

沈宁一 许强令 吴以南 童中云 编



镀镍技术问答

上海科学技术出版社

镀镍技术问答

沈宁一 许强令 吴以南 董中云 编

由

上海科学技术出版社

镍镍技术问答

沈宁一 许强令 吴以南 童中云 编

上海科学技术出版社出版

(上海瑞金二路450号)

新华书店上海发行所发行 上海市印刷十二厂印刷

开本 787×1092 1/32 印张 5 字数 105,000

1985年9月第1版 1985年9月第1次印刷

印数: 1—12,600

统一书号: 15119·2416 定价: 0.80元

内 容 提 要

本书以问答形式阐述电镀镍的基本原理,近年来发展的新工艺,特殊要求的镀镍工艺等,并结合生产中遇到的问题进行故障分析,提供解决故障的办法。此外,还介绍镀镍质量的检验法,镀镍溶液性能的测试等。书中列出许多实用资料,可供电镀工人阅读,也可供现场技术人员参考。

前 言

表面处理技术是提高产品质量、发展新品种的一个重要手段。电镀技术是表面处理范畴中一个内容十分丰富、牵涉面很广泛的分支领域。近年来,随着人民生活水平的提高,以及出口产品的增多,对于产品的表面装饰提出了许多新的更高的要求,此外还有一些工程性电镀的需要,因而又促进了电镀技术的发展。

镀镍工艺有着悠久的历史。镍镀层不仅是一个良好的防护装饰性镀层,而且随着分散电镀的发展,镍又成为功能性电镀中最常用的主体金属之一。六十年代以来,许多国家的电镀工作者对镀镍技术作了深入细致的研究,发展了双层镍、多层镍、镍封闭、高应力镍等多种电镀工艺,使镍镀层的防护性能有了大幅度的提高。为了使应用面极广泛的镀镍技术在工业生产中用得更好,使最新的镀镍工艺尽快地在生产实际中应用,上海市第一轻工协会表面处理专业委员会组织编写了本书,从镀镍的基本知识入手,深入浅出地介绍了有关镀镍的各种问题,包括镍镀层的沉积机理,各种镀镍工艺,镀镍生产过程中常见的故障及消除方法,镀镍溶液的分析,镍镀层的质量检验以及镀镍废水处理等内容。本书可供从事镀镍工作的生产工人、班组长及试验人员、分析检验人员参考、查阅,也可作为镀镍系统电镀工人培训班的教材。本书全文由沈宁一同志审阅。

编 者 1984.10.

目 录

第一部分 电镀镍的基础知识

1. 什么叫电镀镍? 它有哪些用途?1
2. 电镀镍层有哪些物理、化学和机械性质?2
3. 电镀镍溶液由哪些成分组成? 这些成分各有什么作用?3
4. 怎样配制镀镍溶液? 配制镀镍溶液时应注意哪些事项?4
5. 镀镍过程中阴极上是怎样析出镍层的? 机理如何?6
6. 电镀镍溶液有哪几种类型?8
7. 什么是镀镍光亮剂? 它分几类? 作用怎样?13
8. 哪些是电镀镍的初级光亮剂? 其特性如何?13
9. 哪些是电镀镍的次级光亮剂? 其特性如何?16
10. 电镀亮镍溶液中为什么要添加光亮剂? 它的作用机理怎样? ...17
11. 光亮镀镍有哪些特点? 常用光亮镀镍工艺和配方有哪几类? ...17
12. 半光亮镀镍有哪些特点? 常用半光亮镀镍的工艺和配方有
哪些类型?20
13. 什么是电镀多层镍? 总厚度相同时, 多层镍的抗蚀性为什
么比单层镍好?23

第二部分 电镀镍工艺、配方及要求

14. 钢铁基体上镀镍时, 对镀前处理有哪些要求? 一般应采用怎
样的镀前处理工艺流程?25
15. 钢铁基体镀前处理时, 应采用怎样的除油工艺?26
16. 钢铁基体镀前处理时, 应采用怎样的酸洗工艺?29
17. 铜和铜合金基体上镀镍时, 对镀前处理有什么要求? 应采取怎
样的除油和酸洗工艺?32
18. 锌合金基体上镀镍时, 应采用什么镀镍工艺? 生产中应注意哪

