

不同种类稳定剂对化学镀 Ni-P 性能的影响

毕 豫 张允峰

(河南工业大学材料科学与工程学院 河南 郑州 450007)

【摘要】在合理选择化学镀 Ni-P 合金配方和工艺条件的基础上,研究了稳定剂 KI、 $\text{Pb}(\text{Ac})_2$ 和 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 对化学镀 Ni-P 合金镀液的稳定性、镀速以及镀层硬度、孔隙率、耐蚀性能等的影响。结果表明: KI 的最佳加入量为 8mg/L,稳定剂 $\text{Pb}(\text{Ac})_2$ 在用量为 1mg/L 效果也较好,而 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 浓度应小于 2mg/L,但是稳定剂 KI 的综合效果要优于 $\text{Pb}(\text{Ac})_2$ 、 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 。

【关键词】化学镀 Ni-P 合金;稳定剂;镀液稳定性;沉积速率;耐蚀性能

Effect of different kinds of Stabilizers on the Properties of Electroless Ni-P alloy

Bi Yu Zhang YunFeng

(College of Material Science and Engineering, Henan University of Technology, Zhengzhou 450007 China)

【Abstract】By using the experiment method of bath solution stability, depositing velocity, porosity rate and corrosion resistance test, the effect of KI, $\text{Pb}(\text{Ac})_2$ and $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ stabilizers on the properties of Electroless Ni-P alloy is studied. The experimental results indicate: the optimum additive of KI was 8 mg/L and that of $\text{Pb}(\text{Ac})_2$ is 1 mg/L. The addition of $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ should be lower than 2 mg/L. The effect of KI stabilizer was better than $\text{Pb}(\text{Ac})_2$ and $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$.

【Key words】Electroless Ni-P Alloy; Stabilizers; Bath solution stability; Depositing velocity; Corrosion resistance

1. 引言

化学镀 Ni-P 合金由于镀层具有较高的耐磨性和耐腐蚀性、优良的抗蚀性、可焊性好、镀层厚度均匀和外观良好等特点,常作为功能性镀层和绝缘体电镀前的预镀层,也常用于金属和无机非金属粉末材料的表面处理^[1-4]。另外,化学镀 Ni-P 合金具有污染低、镍利用率高的优点,尽管生产成本比电镀高十倍之多,但仍广泛应用于各个工业领域。国内外目前普遍采用酸性化学镀镍工艺,而此工艺的核心问题是镀液的稳定性,它直接关系到化学镀的成本,镀液的使用寿命和能否产业化等问题。现已报道的稳定剂可分为五类:硫脲、硫代硫酸钠等含硫的化合物;重金属离子如 Pb^{2+} 、 Bi^{3+} 、 Cd^{2+} 等;含氧酸盐如钨酸盐、碘酸盐等;阴离子如 I^- 等;稀土元素阳离子 La^{3+} 、 Ce^{4+} 等^[5-12]。稳定剂对化学镀镍磷共镀溶液有正反两方面的作用,因此,对不同稳定剂的作用规律及机理的研究具有重要意义。本实验选择稳定剂碘化钾、乙酸铅、硫代硫酸钠加入到镀液中研究不同种类的稳定剂对化学镀 Ni-P 合金镀液及镀层性能的影响,目的是设计选用合适的稳定剂提高镀液的稳定性,延长镀液的使用寿命。

2. 试验条件及方法

2.1 材料和工艺流程 化学镀 Ni-P 的基础镀液成分及工艺参数为: $\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 30g/L, $\text{NaH}_2\text{PO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 30g/L, $\text{C}_3\text{H}_8\text{O}_3$ 20ml/L, NaAc 10g/L, pH 4.6~5.1, 温度 86~90℃。在基础成分镀液的基础上分别加入 0.5、1、1.5、2、2.5 mg/L 的 $\text{Pb}(\text{Ac})_2$ 和 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 稳定剂,而稳定剂 KI 的加入量则分别为 4、8、12、16、20mg/L。

试样的材质选用尺寸为 30mm×25mm×1mm 的低碳钢,加热用 HHX 型恒温水浴槽。

实验的工艺流程:基体打磨→称重→碱除油→水洗→酸活化→水洗→施镀→水洗→吹干→称重→测试

2.2 镀液及镀层性能测试 镀速采用分析天平称重法测定;镀液稳定性测定采用 PdCl_2 加速试验法测试;试样的硬度测试在 MHV2000 显微硬度计上进行;实验的耐蚀性能则采用在镀层表面点滴 1:1 硝酸,观察点滴处镀层的变化,记录出现第一个气泡的时间,以 s 计;孔隙率测定采用贴滤纸法,在 20mg/L NaCl 和 10mg/L $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$ 的溶液中,用浸透的滤纸在已清洗干净的镀层表面上粘贴 10min,然后计算单位面积上的特征蓝点数。

