

文章编号:1000-2472(2005)04-0077-05

镁合金焦磷酸盐镀铜工艺的研究*

余刚¹, 刘云娥¹, 胡波年¹, 刘正², 叶立元¹

(1. 湖南大学 化学化工学院, 湖南 长沙 410082;

2. 沈阳工业大学 材料科学与工程学院, 辽宁 沈阳 110023)

摘 要: 镁合金上电镀耐蚀金属一般要经过电镀铜的过渡层以提高后镀金属的均镀性能和结合力. 焦磷酸盐电镀铜是一种环保型电镀工艺, 通过电镀锌后再电镀铜能获得结合力和致密性较高的镀层. 镀锌液以硫酸锌为主盐, 焦磷酸钾为配合剂, 柠檬酸铵作辅助配合剂兼导电盐, 电流密度 $2\sim 3\text{ A}\cdot\text{dm}^{-2}$, 温度在 $40\text{ }^{\circ}\text{C}$ 时得到的锌镀层耐蚀性能较好, 镀铜电流密度在 $0.5\sim 2\text{ A}\cdot\text{dm}^{-2}$ 之间得出的镀层耐蚀性能较好. 用研究的焦磷酸盐镀铜工艺代替氰化镀铜工艺作为过渡铜镀层的无氰镀工艺.

关键词: 镁合金; 焦磷酸盐电镀铜; 电镀锌

中图分类号: TQ153

文献标识码: A

Investigation of Electroplating Copper in Pyrophosphate on Magnesium Alloy

YU Gang¹, LIU Yun-e¹, HU Bo-nan¹, LIU Zheng², YE Li-yuan¹

(1. College of Chemistry and Chemical Engineering, Hunan Univ, Changsha, Hunan 410082, China;

2. College of Material Science and Engineering, Shenyang Univ of Technology, Shenyang, Liaoning 110023, China)

Abstract: Before electroplating metals of corrosion resistance on magnesium alloy, a copper coating is usually electroplated as a transition coating in order to improve the uniform coverage ability and adhesion of the other metals post-plated. Pyrophosphate electroplating copper is an environment-friendly process. The adhesion and coverage of the copper coating on zinc transition coating after electroplating zinc are good. In the electroplating zinc solution, zinc sulfate is used as the main salt, potassium pyrophosphate as the complexing agent, and ammonium citrate as auxiliary complexing agent and conducting salt. The optimum current density range of electroplating zinc is $2\text{ to }3\text{ A}\cdot\text{dm}^{-2}$ and the electroplating temperature is adjusted to $40\text{ }^{\circ}\text{C}$. The current density range of plating copper is $0.5\text{ to }2\text{ A}\cdot\text{dm}^{-2}$. The process of cyanide copper electroplating is replaced by the proposed process of pyrophosphate electroplating copper on magnesium alloy.

Key words: magnesium alloys; pyrophosphate electroplating copper; zinc electroplating

镁合金, 具有许多独特的优越性能, 因此, 镁合金在航空工业, 汽车工业和电子通讯工业中得到广泛的应用^[1-3].

但是, 镁的稳定性低, 电极电位为负值

(-2.34 V), 耐蚀性较差. 镁的化学活泼性使镁及其大多数合金在潮湿空气、含硫气氛和海洋大气中易发生严重腐蚀, 因而大大地限制了它的应用. 只有对镁合金表面进行适当的处理才能使镁合金适应耐蚀耐

* 收稿日期: 2004-11-30

基金项目: “十五”国家科技攻关项目(2001BA311A03)

作者简介: 余刚(1960-), 男, 湖南郴州人, 湖南大学教授, 博士

E-mail: yuganghnu@sina.com

磨的需求. 目前镁合金表面处理的方法有很多种, 所采用的表面处理措施主要有化学转化处理、阳极氧化处理、激光表面合金化、微弧氧化、表面充填密封、化学镀及电镀等^[4]. 但有关电镀的报导不是很多, 常用的方法是预镀锌、预镀铜后再电镀其它金属, 这种预处理工艺复杂, 且预镀时一般要用到剧毒的氰化物^[5].

