

浸锌合金液的反应机理及其稳定性研究

聂士东, 郭红霞, 王澈, 李永卿, 王群

(北京工业大学材料科学与工程学院, 北京 100022)

[摘要] 为得到稳定性高、浸层性能优良的前处理浸锌合金液, 在分析前处理浸锌合金反应机理的基础上, 研究了氢氧化钠、络合剂及氧化锌含量对浸锌合金液稳定性及浸层质量的影响, 利用扫描电镜(SEM)观察了浸锌合金膜层及电镀层的形貌, 采用能谱分析仪(EDS)分析了浸层合金成分。结果表明, 碱含量对浸液稳定性及浸层质量影响均较大, 氧化锌含量仅对浸液的稳定性影响较大, 络合剂对稳定性及浸层质量影响均较小。

[关键词] 反应机理; 稳定性; 浸锌合金层; 浸锌液; 铝; 铝合金

[中图分类号] TG174.443

[文献标识码] A

[文章编号] 1001-3660(2007)03-0004-03

Research on Mechanism and Stability of Zinc Alloy Dipping Solution

NIE Shi-dong, GUO Hong-xia, WANG Che, LI Yong-qing, WANG Qun

(College of Materials Science and Engineering, Beijing University of Technology, Beijing 100022, China)

[Abstract] For obtaining zinc alloy dipping solution with high stability and good properties, the mechanism of immerse zinc alloy was analyzed, the influence of NaOH, complex agent and ZnO on the stability of the zinc alloy dipping solution and the quantity of immerse layer was investigated. The metallographic of the zinc alloy film and the plate coating were observed by SEM. The zinc alloy film components were analyzed by EDS. The results show that the NaOH content obviously influences the stability of the zinc alloy dipping solution and the quantity of immerse layer, while the ZnO content only influence the stability of the zinc alloy dipping solution. While the influences of complex agent on the stability and the quantity is not remarkable.

[Key words] Reaction mechanism; Stability; Zinc alloy film; Zinc dipping solution; Aluminum; Aluminum alloy

0 引言

铝及其合金具有良好的电学性能^[1], 在铝及其合金上电沉积功能性镀层可满足不同的应用需要^[2]。由于铝具有很强的活性, 在酸性碱性镀液中都易溶解腐蚀, 且铝的膨胀系数较绝大多数金属的膨胀系数大^[3-5], 必须对其进行适当的前处理, 才能获得优良镀层^[6]。国内外对铝及其合金电镀前处理工艺进行了大量研究^[7-11], 提出了许多不同的前处理工艺, 主要有: 磷酸阳极氧化法、电镀预镀层法、改良型浸锌合金法等。目前工业生产中应用较广、效果较好的是二次浸锌法。

试验中我们发现, 随着浸锌液使用时间的延长, 浸锌液由刚配制好时的清澈透明状逐渐变为浑浊状, 产生絮状沉淀, 最后出现分层、失效; 所得浸锌层也由致密、有金属光泽浸层逐渐变为疏松状、暗灰色浸层, 与铝基体的结合力大大降低。

本研究将着力于探讨有关浸锌合金的反应机理及影响浸锌合金液稳定性的因素, 以得到稳定性高、浸层性能优良的前处理液。

[收稿日期] 2007-01-22

[基金项目] 北京市自然科学基金资助项目(2062006); 北京市教委基金资助项目(01kj-024)

[作者简介] 聂士东(1980-), 男, 河南漯河人, 硕士研究生, 主要从事铝基电磁防护材料方面的研究。

1 试验部分

1.1 化学试剂、基材

试验中所用到的化学试剂均为化学分析纯, 溶液均用蒸馏水配置, 基体铝箔为河北涿州市桃源铝箔厂生产, 厚度为 0.02mm。

1.2 稳定性试验设计

保持 NaNO_3 、 $\text{FeCl}_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 的含量不变, 分别考虑 NaOH 、 $\text{KNaC}_4\text{H}_4\text{O}_6 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 、 ZnO 的含量对浸锌质量及浸锌液稳定性的影响。

1.3 浸锌合金处理前工艺流程

化学除油→碱蚀→出光→1次浸锌→退锌→2次浸锌

1.4 浸锌层形貌观察

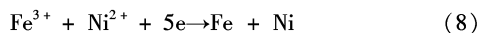
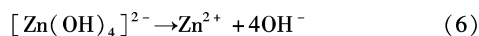
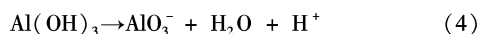
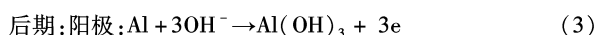
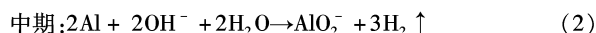
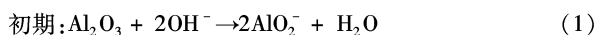
浸锌层表面形貌用 FEI Quanta200 型扫描电镜观察。其合金成分采用 EDAX Genesis 2000 型 X-射线能量分散谱仪(EDS)测得。

