

中国博士丛书

云南科技出版社

化学镀镍原理

及应用

郭忠诚 杨显万 著

HUAXUE DUNIE YUANLI
JI YINGYONG



● 中国博士丛书 ●

云南科技出版社

化学镀镍原理

及应用

郭忠诚 杨显万 著

HUAXUE DUNIE YUANLI
JI YINGYONG

81.3521
429

江苏工业学院图书馆
藏书章

责任编辑：王 韬

封面设计：行 文

责任校对：孙玮贤

内容简介

本书着重介绍化学镀镍的基本原理，镀前处理，镀后处理，化学镀镍层的性质，化学镀镍层的组织与结构，化学镀镍层的退除，化学镀镍废液的处理与回收，化学镀镍液的分析与控制，化学镀镍的质量控制与故障处理，化学镀镍的车间设计，脉冲化学镀镍，化学镀镍基多元合金以及化学镀镍基多元复合镀层。

本书可供从事表面处理、腐蚀与防护、功能镀层以及材料设计的研究人员和工程技术人员以及大专院校的教师和学生参考，还可以作为大专院校有关专业的教材或教学参考书。具有中等文化水平的专业人员，通过本书的学习也能获得化学镀镍方面的知识。

化学镀镍原理及应用

Huaxue Dunie Yuanli Ji Yingyong

郭忠诚 杨显万 著

云南科技出版社出版发行 （昆明市书林街100号）

昆明新星印刷厂印装 新华书店经销

开本：850×1168 1/32 印张：9.75 字数：244千

1998年12月第1版 1998年12月第1次印刷

印数：1~1000

ISBN 7-5416-1239-1/TB·23

定价：18.50元

（若发现印装错误请与承印厂联系）



HUAXUE DUNIE YUANLI JI YINGYONG

前 言

化学镀镍从发明到现在已有 50 多年的历史，尤其从 70 年代开始，随着现代科学技术和工业的飞速发展，促进了化学镀镍的发展，研究工作不断深入，化学镀镍溶液的稳定性明显地提高。

化学镀镍的应用领域不断扩大，现已广泛应用于汽车、航空航天、计算机、电子元件、石油化工机械、食品工业、塑料模具等领域。据报道，化学镀镍在各个工业中应用的比例大致如下：航空航天工业：9%，汽车工业：5%，电子计算机工业：15%，食品工业：5%，机械工业：15%，核工业：2%，石油化工：10%，塑料工业：5%，电力输送：3%，印刷工业：3%，泵制造业：5%，阀门制造业：17%，其他：6%。世界工业化国家化学镀镍的应用经历了整个 80 年代空前的发展，平均年净增速率高达 10%~15%；预期在 90 年代，化学镀镍的应用将会持续发展，而进入发展成熟期。在经济蓬勃发展的东南亚和东亚地区，包括中国在内，化学镀镍的应用正处于上升阶段，预期仍将保持空前的高速发展。化学镀镍技术属于交叉学科，它对材料、冶金、机械、化工、电子、汽车、航空航天等行业均有指导作用。

本书是作者根据十多年的工作经验，参考国内外大量的文献资料，去粗取精，认真整理，撰写成此书，以飨读者。该书的最大特点是实用性较强，对广大科技工作者及学生均有一定的参考价值。

本书的出版得到了云南省“九五”科技攻关基金和云南省跨世纪人才培养基金的联合资助和我的导师——昆明理工大学杨显万教授的鼓励和支持，作者在此表示衷心地感谢！

本书编写较仓促，加之这门新型交叉学科正处于飞速发展之中，书中错误和不妥之处，敬请读者批评指正。

郭忠诚

目 录

第 1 章 引言	(1)
1.1 化学镀镍的发展简史	(1)
1.2 化学镀镍的意义	(2)
第 2 章 化学镀镍的预处理工艺	(6)
2.1 概述	(6)
2.2 表面预备	(8)
2.3 各种基底材料的预处理	(9)
第 3 章 化学镀镍的溶液与实施	(29)
3.1 概述	(29)
3.2 次亚磷酸盐镀液	(29)
3.3 硼氢化物镀液	(36)
3.4 联氨 (肼) 镀液	(40)
3.5 化学镀镍的热力学分析	(41)
3.6 化学镀镍的动力学探讨	(44)
3.7 化学镀镍溶液的配制	(46)
3.8 影响化学镀镍的因素	(48)
3.9 化学镀镍设备	(59)
第 4 章 化学镀镍层的性质	(64)
4.1 概述	(64)
4.2 一般性质	(64)
4.3 物理性质	(68)
4.4 机械性能	(72)
4.5 抗腐蚀性能	(80)

