 g/L, 6 g/L and 12 mL/L respectively, the best result could be obtained. Microstructure and corrosion resistance of the Ni-P coating were determined by X-ray diffraction, neutral salt spray and cycle corrosion tests. The results showed that the coating prepared by composite plating solution was in amorphous state with a higher corrosion resistance and a lifetime of 6 cycles.

Keywords: Electroless Ni-P alloy plating; Composite complexing agent; XRD; Neutral salt spray test; Cycle test

引言

化学镀镍是一种应用广泛的镀镍方法, 它是利用一种合适的还原剂使溶液中的金属镍离子有选择地在经催化剂活化的基体表面上还原沉积出金属镍层的一种化学处理方法^[1]。镀层的沉积速率、结构及性能主要取决于溶液的化学构成、反应物浓度、pH 及反应温度等参数。溶液组分和浓度发生变化后, pH 和温度也往往要随之改变, 因此, 为了维护镀液的稳定性和获得较好的镀层质量, 在沉积过程中, 化学镀镍溶液中通常都要加入一定量的络合

剂。如果单独使用一种络合剂, 其缺陷会很明显并无法得到改善, 将两种或更多种络合剂复配使用, 有可能弥补单一络合剂在某些方面的不足, 并开发出一种各方面性能比较均衡的高磷 [$w(\text{磷}) \geq 10.5\%$] 化学镀镍配方, 因此研究络合剂的复合使用就有了重要的意义^[2]。

1 实验部分

1.1 试剂、材料及仪器

1) 试剂及材料。硫酸镍, 次磷酸钠, 醋酸钠, 柠檬酸, 氨酸乙酸, 浓硫酸, 浓硝酸, 氨水, 盐酸。以 45

收稿日期: 2013-07-30

修回日期: 2013-08-25

碳钢片为基体材料,试样规格为 50 mm × 50 mm × 1 mm。

2) 主要仪器。FA-1004 型电子天平,DF-101S 型集热式恒温加热磁力搅拌器,pH100 防水型笔式 pH 计,DK-98-11A 型恒温水浴锅,MN-60 型光泽度仪,722-可见分光光度计,INCA-350X-射线能谱仪,LYYW-90 盐雾试验箱。

1.2 化学镀镍工艺

化学镀镍溶液组成及操作条件。20 ~ 30 g/L $\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, 25 ~ 35 g/L $\text{NaH}_2\text{PO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$, 10 ~ 20 g/L $\text{CH}_3\text{COONa} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, 10 ~ 15 g/L $\text{C}_6\text{H}_8\text{N}_7 \cdot \text{H}_2\text{O}$, pH 为 4.4 ~ 4.8, 施镀 t 为 1 h, 施镀 θ 为 85 ~ 95 °C, 装载量为 1.1 dm²/L, 施镀过程中添加 A、C 液和氨水; A 液为 340 g/L $\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, C 液为 260 g/L $\text{NaH}_2\text{PO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 和对应的络合剂。

化学镀镍工艺流程为: 化学除油→称量→蒸馏水洗→活化→蒸馏水洗→纯水洗→化学镀镍→水洗→烘干→称量→退镀→测定镀层中磷的质量分数。

1.3 评价方法

1.3.1 镀层磷的质量分数

Ni-P 合金镀层中磷的质量分数的测定采用 GB-T13913-92 中的磷钼钒黄分光光度法^[9]。

1.3.2 沉积速率

采用称量法测量,然后计算沉积速率^[9]:

$$v = \frac{(m_1 - m_0) \times 10^4}{A \times \rho \times t}$$

式中: m_1 为施镀后镀片的质量, g; m_0 为施镀前镀片的质量, g; A 为镀片面积, cm²; t 为施镀时间, h; ρ 为镀层相对密度, 取 7.80 g/cm³。

1.3.3 镀液稳定性

镀液稳定性采用氯化钾加速实验来表征^[9]。取 50 mL 开缸镀液于试管中, 浸入恒温至 60 °C 的水浴, 试管内溶液面低于恒温水浴液面, 30 min 后, 边搅拌边使用移液管量取 1 mL 质量浓度为 0.1 g/L 的氯化钾溶液于试管中。记录自注入氯化钾溶液至试管内, 化学镀液开始出现浑浊或沉淀所经历的时间。时间越长, 镀液的稳定性越好。

