

钢铁表面化学镀镍技术

GANGTIE BIAOMIAN HUAXUE DUNIE JISHU

赵丹 万德成 徐博 著



冶金工业出版社
www.cnmp.com.cn

钢铁表面化学镀镍技术

赵丹 万德成 徐博 著



北京
冶金工业出版社
2017

内 容 提 要

本书介绍了化学镀镍技术在钢铁领域的应用、镀层沉积机理和镀层耐腐蚀行为,具体包括钢铁表面化学镀镍工艺过程和性能表征,及其在海洋环境中的腐蚀机理和耐蚀性,化学镀 Ni-Zn-P 三元合金镀层的沉积机理及其在海洋环境中的腐蚀行为,钢铁表面化学复合镀技术,化学镀镍废液的处理和再生利用。本书内容侧重基础理论研究和解决实际问题相结合,具有一定的理论价值和实用价值。

本书可供钢铁腐蚀与防护领域和化学镀领域的研究、生产、设计和教学人员参考与使用。

图书在版编目(CIP)数据

钢铁表面化学镀镍技术/赵丹,万德成,徐博著. —北京:冶金工业出版社,2017.7

ISBN 978-7-5024-7510-9

I. ①钢… II. ①赵… ②万… ③徐… III. ①钢—化学镀—镀镍 IV. ①TG142

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2017) 第 108047 号

出 版 人 谭学余

地 址 北京市东城区嵩祝院北巷 39 号 邮编 100009 电话 (010)64027926

网 址 www.cnmp.com.cn 电子信箱 yjcb@cnmp.com.cn

责任编辑 常国平 美术编辑 吕欣童 版式设计 孙跃红

责任校对 李 娜 责任印制 李玉山

ISBN 978-7-5024-7510-9

冶金工业出版社出版发行;各地新华书店经销;固安华明印业有限公司印刷

2017 年 7 月第 1 版,2017 年 7 月第 1 次印刷

169mm×239mm; 12.75 印张; 248 千字; 193 页

45.00 元

冶金工业出版社 投稿电话 (010)64027932 投稿信箱 tougao@cnmp.com.cn

冶金工业出版社营销中心 电话 (010)64044283 传真 (010)64027893

冶金书店 地址 北京市东四西大街46号(100010) 电话 (010)65289081(兼传真)

冶金工业出版社天猫旗舰店 yjgycbs.tmall.com

(本书如有印装质量问题,本社营销中心负责退换)

前 言

钢铁在工业中有着广泛的应用，但是世界上每年因腐蚀而损失掉的钢铁材料占总钢铁产量的 $1/5$ 左右，对现代经济发展造成了严重的破坏，有时候甚至可能危及人民的生命安全。

21 世纪是海洋的世纪，海洋科技和工业的发展已引起了各个国家的重视，在海洋开发过程中，钢材起着至关重要的作用。普碳钢及低合金钢因价格低廉、强度高、加工工艺性能好、使用经验丰富，因此在海洋环境中是应用最广泛的材料，占海洋用金属材料的 80% 以上。海水是天然的强电解质，其成分大部分是以氯化钠为主的氯化物，含盐量一般为 3.5%，还含有各种微生物以及腐化的有机物等。海水具有很强的腐蚀性，大多数金属和合金在海水中会遭到不同程度的腐蚀。海水对金属材料的腐蚀会缩短材料的使用寿命，大大增加了产品设施的维护成本，存在安全隐患，甚至造成严重的工程事故。为了更好地利用海洋资源，开发先进的防腐耐污材料，提高金属材料在海洋环境中的使用性能已经成为当今材料科学领域的热门话题。

近年来，化学镀技术受到国内外越来越多的关注和重视，在表面处理行业中的地位日益提高，该项技术在电子、计算机、机械、交通运输、能源、化学化工、航空航天等各个工业部门获得了广泛的应用，是目前发展最快的表面处理技术之一。化学镀镍能改善钢铁表面的耐腐蚀性、耐磨性、可焊性，使镀件获得良好的性能，因此广泛应用于军事、汽车、航空航天等领域。化学镀镍已在电子、计算机、机械、交通运输、能源、石油天然气、化学化工、航空航天、汽车、矿冶、食品机械、印刷、模具、纺织、医疗器件等各个工业部门获得广泛的应

