

[Article]

doi: 10.3866/PKU.WHXB201112011

www.whxb.pku.edu.cn

## 铝表面预处理及化学沉积镍初期行为

杨丽坤 杨防祖\* 田中群 周绍民

(厦门大学化学化工学院, 固体表面物理化学国家重点实验室, 福建 厦门 361005)

**摘要:** 利用开路电位-时间( $E_{\text{OCP}}-t$ )曲线, 研究铝表面经浸镍和化学预镀镍前处理后, 化学沉积镍的初期行为; 通过扫描电子显微镜(SEM)观察铝表面经前处理后的表面形貌. 结果表明: 未经及经前处理的铝表面, 化学沉积镍的初期行为都经历去氧化膜、活化、混合控制以及化学沉积过程. 经过浸镍和化学预镀镍前处理后的铝表面附着细小的镍颗粒. 依据 $E_{\text{OCP}}-t$ 和SEM的最佳实验结果, 在含有络合剂和还原剂的碱性预镀镍溶液中, 经二次化学预镀镍前处理, 成功实现铝基底弱酸性化学镀镍. 所获得的化学镀镍层与铝基底结合牢固, 呈团颗粒状形貌和非晶态结构.

**关键词:** 化学镀镍; 铝; 浸镍; 化学预镀镍; 开路电位

**中图分类号:** O646

## Initial Behavior of the Electroless Nickel Deposition on Pretreated Aluminum

YANG Li-Kun YANG Fang-Zu\* TIAN Zhong-Qun ZHOU Shao-Min

(State Key Laboratory of Physical Chemistry of Solid Surfaces, College of Chemistry and Chemical Engineering, Xiamen University, Xiamen 361005, Fujian Province, P. R. China)

**Abstract:** The initial behavior of electroless nickel deposition on aluminum pretreated by nickel immersion and electroless nickel pre-plating processes was studied measuring the open circuit potential (OCP) as a function of time ( $E_{\text{OCP}}-t$ ). Scanning electron microscopy (SEM) was used to observe the surface morphology of the pretreated specimens. During the initial stages of the electroless nickel deposition, all pretreated and un-pretreated aluminum substrates experienced removal of the oxide film, activation, mixed control and electroless nickel deposition. After nickel immersion and electroless nickel pre-plating, fine nickel particles were attached to the surface of the aluminum. Our experimental results, including  $E_{\text{OCP}}-t$  and SEM, indicate that electroless nickel plating in a weak acidic bath was successfully accomplished on the aluminum pretreated with a double treatment of electroless nickel pre-plating in an alkaline nickel solution containing a complexing agent and a reductant. The nickel coating obtained adhered to the aluminum substrate, had a granular appearance and an amorphous structure.

**Key Words:** Electroless nickel plating; Aluminum; Nickel immersion; Electroless nickel pre-plating; Open circuit potential

### 1 引言

铝及其合金密度小、比强度高, 常被用于制造

医疗器械、冷冻装置、石油精炼装置、石油和天然气管道、汽车化油器等. 但其硬度低、耐磨和耐腐蚀性

Received: October 8, 2011; Revised: November 16, 2011; Published on Web: December 1, 2011.

\*Corresponding author. Email: fzyang@xmu.edu.cn; Tel: +86-592-2185957; Fax: +86-592-2181436.

The project was supported by the National Natural Science Foundation of China (20873114, 20833005, 21021002), National Key Basic Research Program of China (973) (2009CB930703), and Science and Technology Project of Fujian Province, China (2009H4020).

国家自然科学基金(20873114, 20833005, 21021002), 国家重点基础研究发展规划项目(973) (2009CB930703)和福建省科技计划项目(2009H4020)资助

© Editorial office of Acta Physico-Chimica Sinica

差, 已越来越不能满足其应用要求. 铝及其合金化学镀镍<sup>1-3</sup>后可显著提高表面硬度、耐磨和耐腐蚀性, 并赋予表面钎焊性、可抛光等功能特性.<sup>4-6</sup>

相对于铝合金, 铝的化学性质更加活泼. 铝为两性金属, 标准电极电位为 $-1.66\text{ V}$ , 在酸、碱溶液中都不稳定. 在应用最为广泛的弱酸性化学镀镍中, 铝基体直接浸入化学镀镍液时, 易发生铝与镍络合离子的置换反应和析氢反应, 在其表面形成疏松粗糙的接触性镀层或表面结构缺陷, 从而严重影响镀层与基体间的结合强度.<sup>7</sup>

