

doi: 10.3969/j.issn.1001-3849.2020.03.001

# 阳极电流密度对电镀镍阳极溶解性能的影响

石海明<sup>1</sup>, 黄章崎<sup>2</sup>, 所彭帮<sup>2</sup>, 程宗群<sup>2</sup>, 王春霞<sup>2\*</sup>

(1. 金川集团股份有限公司镍冶炼厂, 甘肃 金昌 737100;

2. 南昌航空大学 材料科学与工程学院, 江西 南昌 330063)

**摘要:** 为了控制和改善电镀镍阳极的溶解性能, 减少工业镍阳极产生的残渣量, 提高生产效率, 采用电化学工作站和扫描电子显微镜等手段研究了镍阳极在瓦特镍液中的阳极极化曲线、不同阳极电流密度下的电位-时间曲线、阳极电流效率、溶解形貌和残渣率。实验结果表明: 阳极电流密度控制在  $0.75 \sim 1.25 \text{ A/dm}^2$  范围内, 槽电压较稳定, 电流效率高, 镍溶解均匀, 残渣率较低。

**关键词:** 阳极电流密度; 电流效率; 溶解性能; 残渣率

中图分类号: TQ151.6

文献标识码: A

## Effect of Anode Current Density on Dissolution Properties of Electroplated Nickel Anode

SHI Haiming<sup>1</sup>, HUANG Zhangqi<sup>2</sup>, SUO Peng bang<sup>2</sup>, CHENG Zongqun<sup>2</sup>, WANG Chunxia<sup>2\*</sup>

(1. Nickel Smelting Plant, Jinchuan Group Co. Ltd., Jinchang 737100, China; 2. School of Materials Science and Engineering, Nanchang Hangkong University, Nanchang 330063, China)

**Abstract:** In order to control and improve the solubility of the electroplated nickel anode, reduce the amount of industrial nickel anode residue and increase production efficiency, the anodic polarization curves of nickel anodes in Watt nickel solution, potential-time curve at different anode current densities, current efficiency, dissolution morphology and residue rate of nickel anodes were investigated by means of electrochemical workstations and scanning electron microscopy. The experimental results showed that the anode current density was controlled within the range of  $0.75 \sim 1.25 \text{ A/dm}^2$ , the cell voltage was stable, the current efficiency was high, nickel was dissolved uniformly, and the residue rate was low.

**Keywords:** anode current density; current efficiency; solubility; residue rate

金属镍是一种具有战略地位的有色金属原料, 主要消费于电镀镍、不锈钢、合金等领域。金属镍作为电镀镍阳极, 若工艺参数控制不恰当, 镍阳极易钝化、槽电压会升高、产生残渣增大, 镀层的性能

会变差<sup>[1-2]</sup>。面对国内外中高端电镀用户的需求, 金川集团公司镍冶炼厂通过多次革新技术, 2013年开发了电镀专用镍新产品。本文针对金川电镀专用镍的特性, 重点测试研究了阳极电流密度对镍阳极

收稿日期: 2019-05-29

修回日期: 2019-07-31

通信作者: 王春霞, wx95@163.com

基金项目: 校企合作项目, 提高金川电镀专用镍应用效果的研究

溶解行为的影响,总结出最佳的阳极工作电流密度范围,为用户提供技术指导。

## 1 实验部分

### 1.1 材料

#### 1.1.1 阳极材料

阳极材料采用金川电镀电解镍,其宏观形貌和成分如图1、表1所示。



图1 金川镍角宏观形貌

表1 金川镍角的质量化学成分

名称	元素含量/%	名称	元素含量/%	名称	元素含量/%
As	<0.0005	P	0.0001	Al	0.00025
Bi	<0.00025	Pb	0.00054	Mn	0.00040
C	0.0020	S	<0.0005	Mg	0.00058
Cd	<0.00025	Sb	<0.00014	Ni+Co	99.98834
Co	0.0012	Si	0.0012	O	—
Cu	0.0019	Sn	<0.0001	N	—
Fe	0.0023	Zn	0.00065	H	—

