

中温酸性化学镀 Ni-P 合金耐蚀性能研究

亢淑梅¹, 王琳¹, 李成威¹, 陈华²

(1. 辽宁科技大学材料学院, 辽宁 鞍山 114051; 2. 鞍钢股份公司中厚板厂, 辽宁 鞍山 114021)

[摘要] 为提高化学镀 Ni-P 合金耐蚀性能, 以 Q235 钢为待镀基体, 在中温的酸性条件下, 采用正交试验方法得到镀层耐蚀性最佳的工艺条件为: 镀液 pH 值 5.2; Ni^{2+} 与 H_2PO_2^- 的摩尔比为 0.48; 复合络合剂乳酸 15 mL/L + 丙酸 5 mL/L; 加速剂 NaF 0.4 g/L; 热处理温度 500 °C。在此条件下, 腐蚀电流为 2.166×10^{-5} A, 可较好地提高镀层耐蚀性。

[关键词] 化学镀; Ni-P 合金; 耐蚀性; 热处理

[中图分类号] TG174.4

[文献标识码] A

[文章编号] 1001-3660(2008)03-0027-03

Study on Corrosion Resistance of Electroless Ni-P Alloy in the Acidic Solution at Middle Temperature

KANG Shu-mei¹, WANG Lin¹, LI Cheng-wei¹, CHEN Hua²

(1. School of Materials Science and Engineering, Liaoning University of Science and Technology, Liaoning 114051, China; 2. Medium and Heavy Plate Plant Angang Steel Company Limited, Anshan 114021, China)

[Abstract] To improve the corrosion resistance of electroless Ni-P alloy, used Q235 steel as substrates, the effect of process parameters on the corrosion resistance of the nickel-plating was studied in the acidic solution at middle temperature by the orthogonal experimental method. By the range analysis, the best conditions were determined: process for the best prescription: molar ratio of Ni^{2+} and H_2PO_2^- is 0.48; compound complexing agent of lactic acid is 15 mL/L; propionic acid is 5 mL/L; accelerator NaF is 0.4 g/L; Stabilizer thiourea is 1 mg/L; buffer sodium acetate is 16.5 g/L; surfactants lauryl sodium sulfonate is 10 mg/L; pH value 5.2; plating time is 2 h; heat treatment temperature is 500 °C. On the condition, the corrosion current is 2.166×10^{-5} A and the corrosion resistance is improved.

[Key words] Electroless plating; Ni-P alloy; Corrosion resistance; Heat treatment

0 引言

化学镀镍层由于其独特的沉积特性和优良的综合性能, 在许多工业领域中得到越来越广泛的应用。化学镀镍层在许多介质中相对于钢铁及铝等基体材料为阴极, 镀层对基体的防护作用主要是由于镀层孔隙率低且镍在许多介质中具有优良的耐蚀抗力^[1]。因此, 基体材料种类、前处理工艺、镀层厚度、镀层组成、后处理工艺以及环境介质的不同都将对镀层的腐蚀行为产生影响^[2]。本试验对原有工艺进行进一步完善和优化, 得到镀层耐蚀性能最优的实验方案, 为生产实际提供参考数据。

1 试验

1.1 试验原料

试验选取的基体材料为 Q235 钢; 腐蚀介质为 3.5% NaCl 溶液; 试剂为硫酸镍、次亚磷酸钠、乳酸、丙酸、氟化钠、硫脲、十二烷基磺酸钠、乙酸钠等, 均为分析纯。

1.2 试验设备

烧杯、量筒等玻璃仪器; Autolab 电化学工作站; HH-6 数显恒温水浴锅; FA-2004N 电子分析天平; TT-98-1 电热蒸馏水设备; HBRV-187.5 型布洛维硬度仪和 JC-5 型读数显微镜; PHS-3C 型酸度计; QCC-A 型磁性测厚仪; SX2-2.5-10 型箱式电阻炉; JSM6480LV 扫描电镜。

1.3 试验方法

试验采用的工艺流程为: 粗细砂纸打磨→水洗→除油→水洗→吹干称量→活化→水洗→施镀→出槽→水洗→吹干称量→检测。

施镀时间为 2 h, 水浴温度为 75 °C, 并且施镀过程中每 15 min 用稀 NaOH 溶液调节镀液 pH 值, 使之维持在初始 pH 值。通过正交试验确定出镀层耐蚀性能最佳的工艺条件, 并研究热处理对镀层耐蚀性的影响。

