

化 学 镀 镍

翟金坤 黄子勋 编译

北京航空學院出版社

编译者的话

化学镀镍从1946年两位美国科学家 Brenner 和 Riddell 开始研究到广泛应用大约经过了30年的历史。尤其从70年代开始,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。在此基础上又进一步开发了各种类型的复合镀,例如Ni-MoS, Ni-SiC, Ni-Al₂O₃, Ni-PTEF等,同时研究了不同的工艺方法。

化学镀镍的应用领域不断扩大,尤其是在石化、电子、汽车等工业中具有很大潜力。在每届美国电镀年会上发表的论文中,涉及化学镀镍的内容占有相当数量。化学镀镍的专利,我们仅查阅了近五年公布的美、日、苏、英、西德等国公布的就有150篇之多。当然在公开杂志上发表的论文就更多。

我国早在70年代之前,在一些工厂和研究所对化学镀镍进行研究并取得了一定的结果,在一定范围内有所应用,但不够广泛。近几年,许多学者和工程师通过国外文章的综述,在有关腐蚀与防护杂志上向读者介绍了化学镀镍的情况,试图引起工业部门的重视。

我们编译的《化学镀镍》一书,主要根据70年代后期至80年代所发表的论文,对其进行综合,作了比较系统和全面地介绍,并译出了近几年各国专利文献的摘录。通过这些试图使读者与工业部门对化学镀镍有一全面认识,加快研究步伐,在祖国四化建设中起到应有作用。但由于我们水平有限,难免有些错误,请专家与同行们批评指正。

在编译过程中，陈仲伟高级工程师提供了许多有用的资料并热心地给予指导，对内容提出了许多宝贵意见，在此表示衷心地感谢！

编译者 1987.1.

目 录

编译者的话

第一章 化学镀镍

§ 1.1 槽液的组分和特性	(4)
§ 1.2 化学镀镍的原理	(20)
§ 1.3 镍磷 (Ni - P) 镀层的性能	(34)
§ 1.4 镍硼 (Ni - B) 镀层的性能	(53)
§ 1.5 化学镀镍层对钢的疲劳强度的影响 ...	(59)
§ 1.6 化学镀镍的前处理	(61)
§ 1.7 化学镀镍设备	(69)
§ 1.8 槽液控制和分析	(84)
§ 1.9 除氢	(89)
§ 1.10 应用	(91)
§ 1.11 复合化学镀镍层	(97)
§ 1.12 塑料化学镀镍	(99)

第二章 专利文献汇集

§ 2.1 化学镀镍层和化学镀镍溶液	(109)
§ 2.2 化学镀镍的喷雾工艺	(112)
§ 2.3 化学镀镍硼层中硼含量的控制	(116)
§ 2.4 化学镀镍溶液及工艺	(121)
§ 2.5 化学镀镍层对锡焊润湿性的处 理方法	(137)
§ 2.6 化学镀	(141)
§ 2.7 化学复合镀镍装置	(150)
§ 2.8 镀黑镍的工艺方法	(154)

§ 2.9	具有红外反射的化学镀镍层形成 方法·····	(158)
§ 2.10	聚甲醛树脂镀金属的方法·····	(163)
§ 2.11	化学镀镍 - 铬弥散溶液·····	(166)
§ 2.12	通过化学镀镍改良热锻用的金属模··	(169)
§ 2.13	金属表面化学镀镍溶液·····	(172)
§ 2.14	化学镀镍溶液 (1) ·····	(175)
§ 2.15	化学镀镍溶液 (2) ·····	(178)

第一章 化学镀镍

化学镀镍就是不通电的情况下得到的沉积层。由于槽液中含有次亚磷酸钠、胺基硼烷或硼氢化合物等还原剂，使镍离子具有自催化能力，在基体表面还原获得镍镀层。当然在工业生产中沉积镍不通电还有其他两种方法：方法之一是把钢基体浸在温度为70°C的氯化镍和硼酸溶液中得到镍镀层；方法之二是羰基镍化物在180°C高温下气化分解获得镍镀层。但是这两种工艺得到的镀层与基体结合力差，厚度经常满足不了工艺要求，因而不具保护性。此外第二种方法成本高和不安全，所以应用受到限制。目前化学镀镍克服上面二种方法的缺点，得到了广泛的应用。

