

# 微酸性体系电沉积光亮锡钴锌合金的研究

左正忠\* 侯润香 夏绍春

(武汉大学化学系 武汉 430072)

**摘要** 本文提出一种电沉积光亮锡钴锌三元合金的新工艺,其溶液组成及操作条件为:  
 $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  100~150,  $\text{Na}_2\text{EDTA} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  20~30,  $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  15~20,  $\text{CoSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  25~35,  $\text{ZnCl}_2$  15~20  $\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ ; 稳定剂WDZ-1 60~100, 光亮剂WDZ-2 15~20  $\text{mL} \cdot \text{L}^{-1}$ ,  $\text{pH} = 4 \sim 6$ ,  
 $D_k = 0.55 \text{ A} \cdot \text{dm}^{-2}$ ,  $T = 5 \sim 35$ 。在此条件下可得到光亮的含Co为0.5~3.5%、Zn为1~10%的锡钴锌三元合金沉积层。讨论了溶液组成对沉积层组成的影响。

**关键词** 电沉积, 锡钴锌, 锡钴锌三元合金

锡钴合金镀层在一定组成范围内,其外观色泽酷似铬镀层,而且由于镀液深镀能力及分散能力好,电流效率比镀铬液高得多。因此,在许多镀铬工艺无法满足的领域,如复杂和深凹形状的小工件,即可用锡钴合金工艺代替。

锡钴合金镀层虽有镀铬层的外观色泽,但其硬度、耐磨性能及耐蚀性不及铬镀层,这就限制了它的一些应用。于是,人们试图在锡钴合金体系中引进第三种元素,以期改善它的硬度及耐磨性能等缺陷。电镀锡钴锌三元合金工艺就是其中之一。

实际上,锡钴及锡钴X合金工艺的研究及成功应用并不多,即使在A. Brenner收集整理比较齐全的专著<sup>[1]</sup>中,也未有专门的论述。只是在70年代中期以后,才有为数不多的研究;同样,实际生产成功的应用亦并不多。文献<sup>[2,3]</sup>报道的主要有焦磷酸盐、氟化物和锡酸盐体系。而在国内为数甚少的研究及应用中,基本上均为焦磷酸盐体系<sup>[4]</sup>。

上述体系的主要缺点是:镀液不稳定,易产生浑浊沉淀;对杂质的敏感性强,难以处理;电流密度范围太窄,操作困难;镀液成本高;并且氟化物体系毒性大。

我们曾研究了含锡的几种电沉积光亮合金的工艺:锡铅合金<sup>[5]</sup>、锡锌合金<sup>[6]</sup>、锡镍合金<sup>[7]</sup>和铜锡合金<sup>[8,9]</sup>,发现:以柠檬酸钠、乙二醇四乙酸(钠)作为含锡镀液的络合剂,并配以锡盐的稳定剂,效果很好。在此基础上,又研究了微酸性体系的电沉积光亮锡钴锌三元合金工艺。该工艺具有镀液极其稳定、分散性能好、温度及电流密度范围宽、合金沉积层光亮细致的特点,可以作为代铬工艺,用于室内、车船内等工件的装饰-防护用途。

## 1 实验部分

### 1.1 基本溶液的组成

$\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  100,  $\text{Na}_2\text{EDTA} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  30,  $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  20,  $\text{CoSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  35,  $\text{Zn}$ -

本文 1996-07-03 收到, 1996-10-10 收到修改稿

$\text{Cl}^- 15 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ ; 稳定剂WDZ-1 100, 光亮剂WDZ-2 20  $\text{mL} \cdot \text{L}^{-1}$ .

## 1.2 实验内容

### 1) Hull Cell 试验、小槽电沉积试验

以锡板为阳极, 0.5 mm 的磷铜板为阴极 Hull Cell 为台北骏光公司制作, 溶液为 250 mL.

Hull Cell 试验以及小槽(100 mL)电沉积试验时, 用冰块降温进行低温下的电沉积试验; 以红外灯加热并用接触式温度计、6402 型电子继电器进行升温、控温条件下的试验. 试验时均用电动磁力搅拌器搅拌溶液.

