

doi: 10.3969/j.issn.1001-3849.2020.06.001

可溶性镍阳极对电镀镍性能的影响

黄章崎¹, 石海明², 朱惠文¹, 王春霞^{1*}

(1. 南昌航空大学 材料科学与工程学院, 江西 南昌 330063; 2. 金川集团股份有限公司镍冶炼厂, 甘肃 金昌 737100)

摘要: 针对高纯镍阳极连续电解后, 杂质元素(Fe、Zn、Cu、Cr)累积影响镀液与镀层质量的问题, 采用3种高纯镍阳极材料连续溶解30 d, 以模拟工业电镀进程的方法, 研究了杂质元素对镀液与镀层质量的影响。通过赫尔槽实验、条形阴极法、中性盐雾实验等方法测试了8 d、30 d时镀液的电流效率、分散能力等性能, 分析了8 d、30 d时镀液获取的镀层的外观、内应力和耐蚀性。结果表明, 采用高纯度可溶性镍阳极, 连续电解8 d, 镀液与镀层性能未见明显改变; 但电解至30 d时, 镀层麻点增多, 内应力增大、耐蚀性下降。国内外品牌对比发现, 使用国内品牌1电解30 d时, 镀液的铬杂质含量是最少的, 为 $0.001 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$, 而国外品牌3电解30 d时, 镀液的铁杂质含量是最少的, 为 $0.090 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 。镀层的微观形貌表明, 对30 d的镀液进行“电解和循环过滤”后, 能够有效提高镀液性能和镀层的质量。

关键词: 镍阳极; 分散能力; 内应力; 耐蚀性

中图分类号: TQ151.6

文献标识码: A

Effect of Soluble Nickel Anode on the Performance of Electroplated Nickel

HUANG Zhangqi¹, SHI Haiming², ZHU Huiwen¹, WANG Chunxia^{1*}

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

Abstract: In order to solve the problem that impurity elements (Fe, Zn, Cu, Cr) accumulate and affect the quality of plating solution and coating after continuous electrolysis of high-purity nickel anode, three kinds of high-purity nickel anode materials were dissolved continuously for 30 days to simulate the process of industrial electroplating, and the effect of impurity elements on the quality of plating solution and coating was studied. Through Hull cell experiment, strip cathode method, neutral salt spray experiment and other methods, the current efficiency, dispersion ability and other properties of the plating solution were tested at 8 d and 30 d, and the appearance, internal stress and corrosion resistance of the coating obtained at 8 d and 30 d were analyzed. The results show that the properties of the solution and coating have no obvious change after 8 days of continuous electrolysis with high purity soluble nickel anode, but after 30 days of electrolysis, the pitting of the coating increases, the internal stress increases

收稿日期: 2019-11-04

修回日期: 2020-02-12

通信作者: 王春霞, email: wcx95@163.com

基金项目: 校企合作项目(HK201801112)

and the corrosion resistance decreases. Compared with domestic and foreign brands, it is found that the chromium impurity content of the plating solution is the least ($0.001 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$) when using domestic brand one electrolysis for 30 days, while the iron impurity content of the plating solution is the least ($0.090 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$) when using foreign brand three electrolysis for 30 days. The coating morphology shows that the performance of the solution and the quality of the coating can be effectively improved after electrolysis and circulation filtration.

Keywords: nickel anode; dispersibility; internal stress; corrosion resistance

随着现代工业技术的不断发展,电镀镍技术越来越广泛地应用于航空航天、特种加工、细微制造以及微电子产品加工等领域^[1]。在过去的几十年里,人们对电镀镍生产中的一些问题进行了深入研究以实现镍镀层的高效生产,但是对于镍阳极材料对镀层性能的影响研究较少,而在镀镍及镍基合金的生产工艺中,镍阳极对镀层性能的影响不可忽视^[2]。