2 结果与讨论

2.1 正交试验确定耐蚀性能最佳工艺条件

正交试验中不变的组分及用量见表 1, 正交因素和水平的选取见表 2。

[收稿日期] 2008-03-15

[作者简介] 亢淑梅(1980-), 女, 山西临汾人, 讲师, 硕士, 从事材料化学研究和教学工作。

表1 镀液中不变的量

Table 1 Invariable values in the solution

主盐(硫酸镍) /(g·L ⁻¹)	稳定剂(硫脲) /(mg·L ⁻¹)	缓冲剂(醋酸钠) /(g·L ⁻¹)	表面活性剂(十二烷基 磺酸钠)/(mg·L ⁻¹)
30	1.0	15	10

表2 因素和水平的选取

Table 2 Selection of Factors and levels

水平	A 摩尔比	B 络合剂(乳酸+丙酸) /(mL·L ⁻¹)	C 加速剂(氟化钠) /(g·L ⁻¹)	D pH
1	0.48	B1:15.0+5.0	0.4	4.9
2	0.40	B2:15.0+7.5	0.5	5.2
3	0.34	B3:20+5.0	0.6	5.5

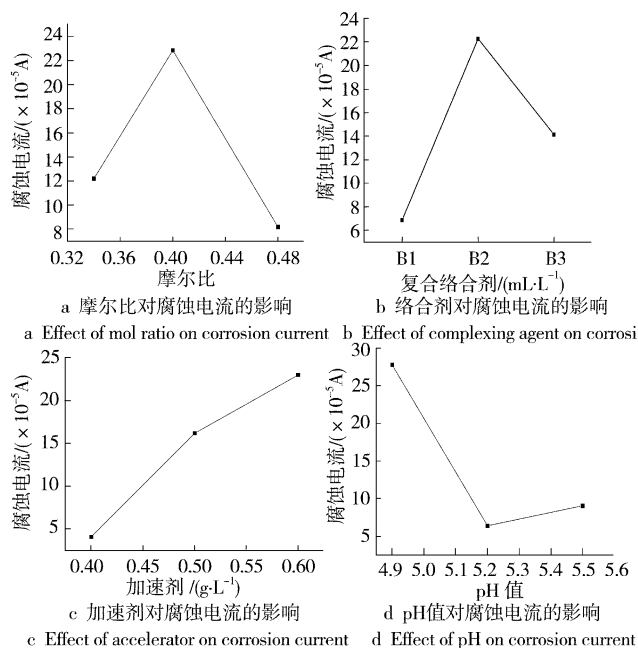


图1 极差分析图

Figure 1 Range analysis

本文主要研究化学镀镍磷合金的耐蚀性能,所以本试验采用耐蚀性能即腐蚀电流为主要评定指标。正交试验结果所得极差分析图见图1。由图1可以看出:本试验中对腐蚀电流影响的主次顺序是D→C→B→A。以腐蚀电流为衡量指标,结合极差分析结果并综合考虑其他各项性能参数,可以看出,最佳试验条件为: A₁B₁C₁D₂。正交试验表中找不到该条件,按条件 A₁B₁C₁D₂ 做一个补充试验,即在正交试验中1号样品的操作条件(A₁B₁C₁D₁)下,只将 pH 值由 4.9 改变为 5.2,其他条件不变,得到 10[#]样品,对比 1[#]样品和 10[#]样品的各项镀层性能指标,结果见表3。

表3 验证性试验结果

Table 3 Proving trial results

序号	pH	增重/ g	镀速/ (μm·h ⁻¹)	厚度/ μm	腐蚀电流/ (×10 ⁻³ A)	硬度 HV	光亮度
1 [#]	4.9	0.248 7	16.733	19	3.714	457	较亮
10 [#]	5.2	0.280 2	19.027	22	2.382	440	光亮

实验中对 10[#]样品进行能谱分析,能谱图如图2所示。结果显示在 A₁B₁C₁D₂ 的工艺条件下得到的化学镀镍磷合金镀层的

P 的质量分数为 4.62%,镀层为低磷镀层。

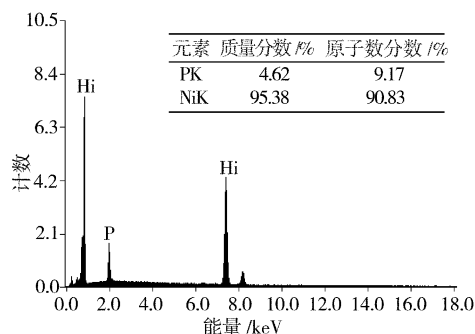
图2 10[#]样品的能谱分析

Figure 2 Energy spectrum analysis of sample 10

图3为10号样品的SEM图像。由图3可以看出,镀层表面原子致密、均匀、平整无凹凸状。图4是测定验证试验中10[#]样品的耐腐蚀性能的Tafel极化曲线。由图4数据与1号样品数据比较可知,10号样品的耐蚀性优于1号样品。

