

光亮剂对化学镀镍磷合金镀层的影响

王憨鹰^{1,2}, 陈焕铭², 孙安², 徐靖²

(1. 榆林学院物理电气工程系, 陕西 榆林 719000; 2. 宁夏大学物理电气信息学院, 甘肃 银川 750021)

[摘要] 为了优化酸性化学镀 Ni-P 镀液中光亮剂的配方, 运用试验方法确定了复合光亮剂的最佳成分配比, 通过对不同光亮剂条件下镀层宏观形貌的观察与分析, 结果表明: 1000mL 镀液中, 添加 12mL CdSO₄、12.5mL C₄H₆O₂、23mL C₁₂H₂₅NaO₃S 的复合光亮剂进行施镀, 可得到镜面光亮的镀层, 镀层中晶粒尺寸呈纳米尺度。

[关键词] 化学镀; 光亮剂; Ni-P 合金; 化学镀镀液; 合金镀层

[中图分类号] TQ153.1

[文献标识码] A

[文章编号] 1001-3660(2008)03-0014-02

The Influence of Brightener on the Electroless Plating Ni-P Alloy Coatings

WANG Han-ying^{1,2}, CHEN Huan-ming², SUN An², XU Jing²

(1. Department of Physics & Electrical Engineering, Yulin College, Yulin 719000, China;

2. School of Physics & Electrical Information Engineering, Ningxia University, Yinchuan 750021, China)

[Abstract] In order to optimize the brightener in acidic electroless Ni-P plating electrolyte, the optimum composition mach ratio was determined by experiment method. The coating's macro-morphology prepared under deferent brightener also was observed and analyzed. It was indicated that the coatings with mirror-like surface and nano-meter scale grain could be obtained while adding 12mL CdSO₄, 12.5mL C₄H₆O₂ and 23mL C₁₂H₂₅NaO₃S into the plating electrolyte.

[Key words] Electroless plating; Brightener; Ni-P alloy; Chemical plating solution; Alloy coating

0 引言

化学镀 Ni-P 合金以其优良的物理化学性能越来越广泛地应用于各种工业领域^[1-6]。长期以来, 化学镀 Ni-P 镀层都是作为一种功能性镀层使用, 但随着科学技术的发展和人民生活水平的提高, 人们对镍-磷镀层的质量和外观要求也越来越高, 即要求镀层兼具功能性和装饰性。对具有装饰性的镀层而言, 镀层表面的光亮度尤为重要。在化学镀镍液中添加一定成分的光亮剂, 不仅可以提高镀层的光亮度, 改善其装饰效果, 同时还具有稳定镀液的作用。

国内外在光亮化学镀 Ni-P 合金工艺方面的研究取得了一定的成果, 但关于光亮剂对化学镀沉积过程和镀层性能影响的研究较少^[7-8]。目前已知的化学镀镍光亮剂是一些有机物、金属离子或含有有机物、金属离子、络合物的复合光亮剂^[9-10]。本文只对属于第 4 代镀镍复合光亮剂(由主光亮剂 CdSO₄ + 辅助光亮剂 C₄H₆O₂ + 表面活性剂 C₁₂H₂₅NaO₃S 组成)的性能进行研究, 着重分析了光亮剂对镀层外观形貌与对化学镀 Ni-P 合金沉积过程的影响。

1 试验方法

选用普通低碳钢并切成 30mm × 30mm × 3mm 的薄片作为试验用的基体材料。试验设备主要由以下部分组成: YXS 型数显恒温水浴锅、JJ-1 直流电动搅拌器、E-201-C 雷磁数显 pH 计及精密 pH 试纸、DL-120A 超声波清洗器、梅特勒-托利多 AL204 天平、XJP-6A 金相显微镜、HX-1000TM 型显微硬度计、PG-2 型金相试样抛光机等。化学镀工艺流程为: 试样打磨 → 清洗 → 封孔 → 布轮抛光 → 化学除油 → 水洗 → 硝酸除锈 → 水洗 → 活化 → 化学镀 → 水洗 → 钝化 → 水洗 → 热水封闭 → 吹干。

试验采用的光亮化学镀 Ni-P 合金的镀液配方及工艺条件如表 1 所示, 其中, 复合光亮剂中硫酸镉 (CdSO₄) 为 12mL/L、丁炔二醇 (C₄H₆O₂) 为 12.5mL/L、十二烷基磺酸钠 (C₁₂H₂₅NaO₃S) 为 23mL/L。

