

化学镀 Ni-P 合金中无机盐加速剂的影响^①

安茂忠 杨哲龙 徐雪峰 张景双 屠振密

(哈尔滨工业大学应用化学系, 哈尔滨 150001)

摘 要 研究了在化学镀 Ni-P 合金镀层时, 采用无机盐复合加速剂降低镀液温度、提高沉积速度的方法。结果表明, 在普通化学镀 Ni-P 合金镀液中添加无机盐复合加速剂 HN-3(3 份 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 与 2 份 K_2CO_3 的混合物) 30 g/L, 在 80 °C 下施镀, 其沉积速度可达 15 $\mu\text{m}/\text{h}$, 比不含该加速剂时提高 40% 左右, 镀液寿命可达 5 个周期以上, 镀层外观光亮, 结晶细致。

关键词 化学镀 Ni-P 合金 加速剂

中图法分类号 TQ153.16

化学镀 Ni-P 合金的镀层具有良好的耐蚀性和耐磨性, 因此在电子、机械、航空航天等领域得到广泛应用。目前广泛应用的化学镀镍溶液是以次亚磷酸钠为还原剂的弱酸性镀液, 其使用温度在 90 °C 以上。由于温度较高, 镀液蒸发较严重, 致使镀液成分不稳定, 而且还严重污染环境。

为了降低化学镀镍时的施镀温度, 可向镀液中加入加速剂。常用的加速剂有琥珀酸、脂肪酸或碱金属的氟化物等^[1]。近年来, 关于化学镀镍加速剂研究的报道较多, 方景礼等人^[2]采用巯基乙酸作加速剂起到了很好的加速效果; 夏承钰^[3]则通过加入丁二酸和柠檬酸作为混合加速剂, 在 75~ 90 °C 下施镀, 沉积速度可达 15~ 26 $\mu\text{m}/\text{h}$; 严易舒等人^[4]采用铵盐促进剂, 实现中温化学镀镍, 该法在 (70 ± 2) °C 及 pH 为 5.5~ 6.0, 沉积速度可达 8~ 12 $\mu\text{m}/\text{h}$; 此外, 方景礼等人^[5]还研究了 F^- 的加速机理; Mallory 等人^[6]指出, NH_4^+ , Li^+ , Na^+ 和 K^+ 等都有加速作用; 吴宜勇等人^[7]认为, 无机添加剂可与有机添加剂起互补作用, 从而影响镀液、镀层性能。

有机加速剂虽有良好的加速效果, 但有机物的分析比较困难, 镀液中的含量不易掌握,

并且废水处理困难; 无机盐加速剂中, 氟化物虽有加速作用, 但氟化物对设备造成严重腐蚀, 且镀层易出现爆皮现象。比较而言, 一些 1 价阳离子的化合物, 如 Li^+ 及 K^+ 和 NH_4^+ 的化合物, 作为化学镀镍的加速剂则综合效果较好。本研究在对各种 1 价阳离子化合物作加速剂的实验对比基础上, 试图研究一种复合加速剂, 以使操作温度降至 80 °C 左右, 而沉积速度又有所提高。

1 实验方法

实验在烧杯中进行, 由恒温水浴控制镀液温度, 镀件为低碳钢片, 经过常规电镀前处理(除油 → 水洗 → 浸蚀 → 水洗)后进行化学镀。

镀液基本组成及工艺如下:

$\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 30 g/L

$\text{NaH}_2\text{PO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 34 g/L

乳酸 10 mL/L

$\text{CH}_3\text{COONa} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 20 g/L

KI 1.5 mg/L

pH 5.3

温度 (80 ± 1) °C

① 收稿日期: 1997- 10- 20; 修回日期: 1997- 12- 26 安茂忠, 男, 37 岁, 副教授

沉积速度的测量采用称重法,即根据化学镀前后镀件的增重,换算成单位时间内沉积镀层的厚度。计算公式为

$$v(\mu\text{m} \cdot \text{h}^{-1}) = \frac{10^4(m_2 - m_1)}{\rho \cdot S \cdot t} \quad (1)$$

式中 m_1 , m_2 为镀前和镀后的质量, g; ρ 为镀层的密度, 取 7.8 g/cm^3 ; S 为镀件面积, cm^2 ; t 为镀覆时间, h。

阳极极化曲线的测量采用美国 PARC 公司生产的 M273 电化学综合测试仪, 研究电极为经化学镀镍的低碳钢、面积 2.5 cm^2 , 辅助电极为铂电极, 参比电极为饱和甘汞电极, 测试条件: 温度为 40°C , 扫描速度为 1 mV/s 。

