

基于三元复合络合剂的高磷 Ni-P 化学镀^{*}

李茂东¹, 张永君², 吴 丹², 马 括¹, 倪进飞¹, 夏兰梅²

(1. 广州特种承压设备检测研究院, 广州 510663; 2. 华南理工大学 机械与汽车工程学院, 广州 510641)

摘 要: 针对单一络合剂难以兼顾镀液稳定性、镀速和镀层质量等多重要求, 现有复合络合剂或成本过高、或工艺稳定性欠佳等问题, 采用柠檬酸钠-乳酸-乙酸钠三元复合络合剂, 借助增重法、扫描电子显微镜(SEM)、能谱仪(EDS)和材料耐蚀性快速检测专利技术, 系统研究了络合剂及还原剂用量、镀液初始 pH 值及施镀温度对化学镀 Ni-P 施镀效果的影响, 探明镀速、镀层硬度及其 P 质量分数、镀层腐蚀防护性能随工艺参数的变化规律。结果表明: 利用基于三元复合络合剂的镀液, 不仅可获得 P 质量分数最高为 18.41% 的高磷 Ni-P 镀层, 而且工艺稳定性优异。在适宜的镀液初始 pH 值区间(4.0~5.5), 镀层 P 质量分数受其它工艺参数的影响甚微, 能始终稳定在 11.12%~14.52% 的高位。典型试样 SEM 分析表明: 镀层表面平整、均匀, 结构致密, 镀层与基体结合紧密且厚度分布均匀。

关键词: 化学镀; 复合络合剂; Ni-P 合金; 高磷镀层

中图分类号: TG174.441; TG178

文献标志码: A

文章编号: 1007-9289(2015)06-0070-11

Electroless Plating of Ni-P Alloys with High P Content Based on Ternary Compound Complexing Agents

LI Mao-dong¹, ZHANG Yong-jun², WU Dan², MA Kuo¹, NI Jin-fei¹, XIA Lan-mei²

(1. Guangzhou Special Pressure Equipment Inspection and Research Institute, Guangzhou 510663; 2. School of Mechanical & Automotive Engineering, South China University of Technology, Guangzhou 510641)

Abstract: Single complexing agents cannot meet multiple demands including stability of bath, plating rate and quality of coating. Existing compound complexing agents are either too expensive or unsatisfactory in process stability. To solve these problems, electroless plating (EP) based on ternary compound complexing agent consisting of sodium citrate, lactic acid and sodium acetate was studied. Effects of complexing agents, reducing agent, initial bath pH and plating temperature on EP were systematically investigated using mass gain method, SEM, EDS, and proprietary rapid test method of corrosion resistance for materials. Relationships between process parameters and plating rate, micro-hardness of coatings and their P content, corrosion protection were discovered. The results show that using the developed compound complexing agent, not only the Ni-P coatings with P content up to 18.41% can be obtained but also the EP process is very stable. In a suitable initial bath pH range of 4.0~5.5, the P contents of EP coatings are slightly affected by other process parameters. They can remain stable from 11.12% to 14.52%. SEM observation reveals that the obtained typical EP coating is smooth, even and compact in surface micromorphology with uniform thickness distribution and excellent adhesion.

Keywords: electroless plating (EP); compound complexing agent; Ni-P alloy; high-P coating

收稿日期: 2015-06-17; 修回日期: 2015-11-07; 基金项目: * 国家质检总局科技计划项目(2013QK115)

通讯作者: 张永君(1973-), 男(汉), 副教授, 博士; 研究方向: 材料腐蚀防护与表面工程; Tel: (020) 8711 1035; E-mail: zhangyj@scut.edu.cn

网络出版日期: 2015-12-09 08:36; 网络出版地址: <http://www.cnki.net/kcms/detail/11.3905.TG.20151209.0836.028.html>

引文格式: 李茂东, 张永君, 吴丹, 等. 基于三元复合络合剂的高磷 Ni-P 化学镀工艺 [J]. 中国表面工程, 2015, 28(6): 70-80. Li M D, Zhang Y J, Wu D, et al. Electroless plating of Ni-P alloys with high P content based on ternary compound complexing agents [J]. China Surface Engineering, 2015, 28(6): 70-80.

0 引言

化学镀亦称无电电镀(Electroless plating)或自催化镀(Autocatalytic plating),是利用自催化原理,使镀液中的金属离子在强还原剂作用下催化还原,从而在基体表面原位沉积的技术。作为一种以“堆积成形、分层制造”为主要特征的低温液相成形技术,化学镀不仅条件温和,处理对象广,均镀、深镀能力强,仿形效果佳,工艺简便,节能、节材、环保,而且镀层/基体结合牢固,能显著改善材料的耐蚀性、硬度和耐磨性、可焊性、导电性及装饰性等诸多性能^[1-2]。此外,非晶镀层表面能低,可有效改善材料的抗污阻垢性能^[3-5]。金属基镀层的传热系数与金属相近,不但不会像常规涂层那样降低传热效率,而且由于能够实现滴状冷凝(其传热系数比常规膜状冷凝高几倍甚至十几倍),因此有望显著改善材料的传热性能^[6]。

基于上述优势,化学镀技术自诞生以来一直高速发展,在航空航天、军事、核能、通讯、电子、汽车、电力、石油、化工、机械、五金、食品和医疗器械等行业的腐蚀与防护工程、表面工程以及再制造工程等领域一枝独秀。除用于凝汽器、换热器^[7-9]、大型反应釜^[10]以及工模具^[11]等的耐蚀、耐磨表面处理,电路图案金属化^[12]、新型弹药包装材料^[13]、电磁屏蔽织物^[14]以及高性能复合材料^[15]等的制备外,化学镀在高值仪器/设备腐蚀、磨损或超差表面的修复等高新技术领域的应用前景也十分广阔。如用于坦克、工程特种车发动机报废气缸及轴、桥和花键等的绿色“再制造”^[16],航空航天用超高速试验研究设备^[17]、飞机结构件^[18]、矿山设备^[19]和液压阀^[20]等的修复。因此,开展化学镀技术的研究具有重要意义。

Ni-P 合金镀是迄今为止研发最深、应用最广的化学镀技术。镀层 P 含量(质量分数)对其耐蚀性等关键使役性能具有重要影响^[21-23]。根据 P 含量不同,化学镀镀层有低磷(1%~4%)、中磷(5%~8%)和高磷($\geq 9\%$)之分。随 P 含量增大,镀层物相发生晶态 $\rightarrow$ 晶态+非晶态 $\rightarrow$ 非晶态转变。非晶态与晶态的本质区别在其原子排列,非晶镀层长程无序的原子排列使 Ni-P 过饱和和置换固溶体组织中不存在晶界、位错以及偏析等缺陷,表现为各向同性,因而具有独特的物理、机械和化学性能,尤其是优异的抗晶间腐蚀、应力腐蚀开裂和微电池腐蚀的性能^[23]。此外,中、

高 P 镀层在酸性环境中,P 作为活性元素具有阳极去极化作用,能促进 Ni 的溶解,使镀层表面富集 P,有利于形成具有防护作用的磷化钝化膜^[22]。一般镀层 P 含量越高,钝化膜形成速率越快,结构越完整,镀层耐蚀性越好^[21]。因此,高 P 镀层的制备对于 Ni-P 镀技术的开发具有尤为重要的意义。

