

光亮碱性 Zn-Al 合金电镀工艺研究

肖鑫, 龙有前, 钟萍, 吴靓
(湖南工程学院化学化工系, 湘潭 411104)

摘要: 在碱性锌酸盐镀锌液中加入铝盐, 研究成功了一种光亮碱性锌铝合金电镀工艺。采用霍尔槽试验探讨了镀液成分和工艺条件对镀层质量的影响, 检测了镀液和镀层性能。研究表明: 镀液阴极电流效率达到 80% 以上, 镀液分散能力和复盖能力好, 镀层中铝含量为 1.5% 左右, 所形成的 Zn-Al 合金镀层结晶细致、光亮度好、结合力好、耐蚀性优良, 适用于作高耐蚀性镀层。

关键词: 锌铝合金电镀; 碱性; 霍尔槽试验; 性能检测; 耐蚀性

中图分类号: TG178; TQ153 **文献标识码:** A **文章编号:** 1005-748X(2005)11-0480-03

BRIGHT ALKALINE ELECTROPLATING TECHNOLOGY OF Zn-Al ALLOY

XIAO Xin, LONG You-qian, ZHONG Ping, WU Liang

(Dept. of Chemistry and Chemical Engineering, Hunan Institute of Engineering, Xiangtan 411104, China)

Abstract: An alkaline Zn-Al alloy electroplating technology was developed. Hull cell tests were performed to ascertain the best concentrations of brightening additive such as sodium hydroxide, zinc oxide, and aluminum hydroxide and the effect of temperature. The characters of the bath and coating were studied. Cathodic current efficiency of the bath was high and could reach 80%. The throwing power, and covering power of the bath were all excellent. The adhesion of the Zn-Al alloy coating was good. The content of Al in the coating was 1.51% and it was useful to enhance the corrosion resistance of the coating.

Key words: Zn-Al alloy electroplating; Alkaline; Hull Cell test; Corrosion resistance

1 引言

随着科学技术和现代工业的飞速发展, 对防护性镀层的质量要求也越来越高, 传统的锌镀层已不能满足高耐蚀性要求。70 年代以来, 国内外电镀工作者为寻找高耐蚀性镀层做了大量的研究工作, 发现以锌为基含有少量其他金属的合金具有优良的耐蚀性, 而且还具有良好的价格/防护比值。目前这类合金应用较多的有 Zn-Ni、Zn-Co、Zn-Fe、Zn-Ti、Sn-Zn 等^[1~4]。由于锌铝复合镀层以其优良的耐蚀性能^[5]倍受人们的关注, 并在工业上得到了广泛的应用。传统的工艺是采用复合电沉积和复合机械镀的方法获得锌铝合金镀层, 实验证明镀液中铝的加入能影响镀层结构, 使镀层结晶更细致, 镀层耐蚀性能大大提高, 但该方法由于受工艺条件所限, 在镀层的厚度与均匀性方面存在一定的缺陷^[6]。在常规条件下, 铝是不能从其水溶液中电沉积的, 但我们在常规

碱性镀锌液中加入特殊的络合剂和自制添加剂, 对配方进行优化, 并控制一定的工艺条件, 实现了锌铝合金共沉积, 所形成的锌铝合金镀层结晶细致、光亮度好, 镀层的结合力良好, 镀液的分散能力和复盖能力、阴极电流效率、镀层耐蚀性等均优于锌镀层, 适用于作高耐蚀性镀层。

2 实验研究部分

2.1 实验材料

氧化锌(工业级)、六亚甲基四胺(化学纯)、氢氧化铝(工业级)、咪唑(工业级)、二乙烯三胺(化学纯)、铬酐(电镀级)、乙二醛(化学纯)、乙二胺四乙酸二钠(化学纯)、环氧氯丙烷(化学纯)、光亮剂 XXT-01A(自制)、霍尔槽试片(钢板、铜板、不锈钢板)。

