

化学镀镍技术的研究进展

周夫涛¹, 胡玉才², 张丽³, 韩庆功¹

¹ 中国矿业大学材料科学与工程学院, 江苏徐州 (221116)

² 烟台鲁东大学化学与材料科学学院, 山东烟台 (264025)

³ 中国矿业大学化工学院, 江苏徐州 (221116)

E-mail: xiaoyejinfei1206@163.com

摘要: 由化学镀镍历史入手, 分析了化学镀镍的优缺点, 综述了最近的各种化学镀镍工艺主要包括对高稳定性、高效率、低污染的镀液研发, 由此引出环境保护以及如何对废液进行回收的问题, 其中简要介绍了几种常见的废液处理方法, 而后阐述了化学镀镍的各种机理并对其进行比较, 重点介绍了普遍被人们接受的原子氢理论, 最后总结了化学镀镍技术在航空、电子、汽车、石油等方面的应用现状, 指出了其在难度基材、自动控制、发展规模等方面的不足, 并对其研究前景进行了展望。

关键词: 化学镀镍; 机理; 应用; 前景

中图分类号: O6-1

1 历史及现状

化学镀 (Electroless Plating) 是指在不通电的情况下, 利用氧化还原反应在具有催化表面的镀件上, 获得金属合金的方法^[1]。1844 年, Wurtz 等首次发现了金属镍可以从金属镍盐的水溶液中被次磷酸盐还原而沉积出来。1947 年, Brenner 和 Riddell^[2]提出了形成涂层的催化特性, 发现了沉积非粉末状镍的方法, 使化学镀镍技术工业应用有了可行性^[3]。1955 年, 美国通用运输公司 (GATC) 在系统研究该技术后于建立的第一条生产线, 发明的化学镀镍溶液商品名称为“Kanigen” (Catalytic Nickel Generation), 是化学镀镍技术的最早工业应用。目前, 美国、日本、德国等发达国家的化学镀镍技术已较为成熟, 在各个工业部门都得到了广泛的应用, 其工业产值正以每年 $\geq 15\%$ 的速度递增。我国的化学镀镍工业化生产起步较晚, 但近几年的发展十分迅速。据推测国内目前每年的化学镀镍市场总规模达数百亿元, 并且以每年 10%~15% 的速度发展, 可见化学镀镍技术的研究大有可为。

化学镀镍技术不受基体大小、形状和导电与否的影响, 可通过镀液中的还原剂将镍离子直接均匀地沉积到基体表面, 对非金属表面金属化是一种非常有效的方法, 也是其应用范围日益扩大的根本原因^[4]。另一方面, 化学镀废液所导致的环境污染同样受到人们的重视, 其化学镀液的净化和再利用也成为一个新的研究方向。如何改善施镀效率较低、镀层的不均匀性以及多孔空化等问题, 促使广大研究者不断尝试新的工艺方法。

2 工艺及废液回收

2.1 工艺流程及配方

一般来说, 化学镀镍多指的是化学镀镍磷合金, 而镍硼合金的化学镀较少一些。但其大体的工艺流程类似: 抛光→清洗→除油→清洗→活化 (敏化)→清洗→化学镀镍→清洗→精抛, 只是不同的镀层根据其自身的性质和条件适当地增加或者减少其中的一些步骤。相比于工艺流程, 工艺方法的研究尤其是配方及相关性能的研究显然更加热门。

对于配方的研究, 越来越多的学者都开始专注于低污染、高稳定性、高效的镀液研究。刘海兵等人研究了在薄木板上度镍磷合金的最优配方^[5]: $\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, 25–35g/L; $\text{NaH}_2\text{PO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$, 25–35g/L; 络合剂, 15–25g/L; 缓冲剂, 30g/L; 硫脲, 0.002g/L。得到的镀层是

