

doi: 10.3969/j.issn.1001-3849.2022.10.005

镍阳极中 S 元素对电化学溶解性能的影响

卢建波^{1*}, 解雁冰¹, 韩漫漫², 夏日辉², 王春霞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: 针对电解镍板在电解过程中溶解不均匀、易钝化等缺陷, 金川集团生产了一种活性很高的含硫电镀专用镍角。通过阳极极化曲线、电位-时间曲线研究了镍阳极中 S 元素对电化学溶解性能的影响。采用扫描电子显微镜观察镍阳极溶解的微观形貌, 采用连续电化学溶解法计量残渣量。结果表明: 镍阳极中的 S 元素降低了阳极的溶解电位和残渣率, 提高了溶解活性, 使阳极溶解较均匀, 无明显的孔洞。

关键词: S 元素; 镍阳极; 电化学溶解; 残渣率; 耐腐蚀性

中图分类号: TQ151.4 **文献标识码:** A

Effect of S Element in Nickel Anode on Electrochemical Dissolution Performance

LU Jianbo^{1*}, XIE Yanbing¹, HAN Manman², XIA Rihui², WANG Chunxia²

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

Abstract: In order to solve the defects of the electrolytic nickel plate, such as uneven dissolution and easy passivation, a special and sulfur-containing nickel square with high activity was produced by Jinchuan group. The effect of S element in nickel anode on the electrochemical dissolution performance was studied by anodic polarization curve and potential-time curve. The micromorphology of nickel anodic dissolution was observed by scanning electron microscope. And the amount of residue was measured by continuous electrochemical dissolution method. The results showed that the S element in the nickel anode reduced the dissolution potential and residue rate of the anode, improved the dissolution activity, and made the anode dissolution more uniform without obvious holes.

Keywords: S element; nickel anode; electrochemical dissolution; residue rate; corrosion resistance

电镀专用镍阳极材料及其溶解行为对电镀件的质量及电镀过程的维护具有至关重要的影响。现阶段, 在我国电镀镍工艺中, 仍以电解镍板作为主要的阳极材料。但电解镍板存在溶解时产生麻点腐蚀, 有很多残渣, 而且随着使用时间的延长, 会自行脱落, 且存在导电性不良、极易钝化等诸多问题^[1]。Dibari G A^[2]在详细比较硫和其他组分对镍

阳极电化学活性的影响后提出硫是最有实用价值的添加剂, 国外很早便开始有活性镍阳极材料的研究和应用^[3-5]。为发展我国的电镀工艺, 国内一些单位也试制生产含硫活性镍。1986 年含硫活性镍在武进阳极材料厂试制成功, 根据检测报告和对产品的抽查结果显示产品的性能接近或达到国际镍矿有限公司(INCO)的 1984 年样品水平^[6]。翟秀静等^[7]研

收稿日期: 2021-10-20

修回日期: 2021-12-20

作者简介: 卢建波(1981—), 男, 硕士, 高级工程师, email: jnm100@126.com

究了含硫活性镍的制备及活性,重点考察了镍生产过程中电流密度、电解液温度及阳极板形状、覆盖材料对活性镍制备的影响。杨少华等^[8]介绍了以新工艺制取含硫活性镍冠的试生产情况。侯小川等^[9]确定了采用硫化镍可溶阳极电解制备含硫活性镍扣的工艺和最佳技术参数,在此条件下制备出的含硫镍扣,外表光亮、形状规则、电化学活性较强、化学成分也符合电解镍的要求。

由于含硫镍的高活性,近年来国内对含硫镍的需求越来越多。目前国内生产含硫镍材料的方法包括气相沉积法与电解法,而气相沉积法是在气体状态下使镍硫元素通过分解沉积从而形成含硫镍材料,该法存在着生产过程复杂、耗能高、产品质量不稳定等缺点。金川集团对此开展了系统地研究,采用电解法制备含硫镍,在镀液中引入含硫添加剂,生产出含硫量为0.03%的金川含硫电镀专用镍角。本文将金川集团股份有限公司镍冶炼厂生产的金川含硫电镀专用镍角(以下简称含硫镍角)与金川电镀专用镍角(以下简称纯镍角)做比较,用阳极极化曲线、电位-时间曲线等方法测试其阳极溶解的电化学行为,用扫描电子显微镜(SEM)观察镍阳极溶解的微观形貌,研究镍阳极中S元素添加对电化学溶解性能的影响。

