

doi: 10.3969/j.issn.1001-3849.2019.06.004

辅助络合剂对无氰电镀 Cu-Zn 合金的影响

方舒¹, 何欢², 叶涛¹, 张厚¹, 刘定富¹

(1. 贵州大学 化学与化工学院, 贵州 贵阳 550025; 2. 云南锡业锡材有限公司, 云南 昆明 650501)

摘要: 本文以沉积电流密度、电流效率、光泽度以及镀层表面形貌等为评价指标, 研究了六种辅助络合剂对酒石酸钾钠体系电镀 Cu-Zn 合金的影响。结果表明, 六种络合剂均可扩展沉积电流密度上、下限, 其中草酸钾和乳酸对酒石酸钾钠体系电镀 Cu-Zn 合金的影响最为明显, 前者明显改善电流效率及镀层光泽度, 后者明显扩展沉积电流密度上、下限。二者浓度为 30 g/L 时, 均可获得整平性较好的 Cu-Zn 合金镀层。

关键词: 酒石酸钾钠; Cu-Zn 合金; 辅助络合剂; 草酸钾; 乳酸

中图分类号: TQ153.2

文献标识码: A

Effect of Auxiliary Complexing Agent on Cyanide Free Electroplating Cu-Zn Alloy

FANG Shu¹, HE Huan², YE Tao¹, ZHANG Hou¹, LIU Dingfu¹

(1. School of Chemistry and Chemical Engineering, Guizhou University, Guiyang 550025, China;

2. Yunnan Tin Material Co., Ltd., Kunming 650501, China)

Abstract: In this paper, the influence of six kinds of assistant complexing agent on the deposited Cu-Zn alloy in sodium potassium tartrate system were studied based on the deposition current density, current efficiency, gloss and microscopic surface morphology of the coating. The results showed that the six assistant complexing agents could extend the upper and lower limits of deposition current density of Cu-Zn alloy. Among the six agents, potassium oxalate and lactic acid showed the most obvious effect on the electroplating of Cu-Zn alloy in sodium potassium tartrate system. The potassium oxalate could improve the current efficiency and gloss of the alloy, and the lactic acid could expand the limit of deposition current density obviously. The Cu-Zn alloys with the smooth morphology could be obtained when the concentration of potassium oxalate and lactic acid is 30 g/L respectively.

Keywords: sodium potassium tartrate; copper-zinc alloy; assistant complexing agent; potassium oxalate; lactic acid

电镀 Cu-Zn 合金已有近百年的历史, 较稳定的 Cu-Zn 合金镀液是氰化物体系镀液^[1-6], 但是氰化物有剧毒, 另外我国也在大力发展清洁生产技术, 因

此氰化物镀液体系必将淡出历史舞台。目前, 研究人员开发的不含氰化物的 Cu-Zn 合金镀液主要有甘油-锌酸盐体系^[7]、草酸盐体系^[8]、焦磷酸盐体

收稿日期: 2018-10-25

修回日期: 2018-12-02

基金项目: 2015 贵州省科技计划(黔科合 GZ 字[2015]3010); 2017 贵州大学研究生创新基金(研理工 2017003)

系^[9-10]、HEDP体系^[11-13]、乙二胺体系^[14]等,在这些工艺中不同程度的存在分散性不好、沉积电流密度范围窄、价格较高等缺点^[15]。相对来说,酒石酸钾钠价格低廉且废水易处理,被认为是理想的环保型Cu-Zn合金电镀体系^[16-18]。但该工艺仍存在电流范围较窄、镀液不稳定等缺点,目前尚未有工业应用的报道。

本文以酒石酸钾钠镀液体系为研究对象,通过添加不同的辅助络合剂,研究辅助络合剂对镀层沉积电流密度、电流效率、孔隙率、光泽度、表面形貌等性能以及镀液的影响,以期改善酒石酸钾钠镀液体系存在的问题,以起到促进该工艺工业应用的作用。

1 实验部分

1.1 材料

电沉积基材为100 mm × 65 mm × 0.2 mm的碳钢片,阳极为70% Cu-Zn合金板。

实验所用的化学试剂主要有:CuSO₄、ZnSO₄、C₄O₆H₄KNa、NiSO₄、丁二酰亚胺、焦磷酸钾、柠檬酸钾、草酸钾、氨三乙酸、乳酸等,所用试剂均为分析纯。镀液配制及水洗均为去离子水。

