

文章编号:1671-6833(2008)02-0055-04

铝基体上化学镀 Ni-Co-P 的工艺研究

杨二冰¹, 王杰民²

(1. 郑州大学 化学系, 河南 郑州 450001; 2. 河南省中原石油天然气开发总公司, 河南 郑州 450007)

摘要: 用苛性钠调节镀液的 pH 值, 通过正交试验初步确定了在铝基体上化学镀 Ni-Co-P 合金的工艺条件: 温度为 85 ℃, 硼酸 5 g·L⁻¹, $c(\text{H}_2\text{PO}_2^-)/c(\text{Ni}^{2+} + \text{Co}^{2+})$ 摩尔比 3, $c(\text{Ni}^{2+})/c(\text{Co}^{2+})$ 摩尔比 2, 络合剂 170 g·L⁻¹, 络合剂 215 g·L⁻¹, 加速剂 8 g·L⁻¹, pH 值为 8.5. 通过极差分析找到了对镀速影响显著的 4 个因素, 进行了镀层的性能测试.

关键词: 化学镀; Ni-Co-P 合金; 工艺

中图分类号: TP 316.2 **文献标识码:** A

0 引言

Ni-Co-P 合金薄膜具有较高的矫顽力、较小的剩磁和优良的电磁转换特性, 可用于高密度磁盘等领域. 用化学镀 Ni-Co-P 的方法可在任何形状复杂的基体上得到均匀厚度和磁性的合金薄膜, 具有经济、能耗低和操作方便等优点^[1].

国内外已经有不少学者研究化学镀 Ni-Co-P 合金镀层及其工艺条件, 但以铝及铝合金为基体的研究尚少见. 铝及铝合金亲氧性强, 其表面容易在空气中氧化生成一层氧化膜; 而且铝及其合金自身不具有催化活性, 常导致镀液沉积速度减慢、镀层结合力差^[2], 造成铝及其合金上难以化学镀镍. 鉴于铝及其合金上化学镀镍层在航天、航空、国防、电子等工业中的广泛应用, 我们进行了在金属铝上进行化学镀 Ni-Co-P 的工艺研究.

1 实验与讨论

1.1 基体的前处理

正确的前处理是施镀成功的必要前提, 采用

传统的二次浸锌工艺对铝基体进行前处理, 具体工艺条件如下: 碱性脱脂浴(65 ℃, 2 min)→蒸馏水冲洗→硝酸浸洗(50%, 室温, 30 s)→蒸馏水冲洗→浸锌镍(室温, 40 s)→蒸馏水冲洗→硝酸浸洗(50%, 室温, 30 s)→蒸馏水冲洗→二次浸锌镍(室温, 40 s)→热水浸洗.

1.2 施镀条件的选择

从热力学角度看, 反应物及产物浓度、稳定剂、络合剂、温度、pH 值等都会影响镍离子的还原电位及反应自由能. 从动力学看, 这些因素既影响沉积速度又影响镀层性能及质量. 所以, 我们将以镀速为评价标准, 将水平因素通过正交试验初步确定施镀条件. 为简便起见, 我们将施镀时间统一为 1 h. 水平因素如表 1 所示.

一般情况下, 碱性化学镀镍溶液的 pH 值用氨水进行调节, 但实验发现, 虽然常温时氨水与氨根离子可以组成缓冲溶液以维持镀液的 pH 值, 但在施镀条件下, 镀液中的氨极易因挥发而减少, 导致镀液 pH 值变化较大^[3]; 另外, 氨的逸出使镀层变得疏松, 起皮, 不能保证镀层与基体的紧密结合.

表 1 水平因素表

Tab.1 Levels and factors

编号	A	B	C	D	E	F	G	H
1	75	5	1	1.5	50	15	2	8.0
2	80	8	2	2.0	60	20	5	8.5
3	85	11	3	2.5	70	25	8	9.0

注: A = 温度(℃); B = H_3BO_3 (g·L⁻¹); C = $c(\text{H}_2\text{PO}_2^-)/c(\text{Ni}^{2+} + \text{Co}^{2+})$; D = $c(\text{Ni}^{2+})/c(\text{Co}^{2+})$; E = 络合剂 1 (g·L⁻¹); F = 络合剂 2 (g·L⁻¹); G = 加速剂 (g·L⁻¹); H = pH 值

收稿日期: 2007-12-29; 修订日期: 2008-03-13

作者简介: 杨二冰(1980-), 女, 郑州大学助教, 硕士, 主要从事有机化学研究.

合,所以实验中采用苛性钠调 pH 值.为使镀液 pH 值稳定,加入具有缓冲作用的硼酸.