1.3.4 镀层耐蚀性

镀层的耐蚀性用中性盐雾法和耐硝酸变色时间测定来表征^[9]。

1) 中性盐雾法。根据国标 GB6845, 使用 F/YW-

90A 型盐雾试验机, 在 θ 为 (35 ± 2) °C、5% 盐溶液、pH = 6.5 ~ 7.2、盐雾沉降量为 0.625 ~ 3.750 ml/dm²h 的条件下进行盐雾试验, 测定镀层腐蚀时间, 测镀层耐蚀性。

2) 耐硝酸变色时间。将刚施镀完的镀件洗净, 干燥后, 一半浸泡于 $\rho(\text{HNO}_3) = 1.42$ 的浓硝酸中, 另一半暴露于空气中, 在室温条件下记录镀层从浸入硝酸到变色所经历的时间。

2 实验结果

2.1 正交实验

在对有机酸 L_A 、丁二酸、乳酸和甘氨酸等络合剂进行单因素实验和二元复配实验的基础上, 从化学镀 Ni-P 合金沉积速率、镀层磷含量、镀液稳定时间的角度筛选出适宜的质量浓度进行正交试验。设计采用四因素四水平 $L_{16}(4^4)$ 正交表。

表 1 正交试验因素水平表

水 平	因 素			
	A $\rho(\text{L}_A) /$ (g · L ⁻¹)	B $\rho(\text{乳酸}) /$ (mL · L ⁻¹)	C $\rho(\text{丁二酸}) /$ (g · L ⁻¹)	D $\rho(\text{甘氨酸}) /$ (mg · L ⁻¹)
1	18	6	5	0
2	20	8	6	15
3	22	10	7	30
4	24	12	8	45

正交试验表明, 当 $\rho(\text{L}_A)$ 为 22 g/L, $\rho(\text{乳酸})$ 为 12 mL/L, $\rho(\text{丁二酸})$ 为 6 g/L, $\rho(\text{甘氨酸})$ 为 0 mg/L 时, 即为正交第 12 号试验。与其他组实验相比较而言, 沉积速率最高为 11.05 μm/h, 镀层中 $w(\text{磷})$ 为 12.59%, 镀液稳定 t 为 7200 s。

2.1.1 极差分析

经正交试验, 得出极差分析如图 1、图 2 和图 3。

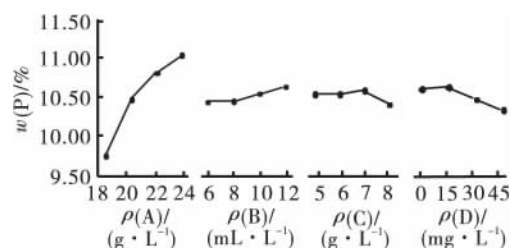


图 1 镀层 $w(\text{磷})$ 的极差分析图

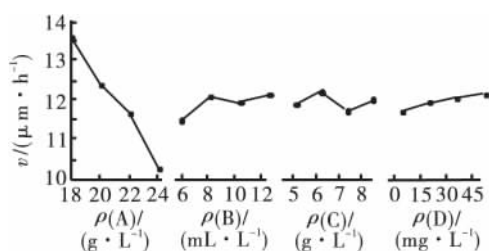


图2 沉积速率的极差分析图

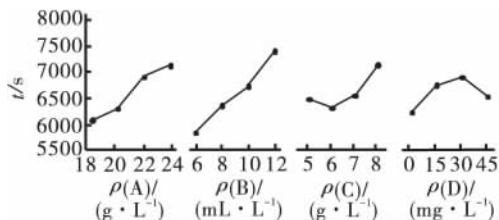


图3 镀液稳定时间的极差分析图

从图1 磷质量分数的极差可以看出,对 Ni-P 合金镀层中的磷影响最大的因素是 A ($R = 1.31$), B 的影响最小 ($R = 0.2$)。A 取 3、4 水平,即 $\rho(L_A)$ 超过 22 g/L 时,镀层 $w(\text{磷})$ 的平均值超过 10.5%。

从图2 沉积速率的极差可以看出,对沉积速率影响最大的因素是 A ($R = 3.995$),随 L_A 质量浓度的增加沉积速率下降最快。

从图3 镀液稳定时间的极差可以看出,对稳定时间影响最大的因素是 B ($R = 1575$)。

因素 A 即 $\rho(L_A)$ 对 Ni-P 合金镀层中磷质量分数和沉积速率的影响均最显著, $w(\text{磷})$ 和沉积速率相互矛盾,综合平衡, L_A 取 3 水平最合适;因素 B 即 $\rho(\text{乳酸})$ 的增加对三个指标来说均是有利的,取 4 水平;因素 C 即 $\rho(\text{丁二酸})$ 对沉积速率的影响较磷含量大,取沉积速率最大的水平,即水平 2;因素 D 即 $\rho(\text{甘氨酸})$ 对沉积速率的影响比对磷含量的影响大,两者相互矛盾,并且因素 D 的 3、4 水平 $w(\text{磷})$ 低于 10.5%,所以取水平 2。通过以上分析,得到最优组合为 $A_3B_4C_2D_2$,该组合未在正交表中出现,需要做一组补充试验。

