

甲基磺酸盐电镀锡工艺参数对镀层结合力影响

阴子良, 叶东东, 陈 广, 陈建钧

(华东理工大学 机械与动力工程学院, 上海 200237)

摘 要: 通过正交试验和极差分析研究了各工艺参数对镀层与基体间的结合力影响程度, 通过单因素试验研究了各工艺参数对结合力的影响规律, 并获得了最佳工艺参数。结果表明, 最佳工艺参数为阴极电流密度 3 A/dm^2 , 甲基磺酸体积浓度 45 mL/L , 添加剂体积浓度 45 mL/L , Sn^{2+} 质量浓度 15 g/L , 电镀温度 $35 \text{ }^\circ\text{C}$ 。

关键词: 电镀锡; 甲基磺酸盐; 镀层结合力

中图分类号: TQ153.1+3

文献标志码: A

文章编号: 1005-748X(2015)12-1124-05

Effects of Process Parameters on Coating Cohesion in Tin Electroplating with Methanesulfonate

YIN Zi-liang, YE Dong-dong, CHEN Guang, CHEN Jian-jun

(School of Mechanical and Power Engineering, East China University of Science and Technology, Shanghai 200237, China)

Abstract: The extents of different parameters' impact on cohesion between coating and substrate were examined by orthogonal experiments and range analysis. The relationship between each parameter and cohesion was studied by single factor experiments and the optimum technological parameters were obtained. The results show that the optimum technological parameters were as follows: cathodic current density 3 A/dm^2 , bulk concentration of methanesulfonate 45 mL/L , bulk concentration of additive 45 mL/L , mass concentration of Sn^{2+} 15 g/L and electroplating temperature $35 \text{ }^\circ\text{C}$.

Key words: tin electroplating; methanesulfonate; coating cohesion

镀锡板因其良好的抗腐蚀性、焊接性、延展性及美观性在食品、医药以及仪器仪表包装等行业中得到越来越广泛的应用。上世纪 80 年代以来由于光亮剂的快速发展, 酸性镀锡获得了迅速普及, 其中, 甲基磺酸盐电镀锡技术具有成分简单、镀液性能比较稳定、环境污染小等优点, 工业应用价值非常高, 在电镀锡领域受到越来越多关注^[1]。

许多学者从不同角度对甲基磺酸盐电镀工艺进行了研究。李具康^[2]等对镀层的沉积速率进行了研究, 发现影响沉积速率的主要因素是 Sn^{2+} 浓度以及电流密度, 而甲基磺酸(MSA)主要起配位和细化晶粒的作用。娄红涛^[3]等研究了 pH、温度、电流密度等工艺条件对镀层外观的影响, 结果表明 pH、温度、电流密度对镀层外观均有影响, 电流密度在

$0.04 \sim 1.40 \text{ A/dm}^2$ 之间时镀层表面结晶状况没有非常明显的差异。叶晓燕^[4]等以孔隙率为标准进行了正交试验, 并获得了相应工艺条件下的最佳工艺参数。

上述工作虽然对甲基磺酸盐电镀工艺参数进行了一定的研究, 但是这些研究大多采用单因素试验, 忽略了各参数之间的相互影响。另外, 针对不同工艺参数下镀层结合力这一非常重要的性能指标的研究还非常欠缺。因此, 本工作对 Sn^{2+} 、添加剂、甲基磺酸(MSA)含量, 电流密度, 电镀温度等工艺参数进行了研究, 通过五因素四水平正交试验, 分析了各工艺参数对镀层结合力影响的程度, 在此基础上分析了工艺参数与基体结合力之间的关系。

1 试验

界面结合力一般采用拉伸法直接测量, 但目前市面上粘结剂结合力的强度普遍小于镀锡层与基体间结合力的强度, 因此采用拉伸法难以测量镀锡层结合力。而常规的百格法^[5]虽然能半定量地评价结

收稿日期: 2015-02-15

基金项目: 国家自然科学基金(51105143; 51375164)

通信作者: 陈建钧(1977—), 副教授, 博士, 从事金属表面处理、损伤及断裂力学、有限元法等工作, 13917761299, jjchen@ecust.edu.cn

合力大小,但是评价结果比较宽泛而且受人为主观因素影响大,不利于获得准确结果。所以本工作对百格法测试结合力进行改进,采用脱落量间接表征镀层结合力的方法对不同电镀工艺进行分析,并对最佳电镀工艺参数进行定量研究。

