

doi: 10.3969/j.issn.1001-3849.2024.10.002

# 不同工艺方法制备镍球阳极的组织及电化学溶解性能比较

张清龙, 毛海娜\*, 赵长忠, 柳建东, 赵一杭, 白辰兴, 郭永年, 王贵平

(金昌镍都矿山实业有限公司, 甘肃 金昌 737100)

**摘要:** 镍阳极的电化学溶解特性对电镀镍长期生产的工艺稳定性有着重要影响。研究表明, 通过真空熔炼结合水平连铸法制成的镍球阳极相较于液压镦制法制备的镍球阳极, 具有更优的组织结构, 表现为晶粒更为均匀、杂质少且晶粒排列有序度更高。这一特点使得此类镍球阳极在瓦特镀镍液中展现出更好的溶解活性和均匀性, 特别是在常规电流密度条件下, 提升了阳极电流效率。此外, 其溶解后的残渣形态紧实、颗粒大, 易于过滤清除, 这对于维持电镀镍生产工艺的长期稳定性具有积极意义。

**关键词:** 电镀镍; 镍球; 电化学

**中图分类号:** TG172.8

**文献标识码:** A

## Comparison of organization and electrochemical dissolution properties of nickel ball anodes prepared by different process methods

Zhang Qinglong, Mao Haina\*, Zhao Changzhong, Liu Jiandong, Zhao Yihang,  
Bai Chenxing, Guo Yongnian, Wang Guiping  
(Jinchang Nidu Mining Industry Co., Ltd., Jinchang 737100, China)

**Abstract:** The electrochemical dissolution characteristics of nickel anodes have an important influence on the stability of long-term nickel electroplating production. In this paper, it is shown that the nickel ball anodes produced by vacuum melting combined with horizontal continuous casting have a better organizational structure than that of the hydraulic upsetting nickel ball anodes, which is characterized by more uniform grains, less impurities and higher grain order. This feature makes this type of nickel ball anodes show better dissolution activity and uniformity in Watt nickel-plating solution, especially under the condition of conventional current density, which improves the anode current efficiency. In addition, the dissolved residue has a compact and large particle size, which is easy to be removed by filtration, which is of positive significance for maintaining the long-term stability of the nickel electroplating production process.

**Keywords:** electroless nickel plating; nickel balls; electrochemistry

电镀镍是应用最为广泛的金属镀种, 可作为表面装饰性或功能性镀层使用。镍阳极是电镀镍生产中最为重要的原材料之一, 其溶解活性对于镀液成分和电镀工艺性能的稳定有着很大的影响<sup>[1-3]</sup>。与常

用的平板镍阳极相比, 球形镍阳极具有更大的比表面积, 有利于阳极电流效率的提高, 抑制阳极副反应的产生, 使镀液中镍离子的浓度更加趋于稳定<sup>[4-5]</sup>。此外, 球形电极表面由于不存在平板电极的

收稿日期: 2024-01-27

修回日期: 2024-02-29

作者简介: 张清龙(1981—), 男, 本科, 工程师, email: 1049070904@qq.com

通信作者: 毛海娜(1985—), 女, 本科, 高级工程师, email: 282610095@qq.com

边缘效应,电场和电流分布更加均匀,有助于阳极更加均匀的溶解和减少残渣的形成<sup>[6]</sup>。

球形镍阳极传统的制备工艺方法是以镍杆为原材料,通过液压镦制将其加工为球形。该方法制备的球形镍阳极虽然具有较高的致密性和溶解活性,但不同镍球之间溶解特性容易出现较大差异,并且溶解均匀性较差,易产生大量残渣。为解决上述问题,生产企业近来开始采用真空熔炼结合水平连铸的方法制备球形镍阳极。与传统热加工球形镍阳极相比,铸造法制备的镍阳极中的杂质和残余应力更易得到控制<sup>[7]</sup>,不同镍球之间组织结构和性能的一致性也更加容易得到保证。

本文选取上述两种不同工艺方法制备的球形镍阳极,利用XRD和金相显微镜对其组织结构进行表征,利用电化学方法对其溶解特性进行分析,对比两者组织和性能的差异,为电镀镍工业生产中镍阳极的选用提供借鉴和指导。

