

## 中温酸性化学镀镍磷合金组织和性能研究

方信贤

(南京工程学院材料工程学院, 江苏 南京 211167)

**[摘要]** 化学镀成本高是影响其应用的原因之一。降低化学镀工艺温度及其镀液配制成本是降低化学镀成本的有效途径。对自来水配制的中温酸性化学镀镍液进行了周期试验,并对镀层表面成分、组织、性能进行了研究。结果表明:研制的配方及工艺具有镀速稳定、允许负载大( $\leq 2.2 \text{ dm}^2/\text{L}$ )和寿命长( $\geq 8$ 个周期)等特点。镀层表面含磷量与化学镀时间有关。镀层具有较高的硬度、良好的耐蚀性,且与基体结合力良好。因此,研制的镀液有望获得应用。

**[关键词]** 化学镀镍;中温;周期试验;硬度;耐蚀性

**[中图分类号]** TQ153

**[文献标识码]** A

**[文章编号]** 1001-3660(2007)04-0025-03

## Study on Microstructure and Properties of Acidic Electroless Plating Ni-P layer at Middle Temperature

FANG Xin-xian

(Department of Materials Engineering, Nanjing Institute of Technology, Nanjing 211167, China)

**[Abstract]** The application of electroless plating is constrained by expensive productive cost. It is an effective method for decreasing productive cost by decreasing the technological temperature and bath cost. The cycles test has been carried out for bath made by tap water and plated at middle temperature. It has been tested for the composition, structure and behavior of plating layer. The results show that there are long cycles, stable depositing rate and high bath's load for middle temperature acidic electroless nickel plating technology by cycle test. The phosphorus content of surface of plating layer varies with plating time. There are well adhesion, higher hardness and good corrosion resistance for the coatings from this process. It is possible for the application of above bath in the industry.

**[Key words]** Electroless nickel plating; Middle temperature; Cycle test; Hardness; Corrosion resistance

## 0 引言

化学镀镍磷合金技术具有仿形镀、镀层厚度均匀、硬度高、耐磨性及耐蚀性好等特点,在工程中有着较广泛的应用。国内工程中普遍使用高温化学镀镍磷合金技术,其工艺温度在  $85 \sim 95^\circ\text{C}$  左右。高温化学镀镍磷合金技术虽具有沉积速度快的优点,但尚存在以下不足:1) 配制镀液通常采用去离子水(或蒸馏水)和高纯度药品,镀液配制成本较高;2) 高温施镀镀液散热快,能耗高;3) 高温施镀镀液挥发快,不仅增加了化学镀溶液的维护难度,还恶化了劳动环境等。上述不足导致化学镀的生产成本过高,与电镀硬铬相比缺乏价格竞争优势,如2005年南京几个电镀厂给南京和钢锯公司的化学镀镍磷合金和电镀硬铬的报价分别为  $1.5 \sim 2.0$  元/( $\text{丝} \cdot \text{dm}^2$ )、 $0.8 \sim 1.2$  元/( $\text{丝} \cdot \text{dm}^2$ ),限制了化学镀镍技术在工程中一些领域的应用。

降低镀液配制原材料成本、降低化学镀工艺温度(化学镀工艺温度每降低  $10^\circ\text{C}$ ,成本可降低  $5\% \sim 10\%$ )<sup>[1]</sup>、延长化学镀

液的使用周期等是降低化学镀镍磷合金技术生产成本的主要途径。本文将报道以自来水配制的中温酸性化学镀镍磷合金技术周期试验、镀层组织及性能方面的研究结果。

## 1 试验方法

### 1.1 基体材料

基体材料为 S50C(日本牌号)冷轧钢板,试样尺寸均为  $\phi 25 \text{ mm} \times 2 \text{ mm}$ 。

### 1.2 工艺流程

化学除油→水洗→酸洗活化→水洗→化学镀→水洗→干燥。

### 1.3 镀液配制及化学镀工艺

化学镀液用自来水和化学纯试剂配制,化学镀操作过程中全部采用自来水。化学镀液用水浴加热,用 XMT 数显调节仪对水浴温度进行自动控制,水浴控制设定温度通过水银温度计对化学镀液温度进行测量后确定,用水银温度计对化学镀液温度连续测量观察表明,化学镀液温度波动不超过  $\pm 2^\circ\text{C}$ 。