选择 100 mm×60 mm×1 mm 大小的冷轧钢板作为试样,试样经过碱洗→去离子水清洗→酸洗→去离子水清洗→电镀→去离子水清洗→烘干等工艺环节处理。根据前期的试验数据及相关的文献资料^[6],工艺条件大致范围为:Sn²⁺ 质量浓度 10~30 g/L,甲基磺酸体积浓度(MSA) 20~70 mL/L,电镀温度 20~60 ℃,添加剂体积浓度 10~70 mL/L,阴极电流密度 1~20 A/dm²。

正交试验采用五因素四水平 L₁₆(4⁵),水平因素见表 1。其中,五个因素分别为 A(Sn²⁺ 质量浓度)、B(甲基磺酸体积浓度)、C(电镀温度)、D(添加剂体积浓度)、E(阴极电流密度)。电镀时间为 20 min,以镀层脱落量作为正交试验结果的分析对象。

表 1 试验因素水平表

Tab. 1 Factors and levels of orthogonal experiment

水平	因素				
	A/(g·L ⁻¹)	B/(mL·L ⁻¹)	C/℃	D/(mL·L ⁻¹)	E/(A·dm ⁻²)
1	10	35	15	35	1
2	15	45	25	45	3
3	20	55	35	55	5
4	25	65	45	65	7

参考 GB/T 9286—1998《色漆和清漆漆膜的划痕实验》对镀锡板进行百格法测试,试验原理如图 1 所示。测试前,称取未经电镀钢板的质量;测试时,把百格刀(刀刃宽为 1 mm 刀刃数为 11)刀头安装在摩擦磨损试验机的滑块上,镀锡板则用双面胶粘在机器的固定端上,控制滑块的正压力为 30 N,启动机器后滑块横向移动,在镀锡板上形成一条 30 mm

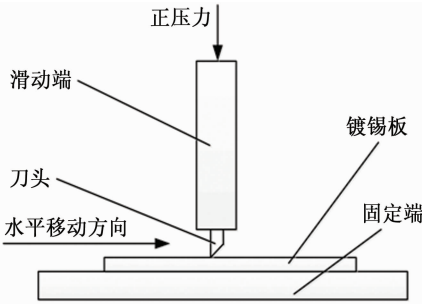


图 1 试验原理图

Fig. 1 Experimental principle diagram

的划痕,机器复位后把镀锡板从固定端取下并旋转 90°再操作一次,此时镀锡板上形成 100 个小方格;测试后,用毛刷沿格子对角线轻刷 3 次,然后用 3M 公司生产的 Transparent Tape 600 胶带贴在百格处,压紧胶带后快速拉起,再称量此时镀锡板的质量。试验前后镀锡板的质量差即为镀层的脱落量,脱落量越多表示结合力越差,反之则表明结合力越好。

2 结果与讨论

2.1 正交试验结果

正交试验极差分析结果如表 2 所示。

表 2 正交试验结果和极差分析

Tab. 2 Orthogonal experiment result and range analysis

试验号	A	B	C	D	E	脱落量/mg
1	1	1	1	1	1	8.71
2	1	2	2	2	2	9.03
3	1	3	3	3	3	16.79
4	1	4	4	4	4	26.86
5	2	1	2	3	4	18.33
6	2	2	1	4	3	14.07
7	2	3	4	1	2	9.34
8	2	4	3	2	1	8.87
9	3	1	3	4	2	15.34
10	3	2	4	3	1	9.01
11	3	3	1	2	4	17.12
12	3	4	2	1	3	19.81
13	4	1	4	2	3	16.77
14	4	2	3	1	4	18.23
15	4	3	2	4	1	16.73
16	4	4	1	3	2	19.45
均值 1	15.348	14.788	14.838	14.023	10.830	
均值 2	12.653	12.585	15.975	12.948	13.290	
均值 3	15.320	14.995	14.808	15.895	16.860	
均值 4	17.795	18.748	15.495	18.250	20.135	
极差	5.142	6.163	1.167	5.302	9.305	

由表 2 可见,五个因素对镀层结合力影响从大到小依次为 E>B>D>A>C。其中,电流密度对结合力影响比较显著,甲基磺酸体积浓度,添加剂体积浓度与 Sn²⁺ 质量浓度三个因素影响基本相当,电镀温度对结合力影响最小。

