

# 无铅镉化学镍沉积及其表征

杨防祖\*, 陈明辉, 黄夏菁, 田中群, 周绍民

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

**摘要:** 优化无铅、无镉化学镍沉积工艺, 应用扫描电子显微镜 (SEM)、能量色散谱 (EDS)、X 射线衍射 (XRD) 和电化学方法表征化学镀镍层的形貌、组成、结构和电化学活性。结果表明, 化学镍自催化沉积速率为  $22.4 \mu\text{m} \cdot \text{h}^{-1}$ ; 沉积速率随溶液温度和 pH 值的提高而增大; 比之硫酸镍, 次磷酸钠对沉积速率的影响明显许多。化学镀镍层磷含量为 7.8% (by mass), 结构致密、晶粒细小, 呈非晶态结构。在 NaCl 溶液中, 镀层呈现良好的电化学耐蚀性。

**关键词:** 化学沉积; 镍; 无铅; 无镉; 形貌; 结构; 电化学活性

**中图分类号:** O646

**文献标识码:** A

在化学镀体系中, 化学镀镍是目前研究得最为深入、应用最为广泛的一个体系。化学镀镍层作为耐腐蚀、耐磨、防电磁波屏蔽、以及高密度磁盘等的多功能镀层, 在机械、电子<sup>[1]</sup>、航空航天、石油化工、汽车<sup>[2]</sup>、纺织、食品、军事等领域获得广泛应用, 诸如, 碳纳米管<sup>[3]</sup>、碳纤维<sup>[4]</sup>和碳纤维强化塑料复合材料<sup>[5]</sup>上的化学镀镍; 硅太阳能电池的化学镀镍金属化层和阻挡层<sup>[6]</sup>; 木质面板上的化学镀镍<sup>[7]</sup>; 以及镁合金<sup>[1, 8-12]</sup>、铝合金<sup>[13-14]</sup>、钛<sup>[15]</sup>和 W-Cu<sup>[16-17]</sup>等材料表面的化学镀镍等等。

传统的化学镀镍液通常含有  $\text{Pb}^{2+}$ <sup>[18]</sup> 和  $\text{Cd}^{2+}$ <sup>[19]</sup>, 因为  $\text{Pb}^{2+}$  对镀液有很好的稳定作用, 而  $\text{Cd}^{2+}$  则对镀层有很好的光亮作用。然而, 自欧盟实施《关于在电子电气设备中禁止使用某些有害物质 (镉、铅、汞、六价铬、聚溴联苯、聚溴二苯醚) 指令》(RoHS 指令) 后, 有毒重金属  $\text{Pb}^{2+}$ 、 $\text{Cd}^{2+}$  的应用受到极大限制。无铅、无镉化学镀镍新工艺的研发及应用势在必行。

A lan Ru ffini 和 杨达生<sup>[20]</sup> 报导了符合 RoHS、ELV 欧盟指令的环保化学镀镍工艺, 其研发的无铅、无镉化学镀镍工艺镀液更稳定, 所得镍镀层内应力稍高; 硬度、耐蚀性、可焊性、附着力等性能与含铅镉化学镀镍工艺的相当; 而耐磨性、耐污性、沉积速率和含磷量均高于中磷化学镀镍工艺, 尤其

是镀层亮度、微观结构和整平效应表现更优。胡佩瑜, 成旦红<sup>[21]</sup> 等介绍了镀速可达到  $30 \sim 38 \mu\text{m} \cdot \text{h}^{-1}$  的化学镀镍工艺。无铅、无镉化学镀镍工艺及性能研究主要表现在添加剂的筛选及使用上, 包括: 碘酸盐类稳定剂<sup>[22]</sup>, 硫脲、KI、 $\text{KIO}_3$ 、含硫有机杂环化合物 A 和硫酸铜等为稳定剂<sup>[23]</sup>,  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 、 $\text{CuSO}_4$ 、苯并三氮唑为添加剂<sup>[24]</sup>,  $\text{Zn}^{2+}$  稳定剂<sup>[25]</sup>, 硫酸铜、硝酸银、碘酸钾、硫酸铈和唑类添加剂 M 的复合添加剂<sup>[26]</sup>, 以及使用化学镀镍沉积速率可达  $32 \mu\text{m} \cdot \text{h}^{-1}$  的复合加速剂: 乳酸、丁二酸、有机酸和钠盐<sup>[27]</sup>。总体而言, 新化学镀镍液中, 通常含有多种添加剂。

