

## 镀液组成对黄铜表面中温化学镀 Ni-P 合金的影响

谭利华, 叶福东, 魏喆良

(福州大学 机械工程及自动化学院, 福州 350108)

**[摘要]** 以硫酸镍为主盐,次磷酸钠为还原剂,乳酸+冰乙酸为复合络合剂,硫酸铵为加速剂,在酸性、中温(70 ℃)条件下,采用化学镀法在黄铜表面镀覆 Ni-P 合金镀层,并研究了主盐与还原剂的配比、络合剂和加速剂的用量对化学镀的影响规律,确定了镀液的最优配方。结果表明:硫酸镍与次磷酸钠的比对沉积速率和镀层显微硬度均有较大的影响;复合络合剂中的乳酸主要起络合剂的作用,冰乙酸主要起缓冲剂的作用;添加硫酸铵可增加次磷酸根的活性,使沉积速率增大。

**[关键词]** 黄铜; 化学镀 Ni-P; 中温; 镀液

**[中图分类号]** TQ153.1

**[文献标识码]** A

**[文章编号]** 1001-3660(2012)06-0040-04

## Effects of Bath Composition on Electroless Ni-P Plating onto Brass Surface at Medium Temperature

TAN Li-hua, YE Fu-dong, WEI Zhe-liang

(College of Mechanical Engineering and Automation, Fuzhou University, Fuzhou 350108, China)

**[Abstract]** A electroless Ni-P plating was obtained on brass surface at medium temperature (70 ℃) in acidic nickel plating system by using nickel sulfate as main salt, sodium hypophosphite as reducing agent, lactic acid and glacial acetic acid as composite complexing agent and ammonium sulphate as accelerating agent. The effects of ratio of main salt and reducing agent, amount of complexing agent and accelerating agent on electroless plating were investigated. The optimal formula of bath was determined. The results show that the ratio of nickel sulfate and sodium hypophosphite significantly influence on deposition rate and hardness. In the composite complexing agent, lactic acid mainly plays the role of complexing agent, where as glacial acetic acid mainly plays the role of buffer. Hypophosphite activity is enhanced by ammonium sulfate, which increases the deposition rate.

**[Key words]** brass; electroless Ni-P plating; medium temperature; bath

黄铜具有优良的导电性、导热性、工艺性能及机械性能,广泛应用于仪器仪表、医疗设备、轻工制品、小五金及电子等领域<sup>[1]</sup>;但黄铜硬度低,耐磨性较差,易在潮湿环境中变色和锈蚀,在 O<sub>2</sub>, CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>S, SO<sub>2</sub>, NH<sub>3</sub> 等气体的水溶液中耐蚀性差,这些都严重影响了它的外观、使用寿命和使用价值<sup>[2-4]</sup>。目前黄铜件的表面处理大多采用电镀方法,该技术工艺成熟,但是对环境污染严重,能耗高。化学镀 Ni-P 合金具有较好的耐磨性、耐腐蚀性、抗剪切性和较高的机械强度,并且焊接性能和电导性能优异,经过热处理的镀层兼具磁性和屏蔽性能<sup>[5-6]</sup>,可以替代电镀合金。成熟的化学镀镍工艺基本上都是在高温(85~95 ℃)条件下进行,存在工艺控制困难、能耗高、镀液稳定性差、设备耗损较

严重及劳动条件较恶劣等缺点<sup>[7]</sup>。温度每降低 10 ℃,施镀成本可降低 5%~10%,此外,降低温度还可减少镀液的蒸发量和酸雾,改善劳动环境,并易于实现大型工件的施镀<sup>[8]</sup>。文中旨在通过对镀液组分的系统研究,获得工艺性能稳定、镀层性能良好、使用方便且可用于黄铜的中温酸性化学镀 Ni-P 合金工艺,并为工业应用提供实验依据。