络合剂对于镀层 P 含量具有决定性作用^[24-26]。Ni-P 化学镀常用络合剂包括硼酸、氯化物、硫酸盐、焦磷酸盐、乙二胺、羟基乙叉二膦酸以及脂肪族羧酸及其衍生物,如乙酸、羟基乙酸、氨基乙酸(甘氨酸)、乳酸、丁二酸、水杨酸、酒石酸、苹果酸、琥珀酸、柠檬酸及其盐类等^[24-26]。单一络合剂难以同时满足对镀液稳定性、镀速和镀层质量等多重要求,相比之下,复合络合剂的工艺适应性更强。如马永平等^[27]以乳酸、乙酸钠为主络合剂,以柠檬酸钠为辅络合剂,在 P 促进剂 HEDTA(2-羟基乙二胺三乙酸)的作用下,高速获得了含磷 13.5% 的 Ni-P 镀层。雷阿利等^[28]以柠檬酸为主络合剂,以乳酸和丁二酸为辅络合剂,实现了含磷 12.1% 的 Ni-P 镀层的沉积。Sankara 等^[29]利用乳酸和丙酸复合络合剂,制备了高磷(13.30%)Ni-P 镀层。Yin Z W 等^[30]以乳酸和乙酸钠为主络合剂,柠檬酸钠和丙酸为辅络合剂,获得了含磷 9.84% 的镀层。He P 等^[31]利用苹果酸、琥珀酸钠复合络合剂,实现了最高 P 含量近 18% 的 Ni-P 镀层的制备。Wang Y X 等^[32]以柠檬酸和乳酸为络合剂,成功获得了 P 含量 10% 的 Ni-P 镀层。

然而,现有复合络合剂在应用中存在如下主要问题:①成本过高,特别是苹果酸和琥珀酸钠等价格昂贵;②工艺不稳定或工艺窗口过窄,主要表现为镀层 P 含量水平波动幅度大;③基于复合络合剂的镀液配方和施镀工艺对施镀效果影响规律的研究缺乏系统性。针对上述问题,文中兼顾经济性考虑,对基于筛选确立的柠檬酸钠-乳酸-乙酸钠三元复合络合剂的高磷 Ni-P 化学镀工艺进行了系统研究。

1 材料与方法

1.1 材料及试样制备

试样基材为 20 钢,尺寸为 50 mm $\times$ 25 mm $\times$ 2 mm,一端钻有 Φ 2.0 mm 通孔。试样处理流

程:碱洗除油(40 g/L NaOH, 25 g/L Na₂CO₃, 7 g/L Na₃PO₄, 10 g/L Na₂SiO₃ 和 1.5 g/L OP-10 水基复配液, 90 ℃ 以上, 至少 20 min)→水洗(自来水冲洗+蒸馏水漂洗, 后同)→金相打磨(水磨砂纸由粗到细)→水洗→无水乙醇漂洗(3 次)→超声清洗(无水乙醇介质, 15 min)→干燥→量尺寸(螺旋测微器)→称质量(Sartorius 分析天平, 后同)→活化(10% H₂SO₄, 室温, 40 s)→水洗→化学镀→水洗→干燥→称质量→性能检测及成分分析。

化学镀施镀过程在静置镀液中进行, 水浴加热, 控制装载量 0.588 dm²/L(即容面比 17 mL/cm²), 施镀时间 1.5 h。镀液 pH 值采用 pHS-3C 酸度

计在(25±1) ℃ 进行测量, 预热前以稀 NaOH 和稀 H₂SO₄ 溶液调节至预定值。基于文献分析和预研结果, 确定镀液组成如下: 主盐: 硫酸镍(NiSO₄ · 6H₂O), 还原剂: 次亚磷酸钠(NaH₂PO₂ · H₂O), 复合络合剂: 柠檬酸钠(C₃H₆Na₃O₇ · 2H₂O)、乳酸(C₃H₆O₃)和乙酸钠(CH₃COONa · 3H₂O)。采用单因素实验, 保持主盐用量 25.0 g/L 不变, 固定还原剂/主盐摩尔浓度比(以 n[H₂PO₂]/n[Ni²⁺]表示)、三元复合络合剂各组分浓度、镀液初始 pH(以 pH_{ini} 记)值和施镀温度共 6 个因素中的 5 个, 分别以第 6 个因素为变量实施化学镀。具体试验方案设计见表 1。

表 1 试验方案设计
Table 1 Experiment scheme design

Parameters	No. 1	No. 2	No. 3	No. 4	No. 5	No. 6
Concentration of sodium citrate/(g · L ⁻¹)	x_1	25.0	25.0	25.0	25.0	25.0
Concentration of lactic acid/(mL · L ⁻¹)	10.0	x_2	10.0	10.0	10.0	10.0
Concentration of sodium acetate/(g · L ⁻¹)	10.0	10.0	x_3	10.0	10.0	10.0
Concentration of sodium hypophosphite/(g · L ⁻¹)	25.0	25.0	25.0	x_4	25.0	25.0
Initial bath pH, pH _{ini}	4.50	4.50	4.50	4.50	x_5	4.50
Plating temperature/℃	80.0	80.0	80.0	80.0	80.0	x_6

1.2 施镀效果评价

化学镀施镀效果评价主要技术指标包括: 镀速、镀层硬度、镀层 P 含量和腐蚀防护性能, 同时对镀液镀后 pH 值(以 pH_{fin} 表示)进行监测。考虑到成分及结构变化对镀层密度的影响, 以及金相法测厚工作效率过低等实际问题, 镀速以增重法表征, 计算公式如下:

$$v = (m_1 - m_0) / (S \cdot t) \tag{1}$$

式中, v 为平均镀速, mg/(cm² · h); m_0 和 m_1 分别为镀前和镀后试样质量, mg; S 为试样工作表面积, cm²; t 为施镀时间, h。

镀层硬度以 MVC-1000Al 显微维氏硬度计按照 GB/T 9790 标准进行测量, 载荷 100 g, 加载时间 10 s, 每个试样至少取 5 个测试点, 结果取其算术平均值。

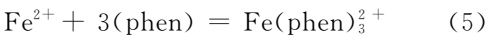
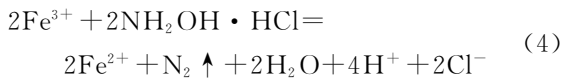
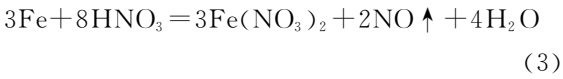
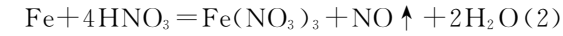
镀层微观形貌以德国 Zeiss 公司 Merlin 高分辨场发射扫描电镜(SEM)进行观察, 其化学成分及含量以英国 Oxford Instrument INCA350X-

Max20 能谱仪(EDS)进行分析。

为提高检测的灵敏度、精确度和工作效率, 同时减少对试样的腐蚀破坏, 文中以材料耐蚀性快速检测专利技术^[33]对镀层进行腐蚀防护性评估。该技术基于以下原理: 当材料与特定溶液间发生化学或电化学反应时, 随着溶液中具有特征颜色的物质的消耗或生成, 溶液的吸光度必然做出相应的响应, 因此, 通过检测溶液吸光度的变化幅度, 即可反推材料/溶液间的反应程度, 即材料的耐蚀性好坏。文中选取 20 mL/L HNO₃ (70%) 水基溶液为测试介质, 固定容面比 $\theta = 12$ mL/cm², 试样与测试介质作用时间 $t = 30$ min。

由于文中研究制备的镀层其腐蚀防护性能普遍较优, 试样/测试介质作用期间溶出的 Fe²⁺/Fe³⁺ 总量十分有限且两者最大吸收波长不同, 因此在吸光度测试前首先将溶入测试介质中的铁全部转化为 Fe²⁺, 然后以邻二氮菲为显色剂对测试介质进行显色处理, 之后进行吸光度测试。具