用。如按化学镀镍的基材分类,市场占有率最大的基材是碳钢和铸铁,约 71%;铝及有色金属占 20%;合金钢占 6%;其他(塑料、陶瓷等)仅占 3%。

目前钢铁表面化学镀类型虽然很多,但是随着科技的发展和对钢铁表面高性能需求,开发新的复合材料化学镀和研制高性能的化学镀层是今后发展方向之一。尽管国内外研究者在钢铁表面化学镀已有不少的研究成果,但是其还存在许多问题,如镀液不稳定、废液污染、镀层结合强度低、镀速慢等,所以研发新配方、废液净化、提高镀速是目前钢铁表面化学镀需要解决的重点问题。

本书是作者根据十多年研究工作所取得的研究成果而撰写的,介绍了化学镀镍技术在钢铁领域的应用、镀层沉积机理和镀层耐腐蚀行为,详细介绍钢铁表面化学镀镍、化学镀 Ni-Zn-P 三元合金镀层和钢铁表面化学复合镀技术的沉积机理及其在海洋环境中的腐蚀行为。全书共 8 章,第 1 章由万德成著,第 3、8 两章由徐博著,其余章节由赵丹著,并进行统稿。本书在写作过程中得到了华北理工大学冶金与能源学院各位老师和研究生李羚、李子潇、杨立根和徐旭仲的帮助,特此表示感谢!

由于作者水平所限,书中难免存在不足,敬请广大读者给予批评、指正。

作 者

2017 年 3 月于华北理工大学

目 录

1 绪论	1
1.1 化学镀的定义、种类和应用	1
1.2 化学镀的特点	2
1.3 化学镀镍机理	4
1.3.1 原子氢态理论	4
1.3.2 氢化物传输理论	5
1.3.3 电化学理论	6
1.3.4 羟基-镍离子配位理论	6
1.3.5 歧化反应理论	7
1.4 化学镀镍的发展历史	7
1.5 化学镀镍的发展前景	9
参考文献	10
2 钢铁表面化学镀镍研究现状	12
2.1 钢铁表面腐蚀与防护措施	12
2.2 钢铁表面化学镀镍研究现状	14
2.2.1 化学镀 Ni-P 镀层的研究现状	14
2.2.2 三元合金化学镀研究现状	16
2.2.3 化学复合镀研究现状	22
2.3 钢铁表面化学镀的发展方向	26
参考文献	27

3 化学镀镍工艺过程	35
3.1 预处理工艺	36
3.1.1 除油	37
3.1.2 酸洗	39
3.1.3 活化	39
3.1.4 常见铁基材料的前处理工艺过程	40
3.2 化学镀镍溶液和施镀工艺	42
3.3 后处理工艺	45
3.3.1 消除氢脆的镀后热处理	45
3.3.2 提高结合强度的热处理	46
3.3.3 提高镀层硬度的热处理	46
3.3.4 提高镀层性能的后处理	46
参考文献	47
4 钢铁表面化学镀镍及其耐海洋环境腐蚀行为	49
4.1 钢铁材料在海洋环境中腐蚀现状的研究	49
4.2 海洋用钢的腐蚀防护方法	51
4.3 海洋用钢化学镀 Ni-P 的工艺优化	53
4.3.1 化学镀 Ni-P 实验方法	54
4.3.2 化学镀 Ni-P 工艺配方的初步探索	57
4.3.3 化学镀 Ni-P 工艺优化	60
4.3.4 小结	64
4.4 Q235 钢在海洋环境中腐蚀行为	64
4.4.1 实验材料	65
4.4.2 实验方法	65
4.4.3 实验结果与讨论	67
4.4.4 Q235 钢腐蚀机理研究	69
4.5 Q235 钢表面化学镀 Ni-P 镀层耐海水腐蚀行为	78

