

doi: 10.3969/j.issn.1001-3849.2019.10.010

氯化钯实验评价化学镀镍溶液稳定性的方法与优化

赵涛, 张德忠, 毛祖国

(武汉材料保护研究所有限公司, 湖北 武汉 430000)

摘要: 采用氯化钯实验方法评价化学镀镍溶液稳定性, 研究了氯化钯在三种含Cl⁻体系中溶解情况, 优化氯化钯溶液配制方法。对比了时间法、体积法和升温法三种方法的优缺点, 优选出时间法并对其工艺参数进行优化。通过实验验证了新方法的精密度和准确性。结果表明, 采用氯化铵体系溶解氯化钯, 以时间法作为实验方法, 并将实验温度升高为“镀液最佳工作温度”更能准确体现镀液稳定性, 提高实验效率。实验证明改进后的氯化钯实验方法具有较高的精密度和准确度。

关键词: 化学镀; 稳定性; 氯化钯; 稳定系数

中图分类号: TQ63 **文献标识码:** A

Method and Optimization of Palladium Chloride Test for Evaluating the Stability of Electroless Nickel Plating Solution

ZHAO Tao, ZHANG Dezhong, MAO Zuguo

(Wuhan Material Protection Research Institute Co., Ltd., Wuhan 430000, China)

Abstract: Palladium chloride test was used to evaluate the stability of electroless nickel plating solution. The dissolution of palladium chloride in three Cl⁻ systems was studied, and the preparation of palladium chloride solution was optimized. The advantages and disadvantages of time method, volume method and heating method were compared, and the time method was optimized as well as the parameter parameters. The precision and accuracy of the improved time method were verified by experiment. The results showed that the stability of plating bath could be reflected accurately by using ammonium chloride system to dissolve palladium chloride, using the improved time method as the test method, and changing the test temperature to the best working temperature of plating bath. The experiment results showed that the improved palladium chloride test method had high precision and accuracy.

Keywords: electroless plating; stability; palladium chloride; stability factor

化学镀镍溶液的稳定性是指镀液抵抗外界环境和杂质的干扰而不发生分解的能力, 直接影响到镀液的使用周期和镀层性能^[1]。氯化钯实验是检验化学镀镍溶液稳定性的快捷方法, 其原理是向镀

液中加入外来氯化钯, 利用还原剂将钯离子还原为钯核微粒, 钯核在镀液中作为活性中心, 产生催化剂的作用, 加速镍离子在钯核上还原沉积, 使镀液分解, 生成大量黑色金属微粒, 镀液开始变黑^[2]。

收稿日期: 2019-05-06

修回日期: 2019-07-15

通讯作者: 张德忠, 研究员, 研究方向为金属表面处理技术及其标准号, Email: dezhong@foxmail.com

镀液由滴加氯化钯至开始变黑的时间长短能够反映镀液稳定性的好坏,时间越长,稳定性越好。该方法是由 Konard Parker^[3]在 1987 年提出的,后来经过推广和改进,现已被广泛接受^[4-8]。但是该实验方法仍存在一定不足,如氯化钯水溶液难以配置、实验效率低、准确度低等^[9-11]。本文拟通过对氯化钯溶液配置方法、实验方法等进行选择优化,最终得出一种简单、有效、规范的化学镀镍溶液稳定性测试方法。

1 实验方法

1.1 镀液成分

硫酸镍 20 g/L、次磷酸钠 30 g/L、氢氧化钠 10 g/L、己二酸 15 g/L、醋酸钠 10 g/L、柠檬酸 15 g/L、乳酸 20 mL/L、复合稳定剂 10 mg/L。

1.2 氯化钯溶液的配制

以浓盐酸(质量分数 36%)、1000 g/L 氯化铵溶液、200 g/L 氯化钠溶液三种含 Cl 溶液作为氯化钯溶解液,称取 0.1000 g 氯化钯于烧杯中,在充分搅拌的条件下向烧杯中逐渐加入少量溶解液,记录氯化钯完全溶解时各种溶解液的用量,最后将氯化钯溶液用去离子水定容至 1 L,待用。

1.3 氯化钯实验

氯化钯时间法:量取化学镀液 50 mL 至烧杯中,将烧杯浸入 60 ℃ 的水浴中,待镀液温度恒定后,在搅拌条件下向烧杯中加入 1 mL 氯化钯溶液,记录镀液自加入氯化钯至开始变黑的时间。

