

化学镀 Ni-Co-P 工艺配方优化

孙 华 马洪芳 刘科高 冯立明

(山东建筑大学材料科学与工程学院, 济南 250014)

文 摘 为获得化学镀 Ni-Co-P 工艺配方的合理配比, 运用单因素对比实验, 探讨了各种添加剂对化学镀 Ni-Co-P 合金镀液和镀层性能的影响, 确定了各添加剂浓度范围, 选取 5 个工艺参数, 设计了 $L_{16}(4^5)$ 正交实验方案, 用极差法分析了各参数对工艺性能影响的顺序, 确定了最佳工艺配方。结果表明: 当溶液中硫酸镍 40 g/L, 硫酸钴 2 g/L, 次磷酸钠 25 g/L, 柠檬酸钠 50 g/L, 硼酸为 20 g/L, 添加剂 A 为 20-40 g/L, pH 值 7.0, 温度 90℃ 时, 可以得到含钴量 3.7%、含磷量约 6% 的 Ni-Co-P 中磷合金镀层, 镀层表面胞状物均匀分布, 组织致密。

关键词 化学镀, 低温, 超声波, 沉积速度

Optimization of Technology of Ultrasonic Electroless Ni-Co-P Plating Process

Sun Hua Ma Hongfang Liu Kegao Feng Liming

(Dep. of Materials Shan Dong, Institute of Architecture and Engineering, Jinan 250014)

Abstract In order to obtain the optimized factors of ultrasonic Electroless Ni-Co-P Plating by using orthogonal-design experiments, a group of orthogonal tests was arranged and the effect of different additives on electroplating solutions and deposits properties was investigated, concentrations of additives were determined, 5 processing parameters were selected. $L_{16}(4^5)$ orthogonal test scheme was designed, range analysis was employed to find out the influence sequence on the technology and thus the optimum formula and process were ensured. The test results on optimum condition show that the alloy deposits with 88.71wt% Ni, 3.72wt% Co, 5.99wt% P are obtained. The obtained Ni-Co-P coating are in fine crystal grain size, well-distributed on the substrate surface. The optimized factors are as follows: nickel salt is 40 g/L, cobaltous sulfate in the solution is 2 g, sodium hypophosphite in the solution is 25 g/L, sodium citrate in the solution is 50 g/L, boric acid in the solution is 20 g/L, the others annexing agent in the solution is 20 to 40 g/L, the pH value is 7.0, the temperature is 90℃

Key words Electroless, Low-temperature, Ultrasonic wave, Deposition rate

0 引言

随着对材料要求的提高, 二元 Ni-P 合金镀层已不能满足工程要求。三元或多元 Ni-P 基合金镀层, 不仅可以改善合金镀层的性能, 而且可扩展 Ni-P 沉积技术的应用范围。国内外对化学镀 Ni-Co-P 合金工艺的报道多集中在工艺配方的单因素实验中, 而化学镀 Ni-Co-P 溶液各因素之间的相互促进和制约作用是不可忽视的, 因此必须考虑各因素的交互作用。本文通过配方初选、筛选实验来优化 Ni-Co-P 合金化学镀工艺配方, 以得到较高镀速、性能优良的镀层。

1 实验

1.1 材料及配方

基体材料为低碳钢片: 40 mm×40 mm×1 mm。配方: $\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 25-40 g/L, $\text{CoSO}_4 \cdot 2-5$ g/L, $\text{NaH}_2\text{PO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 20-35 g/L, $\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 45-60 g/L, 其余添加剂为 20-40g/L。所用药品均为分析纯。

1.2 施镀工艺流程

化学除油→水洗→酸除锈→水洗→活化→水洗→化学镀→水洗→烘干。

1.3 性能测试

收稿日期: 2009-08-06; 修回日期: 2010-02-25

基金项目: 山东建筑大学科研基金项目 (XN080102); 山东省博士基金项目 (2007BS04006)

