

## 电镀/化学镀双层镍的研究

郑龙<sup>1</sup>, 熊英<sup>1</sup>, 程涛<sup>2</sup>

(1. 重庆虎溪电机工业有限公司, 重庆 401331; 2. 驻重庆地区军事代表室, 重庆 400050)

**[摘要]** 在 45# 钢表面先电镀高硫镍, 再化学镀 Ni-P 合金镀层获得电镀/化学镀双层镍, 并制备了单一化学镀 Ni-P 合金层进行对比。采用中性盐水、酸性盐水和浓盐酸浸泡实验考查了镀层的耐蚀性能, 采用热震实验和锉刀实验考查了镀层的结合强度, 并分析了镀层的表面形貌和硬度。结果表明: 电镀/化学镀双层镍在较薄时就具有与单层 Ni-P 合金镀镍层相当的耐蚀性能, 且与钢基体结合良好。

**[关键词]** 电镀镍; 化学镀 Ni-P 合金; 双层镍; 耐蚀性; 结合强度

**[中图分类号]** TQ153.1

**[文献标识码]** A

**[文章编号]** 1001-3660(2010)06-0016-02

### Study on Electroplating Nickel Add Electroless Ni-P Plating

ZHENG Long<sup>1</sup>, XIONG Ying<sup>1</sup>, CHENG Tao<sup>2</sup>

(1. Chongqing Huxi Electrical Industrial Co, Ltd, Chongqing 401331, China;

2. Military Representative's Room of Chongqing Region, Chongqing 401331, China)

**[Abstract]** The electroplating/electroless plating's two layers nickel on the 45# steel surface was obtained by electroless Ni-P plating after electroplating high sulphur nickel. It was compared with the single electroless Ni-P plating. Two layer nickel's corrosion resistance was investigated with the experiments of neutral brine, the acidity brine and thick hydrochloric soaks. Two layer nickel's combine strength was studied with the experiments of hot vibration test and file test, and its surface morphology and hardness were analyzed. The experimental results show that the thinner two layers nickel is as the corrosion resistance as electroless Ni-P plating. it is good that the two layers nickel combine with the steel.

**[Key words]** electroplating nickel; electroless Ni-P plating; two layer nickel; corrosion resistance; combine strength

随着化学镀镍关键技术的突破, 化学镀非晶态 Ni-P 合金在国内外许多行业普遍使用, 特别是在石油与天然气行业的广泛运用收到了良好的效果。化学镀 Ni-P 合金对钢铁材料只有在镀镍层绝对完好(即无空隙)的情况下才能起到保护作用, 倘若存在孔隙等缺陷, 镀镍层与缺陷中的基体就会形成腐蚀电池而使得基体被腐蚀, 此时镀镍层对基体不但没有保护作用, 反而会加速其腐蚀。基于上述原因, 文献报道的化学镀 Ni-P 合金镀层一般厚为 30~75  $\mu\text{m}$ <sup>[1]</sup>, 其目的是减少孔隙等缺陷, 但无疑增加了生产成本。虽有文献报道采用双层化学镀镍来降低厚度, 但其生产成本与单层 Ni-P 镀镍层几乎没有区别<sup>[2]</sup>。

笔者提出先电镀镍层, 再化学镀 Ni-P 合金层的方法, 其目的是充分利用电镀镍层和化学镀 Ni-P 合金层的优点, 获得较薄且性能好的镀镍层, 以降低生产成本。文中将从其耐蚀性、物理特性等方面进行探讨。

## 1 电镀/化学镀双层镍的沉积机理

化学镀 Ni-P 合金沉积过程是一个异相自催化反应过程, 过程机理十分复杂, 目前尚不清楚全部细节。比较普遍承认的反应机理是由 G. Guzzeit 在前人实验基础之上提出的氢自由基机理, 可描述为: 首先, 还原剂  $\text{H}_2\text{PO}_2$  在催化或加热的条件下化学吸附在 Ni 的表面上, P-H 键断裂生成氢自由基; 之后,  $\text{Ni}^{2+}$  被还原成 Ni, 氢自由基和  $\text{H}_2\text{PO}_2$  相互作用而析出 P, 同时放出氢气<sup>[3]</sup>。沉积的镍膜具有自催化性, 可使反应继续下去, 即 Ni 沉积在镀件表面发生自催化。

