

# 彩色化学镀镍磷合金镀层研究

屈志坚, 黄根良

(江苏大学材料科学与工程学院, 江苏 镇江 212013)

**[摘要]** 探讨了在钢表面获得彩色化学镀镍层的方法, 分析了各种工艺因素对色彩的影响, 同时对彩色镀层的耐磨、耐腐蚀性能也进行了比较。结果表明: 用钼酸铵作着色剂, 并采用先镀镍, 后着色的工艺, 通过控制着色处理的工艺参数, 可获得不同的色彩, 并可保持镀层原有的耐磨、耐腐蚀性能。最后对形成彩色镀层的机理也进行了初步分析。

**[关键词]** 彩色化学镀; 耐磨性; 耐腐蚀性; 镀镍磷合金

**[中图分类号]** TQ153.2

**[文献标识码]** A

**[文章编号]** 1001-3660(2007)03-0040-03

## Research on Colored Electroless Ni-P Plating

QU Zhi-jian, HUANG Gen-liang

(College of Materials Science and Engineering, Jiangsu University, Zhenjiang 212013, China)

**[Abstract]** The preparation of colored electroless Ni-P coatings on the surface of steel was investigated. The influence of various technical factors on the color of the coatings was analyzed. The colored coating's wear resistance and corrosion resistance were contrasted. Results show that when ammonium molybdate is used as coloring agent and color the coating after it was nickel plating, different kinds of colors can be obtained by controlling the processing parameters with the unaltered wear and corrosion resistance. Forming mechanism of the colored coatings was also discussed.

**[Key words]** Colored electroless plating; Wear resistance; Corrosion resistance; Electroless Ni-P plating

## 0 引言

多年来人们对化学镀镍层的组织结构、性能, 以及影响镀层的各工艺因素进行了深入的研究, 获得了一系列重要成果。化学镀镍层以其良好的耐磨、耐腐蚀性在工业上获得了广泛应用。但所得的镀层一般近似白色, 有时略显黄色, 色泽比较单调<sup>[1]</sup>。为了丰富镀层的色调, 以满足某些特殊需求, 在保证镀层的耐磨、耐腐蚀性不降低的条件下, 进行了彩色化学镀镍的初步研究。

金属着色一般是在特定的溶液或熔盐中, 通过化学反应或电解处理而在金属表面(包括镀层)形成1层具有某种颜色并有一定耐蚀性能的化合物。目前的着色工艺主要有电解发色、染料浸渍着色与电解着色3种。但镍磷镀层致密, 染料染色、电解着色并不适合。分析认为通过化学反应生成具有某种颜色的化合物着色是有可能的, 而且也保留了化学镀适合形状复杂件的优点。

## 1 配方与工艺

根据化学镀膜的论<sup>[2-3]</sup>, 选择硫酸镍、次亚磷酸钠、乳酸、柠檬酸、钼酸铵等作为镀镍和着色液的主要成分。用恒温水浴镀槽控制温度。试样材料为45钢, 正火态。钢丝圈化学成分: 0.79%~0.86% C, 0.60%~0.90% Mn, 840~860℃淬火, 200℃回火, HV650~700。

**[收稿日期]** 2007-03-10

**[作者简介]** 屈志坚(1979-), 女, 江苏徐州人, 硕士, 研究方向为金属材料表面工程。

### 1.1 工艺流程

除油→热水清洗→冷水清洗→浸酸活化→冷水清洗→预热浸洗→化学镀镍→着色。

### 1.2 彩色化学镀镍层的制备

#### 1.2.1 镀态着色法

试样化学镀Ni-P后, 直接加钼酸铵到镍磷镀液中作为添加剂使用, 但不论如何改变钼酸铵量, 镍磷镀层上并不形成任何色彩, 且溶液底部有少量沉淀生成。同时, 镀液中有大量的气泡生成, 镀层与加钼酸铵前比较, 光洁度增加。由于钼酸盐在酸性介质中具有氧化性,  $\text{HPO}_3^{2-}$  可能被氧化, 故反应生成的  $\text{PO}_4^{3-}$  与  $\text{Mo}_7\text{O}_{24}^{6-}$  形成杂多酸磷钼酸铵沉淀。因此, 采用先镀镍, 后着色的工艺。

先化学镀镍磷, 再将镀有镍磷的试样放入钼酸铵的水溶液中加热。只要钼酸铵的量适当, 就可以得到有颜色的镀层。但色彩不稳定, 颜色也不够鲜艳。次亚磷酸钠可用作化学反应的催化剂、稳定剂, 同时, 彩色电镀的配方之一为: 在钼酸铵溶液中加入次亚磷酸钠, 能得到红、黄、绿、蓝、紫等颜色。但是用于化学镀NiP层上着色, 钼酸铵和次亚磷酸钠的加入量和配比则与电镀完全不同。经反复试验, 最终确定着色镀液配方及工艺如下:

