

## 超声波工艺条件对化学镀层的影响

杨培燕, 宫丽, 顾宝珊, 孙华杰  
(钢铁研究总院, 北京 100081)

**[摘要]** 研究了超声波在化学镀中的作用机理, 通过沉积速率、孔隙率测定以及利用扫描电子显微镜(SEM)观察镀层表面形貌等试验手段, 对超声波的功率大小、频率大小和温度等工艺参数如何影响镀层性能进行了分析, 结果表明: 随着超声波功率的提高, 化学沉积速率逐渐提高, 当超声功率达到 150~200W 时, 沉积速度达到最大值; 提高镀液的温度, 可以加快超声镀层的沉积速度; 高频镀层的沉积速率比低频的提高将近 1.5 倍, 孔隙率降低 60% 左右, 所得镀层更为均匀致密。

**[关键词]** 化学镀; 超声波; 机理; 工艺条件; 沉积速率; 孔隙率

**[中图分类号]** TQ153

**[文献标识码]** A

**[文章编号]** 1001-3660(2007)06-0061-03

### Effect of the Technological Condition in Ultrasonic Field on the Performance of Electroless Plating

YANG Pei-yan, GONG Li, GU Bao-shan, SUN Hua-jie

(Central Iron & Steel Research Institute, Beijing 100081, China)

**[Abstract]** The mechanism of ultrasonic and the influence of power, frequency and temperature on deposition rate, appearance and performance of electroless plating were discussed. It was shown that with increase of the power and temperature, the deposition rate of plating was increased, but when the value of power reach 150~200W, the deposition rate achieve the maximum; the deposition rate and appearance of plating with high frequency was faster and more compact than low frequency.

**[Key words]** Electroless plating; Ultrasonic; Mechanism; Technologic parameter; Deposite rater porosity

## 0 引言

化学镀 Ni-P 镀层应用于金属材料表面改性处理有独特的优点, 作为 1 项表面处理手段越来越显示出重要的作用。化学镀 Ni-P 是利用自还原原理, 在基体表面沉积合金的新型表面处理技术<sup>[1]</sup>。目前常用的化学镀镍工艺都在 80℃ 以上施镀, 能耗大, 且易在槽壁上沉积<sup>[2]</sup>; 在施镀过程中, 水分挥发快, 镀液易老化, 稳定性差, 次亚磷酸钠还原剂利用率低; 而且, 高温下对有些材料施镀, 会引起基体变形及变性。因而在一定程度上限制了其应用<sup>[3]</sup>。降低化学镀镍的施镀温度是 1 个重要的研究课题。超声场可以减小电极极化, 增加允许的极限电流密度, 提高镀速并使镀层硬度提高。随着超声波在化学领域及其它材料表面处理技术中的成功应用, 作为 1 种特殊的能量输入形式, 越来越引起各国研究人员的重视。

本文研究超声波的功率大小、频率大小和温度对镀层性能的影响, 探讨了超声波在化学镀中的作用机理以及超声波对化学镀的沉积速度、镀层性能等方面的影响机制。

## 1 试验方法

### 1.1 试样

选用厚度为 2mm 的碳钢板, 裁成大小为 40mm × 30mm 左右的长方形试片。

### 1.2 工艺流程

打磨 → 化学除油 → 冲洗试样 → 除锈 → 冲洗试样 → 活化 → 冲洗试样 → 化学镀 → 冲洗试样 → 吹干。

镀液配方及工艺条件:

NiSO <sub>4</sub> · 7H <sub>2</sub> O	28g/L
NaH <sub>2</sub> PO <sub>2</sub>	25g/L
Na <sub>3</sub> C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> O <sub>7</sub> · 2H <sub>2</sub> O	30g/L
CH <sub>3</sub> COONa	20g/L
加速剂	适量
pH 值	8.1

### 1.3 试验仪器与性能测试

1) 超声波化学镀设备选用 KQ-250TDE 型高频数控超声波清洗器, 发生器输出功率 250W, 频率为 80kHz; KQ-300TDE 型高频数控超声波清洗器, 发生器输出功率 300W, 频率为 40kHz。

2) 用 JSM-840 型扫描电镜观测镀层成分和组织形貌。

3) 镀层的孔隙率试验: 将滤纸浸透铁氰化钠试液, 贴于镀层的表面, 滤纸与镀层之间不得残留气泡, 8min 后揭下滤纸, 用

[收稿日期] 2007-07-18

[作者简介] 杨培燕(1978-), 女, 天津人, 硕士, 主要从事腐蚀与防护及材料涂镀层方面的研究工作。

蒸馏水冲洗,置于洁净的玻璃板上晾干,读取孔隙的数目<sup>[4]</sup>。

4) 采用 EG&E Model 273A + 5210 电化学测试系统进行动电位极化及交流阻抗测试, Ni-P 合金镀层为工作电极, 介质为未除氧的 3.5% NaCl 溶液, 辅助电极为铂片, 参比电极为饱和甘汞电极, 温度为 25℃, 扫描速度为 20mV/min。

