

化学镀镍工艺条件的计算机优化

范建凤, 石玉芳, 胡志敏

(忻州师范学院化学系, 山西 忻州 034000)

[摘要] 为研究化学镀镍最佳工艺条件, 以 LM-4 铝为基体, 讨论了均匀设计及计算机优化在化学镀镍中的应用。试验按 5 因子、10 水平、10 次试验构成均匀试验表, 用综合指数对试样进行量化测评, 试验结果用 SPSS 软件进行多项式回归分析, 得到了综合指数与诸因素的多项式回归方程, 用 MATLAB 语言对该方程进行单纯性寻优处理, 得到的最佳镀液组成为: 硫酸镍 30g/L、次亚磷酸钠 30g/L、糖精 0.5g/L、醋酸钠 8g/L、柠檬酸钠 19g/L、丁二酸 7.5g/L、DL-苹果酸 9.5g/L, pH 值为 5.2, 综合指数为 98.82。经过试验验证的最后结果与计算机优化的结果基本相符。

[关键词] 化学镀镍; 均匀设计; 多项式回归; 计算机优化

[中图分类号] TQ153.1

[文献标识码] A

[文章编号] 1001-3660(2008)06-0071-03

Computer Optimization of the Technological Conditions for Electroless Nickel

FAN Jian-feng, SHI Yu-fang, HU Zhi-min

(Department of Chemistry, Xinzhou Teachers' University, Xinzhou 034000, China)

[Abstract] In order to study the best technological conditions of the eletroless nickel, the application of the uniform design and the computer optimization in electroless nickel plating on aluminum were studied. The uniform design was composed with 5 factors, 10 levels and 10 times experiments. The quantification evaluations of the sample with the synthesis index were studied. The test result carried on the polynomial regression analysis with the SPSS software and obtains the polynomial regression equation between synthesis index and the various factors. It also carried on retinitis simplex optimization processing with the MATLAB language to this equation. The optimal formulation of plating liquid were gained, i. e. 30g/L sulfate nickel, 30g/L hypophosphite sodium, 0.5g/L saccharin, 8g/L acetate sodium, 19g/L citric acid sodium, 7.5g/L butyric diacid, 9.5g/L DL-malic acid and the corresponding operation condition is at pH(5.2), the composite index was 98.82. The final result after being verified basically aggress with the computer optimized result.

[Key words] Eletroless nickel; Uniform design; Polynomial regression; Computer optimizes

0 引言

化学镀在表面处理技术中占重要的地位, 化学镀镍是化学镀中应用最为广泛的一种方法。化学镀镍层由于具有结构致密、孔隙率低、耐腐蚀性好等特点而广泛应用于电子、航空、电器和化学工业中^[1]。在化学镀镍中, 研究和应用最为广泛的是化学镀镍磷合金工艺, 这是因为镍磷合金层具有较高的硬度、耐磨性、滑润性及优异的耐蚀性和良好的纤焊性能, 同时磨损和超差表面均可加厚和修复, 而且还适用于几何形状复杂的零件^[2]。利用计算机优化化学镀镍工艺条件, 使理论计算与试验研究相结合更具有科学性。

本试验利用均匀设计法对化学镀镍液配方进行优化, 利用计算机软件进行逐步回归分析, 并对结果进行处理, 得到镀件综合指数与镀液组成诸因素间的回归方程, 再用单纯性寻优法对

回归方程寻优, 解出了镀液的最佳组成, 并根据计算出的回归系数分析了各因素对化学镀镍工艺的影响。

1 试验部分

1.1 主要仪器及试验材料

KQ3200DB 型超声波清洗器(昆山市超声仪器有限公司), AL104 型电子天平(梅特勒-托利多仪器有限公司), PHS-TC 精密 pH 计(上海雷磁仪器厂)。

试验采用 LM-4 铝(纯铝), 尺寸为 30mm × 30mm × 1mm, 来自山西太行仪表厂。

1.2 碱洗除油活化工艺条件的确定

本试验用碳酸钠 25g/L、磷酸钠 30g/L、OP 0.5g/L 配制碱洗液。选择较为合理的除油碱蚀一步活化法在超声波清洗器中对 LM-4 铝清洗 1min, 温度 30℃, 取出后水洗。