### 1 实验

#### 1.1 化学镀

基材为尺寸 20 mm×10 mm×0.1 mm 的 H64 黄铜片,其处理工艺流程为:水洗→化学除油(丙酮)→水

**[收稿日期]** 2012-07-29; **[修回日期]** 2012-08-31

**[基金项目]** 福州大学科技发展基金资助项目(2011-XQ-013)

**[作者简介]** 谭利华(1987—),男,广西人,硕士生,主攻表面加工与改性。

**[通信作者]** 魏喆良(1975—),男,福建尤溪人,博士,副教授,主要研究方向为铜合金材料表面改性。

洗→酸洗→水洗→活化→水洗→化学镀→水洗→自然风干。酸洗、活化分别采用 10% 和 5% (均为体积分数) 的  $\text{H}_2\text{SO}_4$  溶液。文中均固定镀液中硫酸镍的用量为 25 g/L, 乙酸钠为 20 g/L, 稳定剂为 1 mg/L, 通过改变其它组分, 即次磷酸钠、乳酸、冰乙酸、硫酸铵的用量, 配制不同的镀液进行施镀, 以研究镀液组成对化学镀的影响。施镀工艺参数为: pH 值 5.3, 温度  $(70 \pm 1)^\circ\text{C}$ , 时间 90 min, 装载比  $0.5 \sim 1 \text{ dm}^2/\text{L}$ 。

## 1.2 表征方法

1) 沉积速率。称取黄铜片施镀前后的质量, 根据式(1)算得镀层沉积速率  $v (\mu\text{m}/\text{h})$ 。

$$v = \frac{(m_1 - m_0) \times 10^4}{\rho \times S \times t} \quad (1)$$

式中:  $m_0$  和  $m_1$  分别为黄铜片施镀前、后的质量, g;  $\rho$  为镀层密度, 取  $7.9 \text{ g}/\text{cm}^3$ ;  $S$  为黄铜片表面积,  $\text{cm}^2$ ;  $t$  为施镀时间, h。

2) 镀层结合力。根据 GB 5933—1986, 通过弯曲法确定镀层与基材是否结合良好, 即将镀件反复弯折  $180^\circ$ , 观察弯折处有无起皮现象。

3) 镀层显微硬度。采用 WVC-1000D1 型维氏硬度计进行测定, 测试条件为: 载荷 25 g, 加载时间 10 s。每个镀件表面测 3 点, 取平均值, 若出现偏差较大的点, 则进行多点测量。

4) 镀层形貌。使用 XL30ESEM-TMP 型扫描电子显微镜 (SEM) 观察镀层表面的微观形貌。

5) 镀层孔隙率。根据 GB 5935—1986, 通过贴滤纸实验法测定镀层的孔隙率。

## 2 结果与讨论

### 2.1 主盐与还原剂配比对化学镀的影响

硫酸镍为主盐, 次磷酸钠为还原剂。加入 7.5 mL/L 乳酸, 并分别按  $n(\text{Ni}^{2+})/n(\text{H}_2\text{PO}_2^-)$  为 0.30, 0.35, 0.40, 0.45 和 0.50 加入次磷酸钠配制镀液, 对预处理后的黄铜片进行施镀, 表征结果如图 1 和图 2 所示。

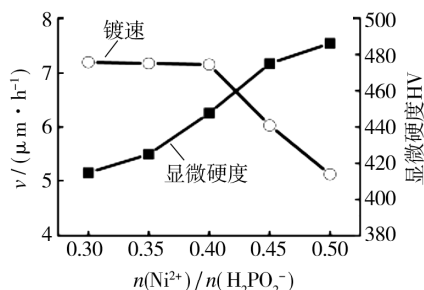
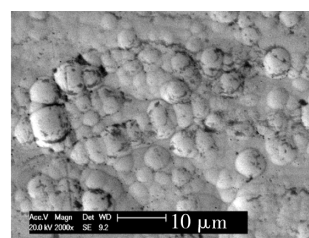
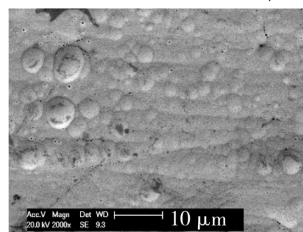