化学镀镍早在1844年由Wurtz在实验室内首先发现镍的还原反应，从此以后许多研究者进行了更充分的研究。

到1946年由美国国家标准局（NBS）的Brenner和Riddell等两位科学家，根据1944年实验中的偶然发现，发表了一篇论文，该文描述了钢基体在碱性溶液中获得镍磷和钴磷镀层的工艺条件。以后他们又进一步研究，使用更方便的酸性溶液，扩大应用到在不同金属基体上沉积镀层，于1950年由他们申请专利（U.S. Patent 2,532,283）。在他们的工作中确立了次亚磷酸盐的作用，认为由次亚磷酸盐作还原剂，放出电子使 Ni^{2+} 还原得到镍镀层。从此以后化学镀镍发展迅速，在工业中得到应用。

目前已形成了较完善的工艺，仅美国就有三种规范性的

说明书：美国金属学会标准（AMS 2404B）化学镀镍；美国材料试验学会标准（ASTMB656）用于工程中，在金属上自催化镍层；美国军标（MIL - C - 2607B）规定了化学镀镍的要求。

一般以次亚磷酸盐为还原剂的高温槽液，常用于钢和其他金属基体上沉积镍层，而以次亚磷酸盐为还原剂中温碱性槽液，用于塑料和其他非金属基体上沉积镍层。以硼氢化合物为还原剂的碱性槽液，也常用于铜和铜合金基体上沉积镍。以胺基硼烷为还原剂的槽液温度略低于酸性槽液，也用于非金属或塑料基体上沉积镍。

由于化学镀镍具有优异的抗蚀性和耐磨性，一般作为工程用或功能性镀层，如铝基体表面经化学镀镍，可获得可钎焊的表面，使铝表面具有钎焊性。而模具和铸件上进行化学镀镍是为了改善润滑性、易于脱模、耐磨性等。尤其是化学镀镍磷槽液，由于配制成本低于化学镀镍硼槽液，槽液稳定、易于操作，所以在各个领域得到了应用，约占整个化学镀镍市场90%。特别是在美国，主要应用化学镀镍磷槽液。而在西德和日本化学镀镍硼槽液使用较多，约占化学镀镍市场的10~20%，经常用于沿海一带。近年来在石油、化学、塑料、光学、印刷、矿山、航空航天、核能、汽车、电子、计算机、纺织、造纸和食品机械等工业中，应用化学镀镍的比例不断上升。以1982年美国使用化学镀镍磷层的情况为例（见表1.1的归纳），表明了这种上升趋势。

化学镀镍的需求量不断增加，正是由于其工艺的独特性，说明如下（这些性能也是常规的电镀工艺无法比拟）：

- 1) 优异的抗蚀性和耐磨性；
- 2) 均镀能力好；

表1.1 化学镀Ni-P镀层在工业中需要量 (%)

电器电子产品	25
石油、燃气	20
航空、航天	10
汽车	5
能源	5
化学反应装置	5
机械零件	10
食品	5
纤维	15
印刷	15
药品	15
其他	15
塑料上镀Ni-P	
汽车	80
工具	10
水龙头	5
海洋、家庭用品、装饰品	5

3) 使某些金属和非金属表面具有钎焊和锡焊能力;

4) 操作简便、工人容易掌握。

当然由于工艺本身有一定的缺点, 应用受到一定限制, 其缺点归纳如下:

1) 化学药品价格高;

2) 化学镀镍层脆性较大, 尤其是经过热处理硬化的镀层, 脆性更大;

3) 对于含有铅、锡、镉和锌的合金基体, 在化学镀镍之前需要镀铜;

4) 沉积速度较慢。

§ 1.1 槽液的组分和特性

在催化表面上通过控制镍离子化学还原产生镍层，只要被镀表面始终与化学镀镍溶液保持接触，镍层自身具有催化还原性能，镍离子还原反应继续进行。由于沉积过程没有通电，所以只要与槽液接触的零件表面其镀层厚度均匀一致。

