

化学镀镍施镀过程稳定性分析

陈月华, 刘永永, 江德凤, 袁礼华
(重庆光电技术研究所, 重庆 400060)

[摘要] 以化学镀镍反应机理为依据, 针对一种酸性化学镀镍体系, 就主盐浓度(硫酸镍)、还原剂(次磷酸钠)、pH 值、温度等因素对施镀过程中镀液稳定性的影响进行了分析。结果表明: 在 Ni^{2+} 质量浓度 5.8 g/L、 H_2PO_2^- 质量浓度 17.4 g/L、pH 值 4.4、温度 82 °C 的条件下施镀, 化学镀镍施镀过程稳定性最佳。

[关键词] 化学镀镍; 镀液稳定性; 沉积速率

[中图分类号] TQ153.1

[文献标识码] A

[文章编号] 1001-3660(2013)02-0074-03

Evaluation on Plating Stability in Electroless Nickel Deposition

CHEN Yue-hua, LIU Yong-yong, JIANG De-feng, YUAN Li-hua

(Chongqing Optoelectronics Research Institute, Chongqing 400060, China)

[Abstract] Based on the action mechanism of electroless nickel deposition, the factors affecting the stability of the plating solution, such as salinity (nickelous sulfate and sodium hypophosphite), pH value, temperature and operating methods were analyzed. It is indicated that when the concentration of Nickel and hypophosphite acid is 5.8 g/L and 17.4 g/L respectively, and pH value is 4.4, the best plating stability can be achieved under 82 °C.

[Key words] electroless Ni plating; bath stability; deposition rate

化学镀镍是镍离子、还原剂在有催化活性的材料表面进行的自催化氧化还原反应, 反应的最大特点是同一表面进行着两个过程, 即氧化剂硫酸镍被还原和还原剂被氧化。硫酸镍还原反应的过程中伴随着氢气的析出和单质磷的生成, 这一动态过程使得化学镀镍液在施镀过程中变得不稳定, 因此镀液中必须含有能使其在整个施镀过程保持化学平衡的稳定剂。镀液中的稳定剂优先吸附杂质微粒, 抑制镍磷共沉积反应在杂质微粒上发生, 使镍磷共沉积反应只发生在具有催化活性的被镀基体表面。控制好化学镀镍液的组分浓度及施镀工艺条件(温度及 pH 值), 是维护化学镀镍液稳定性的关键^[1]。

1 实验

1.1 施镀

以 50 mm×25 mm×6 mm 的 10# 钢作为基体材料。为了得到良好的镀层, 基体材料经电解除油和酸蚀活化后进行化学镀镍。化学镀镍液成分及主要工艺参数如下: Ni^{2+} (由硫酸镍提供) 2.0 ~ 8.0 g/L, H_2PO_2^- (由次磷酸钠提供) 5 ~ 25 g/L, 稳定剂 20 ~ 30 g/L, pH 值

4.0 ~ 6.0, 温度 70 ~ 85 °C。

1.2 测试方法

1) 盐成分的浓度分析。采用滴定法测量镀液中 Ni^{2+} 及 H_2PO_2^- 的含量^[2]。

2) 施镀过程的沉积速率^[3]。采用 FA2004 分析天平(分度值 0.1 mg)称取样品在施镀前后的质量, 算得质量增量 Δm , 则沉积速率 $v = \Delta m / (\rho \cdot S \cdot t)$ (ρ 为镀层密度, S 为镀层面积, t 为化学镀时间)。

3) 镀层中的磷含量。采用 GENESIS XMS Imaging 60 型能谱仪(EDS), 按照 GB/T 17359—1998 测定。

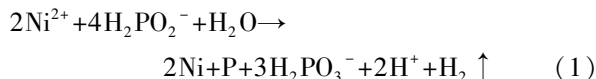
4) 镀液分解时间^[4-6]。移取 50 mL 化学镀镍液于 250 mL 的烧杯中, 将烧杯置于 (80 ± 5) °C 的水浴中恒温, 在搅拌条件下加入 120 mg/L 的 PdCl_2 溶液 1.00 mL, 搅拌均匀后, 保持水浴中恒温静置。记录自加入 PdCl_2 溶液至烧杯内实验溶液开始出现浑浊的时间。

