

氧化锆陶瓷中温化学镀镍三元络合剂的研究

刘鹏¹, 杨伏良^{1,2}

(1. 中南大学 材料科学与工程学院, 长沙 410083;

2. 中南大学 有色金属材料科学与工程教育部重点实验室, 长沙 410083)

摘要: 目的 优化中温化学镀镍三元络合剂体系, 得到性能优良的化学镀镍层。方法 选取乳酸、冰乙酸及柠檬酸作为络合剂组分, 以镀速和含磷量为考察指标, 通过设计 $L_9(3^4)$ 正交实验, 研究次亚磷酸钠、乳酸、冰乙酸及柠檬酸的浓度对化学镀镀速以及镀层磷含量的影响。结果 综合考虑镀速和磷含量, 得到的最佳三元络合剂体系为 20 mL/L 乳酸+15 mL/L 冰乙酸+10 g/L 柠檬酸, 该条件下镀速为 6.4 mg/h, 镀层磷质量分数为 8.8%。结论 采用优化的络合剂体系, 可以获得致密均匀、结合力良好的化学镀镍层。

关键词: 化学镀; 镀镍; 三元络合剂; 镀速; 磷含量

中图分类号: TQ153.1

文献标识码: A

文章编号: 1001-3660(2014)05-0066-05

Study on Ternary Complexing Agent for Medium-temperature Electroless Nickel Plating on Zirconia Ceramics

LIU Peng¹, YANG Fu-liang^{1,2}

(1. School of Materials Science and Engineering, Central South University, Changsha 410083, China; 2. Key Laboratory of Materials Science and Engineering of Ministry of Education of Nonferrous Metal, Central South University, Changsha 410083, China)

ABSTRACT: **Objective** In order to obtain Ni-P coating with excellent performance, the ternary complexing agent for medium temperature was optimized. **Methods** By selecting lactic acid, glacial acetic acid and citric acid as complexing agents, using plating speed and phosphorus content as evaluation indicators, the effect of sodium phosphate, lactic acid, glacial acetic acid and citric acid concentration on the plating speed and phosphorus content was studied through designing $L_9(3^4)$ orthogonal experiments. **Results** Considering the plating rate and phosphorus content, the optimal ternary complexing agent system was determined as follows: lactic acid 20 mL/L, glacial acetic acid 15 mL/L and citric acid 10 g/L. The plating speed was 6.4 milligram per hour and phosphorus content was 8.8wt% in this optimal system. **Conclusion** The results showed that even and compact Ni-P coating with good adhesion could be obtained in the optimized complexing agent system.

KEY WORDS: complexing agent; Ni plating; ternary complexing agent; electroless plating speed; phosphorus content

氧化锆陶瓷作为一种耐高温、耐腐蚀的无机非金属材料, 应用越来越广泛。为了进一步扩大其应用范

收稿日期: 2014-05-08; 修订日期: 2014-06-13

Received: 2014-05-08; Revised: 2014-06-13

基金项目: 国家高技术研究发展计划(863 计划, 2011AA030101); 湖南省自然科学基金项目(12JJ3038)

Fund: Supported by the National High Technology Research and Development Program (863 Program, 2011AA030101), and the Hunan Province Natural Fund Project(12JJ3038)

作者简介: 刘鹏(1990—), 男, 湖南衡阳人, 硕士生, 主要研究化学镀镍。

Biography: LIU Peng (1990—), Male, from Hengyang, Hunan, Master student, Research focus: chemical nickel plating.

围,进行表面处理和表面金属化是一种有效的办法。化学镀镍磷技术是一种有效的表面金属化手段,具有镀层均匀、操作方便等优点^[1-8]。在化学镀镍过程中,除了主盐和还原剂以外,最主要的就是络合剂。主盐溶于水后有水解倾向,会析出沉淀,导致镀液失效,络合剂的加入可明显提高其抗水解能力。此外在镀液使用后期,溶液中亚磷酸根浓度增大,容易析出白色的 $\text{NiHPO}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 沉淀,也将导致镀液失效,加入络合剂后,溶液中游离的镍离子浓度大幅下降,可减缓后期 $\text{NiHPO}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 沉淀产生^[9-13]。因此选用合适的络合剂对化学镀尤为重要。

