

超声波辅助化学镀 Ni-P 工艺研究

魏超¹, 任婷²

(1.中国矿业大学 徐海学院, 江苏 徐州 221008;
2.中国矿业大学 材料科学与工程学院, 江苏 徐州 221008)

摘要: **目的** 提高化学镀的效率, 改善镀层的性能。 **方法** 采用普通化学镀液配方, 选择超声波功率为 90~150 W, 频率为 20、40 kHz, 研究了不同超声波条件对化学镀 Ni-P 合金镀层的影响。通过沉积速率、孔隙率、显微硬度、XRD、SEM 及 EDS 等表征方法分析超声波的功率、频率对镀层各项性能的影响。 **结果** 超声波辅助化学镀的镀层表面质量得到改善, 孔隙率明显降低, 沉积速率明显提高。沉积速率随功率和频率的增大而升高, 其中超声波频率 40 kHz、功率 150 W 的条件下镀速最高, 为 15 $\mu\text{m}/\text{h}$, 与水浴条件下的 8.2 $\mu\text{m}/\text{h}$ 相比提高了 83%。镀层的硬度随超声波功率、频率的增大而提高, 最高达到 585 HV, 比水浴条件下的 468HV 提高了 25%。此外, 超声波会改变镀层的 P 含量, 提高镀层的结晶性。 **结论** 超声波辅助可以提高化学镀的镀速, 改善镀层的性能。在超声波频率为 40 kHz、功率为 150 W 的条件下, 镀层综合质量达到最佳, 其抗腐蚀性能提高, 最具实用性。

关键词: 超声波; 化学镀; 功率; 频率; 非晶化; 镍磷合金

中图分类号: TQ153.2 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3660(2017)03-0091-05

DOI: 10.16490/j.cnki.issn.1001-3660.2017.03.013

Technology of Ultrasonic-assisted Ni-P Electroless Plating

WEI Chao¹, REN Ting²

(1.Xuhai College, China University of Mining & Technology, Xuzhou 221008, China;
2.School of Materials Science and Engineering, China University of Mining and Technology, Xuzhou 221008, China)

ABSTRACT: The work aims to improve efficiency of electroless plating and coating performance. The effects of different ultrasonic conditions on electroless plating of Ni-P alloy coating were studied provided with ultrasonic power of 90~150 W and frequency of 20 kHz and 40 kHz by using common chemical plating bath formula. The influence of ultrasonic power and frequency on properties of the plating was analyzed by virtue of such characterization methods as deposition rate, porosity, HV, XRD, Scanning Electron Microscope and EDS. Quality of the ultrasonic-assisted electroless plating surface improved, the porosity decreased significantly and the deposition rate increased greatly. The deposition rate increased as the power and frequency increased. The deposition rate was 15 $\mu\text{m}/\text{h}$, the highest provided with the ultrasonic frequency of 40 kHz and power of 150 W, and 83% higher than that of water bath (8.2 $\mu\text{m}/\text{h}$). The hardness of the plating increased and could be up to 585HV as the ultrasonic power and frequency increased, 25% higher than that of water bath (468HV). In addition, ultrasonic could change P content of the plating and improve the crystallinity. The ultrasonic assisting can enhance electroless plating rate and improve the coating performance. Provided with the ultrasonic frequency of 40 kHz and power of 150 W, overall quality of the plating is the

收稿日期: 2016-09-25; 修订日期: 2016-10-24

Received: 2016-09-25; Revised: 2016-10-24

作者简介: 魏超 (1984—), 男, 博士研究生, 讲师, 主要研究方向为化学镀及光催化。

Biography: WEI Chao(1984—), Male, Ph. D., Lecturer, Research focus: electroless plating and photocatalysis.

best, corrosion resistance is better and this process is most practical.

KEY WORDS: ultrasonic; electroless plating; power; frequency; non-crystallization; nickel phosphorus alloy

近年来,化学镀技术在表面处理领域中所占的地位不断上升,广泛应用于石油、化工、汽车、电子、食品等领域,其中常用的是化学镀 Ni-P 合金。Ni-P 合金镀层具有优良的耐蚀性能、较高的耐磨性能以及某些特殊功能,在工业生产中已获得较广泛应用^[1-6]。化学镀通常分为酸性和碱性两种镀液:酸性镀液一般镀层质量较高,但施镀温度较高,一般为 85~95 ℃;碱性镀液一般施镀温度低,但其稳定性较差,镀层质量一般。因此,研究者致力于改善施镀条件,提高镀层质量。

