

新型铜锡合金电镀添加剂的制备

郑丽, 罗松, 李祉豪, 王凤

(四川理工学院 材料科学与工程学院, 四川 自贡 643000)

摘要: **目的** 制备一种电镀铜锡合金添加剂, 利用此种添加剂制得白亮并且综合性能良好的铜锡合金镀层。**方法** 基础镀液组成为: 焦磷酸钾 250 g/L, 焦磷酸铜 16 g/L, 焦磷酸亚锡 12 g/L。工艺条件为: pH 8.5, 室温, 电流密度 0.3 A/dm², 电镀时间 5 min。以此为基础, 设计正交试验, 以镀层 60°光泽度作为判定标准, 优选出电镀添加剂的最佳配方。利用百格刀、维氏硬度计、材料表面性能综合测试仪、盐雾试验箱对最佳配方制备的镀层的附着力、表面硬度、摩擦系数、耐蚀性能等进行分析, 利用 SEM、XRD 对其表面形貌及物相进行分析。**结果** 经过正交试验优选出的最佳添加剂配方为: 8×10^{-3} g/L 聚二硫二丙烷硫磺酸钠 (SPS), 8×10^{-3} g/L 聚乙烯亚胺烷基盐 (PN), 8×10^{-4} g/L 2-巯基苯并咪唑 (M)。采用该添加剂配方, 在上述基础镀液及工艺条件下, 可获得全范围白亮 Hull 槽试片。该镀层 60°光泽度达到 269.7, 表面平整, 附着力的 ISO 等级为 2, 维氏硬度为 154.47HV0.2, 摩擦系数为 0.2, 盐雾试验中超过 72 h 无腐蚀。**结论** 复配添加剂可以制备出光泽度较高的银白色镀层, 且镀层结合力好, 硬度、耐磨性以及耐腐蚀性都较高, 可以满足工业要求。镀层表面平整, 物相为 Cu₆Sn₅ 以及 Cu_{13.7}Sn。

关键词: 铜锡合金; 电镀; 无氰; 光亮; 耐蚀; 复配添加剂

中图分类号: TQ153 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3660(2018)09-0214-05

DOI: 10.16490/j.cnki.issn.1001-3660.2018.09.028

Preparation of New Copper-Tin Alloy Electroplating Additive

ZHENG Li, LUO Song, LI Zhi-hao, WANG Feng

(School of Materials Science and Engineering, Sichuan University of Science & Engineering, Zigong 643000, China)

ABSTRACT: The work aims to prepare a new electroplating additive to obtain a white bright copper-tin alloy electroplated coating with comprehensive properties. The electrolyte was composed of K₄P₂O₇·3H₂O of 250 g/L, Cu₂P₂O₇·3H₂O of 16 g/L and Sn₂P₂O₇ of 12 g/L. The electroplating was conducted in the above electrolyte (pH = 8.5) at ambient temperature and current density of 0.3 A/dm² for 5 min. An orthogonal experiment was designed to determine the optimal formula of the electroplating additive, and the 60° gloss of coating was used as a criterion. The adhesion, surface hardness, friction coefficient and corrosion resistance of the coating prepared by the optimal formula were analyzed by cross-cut tester, vickers hardness tester, surface performance tester and salt spray device. The surface morphology and phase were analyzed by SEM and XRD. An optimal formula of additive selected by the orthogonal experiment was composed of SPS of 0.008 g/L, PN of 0.008 g/L and M of 0.0008 g/L. The white bright Hull cell test samples were prepared by the additive formula under the above electrolyte and process conditions. The gloss of the coating at 60° reached 269.7. The electroplated coating showed a smooth surface with adhesion level of

收稿日期: 2018-01-20; 修订日期: 2018-03-26

Received: 2018-01-20; Revised: 2018-03-26

基金项目: 材料腐蚀与防护四川省重点实验室开放基金科研项目 (2017CL08, 2017CL07); 四川理工学院人才引进项目 (2017RCL17)

Fund: Supported by the Open Fund Project of Key Laboratory of Material Corrosion and Protection of Sichuan Province (2017CL08, 2017CL17) and Talent Introduction Fund of Sichuan University of Science and Engineering (2017RCL17)

作者简介: 郑丽 (1986—), 女, 硕士研究生, 助理实验师, 主要研究方向为表面工程。

Biography: ZHENG li (1986—), Male, Master, Assistant experimenter, Research focus: surface engineering.