因此, 铝及其合金进行弱酸性化学镀镍前, 通常进行复杂的前处理. 目前常用的是二次浸锌法.<sup>8</sup>通过浸锌处理, 可以在一定程度上避免产生对镀层与基体间结合力有严重影响的接触性镀层. 但这种工艺的缺点是, 在潮湿的腐蚀环境下, 锌层相对镍镀层是阳极, 将受到横向腐蚀, 最终导致化学镀镍层剥落. 此外, 过渡锌层熔点较低, 限制了镀件的应用范围. 浸锌处理后的铝(合金)镀件置于酸性化学镀镍液中时, 锌层可能溶解, 从而对化学镀镍液造成污染, 导致酸性化学镀镍液不稳定和容易分解, 并造成镀层结合力差. 黄晓梅等<sup>9</sup>研究出一种无氰浸锌工艺, 所得的锌合金层颗粒细小、均匀、结合力好; 尹国光<sup>10</sup>尝试采用预浸镍前处理工艺代替传统浸锌工艺, 通过观察活化膜和预镀镍层的表面形貌, 分析镀层结合力、孔隙率和耐蚀性能, 得出最佳pH值在9-10之间, 预镀镍层最佳厚度约为 $0.6\ \mu\text{m}$ 的实验条件; 李新跃等<sup>11</sup>对化学镀镍工艺进行改进, 尝试采用直接化学镀镍方法以得到性能良好的镍镀层; Takács等<sup>12</sup>以次磷酸钠和乳酸溶液对铝合金进行前处理, 在前处理过程中形成一种次磷酸盐吸附层后再进行化学镀镍.

铝表面化学镍沉积初期行为复杂. 通过测定化学镀过程的开路电位与时间( $E_{\text{ocp}}-t$ )曲线, 可以鉴别金属对化学镀反应的催化活性、实验条件对化学镀诱发反应的影响, 尚可解释化学镀初期过程中电极/溶液界面状态,<sup>13-17</sup>从而, 揭示化学沉积初期的实质. Niwa等<sup>4</sup>通过测定经前处理后的单晶硅片碱性化学镀镍的 $E_{\text{ocp}}-t$ 曲线, 研究前处理对硅片上化学镀镍的影响. Elsentriecy等<sup>18-20</sup>通过测定AZ91D镁合金表面锡酸盐转化膜、钼酸盐转化膜形成过程的 $E_{\text{ocp}}-t$ 曲线, 以确定最适宜的处理时间. 谷新等<sup>21</sup>测定了铜基和陶瓷基化学镀铜过程混合电位与时间曲线, 研究化学镀诱发过程. 王桂香等<sup>22</sup>报道了塑料化学镀

镍过程的 $E_{\text{ocp}}-t$ 曲线, 结果显示, 初期阶段电位负移, 最终电位值基本不变, 体系达到稳定的时间约为100 s. 然而, 根据这些实验结果尚无法全面深入了解活泼金属表面化学镍沉积初期的实质过程.

本实验以铝为研究对象, 采用预浸镍和化学预镀镍技术, 结合无铅弱酸性化学镀镍工艺,<sup>23</sup>通过 $E_{\text{ocp}}-t$ 曲线和扫描电子显微镜(SEM), 研究预处理后金属铝表面镍的生长状况和化学镀诱发过程. 利用SEM、X射线衍射(XRD)等研究方法, 研究铝基底经二次化学预镀镍处理后, 镀层的外观形貌、结合力和结构.

## 2 实验条件

### 2.1 铝前处理流程

电化学实验用铝电极的前处理过程: 铝片( $2\ \text{cm}^2$ )→打磨抛光→除油(碳酸钠 $40\ \text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ , 磷酸钠 $35\ \text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ , 洗涤剂 $5\ \text{mL}\cdot\text{L}^{-1}$ , 温度 $70-80\ ^\circ\text{C}$ , 时间 $5\ \text{min}$ )→表面活化处理(氨水 $250\ \text{mL}\cdot\text{L}^{-1}$ , 柠檬酸三钠 $6\ \text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ , 室温约 $20\ ^\circ\text{C}$ , 时间 $1\ \text{min}$ )→浸镍或化学预镀镍. 铝片( $10\ \text{cm}^2$ )经相同前处理后, 进行二次化学预镀镍处理(浸68%浓硝酸 $5\ \text{s}$ →表面活化处理 $1\ \text{min}$ →化学预镀镍 $3\ \text{min}$ ), 随后进行弱酸性化学镀镍 $40\ \text{min}$ , 获得的样品进行外观形貌、结合力和结构表征.

### 2.2 化学镀镍液、前处理液的组成及条件

#### 2.2.1 化学镀镍液组成及条件

弱酸性化学镀镍液组成及条件与前文<sup>23</sup>的相同, 主要试剂为硫酸镍 $27\ \text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ , 次磷酸钠 $30\ \text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ , 醋酸钠 $20\ \text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ , 乳酸 $31\ \text{mL}\cdot\text{L}^{-1}$ , 丙酸 $3.7\ \text{mL}\cdot\text{L}^{-1}$ , 柠檬酸钠 $1.2\ \text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ , 稳定剂 $1.5\ \text{mL}\cdot\text{L}^{-1}$  ( $\text{Sn}^{2+}$ 、 $\text{Se}^{4+}$ 、 $\text{Mo}^{6+}$ 、 $\text{Sb}^{3+}$ 和 $\text{Bi}^{3+}$ 的混合物溶液). 化学镀镍在 $(91\pm 1)\ ^\circ\text{C}$ 条件下进行, 用 $\text{NH}_3\cdot\text{H}_2\text{O}$ 调节镀液pH为 $4.8-5.2$ .