### 2) 沉积层中各组成含量分析

用飞利浦公司生产的 PV 9100 型电子能谱仪和日本 Hitach X-650 型扫描电镜, 将 1) 试验所得到的合金沉积层进行分析, 测定各种条件下所得合金沉积层的成份组成.

### 3) 阴极极化曲线测量

使用仪器为江苏电分析仪器厂生产的 CMBP-1 型恒电位仪、四川仪表四厂生产的 TYPE3086 型 X-Y 函数记录仪.

研究电极为自制的直径 30  $\mu\text{m}$  的铂丝微电极, 对电极为纯 Sn 棒, 参比电极为饱和甘汞电极(SCE), 图中所标及文中所述电势除特别注明外, 均指相对 SCE 而言. 测试时, 扫描速率为  $25 \text{ mV} \cdot \text{sec}^{-1}$ , 溶液温度为  $25 \pm 1$  .

### 4) 溶液性能的测试

溶液的阴极电流效率运用库仑计法测试. 测试时溶液温度分别为 5、10、15、20、25、30、35、40 .

分散能力采用 Haring Cell 方法测定. 溶液为 250 mL,  $K = 2$ , 计算公式为  $T \cdot P(\%) = [(K - M_{\text{远}}/M_{\text{近}})/K] \times 100\%$ ; 当溶液的分散能力最大时,  $T \cdot P$  为 50%.

深镀能力采用玻璃管内插片法在 1000 mL 烧杯中测定. 玻璃管内径为 10 mm, 长为 100 mm; 试片为磷铜片, 面积为  $8 \times 100 \text{ mm}^2$ . 试片管直立悬挂, 两端畅通, 与双阳极平行, 阳极的长度也为 100 mm. 测试时,  $D_K = 2.5 \text{ A} \cdot \text{dm}^{-2}$ 、 $T = 25$  、 $t = 8 \text{ min}$ . 以试片上沉积层的总长度与试片长度的比值作为深镀能力的标度.

## 2 结果与讨论

1) 试验中发现, 本体系的三元合金电沉积与同样体系的二元合金电沉积<sup>[5~8)]</sup>性能十分相似, 尤其是溶液很稳定, 长期使用不会产生浑浊和沉淀现象. 而且, 其 pH 值稳定且适应范围宽(4~6), 溶液一经配好、过滤完毕, 不需调整即可通电试镀, 此后亦基本上不需调整.

此种性能是焦磷酸盐、氟化物、锡酸盐等体系不可具备和相比的. 这是由于本体系中采用了含 C=O、C=C 以及多-OH、多-COOH 基团的稳定剂. 它不但对  $\text{Sn}^{4+}$  有较强的还原作用, 而且对溶液中的溶解氧还有一定的消耗作用. 这样, 就在一定程度上减缓了  $\text{Sn}^{2+}$  氧化为  $\text{Sn}^{4+}$  的速度. 此外, 这种稳定剂对溶液的尘粒、胶体状的金属氧化物、氢氧化物还有凝聚作用. 从而保证了溶液的清澈、透明, 使得所产生的合金层表面细致、光滑、均匀.

2) Hull Cell 和小槽电沉积试验结果表明: 在 5~40 的温度范围内, 对于电沉积锡钴锌

三元合金均可适应,且在一定的电流密度范围内添加  $15 \sim 20 \text{ mL} \cdot \text{L}^{-1}$  的光亮剂可以得到非常光亮、细致的合金沉积层。本体系就其电流密度范围来讲是比较宽的,上限也较高;而我们也注意到焦磷酸盐体系的电流密度范围仅有  $0.7 \sim 2.0 \text{ A} \cdot \text{dm}^{-2}$ ,而其它的体系上限也不超过  $3.0 \text{ A} \cdot \text{dm}^{-2}$ 。

图 1 是根据 Hull Cell 和小槽试验结果绘成的  $T \sim D_K$  关系图,从图可看出,温度对光亮电流密度范围影响较大:随着溶液的温度上升,光亮电流范围的下限和上限均随之提高。但只要掌握了这种影响规律,均可得出满意的三元合金沉积层。

