

doi: 10.3969/j.issn.1001-3849.2021.03.004

镍阳极溶解的工艺优化与性能调控

石海明¹, 黄章崎², 王春霞^{2*}, 彭叔森², 吴光辉²

(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: 为了维持企业现有电镀镍工艺范围, 降低镍阳极溶解的残渣率, 节约生产成本, 对镀镍工艺进行了优化与性能调控。采用阳极极化曲线、计时电位法研究镀液组分浓度及工艺参数对镍阳极极化曲线的致钝电流密度影响规律, 并对镀液进行调控。采用金相显微镜和扫描电子显微镜(SEM)观察镍阳极溶解的宏观、微观形貌。采用连续电化学溶解法计量残渣量, 中性盐雾实验法评价镀层的耐蚀性。C工艺下镍阳极的致钝电流密度 i_{pp} 为 0.490 A/dm^2 , 电极电位为 -0.2286 V , 阳极的溶解较均匀, 未发现明显的孔洞, 残渣率为 0.793% , 获取的镀层结晶细致。C工艺的致钝电流密度提高, 电极电位下降, 残渣率明显降低, 且镀层的耐蚀性基本未改变。

关键词: 电解镍; 致钝电流密度; 阳极溶解; 残渣率

中图分类号: TQ151.6 **文献标识码:** A

Process Optimization and Performance Control for Reducing the Rate of Nickel Anode Dissolution

SHI Haiming¹, HUANG Zhangqi², WANG Chunxia^{2*}, PENG Shusen², WU Guanghui²

(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 maintain the current nickel electroplating process scope, reduce the residue rate of nickel anode dissolution and corresponding production costs, the nickel plating process has been optimized. Anodic polarization curve and chronopotentiometry were used to study the influence of the concentration of various components of the plating solution and the process parameters on the blunt current density of the nickel anode polarization curve, and the plating solution was regulated according to this law. Metallographic microscope and scanning electrons were used to observe the macro and micro morphology of nickel anode dissolution, and X-ray diffractometer (XRD) was used to analyze its composition. The residue was measured by continuous electrochemical dissolution method, and the corrosion resistance of the coating was evaluated by neutral salt spray test. The blunt current density of the regulated nickel anode of the nickel plating C was 0.490 A/dm^2 , the electrode potential was -0.2286 V , the anode dissolution was uniform, no obvious holes were found, and the residue rate was 0.793% . After the adjustment, the blunt current density of the C plating process was increased, the electrode potential was reduced, the residue rate was significantly reduced, and the corrosion resistance of the coating was not changed.

收稿日期: 2020-03-12

修回日期: 2020-06-09

通信作者: 王春霞, wcx95@163.com

基金项目: 校企合作项目(Hk201801112)

Keywords: electrolytic nickel; blunt current density; anode dissolution; residue rate

在电镀镍工艺中,对镍阳极性能的要求是:镍纯度应大于99.9%,具有良好的导电性能,在电沉积过程中,有广泛的阳极电流密度范围,溶解均匀,生成的泥渣尽量少。目前在市场上供应的镍阳极材料主要有以下几种^[1]: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。其中含氧镍阳极、含硫镍阳极和含碳镍阳极是新型镍阳极材料,价格较贵,电镀企业应用较少。

高纯电解镍因纯度(>99.9%)高,杂质引入槽液少,有利于获得高性能镀层而被广泛使用^[2],但该镍极易发生钝化,电解后残渣较多。为减少残渣的形成,Morrison等人^[3]研究了羰基镍的阳极溶解过程,结果表明含硫羰基镍样品的溶解发生在活性区,且电位低,而没有硫的羰基镍样品在高电势下溶解。过电位时间曲线显示规律的大振幅振荡,其中过电压周期性地过钝化和钝化之间移动,解释了电镀槽中阳极篮中残留物形成的原因。Barlow等人^[4]在相当电流密度下进行脉冲电镀,于等效恒电流溶解相比,阳极残留物减少至六分之一以下。Zhang等人^[5]和Kaniukov等人^[6-7]从原子尺度上揭示了在各种金属材料中发生的氯化物引起的钝化击穿的机理。国内对电镀镍阳极材料的研究起步较晚,早期的文献主要是对国外阳极材料的介绍,2010年朱艳芳等人^[8]报导了电镀过程中电解镍残渣的成因,较系统的比较了不同品牌的阳极溶解行为及残渣成分^[9]。吕游和夏天东^[10-11]的研究结果显示,几种品牌镍材料化学成分都符合国内外相关标准,但在力学性能、晶粒尺寸及分布上有较大的区别,2018年李松^[12]采用电沉积法制备了镍钴合金(Ni-9.0Co)研究其微观结构、力学性能和耐蚀性。

