

# 无氰脉冲电镀金-钯-铜合金工艺

王 宇<sup>1</sup>, 徐霁淼<sup>2</sup>, 金洙吉<sup>1</sup>, 薛洪明<sup>1</sup>, 耿 星<sup>1</sup>, 史双倍<sup>1</sup>

(1. 大连理工大学, 辽宁 大连 116024)

(2. 北京兴华机械厂, 北京 100854)

**摘 要:** 研究了一种以亚硫酸钠为主配位剂的无氰脉冲电镀金-钯-铜合金工艺。综合考虑镀层表面形貌和镀液沉积速率, 得出优选电镀工艺参数为: 电流密度 0.25 A/dm<sup>2</sup>、占空比 10%、脉冲频率 900 Hz、电镀温度 60 ℃。利用超景深显微镜对镀层表面形貌进行观察分析; 利用 X 射线衍射对镀层物相成分进行分析; 同时采用热震法、弯折法检测了镀层结合力; 利用维式硬度计测量了镀层硬度。表征结果表明: 所得镀层除金、钯、铜元素外, 无其它杂质元素; 镀层表面细致均匀, 孔隙率低, 平整性好, 无裂纹; 镀层硬度高, 镀层结合力好。

**关键词:** 无氰脉冲电镀; 表面形貌; 沉积速率; 工艺参数

中图分类号: TQ153.2

文献标志码: A

文章编号: 1002-185X(2016)01-0171-06

金的化学性质稳定, 且其导电性好、易于焊接, 因而广泛应用于精密仪器仪表、集成电路、电接点等要求电参数性能长期稳定的零件的电镀<sup>[1,2]</sup>。但金的价格昂贵, 且纯金的耐磨性较差, 因此在电接触(尤其是滑动接触)应用领域, 常用金-钯-铜合金来代替。与纯金镀层相比, 金-钯-铜合金镀层具有更好的导电性和耐磨性, 并能长期保持良好的化学稳定性<sup>[3,4]</sup>。

目前, 工业上广泛采用氰化镀金工艺, 其镀液中的金的配位剂为氰化钾或其它氰化物。这种工艺对环境危害极大<sup>[5,6]</sup>, 所以亟需研究一种无氰镀金工艺来取代氰化镀金工艺。亚硫酸盐镀金体系的镀液无毒, 分散能力和覆盖能力良好, 镀层细致光亮、孔隙少, 有望成为一种新型的无毒无害镀金工艺取代传统的氰化镀金工艺<sup>[7,8]</sup>。

由于金的价格昂贵, 目前国内外针对无氰电镀金-钯-铜合金工艺的研究较少, 仅有的一些文献, 也多是研究镀液电化学方面的<sup>[9,10]</sup>, 对无氰镀金的工艺参数研究报道则很少, 特别是对无氰电镀金-钯-铜合金的脉冲电镀工艺参数的研究更是鲜有报道。因此, 开展脉冲无氰电镀金-钯-铜合金的工艺研究具有重要意义。本实验采用亚硫酸盐镀金体系进行电镀, 重点研

究了无氰电镀金-钯-铜合金的工艺参数对镀层表面形貌及镀液沉积速率的影响。

## 1 实 验

工艺流程为砂纸打磨→冷水洗→化学除油→热水洗→冷水洗→电化学除油→化学抛光→冷水洗→活化→电镀金-钯-铜合金→回收清洗→镀后除氢→冷水洗→烘干。

本研究在综合考察氰化物电镀金及其合金工艺<sup>[2,11]</sup>和亚硫酸盐电镀金及其合金工艺<sup>[12-14]</sup>的基础上, 经过大量的筛选实验, 确定镀液配方为: 金(以亚硫酸金钠形式加入) 10 g/L、二氯二铵合钯 8 g/L、硫酸铜 1 g/L、亚硫酸钠 140 g/L、EDTA 30 g/L、柠檬酸铵 80 g/L、硫酸钾 60 g/L、硼砂 30 g/L。镀液 pH 值为 8~9。

