

化学镀镍基金 理论与技术

李 宁 袁国伟 黎德育 编著

哈尔滨工业大学出版社

化学镀镍基合金理论与技术

李 宁 袁国伟 黎德育 编著

李铭华 主审

哈尔滨工业大学出版社

哈 尔 滨

内 容 简 介

本书总结了近 10 年来化学镀镍的发展与技术,全面概括了化学镀镍的机理、化学镀镍液的设计原则、特别是化学镀镍液的配制过程、维护与调整、生产线以及镀槽的设计、镀液的长寿命使用及废水处理、镀层的性能及检测方法等内容。无论对实验室研究或对工厂的实际操作都具有很强的实用价值。本书可供从事表面处理、功能镀层、金属腐蚀与防护、材料科学等工程技术人员及大专院校教师和学生参考。

化学镀镍基合金理论与技术

Huaxue Dunie Jihejin Lilun yu Jishu

李宁 袁国伟 黎德育 编著

*

哈尔滨工业大学出版社出版发行

(哈尔滨市南岗区教化街 21 号 邮编 150006)

地矿部黑龙江测绘印制中心印刷厂印刷

哈尔滨工业大学出版社排版中心排版

*

开本 787×1092 1/16 印张 14 字数 350 千字

2000 年 5 月第 1 版 2000 年 5 月第 1 次印刷

印数 1~2 500

ISBN 7-5603-1533-X/O·108 定价 23.00 元

序

近年来,化学镀镍基合金技术发展十分迅速,其应用范围也越来越广泛,在理论与实践方面都取得了可喜的进展,已经在表面处理方面占有重要地位。

《化学镀镍基合金理论与技术》一书,由李宁、袁国伟等编著,李铭华主审。作者曾于 1997 年获得了黑龙江省“新型化学镀镍-磷合金工艺研究”科技进步二等奖。在编写过程中他们结合多年来的教学和科研工作,并参阅了大量的国内外文献资料,该书比较全面地反映了当前化学镀镍基合金技术的理论工艺现状及今后的发展趋势。该书是一本有价值的好书,内容充实、系统,选材合理,通俗易懂,阐述清晰,理论方面阐述比较深刻,工艺过程和镀液维护以及废水处理等方面叙述得比较具体。无论从理论上和实践上都具有很好的使用及参考价值。该书的出版将会在更大的范围内促进化学镀镍基合金的应用和发展,这也是对表面处理技术的贡献。



2000 年 5 月

前 言

近年来,特别是近 10 年来,化学镀镍磷合金及其三元合金镀层以其优异的性质,广泛地应用在电子、机械、化工、采矿、医疗等诸多行业。尽管如此,在 1996 年的第 37 届威廉布鲁讲座上,Juan Hajdu 博士在题为《化学镀:过去只是开端》的报告中提出“在某种意义上,过去所做的工作只是化学镀未来增长的开始”。这种想法也正是我们共同的认识。

作为一项偶然被发现的表面处理技术,化学镀镍从 1945 年在 Brenner 和 Riddell 先生的实验室诞生至今,仅仅经过了 65 年的时间。然而在这么短的时间内,化学镀镍就发展到了目前这样的程度,这对于表面处理行业来说是空前的。目前,国际上关于化学镀镍技术的专著、论文和专利比比皆是,这给我们研究和了解这项技术带来了许多方便。但是,目前在我国国内,还缺乏一本能全面概括关于化学镀镍的机理、化学镀镍液的设计原则、特别是化学镀镍液的配制过程、调整与维护、生产线以及镀槽的设计、镀液的长寿命使用及废水处理、镀层的性能及检测方法等内容的书籍。本书就是出于这种考虑而编著的。书中也包含了我们在多年的研究工作中取得的研究成果,但愿我们编著的这本书能够为读者提供有益的帮助。由于作者知识水平有限,加之时间仓促,疏漏之处在所难免,诚挚希望研究与应用该技术的专家和同行们给予批评指正。

全书共 11 章,由李宁(第 2、3、5、6、7、8、10 章)、袁国伟(第 1、4、5 章)、黎德育(第 9、11 章)、邓娟利(第 8 章)共同编著。在本书的编著的过程中得到了许多同志的帮助,哈尔滨工业大学的胡信国教授为本书提写了书名、屠振密教授为本书作序、成都电镀协会的袁诗璞先生对全书的编写提供了许多宝贵的意见和建议,广州第二轻工业研究所的梁国柱所长为本书的出版也给予了大力的支持。另外,本书在编写的过程中还得到了哈尔滨汽轮机厂的王春光同志、哈尔滨工业大学的李平、杜明华、张王林、何局化、谢关荣、吴林等同志的大力帮助,在此一并致谢。

作 者

2000 年 5 月于哈尔滨工业大学

目 录

第1章 化学镀镍的研究进展	(1)
1.1 化学镀镍技术的发展概述	(1)
1.2 化学镀镍技术研究概述	(3)
参考文献	(8)
第2章 化学镀镍基合金的热力学与动力学	(11)
2.1 化学镀镍反应的特点	(11)
2.2 化学镀镍基合金反应的热力学可能性	(12)
2.3 化学镀镍基合金反应的动力学	(17)
2.4 化学镀镍机理的几种假说	(23)
参考文献	(25)
第3章 化学镀镍基合金工艺	(26)
3.1 化学镀镍前处理工艺	(26)
3.2 化学镀镍基合金工艺	(31)
3.3 化学镀镍后处理工艺	(57)
3.4 不良镀层的退除	(60)
参考文献	(61)
第4章 化学镀镍层的结构与性质	(62)
4.1 概述	(62)
4.2 化学镀镍层的组织结构	(62)
4.3 化学镀镍层的一般性质	(65)
4.4 化学镀镍层的耐蚀性	(75)
4.5 化学镀镍层的耐磨性	(82)
4.6 化学镀镍层的电磁性质	(84)
参考文献	(87)
第5章 化学镀镍液的配制调整与维护	(89)
5.1 化学镀镍液的配制	(89)
5.2 化学镀镍液的调整与维护	(92)
5.3 化学镀镍溶液的分析	(103)
参考文献	(107)
第6章 各种基体上化学镀镍的过程及其应用	(108)
6.1 金属上的化学镀镍及其应用	(108)
6.2 非金属上的化学镀镍及其应用	(117)
6.3 粉体上的化学镀镍	(126)