作者简介: 孙华, 1964 年出生, 副教授, 主要从事表面处理方面的教研工作。E-mail: sunhua@sdjzu.edu.cn

利用 JSM-6380LA 型扫描电镜观察镀层形貌,能谱仪测定镀层成分。施镀沉积速度由增重法测定。

1.4 实验方案

(1)对比实验:考查单因素对化学镀 Ni-Co-P 镀液和镀层性能的影响,确定了各配方浓度范围。

(2)正交实验:为使实验结果更为科学性、更有代表性,运用正交设计整齐可比性及均衡分散性的特点,参考单因素的影响,以镀速为考核目标,研究多因素搭配对镀液的影响。

2 结果与分析

2.1 主要工艺参数的对比

2.1.1 主盐硫酸镍和硫酸钴对镀速的影响

硫酸镍浓度变化对镀速影响见图 1(a),随着 Ni^{2+} 浓度的增加,使化学镀 Ni 还原电极电位升高,电位正移,反应自由能变化向负方向移动,反应速率增加,镀速增加。

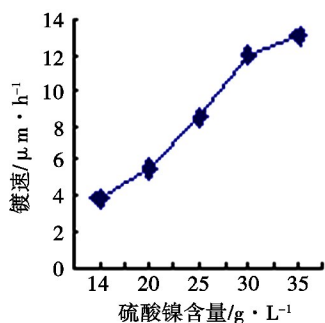
硫酸钴浓度变化对镀速影响见图 1(b),作为镀液的主盐,虽然浓度较低,但对镀速的影响很大。金属钴对次磷酸根脱氢缺乏催化活性,当镀液中硫酸钴浓度增加时,基体表面钴的沉积数量增加,增加了镀层表面非活性部分的比例,能够被表面吸附且能够脱氢的次磷酸根离子减少,使镀速下降。

2.1.2 还原剂次磷酸钠对镀速的影响

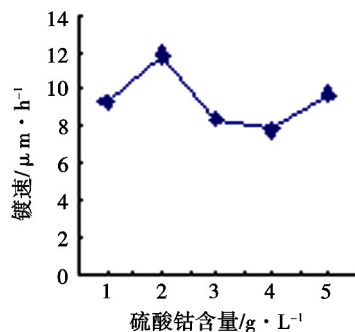
浓度变化对镀速影响见图 1(c),根据氧化还原的一般原理,增加镀液中次磷酸钠的浓度,使次磷酸根离子的有效浓度增加,提高反应的还原电极电势,使其反应的自由焓更负,表现为沉积速度加快。但当其浓度达到某一极限值后,镀件表面镀层处浓度与液体内部的浓度不同,产生浓差极化,使电位降低,从而出现极限沉积速率和镀液的不稳定性。

2.1.3 络合剂柠檬酸钠对镀速的影响

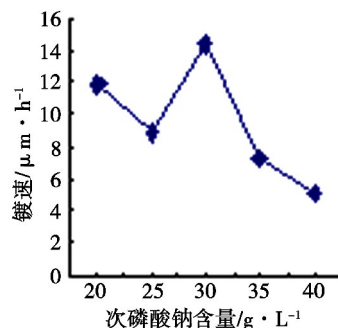
柠檬酸钠对镀速影响见图 1(d),柠檬酸钠与镍形成柠檬络合物,柠檬酸钠的稳定常数大,含有四个配位键,用以防止镍的氢氧化物沉淀以及控制镀液中镍离子浓度。当络合剂含量较少时, Ni^{2+} 浓度增加,会产生氢氧化镍沉淀,镀液稳定性下降;反之,络合剂含量过多时,使得 Ni^{2+} 浓度降低,导致镀速降低。



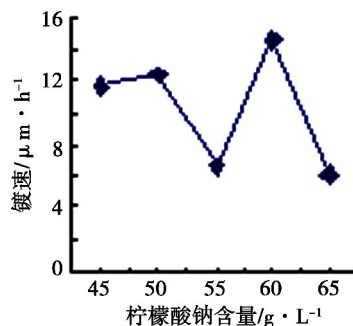
(a) 硫酸镍



(b) 硫酸钴



(c) 次磷酸钠



(d) 柠檬酸钠

图 1 镀液的浓度对镀速的影响

Fig. 1 Effect of solution concentration on deposition rate

2.2 镀液工艺参数的正交实验

2.2.1 正交实验设计

固定 pH 值 7.0, 温度 90°C , 采用 $L_{16}(4^5)$ 实验方案, 因素水平选取见表 1, 正交实验方案 $L_{16}(4^5)$ 及数据处理结果见表 2。表中 K_1, K_2, K_3, K_4 分别表示各因素相应水平的镀速之和。极差 R 表示数据离散程度。