2.1.2 补充 $A_3B_4C_2D_2$ 的实验

实验结果见表2,将此结果与正交试验中第12号比较略差,说明理论研究和实际情况具有一定差别。第12号实验的因素 D 为水平 1,即 0 mg/L,12号实验是 L_A 、丁二酸和乳酸三种复配而不含甘氨酸。通过正交试验确定了最优组合: $\rho(L_A)$ 为 22 g/L, $\rho(\text{丁二酸})$ 为 6 g/L, $\rho(\text{乳酸})$ 为 12 mL/L,是三种络合剂的复配。

表2 补充实验和正交试验的对比

实验名称	$v/(\mu\text{m}\cdot\text{h}^{-1})$	$w(\text{磷})/\%$	稳定 t/s
$A_3B_4C_2D_2$	12.34	10.98	7200
正交第12号	12.59	11.05	7200

2.1.3 正交试验结果对比分析

在满足 $w(\text{磷}) > 10.5\%$ 的前提下,将正交试验得到的三络合剂复配方案的结果与那些沉积速率最快或镀液稳定时间最长的单络合体系、双络合体系作比较。它们分别是主络合剂 L_A 单独使用时、 L_A 与乳酸复配时、 L_A 与丁二酸复配时。综合对比实验结果见图4。

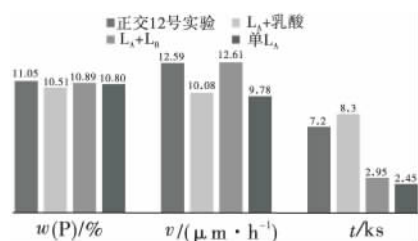


图4 单、双络合体系和正交试验结果对比

($L_A + \text{乳酸}$) 的络合剂组成是 22 g/L 的 L_A 和 24 mL/L 的乳酸; ($L_A + \text{丁二酸}$) 的络合剂组成是 22 g/L 的 L_A 和 6 g/L 的丁二酸; 单络合剂 L_A 是 24 g/L 的 L_A 。($L_A + \text{乳酸}$) 的稳定性虽然略好,但是沉积速率比第12号实验差得较多; ($L_A + \text{丁二酸}$) 的沉积速率稍微快一点,但是稳定性差得很多; 单络合剂 L_A 在各方面性能都差。从图4可知,综合平衡各方面的性能,三络合剂组合的效果比单络合剂、双络合剂、四络合剂的效果都要好。

2.2 镀层结构及中性盐雾腐蚀测试

图5 是该最佳络合剂组合条件下所得 Ni-P 合金镀层的 X-射线衍射谱图。

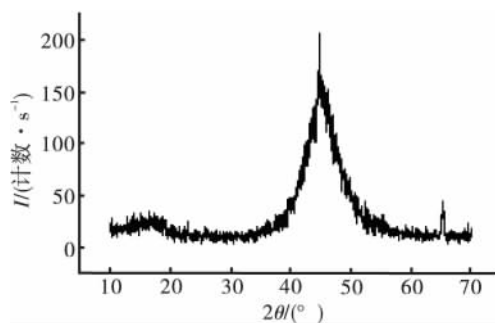


图5 最优络合剂体系 X-射线衍射分析图

由图5可知,在 $2\theta = 40^\circ \sim 50^\circ$ 之间出现了宽化峰,可见由此最优组合的化学镀 Ni-P 合金溶液所得到的 Ni-P 合金镀层是非晶态^[7]。其结构无偏析、错

位等缺陷。该最佳工艺所得镀层经中性盐雾腐蚀测试,镀层出现锈斑的时间超过 96 h,镀层耐蚀性良好。

2.3 周期实验结果与分析

2.3.1 沉积速率及镀层中磷含量

以正交试验得到的最优络合剂组合加入化学镀 Ni-P 合金溶液中,模拟实际生产连续工作进行溶液使用周期试验,沉积速率和镀层 $w(\text{磷})$ 每 2 h 测定一次。