2 结果和讨论

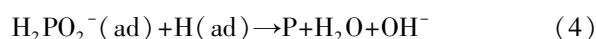
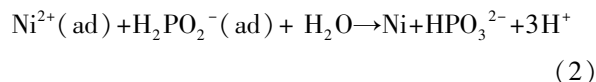
2.1 化学镀镍反应机理

化学镀镍的反应体系较复杂^[7], 从施镀条件及施镀过程的变化来看, 特点主要有: 1) 发生反应的基材表

面必须具有一定的催化活性,或者通过处理使之具有催化活性;2)发生析氢反应,析出的 H_2 分子中的氢一半来自水分子,一半来自次磷酸根;3) pH 值随着反应过程的进行不断降低;4) 镀液的 pH 值越高,沉积速率越大,同时镀层中的磷含量越低。根据主要反应, Ni^{2+} 和 $H_2PO_2^-$ 在镀液中的总反应方程式如下:



根据原子氢理论,化学镀镍过程是通过金属本身的催化作用,镀液中 Ni^{2+} 被反应离子吸附在催化活性表面而被还原,其反应过程为:



(2) 式为 $H_2PO_2^-$ 氧化和 Ni^{2+} 还原的综合反应;(3) 式表示吸附在催化表面的原子氢是由水和次磷酸根反应产生的;(4) 式表示 $H_2PO_2^-$ 在催化表面被吸附氢还原,生成磷的过程;(5) 式表示化学镀镍施镀过程中, Ni^{2+} 被还原及 $H_2PO_2^-$ 被氧化的同时,原子态氢以氢气的形式析出。

根据反应机理可以看出,在施镀过程中, Ni^{2+} 和 $H_2PO_2^-$ 不断消耗, H^+ 浓度持续上升,使沉积速度下降,若不调整镀液各组分含量,就难以达到施镀要求。为保证镀层质量、沉积速率及镀层中的磷含量达到要求,镀液中的 Ni^{2+} 和 $H_2PO_2^-$ 含量必须相对稳定,温度和 pH 值应处于最佳范围内。此外,镀液中的 HPO_3^{2-} 累积达到含量极限时,镀液性能会显著恶化,使得镀层耐腐蚀性和耐磨性降低。

2.2 Ni^{2+} 浓度对镀液稳定性的影响

化学镀镍液中 Ni^{2+} 浓度对镀层磷含量和沉积速率的影响^[8] 如图 1 所示。由图 1 可见, Ni^{2+} 浓度较低时,沉积速率随浓度升高而增大,浓度达到一定值后,沉积

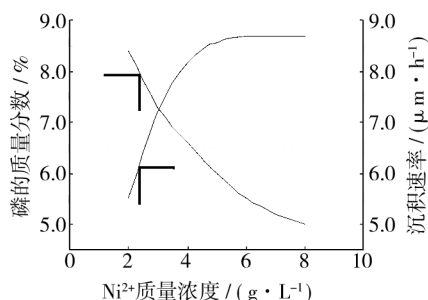


图 1 Ni^{2+} 浓度对磷含量及沉积速率的影响

Fig. 1 Effects of Ni^{2+} concentration

on the phosphorus content and plating rate

速率不再改变。镍离子质量浓度为 5.8 g/L 时,沉积速率最高,且镀层磷含量稳定。

2.3 $H_2PO_2^-$ 浓度对镀液稳定性的影响

还原剂 $H_2PO_2^-$ 浓度对镀层磷含量和沉积速率的影响^[9] 如图 2 所示。由图 2 可见,随着 $H_2PO_2^-$ 浓度的增加,镀层磷含量和沉积速率增大。但是随着化学反应的进行,生成的溶解度很小的 $NaHPO_3$ 逐渐累积,使镀液浑浊,镀层粗糙无光,甚至催化镀液发生瞬时分解。 $H_2PO_2^-$ 质量浓度为 17.4 g/L 时,沉积速率和镀层磷含量相对稳定。

