

## 低温超声波化学镀镍工艺研究\*

李慧琪 刘俊波

(山东矿业学院材料工程研究所 邮编:271019)

## Low Temperature Electroless Nickel Plating by Use of Ultrasonic Wave

Li Huiqi LIU Junbo

## 摘要

为降低常规化学镀的施镀温度,采用低温超声波化学镀镍工艺,研究了镀液成分、工艺条件的影响。与传统化学镀镍工艺相比,该工艺所得镀层含磷量高、硬度高,组织结构致密均匀。

关键词 化学镀镍 超声波 低温 电镀镍, 电镀工艺,

**Abstract:** The purpose of the study was to lower plating temperature of conventional nickel electroless plating process by use of ultrasonic wave. Effect of bath contents and plating parameters on plating rate was emphasized. Properties of the deposits such as morphology, microstructure, phosphorus content and hardness were studied. Compared with conventional electroless nickel plating process, the deposits obtained are greatly improved with higher phosphorus content, hardness, more compact and uniform microstructure.

**Keywords:** electroless nickel plating, ultrasonic wave, low temperature

## 1 前言

非晶态材料具有优异的物理、化学、磁学和机械性能。化学镀镍作为获得非晶态镍基合金材料最经济、最简便的方法之一,在世界上获得了极为广泛的研究、开发与应用,并取得了可喜的经济效益<sup>[1]</sup>。目前,国内外常用的化学镀镍工艺大多是80℃以上施镀的酸性槽镀镍,能耗大,槽壁自沉积严重,施镀过程水分挥发快、镀液稳定性差,次磷酸钠的利用率低,而且在高温下对有些材

料(如软化点低的塑料等)施镀会引起基体变形和变性,因而应用受到限制。同时酸性槽液对槽体材料和过滤机耐高温的要较高。随着能源价格的上涨,节能、低温已成为化学镀镍研究的重要课题。但是迄今为止,最常用的酸性化学镀镍工艺都采取给镀液间接加热的方式,影响了化学镀镍在更广阔的领域内发挥作用。超声波在材料表面处理方面已经取得了多方面成功的应用<sup>[2]</sup>。因此,改变能量输入方式,开发低温超声波化学镀,无论在工业应用,还是在化学镀理论研究方面都具有重要的意义。

本文介绍了低温超声波化学镀镍溶液的组成、工艺条件,镀层成分、组织结构、性能等,

\* 国家自然科学基金资助(项目编号 59571049120)

并将其与常规化学镀镍工艺进行了比较。

## 2 实验

### 2.1 化学镀镍工艺

在本实验中,为说明超声波对化学镀镍的影响,将低温超声波化学镀镍与常规化学镀镍加以比较,其中常规化学镀镍施镀工艺如下:

超声化学除油 - 超声清水洗 - 超声酸洗活化 - 超声清水洗 - 在 90℃ 恒温水浴中施镀 - 清水洗 - 干燥。

低温超声波化学镀镍施镀工艺如下:

超声化学除油 - 超声清水洗 - 超声酸洗活化 - 超声清水洗 - 低温 (40℃) 超声波施镀 - 在 40℃ 恒温水浴中自然静置 - 清水洗 - 干燥。

化学除油所用碱液配方为: NaOH 30 g/L,  $\text{Na}_3\text{PO}_4$  30 g/L,  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  30 g/L。酸蚀活化用 15% 的盐酸。

### 2.2 实验仪器、药品及方法

(1) 试验材料和仪器: 采用频率为 19.5 kHz、功率为 0~250 W 的 J93025 探头式超声发生器, 试片采用 4 cm × 4 cm × 0.8 mm 的钢片。

