

汽车零部件锌镍合金电镀工艺实践

杜楠¹, 吴浩杰¹, 赵晴¹, 安建华², 邝桥青², 唐基禄²

(1. 南昌航空大学材料学院, 江西 南昌 330063; 2. 深圳市安特精密工业有限公司, 广东 深圳 518103)

[摘要] 锌镍合金镀层是一种新型的高耐蚀性合金镀层, 但传统的锌镍合金电镀工艺维护比较困难, 迟迟未能推广应用。简述了碱性锌镍合金电镀工艺条件, 维护方法及镀液环保型无氰分析方法, 并通过实践, 证实该工艺维护方法及故障处理切实可行。

[关键词] 锌镍合金电镀; 镀槽维护; 故障排除; 镀液分析

[中图分类号] TQ153.2

[文献标识码] B

[文章编号] 1001-3660(2008)03-0077-03

Practice for Electroplating Process of Zi-Ni Alloys to Auto Parts

DU Nan¹, WU Hao-jie¹, ZHAO Qing¹, AN Jian-hua², KUANG Qiao-qing², TANG Ji-lu²

(1. College of Material, Nanchang Hangkong University, Nanchang 330063, China;

2. ONTAP Precise Industries Co., Ltd, Shenzhen 518103, China)

[Abstract] Zi-Ni alloys coat is a good alloy coating with high corrosion resistance, but due to difficult maintenance of traditional Zi-Ni alloy plating process, it is not put to common application. A new system of alkaline Zi-Ni alloys plating process, its maintenance and analysis method of non-cyanide bath was summarized. It proves that this method of process maintenances and troubleshooting is really feasible through the practice of electroplating to workpiece of BMW and Mercedes-Benz.

[Key words] Zi-Ni alloys plating; Maintaining; Trouble shooting; Bath analysis

0 引言

近年来, 锌镍合金镀层作为一种新型高耐蚀性合金镀层得到越来越广泛的应用。含镍量为13%左右的Zn-Ni合金镀层的耐蚀性是纯锌镀层的5~8倍^[1]。锌镍合金电镀产品比传统的纯镀锌产品有更高的经济利润, 所以国内很多电镀企业争上锌镍合金电镀项目, 但是目前围绕电镀企业的几个问题是锌镍合金电镀体系没有镀锌体系稳定, 溶液中锌离子和镍离子不易准确地分析和控制, 得到的镀层镍含量达不到标准, 一系列的现场故障不易解决^[2]。安特公司已将锌镍合金电镀技术运用到生产中, 主要从事汽车零部件的锌镍合金电镀, 其产品大部分出口海外, 质量已通过宝马、奔驰等著名汽车公司认证。本文就安特公司的碱性锌镍合金电镀工艺的维护管理、故障排除及新型的镀液无氰分析方法作全面的介绍。

1 碱性锌镍合金电镀

安特公司现使用的碱性锌镍合金电镀液 PERFORMA 285, 是超邦公司引进国外的高耐蚀性锌镍合金电镀液, 与传统工艺相比, 镀液络合物种类少, 得到的镀层光亮、延展性好、镍含量稳

定在12%~15%、耐蚀性好。汽车零部件镀层厚度10~15 μm , 镍含量在12%~15%, 经三价铬钝化液处理并封闭烘干后, 中性盐雾试验可达1000h不出现红锈。经半年多的生产实践考验, 24h连续生产, 证明该工艺稳定可靠, 维护简单, 操作容易, 可用于汽车零部件电镀, 完全可满足国内外环保型电镀产品的要求。

1.1 工艺流程

上挂→高温除油→热水洗→超声波除油→逆流漂洗→阴极除油→逆流漂洗→酸洗→逆流漂洗→阳极除油→逆流漂洗→硫酸活化→纯水洗→超声波水洗→锌镍合金电镀→回收→逆流漂洗→超声波纯水洗→三价铬钝化→逆流漂洗→纯水洗→封闭→烘干→下挂→检验。

1.2 碱性锌镍合金电镀工艺

碱性锌镍合金电镀工艺及条件如下:

[Zn ²⁺]	7~10g/L
NaOH	120~135g/L
[Ni ²⁺]	1.0~1.8g/L
络合剂 285 BASE	90~110g/L
光亮剂 285 BRI	2~5mL/L
辅助络合剂 285 ADD	0.5~1.0mL/L
温度	21~25℃
阴极电流密度	1.0~3.0A/dm ²
阳极	纯镍板
空气搅拌、循环过滤	