些事项?	36
19. 滚镀镍溶液与吊镀镍溶液有什么区别? 常用的滚镀光亮镍的配方有哪几种?	37
20. 电镀光亮镍前为什么一定要进行活化? 应如何进行活化?	39
21. 钢铁基体上电镀酸性亮铜前, 为什么要进行预镀镍? 管形钢铁制品可否采用预镀镍-酸性亮铜工艺?	41
22. 预镀镍工艺一般采用什么配方?	42
23. 冲击镍具有什么特性? 生产中应采用什么配方?	44
24. 镍封应采用什么镀液? 怎样才能获得良好的镍封镀层?	45
25. 多层镍生产中应采取怎样的工艺流程? 应采取哪些措施来提高多层镍体系中各层镍之间的结合力?	47
26. 镍阳极钝化时有什么特征? 采用什么措施可以防止镍阳极钝化?	49
27. 镀镍用阳极应符合哪些要求? 常用镍阳极有哪些类型?	51
28. 镀镍时为什么要采用阳极袋或阴极框? 制作阳极袋或阴极框应采用什么材料为好?	53
29. 采用空气搅拌的镀镍溶液, 为什么必须配合循环过滤措施?	55
30. 镀液温度高低对镍镀层性质有何影响?	57
31. 镀液 pH 值的高低对镍镀层性质有何影响?	57
32. 镀镍溶液的加温方式有哪几类? 常用的加热管材料以什么为好? 加热管在镀槽中应怎样布置?	58
33. 镀镍溶液调整 pH 时, 一般应采用什么药品? 调整 pH 应注意哪些问题?	60

第三部分 镍镀层的缺陷与镀镍溶液的故障

34. 镀镍溶液有哪些常见故障?	64
35. 如何找寻镍镀层缺陷的起源?	65
36. 怎样找寻造成针孔和麻点的根源? 如何消除?	66
37. 针孔和麻点有区别吗? 是什么原因造成的?	68
38. 防止镀镍层产生针孔有哪些办法?	70
39. 当镀镍溶液的 pH 较低时, 氢的析出量增加, 但为什么镀层上的针孔不一定增多?	71

40. 电镀镍层的毛刺和粗糙是什么原因引起的?	71
41. 电镀镍层发花是什么原因引起的?	73
42. 为什么电镀镍溶液中添加十二烷基硫酸钠有时会出现“白雾” 现象? 应如何防止?	75
43. 镀镍层结合力不良是什么原因引起的?	77
44. 电镀镍层脆性是什么原因引起的?	78
45. 电镀镍溶液为什么要进行大处理? 如何处理?	80
46. 大处理电镀镍溶液时,用什么碱性物质来调高 pH 最佳?	83
47. 在调整电镀镍溶液的成分时,以固体形式加料有什么危害?	85
48. 应如何控制电镀镍溶液中添加剂的用量?	86
49. 半光亮镍和光亮镍生产中,为什么必须定期处理镀液?	88
50. 通常可采用哪些方法净化电镀镍溶液? 采用这些方法时应注 意哪些问题?	90
51. 采用电解法处理电镀镍溶液时,应采取什么措施来提高净化 效果?	94
52. 采用活性炭吸附法处理电镀镍溶液时,应注意哪些事项?	96
53. 采用氧化剂处理电镀镍溶液中的有机杂质时,应选用哪种氧 化剂为好? 各有什么利弊?	99
54. 镀镍溶液被铜杂质污染时会出现什么现象? 怎样除去铜杂 质?	101
55. 镀镍溶液被铁杂质污染时会出现什么现象? 用哪些方法除 去铁杂质?	101
56. 镀镍溶液被锌杂质污染时会出现什么现象? 怎样除去锌杂 质?	103
57. 镀镍溶液被六价铬污染时会出现什么现象? 用哪些方法除 去六价铬?	104
58. 镀镍溶液被硝酸根污染时会出现什么现象? 怎样除去硝酸 根?	104
59. 镀镍溶液中混入磷酸盐杂质时会出现什么现象? 怎样进 行处理?	105
60. 镀镍溶液中混入有机杂质时会出现什么现象? 怎样进行处 理?	105

