

代镉锡锌合金的电镀工艺与机理^①

张英杰 杨显万
(昆明理工大学基础部, 昆明 650093)

屠振密 杨哲龙 张景双
(哈尔滨工业大学 411 信箱, 哈尔滨 150001)

摘 要 研究了获得性能良好的代镉锡锌合金镀层的工艺条件, 结果表明在柠檬酸盐-酒石酸盐混合体系中可获得光亮细致、抗蚀性好、氢脆性低、焊接性能与镉相当的锡锌合金代镉镀层。还用旋转圆盘电极法、循环伏安法和极谱法研究了添加剂的作用机理, 结果表明添加剂 A 的整平作用符合 Kardos O 提出的整平扩散机制。

关键词 锡锌合金 电镀 添加剂

钢铁件在空气中, 尤其是在湿热环境及海洋性气候中极易锈蚀。为防止其腐蚀, 常在其表面镀锌、镀镉。但在恶劣条件下, 镀锌层耐蚀性差; 镀镉层耐蚀性虽好, 镉及其化合物却有毒, 且价格昂贵。锡锌双金属镀层兼具锡、锌的优良性能, 耐蚀力强, 焊接性好, 可避免电子元件短路, 可在高弹性件、大型钢材及小型电子元件上电镀。锡锌合金镀层有希望成为代镉镀层。

我们开发的锡锌合金镀层工艺已用于生产, 镀层性能良好。本文介绍该工艺, 并研究添加剂的作用机理。

1 工艺研究

锡锌合金电镀最重要的工艺条件是镀液组成。曾对氨三乙酸体系、酒石酸盐碱性体系、HEDP 体系、柠檬酸盐-酒石酸盐混合体系进行了研究。结果表明: 氨三乙酸体系镀液配制复杂, 易出现沉淀, 镀液较难维护; 在酒石酸

盐碱性体系中镀层外观不理想; HEDP 体系也存在镀液不稳定问题。因此前三个体系均不宜采用, 而采用柠檬酸盐-酒石酸盐体系的镀液稳定、镀层光亮细致、含量达到要求, 因此确定选用这一体系。经正交试验, 确定其工艺条件如表 1 所示。

在该体系中, 组分含量及工艺参数变化引起镀层含量的变化较小, 镀液性能良好, 镀层光亮细致, 耐蚀性好, 氢脆性小, 可焊性与镀镉层相当。

2 机理研究

在锡锌合金电镀中, 添加剂对提高镀层质量有重要作用。本文对添加剂作用机理进行了一系列研究。

2.1 添加剂的阻化作用

金属离子的电极还原速度决定金属电镀层晶粒粗细、致密性和镀层外观。电极反应速度越快, 即交换电流密度越大, 过电势愈低, 镀

表 1 Sn-Zn 合金电镀工艺条件

组成	柠檬酸三钠 ($\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$)	酒石酸钾 ($\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6\text{K}_2 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$)	氯化亚锡 ($\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$)	硫酸锌 ($\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$)	硫酸铵 [(NH_4) $_2\text{SO}_4$]	添加剂 A	添加剂 B
浓度/ $\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$	80	25	24	30	60	0.35	1.2

pH= 6~ 7, t = 15~ 35 $^{\circ}\text{C}$, D_k = 2~ 3.5 A/ dm^2 , 阳极为石墨

①收稿日期: 1996- 08- 07; 修回日期: 1997- 01- 15 张英杰, 女, 33 岁, 副教授, 工学硕士

层越粗糙;加入添加剂阻化电极过程,使电极反应速度降低,镀层细致。

用旋转圆盘电极法^[1](Rotating Disk Electrode, 以下简称 RDE) 作阴极极化曲线。测量用的电解池采用三电极体系,其中研究电极为表观面积 0.12 cm^2 的铂盘电极,辅助电极为铂片,参比电极为饱和氯化钾甘汞电极。采用循环伏安溶出法(Cyclic Voltammetric Stripping, 以下简称 CVS) 使旋转圆盘电极电势循环变化(速度 50 mV/s , 扫描范围 $-1.4\sim -1.2\text{ V}$), 作不同转速、不同配方下的循环伏安曲线。

