

化学镀 Ni-Mo-P 三元合金沉积速度研究

Deposition Rate of Ni-Mo-P Alloy in Chemical Plating

肖顺华

Xiao Shunhua

(桂林工学院材料工程系 桂林市建干路12号 541004)

(Dept. of Material Eng., Guilin Institute of Tech., 12 Jianganlu, Guilin, Guangxi, 541004, China)

摘要 以 A3 钢为基体, 在不同钼酸钠浓度、络合剂用量、pH 值、温度条件下, 化学镀 Ni-Mo-P 三元合金, 探讨钼酸钠浓度、络合剂用量、pH 值、温度对镀层沉积速度的影响, 得出最佳工艺条件为: 钼酸钠浓度 0.2 g/L; 柠檬酸钠浓度 45 g/L; pH 值 9; 温度 90℃。

关键词 化学镀 Ni-Mo-P 沉积速度

中图分类号 TQ153.2

Abstract To study the effects of sodium molybdate, complexing agent, pH value, temperature on deposition of Ni-Mo-P Alloy in Chemical Plating, the steel A3 was used as base in the experiment of chemical plating of Ni-Mo-P Alloy. The favorest technological conditions are 0.2 g/L sodium molybdate, 45 g/L sodium citrate, pH value 9 and temperature 90℃.

Key words chemical plating, Ni-Mo-P, deposition rate

化学镀 Ni-P 合金镀层具有较高的硬度, 较好的耐蚀性与耐磨性, 因而得到了广泛的应用。由于近年来对镀层的需求多样化, 改善其合金特性的研究也越来越受到人们的重视^[1]。近几年发展起来的化学镀三元镍合金比化学镀二元合金具有更优异或更特殊的使用功能^[2,3], 这一技术显示出更为广阔的应用前景。

化学镀 Ni-Mo-P 三元合金是一种很好的耐蚀性合金镀层, 此外还有高的电阻率和低的电阻温度系数, 是一种理想的薄膜电阻材料^[4]。在机械、医疗、航空等方面有着非常广泛的应用^[5]。

化学沉积速度如果太慢, 势必使镀制工艺成本提高, 而且对镀层性能也产生很大影响。本实验在前人的基础上, 在镀液中添加加速剂, 同时使用复合络合剂, 沉积速度有较大幅度的提高。

1 实验部分

1.1 主要试剂与仪器

试剂: 次磷酸钠、硫酸镍、钼酸钠、复合络合剂、硫酸镉、丙酸及其它试剂。试剂均为化学纯。

主要仪器: HL-10AH 赫尔槽实验仪、DF 101 集热式恒温磁力搅拌器、PHS-3 酸度计、分析天平。

1.2 实验方法

本次试验着重研究钼酸钠浓度、柠檬酸钠浓度、pH 值、温度对施镀过程的影响。将非研究水平值固定, 在此基础上寻找合适的工艺和配方。

1.3 实验步骤

以 A3 钢为基体, 经过砂纸打磨, 除去表面的氧化层和锈蚀; 用稀盐酸浸泡除去未打磨掉的氧化层和锈蚀; 在温度为 70~80℃ 的脱脂浴中除油 10~20 min; 用 70~80℃ 的热水清洗 2 min; 用冷水洗 2 min; 在 70~80℃ 的脱脂浴中阴阳极换向清洗 30 s; 在热水, 冷水中先后分别洗 2 min; 在 5% 的盐酸溶液中浸酸活化 1 min 后, 预镀镍 8 min; 预镀好后用蒸馏水洗净吹干, 称重后随即放入 90℃ 的化学镀浴中施镀。化学镀 3 h 后取出洗净, 吹干, 再称重。

2 结果与分析

2.1 钼酸钠浓度对沉积速度的影响

图 1 为钼酸钠浓度在 0.2~1.7 g/L 范围内变化时, 对镀层沉积速度的影响。从图 1 可以看出随着钼酸

2002-09-11 收稿, 2002-12-30 修回。

钠浓度增加, 沉积速度不断下降。这是因为: 第一, MoO_4^{2-} 浓度太大, 会与 H_2PO_2^- 发生反应导致 H_2PO_2^- 中 P-H 键强度增加, 吸附的 MoO_4^{2-} 改变了催化表面的双电层结构, 增强了表面吸附程度而影响到氧化还原反应的动力学过程。这就影响了合金的沉积速度。第二, MoO_4^{2-} 还原成 Mo 时会消耗 $[\text{H}]$ 。根据文献 [6] 有:

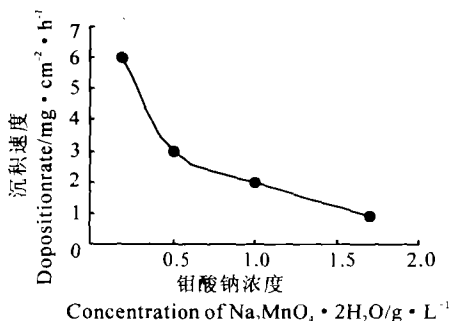
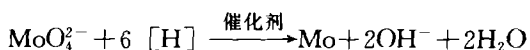


图1 钼酸钠浓度对沉积速度的影响

Fig. 1 The effect of concentration of $\text{Na}_2\text{MnO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ on deposition rate



而 Ni^{2+} 还原时也需要 $[\text{H}]$: $\text{Ni}^{2+} + 2 [\text{H}] \xrightarrow{\text{催化剂}} \text{Ni} + 2\text{H}^+$, 因此, 钼酸钠浓度上升时与 Ni^{2+} 竞争了大量 $[\text{H}]$, 从而导致 Ni^{2+} 沉积速度下降, 最终表现整体沉积速度下降。

2.2 络合剂浓度对沉积速度的影响

图2是络合剂浓度控制在5~60g/L 范围内变化时, 对镀层沉积速度的影响。

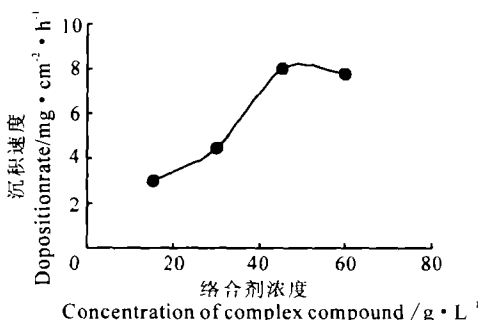


图2 络合剂柠檬酸钠浓度对沉积速度的影响

Fig. 2 The effect of concentration of complexing agent on deposition rate

从图2可以看出柠檬酸用量在45 g/L 时最为恰当。当浓度达到60 g/L 时镀层的沉积速度已经有所下降, 原因是络合剂的使用提高沉积速度, 但是随着络合剂浓度的增加, 游离的 Ni^{2+} 浓度减少, 降低了镍离子的浓度, 溶液太稳定而不能获得更大的沉积速度。另一方面, 如果浓度太低, 则溶液稳定性差, 铁离子活性也太低, 又导致镀液分解^[7]。

2.3 pH 值对沉积速度的影响

图3是当溶液 pH 值在6~11范围内变化时, 对镀层沉积速度的影响。

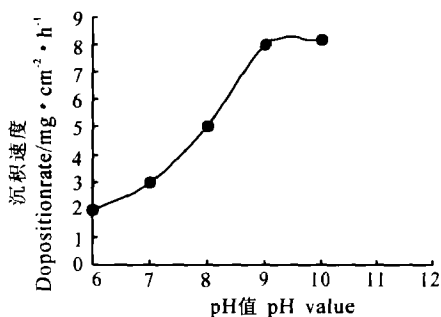
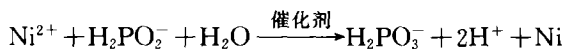


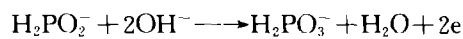
图3 pH 值对沉积速度的影响

Fig. 3 The effect of pH value on deposition rate

从图3可以看出, pH 值对沉积速度有很大的影响。在 pH 值为6时, 沉积速度很低, 且一般来说镀层中几乎没有 Mo 元素沉积, 当镀液中 pH 值不断增加时, 沉积速度也不断加快。这是因为有反应:



从反应中可以看出 pH 值升高有利于反应进行 (生成水而反应向右)。其次因为在碱性介质中 H_2PO_2^- 的氧化电位变得更负:



$E = -1.57\text{V}$, 这样更有利于反应的进行。

从以上两点可以知道 H_2PO_2^- 的氧化在碱性溶液中更容易, 所以沉积速度随着 pH 值的增加而不断上升。当 pH 值大于9.5以后, 则沉积速度又呈下降走势, 这时因为随着 pH 值的上升, 络合剂的络合能力不断增强, 当 pH 值为11时, 镀液已经很不稳定, 容易变成均相反应生成大量的 Ni-P 黑色沉淀而分解。