#### 2.2.2 前处理液

浸镍前处理液A: 柠檬酸钠 $6\ \text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ , 醋酸镍 $2\ \text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ , 乳酸 $10\ \text{mL}\cdot\text{L}^{-1}$ , 三乙醇胺 $10\ \text{mL}\cdot\text{L}^{-1}$ , 用 $\text{NH}_3\cdot\text{H}_2\text{O}$ 调节pH为 $10-11$ , 温度 $20\ ^\circ\text{C}$ .

化学预镀镍前处理液B: 硫酸镍 $13\ \text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ , 次磷酸钠 $30\ \text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ , 柠檬酸三钠 $40\ \text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ , 氯化铵 $30\ \text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ , 用 $\text{NH}_3\cdot\text{H}_2\text{O}$ 调节pH为 $9.0-9.5$ , 温度 $40\ ^\circ\text{C}$ .

所有溶液均采用化学纯试剂(国药集团化学试剂有限公司生产)与去离子水配制.

### 2.3 电化学实验

采用两电极体系(参比电极与辅助电极串联)测量化学镀镍过程开路电位与时间( $E_{\text{ocp}}-t$ )曲线; 经前

处理的铝片为工作电极,饱和甘汞电极(SCE)为参比电极(文中电位值均相对于此电极).电化学实验时,接通仪器使其处于工作状态,同时快速将研究电极浸入化学镀镍液((91±1) °C)中,记录 $E_{\text{OCP}}-t$ 关系曲线.所用仪器为电化学综合测试仪(荷兰Autolab PGSTAT30).实验中,每隔0.1 s记录一个数据.实验过程中所用水均为二次去离子水.

## 2.4 镀层表征

**镀层结合力:** 铝片经二次化学预镀镍3 min及化学镀镍40 min后,在200 °C下热处理1 h,取出,快速置于冷水中,观察镀层是否脱落、起泡或起皮.

**镀层形貌:** 选用扫描电子显微镜(Hitachi S-4800,日本日立公司)观察镀层形貌,10 kV,真空度优于 $10^{-3}$  Pa.采用随机附带的能量色散谱(EDS)测定镀层组成.

**镀层结构:** 用多晶转靶X射线衍射仪(X'pert PRO,荷兰帕纳科公司)测定.采用Cu靶 $K_{\alpha}$ 射线, $\lambda$ 为0.15406 nm,管电流30 mA,管电压40 kV,以石墨单色器滤波,扫描速率为 $6(^{\circ})\cdot\text{min}^{-1}$ .

## 3 结果与讨论

### 3.1 铝及其前处理后化学沉积镍初期行为

图1为铝基底(曲线a)、前处理液A浸镍处理1 min(曲线b)和前处理液B化学预镀镍3 min(曲线c)后,化学镀镍过程的 $E_{\text{OCP}}-t$ 曲线.由图1曲线a可知,电位首先出现一个平台区,接着迅速负移,达到一个极小值;随后电位正移,最终达到另一个平台区,此时电位值基本不随时间变化,体系处于稳态.铝

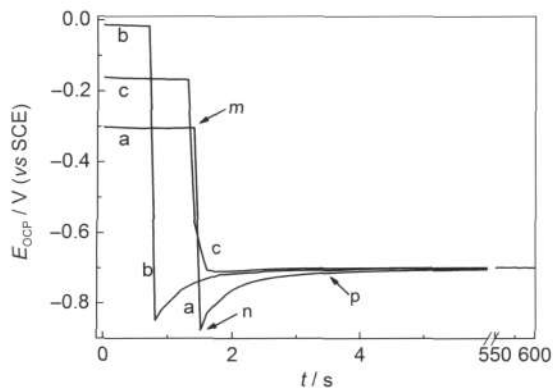


图1 铝基底(a)、溶液A浸镍处理1 min(b)和溶液B化学预镀镍处理3 min(c)后化学沉积镍过程的 $E_{\text{OCP}}-t$ 曲线

Fig.1  $E_{\text{OCP}}-t$  curves for the electroless nickel deposition on Al base (a), pretreated in the nickel immersion solution A for 1 min (b), and pretreated in the electroless nickel pre-plating solution B for 3 min (c)