晶态结构,与薄木板有很强的附着力,并且具有良好的导电性。低温下同样可以进行化学镀镍,李凯华等人就研究了低温下在聚亚氨酯表面进行化学镀镍工艺^[6]。具体配方: NiSO_4 , 30g/L; NaH_2PO_2 , 30 g/L; $\text{Na}_3\text{C}_6\text{O}_7\text{H}_6$, 10g/L; NH_4Cl , 30g/L; pH, 9.0-9.5; 温度, 45℃。在此条件下,沉积速率比较稳定,在 40 mg/(cm³·h)左右。张欢^[7], 杨海燕^[8]等人则对高稳定性化学镀镍工艺进行了研究。目前对于化学镀镍镀层性能的研究主要集中在对基体磁性、防腐性能、耐磨损等方面。Qi Li 等人利用 MPMS 研究了纳米石墨薄片的磁性^[9]; L.Ming-Gin 等人研究发现多数情况下的镀有镍层的钢棒具有更强的防腐性能,而电镀则没有这么好的效果^[10], 吴华等人也做了类似的研究^[11]。马洪芳^[12]、吕晓仁^[13]等人则分别研究了复合化学镀层的耐磨损性能及摩擦性能。图 1a,b 是在 SEM 下常见化学镀镍镀层表面的形貌^[14], c 则是在 TEM 下镀层的结构,此时观察发现镀态下镀层为纳米晶结构,晶粒尺寸在 40~60nm^[8]

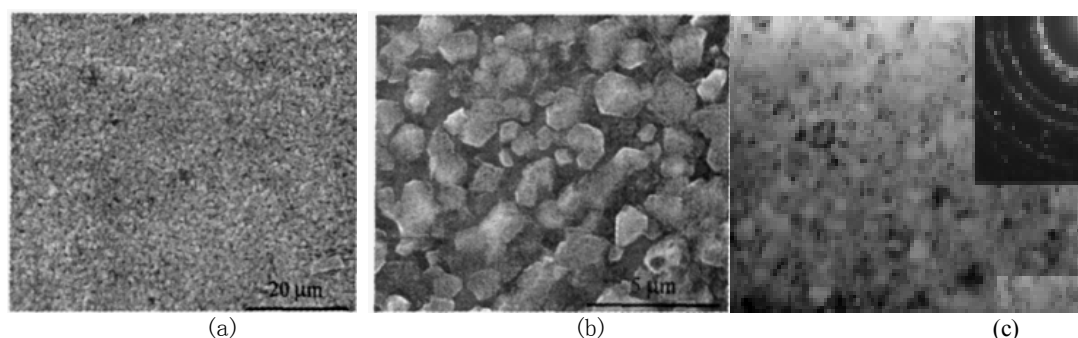


图 1 典型的化学镀镍显微结构: (a) 表面形貌低倍 SEM 相片^[14] (b) 表面形貌高倍 SEM 相片^[14] (c) TEM 相片^[8]

2.2 废液回收

在施镀过程中,主要包括如下几个反应: Ni^{2+} 、 H_2PO_2^- 向表面扩散、吸附;在催化表面上发生化学反应;产物从表面层脱附、扩散离开表面。随着施镀反应的进行,镍离子和次亚磷酸根被逐渐消耗,而副产物亚磷酸根则不断积累,最终导致镀镍速度逐渐减慢,镀层质量下降,一般 6-8 个周期后,会使镀层质量无法满足使用要求,镀液不能继续使用而成为老化液。这时我们就需要对老化液进行处理,对溶液中氮的处理方法主要有两类^[15]: 一类是物化处理技术,主要包括吹脱(汽提)、膜吸收、化学沉淀等,其中吹脱和膜吸收技术都需要氨态氮尽可能以氨分子形态存在;另一类技术是生物脱氮技术,主要包括传统生物脱氮工艺、短程硝化—反硝化工艺、厌氧氨氧化工艺。而化学沉淀法是一种简便、实用的回收镍方法。对于废液中磷的处理,由于在前一步处理镍时,废液已进行了氧化,废液中次磷酸根已经完全被氧化成亚磷酸根或磷酸根,用钙盐作沉淀剂生成亚磷酸钙和磷,便可去除废液中的磷元素。最常见的镀液处理方法有:冷冻法离子交换树脂法^[16]、扩散透析法^[17]及电渗析法。其中 Martin Bayes^[17]和久保井义夫^[18]等人都认为电渗析法是处理镀液的最佳方法。

