



电镀镍手册

2014 年

关于国际镍协会

国际镍协会（NI）是由世界上主要的镍生产商组成的全球性协会，其镍产量占中国以外世界镍总产量的85%左右。协会的使命是推动和支持镍的正确应用。国际镍协会致力于促进和支持新兴和现有的镍应用包括不锈钢应用的市场；促进镍的科学研究、风险管理和社会经济效益，以此作为公共政策和法规制定的依据。并通过协会的科学研究部门镍生产环境研究协会（www.nipera.org），进行与人类健康和环境有关的前沿科学研究。国际镍协会是卓越的镍及含镍产品资讯中心，在亚洲、欧洲和北美洲均设有办事处

本手册中的术语

本手册中使用的术语涉及到生产实践，电镀专业人士一般都能理解。“装饰性电镀”用于描述多种应用的操作、工艺和结果，但“装饰性”这个词往往掩盖了所要求结果的关键属性。装饰性电镀工艺往往赋予产品在技术和功能上的成功。耐腐蚀性、光亮和平整，以及机械和物理性质都是这些工艺的特性，不能简单地视为美化性装饰。

© 2013年，国际镍协会版权所有。只有经国际镍协会适当认定或事先书面同意才能以目前已知或将发明的任何方式或媒介复制本手册、将其储存在检索系统或档案中，或进行传播。

免责声明

本手册所包含的材料是采用出版时我们掌握的资料以及我们所知的科学和法律标准编制的，仅供读者作一般性参考。不得在未事先征求相关专业意见的情况下用于任何特定用途或应用。国际镍协会及其成员、职员和顾问对本手册的准确性、完整性或是否适合于一般或特定用途不做声明或保证，而且概不承担与本手册所含资料有关的任何责任，包括但不限于任何偏差、错误或遗漏。本手册中如以任何商品名、商标、制造商或其他名称提及任何具体商品、工艺或服务，不一定表示或暗示该商品、工艺或服务获得国际镍协会的认可或推荐。

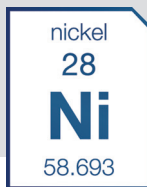
目录

1. 引言	5
2. 了解电镀工艺	6
电沉积的基本过程	6
沉积速率	7
电流效率	8
平均镀层厚度	8
沉积厚度分布	10
电流分布	10
均镀能力	11
内部应力	11
整平能力和微观分散能力	12
3. 镍电镀溶液的化学性质	13
瓦特镍电镀溶液	13
各成分的功能	13
添加剂的作用	14
光亮镍电镀	14
辅助光亮剂	15
防针孔剂	15
半光亮镍电镀溶液	15
氨基磺酸镍电镀溶液	15
其他镍电镀工艺	16
4. 镍电镀阳极	17
对镍电镀阳极的要求	17
镍电镀阳极材料类型	18
钛阳极篮	19
功耗	20
堆积密度	21
阳极泥	21
阳极袋	21
镀镍阳极篮实用维护技巧	22
阳极维护——最佳做法	23
不溶性阳极	23
5. 装饰性镍电镀	25
光亮镍电镀	25
缎面镍电镀	25
外用镍铬镀层	26
多层镍	26
微间断铬	27
替代性面层	29
装饰性镍铬电镀规范	29
使用条件号	33
分类号	34
铜镀层类型	34
塑料电镀	35

目录 (续)

6. 工程性和功能性镍镀层	36
功能性镀层的要求	36
功能性镍镀层的溶液种类	36
电铸	39
芯模	40
电铸工艺	40
7. 滚镀镍	42
电镀滚筒的设计	42
适合于滚镀的作业类型	43
滚筒装载量	43
滚镀镍溶液	43
电压要求	44
电镀速率和金属分布	44
8. 镍镀层测试步骤	46
外观和表面质量	46
镀层厚度	46
破坏性方法	47
非破坏性方法	47
结合力	49
延展性	49
耐腐蚀性	50
热循环试验	51
塑料电镀的加速腐蚀试验	52
9. 电镀工艺控制	54
操作条件监测	54
维持最佳溶液成分	56
杂质控制	60
净化方法	61
10. 解决生产问题	64
镍电镀常见缺陷类型及其原因	64
故障排除方法	66
11. 实用技巧	68
有效的挂架设计和挂件方法	68
电镀挂架的保养和维护	69
减少溶液损失	70
进行双层镀镍时避免半光亮和光亮镍镀层之间的结合问题	70
怎样避免装饰性镍铬电镀中的铬问题	71
预防性维护	72
12. 保护环境	73
废弃物最少化	73
回收方法	74
13. 健康和安全	77

第1章



引言

镍电镀技术在过去五十年间获得了长足的发展，使得装饰性和功能性工业镀层的高效生产成为可能。电镀镍具有重要的商业价值，全世界每年电镀量超过150,000吨。其广泛应用体现了镍作为一种镀层的有用特性及其多功能性。电镀的一个特点是通过改变电解液的成分和操作条件，可对镍的特性和外观进行个性化定制以满足特定需求。

电镀镍被广泛用于提高消费品和制成品的效用、价值和销售吸引力。镍镀层还用于改善耐磨性、耐热性或耐腐蚀性等物理性质。在很多重要应用中，镍镀层发挥了双重作用：既提供了光亮的装饰性镀层，又提供了更好的耐腐蚀性或其他功能性。

电镀镍的另一个重要用途是电铸。在镍电铸过程中，镍通过电沉积在一个合适的芯模上形成电铸层，然后取下，这样就制作出一件形状和纹理与原模精确对应的镍复制件。

本手册旨在为镍电镀工艺的操作和控制提供实用信息。本手册介绍了电镀的基本知识，重点放在电镀槽的操作上。包括电镀溶液成分、阳极的正确控制方法、故障排除和实际操作方面的信息。对质量问题和规范进行了论述，以保证镀层符合规定的性能标准。本手册还包含了与安全 and 环境事宜有关的重要信息。

第2章

nickel
28
Ni
58.693

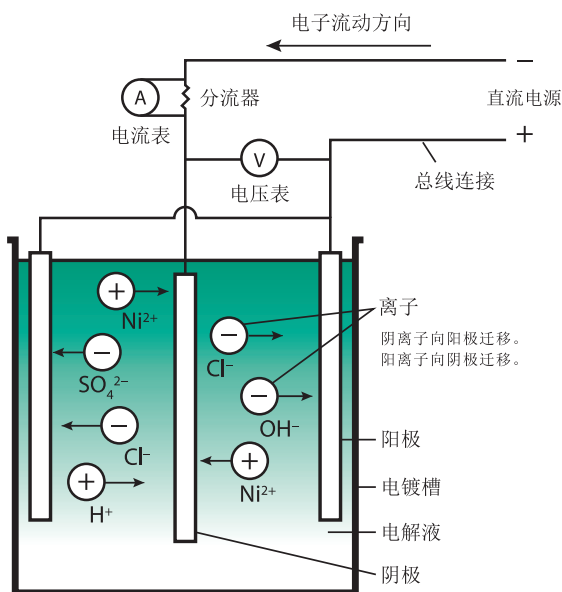
了解电镀工艺

电镀是指在基材上沉积一层金属以改善部件外观或性能的电解过程。电镀是电沉积的一种形式。虽然多种金属都能进行电沉积，但这里论述的内容仅限于镍电镀。

电沉积的基本过程

电沉积过程主要涉及电流在浸没于电解液中的两个电极之间流动。带正电荷的电极称作**阳极**，而带负电荷的电极称作**阴极**。电解液含有带电粒子或离子。在两个电极之间施加电位或电压时，这些离子会向带相反电荷的电极迁移——带正电的离子向阴极迁移，而带负电的离子向阳极迁移。由此引起电极之间的电子转移，即形成电流——从而构成了完整的电路。由直流电源（例如整流器）供电。基本电路如图1所示。

图1
电镀的基本电路



在电镀中，阳极一般由要镀覆的金属组成。这种阳极称作“可溶性”阳极。

电镀过程中，带正电的金属离子在阴极（待电镀的部件）上放电，使金属沉积在表面。因此，被电镀的部件上覆盖了一层金属。在阳极上发生相反的作用，对于可溶性阳极而言，金属离子是通过溶解形成的。

对于镍电镀，电解液含有可溶性镍盐及其他成分（这些成分将在“镍电镀溶液的化学组成”章节中论述）。镍盐溶解后会分解成二价镍阳离子（ Ni^{2+} ）和阴离子。当电流流动时，阳离子会与两个电子反应，在阴极表面变成金属镍。在阳极，金属镍溶解形成二价正离子，这些离子会进入到溶液中。在阴极放电的镍离子由阳极上形成的镍离子来补充。

沉积速率

迈克尔·法拉第在其关于电沉积的经典著作中，证明了**阴极的金属沉积量和阳极的金属溶解量**与通过的**电量**成正比——即与电沉积的**电流和时间**成正比。

法拉第还将沉积或溶解的某种金属的数量与其原子量和参与电化学反应的电子数关联起来。参与反应的电子数称作金属的价。原子量除以金属价称作金属的化学当量或当量。

法拉第证明，沉积或溶解1克当量的金属所需的电量是一个常数，数值为96,500库伦（安培秒）或26.799安培时。这叫做法拉第常数。

从这些关系可以看出，阴极上沉积的**镍重量**和阳极上溶解的数量可根据下式计算：

$$W = 1.095 It$$

式中，**W**为阴极上沉积（或阳极上溶解）的镍重量（单位为克），**I**为流经电镀槽的电流（单位为安培），**t**为通电时间（单位为小时）。

这里假设所有电流都在镍的沉积或溶解中被有效利用（即电流效率为100%——这一点将在下文详细阐述）。

上述计算公式中的系数1.095 源于前述的法拉第著作。对镍而言，原子量为58.70，金属价为2，当量为29.35。因此，26.799 安时将沉积（或溶解）29.35克镍或1.095克/安时。

由此可以看出，在100%的电流效率下，1安时将沉积（或溶解）1.095克镍。

电流效率

实践中，可能会发生二次电化学反应，其中会消耗小部分的电流。一般而言，氢离子从水中放电会消耗少量的电流。放电的氢离子在阴极表面形成氢气气泡。

阴极电流效率表示为阴极上使镍沉积实际消耗的电流占总电流的比例。同样，阳极电流效率指的是阳极形成镍离子的电流所占比例。

不同镍镀液的阴极电流效率从90%至97%不等。对于以低厚度达到最大整平和光亮效果的一些光亮镍镀液，电流效率较低。无添加剂的镍镀液通常能达到96%。在缺乏准确数据时常用95.5%来估计。

只要pH值和氯化物浓度维持在正常工作范围内，那么镍溶解的阳极效率差不多总是100%。

由于阴极效率一般低于阳极效率，因此溶液的镍离子浓度和pH值将在操作中缓慢升高。但在很多情形下，带出损失或泄漏造成的溶液损失可能会抵消镍浓度的升高。

平均镀层厚度

沉积重量（单位为克）除以镍密度（8.907克/立方厘米）和待电镀表面积（单位为平方分米），然后乘以100可以得出平均镀层厚度，单位为微米（ μm ）。

也可以采用下式直接根据电流和时间计算平均厚度：

$$T = \frac{12.294 It}{A}$$

式中，T为平均厚度（微米），A为电镀面积（单位为平方分米），I为流经电镀槽的电流（单位为安培），t为通电时间（单位为小时）。

上述计算假设阴极电流效率为100%。

电流面积比I/A称作**电流密度**。因此可以看出，平均厚度取决于电流密度和时间，而沉积（或阳极上溶解）的镍重量取决于电流和时间。在镍电镀中，电流密度通常表达为安培/平方分米。

当然，在实践中，通过查阅表格来估计达到预期的平均厚度所需的安时或电流和时间比较方便。请参考表1。

表1
各种电流密度下的镍沉积时间

各种电流密度下电镀镍达到所示平均厚度所需的时间（分钟）								
电流密度 (安 / 平方分 米)	5微米	10微米	15微米	20微米	25微米	30微米	40微米	50微米
1	26	51	77	100	128	154	200	255
1.5	17	34	51	68	85	102	140	170
2	13	26	39	51	65	78	100	130
2.5	11	22	32	42	53	64	84	105
3	8.5	17	26	34	43	52	68	85
4	6.5	13	20	26	33	40	51	65
5	5	10	15	20	25	30	41	50
6	4.5	8.5	13	17	22	26	34	43

基于 95.5%的阴极电流效率。

沉积厚度分布

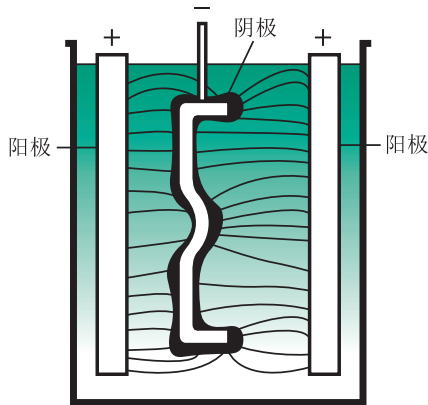
尤其是在成型部件上，沉积厚度一般是不均匀的。表面上任何一点的实际厚度一般称作局部厚度。指定镀层的最小局部厚度时一般需要保证达到预期的性能要求。因此，了解影响沉积厚度分布的因素很重要。这些因素是电镀溶液的电流分布和均镀能力。

电流分布

表面上任何一点的实际厚度主要取决于该点的电流密度。电流分布主要由部件形状、部件相对于阳极的位置和部件在电镀挂架上的摆放方式等几何因素决定。突起处和最接近阳极的区域电流密度较高，这是因为阳极与阴极间距离较短，电流流动的阻力较小。相反，凹处以及被遮挡或背向阳极的区域由于电阻增大，电流较小。电流密度的这些变化必然意味着与凹处相比，突起处形成的镀层更厚。

电流分布是影响镍电镀中金属分布的主要因素。通过部件在挂架上的适当布置、阳极的适当放置或使用屏蔽板或辅助阳极可以在一定程度上控制这些影响。屏蔽板由非导电材料制成，放在阳极与阴极之间以控制电流大小。辅助阳极靠近阴极放置，以便将电流引到需要较大厚度的区域。可溶性和不溶性阳极均可使用。

图2
不均匀的电流分布
引起的厚度变化



均镀能力

除几何因素外，金属分布受阴极极化作用，阴极效率与电流密度之间的关系和溶液导电率的影响。这些因素与金属分布之间的复杂关系称作均镀能力。均镀能力可以通过实验测定。表现为正值的溶液能够减小突出与凹陷区域之间的厚度差异。相反，表现为负值的溶液（例如铬电镀溶液）可表现出比完全取决于几何因素的情形更大的厚度差异。

镍电镀溶液的均镀能力一般位于正值范围的低端。而一些光亮镍镀液呈现较小的负值。一般而言，电流分布和相应的金属分布主要由几何因素决定。而降低电流密度、提高溶液的导电率、增大阳极与阴极的距离、增加pH值和温度可以在一定程度上改善均镀能力。含有高浓度硫酸钠的配方已证明具有最佳的均镀能力。

内部应力

电沉积过程中，由于电结晶过程的作用或杂质（尤其是氢和硫）的共沉积，镀层内可能会形成应力。应力可以是拉伸应力或压缩应力。如果是拉伸应力，那么镀层会试图收缩；在极端条件下，这可能会导致镀层开裂。压缩应力具有相反的作用，即镀层有膨胀的趋势。

当生成厚镀层时，尤其是在电铸过程中有意保持沉积物与芯模之间的低附着以便于分离的情形，应力是一个需要考虑的重要因素。

根据溶液成分和操作条件的不同，电镀镍中的应力可能会在较大范围内变化。一般而言，在通常操作条件，没有添加剂的瓦特镍镀液的拉伸应力范围为125-185兆帕。氨基磺酸镍镀液可达到较低的应力水平。

