

工艺条件对 BAg50CuZn 钎料表面电镀锡溶液电阻的影响

王星星, 龙伟民, 吕登峰, 鲍丽, 齐剑钊, 孙华为

(郑州机械研究所 新型钎焊材料与技术国家重点实验室, 郑州 450001)

[摘要] 采用硫酸盐系电解液在 BAg50CuZn 钎料表面电镀 Sn, 考察了电流密度、镀液温度、阴阳极间距、超声波功率及超声波频率对 AgCuZn 钎料电镀锡溶液电阻的影响, 得出了较佳的工艺条件, 并对该条件下制备的锡电镀层的微观表面形貌进行了观察。结果表明, 施镀时间一定时, 随着电流密度或超声波频率的增大, 溶液电阻逐渐增大; 阴阳极间距增大时, 溶液电阻呈现先减小、后增大的趋势。在较佳工艺条件下施镀, 可获得表面平整、致密的 Sn 电镀层。

[关键词] BAg50CuZn 钎料; 电镀锡; 电解液电阻; 超声波

[中图分类号] TG454; TQ153.1

[文献标识码] A

[文章编号] 1001-3660(2013)04-0076-03

Effect of Technological Condition on Resistance of Electroplating Tin Solution Based on BAg50CuZn Brazing Filler Metal

WANG Xing-xing, LONG Wei-min, LYU Deng-feng, BAO Li, QI Jian-zhao, SUN Hua-wei

(State Key Laboratory of Advanced Brazing Filler Metals and Technology,

Zhengzhou Research Institute of Mechanical Engineering, Zhengzhou 450001, China)

[Abstract] Tin films were electroplated on BAg50CuZn brazing filler metal substrate using sulfate salt electrolyte. The effect of current density, bath temperature, electrode distance, ultrasonic power and frequency on resistance of tin electroplating electrolyte were analyzed. The better conditions of electroplating tin on AgCuZn brazing filler metal were obtained. The surface morphology of tin electroplating coating was examined. The results indicate that the electrolyte resistance increase with increasing of current density and ultrasonic frequency. The resistance decreases firstly and then increases with increasing of electrode distance. A smooth and uniform surface morphology of tin electroplated film is obtained under the better conditions.

[Key words] BAg50CuZn brazing filler metal; electroplating tin; electrolyte resistance; ultrasonic

金属锡镀层易连接, 导电性、延展性及减摩性好, 具有润滑、密封等功能, 被广泛用于航空、航天、电子元器件等行业^[1-2]。随着绿色环保型钎焊技术和新型钎焊材料的快速发展, 电镀技术用于了钎焊材料的表面改性, 可以提高钎料的连接质量和性能^[3-4]。四川大学的冯可芹等人^[5]在 CuZn 钎料表面电镀 Ni 界面层, 钎焊连接 WC/Co 硬质合金和 3Cr13 马氏体不锈钢, 当钎焊温度为 1100 °C、时间为 10 min 时, 接头的剪切强度最大。Calgary 大学 ALHAZAA 等^[6]采用 Sn-3.6Ag-1Cu 无铅钎料真空钎焊连接电镀 Cu 界面层的 Al7075 和 Ti-6Al-4V 异种材料, 发现连接时间越长, 接头的剪切强度越大, 当时间为 60 min 时, 接头的剪切强度最大。清华大学的任家烈等^[7]在低真空条件下对复合电镀

Ni-Ti 陶瓷与钢板进行无钎剂钎焊, 钎焊接头的剪切强度超过 100 MPa。本课题组开展了 BAg45CuZn 钎料表面化学镀锡的研究, 获得了 AgCuZn 钎料表面化学镀锡的最佳工艺, 化学镀锡后, AgCuZn 钎料的润湿性有大幅度提高, 铺展性好^[8]。但是, 以 AgCuZn 系硬钎料为基体, 在其表面电镀低熔点元素 Sn, 改善其钎焊性能, 目前国内外还未见报道。

电镀溶液的导电性是电镀体系的一个重要参量, 其高低取决于镀液电阻的大小^[9], 该参量对体系镀层质量及性能等有很大影响。文中以 BAg50CuZn 钎料片为研究对象, 在其表面电镀 Sn, 并分析工艺参数对 AgCuZn 钎料表面电镀锡溶液电阻的影响, 以期获得 AgCuZn 钎料表面电镀锡的优化工艺。

