

## · 96 电镀会议推荐论文 ·

添加剂  $Ce^{4+}$  对化学镀镍的影响

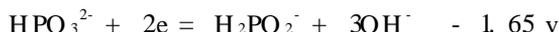
汤皎宁\* 黄 令 姚士冰 周绍民

(厦门大学化学系 厦门 361005)

**摘要** 本文探讨了添加剂  $Ce^{4+}$  对化学镀镍过程的影响, 结果表明,  $Ce^{4+}$  可降低 Ni-P 合金镀层在 3% NaCl 溶液中的腐蚀电流, 提高其耐蚀性, 并发现热处理可使其抗腐蚀性能进一步提高, 但各合金镀层在 0.1 mol/L HCl 中的耐腐蚀性由于  $Ce^{4+}$  的加入普遍下降

**关键词** 稀土, 化学镀, 腐蚀

近年来, 有关稀土对电沉积过程影响的研究逐渐增多, 这主要是因为稀土可显著改善电沉积镀层的物理化学性质, 提高这类镀层的耐腐蚀、耐磨损等性能。如在镀铬溶液中加入少量稀土元素, 可以改善镀液的深镀能力、分散能力和电流效率<sup>[1]</sup>, 此外, 在镀锌溶液中添加少量稀土元素后, 镀层的耐磨性有明显的提高<sup>[2]</sup>, 而在镍铁合金镀液中加入少量  $Ce_2(SO_4)_3$  可以提高镀液的电流效率, 降低电镀过程的渗氢量<sup>[3]</sup>。因此, 稀土元素已经在金属及合金电沉积中获得广泛应用, 取得良好的经济效益。化学镀镍技术可通过在具有催化性能的基体表面上进行氧化还原反应获得镍磷合金镀层, 这种合金镀层具有优异的耐腐蚀、抗磨性能和以及良好的可焊性和厚度均匀等优点, 并且可在非导体和复杂的零件上施镀, 故已广泛应用于石油化工、塑料、航空、汽车、计算机和纺织等部门<sup>[4-7]</sup>。鉴于稀土元素对上述有关过程的影响因素研究较少, 本文探讨了稀土对化学镀 Ni-P 合金镀层性能的影响, 有关离子标准电极电位如下<sup>[8]</sup>:



如上可知, 在化学镀镍溶液中加入添加剂  $Ce^{4+}$  后,  $Ce^{4+}$  很可能已被  $H_2PO_2^-$  还原成  $Ce^{3+}$ , 但  $H_2PO_2^-$  不能将  $Ce^{3+}$  进一步还原成 Ce, 在本文制备的 Ni-P 合金镀层中也未发现 Ce 共沉积

## 1 实验方法

所用的化学试剂均为化学纯, 添加剂  $Ce^{4+}$  采用  $Ce(SO_4)_2$ 。将  $NiSO_4$ 、 $NaH_2PO_2$  等依次溶于水, 用氨水调节 pH 至 4.8, 配制成化学镀液。将  $Ce(SO_4)_2$  溶于稀  $H_2SO_4$  中, 按不同浓度加入到已配好的化学镀液中, 镀液组成和施镀条件见表 1。

样品为  $10 \times 15$  的 A3 钢片, 实验时, 样品先用粒度为 240, 1200, 1800 的金相砂纸打磨 — 在 3.6% 盐酸和 4% 硫酸中浸泡 1~2 min — 水洗 — 在 3.6% 的盐酸溶液中浸泡

1~ 2 min— 再水洗, 然后施镀 施镀过程在烧杯中进行, 用恒温水浴锅进行控温

表 1 镀液组成和施镀条件

Tab 1 Content of bath and technologic condition

	g/L	施 镀 条 件	
NiSO <sub>4</sub> · 6H <sub>2</sub> O	25	T	95
NaH <sub>2</sub> PO <sub>2</sub> · H <sub>2</sub> O	20	pH	4.5~ 5
CH <sub>3</sub> CH(OH)COOH	25 (m l/L)	浴载	1~ 1.2 dm <sup>2</sup> /L
H <sub>3</sub> BO <sub>3</sub>	10	t	1 h
Re	0.01~ 0.5		