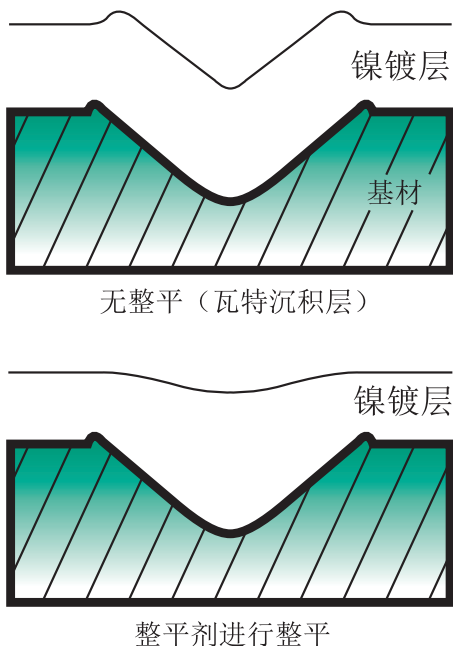
使用糖精或光亮镍镀液载体所含的化合物等含硫有机添加剂，可以生成具有压缩应力的镍镀层。

整平能力和微观分散能力

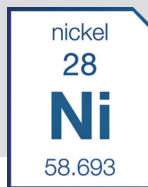
整平是指电镀溶液优先填平表面缺陷及划痕的能力。半光亮和光亮镍电镀工艺一般具有优良的整平性。这些溶液含有有机添加剂，它们能在微凸起处被优先吸收，由此限制了凸起处的电流并提高了微沟槽内的电流密度——从而促进了整平作用。

微观分散能力是指电镀溶液以沉积层沿缺陷轮廓填补细微裂纹而非整平的能力。无添加剂的镍镀液具有优秀的微观分散能力，但整平能力很差。微观分散有助于形成低孔隙度的良好沉积层，而且部分出于这个原因，无添加剂的镍镀液往往用于形成底层，在上面再电镀金等其他金属。

图 3
含整平剂的镍镀液
整平示意图



第3章



镍电镀溶液的化学组成

瓦特镍电镀溶液

大部分镍电镀溶液（尤其是用于装饰性电镀的溶液）都以奥利佛·P·瓦特教授在1916年提出的“瓦特”配方作为基础。瓦特电解液含有硫酸镍、氯化镍和硼酸。虽然各成分比例可能会随应用而异，但典型的配方连同操作参数如表2所示。

表2
瓦特镍电镀溶液的
典型配方和操作条
件

硫酸镍 ($\text{NiSO}_4 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$)	240 - 300克 / 升
氯化镍 ($\text{NiCl}_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$)	30 - 90 克 / 升
硼酸 (H_3BO_3)	30 - 45 克 / 升
温度	40 - 60°C
pH 值	3.5 - 4.5
阴极电流密度	2 - 7安 / 平方分米
沉积速率	25 - 85微米 / 小时

各成分的功能

镍离子 (Ni^{++}) 主要来源于硫酸镍，还有部分来自氯化镍。氯化镍有两个主要功能——它能显著提高溶液的导电率，从而降低了电压要求，并且对于获得令人满意的镍阳极溶解具有重要作用。

硼酸是一种缓冲剂，主要功能是控制溶液的pH值。如上一章所述，由于阴极效率低于100%，随着部分氢离子 (H^+) 放电形成氢气，pH值有升高的趋势。因此，需要定期加入硫酸以调节pH值。硼酸可以限制氢离子放电对pH值的影响，从而简化了pH值的控制。硼酸发挥作用的机理较复杂，但一般认为它在溶液中以硼酸盐离子和非离子化硼酸混合物的形式存在。氢离子放电后，部分硼酸将电离，以取代丢失的氢离子，因此pH值变化幅度受到限制。同时形成硼酸盐离子。加入酸调节pH值时，硼酸盐离子将与氢离子结合重新组成硼酸。因此，硼酸只会通过带出或其他溶液损失发生损失。

添加剂的作用

瓦特镍电镀溶液一般用于下文所述的功能性应用。不含添加剂的瓦特镍溶液形成的镀层较为柔软并有延展性，但外观暗淡。而使用添加剂可以显著地改变外观和性质。添加剂由有机化合物及部分金属化合物组成，它们可以使镀层变亮、整平。如“装饰性电镀”章节进一步阐述的那样，添加剂可以用于生成半光亮、光亮或缎面镍镀层。

光亮镍电镀

光亮镍电镀采用四类主要的添加剂：

“载体”

(令人困惑的是，它们有时也称作一类光亮剂、次级光亮剂或控制助剂)

这些通常是含硫的芳香族有机化合物，例如苯磺酸、1,3,6-萘磺酸（钠盐）、对甲苯磺酰胺、糖精和丙烯基磺酸。载体的主要功能是改善晶粒结构并在一定程度上提高光泽度（与无添加剂的溶液相比）。很多载体（例如糖精）也有明显的降低应力的特性。载体将硫引入镀层中，其影响在“装饰性电镀”章节中论述。载体主要通过带出而消耗，因为电解并不能迅速消耗它们。

“光亮剂”

(也称作二类光亮剂、初级光亮剂、整平剂)

光亮剂与载体结合，在较宽的电流密度范围内，能产生具有良好延展性和整平性的光亮镀层。使用的光亮剂有很多种（一般作为专利混合物提供），包括水合三氯甲醛、邻硫代苯甲醛、丙烯基磺酸、1,4-丁炔二醇、硫脲、香豆素等。光亮剂一般以极低浓度存在并通过电解消耗。因此，它们需要定期补充以维持想要达到的光亮度。

辅助光亮剂

有时采用辅助光亮剂来增强通过载体和光亮剂所达到的光泽度，或者形成较薄镀层的亮度和整平效果。所采用的化合物包括烯丙基磺酸钠、1,4-丁炔二醇和磺基甜菜碱（例如吡啶丙基磺酸盐）。锌、钴和铜等金属也可充当辅助光亮剂，但现在不太常用。

防针孔剂（湿润剂）

如果阴极形成的氢气气泡附在表面，可能会引起针孔。防针孔剂的作用是降低溶液的表面张力并促进气泡的释放。一般使用十二烷基硫酸钠等阴离子表面活性剂作为防针孔剂。

半光亮镍电镀溶液

由于半光亮镍用于耐腐蚀性非常重要的应用，所以镀层不得含硫。因此必须避免使用将硫代入镀层的添加剂。整平剂包括香豆素、1,4-丁炔二醇及其它炔类。香豆素过去广泛使用，但由于它产生的不良还原产物必须通过碳处理加以清除，因此它已大部分被替代性添加剂取代。使用这些添加剂能产生光滑、有延展性、整平性良好的镀层。与光亮镍的带状（层状）结构相比，半光亮镍镀层的晶粒结构通常呈柱状。

氨基磺酸镍电镀溶液

氨基磺酸镍电镀溶液主要用于功能性镀层的沉积或电铸。对于这类应用，无需添加剂即可达到的低应力、高沉积速率和理想的镀层特性弥补了其高成本的缺点。

典型成分和操作条件如表3所示。

表3

氨基磺酸镍电镀溶液的典型组成和操作条件

氨基磺酸镍 $[\text{Ni}(\text{NH}_2\text{SO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}]$	300 - 450 克 / 升
氯化镍 $(\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O})$	0 - 30 克 / 升
硼酸 (H_3BO_3)	30 克 / 升
温度	40 - 60°C
pH 值	3.5 - 4.5
阴极电流密度	2 - 15 安 / 平方分米
沉积速率	25 - 180 微米 / 小时

氯化物对应力有显著影响，也会影响阳极的特性。低氯化物浓度有利于获得低应力水平。如果在适当操作条件下使用含硫活化镍阳极，操作时可能无需氯化物。但一般建议采用低浓度的氯化镍（最小5克/升），以便在一定程度上保证良好的阳极性能。或者也可以采用溴化镍，它使应力增大的幅度不及氯化物。

如果阳极效率下降（镍阳极上出现棕色膜），则氨基磺酸盐可能发生了部分分解。这会给镀层特性造成灾难性的影响包括拉伸应力和亮度不理想。

另一个潜在问题是氨基磺酸镍的水解，它会产生硫酸根离子和铵离子。它们会大大增加镀层的拉伸应力。为了避免氨基磺酸镍发生水解，务必将温度维持在65℃以下、pH值维持在3.0以上。

氨基磺酸盐溶液的优点之一是，与硫酸镍相比，氨基磺酸镍溶解度较高。因此，可以采用较高的镍浓度并在很高的电流密度下进行操作。

其他镍电镀工艺

其他几种配方可用于特定应用，包括氟硼酸盐、硬镍、全氯化物、全硫酸盐、高硫酸盐和黑镍电镀溶液。除装饰性用途中采用的黑镍外，这些工艺一般仅用于功能性用途，将在“工程性和功能性镍镀层”章节中论述。

镍电镀阳极

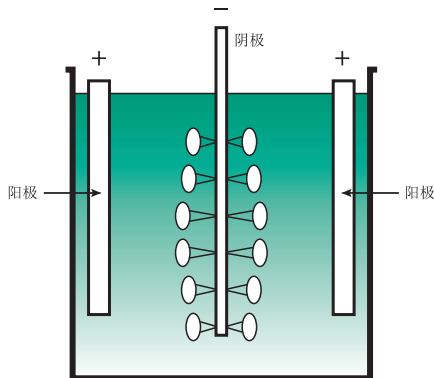
对镍电镀阳极的要求

镍电镀阳极在电镀中的主要功能是：

- 向电解液传导电流；
- 取代在阴极放电的镍离子；
- 使电流尽可能均匀地分布在阴极表面。

为了满足这些要求，阳极应当具有合适的尺寸、形状和组成，而且其位置能优化电流的均匀分布。在一个良好的装置中，阳极将沿阳极棒紧密排列并位于电镀挂架对面。为了避免过大电流流入电镀挂架底部，阳极最好比挂架略短。同样，将阳极放在远离电镀挂架边缘的地方往往是有益的（尤其是电镀槽内的端部挂架），这样可以减小流入挂架边缘的电流，并将零件放在挂架中间，从而比顶部和底部更接近阳极。

图4
可改善阴极电流分布的阳极和挂架放置



必须始终保持与阳极棒良好的电接触。

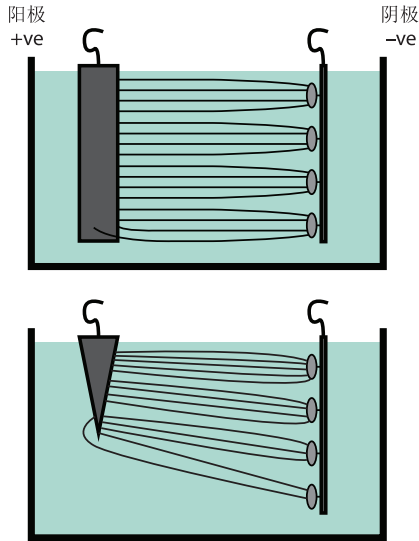
阳极最好由镍金属制成以便补充镍离子并简化溶液控制。但在有些情况下必须采用不溶性阳极（请参见本章其余部分）。

镍电镀阳极材料的种类

从上世纪60年代起，预制椭圆形型钢阳极（例如铸造碳钢和去极化型阳极）已经被装有精炼镍的钛篮取代。精炼镍的形状包括电解镍阴极板正方形切块、通过电铸在金属芯模上制成的圆形、球形羰基镍珠和通过机械加工压平的圆珠。

还有各种尺寸的带状电解镍例如150×600毫米，镍带用一个钛钩悬挂在阳极棒上，但它们的一个特性是，由于尖端处的阳极电流较高，因此随着阳极从底部向上溶解，它的面积不断减小，如图5所示。这造成了阴极电流分布的变化，从而导致工件或挂架顶部的镀层厚度过大，而底部的镀层厚度较薄。而且，阳极缩减为矛形时，尖端处的阳极极化会导致阳极效率较低，因此镍盐和有机添加剂（光亮剂和整平剂）的消耗量大于预期。

图5
镍带的问题



用于电镀的原镍纯度高达99.95%镍 + 钴。除纯镍外，还可买到活化镍，其中含有少量硫以降低阳极电位。在大多数镍电镀作业中，纯镍和活性镍都能在阳极条件下很好地溶解。在不含氯化物或溴化物的氨基磺酸镍镀液中，必须采用含硫活性镍。

钛阳极篮

镍电镀阳极篮由钛制成，因此具有极佳的轻便性和强度。它能以各种板、网和棒的形式提供。典型的阳极篮设计如图6所示。

阳极篮厚度应当足够大，以使镍件在工作篮内溶解时能自由沉降。不建议将镍压实，这样有可能会损坏阳极篮。

由于钛的导电性不佳，因此必须适当设计阳极篮来传导电流。钩子必须由棒材（非板材）制成，以保持与阳极棒的压力接触并保证足够的载流能力和强度。同样，必须让板形或条形截面的边部构件达到阳极篮的整个长度。阳极篮底部的托盘用于固定最终小镍件和镍细粒，维持电接触，从而实现完全溶解。

阳极篮可以制成特殊形状以满足特定需求，包括在电铸中作为象形阳极使用的弧形阳极篮。

图6
典型的钛阳极篮



钛是制作阳极篮的理想材料，因为它自身无需充当阳极就能向镍金属传导电流。这是由于电解过程中钛表面形成了一层保护性氧化膜。钛阳极篮在除伍德镍外的所有镍电镀溶液中都有很长的使用寿命，只要镍与钛保持压力接触即可。这样，镍会优先在电流作用下反应，避免了钛被腐蚀。但在某些条件下，保护膜可能会损坏。这种损坏仅当外加电位或电压超过相关溶液中钛的分解电位时才发生。阳极篮内镍不足或者所用镍件过大时可能会发生这种情况（请参见下文）。

通过确保以下各项条件可避免这些问题：

- 阳极篮始终装满镍件；
- 将镍正确装入阳极篮，不要桥接；
- 采用小镍件在镍与钛阳极篮之间形成大量的电接触点；
- 阳极袋在需要时进行清洗或更换。

钛阳极篮的一大优点是可维持一个固定不变的较大阳极面积，从而保证了：

- 阴极的电流分布不受阳极面积变化（如带状阳极）的影响；
- 保持最佳阳极效率。

功耗

不会释放非导电性残留物的纯态原镍能在稳定电流和电压条件下运行而无需经常清洗。

纯镍件的形状和尺寸会影响功耗，而且可能会引起钛阳极篮的腐蚀。

一般而言，较小镍件的用电需求较低，与较大镍件相比，给钛阳极篮带来的风险最低。

含硫活性镍（含硫量为0.02%）的初始溶解电压低于同等形状的原镍。

功耗是本章所述确定如何选择阳极的多个变量之一。与您的供应商联系有助于做出您最佳的选择。

堆积密度

堆积密度控制了钛阳极篮中镍的初始库存重量，又称工作进程中（WIP）的库存。投入到阳极钛篮内所有镍的财务价值对生产过程中营运资本的运用有重要影响。营运资本是为了获得最高效、最优质结果而必须考虑的多个变量之一。

