低温、高速、高稳定性化学镀镍研究进展

张勇，安振涛，闫军，谢俊磊
（军械工程学院，河北 石家庄 050003）

［摘 要］ Ni-P 非晶态合金镀层作为一种功能镀层，具有优良的电磁屏蔽、静电防护性能以及优良的物理化学性能。以往研究较多的是在酸性镀液中进行的化学镀沉积 Ni-P 非晶态合金镀层，温度一般较高，使化学镀的应用受到了限制，尤其是对塑料等非金属材料的表面金属化。因此，低温、高速化学镀越来越受到科研工作者的重视。同时，镀液的稳定性是化学镀能否顺利施镀以及降低化学镀成本的重要因素。鉴于此，在对国内外低温、高沉积速度化学镀镍及镀液稳定性方面的研究进行总结的基础上，展望了化学镀镍研究领域的发展方向。

［关键词］ 化学镀镍；非晶态合金；低温；高速；镀液稳定性；电磁屏蔽
［中图分类号］TQ153.1 ［文献标识码］A ［文章编号］1001－3660(2008)06－0081－03

The Progress of Study on Low-temperature, High-speed and High Stability Chemical Plating

ZHANG Yong, AN Zheng-tao, YAN Jun, XIE Jun-lei
(Ordnance Engineering College, Shijiazhuang 050003, China)

［**Abstract**］ Ni-P amorphous alloy cladding possesses the fine electromagnetism and static electricity protective performance as a kind of function cladding material, as well as the fine physical chemistry function. Currently, many study adopts the acidic plating solution, the temperature is upper, so the application of chemical plating is limited, especially chemical plating on the surface of plastic. So, chemical plating under the condition of low temperature and high speed is regarded by investigator; simultaneously, the stability of plating solution is important factor that whether chemical plating can successful or not, and reduce the cost of chemical plating. The research of chemical plating nickel in low temperature and high speed and plating solution stability was summarized, and the development direction of chemical plating nickel was viewed

［**Key words**］ Chemical plating nickel; Amorphous alloy; Low-temperature; High-speed; Plating solution stability; Electromagnetic shield

0 引 言

一般来说，根据不同的应用目标，采用不同的化学镀镍工艺是很重要的，同时也不可能用同一种类型的镀液去解决各种问题。化学镀 Ni-P 工艺，按镀液 pH 值可分为酸性和碱性两大体系：1）碱性化学镀镍，pH 值 8～9，操作温度为 3～45℃，主要用于非金属材料的金属化，如塑料电镀、泡沫镍生产；2）酸性化学镀镍，pH 值 3～5，应用最为广泛，酸性化学镀镍按磷含量又可分为高磷、中磷、低磷 3 大类。酸性化学镀液工艺已经较为成熟，而通过碱性镀液制备 Ni-P 镀层的工艺还不是十分稳定。一般化学镀液的主要成分是 $NiSO_4$（或 $NiCl_2$）和 $NaH_2PO_2 \cdot H_2O$（次亚磷酸钠）。据文献报道，在碱性镀液中反应生成的是低磷镀层，具有磁性，适合用于吸波材料，而在酸性镀液中反应得到的是高磷非磁性镀层[1-2]。文献中提及的大多为酸性镀液，这是由于酸性镀液较碱性镀液稳定，易维护，所获镀层性能好。但酸性镀液一般在高温（70～90℃）下操作[3-4]，化学镀才能进行，能量消耗大，操作不方便，加热元件由于局部温度高，容易产生自分解而析出镍离子，降低了溶液的稳定性。另一方面，高温镀液对于某些非金属表面的金属化会产生不利因素，使其变形和改性[3,5]。这就限制了其在塑料金属化上的应用。因此，低温化学镀镍工艺的研究是化学镀镍研究的重要方向之一，也是一个备受重视的课题。

［收稿日期］2008－07－21
［作者简介］张勇（1975－），男，河北衡水人，在读博士，主要从事装备运用环境与防护研究。

1 低温、高速化学镀工艺研究

1.1 化学添加剂的优选

要实现低温化学镀镍，就要降低镀液中镍离子的还原活化能，传统方法主要是通过选择合适的络合剂来实现。饶厚曾等[6]经过试验得出结论，以乳酸盐为络合剂的低温碱性化学镀镍工艺，溶液温度低、稳定性好，镀层光亮细致，适于低熔点易变形的塑料和其他非金属材料的金属化。通过试验，笔者推荐如

下工艺配方：

硫酸镍	30～40g/L
次亚磷酸钠	30～40g/L
乳酸钠	20～35g/L
三乙醇胺	5～15mL/L
氯化铵	10～20g/L
pH 值	8.5～9.5
温度	20～40℃