2.2 电流密度与镀层脱落量之间的关系

电流密度与镀层脱落量之间的关系如图 2 所示。可以从图中看到,随电流密度上升镀层脱落量不断上升。而从图3中可以观察到,随着电流密度

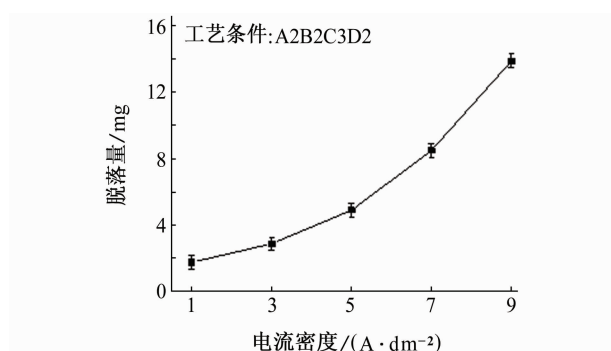


图2 电流密度与镀层脱落量之间的关系

Fig. 2 Relationship between current density and weight loss

的上升,镀层表面结晶越来越粗糙。这是因为随着电流密度的上升,阴极会发生析氢现象,因此结晶粗糙,结合力变差。但是当电流密度过小时,镀层的光亮度不好而且镀层的沉积速度也比较低,这不利于生产效率的提高。适当提高电流密度虽然会使结合力稍有下降但可以显著提高生产效率。所以阴极电流密度最好控制在 3 A/dm^2 左右。

2.3 甲基磺酸体积浓度与镀层脱落量之间的关系

甲基磺酸在镀液中起导电作用,同时还可以细化晶粒。甲基磺酸体积浓度与镀层脱落量之间的关系如图4所示。从图中可以看出,当甲基磺酸含量较少时,不仅镀层的脱落量比较大而且波动也较大。

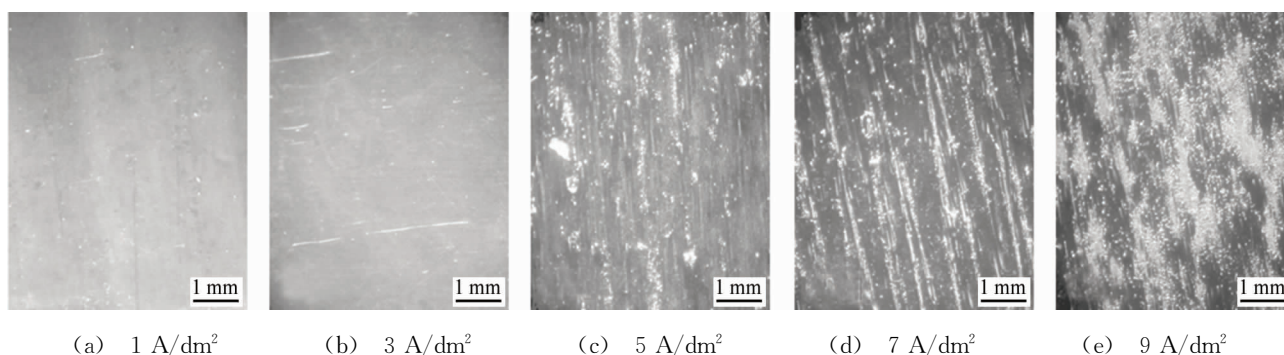


图3 不同电流密度下镀锡板表面形貌

Fig. 3 Surface morphology of tinplate at different current densities

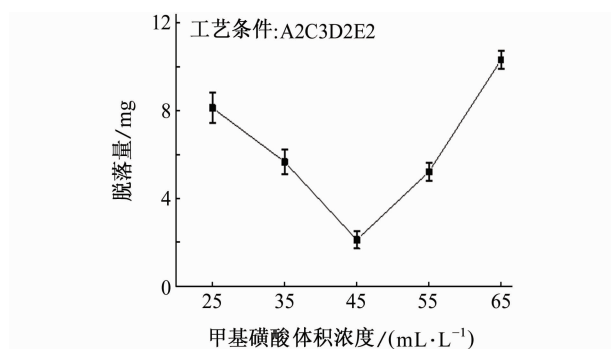


图4 甲基磺酸体积浓度与镀层脱落量之间的关系

Fig. 4 Relationship between bulk concentration of methane sulfonic acid and weight loss

这是由于它具有导电作用^[7],一旦它的含量减少,那么镀液的导电性和均镀能力都会下降,同时甲基磺酸又可以细化晶粒,所以随着含量的增加脱落量不断减小,即结合力不断上升。但是当甲基磺酸含量过高时,镀层会发生析氢现象,不仅使孔隙率上升,还会导致镀层结晶变得粗糙,所以镀层脱落量增加。因此为了获得比较好的结合力甲基磺酸的体积浓度应该控制在 45 mL/L 左右为宜。