#### 1.1.2 阴极材料

阴极材料采用B级A3碳素结构钢,其成分如表2所示。

表2 B级A3碳素结构钢化学成分

名称	元素含量/%
C	≤0.20
Mn	≤1.40
Si	≤0.35
S	≤0.045
P	≤0.045

### 1.2 瓦特镍电镀工艺

工艺流程:除油(除油粉)→除氧化皮(稀硝酸)→水洗(去离子水)→活化(5%稀硫酸活化5 min)→水洗→电镀(硫酸镍250~350 g/L;氯化镍30~60 g/L;硼酸30~40 g/L;十二烷基硫酸钠0.05~0.1 g/L;pH 3.0~5.0;温度45~60℃)→水洗→吹干<sup>[3]</sup>。

### 1.3 性能测试

#### 1.3.1 微观形貌观察

采用荷兰FEI公司生产的Nova Nano SEM450型场发射扫描电子显微镜(SEM),观察金川镍角在不同电流密度下(0.50、0.75、1.00、1.25、1.5 A/dm<sup>2</sup>)溶解后的微观形貌。

#### 1.3.2 电化学曲线的测试

电化学测试均在RST5200型电化学工作站上进行,研究电极为金川镍电极镍(面积为1 cm×1 cm),参比电极用饱和甘汞电极,阳极极化曲线辅助电极为铜电极(1 cm×1 cm),电位-时间曲线的辅助电极为铂电极,盐桥为琼脂。

#### 1.3.3 阳极电流效率测试

电流效率是指电解时在电极上实际沉积或溶解的物质的量与按理论计算出的析出或溶解量之比,通常用符号 $\eta_i$ 表示。

$$\eta_i = \frac{m}{KIt} \times 100\% \quad (1)$$

式(1)中: $m$ —阳极溶解的质量,g; $K$ —镍的电化学当量为1.095 g/(A·h); $I$ —电流,A; $t$ —时间,h。因为电镀时的阴阳极电流效率均在98%~99%,在电流密度范围内,镍离子浓度变化也不大,所以阳极溶解的质量是镍阳极溶解前后的失重。

### 1.3.4 阳极残渣率的测试

$$\eta_2 = \frac{m_1}{m_2} \times 100\% \quad (2)$$

式(2)中: $\eta_2$ 是残渣率,%; $m_1$ —残渣的质量,g; $m_2$ —阳极溶解的质量,g。残渣的质量采用机械剥离的方法使得镍表面溶解后的疏松层掉落,经过水洗、烘干后测得镍的平均质量作为镍渣的质量,测量结果采用多次实验之后的平均值。

## 2 结果与讨论

### 2.1 阳极极化曲线

测试镍阳极的极化曲线表征镍阳极在镀液中的阳极溶解行为<sup>[4]</sup>,如图2所示。由图可知,镍阳极溶解过程在不同的电位范围之内有着不同的规律。在AB段电位范围内,随着电位向正方向移动,电流密度不断增大,同时金属的溶解速率相应增大。曲线BC段是不稳定状态,称为活化-钝化过渡区。在这个范围内,阳极表面由活化状态转变为钝化状态。CD段叫做稳定钝化区,这时阳极的钝化状态达到稳定,金属的溶解速率达到最低值。在曲线DE段,阳极处于钝态,当电极电位向正方向移动时,阳极发生析出氧气或析氯反应<sup>[5]</sup>。

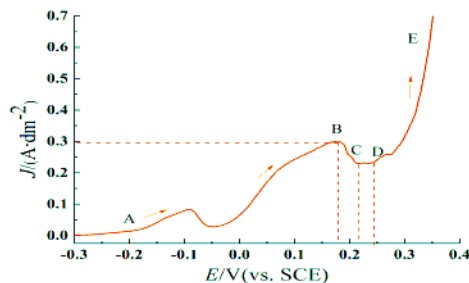


图2 金川镍阳极极化曲线

表3列出了镍阳极的致钝电位、维钝电位和致钝电流密度。可以看出,镍阳极致钝电流密度为  $0.299 \text{ A/dm}^2$ ,说明在电镀生产中,电镀镍阳极会易发生局部钝化,要严格控制好镀液成分及操作条件,使阳极处于良好的溶解状态。

