

doi: 10.3969/j.issn.1001-3849.2017.08.004

柠檬酸体系化学镀镍-磷合金 辅助配位剂的筛选

沈岳军¹, 刘 宵², 周 嵘³, 刘定富¹, 曾庆雨¹, 叶 涛¹

(1. 贵州大学, 贵州 贵阳 550025; 2. 贵州省水利投资(集团)有限责任公司, 贵州 贵阳 550002; 3. 贵阳市第九中学, 贵州 贵阳 550002)

摘要: 配位剂在化学镀镍-磷合金工艺中具有不可替代的作用。以柠檬酸为化学镀镍-磷合金主配位剂, 采用温度 80 ~ 85 °C 进行施镀, 以沉积速率、孔隙率为评价指标, 通过实验考察乳酸、丁二酸、氨基乙酸和甘氨酸四种辅助配位剂对化学镀镍的络合作用, 在此基础上对乳酸、丁二酸两种辅助配位剂进行复配, 以求更好的沉积速率和耐蚀性。结果表明, 在乳酸的体积分数为 0.016, 丁二酸的质量浓度为 6 g/L 时, 复配效果最佳, 沉积速率达到 14.29 μm/h, 镀层孔隙率仅 0.32 个/cm², 镀层表面形貌平整、致密。

关键词: 化学镀镍-磷合金; 柠檬酸体系; 辅助配位剂; 乳酸; 丁二酸

中图分类号: TQ153.2 文献标识码: A

Selection of Auxiliary Complexing Agent for Electroless Plating of Nickel-phosphorus Alloy in Citric Acid System

SHEN Yuejun¹, LIU Xiao², ZHOU rong³, LIU Dingfu¹, ZENG Qingyu¹, Ye Tao¹

(1. Guizhou University, Guiyang Guizhou 550025, China; 2. Guizhou Water Investment Group CO., LTD, Guiyang Guizhou 550002, China; 3. Guiyang ninth middle school, Guiyang Guizhou 550002, China)

Abstract: The complexing agent has an irreplaceable role in nickel-phosphorus alloy electroless plating process. In this paper, citric acid was used as the main complexing agent and the plating temperature was under 80 ~ 85 °C, deposition rate and porosity were taken as the evaluation index. The complexing action of four complexing agents including lactic acid, succinic acid, nitrilotriacetic acid and glycine on electroless nickel plating were investigated by experiments. On this basis, lactic acid and succinic acid were compounded and used to seek better deposition rate and corrosion resistance. The results showed that the surface morphology of the coating was smooth and compact when lactic acid was 0.016, succinic acid was 6 g/L. The deposition rate could reach up to 14.29 μm/h and the porosity of the coating was only 0.32 /cm².

Keyword: electroless nickel plating; citric acid system; auxiliary complexing agent; lactic acid; succinic acid

收稿日期: 2017-01-09

修回日期: 2017-02-27

基金项目: 2017年贵州大学研究生创新基金(研理工2017003); 铝合金化学镀镍低铬钝化综合研究(黔科合区域合[2014]7007)

引言

化学镀镍由于其镀层均匀、耐磨性及耐腐蚀性好、硬度高及镀液操作方便等特点,在工业上得到广泛应用^[1-2]。化学镀镍配位剂在镀液中的作用有:1) 配位剂作为电子的施主对 H^+ 有亲和力,与 H^+ 缓冲剂的作用颇为相似,所以也把配位剂看作金属缓冲剂;2) 镀液中加入配位剂后,配位剂与镍离子的局部螯合增加了其水解难度,使其可以在较高的 pH 下不沉淀出来;3) 镀层中的磷含量影响着镀层的耐蚀性能,加入配位剂后络合物控制着游离的镍的数目,使磷还原的可能性变大,增加镀层中磷含量^[3-4]。化学镀镍常用的络合剂有乙醇钠、柠檬酸、乳酸、苹果酸、丙酸、甘氨酸及琥珀酸等^[5]。胡海娇等^[6]研究了复合络合剂对化学镀 Ni-P 合金镀层磷的质量分数、镀液的稳定性及镀层耐蚀性的影响,最后以有机酸 LA、丁二酸和乳酸复配的效果最好。肖作安等^[7]通过考察乳酸、酒石酸、柠檬酸和有机酸 Y 组成的复合络合剂对镀速的影响,确定了合适的复合络合剂。刘鹏等^[8]研究了以氧化锆陶瓷为基体的中温化学镀镍的三元络合剂对镀层的镀速和含磷量的影响,通过正交试验确定了最优的络合剂体系。

