

现代化学镀镍 和复合镀新技术

闫洪 编著



国防工业出版社

现代化学镀镍和复合镀新技术

闫洪 编著

国防工业出版社

· 北京 ·

图书在版编目(CIP)数据

现代化学镀镍和复合镀新技术/闫洪编著. —北京:国防工业出版社, 1999. 2

ISBN 7-118-01947-X

I. 现… II. 闫… III. 镀镍-新技术 IV. TQ153.1

中国版本图书馆 CIP 数据核字(98)第 18802 号

国防工业出版社 出版发行

(北京市海淀区紫竹院南路 23 号)

(邮政编码 100044)

国防工业出版社印刷厂印刷

新华书店经售

*

开本 850×1168 1/32 印张 7% 108 千字

1999 年 2 月第 1 版 1999 年 2 月北京第 1 次印刷

印数: 1—1000 册 定价: 12.00 元

(本书如有印装错误, 我社负责调换)

前 言

化学镀镍和复合镀是材料科学中新兴的重要领域,近年来得到迅速发展,有广阔的应用前景。化学镀方法以其工艺简便、成本低、镀层厚度均匀、可大面积镀覆等优点而日益受到人们的重视。近二十年来,不仅有数十种化学镀镍和复合镀层被研制开发出来,而且已有部分镀层在实际生产中得到了应用。

化学镀镍和复合镀工艺涉及的范围很广,它在装饰性方面能赋予产品丰富的色彩,提高产品的外观质量;在防护性方面能提高产品的耐蚀性和延长使用寿命;在功能性方面能提高产品的耐磨性、导电性、润滑性、焊接性等特殊功能。

尽管化学镀镍和复合镀层获得了比较广泛的应用,并且化学镀沉积的理论研究也进行了不少工作,但仍属于发展中的学科。当前国内外尚缺乏比较系统和全面论述二元化学镀镍,特别是三元化学镀镍和化学复合镀的书籍。为此,根据自己多年的工作经验和收集到的国内外公开发表的资料,编著了这本书。

本书根据理论与实践相结合的原则,从现代化学镀理论出发,对化学镀的机理,镀液成分与作用,影响镀层性能的各种因素等进行了详细的阐述。本书介绍了化学镀镍和复合镀的四大组成部分:(1)二元化学镀镍;(2)三元化学镀镍;(3)化学复合镀;(4)化学镀镍前的预处理工艺。每一部分都力求数字具体、阐述清楚,以便读者深入了解和具体应用。

本书的出版曾得到昆明冶金研究院的关心和支持,并给予热情的资助,同时,该院金属材料研究室和胡大禄教授、张元琨高级工程师也在本书写作过程中提出许多宝贵的意见,本书中一些具体数据和论述也是根据该院从事化学镀镍和复合镀层研究的同仁

做出的实验经归纳整理而得出的,在此一并表示衷心的感谢。

由于作者水平有限,书中的缺点和错误在所难免,敬请读者批评指正。

昆明冶金研究院

闫 洪

1998 年 2 月

内 容 简 介

化学镀镍和复合镀是一种在国民经济各个领域广泛应用的新型表面处理技术,本书结合化学镀的原理和特点,对化学镀镍和复合镀技术进行了全面系统的阐述。全书共分为四章,内容包括二元化学镀镍技术,三元化学镀镍技术,化学复合镀技术和各种基体材料化学镀镍前的预处理工艺等。本书是一本偏重实用的书籍,对从事化学镀镍的人员具有重要使用价值。

本书内容丰富、系统、叙述深入浅出,注重新技术和新工艺的介绍,适用于国防、电子、化工、计算机、航空和航天、机械、汽车、冶金和采矿、石油和天然气等领域的工程技术人员阅读,也可作为高等院校材料科学与工程,金属材料的腐蚀与防护、电化学工程、功能镀层和薄膜材料等专业的教师、大学生、研究生的参考书。

目 录

第一章 二元化学镀镍技术	1
第一节 化学镀 Ni—P 合金	1
一、化学沉积 Ni—P 合金镀层工艺的理论基础	3
二、镀液中各成分的作用及工艺条件的影响	5
三、Ni—P 合金镀层的组织结构	7
四、Ni—P 合金层的性能	10
五、Ni—P 合金层的工业应用	23
第二节 化学镀 Ni—B 合金	31
一、化学镀 Ni—B 合金原理及镀液组成	32
二、工艺参数的影响	34
三、化学镀 Ni—B 合金的组织结构	43
四、化学镀 Ni—B 合金的功能特性	45
五、化学镀 Ni—B 合金的应用	52
第二章 三元化学镀镍技术	55
第一节 三元化学镀镍合金层的性能研究	55
一、三元化学镀镍合金层的类型和性能	55
二、三元化学镀镍的理论	58
三、三元化学镀镍合金的发展	58
第二节 化学镀 Ni—Cu—P 合金层	59
一、化学镀 Ni—Cu—P 合金的沉积原理	59
二、镀液的组成和工艺条件	60
三、工艺参数的影响	61
四、化学沉积 Ni—Cu—P 合金层的组织结构	66
五、化学镀 Ni—Cu—P 合金的性能	68

