

Doi:10.3969/j.issn.1672-0105.2018.01.016

# 中温高磷化学镀镍工艺及镀层合金组织与性能的研究\*

唐星星, 王坤

(浙江工贸职业技术学院 材料工程系, 浙江温州 325003)

**摘要:** 对中温高磷化学镀镍液配方进行正交试验优化。在基本配方的基础上, 研究了苯并三氮唑(BTA)、丁二酸和硫酸高铈 ( $\text{Ce}(\text{SO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ) 三种添加剂含量对镀速和磷含量的影响。在 BTA 0.5mg/L, 丁二酸 0.07mol/L,  $\text{Ce}(\text{SO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  6mg/L 添加剂浓度下进行中温高磷化学镀镍时效果最好, 所得镀片光滑, 硬度高, 耐腐蚀性好, 整体性能优良, 镀层磷含量 10.83%, 镀速达 7.02 $\mu\text{m}/\text{h}$ 。通过对实验所得的镍磷合金镀层组织与性能的研究, 为中温高磷化学镀镍工艺的开发提供了一定的借鉴。

**关键词:** 化学镀镍; 中温; 高磷; 镀速

中图分类号: TQ126.3

文献标志码: A

文章编号: 1672-0105(2018)01-0072-03

## Process of Electroless Nickel Plating with Medium Temperature and High Phosphorus and Coating Alloy Research on Organization and Performance

TANG Xing-xing, WANG Kun

(Department of Material Engineering, Zhejiang Industry & Trade Vocational College, Wenzhou, 325003, China)

**Abstract:** The additive compositions of middle-temperature and high-phosphorus electroless nickel-phosphorus alloy plating bath were optimized by orthogonal test. The effects of different additives content including benzotriazole (BTA), succinic acid, and cerium(IV) sulfate on deposition rate and phosphorus content of Ni-P coating were discussed. The optimal compositions of the three additives are as follows: BTA 0.5 mg/L, succinic acid 0.07mol/L, and cerium(IV) sulfate 6 mg/L. Under the optimal formulation, the deposition rate of 7.02  $\mu\text{m}/\text{h}$ , and phosphorus content of 10.83%. The deposit is bright and level, high hardness, and good corrosion resistance. In sum, the integrated properties of coating is very excellent. The research on the structure and properties of the Ni-P alloy coating obtained from the experiment provides a reference for the development of the process of electroless nickel plating at medium temperature and high phosphorus.

**Key Words:** electroless nickel plating; middle temperature; high phosphorus; deposition rate

高磷化学镀镍层是一种优良的功能性镀层, 不仅具有突出的耐蚀性和优良的耐磨性, 还具有耐热、低温度系数及高电阻率等特点<sup>[1-3]</sup>, 广泛应用于计算机硬盘、石油化工管道设备、汽车零部件等领域<sup>[4]</sup>。高磷化学镀镍通常施镀温度较高(约 90 $^{\circ}\text{C}$ ), 造成镀液稳定性降低、挥发量较大、工作环境较恶劣, 因此在适当降低施镀温度下研究高磷化学镀镍工艺及所得镀层组织与性能的研究具有重要意义。

本文以镀速、镀层磷含量、镀层硬度和镀层微观形貌为评价指标<sup>[5]</sup>, 通过正交优化得到了镀速 7  $\mu\text{m}/\text{h}$  左右、镀层结构均匀致密, 磷含量在 9% 以上的中温高磷化学镀镍工艺。

### 1 实验

#### 1.1 工艺流程

基材为镀锌铁片, 尺寸为 50 mm  $\times$  50 mm  $\times$  1

收稿日期: 2017-09-06

基金项目: 浙江工贸职业技术学院教师创新项目 (G160110)

作者简介: 唐星星, 男, 硕士, 浙江工贸职业技术学院助教, 研究方向: 金属材料。

mm。工艺流程为:镀锌铁片—盐酸(50%体积分数)褪锌皮—擦洗—纯水洗—H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>(5%质量分数)活化—纯水洗—化学镀镍—吹干—性能检测。

### 1.2 基础镀液组成和工艺

实验所用试剂及相关工艺条件见表1。

表1 实验所用试剂及相关工艺条件

镀液组成及条件	规格	浓度
NiSO <sub>4</sub> ·6H <sub>2</sub> O	AR	25 g/L
NaH <sub>2</sub> PO <sub>2</sub> ·H <sub>2</sub> O	AR	30 g/L
三水合醋酸钠	AR	20 g/L
乳酸	AR	8 mL/L
KI	AR	10 mg/L
十二烷基硫酸钠	AR	8 mg/L
柠檬酸	AR	0.02 mol/
对甲苯磺酸钠	AR	0.05 mol/L
pH		4.70 ± 0.1
温度		75 ± 1 □