采用目视观察法和超景深显微镜(VHX-600E, 日本基恩士公司)观察法相结合的办法来评价镀层表面形貌, 其中在目视观察法中, 为了量化比较, 制定了如表 1 所示的量化评分标准。

将待镀件表面研磨抛光, 然后用酸液(浓硫酸 400 mL/L, 浓硝酸 400 mL/L, 浓盐酸 3~5 mL/L)在常温下酸蚀 1~2 s。然后将待镀件遮挡一部分进行电镀。电

表 1 镀层外观评分标准

Table 1 Scoring criteria of coating appearance

Macrostate	Global black	Local black	Global fogged	Local fogged	Dim	Semi-bright	Local bright	Global bright
Score	<50	50~59	60~69	70~79	80~85	85~89	90~94	>95

收稿日期: 2015-01-25

作者简介: 王 宇, 男, 1990 年生, 硕士, 大连理工大学现代制造研究所, 辽宁 大连 116024, 电话: 0411-84706511, E-mail: 356916452@qq.com

镀之后采用超景深显微镜 (VHX-600E, 日本基恩士公司) 观察测量镀层表面与镀件基体之间的高度差, 即为镀层厚度, 测量 5 次, 取平均值。

镀层沉积速率  $v=d/t$ , 其中  $d$  为镀层厚度 ( $\mu\text{m}$ ),  $t$  为电镀时间 (min)。

采用 X 射线衍射 (XRD) 分析仪 (Empyrean, 荷兰 PANalytical) 检测镀层物相成分; 采用维氏硬度计 (HV-50, 山东莱州市试验机厂) 测试镀层的显微硬度, 载荷为 0.245 N, 保压时间为 20 s; 采用热震试验和弯折试验测试镀层的结合力, 热震试验的温度为 250 °C, 保温时间为 1 h; 弯折试验的弯曲角度为 90°, 正反向各弯折 3 次。镀层性能测试样品的制备工艺参数均为本实验确定的优选工艺参数。

## 2 结果与讨论

### 2.1 工艺参数对镀层表面形貌和镀液沉积速率的影响

#### 2.1.1 电流密度

在固定电镀温度 60 °C、占空比 10%、脉冲频率 900 Hz、电镀时间 30 min 时, 分别考察不同电流密度下, 镀层的表面形貌和镀液的沉积速率。

##### (1) 电流密度对镀层表面形貌的影响

图 1 为电流密度对镀层外观的影响。可以看出, 在实验范围内, 随着电流密度的提高, 镀层外观得分不断下降, 当电流密度  $\leq 0.5 \text{ A/dm}^2$  时, 镀层外观得分均为 100 分, 达到全光亮标准。图 2 为不同电流密度条件下得到的镀层表面形貌。可以看出, 随着电流密度的增加, 镀层外观缺陷不断增加, 镀层表面平整度与光亮度下降。由以上结果可以看出, 电流密度过高容易导致镀层缺陷的产生。这是由于电流密度较大时, 阴极区预镀离子数量稀少, 在棱角或者突出部位放电较大, 易出现结瘤或者枝状结晶。如果电流密度继续升高, 使得析氢反应严重, 导致电流效率降低, 镀层

