

低温化学镀镍磷合金工艺的研究

307-310

TQ153.12

郭慧林¹⁾ 胡信国²⁾ 苏贵品²⁾

(1)西北大学化学系,710069,西安,(2)哈尔滨工业大学应用化学系,150001,哈尔滨;第一作者25岁,女,硕士)

摘要 提出了一种低温化学镀镍工艺,可在70℃下进行(常规工艺操作温度为85~95℃),槽液稳定,沉积速率不小于10 μm/h,使用寿命达5个周期以上,并得到磷的质量分数为0.02~0.05的Ni-P合金镀层; $H_2PO_2^-$ 和 Ni^{2+} 影响沉积速率的反应级数分别为0.3和0.34, $H_2PO_2^-$ 的平均利用效率为0.76。

关键词 化学镀;镍磷合金;镀层**分类号** TQ153.2

低温, 镀镍工艺

化学镀镍由于具有良好的耐腐蚀性、耐磨性、高硬度和突出的电磁屏蔽特性,因而在工业领域中得到日益广泛的应用。低温低磷化学镀镍的研究近年来特别引人注目,已发现它比传统的中、高磷化学镀镍工艺更具优越性^[1,2]。相对于传统化学镀镍层,低磷化学镀镍工艺一个重要特点在于有较宽的施镀温度和pH值范围,避免了阶段镀,解决了用大槽施镀时常规化学镀镍高温(85~90℃)操作的困难和费用高等问题。

化学镀镍层热处理前后的组成和结晶状态的变化已有不少研究,然而结论并不完全一致^[2,3]。Changeng和Graham等人认为未经热处理的低磷镀层是晶态的,高磷镀层是非晶态的,而Goldenstein等认为未经热处理的低磷镀层是非晶态的。镀层在不同腐蚀环境中的结果表明^[1,2],高磷含量的镀层在酸性条件下耐蚀性能较优良,而在强碱性条件下,低磷含量的镀层较优。

通过研究得到了一种低温低磷化学镀镍工艺,并进一步研究了该工艺条件下镀液的性能。

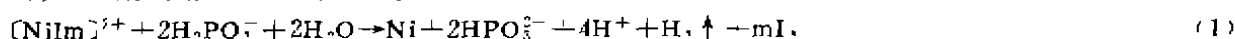
1 镀液组成

| | | |
|-------------------------------|-------------------------------------|--------------------------|
| $NiSO_4 \cdot 6H_2O$ (30 g/L) | $NaH_2PO_2 \cdot H_2O$ (30 g/L) | 乳酸(25 mL/L) |
| CH_3COONa (30 g/L) | $(NH_4)_2SO_4$ (30 g/L) | $Pb(CH_3COO)_2$ (1 mg/L) |
| $CdSO_4$ (1 mg/L) | pH(用 $NH_3 \cdot H_2O$ 调节)(7.0~7.2) | 温度 t70~72℃ |

2 镀液性能

2.1 工艺参数的影响

用次亚磷酸钠做还原剂的化学镀镍,其总的化学反应可以写成^[5]:



式(1)中I为配位体,m为配位数。化学镀镍的动力学公式可以表示为

$$v = \frac{dc_{Ni}}{dt} = k_1 c_{H_2PO_2^-}^\alpha c_{Ni^{2+}}^\beta + c_{H^+}^\delta + c_{HPO_3^{2-}}^\gamma \exp\left(-\frac{Ea}{RT}\right), \quad (2)$$

式(2)中 k_1 为常数, Ea 为表观活化能, R 为气体常数, T 为绝对温度, $\alpha, \beta, \delta, \gamma, \varepsilon$ 分别为反应级数。

通过改变一种工艺参数,来研究该参数对沉积速率及镀层中磷的质量分数的影响。

2.1.1 $\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 浓度的影响(图 1) 随着镀液中 $\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 浓度的增加,镀层沉积速率上升,镀层磷的质量分数降低。由沉积速率和 $\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 浓度的关系,可求出反应级数 $\beta=0.3$ 。

2.1.2 $\text{NaH}_2\text{PO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 浓度的影响(图 2) 随着镀液中 $\text{NaH}_2\text{PO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 浓度的增加,镀层沉积速率上升,磷的质量分数也上升。反应级数 $\alpha=0.34$ 。