镀液 PH 用 50% 体积分数分析纯氨水调节。

### 1.3 性能及相关检测

#### 1.3.1 沉积速率

称重法测量,沉积速率为:

$$\nu = \frac{(m_2 - m_1) \times 10^4}{A \times \rho \times t}$$

式中,  $m_1$ 、 $m_2$  为施镀前后试样的质量 (g),  $A$  为试样施镀面积 (cm<sup>2</sup>),  $\rho$  为镀层密度 (取 7.80 g/cm<sup>3</sup>),  $t$  为施镀时间 (h)。

#### 1.3.2 镀层磷含量<sup>[6]</sup>

镀层磷含量采用美国赛默飞能量色散 X-荧光光谱仪 (Thermo Scientific ARL QUANT' X EDXRF Analyzer) 测得。

#### 1.3.3 镀层硬度

采用 HXD-1000TC 图析手转显微硬度计测量镀层的显微硬度, 载荷 100 g, 持续时间 15 s, 每个试片取 5 个不同位置测试, 取平均值。

#### 1.3.4 镀层形貌

镀层宏观形貌通过 HDX-1000TC 图析手转显微硬度计的图析功能进行观察, 镀层微观形貌通过日本日立 S-3700N 型扫描电子显微镜得到, 加速电压 EHT=10 kV, 放大倍数 Mag=x2.00 k。

#### 1.3.5 耐腐蚀性能

采用浓硝酸试验法检测镍磷合金镀层的耐腐蚀性能, 通过测定镀层耐浓硝酸变色时间来评定镀层的耐蚀性能<sup>[7]</sup>。操作方法为: 将镀镍试片的一半浸

入 68% 浓硝酸中, 另一半暴露空气中, 记录试样表面第一个变色点显示时间。

## 2 结果与讨论

### 2.1 正交试验

以苯骞三氮唑(因素 A)、丁二酸(因素 B)、硫酸高铈(因素 C)为添加剂, 以镀速、磷含量为指标, 采用 L<sub>9</sub>(3<sup>4</sup>) 正交表对镀液配方进行正交优化, 结果列于表 2。

表2 正交试验结果

试验号	A/mg/L	B/mol/L	C/mg/L	v/μm/h	w (P) /%
1	0.5	0.05	4	6.63	9.92
2	0.5	0.06	5	7.07	10.65
3	0.5	0.07	6	7.02	10.83
4	0.75	0.05	5	6.42	10.15
5	0.75	0.06	6	6.24	11.02
6	0.75	0.07	4	6.60	10.58
7	1.0	0.05	5	6.82	10.44
8	1.0	0.06	4	6.74	10.68
9	1.0	0.07	6	6.92	10.54
K11	6.91	6.62	6.66		
K21	6.42	6.68	6.77		
K31	6.83	6.85	6.73		
R1	0.49	0.23	0.07		
K21	10.47	10.17	10.39		
K22	10.58	10.78	10.41		
K23	10.55	10.65	10.80		
R2	0.11	0.61	0.41		

由极差分析可知, 各因素影响不同指标的大小顺序为: 镀速, A>B>C; 磷含量, B>C>A。苯骞三氮唑对镀速的影响最大, 且随着苯骞三氮唑浓度的增大, 镀速先降低后升高, 由于磷含量高于 9 w.t.%, 即处于高磷范畴, 以镀速作为选择的第一指标, 选择水平 A1, 即 C (苯骞三氮唑)=0.5mg/L; 丁二酸浓度对镀层磷含量影响最大, 但 B2、B3 两个水平差别不大, 考虑磷含量已满足要求, 可选择水平 B3, 由于硫酸高铈浓度对镀速影响较小, 应选择 C3, 故中温高磷化学镀镍的最佳工艺配方组成为: A1B3C3, 即试验 3 号。

### 2.2 中温高磷化学镀镍合金组织及性能分析

在最佳工艺条件下, 根据施镀时间的不同, 分别制得镀层厚度为 5μm、8μm、11μm、14μm、17μm 等一系列中温高磷化学镀镍镀层, 对其进行合金组织及性能的分析。

