

黄铜拉链化学镀锡工艺研究

周栋, 王瑀, 丁毅, 马立群

(南京工业大学, 南京 210009)

[摘要] 研究了一种黄铜表面化学镀锡工艺。通过实验,在黄铜条和黄铜拉链上得到了一种较好的银白色镀层。用扫描电镜(SEM)方法测量了镀层厚度和表面形貌,用能谱成分分析(EDS)方法对镀层进行了成分分析,用X射线衍射(XRD)方法进行了物相分析。并且对镀锡层的耐汗性能和结合力性能进行了测试,实验结果表明该镀层耐汗液性能、结合力好。

[关键词] 黄铜; 拉链; 化学镀锡

[中图分类号] TQ153.1⁺3

[文献标识码] A

[文章编号] 1001-3660(2010)02-0058-03

Process Technique of Electroless Tin Plating On Brass Zipper

ZHOU Dong, WANG Yu, DING Yi, MA Li-qun

(Nanjing University of Technology, Nanjing 210009, China)

[Abstract] A technique of electroless tin plating on brass surface was studied. A fine silvery white tin plating on brass and zipper was obtained by experiments. The morphology and composition of the tin plating were investigated by the SEM, EDS and XRD techniques. The results of the performance measurement showed that the coating had fine sweat corrosion resistance and binding force by man-made sweat corrosion test, coating binding force test.

[Key words] brass; zipper; electroless tin plating

镀锡层为银白色镀层,对人体无害,可焊性好。已经在广泛应用于许多领域,譬如以铜或铜合金为基体的食品工业、电子元器件等。

由于锡的氢过电位高,自催化活性低,若只用次亚磷酸钠、甲醛等还原剂不能实现锡的连续自催化沉积^[1-3]。本工艺通过反复研究探索,采用特殊的络合剂、添加剂,在黄铜表面实现了连续自催化沉积。本工艺操作简单、设备要求低。实验结果表明黄铜表面镀层分布均匀,厚度可达到 45 μm ,镀速可达 11 $\mu\text{m}/\text{min}$ 。

1 实验

1.1 实验材料

实验采用的材料是黄铜条和黄铜拉链,经 EDS 成分分析大约含 67%Cu、32%Zn 以及其他杂质,铜条尺寸为 12 mm×3 mm×1 mm。

1.2 工艺流程

黄铜表面镀锡工艺流程:除油清洗→化学抛光→

清洗→酸洗活化→清洗→化学镀锡→清洗→烘干→后处理。对表面状态较好的黄铜做不复杂工件时可省去化学抛光工序。

除油清洗其目的是除去表面的油脂,用普通的洗衣粉即可,也可根据情况适当的添加一些去污剂。

化学抛光是前处理中较为关键的一步,其目的就是使表面平整,有利于着色。采用 HNO_3 100 g/L, H_2SO_4 100 g/L, HCl 少量,温度 20 $^\circ\text{C}$ 、时间 3~10 min 工艺进行化学抛光^[4]。

经化学抛光的铜表面活性很大,有一层极薄的氧化层,会影响化学镀锡反应的进行。所以要对其进行酸洗活化处理。酸洗活化配方^[5]为 10 ml/L 的硫酸。

酸洗活化后对黄铜进行化学镀锡。镀锡液配方为:盐酸(36%)40~70 mL/L,氯化亚锡 20~30 g/L,硫脲 30~40 g/L,柠檬酸 40~50 g/L,次亚磷酸钠 10~20 g/L,稳定剂 A 少量,添加剂 B 少量,温度 50~80 $^\circ\text{C}$,时间:2~5 min。

实验步骤为先用表面光滑的黄铜条进行化学镀锡,成功后再用表面结构复杂的黄铜拉链上进行化学

[收稿日期] 2009-11-04

[作者简介] 周栋(1985—),男,江苏人,硕士研究生,主攻金属材料。

[通讯作者] 丁毅(1965—),男,江苏人,副教授,主要从事失效分析金属表面处理的教学与研究。

镀锡。

2 化学镀锡机理分析^[6-7]

本实验为浸镀法化学镀锡工艺,它是一种通过改变反应电位的置换反应。它包含有 2 个电极过程:一个是基体金属原子失去电子形成离子并通过扩散离开基体表面的阳极过程;另一个是液相中的金属离子扩散到电极(基体)表面,得到电子形成金属原子,并在电极表面“成核”、“长大”,形成镀层的阴极过程。它在锡的盐溶液中加入硫脲^[8]作为络合剂,并加入次磷酸钠及其特定的表面活性剂及添加剂进行镀锡反应。

