

doi: 10.3969/j.issn.1001-3849.2019.08.003

钼酸钠对 AZ91D 镁合金钒/锆复合转化膜性能的影响

刘 玮, 安成强*, 郝建军, 代肇一

(沈阳理工大学 环境与化学工程学院, 辽宁 沈阳 110159)

摘要: 为了进一步提高镁合金钒/锆复合转化膜的耐蚀性, 在优化后的钒锆酸盐转化液体系中加入添加剂钼酸钠。分别采用电化学工作站、扫描电子显微镜和能谱分析仪检测膜层耐蚀性、微观形貌及组成成分。实验证明, 加入添加剂后, 转化膜耐蚀性得到很大提升, 钼酸钠改变了转化膜的形貌并使得晶粒进一步细化, 膜层更加致密均匀。加入 4 g/L 钼酸钠的钒/锆复合转化膜的腐蚀电位正移至 -1.4131 V , 腐蚀电流降至 $1.107 \times 10^{-5}\text{ A}$, 极化电阻增大到 $7503\ \Omega$, 盐雾腐蚀时间 9 h。

关键词: 镁合金; 钒/锆酸盐; 添加剂; 转化膜; 钼酸钠

中图分类号: TG174.45

文献标识码: A

Effect of Na_2MoO_4 on Properties of Vanadium/Zirconate Conversion Coating on AZ91D Magnesium Alloy

LIU Wei, AN Chengqiang*, HAO Jianjun, DAI Zhaoyi

(School of Environmental and Chemical Engineering, Shenyang Ligong University, Shenyang 110159, China)

Abstract: In order to further improve the corrosion resistance of the magnesium alloy vanadium/zirconate conversion coating, additive Na_2MoO_4 was added to the optimized vanadium zirconate conversion system. The corrosion resistance, micro-morphology and composition of the film were measured using an electrochemical workstation, a scanning electron microscope and an energy spectrum analyzer. Experiments show that after adding additives, the corrosion resistance of the conversion coating is greatly improved, Na_2MoO_4 changes the morphology of the conversion film and further refines the grains, and make the coating layer more dense and uniform. The corrosion potential of the vanadium/zirconate conversion coating with 4 g/L Na_2MoO_4 was moved to -1.4131 V . The corrosion current decreased to $1.107 \times 10^{-5}\text{ A}$, the polarization resistance increased to $7503\ \Omega$, and the salt spray corrosion time increased to 9 hours.

Keywords: magnesium alloy; vanadium/zirconate; additive; conversion coating; Na_2MoO_4

镁合金因其优异的物理和化学性能而广泛应用于现代工业的各个领域, 在我国制造业中占有重要地位^[1]。但是镁合金本身耐蚀性能较差, 限制了

其使用范围^[2], 所以迫切需要对镁合金耐蚀性进行改进。化学转化膜是一种广泛应用的轻金属表面处理技术^[3], 与化学镀^[4]、电镀^[5]、微弧氧化^[6]等方法

收稿日期: 2019-03-22

修回日期: 2019-05-16

通信作者: 安成强, email: acq306@163.com

相比,其工艺简单易控、结构致密且化学性质稳定。钼酸盐转化膜作为一种环保型化学转化膜,可显著提高金属耐蚀性,替代高污染的铬酸盐转化膜^[7,8],而研究新体系下的钒/钼复合转化膜,可将转化膜耐蚀性得到进一步的优化。在氧化过程中,偏钼酸盐作为腐蚀抑制剂,有效阻止氯离子进入膜层腐蚀金属基体,延长腐蚀时间。

本文在原有镁合金钒/钼复合转化膜的配方基础上进行改良,加入添加剂钼酸钠,研究钼酸钠对转化膜耐蚀性能的影响,获得了耐蚀性优异的镁合金钒/钼复合转化膜。

1 实验

实验材料为AZ91D镁合金,试件规格为2 mm×3 mm×0.5 mm,制备工艺为:砂纸打磨(320#、1000#)→除油(除油剂,80℃,1 min)→热水洗(60℃)→水洗→活化(0.1 mol/L HF, 25℃, 1 min)→纯水洗→转化膜的制备→水洗→烘干(50℃)。转化液成分:偏钼酸钠(NaVO_3) 4 g/L、六氟钼酸(H_2ZrF_6) 4 g/L、氟化氢铵(NH_4HF_2) 1.2 g/L、硝酸镍(NiNO_3) 1 g/L。

