

低温化学镀 Ni—Cu—P 三元合金工艺

刘长久 李文科 刁汉明

(桂林工学院材料工程系 541004)

摘要 在以柠檬酸钠为络合剂的化学镀 Ni—Cu—P 的合金镀液中, 添加三乙醇胺辅助络合剂, 增加了镀液的稳定性, 扩大了施镀范围, 可在 40~70℃ 下施镀。硫酸镍及次亚磷酸钠的用量, 对沉积速度有一定的影响。该工艺可用于黄铜基质材料和低碳钢施镀。

关键词 低温; 合金; 化学镀

分类号 TQ153.2^{*}

化学镀 Ni—Cu—P 合金为非晶态, 有着优良的耐蚀性、耐磨性和可焊性, 镀层厚度均匀和硬度高等优点。目前, 化学镀 Ni—Cu—P 的工艺已有报道, 但需在较高的温度 (75~89℃) 下进行^[1]。三元合金化学镀在较高的温度下操作, 工艺控制困难, 能耗高, 镀液易挥发及稳定性差, 同时对软化点低材料施镀会引起基体变形和改性, 从而限制了进一步的应用^[2]。

1 实验

1.1 实验材料、配方及工艺流程

试验材料: 低碳钢片, 30 mm×30 mm×1.5 mm; 黄铜试样, 20 mm×20 mm×1.0 mm。

工艺配方: 硫酸镍, 30~40 g/L; 硫酸铜, 1.5~2.0 g/L; 次亚磷酸钠, 25~30 g/L; 柠檬酸钠, 100 g/L; 三乙醇胺 (φ), 4%~6%; 氯化铵, 40 g/L; 氨水 (25%) (φ), 3.5%; pH 值 9~10; 温度, 40~70℃;

工艺流程: 试样磨光—水洗—化学除油—热水洗—烘干、称重—20% HCl 活化—水洗—化学镀—水洗—烘干、称重。

1.2 测定方法

1.2.1 化学镀液的稳定性能测定 取镀液各 50 mL 加入 100 mL 试管中, 用超级恒温器恒温 (70±1)℃、0.5 h 后, 加入浓度为 5.6×10^{-4} mol/L 的 PdCl₂ 水溶液 1 mL, 记录加 PdCl₂ 溶液后至溶液出现浑浊的时间。

1.2.2 沉积速度 采用重量法。以相同规格的试样沉积 30 min 后的增重表示, 单位换算为 mg/(cm²·h)。

1.2.3 合金镀层孔隙率测定 采用贴滤纸法。贴滤纸的时间为 10 min。测定用的溶液组成为: 铁氰化钾 10 g/L, NaCl 20 g/L。

^{*} 1998-11-16 收稿, 1999-02-12 改回。

第一作者简介: 刘长久, 男, 1948 年出生, 副教授, 物理化学专业。

1. 2. 4 合金镀层耐蚀性的测定 采用浸渍腐蚀失重法测定。浸渍腐蚀液分别为 5% NaCl 和 10% H₂SO₄ 溶液，室温，用分析天平称量腐蚀前后重量，计算出单位面积的腐蚀失重，从而确定合金镀层的耐蚀性能。

2 结果与讨论

2. 1 镀液的稳定性

按工艺配方及稳定性能测定方法操作，配制含不同浓度辅助络合剂的镀液并测定其稳定性能。从图 1 看出，添加三乙醇胺镀液的稳定性能明显提高，而且三乙醇胺的合适用量（体积分数）为 4%~6%。

2. 2 添加剂及施镀温度对沉积速度的影响

按工艺流程，仅改变三乙醇胺添加剂的用量，配制不同的合金镀液，测定其在不同温度下施镀的沉积速度。镀液中没有添加三乙醇胺时，在 40~60℃ 的温度下施镀不能进行（表 1）；在镀液中加入三乙醇胺后，降低了 Ni—Cu—P 合金的施镀温度并扩大了低温下的施镀范围，同时施镀的沉积速度显著提高。在不同的温度下，随着添加剂用量的增大，沉积速度增大，但用量（体积分数）超过 6% 后增速趋于平缓，故三乙醇胺用量选择在 4%~6% 为宜，温度采用 70℃ 施镀较好。

2. 3 硫酸镍、次亚磷酸钠用量对沉积速度的影响

图 2 表明，镍盐和次亚磷酸钠的各自用量小于 20 g/L 时，沉积速度都随着浓度的增加而迅速提高，而硫酸镍、次亚磷酸钠的用量分别在 30~40 g/L 和 20~35 g/L 时，其施镀速度都趋于平稳，并与三乙醇胺 6% 用量时的沉积速度基本相同，故硫酸镍和次亚磷酸钠的用量分别取 30~40 g/L 和 25~30 g/L。