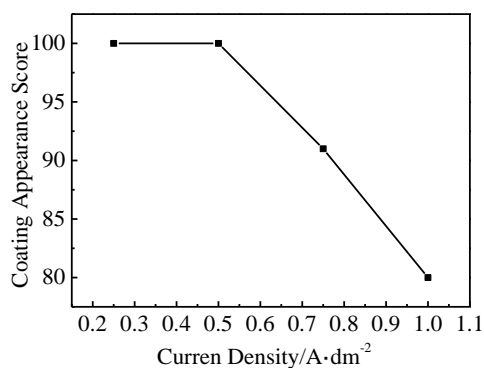


图 1 电流密度对镀层外观的影响

Fig.1 Impact of current density on coating appearance

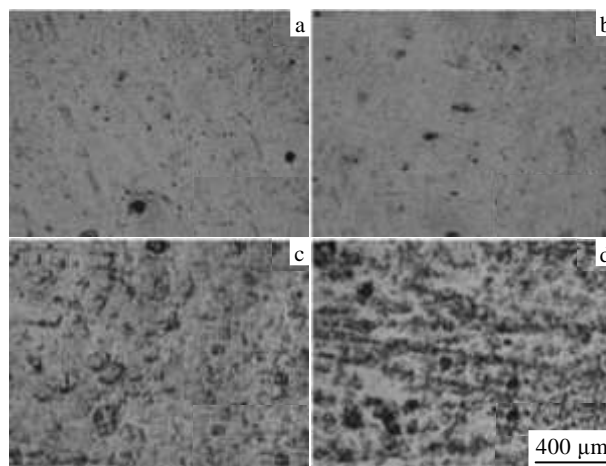


图 2 不同电流密度条件下得到的镀层表面形貌

Fig.2 Surface morphologies of the coating at different current densities: (a) 0.25 A/dm<sup>2</sup>, (b) 0.5 A/dm<sup>2</sup>, (c) 0.75 A/dm<sup>2</sup>, and (d) 1 A/dm<sup>2</sup>

质量变坏, 镀层出现氢脆、针孔、麻点、烧焦和起泡等现象。

##### (2) 电流密度对镀液沉积速率的影响

图 3 为不同电流密度对镀液沉积速率的影响。可以看出, 在实验范围内, 随着电流密度的增加, 镀液沉积速率不断升高。这主要是因为, 在实验范围内, 电流密度增大, 使得氧化还原反应速率加快, 从而镀液沉积速率升高。

#### 2.1.2 占空比

在固定电镀温度 60 °C、电流密度 0.25 A/dm<sup>2</sup>、脉冲频率 900 Hz、电镀时间 30 min 时, 分别考察不同占空比下, 镀层的表面形貌和镀液的沉积速率。

