

不锈钢化学镀镍工艺研究

杨富国¹, 廖丽萍¹, 邓应财¹, 阮善菊²

(1. 佛山科学技术学院, 佛山 528000; 2. 马鞍山市环境科学研究所, 马鞍山 243000)

[摘要] 采用主要含硫酸镍、次磷酸钠、表面活性剂、醋酸钠及柠檬酸钠的镀液对不锈钢试片进行化学镀镍,研究了硫酸镍和表面活性剂的浓度、镀液 pH 值及温度对沉积速度的影响,确定了这几项参数的较佳取值。结果表明:硫酸镍 25 g/L、表面活性剂 0.1 g/L、温度 85 ℃、pH 值 4.6 较为适宜,在该工艺条件下所得的镀层样品经弯曲、热浸和人工汗实验均合格。

[关键词] 不锈钢; 化学镀; 镀镍; 工艺

[中图分类号] TQ153.1

[文献标识码] A

[文章编号] 1001-3660(2010)06-0084-03

Study on Electroless Nickel Plating Process on Stainless Steel

YANG Fu-guo¹, LIAO Li-ping¹, DENG Ying-cai¹, YUAN Shan-ju²

(1. Foshan University, Foshan 528000, China;

2. Maanshan Research Institute of Environmental Engineering, Maanshan 243000, China)

[Abstract] A electroless nickel plating on stainless steel was made by plating solution which contains nickel sulfate, sodium hypophosphite, surfactant, sodium acetate, sodium citrate. The Influences of concentration of $\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, pH value, temperature and addition of surfactants on deposition rate were studied. The results show that the optimum operating condition is concentration of $\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 25 g/L, temperature of solution being 85 ℃, pH value being 4.6 and addition of surfactants being 0.1 g/L. Bend test, heat immersion test and artificial sweat test were done for sample.

[Key words] stainless steel; electroless plating; nickel plating; process

在表面技术领域,随着时代的发展,许多产品不仅要求有较好的防护性能,还要有相当高的装饰性。不锈钢性能优异,在许多领域都得到了应用^[1-4],但由于其耐磨性较差,当表面出现微划痕时会形成腐蚀微电池,从而加速材料的腐蚀^[5-6]。化学镀镍层具有较高的硬度和较好的耐腐蚀性能,且具有与不锈钢类似的光泽感,因此,在不锈钢表面化学镀镍,既能保持不锈钢材料的外观不变,又能提高材料的表面硬度,保证产品的耐腐蚀性能和力学性能。文中主要研究化学镀镍各工艺条件对镀层沉积速度的影响。

1 实验

1.1 化学镀镍

采用 06Cr19Ni10 不锈钢片作为基体材料,试片规格为 20 mm×30 mm×2 mm。化学镀镍工艺流程为:试样→前处理→水洗→去离子水洗→化学镀镍→水洗→干燥→成品。前处理采用化学除油及硫酸活化。镀

液成分包括硫酸镍、次磷酸钠、表面活性剂、醋酸钠及柠檬酸钠。

1.2 镀层性能测试

1) 镀层沉积速度的测定。将 77%环氧树脂、8%乙二胺、15%苯二甲酸二丁酯(配比均为体积分数)配成胶状物,把待测试样垂直浸入在胶状物中,取出凝固后用金刚砂布、03~05 号金相砂纸依次打磨至平整,用韩国 MITSUBISHICP700 型金相显微镜测定镀层厚度,进而计算出沉积速度。

2) 镀液中镍浓度的测定。采用 GBC908 型原子吸收光谱仪测试。

3) 镀层结合力的测定。将试样向镀层一侧弯曲 90°,然后用胶纸粘扭曲部位,从拉出的胶纸中观察镀层是否剥离。

4) 热浸试验。将试样在 200 ℃加热 10 min 后取出,立刻放入冷水中,观察镀层有无变色,是否有气泡或剥离。

5) 人工汗试验。按 20 g/L 氯化钠、17.5 g/L 氯

化铵、5 g/L 尿素、15 g/L 乳酸、2.5 g/L 醋酸配制人工汗,用氢氧化钠调节 pH 值为 4.7。在干燥器中装入人工汗,然后将试样反面接触喷有人工汗液的脱脂棉,并在试样的表面喷上雾状人工汗,密封在 $(40 \pm 2)^\circ\text{C}$ 的条件下 24 h。试样用水清洗后,一般要求镀层的颜色与未试验的样品相比没有改变,镀层有少量的锈是允许的,但要能擦干净。

2 结果与讨论

2.1 硫酸镍浓度对沉积速度的影响

固定镀液中表面活性剂质量浓度为 0.1 g/L,镀液 pH 值为 4.6,温度为 85°C ,改变镀液中硫酸镍的浓度,化学镀镍 6 min。沉积速度随硫酸镍浓度的变化曲线见图 1。

