

化学镀镍及其应用*

施海明

陆军

(南通机床集团股份有限公司,江苏南通 226006 江苏省南通师范学校,江苏南通 226006)

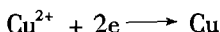
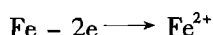
摘要 化学镀镍最初作为电镀镍的代用方法被工业化应用,以后由于镀层的耐磨性、耐蚀性等物理化学性能优异,化学镀镍获得了广泛应用。综述了化学镀镍的基本原理和工艺流程,介绍了国内外化学镀镍的发展状况及其在工业上的应用前景。

关键词 化学镀; 复合镀; Ni-P合金

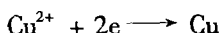
分类号 TQ153 **文献标识码** B **文章编号** 1008-5092(2000)01-02-0047-03

1 化学镀镍的基本原理

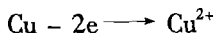
从水溶液中沉积金属常有置换、电解等方法。置换法是一种金属浸在另一种金属的盐溶液中,其中,第一种金属的表面发生局部溶解,同时在其表面上沉积第二种金属。如将一枚铁钉浸在硫酸铜溶液中,铁钉上就镀上薄薄一层铜。化学反应可表示如下:



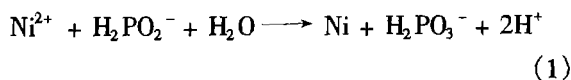
基底金属是还原剂。电解法使金属沉积基于溶液中金属离子的阴极放电。其中,阴极起电子源的作用,阳极是电子的吸收处。如在铁件表面镀铜时,阴极反应为:



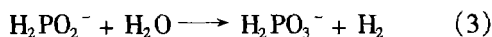
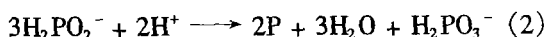
阳极材料一般是铜,反应为:



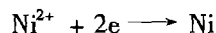
化学镀镍过程沉积金属的原理与置换法和电解法等不同,它是利用镍盐溶液在强还原剂的作用下,使镍离子还原成金属镍。还原金属离子所需的电子由还原剂提供。以酸性条件下次亚磷酸钠为还原剂的化学镀镍为例,所发生的反应为:



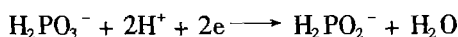
同时还并存着下列反应:



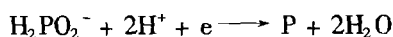
其中^[9]



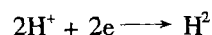
$$\varphi^\theta(\text{Ni}^{2+}/\text{Ni}) = -0.25\text{V}$$



$$\varphi^\theta(\text{H}_2\text{PO}_3^-/\text{H}_2\text{PO}_2^-) = -0.50\text{V}$$



$$\varphi^\theta(\text{H}_2\text{PO}_2^-/\text{P}) = -0.51\text{V}$$



$$\varphi^\theta(\text{H}^+/\text{H}_2) = 0.00\text{V}$$

(1)、(2)、(3)式反应的标准电动势为:

$$E^\theta(1) = \varphi^\theta(\text{Ni}^{2+}/\text{Ni}) - \varphi^\theta(\text{H}_2\text{PO}_3^-/\text{H}_2\text{PO}_2^-) = -0.25\text{V} - (-0.50\text{V}) = 0.25\text{V}$$

$$E^\theta(2) = \varphi^\theta(\text{H}_2\text{PO}_2^-/\text{P}) - \varphi^\theta(\text{H}_2\text{PO}_3^-/\text{H}_2\text{PO}_2^-) = -0.51 - (-0.50\text{V}) = -0.01\text{V}$$

$$E^\theta(3) = \varphi^\theta(\text{H}^+/\text{H}_2) - \varphi^\theta(\text{H}_2\text{PO}_3^-/\text{H}_2\text{PO}_2^-) = 0.00\text{V} - (-0.50\text{V}) = 0.50\text{V}$$

根据由 E^θ 判断标准状态下氧化还原反应进行方向的依据^[9], $E^\theta(1) > 0.2\text{V}$, $E^\theta(3) > 0.2\text{V}$, (1)、(3)式反应正向进行; $-0.2\text{V} < E^\theta(2) < 0.2\text{V}$, (2)式反应为可逆反应,反应物浓度的增加有利于反应的正向进行。即酸性条件下化学镀镍获得的是Ni-P合金镀层,并且伴有氢气的析出。