化学镀镍典型的添加剂主要有以下几大类<sup>[20]</sup>: 第 VI 主族元素如 S、Se、Te 等的化合物; 含氧阴离子, 如  $\text{IO}_3^-$ 、 $\text{MoO}_3^{2-}$  和  $\text{AsO}_2^-$  等; 重金属阳离子, 如:  $\text{Sn}^{2+}$ 、 $\text{Hg}^{2+}$ 、 $\text{Sb}^{3+}$ 、 $\text{Bi}^{3+}$ 、 $\text{Pb}^{2+}$ 、 $\text{Cu}^{2+}$  和  $\text{Cd}^{2+}$  等; 不饱和有机酸。本文依据多年来研发的化学镀镍基础液, 添加不同的重金属阳离子, 如  $\text{Sn}^{2+}$ 、 $\text{Se}^{4+}$ 、 $\text{Mo}^{6+}$ 、 $\text{Sb}^{3+}$  或  $\text{Bi}^{3+}$  作为稳定剂; 并以电镀镍使用的有机添加剂 (中间体) 作光亮剂, 研发无铅、无镉化学镀镍工艺, 揭示镀层的组成、结构、形貌和电化学耐蚀性。

## 1 实验

收稿日期: 2010-07-12; 修订日期: 2010-08-15 \* 通讯作者, Tel (86-592)2185957; E-mail fzyang@xmu.edu.cn

福建省科技计划项目 (2009H4020); 国家自然科学基金项目 (20873114, 20833005); 973 项目 (2009CB930703) 资助

## 1 1 仪器

85-Z型恒温磁力搅拌器、WYK-303直流稳压电源、上皿电子天平、pH计、HH-4数显恒温水浴锅。

## 1 2 镀液组成与工艺条件

镀液组成: 硫酸镍  $25 \sim 30 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ , 柠檬酸钠  $1 \sim 5 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ , 次磷酸钠  $30 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ , 乳酸  $35 \sim 45 \text{ mL} \cdot \text{L}^{-1}$ , 乙酸钠  $16 \sim 22 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ , 稳定剂  $1 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ , 光亮剂  $0.1 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ 。用化学纯试剂与去离子水配制。

工艺条件: pH  $4.8 \sim 5.5$  (用氨水调节), 温度  $88 \sim 92 \text{ }^\circ\text{C}$ , 镀件为铸锌铁板。

工艺流程: 镀件  $\rightarrow$  1: 3 体积比盐酸水溶液浸泡至无气泡产生  $\rightarrow$  水洗  $\rightarrow$  棉花擦洗附着于镀件表面的固体颗粒  $\rightarrow$  水洗  $\rightarrow$  1: 3 体积比盐酸水溶液浸泡  $5 \sim 10 \text{ s}$   $\rightarrow$  水洗  $\rightarrow$  去离子水洗  $\rightarrow$  化学镀镍,  $30 \text{ min}$   $\rightarrow$  水洗  $\rightarrow$  去离子水洗  $\rightarrow$  电吹风吹干。

## 1 3 沉积速率 ( $v$ )

按以下公式计算化学镀镍的沉积速率:

$$v = (w_2 - w_1) \times 10^4 / (\rho \times A \times t) \quad (1)$$

式中:  $w_1$  和  $w_2$  分别为试样在化学镀镍前后的质量;  $\rho$  为镀层密度,  $7.8 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$  [11],  $A$  为镀覆面积,  $\text{cm}^2$ ,  $t$  为沉积时间, h。

## 1 4 镀层孔隙率

采用贴滤纸法: 室温下, 把在铁氰化钾  $10 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ , 氯化钠  $30 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ , 氯化铵  $60 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$  溶液中浸泡后的滤纸贴在试样表面,  $10 \text{ min}$  后检查单位面积滤纸上的蓝褐色斑点数 (个  $\cdot \text{cm}^{-2}$ )。

