

Research on the Properties of the Ni-Mo Coating

Su-man Zhang¹, Xiao-jun Bai¹, Xiong-zhi Xiang¹, Song-feng Ma¹, Peng-xu Chen², Ying Yao²

1.College of Materials Science and engineering Shenzhen University Shenzhen China ;

2.GAT Zhongshan Guangdong China

Email:suman.0313@163.com

Abstract: The copper were plated in 40 °C, 0.4 A/dm² and 2min, by changing the content of the nickel sulfate in the bath. And then,determinating the coating composition and the parameter L, a ,b of the color. Analysing the wear resistance,corrosion resistance of the coating with the SEM. The result shows that the L is less than 40, which means that the coating is ukrainian black. With the content of the nickel sulfate increasing,the coating is blacker in trend, and also, the anti-tarnish resistance, wear resistance,corrosion resistance are improved.

Keywords: Ni-Mo coating; Color; anti-tarnish resistance; corrosion resistance

镍钼合金镀层性质研究

张苏嫚¹, 白晓军¹, 向雄志¹, 马松峰¹, 陈彭旭², 姚莹²

1.深圳大学 材料学院, 深圳, 中国, 518000;

2.中山骏业嘉安特电器有限公司, 中山, 中国, 528429

Email:suman.0313@163.com

摘 要: 改变镀液中硫酸镍的含量, 以温度为 40℃, 电流密度为 0.4 A/dm², 在紫铜基底上分别电镀 2min, 测定镀层成分以及颜色所对应的 L, a, b 值。观察镀层扫描电镜图, 并分析其耐磨性, 抗腐蚀性性能的变化。实验证明, 镀层颜色参数 L 低于 40, 镀层呈乌黑色, 随镀液中硫酸镍含量的增大, 镀层中镍, 硫含量增多, 黑度也呈增大的趋势, 镀层抗变色, 耐磨性, 抗腐蚀性均有一定程度的提高。

关键词: 镍钼镀层; 颜色; 抗变色; 抗腐蚀

1 引言

黑镍具有良好的消光性和装饰性, 被广泛的应用于照相、光学设备、外科仪器铭牌加工等行业^[1]。目前, 黑镍镀层主要包括: 镍锌, 镍钼, 单镍。其中, 镍钼合金镀液容易控制, 均镀能力高, 沉积速度较快, 但是, 镀层容易变色, 耐磨性, 抗腐蚀性差, 本文就镍钼合金镀液电镀黑镍, 分别讨论了其镀层的相关性质。

2 试验

2.1 实验仪器与材料

实验仪器: 直流稳压电源, S4 EXPLORER XRF, CM-2600D 分光测色仪, CHI630 电化学综合测试系统, 日本 Hitachi S4700SEM; 实验材料: 紫铜 (20mm×10mm×0.6mm), 硫酸镍, 钼酸铵, 硼酸。

2.2 工艺流程

抛光—电解去油—水洗—10%硫酸酸洗—水洗—电镀—水洗—干燥—下挂

2.3 工艺规范

镀液成分为硫酸镍, 钼酸铵, 硼酸^[2], 工艺参数如表 1 所示。

Table 1.The plating parameter of Ni-Mo
表 1.电镀镍钼工艺参数

成分	配方 1	配方 2	配方 3
硫酸镍/g/L	100	120	140
钼酸铵/g/L	40	40	40
硼酸(g/L)	20	20	20
θ/℃		40	
Jk /A/dm2		0.4	
t/min		2	

2.4 性能测试

1)镀层成分: S4 EXPLORER XRF; 2)颜色: 采用 CM-2600D 分光测色仪, 色度坐标为 CIElab, 照射光源 D65, 角度 10°; 3)抗变色性: 将样品在空气中放置, 24h 为一个周期, 用 CM-2600D 分光测色仪测其颜色变化; 4)微观形貌: 日本 Hitachi S4700SEM; 5)耐磨性: 在样品上放置 200g 重物, 用滤纸接触并刮擦样品; 6)耐腐蚀性: CHI630 电化学综合测试系统, 扫描范围为 0-0.5V, 扫描速度为 5mV/s, 饱和甘汞电极为标准电极, 溶液为浓度为 5%的氯化钠做塔菲尔曲线。