## 2 结果与讨论

### 2.1 超声功率对镀层的影响

为研究超声波的功率对镀层性能的影响, 固定超声波的频率为 80kHz、温度为 70℃, 将超声波发生器的功率分别调整为 100、150、200、250W, 超声功率对化学镀沉积速率及孔隙率的影响见表 1。由表 1 可见, 随着超声功率的提高, 化学沉积速率先是逐渐提高, 当超声功率达到 150~200W 时, 沉积速度达到最大值, 孔隙率也降到了最低, 功率超过 200W 后, 沉积速率又会下降。Mallory G O 研究也表明<sup>[5]</sup>, 在镀槽中用增加搅拌速度的方法, 可以使镀覆速度增加到最大值, 再增加搅拌速度, 沉积速率会趋于平稳, 甚至下降。这与试验结果基本吻合, 也表明增加超声波的功率可以起到增加镀液搅拌速度的效果。

表 1 超声波功率对超声镀层性能的影响

Table 1 Effect of ultrasonic power on deposition rate and porosity ratio

超声镀层性能	超声功率/W			
	250	200	150	100
沉积速率/( $\mu\text{m}\cdot\text{h}^{-1}$ )	6.842	10.012	10.927	9.0517
孔隙率/( $\text{个}\cdot\text{cm}^{-2}$ )	17~20	1~2	10~12	3~4

随着化学镀氧化还原反应的不断进行, 将有氢气析出。如果在镀件表面形成的氢气泡不能及时脱附, 不但会降低沉积速度, 而且会使镀层产生针孔, 影响镀层的性能与外观。而超声波的应用, 使气泡的脱附速度加快, 而且功率的增加使化学镀的输入能量增大, 反应活化分子的比率急剧增大, 反应速度加快, 所以随着超声功率的增加, 沉积速度明显加快<sup>[6]</sup>。但当反应速率提高到一定程度后, 稳定剂有效浓度成为反应速率的控制环节, 原因是随着超声功率的提高, 搅拌速率的增加提高了稳定剂在工件表面的扩散, 从而提高了它在工件表面的浓度。搅拌促使反应速率增加, 而稳定剂有效浓度的增加则提高工件表面的稳定性, 两者协同作用逐渐使反应达到平衡, 反应速率趋于稳定。

图 1 为超声功率分别为 250、200、150、100W 条件下所得镀层的 SEM 扫描电镜照片, 从图中可以看出, 在 80kHz 频率下, 随着超声功率的降低, 镀层的组织颗粒更加细小且均匀致密。出现这种现象是因为超声功率会直接影响到超声声强的大小, 声强的大小又是直接影响空化效果的因素。太高的声强会造成空化泡过多, 形成声波屏障, 使声波不容易传播到整个液体空间。在远离声源的地方, 声波强度会减弱很快, 造成镀层不均匀。

### 2.2 超声波镀液温度对镀层的影响

表 2 为超声波镀液温度对化学镀沉积速率及孔隙率的影响。从表中可以看出, 随着温度的升高, 镀层沉积速度加快, 而且镀层孔隙率与镀层厚度基本成正比, 镀层越厚, 孔隙率越小。从表 2 还可以看出, 温度在 70℃ 左右时, 镀层的孔隙率已基本为零。

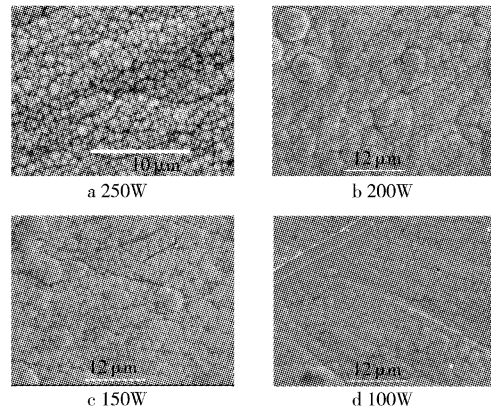


图 1 不同超声功率下所得超声镀层的 SEM 形貌图

Figure 1 SEM diagram of Ni-P coating in the different ultrasonic power

表 2 温度对超声化学镀沉积速率及镀层孔隙率的影响

Table 2 Effect of ultrasonic temperature on deposition rate and porosity ratio

超声镀层性能	超声波镀液温度/℃			
	75	70	60	50
沉积速率/( $\mu\text{m}\cdot\text{h}^{-1}$ )	14.154	12.0886	8.069	4.368
镀层孔隙率/( $\text{个}\cdot\text{cm}^{-2}$ )	0~1	0~1	2~3	2~3