2.2 实验仪器与设备

ZDA-10A/12V 硅整流器(浙江省绍兴市承天电器厂); TG328B 光学分析天平(精确至 0.0002g, 湘仪天平厂); 267ml 霍尔槽; DJ S-292 型恒电位仪(上海雷磁仪器厂)。

2.3 工艺流程

试片 化学除油 热水洗 流水洗 酸洗除锈
 两次流水洗 电解除油 热水洗 冷水洗 1 1
 HCl 活化 流水洗 电镀锌铝合金 冷水洗 中
 和 (20ml/L CH₃COOH) 流水洗 出光 (3%
 HNO₃, 2~3s) 流水洗 低铬钝化 回收 流水
 洗 吹干 烘焙老化 (50~60, 15~30min) 检
 验。

2.4 锌铝合金镀层中铝含量的测定^[7]

采用置换滴定法,将镀层剥离后,用氢氧化钠溶解,加入定量且过量的 EDTA 标准溶液,在 pH = 3.5 的煮沸的条件下,使铝离子与 EDTA 络合完全,继在 pH 为 5~6,以二甲酚橙为指示剂,用锌标准溶液反滴定过量的 EDTA,为了避免所有能与 EDTA 形成稳定络合物的离子干扰,在锌标准溶液反滴定过量的 EDTA 后,加入过量的氟化氨,加热至沸腾后使 AlY⁻ 与 F⁻ 之间发生置换反应,释放出与铝离子物质的量相等的 H₂Y²⁻ (EDTA): AlY⁻ + 6F⁻ + 2H⁺ = AlF₆³⁻ + H₂Y²⁻,再用锌标准溶液滴定释放出来的 EDTA 而得铝的含量^[7]。

3 实验结果与讨论

3.1 基础配方及操作条件

在查阅大量文献资料的基础上,经过优化筛选实验验证,确定光亮锌铝合金电镀工艺配方如下:

氢氧化钠	200g/L	氧化锌	32g/L
氢氧化铝	45g/L	EDTA	1g/L
光亮剂 XXT-01A	适量	温度	15~40
霍尔槽试验电流	3A	电镀时间	5min

如无特殊说明,以下实验研究均采用此配方。

3.2 各成分和工艺条件的作用和影响

3.2.1 光亮剂的选择和确定

要在较宽的工艺范围内得到结晶细致、光亮度高的锌铝合金镀层,必须在镀液中加入光亮剂,于是选用了多种碱性镀锌光亮剂 (DE 系、DPE 系、KR-7、GT 系等添加剂) 进行实验,发现霍尔槽试片光亮度不太理想,经过反复实验研究,采用光亮剂 XXT-01A (由咪唑、多乙烯多胺与环氧氯丙烷和醛类物质反应制得) 效果最佳,其用量对霍尔槽试片的影响见图 1。