6.4 纤维以及纤维布上化学镀镍	(130)
参考文献	(132)
第7章 化学复合镀	(134)
7.1 化学复合镀原理与实验装置	(134)
7.2 化学复合镀层的分类	(136)
7.3 自润滑化学复合镀镍镀层	(137)
7.4 耐磨化学复合镀镍镀层	(145)
7.5 其他化学复合镀层	(152)
参考文献	(155)
第8章 多元化学镀镍基合金	(156)
8.1 概述	(156)
8.2 化学镀镍铁磷与镍钴磷合金	(156)
8.3 化学镀镍铬磷、镍钼磷与镍钨磷合金镀层	(159)
8.4 化学镀镍铜磷合金镀层	(167)
8.5 化学镀镍锡磷合金	(171)
8.6 化学镀镍钼磷合金	(174)
8.7 化学镀镍铈磷合金	(175)
8.8 化学镀镍锡硼合金	(176)
参考文献	(177)
第9章 化学镀镍车间设计与设备	(178)
9.1 概述	(178)
9.2 化学镀镍车间平面设计及自动检测控制系统	(179)
9.3 化学镀镍槽	(181)
9.4 镀液加热设备	(186)
9.5 循环过滤系统	(190)
参考文献	(192)
第10章 化学镀镍层质量检验	(193)
10.1 外观检验	(193)
10.2 厚度检验	(193)
10.3 结合强度检验	(194)
10.4 硬度检验	(196)
10.5 孔隙率检验	(197)
10.6 耐腐蚀性检验	(197)
10.7 应力检验	(199)
10.8 氢脆检验	(200)
10.9 钎焊性检验	(203)
参考文献	(203)
第11章 化学镀镍废水处理	(204)
11.1 重金属离子的去除	(205)
11.2 磷化合物的去除	(207)

11.3 有机酸的去除	(208)
11.4 氯气氧化法	(209)
11.5 离子交换法	(210)
11.6 电化学方法	(211)
参考文献	(211)
后记	(212)

第 1 章 化学镀镍的研究进展

1.1 化学镀镍技术的发展概述

与电解镀镍相比,化学镀镍是一种比较新的工艺技术。1944 年,A. Brenner 和 G. Riddell 进行了第一次实验室试验,几年以后才对外公布。其实早在 1845 年 Wartz 和 1916 年 Roux 就从事过化学镀镍的有关实验,但没有成功。因此人们认为 Brenner 和 Riddell 是化学镀镍技术的发明者,因为他们开发了可以工作的镀液并进行了科学研究。

从 Brenner 和 Riddell 开始研究到化学镀镍的广泛应用大约经历了 30 年的时间,到了 70 年代,科学技术的发展和工业的进步,促进了化学镀镍的应用和研究。此间化学镀镍槽容量以每年 15% 的速度增长。80 年代后,化学镀镍技术有了很大突破,长期存在的一些问题,如镀液寿命、稳定性等得到了初步解决,基本实现了镀液的自动控制,使连续化的大型生产有了可能。因此化学镀镍的应用范围和规模进一步扩大。据估计,80 年代中期化学镀镍的年产量为 1 500 t,按厚度为 25 μm 计,面积达到 $7.5 \times 10^6 \text{ m}^2$ 。其中美国占 40%,远东地区占 20%,其余为南非和南美洲。在美国大约有 900 个化学镀镍的工厂,其中 40% 加工本厂的产品,总产值约有 2 亿美元。化学镀镍在计算机和电子行业的应用份额最大,在美国约占化学镀镍总产值的 20%,另外,阀门制造占 15%,飞机和汽车制造占 10%。

由于市场和应用领域的不同,美国和欧洲化学镀镍的发展不同。美国化学镀镍最早源于通用运输公司(GATX)的 Kanigen 工艺的商品化。此工艺得到 8w% ~ 10w% 含磷量的镍磷合金镀层,适用于大的槽容量操作,开始用于生产核工厂的贮槽和槽车内衬,后用于航天、食品、化工、钢铁等行业。60 ~ 70 年代研究人员主要致力于改善镀液性能,而不是镀层性能。80 年代高磷化学镀镍应用增加,这是因为其耐蚀性较好的缘故。还出现低磷化学镀镍和其他化学镀镍工艺。在欧洲,早期的化学镀镍直接针对工程应用的需要,特别是耐磨性的需要,所以在德国主要使用镍硼合金而不是镍磷合金。Dupont 公司引入的含铈镍硼合金具有很高的耐磨和耐蚀性,用于航天、汽车、纺织工业,并用于代替硬铬。

Juan Hajdu 博士对 1993 年全世界化学镀镍产品市场进行了估计:

北美	800 t
欧洲	800 t
亚洲	720 t
其他	250 t
总计	2 570 t

化学镀镍的最大应用是生产铝质硬盘。Hajdu 在当时预测了硬盘的年生产数量为:

1996	2.88 亿个
1997	3.54 亿个
1998	4.35 亿个

化学镀镍的另一重要应用领域是电磁干扰的屏蔽。B. Chuba 估计和预测了 1988 年和 1993 年各种电磁干扰屏蔽方法在市场中所占的份额:

	1988 年	1993 年
化学镀镍	2 600 万美元	9 300 万美元
铜涂料	2 600 万美元	9 300 万美元
真空镀	1 400 万美元	3 000 万美元
导电塑料	200 万美元	1 000 万美元
银涂料	900 万美元	1 500 万美元
镍涂料	8 700 万美元	6 000 万美元
锌喷涂	400 万美元	2 000 万美元
金属薄片	900 万美元	3 000 万美元

