

## 刷镀镍-磷镀层的生长模型研究

罗建东<sup>1</sup>, 曾德长<sup>1</sup>, 张弢<sup>2</sup>

(1. 华南理工大学机械与汽车工程学院, 广东 广州 510640;

2. 怀集登云汽车配件股份有限公司, 广东 怀集 526400)

**[摘要]** 以目前应用最广泛的刷镀镀层之一——镍-磷镀层为对象, 利用自制多功能刷镀电源、原子力显微镜等设备, 测得了刷镀时间与刷镀电流之间的关系, 通过数据处理求得了二者之间的函数关系, 在此基础上进一步求得了电流密度(刷镀电流/刷镀面积)与刷镀时间之间的函数关系; 利用原子力显微镜测得镀层界面处、接近界面处和远离界面处的镀层颗粒形貌, 结合刷镀电流密度与刷镀时间之间的关系, 建立了刷镀镀层生长的模型。模型具有重要的指导意义: 根据所建立的模型可以控制镀层颗粒的大小, 改善镀层质量, 为实际生产提供参考和指导。

**[关键词]** 刷镀; 镍-磷镀层; 生长机理; 镀层模型

**[中图分类号]** TQ153.2

**[文献标识码]** A

**[文章编号]** 1001-3660(2009)06-0006-03

### Growth Model of Ni-P Layer by Brush Plating

LUO Jian-dong<sup>1</sup>, ZENG De-chang<sup>1</sup>, ZHANG Tao<sup>2</sup>

(1. School of Mechanical and Automotive Engineering, South China University of Technology, Guangzhou 510640, China; 2. Huaiji Auto-Accessories MFG Co., Ltd, Huaiji 526400, China)

**[Abstract]** The most widely used Ni-P coating by brush plating was researched. In the experiment, a self-made multi-purpose brush power, atomic force microscope (AFM) and other equipment were used, the correlation of plating time and plating current was measured, and the function was also obtained. According to the function, the correlation of current density that plating current divide by plating area and plating time was obtained. The particle morphologies in coating interface, close to the interface and away from the interface were measured by the AFM. Combined with the relationship between plating current density and plating time, the mechanism of coating growth model was established. The model is significance to control the coating structure. The purpose of the paper is providing reference for production application by the model to control plating layer quality.

**[Key words]** Brush plating; Ni-P coating; Growth Mechanism; Coating model

## 0 引言

电刷镀是一种无镀槽的电镀, 它应用非常灵活, 可以方便地获得多种镀层<sup>[1]</sup>; 同时, 电刷镀又是一种高电流密度下的电镀, 所得镀层的性能与低电流密度下的电镀镀层有着明显的不同<sup>[2-3]</sup>, 主要体现是, 同样成分的刷镀镀层, 其硬度和结合力一般不如电镀镀层。镀层的性能由结构决定, 研究刷镀镀层的生长模型, 以便采取合适的措施控制镀层的结构, 具有重要的理论意义和实际意义。镍-磷刷镀液镀速很快, 刷镀效率高, 其镀层可以通过热处理发生相变<sup>[4-6]</sup>来提高硬度, 是目前应用最广泛的刷镀镀层之一, 因此, 以镍-磷镀层为对象, 研究其镀层生长的模型有着重要的实际意义。目前, 国内外对电刷镀的研究主要集中在刷镀液配方的研制, 重点是如何改善镀层的某些性能及

如何提高镀速, 如添加耐磨颗粒提高镀层的耐磨性能, 添加促进剂提高镀速等。本文主要研究镀层的生长, 建立了镀层生长模型, 明确了如何根据镀层生长模型控制镀层颗粒大小, 改善镀层质量; 尤其是刷镀起始阶段, 镀层是一种平行于界面的粗大“树枝状”镀层, 如果不加以控制, 会直接影响整个镀层与基体的结合力。镀层与基体的结合力是刷镀层性能的一个关键指标, 有些镀层尽管本身很耐磨, 但由于镀层容易脱落, 并不具有实用性。本文提出的控制镀层颗粒大小、改善镀层质量的方法可以为生产实际提供重要的参考和指导。