4.5.1 实验材料	79
4.5.2 实验方法	79
4.5.3 实验结果与分析	79
4.6 总结	82
参考文献	83
5 钢铁表面化学镀 Ni-Zn-P 三元合金镀层	87
5.1 钢铁表面化学镀 Ni-Zn-P 合金镀层沉积机理	87
5.1.1 实验材料与方法	87
5.1.2 施镀时间对 Q235 钢化学镀 Ni-Zn-P 合金镀层组织和成分的影响	89
5.1.3 Q235 钢化学镀 Ni-Zn-P 合金镀层沉积机理的研究	97
5.1.4 小结	100
5.2 磷含量与 Ni-Zn-P 合金镀层耐蚀性的关系	101
5.2.1 不同 P 含量 Ni-Zn-P 合金镀层的研究现状	101
5.2.2 P 含量对 Ni-Zn-P 合金镀层表面组织及成分的影响	103
5.2.3 P 含量对 Ni-Zn-P 合金镀层耐蚀性的影响	110
5.2.4 小结	119
5.3 Ni-P 和 Ni-Zn-P 合金镀层在人工模拟海水环境中的腐蚀行为	120
5.3.1 实验原料及分析方法	120
5.3.2 Ni-P 和 Ni-Zn-P 镀层工艺优化及组织成分分析	121
5.3.3 Ni-P 和 Ni-Zn-P 镀层在人工模拟海水中腐蚀行为	124
5.3.4 小结	131
参考文献	132
6 钢铁表面化学复合镀	136
6.1 化学复合镀的分类	136
6.2 影响化学复合镀工艺的主要因素	138
6.3 化学复合镀机理	140

6.4 纳米化学复合镀	140
6.4.1 纳米化学复合镀层镀液的组成	142
6.4.2 Ni-Zn-P-纳米复合镀层的研究现状	143
6.5 化学镀双层 Ni 基复合镀层	143
参考文献	145
7 化学镀镍层性能表征	149
7.1 镀层的显微组织	149
7.1.1 镀态下镀层表面组织	149
7.1.2 镀层截面组织	149
7.1.3 热处理后镀层表面组织	150
7.2 镀层的成分和结构	152
7.3 均镀能力和厚度	153
7.4 镀层与基体结合力	156
7.5 镀层的硬度和耐磨性能	158
7.5.1 镀层的硬度	158
7.5.2 镀层的耐磨性能	159
7.6 镀层的耐蚀性能	161
参考文献	163
8 化学镀镍废液的处理	164
8.1 化学镀镍废液特征	164
8.2 化学镀镍废液的主要危害	165
8.3 化学镀镍废液处理方法	167
8.3.1 化学沉淀法	167
8.3.2 催化还原法	170
8.3.3 电解回收法	171
8.3.4 离子交换法	174
8.3.5 膜分离法	176

8.3.6 吸附法	177
8.3.7 其他处理工艺	180
8.3.8 化学镀镍废液处理方法的比较和展望	183
8.4 化学镀镍废液的再生利用	183
8.4.1 电渗析法	183
8.4.2 碳酸钙过滤床法	184
8.4.3 钙盐沉淀法	184
8.4.4 电解再生法	185
8.4.5 其他工艺法	186
8.5 展望	186
参考文献	187

1 绪 论

1.1 化学镀的定义、种类和应用

化学镀又称为自催化镀或者无电解镀,用英文可表示为 electroless plating、nonelectrolytic 或者 autocatalytic plating。化学镀是指在没有外加电流通过的情况下,利用化学方法使溶液中的金属离子还原为金属并沉积在基体表面,形成镀层的一种表面加工方法,也称为不通电镀。化学镀反应过程是一种自催化的化学反应过程,实质是氧化还原反应,这一过程中,虽然无外加电源提供金属离子还原所需的电子,但仍有电子的转移^[1,2]。

在水溶液中,金属离子发生沉积一般是按 $M^{n+} + ne \rightarrow M$ 的还原方式进行,式中 n 是价电子数。化学镀沉积方法分为三种:(1) 置换沉积。将还原性较强的金属(基材、待镀的工件)放入另一种氧化性较强的金属盐溶液中,还原性强的金属是还原剂,它给出的电子被溶液中的金属离子接收后,在基体金属表面沉积出溶液中所含的金属离子的金属涂层。(2) 接触沉积。将待镀金属工件与另一种辅助金属接触后浸入沉积金属盐的溶液中,辅助金属的电位应低于沉积出的金属电位,两者构成原电池,辅助金属作为阳极放出电子,金属工件作为阴极就会沉积出溶液中金属离子还原出的金属层。(3) 还原沉积。在溶液中添加还原剂,由它被氧化后提供的电子沉积出金属镀层。目前化学镀最主要的沉积方法就是还原沉积^[3]。