Sr-Zn 合金在电极上交替地沉积和溶出,阴极沉积行为不同,则阳极溶出峰面积不同。因溶出峰面积相应于 Sr-Zn 合金氧化所需的电荷量,它与一定电势内 Sr-Zn 合金沉积量有比例关系,阳极溶出峰面积的倒数反映添加剂对电沉积的阻化作用。用公式 $R_P = 1/A$ 计算添加剂对电沉积的阻力,其中 A 为阳极溶出峰的面积。

由极化曲线可知添加剂对阴极极化有阻化作用。用 R_P 与添加剂浓度 C_A (C_B) 作图,如图 1。由图可见,电极静止时,当 C_A 为 0.35 g/L 或 C_B 为 1.2 g/L , 曲线出现平台,达到极限阻化。极限阻化的出现可能是因添加剂的吸附达其临界表面覆盖度造成的。随电极转速的提高,在同一浓度下,阻化作用越来越大。

2.2 添加剂的电极行为

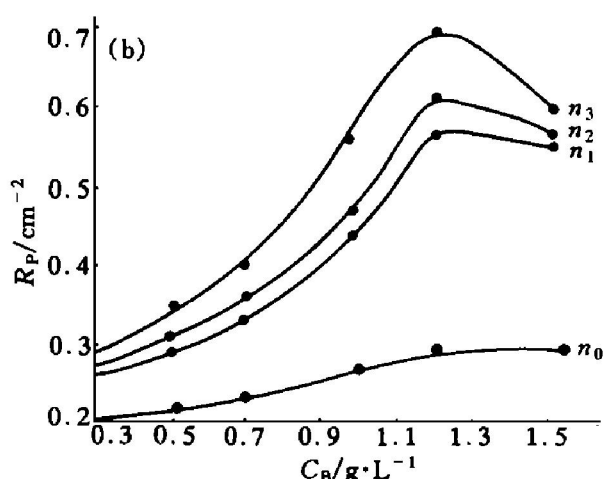
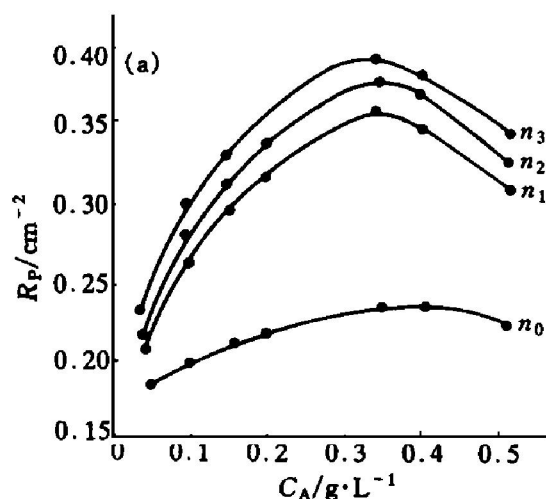


图 1 不同转速 n_i 时添加剂 A 含量(a)和添加剂 B 含量(b)对电沉积阻力 R_P 的影响

n_0 —0 r/min; n_1 —1 000 r/min; n_2 —1 680 r/min; n_3 —3 100 r/min

添加剂的电极行为是通过测绘微分电容曲线、阴极极化曲线、循环伏安图^[2]及极谱图来研究的。

由阴极极化曲线及微分电容曲线可知:添加剂对电极过程的阻化作用是通过吸附达到的,而且添加剂的阻化作用受扩散控制。

(1) 循环伏安图

电极与仪器设备同前,以 1 mol/L KCl 溶液作支持电解质,加入添加剂,在 φ 为 $0\sim -1.5\text{ V}$ 范围内扫描,扫描速度 50 mV/s , 结果如图 2 所示。

由图可见,在 $\varphi = -0.7\text{ V}$, 添加剂 A 发生电化学还原或添加剂 A 在 Sr-Zn 电沉积范围内还原,其半峰电势为 $\varphi_{1/2} = -0.84\text{ V}$ 。添加剂 B 的加入对添加剂 A 的还原起始电势及 $\varphi_{1/2}$ 无影响,添加剂 B 不发生电化学还原。