## 1 实验方法

本文采用两种不同的工艺制备镍球阳极胚料,分别为真空熔炼结合水平连铸以及直接液压镦制成型。真空熔炼的工艺参数为熔炼温度1 530~1 560℃、绝对真空度为2~4 Pa、冷却方式为水冷。水平连铸的工艺参数为牵引速度1 500 mm/min。真空熔炼结合水平连铸的镍杆胚料,需进行剪裁然后镦制成球状阳极。而直接液压镦制镍球,则是由电解镍板剪切成条状,然后直接外力冷镦成球形。两种不同工艺路线制备的镍球阳极成分由电感耦合等离子体光谱仪进行检测。

采用电火花线切割技术将不同的电解镍球切割成10.0 mm×10.0 mm×0.5 mm的试片,经800#至2000#砂纸打磨和0.5 μm的金刚石抛光膏机械抛光后,于1% HNO<sub>3</sub>+2% HF的溶液中侵蚀15 s,然后使用MIT1818070光学显微镜对其进行组织结构观察。

利用D8ADVANCE-A25型X射线衍射仪对试样的晶体取向信息进行表征。阳极靶材为阳极靶材为CuKα,管电压和电流分别为40 kV和40 mA,衍射角扫描范围为20°~80°,扫描速度为5°/min。

试样的电化学性能测试使用RST5200型电化学工作站,采用三电极系统,镍球试片为工作电极,镍片为对电极,饱和甘汞电极为参比电极。开路电位的测试时间为300 s。阳极极化性能测试从高于开路电位20 mV的电位起始,以5 mV/s的扫描速率正向扫描至1 V结束。恒电流极化选择在0.5、1.0和2.0 A/dm<sup>2</sup>三个与实际情况比较相近的电流密度下进行,极化时长为30 min。极化后试样表面的腐蚀形貌利用光学显微镜进行观察。所使用的测试溶液为典型的瓦特镀镍液,其成分如下表1所示。

表1 电化学测试所用溶液成分<sup>[8]</sup>

Tab.1 Composition of solutions used for electrochemical testing

主要成分	含量/(g·L <sup>-1</sup> )
硫酸镍	250
氯化镍	30
硼酸	30
十二烷基硫酸钠	0.1

## 2 结果与讨论

### 2.1 镍球阳极的组织结构表征

利用ICP技术测得的两种镍球阳极的杂质含量如表2所示。两种镍阳极均具有很低的杂质水平。其中,液压镦制的镍阳极中C和Si杂质的含量相对较高,而熔炼铸造的镍阳极中,除S和Cu元素的含量略高外,Fe元素的含量显著偏高。值得注意的是,Cu和Fe元素在Ni中具有较大的固溶度,而C、Si等元素在Ni中则易于偏聚于晶界。这可能对两种镍阳极的腐蚀和溶解行为产生不同的影响<sup>[9-13]</sup>。

表2 两种不同工艺方法制备的镍阳极的杂质含量

Tab.2 Impurity content of nickel anodes prepared by two different processes

工艺方法	杂质含量/(mg·kg <sup>-1</sup> )						
	C	Si	Mn	P	S	Cr	Fe
液压镦制	8.7	8.8	1.0	7.7	5.0	2.1	8.7
真空熔铸	2.7	1.8	2.4	8.5	9.4	2.0	20
工艺方法	杂质含量/(mg·kg <sup>-1</sup> )						
	V	Cu	Co	Al	Ti	B	Mg
液压镦制	1.0	1.0	3.0	4.9	1.0	1.7	<0.5
真空熔铸	1.0	8.8	3.0	5.3	1.0	3.7	4.7

图1是两种不同方法制备的镍球阳极的金相组织图像。由图1(a)和图1(c)可以看到,采用真空熔炼结合水平连铸制备的镍球呈现出规则的等轴晶组织,其平均晶粒尺寸约为 $80\text{ }\mu\text{m}$ 。而图1(b)和图1(d)显示,采用液压锻造制备的镍球的晶粒呈现相对不规则的形状,且晶粒尺寸要大于前者。此外,真空熔炼结合水平连铸制备的镍球在经过侵蚀之后,晶界呈现较细且清晰的黑色轮廓,这是试样在金相腐蚀液中发生晶间择优腐蚀的结果。而采用液压锻造制备的镍球在经过侵蚀之后,晶界区的腐蚀要明显更加严重,呈现出较宽的晶间腐蚀区。之前的