第三节 化学镀 Ni—W—P 合金	71
一、镀液的组成和工艺条件	72
二、工艺参数的影响	73
三、化学镀 Ni—W—P 合金镀层的结构	77
四、化学镀 Ni—W—P 合金镀层的性能	79
第四节 化学镀 Ni—Mo—P 合金层	86
一、镀液的组成和工艺条件	86
二、工艺参数的影响	87
三、Ni—Mo—P 合金层在镀态时的组织结构和性能	88
四、Ni—Mo—P 合金镀层的热稳定性	90
第五节 化学镀 Ni—Sn—P 合金	94
一、化学镀液的组成和工艺条件	94
二、工艺参数的影响	94
三、Ni—Sn—P 合金镀层的结构	96
四、Ni—Sn—P 合金镀层的性能	98
第六节 化学镀 Ni—Co—P 合金	100
一、化学镀 Ni—Co—P 合金的工艺	101
二、工艺参数的影响	101
三、化学镀 Ni—Co—P 合金的性能	101
第七节 化学镀 Ni—P—B 合金	104
一、镀液的组成和工艺条件	104
二、工艺参数的影响	105
三、化学沉积 Ni—P—B 镀层工艺的理论基础	109
四、Ni—P—B 镀层的组织结构	110
五、Ni—P—B 镀层的性能	112
第八节 化学镀 Ni—Cu—B 合金	115
一、镀液的组成和工艺条件	115
二、镀液的工艺参数	115
三、Ni—Cu—P 复合镀层的形貌与结构	117
四、Ni—Cu—P 复合镀层的性能	117
第九节 化学镀 Ni—W—B 合金层	120
一、化学镀 Ni—W—B 合金的工艺	120

二、工艺参数的影响	121
三、化学镀 Ni-W-B 合金的性能	122
第三章 化学复合镀技术	124
第一节 化学复合镀层	124
一、微粒与合金共沉积机理	126
二、复合化学镀工艺	127
三、化学复合镀层的分类和应用	129
第二节 化学镀 Ni-P-SiC 复合镀层	133
一、化学沉积 Ni-P-SiC 复合镀层的工艺	133
二、工艺参数的影响	134
三、Ni-P-SiC 复合镀层的表面形貌	136
四、Ni-P-SiC 复合镀层的性能	136
第三节 化学镀 Ni-P-Al ₂ O ₃ 复合镀层	139
一、镀液的组成和工艺条件	139
二、工艺参数的影响	140
三、Ni-P-Al ₂ O ₃ 化学复合镀层的组织结构	142
四、Ni-P-Al ₂ O ₃ 化学复合镀层的性能	145
第四节 化学镀 Ni-P-B ₄ C 复合镀层	148
一、镀液组成和工艺条件	148
二、工艺参数的影响	149
三、化学镀 Ni-P-B ₄ C 复合镀层的性能	151
第五节 化学镀 Ni-P-TiN 复合镀层	155
一、镀液的组成和工艺条件	155
二、工艺参数	156
三、Ni-P-TiN 复合镀层的性能	158
第六节 化学镀 Ni-P-Si ₃ N ₄ 复合镀层	161
一、镀液的组成和工艺条件	161
二、工艺参数的影响	162
三、Ni-P-Si ₃ N ₄ 复合镀层的耐磨性	163
第七节 化学镀 Ni-P-Cr ₂ O ₃ 复合镀层	165
一、镀液的组成和工艺条件	165
二、工艺参数的影响	166