2 实验结果与讨论

2.1 各种加速剂的影响

经过分析对比, 选取 NaF、葡萄糖、 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 与 K_2CO_3 四种化合物作为加速剂进行试验。图 1 所示为四种加速剂含量对沉积速度的影响。由图可见, 随着 NaF 含量的增加, 沉积速度略有增加, 当含量超过 7 g/L 时, 进一步增加 NaF 含量, 沉积速度增加不明显; 同时, 因为 NaF 对镀槽有腐蚀作用, 所以其浓度不宜过高。NaF 的加速作用是通过影响 H_2PO_2^- 的氧化来实现的。葡萄糖含量增加, 沉积速度增加, 同其它有机酸加速剂一样, 也可以认为葡萄糖是通过活化 H_2PO_2^- 而起加速作用的。 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 含量增加, 开始时沉积速度增加较快, 在 $10 \sim 30 \text{ g/L}$ 范围内, 沉积速度基本保持不变。 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 具有加速作用, 可认为是在氧化还原过程中起到了电子载体的作用, 并且它对镀液还有稳定作用, 因为其水解产物对 Ni^{2+} 有络合作用。 K_2CO_3 含量增加, 沉积速度显著增加, 在 16 g/L 左右出现极大值, 但含量过高, 易使镀液混浊, 以 12 g/L 为宜, K^+ 的加速机理尚不清楚。

为弄清各种加速剂的作用机理, 测定了化学镀过程的极化曲线。由于加速剂一般只影响化学镀的阳极过程, 对阴极过程基本没有影

响, 所以只须测试阳极极化曲线, 测试结果如图 2 所示。由图 2 可见, 加速剂可明显增大阳极极化电流, 即增大 H_2PO_2^- 的氧化电流, 这说明以上所选的几种加速剂都是阳极去极化剂, 可促进 H_2PO_2^- 的氧化, 从而促进了镍的沉积。阳极极化电流越大, 则加速作用越大, $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 和 K_2CO_3 的加速作用要比 NaF 和葡萄糖大, 这与图 1 的实验结果基本吻合。

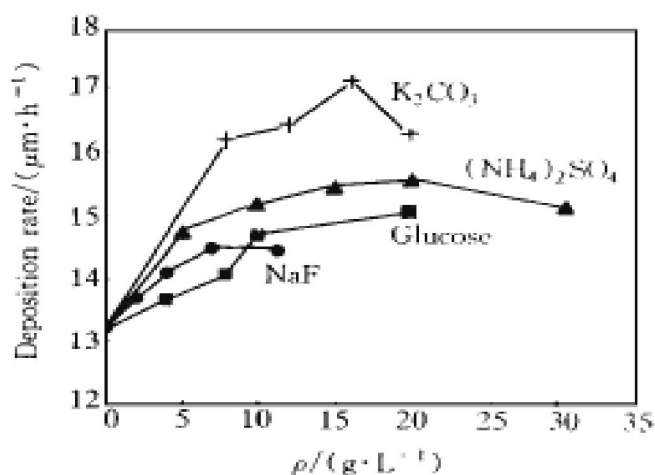


图 1 几种加速剂对沉积速度的影响

Fig. 1 Influence of accelerants on deposition rate

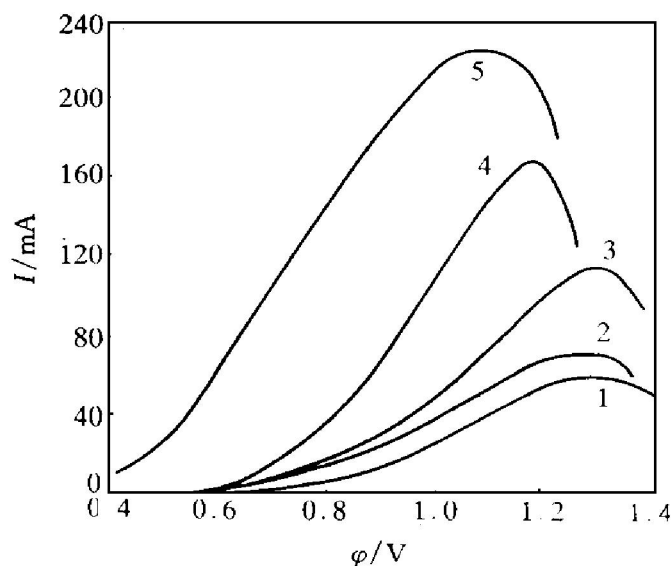


图 2 几种加速剂对阳极极化曲线的影响

Fig. 2 Influence of accelerants on anodic polarization curves

1—Nothing; 2—Glucose 10 g/L ;
3—NaF 7 g/L ; 4— K_2CO_3 12 g/L ;
5— $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 15 g/L