化学镀技术由于获得的镀层通常具有较好的硬度及耐磨性,已经广泛应用在工业生产中。镀液采用次磷酸钠作为还原剂时,化学镀镍按 pH 值可分为酸性和碱性两类,按磷的含量多少可以分为低磷、中磷和高磷三类^[2],目前国内外最常用的是酸性化学镀工艺^[4]。化学镀镍按照镀液的酸碱性分类可分为中性槽类型、苛性碱槽类型、酸性槽类型,还有氨槽。酸性槽液的 pH 值为 4~5,镀速快、槽液稳定,而且镀层的耐磨性、耐蚀性和热稳定性都是化学镀层中最优秀的;氨槽通常用于塑料件的化学镀镍;苛性碱槽主要优点是操作时无氨气臭味,但是镀层内应力比较大。

化学镀的种类很多,其中 Ni-P 化学镀是最常用的一种化学镀。Ni-P 镀层为非晶态合金镀层,具有好的耐蚀性、耐磨性、可焊性、高硬度、高导电性等特点,已经被广泛应用于航空、汽车、计算机、电气、机械、化工、冶金、石油等

领域中^[5]。Ni-P 镀层早在 20 世纪 40 年代就已研制成功^[6]。经过几十年的努力, Ni-P 镀层制备已成为一种比较成熟的技术, 解决了如镀液分解、镀液工艺稳定性、镀层组织结构、镀层的各种性能测试、热处理对镀层的影响等多方面的问题。制备 Ni-P 镀层的方法主要有三种: 化学镀、电镀及电刷镀。化学镀即以镍盐、次亚磷酸盐为主盐, 辅以络合剂、稳定剂、促进剂、添加剂等配制成镀液, 调整好各种工艺参数, 如主盐、辅盐浓度、pH 值、温度, 使镀液中镍盐的镍阳离子还原, 同时次亚磷酸盐分解, 产生磷原子进入镀层, 形成过饱和的镍磷固溶体。化学镀的优点是可以在任何复杂形状的基体上得到均匀厚度的合金薄膜, 并具有经济、能耗低和操作方便的特点^[7]。

航空航天工业中很多时候要求材料质量轻, 铝合金具有较好的强度而且材质轻, 在航空航天领域中得到较多的应用, 经化学镀镍表面强化后不仅耐蚀性提高, 耐磨性也得到提高而且可焊。由于化学镀镀层通常比较均匀, 在形状复杂的工件上优势尤为突出, 基于以上优点汽车工业中广泛地利用化学镀, 如应用化学镀工艺对齿轮散热器进行保护, 同时镀层还具有很好的钎焊性。在化学工业中化学镀也得到广泛的应用, 对大型反应容器的内壁保护, 在阀门制造业应用广泛, 油田采油和输油管道设备广泛地采用化学镀镍来保护输油管道。化学镀技术在军事工业上也得到了广泛应用, 飞机弹射机罩常用化学镀保护。食品加工行业及电子和计算机工业中化学镀也有着广泛的潜在市场^[2]。根据不同的需求, 人们在 Ni-P 化学镀基础上逐渐开发出三元化学镀以及复合镀, 由于 Ni-W-P 化学镀层具有更高的硬度及更好的耐蚀性能, 近年来得到广泛的研究。

1.2 化学镀的特点

化学镀具有性能稳定、用途广泛、技术成熟等很多的优点, 使得化学镀在表面工程技术领域有着不可替代的地位。化学镀工艺与其他表面处理技术相比, 具有相当优异的特点^[8,9]。

(1) 化学镀层的厚度特别均匀, 表面平整、光亮, 无论零件形状多么复杂, 化学镀液的分散能力都能接近 100%, 使得镀件每一部分都能充分接触镀液, 无明显边缘效应, 所以能使具有锐角、锐边的零件以及平板件上的各点厚度基本一致。此外, 在深孔件、盲孔件、腔体件的内表面, 也能获得与外表面同样的厚度。这个特点对尺寸精度要求高的零件进行化学镀有利。并且镀液中各处的浓度相当, 适用于在复杂零件表面施镀, 这是电镀所不能做到的, 这也是化学镀在工业界应用较为广泛的原因之一。

(2) 化学镀不仅仅适用于金属表面, 经过一定的处理手段还可以在非金属表面进行施镀, 如通过对塑料、玻璃、陶瓷等非金属材料敏化或者活化处理后, 便可以通过化学镀的方法对表面施镀。化学镀施镀对象较为广泛, 所以深受学术