本文以柠檬酸为主配位剂,选取了乳酸、丁二酸、氨三乙酸和甘氨酸作为辅助配位剂,研究了四种辅助配位剂对化学镀镍沉积速率和孔隙率的影响,并通过对乳酸和丁二酸两种辅助配位剂进行复配,以期得到镀速高、耐蚀性好的 Ni-P 合金镀层。

1 实验

1.1 实验材料及仪器

材料为 45 碳钢,试样尺寸为 $50\text{ mm} \times 50\text{ mm} \times 2\text{ mm}$ 。

实验所用材料有:柠檬酸、乳酸、丁二酸、甘氨酸、三乙醇胺、次磷酸钠、硫酸镍、醋酸钠和氨水(所有药品均为分析纯)。

实验仪器:FA1104B 型电子天平(上海越平科学仪器有限公司),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),

SX-620 型 pH 计。

1.2 施镀工艺流程

除油(25 g/L 碳酸钠 25 g/L 磷酸钠 2 g/L 十二烷基苯磺酸钠,50 °C) → 水洗 → 砂纸打磨 → 去离子水洗 → 称量 → 水洗 → 活化(50% 盐酸) → 去离子水洗(两次) → 化学镀 → 水洗 → 吹干 → 称量。

1.3 基础镀液及工艺条件

化学镀 Ni-P 合金镀液组成及操作条件为:32 g/L $\text{NaH}_2\text{PO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$, 26 g/L $\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, 20 g/L $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7 \cdot \text{H}_2\text{O}$, 15 g/L $\text{CH}_3\text{COONa} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, 施镀 θ 为 80 ~ 85 °C, pH 为 4.8 ± 0.2 , 施镀 t 为 1 h, 搅拌速率为 450 r/min。

1.4 性能检测和表征

1) 沉积速率。测定单位时间内镀层增量。计算公式为:

$$v = \frac{(m_1 - m_2) \times 10^4}{A \times \rho \times t} \quad (1)$$

式中: v 为沉积速率, $\mu\text{m}/\text{h}$; m_1 为施镀前试样质量, g ; m_2 为施镀后试样质量, g ; ρ 为 Ni-P 合金镀层密度, 本实验取 $7.85\text{ g}/\text{cm}^3$; A 为镀件表面积, 取 50 cm^2 ; t 为施镀时间, h 。

2) 孔隙率。孔隙率是化学复合镀镀层检测耐蚀性的重要指标之一。在化学复合镀施镀过程中,有氢气的析出,其宏观缺陷以孔隙为主,因此镀层孔隙率的检测可作为实验室间接评价复合镀层耐蚀性的方法^[9]。采用贴滤纸法进行孔隙率检测,采用直径为 90 mm 的圆形滤纸。检测液的组成为:10 g/L $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$, 20 g/L NaCl。

3) 镀层性能。采用 EVO18 扫描电子显微镜(德国蔡司)分析镀层的微观形貌。

2 结果与讨论

2.1 乳酸的影响

图 1 为乳酸对沉积速率和孔隙率的影响。由图 1 可知,随着乳酸体积分数的增加沉积速率呈现先上升后下降的变化趋势,在乳酸体积分数为 0.016 时,沉积速率达到最大,为 $14.62\text{ }\mu\text{m}/\text{h}$,可能的原因是因为乳酸配位体有两个 O,配位基为两个 -OH,乳酸的稳定常数(pK 值)为 2.5,螯合物多元环数为 5,所以它的络合能力弱,镀液中参与反应的镍离子数目相对较多,故其镀速较快,同时也起到了加速

剂的作用^[10];而当增加乳酸的用量较多时,与镀液中镍离子大量络合,游离的镍离子质量浓度减少,抑制了反应的进行,故而沉积速率开始下降^[4]。孔隙率随着乳酸体积分数的增加呈现先减小再增大然后降低的变化趋势,在乳酸体积分数为0.020时,孔隙率最小,为1.0个/cm²。

