

紫铜化学镀 Ni-P 合金工艺*

王 敏, 刘锦云, 付正鸿, 毛 蔚

(西华大学 材料科学与工程学院, 成都 610039)

摘 要: 以酸性含锌活化液活化紫铜基体, 获得了化学镀 Ni-P 合金镀层。采用正交试验法, 研究了锌粉含量、活化温度、活化时间以及施镀时间对 Ni-P 合金镀层性能的影响, 优化得到了试验范围内的最佳工艺参数: 锌粉含量为 9 g/L, 活化温度为 60~70 °C, 活化时间为 90 s, 施镀时间为 80 min。以此工艺参数获得的镀层与紫铜基体结合良好, 沉积速率为 10.13 $\mu\text{m}/\text{h}$, 显微硬度可达 578.3 $\text{HV}_{0.01}$, 无孔隙缺陷, 并且镀层为非晶态结构, 其含 P 量为 11.83%。这将大大提高紫铜基体的耐磨性和耐蚀性。

关键词: 化学镀; Ni-P 合金; 紫铜; 酸性含锌活化液

中图分类号: TG174.441; TQ153.2 **文献标识码:** A **文章编号:** 1007-9289(2013)05-0090-06

Technology of Electroless Ni-P Alloy on Copper

WANG Min, LIU Jin-yun, FU Zheng-hong, MAO Wei

(School of Materials Science and Engineering, Xihua University, Chengdu 610039)

Abstract: The electroless Ni-P alloy coating was obtained on the copper base activated by the acid activation solution with zinc. The effects of zinc content, activation temperature, activation time and plating time on Ni-P alloy coating were investigated by the orthogonal test. The optimal process parameters were obtained: zinc content 9 g/L, activation temperature 60-70 °C, activation time 90 s, and plating time 80 min. Through these process parameters, the coating has a good combination with the copper base, the deposition rate is 10.13 $\mu\text{m}/\text{h}$, the micro-hardness reaches 578.3 $\text{HV}_{0.01}$, and the Ni-P alloy coating with 11.83% P and without void defect is amorphous structure. The wear resistance and corrosion resistance of copper have significantly been improved.

Key words: electroless; Ni-P alloy; copper; acid activation solution with zinc

0 引 言

紫铜具有许多优良的性能, 广泛应用于仪表工业、造船工业及机械制造工业等部门, 但其硬度低, 耐磨性差。化学镀 Ni-P 合金具有良好的耐磨性、耐腐蚀性、抗剪切性和较高的机械强度^[1-7]。如果紫铜化学镀 Ni-P 合金, 可以使其性能得到明显的改善。

紫铜属于无催化性金属, 化学镀前必须进行特殊前处理来诱导镍的沉积。铁引发法和强还原剂预处理法, 这两种方法虽不改变镀层性能, 但镀层结合力差。钯活化法存在吸附不足和不稳的问

题^[8-9], 不但镀层结合力差, 而且容易引起镀液稳定性下降。闪镀镍法可以保证镀层结合力, 但分散能力差。特殊处理液法可使铜材表面产生单分子催化层^[10], 这种方法简单、快速且镀层与基体结合力强。蔡积庆^[11]采用将铜材浸入碱性含锌活化液法, 何万强^[12]等人采用微腐蚀处理铜材后将其浸入中性含锌溶液法。

文中以酸性含锌活化液^[13]活化紫铜, 与碱性活化液相比, 这是一种比较特殊的有机酸活化液, 酸性相对较弱, 不会腐蚀基体; 与中性锌处理液相比, 这种方法将活化和浸锌处理一步进行, 操作工

收稿日期: 2013-06-06; 修回日期: 2013-08-28; 基金项目: *四川省教育厅自然科学重点项目(102A097)

作者简介: 王敏(1987-), 女(汉), 陕西户县人, 硕士生; 研究方向: 化学镀技术

网络出版日期: 2013-09-26 13:47; 网络出版地址: <http://www.cnki.net/kcms/detail/11.3905.TG.20130926.1347.006.html>

引文格式: 王敏, 刘锦云, 付正鸿, 等. 紫铜化学镀 Ni-P 合金工艺 [J]. 中国表面工程, 2013, 26(5): 90-95.