体步骤为:取 20 mL 与试样作用结束后的测试介质置于 50 mL 容量瓶,依次加入 1 mL 100 g/L 盐酸羟胺、10 mL 1.5 g/L 邻二氮菲和 10 mL 1 mol/L 乙酸钠溶液,定容、摇匀,静置 5 min 后,于最大吸收波长 $\lambda_{\max}=510\text{ nm}$ 处测定吸光度 A 值。 A 越大,说明腐蚀溶解的铁量越大,即材料耐蚀性越差。涉及主要化学反应如下:



研究所用溶液均以 AR 级化学试剂和蒸馏水配制,每组实验使用至少 3 个平行试样。

2 结果与讨论

2.1 复合络合剂的影响

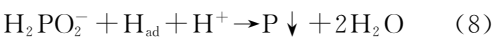
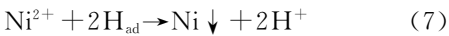
除主盐和还原剂外,络合剂是化学镀镀液不可或缺的最重要的基础组分之一。络合剂的主要作用在于调节镀液中游离态 Ni^{2+} (实际以六水合离子形式存在)浓度,抑制其水解,扩大其稳定存在的 pH 区间,防止氢氧化镍($\text{Ni}(\text{OH})_2$)和亚磷酸镍(NiHPO_3)等沉淀的产生,对镀液稳定性及其使用寿命、镀速及镀层成分、结构和性能等发挥重要影响,因此成为决定化学镀成败的关键因素之一^[24-26]。

2.1.1 柠檬酸钠

柠檬酸钠是化学镀技术领域最常用的络合剂之一,其配位基包括一个羟基($-\text{OH}$)和三个

羧基($-\text{COOH}$)^[25],可与 Ni^{2+} 形成非常稳定的双环螯合物(稳定常数对数 $\lg K_1=6.9$ ^[26])。研究^[34]表明,当柠檬酸根浓度大于 $1\times 10^{-12}\text{ mol/L}$ 时,99% 以上的 Ni^{2+} 以络合状态存在,可见其络合能力之强。柠檬酸钠是制备高 P 镀层最有效的络合剂之一^[25-26],文中选择其作为主络合剂,按表 1 中 No. 1 实验方案,以其浓度为变量 x_1 ,分别控制镀液中柠檬酸钠/硫酸镍摩尔浓度比(以 $n[\text{Na}_3\text{Cit}]/n[\text{Ni}^{2+}]$ 表示)为 0.57、0.89、1.21 和 1.53 实施化学镀,施镀效果测试结果如图 1。

由图可见:随柠檬酸钠用量增大,镀速(图 1(a))、镀层硬度(图 1(b))及其腐蚀防护性(图 1(c))曲线均呈降低走势;镀层 P 含量则近线性增大(见图 1(b))。根据 G. Gutzeit 化学镀原子氢理论^[35],在以次亚磷酸钠为还原剂的酸性镀液中,化学镀过程主要涉及如下反应:



其中 H_{ad} 表示吸附态原子氢。其它因素不变时,随柠檬酸钠浓度增大,络合反应平衡右移,镀液中游离态 Ni^{2+} 浓度降低。由化学反应动力学知,反应物浓度越低,反应速度越慢,因此 Ni 沉积反应(7)速度随之降低,从而出现 Ni 基 Ni-P 镀镀速逐渐降低的结果(图 1(a))。

由反应(7)、(8)知,Ni 和 P 的沉积分别属于碱催化型和酸催化型反应,且两者因共同消耗 H_{ad} 而相互竞争。当 H_{ad} 总量一定时,反应(7)越慢,所剩用来发生反应(8)的 H_{ad} 越多,还原剂 H_2PO_2^- 与

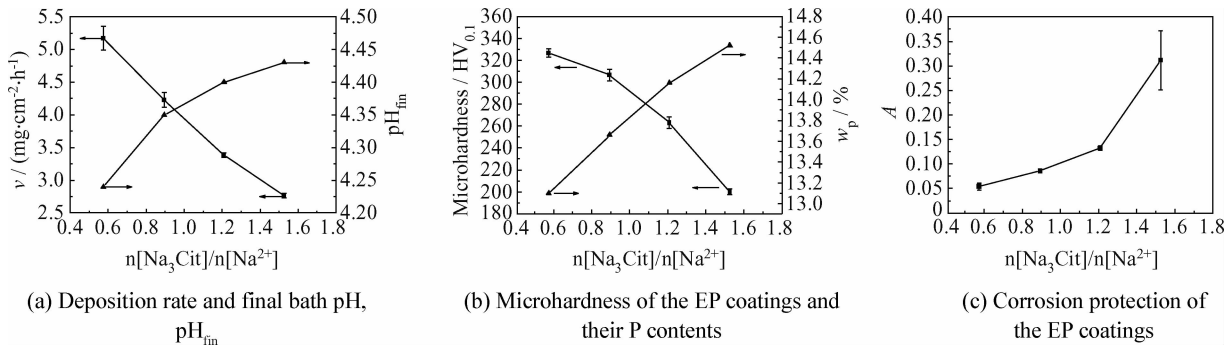


图 1 $n[\text{Na}_3\text{Cit}]/n[\text{Ni}^{2+}]$ 对施镀效果的影响

Fig. 1 Effects of $n[\text{Na}_3\text{Cit}]/n[\text{Ni}^{2+}]$ on electroless plating

H_{ad} 结合的概率越大,析出的 P 越多,因此镀层 P 含量越高(图 1(b))。

镀层硬度主要由其元素组成、相组成和微观结构(如致密度)等决定。Ni-P 镀层硬度与其 P 含量密切相关,通常 P 含量越低,镀层硬度越高, P 含量越高,镀层硬度越低^[22,36-37]。当 P 含量较低($<4\%$)时,镀层中只有含 P 的 β -Ni 过饱和置换固溶体晶粒,不存在无定型 γ 相,因而具有较高的塑性变形抗力,表现出较高的硬度;随镀层 P 含量升高, β -Ni 固溶体晶界析出 γ 相,晶格受到扰乱,原子排列无序,因此受力时容易滑动,塑性变形抗力降低,从而表现出低硬度^[22]。另一方面,由于沉积过程总是伴随着析氢反应的发生,因此镀层不可避免地存在针孔缺陷。典型镀层一般由胞状微粒堆积而成,工艺参数的变化可能导致微粒尺寸的变化。针孔率的改变以及微粒细化/粗化均会引起镀层致密度的改变,从而影响镀层硬度。此外,镀层测试结果同时受其厚度的影响。一般情况下,当 P 含量超过 8% 时,镀层主要由非晶相组成。单因素实验中镀层 P 含量 $w_p \geq 13.10\%$,属典型的高 P 镀层,按常理镀层之间不应存在物相上的差异。因此,由镀层硬度(图 1(b))与镀速(图 1(a))变化趋势一致,与镀层 P 含量(图 1(b))变化规律相反可以推断:镀层硬度的变化是其化学成分和厚度变化共同作用的结果。

镀层腐蚀防护能力主要取决于由化学组成和相组成所决定的镀层材料在环境介质中的热力学稳定性及其腐蚀动力学,镀层厚度及其结构的均匀性和致密性,尤其是孔隙、裂纹等微观/宏观缺陷的数量及其贯穿情况,以及镀层的结合力和应力状态^[1,38]等。一般镀层 P 含量越高,其腐蚀防护性越好^[21-23]。镀层腐蚀防护性(图 1(c))

