

化学镀镍的原理与工艺

周荣廷 编著

国防工业出版社

内 容 简 介

本书共分六章。主要包括：化学镀镍的原理、用途、工艺方法、配方、影响镀层的各种因素、所需的设备、非金属材料的化学镀镍、不用磷酸盐作还原剂的化学镀镍及化学镀镍层的质量检验；镀液的理化分析等。叙述简单扼要。可供此专业的工人及技术人员、检验分析人员参考。

化学镀镍的原理与工艺

周荣廷 编著

国防工业出版社 出版

北京市书刊出版业营业许可出字第 074 号

新华书店北京发行所发行 各地新华书店经售

燃化出版社印刷一厂 印刷

787×1092¹/₃₂ 印张57/16 112千字

1975年9月第一版 1975年9月第一次印刷 印数：00,001—13,000册

统一书号：15034·1440 定价：0.46元

目 录

序言	7
第一章 化学镀镍层的特性及用途	9
一 化学镀镍层的特性	9
§ 1-1 镀镍的均镀能力	9
§ 1-2 硬度	10
§ 1-3 化学稳定性	17
§ 1-4 孔隙率	22
§ 1-5 镀镍层与基体金属的结合力	24
§ 1-6 外观	27
§ 1-7 镀镍层的其它特性	29
(1) 电性与磁性	29
(2) 热学性能	30
(3) 比重	30
二 化学镀镍层的用途	31
第二章 化学镀镍的原理	34
§ 2-1 化学镀镍机理的各种理论	34
§ 2-2 次磷酸盐的氧化与镍的还原	36
(1) 镍盐和次磷酸盐的离解	36
(2) 次磷酸的氧化与镍的还原	36
§ 2-3 影响化学镀镍过程的各个因素	41
(1) 镀液中氢离子浓度的影响	42
(2) 镀液中次磷酸根离子浓度的影响	44
(3) 镀液中镍离子浓度的影响	49
(4) 镀液温度的影响	50

(5) 络合剂的影响	51
(6) 低 pH 值对缓冲氢离子浓度和提高亚磷酸镍沉淀点的影响	54
§ 2-4 磷的还原与氢的析出	57
(1) 磷的还原	57
(2) 氢的还原	65
第三章 化学镀镍的工艺	74
§ 3-1 化学镀镍的配方	74
(1) 酸性槽液	76
(2) 碱性溶液	78
§ 3-2 镀前除油处理	80
§ 3-3 酸液浸蚀	86
§ 3-4 配制和调整槽液的方法	90
(1) 槽液的配制方法	90
(2) 槽液成份的调整方法	91
§ 3-5 槽液的维护和再生	108
(1) 槽液的维护	108
(2) 槽液的再生	109
§ 3-6 镀层质量检验	116
§ 3-7 不良镀层的返工	119
(1) 不良镀层的退除	119
(2) 不良镀层的重镀	122
§ 3-8 化学镀镍的设备	123
第四章 非金属的化学镀镍	128
§ 4-1 除油与粗糙化处理	128
§ 4-2 酸液浸蚀处理	129
§ 4-3 敏化处理	132
§ 4-4 活化处理	134
§ 4-5 化学镀镍	138
第五章 不用次磷酸盐作还原剂的化学镀镍	141
§ 5-1 概述	141
§ 5-2 还原剂-氢硼化钠或硼烷胺	142

§ 5-3 用氢硼化钠或硼烷胺作还原剂的化学镀镍配方·····	143
(1) 采用氢硼化钠作还原剂的配方·····	143
(2) 采用硼烷胺作还原剂的配方·····	145
(3) 沉积其它金属的配方·····	146
§ 5-4 用氢硼化钠或硼烷胺作还原剂的化学镀镍设备·····	147
§ 5-5 镀层的特性·····	149
§ 5-6 利用胍及其衍生物作还原剂的化学镀镍·····	150
第六章 化学镀镍液的化学分析·····	152
§ 6-1 镍盐的测定·····	152
§ 6-2 次磷酸盐的测定·····	154
A 高铁法·····	154
B 高铈法·····	158
C 碘量法·····	160
§ 6-3 亚磷酸盐的测定·····	163
A 碘量法·····	163
B 高铈法·····	164
§ 6-4 用溴酸钾氧化以测定次磷酸盐和亚磷酸盐·····	165
A 次磷酸盐的测定·····	167
B 亚磷酸盐的测定·····	167
主要参考文献·····	171