基底非常活泼,易被空气中的氧气氧化生成氧化膜.因此,化学沉积最初出现的电位平台区可理解为,电极浸入弱酸性的化学镀镍液后,氧化膜化学溶解破坏.此时,电位值主要表现为附着氧化膜的铝电极相对于SCE的电位;电位平台的长短表现为氧化膜化学溶解破坏的时间,也就是氧化膜的厚度.显然,铝表面虽然进行了除油和活化前处理,但氧化膜仍然存在;化学沉积镍初期必然经历去氧化膜的过程;通过电位平台的长短可以了解氧化膜的厚度.电位平台达到m点后,电位开始显著下降并达到一极小值(n点).这说明,电位平台达到m点时,氧化膜被破坏而裸露出铝基底.此时,电极电位主要表现为金属铝相对于SCE的电位.由于铝的标准电极电位为-1.66 V,所以 $E_{\text{OCP}}-t$ 曲线中的电位值迅速下降.电极电位的迅速下降,导致铝和镍络合离子发生置换反应( $2\text{Al}+3\text{Ni}^{2+}=3\text{Ni}+2\text{Al}^{3+}$ )和可能的析氢反应( $2\text{Al}+6\text{H}^{+}=2\text{Al}^{3+}+3\text{H}_2\uparrow$ ).结果是,铝表面上附着的、具有催化活性的微小镍置换产物,触发化学镀镍反应发生.因此,从m点至n点的电位变化,表现为铝表面化学镀镍的活化过程.m点至n点的电位变化时间越短,说明活化速率越快;n点的电位越负,说明裸露的铝表面面积越大.由图1曲线a的m点至n点的电位变化时间可知,铝上化学镀镍的活化过程迅速.超过n点时,电位出现一相对缓慢的正移.这表明,化学镀镍处于混合控制期,表现为裸露铝、铝表面和镍络合离子发生置换反应和可能的析氢反应、以及铝表面化学镀镍反应复杂的混合控制.随着铝表面逐渐被化学镀镍层所覆盖,混合电位中金属铝相对于SCE的电极电位所占的比例降低, $E_{\text{OCP}}-t$ 曲线中的电位值逐渐正移.直至图1曲线a中的p点时,基底铝的影响作用恒定或消失,电位趋于稳定.n点和p点电位变化幅度越小,时间越短,说明基底铝对化学镀镍过程的影响作用越弱.电位平台超过p点时, $E_{\text{OCP}}-t$ 曲线中的电位值归因于化学沉积镍的混合电位.显然,p点对应的的时间,反映了铝上实现化学沉积镍稳定开始的时间.时间越短,基底铝的影响越小、化学镀镍越容易进行.实验结果表明,化学镀镍时间延长至10 min时, $E_{\text{OCP}}-t$ 曲线中的电位值与p点的基本一致.谷新<sup>21</sup>和王桂香<sup>22</sup>等针对 $E_{\text{OCP}}-t$ 曲线的实验综合解释为,化学镍沉积初期,双电层尚未形成,这一段时间可以称为电极的活化时间.随后反应开始进行, $\text{Ni}^{2+}$ 和大量负电性的配位离子吸附到电极表面使电位负移,次磷酸根离

子开始被氧化,  $Ni^{2+}$  被还原, 同时  $Ni^{2+}$  与铝基底还会发生置换反应, 本体溶液中的  $Ni^{2+}$  来不及补充, 电位继续负移, 最后达到极小值. 随着铝基底逐渐被新生镍覆盖, 电位逐渐变正, 最终电位到达一个平台区. 显然, 本文工作可以进一步清晰理解化学沉积镍的初期行为. Takács 等<sup>12</sup>测定了铝合金基底浸镍后化学镀镍的  $E_{OCP}-t$  曲线, 结果显示, 曲线一开始就出现电位正移(类似于图1曲线a 电位从极小值n 点开始). 显然, 这一实验结果也无法充分说明化学沉积的初期行为.

铝经过溶液A 浸镍前处理 1 min 和溶液B 化学预镀镍前处理 3 min 后, 化学镍沉积初期行为也经历了去氧化膜、活化、混合控制和化学沉积过程. 比较图1 曲线a、b 和c 可知, m 点之前的电位平台电位值及去氧化膜的时间不同, 说明前处理后的铝表面物质组成、状态及膜厚度已发生变化. 虽然经过溶液A 浸镍前处理 1 min 后(曲线b), 铝表面去氧化膜时间更短, 但其n 点电位与曲线a 的基本相同, 且明显存在混合控制过程. 而经过溶液B 化学预镀镍前处理 3 min 后(曲线c), n 点电位最正, 且几乎没有经历混合控制过程. 显然, 不同的前处理工艺, 直接影响着化学镍沉积的初期行为.