1.2 实验条件与工艺流程

工艺流程为:基体打磨→水洗→除油→热水洗→冷水洗→活化→水洗→预镀铜→水洗→活化→镀亮镍→水洗→烘干称重→润洗→活化→Cu-Zn合金电镀→水洗→烘干称重→防变色处理→性能检测。

除油:NaOH 25 g/L、Na₃PO₄ 50 g/L、NaCO₃ 30 g/L、OP-10 1 g/L、温度60℃、时间10 min。

活化:5%~10% H₂SO₄、时间30~60 s。

预镀铜:CuSO₄ 50 g/L、C₄H₅NO₂ 90 g/L、KNO₃ 20 g/L、C₆H₁₅NO₃ 40 g/L、C₆H₈O₇ 25 g/L、添加剂、pH值9、温度35℃、沉积电流密度2 A/dm²。

镀亮镍:NiSO₄ 260 g/L、NiCl 55 g/L、H₃BO₃ 40 g/L、添加剂、pH值4、温度55℃、沉积电流密度2 A/dm²。

Cu-Zn合金基础电镀工艺:CuSO₄ 25 g/L、ZnSO₄ 9 g/L、C₄O₆H₄KNa 100 g/L、pH值12.4±0.1、温度40℃、沉积电流密度4 A/dm²、阴极移动。向基础镀液中添加不同浓度的辅助络合剂,然后按上述工艺

参数施镀。

防变色处理:BTA 2 g/L、温度为室温、时间5 min。

1.3 镀层及镀液检测

1.3.1 外观和光泽度

目测观察着色表面颜色和粗糙度,根据经验评定法把镀层外观分成镜面光亮、光亮、半光亮及无光亮四个等级。采用MN-60型光泽度仪在60°折角下测定镀层光泽度,结果取平均值。

1.3.2 结合强度

本实验选用两种方法来考察镀层的结合力,一是将电镀的合金试片90°弯折两次并观察镀层是否存在脱落、剥离等现象。二是将电镀的合金试片放入烘箱中,200℃下恒温处理1 h,取出立即放入冷水中冷却,观察是否存在起皮、鼓泡等现象。

1.3.3 镀层的形貌与组成

采用扫描电子显微镜(SEM)表征合金镀层的微观形貌,采用X-射线荧光光谱仪(XRF)分析镀层表面的合金含量。

1.3.4 孔隙率

采用贴滤纸法,检测液组成为:K₃[Fe(CN)₆] 10 g/L、NaCl 20 g/L。用浸透的滤纸平铺在清洗干净的镀片上5 min,计算单位面积上的特征斑点个数。

1.3.5 镀液性能

(1)稳定性:将镀液静止一段时间后,观察其变色和沉淀现象,再用其施镀,观察并记录镀层状态。

(2)分散能力:采用哈林阴极法,电镀30 min,设定远阴极离阳极的距离与近阴极离阳极的距离之比K为2,按式(1)计算分散能力。

$$T = \frac{K - \frac{M_{\text{近}}}{M_{\text{远}}}}{K - 1} \times 100\% \quad (1)$$

式中:T为分散能力,%;K为远阴极离阳极的距离与近阴极离阳极的距离之比,取值2; $M_{\text{近}}$ 为近阴极电镀后的增重,g; $M_{\text{远}}$ 为远阴极电镀后的增重,g。

(3)覆盖能力:采用内孔法,阴极为带孔的圆柱形铜管,尺寸为Φ10 mm × 50 mm,一端做封闭处理,另一端距离阳极50 mm且管口正对阳极水平悬挂,在沉积电流密度为4 A/dm²下电镀10 min,镀完后将铜管纵向切开测量其内壁镀层的长度来判定覆盖能力。

(4) 电流效率: 根据法拉第定律, 按式(2)计算电流效率^[19]。

$$\eta_c = \frac{m}{\frac{64.1}{It} \times 2F} \times 100\% \quad (2)$$

式中: m 为实际沉积质量, g; 64.1 为 Cu、Zn 含量分别为 70% 和 30% 计算的平均相对分子质量; F 为法拉第常数, 取 $26.8 \text{ A} \cdot \text{h}$; I 为通过电解槽的电流, A; t 为电镀时间, h。