复合镀层成份采用 JEM -1200EX/900EDAX 分析电镜中的 EDS 能量色散谱测定, 镀层的显微硬度用上海第二光学仪器厂生产的 71 型显微硬度计(负荷 100 g, 接触时间 15 s)测定, 所得数据为 5 次测量结果的平均值, 镀层电化学性质测定用 PARK 公司生产的 M 273 恒电位仪, 溶液为 3% NaCl 溶液, 测量条件: 扫描速度 2 mV/S, 扫描范围为开路电位附近 ±0.2 V. 阻抗分析采用 CH 公司生产的 CH660 测量系统, 溶液为 0.1 mol/L HCl 溶液, 频率范围为 0.1~ 10 000 Hz, 施加电流为 5 mV, 采用三电极体系, 参比电极为饱和甘汞电极, 辅助电极为铂电极, 研究电极为 A3 钢片上的化学镀层, 样品表面积为 1.5 cm<sup>2</sup>.

## 2 结果和讨论

在化学镀镍溶液中加入添加剂 Ce<sup>4+</sup> 后, 获得的 Ni-P 合金镀层成份为含 P 11% 左右, 与未加稀土时获得的 Ni-P 合金镀层类似, 镀层厚度约为 10 μm, Ni-P 合金镀层经不同温度下热处理 1 h 后的显微硬度变化见表 2

从表中可以看出, 镀态和经 400 °C 热处理后镀层显微硬度随 Ce<sup>4+</sup> 浓度增加有所上升, 但经 250 °C 热处理后镀层的显微硬度随 Ce<sup>4+</sup> 浓度增加降低, 当 Ce<sup>4+</sup> 浓度达到 0.5 g/L 时, 镀层显微硬度明显降低, 可能是 Ce<sup>4+</sup> 浓度太高使镀层结构发生显著变化

采用电化学方法测量了合金镀层的极化曲线, 见图 1. 通过极化曲线求出的腐蚀电流(I)见表 3

表 2 镍磷合金镀层的显微硬度

Tab 2 Microhard Hv of Ni-P coatings

	A	B	C
Ni-P	473.0	598.6	1064.6
1	524.8	649.2	1080.6
2	536.0	560.0	959.8
3	541.8	503.0	1132.2
4	202.0	189.3	206.0

1, 2, 3, 4 分别为在每升镀液中加入 0.01, 0.1, 0.3

和 0.5 g Ce(SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> 后获得的 Ni-P 镀层

A 镀态 B 250 °C 热处理 C 400 °C 热处理

表 3 合金镀层的腐蚀电流

Tab 3 Corrosion current (I) of the Ni-P coatings

	A	B	C
Ni-P	6.3	8.0	4.4
1	5.8	4.4	2.3
2	5.1	9.6	2.0
3	4.3	5.9	2.9
4	0.2	4.7	0.6

说明同表 2

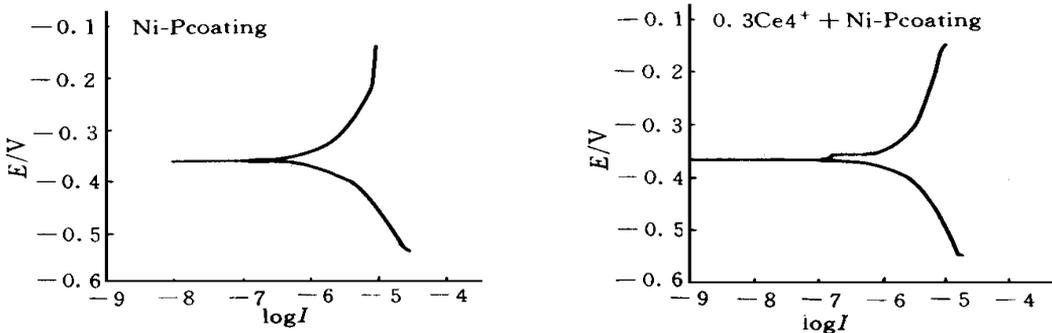


图 1 Ni-P 镀层的 Tafel 曲线图

a) Ni-P 镀层

b) Ni-P\* 镀层(0.3 g/L  $Ce(SO_4)_2$ )