2.4 添加剂体积浓度与镀层脱落量之间的关系

添加剂在镀液中起着很重要的作用,它的存在可以使镀层变得光亮也可以抑制镀液发生氧化。添加剂含量与镀层脱落量之间的关系如图5所示。从图中可以看出,当添加剂体积浓度小于 45 mL/L 时,随着添加剂含量的不断上升,镀层的脱落量逐渐减少。这是因为添加剂有使阴极极化的作用^[8],当添加剂含量少时,镀层的结晶尺寸比较大,所以结合

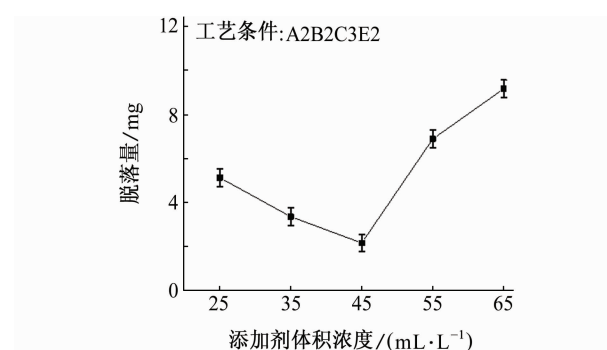


图5 添加剂体积浓度与镀层脱落量之间的关系

Fig. 5 Relationship between bulk concentration of additive and weight loss

力也较差。当添加剂含量上升时,锡的析出电位负移,结晶尺寸变小,镀层结合力上升。而当添加剂体积浓度超过 45 mL/L 时,随着添加剂含量地增加,镀层表面变得粗糙,结晶颗粒增大,导致镀层脱落量上升。此外,由于添加剂有使镀层光亮的作用,随着添加剂含量地增高,镀层的光亮度也明显增高。因此综合考虑后,添加剂体积浓度应当控制在 45 mL/L 左右。

2.5 Sn^{2+} 质量浓度与镀层脱落量之间的关系

Sn^{2+} 质量浓度与镀层脱落量的关系见图 6。从图中可以看出,当 Sn^{2+} 质量浓度在 15 g/L 时脱落量达到极值,越偏离这个值镀锡层的脱落量越大,即结合力越差,而且当 Sn^{2+} 含量较高时,这个区域测得数值的波动也比较大,表明此时镀层各部分结合力不均匀。这是由于当镀液中 Sn^{2+} 含量较少时析氢现象严重,从而导致镀层存在许多气孔、镀层比较松散、结合力差;而当 Sn^{2+} 含量较高时, Sn^{2+} 容易被氧化成 Sn^{4+} ,而 Sn^{4+} 比 Sn^{2+} 更加容易发生水解,最终变为不能溶于酸性溶液的 β -锡酸,它的存在会导致漏镀,均匀性较差、结合力不良。此外, Sn^{2+} 含量越高阴极极化效果越差,也会导致镀层结晶晶粒变粗,而且此时镀层不仅不发亮甚至发黑,严重影响镀层的美观性。所以 Sn^{2+} 的质量浓度应该控制在 15 g/L 左右。

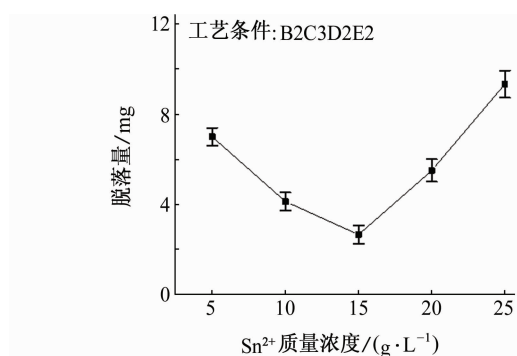


图 6 Sn^{2+} 质量浓度与镀层脱落量之间的关系

Fig. 6 Relationship between mass concentration of Sn^{2+} and weight loss

2.6 电镀温度与镀层脱落量之间的关系

电镀温度与镀层脱落量之间的关系如图 7 所示。可以图中看到,当温度在 15~35 °C 时脱落量都比较少。这是因为当温度较低时,阴极极化明显,此时结晶颗粒比较小,镀层比较致密。而温度升高后添加剂容易分解失效,这变相降低了添加剂的含量,导致 Sn^{2+} 容易被氧化生成不溶于酸的物质,阴极极

