

化学镀镍中几种稳定剂的作用

福建省冶金工业研究所

〔摘要〕 通过腐蚀试验,结合镀层的形貌观察,研究了不同稳定剂对化学镀镍-磷的影响,认为镀层的耐蚀性不仅取决于镀层磷含量,而且与镀层成分分布、形貌、缺陷等因素有关,而稳定剂的适当选择是个重要因素。

关键词: 化学镀镍 稳定剂 耐蚀性

1 引言

化学镀镍磷镀层的性能,取决于镀层磷含量,随磷含量的增加,镀层耐蚀性提高^[1,2]。当镀层含磷量为9%~11%wt时,镀层有最好的耐蚀性^[3,4],然而, Suyder研究了含磷3%和15%的镀层的腐蚀行为,认为没有多大差别^[5],而 Mallory 的研究显示,即使有相同的磷含量,其耐蚀性也不同^[6]。由此可知,镀层含磷量不是影响耐蚀性唯一的因素,镀层的组织结构、成分分布、表面形貌等都对镀层的腐蚀行为产生影响。本文通过试验不同类型的稳定剂对镀液稳定性,镀层耐蚀性的影响,结合对形貌的观察,研究了不同稳定剂的作用。

2 试验方法:

2.1 试样制备:

采用同一镀液,最后分别添加不同稳定

剂,即尽可能维持其它组分条件不变,排除镀液配制不同时带来的影响。

试片:低碳钢冷轧薄板

试片准备:经化学除油、水洗、电解除油、水洗、盐酸溶液酸蚀、水洗、蒸馏水洗后立即进入试验镀液。试片面积与溶液体积比约为1dm²/L。

沉积速度由试片单位时间增重求出(g/dm²·h)或用光学显微镜测厚得出(μm/h)

2.2 镀液组成

硫酸镍0.11mol,次亚磷酸钠0.28mol,络合剂0.50mol,缓冲剂0.19mol,湿润剂适量, pH4.8;温度88~90℃

2.3 溶液稳定性:

测定溶液稳定性的加速试验方法如下:
〔7〕取试验用镀液各50ml,分盛于100ml试管或烧杯中,浸入已经恒温至60±1℃的水浴中,经一定时间后,在搅拌下,向试管内注入浓度为100ppm的氯化钯水溶液1ml,记录

本文于1991年7月2日收到。

process after coating etc. in addition to the test of the long-term storage of the products for 25 years. This paper puts forward the method for preventing the filamentous rust, which results in no significant variation in the film appearance, adhesion and mechanic strength etc; the filamentous rust develops slowly and there is no deep corrosion at the steel layer, no evident influence on the protection and usability of the electrocoated cartridge.

Keywords: cartridge shell, filamentous rust, electrocoating, long-term storage

自注入氯化钯至试验镀液开始出现混浊沉淀所经历的时间,以秒表示。

2.4 耐蚀性试验:

(1) 浓硝酸试验:试样经二小时施镀,经水洗、干燥后,按试片长度方向半浸入浓硝酸中,另一半暴露于空气中,在室温下,记录自浸入至试片表面出现第一个变色点的时间,以秒表示。

(2) 浸蚀试验法:即将镀厚约40~60 μm 试样浸入不同介质的腐蚀液中,在室温下,经2~7天浸蚀,测其腐蚀前后的失重,腐蚀率由 $\text{mg}/(\text{dm}^2 \cdot \text{h})$ 表示。在日立S570扫描电镜上进行形貌观察。

3 试验结果及讨论

可作为化学镀镍的稳定剂有下列几类,

- ①重金属阳离子,如 Pb^{2+} 、 Hg^{2+} 、 Cd^{2+} 等;
- ②含S、Te、Se的有机、无机化合物;
- ③含氧化合物,如 MoO_3^- 、 IO_3^- 、 H_2O_2 等;
- ④水溶性有机酸。