电镀铜主要有氰化物镀铜、硫酸盐镀铜、焦磷酸盐镀铜、柠檬酸镀铜、氟硼酸盐镀铜、HEDP 镀铜、氨基磺酸盐镀铜等镀铜工艺. 由于镁合金耐碱蚀而不耐酸蚀, 在酸性条件下镁容易被腐蚀, 所以氰化物镀铜与焦磷酸盐镀铜适合镁合金上电镀. 氰化镀铜溶液中由于 NaCN 对铜离子有很强的络合能力, 电镀的分散能力和镀层的覆盖能力较好, 镀层结晶细致,

镀层呈碱性, 有去油能力, 这样就能保证获得结合力良好的镀层, 是镁合金电镀的传统方法. 但由于氰化物剧毒, 操作应特别小心, 对环境的危害很大, 不是环保生产的发展方向. 2003 年国务院出台的国家经贸委 32 号令: 含氰电镀将限于 2003 年淘汰^[6]. 这对电镀行业产生巨大的冲击, 无氰电镀迫在眉睫. 本文用焦磷酸盐镀铜工艺在 AZ91D 镁合金上电镀过渡打底铜层进行研究.

1 实验方法

1.1 试验材料与仪器

试验选用的材料为 AZ91D 镁合金, 由宁夏华源冶金实业有限公司提供, 其主要化学成分见表 1.

表 1 AZ91D 的化学成分
Tab.1 Chemical composition of magnesium alloy AZ91D

元素	Al	Zn	Mn	Si	Cu	Fe	Ni	其它
质量分数/%	8.5~9.5	0.45~0.9	0.17~0.4	<0.05	<0.025	<0.004	<0.001	<0.01

试验仪器:

JZ-T 赫尔槽试验仪, 广州市二轻研究所.

JCT-1106 超声波清洗机, 湖南省郴州市山河电子设备有限公司.

AL-204 电子天平, 梅特勒-托利多仪器(上海)有限公司.

XJP-100 金相显微镜, 南京江南光电股份有限

公司.

实验所用试剂均为分析纯.

1.2 电镀铜工艺流程

镁合金上电镀铜工艺流程为: 打磨→除油→酸洗→活化→浸锌→活化退除→二次浸锌→电镀锌→电镀铜(各步间水洗), 其各工艺的溶液配方和操作条件见表 2.

表 2 溶液配方及操作条件
Tab.2 Solution formulas and operating conditions

序号	工艺名称	溶液配方与操作条件
1	超声波清洗	丙酮, 室温, 10 min
2	碱洗	NaOH 50 g·L ⁻¹ , Na ₃ PO ₄ ·12H ₂ O 10 g·L ⁻¹ , 60±5℃, 8~10 min
3	酸洗	CrO ₃ 125 g·L ⁻¹ , HNO ₃ (68% V/V) 110 cm ³ ·L ⁻¹ , 室温, 40~60 s
4	活化	HF(40% 体积分数) 385 cm ³ ·L ⁻¹ , 室温, 15 min
5	浸锌	ZnSO ₄ ·7H ₂ O 30 g·L ⁻¹ , Na ₄ P ₂ O ₇ ·10H ₂ O 120 g·L ⁻¹ , LiF 3 g·L ⁻¹ , Na ₂ CO ₃ 5 g·L ⁻¹ , 80℃, 10 min, pH 10.2~10.4
6	电镀锌	ZnSO ₄ ·7H ₂ O 30 g·L ⁻¹ , K ₄ P ₂ O ₇ ·3H ₂ O 150 g·L ⁻¹ , KF 10 g·L ⁻¹ , C ₆ H ₁₇ O ₇ N ₃ 25g·L ⁻¹ , 植酸 0.2 g·L ⁻¹ , 香兰素 0.05~0.1 g·L ⁻¹ , H ₂ NSNH ₂ 2 g·L ⁻¹
7	电镀铜	Cu ₂ P ₂ O ₇ 60 g·L ⁻¹ , K ₄ P ₂ O ₇ ·3H ₂ O 300 g·L ⁻¹ , C ₄ H ₄ O ₆ KNa·3H ₂ O 40 g·L ⁻¹ , K ₂ HPO ₄ ·3H ₂ O 40 g·L ⁻¹ , 植酸 0.2 g·L ⁻¹ , 香兰素 0.05~0.1 g·L ⁻¹ , 温度: 50℃左右, 20 min

1.3 镀层性能测试方法

首先将试样表面进行充分的预处理, 然后预浸

锌, 电镀锌过渡层, 再电镀铜. 并进行如下检测^[7-9]:

1) 重量法测量镀层厚度的计算方法
镀层厚度的计算采用如下公式

$$h = \frac{m_1 - m_2}{S \times d} \times 10^4 \mu\text{m} \tag{1}$$

m_1 为镀后的质量,g; m_2 为镀前的质量,g; S 为试样表面积, cm^2 .厚度计算中锌的密度为 $7.14 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$,铜的密度为 $8.93 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$.