## 1 5 镀层形貌和成分

用 XL30 ESEM 扫描电子显微镜 (SEM, Philips 公司) 观察镀层表面形貌,  $20 \text{ kV}$ , 真空度优于  $10^{-5} \text{ mBar}$  能量色散谱 (EDS) 测定镀层组分含量。

## 1 6 镀层结构

用 Panalytical X'pert PRO X 射线衍射仪 (XRD) 测定镀层结构。CuK $\alpha$  靶, 波长 ( $\lambda$ ) 为  $0.15406 \text{ nm}$ , 管电压  $40 \text{ kV}$ , 管电流  $30 \text{ mA}$ , 扫描速率:  $10^\circ \cdot \text{min}^{-1}$ 。

## 1 7 镀层的电化学耐蚀性

用 CHI-660 电化学工作站测定化学镀镍层在  $3\% \text{ NaCl}$  溶液中的电化学腐蚀行为 (Tafel 曲

线)。研究电极为面积  $1 \text{ cm}^2$  的化学镀镍层, 饱和甘汞电极为参比电极, 铂片为辅助电极, 室温  $25 \text{ }^\circ\text{C}$  下实验。

## 2 结果与讨论

### 2 1 化学镀镍沉积速率及其自催化沉积特性

实验表明, 在本工艺化学镀镍组成和沉积条件下, 分别施镀  $10 \text{ } 20 \text{ } 30$  和  $40 \text{ min}$  得其沉积速率依次为  $21.9 \text{ } 22.3 \text{ } 22.7$  和  $22.5 \text{ } \mu\text{m} \cdot \text{h}^{-1}$ , 平均沉积速率  $22.4 \text{ } \mu\text{m} \cdot \text{h}^{-1}$ 。这一平均值比文献 [21, 27] 报道的  $32 \text{ } \mu\text{m} \cdot \text{h}^{-1}$  低, 与文献 [22] 的相当, 而比文献 [26] 的  $15 \text{ } \mu\text{m} \cdot \text{h}^{-1}$  高。Choudhury B S 等 [28] 研究了铜上化学镀镍的自催化沉积特性, 指出化学镀镍沉积量随沉积时间的延长而线性增加, 但沉积速率则不随时间而改变。值得注意的是, 在本文所给工艺条件下, 不同沉积时间的化学镀镍沉积速率基本一致。因此, 可以认定它呈现自催化沉积特征。

### 2 2 温度对沉积速率的影响

温度对化学镀镍有重要影响。弱酸性化学镀镍体系的操作温度通常在  $85 \sim 95 \text{ }^\circ\text{C}$  之间。过此温度 ( $90 \sim 100 \text{ }^\circ\text{C}$ ) 虽可提高镀速, 但镀液稳定性降低, 容易分解。图 1 给出不同温度下化学镀镍的沉积速率。可见, 镀液温度越高, 沉积速率越大。温度从  $85 \text{ }^\circ\text{C}$  提高至  $95 \text{ }^\circ\text{C}$ , 沉积速率从  $16.8 \text{ } \mu\text{m} \cdot \text{h}^{-1}$  增至  $27.2 \text{ } \mu\text{m} \cdot \text{h}^{-1}$ 。镀液温度越高, 越有利于次磷酸盐还原剂在具有催化活性的化学镀镍层表面氧化, 也有利于镍离子在镀件表面的传质和还原。

