doi: 10.3969/j.issn.1007-9289.2014.05.015

化学复合镀镍封/微孔铬工艺试验*

尹国光¹,瞿 波¹,崔 侠²,许锦泉¹

(1. 泉州师范学院表面技术研究所,福建泉州 362000; 2. 福建师范大学化学与化工学院,福州 350007)

摘 要:为提高装饰铬耐蚀性能,试验了化学复合镀镍封工艺和循环超声分散装置,比较了 Cu/Ni/(Ni-P)-SiO₂/Cr与 Cu/Ni/Ni/Cr两种装饰铬的微观形貌和耐蚀性。用紫外/可见分光光度计和钯盐法测试镍封镀液吸光度和稳定性,扫描电子显微镜测试镀层形貌,粒径分布仪、电化学工作站和盐雾试验评价镀层耐蚀性。结果表明:循环超声分散装置对镍封镀液的间歇分散效果明显,镀覆 7 h 后镀液吸光度基本不变。镍封镀液中 SiO₂ 微粒粒径约 100 nm,工艺温度 68~71 °C,钯盐试验稳定时间 18~25 min。SiO₂ 微粒占镍封镀层质量分数为 2.4%,镍封镀层的硬度为 620 HV_{0.2},厚度为 0.4~0.7 μ m。得到的微孔铬结晶细致,微孔密度为 5 万~8 万 个/cm²。比普通装饰铬的镍层厚度减少 30 %后,微孔铬组合镀层腐蚀电位仍正移 0.19 V,盐雾试验耐蚀等级还高 1 级。说明化学复合镀镍封工艺可以提高装饰铬的耐蚀性能。

关键词:循环超声;化学复合镀;镍封;微孔铬;耐蚀性;纳米 SiO₂

中图分类号: TG174.441; TG113.23+1 文献标志码: A 文章编号: 1007-9289(2014)05-0115-10

Tests of Composite Electroless Plating Nickel-Seal/Microporous Chromium Technology

YIN Guo-guang¹, QU Bo¹, CUI Xia², XU Jin-quan¹

(1. Institute of Surface Technology, Quanzhou Normal University, Quanzhou 362000, Fujian; 2. College of Chemistry and Chemical Engineering, Fujian Normal University, FuZhou 350007)

Abstract: To improve the corrosion resistant performance of the decorative chromium, the composite electroless plating nickel-seal technology and dispersion device of cycle ultrasonic were studied. The microstructures and corrosion resistance of Cu/Ni/(Ni-P) - SiO₂/Cr and Cu/Ni/Ni/Cr platings were designed as contrast tests. The absorbance and stability of nickel-sealing baths was tested by UV /visible spectrophotometer and palladium salt. The morphology and corrosion resistance of the coating was evaluated by scanning electron microscope, particle size distribution-meter, electrochemical workstation and salt spray tests. The results show that the dispersion device of cycle ultrasonic is effective on intermittent disperse nickel-seal baths and the absorbance of the baths maintains stable after 7 hours plating. SiO₂ particle sizes are about 100 nm in nickel-sealing baths, the temperature of the baths is 68-71 °C and the stabilized time of PdCl₂ testing is 18-25 min. The hardness of the plating reaches 620 HV_{0.2} and the thickness is 0.4–0.7 μ m while the mass of SiO₂ particles is 2.4% that of the nickel-sealing plating. The crystal of the obtained microporous chromium is more meticulous than ordinary decorated chromium and its microporous density is 50 000-80 000 cm⁻². The corrosion potential of the microporous chromium is positively shifted 0.19 V and the corrosion resistance grade of salt spray test is improved by grade 1 than ordinary decorated chromium while the nickel thickness of the microporous chromium is reduced by 30%. The composite electroless plating nickel-seal technology can improve the corrosion resistance of decorative chromium.

Key words: cycle ultrasonic; composite electroless plating; nickel-sealing; microporous chromium; corrosion resistance; nanometer SiO₂

收稿日期:2014-07-01; 修回日期:2014-09-10; 基金项目: * 福建省科学技术厅科技计划(2005H039) 作者简介: 尹国光(1956-), 男(汉), 湖南益阳人, 副教授, 本科; 研究方向: 表面涂覆技术

网络出版日期: 2014-09-12 08: 24; 网络出版地址: http://www.cnki.net/kcms/detail/11.3905.TG.20140912.0824.005.html 引文格式: 尹国光, 瞿波, 崔侠, 等. 化学复合镀镍封/微孔铬工艺试验 [J]. 中国表面工程, 2014, 27(5): 115-124.

