

doi: 10.3969/j.issn.1001-3849.2020.12.001

# 化学镀镍镀层质量影响因素的分析

刘明举,程纪华\*

(航空工业南京机电液压工程研究中心,江苏南京 211100)

**摘要:** 针对化学镀镍镀层颜色不一致、亚光、发花,镀层起皮、麻点,厚度不合格,无法通过48 h的盐雾耐蚀性试验和硬度试验等质量问题,利用原子氢[H]析出反应机理和 $\text{H}_2\text{PO}_2^-$ 的副反应,分析得出温度、 $\text{Ni}^{2+}/\text{H}_2\text{PO}_2^-$ 比例、pH值、 $\text{HPO}_3^{2-}$ 含量和氢气是影响反应进行的5类因素。研究了5类因素对镀液和镀层质量的影响规律,并提出了控制措施。结合镀层质量存在的典型缺陷、排除方法和成功建线经验,提出在生产线上配备循环过滤系统、物理搅拌系统、温控传感系统、自动pH值、 $\text{Ni}^{2+}$ 检测系统和自动添加药品系统等,以解决5类因素的不良影响,提高化学镀镍镀层质量。

**关键词:** 化学镀镍;析出反应;副反应;影响规律;镀层质量

中图分类号:TQ153.12

文献标识码:A

## Research on the Factors Affecting the Quality of Electroless Nickel Plating

LIU Mingju, CHENG Jihua\*

(Nanjing Engineering Institute of Aircraft System, AVIC, Nanjing 211100, China)

**Abstract:** In view of some quality problems, such as the inconsistent of appearance color, matte, hair, coating peeling, pitting, unqualified thickness, failing to pass the 48 h salt spray corrosion resistance test and hardness test and so on, it is concluded that temperature,  $\text{Ni}^{2+}/\text{H}_2\text{PO}_2^-$  ratio, pH value,  $\text{HPO}_3^{2-}$  content and hydrogen are the five factors influencing the reaction based on the mechanism of [H] precipitation reaction and the side reaction of  $\text{H}_2\text{PO}_2^-$ . The influence rules of 5 kinds of factors on bath and coating quality are found, and the control measures are summarized. Combined with the typical faults of coating quality, elimination methods and successful experience of line construction, it is proposed to equip the production line with circulating filter system, physical stirring system and temperature control sensing system, automatic pH value,  $\text{Ni}^{2+}$  detection system and automatic drug addition system, etc. The adverse effects of five factors is eliminated and the quality of electroless nickel plating is improved.

**Keywords:** electroless nickel plating; precipitation reaction; side reaction; influence rules; plating quality

化学镀是一种不施加外部电流,通过还原剂将镀液中的游离金属离子还原成原子,沉积到具有自催化活性的基体上,从而形成金属镀层的工艺<sup>[1]</sup>。化学镀镍具有镀层均匀、硬度高、耐磨和耐蚀性好

等性能,已被广泛应用于航空航天、汽车、化学、石油、电子和计算机等工业<sup>[2]</sup>。但化学镀镍在实际生产中易发生外观不一致、起皮、麻点等缺陷,无法通过48 h盐雾耐蚀性实验和硬度实验等质量问题。

收稿日期: 2020-03-23

修回日期: 2020-05-25

通信作者: 程纪华, nuaacjh@163.com

本文通过分析化学镀镍过程中的反应机理,研究了各因素对化学镀镍镀层的质量影响,探索了化学镀镍产品质量控制因素。通过改进化学镀镍生产工艺,提高了化学镀镍工艺稳定性和产品质量。

## 1 化学镀镍反应机理

关于化学镀镍的反应机理有多种说法,主要包括原子氢析出机理、电子还原机理和正负氢离子机理<sup>[3,4]</sup>。其中在业内比较认可的是原子氢析出反应机理,其反应过程主要包括以下4步:

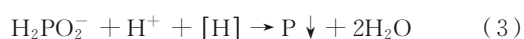
第1步:在加热的条件下,通过金属的催化作用,镀液的次磷酸根在催化金属表面上催化脱氢,生成原子氢[H]和氢离子H<sup>+</sup>,同时次磷酸根被氧化成亚磷酸根。



第2步:原子氢[H]吸附于催化金属表面,并使镀液中的镍离子Ni<sup>2+</sup>进行还原反应,在金属表面沉积出镍层。



第3步:在催化金属表面,部分次磷酸根在氢离子H<sup>+</sup>作用下,被原子氢[H]还原成单质磷,并进入镍层,进而形成Ni-P合金镀层。



第4步:原子氢[H]相互结合在催化金属表面析出氢气H<sub>2</sub>。



除了上述4步反应外,还存在一个一直被忽视的副反应<sup>[5]</sup>:次磷酸根在镍的催化下,被氧化成亚磷酸根,同时生成氢离子和氢气,但并不生成原子氢[H]。该反应虽然消耗了次磷酸根,但并没有促进镍离子的还原,从而解释了为什么在实际生产中,每消耗2 mol次磷酸钠大约只能沉积0.7 mol镍原子的问题。



综上4步反应及其副反应分析得出:化学镀镍反应前,影响镀层质量的先决条件主要有温度、镍盐和次磷酸盐的浓度(即Ni<sup>2+</sup>/H<sub>2</sub>PO<sub>2</sub><sup>-</sup>比例);在化学镀镍反应过程中,氢离子浓度逐步增高导致pH值不断下降,亚磷酸根的累积导致溶液容易生成亚磷酸镍沉淀等杂质,氢气析出后依附于催化金属表面。因此,判断影响化学镀镍镀层质量的主要因素有温度、Ni<sup>2+</sup>/H<sub>2</sub>PO<sub>2</sub><sup>-</sup>比例、pH值、HPO<sub>3</sub><sup>2-</sup>含量和氢气。

## 2 影响因素分析及控制措施

通过分析化学镀镍反应机理,推测温度、Ni<sup>2+</sup>/H<sub>2</sub>PO<sub>2</sub><sup>-</sup>比例、pH值、HPO<sub>3</sub><sup>2-</sup>含量和氢气5类因素是影响化学镀镍镀层质量的主要因素。分别分析这5类影响因素,结合理论和实际经验提出改进措施。

### 2.1 温度的影响及控制

在化学镀镍反应过程中,次磷酸根氧化反应的速率与温度存在成正相关,温度越高反应速度越快,生成的原子氢[H]越多,进而镍层的沉积速度加快。当温度低于70℃时,化学镀镍中次磷酸根的氧化反应不能进行,所以无法提供原子氢[H],致使镍离子无法还原成镍,化学镀镍生产停止;而当温度超过95℃后,次磷酸根的氧化反应速度加快,镍的沉积速率过快,导致镍层粗糙、致密度差和孔隙率高等问题。同时氧化反应过快,亚磷酸根迅速增加,进一步触发镀液的自分解失效;当温度波动幅度比较大时,镍层的沉积速率也会时快时慢,容易导致镀层结合力差。在实际生产中,通过温控系统控制化学镀镍温度的上下限和波动幅度,保证镍沉积速率均匀、高效的进行,从而提高镍镀层的质量。