序 言

早在 1845 年的文献中,就已经有关于次磷酸盐作为还原剂用于镀液中的论述,但其后相隔七十一年即 1916 年,劳克斯(Roux)才在美国第一个使用次磷酸盐作为还原剂进行化学镀镍。不过这时候的化学镀镍液还极不稳定,镀液自分解严重,只能得到黑色粉末状的,有时也能得到镍镜这样的附着物。直到 1944 年美国 A·布伦纳(A·Brenner)和 G·里得尔(G·Riddell)才找到了克服上述困难的配方,镀液较为稳定并能得到完善的镍磷合金镀层⁽¹⁾⁽²⁾。从而化学镀镍的发展进入了一个新的阶段,引起了科学技术界的重视,许多国家都对这一新型镀镍的方法进行了大量地研究工作。主要是在进一步提高沉积速度,延长镀液使用寿命,提高镀层质量和降低成本等方面进行了研究工作。为了达到上述目的,研究工作又着重于寻找更合适的络合剂等有机添加物。但化学镀镍真正广泛应用在工业上,还是 50 年代后期的事⁽³⁾。

我国社会主义建设,在党中央和毛主席的正确领导下,正在日益突飞猛进着,机器制造业和各种精密仪器、仪表、量具以及为尖端产品服务的化工设备等的制造工业都随之有很大的发展。对于国际上近 20 年来发展起来的化学镀镍,在我国近 10 年来发展也很快⁽⁴⁾⁽⁵⁾,采用化学镀镍作为防腐覆盖层和作为其它用途正在与日俱增。

本书是根据自己从事化学镀镍积累的一些肤浅经验和试

验研究结果，并参阅了国内外有关这方面的一些研究文献编写成的。由于水平所限，错误之处在所难免，希望广大读者批评指正。

周荣廷 1975年

第一章 化学镀镍层的特性及用途

一 化学镀镍层的特性

化学镀镍层的特性主要表现在：(a)有很好的均镀能力，镀层厚度均匀。(b)镀层是由磷与镍组成的合金层，因此有较高的硬度，特别是其经过热处理以后。(c)较之电镀镍层有高的化学稳定性。(d)孔隙率较电镀镍层少。(e)有光亮的外观。

§ 1-1 镀镍的均镀能力

化学镀镍是利用还原剂以化学还原在镀件上得到镀层。因此，它可克服电镀镍中因镀件几何形状复杂造成电力线分布不均匀的缺陷。这对于有深槽和深孔的零件施镀颇显优越性。

为了避免在镀件凹处形成氢气囊而造成局部无镀层，要求镀件在施镀时悬挂方式要正确，即使镀件凹部朝上以便氢气泡顺畅逸出。对于有些零件这样做仍然不易使氢气泡排出，则应不断或短间隔地将其顺着易于使氢气泡排出的方向进行摇动。这样，化学镀镍对于任何复杂的零件都能在其整个表面上得到均匀的镀层。不过，在实际施镀当中有时要遇到一些镀件即使不断进行摇动也未必能将镀件凹处的存气全部赶走。在这种情况下，就应当经常调动镀件悬挂的方位。这样做，不仅对消除镀件凹处的存气较重要，而且对于消除镀件

上的挂具痕迹也是必要的。

在调换镀件悬挂部位时要注意如下事项：

(a) 尽可能做到在镀液中调换悬挂的位置，操作时可用备用挂具钩住零件的另一部位，然后将原有挂具取下。

(b) 有些镀件在镀液里调换悬挂位置不方便，必须注意不能将镀件放在空气中进行调换。因为镀件从镀液中取出温度相当高，其表面水份很快受高温所蒸发，镀液中的药物将干固附牢在镀件表面上；另外，镀件温度高在空气中停留易被氧化生成钝化膜。这样，镀件再次放入镀液中进行施镀时，便会得到有白色条状、点状、块状的瘤形镀层；同时所得的镀层与原有镀层间的结合力也会减弱。因此，对必须拿出镀液调换悬挂位置的，应当将镀件从镀液中拿出后立即浸设在洁净的流动冷水中进行调换。这样，一方面可以避免产生瘤形的镀层，同时因水中的氧气比空气中少，镀件在冷水中温度被降低，因而镀镍层的钝化趋势可以减少，对再次化学镀镍的结合力也会有好处。

§ 1-2 硬 度

化学镀镍层的硬度要比电镀镍层的硬度高得多，电镀镍层的硬度一般在 $160 \sim 180$ 公斤/毫米²，当然在有些情况下电镀镍层的硬度也可以达到 200 公斤/毫米² 以上⁽⁵⁾；然则化学镀镍层的硬度一般都在 $300 \sim 600$ 公斤/毫米²⁽⁴⁾⁽⁸⁾，甚至有时可以高到 700 公斤/毫米² 以上。