采用CHI660E型电化学工作站,在3.5%NaCl溶液环境下使用三电极体系测试钒/钼复合转化膜的电化学性能,铂电极作辅助电极,饱和甘汞电极(SCE)作参比电极,制备的镁合金钒/钼酸盐复合转化膜式样作为工作电极。根据国家标准GB/T 10125-1997进行试验中性盐雾试验(NSS),用5%NaCl溶液测试不同含量钼酸钠处理下的钒/钼复合转化膜出现白色腐蚀产物的时间,以判断钼酸钠对转化膜耐蚀性的影响。使用岛津TESCAN公司VEGA3 XMU型扫描电子显微镜SEM(EDS)分析钒/钼复合转化膜的微观形貌及其元素组成。

2 结果与讨论

2.1 钼酸钠对钒/钼复合转化膜耐蚀性的影响

选取浓度梯度为1 g/L、2 g/L、3 g/L、4 g/L、5 g/L的钼酸钠,比较了钼酸钠浓度对镁合金钒/钼复合转化膜耐蚀性的影响。图1是不同浓度钼酸钠处理下的镁合金钒/钼复合转化膜的极化曲线,通过极化曲线中自腐蚀电位和腐蚀电流的变化可以有效判断腐蚀发生的倾向和腐蚀速率的变化。由图可知,随着钼酸钠浓度的增加,自腐蚀电位正移,膜

层的耐蚀性有逐渐增强的趋势,腐蚀电流降低,极化电阻增大,腐蚀速度减慢。

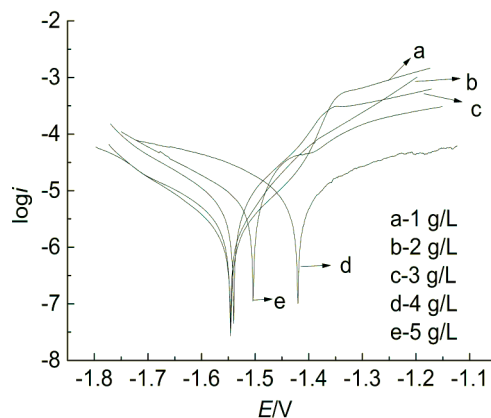


图1 不同浓度钼酸钠下镁合金钒/钼复合转化膜极化曲线

图2是不同浓度钼酸钠处理后的镁合金钒/钼复合转化膜交流阻抗图。从图2可以看出,转化膜膜层呈现明显的容抗特性,并随着钼酸钠浓度的增加,转化膜的阻抗弧半径增大。钼酸钠添加量达到4 g/L时,阻抗弧达到最大,耐蚀性达到最优。说明转化膜的耐蚀性能逐渐升高,膜层越发接近双电子层结构。当钼酸钠浓度继续增加时,阻抗弧半径反而减小且转化膜的耐蚀性降低。

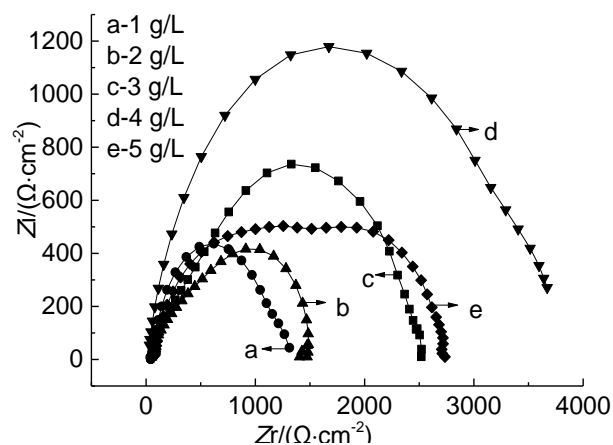


图2 不同浓度钼酸钠下的镁合金钒/钼复合转化膜交流阻抗图

结合表1、图1、图2可知,当钼酸钠浓度为4 g/L时转化膜耐蚀性能达到最优,此时的腐蚀电流为 1.107×10^{-5} A,极化电阻达到最大值为 7503Ω ,耐盐雾时间达到9 h。这是由于 MoO_4^{2-} 作为局部腐蚀抑制剂,在金属表面和Cl发生竞争吸附的现象,

MoO_4^{2-} 阻碍 Cl^- 的吸附从而减少腐蚀介质对转化膜的点蚀作用。但是随着钼酸钠浓度的继续增大,腐蚀电流反而升高,极化电阻减小,膜层耐蚀性降低,

盐雾时间减少至 8 h,即继续增加钼酸钠的浓度无法进一步提高转化膜耐蚀性。

表1 不同浓度钼酸钠处理下的镁合金钒/锆复合转化膜的极化数据及腐蚀试验结果

Na_2MoO_4 浓度/($\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$)	腐蚀电流/ 10^{-5}A	腐蚀电位/V	极化电阻/ Ω	NSS时间/h
1	1.449	-1.5637	4787	6
2	1.403	-1.5519	5173	7
3	1.364	-1.5323	5776	8
4	1.107	-1.4131	7503	9
5	1.201	-1.5087	7441	8