反应过程的基本步骤为: 反应物 ( $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{H}_2\text{PO}_2$  等) 向工件表面扩散 → 反应物在催化表面上吸附 → 在催化表面上发生化学反应 → 副产物 ( $\text{H}^+$ ,  $\text{H}_2$ ,  $\text{H}_2\text{PO}_3$  等) 从表面层脱附 → 副产物扩散离开表面。

## 2 实验

### 2.1 镀镍工艺

文中涉及的是电镀高硫镍/化学镀镍(高磷)。所用基材为若干 100 mm×50 mm×1 mm 的 45# 钢,顶端打孔。电镀/化学镀双层镍样品的制备工艺流程为:除油→水洗→酸洗→水洗→活化→水洗→电镀镍→水洗→活化→水洗→化学镀 Ni-P→水洗→干燥→封闭。为作比较,实验中还制备了单一化学镀 Ni-P 层。

电镀镍(高硫)配方为:硫酸镍 90~110 g/L,柠檬酸 90~110 g/L,硼酸 30~40 g/L,市售添加剂 5~8 g/L。电镀时,控制 pH 值为 5.0~6.0,温度为 40~55 °C。

化学镀 Ni-P 合金镀液采用市售成品,由 1 份主盐 HA 剂、1 份还原剂 HB、2 份蒸馏水配制而成,镀层磷含量为 7%~13%(文中的百分数均为质量分数)。化学镀时,控制 pH 值 4.0~4.8,温度 82~88 °C。

### 2.2 性能检测

1) 用 DMI5000 电子扫描显微镜放大 1 000 倍观察样品的形貌。

2) 用 5% NaCl 中性溶液、pH=3 的 5% NaCl 酸性溶液(用醋酸调整)和 37.5% 浓盐酸对样品进行浸泡,记录开始出现锈点的时间,以分析镀层的耐蚀性。

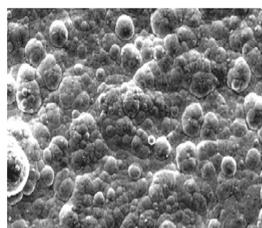
3) 参照 GB/T 13913—1992,采用热震实验和锉刀实验评价双层镍镀层的结合强度。热震实验是将试片加热至(300±10) °C 保温 1 h,之后在室温下于自来水中淬火冷却。锉刀实验中锉镀层时,锉刀与镀层呈 45°,锉去镀层,露出基体金属/镀层的界面。

4) 按 GB/T 13913—1992 标准评价镀层硬度。

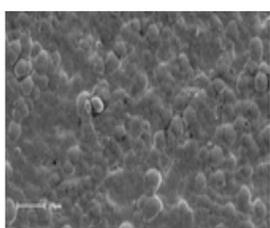
## 3 实验结果与分析

### 3.1 形貌观察与分析

图 1a 为直接化学镀 Ni-P 合金层的形貌,镀层厚 30 μm;图 1b 为电镀/化学镀双层镍形貌,电镀镍层厚 5 μm,化学镀 Ni-P 合金层厚 8 μm。



a 化学镀 Ni-P 合金层



b 电镀/化学镀双层镍

图 1 镀层形貌

Fig. 1 Surface morphology of platings

从图 1 可见,化学镀 Ni-P 合金层的表面形貌为典型的“菜花状”,表面致密且无缺陷,电镀/化学镀双层镍则更加平整、致密。两种镀镍层都是由细小的球形颗粒密集而成,颗粒之间存在缝隙。电镀/化学镀双层镍的表面质量要比化学镀 Ni-P 合金层好,是因为在具有自催化活性的 Ni 表面进行化学镀 Ni-P 合金,更利于 Ni-P 合金的形核,因此镀层更加致密、细小<sup>[4]</sup>。