并未随其 P 含量的提高而增强,相反,两者出现相悖的走势,这估计与镀层腐蚀防护性主要由其厚度决定有关。

2.1.2 乳酸

乳酸即 α -羟基丙酸,是一种以羟基为配位基的二元络合剂,可与 Ni^{2+} 形成稳定的单环螯合物($\lg K_1 = 2.5$ ^[26])。化学镀过程中,作为还原剂的次亚磷酸根氧化生成亚磷酸根($H_2PO_3^- / HPO_3^{2-}$)。镀液中亚磷酸根的富集既会导致镀速迅速降低,又会导致溶度积很小的亚磷酸镍沉淀的生成,使镀液浑浊,镀层粗糙无光,甚至催化镀液致其瞬间分解。乳酸可有效阻止亚磷酸镍沉淀的生成,且镀液中亚磷酸根离子的允许量与乳酸用量成正比^[1]。因此,选择乳酸作为一号辅助络合剂,按表 1 中 No. 2 方案,分别控制变量 $x_2 = 0, 2.5, 5.0, 10.0$ 和 20.0 mL/L 实施化学镀,施镀效果测试结果如图 2。

由图 2(a)可见:适量添加乳酸有利于提高镀速,与文献^[2,25,39]报道一致。与络合剂本应降低镀速的预期相反,乳酸的加速效应可能与其增强次亚磷酸根离子($H_2PO_3^-$)活性——酸根取代其中的 O 原子形成配位化合物,在空间位阻作用下致使 H-P 键减弱,有利于脱氢即反应(6)的作用占优势有关^[1]。当乳酸浓度 ≥ 10 mL/L 时,加速效应趋于饱和。由图 2(b)可见:随乳酸用量增大,镀层 P 含量在极小范围内先线性降低后趋于稳定;镀层硬度则呈先升高后稳中有降的变化趋势。由图 2(c)可见:乳酸的添加对镀层的腐蚀防护性产生了不利影响,且这种影响随乳酸用量增大而逐渐增强,并最终趋于稳定。上述结果估计与镀层致密度决定其腐蚀防护性,而镀速加快导致镀层致密度降低有关。

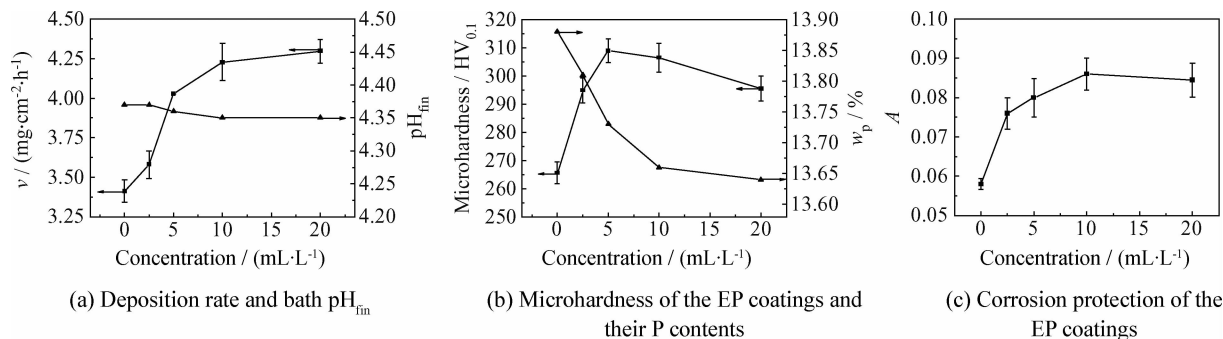


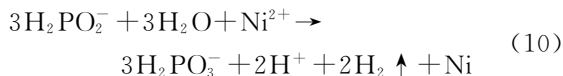
图 2 乳酸浓度对施镀效果的影响

Fig. 2 Effects of the concentration of lactic acid on electroless plating

2.1.3 乙酸钠

乙酸及其盐类是高速获得低 P 镀层的化学镀常用一元络合剂,其与 Ni^{2+} 形成的配合物的稳定常数的对数 $\lg K_1 = 1.43^{[26]}$ 。据报道,乙酸钠可以显著提高次亚磷酸钠的利用率^[1]。因此,选择乙酸钠作为二号辅助络合剂,根据表 1 中 No. 3 试验方案,分别控制变量 $x_3 = 0, 2.5, 5.0, 7.5, 10.0, 15.0$ 和 25.0 g/L 实施化学镀,结果如图 3。

由图 3(a)可见:乙酸钠与乳酸具有相似的加速作用,即镀速随乙酸钠浓度增大先线性加快,当浓度 $\geq 10.0 \text{ g/L}$ 时,加速效应趋于饱和。值得注意的是,与柠檬酸钠(图 1(a))、乳酸(图 2(a))不同,随乙酸钠用量增大,镀速的提高非但没有引起镀液 pH_{fin} 值随之降低,相反, pH_{fin} 值同步增大。以乙酸钠添加量为 25.0 g/L 的镀液为例,施镀前后镀液 pH 值降幅仅 0.09。相比之下,当乙酸钠零添加时, pH 值降幅高达 0.23。



由 Ni 沉积反应总方程式(10)可知: Ni 沉积总是伴随着 H^+ 的产生,即化学镀过程理论上必然导致镀液酸性不断增强。镀液 pH_{fin} 值的变化,即相对于 pH_{ini} 值镀液 pH 值降幅的缩小或扩大,主要与镀液体系的缓冲能力、镀速以及施镀时间

的变化有关。当缓冲能力和施镀时间一定时,一般镀速越快,镀液 pH_{fin} 值越低;当镀速和施镀时间一定时,则缓冲能力越强,镀液 pH_{fin} 值越高。由此可见,乙酸钠不仅兼具络合和加速功能,而且也是非常优异的缓冲剂,可有效维持施镀过程中镀液 pH 值的稳定。乙酸钠的缓冲作用主要归因于酸性镀液中 $\text{HAc}-\text{NaAc}$ 缓冲对的存在。由化学镀原子氢理论^[35]知,镀速对镀液 pH 值非常敏感, Ni 沉积对镀液产生的酸化效应若得不到有效抑制则必然导致镀速降低。因此,乙酸钠的加速作用除可归因于与乳酸相似的还原剂活性增强^[1]外,镀液缓冲能力提高产生的协同效应亦是重要原因。

由图 3(b)可见:随乙酸钠用量增大,镀层 P 含量首先缓慢上升,这可能与其增强 H_2PO_2^- 活性的作用^[1]占优势因此反应(8)平衡右移有关;随后迅速降低,这估计与其缓冲效应占优势因此反应(8)被抑制而反应(7)被促进有关。镀层硬度则呈先升高后稳中有降的变化趋势,与乳酸的影响规律基本一致。由图 3(c)可见:乙酸钠的添加均能不同程度地改善镀层的腐蚀防护性;随乙酸钠用量增大,吸光度曲线呈 V 字型变化规律,即镀层腐蚀防护能力先迅速增强后逐渐减弱;当乙酸钠浓度介于 $5.0 \sim 7.5 \text{ g/L}$ 时,镀层防护性最佳。

