

【电镀】

钢铁基体上柠檬酸盐碱性无氰镀铜

杨防祖*, 吴伟刚, 林志萍, 黄令, 周绍民

(厦门大学化学化工学院, 固体表面物理化学国家重点实验室, 福建 厦门 361005)

摘要: 以柠檬酸盐为配位剂, 结合胺化合物为辅助配位剂, 研究了钢铁基体上无氰镀铜工艺。探索了搅拌方式、温度、pH、铜离子质量浓度和添加剂质量浓度对镀层质量的影响以及该工艺抗 Fe^{2+} 、 Fe^{3+} 、 Zn^{2+} 、 Sn^{4+} 等杂质的能力。试验结果表明, 电流效率在 90% 左右, 并随电流密度、温度和 pH 的提高而增大; 镀液深镀能力达 100%。通过极化曲线, 解释了配位剂和添加剂的作用。

关键词: 钢铁基体; 碱性无氰镀铜; 柠檬酸盐; 电流效率; 深镀能力; 极化曲线

中图分类号: TQ153.14

文献标志码: A

文章编号: 1004-227X(2009)06-0001-04

Non-cyanide copper plating on steel substrate in alkaline citrate bath // YANG Fang-zu*, WU Wei-gang, LIN Zhi-ping, HUANG Ling, ZHOU Shao-min

Abstract: The process of alkaline non-cyanide copper electroplating on steel substrate was studied using citrate as complexing agent and amine compound as assistant complexing agent. The effects of agitation mode, temperature, pH, copper ions concentration and additive content on deposit quality were discussed. The ability of bath to resist impurities such as Fe^{2+} , Fe^{3+} , Zn^{2+} and Sn^{4+} was revealed. The test results showed that the current efficiency is about 90% and is increased with increasing current density, temperature and pH. The throwing power of the bath is 100%. The action mechanisms of the complexing agents and additive were explained based on polarization curves.

Keywords: steel substrate; alkaline non-cyanide copper plating; citrate; current efficiency; throwing power; polarization curve

First-author's address: College of Chemistry and Chemical Engineering, State Key Laboratory of the Physical Chemistry of the Solid Surfaces, Xiamen University, Xiamen 361005, China

收稿日期: 2008-11-17 **修回日期:** 2008-12-08

基金项目: 广东省教育部产学研结合专项资金项目(2006D90404019); 福建省科技计划重点项目(2008H0086); 国家自然科学基金项目(20873114)。

作者简介: 杨防祖(1962-), 男, 副教授, 主要从事应用电化学方面的研究。

作者联系方式: (E-mail) fzyang@xmu.edu.cn.

1 前言

开发无氰镀铜新工艺的关键在于选择合适的配位剂和添加剂, 保证镀液的稳定性。国内外有关无氰镀铜的工艺和理论研究已有报道^[1-16], 已研究的无氰镀铜工艺主要有焦磷酸盐体系镀铜^[2], 柠檬酸盐镀铜^[3-4], 乙二胺体系镀铜, 酸性的氟硼酸和氨基磺酸体系镀铜, 卤素化合物镀铜^[5], 含羟基的多元醇镀铜^[6], 三乙醇胺镀铜^[7], 山梨醇镀铜^[8]和丙三醇镀铜^[9]等, 还有混合配位剂体系镀铜, 如柠檬酸-酒石酸盐配位剂, 有机磷酸-有机胺-羧酸配位剂^[10], EDTA-柠檬酸-酒石酸盐配位剂^[11], 酒石酸钾钠-三乙醇胺配位剂^[12]和聚磷酸盐-氮化合物-聚胺盐配位剂^[13-14]等。无氰镀铜工艺众多, 但工艺综合性能指标基本上尚未能真正达到或超过氰化镀铜工艺。