第 5 章 化学镀镍层的结构和显微组织	(95)
5.1 化学镀镍层的相图	(95)
5.2 化学镀镍层的原子结构	(95)
5.3 化学镀镍层的相结构	(99)
第 6 章 化学镀镍层的后处理	(111)
6.1 概述	(111)
6.2 烘烤	(111)
6.3 热处理以提高镀层的硬度和耐磨性	(112)
6.4 活化和表面预备以镀金属或合金	(117)
6.5 着色以提高其装饰性	(118)
6.6 镀后化学处理	(119)
6.7 热处理对化学镀镍层耐腐蚀性的影响	(119)
第 7 章 化学镀镍层的退除	(121)
7.1 概述	(121)
7.2 钢上镀层的退除	(121)
7.3 不锈钢或镍基合金上镀层的退除	(122)
7.4 铜和铜合金上镀层的退除	(122)
7.5 铝和铝合金上镀层的退除	(122)
第 8 章 化学镀镍废液的处理与回收	(123)
8.1 概述	(123)
8.2 化学镀镍废液处理方法	(123)
8.3 化学镀镍溶液的再生	(126)
第 9 章 化学镀镍液的分析与控制	(129)
9.1 概述	(129)
9.2 镀液主要成分分析	(129)
9.3 化学镀镍溶液的自动控制	(131)
第 10 章 化学镀镍的质量控制与故障处理	(138)
10.1 化学镀镍的质量控制	(138)

10.2	化学镀镍工艺过程质量分析和管理	(140)
10.3	化学镀镍层性能测试和标准	(140)
10.4	化学镀镍溶液故障的排除	(142)
10.5	化学镀镍溶液的维护	(146)
10.6	工件的镀前处理	(147)
10.7	机械设备要求	(148)
10.8	镀液的污染	(149)
第 11 章	化学镀镍的车间设计	(152)
11.1	概述	(152)
11.2	化学镀镍的车间厂房布置	(152)
11.3	化学镀镍的技术参数及设施	(153)
11.4	设备设计	(154)
11.5	工艺流程	(155)
11.6	化学镀镍层的技术指标	(158)
11.7	镀液的维护与管理	(158)
第 12 章	化学镀镍基多元合金	(161)
12.1	概述	(161)
12.2	化学镀 Ni - W - P 合金	(161)
12.3	化学镀 Ni - Cu - P 合金	(178)
12.4	化学镀 Ni - Mo - P 合金	(187)
12.5	化学镀 Ni - Sn - P 合金	(192)
12.6	化学镀 Ni - Cr - P 合金	(196)
12.7	化学镀 Ni - Re - P 合金	(199)
12.8	化学镀 Ni - W - B 合金	(201)
12.9	化学镀 Ni - Cu - B 合金	(205)
12.10	化学镀 Ni - Sn - B 合金	(210)
12.11	化学镀 Ni - P - B 合金	(213)
12.12	化学镀其他镍基多元合金	(222)

第 13 章	脉冲化学镀工艺及其镀层性能	(227)
13.1	概述	(227)
13.2	脉冲化学镀和常规化学镀的镀液组成及工艺条件	(227)
13.3	脉冲电参数的优化结果	(228)
13.4	脉冲电流对镀液成分的影响	(229)
13.5	脉冲电流对镀液 pH 的影响	(231)
13.6	脉冲电流对镀速的影响	(232)
13.7	镀层性能检测结果	(232)
13.8	沉积速度的影响因素	(234)
13.9	沉积量对镀液的影响	(236)
13.10	脉冲电流对镀层孔隙率的影响	(238)
13.11	脉冲电流对镀层延展性的影响	(239)
13.12	脉冲电流对镀层硬度的影响	(240)
13.13	脉冲电流对镀层耐蚀性能的影响	(240)
第 14 章	化学复合镀	(245)
14.1	概述	(245)
14.2	化学镀 Ni - P - SiC 复合镀层	(246)
14.3	化学镀 Ni - P - PTFE 复合镀层	(251)
14.4	化学镀 Ni - P - Al ₂ O ₃ 复合镀层	(261)
14.5	化学镀 Ni - P - Cr ₂ O ₃ 复合镀层	(272)
14.6	化学镀 Ni - B - SiC 复合镀层	(279)
14.7	化学镀 RE - Ni - B - Al ₂ O ₃ 复合镀层	(287)
14.8	其他复合镀层	(296)