2. 4 正交实验

实验表明，Ni²⁺ 和 H₂PO₂⁻ 的用量摩尔比为 1:2.5~1:3.3，硫酸铜和柠檬酸钠的用量分别在 1.5~2.0 g/L 和 80~100 g/L 时施镀取得较好的效果。考虑 [Ni²⁺] / [H₂PO₂⁻]，柠檬酸钠，硫酸铜，三乙醇胺这 4 个因素，每个因素取 3 个水平，进行 L₉ (3⁴) 正交实验设计，结果见表

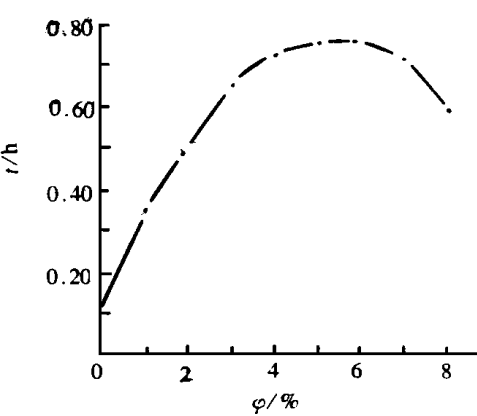


图 1 三乙醇胺浓度对镀液稳定化的影响
Fig. 1 Effect of triethanolamine concentration

表 1 三乙醇胺用量及温度对沉积速度的影响

t/℃	φ(三乙醇胺)/%				
	0	2	4	6	8
40	0.0	0.62	1.45	1.52	1.61
50	0.0	2.14	3.96	4.15	5.12
60	0.0	4.93	7.63	7.94	8.85
70	2.06	8.26	14.22	14.35	14.65
80	5.24	10.37	16.76	16.92	17.12

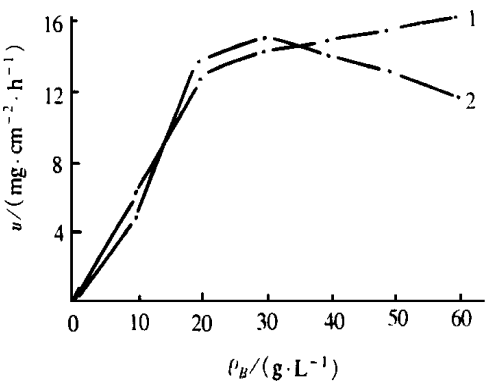


图 2 硫酸镍和次亚磷酸钠用量对沉积速度的影响
Fig. 2 Effect of NiSO₄ and NaH₂PO₂ concentration on deposition rate
1—NiSO₄; 2—NaH₂PO₂

2、表 3。

从表 3 极差 R 数据看出, 影响 Ni—Cu—P 合金化学施镀的主要因素大小依次为: $[Ni^{2+}] / [H_2PO_2^-]$, $Na_2C_6H_5O_7$, 三乙醇胺和 $CuSO_4$ 。对各因素进行比较可以得出其最佳工艺配方为 $A_3B_1C_3D_2$ 。

2. 5 合金镀层性能

(1) 结合力。随机将 10 片 Ni—Cu—P 合金镀层试样放在 350℃自动控温炉中恒温 1 h, 然后迅速取出放入水中冷却, 在显微镜下观察试样均无镀层剥离, 无裂纹和起泡现象, 结果表明, 镀层与基体结合非常牢固。

(2) 孔隙率。随机将 10 片 Ni—Cu—P 合金镀试样测定其孔隙率, 平均为 0. 5 个/cm²。

(3) 耐蚀性能。同样将 10 片本文方法的合金镀层试样分别放在 5% NaCl 溶液和 10% H₂SO₄ 溶液中室温浸泡 24 h, 其平均失重分别为 0. 002 mg/cm² 和 0. 1 mg/cm²。显然, 试样的合金镀层耐蚀性能较好。

3 结 论

(1) 三乙醇胺添加剂能明显降低化学镀 Ni—Cu—P 合金的施镀温度, 施镀可以在 40~70℃间进行。

(2) 通过实验确定化学镀 Ni—Cu—P 合金的工艺配方, 镀液稳定性能较好。

表 2 因素水平表
Table 2 Level and factor

因素	1	2	3
A: $n(Ni^{2+}) : n(H_2PO_2^-)$	1 : 2. 6	1 : 2. 9	1 : 3. 2
B: $\rho(CuSO_4) / (g \cdot L^{-1})$	1. 5	1. 75	2. 0
C: $\rho(Na_2C_6H_5O_7) / (g \cdot L^{-1})$	80	90	100
D: $\varphi(\text{三乙醇胺}) / \%$	4	5	6