### 1.4 镀层组织观察及性能检测

镀层厚度用 TT260 覆层测厚仪进行膜厚测定,在试样表面

**[收稿日期]** 2007-04-15

**[作者简介]** 方信贤(1964-),男,江苏张家港人,副教授,博士,主要从事金属材料表面工程研究。

8个不同位置分别测量化学镀层厚度,然后取其平均值作为该试样的镀层厚度。

镀层组织观察在普通光学显微镜和JSM6360LVX扫描电镜上进行,镀层含磷量用JP-6A能谱仪进行分析。

维氏硬度测定载荷为50g。测定硬度的试样在化学镀前均先制成金相试样。测定热处理温度对镀层硬度影响的保温时间均为1h。

盐雾试验根据GB/T10125-1997在fy-015盐雾试验箱中进行。

## 2 结果与分析

### 2.1 周期寿命试验

根据探索性试验和正交试验确定的化学镀配方及工艺如下:

$\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	25g/L
$\text{NaH}_2\text{PO}_4$	25g/L
乙酸钠	15g/L
复合添加剂	40g/L
稳定剂	5mg/L
温度	$(65 \pm 2)^\circ\text{C}$
pH	5.0

按照负载 $2.2\text{dm}^2/\text{L}$ 、化学镀时间1h及上述配方与工艺,通过周期式补加方案,进行了8个周期的周期试验。对每个周期内的试样镀层厚度测量表明,每个周期内的镀速稳定。根据每个周期内每个试样表面8个点测定的平均膜厚,通过计算可得每个周期的平均镀层厚度与循环周次间的关系曲线(如图1所示),由图1可见,在8个试验周期内,化学镀镍沉积速度随着试验周期的增加略有下降趋势,但下降幅度不大,8个试验周期内平均沉积速度在 $(14.5 \pm 0.6)\mu\text{m}/\text{h}$ 范围内变化。

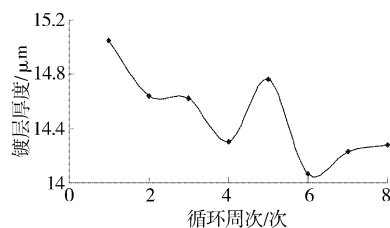


图1 平均镀层厚度与循环周期的关系

Figure 1 Average film thickness as function of cycle number

8个试验周期内所有化学镀试样表面光亮,具有较好的外观。与原始镀液相比,经过8个周期试验后,镀液颜色略浅、透明度有所下降(见图2)。表明研制的中温酸性化学镀液具有允许负载高、镀速稳定、镀液寿命长( $\geq 8$ 个循环周期)等特点,达到目前工程上广泛使用的高温化学镀液负载( $\leq 2.0\text{dm}^2/\text{L}$ )和镀液寿命( $\geq 8$ 个循环周期)要求,有望在工程上获得应用。

### 2.2 镀层组织形貌与成分

将试样制成金相试样,然后分别化学镀1.5min和15min,对镀层表面进行组织观察表明:在较短的时间内,试样表面即形成了大量的镍磷合金颗粒,颗粒形状近似球形,尺寸在 $1\mu\text{m}$ 左右(见图3a)。能谱分析表明,镍磷合金颗粒中磷的质量分数为