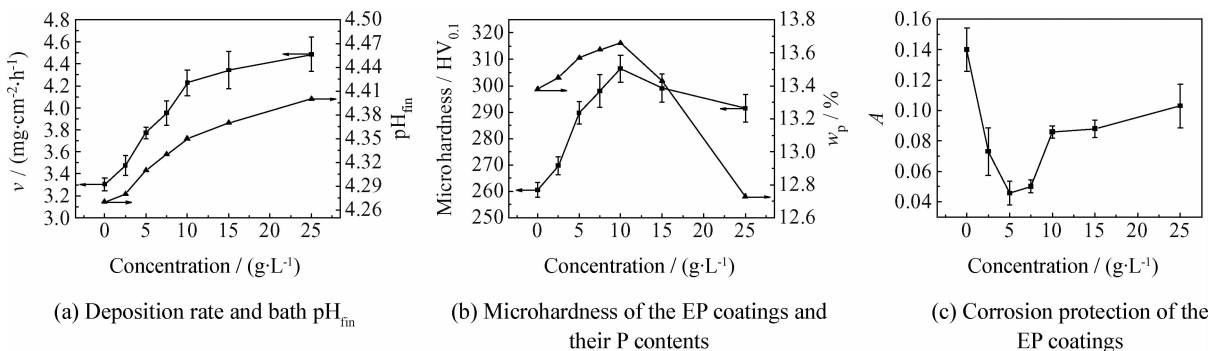


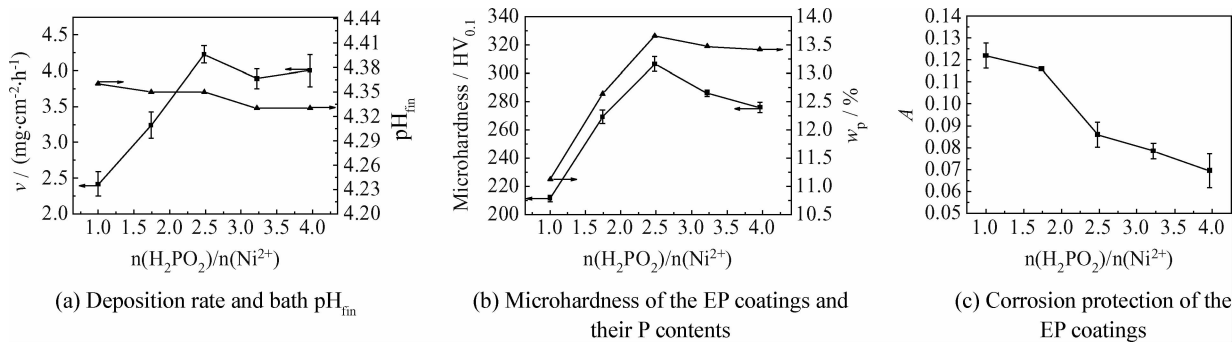
图 3 乙酸钠浓度对施镀效果的影响

Fig. 3 Effects of the concentration of sodium acetate on electroless plating

2.2 还原剂的影响

化学镀的动力为主盐金属离子与还原剂之间的自催化反应。还原剂是还原 Ni^{2+} 所需电子的供体,是化学镀镀液的必要组分之一。化学镀可用还原剂包括次亚磷酸钠、联氨(胼)、硼氢化物、甲醛和二甲基胺硼烷、二乙基胺硼烷等。相

同 pH 条件下,次亚磷酸钠作为还原剂时 Ni 沉积反应的驱动力最大^[24]。因此,兼顾经济性及安全性考虑,选定次亚磷酸钠作为还原剂。按表 1 中 No. 4 方案,以其浓度为变量 x_4 ,分别控制 $n[\text{H}_2\text{PO}_2^-]/n[\text{Ni}^{2+}]$ 为 1.00、1.74、2.48、3.22 和 3.96 实施化学镀,相关结果如图 4。

图 4 $n[\text{H}_2\text{PO}_2^-]/n[\text{Ni}^{2+}]$ 对施镀效果的影响Fig. 4 Effects of $n[\text{H}_2\text{PO}_2^-]/n[\text{Ni}^{2+}]$ on electroless plating

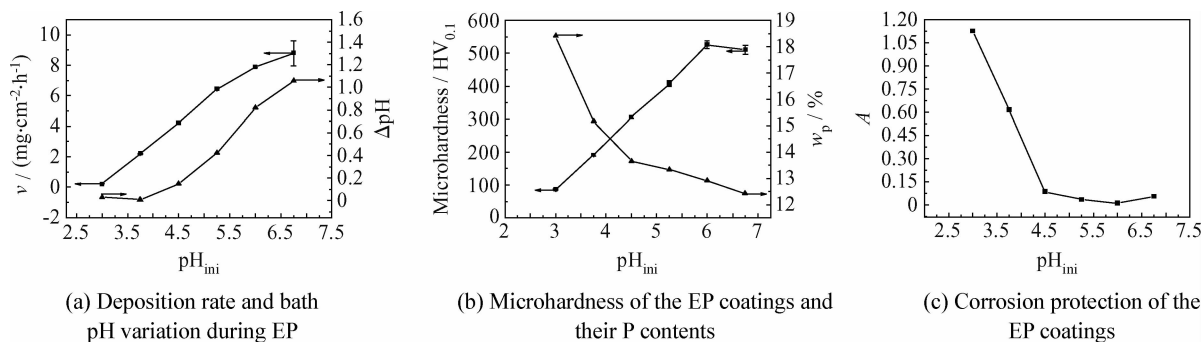
由图可见:随次亚磷酸钠用量增大,镀速近线性加快,至 $n[\text{H}_2\text{PO}_2^-]/n[\text{Ni}^{2+}]=2.48$ 时达到极值,之后略有降低(图 4(a));镀层 P 含量及其硬度与镀速的变化趋势基本一致(图 4(b));镀层腐蚀防护性则近线性增强(图 4(c))。

当次亚磷酸钠浓度增大时,反应(6)和(8)因驱动力增大而被直接加速,反应(7)则因反应(6)平衡右移导致的 H_{ad} 产量增大而被间接加速,因此出现宏观镀速随之增大的结果(图 4(a))。另一方面,化学镀镀液本身是一个热力学亚稳体系,还原剂浓度过高将导致镀液活性过高,稳定性降低,这应是镀速存在极大值的主要原因。镀层 P 含量的变化(图 4(b)),则可归因于 P 沉积反应(8)驱动力的变化。镀层硬度与 P 含量关系出

现违反常规即“P 含量越高,镀层硬度越低”^[22,36-37]的走势,估计与镀层硬度测试结果主要受其厚度影响有关。

2.3 镀液初始 pH 值的影响

根据表 1 中 No. 5 方案,以镀液 pH_{ini} 值为变量 x_5 实施化学镀,结果发现:当 $\text{pH}_{\text{ini}} < 3.00$ 时,镀液稳定但沉积过程无法顺利进行,且试样遭受腐蚀,腐蚀程度随 pH_{ini} 值降低而加剧;当 $\text{pH}_{\text{ini}} \geq 6.75$ 时,镀液稳定性逐渐恶化,虽然也能顺利施镀,但镀后器壁现大量黑色沉淀;当 $3.00 \leq \text{pH}_{\text{ini}} \leq 6.00$ 时,镀液稳定且镀覆过程顺利进行。其中 $x_5 = 3.00, 3.75, 4.50, 5.25, 6.00$ 和 6.75 对应结果如图 5。

图 5 镀液 pH_{ini} 值对施镀效果的影响Fig. 5 Effects of bath pH_{ini} on electroless plating

由图 5(a)可见:当 $\text{pH}_{\text{ini}} < 6.00$ 时,随 pH_{ini} 值升高,镀速 v 线性加快,两者之间满足式(11)函数关系:

$$v = 2.89\text{pH}_{\text{ini}} - 8.91 \quad (11)$$

当 $\text{pH}_{\text{ini}} \geq 6.00$ 时,镀速虽然进一步加快,但

偏离原上升轨道而略有下降,且 pH_{ini} 值越高,镀速波动越大,其均值降幅越大。由反应(7)可知, $[\text{H}^+]$ 降低有利于平衡右移,因此镀速随镀液 pH_{ini} 值升高而加快。当 pH_{ini} 值过高时,析出 $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 、 $\text{Ni}(\text{H}_2\text{PO}_3)_2$ 和 NiHPO_3 沉淀的可能性增大,镀液稳定性降低^[39],因此镀速增幅缩小

