

Sn-Zn-La-CeO₂ 复合电沉积阴极极化的研究

熊崑¹, 杜重麟¹, 陈阵², 廖登辉², 武剑²

(1. 昆明冶金高等专科学校, 昆明 650033; 2. 昆明理工大学 理学院, 昆明 650093)

[摘 要] 研究了 Sn-Zn-La-CeO₂ 复合电镀的镀液中各组分浓度对阴极极化曲线的影响, 分析了稀土对镀层中各元素含量的作用, 通过 Tafel 曲线比较了不同镀层在饱和氯化钠溶液中的耐腐蚀性能。结果表明: 镀液组分为 SnCl₂ 20 g/L, ZnCl₂ 40 g/L, NH₄Cl 80 g/L, C₆H₅Na₃O₇ 35 g/L, 光亮剂 15 mL/L, 辅助光亮剂 16 mL/L, LaCl₃ 12 g/L, 纳米 CeO₂ 颗粒 30 g/L 时, 能够得到适宜的阴极极化值, 有利于获得良好镀层; 稀土的加入对锡和锌的电沉积有一定的阻化作用; 该条件下制备的 Sn-Zn-La-CeO₂ 复合镀层在饱和氯化钠溶液中有最好的耐腐蚀性能。

[关键词] 复合电镀; 阴极极化; 稀土; 耐腐蚀性能

[中图分类号] TQ153.2

[文献标识码] A

[文章编号] 1001-3660(2012)01-0009-04

Study on Cathodic Polarization of Sn-Zn-La-CeO₂ Composite Electro-plating Process

XIONG Kun¹, DU Chong-lin¹, CHEN Zhen², LIAO Deng-hui², WU Jian²

(1. Kunming Metallurgy College, Kunming 650033, China;

2. School of Science, Kunming University of Science and Technology, Kunming 650093, China)

[Abstract] The cathodic polarization curves of different concentrations of each component in bath were studied and the influence of rare-earth on the content of elements in composites was analyzed. Tafel curves of different coatings were tested in NaCl solution to elaborate the corrosion resistance. The optimum process criterion is obtained, which is SnCl₂ 20 g/L, ZnCl₂ 40 g/L, NH₄Cl 80 g/L, C₆H₅Na₃O₇ 35 g/L, brightener 15 mL/L, auxiliary brightener 16 mL/L, LaCl₃ 12 g/L, CeO₂ nano-particles 30 g/L. It is proved that the addition of rare-earth will hinder the codeposition of Zn and Sn. Composites prepared under such circumstances obtained superior properties and good corrosion resistance.

[Key words] composite plating; cathodic polarization; rare earths; corrosion resistance

Sn 基合金镀层具有优良的耐腐蚀性、可焊性、耐磨性、装饰性等综合性能, 近年来已广泛地应用于汽车、电池、电子电器的零部件等工业领域中。传统的碱性氰化物体系、焦磷酸盐体系、氟硼酸盐体系和羧酸体系等 Sn 基合金电镀工艺由于存在电流密度分布不均匀、镀液及镀层性能不稳定、污染大等因素, 应用受到很大的制约。所以开发出镀层质量高、成本合理、操作简单、镀液稳定、环保节能的 Sn 基合金电镀工艺, 是有巨大的现实意义^[1-8]。

有研究表明, 稀土应用于锡基合金电镀的作用主要为: 使 Sn²⁺ 沉积的极化度增大, 增加镀液的稳定性, 使阴极电结晶更加细致和具有表面活性作用等, 可有效提高镀层的可焊性、防护性, 抑制晶须产生, 获得外

观细致均匀、结合力优良的镀层^[9-12]。

笔者在前期氯化物体系中制备 Sn-Zn-La-CeO₂ 复合镀层工艺的基础上, 研究了该镀液体系中不同组分在施镀过程中对阴极极化的影响, 以期对工艺进行进一步的优化, 从而获得外观及耐腐蚀性能更加优良的 Sn-Zn-La-CeO₂ 复合镀层。

1 实验

电镀液的组成为: 氯化亚锡 10~40 g/L, 氯化锌 10~40 g/L, 氯化铵 40~100 g/L, 柠檬酸钠 10~40 g/L, 光亮剂 3~30 mL/L, 辅助光亮剂(含纳米 CeO₂) 4~30 mL/L, 氯化镧 6~18 g/L, 二氧化铈颗粒(粒度 20

[收稿日期] 2011-09-30; **[修回日期]** 2011-11-08

[基金项目] 国家自然科学基金(50964008)