3 结果与讨论

3.1 镀层成分与颜色变化

如表 2 所示, 随镀液中硫酸镍含量的增加, 镀层镍, 硫含量逐渐增加, 钼含量逐渐减少。

三个颜色参数中 L(0—100)指示亮度, a(-100—100)指示绿红, b(-100—100)指示蓝黄, 其中 L 值越小, 且 a, b 值越接近于 0, 则镀层越黑, 通常认为 $L < 62$ 时, 镀层呈黑色。如表 2 镀层的 L 值均小于 40, 呈现乌黑色, 且随镍, 硫含量的增加, 黑度有增加的趋势。

Table 2. The contents and color of the coating

表 2. 镀层成分及颜色

编号	1	2	3
成分	Ni/%	7.8	13
	Mo/%	90.4	82.5
	S/%	1.8	4.5
颜色	L	36.32	34.21
	a	0.41	0.28
	b	1.15	0.67

3.2 抗变色性

如图 1, 随着时间的延长, L, a, b 值均增大。观察图(a), 1 号样品 L 值变化较为明显由 36.32 增大到 47, 相比之下, 3 号样品增长幅度较小, L 值变化较小, 图(b), (c)中 a, b 值均呈增大的趋势, 原来的乌黑色的镀层均出现不同程度的黑褐色, 综观图 1, 1 号样品色度变化明显, 3 号样品较稳定即抗变色性较好。

3.3 其他性能

3.3.1 微观形貌

图 2 为样品的扫描电镜图, 镀层表面均有大量的龟裂纹, 观察三个样品, 1 号裂纹最多, 3 号最少。

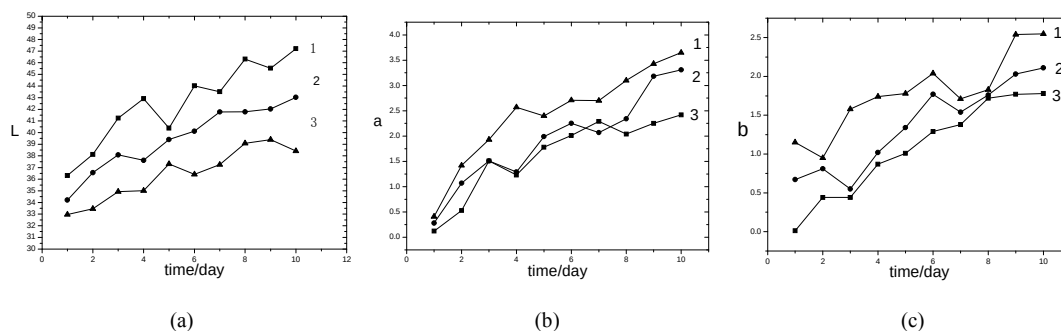


Fig1. The color of the coating

图 1 镀层颜色变化

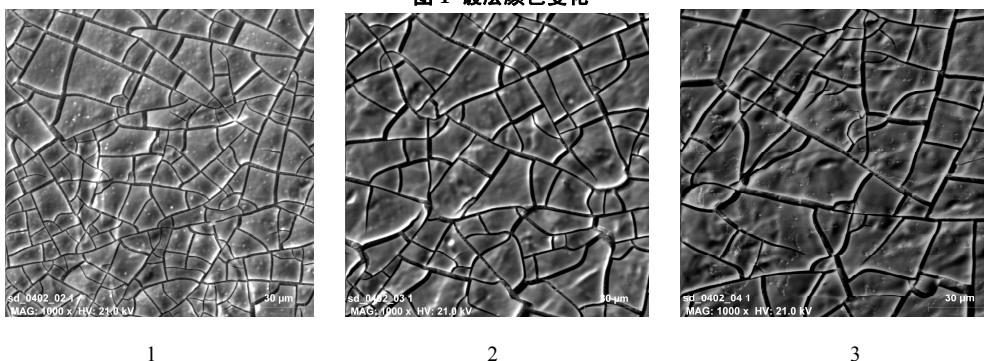


Fig2. SEM photographs of the coating

图 2. 镀层的 SEM 图

3.3.2 耐摩擦性

刮擦 200 次时, 1 号磨损严重, 3 号样无磨损; 500 次时, 1 号镀层脱落, 2 号磨损严重, 3 号有轻微磨损。证明 3 号耐磨性优于 1, 2 号。