图 1  $\text{Ni}^{2+}/\text{H}_2\text{PO}_2^-$  配比对沉积速率和显微硬度的影响

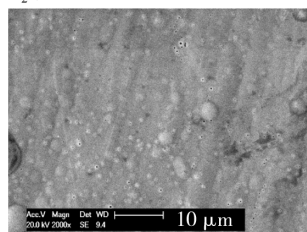
Fig. 1 The effect of ratio of  $\text{Ni}^{2+}/\text{H}_2\text{PO}_2^-$  on deposition rate and micro hardness



a  $n(\text{Ni}^{2+})/n(\text{H}_2\text{PO}_2^-) = 0.30$



b  $n(\text{Ni}^{2+})/n(\text{H}_2\text{PO}_2^-) = 0.35$



c  $n(\text{Ni}^{2+})/n(\text{H}_2\text{PO}_2^-) = 0.40$

图 2 不同  $\text{Ni}^{2+}/\text{H}_2\text{PO}_2^-$  配比下的镀层 SEM 形貌

Fig. 2 SEM morphology of platings

under different ratio of  $\text{Ni}^{2+}/\text{H}_2\text{PO}_2^-$

从图 1 可以看出, 随着  $n(\text{Ni}^{2+})/n(\text{H}_2\text{PO}_2^-)$  的增大, 沉积速率逐渐减小, 镀层显微硬度值则逐渐增大。从图 2a 可以看出, 当  $n(\text{Ni}^{2+})/n(\text{H}_2\text{PO}_2^-) = 0.30$  时, 镀层粗糙, 颗粒之间排列得非常紧密, 但颗粒粗大, 局部位置还出现剥落; 当  $n(\text{Ni}^{2+})/n(\text{H}_2\text{PO}_2^-) = 0.35$  时, 镀层较光滑、平整, 颗粒之间排列紧密, 但局部存在较大的颗粒, 如图 2b 所示; 当  $n(\text{Ni}^{2+})/n(\text{H}_2\text{PO}_2^-) = 0.40$  时, 镀层光滑、致密且平整, 颗粒细小, 如图 2c 所示。

出现上述现象的原因是: 在一定范围内, 镍离子沉积反应的速率与次磷酸的浓度成正比, 次磷酸的浓度直接影响着沉积速率<sup>[9]</sup>, 本试验中, 硫酸镍的质量浓度 (25 g/L) 保持不变, 随着  $n(\text{Ni}^{2+})/n(\text{H}_2\text{PO}_2^-)$  的增大, 次磷酸钠的浓度减小, 因此沉积反应速率也随之减小, 而沉积反应速率的降低又使得镀层颗粒变小, 致密性增加, 所以镀层的显微硬度增大。在本试验条件下,  $n(\text{Ni}^{2+})/n(\text{H}_2\text{PO}_2^-) = 0.40$  时, 可以获得光亮、致密的镀层。

### 2.2 复合络合剂对化学镀的影响

采用单一络合剂往往难以满足人们对化学镀镍的多种要求, 采用复合络合剂对镀液和镀层的各种性能进行调整, 可以达到中温化学镀 Ni-P 合金的工艺要求<sup>[10]</sup>。基于前期大量的实验结果, 采用乳酸+冰乙酸为复合络合剂。按  $n(\text{Ni}^{2+})/n(\text{H}_2\text{PO}_2^-) = 0.40$  加入次磷酸钠, 配制乳酸+冰乙酸用量分别为 5.0 mL/L+6.0 mL/L, 7.5 mL/L+13.0 mL/L 和 10.0 mL/L+6.0 mL/L 的镀液, 对预处理后的黄铜片进行施镀, 表征结果如图 3 和图 4 所示。