三、Ni-P-Cr ₂ O ₃ 复合镀层的组织结构	167
四、Ni-P-Cr ₂ O ₃ 复合镀层的性能	168
第八节 化学镀 Ni-P-金刚石复合镀层	170
一、化学复合镀 Ni-P-金刚石的工艺	171
二、工艺参数的影响	171
三、Ni-P-金刚石复合镀层的结构	172
四、Ni-P-金刚石复合镀层的性能	173
第九节 化学镀 Ni-P-CaF₂ 复合镀层	175
一、镀液的工艺规范	175
二、Ni-P-CaF ₂ 化学复合镀层的性能	176
第十节 化学镀 Ni-P-PTFE 复合镀层	178
一、镀液的组成和工艺条件	179
二、工艺参数的影响	179
三、Ni-P-PTFE 复合镀层的结构	181
四、Ni-P-PTFE 复合镀层的性能	181
第十一节 化学镀 Ni-P-(CF)_n 复合镀层	186
一、镀液的组成和工艺条件	186
二、工艺参数的影响	187
三、Ni-P-(CF) _n 复合镀层的性能	189
第十二节 化学镀 Ni-B-SiC 复合镀层	189
一、镀液的组成和工艺条件	190
二、工艺参数的影响	191
三、Ni-B-SiC 复合镀层的结构分析	193
四、Ni-B-SiC 复合镀层的性能	194
第十三节 化学镀 Ni-B-Al₂O₃ 复合镀层	197
一、镀液的组成和工艺条件	197
二、工艺参数的影响	197
三、Ni-B-Al ₂ O ₃ 复合镀层的性能	201
第四章 各种基体材料化学镀镍前的预处理工艺	204
第一节 概述	204
第二节 金属基体的预处理工艺	206
一、碳钢和低合金钢	206

二、铸铁	207
三、不锈钢	207
四、铜和铜合金	208
五、铝和铝合金	209
六、钛和钛合金	213
七、粉末冶金材料	215
第三节 非金属基体的预处理工艺	216
一、陶瓷	216
二、塑料	218
三、金刚石	220
参考文献	221

第一章 二元化学镀镍技术

第一节 化学镀 Ni—P 合金

化学镀 Ni—P(镍磷)合金是一种在不加外电流的情况下,利用还原剂在活化零件表面上自催化还原沉积得到 Ni—P 镀层的方法。当镀层沉积到活化的零件表面上,由于镍具有自催化能力,它的还原过程还会自动进行下去,直到把零件取出镀槽为止。

化学镀 Ni—P 合金常用的还原剂有次亚磷酸盐。用次亚磷酸钠作还原剂的化学镀镍层除含镍外,还含有一部分磷,形成 Ni—P 合金镀层。镀层中含磷量的不同,主要与镀液的组成和酸、碱度有关。化学镀 Ni—P 溶液分为酸性和碱性两大类:酸性镀液中镀层含磷量较高,一般为 8%~13.5%P,这时镀层结构为非晶态,这种非晶态结构为镀层提供了比纯镍电镀层好得多的耐蚀性,加之镀层硬度高,具有较好的耐磨性、自润滑性和光泽性;其镀液操作条件为 $\text{pH} < 6$ 、温度为 $80 \sim 98^{\circ}\text{C}$ 。而碱性镀液的镀磷含量较低(小于 7%P),一般为晶态结构,其耐蚀性能优于纯镍电镀层,但低于酸性化学镀镍层,其操作温度为 $35 \sim 90^{\circ}\text{C}$ 。

化学镀 Ni—P 合金现已广泛地用于钢、铜、铝、塑料、陶瓷等许多导体或非金属材料的装饰和防护等各个方面。化学镀 Ni—P 合金的应用日趋广泛,这主要是由于以下几个原因:

①具有高硬度和高耐磨性,在沉积状态下,镀层硬度为 $\text{HV}4900 \sim 5880\text{MPa}$ ($\text{HRC}49 \sim 55$), 400°C 热处理为 $\text{HV}9800 \sim 10780\text{MPa}$ ($\text{HRC}69 \sim 72$)。试验表明,在干燥和润滑的情况下,具有相当于硬铬的耐磨性。因此,可用它来代替高合金材料和硬铬镀层。

②具有优良的抗蚀性,由酸性镀液化学沉积 Ni—P 合金层的抗蚀性比碱性镀液的优越,它在盐、碱、氨和海水中有很好的抗蚀性。 $50\sim 125\mu\text{m}$ 镀层可用作船舶或石油钻井平台上的零件,以抵抗海洋性气候的腐蚀。

③化学沉积 Ni—P 合金无尖端电流密度过大现象,在尖角或边缘突出部位没有过分的增厚,即有很好的“仿型性”,镀后不需要磨削加工。沉积层的成分和厚度均匀,析出均匀性约在所定厚度的 25% 以内。

