

稳定、快速、低温化学镀 Ni-W-P 工艺

关永峰 胡三媛 徐方超 李长林

(中国农业大学机械工程学院)

摘要 以 Ni-P 化学镀工艺为基础,通过对 Ni-W-P 化学镀工艺的均匀设计试验,试验结果的回归分析和优化,及不同温度和 pH 镀液的施镀试验,得到了一种化学镀 Ni-W-P 合金新工艺。镀温 70 °C、pH 7.5 为最佳施镀条件,此时镀速大于 $17 \mu\text{m}\cdot\text{h}^{-1}$,镀液稳定性大于 6 min,得到的镀层表面光亮、致密、无小坑。镀层性能检测结果表明:镀层镀态硬度 865 HV,经 400 °C,1 h 热处理后硬度为 1566 HV,其硬度和耐磨损性能明显优于化学镀 Ni-P 合金工艺镀层。

关键词 均匀设计; 指标综合; 工艺优化; 性能检测

中图分类号 TQ 153.2; TG 174.4

Technology of Stable, High Speed and Low Temperature Electroless Plating Ni-W-P Alloy

Guan Yongfeng, Hu Sanyuan, Xu Fangchao, Li Changlin

(College of Machinery Engineering, China Agricultural University, Beijing 100083, China)

Abstract On the base of electroless plating Ni-P alloy, electroless plating Ni-W-P alloy was studied by using methods of dispersion design, regression, optimum and so on, the regression equation of electroless plating Ni-W-P alloy and its optimum fabrication were acquired. And then, through carrying out experiments with different pH and temperature, the fast speed (above $17 \mu\text{m}\cdot\text{h}^{-1}$), stable (above 6 min), low temperature (70 °C) and utilitarian technology of electroless plating Ni-W-P alloy was obtained. The plating juice's acid-alkali degree near to the midst. At the same time, the hardness and the wear-resistance of the coating of electroless plating Ni-W-P alloy were researched. Its hardness was very high (above 800 HV, unmanagement; above 1500 HV, thermal management). The wear-resistance was also very good. Its synthetic properties were all better than Ni-P plating coating's.

Key words dispersion design, index synthesize, craft optimum, property test

传统的化学镀 Ni-P 合金镀层的化学和物理性能满足不了某些工业的需求,研究性能更优越的多元化学镀及复合镀已是化学镀发展的必然趋势。化学镀 Ni-W-P 合金镀层具有更高的硬度,更好的耐磨损、耐腐蚀性及热稳定性,在电子、计算机、印字机、航空航天、化工、医疗等行业具有广泛的应用前景^[1]。

收稿日期: 2002-05-07

关永峰,北京清华东路 17 号 中国农业大学(东校区)61 信箱, 100083

在以往的化学镀工艺研究过程中, 试验方法及数据处理手段很少考虑各因素的交互效应, 没有很好解决镀液稳定性和镀速这两大工艺指标的矛盾, 也没有对工艺进行最优化处理。目前的化学镀 Ni-W-P 合金工艺在 90 °C 高温下施镀, 镀速仅为 $11 \mu\text{m} \cdot \text{h}^{-1}$ ^[2]。为找到理想的新型化学镀 Ni-W-P 合金工艺, 笔者采用均匀设计、回归分析及寻优化方法对化学镀 Ni-W-P 合金工艺进行研究, 并结合活塞环对材料的性能要求, 对化学镀 Ni-W-P 合金镀层的性能进行了检测。

1 试验方法

试样为 48mm × 8mm × 1mm 的 A3 钢片, 经除油、活化、水洗处理后, 化学镀 Ni-W-P 合金镀层。

试验设备主要有 DZKW-4 型电子恒温浴锅、电子天平、电磁测厚仪、电子秒表和烧杯等。

试验设计采用均匀设计法^[3], 取 4 个主要因素 x_1 (复合络合剂), x_2 (次磷酸钠), x_3 (钨酸盐) 和 x_4 (镍盐), 其中 x_1, x_2, x_3 各取 12 水平, x_4 取 6 水平, 以镀液稳定性 (用 400 mg · L⁻¹ 的 PaCl₂ 溶液测试) 及镀速为试验指标, 将试验范围内各因素的水平值代入均匀设计表 U 12 ($12^3 \times 6$) 即得试验方案。