界和工业界人士的青睐。

(3) 化学镀工艺设备简单, 一般只需一个恒温磁力搅拌器或者恒温水浴锅配备一个搅拌器即可, 把镀件预处理好后, 只需正确地悬挂在温度达到预定值的镀液里即可, 不像电镀需要直流电机、输电系统等一系列的控制设备操作; 并且化学镀的生产效率高, 很适合一些小型企业进行批量生产。

(4) 化学镀层结合力好, 与通常的碳钢、铜等基体结合较好, 镀层呈光亮或半光亮的银白色外观, 晶体细, 由于高磷镀层具有非晶态结构, 因此镀层致密、孔隙率低, 通过化学镀层还可以使材料具有某些特殊的物理化学性能。同时化学镀还具有稳定性好的特点, 如无论在大气还是海洋环境中, 化学镀镍层的化学稳定性都高于电镀镍层, 因而化学镀镍层在化学稳定性方面更具有实用性。

(5) 化学镀层的耐蚀性能好, 与不锈钢相比在许多腐蚀介质中表现出优良的耐蚀性能。

(6) 化学镀与电镀相比对环境的污染较小, 因为化学镀所选用的镀液成分都是食品级别的, 如苹果酸、乳酸、柠檬酸等。随着人们现在环保意识的增强, 因此化学镀在表面处理方面得到了较为广泛的关注和应用。

化学镀镍镀层, 有一些不同于电沉积的特性^[2]:

(1) 硬度高、耐磨性良好。电镀镍层的 HV 硬度值仅为 160~180, 而化学镀镍层的 HV 硬度值一般为 400~700, 经适当热处理后, 还可以进一步提高到接近甚至超过铬镀层的硬度, 故耐磨性良好, 更难得的是化学镀镍层兼备了良好的腐蚀与耐磨性能。

(2) 采用次亚磷酸盐作为还原剂时, 由于有磷析出, 发生磷与镍的共沉积, 因此化学镀镍层是磷呈弥散态的镍磷合金镀层, 镀层中磷的质量分数为 1%~15%, 控制磷含量得到的镍磷镀层致密、无孔, 腐蚀性能远优于电镀镍。

(3) 化学稳定性高、镀层结合力好。在大气中以及在其他介质中, 化学镀镍层的化学稳定性都高于电镀镍层的化学稳定性。与通常用的钢铁、铜等基体结合力良好, 结合力不低于电镀镍层。

(4) 由于化学镀镍层磷含量的不同及镀后热处理工艺的不同, 镀镍层的物理化学特性, 如硬度、抗腐蚀性、耐磨性、电磁性等具有丰富多彩的变化, 是其他镀种少有的。所以, 化学镀镍的工业应用及工艺设计具有多样性和专用性的特点。

(5) 钎焊性能好。

与其他技术一样, 化学镀自身也存在一些缺点, 如下所述:

(1) 化学镀与电镀相比, 镀液的稳定性差, 组成复杂, 镀液的维护、调整和再生比较麻烦, 材料成本较高。

(2) 化学镀的沉积速率较慢。

(3) 化学镀过程中虽然不需要电能或者需要很少电量,但是需要一定程度的能量来保持镀液的温度恒定。

(4) 理论上镀层的厚度应该是无限制的,但是实际操作时,镀层的厚度受到限制,很难镀厚。

(5) 化学镀层的光亮性比装饰性电镀层差。

1.3 化学镀镍机理

化学镀镍是镀液中氧化剂与还原剂在催化表面催化作用下发生的一种自催化的氧化还原反应过程,利用次磷酸钠、硼氢化钠等还原剂在基体催化作用下将主盐中 Ni^{2+} 还原为单质形态,随之沉积到施镀工件表面形成化学镀镀层的过程。究其本质,化学镀是不需要额外增加电场的电化学反应过程^[1]。一般情况下满足以下几方面条件,化学镀工艺才可以实现,才可以在试样表面制备化学镀镀层。

(1) 试样材料应该有催化活性,陶瓷、塑料等非金属材料需要通过特殊的前处理及敏化工艺使材料表面能够催化化学镀沉积反应进行。

(2) 化学镀过程中,镀液应该在试样的催化表面进行而不能自发地发生氧化还原反应,防止镀液发生自行分解反应使施镀过程失败。

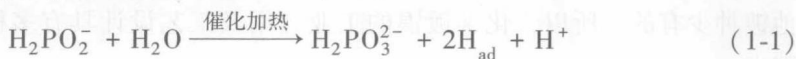
(3) 化学镀过程应该可以人为地通过改变镀液 pH 值、温度等因素来控制化学镀自催化沉积过程进行。