近 10 年来,在各种期刊上发表了很多有关化学镀镍的论文综述、书评和会议纪要。

英国化学镀镍学会和金属精饰学会 1987 年在 Aston 大学举办了讨论会,会议上 Bottomley 博士就化学镀镍的历史、应用、特性和前景作了报告,会议上还发表了有关腐蚀特性、耐磨性、厚镀层的应用、废水处理以及化学镀镍在电子工业中的应用等方面的论文。

1992 年美国产品精饰杂志举办了化学镀镍研讨会,会议的议题是统计工艺控制(SPC)和质量控制(QC)。

在 1996 年的第 37 届威廉布鲁讲座上,Juan Hajdu 博士作了题为《化学镀:过去只是开端》的报告。报告介绍了化学镀的优点和缺点、化学镀镍的应用领域、化学镀铜和印刷电路板工业,并展望了化学镀的光明未来。他最后认为,在某种意义上,过去所做的工作只是化学镀未来增长的开始。

1991 年 AESF 出版了由 Glenn O. Mallory 和 Juan Hajdu 主编的书名为《化学镀:基本原理和应用》的专著,Lindsay 博士发表了书评。

Martin Bayes 就 80 年代化学镀镍的状况作了较全面的介绍。内容包括了高磷镀层在磁盘驱动器、油田设备、电子设备、航空、汽车工业方面的应用,复合化学镀在要求镀层耐磨的行业如纺织业上的应用,低磷镀层和镍硼镀层的高硬度和可焊性。认为化学镀废水处理的最佳方案是采用电渗析法,使镀液中的副产物通过膜被分离出来。

同样,化学镀镍在我国也引起了充分的重视。1975 年国防工业出版社出版了周荣廷编著的《化学镀镍的原理与工艺》,1983 年四川科学技术出版社出版了伍学高、李铭华主编的《化学镀技术》,1996 年上海交通大学出版社出版了沃尔夫冈·里德尔著、罗守福译的《化学镀镍》,1998 年云南科学技术出版社出版了郭忠诚、杨显万著的《化学镀镍原理及应用》,1999 年国防工业出版社出版了闫洪编著的《现代化学镀镍和复合镀新技术》。自 1992 年召开了首届全国化学镀镍会议之后每两年召开一届。

近年来低磷化学镀镍工艺(含磷 1w% ~ 5w%)受到重视。一方面它与中磷和高磷相比具有某种优势,另一方面它可以取代与之性能相类似的镍硼合金。低磷合金的硬度很高,可达 HV 700,热处理(400 °C, 1 h)后,可达 HV 1 000。其耐磨性能与硬铬和高硼镍合金相近。其粘着磨损、微振磨损、疲劳磨损都远低于中磷和高磷镀层,但腐蚀失重高于中磷和高磷镀层,与镍硼合金相近。得到的低磷镀层的应力在镀液使用过程中可以保持基本一致,即在 6 个周期后的应力没有明显增长,这在工程应用上是一个十分重要的优点。在电性能方面,低磷合金的电阻率较低,为 20 ~ 30 $\mu\Omega\cdot\text{cm}$,热处理后降为 15 $\mu\Omega\cdot\text{cm}$ 以下。1w% ~ 3w% 的低磷镀层的熔点

较高,一般可达 $1\ 090\ ^\circ\text{C}$ 。它在碱性环境中有很好的抗蚀性,但在盐雾试验中,其耐蚀性能不如高磷镀层。工艺操作范围宽是低磷化学镀镍的显著优点,pH 值范围为 $5\sim 8$,温度范围为 $60\sim 90\ ^\circ\text{C}$ 。由于可在 $60\sim 65\ ^\circ\text{C}$ 下工作,因此节省了升温时间和能量消耗。

低磷化学镀镍的硬度高、耐磨性好,有可能代替镀硬铬。仅就化工原材料成本看,得到同样厚度的镀层,镀硬铬比化学镀镍要便宜 $60\%\sim 80\%$ 。但综合考虑各种因素,例如镀层的均匀性、物理化学性能、废水处理等,化学镀镍具有更好的经济效益和社会效益。从设备成本来说两者接近。在工件表面准备方面,两者也相近,都需要除油和活化,但化学镀镍要求更高。镀硬铬需要通电,由于电镀铬溶液分散能力不好,需要特殊的阳极;电流很大,故挂具需要特殊设计。镀槽中工件的装载量镀硬铬比化学镀镍要小。镀硬铬的工件镀后需要研磨以保证尺寸精度。这样,电镀时需要加厚镀层。而化学镀镍不需要进行镀后研磨,在这一点上,化学镀镍的成本比镀硬铬低 $2\sim 4$ 倍。镀硬铬工件的非镀部位的保护相对容易些,因为工作温度较低,镀后去掉保护层也相对较容易。化学镀镍的退镀比硬铬困难一些。镀层均匀是化学镀镍最突出的优点,也是用化学镀镍代替镀硬铬的主要原因。硬铬的硬度通常为 $\text{HV}\ 950\sim 1\ 000$ 。退火去应力后,硬度有所下降。中磷化学镀镍的硬度为 $\text{HV}\ 500\sim 550$,热处理后上升到 $\text{HV}\ 900\sim 950$ 。低磷化学镀镍经热处理后的硬度可接近硬铬的硬度。硬铬的耐磨性能优良,Taber 磨损试验结果为 $1\ 000$ 个周期后失重 $1\sim 2\ \text{mg}$,经热处理后的低磷镀层失重 $2\sim 4\ \text{mg}$,接近硬铬的水平。化学镀镍层的耐蚀性优于硬铬, $25\ \mu\text{m}$ 的低磷化学镀镍的中性盐雾试验合格的时间是同样厚度硬铬的 100 倍以上。