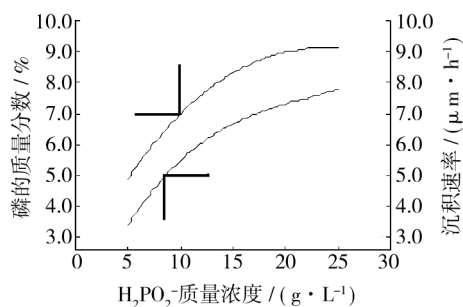


图 2 $H_2PO_2^-$ 浓度对磷含量及沉积速率的影响

Fig. 2 Effects of $H_2PO_2^-$ concentration

on the phosphorus content and plating rate

2.4 pH 值对镀液稳定性的影响

镀液 pH 值对镀层磷含量及沉积速率的影响如图 3 所示,对镀液分解时间的影响如图 4 所示^[10]。

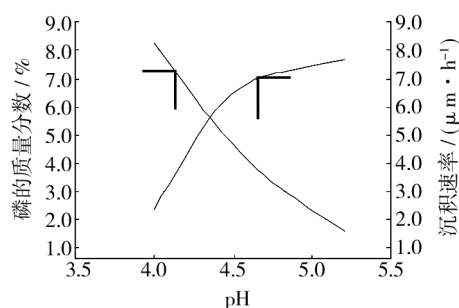


图 3 pH 值对磷含量及沉积速率的影响

Fig. 3 Effects of pH value on the phosphorus content of plating layer and the depositing rate

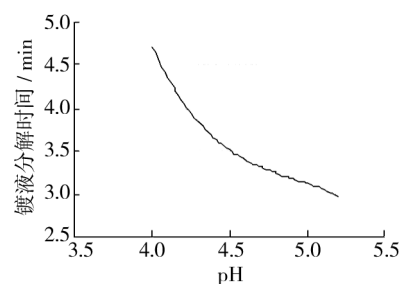


图 4 pH 值对化学镀镍液分解时间的影响

Fig. 4 Effects of pH value

on the decomposition time of plating bath

如图3所示,沉积速率随着镀镍液 pH 值的增大而增大。如图4所示,镀液分解时间随着 pH 值的增大而缩短。这一规律也可以根据反应机理得出:每沉积生成 1 mol 的镍镀层,就会产生 3 mol 的 H^+ ,因此随着施镀过程的不断进行,镀液的 pH 值下降,沉积速率下降,镀层磷含量降低。在酸性化学镀镍体系中,pH 值的大小直接影响析氢速率,即 pH 值较小时,次磷酸盐不易分解析氢,施镀表面催化活性小,镀液的沉积速率小;pH 值较大时,反应向正方向进行的趋势增强,化学镀镍液中形成的亚磷酸盐溶解度降低,亚磷酸盐的累积则容易造成镀液的瞬时分解。分析可见,实验结果与化学镀镍反应机理的原子氢理论一致。该化学镀镍体系施镀过程中,pH 值为 4.4 时,化学镀镍液的稳定性较好。

2.5 温度对镀液稳定性的影响

温度对镀液分解时间和沉积速率的影响^[11-12]如图5所示。温度是影响化学镀镍反应活化能的最主要参数,亦即化学镀镍液启镀的必要条件之一。由图5可见,随着温度的升高,沉积速率增大,但镀液分解时间却呈缩短趋势。镀层磷含量随温度升高而降低,因温度大幅度变化而产生的不同含磷量的层状组织会使镀层脱落,并且镀液中的亚磷酸盐迅速增多,触发镀液的自分解,造成镀液不稳定。若温度过低,反应则不进行。该酸性化学镀镍液温度控制在 82 ℃ 左右时,镀液稳定性最佳。