用新镍件确定的堆积密度对后续生产条件不具代表性。必须对装有经历了阳极溶解所有阶段的镍件的“工作中的阳极篮”进行评估。

阳极泥

在稳态条件下检查工作阳极篮时，在底部托盘内部和周围或阳极袋内部总能观察到一小部分细粒。问题是这些细粒是否最终发生阳极溶解，还是留下一些必须定期清除的不可溶残渣。

阳极袋

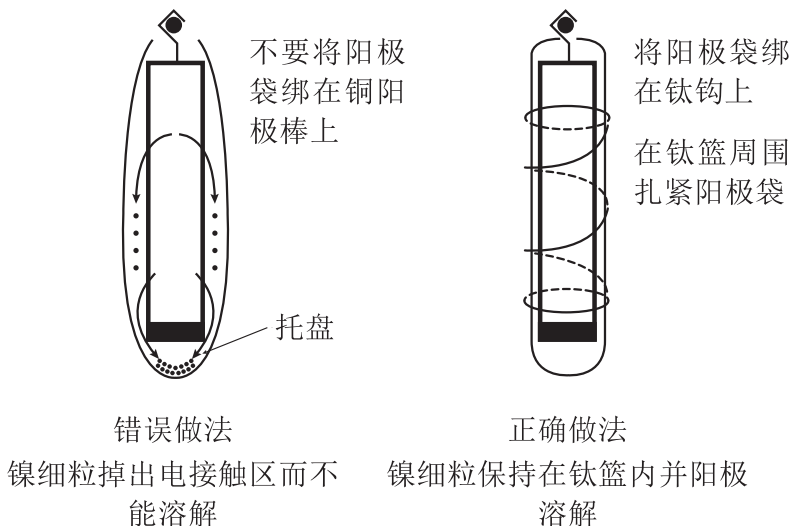
镍电镀阳极和阳极篮必须配有阳极袋，以防止镍细粒或残留硫化镍进入电镀溶液。聚丙烯因其耐用性而被广泛用于阳极袋。而棉及其他合成织物也已成功使用。应当小心操作，以免撕裂或损坏阳极袋。

为了保证镍细粒处于钛阳极篮的电场内，阳极袋应当紧贴并绑扎，这样所有细粒都能接收阳极电流并溶解。阳极袋不应“鼓起”，否则会让镍细粒掉出阳极袋。阳极袋应当围绕阳极篮紧密绑扎，如图7所示。

将阳极袋绑在阳极篮的钛钩上——而不是在未保护的阳极棒上，否则绑带受潮可能导致阳极溶解释放铜离子污染溶液。最好采用双层袋。

对钢管和类似零件进行电镀时，会引入大量铁，阳极袋堵塞特别麻烦。在电镀溶液中使用控制铁的添加剂可以缓解这个问题（请参见第9章）。

图7
典型的钛阳极篮



镍阳极篮实用维护技巧

- 装有小镍件的阳极篮应当长时间保持原封不动的状态，以便让连续溶解过程在稳定条件下持续进行。
- 始终保证阳极棒与阳极篮钩之间良好的电接触。
- 在阳极篮中装满镍件。
- 为了确保昂贵的钛阳极篮较长的使用寿命，应当使用小镍件。在自然条件下装载，小镍件的堆积密度是足够的，没有必要将它们压实，因为这样做会使阳极篮发生物理损伤。
- 只有当阳极袋堵塞达到一定程度（例如沉淀的氢氧化铁）以至于溶液在其中自由流动受到严重限制时，才应将其拆下。
- 使用紧贴式阳极袋并绑紧，以免镍细粒掉出电场。必要时将袋子折叠一下，而且只能将阳极袋绑在钛阳极钩上，而不能绑在无保护的铜阳极棒上。

阳极维护——最佳做法

无论是在电铸、挂镀、滚镀还是卷对卷连续电镀设备中：

1. 使用在阳极溶解后残留物极少的镍制品可以减少清洁钛阳极篮和阳极袋的工作量，从而：
 - 减少停机清洗时间；
 - 消除了废物——镍细粒、盐和添加剂，同时避免阳极袋损坏和热量损失；
 - 减少废液处理工作量。
2. 阳极袋应当紧密配合并按上文所述进行绑扎，以保证镍细粒处于钛阳极篮电场内。

另外，商业电镀溶液中的镍离子和硼酸带来的工人职业健康和安全风险以及环境问题可以得到缓解。

行业的最佳做法，包括降低功耗、提高材料利用率和最大程度减少废物的产生，对总体能源优化（电镀设备和原料生产）有显著贡献。公司的碳排放量因此会减少。

不溶性阳极

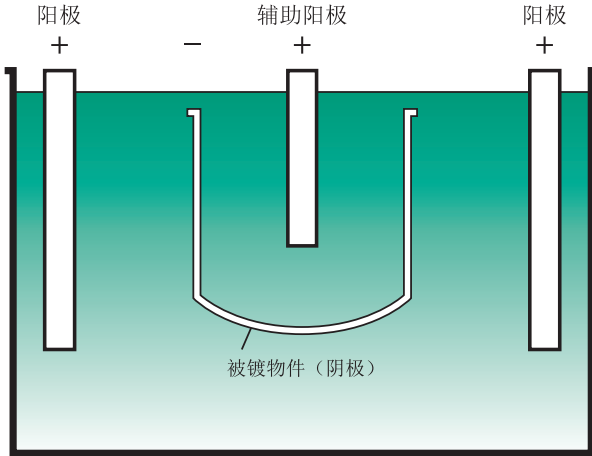
不溶性阳极用于无法采用镍阳极的特定用途。具体应用包括对管子进行内部电镀的阳极以及对深凹处进行电镀的辅助阳极。可以选择不溶性阳极的另一种情形是所镀零件之间间隙有限（例如某些电子产品）。

不溶性阳极通常由白金钛制成，也可采用其他惰性的导电材料如石墨。

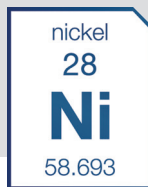
使用不溶性阳极时，由于阳极表面水的氧化释放氢离子，阳极附近溶液的pH值会下降。同时将释放氧气和/或氯气。它们会氧化溶液中的一些有机添加剂。氯气也会引起健康问题。当镀浴总电流的20%以上流经不溶性阳极时，这些影响会变得更明显。

图8

辅助阳极——显示了为增大工件凹陷区域镀层的厚度，辅助阳极放置的位置



第5章



装饰性镍电镀

镍电镀广泛用于各类装饰性用途，包括汽车、自行车和船舶工业部件、家用电器、门配件、五金器件、珠宝首饰和各种消费品。

装饰性电镀的主要目的是增强制品的外观和装饰效果，但也可要求镀层符合严格的性能标准。根据用途和使用条件的不同，标准可能包括附着力、延展性、耐腐蚀性等。

在大多数情形下，镍复涂镀铬或其它最终饰面（例如金、黄铜等）作为面层。

铜镀层常常作为底层。电镀压铸锌合金时，铜对于避免镍的扩散是必不可少的。在其他情况下，可用铜来形成有延展性的底层、提供额外的整平性，或者协助在某些难以电镀的金属上形成良好的结合（例如含铅合金）以及在塑料上进行电镀。

光亮镍电镀

镍最主要用作光亮镀层。在电镀溶液中使用合适的添加剂可以形成高光泽度的镀层。另外，现代光亮镍电镀溶液表现出优良的“整平”性质（即它们能隐藏抛光纹路及其他表面瑕疵）。光亮镍电镀溶液以“瓦特”配方作为基础（请参考“化学成分”章节），并添加了光亮剂、整平添加剂、应力控制剂和湿润剂。添加剂一般为专利产品，也可能含有辅助光亮剂或抑制杂质影响的添加剂。

缎面镍电镀

缎面镍电镀工艺能形成美观的缎面或半光泽饰面。通过在电镀溶液中使用特定的可溶性有机添加剂，或者添加不溶性细微颗粒可以产生这些效果。另外一种工艺采用乳化液体添加剂在镀层中产生预期的纹理。

缎面镍广泛用于门、家具及其他五金件。

外用镍铬镀层

在外部使用条件下，以铬为面层的单层装饰性光亮镍和缎面镍镀层一般表现不佳。

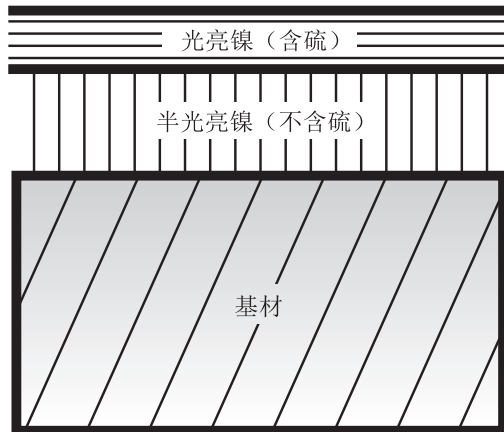
光亮镍（和大多数缎面镍）溶液会在镀层中共沉积一小部分硫，这些硫来自“载体”或应力控制剂。带入的硫会增加镍的电化学反应活性，从而降低镀层的耐腐蚀性。实际上，当首次引入光亮镍时，由于过早腐蚀导致了许多失败的情况。尤其在道路以盐作防冻剂的地区，汽车零件会发生问题。其他外部应用中也发生过性能不佳的情况。

为了克服这些问题，开发了一些新技术来获得优良的耐腐蚀性和满意的使用性能。为此采用了两种方法。第一种是采用多层镍镀层来改进镍。第二种是采用微间断铬工艺来改进铬面层。

多层镍

这些镀层一般都由一个较厚的半光亮镍镀层（镍总厚度的60-75%）和较薄的光亮镍镀层组成。它们一般称作双层或双相镍。半光亮镍与光亮镍的区别在于它没有共沉积硫，而且具有柱状而非层状的晶粒结构。这种无硫镍的电化学反应活性低于光亮镍。还有一种是在半光亮和光亮层之间采用一个薄的高硫镍中间层——称作三层镍。

图9
双层镍



为了了解这些镀层是怎样提高耐腐蚀性的，有必要简要剖析一下腐蚀的机理。在湿气和大气污染物的作用下，腐蚀从铬面层的裂纹或孔隙处开始。由于铬的电化学稳定性高于镍，因此腐蚀在光亮镍层发生，形成了蚀坑。随着腐蚀的继续，蚀坑变得更深并最终到达基材，从而引起锈蚀或其他基底金属腐蚀。同时，薄铬层可能会由于下面被掏空而部分脱离。由于光亮镍的电化学反应活性较高，因此在腐蚀性条件下其腐蚀速率可以很高。

对于双层镍，半光亮镍底层的电化学稳定性高于光亮镍。因此，腐蚀将优先在光亮镍层进行。其结果是，当侵蚀到达界面时，腐蚀往往会在顶层内水平扩散而不是深入到半光亮镀层中。金相检查显示，光亮镍层出现典型的平底蚀坑。这有效地延缓了点蚀的进展，因为在点蚀进一步深入前必须将很大一部分光亮镍层去除。

双层镍镀层的腐蚀性能比与单层镀层有显著提高，它们因此被指定用于苛刻的使用条件。

如前页所述，三层镍有时被用于取代双层镍。但如果半光亮与光亮镍镀层之间的电化学电位相差足够大，则使用高硫中间层就没有什么优势，而且还会使工艺控制复杂化。应当注意的是，当用三层镍取代双层镍时，国际标准ISO1456（请参考下文概要）规定不允许减小镍的总厚度。

半光亮镍镀液添加剂的选择通常需要与光亮镍一致。因此，工件一般在溶液之间直接转移而无需冲洗。请与供应商确认以保证通用性。

微间断铬

如上文所述，镍的腐蚀始于铬面层的裂纹或孔隙处。常规电沉积铬具有随机裂纹，而且不连续处较少。因此，任何裂纹或孔隙周围都有大面积的铬，由此形成的腐蚀电池从较小面积的外露镍吸引电流，导致点蚀在镍层快速深入。

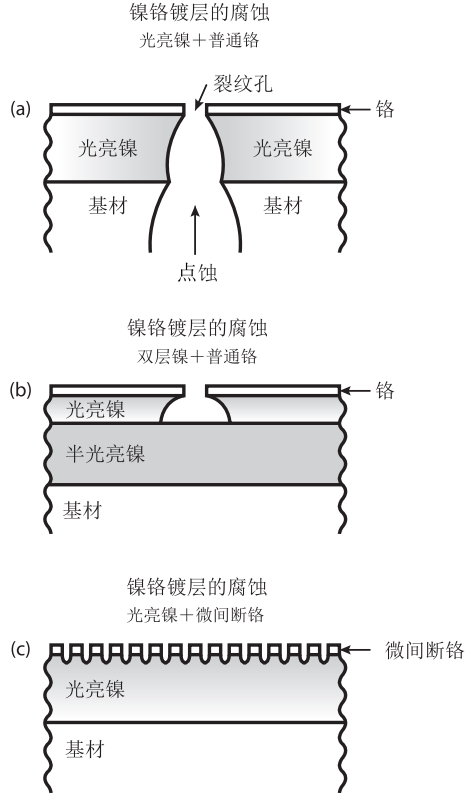
铬可以在无裂纹状态下沉积；这曾经被当作防腐蚀的措施。遗憾的是，后来发现这类镀层会在使用中形成裂纹或孔隙，因此无法提供长期的保护。

后来证明，通过在铬镀层中设置大量不连续处可增大外露镍的面积，从而改善效果。通过将腐蚀电流散布在很多位置上，有效地增加了对基体金属的保护，减小了蚀坑的尺寸和深度。

图10

以下基材上点蚀的特点:

- a. 单层镍 + 铬
- b. 双层镍 + 铬; 以及
- c. 镍上面的微间断铬



微间断铬这个术语对于微裂纹和微孔铬工艺均适用。改变铬电镀溶液的配方和 / 或操作参数, 或镀铬前先闪镀一层高应力镍 (在铬镀层中引入微裂纹) 可以获得微裂纹铬。

将铬沉积在一层薄的光亮镍镀层 (含有分散在整个溶液内的不溶性、极细的非金属颗粒) 上可以制成微孔铬。在这一特殊镍层上电镀的铬镀层完全是微孔性的。这是最常用的工艺。

替代性面层

尽管铬是装饰性镀镍中应用最广泛的面层，但许多其他饰面的应用也越来越多，包括金、黄铜、铜及其他金属镀层。它们一般用作薄层“闪镀”层，随后用有机涂层或清漆进行保护。如果镀层厚度足以保证必要的使用性能，那么金（尤其是硬金）的上面不一定需要清漆覆盖层。

有机面层可以是常规的风干清漆、透明烤瓷釉或电泳涂层。后者使用日益广泛，因为它们能形成均匀的涂层、减少滴落问题并具有环境优势。

另一种方法是对有机涂层进行染色，以模仿金属饰面或形成特殊的装饰效果。通过在有机涂层中使用染料或颜料，或者采用后染色技术来获得颜色。电泳涂层被广泛用于在光亮镍或缎面镍上施加这些类型的饰面。

装饰性镍铬电镀规范

许多国际、国家和商业标准包含了对装饰性镍和铬镀层的具体要求，以便在不同使用条件下获得合格的性能。这些标准按照耐腐蚀性对各种镀层系统进行了分类，并推荐不同使用条件下合适的镀层和厚度。

图11

装饰性镍电镀零件



这些标准规定了所采用的试验方法，包含厚度测量、加速腐蚀试验、延展性和附着力。铜 + 镍 + 铬的分类和建议镀层如表4a-4f所示，摘自ISO1456：2009和 ISO 4525：2003标准。

应当注意的是，在腐蚀条件非常苛刻的应用中，不允许使用单层光亮镍，几乎普遍使用双层或三层镍镀层以达到所要求的耐腐蚀性。虽然允许使用抛光的暗淡或半光亮镍，但因抛光成本较高而很少使用。