影响化学镀镍层耐蚀性的因素很多,例如基体组成、基体表面条件和平滑程度、前处理、镀液成分、镀层厚度、镀层组成、镀液的新旧程度、镀液的清洁程度以及镀液的维护、搅拌、热处理。可从几方面着手来提高镀层的耐蚀性,例如在 $150\sim 200\ ^\circ\text{C}$ 下烘焙、铬酸钝化、先闪镀铜再化学镀镍、镀高磷合金、化学镀镍后再镀镉或锌、先镀高磷再镀低磷合金、 $600\ ^\circ\text{C}$ 以上进行扩散处理、与铜形成合金从而平整表面形态、与锌形成合金从而降低镀层稳定电位等。

1.2 化学镀镍技术研究概述

1.2.1 化学镀镍反应机理研究近况

从化学镀镍所采用的工艺配方情况来看,除了以水合肼为还原剂外是不能得到纯镍镀层的,使用不同还原剂可得到不同的镍基二元、三元合金镀层。在化学镀镍反应机理研究方面,重点开展了镍磷等二元合金反应机理的研究。

总的来说化学镀镍反应机理的研究落后于工艺的研究,直到今天化学镀镍反应机理上仍有众多假说并存,没有定论。目前主要有氢原子态理论、电子还原理论、正负氢离子理论、氢氧化镍生成论及磷析出论等。在众多假说中,人们对氢原子态理论比较认同。

1933 年 D. Simpkins 首先提出了氢原子态理论,并对反应机理作出了综合性分析。他认为镍的沉积,是依靠镀件表面的催化作用,使 H_2PO_2^- 分解出初始态原子氢,在镀件表面上参加还原反应,使 Ni^{2+} 还原成镍。1959 年 Gutzeit 教授对此理论作了进一步的试验研究验证。1967 年苏联的尼基弗罗娃对这一理论又作了深入的研究,她认为氢原子除了由氢离子与电子作用生成外,还有一个氢原子是由次磷酸根离子的 $\text{P}-\text{H}$ 键断裂而得到的。

90 年代初期哈尔滨工业大学胡信国等人对此机理进行了动力学研究。试验结果表明,在

镍磷化学镀体系中,由极化电流密度计算出来的沉积速率明显低于由质量法测量得到的值;在镍硼化学镀体系中,由极化电流密度计算出来的沉积速率与质量法测量的值基本相等。这一试验进一步证明镍磷化学镀体系中,反应机理为氢原子态机理。

在理论研究方面,除反应机理的研究外,人们还对化学镀镍层的耐腐蚀机理、镀层结构、物理性能等作了大量研究工作,对化学镀镍层的广泛应用起了有力的促进作用。

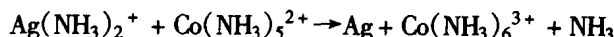
1.2.2 化学镀镍液成分的研究

由于镀层质量取决于镀液成分、工艺条件等因素,所以对镀液成分的研究十分重要。化学镀镍液中各组分的浓度变化较快,较难控制掌握,也许昨天镀液还好用,而今天就有了问题;在实验室试验成功的配方及工艺,一旦扩大到一定规模的生产中,就会出现许多意想不到的问题。因此必须开发配方简单、溶液稳定、工艺参数范围宽、使用寿命长的镀液。

作为主盐,K. Parker 系统地研究了氯化镍、氟化镍、溴化镍、碘化镍、醋酸镍、氟硼酸镍、硼酸镍和硫酸镍对沉积速率、镀液稳定性以及镀层的物理性能等的影响,研究结果认为硫酸镍是最佳选择,试验还证明,加入氟化镍或其他氟化物可以提高镀层的硬度及耐磨性。

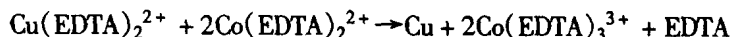
化学镀镍所用的还原剂目前最广泛使用的是次磷酸钠,在特殊场合也使用硼氢化钠、二甲基硼烷以及水合肼等,这些化合物中含有 P—H、C—H、B—H、N—H 键,金属离子的还原反应是这些键的断裂提供的原子态氢所导致的。

然而,一类更具优越性的还原剂引起了人们的注意。A. Vaskelis, B. Norkus, G. Rozovskis 等人在文献中报道了一类作为还原剂的物质,即一些金属的低价离子,例如 Cr^{2+} 、 Ti^{3+} 、 V^{2+} 、 Cu^+ 、 Sn^{2+} 、 Fe^{2+} 。虽然这类还原剂的使用场合有一定的限制,但是它们将是非常有前途的一类还原剂。这类还原剂的缺点是氧化还原反应不在催化剂表面上进行,氧化反应 $\text{Cr}^{2+} \rightarrow \text{Cr}^{3+}$ 、 $\text{Ti}^{3+} \rightarrow \text{Ti}^{4+}$ 、 $\text{V}^{2+} \rightarrow \text{V}^{3+}$ 、 $\text{Cu}^+ \rightarrow \text{Cu}^{2+}$ 、 $\text{Sn}^{2+} \rightarrow \text{Sn}^{4+}$ 、 $\text{Fe}^{2+} \rightarrow \text{Fe}^{3+}$ 所放出的电子在溶液中就能使被镀金属离子还原,因而在镀液中容易产生金属的微粒。在一些特殊的情况下,例如在碱性溶液中, Sn^{2+} 能够发生自催化的歧化反应生成锡镀层, Ti^{3+} 和 Fe^{2+} 也具有这种性能,另外还有一些金属对低价金属离子的氧化有选择性的催化作用,例如 Co^{2+} 能将 Ag^+ 还原出来,金属银对于 Co^{2+} 的氧化有着催化作用,在氨性溶液中反应方程如下



利用该反应获得的银镀层沉积速率为 $5 \sim 6 \mu\text{m}/\text{h}$,而且获得的镀层是具有致密结构的纯银镀层,具有非常好的防护与装饰性。