3 讨论

3.1 外观

在铜条上镀层为色泽均一得银白色镀层,无结痂产生。在拉链上镀层也均匀,色泽均一,无结痂产生。

3.2 镀层形貌及成分分析

用 JSM-5610LV 型扫描电镜(SEM)观察镀层厚度和镀层微观形貌。图 1 为镀锡前黄铜表面 SEM 照片,图 2 为镀锡后黄铜表面 SEM 照片。对比图 1 和图 2 可以明显地看出黄铜表面形成了一层均匀的镀层。

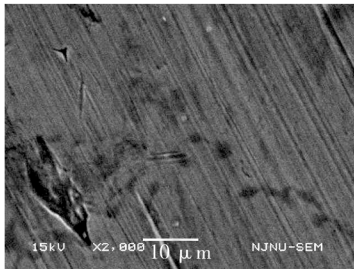


图 1 镀锡前黄铜表面 SEM 照片

Fig. 1 SEM photograph of brass before electroless tin plating

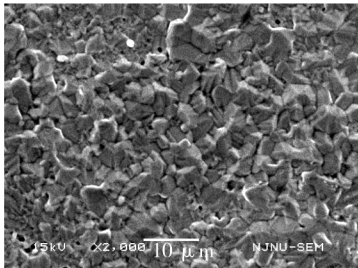


图 2 镀锡后黄铜表面 SEM 照片

Fig. 2 SEM photograph of brass after electroless tin plating

图 3 为镀锡后黄铜的镀层截面,镀层约为 45 μm ,化学施镀时间约为 4 min,由公式 $V=H/t$ ($\mu\text{m}/\text{min}$) (式中: V 为镀速, H 为镀层厚度,单位均为 μm ; t 为化学镀施镀时间,单位为 min),可得镀速约为 11 $\mu\text{m}/\text{min}$ 。

min。

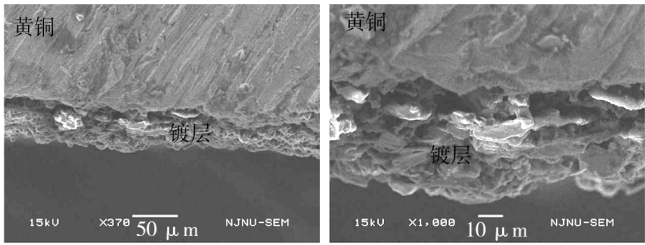


图 3 镀锡后黄铜截面 SEM 照片

Fig. 3 SEM photograph of brass section after electroless tin plating

用 Noran-Vantage 型能谱成分分析仪(EDS)对镀锡后的黄铜进行成分分析,经分析得到镀层成分为锡,见图 4。

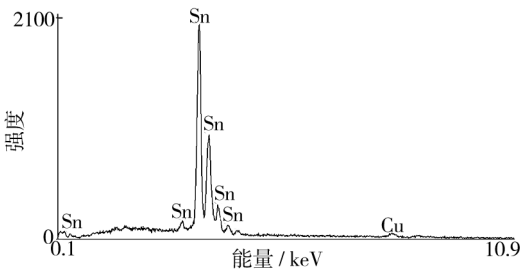


图 4 镀锡后黄铜 EDS 照片

Fig. 4 EDS photograph of brass after electroless tin plating

3.3 XRD 成分分析

用 ARL XTRA X 射线衍射仪(XRD)对黄铜和化学镀锡后的黄铜进行分析,扫描范围 $5\sim 90^\circ$,扫描速度 $5^\circ/\text{min}$,见图 5。图 5 为黄铜的 XRD 图谱和化学镀锡后的黄铜 XRD 图谱。对照卡片都是铜锌合金,但镀锡后的黄铜在 33° 左右的地方有一个微弱的峰,经卡片对照得出是锡峰。经过 2 张 XRD 图谱的对照进一步证实了黄铜表面镀锡层的存在。

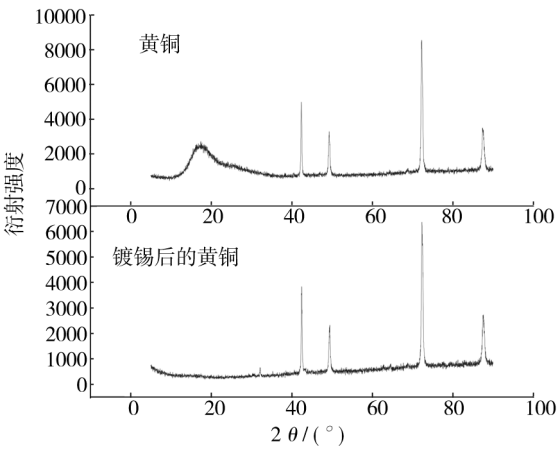


图 5 黄铜和镀锡后黄铜的 XRD 谱

Fig. 5 XRD pattern of brass and brass after electroless tin plating

3.4 镀锡后的黄铜性能检测

1) 人工汗液实验。人工模拟汗液配方^[9]: NaHCO₃ 4.2 g/L, NaCl 10.5 g/L, K₂CO₃ 0.2 g/L。

将黄铜和镀锡后的黄铜浸泡入人工汗液, 试样经过 1 天的浸泡, 黄铜表面变成暗黄层, 而镀锡黄铜色泽无变化, 说明黄铜不耐汗液, 而镀锡后的黄铜在人工汗液中耐蚀性好。试样经过 5 天的浸泡, 镀锡后的黄铜仍没变化, 说明镀锡后的黄铜耐人工汗液性能好。