0 引 言

复合电镀镍层开发于 20 世纪 60 年代,目前 被广泛用作微孔铬的镍封层。微孔铬具有腐蚀 电流分散型耐蚀结构,均匀分布的微孔可将局部 的严重腐蚀转变为缓慢的均匀腐蚀,提高镀件的 耐蚀性能^[1]。大气暴露试验和人工加速腐蚀试 验表明,微孔铬是防护装饰性、经济性等综合效 果较好的镀层组合^[2],可广泛用于飞机、汽车、机 械等零件的高耐蚀防护装饰。

由于电镀镍封层受电镀液分散能力的限制, 零件不同部位的电流密度和固体微粒分布不均,导 致微孔铬的微孔密度分布不均,影响了耐蚀性的提 高。电镀镍封液微粒含量高(一般 15~25 g/L), 镀镍光亮剂的分解产物易使微粒发生团聚,沉降 后黏结在槽底,压缩空气搅拌和循环流动方式很 难使之以单分散状态稳定地悬浮于镀液中。而 且电镀液中的阳极袋容易使固体微粒发生堵塞,若 不使用阳极袋,则阳极泥又会污染镀液。电镀镍封 液的过滤和处理设备不配套,也妨碍了镍封工艺的 推广应用,镍封/微孔铬工艺是目前急需解决的一 个重要课题^[1]。

针对电镀镍封工艺存在的缺陷,文中提出了 在化学复合镀镍封层上形成微孔铬的方法^[3]。 采用市售纳米 SiO₂ 粉体为原料,研究一种 Ni-P/ 纳米 SiO₂ 化学复合镀镍封工艺,以降低维护难 度,稳定镍封层质量,提高微孔铬耐蚀性。化学 复合镀液的分散能力接近 100%,无明显边缘效 应^[4],即使外形复杂零件也可使微孔密度分布均 匀,能有效降低零件的腐蚀电流密度和铬镀层内 应力。化学复合镀镍封液所需微粒含量低,可操 作性强。

纳米颗粒在镀液及镀层中的均匀分散等关 键问题仍未得到圆满解决,尚待进一步研究^[5]。 经分散的悬浮液加入镀液后,经过一定时间或在 生产使用过程中,又会发生团聚沉降现象。目前 国内解决这一问题的方法主要有机械搅拌、循环 搅拌、压缩空气搅拌以及在超声波槽中分散^[1]。 前3种方法主要是利用剪切力或撞击力,但其强 度不足以分散硬团聚体;超声波分散主要是利用 其空化作用,虽然分散效果好,但超声波镀槽功 率大,成本高,噪音污染危害严重,而且复合镀液 在超声场中持续时间太久会导致过热,加速团聚, 在槽底形成沉淀,因此超声波槽不适合做复合镀 槽。国外设备主要有高压微射流纳米分散仪和高 剪切分散乳化均质机,这些设备不耐酸,易使镀液 产生泡沫,不适宜化学复合镀镍封生产工艺。

为解决化学复合镀镍封液在使用过程中存 在的团聚问题,文中利用超声波的空化作用,研 究并试制了一种循环超声分散装置^[6],通过循环 流动镍封镀液实现间歇超声波分散,所需超声波 功率低,对分散稳定镀液中的悬浮微粒效果明 显,避免了上述设备的缺陷。

1 试验方法

1.1 化学复合镀镍封液的配制

采用纳米 SiO₂ 粉体,含量 99.6 %,粒径 90 nm, 比表面积 150 m²/g。化学复合镀镍封液的配制 步骤:悬浮液的分散→化学镀镍液的配制→镍封 镀液的分散。

1 L 悬浮液的分散:粒径为 90 nm 的 SiO₂ 粉 体 60 g 用水润湿→电动搅拌 30 min→高速搅拌 60 min→加入分散剂→调 pH=5.0→超声波分 散 30 min→调 pH=5.0→磁力搅拌 60 min。其 中,高速搅拌用 B25 型高剪切分散乳化均质机; 超声波分散用 KQ-200VDE 型三频数控超声波 清洗器,超声波频率为 28 kHz,功率为 200 W。

化学镀镍液的配制:硫酸镍 NiSO₄ • $6H_2O$ 25 g/L,次磷酸钠 NaH₂PO₂ • H₂O 25 g/L,乙酸 钠 CH₃COONa • $3H_2O$ 25 g/L,乳酸 C₃H₆O₃ 12 g/L,添加剂 15 mL/L,pH=5.0。

镍封镀液的分散:将悬浮液缓慢加入化学镀 镍溶液,每升镍封镀液加入 100 mL 悬浮液,边加 边搅拌,镍封镀液的 pH 值为 5.0。为避免镍封 镀液在配制和镀覆过程中出现团聚和沉降,自制 了如图 1 所示的化学复合镀镍封液循环超声分 散装置。在图 1 中,左侧的圆桶型 PP 槽为容积 13 L 的化学复合镀镍封槽,内装电加热器和压缩 空气搅拌管;右侧的超声波槽内装有一套由 4 支 材质为 PP,长 2 m(ϕ 6 mm)的分液管组成的循 环管。镀槽和分散设备通过循环泵连接,镍封镀 液连续不断地流经循环管,超声波透过循环管壁 传递给管中镀液,利用超声波的空化作用,实现 对镍封镀液的间歇分散。镀液的循环速度为 28 次/h,相当于每隔 2.1 min 超声分散镀液 1.5 s,达到间歇分散之目的。