金属铜对 Co^{2+} 的氧化同样具有自催化性能,也可以用它来获得铜镀层,pH 值为 6 以上的溶液在室温条件下铜镀层的沉积速率为 $1 \sim 2 \mu\text{m}/\text{h}$ 。50℃ 条件下为 $7 \mu\text{m}/\text{h}$ 左右,所用的络合剂为 EDTA,反应方程如下



在这样的反应过程中,完全不用担心氢气析出所造成的危害,与以甲醛为还原剂的化学镀铜层相比,在该反应中获得的铜层的纯度更高,柔软性更好。

还原剂 Co^{2+} 的再生是很容易的,最好的办法是在 pH 值小于 6 的溶液中,用电解法进行还原。

为了改善镀层质量,镀液中必须加入络合剂,使镍离子生成稳定的络合物,同时还可以防止生成氢氧化物和亚磷酸盐的沉淀。

在化学镀镍液中大多采用有机酸作为镍离子的络合剂,不同有机酸与镍离子生成的络合

物形态不同。S. Rose 等人用喇曼光谱技术研究了醋酸、丙酸、柠檬酸、草酸等与镍离子形成的络合物的形态,此形态结构对镍层沉积动力学是有影响的。

N. Martyak 和 J. McCaskie 计算了乳酸、甘氨酸、天冬氨酸与镍离子在不同条件下的络合物形态。试验结果表明,镀层的沉积速率和镀液的稳定性与络合离子结构、游离 Ni 离子浓度及参与配位的水分子数目等因素有关,同时发现乳酸作为络合剂时具有最快的沉积速率,而以甘氨酸和天冬氨酸作为络合剂时镀层沉积速率较慢,但其镀液的稳定性较好。

在以酒石酸钾钠和乙二胺作为络合剂的弱酸性化学镀镍体系中,随着酒石酸钾钠浓度的增加,沉积速率迅速增加,达到最大值后浓度再增加则速度降低。而乙二胺浓度增加,沉积速率单调上升,但这两种络合剂的浓度对镀层中磷含量的影响规律相同,即络合剂浓度增加,磷含量下降。

人们还对添加剂作了系统的研究,添加剂应包含提高沉积速率的促进剂及光亮剂和镀液稳定剂等。在含苹果酸的弱酸性化学镀镍溶液中加入含硫有机物,如硫脲、丙硫醇、丙炔硫醇等,能提高镀层中结晶物质的含量;加入含碳碳三键的有机添加剂,如 $C_6H_5C \equiv CCOOH$, $HC \equiv CCH_2NH_2$, $HC \equiv CCH_2Br$, $HC \equiv CCH_2(OC_2H_4)_3OH$ 等,能增加镀层中非晶态成分的含量,从而改善镀层的耐蚀性能。

在化学镀镍液中加入稳定剂主要是降低溶液中的固体微粒如亚磷酸镍的表面活性,避免镀液中的镍离子在微粒上进行还原反应而导致镀液的分解。

关于稳定剂的作用机理有两种观点:一种是替代机理,认为一些重金属(如铅离子)通过置换反应沉积在固体微粒的活性点上,从而阻止了镍离子的还原;一种是吸附机理,认为稳定剂的离子(如 HS^- , S^{2-})吸附在固体微粒表面的催化点上,阻止了镍离子的还原。

硫脲是一种常用的稳定剂,很少的添加量就可起到稳定作用。但是, A. Oni 的研究却得到了相反的结论,他认为硫脲是一种加速剂,它促进镍离子的还原和次磷酸离子的氧化。为此,他还在 30 g/L 氯化镍、10 g/L 次磷酸钠、25 g/L 乙酸钠($pH = 4.5$)的镀液中加入 0 g/L, 16 g/L, 64 g/L 的硫脲,分别测定了它们的阴极、阳极极化曲线,发现随着硫脲浓度的增加,阴阳极过程都被加速了。他认为这是因为硫脲吸附在电极表面上,活化了表面,促进了电子的交换,提高了镍离子的活性的结果。巯基乙酸也被认为是一种加速剂。在弱酸性化学镀镍溶液中加入巯基乙酸 4 mg/L,可以将沉积速率从 18.7 $\mu m/h$ 提高到 26.4 $\mu m/h$ 。极化曲线表明,巯基乙酸主要加速阳极过程而不是阴极过程。

在以酒石酸钾钠为络合剂的弱酸性化学镀镍溶液中加入硼酸时,发现沉积速率随硼酸浓度(0.1 ~ 1.2 mol/L)的增加呈直线增加。加入氯化钠也有类似的加速作用。当硼酸和氯化钠的摩尔比为 1:1 时(都为 0.5 mol/L),沉积速率最快。

有些物质兼有稳定剂和加速剂的作用,在超过某一浓度时,能抑制反应进行,而低于这一浓度时能加速镍离子的沉积。在以丁二酸和苹果酸作络合剂的弱酸性体系中加入少量苯基硫脲,当浓度小于 0.5 mg/L 时,沉积速率随浓度增加而上升,浓度为 0.5 mg/L 时速度最快,可达 26 ~ 28 $\mu m/h$,而浓度超过此值时速度降低。

为了降低以柠檬酸钠为络合剂的碱性化学镀镍的工作温度, K. Chen 等在溶液中加入钨酸钠,当钨酸钠浓度从 0 g/L 增加到 44 g/L 时,临界温度从 82 $^{\circ}C$ 降低到 38 $^{\circ}C$,再在镀液中加入氨水 35 ml/L 和 NaF 6 g/L 作为加速剂,使镀液在较低温度工作时仍有较高的沉积速率。

K. Rajam 等人研究了在柠檬酸钠和三乙醇胺作络合剂的碱性化学镀镍中各种金属离子的作用。加入铅离子基本不改变沉积速率和镀层中的磷含量,可以改善镀液的稳定性和镀层

的光亮度,但增加了镀层的应力,所以要把铅离子浓度控制在 $12.5 \sim 25 \text{ mg/L}$ 范围内。低于此浓度只能作为稳定剂而不能作为光亮剂。镉离子也有稳定剂的功能,但在该体系中无光亮剂的作用。当锡离子浓度较高时,如 73 mg/L ,则镀层的沉积速率和镀层磷的含量将稍有减低,所得镀层不容易被 $1:1 \text{ HNO}_3$ 所腐蚀。铜离子对沉积速率稍有影响,并使镀层磷含量从 9% 下降为 6% ,镀层外观虽不受影响,但影响抗蚀性。