3. 试验结果及分析

3.1 稳定剂对镀速的影响 稳定剂 $\text{Pb}(\text{Ac})_2$ 、 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 和 KI 对镀速的影响规律如图 1 中的 a、b、c 所示。由图 1 可见 $\text{Pb}(\text{Ac})_2$ 的质量浓度在 1mg/L 时,镀速有一个明显的峰值,而 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 的质量浓度在 2mg/L 时有一个较小的峰值,但是当浓度大于 2mg/L 时镀速会急剧下降,所以这两种稳定剂的浓度一般要控制在 2mg/L 内。当 KI 的浓度小于 4mg/L 时,镀速明显增加并且增加的很多,但随着 KI 浓度的增加镀速呈缓慢下降的趋势。

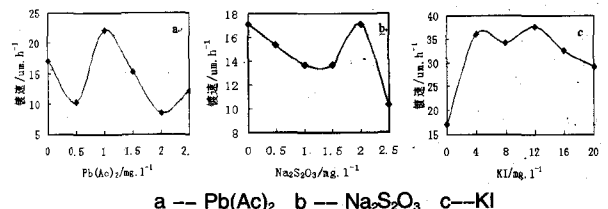


图1 稳定剂 $\text{Pb}(\text{Ac})_2$ 、 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 和 KI 对镀速的影响

3.2 稳定剂对镀液稳定性的影响 稳定剂 $\text{Pb}(\text{Ac})_2$ 、 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 和 KI 对镀液稳定性的影响曲线如图 2 中的 a、b、c 所示。由图 2 可见,镀液不加稳定剂时,镀液极易分解。稳定剂的加入可以使镀液的稳定性得到极大的改善,随着 $\text{Pb}(\text{Ac})_2$ 质量浓度的增加,稳定性逐渐增加,当达到 1.5mg/L 时,稳定性达到最大值,其后随着浓度的增加稳定性几乎不再有什么变化。当 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 的质量浓度小于 2mg/L 时不但不会改善镀液的稳定性,反而会使镀液的稳定性略有降低,当浓度大于 2mg/L 时,稳定性会显著增加,在大于 2.5mg/L 时稳定性可达到 7100s。当 KI 的质量浓度在 8mg/L 时,镀液的稳定性有一明显的峰值,随后下降到一较为稳定的值。

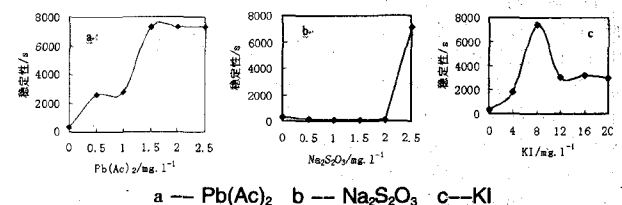


图2 稳定剂 $\text{Pb}(\text{Ac})_2$ 、 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 和 KI 对稳定性的影响

3.3 稳定剂对镀层硬度的影响 稳定剂 $\text{Pb}(\text{Ac})_2$ 、 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 和 KI 对镀液稳定性的影响曲线如图 3 中的 a、b、c 所示。由图 3 可见,当加入 $\text{Pb}(\text{Ac})_2$ 的质量浓度小于 2.3mg/L 时,会使镀层硬度略微降低,在质量浓度大于 2.3mg/L 时,硬度略微有所增加,不过整体变化不大; $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 的质量浓度在 0~2mg/L 时,镀层硬度波动不大,当浓度大于 2mg/L 时,硬度会迅速增加;KI 的加入会使镀层硬度显著增加,不过波动不大。