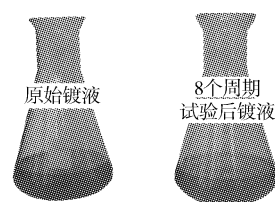


图2 原始镀液和8个周期试验后镀液对比

Figure 2 Comparison of original plating solution with solution after 8 cycles

2.99%。当化学镀时间达到15min时,试样表面除存在少量的孔洞(图3b中箭头所示)外,基本上形成了较致密的镍磷合金镀层(图3b和图3c)。

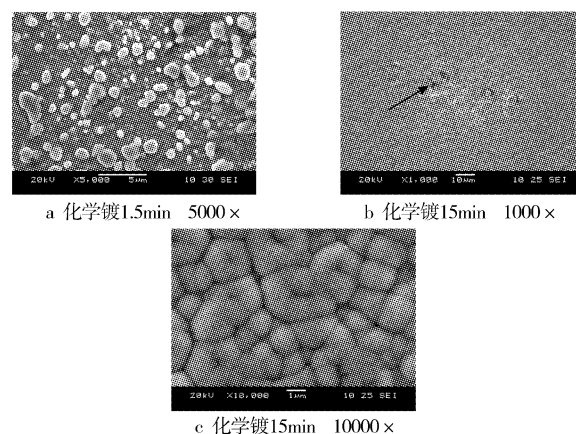


图3 化学镀不同时间镀层表面形貌

Figure 3 Surface morphologies of coatings by plating under different time

对化学镀1.5、5、15min后表面不同特征位置进行能谱分析表明,镀相同时间的不同特征位置的磷含量有所不同,例如化学镀1.5min后不同特征位置的磷的质量分数分布在1.16%~2.99%之间。化学镀不同时间、镀层表面不同特征位置的磷含量平均值随化学镀时间的变化如图4所示,由图4可见,随着化学镀时间的延长,镀层表面的含磷量增加,化学镀20min时,表面磷的质量分数达到9.26%左右。

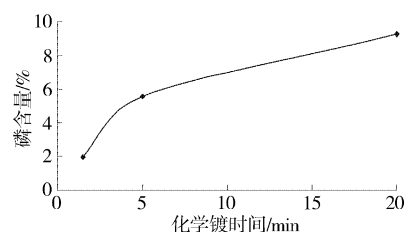


图4 化学镀不同时间镀层表面含磷量

Figure 4 Relation between P content and depositing time

上述试验结果表明,经不同时间化学镀后,镀层表面的含磷量不同,增加化学镀时间,镀层表面磷含量逐渐增大,且化学镀初期镀层表面的磷含量随化学镀时间延长的变化速度比较快。如果不考虑化学镀期间磷在镀层中的扩散,则镀层中磷含量随着离开基体距离的增大而增大。而根据镀层含磷量与镀层结构的对应关系,随着离开基体距离的增加,镀层结构依次为晶态、混晶和非晶态结构<sup>[24]</sup>。

## 2.3 镀层性能

### 2.3.1 热处理温度对镀层硬度的影响

试样化学镀 3h, 镀层厚度为  $30.4\mu\text{m}$ , 未热处理时镀层硬度为 593HV, 可见镀层具有较高的镀态硬度。经不同温度热处理后, 镀层硬度测量结果如图 5 所示。由图 5 可见, 低于  $200^\circ\text{C}$  热处理时, 与镀态硬度相比, 镀层硬度有所降低。随着热处理温度的进一步提高, 镀层硬度逐步升高, 在  $300^\circ\text{C}$  左右热处理时, 镀层硬度达到最大。进一步提高热处理温度, 镀层硬度又逐步降低。该试验结果表明: 中温酸性化学镀镀层热处理时, 镀层硬度随热处理温度的变化趋势与高温化学镀镀层的变化趋势一致<sup>[4-5]</sup>。低于  $200^\circ\text{C}$  热处理, 镀层硬度降低与镀层除氢、内应力及亚结构变化有关; 热处理温度超过  $200^\circ\text{C}$ , 镀层中弥散镍磷合金化合物析出引起弥散强化, 导致镀层硬度升高; 进一步提高热处理温度, 随着弥散相的逐步长大, 弥散强化效果逐步减小, 镀层硬度相应降低<sup>[5-6]</sup>。

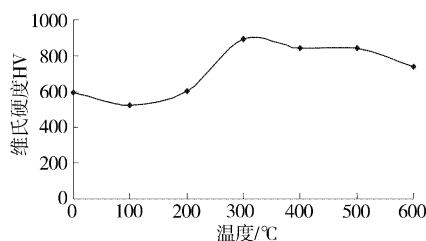


图5 镀层硬度与热处理温度间的关系曲线

Figure 5 Relation between hardness and temperature

### 2.3.2 结合力

镀层与基体间的结合力采用热冲击法检测。试样在炉内  $300^\circ\text{C}$  保温 1h, 随后快速将试样放入室温自来水中激冷。经过 6 个周次的热冲击试验, 试样表面没有出现起皮、开裂、剥落等不良现象, 表明镀层与基体间的结合良好。