成分测试数据显示,两种镍阳极具有大致相当的总体杂质水平。而液压锻造镍阳极中相对偏高的C和Si均属于易于偏聚于晶界的元素,而熔炼铸造的镍阳极中含量偏高的Cu和Fe元素均属于固溶元素。杂质元素在晶界的偏聚对晶间腐蚀有着促进作用,这可能是液压锻造镍阳极具有更强晶间腐蚀倾向的原因<sup>[14-15]</sup>。真空熔炼结合水平连铸工艺镍球是在真空环境下进行熔炼和冷却的,避免了空气与镍液的直接接触,减少了镍氧化物形成和夹杂的可能,提高了镍球阳极的纯净度。

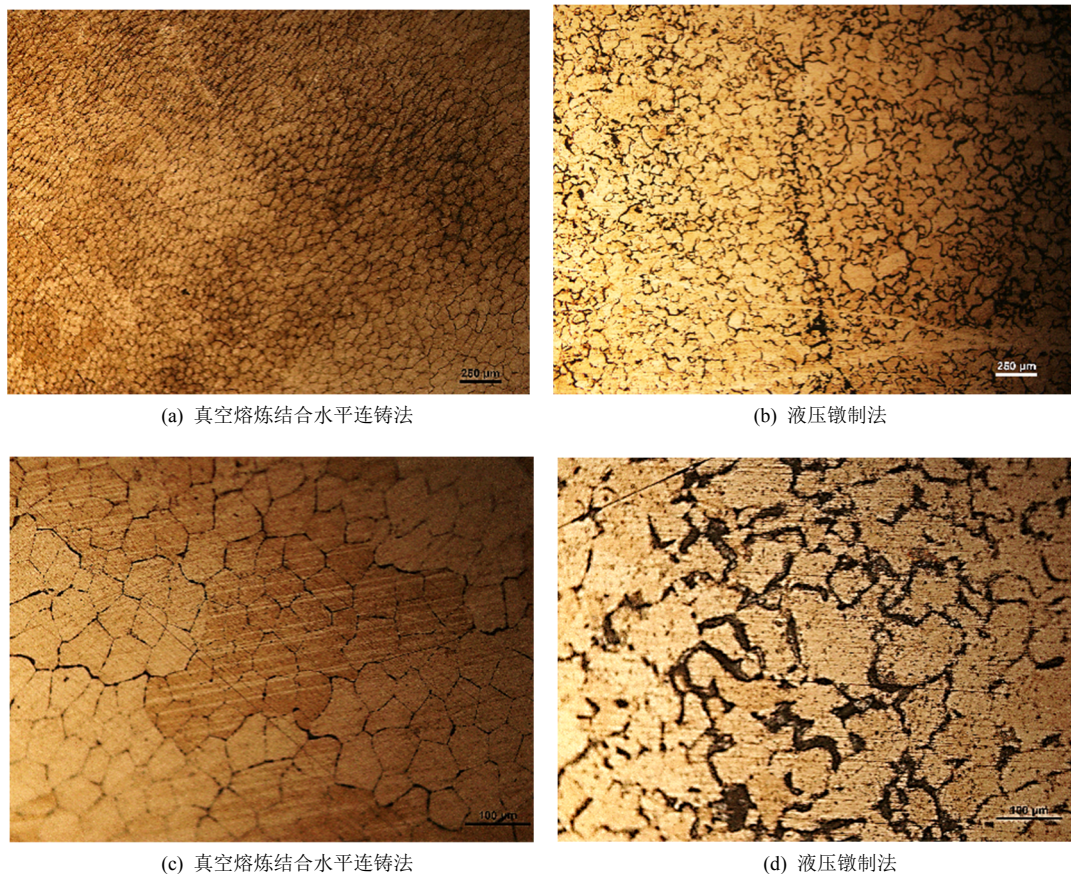


图 1 镍球的金相图

Fig.1 Metallography of nickel balls

图2是两种不同方法制备的镍球的XRD图谱。在 $20^{\circ}\sim 80^{\circ}$ 的扫描范围内,两种镍球均观察到了面心立方金属镍的(111)、(200)和(220)三个晶面的衍射峰,但衍射峰之间的相对强度,尤其是(200)晶面与(111)晶面衍射峰之间的相对强度发生了明显变化,反映出其晶粒的取向分布存在差异。利用衍射峰相对强度可计算各晶面的择优程度,计算结果汇总于表3。