表4a*

钢铁上的镍 + 铬

钢铁上的铜 + 镍 + 铬

使用条件号	镍+铬	铜 + 镍 + 铬
	分类号	分类号
1	Fe/Ni10b/Cr r	Fe/Cu10a/Ni5b/Cr r
2	Fe/Ni20b/Cr r Fe/Ni15b/Cr mc 或 mp	Fe/Cu15a/Ni15b/Cr r Fe/Cu15a/Ni10b/Cr mc 或 mp
3	Fe/Ni35b/Cr r Fe/Ni30b/Cr mc 或 mp Fe/Ni25d/Cr mc 或 mp	Fe/Cu15a/Ni30b/Cr r Fe/Cu15a/Ni25b/Cr mc 或 mp Fe/Cu15a/Ni20d/Cr mc 或 mp
4	Fe/Ni40b/Cr r Fe/Ni35d/Cr r Fe/Ni30b/Cr mc 或 mp Fe/Ni25d/Cr mc 或 mp	Fe/Cu20a/Ni35b/Cr r Fe/Cu20a/30d/Cr r Fe/Cu20a/Ni25b/Cr mc 或 mp Fe/Cu20a/Ni20d/Cr mc 或 mp
5	Fe/Ni45d/Cr mc 或 mp	Fe/Cu25a/Ni35d/Cr mc 或 mp

指定为Ni b的地方，可用 Ni p或Ni s代替。
指定为Cr r的地方，可用 Cr mc或 mp代替。

* 摘自ISO 1456.2009标准。

ISO 1456：2009标准也包含无铬面层的镍镀层和铜 + 镍镀层的技术条件以及黑铬的技术条件。

符号说明见第34页。

表4b*
铜及铜合金上的镍 + 铬

使用条件号	分类号
1	Cu/Ni8b/Cr r
2	Cu/Ni12b/Cr r Cu/Ni10b/Cr mc 或 mp
3	Cu/Ni20b/Cr r Cu/Ni15b/Cr mc 或 mp Cu/Ni15d/Cr r Cu/Ni12d/Cr mc 或 mp
4	Cu/Ni30b/Cr r Cu/Ni25b/Cr mc 或 mp Cu/Ni25d/Cr r Cu/Ni20d/Cr mc 或 mp
5	Cu/Ni45d mc 或 mp

指定为Ni b的地方，可用 Ni p或Ni s代替。
指定为Cr r的地方，可用 Cr mc或 mp代替。

* 摘自ISO 1456.2009标准。

ISO 1456: 2009标准也包含黑铬的技术条件。

符号说明见第34页。

表4c*

锌合金上的镍 + 铬

锌合金上的铜 + 镍 + 铬

使用条件号	镍 + 铬	铜 + 镍 + 铬
	分类号	分类号
1	Zn/Ni10b/Cr r	Zn/Cu8a/Ni10b/Cr r
2	Zn/Ni20b/Cr r Zn/Ni15b/Cr mc 或 mp	Zn/Cu15a/Ni15b/Cr r Zn/Cu15a/Ni10b/Cr mc 或 mp
3	Zn/Ni35b/Cr r Zn/Ni30b/Cr mc 或 mp Zn/Ni25d/Cr mc 或 mp	Zn/Cu20a/Ni30b/Cr r Zn/Cu20a/Ni25b/Cr mc 或 mp Zn/Cu20a/Ni20d/Cr mc 或 mp
4	Zn/Ni40b/Cr r Zn/Ni35d/Cr r Zn/Ni35b/Cr mc 或 mp Zn/Ni30d/Cr mc 或 mp	Zn/Cu20a/Ni35b/Cr r Zn/Cu20a/30b/Cr mc 或 mp Zn/Cu20a/Ni30d/Cr r Zn/Cu20a/Ni25d/Cr mc 或 mp
5	Zn/Ni45d/Cr mc 或 mp	Zn/Cu25a/Ni35d/Cr mc 或 mp

初始需要一层铜镀层才能保证镍的附着力——请参考第34页“铜镀层类型”章节。

指定为Ni b的地方，可用 Ni p或Ni s代替。
指定为Cr r的地方，可用 Cr mc或 mp代替。

* 摘自ISO 1456:2009标准。

ISO 1456: 2009标准也包含无铬面层的镍镀层和铜 + 镍镀层的技术条件以及黑铬的技术条件。

符号说明见第34页。

表4d*
铝或铝合金上的
镍 + 铬

使用条件号	分类号
1	Al/Ni10b/Cr r
2	Al/Ni25 b/Cr r Al/Ni20b/Cr mc 或 mp Al/Ni20d/Cr r Al/Ni15d/Cr mc 或 mp
3	Al/Ni35b/Cr r Al/Ni30b/Cr mc 或 mp Al/Ni30d/Cr r Al/Ni25d/Cr mc 或 mp
4	Al/Ni45d/Cr r Al/Ni35d/Cr mc 或 mp
5	Al/Ni50d/Cr mc 或 mp

自ISO 1456: 2009标准。

ISO 1456: 2009标准也包含无铬面层的镍镀层的技术条件。

允许使用铜底层，而且更适合某些合金或特定应用。如果使用铜，则不得减小规定的镍厚度。p、d或s镍可以取代b镍。

指定为Cr r的地方，可用 Cr mc或 mp代替。

符号说明见第34页。

使用条件号

使用条件号表示腐蚀环境的恶劣程度，分级如下：

1	轻微	在温暖而干燥的室内空气中使用，例如办公室
2	中等	在可能发生凝结的室内使用，例如浴室、厨房
3	严重	在偶尔或经常被雨水露水打湿的户外条件下使用，例如户外家具、自行车、医院用品。
4	非常严重	在条件非常恶劣的户外使用，例如汽车部件、舰船设备。
5	极其严重	在条件异常恶劣、基材需要长期保护的户外使用，例如车辆零部件：保险杠、车轮。

分类号

分类号以简写形式指定了镀层的详细情况。例如：Fe / Ni35d / Cr r表示镀层用于铁或钢（Fe），并由35微米的双层或三层镍（d）加上普通铬（r）组成。镍和铬种类名称如表4e所示。

表4e*
镍和铬镀层的分类

镍镀层的种类	铬镀层的种类
b 电镀光亮镍	r 普通或常规铬
d 双层或三层镍	mp 微孔铬
p 机械抛光的暗镍或半光亮镍	mc 微裂纹铬
s 未经抛光的暗镍、缎面镍或半光亮镍	

*摘自ISO 1456: 2009标准。

铜镀层的种类

铜镀层类型由符号“a”指定，表示由酸性溶液电沉积形成的具延展性、整平性的铜镀层。

在钢铁上，一般采用从氰化物溶液（5-10微米厚）沉积的初始铜镀层来防止浸镀镀层和附着不佳的沉积层。这个初始铜镀层不可取代表4a指定的有延展性的酸性铜的任何部分。

锌合金首先进行铜电镀，以保证后续镍镀层的附着力。初始镀层通常从氰化铜溶液中电沉积而成，但也可采用不含氰化物的碱性铜溶液。初始铜镀层的最小厚度为8-10微米，在形状复杂的镀件上可增至约15微米，以保证重要表面以外低电流密度区域内的充分覆盖。

对于铝及铝合金，镀镍前需要合适的锌或锡浸镀镀层加上铜电镀层或其他底层以保证附着力。

塑料上的电镀

塑料电镀前，传统的处理方法是先用具延展性的酸铜打底，再电镀镍 + 铬以满足热循环要求。热循环试验（请参考第8章）对附着力进行评估并对工艺效果进行监控。

虽然这种传统的铜镀层仍然使用得最广泛，但如果有必要在产品使用寿命终结时为了电镀塑料回收的方便，也可采用高延展性的镍镀层。

表4f*
塑料材料上的电镀——镍 + 铬
铜 + 镍 + 铬

使用条件号	镍 + 铬	铜 + 镍 + 铬
	分类号	分类号
1	PL/Ni20dp Ni7b/Cr r	PL/Cu15a Ni 7b/Cr r
2	PL/Ni20dp Ni10b/Cr r	PL/Cu15a Ni15b/Cr r PL/Cu15a Ni10d/Cr mc 或 mp
3	PL/Ni20dp Ni15b/Cr r	PL/Cu15a Ni25d/Cr r PL/Cu15a Ni20d/Cr mc 或 mp
4	PL/Ni20dp Ni20d/Cr r PL/Ni20dp Ni20b/Cr mc 或 mp	PL/Cu15a Ni30d/Cr r PL/Cu15a Ni25d/Cr mc 或 mp
5	PL/Ni20dp Ni20d/Cr mc 或 mp	PL/Cu15a Ni30d/Cr mc 或 mp

指定为Ni dp的镍镀层是指从特殊溶液电沉积出来的具延展性的柱状镍。

*摘自ISO 4525: 2003标准“金属及其他无机镀层——塑料材料上的镍 + 铬电镀镀层”。

符号说明见第34页。

第6章

nickel
28
Ni
58.693

工程性和功能性镍镀层

本章阐述了如何用电镀镍镀层改变或提高耐腐蚀性、硬度、耐磨性或磁性及其他性能。

功能性镀层的要求

耐腐蚀性取决于镀层厚度及其他因素，包括电镀前的表面状态。最低厚度要求从5微米（镀金或其他金属前将镍作为底层）到125微米或以上（涉及长期保护或严重腐蚀条件的应用）不等。

具体应用包括工艺设备、烘干滚筒、液压油缸和汽车汽缸衬垫。在很多情况下利用镍来获得耐腐蚀性和耐磨性。镍还用于修复磨损零件，在这种情况下，厚度由所需的修复程度决定。

功能性镍镀层的溶液种类

瓦特镍：瓦特镍镀液被广泛用于功能性电镀，这很大程度上是由于其较低成本和灵活性。瓦特镍的典型成分如第3章表2所示。

镀层性质受操作条件的影响。一般而言，可提高硬度的条件也会提高拉伸强度并降低延展性（延伸率）。

增加硬度和拉伸强度、降低延展性的条件包括：

- pH值升至5.0以上
- 温度降低
- 氯化物含量升高

可以看出，严密控制操作参数至关重要，这些特性对于镀层的性能非常重要。

氨基磺酸镍：氨基磺酸镍镀液也可用于功能性镀层，尤其电铸中（以下将讨论）。氨基磺酸镍镀液的典型成分见第3章表3。

氨基磺酸镍镀液的一大优点是镀层的内应力较小。但氯化物含量应当保持较低水平，以便在不使用降低应力的添加剂的情况下达到最低应力。也可以用溴化物取代氯化物以保持较低的内应力。

其他镍电镀溶液：针对特定应用研制了多种替代性配方，尽管它们并未广泛使用。其中包括：

氟硼酸盐：这种溶液可以在极高的电流密度下操作。其机械性能与瓦特镍镀层相似。缺点是成本高且溶液腐蚀性强。

全氯化物：这是一种需要高电流密度的替代性工艺。这类溶液的腐蚀性比瓦特溶液高很多，因此必须谨慎选择设备。沉积物粒度较细，而且一般比瓦特镍镀层硬度高。

全硫酸盐：这类溶液主要用于需要使用不溶性阳极的应用（例如管道和配件的内部电镀）。氯化物的缺失排除了在阳极释放有毒氯气的问题。通常采用铅或石墨阳极。有必要通过定期添加碳酸镍补充镍离子并控制pH值。

高硫酸盐：这些溶液的主要特点是良好的均镀能力，在用锌酸盐预处理的铝上打底用途有限。

硬镍：这种溶液无需使用有机添加剂就能形成较硬的镀层，具有优异的耐磨性能。引入铵离子实现了更高的硬度。需要密切控制pH值、温度和电流密度以保证一致的性能。

黑镍：除在光学设备或太阳能集热器上有限的用途外，黑镍主要用于装饰目的。所形成的镀层较薄。因此，黑镍通常在缎面或光亮镍上使用，而且涂覆清漆或其他有机饰面。

这些替代性镍电镀溶液的典型成分如表5所示。

表5
其他镍电镀溶液——成分和操作条件

类型	成分, 克 / 升	pH值	温度, °C	电流密度, 安 / 平方分米
氟硼酸盐	氟硼酸镍, 225-300 氯化镍, 0-15 硼酸, 15-30	2.5-4.0	38-70	3-30
全氯化物	氯化镍, 225-300 硼酸, 30-35	1.0-4.0	50-70	2.5-10
全硫酸盐	硫酸镍, 225-410 硼酸, 30-45	1.5-4.0	38-70	1-10
高硫酸盐	硫酸镍, 75-100 硫酸钠, 75-100 氯化铵, 15-35 硼酸, 15	5.3-5.8	20-32	0.5-2.5
硬镍	硫酸镍, 180 氯化铵, 25 硼酸, 30	5.6-5.9	43-60	2-10
黑镍	硫酸镍, 100 氯化铵, 15 硫酸锌, 22 硫氰酸钠, 15	5.5-6.0	26-32	0.2

电铸

电铸是将金属电沉积在合适的芯模（随后拿走）上生产零部件的工艺。

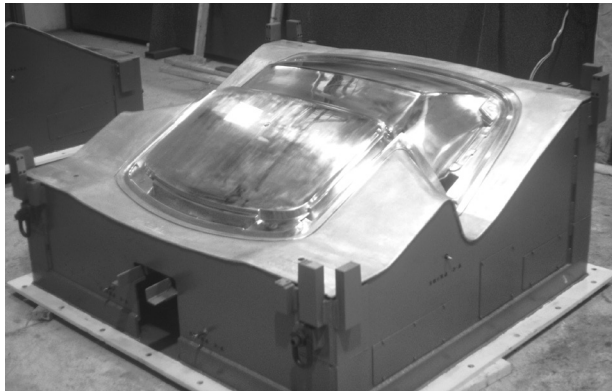
电铸有许多特点，因此成为特定应用的可行生产工艺，其中包括：

- 准确复制精细的表面细节
（例如生产光盘的压模的电铸）
- 表面纹理的复制
（例如复制木纹或皮革图案的模具）
- 高尺寸精度
（例如精密零件）
- 对于用任何其他加工方法难以生产且成本高昂的形状，能通过电铸实现
（例如旋转式印花丝网）

由于其优良的机械性能、细晶粒结构和良好的耐腐蚀性，镍是电铸中使用最广泛的金属。这些性质使之在铸造和模塑模具的电铸中特别有用。

图12

加固塑料车身零
件的电铸镍模具



照片由EMF公司提供。

镍电铸的其他重要应用包括工具、雷达波导、喷漆面罩和其他途径难以制作或成本高昂的多种零件。另外，镍电铸还用于箔片和筛网产品的生产。这是一种专门的工序，涉及在旋转滚筒上的连续沉积。

许多镀件均可采用电铸法来生产，而针对不同的具体应用所采用的工艺差异很大。而对电铸工艺的一般性描述是有帮助的。

芯模

芯模可以是多次使用的或一次性的。

多次使用的芯模一般由镍、不锈钢、铜或黄铜制成。电沉积金属的结合力有必要控制在较低水平，以便于电铸层的分离。镍和不锈钢往往具有自然钝化性能，但表面通常仍需经过化学处理以保证电铸层容易脱模。

一次性芯模包括低熔点合金（一般为锡锌共晶）、蜡（在电沉积工艺完成后融化）或铝合金（随后在氢氧化钠中溶解）。若采用非金属芯模，必须首先使其具有导电性，可采用多种方法，包括银还原、使用细银粉或石墨、化学镀和金属溅镀。

电铸技术

电沉积阶段需要严密控制。虽然希望电镀能快速进行，但必须考虑金属分布、结瘤和内应力这些因素。保持低应力在电铸中尤其重要，因为它对于防止金属过早与芯模脱离或脱模后电铸层扭曲至关重要。

