

doi: 10.3969/j.issn.1001-3849.2021.02.011

无氨化学镍工艺及其应用

顿福胜^{1*}, 李岩峰¹, 周吉林², 洪铁军³, 孙国庆⁴

(1. 安美特(中国)化学有限公司天津静海分公司, 天津 300160; 2. 大连市表面工程协会, 辽宁大连 116021; 3. 丹东市鸭绿江技术表面处理中心, 辽宁 丹东 118001; 4. 中国表面工程协会, 北京 100011)

摘要: 介绍了用于塑料电镀的无氨化学镍的特点、组成及操作参数, 并对实际生产中出现问题进行了分析, 提出相应的解决方法。与传统化学镍相比, 该无氨化学镍增加了无铅稳定剂、pH调整剂和抗菌剂, 综合成本相当, 可替代传统化学镍工艺, 用于大规模生产。

关键词: 无氨化学镍; 塑料电镀; 工艺

中图分类号: TQ153.1 **文献标识码:** A

Process and Application of Ammonia-Free Electroless Nickel

DUN Fusheng^{1*}, LI Yanfeng¹, ZHOU Jilin², HONG Tiejun³, SUN Guoqing⁴

(1. Atotech (China) Chemicals Ltd., Tianjin Jinghai Branch, Tianjin 300160, China; 2. Dalian Surface Engineering Association, Dalian 116021, China; 3. Dandong Yalu River Technology Surface Treatment Center, Dandong 118001, China; 4. China Surface Engineering Association, Beijing 100011, China)

Abstract: The characteristics, composition and operating parameters of ammonia-free electroless nickel used for plastic electroplating were introduced. The problems in actual production were analyzed and the corresponding solutions were put forward. Compared with the traditional electroless nickel, the lead-free stabilizer, pH regulator and antimicrobial agent were added into the ammonia-free electroless nickel process, and the comprehensive cost was comparable, so it can replace the traditional electroless nickel process and be used in mass production.

Keywords: ammonia-free electroless nickel; plastic electroplating; process

化学镍是塑料电镀的重要的环节, 对塑料件电镀起至关重要的作用。化学镍镀层的好坏直接影响后续镀层与基材的结合力和产品的合格率。传统化学镍含氨和硼酸, 用铅作稳定剂, 生产过程氨水挥发快, 味道大, 对操作人员身体有不良的影响。清洗水中氨、氮含量高, 处理困难, 处理费用高, 很难达到环保要求的排放指标^[1-4]。因此, 无氨、无硼酸环保化学镍受到关注, 用于解决生产厂家污水中

氨、氮超标问题, 同时保证化学镍其他性能的稳定。

安美特开发的汇众 ADM 环保化学镍 NiLow 是一种不含氨和铅的化学镍电镀工艺, 适用于 ABS 和 ABS/PC 基材, 使用不含铅的稳定剂来稳定镀液, 与汇众 ADM 预浸铜相兼容, 可在较低温度(30 ~ 40 °C)下进行操作。该化学镍不含有害重金属铅, 符合欧盟汽车工业要求。本文主要介绍环保无氨化学镍在实际生产的使用情况, 以及在生产过程中遇到的

收稿日期: 2020-09-25

修回日期: 2020-10-30

通信作者: 顿福胜, email: fulton.dun@atotech.com

问题以及解决方案,为广大的塑料电镀用户提供一些借鉴。

1 无氨化学镍

1.1 特点

无氨化学镍具有以下特点:(1)环保方面:无氨、无铅、无硼酸;(2)污水处理:流程简便,无氨氮超标困扰;(3)镀液维护:维护方法与传统化学镍相同;(4)生产设备:与传统化学镍相同,可实现直接换槽;(5)工作环境:没有刺激性氨气,改善生产环境,有利于人员健康。

1.2 操作要点

无氨化学镍操作要点主要包括:(1)定时添加稳定剂;无氨化学镍不含氨水,失去氨水对镍的络合作用,生产中稳定剂需要定时添加。(2)定时测试

pH;无氨化学镍不含硼酸,损失了部分缓冲作用,生产中需定时补充pH调整剂。(3)抑菌杀菌处理;无硼酸,杀菌作用缺失,为了预防藻类的产生,需要抑菌杀菌处理。(4)水洗;进槽前水洗和出槽后水洗需要加紫外线杀菌灯。(5)定时检测pH和稳定剂含量对生产的稳定非常必要,无氨化学镍的分析频率比传统化学镍要高。