##### (1) 占空比对镀层表面形貌的影响

图 4 为占空比对镀层外观的影响。可以看出, 在实验范围内, 随着占空比的提高, 镀层外观得分呈现下降趋势, 当占空比为 10% 时, 镀层外观得分为 97

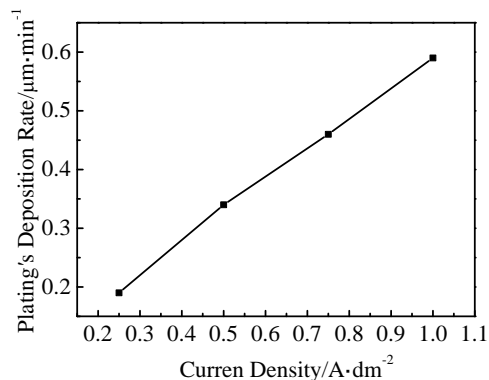


图 3 电流密度对沉积速率的影响

Fig.3 Impact of current density on plating's deposition rate

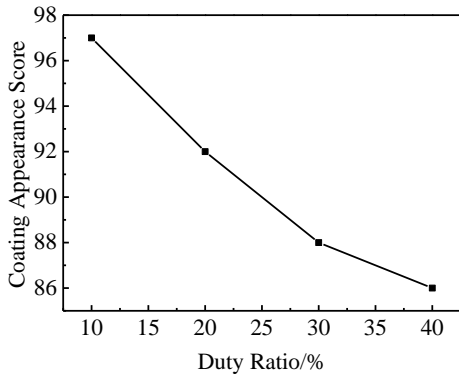


图 4 占空比对镀层外观的影响

Fig.4 Impact of duty ratio on coating appearance

分，达到全光亮标准；图 5 为不同占空比条件下得到的镀层表面形貌。

可以看出，随着占空比的增大，镀层表面越来越粗糙，缺陷增多。当占空比为 10% 时，镀层表面细致均匀；当占空比为 20% 时，镀层大面积出现瘤块，镀层也出现黑斑，色泽不细致均匀；当占空比为 30% 和 40% 时，镀层表面瘤块消失，但镀层出现较大的凸起或凹坑，有少许黑斑均布表面。这是由于占空比较小时，连续通电时间相对较短，氧化还原反应消耗离子较少，在脉冲间歇时，消耗的离子可以得到迅速的补充，使得阴极附近的离子浓度较稳定，不易发生析氢反应，也不会出现局部镀层较厚的情况，所以镀层表面比较均匀。而随着占空比增大，通电时间增长，使得氧化还原反应时间增长，阴极周围离子浓度降低较快，消耗的离子无法迅速补充，使得离子分布不均，局部电镀速率较快，镀层产生凸起，而凸起部位的电流密度大于其它部位，使得凸起部位的电镀沉积速率

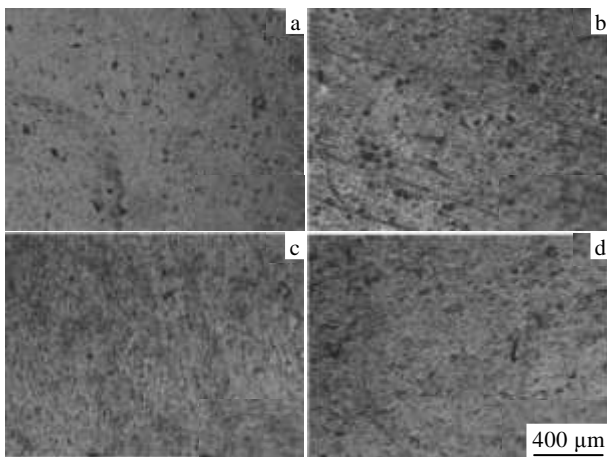


图 5 不同占空比条件下得到的镀层表面形貌

Fig.5 Surface morphologies of the coating at different duty ratios: (a) 10%, (b) 20%, (c) 30%, and (d) 40%

越来越快于其它部位，这就使得镀层表面凹凸不平。占空比越大，这种现象越明显。

(2) 占空比对镀液沉积速率的影响

图 6 为占空比对镀液沉积速率的影响。可以看出，在实验范围内，随着占空比的增大，镀液沉积速率逐渐升高。其主要原因是，在实验范围内，占空比增大，使得通电时间增多，氧化还原反应时间也就相应的增多，使得相同电镀时间内，离子沉积质量增多，即镀液沉积速率升高。

2.1.3 脉冲频率

在固定电镀温度 60 °C、电流密度 0.25 A/dm<sup>2</sup>、占空比 10%、电镀时间 30 min 时，分别考察不同脉冲频率下，镀层的表面形貌和镀液的沉积速率。

(1) 脉冲频率对镀层表面形貌的影响

图 7 为不同脉冲频率对镀层外观的影响。在实验范围内，随着脉冲频率的提高，镀层外观得分先增大后减小。在脉冲频率为 900 Hz 时为 94 分，达到光亮标准；脉冲频率为 1200 Hz 时，镀层外观急剧下降到 79 分，镀层表面起雾严重。图 8 为不同脉冲频率条件下得到的镀层的表面形貌。可以看出，在脉冲频率较低时，镀层表面凹凸不平，表面质量很差。这主要是