### 3.2 前处理时间的影响

铝在溶液A 浸镍处理过程中, 将发生铝与镍络合离子的置换反应、析氢反应; 在溶液B 化学预镀镍处理过程中, 还将发生次磷酸根氧化、镍络合离子还原的化学镍还原反应. 因此, 反应过程中, 一方

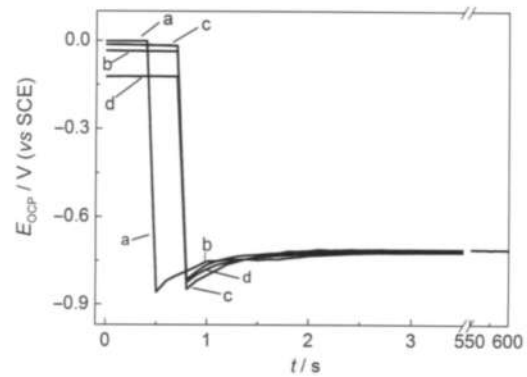


图2 铝基底经溶液A 浸镍不同处理时间后的化学镀镍的  $E_{OCP}-t$  曲线

Fig.2  $E_{OCP}-t$  curves for the electroless nickel deposition on Al base pretreated in the nickel immersion solution A for different time

t/min: (a) 1, (b) 2, (c) 3, (d) 5

面, 置换及化学还原的镍原子附着于铝表面并逐渐增多和团聚; 另一方面, 析氢反应则导致镍颗粒脱落. 处理时间显然影响着化学镀镍层的质量. 铝基底分别经溶液A 浸镍处理 1、2、3 和 5 min 后的  $E_{OCP}-t$  曲线示于图2, 表面形貌 SEM 图示于图3. 对比图2 中各曲线可知, 经溶液A 不同时间浸镍处理后, 达到化学镍沉积过程控制的p 点时间基本相似; 虽然浸镍处理 1 min 后的n 点电位较负, 但其去氧化膜时间最短.

通过观察不同浸镍时间处理后的 SEM 图, 可以更好地了解预浸时间的影响. 图3 结果显示, 浸镍处理 1 min 后, 铝表面附着大量的镍细小颗粒, 颗粒未能全部覆盖于铝表面. 随着浸镍时间增加, 镍颗粒

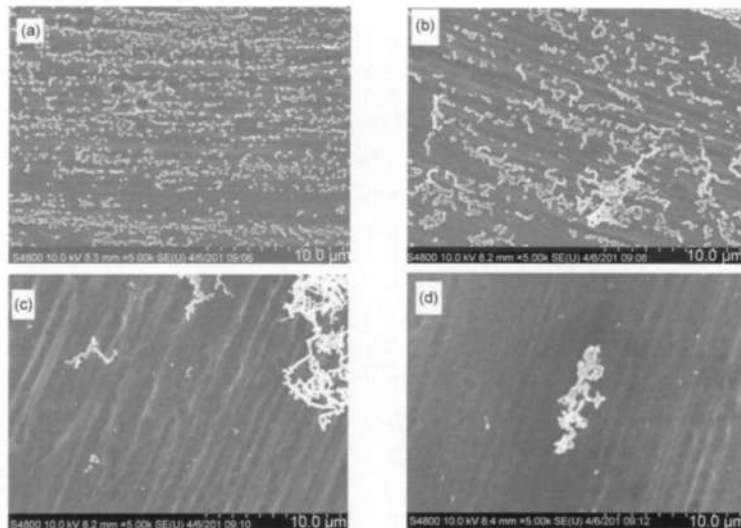


图3 铝基底经溶液A 不同浸镍时间处理后的 SEM 图

Fig.3 SEM images of Al base pretreated in solution A for different time t/min: (a) 1, (b) 2, (c) 3, (d) 5

逐渐团聚、絮状增长并脱离铝表面. 因此, 适宜浸镍时间为 1 min.

铝基底分别经溶液 B 化学预镀镍处理 1、2、3、4 min 后的  $E_{\text{OCP}}-t$  曲线示于图 4, 表面形貌的 SEM 图示于图 5. 由图 4 可知, 经溶液 B 化学预镀镍不同时间处理后, 化学镍沉积的初期行为的变化趋势基本相同. 不同的是, 化学预镀镍处理 2 和 3 min 后, 去氧化膜时间相对较短.

由图 5 可知, 化学预镀镍 1 min 后, 铝基底表面上还原出的镍晶粒细小但量较少; 化学预镀镍 2 min 后, 铝表面附着大量的、粒径相对较大的镍颗粒. 化学预镀镍超过 3 min 时, 镍的覆盖率又逐渐减小. 根据图 1、图 2 和图 4 化学镍沉积初期的  $E_{\text{OCP}}-t$  曲线分析, 结合图 3 和图 5 的形貌观察可见, 铝基底较合适的前处理方式为 2-3 min 化学预镀镍.