目前未有针对国产高纯电解镍阳极材料进行电镀槽液调控的研究,对电镀槽液特性进行优化,在一定程度上控制镍阳极材料的溶解行为^[13-14]研究成果较少。诸多企业希望在不改变其现有的电镀工艺规范的前提下,降低镍阳极溶解残渣,提高镍阳极的利用率,降低生产成本。本文在企业给定的电镀镍工艺范围下,对电镀槽液特性,包括组分、温度、pH等参

数进行调控,提高国产镍阳极的溶解性能,降低镍残渣,为提高国产高纯电解镍阳极材料使用效果提供指导。

1 实验

1.1 材料

镍阳极材料为金川公司提供的纯度为99.98%的电解镍角,规格为25 mm×25 mm×10 mm。其化学成分如表1所示,外观如图1所示。

表1 电解镍的化学成分

Tab.1 Chemical composition of electrolytic nickel

元素	Fe	Mg	Ni+Co	P	Pb	Mn	其他
含量/(wt %)	0.002	0.0005	99.9883	0.000	0.0005	0.0004	0.0077
	3	8	4	1	4	0	4



图1 电解镍角的外观形貌

Fig.1 Appearance of electrolytic nickel corner

1.2 电镀镍工艺

某电镀公司提供的电镀镍工艺流程:除油→水洗→除锈→水洗→活化→水洗→电镀镍($\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 250~350 g/L, $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 30~60 g/L, 添加剂 1~2 mL/L, H_3BO_4 30~40 g/L, pH为3.0~5.0, 温度为40~60 °C, J_k 为1~2.5 A/dm²)→水洗→吹干

1.3 性能测试方法

采用RST5200型电化学工作站测试电解镍在镀液中的阳极极化曲线和时间-电位曲线,扫描速度为10 mV/s。采用三电极体系,其中镍电极为工作电极(1 cm²),饱和甘汞电极为参比电极,铂金电极为辅助电极。镍电极用280#、600#、1200#砂纸将电极试样逐级打磨,选择W1抛光膏抛光成镜面。随

后用含无水乙醇、丙酮的脱脂棉分别擦拭,浸入5%的稀盐酸进行活化5 min。

分别采用光学显微镜(NP-400,中显光电公司)和场发射扫描电子显微镜 Nova Nano SEM450(美国FEI公司)表征镍阳极溶解形貌和镀层形貌。

采用电镀生产线(槽体40 L)连续生产30天,计量镍阳极的残渣率,残渣率的计算公式为:

$$\eta = \frac{M_1}{M_2} \times 100\% \quad (1)$$

式中: η 为残渣率; M_1 为残渣质量; M_2 为镍角溶解的质量。

用型号为D8ADVANCE-A25的X射线衍射分析仪(XRD)分析镍渣成分。

采用中性盐雾实验考察镀层耐蚀性,试验溶液为 50 ± 5 g/L的NaCl水溶液,pH值6.5~7.2,气源压力控制70~170 kPa,试验温度 35 ± 2 °C,相对湿度>95%,降雾量1~2 mL/(h·80cm²),喷雾时间为6 h。基材选用A3铁片,镀层厚度3~4 μ m。

2 结果与讨论

2.1 阳极极化曲线测试

采用电化学工作站依次测试镍电极在不同硫酸镍浓度(250 g/L、283 g/L、316 g/L、349 g/L),不同氯化镍浓度(40 g/L、50 g/L、60 g/L),不同硼酸浓度(30 g/L、40 g/L、50 g/L),不同温度(40 °C、50 °C、60 °C),不同pH(3.0、4.0、5.0)下的阳极极化曲线。每种镀液组分测量后均确定前者参数下,依次进行后续的测量,如图2所示。