为作对比, 实验中还研究了采用单一乳酸作络合

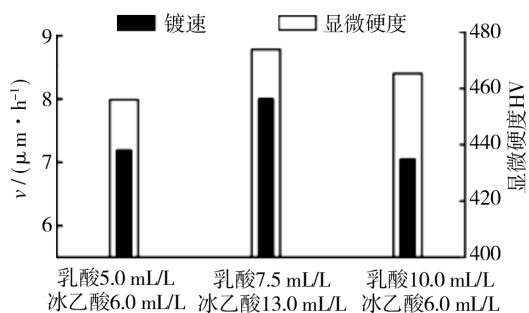
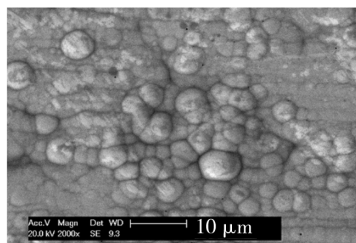
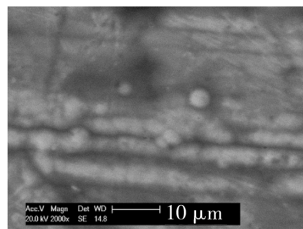


图3 络合剂用量对沉积速率和显微硬度的影响

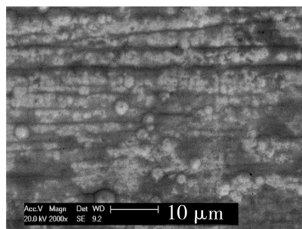
Fig.3 The effect of complexing agent content on deposition rate and micro hardness



a 5.0 mL/L乳酸+6.0 mL/L冰乙酸



b 7.5 mL/L乳酸+13.0 mL/L冰乙酸



c 10.0 mL/L乳酸+6.0 mL/L冰乙酸

图4 不同络合剂用量下镀层的SEM形貌

Fig.4 SEM morphology of platings with different complexing agent content

剂的情况,在相同工艺条件下,乳酸用量为5.0, 7.5, 10.0 mL/L 对应的镀速分别为8.67,8.95,7.09  $\mu\text{m}/\text{h}$ ,对应的显微硬度分别为440.0,488.2,408.9HV。与图3相比可以看出,采用乳酸+冰乙酸作为复合络合剂时,镀层沉积速率和显微硬度均与单一使用乳酸时相当。这也说明采用乳酸+冰乙酸作为复合络合剂时,乳酸的作用以络合为主,冰乙酸的作用以稳定镀液pH值为主。当采用5.0 mL/L 乳酸+6.0 mL/L 冰乙酸时,镀层粗糙,颗粒较大,如图4a所示;当采用7.5 mL/L 乳酸+13.0 mL/L 冰乙酸时,沉积速率最高,镀层致密,颗粒细小,如图4b所示;当采用10.0 mL/L 乳酸+6.0 mL/L 冰乙酸时,镀速中等,镀层较致密,颗粒较小,如图4c所示。在本试验条件下,以7.5 mL/L 乳酸+13.0 mL/L 冰乙酸为宜。

乳酸中含有羟基和羧基两种配位基,而冰乙酸仅有羧基一种配位基,再加上乳酸的一级稳定常数比冰乙酸的一级稳定常数大<sup>[9]</sup>,因此乳酸的络合能力比冰乙酸强,在复合络合剂中发挥主要的络合作用。采用

复合络合剂乳酸+冰乙酸,可以在镀速稳定的情况下得到性能优异的镀层。

## 2.3 加速剂用量对化学镀的影响

为提高中温化学镀镍的镀速,选择硫酸铵作为加速剂。按  $n(\text{Ni}^{2+})/n(\text{H}_2\text{PO}_2^-) = 0.40$  加入次磷酸钠,加入7.5 mL/L 乳酸和13.0 mL/L 冰乙酸,分别配制硫酸铵质量浓度为5.0,10.0,15.0,20.0,25.0 g/L的镀液,对预处理后的黄铜片进行施镀,表征结果如图5和图6所示。