61. 为什么要控制镀镍溶液中钠离子与钾离子的含量?	106
----------------------------------	-----

第四部分 镀镍溶液与镍镀层性能的测试

62. 什么叫极化? 什么叫极化曲线? 怎样测量极化曲线?	108
63. 测量镍镀层的静电位有什么意义? 怎样测量镍镀层的静电位?	110
64. 什么是赫尔槽试验? 怎样利用赫尔槽试验控制与维护镀镍溶液?	112
65. 什么叫均镀能力? 怎样测定均镀能力?	115
66. 什么叫分散能力? 怎样测定分散能力?	116
67. 镍镀层的质量检验包括哪些内容?	117
68. 可以采用哪些方法测定镍-铬镀层的耐蚀性? 这些方法各有 什么特点?	118
69. 测定镍镀层厚度的方法有哪几种? 各具什么特点?	120
70. 金相法测定镀层厚度时应如何制备试样?	122
71. 怎样应用镀层测厚仪测定镀层厚度? 测定时应注意哪些问 题?	123
72. 怎样测定镍镀层与基体金属或底镀层的结合力?	125
73. 什么是孔隙率? 它与哪些因素有关? 怎样测定镍镀层的孔 隙率?	125
74. 怎样测定镍镀层的硬度?	128
75. 镍镀层具有怎样的结构? 镍镀层的结构随哪些因素而变 化? 怎样测定镍镀层的结构?	129
76. 采用添加整平剂的镀镍溶液为什么能获得整平性良好的镍 镀层?	130
77. 在镀镍溶液的日常维护中, 哪些成分需要经常测定? 怎样 测定?	131
78. 在光亮镀镍或半光亮镀镍溶液中, 哪些添加剂可以定量测 定? 怎样测定?	136
79. 怎样定量测定镀镍溶液中存在的杂质?	142
80. 含镍废水为什么要处理? 通常可以采用什么方法?	147

第一部分 电镀镍的基础知识

1. 什么叫电镀镍？它有哪些用途？

人们常常通过电镀的方法在某些材料或零件的表面镀覆一层极薄的金属镀层,使这些材料具有防腐蚀、抗变色、装饰、耐磨等各种良好性能。镀镍层就是在电镀中最常用的金属镀层之一。电镀镍时,以被镀零件作为阴极,以镍板作为阳极将其浸入含有镍盐的溶液,通以直流电,镍就沉积在待镀零件的表面上了。

镀镍的应用面很广。首先,它广泛地用作防护-装饰性镀层,镀覆在低碳钢、锌铸件以及某些铝合金表面上,保护基体材料不受腐蚀,并通过抛光暗镍镀层或直接镀光亮镍的方法获得光亮的镍镀层,达到装饰目的。光亮的镍镀层上往往再镀一薄层铬(0.25 微米左右),使装饰性更好。自行车、汽车、缝纫机、钟表、照相机等零件的镀镍都是这种应用的典型例子。另外,也有在光亮镍镀层上镀一层薄金或黄铜,再涂以清漆或电泳漆,以得到金色装饰层。某些装饰品的电镀就采用这一工艺。塑料经过一定的处理后也可镀镍,从而使塑料零件金属化,既轻又美。

其次,在修复电镀中,可以通过局部电镀(刷镀)的方法在零件被磨损的部位或加工过度的部位上镀覆一定厚度的镍层,使零件达到原来的尺寸。

第三,选择适当的电镀镍溶液,如氨基磺酸盐镀液,就可

以高速度地获得韧性好、内应力低的镍镀层。所以镀镍也常用于电铸工业中。

此外，厚的镍镀层具有很好的耐磨性，可以作为耐磨镀层。

在近年来发展的分散电镀中，镍又被用作主体金属。镍镀层中如果夹入金刚石或碳化铬等微粒，可以达到很高的硬度；夹入石墨或氟化石墨等微粒，就会具有很好的润滑性；夹入荧光颜料，就能放出美丽的荧光等等。这使电镀镍又获得了新的应用领域。

