

化学镀 Ni—P 连续补给的工艺研究*

盛平东 张卫红 韩上海

(郑州工学院)

摘 要: 本文给出了化学镀 Ni—P 合金槽液中镍盐及次亚磷酸钠消耗的规律性, 采用较简单的方法, 实现了在工作温度下直接对槽液进行连续补给。采用这种方法可将液控制在最佳工作状态, 沉积速率恒定, 镀层质量良好。

关键词: 化学镀 Ni—P

中图分类号: TQ153

以次亚磷酸盐的还原剂的化学镀镍由于其非晶态 Ni—P 合金镀层具有厚度均匀、硬度高、耐磨耐蚀性能优异等一系列特点, 在工业领域内得到了广泛的应用。

在化学镀镍时, 镀层的沉积是一个自催化反应过程。随着化学反应的进行, 槽液中各组分 (主要是镍盐和次亚磷酸盐) 不断被消耗, PH 值下降。由于蒸发作用, 槽液的体积也不断减少。为了保证一定的沉积速率, 并得到高质量的镀层, 必须及时地对槽液进行补给。由于槽液的稳定性问题, 大多数补给都是在将槽液冷却后进行的。经过化学镀镍工作者多年的努力, 近年来已推出了一些能在操作温度下直接补给的槽液配方。在此基础上, 出现了对槽液进行连续补给的施镀工艺。连续补给就是在施镀过程中对槽液的各参数进行连续的监测, 根据监测结果定时对槽液进行连续的添加和调整, 使槽液始终处于最佳工作状态。此方法沉积速率恒定、镀层质量好, 特别适合大批量或大件厚镀层的生产。

目前, 国外已发展出一种化学镀镍槽液自动管理系统。由于采用了计算机等一系列高技术, 据报道可将槽液中镍盐和次亚磷酸盐的浓度波动范围控制在 $\pm 5\%$ 之内, PH 值也可保证在 ± 0.1 单位内变化^[1], 其缺点是设备复杂, 技术要求高, 一次性投资大。

在施镀过程中, 槽液的消耗具有一定的规律性, 只要掌握了这种规律性, 就可以用比较简单的方法来实现对槽液的连续补给, 将槽液各参数的变化控制在一定的范围之内, 对此我们作了一些初步探讨。

* 收稿日期: 1992-11-05

1 补给速率的确定

在进行化学镀镍时, 槽液中硫酸镍的消耗速率 $\frac{dA}{dt}$ 与施底面积 S 、沉积速率 v 成正比, 即

$$\frac{dA}{dt} = K \cdot Sv \quad dA = KSvdt \quad (1)$$

$$\text{两边积分: } \int dA = KS \int vdt$$

$$\text{等式右边 } \int vdt = \delta \text{ 即镀层厚度}$$

$$\text{得: } K = \frac{A}{S\delta} \quad (2)$$

比例系数 K 等于在单位面积上沉积单位厚度镀层时硫酸镍的消耗量, 可由试验测定。

根据经验, 在槽液配方及施镀条件不变的情况下, 槽液中次亚磷酸钠的消耗速率 $\frac{dB}{dt}$ 与硫酸镍的消耗速率有一定的关系, 可表示为:

$$\frac{dB}{dt} = n \frac{dA}{dt} \quad (3)$$

n 值也可由于试验测定, Parker 给出 n 值平均为 1.25^[2]。

Mallory 等人提出沉积速率可按式计算^[3]:

$$v = K \frac{[H_2PO_2^-]^a [Ni^{2+}]^b}{[H^+]^c} \exp E \left(\frac{T - 360}{T} \right) \quad (4)$$

式中 T 为温度, K_1 、 α 、 β 、 γ 、 E 为与络合剂有关的常数。

如果对槽液的补给速率等于槽液中各组分的消耗速率, 则槽液中镍离子、次亚磷酸根离子的浓度及 PH 值将保持不变, 根据 (4) 式沉积速率将保持恒定。反之则槽液中各组分的浓度将发生变化, 沉积速率也将随之变化。

为了测定在槽液配方浓度条件下的沉积速率, 我们采用了一种逐步逼近的方法。首先在不进行补给的条件下施镀一小时, 测得其平均速率 v_1 , 将 v_1 代入式 (1)、(2) 求得

$\frac{dA}{dt}$ 、 $\frac{dB}{dt}$, 进行连续补给, 施镀一段时间后, 测定其平均沉积速率 v_2 及槽液中硫酸镍的浓度, v_2 一般应高于 v_1 , 如果此时槽液中硫酸镍的浓度下降, 则按 v_2 计算的补给速率进行补给, 测得此时的沉积速率 v_3 , 如此反复, 当补给速率与沉积速率相近而槽液中硫酸镍的浓度变化不大时, 此时的沉积速率即可认为是在槽液配方浓度条件下的沉积速率。