且不同试样镀速测试结果波动加剧。图 5(a) 中 $\Delta \text{pH} = \text{pH}_{\text{ini}} - \text{pH}_{\text{fin}}$ 表征镀液 pH 值在施镀前后的变化幅度,可见镀液体系的缓冲性能受其 pH_{ini} 值的影响十分显著,随 pH_{ini} 值升高,镀液缓冲能力渐弱。

由图 5(b) 镀层 P 含量曲线可见:随镀液 pH_{ini} 值升高,镀层 P 含量由 18.41% 降至 12.42%,且以 $\text{pH}_{\text{ini}} = 4.50$ 为临界点,低 pH_{ini} 值区间降幅(斜率为 -3.167)约为高 pH_{ini} 值区间的 5 倍。镀层 P 含量的变化可由析 P 反应为酸催化反应, pH_{ini} 值升高有利于反应(8)平衡左移进行解释。由图 5(b) 硬度曲线可见:镀层硬度 HV 先遵循式(12)规律线性升高,

$$\text{HV} = 146.2\text{pH}_{\text{ini}} - 354.3 \quad (12)$$

至 $\text{pH}_{\text{ini}} = 6.00$ 时达到极值,之后略有降低。硬度的升高可归因于镀层 P 含量降低和厚度增加协同作用的结果,其降低则与镀速过快及镀液稳定性降低导致镀层致密度降低有关。

由图 5(c) 可见:当 $\text{pH}_{\text{ini}} < 4.50$ 时,随 pH_{ini} 值升高,镀层腐蚀防护能力迅速增强;在 $4.50 \leq \text{pH}_{\text{ini}} \leq 6.00$ 区间,防护能力进一步增强,但增幅明显缩小;当 $\text{pH}_{\text{ini}} > 6.00$ 时,镀层防护性略有下降。上述变化可分别归因于:镀层完整性的改善($\text{pH}_{\text{ini}} < 4.50$),镀层增厚及其对镀层整体致密性的

改善($4.50 \leq \text{pH}_{\text{ini}} \leq 6.00$),以及速度过快及镀液稳定性降低导致的镀层致密度降低($\text{pH}_{\text{ini}} > 6.00$)。

综上,镀液初始 pH 值以 4.0~5.5 为宜。

2.4 施镀温度的影响

温度是影响化学反应动力学的重要因素。根据表 1 中 No. 6 方案,分别控制变量 $x_6 = 60$ 、70、80 和 90 °C 实施化学镀,施镀效果测试结果如图 6。

由图 6(a) 可见:随施镀温度上升,镀速近线性加快。由著名的 Arrhenius 公式知,一般化学反应的速度常数与热力学温度之间为指数关系。温度越高,处于活化状态的离子越多,离子热运动速度越快,与基体表面碰撞和吸附氢结合的概率越高,因此出现镀速随之加快的结果。但温度过高,镀液稳定性降低甚至瞬间自分解,镀层质量下降,如孔隙率提高,均匀性降低等。因此,施镀温度并非越高越好。

由图 6(b) 可见:镀层 P 含量随施镀温度上升在小范围内(0.51%)近线性降低,说明虽然提高温度不利于 P 沉积反应(8)的进行,但这种影响十分有限。镀层硬度的变化规律与镀速一致,与镀层 P 含量正好相反。镀层腐蚀防护能力先迅速增强,至 80 °C 时达到极值,之后略有下降(见图 6(c))。

综上,施镀温度控制以 75~90 °C 为宜。

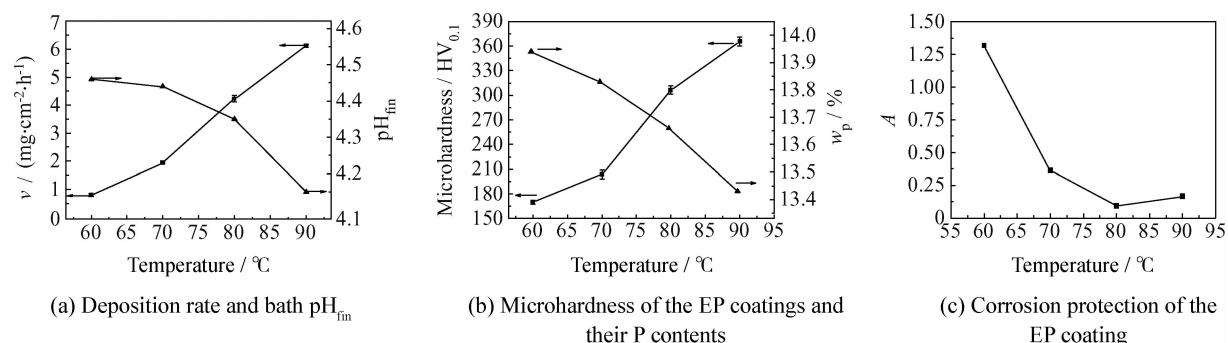


图 6 施镀温度对施镀效果的影响

Fig. 6 Effects of plating temperature on plating

2.5 典型镀层的组织及性能

基于 2.1~2.4 节研究结果,确定制备典型试样的镀液配方及施镀工艺如下:次亚磷酸钠 25.0 g/L,硫酸镍 25.0 g/L,柠檬酸钠 25.0 g/L,乳酸 10 mL/L,乙酸钠 7.5 g/L,镀液 pH_{ini} 值 5.0,施镀温度 85 °C,实施时间 1.5 h。镀后可见试样表面被覆一层完整、均匀、致密的银白色镀层。

测试结果表明:镀层沉积速率 6.24 mg/(cm²·h),显微硬度 387 HV_{0.1}, A 值 0.052。镀层 SEM 及 EDS 结果见图 7。由图可见:镀层表面平整、均匀,结构致密,具有明显的胞状/球状形貌特征(图 7(a));镀层/基体结合紧密,界面无任何裂纹或缺陷,镀层厚度分布均匀(图 7(b));镀层主要由 Ni、P 元素组成(图 7(c)),其中 P 含量为 13.96%。

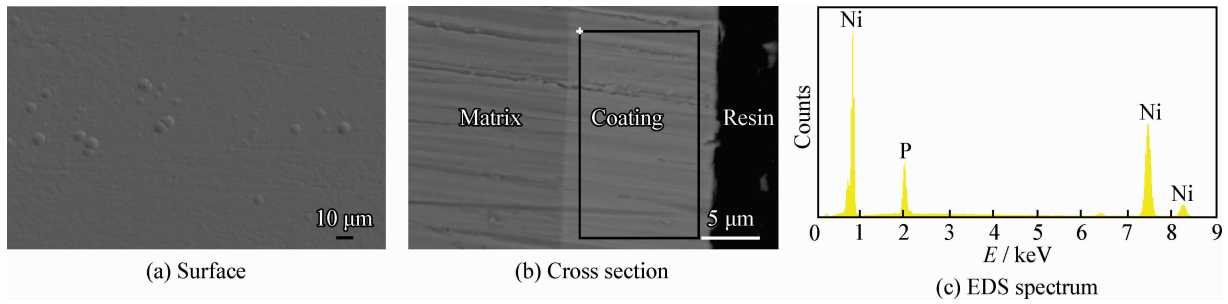


图 7 典型 Ni-P 镀试样 SEM 形貌及其 EDS 图谱

Fig. 7 Surface and cross section morphologies of typical Ni-P EP coating and its EDS spectrum

