

# 对电镀 Ni—Cr—P 合金添加剂的研究

许昌继电器厂 胡炳群

**摘要** 本文对直流电镀 Ni—Cr—P 合金的有机和无机添加剂进行了研究。研究表明,这些添加剂有助于获得铬含量较高的合金镀层,并使镀层的表面形态得到改善。最后,给出了电镀 Ni—Cr—P 合金的新配方。

Ni—Cr—P 合金的耐蚀性能优于 Ni—P 合金和纯镍,向 Ni—P 合金中加入铬能促进合金的钝化<sup>[1,2]</sup>。Guilinger 对电镀 Ni—Cr 合金的 Lashmore 溶液进行转化,来电镀 Ni—Cr—P 合金,其主要成分为金属氯化物和一些铬合剂<sup>[1]</sup>。由于不同金属的还原电位相差很大,因而不能直接得到良好的复合镀层<sup>[3]</sup>,但可人为地控制这些电化学电位的差异,从而改善腐蚀特性。引入柠檬酸根离子作络合剂可减小镍和铬的沉积电位差,使镍和铬容易共析<sup>[4]</sup>。

电镀液存在两个主要问题,一是电析过程中,电流效率低;二是溶液不稳定。造成前者的原因是,析氢反应需消耗大量能量<sup>[2]</sup>。在 Ni—Cr—P 合金镀液中,加入适当添加剂可抑制析氢反应的进行。文献载,须以氟化物、硫脲和柠檬酸等作添加剂才能从浓铬酸溶液中镀取黑铬<sup>[5]</sup>;糖精可减小沉积材料的应力<sup>[6]</sup>;F<sup>-</sup>可作电镀铬的催化剂<sup>[7]</sup>。笔者进行试验,引入添加剂,减少析氢,增大相应的析铬量。结论:添加剂为氟化钾(KF)、糖精钠盐(C<sub>7</sub>H<sub>4</sub>NO<sub>3</sub>SNa)、硫脲(CH<sub>4</sub>N<sub>2</sub>S)和樟脑(C<sub>10</sub>H<sub>16</sub>O),它们能吸附于电极的表面,堵塞析氢的路径。

## 试验过程

### 伏安法周期试验

为了解添加剂对 Ni—Cr—P 电析还原过程的影响,进行伏安法测量。用可改变面积的掩蔽型铂丝作工作电极,铂网作对极,参照饱和甘汞电极(SCE),测量工作电极的电位。电解槽通过一个微分静电计与一恒电位仪(恒电流仪)连接,恒电位仪(恒电流仪)与计算机连接。用磁力搅拌器搅拌溶液,调整好 PH 值,通过 N<sub>2</sub> 排 O<sub>2</sub>, 然后进行试验。

### 电析试验

以圆铜片作工作电极,铂网作对极。工作电极以 500r/min 速度转动,恒电位仪(恒电流仪)上显示电析时的恒定电流。用浸过甲醇的不同粒度的砂纸打磨工作电极;放入 10% 盐酸除锈;丙酮中清洗;蒸馏水洗;通 N<sub>2</sub> 排溶液中的 O<sub>2</sub>; 进行试验,在电流密度为 250mA/cm<sup>2</sup> 下观察添加剂和电流密度对合金镀层的影响。

### 腐蚀试验

在 3%NaCl 溶液中进行腐蚀试验,以镀后圆铜片作工作电极,铂网作对极,饱和甘汞电极(SCE)作参照电极测量工作电极的电位。

## 结果与讨论

### 伏安法周期试验

伏安法周期试验的溶液配方及工作条件如表 1。镀液可镀 PH 范围很窄,PH 值偏高,发生络合反应,镀液不稳定;PH 值偏低,发生析氢反应,电流效率很低。

表 1 伏安法周期试验溶液配方

组分	g/L								
	图 2	图 3	图 4	图 5	图 6	图 7	图 8	图 9	图 10
NH <sub>4</sub> Cl	50	50	50	50	50	50	50	50	50
H <sub>3</sub> BO <sub>3</sub>	35	35	35	35	35	35	35	35	35
NiCl <sub>2</sub>				30		10			
KF		5	1	1					
C <sub>7</sub> H <sub>4</sub> NO <sub>3</sub> SNa		0.5	0.5	0.5	0.5	0.5			
CH <sub>4</sub> N <sub>2</sub> S								0.2	