[收稿日期] 2013-03-02; **[修回日期]** 2013-04-10

[基金项目] 国家高技术研究发展计划项目(2012AA040208); 国家重点基础研究发展计划项目(2012CB723902); 郑州市重大科技专项(121PZDX001)

[作者简介] 王星星(1984—), 男, 陕西宝鸡人, 博士生, 主要研究方向为钎焊材料表面改性、先进焊接技术。

1 实验

电解液组分为: $\text{SnSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 180 ~ 200 g/L, H_2SO_4 60 ~ 130 mL/L, PEG (6000) 3.6 ~ 5 g/L, Surfactant (烷基酚醚类非离子表面活性剂) 45 ~ 60 mL/L, HCHO 70 ~ 90 mL/L, $\text{C}_{102}\text{H}_{151}\text{N}_{31}\text{O}_{39}$ 2.5 ~ 3 g/L, Na_3VO_4 0.5 ~ 0.8 g/L, $\text{C}_6\text{H}_6\text{O}_2$ 0.8 ~ 1.2 g/L。施镀条件为: 电流密度 3 ~ 8 A/dm², 温度 30 ~ 50 °C, 极间距 20 ~ 30 mm, 时间 10 ~ 60 min, 超声波功率 100 ~ 300 W, 超声波频率 20 ~ 100 kHz, 搅拌速度 400 ~ 450 r/min, pH 值 0.7 ~ 0.8。

电镀阳极采用 40 mm×50 mm×3.0 mm 的锡板 (纯度超过 99.9%), 阴极采用 25 mm×30 mm×1.2 mm 的 BAg50CuZn 钎料片。采用 EMS-12 潜水磁力搅拌器搅拌, 使电解液保持均匀, 并通过 KQ-300VDB 和 KQ-300VDE 三频数控超声波清洗器对镀液施加超声波, 以细化晶粒。

锡镀层的表面形貌用 S-3400N II 扫描电镜进行观察, 镀液导电性采用 TP121 电导率分析仪进行测量。

2 结果与讨论

2.1 电流密度对溶液电阻的影响

如图 1 所示, 施镀时间一定时, 溶液电阻随着电流密度的升高而逐渐增大, 在时间为 35 min 时, 电解液电阻出现峰值。电流密度为 3 A/dm² 时, 电阻峰值最小, 为 23 Ω; 电流密度为 8 A/dm² 时, 电阻峰值最大, 为 31 Ω。当时间为 60 min, 电流密度为 4 A/dm² 时, 电解液电阻为 23 Ω, 与上述最小峰值相同。因此, 电流密度宜选择 3 ~ 4 A/dm²。

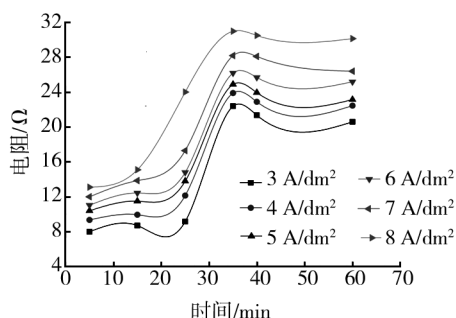


图 1 电流密度对锡电解液电阻的影响

Fig. 1 Effect of current density on resistance of tin electrolyte

随着施镀时间的延长, 电解液电阻呈现先缓慢增加, 后快速增大, 再逐渐降低的趋势。分析原因如下: 电解液中, 离子分散均匀需要一个过程, 开始浓度低,

自由移动的正负离子较多, 导电性较好, 故电阻较小; 当离子分散均匀后, 由于离子浓度增大, 电离程度低, 自由移动的正负离子减少, 电解液的导电能力降低, 故电阻有所增大; 随着时间的推移, 电解液的电离程度趋于稳定, 自由移动的正负离子达到平衡, 电阻处于稳定状态, 此时电解液导电性好, 有利于电镀试验的实施。

2.2 镀液温度对溶液电阻的影响

如图 2 所示, 当施镀时间在 5 ~ 25 min 之间时, 溶液电阻变化不大, 介于 5 ~ 15 Ω 之间; 当施镀时间超过 25 min 后, 溶液电阻介于 15 ~ 36 Ω 之间。在施镀时间为 35 min 时, 电解液电阻出现峰值。镀液温度为 308 K 时, 电阻峰值最小, 为 15 Ω; 而镀液温度为 303 K 时, 电阻峰值最大, 为 36 Ω。分析原因如下: 镀液温度影响电解质在电镀溶液中的溶解, 当温度低时, 溶液中溶解的金属盐较少, 影响电镀锡溶液的导电性; 随着镀液温度升高, 电解液的导电性增强, 电阻降低。不过并非镀液温度越高越好, 在电镀实施过程中存在一个最佳值, 本实验选择的最佳温度为 308 K。