图 1 循环超声分散装置 Fig. 1 Dispersion device of the cycle ultrasonic

1.2 镍封/微孔铬镀覆主要工艺流程

除油→酸洗→活化→碱性无氰电镀铜→电 镀光亮镍→化学复合镀镍封→超声波清洗→电 镀铬→烘干→检测。

1.3 表征方法

用日立 S-3500N 型扫描电子显微镜测试镀 层形貌,用 INCA ENERGY300型X射线能谱仪 测量镀层 P 的质量分数,用 CHI660C 型电化学 工作站测量镀层腐蚀电位,用 Nano-ZS 型动态 光散射粒径分布仪测试悬浮液和镍封镀液微粒 的粒径分布和 Zeta 电位,用 HV-1000 型显微硬 度计测试镀层硬度,载荷为1.96 N,持续时间为 30 s。用重量法测试镍封镀层中 SiO₂ 含量:用浓 硝酸溶解钢试片上的镍封镀层,经离心分离、烘 干得到二氧化硅的质量。用 UV8000A 型紫外/ 可见分光光度计测试镍封镀液吸光度,其测试条 件如下: 镍封镀液装入 50 mL 比色管, 静置 24 h 后,取上层5mm高度处液体测试,以pH为5的化 学镀镍液为参比液,镍封镀液纳米二氧化硅特征吸 收波长为 295 nm。用钯盐法测定镀液稳定性:在 恒温至 60 ℃的 50 mL 镀液中,加入100 mg/L的 PdCl₂溶液 2 mL,记录开始出现黑色雾状混浊所 需的时间。镀覆试样材料分别为 A3 钢和 H62 号黄铜。

2 结果与讨论

2.1 镍封镀液中复合微粒的分散试验

按1.1方法配制化学复合镀镍封液,分别试验悬浮液分散过程、镍封镀液的循环超声分散和分散剂对镍封镀液中纳米 SiO₂分散效果的影响。

2.1.1 悬浮液分散过程的影响

制备悬浮液时,采用由电动搅拌、高速搅拌 与超声波搅拌相互组合的不同分散过程,通过对 比确定效果更好的悬浮液分散过程。3种搅拌方 法均根据前期试验结果采用适宜时间,以此强化 分散过程的可比性。不同悬浮液分散过程的组合 方案见表1。悬浮液含SiO₂粉体60g/L和 Na₂SiO₃•9H₂O分散剂300mg/L,加入化学镀镍 溶液时,采用压缩空气搅拌1h。悬浮液的分散过 程对化学复合镀镍封液吸光度的影响见图2。

表1 悬浮液分散过程组合

 Table 1
 Combination table of the dispersion processes

					'
Dispersive process plan	А	В	С	D	
Electric stirring time	24	0.5	0.5	0.5	
High speed stirring time		1		1	
Ultrasonic stirring time			0.5	0.5	



图 2 悬浮液的分散过程对镍封镀液的影响

Fig. 2 Effects of suspension dispersion process on nickelseal baths

根据朗伯-比耳定律,悬浮液的吸光度与固体粒子浓度成正比。镍封液的吸光度越大,表明粒子在镀液中的分散稳定性越好。曲线A表明, 仅用电动搅拌分散的悬浮液微粒在镍封镀液中 沉降最快,吸光度随时间迅速降低。电动搅拌的 转速低,产生的剪切力和撞击力小,主要起均化 作用,虽然搅拌了24h,分散效果还是很差。曲 线B和C表明,高速搅拌与超声波分散的效果都 比电动搅拌好得多,超声波分散的吸光度略大于 高速搅拌,沉降均趋缓慢。高剪切分散乳化均质 机通过转子和定子的高速相对运动,产生剪切、 研磨和撞击力,使团聚体分散。而超声波分散主 要是利用空化作用,液体介质在交替的正负压强 下受到挤压和牵拉,形成微泡,微泡进一步长大 成为空化气泡。液体中微气泡崩溃时产生高速 的微射流和冲击波,能够较大幅度地弱化纳米颗 粒的作用能,使团聚体被冲击破碎,继而吸附分 散剂,有效的防止纳米颗粒团聚^[7]。曲线 D表 明,高速搅拌和超声波联合分散效果最佳,镍封 镀液的分散稳定性好,吸光度在 36 h 内均明显高 于其它 3 条曲线。联合分散过程集合了均化、高 速剪切和超声空化作用,分散稳定效果明显提 高。以下镍封镀液的悬浮液都采用 D 方案的联 合分散过程。

2.1.2 循环超声分散装置的影响

为考察循环超声分散装置对镍封镀液分散 效果的影响,采用下述3种分散方式做对比试 验:第1种,仅采用压缩空气搅拌镀液;第2种,采 用循环分散装置(见图1),但不开启超声波,只开 启镀液循环泵,并用轻微压缩空气搅拌;第3种, 在第2种的基础上,开启超声波。镍封镀液均为 12 L,测试结果见表2。