图 2 为其它工艺条件相同、镀液温度不同时得到的镀层在 3.5% NaCl 溶液中测得的动电位极化曲线图, 从图中可以看出, 3 条曲线的自腐蚀电位基本接近, 但只有在温度 60℃ 时得到的镀层出现了明显的钝化区, 这说明温度 60℃ 左右得到的镀层较其它温度下得到的镀层有更好的热力学稳定性, 耐腐蚀性更好。

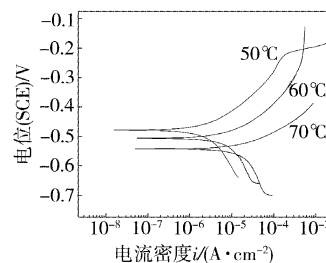


图 2 不同温度下所得超声镀层的动电位极化曲线

Figure 2 The diagram of polarizing curve in the different temperature

图 3 为超声频率 80kHz, 超声功率 100W, 温度分别为 75、70、60、50℃ 条件下得到的超声镀层的 SEM 扫描电镜照片。从图中可以看出, 随着温度的降低, 表面形貌颗粒组织更细密, 但比较 4 个超声镀层的形貌, 图 3a、图 3b 形貌组织颗粒粗大, 且镀层表面有裂纹, 这可能与镀层厚度过厚有关, 图 3c 的镀层最为均匀且没有明显裂纹, 图 3d 的颗粒组织虽然最细致, 但是明显有许多孔隙且有颗粒聚集, 这与前面分析的 50℃ 的镀层孔隙率较高是一致的。这是因为温度的升高对空化作用有利, 但对于超声波来说, 其空化作用在某一温度时达到最强, 在各种不同的镀液中, 空化强度随温度有 1 个最大值。当温度超过该极限值时, 会使空化气泡冲击力下降, 镀液中产生的气泡有可能会折断声波, 使超声波减弱。

### 2.3 超声波的频率对镀层的影响

表 3 为超声波频率对化学镀沉积速率及孔隙率的影响, 从

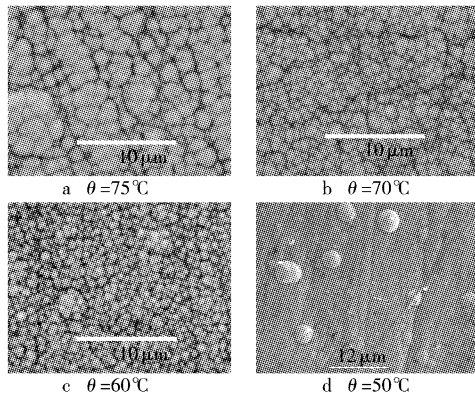


图3 不同温度下所得超声镀层的SEM形貌图  
Figure 3 SEM diagram of Ni-P coating in the different ultrasonic temperature

表中可以看出,在超声功率及其它工艺条件相同的情况下,在超声波频率为80kHz时,镀层沉积速率要比频率为40kHz的镀层的沉积速率提高了1.5倍左右,而且高频下的孔隙率也比低频镀层的孔隙率降低了60%左右。而在超声功率达到150~200W时,2个频率下的沉积速率及孔隙率都出现了最佳值,这与前边分析的功率对化学沉积速率及孔隙率的影响是完全一致的。图4为其它工艺条件相同(温度都是66°C, pH=8,时间为60min,超声功率为200~210W)、不同频率条件下的扫描电镜形貌图,从图4中可以看出频率80kHz所得的镀层组织颗粒更细小,比频率40kHz所得的镀层更均匀致密。

表3 超声波频率对沉积速率及镀层孔隙率的影响  
Table 3 Effect of ultrasonic frequency on deposition rate and porosity ratio

功率/kW	沉积速率/( $\mu\text{m}\cdot\text{h}^{-1}$ )		孔隙率/( $\text{个}\cdot\text{cm}^{-2}$ )	
	频率80kHz	频率40kHz	频率80kHz	频率40kHz
240~250	6.824	6.3287	9~10	16~17
200~210	10.012	7.0956	0~2	1~3
150~160	10.927	7.708	5~6	17~18

