

Ni - P - 纳米 TiO₂ 化学复合镀液稳定性研究

赵芳霞,张振忠,刘 明

(南京工业大学 材料科学与工程学院,江苏 南京 210009)

摘 要: 在确定纳米 TiO₂ 超声分散工艺的基础上,采用正交试验和单因素比较法,系统研究了镀液配比、pH 值、温度、PbCl₂ 和纳米 TiO₂ 加入量对 Ni - P - 纳米 TiO₂ 化学复合镀液稳定性的影响。研究表明:镀液的配比、pH 值、温度对镀液稳定性均有影响,其影响的显著性顺序是:pH 值小于乳酸浓度小于温度小于镍磷比小于乙酸钠浓度的影响;PbCl₂ 的加入可使镀液的稳定性明显提高,而纳米 TiO₂ 的加入对镀液的稳定性几乎没有影响;推荐 Ni - P - 纳米 TiO₂ 化学复合镀采用的镀液为: $x(\text{Ni}^{2+}/\text{H}_2\text{PO}_2^-) = 0.4$, (乳酸) = 34 g/L、(乙酸钠) = 4 g/L、(PbCl₂) = 0.001 0 g/L、(TiO₂) = 4 g/L。

关键词: 化学复合镀;Ni - P - 纳米 TiO₂ 复合镀层;镀液稳定性*

中图分类号: TQ153 **文献标识码:** A **文章编号:** 1671 - 7643(2004)04 - 0018 - 05

化学复合镀是在化学镀槽液中添加不溶性的固体微粒形成共沉积的表面处理工艺。将不溶性固体微粒复合到化学镀层中形成表面复合材料,使镀层的耐磨、耐蚀等性能得以显著改善^[1]。早期的复合镀主要加入一些微米级的金刚石、MoS₂^[2]、SiC^[3]、Al₂O₃^[4]、石墨等微粒,其主要目的是在保证原有单一化学镀层高耐腐蚀性的基础上,进一步提高材料表面的耐摩擦磨损性能。近年来,复合镀的应用有所拓宽,逐渐向功能应用方向发展。纳米材料科学的发展,给表面复合镀层技术带来了新的契机。将纳米级的不溶微粒与普通化学镀结合形成纳米复合镀层,不仅有望提高镀层的耐蚀、耐磨性能,还有可能使镀层复合入纳米材料的特异功能,如 Ni - P - 纳米 TiO₂ 复合镀,就有可能在镀层中复合入纳米 TiO₂ 的光催化、自降解功能,从而大大拓宽化学复合镀的应用领域。在 Ni - P - 纳米 TiO₂ 复合镀中,纳米 TiO₂ 的分散和镀液稳定性是获得良好复合镀层的关键,在此方面国内外迄今还鲜有文献报导。作者在系统研究纳米 TiO₂ 超声分散工艺和复合镀液稳定性的基础上,成功地在钢和铝基体上制备出了性能优异的 Ni - P - 纳米 TiO₂ 复合镀层,为纳米复合镀的研究与应用奠定了实验基础。

1 实验方法

1.1 实验材料与镀液组成

选用杭州大洋纳米材料有限公司生产的平均粒径为 30 nm 的锐钛矿纳米 TiO₂ 作为复合镀粒子。镀液主要由硫酸镍、次亚磷酸钠、乳酸、乙酸钠等组成。

1.2 实验方案确定

1.2.1 纳米 TiO₂ 的分散

纳米复合镀中纳米粒子的分散至关重要。为保证纳米粒子的充分分散,本文首先系统研究了纳米 TiO₂ 分散工艺。分散方法选用超声分散和超声分散加 0.5% 十二烷基苯磺酸钠表面活性剂的复合分散 2 种。超声分散时间均设定为 5 min、15 min、30 min、60 min、120 min、240 min、360 min。所采用的超声波处理器功率为 20 W,频率为 20 kHz。通过测定粒子的粒度分布和纳米 TiO₂ 悬浮液经长时间静置后的悬浮性能比较分散效果。粒度分布采用光电粒度分析仪测定。

1.2.2 镀液稳定性研究方案

选取正交设计方法进行镀液稳定性的实验。通过参考文献[5~7],固定硫酸镍的浓度为 25 g/L,以 Ni²⁺ 与 H₂PO₂⁻ 摩尔比(简称为镍磷比)、乳酸质量浓