2. 电镀镍层有哪些物理、化学和机械性质？

镍是白色微黄的金属，比重 8.9，原子量为 58.69，通常呈 2 价，熔点为 1452°C ，电化当量为 1.095 克/(安培·小时)，标准电极电位为 -0.25 伏。通常，在镍的表面存在一层钝化膜，因而具有较高的化学稳定性。在常温下能抵御大气、水和碱的侵蚀。镍易溶于稀硝酸中，而在浓硝酸中易钝化，在硫酸及盐酸中比在稀硝酸中溶解得慢。

由于采用的电镀镍工艺不同，所获得的镍镀层的性能也不相同。一般来说，从全氯化物的镀液中镀得的镍镀层硬度较高，可达维氏硬度 HV 240 左右，抗张强度可达 6930 公斤力/厘米²。但这种镀层内应力较高，张应力可达 2250~2800 公斤力/厘米²，延伸率仅为 8%。从一般瓦特镀镍溶液镀得的镍镀层硬度较全氯化物镀液中所镀得的镍镀层低，维氏硬度仅为 HV 150，抗张强度为 3850~4200 公斤力/厘米²。但内应力较低，一般张应力仅 1400 公斤力/厘米²，延伸率可达 25~30%。而采用氨基磺酸镍镀液，在特定的操作条件下，可以获得内应力接近于零的镀层。至于采用有机添加剂的光亮

镍镀层,则它的硬度可达维氏硬度 HV 400 左右。此外,对于同一镀液,由于操作条件不同,所获镍镀层的性能也会有所不同。

3. 电镀镍溶液由哪些成分组成? 这些成分各有什么作用?

电镀镍溶液中应用得最早也最广泛的瓦特镀镍液由硫酸镍、氯化镍以及硼酸三个基本成分组成,其余类型的镀镍液均是在此基础上根据需要变化而得。例如:氨基磺酸盐镀液是用氨基磺酸镍代替了硫酸镍变化而来,光亮镀镍是在一般暗镍镀液中加入光亮剂获得的等等。现就其基本成分与主要附加剂的用途作一介绍。

硫酸镍是镀镍溶液中镍离子的主要来源。它是一种强电解质,在溶液中完全离解为镍离子 (Ni^{2+}) 和硫酸根离子 (SO_4^{2-})。电流通过时,镍离子向阴极移动,并在阴极得电子,形成了金属镍镀层。

阴极上: $\text{Ni}^{2+} + 2e \longrightarrow \text{Ni}$

提高镍离子的浓度,即提高硫酸镍的用量,就允许采用较高的电流密度,从而提高了电镀速度。

氯化镍能帮助阳极溶解。它也是一种强电解质,在溶液中完全离解为镍离子 (Ni^{2+}) 与氯离子 (Cl^-)。电流通过时,氯离子向阳极移动,并在阳极放电。

阳极上: $2\text{Cl}^- - 2e \longrightarrow \text{Cl}_2$

生成的初生态的氯能帮助阳极溶解。

另一方面,添加氯化镍能提高溶液的导电率,从而降低了达到额定电流密度时所需的槽电压。

硼酸是一种较好的缓冲剂,它能稳定镀液的 pH 值。当其含量低于 20 克/升时,调节 pH 的能力较差;当其含量达 28~35 克/升时,调节 pH 的能力较强。它也能帮助产生较白

的、平滑的、延展性较好的镀层。

电镀时,往往有氢气泡附在阴极上,从而在镀层上造成了针孔,所以需要添加润湿剂,以降低镀液的表面张力,也即降低气泡附着在阴极表面的倾向。镀镍中最常用的润湿剂为十二烷基硫酸钠。近年来,又发展了一些无泡润湿剂,以适应采用空气搅拌的镀镍液的要求。

还有一些金属盐在电镀镍溶液中也能起一定的作用,如氯化钠、硫酸镁以及硫酸钠均能提高溶液的导电能力,氯化物中所含氯离子能帮助阳极的溶解,硫酸镁还能使镀层色泽更白,并提高镀液的分散能力。

4. 怎样配制镀镍溶液? 配制镀镍溶液时应注意哪些事项?