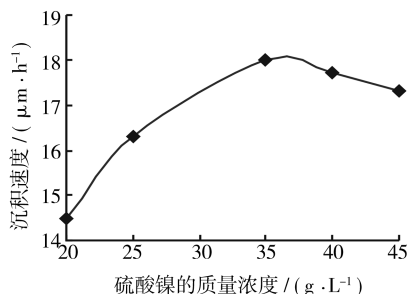


图 1 硫酸镍浓度对沉积速度的影响
Fig. 1 Effects of the mass concentration of Ni_2SO_4 on deposition rate

有足够的主盐,可以保证镍离子的充分补给,维持比较高的沉积速度,但也不能太多。考虑到硫酸镍质量浓度太高会增加成本,认为硫酸镍质量浓度在 25~35 g/L 范围比较合理。从图 1 可见,硫酸镍质量浓度低于 25 g/L 时,沉积速度随硫酸镍浓度的增加而增大,硫酸镍质量浓度为 25 g/L 时,沉积速度为 $16.3 \mu\text{m}/\text{h}$;进一步提高硫酸镍浓度,沉积速度增长减缓,硫酸镍质量浓度为 35 g/L 时,沉积速度达到最大值,为 $18.0 \mu\text{m}/\text{h}$;硫酸镍浓度再增大,沉积速度则逐渐减小。这是因为主盐与络合剂、主盐与还原剂的比例都有一个合理范围。

2.2 pH 值对沉积速度的影响

固定镀液中硫酸镍质量浓度为 35 g/L,表面活性剂质量浓度为 0.1 g/L,镀液温度为 85°C ,改变镀液的 pH 值,化学镀镍 10 min。沉积速度随 pH 值的变化曲线见图 2。

从图 2 可见,随 pH 值上升,镍的沉积速度加快。每种具体的化学镀镍液都有一个最合理的 pH 值范围,因此在生产过程中必须及时调整、维护镀液的 pH

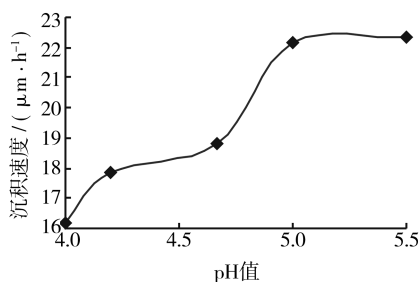


图 2 pH 值对沉积速度的影响
Fig. 2 Effects of the pH value on deposition rate

值,使其波动范围控制在 ± 0.2 范围之内。调整 pH 值一般使用 10% (质量分数) 氢氧化钠溶液,为了获得良好的镀层,实验中应将 pH 值控制在 4.5~5.0 之间。

2.3 温度对沉积速度的影响

固定镀液中硫酸镍质量浓度为 25 g/L,表面活性剂质量浓度为 0.1 g/L,镀液 pH 值为 4.6,改变镀液温度,化学镀镍 6 min。沉积速度随温度的变化曲线见图 3。

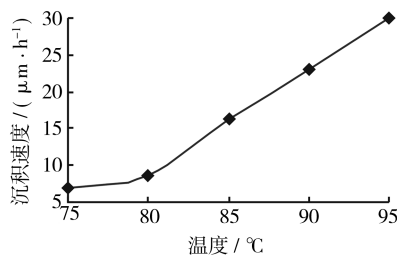


图 3 温度对沉积速度的影响
Fig. 3 Effects of the temperature on deposition rate

化学镀镍反应必须超过一定的温度才能开始,温度越高,沉积速度越快。从图 3 可见,沉积速度随温度的升高而加快。随着温度的升高,粒子运动速度逐渐增加,对镀件表面的冲刷作用增强,使镀件表面活性点增多,从而促进金属离子沉积速度加快,因此镀层沉积速度增大。但为了避免由于温度过高引起镀液的自发分解,温度也不宜过高,化学镀镍的工作温度控制在 $85\sim 90^\circ\text{C}$ 范围内为宜。

2.4 表面活性剂对沉积速度的影响

固定镀液中硫酸镍浓度为 30 g/L,镀液 pH 值为 4.6,温度为 85°C ,改变镀液中表面活性剂的浓度,化学镀镍 6 min。沉积速度随表面活性剂浓度的变化曲线见图 4。

从图 4 可以看出,表面活性剂的加入量不同,镀速会发生变化。当表面活性剂加入量小于 $100 \text{ mg}/\text{L}$,随着加入量增加,沉积速度逐渐增大;进一步增加表面活性剂用量,沉积速度的增加减缓;当表面活性剂加入量超过 $115 \text{ mg}/\text{L}$ 时,镀速有减小的趋势。这可能是因

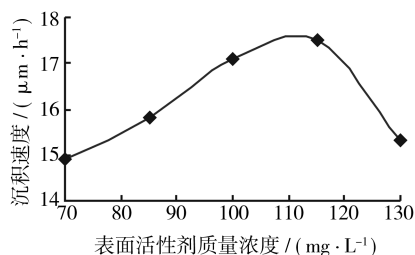


图4 表面活性剂浓度对沉积速度的影响

Fig. 4 Effects of the mass concentration of surfactants on deposition rate

为:表面活性剂是一种具有降低表面张力,减小表面能,能对溶液进行乳化、润湿、成膜等功能的物质,适量的表面活性剂能促进沉积速度的提高,但过多的表面活性剂会遮掩工件表面的活性点,共沉积的颗粒就会减少,从而导致沉积速度减小。实验中表面活性剂的质量浓度以70~100 mg/L为宜。