* 收稿日期:2003 - 11 - 21

基金项目:江苏省高校自然科学基金计划基金(03KJB430045);南京工业大学引进人才科研启动基金(51303021)

作者简介:赵芳霞(1967 -),女,陕西西安人,讲师,硕士,主要研究方向为金属材料加工工程及材料表面工程。

度、乙酸钠质量浓度、温度、pH 值作为镀液稳定性实验的 5 个主要因素,选取 L₁₆(5⁴) 正交表安排实验,其因素和水平设计见表 1。根据该实验确定无纳米 TiO₂ 加入条件下较优的镀液组成。

表 1 镀液稳定性正交实验因素水平表

Table 1 Orthogonal experiments design for the solution stability

因素	x(Ni ²⁺ / H ₂ PO ₂ ⁻)	(乳酸) / (g/L)	(乙酸钠) / (g/L)	pH 值	温度 t/
水平 1	0.3	25	0	3	75
水平 2	0.4	28	2	4	80
水平 3	0.5	31	4	5	85
水平 4	0.6	34	6	6	90

考虑到 Pb²⁺ 和纳米 TiO₂ 的加入均有可能对镀液稳定性造成较大影响,本文拟在通过正交实验确定出的较优的镀液配比及工艺参数的基础上,进一步通过单因素比较实验,确定最佳 Pb²⁺ 和纳米 TiO₂ 加入量。镀液稳定性实验采用 PdCl₃ 加速分解法^[8],镀液稳定性衡量指标为出现大量沉淀的时间长短,时间越长则镀液越稳定。

表 2 超声处理时间对纳米 TiO₂ 悬浮性能的影响

Table 2 Effect of the supersonic treatment time on the suspension of nano - TiO₂ particles

超声处理时间 / min	0	5	15	30	60	120	240	360
沉淀 30 h	沉淀 1/2	沉淀 1/3 ~ 1/2	沉淀小于 1/3	少量沉淀	微量沉淀	微量沉淀	微量沉淀	几乎无沉淀
沉淀 60 h	完全沉淀	少量未沉淀	沉淀 1/2	沉淀略小于 1/2	1/4 ~ 1/5 沉淀	微量沉淀	微量沉淀	几乎无沉淀

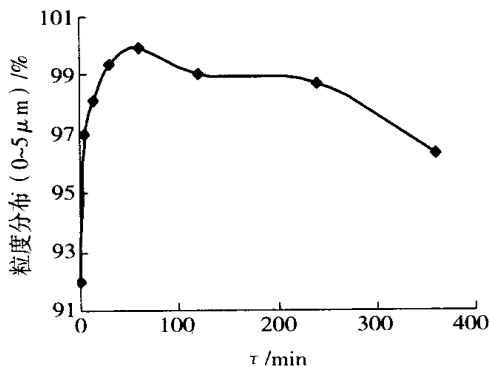


图 1 超声处理时间对纳米 TiO₂ 粒度分布的影响

Fig. 1 Effect of the supersonic treatment time on the dispersion of nano-TiO₂ particles

表 3 为在纳米 TiO₂ 悬浮液体中加入 0.5% 十二烷基苯磺酸钠表面活性剂后,对其进行超声分散处理后,纳米 TiO₂ 的粒度分布实验结果。可见,表面

2 实验结果及分析

2.1 超声处理对纳米 TiO₂ 分散效果的影响

表 2 和图 1 分别表示了超声处理时间对纳米 TiO₂ 悬浮性能及其粒度分布影响的实验结果。由表 2 和图 1 可见:纳米 TiO₂ 悬浮液的悬浮性能随超声处理时间的增加而增加,而纳米 TiO₂ 的粒度分布则随超声处理时间增加,呈先增后减的变化趋势,并且当超声处理时间大于 120 min 后,悬浮性能的增加变缓。原因在于,一方面由于超声波振荡破坏了团聚体中小微粒之间的库仑力或范德瓦耳斯力,从而使小颗粒均匀分散^[9],另一方面超声波也可以通过非线性振动的 Bernoulli 力使单个纳米 TiO₂ 颗粒相互靠近而产生凝聚,从而提高相互碰撞、凝聚的机会,使得已分开的单个纳米 TiO₂ 颗粒又重新结合起来,所以过长的超声处理时间会使分散效果下降^[10]。综合以上两方面的原因,确定其最佳处理时间为 60 min 左右。