随着超声波在表面处理技术中的成功应用,作为一种特殊的能量输入形式,超声波辅助是提高化学镀镀层性能的重要研究方向之一。超声波辅助可以使化学镀施镀温度更低,沉积速度更快,获取性能更加优良的镀层^[7]。我国的超声波辅助化学镀 Ni-P 技术处于起步阶段,还需要进一步研究超声波辅助化学镀工艺的优化,使化学镀的工艺温度更低,沉积速度更快,其中超声波不同的频率、功率对镀层性能的影响研究较少^[8-11]。基于此,本文研究不同超声波条件(频率、功率)对化学镀 Ni-P 合金沉积速率和镀层性能的影响。

1 实验

1.1 化学镀 Ni-P

施镀基体材料为 Q235 钢,试样尺寸为 50 mm×30 mm×3 mm。实验流程为:试样前处理→施镀→镀后处理→镀层性能分析。根据文献报道和前期实验探索,确定镀液组成为:30 g/L NiSO₄, 30 g/L NaH₂PO₂, 30 g/L 柠檬酸钠, 6 g/L 柠檬酸铵, 3.6 g/L 硼酸, 8 g/L 硼砂, 0.8 mg/L 醋酸铅。化学镀条件为:镀液 pH 为 9,施镀温度为 60 ℃,施镀时间为 60 min^[12,13]。

进行水浴条件与超声波辅助的对比,同时进行不同超声波条件下的对比。超声波清洗器功能可选超声波频率为 20、40 kHz,功率为 90~150 W。为保证试验的合理与准确,选定频率为 20、40 kHz 两水平,功率为 90、120、150 W 三个水平,制定实验方案如表 1。

表 1 试验方案
Tab.1 Experiment scheme

方案序号	1	2	3	4	5	6	7
频率/kHz	40	40	40	20	20	20	水浴
功率/W	150	120	90	150	120	90	

1.2 镀层性能表征

采用滤纸贴附法测定镀层孔隙率:先将滤纸(2 cm×2 cm)在试液中浸泡,在室温下贴至镀层表面 10 min,然后检查单位面积滤纸上的蓝褐色斑点数。采用称重法测定沉积速率,采用 HV1000 型显微硬度计测定镀层的硬度,采用德国布鲁克公司 X 射线衍射仪(D8 ADVANCE)测定镀层的物相,采用 100 MB 型扫描电镜和能谱仪测定镀层断面形貌和 Ni、P 含量。

2 结果与分析

2.1 超声波对沉积速率的影响

经过计算,沉积速率如表 2 所示。对比表 2 的沉积速率和图 1 中的镀层截面形貌可以看出,称重法计算出来的沉积速率与截面厚度的增加基本相同,表明超声波辅助条件下化学镀镍的沉积速率明显提高,且沉积速率随功率和频率升高而升高。其中,在 40 kHz、150 W 超声波条件下的沉积速率比传统水浴环境中的沉积速率提高了 83%。

在超声波辅助化学镀的条件下,超声空化作用可使空泡进一步生成和扩大,然后突然破灭,在气泡急速崩溃期间产生瞬间高温和压强,增强了分子碰撞并增加活化分子数目,从而促进镍的沉积速率。同时,超声波在镀液中传播时会产生正负交变的声压,形成射流,冲击基体表面。由于非线性效应会产生声流和微声流,加之超声空化在固体和液体界面会产生高速的微射流,所有这些作用能够增强搅拌、扩散,也提高了沉积速率。因为随着超声波频率和功率的升高,超声波产生的空化作用及其次级效应增强,因此沉积速率分别随功率和频率的增大而提高^[14]。

表 2 沉积速率
Tab.2 Deposition rate

方案序号	1	2	3	4	5	6	7
增重/g	0.430	0.410	0.409	0.392	0.374	0.368	0.236
沉积速率/(μm·h ⁻¹)	15	14.3	14.2	13.7	13	12.8	8.2