(5) 沉积电流密度上、下限: 采用霍尔槽实验法, 取 250 mL 镀液于 267 mL 霍尔槽中, 以镀过亮镍的 $100 \text{ mm} \times 65 \text{ mm} \times 0.2 \text{ mm}$ 黄铜片为阴极, 通过电流为 2 A, 时间 5 min。按式(3)计算沉积电流密度范围。

$$j_k = I(5.1 - 5.24 \cdot \lg l) \quad (3)$$

式中: j_k 为阴极某部分的沉积电流密度, A/dm^2 ; I 为实验过程所采用的电流, A; l 为阴极上某处距近端的距离, cm。

2 结果与分析

2.1 辅助络合剂对沉积电流密度上、下限的影响

不同辅助络合剂对沉积电流密度上、下限的影响如图 1 所示。镀液中未添加辅助络合剂时的沉积电流密度范围为 $3 \sim 5 \text{ A}/\text{dm}^2$ 。从图 1(a) 可知, 六种辅助络合剂均可不同程度提高沉积电流密度的上限, 其中柠檬酸钾含量为 40 g/L 时, 沉积电流密度上限最大可达 $10.68 \text{ A}/\text{dm}^2$, 但继续增加其用量反而有负面影响。丁二酰亚胺和焦磷酸钾对沉积电流密度上限的影响不大, 氨三乙酸和草酸钾的浓度达到 30 g/L 后其对沉积电流密度上限的影响变化不大, 而密度上限则随着乳酸浓度的增加呈上升趋势。

由图 1(b) 可知, 除氨三乙酸外, 其他五种辅助络合剂都能有效降低沉积电流密度下限, 其中丁二酰亚胺、草酸钾和乳酸对沉积电流密度下限的影响较明显, 且当丁二酰亚胺含量为 30 g/L 时, 沉积电流密度下限最小为 $1.54 \text{ A}/\text{dm}^2$ 。焦磷酸钾浓度低于 40 g/L 时, 其降低电流密度的作用较明显。柠檬酸钾随着质量浓度的增加对沉积电流密度下限影响的波动较大。氨三乙酸对降低沉积电流密度下限起负面作用。

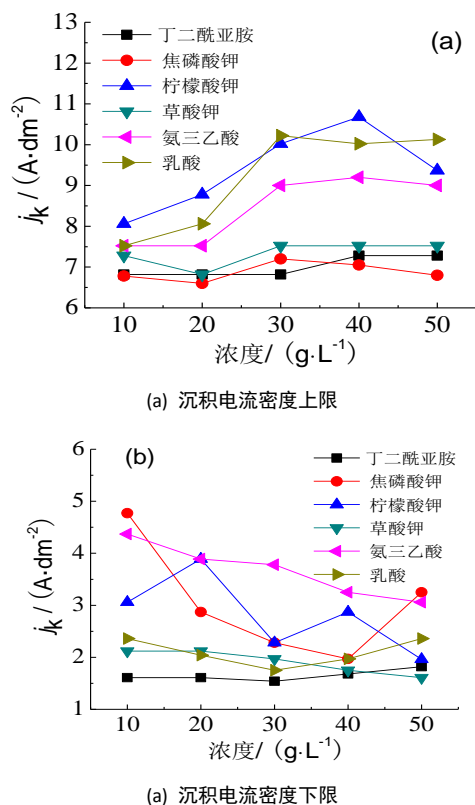


图1 辅助络合剂对沉积电流密度上、下限的影响

2.2 辅助络合剂对电流效率的影响

不同辅助络合剂对电流效率的影响规律如图 2 所示。镀液中未添加辅助络合剂时的电流效率为 50%。由图 2 可知, 六种辅助络合剂均能提高镀液的电流效率, 其中草酸钾质量浓度 20 g/L 时的电流效率达最大为 64.99%。柠檬酸钾浓度在 $20 \sim 30 \text{ g/L}$ 时, 镀液具有较好的电流效率, 而电流效率随着焦磷酸钾浓度的增加持续增加。对丁二酰亚胺和乳酸来说, 二者浓度 20 g/L 时, 电流效率达最优值, 继