表	2	循环超声	= 分	散装	直灯	 採	玻冶	复的	影响	
 ~	•	C1	~							1

 Table 2
 Influence of cycle ultrasonic device on nickel – seal baths

Plan	D1	D2	D3	D4	D5	D6
Dispersive mode	1	1	2	2	3	3
SiO ₂ content/ (g • L ⁻¹)	6	6	6	6	6	6
Dispersion time/h	1	8	1	8	1	8
Plating time/h	0	7	0	7	0	7
Standing time/h	24	24	24	24	24	24
Absorbance	1.031	0.860	1.088	0.924	1.187	1.185

由表2可知,采用第1种分散方式时,镍封镀 液镀覆前后吸光度分别为1.031和0.860,镀覆 7h后镀液吸光度明显降低,说明只采用压缩空气 搅拌时分散强度低,镀覆过程容易发生团聚。第 2种分散方式增加了循环泵的剪切作用和在循环 管内高速流动时的湍流作用(雷诺数 Re = 7800),能分散部分团聚体,所以方案 D3 吸光度 提高到1.088。镀覆7h后的方案 D4,镀液吸光 度虽然降低到 0.924,但已优于 D2 号方案。第 3 种分散方式与第 2 种的不同之处是增加了间歇 超声波空化作用,镀液中的团聚体之间可发生猛 烈撞击而得到分散,所以方案 D5 镀液的吸光度 提高到 1.187,镀覆 7 h 后的方案 D6 镀液吸光度 仍保持在 1.185,与镀覆前的镍封液吸光度相近。 说明第 3 种分散方式能有效地解聚镀覆过程中 形成的团聚体,维持镍封镀液中的 SiO₂ 微粒不再 增加团聚,保持一种团聚与解聚的动态平衡。以 下镍封镀液均采用第 3 种分散方式。

2.1.3 分散剂的影响

纳米 SiO₂ 粒径小,比表面积大,比表面能高, 吸附能力强,表面存在大量不饱和残键和羟 基[8],在液体介质中受到范德华力、库仑力和溶 剂化力、毛细管力等相互作用力,易自发团聚而 沉降,降低了微/纳米颗粒的特性优势[9]。在悬 浮液中加入适量无机电解质、有机高聚物及表面 活性剂等,使其在颗粒表面吸附,在颗粒间产生 双电层排斥力和空间位阻作用,有助颗粒的分散 稳定。镍封镀液的分散剂不但要求对 SiO2 微粒 有良好分散稳定效果,还必须对镀覆工艺和镀层 质量无不良影响,其选择范围受到一定限制。前 期通过沉降试验和镀覆试验,对比了二十多种分 散剂,得出九水合硅酸钠、阿拉伯树胶和十二烷 基苯磺酸钠(SDBS)均可使镍封镀液吸光度提 高,稳定性好,镀层光亮,而且有良好协同作用。 为确定三者的复配分散剂组成,分别试验了其含 量(质量浓度)对分散效果的影响。

2.1.3.1 九水合硅酸钠含量的影响

取 25 mg/L 阿拉伯树胶,10 mg/L SDBS,九水 合硅酸钠含量对分散效果的影响见图 3。由图 3 可知,随着九水合硅酸钠含量的提高,镍封镀液吸 光度先增加后降低,在 21 mg/L 时吸光度最大。 纳米 SiO₂ 在水悬浮液中的等电点 pH 值为2~3, 在 pH 值为 5 的镍封镀液中,因其界面 Si^N(s)水解 接受了 OH⁻(aq) 而带负电荷。硅酸根分子链 [SiO₃]²ⁿ⁻ 实为 n 个硅氧四面体通过"共顶氧"相 连而成,它在 pH=5 的镀液中主要以[HSiO₃]ⁿ⁻ 链的形式存在,它对纳米 SiO₂ 界面有极好的亲合 性,可通过其与界面均有的-OH 和-O-的分 子间氢键的多点锚固而缠绕于颗粒表面,从而增 加了纳米 SiO₂ 粒子表面的负电荷和-OH,提高 了其亲水性,加强了与 SDBS 亲水头的氢键缔合





作用,使 Zeta 电位绝对值增加,静电斥力增加,颗 粒稳定性提高。当九水合硅酸钠的含量超过 21 mg/L后,其吸光度逐渐下降,说明过多的 Na⁺ 离子可能进入微粒表面的吸附层,使 Zeta 电位绝 对值变小,引起团聚。

九水合硅酸钠含量对镍封镀液中 SiO₂ 粒子 Zeta 电位分布的影响见图 4。由图 4 可知,九水 合硅酸钠含量由 7 mg/L 提高到 21 mg/L 时,多 数粒子的 Zeta 电位由-27 mV降低到-34 mV, Zeta 电位绝对值增加。当含量由 21 mg/L 提高 到 35 mg/L 时,多数粒子的 Zeta 电位由-34 mV 提高到-28 mV,Zeta 电位绝对值变小。与吸光 度的变化规律基本一致。



图 4 Na₂SiO₃ • 9H₂O 含量对 Zeta 电位分布的影响 Fig. 4 Influence of Na₂SiO₃ • 9H₂O content on Zeta potential distribution