目前,市场上供应的电镀镍阳极材料主要有:电解镍板、压延镍阳极板、含氧镍阳极、含硫镍阳极、含碳镍阳极,后三种镀镍阳极材料为新型镍阳极材料^[3],但价格均较高。生产中仍主采用电解镍板作为镀镍的主要阳极材料。本工作重点研究了3种品牌电解镍阳极材料对镀液与镀层性能的影响,得出国内品牌和国外品牌电解镍阳极材料的优劣势,同时为用户在生产中提供技术参考。

1 实验部分

1.1 材料

从市场购买了三种电解镍角阳极材料,其中品牌1为国内品牌,品牌2与品牌3为国外品牌,规格均为 $25 \text{ mm} \times 25 \text{ mm}$,外观见图1,其化学成分见表1。三种镍阳极材料纯度非常高,均达到99.98%以上,符合GB/T6516—2010^[4]。

表1 3种品牌镍块的质量化学组成

Tab.1 Mass chemical composition of three brands of nickel blocks

阳极材料	含量/(wt.%)				
	Ni+Co	Cu	Fe	Zn	其他
品牌1	99.98834	0.00190	0.00230	0.00065	0.00681
品牌2	99.99084	0.00092	0.00140	0.00050	0.00634
品牌3	99.98504	0.00200	0.00240	0.00050	0.01006

1.2 工艺流程

镍阳极前处理:除油(除油粉)→去离子水洗→活化(5%稀硫酸活化 5 min ^[5])→去离子水洗→电镀。

电镀镍工艺流程:(阴极黄铜试片)砂纸抛光→除油(除油粉)→去离子水洗→除氧化皮(稀硝酸)→去离子水洗→活化(稀硫酸)→电镀(硫酸镍 $250 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$;氯化镍 $30 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$;硼酸 $30 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$;十二烷基硫酸钠 $0.05 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$;pH为3.0;温度 $50 \text{ }^{\circ}\text{C}$)→吹干→测试^[6]。

1.3 性能检测

采用JY ICP光谱仪,测量电解镍成分、30 d的镀液成分以及30 d溶解后的镍渣成分。采用MIT500金相显微镜观察经过“电解+循环过滤”处理后的30 d镀液获取的赫尔槽试片外观。

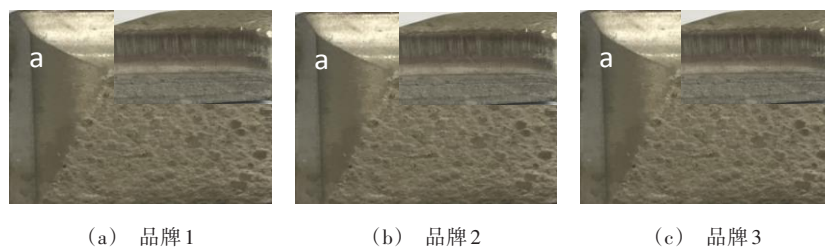


图1 三种电解镍阳极外观

Fig.1 Appearance of three electrolytic nickel anodes

配制3槽各40 L瓦特镍镀液,分别采用上述三种镍阳极材料连续电镀30 d,分别测试新配镀液,电解8 d时(192 h,通电量为13271040 C)镀液和电解30 d时(720 h,通电量为49766400 C)镀液的性能。测试时,镀液各成分分别调至瓦特镍工艺范围。

1.3.1 电镀液分散能力的测试

采用赫尔槽法^[7]。选取电流强度为2 A,电镀时间为10 min,基材选用65 mm×100 mm黄铜片制备赫尔槽试片。把制备好的镀层分成10等份,取中间位置作为测量点,如图2所示。