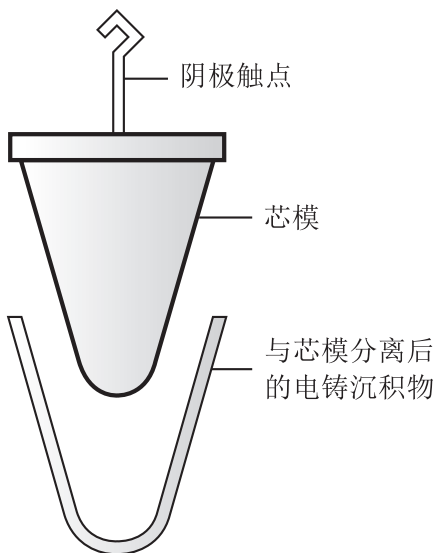
在瓦特或氨基磺酸镍镀液中添加应力消除剂可以实现低应力。而不使用有机添加剂，使用低氯化物浓度的氨基磺酸盐溶液也能维持低拉伸应力。重要的是要小心保持溶液成分并持续进行净化处理。边缘结瘤或形成树枝状沉积物比较麻烦，采用屏蔽装置往往会有帮助。也可将芯模端部延长，以便在后续阶段将电铸层上形成的树枝状沉积物用机加工切除。在某些情况下，可能需要在电铸操作过程中机加工切除树枝状物，然后再放回镀浴中进一步沉积。在这种情况下，务必使镍重新活化，以确保镍电铸层之间良好的结合力。

用空气、喷射装置或机械搅拌对于最大程度地减少高电流密度引起的烧焦或针孔现象非常重要。电铸溶液的选择也会影响到树枝状结晶的程度。类似于整平剂的某些添加剂可以抑制树枝状结晶的形成趋势。同样，高氯化物溶液在这方面优于瓦特溶液。

对于大多数应用而言，在电沉积和脱模后，电铸的外壳需要进一步的处理，其可能需要修边、机加工或者（尤其是对于模具）用一种合适的材料进行衬背。电沉积铜可以作为一种衬背材料进行电镀，但这个过程十分耗时。另一种可能的方法是在一种低熔点合金上进行电铸，但这会限制模具的工作温度。最理想的方法是进行铜、铝或铝硅合金的金属喷镀来衬背。必须采取预防措施，以避免电铸沉积物过热并保证良好的结合。除通常的最终机加工步骤外，一些模具在衬背操作中还需要有冷却的途径。

图13

电铸成型原理，显示了与芯模分离的电铸沉积物



第7章

nickel
28
Ni
58.693

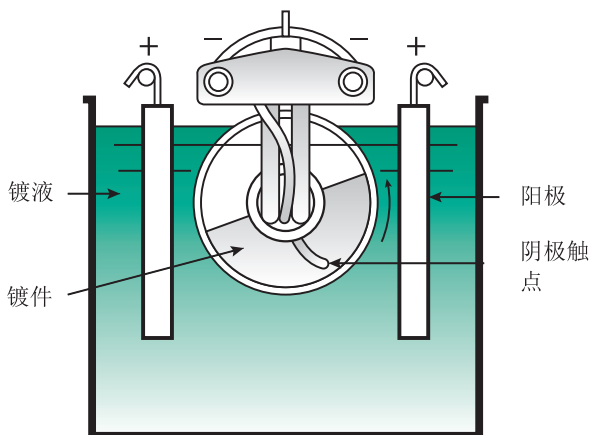
滚镀镍

小零件电镀暗镍和光亮镍通常都采用滚镀工艺。在滚镀中，镀件在装有适当电接触点的非导电旋转容器中翻滚。滚镀的主要优点省去了装挂工件的工作。但如下文所述，滚镀的工件尺寸和类型受到一些限制。

电镀滚筒的设计

最常用的生产性电镀滚筒为水平旋转，并部分或完全浸入电镀溶液中的圆形或六边形滚筒。滚筒上打孔或窄缝，以便于电流通过和溶液循环。它装有可供装载和卸载的门，而且由聚丙烯或其他合适的塑料制成。通过软电缆或滚筒端部的接线柱（不太常用）与阴极的接触。常规阳极位于滚筒之外。

图14
浸入式电镀滚筒



这类浸入式滚筒通常会历经预处理和电镀循环的各个阶段。也可以仅在电镀阶段使用滚筒，而在篮框内进行镀前和镀后操作。

另一种设计为开放式倾斜电镀滚筒。在其最简单的形式中，电镀溶液装在筒内，通过接线柱与阴极接触，并通过开口端安装阳极。这种滚筒一般仅用于极小规模的生产。另一种开放式倾斜滚筒有孔并在电镀槽内使用常规阳极操作。有机械装置使滚筒在电镀时部分浸入，然后进入卸载位置。由于这种设计样式不需要拆下门，因此它有时在全自动系统中使用。

适合于滚镀的工件类型

工件必须能自由翻滚，而不发生嵌套、互锁或缠结。可粘在一起或粘在滚筒表面上的平整工件也会引起问题，这些问题有时可通过与其他工件混合得到缓解。会“啄伤”或损坏自身的零件也应仔细操作。工件不应过重（不超过500克），以避免冲击或损坏滚筒。除此之外，各种工件都可以顺利地进行滚镀，其尺寸主要由滚筒尺寸决定。

滚筒装载

为实现高效操作，工作负荷不应超过滚筒容量的50%。务必保证翻滚动作中工件有效混合，这样所有零件都能获得足够的电流。

必须考虑另外两个方面。首先，重量必须符合制造商滚筒规格的规定。其次，装载工件的表面积非常重要。人们并非总是能认识到，根据制造工件的金属的厚度不同，一千克工件的表面积可能差异巨大。在大多数滚镀镍操作中，理想的电流密度范围为0.3-1.0安 / 平方分米。

滚镀镍溶液

在不需要达到最大光亮度的应用中，采用基于瓦特配方或高氯化物含量的暗镍镀液。其间会发生一定程度的磨光，尤其是电镀周期较长时。有时用氯化铵代替氯化镍或添加硫酸镁或硫酸钠来改变瓦特溶液。示例见表6。

光亮镍镀液广泛用于装饰性应用。它们与挂镀采用的溶液相似。但一般最好使“载体”保持高水平，并将光亮剂和整平剂的浓度控制得尽可能低。这样可以减小电镀中镍发生钝化的倾向，否则会产生所谓的“金丝闪亮”效果。这是因为在滚镀中，如果镍具有脆性或高应力，那么会出现镍镀层剥落或脱离的潜在问题。

电压要求

由于电流流经浸入式滚筒的孔眼遇到阻力，因此需要比挂镀高得多的电压。所需电压取决于溶液成分、温度、滚筒设计、阳极面积以及工作负荷的性质和尺寸。一般而言，所需电压在12-20伏范围内。

电镀速率和金属分布

滚筒设计所决定的电流限值和由此形成的低电流密度意味着滚镀镍速率较低。例如，500平方分米装载量的760×350毫米的浸入式滚筒在15伏电压下一般只能吸引200安电流——相当于0.4安/平方分米。由此形成的平均电镀速率约为4.8微米/小时。

表6
典型的暗镍
滚镀液

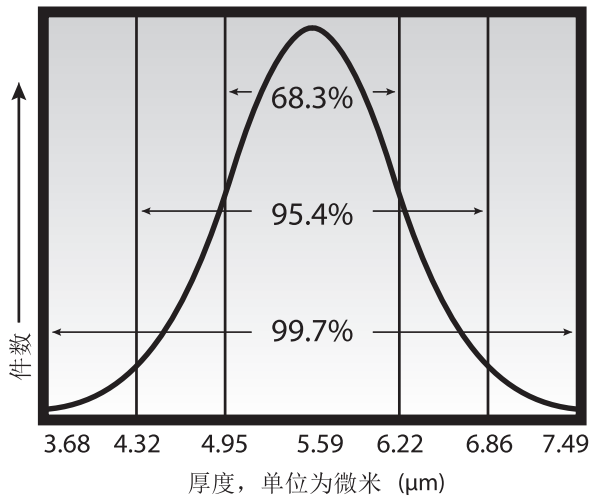
1.	硫酸镍 氯化铵 硼酸 pH值 温度	150克/升 30克/升 30克/升 5.0 - 5.6 环境温度
2.	硫酸镍 氯化镍 硼酸 硫酸镁	250克/升 50克/升 40克/升 180克/升
或	硫酸钠 pH值 温度	50克/升 5.2 - 5.8 40 - 55 °C

但由于滚镀的性质，工件之间会存在厚度差异。可能遇到的分散程度如图15所示。这也表示整批工件处于不同厚度范围的比例。

如果电镀规范指定了一个最小平均厚度，则需要延长电镀时间以达到要求。

紧固件的电镀尤其需要严密控制厚度以避免过量积聚，影响间隙。

图15
滚镀厚度要求5微米时的厚度概率分布



第8章

nickel
28
Ni
58.693

镍镀层检验程序

外观和表面质量

确定合格外观标准的正常程序是在生产开始前制作样品。双方应就关键区域（外观及其他表面条件必须达标）达成共识。检验应当包含镀层粗糙度、针孔、烧焦、覆盖不良、暗色或条纹状镀层以及总体外观。

对于装饰性电镀，验收标准包括光亮度、平整性、均匀性和没有雾状镀层。但对于功能性电镀，光亮度通常不做要求，且可能表明沉积物有问题。均匀的哑光或缎面镀层是典型的工程镀层。

遇到外观不合标准时，仔细记录工件部位和受影响的工件的比例会有所帮助。这些信息有助于找到问题的原因。例如，了解针孔或粗糙发生在上平面还是下平面，还是只是挂架的特定位置。另见第10章“解决生产问题”。

镀层厚度

厚度对镀层的性能影响很大，尤其是耐腐蚀性和耐磨性方面。镀层厚度可以指定为局部厚度或平均厚度。规范可以规定必须符合局部厚度要求的重要区域。一般规定对小零件进行平均厚度测量，尤其是滚镀镀件。

厚度试验方法分为两类——破坏性和非破坏性的方法。

破坏性方法

其中包括：

- 横截面金相显微镜检测；
- 电量测定法；
- STEP试验；
- 扫描电子显微镜法。

ISO 1463标准规定的金相法，采用标准金相分析方法对被电镀零件进行切片、安装、抛光和蚀刻，然后借助光学显微镜测量镀层厚度。该方法耗时，但具有很高的准确度，常常被指定为有争议时的裁方法。它还能对复合镀层中的各层进行测量。

ISO 2177标准规定的电量测定法采用的设备能隔离一个确定的小区域，施加电流对镀层进行阳极溶解，并测量透入基材前的电流和时间。用电压的变化来提示穿透程度。市售仪器能直接读出厚度。这类设备通常用于镍和镍铬镀层。与大多数非破坏性仪器不同，这类仪器能测量大多数基材上的镍。

STEP试验是对标准电量测定法的一种改进——同步厚度和电化学电位测定。这项试验可以测定各层镍之间的电化学电位差。这在防腐蚀性能方面有很大意义。对于双层镍，半光亮与光亮镍层之间的电位差一般处于15-200毫伏范围内，其中半光亮镍的电化学稳定性高于光亮镍。ASTM标准B764对STEP试验进行了描述。

ISO 9220标准规定的扫描电子显微镜法可用于测量多层镀层中的各层。

非破坏性方法

在适用情况下，非破坏性试验的好处是更快而且能避免破坏工件。已有多种非破坏性厚度试验方法。最适用于镍镀层的方法涉及：

- 磁引力法；
- 磁感应法；
- X射线光谱分析；
- β 射线反向散射法。

应当注意的是，物理性质变化可能会导致通过多种非破坏性方法获得的结果不一致。因此，可能需要用同一种镍镀液针对同一种基材制备校正标准。基于磁性方法的仪器正是如此。

用X射线荧光（XRF）进行的非破坏性厚度试验是一种极有价值的工具——不过代价高昂。

基于 β 射线反向散射的仪器仅适合于测量某些基材上的镍镀层。但它们也广泛用于测量镍上面的金镀层。

也可参考国际标准ISO1456：2009，其中对厚度测量方法进行了评述。

表7
适合于电镀镍镀层的非破坏性厚度试验

试验	ISO标准
磁性法	2361
X射线光谱分析	3497
β 射线反向散射	3543

图16
库伦法厚度测试设备

Couloscope@CMS——照片由Fischer科技公司提供。



结合力

镍镀层一般与基材强力结合。实际上，除非结合力异常地差，否则失效总是发生在基材或涂层中。但是在生产操作中对结合力进行监控是必不可少的。虽然结合力试验很重要，但没有适合常规质量控制的定量方法。因此，一般通过弯曲、扭曲、锉削或摩擦抛光使镀层与基材脱离来对结合力进行评价。锉削试验经常用于车间试验。这项试验中，用一把粗锉刀来锉削边缘以掀起镀层。

在无法进行机械试验的零件上可以进行热冲击试验。在热震试验中，镀件在烘箱中加热，然后在水中骤冷，促使金属快速收缩，从而使结合不佳的镀层脱离。所指定的温度取决于基材——钢为300℃，而锌合金为150℃。热震试验也可有效地用于镀镍的铝和塑料电镀。

ISO 1456标准规定了锉刀试验法和热震试验的步骤。ISO2819标准评述了现有的结合力试验方法。

延展性

延展性常用于描述镀层承受变形而不开裂的能力。它与延伸率（以百分比表示）密切相关。

在最佳条件下无添加剂镍镀层的延伸率最高可达30%，但会受氯化物含量、操作条件和杂质的影响。半光亮镍镀层也表现出良好的延伸率（一般大于8%），而光亮镍的延伸率一般较低。氨基磺酸镍镀液的镀层延伸率最大。

为了进行质量控制，可采用简单的试验检查镍镀层的延展性，尤其是光亮镍，可能因杂质或光亮剂不平衡而变脆。其中一种试验是在1毫米厚的软黄铜片上镀25微米厚的镍，然后从中裁剪出150×10毫米的测试条。测试条随后在11.5毫米直径的芯棒上弯曲180°，其中电镀表面位于最外面。如果没有完全沿凸出表面延伸的裂纹，则认为镀层符合8%的最低要求。

耐腐蚀性

耐腐蚀性对于很多应用包括装饰性镀层尤其是暴露在户外的镍铬镀层极为重要。

户外暴露试验在评价不同的镀层和电镀工艺方面发挥了重要作用。包括各种环境中的静态试验，也包括车辆或船舶上安装的电镀零件的使用试验。但加速腐蚀试验被广泛用于质量控制以及新电镀工艺的初步评价。

国际公认的主要的镍铬镀层加速腐蚀试验如下：

铜加速乙酸盐雾试验（CASS）

该试验是对用于评价锌及其他镀层的中性盐雾试验的改进。电镀零件在条件严密受控的盐雾箱内喷盐雾。CASS试验中，试液中添加了铜和乙酸，从而显著提高了对镍的腐蚀速率。CASS溶液含有50克 / 升氯化钠、0.2克 / 升氯化铜，而且用乙酸酸化至pH值3.2。该溶液在50℃温度下使用。

试验箱的设计对结果有显著影响，因此必须符合标准规格。

乙酸盐雾试验

该试验与CASS试验相似，但由于试液不含铜，因此温和得多。试液含有50克 / 升氯化钠并用乙酸酸化后pH值达到3.2。工作温度为35℃。

这项试验更适合于较薄镀层，与腐蚀性更强的CASS试验相比，其结果的可重复性更好。

腐蚀膏腐蚀试验

腐蚀膏腐蚀试验与上述试验的区别在于腐蚀介质是以泥膏的形式涂抹的。它是为了模拟含腐蚀性盐的道路泥浆产生的腐蚀作用——道路施放除冰盐的情形。

腐蚀膏含有硝酸铜、三氯化铁和氯化铵并混有高岭土。将其涂刷在镀件上晾干。然后将镀件放在一定温度和湿度的潮湿箱中。泥膏上的锈斑可以提示腐蚀情况，也可以将泥膏清除后查看镀件表面的点蚀和 / 或气泡了解腐蚀情况。