### 2.2 电位-时间曲线

通过电化学工作站所测不同阳极电流密度下

表3 阳极极化曲线数据

致钝电位/V	维钝电位/V	致钝电流密度/ ( $\text{A} \cdot \text{dm}^{-2}$ )
0.171	0.214	0.299

的电位-时间曲线,如图3和图4所示。不同阳极电流密度下,电压随着时间的变化均发生波动,电压出现上升和下降趋势,上升为钝化,下降为溶解过程,电镀镍过程中电解镍阳极的溶解是一个循环交替钝化的过程,即活化-钝化-再活化<sup>[6]</sup>。当阳极电流密度达到  $1.50 \text{ A/dm}^2$  时,电压在 17 min 时开始发生剧烈波动,说明镍阳极钝化趋势大于溶解趋势,这样的溶解方式使电解镍的表面形成一层海绵状物质呈架空状态,电解到一定时间非常容易产生杂质残渣<sup>[7]</sup>。

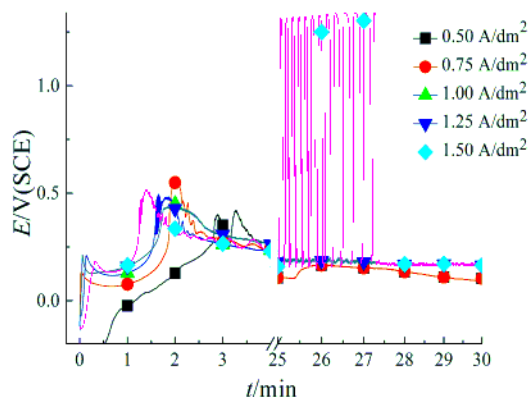


图3 不同电流密度下的电位-时间曲线

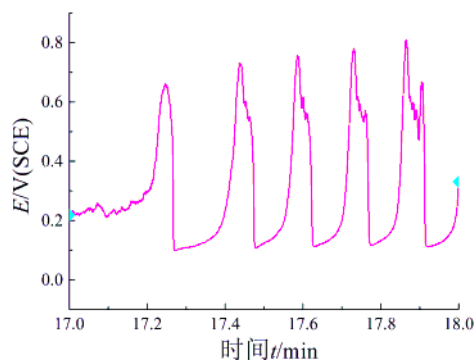


图4 电流密度为  $1.50 \text{ A/dm}^2$  下的电位-时间曲线

### 2.3 阳极电流效率

测量镍阳极在不同电流密度下的阳极电流效率,如图5所示。从图5中可以看出:阳极电流密度控制在在  $0.50 \sim 1.25 \text{ A/dm}^2$  时,金川镍角阳极电流效率维持在  $99\%$  左右。但是当阳极电流密度增大到  $1.50 \text{ A/dm}^2$  的时候,阳极电流效率下降至  $98.26\%$ ,说明此电流密度下阳极析氧开始变得严重,电流效率降低。

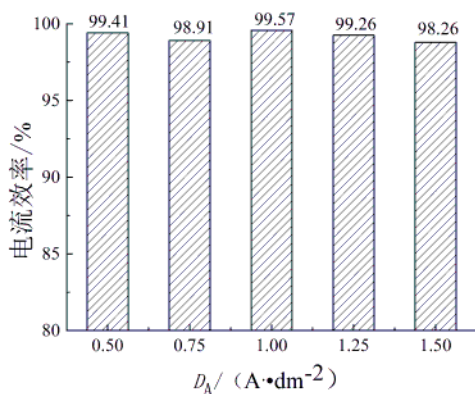


图5 不同电流密度下的阳极平均电流效率

### 2.4 形貌分析

镍阳极在不同阳极电流密度下进行电化学溶解,溶解质量均为  $0.1 \text{ kg}$ ,观察不同电流密度下的镍阳极溶解的宏观形貌和微观形貌分别如图6和图7所示。