正交实验数据如表 2 所示:温度是影响化学镀的一个重要因素.温度的升高可以加剧离子扩散,使离子的反应活性加强,从而加快沉积速度.但温度过高会使镀液稳定性下降,甚至分解.从表 1 可以看出,最佳温度为 85 ℃.

pH 值对化学镀的影响也较大.本实验中,用苛性钠和硼酸调节 pH 值,使镀液的 pH 值在施镀过程中保持稳定.若镀液的 pH 值太低,主盐离子的还原速度也很低;而 pH 值太高时,镀液的稳定性降低.通过实验得知,硼酸浓度为 5 g/L, pH 值在 8.5 时镀速最快.

表 2 正交实验结果

Tab. 2 The results of orthogonal experiments

编号	A	B	C	D	E	F	G	H	I	J	K
1	1	1	1	1	1	1	1	1	7.20	2.70	0.38
2	1	1	1	1	2	2	2	2	6.98	3.30	0.47
3	1	1	1	1	3	3	3	3	7.51	13.00	1.73
4	1	2	2	2	1	1	1	2	7.70	9.40	1.22
5	1	2	2	2	2	2	2	3	6.66	3.80	0.57
6	1	2	2	2	3	3	3	1	6.28	2.60	0.41
7	1	3	3	3	1	1	1	3	7.62	9.40	1.23
8	1	3	3	3	2	2	2	1	7.79	41.9	5.38
9	1	3	3	3	3	3	3	2	7.76	4.40	0.57
10	2	1	2	3	1	2	3	1	7.20	17.50	2.43
11	2	1	2	3	2	3	1	2	7.20	101.60	14.10
12	2	1	2	3	3	1	2	3	7.48	96.60	12.91
13	2	2	3	1	1	2	3	2	7.63	9.00	1.18
14	2	2	3	1	2	3	1	3	6.42	31.10	4.84
15	2	2	3	1	3	1	2	1	7.20	1.10	0.15
16	2	3	1	2	1	2	3	3	7.62	11.40	1.49
17	2	3	1	2	2	3	1	1	7.54	97.80	12.96
18	2	3	1	2	3	1	2	2	7.51	79.60	10.60
19	3	1	3	2	1	3	2	1	7.20	21.40	2.98
20	3	1	3	2	3	1	3	2	7.48	137.10	18.33
21	3	1	3	2	3	2	1	3	7.76	49.60	6.39
22	3	2	1	3	1	3	2	2	7.48	12.00	2.14
23	3	2	1	3	2	1	3	3	7.07	50.50	7.14
24	3	2	1	3	3	2	1	1	7.48	9.20	0.92
25	3	3	2	1	1	3	2	3	7.20	18.30	2.54
26	3	3	2	1	2	1	3	1	6.32	3.70	0.59
27	3	3	2	1	3	2	1	2	7.20	60.20	8.40

注:A~H 同表 1;I = 基体面积(cm^2);J = 基体增重($\text{mg} \times 10^3$);K = 镀速($\text{mg} \cdot \text{h}^{-1} \cdot \text{cm}^{-2}$)

钴和镍的标准电极电位十分接近,可以产生金属共沉积,形成合金镀层.但由于钴的电位比镍低,所以钴比镍难还原,特别是在还原能力较小的次磷酸钠还原剂镀液中,含钴镀层的形成比较缓慢^[4-5].当 $c(\text{Ni}^{2+})/c(\text{Co}^{2+})$ 较低时, Co^{2+} 的浓度高,它的还原反应控制着沉积速度,导致镀速降低;当 $c(\text{Ni}^{2+})/c(\text{Co}^{2+})$ 较高时,由于 Co^{2+} 的浓度小,镀层的沉积速度依然较慢.本实验所得最佳 $c(\text{Ni}^{2+})/c(\text{Co}^{2+})$ 为 2.

在最佳镀速的施镀条件下,络合剂 2 的浓度为

15,络合剂 1 的浓度为 70 g/L,加速剂的浓度为 8 g/L, H_2PO_2^- 与 $\text{Ni}^{2+} + \text{Co}^{2+}$ 的摩尔比为 2.0.

在正交实验数据中,镀速在 10 以上的施镀条件分别为 20、11、17、12、和 18 号;镀速最小的施镀条件为 15,镀速最大值与最小值之比达 122.可见镀速对施镀条件非常敏感.