为保证较高的沉积速度, 又综合考虑加速剂对各方面的影响以及成本等问题, 确定 NaF、葡萄糖、 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 和 K_2CO_3 单独作为加速剂使用时的最佳用量分别为 7, 10, 15 和 12 g/L。

2.2 不同加速剂组合的影响

为找出镀液的最佳加速剂, 对以上各种加速剂组合以后的加速效果进行了探讨, 其结果如表 1 所示。对照图 1 与表 1 可见, 两种加速剂组合以后均比单独加入时沉积速度有所提高, 可以认为, 复合加速剂由于综合了组成它的单一加速剂的特性, 使其具有更优异的加速效果。由阳极极化曲线也可以看出(图 3), 组合加速剂的加入, 使阳极极化电流大大提高, 并且其增加的程度与表 1 中沉积速度的增加基本一致。

表 1 不同加速剂的组合效果

Table 1 Influence of composite accelerants on deposition rate

Composite accelerant	$\rho/(\text{g}\cdot\text{L}^{-1})$	Deposition rate / $(\mu\text{m}\cdot\text{h}^{-1})$
Nothing	0	13.2
NaF	3.5	
Glucose	5.0	15.5
NaF	3.5	
K_2CO_3	6.0	17.2
$(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$	7.5	
Glucose	5.0	15.2
$(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$	7.5	
K_2CO_3	6.0	17.5

由表 1 和图 3 可见, $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 与 K_2CO_3 组合时加速效果最好, 沉积速度可达 $17.5\mu\text{m}/\text{h}$, 比不加加速剂时增加 $4.3\mu\text{m}/\text{h}$, 提高 32%。

2.3 无机复合加速剂的影响

为进一步明确 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 与 K_2CO_3 组合的效果, 进行了 4 因子 3 水平正交实验。4 因子分别为 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 、 K_2CO_3 、乙酸钠和镀液 pH 值; 考察指标是沉积速度和镀液稳定性。实验条件: 镀液温度为 $80\text{ }^\circ\text{C}$, pH 值为 5.0, 装载量为 $2.4\text{ dm}^2/\text{L}$, 镀覆时间为 30 min。

正交实验结果表明, 以沉积速度为主要指

标来考虑时, 4 种因子的最佳值为 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 15 g/L, K_2CO_3 15 g/L, 乙酸钠 20 g/L, pH 值 5.6; 以镀液稳定性为主要指标来考虑时, 4 种因子的最佳值为 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 20 g/L, K_2CO_3 10 g/L, 乙酸钠 10 g/L, pH 值 5.3。在化学镀时, 沉积速度和稳定性是一对矛盾的统一体, 沉积速度较高时, 往往稳定性较差。为两者兼顾, 经综合考虑, 确定 4 种因子的最佳值分别为 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 18 g/L, K_2CO_3 12 g/L, 乙酸钠 15 g/L, pH 值 5.3。由此可见, $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 与 K_2CO_3 的最佳配比为 3: 2, 即将 3 份 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 与 2 份 K_2CO_3 混合, 得无机复合加速剂, 命名为 HN-3。

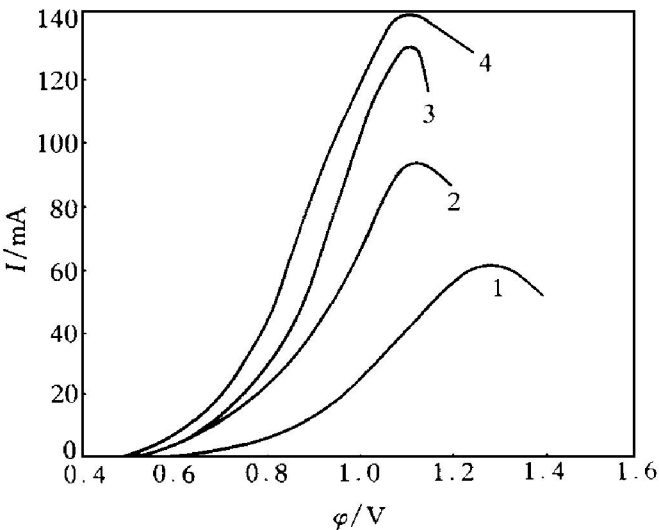


图 3 组合加速剂对阳极极化曲线的影响

Fig. 3 Influence of composite accelerants on anodic polarization curves

- 1—Nothing;
- 2—Glucose 5 g/L+ $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 7.5 g/L;
- 3—NaF 3.5 g/L+ K_2CO_3 6 g/L;
- 4— $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 7.5 g/L+ K_2CO_3 6 g/L