④化学沉积 Ni—P 合金镀层孔隙少、致密、表面光洁。

⑤不需要直流电源,被镀零件无导电触点。

⑥在盲孔、管件、深孔及缝隙的内表面可得到均匀镀层。

⑦可沉积在金属(钢铁、镍基合金和铝基合金)和非金属(玻璃、陶瓷和塑料)表面上,即在导体、半导体和非导体上均可沉积。

⑧可使镀层具有特殊的物理、化学和机械性能。

⑨不需要一般电镀时所需的直流电机或整流设备,节能、无环境污染、不需要清水处理装置。

⑩热处理温度低,在 400°C 以下经不同保温时间后,可得到不同的硬度值。因此,它不存在热处理变形问题,特别适用于加工一些精度要求高、形状复杂、表面要求耐磨的零部件和工模具等。

⑪无渗透性的限制,适用于大型、形状复杂的零部件和工模具的表面强化。例如,机械制造和汽车制造工业中的大型拉延模,由于渗透性限制,无法用热处理方法强化。在这种情况下可采用化学沉积 Ni—P 合金层使其表面强化。

⑫化学沉积层的厚度可控,一般为 $15\sim 20\mu\text{m/h}$ 。可用于修复零件和工模具因磨削加工或磨损而引起的尺寸超差,使报废零件复用。

⑬化学沉积 Ni—P 合金不需要特殊和昂贵的工艺装备,成本比其它表面处理强化低,很适宜用在中、小工厂单件或小批量生产。

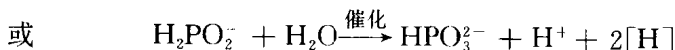
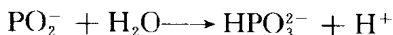
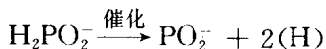
⑭化学沉积 Ni—P 合金的工艺简单,操作方便、工艺过程温度低。

由于化学镀 Ni—P 合金具有上述特点,因此,它是一种极有希望的新型表面强化技术,目前,在所有化学镀工艺中,化学镀镍的发展速度最快,应用范围最广。化学镀铜因其稳定性差、寿命短,不能长久放置,而化学镀镍克服了这个缺点。

一、化学沉积 Ni—P 合金镀层工艺的理论基础

关于化学沉积 Ni—P 合金镀层的理论有许多种,但 C·Cutzeit 的催化理论为大多数人所接受。该理论可用以下几个过程来描述。

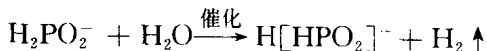
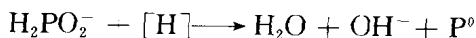
①化学沉积 Ni—P 合金镀液加热时不起反应,而是通过金属的催化作用,次亚磷酸根在水溶液中脱氢而形成亚磷酸根。同时放出初生态原子氢。



②初生态原子氢被吸附在催化金属表面上而使其活化,使镀液中的镍阳离子还原,在催化金属表面上沉积金属镍。



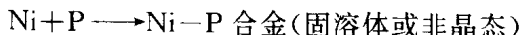
③在催化金属表面上的初生态原子氢使次亚磷酸根还原成磷;同时,由于催化作用使次亚磷酸根分解,形成亚磷酸和分子态氢。



由此得出镍盐被还原,次亚磷酸盐被氧化,总反应式为:



④镍原子和磷原子共沉积,并形成镍磷合金层。



根据上述可知,化学沉积 Ni—P 合金与电镀不同之处在于:电镀是利用电能将镍阳离子还原成金属镍并沉积在阴极上。而化学沉积是在无直流电源条件下,用化学还原方法使镍阳离子还原

成金属镍并沉积在催化金属表面上。由于铁、钴、镍、钨、铂等金属及其合金都具有催化作用,因此上述合金材料都可直接沉积镍磷合金,而且一旦开始后,由于镍的自身催化作用,这种氧化还原反应就会在镀件各处均匀地连续不断地进行下去,从而获得一定厚度的 Ni-P 合金镀层。

为了保证镀层质量及镀液稳定性,在化学沉积过程中,除了需要及时地补充由上述反应所消耗的主盐外,还需在镀液中加入适量的络合剂、缓冲剂、稳定剂、增速剂、光亮剂以及 pH 调整剂等。因此,化学沉积 Ni-P 合金的实际反应比上述反应要复杂得多。

化学沉积 Ni-P 合金镀液虽经多次修改,但对开始时的化学组成基本上没有变动,主要的化学成分是镍盐、次亚磷酸盐和辅盐,化学沉积 Ni-P 合金镀液可分为酸性镀液(pH4~7)和碱性镀液(pH8~11)两种,其镀液的典型成分如表 1-1 所示。