化学镀镍时应十分重视溶液的搅拌。在采用以柠檬酸作络合剂的碱性镀液中,当 pH 值为 $6 \sim 8$ 时,采用空气搅拌或机械搅拌都能提高镀层沉积速率;当 pH 值为 $10 \sim 12$ 时,则采用超声波搅拌也能提高镀层沉积速率。

在酸性镀液中($\text{pH} = 4.8$),使用超声波搅拌能提高镀层沉积速率 30% 左右,同时还能使镀层硬度提高 10% 左右,但却使镀层含磷量从 10.49% 降至 8.39% ,镀层组织结构从非晶态变为微晶态,同时降低了镀层耐蚀性。超声波的这种作用机理尚不明确。

1.2.3 关于延长镀液寿命的研究

由于化学镀镍镀液稳定性差,尽管加入稳定剂,也难以维持 6 个周期(所谓 1 周期是溶液在工作过程中消耗的金属量等于开缸时的量)的使用。化学镀镍镀液一般使用 6 个周期就只好废弃。这样不仅污染环境,而且也浪费了资源。

现在对于老化化学镀镍液的处理方法有两种,一种是回收其中有价值的金属资源;一种是提高使用周期,即提高镀液的使用寿命。

Martin 及久保井义夫对老化的化学镀镍液进行了间隔取样法、冷冻法、离子交换树脂法、氢氧化钙法、氧化法、扩散透析法、电渗析法等 7 种处理方法的对比试验。试验后他们认为电渗析法是处理老化的化学镀镍液的最佳方法。该法是利用阴阳离子交换树脂膜,在膜两边设置电极,在电场的作用下对溶液进行浓缩与稀释。渗析后的溶液中亚磷酸钠的浓度降低了,使镀液中亚磷酸钠的浓度能够保持在允许的范围内,即使次磷酸钠:亚磷酸钠 = $1:6$,镀液就能工作。这样处理后所废弃的浓缩老化液的量比按工作 6 周期便报废的溶液量减少约 $35\% \sim 40\%$ 。

1.2.4 关于化学镀镍基三元合金的研究概述

为了获得性能更加优异能满足不同场合要求的镍基合金镀层,人们对可以与镍同时沉积出来的金属进行了许多研究,包括在次磷酸溶液中可以与镍共沉积的金属的种类与共沉积的量,并开发出了各种镍基三元合金镀种。对在化学镀镍磷合金镀液中引入铜、钨、钼、铁等第三种元素所沉积出的三元合金的性能做了大量的研究工作,近年来这方面的报道很多。

镍铜磷合金是一种非磁性镀层,即使经过热处理后仍保持非磁性特性,因此可以作为硬盘的底镀层。镍铜磷三元合金可以从用柠檬酸作络合剂的碱性镀液中得到,镀层成分随 pH 值和温度的不同而变化。该研究工作获得了含镍 $70\% \sim 72\%$ 、铜 $13\% \sim 15\%$ 、磷 15% 的镀层。含铜较高的镍铜磷三元合金具有较小的电阻温度系数(TCR),即温度改变时,电阻保持基本恒定,因此这种合金广泛用于制造微电子工业所需要的电阻。这种金属电阻的制造方法通常用溅射或真空镀的方法,但这些方法设备投资大,能耗也大。用化学镀的方法比较经济。K. Iwamatsu 研究了具有较小 TCR 的三种不同的三元合金:镍铜磷、镍铬磷、镍铁磷。研究了镀层中磷含量和第三种合金元素含量对 TCR 的影响,加入少量第三种元素,增加磷含量有利于降低 TCR。镍铜磷三元合金镀层在碱性环境中耐蚀性很好,当 $\text{Cu}^{2+}/\text{Ni}^{2+}$ 的摩尔比小于 0.04 时,镀

层光亮且硬度高,经适当热处理后,可达 HV 1 300。同时 Wang Yanwen 等也研究了含镍 90%、铜 7%和磷 3%的三元合金的抗蚀性和结构。此三元合金是磷和铜在镍中的一种过饱和固溶体。

镍钼磷三元合金具有优良的耐蚀性和较高的硬度,因此其应用领域较镍磷合金更为广泛。在镍钼磷三元合金镀液中,当 Na_2MoO_4 浓度增加时,镀层中钼含量增加,磷含量降低。当 Na_2MoO_4 含量为 0.01 mol/L 时,可得到含钼 19.4%、磷 1.8%的晶态合金,其硬度为 HV 600。随着钼含量增加、磷含量降低,镀层的耐蚀性下降。同时用 TEM 和 X 射线衍射研究了化学镀镍钼磷合金的结构和硬度,发现合金的结构和硬度与热处理条件有关。当热处理温度为 $300 \sim 400 \text{ }^\circ\text{C}$ 时,由于超细的 NiP_3 金属间化合物微晶均匀分散在镍钼磷固溶体中,镀层硬度有很大提高,但热处理温度超过 $500 \text{ }^\circ\text{C}$ 时,由于晶粒变粗,硬度显著下降。

镍钨磷合金镀层具有优良的热稳定性、耐蚀性、可焊性和耐磨性能,钨的引入使镀层的磷含量下降而得到低磷合金。该镀层可在柠檬酸钠作络合剂的碱性化学镀液中得到。X 射线衍射测试结果表明,钨的引入不影响低磷镍磷合金的相结构。

