

doi: 10.3969/j.issn.1001-3849.2017.08.007

钢铁表面 HEDP 镀铜与氰化镀铜工艺比较

邱媛¹, 彭华领², 于宽深¹

(1. 沈阳飞机工业(集团)有限公司 工艺研究所 辽宁 沈阳 110034; 2. 南昌航空大学 轻合金加工科学与技术国防重点学科实验室 江西 南昌 330063)

摘要: 从镀层外观、结合力及孔隙率等镀层性能, 电流密度范围、阴极电流效率、深镀能力和分散能力等镀液性能, 以及氢脆性能和疲劳性能, 比较了钢铁表面 HEDP 镀铜与氰化镀铜工艺的性能特点。结果表明: HEDP 镀铜工艺的各项性能均达到或超过氰化镀铜工艺的水平。

关键词: 钢铁基体; 镀铜; 性能比较

中图分类号: TQ153.14 文献标识码: B

Process Performance Comparison between HEDP Copper Plating and Cyanide Copper Plating on Steel Substrate Surface

QIU Yuan¹, PENG Hualing², YU Kuanshen¹

(1. Shenyang Aircraft Corporation, Shenyang 110034, China; 2. National Defense Key Discipline Laboratory of Light Alloy Processing Science and Technology Institute, Nanchang Hang Kong University, Nanchang 330063, China)

Abstract: Process performances and characteristics of HEDP copper plating and cyanide copper plating on steel substrate surface were compared from the aspects of coating performance (coating appearance, adhesion and porosity, etc.), bath performances (current density range, cathodic current efficiency, covering power, throwing power, etc.), hydrogen embrittlement performance and fatigue performance. Results showed that all the performances of HEDP copper plating process had reached or exceeded the level of cyanide copper plating process.

Keyword: steel substrate; copper plating; performance comparison

引言

氰化镀铜工艺可以在钢铁件上直接电镀, 镀层结晶细致, 结合力良好^[1-2], 因此, 氰化镀铜工艺长期占据着镀铜领域的主导地位。氰化镀铜层可作为电镀底层并用于导电、防粘连及化学热处理保护

等, 但氰化物的剧毒性严重危害操作人员的身体健康而急需淘汰^[3], 为此, 研究人员进行了无氰镀铜工艺的研究。但是尚存在不少问题, 如镀铜层与钢铁基体的结合力较差、镀铜层孔隙率较高等, 不能满足航空企业对镀铜层的质量要求, 因而未能在生产应用上大规模的推广^[4-5]。

收稿日期: 2017-01-05

修回日期: 2017-03-09

而 HEDP 镀铜无需预浸或预镀便可在钢铁件上直接镀铜,且镀层与基体结合力较好,镀液对设备腐蚀小。

方景礼^[6-8]分析了 HEDP、柠檬酸盐、焦磷酸盐和氰化物作为碱性镀铜配位剂的优缺点,结合生产实践,发表了 HEDP 体系镀铜的系列论文,指出 HEDP 是目前碱性无氰镀铜的良好配位剂。

本文比较了 HEDP 镀铜与氰化镀铜工艺的性能特点,采用 HEDP 镀铜工艺,满足航空企业对镀铜层的各项性能要求,从而替代现行的氰化镀铜工艺,并为实际工程应用提供基础数据。

1 实验方法

按照 GB/T5270,采用划格法和热震法测试镀层与基体间的结合力,其中划格法采用磨为 30° 锐刃的硬质钢划刀,划边长为 1 mm 的方格,同时,观察划格区域内的镀铜层是否从基体金属上剥落;热震法则是将镀铜后的试样置于 300 °C 中保温 1 h 后立即取出用室温自来水骤冷,观察划格处有无鼓泡、起皮或脱落。

按照 GB/T17720,采用贴滤纸条法测试镀层孔隙率。

采用赫尔槽试验测试电流密度范围,铜库仑计测试阴极电流效率,远、近阴极法测试镀液宏观分散能力,在 $d=100\text{ mm} \times 7\text{ mm}$ 铁管上采用通孔、盲孔法测试镀液深镀能力^[9]。