艺简单且成本低廉。另外,经诱发催化形成的金属层与基体具有很强的结合力,因而所得镀层与铜材同样也具有很高的结合强度。采用正交试验法,研究了锌粉含量、活化温度、活化时间、电镀时间对紫铜化学镀 Ni-P 合金镀层性能的影响,获得了适合紫铜化学镀 Ni-P 合金的整套工艺。

1 试验方法

试验材料为紫铜,规格为 15 mm×10 mm×6 mm,用金相砂纸对其进行逐次打磨。镀液配方: NiSO₄·6H₂O(主盐)、NaH₂PO₂·H₂O(还原剂)、C₆H₅Na₃O₇·2H₂O 和 C₄H₆O₄(络合剂)、CH₃COONa(稳定剂)、CH₂(NH₂)COOH(促进剂)。工艺条件:温度为(88±2)℃、pH 值为 4.0~4.5、装载比为 0.91 m²/L。工艺流程:丙酮超声清洗→冷水洗→碱性除油→温水洗(50~70℃)→冷水洗→酸性含锌活化液活化→冷水洗→化学镀镍→冷水洗→吹干→检测。所用水均为蒸馏水,碱液成分为碳酸钠、磷酸钠、硅酸钠、OP-10 乳化剂,锌粉的最大粒径不超过 74 μm。

从前述可知,活化液由柠檬酸三钠、柠檬酸、氯化镍组成。该活化液起着非常重要的作用,活化时务必保证该活化液处于搅拌状态,使锌粉悬

浮于其中,然后将紫铜试样浸于此酸性活化液中,从而使锌粉接触并吸附到紫铜表面,与此同时,伴随着活化液中锌粉的溶解,锌的稳定电位负移,结果使紫铜表面的锌与活化液中由氯化镍提供的镍离子发生置换反应为 $Zn + Ni^{2+} = Ni + Zn^{2+}$,反应生成的众多金属镍如同粘剂一样与紫铜基体连接在一起,从而实现在紫铜表面金属镍的快速自发沉积得到诱导催化层^[14-17],接着就可以直接化学镀 Ni-P 合金。

采用正交试验法,研究了锌粉含量、活化温度、活化时间以及电镀时间这 4 个试验因素对镀层性能的影响。试验因素及水平见表 1。

采用 PME OLYMPUS 金相显微镜测定镀层厚度,确定单位时间内镀层沉积速率。采用 HVS-1000 型显微硬度计测定镀层显微硬度,载荷 0.098 N,加载时间 20 s。采用 E0F1-6-14 高温电炉,根据 GB 5933-1986,通过加热法(250℃急冷)检测镀层与基体是否结合良好。根据 GB 5935-1986,通过贴滤纸法测定镀层的孔隙率。采用 DX-2500 型 X 射线衍射分析仪测定 Ni-P 合金镀层的组织结构。采用 S-3400N 型扫描电镜观察镀层形貌,并使用能谱仪(EDS)测定镀层成分。

表 1 试验因素及水平

Table 1 Factors and levels of the test

Levels	Zinc content/(g·L ⁻¹)	Activation temperature/℃	Activation time/min	Plating time /min
1	4.0	20-35	0.5	40
2	6.5	40-55	1.5	60
3	9.0	60-75	2.5	80

2 结果与讨论

表 2 为试验方案及结果分析。从表 2 的极差分析结果可以看出,试验因素对镀层沉积速率影响的主次顺序为:活化时间>活化温度>电镀时间>锌粉含量;对镀层显微硬度影响的主次顺序为:活化时间>电镀时间>活化温度>锌粉含量。

