

# Ni-Co-P 化学镀工艺优化及性能研究

曾宪光<sup>1,2</sup> 龚敏<sup>1</sup> 郑兴文<sup>1</sup> 陈雪丹<sup>1</sup> 鲁越<sup>1</sup>

(1 四川理工学院材料与化学工程学院, 自贡 643000)

(2 材料腐蚀与防护四川省重点实验室, 自贡 643000)

**文 摘** 以 A3 钢为基底进行化学复合镀 Ni-Co-P, 采用正交试验法得到了一种 Ni-Co-P 的最佳配方及工艺条件, 并对镀层的形貌、硬度、厚度、结合力、耐蚀性等进行了检测和分析。实验得出了最佳配方及工艺条件: 硫酸镍 35.0 g/L, 硫酸钴 4.0 g/L, 次亚磷酸钠 30.0 g/L, 柠檬酸三钠 60.0 g/L, 硼酸 35.0 g/L, 乳酸 12.0 mL/L, 十二烷基苯磺酸钠 0.05 g/L, 硫脲 2 mg/L, pH 值为 7.0, 温度 90℃, 施镀时间 2 h。在该条件下, 镀层沉积速率较快, 可达 89.83 g/(m<sup>2</sup>·h), 镀层具有较强的耐蚀性, 硫酸铜点滴时间可达 285 s; 该镀层表面分布均匀, 孔隙率分布较小, 与基体结合力较好。

**关键词** Ni-Co-P 化学镀, 沉积速率, 工艺条件, 耐蚀性

中图分类号: TQ153.12

DOI: 10.3969/j.issn.1007-2330.2015.02.016

## Process Optimization and Performance for Electroless Plating of Ni-Co-P

ZENG Xianguang<sup>1,2</sup> GONG Min<sup>1</sup> ZHENG Xingwen<sup>1</sup> CHEN Xuedan<sup>1</sup> LU Yue

(1 Institute of Material and Chemical Engineering, Si Chuan University of Science and Engineering, Zigong 643000)

(2 Material Corrosion and Protection Key Laboratory of Sichuan Province, Zigong 643000)

**Abstract** A3 steel is used as the base material steel in electroless plating of Ni-Co-P, The best formula and process conditions are acquired by using the orthogonal experiment methods. The morphology, corrosion resistance, hardness, thickness and binding force of coating are tested and analysed. The optimum formula and the technological conditions are required as follows: 35.0 g/L NiSO<sub>4</sub> · 6H<sub>2</sub>O, CoSO<sub>4</sub> · 7H<sub>2</sub>O 4.0 g/L, NaH<sub>2</sub>PO<sub>2</sub> · H<sub>2</sub>O 30.0 g/L, Na<sub>3</sub>C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>O<sub>7</sub> · 2H<sub>2</sub>O 60.0 g/L, H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub> 35.0 g/L, C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>O<sub>3</sub> 12.0 mL/L, C<sub>18</sub>H<sub>29</sub>NaO<sub>3</sub>S 0.05 g/L, CN<sub>2</sub>H<sub>4</sub>S 2 mg/L, pH value of 7.0, the temperature of 90℃, and the plating time of 2 h. Under this condition, the deposition rate is faster, up to 89.83 g/(m<sup>2</sup>·h), the coating has stronger corrosion resistance, copper sulfate drip experiment time is 285 s; the surface of the coating is smooth and uniform; the distribution of porosity is smaller; there is better binding force with substrate.

**Key words** Ni-Co-P electroless plating, Deposition rate, Process conditions, Corrosion resistance

## 0 引言

Ni-Co-P 合金膜层具有较高的矫顽力、较小的剩磁、高耐蚀性、高耐磨性和高密度磁性, 可用于高密度磁盘、微机电系统、表面防腐、航空等领域, 成为近年来的研究热点<sup>[1-4]</sup>。Ni-Co-P 合金薄膜的制备方法主要有化学镀法、电镀法和溅射法等, 其中化学镀是获得 Ni-Co-P 合金的常用方法, 虽镀速、稳定性及镀液寿命受到一定的限制, 但由于具有操作简单、镀层均匀、致密