图2 测试镀液分散能力

Fig.2 Testing the dispersion ability of the plating solution

用DJH型电解式测厚仪分别测量位置1和位置5两个点的厚度 δ_1 和 δ_5 (μm),按照公式(1)计算分散能力 T 。

$$T = \frac{\delta_5}{\delta_1} \times 100\% \quad (1)$$

1.3.2 电镀液覆盖(深镀)能力的测试

采用内孔法测试镀液的覆盖能力。阴极选用带内孔的圆柱形铜管,内孔尺寸 $\Phi 10 \text{ mm} \times 100 \text{ mm}$,采用电流密度 D_k 为2 A/dm²,电镀时间20 min。电镀后水洗烘干,将试样纵向切开,观察孔内镀层的长度(如图3所示),按照公式(2)计算深镀能力 S 。

$$S = \frac{L_1 - L_2}{L_1} \times 100\% \quad (2)$$

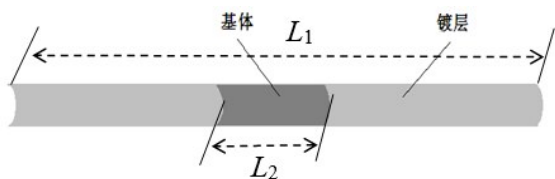


图3 深镀能力测试

Fig.3 Test of deep plating ability

1.3.3 电镀液电流效率的测试

采用“安时法”,基材选用25 mm×100 mm黄铜片, D_k 为1 A/dm²,温度为50℃,电镀时间 t 为30 min,理论沉积的镍的质量以及电流效率分别按式(3)和式(4)计算。

$$m_{\text{理}} = 1.095It \quad (3)$$

式中: I 为通入电流,A; t 为电镀时间,h。

$$\eta = \frac{m}{m_{\text{理}}} \times 100\% \quad (4)$$

式中: m 为制备的镍镀层质量,g。

1.3.4 镀层耐腐蚀性能测试

采用中性盐雾试验测试镀层的耐蚀性,试验溶液为50±5 g/L氯化钠水溶液,pH为6.5~7.2,气源压力控制在70~170 kPa,试验温度为35±2℃,相对湿度>95%,面积80 cm²降雾量为1~2 mL/h^[8]。

1.3.5 镀层内应力的测试

采用条形阴极法^[9]测试镀液的内应力,半定量计算公式如公式(5)所示。

$$F = \frac{E(D^2 - D \cdot d)Y}{3dL^2} \quad (5)$$

式中: F 为镀层内应力,kg/cm²; E 为基体材料弹性模数,kg/cm²; D 为试片厚度,cm; d 为镀层平均厚度,cm; L 为试片电镀面的长度,cm; Y 为试片自由端偏转幅度,cm。

电镀镍薄片制备条件:基材选用100 mm×10 mm×0.25 mm黄铜片,电流密度1 A/dm²,电镀时间1 h。

2 结果与分析

2.1 阳极材料对镀层性能的影响

2.1.1 赫尔槽外观

利用赫尔槽实验测试了3种品牌不同时间的电镀镍液的镀层外观,结果如图4~6所示。测试 I 为2 A,时间 t 为10 min,图中“斜线”表示暗镀层;“点”表示针孔麻点。