从图6中可以看出,镍阳极在不同的阳极电流密度下溶解,均出现不同程度的腐蚀坑,但阳极电流密度达到  $1.5 \text{ A/dm}^2$  时,表面腐蚀坑最深。这主要是阳极电流密度过大,易析氧,表面溶解不均匀所致。

从图7中镍的微观形貌图可以看出,溶解的镍阳极表面存在大量待脱落的氧化膜,氧化膜的脱落形成残渣。其中在  $1.5 \text{ A/dm}^2$  的电流密度下溶解时存在大量更多的雪花状氧化膜,且溶解的孔洞更大。

在镍阳极溶解过程中,溶解不均匀导致部分区域钝化,而其它区域正常溶解,形成孔洞。随着溶解时间增加,孔洞内部发生横向溶解,对未溶解区

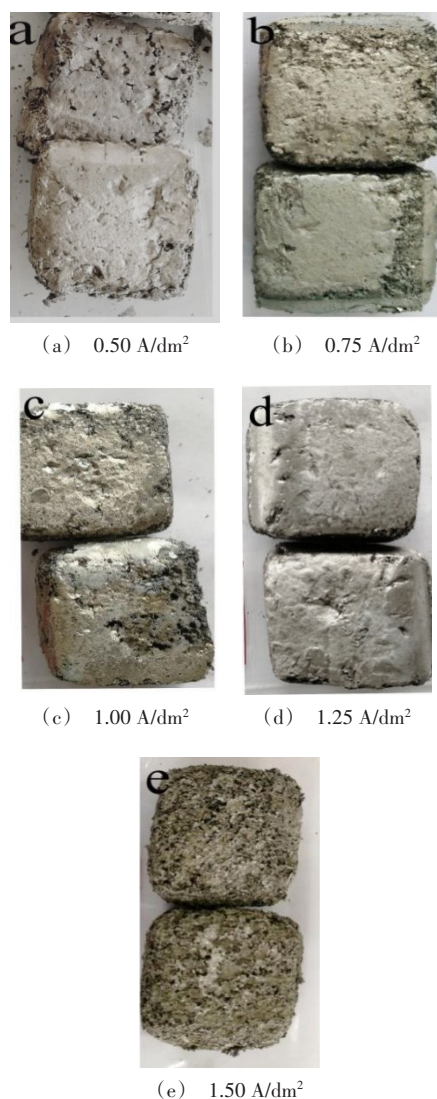


图6 不同电流密度下阳极宏观溶解形貌

域产生机械剥离,这种溶解方式导致电解镍在溶解过程中生成绵状物质覆盖在表面呈架空状态,电镀时间长了以后这层物质由于被架空而脱落成为碎镍残渣。

### 2.5 阳极残渣率

利用小槽实验测试不同阳极电流密度对镍阳极残渣的影响,如图8所示。

从图8中可以看出,当阳极电流密度达到  $1.5 \text{ A/dm}^2$  的时候,溶解残渣率突增,进一步证明,在大电流密度下镍阳极溶解不均匀,容易形成残渣。当