度和硬度较高等特点, 因而得到了广泛的应用<sup>[5-8]</sup>。本文主要对 Ni-Co-P 的配方及工艺条件系统地进行研究, 着重改善其存在的镀速慢、镀层腐蚀性能差等问题, 为其今后开发应用打下良好的基础。

## 1 实验

### 1.1 实验材料和试剂

A3 钢, 尺寸为 50 mm×25 mm×5 mm; 实验试剂为硫酸镍、柠檬酸钠、次亚磷酸钠、十二烷基苯磺酸钠、

收稿日期: 2014-12-08

基金项目: 材料腐蚀与防护四川省重点实验室开放基金项目(2014CL06), 四川省教育厅资助项目(14ZB0219), 四川省科技厅应用基础项目(2014JY0007)

作者简介: 曾宪光, 1979 年生, 博士, 讲师, 从事材料表面工程研究。E-mail: zengxianguang1979@163.com

硼酸、硫酸钴,以上试剂均为分析纯。

## 1.2 工艺流程

镀件(钢片)→水洗→除锈→水洗→碱洗→水洗→酸洗→水洗→活化→水洗→施镀→温水洗(50℃)→热风吹干。

## 1.3 测试方法

按照国标 GB/T 13913—2008,利用增重法计算镀层沉积速率。根据国标 GB/T 11376—1997 检测磷化膜外观,采用 VEGA 3 型扫描电镜观察镀层的表面形貌;在 90℃下,用 CHI660D 电化学工作站在室温下测试塔菲尔极化曲线。工作电极是 A3 钢;参比电极为饱和甘汞电极;辅助电极为铂电极;用 MikroTest G6 型测厚仪和 HV-5 维氏硬度计分别测膜厚和镀层硬度,分别测 3 次,取平均值;按照 GB/T 13913 中的规定,采用锉刀法检测镀层结合力情况;硫酸铜溶液点滴法实验;根据国标 GB/T 6807—2001《钢铁工件涂装前磷化处理技术条件》进行实验,时间越长表示磷化膜的耐蚀性越强;镀层的孔隙率测试采用贴滤纸法,根据国标 GB 5935—1986《轻工产品金属镀层的孔隙率测试方法》进行实验。

## 1.4 正交试验法

参照国内外有关三元化学镀制备的研究<sup>[9-14]</sup>和

大量预实验,确定基础镀液浓度范围及工艺参数:硫酸镍 25.0~40.0 g/L;硫酸钴 2.0~5.0 g/L;次磷酸钠 20.0~35.0 g/L;柠檬酸三钠 45.0~60.0 g/L;硼酸 20.0~35.0 g/L,固定乳酸 12.0 mL/L,十二烷基苯磺酸 0.05 g/L,硫脲 2 mg/L,pH 为 7.0,温度为 90℃,施镀时间 2 h,利用 L<sub>16</sub>(4<sup>5</sup>) 正交试验表,进行了 5 个因素,每因素 4 水平的正交试验<sup>[15]</sup>,选用镀层沉积速率作为考察指标而得到最佳磷化配方,正交试验设计见表 1。

表 1 正交试验表

Tab. 1 Orthogonal experiment

水平	A	B	C	D	E
	硫酸镍 /g·L <sup>-1</sup>	硫酸钴 /g·L <sup>-1</sup>	次磷酸钠 /g·L <sup>-1</sup>	柠檬酸钠 /g·L <sup>-1</sup>	硼酸 /g·L <sup>-1</sup>
1	25.0	2.0	20.0	45.0	20.0
2	30.0	3.0	25.0	50.0	25.0
3	35.0	4.0	30.0	55.0	30.0
4	40.0	5.0	35.0	60.0	35.0