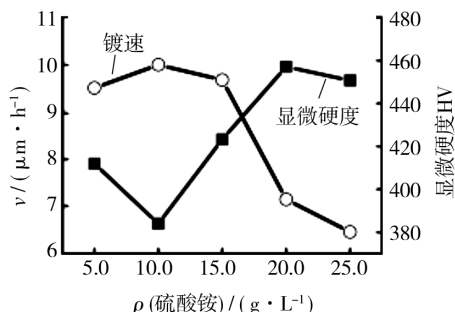
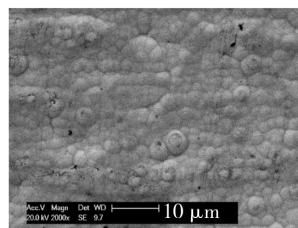
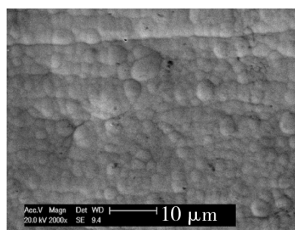


图5 加速剂用量对镀速及显微硬度的影响

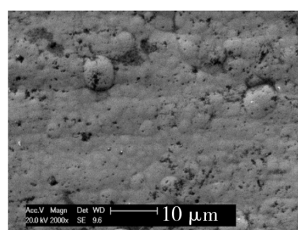
Fig.5 The effect of promoter content on deposition rate and micro hardness



a 5.0 g/L



b 10.0 g/L



c 15.0 g/L

图6 不同加速剂用量下镀层的SEM形貌

Fig.6 SEM morphology of platings with different promoter content

从图5可以看出,硫酸铵用量对镀层沉积速率和硬度均有一定的影响。随着硫酸铵用量的增加,沉积速率先增大后减小,且与2.2小节中未添加加速剂的数据相比,镀速有明显的提高。当硫酸铵质量浓度为5.0 g/L时,镀层较致密,但局部存在孔隙,如图6a所示;当硫酸铵质量浓度为10.0 g/L时,镀层平整、光亮、致密,如图6b所示;当硫酸铵质量浓度为15.0 g/L时,镀层不致密,气孔遍布,局部位置还产生剥落现象,如图6c所示。这主要由于硫酸铵的加入,促使次磷酸

钠分子中 H—P 键变弱,使氢在被催化表面更容易移动和吸附,即增加了次磷酸根的活性<sup>[9]</sup>;而当硫酸铵浓度过高时,由于析氢严重,不仅使镀层中产生了大量气孔,也降低了沉积速率。在本试验条件下,加速剂硫酸铵的质量浓度取 10.0 g/L 为宜。

## 2.4 最佳工艺方案的验证

上述分析确定的最佳工艺方案为:硫酸镍 25 g/L,  $n(\text{Ni}^{2+})/n(\text{H}_2\text{PO}_2^-) = 0.4$ , 乳酸 7.5 mL/L, 冰乙酸 13.0 mL/L, 硫酸铵 10 g/L, 稳定剂 1 mg/L, 乙酸钠 20 g/L, pH=5.3, 温度  $(70\pm1)^\circ\text{C}$ , 时间 1.5 h, 装载比  $0.5\sim1\text{ dm}^2/\text{L}$ 。

为验证该镀液配方的镀覆效果,按该配方配制镀液,得到了光亮、平整的 Ni-P 合金化学镀层。由其微观形貌(图 7)可以看出,镀层颗粒细小、均匀、致密,孔隙率低于  $1\text{ 个}/\text{cm}^2$ 。测得镀速为  $10.4\text{ }\mu\text{m}/\text{h}$ ,可见沉积速率较高,而且镀层与基体的结合良好,显微硬度可达 515HV,若将镀层在  $400^\circ\text{C}$  热处理 1 h,硬度可达 916.9HV,接近电镀硬铬( $1000\sim1100\text{ MPa}$ )<sup>[11]</sup>。

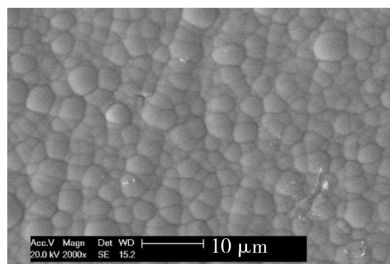


图 7 黄铜表面中温化学镀 Ni-P 合金镀层 SEM 形貌

Fig. 7 SEM morphology of electroless Ni-P plating onto brass surface at medium temperature

