

doi: 10.3969/j.issn.1001-3849.2020.04.006

一种镍基底上连续镀铜层电解退镀剂的开发

包志华, 郭艳红, 田志斌, 邓正平

(广州三孚新材料科技股份有限公司, 广东 广州 510000)

摘要: 研制开发了一种镍基底上连续镀铜层的电解退镀剂, 通过正交实验得到最优复配方案为: 络合剂 A 80 g/L、络合剂 B 25 g/L、络合剂 C 40 g/L、导电盐 60 g/L、缓蚀剂 2 g/L、抑雾剂 0.2 g/L。此工艺用于镍基底上连续镀铜层的阳极电解退除, 退镀速度可达 1 $\mu\text{m}/\text{min}$, 且不腐蚀镍基底, 可保持镍层的光亮度。

关键词: 退镀; 连续镀; 镍基底退铜; 腐蚀

中图分类号: TG174.4

文献标识码: A

Development of an Electrolytic Stripping Agent for Continuous Copper Plating on Nickel Substrate

BAO Zhihua, GUO Yanhong, TIAN Zhibin, DENG Zhengping

(Guangzhou Sanfu New Materials Technology Co., Ltd., Guangzhou 510000, China)

Abstract: An electrolytic stripping agent for continuous copper plating on nickel substrate was developed, the optimal compound scheme was obtained through orthogonal experiment with the complexing agent A concentration of 80 g/L, complexing agent B 25 g/L, complexing agent C 40 g/L, conductive salt 60 g/L, corrosion inhibitor 2 g/L and antifogging agent 0.2 g/L. The stripping agent was used for electrolytic stripping of copper coating on nickel substrate, the stripping speed could reach 1 $\mu\text{m}/\text{min}$. In addition, the nickel substrate could avoid corrosion and maintain the brightness.

Keywords: plating stripping; continuous plating; stripped copper on nickel; corrosion

随着电镀工艺技术的发展,退镀工艺的研发与应用越来越成熟,从早期的单镀层退镀到现在多镀层一步法退镀工艺的成熟应用,为解决电镀的不良、节省工件加工费用起到关键作用。

镀铜层的退除包括化学退镀法和电解退镀法。化学退镀法如胡光军^[1]的发烟硝酸退除铁上铜镀层的方法,郑瑞庭^[2]的三酸退镀锌合金上的铜镀层方法。化学退除法无论是采用单硝酸法还是采用多酸法,都会产生大量的黄烟,造成大气污染,甚至严重损害操作人员的身体健康,并且此两种化学退

除法是一步法退镀工艺,不仅能退除铜镀层,也会退除其它镀层及腐蚀基体。电解退除法早期大部分电镀厂都采用张贺林^[3]的铬酐加磷酸的方法,此法也是一步退镀法,会退除其它镀层并造成基材腐蚀。随着欧盟对六价铬的使用限制,为开发更环保的退镀方法,文斯雄^[4]、吴双成^[5]、曾祥德^[6]、郑瑞庭^[7]等分别开发出了柠檬酸盐、硝酸盐、溴酸盐、三乙醇胺、冰醋酸等组成的电解退铜工艺。此类工艺采用有机酸盐、无机酸盐络合金属离子,使镀层加速电离的方式剥离镀层,解决了六价铬废水排放和

收稿日期: 2019-03-15

修回日期: 2019-04-01

通讯作者: 包志华,男,学士,中级工程师,研究方向为铝合金电镀及连续镀,Email:84117234@qq.com

NO_x 黄烟气体的污染。然而此类电解退镀铜层的工艺除了能退镀铜层外,也能退除镍、铬镀层,如饶厚曾等^[8]开发出的钢基 Ni-P 镀层电解退镀工艺,就是采用硝酸盐、氨三乙酸、柠檬酸、葡萄糖酸等盐类复配而成。

在笔者所查找的文献中,前人的研究大多为铜、镍镀层一起退除,未有镍基底上连续镀铜层的退除工艺报道。为解决镍镀层上铜层的退除,并防止镍镀层变色和腐蚀,笔者开发了一种镍基底上连续镀铜层的电解退镀剂。