2 试验结果与数据处理

2.1 均匀设计试验

试验结果见表 1。从整个试验过程看, 施镀过程中镀液稳定, 无分解现象, 镀速均在 $10 \mu\text{m} \cdot \text{h}^{-1}$ 以上, 镀层光亮、致密, 所做试验可行, 这说明试验范围选择比较合适, 试验方案正确。

表 1 Ni-W-P 化学镀工艺均匀设计的试验结果

指 标	试验号											
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
镀速/($\mu\text{m} \cdot \text{h}^{-1}$)	14.0	14.5	16.0	15.0	15.0	16.0	12.5	18.5	22.0	11.0	18.5	11.0
镀液稳定性/min	> 6	> 6	7/60	3	>	11/12	> 6	> 6	> 6	> 6	> 6	> 6

2.2 数据处理

均匀设计的试验结果用回归分析^[4]来处理。用它建立化学镀工艺过程的数学模型, 估计回归模型中因素的主效应及交互效应, 并且寻求试验范围内最优的因素组合。

考虑到 Ni-W-P 化学镀中各因素之间存在较重要的交互作用, 采用可分析交互作用的回归模型——二次多项式回归模型 (式 1), 利用统计软件 SPSS 对试验数据进行逐步回归。

$$y = \beta_0 + \beta_{1x_1} + \beta_{2x_2} + \beta_{3x_3} + \beta_{4x_4} + \beta_{5x_1^2} + \beta_{6x_2^2} + \beta_{7x_3^2} + \beta_{8x_4^2} + \beta_{9x_1x_2} + \beta_{10x_1x_3} + \beta_{11x_1x_4} + \beta_{12x_2x_3} + \beta_{13x_2x_4} + \beta_{14x_3x_4} \quad (1)$$

回归之前首先把镀速和镀液稳定性这 2 个相互矛盾的指标进行综合。根据试验结果的分布情况对各指标区间进行标准等级划分 (表 2)

表 2 镀速的标准等级区间

镀速/($\mu\text{m} \cdot \text{h}^{-1}$)	11~ 13	14~ 16	17~ 19	20~ 22
标准等级区间	1~ 3	4~ 6	7~ 9	10~ 12

和3), 然后分别求出每个试验中镀速和镀液稳定性的标准等级值, 两等级值之和即为综合指标(表4)。

表3 镀液稳定性的标准等级区间

稳定性/min	< 7/60	1/2~ 1	1~ 2	2~ 3	3~ 6	> 6
标准等级	1	3	5	7	9	11

表4 示出均匀设计中各试验的镀速和镀液稳定性标准等级值和综合指标。可以看出, 较大的综合指标对应的镀速和稳定性等级都较高, 因此, 只要找到综合指标极大的因素组合, 即可得到即稳定又快速的化学镀Ni-W-P合金工艺。

表4 镀速和镀液稳定性的标准等级值和综合指标

项目	试验号												
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	
标准等级	镀速	4	4.5	6	5	5	6	2.5	8.5	12	1	8.5	1
	稳定性	11	11	1	7	11	3	11	11	11	11	11	11
综合指标	15	15.5	7	12	16	9	13.5	19.5	23	12	19.5	12	

以综合指标为因变量对试验数据进行数学回归, 得到化学镀Ni-W-P合金工艺的回归方程:

$$y = -119.56 + 10.655x_1 + 16.403x_3 - 0.435x_1^2 - 0.823x_3^2 + 0.653x_4^2 + 0.125x_2x_3 - 0.784x_3x_4 \quad (2)$$

