

稀土元素对酸性化学镀镍的影响

任志华, 田立朋

(青岛科技大学 化学与分子工程学院, 山东 青岛 266042)

摘 要: 在酸性化学镀镍磷合金镀液中添加稀土元素(La、Pr、Nd),研究了其对镀速的影响。对镀层进行了 XRD 分析,用 SEM 观测表面形貌,EDX 分析镀层组成,并进行了耐腐蚀极化曲线测定。结果表明在镀液中添加稀土离子能显著降低镀速,甚至完全终止 Ni-P 的沉积。镀液中添加稀土时,镀层中不含稀土元素,镀层仍为非晶态结构,但 P 含量略有降低,镀层的表面形貌发生了变化。镀液中含稀土(La、Pr、Nd)时,所得镀层在 3.5%NaCl 溶液中的自腐蚀电位降低,腐蚀电流密度增大,耐腐蚀性降低。

关键词: 化学镀; 稀土元素; 酸性镀液; 镀速

中图分类号: TG174.44 **文献标识码:** A **文章编号:** 1007-9289(2012)04-0079-05

Effect of Rare Earth Elements on Electroless Plating of Ni with Acidic Bath

REN Zhi-hua, TIAN Li-peng

(College of Chemistry and Molecular Engineering, Qingdao University of Science and Technology, Qingdao 266042, Shandong)

Abstract: Rare earth elements(La, Pr, and Nd) were added into the acidic bath for electroless plating of Ni, and the effect of its ion on the deposition rate was investigated. XRD measurement was taken with the deposits, the surface morphology was observed by scanning electron microscopy(SEM), and the composition was measured by EDX. The corrosion resistance of the deposits was measured with polarization curves. The results show that the deposition rate is sharply depressed by adding rare earth ions into the bath, which even completely halts the deposition. Although rare earth element was added into the bath, the deposits obtained were still in an amorphous state without rare earth detected in them, but the phosphorus content of the deposits appreciably decreased, and the surface morphology of the coatings changed. When the rare earth(La, Pr, and Nd) was added into the bath, the corrosion potential of the obtained deposits in 3.5% NaCl solution decreased compared with that of the deposits from the rare earth free bath, the corrosion current density increased, and the corrosion resistance of the deposits was deteriorated.

Key words: electroless plating; rare earth element; acidic bath; deposition rate

0 引 言

化学镀技术可在固体表面上制备镍-磷合金及镍-金属元素-磷三元合金镀层^[1-4],该技术已经广泛应用于电子、石油化工、航空航天、机械、电器和化学工业等领域。采用电沉积法^[5-6]可获得含稀土量很高的镍-磷-稀土三元合金镀层,可使镀层性能得到不同程度的改善。有报道在中

性化学镀镍-钴-硼^[7]和镍-钴-磷^[8]合金镀液中添加稀土元素 Ce,可以改善镀液性能、镀层的成分和性能,Ce 可进入镀层。也有报道^[9]稀土 Yb 虽未进入镀层,但对化学镀镍的镀速和腐蚀电位产生影响。还有报道^[10]在酸性化学镀镍液中添加稀土 La、Ce 可增大镀速,提高镀液稳定性,改变镀层的微结构。上述研究中稀土在镀液中浓

收稿日期: 2012-04-07; 修回日期: 2012-06-29

作者简介: 任志华(1963—),男(汉),山东高密人,副教授,博士;研究方向:材料物理化学

网络出版日期: 2012-07-04 17:11; 网络出版地址: <http://www.cnki.net/kcms/detail/11.3905.TG.20120704.1711.002.html>

引文格式: 任志华,田立朋. 稀土元素对酸性化学镀镍的影响 [J]. 中国表面工程, 2012, 25(4): 79-83.