1 实验

1.1 材料

阳极材料采用纯镍角和含硫镍角,规格均为25 mm×25 mm×10 mm。其化学成分如表1所示,外观如图1所示。两种镍阳极材料纯度非常高,均达到99.95%以上,符合GB/T6516-2010^[10]。

表1 纯镍角和含硫镍角的化学成分

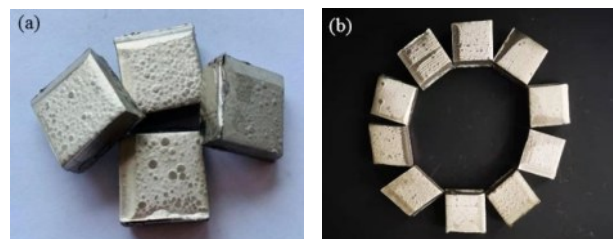
Tab.1 Chemical composition of pure nickel square and sulfur-containing nickel square

阳极材料	含量/(wt.%)					
	Ni+Co	S	Cu	Fe	Zn	其他
纯镍角	99.98834	<0.0005	0.0019	0.0023	0.00065	0.00681
含硫镍角	99.95903	0.0300	0.0021	0.0022	0.00057	0.00610

1.2 工艺流程

(阴极黄铜片)除油(除油粉)→去离子水洗→活化(稀硫酸)→去离子水洗→电镀溶解30 d(硫酸镍250 g/L、氯化镍30 g/L、硼酸30 g/L、十二烷基硫酸

钠0.1 g/L, pH为4.0, 温度55℃, 阴极电流密度1.5 A/dm²)^[11]。



(a) 纯镍角 (b) 含硫镍角

图1 阳极材料宏观形貌

Fig.1 Macromorphology of anode materials

1.3 性能测试

采用RST5200型电化学工作站测试镍阳极在55℃镀液中的阳极极化曲线、塔菲尔曲线和电位-时间曲线,扫描速度为10 mV/s。溶液选用瓦特镀镍液,采用三电极体系,其中工作电极是纯镍角和含硫镍角(面积为1 cm×1 cm),参比电极为饱和甘汞电极,辅助电极为铜电极(面积为1 cm×1 cm)。用600#、1000#、1200#砂纸将工作电极试样逐级打磨,用抛光液抛光成镜面。随后用含无水乙醇、丙酮的脱脂棉分别擦拭,浸入20%的稀硫酸进行活化5 min。

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)表征镍阳极溶解形貌。

采用电镀中试生产线(槽体40 L)连续生产30 d,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 为残渣的质量, M_2 为阳极溶解的质量。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 结果和讨论

2.1 阳极极化曲线和E-t曲线

图2为两种镍阳极在镀镍液中的阳极极化曲线。由图2可以看出,在电位较负的情况下,两种镍阳极的电极行为差异较小,但当电极电位从约-0.18 V向正方向移动时,两种材料的电极行为

截然不同,纯镍角阳极极化度高于含硫镍角。增加同样电流密度,纯镍角的电位值变化更大,很快发生钝化,电极电位约为 0 V 时就完全钝化,致钝电流密度仅为 0.4 A/dm^2 ,而含硫镍角在较高的电流密度范围内一直保持着正常溶解状态,说明含硫镍角能保持高速率的阳极溶解。

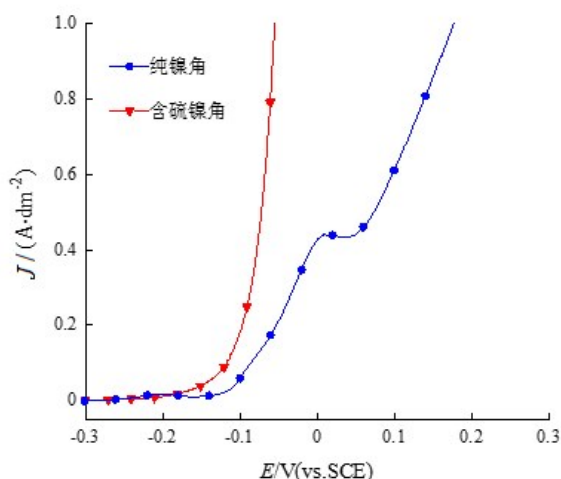
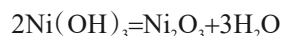


