

电镀镍组合添加剂分析

李彩然 张国良

中国电子科技集团公司第十三研究所, 河北 石家庄 050000

[摘要]应用混合正交体系, 基于不一样的工艺参数以及不一样的添加配比, 探究了多种电镀镍添加剂对电镀镍质量的影响, 以多个参数作为评价指标, 比如镀层光亮度、镀液沉积速率等, 选出最合适的电镀镍添加剂。通过研究进一步得知, 对于电镀镍而言, 不但需要添加好的添加剂, 而且要选择好的参数, 方可在电镀中获得良好的效果, 比如电流效率高、分散能力强。基于此文章进行了如下探究, 仅供参考。

[关键词]电镀; 添加剂; 镀镍

DOI: 10.33142/ec.v4i5.3707

中图分类号: TQ153.2

文献标识码: A

Analysis of Combined Additives for Nickel Plating

LI Cairan, ZHANG Guoliang

The 13th Research Institute of China Electronics Technology Group Corporation, Shijiazhuang, Hebei, 050000, China

Abstract: The effect of various nickel plating additives on the quality of nickel plating was investigated by using mixed orthogonal system based on different process parameters and different addition ratio. The most suitable nickel plating additive was selected by taking multiple parameters as evaluation indexes, such as coating brightness, bath deposition rate, etc. Through further study, we know that for nickel plating, not only good additives need to be added, but also good parameters need to be selected to obtain good results in electroplating, such as high current efficiency and strong dispersion ability. Based on this, this paper makes the following research for reference only.

Keywords: electroplating; additives; nickel plating

引言

以电镀镍层来看, 其不但可以作为功能性涂层, 也可以当作耐蚀涂层, 在此基础上得到广泛运用, 针对低电阻接触零件而言, 为避免铜朝着金膜层的扩散, 镀镍层是关键的扩散阻挡层。电镀镍有着悠久的历史, 属于一项传统工艺, 实际上仍然在开展添加剂的研究。仅加入一种添加剂难以提升综合性能, 而对于电镀添加剂的研究, 组合添加剂是一项热门的课题。文章选择多种电镀镍添加剂开展正交试验, 将镀液的多个参数作为评价指标, 比如沉降速率, 选出最佳的光亮剂配比, 为更好利用电镀镍添加剂, 提供强有力的参考。

1 实验

1.1 设备与材料

实验将直流电源作为电镀电源, 电压数值为 60 伏特, 并且能够实现多路可调, 电压以及电流都是稳定的, 将烧杯作为电镀槽, 通过水浴锅(图 1)来进行加热, 型号为 DZKW-C; 采用电子天平来进行称重, 其精度能够达到 0.0001 克; 将干燥箱作为干燥设备; 选用紫铜试片作为试样, 其规格为 30*20*0.5。



图 1 水浴锅

1.2 镀液

查阅有关资料得知,对于 Watts 镀液而言,其具备较为理想的电镀效果,所以在本实验中将其作为镀液。

1.3 测试方法

采用目测经验评定法,来对光亮度进行分级,以下为分级的具体参考标准:一级镀层非常光亮,可以清楚辨别五官以及眉毛;二级镀层表面光亮,可以看见五官以及眉毛,然而针对人的眉毛部分,看起来并不是很清晰;三级镀层光亮相对较差,不过可以看见五官轮廓,但人的眉毛部分较为模糊;四级镀层差不多没有光泽,难以看清人的五官轮廓。关于电流效率的检测,就是基于电镀回路,以串联的方式连接整流器,该整流器有着较高的精度,通过电流以及时间,从而求出电镀过程中所消耗的电量。通过电化学当量,针对沉淀的金属,计算出其电量,式子(1)为电流效率计算公式:

$$\eta_k = m / (ItK) * 100\% \quad (1)$$

式中的 K 表示电化学当量,针对镍而言, K 值为 $1.095\text{g}/\text{A} \cdot \text{h}$; m 表示增重,单位为克; t 表示完成电镀过程所需要的时间,单位为小时; I 表示电流,单位为安培。关于分散能力的测定,一般实施远近阴极法。对于阴阳两极而言,二者的比例为 2:1,也就是 $K=L_1/L_2=2$ 。针对电镀镍而言,对于其沉积速度(单位为每小时毫克),用单位时间内的增重来表示,式子(2)为计算公式:

$$\text{沉积速度}(\text{mg}/\text{h}) = (M_{\text{后}} - M_{\text{前}}) / (t/60) * 1000 \quad (2)$$

式中 $M_{\text{后}}$ 表示镀后的质量(单位为克), $M_{\text{前}}$ 表示镀前的质量(单位为克), t 表示电镀所经过的时间(单位为分钟)。

2 实验结果与分析

2.1 实验结果

试验采用混合正交表,选择了多个因素,比如温度、时间以及电流密度等,表 1 所示为各个因素水平取值。选取多个评价指标,比如光亮度以及电流效率等,表 2 所示为实验结果。