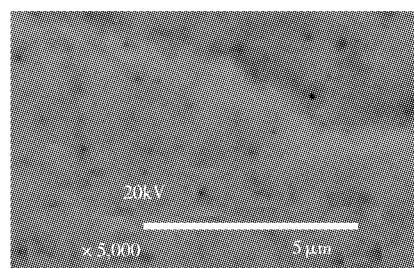
图3 10[#]样品 SEM 图像

Figure 3 SEM photograph of sample 10

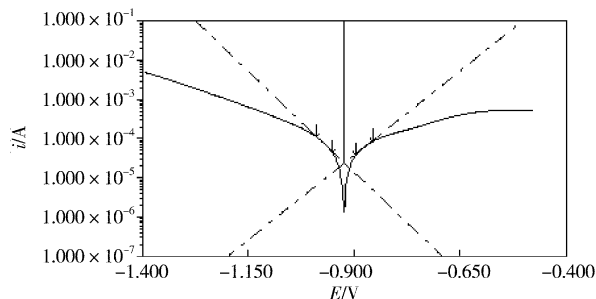
图4 10[#]样品的 Tafel 极化曲线

Figure 4 Tafel polarization curve of sample 10

结合上述试验结果并参照表3结果,可知耐蚀性最佳试验方案是 A₁B₁C₁D₂,即: Ni²⁺/H₂PO₄⁻ (摩尔比为 0.48; 复合络合剂为 15mL/L 乳酸 + 5mL/L 丙酸; 加速剂 NaF 为 0.4g/L; 镀液 pH 值为 5.2)。

2.2 镀后高温热处理对镀层耐蚀性能的影响

Ni-P 镀层,无论是微晶或非晶,也不管是何种形式的非晶,都是磷在镍中的介稳过饱和固溶体,热处理将使这种介稳态向平衡态转变。由于镀层发生组织转变,所以镀层的性能发生变化。低磷镀层将在较低温度开始晶化转变,而高磷 (>8.5%) 镀层的晶化转变温度一般在 320~340℃^[34]。

试验采用耐蚀性最佳试验方案镀出 4 个试样,对这 4 个试样进行镀后高温热处理,分别采用 200、300、400、500℃ 的高温加热 1h (分别记为 11[#]、12[#]、13[#] 和 14[#]),取出后在室温下冷却,再

进行镀层耐腐蚀性能的检测,结果如表 4、图 5 所示。同时参考 1 号试样的耐蚀性能,得到最佳的热处理温度值。

表 4 热处理温度对镀层耐蚀性能及硬度的影响

Table 4 Effect of heat treatment temperature on corrosion resistance and hardness

序号	温度/℃	腐蚀电流/($\times 10^{-5}$ A)
11 [#]	200	11.34
12 [#]	300	6.224
13 [#]	400	2.843
14 [#]	500	2.166

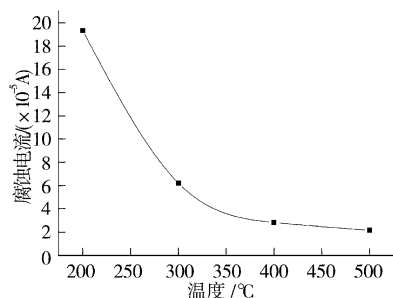


图 5 热处理温度对镀层耐蚀性能的影响

Figure 5 Effect of heat treatment temperature on corrosion resistance

由图 5 可以看出,随热处理温度值的逐渐升高,腐蚀电流值逐渐降低,即耐蚀性能逐渐增强。由于热处理使镀层的组织结构发生晶化转变,因为晶化转变是扩散过程,镍原子要排列成面心立方(FCC)晶体结构,磷原子要和镍发生反应,构成 Ni_3P 并排列成四方(BCT)晶体结构,都要通过原子扩散,而温度是控制扩散的最重要因素之一。因此,控制镀层的热处理温度,可以改变镀层的组织结构,从而达到控制镀层性质的目的^[5]。试验采取的最佳高温热处理温度是 500℃。

(上接第 13 页)