如图2所示硫酸镍浓度、氯化镍浓度图、硼酸浓度、槽液温度和槽液pH对镍阳极的致钝电流密度均有一定的影响,其中氯化镍的影响较为显著。高浓度硫酸镍使镍溶解的致钝电流密度提高,同时钝化区电位延伸减少;活化剂氯化镍浓度越高,镍阳极溶解的致钝电流密度越高;提高硼酸浓度、槽液温度和降低槽液pH,均可提高镍溶解的致钝电流密度。根据这一规律,本文在不改变厂家提供电镀镍工艺范围的前提下,调控为工艺A、工艺B、工艺C。三种工艺均在工艺范围内,其中工艺A为: $\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 250 g/L, $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 30 g/L, H_3BO_3 30 g/L,添加剂1~2

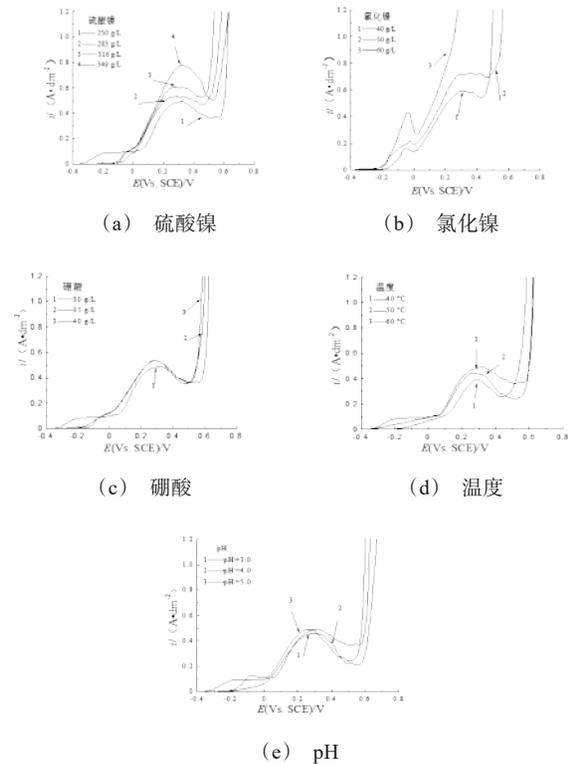


图2 电镀镍液各参数对阳极极化曲线的影响

Fig.2 Effects of various parameters of electroplating nickel solution on anodic polarization curve.

mL/L, pH 5.0, 温度 40 °C; 工艺 B 为: $\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 300 g/L, $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 45 g/L, H_3BO_3 50 g/L, 添加剂 1~2 mL/L, pH 4.0, 温度 50 °C; 工艺 C 为: $\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 350 g/L, $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 60 g/L, H_3BO_3 40 g/L, 添加剂 1~2 mL/L, pH 3.0, 温度 60 °C。

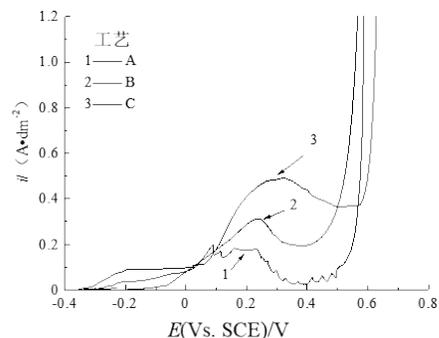


图3 镍电极在不同电镀液组分和参数下的阳极极化曲线

Fig.3 Anode polarization curves of nickel electrode under different plating solution components and parameters

图3是镍阳极在A、B、C三种电镀液中的阳极极化曲线。由图可知,三种镀液的镍阳极致使钝电流密度为 $i_{pp(C)} > i_{pp(B)} > i_{pp(A)}$,相对于A镀液,镍电极在调控的C镀液中的致钝电位正移0.155 V,致钝电流密度升高0.312 A/dm²,说明镍电解在A、B镀液更易产生钝化现象。在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,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。镍阳极越易钝化,电解到一定时间越易产生残渣^[8]。