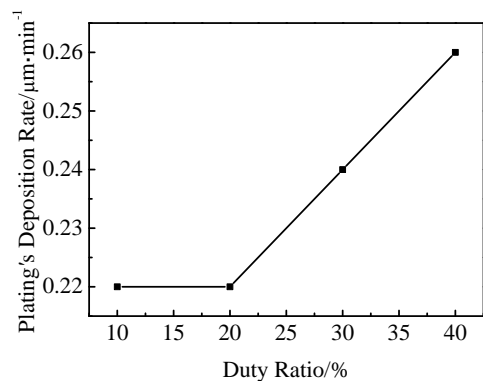


图 6 占空比对镀液沉积速率的影响

Fig.6 Impact of duty ratio on plating's deposition rate

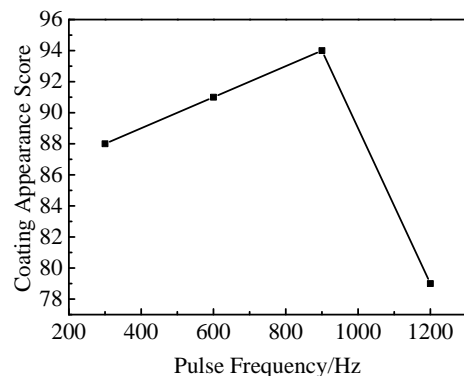


图 7 脉冲频率对镀层外观的影响

Fig.7 Impact of pulse frequency on coating appearance

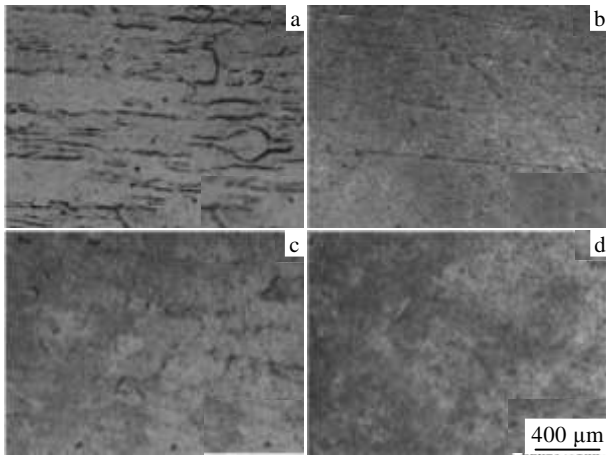


图 8 不同脉冲频率条件下得到的镀层表面形貌

Fig.8 Surface morphologies of the coating at different pulse frequencies: (a) 300 Hz, (b) 600 Hz, (c) 900 Hz, and (d) 1200 Hz

因为在实验范围内，脉冲频率较低时，连续通电时间过长，氧化还原反应消耗离子较快，在脉冲间歇时，阴极附近消耗的离子无法及时补充，离子浓度不稳定，使得镀层厚度不均。而随着脉冲频率的增加，镀层表面凸起和凹坑越来越少，越来越平整均匀。这是由于，脉冲频率较高时，连续通电时间较短，氧化还原反应消耗离子较慢，在脉冲间歇时，阴极附近的离子可得到及时的补充，离子浓度稳定，不会出现局部镀层较厚的现象。但当脉冲频率过高时，镀层烧焦。这主要是因为，过高的脉冲频率使得下一个脉冲到来后，前一个脉冲的放电电流仍未消失。镀槽内得到的是在平均电流值附近变化的电流。很显然，此时脉冲电流特征已不存在，近似于直流电镀。而本实验所选定的电流密度超出了直流电镀的电流密度极限值，镀层很容易烧焦。

### (2) 脉冲频率对镀液沉积速率的影响

图 9 为不同脉冲频率对镀液沉积速率的影响。由图可以看出，在实验范围内，随着脉冲频率的增大，镀液沉积速率呈现不断上升的趋势，在脉冲频率为 1200 Hz 时达到最大值。这是由于脉冲频率较大时，连续通电时间较短，氧化还原反应消耗离子数较少，在脉冲间歇时，扩散层内离子浓度较容易恢复至电镀开始时，所以阴极析氢区 pH 较稳定，析氢反应减少，电流效率较高，使得镀液沉积速率升高。

### 2.1.4 电镀温度

在固定占空比 10%、脉冲频率 900 Hz、电流密度 0.25 A/dm<sup>2</sup>、电镀时间 30 min 时，分别考察不同电镀温度下，镀层的表面形貌和镀液的沉积速率。