用次磷酸钠作还原剂的碱性镀液得到的化学镀镍铁磷合金可作为计算机存贮材料和记录装置的底层。D. Kim 等人开发了以二甲胺基硼烷(DMAB)作还原剂的镍铁硼镀液,并研究了 pH 值、 $\text{FeSO}_4/(\text{FeSO}_4 + \text{NiSO}_4)$ 和 DMAB 浓度对沉积速率和膜组成的影响。当 $\text{FeSO}_4/(\text{FeSO}_4 + \text{NiSO}_4)$ 的比从 0 增加至 0.9 时,膜中铁含量也相应地从 0 增至 38%。该镀液可以得到矫顽力在 20 A/m 以下的软磁膜。J. Farr 和 A. Noshani 研究了镍磷、钴磷和镍钴磷镀层的应力、硬度等性质。

1.2.5 关于复合镀研究概况

复合化学镀镍是在化学镀镍的溶液中加入不溶性微粒,使之与镍磷合金共沉积从而获得各种不同物理化学性质镀层的一种工艺。由于加入的粒子比表面积很大,例如 1 g 平均粒径为 $1 \mu\text{m}$ 的金刚石颗粒有大约 3×10^{11} 个,其表面积约为 10 m^2 ,加入 1 L 镀液时使镀液的装载量为正常情况下的 800 倍。因此复合化学镀首先应解决的问题是镀液的稳定性,其次是依据使用目的的具体要求来选择微粒的种类、尺寸、用量,在操作时要保证粒子与镀层之间的结合力,并控制粒子在镀层中的沉积量。

复合化学镀镍镀层的性质随着选用微粒种类不同而不同。采用金刚石、碳化钨能显著提高耐磨性。Taber 磨耗实验表明,金刚石复合镀层的磨耗率为硬铬的 $1/4$,碳化钨复合镀层约为硬铬的 58%。PTFE 复合镀层则具有很低的摩擦系数,当载荷为 0.1 kg/cm^2 时,其摩擦系数是硬铬的 $1/2$;当载荷为 0.5 kg/cm^2 时,其摩擦系数是硬铬的千分之一。

复合化学镀镍具有很多优点,因此在航空、航天、汽车等工业中获得广泛的应用。

R. Duncan 认为 PTFE 的存在,虽然能使摩擦系数降低,但同时也降低了硬度。为了得到最低的磨耗率,必须考虑润滑能力和硬度的平衡,并认为镀层中 PTFE 的含量为 15%时性能最好。

J. Henry 介绍了 Ni-P/PTFE 复合化学镀镍的优点、所需设备、应用领域、镀液组成、前处理方法、厚度、抗蚀性、硬度、镀层特性、耐磨性和摩擦系数等。

PTFE 颗粒在镀液中不易被润湿,因此必须加入表面活性剂,通常加入非离子表面活性剂聚氧乙烯壬基酚醚 300 mg/L 和阳离子表面活性剂全氟烷基三甲基氯化铵 100 mg/L ,然后使用管道泵循环镀液,使 PTFE 均匀分散在镀液中。

含 SiC 的化学镀镍复合镀层具有很高的硬度和很好的耐磨性能,其显微硬度可达 HV 600,经 350 °C 的热处理后可达 HV 1 120。在磨损试验中,它的失重是镍磷合金的 1/4 ~ 1/5,经过热处理后,其失重更小。但复合镀层的孔隙率较高,结合力和耐蚀性较低。

Ni-P/B₄C 复合化学镀层具有硬度高和耐磨性能好的特点。当 B₄C 在复合镀层中含量为 20% 时,镀层经 350 °C 下热处理 1 h 后,硬度可达 HV 1 200。镀层中 B₄C 含量增加使镀层硬度和耐磨性增加,但导致与基体的结合力下降。

MoS₂ 通常用作固体润滑剂,Ni-P/MoS₂ 复合镀层可用于航天设备、磁头、液压传动装置、泵、硅橡胶模、真空设备和核反应设备中。S.Moonir-Vaghfi 和 A.Saatchi 在常规的化学镀镍溶液中加入 MoS₂ 颗粒,使用空气搅拌得到复合镀层,并研究了 MoS₂ 含量和搅拌对硬度、沉积速率等的影响和热处理对硬度和耐磨特性的影响。

在以柠檬酸钠为络合剂的弱酸性化学镀镍溶液中加入各种聚合物,如 PVA、PAM 和 PVC 使之形成复合镀层,这些复合镀层有较好的耐冲击能力和韧性。

M.Kalantary 等人专门就搅拌对复合化学镀的影响进行了研究。实验表明,各类搅拌对磷含量的影响不大。磁性搅拌和通氮气搅拌会降低镀液稳定性,而且对于 SiC 复合镀镍,通氮气能降低沉积速率。最佳选择是空气搅拌,其理想通气速度是 3.0 L/min。