2.1.3.2 阿拉伯树胶含量的影响

取 10 mg/L SDBS, 21 mg/L 九水合硅酸钠, 阿

拉伯树胶含量对分散效果的影响见图 5。由图 5 可知,随着阿拉伯树胶含量提高,镍封镀液吸光 度增加;超过 20 mg/L后,镍封镀液吸光度降低。 阿拉伯树胶是分子量为 22 万~30 万的高分子电 解质,可包覆在纳米 SiO₂ 微粒表面,阻挡粒子团 聚,通过空间位阻机制产生分散作用。当其含量 超过 20 mg/L时,过量的阿拉伯胶高分子链引起 颗粒团聚,使吸光度降低。





2.1.3.3 十二烷基苯磺酸钠含量的影响

当复配分散剂中的 SDBS 含量为 5~10 mg/L 时镍封镀液吸光度较高,超过 10 mg/L 后吸光度 开始下降,超过 15 mg/L 后吸光度下降变缓,此 时镍封镀液产生泡沫。阴离子型表面活性剂 SD-BS 的亲水头磺酸根与 SiO₂ 粒子表面的羟基形成 氢键,而其疏水尾烷基长链朝外并与外层 SDBS 疏水尾相亲相缠,形成双分子层分散剂合纳米粒 子。此时界面均荷负电,颗粒间排斥力增加,较 好地维持了体系的分散稳定性。当含量超过 10 mg/L 后,由于离子强度增大,尤其是反号 Na⁺离子进入颗粒表面吸附层,使 Zeta 电位绝对 值减小,颗粒的稳定性下降^[10]。当含量超过 15 mg/L后,因搅拌产生大量泡沫而损失,既不能 提高分散效果,还影响镀覆操作。

2.1.3.4 镍封镀液中 SiO₂ 粒径分布

镍封镀液中非金属微粒的粒径一般在 20~ 500 nm 较好^[11],有利于微孔铬微孔的均布和耐 蚀性提高。但分散好的纳米 SiO₂ 悬浮液在加入 镀液时,或镍封镀液在镀覆过程中,容易出现团 聚现象,影响颗粒粒径的大小和镀层质量。为比 较悬浮液与化学复合镀镍封液中 SiO₂ 微粒粒径的变化,用粒径分布仪测试了两种液体中 SiO₂ 的 粒径。两种液体均含 SiO₂ 6 g/L,九水合硅酸钠 21 mg/L,SDBS 10 mg/L,阿拉伯树胶 20 mg/L。 由图 6 测试结果可知,在悬浮液中大部分 SiO₂ 颗 粒粒径为 90 nm 左右。在化学复合镀镍封液中, 由于 SiO₂ 微粒表面带负电荷,可能吸附有镍离子, 使粒径略有增加,但变化不大,大部分颗粒粒径分 布在 100 nm 左右。说明按前述工艺处理的纳米 SiO₂ 在镍封镀液中不易发生团聚,分散工艺适宜, 分散剂与化学镀镍液的相容性较好。



图 6 SIO₂ 私住方仰 Fig. 6 Distribution of the SiO₂ particle size

2.2 化学复合镀镍封工艺试验

2.2.1 镍封镀液 SiO₂ 含量的影响

在 SiO₂ 含量不同的化学复合镀镍封液中分 别镀覆钢试片,施镀条件为:pH=5.0,镀液温度 (78±1) ℃,装载量 1 dm²/L,施镀时间 7 h,镀层 厚度 75~80 μ m。然后测试镀层硬度和镀层中 SiO₂ 的含量,结果见图 7。

由图可知,镀层硬度和 SiO₂ 含量均随镀液中 SiO₂ 含量的增加而先增加后降低。复合颗粒对 镀层有细晶强化和弥散强化作用,有利于提高镀 层硬度^[12]。当镀液中 SiO₂ 含量为 6 g/L 时,镀 层硬度达到最大值。当镀液中 SiO₂ 含量为 8 g/L 时,镀层中 SiO₂ 的质量分数达到最大值,但镀层 硬度开始下降。其硬度降低的原因,可能主要 是随着镀液 SiO₂ 含量提高,容易出现纳米 SiO₂ 的团聚,形成大颗粒嵌入镀层,造成局部富集, 而均匀分布的微粒减少。虽然镀层中 SiO₂ 总 的质量分数提高了,却因大颗粒降低了镀层基 质金属的内聚力,在一定程度上削弱了连续相 的强度^[13],而均匀分布的微粒减少也使镀层硬 度降低。

化学复合镀镍封液静置 24 h 后,SiO₂ 含量为 2.5 g/L 的镀液底部看不到沉积物,而 SiO₂ 含量为 4 g/L 的镀液底部 SiO₂ 沉积高度为镀液高度的 0.2%。为保证在镀覆生产过程中镀液 SiO₂ 含量的 稳定,以下镍封镀液中 SiO₂ 含量调整为 2.5 g/L。



图 7 镀液中 SiO_2 含量对镀层性能的影响 Fig. 7 Influence of SiO_2 content in the nickel-seal baths on the properties of coating