就 PH 值对析氢反应的影响进行分析。图 1 中，析氢反应的峰值在 -700mV (vs. SCE) 附近，峰值随 PH 值的降低而增大。加入 10% 盐酸降低 PH 值，溶剂电离的析氢反应加剧，使得 -1300mV 附近的铬还原阴极峰值不再明显。磷靠化学反应沉积。镍还原的阴极峰值也被析氢反应所覆盖。但在反向扫描时仍可观察到退镍的阳极峰值。为了定性地确定沉镍是否为固相传质过程，我们对 NiCl<sub>2</sub> 浓度和扫描速度对镍阳极峰值的影响进行研究。

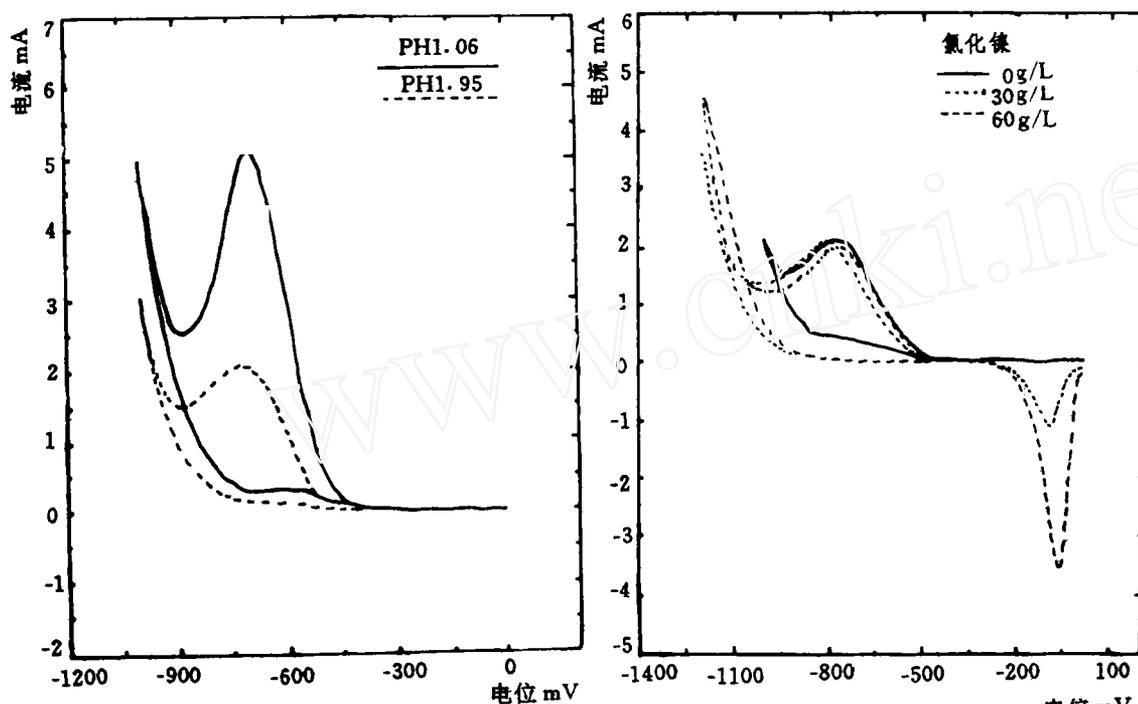


图 1 PH 值对析氢峰值的影响

图 2 NiCl<sub>2</sub> 对镍阳极峰值的影响

从图 2 可以看出，随着 NiCl<sub>2</sub> 浓度的增大，镍的阳极峰值升高。如果镍沉积为固相传质过程，那么在低速扫描时就会有较多的镍沉积或溶解。由图 3 可见，镍的阳极峰值随扫描速度的减小而升高，故而断定，镍沉积为扩散控制过程。

为确定添加剂 KF 的最佳浓度，对不同浓度的 KF 抑制析氢的效果进行分析。

由图 4 可见，析氢峰值随 KF 浓度的减小而升高，当 KF 浓度降为 1g/L 时，却出现了最低峰值，这可能是由于 F<sup>-</sup> 进入络合物的溶剂化膜中，并在阴极膜与溶液中正价铬离子之间搭桥，当添加剂浓度为足以使镀层全部覆盖零件表面的最小值时，析氢反应最弱。若 KF 浓度