2)结合力的评定方法

划痕试验测结合力(划边长为 1 mm 的正方形格子,再用胶布粘扯,观察镀层是否脱落,脱落者为不合格,不脱落者为合格).

3)镀层耐蚀性的评定方法

锌镀层耐蚀性能采用 5% (质量分数) NaCl 溶液中浸泡,铜镀层耐蚀性能采用 $1 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ 硫酸浸泡 60 min 后观察腐蚀形貌,计算单位面积下的腐蚀点数来评定镀层的耐蚀性.

2 试验结果及分析

镁合金的镀前表面处理和其它金属的表面处理一样包括前处理,它是必不可少的重要工序,其处理质量直接影响到表面的结合力、致密性、均匀性及颜色等^[10].前处理主要是除油、除脂、除锈、除污垢.由于镁基体经过前几道工序处理后,在极短的时间内会很快生成氧化膜或钝化膜,因此还需要进行活化处理,使表面的氧化物或氢氧化物溶解.镁在酸性条件下极易溶解,但氟离子可以有效防止镁的腐蚀,产

生致密的难溶的氟化镁膜,沉淀在试样表面,隔绝镁基体直接与腐蚀性的溶液接触,避免电沉积较正的金属后发生强烈的局部电偶腐蚀.浸锌主要是降低镁合金的化学活性,提高耐蚀性及其它膜层与镁合金基体的结合强度^[11].镀前表面处理工艺的详细研究结果已在其它论文中发表^[12].

本研究中的电镀铜电镀锌工艺均采用了植酸^[13]作为一种特殊的金属螯合剂和缓蚀剂,与金属络合后,易在金属表面形成一层致密的单分子保护膜,能有效地阻止氧气与金属基体接触,从而可以防止镁合金基体在电镀过程中的耐蚀.

2.1 电镀锌

对于高铝镁合金,由于单纯的浸锌过程难于获得覆盖度高的锌沉积层,电镀一层锌有利于提高过渡锌镀层的厚度及致密性,以防止镀铜时裸露的镁基体与铜直接发生置换反应和镀液的腐蚀而降低铜沉积层的结合力,也避免镁合金的基体与铜形成强烈的电偶腐蚀通道,有利于形成致密的铜镀层.另一方面,在镁合金表面镀锌,既可以保持镁合金本身合金密度小、强度刚性好、切削加工性优良等优点,同时还大大提高了镁合金表面的耐腐蚀性能^[14].镁合金的镀锌工艺对锌镀层质量的影响研究如下.

2.1.1 电流密度对电镀锌层耐蚀性的影响

不同电流密度下,镀液温度为 40 ℃ 电镀锌 20 min 后获得锌镀层耐蚀性见表 3 所示.

表 3 电流密度对电镀锌层耐蚀性的影响

Tab.3 The effect of current density on zinc coating corrosion resistance

序号	电流密度/ ($\text{A} \cdot \text{dm}^{-2}$)	5 % NaCl 浸泡镁合金表面腐蚀点数/ cm^{-2}			
		2 h	10 h	4 h	32 h
1	0.5	浸泡 2 h 后,全面腐蚀			
2	1	0	0	0	0
3	2	0	0	0	0
4	3	0	0	0	0.21
5	4	0.15	0.15	0.15	0.67
6	只浸锌	浸泡 2 h 后,全面腐蚀			

由表 3 可知,电流密度在 $1 \text{ A} \cdot \text{dm}^{-2}$ 以下电镀锌时,获得的锌电沉积层经盐水浸泡 2 h,镀层全面腐蚀,由此可知镀层耐蚀性很差.在 $4 \text{ A} \cdot \text{dm}^{-2}$ 下电镀锌时,锌镀层腐蚀 2 h 时也出现腐蚀点,且在电镀过程中,试样边缘有烧焦现象,镀层发黑,因为在电镀时,边缘部位的电流密度比中间部位电流密度要大些,所以边缘易出现烧焦现象.而在 $2 \sim 3 \text{ A} \cdot \text{dm}^{-2}$ 时,锌镀层在盐水中腐蚀 30 h 以上都不出现腐蚀