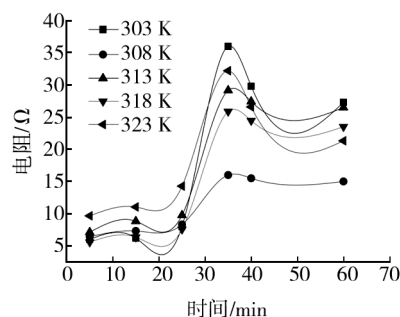


图 2 镀液温度对锡电解液电阻的影响

Fig. 2 Effect of bath temperature on resistance of tin electrolyte

2.3 阴阳极间距对溶液电阻的影响

如图 3 所示, 在一定时间范围内, 随着阴阳极间距变大, 溶液电阻先减小, 后增大, 在时间为 35 min 和 50 min 时, 电解液电阻均出现最大值。时间为 35 min, 极间距为 26 mm 时, 电阻峰值最大, 为 30 Ω; 时间为 50 min, 极间距为 22 mm 时, 电阻峰值最小, 为 16 Ω。不同阴阳极间距范畴对电解液电阻的影响不同, 小极间

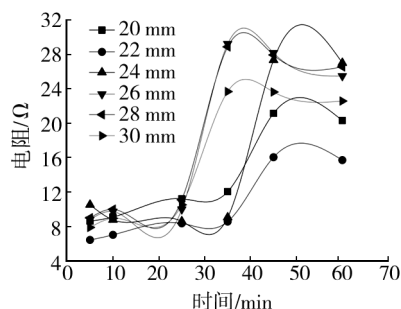


图 3 阴阳极间距对锡电解液电阻的影响

Fig. 3 Effect of electrode distance on resistance of tin electrolyte

距有利于长时间电镀,而大极间距有利于短时间电镀。综上所述,本实验选择的最佳阴阳极间距为 22 mm。

2.4 超声波功率对溶液电阻的影响

在超声波频率为 24 kHz 时,超声波功率对溶液电阻的影响如图 4 所示。施镀时间不超过 20 min 时,溶液电阻变化不大,介于 7~10 Ω 之间,随着超声波功率的增大,溶液电阻先逐渐增大,后略微降低。施镀时间介于 30~40 min 之间时,随着超声波功率逐渐增大,溶液电阻先减小,后逐渐增大。施镀时间为 50 min,超声波功率为 180 W 时,电阻峰值最大,为 27 Ω ;超声波功率为 240 W 时,电阻峰值最小,为 23 Ω 。同样的超声波功率条件下,随着施镀时间的延长,电解液电阻整体呈上升趋势,50 min 后略有降低。分析原因如下:在一定的超声波频率条件下,随着超声波功率增大,超声波产生的空化效应、机械扰动效应增强^[10],电解质在电镀锡溶液中分散得更加均匀,导电性逐渐提高,故电阻较小,有利于电镀试验的实施。本实验中的最佳超声波功率为 240 W。

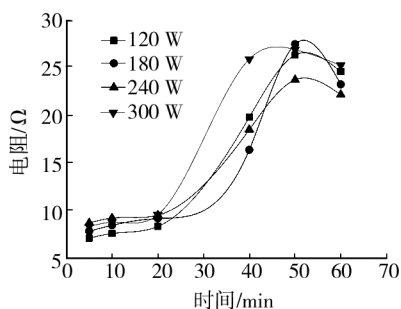


图 4 超声波功率对锡电解液电阻的影响

Fig. 4 Effect of ultrasonic power on resistance of tin electrolyte

2.5 超声波频率对溶液电阻的影响

超声波功率为 240 W 时,超声波频率对溶液电阻的影响规律如图 5 所示。施镀时间一定时,溶液电阻随着超声波频率增大而增大,时间为 35 min 时,电解液电阻出现极大值。当超声波频率为 100 kHz 时,电阻峰值最大,为 12 Ω ;超声波频率为 24 kHz 时,电阻随时间的变化不明显,最大为 5 Ω 。分析原因如下:超声