2.1 锌粉含量对镀层性能的影响

图 1 为锌粉含量与镀层性能的关系图。随着锌粉含量的增加,锌粉与酸性活化液起协同作用,

导致紫铜表面的镍离子沉积速率加快。从图 1 可以看出,锌粉含量在 3 个水平下对镀层性能的试验结果平均值相差不大,因此该试验因素对镀层性能的影响并不显著。但从沉积速率方面来讲,锌粉含量为 9.0 g/L 时,镀层沉积速率最快。由此可知,在一定范围内,增加锌粉含量可提高锌与镍离子的置换速率,从而使镀层沉积速率加快;同时,伴随着锌与镍离子置换速率的进一步提高,生成的氢气来不及释放,这将堵塞镍离子沉积在紫铜表面,使置换速率降低^[18]。因此,从显微硬度方面来讲,锌粉含量为 6.5 g/L 时,镀层显微硬度最高。

表2 试验方案及结果分析

Table 2 Plans and result analyses of the test

Test number	Zinc content/ ($\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$)	Activation temperature/ $^{\circ}\text{C}$	Activation time/min	Plating time/min	Deposition rate/ ($\mu\text{m} \cdot \text{h}^{-1}$)	Micro-hardness/ $\text{HV}_{0.01}$
1	4.0	20-35	0.5	40	7.05	236.0
2	4.0	40-55	1.5	60	8.53	517.3
3	4.0	60-75	2.5	80	8.33	553.0
4	6.5	20-35	1.5	80	9.55	576.0
5	6.5	40-55	2.5	40	7.20	265.7
6	6.5	60-75	0.5	60	9.23	534.3
7	9.0	20-35	2.5	60	5.87	327.0
8	9.0	40-55	0.5	80	7.90	366.3
9	9.0	60-75	1.5	40	12.45	519.0
k_1	7.97	7.49	8.06	8.90		
k_2	8.66	7.88	10.18	7.88		
k_3	8.74	10.00	7.13	8.59		
R	0.77	2.51	3.05	1.02		
k_1'	435.4	379.7	378.9	340.2		
k_2'	458.7	383.1	537.4	459.6		
k_3'	404.1	535.4	381.9	498.4		
R'	54.6	155.8	158.6	158.2		

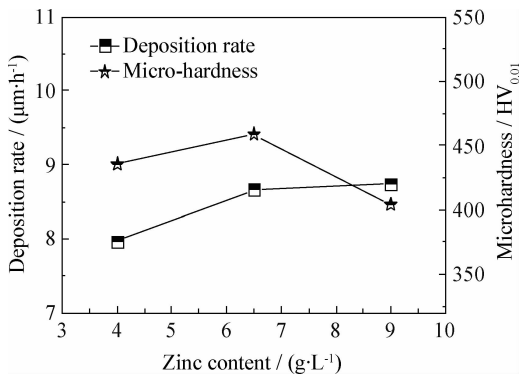


图1 锌粉含量与镀层性能的关系

Fig. 1 Dependence of zinc content and coating performances

2.2 活化温度对镀层性能的影响

图2为活化温度与镀层性能关系图。从图2可以看出,无论是从沉积速率还是显微硬度方面来讲,镀层性能均随活化温度的升高而提高,可看出活化温度对镀层性能的影响比较显著。随着活

化温度的升高,增大了活化液中分子的动能,从而增强了锌与镍离子的碰撞,引起锌与镍离子的置换速率增大。由此可知,当活化温度为60~75 $^{\circ}\text{C}$ 时,使锌与镍离子之间保持了适度的相互作用,并有利于金属镍的沉积,可获得沉积速率快、显微硬度高的Ni-P合金镀层。