由图 1 可知:光亮剂的范围在 3~5ml/L 为宜。

3.2.2 氧化锌

氧化锌提供被电沉积的锌离子,其含量对镀液的电学性质和镀层的质量均有重要影响。锌含量

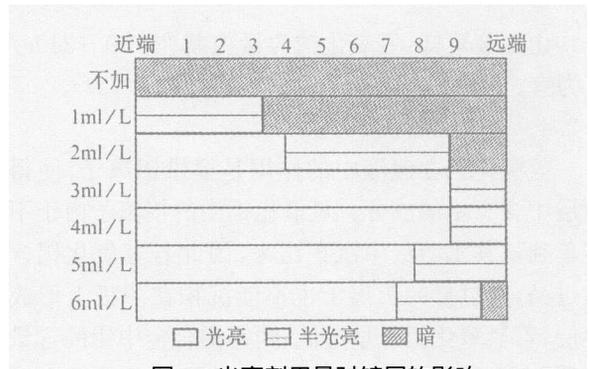


图 1 光亮剂用量对镀层的影响

偏高,分散能力下降,允许电流密度上限值反而降低,镀层光泽不均匀;锌含量偏低,阴极极化增大,分散能力好,但沉积速度慢,其浓度对霍尔槽试片的影响见图 2。

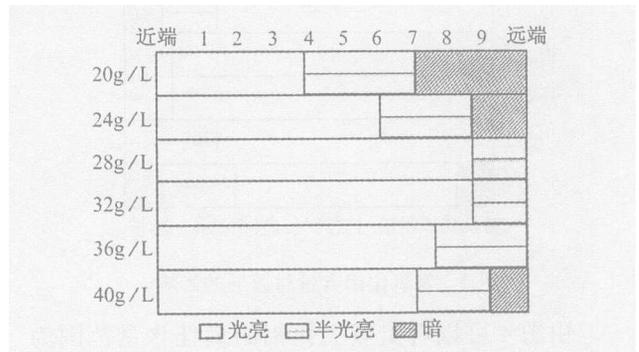


图 2 氧化锌含量对镀层的影响

由图 2 可知:氧化锌含量控制在 28~36g/L 为宜。

3.2.3 氢氧化钠

氢氧化钠起络合和导电作用,过量的氢氧化钠是稳定镀液的必要条件,氢氧化钠是强电解质,有利于降低电阻,减少电能的消耗和防止升温过快,同时有利于阳极溶解。氢氧化钠过高时引起阳极化学溶解加剧,使锌含量自然升高,溶液比例失调造成故障,应控制适合的氢氧化钠用量。其含量对霍尔槽试片的影响见图 3。

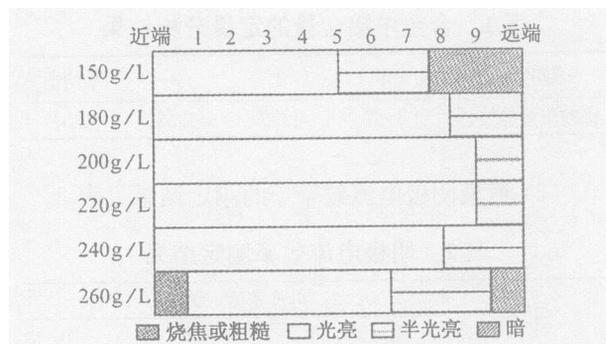


图 3 氢氧化钠含量对镀层的影响

由图 3 可知:氢氧化钠含量控制在 180 ~ 240g/L 为宜。

3.2.4 氢氧化铝

氢氧化铝在镀液中的作用是提供铝离子,使得镀层中含有铝的成分。氢氧化铝中的铝离子由于不能单独从其水溶液中沉积出来,因此若氢氧化铝含量过高,则过量的铝离子也不能沉积在阴极上形成镀层;若氢氧化铝含量过低,则锌铝合金中铝的含量偏低,合金镀层的耐蚀性能与锌镀层相比就没有明显的提高,所以要控制合适的氢氧化铝用量范围,其含量的影响见图 4。

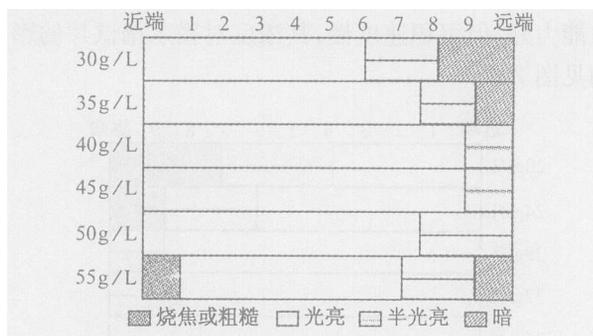


图 4 氢氧化铝含量对镀层的影响

由图 4 可以看出氢氧化铝的最佳含量范围为 40 ~ 50g/L。

3.2.5 温度的影响

光亮剂对温度有选择性,超过某一温度,光亮剂就会失效或是部分失效。因此,镀液温度对镀层的光泽以及其他一些性能都有影响,电镀时必须选择合适的温度。经实验验证:温度控制在 15 ~ 50 为宜,温度过低,低电流区光亮度欠佳,高电流区出现烧焦,高于 50 低电流区暗区变宽,高电流区极易烧焦。