(2) 极谱半波电势

研究电极为悬汞电极,辅助电极(也为参比电极)是大面积汞膜电极,恒电势下测极谱波,极谱半波电势值如表 2。

在 1 mol/L KCl 中加入添加剂 B,未出现极谱波,说明其在电极上不发生电化学还原。添加剂 A 在电极上还原,其半波电势为 $\varphi_{1/2} = 1.42\text{ V}$,这与电位扫描法所得结论是一致的(汞膜电极与饱和甘汞电极的标准电极电势相差 0.55 V),添加剂 A 的还原不受其它因素(如加入添加剂 B 及 Sr-Zn 合金底液)的影响。

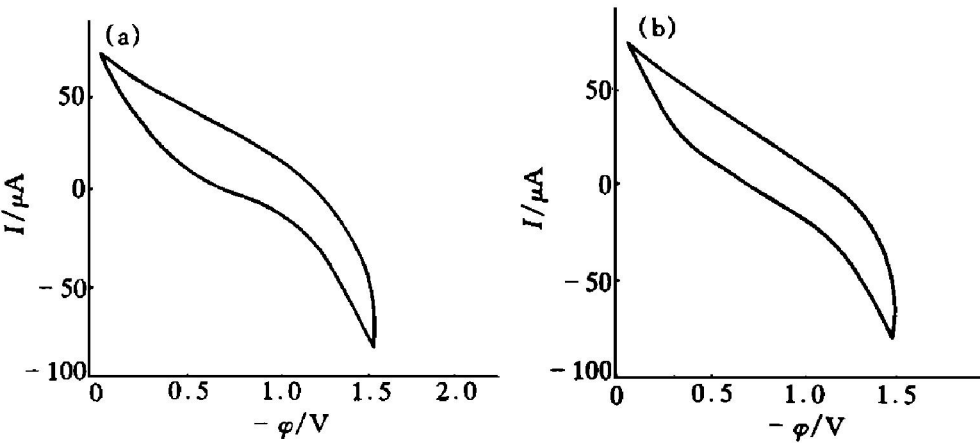


图 2 添加剂的循环伏安图
(a) $-1\text{ mol/L KCl}+0.35\text{ g/L A}$; (b) $-1\text{ mol/L KCl}+0.35\text{ g/L A}+1.2\text{ g/L B}$

表 2 极谱半波电位		
序号	电解液组成	$\varphi_{1/2}/\text{V}$
1	$1\text{ mol/L KCl}+\text{A}$	1.420
2	$1\text{ mol/L KCl}+\text{A}+\text{B}$	1.421
3	$1\text{ mol/L KCl}+\text{A}+\text{Sr-Zn 底液}$	1.421
4	$1\text{ mol/L KCl}+\text{A}+\text{B}+\text{Sr-Zn 底液}$	1.421

(3) RDE 法证明添加剂 A 的整平扩散机制

添加剂 A 在电极上还原(见图 3),其极限电流随圆盘电极转速增大而增大。从图 4 可见,扣除底液的残余电流,得到的 $I-\omega^{1/2}$ 关系曲线为直线,表明在电极上添加剂 A 的还原是扩散控制的。因 Sr-Zn 合金电沉积是电化学控制,因而可推断添加剂 A 的整平作用符合

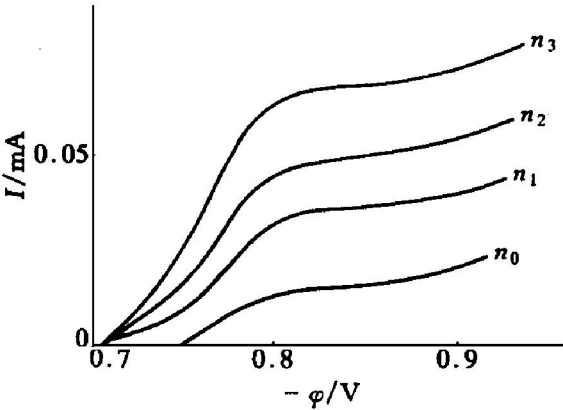


图 3 添加剂 A 在电极转速变化时的阴极极化曲线
 $C_A=0.35\text{ g/L}$;
 $n_0-0\text{ r/min}$; $n_1-1\,000\text{ r/min}$;
 $n_2-1\,680\text{ r/min}$; $n_3-3\,000\text{ r/min}$

