



(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 104388990 B

(45)授权公告日 2017.08.29

(21)申请号 201410559846.9

G25D 5/00(2006.01)

(22)申请日 2014.10.20

审查员 肖颖

(65)同一申请的已公布的文献号

申请公布号 CN 104388990 A

(43)申请公布日 2015.03.04

(73)专利权人 郑州磨料磨具磨削研究所有限公司

地址 450000 河南省郑州市高新区梧桐街121号

(72)发明人 祝小威 王永宝 刘建双 王战

(74)专利代理机构 郑州睿信知识产权代理有限公司 41119

代理人 牛爱周

(51)Int.Cl.

G25D 3/12(2006.01)

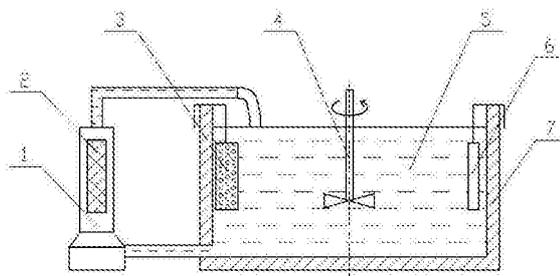
权利要求书1页 说明书4页 附图1页

(54)发明名称

一种氨基磺酸镍电镀液的制备方法

(57)摘要

本发明公开了一种氨基磺酸镍电镀液的制备方法,属于电镀技术领域。在对原材料中所含杂质离子充分分析的基础上,本发明采用小电流、多步骤电解工艺,结合多孔活性炭和低孔径棉滤芯循环过滤,能有效提高除杂效率,实现氨基磺酸镍电镀液体系的彻底净化处理。同时采用大电流、低硼酸浓度电解工艺,在不引入外界杂质离子的条件下,利用阴极电镀过程中本不希望发生的析氢副反应,促使镀液中H⁺离子还原析出氢气,从而快速提升pH值至工艺范围。本发明结合上述两种处理工艺,能有效保证氨基磺酸镍电镀液具有超低应力的机械性能优点,测试内应力在-5MPa~5MPa范围,相较一般的氨基磺酸镍镀液(内应力在-100MPa~100MPa范围),镀层的低应力性能明显。



1. 一种氨基磺酸镍电镀液的制备方法,其特征在于:包括以下步骤:

(1) 配制氨基磺酸镍浓度300~750g/L、溴化镍浓度1~10g/L的溶液,升温至50~60℃,再加入硼酸至浓度20~25g/L,过滤;

(2) 取过滤后的溶液在电流密度0.1~1.0A/dm²下一次电解8~12小时,再加大电流密度至3.0~5.0A/dm²二次电解48~72小时;

(3) 补加硼酸至浓度30~55g/L,在电流密度0.1~0.4A/dm²下三次电解4~5小时,过滤,再加入润湿剂和应力调节剂,即得;

所述步骤(2)中一次电解具体为:先在0.8~1.0A/dm²电流密度下电解1~2小时,再在0.3~0.5A/dm²电流密度下电解4~5小时,最后在0.1~0.2A/dm²电流密度下电解3~5小时;

