

XNF光亮镍铁合金电镀工艺

厦门大学化学系 陈秉彝 谢兆雄 吴平
杨方祖 姚士冰 周绍民

〔摘要〕本文着重就光亮剂XNF-1和温度对镀液的整平能力、深镀能力、分散能力、阴极极化和镀层组成及硬度的影响进行了初步研究。

前言

镍铁合金电镀工艺自开发以来已有十多年,但仍然是继续研究和发展的对象,因为它不仅能提供类似于光亮镍的镀层,而且还具有更优越的特性^[1]。这个工艺突出的贡献在于把镀液中的有害铁杂质变为合金镀层中的有用成分。不但排除了镀液管理中一大故障,更重要的是用廉价铁取代部分贵重镍,在镍价猛涨的今天,深入研究积极推广应用镍铁合金工艺,对节省外汇,提高经济效益都有重要意义。

镍铁合金电镀工艺已在我国开展研究并投入生产^[2-4]。但是,工艺使用温度较高(60℃以上),不但能源消耗大,控温困难。而且高温下添加剂分解快,增加镀液的处理费用。为此,我们从降低镀液温度,提高镀层质量的角度,研制了新型光亮剂XNF-1和XNF-2,配合稳定剂SR86,可在较低温度(43~53℃)条件下获得高整平全光亮的镍铁合金镀层。

一、实验方法

1. 镀液组成和工作条件:

硫酸镍200g/L,氯化钠30g/L,硼酸45g/L,硫酸亚铁20g/L,稳定剂SR86 20g/L,糖精5g/L,十二烷基硫酸钠0.2g/L,XNF-1 3g/L,XNF-2 4ml/L,pH1~3.5 温度50℃。

2. 整平能力的测定采用“V”型微观轮廓法^[5-6]。试片为铜片阴极。以2A/dm²电镀30min;先预镀锌,每镀10min镍铁后,镀铜1min。整平能力由下式表示:BC% = 100(h₂ - h₁)/h₀% (h₀-谷的深度,h₁-峰上镀层厚度,h₂-谷中镀层厚度)。

3. 深镀能力的测定用0.8cm×9cm紫铜片插入内径0.9cm长8cm玻璃管,然后平放或竖放于250mL镀液中,玻璃管平行地置于两排阳极板中间。以2A/dm²电镀15min,从铜片上镀层覆盖情况比较镀液深镀能力。

4. 电流分布能力用DD-2型电镀参数测试仪在固定总电流(2A/dm²)下划定五阶梯槽中与阳极距离不同的阴极分电流。根据下式计算电流分布能力^[7]: $Ti\% = 1/14i(2i_2 + 3i_3 + 4i_4 + 5i_5)$

5. 镀层含铁量分析是将准确称量的镀层用H₂SO₄-H₂O₂-H₂O溶解,加过量浓氨水中性和至Fe(OH)₃沉淀完全,取滤液以EDTA滴定镍,然后计算铁含量。

6. 阴极极化用DD-1型电镀参数测试仪测定。铜片作研究电极,铂片作辅助电极,参比电极用饱和甘汞电极,扫描速度1mv/ε。

底液:硫酸镍20g/L,氯化钠30g/L,硼酸45g/L,硫酸亚铁20g/L,稳定剂SR86 20g/L。

二、结果与讨论

1. 光亮剂XNF-1含量和镀液温度对镀层光亮范围的影响:

图1为XNF-1和温度对霍尔槽试片上镀层光亮范围的影响。

当XNF-1含量小于0.8mL/L时,试片全部半光亮,与原含糖精时相似。含量增加到1.2mL/L,半光亮区缩小,大部分区域呈光亮,含量在1.6~4mL/L之间,光亮度增强,大电流区(4cm宽),接近镜面光亮。其中XNF-1 3mL/L时,镜面光亮区最大,半光亮区最小。所以XNF-1含量在1.2~4mL/L范围内都能获得光亮范围宽广的镀层。

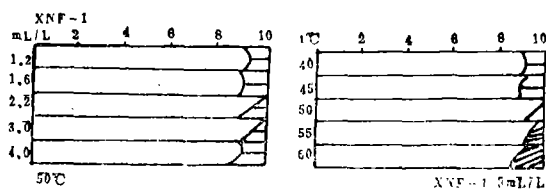


图1 XNF浓度和温度对镀层光亮范围的影响(总电流A时间15分)