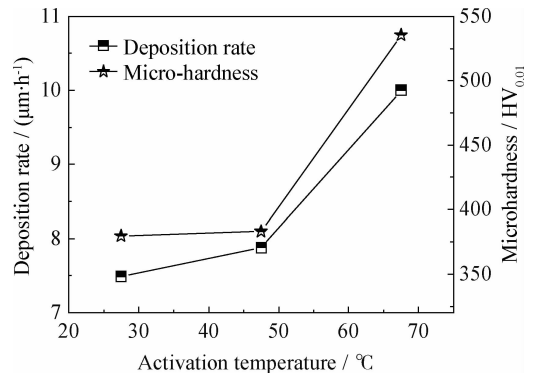


图2 活化温度与镀层性能的关系

Fig. 2 Dependence of activation temperature and coating performances

2.3 活化时间对镀层性能的影响

图3为活化时间与镀层性能关系图。从图3可以看出,活化时间对镀层性能的影响最为显著。当活化时间为1.5 min时,镀层沉积速率最快且显微硬度最高;当活化时间为0.5 min时,镀层沉积速率较慢且显微硬度最低;当活化时间为2.5 min时,镀层沉积速率最慢且显微硬度较低。由此可知,当活化时间在0.5~2.5 min时,随着活化时间的延长,镀层沉积速率和显微硬度均呈现先上升后下降的趋势。其原因是活化时间过短,紫铜试样表面的氧化物和残留物会去除不干净,从而对下一步试验造成影响;但活化时间过长,活化液中的锌粉颗粒发生“团聚”现象,并且“团聚”颗粒数量随着活化时间的延长而增加,致使紫铜表面金属镍的沉积速率减慢,这将减少后续化学镀Ni-P合金沉积的形核位置,也会对镀层的最终性能造成影响^[19-20]。因此,存在一个最佳活化时间,使得金属镍的沉积量最大。

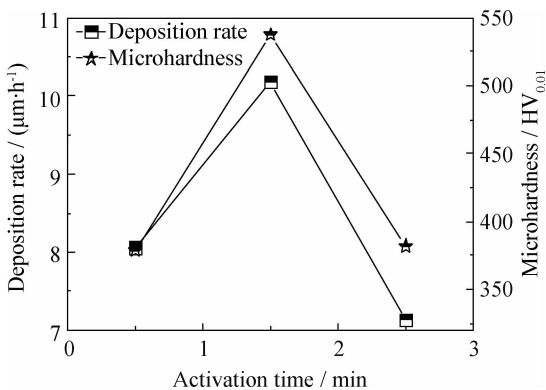


图3 活化时间与镀层性能的关系

Fig. 3 Dependence of activation time and coating performances

2.4 施镀时间对镀层性能的影响

图4为施镀时间与镀层性能关系图。当施镀时间为40 min时,镀层沉积速率最快,但因时间较短,获得的镀层比较薄且不均匀,使得镀层排列不够紧密,导致显微硬度不高;随着时间的延长,镀件附近区域有效离子含量降低且pH值发生变化,导致沉积速率下降,而镀层结构愈加紧致细密,显微硬度逐渐提高^[21]。在实际生产中,只需要对化学镀溶液进行搅拌,使其中的离子相互运动,或对其及时分析和调整,并补充所耗成分,就能够保证其具有较快的沉积速率^[22]。随着施镀

时间的延长,镀层沉积速率先减小后增大,这一增大趋势在其他报道中未曾见过,而镀层厚度达到均匀化且有所增加,从而引起镀层显微硬度逐渐增大。

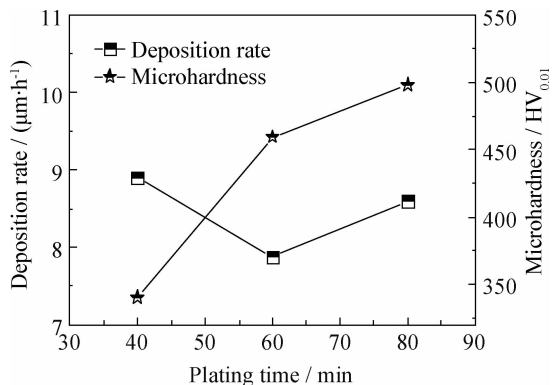


图4 施镀时间与镀层性能的关系

Fig. 4 Dependence of plating time and coating performances

2.5 确定最佳工艺参数

从上述分析可以看出,当锌粉含量为9.0 g/L,活化温度为60~75℃,活化时间为1.5 min,施镀时间为40 min时,镀层沉积速率最快,恰好为第9组试验;当锌粉含量为6.5 g/L,活化温度为60~75℃,活化时间为1.5 min,施镀时间为80 min时,镀层显微硬度最大,试验方案中并未出现此组参数。