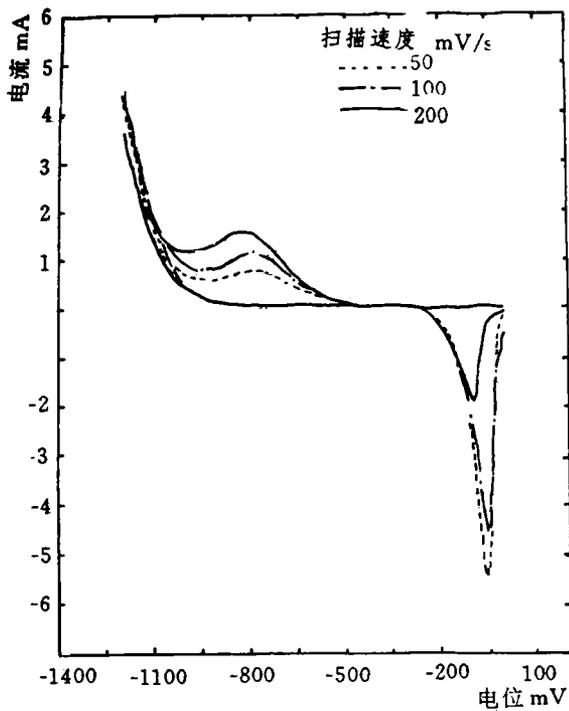


图3 扫描速度对银阳极峰的影响

大于  $1\text{g/L}$ ，那么溶液中  $\text{F}^-$  过剩，使得沉积金属钝性减小，析氢反应加剧。

研究  $\text{C}_6\text{H}_4\text{NO}_3\text{SNa}$  (糖精的钠盐)、 $\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{O}$  (樟脑) 和  $\text{CH}_4\text{N}_2\text{S}$  (硫脲) 对析氢峰值的影响时发现，加入糖精钠盐或樟脑后析氢峰值降至一定范围 (图 5)，析氢峰值的降低是由于糖精钠盐或樟脑吸附于阴极表面所致。樟脑水溶性很差，本文暂不研究较高浓度下樟脑对析氢峰的影响。

图 5 表明，峰高随硫脲浓度的增大而升高。这是因为硫脲为含硫化合物，有了它，硫就会沉积析出，浓度越大，沉积越多。

#### 电析试验

用能量散射 X 光谱仪 (EDS) 测定电析合金组成，研究添加剂和电流密度对它的影响。图 6 表示在无添加剂的情况下电流密度对合金组成的影响。电流密度增大，镀层中相应的铬含量升高，而磷与镍、铬不同，属化学沉积，其

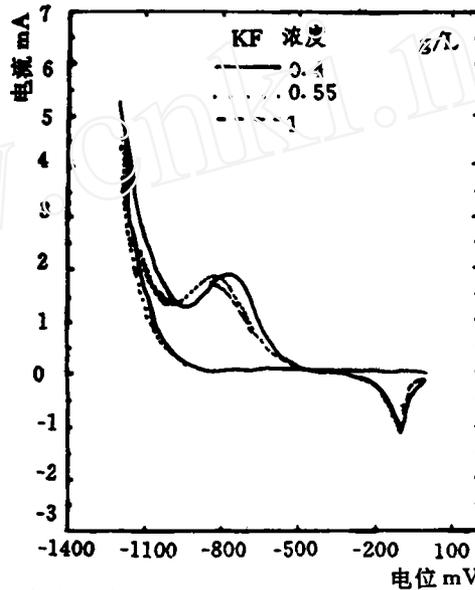
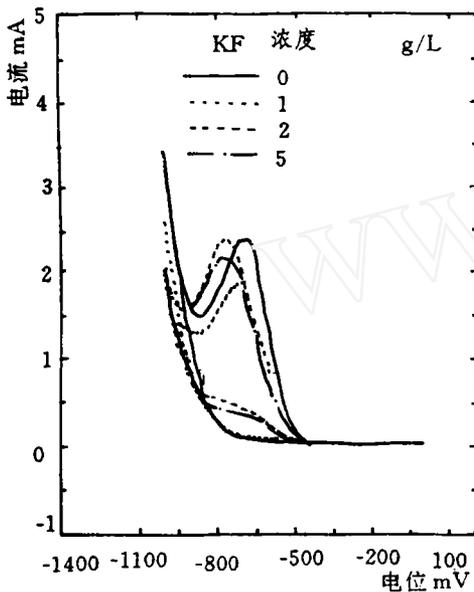