氯化钯体积法:量取化学镀液 50 mL 至烧杯中,将烧杯浸入 60 ℃ 的水浴中,待镀液温度恒定后,在搅拌条件下向烧杯中按一定的速度逐滴加入氯化钯溶液,记录镀液开始变黑时氯化钯溶液的用量。

氯化钯升温法:量取化学镀液 50 mL 至烧杯中,将烧杯浸入 60 ℃ 的水浴中,待镀液温度恒定后,在搅拌条件下向烧杯中加入 1 mL 氯化钯溶液,同时加热使镀液温度按一定速度升高,记录镀液开

始变黑时的温度。

1.4 稳定系数

稳定系数又称为镍盐利用率,指镀层中镍沉积量与镀液中镍消耗量的比值,可以准确反映镀液的稳定性。如果氯化钯实验结果与稳定系数之间存在一定的线性关系,则可以间接证明氯化钯实验能够反映镀液的稳定性。稳定系数由下式计算:

$$k = \frac{(m_2 - m_1) \cdot x}{(n_1 - n_2) \cdot V} \quad (1)$$

式中: m_1 为试片镀前的质量,g; m_2 为试片镀后的质量,g; x 为镀层中 Ni 的百分含量,约 92%; n_1 为施镀前镀液中 Ni^{2+} 的质量浓度,g/L; n_2 为施镀后镀液中 Ni^{2+} 的质量浓度,g/L; V 为镀液体积,L。

2 结果与讨论

2.1 氯化钯溶液配置

化学镀镍溶液通常使用 0.1 g/L 氯化钯溶液进行稳定性测试。由于氯化钯难溶于水,易溶于含 Cl 的溶液中,因此大都使用盐酸溶解氯化钯,但是盐酸的用量还未有统一规定,而且盐酸对实验结果有无影响仍未知。本实验研究了 0.1 g 氯化钯在三种含 Cl 体系中的溶解情况,结果如表 1 所示。

实验发现,0.1 g 氯化钯在盐酸、氯化铵溶液或氯化钠溶液中均能溶解,这是因为钯离子能够与 Cl 形成络合物 $[\text{PdCl}_4]^{2-}$,促进氯化钯溶解^[12]。将以上氯化钯溶液静置 30 d 后发现 3# 溶液出现少量沉淀,说明该氯化钯溶液不稳定。这是因为 3# 溶液 pH 较高,而氯化钯在中性或碱性环境中易水解生成氢氧化钯^[13]。化学镀镍溶液的 pH 会影响镀液的稳定性^[14]。一般酸性镀液 pH 在 4.5 ~ 5.0,表 1 中 1# 氯化钯溶液 pH 严重超出这一范围,可能会影响镀液稳定性,造成测量误差。因此,使用氯化铵体系配置氯化钯溶液,因为其 pH 最接近酸性镀液的工作条件,而且 NH_4^+ 能与氯化钯络合,使氯化钯溶液更加稳定。0.1 g/L 氯化钯溶液配置方法为:称取氯化钯 5 g,溶解在 20 mL 去离子水中,加入氯化钯

表 1 0.1 g 氯化钯在不同体系中的溶解情况

编号	溶解液	最低用量/mL	pH 值	外观	稳定性
1#	盐酸(质量分数 36%)	2	1.63	微黄色	稳定
2#	氯化铵(1000 g/L)	5	4.00	微黄色	稳定
3#	氯化钠(200 g/L)	30	6.03	微黄色	不稳定

0.1000 g,充分溶解后定容至1 L。

2.2 实验方法的选择

以时间法、体积法、升温法三种方法分别进行五次重复实验,结果如表2所示。结果表明,体积法误差最大,时间法误差最小。本文经过多次实验后总结出三种实验方法的特点,如表3所示。体积法和升温法实验效率高,但操作难度大,氯化钬滴加速度和镀液升温速度难以控制,导致实验结果误差较大,体积法还会消耗较多氯化钬溶液,增加实验成本。时间法虽然耗时长,效率低,但是操作简单,实验成本低,实验结果也更加准确。因此,本实验选择时间法,并进一步优化实验条件提高实验效率。