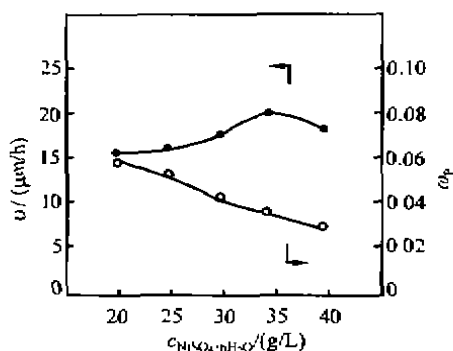


图 1 硫酸镍浓度的影响

Fig. 1 Effect of Nickel Sulfate Concentration

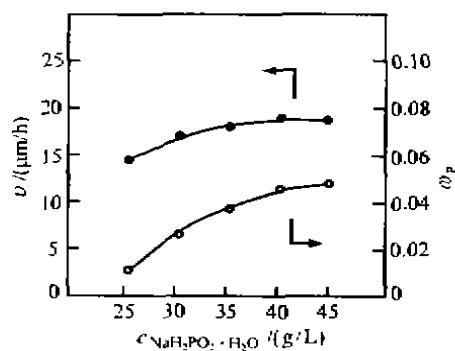


图 2 次亚磷酸钠浓度的影响

Fig. 2 Effect of Sodium Hypophosphite Concentration

2.1.3 乳酸浓度的影响(图 3) 镀液中乳酸浓度的增加,镀层沉积速率下降,磷的质量分数增加。

2.1.4 醋酸钠浓度的影响(图 4) 镀液中醋酸钠浓度的增加,镀层沉积速率下降,磷的质量分数略有增加。

2.1.5 硫酸铵浓度的影响(图 5) 镀液中硫酸铵浓度增加,镀层沉积速率上升,磷的质量分数下降。

2.1.6 pH 的影响(图 6) 镀液 pH 值的升高,镀层沉积速率急剧增加,而磷的质量分数急剧降低。

2.1.7 温度的影响(图 7) 升高镀液的温度,镀层沉积速率急剧上升,而磷的质量分数变化不大。同时用线性回归法得到化学镀镍的表观活化能为 $E_a = 49 \text{ kJ/mol}$ 。

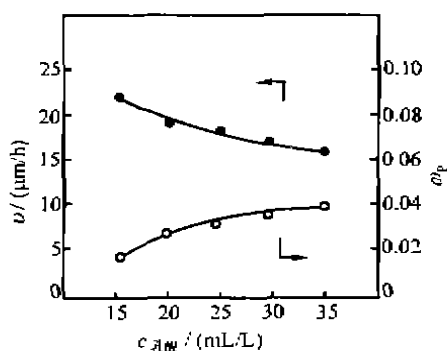


图 3 乳酸浓度的影响

Fig. 3 Effect of 2-Hydroxypropionic Acid Concentration

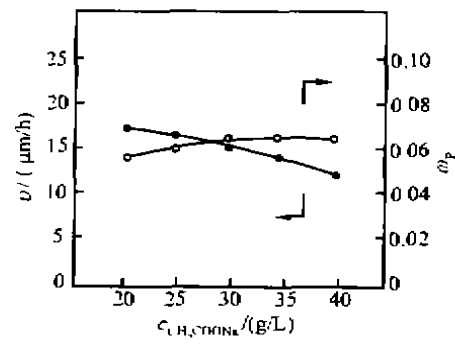


图 4 醋酸钠浓度的影响

Fig. 4 Effect of Sodium Acetate Concentration

2.2 镀液稳定性的研究

采用镍离子的更新次数来研究化学镀镍溶液的稳定性。可以看出,在 5 个周期内,镀层磷的质量分数基本稳定,沉积速率高于 $10 \mu\text{m/h}$ 。分别就循环周期对沉积速率、磷的质量分数做图如图 8。可以看出,随着循环周期的增加,镀层沉积速率下降,磷的质量分数略有升高。