图4 KF对析氢反应的影响

含量应随电流密度的增大而降低，这一点不仅被图 6 所证实，而且与有关 Ni-P 合金沉积的文献结果一致。

图 7 中，加入樟脑后，如前所述樟脑会吸附在电极表面，妨碍析氢的进行，所以，随着樟脑含量的增大，铬含量升高。总的电析速度加快，因为镍沉积属扩散控制过程，樟脑的加入使得很少部位能发生镍沉积，所以镍含量反而降低。

电镀铬是一动力学过程，樟脑吸附于电极表面对它并无阻碍；所以合金中铬含量升高，镍

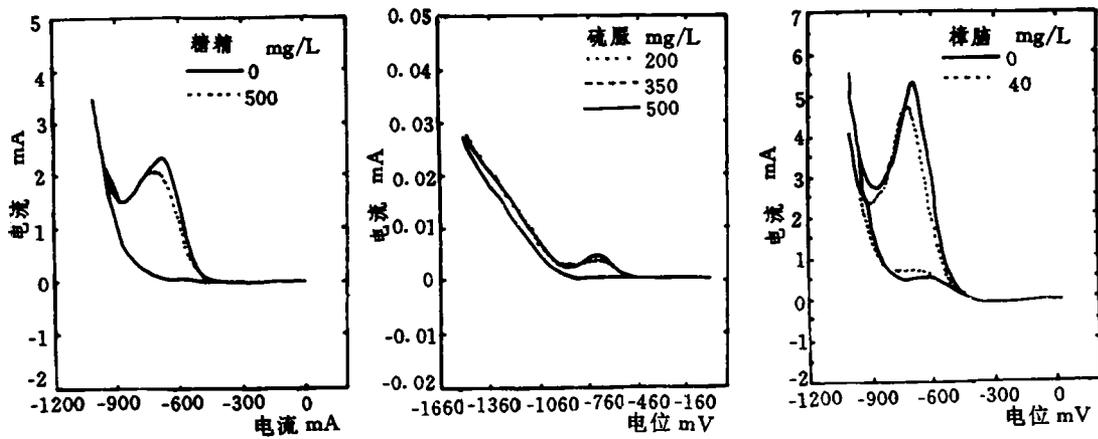


图 5  $C_7H_4NO_3SN_4$ 、 $CH_3N_2S$ 、 $C_{10}H_{16}O$  对析氢峰值的影响

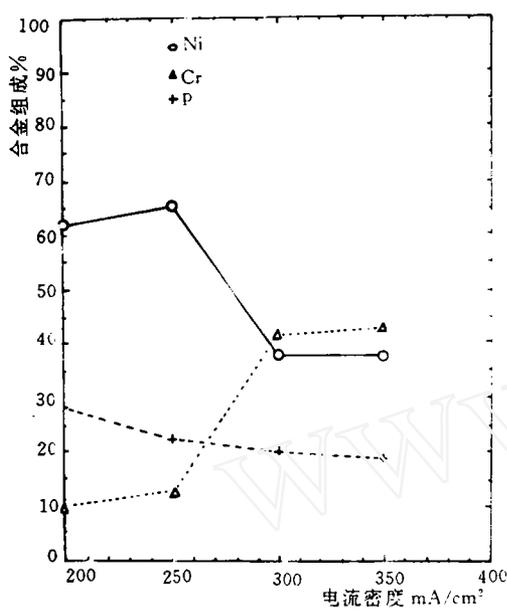


图 6 电流密度对合金组成的影响 (Ni—Cr—P 液)