温度对镀层外观的影响较大。从40至60℃温度所得镀层光亮范围都比较宽。大电流区接近镜面光亮。低于40℃,大电流区出现条纹,高于55℃,低电流区呈暗,镀层薄。适宜的温度为43—53℃之间。

2. XNF-1的整平作用:

采用唱片阴模微型面测定 (cnf-1-BC关系图2)表明,镀液中XNF-1含量在1—5 mL/L之间,镀层表现出相当好的正整平作用(即 $h_2 > h_1$)。当XNF-1含量在1.5 mL/L以下,镀层整平能力不高,BC在35—45%之间,接近几何整平。但从1.5 mL/L增至2 mL/L时,BC值提高近一倍。继续增加至5 mL/L,除4 mL/L时的BC达到85%左右(最佳整平浓度)外,其他的BC值都保持在75—80%之间。所以XNF-1的较好整平浓度为2—5 mL/L,在此范围内,都可以得到电流密度范围宽广的光亮镀层(见图1)。由扩散控制的整平机理^[8-10]可以认为,由于微型面上凸出处的扩散层有效厚度比凹坑处的小于光亮剂流向凸出处的量比凹坑处的大,因而在凸出处对电沉积起了强烈的阻化作用,结果是凹坑处沉积的金属多于凸出处,使表面趋于平整。XNF-1之所以有很好的平整能力,可能与它的分子结构所决定的吸附能力^[6]及扩散特性^[3]有关。

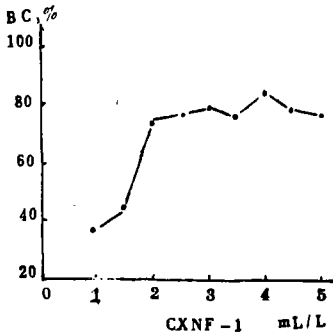


图2 XNF-1含量与整平能力的关系

为了便于比较,我们测定四种不同类型镀液的整平能力。由表1可见,四种镀液的整平能力有较大

表1 不同镀液整平能力的比较

镀液	XNF	FN ^[3]	791 ^[2]	NIRON ^[11]
BC%	79.7	62.3	44.4	38.7

差别,但都具有整平作用。XNF镀液的整平能力较大,NIRON镀液较少,接近几何整平。

3. 镀液的深镀能力和分散能力

图3是温度对镀液深镀能力的影响。温度40℃时,平放试片出现局部漏镀,两端镀焦。升高温度,无论平放还是竖放,试片上都能全部镀覆,但下端镀焦。高于50℃,平放试片镀焦现象消失。60℃时,两种试片均为光亮和半光亮镀层。表明高温的深镀能力比低温的好,对比NIRON镀液(60℃),其深度能力与50℃的XNF镀液的情况差不多。

镀液	温度/℃	方式	深镀状态
XNF	40	竖	局部漏镀,两端镀焦
		平	局部漏镀,两端镀焦
	50	竖	全部镀覆,下端镀焦
		平	全部镀覆,下端镀焦
60	竖	全部光亮镀层	
	平	全部光亮镀层	
NIRON	60	竖	全部光亮镀层
		平	全部光亮镀层

图3 温度对深镀能力的影响

测定镀液的电流分布可以近似地反映分散能力的情况。图5表示XNF-1浓度与电流分布的关系。若与NIRON镀液的电流分布(Ti35%)相比,XNF-1最佳电流分布的浓度为1.5 mL/L,较好的浓度范围为1—2.5 mL/L,因为继续增加浓度,电流分布反而变差。这与整平能力相反,即最佳电流分布的浓度正好是最差的整平浓度。因此,在实际工艺中,很难同时获得最好的分散能力和整平能力的镀层。本工艺XNF-1浓度增加可以提高镀液的整平能力,但会使电流分布能力降低。

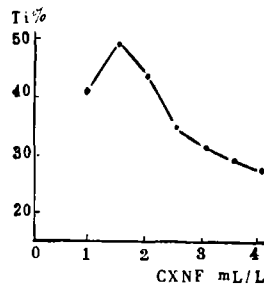
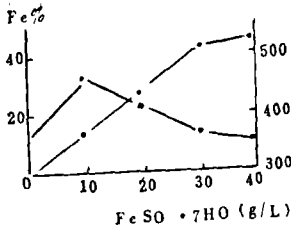