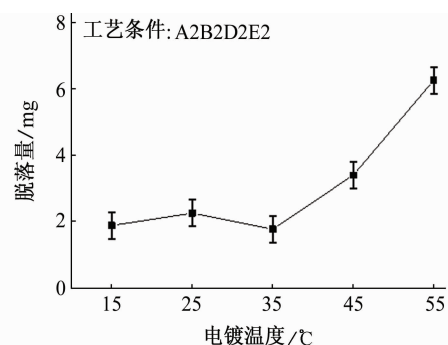


图 7 电镀温度与镀层脱落量之间的关系

Fig. 7 Relationship between electroplating temperature and weight loss

化作用也降低,从而使得镀层结合力下降。但当温度升高后,可以使用较高的电流密度,从而提高生产效率,镀液的导电性能和均布能力也会提高,所以镀液温度应当控制在 35 °C 左右。

2.7 最佳工艺参数

图 8 是四种典型的经过结合力测试后的镀锡板表面形貌。图 8(a)中镀锡板的工艺参数是:电流密度 3 A/dm²、甲基磺酸体积浓度 45 mL/L、添加剂体积浓度 45 mL/L、 Sn^{2+} 质量浓度 15 g/L、电镀温度 35 °C。从图中可以观察到,这种工艺参数下的镀锡板表面均匀光亮,切口边缘光滑,镀层脱落量极少,这种工艺参数对应的脱落量为 2.87 mg。图 8(b)中镀锡板的工艺参数是:电流密度 1 A/dm²、甲基磺酸体积浓度 65 mL/L、添加剂体积浓度 45 mL/L、 Sn^{2+} 质量浓度 15 g/L、电镀温度 35 °C。此时镀层略微发黑,在切口边缘和交叉处有些许剥落,测量后得到脱落量为 8.87 mg。图 8(c)中镀锡板的工艺参数是:电流密度 3 A/dm²、甲基磺酸体积浓度 35 mL/L、添加剂体积浓度 65 mL/L、 Sn^{2+} 质量浓度 20 g/L、电镀温度 35 °C。这种工艺条件下的镀锡板表面不仅发黑而且有竖条纹,镀层在切口边缘和交叉处的脱落量明显大于图 8(b)的情况,脱落量为 15.34 mg。图 8(d)中镀锡板的工艺参数是:电流密度 7 A/dm²、甲基磺酸体积浓度 65 mL/L、添加剂体积浓度 65 mL/L、 Sn^{2+} 质量浓度 25 g/L、电镀温度 45 °C。此种工艺条件下镀层表面发黑严重,切口边缘和交叉处的镀层大面积脱落,这种工艺条件下的镀层脱落量为 26.86 mg。

在综合考虑正交试验和极差分析结果、工艺参数与镀层结合力之间的关系、结合力测试前后的镀层表面形貌后,得到甲基磺酸盐电镀锡最佳工艺配

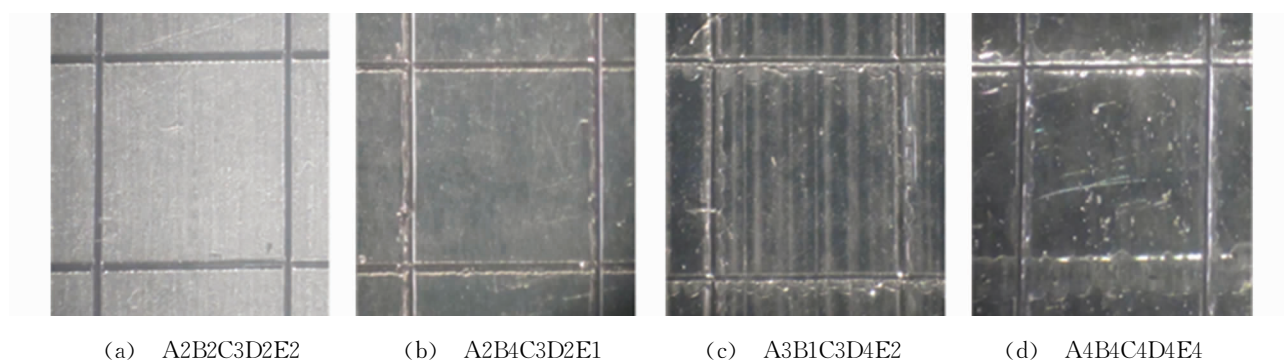


图8 不同工艺参数镀锡板结合力测试后的表面形貌

Fig. 8 Surface morphology of tinplate with different process parameters after cohesion test