3) 在光亮锡的溶液中,引进第二种元素 Co 可以提高沉积层的耐蚀性、硬度和耐磨强度;引进第三种元素 Zn,可以提高沉积层的硬度以及似铬的白色亮度。但溶液中含多少  $\text{Co}^{2+}$ 、 $\text{Zn}^{2+}$  为佳呢?几乎所有的文献都未提及,尤其是它们在合金沉积层中的含量。

从实验结果可知,无论是  $\text{Co}^{2+}$  或是  $\text{Zn}^{2+}$ ,如果溶液中含量太高,将致使沉积层粗糙、发暗甚至发黑。特别是  $\text{Zn}^{2+}$ ,含量太高还使沉积层耐蚀性能下降。因此,为了满足对沉积层外观、性能的要求,还要考虑溶液中或者说沉积层中 Co、Zn 的最低含量。

本研究表明,锡钴锌三元合金沉积层中,Co 的含量在  $0.5 \sim 3.5\%$ 、Zn 的含量在  $1 \sim 10\%$  之间时,可以满足对其性能的基本要求。

4) 溶液中  $\text{Co}^{2+}$ 、 $\text{Zn}^{2+}$  的含量对合金沉积层中的 Co、Zn 含量是有影响的。同锡系列的其它二元、三元合金一样,随着第二、第三元素在溶液中浓度的增加,它们在合金沉积层中的含量也会随之增加,尽管其增加幅度远比在溶液中的要小得多。图 2 是根据扫描电镜和电子能谱分析的结果绘制的曲线,展示了这一现象。

由图可知,无论是 Co 或是 Zn,它们在沉积层中的含量与其在溶液中浓度的关系曲线远在基准线 AB 的下方,当溶液中  $\text{Co}^{2+}$  或  $\text{Zn}^{2+}$  的含量大于  $30\%$  时,才对沉积层中 Co、Zn 的含量有明显的影 响。可见,该体系中此二者的沉积是相当困难的。然而,此现象也许对工艺操作的控制并非不利,因为,溶液中即使  $\text{Co}^{2+}$ 、 $\text{Zn}^{2+}$  的浓度有较大的变化,其对合金沉积层中它们的含量影响也并不

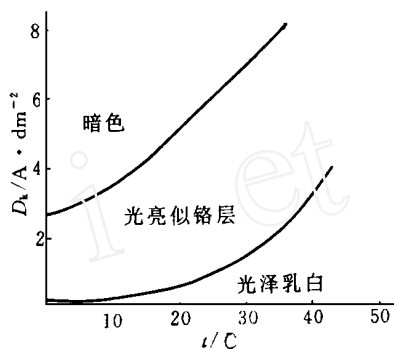


图 1 溶液温度对光亮电流范围的影响

Fig 1 Effect of electrolyte temperature on the range of current density

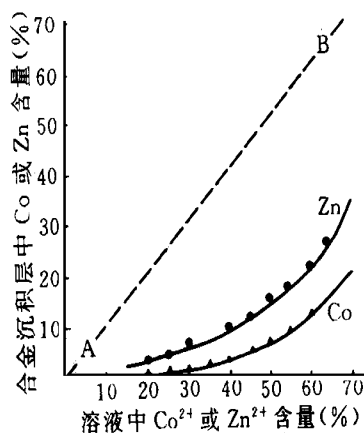


图 2 镀液中  $\text{Co}^{2+}$  或  $\text{Zn}^{2+}$  的含量对其在合金层中的含量的影响

Fig 2 Effect of  $\text{Co}^{2+}$  (or  $\text{Zn}^{2+}$ ) concentration in bath on the cobalt (or zinc) content of alloy deposit

大, 有利于保证此二者在合金中的比例 不过, 当两者在溶液中的浓度占总金属离子浓度的比值为  $\text{Co}^{2+}$  大于 30%、 $\text{Zn}^{2+}$  大为 40% 时, 合金沉积层的外观就会发暗、发黑 特别是  $\text{Zn}^{2+}$  含量超过该比值时, 合金沉积层的耐蚀性能将下降

5) 由图 3 看出, 合金的极化曲线处于组分单金属 Sn 的正方、Co 及 Zn 的负方, 似乎得到的合金沉积层应是 Co 的含量最多、Sn 的最少, 然而实际结果恰好相反, 即 Sn 量最多、Co 量最少 故而不能从组分金属单独沉积的极化曲线来预测合金的组成及极化曲线<sup>[3]</sup>, 因为, 金属共沉积时电极的性质和表面状态是与单组分金属电沉积是不同的<sup>[10]</sup>.

