

# 化学镀的特点、原理及应用

## 一、特点

化学镀就是不通电的情况下，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。它是新近发展起来的一门新技术。美、英、日、德等国，其工业产值正以每年15%的速度递增。它广泛地应用于机械、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，是一项很有发展前途的高新技术之一。其特点如下：

1、表面硬度高，耐磨性能好：

其表面硬度可在  $Hv_{0.1}=550-1100\text{kg/mm}^2$ （相当于  $HRC=55-72$ ）的范围内任意控制选择。处理后的机械部件，耐磨性能好，使用寿命长，一般可提高3-4倍，有的可达8倍以上。

2、硬化层的厚度极其均匀，处理部件不受形状限制，不变形。

特别适用于形状复杂、深盲孔及精度要求高的细小及大型部件的表面强化处理。

3、具有优良的抗腐蚀性能：

它在许多酸、碱、盐、氨和海水中具有很好的耐蚀性，其耐蚀性比不锈钢要优越得多，如表（1）所示。

表（1）Ni-12P合金镀层在下列介质中的腐蚀速率

腐蚀介质	温度℃	腐蚀速率（mm/年）	
		Ni-12P合金 锈钢	不锈钢 1Cr18Ni9Ti
42%NaOH	沸騰	<0.048	>1.5
45%NaOH	20℃	没有	0.5
37%HCl	30℃	0.14	1.5-1.8
10%H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	30℃	0.031	>1.5
10% H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	70℃	0.048	>1.5
水（海水）3.5%盐	95℃	没有	0.5-1.4
40%HF	30℃	0.0141	>1.5

4、处理后的部件，表面光洁度高，表面光亮，不需重新机械加工和抛光，即可直接装机使用。

5、镀层与基体的结合力高，不易剥落，其结合力比电镀硬铬和离子镀要高。

6、可处理的基体材料广泛：

可处理材料有各种模具合金钢、不锈钢、铜、铝、锌、钛、塑料、尼龙、玻璃、橡胶、粉末、木头等。

## 二、化学镀镍的分类

(一) 所有化学沉积法可以分成三类(广义分类):

1. 置换镀(离子交换或电荷交换沉积):

一种金属浸在第二种金属的金属盐溶液中,第一种金属的表面上发生局部溶解,同时在其表面自发沉积上第二种金属。在离子交换情况下,基底金属本身就是还原剂。

使用最广泛的基底金属(Me1)是铜、铁和镍,而用得最多的镀层金属(Me2)则是金和铜。如将一只铁钉浸在硫酸铜溶液中,铁钉上就镀上薄薄一层铜。但它的实际应用是有限的,因为基底金属的表面一旦被溶液中的金属(Me2)覆盖,过程马上停止。所以其最大厚度是很小的,而且结合力没有真正的化学镀那么好。由于镀层质量差,厚度有限,所以应用非常有限。

2. 接触镀:

将欲镀的金属与另一种金属或另一块相同金属接触,并沉浸在沉积金属的盐溶液中的沉积法。

当欲镀的导电基底表面与比溶液中待沉积的金属更为活泼的金属接触时,便构成接触沉积。在基底和接触金属之间形成了原电池对,其中接触金属是阳极,发生溶解,而欲镀基底起阴极的作用,金属便沉积到它的上面。此法与电沉积反应相同,所不同的是电流来自化学反应,而不是由外电源提供。此法几乎没有实用意义,但是,它对在无催化活性基底上引发化学沉积,起到“反应起动剂”的作用上,具有重要意义。

3. 真正的化学镀:从含有还原剂的溶液中沉积金属。下面我们所提的化学镀镍即为此种。

(二) 化学镀镍的分类:

1. 按镀液的PH值分类:有酸性、中性和碱性三类。

2. 按沉积温度分类:有低温、中温、高温三类。

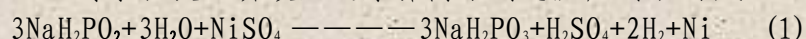
3. 按合金成分分类:有低磷、中磷和高磷三类。

4. 按所用还原剂分类:有Ni-P、Ni-B等。

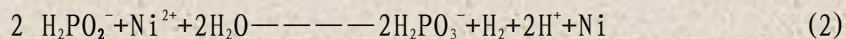
## 三、化学镀镍的原理

化学镀镍是利用镍盐溶液在强还原剂次亚磷酸钠的作用下,使镍离子还原成金属镍,同时次亚磷酸盐分解析出磷,因而在具有催化表面的镀件上,获得Ni-P合金镀层。关于其氧化-还原机理的解释有许多理论论述。

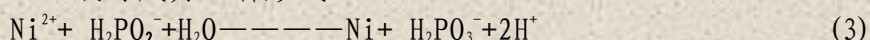
对于以次亚磷酸盐还原镍离子的总反应可以写成:



同样的反应可以写成如下离子式:

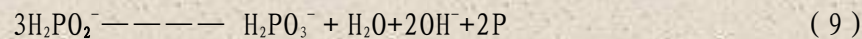
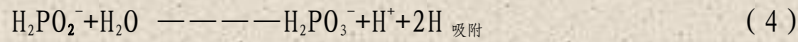


或写成另一种形式:



所有这些反应都发生在催化活性表面上，需要外界提供能量，即在较高的温度（ $60 \leq T \leq 95^\circ\text{C}$ ）下，除了金属镍之外，还形成分子氢。此外，形成的氢离子使镀液变得更加酸性，同时还生成亚磷酸离子  $\text{H}_2\text{PO}_3^-$ 。

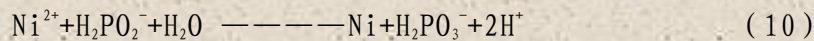
根据 G. 古祖才特 (G. Gutzeit) 的理论，提出了如下的分部反应：



所有上述阶段，实际上还有其它一些，在整个还原反应中是同时发生的。速率取决于镀液成分、PH 和温度以及其他因素。

从方程 (5)，(8)，(9) 可以看到，除了镍以外，还形成磷，它与镍一起形成镀层成分。因而用次亚磷酸盐反应形成的化学镀镍层实际上是含 3-15% 磷的镍磷合金。

同时也可看出上述反应过程包括几个相互竞争着的氧化还原反应，它们是：



这些竞争着的反应表明，如槽液温度不变，那么 PH 值高，有助于式 (10) 反应的进行，即是镍的还原速度升高，磷的还原速度下降，得到镀层其磷含量下降；反之，PH 值低，有助于式 (11)、(12) 两反应的进行，即镍的还原速度下降，磷还原速度升高，析氢量变大。

## 四、化学镀镍镀液

### 1. 镀液的组成：

化学镀镍溶液的组成包括：

镍离子，络合剂、缓冲剂、加速剂、还原剂、稳定剂、湿润剂、光亮剂、去应力剂、PH 调整剂等。

- (1) 镍离子：为镀层金属的来源，主要有硫酸镍、氯化镍、醋酸镍、磺酸镍等。
- (2) 络合剂：形成镍的络合物或整合物，防止镍离子浓度过量，从而稳定溶液，阻止亚磷酸镍沉淀，还起 PH 值缓冲作用。如羟基乙酸(乙醇酸)、氨基乙酸、乳酸、羟基丁二酸、柠檬酸、酒石酸及其盐类。
- (3) 缓冲剂：长期控制 PH 值，使其稳定。如乙酸、乙酸钠、硼酸等。
- (4) 加速剂：活化次亚磷酸盐离子，加速沉积反应的进行。如某些 1-和 2-羧酸阴离子、氟化物、硼酸盐等。
- (5) 还原剂：主要有次亚磷酸钠，硼氢化钠，二甲基胺硼烷，二乙基胺硼烷，联氨等。