按照 HB5067,测试 30CrMnSiNi2A 材料经 HEDP 镀铜后的氢脆性能;按照 HB5287,测试 30CrMnSiA 材料 HEDP 镀铜及氰化镀铜层的疲劳寿命。

采用 HEDP 镀铜溶液及氰化镀铜溶液进行电镀铜。工艺流程:试样→装挂→除油→流动温水洗→流动冷水洗→活化(20 g/L 盐酸溶液)→流动冷水洗→中和(30 g/L 碳酸钠溶液)→流动冷水洗→电镀铜→流动温水洗→流动冷水洗→拆卸并干燥→检验。

具体工艺条件见表 1。表 1 中氰化镀铜工艺所制备的试样,能够满足航空企业对镀铜工艺各项性

能的要求,并持续使用,基本能够代表目前氰化镀铜的最佳工艺水平。

表 1 两种镀铜工艺的工艺条件

工艺参数	HEDP 镀铜	氰化镀铜
pH	9 ~ 10	11 ~ 12
$\theta/^\circ\text{C}$	50 ~ 65	50 ~ 60
$J_k/(A \cdot \text{dm}^{-2})$	1.0 ~ 2.0	1.0 ~ 2.0
阳极	T2 纯铜	T2 纯铜
A(阴极):A(阳极)	1:1 ~ 1:2	1:1.5 ~ 1:2.5
搅拌	空气	空气
过滤	需要	需要

2 结果及讨论

2.1 镀层性能

测试了 HEDP 镀铜和氰化镀铜工艺的镀层性能,包括镀层外观(见图 1)、结合力(见图 2)、孔隙率。采用划格法和热震法检测镀铜层与基体间的结合力,发现划格区域均无起皮、剥离或脱落现象,表明镀铜层与基体间的结合力良好。汇总结果见表 2。

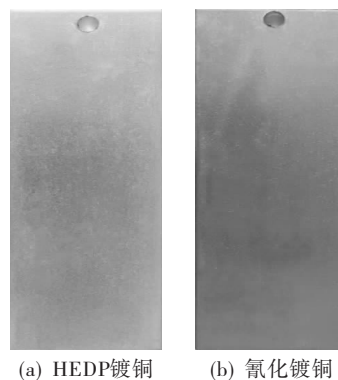


图 1 两种镀铜工艺的试样外观

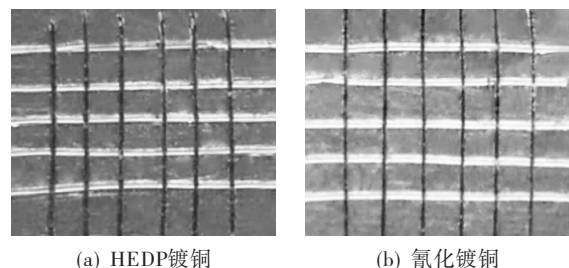


图 2 镀铜层与基体间结合力检测

气; 载荷形式为轴向拉-拉, 加载方式为恒幅加载, 载荷为正弦波。

由于大多数航空零构件, 是在非对称循环应力下服役的, 因此本试验选取最小应力 σ_{\min} 和最大应力 σ_{\max} 之比 $R = 0.1$, 以充分反映材料的抗疲劳性能。

试验选定 4 级应力水平, 对比 HEDP 镀铜与氰化镀铜对 30CrMnSiA 材料疲劳性能的影响。图 4 为 HEDP 镀铜和氰化镀铜后, 试样在各个加载应力下的疲劳数据进行拟合得到的 S-N 疲劳曲线, 在 S-N 曲线中, 疲劳寿命采用对数坐标, 应力采用线性坐标。

由图 4 可知:

1) $K_1 = 1$ 时, HEDP 镀铜 δ 为 9 ~ 15 μm 处理的 30CrMnSiA 试样疲劳寿命略长于氰化镀铜 δ 为 9 ~ 15 μm 处理的 30CrMnSiA 试样。