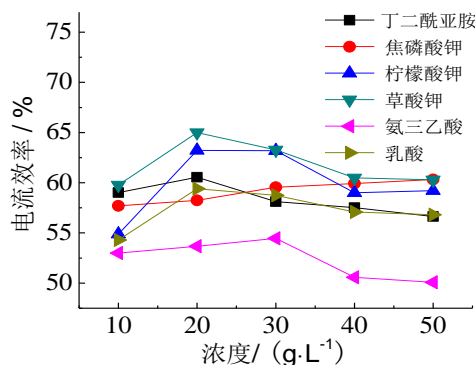


图2 辅助络合剂对电流效率的影响

续增加络合剂浓度对电流效率的影响不大。氨三乙酸对提高电流效率的作用不大,且其浓度增加到30 g/L后,电流效率反而降低,这是因为氨三乙酸用量过大会导致阳极不能正常溶解,金属离子不能正常沉积在镀层表面,镀层变得粗糙且出现海绵状颗粒。

2.3 辅助络合剂对光泽度的影响

不同辅助络合剂对光泽度的影响规律如图3所示。镀液中未添加辅助络合剂时的光泽度为150 Gs。由图3可知,焦磷酸钾、柠檬酸钾、草酸钾和乳酸均能够明显改善镀层光泽度,其中草酸钾浓度为20 g/L时,镀层光泽度最高达到269 Gs。丁二酰亚胺和氨三乙酸则会降低镀层光泽度,且随着络合剂浓度的增加,镀层光泽度持续降低,这是由于丁二酰亚胺和氨三乙酸的加入不能使铜、锌离子均匀地共沉积在镀层表面,使得镀层粗糙,不具有光泽。

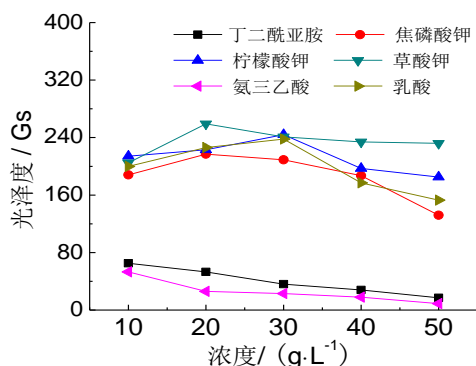


图3 辅助络合剂对光泽度的影响

综合考虑上述因素,使用草酸钾和乳酸作为辅助络合剂对酒石酸钾钠体系电镀Cu-Zn合金的影响最为明显,可有效拓宽沉积电流密度范围、提高电流效率并增加镀层光泽度,二者浓度为30 g/L时,均可获得较好的Cu-Zn合金镀层。

2.4 镀层性能

2.4.1 结合力及外观

对实验全部试片进行结合力测试,通过弯曲实验和200℃热震实验发现各试样镀层没有出现脱落、起皮、鼓泡等现象,表明镀层与基体的结合力良好。通过外观观察,试片呈金黄色半光亮状态。通过XRF检测镀层含铜量为63-73%。镀层孔隙率均小于1个/cm²。

2.4.2 微观表面形貌

基础镀液中无辅助络合剂及添加不同络合剂所得镀层的SEM照片如图4所示,各络合剂添加量均为30 g/L。从图4可知,镀液中未添加辅助络合剂时制备的镀层整平性较差,镀液中添加辅助络合剂后,镀层的微观形貌有不同程度的改善,其整平性的优劣顺序为:氨三乙酸<丁二酰亚胺<焦磷酸钾<柠檬酸钾<乳酸<草酸钾,即采用草酸钾作为辅助络合剂所得的镀层最为平整光滑。