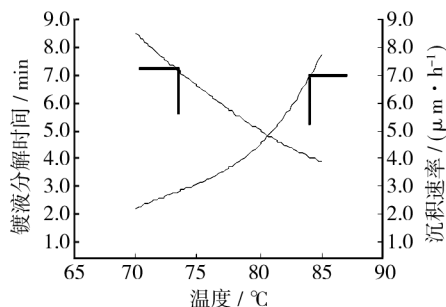


图5 温度对镀液分解时间及沉积速率的影响

Fig. 5 Effects of temperature on the decomposition time of plating bath and plating rate

3 结论

1) 在该酸性化学镀镍体系施镀过程中, Ni^{2+} 浓度对镀液的稳定性没有明显影响,但是 Ni^{2+} 浓度不宜过高,浓度过高会造成镀层表面粗糙,镀液中形成海绵状镍,引起镀液分解,从而降低镀液的稳定性。 Ni^{2+} 质量浓度为 5.8 g/L 时,镀液稳定性较好。

2) 引起镀液不稳定的关键因素是施镀过程中产

生的 $NaHPO_3$ 。 $NaHPO_3$ 的增多,不仅使镀速变慢,而且加速镀液分解。 $H_2PO_2^-$ 质量浓度为 17.4 g/L 时,施镀过程中镀液的稳定性较好。

3) pH 值和温度对施镀过程起着双重影响。根据化学镀镍反应机理,pH 值和温度越高,沉积速率越高,同时又产生大量氢气,使 HPO_3^{2-} 生成速度加快,导致镀液不稳定。在 pH 值 4.4,温度 82 ℃ 的条件下施镀,镀液的稳定性最佳。

[参 考 文 献]

- [1] 李宁,黎德育,屠振密,等. 化学镀实用技术[M]. 北京:化学工业出版社,2003:52—55.
- [2] 启文,吴源清,黄岳山,等. 化学镀镍液中硫酸镍与次磷酸钠的快速测定[J]. 电镀与精饰,2004,26(1):31—33.
- [3] 姚怀,裴清华,王喜然,等. 溶液温度对铝合金化学镀 Ni-W-P 三元合金的影响[J]. 表面技术,2010,39(2):61—63.
- [4] 何向明,范文学,刘殷,等. 新型化学镀镍工艺[J]. 电镀与精饰,2009,18(12):28—31.
- [5] 郑筱梅,李自林. 全光亮化学镀镍液的组成优化及寿命研究[J]. 材料保护,2003,36(11):24—26.
- [6] 作亚婷,汤义武,胡文彬,等. 化学镀镍液稳定性测试评估方法[J]. 电镀与环保,2004,24(2):27—29.
- [7] 唐娟,程凯,张韧,等. 化学镀镍-磷的研究与应用[J]. 电镀与涂饰,2011,30(8):24—27.
- [8] 程沪生. 酸性化学镀镍[J]. 电镀与精饰,2009,28(1):24—26.
- [9] 王柳斌,赵永武. 化学复合镀 Ni-P-PTFE 的镀速及镀层摩擦学性能研究[J]. 电镀与涂饰,2009,28(3):17—20.
- [10] 李素芳,李孝钺,陈宗璋,等. 酸性化学镀镍工艺研究[J]. 电镀与涂饰,2003,22(2):16—18.
- [11] 朱冬生,胡韩莹,王长宏,等. 化学镀镍金及其温度的影响[J]. 电镀与涂饰,2008,27(6):25—28.
- [12] 王喜然,郭东海,张齐飞,等. 工艺条件对碳钢表面化学镀 Ni-P 质量的影响[J]. 表面技术,2009,38(5):74—76.