2.2 钼酸钠对钒/锆复合转化膜微观形貌的影响

图3为镁合金钒/锆复合转化膜的微观形貌,其中图3(a)为未使用添加剂的镁合金钒/锆复合转化膜放大1000倍的微观形貌,图3(b)为图3(a)局部放大,放大倍数为6000倍。图3(a)中可以看出,转化膜由底部膜层和附着在表面的云团状化合物两部分构成。底层膜上有不规则的裂纹,部分裂纹被上层较为致密的团状化合物覆盖。从图3(b)中可以看出,放大后的团状化合物呈现出团簇的球形,排列紧凑且结晶规律,能起到阻挡下层膜及基体腐蚀的作用,使膜层具有比较好的耐蚀性能。

图3(c)是添加4 g/L钼酸钠后镁合金钒/锆复合转化膜放大1000倍的微观形貌,图3(d)为图3(c)局部放大,放大倍数为6000倍。图3(c)中可以看出在钒/锆复合转化膜的成膜过程中,钼酸钠改变了膜层的微观形貌。膜层上方附着的化合物变为不光滑的团聚物,底层的裂纹明显减少。从图3(d)中我们发现,上层团簇的球状化合物变为具有多孔结构的网层状化合物,这是由于钼酸钠对于结晶过程的细化作用,使得上层化合物能够更为细致均匀的覆盖在底层,进而提高转化膜的耐蚀性能。

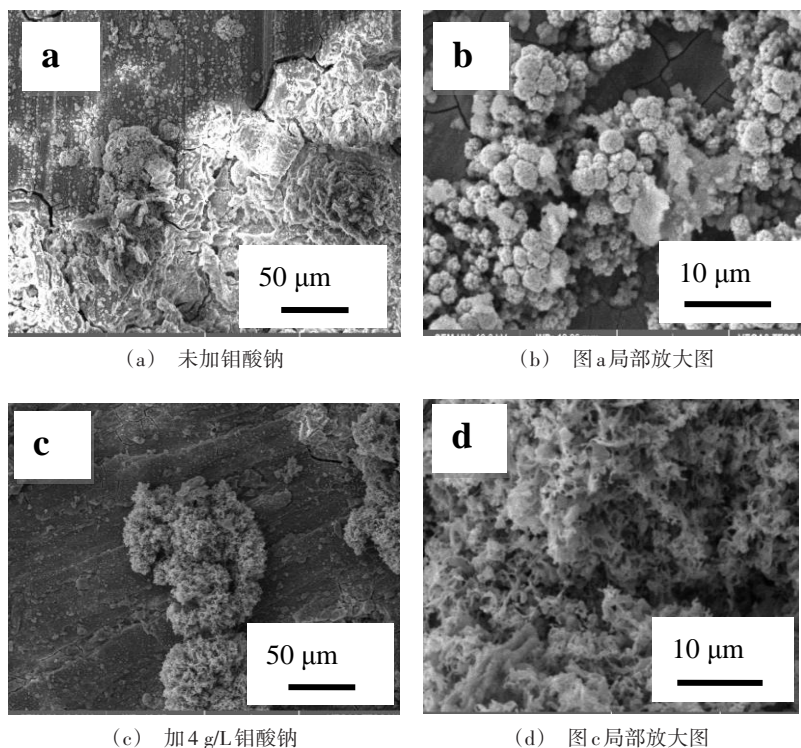


图3 镁合金钒/锆复合转化膜微观形貌

表 2 为镁合金钒/锆复合转化膜表面区域成分组成分析。可以看出,添加钼酸钠后,膜层中存在少量的 Mo 元素,Zn、Mg、Al 元素质量百分比有所提升,这表明钼酸钠作为添加剂参与了 AZ91D 镁合金钒/锆复合转化膜的成膜过程,使膜层中形成了更多的金属络合物。据 SEM 分析可知 Mo 元素可以改变转化膜的微观形貌并细化晶粒。

表 2 镁合金钒/锆复合转化膜表面区域 EDS 分析

元素	未添加钼酸钠转化膜中 元素质量百分比/%	添加钼酸钠转化膜中元 素质量百分比/%
Zn	10.23	23.72
Mg	6.58	16.77
Al	1.09	5.04
V	28.24	19.78
Zr	37.08	23.14
Ni	5.64	1.22
F	11.14	6.53
Mo	0	3.80
总量	100.00	100.00

3 结 论

(1)加入钼酸钠能够有效提高 AZ91D 镁合金钒/锆复合转化膜的耐蚀性。

(2)最佳配方下钒/锆复合转化膜耐盐雾时间

为 9 h,此时腐蚀电流达到最小值 1.107×10^{-5} A,腐蚀电位正移至-1.4131 V,极化电阻为 7503 Ω。

(3)钼酸钠有细化结晶的作用,可使膜层结晶更加均匀细致,结晶形状发生改变。

参考文献

[1] 王福会,杜克勤,张伟. 镁合金的腐蚀与防护研究进展[J]. 中国材料进展, 2011, 30(2):29-34.