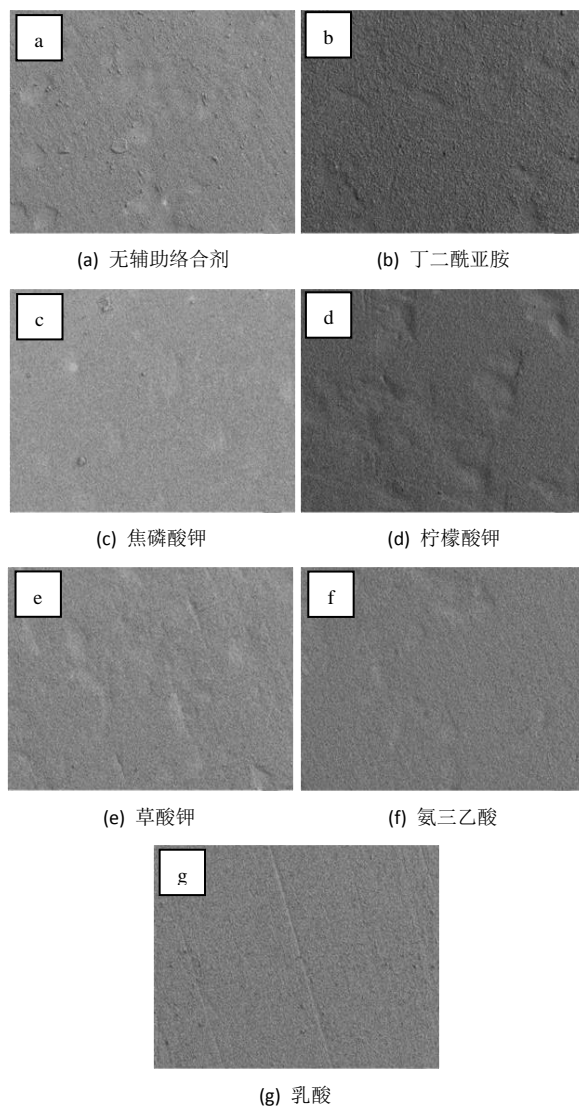


图4 辅助络合剂对镀层表面形貌的影响

3 结论

(1) 六种辅助络合剂均能提高沉积电流密度的上限和下限,草酸钾能够同时提高镀液电流效率

和镀层光泽度。

(2)草酸钾和乳酸对酒石酸钾钠体系电镀 Cu-Zn 合金的影响最为明显,可有效拓宽沉积电流密度范围、提高电流效率,并能得到整平、细致的 Cu-Zn 合金镀层。

参考文献

- [1] 屠振密. 电镀合金原理与工艺[M]. 北京:国防工业出版社,1993.
- [2] 屠振密,李宁,安茂忠,等. 电镀合金实用技术[M]. 北京:国防工业出版社,2007.
- [3] 邹忠利,李宁,王殿龙,等. 钢铁基体无氰碱性镀铜的研究进展[J]. 电镀与环保,2008,2:9-13
- [4] 韦公远. 几种仿金电镀工艺[J]. 企业技术开发,1999,11:28-29.
- [5] Thomson D W. Gold alloy plating compositions and method[P]. US Patent 4179344. 1979.
- [6] Abbott C N. Zinc-copper alloy electroplating baths [P]. US Patent 3930965. 1976.
- [7] 何丽芳,郭忠诚. 无氰仿金电镀的研究现状[J]. 电镀与涂饰,2006,3:51-54.
- [8] 孙宗海. 在草酸盐溶液内电镀黄铜的研究[J]. 化学世界,1952,1:8-9.
- [9] 梁均方. 焦磷酸盐仿金电镀的研究[J]. 嘉应大学学报,2003,3:33-35.
- [10] 苏静康. 关于铜锡锌焦磷酸盐仿金工艺的探讨[J]. 电镀与环保,1986,4:16-20+7-8.
- [11] 谢定陆,隋贤栋,罗艳归. Cu-Zn 合金的研究现状及其进展[J]. 材料导报,2011,25(S1):497-499+503.
- [12] 梁成浩,余向飞. 电镀仿金工艺的研究进展[J]. 电镀与环保,2008,4:1-4.
- [13] 方景礼,庄瑞舫,周伯和,等. 无氰仿金电镀液[P]. CN 86105831 A. 1988.
- [14] Higuchi Y, Oga Y, Mizuguchi S. Corrosion-resistant coating on steels[P]. JPO Patent 612003886A, 1986.
- [15] 余向飞. 无氰 Cu-Zn 合金电镀工艺研究[D]. 大连:大连理工大学,2008.
- [16] 杨防祖,宋维宝,黄令,等. 钢铁基体酒石酸盐碱性无氰镀铜[J]. 电镀与精饰,2009,31(6):1-4+20.
- [17] 张海冬,吴继勋,卢燕平,等. 酒石酸盐体系镀黄铜的研究[J]. 材料保护,1993,3:14-17+3.
- [18] 余向飞,梁成浩. 无氰 Cu-Zn 合金仿金电镀工艺[J]. 电镀与涂饰,2008,11:8-10.
- [19] 张颖,王晓轩,陶珍东,等. 玻璃钢饰面技术——无氰二元仿金电镀工艺研究[J]. 工程塑料应用,1994,6:17-20.