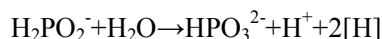
3 沉积机理

20 世纪 60 年代,化学镀镍获得了热力学判据证明。近几十年来,人们不断探索化学镀镍的动力学过程,提出各种沉积机理、假说,试图解释化学镀镍过程中出现的各种现象。之所以难以得出完美得理论是因为这些理论不能完全解释在化学镀过程中出现所有的一下过程: 1)沉积 Ni 的同时伴随着氢气析出; 2)镀层内除 Ni 外,还含有与还原剂有关的 P、B 或 N 等元素; 3)反应只发生在具有催化活性的表面,但在已沉积的 Ni 层上继续进行; 4)反应

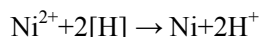
的副产物扩使得 pH 值减低; 5)还原剂的利用率低于 100%。

关于化学镀 Ni-P 反应机理, 先后提出多种, 如原子氢理论、氢化物理论、电化学理论以及氢氧化理论^[19]。其中 G.Gutzeit 提出的原子氢理论为大多数人所接受。该理论可用以下几个过程来描述:

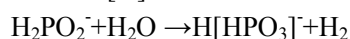
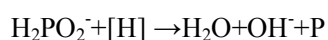
(1) 化学沉积 Ni-P 合金镀液加热时不起反应, 而是通过金属的催化作用, 次亚磷酸根在水溶液中脱氢而形成亚磷酸根, 同时放出初生态原子氢。



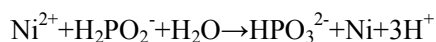
(2) 初生态原子氢被吸附在催化金属表面上而使其活化, 使镀液中的镍阳离子还原, 在催化金属上沉积金属镍。



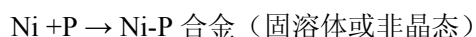
(3) 在催化金属表面上的初生态原子氢使次亚磷酸根还原成磷; 同时, 由于催化作用使次亚磷酸根分解, 形成亚磷酸根和分子态氢。



由此得出镍盐被还原, 次亚磷酸盐被氧化, 总反应式为



(4) 镍原子和磷原子共沉积, 并形成镍磷合金层。



原子氢理论认为真正的还原物质是被吸附的原子态活性氢, 并不是 H_2PO_2^- 与 Ni^{2+} 直接作用, 还原剂 H_2PO_2^- 是活性氢的来源。 H_2PO_2^- 不止放出活性氢原子, 它还分解形成 HPO_3^{2-} 、 H_2 和 P, 所以还原剂利用率一般只有 30-40%, 不可能 100%。原子氢理论普遍为人所接受的原因在于它不仅较好地解释了镍磷的共沉淀过程, 还不排斥反应过程的氧化还原特征, 同时还得出了 PH 波动导致形成镍磷合金镀层的层状组织的结论。

电化学理论和氢化物传输理论分别是由 Brenner、Riddell 和 Hersch、Lukes 提出及改进的。前者认为 Ni^{2+} 被 H_2PO_2^- 还原沉积出镍的过程是由阳极反应 H_2PO_2^- 的氧化和阴极反应 Ni^{2+} 还原两个独立的部分所组成, 并由它们的电极电位来判断反应过程。后者认为, 作为 H 的氢最初是在次磷酸根离子内与磷相连的, 同时它还解释了磷的共沉积。以上三种理论都认为氧化还原沉积反应是由还原剂首先在催化表面形成了不同的还原中间体(即原子氢、电子及负氢离子)而氧化, 然后以此中间体来直接完成 Ni^{2+} 的还原, 并伴有少量的 H_2PO_2^- 的还原即磷的析出, 从而形成镍磷沉积层。而氢基-镍离子配位理论则认为金属离子 Ni^{2+} 首先在近表面形成 $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 或 $[\text{Ni}(\text{OH})]^+$ 等胶态离子, 然后直接与吸附于表面的还原剂作用而沉积出镍, 同时析出吸附原子氢, 并析出氢气, 磷的析出则是还原剂在催化表面上直接反应的结果。当前, 虽然对于化学镀镍的机理研究已经提出了一些理论, 取得了初步的进展, 但是仍然不能完美地解释施镀中所出现所有的问题, 可见在化学镀镍机理方面我们的工作任重道远。