[作者简介] 熊崑(1964—), 男, 四川乐至人, 工程师, 主要研究方向为冶金物理化学。

[通讯作者] 杜重麟(1972—), 女, 云南大理人, 硕士, 副教授, 研究方向为应用电化学。

~30 nm)10~40 g/L, pH=4, 电流密度 0.3 A/dm², 硼酸 10 g/L。

实验材料: 阴极为 50 mm×50 mm×2 mm 冷轧铁板, 阳极为 50 mm×50 mm×4 mm 的石墨, 试剂均为分析纯, 光亮剂、辅助光亮剂均自制。

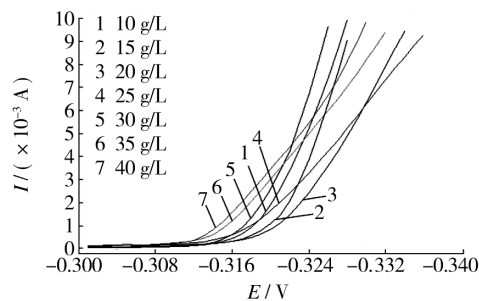
工艺流程: 打磨→质量分数为 5% 的碳酸钠溶液碱性除油→水与盐酸质量比为 1 的盐酸溶液浸洗→水与盐酸质量比为 1:9 的盐酸溶液活化→电镀。

测试: 阴极极化曲线和 Tafel 曲线使用 CHI660D 电化学工作站(上海辰华仪器有限公司), 采用三电极体系, 工作电极和辅助电极分别为 1 cm×1 cm 的冷轧铁板和铂电极, 参比电极为甘汞电极, 扫描速率为 10 mV/s; 镀层能谱使用 PHOENIX 能谱分析仪(美国 EDAX 公司)。

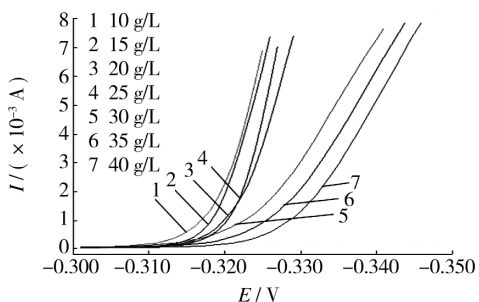
2 结果与讨论

2.1 不同主盐浓度的阴极极化曲线

实验采用氯化亚锡和氯化锌为主盐, 其不同浓度的阴极极化曲线如图 1 所示。当 SnCl₂ 质量浓度逐渐增大到 20 g/L 时, 阴极极化值也随之增大, 电沉积过程呈明显的电化学步骤控制特征, 这有利于改善镀液的分散能力, 可获得结晶致密平整的亮白色镀层; 当其浓度继续增大时, 剧烈析氢导致阴极碱化, 由于 Sn²⁺ 的水解及溶解度等因素, 镀液出现浑浊, 阴极极化总体趋势减小, 但仅在小电流下呈一定规律, 镀层出现黑斑、针孔、不均匀条纹, 甚至呈现出海绵状, 耐腐蚀性明



a 不同氯化亚锡浓度



b 不同氯化锌浓度

图 1 阴极极化曲线

Fig. 1 Cathodic polarization curves

显下降。当 ZnCl₂ 质量浓度达到 40 g/L 时, 阴极极化值最大, 可获得表面平整、细密的镀层。Hull 槽实验表明, ZnCl₂ 高于 40 g/L 时, 阴极区电流密度范围增大, 但过高的电流易使镀层烧焦; ZnCl₂ 低于 15 g/L 时, 沉积速度减慢, 光亮度下降, 出现暗黑镀层。

2.2 不同氯化铵浓度的阴极极化曲线

综合考虑槽电压和镀层光亮度, 实验选用氯化铵作为导电盐, 可有效提高镀液的导电性, 降低槽电压, 改善镀液的深镀能力。不同氯化铵浓度的阴极极化曲线见图 2。其质量浓度为 80 g/L 时的阴极极化值最大, 有利于获得优良的镀层; 而其低于 50 g/L 时, 镀液导电性下降, 槽电压升高, 阴极光亮区电流密度变窄, 镀层光亮度下降, 若通过提高阴极电流密度进行改善, 又容易使镀层烧焦。因而应控制在 70~90 g/L。