1.3 运行成本

单纯从化学品消耗上看,生产运行成本较高于传统化学镍,但污水处理简易,省去氨、氮处理费用,综合成本与传统化学镍相当。

1.4 无氨化学镍日常维护

通过半年多的生产检验,总结了镀液日常维护建议,见表1所示。

表1 工艺参数

Tab.1 Process parameters

参数	控制范围	标准值	分析方法	分析频次
Adhemax Ni low 1/(mL·L ⁻¹)	28 ~ 32	30	络合滴定	每周2次
Adhemax Ni low 2/(mL·L ⁻¹)	28 ~ 32	30	氧化还原滴定	每周2次
Adhemax Ni low 34/(mL·L ⁻¹)	48 ~ 52	50	高效液相色谱	每周2次
Adhemax Ni U ST3/(mL·L ⁻¹)	0.4 ~ 0.8	0.5	紫外分光光度计	每天2次
表面张力/(mN·m ⁻¹)	40 ~ 50	45	表面张力仪	每周1次
pH	8.2 ~ 8.8	8.5	pH计	每2 h 1次
温度/°C	32 ~ 40	35	温控系统	实时
时间/min	8 ~ 12	9	—	—
负载量/(dm ² ·L ⁻¹)	0.1 ~ 0.8	0.5	—	—
槽液循环量/(次·h ⁻¹)	2 ~ 5	3	—	—
亚磷酸根/(g·L ⁻¹)	—	<75	氧化还原滴定	每周1次

注^[5-6]:①盛放化学镍NiLow工作液所用的烧杯和容量瓶等器皿,需要先用硝酸提前浸泡,用去离子水清洗干净再使用,以免影影响分析结果。②每次分析ST3和NiLow34时,同时分析一遍新配制的工作液以确保分析的准确性,配制的工作液有效期1个月,过期需要重新配制。

各种参数变化对镀液沉积速率、稳定性及镀层磷含量的影响,具体情况见表2所示。▲表示升高,▼表示下降。

无氨化学镍现场生产照片如图1所示,由图1中可以看出,镍层上镀完整,镀层结晶细致,颜色均匀一致。

2 无氨化学镍生产过程存在问题及解决方法

2020年3月在某一大型汽车塑料件电镀厂开缸26000 L汇众ADM环保无氨化学镍NiLow,开缸

后通过短时调试,生产很快稳定便可批量生产,产品合格率不低于传统化学镍水平,但生产过程也遇到一些问题,经过不断的摸索分析,找到了有效的解决方案。

2.1 镀层毛刺

毛刺是电镀经常发生的问题,影响的因素复杂,在前处理、酸铜、半光镍、光亮镍以及挂具退镀不彻底掉渣,过滤机不良泥渣遗漏,还有环境因素等都可能产生毛刺,解决起来困难耗时,影响正常生产。这次产生毛刺问题,因为是新产品用

于大生产,经检讨开缸的各个环节,如镀槽和过滤机的清洗,各组分药品的测算、补加等,基本可以排除人为因素的影响。为了快速解决问题,采用“对比”的方式,即先在传统化学镍生产线上镀完化学镍,再转移到无氨化学镍生产线上做后续电镀,毛刺问题没有了,由此快速锁定毛刺问题出现在无氨

化学镍。通过查看现场情况,发现化学镍反应较为强烈,工件表面有大量气泡析出,检查发现自动温控失效,人工测试镀液温度高出工艺上限 3℃,对无氨化学镍来说 3℃的温差影响是非常大的,通过临时冷冻机快速降温到工艺中线,问题得到快速解决。

表 2 参数变化对镀液的影响
Tab.2 Influence of parameter change on plating bath

参数	变化	沉积速率	磷含量	稳定性	现象
温度	▲	▲	▼	▼	过高可能导致翻槽
	▼	▼	▲	▲	过低导致漏镀、停镀
pH	▲	▲	▼	▲	过高可能导致翻槽
	▼	▲	▲	▲	过低导致漏镀、停镀
时间	▲	▼	—	—	时间过长镀层可能会产生裂纹
	▼	▲	—	—	时间太短、镀层太薄可能导致漏镀
装载量	▲	—	—	▼	过高可能导致翻槽
	▼	—	—	▲	过低可能导致漏镀
亚磷酸根	▲	▼	▲	—	过高时镀液会出现浑浊
	▼	▲	▼	—	—
机械搅拌	▲	▼	—	—	过快可能导致漏镀
	▼	▲	—	—	过慢可能导致镀液分解
Nilow1	▲	▲	—	—	过高时反应速度过快、带出损耗多
	▼	▼	▼	—	过低时导致漏镀、停镀
Nilow2	▲	▲	▲	▼	过高时镀液不稳定
	▼	▼	▼	▲	过低时可能导致漏镀、停镀
Nilow34	▲	▼	▲	▲	过高时镀速降低
	▼	▲	▼	▼	过低时镀液不稳定
ST3	▲	▼	—	▲	过高时导致漏镀、停镀
	▼	▲	—	▼	过低时镀液不稳定