度极低,因此无法全面表述稀土的作用。添加稀土元素对化学镀镍的作用依然还是个谜团。

为弄清稀土元素对化学镀镍的影响,文中在酸性化学镀镍工艺的基础上进行添加稀土元素 La、Pr、Nd 的研究,考察它们对镀液镀速以及镀层成分的影响。

1 试验条件与方法

化学镀镍所需原料:硫酸镍($\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$),次亚磷酸钠($\text{NaH}_2\text{PO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$),无水醋酸钠(NaAc),乳酸($\text{C}_3\text{H}_6\text{O}_3$),氨水(NH_4OH),冰醋酸(HAc),氢氧化钠,盐酸,以上试剂均为分析纯。添加稀土所需原料:99.9% 氧化镧(La_2O_3),99.5% 氧化镨(Pr_6O_{11}),99.9% 氧化钕(Nd_2O_3),硝酸(分析纯)。

化学镀镍在钢片上进行。采用 $20\text{ mm} \times 30\text{ mm}$ 的镀锌钢片,经稀盐酸去锌后水洗、烘干、称重,在酸性镀镍液中于 $90\text{ }^\circ\text{C}$ 下施镀。镀后试片清水冲洗,干燥后称重。化学镀镍的镀液配方为:26 g/L 硫酸镍,26 g/L 次亚磷酸钠,15 g/L 醋酸钠,26 g/L 乳酸。硝酸溶解稀土氧化物,配制成稀土元素含量 10.00 g/L 的溶液,根据需要移取并滴加到化学镀液中。化学镀镍镀液 pH 值 2.5~4.5,施镀 30 min,承载量 $1\text{ dm}^2/\text{dm}^3$ 。

采用 D/MAX-3C X 射线衍射仪对镀层进行 XRD 测试,测试条件为:Cu $\text{K}\alpha$,电压 40 kV、电流 70 mA,扫描速度 $8^\circ/\text{min}$,取样步长 0.02° 。用 JEM-2000EX 型扫描电子显微镜观察镀层的表面形貌,EDX 分析镀层成分。用线性电位扫描法(LSV)测定镀层在质量分数 3.5% NaCl 溶液中的极化曲线。

2 结果与讨论

2.1 La、Pr 或 Nd 质量浓度对化学镀镍镀速的影响

镀液中稀土元素 La、Pr 和 Nd 浓度对镀速的影响如图 1 所示,所采用的镀镍溶液 pH 值为 4.5。随稀土含量的增加,镀速显著降低,表明 La、Pr 和 Nd 离子的存在对化学镀镍起抑制作用。试验中 La 质量浓度的增加使镀速单调降低,特别是 La 质量浓度超过 0.03 g/L 时,镀速急剧下降。La 质量浓度达 0.06 g/L 时出现明显漏镀,继续增大 La 质量浓度,施镀过程中试片表

面仍有少量气泡冒出,但施镀 30 min,钢片增重为零,完全得不到 Ni-P 镀层。可见,La 离子在镀液中起抑制镀镍的作用。文献[10-12]报道添加 La 能够增大酸性镀液镀速,然而,各文献报道的镀速与 La 质量浓度的关系数据并无一致的规律,且 La 离子的添加剂量非常小,并不能确证 La 有促进镀镍的作用。文献[9]指出稀土质量浓度高时,由于稀土吸附形成薄膜导致金属表面催化中心的数目降低,使沉积速度降低。这应该是稀土作用的真实原因。

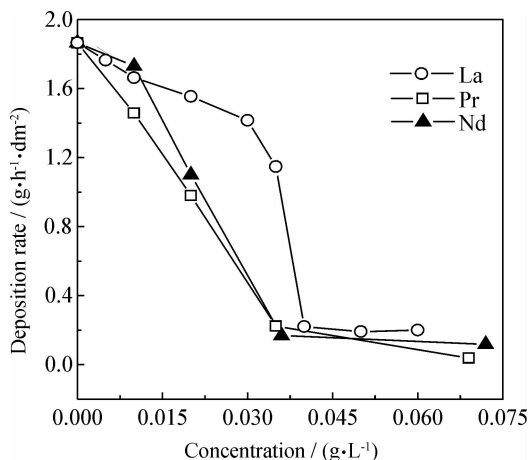


图 1 La、Pr 和 Nd 质量浓度对镀速的影响

Fig.1 Dependence of deposition rate to La, Pr and Nd concentration

Pr 和 Nd 降低镀镍速度的作用更加明显,其质量浓度达 0.035 g/L 以上时,镀速极低,不足 $0.2\text{ g}/(\text{L} \cdot \text{h})$ 。可见这两种离子在镀液中都起抑制镀镍的作用。

