

doi: 10.3969/j.issn.1001-3849.2024.08.005

## 稳定剂对化学镀镍性能的影响

唐方宇<sup>1</sup>, 湛延基<sup>1</sup>, 王春霞<sup>2\*</sup>, 刘慧<sup>2</sup>

(1. 西凡仪器(深圳)有限公司, 广东 深圳 518000; 2. 南昌航空大学 材料学院, 江西 南昌 330063)

**摘要:** 为了研究稳定剂对化学镀镍液稳定性及镀层性能的影响,在基础化学镀镍液中分别加入了碘化钾、柠檬酸铈和硫脲3种稳定剂,制备了化学镀镍液和化学镀镍层。利用氯化钯溶液测试镀液稳定性,采用XF-P1M镀层测厚及材料分析仪、显微硬度计、金相显微镜、电化学工作站以及粗糙度测量仪对镀层的厚度、磷含量、硬度、微观形貌、耐腐蚀性以及粗糙度进行了表征。结果表明:以碘化钾作为稳定剂的镀液效果最好,镀液分解时间由198 s提高至375 s;镀速降低最少,为5.60  $\mu\text{m}/\text{h}$ ;镀层硬度由271 HV提高至307 HV;磷含量基本无变化;镀层结晶更加致密且均匀,孔隙率降低;测得镀层的自腐蚀电位为-0.348 V,化学镀镍层的自腐蚀电流密度为 $2.924 \times 10^{-7} \text{ A}/\text{cm}^2$ ,镀层的耐腐蚀性能最佳;粗糙度最低,为0.659  $\mu\text{m}$ 。

**关键词:** 稳定剂;耐腐蚀性;Ni-P合金

中图分类号: TG174.453

文献标识码: A

## Effect of stabilizers on the properties of electroless nickel plating

Tang Fangyu<sup>1</sup>, Zhan Yanji<sup>1</sup>, Wang Chunxia<sup>2\*</sup>, Liu Hui<sup>2</sup>

(1. Xifan Instruments (Shenzhen) Co., Ltd., Shenzhen 518000, China; 2. School of Materials, Nanchang University of Aeronautics and Astronautics, Nanchang 330063, China)

**Abstract:** To investigate the effect of stabilizers on the stability and coating performance of the electroless nickel solution, three stabilizers containing potassium iodide, cerium citrate and thiourea were added to the electroless nickel solution to prepare the electroless nickel coatings. Palladium chloride solution was used to test the stability of plating solution. The thickness, phosphorus content, hardness, microstructure, corrosion resistance, and roughness of the coating were characterized using XF-P1M coating thickness measurement and material analyzer, microhardness tester, metallographic microscope, electrochemical workstation, and roughness measuring instrument. The results showed that the stabilizer containing potassium iodide had the best effect, and the decomposition time of the plating solution increased from 198 s to 375 s, the minimum reduction in coating rate was 5.60  $\mu\text{m}/\text{h}$ , the hardness increased from 271 HV to 307 HV, the phosphorus content remained substantially unchanged, the crystallization of the coating was much denser and more uniform, and the porosity was reduced. The measured self-corrosion potential of the coating is -0.348 V, and the self-corrosion current density of the coating is  $2.924 \times 10^{-7} \text{ A} \cdot \text{cm}^{-2}$ , which shows the best corrosion resistance. The lowest roughness is 0.659  $\mu\text{m}$ .