### 2.3.3 耐蚀性试验

按 GB/T10125-1997 标准, 对化学镀 1h 试样进行了 24h 中性盐雾试验。盐雾试验后, 对试样宏观观察发现, 试样表面朝向喷雾的一面产生了 4 个棕褐色的锈点, 而背向喷雾的一面外观没有变化。微观观察表明: 未产生锈蚀的区域, 镀层组织致密, 而锈点区域组织疏松 (见图 6), 表明经化学镀 1h 的镀层表面尚存在少许针孔。锈点的产生, 是因为盐雾试验时, 氯化钠溶液从针孔渗入, 导致电化学腐蚀所致。根据锈点颜色可知, 铁离子为  $\text{Fe}^{3+}$ , 腐蚀产物为三氧化二铁, 这与一同进行中性盐雾试验的中温碱性化学镀试样表面腐蚀物颜色为蓝色不同。上述试验还表明, 致密的中温酸性化学镀镀层具有良好的耐蚀性。

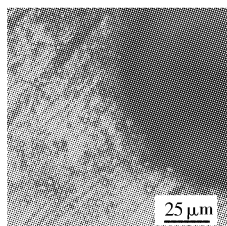


图6 锈点附近的微观形貌

Figure 6 Morphology of rust dot

## 3 结 论

- 1) 中温酸性化学镀镀液允许负载可达  $2.2\text{dm}^2/\text{L}$ , 镀液寿命可达 8 个周期以上, 镀速稳定, 有望在工程上获得应用。
- 2) 化学镀镀层镀态硬度为 593HV, 在  $300^\circ\text{C}$  左右热处理, 镀层硬度达到最大值。
- 3) 镀层与基体间结合力良好。
- 4) 致密的中温酸性化学镀镀层具有良好的耐蚀性。

### [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] 刘永健, 王印培. 化学镀镍工艺对镀层耐蚀性耐磨性的影响[J]. 腐蚀与防护, 2001, 22(7): 293-296
- [3] 李秋菊, 卫英慧, 刘中华. 镍-磷合金镀层结构及性能分析[J]. 昆明理工大学学报, 2004, 29(6): 31-34
- [4] Sugita K, Ueno N. Composition and crystallinity of electroless nickel [J]. J. Electrochem. Soc., 1984, 131(1): 111-114
- [5] 储凯, 王艳. 镀液配方及化学镀工艺对 Ni-P 合金镀层性能影响[J]. 表面技术, 2002, 31(5): 37-39
- [6] 李吉学, 国秀珍. 化学镀 Ni-P 合金镀层相结构与硬度的研究[J]. 表面技术, 2001, 30(1): 6-9

专利名称: 气体和蒸气低渗透性的涂层

专利申请号: 02816161.0 公开号: CN1543514

申请日: 2002-08-20 公开日: 2004-11-03

申请人: 加拿大诺华等离子公司

一种多层结构对气体和蒸气例如氧气和水蒸气具有阻透性能。该结构包含: 有机基底层和在其上的多层阻透层, 该阻透层包含: a) 与该基层表面接触的第一无机涂层, b) 与该无机涂层表面接触的第一有机涂层。可以将该结构用于各种阻透性能重要的器件, 特别是电子器件, 如有机发光二极管装置, 其中在装置的整个使用期限内, 要求出众的阻透特性。

专利名称: 银覆氧气锡纳米晶复合粉及其制备方法

专利申请号: 03116644.X 公开号: CN1539744

申请日: 2003-04-25 公开日: 2004-10-27

申请人: 上海电器科学研究所

本发明涉及一种银覆氧气锡纳米晶复合粉及其制备方法, 采用纳米技术和包覆法, 首先将添加物粉制成纳米晶, 颗粒在 13 nm 左右, 然后在添加物粉表面覆盖一层金属, 添加物粉的颗粒表面的原子与金属离子呈化学键结合, 按照原子扩散方式对复合粉进行处理, 便获得颗粒间呈金属键结合的银包氧化锡纳米晶的复合粉体。该种银氧化锡的主要成分 (按% 重量计)  $\text{Ag} = 90.7 \sim 92.7$ ,  $\text{SnO}_2 = 9 \sim 7$ , 杂质为 0.3%。它不含钎, 性能高于普通的银氧化锡。这种复合粉制成的材料的性能如密度、硬度、电阻率和导电度均达到或超过国外材料, 具有显著的经济效益。