我们对正交试验的结果进行了极差分析,结果发现对镀速影响较为明显的因素为 A、B、D、H,即温度、硼酸浓度、镍离子与钴离子浓度比和 pH 值,其级差均在 10 以上,它们对镀速影响的大小

依次为温度、硼酸浓度, Ni^{2+} 与 Co^{2+} 摩尔比和 pH 值。其他几个因素对镀速影响的大小依次是络合剂 2 的浓度, 络合剂 1 的浓度, 加速剂的浓度, H_2PO_2^- 与 $\text{Ni}^{2+} + \text{Co}^{2+}$ 的摩尔比。

2 镀层质量检验

化学镀镍层的质量检验常分为两类: 验收试验和质量试验。验收试验通常包括镀层外观、厚度、结合强度、空隙率等; 质量试验包括镀层的耐蚀性、耐磨性、合金成分、内应力等。由于化学成分相似的化学镀镍层的硬度十分相似, 而镀层的耐蚀性却可能大相径庭, 相同硬度的镀层与基体的结合强度也可能完全不同, 所以镀层质量的检验应该是组合合理的多项试验。

2.1 质量试验

在质量试验中, 我们主要测试了镀层的耐蚀性。镀层的耐蚀性主要用经典的静态浸泡法获得。我们用 3.5% 的盐水失重试验、10% 苛性钠腐蚀试验和 1 mol/L 的盐酸腐蚀试验评判镀层的耐蚀性。图 1、图 2 是镀层在这 3 种介质中腐蚀速率随时间变化的趋势。

此镀层是在碱性镀浴中获得的, 因而起初在苛性钠中腐蚀速度很小, 到 12 h 之后速率开始急速增长。这种腐蚀速率变化趋势在实际使用中很危险。

在盐酸介质中, 虽然初始腐蚀速率较大, 但总体来讲, 镀层在酸性介质中的耐蚀性较稳定。

在进行盐水失重试验时, 有白色絮状物产生。我们推断, 刚开始, 溶液透过孔隙使基体铝与之反应生成氢氧化铝白色絮状物, 随着反应的进行, 孔隙增大, 形成了图 2 中的第一个高峰; 当镀层中磷钝化膜形成时, 腐蚀受到一定的抑制, 腐蚀速率下降。随着腐蚀时间的延长, 磷钝化膜被击穿, 形成蚀坑, 加速了基体的腐蚀。

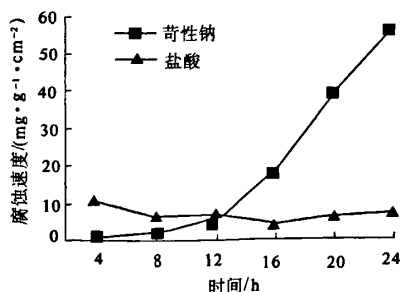


图 1 镀层在 10% 苛性钠和 1 mol·L⁻¹ 的盐酸中的耐蚀性

Fig. 1 The eroding ratio in 10% caustic soda and 1 mol·L⁻¹ hydrochloric acid

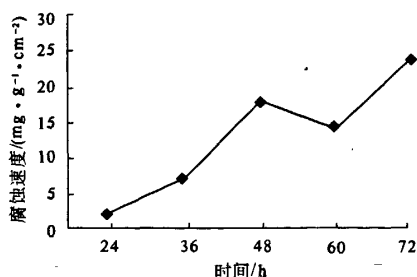


图 2 镀层在 3.5% 盐水中腐蚀速率

Fig. 2 The eroding ratio in 3.5% brine

2.2 验收试验

在验收试验项目中, 我们主要进行了外观、厚度和结合强度的测试。镀层主要表面的外观可为光亮、半光亮或无光泽, 除另有规定, 当用目视检查时, 表面应均匀, 不应当有麻点、裂纹、气泡、分层或结瘤等缺陷。本试验的最佳配方所得镀层外观光亮, 有黄色光泽; 表面平整, 均匀; 目视检查时, 看不出明显的麻点、裂纹、气泡、分层或结瘤等缺陷。

由于化学镀镍的镀速不是常数, 通常依靠测量单位时间内试样镀层的厚度来了解平均镀速, 以便确定施镀时间, 从而保证镀后工件尺寸。故正确地监控镀层厚度是非常重要的。用金相显微镜测得最佳施镀条件下所得镀层厚度为 13 μm。

通常, 化学镀镍层结合强度的测定是定性的, 笔者用锉刀试验测试结合强度, 即使锉刀与镀层呈 45°, 锉去非主要表面露出基体与镀层界面, 结果镀层不起皮。

3 结论

通过正交试验, 我们初步确定了铝基体上化学镀 Ni-Co-P 合金的施镀条件: 温度 85 °C, 硼酸 5 g/L, $c(\text{H}_2\text{PO}_2^-)/c(\text{Ni}^{2+} + \text{Co}^{2+})$ 为 3, $c(\text{Ni}^{2+})/c(\text{Co}^{2+})$ 为 2, 络合剂 170 g/L, 络合剂 2 15 g/L, 加速剂 8 g/L, pH 值 8.5。在此条件下所得镀层具有良好的外观, 理想的镀层厚度和结合强度, 但耐蚀性不佳。

对正交试验结果的极差分析表明, 温度、硼酸浓度、 $c(\text{Ni}^{2+})/c(\text{Co}^{2+})$ 和 pH 值对镀速的影响较显著, 值得进一步研究。

参考文献:

- [1] 余祖孝, 颜杰, 金永中, 等. 化学镀 Ni-Co-P 合金工艺对其镀层性能的影响[J]. 腐蚀与防护, 2007, 28(2): 73-76.