Kardos O 提出的整平扩散机制。

3 讨论

添加剂 A 在 Sr-Zn 合金电沉积的同时,自身在电极上也发生电化学还原,因此其作用机理应为:添加剂 A 首先在电极上吸附,形成吸附阻化,与此同时,它还在电极上还原消耗,其反应受扩散控制。

由以上研究可知,研究机理的方法可用于指导选择添加剂。具体可按以下方法进行:

- (1) 变化各种工艺条件,镀 Hull 试片看外观;
- (2) 用 RDE 法测阴极极化曲线,找出阻化

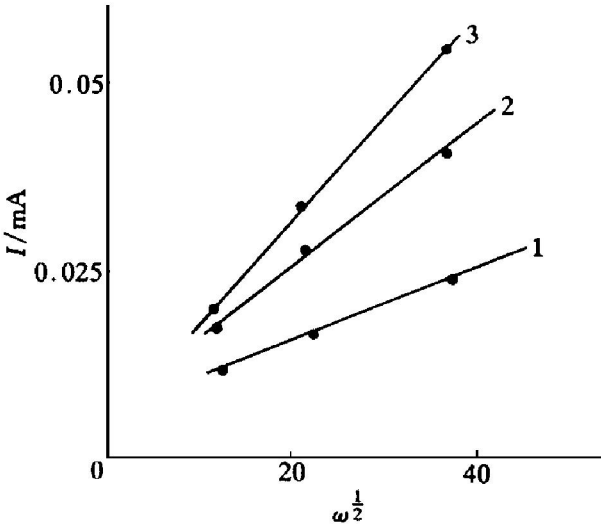


图 4 添加剂 A 含量变化时的 $I-\omega^{1/2}$ 关系曲线
1- 0.1 g/L ; 2- 0.2 g/L ; 3- 0.35 g/L

作用与添加剂浓度的定性关系, 阻化作用越大, 晶粒越细致, 越易得到光亮镀层;

(3) 用 CVS 法测添加剂的整平能力及阻化作用, 找到含量与整平能力之间的关系;

(4) 测添加剂的微分电容曲线, 与所测阴极极化曲线比较, 若添加剂在金属沉积的工作电位下吸附, 则存在可起光亮作用或整平作用的可能性。

4 结论

(1) Sn-Zn 合金电镀工艺镀液、镀层性能

良好, Sn-Zn 合金镀层可成为代镉镀层。

(2) 添加剂通过吸附阻化电极过程, 使晶粒细小、镀层平整光亮。添加剂的选择可借助研究机理的方法配合 Hull 试验而实现。

参考文献

- 1 Ronald Heuk *et al.* Plat & Surf Fin, 1980, 12 (6): 750.
- 2 Carla M. J Electrochem, 1986, 15 (7): 133.

ELECTROPLATING Sn-Zn ALLOY SUBSTITUTING Cd LAYER

Zhang Yingjie, Yang Xianwan

Kunming University of Science and Technology, Kunming 650093

Tu Zhenmi, Yang Zhelong, Zhang Jingshuang

P. O. Box 411, Harbin Institute of Technology, Harbin 150001

ABSTRACT The process of electroplating Sn-Zn alloy which has good properties and can be used to replace Cd electroplating layer, was researched, the results showed that Sn-Zn alloy, which is bright and fine and has high corrosion resistance and low hydrogen embrittlement as well, can be obtained from citrate-tartrate mixed system. The mechanism of additives was also studied by rotating disk electrode, cycling voltammetric stripping and polarography methods, the result showed that the levelling mechanism of additive A accords with diffusion mechanism proposed by Kardos O.

Key words Sn-Zn Alloy electroplating additive

(编辑 袁赛前)