2.3 次亚磷酸盐的效率

在化学镀镍中还有一个非常重要的参数是次亚磷酸钠的效率^[6,7],定义其为镀层中镍的物质的量与磷的物质的量的 1.5 倍之和,同沉积中次亚磷酸钠消耗的物质的量的比值。其中消耗的次亚磷酸钠的物质的量 = 沉积镍的物质的量 + 1.5 × 沉积磷的物质的量 + 析出氢气的物质的量。

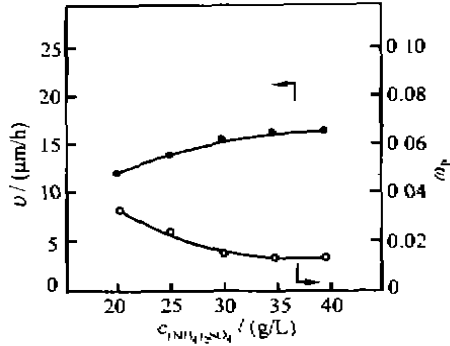


图 5 硫酸铵浓度的影响

Fig. 5 Effect of Ammonium Sulfate Concentration

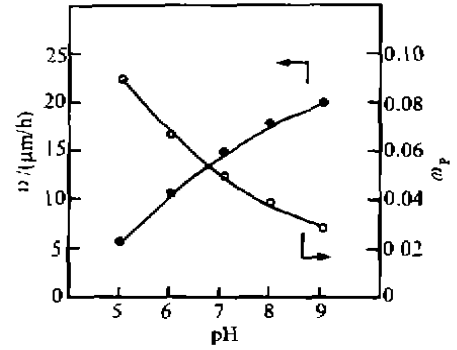


图 6 pH 的影响

Fig. 6 Effect of pH

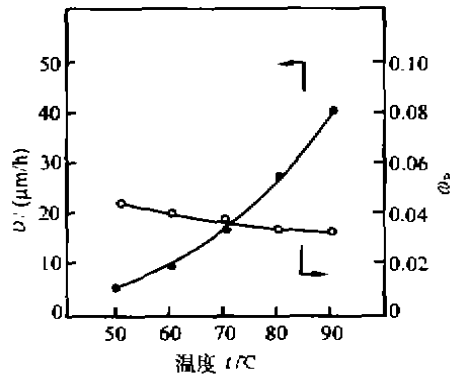


图 7 温度的影响

Fig. 7 Effect of Temperature

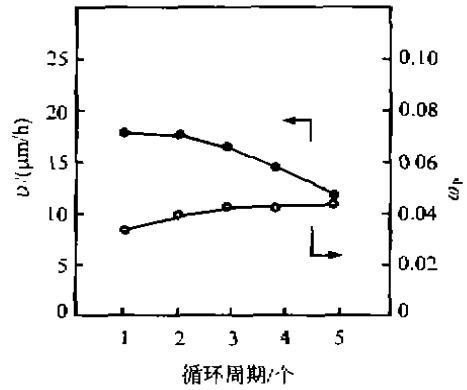


图 8 循环周期的影响

Fig. 8 Effect of Service Turns

附表 各周期下镀液、镀层性能

Tab. The Bath and Coating Performance in Various Service Turns

| 性 能 | 周期/个 | | | | | | 平均值 |
|--|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|
| | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | |
| 沉积速率 $v / (\mu m \cdot h^{-1})$ | 18.42 | 17.20 | 15.93 | 13.50 | 11.61 | 7.84 | 14.08 |
| 镀层磷的质量分数 ω | 0.0345 | 0.0375 | 0.0401 | 0.0374 | 0.0485 | 0.0490 | 0.0412 |
| 镀层中磷镍摩尔比 | 0.068 | 0.074 | 0.079 | 0.074 | 0.096 | 0.098 | 0.082 |
| 累计 $c_{NaH_2PO_2 \cdot H_2O} / (g \cdot L^{-1})$ | 20 | 40 | 60 | 83 | 99 | 118 | 20 |
| 总 $c_{Na_2HPO_3} / (mol \cdot L^{-1})$ | 0.159 | 0.318 | 0.177 | 0.659 | 0.787 | 0.938 | 0.159 |