第 1 章 引 言

1.1 化学镀镍的发展简史

1845 年, Wurtz^[1]首先利用次亚磷酸盐作还原剂, 将金属镍从它的盐的水溶液中沉积出来, 但得到的只是金属粉末, 1916 年 Roux^[2]利用次亚磷酸盐作还原剂在反应器的表面上得到光亮的镍镀层并取得了第一个美国专利。直到 1944 年, 美国国家标准局的 Brenner 和 Riddell^[3~4]发现并在 1946 年和 1947 年发表了研究报告, 才真正奠定了化学镀镍的基础。

在 Brenner 和 Riddell 的试验中, 他们发现, 从含有次亚磷酸盐的镀液中进行电镀镍时, 阴极电流效率高达 120%, 原来是将次亚磷酸盐加入到电镀镍溶液中, 在电镀的同时还发生化学还原反应, 从而提供了所需要的电子, 亦能沉积出镍。他们弄清了反应的催化性质, 并说明了反应发生的条件。

此后, 在美国通用运输公司的零部件上, 采用了这种方法, 将镀层用在运输浓苛性碱车的内壁上。经过一个五年发展计划, 通用运输公司在 1955 年建立了第一条生产线并且在市场上出现了第一个化学镀镍溶液^[5~7]。

采用硼还原剂的化学镀镍溶液始于 Schlesinger^[8]的研究工作, 他是第一个在 1942 年人工合成硼氢化钠的学者, 他发现这一化合物能够将许多金属盐还原成金属元素。在 1954 年提出了在钢铁上化学镀 Ni - B 合金^[9], 而在 1957 ~ 1958 年已经开发出能够

在金属和非金属上沉积镀层的实用工艺。该方法的详细情况在 1965 年首次发表^[10~13]。

1978~1982 年, 开发成功了高磷化学镀镍层, 标志着化学镀镍技术有了进一步的发展。这些镀层通常不使用重金属离子或含硫有机物作为稳定剂, 从而可获得非晶态结构的镀层^[14~15]。

同样, 含硼量高的非晶态 Ni-B 合金镀层的工艺与性能也得到了快速的发展^[16~21]。

在研究还原剂的同时, 还试验了各种络合剂和添加剂, 以提高沉积速率, 改善镀液的稳定性和镀层性能, 目前已有较多实用的络合剂品种。

在设备操作方面, 出现了不少自动化操作系统, 即自动控温、自动过滤、自动连续再生和废液处理, 以防止镀液自发分解的阳极保护装置等。

在新工艺研究方面, 进入 90 年代后, 又开发了脉冲化学镀^[22~23]。在不久的将来一些新的化学镀工艺如微波化学镀, 激光化学镀等将不断涌现。

1.2 化学镀镍的意义

1.2.1 化学镀镍的特点

1.2.1.1 镀层具有较高的硬度和耐磨性

在镀态下, Ni-P 合金层的硬度为 Hv500 ~ 600kg/mm² (HRC49 ~ 55), Ni-B 合金层的硬度为 Hv550 ~ 700kg/mm² (HRC52 ~ 59), 在 400℃ 热处理 1 小时后 Ni-P 合金层硬度为 Hv1000 ~ 1100kg/mm² (HRC69 ~ 72), Ni-B 合金层硬度为 Hv1100 ~ 1300kg/mm² (HRC70 ~ 73)。

1.2.1.2 优良的抗蚀性

在盐、碱、氨和海水中的抗蚀性都很好。

1.2.1.3 镀层厚度均匀和良好的外观

不管零件形状如何复杂，化学镀液的分散能力都能接近100%，无明显的边缘效应。此外，在深孔、盲孔件、腔体件的内表面，也能得到与外表面同样厚度的镀层。因而，对有尺寸精度要求的零件进行化学镀特别有利。