## 1 实验方法

刷镀工艺为: 电净-活化-电刷镀。电净、活化的溶液配方和操作规范参见文献[7]。刷镀液成分为: 320g/L NiSO<sub>4</sub>·6H<sub>2</sub>O (99.5%), 10.4g/L NaH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>·H<sub>2</sub>O (99.5%), 12.1g/L EDTA-2Na (99.5%), 38.5g/L C<sub>6</sub>H<sub>8</sub>O<sub>7</sub>·H<sub>2</sub>O (99%), 74.2mL/L C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>O<sub>3</sub> (88%), 6g/L NiCl<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O (99%), 35mL/L CH<sub>3</sub>COOH (98%), 5g/L NH<sub>4</sub>HF (99.5%)<sup>[8]</sup>。用 NH<sub>3</sub>·H<sub>2</sub>O 调至 pH = 4.5。电源为

**[收稿日期]** 2009-06-25

**[基金项目]** 广东省产学研项目(2007B090200027)

**[作者简介]** 罗建东(1967-), 男, 湖南湘乡人, 讲师, 博士后, 主要从事材料表面处理技术的研究。

直流正接,电压 12V。

试样规格为 100mm ×50mm ×10mm,材料为 Q235。

刷镀电源为自制,电极正反向可调,电压 0~30V 可调,电流和时间可数字显示。刷镀头的移动速度 6m/min,刷镀头上刷镀面的尺寸为 70mm ×30mm。

试件微观形貌用原子力显微镜进行观察。原子力显微镜型号为 CSM4000,分辨率 0.1nm,由本原纳米仪器制造公司生产。

## 2 实验结果及分析

### 2.1 施镀时电流随时间的变化

刷镀 3min 的电流与时间关系见表 1。

表 1 电流与时间的关系

Table 1 Relationship between current and time

刷镀次数	电流 /A							
	1s	3s	6s	12s	30s	60s	120s	180s
第 1 次	61.3	59.5	57.0	55.3	54.0	53.5	53.0	53.1
第 2 次	62.1	60.3	57.2	55.8	54.2	53.0	53.2	52.8
第 3 次	61.5	58.9	57.4	55.0	53.8	53.2	52.7	52.7
第 4 次	60.8	60.1	58.1	55.3	54.2	53.3	53.0	53.1

通过处理表 1 中的数据可求得电流  $\hat{i}$  (估计值,数理统计概念,下述如  $\hat{p}$  等亦表示估计值) 与时间  $t$  的回归方程为:

$$\hat{i} = 54.2e^{0.1464/t} \quad (1)$$

根据式 (1), 可以作出电流与时间的关系曲线, 见图 1。

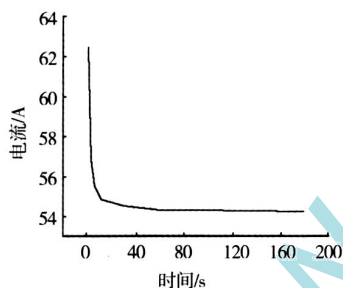


图 1 电流与时间的关系

Fig 1 Relationship between current and time

从图 1 中可以看出,起始时施镀电流大,然后逐步下降到一个稳定值,这一稳定值基本不随时间再发生变化。其可能的原因是:刚开始时,镀层是在金属基体上开始沉积的,基体的成分与镀层的成分完全不同,由于刷镀时,刷镀头(阳极)与被镀金属(阴极)之间的距离极短,金属基体的电阻较小,开始施镀时接近于短路,因此,电流非常大;随着施镀的进行,金属基体逐步被镀层覆盖,而镍磷镀层是一种合金镀层,其导电性能比纯金属的基体要差,使得阳极与阴极之间的电阻增大,电流下降;当金属基体完全被镀层覆盖后,继续施镀时是在镀层上沉积镀层,它们之间的成分一致,在其它工艺参数不变时,阴极与阳极之间的电阻趋于不变,从而电流基本不变。刷镀电流随时间呈倒指数关系变化,说明镀层的生长并不是一个平稳的过程,具体的生长可以通过镀层的微观形貌来分析。

### 2.2 刷镀层微观形貌与镀层生长机理分析

图 2 为采用原子力显微镜 (AFM) 观察所得的镀层截面形

貌,从图 2a 可以看出,镀层具有“颗粒状”结构,镀层与基体界面处的“颗粒”最大,远离界面,“颗粒”逐步变小。这与施镀电流的变化是相对应的,起始时施镀电流较大,沉积速度较快,“颗粒”较粗大,施镀一段时间后,施镀电流变小且趋于稳定值,“颗粒”随电流的变小而变小。