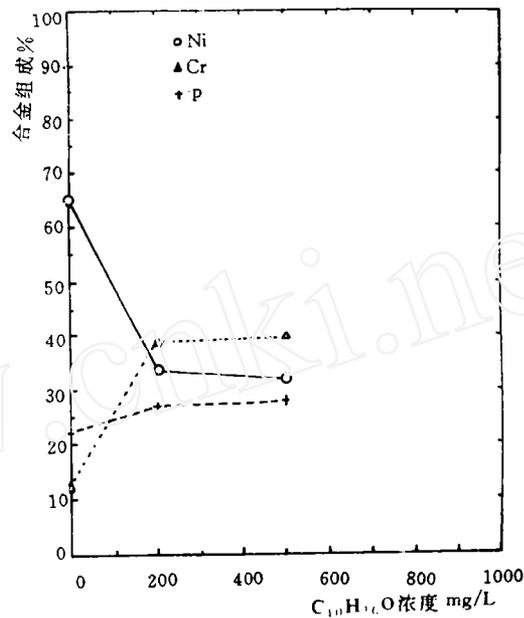


图 7 樟脑对合金组成的影响

含量下降。进一步加入樟脑，不再影响合金组成，因为它在水溶液中的溶解度非常小。

研究氟对合金组成的影响发现 (图 8)，随着 KF 浓度的增大，铬含量升高，镍含量降低。F<sup>-</sup> 在铬沉积中起催化作用，它能使铬离子穿过阴极膜移向阴极。首先，F<sup>-</sup> 进入水合铬离子如 Cr(H<sub>2</sub>O)<sub>6</sub> 的溶剂膜中进行取代，或进入阴极膜的络合物的表面膜中进行取代，随后阴极膜与溶液中铬离子之间形成架桥现象，接着架桥配位体 F<sup>-</sup> 脱离，最后阴极膜与其上的铬离子交联，铬离子在膜上还原并沉积。因为在阴极膜最薄的地方电位较高，所以此处优先沉积，而且 F<sup>-</sup> 小，活性大，不易进入镀层。所以氟的加入能提高铬含量，又不致使氟进入镀层。

在 Guilinger 镀液 (见表 2) 中，KF 和糖精钠盐作为添加剂，浓度分别为 1g/L 和 500mg/L。由图 4 可看出，1g/L 是抑制析氢反应的最佳 KF 浓度。糖精钠盐对合金的组成没太大影响。

表 2 电镀 Ni—Cr—P 合金溶液配方

组 份	含 量
NiCl <sub>2</sub> · 6H <sub>2</sub> O	30g/L
CrCl <sub>3</sub> · 6H <sub>2</sub> O	100g/L
HCOOH	35ml/L
KBr	17.3g/L
NH <sub>4</sub> Cl	50g/L
Na <sub>3</sub> (Cit) · H <sub>2</sub> O	80g/L
H <sub>3</sub> BO <sub>3</sub>	35g/L
NaH <sub>2</sub> PO <sub>2</sub> · H <sub>2</sub> O	30g/L
KF	1g/L
C <sub>7</sub> H <sub>4</sub> NO <sub>3</sub> SNa	0.5g/L

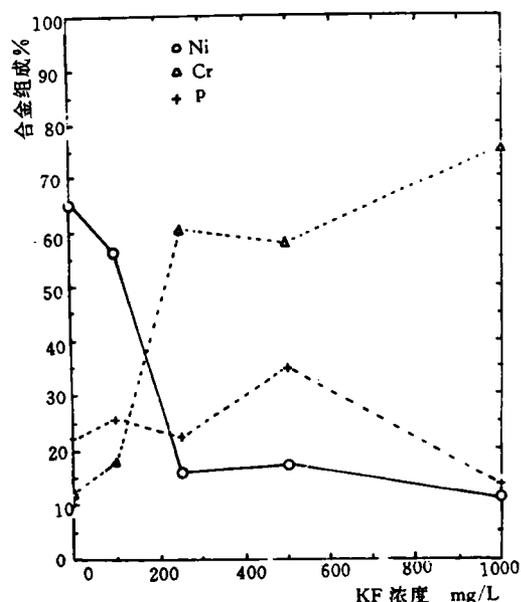


图 8 KF 对合金组成的影响

其作用是消除镀层应力并使之更均匀。因为电析过程中电流密度逐渐提高，故铬百分含量可达 80%，图 6 中，因无添加剂，电流密度为 250mA/cm<sup>2</sup> 时铬含量约为 10%；图 9 中加入添加剂，电流密度 250mA/cm<sup>2</sup> 时铬含量达 50% 左右，因此，以 F<sup>-</sup> 作催化剂可得铬含量很高的

镀层。引入添加剂在不同电流密度下可得到较宽范围合金组成的镀层。

### 腐蚀试验

表 3 列出了腐蚀试验的平均结果。表明合金镀层中铬含量增加，其耐蚀性也增强。

表 3 铬含量对合金镀层耐蚀性的影响

铬含量 %	极化电阻 kΩ/cm <sup>2</sup>	腐蚀电流 μA/cm <sup>2</sup>	腐蚀速率 MPY
42	2.2977	9.45	2.68
79	4.2462	5.11	1.45