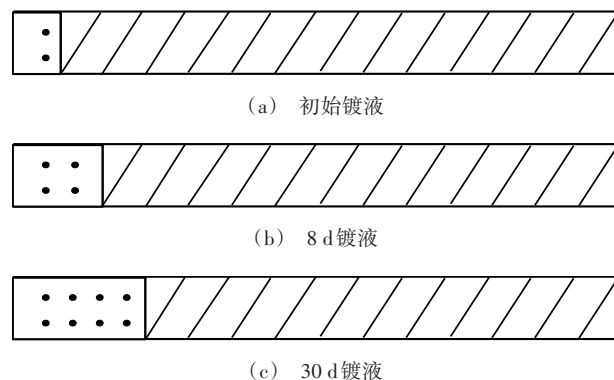


图4 品牌1镀液赫尔槽试片外观

Fig.4 Brand 1 bath Hull cell test piece appearance

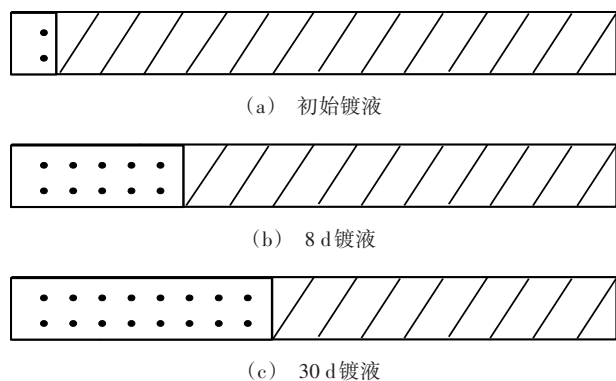


图5 品牌2镀液赫尔槽试片外观

Fig.5 Brand 2 bath Hull cell test piece appearance

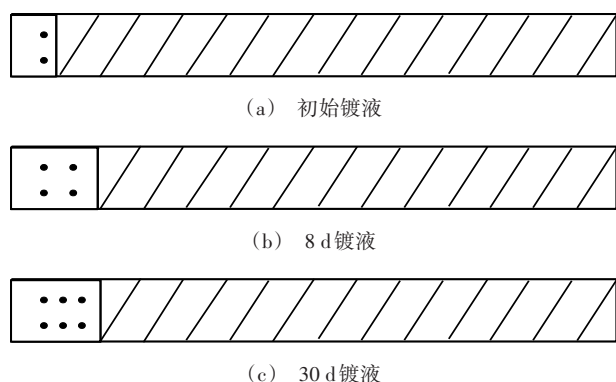


图6 品牌3镀液赫尔槽试片外观

Fig.6 Brand 3 bath Hull cell test piece appearance

从图中可以看出,分别采用3种品牌镍角作为阳极,连续电镀8 d后,三种镀液的赫尔槽试片外观,与初始镀液差别不大;当槽液连续电镀至30 d后,三种镀液获取的镀层均出现了麻点和针孔,这应该是镀液中的铁杂质造成的,品牌3的镀液获得

的镀层针孔、麻点最少是因为镀液中的铁杂质含量相对于其他二者确实是最少的。

2.1.2 内应力分析

利用条形阴极法测试了3种品牌电解镍连续电溶解后镀层的内应力,结果如图7所示。从图7可以看出,分别采用3种品牌镍角作为瓦特镍阳极,连续电镀8 d后,品牌1、品牌2、品牌3镀液获取的镀层内应力分别是56.827, 58.979和56.410 MPa;到30 d时,品牌1镀层的内应力最低,为58.479 MPa,品牌2镀层的内应力增幅最大,到达71.270 MPa,是因为此时镀液中的锌和铜杂质^[10]的含量是最高。

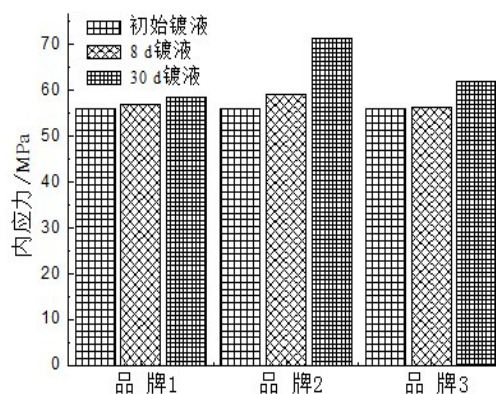
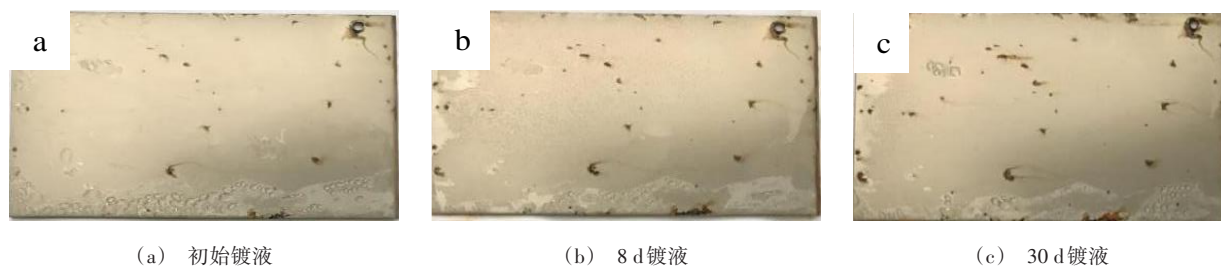