表2 三种实验方法的结果及误差

实验方法	5次实验结果	标准差	变异系数
时间法	1216 s, 1219 s, 1193 s, 1198 s, 1224 s	12.37 s	1.02%
体积法	31.5 mL, 26.0 mL, 27.6 mL, 33.7 mL, 30.5 mL	2.75 mL	9.21%
升温法	75 °C, 83 °C, 73 °C, 79 °C, 81 °C	4.45 °C	5.74%

表3 三种实验方法的特点

实验方法	实验耗时/h	氯化钬用量/mL	操作难易度	结果重现性
时间法	2.5	1	简单	高
体积法	0.5	30	复杂	很低
升温法	0.5	1	复杂	较低

2.3 时间法实验温度的选择

传统的氯化钬实验温度都是60 °C,这是因为氯化钬在60 °C时可以被次磷酸钠还原为钬核,诱导镀液分解。但这一温度下实验效率低,本实验尝试提高实验温度以提高效率。图1为镀液在不同温度时的氯化钬实验结果。由图1可以看出,化学镀镍溶液温度较低时,镀液变黑时间过长,实验效率低,随着镀液温度升高,变黑时间逐渐减少。温度过高时,镀液变黑时间过短,会导致实验结果之间区别不大,无法准确区分不同镀液稳定性的差别,且重复性差。另外,化学镀镍镀速和稳定剂的作用效果会受到温度影响,通常低温时稳定剂吸附能力强,镀液稳定性好,但镀速慢;而高温时镀液稳定性变差,镀速快。实际生产中为保证一定镀速和

稳定性,化学镀镍最佳工作温度通常在85~92 °C范围。因此,为提高实验效率,同时准确反映镀液在实际生产时的稳定性能,氯化钬实验的镀液温度宜升高至“镀液最佳工作温度”,即85~92 °C。

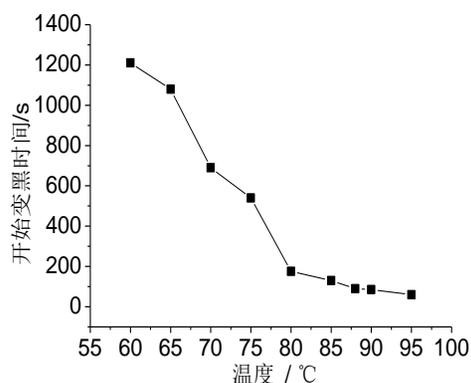


图1 温度对氯化钬时间法实验结果的影响

氯化钬实验的终点是“镀液开始变黑”。由于人肉眼对颜色的敏感性差,只有镀液中镍微粒数量达到一定程度时,镀液的颜色变化才被肉眼分辨,记录实验终点。因此实验实际记录的终点具有滞后性,滞后程度受到环境(实验室亮度等)和个人差异的影响。因此氯化钬实验需选择镀液变黑时长尽量短的判断点。实验研究了镀液从开始变黑至完全变黑的时间随镀液温度的变化,如图2所示。可以发现,镀液温度越高,变黑时长越短。说明温度较高时镀液变黑速度更快,实验终点更加明显,可以降低环境和人为因素对实验结果的影响,减少误差。

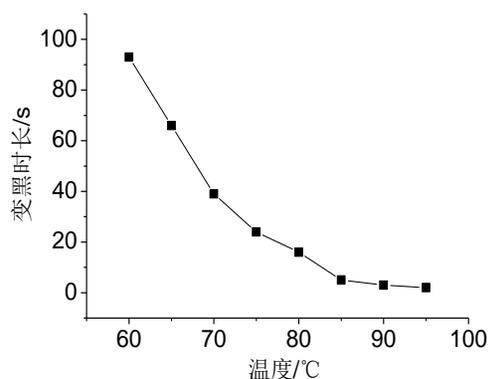


图2 镀液变黑时间随温度的变化曲线

因此将氯化钬实验温度从60 °C升高至“镀液最佳工作温度”,不仅可以提高实验效率,而且更符合实际生产条件,减少误差。最终确定氯化钬实验方法为:量取化学镀液50 mL至烧杯中,将烧杯浸