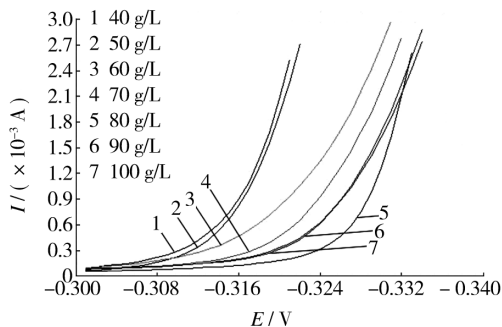


图 2 不同氯化铵浓度的阴极极化曲线

Fig. 2 Cathodic polarization curves of different NH₄Cl concentration

2.3 不同络合剂浓度的阴极极化曲线

实验选用柠檬酸钠作为络合剂, 可有效促使基质金属与稀土元素的共沉积, 并在提高溶液的均镀能力、锡盐溶解度、阴极电流密度、溶液缓冲作用和改善镀层光亮度方面有较好的作用。图 3 为不同柠檬酸钠浓度的阴极极化曲线。结果显示, 当电流密度较小时, 随着络离子浓度的不断增大, 与基质金属离子形成了的稳定络合物。根据 Nernst 方程, 此时电极电位负移, 反

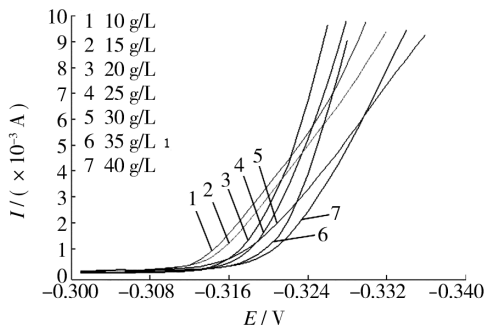


图 3 不同柠檬酸钠浓度的阴极极化曲线

Fig. 3 Cathodic polarization curves of different sodium citrate concentration

映为较高程度的极化;当电流密度增大后,阴极沉积速度加快,浓差极化明显,阴极放电离子不能及时得到补充,其阴极极化不呈规律性变化。

2.4 不同光亮剂浓度的阴极极化曲线

实验选用明胶作光亮剂,能有效增大阴极极化,使镀层致密、光亮,提高结合力。图 4 为不同明胶浓度的阴极极化曲线。曲线及实验结果显示,当明胶浓度较小时,镀层呈乳色无光,结晶粗糙,结合力差;当其为 15 mL/L 时,阴极极化度较大,所获镀层光亮致密,结合力良好;若浓度过大,在施镀过程中的分解产物使镀液浑浊并附着于阴极表面,影响镀层质量,导致镀层光泽度下降且脆性增大,易脱落。

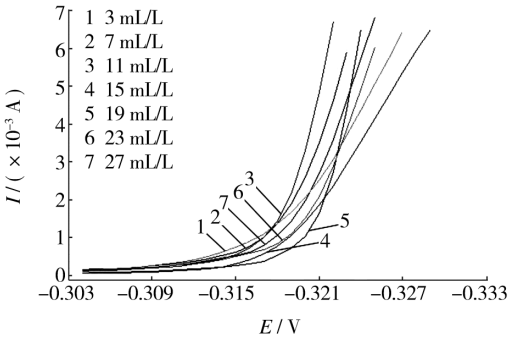


图 4 不同光亮剂浓度的阴极极化曲线
Fig. 4 Cathodic polarization curves of different brightener concentration

2.5 不同辅助光亮剂浓度的阴极极化曲线

实验所用辅助光亮剂为一种多胺类水溶性试剂,与光亮剂配合使用,其不同浓度的阴极极化曲线见图 5。当辅助光亮剂为 16 mL/L 时,阴极极化较大,此时不仅有助于稀土的沉积,还可有效避免镀层产生毛刺,使镀层结晶更加致密,色泽均匀,与基体的结合力良好,有利于提高镀层耐腐蚀性;但其浓度过大会导致镀液覆盖能力下降。

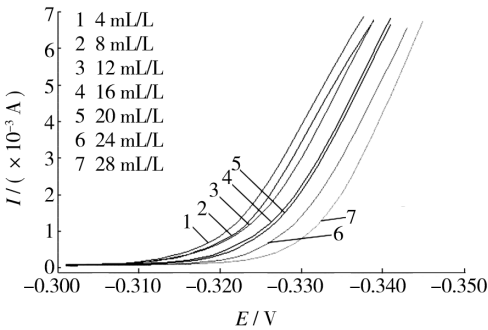


图 5 不同辅助光亮剂浓度的阴极极化曲线
Fig. 5 Cathodic Polarization curves of different auxiliary brightener concentration