### 2.2 Ni<sup>2+</sup>/H<sub>2</sub>PO<sub>2</sub><sup>-</sup>比例的影响及控制

分析化学镀镍反应机理发现,H<sub>2</sub>PO<sub>2</sub><sup>-</sup>分别进行氧化反应生成原子氢[H]、还原反应沉积磷和副反应,其中只有氧化反应与Ni<sup>2+</sup>还原反应有关。实际生产中2 mol次磷酸钠大约只能沉积0.7 mol镍原子。陈月华等<sup>[6]</sup>的研究中也发现,Ni<sup>2+</sup>在5.8 g/L,H<sub>2</sub>PO<sub>2</sub><sup>-</sup>在17.4 g/L时最佳,由此认为Ni<sup>2+</sup>/H<sub>2</sub>PO<sub>2</sub><sup>-</sup>比例在0.3~0.4范围内沉积速率最佳。当Ni<sup>2+</sup>/H<sub>2</sub>PO<sub>2</sub><sup>-</sup>比例小于0.25时,没有充足的Ni<sup>2+</sup>参与反应,致使剩余的原子氢[H]与H<sub>2</sub>PO<sub>2</sub><sup>-</sup>发生还原反应沉积更多的磷,从而使镍镀层含磷量升高,镀层发暗;当Ni<sup>2+</sup>/H<sub>2</sub>PO<sub>2</sub><sup>-</sup>比例大于0.6时,没有充足的原子氢[H]将Ni<sup>2+</sup>还原为镍层,同时Ni<sup>2+</sup>的富余会与HPO<sub>3</sub><sup>2-</sup>结合生成亚磷酸镍沉积,致使镀层出现麻点、暗斑,镀液自分解失效。在实际生产中,按照0.3~0.4的Ni<sup>2+</sup>/H<sub>2</sub>PO<sub>2</sub><sup>-</sup>比例配制镀液,并根据消耗量及时添加镍盐和次磷酸钠,以保证Ni<sup>2+</sup>和H<sub>2</sub>PO<sub>2</sub><sup>-</sup>含量分别控制在5.8 g/L,17.4 g/L左右。

### 2.3 pH值的影响及控制

化学镀镍反应过程中,pH值对镍层质量的影

响比较大。pH值较低时,次磷酸根的氧化反应缓慢,生成的原子氢[H]降低,进而导致镍层沉积速率变缓、镀层薄;但pH值较高时,次磷酸根更容易进行还原反应沉积出磷,从而生成含磷高的镀层,此时耐蚀性好,镀层硬度低。pH值较高时,则正好相反,沉积速率快,镀层厚且含磷量低,此时镀层硬度

高,耐蚀性差。当pH<3时,次磷酸根的氧化反应不能进行,无法提供原子氢[H],从而使镍的沉积反应终止,导致镀层薄而不均匀;但当pH>6时,次磷酸根的氧化反应过快,虽然镀层厚,但因沉积速率过快导致致密度差、孔隙率高、粗糙等问题,并且会极大促进次磷酸根的副反应,致使亚磷酸根逐渐增