1.3 化学镀镍工艺条件优化

1.3.1 均匀试验设计

均匀试验设计法是根据数论提出的新方法, 该方法在全面试验点中挑出部分试验点, 这些试验点在试验范围内充分均衡

[收稿日期] 2008-09-10

[作者简介] 范建凤(1965-), 女, 山西原平人, 副教授, 硕士, 主要从事应用化学方面的研究。

分散且能反映体系的主要特征,试验次数比正交试验大为减少。本试验按 5 因素、10 水平、10 次试验构成均匀试验表。

1.3.2 均匀设计表

数学家们已编出了均匀设计所需的各种表格,试验只需按规格化的表格进行。均匀设计表简称 U 表(uniform),记为 $U_n(t^m)$ 或 $U_n^*(t^m)$, n 为试验次数, t 为因素所取的水平值个数, m 为最多可安排的因素个数, U 的右上角加“*”和不加“*”代表 2 种不同类型的均匀设计表,通常加“*”的均匀设计表有更好的均匀性,应优先选用。若因素个数等于 m ,均匀设计表中的每一列安排 1 个因素,并按该列规定的水平数取值;若因素个数小于 m ,各因素需安排在表中哪一列需由该均匀表的“使用表”确定^[3]。选用 $U_{10}^*(10^8)$ 表(见表 1),该表可安排 8 个因素,本试验只考察 5 个因素,根据 $U_{10}^*(10^8)$ “使用表”(见表 2),5 个因素安排在均匀设计表 1 中的 1、3、4、5、7 列,并根据此列中的水平值来取值,由此构建出 10 次试验的均匀设计试验表(见表 3)。

1.3.3 因素和水平的确定

本试验的目的是探寻化学镀镍液的最佳组成。其固定组成为硫酸镍 30g/L、次亚磷酸钠 30g/L、糖精 0.5g/L,可变组成为醋酸钠 6~14g/L、柠檬酸 15~24g/L、DL-苹果酸 7~11g/L、丁二酸 3.0~7.5g/L, pH 值为 3.8~5.6。将上述 5 个可变组成定为 5 个因素,并按各自的取值范围均分出各因素的水平值,除将醋酸钠取 5 个水平外,其余均取 10 个水平,如醋酸钠,按水平号 1、2、3、4、5、6、7、8、9、10 取值分别为 6.0、6.0、8.0、8.0、10.0、10.0、12.0、12.0、14.0、14.0g/L。按 $U_{10}^*(10^8)$ 表及其使用表将各因素

的值代入即构成本实验化学镀镍的均匀试验设计表(见表 3)。

表 1 均匀设计表 $U_{10}^*(10^8)$

Table 1 Uniform design table $U_{10}^*(10^8)$

试验号	因素							
	1	2	3	4	5	6	7	8
	水平号							
1	1	2	3	4	5	7	9	10
2	2	4	6	8	10	3	7	9
3	3	6	9	1	4	10	5	8
4	4	8	1	5	9	6	3	7
5	5	10	4	9	3	2	1	6
6	6	1	7	2	8	9	10	5
7	7	3	10	6	2	5	8	4
8	8	5	2	10	7	1	6	3
9	9	7	5	3	1	8	4	2
10	10	9	8	7	6	4	2	1

表 2 $U_{10}^*(10^8)$ 使用表

Table 2 $U_{10}^*(10^8)$ use table

因素个数	列号							
2	1	6						
3	1	5	6					
4	1	3	4	5				
5	1	3	4	5	7			
6	1	2	3	5	6	8		