综合以上实验, 得到采用无机复合加速剂的化学镀 Ni-P 合金的镀液组成及工艺条件为

- $\text{NiSO}_4\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 30 g/L
- $\text{NaH}_2\text{PO}_2\cdot \text{H}_2\text{O}$ 34 g/L
- 乳酸 10 mL/L
- $\text{CH}_3\text{COONa}\cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 15 g/L
- 加速剂(HN-3) 30 g/L
- KI 1.5 mg/L

pH 5.3

温度 (80 ± 1) °C

按上述条件进行化学镀, 测得沉积速度为 $16.07 \mu\text{m/h}$, 而未加 HN-3 时, 沉积速度仅为 $11.32 \mu\text{m/h}$, 加入 HN-3 后提高 40% 以上。

2.4 镀液寿命实验

化学镀镍中, 镀液使用寿命是一个很重要的指标, 常用循环使用周期来衡量, 并且规定当补加至镀液的主盐量与配槽的主盐量相等时为一个周期。随着使用周期的增加, 镀液的沉积速度不断减小, 这是由于镀液中亚磷酸盐不断积累的缘故。当镀液被使用 5 个周期以上时, 沉积速度仍接近 $6 \mu\text{m/h}$, 说明镀液的使用寿命是比较高的。实验结果是在装载量为 $2.4 \text{ dm}^2/\text{L}$ 的条件下得到的。在正常工业生产中, 装载量一般为 $0.5 \sim 1.0 \text{ dm}^2/\text{L}$, 装载量过高, 镀液使用寿命缩短。所以, 研究确定的镀液, 其使用寿命应该比实验值还要高一些。

REFERENCES

- 1 Wu Xuegao(伍学高), Li Minghua(李铭华) and Huang Weicheng(黄渭成). Huaxuedu Jishu (化学镀技术). Chengdu: Sichuan Science Technology Press, 1985: 93–94.
- 2 Han Keping(韩克平) and Fang Jingli(方景礼). Materials Protection(材料保护), 1996, 29(7): 7–9.
- 3 Xia Chengyu(夏承钰). Materials Protection(材料保护), 1996, 29(1): 4–7.
- 4 Yan Yishu(严易舒) and Huang Shukun(黄树坤). Materials Protection(材料保护), 1996, 29(5): 24–25.
- 5 Han Keping(韩克平) and Fang Jingli(方景礼). Electroplating & Pollution Control(电镀与环保), 1996, 16(3): 21–23.
- 6 Mallory G and Parker K. Plating and Surface Finishing, 1994, 81(12): 55–58.
- 7 Wu Yiyong(吴宜勇), Yao Mei(姚枚) and Wang Dianlong(王殿龙). Electroplating & Pollution Control(电镀与环保), 1994, 14(2): 9–11.

EFFECT OF INORGANIC ACCELERANTS ON ELECTROLESS Ni-P ALLOY

An Maozhong, Yang Zhelong, Xu Xuefeng, Zhang Jingshuang and Tu Zhenmi

Department of Applied Chemistry,

Harbin Institute of Technology, Harbin 150001, P. R. China

ABSTRACT In the processing of electroless Ni-P alloy coating, inorganic composite accelerant was used to reduce operational temperature and not to reduce deposition rate. By comparing experimental results, it was shown that the inorganic composite HN-3($(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4/\text{K}_2\text{CO}_3 = 3/2$) is an appropriate accelerant. Adding the HN-3 accelerant 30 g/L into the ordinary bath of electroless Ni-P alloy at 80°C , the deposition rate can reach $15 \mu\text{m/h}$ that is 40% higher than that in the absence of HN-3 accelerant. The life of the bath can maintain over 5 cycles. The coated films have bright appearance and compactive grain.

Key words electroless plating Ni-P alloy inorganic composite accelerant

(编辑 吴家泉)