1 实验部分

1.1 实验仪器

电源采用元宝电机工业的 HF-15V/30A (F.T. LC) 高频开关电镀电源;恒温设备采用常州澳华仪器的 HH-4 数显恒温水浴锅;退镀槽为 20 cm × 15 cm × 20 cm 的 PVC 镀槽;镀槽阴极采用 316 不锈钢板。

实验采用北京东西 AA7000W 型原子吸收光谱仪分析电解退镀铜前后的退镀液中的镍离子浓度;采用康捷 KJ-4000 库仑测厚仪测量镀层厚度。

1.2 退镀剂配方正交实验

镍基底退铜电解退镀剂筛选出多种对铜离子有较强络合能力、对镍离子无络合能力的有机和无机酸盐作为络合剂,加入导电盐、缓蚀剂、抑雾剂等复配成为电解退镀剂,采用正交实验筛选出最优复配配方。实验试片采用连续镀钢带裁剪成 5 cm × 5 cm 大小的试片,铜层厚度为 1.5 μm 。实验条件为:温度 55 $^{\circ}\text{C}$ 、电流 25 A/dm^2 、阴阳极面积比 1.5:1、阴阳极距离 10 cm。正交实验以实验片为阳极,目视实验片上铜层退除干净的时间为止,每个实验采用五次平行实验结果取平均值为退镀耗用的时间。

1.3 退镀实验

连续镀钢材上镀镍、镀铜后要将一面的铜层退除,保留另一面的铜镀层,裸露的镍层不能腐蚀、变色。将镀铜的工件裁剪至合适的大小,用塑胶绝缘一面镀层面。退铜电解退镀剂按正交实验最优方案配置,浓度为 200 g/L,退镀液温度为 55 $^{\circ}\text{C}$,以工件为阳极,阳极电流密度为 25 A/dm^2 退除工件上的铜层,查看工件退镀效果。

50 mm × 65 mm × 0.3 mm 的铁片电镀光镍后电

镀酸铜 2.5 min,酸铜电流密度为 2.5 A/dm^2 ,电镀酸铜后的铁片用塑胶绝缘一面镀层,铜电解退镀剂按正交实验最优方案配置,浓度为 200 g/L,退镀液温度为 55 $^{\circ}\text{C}$,以工件为阳极,阳极电流密度为 25 A/dm^2 退除工件上的铜层,查看工件退镀效果。

2 结果与讨论

2.1 退镀剂配方正交实验

退镀剂配方研究采用 $L_{18}(3^7)$ 正交实验方法进行,以 25 A/dm^2 的阳极电流密度下退镀相同的 1.5 μm 铜厚度层所需的时间作为判断依据,筛选出最优复配方案。正交实验因素及结果如表 1 所示。根据正交实验得到镍基底上铜层电解退镀剂最优复配方案为 $\text{A}_2\text{B}_2\text{C}_2\text{D}_3\text{E}_3\text{F}_1$,即络合剂 A 80 g/L、络合剂 B 25 g/L、络合剂 C 40 g/L、导电盐 60 g/L、缓蚀剂 2 g/L、抑雾剂 0.2 g/L。

2.2 退镀效果实验

连续镀钢材上,采用退镀剂浓度 200 g/L、退镀温度 50~60 $^{\circ}\text{C}$ 、电流密度 20~50 A/dm^2 条件,工件镀铜层厚度 1.3 μm 时,60 s 可将铜层退除干净。铁片电镀镍后,以 2.5 A/dm^2 的阴极电流密度电镀酸铜 2.5 min,镀铜层厚度在 1.25~1.38 μm 左右,然后以同样的退镀剂浓度和温度,以 20 A/dm^2 的阳极电流密度退镀 60 s,可将酸铜镀层退除干净。实验发现铁基体或镍层无变色情况出现,铁基材及镍层未被腐蚀。

2.3 退镀剂浓度的影响

在阳极电流密度为 25 A/dm^2 、退镀液温度为 60 $^{\circ}\text{C}$ 、铜镀层厚度 1.20 μm 、退镀时间 45 s 等工艺参数相同的条件下,选择退镀剂浓度分别为 150 g/L、200 g/L、250 g/L、300 g/L、350 g/L,对比退镀后铜层的残余面积的百分比,结果如表 2 所示。可以看出,退镀剂浓度在 200~250 g/L 范围内时,残余铜层面积小于 10%,退镀效果较为理想。浓度低于或高于该范围,残余铜层面积均大于 10%。