本文选择几种作代表进行试验。

3.1 稳定剂对镀液沉积速度和稳定性的影响

不同稳定剂在同一镀液中的作用如表1所示。

从上表可见,各种稳定剂都使镀液稳定性增加,但不同的稳定剂,其稳定效果不同,传统使用的重金属离子 Pb^{2+} 的稳定效果并不很高,而以 KI 和 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 为稳定剂的镀液,具有较好的稳定性。

对沉积速度的影响表现为:含 Pb^{2+} 略有提高,含 MoO_3^- 略有降低、 KI 含量增加,有使镀速降低的趋势。 Na_2SiO_3 使镀速明显增加。

表1* 不同稳定剂的影响

稳定剂	空白	Pb^{2+}	MoO_3	KI	KI	$\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$
含量(mg/L)	—	1	5	1	2	2
钯稳定时间(S)	85	110	345	600	2430	1800
镀速($\text{g}/(\text{dm}^2 \cdot \text{h})$)	1.20	1.23	1.13	1.26	1.06	1.30
浓硝酸试验(60s)	均通过					

* 镀液预恒温15min

表2 稳定剂—稳定时间关系表

稳定剂	空白	Pb^{2+}	MoO_3	NH_4MoO_3	KI	KIO_3
含量(mg/L)	—	1	5	5	2	2
钯稳定时间(S)	30	45	45	60	130	90
稳定剂	MBT*	$\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$	KIO_3	KIO_3	$\text{KI} + \text{MoO}_3$	$\text{KI} + \text{MoO}_3$
含量(mg/L)	2	2	10	20	1+2.5	1+5
钯稳定时间(S)	>1800	360	350	570	95	110

*MBT: 2-巯基苯骈噻唑

参照标准方法、预恒温30min, 进行第二次试验, 同时增加稳定剂的种类, 增加有机硫化物MBT、含氧化合物 NH_4MoO_3 , 试验结果如表2。

这一组试验表明, 重金属离子的稳定性不佳, 含氧阴离子有一定的稳定性, 两种稳定剂的共同使用, 稳定效果也没有显著改变。

上列稳定剂中, 具有较好稳定性的稳定剂($>120\text{s}$)除了KI外, 还有 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 和MBT。

3.2 对镀层耐蚀性影响

试样在不同稳定剂的镀液中施镀, 镀层厚约 $45\mu\text{m}$, 经水洗干燥后, 浸入25% HCl 腐蚀液中浸蚀48h, 试验结果如表3所示。

表3列出的浸蚀腐蚀试验表明,

表3 浸蚀腐蚀失重率

稳定剂	KI	KIO_3	$\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$	MBT	Pb^{2+}	MoO_3
含量(mg/L)	2	2	2	2	2	5
腐蚀率($\text{mg/dm}^2\cdot\text{h}$)	0.42	0.46	破	1.46	0.25	0.32

$\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 、 KIO_3 MBT等虽有较好的稳定性, 但其镀层的耐蚀性略有下降, 尤其是含硫化合物的稳定剂, 腐蚀失重率增大较多, 这是因为含硫有机、无机化合物在镀层上易形成含低品位的优先腐蚀点, 而如铅、 MoO_3 为稳定剂, 可使镀层腐蚀失重较低, 但其稳定效果不显著。

3.3 镀层形貌的影响:

图1展示了不同稳定剂下的镀层形貌。

应用扫描电镜观察镀层形貌, 可以发现: 同样的镀液, 由于微量稳定剂的不同, 在形貌上就显现很大差别, 以含氧化合物为稳定剂如 KIO_3 , 使镀层的胞状组织更显著突出, 有些胞堆集在一起, 平整性变差, 胞形状为