[2] 曲彦平,姜焱. 镁合金化学镀电镀复合镀层的制备[J]. 表面技术, 2009, 38(3):61-63.

[3] 赵强,周婉秋,武士威,等. 镁合金无铬化学转化膜的研究进展[J]. 电镀与精饰, 2010, 32(8):30-33.

[4] 叶宏,孙智富,张鹏,等. 镁合金化学镀镍研究[J]. 材料保护, 2003, 36(3):27-29.

[5] 王凤平,邢倩,丁言伟,等. AZ91D 镁合金电镀铜前处理工艺研究[J]. 腐蚀科学与防护技术, 2011, 23(4): 358-362.

[6] 刘胤,刘时美,于鲁萍,等. 镁合金的腐蚀与微弧氧化膜层研究[J]. 中国腐蚀与防护学报, 2015, 35(02): 99-105.

[7] 郝建军,代肇一,王薪惠,等. AZ91D 镁合金酸性钒/锆酸盐转化膜的制备[J]. 表面技术, 2018, 47(04): 201-206.

[8] 刘丹. 镁合金表面防护处理技术的研究现状与前景展望[J]. 电镀与精饰, 2017, 39(12):25-28.

doi: 10.3969/j.issn.1001-3849.2019.08.004

添加剂对无氰电镀 Cu-Zn 合金镀层性能的影响

李富军¹, 方舒¹, 何欢², 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: 采用单因素实验考察了光亮剂二氧化硒、2-巯基苯并咪唑、苯骈三氮唑聚以及表面活性剂 OP-10、十二烷基硫酸钠、十二烷基苯磺酸钠、吐温 80 添加剂对无氰电镀 Cu-Zn 合金镀层光泽度的影响。通过采用正交试验研究了添加剂对镀层的光亮度、结合力、外观形貌及镀液性能的影响, 得到较优的添加剂量为: 8 mg/L 二氧化硒、1.5 mg/L 2-巯基苯并咪唑、90 mg/L 十二烷基苯磺酸钠、50 mg/L 吐温 80; 加入较优的复配添加剂后镀层的光泽度为 248 Gs, 结合力、镀液性能优良以及外观形貌平整、细致。镀液基础配方: 30 g/L 硫酸铜、9 g/L 硫酸锌、90 g/L 酒石酸钾钠、35 g/L 草酸钾、15 g/L 乳酸、20 g/L 碳酸钾, 工艺条件: pH 12.4、温度 40 ℃、电流密度 4 A/dm²、施镀 5 min。

关键词: 光亮剂; 表面活性剂; 无氰电镀; 光泽度

中图分类号: TQ153.2

文献标识码: A

Effect of Additives on the Properties of Cyanide-Free Electroplating Cu-Zn Alloy Coatings

LI Fujun¹, FANG Shu¹, HE Huan², LIU Dingfu^{1*}

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

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

Abstract: The single factor experiments were used to investigate the effects of brighteners selenium dioxide, 2-mercaptobenzimidazole, benzotriazole polymerization and surfactant OP-10, lauryl sodium sulfate, SDBS, Tween 80 additive on the gloss of cyanide-free Cu-Zn alloy coatings. The effects of additives on the luminance, adhesion, appearance and bath properties of the coatings were studied by orthogonal tests. The optimal additive amount was as follows: 8 mg/L selenium dioxide, 1.5 mg/L 2-methyl-phenyl-benzidine, 90 mg/L SDBS, 50mg/L Tween 80. After the addition of better additives, the gloss of the coatings was 248 Gs, and the coatings had binding force, excellent bath performance, smooth and fine appearance. The basic formula of the plating solution was as follows: 30 g/L copper sulfate, 9 g/L zinc sulfate, 90 g/L potassium sodium tartrate, 35 g/L potassium oxalate, 15 g/L lactic acid, 20 g/L potassium carbonate, and the process conditions were as follows: pH 12.5, temperature of 40 ℃, the current density of 4 A/dm², and the plating time of 5 min.