(2) 用增重法测定镀速, 称重用 TG328B 光电分析天平 (精确到 0.1 mg), 曲线中每一点的镀速均为同一条件下 3 个试样的平均值。

(3) 采用国产 HXD-100 型数字式显微硬度计测量化学镀镍层的显微硬度, 试验载荷为 25 g, 加载时间为 5 秒。

(4) 镀层组织形貌用 S-520 型扫描电镜进行观测。

## 3 结果与讨论

### 3.1 化学镀镍液组成和工艺条件的影响

#### 3.1.1 缓冲剂的影响

众所周知, 由于镍沉积过程中有氢离子

形成, 槽液的 pH 值逐渐降低, 从而使沉积速度下降。缓冲剂的加入, 可以稳定槽液的 pH 值。目前常用的单元酸缓冲剂为醋酸、丙酸以及它们的盐类, 也有用己二酸和琥珀酸的。本文用醋酸钠和丙酸钠对超声波化学镀镍的影响进行了比较。图 1 是二者对镀速的影响。从图中可以看出, 无论是醋酸钠, 还是丙酸钠, 随着浓度的增加, 沉积速度在 20 g/L 处出现最大值, 然后又开始下降, 到 30 g/L 附近下降最为明显。从曲线可看出, 丙酸钠比醋酸钠更有助于镀速的提高, 图中的 × 点为同时加入 20 g/L 醋酸钠和丙酸钠, 如果醋酸钠与丙酸钠的作用机制相同, 则其总量的影响应类似于单独添加 40 g/L 醋酸钠或丙酸钠, 然而从其影响镀速的表现来看并非如此, 由此可断定二者对低温超声化学镀的影响机制并不完全相同, 或者二者同时加入镀液后相互影响, 通过上述试验, 确定低温超声波化学镀镍的缓冲剂以丙酸钠为佳, 浓度值为 20 g/L。

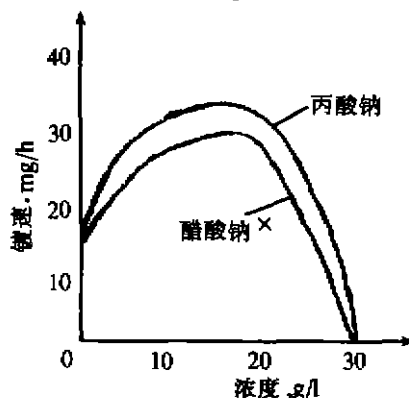


图1 醋酸钠、丙酸钠浓度对沉积速度的影响

镀液成分: 硫酸镍 10 g/L,

次磷酸钠 30 g/L, pH 5.75

#### 3.1.2 金属镍盐的影响

硫酸镍是镀液的主盐, 在还原剂次磷酸钠的作用下还原为金属镍而沉积在镀件上。图 2 是在其他成分和条件一定, 镍盐浓度变化时的沉积速度曲线。由图 2 可见, 在指定条件下, 镍离子浓度增大时, 在 10 g/L 处出

现最大值,然后逐渐下降。当镀液中硫酸镍含量增加时,镍离子的有效浓度增加,化学镀镍的还原电极电势提高,反应的自由焓变得更负,反应加强,速度增加。在 10 g/L 处出现最大值,然后镀速下降,这与常规化学镀镍镍离子浓度增加时镀速增加的情况显然不同,这是由于低温超声波化学镀镍与常规化学镀镍的机理、反应过程中的控制步骤不同而引起的。

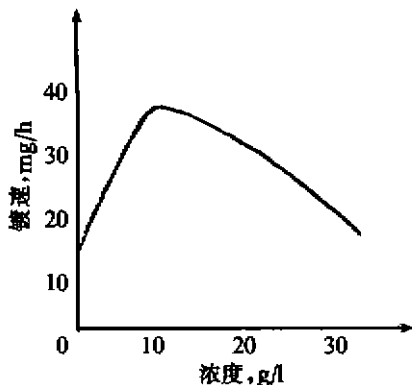


图2 硫酸镍浓度对沉积速度的影响

镀液成分:次磷酸钠 10 g/L,  
丙酸钠 20 g/L, pH 5.75

### 3.1.3 次磷酸钠的影响

次磷酸钠是最常用的化学镀镍还原剂,也是镀层中磷的来源。因其价格低,来源丰富,镀层耐蚀性好。较其它还原剂如硼化物或联氨为优,图3为沉积速度随次磷酸钠的浓度变化的趋势。由图可知,随着次磷酸钠含量的升高,镍的沉积速度增大,在 30 g/L 处出现最大值,随后镀速下降。由此确定次磷酸钠的最佳浓度为 30 g/L。根据氧化还原反应的一般原理,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,表现为沉积速度增加。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。

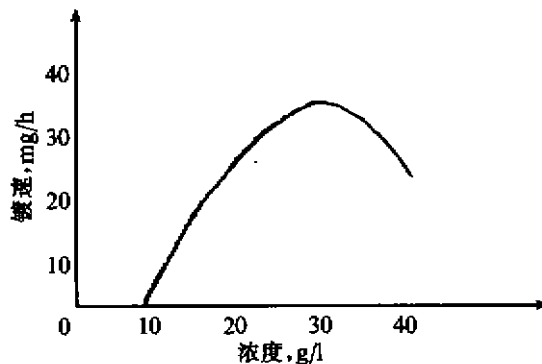


图3 次磷酸钠浓度对沉积速度的影响

镀液成分:硫酸镍 10 g/L,  
丙酸钠 20 g/L, pH 5.75

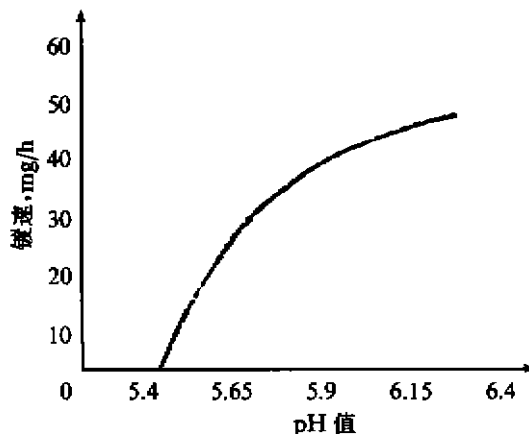
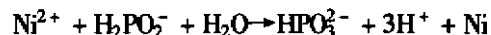