**Keywords:** stabilizer; corrosion resistance; Ni-P alloy

收稿日期: 2023-09-12

修回日期: 2023-12-19

作者简介: 唐方宇(1990—),男,本科,高级工程师,研究方向为X射线荧光应用,email:tangfangyu@cfantek.com

\*通信作者: 王春霞,女,硕士,高级工程师,研究方向:电镀、阳极氧化等,email:wcx95@163.com

化学镀镍实际上是在镀镍溶液中加入其还原剂,使金属离子在基体表面的自催化作用下进行还原的金属沉积过程。化学镀镍比电镀镍更具有优越性,且对于形状复杂的工件电镀效果更佳。通过向电镀液中添加磷酸盐等高磷化学试剂可制备高磷化学镍层。相比于低磷化学镀镍,高磷化学镀镍具有更优秀的耐磨损性和耐腐蚀性等特点<sup>[1-5]</sup>。

国内高磷化学镀镍市场的发展正在逐渐壮大,该技术已广泛应用于汽车、航空、电子、冶金及机械等领域<sup>[6-8]</sup>。在高磷化学镀镍技术的不断发展过程中,研究重点开始向使用新型添加剂、改善电镀液的稳定性等方向发展,以提高技术在更广泛领域的应用<sup>[9-12]</sup>。高磷化学镀镍过程中,电镀液稳定性问题一直是需要解决的难点问题<sup>[13]</sup>。镀液稳定性对金属镀层质量具有重要影响,如果镀液的稳定性不好,会导致电镀液配方失调、金属镀层质量下降,甚至造成镀液失效,从而影响生产效率和经济效益<sup>[14-15]</sup>。因此,研究高磷化学镀镍稳定剂具有重要的意义。目前,中低磷化学镀镍工艺已经相对稳定,所使用的添加剂类型包括了稀土盐、有机物和无机盐三大类,本文将其在高磷化学镀镍中,并分别选择了柠檬酸铈、硫脲和碘化钾3种稳定剂进行对比。

## 1 实验

### 1.1 材料与试剂

基材为5 cm×10 cm×1 mm的45#钢试片,采用砂纸(800~2000目)逐级打磨后,在50℃除油液(市售)中浸泡10 min彻底除油,然后放入稀盐酸(体积分数10%)中浸泡30 s活化,直到表面出现气泡为止,最后用去离子水清洗后即可进行化学镀镍。

选用分析纯试剂硫酸镍、次亚磷酸钠、乳酸、乙酸钠、柠檬酸配制基础化学镀镍液,各组分用量为:硫酸镍25 g/L、次亚磷酸钠26 g/L、乙酸钠10 g/L、柠檬酸14 g/L、乳酸15 g/L。将配制好的化学镀镍液静置一段时间后,水浴锅恒温加热1 h,温度控制在90℃即可使用。

### 1.2 化学镀镍层的制备

预处理后的45#钢试片悬挂着浸泡在化学镀镍液中,采用HH.S-2型数显恒温水浴锅使化学镀镍液维持在(90±0.5)℃。浸泡2 h后取出45#钢试片,用去离子水清洗干净后吹干,然后进行性能测试。

只改变稳定剂种类(第一种含有碘酸钾,第二种

含有柠檬酸铈,第三种含硫脲)进行单因素实验,3种化学镀镍液依次命名为HNY1、HNY2、HNY3,基础镀液为HNY0。利用这4种化学镀镍液制备4个化学镀镍层试样,依次命名为HNC1、HNC2、HNC3、HNC0。

### 1.3 表征与测试

采用PdCl<sub>2</sub>溶液测试化学镀镍液的稳定性;在100 mL烧杯中注入50 mL的化学镀镍溶液,恒温至86~88℃,在搅拌下加入浓度为100 mg/L的PdCl<sub>2</sub>溶液3 mL。记录自注入PdCl<sub>2</sub>溶液至镀液开始出现黑色雾状沉淀的时间(以s为单位)<sup>[11]</sup>。

采用西凡仪器有限公司提供的型号为XF-P1M的镀层测厚及材料分析仪测量施镀后试片的镀层厚度及磷含量;实验前先将仪器预热5 min,将试片置于恒温测控箱中规定测试位置,测试选择Fe基底Ni-P镀层曲线,测试时间设置为60 s,一键启动测试。每次测试结束后调整试片位置重复5次实验,结果取平均值。