由于在长期施镀过程中, 槽液不可避免地会发生部分自然分解, 在槽液、槽壁、挂具上出现黑色的 Ni-P 沉积物, 在实际计算补给速率时, 应在 (1) 式的基础上加入一定的损耗量, 取平均损耗系数为 6%^[4], 则:

$$\frac{dA}{dt} = 1.06KSv \quad (5)$$

2 试验方法

为了适合于在操作温度下对槽液进行连续补给, 采用了下述配方:

$\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	21g/l
$\text{NaH}_2\text{PO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$	23g/l
络合剂	适量
缓冲剂	适量
NaF	0.5g/l
铅	0.1ppm
表面活性剂	适量
PH 值	4.7
温度	87℃

试样材质为低碳钢, 经碱性除油, 热水洗和酸洗活化后进入镀槽。

镀槽采用电热水浴自动控温, 温度波动范围 $\pm 2^\circ\text{C}$ 。

槽液连续补给方法: 配制好一定浓度的补给液 ($\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{NaH}_2\text{PO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 及 NaOH 水溶液) 及水 (控制槽液体积用), 通过医用一次性输液器连续直接滴入槽内, 用调整每分钟滴数的方法来控制各自的补给速率。

每半小时用测量范围 3.8—5.4 的精密试纸测定槽液的 PH 值, 根据其变化趋势调整 NaOH 的加入速率。

镀层厚度测定: 金相法、精密千分尺测量。

猎层磷含量测定: 化学分析。

表 1 槽液不补给施镀前后的镀槽参数

3 试验及结果分析

装载比(dm^2/l)	1.13
沉积速率($\mu\text{m}/\text{hr}$)	10.5
镀后槽液体积(ml)	420
镀后 PH 值	4.4
镀后 $\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 浓度(g/l)	17.29
镀后 $\text{NaH}_2\text{PO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 浓度(g/l)	18.07
将槽液恢复至 PH=4.7 时加入 NaOH 量(g)	0.36

3.1 测定 K、n 值

槽液 500ml 在不进行补给的条件下施镀一小时, 镀时槽液稳定, 无自分解, 镀后测定 PH 值, 将槽液恢复至 500ml 后, 取样进行化学分析, 结果如表 1。由表 1 的数据求得:

$$K = \frac{21 - 17.29}{1.13 \times 1.05} = 3.127 \text{ g} / \text{dm}^2 10\mu\text{m}$$

$$n = \frac{23 - 18.07}{21 - 17.29} = 1.329$$

3.2 逐步逼近 V 值

槽液 1000ml, 以平均沉积速率 $10.5\mu\text{m/hr}$ 进行连续补给, 结果如表 2。此时实测平均沉积速率为 $12.5\mu\text{m/hr}$, 槽液 $\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 中的浓度下降, 说明沉积速率 v 应大于 $12.5\mu\text{m/hr}$ 。

表 2 按沉积速率 $105\mu\text{m/hr}$ 补给的镀槽参数

施镀时间(hr)	8
装载比(dm^2/l)	1.06
镀层厚度(μm)	100
镀后槽液体积(ml)	980
镀后 PH 值	4.6
镀后 $\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 浓度(g/l)	14.19

3.3 确定沉积速率 v

槽液 1000ml, 装载比 $1.01\text{dm}^2/\text{l}$, 按 $13\mu\text{m/hr}$ 的沉积速率进行补给, 施镀 4 小时, 每小时取样进行化学分析, 镀后测定镀层厚度, 结果如表 3。

表 3 按 $13\mu\text{m/hr}$ 沉积速率补给的镀槽参数

时间(hr)	$\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 浓度(g/l)	PH 值	镀层厚度(μm)
1	21.20	4.8	
2	21.25	4.6	
3	21.31	4.7	
4	21.41	4.6	54

实测沉积速率为 $13\mu\text{m/hr}$, 施镀过程中 $\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 的浓度略有上升, 但基本上保持稳定, 由此确定沉积速率为 $13\mu\text{m/hr}$ 。

3.4 长期施镀

槽液 1000ml, 接 $v = 13\mu\text{m/hr}$ 进行连续补给。每一轮次施镀后, 将槽液过滤, 容器及挂具有硝酸清洗, 结果如表 4。沉积速率在 $12.75 \sim 13.25\mu\text{m/hr}$ 范围内变化, $\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 浓度的波动范围 $< \pm 5\%$, PH 值变化范围 $< \pm 0.2$ 单位。

表 4 按 $13\mu\text{m/hr}$ 沉积速率补给长期施镀槽情况

轮次	1	2	3
施镀时间(hr)	4	4	8
装载比(dm^2/l)	1.1	1.1	1.1
镀层厚度(μm)	53	52	102
镀后 PH 值	4.6	4.5	4.8
镀后 $\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 浓度(g/l)	21.25	21.89	20.20
槽液状态	澄清无白分解	澄清容器底部有少量黑色沉积物	澄清黑色沉积物较多

3.5 槽液寿命试验

槽液 1000ml, 装载比, $1.5\text{dm}^2/1$ 中途不补充合剂, PH 值保持 4.7 不变, 直至槽液中产生次磷酸盐沉淀, 结果如表 5.