多边形, 以 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 为稳定剂, 使镀层组织明显恶化, 出现较多胞状凸起物, 这些胞连结成膏包状的大块凸出, 同时在镀层上形成较多的疏松、孔隙等缺陷, 而且在镀层中可能夹杂S, 这种夹杂点易遭受腐蚀, 成为优先腐蚀点^[8]。而 MoO_3 、KI、 Pb^{2+} 都有使镀层细化平整的作用, 尤其是KI使胞状凸起物更小更少, 这有利于镀层的耐蚀性, 但是重金属铅离子易使镀层出现小孔等缺陷。为优先腐蚀提供了条件。镀层的形貌不同, 其腐蚀行为也不同, 表面较为平整的表面, 其腐蚀也较均匀, 而表面凸起物的边界, 由于成分波动, 则是腐蚀易发生之处, 如图2所示, 凸起物边界遭受强烈腐蚀, 而象以

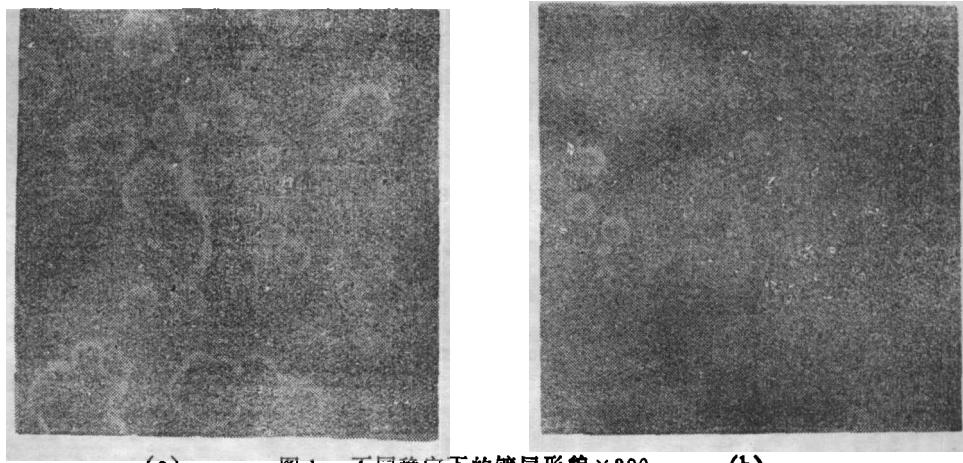
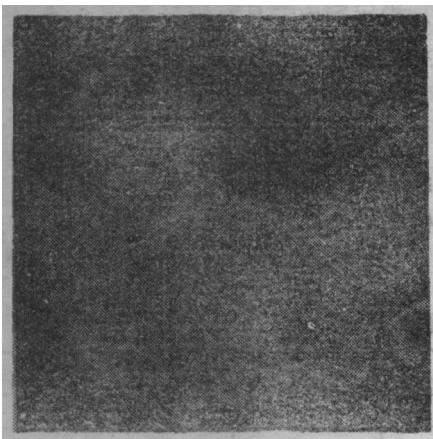


图1 不同稳定下的镀层形貌 $\times 200$

图2 边界优先腐蚀照片 $\times 2.0K$

$\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 为稳定剂的镀层，在腐蚀介质中，发生了如图3所示的这种较深刻的局部腐蚀，甚至出现“通道腐蚀”使镀层丧失防护作用，出现早期失效。

4 结论

①化学镀镍层的耐腐蚀性不仅取决于镀层的磷含量，而且与镀层的形貌、成分分布等因素有关。

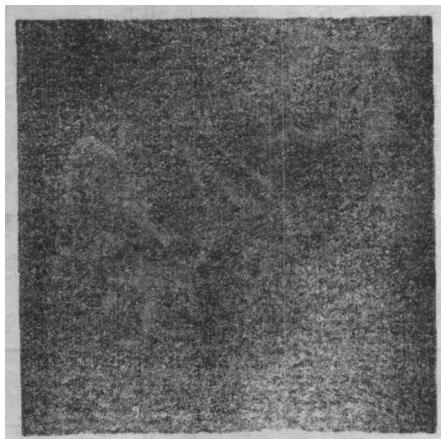
②微量稳定剂对镀层形貌有直接的影响，这也对镀层的腐蚀行为产生作用，影响到镀层的耐蚀性。