ISO grade 2. Vickers hardness of the electroplated coating was 154.47HV0.2, and the friction coefficient was 0.2. The electroplated coating was free from corrosion after the salt spray test for 72 hours. The obtained additive can be used to prepare a bright silvery electroplated coating with high glossiness. The coating has good bonding force, high hardness, and good abrasion resistance and corrosion resistance. The properties of the prepared coating can meet the requirements of industry. The coating surface is smooth and the phase is Cu_6Sn_5 and $\text{Cu}_{13.7}\text{Sn}$.

KEY WORDS: copper-tin alloy; electroplating; cyanide-free; bright; corrosion resistance; compounding additives

由于镍敏症等原因,镍镀层在某些领域的应用受到限制^[1-2],因此寻求代镍镀层成为一个重要的课题。铜-锡合金镀层平整光亮,表面具有类似镍的光亮度,耐腐蚀能力和耐磨能力优异^[3-5],可作代镍镀层。但是由于铜、锡两种金属的平衡电极电势差异很大($E(\text{Cu}^{2+}/\text{Cu})=0.337\text{ V}$, $E(\text{Sn}^{2+}/\text{Sn})=-0.136\text{ V}$),达 0.47 V 左右,单盐镀液中很难将两种金属共沉积^[6],故至今为止,较为成熟的 Cu-Sn 合金的电镀依旧采用氰化物体系。氰化物络合能力好,可以从较为简单的溶液中得到优良的镀层,但是氰化物的危害也是众所周知的^[7,8]。在提倡绿色电镀的大环境下,很多无氰电镀铜锡的镀液体系应运而生,目前主流无氰电镀铜锡的镀液体系有硫酸盐体系、焦磷酸盐体系、柠檬酸体系,还有一种则是以 HEDP 为络合剂的碱性体系^[9-11]。硫酸盐体系在电镀工业中应用较广,但是酸性镀液对基体有一定的腐蚀作用,因此本文选择弱碱性的焦磷酸体系作为研究对象。

添加剂作为电镀液体系的一个重要组成,对镀层性能和电镀装饰效果的影响很大^[12-14]。在焦磷酸体系的电镀铜锡合金添加剂研究中,曾振欧^[15]等围绕 JZ-1、DPTHE、IEP 等成品镀锌添加剂做了研究,黄新^[16]等也对乙二胺、甲醛等表面张力处理剂对电镀铜锡合金的影响做了研究,曾鹏^[17]等对铜锡合金的电镀工艺做了研究,但均针对单一添加剂及电镀工艺,目前还没有专业的商用铜锡合金电镀添加剂。于是,本文拟研究一种能获得优异铜锡镀层,并能工业应用的专用复配添加剂。确定一种主盐后,设计一种复配添加剂,通过正交试验,以镀层光泽度作为筛选依据,

优选最佳成分配比,再对最佳配方制备的镀层进行性能测试和表征,最终获得能够制备具有优异装饰性和机械性、耐蚀性能的镀层的复配添加剂。

1 试验

1.1 试样预处理

所用材料为 H62 黄铜片,其成分(以质量分数计)为: Cu 60.5%~63.5%, $\text{Fe}\leq 0.15\%$, $\text{Pb}\leq 0.08\%$, $\text{P}\leq 0.01\%$, $\text{Bi}\leq 0.002\%$, Zn 余量,杂质 $\leq 0.5\%$ 。规格: 100 mm×70 mm×0.3 mm。试样的表面状态对镀层质量有直接的影响,因此工件在电镀前需要进行预处理。首先采用自制除油剂,对铜片除油。除油工艺: 60 ℃, 5 min。除油剂配方见表 1。