关于加速腐蚀试验步骤的标准规范见表8。

表8***加速腐蚀试验的标准规范**

基体金属	使用条件号	腐蚀试验的持续时间（小时）		
		CASS ISO 9227 标准 ASTM B368 标准	腐蚀膏试验 ISO 4541 标准 ASTM B 380 标准	盐雾试验 ISO 9227标准 ASTM B 117 标准
钢、铜或铜合金、锌或锌合金、铝或铝合金	1	无试验要求	无试验要求	8
	2	8	8	48
	3	16	16	96
	4	24	2 × 16	144
	5	64	无试验要求	无试验要求

*摘自ISO 1456: 2009标准“金属及其他无机镀层：镍、镍+铬、铜+镍和铜+镍+铬电镀层”。

热循环试验

热循环试验适用于电镀塑料材料，旨在评价附着力并监控工艺的有效性。该试验应当在电镀操作完成后 24 ± 2 小时进行。

试验程序

一个完整的热循环由以下步骤组成：

- 将零件暴露于高温极限1小时；
- 将零件温度回到 $20^{\circ}\text{C} \pm 3^{\circ}\text{C}$ 并保持该温度1小时；
- 将零件暴露于低温极限；
- 将零件温度回到 $20^{\circ}\text{C} \pm 3^{\circ}\text{C}$ 并保持该温度30分钟。

经过三个循环后，镀件上不应有肉眼可见的缺陷，例如裂纹、起泡、剥离、缩痕或扭曲。

表9*
热循环温度极限

使用条件号	温度极限, °C	
	高	低
1	60	-30
2	75	-30
3	80	-30
4	80	-40
5	85	-40

*摘自ISO 4525: 2003标准“金属镀层——塑料材料上的镍+铬电沉积层”。

塑料电镀的加速腐蚀试验

工件必须在电镀后至少24小时后进行ISO 9227标准中规定的CASS腐蚀试验，持续时间如表10所示。

注：腐蚀试验的持续时间是控制镀层连续性和质量的一种手段，不一定与实际使用成品的寿命或性能有关。

试验持续时间要么是连续的，要么是8小时或16小时，中间间隔为1至16小时，以买方与电镀商之间的协议为准。

应依照ISO 10289标准向每个被测镀件分配一个保护等级，代表了镍+铬镀层防止铜或镍底层腐蚀以及塑料基材暴露的程度。也可以在试验后完全根据外观评级。应在腐蚀试验后至少8小时进行外观评级。

塑料电镀的热循环和腐蚀组合试验

对于按照使用条件3、4和5电镀的零件，腐蚀试验可以与热循环试验结合进行。

对于按照使用条件3电镀的镀件，需要进行两个循环：对于使用条件4和5的镀件，需要进行三个循环。

热循环和腐蚀组合试验的每个循环由以下步骤组成：

- 一个16小时循环的CASS试验；
- 每个CASS循环后仅用去矿物质水冲洗；
- 一个循环的热循环试验，如第51页“热循环”章节所述。

表10*

根据每个使用条件号，适合于塑料电镀的腐蚀试验

使用条件号	CASS试验的持续时间（小时）
1	请参见注释
2	8
3	16
4	32
5	48

*摘自ISO 4525: 2003标准“金属镀层——塑料材料上的镍+铬电沉积层”。

注：虽然使用条件1没有指定持续时间，但这类涂层可以在不超过8小时的约定时间内进行ISO 9227标准规定的乙酸盐雾试验。

第9章

nickel
28
Ni
58.693

电镀工艺控制

操作条件监测

电流密度

电流密度控制非常重要，主要有两个原因。首先，电流密度控制着沉积速率。其次，电流密度必须控制在正确的操作范围内，才能获得拥有均匀外观且不会烧焦或形成树枝状的良好镀层。

为了获得最佳生产效率，最好以与理想的电流密度和现有电流相一致的工件最大表面积来操作。实践中，工件的尺寸、形状或重量可能会限制可加载的表面积。这样，可能需要减小电流才能达到所希望的电流密度。如果工件需要达到指定的镀层厚度而且设备按固定周期操作，那么电流密度的控制特别关键。

因为有时难以确定工件的表面积，因此难以计算所需电流，所以通常做法是通过电压而不是电流来控制这个过程。如果工件由特性相似的零件组成而且其他操作参数保持不变，那么这种做法可能是合理的。但应当认识到电流密度是控制因素。

使用电子控制装置有助于控制电流密度。其中包括整流器上的自动电流密度装置和计算机辅助控制装置。后者可以根据所装载的零件计算并调节各负载的电流。

温度

温度变化会影响镍镀液及其他工艺溶液的性能。具体而言，温度会影响光亮度范围、均镀能力、延展性、硬度、内部应力和烧焦程度。

强烈建议使用自动温度控制装置并进行定期监测，以保证温度维持在最佳工作范围内。

pH值

pH值用于衡量溶液的氢离子浓度，或者简单地说酸度。对于镍镀液而言，pH值对镀液性能有重要影响。pH值会影响光亮电镀范围、阴极效率、杂质的效应、匀镀能力、应力和镀层的物理性能。

虽然用硼酸作缓冲剂，但pH值会不断变化。在正常操作情况下，pH值往往会升高，必须通过添加稀硫酸或盐酸加以抵消。pH值下降表明某种酸被带入（例如从酸浸中）、阳极特性异常或者使用了不溶性阳极。搅动碳酸镍或（比较少用）氢氧化钠浆料可以提高pH值。

pH值很容易用pH计或使用指示剂或pH试纸测定。pH计能提供最准确的测量结果，但应当正确维护并定期校准。一般来说，镍镀液的pH值应维持在最佳值的 ± 0.3 单位内。由于pH值变化迅速，当班工人应当至少检查一次。

搅拌

搅拌对于驱逐阴极表面的氢气或空气气泡非常重要，否则可能会引起针孔。搅拌也能克服分层现象，有助于在溶液内维持均匀的温度。可以用机械方式进行搅拌——包括阴极移动、打气搅拌或喷射搅拌。

有必要对打气搅拌进行监控以保证工件上搅动效果的均匀分布。浸没管道中的气孔被钙盐或结晶硼酸堵塞时，可能会发生问题。有时，搅拌管线的意外移动可能会引起问题。

过滤

需要进行连续过滤来保证镀液不含不溶性颗粒。这些颗粒可能通过粘在工件上的固体颗粒、带入、不纯化学品的添加、零件的腐蚀、空气夹带颗粒、阳极袋有缺陷等途径引入。显然，尽可能地消除不溶性颗粒的来源非常重要。不过，过滤仍必须适当地维持并控制。

流量和 / 或压力读数可以指示过滤器的性能以及是否需要清洗或更换过滤介质。

所需过滤速率部分取决于污染程度及其他因素如镀镍厚度和工件类型。例如，面朝上区域很多的工件比其他工件更容易发生粗糙现象。打气搅拌的镀液一般需要比非搅拌溶液或阴极搅拌镀液进行更多的过滤。一般而言，大多数打气搅拌镀液都应达到使整个溶液至少每小时过滤一次（最好每小时2-3次）的频率。

过滤器的使用和维护在一定程度上取决于设备的设计。某些过滤器采用可更换式滤芯或滤垫，它们可以选择多种微米孔径。在大多数情况下，清除5-15微米颗粒的过滤介质令人满意。在采用布袋过滤器等其它情况下，必须使用一种合适的助滤剂来达到满意的过滤效果。助滤剂采用硅藻土或纤维材料如纤维素，用这两种材料形成附在滤布上的滤层。

维持最佳溶液成分

化学分析

对镍电镀溶液主要成分的分析控制对于维持溶液的最佳操作范围非常重要。

虽然也可采用现代仪器分析法，但镍、氯化物和硼酸可以采用较简单的滴定法进行分析。这些主要成分的任何浓度变化一般都很慢，因此只需要偶尔检查一次。

有机添加剂的分析较为复杂，一般需要采用紫外分光光度计或一到两台其他实验仪器。可以使用这些实验仪器测定载体和应力降低添加剂的浓度。但通过分析有效控制光亮剂的难度较大。虽然大多数供应商能提供这类添加剂的分析程序，但分析结果对于生产控制的价值较为有限。这是因为它们在生产溶液中的浓度可能会迅速变化。同时，光亮剂的作用效果受到其他因素影响，例如搅拌速率、pH值、溶液纯度等。出于这些原因，光亮剂的浓度通常通过观察镀件光亮度或受控的电镀试验进行控制——请参考下面的注释。必要时，可以通过表面张力测量来控制防针孔剂（湿润剂）的浓度。

分析控制也可用于金属杂质，一般通过原子吸收或电感耦合等离子体进行光谱分析。虽然仪器分析领域的一些新近成果被用于测定总有机碳含量，但有机杂质给分析师带来了比较大的困难。下文所述的电镀试验可以提供杂质影响的有用信息。

采样分析时必须仔细操作。**唯一合格的样品是能真正代表溶液整体的样品。**如果不能正确采样，则可能会获得误导性的结果。采样前，溶液应当处于正常操作浓度并混匀，尤其是在可能发生显著分层的未搅拌镀液中。在无法搅拌溶液这种罕见的情形下，可以用采样管进行采样。

电镀试验

由于电镀溶液的性能会受多种因素影响，因此仅靠分析结果并不能充分表明溶液的状况。因此，定期对生产镀液进行性能试验非常有用。这些试验可以让操作人员评价镀件外观、光亮度范围（针对光亮电镀）、延展性和各种缺陷包括粗糙、烧焦、树枝状、针孔、发暗（低电流密度）等。也可以采用适当的程序来评价均镀能力或覆盖能力。

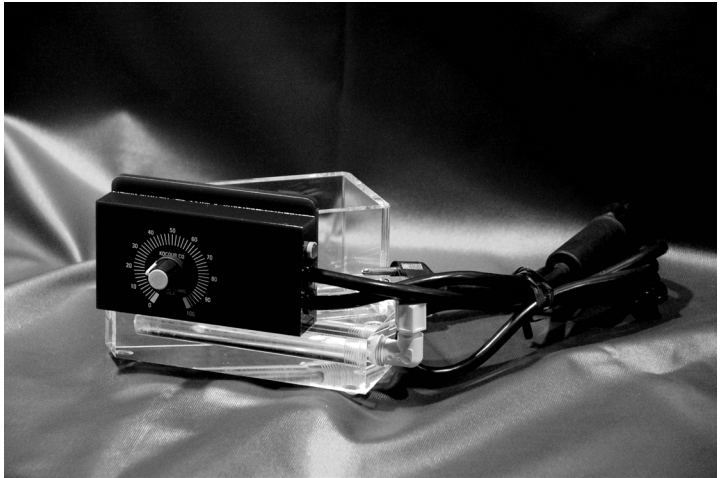
对任何电镀试验的基本要求都是使条件标准化以保证结果的可重复性。只要采用标准化操作条件（包括试件类型、温度、搅拌、阳极尺寸和类型以及阳极与阴极的间隔），那么简单的烧杯或小槽试验都可能是有用的。也应对试件制备方法进行严密控制。这些烧杯试验中往往采用包含高、低电流密度区域的各种弯曲面板。

小规模电镀试验可以让操作人员在生产性电镀前检测可能的变化并评价其影响。例如，可以快速测试所计划的活性炭处理的有效性。

一种特别有价值的试验是赫尔槽试验，如图17所示。赫尔槽的设计使得电流密度从面板一端到另一端是变化的。因此，一块试验板能表明很宽的电流密度范围内的镀液性能。这对于检查光亮镍镀液的光亮度范围特别有用。同时，可以检查试验板是否存在低电流密度暗色、变脆或其他缺陷。由于赫尔槽试验板上的电流密度范围往往比实际生产更宽泛，因此试验可以给出潜在问题的预警，例如杂质或光亮剂不平衡的影响。也可以用赫尔槽来测量均镀能力。

图17
赫尔槽

照片由Kocour公司提供。



一般而言，赫尔槽在2安电流下电镀10分钟，但可以改变这些条件以检查特定方面。经常使用抛光黄铜面板，但轻度打磨的钢或黄铜面板对于评价整平情况是有用的。

进行添加

通过添加适当的镍盐来补充镍和氯化物的浓度。表11列出了硫酸镍和氯化镍的换算系数。硼酸也需要根据分析结果定期添加。

最好在单独的混合槽中预先溶解所有固体，并将该溶液过滤到主电镀槽中以避免粗糙问题。如果无法做到这一点，可以在未装载工件时以小量直接向电镀槽中添加。开始生产前，溶液需要进行彻底搅拌和过滤。可以直接向电镀槽中添加液体，但应当尽可能均匀分布——避免与镀件接触。硫酸（用于pH值调节）在添加前应稀释以便于散布并防止有机添加剂可能的氧化。

表11
镍盐的含镍量

硫酸镍	$\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	含有22.3%镍
氯化镍	$\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	含有24.7%镍
氨基磺酸镍	$\text{Ni}(\text{NH}_2\text{SO}_3)_2$	含有23.2%镍
碳酸镍	NiCO_3	含有约46%镍

光亮剂和添加剂的补充

载体和类似的有机添加剂主要是通过带出消耗的，因此其浓度不会迅速变化。因此，可以根据分析结果或凭经验确定的固定时间表定期进行补充（一般每周或每月一次，取决于生产条件）。

相反，光亮剂和整平添加剂的浓度会在电镀期间迅速下降。对于产量较高的生产装置，建议通过滴注或计量泵进行连续补充。生产速率较低时，应当每班添加一次或两次。计量泵也可与安时计连接。这样可以保证有效控制，只要被电镀的总体工件组合保持不变或相似即可。应当知道的是，光亮剂消耗量部分受被镀工件的表面积控制，而且因电流密度和工件类型而异。电流密度较低时，每安时消耗量一般会升高。因此，如果工件类型或电流密度发生变化，那么可能需要对以安时为基础的补充量进行调整。

杂质控制

镍镀液中引入的杂质可能会影响镀层的物理性质和外观。因此，有效的杂质控制是质量管理的一个至关重要的部分。采取措施防止或尽可能避免杂质的进入是第一要务。虽然这在很大程度取决于良好的内部管理，但了解杂质类型及其影响和来源有助于制定有效的控制计划。

杂质类型

不溶性杂质：不溶性杂质会引起粗糙——尤其是“搁架”区域。其来源有很多，包括空气夹带的粉尘、磨料、阳极细粒（通过撕裂或有缺陷的阳极袋引入）和不纯化学品。这些杂质也可能来自金属杂质的沉淀。例如，铁被氧化成三价铁离子（打气搅拌镀液经常发生这种情况），当pH值超过4.5时，可能形成氢氧化铁沉淀。

金属杂质：工件未镀区域的腐蚀作用或者意外落到电镀槽底部且未立即取出的工件经常会引入金属杂质。先前工艺的带入或添加了不纯化学品也可能引入金属杂质（尤其是挂镀镀层未得到正确维护或冲洗不充分时）。常见金属杂质的一般影响总结如下。