活性剂的加入可大幅度缩短超声处理时间,但对纳米 TiO₂ 的最佳分散效果影响不大。这是由于加入的表面活性剂会在纳米 TiO₂ 颗粒的表面形成一层表面活性剂层产生“空间位阻”效应,破坏颗粒间的集合,隔开颗粒^[11],促进了纳米颗粒的分散,但它对纳米颗粒的分散作用弱于超声波处理。

表 3 超声处理时间对加 0.5% 十二烷基苯磺酸钠表面活性剂的纳米 TiO₂ 粒度分布影响

Table 3 Effect of the supersonic treatment time on the dispersion of nano - TiO₂ particles with surfactant

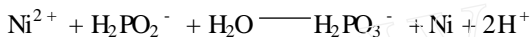
处理时间 / min	0	5	15	30	60
粒度分布 (0 ~ 0.5 μm) / %	91.78	99.86	98.76	95.97	95.03

考虑到十二烷基苯磺酸钠的加入对镀液 pH 值的稳定不利,综合以上实验结果,本文选取纳米 TiO₂ 的最佳分散工艺为:不加表面活性剂、超声处理 60 min。

2.2 镀液稳定性的研究结果及分析

2.2.1 镀液稳定性正交实验研究结果及分析

图2~6分别表示了无纳米TiO₂加入时各因素对镀液稳定性影响的正交实验结果。对该实验结果进行极差分析后可得出各因素对镀液稳定性影响的显著性顺序为:pH值小于乳酸浓度小于温度小于镍磷比小于乙酸钠浓度的影响。由图2~6可见:(1)在镍磷比、温度、乳酸浓度、乙酸钠浓度等条件一定的情况下,随pH值增加镀液稳定性变差。这主要是因为,pH值增加,反应式^[6]:



的反应向生成沉积物的方向进行,从而加速镀液的分解,使镀液的稳定性变差;(2)其它条件一定,镀液稳定性随乳酸浓度的增加而增加。这是由于乳酸在镀液中是络合剂,可以抑制亚磷酸镍沉淀的生成,从而有利于提高镀液稳定性;(3)其它条件一定,随着温度升高,镀液稳定性呈现出先变差后又缓慢变好的趋势。这是由于温度升高使离子的扩散增加、反应活性加强,从而使镀液稳定性变差^[12]。而在90℃时,镀液大量蒸发,此时镀液的配比发生变化,因而在实验中表现出镀液稳定性较好的现象;(4)与其它因素相比,镍磷比对镀液稳定性的影响规律性不强,在 $x(\text{Ni}^{2+}/\text{H}_2\text{PO}_2^-)$ 0.4、0.6时,镀液的稳定性较好。这是由于硫酸镍和次亚磷酸钠是加速反应中产生沉淀的主要来源,它们的浓度对镀液稳定性的影响是相互制约的关系,它们的比例有一个合理的范围^[6];(5)当乙酸钠加入量小于4g/L时,乙酸钠浓度对镀液稳定性基本无影响,但当其加入量超过4g/L时,镀液稳定性变差。这是由于乙酸钠是缓冲剂,能稳定镀液的pH值,但另一方面它能活化次亚磷酸根离子而又使

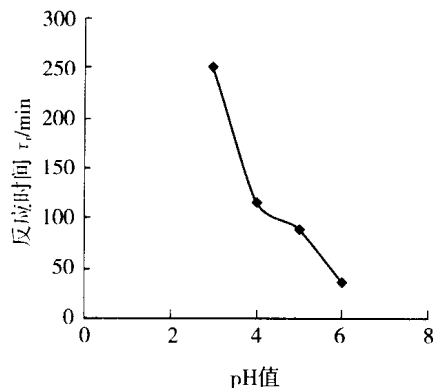


图2 pH值对镀液稳定性的影响

Fig.2 Effect of the pH on the solution stability

镀液稳定性下降^[6]。因而,乙酸钠加入量有一个合理的范围。综合以上分析,确定本实验条件下,较稳定的镀液为: $x(\text{Ni}^{2+}/\text{H}_2\text{PO}_2^-) = 0.4$ 、(乳酸) = 34 g/L、(乙酸钠) = 4 g/L。