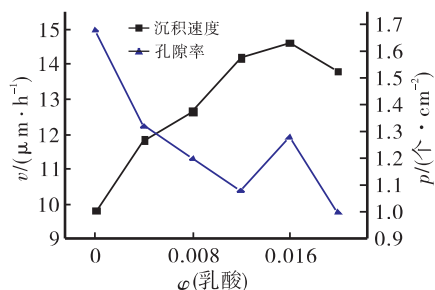


图1 乳酸对沉积速率和孔隙率的影响

2.2 丁二酸的影响

图2为丁二酸对沉积速率和孔隙率的影响。由图2可知,随着丁二酸质量浓度的增加沉积速率先增加后减小,可能的原因是因为丁二酸属于弱配位剂,丁二酸的配位体原子有2个O,配位基有2个—OH, pK值为2.2;它对化学镀镍的沉积过程有加速作用,当丁二酸用量达到一定时对化学镀镍的沉积过程具有抑制作用^[4,10]。

在丁二酸质量浓度为8 g/L时,沉积速率最大,为12.38 μm/h;随着丁二酸质量浓度的增加,孔隙率有明显改善,在丁二酸质量浓度为10 g/L时,孔隙率最小为0.16个/cm²。

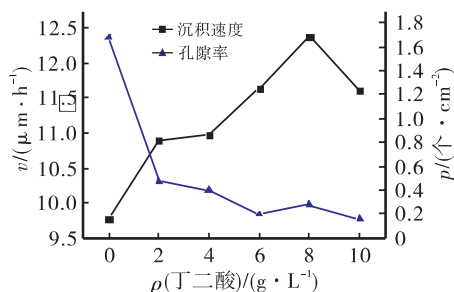


图2 丁二酸对沉积速率和孔隙率的影响

2.3 氨三乙酸的影响

图3为氨三乙酸对沉积速率和孔隙率的影响。由图3可知,随着氨三乙酸质量浓度的上升,沉积速率呈先上升再下降然后上升的趋势,在氨三乙酸质

量浓度为6 g/L时,沉积速率达到最大,为12.61 μm/h,可能的原因为氨三乙酸的配位原子多分子能小,能为金属离子提供4个配位键,因而络合能力强属于强螯合剂,加入少量的氨三乙酸可以提高镀液中沉积速率,随着氨三乙酸加入的量增多时,与金属螯合降低了游离的镍离子^[11];孔隙率随着氨三乙酸质量浓度的增加先降低后增大再降低,在氨三乙酸浓度为5 g/L时,孔隙率最低,为0.48个/cm²。

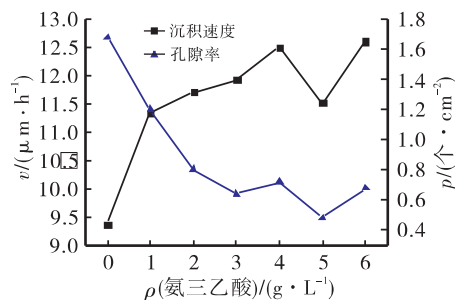


图3 氨三乙酸对沉积速率和孔隙率的影响

2.4 甘氨酸的影响

图4为甘氨酸对沉积速率和孔隙率的影响。由图4可知,随着甘氨酸质量浓度的上升,沉积速率呈先上升然后下降的趋势,并在甘氨酸质量浓度为3 g/L时,沉积速率达到最大,为10.85 μm/h,可能的原因为一开始甘氨酸与镀液中的镍离子形成缓冲对,维持镀液pH,促进反应的进行,提高沉积速率,当加入的量过多时由于其络合能力强,降低了镀液中游离的镍离子,抑制了反应的进行,故而使沉积速率降低^[4,12];孔隙率随着甘氨酸质量浓度的增加呈现出锯齿形状,在甘氨酸质量浓度为7 g/L时,孔隙率最小,为0.84个/cm²。