表 1 除油剂配方
Tab.1 Composition of degreasing agent

Chemical reagents	Grade	Component content/wt%
$\text{C}_{11}\text{H}_{23}\text{CON}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH})_2$	AR	5
$\text{C}_6\text{H}_5\text{NO}_3$	AR	5
H_2O		85
$\text{C}_{18}\text{H}_{29}\text{NaO}_3\text{S}$	AR	5

除油完成后,为了得到高光亮的镀层,采用三酸($15\%\text{H}_2\text{SO}_4$, $5\%\text{HNO}_3$, $80\%\text{H}_3\text{PO}_4$)对基体进行抛光,在 90 ℃条件下抛光 10~20 s。然后将试样表面的抛光液清洗干净,吹干,待电镀使用。具体工艺流程见图 1。



图 1 工艺流程
Fig.1 Electroplating process

1.2 镀层制备

电镀参数为:焦磷酸钾 250 g/L,焦磷酸铜 16 g/L,焦磷酸亚锡 12 g/L, pH 8.5, 室温, 电流密度 0.3 A/dm^2 , 时间 5 min。根据前期研究,选定聚二硫二丙烷硫磺酸钠(SPS)、2-巯基苯并咪唑(M)、聚乙烯亚胺烷基盐(PN)三种不同类型的中间体,通过正交试验筛选最佳配比的复合添加剂。试验选取

$\text{L}_{16}(4^3)$ 设计正交试验,三因素和四水平见表 2。

表 3 为三种混合添加剂方案及编号。以镀层的 60°光泽度作为指标进行评分,最后通过直观以及极差分析,得出最优的参数组合。

1.3 镀层性能测试、形貌及物相分析

外观检测:利用 3nh 光泽度计测试铜锡合金镀层表面 60°入射角下光泽度。

表 2 正交试验因素水平
Tab.2 Factor level of orthogonal experiment

Factors	A(SPS)/(g·L ⁻¹)	B(M)/(g·L ⁻¹)	C(PN)/(g·L ⁻¹)
Level 1	0	0	0
Level 2	0.008	0.0004	0.008
Level 3	0.016	0.0008	0.016
Level 4	0.024	0.0012	0.024

表 3 添加剂正交试验
Tab.3 Additive of orthogonal experiment

Tests	Level			Tests	Level		
	Factor A	Factor B	Factor C		Factor A	Factor B	Factor C
1	2	3	2	9	3	2	2
2	3	1	4	10	4	2	4
3	1	3	4	11	2	2	1
4	2	4	4	12	3	4	3
5	1	4	2	13	4	1	2
6	3	3	1	14	4	4	1
7	2	1	3	15	1	2	3
8	1	1	1	16	4	3	3

附着力测试：采用漆膜划格器（百格刀）进行附着力测试。用百格刀将镀层做格阵图形切割并穿透，接着用软毛刷沿格阵图形的两对角线轻轻地向后 5 次、向前 5 次刷试片；最后用 25 mm 宽的半透明胶带贴在整个划格上，以最小角度撕下，在放大镜下统计可用镀层与脱落镀层的面积比例，并且在 3 块镀层上进行重复测试。划格完成的图形按照 6 级分类，评定镀层从基体分离的抗性^[18]。

硬度测试：使用 HV-5 型维氏硬度计测试铜锡合金镀层的硬度。所用载荷 200 g，加载 10 s，每个试样测 5 个点，取平均值作为最终硬度。

镀层耐磨性试验：利用 CFT-1 型材料表面性能综合测试仪测试镀层摩擦系数。采用往复摩擦，运行长度 5 mm，加载载荷 100 g，试验时间 5 min，运行速度 300 r/min。

盐雾试验：在 Q-FOG CCT1100 型盐雾腐蚀试验箱内进行盐雾试验。采用 pH=6.8 的 5%NaCl 溶液连续喷雾，盐雾箱温度为 50 ℃，每 80 cm² 的盐雾沉降率为 1~2 mL/h，每隔 12 h 观测一次^[19]。

表面 SEM 分析：利用捷克 VEGA 3SBU 扫描电镜对镀层的表面以及截面形貌进行观测。

镀层物相测试分析：利用 XD-2700 型 X 射线衍射（X-ray Diffraction, XRD）对镀层的组织结构进行检测分析。采用 Cu 靶作为辐射源，扫描角度 10°~90°，扫描时间 20 min，用 Jade6.5 分析镀层物相组成。