Keywords: brightener; surface active agent; cyanide-free electroplating; gloss

收稿日期: 2018-12-24

修回日期: 2019-02-14

通信作者: 刘定富, email: liuxiao8989@163.com

基金项目: 2017 年贵州大学研究生创新基金(研理工 2017003)

近年来,国家对环保的要求越来越高,环保电镀越来越受到关注。电镀Cu-Zn合金近百年的历史,已开发的Cu-Zn合金镀液较稳定的是氰化镀液^[1-6],但是由于氰化物有剧毒,使人们谈氰色变,同时随着我国大力开展清洁生产,氰化物镀液必将淡出历史舞台。

无氰镀液具有深镀能力较强、镀液稳定、镀层色泽较均匀等优点,但是获得镀层仍然无法与含氰镀液获得镀层相提并论,例如色泽不易控制、电流密度窄、电镀时间短、镀层光亮性受底层光亮镍的影响等。为了解决色泽、光亮性及耐用性等方面存在的问题^[7,8],筛选合适的添加剂迫在眉睫。本文采用酒石酸钾钠体系对添加剂进行筛选,获得较优的复配添加剂,从而获得优异的镀层性能。

1 试验

1.1 实验材料及工艺流程

材料:基材为100 mm×65 mm×0.2 mm的碳钢片,阳极为70% Cu-Zn合金板。镀液配制及水洗皆为去离子水,所用试剂皆为分析纯。

工艺流程^[9]如下:机械打磨→水洗→碱性除油→热水洗→冷水洗→酸性除油除锈→冷水洗→活化→冷水洗→镀亮镍→水洗→Cu-Zn合金电镀→冷水洗→热水洗→钝化→冷水洗→热水洗→吹干→涂漆→烘干→性能检测。

1.2 实验条件

除油:25 g/L NaOH, 50 g/L Na₃PO₄, 30 g/L Na₂CO₃, 1 g/L OP-10, 温度60℃, 时间10 min。

活化:5%~10% H₂SO₄, 时间30~60 s。

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

镀亮镍:260 g/L NiSO₄, 55 g/L NiCl₂, 40 g/L H₃BO₃, 添加剂, pH 4, 温度55℃, 沉积电流密度2 A/dm²。

Cu-Zn合金电镀基础镀液:30 g/L 硫酸铜、9 g/L 硫酸锌、90 g/L 酒石酸钾钠、35 g/L 草酸钾、15 g/L 乳酸、20 g/L 碳酸钾, pH 12.4、温度40℃、电流密度4 A/dm², 施镀5 min。

防变色处理:2 g/L BTA, 室温, 时间5 min。

1.3 镀层及镀液性能检测

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后取平均值。

1.3.2 结合力

本实验选用两种方法来考察镀层的结合力^[10], 一是将镀好的合金试片90°弯折两次并观察镀层是否存在脱落、剥离等类似现象。二是将镀好的合金试片放入烘箱中200℃恒温1 h, 取出立即放入冷水中并观察是否存在起皮、鼓泡等类似现象。

1.3.3 镀层外观形貌

采用ZEISS SUPRA 40热场发射扫描电子显微镜观察合金镀层的微观形貌。

1.3.4 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, 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; $M_{\text{近}}$ 为近阴极上电镀后的增重,g; $M_{\text{远}}$ 为远阴极上电镀后的增重,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。

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

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 A·h;I为通过电解槽的电流,A;t为电镀时间,h。

2 结果与讨论

2.1 光亮剂的筛选

表1为添加剂作用范围及光亮剂效果。可以看出加入二氧化硒、2-巯基苯并咪唑、苯骈三氮唑对改善镀层外观均有一定的效果,只是用量范围不同。二氧化硒、2-巯基苯并咪唑、苯骈三氮唑对镀层光泽的影响见下文。

表1 光亮剂的筛选

成分	作用范围/(g·L ⁻¹)	现象
二氧化硒	0.001~0.015	有光亮
2-巯基苯并咪唑	0.0005~0.0050	有光亮
烯丙基硫脲	0.05~0.25	无明显光亮
苯骈三氮唑	0.001~0.050	有光亮
聚乙烯亚胺	0.002~0.030	无明显光亮
钼酸铵	0.01~1.50	无明显光亮
1,4-丁炔二醇	0.001~0.070	无明显光亮

2.2 光亮剂对镀层光泽度的影响

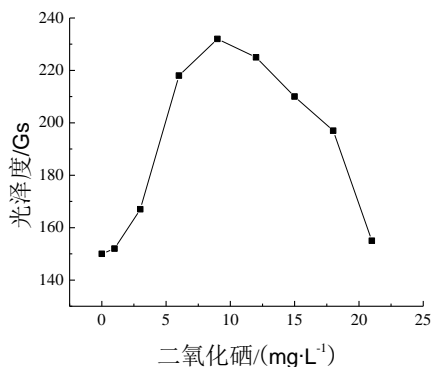
图1是不同光亮剂对镀层光泽度的影响。由图1可知,当光亮剂的用量不同时,对镀层的光泽度的影响有明显的改观。图(a)、(b)随着二氧化硒、2-巯基苯并咪唑浓度的增加,镀层光泽度均是呈先升后降的趋势,但在二氧化硒的用量为9 mg/L时,其光泽度的大小为232 Gs,当2-巯基苯并咪唑的用量为2 mg/L时,光泽度最优为276 Gs;图c是苯骈三氮唑对镀层光泽度的影响,可知,苯骈三氮唑的添加量为10 mg/L时,光泽度最优,为217 Gs,大于10 mg/L时,光泽度急剧下降后增加。