图7 镀层内应力

Fig.7 Internal stress of coatings

2.1.3 镀层耐蚀性

在瓦特镍液中,镀液温度为50℃,电流密度为2 A/dm²,电镀时间为15 min的条件下制备镀层,镀层厚度约为3.4 μm,中性盐雾试验2 h后观察镀层外观,结果如图8~10所示。



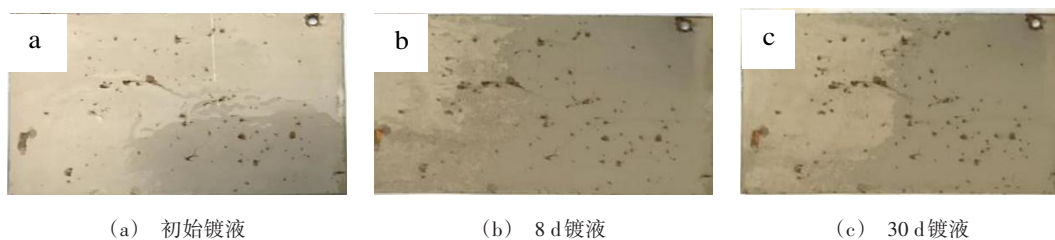
(a) 初始镀液

(b) 8 d 镀液

(c) 30 d 镀液

图8 品牌1镀镍层中性盐雾实验

Fig. 8 Neutral salt spray experiment of brand 1 nickel coating



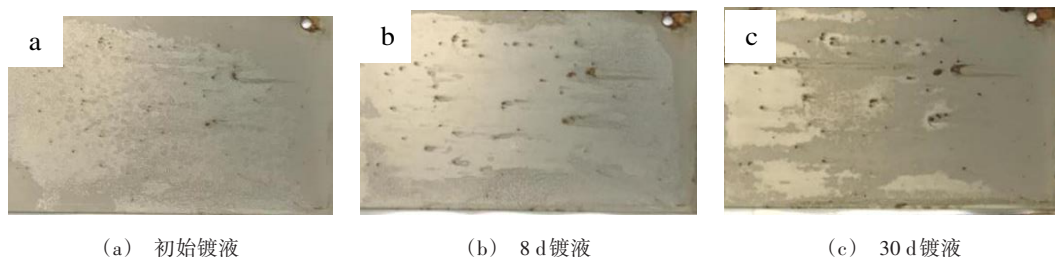
(a) 初始镀液

(b) 8 d 镀液

(c) 30 d 镀液

图9 品牌2镀镍层中性盐雾实验

Fig.9 Neutral salt spray experiment of the brand 2 nickel plating



(a) 初始镀液

(b) 8 d 镀液

(c) 30 d 镀液

图10 品牌3镀镍层中性盐雾实验

Fig.10 Neutral salt spray experiment of the brand 3 nickel plating

从图中可以看出,初始镀液的盐雾试片外观略有红锈的生成,8 d的镀液的盐雾试片上的红锈面积增大,30 d的镀液的盐雾试片上的红锈几乎出现在试片的每个角落,覆盖面积急剧攀升。对比3种品牌镍阳极的30 d镀液的盐雾试片形貌,可知其耐腐蚀性从大到小是,品牌3>品牌1>品牌2。