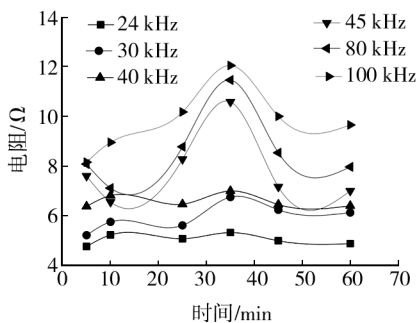


图 5 超声波频率对锡电解液电阻的影响

Fig. 5 Effect of ultrasonic frequency on resistance of tin electrolyte

空化过程中所产生的高速微射流对溶液具有强烈的搅拌分散作用,能增强金属锡离子的输运和 H_2 的逸出,减小了扩散层厚度和浓度梯度^[10],使得电解液变得更加清澈、透明。分析可见,低频超声波有利于降低溶液的电阻,提高镀锡溶液的导电性。本实验中的最佳超声波频率为 24 kHz。

2.6 BAg50CuZn 钎料表面 Sn 电镀层的微观形貌

采用前面得出的较佳工艺条件对 BAg50CuZn 钎料电镀 Sn 镀层,镀层的表面形貌如图 6 所示。图 6 中,Sn 电镀层表面平整、致密,在基体钎料表面分散较为均匀,晶体生长类似于螺旋状,属于“侧向生长”模式^[11]。合金钎料表面锡晶粒间基本无间隙,晶粒尺寸小、致密度高,这说明超声波的空化、机械扰动效应有效细化了镀层晶粒,降低了镀层与 BAg50CuZn 基体的内应力,提高了镀层与 BAg50CuZn 钎料的结合力及表面平整度。

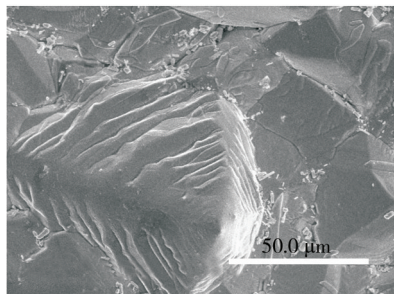


图 6 钎料在较佳工艺条件下电镀 Sn 镀层的表面形貌

Fig. 6 Surface morphology of tin coating electroplated on brazing alloy under better conditions

3 结论

1) 在施镀时间一定的条件下,镀锡溶液电阻随着电流密度或超声波频率的增大而增大,随着极间距的逐渐增大而先减小,后增大。在超声波功率一定的条件下,随着施镀时间的延长,电解液电阻整体上呈增大趋势。

2) 低频超声波有利于降低溶液电阻,提高镀锡溶液的导电性。小极间距有利于长时间电镀,而大极间距有利于短时间电镀。在施镀时间为 35 min、镀液温度为 308 K 时,溶液电阻峰值最小,为 15 Ω 。

3) BAg50CuZn 钎料表面电镀锡的较佳工艺条件为:电流密度 3~4 A/dm²,镀液温度 308 K,阴阳极间距 22 mm,超声波功率 240 W,超声波频率 24 kHz。在该条件下制备的 Sn 电镀层表面平整、致密,属于“侧向生长”模式。

(下转第 118 页)

- Mg Alloy with Cathodic Electrophoretic Coating Pretreated by Silane[J]. Prog Org Coat, 2009, 66(4): 387—392.
- [8] ACAMOVIC N M, DRAZIC D M, MISKOVIC-STANKOVIC V B. Influence of Substrate on the Formation and Growth Kinetics of Cathodic Electrocoat Paint [J]. Prog Org Coat, 1995, 25(3): 293—307.
- [9] SONG G L. "Electroless" E-Coating: An Innovative Surface Treatment for Magnesium Alloys[J]. Electrochem Solid-state Lett, 2009, 12(10): 77—79.
- [10] SONG G L. "Electroless" Deposition of a Pre-film of Electrophoresis Coating and It's Corrosion Resistance on a Mg Alloy [J]. Electrochim Acta, 2010, 55(7): 2258—2268.
- [11] MISKOVIC S V B, DRAZIC D M, TEODOROVIC M J. Electrolyte Penetration Through Epoxy Coatings Electrodeposited on Steel[J]. Corros Sci, 1995, 37(2): 241—252.
- [12] CIOU S J, FUNG K Z, CHIANG K W. The Mathematical Expression for Kinetics of Electrophoretic Deposition and the Effects of Applied Voltage[J]. J Power Sources, 2007, 172: 358—362.
- [13] PIERCE P E. The Physical Chemistry of the Cathodic Electrodeposition Process[J]. J Coat Technol, 1981, 53(672): 52—67.
- [14] FURUNO N, KAWAI H, OYABU Y. Mechanism of Film Formation by the Electrodeposition Coating[J]. J Col Interf Sci, 1976, 55(2): 297—304.
- [15] ONO S. Surface Phenomena and Protective Film Growth on Magnesium and Magnesium Alloys[J]. Metallurgical Science and Technology, 1998, 16: 91—104.