2 结果及分析

2.1 正交试验结果与分析

抛光后的黄铜基体 60°光泽度为 153.9。黄铜片在

电镀之前就处于一个光泽较好的状态，镀层如果不够光亮，将会损失铜片原有的光泽度。由于添加剂的相互作用明显，故采用直观分析以及极差分析对正交结果进行讨论，结果见表 4 和表 5。

表 4 正交实验结果
Tab.4 Results of orthogonal experiments

Tests	Results (the gloss of the coating at 60°)	Tests	Results (the gloss of the coating at 60°)
1	269.7	9	110.6
2	204.2	10	84.7
3	121.5	11	102.0
4	186.6	12	105.0
5	157.1	13	219.1
6	105.0	14	153.1
7	90.1	15	87.2
8	93.0	16	119.1

表 5 极差表
Tab.5 Range table

Index	Factor A	Factor B	Factor C
K_1	458.8	606.4	453.1
K_2	648.4	384.5	756.5
K_3	524.8	615.3	401.4
K_4	576.0	601.8	597.0
\bar{K}_1	114.7	151.6	113.3
\bar{K}_2	162.1	96.1	189.1
\bar{K}_3	131.2	153.8	100.4
\bar{K}_4	144.0	150.5	149.3
R	47.4	57.7	88.8

表 5 中， K_n 表示各因素第 n 个水平对应的光泽度之和； \bar{K}_n 为 K_n 的算术平均值， R 表示极差，其值为某一因素在各水平下 K 的最大值与最小值之差。在该试验中，1[#]试样的光泽度最高，所以其对应的参数组合可以作为最佳参数组合，即 A₂B₃C₂。通过极差分析，各因素对光泽度的影响程度排序为：2-巯基苯并咪唑（M）>聚乙烯亚胺烷基盐（PN）>聚二硫二丙烷磺酸钠（SPS）。根据 K 值可以推断出最优组合为 A₂B₃C₂，与最佳组合一致。

以下形貌和物相测试分析均在最佳参数组合所制备的 1[#]试样上进行。为了对比出添加剂对性能的影响，故性能测试部分还对比了不含添加剂的 8[#]试样。

2.2 镀层性能测试

未加添加剂的 8[#]试样以及加入添加剂的 1[#]试样附着力测试结果均为：掉落的镀层占总镀层面积的 5%~15%，ISO 等级为 2，ASTM 等级为 3B，镀层结合力比较牢固。

利用维氏硬度计测得 1[#]试样和 8[#]试样的硬度分别为 154.47HV0.2 和 132.03HV0.2，由此可见，加入添加剂后，镀层的硬度有所提升。添加剂的加入使得

镀层硬度增大，是由于添加剂对镀层晶粒的细化作用。那么由此可推断，镀层的耐磨性能也会增加。

利用材料表面综合测试仪,对 1[#]试样以及 8[#]试样进行摩擦系数的测试,结果如图 2 所示。1[#]试样的摩擦系数约为 0.1,随着时间的延长有所增加,但均保持在 0.2 以下。8[#]试样镀层的初始摩擦系数约为 0.5,但由于镀层很薄,很快被磨穿,摩擦系数变为 0.8。同时观察 8[#]试样的磨痕,已看得到黄色的铜基体,证实镀层已经被磨穿,并且实际测试黄铜的摩擦系数约为 0.8。数据表明,1[#]试样镀层的摩擦系数较 8[#]试样镀层的摩擦系数显著降低,其中原因是由于添加剂的晶粒细化作用。