络合剂的络合能力在很大程度上影响化学镀镀速。一般说来,络合能力强,络合剂结合镍离子的能力增强,导致还原剂还原镍离子的难度增加,镀速降低,镀层性能相对较好;络合能力弱,由于游离的镍离子增多,镀速增大,镀层性能下降。因此,要得到综合性能较好的镀层,复合络合剂就成为了最佳选择。朱焱等人研究了复合络合剂^[14],刘建成等人研究了乳酸在柠檬酸体系中的作用^[15]。目前来看,研究主要集中在二元络合剂体系以及稳定剂的优化设计方面^[16-18],对于三元络合剂的研究比较少见。笔者通过对中温化学镀镍络合剂的研究,优选出了最佳三元络合剂体系,获得了致密均匀、结合力良好的化学镀镍层。

1 实验

1.1 施镀

基体材料为尺寸 10 mm×10 mm×0.3 mm 的氧化锆陶瓷,施镀流程为:化学除油→温水冲洗→清水冲洗→粗化→敏化→活化→还原→化学镀。

为了单独研究络合剂对化学镀液的影响,文中的化学镀镍基础溶液除主盐(硫酸镍)、还原剂(次亚磷酸钠)以及络合剂以外,不添加任何成分。根据文献和前期实验工作,固定镍磷摩尔比为 0.4, pH 值为 4.8~5.1,溶液温度 70~72 ℃,装载量 1.0 dm²/L,施镀时间 1 h。

1.2 络合剂配方优化

通过查阅文献,对络合剂进行初步选择,在对各种络合剂的作用规律进行分类和探讨的基础上,优选出三种络合剂——乳酸作为主络合剂,柠檬酸和冰乙酸作为辅助络合剂。先在化学镀液中单独添加主络合剂,优化其最适宜的浓度范围;再添加辅助络合剂

柠檬酸,优化柠檬酸的适宜浓度范围。在此基础上,通过 $L_9(3^4)$ 正交实验,以还原剂和三元络合剂的浓度为影响因素,以镀速和含磷量为考察指标,找出兼顾两个指标的最优组合方案。

1.3 测试及表征

1) 镀速。用 TG328A 光学读数分析天平准确称取基体材料化学施前后的质量,则镀速 $v = (m_1 - m_2 + m) / t$ (m_1 为镀后的质量, m_2 为镀前的质量, m 为中间处理的质量损失, t 为化学镀时间)。

2) 镀层含磷量。用浓硝酸溶解镀镍层,在氨性条件下 (pH = 10),以紫脲酸铵作为指示剂,用 EDTA 二钠盐作为标准溶液滴定镍,根据合金中的镍含量算出磷的含量^[19]。

3) 形貌、组成及结合力。用 Quanta-200 环境扫描电镜进行形貌分析,用 D/Max 2500 X 射线衍射仪分析镀层结构。按照 GB/T 13913—92 进行热震实验^[20],以判断结合力好坏。

2 结果与讨论

2.1 络合剂(乳酸)浓度对化学镀的影响

选择次亚磷酸钠为 30 g/L,以乳酸为单一络合剂,分析乳酸浓度对镀速及镀层含磷量(以镀层中磷的质量分数计)的影响,实验结果如图 1 所示。由图 1 可知,乳酸浓度对镀速有较大的影响。随着乳酸浓度的增加,镀速增大,当乳酸体积浓度达到 25 mL/L 时,镀速达到 3 mg/h,之后镀速随着乳酸浓度的增加而减小。这是由于乳酸的浓度增加到一定程度时,络合剂浓度过高导致游离镍离子大量减少,至使镀速下降。镀层含磷量随着乳酸浓度的增加而增加,在 15 ~

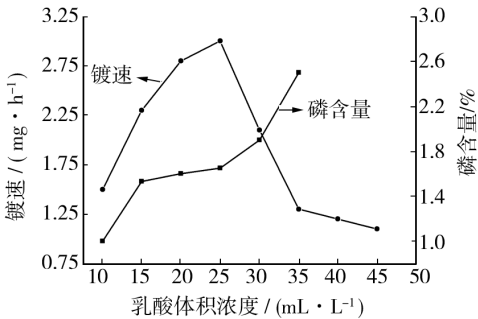


图 1 乳酸浓度对镀速及镀层含磷量的影响

Fig. 1 The influence of lactic acid content on the plating rate and coating phosphorus content