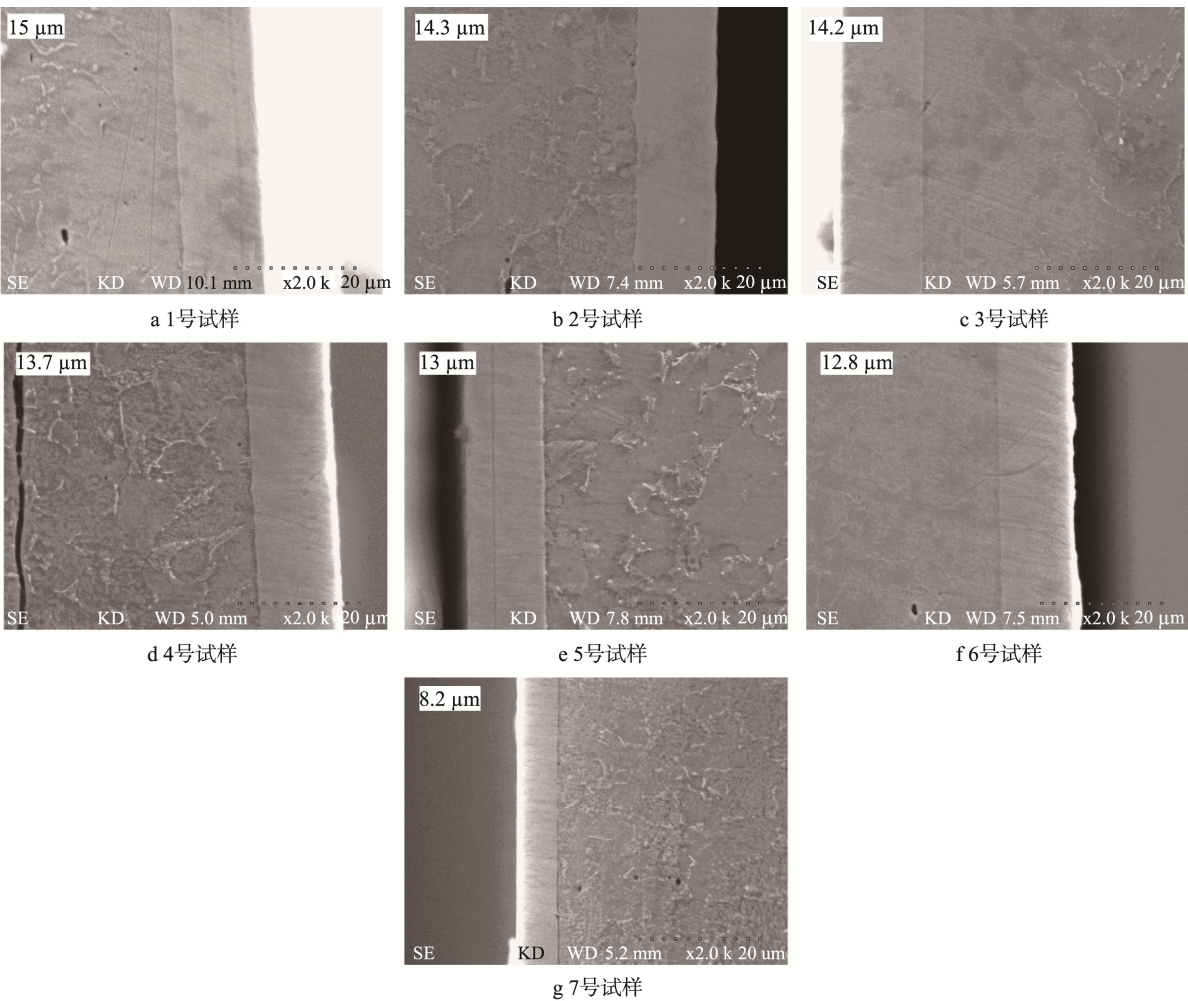


图 1 镀层截面 SEM 形貌
Fig.1 Cross section morphology of SEM

2.2 超声波对镀层表面质量的影响

对镀层试样进行外观质量评定，结果发现：1—7 号试样镀层均表面光亮，有银器色泽，同时 7 号试样镀层气泡溢出方向有白色痕迹。

经滤纸（面积为：2×2 cm²）贴附法测定的镀层孔隙率结果如表 3 所示。外观质量和孔隙率检测结果说明，在超声波条件下施镀，所得镀层表面光亮，孔

隙率相对稳定且与水浴条件相比明显降低。

根据超声波化学镀镍磷的反应机制，即超声波的空化作用及其产生的搅拌作用和分散作用，促使 Ni-P 粒子在基体表面的沉积均匀、稳定化，最终得到的镀层更加均匀致密，孔隙率显著降低^[4]。

2.3 超声波对显微硬度的影响

从表 4 可以看出，超声波条件使镀层硬度明显

表 3 镀层的孔隙率
Tab.3 The porosity of the coating

方案序号	1	2	3	4	5	6	7
孔隙斑点数 <i>N</i>	0	0	0	0	0	0	1
孔隙率 <i>H</i>	0	0	0	0	0	0	0.25

表 4 镀层表面显微硬度（HV）
Tab.4 The surface microhardness of coatings (HV)