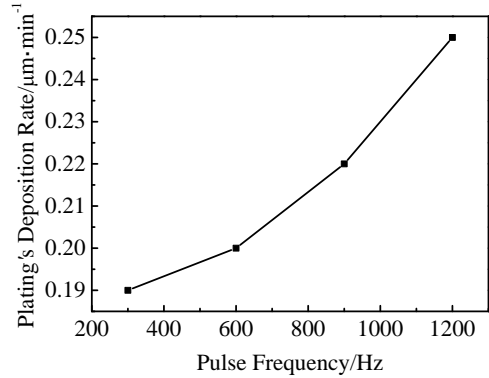


图 9 脉冲频率对镀液沉积速率的影响

Fig.9 Impact of pulse frequency on plating's deposition rate

### (1) 电镀温度对镀层表面形貌的影响

图 10 为电镀温度对镀层外观的影响。可以看出，在实验范围内，随着电镀温度的升高，镀层外观得分不断升高，当电镀温度为 60 °C 时，镀层外观得分 99 分，达到全光亮标准。图 11 为不同电镀温度条件下得到的镀层表面形貌。可以看出，在实验范围内，随着电镀温度的不断提高，镀层表面缺陷不断减少，越来越平整均匀，表面光亮度也有所提高。这是由于升高电镀温度，可以使得还原反应的活化能越来越小，超电压增大，阴极极化增大，使得晶核成核速度高于晶体长大的速度，使镀层结晶细化，排列紧密，孔隙减少，减小了晶粒尺寸，形成微晶沉积，所以镀层表面比较细致均匀。

### (2) 电镀温度对镀液沉积速率的影响

图 12 为电镀温度对镀液沉积速率的影响。可以看出，在实验范围内，随着电镀温度的升高，镀液沉积速率逐渐增大。这是由于电镀温度的升高，有助于氧化还原反应的发生，反应速率加快，使得镀液沉积速率增大。

综合考虑各工艺参数对镀层表面形貌和镀液沉积速率的影响，确定优选电镀工艺参数为：电流密度 0.25

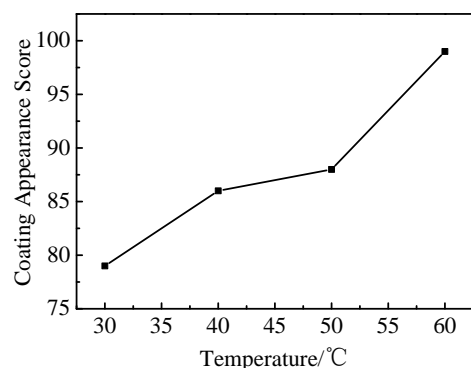


图 10 电镀温度对镀层外观的影响

Fig.10 Impact of temperature on coating appearance

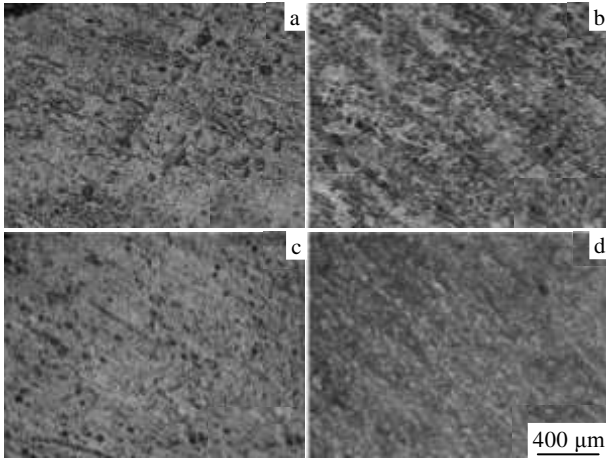


图 11 不同电镀温度条件下得到的镀层表面形貌

Fig.11 Surface morphologies of the coating at different temperatures: (a) 30 °C, (b) 40 °C, (c) 50 °C, and (d) 60 °C