4 应用及展望

化学镀镍技术广泛应用于机械、电子、塑料、模具、冶金、石油化工、陶瓷、水力、航空航天等工业部门。(1) 在航空工业中, 利用施镀材料广泛的特点, 在金属及合金、非金属材料、复合材料等表面进行施镀, 可改善原有材料的使用性能。另外它还可以增加零件表面光泽, 成为孔穴、凹坑的零件和复杂液体阀门等其它尺寸严格的零件不可缺少的镀层。(2) 在电子工业中, 主要应用于 PCB 制造和电子制作及封装等方面, 例如倒装芯片凸点下金属

化系统的制造^[20]。此外,通过激光化学镀镍技术可以在硅片上实现局部选择性化学镀镍^[21]。这些应用主要是基于化学镀镍层具有耐蚀性好、耐磨性高、焊接性良好、磁性可调等优点。

(3) 在汽车工业中,最近研究发现将气体预处理和化学镀镍同时进行可以增强汽车的安全性,同时还可以减少污染^[22]。(4) 还有一些其他的应用例如在模具中、石油工业中甚至兵器中等等^[23]。

鉴于化学镀镍发展速度,不难看出,未来几十年内它在电子工业、轻金属(铝、镁)防护方面将有重要增长,在石油、采矿化工工业保持稳定,而在汽车行业上发展潜力巨大。但不可否认的是我国的化学镀技术依然存在很多问题:(1) 在化学镀镍的工艺,尤其是难镀基材方面的工艺尚有待改进;(2) 设备规模和镀层质量等方面也需要努力;(3) 在自动控制方面更是亟需提高;(4) 轻金属的无孔薄镀层仍面临挑战。随着环境保护的进一步严格,降低污染,延长镀液使用寿命,仍然是化学镀镍面临的一项长期任务。由于电子、计算机、通信等高科技产业的迅猛发展,预期化学镀镍技术将会持续高速发展。为满足更复杂的工况要求,化学复合镀、化学镀镍基多元合金等工艺逐渐发展起来。另外,化学镀技术要做大做强,需要深入研究课题仍很多,而进一步进行中试、开发及产业化的任务更重,如具有特殊功能地复合镀、“纳米金刚石功能镀覆”、“纳米材料梯度功能涂覆”等的研究^[24]。总体来说,化学镀镍技术在 21 世纪仍然将是一项很有生命力的表面处理技术。