所述步骤(3)中三次电解具体为:先在0.2~0.4A/dm²电流密度下电解1.5~2小时,再在0.1~0.2A/dm²电流密度下电解2.5~3小时。

2. 根据权利要求1所述的氨基磺酸镍电镀液的制备方法,其特征在于:所述步骤(1)中过滤采用活性炭材料。

3. 根据权利要求1所述的氨基磺酸镍电镀液的制备方法,其特征在于:所述步骤(3)中润湿剂为2-乙基己基硫酸钠、磺基丁二酸二戊酯钠中任一种。

4. 根据权利要求3所述的氨基磺酸镍电镀液的制备方法,其特征在于:所述润湿剂的加入量为0.05~0.20g/L。

5. 根据权利要求1所述的氨基磺酸镍电镀液的制备方法,其特征在于:所述步骤(3)中应力调节剂为糖精、萘三磺酸钠中任一种。

6. 根据权利要求5所述的氨基磺酸镍电镀液的制备方法,其特征在于:所述应力调节剂的加入量为0.5~10.0g/L。

一种氨基磺酸镍电镀液的制备方法

技术领域

[0001] 本发明涉及一种氨基磺酸镍电镀液的制备方法,属于电镀技术领域。

背景技术

[0002] 目前,常用电镀镀镍液体系包括硫酸镍镀液体系、氯化镍镀液体系、氟硼酸镍镀液体系和氨基磺酸镍镀液体系等。其中,氨基磺酸镍镀液具有工艺范围宽、可获得低应力镀层等优点,多用于对机械性能要求较高的电镀领域。然而,氨基磺酸镍镀液在制备过程中由于原材料含有的杂质或配制工艺不当引入的杂质会在一定程度上导致镀层机械性能的改变,如内应力增加等(杂质成分包括铜离子、锌离子、铁离子等阳离子及有机物等)。此外,新配制氨基磺酸镍镀液的pH值范围一般在3.0~3.2,而正常使用的pH值范围在3.8~4.5,因此在使用前需提升pH值。一般情况下,提升镀液pH值可加入氢氧化钠等强碱溶液(如针对硫酸镍镀液体系),但是在氨基磺酸镍镀液体系中加入上述溶液后,引入的杂质离子如钠离子等会导致镀层内应力的增加。而不引入杂质离子的碱性镍盐(如氢氧化镍或碱式碳酸镍)在水中的溶解度极低,提升pH值效率过低,pH值几乎无变化。如何在氨基磺酸镍镀液配制过程中净化原材料含有的杂质,并且不引入杂质,且能够实现pH值达到工艺要求,是保证氨基磺酸镍镀液体系低应力的难点技术。

发明内容

[0003] 本发明的目的是提供一种氨基磺酸镍电镀液的制备方法。

[0004] 为了实现以上目的,本发明所采用的技术方案是:

[0005] 一种氨基磺酸镍电镀液的制备方法,包括以下步骤:

[0006] (1) 配制氨基磺酸镍浓度300~750g/L、溴化镍浓度1~10g/L的溶液,升温至50~60℃,再加入硼酸至浓度20~25g/L,过滤;

[0007] (2) 取过滤后的溶液在电流密度0.1~1.0A/dm²下一次电解8~12小时,再加大电流密度至3.0~5.0A/dm²二次电解48~72小时;

[0008] (3) 补加硼酸至浓度30~55g/L,在电流密度0.1~0.3A/dm²下三次电解4~5小时,过滤,再加入润湿剂和应力调节剂,即得。

[0009] 所述步骤(1)中过滤采用活性炭材料(如多孔活性炭等),以除去镀液中的有机成分。

[0010] 所述步骤(2)中一次电解采用分步(小电流、多步骤)电解工艺(如选择0.1A/dm²、0.3A/dm²、1.0A/dm²的电流密度分步电解),具体为:先在0.8~1.0A/dm²电流密度下电解1~2小时,再在0.3~0.5A/dm²电流密度下电解4~5小时,最后在0.1~0.2A/dm²电流密度下电解3~5小时。根据各种金属离子的析出电位差异,采用多电流电解工艺可快速除去金属离子杂质。此外,视原材料纯度差异,电解时间可在8~12小时内调整。

[0011] 所述步骤(2)中二次电解的原理为:在较低硼酸浓度条件下,硼酸的水解反应为 $\text{H}_3\text{BO}_3 + \text{H}_2\text{O} = \text{H}^+ + \text{B}(\text{OH})_4^-$,其对 H^+ 离子浓度升高的抑制作用较弱,因此有利于阴极析氢反应 2H^+