## 3 结论

1) 主盐硫酸镍与还原剂次磷酸钠的配比对镀层沉积速率和显微硬度均有较大的影响。在本试验条件下,以  $n(\text{Ni}^{2+})/n(\text{H}_2\text{PO}_2^-) = 0.4$  为宜。

2) 采用乳酸和冰乙酸作为复合络合剂时,乳酸的作用以络合为主,起络合剂的作用;冰乙酸的作用以稳定镀液 pH 值为主,起缓冲剂的作用。

3) 加入加速剂硫酸铵,可促使次磷酸钠分子中 H—P 键变弱,从而增加次磷酸根的活性,使 Ni-P 合金镀层沉积速率增大。

4) 在中温  $(70\pm1)^\circ\text{C}$  条件下,当硫酸镍质量浓度为 25 g/L,  $n(\text{Ni}^{2+})/n(\text{H}_2\text{PO}_2^-) = 0.40$ , 复合络合剂中乳酸和冰乙酸的用量分别为 7.5 mL/L 和 13.0 mL/L, 镀液 pH 值为 5.3, 加速剂硫酸铵质量浓度为 10 g/L 时,可以在黄铜表面获得光亮、致密,且与基材结合良好的 Ni-P 合金镀层。

## [参 考 文 献]

- [1] 郑仕远,卿立述,胡春平. 黄铜制品钝化处理新工艺[J]. 电镀与涂饰,2000(2):24—26.
- [2] 尚红霞,胡社军,吴启白. 黄铜表面防锈蚀新工艺[J]. 新技术新工艺,2000(7):39—40.
- [3] AL-KHARAFI F M, BADAWY W A. Electrochemical Impedance Spectroscopic Investigations of the Corrosion Behavior of Brass Alloys in Aqueous Solutions[J]. Materials Science Forum, 1998, 289/290/291/292:471—482.
- [4] 王振尧,汪川,张春基. 白铜和黄铜在  $\text{SO}_2$  气氛中的腐蚀对比[J]. 装备环境工程,2006,3(5):16—20.
- [5] BASKARAN I, SANKARA NARAYANAN T S N. Effect at Accelerators and Stabilizers on the Formation and Characteristics of Electroless Ni-P Deposits[J]. Materials Chemistry and Physics, 2006, 99:117.
- [6] 王芳,俞宏英,孙冬柏. 高耐磨化学复合镀层的研究[J]. 装备环境工程,2007,4(3):88—90.
- [7] 黄鑫,贺子凯,蔡晓兰. 中温酸性光亮化学镀镍[J]. 表面技术,2003,32(5):46—48.
- [8] 胡信国. 化学镀镍新技术及其在工业中的应用[J]. 电镀与精饰,1998,20(2):30—32.
- [9] 李宁. 化学镀实用技术[M]. 北京:化学工业出版社,2002.
- [10] 方景礼. 电镀配合物理论与应用[M]. 北京:化学工业出版社,2007.
- [11] 朱厚丰,黄文全,杨超. 钨铜合金表面化学镀 Ni-P 镀层性能研究[J]. 腐蚀科学与防护技术,2009,21(3):347—349.

(上接第 39 页)

- [6] KOVTUNOV A I, SIDORO V P, CHERMASHENTSEVA T V, et al. Special Features of Refining Processes in Welding Aluminized Steel with an Oxidizing Gas[J]. Welding International, 2011, 25(6):450—453.
- [7] 周灿旭,刘越洲,糜亮,等. 碳钢热浸渗铝性能研究[J]. 表面技术,2009,38(4):18—19,56.
- [8] 刘洪福,牛宗伟,赵东山. 热浸镀铝技术研究进展与展望

[J]. 全面腐蚀控制,2011,25(11):11—14.

- [9] 张伟,郭勤军,文九巴. 稀土在热浸镀铝中的行为和分布研究[J]. 稀土,2009,30(5):50—55.
- [10] CHENG Wei-jen, WANG Chaur-jeng. Microstructural Evolution of Intermetallic Layer in Hot-dipped Aluminide Mild Steel with Silicon Addition[J]. Surface & Coatings Technology, 2011, 205(19):4726—4731.