2.2 电位-时间曲线

图4为镍阳极在三种镀液中的电压-时间曲线。镍阳极电流密度均为1 A/dm²。电位-时间曲线显示在初始充电瞬间,电位达到最高值,当镍表面钝化膜的破坏和电容充电平衡时,镍电极电位开始恒定,镍电极在A、B、C镀液中的电极电位值分别为0.20 V、-0.0596 V、-0.2286 V。电压-时间曲线显示在同一阳极电流密度下,A镀液电压最高,C镀液电压最低。

图4中A和B、C镀液中镍阳极具有不同的溶出行为。图4(a),当时间为1400 s时,镍阳极在A镀液中电极电位发生了剧烈的振荡,具有典型的点蚀行为^[16]。图4(b),镍阳极在较高电位下,这种点蚀行为会造成表面的严重孔蚀,形成残渣;镍阳极在B和C镀液中,电极电位较低,未出现振荡现象,说明B、C电解液有利于镍阳极均匀溶解。

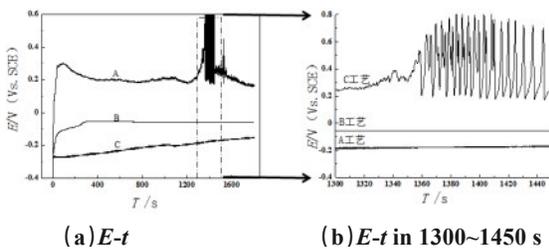


图4 电位-时间曲线

Fig.4 Potential-time curve

2.3 溶解形貌分析

2.3.1 宏观形貌观察

镍角于阳极袋包裹的钛篮中,分别在A、B和C工艺下、阳极电流密度均为1 A/dm²条件下连续电

镀48 h,表面宏观形貌如图5所示。结果显示C工艺的镍阳极溶解最均匀,B次之,A最差。A工艺下的镍阳极溶解后孔洞大而深,B中有微孔不均匀地分布在基体表面,而C中镍阳极未发现较明显的孔洞。

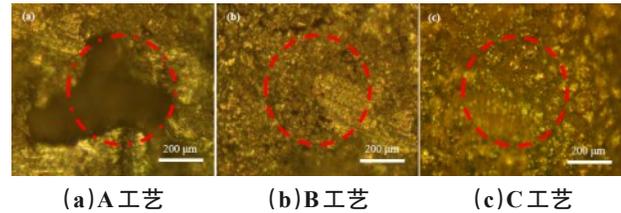


图5 镍的宏观形貌

Fig.5 Macroscopic appearance of nickel

2.3.2 微观形貌

图6是图5对应镍阳极的微观溶解形貌。镍在A和B工艺下溶解,内部发生纵向腐蚀,裂纹粗大,腐蚀严重;镍在C工艺下的腐蚀较为均匀整齐,点蚀坑浅,说明在C液中镍阳极溶解较均匀。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,长电镀时间后这层物质由于被架空而脱落成为碎镍残渣^[3]。