化学镀镍槽液是由不同的化合物构成，每种组分具有一定的作用，组分大致有：

镍盐：为槽液提供镍离子 (Ni^{2+})；

还原剂：提供用于还原 Ni^{2+} 所需要的电子；

络合剂(螯合剂)：控制槽液中用于还原反应的游离镍；

缓冲剂：在沉积过程中防止由于析氢所引起的槽液 pH 值急剧变化；

促进剂：有助于提高反应速度；

稳定剂：防止槽液的自然分解，有助于控制还原。

化学镀镍槽液和镀层的特性是由这些组分来决定。

1. 镍盐

早期槽液使用氯化镍，近年来大部分的槽液均使用硫酸镍，添加量为 $20 \sim 30 \text{ g/l}$ ，镍盐的浓度高，得到较快的沉积速度，但槽液的稳定性下降。槽液中所需的次亚磷酸盐和络合剂的量是根据镍盐的浓度来确定。化学沉积过程中为保持一定的沉积速度，当沉积速度下降超过 10% 时，应补充镍盐。

2. 还原剂

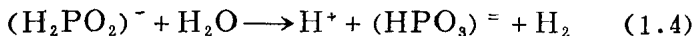
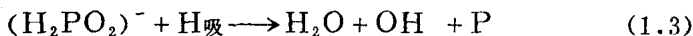
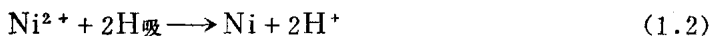
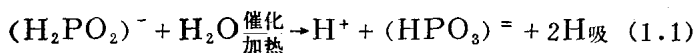
已经使用过的还原剂有：①次亚磷酸钠，②胺（氨）硼

烷, ③硼氢化钠, 和④肼。

(1) 次亚磷酸钠槽液

工业中使用的大部分化学镀镍槽液都是以次亚磷酸钠为还原剂配制而成, 这些槽液与含硼化合物或肼作还原剂配制而成的槽液相比, 其优点是: (a) 价格较低; (b) 容易控制; (c) 得到的镀层抗蚀性较好。

以次亚磷酸盐为还原剂的化学镀镍槽液中发生的化学反应, 已经提出的几种理论有“原子氢态理论”、“氢化物理论”和“电化学理论”等。在这几种理论中, 得到广泛承认的是“原子氢态理论”。它的化学反应方程式如下:



在具有催化表面和足够能量的情况下, 次亚磷酸离子氧化呈亚磷酸离子, 其中一部分氢放出被催化表面吸附〔见方程 (1.1)〕, 然后通过吸附的活性氢去还原催化表面上的镍离子〔方程 (1.2)〕形成镍镀层, 同时有些吸附氢被催化表面上少量的次亚磷酸离子还原成水、羟基和磷〔方程 (1.3)〕, 槽液中大部分次亚磷酸离子被催化氧化成亚磷酸根和氢气〔方程 (1.4)〕。它们与镍和磷的沉积无关, 由此可见化学镀镍的效率是比较低的, 一般还原 1 公斤镍需要次亚磷酸钠 5 公斤, 平均效率为 37%。

最初使用的化学镀镍配方含有氨并在 pH 值较高条件下操作。后来找到的低 pH 值酸性化学镀镍配方, 它与碱性化学镀镍槽液相比, 大致有以下一些优点: (a) 较快的沉积速

度；(b) 槽液较为稳定；(c) 易于控制；(d) 镀层中含磷量较高，均大于8.5%，形成非晶态，提高了镀层的抗蚀性等。缺点是酸性槽液工作温度较高，通常均超过80℃，如操作不当，槽液消耗很快。以次亚磷酸盐为还原剂的大部分槽液pH值介于4~5.5之间操作，下表列出有关碱性和酸性的化学镀镍配方。