表1 典型问题分析及排除方法

Tab.1 Typical problem analysis and troubleshooting methods

| 问题类别           | 典型问题           | 问题原因  | 排除方法   |
|----------------|----------------|---|--|
| 厚度             | 镀层厚度偏薄         | 1. pH值<3或>6<br>2. 温度过低<70℃<br>3. 次磷酸盐浓度低<br>4. 镍离子浓度低<br>5. 溶液失效                      | 1. 氨水或稀硫酸调整pH值4.5~5<br>2. 均匀加热至工艺最佳温度85~91℃<br>3. 补充次磷酸钠<br>4. 添加硫酸镍<br>5. 重新配制溶液                  |
|                | 镀层厚度偏厚         | 1. pH值偏上限<br>2. 温度过高>95℃<br>3. 次磷酸盐浓度高<br>4. 镍离子浓度高                                   | 1. 稀硫酸调整pH值4.5~5<br>2. 均匀调整至工艺最佳温度85~91℃<br>3. 加电导率≤20 μs/cm去离子水稀释<br>4. 加电导率≤20 μs/cm去离子水稀释       |
|                | 镀层厚度不一致        | 1. 温度均匀性差<br>2. 溶液浓度均匀性差  | 1. 开启搅拌功能<br>2. 开启搅拌功能   |
| 外观             | 颜色不一致、发花、亚光    | 1. 温度均匀性差<br>2. 溶液浓度均匀性差<br>3. 亚磷酸镍沉淀等杂质  | 1. 开启搅拌功能<br>2. 开启搅拌功能<br>3. 开启循环过滤功能  |
|                | 镀层粗糙、出现灰色镍粉    | 1. pH值偏上限<br>2. 温度过高>95℃<br>3. 亚磷酸镍沉淀等杂质<br>4. 装载量不足<br>5. 化学药品纯度不合格                  | 1. 稀硫酸调整pH值4.5~5<br>2. 均匀调整至工艺最佳温度85~91℃<br>3. 开启循环过滤功能<br>4. 增加装载量<br>5. 更换化学药品                   |
| 结合力            | 镀层麻点、起皮或剥落     | 1. 有氢气滞留零件表面<br>2. 亚磷酸镍沉淀等杂质<br>3. 温度波动比较大  | 1. 开启搅拌功能<br>2. 开启循环过滤功能<br>3. 通过温控系统控制温度  |
| 硬度无法检测         | 镀层薄、厚度不一致,无法打痕 | 见厚度问题原因   | 见厚度问题排除方法  |
| 硬度指标不合格        | 镀层致密度差         | 1. 温度过高>95℃<br>2. pH值偏上限<br>3. 温度均匀性差   | 1. 均匀加热至工艺最佳温度85~91℃<br>2. 稀硫酸调整pH值4.5~5<br>3. 开启搅拌功能  |
|                | 镀层P含量高         | 1. Ni <sup>2+</sup> /H <sub>2</sub> PO <sub>2</sub> <sup>-</sup> 比例<0.25<br>2. pH值偏下限 | 1. 调整溶液Ni <sup>2+</sup> /H <sub>2</sub> PO <sub>2</sub> <sup>-</sup> 比例0.3~0.4<br>2. 氨水调整pH值4.5~5  |
| 盐雾耐蚀性<br><48 h | 镀层偏薄           | 见厚度问题原因   | 见厚度问题排除方法  |
|                | 镀层致密度差         | 1. 温度过高>95℃<br>2. pH值偏上限<br>3. 温度均匀性差   | 1. 均匀加热至工艺最佳温度85~91℃<br>2. 稀硫酸调整pH值4.5~5<br>3. 开启搅拌功能  |
|                | 镀层有凹坑或杂质       | 1. 有氢气滞留零件表面<br>2. 亚磷酸镍沉淀等杂质  | 1. 开启搅拌功能<br>2. 开启循环过滤功能   |
|                | 镀层P含量低         | 1. Ni <sup>2+</sup> /H <sub>2</sub> PO <sub>2</sub> <sup>-</sup> 比例>0.5<br>2. pH值偏上限  | 1. 调整溶液Ni <sup>2+</sup> /H <sub>2</sub> PO <sub>2</sub> <sup>-</sup> 比例0.3~0.4<br>2. 稀硫酸调整pH值4.5~5 |

多,形成溶解度极低的亚磷酸镍沉淀等杂质。这些沉淀杂质“伪装”成具有自催化活性的基体,即使没有产品入槽时,也诱导镀液在沉淀杂质上进行沉积镍,进一步加速镀液分解,直至失效,所以化学镀镍镀液一般是现配现用或者维护调整。在实际生产中随着化学镀镍的进行,溶液pH值不断降低的,所以需及时调整pH值,保证pH值在4.5~5之间,此时化学镀镍的沉积速率较快,且镀层厚度均匀一致,耐腐蚀性和镀层硬度皆最佳。

#### 2.4 $\text{HPO}_3^{2-}$ 含量的影响及控制

$\text{HPO}_3^{2-}$ 进行氧化反应和副反应时生成大量的 $\text{HPO}_3^{2-}$ ,与游离的 $\text{Ni}^{2+}$ 、 $\text{Na}^+$ 结合生成亚磷酸镍沉淀等杂质,这些杂质会形成催化核心,成为促使镀液自分解失效的因素,同时这些杂质会依附于零件表面,导致零件表面颜色不一致,镀层粗糙、起皮、有灰色镍粉等问题。在实际生产中首先在镀液中添加络合剂和稳定剂,络合剂是通过自身的O或N与 $\text{Ni}^{2+}$ 形成共同配价键连成一个封闭环的镍螯合物,从而避免过多形成亚磷酸镍沉淀;稳定剂是通过金属阳离子“毒化”沉积物的催化活性,避免镀液失效。其次,增设循环过滤装置,实时过滤镀液,以保证亚磷酸镍沉淀等杂质被及时过滤。