综上所述,为了得到综合性能良好的Ni-P合金镀层,确定最佳工艺参数:锌粉含量为9.0 g/L,活化温度为60~75℃,活化时间为1.5 min,施镀时间为80 min。

2.6 验证最佳工艺参数

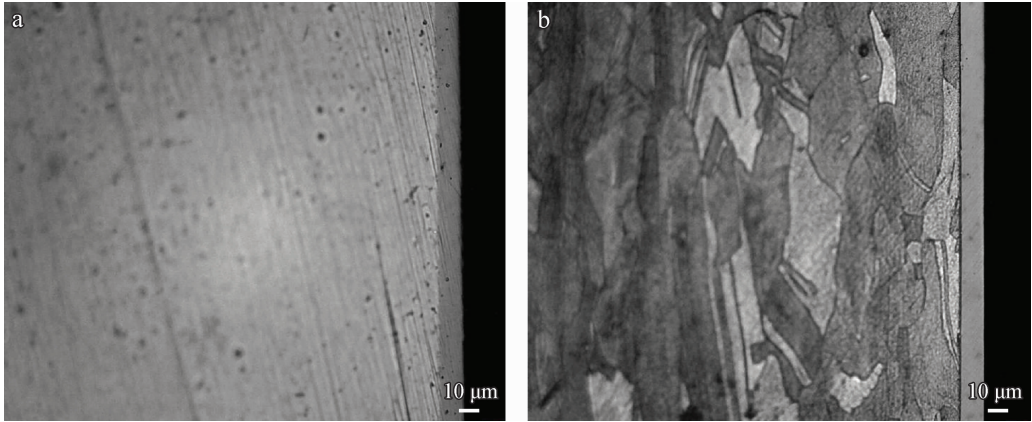
为验证最佳工艺参数的镀覆效果,按该工艺参数进行施镀,得到了光亮平整的化学镀Ni-P合金镀层,见图5。

经60余次标准加热试验,镀层无剥离和起泡现象,这表明镀层与紫铜有很高的结合强度^[23]。与碱性活化液法相比,文中所用的有机酸活化液可有效地除去紫铜表面的氧化膜及活化,经活化的铜材表面光亮、平整,有助于增强结合力,无毒且对环境无污染^[24]。

测得镀层沉积速率为10.13 μm/h,显微硬度可达578.3 HV_{0.01},可见镀层沉积速率和显微硬度均较高。贴滤纸后镀层无红褐色斑点,说明镀

层致密、无孔隙缺陷。图6为镀层的SEM形貌和EDS图谱分析结果,可看出镀层含P量为11.83%,含Ni量为88.17%,属于高磷镀层^[25]。图7为镀层的X射线衍射图谱,图中出现了非晶态特征的

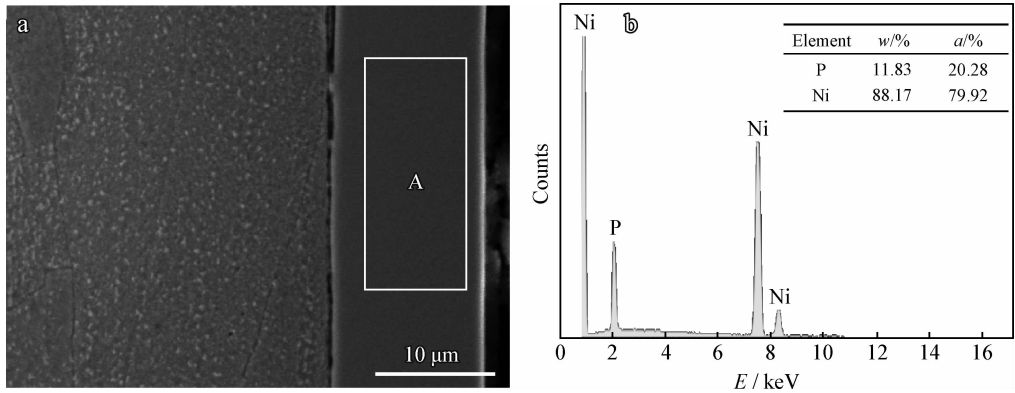
漫射峰,表明化学镀Ni-P合金镀层为非晶态结构。由此可知,镀层应具有很高的耐磨性和耐腐蚀性^[26]。综合来讲,该最佳工艺可得到组织及性能良好的Ni-P镀层。