2.2.2 pH 值对镀液性能的影响

镀液的 pH 值对镀液稳定性和沉积速度影响 很大,为了在保持镍封镀液良好稳定性的条件下 具有尽可能高的沉积速度,试验了三者之间的关 系。镀速试验温度为(78 ± 1) ℃,钯盐稳定性试 验温度为(60 ± 1) ℃,结果见图 8。由图 8 可知, 随着 pH 值升高,镀液稳定性下降,沉积速度提 高。在 pH 值 4.8~5.1 之间,氯化钯试验镀液稳 定时 间 为 18~25 min,沉积速度在 11.5~ 13.1 μ m/h 之间,镀液稳定性好,镀速适中。



图 8 pH 值对镍封镀液性能的影响

Fig. 8 Influence of pH on the performance of nickelseal baths

2.2.3 温度对沉积速度的影响

常规化学复合镀工艺的温度在 80~95 ℃之 间。镀液温度高时,还原剂分解快,镀液循环周期 短,镀层孔隙率增加,镜面光亮的零件出槽时容易 产生流痕,产品质量不稳定。为了既能降低化学复 合镀镍封液工艺温度,又能保持适合生产的沉积速 度,在镀液 pH 值为 5.1,装载量为1 dm²/L,施镀 时间为 30 min 条件下,测试了镍封镀液温度与镀 速的关系,结果见图 9。





由图 9 可知,镀液温度升高,沉积速度加快。 在 66 ℃之前,沉积速度增加较缓慢;在 66 ℃之 后,沉积速度增加较快,几乎是直线关系。试生 产表明,对于要求镜面光亮的装饰铬零件,当化 学复合镀镍封层厚度超过 1 μ m 时,铬层外观略 显蓝色;当镍封层厚度为 0.4~0.7 μ m 时,铬层 外观为光亮银白色,符合产品质量要求。镍封镀 液温度在 68 ℃和 71 ℃时,镀速分别为 7.9 μ m/h 和 9.5 μ m/h,施镀时间为 3.5 min 可得到 0.46~ 0.55 μ m 厚的镍封镀层。因此,化学复合镀镍封 液适宜的工艺温度为 68~71 ℃。

2.2.4 镍封镀层的性能

在前述条件下获得的 Ni-P/SiO₂ 镍封镀层 外观为光亮银白色,SiO₂ 微粒质量分数为2.4%, P含量为7.2%,镀层镀态硬度为620 HV_{0.2}。按 QB/T3820-1999 用 NUS-ISO-1 平面磨耗试验 机进行检测,耐磨性为0.025 mg/次。为比较镍 封镀层与 Ni-P 镀层的区别,用两块黄铜试片电 镀光亮镍后,再分别镀覆镍封镀层和 Ni-P 镀层, 然后测试其微观形貌,结果见图 10。

对比图 10 中(a)和图 10(b)可知,化学复合

镀镍封层表面均匀分布着白色 SiO₂ 微粒,这些微 粒不导电,镀铬时既可使实际电流密度增大,极 化度提高,结晶变细,又可形成具有腐蚀电流分 散型耐蚀结构的微孔铬。而化学镀 Ni-P 合金层 表面无不导电微粒,镀铬时不存在提高极化度的 因素,也不可能形成微孔铬。虽然化学镀镍耐蚀 性比电镀镍好,但由于镍封层的厚度太薄,孔隙 率高,P 含量又不高,其 Ni-P 合金成分对提高耐 蚀性的作用很小。因此,在镍封层上镀铬能提高 耐蚀性的主要原因是均匀分布的 SiO₂ 微粒。



(a) (Ni-P)-SiO,



(b) Ni-P 图 10 镍封与 Ni-P 镀层的表面形貌 Fig. 10 Surface morphologies of the nickel-sealing and Ni-P plating

2.3 化学复合镀镍封/微孔铬试验

为比较两种装饰铬的不同之处,分别镀覆了 微孔铬 Cu/Ni/(Ni-P)-SiO₂/Cr 和普通装饰铬 Cu/Ni/Ni/Cr 进行对比试验。其中铜镀层采用 自行研制的碱性无氰电镀铜工艺。各镀层厚度 分别与表 3 中方案 B1 和 B2 相同。两种组合镀 层对比试验结果如下。

2.3.1 表面形貌

图 11 为两种装饰铬镀层表面形貌。图 11(a) 是 Cu/Ni/(Ni-P)-SiO₂/Cr 微孔铬,由于镍封层

表面均匀分布不导电粒子,镀铬时极化度提高, 铬层结晶细致,有利于耐蚀性提高;图 11(b)是 Cu/Ni/Ni/Cr 普通装饰铬,表面晶胞较粗,晶界较 宽,形成腐蚀微电池时电流集中,易发生点腐蚀。



(a) Microporous chromium



(b) Common decorative chromium

图 11 两种装饰铬镀层的表面形貌

Fig. 11 Surface morphologies of two decorative chromium plating

2.3.2 微孔密度

为了观察两种铬镀层的微孔密度,采用镀铜 显示微孔法(CuSO₄ • 5H₂O 250 g/L, H₂SO₄ 80 g/L,室温, J_{K} 为 0.6 A/dm²,时间 10 s。)使微 孔处沉积铜。镀上的铜颗粒越多,显示铬镀层的 微孔数越多。