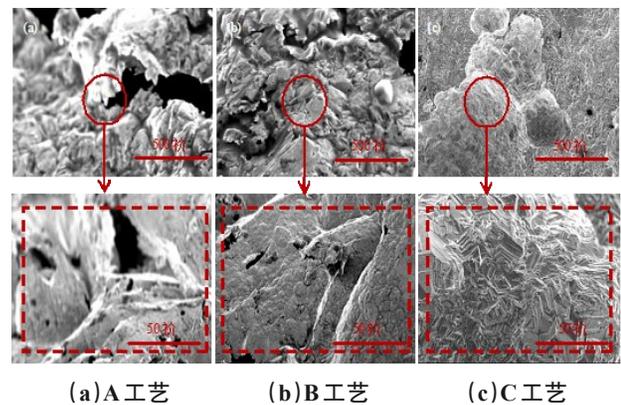


图6 镍的微观形貌

Fig.6 Microscopic morphology of nickel

2.4 溶解的残渣分析

2.4.1 镍渣的外观及成分分析

三种镀液连续溶解30天,清理其阳极钛篮,产生的残渣如下图7。三种镀液均产生了一定量的残渣。

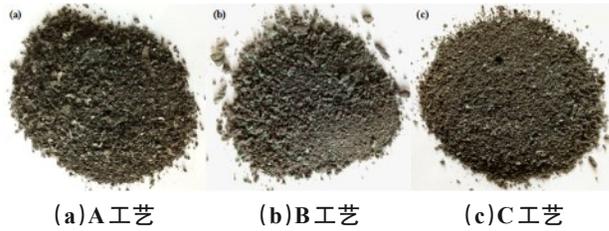


图7 镍渣的外观

Fig.7 Macro-morphology of the residue

利用 XRD 对残渣的成分进行分析如下图 8 所示。从图 8 分析可知,三种镀液镍阳极溶解产生的残渣均为镍,三个峰分别为(111)、(220)、(200)。最高峰均为(111),最低峰为(200),并未检测到其他物相。

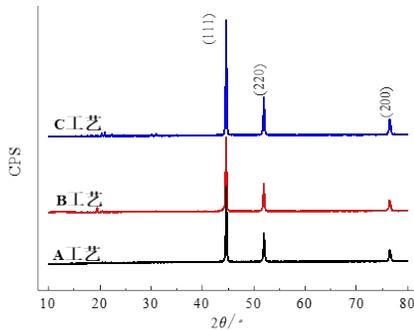


图8 残渣的物相分析

Fig.8 XRD analysis of residue

2.4.2 残渣率分析

A、B、C三种工艺下镍阳极连续溶解30天,其镍阳极溶解状况见表2。表2显示,根据公式(1),计算A、B、C三种工艺的镍阳极连续溶解产生的残渣率分别为1.080%、0.913%、0.793%。C工艺残渣率明显低于其它两种工艺。这主要是镍阳极在C工艺下溶解的致钝电流密度较高,电压较低,比A、B工艺下的镍阳极活性强、溶解均匀,产生孔洞少,形成残渣少。

表2 三种镀镍液镍阳极的溶解状况

Tab.2 Dissolution of nickel anodes in three nickel plating solutions

瓦特镍工艺	镍角起始重量/g	溶解后重量/g	溶解量/g	残渣量/g	残渣率%
A工艺	17364.00	2891.30	14472.73	156.31	1.080
B工艺	17585.50	3524.61	14060.91	128.83	0.913
C工艺	18594.00	4023.22	14570.82	115.54	0.793

2.5 镀层性能分析

分别在A、B、C三种工艺下制备镍镀层,阴极电流密度为 1 A/dm^2 ,得到镀层厚度均为 $3\sim 4 \mu\text{m}$ 。镀层的微观形貌如图9所示。三种工艺获取的镀层形貌表明镀层平整,结晶细致,外观相差不大。

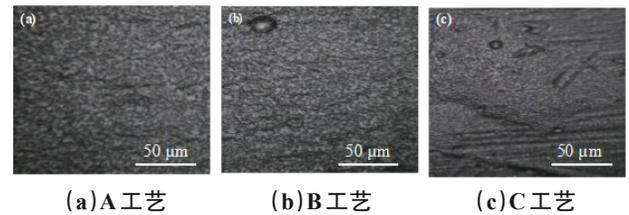


图9 镀层的微观形貌

Fig.9 Microstructure of the coating

三种工艺获取的镀层经过6h中性盐雾试验后外观形貌如图10所示。调控后,C工艺获得的镀层耐蚀性能也无较大改变。

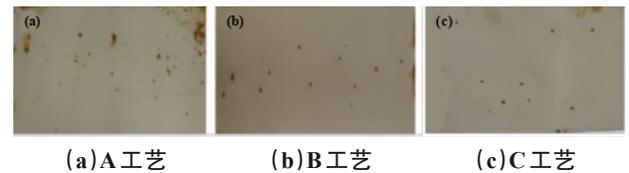


图10 镀层的腐蚀形貌

Fig.10 Corrosion morphology of the coating

3 结论

(1)相对A、B工艺,C工艺的镍阳极溶解的致钝电流密度明显提高,电极电位明显下降且更稳定。

(2)C工艺的镍阳极比A、B工艺下镍阳极溶解更均匀,未出现大量的孔洞。C工艺连续通电30天时,其阳极溶解的残渣率下降为0.763%。

(3)C工艺的溶液组分及工艺参数仍在电镀镍工艺范围内,相比A、B工艺的镍阳极溶解残渣率低,且未改变镀层的微观形貌和耐蚀性。

参考文献

- [1] 佚名. 镍阳极材料的选用[J]. 电镀与精饰, 2010, 32(8): 8.
Anonymous. Selection of nickel anode materials[J]. Plating & Finishing, 2010, 32(8): 8(in Chinese).
- [2] Sellers W W. A retrospective view of nickel plating[J].