针对钢铁材料化学活性较高、容易钝化等特点, 本文以柠檬酸盐为配位剂, 结合胺化合物为辅助配位剂, 研究了钢铁基体上柠檬酸盐碱性无氰镀铜工艺。依据柠檬酸根与铜离子的稳定配合, 克服了铁与铜离子的置换反应; 依据柠檬酸根、胺化合物对铜配合离子沉积过程中的极化现象, 以及在镀液中加入氯化物, 使钢铁基体上的钝化膜在沉积初期被破坏而处于“活化”状态, 保证铜镀层与钢铁基体之间有足够的结合力。摸索并优化了柠檬酸盐碱性无氰镀铜液的基本组成, 研究了镀液成分、添加剂和沉积条件对镀层质量及电镀电流效率的影响; 测试了镀液的深镀能力、抗杂质能力, 以及镀层与基体之间的结合力; 通过极化曲线, 解释了配位剂和添加剂的作用。

2 实验

通过工艺实验, 得到相对理想的镀液组成和工艺条件为: 16.1 g/L $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (6.0 g/L 或 0.095 mol/L Cu), 76.6 g/L 柠檬酸钾, 0.19 mol/L 胺化合物, 30 g/L H_3BO_3 , 0.38 mol/L 导电盐, 16.0 g/L 氢氧化钾, 4.0 g/L

• / •

添加剂 1(无机化合物), 0.01 mL/L 添加剂 2(有机胺类化合物); 温度 45 °C, pH 8.5(用 KOH 调节), 搅拌, 沉积电流密度 1.5 A/dm²。阴极片处理过程为: 水洗—碱液除油—水洗—酸洗—水洗—去离子水洗—电镀。

用恒电流沉积法测定电流效率。根据电流大小和沉积时间计算出电镀消耗的电量, 由沉积 Cu 的电化学当量计算出 Cu 的理论沉积量, 然后与阴极片镀后增量相比较, 计算出电流效率。

极化曲线测定采用美国 CH Instrument 公司生产的 CHI660 电化学综合测试仪。溶液温度为 45 °C, 采用三电极体系, 工作电极为 ϕ 1.0 mm 铁丝或 ϕ 7.0 mm 铜盘(实验前以 6#金相砂纸打磨, 然后水洗和超声清洗), 对电极为铜片, 参比电极为饱和甘汞电极(SCE), 扫描速率为 5 mV/s。

3 结果与讨论

钢铁基体上柠檬酸盐碱性无氰镀铜工艺应解决的关键问题有 3 条: (1) 保证镀液中的铜离子与柠檬酸根稳定配合, 避免发生置换反应; (2) 电镀初期, 应保证钢铁基体处于活化状态; (3) 工艺的稳定性 and 可操作性, 镀层质量符合要求, 并获得工艺参数。

3.1 铁丝置换反应

在所述的镀液组成和实验条件下, 分别改变温度、pH 和铜离子浓度, 将铁丝浸入镀液后, 观察是否发生置换反应。实验结果示于表 1。

表 1 不同温度、pH 和铜离子质量浓度下, 铁丝发生置换反应的实验结果

Table 1 Experimental results of the effects of temperature, pH and copper ions concentration on iron replacement reaction

工艺条件	t / min	铁丝外观	
pH	7.5	6	变红
	8.0	8	略变红
	8.5	16	不变
	9.0	16	不变
	9.5	16	不变
θ / °C	25	12	不变
	35	12	不变
	45	12	不变
	55	10	略变红
$\rho(\text{Cu}^{2+})$ / (g/L)	5.0	12	不变
	6.0	12	不变
	7.0	12	不变
	8.0	8	不变

由表 1 可知, 镀液 pH 提高, 则铜离子和柠檬酸根的配合能力增强, 发生置换反应的可能性降低; 镀液温度超过 55 °C 时, 铁丝发生置换反应的可能性增大;

镀液中铜离子质量浓度增大, 发生置换反应的趋势也增大。总体而言, 在本工艺条件下, 发生铁丝置换反应的时间至少 6 min, 证实了柠檬酸根与铜离子的稳定配合, 也正因为配合离子的稳定性, 铜镀层与钢铁基体之间的结合力得到了保证。