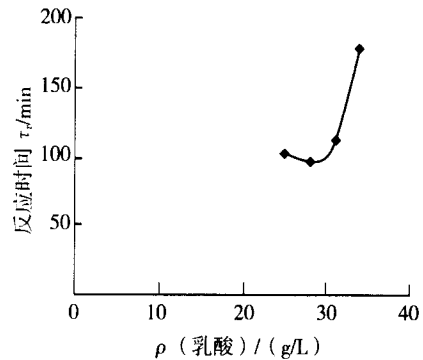


图3 乳酸对镀液稳定性的影响

Fig.3 Effect of the lactic acid on the solution stability

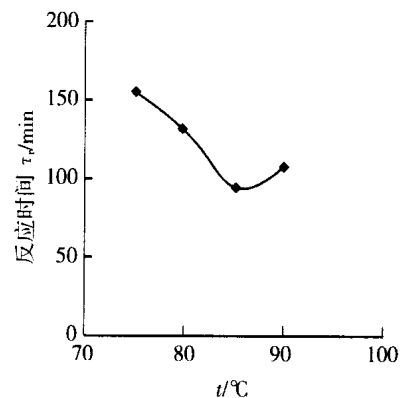


图4 温度对镀液稳定性的影响

Fig.4 Effect of the temperature on the solution stability

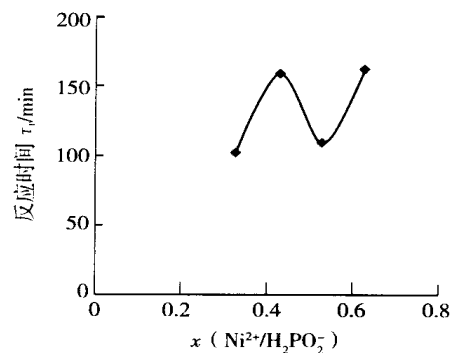


图5 镍磷比对镀液稳定性的影响

Fig.5 Effect of the $x(\text{Ni}^{2+}/\text{H}_2\text{PO}_2^-)$ on the solution stability

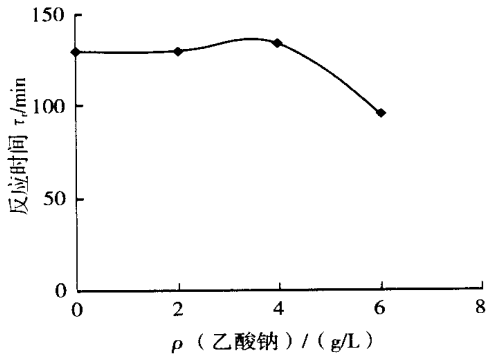


图 6 乙酸钠对镀液稳定性的影响

Fig. 6 Effect of the NaAc on the solution stability

2.2.2 Pb²⁺ 对镀液稳定性的影响

表 4 为不同的 PbCl₂ 加入量对镀液稳定性影响的实验结果。可见:即使加入 0.000 5 g/L 的 PbCl₂, 就可使镀液的稳定性明显提高,但随着 PbCl₂ 加入量的增加,镀液的稳定性变化不大。这是由于 Pb²⁺ 能在镀液水解时产生的氢氧化镍胶体粒子表面强烈吸附,使这些粒子带正电荷互相排斥,从而阻止微粒聚集,防止镀液的分解^[6]。

表 4 Pb²⁺ 对镀液稳定性的影响

Table 4 Effect of the Pb²⁺ on the solution stability

PbCl ₂ 加入量 / (g/L)	0	0.000 5	0.001 0	0.001 5
现象	300 min 开始有稍多沉淀产生	无 明显 沉淀产生	无 沉淀 产生	无 沉淀 产生

2.2.3 纳米 TiO₂ 对镀液稳定性的影响

表 5 为分别加入 0、2、4、6、8 g/L 经超声分散处理 60 min 的 TiO₂ 后镀液稳定性的实验结果。可见,纳米 TiO₂ 的加入几乎对镀液的稳定性没有影响,这为获得含有不同纳米 TiO₂ 粒子的镍磷复合镀层提供了保证。

表 5 不同加入量经超声分散处理 60 min 的 TiO₂ 对镀液稳定性影响

Table 5 Effect of the TiO₂ addition on the solution stability

TiO ₂ 加入量 / (g/L)	0	2	4	6	8
产生沉淀时间 / min	300	296	291	290	287

根据以上实验结果,从实验的可操作性等因素综合考虑,后续实验的镀液中 PbCl₂ 和纳米 TiO₂ 的

加入量分别选择 0.001 0 g/L 和 4 g/L。

3 结 论

(1) 超声波处理时间和表面活性剂对纳米 TiO₂ 的分散效果均有影响。本文推荐 Ni - P - 纳米 TiO₂ 化学复合镀中纳米 TiO₂ 的分散工艺为:不加表面活性剂、超声处理 60 min。