### 3.3 二次化学预镀镍的影响

图 5 结果显示, 一次化学预镀镍处理后, 铝表面

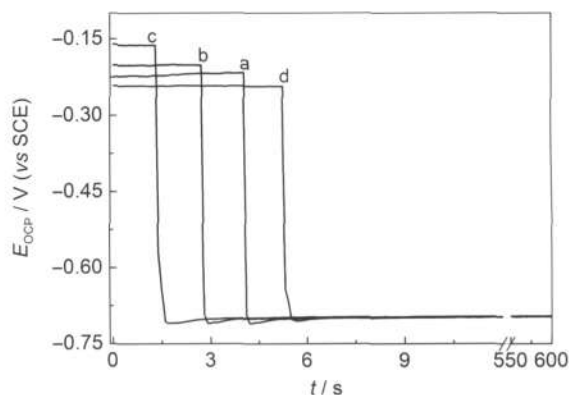


图 4 铝基底经溶液 B 化学预镀镍不同时间处理后的化学镀镍  $E_{\text{OCP}}-t$  曲线

Fig.4  $E_{\text{OCP}}-t$  curves for the electroless nickel deposition on Al base pretreated in the electroless nickel pre-plating solution B for different time  
t/min : (a) 1, (b) 2, (c) 3, (d) 4

附着的镍颗粒较为粗大且分布较不均匀, 镍颗粒未能全部覆盖于铝表面. 因此, 有必要进一步考察二

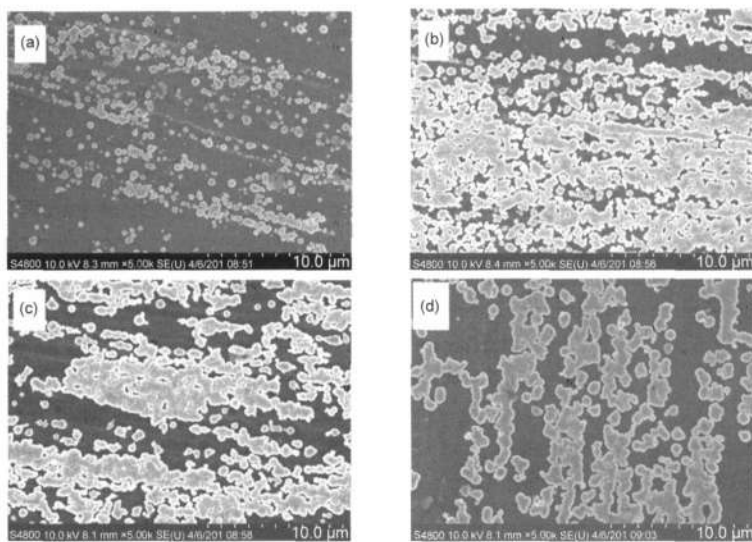


图 5 铝基底经溶液 B 化学预镀镍不同时间处理后的 SEM 图

Fig.5 SEM images of Al base pre-plated in solution B for different time  
t/min : (a) 1, (b) 2, (c) 3, (d) 4

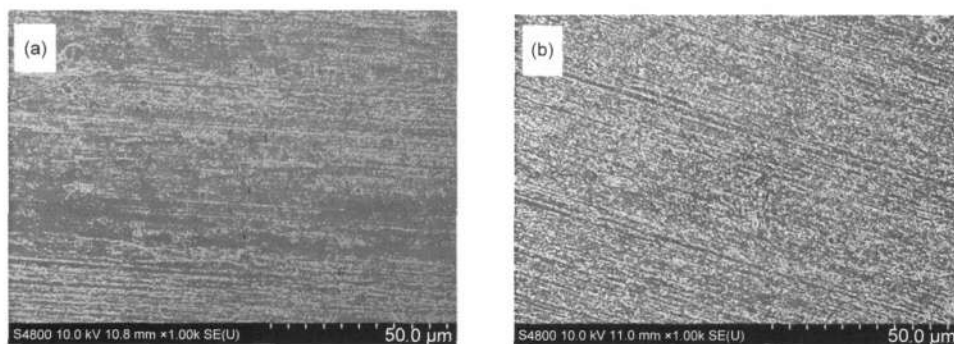


图 6 铝基底进行一次(a)和二次(b)化学预镀镍后的 SEM 图

Fig.6 SEM images of Al base pretreated by the single (a) and double (b) treatments of electroless nickel pre-plating



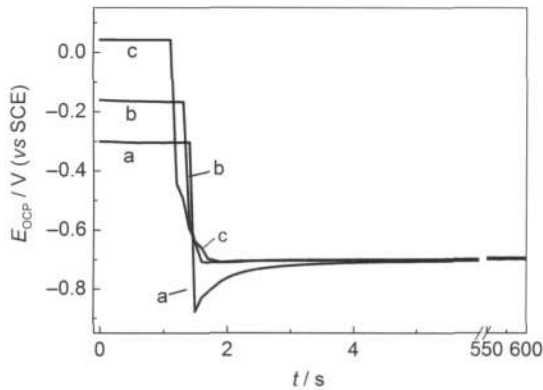


图7 铝基底(a)、一次(b)和二次(c)化学预镀镍溶液B处理3 min后的 $E_{OCP}$ - $t$ 曲线

Fig.7  $E_{OCP}$ - $t$  curves for the electroless nickel deposition on Al base (a), single (b), and double (c) treatments in the electroless nickel pre-plating solution B for 3 min