表 1-1 化学沉积 Ni-P 合金酸性镀液
和碱性镀液的典型成分

镀液成分/ $\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ 及工艺条件	酸性镀液				碱性镀液			
氯化镍 ($\text{NiCl} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$)	26	30			20	45		
硫酸镍 ($\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$)			25	20			25	20
次磷酸钠 ($\text{NaH}_2\text{PO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$)	24	10	23	27	20	20	25	30
羟基乙酸 (HOCH_2COOH)		35						
柠檬酸钠 ($\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$)					10	45		10
乙酸钠 ($\text{NaC}_2\text{H}_3\text{O}_2$)			9					
琥珀酸钠 ($\text{Na}_2\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_4$)				16				
乳酸($\text{C}_3\text{H}_6\text{O}_4$)	27							
丙酸($\text{C}_3\text{H}_6\text{O}_2$)	2.2							

(续)

镀液成分/ $\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ 及工艺条件	酸性镀液				碱性镀液			
焦磷酸钠 (Na_4PO_7)							50	
氯化铵(NH_4Cl)					35	50		30
铅离子 Pb^{2+}	0.002		0.001					
中和用碱	NaOH	NaOH	NaOH	NaOH	NH_4OH	NH_4OH	NH_4OH	NH_4OH
pH 值	4.6	4~6	4~8	4.5~5.5	9~10	8~8.6	10~11	9~10
温度/ $^{\circ}\text{C}$	90~100	90~100	85	94~98	85	83	70	35~45

在工业生产中酸性镀液最为重要,为了获得较厚的高硬度 Ni-P 合金层,应采用酸性镀液。酸性镀液和碱性镀液所获得的 Ni-P 合金层性能比较如表 1-2 所示。

表 1-2 酸性镀液和碱性镀液所获得的
镍磷合金层性能比较

镀层性能	磷含量/%	硬度	耐磨性	抗蚀性	磁性	电阻	焊接性	镀层结构
酸性镀液	7~12	高	好	好	无	高	差	非晶态
碱性镀液	5	低	差	差	有	低	好	晶态

二、镀液中各成分的作用及工艺条件的影响

1. 镍盐

硫酸镍、氯化镍是镀液中的主盐,是镀层中镍的来源,在镀液中随镍盐浓度的提高、沉积速度加快,一般镍离子浓度达到工艺条件的上限值以后,浓度对沉积速度的影响变弱。

2. 还原剂

还原剂的作用是通过催化脱氢,提供活泼的新生态氢原子,把镍离子还原成金属镍,与此同时,使镀层中含有磷,形成镍磷合金镀层。常见的还原剂为次磷酸钠,还原剂的含量对沉积速度的影响

较大,随着还原剂浓度的增加,沉积速度加快,但还原剂浓度不能过高,否则镀液易发生自分解,破坏了镀液的稳定性,同时沉积速度也将达到一个极限值。

3. 络合剂

镀液中加入络合剂的作用是使 Ni^{2+} 生成稳定的络合物,同时还可防止生成氢氧化物及亚磷酸盐沉淀。在酸性镀液中,早期使用的络合剂为羟基乙酸或柠檬酸盐,现在常用的有乳酸、氨基乙酸、羟基乙酸、柠檬酸、苹果酸、酒石酸、硼酸、水酸等。在碱性镀液中,早期使用的络合剂为柠檬酸钠或氯化铵,现在常用的有柠檬酸钠、焦磷酸钠、柠檬酸铵、氯化铵、醋酸铵等。

4. 稳定剂

在施镀过程中,因种种原因不可避免地会在镀液中产生活性的结晶核心,致使镀液自分解而失效。加入稳定剂后可对这些活性结晶核心进行掩蔽,从而达到防止镀液分解的目的。稳定剂的使用已成为化学镀镍工艺的技术秘诀。常用的稳定剂有铅离子、硫尿、锡的硫化物等。

5. 缓冲剂

由于镀覆过程中产生的 H^+ 使镀液 pH 值下降,从而降低镀速,故镀液极不稳定。采用有机酸及其钠盐为 pH 缓冲剂,使镀液稳定性得到很大提高。常用缓冲剂有柠檬酸、丙酸、乙二酸、琥珀酸及其钠盐。

6. 促进剂

在化学镀镍溶液中添加络合剂一般是使沉积速度降低,如果添加过量,致使沉积速度很慢,甚至无法使用。为了提高沉积速度,往往在镀液中添加少量的有机酸,这类有机酸称为促进剂。其添加可使次亚磷酸分子中氢和磷原子之间键合变弱,而氢在被催化表面上更容易移动。

7. 温度

化学镀镍磷合金的镀液使用温度较高,有少数碱性体系镀液使用温度稍低一些。随镀液温度的升高,沉积速度加快,温度太低