1.2.1 氢氧化钠

氢氧化钠主要起络合作用, 过量的氢氧化钠是稳定电镀液

[收稿日期] 2008-02-26

[作者简介] 杜楠(1956-), 男, 辽宁葫芦岛人, 教授, 硕士, 从事金属材料腐蚀与防护研究工作。

的必要条件。氢氧化钠为强电解质,有利于降低镀液内阻,减少电能的消耗和防止镀液升温过快,同时有利于阳极溶解。若氢氧化钠含量过高,则会引起阳极溶解过快,使镀液中锌含量自然升高,溶液比例失调,造成故障。

1.2.2 络合剂

众所周知,镍离子在一般的碱性溶液中形成氢氧化镍沉淀,无法参与电镀反应,络合剂的加入使溶液稳定。络合剂 BASE 是多元胺化合物,也是环氧氯丙烷系列的多聚型表面活性物。其分子中含有一OH、—N、—CH 等多个极性基团,致使能定向地在阴极表面上产生特殊的吸附。它又是一种季胺盐,带正电荷,使吸附变得容易进行,络合剂 BASE 不仅可以使两种金属的电极电位接近,而且还可以使电流密度范围加宽,对杂质敏感性降低,镀层塑性增加、镀层结晶细致,分散能力和深镀能力提高。添加剂过量,将会造成镀层脆性增大;添加剂含量过低,则会降低镀液的电流效率。

1.2.3 光亮剂

光亮剂 BRI 主要起光亮作用,光亮剂是一种含甲氧基和羟基的有机化合物。如不加光亮剂,则镀层光泽欠佳,此光亮剂的光亮作用并不是它在阴极吸附的结果,而是其阴极还原的中间产物起了增光作用。光亮剂用量不能太大,否则镀层脆性变大,其与 EDTA 混合使用可以延长使用寿命,并且可以减少其使用量。

1.2.4 辅助络合剂

辅助络合剂 ADD 是一种含氮有机化合物,含有配位能力很强的氮和羧氧两种配位原子,辅助络合剂 ADD 本身无增光作用,它主要是络合微量的金属杂质,防止杂质对电沉积的干扰,影响镀层质量,另一个作用就是它与光亮剂配合使用,可以减少光亮剂的用量,延长其使用寿命。

1.3 锌镍合金镀液配制和补加

1) 锌镍合金镀液的配制 在溶锌槽(见图1)中配制高浓度的NaOH溶液(115~200g/L),槽中的锌锭由于与铁(铁篮)接触,发生原电池反应,锌阳极溶解,转变为锌离子。再将这较高浓度的 Zn^{2+} 和NaOH溶液排到回收槽中,静化处理,未溶物质可从其底部漏去。往回收槽中加1~2g/L的锌粉,搅拌30min,再加1~2g/L的活性炭粉,搅拌2h以上,静置4~8h,过滤3~4次,再经过滤泵抽回合金镀槽中,加纯水至体积的3/4。镍盐不能直接加入镀槽中,否则会产生 $Ni(OH)_2$ 沉淀,本工艺采用超邦公司提供的285锌镍开缸剂(即镍水)与285BASE按1:1比例混匀相互络合后加入锌镍合金槽中,充分搅拌均匀,再加入余下的计算量的285BASE及285BRI锌镍光亮剂,285ADD锌镍辅助络合剂,加水到规定体积搅拌均匀后小电流处理6~12h,分析调整浓度后可进行锌镍合金试镀。

2) 锌离子、镍离子的补加 生产时,镀液中锌不断地被消耗,经分析计算后,可通过镀液循环系统补充。合金镀液经过锌镍合金镀槽的溢流口流到溶锌槽中,溶锌槽中的锌不断地溶解,使合金镀液的锌含量提高。溶锌槽中的镀液排到回收槽中,回收槽底层的淤泥杂质通过排放口排出,上层较清的溶液用过滤泵抽回到合金镀槽中。通过这样的循环,完成对合金镀液中锌的补充。而镀液中镍的补充,就用镍水和285BASE水络合混合

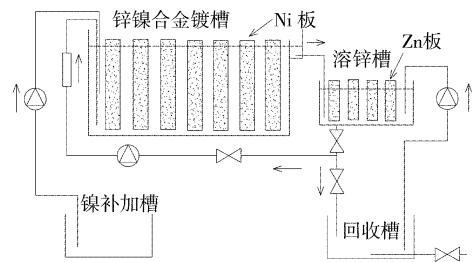


图1 锌镍合金电镀液循环系统

Figure 1 Circle system of electroplating solution for Zi-Ni Alloy 后直接按消耗量加到合金镀液中。