2.4 温度对阳极电流密度的影响

控制工艺参数电解电压为 8 V、退镀液浓度为 200 g/L、铜镀层厚度 1.4 μm 、退镀时间为 60 s、阴阳极面积比为 1.5:1、阴阳极距离为 10 cm,改变退镀液温度,测得阳极电流密度如表 3 所示。可以看出,随着退镀液温度升高,阳极电流密度也随之升

表1 正交实验因素及结果
Table 1 Factors and results of orthogonal experiments

列号	因素	络合剂 A/ (g·L ⁻¹)	络合剂 B/ (g·L ⁻¹)	络合剂 C/ (g·L ⁻¹)	导电盐/ (g·L ⁻¹)	缓蚀剂/ (g·L ⁻¹)	抑雾剂/ (g·L ⁻¹)	退镀铜时 间/s
	水平	60	20	30	40	1	0.2	
		80	25	40	50	1.5	0.3	
		100	30	50	60	2	0.4	
实验号	1	1	1	1	1	1	1	115
	2	1	2	2	2	2	2	112
	3	1	3	3	3	3	3	110
	4	2	1	1	2	2	3	114
	5	2	2	2	3	3	1	94
	6	2	3	3	1	1	2	105
	7	3	1	2	1	3	2	110
	8	3	2	3	2	1	3	112
	9	3	3	1	3	2	1	110
	10	1	1	3	3	2	2	115
	11	1	2	1	1	3	3	110
	12	1	3	2	2	1	1	100
	13	2	1	2	3	1	3	105
	14	2	2	3	1	2	1	95
	15	2	3	1	2	3	2	99
	16	3	1	3	2	3	1	104
	17	3	2	1	3	1	2	102
	18	3	3	2	1	2	3	110
R1		662	663	650	645	639	618	
R2		612	625	631	641	656	643	
R3		648	634	641	636	627	661	
ΔR		50	38	19	9	29	43	

表2 退镀剂浓度与剩余铜层面积的关系
Table 2 Relationship between concentration of stripping agent and area of remaining copper layer

退镀剂浓度/ (g·L ⁻¹)	150	200	250	300	350
残余铜层面积/%	22	8.3	4.2	10.3	25

表3 退镀温度与阳极电流密度的关系
Table 3 Relationship between stripping temperature and anode current density

温度/℃	35	40	45	50	55	60	65
阳极电流密 度/(A·dm ⁻²)	12.7	15.3	18.2	20.2	23.1	24.4	25.6

高,当温度升至 55 ℃以上时,温度对阳极电流密度的提升减缓,选择温度在 55±5 ℃时既可以保证较高的阳极电流密度又可以节能。

2.5 阳极电流密度对退镀速度的影响

在退镀液浓度为 200 g/L、退镀液温度为 55 ℃、铜镀层厚度 1.2 μm、退镀时间 60 s、阴阳极面积比 1.5:1、阴阳极距离 10 cm 等工艺参数条件下,改变电解退镀的阳极电流密度,对比退镀后铜层的残余面积的百分比,结果如表 4 所示。可以看出,阳极电流密度小于 20 A/dm²时,有较大面积的镀铜层退除不干净,其残余面积比在 10% 以上。阳极电流密度大于等于 20 A/dm²时,镀铜层基本退除干净,因此,在该阳极电流密度下,60 s 即可退除 1.2 μm 厚

度的铜层。

表4 退镀电流密度与铜层残余面积关系

Table 4 Relationship between stripping current density and residual area of copper layer

阳极电流密度/ ($A \cdot dm^{-2}$)	50	25	20	18	15
残余铜层面积/%	0	0.1	0.5	12.5	23

表5 阴阳极面积比与阳极电流密度的关系

Table 5 Relationship between cathode and anode area ratio and anode current density