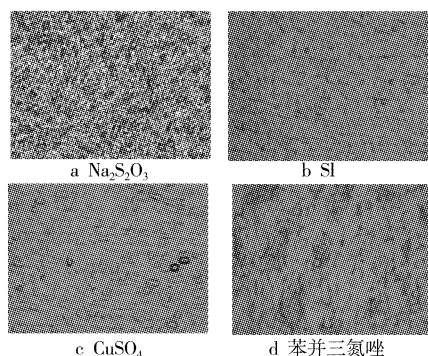


图 5 镀层金相显微镜照片

Figure 5 The picture of metallographic microscope

定效果较好,镀速适中,镍层沉积颗粒小,结构致密,镀层光亮度高,结合力强,空隙率小; CuSO_4 有使镀层细化平整的作用,但是镀层易出现小孔等缺陷,为优先腐蚀提供了条件;苯并三氮唑使镀层的颗粒更显著突出,有的颗粒堆积在一起,平整性变差,同时在镀层形成较多的疏松、孔隙等缺陷。

4 结 论

本文主要研究了无铅化学镀镍稳定剂对镀液及镀层性能的

3 结 论

通过对中温酸性化学镀镍工艺中 $\text{Ni}^{2+}:\text{H}_2\text{PO}_2^-$ 的摩尔比、添加剂、pH 值及镀后热处理温度对镀层耐腐蚀性能的研究,得出以下结论:

1) 中温酸性化学镀 Ni-P 合金工艺中,镀层耐蚀性能最好的 $\text{Ni}^{2+}:\text{H}_2\text{PO}_2^-$ 的摩尔比是 0.48。

2) 镀液 pH 值是正交试验结果中对镀层耐蚀性能影响最大的因素。

3) 镀后高温热处理会改变镀层的耐蚀性能,随热处理温度的升高,镀层的耐腐蚀性能增强。

4) 在稳定剂硫脲为 1.0mg/L,缓冲剂醋酸钠为 15g/L,表面活性剂十二烷基磺酸钠为 10mg/L,施镀温度为 $(75 \pm 1)^\circ\text{C}$,施镀时间为 2h;装载比为 $0.89\text{dm}^2/\text{L}$ 等条件固定的情况下,本试验研究得出镀层耐蚀性能最佳工艺配方是: $\text{Ni}^{2+}/\text{H}_2\text{PO}_2^-$ 的摩尔比为 0.48;复合络合剂为 15mL/L 乳酸 + 5mL/L 丙酸;加速剂 NaF 为 0.4g/L;镀液 pH 值为 5.2;热处理温度为 500℃。

[参 考 文 献]

- [1] 孙秋霞. 材料腐蚀与防护[M]. 北京:冶金工业出版社,2000. 54-55
- [2] 李宁,袁国伟,黎德育. 化学镀镍合金理论及技术[M]. 哈尔滨:哈尔滨工业大学出版社,2000. 26-48,57-61
- [3] 白永刚,王引真,宋玉强. 高温热处理对高磷 Ni-P 化学镀层耐蚀性的影响[J]. 表面技术,2003,32(2):26-30
- [4] 罗守福,顾明元,胡文彬. 镍磷化学镀层的性质与磷含量和热处理工艺的关系[J]. 上海交通大学学报,1997,31(4):98-103
- [5] 胡文彬,刘磊,许亚婷. 难镀基材的化学镀镍技术[M]. 北京:化学工业出版社,2003. 127-129

影响,根据试验研究结果得出以下结论:

- 1) 微量的稳定剂对镀液的稳定性有决定性的影响。
- 2) $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 、SI、 CuSO_4 、苯并三氮唑均能对镀液起到稳定作用。
- 3) 得到了一种新型无铅化学镀镍稳定剂 SI,它能在较大浓度范围内(5~15mg/L)起稳定作用,且镀层的性能与铅化合物作为稳定剂的性能相当。

[参 考 文 献]

- [1] 丁学宜. 高稳定化学镀镍磷合金工艺研究[J]. 表面技术,2001,29(1):6-8
- [2] 李宁. 化学镀镍液的长寿技术[J]. 电镀与精饰,2001,23(1):18-22
- [3] 胡光辉. 化学镀镍中添加剂作用和活化过程的机理研究[D]. 厦门:厦门大学,2004. 37-62
- [4] 周海晖. 化学镀镍溶液稳定剂的研究[J]. 电镀与环保,1999,19(1):22-24
- [5] 关凯书,梁安波,吕宝君,等. 稳定剂对镍磷化学镀层表面形貌及耐蚀性能的影响[J]. 机械工程材料,1999,(5):8-9