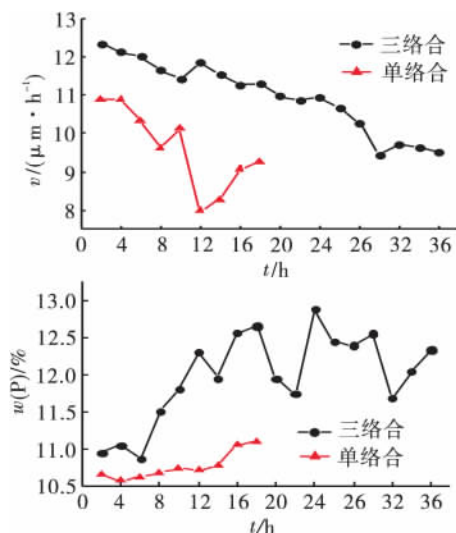


图 6 周期实验的结果

表 3 单络合体系和最优组合沉积速率的比较

t/h		2	4	6	8	10	12	14	16	18
$v/(\mu\text{m}\cdot\text{h}^{-1})$	单络合	10.88	10.88	10.34	9.63	10.13	8.00	8.27	9.08	9.26
	三络合	12.35	12.12	12.00	11.67	11.42	11.84	11.55	11.26	11.31

表 4 单络合剂体系和最优组合 $w(\text{磷})$ 的比较

t/h		2	4	6	8	10	12	14	16	18
$w(\text{磷})/\%$	单络合	10.65	10.57	10.62	10.68	10.74	10.71	10.78	11.05	11.10
	三络合	10.95	11.05	10.86	11.51	11.80	12.30	11.95	12.56	12.65

2.3.3 耐蚀性的变化

最优络合剂组合在整个使用周期内镀层耐蚀性的变化见表 5。由表 5 可以看出,镀层耐蚀性的变化趋势是随着溶液使用周期的增加镀层耐蚀性

实验发现 Ni-P 合金镀液工作至 40 h 出现肉眼可见的白色沉淀报废,而镀液稳定工作 $>36\text{h}$,通过计算 36 h 内硫酸镍的添加量,得出此时的镀液循环周期(MTO) ≈ 6 。从图 6 可以看出,沉积速率呈现下降趋势,下降幅度在 $4\mu\text{m/h}$ 以内,这与镀液的老化有关。从图 6 还可以看出,镀层磷随镀液工作时间增加而逐渐上升。

镀液的老化是各种有害物质的积累,其中积累最多的是硫酸镍中的硫酸根和次磷酸钠中的钠离子,以及次磷酸根氧化生成的亚磷酸根。通过向开缸镀液中添加亚磷酸模拟镀液老化的情况,发现沉积速率没有降低也没出现镀层中磷升高的现象。说明镀液的老化不是亚磷酸根单独作用引起的,而应该是多种有害物质的共同作用。

2.3.2 单络合与最优多络合的比较

如果采用单络合剂 L_A (22g/L) 进行溶液周期实验,则镀液工作 18 h 就报废,此时 $\text{MTO} \approx 3$ 。将单络合剂与最优多络合体系前 18 h 的指标作对比。从表 3 和表 4 可以看出,在 0~18 h 内,最优多络合剂的沉积速率和镀层中磷均比单络合剂的要好。

变好,这与镀层磷含量随使用周期的变化趋势基本一致,可见在其他影响条件基本稳定的情况下,镀层的耐蚀性与镀层的磷质量分数有关,磷质量分数越高,耐蚀性越好。

表 5 最优组合使用周期内耐蚀性的变化

施镀 t/h	2	4	6	8	10	12	14	16	18	20	22	24	26	28	30	32	34	36
变色 t/s	170	170	180	180	180	200	190	190	200	210	220	240	200	210	200	220	220	230

3 结 论

1) $\rho(L_A)$ 为 22g/L , $\rho(\text{丁二酸})$ 为 6g/L , $\rho(\text{乳$

酸) 为 12mL/L , 是三种络合剂的最佳复配,化学镀镍-磷合金沉积速率为 $12.59\mu\text{m/h}$,镀层中 $w(\text{磷})$ 为 11.05% ,镀液稳定 t 为 7200s ,较单络合剂及二