图4 镀液 pH 值对镀速的影响

镀液成分:硫酸镍 10 g/L, 次磷酸钠 30 g/L, 丙酸钠 20 g/L

### 3.1.4 镀液 pH 值的影响

由图4可见,镀液 pH 值对沉积速度有显著影响。根据化学镀镍理论,镀液中镍络离子在次磷酸根作用下被还原成为金属镍,在酸性条件下可表示为:



随镀液 pH 值的升高,次磷酸钠的还原能力增强,推动反应向左进行,沉积速度加快。但 pH 值过高时,在络合剂浓度不太高的情况下,将可能出现两种倾向:一是导致镀液中亚磷酸镍及氢氧化镍的溶解度大大降低使镀液出现浑浊,二是导致镀液自发分解。相反,若镀液的 pH 值过低,虽然镀液在一定

温度下的稳定性增加了,但镀层生长速度下降。因此在超声波酸性化学镀镍溶液的 pH 值为 5.75 左右。

通过以上步骤,确定了低温超声波化学镀的成分如下:

$\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  20 g/L,  $\text{NaH}_2\text{PO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  30 g/L, 丙酸钠 20 g/L, pH 5.75。

### 3.1.5 超声功率的影响

图 5 是镀速随超声功率变化的曲线。可以看出,随着功率的增加。镀速逐渐增加。与镀液成分的影响相比,功率的影响高出 3 倍以上。功率的增加使得化学镀的输

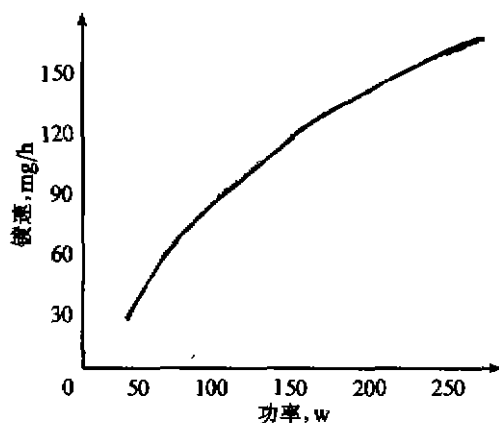


图 5 功率对镀速的影响

入能量增大,反应活化分子的比率急剧增大,反应速度加快,而且超声波具有搅拌作用。随着化学镀氧化还原反应的不断进行,将有氢气析出。如果在镀件表面形成的氢气泡不能及时地脱附,不但会降低沉积速度,而且会使镀层产生针孔,影响镀层的性能与外观。在施加超声波的过程中,气泡的脱附速度加快,所以随着超声功率的增加,沉积速度明显加快。

### 3.2 Ni-P 合金层的性能

低温超声波化学镀与常规化学镀施镀 1 小时后,厚度都达到 10  $\mu\text{m}$  以上。镀层在镀态下的硬度分别为 724.4 Hv(低温超声波化学镀)及 572.3 Hv(常规化学镀)。经成分分析得知,低温超声波化学镀镍层中的含磷量为 4.75 wt%,而常规化学镀镍层中的含磷量为 2.27 wt%。

一般来说,化学镀镍层在镀态下的硬度是随着磷含量的降低而升高的<sup>[3]</sup>,出现上述反常现象的原因在于两种镀层的显微组织结构不同。

图 6(a)和图 6(b)分别为低温超声波化学镀层和常规化学镀层断层处的截面形貌。由图可见,低温超声波化学镀层截面均匀致密,



图 6 镀态下镍磷镀层的截面形貌

(a)低温超声波化学镀层 (b)常规化学镀层

(下转第 21 页)