方及条件如下:阴极电流密度 3 A/dm^2 、甲基磺酸体积浓度 45 mL/L 、添加剂体积浓度 45 mL/L 、 Sn^{2+} 质量浓度 15 g/L 、电镀温度 35°C 。

3 结论

(1) 分析了各电镀工艺参数与镀层脱落量之间的变化规律,通过镀层脱落量间接表征了电镀工艺参数与镀层结合力之间的关系。

(2) 工艺参数对结合力影响程度从大到小为:阴极电流密度>添加剂体积浓度>甲基磺酸体积浓度> Sn^{2+} 质量浓度>电镀温度。其中,阴极电流密度影响比较显著,添加剂体积浓度、甲基磺酸体积浓度(MSA)和 Sn^{2+} 质量浓度影响水平相当,电镀温度影响较小。

(3) 最佳工艺参数为:阴极电流密度 3 A/dm^2 、甲基磺酸体积浓度(MSA) 45 mL/L 、添加剂体积浓度 45 mL/L 、 Sn^{2+} 质量浓度 15 g/L 、电镀温度 35°C 。

参考文献:

- [1] 王腾,孙丽芳,安成强. 甲基磺酸盐电镀锡及锡合金的研究发展[J]. 电镀与精饰,2009,31(12):14-18.
- [2] 李具康,陈涉明,黄惠,等. 甲基磺酸锡光亮镀锡工艺研究[J]. 电镀与涂饰,2010,29(10):5-8.
- [3] 姜红涛,冯辉,李基森,等. MLCC 三层镀中甲基磺酸锡体系工艺条件对镀锡层性能的影响[J]. 中国表面工程,2005,18(6):35-40.
- [4] 叶晓燕,李立清. 甲基磺酸盐电镀锡工艺及镀液性能[J]. 腐蚀与防护,2007,28(8):422-424.
- [5] 刘仁志. 电镀检测与测试[M]. 北京:化学工业出版社,2008.
- [6] 李立清,陈早明. 甲基磺酸盐电镀锡的镀层性能[J]. 腐蚀与防护,2007,28(10):534-535.
- [7] 胡立新,程骄,占稳,等. 甲基磺酸电镀锡工艺的研究[J]. 电镀与环保,2009,29(6):29-32.

- [8] NICHOLAS M, MARTYAK R S. Additive-effects during plating in acid tin methanesulfonate electrolytes [J]. Electrochimica Acta, 2004, 49: 4303-4311.

~~~~~  
(上接第 1123 页)

- [3] ZOU D N, HAN Y, ZHANG W. Phase transformation and its effects on mechanical properties and pitting corrosion resistance of 2205 duplex stainless steel[J]. J Iron Steel Res Int, 2010, 17(11):67-72.
- [4] VIGNAL V, ZHANG H, DELRUE O. Influence of long-term ageing in solution containing chloride ions on the passivity and the corrosion resistance of duplex stainless steels[J]. Corros Sci, 2011, 53(3):894-903.
- [5] LUO H, DONG C F, LI X G, et al. The electrochemical behavior of 2205 duplex stainless steel in alkaline solutions with different pH in the presence of chloride [J]. Electrochim Acta, 2012, 64(1):211-220.
- [6] NAMURATA S, RACHEL P, JINSHAN P. Depletion effects at phase boundaries in 2205 duplex stainless steel characterized with SKPFM and TEM EDS[J]. Corros Sci, 2009, 51(8):1850-1860.
- [7] FEMENIA M, PAN J, LEYGRAF C. In situ study of selective dissolution of duplex stainless steel 2205 by electrochemical scanning tunneling microscopy [J]. Corros Sci, 2001, 43(1):1939-1951.
- [8] I-HSUANG L, FU Y, LIN C J. Effect of electrolyte composition on the active-to-passive transition behavior of 2205 duplex stainless steel in  $\text{H}_2\text{SO}_4/\text{HCl}$  solutions [J]. Corros Sci, 2006, 48(7):696-708.
- [9] TSAI W T, CHEN J R. Galvanic corrosion between the constituent phases in duplex stainless steel [J]. Corros Sci, 2007, 49(3):3659-3668.
- [10] 程学群,李晓刚,杜翠薇. 316L 不锈钢在含氯高温醋酸溶液中的自钝化行为[J]. 北京科技大学学报, 2006, 28(9):840-844.