表1.2 次亚磷酸盐为还原剂的化学镀镍槽液

组分和条件	碱性槽液		酸性槽液			
	1	2	3	4	5	6
[组分(g/l)]						
氯化镍	45		30			
硫酸镍		30		24	30	10
次亚磷酸钠	11	30	10	24	35	10
氯化铵	50					
焦磷酸钠		60				
柠檬酸钠	100					
氢氧化铵	调至规定的pH值					
三乙醇胺(ml/l)		100				
乳酸				28		
苹果酸					35	
醋酸铵						40
丙酸				2.2		
醋酸						10
琥珀酸					10	
铅(ppm)				1		
硫脲(ppm)					1	
[工艺条件]						
pH值	8.5~10	9.5~10.5	4~6	4.3~4.6	4.5~5.5	4.5~5.5
温度(°C)	90~95	35~55	88~95	88~95	88~95	88~95
沉积速度μm/h	10	3	10	25	25	25

次亚磷酸盐的添加量主要取决于镍盐的浓度，Brenner等人在不稳定的槽液中仅用了10g/l的次亚磷酸盐。Gutzeit等人取得的专利中镍/次亚磷酸盐的mol比为0.25~0.6，但最佳范围为0.3~0.4，此时可达到最快的沉积速度和光亮的镍层。对于含有硫酸镍30g/l的化学镀镍槽液中，次亚磷酸盐的含量应是30~40g/l，在较高的次亚磷酸盐浓度下，有较快的沉积速度，但槽液的稳定性下降。为了保持恒定的沉积速度，次亚磷酸盐和镍盐一样须要经常补充。

根据操作经验，对于镀 mil-ft^2 的镍(18~19g)约消耗100g的次亚磷酸盐。由此可知次亚磷酸盐直接用于沉积Ni-P镀层最多是添加量的 $1/3$ ，大部分次亚磷酸(其余 $2/3$)用于其他副反应。如果槽液搅拌或工件移动，次亚磷酸盐的消耗会更快。也有人根据槽液被镀零件的数量、时间来补充一种含有镍盐和还原剂按一定的比例配制的溶液，如镀 $0.5\text{ft}^2/\text{gal}$ 则每小时添加20%按比例配制的槽液(含有1~1.5g/l镍和6~8g/l的次亚磷酸钠)。

(2) 胺基硼烷槽液

化学镀镍槽液中使用的胺基硼烷限于两种化合物：(a) N-二甲基胺硼烷—— $(\text{CH}_3)_2\text{NHBH}_3$ (DMAB) 和(b) N-二乙基胺硼烷—— $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{NHBH}_3$ (DEAB)。在欧洲基本用DEAB做还原剂，而美国主要用DMAB做还原剂。DMAB在水溶液中容易溶解，可直接配制槽液，而DEAB在加到镀镍槽液中之前，必须与短链脂族醇混合溶解，如DEAB溶于乙醇后，才能配制镀镍槽液。

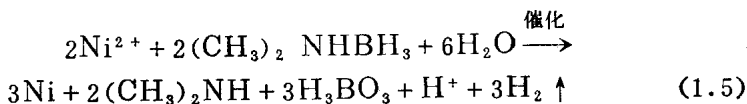
虽然这些槽液通常在 $\text{pH} = 6 \sim 9$ 范围内操作，可是以胺基硼烷为还原剂的化学镀镍槽液可以在较宽的 pH 范围内配制。这些槽液的操作温度范围为 $50 \sim 80^\circ\text{C}$ ，但是当温度低到

30°C仍可使用。因而胺基硼烷槽液经常用于塑料和非金属基体上沉积。沉积速度随着 pH 和温度而变化，一般为 7~12μm/h。从这些槽液中获得的化学镀镍层含硼量介于 0.4~5%之间。关于胺基硼烷槽液的组分和工艺条件见表2.3。