2.2 阳极材料对镀液性能的影响

2.2.1 镀液阴极电流效率

利用安培小时法测试了3种品牌电解镍连续溶解时镀液的电流效率,结果如图11所示。

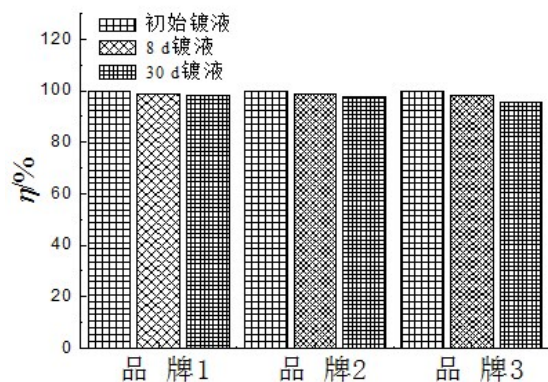


图11 镀液的阴极电流效率

Fig.11 Cathode current efficiency of the plating solution

从图11可以看出,3种品牌镍角连续电化学溶解8 d、30 d后,镀液的电流效率连续有一定程度降低。30 d时,品牌1的电流效率为98%,品牌2和品牌3分别为97%和96%。

2.2.2 镀液分散能力

采用赫尔槽法测试了3种品牌电解镍连续电化学溶解时镀液的分散能力,结果如图12所示。

从图12可以看出,采用3种品牌镍角作为阳极,连续电解至8 d时,镀液的分散能力与初始镀液接近,但连续电解至30 d时,三种镀液的分散能力都有所降低,降低率接近。

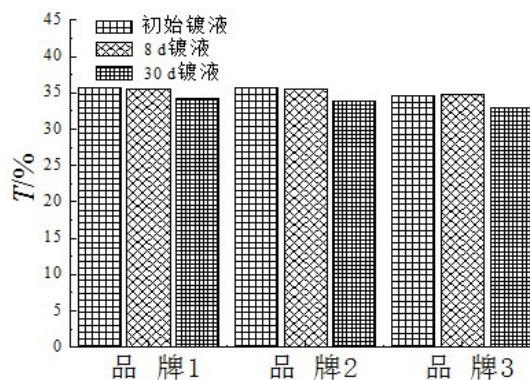


图12 镀液的分散能力

Fig.12 Dispersion ability of plating solution

2.2.3 镀液深镀能力

采用内孔法测试了3种品牌电解镍连续电化学溶解时镀液的深镀能力,结果如图13所示。

从图13可以看出,3种品牌镍角连续溶解8 d、30 d时,镀液的深镀能力未发生变化,和初始镀液相同均为100 %

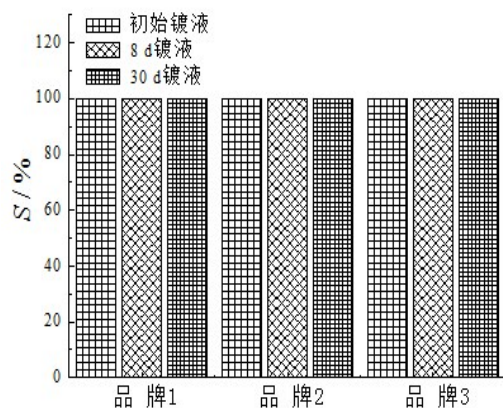


图13 镀液的深镀能力

Fig.13 Deep plating ability of the plating solution

2.3 镀液成分分析

对8 d和30 d的3种品牌镀液和30 d溶解后的镍渣进行取样分析,其电解液和镍渣成分如表2和表3所示(表中数值是由原始值换算为镍含量为100 g/L所对应的数值)。