2.3 表面活性剂的筛选

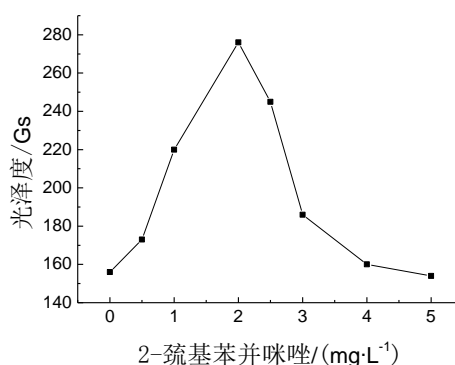
表2为表面活性剂作用范围及作用效果。可以看出,OP-10、十二烷基硫酸钠、十二烷基磺酸钠及吐温80都具有光亮作用,而聚乙二醇无明显光亮作用,高分子量时还易使镀层发脆。下文选择OP-10、十二烷基硫酸钠、十二烷基磺酸钠及吐温80作为研究对象进行工艺优化。

2.4 表面活性剂对镀层光泽度的影响

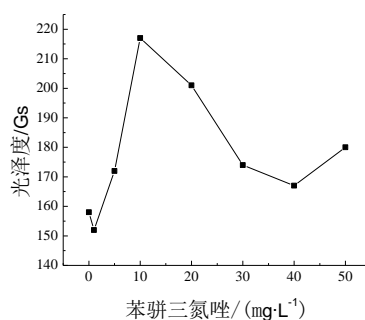
图2是表面活性剂对镀层光泽度的影响。由图2可知,随着表面活性剂在OP-10、十二烷基硫酸钠、十二烷基苯磺酸钠用量的增加,镀层光泽度总体是呈先升后降再降的趋势,在OP-10、十二烷基硫酸钠用量为80 mg/L时,其光泽度最优,分别为



(a) 二氧化硒对镀层光泽度的影响



(b) 2-巯基苯并咪唑对镀层光泽度的影响



(c) 苯骈三氮唑对镀层光泽度的影响

图1 光亮剂对镀层光泽度的影响

272 Gs、246 Gs,当十二烷基苯磺酸钠浓度为100 mg/L时,光泽度最优值278 Gs;随着镀液中吐温80浓度的增加,镀层光泽度先增大后减小。当吐温80的浓度为60 mg/L时,镀层光泽度最优为211 Gs。

2.4 正交试验优化

实验发现,单一使用光亮剂或者表面活性剂镀层会存在光泽度不够饱满,镀层均匀度不佳以及有明显气泡孔等缺点,通过光亮剂与表面活性剂的配合使用能够大大改善这些不足。表面活性剂可作

表 2 表面活性剂的筛选

成分	作用范围/(g·L ⁻¹)	现象
OP-10	0.02 ~ 0.20	有光亮
十二烷基硫酸钠	0.02 ~ 0.20	有光亮
十二烷基苯磺酸钠	0.02 ~ 0.20	有光亮
聚乙二醇 10000	0.005 ~ 0.010	无明显光亮
聚乙二醇 20000	0.01 ~ 0.25	光亮效果不明显且易使镀层发脆
吐温 80	0.01 ~ 0.10	有光亮