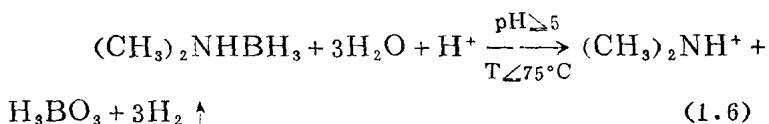
表 1.3 胺基硼烷和硼氢化物为还原剂的化学镀镍槽液

槽液类型 组分和条件	胺基硼烷槽液			硼氢化物槽液	
	7	8	9	10	11
[组分(g/l)]					
硫酸镍				50	
氯化镍	5~20	30	24~28		20
DMAB	1.5~6		3~4.8	3	
DEAB		3			
异丙醇(ml)		50			
酒石酸钠	7~41				
柠檬酸钠		10			
琥珀酸钠		20			
醋酸钾			18~37		
焦磷酸钠				100	
硼氢化钠					0.4
氢氧化钠					90
乙二胺(98%)					90
硫酸铈					0.04
[工艺条件]					
pH值	5.5	5.7	5.5	10	14
温度(°C)	70	65	70	25	95
沉积速度(μm/h)	7~12	7~12	7~12		15~20

关于DMAB槽液已经提出的沉积反应：



DMAB槽液的pH值不能小于5，不然有明显的水解倾向：



槽液温度太高，也容易水解。所以DMAB作还原剂的槽液通常是在pH值为5，操作温度70°C左右较为适宜。

关于硼的还原反应：



$\text{B}(\text{OH})_4^-$ 是反应式(1.6)的中间反应产物。还有其他中间反应产物，如在酸性槽液中催化水解时如 BH_3OH^- ， BO_2^- …就是中间反应产物。

由反应式(1.7)表明：

随着槽液pH值的升高，沉积层中含硼量下降，但沉积速度加快（由反应式(1.5)可以看出）。

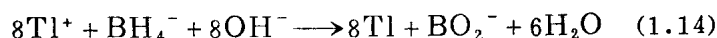
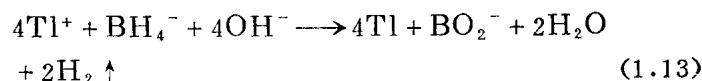
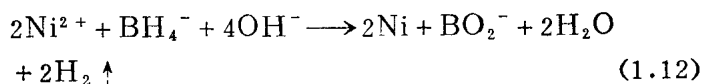
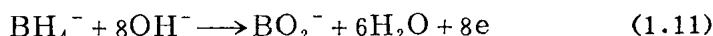
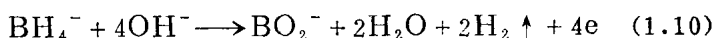
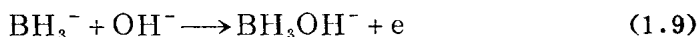
沉积层中含硼量不仅与pH值有关，同时与操作温度有关。最近研究指出：槽液pH值为5.5时，沉积层中含硼量不变。

③硼氢化物槽液

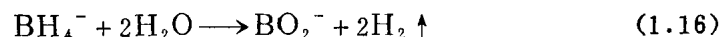
硼氢化物离子是用于化学镀镍槽液中最强的还原剂，任何一种水溶性硼氢化物都可以使用，但是在pH值为14的槽液中最理想的是硼氢化钠，其氧化还原电位为-1.24V。对于有些金属硼氢化钠作还原剂，可提供8个电子参与镍的还原反应，而以次亚磷酸钠为还原剂的酸性槽液只能提供2个电子参与镍的还原反应。如果镍还原沉积2.2kg就等于在1m²面积上的镀层厚度270μm，此时需要消耗硼氢化钠1kg，而次亚磷酸钠就要消耗11kg。

在酸性或中性槽液中硼氢化物离子水解非常快，在有镍

离子的情况下，即瞬间自发形成镍的硼化物。然而，如槽液pH值在12~14之间，就可抑制镍的硼化物形成，以表3中配方11为例，可获得镍硼铟共沉积，通常能接受的反应式如下：



如果槽液不处于强碱性或者pH值小于12，那么将有下列反应：



有时槽液尽管满足了pH值要求，但仍会发生上述的水解反应，这就意味着硼氢化钠的还原效率问题。

在碱性条件下也可能发生下列反应，即在金属表面上水的还原

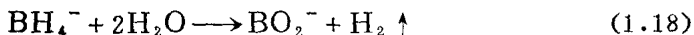


从该槽液中获得的镀层一般含硼5%，含铟5%的镍-硼-铟合金镀层。

为了防止氢氧化镍沉淀，可添加氨水、胺基和胺基化合物。醋酸盐作为缓冲剂、柠檬酸盐、酒石酸盐和二乙胺做络合剂，其中乙二胺为最有效的络合剂，正被广泛使用。使用这种络合剂槽液的pH值必须保持在12~14之间，乙二胺

