

# 无铅化学镀镍稳定剂研究

董坤,李德良,吴赣红

(湖南中南林业科技大学研究生部,湖南 长沙 410004)

**[摘要]** 为了研究出一种优良的无铅化学镀镍稳定剂,以传统的化学镀镍基础配方为前提,选择  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 、S1(一种含硫有机物)、 $\text{CuSO}_4$  和苯并三氮唑作为稳定剂,比较了其对镀液的稳定性能、镀速和镀层性能等影响。结果表明:S1 作为化学镀镍液的稳定剂,不仅能使镀液稳定性能良好,而且镀层性能优异。

**[关键词]** 化学镀镍;无铅化;稳定剂;沉积速度

**[中图分类号]** TQ153.1

**[文献标识码]** A

**[文章编号]** 1001-3660(2008)03-0012-02

## Study on Lead-free Stabilizer for Electroless Nickel Plating

DONG Kun, LI De-liang, WU Gan-hong

(School of Resource and Environment, CSFTU, Changsha 410004, China)

**[Abstract]** In order to study the lead-free stabilizer for electroless nickel plating, four stabilizers of  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ , S1,  $\text{CuSO}_4$  and benzotriazole were added respectively, and the stabilizing effects of these four stabilizers on electroless nickel bath were investigated. It is found that S1 is an excellent electroless nickel bath stabilizer which can not only stabilize the bath very well but also bring an excellent corrosion resistance.

**[Key words]** Electroless nickel plating; Lead-free; Stabilizer; Depositing velocity

## 0 引言

化学镀镍是一种无外电源提供金属离子还原所需要的电子,而是靠溶液中的化学反应物来实现表面化学沉积的方法。化学镀镍可以施镀于非导体上以及可以镀覆形状复杂的工件,使此类镀层得到了广泛应用<sup>[1]</sup>。铝和钢材这类非贵金属基底可以用化学镀镍进行保护;表面较软的不耐磨的基底可以用化学镀镍赋予坚硬耐磨的表面;在许多情况下,化学镀镍有许多优点<sup>[2]</sup>,特别是对工件内壁镀层和镀复杂形状的零件,以及镀层需要镀后机械加工的情况下尤其如此;一些基底使用化学镀镍后容易钎焊或可以改善它们的表面性质。化学镀镍镀层均匀致密,空隙率小,化学稳定性好。化学镀镍层一般含磷量为 5%~12%,当含磷量大于 8%时,镀层为非晶结构,因为非晶态镍磷合金不存在晶界、位错及化学成分的偏析,因而避免了晶间腐蚀、应力腐蚀破裂和微电池腐蚀;由于 Ni-P 合金镀层具有优良的耐腐蚀性及很好的耐磨性,常用于化工用泵、阀、热交换器、反应设备、储罐等表面的耐腐蚀保护层。

化学镀镍能在裸露的铜表面和金属化孔内沉积均匀的化学镍镀层,即使是高厚径比的小孔也如此。化学镀镍还特别用于超细线电路,通过边缘和侧壁的最佳覆盖达到完全抗蚀保护,同热风整平相比较,化学镀镍没有特别高的温度,印制板基材不会产生热应力变形。此外,热风整平对通孔拐角处的覆盖较差,而

化学镀镍却很好。近些年来由于印制板技术的发展,印制板要求导线微细化、小孔径化等,而化学镀镍/金,它具有镀层平坦、接触电阻低、可焊性好,且有一定耐磨等优点,特别适合高速发展的印制板技术,成为不可缺少的镀层。

## 1 化学镀镍稳定剂作用机理

由于化学镀镍溶液是一个热力学不稳定体系,如果溶液局部过热、pH 值升高或某些杂质的存在都会在镀液中形成一些具有催化活性的微粒,这些微粒可能是外来杂质或镀液中发生还原反应产生的亚磷酸镍沉淀。这些非常细小的微粒,因其有巨大的活性表面,镍离子会以其为活性中心进行沉积,导致镍离子的大量消耗,当微粒很多时甚至引起镀液自发分解。但是当镀液中加入微量的稳定剂时<sup>[3]</sup>,由于它们优先与微粒吸附,抑制镍磷共沉积反应,而使镍磷共沉积反应只发生在具有催化剂活性的被镀基体表面上,从而抑制镀液的自发分解,使镀液可长期连续使用。稳定剂主要有 4 类:重金属离子如  $\text{Pb}^{2+}$ 、含硫化化合物、某些含碘化合物、水溶性有机物等。