图 2 两种镍电极的阳极极化曲线

Fig.2 Anodic polarization curves of two types of nickel electrodes

图 3 是不同电流密度下,两种材料的 $E-t$ 曲线。可以看出,含硫镍角的溶解电位比纯镍角负,在低电流密度 (0.4 A/dm^2 、 0.5 A/dm^2) 下,两者的电位差约 0.15 V ;在高电流密度 (1.0 A/dm^2 、 6.0 A/dm^2) 下,两者的电位差约 0.25 V 。含硫镍角在较负的电位下可以迅速溶解,镍阳极中的 S 元素具有较强的去极化作用,从而降低镍阳极的溶解电位,加速含硫镍角溶解,提高镍阳极的溶解活性。

镍是最容易钝化的金属之一,在酸性瓦特镀镍溶液中,纯镍阳极存在着显著的钝化倾向。在高的阳极极化下, OH^- 离子有可能在阳极上放电生成氧气,氧气的析出促使 Ni^{3+} 离子生成,三价的镍离子不稳定,会继续发生如下反应:



棕褐色的 Ni_2O_3 覆盖在镍阳极上,使阳极的有效工作面减少,真实电流密度相应增大,阳极电位升高,从而又加速上述反应进行,使阳极钝化越来越严重^[12]。纯镍中添加 $0.02\% \sim 0.03\%$ 的硫可以提高其电化学溶解活性,陈文亮^[1]给出相关假定分析,假定

硫在镍中以 NiS 或 Ni_3S_2 形式均匀的分布,镍发生钝化产生的 Ni^{3+} 离子会与活性镍中的 NiS 或 Ni_3S_2 反应,将产生的 Ni^{3+} 转化为 Ni^{2+} ,从而使钝化膜 Ni_2O_3 溶解或不生成。在金属腐蚀溶解中,阳极表面生成的钝化膜等高电阻产物增大了体系电阻,电极反应受阻,增大极化,而含硫镍角中的 S 元素抑制了钝化膜的生成,具有去极化作用;同时,由于含硫镍角体系电阻较小,相同电流下含硫镍角镍阳极在较负的电位下就可以溶解,降低了槽电压。

2.2 塔菲尔曲线

通过塔菲尔测试可以确定两种镍阳极在镀液中发生稳态极化时的动力学信息,即在不通电流的情况下镍阳极在镀液中发生自溶解的动力学信息,图 4 为纯镍角和含硫镍角在镀镍溶液中的塔菲尔曲线。腐蚀电位 E_{corr} 反应材料发生电化学腐蚀的倾向, E_{corr} 越大,腐蚀倾向越小;腐蚀电流密度 J_{corr} 反应材料腐蚀速率的大小, J_{corr} 越小,表明材料的腐蚀程度越小^[13],表 2 所列为纯镍角和含硫镍角自腐蚀电位 E_{corr} 和自腐蚀电流密度 J_{corr} 。

从表 2 可以看出,两者的自腐蚀电位由高到低分别为含硫镍角>纯镍角,自腐蚀电流密度由高到低分别为纯镍角>含硫镍角。纯镍角的自腐蚀电流密度最大、自腐蚀电位最负,其在镀液中比含硫镍角更容易发生自溶解。在使用过程中长时间停镀时,纯镍角阳极浸没在镀液中更容易发生自溶解,溶液镍离子浓度富集,造成镀液成分不稳定,增加了镀液维护和调整的困难。

2.3 溶解形貌分析

两种镍阳极溶解过后的宏观形貌如图 5 所示,纯镍角宏观表面没有大量的孔洞,溶解是呈周边棱角向基体中心的方向进行的,电化学溶解不均匀,溶解后表面松软;而含硫镍角的溶解较为均匀,溶解后的含硫镍角仍然很结实,含硫镍角的溶解呈逐层溶解的趋势,但大量的镍角发生分层现象,可能是采用含硫添加剂使镍角应力增大。