表 1 正交实验因素水平表

不同因素	电流密度 (A/dm^2)	对甲苯磺酰胺 (g/L)	1,4-丁二醇 (g/L)	烯丙基磺酸钠 (g/L)	温度 ($^{\circ}\text{C}$)	时间 (min)
水平取值	1, 1.5, 2, 2.5, 3.0, 3.5, 4.0, 4.5, 5.0	0.1, 0.2, 0.3	0.2, 0.3, 0.4	0.5, 1.0, 2.0	30, 40, 50	3, 6, 10

表 2 正交实验设计

序号	电流密度 (A/dm^2)	对甲苯磺酰胺 (g/L)	1,4-丁二醇 (g/L)	烯丙基磺酸钠 (g/L)	温度 ($^{\circ}\text{C}$)	时间 (min)	光亮度 (级数)	沉积速度 (mg/h)	电流效率 (%)	分散能力 (%)
1	1	0.1	0.2	0.5	30	3	2	61	91.33	33.34
2	1	0.2	0.3	1	40	6	1	57	85.26	12.13
3	1	0.3	0.4	2	50	10	1	50.4	76.72	34.93
4	1.5	0.1	0.2	0.5	30	6	2	93	93.45	18.53
5	1.5	0.2	0.3	1	40	10	1	85.3	96.46	32.49
6	1.5	0.3	0.4	2	50	3	1	85	85.25	23.09
7	2	0.1	0.2	0.5	30	10	2	118.9	90.42	42.25
8	2	0.2	0.3	1	40	3	1	115	86.77	29.88
9	2	0.3	0.4	2	50	6	1	108	81.44	56.37
10	2.5	0.1	0.3	2	30	6	2	140	84.64	16.90
11	2.5	0.2	0.4	0.5	40	10	1	151	91.33	21.84
12	2.5	0.3	0.2	1	50	3	1	143	86.46	46.16
13	3	0.1	0.3	2	40	10	1	167.4	84.94	7.2
14	3	0.2	0.4	0.5	50	3	1	180	91.33	13.52

序号	电流密度 (A/dm ²)	对甲苯磺酰胺 (g/L)	1,4-丁炔 二醇 (g/L)	烯丙基磺 酸钠 (g/L)	温度 (°C)	时间 (min)	光亮度 (级数)	沉积速度 (mg/h)	电流效率 (%)	分散能力 (%)
15	3	0.3	0.2	1	30	6	1	177	89.9	19.26
16	3.5	0.1	0.3	2	50	3	1	200	89.99	74.1
17	3.5	0.2	0.4	0.5	30	6	1	209	90.90	3.89
18	3.5	0.3	0.2	1	40	10	1	205.8	89.6	32.39
19	4	0.1	0.4	1	30	10	2	244.8	93.16	30.37
20	4	0.2	0.2	2	40	3	2	234	89.05	40.64
21	4	0.3	0.3	0.5	50	6	1	240	91.33	25.62
22	4.5	0.1	0.4	1	40	3	2	276	93.36	42.87
23	4.5	0.2	0.2	2	50	6	1	264	89.30	32.00
24	4.5	0.3	0.3	0.5	30	10	1	273	92.35	10.13
25	5	0.1	0.4	1	50	6	1	298	90.73	51.5
26	5	0.2	0.2	2	30	10	2	297.6	90.60	20.92
27	5	0.3	0.3	0.5	40	3	2	304	93.16	36.73

2.2 结果分析

2.2.1 电流密度对指标的影响

结合表 3 数据可以得知, 存在两个因素对光亮度的影响最大, 也就是温度以及电流密度, 两者有着最大的极差, 数值均为 0.67。而对于其余性能指标而言, 电流密度对这些指标的影响最大, 极差数值分别为 245.07、7.24 以及 33.06。故而以电镀镍性能指标来看, 电流密度能够起到非常关键的作用, 怎样选择电流密度是相当重要的。

2.2.2 对甲苯磺酰胺浓度对各个指标的影响

结合表 3 可以得知, 无论是分散能力, 还是沉降速率, 这一因素对两者的影响都是最小的, 而且对电流效率及光亮度的影响也不大, 全面考虑该因素对四个指标的影响, 当其浓度为 0.1g/L 是比较合适的。此时光亮度指数、沉积速度、电流效率、及分散能力 4 个技术指标依次为 1.56 级、177.33 mg/h、89.87%及 35.2%。

2.2.3 1,4-丁炔二醇浓度对各个指标的影响

结合表 3 可以得知, 不管是何种性能指标, 该因素对 4 个指标的影响并不是最大的, 即 1,4-丁炔二醇浓度对 4 个指标的影响相对较小, 当其浓度为 0.2g/L 时, 可以获取良好的综合效果, 此时光亮度指数、沉积速度、电流效率、及分散能力 4 个技术指标依次为 1.44 级、176.8 mg/h、89.97%、35.04%。