由于重金属铅的毒性和对人体及环境带来的巨大危害,以及人们对环境保护的日益重视,如何能找到一些稳定性能很好而且对环境和人体无害的稳定剂是一个难点。为了解决现有稳定剂所面临的问题,本课题要研究一种新的不含铅的化学镀镍稳定剂,并使其能够具有工艺可操作性,且在溶液稳定性、镀层性能方面都能满足现有生产需要和环境保护的要求。据此本试验选择了  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 、S1、 $\text{CuSO}_4$ 、苯并三氮唑<sup>[4]</sup>。

**[收稿日期]** 2008-03-07

**[作者简介]** 董坤(1982-),男,湖南长沙人,在读研究生,研究方向为清洁生产。

## 2 试验

### 2.1 试验方案

试验拟采用在确定化学镀镍溶液主组分(主盐、络合剂、添加剂等)的基础上,通过加入不同的稳定剂,研究它对沉积速率以及对镀层性能的影响,从而获得沉积速率适当,镀层性能良好的稳定剂(试验所用化学镀镍基础配方为深圳丁村科技开发有限公司产品)。

### 2.2 性能测试

化学镀镍溶液稳定性和施镀层的质量是检验的 2 个重要标准,在试验过程中也重点对这 2 项进行控制和检验。其主要的检测方法如下:

#### 1) 镀液稳定性测试

本试验采用 PdCl<sub>2</sub> 加速试验法:取化学镀镍液 50mL 于 100mL 的烧杯中,置入已经恒温至 (60 ± 1)℃ 的水浴,0.5h 后在搅拌下,用移液管量取浓度为 100 × 10<sup>-6</sup> g/L 的 PdCl<sub>2</sub> 溶液 1mL 于镀液内,记录自注入 PdCl<sub>2</sub> 溶液至开始出现沉淀或镀液颜色变黑的时间,以 s 表示。

#### 2) 镀层表面性能测试

镀层的微观结构及组成对于研究镀层性能是很重要的,本试验采用金相显微镜(NJF-120A 型)对镀层的结构进行测定。

#### 3) 沉积速率

单位时间内沉积在基材上镀层的厚度即为沉积速率,本试验采用质量法计算得出,其计算公式为:

$$\text{沉积速率} = \frac{\Delta m}{\rho \cdot S \cdot t}$$

其中,Δm 为施镀前后基材质量差,g;ρ 为镀层密度,取 ρ = 7.9g/cm<sup>3</sup>;S 为基材表面积,cm<sup>2</sup>;t 为沉积时间,h。

## 3 试验结果与讨论

### 3.1 稳定剂对镀液性能的影响

在无稳定剂条件下进行稳定性测试,镀液中很快出现沉淀,镀液在短时间内很快分解。在加入各稳定剂后,镀液的稳定性分别有不同程度的提高。稳定剂稳定性性能比较见表 1。

表 1 稳定剂稳定性性能比较

Table 1 Performance comparison of stabilizer stability

稳定剂	浓度/(mg · L <sup>-1</sup> )	稳定性/s
无	0	25
Na <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	2	630
S1	10	1200
CuSO <sub>4</sub>	2	850
苯并三氮唑	2	800
丁村(P <sub>b</sub> <sup>2+</sup> )	2~3	1400

### 3.2 稳定剂类型及浓度对镀液镀速的影响

镀液的镀速在化学镀镍生产中是很重要的。镀速太快,镀层颗粒沉积快且镀层粗糙;镀速太慢,镀层颗粒沉积慢又达不到

生产要求。所以工业化的化学镀镍溶液(以丁村为例)的镀速一般控制在 20μm/h 左右。

稳定剂 Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、S1、CuSO<sub>4</sub>、苯并三氮唑不同浓度对镀速的影响情况分别见图 1、图 2、图 3、图 4。

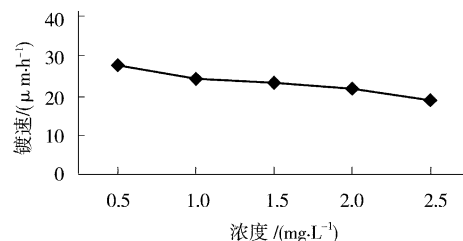


图 1 Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 浓度对镀速的影响

Figure 1 The effect of concentration of Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub> on the plating rate