入温度为镀液最佳工作温度的水浴中,20 min后,在搅拌的条件下向烧杯中加入1 mL氯化钯溶液,记录镀液自加入氯化钯至开始变黑的时间。

2.4 时间法实验方法评价

2.4.1 精密度

按照2.3中实验方法进行20次重复实验,计算标准差(SD)和变异系数(CV),结果见表4。由表4可以知道,实验结果变异系数小于2%,达到一般精密分析的要求,说明此实验方法测得的结果误差小,重现性高,可以进行实际应用。

表4 氯化钯时间法实验精密度分析

实验结果/s	均值/s	标准差/s	变异系数/%
91,90,90,92,93,91,88,91,89,88,90,93,89,90,90,88,89,88,90,90	90	1.52	1.69

2.3.2 准确度

在镀液中加入不同稳定剂,分别测试其氯化钯实验稳定时间和稳定系数,结果如表5所示。由表5可以发现,氯化钯稳定性实验和稳定系数实验(镍盐利用率)的结果均能得出的结论是:不加稳定剂的镀液稳定性最差,稳定剂的稳定性效果为 $\text{PbCl}_2 > \text{硫脲} > \text{KIO}_3 > \text{KI}$ 。说明两种实验方法相吻合,具有一定的对应关系,进而说明氯化钯实验的结果是准确的。

表5 两种测试方法比较

稳定剂	氯化钯实验/s	稳定系数/%
—	90	75.2
硫脲 2 mg/L	1065	99.6
KIO_3 20 mg/L	933	96.5
KI 10 mg/L	225	92.8
PbCl_2 2 mg/L	1521	100

3 结论

(1)本文提出的氯化钯溶液配置方法简单明确,溶液稳定,能够长期保存,适用于化学镀镍溶液稳定性测试。

(2)氯化钯实验经改进后方法简单,操作方便,

能够快速、准确、有效的反映镀液的稳定性,具有极大的应用和推广价值。

参考文献

- [1] 洪伟敏,吴建华. Ni-P合金化学镀溶液的稳定性探究[J]. 化工管理,2014,30:59-61.
- [2] 戴长松,吴宜勇,王殿龙,等. 化学镀镍液稳定性的综合评价[J]. 电镀与环保,1997,4:9-11.
- [3] Konrad P. The formulation of electroless nickel-phosphorus plating baths [J]. Plating and Surface Finishing, 1987,74(2):60-61.
- [4] Gad M R, El-Magd A. Additives for electroless nickel alloy coating processes [J]. Metal Finishing, 2001,99(2):77-83.
- [5] Ernest R R. NICKEL PLATING [P]. US 2884334, 1959-04-28.
- [6] El-Rehim S S A, Shaffei M, El-Ibiari N, et al. Effect of additives on plating rate and bath stability of electroless deposition of nickel-phosphorus-boron on aluminum [J]. Metal Finishing, 1996,94(12):29-33.
- [7] 周海晖,呼延鑫,刘剑峰,等. 化学镀镍溶液稳定剂的研究[J]. 电镀与环保,1999,1:22-24.
- [8] 刘自力. 化学镀Ni-P合金镀液的稳定性研究[J]. 昆明冶金高等专科学校学报,2003,2:15-17.
- [9] Cheong W J, Ben L L, David W S. The effects of stabilizers on the bath stability of electroless Ni deposition and the deposit [J]. Applied Surface Science, 2004,229(4):282-300.
- [10] Ashassi S H, Moradi H M, Hosseini M G. Effect of rare earth (Ce, La) compounds in the electroless bath on the plating rate, bath stability and microstructure of the nickel-phosphorus deposits [J]. Surface and Coatings Technology, 2008,202(9):1615-1620.
- [11] 王孝镛,顾慰中. 化学镀镍磷合金工艺研究[J]. 电镀与涂饰,1999,2:43-46.
- [12] 于秀芳. 二氯化钯水解作用的热力学性质的研究[J]. 曲阜师范大学学报,2000,4:68-70.
- [13] 郭宗镭. 离子钯活化法制备镀镍聚丙烯腈纤维[J]. 化学工程与装备,2019,2:31-33.
- [14] Bonian H, Ruixue S, Gang Y, et al. Effect of bath pH and stabilizer on electroless nickel plating of magnesium alloys [J]. Surface & Coatings Technology, 2013,228(12):84-91.