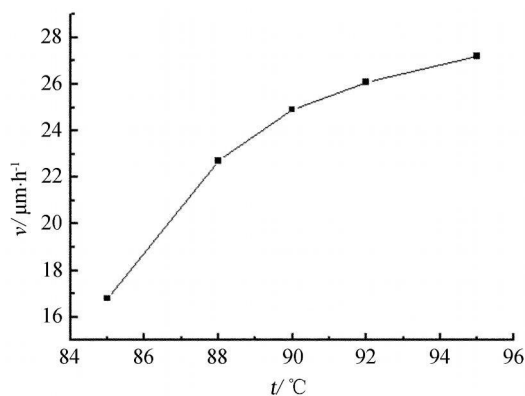


图 1 温度对化学镀镍沉积速率的影响

Fig 1 Effect of temperature on the electroless nickel deposition rate

### 2 3 pH 值对沉积速率的影响

化学镀镍过程中,发生着镍(络合)离子的还原、次磷酸盐的氧化( $\text{Ni}^{2+} + \text{H}_2\text{PO}_2^- + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Ni} + \text{H}_2\text{PO}_3^- + 2\text{H}^+$ );氢气的产生( $\text{H}_2\text{PO}_2^- + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{H}_2\text{PO}_3^- + \text{H}_2$ )和磷的析出( $3\text{H}_2\text{PO}_2^- + 2\text{H}^+ \rightarrow 2\text{P} + \text{H}_2\text{PO}_3^- + 3\text{H}_2\text{O}$ )。氢离子参与化学镀镍过程,影响沉积速率。即如上述反应式,每消耗 1 mol 的  $\text{Ni}^{2+}$  可同时生成 2 mol 的  $\text{H}^+$ 。所以,随着反应的进行,溶液的 pH 值将不断降低。pH 值对沉积速率的影响如图 2 所示。显然,镀液的 pH 值越高,沉积速率越大。然而,镀液在较高的 pH 值下,容易生成亚磷酸镍/氢氧化镍等不溶物,从而引发溶液分解、引起镀层粗糙和镀层磷含量降低。

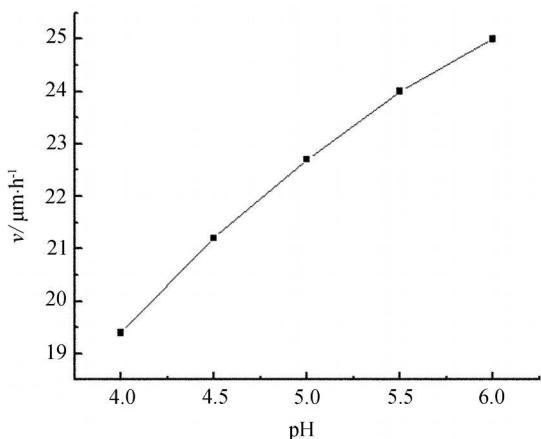
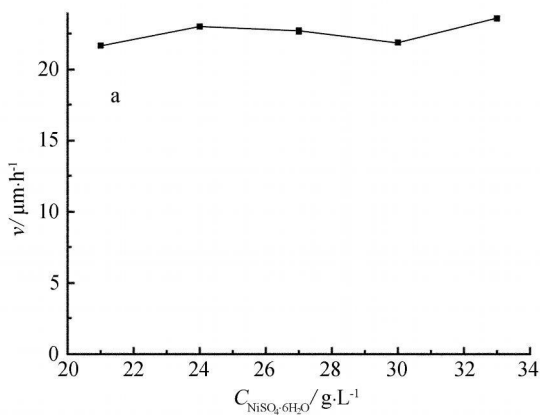


图 2 镀液 pH 值对化学镀镍沉积速率的影响  
Fig 2 Effect of bath pH value on the electroless nickel deposition rate



### 2 4 硫酸镍和次磷酸钠含量对沉积速率的影响

图 3 分别示出化学镀镍液硫酸镍 (a) 和次磷酸钠 (b) 含量对沉积速率的影响。清楚表明,沉积速率随镀液中硫酸镍含量的改变而基本不变。还原剂次磷酸钠对沉积速率的影响明显得多。次磷酸钠含量低于  $30 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$  时,沉积速率随其含量的增大而迅速提高。之后,沉积速率略有降低。这也许与溶液的黏度增加和次磷酸钠在镀件表面已达饱和吸附有关。前文以次磷酸钠为还原剂化学镀铜的电化学研究<sup>[29]</sup>表明,化学镀铜反应受还原剂氧化的动力学控制。而在此处,化学镀镍沉积速率也只受次磷酸钠的影响。由此可见,其镀镍反应的速率控制步骤同样为还原剂的氧化。值得注意的是,镀液中过量的还原剂并不能提高沉积速率,从而有利于析出镍微粒,即镀液自发分解的可能性增大。