(a) Before corrosion (b) After corrosion

图5 腐蚀前后镀层的横截面形貌

Fig. 5 Cross section morphologies of the coating before and after corrosion



(a) Morphology (b) EDS of point A in (a)

图6 镀层的微观形貌和EDS图谱分析

Fig. 6 Morphology and EDS spectrum analysis of the coating

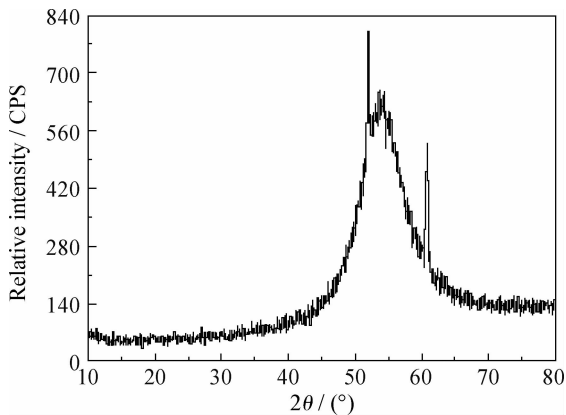


图7 镀层的X射线衍射图谱

Fig. 7 X-ray diffraction curve of the coating

3 结论

(1) 以酸性含锌活化液活化紫铜,可以实现其在以次亚磷酸钠为还原剂的酸性化学镀镍溶液中化学镀Ni-P合金。

(2) 采用正交试验法,优化得到了试验范围内的最佳工艺参数:锌粉含量9.0 g/L,活化温度60~75℃,活化时间1.5 min,施镀时间80 min。

(3) 在最佳工艺参数下,可获得光亮平整、结合强度高、沉积速率快、显微硬度大、无孔隙缺陷、含磷量11.83%的非晶态高磷镀层,将大大提高紫铜的耐磨性和耐腐蚀性。

参考文献

- [1] Zhao Qi, Liu Chen, Su Xueju, et al. Antibacterial characteristics of electroless plating Ni-P-TiO₂ coatings [J]. Applied Surface Science, 2013, 274: 101-104.
- [2] Baskaran I, Sankara Narayanan T S N, Stephen A. Effect of accelerators and stabilizers on the formation and characteristics of electroless Ni-P deposits [J]. Materials Chemistry and Physics, 2006, 99(1): 117-126.
- [3] Hamed Mazaheri, Saeed Reza Allahkaram. Deposition, characterization and electrochemical evaluation of Ni-P-nano diamond composite coatings [J]. Applied Surface Science, 2012, 258(10): 4574-80.
- [4] Abdoli M, Sabour Rouhaghdam A. Preparation and characterization of Ni-P/nanodiamond coatings; Effects of surfactants [J]. Diamond & Related Materials, 2013, 31: 30-37.
- [5] Xu Xiuqing, Miao Jian, Bai Zhenquan, et al. The corrosion behavior of electroless Ni-P coating in Cl⁻/H₂S environment [J]. Applied Surface Science, 2012, 258(22): 8802-6.
- [6] Fan Xizhi, Gu Lijian, Zeng Shuibing, et al. Improving stability of thermal barrier coatings on magnesium alloy with electroless plated Ni-P interlayer [J]. Surface & Coatings Technology, 2012, 206(21): 4471-80.
- [7] Amir Farzaneh, Maysam Mohammadi, Maryam Ehteshamzadeh, et al. Electrochemical and structural properties of electroless Ni-P-SiC nanocomposite coatings [J]. Applied Surface Science, 2013, 276: 697-704.
- [8] 李兵, 唐作琴, 魏锡文, 等. 黄铜基体上化学镀镍的研究 [J]. 表面技术, 2000, 29(5): 7-8.
- [9] Vrublevskaya, Vorobyova T N. Electroless Pd-Ni-P alloy plating from ammonium-ethylenediamin solution [J]. Thin Solid Films, 2012, 524: 197-204.