图4 XNF-1浓度与电流的分布关系

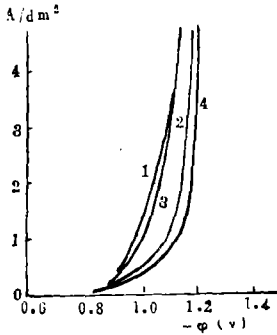


1. 含铁量 2. 硬度
图5 硫酸亚铁浓度与镀层含铁量和硬度的关系

4. 镀层含铁量与硬度的关系

图5表示镀液中硫酸亚铁浓度对镀层含铁量(曲线1)和硬度(曲线2)的影响。可以看出曲线1分为三段,第一段是硫酸亚铁在10g/L以下,镀层含铁量小于12.2%,为低铁段。第二段硫酸亚铁由10g/L到30g/L,镀层含铁量从12.2%迅速提高至41.8%,是中铁合金段。硫酸亚铁浓度大于30g/L,含铁量(在41.8—44.8%之间)趋于饱和,是第三段的高铁合金段。

从曲线2可知,镀液中不含铁盐和稳定剂时,所得光亮镍镀层的硬度比较低(359kg/mm²)。但是,一旦镀层含铁,硬度便发生较大变化。低铁镀层的硬度随含铁量的增加而降低。而且高铁镀层含铁量的增加与硬度的降低都趋于饱和。由此可



1. 底液 2. 底液+2g/L糖精 3. 底液+5g/L糖精
+4mL/LXNF-2 4. 底液+5g/L糖精+4mL/LXNF-2+3mL/LXNF-1

图6 添加剂对阴极极化的影响

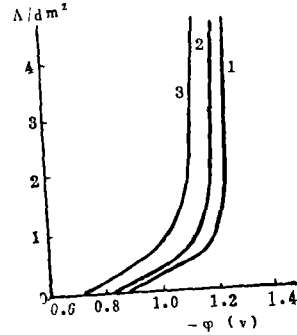
见,含铁8—25%的镀层硬度最高,作为镀铬底层可以提高耐磨性。而高铁镀层的硬度最低,甚至比光亮镍还低,通常用作多层电镀的底层,对于增加结

合力 and 节镍都是有效的。

5. 添加剂和工作温度对阴极极化行为的影响

测定镍铁合金镀液中添加剂糖精、XNF-1和XNF-2及温度对阴极极化行为的影响,结果如图6和图7所示。

从图6可见,镀液中含2g/L糖精,使极化曲线移向负电位方向(曲线1→曲线2),这是糖精



1—40℃, 2—50℃, 3—60℃

图7 温度对阴极极化的影响

在电极上吸附,提高极化作用的结果。继续增加至10g/L,曲线原封不动,表明2g/L的糖精已达到饱和吸附浓度,超过此浓度对电沉积的阻化作用不再提高。工艺中糖精大于2g/L,目的为消除次级光亮剂XNF-1使镀层产生的张应力和扩大光亮范围。

当在含有糖精的镀液中添加4mL/L XNF-2,使极化曲线移向正电位方向(曲线3),接近底液位置,极化作用大大降低,可见,XNF-2是一种去极化剂。在此镀液中再添加XNF-1,曲线又向负电位方向移动(曲线4),位置比单含糖精时稍负,表明XNF-1的极化作用与糖精接近。由此可见,正是由于这些添加剂的协同作用下,才能获得高整平全光亮的合金镀层。

温度变化对合金电沉积的影响十分明显。从图7看出,随着温度的升高,阴极极化作用降低,而且温度越高降低的幅度越大。这一特点与一般电沉积规律相符。因为温度升高,金属离子的扩散速度增大,降低了浓差极化。同时温度升高也增加,也增加放电离子的活化能,从而降低电化极化⁽¹²⁾。还可以看出,在低电流密度区(1A/dm²以下),温度升高,极化度(Δφ/ΔI)也变小,导致分散能力变差。与高温时霍尔槽试片低电流密度区出现发暗相一致。

(下转7页)