参考文献

- [1] 伍学高.化学镀技术[M].成都:四川科学技术出版社,1985:1-82
- [2] B. Edward, Saubestre. Electroless Plating Today [J]. Metal Finishing, 1962,60(8): 46-52.
- [3] 姜晓霞,沈伟.化学镀理论及实践[M].北京:国防工业出版社,2000.6
- [4] H. J. Glaser, 大面积玻璃镀膜 [M]. 上海交通大学出版社,2006
- [5] Li Jian, Wang Lijun, Liu Haibing. A new process for preparing conducting wood veneers by electroless nickel plating [J]. Surface and Coatings Technology. 2010, 204(8):1200-1205
- [6] Li Kaihua, Luo Jiangshan, Liu Ying, Tang Yongjian. Electroless plating in synthesizing nickel foams [J]. High Power Laser and Particle Beams. 2007,19(7):1158-1162
- [7] 张欢,曲彦平.化学镀法制备 Ni-P/Al₂O₃ 特种陶瓷及性能[J].辽宁科技大学学报.2008,31(6):566-569
- [8] 杨海燕,卫英慧,侯利锋,耿冰霜,许并社.化学镀 Ni-Co-P 工艺与性能研究[J].稀有金属材料与工程.2008,37(11):1982-1986
- [9] Qi Li, Zeng Guozhen, Zhao Weifeng, Chen Guohua. Preparation and characterization of nickel-coated graphite nanosheets [J]. Synthetic Metals, 2010,160(1-2): 200-202
- [10] L. Mingqin., Y Tsongjen, H. Chenan, H. Chench. Corrosion performance of electroless nickel-plated steel [J]. Proceedings of the International Offshore and Polar Engineering Conference.2009: 515-519
- [11] 吴华,李强.双层化学镀层(Ni-P/Ni-W-P)的耐蚀性能研究[J].化学工程与装备.2009(8): 52-54.
- [12] 马洪芳,许斌,郭强. Ni-P/Ag 纳米复合化学镀层的耐磨损性能[J].材料保护.2009,42(4): 24-26
- [13] 吕晓仁,刘阳,李曙. 纳米 PTFE 粒子复合 Ni-P 化学镀层的摩擦学行为[J].摩擦学学报, 2009, 29(2): 117-121.
- [14] 张业明,方达经,陈志亮,林安.镁合金化学镀光亮镍磷合金[J].腐蚀与防护. 2009,30(9): 332-334
- [15] 石红.化学镀镍的废液回收处理技术研究[J].化学工程与装备,2009(5):163-165.
- [16] M. Glenn O, P. Konrad. The effect of monovalent cations on electroless nickel Plating [J]. Plating and Surface Finishing.1994, 81(12): 55.
- [17] B H. Juan, EF. Yarkosky, 68th Annual Technical Conference[C],1981
- [18] 屠振密,黎德育,李宁,潘莉,张景双. 化学镀镍废水处理的现状和进展[J]. 电镀与环保.2003, 3(2): 2-4.
- [19] M. Paunovic, Kinetics and Mechanism of Electroless Metal Deposition In Proceedings of The Symposium on Electroless Deposition of Metals and Alloys[M]. New Jersey: ECS Inc, 1988
- [20] 郭玉华,张忠会等.倒装芯片凸焊点的 UBM[J].支撑技术,2001,26(6):60-64.
- [21] 王建,郁祖湛,郁宁.p 型硅片上激光诱导局部化学沉镍[J].高等学校化学学报,1996,17(4):626-629.
- [22] J McCaskie. Successful Automotive Applications for Electroless Nickel. Hex-chrome alternative dramatically improves personnel safety while reducing environmentally harmful wastes [J]. Redding, Suzanne. Metal Finishing, 2008,106(4): 25-27
- [23] 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. 2009,26(4): 399-402
- [24] 刘静萍,葛圣松,孙宏飞等. 化学镀的国内外研究现状与展望[J]. 机械工程, 2001(2): 2-5

Research Progress in Electroless Nickel Plating

Zhou Futao¹, Hu Yucai², Zhang Li³, Han Qinggong¹

¹ School of Material Science and Engineering, China University of Mining and Technology, Xuzhou, Jiangsu (221116)

² School of Chemistry and Material Science, Ludong University, Yantai, Shandong (264025)

³ School of Chemical and Engineering, China University of Mining and Technology, Xuzhou, Jiangsu (221116)

Abstract

This paper starts from the history of electroless nickel plating, outlines the advantages and disadvantages of it, and summarizes the technology of electroless nickel plating, including the research of plating solution of high stability, high efficiency and low pollution, which draws our attention to environmental protection and waste recycling. Then it elaborates various mechanisms of electroless nickel, especially the theory of atomic hydrogen, epitomizes the applications in aviation, electronics, auto, oil and so on, points out the limitations in substrates, automatic control, the scale of development, and gives prospect at last.

Keywords: electroless plating; nickel; mechanism; applications; prospects

作者简介:

周夫涛, 男, 1986年生, 硕士研究生, 研究方向: 电、化学镀及电池材料。

胡玉才, 男, 1970年生, 博士, 副教授。研究方向: 无机化学及纳米催化。