表 1 镀液的组成及工艺条件
Table 1 Composition of electroless plating electrolyte and processing condition

成分	浓度	工艺条件	
NiSO ₄ · 6H ₂ O	30g/L		
NaH ₂ PO ₂ · H ₂ O	20g/L	pH 值	5
CH ₃ COONa	40g/L	温度	90℃
CH ₃ CHOHCOOH	12g/L	时间	2h
稳定剂	1mg/L		
光亮剂	微量		

[收稿日期] 2008-03-10

[基金项目] 宁夏高等学校科学研究项目(200513)

[作者简介] 王憨鹰(1978-), 男, 山西榆林人, 讲师, 在读硕士, 主要研究表面技术。

2 结果与讨论

2.1 主光亮剂含量对镀层外观的影响

以主光亮剂硫酸镉和辅助光亮剂丁炔二醇再加入表面活性剂十二烷基磺酸钠为体系,固定 $C_4H_6O_2$ 和 $C_{12}H_{25}NaO_3S$,变化 $CdSO_4$ 的用量,找出最佳值。试验中化学镀液的总量为 200mL,各组分浓度及镀层外观形貌如表 2、表 3 和表 4 所示。从表 2 可以发现,光亮度以硫酸镉添加量为 2.4mL 时为最好(浓度 2g/L)。当硫酸镉含量偏高或偏低时,外观均匀性下降,当硫酸镉含量进一步增高或降低时,表面粗糙不平,且有白色颗粒状物质分布于镀层表面。

表 2 $CdSO_4$ 对镀层形貌的影响

Table 2 The influence of $CdSO_4$ on the coating morphology

分组	$CdSO_4$	$C_4H_6O_2$	$C_{12}H_{25}NaO_3S$	外观形貌
1 组	1.2mL	1.0mL	1.6mL	表面发黑,粗糙,且有白色颗粒状物质。
2 组	1.6mL	1.0mL	1.6mL	表面发黑,仍有颗粒物。
3 组	2.0mL	1.0mL	1.6mL	表面发黑,颗粒物减小。
4 组	2.4mL	1.0mL	1.6mL	表面发黑有条状亮点,且存在高低不平的现象。
5 组	2.8mL	1.0mL	1.6mL	表面发黑,出现较小的颗粒物。
6 组	3.2mL	1.0mL	1.6mL	表面发黑,仍有颗粒物。

注:表中各成分质量浓度分别为:2g/L $CdSO_4$,5g/L $C_4H_6O_2$,25g/L $C_{12}H_{25}NaO_3S$ 。

光亮剂的作用机理是:1)在镀层表面的活性点发生优先吸附,使活性点丧失活性,起不到催化作用,抑制了镀层向溶液相生长,即降低了镀层表面的粗糙度。2)某些金属离子在活性点吸附后,与镍离子发生共沉积。由于两者的析出电位不同,因此共沉积需要更多的能量,结果导致析出的晶粒细小。为了探讨硫酸镉起光亮作用的机理,对镀层进行了能谱分析,结果发现镀层中含有镉,说明镉确实与镍发生了共沉积,硫酸镉是通过与镍离子发生共沉积来对镀层光亮度起作用。

2.2 辅助光亮剂含量对镀层外观的影响

首先固定硫酸镉和十二烷基磺酸钠的含量,变化丁炔二醇的用量,找出最佳值,试验结果如表 3 所示。从表 3 中可以发现,当丁炔二醇的含量为 2.5mL 时,镀层的光亮度最好。与只添加主光亮剂的镀层相比,镀层的宏观形貌有了显著的提高,镀层变得致密平滑。对比表 2 和表 3 可以发现,主光亮剂主要使镀层中颗粒变得细小,而辅助光亮剂则使镀层更为致密、光滑。

表 3 $C_4H_6O_2$ 对镀层形貌的影响

Table 3 The influence of $C_4H_6O_2$ on the coating morphology

分组	$CdSO_4$	$C_4H_6O_2$	$C_{12}H_{25}NaO_3S$	外观形貌
1 组	2.4mL	1.0mL	1.6mL	表面发黑,且存在高低不平现象。
2 组	2.4mL	1.5mL	1.6mL	表面发黑,镀层较致密。
3 组	2.4mL	2.0mL	1.6mL	表面发黑,镀层致密。
4 组	2.4mL	2.5mL	1.6mL	表面发黑,镀层致密,光滑。
5 组	2.4mL	3.0mL	1.6mL	表面发黑,镀层较致密。
6 组	2.4mL	3.5mL	1.6mL	表面发黑,镀层较致密。