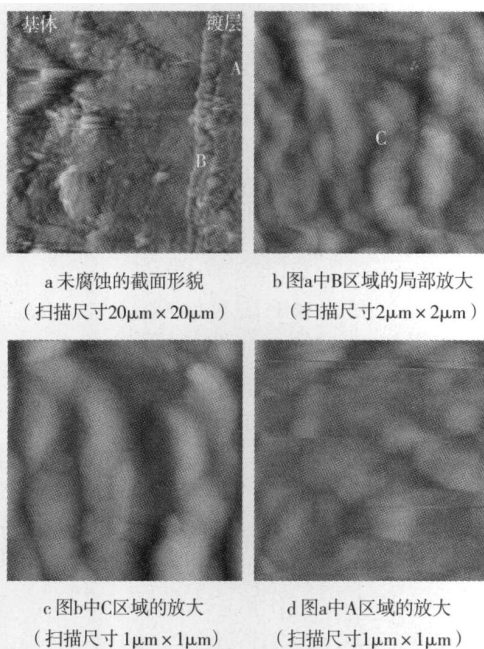


图 2 镀层截面形貌 AFM 图

Fig 2 Morphology of plating section by AFM

从图 2b—d 可以看出,靠近界面的“颗粒”的形状与远离界面的“颗粒”具有明显的不同:靠近界面的“颗粒”有一定的方向性,呈“树枝状”,镀层的生长以平行于界面方向优先于垂直于界面的方向,这就说明起始时,镀层是以平行于界面的方向呈“树枝状”优先生长的。随着施镀的进行,“颗粒”逐步变小(图 2d),同时从图 2d 中可以看出,“颗粒”生长的方向发生了变化,垂直于界面的方向要略优于平行于界面的方向。因此可以合理地推断:在金属基体电沉积的开始阶段,电沉积层有按基体原晶格生长并维持原有取向的趋势,基体对沉积层有定向的影响<sup>[9]</sup>,但这种影响只会延伸到一定程度,然后沉积层会转为无定向的小一些的“颗粒”,这时镀层的生长就完全摆脱了基体的影响,进入了稳定施镀的阶段。

根据上述镀层生长分析,可建立镀层生长的模型,见图 3。

### 2.3 刷镀层生长模型的指导意义

因为在电刷镀中,电刷镀头与镀件相接触部分的表面尺寸是一定的,因此,式 (1) 中电流与时间的关系  $\hat{i} = 54.2e^{0.1464/t}$  可以转化为电流密度与时间的关系。本实验中所用的刷镀头上刷镀面的表面尺寸为 0.7dm × 0.3dm,即刷镀头与镀件相接触部分的表面积为  $S = 0.21\text{dm}^2$ 。因为刷镀时,刷镀头与镀件是近距离接触,那么获得镀层的工件的瞬间表面积就近似于刷镀头与镀件相接触的那一部分的表面积,即  $0.21\text{dm}^2$ ;又电镀时的电流效率一般为 0.5<sup>[10]</sup>,假设电刷镀时的刷镀效率与电镀效率相同,即  $\eta = 0.5$ ,那么可求得刷镀时的阴极电流密度:

$$\hat{p} = \frac{\hat{i}}{S} = 0.5 \times \frac{54.2}{0.21} e^{0.1464/t} = 129e^{0.1464/t} \quad (2)$$

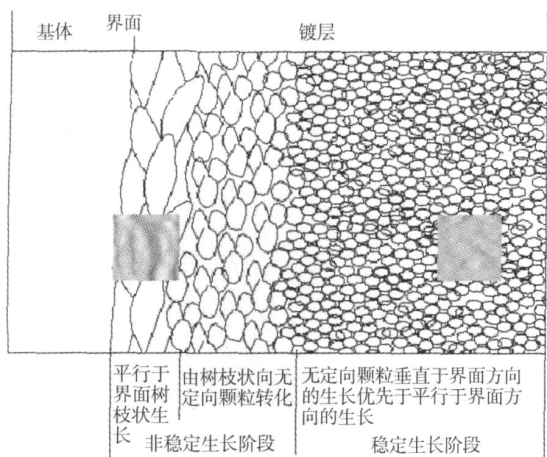


图 3 刷镀镀层的生长模型

Fig 3 Plating growth model of brush plating

由式 (2) 对应的电流密度与时间关系可求得稳定施镀时的电流密度值  $i_{稳}^0 = 129A/dm^2$ , 它对应的时间是  $t_{稳}^0$ 。实际施镀时间不可能达到  $t_{稳}^0$ , 可以以稳定阶段的电流密度值为基准, 认为施镀过程中, 当实际电流密度与电流密度稳定值的误差小于 5% 时, 电流密度即达到稳定, 于是可求得电流密度稳定时的估计值  $i_{稳}^t$  为:

$$\frac{i_{稳}^t - i_{稳}^0}{i_{稳}^0} = 5\% \quad (3)$$

即有:  $i_{稳}^t = 1.05 i_{稳}^0 = 1.05 \times 129A/dm^2 = 135.5A/dm^2$

将  $i_{稳}^t = 135.5A/dm^2$  代入式 (2) 可求得达到稳定施镀时的时间  $t_{稳}^t = 2.98s$

设施镀过程中, 当实际电流密度与电流密度稳定值的误差大于 30% 时视为施镀处于完全非稳定阶段, 则当实际电流密度与电流密度稳定值的误差介于 30% ~ 5% 时, 施镀就处于从非稳定阶段向稳定阶段转化的阶段, 也即过渡阶段。于是可求得电流密度在过渡点处的估计值  $i_{过}^t$  为:

$$\frac{i_{过}^t - i_{稳}^0}{i_{稳}^0} = 30\% \quad (4)$$

即有:  $i_{过}^t = 1.3 i_{稳}^0 = 1.3 \times 129A/dm^2 = 167.7A/dm^2$ , 将  $i_{过}^t = 167.7A/dm^2$  代入式 (2) 可求得达到过渡阶段的时间  $t_{过}^t = 0.56s$

于是对应的镀层生长模型为: 平行于界面镀层呈“树枝状”生长的时间是  $0 \sim 0.56s$ , 此阶段电流密度的变化是  $0 \sim 167.7A/dm^2$ ; 镀层由“树枝状”生长向无定向“颗粒”转化的时间是  $0.56s \sim 2.98s$ , 电流密度的变化是  $167.7A/dm^2 \sim 135.5A/dm^2$ 。前  $2.98s$  以内都是镀层非稳定生长阶段,  $2.98s$  以后, 镀层进入稳定生长阶段。

这样可以将电刷镀镀层的生长模型变换一下, 得出时间、阴极电流密度与镀层结构的对应关系模型, 如图 4。

按照图 4, 镀层“颗粒”的大小与电流密度及施镀时间是密切相关的, 通过改变阴极电流密度, 可以改变镀层的微观结构。作为有实际应用价值的镀层, 希望其“颗粒”越小越好。因为粗大的“颗粒”使得镀层不仅脆性大, 与基体材料的结合力差; 而且硬度低, 耐磨性也差, 尤其是粗大的“树枝状”镀层更不是我们所希望的, 应尽可能地避免或减少它的形成。按照图 4, 要得

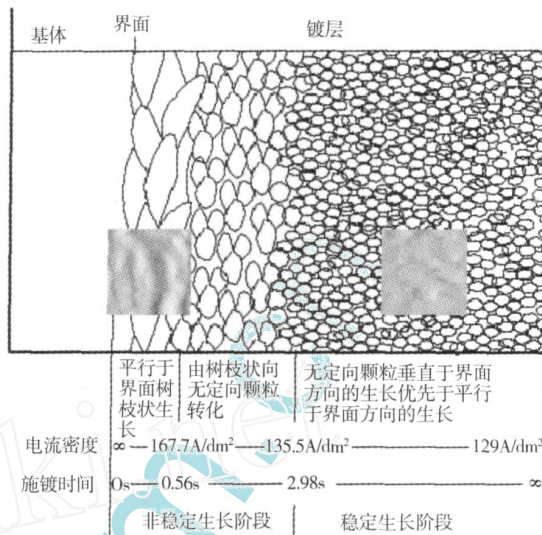


图 4 体现时间、电流密度与镀层结构对应关系的生长模型

Fig 4 Plating growth model presenting the corresponding relation of time, current density and plating structure

到较细的“颗粒”必须在较低的电流密度下进行施镀, 如在  $135A/dm^2$  以下进行。降低电流密度可以通过降低刷镀时的电压来实现。因为在刷镀头及刷镀液等参数不变的情况下, 刷镀时的电阻不会有太大的变化, 电压与刷镀电流之间如果不是严格的线性关系, 也是正相关的。因此, 降低刷镀电压可以降低刷镀电流, 从而降低其阴极电流密度。