+2e=H₂↑的进行,伴随着H⁺还原析出氢气,镀液的pH值升高,电解48~72天即可提升pH值至工艺范围。另外,电解过程中需补加去离子水来维持电镀液液位。

[0012] 所述步骤(3)中三次电解同样采用分步(小电流、多步骤)电解工艺(如选择0.1A/dm²、0.3A/dm²的电流密度分步电解,累计电解4~5小时即可),具体为:先在0.2~0.4A/dm²电流密度下电解1.5~2小时,再在0.1~0.2A/dm²电流密度下电解2.5~3小时。

[0013] 所述步骤(3)中润湿剂为乙基己基硫酸钠、2-乙基己基硫酸钠、磺基丁二酸二戊酯钠等中任一种。润湿剂的加量为0.05~0.20g/L。

[0014] 所述步骤(3)中应力调节剂为糖精、萘三磺酸钠等中任一种。应力调节剂的加量为0.5~10.0g/L。

[0015] 本发明的有益效果:

[0016] 在对原材料中所含杂质离子充分分析的基础上,本发明采用小电流、多步骤电解工艺,结合多孔活性炭和低孔径棉滤芯循环过滤,能有效提高除杂效率,实现氨基磺酸镍电镀液体系的彻底净化处理。同时采用大电流、低硼酸浓度电解工艺,在不引入外界杂质离子的条件下,利用阴极电镀过程中本不希望发生的析氢副反应,促使镀液中H⁺离子还原析出氢气,从而快速提升pH值至工艺范围。本发明结合上述两种处理工艺,能有效保证氨基磺酸镍电镀液具有超低应力的机械性能优点,(利用应力测试条)测试内应力在-5MPa~5MPa范围,相较一般的氨基磺酸镍镀液(内应力在-100MPa~100MPa范围),镀层的低应力性能明显,而其他硫酸镍、氯化镍等镀镍液体系的内应力在100~300MPa范围,镀层应力性能差异极大。

附图说明

[0017] 图1为本发明实施例1中电镀液配制槽的结构示意图。

具体实施方式

[0018] 下述实施例仅对本发明作进一步详细说明,但不构成对本发明的任何限制。

[0019] 实施例1

[0020] 本实施例中氨基磺酸镍电镀液的制备方法,包括以下步骤:

[0021] (1)在清洗好的容积为100升的电镀液配制槽(如图1所示,在配制槽7的内侧面相对设置有阳极钛篮3和阴极板6,中部设置搅拌器4,配制槽7通过进、水管路与过滤机1相连接,并利用循环泵实现镀液5在回路中的循环流动,过滤机1内填装有滤芯2)中注入30升电阻率为18兆欧的去离子水,将精确计量的氨基磺酸镍30kg和溴化镍0.3kg缓缓加入配制槽中,开启搅拌器并加热升温至55℃,加入2.5kg硼酸粉末,待硼酸完全溶解后,补加去离子水至总体积为100升,开启循环泵,换用活性炭滤芯进行循环过滤,以去除镀液中的有机成分;

[0022] (2)(调节电解电源进行一次电解)采用1.0A/dm²的电流密度电解1小时,再降低电流密度至0.3A/dm²电解4小时,最后降至0.1A/dm²电解5小时;

[0023] (3)加大电流密度至4.0A/dm²进行二次电解,连续电解48小时,每天早晚各补加一次去离子水以维持电镀液液位,同时监控pH值变化,直至pH值升高至3.8即停止电解;

[0024] (4)补加硼酸粉末1.5kg,采用0.3A/dm²的电流密度电解2小时,再降低电流密度至

0.1A/dm²电解2.5小时；

[0025] (5) 将活性炭滤芯更换为过滤精度0.5μm的棉滤芯进行循环过滤,加入乙基己基硫酸钠至浓度0.1g/L,再加入糖精50g,即得。再采用3.0A/dm²的电流密度预电镀3小时。利用应力测试条对上述制备的镀液进行内应力测试,内应力为-3.9MPa。

[0026] 实施例2

[0027] 本实施例中氨基磺酸镍电镀液的制备方法,包括以下步骤:

[0028] (1) 在清洗好的容积为100升的电镀液配制槽(如图1所示)中注入30升电阻率为18兆欧的去离子水,将精确计量的氨基磺酸镍50kg和溴化镍0.6kg缓缓加入配制槽中,开启搅拌器并加热升温至55℃,加入2.5kg硼酸粉末,待硼酸完全溶解后,补加去离子水至总体积为100升,开启循环泵,换用活性炭滤芯进行循环过滤,以去除镀液中的有机成分;

[0029] (2) (调节电解电源进行一次电解)采用1.0A/dm²的电流密度电解1.5小时,再降低电流密度至0.3A/dm²电解4.5小时,最后降至0.1A/dm²电解5小时;

[0030] (3) 加大电流密度至4.0A/dm²进行二次电解,连续电解60小时,每天早晚各补加一次去离子水以维持电镀液液位,同时监控pH值变化,直至pH值升高至3.8即停止电解;

[0031] (4) 补加硼酸粉末1.5kg,采用0.3A/dm²的电流密度电解2小时,再降低电流密度至0.1A/dm²电解2.5小时;

[0032] (5) 将活性炭滤芯更换为过滤精度0.5μm的棉滤芯进行循环过滤,加入磺基丁二酸二戊酯钠至浓度0.15g/L,再加入萘三磺酸1000g,即得。再采用3.0A/dm²的电流密度预电镀3小时。利用应力测试条对上述制备的镀液进行内应力测试,内应力为-1.2MPa。

[0033] 实施例3

[0034] 本实施例中氨基磺酸镍电镀液的制备方法,包括以下步骤:

[0035] (1) 在清洗好的容积为100升的电镀液配制槽(如图1所示)中注入30升电阻率为18兆欧的去离子水,将精确计量的氨基磺酸镍75kg和溴化镍1.0kg缓缓加入配制槽中,开启搅拌器并加热升温至55℃,加入2.5kg硼酸粉末,待硼酸完全溶解后,补加去离子水至总体积为100升,开启循环泵,换用活性炭滤芯进行循环过滤,以去除镀液中的有机成分;

[0036] (2) (调节电解电源进行一次电解)采用1.0A/dm²的电流密度电解2小时,再降低电流密度至0.3A/dm²电解5小时,最后降至0.2A/dm²电解4.5小时;

[0037] (3) 加大电流密度至5.0A/dm²进行二次电解,连续电解72小时,每天早晚各补加一次去离子水以维持电镀液液位,同时监控pH值变化,直至pH值升高至3.8即停止电解;

[0038] (4) 补加硼酸粉末2.5kg,采用0.3A/dm²的电流密度电解2小时,再降低电流密度至0.1A/dm²电解3小时;

[0039] (5) 将活性炭滤芯更换为过滤精度0.5μm的棉滤芯进行循环过滤,加入2-乙基己基硫酸钠至浓度0.06g/L,再加入糖精150g,即得。再采用3.0A/dm²的电流密度预电镀3小时。利用应力测试条对上述制备的镀液进行内应力测试,内应力为-4.7MPa。

[0040] 实施例4

[0041] 本实施例中氨基磺酸镍电镀液的制备方法,包括以下步骤:

[0042] (1) 在清洗好的容积为100升的电镀液配制槽(如图1所示)中注入30升电阻率为18兆欧的去离子水,将精确计量的氨基磺酸镍60kg和溴化镍0.1kg缓缓加入配制槽中,开启搅拌器并加热升温至50℃,加入2.0kg硼酸粉末,待硼酸完全溶解后,补加去离子水至总体积

为100升,开启循环泵,换用活性炭滤芯进行循环过滤,以去除镀液中的有机成分;

[0043] (2) (调节电解电源进行一次电解)采用 $1.0\text{A}/\text{dm}^2$ 的电流密度电解1.5小时,再降低电流密度至 $0.3\text{A}/\text{dm}^2$ 电解5小时,最后降至 $0.2\text{A}/\text{dm}^2$ 电解3小时;