(2) 镀液的配比、pH 值、温度对镀液稳定性均有影响,其影响的显著性顺序是:pH 值小于乳酸浓度小于温度小于镍磷比小于乙酸钠浓度的影响。

(3) 本实验条件下,PbCl₂ 的加入可使镀液的稳定性明显提高,而纳米 TiO₂ 的加入对镀液的稳定性几乎没有影响。

(4) 本文推荐 Ni - P - 纳米 TiO₂ 化学复合镀的较稳定的镀液是: x (Ni²⁺ / H₂PO₂⁻) = 0.4, (乳酸) = 34 g/L、(乙酸钠) = 4 g/L、(PbCl₂) = 0.001 0 g/L、(TiO₂) = 4 g/L。

作者采用所推荐的镀液组成,在 pH 值为 4、温度为 85 的条件下,分别在 A3 钢和铝合金基体上进行施镀,获得了表面致密、均匀、硬度高,耐腐蚀性优于不锈钢的 Ni - P - 纳米 TiO₂ 复合镀层。

参考文献:

- [1] 相英伟,张晋远,金成海. 化学复合镀纳米金刚石粉的研究[J]. 材料工程,2000,(4): 22 - 25.
- [2] 于光. 化学镀(Ni-P)-MoS₂ 复合镀层的工艺及镀层性能[J]. 表面技术,1996,25(4): 12 - 14.
- [3] ZHU Qingshan, QIU Xueliang, MA Changwen. Oxidation resistant SiC coating for graphite materials[J]. Carbon,1999,37(9): 1475 - 1484.
- [4] 曾鹏. Ni - P - Al₂O₃ 双层化学复合镀的工艺性能[J]. 新技术新工艺,1998,(2): 34 - 35.
- [5] 陈亚,李士嘉,王春林,等. 现代实用电镀技术[M]. 北京:国防工业出版社,2003.
- [6] 蒋晓霞,沈伟. 化学镀理论与实践[M]. 北京:国防工业出版社,2000.
- [7] 闫洪. 现代化学镀镍和复合镀新技术[M]. 北京:国防工业出版社,1999.
- [8] 王树成. 镍磷化学镀液液的稳定性分析[J]. 表面技术,1991,20(5): 12 - 15.
- [9] 张立德,牟季美. 纳米材料和纳米结构[M]. 北京:科学出版社,2001.
- [10] 许育东,刘宁,李华,等. 纳米 TiN 粉分散工艺优化研究[J]. 硬质合金,2002,19(2): 78 - 82.
- [11] 许珂敬,许煜汾. 表面活性剂在制备纳米 ZnO₂ 粉体中的作用

[J]. 材料研究导报,1999,13(4):434-436.
[12] Martin Bayes, Robert Ellis, Russel House. Effect of both pH and op-

erating temperature on the composition of electroless nickel deposits
[J]. Met Fin, 1993, 91(2): 62-64.

Study of the solution stability of Ni-P-nano-TiO₂ electroless composite plating

ZHAO Fang-xia, ZHANG Zhen-zhong, LIU Ming

(College of Materials Science and Engineering, Nanjing University of Technology, Nanjing 210009, China)

Abstract: On the basis of nano-TiO₂ particles dispersion processing, the influence factors, such as composition of solution, pH, depositing temperature and concentration of Pd²⁺ and nano-TiO₂ particles, and the relationship of these factors to solution stability were systematically studied both with orthogonal and single factor experiment. The results showed that: The solution stability is influenced by the factors, such as $x(\text{Ni}^{2+}/\text{H}_2\text{PO}_2^-)$, pH and the depositing temperature, and the results indicated that the significance influencing the solution stability decreases according to the order: pH < lactic acid < depositing temperature < $x(\text{Ni}^{2+}/\text{H}_2\text{PO}_2^-)$ < NaAc. Minor PbCl₂ added in the solution can remarkably improve the solution stability, but nano-TiO₂ particles have hardly effect on it. The better composition of solution is proposed as follows: $x(\text{Ni}^{2+}/\text{H}_2\text{PO}_2^-)$ of 0.4, lactic acid of 34 g/L, NaAc of 4 g/L, PbCl₂ of 0.001 0 g/L, and nano-TiO₂ particles of 4 g/L.

Key words: electroless composite plating; Ni-P-nano-TiO₂ composite coating; solution stability