### 2 5 镀层的形貌、组成、孔隙率和结构

通常,化学镀镍层呈现团颗粒状表面形貌<sup>[11, 14]</sup>。Elsentriecy H H<sup>[10]</sup>也报道了镁合金经钼酸盐处理后形成钼酸盐转化膜,再于其表面化学镀镍,所得镀层外观虽然粗糙,但仍紧密、几乎无孔。在本文实验条件下,化学镀镍层的表面形貌如图 4 所示。可见,镀液不含添加剂 (a) 得出的镀层,表面存在团颗粒,但晶粒细小、致密,未见孔隙。仅含稳定剂 (b) 的镀层表面团颗粒减少,晶粒仍然细小、致密。同时添加稳定剂和光亮剂 (c) 的镀层表面团颗粒消失,晶粒均匀、细小,外观更加光亮。显然,

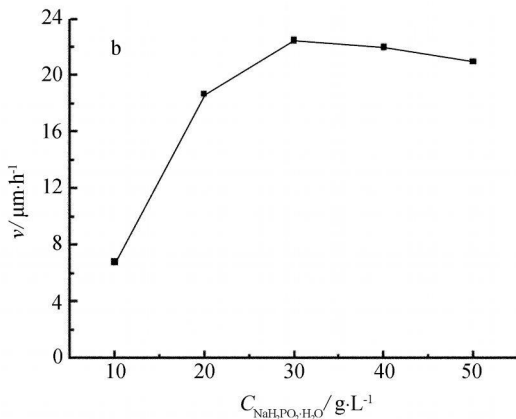


图 3 镀液硫酸镍 (a) 和次磷酸钠 (b) 含量对化学镀镍沉积速率的影响  
Fig 3 Effects of nickel sulfate (a) and sodium hypophosphite (b) contents in bath on the electroless nickel deposition rate

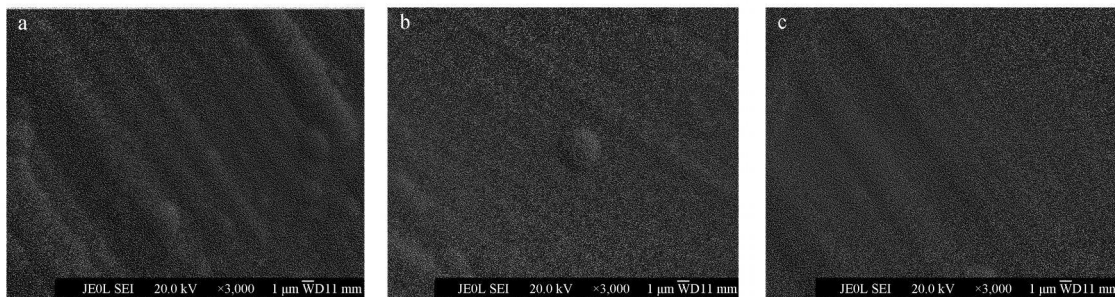


图 4 化学镀镍镀层表面形貌

a 不含添加剂, b 含稳定剂, c 含稳定剂和光亮剂

Fig. 4 Surface morphologies of the electroless nickel deposition coating

a non-additive; b containing stabilizing agent; c containing stabilizing agent and brightening agent

添加剂的加入, 有利于镀层形成过程中晶核的生成。而晶粒细小、致密和无孔隙的化学镀镍层, 是其性能优良的保证。

能量色散谱测试表明, 镀液不含添加剂时, 镀层磷含量为 10.0% (by mass); 含稳定剂的磷含量为 9.8%; 同时含稳定剂和光亮剂的, 磷含量为 7.8%。这一结果说明, 该镀层为 Ni-P 合金, 属中磷镀层。而且镀液中加入添加剂后, 镀层的磷含量有所降低。

镀层孔隙率在很大程度上决定了镀层-基底结合体的耐腐蚀能力, 以及诸如密度、可焊和延展等其他特性。只有在沉积金属完全无孔的状态下, 才能起到真正有效的腐蚀阻挡层的作用。文献 [26] 和 [27] 分别报道了作者得到的化学镀镍层孔隙率为 0 和  $0.09 \text{个} \cdot \text{cm}^{-2}$ 。而本文所得化学镀镍层的厚度分别为  $3 \mu\text{m}$  和  $5 \mu\text{m}$ , 孔隙率仅  $0.07$  和  $0 \text{个} \cdot \text{cm}^{-2}$ 。即镀层越厚, 孔隙率越低。这一结果与图 4 镀层形貌观察的一致。