2.5 镀层性能测试

在硫酸镍质量浓度25~35 g/L、pH值4.5~5.0、温度85~90℃、表面活性剂质量浓度70~100 mg/L的工艺参数范围内,所得镀层样品经弯曲试验,镀层不脱皮;经热浸试验,镀层不起泡;经人工汗试验,镀层不

(上接第35页)

3 结论

1) 220℃退火处理的LF6M铝合金基体中,β相颗粒沿晶界集中、连续分布,而320℃退火处理试样中的β相在晶界及晶内均匀分布。

2) LF6M铝合金中的β相颗粒在硫酸溶液中阳极极化时发生优先溶解。220℃退火试样中的β相颗粒沿晶界发生连续溶解,造成试样表面状态不均匀和阳极电流密度增大。而320℃退火试样中β相颗粒的优先溶解不能连续发生,表面反应均匀,阳极电流密度较小。

3) 铝合金中β相颗粒的存在引起阳极氧化膜中的细小孔洞缺陷。220℃退火处理的试样中,孔洞缺陷沿原有的晶界组织集中并连接在一起,形成尺寸更大的局部缺陷,造成氧化膜表面起伏增大,防护性能下降。320℃退火后,孔洞缺陷虽仍然存在,但改变了沿晶界的集中连续分布,使得氧化膜的均匀性显著提高。

[参考文献]

- [1] 朱祖芳. 铝合金阳极氧化与表面处理技术[M]. 北京:化学工业出版社,2004.
- [2] 王祝堂,田荣璋. 铝合金及其加工手册[M]. 长沙:中南大学出版社,2000.
- [3] Fanny Snogan, Christine Blanc, Georges Mankowski, et

生锈。三项试验均合格,说明镀层稳定。

3 结论

不锈钢化学镀镍的较佳工艺参数为:硫酸镍25 g/L,表面活性剂0.1 g/L,温度85℃,pH值4.6。在该工艺条件下,化学镀镍沉积速度为16.3 μm/h,所得镀层样品经弯曲、热浸和人工汗试验均合格。

[参考文献]

- [1] 刘峰. 全光亮化学镀镍磷合金工艺研究[J]. 材料保护, 2007,40(5):40-42.
- [2] 华戟云,邵红红. 不锈钢球阀化学镀Ni-P合金镀层研究[J]. 电镀与涂饰,2005,24(11):19-22.
- [3] 何向明,范文学,刘股,等. 新型化学镀镍工艺[J]. 电镀与涂饰,2009,28(12):28-31.
- [4] 王慈鹰,陈焕铭,孙安,等. 光亮剂对化学镀镍磷合金镀层的影响[J]. 表面技术,2008,37(3):14-15.
- [5] 高岩,郑志军,朱敏. 不锈钢化学镀Ni-P/Ni-W-P合金镀层的研究[J]. 材料保护,2005,38(3):25-27.
- [6] 黄鑫,贺子凯,蔡晓兰. 中温酸性光亮化学镀镍[J]. 表面技术,2003,32(5):46-48.

al. Characterisation of Sealed Anodic Films on 7050-T74 and 2214-T6 Aluminium Alloys[J]. Surface and Coatings Technology,2002,154:94-102.

- [4] Masuda H. Ordered Metal Nanohole Arrays Made by a Two-step Replication of Honeycomb Structures of Anodic Alumina[J]. Science,1995,268:1466-1468.
- [5] Li X, Nie X, Wang L, et al. Corrosion Protection Properties of Anodic Oxide Coatings on an Al-Si Alloy[J]. Surface & Coatings Technology,2005,200:1994-2000.
- [6] Sachiko Ono, Makiko Saito, Miyuki Ishiguro, et al. Controlling Factor of Self-ordering of Anodic Porous Alumina[J]. Journal of the Electrochemical Society,2004,151(8):B473-B478.
- [7] Fratila-Apachitei L E, Terry H, Skeldon P, et al. Influence of Substrate Microstructure on the Growth of Anodic Oxide Layers[J]. Electrochimica Acta, 2004, 49: 1127-1140.
- [8] Liu Y, Arenas M A, Skeldon P, et al. Anodic Behaviour of a Model Second Phase: Al-20at. %Mg-20at. %Cu[J]. Corrosion Science,2006,48:1225-1248.
- [9] 刘伟. 锻造LF6法兰阳极化后表面深灰色原因分析[J]. 火箭推进,2008,34(1):39-44.
- [10] 郑玉珍,郑鹏,李英. LF6合金退火制度对抗蚀性能的影响[J]. 材料工程,1994(8):7-9.
- [11] 金相图谱编写组. 变形铝合金金相图谱[M]. 北京:冶金工业出版社,1975.