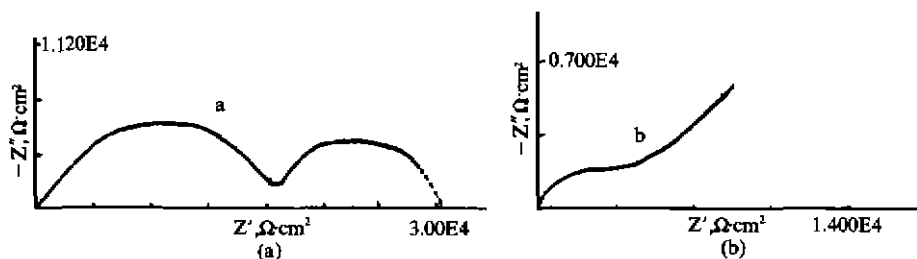


图2 3% NaCl 溶液(pH6.5)中低铬钝化后锌镀层在静止时的交流阻抗图

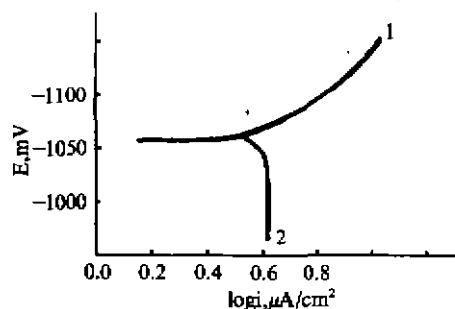


图3 3% NaCl 溶液(pH6.5)中锌镀层的极化曲线  
扫描速度 2mV/s, 1. 阳极, 2. 阴极

根据曲线 1、2,  $b_a$ 、 $b_c$  4 次测定的平均值分别为  $60 \pm 3\text{mV}$  和  $\infty$ , 由于测定是在和大气相通的中性溶液中进行, 那么溶液中溶解的氧气造成曲线 2 的电流不变, 据此说明溶解的氧和阴极极化控制了锌在 NaCl 溶液中的腐蚀进程。另一方面, 采用 PARCalc 软件, 从弱极化测定的数据也能计算出  $b_a$  和  $b_c$  的值, 其大小与前者完全吻合。

#### 2.4 腐蚀速率

根据  $b_a = 60\text{mV}$ ,  $b_c = \infty$  和  $R_p$  的值可以计算腐蚀电流, 如表 1。

表1 锌在 3% NaCl 溶液(pH6.5)中的腐蚀电流

|      | 极化电阻法                                   |                                                  | 交流阻抗法                                   |                                                  |
|------|-----------------------------------------|--------------------------------------------------|-----------------------------------------|--------------------------------------------------|
|      | $R_p, \text{K}\Omega \cdot \text{cm}^2$ | $I_{\text{corr}}, \mu\text{m} \cdot \text{cm}^2$ | $R_p, \text{K}\Omega \cdot \text{cm}^2$ | $I_{\text{corr}}, \mu\text{m} \cdot \text{cm}^2$ |
| 镀锌片  | $5.13 \pm 0.51$                         | $5.09 \pm 0.64$                                  | $4.50 \pm 1.00$                         | $5.0 \pm 1.40$                                   |
| 钝化锌片 | 30.7                                    | 0.85                                             | 26.6                                    | 0.98                                             |

尽管极化电阻法所测得的  $R_p$  值比交流阻抗法略大, 但总的来说, 这两种方法求  $R_p$  都是可行的。

#### 参 考 文 献

- 1 Wilhelm E J. US patent, 1936; 2,035,380
- 2 Anderson E A. Proc. Am. Electroplaters' Soc., 1943(6); 31
- 3 蒋雄. 环境科学, 1980(4); 43
- 4 覃奇贤, 郭鹤桐等. 电镀原理与工艺(第二版). 天津科学技术出版社, 1993; 124
- 5 Stern M, Geary A L. J. Electrochem. Soc., 1957, (104); 56
- 6 Mansfeld F. in Advances in Corrosion Science and Technology, 1976, vol 16; 163
- 7 Bard. 电化学方法. 科学技术出版社, 1986; 250
- 8 Willans L F G. Surface Technology, 1977, 105(5); 161

(1998-03-05 收稿)

(上接第4页)

在与基体结合面处撕裂后镀层截面仍然保持完整。而常规化学镀层截面胞状颗粒比较大, 且出现分层现象。

#### 4 结论

与传统化学镀镍工艺相比, 低温超声波化学镀镍温度低, 大大降低了能耗; 镀液稳定性明显提高; 所得镀层含磷量及硬度均有所提高, 组织结构更加致密均匀。

#### 参 考 文 献

- 1 李惠琪, 李惠东. 化学镀镍磷合金研究进展. 电镀与涂饰, 1989, (1)
- 2 冯 若, 李化茂. 声化学及其应用. 安徽科学技术出版社, 1992, 6
- 3 Duncan. R N. The metallurgical structure of electroless nickel deposits; effect on coating properties. Plating and Surface Finishing, 1996, (11)

(1998-04-13 收稿)