## 2 结果与讨论

### 2.1 正交试验法优选配方

按照表 1 进行实验,实验条件:pH 为 7.0,温度控制在 90℃,施镀时间 2 h,正交试验结果见表 2。

表 2 正交试验结果

Tab. 2 Orthogonal experiment results

水平	因素					沉积速率/g·(m <sup>2</sup> ·h) <sup>-1</sup>
	硫酸镍/g·L <sup>-1</sup> A	硫酸钴/g·L <sup>-1</sup> B	次磷酸钠/g·L <sup>-1</sup> C	柠檬酸钠/g·L <sup>-1</sup> D	硼酸/g·L <sup>-1</sup> E	
1	25.0	2.0	20.0	45.0	20.0	34.79
2	25.0	3.0	25.0	50.0	25.0	35.12
3	25.0	4.0	30.0	55.0	30.0	65.0
4	25.0	5.0	35.0	60.0	35.0	40.12
5	30.0	2.0	25.0	55.0	35.0	46.74
6	30.0	3.0	20.0	60.0	30.0	45.79
7	30.0	4.0	35.0	45.0	25.0	35.24
8	30.0	5.0	30.0	50.0	20.0	42.36
9	35.0	2.0	30.0	60.0	25.0	80.24
10	35.0	3.0	35.0	55.0	20.0	55.71
11	35.0	4.0	20.0	50.0	35.0	86.83
12	35.0	5.0	25.0	45.0	30.0	60.86
13	40.0	2.0	35.0	50.0	30.0	40.82
14	40.0	3.0	30.0	45.0	35.0	60.69
15	40.0	4.0	25.0	60.0	20.0	58.74
16	40.0	5.0	20.0	55.0	25.0	47.18
K1	175.03	202.59	214.59	191.58	191.6	
K2	170.13	197.31	201.46	205.13	197.78	
K3	283.64	247.76	248.29	214.63	212.47	
K4	207.43	190.52	171.89	224.89	234.38	
R	113.51	57.24	76.4	33.31	42.78	

一般来说,极差 R 愈大,表明该因素水平变化引起的指标变化愈大。由表 2 可知,各因素对沉积速率影响的顺序:硫酸镍 > 次亚磷酸钠 > 硫酸钴 > 硼酸 > 柠檬酸钠。同时得出了实验最佳方案为: A3B3C3D4E4。因此,通过正交试验,以沉积速率为指标,得出化学镀 Ni-Co-P 的最佳配方及工艺条件:硫酸镍 35.0 g/L,硫酸钴 4.0 g/L,次亚磷酸钠 30.0 g/L,柠檬酸三钠 60.0 g/L,硼酸 35.0 g/L,乳酸 12.0 mL/L,十二烷基苯磺酸钠 0.05 g/L,硫脲 2 mg/L,pH 值为 7.0,温度 90℃,施镀时间 2 h。按照该配方进行三组平行实验进行验证,镀层沉积速率较快,达 89.83 g/(m<sup>2</sup>·h),硫酸铜溶液点滴时间为 285 s。

## 2.2 镀层性能检测

### 2.2.1 外观及孔隙率分析

施镀后试样表面光亮,目视检查时,表面较平整均匀,无麻点、裂纹、起泡、分层或结瘤等缺陷,镀层质量整体较好。镀层孔隙率整体较低,每平方米上仅有 0.13 个,说明镀层整体致密,镀层性质较好。

### 2.2.2 SEM 扫描电镜分析

采用 SEM 对所得镀层进行形貌表征,实验结果见图 1。

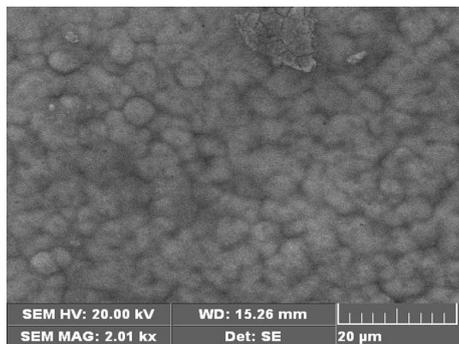


图 1 Ni-Co-P 合金镀层的表面形貌

Fig. 1 Surface morphology of Ni-Co-P alloy coating

由图 1 可以看出,化学镀 Ni-Co-P 呈胞状组织结构,这点与 Ni-P 镀层的形貌类似,该胞状结构结合致密,颗粒均匀,表面整体起伏不大,较为平整,有利于提高该镀层的耐腐蚀性。由于胞状组织结构界面处原子的活性较高,此处是镀层最容易开始产生腐蚀的位置<sup>[16]</sup>。