$S_{阴}:S_{阳}$	1:2	2:3	1:1	1.1:1	1.2:1	1.3:1	1.4:1	1.5:1	1.6:1	1.7:1	1.8:1	1.9:1	2:1
阳极电流/A	8.2	8.6	9.3	9.5	9.6	9.7	9.9	10.3	10.3	10.3	10.3	10.0	9.8
阳极电流密度/($A \cdot dm^{-2}$)	13.1	13.7	14.9	15.2	15.3	15.5	15.8	16.4	17.5	18.6	19.7	20.2	20.9

2.7 阴阳极距离对阳极电流密度的影响

在退镀液浓度为200 g/L、退镀液温度55℃、退镀时间60 s、退镀电压8 V工艺参数条件下,改变电解退镀的阴阳极距离,测得阳极电流密度如表6所示。可以看出,随着阴阳极距离的缩小,阳极电流密度升高,阴阳极距离小于等于13 cm时阳极电流密度增幅明显。

表6 阴阳极距离与阳极电流密度的关系

Table 6 Relationship between cathode and anode distance and anode current density

阴阳极距离/cm	17	15	13	11	9	7
电流/A	9.8	10.7	12.0	14.4	17.3	20.8
阳极电流密度/ ($A \cdot dm^{-2}$)	20.9	22.8	25.5	30.7	36.8	44.3

2.8 退镀工艺对镍基底的腐蚀性

电镀镍的工件按照退镀铜的工艺进行退镀实验,察看工件镍层的腐蚀情况,通过长时间退镀镍镀层工件,分析退镀液退镀前后镍离子浓度的变化,判断退镀工艺是否对镍镀层有腐蚀。

在退镀液浓度200 g/L、退镀液温度50~60℃、阳极电流密度20 A/dm²条件下,面积为2.4 dm²的镀镍产品电解退镀60 s后,镍镀层无腐蚀和变色。继续电解退镀1 h,工件边沿发黄变色,此时采用原子

表7 退镀前后退镀液中的镍离子浓度

Table 7 Nickel ion concentration in the stripping solution before and after stripping

	退镀前	退镀后
镍离子浓度/ppm	0.98	4.2

2.6 阴阳极面积比对阳极电流密度的影响

在退镀液浓度200 g/L、退镀液温度55℃、退镀时间60 s、退镀电压8 V工艺参数条件下,改变电解退镀阴阳极面积,测得阳极电流密度如表5所示。可以看出,随着阴阳极面积比的增大,阳极电流密度随之升高,阴阳极面积比在1.5:1至1.8:1的区间时阳极电流密度的增幅较大。

吸收光谱分析退镀液中镍离子浓度,结果如表7所示,可以看出,退镀液对镍基层几乎无腐蚀。

3 结论

(1)通过正交实验得到退镀剂最优复配方案为:络合剂A 80 g/L、络合剂B 25 g/L、络合剂C 40 g/L、导电盐60 g/L、缓蚀剂2 g/L、抑雾剂0.2 g/L。

(2)复配后的退镀剂开缸浓度为200~250 g/L、退镀温度50~60℃,阳极电流密度20~50 A/dm²、阴阳极面积比为1.5:1至1.8:1、阴阳极距离小于等于13 cm,此退镀工艺用于镍基底上镀铜层的退除,退镀速度可达到1 μm/min,且对基底无影响。

参考文献

- [1] 胡光军.常用退镀方法.电镀与精饰,1996,18(1):37-38.
- [2] 郑瑞庭.电镀层退除工艺(I).电镀与精饰,2005,27(4):49-51.
- [3] 张贺林.电解退镀新工艺.电镀与环保,1996,16(6):31-31.
- [4] 文斯雄.电化学退铜工艺的改进.材料保护,1998,31(3):38-39.
- [5] 吴双成.钢铁件铜镀层的退除.材料保护,1997,30(5):36-37.
- [6] 曾祥德.高效低成本电解退镀工艺.电镀与环保,1998,8(2):14-16.
- [7] 郑瑞庭.电镀层退除工艺(II).电镀与精饰,2005,27(5):48-52.
- [8] 饶厚曾,李国华,张猛.电解法退除钢基Ni-P镀层.表面技术,1996,25(6):34-37.