由表3可见,液压锻造制备的镍球主要是(111)和(200)两个晶面的择优分布。其中(111)晶面的择优度稍强。真空熔炼结合水平连铸法制备的镍球同样是(111)和(200)晶面的择优分布,但是其中的(200)晶面具有明显更强的择优度。总体上来看,后者晶粒的择优取向程度要更强。有研究发现不同取向的晶粒有不同的腐蚀速率和腐蚀形貌,并分析取向接近于较低表面自由能的晶面,即(111)方向的晶

粒,更容易腐蚀<sup>[16]</sup>。这些差异可能会对镍球电化学反应行为产生影响。

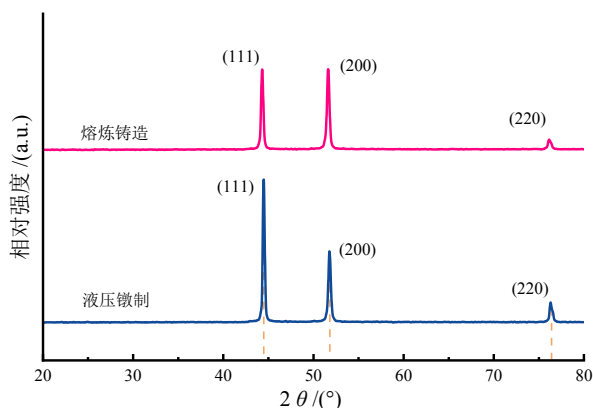


图2 两种不同工艺方法制备镍球的XRD图谱

Fig.2 XRD patterns of nickel balls prepared by two different process methods

表3 两种不同镍球的(111)、(200)和(220)三个晶面的择优度

Tab.3 Optimality of the (111), (200) and (220) crystal faces of two different nickel balls

制备方法	衍射角/(°)	晶面	择优度/%
熔炼+铸造法	44.301	(111)	33.24
	51.631	(200)	59.31
	76.149	(220)	7.45
液压压制法	44.479	(111)	49.85
	51.789	(200)	39.61
	76.308	(220)	10.53

## 2.2 镍球阳极的电化学溶解性能

对两种不同镍球阳极在瓦特镀镍溶液中的开路电位进行了测试,结果如图3所示。两种镍球的开路电位都在测试初期出现了迅速的下降,然后逐渐趋于平衡。这代表着镍表面附着的氧化膜层的溶解。在300 s的测试过程中,熔炼加铸造法制备的镍球的开路电位始终高于液压压制法制备的镍球,并且电位也更加平稳。这可能是由于真空熔炼加铸造法制备的镍球中的晶界杂质水平相对较低,加之铸造金属中的晶体缺陷一般相对于变形金属更少,使其具有更佳的电化学溶解均匀性。

采用动电位极化测试了两种镍球阳极在典型的瓦特镀镍液中的阳极极化曲线。由图4可见,两种镍球由开路电位附近起始,在很宽的电位区间范围内基本都处于钝化区,电流密度随电位的升高总体

上呈现缓慢上升的趋势。熔炼铸造法制备的镍阳极的维钝电流密度要更大,显示出相对更高的溶解活性。这可能与总体更高的杂质水平有关。更高的溶解活性不仅有利于实际生产中在相同的电流密度下获得更低的槽电压,从而降低能耗和提升镀层质量,并且还意味着更高的阳极电流效率,使槽液中的镍离子浓度相对更加稳定。随着电位的不断增大,电流密度开始加速上升,直至产生点蚀<sup>[17]</sup>,之后电流密度陡然上升。熔炼铸造法制备的镍阳极具有相对更高的点蚀电位,这显然是由于其具有相对较低的晶界偏聚型的杂质含量<sup>[18]</sup>。在实际生产中,阳极的面积一般要远大于阴极,因此阳极电流密度相对较低,对于熔炼铸造法制备的镍阳极,一般不会进入到图中的点蚀区。