图 6 为纯镍角在不同放大倍数下观察到的微观溶解形貌图,可以看出纯镍角电解后,其表面较松散,不致密,如同“手撕面包”呈片状脱落;图 7 为含硫镍角在不同放大倍数下观察到的微观溶解形貌图,可以看出含硫镍角在阳极溶解过程中整体上溶解表面较为光滑、均匀,某些局部区域溶解出现疏松。

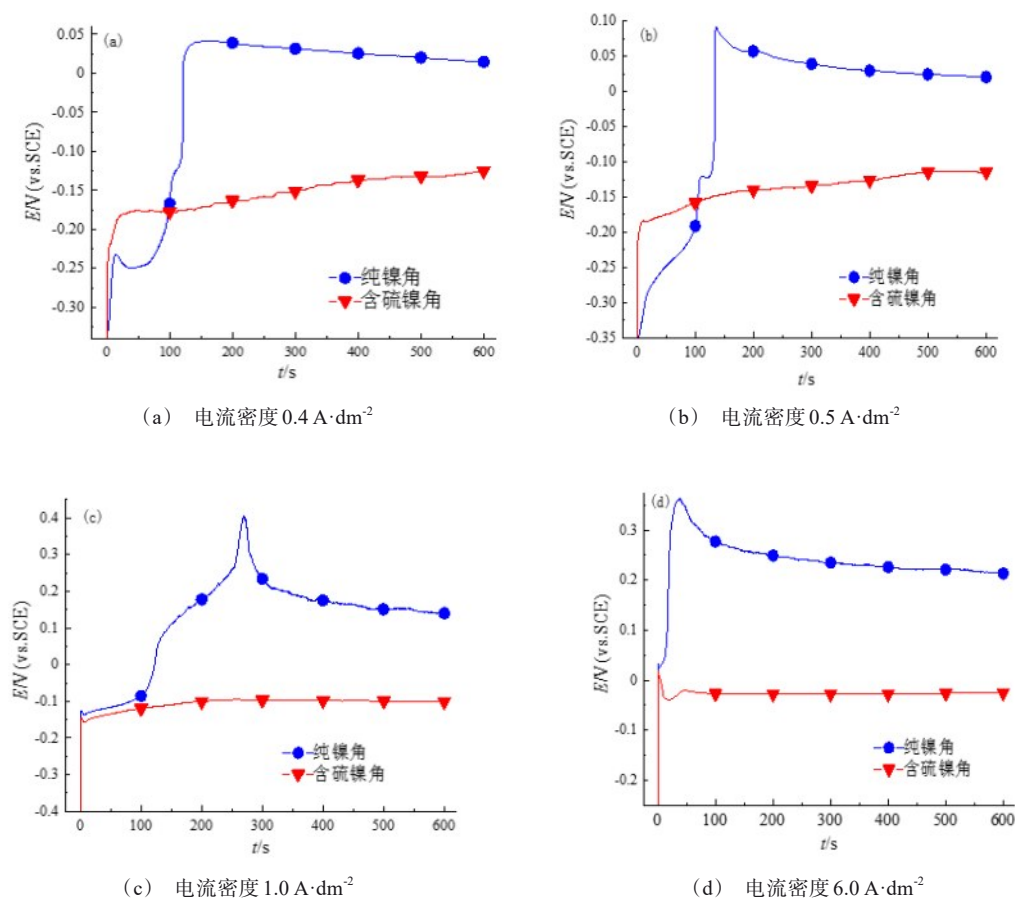


图3 电位-时间曲线

Fig.3 Potential-time curves

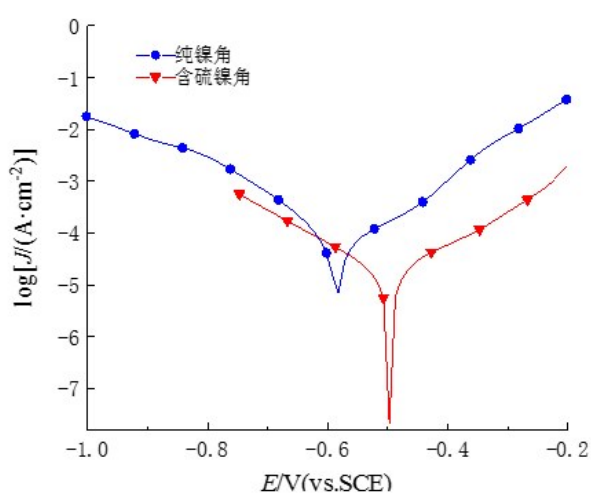


图4 两种镍电极在瓦特液中的塔菲尔曲线

Fig.4 Tafel curves of two nickel electrodes in Watt solution

表2 纯镍角与含硫镍角塔菲尔拟合结果

Tab.2 Tafel fitting results of pure nickel square and sulfur-containing nickel square