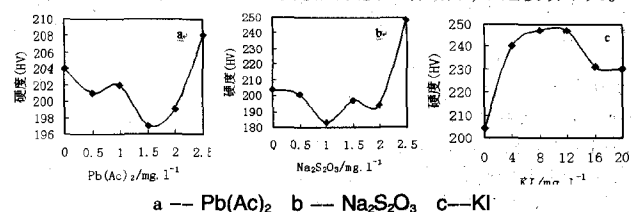
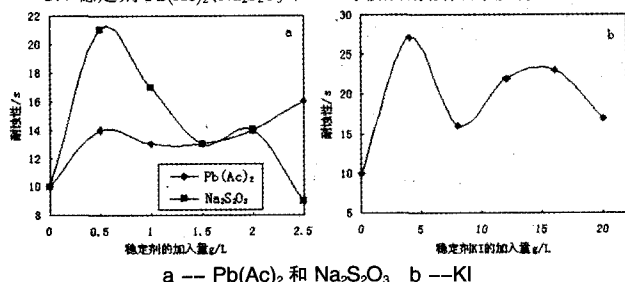
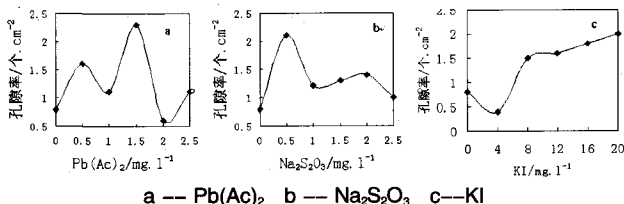


图3 稳定剂 $\text{Pb}(\text{Ac})_2$ 、 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 和 KI 对镀层硬度的影响

3.4 稳定剂 $\text{Pb}(\text{Ac})_2$ 、 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 和 KI 对镀层耐蚀性的影响图 4 稳定剂 $\text{Pb}(\text{Ac})_2$ 、 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 和 KI 对镀层耐蚀性的影响

稳定剂 $\text{Pb}(\text{Ac})_2$ 、 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 和 KI 对镀液稳定性的影响曲线如图 4 中的 a、b 所示。由图 4 可见, 稳定剂的加入会使镀层的耐蚀性能增强, 相比之下, KI 的加入使镀层的耐蚀性更强一些。

3.5 稳定剂 $\text{Pb}(\text{Ac})_2$ 、 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 和 KI 对镀层气孔率的影响 稳定剂 $\text{Pb}(\text{Ac})_2$ 、 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 和 KI 对镀液稳定性的影响曲线如图 5 中的 a、b、c 所示。由图 5 可见, 各种稳定剂的加入对镀层孔隙率均有显著影响。KI 的加入在质量浓度小于 4 mg/L 时, 孔隙率较低, 随着质量浓度的增大, 孔隙率增大; 加入 $\text{Pb}(\text{Ac})_2$ 、 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 后, 均使孔隙率有一明显峰值。因此加入稳定剂质量浓度的大小会对镀层质量产生很大的影响。

图 5 单一稳定剂 $\text{Pb}(\text{Ac})_2$ 、 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 和 KI 对镀层气孔率的影响

4. 结论

微量稳定剂对镀液和镀层的性能有决定性的影响。从综合影响效

(上接第 101 页) 2. 在钢拱支架的两个支座, 设置了可调节垂直位置的螺栓升降结构, 使支架安设、拆卸更加便捷。在满足强度、刚度、稳定要求的前提下, 构件具有自重轻 (单个重量不足 80 kg)、体积小、搬运不需要辅助机械的特点。

3. 由于钢拱支架根据设计腹拱圈大小制做而成, 在钢拱支架于拱圈侧墙上安装完成后, 即可开始砌筑施工, 大大提高了铺放线效率及其准确性。

四、效益对比分析

拿双力桥工程为例, 若采用传统的土牛拱胎方案, 需修做拱胎 2956m^3 ($2 \times 3 \times 46 \times 6 + 1.52 \times 3.14 \times 2 \times 8 \times 46 = 2956\text{m}^3$), 修筑、拆除拱胎综合单价 30 元/ m^3 , 投资 88680 元; 铺筑砖地膜共 1507m^2 , 需砖 35 块/ m^2 , 单价 0.2 元/块, 砖 7 元/ m^2 , 水泥砂浆单价 4 元/ m^2 ; 铺筑、铺放线用人工 0.1 个/ m^2 , 工资 2 元/ m^2 , 铺筑砖地膜计需投资 19591 元。两项合计需投资 108271 元; 采用钢拱支架, 制作 6 个即可满足施工要求, 每套钢拱支架需用管材 19.17 m, 重 69.71 kg, 单价 4500 元/吨, 合价 313.7 元; 铁皮 1.2m^2 , 单价 60 元/ m^2 , 合价 72 元, 螺栓等其它小金属构件 40 元, 共

(上接第 139 页) 压实度, 无明显轮迹。压路机起落点不可落在前一作业面上, 以免造成相邻面的早期损伤。

8. 混合料的养生。对已完成碾压并经压实度检测合格后应立即进行养生, 不能延误。养生可用不透水的塑料薄膜覆盖或用湿砂覆盖进行养生, 也可用沥青乳液进行养生, 还可以在完成的基层上即时做下封层, 利用下封层进行养生, 同时也可在已完成混合料直接洒水养生。按技术规范养生期应不小于 7d, 在养生期间应由专人负责限制车辆行驶, 除洒水车外, 绝对禁止重型车辆行驶。本标段采用两种方法养生, 加盖一布一膜无纺土工布和洒水车进行养生。