2) 镀锡层结合力实验。根据国家标准 GB 5934-86 以及国际标 ISO 2819-1980, 本实验采用弯曲法、锉刀划痕法、加热法(300 ℃ 急冷)测试镀层结合力。实验结果表明镀层与基体之间均没有出现任何起皮、剥落、碎裂现象, 说明镀层与基体结合力好。

4 结论

1) 黄铜表面化学镀锡层厚度约为 45 μm, 镀速约为 11 μm/min, 镀层耐汗液性能、结合力、耐候性能好。

2) 黄铜表面化学镀锡工艺操作方便, 设备要求低, 镀液低毒、稳定好, 沉积速度快。

3) 黄铜表面化学镀锡工艺可应用于黄铜拉链表面着白色工艺, 可以将黄色拉链通过镀锡变成银白色拉链。

[参 考 文 献]

- [1] 徐瑞东, 郭忠诚, 靳跃华. 铜基上化学镀锡新工艺初探[J]. 材料保护, 2001, 34(10): 36-38.
- [2] 伍学高, 李铭华, 黄渭成等. 化学镀技术[M]. 成都: 四川科学技术出版社, 1985.
- [3] 郭忠诚, 徐瑞东, 朱晓云, 等. 铜基上化学镀锡[J]. 电镀与环保, 2000, 22(5): 22-23.
- [4] 胡传. 实用表面前处理手册[K]. 北京: 化学工业出版社, 2006.
- [5] 温鸣, 武建军, 范永哲. 有色金属表面着色技术[M]. 北京: 化学工业出版社, 2007.
- [6] 赵杰, 李宁, 傅石友. 化学镀锡反应历程的研究进展[J]. 电镀与涂饰, 2006, 25(8): 44-47.
- [7] 徐瑞东. 酸性化学镀锡工艺及应用研究[D]. 昆明: 昆明理工大学, 2002.
- [8] 梅天庆, 冯辉. 采用催化剂的化学镀锡新工艺的研究[J]. 南京航空航天大学学报, 2002, 34(3): 262-265.
- [9] 郝龙, 杨超, 曹刚, 等. 钨铜合金化学镀镍磷镀层的腐蚀行为[J]. 全面腐蚀控制, 2008, 22(1): 39-41.

(上接第 49 页)

此外, 由图 2-6 可见, TiN(111)峰上出现了 TiN 与 Ti₂N 衍射峰的重叠, 所合成的 TiN 层中并不是单一的 TiN 相, 还或多或少地存在 Ti₂N 相。而相关研究^[6]表明 TiN 与 Ti₂N 衍射峰的重叠, 晶粒状态为 TiN 与 Ti₂N 层状交替的亚晶粒结构, 其硬度也较高。

3 结论

1) 当 TiN 层厚度较小时, 表面能起控制作用, TiN 层的生长显示出{100}取向生长趋势, 使 TiN 层系统自由能较低; 而当 TiN 层厚度较大时, 应变能占主导因素, 对 TiN 层生长起主要控制作用, 使 TiN 层呈现出{111}择优取向, 有利于 TiN 层系统自由能的降低。即 TiN 层随厚度增加, {111}择优取向生长越明显。

2) 欲得到具有较高硬度和较好耐磨性的 TiN 涂

层, 须获得具有{111}择优取向的 TiN 相。

[参 考 文 献]

- [1] Xu Zhong. Method and Apparatus for in Troducting Normally Solid Materials into Substrate Surfaces: US, 452202685[P]. 1985-05-21.
- [2] 高原, 徐重. 双层辉光离子渗金属技术的效果及应用[J]. 中国表面工程, 2006, 19(4): 1-7.
- [3] 高原, 徐晋勇, 等. 碳钢表面氮化钛陶瓷化研究[J]. 材料热处理学报, 2005, 26(3): 61-63.
- [4] 刘燕萍, 徐晋勇, 高原. 等离子表面合金化层摩擦磨损性能研究[J]. 表面技术, 2006, 35(2): 18-19.
- [5] 叶卫平, 张静. TiN 涂层相组成计算机分析[J]. 武汉理工大学学报(信息与管理工程版), 2003, 25(2): 50-52.
- [6] 周兰英, 杨健, 贾庆莲. TiN 涂层微观组织结构与表面性能的研究[J]. 材料科学与工程学报, 2003, 21(1): 80-82.