- (6) 稳定剂：通过吸附遮蔽催化活性核心，防止镀液分解。如 Pb、Sn、钼、Cd 或铊离子、硫脲等。
- (7) 湿润剂（表面活性剂）：提高镀件表面的浸润性，如离子或非离子表面活性剂。
- (8) 光亮剂：增强化学镍层的光亮度，提高装饰效果。主要有丁炔二醇、炔丙醇、  
、  
、  
等。
- (9) 去应力剂：降低镀层的内应力（张应力），提高镀层与基体的结合力。如糖精等。
- (10) PH 值调整剂：连续调整 PH 值。如  $H_2SO_4$ 、 $HCl$ 、 $NaOH$ 、氨水等。
2. 一些酸、碱性化学镍槽液示例：
- (1) 酸性槽液：  
硫酸镍：23g/l，次亚磷酸钠：18g/l，乳酸：20g/l  
苹果酸：15g/l，Pb：1mg/l，PH：5.2（NaOH 调节）  
温度：85-90℃。
- (2) 碱性槽液：  
硫酸镍：32 g/l；次亚磷酸钠：15 g/l；柠檬酸钠：84 g/l；  
氯化铵：50 g/l； $NH_4OH$ ：60 g/l；PH：9.3  
温度：89℃。

## 五、化学镀镍的应用

化学镀镍主要应用于下列几种不同情况：（1）耐磨性；（2）耐蚀、耐热性；（3）光亮性、脱模性；（4）润滑性；（5）焊接性；（6）电磁及导电性；（7）磨损或超差表面的加厚和修复等。如表（2）所示。

表（2） 化学镀镍的应用范围

应用部门	基体金属	镀层厚度（ $\mu m$ ）	使用原因
一、汽车工业			
喷油嘴	钢	15-28	耐磨
汽化器元件	钢	15	耐蚀
同步齿轮	蒸铜	15-38	耐磨
球形支柱	钢	25	耐磨
减震缓冲器	钢	10-15	耐蚀和润滑
制动元件	钢	10-15	耐磨、耐蚀和润滑
齿轮与齿轮元件	渗碳钢	25	磨损表面加厚、耐磨
万向节	钢	38	耐磨
散热器	铝	10	耐蚀、钎焊、均匀厚度
装饰零件		5-18	耐蚀、装饰
燃油泵及活塞	铝合金	25	耐磨

传动轴	钢	30	耐磨
二、模具和铸模			
锌铸模	合金钢	25 μm	耐磨和零件脱模
玻璃模	钢	50 μm	耐磨和零件脱模
注塑模	合金钢	15 μm	耐蚀和零件脱模
塑料挤压模	合金钢	25 μm	耐蚀、耐磨和零件脱模
挤压模	钢	25-50 μm	耐磨和脱模
冲压模	钢	20-25	耐磨
橡胶模	钢	20-25	耐蚀、脱模
三、纺织机件			
纺织辊筒	铝	50	耐磨
导纱筒	铝	40	耐磨
编织针	钢	15-130	耐磨
喷丝头	不锈钢	25	耐蚀、耐磨
送料和导向杆	钢	50	耐磨
纺织刮板	钢	12	耐磨
挤压喷嘴	钢	18-130	耐磨
大型针盘、针筒	45#钢	20-25	耐磨
四、化学和石油工业			
压力容器	钢	50	耐蚀
反应器	钢	100	耐蚀和产品纯度
搅拌机轴	钢	38	耐蚀
泵和转子叶片	铸铁/钢	75	耐蚀和磨蚀
热交换器	铁	75	耐蚀
过滤器元件	铁	25	耐蚀和磨蚀
涡轮叶片	钢	75	耐蚀和磨蚀
压气机和转子叶片	钢/铝	125	耐蚀和耐磨
各种形式阀门	钢	75	耐蚀和润滑
阀门	不锈钢	25	耐磨、防粘结和防应力腐蚀
节流和控制阀	钢/不锈钢	75	耐磨、防粘结和防应力腐蚀
油田工具	钢	75	耐蚀、耐磨
油管 and 泵	钢	50	耐蚀、耐磨
钻探泥浆泵	合金钢	75	耐蚀和防应力腐蚀
防喷装置	合金钢	75	耐蚀、耐磨
五、航空和航天工业			
除水阀	钢/铝合金	40-50	耐磨