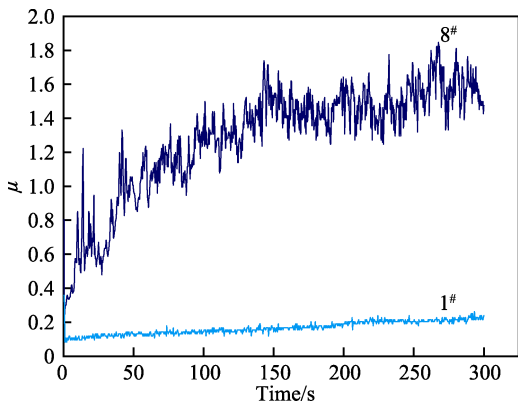


图 2 镀层的摩擦系数
Fig.2 Friction coefficient of the electroplated coatings

盐雾试验中,未加添加剂的 8[#]试样 24 h 后出现腐蚀点,48 h 后完全被腐蚀,见图 3a。由图 3b 可知,加了添加剂的 1[#]试样经过 72 h 的盐雾试验,依旧没有出现腐蚀点,耐腐蚀能力强,由此可以推断该镀层致密。硬度试验、摩擦系数测试以及盐雾测试均表明,

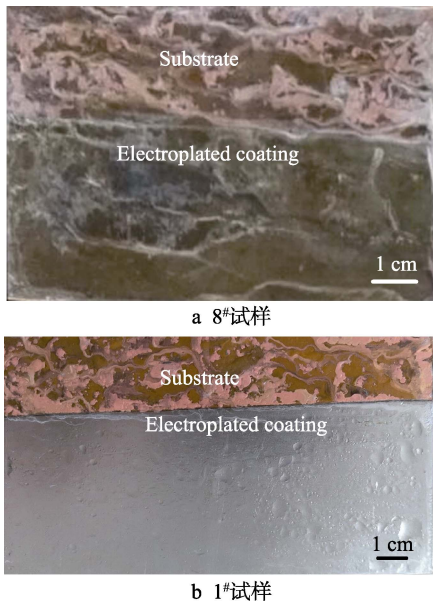


图 3 盐雾 72 h 后试样的表面形貌
Fig.3 Surface topography of samples after salt spray test for 72 h

加入复配添加剂后,镀层性能得到提高。

2.3 镀层表面形貌分析

图 4a 是 1[#]试样表面的 SEM 图,可以看出,1[#]试样镀层平整性较好,表面具有一些少量的微孔、划痕,致密性较好,所以表现出较好的机械性能。图 4b 是 1[#]试样截面的 SEM 图,可以看出,基体与镀层之间存在着约 20 μm 厚的过渡层,最外层镀层的厚度约为 10 μm。