表 1 正交实验因素和水平

Tab. 1 Factors and levels of orthogonal test

水平	A 硫酸镍 / $\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$	B 硫酸钴 / $\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$	C 次磷酸钠 / $\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$	D 柠檬酸钠 / $\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$	E 硼酸 / $\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$
1	25	2	20	45	20
2	30	3	25	50	25
3	35	4	30	55	30
4	40	5	35	60	35

表 2 正交实验 $L_{16}(4^5)$ 方案及数据处理结果

Tab.2 Results of orthogonal test $L_{16}(4^5)$ data processing

实验号	A 硫酸镍 /g·L ⁻¹	B 硫酸钴 /g·L ⁻¹	C 次磷酸钠 /g·L ⁻¹	D 柠檬酸钠 /g·L ⁻¹	E 硼酸 /g·L ⁻¹	镀速 /μm·h ⁻¹
1	25	2	20	45	20	12.2
2	25	3	25	50	25	13.0
3	25	4	30	55	30	7.79
4	25	5	35	60	35	7.12
5	30	2	25	55	35	11.9
6	30	3	20	60	30	8.39
7	30	4	35	45	25	7.79
8	30	5	30	50	20	9.74
9	35	2	30	60	25	14.6
10	35	3	35	55	20	13.8
11	35	4	20	50	35	13.7
12	35	5	25	45	30	14.8
13	40	2	35	50	30	16.2
14	40	3	30	45	35	14.8
15	40	4	25	60	20	19.1
16	40	5	20	55	25	11.7
K_1	40.1	54.9	46.2	49.2	54.8	
K_2	37.8	50.0	58.4	52.8	47.1	
K_3	56.7	48.6	46.9	45.2	46.8	
K_4	61.8	43.0	44.9	49.2	47.7	
极差 R	24.0	11.9	13.5	7.60	8.00	

2.2.2 数据分析

按极差大小排列到各因素对镀速影响的顺序:硫酸镍 > 次磷酸钠 > 硫酸钴 > 硼酸 > 柠檬酸钠

由于:A 因素列: $K_4 > K_3 > K_1 > K_2$

B 因素列: $K_1 > K_2 > K_3 > K_4$

C 因素列: $K_2 > K_3 > K_1 > K_4$

D 因素列: $K_2 > K_1 > K_4 > K_3$

E 因素列: $K_1 > K_4 > K_2 > K_3$

所以,优化方案为: $A_4 B_1 C_2 D_2 E_1$ 。即硫酸镍含量为 40 g/L,硫酸钴含量为 2 g/L,次磷酸钠含量为 25 g/L,柠檬酸钠含量为 50 g/L 和硼酸含量 20 g/L。在此镀液配方条件下镀速可达到 16.0 μm/h。

2.3 镀层形貌及成分

优化配方的镀层组织形貌及能谱分析见图 2、图 3。由图 2 可见,镀层的胞状物尺寸较小、数量多且分布比较均匀。由图 3 可知,在镀层中含钴量约 3.7%、含磷量约 6%,属于中磷 Ni-Co-P 合金镀层,接近非晶态结构。

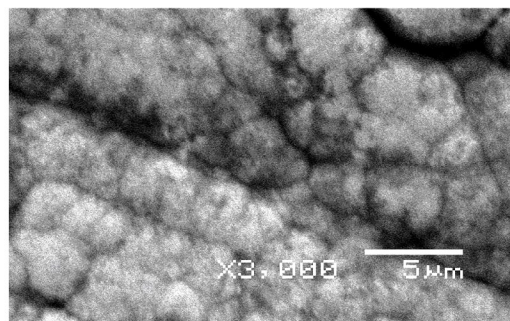


图 2 Ni-Co-P 镀层 SEM 图像 3 000×

Fig.2 SEM photograph of electroless Ni-Co-P plating

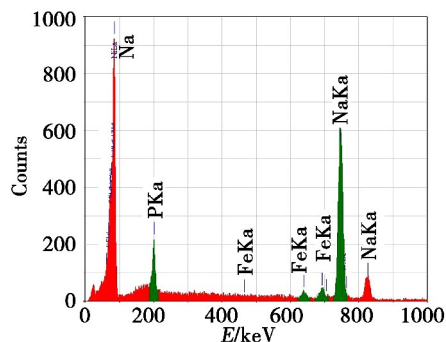


图 3 Ni-Co-P 镀层 EDS

Fig.3 Composition analysis of Ni-Co-P coating

(下转第 59 页)