次化学预镀镍的效果. 铝片经过一次化学预镀镍、浸硝酸和表面活化处理后, 附着于铝表面上的较为粗大的镍颗粒溶解, 同时进一步活化铝表面. 经过二次化学预镀镍处理, 附着于铝表面的镍颗粒有望更加细小、分布均匀和全面覆盖. 铝表面一次和二次化学预镀镍处理3 min后的SEM图见图6. 图6表明, 经过二次化学预镀镍处理, 附着于铝表面的镍颗粒更加细小、分布均匀和覆盖度更高. 根据图7铝基底(曲线a)、一次(曲线b)和二次(曲线c)化学预镀

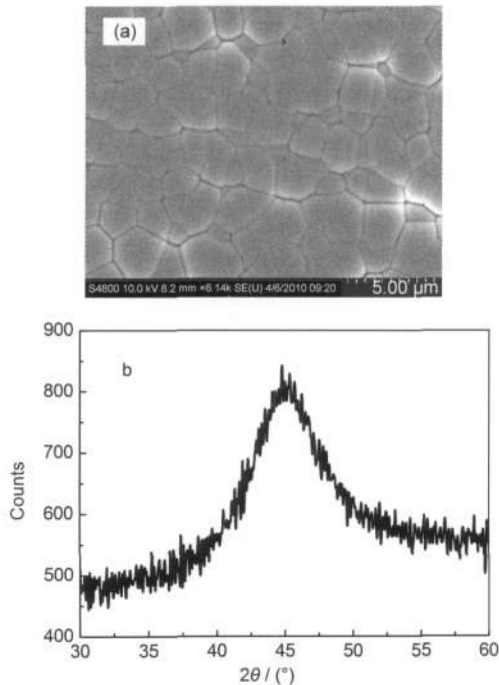


图8 铝表面化学镀镍层的SEM图(a)与XRD谱图(b)  
Fig.8 SEM image (a) and XRD pattern (b) of the electroless nickel deposition coating on Al surface

镍处理后的 $E_{OCP}$ - $t$ 曲线结果可知, 经二次化学预镀镍处理后, 去氧化膜时间更短, 说明膜厚更小; 去氧化膜平台电位更正, 说明铝表面的电化学活性更低, 不易于腐蚀破坏.

### 3.4 化学镀镍层形貌与结构

铝经过系列前处理、二次化学预镀镍、弱酸性化学镀镍后的SEM和XRD图见图8. 由图可见, 经过二次化学预镀镍后, 可成功实现弱酸性化学镀镍. 化学镀镍后, 铝表面已完全被镀层覆盖; 镀层呈胞颗粒状, 结构致密, 颗粒间存在晶界, 与前文<sup>23</sup>铁件上化学镀镍的结果基本一致. Elsentriecy,<sup>19</sup>沟引宁、<sup>24</sup>和贺忠臣<sup>25</sup>等得到的胞状物大小分别约为10、12和5  $\mu\text{m}$ . 本文中, 胞状物的大小约为3  $\mu\text{m}$ . 与前文<sup>23</sup>和文献<sup>26</sup>结果相似. XRD谱仅在 $2\theta$ 为 $45^\circ$ 附近出现一个漫散射峰, 说明镀层为非晶态结构. 经能量色散谱测定, 镀层中P的质量分数为9.0%. 此外, 热处理后(200  $^\circ\text{C}$ , 1 h), 镀层外观基本无变化, 并未发现起皮、鼓泡现象, 说明化学镀镍层与铝基底结合力良好.

## 4 结论

开路电位-时间关系曲线结合形貌观察, 可以揭示镍化学沉积初期的反应历程和反应实质, 并对活泼金属(合金)上实现化学镀镍有理论指导意义. 研究表明, 化学沉积镍的初期行为经历了去氧化膜、活化、混合控制以及化学沉积过程. 铝基底化学浸镍和化学预镀镍前处理, 较适宜的时间分别为1 min和2-3 min. 在开路电位-时间关系曲线的理论指导和形貌观察的基础上, 采用二次预镀镍方法, 铝表面一次和二次化学预镀镍各处理3 min后, 成功实现铝基底弱酸性化学镀镍. 所获得的化学镀镍层与铝基底结合牢固, 呈团颗粒胞状形貌和非晶态结构. 本文工作可为铝上化学镀镍提供理论和技术借鉴.