3) 添加剂的补加 添加剂 285BASE 的消耗量为 2~5L/(kA·h),光亮剂 285BRI 的消耗量为 30~60mL/(kA·h),其补加以少加勤加为原则,并定期作赫尔槽试验,以调整补充。另外,添加剂会自动分解,如果停产1周以上,在重新生产时要按配制时需要的 285BRI 和 285ADD 的量添加。

4) 除去镀液杂质 金属杂质的去除,采用 0.2~0.3A/dm² 小电流密度处理 8h 以上,阴极采用大面积瓦楞板状铁板。镀液中的 Na_2CO_3 浓度随生产过程中的 CO_2 气体溶入和有机添加剂的分解而不断增加,一般 $\leq 60g/L$,否则会使镀液性能变坏,应经常测试并在冬季冷冻结晶或通过氢氧化钡溶入热水中再加入镀液中以去除 Na_2CO_3 。

本工艺采用镍板作不溶性阳极,避免了传统用锌板和氧化锌来补充锌含量时,产生大量的锌杂质。锌镍合金对镀液在生产中必须配备过滤泵,在电镀生产时必须进行循环过滤,过滤使用的孔径一般为 10 μm 的滤芯,孔径过大,会使过滤没效果;孔径过小,镀液经过溶锌槽补充锌离子后,溶液黏度大,容易堵塞。

1.4 三价铬钝化工艺

钝化后能使镀层的耐蚀性能大大提升,其钝化工艺条件为:

FINIDIP128	120~160mL/L
pH	1.8~2.6
温度	45~50℃
时间	8~10s

钝化液 pH 值可用稀 HCl 或 Na_2CO_3 溶液调整,不能用 HNO_3 调整,否则工件会发黑。刚配完的镀液及镀液含镍量较高时,则工件镀层的镍含量较高,此时钝化温度可提高 5℃ 左右,钝化时间可稍微延长。钝化过程中防止工件掉槽,以免钝化液中的锌离子、铁离子含量增高,影响钝化效果。

1.5 封闭处理

使钝化层表面产生 1 层惰性保护层,其工艺条件为:

FINIGARD460	300~500mL/L
温度	35~45℃
pH	8.5~9.5
时间	30~60s
密度	1.019~1.027g/cm ³

不用时在封闭槽上加盖,以防灰尘杂质掉入。生产时,用 80~150 μm 的滤芯循环过滤。封闭后不用水洗,立刻吹干。

1.6 常见故障及排除方法

锌镍合金电镀常见故障及排除方法见表 1。

表 1 常见故障及排除方法

Table 1 Common trouble and shooting methods

故障现象	产生原因	排除方法
镀层不光亮	镀液中光亮剂不足	补充光亮剂 285BRI
	镀液温度过高	降低镀液温度
	镀液中镍离子低	按分析结果补充镍离子
	有机杂质	活性炭处理后过滤,调整
	镀液中锌离子太高或过低	按分析结果调整锌离子含量
镀层粗糙及边角处易烧焦	电流密度过高	降低电流密度
	添加剂 285BRI 不足	补加添加剂 285BRI
	锌高碱低,比例失调	分析调整
高电流镀层有条纹	镀液中镍离子浓度低	按分析结果补充镍离子
	络合剂浓度过低	补加络合剂 285BASE
	添加剂浓度过低	补加 285BRI
低电流密度区发黑	络合剂含量少	补加络合剂 285BASE
	镀液温度偏高	降低镀液温度
	其它金属杂质	小电流电解、锌粉处理
沉积速度慢	锌含量低	增加溶槽中的锌板
	电流密度低	提高电流密度
	温度低	提高温度
镀液分散能力和深镀能力差	NaOH 过高	不再补充 NaOH
	镀液温度过高	降低镀液温度
	镀液中 NaOH 浓度低	提高 NaOH 浓度
镀层脆性大有麻点小泡	镀液中金属离子浓度高	电解或稀释镀液
	前处理不干净	加强清洗、除油
	光亮剂过多	电解或稀释镀液
镀层钝化不上或色彩偏暗	有机物质过多	活性炭处理
	温度低而电流密度过高	降低电流密度
	镀液中镍离子含量过高	电解除去过量的镍
	镀层不光亮	查找原因并调整
	钝化时间太短	增加钝化时间
	钝化温度太高	降低钝化液温度