2.2 漏 镀

漏镀也是塑料电镀常出现的问题,粗化、活化、化学镍、粗化铬雾都是漏镀的影响因素,但多年的经验总结,各个因素导致的漏镀有所不同,这次发现的漏镀与以往都不同,漏镀集中在化学镍槽过滤机出口的位置,怀疑是过滤机出水冲击导致的,但在用传统化学镍时没有出现过这种情况。针对这种“规律性”的漏镀,很有可能与过滤机出水冲击有关,通过改过滤机出水口位置和采用多孔出水,以避免对工件的冲击,漏镀现象消失。通过这次漏镀问题的解决,发现无氨化学镍对水冲击比较敏感,因此把过滤机系统作了适度的调整,后续生产这种漏镀就没有再出现过。

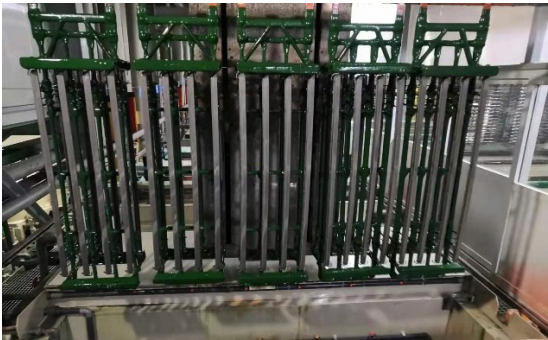


图 1 无氨化学镍现场生产照片
Fig.1 Field production photo of ammonia-free electroless nickel

3 无氨化学镍关键参数管控

高低温冷热循环测试是汽车主机厂非常重要

的一项性能要求,从2020年3月开始采用无氨化学镍至10月底生产8个月,镀层的冷热循环性能测试全部合格。这是我们结合以往多年汽车塑料电镀生产经验,着重控制以下3点,达到了预期的效果:(1)工艺参数控制在适合的范围;注意不能照搬说明书给出的范围,而是通过生产实践总结出的控制技能,不同厂家、不同牌号、不同批次材料的素材,所用的参数都有所不同,需要在生产过程中不断地摸索积累经验。(2)化学镍镀层电阻控制;定期用标准的ABS板做电阻测试,控制化学镍镀层电阻,要求3 cm间距的电阻值在10~20 Ω 之间。(3)化学镍反应速度控制;定期用标准ABS板做镀速测试,镀速控制在0.025~0.050 $\mu\text{m}/\text{min}$ 。

4 结论

经过半年多大生产的检验,汇众ADM环保化学镍NiLow可替代传统化学镍工艺,彻底解决了生产厂污水中氨氮超标问题,生产线上无氨气挥发,环境得以改善。这款无氨化学镍不但无氨,还无铅、无硼酸,更有利于环保。随着社会发展对环保要求越来越高,相信无氨化学镍的应用也会越来越广泛。

但是无氨化学镍也有自身缺陷,例如要求溶液控制参数更为严格,操作比之前相对复杂,副反应分解物亚磷酸盐及碳酸盐比传统化学镍增长快,有待持续改进完善。

参考文献

- [1] 陈月华,刘永永,江德凤,等.化学镀镍施镀过程稳定性分析[J].表面技术,2013,42(2):74-76.
Chen Y H, Liu Y Y, Jiang D F, et al. Evaluation on plating stability in electroless nickel deposition [J]. Surface Technology, 2013, 42(2): 74-76 (in Chinese).
- [2] 王丽丽.化学镀镍工艺[J].电镀与精饰,2002,24(3):41-43.
Wang L L. Process of nickel electroless plating [J]. Plating & Finishing, 2002, 24(3): 41-43 (in Chinese).
- [3] 罗守福,胡文彬.实用化学镀镍的发现、发展、现状和前景[J].电镀与精饰,1996,18(5):31-32.
Luo S F, Hu W B. Discovery, development, present situation and prospect of practical electroless nickel plating [J]. Plating & Finishing, 1996, 18(5): 31-32 (in Chinese).
- [4] 刘明举,程纪华.化学镀镍镀层质量影响因素的分析[J].电镀与精饰,2020,42(12):1-4.
Liu M J, Cheng J H. Research on the factors affecting the quality of electroless nickel plating [J]. Plating & Finishing, 2020, 42(12): 1-4 (in Chinese).
- [5] 钟发平,邹超,李新兴,等.一种碱性无氨化学镍溶液及其化学镀镍的方法[P].中国专利:201811477986.6, 2019-01-25.
- [6] 阎治孝,朱利群,刘盛东,等.中、俄双方表面处理工艺对比分析手册[M].北京:北京航空航天大学出版社,2001.