为考察稀土元素对不同 pH 值酸性镀镍液镀速的影响,分别在不同 pH 值的镀液中添加 Pr 或 Nd,进行镀速测试,结果分别见图 2 和图 3。由图 2 可知,在 pH 值 2.5~4 范围内,镀液中 Pr 质量浓度增大使镀速降低,溶液的 pH 值变化并没有改变 Pr 抑制镀镍的作用。由图 3 可见,Nd 对镀速的影响与 Pr 相似。

酸性化学镀镍中镀液 pH 值对镀速的影响很大,pH 值越大镀速也越大。但是 pH 值在 4.8 及 4.8 以上时,镀液稳定性下降,容易分解产生沉淀。镀液 pH 值过低,镀速太慢,没有实用价值。根据试验结果,稀土 Pr、Nd 在酸性化学镀镍溶液的实用 pH 范围都是起抑制镀速的作用。不断增大 Pr 或 Nd 含量的试验发现,Pr 或 Nd 含量

增大不仅起不到提高镀速的作用,还可能使镀液浑浊,试片表面附着沉淀,得不到镀层。由此可见,Pr 和 Nd 在化学镀镍液中完全起的是抑制或终止镀镍反应的作用。

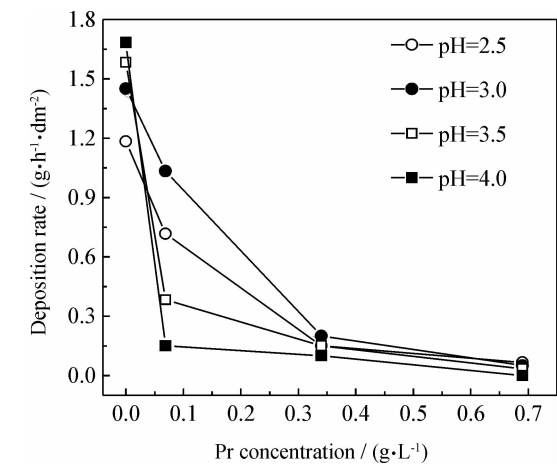


图 2 Pr 质量浓度对镀速的影响
Fig. 2 Dependence of deposition rate to Pr concentration

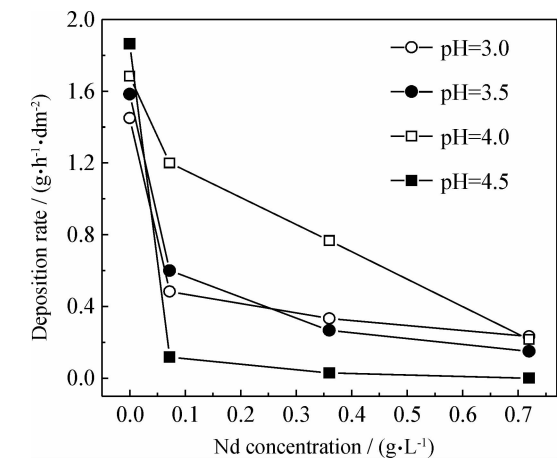


图 3 Nd 质量浓度对镀速的影响
Fig. 3 Dependence of deposition rate to Nd concentration

2.2 镀层的组织分析

对在 pH 值为 4.5 的镀液中施镀 30 min 的试片进行 X 射线衍射,得到的衍射图样如图 4 所示。无稀土添加时在 44°附近出现漫散射峰包,表明镀层呈非晶态结构。溶液中添加 Pr、Nd 后该峰包依然存在,只是相对强度降低。65°附近的峰为基体的衍射峰,该峰随稀土元素的添加而增强,这是添加稀土使镀速降低,施镀 30 min 得到的镀层厚度远低于无添加镀层,基体衍射显露出