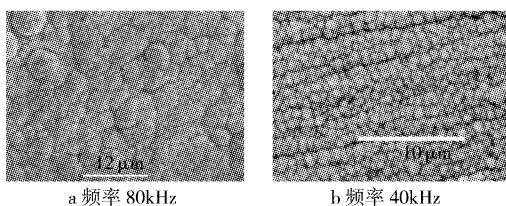


图4 不同频率下所得超声镀层的SEM形貌图

Figure 4 SEM diagram of Ni-P coating in the different ultrasonic frequency

### 3 结论

- 1) 随着超声功率的提高,化学沉积速率逐渐提高,当超声功率达到150~200W时,沉积速率达到最大值。
- 2) 提高镀液的温度,可以加快超声镀层的沉积速度,温度达到60~70°C时,镀层的沉积速度、孔隙率及耐腐蚀性能最佳。
- 3) 在超声功率及其它工艺条件相同的情况下,高频镀层的沉积速率比低频的提高将近1.5倍,孔隙率降低60%左右,所得镀层更为均匀致密。

### [参考文献]

- [1] 徐加有,吴连波,张继红,等. pH值对镁合金化学镀Ni-P合金的影响[J]. 表面技术, 2007,36(1):65-67
- [2] 李惠琪,李惠东,吴玉萍,等. 低温超声波化学镀镍层的组织结构与性能[J]. 中国有色金属学报, 1998,8(4):573-578
- [3] 吴玉萍,李惠琪. 超声化学镀研究[J]. 电镀与环保, 1998,18(1):16-18
- [4] 金花子,吴杰,崔新宇,等. NdFeB磁体的二次化学镀耐蚀性能[J]. 腐蚀科学与防护技术, 2003,15(3):144-146
- [5] Mallory G O. Electroless nickel deposition in an ultrasonic field[J]. Plating and surface Finishing, 1985,72:64-68
- [6] 李惠琪,刘俊波. 低温超声波化学镀镍工艺研究[J]. 电镀与涂饰, 1998,17(3):1-4

### · 读者论坛 ·

#### 枪管铬层不宜在盐酸中退除

国内枪管镀铬原是前苏联提供的工艺。其中镀层返修规定碱性阳极电解退铬,主要为减轻渗氢程度,防止枪管因此而造成报废。《表面技术》2007年第2期刊登的《枪管裂纹分析》一文,披露了某厂在对镀铬不合格进行(盐酸)退铬时,发现大量枪管出现纵向贯穿性裂纹。对此谈点个人看法。

从文中各项检测、分析不难看出,枪管裂纹较大因素是由盐酸中退铬时渗氢引起的。一般枪管铬层厚度均匀性差,当镀层较薄的地方被退尽时,酸还会与基体金属发生作用,即钢的表面遭受溶解的同时又会加剧渗氢,使应力增加,最终导致氢脆而产生裂纹。

虽然该厂提出了较有效的措施:加强原材料复验的同时,又对工艺进行调整,严格控制退铬溶液浓度、浸泡时间,镀铬前增加应力回火,退铬后增加去氢处理,退铬次数控制在2次以内。但是,不如采用碱性阳极电解退铬的方法,可以从根本上杜绝在盐酸中退铬时氢脆的发生。

46年前,笔者曾在该厂枪管镀铬工段学习、工作过,记得那时对镀铬不合格的枪管都是在氢氧化钠溶液中电解退铬的,即枪管为阳极,镀铅钢丝为阴极。在这种碱性阳极退铬过程中,当氢氧化钠电离后,OH<sup>-</sup>与枪管内壁上的铬发生反应,生成CrO<sup>2-</sup>。这时,即便铬层退尽后,阳极反应没有氢离子产生,不会因氢原子进入钢的缺陷处而增加枪管的内应力,且基体表面会立即生成1层钝化膜Fe(OH)<sub>3</sub>,阳极(钢)的溶解(反应)停止,因而不会破坏(腐蚀)基体镀前表面质量,即使多次返修也能获得与第1次镀铬相似的产品。

下面顺便介绍碳酸钠溶液电解退铬的方法。这是根据铝合金特性,对不良镀铬层在铬酸中退除改进为碳酸钠的退除(见《防腐与包装》1984年第4期第30页),后来又用于枪管退铬替代氢氧化钠,效果更好,其优点如下:

1) 电解液无毒性 碳酸钠溶液与铬层阳极反应所散发的气体为CO<sub>2</sub>,没有氢氧化钠溶液那种强烈的刺激味,对人体和环境不产生影响,故无需抽风装置,成本低。

2) 退铬容易控制 当枪管上铬层快要退尽时,阳极电流会自动下降,即从原配电10~15A/dm<sup>2</sup>降至1A/dm<sup>2</sup>左右,退铬液中原大量气泡基本消失,这说明铬层已退尽,即使超过时间不取出也不会对基体产生腐蚀。其工艺规范如下:

碳酸钠 50~80 g/L 温度 室温  
阳极电流密度 10~15A/dm<sup>2</sup> 时间 退尽为止

本工艺较氢氧化钠退铬速度慢,在溶液中加入氢氧化钠(质量浓度为2g/L),可以提高退铬速率。溶液使用一定时间后,应予更换。(奚兵)