### 3.2 耐蚀性分析

电镀/化学镀双层镍在中性盐水、酸性盐水和浓盐酸中浸泡的结果见表 1。

表 1 浸泡实验结果

Tab. 1 Result of soak experiment

镀镍层厚度/μm		浸泡液 温度	第 1 个锈点出现时间/h		
Ni	Ni-P		中性盐水	酸性盐水	浓盐酸
0	30	常温	418	246	168 (镀镍层起皮)
3	6		412	203	142
5	8		456	293	170
0	30	50 °C	532	320 (镀镍层起皮)	
3	6		503	342	
5	8		545	421	

表 1 数据表明,电镀/化学镀双层镍总厚度只有 10 μm 左右,约为单层 Ni-P 镀层的 1/3,但其耐蚀性能与单层 Ni-P 合金层相当。这主要是因为:一方面,电镀高硫镍层含有 0.1%~0.15% 的硫,且有微孔隙,化学镀 Ni-P 有填补孔隙的作用,并且两镀镍层分界面上的硫、磷元素形成稳定的 S—P 键,这种原子键有极强的修复能力,使受到腐蚀破坏的两镀层界面得到修复<sup>[5]</sup>,从而延缓了局部腐蚀的发生;另一方面,表层的 Ni-P 合金层存在孔隙,由于电镀高硫镍层与 Ni-P 合金层电位差别小,使得阴极电流密度小而减缓腐蚀速度<sup>[6]</sup>,所以基体点蚀被抑制,从而也有效地防止了基体局部腐蚀的发生。

### 3.3 物理性能分析

化学镀 Ni-P 合金(厚度 30 μm)和电镀/化学镀双层镍(一种电镀层 5 μm,化学镀层 8 μm;另一种电镀层 3 μm,化学镀层 9 μm)试片经热震实验后,镀层均未产生起泡、脱落现象;经锉刀实验后,镀层不起皮。

Ni-P 合金层镀态硬度为 450~550HV,热处理后,硬度可达 850~950HV 以上<sup>[3]</sup>。一般而言,单层 Ni-P 合金层热处理后,其耐蚀性能会降低<sup>[1]</sup>。电镀/化学镀双层镍热处理时,其底层的硫与外层的磷元素相对析出,在分界面有富余,形成三元合金组织,在某些温度下,三元合金形成耐蚀性能较强的合金组织<sup>[5]</sup>。由于三

T-ZnOw 不具有磁性,但经磁性 Fe 改性后的 ZnO 晶须具有了磁性,并且可通过调节 ZnO 晶须表面沉积的磁性颗粒的成分,使 Fe/T-ZnOw 包覆复合粉体在室温下表现出超顺磁性、铁磁性等磁学性能。

### 3 结论

采用化学包覆法,以氨水为沉淀剂,在碱性体系中制备了 Fe(OH)<sub>3</sub> 包覆 T-ZnOw 的复合粉体,并进一步在 600 °C 下通氢气还原获得 Fe/T-ZnOw 包覆复合粉体。用 XRD, SEM 和 EDX 对粉体进行表征,复合粉体中存在金属铁相和 T-ZnOw 相, T-ZnOw 四针保持完整,表面包覆完整,铁颗粒为球形,并有部分散落铁颗粒在 T-ZnOw 表层外。用 VSM 分析测定了复合粉体的磁饱和强度和矫顽力,分别为 32.10 emu/g 和 140.5 Oe, T-ZnOw 表层包覆铁颗粒后赋予了复合粉体磁性能。

#### [ 参 考 文 献 ]

- [1] Bregar V B. Advantages of Ferromagnetic Nanoparticle Composites in Microwave Absorbers[J]. IEEE Transaction on Magnetics, 2004, 40(3):1679-1684.
- [2] Mizubuehi K, Tanimura H. Fluororesin Composition: EP, 1584655[P]. 2005-10-12.
- [3] Zhou Z W, Chu L S, Hu S C, et al. Structures of Tetrapod-like ZnO Whisker During the Crystal Growth[J]. Transactions of the Materials Research Society of Japan, 2004, 29(7):3083-3086.