刘长久、李文科等[7]以柠檬酸钠为络合剂，研究了在低碳钢片和黄铜基体上的低温化学镀 Ni-Cu-P 三元合金工艺。研究发现：在化学镀 Ni-Cu-P 镀液中添加三乙醇胺辅助络合剂，增加了镀液的稳定性，并明显降低了化学镀 Ni-Cu-P 合金的施镀温度，施镀可以在 40～70℃间进行。

郭贤烙、肖鑫等[8]通过对络合剂、稳定剂、光亮剂的筛选，开发了一种低温酸性化学镀镍工艺。该工艺施镀温度在 70℃左右，镀速达 8～10μm/h，镀层光亮，镀液稳定性好，成本较低。但镀液仍为酸性，从施镀温度上来看，还是明显高于碱性镀液。

葛圣松、孙宏飞等[9]提出了在碱性条件下，以甲醛为还原剂，酒石酸钾钠和 EDTA 为络合剂，硝酸铅和碘化钾为稳定剂的适宜于 ABS 塑料表面化学镀铜的工艺条件。在该条件下施镀，镀速快，可镀厚铜，镀层光亮，镀液稳定，且由于施镀温度较低，有利于在塑料表面施镀。

但值得注意的是，稳定剂虽然对镀液稳定性、镀速等都有重大影响，但是在使用时必须严格控制添加量，一旦不慎就会产生毒化镀液或使自催化反应停止的危险，添加量不足又常常起不到稳定镀液的作用。因此，镀液稳定剂的使用应格外谨慎[10]。

加速剂的使用对于提高低温化学镀镍的镀速来说也是至关重要的，常用的加速剂主要分为有机添加剂和无机添加剂。有机添加剂包括琥珀酸、脂肪酸[11]及巯基乙酸[12]等，其作用机理为加速剂与络合剂一起形成有利于电子导通的混合配体混合物。例如，加入稳定常数较小的第二络合剂（如同元的羧酸和羟基羧酸）组成混合配体，可以改变溶液中镍离子的螯合结构和离子活度，加快反应速率[13]。混合配体法也可提高镀层含磷量、致密度和成分均匀性，提高镀层抗中性盐雾的性能。无机添加剂最常见的是 NaF，其作用机理是由于 F^- 半径小、电负性大，通过它在催化金属表面吸附，并与同时吸附在金属表面上的 $H_2PO_2^-$ 相互作用，加速了 $H_2PO_2^-$ 中 P—H 键的断裂，使氢在催化表面上更容易移动和吸附，从而加速了 $H_2PO_2^-$ 的氧化，使混合电位负移，加速了化学镀层的沉积速度。李健三、李异等[14]在化学镀镍液中加入一种无机添加剂作为加速剂，在施镀温度 40～60℃，pH 值 8～9 时，镀速为 25μm/h。

研究结果表明，镀液中加入适量的稀土也能大大提高镀液的稳定性和沉积速度，而且镀层中不含稀土元素。厦门大学的汤皎宁[15]等就稀土元素对化学镀镍的影响进行了相关研究。陈一胜、张乐观等[16]就 4 种稀土元素（La、Eu、Nd、Y）对化学镀沉积速度和镀液稳定性的影响进行了评价。从化学镀镍的化学反应机理可知[17]，镍离子被还原时需要次亚磷酸根被氧化所提供的电子，只要加入能提供空轨道运送自由电子的化合物，就可以大大提高氧化还原沉积反应的速率。由于稀土元素是较强的内吸附元素，它在催化金属表面的吸附可降低系统的能量，使镍生核和还原的速度加快，并与同时吸附在金属表面上的 $H_2PO_2^-$ 相互作用，加速了 $H_2PO_2^-$ 中 P—H 键的断裂。我国稀土资源极为丰富，不仅储量大、分布广，而且类型多、矿种全，因此，进一步开发研究稀土在化学镀中的应用将具有重要意义。

低温化学镀镍一般要求在碱性条件下进行，其基础镀液与高温化学镀镍大致相同，但由于温度的降低，根据 Arrhenius 方程，镍的沉积速度将大为降低。同时，在碱性环境下，Ni^{2+} 极易与 OH^- 形成溶度积较小的 $Ni(OH)_2$ 沉淀，因此对于碱性环境下的低温化学镀镍来说，对络合剂等化学试剂的选择相对高温化学镀镍而言更为严格。这些构成了低温化学镀镍液的特点。

1.2 其他手段

随着科研工作者对化学镀镍机理研究的不断深入，低温条件下提高化学镀镍反应速度的研究有了许多新的突破，其中以外部能量输入的方法最为突出，这其中主要包括超声波、脉冲技术在化学镀镍中的应用。