### 合金组织

用 X 光衍射分析无定形合金镀层，在不同情况下所得 Ni—Cr—P 合金的衍射光谱大致相同。图 10 为典型光谱。光谱有两个高峰，为铜基层；两个低峰，为磷化镍。没出现镍、铬、磷峰，所以合金镀层是一种含有微量磷化镍晶体的高无定形组织。

### 结论

引入 KF、糖精钠盐、樟脑和硫脲对电镀 Ni—Cr—P 合金配方进行改进，分别对电镀过程产生不同的结果，这些添加剂吸附于阴极表面，从而起到抑制析氢的作用。它们还能提高合金镀层中铬含量，糖精钠盐可消除应力，KF 对抑制析氢和提高铬含量最有效。已有加入 1g/L KF 和 500mg/L 糖精钠盐改进溶液的配方。电镀过程中，可采用不同的电流密度来获得所需要的合金组成。镀层为含有少量磷化镍晶体的高无定形组织。加入添加剂可获得铬含量很高的合金镀层，并能使耐蚀性增强。

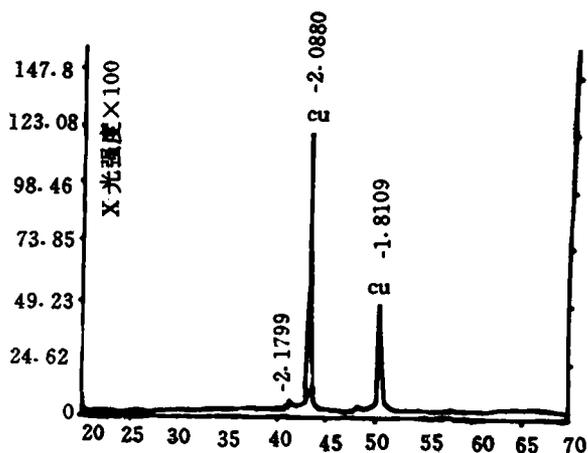
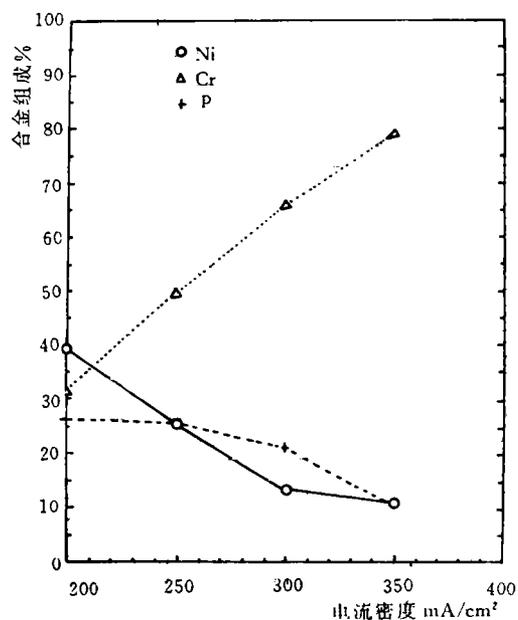


图9 电流密度对合金组成的影响 (含添加剂)

图10 电析合金 X 光谱

### 参考文献

- 1 T. R. Guilinger and J. E. Voytko, Proc. SUR/FIN '88, Session U, AESF, Orlando, FL (1988).
- 2 K. M. Yin, "An Analysis of Electrodeposition of Nickel—Chromium Phosphorus Alloys," PHD Dissertation, Texas A & M Univ. (May 1991).
- 3 W. Blum, Plating, 48, 613 (June, 1961)
- 4 R. E. Fixel, "Ni—Cr—P plating Bath Time Dependent Characterization by Ion Chromatography," M.S. Thesis. Texas A & M Univ. (May 1990)
- 5 B. N. Popov, R. E. White, D. Slavkov and Z. Koneska, "Reduction of Chromium(VI) when Solar Selective Black Chromium is deposited in the Presence of Organic Additives", submitted for publication in J. Electrochem Soc.
- 6 M. Ratzker, D. S. Lashmore and K. W. Pratt, Plat. and Surf. Fin. 73, 74 (Sept, 1986)
- 7 P. M. Driver, Solar Energy Materials, 4, 179 (1981)