钼酸铵 0.25~0.30g/L; 次亚磷酸钠 0.80~0.90g/L; 其它辅助添加剂: 适量;

温度 85~90℃; 搅拌器转速 50~75r/min。

经不同时间着色处理, 能够获得蓝色、金黄色、紫色、绿色、彩虹色等不同颜色, 图1为着色前与着黄色后不同的表面形貌比较, 由图1可见未着色的化学镀层表面起伏不平, 着黄色后的镀层表面的平整性、均匀性均有很大提高。

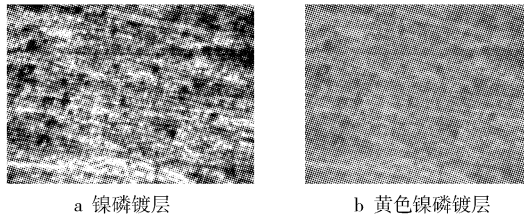


图1 着色前后不同的表面形貌比较

Figure 1 Morphology comparison before and after coloring

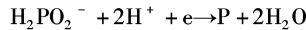
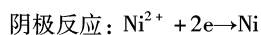
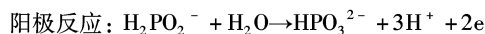
### 1.2.2 镀后加热成色法

如将在着色剂中处理过的镍磷镀件在炉内加热,加热时间为1h,为了避免在高温下氧化,将试样埋在石墨粉里加热。加热结束后待温度降到50℃以下再取出试样。这种情况比较复杂。根据原有颜色的不同,热处理的温度、时间不同,热处理后有的不变色,仍保持原色;有的变色,所变的颜色也不一定相同。并且,加热环境对最终的色泽均有影响。

## 2 着色的影响因素

### 2.1 次亚磷酸钠与钼酸铵的影响

次亚磷酸钠作为还原剂具有还原性强,价格低,性能稳定,反应产物对镀液影响小等特点。其主要反应可用下面的方程式表示:



反应中析出的Ni和P,同时沉积在工件表面,形成合金。同时钼酸铵的加入,活化反应,且钼原子被吸附在工件表面,并且被已经沉积在表面的Ni-P粒子包裹,形成共沉积。随着钼酸铵量的增加,镀层的反应速度会加快,各种色彩出现的间隔缩短。当钼酸铵量大于0.35g/L时,色彩间隔很短,不易控制。操作时显示钼酸铵量在0.25~0.3g/L时反应最好。此外,次亚磷酸钠的量对反应也有影响,加入次亚磷酸钠量增加时,可以在一定程度上缩短着色时间。随次亚磷酸钠量的增加,各种色彩出现的间隔缩短,当次亚磷酸钠量达到1.0g/L时,色彩间隔很短,不易控制,且在着色30min时,次亚磷酸钠会与钼酸铵发生反应,表面发黑发暗。结果表明:次亚磷酸钠量在0.8~0.9g/L时反应最好。

### 2.2 温度影响

一般情况下,温度越高,反应越快,镀层厚度形成速度越快。但若温度过高,则可能影响镀液的稳定性和镀层质量。且镀层厚度变化太快,由于厚度影响颜色,因此,色彩会变化很快,不易控制。实际情况表明,温度在85~90℃均可。pH值通常在4.0~5.8之间,对反应最有利。当pH值低于4.0或高于5.8时,沉积速度明显下降,甚至停止反应。而且pH值对镀层的含磷量也有影响。操作时应严格控制pH值,实测pH值为4.6~4.8为最佳(用酸度计测定)。

### 2.3 搅拌速度的影响

搅拌速度在一定程度上可以加快着色速度,均匀成色。根据流体力学理论分析,镀层表面的流体可以分成两部分,即靠近

被镀金属的“滞流层”和它外面的“湍流层”,“滞流层”流体的流速较慢,因此,接近基体的“滞流层”有利于初始的吸附作用。但是如果搅拌速度过慢或不采取搅拌,会使镀液成分分布不均匀,不利于粒子在基体表面的聚集;如果搅拌速度过快,或采取不恰当的搅拌方式,会破坏基体表面的“滞流层”,使粒子的吸附变得困难,且成色会不均匀,易形成杂色。因此,操作时实测搅拌速度50~75r/min。

## 3 彩色镀层性能及测试结果

### 3.1 耐磨性的测定

耐磨试验在M-2000型磨损试验机上进行,所加载荷为50N,对磨件为GCr15,处理状态为淬火850℃+低温回火,硬度为HRC62。试验先跑合5min取下,用分析天平称重。每磨损30min取下称重1次。磨损总时间为3h。