### 2.2.1 表面形貌

对最佳工艺条件下所得镀层的表面形貌进行分析。不同厚度镀镍层表面形貌基本一致, 镀层肉眼观察为光亮, 无点坑、针孔等现象。图1、2分别为厚度 $8\mu\text{m}$ 的中温高磷化学镀层的显微放大照片(放大倍数400倍)和SEM图(放大倍数2000倍)。通过图片可以看到, 该工艺条件下所得中温高磷镀层外观较为平整、细腻, 镀层在放大2000倍情况下, 仅可见少量微孔, 无明显缺陷。



图1 中温高磷镀层的显微照片 ( $\times 400$ )

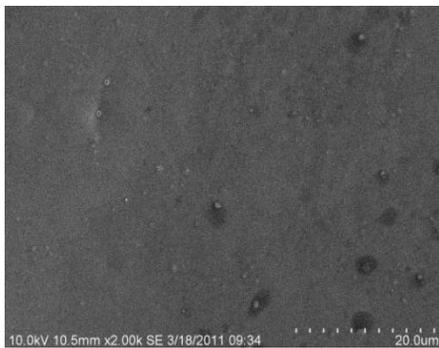


图2 中温高磷镀层SEM图 ( $\times 2000$ )

### 2.2.2 显微硬度

表3为所得中温高磷化学镀层在不同厚度下所测显微硬度, 从表中可以看到随着镀层厚度增加, 镀层显微硬度也随之增加, 当镀层厚度 $11\mu\text{m}$ 时, 显微硬度(HV0.1)在500以上。

表3 中温高磷镀层显微硬度

镀层类型	显微硬度 (HV0.1)				
	5 $\mu\text{m}$	8 $\mu\text{m}$	11 $\mu\text{m}$	14 $\mu\text{m}$	17 $\mu\text{m}$
中温高磷	476.5	489.2	501.3	511.7	518.6

### 2.2.3 耐腐蚀性能

表4为所得中温高磷化学镀层的耐硝酸色变性能数据表。由表可知, 随着厚度的增加, 中温高磷镀层的耐硝酸色变能力也随之增加, 厚度 $17\mu\text{m}$ 的中温高磷化学镀层耐硝酸色变时间约5min, 耐腐蚀性能良好。

表4 中温高磷镀层耐硝酸色变性能

镀层类型	耐硝酸色变时间(s)				
	5 $\mu\text{m}$	8 $\mu\text{m}$	11 $\mu\text{m}$	14 $\mu\text{m}$	17 $\mu\text{m}$
中温高磷	135	180	235	266	294

## 3 结论

(1) 对中温高磷化学镀镍的镀液配方进行了正交实验研究, 在基本配方的基础上, 当添加剂BTA  $0.5\text{mg/L}$ , 丁二酸 $0.07\text{mol/L}$ ,  $\text{Ce}(\text{SO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$   $6\text{mg/L}$ 时进行中温高磷化学镀镍时效果最好, 镀层磷含量 $10.83\%$ , 镀速达 $7.02\mu\text{m/h}$ 。

(2) 最佳工艺条件下所得镍磷合金镀层外观平整, 表面硬度高, 当镀层厚度 $11\mu\text{m}$ 时, 显微硬度(HV0.1)在500以上, 同时具有较好的耐蚀性能, 厚度 $17\mu\text{m}$ 镀层耐硝酸色变时间约5min。

## 参考文献:

- [1] 蒋太祥, 吴辉煌. 化学镀镍-高磷合金的微观结构及晶化行为研究[J]. 高等学校化学学报, 2001, 22(6):976-979.
- [2] 吴宜勇, 戴长松, 张永忠, 等. 高含磷量化学镀镍工艺[J]. 电镀与环保, 1997, 17(2):14-17.
- [3] 王福生, 许芸芸, 宋兵魁, 等. 化学镀Ni-P合金工艺的研究[J]. 天津化工, 2004, 18(5):1-3.
- [4] 姜晓霞, 沈伟. 化学镀理论与实践[M]. 北京: 国防工业出版社, 2001:4-7, 8-20, 46-53, 54-57, 66-67, 181-182.
- [5] 王勇. 中温高磷化学镀镍工艺的研究[D]. 华南理工大学大学, 2011.
- [6] 唐侠, 周英杰, 张鹏, 等. 碳钢化学镀镍层中高磷含量的测定[J]. 涂装与电镀, 2009(6):37-39.
- [7] 俞宏英, 孙冬柏, 孟惠民, 等. 化学镀镍磷合金镀层在68%硝酸中的腐蚀行为[A]. 第五届全国化学镀会议论文集[C]. 2000.

(责任编辑:李勇)