近年来，许多科研工作者对超声波化学镀镍技术进行了研究，发现将超声波应用于化学镀镍不仅能降低工作温度，而且能提高镀层性能。刘峥[18]对塑料上超声波化学镀镍工艺的研究结果显示：与常规化学镀镍工艺相比，超声波可显著提高化学镀速，降低沉积温度，降低镀层孔隙率，得到了光亮、耐蚀性好的镀层。李惠琪、李惠东等[19]研究了低温超声波化学镀镍层的组织结构与性能，并与常规化学镀镍层进行了比较，结果表明：低温超声波化学镀镍层致密均匀，而常规化学镀镍层晶粒粗大且呈不均匀状态，在镀层的横截面上有分层现象。低温超声波化学镀镍层主要为非晶态，夹有少量微晶，而常规化学镀镍层则为典型的非晶态。高叔轩、刘贵昌、赵瑜[20]的研究结果表明，超声波对化学镀镍沉积速度的作用与镀液中镍离子络合物的稳定常数有关，在温度为 60℃的中低温条件下，以醋酸钠为配体的化学镀镍溶液中，超声波具有明显促进沉积速度的作用，但随着稳定常数的增大，超声波反而对沉积速度起抑制作用。朱流、沃金花、郦剑[21]在对铝合金基表面进行 Cu-Ni 化学镀时引入了超声波，不仅降低了施镀温度，加快了镀覆速度，同时提高了镀层与基体的结合强度，当镀液 pH 值处于 9.8～10.2 之间，施镀温度为 40℃时，镀层光亮，与基体的结合力达到 34MPa。

脉冲化学镀是 20 世纪 80 年代中期发展起来的一种新的化学镀技术[22]，是通过脉冲电流的电催化作用降低反应的表观活化能，从而提高镀速。据文献报道[23-24]，在化学镀基础上叠加脉冲电流，其沉积速度、镀层性能及镀液的稳定性均优于普通化学镀。丁学谊、吕龙云等[25]通过试验比较了脉冲化学镀镍与普通化学镀镍的各项性能，发现脉冲化学镀不仅加快了镍的沉积速度，而且提高了镀层中磷的含量，镀层耐腐蚀性、硬度、耐磨性也得到提高，通过对镀层晶态转变的研究，发现非晶态脉冲化学镀较普通化学镀层具有更高的稳定性。脉冲化学镀与普通化学镀在制备非晶态合金的机理上也有一定差异，普通化学镀主要是化学催化过程，而脉冲化学镀既有化学催化过程也有电催化过程。目前脉冲低温化学镀的报道还比较少，但无疑也是实现化学镀低温化的一条崭新的途径。

综合比较上述 2 种方法，超声波化学镀操作设备简单、成本低、镀液稳定、镀层性能优良；脉冲化学镀操作相对复杂、设备昂贵、成本高，有时处理不当还会对镀液性能超成较大影响。

2　化学镀液稳定性研究

对于化学镀而言，过高的稳定性会导致沉积速度的下降，甚至根本就无法施镀。化学镀液的稳定性和镀速是矛盾的 2 个方面，如何协调好这对矛盾，并获得具有一定镀速和高稳定性的化学镀液无疑是这一研究领域的重要课题和方向。

无论何种化学镀液都存在稳定性问题，镀液的稳定性差主要是在高温下还原剂的分解析氢难以控制所造成的。在施镀过程中，化学镀液处于热力学不稳定状态，一旦镀液局部或整体温度过高，就会引发镀液剧烈的自分解反应，生成大量的镍-磷合金沉淀颗粒，并时常伴有亚磷酸镍沉淀出现，使镀层性能变差，施镀过程不能正常进行，甚至完全停止。这阻碍了化学镀工艺在生产中的进一步推广。

超声波所特有的“超声空化”现象虽然给化学镀镍提供了反应所需的能量，为降低工艺温度提供可能性，但同时也可能带来加速镀液分解的问题。稳定剂的加入可以使镀镍溶液稳定，从而使镀镍液多次循环使用，增加镀液使用寿命。高叔轩、刘贵昌、赵瑜等[20]在超声波化学镀镍研究中考察了常用稳定剂硫脲对化学镀液稳定性的影响，从试验效果来看，在硫脲作为稳定剂的条件下，镀液的稳定性得到了显著提高。在常规化学镀中，加入硫脲能很明显地提高沉积速度。一般认为，硫脲加速化学镀镍沉积速度的原因是它在金属表面吸附后有强烈的加速电子交换倾向，改变阴阳极过电位，起到了电化学催化作用。然而在超声波化学镀中加入硫脲后，镀液稳定性得到增强，但沉积速度变化不明显，这也是一个值得进一步探讨的问题。