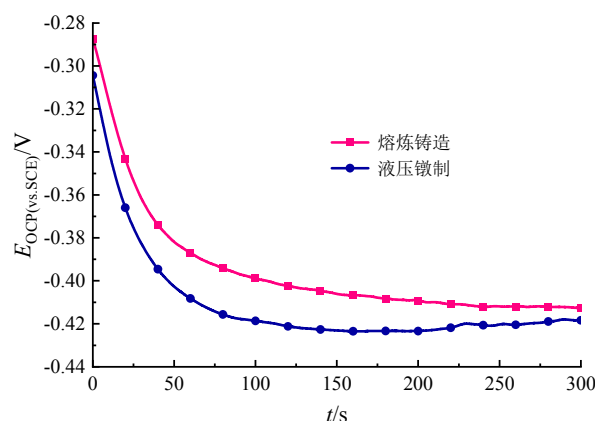


图3 两种镍球的开路电位-时间曲线

Fig.3 Open circuit potential-time curves of two nickel balls

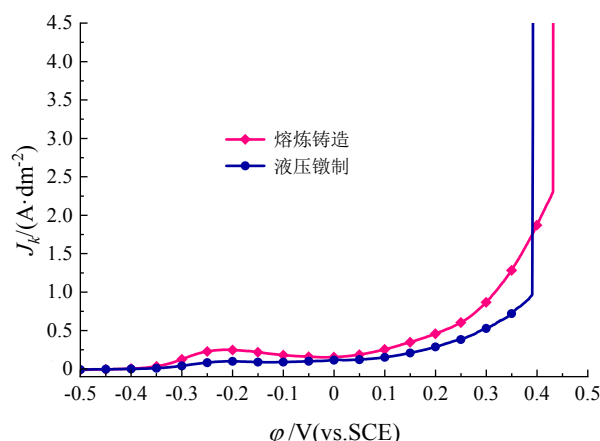


图4 两种不同方法制备的镍球阳极在典型的瓦特镀镍液中的阳极极化曲线

Fig.4 Anodic polarization curves of nickel sphere anodes prepared by two different methods in a typical Watt nickel plating solution



利用恒电流极化对镍阳极在不同电流密度大小下的长时间溶解行为进行研究,结果如图5所示。在恒电流极化的初期,所有镍阳极的电位均出现了一定程度的波动,这反映了溶解初期表面钝化膜的形成与破坏,以及随着溶解过程进行,电极表面逐渐变得粗糙,真实面积逐渐增大的过程。初期电位波动的时间随着阳极电流密度的增大而缩短,表明溶解过程更快地趋于稳定。熔炼铸造制备的镍阳极在溶解初期往往要高于液压镦制制备的镍阳极。

但经过一段时间的溶解后,两者的电位逐渐下降并趋于稳定。此时熔炼铸造的电位在各个电流密度下均更低。这意味着在长期施镀的过程中,使用熔炼铸造制备的镍阳极更容易获得相对更低的槽电压。两者在稳定溶解区间的电位差距随着电流密度的增大而减小。当电流密度为 $0.5 \text{ A/dm}^2$ 时,两者相差大约 $0.07 \sim 0.08 \text{ V}$ 。而当电流密度达到 $2 \text{ A/dm}^2$ 时,两者相差约 $0.03 \sim 0.04 \text{ V}$ 。