25 mL/L 有一个基本稳定值。综合考虑乳酸对镀速及镀层含磷量的影响,确定主络合剂适宜的体积浓度范围为 15 ~ 25 mL/L。

2.2 二元络合剂(乳酸+柠檬酸)浓度对化学镀的影响

在 2.1 小节分析结果的基础上,添加辅助络合剂柠檬酸,分析柠檬酸对镀速的影响,实验结果见图 2。由图 2 可知,当二元络合剂中柠檬酸浓度一定时,镀速随着乳酸浓度的增加而增大,乳酸体积浓度增加到 15 mL/L 时,镀速基本稳定,不再随着乳酸浓度的增加而增大;当二元络合剂中乳酸浓度一定时,镀速随着柠檬酸浓度的增加先增大,当柠檬酸质量浓度超过 10 g/L 时,镀速开始有所下降。考虑对镀速的影响,确定乳酸适宜的体积浓度范围为 15 ~ 25 mL/L,柠檬酸适宜的质量浓度范围为 6 ~ 10 g/L。对比图 1 和图 2 可知,图 2 中镀速的变化趋势比图 1 要平缓得多,可以推测,柠檬酸的加入使得络合体系更为稳定。

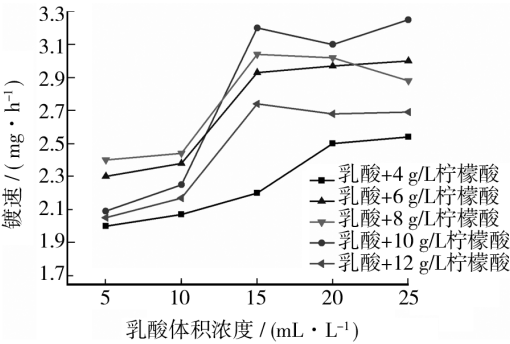


图 2 乳酸+柠檬酸浓度对镀速的影响

Fig. 2 The influence of the lactic acid and citric acid contents on the plating speed

2.3 三元络合剂的优化

2.3.1 正交实验及结果分析

结合文献和 2.1, 2.2 小节的分析结果,以次亚磷酸钠、乳酸、冰乙酸和柠檬酸的浓度为影响因素,设计四因素三水平正交实验,各因素水平见表 1,正交实验方案及结果见表 2。

表 1 因素水平

Tab. 1 Factors and levels

水平	次亚磷酸钠/ (g·L ⁻¹)	乳酸/ (mL·L ⁻¹)	冰乙酸/ (mL·L ⁻¹)	柠檬酸/ (g·L ⁻¹)
1	25	15	15	6
2	30	20	20	8
3	35	25	25	10

表 2 正交实验方案及结果

Tab. 2 Orthogonal test design and the results

编号	水平				镀速/ (mg·h ⁻¹)	磷含 量/%
	次亚磷酸钠	乳酸	冰乙酸	柠檬酸		
1	1	1	1	1	4.8	2.3
2	1	2	2	2	5.3	1.0
3	1	3	3	3	5.1	3.0
4	2	1	2	3	3.5	3.6
5	2	2	3	1	5.2	0.4
6	2	3	1	2	5.5	0.9
7	3	1	3	2	6.3	0.1
8	3	2	1	3	6.4	8.8
9	3	3	2	1	5.9	6.3

正交实验所得数据比较复杂,很难直观地看出各因素对镀速及含磷量的影响趋势,因此对数据进行极差分析,结果见表 3。

表 3 极差分析结果

Tab. 3 Results of range analysis

考察指标	极差 分析项	次亚 磷酸钠	乳酸	冰乙酸	柠檬酸
镀速/ (mg·h ⁻¹)	k ₁	5.1	4.9	5.6	5.3
	k ₂	4.7	5.6	4.9	5.7
	k ₃	6.2	5.5	5.5	5.0
	R	1.5	0.8	0.7	0.7
磷含量/ %	k ₁	2.1	2.0	4.0	3.0
	k ₂	1.6	3.4	3.6	0.7
	k ₃	5.1	3.4	1.2	5.1
	R	3.4	1.4	2.8	4.5