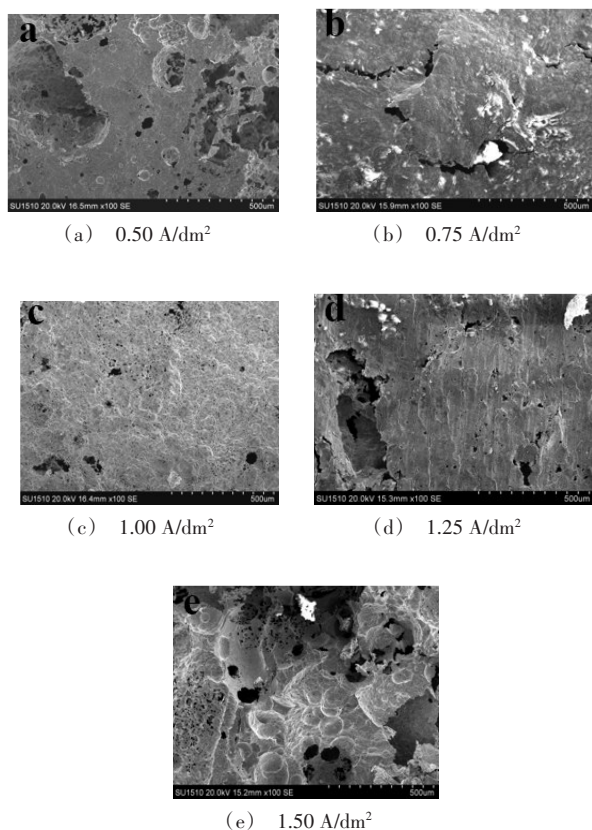


图7 不同电流密度下的微观溶解形貌

阳极电流密度过小时,由于阳极比表面积变大更容易发生化学溶解,溶液镍离子浓度升高,不利于镀液的维护与管控。所以电镀生产时,建议阳极电流密度控制在 $0.75 \sim 1.25 \text{ A/dm}^2$ 范围内。

### 3 结论

(1) 镍阳极在瓦特镍镀液中的极限电流密度为 $0.299 \text{ A/dm}^2$ 时,超出该电流密度时,镍阳极易发生钝化,

(2) 当阳极电流密度达到 $1.5 \text{ A/dm}^2$ 时,阳极电流效率下降,槽电压升高,镍阳极溶解更易产生大量孔洞,形成待脱落的雪花状氧化膜,随着溶解时间变长,氧化膜脱落形成残渣。

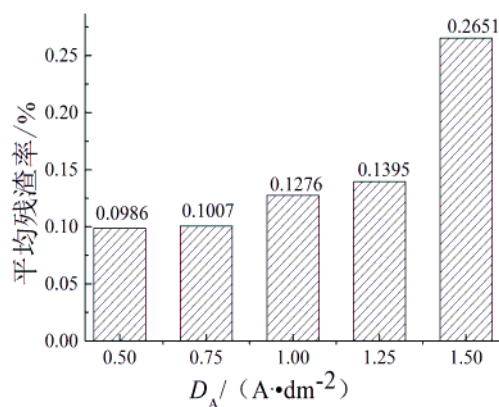


图8 不同电流密度下的平均残渣率

(3) 随著阳极电流密度升高,镍的残渣率也升高。为了控制镍阳极的残渣及槽液中的镍离子浓度,建议在工业生产时,阳极电流密度尽量控制在 $0.75 \sim 1.25 \text{ A/dm}^2$ 之间。

### 参考文献

- [1] 刘彦明. 对化学镀镍机理的新看法[J]. 电镀与环保, 1999, (2): 12-14.
- [2] 夏天东, 张晓宇, 徐仰涛. 电沉积镍和轧制镍显微组织和力学性能的对比[J]. 中国有色金属学报, 2015, (11): 3133-3140.
- [3] 《电镀手册》编写组. 电镀手册上册[M]. 北京: 国防工业出版社, 1977.
- [4] 陈文亮. 含硫活性镍的阳极行为及特性[J]. 电镀与精饰, 1986, (6): 23-27.
- [5] 刘道新. 材料的腐蚀与防护[M]. 西安: 西北工业大学出版社, 2006, 99-101.
- [6] Moula M G, Szymanski G, Shobeir B. Electrochemical dissolution behavior and the residue formation mechanism of laboratory made carbonyl nickel[J]. Electrochimica Acta, 2015, 162: 108-118.
- [7] 朱艳芳, 闫康平, 王伟. 电镀中镍阳极残渣形成机理研究[J]. 广州化工, 2010, 38(1): 139-140.