镀液	镍阳极	E_{corr}/V	$J_{\text{corr}}/(\text{A} \cdot \text{cm}^{-2})$
瓦特镀液	纯镍角	-0.584	3.76×10^{-5}
	含硫镍角	-0.496	7.64×10^{-6}

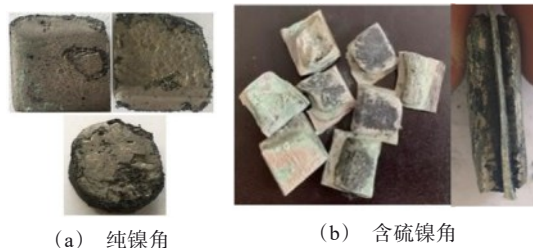


图5 两种镍阳极的溶解宏观形貌

Fig.5 Macroscopic dissolution morphology of two types of nickel anodes

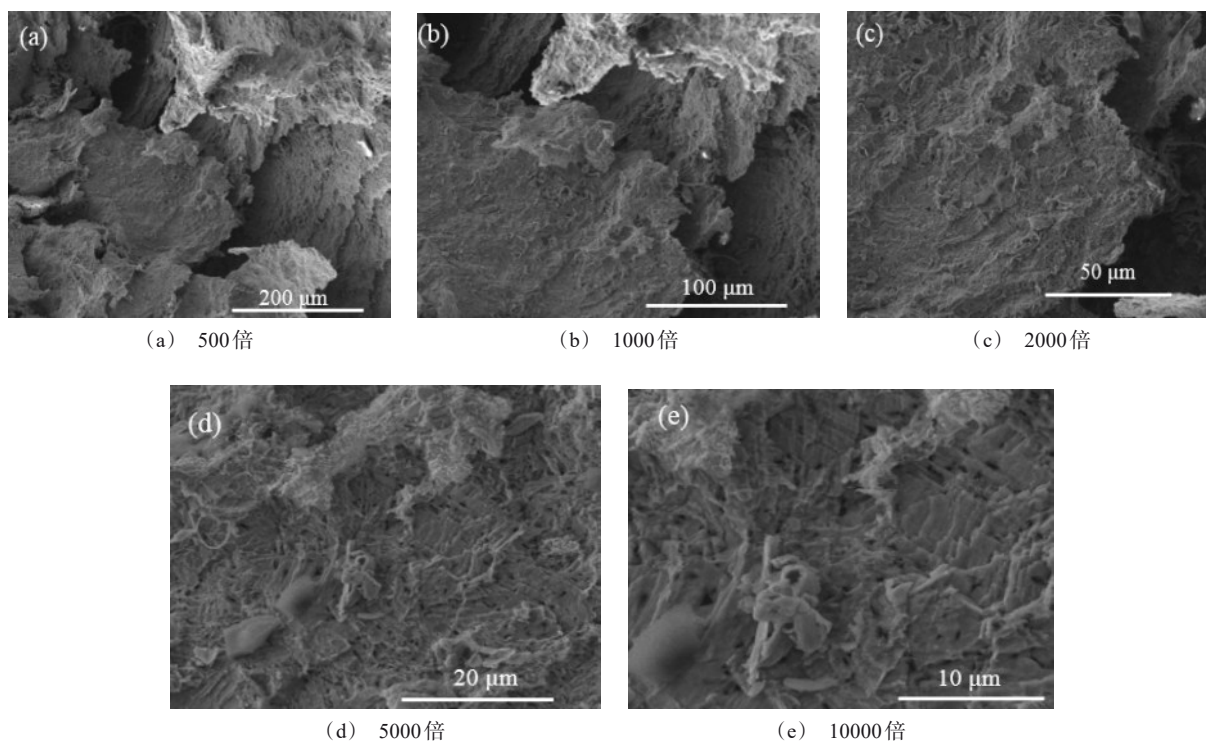


图 6 纯镍角电化学溶解后表面微观形貌

Fig.6 Surface micromorphology of pure nickel square after electrochemical dissolution