2.6 不同氯化镧浓度的阴极极化曲线

氯化镧能不同程度地增大阴极极化,使镀层结晶

细化,有利于提高其耐腐蚀性能。不同氯化镧浓度的阴极极化曲线见图 6。结果表明,阴极极化随氯化镧浓度的增大而不断增大,但趋势逐渐减缓。这是由于施镀过程中,阴极附近因析氢而碱化,La³⁺ 在阴极强烈取向力的作用下变形,以 La(OH)₃ 膜的形式吸附在阴极表面,与 Sn²⁺ 和 Zn²⁺ 的氢氧化物发生吸附竞争,阻止了它们在电极上的电荷交换,减缓了阴极和镀液中放电离子的交换速度,降低了电子交换电流密度,增强了阴极极化作用;但随着氯化镧加入量的增大,阴极极化作用增加的程度变得缓慢了,这是由于阴极表面 La(OH)₃ 吸附膜接近饱和所致。

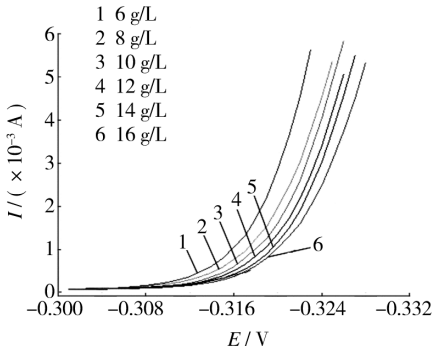


图 6 不同氯化镧浓度的阴极极化曲线
Fig. 6 The cathodic polarization curves of different LaCl₃ concentration

2.7 不同二氧化铈浓度的阴极极化曲线

镀液中不同浓度的纳米颗粒 CeO₂ 的阴极极化曲线见图 7。结果显示,随着 CeO₂ 浓度的增大,阴极开始沉积的极化值逐渐增大,当其达到 30 g/L 时,极化最大,继续增大浓度,极化逐渐减缓,小电流情况下较为明显。这是由于在酸性不太强的体系中,少量溶解的 Ce⁴⁺ 有增大阴极极化的作用,同时,不导电的 CeO₂ 微粒粘附于阴极表面后,会产生一定的屏蔽作用,使阴极有效表面积减小,减缓了阴极和镀液中放电离子的交换速度,也增大了阴极极化;但当其含量过大后,由于

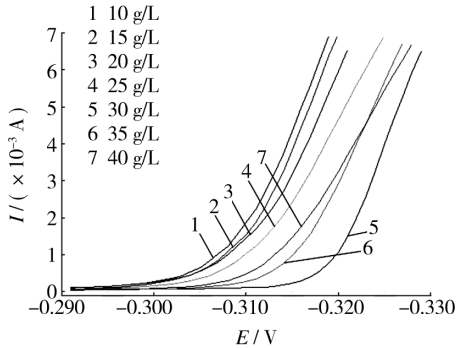


图 7 不同 CeO₂ 浓度下的阴极极化曲线
Fig. 7 Cathodic polarization curves of different CeO₂ concentration

在电极上附着了部分团聚甚至结块的微粒,使阴极极化异常,同时,所得镀层结合力及光亮度也开始下降。

2.8 镀层能谱分析

用能谱仪测定 Sn-Zn 合金镀层及 Sn-Zn-La-CeO₂ 复合镀层成分,结果如图 8 所示。各元素原子核外电子在不同电子亚层上的特征吸收峰,体现了元素在镀层中的存在及其含量。与纯 Sn-Zn 合金镀层相比,Sn-Zn-La-CeO₂ 复合镀层中锡和锌含量急剧下降,La 和 CeO₂ 则有效地沉积于镀层中,说明稀土的加入对基质金属的电沉积有一定的阻化作用。由于元素含量在该能谱中的测定是在无标样的情况下进行的,其数据仅属于半定量。