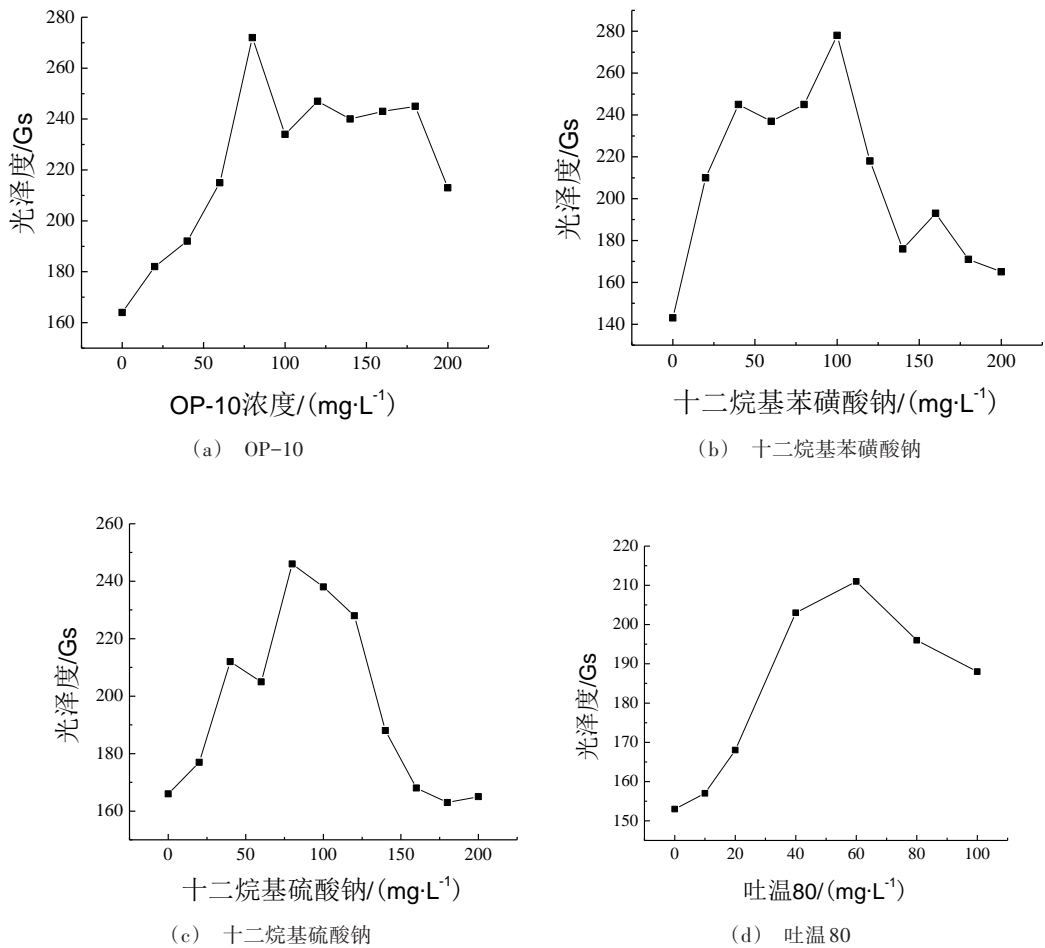


图 2 表面活性剂对镀层光泽度的影响

为光亮剂的载体,有助于光亮剂在镀液中的溶解,同时能够增加镀液的分散性。因此,为了能够得到更理想的镀层,添加剂的配合使用是很有必要的。通过前期实验,验证了光亮剂二氧化硒、2-巯基苯并咪唑、苯并三氮唑以及表面活性剂 OP-10、十二烷基硫酸钠、十二烷基苯磺酸钠、吐温 80 在不同浓度下能够明显提高本体系镀层的光泽度。根据前期大量的复配实验发现,光亮剂苯并三氮唑虽能够

提高镀层光泽度,但有金红色不均匀镀层,故不予采纳,表面活性剂 OP-10 和十二烷基硫酸钠的加入使镀液浑浊,在施镀过程中会产生大量气泡浮于镀液表面同时加大镀液黏度,镀后易黏在镀件表面,镀件难以清洗,故不予采纳使用。最终确定挑选光亮剂二氧化硒、2-巯基苯并咪唑与表面活性剂十二烷基苯磺酸钠、吐温 80 以光泽度为评价指标进行 4 因素 3 水平的正交试验。二氧化硒、2-巯基苯并咪

唑、十二烷基苯磺酸钠、吐温 80 分别用 A、B、C、D 表示,每个因素选取三个水平,因素-水平表如下。

表 3 正交试验因素-水平表

水平	因素			
	A/(mg·L ⁻¹)	B/(mg·L ⁻¹)	C/(mg·L ⁻¹)	D/(mg·L ⁻¹)
1	8	1.5	80	40
2	9	2	90	50
3	10	2.5	100	60

表 4 正交实验结果和极差分析表

实验号	A	B	C	D	光泽度均值/Gs
1	1	1	1	1	244
2	1	2	2	2	245
3	1	3	3	3	206
4	2	1	2	3	221
5	2	2	3	1	192
6	2	3	1	2	232
7	3	1	3	2	207
8	3	2	1	3	201
9	3	3	2	1	228
K_1	231.667	224.000	225.667	221.333	—
K_2	215.000	212.667	231.333	228.000	—
K_3	212.000	222.000	201.667	209.333	—
R	19.667	11.333	29.666	18.667	—