参考文献

- 1 Miller R E. Trends in the electroless nickel industry. *Plating & Surface Finishing*, 1987, 74(12): 52 ~ 56
- 2 Hajdu J. Electroless plating: the past is prologue. *Plating & Surface Finishing*, 1996, 83(9): 29 ~ 33
- 3 Chuba B. Electroless copper / nickel shielding. *Plating & Surface Finishing*, 1989, 76(9): 30 ~ 33
- 4 Electroless nickel 87. *Transactions of the Institute of Metal Finishing*, 1988, 66(2): 21 ~ 23
- 5 Electroless nickel conference. *Plating and Surface Finishing*, 1992, 79(1): 30 ~ 31
- 6 Lindsay J H. Electroless plating Fundamentals and Applications. *Plating & Surface Finishing*, 1993, 80(6): 22 ~ 23
- 7 Bayes M W. Electroless nickel in the '90s. *Metal Finishing*, 1990, 88(4): 27 ~ 29
- 8 Jackson B J. Low phosphorus electroless nickel coating technology. *Transactions of the Institute of Metal Finishing*, 1990, 68(3): 75 ~ 83
- 9 Bleeks T, Shawhan G. New electroless nickel technology as an alternative to hard chromium plating. *Metal Finishing*, 1989, 87(10): 21 ~ 27
- 10 Parker K. The effect of nickel salts on electroless nickel plating. *Plating & Surface Finishing*, 1996, 83(1): 70 ~ 71
- 11 Mandich N V, Krulik G A. A novel biogenic nickel source for electroless nickel plating. *Metal Finishing*, 1992, 90(3): 9 ~ 10
- 12 Rose S J, Gustar RVE, Mihara D R, et al. The role of carboxylic acids in electroless nickel plating. *Transactions of the Institute of Metal Finishing*, 1993, 71(1): 11 ~ 14
- 13 Martyak N M, McCaskie J E. Speciation in electroless nickel solutions. *Plating & Surface Finishing*, 1996, 83(2): 62 ~ 66
- 14 Mayanna S M, Ramesh L, Sheshadri B S. Electroless nickel plating influence of mixed Ligands. *Transactions of the Institute of Metal Finishing*, 1996, 74(2): 66 ~ 68
- 15 Perira E C, Wolyne S. Correlating electrochemical data and process parameters in electroless nickel plating. *Metal Finishing*, 1993, 91(4): 45 ~ 51
- 16 Rajam K S, Rajagopal I, Rajagopalan S R. Electroless nickel deposition from triethanolamine baths part I—Bath characteristics. *Metal Finishing*, 1990, 88(10): 41 ~ 45
- 17 Dirjal N K, Holbrook K A, Wells P B. The role of electroless plating bath constituents in the catalytic oxidation of the

- hypophosphite ion. *Plating and Surface Finishing*, 1998, 85(4): 74 ~ 78
- 18 Hofmann U, Weil K G. The effect of organic additives on the phase composition of electroless nickel-phosphorus films. *Plating & Surface Finishing*, 1992, 79(3): 60 ~ 62
 - 19 Keping H, Jingli F. Effects of the iodide ion on acidic electroless nickel deposition. *Transactions of the Institute of Metal Finishing*, 1996, 74(3): 88 ~ 90
 - 20 Oni A. The mode of action of thiourea in electroless nickel plating. *Transactions of the Institute of Metal Finishing*, 1988, 66(2): 47 ~ 49
 - 21 Fang J L, Wu Y, Han K P. Acceleration mechanism of thioglycolic acid for electroless nickel deposition. *Plating & Surface Finishing*, 1997, 84(9): 91 ~ 94
 - 22 Mimani T, Mayanna S M. Electroless nickel plating from an acidic tartrate bath. *Plating & Surface Finishing*, 1993, 80(2): 66 ~ 67
 - 23 Han K P, Wu Y, Zhang M, et al. A super high speed electroless nickel plating process. *Transactions of the Institute of Metal Finishing*, 1996, 74(3): 91 ~ 94
 - 24 Chen K, Chen Y. A new low-temperature electroless nickel plating process. *Plating & Surface Finishing*, 1997, 84(9): 80 ~ 82
 - 25 Bayes M, Ellis R, House R. The effect of bath pH and operating temperature on the composition of electroless nickel deposits. *Transactions of the institute of metal finishing*, 1993, 71(2): 62 ~ 64
 - 26 Fang J L, Ye X R, Fang J. Factors influencing solderability of electroless Ni - P deposits. *Plating & Surface Finishing*, 1992, 79(7): 44 ~ 47
 - 27 Sevugan K, Selvam M, Srinivasan K N, et al. Effect of agitation in electroless nickel deposition. *Plating & Surface Finishing*, 1993, 80(3): 56 ~ 58
 - 28 Yang L X, Hou W T, Wu T S. Influence of ultrasound on the properties of electroless plated nickel. *Transactions of the Institute of Metal Finishing*, 1997, 75(4): 131 ~ 133
 - 29 Cherkaoui M, Shiri A, Chassaing E. Electroless deposition of Ni - Cu - P alloys. *Plating & Surface Finishing*, 1992, 79(11): 68 ~ 71
 - 30 Nawafune H, Uegaki T, Mizumoto S, et al. Preparation and electrical resistance characteristics of electroless copper-nickel alloy deposits. *Transactions of the Institute of Metal Finishing*, 1998, 76(6): 231 ~ 234
 - 31 Iwamatsu K. Electroless nickel polyalloy deposits. *Metal Finishing*, 1989, 87(5): 25 ~ 27
 - 32 Hu W Y, Wang L L, Wu L J, et al. Preparation and properties of electroless Ni - Cu - B alloy deposits. *Transactions of the Institute of Metal Finishing*, 1994, 72(4): 141 ~ 145
 - 33 Wang Y W, Xiao C G, Deng Z G. Structure and corrosion resistance of electroless Ni - Cu - P. *Plating & Surface Finishing*, 1992, 79(3): 57 ~ 59
 - 34 Lee S L, Liang H H. Structures and corrosion characteristics of electroless Ni - Mo - P alloy deposits. *Plating & Surface Finishing*, 1991, 78(9): 82 ~ 86
 - 35 Lee S L, Liang H H. The structure and hardness of electroless Ni - Mo - P alloy deposits. *Plating & Surface Finishing*, 1992, 79(2): 56 ~ 59
 - 36 Li J, Hu X G, Wang D L. Effects of codeposited tungsten on the properties of Low-phosphorus electroless nickel coating. *Plating & Surface Finishing*, 1996, 83(8): 62 ~ 64
 - 37 Kim D, Matsuda H, Aoki K, et al. Electroless Ni - Fe - B alloy plating solution using DMAB as a reducing agent. *Plating & Surface Finishing*, 1996, 83(2): 78 ~ 80
 - 38 Farr J P G, Noshani A A. Some properties of electroless Ni - P, Co - P, and Ni - Co - P deposits. *Transactions of the Institute of Metal Finishing*, 1996, 74(6): 221 ~ 225
 - 39 Feldstein M D. Composite electroless nickel coatings for the aerospace & airline industries. *Plating & Surface Finishing*, 1998, 85(11): 248 ~ 252