大部分化学镀层晶粒细，致密，无孔，呈半光亮的外观，因而此电镀层更耐腐蚀，可作离子扩散的阻挡层。

1.2.1.4 无需电源设备

由于化学镀不在直流电场中进行，故不需直流电源、电极等设备，操作时只要将零件浸入镀液内或把镀液喷到零件上即可。此外，在金属和非金属、导体、半导体和非导体上均可沉积，而且沉积层的厚度可控，为 $12 \sim 25 \mu\text{m/h}$ ，特别适用于精密量具的修复工作。

1.2.1.5 化学镀镍层可用于模具表面强化

对于一些形状复杂的高精度零件和无法用热处理来提高表面耐磨性的大型零部件和工件模具，可采用化学沉积 Ni-P 或 Ni-B 合金镀层使其表面强化。

1.2.1.6 化学镀镍层可代替硬铬层

为了提高细小的深、盲孔塑料和橡胶模具表面的光洁度，可采用化学沉积 Ni-P 或 Ni-B 合金层代替硬铬，因为它无需采用辅助阳极。

1.2.2 化学镀镍层的应用

由于化学镀镍层具有优异的均匀性，硬度耐磨和耐蚀性等综合物理化学性能，使得该项技术已经得到广泛的应用，几乎难以找到一个工业不采用化学镀镍技术。世界工业化国家化学镀镍的应用经历了整个 80 年代空前的发展，平均年净增长速率高达 10%~15%，在 90 年代，化学镀镍的应用将会持续发展。在经济蓬勃发展的东亚和东南亚地区，包括中国在内，化学镀镍的应

用处于上升阶段，预期将保持高速的发展势头。表 1-1 列出了化学镀镍的应用领域。

表 1-1

化学镀镍层的应用领域

汽 车	汽缸、活塞、冷却水管、减振器、曲柄轴、火花塞、柴油机喷管、多口接头管、压缩机、蝶形阀、空气调节器零件、叉节销、变速器推杆垫片、旋转轴类、发电机二极管、发动机主轴
宇宙航空	板材、机架、外壳、活塞、塞、管、套管（筒）、油喷嘴、空速管、火箭推进器管道、压缩机叶片、发动机主轴、叶轮、推进器轴、转子叶片、伺服系统外壳、花键衬套、定子环、汽轮机叶片
计 算 机	磁盘转动器、滚筒、联锁、硬磁盘、导轨
电子元件	盒、密封电缆、微波装置、合成控制传动继电器、引线框架、电阻单元、电容器、插座和插塞、陶瓷基体、插头、插口、二极管套、压电元件、PC 板、液晶器件
食品工业	热交换器、泵、制罐头装置、皮带轮、切片支点、包装机、压滚、巧克力成型器
水利、原子能工业	外壳、水轮机、储能电路、泵、真空壳体、汽缸箱
化工机械	外壳、汽缸部件、泵、螺栓、高压零件、球轴、齿轮类、弹簧夹、增压器叶轮
工 业	搅拌机、活塞杆、旋转接头、盖、反应釜、热交换器、轴承链条
塑 料	金属模子、汽缸、成型螺栓、喷嘴、截断器、塑模、滑动杆
油压机器	过滤器、泵、轴、离心分离机
石 油	外壳、测量环、旋转轴
印 刷	滚筒、印刷机、打字机、汽缸、托架
纤 维	丝道、皮带轮、接丝板
照相机、光学	带齿卷盘、齿轮、金属模
船 舶	油轮用水阀、汽缸压头

参考文献

- [1] Wurtz A., C.R. hebd. Seances Acad. Sci. 18 (1844) P702 and 21 (1845) P149
- [2] US Pat. 1.207.218 (1916)