### References

- (1) Chen, C. Y.; Lin, K. Y.; Tsai, W. T.; Chang, J. K.; Tseng, C. M. *Int. J. Hydrog. Energy* **2010**, *35* (11), 5490.
- (2) Kar, K. K.; Sathiyamoorthy, D. *J. Mater. Process. Technol.* **2009**, *209* (6), 3022.
- (3) Lee, C. K. *Material Chemistry and Physics* **2009**, *114* (1), 125.
- (4) Niwa, D.; Takano, N.; Yamada, T.; Osaka, T. *Electrochim. Acta* **2003**, *48* (9), 1295.
- (5) Gu, C. D.; Lian, J. S.; Li, G. Y.; Niu, L. Y.; Jiao, Z. H. *Surf. Coat.*

- Technol.* **2005**, 197 (1), 61.
- (6) Jia, F.; Wang, Z. C. *Acta Phys. -Chim. Sin.* **2011**, 27 (3), 633. [贾 飞, 王周成. 物理化学学报, **2011**, 27 (3), 633.]
- (7) Gao, Y.; Zheng, Z. J.; Cao, D. H. *Electroplating and Pollution Control* **2005**, 25 (2), 21. [高 岩, 郑志军, 曹达华. 电镀与环保, **2005**, 25 (2), 21.]
- (8) Zhao, M. J.; Cai, C.; Wang, L.; Zhang, Z.; Zhang, J. Q. *Surf. Coat. Technol.* **2010**, 205 (7), 2160.
- (9) Huang, X. M.; Jiang, L. M.; Li, N.; Li, D. Y. *Corrosion Science and Protection Technology* **2006**, 18 (2), 107. [黄晓梅, 蒋丽敏, 李 宁, 黎德育. 腐蚀科学与防护技术, **2006**, 18 (2), 107.]
- (10) Yin, G. G. *Surface Technology* **2004**, 33 (2), 43. [尹国光. 表面技术, **2004**, 33 (2), 43.]
- (11) Li, X. Y.; Zeng, X. G.; Zheng, X. W.; Liang, W. *Plating & Finishing* **2011**, 33 (8), 38. [李新跃, 曾宪光, 郑兴文, 梁 伟. 电镀与精饰, **2011**, 33 (8), 38.]
- (12) Takács, D.; Sziráki, L.; Török, T. I.; Sólyom, J.; Gácsi, Z.; Gál-Solymos, K. *Surf. Coat. Technol.* **2007**, 201 (8), 4526.
- (13) Kou, S. C.; Hung, A. *Plating & Surface Finishing* **2003**, 90 (3), 44.
- (14) Kou, S. C.; Hung, A. *Plating & Surface Finishing* **2002**, 89 (2), 48.
- (15) Tong, H.; Wang, C. M. *Acta Chim. Sin.* **2002**, 60 (11), 1923. [佟 浩, 王春明. 化学学报, **2002**, 60 (11), 1923.]
- (16) Ma, M. R.; Deng, S. T.; Wang, G. X.; Li, N. *Electroplating & Pollution Control* **2006**, 26 (4), 26. [马梅容, 邓舒太, 王桂香, 李 宁. 电镀与环保, **2006**, 26 (4), 26.]
- (17) Ger, M. D.; Sung, Y.; Ou, J. L. *Materials Chemistry and Physics* **2005**, 89 (2-3), 383.
- (18) Elsentriecy, H. H.; Azumi, K.; Konno, H. *Electrochim. Acta* **2007**, 53 (2), 1006.
- (19) Elsentriecy, H. H.; Azumi, K. *J. Electrochem. Soc.* **2009**, 156 (2), 70.
- (20) Elsentriecy, H. H.; Azumi, K.; Konno, H. *Surf. Coat. Technol.* **2007**, 202 (3), 532.
- (21) Gu, X.; Hu, G. H.; Wang, Z. C.; Lin, C. J. *Acta Phys. -Chim. Sin.* **2004**, 20 (2), 113. [谷 新, 胡光辉, 王周成, 林昌健. 物理化学学报, **2004**, 20 (2), 113.]
- (22) Wang, G. X.; Li, N.; Tu, Z. M. *Materials Protection* **2005**, 38 (5), 1. [王桂香, 李 宁, 屠振密. 材料保护, **2005**, 38 (5), 1.]
- (23) Yang, F. Z.; Chen, M. H.; Huang, X. J.; Tian, Z. Q.; Zhou, S. M. *Electrochemistry* **2010**, 16 (4), 1. [杨防祖, 陈明辉, 黄夏菁, 田中群, 周绍民. 电化学, **2010**, 16 (4), 1.]
- (24) Gou, Y. N.; Huang, W. J.; Chen, W. B.; Tan, G. F.; Xue, Y. *Corrosion and Protection* **2010**, 31 (3), 225. [沟引宁, 黄伟九, 陈文彬, 谈国峰, 薛 燕. 腐蚀与防护, **2010**, 31 (3), 225.]
- (25) He, Z. C.; Qin, T. N.; Ding, Y.; Ma, L. Q. *Light Alloy Fabrication Technology* **2009**, 37 (3), 44. [贺忠臣, 秦铁男, 丁 毅, 马立群. 轻合金加工技术, **2009**, 37 (3), 44.]
- (26) Gu, C. D.; Lian, J. S.; Li, G. Y.; Niu, L. Y.; Jiao, Z. H. *J. Alloy. Compd.* **2005**, 391 (1-2), 104.