3.2 铁丝表面的活化现象

冯绍彬等^[17]就“电位活化”现象认为: 当金属离子在阴极还原的初始电位比金属基体表面的活化电位更负时, 电沉积的初始过程将首先完成对金属基体的活化; 随后镀层沉积在活化了的基体表面, 形成具有结合牢固的电镀层。根据这一理论, 在镀液中加入了氯化物, 氯化物不仅可作为导电盐, 而且也有利于破坏钢铁表面的钝化膜。此外, 镀液中还加入了胺配合物, 以提高铜沉积的极化作用, 使得铜配合离子的沉积电位足够负, 这有利于钢铁表面的钝化膜首先被还原并处于活化状态。

铁丝在柠檬酸盐碱性无氰镀铜液中的恒电流阶跃实验结果如图 1 所示。由图 1 可知, 在 1.5 A/dm² 下, 由于对应的沉积电位不够负, 所以在电位-时间曲线上未见电位活化现象的电位平台; 而在 2.0 A/dm² 下, 在 -0.98 V 可明显发现一个电位小平台, 说明在此电流密度下电沉积, 钢铁基体处于活化状态, 有利于铜镀层与基体的牢固结合。电流密度高于 2.0 A/dm² 时, 电位平台明显减小, 说明钢铁基体更易处于活化状态。电位活化实验结果不仅表明钢铁基体容易钝化, 而且可为镀铜工艺采用适宜的电流密度和电镀初期大电流冲击提供理论依据。

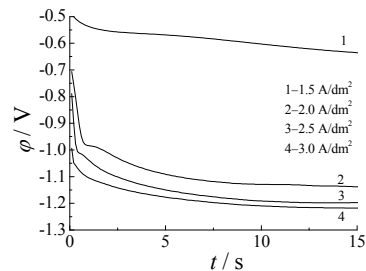


图 1 电位活化实验

Figure 1 Potential activation experiment

3.3 无氰镀铜工艺

3.3.1 赫尔槽试验

赫尔槽试验是检验电镀工艺最有效的方法, 本试验条件如下: 250 mL 不含有添加剂 1 和 2 的基础液, 电流 0.5 A, 通电时间 5 min, 温度 45 °C, pH 8.5, 镀液搅拌, 阳极为紫铜片, 阴极为黄铜片。图 2a 的赫尔槽试验结果表明, 搅拌对镀层质量有明显影响: 在不

含有添加剂 1 和 2 的基础液中, 镀液不搅拌时, 赫尔槽试片大面积粗糙, 铜阳极发黑; 搅拌时, 铜配合离子的传质速度提高, 试片光亮区范围显著扩大; 镀液搅拌下, 再加入 0.01 mL/L 添加剂 2 (胺化合物), 试片全光亮。由图 2b(镀液含 0.01 mL/L 添加剂 2)可知, 镀液在 45 °C 时, 赫尔槽试片全光亮; 低于 45 °C 时, 试片光亮区随温度的升高而扩大; 而在 55 °C 时, 试片亮度降低, 镀层质量下降。从图 2c(含 0.01 mL/L 添加剂 2 的镀液)可以看出, pH 在 8.5 ~ 9.0 时, 赫尔槽试片全光亮; pH 低于 8.5 时, 试片光亮区随 pH 的提高而扩大; 而 pH 达到 9.5 时, 试片亮度降低。镀液中铜离子质量浓度增大, 赫尔槽试片光亮区范围扩大(见图 2d, 镀液含 0.01 mL/L 添加剂 2), 但铜离子质量浓度增大, 发生置换反应的倾向变大。因此, 适宜的铜离子浓度为 6~7 g/L。图 2e(含 0.01 mL/L 添加剂 2)表明, 添加剂 1 的加入, 不仅能提高试片的光亮区范围, 而且随其浓度增加, 光亮度也进一步提高。实验证实, 镀液中加入添加剂 1, 工艺允许在较高沉积电流密度下操作。图 2f(含 4.0 g/L 添加剂 1)表明, 在宽广的添加剂 2 质量浓度范围内, 试片全光亮, 且试片光亮度随添加剂 2 质量浓度的提高而增强。