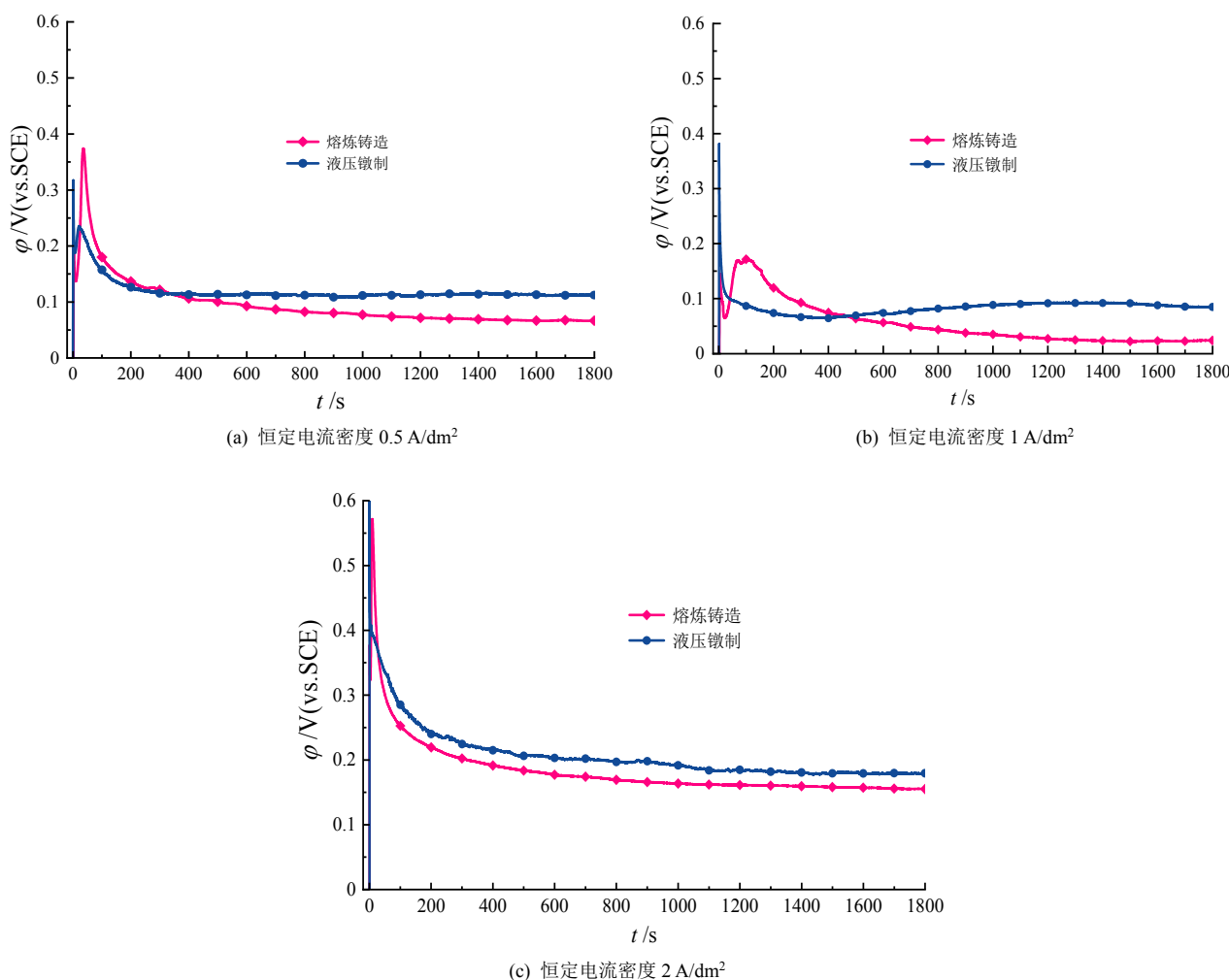


图 5 两种镍阳极在不同电流密度下的电位-时间曲线

Fig.5 Potential-time curves of two nickel anodes at different current densities

### 2.3 镍球阳极的溶解形貌

利用光学显微镜对经过阳极极化测试之后的镍阳极的表面形貌进行观察,如图6所示。由图6可见,两种镍阳极均以点蚀的形式进行溶解。但液压镦制法制备的镍阳极表面点蚀孔的孔径相对较大,

蚀孔的密度也相对较低。而熔炼铸造法的镍阳极表面主要是较为密集的小蚀孔。当同时有更多的蚀孔发生溶解时,阳极表面的整个溶解过程也会进行得相对更加均匀。这对于镍阳极长期溶解后残渣的形成和整体结构的保持有着重要的影响。

