

一种陶瓷金属化用电镀配方研究

王丹 李拉练 项争顺 尚晓博

陕西宝光陶瓷科技有限公司 陕西 宝鸡 721304

摘要: 由于氨基磺酸镍镀液配方具有低内应力和高电镀速度的优点, 本论文通过查阅氨基磺酸镍镀液相关资料, 结合同行氨基磺酸镍使用情况, 试验了几种氨基磺酸镍电镀电真空瓷壳的配方, 最后确认了一种最优适合电镀电真空瓷壳的氨基磺酸镍配方。通过配方试验, 解决了该配方电镀过程中出现的问题, 并研究了该电镀配方和目前电真空瓷件的匹配性。

关键词: 低内应力; 高电镀速率; 氨基磺酸镍; 配方; 匹配性

引言

由于镀液组成, 操作条件, 以及不同的机体均会影响镀层的结构。一般来说, 不含有有机添加剂的暗镍配方具有柱状结构, 即目前公司所用电镀电真空瓷壳配方主要为瓦特镀镍配方, 该配方属于柱状结构。含硫添加剂配方会生成层状结构, 即氨基磺酸镍配方是层装结构。XRD-射线衍射表明, 电镀镍层的内应力与其微观结构密切相关, 镀层处于拉应力时具有(200)择优取向, 镀层处于压应力时具有(220)和(111)择优取向。

目前公司用电镀电真空瓷壳配方主要为瓦特镀镍配方的一种, 主要成分为硫酸镍、硼酸。瓦特镀镍配方和氨基磺酸镍配方相比, 氨基磺酸镍配方有低内应力和高电镀速度的优点, 能很大程度上提高电镀效率。

本论文通过文献查阅及同行使用情况, 并通过试验确认了一种最优配方氨基磺酸镍配方, 并按照最优镀液配方配置的镀液, 分别进行了如下研究: (1) 解决了工艺试验过程中出现的封面针孔问题; (2) 进行了不同电流密度下抗拉强度对比, 并通过镀液浓度分析确定了最优电流密度; (3) 氨基磺酸镍配方和硫酸镍配方微观结构对比; (4) 氨基磺酸镍配方和硫酸镍配方在金属化瓷壳表面进行了焊料流散性对比^[1]。

1 配方的确定

不同文献氨基磺酸镍配方对比

成分	配方一 (g/L)	配方二 (g/L)	配方三 (g/L)	配方四 (g/L)	配方五 (g/L)
氨基磺酸镍	400-600	360	300-500	300-450	270-780
硼酸	30-60	40	30-40	30-45	30-48
氯化镍	6-9	30	0-15	6-30	6-18
温度(℃)	55	室温	50-60	45-60	25-70
pH	/	3.5-4.5	3.5-4.5	3.5-4.5	3.5-4.5

通过以上对比, 按如下配方配置镀液, 并进行试验:

$\text{Ni}(\text{NH}_2\text{SO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	300-500g/L
$\text{NiCl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$	6-15g/L
H_3BO_3	40-50g/L
pH值	3.5-4.5
温度	20-60℃

2 镀液配方的确定

2.1 $\text{Ni}(\text{NH}_2\text{SO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 浓度的确定

按400/L配置镀液, 通过调整镀液浓度, 分别试验了浓度为308g/L, 338g/L, 436g/L, 478g/L, 电镀各20件金属化瓷壳, 电流密度不变的情况, 封面无异常, 抗拉平均值大于200MPa, 抗拉合格。

2.2 H_3BO_3 浓度的确定

由硼酸的溶解度可知, 硼酸在20℃时, 水中的溶解度为48.7g/L。结合硼酸在氨基磺酸镍中的实际溶解情况和作为缓冲剂的缓冲效果, 结合试验过程镀液分析情况, 硼酸浓度在应保持29.99-42.17g/L之间, 均有较好的缓冲效果。

2.3 温度的确定

温度(℃)	镀液状态	电镀封面质量	结论
20	镀液析晶	封面污染	不合格
22	正常	正常	合格
25	正常	正常	合格
65	正常	封面起泡	不合格

从上表可以看出, 在20℃时, 镀液容易析晶, 电镀完的金属化瓷壳封面污染较严重, 瓷壳外观不合格。在65℃时, 电镀完的金属化瓷壳, 在850℃二次金属化烧结后, 封面起泡, 外观不合格, 并影响电真空瓷壳内在性能, 判定为不合格。因此, 该镀液应在25℃-60℃范围内使用。