回归引入变量的阈值 $F_{in} = 0.27$, 剔除变量的阈值 $F_{out} = 0.265$, 回归方程的不可信度 $\alpha = 0.05$, 全相关系数 $R = 0.901$, 因此, 因素和指标之间的相关程度很高, 回归方程可信。从回归方程看出, 因素 x_1 和 x_3 的一次及二次项均存在, 含有 x_3 的交互项也存在, 说明它们对镀液综合指标的效应较复杂; x_4 的二次项存在, 和 x_3 的交互作用项也存在, 而且这2项的系数相差不大, 因此, 因素 x_4 和 x_3 之间应存在一定的比例关系。

2.3 工艺寻优

应用MATLAB中的数学工具箱, 采用强约束法, 通过编制的计算机程序对回归方程求极大值, 找到当前试验范围内最优的工艺配方, 然后进行镀液不同pH和温度的工艺试验, 并对工艺进行优化处理, 继而寻找理想的Ni-W-P化学镀工艺。

采用化学镀Ni-W-P工艺的最优配方见表5, 在pH为8.5, 施镀温度为85℃条件下进行施镀验证。结果表明: 镀速 $26 \mu\text{m} \cdot \text{h}^{-1}$ 时, 镀液稳定性为6min, 镀层外觀光亮, 但表面有小坑, 这可能是由于镀液的pH过大或温度过高引起的。随着施镀时间的延长镀液pH下降较快, 0.5h时下降到7, 镀速明显减慢, 这可能是由于镀速较快导致镀液组元快速消耗, 且得不到及时补充引起的。因此, 可以用降低施镀温度及镀液pH的办法使镀速降到合适的值, 以便得到理想的化学镀Ni-W-P合金工艺。

表 5 化学镀 Ni-W-P 工艺的最优配方

因素	x_1 (复合络合剂)	x_2 (次磷酸钠)	x_3 (钨酸盐)	x_4 (镍盐)
水平/(g·L ⁻¹)	12.20	10.00	7.15	7.50

为了减少试验次数, 便于试验数据的处理, 均匀设计中所有的化学镀 Ni-W-P 合金工艺试验均在固定 pH (8.5) 和温度 (85 °C) 条件下进行。为了寻求合适的 pH 及施镀温度 (以镀液稳定性、镀速、镀层质量等作为参考指标), 对最优配方进行不同温度 (70, 75 和 80 °C) 和 pH (7.0, 7.5 和 8.0) 的试验, 试验方案及结果见表 6。可以看出, 试验 4 为 Ni-W-P 化学镀的最优工艺, 施镀温度 70 °C, pH 7.5。此时镀液稳定性在 6 min 以上, 镀速为 17 $\mu\text{m}\cdot\text{h}^{-1}$, 镀层表面无小坑, 且光亮、致密。这种稳定、快速、低温的化学镀 Ni-W-P 合金新工艺, 与常用的 Ni-P 化学镀工艺相比, 镀速提高近 1 倍, 镀液稳定性高出 60 倍, 操作温度降低 15~20 °C, 是一种实用可行的工艺。

表 6 镀液不同温度和 pH 的试验结果

试验号	温度/°C	pH	镀速/($\mu\text{m}\cdot\text{h}^{-1}$)	镀液稳定性/min	镀层外观
1	80	8.0	24	6	光亮, 有较多小坑
2	75	8.0	21	> 6	光亮, 有较多小坑
3	75	7.5	20	> 6	光亮, 有较少小坑
4	70	7.5	17	> 6	光亮, 致密, 无小坑