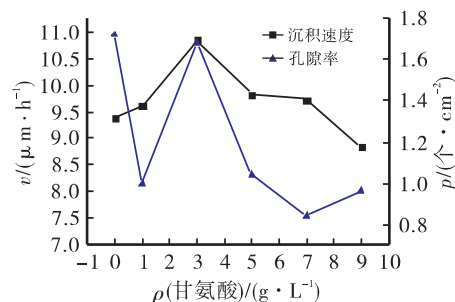


图4 甘氨酸对沉积速率和孔隙率的影响

2.5 辅助络合剂的复配

综合以上单因素实验分析结果,分别选择乳酸体积分数为0.012、0.016和0.020与丁二酸质量浓度为6、8和10 g/L,进行二元复配实验。结果如表1所示。

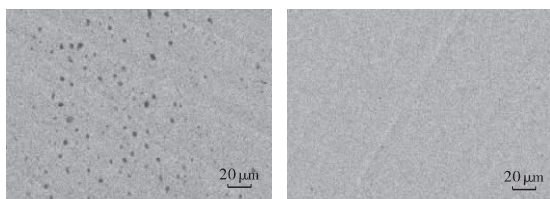
表1 乳酸-丁二酸实验记录表

序号	φ (乳酸)	ρ (丁二酸) / (g·L ⁻¹)	v / (μm·h ⁻¹)	p / (个·cm ⁻²)
1	0.012	6	14.13	0.96
2	0.012	8	13.52	0.72
3	0.012	10	13.1	0.8
4	0.016	6	14.29	0.32
5	0.016	8	13.6	0.4
6	0.016	10	14.1	2.44
7	0.020	6	13	0.88
8	0.020	8	11.4	2.04
9	0.020	10	11.53	1.92

由表1可知,4号实验组的复合镀层的沉积速率和孔隙率明显优于其他几组,沉积速率达到14.29 μm/h;孔隙率低至0.32个/cm²,相对于单一的配位剂兼顾到了Ni-P合金沉积速率快、镀层耐腐蚀性优异的特点。

2.6 镀层表面形貌

利用基础镀液和复配组(0.016乳酸、6g/L丁二酸)镀液对45#碳钢进行施镀,施镀后的碳钢表面形貌(SEM,放大500倍)如图5所示。由图5可明显看出,基础镀液组试样的镀层表面形貌不完整,有大小不一的缺陷斑点;而复配组(0.016乳酸、6g/L丁二酸)的试样,镀层表面平整、致密。



(a) 基础镀液组 (b) 复配组
图5 基础镀液组和复配组镀层SEM照片

3 结论

1) 乳酸作为柠檬酸体系化学镀镍辅助配位剂时,沉积速率比其他三种配位剂大,在体积分数为0.016时达到14.62 μm/h。丁二酸作为柠檬酸体系化学镀镍辅助配位剂时,镀层孔隙率比其他三种配位剂小,耐腐蚀性较好,在10 g/L时最小,为0.16个/cm²。

2) 由乳酸和丁二酸的复配实验可知,当乳酸体积分数为0.016、丁二酸质量浓度为6 g/L时,效果最明显,沉积速率为14.29 μm/h;耐腐蚀性较好,镀层孔隙率仅为0.32个/cm²。

3) 由镀层的表面形貌可以看出,乳酸和丁二酸复配镀得的试样的SEM照片表面平整、致密,黑色斑点较少。对于柠檬酸体系化学镀镍辅助配位剂的筛选结果为:0.016乳酸和6 g/L丁二酸。

参考文献

- [1] 邹建平,贺子凯,黄鑫,等.中温酸性化学镀镍络合剂的研究[J].电镀与涂饰,2004,23(5):19-21.
- [2] 张振华.化学镀镍的发现、现状与发展[J].科技与企业,2011,10(7):175.
- [3] 李宁.化学镀实用技术[M].第1版.北京:化学工业出版社,2004:76-77.
- [4] 李雨,杨晨,刘定富.络合剂对化学镀镍-磷合金的影响[J].电镀与精饰,2015,37(2):33-36.
- [5] 姜晓霞,沈伟.化学镀理论及实践[M].北京:国防工业出版社,2000:29-46.
- [6] 胡海娇,刘定富.化学镀Ni-P合金复合络合剂的应用研究[J].电镀与精饰,2014,36(3):34-38.
- [7] 肖作安,占丹.酸性化学镀镍络合剂的研究[J].襄樊学院学报,2015,37(2):31-34.
- [8] 刘鹏,杨伏良.氧化锆陶瓷中温化学镀镍三元络合剂的研究[J].表面技术,2014,43(5):67-69.
- [9] 雷阿利,冯拉俊.高磷高耐蚀性化学镀Ni-P合金复合络合剂的研究[J].腐蚀与防护,2006,27(3):145-147.
- [10] 宋仁军,赵永武.化学镀镍复合配位剂的研究[J].电镀与涂饰,2007,26(12):14-17.
- [11] 王敬,王勇,郭星星.氨三乙酸对镁合金复合阳极氧化膜的影响[J].热加工工艺,2015,44(4):197-200.
- [12] 牛振江,郝平.柠檬酸对镍磷合金化学镀镍沉积速度和镀层性能的影响[J].电镀与精饰,2003,22(5):23-26.