3 结 论

(1) 基于柠檬酸钠-乳酸-乙酸钠三元复合络合剂的镀液,其工艺稳定性优异,无论各因素水平如何变化,均能获得 P 质量分数 $\geq 11.12\%$ 的高磷 Ni-P 镀层,其中最高 P 质量分数为 18.41% 。各因素对镀层 P 质量分数的影响排序如下:镀液 pH_{ini} 值 ($12.42\% \sim 18.41\%$) $\gg$ 还原剂 ($11.12\% \sim 13.66\%$) $>$ 柠檬酸钠 ($13.10\% \sim 14.52\%$) $>$ 乙酸钠 ($12.73\% \sim 13.66\%$) $\approx$ 施镀温度 ($13.43\% \sim 13.94\%$) $\approx$ 乳酸 ($13.64\% \sim 13.88\%$)。适度降低镀液 pH_{ini} 值或提高次亚磷酸钠用量,均有利于提高镀层 P 含量。

(2) 复合络合剂中,乳酸兼有加速功能,乙酸钠兼有加速和优异的缓冲功能。适量提高乳酸、乙酸钠和次亚磷酸钠用量,适度提高镀液 pH_{ini} 值和施镀温度,均有利于提高镀速和镀层硬度。适量添加乙酸钠和次亚磷酸钠,适度提高镀液 pH_{ini} 值和施镀温度,均有利于增强镀层腐蚀防护能力。

参考文献

[1] 姜晓霞,沈伟. 化学镀理论及实践 [M]. 北京:国防工业出版社,2000:84-85.
Jiang X X, Shen W. Theory and practice of chemical plating [M]. Beijing: National Defense Industry Press, 2000: 84-85 (in Chinese).
[2] 李宁. 化学镀实用技术 [M]. 北京:化学工业出版社,2004.
Li N. Chemical plating practical technology [M]. Beijing: Chemical Industry Press, 2004 (in Chinese).
[3] 程延海,邹勇,程林,等. 表面改性对换热面抗垢性能的影响 [J]. 工程热物理学报,2009,30(9):1528-1530.
Cheng Y H, Zou Y, Cheng L, et al. Effect of surface modification on anti-fouling properties of heat exchangers [J].

Journal of Engineering Thermophysics, 2009, 30(9): 1528-1530 (in Chinese).

[4] 王跃峰,侯峰,徐宏,等. Ni-W-P 镀层的防垢性能 [J]. 化工进展,2011,30(11):2558-2562,2568.
Wang Y F, Hou F, Xu H, et al. Antiscaling property investigation on electroless Ni-W-P composite coating [J]. Chemical Engineering Progress, 2011, 30(11): 2558-2562, 2568 (in Chinese).
[5] 张庆乐,付传起,苏宝华,等. 镀液活性剂和 PTFE 含量对 Ni-P-PTFE 复合镀层防垢性能的影响 [J]. 表面技术,2014,43(1):86-89.
Zhang Q L, Fu C Q, Su B H, et al. Effect of the surfactant and PTFE content in plating solution on the antifouling properties of Ni-P-PTFE composite coating [J]. Surface Technology, 2014, 43(1): 86-89 (in Chinese).
[6] 曾斌,侯峰,徐宏,等. Ni-P 化学镀层表面实现滴状冷凝传热 [J]. 化工进展,2012,31(3):513-517.
Zeng B, Hou F, Xu H, et al. Dropwise condensation on the surface of Ni-P electroless coating [J]. Chemical Engineering Progress, 2012, 31(3): 513-517 (in Chinese).
[7] 朱文胜,盛刚,张伟,等. 炼油厂冷换设备防护中的协同效应研究 [J]. 石油机械,2007,35(2):1-4.
Zhu W S, Sheng G, Zhang W, et al. Synergistic effect of heat exchange equipment protection in oil refinery [J]. Petroleum Machinery, 2007, 35(2): 1-4 (in Chinese).
[8] 余存焯. 换热器 Ni-P 化学镀工艺与耐腐蚀可靠性评析 [J]. 腐蚀与防护,2009,30(11):809-812.
She C Y. Corrosion resistant reliability of Ni-P electroless coating on heat exchanger [J]. Corrosion & Protection, 2009, 30(11): 809-812 (in Chinese).
[9] 黄晖,富阳,刘艳华,等. Ni-P 化学镀层对工业锅炉腐蚀防护的可行性研究 [J]. 电镀与环保,2014,34(6):40-42.
Huang H, Fu Y, Liu Y H, et al. Feasibility study of Ni-P electroless coating on corrosion protection of industrial boiler [J]. Electroplating & Pollution Control, 2014, 34(6): 40-42 (in Chinese).
[10] 吴浩,尚世显,颜卫星,等. 大型反应釜化学镀镍处理 [J]. 材料保护,1995,28(1):36-37.
Wu H, Shang S X, Yan W X, et al. Ni chemical plating