点.由于电流密度过大,沉积过快,镀层疏松;电流密度过小,沉积太慢,锌在镁合金的表面覆盖不够完全,裸露部分镁基体与镀液直接发生置换反应,沉速快,镀层与基体结合不好,且电流密度低时,镀层不光亮.只浸锌,而不电镀锌,锌层覆盖不够,锌镀层耐蚀性能差,因为镀上一层锌有利于提高锌涂层镀层的厚度和覆盖度.表 3 的实验结果表明,电镀锌后锌镀层耐蚀性比只浸锌的锌层耐蚀性要好,最佳的电

镀锌电流密度为 $2\sim 3\text{ A}\cdot\text{dm}^{-2}$, 此范围的电流密度条件下的锌镀层外观光滑平整, 没有烧焦现象.

2.1.2 时间对电镀锌层耐蚀性能的影响

在 $2\text{ A}\cdot\text{dm}^{-2}$, 镀液温度为 $40\text{ }^{\circ}\text{C}$ 的条件下, 不同时间电镀锌获得锌镀层耐蚀性能如表 4 所示.

表 4 时间对电镀锌层耐蚀性的影响

Tab.4 The effect of time on zinc coating corrosion resistance

序号	镀锌时间/ min	表面耐蚀点数/ cm^{-2} (5 % NaCl 浸泡 2 h)
1	10	浸泡 1 h 后, 腐蚀厉害, 2 h 后全面腐蚀
2	20	0
3	40	0
4	60	0

由表 4 可知, 电镀时间在 10 min 时, 在 5% NaCl 中浸泡 2 h 发生全面腐蚀, 说明锌镀层耐蚀性不好, 且镀层不光亮. 而电镀时间达 20 min 时, 5% NaCl 中浸泡 2 h 后, 镁合金表面的镀层没有看到腐蚀点. 由此可见, 电镀时间越长, 耐蚀性能越好, 说明覆盖度越高. 但时间加长, 耗能耗时, 不经济, 实验选取在 $2\text{ A}\cdot\text{dm}^{-2}$ 电流密度下电镀 20 min, 即可达到要求.

2.1.3 温度对电镀锌层耐蚀性能影响

在 $2\text{ A}\cdot\text{dm}^{-2}$ 电流密度下, 研究不同温度电镀 20 min 后锌镀层的耐蚀性能见表 5 所示.

表 5 温度对电镀锌层耐蚀性能的影响

Tab.5 The effect of temperature on zinc coating corrosion resistance

序号	电镀温度/ $^{\circ}\text{C}$	表面耐蚀点数/ cm^{-2} (5 % NaCl 浸泡 2 h)
1	20	浸泡 1 h 后, 腐蚀很厉害, 2 h 后全面腐蚀
2	30	0.29
3	40	0
4	50	浸泡 1 h 后, 腐蚀很厉害, 2 h 后全面腐蚀

由表 5 可知, 镀液温度在 $20\text{ }^{\circ}\text{C}$ 和 $50\text{ }^{\circ}\text{C}$ 时电镀, 镀层在 5% NaCl 中腐蚀 2 h 后, 试样发生全面腐蚀, 在 $30\text{ }^{\circ}\text{C}$ 时出现 0.29 cm^{-2} 个腐蚀点, 在 $40\text{ }^{\circ}\text{C}$ 镀层无腐蚀点, 其镀层的耐蚀性最好. 镀液温度不能太高, 温度太高, 易造成边棱部位发黑, 添加剂夹杂, 镀层脆性增大. 实验过程中温度达 $50\text{ }^{\circ}\text{C}$ 时镀层出现明显鼓泡现象, 且温度高焦磷酸钾易水解, 特别是在超过 $60\text{ }^{\circ}\text{C}$ 时焦磷酸钾水解显著, 使镀液不稳定. 温度低, 沉积慢, 镀液导电性差, 添加剂吸附强, 脱附困难. 因此, 温度控制在 $40\text{ }^{\circ}\text{C}$ 时锌镀层耐蚀性能好.