然而, 在整个施镀过程中, 通过降低刷镀电压来降低其电流密度的做法并不可取。因为刷镀是局部施镀, 它是通过局部逐渐向整体扩展的, 如果采用低的电流密度, 那么镀层的沉积速度也会低, 刷镀效率就会降低。

要解决刷镀效率与镀层质量的矛盾, 从图 4 中看, 必须重点改善镀层前 2 个阶段 (即镀层“呈树枝状生长”和“从树枝状向无定向颗粒转化”阶段) 的镀层质量。其有效的方法就是降低这 2 个阶段的刷镀电压, 通过降低刷镀电压来降低阴极电流密度, 从而改变“颗粒”的大小。且根据图 4 可知, 镀层生长的前 2 个阶段所需的时间并不长, 大致在  $3s$  以内。为兼顾电刷镀的效率, 可以采用阶梯电压法: 如前  $3s$  采用低的刷镀电压,  $3s$  以后回到正常电压 (如  $12V$ ), 这样就可以在基本不降低刷镀效率的情况下改善镀层质量。

### 3 结论

刷镀镍 磷镀液时, 刷镀时间与刷镀电流 (电流密度) 呈倒指数关系。起始施镀时, 由于基体对沉积镀层有定向的影响, 镀层是以平行于基体界面的方向呈“树枝状”优先生长的; 但基体对沉积层的影响只会延伸到一定程度, 随着施镀的进行, 沉积“颗粒”的生长方向会发生变化, 垂直于界面的方向要略优于平行于界面的方向; 之后, 沉积层会转为无定向的小一些的“颗粒”, 这时镀层的生长就完全摆脱了基体的影响, 进入了稳定施镀的阶段。

根据镀层生长建立起来的模型具有重要的指导意义:

(下转第 75 页)

## 2.4 镀层的微结构

图 5 为施镀 45min 所得镀层的 XRD 衍射图谱, 图上没有明显的衍射峰出现, 仅在 40°~50° 出现了漫散射的宽化峰, 晶化特征不明显, 表明 AZ31 镁合金表面的化学镀镍磷合金镀层的微结构与钢铁基体表面的化学镀镍磷合金镀层类似, 由非晶态及部分微晶态的镍磷合金组成。

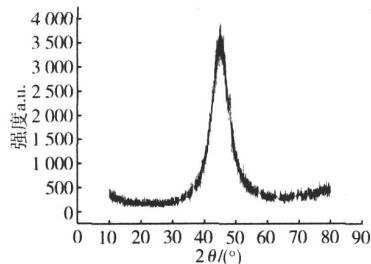


图 5 施镀 45min 试样的 XRD 谱  
Fig 5 XRD spectrum of the sample

## 2.5 镀层的耐蚀性

图 6 为 AZ31 镁合金化学镀前与施镀 45min 后的极化曲线, 可见化学镀镍磷合金镀层后, AZ31 镁合金的腐蚀电位大幅正移, 耐腐蚀性能得到了明显的提高。

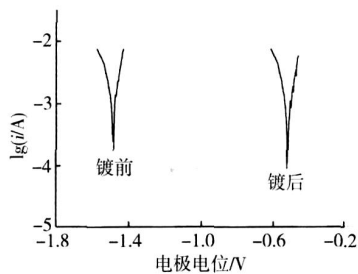


图 6 AZ31 镁合金化学镀镍磷合金前后的极化曲线

Fig 6 Anodic polarization curves of the plated layer before and after deposited

## 3 结论

### 1) AZ31 镁合金表面化学镀镍磷合金施镀时间对沉积速率

(上接第 8 页)

1) 根据刷镀镀层的生长模型可知, 镀层结构及“颗粒”的大小与电流密度是密切相关的, 通过控制阴极电流密度, 可以获得所需要的镀层。

2) 根据刷镀镀层生长模型, 起始施镀时, 电流密度特别高, 镀层“颗粒”特别粗大, 要改善这部分镀层的质量, 有效的方法是采用阶梯电压, 如刷镀的前 3s 采用低的电压进行施镀, 3s 以后回到正常电压施镀。