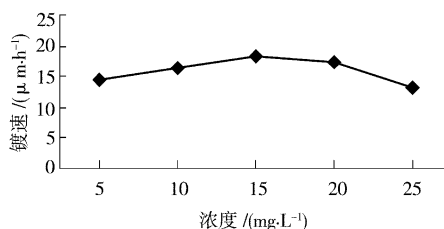


图 2 S1 浓度对镀速的影响

Figure 2 The effect of concentration S1 on the plating rate

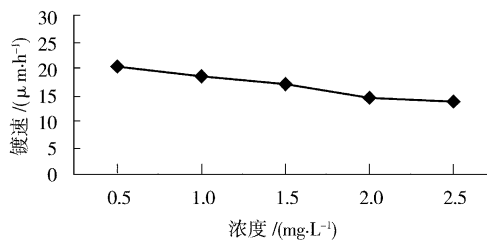


图 3 CuSO<sub>4</sub> 浓度对镀速的影响

Figure 3 The effect of concentration CuSO<sub>4</sub> on the plating rate

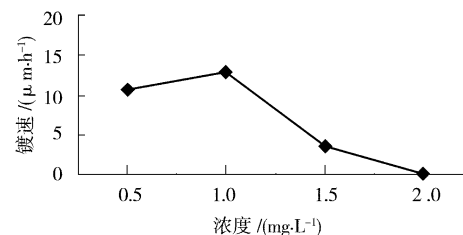


图 4 苯并三氮唑浓度对镀速的影响

Figure 4 The effect of concentration of benzotriazole on the plating rate

随着稳定剂的加入,镀液的镀速各有不同的变化,Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 作为稳定剂镀速较快,在稳定的同时兼有加速的作用。S1 能在较大浓度范围内起稳定作用,并在浓度为 10mg/L 时有 1 个明显的峰值。随着苯并三氮唑浓度的增加,镀速下降得很快,稍微过量就能完全抑制反应。

### 3.3 各稳定剂性能的比较<sup>[5]</sup>

图 5a、图 5b、图 5c、图 5d 依次为 Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、S1、CuSO<sub>4</sub>、苯并三氮唑作为稳定剂时镀层金相显微镜图片,从图片可以看出:Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 作稳定剂时,由于镀速较快,镀层颗粒沉积快且颗粒较大,造成镀层粗糙而且无光泽,孔隙率大;S1 作为稳定剂,其稳

(下转第 29 页)

进行镀层耐腐蚀性能的检测,结果如表 4、图 5 所示。同时参考 1 号试样的耐蚀性能,得到最佳的热处理温度值。

表 4 热处理温度对镀层耐蚀性能及硬度的影响

Table 4 Effect of heat treatment temperature on corrosion resistance and hardness

序号	温度/℃	腐蚀电流/( $\times 10^{-5}$ A)
11 <sup>#</sup>	200	11.34
12 <sup>#</sup>	300	6.224
13 <sup>#</sup>	400	2.843
14 <sup>#</sup>	500	2.166

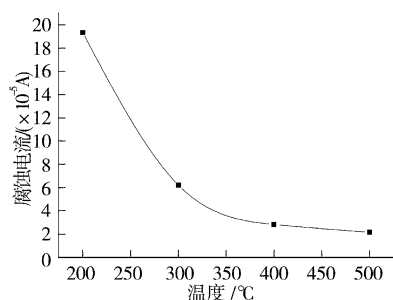


图 5 热处理温度对镀层耐蚀性能的影响

Figure 5 Effect of heat treatment temperature on corrosion resistance

由图 5 可以看出,随热处理温度值的逐渐升高,腐蚀电流值逐渐降低,即耐蚀性能逐渐增强。由于热处理使镀层的组织结构发生晶化转变,因为晶化转变是扩散过程,镍原子要排列成面心立方(FCC)晶体结构,磷原子要和镍发生反应,构成  $\text{Ni}_3\text{P}$  并排列成四方(BCT)晶体结构,都要通过原子扩散,而温度是控制扩散的最重要因素之一。因此,控制镀层的热处理温度,可以改变镀层的组织结构,从而达到控制镀层性质的目的<sup>[5]</sup>。试验采取的最佳高温热处理温度是 500℃。

(上接第 13 页)