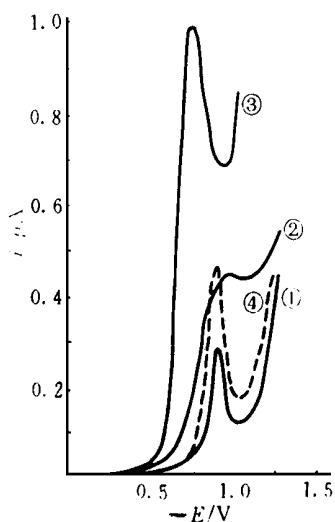


图 3 Sn、Co、Zn 和 Sn-Co-Zn 电沉积时阴极极化曲线

溶液: 基础液  $\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  150,  $\text{Na}_2 \cdot \text{EDTA} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

$30 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ , 稳定剂 100, 光亮剂  $20 \text{ mL} \cdot \text{L}^{-1}$ .

基础液+  $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$   $20 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$

基础液+  $\text{ZnCl}_2$   $15 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$

基础液+  $\text{CoSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$   $35 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$

基础液+  $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  20,  $\text{ZnCl}_2$  15,  $\text{CoSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$   $35 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$

扫描速率:  $250 \text{ mV} \cdot \text{S}^{-1}$

Fig 3 Cathodic polarization curves for the tin, zinc, cobalt deposition and tin-cobalt-zinc codeposition

本体系加入了自行研制的光亮剂WDZ-2, 但阴极极化曲线测试发现, 它对  $\text{Co}^{2+}$ 、 $\text{Zn}^{2+}$  的阴极行为没有影响, 却能增大  $\text{Sn}^{2+}$  及  $\text{Zn}^{2+} + \text{Co}^{2+} + \text{Sn}^{2+}$  的阴极极化作用, 如同它能够很好地作为电沉积 Sn 及 SnPb、SnZn、SnNi 合金的光亮剂<sup>[5,6,7]</sup>, 却不能作为电沉积 Pb、Zn、Ni 的光亮剂一样

在极化曲线图上还可看到: 每条曲线负移, 上升到一定高度后, 形成一个峰, 降落后形成一个“谷”, 然后再次上升. 这种现象在低速率扫描时亦出现. 考虑到测试时采用了圆筒平底形电解池和大面积的可溶性辅助电极, 溶液又置于搅拌状态下, 加之阴极上析氢产生的气体搅拌, 故可排除由于浓差极化而可能造成的这种现象. 郭鹤桐教授指出此现象是阴极表面有成相膜生成<sup>[11]</sup>, 故出现表征电极表面状态变化的电流峰. 笔者同意这种看法. 然而, 实际上, 伴随着这种阴极表面成相膜的生成, 难免仍有金属离子的沉积出现; 舍此便不能解释为何在很小的电流密度下(对应的较正的阴极电位下)阴极上仍有金属沉积层产生, 即溶液的分散能力很好的原因

6) 本体系溶液的阴极电流效率较高, 随着温度的上升(在 65~ 85% 之间)而略有增加(表 1); 而且, 随着电流密度的增大, 阴极电流效率呈下降趋势(表 2). 这种现象无疑对溶液的分散能力、深镀能力十分有利. 经实验, 测出它的分散能力在 40% 以上, 深镀能力达 100%.