Zhang H 等<sup>[9]</sup>指出, 镁合金表面沉积磷含量为 7.5% (by mass) 的化学镀镍层, 呈现非晶态结构。图 5 示出, 本实验镀液同时含有稳定剂和光亮剂所得镀层的 XRD 谱。如图, 该谱线仅在  $2\theta$  为  $45^\circ$  附近出现一漫散射峰, 说明其镀层为非晶态结构。理论上, 非晶态结构没有缺陷和晶界, 从而具有更良好的性能。

## 2.6 镀层的电化学耐蚀性

化学镀镍层呈现较好的电化学耐腐蚀性能<sup>[1, 12, 14]</sup>。崔作兴<sup>[1]</sup>和胡波年<sup>[12]</sup>等研究表明, 镁合金上的化学镀镍层, 在 NaCl 介质中的腐蚀电位分别约为  $-0.6 \text{V}$  和  $-0.95 \text{V}$ 。贺忠臣<sup>[14]</sup>等指出, 铝

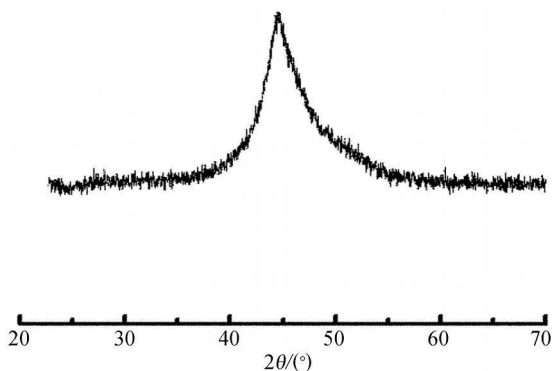


图 5 化学镀镍镀层 XRD 谱图

Fig. 5 XRD pattern of the electroless nickel deposition coating

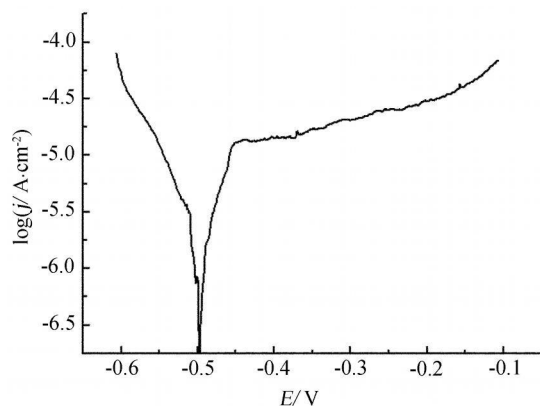


图 6 化学镀镍层在 3.5% NaCl 溶液中的 Tafel 曲线

Fig. 6 Tafel curve of the electroless nickel deposition coating in 3.5% NaCl solution

合金上的化学镀镍层, 在 NaCl 介质中的腐蚀电位为  $-0.25 \text{V}$ 。而由本文制备的化学镀镍层, 在 3.5% NaCl 溶液中的 Tafel 曲线即如图 6 所示。由图可知, 该镀镍层的腐蚀电位为  $-0.50 \text{V}$ , 腐蚀电流  $2.0 \times 10^{-6} \text{A} \cdot \text{cm}^{-2}$ 。值得一提的是, 在

- 0.45 V ~ - 0.15 V 电位区间, 存在相对稳态的电流, 说明该镀层存在一定的钝化特征.

### 3 结 论

由本文获得的化学镀镍呈自催化沉积特征, 沉积速率为  $22.4 \mu\text{m} \cdot \text{h}^{-1}$ , 镀层光亮、结构致密、晶粒细小、无孔隙、呈非晶态结构、为中磷镀层. 在 NaCl 溶液中, 镀层呈现良好的电化学耐蚀性.

