

合金电镀的理论发展 及镍合金电镀的最新进展

李 明 冯 辉

(河南省能源研究所) (郑州轻工业学院)

提 要

近几年来,合金电镀的发展十分迅速,在镀种不断增加,工艺配方不断改进的同时,也注重了对合金电镀的共沉积机理的研究。本文主要对多元合金共沉积的数学模型及脉冲电流对合金电镀的影响作了综述,同时对新近发展较快的镍合金电镀的性能及配方进行了讨论。

关键词: 合金电镀理论, 镍合金电镀

一、前 言

目前,世界上合金电镀的发展十分迅速,它虽然只有一百多年的历史,但到目前为止,品种已达220种之多,其中二元合金为180种⁽¹⁾。由于合金电镀与单金属电镀相比,具有许多特殊的优点,如何得到平衡相图中没有的金属相,可用某些金属将另一些难以沉积的金属诱导析出,而镀层性能也决非单金属性能的简单加和。因此,无论是在防护装饰性方面,还是在其它一些用途,如抗高温性能,减摩、耐磨,半导体以及磁性镀层等方面,都有着十分重要的意义。

二、合金电镀的理论进展

由于合金电镀是用电化学方法将两种以上的金属和非金属共沉积,因此除了在沉积时应使两种物质的还原电位相等外,还受诸如电流密度,温度,搅拌,PH值以及金属离子之间的相互作用等许多因素的制约,反应机理十分复杂,一般难以得到成分稳定的合金镀层。以往的大多数文献都注重对合金电镀的工艺条件及限制因素进行探讨,对沉积机理的研究离实际应用相差甚远,因此,人们都希望能够在沉积机理的研究方面有所突破,以便找出规律性的东西,并用它来指导生产。

美国加利福尼亚大学的Verbrugge和Tobias在前人对合金电镀机理所作的大量研究的基础上,以数学分析为手段,应用巴特勒-伏尔摩动力学方程及旋转圆盘电极在暂态条件下的对流传质过程的公式,建立了多元合金间歇电沉积的数学模型⁽²⁾。他们把沉积体系分成三个相关的部分,分别利用各自的公式进行了推导:

合金镀层 | 镀层与溶液界面 | 溶液

1. 含放电金属离子的液相

本文1987年5月13日收到

由于离子表面浓度对电镀层的成分及形态影响很大,因此在忽略电迁移及不考虑双层充电过程的条件下,利用阶跃电流法及叠加法得出多组分物质传递的数学模型。

由*i*组分一维物质传递的对流扩散方程:

$$\frac{\partial c_i}{\partial t} + v_y \frac{\partial c_i}{\partial y} = D_i \frac{\partial^2 c_i}{\partial y^2}$$

式中 D_i 为*i*组分的扩散系数, v_y 为流体速度在旋转圆盘电极上的垂直分量, C_i 为*i*组分的浓度, 其中:

$$v_y = -0.5102\omega^{\frac{3}{2}}\nu^{-\frac{1}{2}}y^2$$

ω 为圆盘电极的转速, ν 为动力学粘度。

在此问题的处理中,可以略去表面离子的浓度的径向变量,对于阶跃电流法,初始条件及边界条件为:

$$C_i(0, y) = C_i^b$$

$$C_i(0, \infty) = C_i^b$$

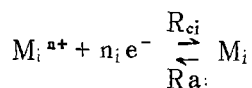
$$\frac{\partial C_i(t, 0)}{\partial y} = -\frac{i(0)}{n_i F D}$$

C_i^b 为*i*组分的整体浓度, n_i 为*i*粒子沉积反应的电子数,

经过进一步推导,可以求出表面离子的浓度分布表达式。然后利用叠加法得到离子的物质传递模型。

2. 液体—镀层界面。

在不考虑特性吸附及化学吸附的条件下,对于*i*组分的电极反应:



可用巴特勒—伏尔摩动力学表达式表示:

$$\frac{i_{i,n}}{n_i F} = R_{a_i} a_{i,n} e^{(1-\beta_i)n_i f E_n} - R_{c_i} \frac{c_{i,n}^s}{\rho_0} e^{-\beta_i n_i f E_n}$$

式中 R_{c_i} 和 R_{a_i} 分别为*i*组分的阴、阳极反应速度常数, ρ_0 为溶剂的质量密度, β_i 为*i*组分的对称系数。 $i_{i,n}$ 、 $a_{i,n}$ 、 $c_{i,n}^s$ 分别为*i*组分在时间阶跃*n*时的电流密度,表面活度及表面浓度。此外, $f = F/RT$

$$E_n = V_n + \left[v_n^0 - \frac{1}{n_e f} \sum S_i r_i \ln \frac{C_{i,n}^s}{\rho_0} \right] - i_{n,r}$$