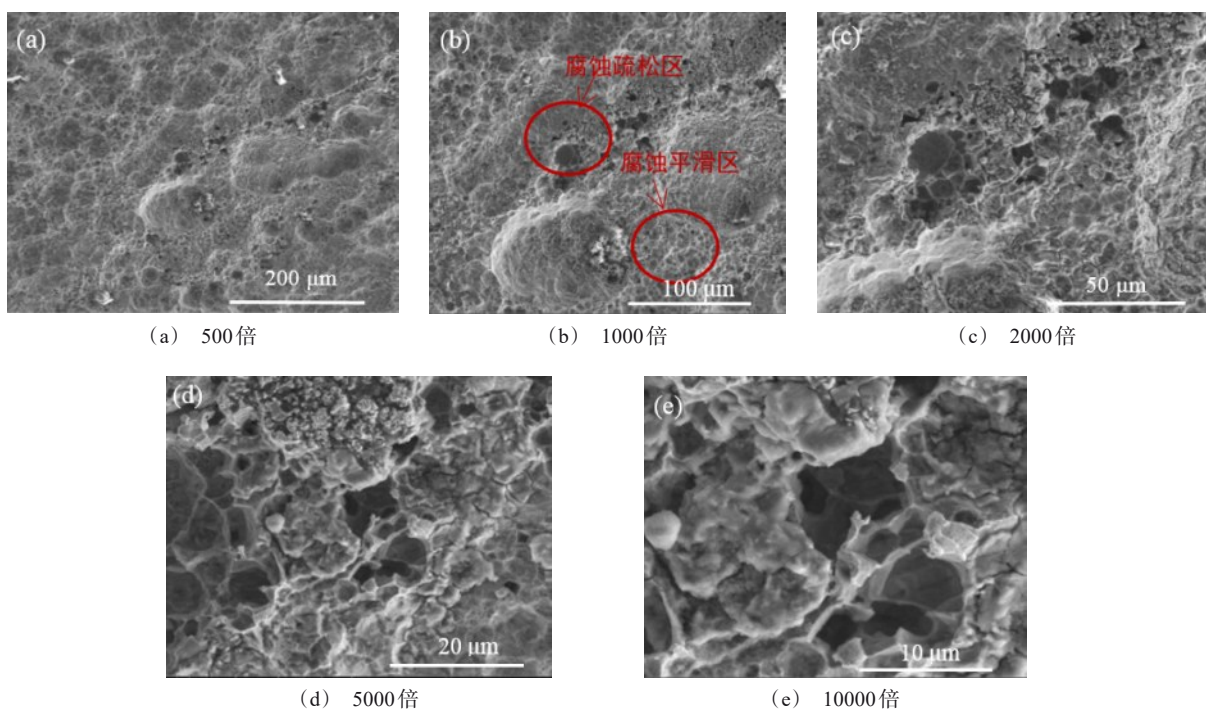


图 7 含硫镍角电化学溶解后表面微观形貌

Fig.7 Surface micromorphology of sulfur-containing nickel square after electrochemical dissolution

镍阳极的溶解过程是一个“活化-钝化-再活化”的交替过程^[14],在阳极活性溶解区,阳极溶解电流随着电极电位正移而增大,阳极表面处于活化状态;当电极电位达到致钝电位时,镍阳极表面生成了一层阻碍电极反应进行的钝化膜,金属阳极表面由活化状态变为钝化状态;在溶解过程中,三价镍氧化物钝化膜还会与瓦特液中的氯离子发生作用,钝化膜首先变松,然后溶解,此时电流密度由于工作表面的增大而下降,阳极开始呈现活化状态。Moula M G等^[15]在文献中也提出这一观点,图8是测试的羰基镍样品阳极溶解过程中电位与时间的关系图,文献指出,电位振荡是点蚀现象的典型表现,溶解的机制涉及到钝化层的破坏与形成这两个相互竞争的过程。随着溶解时间的增加,电压出现上升和下降的波动,上升为钝化,下降为溶解过程。由于镍电极表面生成的钝化膜增大了体系的电阻值,减少了阳极的有效工作面,使真实电流密度相应增大,阳极电位升高,当电压下降时镍电极又发生溶解,如此往复的现象就是阳极循环钝化现象。在这样的交替循环下,溶解就会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,这种溶解方式导致纯镍角在溶解过程中生成海绵状物质覆盖在表面呈架空状态,在电镀达到一定时间后这层物质由于被架空而自行脱落成为碎镍残渣^[16]。