表 3 化学镀镍均匀试验设计表

Table 3 Eelectroless nickel uniform design table

试验号	第 1 列 醋酸钠(X_1)		第 3 列 柠檬酸(X_2)		第 4 列 丁二酸(X_3)		第 5 列 DL-苹果酸(X_4)		第 7 列 (X_5)	
	水平	含量/(g·L ⁻¹)	水平	含量/(g·L ⁻¹)	水平	含量/(g·L ⁻¹)	水平	含量/(g·L ⁻¹)	水平	pH
1	1	6.0	3	17	4	4.5	5	8.5	9	5.4
2	2	6.0	6	20	8	6.5	10	11	7	5.0
3	3	8.0	9	23	1	3.0	4	8.0	5	4.6
4	4	8.0	1	15	5	5.0	9	10.5	3	4.2
5	5	10.0	4	18	9	7.0	3	7.5	1	3.8
6	6	10.0	7	21	2	3.5	8	10.0	10	5.6
7	7	12.0	10	24	6	5.5	2	7.0	8	5.2
8	8	12.0	2	16	10	7.5	7	9.5	6	4.8
9	9	14.0	5	19	3	4.0	1	6.5	4	4.4
10	10	14.0	8	22	7	6.0	6	9.0	2	4.0

1.4 化学镀镍

按表 3 中确定的组分分别配制 10 种化学镀镍液,试样镀前处理按碱蚀活化一步法进行,挂镀法施镀 1.5h,取出后用流动水冲洗。在室温下晾干,对试样进行量化测评确定综合指数。

1.5 指标的选择

均匀试验中指标的选择很重要。指标即是回归方程中的响应函数,要具有代表性和可区分度,对定性指标必须进行量化处理。本试验考察的是各因素对镀件综合指数的影响,因此根据对镀件的要求,定义一个综合指数 $Z^{[4]}$ 。 Z 的分值由外观评分

R 、沉积速度评分 V 、结合力评分 Q 乘以不同的权重构成: $Z = 0.5R + 0.2V + 0.3Q$,综合指数评分见表 4。为了评定综合指标,引入外观指数 R , R 取值为 0~100,由 5 个分指数组成:光泽指数 R_1 、覆盖指数 R_2 、表面缺陷指数 R_3 、变色指数 R_4 、粗糙指数 R_5 。各分指数取值均为 0~20。对每个指数分别确定了详细的量化细则,如光泽指数 R_1 :镜面光泽能清晰成像, $R_1 = 20$;光亮能成像,但不够清晰, $R_1 = 15$;半光亮、模糊成像, $R_1 = 10$;有光、发灰、不能成像, $R_1 = 5$;无光亮, $R_1 = 0$ 。如果只有部分区域符合条件,则将试样合格面积的百分数乘以评定值。又如变色指数

R_4 :在室温下放置 1 周后光泽亮度不变, $R_4 = 20$;亮度有稍微变化, $R_4 = 15$;失去光泽但未变色, $R_4 = 10$;发暗、发灰, $R_4 = 5$;镀层变色, $R_4 = 0$ 。其它略。5 个指数之和即为外观指数 R 。结合力 Q 的取值范围为 0~100, 根据镀层是否起皮或脱落程度进行评分。沉积速度 V 的取值范围为 0~100, $V = 100 \times (\text{沉积速度}/\text{该批试验的最大沉积速度})$ 。

表 4 综合指数评分表

Table 4 Synthesis index score table

试验号	外观评分 R	沉积速度 V	结合力评分 Q	综合指数 Z
1	95	100	80	91.50
2	91	71.84	85	85.37
3	45	27.77	—	28.05
4	58.5	15.51	—	32.35
5	74	7.82	—	38.56
6	85.5	82.95	95	87.84
7	79	70.01	94	81.70
8	84	64.28	90	81.86
9	79.5	42.37	88	74.92
10	43	2.35	—	21.97

1.6 检测方法

镀层结合力分别采用弯曲法、锤击试验法、耐热试验法、锉刀试验法进行测试;沉积速度采用称重法测定^[5]。

2 试验结果及分析

试验结果用计算机统计软件 SPSS 及 MATLAB 语言进行处理^[6-8]。

2.1 建立数学模型

根据化学镀镍机理,对化学镀镍影响最直接的是化学反应自由能改变值 ΔG 、平衡常数、反应速度、金属离子及添加剂分子在被镀金属表面的吸附等。考虑到可能的数学关系,将各因素的一次项、二次项、两因子交互作用项等作为考察对象^[9], 试验回归分析利用有交互作用的二次多项式回归模型,见下式:

$$Z = b_0 + \sum b_i X_i + \sum b_{ij} X_i X_j + \sum b_{ii} X_i^2 \quad (i=1,2,3,4,5; i \neq j)$$

