

碘化钾类稳定剂在化学镀 Ni - P 工艺中的应用

孙 华 冯立明

(山东建筑工程学院材料科学与工程系, 济南 250014)

文 摘 在合理选择化学 Ni - P 合金配方和工艺条件的前提下, 采用对比试验比较了几种稳定剂对化学镀 Ni - P 合金镀液及镀层性能的影响, 选取合适的工艺参数, 采取正交试验方案, 研究了 KI 与其他稳定剂复配时的性能变化规律, 探讨了 KI 的稳定机理。结果表明, 各稳定剂之间有的相互兼容、相互促进, 有的则相互抵触、相互削弱对方的作用。复合稳定剂综合性能的提高程度明显优于单稳定剂, 获得了复合稳定剂 KI 与 $\text{Pb}(\text{Ac})_2$ 质量浓度分别为 8 g/m^3 和 1.2 g/m^3 匹配的最佳工艺参数。

关键词 稳定剂, 沉积速度, 镀液稳定性

Application of KI Stabilizer in Electroless Ni-P Alloy Plating Process

Sun Hua Feng L i m i n g

(Department of Materials, Shan Dong Institute of Architecture And Engineering, Jinan 250014)

Abstract By choosing reasonable system for electroless Ni-P alloy plating with lactic acid, effect of some stabilizers in plating solution is studied by using contrast testing. A group of orthogonal test is arranged and carried out to study the effect of the stabilizers on electroplating technology. The laws of function change of KI and other stabilizers compound are studied. The stability mechanism of KI stabilizer is explored. Data indicate some stabilizers are compatible and can facilitate each other, but some of them go against and weaken each other. Complex stabilizers are obviously better than single stabilizer. The best match parameters for the complex stabilizer KI and $\text{Pb}(\text{Ac})_2$ with mass concentration of 8 g/m^3 and 1.2 g/m^3 respectively obtained.

Key words Stabilizers, Depositing velocity, Bath solution stability

1 前言

化学镀 Ni - P 合金因其有优良的耐蚀性、耐磨性以及某些特殊功能, 在工业生产中获得了广泛应用。由于化学镀 Ni - P 镀液是一个热力学不稳定体系, 工业化的镍磷沉积镀液中常有不可避免的胶粒和固体微粒存在, 这些微粒可能是外来杂质或镀液中发生还原反应产生的亚磷酸镍沉淀。这些非常细小的微粒, 因其有巨大的活性表面, 导致镍离子大量的消耗, 当微粒很多时甚至引起镀液自发分解。但是, 当镀液中加入微量的稳定剂时, 由于他们优先与

微粒吸附 (毒化), 抑制镍磷共沉积反应, 而使镍磷共沉积反应只发生在具有催化剂活性的被镀基体表面上, 从而抑制镀液的自发分解, 使镀液可长期连续使用^[1-3]。

化学镀镍中常用的稳定剂分成四类: 第 V I 族元素 S、Se、Te 的化合物; 某些含碘化合物和氧化物; 重金属离子如 Pb^{2+} 、 Sn^{2+} 、 Cd^{2+} 等; 水溶性有机物含双极性的有机阴离子。

稳定剂对化学镀镍磷共镀溶液有正反两方面的作用。一方面是稳定镀液、提高镀速 (一部分稳定

收稿日期: 2004 - 05 - 17; 修回日期: 2004 - 09 - 27

作者简介: 孙华, 1964 年出生, 副教授, 主要从事表面处理及三废治理方面的教学与科研工作

剂),有的还能改善镀层质量;另一方面,过量的稳定剂会使镀液中毒,使沉积反应不能进行。因此,对不同稳定剂的作用规律及机理的研究对开发新型稳定剂具有重要意义^[4]。

本文从上述四类稳定剂中选择了 KI、CdSO₄、Na₂S₂O₃、Pb(Ac)₂ 分别加入到镍磷镀液中,比较各类稳定剂对镀液及镀层性能的影响,主要研究 KI 与其他稳定剂复配时的作用规律,并对 KI 稳定剂的机理进行了探讨。

2 试验

2.1 施镀基材材料

尺寸为 40 mm × 40 mm × 0.2 mm 的 A3 钢。

2.2 基础镀液各组分质量浓度及试验条件

NiSO₄·6H₂O 为 28 ~ 30 kg/m³, NaH₂PO₂·H₂O 为 20 ~ 35 kg/m³, C₃H₆O₃ 为 15 ~ 25 mL/L, Na₃C₆H₅O₇·2H₂O 为 5 ~ 10 kg/m³, NaAc 为 15 g/

m³, 加速剂为 10 ~ 15 kg/m³, pH 值为 4.4 ~ 5.2; 温度为 86 ~ 89 °C, 装载量为 1 dm²/L, 施镀时间为 1 h。