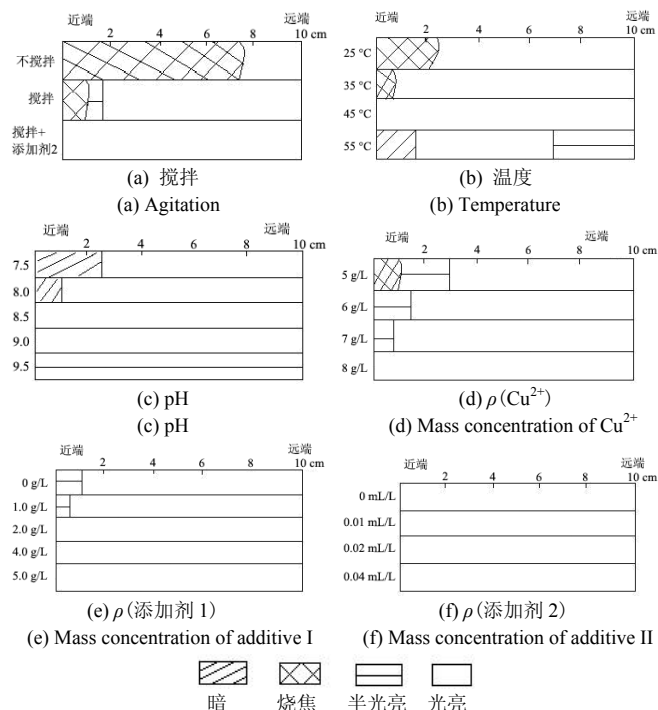


图 2 不同条件下的赫尔槽实验

Figure 2 Hull cell test under different conditions

3.3.2 电流效率

图 3 为各条件对电流效率的影响。结果表明, 电流密度、pH 和温度对电流效率均有较显著的影响: 随

着电流密度、pH 和温度的提高, 电流效率增大。在本实验的镀液组成和工艺条件下, 电流效率较高, 达到 90% 左右。电流效率随电流密度提高而增大, 说明沉积过程尚未达到铜配合离子阴极还原的极限扩散; 温度的提高显然有利于铜配合离子的传质过程, 使得电流效率增大。电流效率随镀液 pH 的升高而提高, 则有待进一步探索。

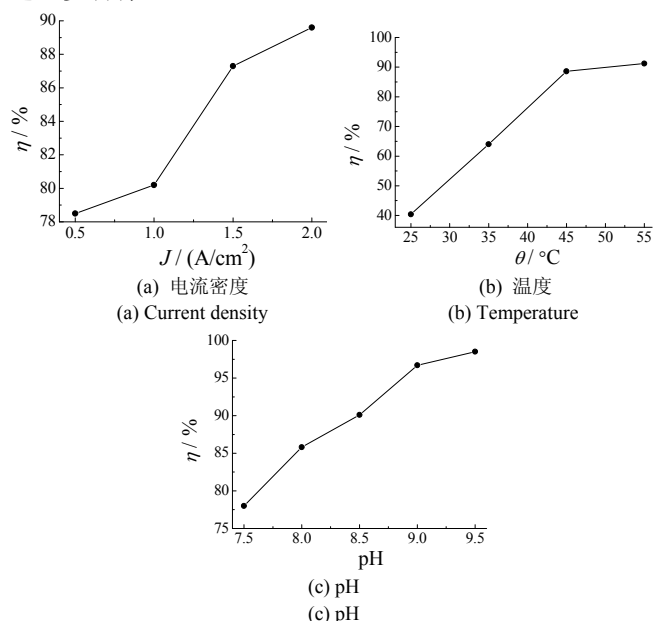


图 3 不同条件对电流效率的影响

Figure 3 Effects of different conditions on current efficiency

3.3.3 镀液深镀能力和镀层结合力

镀液的深镀能力是衡量镀液在实际电镀件表面能否全面覆盖沉积层的重要指标之一。采用 $\phi 1 \text{ cm} \times 10 \text{ cm}$ 的黄铜管作为阴极, 一端封闭, 开口一端正对铜阳极, 45 °C 时, 用 1.5 A/dm^2 的电流密度施镀 20 min 后, 将试样取出, 清洗后吹干, 观察黄铜管内铜镀层的覆盖情况。实验表明, 整个黄铜管内侧均覆盖有铜镀层, 镀液的深镀能力达 100%。