2.1.4 电流密度、时间和温度对镀层厚度的影响

在镀液温度为 $40\text{ }^{\circ}\text{C}$ 下, 施镀 20 min, 所得镀层

厚度随电流密度的变化规律见图 1 所示. 在镀液温度为 $40\text{ }^{\circ}\text{C}$, 电流密度为 $2\text{ A}\cdot\text{dm}^{-2}$ 的条件下, 镀层厚度随时间的变化规律见图 2 所示. 在电流密度为 $2\text{ A}\cdot\text{dm}^{-2}$ 的条件下, 施镀 20 min, 镀层厚度随温度的变化规律见图 3 所示.

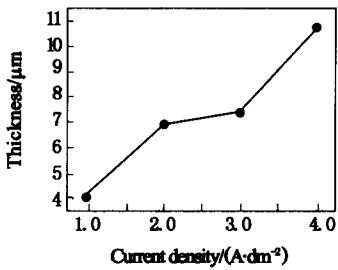


图 1 电流密度对锌镀层厚度的影响
Fig. 1 The effect of current density on zinc coating thickness

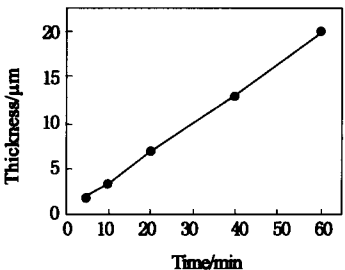


图 2 时间对锌镀层厚度的影响
Fig. 2 The effect of time on zinc coating thickness

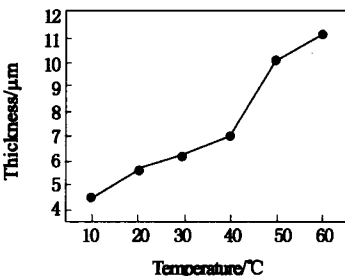


图 3 温度对锌镀层厚度的影响
Fig. 3 The effect of temperature on zinc coating thickness

由图 1~3 可明显得出: 镀层厚度随电流密度的加大, 电镀时间的延长, 镀液温度的提高而增加. 在其他条件相同的情况下, 电流密度越大或者电镀时间越长, 沉积的量越多, 镀层越厚. 温度越高, 溶液导电性越好, 反应速度加剧, 沉积越快, 镀层就越厚.

2.1.5 镀锌层的结合力

通过划痕试验, 电流密度的影响对镀层的结合力影响很大. 电流密度过高, 沉积速度很快, 沉积上的锌和底层没有很好的结合, 导致结合力很差. 电流密度过低, 沉积较慢, 镁合金基体与镀液直接发生置

换反应,也导致结合力不好.电流密度在 $2\sim 3\text{ A}\cdot\text{dm}^{-2}$ 镀层通过划痕试验后镀层不起皮、不脱落,可得知镀层结合力较好.

从以上实验可得出镀锌在 $2\sim 3\text{ A}\cdot\text{dm}^{-2}$, $40\text{ }^{\circ}\text{C}$, 20 min 时所得镀层耐蚀性,结合力符合要求.

2.2 电镀铜

2.2.1 电流密度与铜镀层厚度的关系

电镀铜按1.2所示工艺流程进行施镀.电镀铜的溶液配方及工艺条件见表2.镀液温度为 $50\text{ }^{\circ}\text{C}$ 时,施镀 20 min ,改变电流密度,所得铜镀层厚度的变化规律见图4所示.厚度随电流密度的增加而增加,电流密度大,反应速度加快,沉积就快,在其他条件相同的情况下,电流密度越大,沉积的量越多,从而镀层厚度就越厚.

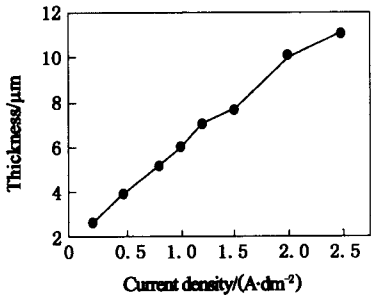


图4 电流密度与厚度的关系

Fig.4 Correlation between current density and thickness

2.2.2 铜镀层结合力

通过划痕试验,电流密度在 $2\text{ A}\cdot\text{dm}^{-2}$ 以下时镀层结合力较好.大于 $2\text{ A}\cdot\text{dm}^{-2}$ 时,镀层边缘有烧焦现象,且镀层疏松.