2.3 镀液及镀层性能测试

采用贴滤纸法测定镀层孔隙率。本试验采用 PdCl₂ 加速试验法测试化学镀镍溶液稳定性。施镀的沉积速度由增重法测定,采用 HX-1 型显微硬度计测量镀层的显微硬度。

3 结果与讨论

3.1 单一稳定剂对镀液及镀层性能的影响比较

3.1.1 对镀速的影响

由图 1 可见, KI 的质量浓度在小于 3 g/m³ 时, 镀速较高, 随 KI 浓度的大幅度增加, 镀速缓慢降低。Pb(Ac)₂、Na₂S₂O₃ 在小于 1.75 g/m³ 时, 镀速较高, CdSO₄ 质量浓度的微量增加对镀速的影响显著, 质量浓度在 1.25 g/m³ 时有一明显峰值, 随后下降; 稳定剂一般控制在 3 g/m³ 内。

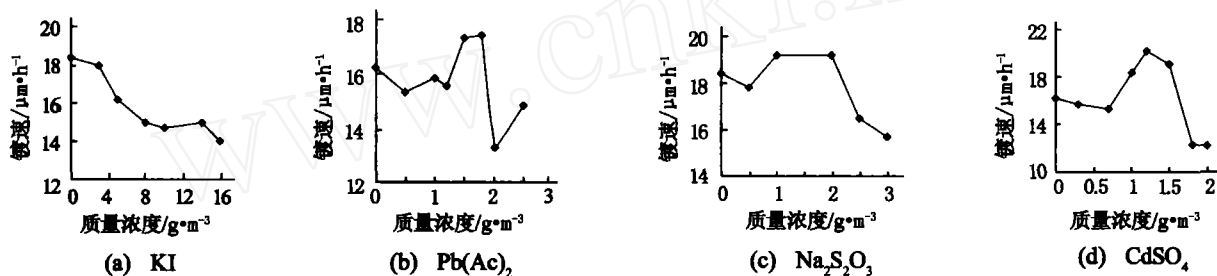


图 1 四种稳定剂对镀速的影响

Fig 1 Effect of KI and other compound stabilizers on depositing velocity

3.1.2 对镀液稳定性的影响

由图 2 可见, 镀液中不加稳定剂时, 镀液极易分解。KI 的加入对镀液稳定性影响显著, 质量浓度为 8 g/m³ 时有一明显峰值。Pb(Ac)₂、Na₂S₂O₃ (质量浓度大于 2 g/m³)、CdSO₄ (质量浓度大于 1.5 g/m³)

的加入随其质量浓度的增大, 稳定作用呈增强趋势。如 Na₂S₂O₃ 在大于 2.5 g/m³ 时, 稳定性达 7 000 s, 但稳定剂的质量浓度过大会使镀速降低甚至镀液中毒, 使沉积反应不能进行。故稳定剂的质量浓度也不能过高。

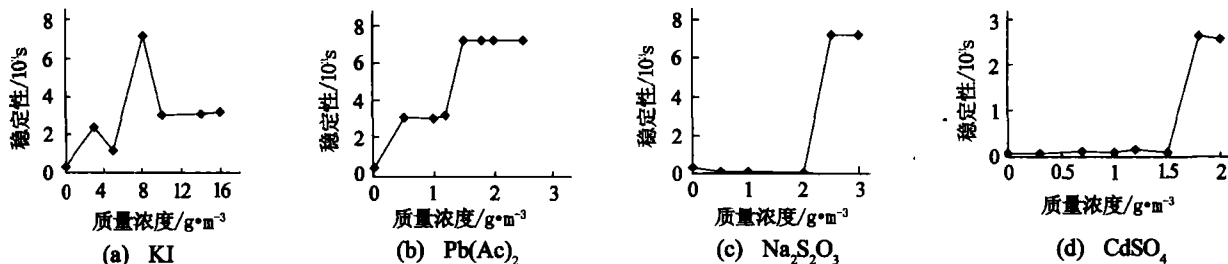


图 2 KI 与其他稳定剂对稳定性的影响

Fig 2 Effect of KI and other compound stabilizers on bath solution stability

3.1.3 对镀层孔隙率的影响

由图 3 可见,各种稳定剂的加入对镀层孔隙率均有显著影响。KI 的加入在质量浓度小于 3 g/m^3 时,孔隙率较低,随着质量浓度的增大,孔隙率增大;加入 $\text{Pb}(\text{Ac})_2$ 、 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 、 CdSO_4 后,均使孔隙率有一