- [2] 冯立明, 王月, 王玉景. 6063 铝合金化学镀 Ni - P 合金工艺研究[J]. 腐蚀与防护, 2005, 26(2): 69 - 71.
- [3] 王森林, 孙永国, 郑一雄, 等. 工艺条件对化学镀 Ni - Co - P 合金的影响[J]. 材料保护, 2002, 35(10): 18 - 19.
- [4] 毕韶丹. 化学镀 Ni - Co - P 合金的工艺控制因素[J]. 表面技术, 2004, 33(4): 46 - 47.
- [5] 宣天鹏, 郑晓桦, 邓宗拓. 镍钴离子浓度比对化学镀 Ni - Co - P 合金工艺的影响[J]. 材料保护, 1997, 31(2): 20 - 22.

Study on Electroless Ni - Co - P Alloy Plating on Aluminum

YANG Er - bing¹, WANG Jie - min²

(1. Chemistry department of Zhengzhou University Zhengzhou 450001, China; 2. Central China Petroleum Natural Gas Development. Co. Ltd., Zhengzhou 450007)

Abstract: pH value of the bath was modulated using caustic soda in this paper. High depositing rate and good stable bath that temperature was 85 °C, boric acid content was 5 g · L⁻¹, H₂PO₂⁻ / (Ni²⁺ + Co²⁺) mol content was 3, Ni²⁺ / Co²⁺ mol content was 2, complexant 1 content was 70 g · L⁻¹, complexant 2 content was 15 g · L⁻¹, accelerant content was 8 g · L⁻¹, and pH value was 8.5 was obtained based on the orthogonal experiments. Four factors of effecting plating ratio badly were found through range analysis. Performance tests of the plating layer were carried out.

Key words: electroless plating; Ni - Co - P alloy; process

(上接第 54 页)

- [15] 宋杰, 陈晓明, 闰玉华. 微乳液法在纳米粒子制备中的应用[J]. 材料导报, 2003, 17(1): 36 - 38.
- [16] BAI W, YU K, ZHANG Q X, et al. Large - scale synthesis of ZnO flower - like and brush pen - like nanostructures by a hydrothermal decomposition route[J]. Materials Letters, 2006, 61(16): 3469 - 3472.
- [17] LI C, FANG G J, GUAN W J, et al. Multipod ZnO 3D microstructures[J]. Materials Letters, 2007, 61(14 - 15): 3310 - 3313.
- [18] JIANG Y Q, ZHAO J Z, BALA H, et al. Synthesis of stable hollow spheres of Si/Al composite oxide with controlled pore size in the shell wall[J]. Materials Letters, 2004, 58(19): 2401 - 2405.
- [19] TADROS T, IZQUIERDO P, ESQUENA J, et al. Formation and stability of nano - emulsions[J]. Advances in Colloid and Interface Science, 2004, 108 - 109: 303 - 318.
- [20] 何秋星, 刘蕤, 杨华, 等. 微乳液法制备纳米 ZnO 粉体[J]. 甘肃工业大学学报, 2003, 23(8): 224 - 226.
- [21] 周富荣, 郭晓洁, 匡亚琴. 反胶束微乳液法制备纳米 ZnO[J]. 应用化工, 2005, 34(11): 690 - 691.
- [22] Xu J Q, Pan Q Y, Shun Y A, et al. Grain size control and gas sensing properties of ZnO gas sensor[J]. Sensors and Actuators, B: Chemical, 2000, 66(1): 277 - 279.
- [23] 张海平, 谈定生, 韩月香, 等. 微乳液法制取 ZnO 超细粉末. 上海大学学报: 自然科学版, 2001, 7(2): 128 - 132.

Investigation on the Preparation of Nano ZnO Particles by Microemulsion Method

HOU Tie - cui, ZENG Zhao - huan, YU Lin, ZHANG Rui, LU Hong - xia

(School of Materials Science and Engineering, Zhengzhou University, Zhengzhou 450001, China)

Abstract: With good physical and chemical properties, nano ZnO shows potential applications in many fields such as piezoelectric material, photoelectric material, sensors, ceramic material, catalytic material. Reverse micelle microemulsion method is a new liquid phase method to prepare nano particles. It shows advantages of simple process, good dispersion, controllable particle size, and decorative surface modification. In this paper microemulsion methods is discussed for the preparation of ZnO nano particles. Several aspects determining the particle size of ZnO particles are investigated.

Key words: ZnO; Nano; Microemulsion