对于化学镀原理的探索,主要是以还原剂次亚磷酸盐为主的化学镀镍反应。随着化学镀镍工艺的出现,科研工作者对化学镀镍原理的探索从来没有停止过,但目前化学镀镍原理依旧不是十分清楚。

目前,化学镀 Ni-P 合金有 5 种机理,即原子氢态理论、氢化物传输理论、电化学理论、羟基-镍离子配位理论、歧化反应理论。

1.3.1 原子氢态理论

原子氢态理论是由 Guitzeit 在前人工作的基础上提出的。由于 Ni 的沉积需要在催化活性表面上进行,因此还原剂 H_2PO_2^- 必须在催化及加热条件下水解放出原子氢,或是由 H_2PO_2^- 催化脱氢产生原子 H,即:

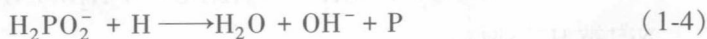


Ni^{2+} 的还原就是由活性金属表面上吸附 H 原子(活泼的初生态原子 H)释放出电子而实现, Ni^{2+} 吸附电子后立即还原成金属 Ni 沉积在工件表面。

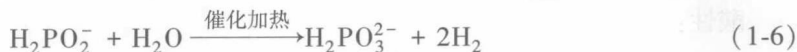


原子氢态理论又进一步对 P 的沉积和 H_2 析出做出了解释:次磷酸根被原子

H 还原出 P, 或自身发生氧化还原反应沉积出 P, 即:



H_2 析出既可以由 H_2PO_2^- 水解产生, 也可以由初生态氢原子合成, 即:



上述所有化学反应在 Ni 沉积的过程中均同时发生, 单个反应速度则决定于镀液组成、使用周期、镀液温度及其 pH 值等条件。

式 (1-4) ~ 式 (1-7) 解释了化学镀 Ni 得到 Ni-P 的原因, 由于式 (1-4) 和式 (1-5) 反应速度远低于式 (1-6) 的反应速度, 所以合金镀层中 P 含量在 1%~15% 变动, 同时伴随着大量 H_2 析出。提高镀液酸度, 降低 pH 值可增加式 (1-4) 和式 (1-5) 的反应速度、降低式 (1-3) 的反应速度, 使镀层中 P 含量上升。

用以上反应式也可以对 Ni-P 合金镀层的层状组织做初步解释, 反应式 (1-4) 和式 (1-5) 产生的 OH^- 将使镀层/镀液截面上 pH 值增加, pH 值上升有利于提高式 (1-1) 和式 (1-3) 的反应速度, 产生的 H^+ 又使 pH 值下降, 式 (1-4) 和式 (1-5) 的反应速度又会使 pH 值上升。如此循环波动, 导致镀层中 P 含量发生周期性波动。

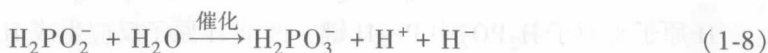
原子氢态理论认为真正的还原物质是被吸附的原子态活性氢, 而非还原剂 H_2PO_2^- 同 Ni^{2+} 直接作用, 但 H_2PO_2^- 是活性氢的来源。 H_2PO_2^- 不仅仅释放出活性氢原子, 它还分解形成 H_2PO_3^- 、 H_2 及析出 P, 因而还原剂 $\text{NaH}_2\text{PO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 的利用率只有 30%~40%。

原子氢态理论之所以普遍被人们接受, 就是因为它不仅较好地解释了 Ni-P 的沉积过程, 同时还体现出反应过程中的氧化还原特性。

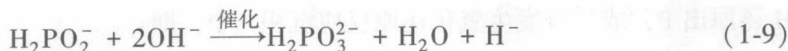
1.3.2 氢化物传输理论

氢化物传输理论认为, 次磷酸根的行为与硼氢根离子类似, H_2PO_2^- 分解时并不释放出原子态氢, 而是放出还原能力更强的氢化物离子 (氢的负离子), 即 H_2PO_2^- 只是 H^- 的供体。 Ni^{2+} 被 H^- 还原。酸性介质中 H_2PO_2^- 在催化表面上与水反应。