化学镀镍工艺,按镀液的pH值可分为酸性和碱性两大类,按镀层成分可分为Ni-P和Ni-B等

* 收稿日期:1999-10-19

第一作者简介:施海明(1957),男,江苏南通市人,高级工程师。

情况。酸性 Ni-P 化学镀镍工艺按镀层中磷的含量又可分高磷、中磷和低磷 3 类。对于这些不同类型的化学镀镍工艺,具体发生的反应有所差异,但反应原理则基本相同,都是镀液中的还原剂将镍离子在呈催化活性的物体表面还原成金属镍镀层。

2 化学镀镍的溶液

化学镀镍工艺水平,主要取决于镀液的组成。最原始的化学镀镍溶液,仅是镍盐和次亚磷酸钠的混合溶液,这种镀液极不稳定,在无催化活性表面时也能发生氧化还原反应。第二代镀液在镍盐和次亚磷酸钠混合溶液的基础上,添加了适当的络合剂,其组成情况与银镜反应所用的混合溶液相类似,这一代镀液的稳定性有所提高,但只能一次性使用。经过不断的改良和发展,目前的镀液已成为镍盐、还原剂、络合剂、稳定剂、促进剂、缓冲剂等的混合溶液,具有很高的稳定性,可以实现微机自动控制和自动补加,成本比过去大大下降。这种镀镍溶液中的主要成分及其作用如下:

镍盐:提供 Ni^{2+} , 一般用 $\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 。镀液中 Ni^{2+} 的浓度为 $5 \sim 7 \text{ g/L}$ 。

还原剂:最常用的还原剂有次亚磷酸盐、硼氢化物、胺硼烷和联氨。采用 NaH_2PO_2 作还原剂获得 Ni-P 合金镀层,采用 N_2H_4 作为还原剂得到 Ni-N 合金镀层。目前以采用 NaH_2PO_2 为还原剂的化学镀镍工艺应用最为普遍。

络合剂:络合剂能与镀液中的 Ni^{2+} 形成络合物,控制可供反应的游离 Ni^{2+} 浓度,抑制亚磷酸镍的沉淀。常用的络合剂一般含有羟基、羧基或氨基,如醋酸、丁二酸、羟基乙酸、乙二胺等。

稳定剂:化学镀镍溶液本身处于热力学不稳定状态,镀液中一旦有催化效应的金属微粒存在,特别是镍沉积过程中产生的镍微粒,会使溶液立即发生剧烈的自分解反应而失去作用。稳定剂可使有催化效应的活性中心中毒,失去催化作用。常用的稳定剂有重金属离子,如 Pb^{2+} 、 Cd^{2+} 、 Sn^{2+} 、 Hg^{2+} ;第 IV A 族元素的化合物,如硫脲;某些含氧酸根,如 MoO_4^{2-} 、 AsO_4^{3-} ;某些有机酸,如马来酸、亚甲基丁二酸。当前的发展趋势是有机物。值得注意的是过量的稳定剂会使反应停止,其浓度一般控制在 $(1 \sim 10) \times 10^{-6}$ 之内。

促进剂:沉积速度与溶液的稳定性是一对矛

盾,稳定剂的加入在提高溶液稳定性的同时,使镀液的沉积速度下降。为了使溶液既有高稳定性又有较快的沉积速度,还需要加入促进剂。常用的促进剂有脂肪酸、可溶性氟化物等。

缓冲剂:由于化学镀镍过程中 H^+ 的产生,溶液的 pH 值会连续下降,沉积速度也下降。缓冲剂能有效地控制溶液的 pH 值。常用的缓冲剂是乙酸、丙酸、丁二酸、己二酸等有机弱酸的钠盐或钾盐。酸性化学镀镍的 pH 值一般控制在 $4 \sim 6$ 。

另外,为了提高镀层的光亮度和致密性,还需要添加适量的光亮剂和润湿剂。

3 化学镀镍的工艺流程

化学镀镍的工艺流程包括预处理、化学镀镍和后处理三大部分,每一部分都直接影响着镀层的质量,都是获得满意化学镀镍层的必要保障。

3.1 化学镀镍的预处理

在化学镀镍前,待镀金属制品表面预处理包括研磨抛光、除油、除锈、活化等过程,化学镀镍中经常使用的预处理方法与电镀工艺中预处理方法类似。其中,研磨和机械抛光是对待镀件表面进行整平处理的机械加工过程;除油、除锈是为了除去待镀件表面的油污和锈迹,以便镀层结合更牢固;活化是为了使待镀件获得充分活化的表面,以催化化学镀反应的进行。