### 2.2.3 镀层的耐蚀性

A3 钢空白试样和表面磷化镀层试样在 3.5% NaCl 溶液中测得的电化学极化曲线如图 2 所示。可知,空白试样和镀层试样的在 3.5% NaCl 溶液中的腐蚀电位分别为 -642 和 -375 mV,腐蚀电流密度分别为 65.3 和 3.5 μA/cm<sup>2</sup>,其中,腐蚀电位向正电位移动 267 mV,根据电偶电位比较准则,在同一介质中,腐蚀电位越正越不容易被腐蚀,此外,镀层试样的腐蚀电流密度明显小于空白试样的。说明 A3 钢经宇航材料工艺 <http://www.yhclgy.com> 2015 年 第 2 期

过化学镀 Ni-Co-P 处理后,镀层的耐腐蚀性能远大于空白试样,其耐蚀性能得到了明显的改善。

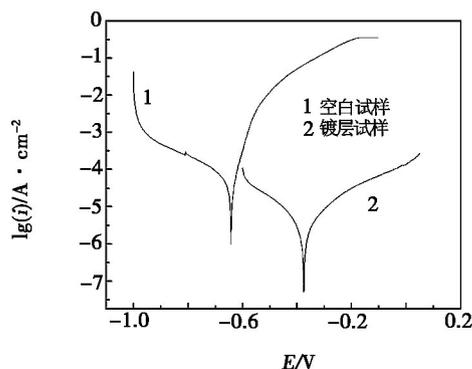


图 2 试样在 3.5% NaCl 溶液中的电化学极化曲线

Fig. 2 Electrochemical polarization curves of samples in 3.5% NaCl solution

### 2.2.4 镀层的硬度、厚度以及结合力

用小负荷维氏硬度计 HV-5 测定镀层的显微硬度,所测 3 个点硬度相差不大,说明镀层分度较均匀,其中所测镀层试样硬度达 187.85HV,空白试样硬度 129.87HV,说明施镀后硬度有明显提高,增强了其耐磨性;用 MikroTest G6 型测厚仪测试镀层厚度为 21.1 μm,厚度适中,此外,三个点所测厚度值基本无变化,说明镀层分布均匀;使用锉刀沿与镀层试样成 45°角 4 次锉磨后,镀层无起皮和脱落,无明显划痕,说明镀层与基体之间结合力良好。

## 3 结论

(1)通过正交试验,以沉积速率为指标,得到了最佳配方及工艺条件:硫酸镍 35.0 g/L,硫酸钴 4.0 g/L,次亚磷酸钠 30.0 g/L,柠檬酸三钠 60.0 g/L,硼酸 35.0 g/L,乳酸 12.0 mL/L,十二烷基苯磺酸钠 0.05 g/L,硫脲 2 mg/L,pH 值为 7.0,温度 90℃,施镀时间 2 h。

(2)在最佳配方及工艺条件下,该镀层沉积速率较快,可达 89.83 g/(m<sup>2</sup>·h),镀层硬度较高,可达 187.85 HV,镀层的硫酸铜点滴时间可达 285 s,具有较强的耐蚀性。该镀层孔隙率分布较窄,镀层表面相对平整、分布较均匀,与基体结合力较好,综合性能良好。

## 参考文献

- [1] 李德高,张丽茹,曲严平. 化学镀 Ni-P 工艺的研究 [J]. 沈阳工业大学学报,2000,22(2):4-7
- [2] Tushar Banerjee, Sen R S, Oraon B, et al. Predicting electroless Ni-Co-P coating using response surface method [J]. The International Journal of Advanced Manufacturing Technology, 2013,64(9-12):1729-1736
- [3] 崔海萍,闫军,王彬,等. 沉积时间和钴盐含量对化学