### 参考文献 (References):

- [1] Cui Zu-xing(崔作兴), Gu Yun-fei(顾云飞), Shao Zhong-cai(邵忠财), et al Electroless plating of nickel on magnesium alloy AZ91D with pre-phosphorization [J]. Corrosion Science and Protection Technology(腐蚀科学与防护技术), 2010, 22(1): 74-76
- [2] Liao Yi-feng(廖一峰), Mao Gu-i-sheng(毛桂生), Huang Yuan-sheng(黄元盛). Structure and performances of electroless Ni-P alloy coating on thermostat [J]. Tractor & Farm Transporter(拖拉机与农用运输车), 2010, 37(2): 87-88
- [3] Chen C Y, Lin K Y, Tsai W T, et al Electroless deposition of Ni nanoparticles on carbon nanotubes with the aid of supercritical CO<sub>2</sub> fluid and a synergistic hydrogen storage property of the composite [J]. International Journal of Hydrogen Energy, 2010, 35(11): 5490-5497.
- [4] Kar K K, Sahiyamoorthy D. Influence of process parameters for coating of nickel-phosphorous on carbon fibers [J]. Journal of Materials Processing Technology, 2009, 209(6): 3022-3029
- [5] Lee C K. Structure, electrochemical and wear-corrosion properties of electroless nickel-phosphorus deposition on CFRP composites [J]. Materials Chemistry and Physics, 2009, 114(1): 125-133
- [6] Boulord C, Kaminski A, Canut B, et al Electrical and structural characterization of electroless nickel-phosphorous contacts for silicon solar cell metallization [J]. Journal of the Electrochemical Society, 2010, 157(7): H742-H745
- [7] Li J Wang L J Liu H B A new process for preparing conducting wood veneers by electroless nickel plating [J]. Surface & Coatings Technology, 2010, 204(8): 1200-1205.
- [8] Cui X F, Jin G, Li Q F, et al Electroless Ni-P plating with a phytic acid pretreatment on AZ91D magnesium alloy [J]. Materials Chemistry and Physics, 2010, 121(1/2): 308-313
- [9] Zhang H, Wang S L, Yao G C, et al Electroless Ni-P plating on Mg-10Al-1Zn alloy [J]. Journal of Alloys and Compounds, 2009, 474(1-2): 306-310
- [10] Elsentriecy H H, Azumi K. Electroless Ni-P deposition on AZ91D magnesium alloy prepared by molybdate chemical conversion coatings [J]. Journal of the Electrochemical Society, 2009, 156(2): D70-D77
- [11] Gou Yin-ning(沟引宁), Huang Wei-jiu(黄伟九), Chen Wen-bin(陈文彬), et al Environmental electroless nickel plating technology on magnesium alloy in solution with NiSO<sub>4</sub> as main salt [J]. Corrosion & Protection(腐蚀与防护), 2010, 31(3): 225-228
- [12] Hu Bo-nian(胡波年), Li Ting-jing(李亭憬), Yu Gang(余刚), et al Bath stability of electroless plating nickel on magnesium alloys [J]. CIESC Journal(化工学报), 2009, 60(3): 696-701.
- [13] Vojtech D, Novak M, Zelinkova M, et al Structural evolution of electroless Ni-P coating on Al-12 wt % Si alloy during heat treatment at high temperatures [J]. Applied Surface Science, 2009, 255(6): 3745-3751.
- [14] He Zhong-chen(贺忠臣), Ding Yi(丁毅), Qin Tienan(秦铁男), et al Effect of heat treatment temperature on corrosion resistance of electroless nickel plating on 6063 aluminum alloy [J]. Corrosion & Protection(腐蚀与防护), 2010, 31(3): 231-233.
- [15] Mahmoud S S. Electroless deposition of nickel and copper on titanium substrates Characterization and application [J]. Journal of Alloys and Compounds, 2009, 472(1/2): 595-601.
- [16] Hao L, Wei J, Gan F X. Electroless Ni-P coating on W-Cu composite via three different activation processes [J]. Surface Engineering, 2009, 25(5): 372-375.
- [17] Wang L L, Chen H J, Huang W Q, et al Electroless Ni-P coating on W-Cu alloy via potential activation process [J]. Surface Engineering, 2009, 25(5): 376-381.
- [18] Zheng Zhen(郑臻), Yu Xin-quan(余新泉), Sun Yang-shan(孙扬善), et al Study of environmentally acceptable electroless nickel plating technology for magnesium alloy [J]. Materials Protection(材料保护), 2006, 39(8): 22-25.
- [19] Wang Han-ying(王愨鹰), Chen Huan-ming(陈焕铭), Sun An(孙安), et al The influence of brightener on the electroless plating Ni-P alloy coatings [J]. Surface Technology(表面技术), 2008, 37(3): 14-15.
- [20] Alan Ruffini Yang Da-sheng(杨达生). Environment protection electroless nickel plating techniques according with the RoHS and ELV European union directive [J]. Electroplating and Finishing(电镀与涂饰), 2007, 26