- [3] Brenner A. and G.E. Riddell, J. Res. Nat. Bur. Stand., 37 (1946) Nov., P 1 and Proc. American Electroplaters Soc., 33 (1946), P16
- [4] Brenner A. and G.E. Riddell, J. Res. Nat. Bur. Stand., 39 (1946) Nov., P385 ~ 395 and Proc. American Electroplaters Soc., 34 (1947), P156 ~ 170
- [5] Colin R., Galvanoteknik, 5 (1967) 1, P30
- [6] Meyer K., Facho. Dberflachentechnik, 5 (1967) 1, P30
- [7] Chemisch Nickel Kanigen. H. Schnarr OHG - Publikation (1975)
- [8] US pat. 2.461.661 (1945)
- [9] US pat. 2.726.170 (1954)
- [10] Lang K., Galvanotechnik, 56 (1965) P347 ~ 358
- [11] Lang K., Metalloberflache, 19 (1965) P257 ~ 262
- [12] Lang K. and M., Nickel - Berichte, 23 (1964) 10, P391
- [13] U.S pat., 3.348.969
- [14] Maschinenmarkt, 89 (1983) 41, P876
- [15] Tuns J., Maschinenmarkt, 91 (1985) P95
- [16] 宣天鹏等, 材料保护, 1994, 27 (3): P1
- [17] 宣天鹏等, 表面技术, 1990, 19 (4): P1
- [18] 郭忠诚, 材料保护, 1992, 26 (5): 34
- [19] 郭忠诚等, 电镀与环保, 1993, 13 (2): 13
- [20] 郭忠诚等, 电镀与涂饰, 1995, 14 (3): 39
- [21] Guo Zhongcheng, et al., Acta Metallurgica Sinica, 1995, 8 (2): 118
- [22] 秦勇, 腐蚀与防护, 1991, 12 (1): 22
- [23] 刘珍等, 材料保护, 1995, 28 (3): 15

第2章 化学镀镍的预处理工艺

2.1 概 述

化学镀镍是一种化学还原过程，基体金属表面正确的准备工序对于获得合格的化学镀镍层至关重要。不恰当的前处理可能产生镀层附着力不好，多孔，粗糙甚至漏镀。与电镀前处理工序比较，化学镀的前处理应格外仔细，因为：

(1) 一般说来，化学镀镍溶液比电镀溶液更加敏感娇弱，前道工序溶液的带入污染是化学镀镍溶液恶化的主要原因之一。考虑到化学镀镍溶液的寿命，比较电镀溶液而言，十分有限，而且化学镀镍溶液寿命是生产成本中一个重要决定因素。尽一切可能延长化学镀镍溶液寿命是十分重要的。

(2) 化学镀取决于在工件表面均匀一致的迅速的初始状态的形成（成核过程）。化学镀镍工艺中无外力启动和帮助克服任何表面缺陷。于是，工件一进入镀液即形成尽可能均匀一致的表面变得更为重要。因为化学镀是靠表面条件启动，即异相表面自催化反应，而不是电力。

(3) 化学镀镍层耐腐蚀是其得到应用的主要原因之一。这种镀层靠完整地覆盖而防止腐蚀的，而不像锌那种牺牲性镀层。正因为如此，镀层必须是完整的，仔细的表面预备处理是这种完整性的保证。

在确定正确的表面前处理流程时，有以下几个重要方面需要

加以考虑。

2.1.1 合金类型

为保证镀层足够的附着力以及镀层质量，必须鉴定钢铁合金。某些合金成分在镀前处理时需加以调整以保证除去这些合金成分才能进行化学镀镍。比如：铅（含铅钢）、硫（硫化钢）、过量的碳（高碳钢）、碳化物（渗碳钢）等等。因为这些材料上面镀不上化学镍层，这些物质的残留会产生附着力差和起泡问题。而且，在未除净这些物质的表面会产生针孔和多孔现象。

2.1.2 工件几何尺寸

许多工件的几何尺寸妨碍了采用某些前处理技术。对于大尺寸的容器、很大的工件以及很大内表面需要清洗的管件就是如此。通常清洗和活化钢铁件应包括电解清洗和电解活化，在上述情况下，则采用机械清洗、化学清洗和活化更为可行。

对于具有盲孔和凹槽的小零件，则需要加强清洗和漂洗工序以解决除去污垢和溶液带出污染的问题。

2.1.3 工件的制造状况

钢铁表面状况和由于渗碳、渗氮、淬火硬化后的表面硬度是重要情况之一。通常，化学镀镍在硬度 HRC58 ~ 62 的铁件表面的附着力是难以合格的。上述硬度范围的工件必须进行特殊的预处理即在含氰化物的溶液中周期换向电解活化或其他合适的电解清洗，以便溶解除去表面的无机物质诸如碳化物。

另一个可能产生的问题是未鉴别出表面应力，诸如航天工业用的表面有较高张应力的工件，必须在镀前镀后进行去应力，以获得合格的附着力。

在制造过程中带来的工件表面大量的和难以除去的机械油和抛光剂等也必须在镀前清除干净。

2.1.4 工件维修状况

最为困难的问题之一是送镀工件已经过维修，为去除表面有