#### 2.5 氢气的影 响及控制

在化学镀镍反应过程中伴随着氢气的生成,如果不能及时将氢气排除,氢气会依附在零件表面上产生气袋,导致零件出现麻点、气袋、起泡、结合力差等问题。在实际生产中,特别是复杂多孔、深孔零件,随着化学镀镍的进行,需增设物理搅拌装置,通过不间断的搅拌镀液,使镀液中的气体对流,进而排出镀液中的氢气。

### 3 典型问题分析及排除方法

典型问题类型、原因及排除方法见表1。通过对典型问题分析和排除方法的研究,结合成功建线经验,建议在化学镀镍生产线上配备循环过滤系统、物理搅拌系统、温控传感系统、自动pH值、 $\text{Ni}^{2+}$ 检测系统,自动添加药品系统,从而有效降低各类因素对化学镀镍镀层质量的不良影响。

### 4 结 论

通过化学镀镍原子氢[H]析出机理和 $\text{H}_2\text{PO}_2$ 的

副反应,分析了影响反应进行的5类因素。研究了温度、 $\text{Ni}^{2+}/\text{H}_2\text{PO}_2^-$ 比例、pH值、 $\text{HPO}_3^{2-}$ 含量和氢气5类因素对镀液和镀层的影响规律,并提出了控制措施。

针对化学镀镍镀层存在的典型问题,分析问题原因,给出排除方法,并结合成功建线经验,提出了在化学镀镍生产线上配备循环过滤系统、物理搅拌系统、温控传感系统、自动pH值、 $\text{Ni}^{2+}$ 检测系统,自动添加药品系统,以降低5类因素带来的不良影响,提高镀层质量。

本文撰写研究分析了化学镀镍主工艺对化学镀镍镀层质量的影响,但未阐述化学镀镍前处理及后处理对镀层的影响规律,这是后期需继续研究的内容,也希望电镀同仁共同研究,合作探讨。

#### 参考文献

- [1] 姜晓霞,沈伟.化学镀理论与实践[M].北京:国防工业出版社,2000.
- [2] 廖西平,夏洪均.化学镀镍技术及其工业应用[J].重庆工商大学学报:自然科学版,2009,26(4):399-402.  
Liao X P, Xia H J. Analysis of the technology of electroless nickel plating and its application in industries [J]. Journal of Chongqing Technology and Business University (Natural Science Edition), 2009, 26(4): 399-402 (in Chinese).
- [3] 谢洪波,江冰,陈华三,等.化学镀镍规律及机理探讨[J].电镀与精饰,2012,34(2):26-30+46.  
Xie H B, Jiang B, Chen H S, et al. Discussion on the mechanism of electroless nickel plating [J]. Plating and Finishing, 2012, 34(2): 26-30+46 (in Chinese).
- [4] 王美媛,旷亚非.次亚磷酸钠体系化学镀镍的研究进展[J].腐蚀与防护,1999,20(12):534-535.  
Wang M Y, Kuang Y F. The progress in research of electroless nickel deposition in sodium hypophosphite bath [J]. Corrosion and Protection, 1999, 20(12): 534-535 (in Chinese).
- [5] 阎治孝,朱立群,刘盛东,等.中、俄双方表面处理工艺对比分析手册[M].北京:北京航空航天大学出版社,2001.
- [6] 陈月华,刘永永,江德凤,等.化学镀镍施镀过程稳定性分析[J].表面技术,2013,42(2):74-76.  
Chen Y H, Liu Y Y, Jiang D F, et al. Evaluation on plating stability in electroless nickel deposition [J]. Surface Technology, 2013, 42(2):74-76 (in Chinese).