表 3 正交实验结果分析

Table 3 Analysis of trial experimental results					
实验号	A	B	C	D	沉积速度
					$/mg \cdot cm^{-2} \cdot h^{-1}$
1	1 : 2. 6	1. 5	80	4	10. 58
2	1 : 2. 6	1. 75	90	5	11. 96
3	1 : 2. 6	2. 0	100	6	12. 56
4	1 : 2. 9	1. 5	90	6	12. 86
5	1 : 2. 9	1. 75	100	4	13. 75
6	1 : 2. 9	2. 0	80	5	13. 28
7	1 : 3. 2	1. 5	100	5	15. 49
8	1 : 3. 2	1. 75	80	6	13. 78
9	1 : 3. 2	2. 0	90	4	12. 56
K_1	35. 10	38. 93	37. 64	36. 89	
K_2	39. 89	39. 49	37. 38	40. 73	
K_3	41. 83	38. 40	41. 80	39. 20	
R	6. 73	1. 09	4. 42	3. 84	

A, B C, D 意义同表 2.

参 考 文 献

1 吴 丰, 褚松竹. 化学镀 Ni—Cu—P 合金工艺和耐蚀性. 电镀与精饰, 1994, 16 (5): 36~38
2 陈克明, 陈玉秋, 乔学亮, 等. 低温化学镀镍工艺. 电镀与环保, 1996, 16 (3): 15~17

TECHNOLOGIC ON ELECTROLESS PLATING OF Ni—Cu—P
ALLOY IN LOW TEMPERATURE

Liu Changjiu Li Wenke Diao Hanming

(Department of Material Engineering, Guilin Institute of Technology)

Abstract When triethanolamine is added in the Ni—Cu—P alloy containing sodium litrate, the stability of Ni—Cu—P alloy system is strengthened and the range of coating temperature is widened. The coating can be operated in 40 ~ 70 °C. Effect of nickel sidphate (NiSO_4) and sodium hypophosphinate (NaH_2PO_2) exerts some influence on precipitating velocity. It is applied in the coating of brass and low-carbon steel.

Key words low temperature; alloy; eletroless plating

无尾两栖类化石研究获新进展

最近一段时间，在东北辽西大地上频频传出古生物研究新发现的捷报。从孔子鸟到中华龙鸟，从原始祖鸟到原始兽类——张和兽，还有最早的被子植物——辽宁古果。这些发现一次次震惊了世界，国内外学者纷纷把目光投向了这块神奇的土地。世界两大权威科学杂志——英国的《自然》和美国的《科学》也纷纷抢先报道关于中国辽西的中生代脊椎动物化石的最新研究成果。近期《科学通报》发表的中科院古脊椎动物与古人类研究所王原等人的论文——“亚洲最早的盘舌蟾类化石”为辽西的脊椎动物增添了一个新的重要类群，这就是无尾两栖类。

无尾两栖类（俗称蛙类）在脊椎动物中属于体态极特化的一类。与鸟类情况相似，蛙类化石，尤其是保存完整的化石，在世界上极为罕见。王原等人报道的无尾类新属种——三燕丽蟾，是一种原始的盘舌蟾类。盘舌蟾类和滑跖蟾类是公认的无尾类 2 个最原始的类群，所以对原始盘舌蟾类的研究在无尾两栖类的分类及进化方面具有很重要的意义。

值得注意的是，王原等人研究的这一盘舌蟾类化石，保存了精美的骨架，这不但在盘舌蟾类中十分罕见，在世界无尾类化石中也是少见的精品。如著者所述，辽西这件完整的骨架化石是我国盘舌蟾类化石的首次发现，并且是该类群在亚洲的最早化石记录，且为世界仅知的第 2 块具完整骨架的中生代盘舌蟾类。据有关资料，在西班牙有 1 块原始的盘舌蟾类（称“始盘舌蟾”）保存了完整的骨架，它最早发现于本世纪 50 年代中期，40 余年来一直被当做该类群最原始的代表。由于辽西的新发现保存了完整的骨骼，使研究者可能把这 2 种盘舌蟾类进行直接的对比。比较的结果，是十分令人鼓舞的，辽西的三燕丽蟾在很多特征上比西班牙的始盘舌蟾更原始，这就更加增强了辽西这一新发现的分类学意义，这种原始性使研究者可以在解剖学和骨骼学特征上探讨盘舌蟾类乃至无尾两栖类的进化历史。

摘自《科学时报》