括号内表示参比电极与标准氢电极的开路电位差。 V_n 为研究电极与参比电极的电位差,而 $i_{n,r}$ 则表示研究电极与参比电极的欧姆电位降。因此, E_n 是在对欧姆电位降进行修正后研究电极与标准氢电极的电位差。

3. 电镀层

对于固态合金来说,主要应解决以下两个问题:

a、表面活度对合金组分的依赖性。

选取一定的标准态,用吉布斯摩尔剩余能的表达式,将活度系数 γ_i 表出:

$$RT \ln \gamma_i = \left(\frac{\partial N_T G_E}{\partial N_i} \right)$$

式中 N_i 、 N_T 分别为 i 组分和总的摩尔数, G_E 为摩尔吉布斯剩余能。

将实验数据与合理选择的活度模型结合起来,就可得到合金组分的活度。

b、确定镀层中影响表面活度的单层的实际量,即表面活度的相关厚度(RSAT)。求出新表面的组成,然后确定新表面的活度。

利用这一模型可以计算沉积时电流—电位的关系,离子浓度的分布及沉积层的组成。

去年比利时Libre大学的A. Weymeersh等人⁽³⁾在高速电镀锌—镍合金的研究工作中又对合金结晶时的内在影响因素作了研究,并提出用交换电流密度 J 和极限电流密度 J_d 的比率来说明具有场取向结构FT的二维成核与具有非取向结构三维成核转变的数学模型:

$$\frac{J}{J_{d_i}} = \frac{v \delta}{nFD} \left(\frac{J}{C_{Me}^{2+}} \right)$$

式中 J_d 为极限扩散电流密度, v 是 Me^{2+} 的理想化合数, C_{Me}^{2+} 是可还原的金属离子的体积浓度, δ 是扩散层厚度, n 是在阴极反应释放的电子数。

根据上式算出的 J/J_d 的比值大小并配合文中所给的曲线图可以近似确定电结晶的取向结构,以判定所要电镀的合金镀层的表面质量。因此,A. Weymeersh等人的研究结果又使在高速电镀合金时如何选择工艺规范以获得最佳镀层质量方面,进一步发展了多元合金电镀的理论。

此外,利用脉冲供电法研究合金沉积机理也有较大的进展。人们已经观察到脉冲电流波形的改变会引起合金沉积层的相结构及形态的改变^[2],德国的Knoedler等人利用脉冲供电法对16种二元合金体系进行研究后发现,在合金沉积时,由于几种组分同时放电,因此不可能对合金的电结晶过程作出精确描述。有些因素,如吸附过程对阴极表面的影响常常对共同放电的组分起决定性的作用。有时合金电镀的参数变化十分显著,以致掩盖了脉冲电流对镀层的影响。而在反向脉冲时,吸附的素质可以被解吸,也会造成其它的影响^[4]。

三、镍合金电镀的发展

近几年来,在合金电镀领域里研究最多、发展最快的要属镍合金电镀。仅在1985年一年内,研究镍合金的有关文献或专利就达90多篇,占合金电镀文献总数的37%,其品种也不断增加,到目前为止,共有16个镀种,其中三元合金9种。有些镀种如Ni—Fe, Ni—P, Zn—Ni合金已在工业中得到了广泛的应用,而新近发展较快的Sn—Ni, Ni—B及Ni—Cr合金等也日趋完善。下面分而述之。

1、镍—铁合金。

防护装饰性光亮镍铁合金的应用虽然只有十几年的历史,但发展十分迅速,它的主要优点有:

- (1)、硬度及耐蚀性均比亮镍好。
- (2)、外观光亮,介于Ni、Cr之间。
- (3)、韧性显著,态平性能好。
- (4)、节约大量的镍,降低电镀成本。

目前国内使用的重要配方有三个,其中比较先进的当属美国的乐思公司的配方。其镀液稳定性,寿命及镀层质量均优于国内同类配方^[5]。

大多数镍—铁合金的镀液配方都是在酸性溶液中获得。最近,印度的Srimathi等人研究了在硫酸盐—氯化物的微碱性镀液中加入三乙醇胺后对镍—铁合金镀层的影响^[6]。镀层中的Ni:Fe=80:20,由些得到的镍—铁玻莫合金是一种具有良好的磁性,突出的延展性和态平性的均匀固溶体镀层,其耐蚀性,强度和硬度也很好。镀液配方为:

物质	浓度(M)	
NiSO ₄ ·6H ₂ O	0.06	电流密度
NiCl ₂ ·6H ₂ O	0.01	0.5 A/dm ²
(NH ₄) ₂ Fe(SO ₄) ₂ ·6H ₂ O	0.03	温度
三乙醇胺	0.08	30℃
抗坏血酸	0.01	PH=8.5
H ₃ BO ₃	0.25	
Na ₂ SO ₄	0.07	

印度的Raman等人研究了电流密度、温度,镍铁离子的浓度,搅拌,光亮剂的浓度等因素对光亮镍铁合金电镀的影响^[7]。并指出,其电镀条件与亮镍相比,主要在于添加剂的比例不同。

2、锡—镍合金

锡—镍合金电镀最早在英国研制成功,其含量大约为65%锡和35%镍^[8]。主要特点为:

- (1)、抗蚀防锈能力好,优于纯镍或纯锡镀层。可长期保持光亮。
- (2)、分散能力及深镀能力好。
- (3)、具有良好的可焊性能。
- (4)、外观呈浅粉红色。
- (5)、延展性好,硬度介于Ni、Cr之间。

由于这些性质,锡—镍合金的用途十分广泛。既可在防护装饰性方面代替铬镀层,也可在诸如印刷线路板,导电接触件等方面代替镀金。

锡—镍合金可以在钢、铜、黄铜、青铜等金属上直接电镀,其镀液由氯化物—氟化物组成。基本配方为:

	非专利配方	专利配方
氯化亚锡(含二个结晶水)	50g/l	50g/l
氯化镍(含六个结晶水)	300g/l	250g/l
氟化氢铵	55g/l	—
氢氧化铵	调整PH为2.0~2.5	调整PH为4.2~4.8

专利添加剂	-----	20% (体积)
溶液控制:		
亚锡	25~35g/l	22~30g/l
镍	60~80g/l	42~60g/l
氟总含量	30~45g/l	---
游离氢氟酸	4~12g/l	---
PH值	2~2.5	4.2~4.8
温度	65~71℃	49~54℃
电压(V)	1~3	1~3
阴极电流密度	1~3A/dm ²	1~3A/dm ²
搅拌	阴极移动	阴极移动

由于氟化物配方中的氢氟酸有很大的腐蚀性和毒性,因此人们正在逐渐采用在低温下和接近中性PH值的焦磷酸盐配方:

氯化亚锡	28.2g/l
氯化镍	31.3g/l
焦磷酸钾	192.2g/l
氨基乙酸	20.0g/l
温度	50℃
PH值	7.5~8.5
电流密度	0.5~1.5A/dm ²

使用这一配方可以获得很亮的锡—镍合金镀层,但PH值要求较严格,高于8.5或低于7.5都是不允许的。^[9]

3、锌—镍合金

锌—镍合金的研究最早始于本世纪初,由于防护性能好,与基体结合力也很好,外观光亮,且综合经济效益高,多年来一直受到各国学者的重视。国内对锌—镍合金的发展也做了大量的研究及综述^[10·11]最近日本的一些专刊提到,若在基片的一边镀上Fe—Zn合金,而在另一边镀Ni—Zn合金,将会得到极佳的耐腐蚀性及涂饰能力。一些人还对合金中添加少量的其它金属盐类,如Co、Ti、Mg及Al等进行了研究,发现可以改善合金的耐蚀性能。另外, A. Weymeersh等人用带型槽作了高速电镀Zn—Ni合金的试验,使用电流密度达100A/dm²,被镀带钢走速达1m/s,镀液配方为:

Zn^{2+} 、40~50g/l、 Ni^{2+} 、35~40g/l、 H_2SO_4 35~50g/l

4、镍—磷—硼合金

这种合金属于化学镀,镀种可以是镍—磷,镍—硼以及镍—磷—硼三元合金。镍—硼合金的最大特点是硬度高,经热处理后硬度可高达1200~1500HV。其它如可焊性,耐溶性,耐蚀性等也都很好。此外,镀层的熔点,导电率及导磁率也都高于其它化学镀层。^[12]

镍—磷合金的主要特点是:

- (1)、镀层细致,合金性能稳定,
- (2)、硬度高,为450~550HV,若在400℃加热2小时,HV可达700。
- (3)、在磷含量不同时,可分别作为导磁体和抗磁体。
- (4)、耐蚀性,耐高温性,耐磨性均较好。

下表给出了三种合金镀液的配方:^[13]