元复配结果均优。

2) 该最优组合的镀液体系所得到的 Ni-P 合金镀层是非晶态的,其耐蚀性良好。

3) 对三种络合剂的最佳复配溶液进行周期试验, MTO = 6, 在其他条件基本稳定的情况下, 镀层中磷质量分数越高, 耐蚀性越好。

参考文献

- [1] 宋仁军, 赵永武. 复合配位剂在化学镀镍中的作用 [J]. 材料保护, 2008, 41(3): 40-43, 79.
- [2] 孙华, 冯立明, 李成美. 化学镀 Ni-P 合金复合络合剂正交优化试验 [J]. 腐蚀与防护, 2004, 25(7): 304-314.
- [3] 崔东, 刘定富. 几种配位剂对化学镀镍的影响 [J]. 贵州大学学报, 2011, 28(6): 36-39.
- [4] Bolger Paul T, Szlag David C. Current and emerging technologies for extending the lifetime of electroless nickel plating baths [J]. Clean Products and Processes, 2001, (2): 209-219.
- [5] 作亚婷, 汤义武, 沈彬, 等. 化学镀镍溶液稳定剂及作用机理 [J]. 机械工程材料, 2004, 28(11): 1-3, 9.
- [6] 邵光杰, 秦秀娟, 于升学, 等. 电沉积 Ni-P 合金镀层在酸性介质中耐蚀性能的研究 [J]. 表面技术, 2001, 30(5): 32-35.
- [7] 郭忠诚, 杨显万. 化学镀镍原理及应用 [M]. 昆明: 云南科技出版社, 1998: 53-56.

中国表面工程协会电镀分会教育培训基地 2014 年两期(总 64. 65 期) 电镀技术、真空镀膜技术、化验员、电镀废水治理学习班开学通知

中表协电镀分会第七次会员代表大会上为我公司颁发了《中国电镀教育培训基地》的资质证书, 授予中国电镀培训基地济南基地"。在中表协电镀分会直接领导下, 与山东省及国内相关高校联合举办电镀技术、真空离子镀、化验员、废水治理学习班, 系统的讲解基础理论、新技术、新工艺, 至 2013 年底已举办 63 期学习班。热烈欢迎有志于此行业者积极报名参加学习!

一、招生对象及培养目标

初中以上文化水平, 具有一定生产知识的技术骨干, 通过学习掌握电镀基础知识, 常用工艺, 真空离子镀技术, 电镀液及电镀废水的治理、分析方法, 镀层测试技术等, 提高分析解决故障的能力, 可进行电镀工艺、车间、废水处理站、化验室设计, 推广清洁生产技术。

二、开设科目、学习方法、证书颁发及工作推荐

学习班开设《电镀化学基础》、《电化学与电镀原理》、《电镀工艺学》、《电镀液及电镀废水化学分析》、《电镀测试技术》、《镀层质量标准及检测方法》、《电镀废水治理》、《真空离子镀技术》等八门课程。学习班以课堂教学为主, 理论联系实际, 开设 30-35 个实验, 进行生产实习, 请专家进行专题讲座, 并组织学员赴国内先进地区参观, 学习期满经考试合格者, 可颁发中国电镀协会结业证书、经相应考核或专家答辩评审后可报请国家人力资源和社会保障部批准后, 颁发国家职业资格(自初级工至高级技师的五级)证书, 作为工作上岗的资格证明。协助推荐工作及赴外研修, 至今已多个省市的多名学员顺利完成了 42 天的学业, 颁发了结业证书。参加国家职业资格考试的学员也均获得了高、中级资格证书, 正在进行技师及高级技师的答辩评审(具有三年以上高级工工龄的请联系报名), 还有部分学员推荐赴国内外研修及工作。

三、开学具体事项

学习时间: 第 64 期: 2014 年 4 月 20 日至 6 月 1 日; 第 65 期: 2014 年 9 月 21 日至 11 月 2 日; 每期 42 天。

学习费用: 培训费(含实验费、资料费) 3800 元(不含税)(中途退学者不退)。

食宿安排: 食宿由公司安排费用自理, 标准由各单位决定, 学员每天食宿控制在 45 元以内(培训基地每天只收 15 元住宿卫生服务费, 30 元伙食费自己控制, 若开发票不含税)。

联系方式: 济南市历城区大桥路 6 号, 济南世纪金声科技公司院内 邮编 250108 (或济南市历山路 96 号, 山东建筑大学材料科学与工程学院 邮编 250013)

联系人: 石金生 联系电话: (0531) 88267136(可传真) 88278889 86958796 86993821 QQ 2358674386

手机: 18660813836 13001715085 13006594941 13969007764 E-mail: yangyang88@sdjzu.edu.cn

开学时间: 64 期: 2014 年 4 月 20 日全天报到, 65 期: 9 月 21 日全天报到, 次日正式上课。参加者请开学前 15 天将回执寄至联系人(或电话通知联系人), 参加国家人力资源部职业资格考核者请带身份证, 最后学历证明及二寸彩色免冠照片 5 张(具有高级工三年以上者申报技师及高级技师的学员另外索取资料)。

济南浩金表面技术有限责任公司