Fig 1 Diagram of Tafel curves of the Ni-P coatings

从表 3 中可以看出,在化学镀镍液中加入稀土元素Ce后,获得的镀层基本上都使Ni-P合金层的腐蚀电流降低,尤其是加入0.5 g/L  $Ce(SO_4)_2$ 后获得的镀层更明显,镀态时腐蚀电流仅为0.2  $\mu A/cm^2$ ,经400℃热处理后也仅为0.6  $\mu A/cm^2$ ,远低于其它样品,这可能也与其特殊的镀层结构有关。同时,从表中也可发现,镀层经250℃热处理后,腐蚀电流普遍增大,而经400℃热处理后,腐蚀电流却又明显降低,并小于镀态时的腐蚀电流。与人们通常的观点不一致,这可能表明在某些情况下,结晶态的Ni-P合金镀层可以比非晶镀层有更好的耐腐蚀性,这一点有重要的意义,因为通常Ni-P非晶镀层经热处理后有更好的硬度和耐磨性,若又同时提高其耐腐蚀性能,则对在腐蚀磨损环境中使用有重要的意义。

Ni-P合金镀层阻抗分析:溶液为0.1 mol/L HCl溶液,频率范围为0.1 ~ 10 000 Hz,施加电流为5 mV,所得阻抗谱示意图见图2,通过阻抗谱计算的反应电阻 $R_r$ 见表4。

表4中的反应电阻数据表明其在0.1 mol/L的HCl中的耐腐蚀性与在3% NaCl溶液中不同。

从表中可以看出 $Ce^{4+}$ 浓度的变化对化学镀镍层耐腐蚀性的影响。在镀态时,加入少量 $Ce^{4+}$ 可使合金镀层

表 4 各合金镀层的反应电阻  $R_r$

Tab. 4 Reaction resistance ( $R_r$ ) of the Ni-P Coatings

	A	B	C
Ni-P	1145	2192	1321
1	3934	2426	207.7
2	1463	417.8	437.5
3	186.3	862.9	119.1
4	338.4	123.2	115.3

说明同表2 结果有误差

在0.1 mol/L HCl溶液中的耐腐蚀性明显提高,但当 $Ce^{4+}$ 浓度增加时,反应电阻迅速降低,但Ni-P合金镀层和加入0.3 g/L  $Ce(SO_4)_2$ 后获得的Ni-P\*合金镀层性质却很独特,它们经250

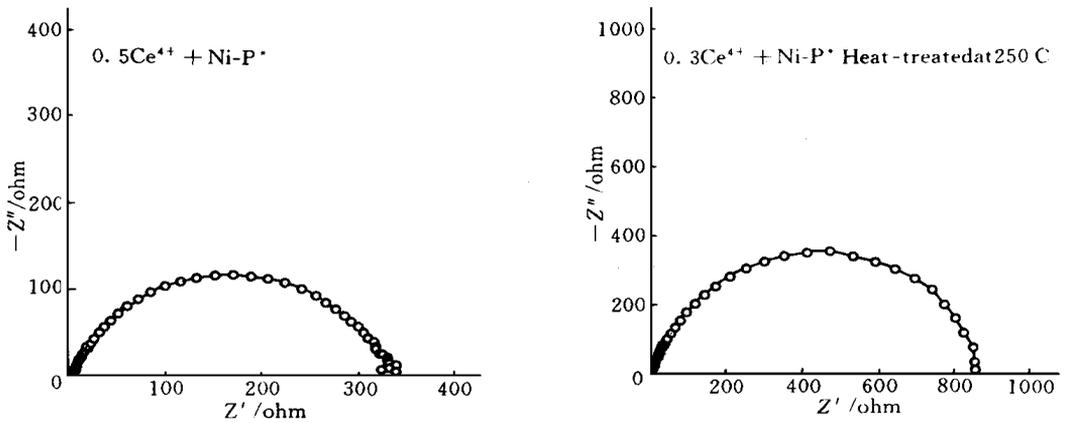


图 2 Ni-P 镀层的阻抗谱图

a) Ni-P\* 镀层(0.5 g Ce(SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>)

b) Ni-P\* 镀层(0.3 g/L Ce(SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>) treated at 250