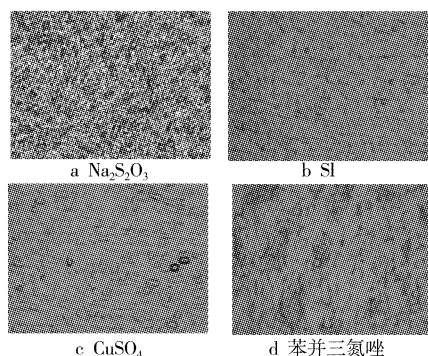


图 5 镀层金相显微镜照片

Figure 5 The picture of metallographic microscope

定效果较好,镀速适中,镍层沉积颗粒小,结构致密,镀层光亮度高,结合力强,空隙率小; $\text{CuSO}_4$  有使镀层细化平整的作用,但是镀层易出现小孔等缺陷,为优先腐蚀提供了条件;苯并三氮唑使镀层的颗粒更显著突出,有的颗粒堆积在一起,平整性变差,同时在镀层形成较多的疏松、孔隙等缺陷。

## 4 结 论

本文主要研究了无铅化学镀镍稳定剂对镀液及镀层性能的

## 3 结 论

通过对中温酸性化学镀镍工艺中  $\text{Ni}^{2+}:\text{H}_2\text{PO}_2^-$  的摩尔比、添加剂、pH 值及镀后热处理温度对镀层耐腐蚀性能的研究,得出以下结论:

1) 中温酸性化学镀 Ni-P 合金工艺中,镀层耐蚀性能最好的  $\text{Ni}^{2+}:\text{H}_2\text{PO}_2^-$  的摩尔比是 0.48。

2) 镀液 pH 值是正交试验结果中对镀层耐蚀性能影响最大的因素。

3) 镀后高温热处理会改变镀层的耐蚀性能,随热处理温度的升高,镀层的耐腐蚀性能增强。

4) 在稳定剂硫脲为 1.0mg/L,缓冲剂醋酸钠为 15g/L,表面活性剂十二烷基磺酸钠为 10mg/L,施镀温度为  $(75 \pm 1)^\circ\text{C}$ ,施镀时间为 2h;装载比为  $0.89\text{dm}^2/\text{L}$  等条件固定的情况下,本试验研究得出镀层耐蚀性能最佳工艺配方是: $\text{Ni}^{2+}/\text{H}_2\text{PO}_2^-$  的摩尔比为 0.48;复合络合剂为 15mL/L 乳酸 + 5mL/L 丙酸;加速剂 NaF 为 0.4g/L;镀液 pH 值为 5.2;热处理温度为 500℃。

## [参 考 文 献]

- [1] 孙秋霞. 材料腐蚀与防护[M]. 北京:冶金工业出版社,2000. 54-55
- [2] 李宁,袁国伟,黎德育. 化学镀镍合金理论与技术[M]. 哈尔滨:哈尔滨工业大学出版社,2000. 26-48,57-61
- [3] 白永刚,王引真,宋玉强. 高温热处理对高磷 Ni-P 化学镀层耐蚀性的影响[J]. 表面技术,2003,32(2):26-30
- [4] 罗守福,顾明元,胡文彬. 镍磷化学镀层的性质与磷含量和热处理工艺的关系[J]. 上海交通大学学报,1997,31(4):98-103
- [5] 胡文彬,刘磊,许亚婷. 难镀基材的化学镀镍技术[M]. 北京:化学工业出版社,2003. 127-129

影响,根据试验研究结果得出以下结论:

- 1) 微量的稳定剂对镀液的稳定性有决定性的影响。
- 2)  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 、SI、 $\text{CuSO}_4$ 、苯并三氮唑均能对镀液起到稳定作用。
- 3) 得到了一种新型无铅化学镀镍稳定剂 SI,它能在较大浓度范围内(5~15mg/L)起稳定作用,且镀层的性能与铅化合物作为稳定剂的性能相当。

## [参 考 文 献]

- [1] 丁学宜. 高稳定化学镀镍磷合金工艺研究[J]. 表面技术,2001,29(1):6-8
- [2] 李宁. 化学镀镍液的长寿命技术[J]. 电镀与精饰,2001,23(1):18-22
- [3] 胡光辉. 化学镀镍中添加剂作用和活化过程的机理研究[D]. 厦门:厦门大学,2004. 37-62
- [4] 周海晖. 化学镀镍溶液稳定剂的研究[J]. 电镀与环保,1999,19(1):22-24
- [5] 关凯书,梁安波,吕宝君,等. 稳定剂对镍磷化学镀层表面形貌及耐蚀性能的影响[J]. 机械工程材料,1999,(5):8-9