采用数显式显微硬度计测试施镀后镀层的硬度,每次测试结束后调整试片位置重复5次实验,结果取平均值<sup>[16]</sup>。

采用MIT型金相显微镜表征化学镀镍层的表面形貌<sup>[17]</sup>。

通过采用RST5200型电化学工作站进行电化学Tafel曲线测试,腐蚀介质是3.5 wt.%氯化钠溶液,参比电极为饱和甘汞电极,对电极为1 cm<sup>2</sup>的铂片电极。将表面镀有化学镀镍层的45#钢试片裁切制作符合要求的工作电极<sup>[18]</sup>。

采用型号为RT210的粗糙度测量仪测试化学镀镍层的粗糙度,测试时将传感器放在被测试面上,由仪器内部的驱动机构带动传感器沿着被测试片表面做等速滑行,测试时只需将传感器放在试片表面,按启动键即可,重复5次测试取平均值<sup>[19]</sup>。

## 2 结果与讨论

### 2.1 化学镀镍原理

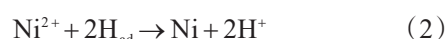
化学镀又称自催化镀,是在无外加电流条件下,借助还原剂,使镀液中的金属离子还原沉积到待镀基体上的过程<sup>[20]</sup>。化学镀得到的金属镀层是连续的,且施镀金属自身有催化能力,已经被还原沉积到基体表面的金属作为新的催化活性点,反应在沉积的金属表面继续进行,得到连续的金属镀层<sup>[21]</sup>。

化学镀现有的基础理论有“电化学理论”、“氢化物理理论”和“原子氢态理论”等<sup>[21]</sup>,其中得到最多支持的是“原子氢态理论”。

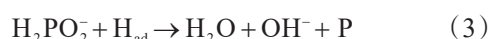
原子氢态理论认为<sup>[22-24]</sup>,还原剂次亚磷酸钠在加热及催化作用下放出原子态氢,其将溶液中的 $\text{Ni}^{2+}$ 还原为金属镍,而不是通过 $\text{H}_2\text{PO}_2^-$ 与 $\text{Ni}^{2+}$ 直接作用。即:



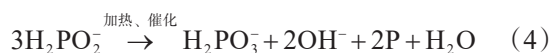
原子态氢 $\text{H}_{\text{ad}}$ 吸附在活性金属表面,溶液中 $\text{Ni}^{2+}$ 在活性金属表面得到电子发生金属沉积。



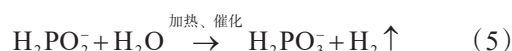
同时次亚磷酸根在活性金属表面也可以得到原子态氢 $\text{H}_{\text{ad}}$ 的电子,从而发生P单质的沉积,即:



或 $\text{H}_2\text{PO}_2^-$ 在加热及催化条件下自发沉积出P,即:



同时,氢气的析出可以是由次亚磷酸根水解产生,也可以是由原子态的氢互相结合产生。即:



该理论很好的解释了次磷酸还原化学镀镍过程中的析氢现象和沉积的镍磷合金镀层原因。

## 2.2 化学镀镍液的镀速

通过西凡仪器有限公司提供的型号为XF-P1M的镀层测厚及材料分析仪测量施镀后试片的镀层厚度,根据厚度计算出化学镀镍液的镀速,计算结果如图1所示。可以看出,加入稳定剂后,化学镀镍液的镀速均有所降低,这是由于稳定剂其实也是一种负催化剂,可以吸附在试片和镀液中的微粒表面,从而抑制次亚磷酸钠的脱氢反应,掩蔽催化活性中心,阻止镍磷合金的成核反应,从而使得镀速降低。

对比4个化学镀镍液可以看出,HNY2镀液镀速降低最多,分析其原因:金属铈作为稀土元素,具有特殊的4f电子结构,在镀层表面有两种吸附形式存在,一种是较强的内吸附,一种是较弱的静电吸附。在镀液中的铈离子会被还原为金属铈,由于两种吸附形式的存在,因此有更多的金属铈吸附在镀件表面,占据了较多的活性催化位点,影响了 $\text{Ni}^{2+}$ 和 $\text{H}_2\text{PO}_2^-$ 的反应,使速度降低。HNY1和HNY3镀液