Fig 2 Impedence spectras of the Ni-P coatings

, 1 h 热处理后, 反应电阻却明显增加, 这个现象很有意义, 因为在此温度下, 合金镀层有从非晶态向晶态转化的趋势, 此结果似乎表明非晶态和晶态相互混合状态也可具有很好的耐腐蚀性, 有必要进一步研究

### 3 结 论

1) 镀态和经 400 热处理后合金镀层显微硬度随 Ce<sup>4+</sup> 浓度增加有所上升, 当 Ce<sup>4+</sup> 浓度达到 0.5 g/L 时, 镀层显微硬度明显降低

2) 在化学镀液中加入 Ce<sup>4+</sup> 后可降低获得的合金镀层在 3% NaCl 溶液中的腐蚀电流, 因而改善其抗腐蚀性, 尤其是加入 0.5 g/L Ce(SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> 后获得的样品, 镀态时腐蚀电流仅为 0.2 μA/cm<sup>2</sup>, 经 400 热处理后也仅为 0.6 μA/cm<sup>2</sup>, 有极优异的抗腐蚀性能 并且发现热处理可使其腐蚀电流发生变化, 各镀层经 250 热处理后, 腐蚀电流普遍增大, 而经 400 热处理后, 腐蚀电流却又明显降低, 并小于镀态时的腐蚀电流, 提高了抗腐蚀性能

3) 阻抗分析表明, 加入 Ce<sup>4+</sup> 后获得的各合金镀层镀态时在 0.1 mol/L 的 HCl 中的耐腐蚀性明显降低, 与在 3% NaCl 溶液中的结果不同

# Research of The Effect of Rare Earth $Ce^{4+}$ on Electroless Nickel

Tang Jiaoning\*      Huang Ling      Yao Shibing      Zhou Shaomin

(Dept. of Chem. Xiamen University, Xiamen 361005)

**Abstract** The effect of rare earth  $Ce^{4+}$  on electroless plating was studied. The results show that corrosion current of the coatings were decreased in the solution of 3% NaCl by adding certain concentration of rare earths  $Ce^{4+}$  in electroless bath. So anti-corrosion properties of the coatings were increased. But anti-corrosion properties of the coatings were decreased in 0.1 mol/L HCl by adding certain concentration of rare earths  $Ce^{4+}$  in electroless bath.

**Key words** Rare earth, Electroless, Corrosion

## References

- 1 钱达人. 对稀土添加剂在镀铬中应用的看法. 材料保护, 1992, 25(7): 10~ 13
- 2 李士嘉. 稀土对电沉积锌层耐蚀性的影响. 材料保护, 1991, 24(3): 4~ 6
- 3 徐国宝. 用Mossbauer谱研究稀土元素对镍-铁磁性合金电沉积的影响. 厦门大学化学系硕士论文, 1996, 7
- 4 Tom Bleeks. New Electroless Nickel Technology as an Alternative to Hard Chromium Plating. *Metal Finishing*, 1989, 87(10): 21~ 27
- 5 N V Mandich. The Evolution of a Process: Fifty Years of Electroless Nickel. *Metal Finishing*, 1992, 90(5): 25~ 27
- 6 N V Mandich. Electroless Catalyst Bath Optimization. *Plat Surf. Fin.*, 1991, 78(12): 50~ 52
- 7 G A Laitinen. Electroless Nickels and Their Applications in the Aircraft Industry. *Metal Finishing*, 1992, 90(4): 13~ 15
- 8 分析化学手册(第三分册). 化学工业出版社, 1989: 115