镀 Ni-Co-P 合金电磁屏蔽效能的影响[J]. 表面技术,2009,38(6):60-61,64

[4] 孙华,马洪芳,刘科高,等. 化学镀 Ni-Co-P 工艺配方优化[J]. 宇航材料工艺,2010,40(4):44-46,59

[5] Anuj Kumar, Amanpal Singh, Mukesh Kumar, et al. . Study on thermal stability of electroless deposited Ni-Co-P alloy thin film[J]. Journal of Materials Science: Materials in Electronics,2011,22(9):1495-1500

[6] Parente M M V, Mattos O R, Díaz S L, et al. . Electrochemical characterization of Ni-P and Ni-Co-P amorphous alloy deposits obtained by electrodeposition [J]. Journal of Applied Electrochemistry,2001,31(6):677-683

[7] 梁平. 铝合金化学镀 Ni-P 合金层及其耐蚀性研究[J]. 表面技术,2010,39(1):34-36

[8] 宣天鹏,卑多惠. 镀液 pH 值对化学镀 Co-Ni-P 合金镀层能给结构的影响[J]. 兵器材料科学与工程,2000,23(2):13-17

[9] 李宁,袁国伟,黎德育. 化学镀镍基合金理论与技术[M]. 哈尔滨:哈尔滨工业大学出版社,2000

[10] 胡佳,方亮,唐安琼,等. 铝合金上化学镀 Ni-Co-P 合金工艺及镀层性能的初步研究[J]. 材料导报,2009,23(7):99-101,112

[11] 龚敏,余祖孝,陈琳. 金属腐蚀理论及腐蚀控制[M]. 北京:化学工业出版社,2009

[12] 余祖孝,颜杰,金永中. 化学镀 Ni-Co-P 合金工艺对其镀层性能的影响[J]. 腐蚀与防护,2007,28(2):73-76

[13] 王喜然,郭东海,张齐飞,等. 工艺条件对碳钢表面化学镀 Ni-P 质量的影响[J]. 表面技术,2009,38(5):74-76

[14] 裘清华,刘巧红,席梦坤,等. 主盐浓度对铝合金表面化学镀 Ni-Co-P 的影响[J]. 轻合金加工技术,2012,40(5):53-56

[15] 付川,祁俊生. 正交试验优化电镀 Zn-Ni-P 合金工艺[J]. 表面技术,2003,32(6):43-45

[16] 胡釜,方亮,胡佳,等. AZ31 镁合金酸性化学镀 Ni-Co-P 层的耐腐蚀性能[J]. 材料保护,2010,43(6):13-15

(编辑 任涛)

## 《宇航材料工艺》征订启事

《宇航材料工艺》(双月刊)创刊于1971年,是经国家科委和国家新闻出版署批准出版的国家级技术类期刊,中国科技论文统计源用刊,中国中文核心期刊,已被国际宇航文摘《IAA》、美国化学文摘《CA》、金属文摘《METADDEX》、《中国期刊网》、万方数据资源系统(ChinaInfo)数字化期刊群、《中国学术期刊(光盘版)》、《中国学术期刊综合评价数据库》、《中国科学引文数据库》等多种文摘和数据库收录。2002年在第二届国家期刊奖评比活动中,《宇航材料工艺》获百种重点期刊奖。

《宇航材料工艺》主要报道我国材料及工艺的科技进展、科研成果和工程实践,内容丰富,信息量大。除大量刊登学术类技术论文、研究报告、综述和专论外,还刊登新材料、新工艺、新产品及技术改造、技术革新、生产经验、国外科技、科技见闻、成果简介及会议信息等。

刊号  $\frac{\text{ISSN1007-2330}}{\text{CN11-1824/V}}$

国内订价:120元/年

国外订价:120美元/年

帐户名称:航天材料及工艺研究所

开户银行:北京市工商银行东高地支行

帐号:0200006509008800374

邮汇:北京9200信箱73分箱《宇航材料工艺》编辑部 邮编:100076

联系电话:(010)68383269

联系人:任涛 E-mail:rtao703@163.com

(未收到订单的读者可直接邮汇至编辑部,留言务必注明开发票单位名称及邮寄地址)