注:k 为各因素对应水平的均值,R 为极差。

从对镀速的极差分析来看,次亚磷酸钠 k₃ 最大,表明其质量浓度为 35 g/L 时的镀速最高;乳酸 k₂ 最大,且 k₂ 和 k₃ 相差极小,表明其体积浓度取 20 ~ 25 mL/L 时的镀速最高;冰乙酸 k₁ 最大,且 k₁ 和 k₃ 相差极小,表明其体积浓度为 15 或 25 mL/L 时的镀速最高;柠檬酸 k₂ 最大,表明其质量浓度为 8 g/L 时的镀速最高。此外,R(次亚磷酸钠)>R(乳酸)>R(柠檬酸)>R(冰乙酸),并且柠檬酸和冰乙酸的 R 值相差不大,说明次亚磷酸钠对化学镀镍镀速的影响最大,其次为乳酸,冰乙酸和柠檬酸的影响最小。

从对磷含量的极差分析来看,次亚磷酸钠 k₃ 最大,表明其质量浓度为 35 g/L 时的磷含量最高;乳酸

k_2 和 k_3 最大且相等,表明其体积浓度为 20 或 25 mL/L 时的磷含量最高;冰乙酸 k_1 最大,表明其体积浓度为 15 mL/L 时的磷含量最高;柠檬酸 k_3 最大,表明其质量浓度为 10 g/L 时的磷含量最高。此外根据 R 值可知,4 个因素对磷含量的影响由大到小依次为:柠檬酸>次亚磷酸钠>冰乙酸>乳酸。

综合考虑各因素对沉积速度及磷含量的影响,选择次亚磷酸钠为 35 g/L,最优三元络合剂体系为 20 mL/L 乳酸+15 mL/L 冰乙酸+10 g/L 柠檬酸。

2.3.2 最优配方的镍磷镀层性能分析

采用优化的配方施镀,观察发现所得镀镍层表面呈银白色,具有金属光泽。用 Quanta-200 环境扫描电镜观察镍磷镀层的表面,如图 3 所示,可以明显看到表面组织呈现胞状,胞状物排列紧密且有一定的方向性。化学镀镍层的生长是先在基体的位错、缺陷以及划痕处成核,再逐渐外延长大,直到相互聚集成一片胞状致密的镀层。从 SEM 图来看,这种特征很明显,并且胞状组织的排列方向与基体的表面处理加工方向一致。

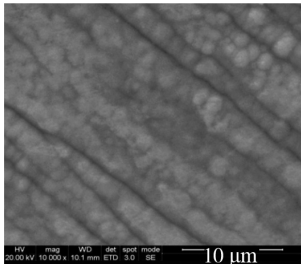


图 3 镀层表面微观形貌

Fig. 3 Microscopic morphology of coating surface

镍磷镀层的 X 射线衍射图见图 4,可以看到,在 $2\theta=45^\circ$ 处出现了较宽的衍射峰,表明镀镍磷层具有非晶态特征。一般认为,磷含量超过 8%,镀层就会出现非晶态结构^[21—22]。

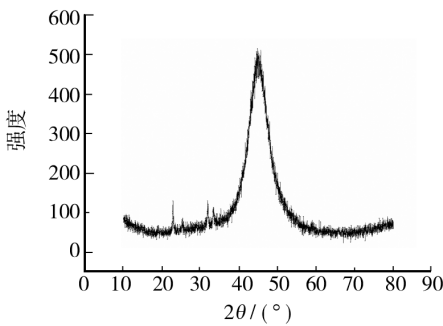


图 4 镀层 X 射线衍射图

Fig. 4 XRD pattern of coating

在热震实验中,镀层经过约 30 次循环后,未出现明显裂纹或者剥落现象,这表明镀层与基体间具有高的结合强度。

3 结论

1) 化学镀镍用乳酸作单一络合剂时,乳酸对镀速和磷含量都有很大的影响。当乳酸的体积浓度在 15 ~ 25 mL/L 时,镀速和磷含量在一个比较理想的范围,镀速在 2.3 ~ 3.0 mg/h,磷含量在 3.3% ~ 3.6%。

