

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 °C、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-methylphenyl-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 °C, 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合金近百年的历史上,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

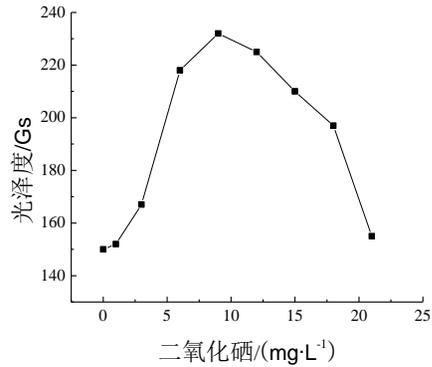
图1是不同光亮剂对镀层光泽度的影响。由图1可知,当光亮剂的用量不同时,对镀层的光泽度的影响有明显的改观。图(a)、(b)随着二氧化硒、2-巯基苯并咪唑浓度的增加,镀层光泽度均是呈先升后降的趋势,但在二氧化硒的用量为9 mg/L时,其光泽度的大小为232 Gs,当2-巯基苯并咪唑的用量为2 mg/L时,光泽度最优为276 Gs;图c是苯骈三氮唑对镀层光泽度的影响,可知,苯骈三氮唑的添加量为10 mg/L时,光泽度最优,为217 Gs,大于10 mg/L时,光泽度急剧下降后增加。

2.3 表面活性剂的筛选

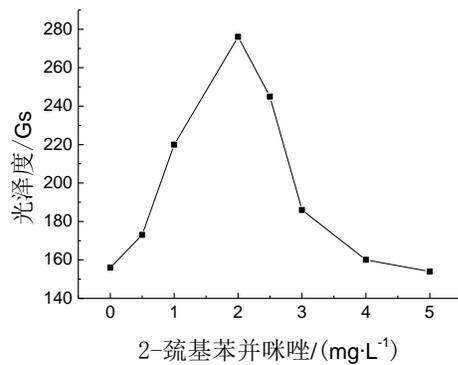
表2为表面活性剂作用范围及作用效果。可以看出,OP-10、十二烷基硫酸钠、十二烷基磺酸钠及吐温80都具有光亮作用,而聚乙二醇无明显光亮作用,高分子量时还易使镀层发脆。下文选择OP-10、十二烷基硫酸钠、十二烷基磺酸钠及吐温80作为研究对象进行工艺优化。

2.4 表面活性剂对镀层光泽度的影响

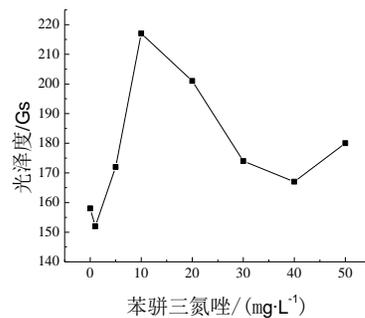
图2是表面活性剂对镀层光泽度的影响。由图2可知,随着表面活性剂在OP-10、十二烷基硫酸钠、十二烷基苯磺酸钠用量的增加,镀层光泽度总体是呈先升后降再降的趋势,在OP-10、十二烷基硫酸钠用量为80 mg/L时,其光泽度最优,分别为



(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

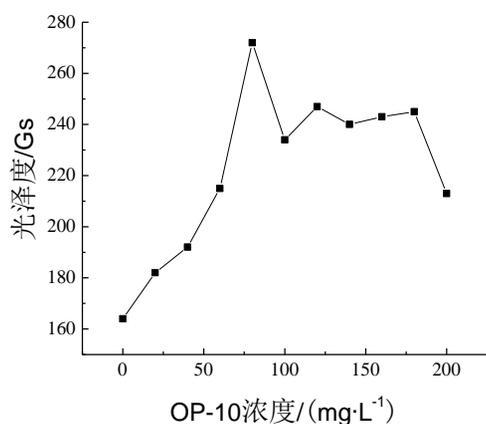
272 Gs、246 Gs,当十二烷基苯磺酸钠浓度为100 mg/L时,光泽度最优值278 Gs;随着镀液中吐温80浓度的增加,镀层光泽度先增大后减小。当吐温80的浓度为60 mg/L时,镀层光泽度最优为211 Gs。