2.2.4 烯丙基磺酸钠浓度对各个指标的影响

结合表 3 可以得知, 对于电流效率以及沉积速率的影响, 烯丙基磺酸钠仅次于电流密度, 但对其余性能指标的影响较小。综合考虑这一因素对电流效率以及沉积速率影响的重要性, 在其浓度为 0.5g/L 的情况下, 有着良好的综合效果, 此时光亮度指数、沉积速度、电流效率、及分散能力 4 个技术指标依次为 1.33 级、180.98 mg/h、91.71%、22.86。所以该因素的添加量应当为 0.5g/L。

2.2.5 电镀温度对各个指标的影响

结合表 3 可以得知, 电镀温度这一因素对光亮度的影响也较为关键, 无论是电镀温度还是电流密度, 两者的极差均为 0.67, 表明这两个因素对光亮度的影响是一样的。因此, 当对镍镀层的光亮度有要求时, 电镀温度为 50℃是较为合适的。此时光亮度指数、沉积速度、电流效率、及分散能力 4 个技术指标依次为 1 级、175.38 mg/h、87.74%、39.13%。

2.2.6 电镀时间对各个指标的影响

结合表 3 可以得知, 电镀时间对电流效率的极差是最小的, 即电镀时间对电流效率这一指标影响最小。但其对光亮度的影响相对较大, 极差大小仅次于电流密度以及镀液温度, 所以在不考虑电流效率指标的情况下, 电镀时间为 10 分钟是最合适的, 此时 4 个指标的数值依次为 1.23 级、177 mg/h、88.39%、29.15%。

表 3 正交实验结果表

		电流密度 (A/dm ²)	对甲苯磺酰胺 (g/L)	1,4-丁炔二醇 (g/L)	烯丙基磺酸钠 (g/L)	温度 (°C)	时间 (min)
光亮度 (级数)	k _{ij}	1.33, 1.68, 1.33, 1, 1, 1.68, 1.33, 1.68	1.57	1.45	1.34	1.68	1.68
			1.34	1.34	1.34	1.45	1.23
			1.23	1.34	1.45	1	1.23
	R	0.67	0.34	0.11	0.11	0.67	0.45
沉积速度	k _{ij}	55.48, 87.08, 113.28, 144.68, 147.9, 204.94, 240.7, 272, 300.54	177.33	176.8	181.99	177.7	177.33
			176.65	175.63	177.65	177.13	175.79
			176.14	177.70	171.49	175.38	177
	R	245.08	1.3	2.08	9.50	2.23	1.57
电流效率 (%)	k _{ij}	84.43, 88.36, 86.3, 87.48, 88.69, 89.13, 91.18, 91.67, 91.50	89.88	89.98	91.72	89.42	89.30
			88.89	87.98	89.06	89.04	88.53
			87.34	88.25	85.44	87.75	88.39
	R	7.25	2.55	2.00	6.30	1.68	0.92
分散能力 (%)	k _{ij}	26.77, 24.68, 42.83, 28.33, 13.30, 36.76, 32.3, 32.47, 46.35	35.3	35.05	22.87	24.3	37.80
			26.37	27.22	32.98	29.85	26.24
			31.62	30.8	37.33	39.14	29.15
	R	33.06	8.842	7.823	14.46	14.95	11.57

3 结论

综上所述,当选择对甲苯磺酰胺、1,4-丁炔二醇及烯丙基磺酸钠作为瓦特镀镍溶液的添加剂时,电流密度属于关键的工艺参数,电流密度除对光亮性造成影响外,还会影响到镍层的沉积速率、镀液的分散性以及电镀过程的电流效率。综合地考虑,最优电流密度应当为 4.5 A/dm²;除了电流效率以外,对甲苯磺酰胺对其余指标的影响较大;以 1,4-丁炔二醇来看,其对性能的影响相对较弱;无论是沉降速率还是沉积速率,烯丙基磺酸钠对二者的影响相对较大。根据以上试验结果选出最佳的添加剂浓度为:对甲苯磺酰胺 0.1 g/L,1,4-丁炔二醇 0.2 g/L,烯丙基磺酸钠 0.5 g/L。在镀液温度为 50℃,电流密度为 4.5 A/dm²的电镀条件下可得到最优镀层。

[参考文献]

- [1]杨向波.探究镁及镁合金表面电镀镍工艺[J].当代化工研究,2020(10):121-122.
- [2]孙仲鸣,杨洋,杨凯华.电镀镍-铁金刚石钻头配方与工艺研究[J].金刚石与磨料磨具工程,2019,31(1):15-19.
- [3]冯拉俊,樊菊红,雷阿利.电镀镍组合添加剂研究[J].贵金属,2019(3):30-34.
- [4]方景礼.21世纪电镀添加剂的进展 第一部分——除油添加剂[J].电镀与涂饰,2017,39(2):116-122.

作者简介:李彩然(1986-),女,河北人,汉族,硕士研究生学历,工程师,研究方向电子电镀。