从原子态氢理论出发, NaH_2PO_2 的消耗一方面用于还原镍和磷, 另一方面用于还原氢气; 而从 NaH_2PO_2 反应后得到的产物来看, 一方面 NaH_2PO_2 被还原生成磷而沉积在镀层中, 另一方面被氧化生成了 Na_2HPO_3 在溶液中得到积累。这样可以将次亚磷酸钠的效率写成:

$$\eta = \frac{n_{Ni} + 1.5 \times n_p}{n_{HPO_3^{2-}} + n_p} \quad (3)$$

式(3)中 n_i 为物质 i 的物质的量。

由附表中数据可以算出体系反应中次亚磷酸钠的平均利用效率

$$\eta = \frac{(1 + 1.5 \times 0.082) \times 0.114 \text{ mol/L}}{0.159 \text{ mol/L} + 0.082 \times 0.114 \text{ mol/L}} = 0.76$$

该工艺在 6 个周期内次亚磷酸钠的平均利用效率达 0.76, 高于文献 6 报道值 0.53。

3 镀液的维护及补加方法

为了保证化学镀镍的镀液性能(稳定性、沉积速率)、镀层性能(磷含量等),同时延长镀液的使用寿命,确定了一种能够保持镀液稳定性的补加配方浓缩液 A、B。

| | | |
|------|---|---------------------------------|
| A 液: | NiSO ₄ · 6H ₂ O (300 g/L) | 乳酸 (200 mL/L) |
| | Pb(CH ₃ COO) ₂ (1 mg/L) | CdSO ₄ (1 mg/L) |
| B 液: | NaH ₂ PO ₂ · H ₂ O (300 g/L) | CH ₃ COONa (150 g/L) |
| | (NH ₄) ₂ SO ₄ (150 g/L) | |

4 镀层的性能

通过用电子探针对镀层磷含量进行测试,并用化学分析法对照,发现其磷的质量分数为 0.037 5。研究镀层在不同介质中的腐蚀速率及腐蚀电位,发现低磷镀层在酸性条件下耐蚀性不如高磷镀层,但在碱性及中性条件下比高磷镀层好。这与文献 1、2 中报道的结果一致。通过对镀层进行差热分析及 X 射线衍射,发现低磷镀态镀层是非常小的微晶结构(关于镀层性能的具体研究见另文)。

参 考 文 献

- 1 Jackson B, Macary R, Chawhan G. Low phosphorus electroless nickel coating technology. *Trans. Inst. Metal Finish.*, 1990, 68(3), 75~83
- 2 Lambart M R, Duquette D J. A study of electroless nickel coatings containing low phosphorus. *Thin Solid Films*, 1989, 177, 207~223
- 3 方景礼,叶向荣,方晶. 低磷化学镀镍层的组成和结构. *应用化学*, 1992, 9(5), 31~38
- 4 Tracy R P, Shawhan G J. Practical guide to using Ni-P electroless nickel coatings. *Materials Selection and Design*, 1990, MP/July, 65~70
- 5 Mallory G O, Lloyd V A. Kinetics of electroless nickel deposition with sodium hypophosphite; An empirical rate law. *Plating and Surface Finish.*, 1985, 72(9), 52~57
- 6 Pereria Eridon C, Stephan Wolyne. Correlating electrochemical data and process parameters in electroless nickel plating. *Metal Finish.*, 1993, 91(4), 45~51
- 7 Salvago G, Cavallotti P L. Characteristics of chemical reduction of nickel alloys with hypophosphite. *Plating*, 1972, 59(7), 665~671

A Study on the Technology of Electroless Nickel Plating at Low Temperature

Guo Huilin¹⁾ Hu Xin'guo²⁾ Su Guipin²⁾

(1)Department of Chemistry, Northwest University, 710069, Xi'an; 2)Department of Applied Chemistry, Harbin Institute of Technology, 150001, Harbin)

Abstract The electroless nickel process of low temperature (LTEN) has been studied. It can be plated at 70°C (the operating temperature of conventional process is 85~95°C). The bath is stable. The deposition rate is more than 10 μm/h. The service life is more than five turns. The Ni-P alloy coatings containing quality fraction of 0.02-0.05 phosphorus have been obtained. The reaction order for H₂PO₂⁻ was 0.3 and that for Ni²⁺ was 0.34. The average utilization efficiency of H₂PO₂⁻ in the bath is 0.76.

Key words electroless plating; Ni-P alloy; coating