磨损试验结果显示磨损试样每30min损失 $10^{-3}$ g,化学镀Ni-P合金镀层的磨损量比热处理后的磨损量大很多。图2是热处理对化学镀镍层耐磨性的影响。由图2a可以看出,经跑合阶段以后,化学镀Ni-P合金的磨损量较热处理后上升幅度大。图2b显示黄色镀层经过热处理后耐磨性显著提高。据分析可知,镍磷合金镀层在镀态下为磷在镍中的过饱和置换固溶体,随着加热温度的升高,磷原子在镍的(111)面发生偏聚,形成 $\text{Ni}_3\text{P}$ 过渡相,坚硬的 $\text{Ni}_3\text{P}$ 颗粒使镀层的耐磨性提高。表明热处理后,高硬度、高耐磨性的 $\text{Ni}_3\text{P}$ 抵抗干摩擦磨损,且不产生塑性变形,无粘着或剥落现象。

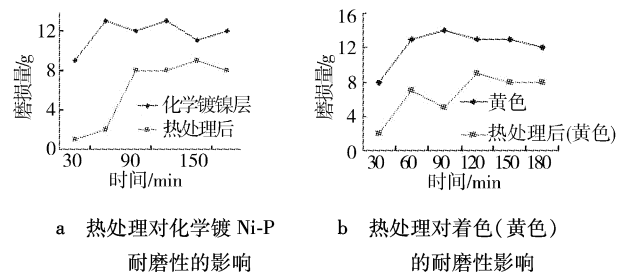


图2 热处理对化学镀镍层耐磨性的影响

Figure 2 The effect of heat treatment on corrosion resistance of electroless Ni-P coating

图3是着色前与着黄色后的镀层耐磨性的比较。图3a显示黄色镀层耐磨性与镍磷镀层相当。由图3a可见,无色(360℃回火后黄色)和黄色(360℃回火后深黄)比较,后者比前者耐磨。后者着色时间长于前者,着色膜厚度增加。说明着色膜的厚度对耐磨性有影响。

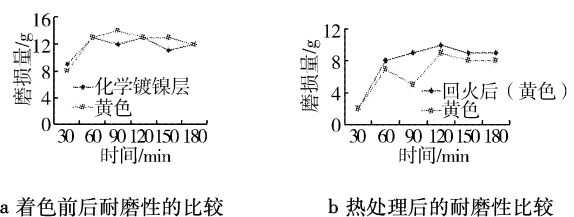


图3 着色前后及热处理后的耐磨性比较

Figure 3 Comparison of plating before and after coloration

耐磨性试验表明热处理显著提高了化学镀Ni-P合金镀层

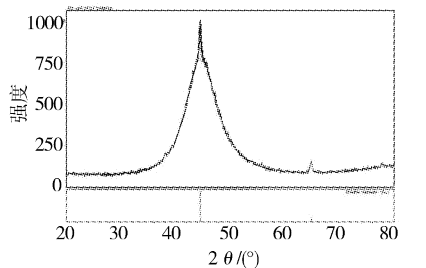
的耐磨性<sup>[4]</sup>。且将着色后的试样用橡皮反复摩擦 300 次,着色膜没有发现起皮现象,说明耐磨性良好,同化学镀 Ni-P 合金镀层一样可以用于对耐磨性有要求的场合,同时五彩缤纷的色彩可以满足审美要求。

### 3.2 耐蚀性的测定

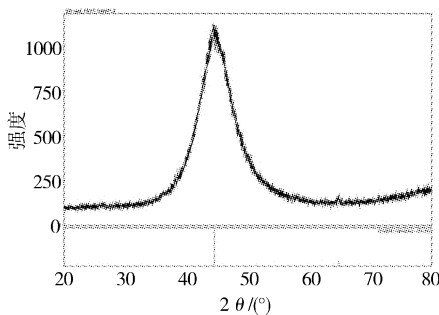
为了评价彩色镀层的耐蚀性能,采用中性盐雾试验,并以腐蚀开始出现锈斑的时间表示耐蚀能力。测试结果显示常规化学镀 Ni-P 镀层出现锈斑时间为 750h,而着黄色后为 761h;常规化学镀 Ni-P 镀层经 240℃ 热处理后,耐蚀性明显降低,在 260h 开始出现锈斑。但着黄色后的 Ni-P 镀层经过 240℃ 热处理后出现锈斑时间为 772h,耐蚀性并没有下降,反而有所提高。很多文献资料表明<sup>[5,6]</sup>:热处理直接影响 Ni-P 合金的组织结构,但着色后的镀层经过 240℃ 热处理后,耐蚀能力大大提高,因此具有很好的实用意义。