注:表中各成分质量浓度分别为:2g/L $CdSO_4$,5g/L $C_4H_6O_2$,25g/L $C_{12}H_{25}NaO_3S$ 。

辅助光亮剂的作用机理是通过吸附在催化表面微阴极区,使得界面的表面张力减小,氢气易于析出,有利于结晶细致。从本试验结果看,添加辅助光亮剂后,镀层中孔洞(黑色区)确实有明显的减小,镀层的结晶更细致。但晶粒尺寸较只添加主光亮剂的更大,说明晶粒有较明显的长大倾向。这与镀覆过程中氢气易析出,从而有利于反应向 Ni 析出方向进行,使镀速增加的现象是一致的。

2.3 十二烷基磺酸钠含量对镀层外观的影响

固定硫酸镉和丁炔二醇,变化十二烷基磺酸钠的用量找出最佳值,结果如表 4 所示。从表 4 中可以发现,当十二烷基磺酸钠的用量为 4.6mL 时,镀层光亮度最好,其表面呈镜面光亮。对比表 2、表 3 和表 4 可以发现,主光亮剂主要使镀层中颗粒变得细小,辅助光亮剂能使镀层致密、光滑,而表面活性剂则使镀层光亮度提高。

表 4 $C_{12}H_{25}NaO_3S$ 对镀层形貌的影响

Table 4 The influence of $C_{12}H_{25}NaO_3S$ on the coating morphology

分组	$CdSO_4$	$C_4H_6O_2$	$C_{12}H_{25}NaO_3S$	外观形貌
1 组	2.4mL	2.5mL	1.6mL	表面发黑,镀层致密,光滑。
2 组	2.4mL	2.5mL	2.6mL	表面较光亮,镀层致密,光滑。
3 组	2.4mL	2.5mL	3.6mL	表面光亮,镀层致密,光滑,平整。
4 组	2.4mL	2.5mL	4.6mL	表面呈镜面光亮,镀层致密,光滑,平整。
5 组	2.4mL	2.5mL	5.6mL	表面光亮,镀层致密,光滑,平整。
6 组	2.4mL	2.5mL	6.6mL	表面较光亮,镀层致密,光滑。

注:表中各成分质量浓度分别为:2g/L $CdSO_4$,5g/L $C_4H_6O_2$,25g/L $C_{12}H_{25}NaO_3S$ 。

表面活性剂的作用机理是显著降低镀液的表面张力,具有很好的渗透性,具有极高的防针孔能力,所以提高了镀层的光亮度。但要注意,表面活性剂配好后,如果一次性加入镀液中,将会产生大量气泡,从而阻止了氢气的放出,导致镀层起皮、表面发黑,所以应在施镀过程中分期加入,以获得光亮、致密、平滑的合金镀层。

3 结论

在常规酸性化学镀镍溶液中,对硫酸镉、丁炔二醇、表面活性剂为组成的复合光亮剂体系进行了研究,得到以下结论:

1) 浓度为 2g/L 的主光亮剂用量为 12mL/L 时,可改善镀层的光亮度,其原因是主光亮剂可细化镀层晶粒的大小。

2) 浓度为 5g/L 的辅助光亮剂用量为 12.5mL/L 时,可进一步改善镀层的光亮度,其原因是辅助光亮剂可使镀层致密均匀。

3) 添加 12mL/L 主光亮剂(浓度 2g/L)、12.5mL/L 辅助光亮剂(浓度 5g/L)、23mL/L 十二烷基磺酸钠(浓度 25g/L)时的复合光亮剂进行施镀,可得到镜面光亮的镀层,镀层中晶粒尺寸呈纳米尺度。

[参 考 文 献]

- [1] 姜晓霞,沈伟. 化学镀理论及实践[M]. 北京:国防工业出版社,(下转第 24 页)

2.4 摩擦磨损性能

图3和图4分别给出了薄膜的摩擦曲线和磨痕形貌。CrN_x薄膜磨损初期,摩擦因素较低,随滑行距离增大而增大,这是由于薄膜表面吸附了有机污染膜层所致,当吸附层磨损脱落后,摩擦因数逐渐增大,随时间延长很快趋于稳定。