铁：可溶铁可能会引起雾状或针孔和延展性下降。如上文所述，铁也可能以氢氧化铁的形式沉淀，从而引起细微的粗糙。

铝和硅：可能会引起高电流密度雾状或极细的粗糙现象，往往描述为星云状麻点或椒盐麻点。

钙：使用硬水可能造成钙积聚，当钙含量超过0.5克/升的饱和点(60℃)，由于硫化钙的沉淀可形成针状粗糙。

铜、镉、铅、锡和锌：这些金属往往优先在低电流密度区域沉积，从而形成雾状和深色或黑色沉积物。

铬：以六价铬的形式引入时（往往由损坏的挂镀层通过铬酸带入），铬将引起高电流密度析气、暗条纹或阻止低电流密度下的沉积。但六价铬有可能与有机添加剂反应还原为三价铬。还原的铬对铁、铝和硅有相似的影响。

锰：可能会引起光亮镀层整平度的下降。

有机杂质：溶液被油或油脂污染可能会带来有机杂质。这些杂质可以通过上方设备滴入，或者因清洗不佳而通过工件带来。其他常见来源包括抛光剂、来自阳极袋的润滑剂 / 胶料、不合适的槽罐衬层或软管等。另外，有机物可能源于有机添加剂的氧化或分解。一些早先的整平剂（例如香豆素）形成不良还原产物，对沉积物性质造成不利影响。但现代工艺中一般不会出现这个问题。

以液滴或表面浮油的形式分散的油脂、蜡质可能会引起针孔。

有机物（可溶性）可能在光亮沉积物中形成雾状或浑浊，或者降低镀层的机械性能。

溶解空气或气体：溶解空气或二氧化碳可能会引起泪珠状针孔。溶解空气的常见来源是有缺陷的泵或阀门、抽吸软管过于接近打气搅拌管造成过滤系统的夹带。添加碳酸镍提高pH值会引入二氧化碳。针对这两种情形，最好在打气搅拌运行时，在工作温度以上加热镀液几个小时以清除气体。

净化方法

即使通过良好的操作最大程度地避免了溶液被污染，大多数镍镀液仍需要进行连续或定期的分批处理以清除杂质。连续过滤一般能清除悬浮物，但有时可能需要分批过滤到单独的槽中。在镀液泵出期间，应当彻底清洗电镀槽底部和浸入的配件。一般而言，阳极袋也应同时进行维护。

金属杂质的清除

清除金属杂质的两种最常用的净化方法为低电流密度电解或“镀出”以及高pH值沉淀法。

“镀出”是指以显著低于正常工作范围的电流密度电镀到板材或废料上。从上文可见，多种常见的金属杂质（包括铜、锌、铅和锡）能在较低的电流密度下形成深色沉积物。这种效应的原因是在较低电流密度下与镍共沉积的污染物比例较高。因此，以0.2-0.5安 / 平方分米左右的电流密度进行电镀时，可以在镍损失最少的情况下清除杂质。镀出板往往制成波纹型（例如75毫米波纹），以便形成具有各种较低电流密度的较大表面积。

虽然在低电流密度下以安时为基础清除杂质效率最高，但总电流受到可容纳板材面积的限制。如果污染程度特别高，那么可能需要采用稍高的电流并牺牲更多的镍以便更快清除杂质。为了高效，镀出板材上方的溶液必须充分流动。

连续镀出对于污染率高的设备较为有利，例如对大量的锌压铸零件进行电镀时。它通过使溶液连续循环通过与电镀槽连接的镀出槽实现。

高pH值沉淀：铁、铝和硅能在pH值为5.0-5.5时以氢氧化物的形式沉淀，然后通过过滤清除。该方法包括将溶液转移到处理槽中，加热到66°C并在碳酸镍浆液中搅拌，直至达到所需的pH值。然后让溶液沉降8-16小时再过滤回电镀槽中。铁若为三价清除最有效。可以添加过氧化氢以氧化二价铁。过氧化物也有助于破坏有机物，但应首先获得光亮剂供应商的同意再使用。但在打气搅拌的镀液中，空气中的氧气通常足以将铁氧化。高pH值沉淀法作为一种通用净化方法，其沉淀的氢氧化物往往会吸收其他污染物，从而使该法特别有效。

控制金属杂质的其他方法：作为清除的替代方案，在某些情况下可以对金属杂质进行络合或螯合。市售有基于柠檬酸盐、葡糖酸盐或苯磺酸盐的各类有机物专利产品，它们有助于克服铁和锌等金属的影响。氟硼酸钠也被用于控制铁的影响。

另一种方法是在过滤器中使用一种不溶性粉末——二硫代氨基甲酸镍。这种物质据称能通过离子交换机制清除一些常见的金属污染物。

有机杂质的清除

各种有机物可以用活性炭（木炭）清除。由于有机物被吸附到碳表面，因此具有最大表面积的细粉末可以达到最佳效果。应使用专门推荐用于电镀的活性炭。

进行分批处理时，溶液应当转移到单独的处理槽中并一边搅动一边加入活性炭。所需量可通过实验室试验来最有效地确定，一般为4-8克/升。温度一般升高到66℃左右。溶液应当搅拌一小时，然后沉降8-16小时再过滤回电镀槽中。应当小心操作，以保证细碳颗粒完全保留在过滤器上，若有任何颗粒进入电镀溶液都会引起粗糙。通常从紧邻表面的下方抽出可以有效地避免扰动沉降的碳。

并非所有有机物都很容易被活性炭吸收。有时，可先用过氧化氢或高锰酸钾将其氧化，转化成更容易用碳清除的形态。采用氧化方法前，应当向光亮剂供应商寻求建议，因为它们会与添加剂反应。高锰酸盐现在很少用于光亮镍镀液。在困难情形下，通常最好不要使用高锰酸盐，而且在必要时进行两次碳处理，这样做有时比一次强力处理更有效。

活性炭也会清除一些添加剂，因此在电镀重新开始前必须补充添加剂。根据所使用的添加剂类型，损失程度差异很大。一些现代光亮剂不会由于碳吸收被大量清除。抗针孔剂一般吸收很快。

对于很多光亮镍工艺而言，使溶液连续循环流过滤器上的一层活性炭十分有用。只要频繁地定期更换活性炭，则这种连续处理将会使溶液保持良好状况，避免有机杂质。如果安装了这类过滤设备，那么含有活性炭的滤芯也可用于连续净化。但成本可能较高。

第10章

nickel
28
Ni
58.693

解决生产问题

与任何电镀操作一样，镍电镀工艺也时常会遇到一些问题。所遇到的困难可能与镍镀液直接相关，也可能是前处理或后处理工序、挂架设置、电气问题或设备故障引起的。电镀主管务必掌握隔离故障并采取适当纠正措施的技能。

本章包含缺陷的识别和故障排除方法的指导。

镍电镀常见缺陷类型及其原因

粗糙

悬浮颗粒与镍共沉积时会发生粗糙现象。这种现象在工件朝上的水平表面或“搁架”区域中最显著。

悬浮物有多个来源，包括气载尘埃、未溶解化学品（尤其是硼酸）、因清洗不佳而粘在工件上的磨料颗粒、不纯化学品或阳极细粒（来自撕裂或性能不佳的阳极袋）。另外，由于不相容溶液的带入或金属杂质（可能形成不溶性氢氧化物如氢氧化铁）的引入，或者结晶（例如硫酸钙），通过沉淀在镍镀液中形成悬浮物。另一个潜在来源是有机添加剂被不溶性阳极上释放的氯氧化。

针孔

针孔一般是由沉积过程中粘附在表面的油状液滴或气泡（空气或氢气）引起的。前一种情形中，污染物可能分散在镀液中，或者因镀前处理中的问题而出现在工作表面。粘附的氢气泡可能是由于pH值过低、溶液不平衡、存在粘污现象或防针孔剂（湿润剂）浓度过低引起的。通过过滤系统引入的溶解空气也会引起针孔。镍镀层的针孔也可能是基材或下方镀层的针孔或砂眼造成的。

最初曾粘附在工件表面、之后随着电镀的进行被洗去的不溶性颗粒有时也会形成针孔。

星云状麻点 (也称作“椒盐麻点”)

这两个词是指极细的粗糙现象。“星云状麻点”通常是由于镍镀液被铝或硅污染引起的。这个问题也与淋洗水中的杂质有关。

烧焦

如果相对于负载的尺寸和类型而言，外加电流过高，那么工件的边缘和端部（高电流密度区域）可能会发生烧焦现象。如果挂架向下放入电镀槽时施加全部电流，那么挂架底部的零件可能会发生烧焦现象。浸入时在挂架上施加较低电压或重新摆放阳极使其远离进入点可以避免这种情况。

低温或溶液不平衡可能会加重烧焦现象。

结合不佳 / 起泡

起泡或剥落（指被镀件在机械变形、受热或者未能通过标准附着力试验时镀层起皮）可能表示结合不佳。某些情形下，这个问题只在镀铬后才变得明显。这是由于高应力铬镀层引入了外力。

结合力问题几乎总是由预处理操作中的缺陷引起的，例如油脂、污物或氧化物清除不彻底。其他预处理问题包括抛光剂形成的金属皂化物、与硅酸盐化清洗液反应的酸形成的硅酸膜，受污染的酸浸液或酸洗溶液形成的浸没铜沉积物。

应当注意的是，结合失效不一定发生在基材与镍镀层之间。对于复合镀层，失效可能会发生在基材与底层之间，或者底层与镍镀层之间。镍镀层之间的结合问题将在第11章阐述。

亮度不足 / 整平不良 / 暗色条纹 / 外观不均匀

外观问题主要是指光亮或装饰性电镀的问题，但即使是在纯功能性电镀应用中，颜色或纹理不均匀也可能导致拒收。而且，外观异常有可能表明溶液不平衡、操作参数错误或溶液被污染。另见“装饰性电镀”和“镍镀层试验方法”章节。

脆性

溶液不平衡（尤其是氯化物含量较高）、杂质影响或光亮镀液中光亮剂过量可引起韧性不佳或变脆。

故障排除方法

论述具体工艺前，值得注意的是，经验对于故障排除人员而言是最有价值的工具。因此，当电镀生产线顺畅运转时完全熟悉操作的每一个方面至关重要。通过“巡查电镀生产线”并记录各工序的仪器设置、搅拌速率、过滤器运行、溶液液位、工件外观等，很容易积累经验。详尽地了解了你的电镀生产线，就可以发现偏离正常运行的变化，从而加快未来问题的解决。

发生问题时，采用系统性方法进行调查可以节省大量时间并避免挫折。基本的故障排除步骤如下：

准确识别故障

几个简单的例子如下：

- 斑点问题是否属于粗糙或针孔？
- 工件被拒收的原因是否因为总体光亮度不足、整平性不足、存在雾状或斑纹，或是由于可能表明前处理有问题的无光泽斑块？
- 或者在发生结合力问题时，镍镀层是从基材还是从铜底层上剥落？

调查缺陷频率和分布

有多少比例的工件表现出这种缺陷？如果小于100%，则应找出分布模式。例如，缺陷仅限于某些特定工件、存在于所有类型的工件上、仅限于某些批次的工件上，仅见于一天中特定时间段、在每一批装入的物料中都有发生、在每隔一批（两批等）装入的物料中发生、在挂架的某些位置上发生、在工件的特定部位发生，还是以其他某种特定的形式发生？

这类调查可提供关于问题来源的宝贵线索。只要一个例子就足够了。假设你正在调查一条电镀生产线（有两个铜电镀槽和三个镍电镀槽）的粗糙问题。你发现各类工件都受影响，但仅发生在每隔一个刮板上。这可以直接表明粗糙源于两个铜镀槽之一，而不是源于镍镀槽。由于亮度较低，因此在铜电镀工序不太容易发现粗糙现象。

检查可能的因素

- 生产溶液的运行在特定浓度范围或操作参数之外；
- 生产溶液或淋洗液被污染；
- 阳极问题——阳极袋破裂、接触不良、阳极篮内镍浓度较低、溶液液位超过阳极篮顶部；
- 近期工件性质或操作程序有变化；
- 设备故障——挂架、滚筒、电触点、辅助设备。

找出原因

根据收集到的资料确定可能的原因，必要时进行试验。

采取纠正措施

采取适当措施解决这个问题并防止再次发生。

第11章

nickel
28
Ni
58.693

实用技巧

有效的电镀挂架设计及挂件方法

虽然有时用金属丝将工件挂起来进行电镀（悬挂在铜丝上），但该方法有一些缺点。很难保证工件相对于阳极的正确定位，会造成镍的浪费，而且金属丝可能会因搅动而摇晃。另外，线痕往往是个问题。如果选择金属丝悬挂法，将金属丝跨过整个支承框架固定会好很多。这样可以对整个阴极区域（和电流密度）进行准确控制，并避免摇晃问题。

图18

专门为汽车车轮设计的电镀挂架

照片由相关挂架制造商提供。



优选的方法是采用设计合理的电镀挂架。设计电镀挂架时需要考虑多个基本方面。

- 挂架必须能承载最大电流而不过热。对于镍铬电镀，镀铬阶段需要比镀镍大得多的电流，设计挂架时必须考虑这一点。
- 与阴极棒或刮板接触的触点设计必须保证良好的电接触。一般首选V型触点。
- 挂架尖端或叉齿的设计必须保证零件的稳固悬挂和良好的电接触。设计用于塑料电镀的尖端时需要特别考虑如何避免金属化薄膜的烧损。
- 只要可能，挂架尖端应放置在工件的凹入区域，以避免尖端结瘤。
- 也应考虑避免在工件重要表面上形成接触痕迹。
- 挂架尖端一般由不锈钢制成，以便于剥离。
- 挂架涂层（一般为塑料溶胶）应当连续、没有孔隙，而且只有接触点是外露的。

电镀挂架的保养和维护

要想让电镀挂架令人满意地工作，务必使之处于良好状态。正确存放挂架对于避免意外损坏非常重要——挂架应当悬挂在导轨上而不是放在地面上。

应当定期检查挂架。损坏的涂层可能会引起严重问题，包括生产溶液的夹带和带出、和/或金属在挂架上积聚。挂架尖端可能会松动，从而引起接触不良。任何这类损坏都应立即处理。

必须防止金属在挂架尖端或叉齿上过度积聚，因此要定期将其剥除。应当避免采用机械清除，因为挂架可能会受到损坏。可以用硝酸基的剥离剂浸泡，或者在阳极施用专用的挂架电解剥离剂将镍剥离。如果在每个工艺循环后都施用，这些剥离剂是特别有效的。应当强调的是，重视挂架上金属镀层的剥离是工艺控制的一个重要方面。

减少溶液损失

不管是出于经济还是环境的原因，减少溶液损失都是很有意义的。发生损失的原因很多，包括：

- 从有缺陷的阀门、泵或其他设备泄漏；
- 操作不慎、无支撑的软管、槽罐溢流造成的溢出；
- 过滤器清洗和维修——在有条件的情况下，过滤器维修期间，在过滤器下方使用合适的接液盘有助于回收从过滤器中排出的溶液；
- 生产溶液带出——这可能是溶液损失的主要来源，但可以通过各种途径减少带出损失：
 - 首先，保证零件在挂架中的摆放方式能让溶液自由排出，避免溶液残留在杯形的或相似的工件区域内；
 - 其次，尽可能延长排液时间；
 - 对于滚镀，尽可能使用有最大容许孔径的滚筒并 / 或（如有可能）在提升转移期间转动滚筒。
- 净化步骤——很多镍电镀净化步骤包括将溶液泵入处理槽中进行高pH值沉淀处理或碳处理，然后进行沉降，最后经过滤再回到电镀槽中。如果不精心操作，在这些环节中可能发生大量的溶液损失。尤其是，镍镀液有可能残留在底部泥浆中。推荐的做法是抽取清液而不扰动沉降的固体。根据现有的设备，可以采用各种工艺，包括随着液位的降低逐渐放低抽吸软管，以便尽可能少地扰动浆液。即使如此，剩余浆液中仍含有有价值的镀液。一种回收大部分镀液的方法是将浆液转移到一个合适的滚筒中进一步沉降，从而让更多溶液排出。如可能，也可通过离心或过滤清除固体。