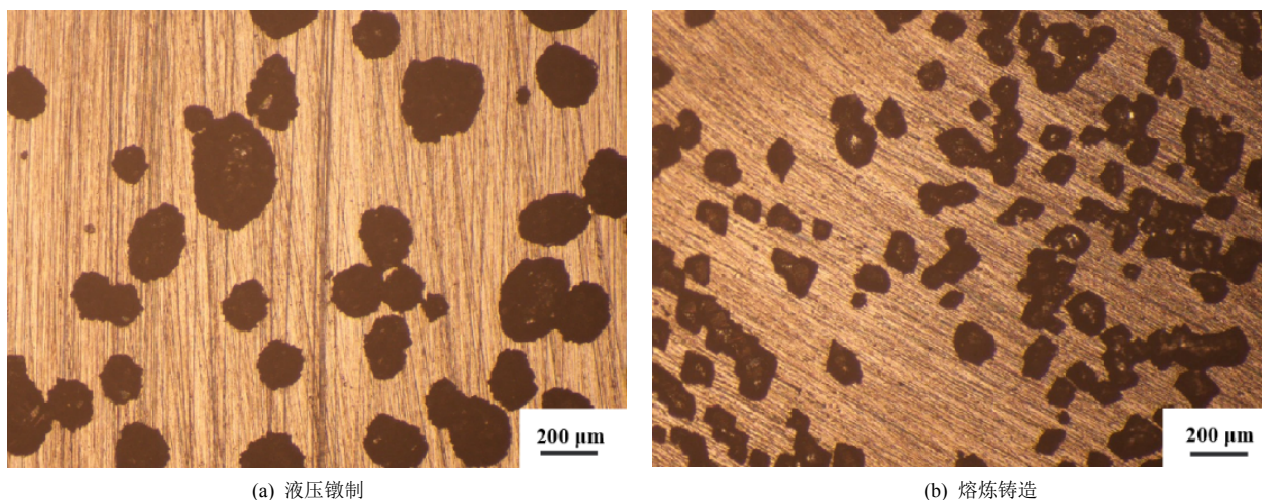


图6 阳极极化后镍阳极表面的形貌

Fig.6 Morphology of nickel anode surface after anodic polarization

图7为两种镍球在阳极袋中模拟实际电镀生产中的阳极溶解过程, 经历长期溶解后的形貌及其形成的残渣对比。从溶解后的形貌来看, 熔炼铸造法制备的镍球保持了相对较为紧实的整体结构, 其溶解形貌呈现出一定的晶体学特征。而液压镢制法制备的镍球则呈现出疏松多孔的形貌, 结构比较松散, 容易发生破碎, 可能和之前提到的两者溶解的均匀

性的差异有关。从形成的残渣上来看, 熔炼铸造法形成的残渣颗粒比较粗大, 这些残渣会被保留在阳极袋内而不会对镀液产生影响, 并且也十分便于过滤和去除。而液压镢制法形成的残渣颗粒十分的细小, 比较容易进入镀液而影响镀层质量, 同时对于残渣的过滤和去除也将变得相对困难<sup>[19-21]</sup>。

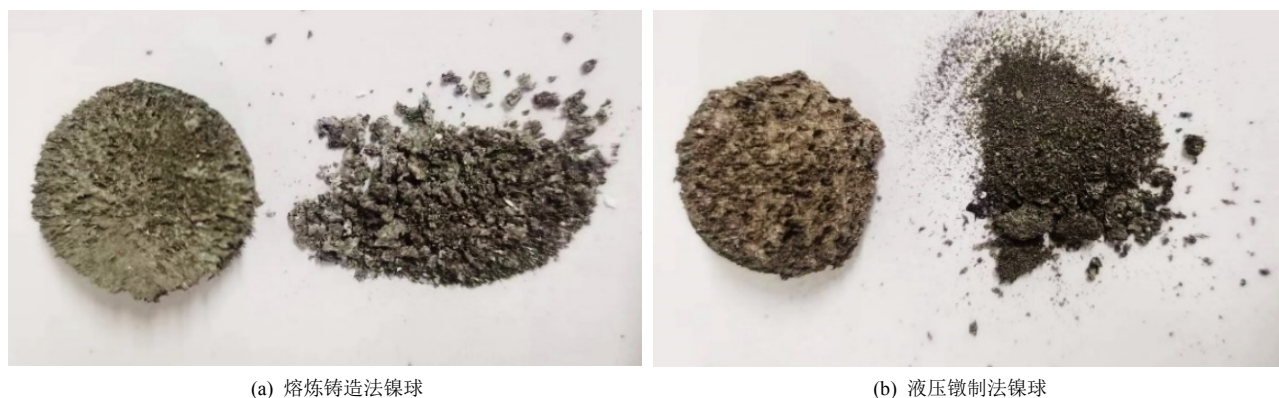


图7 两种镍球在阳极袋中模拟长期电镀生产过程后的溶解形貌及形成的残渣对比

Fig.7 Comparison of the dissolution morphology and residue formation of two types of nickel balls in anode bags after simulating a long-term electroplating production process