的镀速相差不大,对比基础镀液,镀速降低很小,这是由于含有碘化钾和硫脲的稳定剂只是在试样表面形成了吸附来阻碍镍的还原以及抑制次亚磷酸钠的脱氢反应,从而使镍磷合金在试样表面的沉积速度降低,但降低很少。

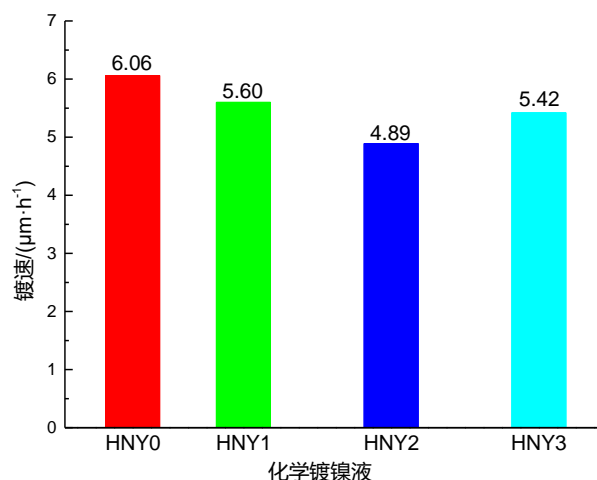


图1 不同化学镀镍液的镀速

Fig.1 Plating rate of different electroless nickel plating baths

## 2.3 化学镀镍液的稳定性

本实验采用氯化钯溶液测定镀液稳定性,该方法是Konard Parker在1987年提出来的,是一种化学镀镍溶液稳定性的快速测定方法,至今仍被沿用<sup>[25-26]</sup>,测试结果如图2所示。化学镀镍液是一个热力学不稳定体系,在施镀过程中会有镍胶粒生成并累积,造成镀液分解<sup>[27-29]</sup>。

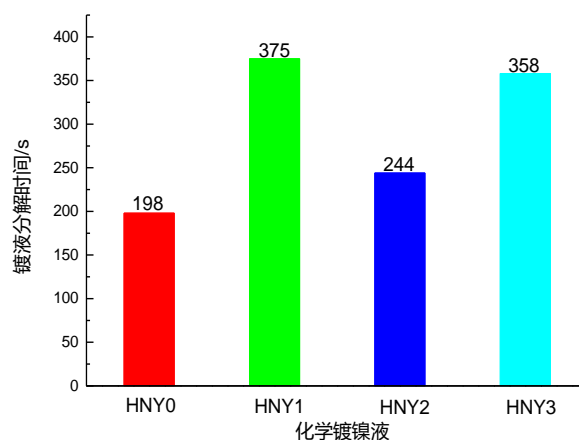


图2 不同化学镀镍液的分解时间

Fig.2 Solution decomposition time of different electroless nickel plating baths

从图2中可以看出,3种稳定剂对化学镀镍液均起到了稳定作用。对比4个化学镀镍液可以看出,HNY2镀液稳定性提高最小,是由于金属铈虽然在镀件表面有两种吸附形式,但在镍胶粒表面的吸附只是简单的静电作用吸附,这种吸附是不稳定的,尤其是在施镀过程中镀液温度很高,这种吸附的稳定性会更差,所以添加柠檬酸铈的镀液稳定性效果最差。HNY1和HNY3镀液的稳定性相差不大,对比基础镀液,稳定性提高很大,这是由于含有碘化钾和硫脲的稳定剂在镍胶粒表面的吸附是通过化学作用吸附<sup>[14, 30]</sup>,这种吸附更加稳定,HNY1和HNY3镀液相比较,HNY1镀液的稳定性最好。