2.4 温度对沉积速度的影响

图4是温度在60~90 C 范围变化时, 镀层沉积速度的变化。图4显示温度对 Ni-Mo-P 合金沉积速

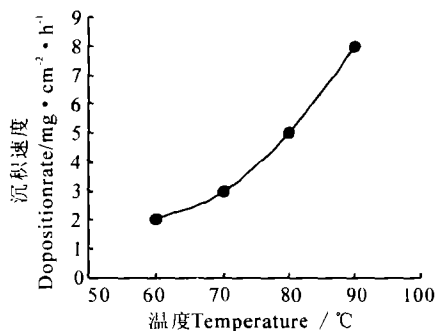


图4 温度对沉积速度的影响

Fig. 4 The effect of temperature on deposition rate

(下转第62页 Continue on page 62)

binding Specificities of a Putative Herpesvirus bZIP Oncoprotein. *J Virol*, 1995, 60: 4037~4044.

22 Qian Z, Brunovski P, Rauscher F J et al. The transactivation activity of Meq Marek's disease virus bZIP protein persistently expressed in latently infected transformed T cells. *J Virol*, 1996, 70(10): 7161~7170.

23 Kung H J, Lee L F, Liu J L et al. A comparative study of blip protein in ontogeny herpesviruses; MEQ and K bZIP. In: Current progress on Marek's disease research, Pennsylvania: AAAP Inc, USA, 2001. 141~148.

24 韦平, Lee L F. 利用重组反转录病毒表达马立克氏病毒 meq 基因. *中国兽医学报*, 1999, 19(2): 105~108.

25 韦平, Lee L F. 马立克氏病毒 MEQ 蛋白对 MDV 增

殖影响的研究. *广西农业生物科学*, 2002, 21(1): 12~15.

26 Jones D, Lee L F, Liu J L et al. Marek's disease virus encodes a basic-Leucine Zipper gene resembling the fos/jun oncogenes that is highly expressed in lymphoblastoid tumors. *Proc Natl Acad Sci, USA*, 1992, 89: 4042~4046.

27 Witter R L. Marek's disease vaccine past, present and future (chicken vs virus-A battle of the centuries), In: Schat K A et al. (eds). Current progress on Marek's disease research, Pennsylvania: AAAP, Inc, USA, 2001, 1~9.

(责任编辑: 邓大玉)

(上接第46页 Continue from page 46)

度的影响,随着温度不断升高,沉积速度逐渐加快。这是因为温度升高,增强了还原剂 $H_2PO_2^-$ 中 P-H 键的活性,同时 Ni^{2+} 从络合剂中分离出来的速度也不断增加。化学镀氧化还原反应的可逆性是很差的(有大量氢气生成),所以温度上升时,更多表现为正向反应速度增加,即沉积速度加快。但是,当温度达到 $100\text{ }^\circ\text{C}$ 以上时,镀液已很不稳定,容易变成均相反应生成大量的 Ni-P 黑色沉淀,并有大量气体生成。另外在高温时,镀片基体表面的催化质量会变得很差,也将影响镀速。可供选择的适宜温度为 $90\text{ }^\circ\text{C}$ 。

3 结论

(1)本次试验得出最佳工艺条件为:钼酸钠浓度 0.2 g/L ;络合剂浓度 45 g/L ;pH 值为 9;温度 $90\text{ }^\circ\text{C}$ 。

(2) MoO_4^{2-} 对沉积有阻碍作用,这和钼元素的沉积消耗了大量 $[H]$ 有关,此外还与 MoO_4^{2-} 对 P-H 键影响有关。

(3)镀层沉积速度不宜过高,否则会导致镀液稳定性下降,甚至发生自分解。

参考文献

1 李青. 非晶态镀层发展趋势. *化工腐蚀与防护*, 1996, 18(2): 98.

2 Ronad N, Duncan. Electroless nickel alternative to chromium coatings. *Metal Progress*, 1985, 127(7): 31~36.

3 Lwamatsu K. Ternary and Quaternary electroless nickel alloys. *Metal Finish*, 1989, 87(5): 25~27.

4 闫洪. 现代化学镀镍和复合镀技术. 北京:国防工业出版社, 1998.

5 姜晓霞,沈伟. 化学镀理论与实践. 北京:国防工业出版社, 2000.

6 张翼,范洪富等. 化学镀非晶态 Ni-Mo-P 合金析出机理研究. *电镀与环保*, 1995, 15(3): 18~19.

7 WangLingLing. Electroless deposition of Fe-Mo-W-B amorphous alloys. *Part Metals*, 2000, (11): 12~15.

(责任编辑: 邓大玉)