表 1 溶液温度对阴极电流效率的影响

Tab 1 Effect of electrolyte temperature on current efficiency for the Sn-Co-Zn codeposition

溶液温度( )	5	10	15	20	25	30	35	40
阴极电流效率(%)	67.20	67.82	68.56	71.40	78.86	82.00	85.20	86.10

 $D_K = 2.0 \text{ A} \cdot \text{dm}^{-2} \text{时}$ 

表 2 电流密度对阴极电流效率的影响

Tab 2 Effect of current density on current efficiency for the Sn-Co-Zn codeposition

电流密度( $\text{A} \cdot \text{dm}^{-2}$ )	0.5	1.0	2.0	3.0	4.0	5.0
阴极电流效率(%)	88.20	85.86	79.00	75.45	72.56	68.50

 $T = 25 \pm 1 \text{ } ^\circ\text{C}$ 

### 3 结论

1) 根据上述试验结果,对微酸性体系电沉积光亮锡钴锌三元合金工艺,其最适宜的组成条件为:  $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  100~150,  $\text{Na}_2\text{EDTA} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  20~30,  $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  15~20,  $\text{CoSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  25~35,  $\text{ZnCl}_2$  15~20  $\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ ; 稳定剂WDZ-1 60~100, 光亮剂WDZ-2 15~20  $\text{mL} \cdot \text{L}^{-1}$ ,  $\text{pH} = 4 \sim 6$ ,  $D_K = 0.5 \sim 5.0 \text{ A} \cdot \text{dm}^{-2}$ ,  $T = 5 \sim 35 \text{ } ^\circ\text{C}$ 。

2) 本体系的溶液阴极电流效率高、分散能力及深镀能力好,所得的合金沉积层光亮、细致、均匀,含Co在0.5%~3.5%、含Zn在1%~10%之间,具有较好的硬度和耐蚀性能,可作为室内装饰用的代铬镀层。

## Study of electrodepositing bright Tin-Cobalt-Zinc alloy from weak acid solution

Zuo Zhengzhong\*      Hou Runxiang      Xia Shaochun

(Dept. of Chem., Wuhan Univ., Wuhan 430072)

**Abstract** A new process of electrodepositing bright Tin-Cobalt-Zinc alloy from weak acid solution is proposed in this paper. The solution compositions and operating conditions are  $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  100~150,  $\text{Na}_2\text{EDTA} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  20~30,  $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  15~20,  $\text{CoSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  25~35,  $\text{ZnCl}_2$  15~20  $\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ ; stabilizer WDZ-1 60~100, brightener WDZ-2 15~20  $\text{mL} \cdot \text{L}^{-1}$ ;  $\text{pH} = 4 \sim 6$ ,  $D_K = 0.5 \sim 5.0 \text{ A} \cdot \text{dm}^{-2}$ ,  $T = 5 \sim 35 \text{ } ^\circ\text{C}$ . A bright Sn-Co-Zn deposit having Co about 0.5~3.5% and Zn about 1~10% is produced. The effects of bath

compositions on Co or Zn content in deposit is also discussed

**Key words** Electrodeposition, Tin, Cobalt, Zinc, Tin-Cobalt-Zinc ternary alloy

## References

- 1 A. Brenner: *Electrodeposition of Alloys* New York and London: Academic Press, 1963
- 2 (日)石井英雄等著, 黄健农等译 日本电镀指南 长沙: 湖南科学技术出版社, 1985: 296~ 298
- 3 屠振密 电镀合金原理与工艺 北京: 国防工业出版社, 1993: 177~ 185, 82~ 85
- 4 王志军等 锡钴锌三元合金代铬工艺——“代铬-90”添加剂的研制及应用(内部资料). 1990
- 5 左正忠, 侯润香 电沉积可焊性光亮锡-铅合金的研究 材料保护, 1994, 27(9): 10~ 14
- 6 左正忠, 侯润香等 电沉积光亮锡锌合金的研究 电镀与环保, 1995, 15(2): 3~ 5
- 7 左正忠, 侯润香等 硫酸盐-氯化物体系电沉积枪黑色锡-镍合金 材料保护, 1995, 28(7): 1~ 4
- 8 左正忠, 侯润香等 无氰体系中电沉积光亮铜锡合金的研究 武汉大学学报(自然科学版), 1995, 41(6): 659 ~ 664
- 9 左正忠, 何细华等 无氰溶液中电沉积铜锡合金电化学行为的研究 武汉大学学报(自然科学版), 1996, 42(2): 141~ 145
- 10 周绍民等 金属电沉积-原理与研究方法 上海: 上海科学技术出版社, 1987: 322~ 336
- 11 郭鹤桐等 理论电化学 北京: 宇航出版社, 1985