果来看, 稳定剂 KI 的效果要优于 $\text{Pb}(\text{Ac})_2$ 、 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$, KI 的最佳加入量为 8 mg/L, 此时镀液的稳定性、镀层硬度和镀速的作用都较高, 但其孔隙率有所上升; 稳定剂 $\text{Pb}(\text{Ac})_2$ 在 1 mg/L 时镀速达到峰值, 稳定性有所增加, 孔隙率下降, 但硬度有略微的降低; $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 浓度大于 2 mg/L 时稳定性、硬度提高, 孔隙率略微下降, 但镀速降低, 其的使用量应小于 2 mg/L。

【参考文献】

- [1] 姜晓霞, 沈伟等. 化学镀理论及实践[M]. 北京: 国防工业出版社, 2000: 1~90.
- [2] 王秦生. 超硬材料制造[M]. 北京: 中国标准出版社, 2002: 176~191.
- [3] 王秦生. 超硬材料电镀制品[M]. 北京: 中国标准出版社, 2000: 103~117.
- [4] 卢亚辉, 黄燕滨, 时小军等. 非晶态化学镀镍磷合金稳定剂研究[J]. 新技术新工艺, 2002, 11: 41~42.
- [5] 孙华, 冯立明. 碘化钾类稳定剂在化学镀 Ni-P 工艺中的应用[J]. 宇航材料工艺, 2006(1): 56~59.
- [6] 聂书红等. 碘化钾在酸性镍磷镀液中的作用[J]. 机械工程材料, 2002; 26(5): 6~8.
- [7] 孙华, 冯立明. Ni-P 合金化学镀复合稳定剂优化试验研究[J]. 表面技术, 2004; 33(4): 26~27.
- [8] 刘自力. 化学镀 Ni-P 合金镀液的稳定剂研究[J]. 昆明冶金高等专科学校学报, 2003; 19(2): 15~17.
- [9] 高维娜, 朱文胜等. 化学镀 Ni-P 合金镀液的稳定剂研究[J]. 腐蚀与防护, 2007; 28(5): 263~265.
- [10] 刘海洋, 李宁等. 稳定剂对化学镀镍液及镀层性能的影响[J]. 电镀与环保, 2006; 26(2): 20~23.
- [11] 林化春, 丁润刚. 镍基合金-碳化铬复合涂层固体界面的结合问题[J]. 钢铁研究学报, 1996, 8(1): 33~36.
- [12] 孙华, 冯立明, 罗辉. $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 类稳定剂在化学镀 Ni-P 工艺中的应用研究[J]. 实验室研究与探, 2006; 25(9): 1073~1075.

作者简介: 毕豫(1978.10—), 女, 硕士, 主要从事有色金属材料及复合材料、超硬材料制品方面的教学与研究工作。

[责任编辑: 张新雷]

计材料价格 425.7 元, 用工 5 个, 单价 40 元, 合价 200 元, 机械费 150 元, 共计制作费用 775.7 元, 6 个共计投资 4654.2 元, 节省投资 103600 元。同时, 减少土地征用等费用, 既满足了工期要求, 还节约了投资, 受到城建各方的一致好评。

五、推广应用前景

2005 年, 该成果在双力桥施工中得到成功应用, 与传统的土牛拱胎相比, 具有如下特点: 一是可以连续、循环使用, 钢支架利用率高; 二是可根据工程量大小, 灵活确定制作数量及施工段多少, 便于流水作业; 三是钢支架使用完后, 还可以回收部分残值; 四是省去了大量的人力、机械费用, 大大缩减了工期, 节约了成本。故该项目应用成功后, 立即在聊城市政同期施工的其它石拱桥施工中得到迅速推广和应用。

作者简介: 赵敏(1971.2—), 男, 汉族, 山东省东阿县人, 工程师。

[责任编辑: 韩铭]

五、结束语

高速公路基层施工质量的控制虽然受到人员、机械、材料、水文、气候和施工工艺等多种因素的综合影响, 但只要严格按照规范要求施工, 是完全能够保证工程质量的。通过对本标段水泥稳定碎石基层的测试, 其表面平整密实、边缘整齐、无松散现象, 平均压实度达到 99.0%, 无侧限抗压强度均符合设计要求, 满足《公路工程质量检验评定标准》。

[责任编辑: 韩铭]