配制一种符合要求的镀镍溶液,对于保证稳定生产,提高镍层质量,减少故障发生等有决定意义。通常,配制一种理想的镀镍溶液,应符合以下要求:

- (1) 镀液成分符合工艺配方范围。
- (2) 无各种有害镀镍的杂质存在。
- (3) 经短时间电解处理后能及时正常生产等等。

因此,配制各种镀镍溶液决不是一件简单的称量和溶解过程,它涉及配槽前的准备,镀液配制和处理,分析调试等多方面工作,必须引起足够的重视。否则,在配槽过程中任何环节的粗心大意,往往会引起故障或原材料损失等,甚至延误正常生产进行。

配槽前的准备工作,一般包括以下方面:

- (1) 根据产品要求,选择合适的镀镍工艺配方。
- (2) 按工艺配方及槽子容积,并考虑配槽过程可能引起的损失,准确计算各种原材料的投料量。

(3) 对配槽用原材料进行检查。对主要原材料,必要时应作杂质分析或小槽试验,以防止原材料不纯而产生故障。通常,硫酸镍原料中是否含有铜、锌和硝酸盐,活性碳中是否有锌等等应列为检查的重点。

(4) 各种配槽器材(如镀槽,过滤槽、搅棒、过滤设备等)应彻底清洗,严防槽子渗漏或有害杂质的污染等情况发生。

(5) 检查配槽用水的水质是否符合要求,防止水质过硬或含有硝酸盐、亚硝酸盐及油污等杂质,影响镀液的质量等等。

经这些准备工作,并确认符合要求后,才能开始镀镍基础溶液的配制和处理。其具体步骤为:

(1) 在镀槽中加入投料量的硫酸镍、氯化镍或氯化钠等原料,以规定体积 $\frac{2}{3}$ 的水在 $50\sim 60^{\circ}\text{C}$ 下溶解。水量过少,易达到饱和影响溶解;水量过多,使过滤时间延长,或配得的镀液超过体积。

(2) 在备用槽中加入投料量的硼酸,用沸水溶解,待彻底溶解后转入镀槽,与已溶解的硫酸镍等溶液合并。合并后的体积,应不大于规定体积的 $\frac{3}{4}$ 。

(3) 将合并的镀液加温至 $50\sim 60^{\circ}\text{C}$,按每升溶液加入 3 毫升双氧水(30%浓度)搅拌 30 分钟左右,再按每升溶液加入 3 克粉末活性碳并充分搅拌 1~2 小时,以除去工业级原料中的有机物杂质。搅拌结束后静止 4~6 小时。

(4) 用过滤机将镀液过滤至备用槽中,然后彻底清洗镀槽及过滤机,再将粗滤的镀液精滤至镀槽中。检查镀液的浊度是否符合要求。如发现镀液中仍残留明显的活性碳时,则

应再次过滤至达到要求为止。

(5) 添加水至规定体积, 搅拌均匀后调整 pH 至工艺要求, 并取样分析镀液的主要成分。必要时进行调整。

(6) 若配制半光亮镍或光亮镍溶液时, 应取基础溶液进行赫尔槽试验或小槽试验。验证基础溶液是否合格和添加光亮剂后是否符合要求。试验合格后, 按添加量在镀槽中加入光亮剂, 并搅拌至均匀。

(7) 电解1~2小时(视具体情况增减)并试镀至全部正常。

(8) 投入正常生产。

5. 镀镍过程中阴极上是怎样析出镍层的? 机理如何?

硫酸镍是一个强电解质, 在水溶液中完全离解为镍离子与硫酸根离子, 即

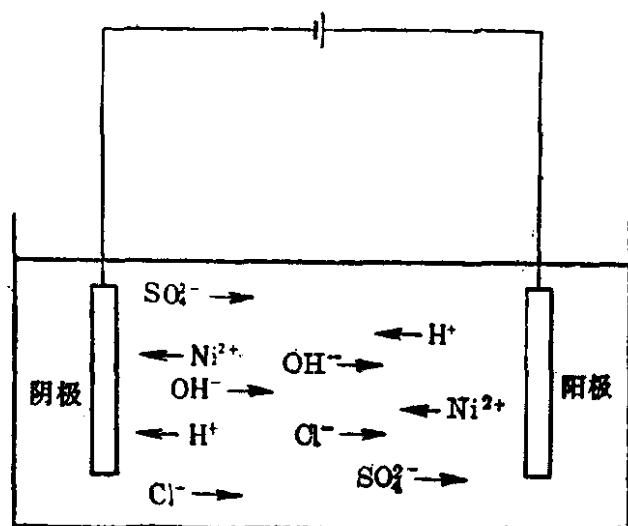
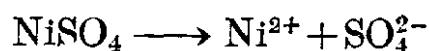
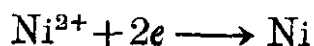
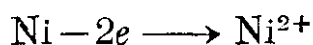