才能有络合作用。但是添加这种强络合剂会降低沉积速度，在温度 $90\sim 95^{\circ}\text{C}$ 下操作，生产槽液的沉积速度是 $25\sim 30\mu\text{m/h}$ 。

还原沉积过程中，槽液的pH值下降，可添加氢氧化钠调节，保持槽液的pH值。不然，当pH值下降到小于12时，槽液可能自行分解，产生下述水解反应，析出氢气泡。



此外，由于这种槽液pH值高，所以不适用铝基体上的化学镀。

在酸性的次亚磷酸钠为还原剂的槽液中，使用的许多重金属、硫化物和硫代化合物等稳定剂，也都适用于硼氢化物作还原剂的槽液。但目前，在硼氢化物槽液中常用的稳定剂是硝酸铈和硫酸铈。因为铈不仅能提高硼氢化物的还原效率，而且与镍、硼一起共沉积可以改善镀层质量。需要注意的是铈的化合物有毒，使用时要仔细，要带防护手套。

槽液不能使用空气搅拌，应采用机械搅拌，装载表面积与槽液的容积比为 $0.25\sim 4\text{dm}^2/\text{l}$ 、最佳的比值是 $1\text{dm}^2/\text{l}$ 。

④ 胍（联氨）槽液

早期槽液中胍也常用作还原剂。这些槽液在 $90\sim 95^{\circ}\text{C}$ 之间操作，pH值介于 $10\sim 11$ 之间，沉积速度为 $12\mu\text{m/h}$ 。然而胍在高温下不稳定。这样以胍作还原剂的槽液也很不稳定，难以控制。同时胍具有爆炸性质。最近又报导胍可能是致癌物质。

以胍作还原剂的槽液得到的镀层含镍量达到 $97\sim 99\%$ ，但该镀层不具有金属外观。与以次亚磷酸盐和硼氢化物做还原剂的槽液中所获得的镀层相比，该镀层的脆性和内应力均大，抗蚀性差。镀层的硬度不会随热处理变化。这种槽液在

实际生产中已很少使用。

3. 能量 (热源)

能量对化学镀镍槽液来说, 是影响镀层沉积最重要的变量之一, 在槽液中温度就是能量的计量方法。

在以次亚磷酸盐为还原剂的酸性化学镀镍槽液中, 温度对沉积速度有很大的影响。一般温度低于 65°C 时, 其沉积速度非常慢, 但随着温度的上升, 沉积速度很快提高, 图1.1表明了温度与沉积速度的关系曲线, 是用表2中3*槽液进行测试的结果。同时温度对镀层中磷含量也有影响, 如英国开宁公司 (Canning) 提供的Ni FOSS2000槽液, pH值为4.5, 操作温度 85°C , 得到的镀层其含磷量为12.6%; 而在 90°C 时, 其含磷量为10.4%; 95°C , 镀层的含磷量为10.2%。

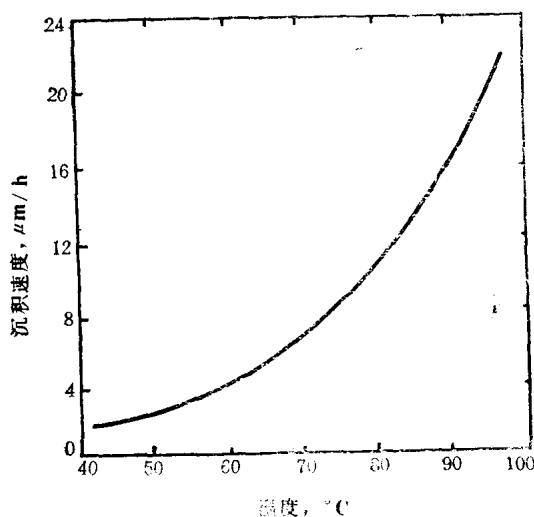


图 1.1 温度与沉积速度关系曲线