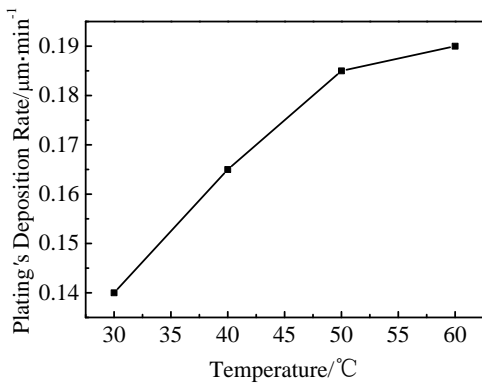


图 12 电镀温度对镀液沉积速率的影响

Fig.12 Impact of temperature on plating's deposition rate

A/dm<sup>2</sup>、占空比 10%、脉冲频率 900 Hz、电镀温度 60 °C。

## 2.2 镀层性能测试

### 2.2.1 镀层表面的 X 射线衍射分析

图 13 为镀层表面的 X 射线衍射图谱。结果表明，镀层中除金、钯、铜元素外，不含其它杂质元素；镀层中的合金相主要为 AuCu、Cu<sub>3</sub>Pd、(CuPd)<sub>3</sub>Au<sub>2</sub>，在 2θ 为 39.3° 和 50.4° 附近出现明显的衍射峰，说明金-钯-铜合金镀层为晶体结构，形成了连续固溶体；在 2θ 为 74.1° 和 89.9° 附近有 2 个明显的铜元素衍射峰，但测得的镀层铜元素含量较金元素少，因此这 2 个衍射

峰可能是基体铜元素引起的。

### 2.2.2 镀层硬度

为便于比较，分别测试了金-钯-铜镀层、紫铜板、不含钯盐的镀液镀出的金-铜镀层的显微硬度，其结果见表 2。可以看出，金-铜合金镀层的显微硬度约为纯金板的 2.7 倍，金-钯-铜合金镀层的硬度约为金-铜合

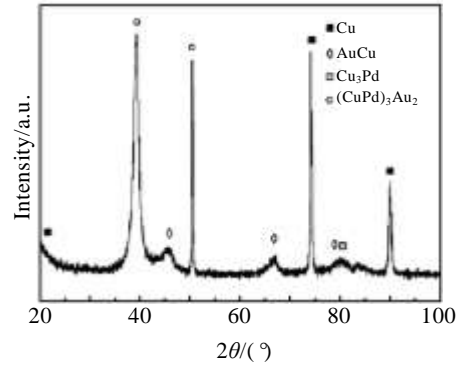


图 13 镀层表面的 X 射线衍射图谱

Fig.13 X-ray diffraction pattern of the coating surface

表 2 紫铜板、金-铜镀层和金-钯-铜镀层的显微硬度

Table 2 Microhardness of copper sheet, Au-Cu coating and Au-Pd-Cu coating

Material	Cu	Au	Au-Cu	Au-Pd-Cu
Hardness, HV <sub>0.025</sub> /MPa	2130	652	1769	2542

金镀层的 1.44 倍，说明金、钯、铜的共沉积可以显著提高镀层的硬度，这是因为镀层中金、钯、铜形成了连续固溶体，从而提高了镀层的硬度。

### 2.2.3 镀层结合力

图 14 为热震试验后镀层的表面形貌。可以看出，镀层未发生起泡、脱落等现象。图 15 为弯折试验后折

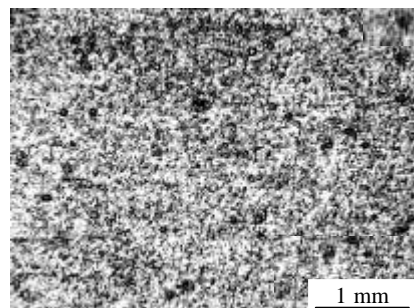


图 14 热震试验后镀层表面形貌

Fig.14 Surface morphology of the coating after thermal shock test



图 15 弯折试验后镀层折痕处的表面形貌

Fig.15 Surface morphology of the coating after root bend test 痕处的表面形貌。可以看出, 镀层折痕处没有出现剥落。这 2 个试验结果表明, 在本实验优选工艺条件下, 镀层可以获得较好的结合力。

### 3 结 论

1) 采用亚硫酸钠镀金体系, 综合考虑镀层表面形貌以及镀液沉积速率, 得出优选电镀工艺参数: 电流密度  $0.25 \text{ A/dm}^2$ 、占空比 10%、脉冲频率 900 Hz、电镀温度  $60 \text{ }^\circ\text{C}$ 。