### 3 结论

总体而言, 通过真空熔炼结合水平连铸法制成的镍球阳极相较于液压镢制法镍球, 具有更优的组织结构。其镍球阳极的内部结构更为均匀, 晶粒排

列有序度更高, 有助于电子的传递和溶液的渗透, 从而提高阳极的溶解活性和溶解的稳定性; 同时具有更少的易偏聚型杂质含量, 使得其晶间腐蚀和点蚀倾向更低, 减少了化学成分不均匀性对镍球电化

学溶解的负面影响。

正是由于这些组织结构上的优势,使得通过真空熔炼结合水平连铸法制成的镍球阳极,在实际工况所使用的大部分电流密度条件下具有更高的溶解活性和更加均匀和紧实的溶解形态,同时所形成的残渣颗粒更加粗大,易于过滤和去除,从而更加有利于长期电镀生产的工艺稳定性,这对于优化电镀镍生产工艺、提高产品质量和生产效率具有重要意义。

## 参考文献

- [1] 邓志强, 张春江, 陈绪蕾, 等. 阳极材料对镍铜合金电镀工艺及镀层性能的影响[J]. 电镀与精饰, 2023, 45(6): 9-15.
- [2] 石玉臣, 赵中伟, 陈爱良, 等. 金川镍阳极液硫化除铜的研究[J]. 有色金属: 冶炼部分, 2010(2): 9-12.
- [3] 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.
- [4] 黄章崎, 石海明, 朱惠文, 等. 可溶性镍阳极对电镀镍性能的影响[J]. 电镀与精饰, 2020, 42(6): 1-7.
- [5] 刘涛, 朱增伟, 任建华, 等. 不溶性阳极电铸中镍离子浓度变化及其对电铸镍的影响[J]. 电镀与环保, 2016, 36(5): 1-6.
- [6] 王垣芳, 毕爱文. 浅谈电镀槽中的阳极排布[J]. 电镀与精饰, 1999(6): 27-28.
- [7] 王守泽. 电铸低应力镍工艺研究及其工程应用[D]. 哈尔滨: 哈尔滨工业大学, 2024.
- [8] 《电镀手册》编写组. 电镀手册(上册)[M]. 北京: 国防工业出版社, 1977: 56-79.
- [9] 王春霞, 曹鑫帅, 谭小生, 等. 活化剂硫对镍阳极溶解行为及其残渣率的影响[J]. 材料保护, 2021, 54(11): 15-21.
- [10] 石玉臣. 镍阳极液中铜等杂质的深度去除研究[D]. 长沙: 中南大学, 2010.
- [11] 卢建波, 解雁冰, 韩漫漫, 等. 镍阳极中 S 元素对电化学溶解性能的影响[J]. 电镀与精饰, 2022, 44(10): 31-37.
- [12] Seon-Mi Y, Won M C, Hionsuck B, et al. Synthesis of multilayer graphene balls by carbon segregation from nickel nanoparticles[J]. ACS Nano, 2012, 6(8): 6803-6811.
- [13] Hamar-Thibault S, Ajao J, Lebaili S. Segregation in some nickel-based hard-facing alloys prepared by melt-spinning[J]. Surface & Interface Analysis, 1992, 19(1-12): 623-626.
- [14] 周路云, 刘书宏, 符明海. 金属阀门密封面镍基合金晶间腐蚀敏感度的研究[J]. 化工装备技术, 2018, 39(1): 15-17.
- [15] Gill S K, Sure J, Wang Y, et al. Investigating corrosion behavior of Ni and Ni-20Cr in molten ZnCl<sub>2</sub>[J]. Corrosion Science, 2020, 179: 109105.
- [16] Wang S Y, Wang J Q. Effect of grain orientation on the corrosion behavior of polycrystalline alloy 690[J]. Corrosion Science, 2014, 85: 183-192.
- [17] 李获. 电化学原理[M]. 北京: 北京航空航天大学出版社, 2008: 31-67.
- [18] 刘道新. 材料的腐蚀与防护[M]. 西安: 西北工业大学出版社, 2005: 15-30.
- [19] 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.
- [20] 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.
- [21] 舒刚. 阳极电流密度对电镀镍阳极溶解性能的控制分析[J]. 中国金属通报, 2022(12): 201-203.