### [ 参 考 文 献 ]

[1] 罗建东, 阮锋. 一种较为经济的快速电刷镀工艺 [J]. 腐蚀与防护, 2007, 5 (5): 266-268.  
[2] 罗建东. 大型成形模具电刷镀强化方法及其机理研究 [D]. 广州: 华南理工大学, 2007. 62-63.  
[3] 张允诚, 胡如南. 电镀手册 [M]. 北京: 国防工业出版社, 2004. 576-

和镀层质量的影响显著, 沉积速率与施镀时间成反比, 镀层硬度随施镀时间延长呈现先增后降的趋势。

2) 在化学镀温度与镀液 pH 值等工艺参数均保持相同的条件下, 化学镀沉积时间为 45min 时, 沉积时间足够长, 镀速合适, 且不至于使镀液成分变化而影响到镀层质量。该条件下所得镀层光亮, 胞状组织均匀细密, 由非晶态及部分微晶态的镍磷合金组成, 具有较高的硬度, 耐腐蚀性比基体明显有所提高。因此, 45min 为最佳施镀时间。

3) 镀层硬度与镀层形貌的关系非常密切, 镀层胞状组织颗粒尺寸越细小, 分布越均匀, 排列越紧密, 硬度也就越高。

### [ 参 考 文 献 ]

[1] Shama A K, Rani R U, Giri K. Magnesium alloys surface treatment [J]. Metal Finish, 1997, 93 (3): 43-48.  
[2] 刘汝涛, 高灿柱, 杨景和, 等. 影响化学镀镍稳定性因素的研究 [J]. 表面技术, 2001, 30 (1): 10-12.  
[3] Gray J E, Luan B. Applied surface science of Mg alloys [J]. J Alloys Compd, 2002, 336 (8): 88-92.  
[4] Singh Raman R K, Birbilis N, Efthimiadi J S, et al. Take advantage of electroless coating [J]. Sci Tech, 2004, 39 (4): 346-349.  
[5] 毕虎才, 卫英慧, 侯利锋, 等. 压铸镁合金化学镀 Ni-P 的沉积过程 [J]. 稀有金属材料与工程, 2006, 35 (10): 1 661-1 664.  
[6] 郑臻, 余新泉, 孙扬善, 等. 前处理对镁合金化学镀镍结合力的影响 [J]. 中国腐蚀与防护学报, 2006, 26 (4): 221-226.  
[7] 牛丽媛, 李光玉, 江中浩, 等. 镁合金镀镍磷合金及无铬前处理工艺 [J]. 吉林大学学报 (工学版), 2006, 36 (2): 148-152.  
[8] 陈志勇, 刘沙沙, 李忠厚. 镁合金在中性镀液中化学镀 Ni-P 合金研究 [J]. 材料与表面处理技术, 2007, (9): 72-74.  
[9] 贺海丽, 郑兴周, 王桂香, 等. 镁合金化学镀镍工艺研究进展 [J]. 电镀与环保, 2007, 27 (3): 1-3.  
[10] 张道军, 邵红红, 蒋小燕. AM50 镁合金化学镀工艺研究 [J]. 热加工工艺, 2007, 36 (18): 64-66.  
[11] 王晓民, 辛士刚, 王莹, 等. 镁合金硫酸镍体系化学镀镍工艺及镀层性能研究 [J]. 材料保护, 2007, 40 (2): 4-6.

577.

[4] 傅建, 储凯, 李东. 塑料成型模具 Ni-P 合金化学镀表面强化 [J]. 机械工程材料, 2002, 26 (9): 17-19.  
[5] Ratzker. Electro-deposition and corrosion performance of nickel-phosphorous amorphous alloys [J]. Plating and Surface Finishing, 1986, 26 (9): 74-75.  
[6] Parker L. Electroless nickel: state of the art [J]. Plating and Surface Finishing, 1992, (3): 29-31.  
[7] 罗建东, 阮锋, 闫军威. 电源波形对电刷镀的影响 [J]. 电镀与环保, 2006, 26 (1): 28-30.  
[8] 罗建东, 阮锋. Ni-P 电刷镀在拉深不锈钢模具上的应用 [J]. 华南理工大学学报, 2007, 12 (12): 17-22.  
[9] 黄子勋, 吴纯素. 电镀理论 [M]. 北京: 中国农业机械出版社, 1981. 14-31.  
[10] 王鸿建. 电镀工艺学 [M]. 哈尔滨: 哈尔滨工业大学出版社, 1995. 9-10.