进行双层镀镍时避免半光亮和光亮镍镀层之间的结合问题

正常操作条件下，半光亮与光亮镍镀层之间的结合力将是非常好的。

但如果半光亮镍镀层发生钝化，则可能会发生问题。如果镍长时间与空气接触或浸在淋洗浴中就可能发生钝化。在某种“双极”效应的作用下，部分镍镀层可能会阳极化（即使只有一秒左右），也会造成钝化。

例如（尤其是在传送带式设备中），当工件挂架移出半光亮槽或进入光亮镀镍槽（即当接触被中断）时，它可能会受双极条件的影响。

可以采用几种方法消除这种双极效应（例如使用“带电”出口和 / 或入口，或者重新放置阳极，以避免在挂架完全浸入且重建接触前电流在挂架与阳极之间流动的可能性）。

怎样避免装饰性镍铬电镀中的铬问题

“铬吹出”和“漏镀”：镀铬的一个常见问题是铬覆盖不良，尤其是在孔眼周围（虽然在凹入处和粗糙区域也可能遇到这个问题）。其原因一般是这些区域内形成氢气气泡和气体向上突破气泡或“吹出”。以一定方式悬挂镀件避免气泡形成可以克服这个问题。此外往往还需要堵住所有孔眼和缝隙。以较高电压短时间“冲击镀”工件，然后在剩余时段降至正常电压继续进行电镀，有时可以改善难镀区域的铬覆盖。

“刷白”和“假烧”：这两个词是指不规则的白色斑块或条纹，在镍镀层之上电镀光亮铬时有时会遇到这种问题。这一问题是由镍的钝化引起的。多种条件可能导致钝化，但最常见的情形是一部分镍表面发生阳极化（即使时间极短）。如果工件或挂架变成双极性时可能会出现这种问题。一种典型的情形是在传送带式自动电镀机中，当工件退出镍镀浴或进入铬镀浴时会在短时间内部分具有双极性。如果双极性发生在退出镍镀浴时，那么假烧现象可能发生在挂架的后下角；如果双极性发生在进入铬镀浴时，那么假烧现象可能发生在挂架的前下角。发生这种问题时，应当在入口和/或出口安装带电导线。施加电流前在铬溶液内停留时间过长也可能引起钝化。任何使镍更容易钝化的条件，例如高光剂浓度或高pH值，都会促成钝化问题的发生。

预防性维护

如任何生产作业一样，密切注意设备和生产溶液的维护可以避免将来发生问题，从而获得效益。

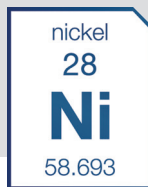
在电镀中，应当特别注意所有电气连接的状况，包括V形块、总线连接和阳极触点。电镀挂架和夹具也需要定期检查和维修。仪器及其他控制设备应当定期检查。

化学槽飞溅或喷溅可能会引起腐蚀，因此通过定期清洗清除已干燥的盐至关重要。所有溢出物都应立即清理。

大部分设备都需要定期维护，包括滚筒、泵、过滤器、鼓风机、阀门、排气扇、排气管、烟雾洗涤塔、加热设备、废水处理探头、传送系统等。应当检查罐槽衬层，必要时安排修理。

就化学品而言，实施针对所有生产溶液的定期维护计划很重要。其中包括例行添加、清洗剂及其他前处理溶液的更换以及定期净化程序。

第12章



保护环境

全世界日益认识到污染物对环境的严重影响，以及业界在控制有害和有毒废弃物排放中承担责任的必要性。实际上，现在公众、政府和监管机关都极为关注这个问题，以保证整个行业降低向环境排污的程度。

电镀业被认为大量使用化学品，因此必须投入大量资源进行废弃物管理和污染控制，以履行其环境责任。在废弃物管理中统筹考虑废弃物最少化和回收方法，以及废物的处理和处置变得愈发重要。

废弃物最少化

在电镀车间中，废弃物主要是通过化学品泄漏、地面遗撒、废液或被污染溶液的弃置和生产溶液夹带产生的。上一章中，我们阐述了怎样减少溶液损失和夹带。注意这些方面可以显著减少所生成的废物数量。

废液或被污染生产溶液尤其是清洁剂及其他预处理溶液的处置会产生大量的废弃物。因此，应当重点延长这些溶液的使用寿命。例如，可以通过简单的手段减少污染物的积聚，例如撇除清洁剂中的油污以及从酸浸液中立即取出掉落的镀件。

化学品控制和良好的车间管理也有助于最大程度地减少处置生产溶液的必要性。

回收方法

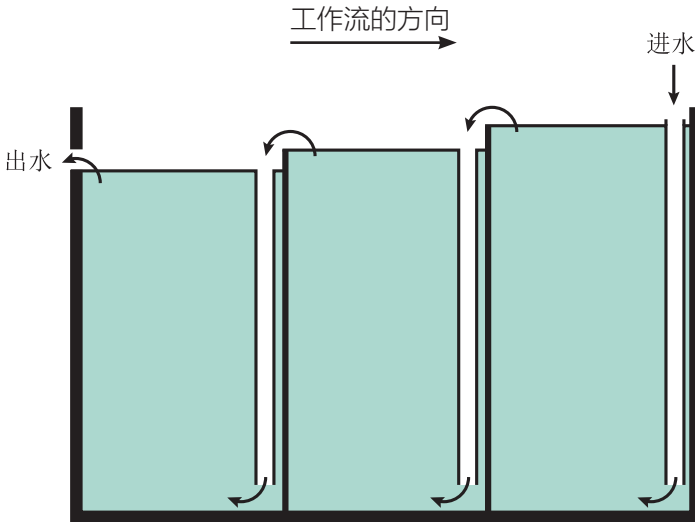
浓缩液回流法

在电镀作业中回收镍的一种方法是对淋洗水进行浓缩并使浓缩液回流到电镀槽中。

进行多次逆流淋洗可以显著减少所需水流量，这意味着首次淋洗水浓度较高。这些水可以送回电镀槽中以弥补蒸发损失。但由于镍电镀溶液的蒸发速率不是特别高，因此一般需要进行另一种形式的浓缩。最引人关注的工艺包括蒸发、反渗透和电渗析。

图19

多站式逆流淋洗槽



讨论这些工艺之前，必须注意的是任何浓缩过程都会不可避免地使杂质、光亮剂还原产物与镍盐一起回到电镀溶液。这可能需要增加额外的净化工序，这在某些情形下可能会造成一定的镍损失或产生更多废弃物。

浓缩液的回流也会引起溶液内镍的积聚。阳极效率为100%而阴极效率较低时会出现这种情况。在正常情况下，镍浓度的升高可被带出抵消。浓缩液的回流会使含镍量升高。

另一个潜在问题是镍溶液内钠的积聚。采用基于钠化合物（例如糖精钠）的载体或应力控制添加剂时可能会出现这种情况。当采用基于浓缩液返回的回收系统时需要考虑这些局限性。

在现有的浓缩技术中，蒸发或许是最简单的，已被广泛用于电镀作业，尤其是镀铬。需要考虑能源成本。

反渗透已应用多年。主要局限性在于它无法产生高度浓缩的液流，而且通过正常蒸发发生的损耗不足以接受浓缩液的直接回流。

电渗析的能耗较低，能产生浓缩液流。不足之处是维护成本较高。这项工艺的一个有趣特点是，使镍镀液缓慢循环流经装置，可连续清除光亮镍镀液中的杂质。

非回流方法

也有一些回收方法不涉及浓缩液的回流。这些非回流方法打消了人们对镀液中杂质或主金属积聚的担心。这些工艺实质上是淋洗水中回收金属而不是使其回流到镀液中。从逆流淋洗出来的溶液进入回收工序，在回收昂贵的金属后最终排放到废物处理装置。

回收方法一般基于电积或电解。为了生产适于销售的产品，回收的金属应当制成实心板坯或薄板。能以这种产品形式回收金属的设备一般采用某种形式的旋转阴极或用其他手段实现较高的搅拌速率。

废弃物处理

含镍淋洗水的常规处理方法包括将pH值调节为9.3-10.0，使镍以氢氧化镍的形式沉淀，然后进行凝絮、澄清并生成一种湿泥浆。一般采用某种形式的泥浆脱水以方便泥浆的搬运并降低运输和处置成本。

密切监测pH值对于达到良好的凝絮效果并使经处理的废水排放符合规定是必不可少的。

络合剂或螯合剂的存在会妨碍废液脱镍。它们可能来自前处理溶液；为了符合镍的严格排放要求，可能需要对镍淋洗水进行隔离处理或者改进清洗剂配方以消除这些络合剂的影响。

镍电镀中往往使用含有氰化物的溶液例如铜镀液、以及含有六价铬的铬镀液。这些溶液的淋洗水必须隔离并单独处理后才能与镍废液相混和。必须使氰化物被氧化（一般通过氯化），并用二氧化硫或焦亚硫酸盐将六价铬还原为三价铬。

用过或被污染溶液的处置可能费用高昂且麻烦。一种常见方法是将浓缩的溶液缓慢注入废液中。但应当小心确保不会影响凝絮过程。

废弃物处理装置的设计对其能否始终符合规定的排放限值非常关键。同样重要的是需要进行持续维护并对运行情况进行监测。

污泥和固体废物的处置

电镀厂属地主管机关正在实施日益严格的填埋场废物处置法规。一般而言，含金属（包括镍）的泥浆是作为受监管废弃物处理的，其处置受严格控制。人们担心的是有毒金属有可能被浸出释放到填埋场中。近期研究表明，可以通过双碱处理，液态氢氧化镁与液态氢氧化钠的联合使用，使含镍泥浆稳定化以免发生金属浸出。

在某些情形下，含镍泥浆可以循环利用。为了保证循环利用，泥浆必须符合某些要求包括镍含量、水分和杂质水平。经济效益显然取决于其数量和运输成本。

第13章

nickel
28
Ni
58.693

健康和安

电镀中使用的镍和镍盐可能具有健康危害性¹，因此应当采取预防措施尽可能减少电镀车间和辅助设施周围的操作人员、技术人员及其他人员对其的接触。

可溶性镍可能会通过皮肤接触引起皮炎，通过反复吸入引起肺癌，而且可能影响胎儿。因此，应当采取措施尽可能减少电解液的分批处理、阳极清洗和会产生气溶胶雾的其他活动，以避免与镍镀液的接触。更换过滤器、操作其他工艺设备如泵和空气搅拌线、或手工清洗阳极棒时需要特别注意。

工人应避免与镍镀液长期接触以防止皮肤刺激或皮炎。皮肤过敏的人员应当特别注意避免与镍及其化合物接触，应一直佩戴工作手套并在发生意外接触后立即洗手。在现场或场外实验室测试镍镀液也同样需要注意。

对某些人来说，如果佩戴含镍的首饰，首饰与汗液接触造成的镍浸出量达到每周0.5微克镍/平方厘米（指首饰件）的话（见REACH²法规附录XVII第27款），可能会引起接触性皮炎。因此，首饰和其它与皮肤接触的物件应避免采用镍电镀或金镀层下用镍做底层。对于生产场所，国际镍协会（2014年9月）建议将皮肤对可溶性镍化合物的日接触量保持在0.44微克镍/平方厘米（指皮肤）以下，除非当地法规对此另有规定。

¹ 镍盐（硫酸镍、氨基磺酸镍）具有如下的GHS（全球化学品统一分类和标签制度）人类健康风险分类内容（译者注：为核查对照方便，请参照原文）：Acute Tox. 4 (H302: Harmful if swallowed) and H332: Harmful if inhaled), Skin Irrit. 2 (H315: Causes skin irritation), Resp. Sens. 1 (H334: May cause allergy or asthma symptoms or breathing difficulties if inhaled), Skin Sens. 1 (H317: May cause an allergic skin reaction), Repr. 1B (H360: May damage fertility or the unborn child, developmental effects), Muta. 2 (H341: Suspected of causing genetic defects), Carc. 1A (H350: May cause cancer by inhalation route only), and STOT Rep. Exp. 1 (H372: Causes damage to respiratory tract through prolonged or repeated inhalation exposure). Nickel metal carries the following human health hazard classifications under GHS: Skin Sens. 1 (H317: May cause an allergic skin reaction), Carc. 2 (H350: May cause cancer by inhalation route only), and STOT Rep. Exp. 1 (H372: Causes damage to respiratory tract through prolonged or repeated inhalation exposure).

² 欧共体的化学品法规框架

为了减少对镍的吸入接触，建议遵循工厂所在地的国家职业暴露限值（OELs）的规定。如果当地OELs在过去十年中未作更新，国际镍协会（2014年9月）建议执行下述8小时时间加权平均（TWA）的职业安全参考值：

- 50微克镍 / 立方米（作为可吸入的气溶胶部分）
- 10微克镍 / 立方米（作为可深度吸入的气溶胶部分）

以上限值对于可能的呼吸毒性和致癌性以及吸入镍盐和镍金属相关的生殖毒性和致突变性起保护作用。

毋庸多言，应当通过良好的工作习惯尽可能减少或完全避免吸入和皮肤接触，包括：

操作人员和技术人员的风险管理：

- 强制使用防护服、护目镜和手套；
- 局部排气通风；
- 镀液补充、维护和分批处理期间特别小心；
- 有较高风险接触可吸入的镍镀液时佩戴带有过滤器的呼吸面罩。

操作管理

- 设置非常醒目的安全和警告标志；
- 将洁净区域与镍电镀工作区分开并加以保护，例如食品制作和餐饮设施、办公室和急救室；
- 对操作人员和技术人员进行良好卫生习惯和经常洗手重要性的培训。不要在镍电镀生产线附近吸烟、进食和饮水。

还应注意的，在与镍电镀有关的前处理及其他操作中使用了多种有害或腐蚀性化学品。必须依照法规和良好的操作方法来操作和存放这些化学品。

关于作者

Ian Rose 是工业化学专业的研究生，毕生在英国和澳大利亚从事电镀和金属精饰行业。

他在伦敦EMI公司的电铸研发部门工作，之后在三家大型电镀产品供应商 W. Canning、Harshaw和Enthone-OMI（目前分别 MacDermid、Atotech和Enthone）连续担任技术经理职务。担任这些职务期间，他负责处理与客户服务、工艺控制、电镀装置的设计和规格有关的技术事务。他曾密切参与汽车、电器和印刷电路行业主要设施的建设。

Ian撰写了多篇技术论文，并在国内和国际金属精饰会议上报告。他还担任两届世界表面精饰大会的技术主席。他是澳大利亚表面精饰协会的荣誉会员。

Clive Whittington 是冶金学研究生、特许专业工程师、材料精饰协会（英国）的会员和澳大利亚表面精饰协会的荣誉会员。

他曾在澳大利亚M&T产品公司（现为Atotech）工作，然后在亚洲Inco（现为Vale）工作，为汽车及其他装饰性应用行业的镍电镀服务。后来，他在Alcoa铝业公司工作，并曾在香港工作多年。之后，他成立了自己的公司并担任OMG（现为诺里尔斯克镍业公司）的代理人。

Clive继续为整个亚太地区的镍电镀业提供独立技术支持，并撰写了关于镍电镀溶液中金属杂质及其工艺影响分析的论文。他与香港生产力促进局的同事一同开展行业最佳实践的独立研究。



比利时布鲁塞尔 (1210) 艺术大街13号8楼
电话: +32 2 290 3200; 传真: +32 2 290 3220
brussels@nickelinstitute.org
www.nickelinstitute.org