来的缘故。添加 Pr、Nd 后得到的镀层依然是非晶态的,镀液中含 Pr、Nd 后主要降低了镀速,并没有改变镀层的非晶态结构。

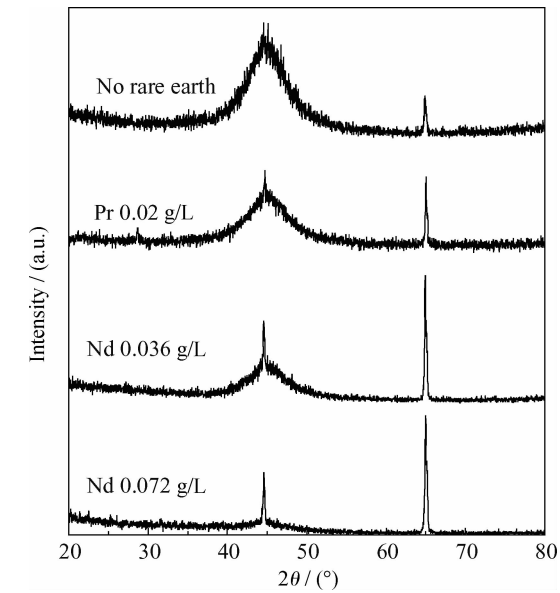


图 4 镀层 X 射线衍射图谱
Fig. 4 XRD patterns of the deposits

图 5 是镀层表面形貌的扫描电子显微照片,镀层均为 pH=4.5 的镀液中施镀 30 min 所得。不添加稀土时,镀层表面为球形小丘状结构(图 5 (a)),这是 Ni-P 形核后以胞状方式三维生长的结果。小丘大小不一,约为几个微米,致密堆积层叠。添加 La(图 5(b))、Nd(图 5(c))的镀液获得的镀层表面小丘大小更加均匀,分界面明显,间或有长度几微米到几十微米不等的微裂纹。稀土元素可能是通过抑制 Ni-P 的形核来影响镀层的沉积生长,这使得每一个丘胞都有机会充分生长,长成大小更均匀的小丘。

2.3 镀层的成分

镀层表面的 EDX 能谱如图 6 所示,能谱图显示镀层由 Ni 和 P 组成,不含稀土元素。说明镀液中的稀土离子没有被还原,与文献[9-11]的结果一致。

测得的镀层组成见表 1。不含稀土的镀液中得到的镀层 P 质量分数为 11.2%,属高磷镀层。镀液中添加稀土后,镀层磷含量略有下降,但仍为高磷镀层。可见稀土元素对化学镀镍的镀速影响显著,对镀层的成分及结构影响不大。

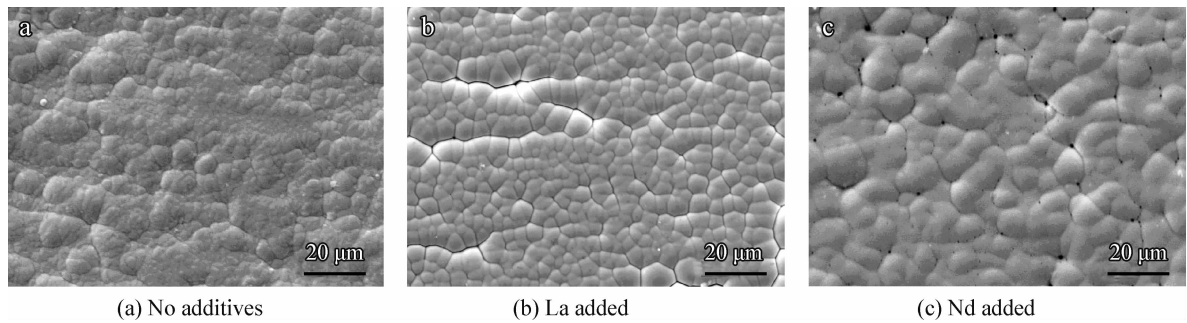


图 5 镀层的 SEM 形貌
Fig. 5 SEM images of the deposits

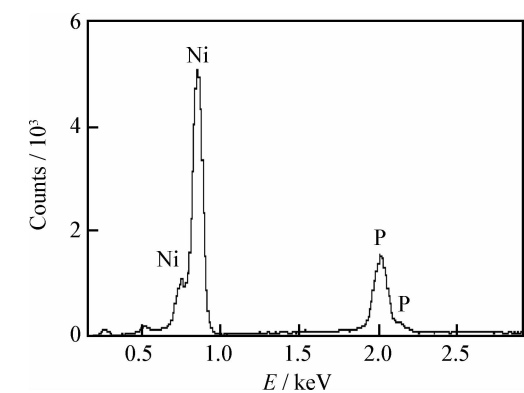


图 6 镀层的 EDX 能谱
Fig. 6 EDX of the deposits

表 1 EDX 测试的镀层成分

Table 1 Consists of deposits measured by EDX

Content/%	No rare earth added	Nd ^a added	Pr ^b added	La ^c added
Ni	88.8	89.4	89.6	89.5
P	11.2	10.6	10.4	10.5