3.3.3 抗腐蚀性

如图 3 为镀层的塔菲尔曲线, 在 Tafel 区呈现线性关系。由直线可以分别求得阳极和阴极 Tafel 斜率, 腐蚀电流为其延长线的交点所对应的 I 值。3 号样的腐蚀电流明显的小于 1, 2 号样。

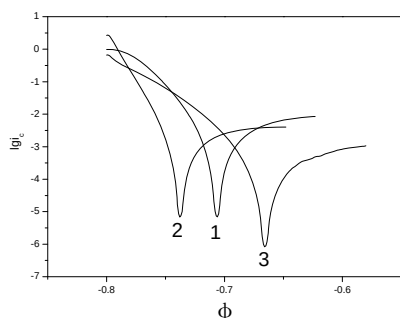


Fig3. Tafel curve of the coating
图 3. 镀层的塔菲尔曲线

3.4 讨论

增加镀液中的硫酸镍, 镀层中镍含量明显增加, 在电沉积的过程中, 镍优先沉积, 并随镍含量增加黑度有增大的趋势。由于硫的存在, 镀层形成黑色的硫化镍和硫化钼从而发黑, 而硫化钼为灰黑色^[3], 因此, 钼含量越少, 镀层越黑。另外, 硫化钼不稳定, 容易氧化变色, 所以钼含量越多则镀层的抗变色性越差。

如图 2, 三个样品均有微裂纹, 这是由于在电沉积的过程中内应力通过裂纹的形式得到释放^[4]。镀层中镍, 硫含量增加有助于减少微裂纹。硫化钼质软, 含量越少镀层耐磨性越好, 由于微裂纹存在使镀层结

晶时缺陷增加, 施加一定的摩擦力, 镀层抗破坏的能力较弱, 3 号裂纹最少, 1 号最多, 因此 3 号的耐磨性最好, 2 号次之, 1 号最差。分析其抗腐蚀性, 由于镀层表面存在大量裂纹, 使得腐蚀介质直接通过裂纹和基体作用不断发生溶解, 裂纹越多, 则溶解速度越快, 抗腐蚀性能越差^[5], 因此, 3 号抗腐蚀性最强。

4 结论

(1) 利用硫酸镍、钼酸铵镀液在铜基体上电沉积可得到乌黑的镀层 $L < 40$, 改变镀液中硫酸镍的含量, 镀层中镍, 硫含量将增多, 钼含量减少, 镀层黑度增加;

(2) 提高镀层中镍、硫含量, 则镀层的抗变色, 耐磨性, 耐腐蚀性将均有一定程度的提高。

5 致谢

感谢导师白晓军教授的悉心指导, 感谢中山市产学研项目 2009CXY008 的资助。

References (参考文献)

- [1] Kan Liu. The Causes of the Black Nickel[J], Surface Technology, 1999, 12, 28 (5): 44-45.
刘康. 电镀黑镍镀层黑色成因探讨[J]. 表面技术, 1999, 12, 28 (5): 44-45.
- [2] Genmiao Qian. Material Surface technology and application [M], Mechanical engineering press, 1998, 105-216.
钱苗根. 材料表面技术及其应用手册[M]. 机械工业出版社.
- [3] M Cherkaoui, E Chassaing, K Vu Quang Pulseplating Ni—Mo Coatings Plating and Surf. Finishing [J]. 1987, 74(10):50.
- [4] Nan Du, Qing Zhao. The Study on structure of Electrodeposition of Ni—Mo [J]. Material Protection, 1994, 27(11):8-13.
杜楠, 赵晴. 电沉积非晶态镍-钼合金及镀层结构的研究[J]. 材料保护, 1994, 27(11):8-13.
- [5] Liqun Zhu, Hongyan Yao. The Study on Non-static Electrodeposition of Ni—Mo—W Coating [J]. Material Protection, 1992, 25(3):12-17.
朱立群, 姚红艳. 电沉积镍-钼-钨非静态合金镀层的研究[J]. 材料保护.