化学镀镍层的高硬度特性特别表现在其经过热处理以后，其硬度与热处理温度和时间的关系如表 1。

从表 1 中可以看出，热处理温度在 400°C 以内，镀层的硬

度随着热处理的温度升高而增加。但当热处理温度超过400℃时,镀层的硬度不但不能增加,反而下降。

表1 化学镀镍层的硬度与热处理温度和时间关系

热处理时间 (小时)	热处理温度 (℃)	镀层硬度 (公斤/毫米 ²)	热处理时间 (小时)	热处理温度 (℃)	镀层硬度 (公斤/毫米 ²)
2/3	200	762	2/3	500	910
2/3	300	896	未经热	—	661
2/3	400	1168	处理	—	—
1/6	200	510	1 ¹ / ₃	200	539
1/6	300	680	1 ¹ / ₃	300	804
1/6	400	760	1 ¹ / ₃	400	941
1/3	200	515	1 ² / ₃	200	544
1/3	300	720	1 ² / ₃	300	810
1/3	400	820	1 ² / ₃	400	942
1/2	200	521	2	200	549
1/2	300	750	2	300	814
1/2	400	870	2	400	941
2/3	200	524	2 ¹ / ₃	200	543
2/3	300	775	2 ¹ / ₃	300	815
2/3	400	934	2 ¹ / ₃	400	941
5/6	200	529	2 ² / ₃	200	548
5/6	300	785	2 ² / ₃	300	817
5/6	400	938	2 ² / ₃	400	940
1	200	535	3	200	554
1	300	794	3	300	819
1	400	940	3	400	940
1	300	760	1	500	790
1	350	840	1	550	700
1	400	950	1	600	610
1	450	870	—	—	—

热处理时间 (小时)	热处理温度 (℃)	镀层硬度 (公斤/毫米 ²)	热处理时间 (小时)	热处理温度 (℃)	镀层硬度 (公斤/毫米 ²)
1	400	950	未经热处理	—	500
10	290	950			
21	200	650	1	500	850
1/6	300	650	1	600	650
2	300	1000	1	750	600
1/6	400	1200	—	—	—

化学镀镍层经 400 °C 温度进行热处理能得到最高的硬度, 已为一些作者的试验数据所证明, 如表 1 和表 2。如果将

表 2 化学镀镍层的硬度与热处理温度和
溶液成份的关系^[7]

试片 的类 别	热处理 温度 (℃)	工 作 规 范				硬 度 值 (HV)						
		镀液	组成	温度 (℃)	pH	1	2	3	4	5	平均值	
I	200	NiCl ₂ ·6H ₂ O	30 克/升	95	4.2	351	333	351	302	379	335	
	400	NaH ₂ PO ₂	10 克/升			724	599	572	437	548	566	
	600	Na ₃ C ₆ H ₅ O ₇ (柠檬酸钠)	15 克/升			274	413	333	383	390	358	
	未处理					302	274	333	266	274	290	
II	200	NiCl ₂ ·6H ₂ O	30 克/升	95	4.2	279	287	292	302	292	290	
	400					317	413	345	446	370	398	
	600	NaH ₂ PO ₂	10 克/升			262	274	279	274	258	269	
	未处理					240	254	254	237	254	248	
III	200	NiCl ₂ ·6H ₂ O	30 克/升	95	4.2	503	493	473	514	503	497	
	400	NaH ₂ PO ₂	10 克/升			657	642	525	583	483	578	
	600	Na ₃ C ₆ H ₅ O ₇	15 克/升			279	279	351	297	240	289	
	未处理	NaAC	5 克/升			525	483	327	455	446	447	

试片 的类 别	热处理 温度 (°C)	工 作 规 范				硬 度 值 (HV)					
		镀液	组成	温度 (°C)	pH	1	2	3	4	5	平均值
IV	200	NiCl ₂ ·6H ₂ O	30克/升	95	4.6~4.8	624	613	585	585	572	596
	400	NaH ₂ PO ₂	10克/升			1003	946	974	974	946	968
	600	NaAC	10克/升			493	464	548	464	548	503
	未处理					572	572	548	560	525	555
V	200	NiCl ₂ ·6H ₂ O	30克/升	95	4.2	525	503	483	514	503	505
	400	NaH ₂ PO ₂	10克/升			762	847	946	1098	762	899
	600	CH ₂ OHCOOH	25克/升			390	311	446	390	376	382
	未处理					464	464	455	464	455	460
VI	200	NiCl ₂ ·6H ₂ O	20克/升	95	4.6~4.8	383	363	421	345	363	375
	400	NaH ₂ PO ₂	2~3克/升			464	464	383	397	390	419
	600	CH ₃ CHOHCOOH	2.7克/升			283	297	322	311	322	311
	未处理	C ₂ H ₅ COOH	0.2克/升			322	311	311	322	345	322