表 5 槽液寿命与镀层质量

轮 次	电镀时间(hr)	镀层厚度(μm)	PH	槽液状态	镀层外观质量
1	4.5	59	4.6	澄清	光亮、银白色
2	3	43	4.7	澄清	光亮银白色
3	3.5	49	4.8	澄清、有黑色沉积	光亮、银白色
4	4	54	4.7	稍混浊、黑色沉积较多	光亮、银白色
5			4.7	3 小时后槽液产生白色沉淀、混浊	发黑、自行开裂

在装载比为 $1.5\text{dm}^2/1$ 的条件下, 每次镀层厚度为 50 左右, 至少可进行四个循环的循环, 每升原始槽液可获得的镀层 $308\text{dm}^2\mu\text{m}$.

3.6 镀层质量测试

① 结合力试验

镀层厚 $54\mu\text{m}$, 试样反复弯曲, 直至金属基体断裂, 镀层不起皮、脱落、断裂处镀层无肉眼可见裂纹.

经 300°C , 1 小时加热后水冷, 镀层未见突起脱落现象.

② 显微硬度

镀层厚 $54\mu\text{m}$, 测得平均硬度为:

镀 后	HV ₁₀₀	520
400℃ 1 小时后	HV ₁₀₀	1100

③ 耐蚀性能试验

镀层厚 $100\mu\text{m}$, 室温下在下列介质中浸泡 31 天, 用尖重法测定腐蚀速率, 如表 6.

表 6 镀层耐蚀性能试验

介 质	腐蚀率($\mu\text{m}/\text{yr}$)	备 注
10% H_2SO_4	45.6	介质澄清, 试样表面发红
1:1HCl	35.4	介质稍黄试样仍为光亮银白色
3.5%NaCl	1.7	介质试样无变化

④ 镀层磷含量测定

化学分析镀层磷含量为 10.2%wt

3.7 槽液稳定性问题

在工作温度下直接对槽液进行补给, 槽液的稳定性是应首先考虑的问题, 为了防止槽液的自然分解, 我们采取了下列措施, 效果较好。

① 槽液配方中镍盐的浓度应尽可能降低; 同时适当增高络合剂的浓度。

② 补给液的浓度越低, 对槽液的稳定越有好处。

③ 槽液的装载比不宜过大, 以不超过 $1\text{dm}^2/\text{l}$ 左右为好。

④ 在无搅拌的条件下, 各补给液的加入应尽量远离, 以免槽液中局部区域内 NiSO_4 、 NaH_2PO_2 的浓度及 PH 值同时偏高。

4 结论

4.1 在化学镀镍时, 采用由试验测定 K、值的方法, 事先计算出槽液各组分的补给速率, 对槽液进行连续直接补给是可行的。

4.2 采用此方法在实验室条件下, 槽液中 $\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 的浓度波动范围可控制在 $\pm 5\%$ 以内, PH 值可保证在 ± 0.2 单位范围内波动, 沉积速率为 $13\mu\text{m}/\text{hr}$, 基本恒定。

4.3 长期多轮次施镀结果表明, 槽液稳定, 自分解量少, 寿命长, 镀层质量良好。

参 考 文 献

- (1) H. Grossmann. Galvanotechnic 77. 3. pp583—584(1986).
- (2) K.Parker, Plat surf. Finishing 74. 2. pp60—65(1987)
- (3) G. O. Mallory and V. A. Lloyd Plat, surf. Finishing 72. 9. pp52—57. (1985)
- (4) 周荣. 化学镀镍的原理与工艺. 国防工业出版社. 1975. 9. 92

A Techical Study on Electreless Ni—P of Continous Replemshment

Sheng Pindong Zhang Weihong Han Shanghai

(Zhengzhou Institute of Technbology)

Abstract: The laws of Nickel and Sodium hypophosphite consumption in electroless nickel-phosphorus Plating Bath are given. A simpler method for continous replenishment at operation temperature is developed. The Bath can be operated under sptimum conditions. A Consistent plating rate and good electroless ni ckel deposits can be obtained.

Keywords: dectroless nickel-phosphorus