燃气涡轮机轴	钢	50-80	耐磨、厚度均匀
涡轮铲叶	钢	40-75	耐磨、耐冲蚀
扩散器壳	钢/铝	40-50	防蚀、防冲蚀
多向接头	钢/铝	25	耐磨
直升飞机桨叶及安全螺栓	钢	25-30	耐磨、耐应力腐蚀
齿轮箱壳体	钢	25-30	防腐蚀和冲蚀
轴颈轴承	铝	38	耐磨和厚度均匀
伺服阀	钢	18	耐蚀、均匀和润滑
压缩机叶片	合金钢	25	耐磨、耐蚀
活塞头	铝	25	耐磨
起落架元件	铝	130-200	超差表面加厚
油嘴元件	钢	25	耐蚀和均匀
六、电子工业			
计算机传动机构	铝	18	耐蚀和耐磨
记忆磁鼓和盘	铝	25	耐蚀和耐磨
底座(底盘)	铝/铜	12-38	耐蚀和钎焊性
散热片	铝	10	耐蚀和钎焊
开关装置		2. 5-30	耐磨、耐蚀
软盘		7. 5-25. 4	
陶瓷电容器	陶瓷	5-18	
电阻器		2. 5-18	
磁盘机		5-75	
EMI 屏蔽		0. 5-0. 75	
电子零件	铜、铝	2. 5-18	防蚀、钎焊
插塞式接头	Fe-Al-Mo 合金	Ni-P: 45, 硬 Au: 3	防蚀
塑料机壳	塑料	Cu: 2, Ni-P: 1	屏蔽高频辐射
计算机机械装置外壳	Al 合金	Ni-12P: 12	耐蚀、耐磨、无磁性
手机外壳	Al-Mg 合金	10-12 黑 Ni	耐磨、耐蚀、装饰
微波谐振器	Al-Mg 合金	15-20	抗振、耐蚀
薄膜电阻	陶瓷	0. 25-50	高精度, 高热稳定电阻率
电容器元件	陶瓷	5-10	导电、钎焊
压电陶瓷元件		8-12	导电、抗振、钎焊
七、材料加工机械			
挤压柱和筒	钢	25	耐蚀、耐磨和润滑
挤压机	合金钢	75	耐磨、耐蚀
齿轮和离合器	钢	>25	耐磨表面加厚
冲击机械零件	钢	30	耐磨
铸钢轮	钢	25	耐蚀、耐磨

有槽铝轨	铝	30	耐磨
有槽孔的铝零件	铝	30	耐磨
波纹管	钢、黄铜、弹性材料	25	耐磨、耐疲劳
挤压机螺杆	钢	60	耐磨
八、印刷工业			
印刷缸筒	钢	30	耐磨、耐氯化物腐蚀
印刷辊筒	钢	50	光亮、耐磨、耐蚀
压模台	钢/铸铁	38	耐磨、耐蚀
九、矿山机械			
矿井支柱	钢	40	耐蚀、耐磨
液压系统	钢	60	耐蚀、耐磨
喷射泵头	钢	60	耐蚀、耐磨
管子接头	钢	60	耐蚀
汽车吊车液压缸	钢	50	耐磨、耐蚀
十、其他			
钟表齿轮		15-20	耐磨
喷枪		20-30	耐磨、耐冲蚀
沐浴器托架手柄		15	耐蚀
射击运动枪开关及手柄	铝	30	耐蚀、耐磨、保持花纹美观
一次成像照相机压辊	钢	16	
清洗机加热圈	钢	25	防蚀
食品用盘式加热器	钢	12	清洁、容易取食品
精密工具	合金钢	12	耐磨、干净
屈带式锯齿工具	铝	25	耐磨、耐蚀