## 2.4 化学镀镍层的硬度

图3为添加不同稳定剂的化学镀镍液所得镀层硬度的测试结果。从图中可以看出3种稳定剂的加入均使镀层的硬度得到了提高。这是由于稳定剂加入后,会吸附在镍胶粒表面,屏蔽镍胶粒表面的活性中心,从而阻止镍在这些微粒上沉积,使得镍胶粒不会继续长大;镀液中移动到镀层表面的镍胶粒更小,使镀层的结晶更加致密。对比4个化学镀镍层可以看出,HNC2镀层硬度提高最小,这是由于柠檬酸铈对镍胶粒生长的抑制作用较小,产生较大的镍胶粒夹杂在镀层中所导致,而含有碘化钾和硫脲的稳定剂对镍胶粒生长的抑制作用较强,因此HNC1和HNC3镀层的硬度相比基础镀层提高很大。

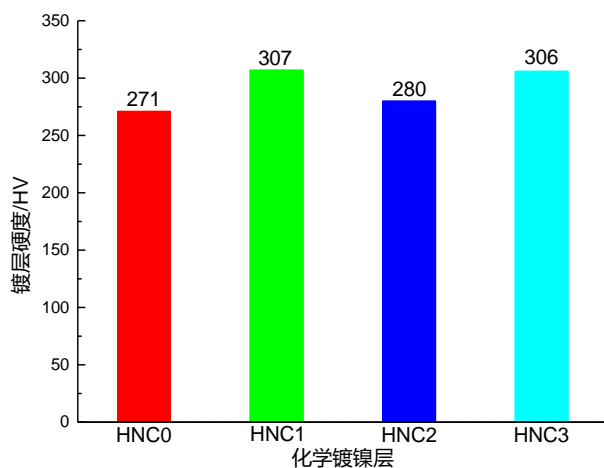


图3 不同化学镀镍层的硬度

Fig.3 Hardness of different electroless nickel coatings

## 2.5 化学镀镍层的磷含量

图4为添加不同稳定剂的化学镀镍液所得镀层

磷含量的测试结果。从图4中可以看出3种稳定剂的加入均使镀层的磷含量均有所提高,但差别不大,说明稳定剂的加入促进了次亚磷酸钠的析磷反应,但促进效果一般,因此磷含量变化不大。