方案序号	1	2	3	4	5	6	7
<i>K</i> 1	570	562	593	528	516	608	426
<i>K</i> 2	584	584	548	548	548	561	528
<i>K</i> 3	603	561	548	516	560	570	450
平均值	585.67	569	563	530.67	541.33	579.67	468

提高,在频率 40 kHz、功率 150 W 时硬度可达 585HV,是水浴条件下的 1.25 倍。此外在 40 kHz 条件下,硬度随功率的增大而升高。

在超声波环境下,空化作用释放的巨大能量轰击镀层表面,使镀层产生加工硬化并呈现压应力状态。其次超声波产生的次级效应,特别是破碎效应,使 Ni-P 合金晶粒细化。加工硬化、晶粒致密化和压应力的共同作用是超声波镀镍层硬度提高的主要原因。此外,镀层越厚,硬度越高。综合几因素,提高超声波功率、频率,使得镀层硬度增大^[2,9]。

表 5 镀层能谱分析
Tab.5 Coating spectrum analysis

方案序号	1	2	3	4	5	6	7
P-(Ka)	3.9455	3.2135	3.7876	3.6203	3.2741	3.7659	3.6074
Ni-(Ka)	96.0545	96.7865	96.2124	96.3797	96.7259	96.2341	95.3936

较少。本实验受条件所限,需今后增大功率和频率范围进一步探究。

2.5 超声波对非晶化的影响

镀层 XRD 图谱如图 2 所示。根据 XRD 图谱计算出镀层的半高宽 (FWHM),如表 6 所示。对比数据可知,超声波频率相同时,镀层非晶化程度在功率 120 W 下最高;在普通水浴条件下,镀层的非晶化程度最高。

一般认为,镀层 P 含量升高,非晶化程度增大。对比表 5 的 P 含量和表 6 的半高宽,综合频率和功率对反应的作用机理表明,空化作用产生的巨大能量及产生的机械破碎作用改变了 Ni-P 合金结晶过程和镀

2.4 超声波对磷含量的影响

表 5 为镀层 EDS 分析组分的结果。EDS 结果表明,同一频率下,镀层 P 含量随功率 (90~150 W) 的升高先减少后增多,但增加或减小的幅度较小。功率为 90、150 W 条件下,40 kHz 时的 P 含量在高于 20 kHz 时的 P 含量;而功率为 120 W 时,40 kHz 下的 P 含量与 20 kHz 下的 P 含量基本相同。

由于超声波辅助镀镍反应作用和各次级效应对 P 含量影响不够明显,这方面目前还是空白,理论支持

层的 P 含量,会使镀层的结晶性提高,其中功率对结晶过程的影响最大^[14]。

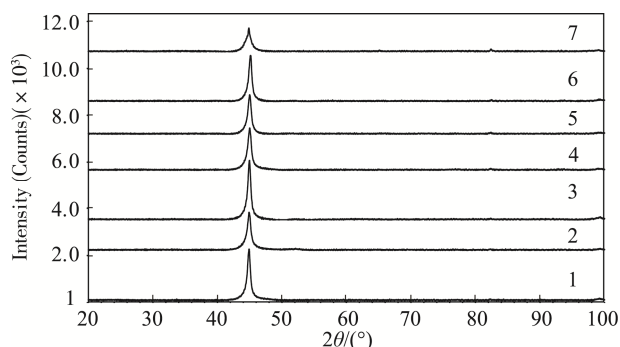


图 2 镀层 XRD 图谱
Fig.2 The XRD of coating

表 6 镀层半高宽 (FWHM)
Tab.6 The FWHM of coating

方案序号	1	2	3	4	5	6	7
FWHM	0.521	0.593	0.523	0.572	0.582	0.541	0.605

3 结论

1) 超声波辅助化学镀镍磷的沉积速率明显提高,且沉积速率随功率、频率的增大而升高,其中 40 kHz、150 W 条件下的沉积速率最高 (15 μm/h),与水浴条件下的沉积速率 (8.2 μm/h) 相比提高了 83%。

2) 超声波辅助条件下获得的镀层表面质量良好,孔隙率明显降低,硬度提高 (达 530~585HV)。

3) 超声波会改变镀层的 P 含量,提高镀层的结晶性。

4) 文中 40 kHz、150 W 条件下,镀层综合质量

达到最佳,其抗腐蚀性能提高,最具实用性。

参考文献:

- [1] 高叔轩,刘贵昌,张茹芝,等. 超声波化学镀的研究进展[J]. 表面技术, 2004, 33(2): 1—3.
GAO Shu-xuan, LIU Gui-chang, ZHANG Ru-zhi, et al. Development of Electroless Plating in Ultrasonic Field[J]. Surface Technology, 2004, 33(2): 1—3.
- [2] COBLEY A J, MASON T J, SAEZ V. Review of Effect of Ultrasound on Electroless Plating Processes[J]. The International Journal of Surface Engineering and Coatings, 2011, 89(6): 303—309.
- [3] ASHASSI-SORKHABI H, RAFIZADEH S H. Effect of

- Coating Time and Heat Treatment on Structures and Corrosion Characteristics of Electroless Ni-P Alloy Deposits[J]. *Surface & Coatings Technology*, 2004, 176(3): 318—326.
- [4] TOUYERAS F, HIHN J Y, DOCHE M L, et al. Electroless Copper Coating of Epoxide in an Ultrasonic Field[J]. *Ultrasonics Sonochemistry*, 2001, 8(3): 285—290.
- [5] BAN C L, SHAO X, WANG L P. Ultrasonic Irradiation Assisted Electroless Ni-P Coating on Magnesium Alloy[J]. *Surface Engineering*, 2014, 30(12): 880—885.
- [6] 邹建平, 刘贤泽, 邢秋菊, 等. 中低温化学镀镍工艺的新进展[J]. *电镀与涂饰*, 2009, 28(5): 23—26.
- ZOU Jian-ping, LIU Xian-ze, XING Qiu-jiu, et al. New Development of the Technology of Middle and Low Temperature Electroless Nickel Plating[J]. *Electroplating & Finishing*, 2009, 28(5): 23—26.
- [7] 王万强, 黄正荣, 钱瑜. 超声波化学镀镍工艺应用研究[C]//2011 全国电子电镀及表面处理学术交流会论文集. 上海: [出版者不详], 2011: 163—169.
- WANG Wan-qiang, HUANG Zheng-rong, QIAN Yu. Application and Study in Processing of Ultrasonic Electroless Nickel[C]//National Conference on Electronic Plating and Surface Treatment. Shanghai: [s. n.], 2011: 163—169.
- [8] 高叔轩, 刘贵昌, 赵瑜. 超声波辅助下中低温化学镀镍工艺的研究[J]. *材料保护*, 2004, 37(3): 28—30.
- GAO Shu-xuan, LIU Gui-chang, ZHAO Yu. Study on the Technology of Electroless Nickel Plating on Middle and Low Temperature by Ultrasonic Assisted[J]. *Materials Protection*, 2004, 37(3): 28—30.
- [9] PARK Y S, KIM T H, LEE M H, et al. Study on the Effect of Ultrasonic Waves on the Characteristics of Electroless Nickel Deposits from an Acid Bath[J]. *Surface and Coatings Technology*, 2002, 153: 245—251.
- [10] COBLEY A J, SAEZ V. The Use of Ultrasound to Enable Low Temperature Electroless Plating[J]. *Circuit World*, 2012, 38(1): 12—15.
- [11] 王森林, 蓝心仁, 黄婷婷, 等. 化学沉积 Ni-Mo-P 合金及其性能[J]. *电化学*, 2005, 11(2): 182—187.
- WANG Sen-lin, LAN Xin-ren, HUANG Ting-ting, et al. Ni-Mo-P Alloy by Electroless Deposition and Its Properties[J]. *Electrochemistry*, 2005, 11(2): 182—187.
- [12] 胡光辉, 吴辉煌, 杨防祖, 等. 添加剂对化学沉积速率的影响[J]. *物理化学学报*, 2004, 20(3): 327—330.
- HU Guang-hui, WU Hui-huang, YANG Fang-zu, et al. Effect of Additives on Electroless Deposition Rate[J]. *Acta Physico-Chimica Sinica*, 2004, 20(3): 327—330.
- [13] 杨素娟, 邵忠宝. 稳定剂对镍磷镀液性能及镀层耐蚀性能的影响[J]. *有色矿冶*, 2004, 20(5): 57—59.
- YANG Su-juan, SHAO Zhong-bao. Influence of Stabilizer on the Behavior of Electroless Ni-P Solution and Anti-Corrosion of Electroless Ni-P Coating[J]. *Non-Ferrous Mining and Metallurgy*, 2004, 20(5): 57—59.
- [14] ABYANEH M Y, STERRITT A, MASON T J. Effects of Ultrasonic Irradiation on the Kinetics of Formation, Structure, and Hardness of Electroless Nickel Deposits[J]. *Journal of the Electrochemical Society*, 2007, 154(9): 467—472.