- [10] 孙中子, 孙瑞峰. 黄铜化学镀镍磷合金的工艺与性能 [J]. 表面技术, 1992, 21(5): 212-215.
- [11] 蔡积庆. 印制板化学镀镍 [J]. 表面技术, 1994, 23(1): 31-33.
- [12] 何万强, 陈智栋, 光崎尚利. 应用锌溶液催化的印制板铜箔化学镀镍 [J]. 江苏工业学院学报, 2005, 17(2): 27-29.
- [13] 梁志杰. 现代表面覆镀技术 [M]. 第1版. 北京:国防工业出版社, 2005.
- [14] 方景礼. 化学镀镍诱发过程的研究—金属催化活性的鉴别与反应机理 [J]. 化学学报, 1983, 41(2): 129-137.
- [15] 李宁, 田栋, 黎德育, 等. 通过浸镍活化在PCB铜电路表面化学镀镍的方法 [P]. CN: 102747345A. 2012-10-24.
- [16] Véronique Vitry, Adeline Sens, Abdoul-Fatah Kanta, et al. Experimental study on the formation and growth of electroless nickel-boron coatings from borohydride-reduced bath on mild steel [J]. Applied Surface Science, 2012, 263: 640-647.
- [17] Liu Yihan, Sun Huawei, Jiang Yanan. Study on the technology of Ni-P electroless plating on the Mg alloy [J]. Rare Metal Materials and Engineering, 2012, 41(S1): 472-474.
- [18] 尹双凤, 林洁, 于中伟. 锌含量对 Zn/HZSM-5 催化性能的影响 [J]. 催化学报, 2001, 22(1): 57-61.
- [19] 张忆凡. 活化时间对镁合金化学镀镍层性能的影响 [J]. 电镀与环保, 2012, 32(3): 30-32.
- [20] Liu Dianlong, Yang Zhigang, Wang Jing, et al. Effect of ultrasonic on electroless copper deposition on Ta/SiO₂/Si substrate by displacement activation method [J]. Rare Metal Materials and Engineering, 2010, 39(8): 1454-9.
- [21] 尚淑珍, 路贵民, 赵祖欣. 沉积时间对镁合金表面化学镀镍磷合金的影响 [J]. 表面技术, 2009, 38(6): 73-75.
- [22] 李宁, 屠振密. 化学镀实用技术 [M]. 第1版. 北京:化学工业出版社, 2004.
- [23] Li Zhonghou, Qu Yuping, Zheng Feng, et al. Direct electroless Ni-P plating on AZ91D magnesium alloy [J]. Transactions of Nonferrous Metals Society of China, 2006, (A03): 1823-6.
- [24] 张天顺, 张晶秋. TL-3 化学镀镍在铜及其合金基体上的镀覆 [J]. 电镀与环保, 2000, 20(5): 23-25.
- [25] Seifzadeh D, Rajabalizadeh Z. Environmentally-friendly method for electroless Ni-P plating on magnesium alloy [J]. Surface & Coatings Technology, 2013, 218: 119-126.
- [26] Afroukhteh S, Dehghanian C, Emamy M. Preparation of electroless Ni-P composite coatings containing nano-scattered alumina in presence of polymeric surfactant [J]. Materials International, 2012, 22(4): 318-325.

作者地址: 成都市郫县红光镇西华大学

610039

Tel: (028) 8772 0514

E-mail: wangmin2131213@163.com