极差分析中 K_1 、 K_2 、 K_3 分别为该列因素 1 水平、2 水平和 3 水平所对应的试验指标之和, R 为各因素极差。 R 值越大, 说明该因素对试验指标影响越大, 因此也就越重要。对比各因素 R 值可以看出, 对镀层光泽度影响的大小次序为: 十二烷基苯磺酸钠 > 二氧化硒 > 吐温 80 > 2-巯基苯并咪唑。由正交试验得到镀层外观评分的较优方案为 $A_1B_1C_2D_2$, 经查正交表中没有这组实验, 故需要补做。正交表中最优组合为 $A_1B_2C_2D_2$, 初期单因素最优组合为 $A_2B_2C_3D_3$, 对比这三组不同复配组合的实验结果, 见下表 5。

表 5 不同复配组合实验结果表

组合	光泽度/Gs
$A_1B_1C_2D_2$	248
$A_1B_2C_2D_2$	245
$A_2B_2C_3D_3$	219

结果表明 $A_1B_1C_2D_2$ 组合为最优实验结果, 即各成分添加量分别为 8 mg/L 二氧化硒、1.5 mg/L 2-巯基苯并咪唑、90 mg/L 十二烷基苯磺酸钠。

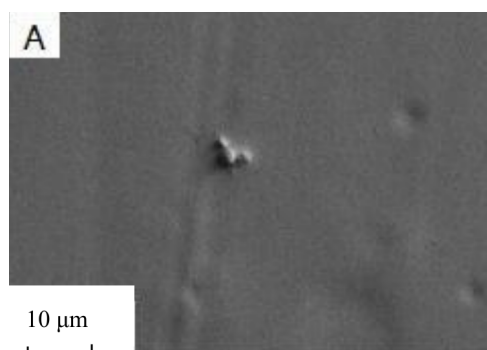
根据表 5 采用的最优组合添加剂的镀液性能, 其得到的镀液分散能力、电流效率和覆盖能力分别为 75.9%、95.2% 和 99.0%。将镀液放置在室温环境中 20 d, 镀液的外观无明显的变化, 可知所得镀层性能良好。由此可以证明该体系镀液具有良好的分散能力、覆盖能力以及稳定性。

2.5 镀层的外观形貌

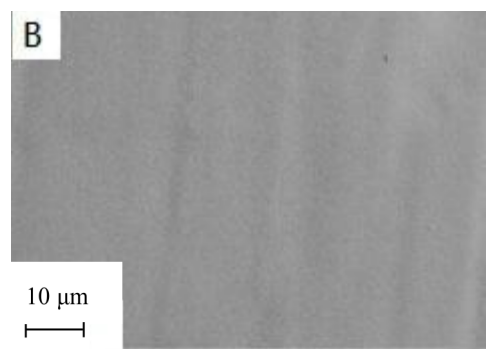
图 3 是有无添加剂对镀层外观形貌的影响。从图 3 可看出, 无添加时(图(a)), 镀层表面平整度略差; 但当镀液中加入添加剂后(图(b)), 镀层表面较为平整、晶体紧致、细腻。

2.6 镀层结合力

通过将镀片进行 90°弯折两次和 200 °C 热振实



(a) 无添加剂



(b) 有添加剂

图3 有无添加剂对镀层外观形貌的影响

验,发现镀层无起皮、脱落、鼓泡等现象,说明镀层结合力良好。

3 结论

(1)经过初筛选得到光亮剂二氧化硒、2-巯基苯并咪唑和表面活性剂十二烷基苯磺酸钠,正交优化后得到的最优复配添加剂:8 mg/L二氧化硒、1.5 mg/L 2-巯基苯并咪唑、90 mg/L 十二烷基苯磺酸钠。

(2)镀液加入最优复合添加剂时,镀液的分散

能力、电流效率和覆盖能力都得到改善,其值分别是75.9%,95.2%和99.0%。

(3)加入最优添加剂后,所得镀层外观形貌平整,晶粒细腻、紧致,将镀液放置室温20 d,所得镀层无明显变化,说明镀液稳定性较好。

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, 02: 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] 于锦, 贾冠英, 李文军. 无氰仿金镀研究[J]. 沈阳工业大学学报, 2001, 23(2): 176-178.
- [8] 方舒, 何欢, 叶涛, 等. 辅助络合剂对无氰电镀Cu-Zn合金的影响[J]. 电镀与精饰, 2019, 41(6): 18-22.
- [9] 张允诚, 胡如南, 向荣. 电镀手册[M]. 北京: 国防工业出版社, 2007.
- [10] 毕晨, 刘定富, 曾庆雨. 丁儿酰亚胺体系无氰镀银添加剂的研究[J]. 电镀与涂饰, 2016, 35(3): 131-132.