3.3 镀液和镀层性能检测

(1) 镀层中铝的测定结果见表 1。

表 1 合金中铝含量的定量分析结果

测定次数	1	2	3	平均值
铝的质量分数, %	1.51	1.50	1.52	1.51

(2) 镀液阴极电流效率^[2]的测定结果见表 2。

表 2 阴极电流效率测定结果

工艺	电流密度, A/dm ²				
	2	4	6	8	10
本工艺 η_c , %	92.8	90.6	87.1	80.5	76.2
碱性镀锌工艺 η_c , %	78.2	70.2	60.3	-	-

(3) 镀液分散能力^[2]的测定结果见表 3。

表 3 分散能力测定结果

工艺	电流密度, A/dm ²				
	2	4	6	8	10
本工艺 T.P., %	27.6	28.9	30.8	39.6	41.2
碱性镀锌工艺 T.P., %	20.1	19.1	10.6	-	-

(4) 镀液的覆盖能力^[2]的测定结果见表 4。

表 4 覆盖能力测定结果

工艺	电流密度, A/dm ²				
	2	5	10	15	20
本工艺 C.P., %	45.6	40.2	34.9	31.6	28.5
碱性镀锌工艺 C.P., %	30.2	26.9	-	-	-

(5) 镀层结合力。采用弯曲试验和锉刀试验,镀层均无脱皮和揭起现象,说明镀层的结合力好。

(6) 镀层耐蚀性。将纯锌镀层和锌铝合金镀层试片(镀层厚度均为 12 μ m,)在 5%NaCl 溶液中浸泡,记录出现白锈和红锈的时间,其结果见表 5,并测量镀层在 5%NaCl 溶液中的电位-时间曲线,见图 5。

表 5 中性盐水浸泡试验结果

镀层类型	出现白锈时间, h	出现红锈时间, h
未钝化锌层	4	240
钝化锌层	68	680
未钝化锌铝合金层	96	720
钝化锌铝合金层	720	3480

从表 5 和图 5 可知:Zn-Al 合金镀层的耐蚀性远优于锌镀层。

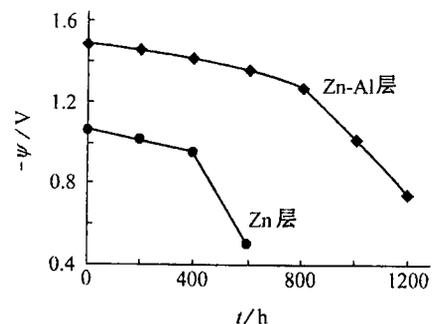


图 5 电位-时间曲线图

4 结论

在碱性锌酸盐镀锌的基础上,添加无毒的铝盐,研究成功了光亮锌铝合金电镀工艺,所形成的锌铝

(下转第 496 页)

验镀层是否起泡,然后弯至平角。

(2) 锉刀法 将试样夹在台钳上,用粗扁锉挫其锯断面,方向从基体金属向镀层,锉刀与镀层表面大约成 45°角。

(3) 加热法 将试样放置于烘箱内,于 250 °C 下保持 1h,然后在室温水里冷却。

(4) 划痕法 以锐物在表面刻划间距为 1 ~ 3mm 的平行线,纵横交错,观察网格内镀层是否脱落。

(5) 冷热交替处理 将试样进行冷热反复循环处理 50 周期的试验,一个典型的周期为:110 °C - 室温 - (-195.8 °C) - 室温 - 110 °C。

4.2 定量方案

传统的方法大多为定性方案,但定性的结合力试验难以依靠其结果来确切判断有关镀层的结合强度,有时甚至会导致令人误解的结果。定量的方法可以有效地将各种数据进行比较,得出较为清晰的结论。