径。60~70年代我国就曾积极地开展过数控数显技术的应用。但因元器件质量不过关,数控、数显系统产品可靠性稳定性差,有效利用率低,维修困难,用户很有意见,给国家造成了人力、物力的巨大浪费。因此我认为:现在一定要重视元器件配套件的质量,千方百计花大力气把质量搞上去。机电部应下达指令性计划,有关大学、研究所和工厂应研制高质量的数控数显元器件和配套件。这是推广应用微电子技术的可靠保证。诚然,通过三次全国性的“微电子技术改造机械设备经验交流会”的推动和国家组织专家组对全国生产数控系统的厂家技术招标和性能测试,大大的推动了微电子技术产品质量的提高。但是,据我所知:已经应用了这一技术的用户,仍有相当一部分改造过的机床长期停留在“表演”阶段。这种状况固然原因很多,但数控系统及其辅件的质量乃是重要原因之一。

为了改变这一状况,我认为,应对数控系统生产厂进行严格的质量监督,采取有效措施,确保设备的可靠性。

2.要配备好人员,搞好技术培训和加强设备的管理和维护。

由于技术力量太弱或配备不当也影响着微机床的推广应用,我认为,搞数控技术应用,一开始就配齐技术人员、维修电工及操作工人。最好让他们直接参加按装和调试。人员不配齐就暂时不上。

在微机的管理和维修方面,据了解有些厂成立了微电子技术开发应用室和数控数显综合维修处。成员应是学习自动控制专业的技术人员和有实践经验的维修电工。一般故障可由操作人员和维修电工解决,出现大故障,则可由微电子开发应用室组织“会诊”。采取了这些措施后,一般可保证微机床设备的故障率降到1次/年以下。大大提高了数控设备的可靠性。

关于技术培训,普及微机应用知识的问题,不但生产厂家应该做,有关高等院校、科研单位和各地数控数显技术服务中心也应该作。使用厂应积极派人参加学习。应编写通俗而实用的培训教材,有关单位特别是生产厂,应破除不必要的“技术保密”,向使用厂提供整机的电器原理图和元件明细表及必要的维修资料等。否则,就会影响数控设备的推广。

3.当好用户的总工艺师并开展微机数控加工的工艺技术研究工作。

为了使微机改造的机床更好地发挥作用,在改造前应进行详细地调查研究,作好方案的论证和规划。如了解加工零件的形状、尺寸和精度,加工批量以及机床需具备哪些功能等等。当然,功能越多,加工也越方便,但机床成本也随之增加。总之,应根据工厂的实际,当好厂家的总工艺师。

因微机数控是一门跨学科的综合性的技术,由于它改变了机床的控制方式,因此,传统的机械加工工艺必须作相应的改变。数控机床加工,首先要编制加工程序,要有一套不同于一般传统加工工艺技术准备工作。我认为,使用厂的工艺部门应配专门的数控加工工艺人员。他们应既懂传统的加工工艺,又了解微机数控的机床性能、加工特点及会编制程序。这才能充分发挥微机数控机床的优越性。

4.大力培养微电子技术的专门人才是发展微电子技术应用的关键。除在高等院校进行有系统的培养外,当前应特别重视工厂技术人员的再教育。过去,我们虽然培养了一些微电子技术人才,但由于这些人知识面较窄,软硬件分离等,应对他们进行微电子技术应用和机电一体化技术的再教育。

鉴于世界新技术革命浪潮的影响和微电子技术突飞猛进地发展,为了缩短和赶上与世界先进水平的差距,我国应大力培养高层次的专门人才,这具有重大的现实意义和深远的历史意义。它必将为我国开拓出高层次的微电子产品,加速我国的微电子技术赶上世界先进水平。

(上接27页) 二、结论

通过中小型试验和现场使用,并从镀液和镀层性能测试结果表明,本工艺的突出特点:

1.操作温度较低。镀液在43—53℃之间都可获得质量优越的高整平全光亮的合金镀层。

2.光亮剂的工艺范围宽。XNF-1含量在1—5 mL/L之间均能在宽广电流(1—5 A/dm²)范围内得到光亮镀层。

3.光亮剂的整平能力相当好。XNF-1含量在2—5 mL/L范围内,镀液整平能力都在75%以上,最高可达85%左右。

4.镀液的深镀能力比较好,不亚于NIRON镀液。

5.镀液中光亮剂XEF-1可通过快速测定^[13],进行现场监控。