由图 12(a)可知,Cu/Ni/(Ni-P)-SiO₂/Cr 的铬镀层表面有均匀分布的微孔,大小基本一致, 微孔平均密度约 5 万~8 万 个/cm²,说明该化学 复合镀镍封工艺能有效形成微孔铬,暴露出来的镍 阳极面积大,有利于降低腐蚀电流密度。图 12(b) 表明,Cu/Ni/Ni/Cr 的铬镀层上虽然也有微孔,但 稀少不均,微孔密度只有 0.1 万~0.2 万 个/cm², 暴露出来的镍阳极面积小,腐蚀电流密度大。普 通装饰铬表面也存在微孔的原因,可能是由于光 亮镍镀层中夹杂有少量氢氧化镍颗粒或其它固



(a) Microporous chromium



(b) Common decorative chromium

图 12 两种装饰铬镀层镀铜后表面形貌 Fig. 12 Surface morphologies of two decorative chromium after copper plating

体杂质微粒造成,也可能是由于结晶较粗的薄铬 层存在孔隙。

为试验化学复合镀镍封工艺在形状复杂零件上使铬层微孔均匀分布的性能,在L形试样上 镀覆了Cu/Ni/(Ni-P)-SiO₂/Cr镀层,采用镀铜 显示微孔法显示铬层微孔,其水平面与垂直面的 SEM 检测结果见图 13。L形试样的水平面与垂 直面微孔密度基本一致,说明化学复合镀镍封工艺 有良好的颗粒均镀能力,有利于铬层微孔均布。 2.3.3 耐蚀性能和结合强度

为比较两种装饰铬镀层的耐腐蚀性能,用 H62号黄铜水嘴阀体按表3分别镀覆了Cu/Ni/ (Ni-P)-SiO₂/Cr和Cu/Ni/Ni/Cr做对比试验。 镀覆的水嘴阀体按GB/T10125-1997做AASS 试验来评价不同装饰铬镀层的耐蚀性,试验时间 为48h,结果见表3。在表3中微孔铬方案B1的 Ni 层总厚度为12.5 μ m,耐蚀等级为10级。方 案B3与B1的不同之处,是镍封镀液循环时方案 B3未开启超声波,结果耐蚀等级降为9级,说明 镍封镀液循环时的间歇超声分散对提高微孔铬

果见图 14。

123

耐蚀性能作用明显。而普通装饰铬方案 B2 的 Ni 层总厚度为 18 μm,耐蚀等级只有 9 级。表明在 镍封镀液循环超声条件下,化学复合镀镍封/微 孔铬比普通装饰铬组合镀层的镍层厚度减少 30%后,盐雾试验耐蚀等级还高 1 级。



(a) Vertical

(b) Horizontal

用黄铜试片分别按表 3 中 B1 和 B2 方案镀覆

不同装饰铬,测试了 Tafel 曲线。测试电极面积为

0.07 cm²,辅助电极铂片面积为 0.3 cm², 3.5%

NaCl 溶液温度为 25 ℃,扫描速度为 0.01 V/s,结

图 13 镀微孔铬零件水平面与垂直面微孔分布

Fig. 13 Pore distribution of microporous chromium plating on horizontal plane and vertical plane

衣 5 两种组口拔层的序反相 AASS 风驰纪末								
Table 3 Thickness and AASS test results of two kinds of combined plating								
Plan	Plating Cu/ μm	Semibright Ni/μm	Brightness Ni/ μm	(Ni-P)-SiO ₂ / µm	Plating Cr/ μm	Corrosion resistance grade		
B1	2		12	0.5	0.25	10		
B2	2	6	12		0.25	9		
B3	2		12	0.5	0.25	9		

Note: Dispersive mode of (Ni-P)-SiO₂ baths is different in plan B1 and B3,B1 is dispersive mode 3 on table 2,B3 is mode 2.

图 14 中曲线 1 的腐蚀电位为-0.235 V,比 曲线 2 的腐蚀电位正移了 0.191 V。因组合镀层 Cu/Ni/(Ni-P)-SiO₂/Cr 的表面存在均匀分布的 微孔,镍层暴露的面积增大,起到了分散腐蚀电 流的作用,使其腐蚀电流密度降低,腐蚀电位比 Cu/Ni/Ni/Cr 大幅正移,腐蚀电流也明显下降。 进一步证明化学复合镀镍封/微孔铬的耐腐蚀性 能比普通装饰铬提高。

用水嘴盖帽按表 3 中 B1 方案镀覆 Cu/Ni/ (Ni-P)-SiO₂/Cr 后为镜面全光亮外观,按 GB/ T10125-1997 进行 200 h NSS 试验,测定结果为 试样表面未出现任何腐蚀缺陷,保护等级为 10 级。由图 15 可以看出,200 h 盐雾腐蚀试验前后 的水嘴盖帽,其外观没有任何变化。