式中, b_0 、 b_i 、 b_{ij} 、 b_{ii} 为回归方程系数,将各变量的值输入并进行回归分析,根据统计量的显著性水平 SigF 进行挑选。SigF > 0.10 的变量被淘汰,最后得到如下回归方程:

$$Z = -20.793 - 2.908X_2 + 3.407X_5 + 0.690X_1^2 + 1.626X_3^2 - 1.942X_1X_4 + 0.976X_1X_5 - 0.056X_2X_3 - 1.112X_3X_4 + 4.5X_4X_5$$

2.2 对回归方程的优化处理

用单纯性寻优法对回归方程进行寻优,用 MATLAB 语言编程,经过 385 次函数运算找到最优解:醋酸钠 8.0g/L、柠檬酸 19g/L、丁二酸 7.5g/L、DL-苹果酸 9.5g/L、pH 值 5.2。

2.3 优化结果验证

按最优解所得到的组成配制镀液进行施镀,所得试样的综合指数为 98.82,优于试验中最好的 1 号镀液的综合指数。

2.4 分析各因素对综合指数的影响

回归方程中各项系数绝对值的大小反映了该因素对指标影响的大小,但由于各系数的单位不同,不能进行比较,因此需对

各变量的系数进行标准化,标准化后各变量项的系数 b 见表 5。

表 5 系数标准化影响表

Table 5 Standardized factor affecting table

变量项	X_2	X_5	X_1^2	X_3^2	
标准回归系数	-0.11	0.07	1.462	0.919	
变量项	X_1X_4	X_1X_5	X_2X_3	X_3X_4	X_4X_5
标准回归系数	-1.675	0.458	-0.057	-0.686	1.600

从以上数据可看出,根据单因素主效应分析,醋酸钠对综合指数影响最大,其次为丁二酸、柠檬酸和 pH 值也有一定影响。根据交互作用的系数可以看出,醋酸钠和 DL-苹果酸的交互作用 X_1X_4 对镀层的影响最大,DL-苹果酸和 pH 值的相互作用对综合指数也有较大的影响。

3 结 论

1) 综上所述,均匀试验设计可以用较少的试验次数得到准确的结果,特别是对镀液组成这类需要进行多因素多水平值试验的情况,可以大大减少工作量,是其它方法所不及的。

2) 用计算机处理试验数据可以使结果更科学、更准确,有无可比拟的优越性。

[参 考 文 献]

- [1] 范洪富,张翼,张宝军. 化学镀镍工艺参数的计算机优化设计[J]. 电镀与环保,1999,19(6):23-25
- [2] 雷鸣,万家瑰,万德立. 铝材化学镀镍预处理工艺的研究[J]. 电镀与环保,2006,26(2):18-20
- [3] 方开泰. 均匀设计与均匀设计表[M]. 北京:科学出版社,1994. 14-16
- [4] 郑筱梅,李自林,苏平. 均匀设计在全光亮化学镀镍研究中的应用[J]. 表面技术,2002,31(3):47-49
- [5] 李宁. 化学镀实用技术[M]. 北京:化学工业出版社,2004. 476-477
- [6] 陈在平. 控制系统计算机仿真与 CAD[M]. 天津:天津大学出版社,2001. 173-197
- [7] 阮桂海,蔡建瓴,佟福玲. SPSS for Window 高级应用教程[M]. 北京:电子工业出版社,1994. 99-104
- [8] 王正林,刘明. 精通 MATLAB7[M]. 北京:电子工业出版社,2006. 235-241
- [9] 郑筱梅,李自林. 用均匀设计试验优化镀液组成[J]. 材料保护,2001,34(4):34-35

专利名称:蒸镀膜

专利申请号:02814902.5 公开号:CN1535203

申请日:2002-07-23 公开日:2004-10-06

申请人:日本凸版印刷株式会社

本发明涉及一种蒸镀膜,包括实质上由高分子材料制成的基材以及实质上由陶瓷制成的蒸镀层,其中基材在蒸镀上蒸镀层之前,被施以通过使用空心阳极等离子处理器进行的等离子预处理。