明显峰值。其中 CdSO_4 的影响最为显著,在质量浓度大于 1.5 g/m^3 时,孔隙率明显增大。因此稳定剂质量浓度过大会使镀层质量降低。

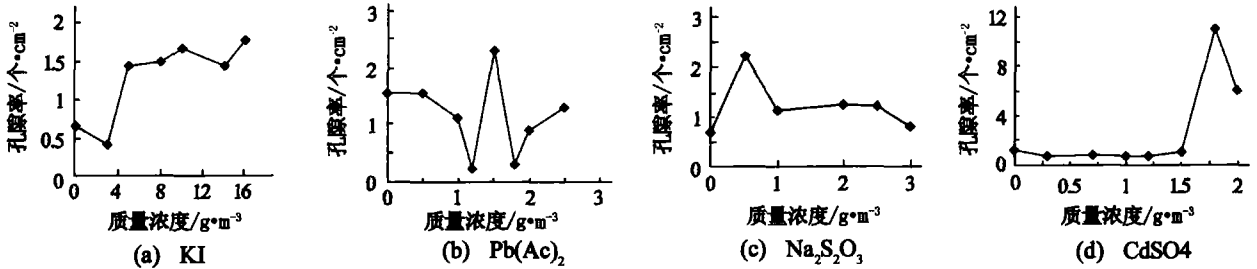


图 3 KI 与其他稳定剂对镀层孔隙率的影响

Fig 3 Effect of KI and other compound stabilizers on coating porosity

3.1.4 对镀层硬度的影响

由图 4 可见, KI 的质量浓度在 $0 \sim 17 \text{ g/m}^3$ 变化时,镀层硬度仅在 HV (480 ~ 650) 范围内波动,变化不

明显。 $\text{Pb}(\text{Ac})_2$ 、 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 、 CdSO_4 的质量浓度在 $0 \sim 3 \text{ g/m}^3$ 变化时,镀层硬度在 HV (400 ~ 700) 上下波动。

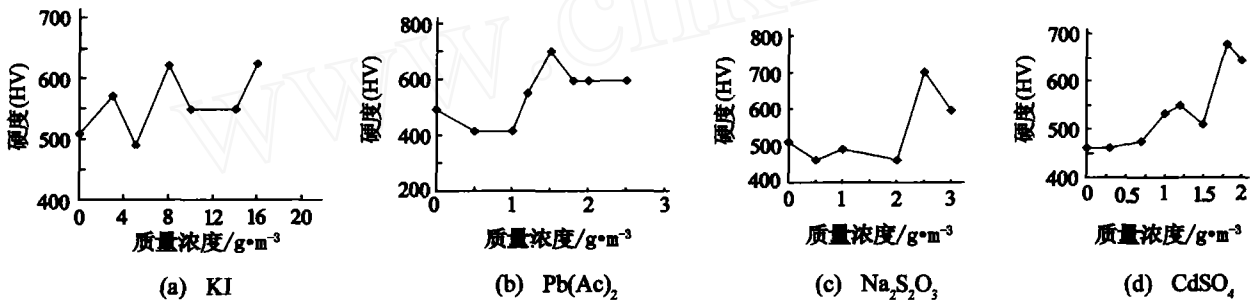


图 4 KI 与其他稳定剂对镀层硬度的影响

Fig 4 Effect of KI and other compound stabilizers on coating hardness

3.2 KI 与各稳定剂复配后对镀液及镀层性能的影响

在所选的四种稳定剂中,据文献 [5] 报道 KI 有极宽的稳定镀液的质量浓度范围,可在 $0 \sim 16 \text{ g/m}^3$ 内取值。而 Pb 及其化合物对人体都有害, Cd 及其化合物都有剧毒,分析 3.1 中各种稳定剂质量浓度不同时对镀液及镀层质量的影响规律,发现 CdSO_4 、 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 、 $\text{Pb}(\text{Ac})_2$ 在质量浓度较小时,就能对镀液和镀层产生显著影响,因此在 $0 \sim 2 \text{ g/m}^3$ 内取值。

采取正交试验,对各指标的影响因素采用综合平衡法进行分析,进一步探讨 KI 与各稳定剂复配后对化学镀 Ni-P 镀液镀速、稳定性,镀层孔隙率、硬度各个指标的影响。

选用 $L_{16}(4^5)$ 正交试验表进行试验, KI 和 Pb

$(\text{Ac})_2$ 复合稳定剂正交试验表 $L_{16}(4^5)$ 见表 1。

表 1 KI- $\text{Pb}(\text{Ac})_2$ 复合稳定剂正交试验表 $L_{16}(4^5)$

Tab 1 Orthogonal tests $L_{16}(4^5)$ of KI- $\text{Pb}(\text{Ac})_2$

试验号	compound Stabilizers		试验号	g/m^3	
	KI	$\text{Pb}(\text{Ac})_2$		KI	$\text{Pb}(\text{Ac})_2$
1	0	0	9	8	0
2	0	0.5	10	8	0.5
3	0	1	11	8	1
4	0	1.2	12	8	1.2
5	5	0	13	10	0
6	5	0.5	14	10	0.5
7	5	1	15	10	1
8	5	1.2	16	10	1.2