(1) 锥头拉力试验 将平面试样两面镀以厚的镀层,并将此种试片加工成锥头试样,加载力垂直于结合表面。

(2) 环形剪切试验 将一根圆柱形杆件在预定的宽度上镀上一层环形镀层,镀层机械加工后,将杆件强制通过磨具孔,该磨具孔直径介于杆件未镀部分直径和已镀部分直径之间,其结合力剪切强度 A 由下述公式测定:

$$A = W / dt,$$

式中: d 为杆件未镀部分直径; t 为镀层宽度; w 为破坏试样所需的力。

5 结 论

目前钛及钛合金上电镀,均采用一种或几种前处理和后处理相结合的方法,来提高镀层与钛及钛

合金基体的结合力,从而保证满足检验要求。至于采用哪种工艺路线,需根据具体的零件要求,如表面粗糙度、厚度以及氢脆敏感性等来确定。

参考文献:

- [1] 曾华梁,等. 电镀工艺手册[M]. 机械工业出版社, 1997.
- [2] Zhang Jingshuang, et al. A new process of electroplating on titanium and titanium alloy for aerospace[J]. Trans IMF, 1996, 74(1): 25 ~ 27.
- [3] 陶春虎,等. 航空用钛合金的失效及其预防[M]. 北京: 国防工业出版社, 2002. 87 ~ 100.
- [4] 辛湘杰,等. 钛的腐蚀、防护及工程应用[M]. 安徽科学技术出版社, 1988.
- [5] 赵闰艳,等. 钛合金电镀[Z]. 航空腐蚀与防护技术资料汇编, 621 所内部资料.
- [6] 02271. 00010, 钛合金零件镀铬典型工艺规范[S].
- [7] 1. 2. 089 - 1978, 钛合金零件镀铬[S].
- [8] 02271. 00150, 钛合金零件镀铜典型工艺规范[S].
- [9] 1. 2. 144 - 1980, 钛合金零件的电镀涂层[S].
- [10] Gotz Mielsch, et al. Method for activating titanium surfaces for subsequent plating with metallic coatings [P]. U. S. Patent 4. 340. 620.
- [11] Martin Thoma, Plating on titanium[J]. Plating & Surface Finishing, 1983, 70(1): 96 ~ 98.
- [12] Bill F. Rothschild. Method for plating on titanium [P]. U. S. Patent 4. 938. 850.
- [13] Wallace Turner, et al. Electroplating of titanium and titanium base alloys[P]. U. S. Patent 4. 416. 739.
- [14] Z Yang. Study of the process & mechanism of plating directly on titanium and its alloys[J]. Plating & Surface Finishing, 1997, (2): 68 ~ 71.
- [15] Erwinc, et al. Electrodeposited multilayer coating for titanium[P]. U. S. Patent 4. 904. 352.
- [16] 吴申敏. 钛合金电镀新工艺及其应用[J]. 上海航天, 1994, (3): 22 ~ 24.

(上接第 482 页)

合金镀层结晶细致,光亮度好,结合力好,耐蚀性优于锌镀层,因而具有良好的应用价值。

参考文献:

- [1] 屠振密,张景双,杨哲龙,等. 电镀锌基合金的应用与发展[J]. 材料保护, 1993, 26(7): 15 ~ 20.
- [2] 肖鑫,黄先威,易翔,等. 光亮硫酸盐电镀 Zr-Fe 合金工艺研究[J]. 表面技术, 2004, 33(4): 41 ~ 43.
- [3] 屠振密,杨哲龙,安茂忠,等. 电镀锌基合金的耐蚀性

[J]. 表面技术, 1998, 27(2): 25 ~ 28.

- [4] David Crotty. Zinc alloy plating for the automotive industry[J]. Metal Finishing, 1997, (9): 54.
- [5] 于萍,主沉浮,魏云鹤,等. 复合机械镀 Zr-Al 工艺及镀层耐蚀性能研究[J]. 电镀与环保, 1998, 18(4): 23 ~ 26.
- [6] 何建平,李士嘉,李忠东. 铝元素对镀锌层耐蚀性的影响[J]. 电镀与精饰, 1994, 16(2): 4 ~ 8.
- [7] 徐红娣,邹群编著. 电镀溶液分析技术[M]. 北京: 化学工业出版社, 2003. 51 ~ 53.