表 2 的数据绘成曲线 (如图 1), 那末化学镀镍层的硬度与热处理温度的关系, 可从曲线中看得更清楚。

从表 1 还可以看出, 化学镀镍层热处理后的硬度主要决定于热处理温度, 而与其处理时间关系不太大。如热处理温度为 200 °C, 处理时间虽长达 21 小时硬度为 650 公斤/毫米², 但当温度提高到 300 °C, 处理时间只需要 10 分钟就可以达到同样的硬度。但处理时间也不能太短, 如处理温度为 300 °C, 处理时间 10 分钟只能得到硬度为 650 公斤/毫米²; 但当处理时间延长到 2 小时, 镀层硬度则可提高到 1000 公斤/毫米²。

因此, 化学镀镍层的热处理时间也要取得合适, 不同的热处理温度所要求的保温时间是各不相同的。从表 1 中看出: 300 °C 温度处理的保温时间不得少于 2 小时, 400 °C 处理的时

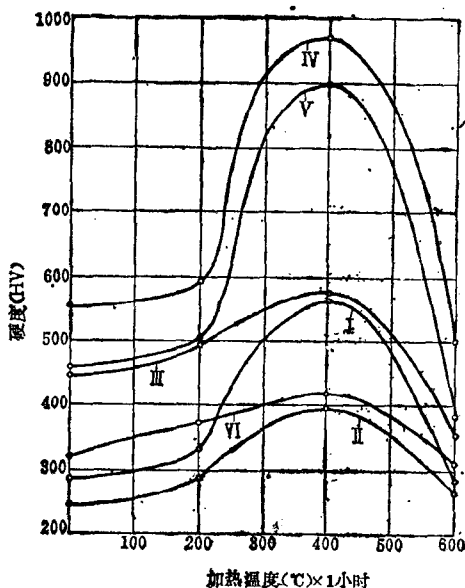


图 1 化学镀镍层的硬度与热处理温度的关系

间不得少于 1 时。至于 200 °C 处理，由于其对镀层硬度提高不大，延长处理时间对硬度提高也不快，如果要以 200 °C 温度进行热处理，使其硬度达到 400 °C 处理 1 小时的硬度值，其处理时间将是很长的。例如 400 °C 处理 1 小时的硬度值为 940 公斤/毫米²，而 300 °C 处理 2 小时镀层的硬度值却只有 814 公斤/毫米²；又如 400 °C 处理 1 小时的硬度为 950 公斤/毫米²，而以 290 °C 处理达到这样的硬度，则需要 10 小时⁽⁸⁾。因此，以温度 200 °C 进行热处理来提高镀层硬度，在生产中是不采用的。但在温度 200 °C 以下，经过 40~60 分钟热处理后，可使镀层内应力减低，而镀层硬度几乎不变。

由上所述，为了提高硬度的合适热处理规范是：热处理

温度 $380\sim 400\text{ }^{\circ}\text{C}$ ，处理时间为 1 小时。不过，采用这种温度处理，最好有保护气体或使用真空炉，以防镀层变色。这种处理规范可充分提高镀层的硬度，同时处理周期也较短。

但是在生产中常遇到一些零件不允许以 $380\sim 400\text{ }^{\circ}\text{C}$ 的温度进行处理，如渗碳后的零件进行化学镀镍就是如此。因为渗碳后的零件经淬火后其回火温度不得高于 $200\text{ }^{\circ}\text{C}$ ，否则将使渗碳层硬度降低。对于这种情况，处理温度可适当减低，如热处理温度 $280\sim 300\text{ }^{\circ}\text{C}$ ，处理时间 1 小时。

化学镀层具有高硬度，特别是经过热处理以后，它由于采用镍磷合金的缘故。所以化学镀镍层中的含磷量对镀层的硬度有一定的关系，镀层中的磷量增加，其硬度也就增加。因此，影响镀层含磷量的各个因素，如镀液的组成及各组份的含量和它们的相对比例，镀液的 pH 值、温度等，都对镀层的硬度有关。特别是次磷酸盐的含量，次磷酸盐浓度与镍盐浓度的比率，络合剂的种类和添加的数量，镀液的 pH 值等对镀层的硬度影响最大。