在表2中,通过对比3种品牌镀液30 d时的成

分可知,国内品牌1的优势是镀液的铬杂质含量是最少的,但是锌和铁杂质含量较高。品牌3的各项指标整体优于品牌2,所以国外品牌3比国外品牌2相对较好,品牌3的优势是铁杂质含量是最少的,但是铜含量较高。针对四种杂质,通常认为铁的氢氧化物或碱式盐在较低pH就形成,吸附于镀层或夹杂于镀层中,造成镀层的孔隙率、内应力和脆性增加,甚至龟裂;铜会使得镀层发暗或者粗糙;锌则使镀层发黑,内应力和脆性增大;而铬则影响电流效率,使得镀速慢,甚至镀不上。

在表3中,经过对30 d溶解后3种品牌镍渣的成分分析可知,品牌1的锌和铁杂质含量高;品牌2铜、铁和铬杂质含量高,品牌3的铜杂质含量略高,均来源于镍阳极本身,阳极纯度直接影响了连续电解过程中镀液及镀层性能。

基于上述所述,对30 d的镀液进行“电解+循环过滤”处理,其中瓦楞铁板作为阴极,搅拌下电流密度以 $0.2\sim 0.4\text{ A}\cdot\text{dm}^{-2}$,如图14所示。可以看出,3种品牌镍阳极材料虽然纯度均到达99.98 %以上,但在生产中连续溶解后,阳极中微量杂质会不断在槽液中累积,使得镀液与镀层质量变差。3种品牌电解液经过“电解+循环过滤”后(图14(a)、(b)、(c))的赫尔槽试片上的针孔和麻点相对于“电解+循环过滤”前(图14(d)、(e)、(f))明显减少。所以,在生产中必须加强循环过滤和电解,保证镀层质量。

表2 瓦特镍液成分分析

Tab.2 Composition analysis of Watt nickel solution

瓦特镍液中杂质	Fe/(mg·L ⁻¹)	Cu/(mg·L ⁻¹)	Zn/(mg·L ⁻¹)	Cr/(mg·L ⁻¹)	总量/(mg·L ⁻¹)
初始镀液	0.010	0.010	0.001	0	0.021
品牌1(8 d)	0.064	0.196	0.052	0	0.312
品牌1(30 d)	0.252	0.753	0.193	0.001	1.199
品牌2(8 d)	0.067	0.200	0.070	0.022	0.359
品牌2(30 d)	0.262	0.758	0.250	0.079	1.349
品牌3(8 d)	0.024	0.328	0.040	0	0.392
品牌3(30 d)	0.090	1.247	0.171	0.003	1.450

表3 镍渣成分分析

Tab.3 Composition analysis of nickel slag

瓦特镍液中杂质	Fe/(mg·L ⁻¹)	Cu/(mg·L ⁻¹)	Zn/(mg·L ⁻¹)	Cr/(mg·L ⁻¹)	总量/(mg·L ⁻¹)
品牌1	2.646	2.035	0.848	0.119	5.648
品牌2	3.774	8.001	0.091	0.589	12.455
品牌3	2.522	2.721	0.033	0.125	5.401