a: 0.036g/L b: 0.069g/L c: 0.01g/L pH=4.5

稀土元素的电负性较小,在镀液中以离子形态存在,且浓度较低,次亚磷酸钠不可能将稀土离子还原,所以镀层中不含稀土元素,这与电沉积 Ni-P 工艺^[5-6]不同。电沉积工艺中可以通过调节电极电位达到还原稀土离子的目的,因此稀土可以进入镀层。而以次亚磷酸钠为还原剂的酸性化学镀镍,镀层中不含稀土。

图 7 是含稀土及无稀土镀液中施镀 30 min 获得的 Ni-P 镀层试片在 3.5%NaCl 溶液中的极化曲线。对电极采用 Pt 电极,饱和甘汞电极为参比电极。根据极化曲线得到钢片(基体)的自腐蚀电

位为 -679 mV,不加稀土的镀层自腐蚀电位为 -398 mV,腐蚀电流密度为 $8.72 \times 10^{-6} \text{ A} \cdot \text{cm}^{-2}$,含 Nd、Pr、La 的镀液中获得镀层自腐蚀电位降低,腐蚀电流密度增大,分别为 -486 mV 和 $1.15 \times 10^{-5} \text{ A} \cdot \text{cm}^{-2}$ 、-421 mV 和 $1.22 \times 10^{-5} \text{ A} \cdot \text{cm}^{-2}$ 、-433 mV 和 $6.07 \times 10^{-6} \text{ A} \cdot \text{cm}^{-2}$ 。可见,镀液添加稀土 La、Pr、Nd 降低了镀层的耐腐蚀性。

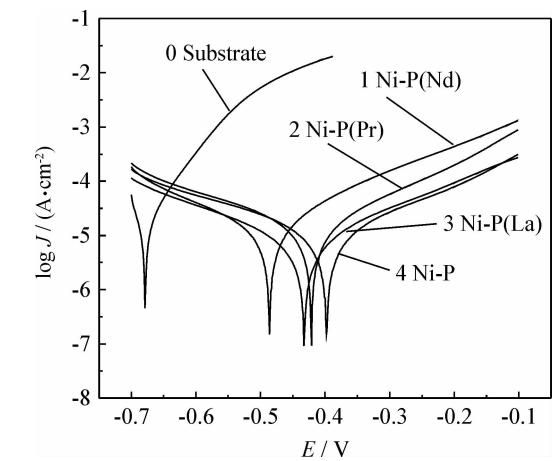


图 7 镀层的极化曲线
Fig. 7 Polarization curves of the deposits

3 结 论

- (1) 镀液中添加 La、Pr、Nd 离子显著降低镀速,甚至完全终止 Ni-P 的沉积。
- (2) 稀土元素未进入镀层,因此没有改变镀层的非晶态结构,但对镀层成分略有影响。稀土元素还改变了镀层的表面形貌。
- (3) 稀土元素 La、Pr、Nd 在酸性镀镍磷合金溶液中对化学镀起毒化作用。镀液中添加 La、Pr、Nd 后获得的镀层自腐蚀电位降低,腐蚀电流密度增大,添加稀土元素不利于镀层的耐腐蚀性。

参考文献

[1] 靳鹏, 董世运, 张晓东, 等. 环氧树脂表面化学镀镍层制备及结合力评价 [J]. 中国表面工程, 2011, 24(3): 69-73.

[2] 钟良, 侯力, 刘传慧, 等. 纳米 C60 晶体表面化学镀镍工艺研究 [J]. 中国表面工程, 2011, 24(1): 66-68.

[3] 卢忠铭, 高岩, 郑志军. 镀液 pH 值和钨酸根浓度对化学镀 Ni-Mo-P 沉积速度及镀层结构的影响 [J]. 中国表面工程, 2005, 18(2): 44-49.

[4] 任志华, 王世权, 张积树, 等. 乳酸络合剂化学镀镍锡磷合金的研究 [J]. 中国表面工程, 1998, 11(4): 34-36.