分别将铁片和黄铜片经除油、酸洗、水洗, 在 45 °C、 1.5 A/dm^2 下电镀 1 h, 水洗吹干后, 置于 200 °C 恒温器中 1 h, 然后冷却至室温, 观察镀层有无起泡或脱皮。实验发现, 虽然铜镀层表面经热处理后被空气中的氧气氧化而发黑, 但铁和黄铜基体上的镀层均无起泡或脱皮现象, 说明镀层与基体的结合力良好。

3.3.4 抗杂质能力

在含有添加剂 1 和 2 的镀液中, 逐渐添加金属杂质离子, 通过赫尔槽试验, 观察镀层外观形态以了解镀液的抗杂质能力。研究表明, 镀液中加入 Fe^{2+} 后浑浊, 但 Fe^{2+} 质量浓度低于 1 600 mg/L 时, 赫尔槽

试片全光亮; 达到 2 400 mg/L 时, 镀层发暗, 光亮度下降。镀液中加入 Fe^{3+} 后同样浑浊, 但 Fe^{2+} 质量浓度低于 400 mg/L 时, 赫尔槽试片全光亮; 达到 800 mg/L 时, 赫尔槽试片高端部分发雾; 达到 1 600 mg/L 时, 赫尔槽试片高端 5 cm 范围发暗。镀液中含 80 mg/L Zn^{2+} 时, 赫尔槽试片高端 3 cm 范围发雾; Zn^{2+} 含量达到 640 mg/L 时, 赫尔槽试片高端 5 cm 范围发雾。镀液中加入 Sn(IV) 40 mg/L 时, 赫尔槽试片高端 3 cm 范围发雾; Sn(IV) 质量浓度达到 320 mg/L 时, 赫尔槽试片高端 5 cm 范围发雾。 Zn^{2+} 和 Sn(IV) 离子虽然导致赫尔槽试片高端发雾, 但镀层颗粒仍然较为细小和致密。

3.4 极化曲线测定

极化曲线可以从机理上分析镀液组分的作用。图 4 所示的实验结果表明, 仅含铜盐而不进行搅拌的电解液(曲线 1)中, 铜电极在 -0.23 V 附近即出现急剧增大的起波阴极电流(并在 -0.66 V 左右出现电流峰), 比铁 (Fe^{2+}/Fe) 的标准电极电位 (-0.44 V) 正, 说明铁件置于该溶液中将发生置换反应。在含有柠檬酸钾和辅助配位剂的铜盐电解液(曲线 2)中, 从 -0.7 V ~ -0.9 V 才逐渐出现微小的、随阴极电位负移而逐渐增大的阴极电流, 说明在此电解液中铁件不易发生置换反应。在曲线 2 的电解液中加入 4 g/L 添加剂 1 后所测极化曲线如曲线 3 所示。值得注意的是, 在比曲线 3 和曲线 2 的交点 (0.86 A/dm^2 , -1.16 V) 更正的电位区, 添加剂 1 起到了增强极化的作用, 说明沉积的铜镀层晶粒将更加细小和致密; 而在比交点更负的电位区, 添加剂 1 起到了去极化的作用, 说明相同极化电流(密度)下, 极化电位正移, 析氢副反应程度将降低, 有利于在较高的沉积电流密度下获得符合质量要求的镀层。工艺实验证实, 镀液中加入添加剂 1 后, 允许的正常沉积电流密度可以从 $1.0 \sim 1.5 \text{ A/dm}^2$ 提高至 $2.0 \sim 2.5 \text{ A/dm}^2$ 。