[0044] (3)加大电流密度至 $3.0\text{A}/\text{dm}^2$ 进行二次电解,连续电解60小时,每天早晚各补加一次去离子水以维持电镀液液位,同时监控pH值变化,直至pH值升高至3.8即停止电解;

[0045] (4)补加硼酸粉末1.5kg,采用 $0.4\text{A}/\text{dm}^2$ 的电流密度电解1.5小时,再降低电流密度至 $0.2\text{A}/\text{dm}^2$ 电解2.5小时;

[0046] (5)将活性炭滤芯更换为过滤精度 $0.5\mu\text{m}$ 的棉滤芯进行循环过滤,加入2-乙基己基硫酸钠至浓度 $0.05\text{g}/\text{L}$,再加入萘三磺酸600g,即得。再采用 $3.0\text{A}/\text{dm}^2$ 的电流密度预电镀3小时。利用应力测试条对上述制备的镀液进行内应力测试,内应力为 3.1MPa 。

[0047] 实施例5

[0048] 本实施例中氨基磺酸镍电镀液的制备方法,包括以下步骤:

[0049] (1)在清洗好的容积为100升的电镀液配制槽(如图1所示)中注入30升电阻率为18兆欧的去离子水,将精确计量的氨基磺酸镍45kg和溴化镍0.8kg缓缓加入配制槽中,开启搅拌器并加热升温至 60°C ,加入2.5kg硼酸粉末,待硼酸完全溶解后,补加去离子水至总体积为100升,开启循环泵,换用活性炭滤芯进行循环过滤,以去除镀液中的有机成分;

[0050] (2) (调节电解电源进行一次电解)采用 $0.8\text{A}/\text{dm}^2$ 的电流密度电解1.5小时,再降低电流密度至 $0.4\text{A}/\text{dm}^2$ 电解4.5小时,最后降至 $0.2\text{A}/\text{dm}^2$ 电解4小时;

[0051] (3)加大电流密度至 $4.0\text{A}/\text{dm}^2$ 进行二次电解,连续电解60小时,每天早晚各补加一次去离子水以维持电镀液液位,同时监控pH值变化,直至pH值升高至3.8即停止电解;

[0052] (4)补加硼酸粉末3.0kg,采用 $0.2\text{A}/\text{dm}^2$ 的电流密度电解2小时,再降低电流密度至 $0.2\text{A}/\text{dm}^2$ 电解3小时;

[0053] (5)将活性炭滤芯更换为过滤精度 $0.5\mu\text{m}$ 的棉滤芯进行循环过滤,加入磺基丁二酸二戊酯钠至浓度 $0.2\text{g}/\text{L}$,再加入糖精100g,即得。再采用 $3.0\text{A}/\text{dm}^2$ 的电流密度预电镀3小时。利用应力测试条对上述制备的镀液进行内应力测试,内应力为 2.4MPa 。

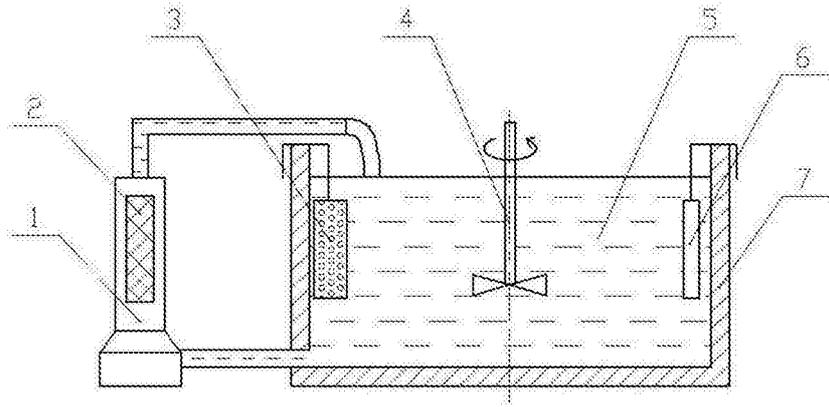


图1