2) 通过对二元络合剂(乳酸+柠檬酸)的研究表明,二元体系中乳酸适宜的体积浓度范围为 15 ~ 25 mL/L,柠檬酸适宜的质量浓度范围为 6 ~ 10 g/L。柠檬酸的加入使得络合体系更为稳定。

3) 对于镀速,影响最大的是次亚磷酸钠浓度,其次是乳酸浓度,最小的是柠檬酸和冰乙酸的浓度;对于磷含量,各成分的影响程度依次为:柠檬酸>次亚磷酸钠>冰乙酸>乳酸。最佳的络合剂体系为 20 mL/L 乳酸+15 mL/L 冰乙酸+10 g/L 柠檬酸。该条件下,镀速为 6.4 mg/h,磷含量为 8.8%,获得的化学镀镍层致密均匀且结合力良好。

参考文献

[1] 霍宏伟,李明升,尹红生,等. AZ91D 镁合金化学镀镍前处理工艺及腐蚀行为研究[J]. 表面技术,2006,35(5): 40—42,59.
HUO Hong-wei, LI Ming-sheng, YIN Hong-sheng, et al. Investigation of Pretreatment Process and Corrosion Behavior of Electroless Nickel Plating on AZ91D Magnesium Alloy [J]. Surface Technology, 2006, 35(5): 40—42, 59.
[2] 谭利华,叶福东,魏喆良. 配位剂对黄铜中温化学镀 Ni-P 合金镀层的影响[J]. 表面技术,2013,42(2): 26—30.
TAN Li-hua, YE Fu-dong, WEI Zhe-liang. Effects of Complexing Agent on Electroless Ni-P Plating onto Brass Surface at Medium Temperature [J]. Surface Technology, 2013, 42(2): 26—30.
[3] 刘宏,卞建胜,李莎,等. 化学镀镍磷基合金镀层耐磨性的研究进展[J]. 表面技术,2012,41(4): 91—94,98.
LIU Hong, BIAN Jian-sheng, LI Sha, et al. Current Statues of the Wear Resistance of Elecetroless Ni-P Based Alloy Plating [J]. Surface Technology, 2012, 41(4): 91—94, 98.
[4] 姜晓霞,沈伟. 化学镀理论及实践[M]. 北京:国防工业出版社,2000.
JIANG Xiao-xia, SHEN Wei. The Theory and Practice of the