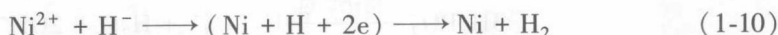
在酸性介质中:



在碱性介质中:



Ni^{2+} 被 H^- 还原:



H^- 同时可以和 H_2O 或 H^+ 反应:

酸性:



碱性:



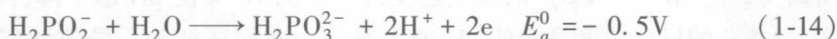
对 P 的共析反应为:



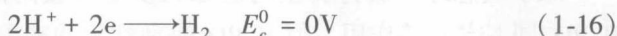
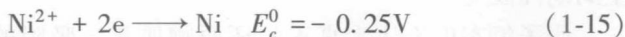
1.3.3 电化学理论

电化学理论认为, Ni^{2+} 被 H_2PO_2^- 还原沉积出 Ni 的过程是由阳极反应次磷酸根还原剂的氧化和阴极反应 Ni^{2+} 被还原为 Ni 两个独立部分所组成的, 并由它们的电极电位来判断反应过程。

阴极反应:



阳极反应:



电化学机理能较好地解释 Ni 沉积的同时析出 H_2 、 Ni^{2+} 浓度对反应速度有影响等问题。

1.3.4 羟基-镍离子配位理论

羟基-镍离子配位理论认为, H_2PO_2^- 真正起到了还原剂的作用, 其根本在于 Ni^{2+} 水解后形成 $\text{NiOH}_{\text{ad}}^+$ 。水在催化剂表面上离解:



OH^- 与溶剂化的 Ni^{2+} 与 H_2PO_2^- 反应生成 $\text{NiOH}_{\text{ad}}^+$ 吸附在催化活性表面, 再进一步还原为 Ni:



H 原子来源于 H_2PO_2^- 中 P—H 键, 两个 H 原子反应生成 H_2 :

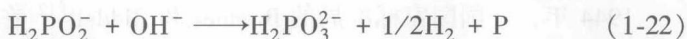


同时在 Ni 的催化表面上直接反应生成 P，并与 Ni 共沉积：



有关实验发现，能被 H_2PO_2^- 还原的 Cu、Ag、Pd 等金属发生沉积时镀层中并不含 P，这说明金属本身性质对沉积过程起着决定性作用。

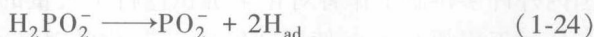
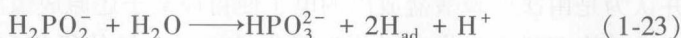
1.3.5 歧化反应理论



以上理论中的原子氢态理论为现在被大多数人而认可，后来 Reidel 对理论进行了修正和改进^[10]，认为真正的还原物质不是还原剂 H_2PO_2^- ，它只是提供了活性氢。而真正的还原物质是被吸附的原子态氢，是它与 Ni^{2+} 直接反应。

其具体反应过程表示如下：

还原剂 H_2PO_2^- 在催化加热的条件下水解得到原子态的氢，或者 H_2PO_2^- 经过脱氢得到原子态的氢，即发生以下反应：



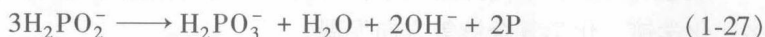
原子态的氢与镍离子相互作用，释放出电子被镍离子吸收还原为镍沉积在镀件表面上：



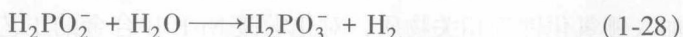
在经过活化的待镀基体表面原子态氢与 H_2PO_2^- 反应，使得 H_2PO_2^- 还原出磷原子沉积在镀件表面：



在催化加热的条件下 H_2PO_2^- 也会发生自发分解反应析出磷原子，沉积在镀件表面：



而化学镀镍磷过程中，氢气的析出来自于两方面，一方面是 H_2PO_2^- 水解所产生的，另一方面是初生态氢原子的结合所产生的：



以上反应在化学镀 Ni-P 过程中均同时进行着，每个反应进行程度的相对大小由溶液此时的 pH 值、温度、溶液的组分等条件所控制，所以可以通过控制溶液的组分、温度、pH 值等来制备所需的磷含量的镀层。

1.4 化学镀镍的发展历史

化学镀的发展历史主要是化学镀镍的发展历史。1844 年，Wurtz 首先注意到