- process on large reactor [J]. *Materials Protection*, 1995, 28(1): 36-37 (in Chinese).
- [11] 巨根利. 化学镀非晶态镍磷合金在印刷机胶辊上的应用 [J]. *电镀与涂饰*, 2012, 31(7): 24-25.
- Ju G L. Application of amorphous nickel-phosphorus alloy plating on the press cots [J]. *Electroplating and Finishing*, 2012, 31(7): 24-25 (in Chinese).
- [12] 刘新民, 刘越. MID 工艺制程电路图案金属化工艺 [J]. *电镀与涂饰*, 2013, 32(4): 27-30.
- Liu X M, Liu Y. Metallization process of circuit patterns in MID [J]. *Electroplating and Finishing*, 2013, 32(4): 27-30 (in Chinese).
- [13] 傅孝忠, 张勇, 崔海萍, 等. 化学镀非晶态 Ni-Cu-P 合金镀作为新型弹药包装材料的耐环境试验研究 [J]. *包装工程*, 2009, 30(2): 7-8, 11.
- Fu X Z, Zhang Y, Cui H P, et al. Study on amorphous Ni-Cr-P alloy chemical plating for new type of ammunition packaging material [J]. *Packaging Engineering*, 2009, 30(2): 7-8, 11 (in Chinese).
- [14] 颜冬, 齐鲁. 化学镀在电磁屏蔽织物制备中的应用 [J]. *合成纤维工业*, 2011, 34(5): 45-47.
- Yan D, Qi L. Application of chemical plating in electromagnetic shielding fabric preparation [J]. *China Synthetic Fiber Industry*, 2011, 34(5): 45-47 (in Chinese).
- [15] 陈挺, 覃继宁, 范同祥. 仿蝉翼结构镍磷复合材料减反性能研究 [J]. *山东大学学报(工学版)*, 2014, 44(1): 80-84.
- Chen T, Tan J N, Fan T X. Anti-reflective property of Ni-P/cicada microstructure composites [J]. *Journal of Shandong University (Engineering Science)*, 2014, 44(1): 80-84 (in Chinese).
- [16] 单建福. 表面镀覆技术在工程特种车维修中的应用 [J]. *化工装备技术*, 2012, 33(4): 39-41.
- Shan J F. Application of surface plating technology in special engineering vehicles maintenance [J]. *Chemical Equipment Technology*, 2012, 33(4): 39-41 (in Chinese).
- [17] 李义, 宋红文. 表面技术在航空航天试验装置维修中应用研究 [J]. *机械设计与制造*, 2009(2): 101-102.
- Li Y, Song H W. Study on the application of surface technology in Aerospace test equipment maintenance [J]. *Machinery Design & Manufacture*, 2009(2): 101-102 (in Chinese).
- [18] 秦文峰. 表面技术在飞机结构修理中的应用 [J]. *航空制造技术*, 2011(18): 38-41.
- Qin W F. Application of surface technology in aircraft structure [J]. *Aeronautical Manufacturing Technology*, 2011(18): 38-41 (in Chinese).
- [19] 胡长对. 矿山设备再制造实践与探索 [J]. *矿山机械*, 2010, 38(6): 53-55.
- Hu C D. Practice and exploration on remanufacturing technology of mining equipment [J]. *Mining and Processing Equipment*, 2010, 38(6): 53-55 (in Chinese).
- [20] 陈名华, 胡进, 汪定江, 等. 化学镀梯度 Ni-P-PTFE 镀层修复磨损液压阀芯工艺 [J]. *煤矿机械*, 2011, 32(1): 132-134.
- Chen M H, Hu J, Wang D J, et al. Restoration technology of wearing hydrovalve spool by electroless graded Ni-P-PTFE coating [J]. *Coal Mine Machinery*, 2011, 32(1): 132-134 (in Chinese).
- [21] 王克武, 罗邦容. 磷含量在化学镀层中对其性能的影响 [J]. *表面技术*, 1996, 25(5): 15-18.
- Wang K W, Luo B R. Effect of phosphorus content of electroless deposit on properties of the coating [J]. *Surface Technology*, 1996, 25(5): 15-18 (in Chinese).
- [22] 胡信国, 王殿龙, 戴长松, 等. 不同磷含量化学镀镍层的硬度和耐蚀性能 [J]. *电镀与涂饰*, 2003, 22(3): 18-21.
- Hu X G, Wang D L, Dai C S, et al. Hardness and corrosion resistance eletroless Ni deposits with different pHosphorus concentration [J]. *Electroplating & Finishing*, 2003, 22(3): 18-21 (in Chinese).
- [23] 徐超, 贾成厂, 郭宏, 等. 化学镀镍工艺对金刚石/铜复合材料表面镀层性能的影响 [J]. *北京科技大学学报*, 2013, 35(11): 1500-1506.
- Xu C, Jia C C, Guo H, et al. Effect of chemical nickel plating process on the surface coating properties of diamond/copper composite material [J]. *Journal of University of Science and Technology Beijing*, 2013, 35(11): 1500-1506 (in Chinese).
- [24] 费锡明, 陈永言. 电极电势-pH 图在化学镀中的应用 [J]. *武汉大学学报(自然科学版)*, 1991(3): 93-98.
- Fei X M, Chen Y Y. Application of E_e -pH in chemical plating [J]. *Journal of Wuhan University (Natural Science Edition)*, 1991(3): 93-98 (in Chinese).
- [25] 蔡晓兰, 张永奇, 贺子凯, 等. 化学镀镍磷络合剂对磷含量的影响 [J]. *表面技术*, 2003, 32(2): 28-30.
- Cai X L, Zhang Y Q, He Z K, et al. Effect of complex agent for electroless Ni-P alloy on phosphorus composition [J]. *Surface Technology*, 2003, 32(2): 28-30 (in Chinese).
- [26] 方景礼. 电镀配合物——理论与应用 [M]. 北京: 化学工业出版社, 2007: 412-424.
- Fang J L. Theory and application of coordination in electroplating [M]. Beijing: Chemical Industry Press, 2007: 412-424 (in Chinese).
- [27] 马永平, 王国荣. 高磷高速化学镀 Ni-P 合金工艺的研究 [J]. *表面技术*, 1999, 28(3): 12-14.
- Ma Y P, Wang G R. Study on process of high-speed high phosphorus electroless plating Ni-P alloy [J]. *Surface Technology*, 1999, 28(3): 12-14 (in Chinese).
- [28] 雷阿利, 冯拉俊. 高磷高耐蚀性化学镀 Ni-P 合金复合络合剂的研究 [J]. *腐蚀与防护*, 2006, 27(3): 145-147.
- Lei A L, Feng L J. Compound complex agent for electroless plating high pHosphorus corrosion resistance Ni-P alloy [J]. *Corrosion and Protection*, 2006, 27(3): 145-147 (in Chinese).

- [29] Narayanan T S N S, Baskaran I, Krishnaveni K, et al. Deposition of electroless Ni-P graded coatings and evaluation of their corrosion resistance [J]. Surface & Coatings Technology, 2006, 200(11): 3438-3445.
- [30] Yin Z W, Chen F Y. Effect of nickel immersion pretreatment on the corrosion performance of electroless deposited Ni-P alloys on aluminum [J]. Surface & Coatings Technology, 2013, 228(9): 34-40.
- [31] He P, Huang S Y, Wang H C, et al. Electroless nickel-phosphorus plating on silicon carbide particles for metal matrix composites [J]. Ceramics International, 2014, 40(10): 16653-16664.
- [32] Wang Y X, Shu X, Wei S H, et al. Duplex Ni-P-ZrO₂/Ni-P electroless coating on stainless steel [J]. Journal of Alloys & Compounds, 2015, 630: 189-194.
- [33] 张永君, 赵杰, 董连军, 等. 一种材料耐蚀性快速检测方法 [P]. 中国: CN 201210320035.4. 2012-12-26.
Zhang Y J, Zhao J, Dong L J, et al. A rapid test methods of corrosion resistance for materials [P]. China: ZL 201210320035.4. 2012-12-26 (in Chinese).
- [34] 王玉棉, 孙建国, 赵忠兴, 等. 不同络合剂对化学镀法制备镍包铜复合粉末的影响 [J]. 兰州理工大学学报, 2013, 39(4): 16-19.
Wang Y M, Sun J G, Zhao Z X, et al. Effect of different complexing agents on nickel-coated copper compound powder prepared with chemical plating [J]. Journal of Lanzhou University of Technology, 2013, 39(4): 16-19 (in Chinese).
- [35] Gutzeit G. An outline of the chemistry involved in the process of catalytic nickel deposition from aqueous solution [J]. Plating, 1959, 46(10): 1153-1164.
- [36] 黄燕滨, 许晓丽, 卢亚辉, 等. 化学镀 Ni-P 复合覆层设计与耐蚀性能研究 [J]. 中国表面工程, 2003, 6: 13-16.
Huang Y B, Xu X L, Lu Y H, et al. Design of Ni-P composite coating by chemical plating and study on its corrosion resistance [J]. China Surface Engineering, 2003, 6: 13-16 (in Chinese).
- [37] 王辉, 杨贵荣, 马颖, 等. Ni-P 功能梯度层及均质 Ni-P 化学镀层的磨损性能 [J]. 材料保护, 2010, 43(3): 1-3, 10.
Wang H, Yang G R, Ma Y, et al. Wear performance of Ni-P functionally graded layer and Homogeneous Ni-P electroless plating [J]. Materials Protection, 2010, 43(3): 1-3, 10 (in Chinese).
- [38] 刘建, 梁小平, 刘磊, 等. 酚醛塑料化学镀 Ni-P 合金镀层的显微结构与摩擦磨损性能 [J]. 摩擦学学报, 2012, 32(4): 345-351.
Liu J, Liang X P, Liu L, et al. Microstructure and tribological properties of electroless Ni-P alloy coating on phenolic plastic substrate [J]. Tribology, 2012, 32(4): 345-351 (in Chinese).
- [39] 蒋昌宇, 张翌. TC4 钛合金低磷化学镀工艺研究 [J]. 沈阳理工大学学报, 2010, 29(6): 59-62, 70.
Jiang C Y, Zhang G. Technology research on low-phosphorus electroless plating of titanium alloy TC4 [J]. Transactions of Shenyang University of Technology, 2010, 29(6): 59-62, 70 (in Chinese).

(责任编辑: 常青)