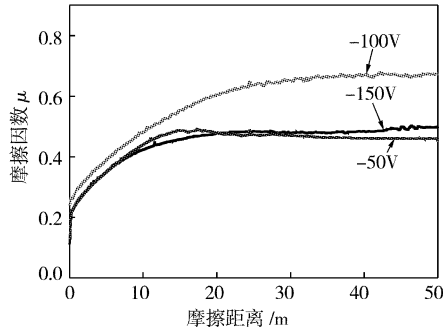


图3 CrN_x薄膜的摩擦曲线

Figure 3 The friction curves of the CrN_x coatings

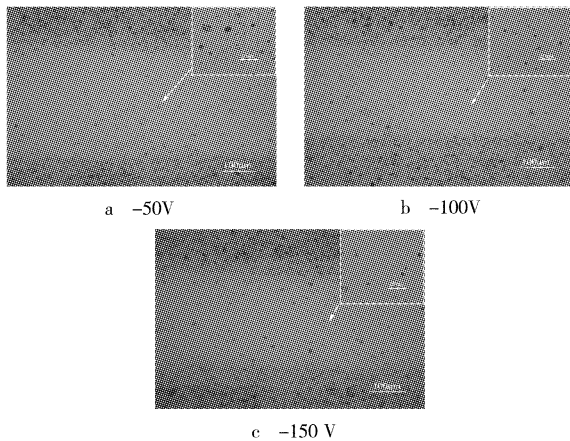


图4 CrN_x薄膜的磨痕形貌

Figure 4 The wear tracks morphologies of CrN_x coatings

随偏压增加,薄膜稳定状态下的摩擦因数先增加后减少,比磨损率变化呈相反趋势(见表1)。由图4可知,偏压为-50V时,磨损表面有小擦痕,其余条件下磨损后的磨痕表面均比磨损前原始表面平整光滑,无粘着现象。根据摩擦学理论,在较小的摩擦载荷下(8N),膜层的显微硬度对膜层耐磨性能起主要决定作用,在磨损的过程中,薄膜硬度较低,剪切力低,较硬的CrN颗粒很容易脱落,在2个摩擦表面间起到磨粒磨损作用,且慢慢被压入CrN_x薄膜表面进行显微切削,形成划痕,从而薄膜的摩擦因数较低,比磨损率较大。薄膜硬度越高时,塑性变形越小,

承载能力越强,薄膜和摩擦副之间的接触面积越小,则薄膜表面的抗磨损能力越好。根据本试验研究结果,薄膜的磨损量与摩擦因数没有直接依赖关系,这与薄膜组成、表面形貌及韧性、摩擦环境和摩擦副等因素变化有关,此方面内容有待进一步研究。

3 结论

1) 随着偏压的增加, CrN_x薄膜表面颗粒逐渐变少,表面粗糙度降低,表面趋于平整。

2) CrN_x薄膜主要由Cr₂N相和CrN相组成,没有单质Cr相存在,随着偏压增加,薄膜的结晶度增大,晶粒尺寸增加,薄膜择优取向发生较大变化,偏压为-100V时,密排面CrN(111)和Cr₂N(113)的择优取向最显著。

3) 硬度和表面质量是影响CrN_x薄膜摩擦磨损性能的主要因素,当偏压为-100V时, CrN_x薄膜硬度最高,耐磨性能最佳。

[参考文献]

(上接第15页)

2000.181-201

- [2] 李宁. 化学镀实用技术[M]. 北京: 化学工业出版社, 2004. 119-172
- [3] 宋影伟, 曲彦平, 李德高. 化学镀镍溶液光亮剂试验研究[J]. 表面技术, 2002, 31(3): 21-24
- [4] 方景礼, 叶向荣, 辛建树. BLE-1光亮低温化学镀镍工艺研究[J]. 材料保护, 1990, 23(5): 5-7
- [5] 常立民. 光亮化学镀镍层的结构和性能[J]. 材料保护, 2001, 34(9): 16-17

- [6] 贺雪峰, 应化根, 严密. 光亮化学镀镍-磷合金性能研究[J]. 电镀与精饰, 2006, 28(5): 4-7
- [7] 孙建伟. 化学镀Ni工业化相关技术研究[D]. 杭州: 浙江大学, 2004. 19-23
- [8] 徐瑞东, 郭忠诚, 朱晓云. 新型光亮剂EN65D在化学镀Ni-P合金上的应用[J]. 表面技术, 2001, 30(6): 19-21
- [9] 徐瑞东, 郭忠诚. 新型化学镀镍光亮剂的研究[J]. 材料保护, 2002, 35(6): 30-32
- [10] Liu C M, Liu W L, Hsieh S H, et al. Interfacial reactions of electroless nickel thin films on silicon[J]. Applied Surface Science, 2005, 243: 259-264