上述试验结果表明,该化学复合镀镍封工艺 能提高装饰铬的耐腐蚀性能,减少镍镀层厚度, 降低生产成本。



图 14 两种装饰铬镀层的 Tafel 曲线 Fig. 14 Tafel curves of two decorative chromium plating

用尺寸为 100 mm×150 mm×2 mm 的 A3 钢试片按表 3 中 B1 号方案镀微孔铬后,按 GB/ T5270-2005 做镀层结合强度测试,经 300 ℃热 震试验和弯曲试验,测定结果为镀层未起皮剥 落。说明镀层与基体及各镀层之间结合力符合



图 15 水嘴盖帽 200 h NSS 试验前后对比 Fig. 15 Water nozzle blocks before and after 200 hours NSS test

国家标准。化学复合镀镍封后,出槽时零件温度 在 70 ℃左右,表面的带出液由于水分蒸发会有 部分纳米 SiO₂ 粘附在零件表面,普通漂洗水槽很 难洗净,影响铬镀层结合力。试验由于在化学复 合镀镍封后增加了超声波清洗工序,利用超声波 的空化作用使粘附在零件表面的纳米 SiO₂ 脱附, 保证了铬层与镍封层的结合强度。

3 结 论

(1) 自制的循环超声分散装置对镍封镀液分 散效果明显,能维持镍封镀液中的 SiO₂ 微粒在镀 覆过程中不再增加团聚,保持一种团聚与解聚的 动态平衡。分散装置体积小,能耗低。镍封镀液 循环时的间歇超声分散对提高微孔铬耐蚀性能 作用明显。为化学复合镀镍封设备的设计、制作 和测试提供了必要的参数。

(2)由阿拉伯树胶、十二烷基苯磺酸钠、九水 合硅酸钠和粒径 90 nm SiO₂ 粉体制成的悬浮液, 与化学镀镍液相容性好,复配前后 SiO₂ 粒径无明 显变化。镍封镀液中 SiO₂ 适宜含量为 2.5 g/L, 钯盐试验稳定性高,有良好的颗粒均镀能力。镍 封镀层硬度高,耐磨性好,所需厚度小于 0.7 μm。 镍封工艺温度比普通化学镀镍温度低,连续生产 可操作性强。

(3) 化学复合镀镍封工艺可以提高装饰铬的

耐蚀性能,其主要原因是镍封层表面均匀分布 SiO₂微粒,铬层微孔均布。微孔的平均密度 5万~8万个/cm²。铬层结晶比普通装饰铬细 致。组合镀层 Cu/Ni/(Ni-P)-SiO₂/Cr 比 Cu/ Ni/Ni/Cr 的镍层厚度减少 30 %后,盐雾试验耐 蚀等级还高1级,腐蚀电位正移 0.19 V。

参考文献

- [1] 郭鹤桐,张三元.复合电镀技术 [M]. 北京:化学工业出版 社,2007.
- [2] 张允诚,胡如南,向荣.电镀手册[M].2版(上册).北京: 国防工业出版社,1997:612-614.
- [3] 尹国光.装饰铬的镀覆工艺[P].中国:ZL200710009023. 9.2010-05-26.
- [4] 姜晓霞,沈伟. 化学镀理论及实践 [M]. 北京:国防工业 出版社,2000:3.
- [5] 杜登学,张志鹏,李文鹏,等. 镍基纳米复合镀层的研究 进展[J]. 材料保护,2010,43(9):48.
- [6] 尹国光. 一种微/纳米颗粒悬浮液的分散装置 [P]. 中国: ZL2011100750521.1. 2014-09-09.
- [7] Contamine F, Faid F, Wihelm A M, et al. Chemical reactions under ultrasound: discrimination of chemical and physical effects [J]. Chemical Engineering Scicence, 1994, 49(24B): 5865-73.
- [8] 牛永效, 王毅, 王恩德, 等. 纳米 SiO₂ 在水性介质中的分 散稳定性研究[J]. 中国粉体技术, 2006, (3):1-3.
- [9] 李凤生,崔平,杨毅,等.微纳米粉体后处理技术及应用 [M].北京:国防工业出版社,2005:12-24.
- [10] 宋晓岚,吴雪兰,曲鹏,等.纳米 SiO₂ 分散稳定性能影响因素及作用机理研究[J]. 硅酸盐通报,2005,24(1):3-6.
- [11] 曾华梁,吴仲达,陈钧武,等编. 电镀工艺手册 [M]. 2 版. 北京: 机械工业出版社, 2000: 201.
- [12] Alirezaei S, Monirvaghefi S M, Salehi M, et al. Effect of aluminan content on surface morphology and hardness of Ni-P-Al₂O₃(α) electroless composite coatings [J]. Surface & Coatings Technology, 2004, 184 (2/3): 170-175.
- [13] 王芳, 俞宏英, 孙冬柏, 等. Ni-P-纳米 Al₂O₃ 复合镀层耐 磨性能研究 [J]. 电镀与涂饰, 2007, 26(3): 3-4.

作者地址:福建泉州丰泽区建南花园 11-604 号 362000 泉州师范学院表面技术研究所 Tel:(0595)22891691(瞿波)

E-mail: ygg09@163.com

(责任编辑:常青)