- Plating & Surface Finishing, 1984, 71:64-70.
- [3] Morrison A, Leitch J J, Szymanski G, et al. Electrochemical dissolution of nickel produced by the mond method under alternating temperatures and nickel carbonyl gas pressures[J]. *Electrochimica Acta*, 2018, 260:684-694.
- [4] Barlow B C, Szymanski G, Lipkowski J, et al. Pulsed potential dissolution reduces anode residue formation during nickel electroplating[J]. *Journal of the Electrochemical Society*, 2016, 163 (5):164-170.
- [5] Zhang B, Wang J, Wu B, et al. Unmasking chloride attack on the passive film of metals[J]. *Nature Communications*, 2018, 9:1-9
- [6] Maurice V, Marcus P. Progress in corrosion science at atomic and nanometric scales[J]. *Progress in Materials Science*, 2018, 95(6):132-171.
- [7] Yu K E, Shumskaya A E, Kutuzau M.D, et al. Degradation mechanism and way of surface protection of nickel nanostructures[J]. *Materials Chemistry and Physics*, 年, 223(期):88 - 97.
- [8] 朱艳芳, 闫康平, 王伟, 等. 电镀中镍阳极残渣形成机理研究[J]. *广州化工*, 2010, 38 (1): 139-140.
- Zhu Y F, Yan K P, Wang W, Study on the formation mechanism of nickel anode residues in electroplating[J]. *Guangzhou Chemical Industry*, 2010, 38 (1): 139-140(in Chinese).
- [9] Whittington C M, Yeung K L K, Lo W Y, et al. 精炼镍阳极-通往工业最佳实践应用的途径[J]. *电镀与涂饰*, 2013, 5:11-17.
- Whittington C M, Yeung K L K, Lo W Y, et al. Refined nickel anodes-the path to industrial best practice applications [J]. *Electroplating and Finishing*, 2013, 5: 11-17(in Chinese).
- [10] 吕游. 电解镍组织结构及性能研究[D]. 兰州:兰州理工大学, 2018.
- Lu Y. Study on the structure and properties of electrolytic nickel [D]. Lanzhou: Lanzhou University of Technology, 2018(in Chinese).
- [11] 夏天东, 张晓宇, 徐仰涛, 等. 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, 25 (11):3134-3140.
- Xia T D, Zhang X Y, Xu Y T, et al. Comparison of microstructure and mechanical properties of electrodeposited nickel and rolled nickel[J]. *Chinese Journal of Nonferrous Metals*, 2015, 25(11):3134-3140(in Chinese).
- [12] 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.
- Li S. Preparation and properties of electrodeposited nanostructured nickel-cobalt alloy[D]. Jilin: Jilin University, 2018.
- [13] 王希靖, 李梦泽, 王博士. 不同 pH 值的 NaCl 溶液中纯镍的电化学腐蚀行为研究[J]. *热加工工艺*, 2019, 48 (22):70-75.
- Wang X J, Li M Z, Wang B X. Study on the electrochemical corrosion behavior of pure nickel in NaCl solution with different pH values [J]. *Hot Processing Technology*, 2019, 48(22):70-75(in Chinese).
- [14] Hoffmeister H. Modeling the effects of nuclear environments on crevice corrosion of pure nickel by coupling of phase and polarization behavior[J]. *Nuclear Engineering and Design*, 2009, 239(10):1795-1803.
- [15] 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.
- National Technical Committee for Standardization of Metal and Non-metallic Coatings. GB / T 6461-2002 Rating of samples and test pieces after corrosion test of metal and other inorganic coatings on metal substrates [S]. Beijing: China Standard Press, 2002.
- [16] Morrison A, Leitch J J, Szymanski G, et al. Mechanism of Electrochemical Dissolution of Nickel Grown by Carbonyl Method[J]. *Electrochimica Acta*, 2017, 248: 112-122.