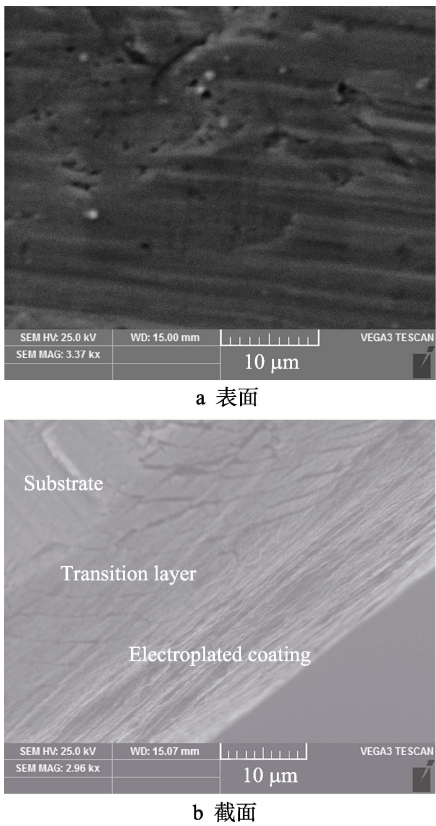


图 4 1[#]试样的微观形貌
Fig.4 SEM image of sample 1[#]: (a) surface (b) cross section

2.4 镀层物相组成

对最优试样进行物相分析,XRD 谱图见图 5。利

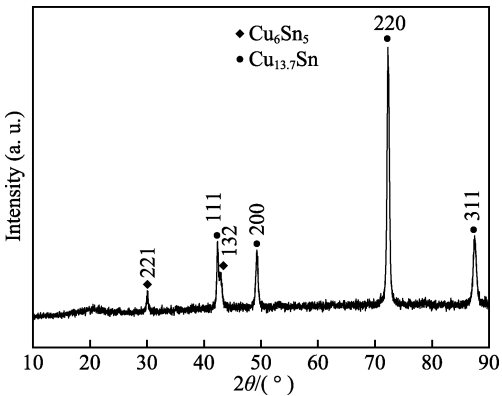


图 5 镀层的晶体结构图
Fig.5 Crystal structure diagram of the electroplated coating

用 Jade 进行分析, 得到加入添加剂的 1[#]试样镀层的物相为 Cu_6Sn_5 以及 $\text{Cu}_{13.7}\text{Sn}$ 。42.416°、49.382°、72.420°、87.691°处呈现的衍射峰分别为 (111)、(200)、(220)、(311) 晶面。72.420°处呈现出强烈的 (220) 结构择优取向, 镀层为典型的晶体结构, 晶体为 $\text{Cu}_{13.7}\text{Sn}$ 结构。剩余峰为 Cu_6Sn_5 的峰, 30°、42.9°分别呈现出 (221)、(132) 晶面。

3 结论

1) 聚二硫二丙烷磺酸钠 (SPS) 为 8×10^{-3} g/L, 2-巯基苯并咪唑 (M) 为 8×10^{-4} g/L, 聚乙烯亚胺烷基盐 (PN) 为 8×10^{-3} g/L 时复配得到的添加剂, 可制得光泽度较高的银白色镀层, 60°光泽度达到 269.7。

2) 复配的添加剂所制得的镀层附着力的 ISO 等级为 2, 维氏硬度为 154.47HV0.2, 摩擦系数为 0.2, 盐雾试验超过 72 h 无腐蚀, 可以满足工业要求。

3) 根据 SEM 以及 XRD 分析结果可知, 所制备的镀层表面平整, 物相为 Cu_6Sn_5 以及 $\text{Cu}_{13.7}\text{Sn}$ 。

参考文献:

- [1] 吴双成, 储荣邦. 谈谈免疫力与镍过敏[J]. 电镀与涂饰, 2013, 31(11): 47-52.
WU Shuang-cheng, CHU Rong-bang. Talk about immunity and nickel allergy[J]. Electroplating & finishing, 2013, 31(11): 47-52.
- [2] 袁诗璞. 代镍节镍工艺评述[J]. 电镀与精饰, 2008, 27(3): 15-18.
YUAN Shi-pu. Review on alternatives to nickel plating and nickel saving techniques[J]. Electroplating & finishing, 2008, 27(3): 15-18.
- [3] YOSHIDA K, KITAGAWA S, MITOSE K, et al. Development of Cu-Sn alloy plating with superior excellent sliding characteristics and corrosion resistance[J]. Furu-kawa review, 2011, 40: 8-11.
- [4] SUBRAMANIAN B, MOHAN S, JAYAKRISHNAN S. Structural, microstructural and corrosion properties of brush plated copper-tin alloy coatings[J]. Surface & coatings technology, 2006, 201(3-4): 1145-1151.
- [5] AL-GANAINY G S, MOSTAFA M M. Transient creep and creep recovery behaviour of Cu-2wt% Sn alloy near the transformation temperature[J]. Egyptian journal of solids, 2004, 27(1): 121-133.
- [6] 赵洋. 焦磷酸盐溶液体系电镀白铜锡新工艺及电沉积动力学[D]. 广州: 华南理工大学, 2013.
ZHAO Yang. New process and electrochemical kinetics of bright copper-tin alloy electroplating from pyrophosphate-based electrolytes[D]. Guangzhou: South China University of Technology, 2013.
- [7] 阳洪英. 四会市龙甫镇电镀厂危险有害因素分析及其安全对策措施[J]. 广东化工, 2017, 44(9): 166-168.
YANG Hong-ying. Harmful dangerous factors analysis and safety measures of electroplating factory in Sihui city Longfu zhen[J]. Guangdong chemical industry, 2017, 44(9): 166-168.
- [8] 程沪生. 取代氰化物的热扩散法镀黄铜线[J]. 电镀与涂饰, 2013, 32(1): 14-17.
CHENG Hu-sheng. Brass plating on steel wire by thermal diffusion method as an alternative to cyanide plating[J]. Electroplating & finishing, 2013, 31(1): 14-17.
- [9] 欧阳飞, 徐元, 徐小平, 等. 焦磷酸盐镀铜溶液中柠檬酸铵含量的测定[J]. 电镀与精饰, 2016, 38(12): 42-43.
OUYANG Fei, XU Yuan, XU Xiao-ping, et al. Determination of ammonium citrate content in pyrophosphate electroplating copper solution[J]. Plating & finishing, 2016, 38(12): 42-43.
- [10] 黄灵飞. 无氰 Cu-Sn 合金仿金电镀新工艺及其镀层性能研究[D]. 广州: 华南理工大学, 2015.
HUANG Ling-fei. Study on the new process of non-cyanide Cu-Sn alloy imitation gold plating and coating performance[D]. Guangzhou: South China University of Technology, 2015.
- [11] 郭艳, 曾振欧, 谢金平, 等. 焦磷酸盐溶液体系电镀白铜锡的添加剂研究[J]. 电镀与涂饰, 2013, 34(4): 171-175.
GUO Yan, ZENG Zhen-ou, XIE Jin-ping, et al. Study on additive for white copper-tin alloy electroplating from pyrophosphate electrolyte[J]. Electroplating & finishing, 2013, 34(4): 171-175.
- [12] ABBOTT A P, BALLANTYNE A, HARRIS R C, et al. Bright metal coatings from sustainable electrolytes: the effect of molecular additives on electrodeposition of nickel from a deep eutectic solvent[J]. Physical chemistry chemical physics, 2017, 19(4): 3219-3231.
- [13] KELLY J, NOGAMI T, STRATEN O, et al. Electrote additive chemistry and feature size-dependent impurity incorporation for Cu interconnects[J]. Journal of the electrochemical society, 2012, 159(10): D563-D569.
- [14] 曹强, 汤智慧, 程宗辉. 300M 钢刷镀锡性能及在某型飞机起落架修理中的应用[J]. 装备环境工程, 2016(1): 39-44.
CAO Qiang, TANG Zhi-hui, CHENG Zong-hui. Performance of electric-brush plating cadmium on 300M steel and application in landing gear repair for a certain type of aircraft[J]. Equipment environmental engineering, 2016(1): 39-44.
- [15] 赵洋, 曾振欧, 谢金平, 等. 添加剂对无氰电镀白铜锡工艺的影响[J]. 电镀与涂饰, 2013, 32(2): 1-5.
ZHAO Yang, ZENG Zhen-ou, XIE Jin-ping, et al. Effects of additives on cyanide-free white copper-tin alloy electroplating[J]. Electroplating & finishing, 2013, 32(2): 1-5.
- [16] 黄新, 余祖孝. 焦磷酸盐电镀 Cu-Sn 合金添加剂研究[J]. 腐蚀与防护, 2011, 32(12): 1009-1012.
HUANG Xin, YU Zu-xiao. Additives of pyrophosphate bath for electroplating of Cu-Sn alloy coating[J]. Corrosion & protection, 2011, 32(12): 1009-1012.
- [17] 赵仲勋, 曾鹏, 谢光荣, 等. 电刷镀铜锡合金镀层成分控制与性能的研究[J]. 电镀与涂饰, 2015(11): 595-601.
ZHAO Zhong-xun, ZENG Peng, XIE Guang-rong, et al. Study on composition control and performance of brush plated copper-tin alloy deposits[J]. Electroplating & finishing, 2015(11): 595-601.
- [18] 鲜广, 范洪远, 郭智兴. 化学镀工艺及镀层性能检测在实验教学中的应用[J]. 实验科学与技术, 2017, 15(5): 171-174.
XIAN Guang, FAN Hong-yuan, GUO Zhi-xing. Application of electroless plating process and performance testing on experimental teaching[J]. Experiment science and technology, 2017, 15(5): 171-174.
- [19] 黄秉升. 盐雾试验标准及其实施[J]. 涂料工业, 2002, 32(12): 39-41.
HUANG Bing-shen. Salt spray test standard and its implementation[J]. Paint & coatings industry, 2002, 32(12): 39-41.