2) 由优选电镀工艺参数得到的镀层, 除金、钯、铜元素外, 无其它杂质元素; 镀层表面细致均匀, 孔隙率低, 平整性好, 无裂纹; 镀层硬度高, 结合力好。

#### 参考文献 References

- [1] Li Dongliang(李东亮). *The Properties and Applications of Ag-Au-Pt*(银金铂的性质及其应用)[M]. Beijing: Higher Education Press, 1999: 56
- [2] Dai Chuanzhong(戴传忠), Lei Yisheng(雷伊生). *Gold Electrodeposition and Economy Process*(镀金与节金新技术)[M]. Shanghai: Shanghai Popular Science Press, 1991: 1

- [3] Liang Zhijie(梁志杰). *Modern Surface Plating Process*(现代表面镀覆技术)[M]. Beijing: National Defence Industry Press, 2005: 3
- [4] Ji Yongkang(嵇永康), Zhou Yanling(周延伶). *Precious and Rare Metals Plating*(贵金属和稀有金属电镀)[M]. Beijing: Chemical Industry Press, 2009: 31
- [5] Li Xiancheng(李贤成). *Electroplating & Finishing*(电镀与涂饰)[J], 2005, 24(9): 31
- [6] Green T A. *Gold Bulletin*[J], 2007, 40(2): 105
- [7] Buchthenirch M. *US Patent*, US 6835252[P], 2004
- [8] Ruebel S, Stuemke M. *US Patent*, US 20040065225[P], 2004
- [9] Yuan Guoliang(袁国良), Shen Ningyi(沈宁一), Lin Lifen(林丽芬). *Electroplating & Pollution Control*(电镀与环保)[J], 1993, 13(6): 9
- [10] Li Hongdi(李宏弟). *Electroplating & Pollution Control*(电镀与环保)[J], 1996, 16(1): 28
- [11] Tu Zhenmi(屠振密). *The Process and Theory of Electroplating Alloy*(电镀合金原理与工艺)[M]. Beijing: National Defence Industry Press, 1993: 397
- [12] Cai Jiqing(蔡积庆). *Electroplating & Pollution Control*(电镀与环保)[J], 2000, 20(6): 16
- [13] Cao Renping(曹人平), Xiao Shimin(肖士民). *Electroplating & Pollution Control*(电镀与环保)[J], 2006, 26(1): 11
- [14] Jin Jianguo(金建国). *Materials Protection*(材料保护)[J], 1998, 31(2): 26

## Cyanide-Free Pulse Electroplating Process for Au-Pd-Cu Alloy

Wang Yu<sup>1</sup>, Xu Jimiao<sup>2</sup>, Jin Zhuji<sup>1</sup>, Xue Hongming<sup>1</sup>, Geng Xing<sup>1</sup>, Shi Shuangji<sup>1</sup>

(1. Dalian University of Technology, Dalian 116024, China)

(2. Beijing Xing Hua Machinery Factory, Beijing 100854, China)

**Abstract:** A cyanide-free sulfite bath pulse electroplating process for Au-Pd-Cu alloy was investigated. Considering the coating's surface morphology and the plating's deposition rate, the optimized electroplating parameters were found as follows: current density  $0.25 \text{ A/dm}^2$ , duty ratio 10%, pulse frequency 900 Hz and temperature  $60 \text{ }^\circ\text{C}$ . Tra-depth microscope was used to observe coating's surface morphology, and X-ray diffraction was used to analyze the phase components. Meanwhile, the coating's binding force was tested by thermal shock test and root bend test. Furthermore, the coating's hardness was measured by Vickers. The results show that there are only Au, Pd and Cu in the coating without any impurity elements and the coating has fine and uniform grains, with high hardness, excellent adhesion, low porosity, good smoothness and no cracks.

**Key words:** cyanide-free pulse electroplating; surface morphology; deposition rate; parameters

Corresponding author: Jin Zhuji, Professor, Modern Manufacturing Institute, Dalian University of Technology, Dalian 116024, P. R. China,  
Tel: 0086-411-84706511, E-mail: kimsg@dlut.edu.cn