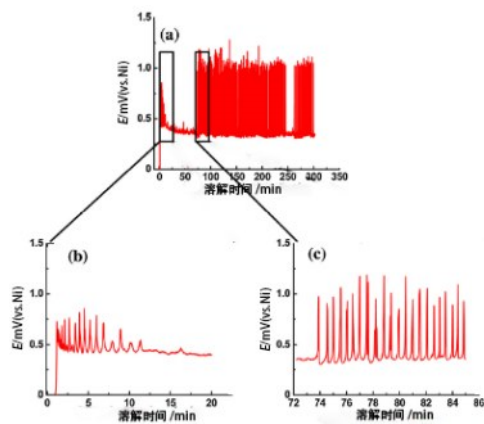


图8 镍阳极的溶解机制

Fig.8 Dissolution mechanism of nickel anode

含硫镍角中的S元素抑制了钝化膜的生成,由图2可知,含硫镍角在较大的电流密度下也不易钝化,有很高的溶解活性,同时图3也证明了含硫镍角的电压稳定性好,不易出现“电压抖动”现象,含硫镍

角在一定范围内一直处于活化溶解状态,随着溶解时间的增加,其溶解均匀,不会产生如纯镍角一样的海绵状结构,减少了由于“活化-钝化-再活化”溶解方式产生的残渣量。

2.4 溶解的残渣量分析

利用电镀中试线,配制两槽40 L瓦特镍镀液,55℃连续电镀30 d(720 h通电量为49766400 C)。溶解30 d后将钛篮中的残渣清理烘干后进行称重比较,如表3所列,产生的残渣如图9所示。

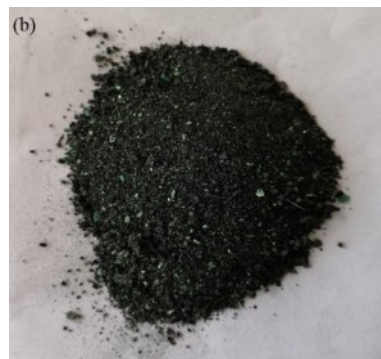
表3 两种镍阳极的残渣量情况

Tab.3 The amount of residue situation of two nickel anodes

镍阳极	起始量/g	溶解量/g	残渣量/g
纯镍角	17364	14472.7	79.31
含硫镍角	17568	16156.0	38.45



(a) 纯镍角



(b) 含硫镍角

图9 两种镍阳极的残渣图

Fig.9 Residue diagrams of two nickel anodes

由表3可知,在钛篮中镍阳极装载量相差不大的情况下,含硫镍角比纯镍角多溶解1500 g左右,而产生较少的残渣量,具有较高的溶解活性。由图9可知,含硫镍角溶解过后形成的镍渣是呈炭黑色的

硫化镍^[1],并且残渣比较细腻,大小也比较均匀规整;而纯镍角的镍渣则较粗。硫化镍残渣还可以与镀液中的铜离子生成硫化铜沉淀,减少铜的污染^[1]。两种镍阳极的残渣率根据公式(1)进行计算,结果如图10所示,纯镍角和含硫镍角连续产生的残渣率分别为0.548%、0.238%。

纯镍阳极的溶解是在钝化膜下面进行的,以孔洞形式出现,成架空状态而最终脱落成为镍渣。含硫镍角在电镀后的宏观和微观形貌表明,含硫镍角作为电镀的阳极溶解非常均匀,溶解直接从表面开始进行,表面没有产生钝化膜,使其产生的镍渣较少。在同样电镀时间下,施加相同电流密度时,纯镍角钝化产生的钝化膜使阳极的有效工作面减少,真实电流密度相应增大,产生较多的镍渣。在镀镍工艺中,对镍阳极性能的要求是具有良好的导电性能,生成的泥渣尽量少^[17],过多残渣的积累会使导电不良。含硫镍角产生的残渣比纯镍少,电镀性能更为优异。