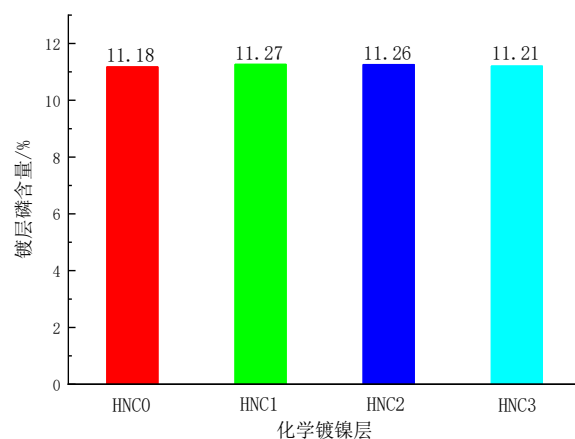


图4 不同化学镀镍层的磷含量

Fig.4 Phosphorus content of different electroless nickel coatings

## 2.6 化学镀镍层的表面形貌

对添加不同稳定剂的化学镀镍液所得镀层的微观形貌进行观察,测试结果如图5所示。

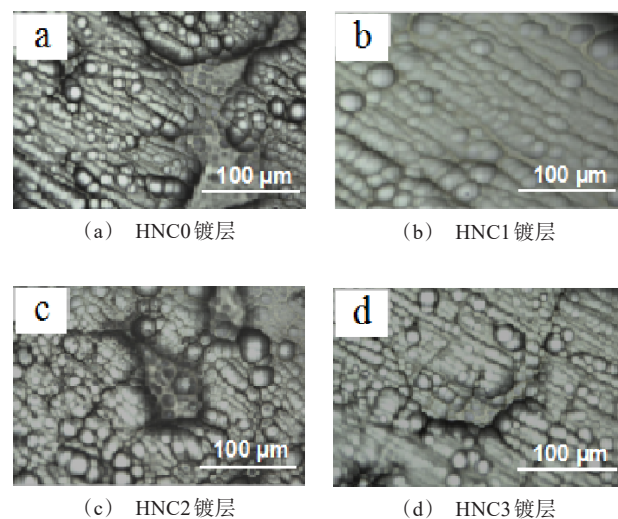


图5 不同化学镀镍层的表面形貌

Fig.5 Surface morphology of different electroless nickel coatings

从图5中可以看出,由于化学镀镍液中加入了不同的稳定剂,镀层在形貌上显现出了很大的差



别。未加稳定剂时,镀层呈现出很小的胞状组织,大部分胞状组织堆积在一起,连结成背包状的大块凸起,同时在镀层上形成孔隙等缺陷;加入含碘化钾的稳定剂后,镀层表面的胞状组织体积有所增加,但并未堆积在一起形成背包状大块突起,镀层表面的孔隙等缺陷也消失不见,这说明该稳定剂使镀层更加平整致密;加入含有柠檬酸铈的稳定剂后,镀层表面的胞状组织未见明显变大,堆积在一起形成背包状结构体积较基础镀层有所减小,但镀层上同样形成了较多的疏松、孔隙等结构,说明该稳定剂的加入对镀层质量提升不大;加入含有硫脲的稳定剂后,镀层表面的胞状组织有所增大,少量堆积在一起形成很小的背包状结构,与基础镀层相比,孔隙等缺陷也有所减少,说明该稳定剂的加入也起到了平整致密的作用。

## 2.7 化学镀镍层的耐蚀性

图6为不同化学镀镍层的Tafel曲线,表1为化学镀镍层的自腐蚀电位和自腐蚀电流密度的拟合结果。

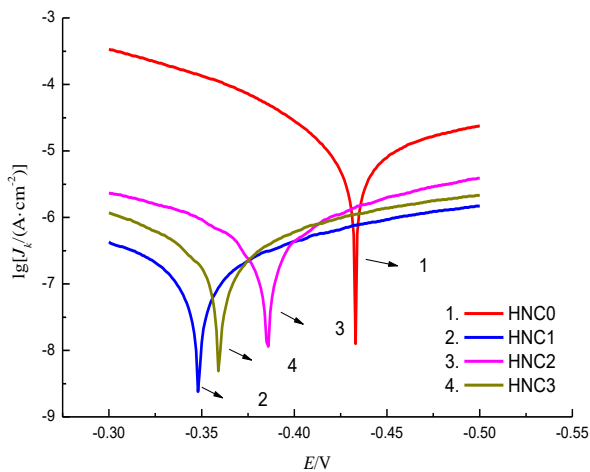


图6 不同化学镀镍层的Tafel曲线

Fig.6 Tafel curves of different electroless nickel coatings

从热力学角度分析,加入稳定剂后,自腐蚀电位均正移,说明发生腐蚀的倾向变小;从动力学角度分析,加入稳定剂后,镀层的自腐蚀电流密度降低1或2个数量级,说明镀层的腐蚀速率降低,因此3种稳定剂的加入均在不同程度上提高了镀层的耐蚀性。这是由于稳定剂的加入使得镀层更加细致均匀,夹杂在镀层中的镍胶粒更小。对比加入不同稳定剂的3种镀层可以看出,加入含柠檬酸铈的稳定剂后得

到的镀层耐蚀性提高最少,这是由于该稳定剂对镀液稳定性提高最小,镀液中含有更多的镍粉夹杂在镀层中,且镀层表面结晶相对较粗大,存在孔隙等缺陷。加入含碘化钾的稳定剂后得到的镀层耐蚀性最好,这是由于加入该稳定剂后,镀液最稳定,因此镀层中夹杂的镍粉也是最少的,并且得到的镀层结晶最细致均匀,无孔隙等缺陷。