	Ni—P—B	Ni—P	Ni—B
氯化镍	0.10M	0.10M	0.10M
乙醇酸	0.40M	0.40M	0.40M
磷酸二氢钠	0.25M	0.25M	—
(CH ₃) ₂ NHBH ₃	0.01~0.05M	—	0.05M
PH	5.5±0.2	5.5±0.2	5.5±0.2
温度	70±1℃	70±1℃	70±1℃

Narayan等人^[11]认为Ni—P合金的硬度取决于溶液的组成,因此在80~90℃将镀液中PO₄³⁻的含量从0增加到20g/l,可增加镀层的显微硬度。若进一步增加含量,则会引起脱落。

5、铬—镍合金

由于Ni—Cr合金具有较高的耐蚀性和耐磨性及高的电阻特性,并且在高温下仍具有较高的硬度,所以多年来一直为人们所重视。但从1894年Placet和Bonnet在含有磷酸和硫酸及镍、铬盐的电解液中得到这种合金镀层后,虽不断有人又在其它类型的镀液中获得了这种镀层,但至今一直没有令人满意的研究结果。其原因是不能获得镀层的厚度,表面结晶不够理想,如果在水溶液中电镀这种合金,阴极电流效率很低并有大量氢气析出,镀液的覆盖能力也很差,沉积层也很脆,以致在几微米厚时镀层就出现了裂纹^[14]。近来Ward和Chrishe对含有二甲基甲酰胺及三价铬的电镀液进行了研究^[15]发现氯化铬的PH值有一定的稳定范围,可用于镍的共沉积,并在这种电解液中获得了较满意的Ni—Cr合金镀层,其电解液组成如下:

CrCl ₃	270g/l	H ₃ BO ₃	10g/l
NiCl ₂	100g/l	DMF	90%(体积)
NH ₄ Cl	30g/l	甲醇	25%(体积)
硫酸钒	1g/l	水	10%

工艺条件:

PH=2.4; 阳:阴=4:1(面积)

电镀时间:10~45分钟;不需搅拌

阳极电流密度0.25A/dm², 阴极电流密度1A/dm²

在电流密度为4~166A/dm²及50~75℃的温度下,可得到铬含量为12~15%的合金镀层,有趣的是,镀层开始是富铬的,继续增加厚度时才又转向富镍,温度变化也对镀层组成有较大影响,其阴极电流效率达35%。

目前镍—铬合金同三价铬镀铬相同,均处于研究阶段,但却是很有发展前途的镀种。

镍合金电镀层在其抗腐蚀性能方面越来越显示出优越的性能,各种镍合金镀层均比单一镀层有更高的抗腐蚀性和其它性能,因此,在防护装饰性方面大有取代部分单一金属镀层的趋势,特别是近年来人们对合金沉积理论的研究和发展,为指导生产,选择最佳工艺和操作条件以获得最佳质量的镀层提供了理论依据,因而合金电镀的前景是远大的。

参 考 文 献

- [1] Y.N.Sadana and Z.H.Zhang 《Metal Finish》9. (1986)
- [2] M.W.Verbrugge and C.W.Tobias《J.Electrochem Soc.》132. (6) 1298 (1985)
- [3] A.Weymeersch et.al 《Plating and Surface Finishing》7,1986P68-73
- [4] A.Knoedler et.al.《MetallOberflaeche》39 (1) 21. (1985)
- [5] 施瑞祥 《现代电镀》1986.3
- [6] S.N.Srimathi et.al《Metal Finishing》1985.3.
- [7] V.Raman et al, 《Metal Finishing》.1985.7
- [8] 沈宁一《合金电镀》1965
- [9] Satish k.Jalota.《Metal Finishing》2 (1986)
- [10] 屠振密等 《电镀与精饰》 1.1986
- [11] 徐金全等 《电镀工业》 9.1986
- [12] 高铭适等 《电镀与精饰》 1.1987
- [13] C.K.Mital et.al《Metal Finishing》1986.10 P67-70
- [14] C.U.Chisholm and M.R.El-Sharif《Plating and Surface Finishing》8 (1985) P58-61.
- [15] C.U.Chisholm and M.R.El-sharif《Plating and surface Finishing》10. (1985) P82-84

THE THEORETICAL DEVELOPMENT OF ALLOY ELECTROPLATING AND THE NEW PROGRESS IN NICKEL ALLOY PLATING

Li Ming

Energy Research Institute
Henan Academy of Sciences

Feng Hui

ZhengZhou
Light Industry college

Abstract

This paper presents a mathematical model for the codeposition of multicomponent alloys and the effect of pulse current on alloy electroplating. The same time, the new progress of properties Nickel Alloy plating is also discussed.

Key Words: The theory of Alloy electroplating.
Nickel alloy electroplating.