以上所说，由于影响镀层含磷量的因素也影响镀层的硬度，这种影响主要表现在镀层热处理后，而镀层热处理以前的硬度与其含磷量关系不太大。这时镀层的硬度，在一定程度上取决于镀层的强化，而镀层的强化与其沉积条件所影响的沉积应力有关。

化学镀镍层在热处理前具有特别的结构，根据爱克斯光研究^[8]，发现这种镀层在热处理前具有非晶型的无定形结构，经过热处理后才变成了晶型组织。其组织由磷在具有立方晶格的 $\beta\text{-Ni}$ 中的固溶体相和具有正四方晶格的 Ni_3P 相所组成^{[9][10]}。 $\beta\text{-Ni}$ 的晶格常数为： $a = 3.5169\text{ \AA}$ ， Ni_3P

的晶格常数为: $a = 8.934 \text{ \AA}$, $c = 4.398 \text{ \AA}$, $c/a = 0.49$ 。

在热处理后 Ni_3P 相的析出量是随着处理温度的升高而增加的, 但其最大析出量则决定于镀层的含磷量。 Ni_3P 系金属间化合物^[9], 具有很高的硬度。这种相从镀层中弥散析出, 增加了镀层塑性变形时滑移面的阻力, 因而使镀层强化, 硬度得到提高。

很显然, 镀层的这种强化程度与 Ni_3P 相析出的数量和弥散度成正比。由此说明, 前述的镀镍层热处理后的硬度随其含磷量和处理温度的升高而增加。同时也说明了, 当镀层热处理温度过高 (超过 400°C), 镀层硬度开始下降的原因是由于强化相 (Ni_3P) 开始较明显的集聚, 减少其在镀层中弥散度的结果。

镀层中含磷量增加, 使其经热处理后强化相 (Ni_3P) 的析出量亦随之增加, 因而使镀层可达到更高的硬度, 但是不能认为镀层中的含磷量越高越好。这可从下面的材料看出: 当镀层中的含磷量为 6% 时, 其镀层经热处理后 Ni_3P 相析出量可达 35%, 处理后的硬度为 $750 \sim 800$ 公斤/毫米²; 当镀层中的含磷量为 7~8% 时, 热处理后的硬度为 $900 \sim 1000$ 公斤/毫米², 含磷 8% 的镀层经热处理后 Ni_3P 相析出量可达 57%; 而当镀层的含磷量为 11% 时, 根据 N·康斯坦丁努 (N·Konstantinow)^[11] 在 1908 年研究得到的 Ni-P 合金平衡状态图 (见图 2), 这种镀层经热处理后, 其金相组织是以磷在镍中的固溶体相与 Ni_3P 组成的低熔点共晶混合物, 共晶混合物的熔化温度为 880°C , 这种镀层硬而很脆不适合于工业上应用。因此, 工业上采用的化学镀镍层的含磷量宜于控制在 6~9%, 控制含磷量在这个范围, 除了能使镀层得到高硬度

外，对于保证镀层有足够的化学稳定性也很有必要。

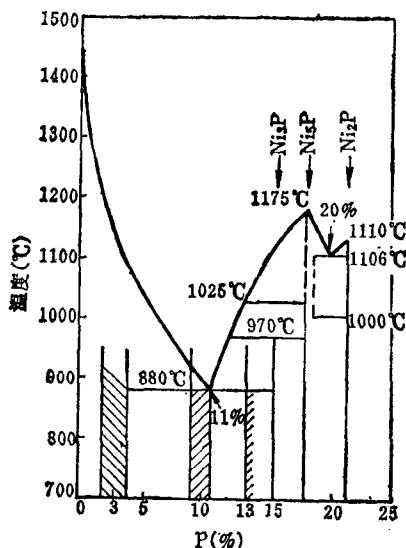


图2 镍磷合金的平衡状态图

§ 1-3 化学稳定性

镀层的化学稳定性是指镀层在腐蚀介质中被化学溶解的快慢。这种稳定性是验证镀层质量的一个重要指标，因为根据这个指标，可以确定一定厚度的镀层在腐蚀介质中能够使用的年限。

对于单金属镀层来说，贵金属镀层的化学稳定性较高，镍是铁族金属，它具有贵金属的性质而不易受到腐蚀介质的浸蚀。对于非氧化性的酸来说，镍较难放氢被溶解，但对氧化性的酸或有氧化剂存在的介质中，镍能较快地被溶解。