- Chemical Plating [M]. Beijing: National Defence Industry Press, 2000.
- [5] 李宁. 化学镀实用技术 [M]. 北京: 化学工业出版社, 2004.
- LI Ning. Chemical Plating of Practical Technology [M]. Beijing: Chemical Industry Press, 2004.
- [6] MALLORY G O, HAJDU J B. Electroless Plating: Fundamentals and Applications. American Electroplaters and Surface Finishers Society [M]. USA: American Electroless and Surface Finishers Society, 1990.
- [7] 张敬尧, 杨秋菊. 镀液中稀土掺杂对镍基化学镀的影响 [J]. 表面技术, 2012, 41(6): 44—46, 50.
- ZHANG Jing-yao, YANG Qiu-ju. Effects of RE-doped in the Bath on Nickel-base Electroless Deposit [J]. Surface Technology, 2012, 41(6): 44—46, 50.
- [8] 陈月华, 刘永永, 江德凤, 等. 化学镀镍施镀过程稳定性分析 [J]. 表面技术, 2013, 42(2): 74—76.
- CHEN Yue-hua, LIU Yong-yong, JIANG De-feng, et al. Evaluation on Plating Stability in Electroless Nickel Deposition [J]. Surface Technology, 2013, 42(2): 74—76.
- [9] JEONG D, ERB U, AUST K, et al. The Relationship between Hardness and Abrasive Wear Resistance of Electrodeposited Nanocrystalline Ni-P Coatings [J]. Scripta Materialia, 2003, 48(4): 1067—1072.
- [10] KEONG K, SHA W. Crystallization and Phase Transformation Behavior of Electroless Nickel Phosphorous Deposits and Their Engineering Properties [J]. Surface Engineering, 2002, 18(1): 329—334.
- [11] HU C, BAI A. Influences of the Phosphorous Content on Physicochemical Properties of Nickel Phosphorous Deposits [J]. Materials Chemistry and Physics, 2003, 80(2): 215—218.
- [12] LIU Y Y, YU J, HUANG H, et al. Synthesis and Tribological Behavior Electroless Ni-P-WC Nano-composite Coatings [J]. Surface and Coatings Technology, 2007, 201(16/17): 7246—7251.
- [13] 邵红红, 刘贵维, 张晨曦. 络合剂对 AZ31D 镁合金化学镀 Ni-P 合金的影响 [J]. 腐蚀科学与防护技术, 2010(2): 139—141.
- SHAO Hong-hong, LIU Gui-wei, ZHANG Chen-xi. Effect of Complexing Agent on Electroless Plated Ni-P Alloys on AZ31D Magnesium Alloy [J]. Corrosion Science and Protection Technology, 2010(2): 139—141.
- [14] 朱焱, 江茜, 张印, 等. 化学镀镍磷合金复合配位剂的研究 [J]. 电镀与涂饰, 2013, 32(3): 25—29.
- ZHU Yan, JIANG Qian, ZHANG Yin, et al. Study on Composite Complexants Used for Electroless Nickel-Phosphorus Alloy Plating [J]. Electroplating & Finishing, 2013, 32(3): 25—29.
- [15] 刘建成, 刘定富. 乳酸对柠檬酸化学镀镍-磷合金的影响 [J]. 电镀与精饰, 2013, 35(2): 34—37.
- LIU Jian-cheng, LIU Ding-fu. Effects of Lactic Acid on Electroless Nickel-phosphorus Plating from Citrate Bath [J]. Plating & Finishing, 2013, 35(2): 34—37.
- [16] 王玉棉, 孙建国, 赵忠兴, 等. 不同络合剂对化学镀法制备镍包铜复合粉末的影响 [J]. 兰州理工大学学报, 2013, 39(4): 16—19.
- WANG Yu-mian, SUN Jian-guo, ZHAO Zhong-xing, et al. Effect of Different Complexing Agents on Nickel-coated Copper Compound [J]. Journal of Lanzhou University of Technology, 2013, 39(4): 16—19.
- [17] 王锦, 李东红, 仓向辉, 等. 络合剂对铝基化学镀 Ni-Cu-P 合金性能的影响 [J]. 轻金属, 2011(8): 68—71.
- WANG Jin, LI Dong-hong, CANG Xiang-hui, et al. The Effect of Complexing Agents on the Electroless Ni-Cu-P Ternary Alloys Plating on Aluminum [J]. Light Metals, 2011(8): 68—71.
- [18] 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.
- ZOU Jian-ping, HE Zi-kai, HUANG Xin, et al. Study on Complexants of Acidic Electroless Nickel Plating at Middle Temperature [J]. Electroplating & Finishing, 2004, 23(5): 19—21.
- [19] 刘定富, 崔东, 魏世洋. 化学镀镍-磷合金镀层中磷的测定 [J]. 电镀与精饰, 2012, 34(1): 39—41.
- LIU Ding-fu, CUI Dong, WEI Shi-yang. Determination of Phosphorus Content in Electroless Ni-P Alloy Coating [J]. Plating & Finishing, 2012, 34(1): 39—41.
- [20] GB/T 13913—92, 自催化镍-磷镀层技术要求和试验方法 [S].
- GB/T 13913—92, Autocatalytic Nickel Phosphorus Plating Technical Requirements and Test Methods [S].
- [21] ZHANG Yong-zhong, ZHANG Kui, FAN Jian-zhong, et al. Hardness and Wear Resistance of Electroless Nickel Deposits [J]. Transactions of Nonferrous Metals Society of China, 1998, 8(4): 642—647.
- [22] MARTYAK N M. Characterization of Thin Electroless Nickel Coatings [J]. Chem Mater, 1994, 6: 1667—1674.