## 4 物相分析

对所得镀层进行 X 射线衍射分析,结果见图 4。对比图 4a 和图 4b,可以看出,图 4a 显示在镀态下出现了“馒头包”的衍射峰,这表明合金在镀态下具有晶态特征。由图 4b 可以看出着色后(蓝色)镀层为非晶状态。且着色时,蓝色镀层形成需 4min,黄色需 10min,而彩色镀层的形成需更长时间。因此,黄色→蓝色→彩色,镀层厚度是逐渐增加的,经过着色处理的镀层中含有钼镍的化合物和钼磷化合物。不同的化合物就是不同的颜色。经分析得出结论:随着着色镀层的增加,镀层状态也发生变化:非晶态→混晶→晶态。



a 化学镀 Ni-P 层的 X 射线衍射图



b 着色(蓝色)镀层的 X 射线衍射图

图 4 化学镀 Ni-P 层和着色镀层的 X 射线衍射图

Figure 4 X-Ray diffraction of plating before and after coloration

## 5 着色膜显色机理分析

镍的晶体结构为 A1 型,成立方最紧密的堆积。磷的加入

使这种原子排布不可能生成很大的晶粒。而且随磷含量的增加,镀层由晶体变成微晶,最后变成非晶结构。当对镀层进行热处理时,由于发生原子的互扩散,导致非晶与微晶发生重结晶。化学镀 Ni-P 合金经热处理后最终的平衡相是面心立方的 Ni 晶体和体心立方的 Ni<sub>3</sub>P 化合物的两相组织。着色后,钼元素的加入,使表面结构变得更加复杂,是一种典型的多晶薄膜。且由于反应时间和条件的不同,着色后的表面薄膜的厚度也不同。从光学角度来看,颜色是物体对光的吸特性的反应,在可见光范围内其吸收机制是电子跃迁,包括带内和带间跃迁。金属镍以及化学镀 Ni-P 合金在可见光范围内(380~780 nm)具有较高的反射率,因此呈现出所谓银白色。着色后,钼原子的加入,使得表面在特定的波长范围内,因电子的能带跃迁而表现出有选择的吸收,从而显示出一定的颜色。

同时化学镀镍磷表面对可见光的反射能力极强,基本上没有选择性吸收。但是当表面镀上一层具有光学性质的彩色薄膜时,光在表面的反射状况就发生了变化。连续光谱组成的白光,投射到覆盖镀膜的基体表面上,其中某一波长的光正好符合相消干涉的位相条件和振幅条件时,这个波长的光被完全消除,则反射光不再是白色,而呈现出波长光的对应补色光的颜色。这样覆盖有镀膜的基体表面便呈现出颜色。对于相同材质和经过同样预处理的基体,若化学镀所用的溶液组成、浓度、化学沉积操作温度和搅拌速度等条件都相同时,产生相消干涉的消光波长仅取决于镀膜的厚度。因此在不同的厚度薄膜下表面呈现出颜色也不同。所以着色后的色彩由镀层的厚度和镀层的非晶结构决定。

## 6 结论

- 1) 本试验采用镀态着色法,即先化学镀镍磷,再将试样放入有钼酸铵的水溶液中加热,添加适当的添加剂,经不同时间,可获得不同颜色的镀层。
- 2) 本试验适宜的配方及工艺条件:钼酸铵 0.25~0.30g/L,次亚磷酸钠 0.80~0.90g/L,其它辅助添加剂适量,温度 85~90℃,搅拌器转速 50~75r/min。
- 3) 本工艺操作简单,镀层多彩光亮,可应用于需具有一定外观色泽、耐磨、耐腐蚀的小型零件。

### [参考文献]

- [1] 肖鑫,龙有前,郭贤熔,等. 常温高稳定性彩色磷化工艺研究[J]. 电镀与精饰,2001,23(3):9-11
- [2] 姜晓霞,沈伟. 化学镀理论及实践[M]. 1. 北京:国防工业出版社,2000.1-20
- [3] 刘贵昌,刘杰,于同敏,等. 化学镀镍机理研究[J]. 大连理工大学学报,1998,38(5):603-606
- [4] 胡正兵,黄根良. 化学镀提高冷却液循环泵耐腐蚀性能的研究[J]. 排灌机械,2004,22(4):42-44
- [5] Duncan R. The effect of heat treatment upon the hardness and abrasion resistance of electroless nickel coatings[J]. Metal Finishing,1990,88(3):71-81
- [6] 华戟云,邵红红. 不锈钢球阀化学镀 Ni-P 合金镀层研究[J]. 电镀与涂饰,2005,24(11):19-22