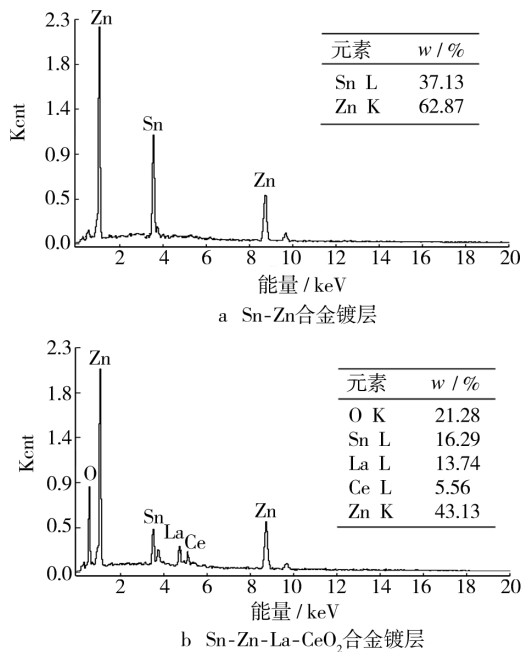


图 8 镀层的能谱图

Fig. 8 EDS image of the coating

2.9 镀层 Tafel 曲线比较

采用上述优化后的工艺分别制备不同的镀层,并在饱和氯化钠溶液中进行 Tafel 曲线的测量,结果见表 1。结果表明,Sn-Zn-La-CeO₂ 镀层的腐蚀电位较 Sn-Zn 和 Sn-Zn-La 镀层有较小幅度的减小,但其腐蚀电流密度最小,并有最大的极化电阻,说明该镀层具有最好的耐腐蚀性能。

表 1 三种镀层的腐蚀参数比较

Tab.1 Corrosion parameters of the three different coatings

镀层	腐蚀电位 (vs. SCE)/V	腐蚀电流 /mA	极化电阻 /Ω
Sn-Zn	-0.944 6	42.650	1.2
Sn-Zn-La	-0.945 4	16.400	3.0
Sn-Zn-La-CeO ₂	-0.937 2	8.283	4.4

3 结论

1) 当镀液组分为 SnCl₂ 20 g/L, ZnCl₂ 40 g/L, NH₄Cl 80 g/L, C₆H₅Na₃O₇ 35 g/L, 光亮剂 15 mL/L, 辅助光亮剂 16 mL/L, LaCl₃ 12 g/L, 纳米 CeO₂ 30 g/L 时,有适宜的阴极极化值,可获得结晶致密、平整的亮白色镀层。

2) 与 Sn-Zn 合金镀层相比,Sn-Zn-La-CeO₂ 复合镀层中锡和锌含量急剧下降,La 和 CeO₂ 有效沉积于镀层中,说明稀土的加入对基质金属的电沉积有一定的阻化作用;Sn-Zn-La-CeO₂ 复合镀层在饱和氯化钠溶液中有最好的耐腐蚀性。

[参 考 文 献]

[1] 安茂忠. 电镀理论与技术[M]. 哈尔滨: 哈尔滨工业大学出版社, 2004.

[2] 郝利峰, 张华伟, 王明生. 电镀 Cu-Sn-Zn 合金成分的影响因素及故障处理[J]. 电镀与精饰, 2008, 30(1): 23-25.

[3] 郭崇武, 易胜飞. 电镀光亮锌和高锡 Cu-Sn 合金组合镀层工艺[J]. 电镀与精饰, 2008, 30(11): 27-29.

[4] 邹伟红, 邓正平, 胡耀红. 装饰性锡锌镍三元合金代镍工艺研究[J]. 电镀与涂饰, 2008, 27(4): 1-4.

[5] 王征, 安茂忠, 胡旭日. 电沉积 Zn-Ni-Sn 合金工艺研究[J]. 材料工程, 2006(4): 37-40.

[6] 王爱荣. 铝及其合金电镀光亮锡-铝合金工艺研究[J]. 电镀与精饰, 2005, 27(5): 12-14.

[7] 吴勇. 电镀铜锡锌三元合金应用探讨[J]. 通信与广播电视, 2007(1): 42-48.

[8] 封勇. 光亮酸性镀锡工艺综述[J]. 机电元件, 2005, 25(2): 32-36.

[9] 赵小燕, 赵麦群, 孙立恒. 单一稀土 Ce 和混合稀土 RE 对 Sn-Zn-Cu 系无铅焊锡合金性能的影响[J]. 材料导报, 2007, 21(10): 144-149.

[10] 章江洪. 稀土铈对锌-铁合金镀层耐蚀性的影响[J]. 表面技术, 2004, 33(1): 28-29.

[11] 陈国海, 黎小燕, 耿志挺. 新型无铅焊料合金 Sn-Zn-Ga 的研究[J]. 稀有金属材料与工程, 2004, 33(11): 1222-1225.

[12] 于大全, 赵杰, 王来. 稀土元素对 Sn-Zn 合金润湿性的影响[J]. 中国有色金属学报, 2003, 13(4): 1001-1004.