3.2 化学镀镍的操作

化学镀镍操作的程序与化学镀镍的溶液有关。一般情况下,化学镀镍溶液装在不锈钢或塑料镀槽里,有连续过滤和空气搅拌装置。进行过预处理并具有催化活性的待镀件,放入镀槽中的溶液里就会发生有关反应沉积镍或镍合金。化学镀镍与电镀镍工艺有所不同,化学镀镍随着反应的发生,镀液中的有效成分镍离子和还原剂等的浓度将不断减小直至耗尽;电镀镍时镀液中镍离子可以靠阳极溶解不断补充,其浓度保持相对稳定。而化学镀镍过程中,镍离子和还原剂等需要连续或定期补充,从而使镀液成分和沉积镀层的成分在整个镀液寿命期内基本不变,否则镀层质量得不到保证。

3.3 化学镀镍的后处理

化学镀镍使镀件表面沉积镀层后,除了普通的清洗和干燥外,通常不需要作任何后处理。有时为了提高镀层的耐摩擦和耐磨损等性能,还需要通过钝化处理和热处理等方法进行化学镀镍的

后处理。

化学镀镍的应用

化学镀的镀层有其独特的物理化学性能,而且化学镀的自动化程度正在逐渐提高,成本已大大下降,这样使化学镀在工业生产中获得了广泛应用。

首先,化学镀镍不受镀件形状的影响,对于具有复杂形状的仪器零件、管道或容器的内壁、特殊条件下的阀和搅拌器等都能提供非常均匀的镀层,这是电镀和其它精饰方法难以达到的,而且化学镀镍生产设备较电镀简单,操作方便,所以化学镀镍广泛地被应用于制造各种化工设备。其次,由于化学镀镍有优异的耐磨性能和耐腐蚀性能,化学镀镍又用于制造手术刀和缝合器等医疗器械、航天航空器发动机的零件、轴和滚筒类的零件、石油生产精炼设备和石油化工仪器以及军用轻武器,汽车工业中也正在用化学镀镍逐渐取代硬铬和装饰铬制造发动机汽缸、活塞等易磨损部件。第三,化学镀镍的均匀厚度和始终如一的电

热性等物理性能,还决定了化学镀镍在电子工业上的广泛用途,以提高电子元件的可靠性。另外,目前计算机生产中硬盘、驱动器、软盘、光盘、打印机鼓等绝大部分都采用化学镀镍。

我国的化学镀镍研究和工业应用,自 1992 年第一届全国化学镀会议以来也有了很大的发展,比较成功的有石油工业、石油化工、汽车工业、印刷机械、纺织机械、真空设备等方面,主要利用了镀层优异的耐磨性能和耐腐蚀性能。另外,第三代稀土永磁材料 Nd-Fe-B 大量应用在计算机硬盘驱动器,以及各种微型电机、音响等方面,而且 Nd-Fe-B 的需求量每年以 30% 的速度增长,但 Nd-Fe-B 极易被氧化,我国是稀土大国,对 Nd-Fe-B 的防护通常采用电镀的方法,由于国外市场需要的是化学镀镍,经过国内研究人员的努力,现在我们已经掌握了第三代稀土永磁材料的化学镀镍技术,并且完全达到国外产品的要求。在化学复合镀方面也取得了可喜的进展,已经研究成功了利用国产聚四氟乙烯(PTFE)为原料获得 Ni-P/PTFE 复合镀层等技术。

参 考 文 献

- 1 大连理工大学无机化学教研室编.无机化学(上册)[M].第三版.北京:高等教育出版社,1990.234,423.

Chemical Nickel-plating and its Application

Shi Haiming¹⁾ Lu Jun²⁾

(1)Nantong Machinery group Limited Corporation, Jiangsu Nantong 226006, PRC)
(Nantong Normal School, Jiangsu Nantong 226006, PRC

Abstract Chemical Nickel-plating firstly as the displacement was applied in industry method of electornickelling, thereafter, Chemical nickelling obtained widespread application, owing to wear-resistance and corrosion resistance of the chemical-physical character of plater. In this paper, we reviewed the history of development, basic principal and technological process of chemical nickel-plating, and we also introduced the chemical nickeling's development situation in the world and its appliation in industry.

Keywords Chemical plating; complex plating; Ni-P alloy