- (10): 25-28
- [ 21 ] Hu Pei-yu(胡佩瑜), Cheng Dan-hong(成旦红), Li Ke-jun(李科军), et al Study on high speed Ni-P alloy electroless plating technology in lead-free and cadmium-free bath [ J ]. *Plating and Finishing (电镀与精饰)*, 2008, 30(9): 39-42
- [ 22 ] He Xiang-ming(何向明), Fan Wen-xue(范文学), Liu Yin(刘殷), et al Novel electroless nickel plating process [ J ]. *Electroplating and Finishing (电镀与涂饰)*, 2009, 28(12): 28-31
- [ 23 ] Zheng Zhen(郑振), Li Ning(李宁), Li De-yu(黎德育). Effects of stabilizers on stability of low-P electroless nickel bath and deposit [ J ]. *Electroplating & Pollution Control (电镀与环保)*, 2009, 29(1): 30-33
- [ 24 ] Dong Kun(董坤), Li De-liang(李德良), Wu Gan-hong(吴赣红). Study on lead-free stabilizer for electroless nickel plating [ J ]. *Surface Technology (表面技术)*, 2008, 37(3): 12-13
- [ 25 ] Chen Zhi-dong(陈智栋), Liu Qi-fa(刘启发), Wang Wen-chang(王文昌), et al Effect of  $Zn^{2+}$  as a stabilizer on the stability of electroless nickel plating bath [ J ]. *Materials Protection (材料保护)*, 2008, 41(4): 33-35
- [ 26 ] Liu Hai-ping(刘海萍), Li Ning(李宁), Bi Si-fu(毕四富), et al Study on lead- and cadmium-free composite additive for electroless nickel plating [ J ]. *Electroplating & Finishing (电镀与涂饰)*, 2008, 27(3): 19-21
- [ 27 ] Lei A-li(雷阿利), Feng La-jun(冯拉俊). Study on composite accelerator for electroless nickel-phosphorus alloy plating [ J ]. *Electroplating & Finishing (电镀与涂饰)*, 2008, 27(5): 19-21
- [ 28 ] Choudhury B S, Sen R S, Omon B, et al Statistical study of nickel and phosphorus contents in electroless Ni-P coatings [ J ]. *Surface Engineering* 2009, 25(5): 410-414
- [ 29 ] Yang Fang-zu(杨防祖), Yang Bin(杨斌), Lu Bin-bin(陆彬彬), et al Electrochemical study on electroless copper plating using sodium hypophosphite as reductant [ J ]. *Acta Phys-Chim Sin (物理化学学报)*, 2006, 22(11): 1317-1320

## Electroless Deposition and Characterization of Nickel Coating in Lead- and Cadmium-free Bath

YANG Fang-zu<sup>\*</sup>, CHEN Ming-hui, HUANG Xia-jing, TIAN Zhong-qun, ZHOU Shao-min  
(State Key Laboratory of the Physical Chemistry of the Solid Surfaces, College of Chemistry and Chemical Engineering, Xiamen University, Xiamen 361005)

**Abstract** Technology of electroless nickel deposition in lead- and cadmium-free bath was developed. Coating's morphology, composition, structure and electrochemical activity were characterized by SEM, EDS, XRD and electrochemical methods. The results showed that the deposition rate of nickel in self-catalysing was  $22.4 \mu\text{m} \cdot \text{h}^{-1}$ , which was increased by the increase of bath temperature and pH value. The effect of sodium hypophosphite on deposition rate was much more remarkable compared with nickel sulfate. The obtained nickel coating was 7.8% in phosphorus weight content, having compact and neat surface morphology, amorphous structure and good electrochemical corrosion resistance in sodium chloride solution.

**Key words** electroless deposition; nickel; lead-free; cadmium-free; morphology; structure; electrochemical activity