[5] 王玲玲, 唐黎明, 黄桂芳, 等. 水溶液中电沉积非晶态 Ni-RE-P(RE=Ce,Nd)稀土合金 [J]. 稀有金属材料与工程, 2004, 33(7): 687-691.

[6] 邵光杰, 秦秀娟. 稀土对电沉积 Ni-P 合金镀液性能的影响 [J]. 中国稀土学报, 2002, 20(1): 88-90.

[7] 宣天鹏, 冯书争. 铈对化学沉积 Co-Ni-B 合金镀层结构的影响 [J]. 电镀与精饰, 2008, 30(7): 1-3.

[8] 宣天鹏, 贾韦. 铈对化学镀 Co-Ni-P 合金薄膜结构及磁性

的影响 [J]. 电镀与精饰, 2009, 31(7): 5-6.

[9] Yan M, Ying H, Ma T, et al. Effects of Yb³⁺ on the corrosion resistance and deposition rate of electroless Ni-P deposits [J]. Applied Surface Science, 2008, 255(1): 2176-9.

[10] Ashassi-Sorkhabi H, Moradi-Haghighi M, Hosseini M G. Effect of rare earth (Ce,La) compounds in the electroless bath on the plating rate, bath stability and microstructure of the nickel-phosphorus deposits [J]. Surface and Coatings Technology, 2008, 202(9): 1615-20.

[11] 朱焱, 尤莲, 宋婷婷. 稀土铜对化学镀镍-磷工艺及性能的影响 [J]. 电镀与精饰, 2011, 30(3): 20-22.

[12] 汤皎宁, 林良海, 黄令, 等. 稀土元素对化学镀镍的影响 [J]. 材料保护, 1997, 30(3): 8-10.

作者地址: 山东省青岛市郑州路 53 号 266042
青岛科技大学化学与分子工程学院
Tel: (0532) 8402 2681
E-mail: jenjerry@163.com

• 本刊副理事长单位介绍 •

大连海事大学董氏镀铁有限公司

大连海事大学董氏镀铁有限公司是应用“铁基合金镀铁再制造技术”修复内燃机车曲轴、船舶柴油机曲轴、直轴以及其它机械设备零件为主导产品的高新技术企业。公司成立于 1992 年,是辽宁省镀铁工程技术中心的依托单位,下属有深圳海安船舶工程有限公司、上海董世机修有限公司、辽宁省镀铁工程技术中心及天津办事处。

公司具有先进完善的镀铁、加工、检测、试验设备和科学合理的管理体系。拥有 4 条镀铁自动控制生产线,5 米、4 米、3 米曲轴磨床,最大可修复长达 8 米,重 10 吨的曲轴、精密龙门铣床、曲轴整体磁粉探伤机、动平衡机、一级检测平台、激光直准仪、大型金相显微镜、疲劳试验机、万能力学试验机、原子火焰光谱监测仪等生产、检测和实验设备。

大连海事大学董氏镀铁有限公司 1994 年获中国船级社工厂认可、铁道部认证,2000 年获英国劳氏船级社工厂认可,2007 年获俄罗斯船级社工厂认可。1999 年获 ISO9000 质量管理体系认证,2003 年获 ISO14000 环境管理体系认证。

大连海事大学董氏镀铁有限公司成立十几年来,在深圳、上海、鞍山等地建立了分公司,服务的客户遍及国内外,已累计修复船舶曲轴 4 000 多根,已修复内燃机车曲轴近 2 000 多根,并利用自身的技术优势,陆续开发了柴油机连杆、机体、缸套、阀杆等贵重零部件的修理业务,迄今为止已为国内外船舶修复柴油机连杆、机体等机器零件上万件,为用户节约资金近 20 亿余元。

公司核心技术是在“董氏无刻蚀低温镀铁修复技术”基础上发展的“铁基合金镀铁再制造技术”。此技术拥有两项国家专利,获得交通部科技进步一等奖、辽宁省科技进步三等奖、联合国技术信息促进系统中国分部“发明创新科学技术之星”等诸多荣誉。

2010 年 12 月大连海事大学董氏镀铁有限公司出任《中国表面工程》期刊副理事长单位,公司董文仲总经理荣任第四届期刊理事会副理事长。