表1 不同化学镀镍层的自腐蚀电位和自腐蚀电流密度

Tab.1 Self-corrosion potential and self-corrosion current density of different electroless nickel coatings

镀层	$E_{\text{cor}}/\text{V}$	$J_{\text{cor}}/(\text{A} \cdot \text{cm}^{-2})$
HNC0	-0.433	$1.071 \times 10^{-5}$
HNC1	-0.348	$2.924 \times 10^{-7}$
HNC2	-0.386	$1.040 \times 10^{-6}$
HNC3	-0.359	$5.681 \times 10^{-7}$

## 2.8 化学镀镍层表面粗糙度

图7为在添加不同稳定剂的化学镀镍液中制备的镀层的表面粗糙度的测试结果。

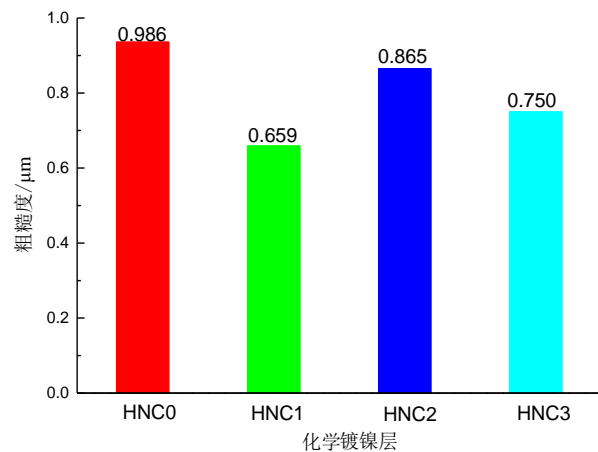


图7 不同化学镀镍层的粗糙度

Fig.7 Coating roughness of different electroless nickel coatings

从图7中可以看出,加入不同稳定剂后,镀层的粗糙度均有所降低,其中HNC2镀层的降低最小,这是由于加入含有柠檬酸铈的稳定剂后镀层表面存在孔隙,结晶粗大。而加入含有碘化钾的稳定剂和含有硫脲的稳定剂后,镀层粗糙度降低比较明显,这说明镀层均变得更加平整致密,对比HNC1和HNC3两种镀层,HNC1镀层的粗糙度更小,这说明含无机盐的稳定剂效果最好。