2) $K_1 = 3$ 时, HEDP 镀铜 δ 为 9 ~ 15 μm 处理的 30CrMnSiA 试样疲劳寿命与氰化镀铜 δ 为 9 ~ 15 μm 处理的 30CrMnSiA 试样疲劳寿命十分相近。

因此, HEDP 镀铜与氰化镀铜对 30CrMnSiA 试样疲劳寿命的影响程度相当。

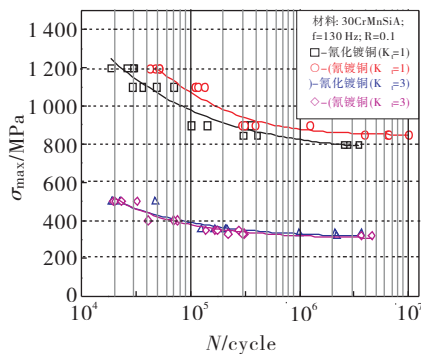


图 4 氰化镀铜和 HEDP 镀铜后试样的 S-N 疲劳曲线

3 结论

1) HEDP 镀铜工艺所制备的镀铜层平整光亮、结晶细致、结合力良好, 镀铜层厚度 δ 为仅 8 μm 时孔隙率便可为零; 镀液的分散能力 (81.82%) 和深镀能力 (盲孔法: d 为 100 mm \times

7 mm 的试样, 全上镀) 均达到或超过氰化镀铜工艺的水平, 尤其阴极电流效率远高于氰化镀铜工艺。

2) 经 HEDP 镀铜工艺处理后的试样, 其氢脆性能合格; HEDP 镀铜与氰化镀铜工艺对 30CrMnSiA 材料疲劳寿命的影响程度相当; HEDP 镀铜工艺是一种能够替代现行氰化镀铜工艺的环保型镀铜工艺。

参考文献

- [1] Focsa A, Blanc D, Poulain G, et al. Copper Light-induced Plating Contacts with Ni Seed-layer for mc-Si Solar Cells after Laser Ablation of SiNx: H [J]. Energy Procedia, 2013, 38: 713-719.
- [2] Dryfe R. Electroless copper plating using dimethylamine borane as reductant [J]. Particuology, 2012, 10 (4): 487-491.
- [3] 材料保护杂志社. 电镀工作应充分认识到生产中的伤害因素 [J]. 材料保护, 2010 (12): 64-64.
- [4] 温青, 陈建培. 无氰碱性镀铜工艺的研究进展 [J]. 材料保护, 2005, 38(4): 35-37.
- [5] 徐金来, 赵国鹏, 胡耀红, 等. 钢铁表面四种预镀工艺比较 [J]. 电镀与涂饰, 2010, 29(3): 14-16.
- [6] 方景礼. 钢铁件 HEDP 直接镀铜工艺开发 30 年回顾第一部分—开发历程与近 30 年来的改进 [J]. 电镀与涂饰, 2009, 28(9): 7-9.
- [7] 方景礼. 钢铁件 HEDP 直接镀铜工艺开发 30 年回顾第二部分—HEDP 碱性镀铜的性能与维护要点 [J]. 电镀与涂饰, 2009, 28(10): 1-3.
- [8] 方景礼. 钢铁件 HEDP 直接镀铜工艺开发 30 年回顾第三部分—HEDP 及其他碱性镀铜液的废水处理 [J]. 电镀与涂饰, 2009, 28(11): 14-16.
- [9] 曹立新, 石金声, 石磊, 等. 电镀溶液与镀层性能测试 [M]. 北京: 化学工业出版社 (第 2 版), 2011: 111-140.
- [10] 方景礼. 电镀添加剂理论与应用 [M]. 北京: 国防工业出版社 (第 4 版), 2006: 155.
- [11] 邵晨, 冯辉, 卫应亮, 等. 磷酸镀铜新工艺的研究 [J]. 内蒙古石油化工, 2007, 34(2): 20-23.