(上接第 78 页)

[参 考 文 献]

- [1] 龙伟民. 焊接速查手册[M]. 郑州: 河南科学技术出版社, 2012: 248—250.
- [2] SUI Fang-fei, LONG Wei-min, LIU Sheng-xin, et al. Effect of Calcium on the Microstructure and Mechanical Properties of Brazed Joint Using Ag-Cu-Zn Brazing Filler Metal[J]. Materials and Design, 2013, 46: 605—608.
- [3] 王星星, 龙伟民, 马佳, 等. 几种新技术在钎焊连接中的应用[J]. 焊接, 2013(1): 28—31.
- [4] 王星星, 龙伟民, 裴寅嵩, 等. 异种材料超声波钎焊连接的研究现状[J]. 焊接技术, 2013, 42(6): 1—6.
- [5] CHEN Hong-sheng, FENG Ke-qin, WEI Shi-feng, et al. Microstructure and Properties of WC-Co/3Cr13 Joints Brazed Using Ni Electroplated Interlayer[J]. Int Journal of Refractory Metals and Hard Materials, 2012, 33: 70—74.
- [6] ALHAZAA A N, KHAN T I. Diffusion Bonding of Al7075 to Ti-6Al-4V Using Cu Coatings and Sn-3. 6Ag-1Cu Interlayers [J]. Journal of Alloys and Compounds, 2010, 494: 351—358.
- [7] 张永清, 任家烈, 赵彭生. 陶瓷表面复合电镀 Ni-Ti 改性及其钎焊性[J]. 材料科学与工艺, 2005, 13(3): 291—293.
- [8] 王星星, 龙伟民, 裴寅嵩, 等. BA₄₅CuZn 钎料表面化学镀锡的研究[J]. 表面技术, 2013, 42(3): 56—58.
- [9] 张三元, 张磊. 电镀层均匀性和镀液稳定性——问题与对策[M]. 北京: 化学工业出版社, 2011: 45—48, 151—158.
- [10] 刘伟, 常立民, 段小月. 超声波对电沉积 Ni-Al₂O₃ 复合镀层耐磨性的影响[J]. 表面技术, 2009, 38(5): 29—31.
- [11] 张著, 郭忠诚, 龙晋明, 等. 电流密度对甲基磺酸盐电沉积亚光锡的影响[J]. 材料工程, 2012(4): 76—81.

(上接第 103 页)

- [43] CAO T, WU Z S, LIANG C. Research of Coating BaAl₁₂O₁₉: Mn²⁺ Phosphors with MgF₂ [J]. Chin J Electron Device, 2008, 31(1): 229—232.
- [44] 董岩, 蒋建清, 梁超, 等. 氧化铝包膜荧光粉及其膜包覆方法: 中国, CN1667081A[P]. 2005-09-14.
- [45] 梁超, 蒋建清, 董岩, 等. 氧化镁包膜荧光粉及其包膜方法: 中国, CN1664051A[P]. 2005-09-07.
- [46] YANG H, WANG X J, DUAN G H, et al. Luminescent Properties of BaMgAl₁₀O₁₇: Eu²⁺ Phosphors Modified with MgF₂ [J]. Mater Lett, 2004, 58: 2374.
- [47] CHEN Z, YAN Y W, LIU J M, et al. Microstructure and Luminescence of Surface-coated Nano BaMgAl₁₀O₁₇: Eu²⁺ Blue Phosphor[J]. J Alloys Compd, 2009, 478(1/2): 679—683.
- [48] ZHU Hong-yang, YANG Hai-bin, FU Wu-you, et al. The Improvement of Thermal Stability of BaMgAl₁₀O₁₇: Eu²⁺ Coated with MgO[J]. Materials Letters, 2008, 62(4/5): 784—786.
- [49] JEONG Young Kyu, KIM Hyug-jong, KIM Hee Gyu, et al. Luminescent Properties of BaMgAl₁₀O₁₇: Eu²⁺ Blue Phosphor Grown with SiO₂ Using Atomic Layer Deposition[J]. Current Applied Physics, 2009, 9(3): 249—251.