3　结　语

由于非晶态合金镀层具有优良的防电磁、抗静电以及优良的物理化学综合性能[26]，所以，这一技术是目前非常重要的表面处理技术，广泛应用于非金属材料的表面金属化及电磁防护领域。而对于酸性化学镀镍工艺来说，由于化学镀反应要求温度较高，容易引起塑料变形，因此低温化学镀镍是化学镀镍中最引人注目和最具实际意义的研究方向之一。从低温化学镀镍的发展来看，对这一研究方向的报道正日益增多，新的工艺和方法不断涌现，但要使低温化学镀镍工艺在获取性能更加优良的镀层的同时还能达到高的沉积速度，仍有待于科研工作者的进一步深入研究。另外，镀液的稳定性是化学镀能否顺利施镀，以及降低化学镀成本的重要因素。因此，开发高稳定性、环境友好、低温、高沉积速度的化学镀镍工艺具有重大的社会及经济意义。

[参 考 文 献]

[1] 丹尼斯 J K，萨奇 T E. 镀镍和镀铬新技术[M]. 孙大梁译. 北京：科学技术文献出版社，1990. 319-338
[2] 刘波，黄燕滨，张平，等. 酸性化学镀 Ni-Cu-P 工艺及性能研究[J]. 电镀与涂饰，2005，24(3)：18-20
[3] 周荣庭. 化学镀镍的原理与工艺[M]. 北京：国防工业出版社，1975. 34-57
[4] 刘汝涛，高灿柱，鹿玉理. 化学镀镍添加工艺的研究[J]. 电镀与环保，1998，18(5)：19-20
[5] 张安富. 钢铁表面处理技术的一些进展[J]. 腐蚀与防护，1993，14(3)：157-160
[6] 饶厚曾，李国华，范彤利. 低温碱性化学镀镍[J]. 电镀与精饰，1997，19(3)：9-11
[7] 刘长久，李文科，刁汉明. 低温化学镀 Ni-Cu-P 三元合金工艺[J]. 桂林工学院学报，1999，19(2)：176-179
[8] 郭贤烙，肖鑫，易翔，等. 低温酸性光亮化学镀镍[J]. 腐蚀与防护，2000，21(4)：173-175
[9] 葛圣松，孙宏飞，邵谦，等. ABS 塑料低温快速化学镀铜的研究[J]. 山东科学，1999，12(3)：57-60
[10] 李深涛，叶先运，李志辉，等. 化学镀 Ni-P 工艺改进[J]. 电镀与环保，1998，18(1)：18-21
[11] 伍学高，李铭华，黄渭成，等. 化学镀技术[M]. 成都：四川科技出版社，1985. 93
[12] 韩克平，方景礼. 巯基乙酸加速化学镀镍的机理[J]. 材料保护，1996，29(7)：7-9
[13] 刘永健，王印培，陈进，等. 中温化学镀镍商品镀液的研制[J]. 电镀与环保，2000，20(5)：19-21
[14] 李健三，李异，廖景娱. 低温化学镀镍工艺及镀层性能的研究[J]. 新技术新工艺，2002，(3)：37-40
[15] 汤皎宁，林良海，黄令. 稀土元素对化学镀镍的影响[J]. 材料保护，1997，30(3)：8-10
[16] 陈一胜，张乐观，王勇. 稀土对化学镀镍溶液稳定性的影响[J]. 材料保护，2002，35(4)：38-40
[17] 高诚辉. 非晶态合金镀及其镀层性能[M]. 北京：科学出版社，2004. 162-163
[18] 刘峥. 塑料上超声波化学镀镍工艺研究[J]. 吉林化工学院学报，2000，17(3)：13-17
[19] 李惠琪，李惠东，吴玉萍，等. 低温超声波化学镀镍层的组织结构与性能[J]. 中国有色金属学报，1998，8(4)：573-578
[20] 高叔轩，刘贵昌，赵瑜. 超声波辅助下中低温化学镀镍工艺的研究[J]. 材料保护，2004，37(3)：28-30
[21] 朱流，沃金花，郦剑. 铝合金基 Cu-Ni 复合化学镀工艺研究[J]. 国外金属热处理，2004，25(4)：28-29
[22] Mallory G O. Electroless nickle deposition in an ultrosonic field[J]. Plat. Surf. Finish，1985，72(11)：64-67
[23] 胡茂圃，王宝珏. 脉冲化学镀镍磷合金及其性能[J]. 北京科技大学学报，1990，12(2)：109-113
[24] 秦勇，玉宝珏. 脉冲化学镀镍合金的研究[J]. 腐蚀与防护，1991，12(1)：22-25
[25] 丁学谊，吕龙云，朱立群. 脉冲化学镀镍磷合金层性能研究[J]. 电镀与涂饰，1999，18(2)：1-6
[26] 张勇，安振涛. 非晶态合金镀层在弹药包装的应用探讨[J]. 包装工程，2006，27(5)：84-86

《表面技术》杂志
欢迎点击进入：
www.bmjs2007.com