2.4 正交试验优化

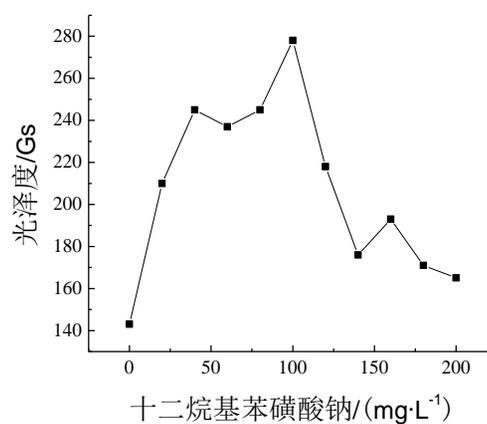
实验发现,单一使用光亮剂或者表面活性剂镀层会存在光泽度不够饱满,镀层均匀度不佳以及有明显气泡孔等缺点,通过光亮剂与表面活性剂的配合使用能够大大改善这些不足。表面活性剂可作

表2 表面活性剂的筛选

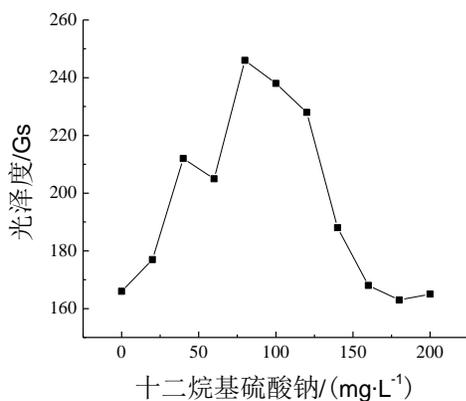
成分	作用范围/(g·L ⁻¹)	现象
OP-10	0.02 ~ 0.20	有光亮
十二烷基硫酸钠	0.02 ~ 0.20	有光亮
十二烷基苯磺酸钠	0.02 ~ 0.20	有光亮
聚乙二醇 10000	0.005 ~ 0.010	无明显光亮
聚乙二醇 20000	0.01 ~ 0.25	光亮效果不明显且易使镀层发脆
吐温 80	0.01 ~ 0.10	有光亮



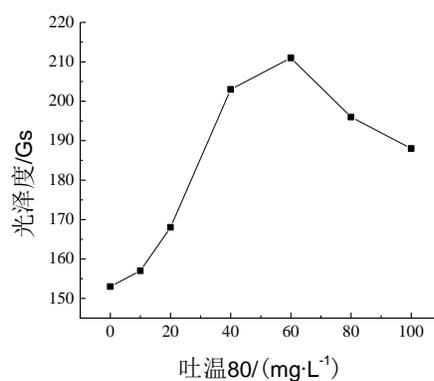
(a) OP-10



(b) 十二烷基苯磺酸钠



(c) 十二烷基硫酸钠



(d) 吐温 80

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
<i>K</i> ₁	231.667	224.000	225.667	221.333	—
<i>K</i> ₂	215.000	212.667	231.333	228.000	—
<i>K</i> ₃	212.000	222.000	201.667	209.333	—
<i>R</i>	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 A₁B₁C₂D₂, 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 A₁B₂C₂D₂, 初期单因素最优组合为 A₂B₂C₃D₃, 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 ₁ B ₁ C ₂ D ₂	248
A ₁ B ₂ C ₂ D ₂	245
A ₂ B ₂ C ₃ D ₃	219

结果表明 A₁B₁C₂D₂ 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

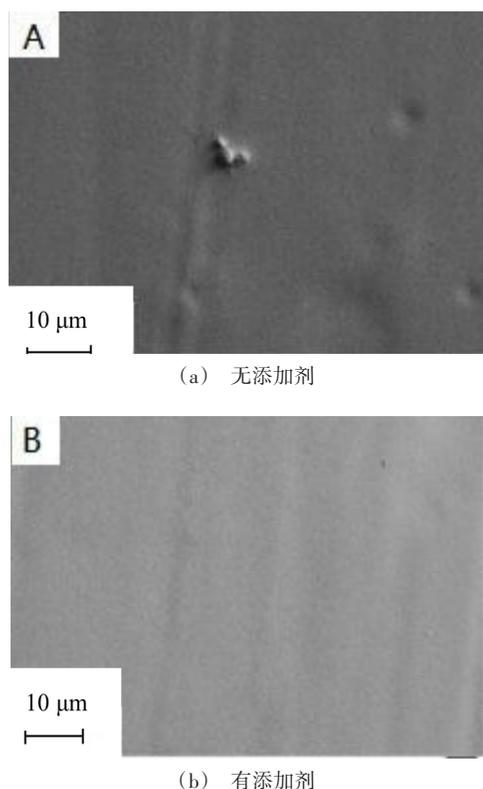


图3 有无添加剂对镀层外观形貌的影响

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.