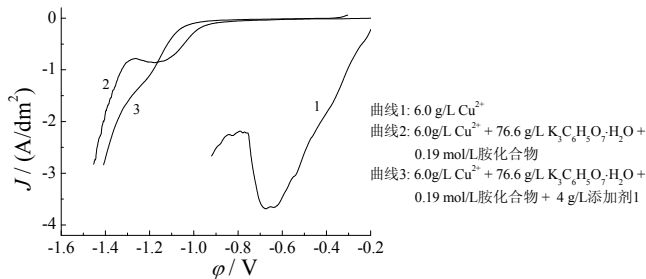


图 4 45 °C 时铜电极上的极化曲线

Figure 4 Polarization curves on copper electrode at 45 °C

4 结论

(1) 本工艺适用于钢铁、铜及铜合金件的预镀铜打

底, 有望一步取代氰化镀铜和焦磷酸盐镀铜两道工序。

(2) 镀液具有活化钢铁表面且不发生铜置换的特点, 保证镀层具有优良的结合力。

(3) 钢铁(管)件经预镀铜后于 200 °C 下烘烤 1 h, 自然冷却至室温后, 不发生起皮现象。

(4) 镀液深镀能力达 100%, 电流效率 90% 左右, 镀层致密光亮。

(5) 镀液中存在 Fe^{3+} 和 Fe^{2+} 杂质时发生浑浊现象, 但过滤后仍可正常使用。

参考文献:

- [1] 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, 28 (2): 9-13.
- [2] 蔡爱清, 王建华, 曹相锋. 碱性无氰镀铜工艺研究[J]. 电镀与精饰, 2007, 29 (3): 45-47.
- [3] 周卫铭, 郭忠诚, 龙晋明, 等. 无氰碱性镀铜[J]. 电镀与涂饰, 2004, 23 (6): 17-19, 30.
- [4] 陈高, 杨志强, 刘列炜, 等. 新型柠檬酸盐镀铜工艺[J]. 材料保护, 2005, 38 (6): 24-26, 29.
- [5] 武莉莉, 成金涛. 卤素化合物用于钢铁上无氰电镀铜的研究[J]. 天津化工, 2004, 18 (1): 46-48.
- [6] 王瑞祥. 锌基合金碱性无氰镀铜[J]. 电镀与涂饰, 2003, 22 (6): 56-58.
- [7] JAYAKRISHNAN S, VINOTHINI A, KALA C, et al. Electroplating of copper from an amine based noncyanide bath [J]. Transactions of the Institute of Metal Finishing, 2001, 79 (5): 171-174.
- [8] BARBOSA L L, DE ALMEIDA M R H, CARLOS R M, et al. Study and development of an alkaline bath for copper deposition containing sorbitol as complexing agent and morphological characterization of the copper film [J]. Surface & Coatings Technology, 2005, 192 (2/3): 145-153.
- [9] DE ALMEIDA M R H, CARLOS I A, BARBOSA L L, et al. Voltammetric and morphological characterization of copper electrodeposition from non-cyanide electrolyte [J]. Journal of Applied Electrochemistry, 2002, 32 (7): 763-773.
- [10] 陈春成. 碱性无氰镀铜新工艺[J]. 电镀与环保, 2003, 23 (4): 10-11.
- [11] KULKARNI S S, LOKHANDE C D. Electrodeposition of nanocrystalline copper from various baths [J]. Bulletin of Electrochemistry, 2003, 19 (11): 521-524.
- [12] THARAMANI C N, MARUTHI B N, MAYANNA S M. Development of a non-cyanide alkaline bath for industrial copper plating [J]. Transactions of the Institute of Metal Finishing, 2002, 80 (2): 37-39.
- [13] GERASIMENKO A A, KIRVORUCHKO M P, KORZHAVINA V V. Enhancing the adhesion of copper electroplates to steel substrates. Cyanide-free alkaline baths [J]. Protection of Metals, 2000, 36 (3): 285-288.
- [14] 邵晨, 冯辉, 卫应亮, 等. 磷酸镀铜新工艺的研究[J]. 内蒙古石油化工, 2007, 33 (2): 20-23.
- [15] 奚兵. 新型碱性无氰镀铜工艺[J]. 腐蚀与防护, 2005, 26 (1): 37-38.
- [16] 王瑞祥. 钢铁基体上碱性无氰镀铜[J]. 电镀与涂饰, 2005, 24 (7): 13-15.
- [17] 冯绍彬, 胡芳红. “电位活化”现象与无氰直接镀铜[J]. 电镀与涂饰, 2008, 27 (3): 4-6, 11.

[编辑: 吴杰]