③含硫化合物使镀层缺陷增多，耐蚀性下降，重金属阳离子虽然有使镀层平整作用，使腐蚀率降低，同时也由于易使镀层产生孔隙等缺陷，不能保证镀层的高防护性；KI为稳定剂有较好的综合作用，既有较高稳定作用，又有使镀层表面平整，提高耐蚀性的作用。

所以为了有效地应用非晶镀层的耐蚀性，必须合适地选择镀液的稳定剂。

参 考 文 献

1 M. Ratzker, et al. Electrodeposition

图3 局部腐蚀照片 $\times 1.5K$

and corrosion performance of Nickel-phosphorus Amorphous Alloys. Plating and surface finishing, 1986, 73(9): 74

- 2 卢燕平. 镍-磷合金镀层在盐酸溶液中的耐蚀性. 材料保护, 1991, 24(1): 17
- 3 N. Duncan, Electroless Nickel: Alternative to chromium coatings. Metal progress, 1985, 127(7): 31
- 4 易俊明等. HN625高耐蚀镍磷合金化学镀工艺研究. 材料保护, 1989, 22(5): 4
- 5 D. L. Suyder, proc. EN. conference II, products Finishing, Cincinnati, Ohio, 1983.
- 6 G. O. Mallory, Influence of the Electroless plating Bath on the Corrosion Resistance of the Deposits. plating, 1974, 61(11): 1005
- 7 Konrad parker, The Formulation of Electroless Nickel-phosphorus plating Bath s. Plating and Surface Finishing, 1987, 74(2): 60
- 8 翟金坤, 黄子勋编. 化学镀镍. 北京航空学院出版社, 1987: 17

无机粘胶法局部防渗碳新工艺

贵州省平坝国营高峰机械厂 刘朝义 刘志勇

〔摘要〕 对我厂采用传统的硫酸镀铜法局部防渗碳工艺, 工件在退铜过程中发生的电击伤等腐蚀现象进行分析, 经过长期的摸索和实践, 用无机粘胶法代替镀铜局部防渗碳, 渗碳后的产品零件经过金相分析和吨位试验后, 零件性能质量优于镀铜法防渗碳。在节约能源, 减轻环境污染方面具有镀铜法所无法比拟的优越性。

关键词: 粘接 局部防渗碳

1 引言

我厂生产的地面震击器、随钻震击器等系列产品, 均为油田在钻井过程中所采用的一种井下打捞工具。在使用时, 环境和工作条件十分恶劣, 某些关键零件要求其表面硬度高, 耐磨性好, 中心部位强而韧, 具有较高的疲劳极限。我厂以前主要采用硫酸镀铜法局部防渗碳来达到此目的。但是镀铜法工艺繁琐、成本高、生产周期长, 物耗能大。且在退铜时, 为达到退尽铜的目的, 常发生电击伤、腐蚀等现象, 严重影响产品质量。1988年初大胆试用无机粘胶纸法局部防渗

碳, 经过半年多的完善和改进, 我们采用无机粘胶纸代替镀铜法, 渗碳后直接去掉氧化皮转入机加工序, 避免了腐蚀现象的发生, 保证了产品质量, 大大缩短了生产周期, 减轻了工人的劳动强度, 提高了劳动生产率, 特别在节能方面取得了显著的经济效益和社会效益。

2 工艺规程及性能测试

2.1 无机粘胶纸法新工艺

对深孔零件, 一般内孔及孔端边缘部位

本文于1991年7月19日收到。

The Functions of Several Stabilizers during Electroless Nickel Plating

Lee Bin
(Fujian Metallurgical Institute)

The effect of various stabilizers on the electroless Ni-plating is studied by means of corrosion test combined with the analysis on the morphology of the platings. It points out that the corrosion resistance of the plating does not only depend on the P content, but also relates to the composition distribution, morphology and defects of the platings. And the choice of the stabilizer is of great importance.

Keywords: electroless Ni-plating, stabilizer, corrosion resistance