2 锌镍合金电镀液的分析方法

为了得到稳定的镀层,须严格控制镀液中的 Zn、Ni、NaOH 浓度。传统的分析 Zn、Ni、NaOH 须加 1% 的 NaCN,污染环境,不利环保,本分析方法不用 NaCN,其具体分析方法如下:

1) 配制相关试剂

(1) 紫脲酸铵指示剂 称取 0.2g 紫脲酸铵和 100g 氯化钠研磨混匀。

(2) 0.05mol/L 的 EDTA 标准滴定溶液,并用锌标准液标定。

(3) 缓冲溶液 (pH = 10) 称取 27.00g 氯化铵于 1000mL 烧杯中用水溶解,准确加入氨水 175mL,稀释至 1L 混匀。

(4) 镍标准液 (0.2g/L) 用硝酸溶解金属镍。

(5) 镍显色剂 (5g/L) 称取 20g 氢氧化钠 (分析纯) 溶于水,加入 0.5g 丁二酮肟溶解后稀释至 100mL。

(6) 过硫酸铵 (100g/L) 称取 10g 过硫酸铵于 100mL 烧杯中用水溶解稀释至 100mL (现配)。

(7) 标准镀液 配制不含 Ni 的镀液 (其他成分浓度与合金镀液一致)。取 100mL 该镀液,稀释至 1L。

(8) 氯化钡溶液 (100g/L) 称取 10g 的 BaCl₂ 溶解于 100mL 水中。

(9) 酚酞指示液 (1g/L)

(10) 0.2mol/L 的 HCl 标准滴定液

2) 镍标准曲线绘制

在 5 个 50mL 比色管中分别加入镍标准液 0、2、4、6、8、10mL,然后各加入标准镀液 2mL、100g/L 的过硫酸铵 5mL、镍显色剂 5mL 后,稀释至刻度摇匀,10min 后在波长为 530nm^[3] 处用 0.5cm 比色皿,以蒸馏水作参比测定吸光度,按镍含量-吸光度绘制标准曲线。

3) 镀液中镍的测定

取镀液 5mL 于 50mL 瓶中,用水稀释至刻度摇匀。取稀释液 2mL 于 50mL 比色管中,加 100g/L 的过硫酸铵 5mL、镍显色剂 5mL 后,在分光光度计上测定其吸光度,以标准曲线公式计算镍含量,从而计算镀液中 [Ni²⁺] 的含量。

4) 镀液中 [Zn²⁺] 浓度的测定

取镀液 2mL 于锥形瓶中,加水 50mL、缓冲液 10mL、紫脲酸铵指示剂 0.1g,用 0.05mol/L 的 EDTA 标准液滴定,溶液滴至棕色变紫红色为终点。[Zn²⁺] 浓度的计算公式为:

$$M_{Zn} = [0.025 \times V_{EDTA} - M_{Ni}/58.86] \times 65$$

式中, M_{Zn} 为镀液中锌离子浓度, g/L; V_{EDTA} 为滴定时所用 EDTA 的量, mL/L; M_{Ni} 为镀液中镍离子浓度, g/L。

5) 准确取镀液 1mL 置于 250mL 锥形瓶中,加 50mL 蒸馏水,加 0.05mol/L 的 EDTA (其量由测定锌时得知),加 BaCl₂ 溶液 20mL,酚酞 5 滴,以 0.2mol/L 的盐酸标准溶液滴定,溶液至红色消失,氢氧化钠的计算公式为:

$$M_{NaOH} = 8 \times V_{HCl}$$

式中, M_{NaOH} 为镀液中 NaOH 离子浓度, g/L; V_{HCl} 为滴定时所用 HCl 的量, mL/L。

3 结论

锌镍合金镀层是一种新型的高效合金镀层,含镍 13% 左右的锌镍合金镀层经钝化封闭处理后中性盐雾试验不出现红锈的时间能符合客户要求,完全适合汽车零件表面处理的要求。碱性锌镍合金电镀工艺成分稳定,镀液性能好,操作管理容易,采用三价铬钝化,其产品符合欧盟 RoHS 指令规定的要求,是汽车零件的理想表面处理手段,完全可以推荐使用。

[参 考 文 献]

- [1] 沈品华,屠振密. 电镀锌及锌合金 [M]. 北京:机械工业出版社, 2002. 223-224
- [2] 贾慧庆,吴化. 连续电镀锌镍合金技术的研究 [J]. 表面技术, 2003, 31(4): 21-26
- [3] 马钦科. 元素的分光光度法 [M]. 北京:地质出版社, 1976. 321-322