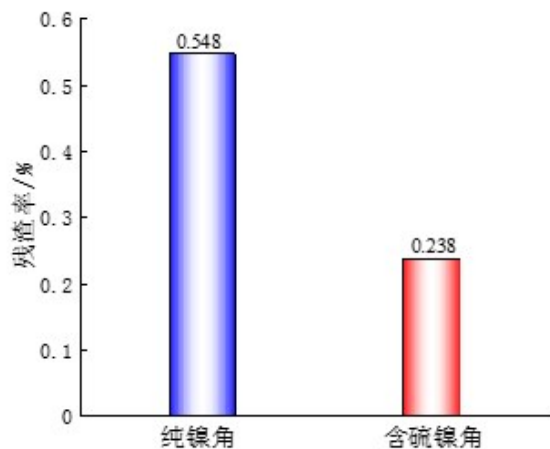


图10 两种镍阳极的残渣率

Fig.10 Residue rate of two nickel anodes

3 结论

(1)镍阳极中的S元素具有较强的去极化作用,降低镍阳极的溶解电位,加速含镍角溶解,提高镍阳极的溶解活性。

(2)含硫镍角不易产生化学溶解,减少了电镀液中镍离子富集。

(3)含硫镍角的溶解较为均匀,溶解后的含硫镍

角仍然很结实,产出的残渣量比纯镍少。

参考文献

- [1] 陈文亮. 含硫活性镍的阳极行为及特性[J]. 电镀与精饰, 1986(6): 19-23.
- [2] Dibari G A. The Effect of sulfur, phosphorus and silicon additives on activity and type of corrosion of nickel anodes[J]. Plating, 1966, 53(12): 1440-1444.
- [3] Wesley W A. Third hothersall memorial lecture of nickel atoms, ions and electrons[J]. Transactions of the Institute of Metal Finishing, 1956, 33(1): 452-470.
- [4] Sellers W W. A retrospective view of nickel plating[J]. Plating & Surface Finishing, 1984, 71(6): 64-70.
- [5] Hart A C. The anodic passivation and dissolution of non-activated nickel in nickel sulphate/chloride electrolytes [J]. Transactions of the Institute of Metal Finishing, 1973, 51(1): 69-76.
- [6] 侯庆元. 含硫活性镍在武进阳极材料厂试制成功[J]. 江苏冶金, 1986(1): 49.
- [7] 翟秀静, 李冰, 高广瑞, 等. 含硫活性镍的研究[J]. 有色矿冶, 1998(4): 33-35.
- [8] 杨少华, 杨凤丽, 周源. 以新工艺制取含硫活性镍冠[J]. 湿法冶金, 2002(3): 136-138.
- [9] 侯晓川, 郭金良, 丁喻, 等. 用于特殊电镀行业的含硫活性镍扣的制备[J]. 北京科技大学学报, 2013, 35(4): 489-495.
- [10] 全国有色金属标准化技术委员会. GB/T 6516-2010 电解镍[S]. 北京: 中国标准出版社, 2010.
- [11] «电镀手册»编写组. 电镀手册(上册)[M]. 北京: 国防工业出版社, 1977.
- [12] 李荻. 电化学原理[M]. 北京: 北京航空航天大学出版社, 2008.
- [13] 左晓婷, 姚萍屏, 贡太敏, 等. WC粒度对超音速火焰喷涂WC-10Co-4Cr涂层耐腐蚀性能的影响[J]. 粉末冶金材料科学与工程, 2015, 20(1): 106-111.
- [14] 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+150.
- [15] Moula M G, Szymanski G, Shobeir B, et al. Electrochemical dissolution behavior and the residue formation mechanism of laboratory made carbonyl nickel[J]. Electrochimica Acta, 2015, 162: 108-118.
- [16] 石海明, 黄章崎, 王春霞, 等. 镍阳极溶解的工艺优化与性能调控[J]. 电镀与精饰, 2021, 43(3): 15-20.
- [17] 黄章崎. 电解镍的电化学溶解行为及溶解控制技术的研究[D]. 南昌: 南昌航空大学, 2020.