- [4] Zhou Z W, Hu S C, Chu L S. Studies on Tetrapod-shaped ZnO Whisker Modified Polymer Composites[J]. Material Science Forum, 2005(475/479): 1033-1036.
- [5] 楚珑晟,周柞万,氧化锌晶须电磁波吸收性能研究[J]. 功能材料, 2006, 37(1):47-49.
- [6] Chen X L, Zhou Z W, Wang K, et al. Ferromagnetism in Fe-doped Tetra-needle Like ZnO Whiskers, Materials Research Bulletin, 2009 (44): 799-802.
- [7] Jayakumar O D, Gopalakrishnan I K, Sudakar C, et al. Significant Enhancement of Room Temperature Ferromagnetism in Surfactant Coated Polycrystalline Mn Doped ZnO Particles[J]. J Alloys Compd, 2007, (438): 258-262.
- [8] Zhang H W, Wei Z R, Li Z Q, et al. Room-temperature Ferromagnetism in Fe-doped, Fe<sup>-</sup> and Cu<sup>-</sup> codoped ZnO Diluted Magnetic Semiconductor[J]. Materials Letters, 2007(61):3605-3607.
- [9] 赵雯,张秋禹,王结良,等. 无机粉体化学镀镍的研究进展[J]. 电镀与涂饰, 2004, 23(3):33-38.
- [10] 李松梅,陈冬梅,刘建华. T-ZnO 晶须化学镀铜复合粉体的制备及其电磁性能的研究[J]. 物理化学学报, 2004, 20(11):1389-1393.
- [11] Yu W D, Li X M, Gao X D. Synthesis and Structural Characteristics of High-quality Tetrapod Like ZnO Nanocrystals on ZnO and NiO Nanocrystal Substrates[J]. Journal of Crystal Growth, 2004(270):92-97.
- [12] 曲敬信,汪泓宏. 表面工程手册[M]. 北京:化学工业出版社, 1998.
- [13] 庞建明,郭培民,赵沛,等. 低温下氢气还原氧化铁的动力学研究[J]. 钢铁, 2008, 43(7):7-11.

(上接第 17 页)

元合金组织的形成,电镀/化学镀双层镍热处理后,其硬度略有上升。

### 4 实践经验

电镀高硫层的厚度不应太厚,也不应太薄,太厚则应力过大,易起皮,太薄起不了防腐蚀作用,一般在 4~8 μm 为宜,且应均匀。电镀过程中可适当加温和使阴极移动。电镀镍完成后应立即化学镀 Ni-P 合金,化学镀 Ni-P 合金时需采用特殊的洗涤、活化工艺,不然镀件会产生漏镀、暗纹等缺陷。

由于化学镀镍溶液呈酸性,钢件基体在镀的过程中易溶解,造成溶液污染,有电镀镍作底层,几乎不会溶解钢铁基体,且镍离子更易于沉积,使得化学镀镍层平整性更好、孔隙率更低,从而提高了化学镀镍层的完整性。

### 5 结语

电镀/化学镀双层镍在较薄时就具有与单层 Ni-P

合金镀层相当的耐蚀性能,且其成本降低一半以上。根据电镀/化学镀双层镍技术性能和经济特点,它将比单层 Ni-P 合金具有更广泛的应用前景。

#### [ 参 考 文 献 ]

- [1] 周上祺,陈青,任勤. 化学镀 Ni-P 合金镀层的微观结构[J]. 材料保护, 2001, 34(2):10-12.
- [2] 何焕杰,詹适新,王永红,等. 双层化学镀镍技术——用于油管及井下工具防腐的可行性[J]. 表面技术, 1995, 24(6):13-15.
- [3] 李吉学,国秀珍. 化学镀 Ni-P 合金镀层相结构与硬度的研究[J]. 金属学报, 2001, 30(1):6-9.
- [4] 黄昌明. 铝合金化学镀镍工艺研究与应用[J]. 电子工艺技术, 1999, 20(5):194-198.
- [5] 陆柱,张刚. Ni-P/Ni-Mo-P 双层化学镀镍层的耐蚀性能[J]. 中国腐蚀与防护学报, 1991, 11(2):4-7.
- [6] 蒋晓霞,沈伟. 化学镀理论及实践[M]. 北京:国防工业出版社, 2000.