2.2.3 铜镀层耐蚀性能

镀液温度为 $50\text{ }^{\circ}\text{C}$ 时,施镀 20 min ,改变电流密度,其铜镀层的耐蚀性能见表6.

由表6可知,电流密度在 $0.5\sim 2\text{ A}\cdot\text{dm}^{-2}$ 所得镀层耐蚀性较好.电流密度在 $0.5\text{ A}\cdot\text{dm}^{-2}$ 以下时,

表6 电流密度对铜镀层耐蚀性能的影响

Tab.6 The effect of current density on copper coating resistant

序号	镀铜电流密度/ $\text{A}\cdot\text{dm}^{-2}$	$1\text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}\text{ H}_2\text{SO}_4$ 浸泡 60 min 后 表面耐蚀点数/ cm^2
1	0.2	—放进去就发生腐蚀,2 h 后全面腐蚀
2	0.5	0
3	1.2	0
4	2	0
5	2.5	—放进去就发生腐蚀,2 h 后全面腐蚀

镀层不耐蚀,锌镀层易与镀液直接发生置换反应,导致镀层结合不好.电流密度在 $2\text{ A}\cdot\text{dm}^{-2}$ 以上时,镀层也不耐蚀,沉积过快,导致镀层疏松.镀层若有孔隙,则遇到硫酸试样马上就被腐蚀.

3 结 论

镁合金电镀锌后再电镀铜得到的铜层表面镀层致密,镀层耐蚀性能均好.电镀锌后有利于提高过渡锌镀层的致密性,在 $2\sim 3\text{ A}\cdot\text{dm}^{-2}$, $40\text{ }^{\circ}\text{C}$, 20 min 的工艺条件下电镀锌时,使锌过渡层结合力好,镀层致密,锌层厚度随着电镀时间的加长、电流密度的增大、温度的增加而增加.电流密度在 $0.5\sim 2\text{ A}\cdot\text{dm}^{-2}$ 之间镀铜得到的镀层致密结合力高.焦磷酸盐系统的镀铜工艺在镁合金表面电镀能获得较为满意的效果,可以替代氰化镀铜的有害工艺.

参考文献

[1] 张鹏,曾大本.异军突起的镁合金压铸[J].特种铸造及有色合金,2000,(6):55-57.

[2] 陈晓阳,曾大本.镁合金铸件的应用现状及发展前景[J].铸造,1999,(11):53-54.

[3] 李玉兰,刘江,彭晓东.镁合金压铸件在汽车上的应用[J].特种铸造及有色合金(增刊),1999,(1):120-122.

[4] 蒲以明,张志强,杜荣.镁及镁合金表面处理初探[J].表面处理,2002,25(4):32-36.

[5] 尹建军,李元东,梁卫东,等.镁合金表面电镀锌的预处理工艺研究[J].甘肃工业大学学报,2003,29(1):36-38.

[6] 陈春成.碱性无氰镀铜新工艺[J].电镀与环保,2003,23(4):23-26.

[7] 陈亚主编.现代实用电镀技术[M].北京:国防工业出版社,2003.

[8] 曾华梁,吴仲达,陈均武,等.电镀工艺手册(第二版)[M].北京:机械工业出版社,1997.

[9] 王鸿建.电镀工艺学[M].哈尔滨:哈尔滨工业大学出版社,1988.

[10] 李瑛,陈珏伶,余刚,等.镁合金化学镀镍工艺的研究[J].电镀与环保,2004,24(6):22-26.

[11] 蒋永峰,瞿春泉,郭兴伍,等.镁合金浸锌及膜层彩化工艺[J].材料保护,2003,36(3):30-31.

[12] 李瑛,余刚,刘跃龙,等.镁合金上硫酸体系化学镀镍工艺[J].材料保护,2003,36(10):32-34.

[13] 钱建刚,李狄,郭宝兰.镁合金的化学转化膜[J].材料保护,2002,35(3):5-6.

[14] 韩夏云,郭忠诚,龙晋明,等.镁及镁合金表面镀锌工艺[J].材料保护,2002,35(11):31-33.