3 镀层性能测试

3.1 镀层的硬度

由最优化学镀 Ni-W-P 合金工艺得到的镀层, W 与 P 的质量分数分别为 3.93% 和 7.31%, 镀态时硬度为 865 HV, 经 400 °C, 1 h 热处理后的硬度为 1566 HV。这是因为高硬度钨元素的引入使镀层在镀态时硬度就已经较高, 经热处理后, 镀层中除了会析出新相 Ni₃P 外, 还会析出 W 与 C、O 形成的新相 W₂CO (图 1 和 2), 这些硬质强化相的析出对镀层硬度的提高贡献很大。

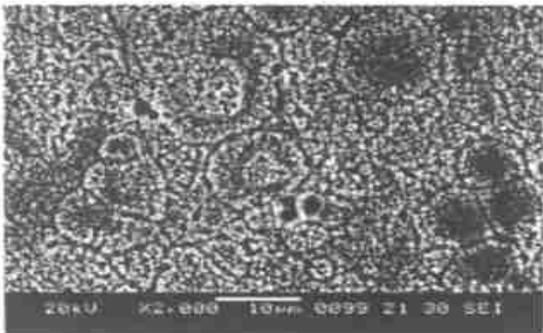


图 1 400 °C, 1 h 热处理的化学镀 Ni-W-P 形貌

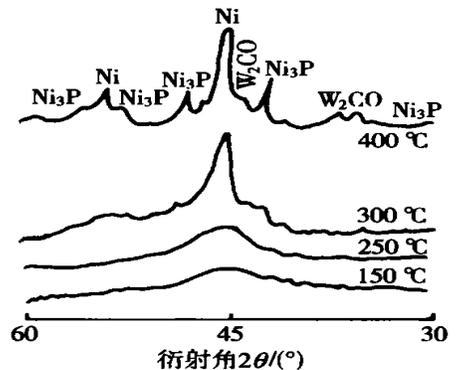


图 2 化学镀 Ni-W-P 合金的 X-ray 衍射

3.2 镀层的耐磨性

磨损试验应用合金铸铁(一种活塞环材料)环形试样,在Am sler 磨损试验机上进行,用镀层损失质量衡量材料的耐磨性。磨损试验方案及结果见表7。可以看出,无论是镀态,还是热处理后,化学镀Ni-W-P合金的耐磨性均比化学镀Ni-P合金的好,这说明金属W的引入,使镀层的耐磨性确实有较大提高;另外,当2个经400℃,1h处理的Ni-W-P试样相对磨时,磨损量最小。因此,可以在活塞组件上镀覆化学镀Ni-W-P合金镀层,以提高其耐磨损性能。

表7 磨损试验方案及结果

试验号	试验方案		试样损失质量/mg	
	上试样	下试样	上试样	下试样
1	镀态Ni-W-P	镀态Ni-P	103	228
2	400℃,1h处理的Ni-W-P	400℃,1h处理的Ni-P	3	6
3	400℃,1h处理的Ni-W-P	400℃,1h处理的Ni-W-P	2	2

4 结 论

1) 均匀设计试验、试验数据的数学回归及优化方法应用于化学镀工艺是可行的。得出了一种稳定(镀液稳定性6min以上)、快速(镀速大于 $17\mu\text{m}\cdot\text{h}^{-1}$)、低温(70℃)、实用的化学镀Ni-W-P合金新工艺。

2) 化学镀Ni-W-P合金镀层光亮、致密、无小坑,并具有高硬度(镀态硬度865HV,400℃,1h热处理后硬度为1566HV)和良好的耐磨损性能,显著优于化学镀Ni-P合金工艺镀层。这种化学镀Ni-W-P合金工艺,在工业领域将具有广泛的应用前景。

参 考 文 献

- 1 白拴堂 化学镀镍合金在电子工业中的应用 电镀与环保,1999,19(5):7~9
- 2 阎 洪 现代化学镀镍和复合镀新技术 北京:国防工业出版社,1999,71~77
- 3 方开泰 均匀设计与均匀设计表 北京:科学出版社,1994 13~18,47~49,155
- 4 周纪芑 实用回归分析方法 上海:上海科学技术出版社,1990 77~85