### 3 结论

(1)加入稳定剂后镀液镀速均有所降低,镀液稳定性均有所提高;加入含碘化钾的稳定剂后,镀液镀速降低最少,镀液最稳定。

(2)加入稳定剂后镀层磷含量几乎不变,硬度、耐蚀性均有所提高,镀层粗糙度均有所降低;对比3种稳定剂,含有碘化钾的稳定剂效果最佳。

### 参考文献

- [1] 刘海萍, 李宁, 毕四富. 稳定剂对化学镀镍液及镀层性能的影响[J]. 电镀与环保, 2006, 26(2): 20-23.
- [2] 李雨. 镀槽材质对化学镀镍溶液稳定性的影响研究[D]. 贵阳: 贵州大学, 2015.
- [3] 董坤, 李德良, 吴赣红. 无铅化学镀镍稳定剂研究[J]. 表面技术, 2008(3): 12-13, 29.
- [4] 丁学谊, 吕龙云, 朱立群, 等. 高稳定性化学镀镍磷合金工艺研究[J]. 表面技术, 2000(1): 6-8, 49.
- [5] 武慧慧, 郝利峰, 韩生. 化学镀镍的研究进展[J]. 电镀与精饰, 2014, 36(3): 18-21.
- [6] Lee J Y, Kim J W, Chang B Y, et al. Effects of ethoxylated  $\alpha$ -naphtholsulfonic acid on tin electroplating at iron electrodes[J]. Journal of the Electrochemical Society, 2004, 151(5): 333-341.
- [7] 刘志坚. Ni-P合金化学镀溶液的稳定性研究[D]. 昆明: 昆明理工大学, 2002.
- [8] 刘霄, 安艳玲, 刘定富, 等. 镀槽材质对化学镀镍溶液寿命的影响[J]. 电镀与精饰, 2015, 37(9): 38-41.
- [9] Hajdu J, Zabrocky S. The future of electroless nickel[J]. Metal Finishing, 2000, 98(5): 42-46.
- [10] Das S K, Sahoo P. Optimization of electroless Ni-B coatings based on multiple roughness characteristics[C]// Proceedings of the International Conference on Mechanical Engineering. Bangladesh, 2009, 26-28.
- [11] 周海晖, 呼延鑫, 刘剑峰, 等. 化学镀镍溶液稳定剂的研究[J]. 电镀与环保, 1999, 19(1): 22-24.
- [12] 胡海娇, 武晓阳, 刘定富. 化学镀镍稳定剂的研究[J]. 电镀与环保, 2015, 35(2): 20-23.
- [13] 张伟鸿. 化学镀镍稳定剂对镀层组成和性能的影响及工程应用[D]. 哈尔滨: 哈尔滨工业大学, 2021.
- [14] 作亚婷, 汤义武, 沈彬, 等. 化学镀镍溶液稳定剂及其作用机理[J]. 机械工程材料, 2004, 28(11): 1-3, 9.
- [15] 吴宜勇, 戴长松, 张永忠. 高含磷量化学镀镍工艺[J]. 电镀与环保, 1997, 17(2): 14-17.
- [16] 王明明, 徐子轩, 王守豪, 等. 电化学镀镍层的润湿性能研究[J]. 电镀与精饰, 2023, 45(7): 26-32.
- [17] 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.
- [18] 夏日辉, 王春霞, 田礼熙. 杂质铜离子对电镀镍层组织形貌及耐蚀性的影响[J]. 表面技术, 2022, 51(10): 276-283, 343.
- [19] 刘明举, 程纪华. 化学镀镍镀层质量影响因素的分析[J]. 电镀与精饰, 2020, 42(12): 1-4.
- [20] 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, 36.
- [21] 杜亚梦, 徐小兵, 管朕风. 化学镀镍机理及规律的现状分析[J]. 世界有色金属, 2016, 19: 65-66.
- [22] Małeckı A, Micek-Ilnicka A. Electroless nickel plating from acid bath[J]. Surface and Coatings Technology, 2000, 123(1): 72-77.
- [23] 王超男. 镀镍工艺和镀锡稳定剂的研究[D]. 吉林: 吉林大学, 2018.
- [24] 姚俊合. PCB铜电路表面无钎活化及化学镀镍的研究[D]. 广州: 广东工业大学, 2019.
- [25] 作亚婷, 汤义武, 胡文彬, 等. 化学镀镍液稳定性测试评估方法[J]. 电镀与环保, 2004, 24(2): 27-29.
- [26] Parker K. Formulation of electroless nickel-phosphorus plating baths[J]. Plating and Surface Finishing, 1987, 74(2): 60-65.
- [27] 李宁. 化学镀镍基合金理论与技术[M]. 哈尔滨: 哈尔滨工业大学出版社, 2000: 26-54.
- [28] 李宁. 化学镀实用技术[M]. 北京: 化学工业出版社, 2004: 63-87.
- [29] Baskaran I, Narayanan T, Stephen A. Effect of accelerators and stabilizers on the formation and characteristics of electroless Ni-P deposits[J]. Materials Chemistry & Physics, 2006, 99(1): 117-126.
- [30] 张祖训, 汪尔康. 电化学原理和方法[M]. 北京: 科学出版社, 2000: 45-58.