从表 1 得到最佳配比为 8 g/m^3 KI 与 1.2 g/m^3 $\text{Pb}(\text{Ac})_2$ 的复合。根据表 1 的思路,又做了 KI 分别与 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 和 CdSO_4 的复合匹配试验。表 2 为镀

液中无稳定剂、加入单 K 稳定剂和复合稳定剂时对镀速、稳定性、孔隙率、硬度各指标的影响比较。

表 2 无稳定剂、单 K 稳定剂与各复合稳定剂对镀液及镀层性能的影响

Tab 2 Effect of no stabilizer, single KI stabilizer and each compound stabilizer on plating bath and coating

匹配方式	KI / $\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$	$\text{Pb}(\text{Ac})_2$ / $\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$	$\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ / $\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$	CdSO_4 / $\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$	镀速 / $\mu\text{m}\cdot\text{h}^{-1}$	孔隙率 / $\%$	稳定性 /s	硬度 (HV)
无稳定剂	0	0	0	0	18.4	0.7	300	510
KI 单稳定剂	8	0	0	0	15	1.5	>7 200	644
KI- $\text{Pb}(\text{Ac})_2$ 复合稳定剂	8	1.2	0	0	15.2	0.33	>7 200	644
KI- $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 复合稳定剂	8	0	2	0	15	1.22	>7 200	594
KI- CdSO_4 复合稳定剂	8	0	0	1	14.1	0.22	2 520	644

由表 2 可见: (1) 化学镀 Ni-P 体系与复合稳定剂的合理匹配, 可有效地提高镀液和镀层的综合性能; (2) 镀液中没有稳定剂时, 镀速较高、孔隙率较低但稳定性太差, 镀液易失效。当加入 KI 单稳定剂时, 镀速明显降低、孔隙率较高, 但稳定性、镀层硬度显著提高; (3) 与前者相比, 正交优化时 KI- $\text{Pb}(\text{Ac})_2$ 匹配, 使镀液的稳定性提高、镀层硬度提高、孔隙率明显下降, 而镀速降低不明显; KI- $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 匹配, 稳定性和硬度得以提高, 镀速一定, 但孔隙率升高; KI- CdSO_4 匹配, 使稳定性、硬度提高, 孔隙率明显下降, 镀速显著降低。综上所述, 复合稳定剂的组合既能保证一定的镀速又能稳定镀液, 还可以改善镀层质量, 其综合性能明显优于单一稳定剂。因此, 8 g/m^3 KI 与 1.2 g/m^3 $\text{Pb}(\text{Ac})_2$ 匹配是提高镀液和镀层综合性能的最佳组合。

4 KI 稳定机理讨论

根据吸附理论, 弱酸与弱碱、强酸与强碱结合能力强。I 与镀液中的中性微粒、 Ni^{2+} 、金属表面的吸附能力大小顺序为: 微粒 > Ni^{2+} > 金属表面。因此, I 与镀液中的中性微粒形成稳定吸附, 降低微粒的表面能, 抑制以微粒为核心的还原反应发生; I 与 Ni^{2+} 吸附较弱; I 与金属表面的吸附最弱^[5]。

5 结论

微量稳定剂对镀液的稳定性有决定性的影响。

单一 KI 稳定剂在 8 g/m^3 时可以起到提高镀液的稳定性和镀层硬度的作用, 但其镀速降低, 孔隙率上升。而 KI 与其他稳定剂组合后大部分能在保证镀速一定的前提下同时提高镀液的稳定性和镀层的硬度, 并同时降低孔隙率。KI 与 CdSO_4 匹配会使镀速或者稳定性有所降低。这说明各稳定剂之间有的相互兼容、相互促进, 有的则相互抵触、相互削弱。复合稳定剂 8 g/m^3 KI 与 1.2 g/m^3 $\text{Pb}(\text{Ac})_2$ 匹配, 可使镀液和镀层的综合性能明显提高。

参考文献

- 姜晓霞, 沈伟等. 化学镀理论及实践. 北京: 国防工业出版社, 2000: 1~90
- 李宁. 化学镀实用技术. 北京: 化学工业出版社, 2004: 220~238
- 李宁等. 化学镀镍液的长寿命技术. 电镀与精饰, 2001; 23(1): 18~22
- 张永忠等. 快速高稳定化学镀镍磷工艺. 宇航材料工艺, 1998; 28(1): 52~56
- 聂书红等. 碘化钾在酸性镍磷镀液中的作用. 机械工程材料, 2002; 26(5): 6~8
- 宋晶等. ZX-01 镍磷合金化学镀工艺研究及应用. 汽车技术, 2001; 3703(8): 29~34

(编辑 吴坚)