图1 镀镍过程示意图

若将二个电极插入硫酸镍溶液中, 并在两极间施加直流电压(如图1), 那么与电源正极相连的电极就带有正电荷, 称为阳极; 与电源负极相连的电极带有负电荷, 称为阴极。根据异性相吸的原则, 溶液中带正电的镍离子向阴极移动, 并在阴极接受电子, 变成镍原子, 电镀在阴极上, 即

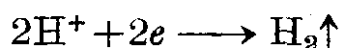


另一方面,因为阳极缺少电子,就导致了阳极金属放出电子,变为离子进入溶液。若以金属镍作为阳极,则在阳极上将发生下述反应:

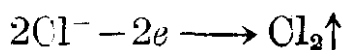
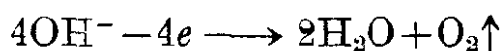


这就是镍阳极的溶解。

当然,溶液中的 H^+ 、 OH^- 、 SO_4^{2-} 、 Cl^- 等也都会在电场的作用下作定向移动,并在电极上发生反应,即 H^+ 向阴极移动,并在阴极上得到电子变为氢气,即



OH^- 、 Cl^- 向阳极移动,并在阳极放出电子产生 H_2O 、 O_2 和 Cl_2 。反应如下:



只是这些反应都不是主要的,主要的是镍离子变为镍镀层及镍阳极溶入溶液的反应。

但是,当电流通过时,究竟有多少镍离子变为镍原子沉积在阴极上,又有多少镍原子变为镍离子进入溶液呢?电沉积出的镍原子的量或进入溶液的镍离子的量究竟与哪些因素有关呢?根据法拉第第一定律可知,当电流通过电解液时,在电极上析出(或溶解)的物质的量 M 与通过的电荷 Q 成正比。即

$$M = cQ = cIt$$

式中 c ——比例常数;

I ——通过的电流;

t ——通电的时间。

法拉第第二定律指出,在电极上每析出(或溶解)1克当量的任何物质所需要的电荷都是96500库仑。我们称96500库仑为1法拉第。而物质的当量为物质的原子量除以该物质

在电极上得失的电子数。镍的原子量为 58.69, 镍离子在阴极上得二个电子而成镍原子(或者说, 镍原子在阳极上失去二个电子而成镍离子) 所以镍的当量为 $\frac{58.69}{2} = 29.35$ 。即通过 1 法拉第电荷时, 在阴极上析出(或在阳极上溶解) 29.35 克镍。

因为 1 法拉第 = 96500 库仑

1 安培·小时的电荷 = 3600 库仑

所以 1 法拉第 = $\frac{96500}{3600} = 26.8$ 安培·小时的电荷

镀镍时通过 1 安培·小时的电量将析出或溶解的镍量为

$$\frac{29.35}{26.8} = 1.095 \text{ (克)}$$

我们称它为镍的电化学当量。

根据法拉第定律, 通过一定的电荷时, 在电极上析出(或溶解)的物质的量是一定的。但在实践中, 往往发现电极上析出(或溶解)的物质的量比根据通过的电量所计算出的值要低一些, 这就是上面所说的 H^+ 、 OH^- 、 Cl^- 等在电极上发生副反应的结果。把通过一定电荷时电极上析出(或溶解)的物质的实际重量定为 m , 把通过相同电荷时, 根据法拉第定律所求得的应析出(或溶解)的物质的量定为 M , 则

$$\text{电流效率} = \frac{m}{M} \times 100\%$$

在镀镍过程中, 一般在阴极上电流效率为 90~99%。

6. 电镀镍溶液有哪几种类型?

电镀镍溶液的种类很多, 大致上可以分为电镀暗镍、光亮镀镍以及特殊要求的镀镍三大类。