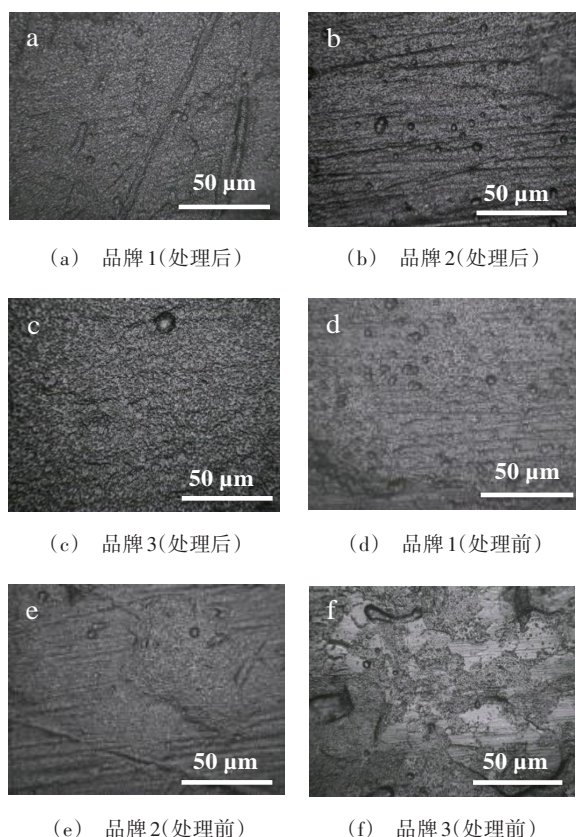


图14 赫尔槽试片形貌

Fig.14 Morphology of Hull cell specimen

3 结论

(1) 3种品牌镍角分别电解8 d和30 d后, 镀液的电流效率和深镀能力变化较小; 分散能力有所降低。随着镍角电解时间的延长, 镀液中的杂质不断积累, 镀层针孔、麻点增多, 内应力增大, 耐蚀性下降。

(2) 3种品牌镍角分别电解8 d后, 阳极不会对镀液和镀层性能造成影响, 但电解时间达到30 d时, 会使镀层性能降低, 需对镀液进行“电解+循环过滤”处理。

(3) 国内品牌1的优势是镀液的铬杂质含量是最少的, 但是锌和铁杂质含量较高。品牌3的各项指标整体优于品牌2, 其优势是铁杂质含量最少, 但是铜含量略高。

参考文献

- [1] 欧阳小琴, 周琳燕, 余斌, 等. 镍基合金镀层的研究现状[J]. 电镀与精饰, 2014, 36(7): 20-24.
Ouyang X Q, Zhou L Y, Yu B, et al. Research status of nickel-based alloy coatings [J]. Electroplating and Finishing, 2014, 36 (7): 20-24 (in Chinese).
- [2] 张勃. 氨基磺酸盐镀镍的阳极行为及其对镀层性能的影响[J]. 腐蚀与防护, 2008, 29(6): 322-325.
Zhang B. Anode behavior of sulfamate nickel plating and its effect on coating performance [J]. Corrosion and Protection, 2008, 29 (6): 322-325 (in Chinese).
- [3] 戈学忠, 邢家永, 王素玲. 电解法制取圆形镍饼[J]. 有色金属(冶炼部分), 1982, (1): 60.
Ge X Z, Xing J Y, Wang S L. Round nickel cakes produced by electrolysis [J]. Nonferrous Metals (Smelting Section), 1982, (1): 60 (in Chinese).
- [4] 全国有色金属标准化技术委员会. GB/T6516-2010 电解镍[S]. 北京: 中国标准出版社, 2010.
- [5] 李松. 电沉积纳米结构镍钴合金的制备及性能研究[D]. 吉林: 吉林大学, 2018.
- [6] 《电镀手册》编写组. 电镀手册. 上册[M]. 北京: 国防工业出版社, 1977.
- [7] 全国金属与非金属覆盖层标准化技术委员会. JB/T7704.4-1995 电镀溶液试验方法 分散能力试验 [S]. 湖北: 中国机械工业部, 1996.
- [8] 全国金属与非金属覆盖层标准化技术委员会. GB/T 6461-2002 金属基体上金属和其他无机覆盖层经腐蚀试验后的试样和试件的评级 [S]. 北京: 中国标准出版社, 2002.
- [9] 刘仁志. 影响镀镍层内应力的因素及排除方法[J]. 印制电路信息, 2003, (5): 33-34.
Liu R Z. Factors affecting the internal stress of nickel plating layer and removal methods [J]. Information on Printed Circuits, 2003, (5): 33-34 (in Chinese).
- [10] 胡维, 王春霞, 周佑明, 等. 工艺条件及镀液杂质对瓦特镍镀层内应力的影响[J]. 电镀与精饰, 2016, (4): 26-28.
Hu W, Wang C X, Zhou Y M, et al. Effect of process conditions and impurities in plating solution on the internal stress of Watt nickel plating [J]. Plating and Finishing, 2016, (4): 26-28 (in Chinese).