2.4 氯化镍的存在主要时为了提高镀液中离子的迁移速率, 但氯离子浓度过高会增加镀层内应力, 因此将氯

离子控制在7-10g/L的范围内。

2.5 根据镀液分析及试验结果，氨基磺酸镍配方最终

Ni(NH ₂ SO ₃) ₂ · 4H ₂ O	300-500g/L	NiCl ₂ · H ₂ O	6-15g/L
H ₃ BO ₃	30-45g/L	pH值	3.5-4.5
温度	25-35℃	十二烷基硫酸钠	0.05-0.1g/L

3 试验过程出现的问题及解决方法

3.1 封面针孔问题

用上述配方配置的氨基磺酸镍镀液电镀完的产品100%封面有点状色差，为了确定点状色差具体问题，将产品镍层厚度电镀到15-50um，肉眼能明显看到封面不合格特征为封面针孔，如下图。



图一

定为：

3.1.1 采取措施：电镀过程增加空气搅拌。

试验结果：电镀后封面仍有零星的封面针孔。

3.1.2 采取措施：按0.05g/L的量添加表面活性剂，电镀产品封面合格。

试验结果：空气搅拌配合表面活性剂电镀完后封面无针孔。

3.2 镀层均匀性问题

氨基磺酸镍镀液采用机械阴极移动和空气搅拌增加镀层均匀性，明显提高镀镍层均匀性^[2]。

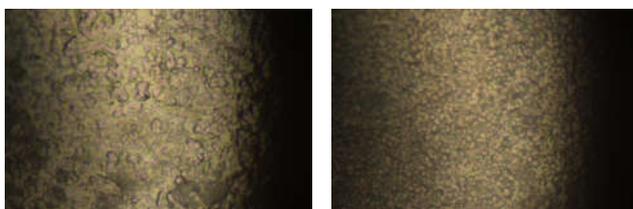
4 不同电流密度下电真空瓷壳抗拉强度比

同一规格的电真空瓷壳A，电镀镍层厚度在4.5-6.5um范围内，不同电流密度下用三点法，在850℃真空炉封接，保温20min，拉力机拉抗拉强度对比如下表：

规格型号	电流密度A/dm ²	抗拉强度平均值MPa	抗拉强度均值标准MPa
A	0.5	455.19	≥ 200
A	1.0	469.75	≥ 200
A	1.5	455.19	≥ 200
A	2.0	456.97	≥ 200

结论：在保证电真空瓷壳镀镍层厚度在一定范围内波动，不同电流密度电镀的产品抗拉强度均合格。但批量电镀时，通过镀液浓度分析，实际生产节拍，人员和设备的可操作性及实际使用效率要求，将电镀时电流密度保持在1A/dm²^[3]。

5 氨基磺酸镍和硫酸镍配方微观结构对比



硫酸镍配方（600倍）

氨基磺酸镍（600倍）

从以上封面微观结构观察，氨基磺酸镍配方在电镀真空瓷壳一次金属化面电镀的晶粒明显小于硫酸镍配，且均匀性好。

6 氨基磺酸镍和硫酸镍配方焊料流散对比

取同一批次同一品种的电真空瓷壳，分别用氨基磺酸镍配方和硫酸镍配方进行电镀，确保镍层厚度基本一致，电镀完标识好放相同量的焊料，进行焊料流散性对比^[4]。



重复以上试验，均得到相同的结果，说明同一品种的电真空瓷壳，镍层厚度一致，焊料量一致的情况下，氨基磺酸镍配方电镀的金属化瓷壳浸润性较硫酸镍配方好。

7 小批量生产性试验

选用一规格的电真空瓷壳,在电流密度为 $1.0\text{A}/\text{dm}^2$,电镀时间 35min ,用试验镀槽在 25°C 情况下批量电镀100件一次金属化瓷件,二次金属化后镍层厚度和封面均无异常,发货后客户装管无异常^[5]。

8 结语

8.1 氨基磺酸镍配方,镍层晶粒较硫酸镍配方小,均匀性好,内应力小,真空封接时焊料浸润性好,能有效改善封面镍层质量。

8.2 氨基磺酸镍配方较硫酸镍配方相比虽然成本略有提高,但结合文献分析和同行还用情况及试验情况,电镀效率可至少提高18%,并可明显提高电镀质量,相较于成本提高,质量和电镀效率的提高更明显。

参考文献

- [1]刘实.一种氨基磺酸镍电镀液的制备方法.发明专利 CN115161724A. 2022.10.11
- [2]张甲敏,许光日.钢带氨基磺酸镍镀镍工艺[J].电镀与涂饰.2007,26(6):7-9
- [3]童修强.工艺因素对氨基磺酸镍内应力的影响[J].材料保护.1987,1(31):23-26
- [4]王宜鑫,邢乐红.镀液中氨基磺酸镍质量浓度对电镀层析氢活性的影响[J].电镀与涂饰.2022,1(15):6-9
- [5]赵平堂.氨基磺酸高速镀镍工艺的应用[J].材料保护.2002,3(30):48