2 结果与讨论

2.1 浸锌过程的反应机理及浸液稳定性

浸锌合金液中的锌以络合离子 $[\text{Zn}(\text{OH})_4]^{2-}$ 形式存在, 镍、铁金属离子与酒石酸钾钠络合生成稳定的络离子。铝基体

浸入强碱性浸锌溶液的反应过程主要有三个阶段:初期阶段为铝基体浸入浸锌液的前几秒钟,主要发生氧化膜的溶解反应;中期阶段,新鲜活性铝原子与浸锌液中的 OH^- 直接反应,放出大量的 H_2 气体;后期进入实质浸锌阶段,由于铝基体表面局部范围内 OH^- 被大量消耗,极大地促进了 $[\text{Zn}(\text{OH})_4]^{2-}$ 络离子的解离,增加了铝基体表面游离态 Zn^{2+} 的浓度, Zn^{2+} 参与电极反应,得到电子并在铝表面沉积,此时气体放出量明显减少。形成封闭的浸锌层后将阻止内部铝的溶解, H_2 气体逐渐停止放出。各阶段所发生的反应如下所示:



新配制的浸锌合金液在久置过程中会逐渐变浑浊,最后分层沉淀。主要原因可能是与酒石酸钾钠络合的镍离子等随时间延长逐渐解离出来并不断地跟 OH^- 结合生成微小的氢氧化物弥散在浸液中,最后聚集长大生成絮状沉淀。当铝基体浸入浸锌液中后,反应初期和中期将大量消耗浸锌液中的 OH^- ,同时生成 AlO_2^- ,后期锌镍离子开始参与放电,生成大量氢氧化物沉淀。

2.2 碱含量对浸液稳定性的影响

表1、图1示出 NaOH 含量与浸锌液的稳定性关系。从表1可以看出, NaOH 的含量对浸液的稳定性影响较大, NaOH 含量越高,浸锌液稳定性越好。当 NaOH 含量小于 75g/L 时,浸液在静置和使用两种情况下均很快沉淀分层,这主要是因为氢氧化钠含量低时,初期和中期反应将消耗掉大量 OH^- ,致使溶液中碱含量降低,从而有利于镍、铁絮状沉淀生成;当 NaOH 含量大于 150g/L 时,浸液稳定性明显提高,大量的 OH^- 存在可以阻止镍、铁氢氧化物沉淀的生成。 NaOH 含量过高,中期反应剧烈,氢气放出严重,浸层覆盖率低,结合力差。试验结果表明,当 NaOH 含量在 $100 \sim 150\text{g/L}$ 时,浸液稳定性好,浸层覆盖率高、结合力良好,且具有金属光泽。

表1 不同 NaOH 含量下浸锌液的稳定时间

Table 1 Effect of NaOH content on steady time

$\text{NaOH}/(\text{g} \cdot \text{L}^{-1})$	50	75	100	125	150	175	200
静置/h	27	72	192	336	624	40 × 24	60 × 24
使用/h	10	18	32	45	66	90	120

2.3 络合剂含量对浸液稳定性的影响

表2、图2示出在 FeCl_3 、 NiCl_2 含量分别为 1g/L 、 1.5g/L 时酒石酸钾钠含量与浸锌液的稳定性关系。从表2可以看出,酒石酸钾钠含量在 15g/L 以下时,酒石酸钾钠含量对浸液稳定性影响明显,大于 20g/L 后,浸液稳定性略有提高;这是因为酒石酸钾钠在浸液中主要起络合镍铁离子的作用,当浸液中的镍铁离子全部被络合好后,过量的酒石酸钾钠对浸液稳定性影响不大。酒石酸钾钠含量对浸层质量无明显影响。浸液中酒石酸钾

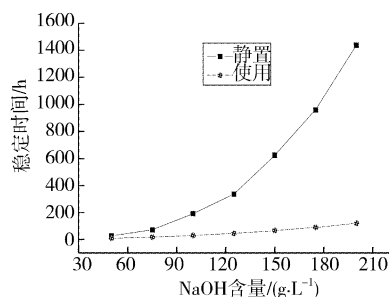


图1 NaOH 含量与浸锌液的稳定性关系

Figure 1 Relationship of NaOH content and stability

钠含量在 $10 \sim 20\text{g/L}$ 范围内时稳定性良好。

表2 不同酒石酸钾钠含量下浸液的稳定时间

Table 2 Effect of $\text{KNaC}_4\text{H}_4\text{O}_6$ content on steady time

酒石酸钾钠/ $(\text{g} \cdot \text{L}^{-1})$	5	10	15	20	25	30	40
静置/h	288	336	360	372	380	388	396
使用/h	28	40	46	52	56	58	62

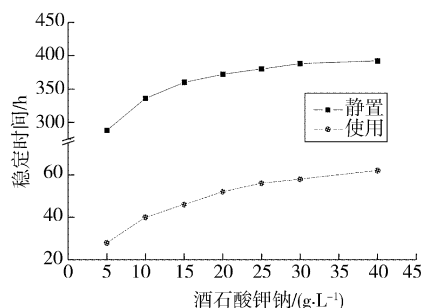


图2 酒石酸钾钠含量与浸液的稳定性关系

Figure 2 Relationship of $\text{KNaC}_4\text{H}_4\text{O}_6$ content and stability

2.4 氧化锌含量对浸液稳定性的影响

表3、图3示出 ZnO 含量与浸锌液的稳定性关系。从表3可以看出, ZnO 含量小于 12.5g/L 时,浸液随 ZnO 含量的增加稳定性下降较快, ZnO 含量大于 12.5g/L 之后,浸液随 ZnO 含量的增加,稳定性略有下降。这是因为 ZnO 在 NaOH 中主要是以 $[\text{Zn}(\text{OH})_4]^{2-}$ 络离子形式存在,随 ZnO 含量的增加,溶解 ZnO 消耗了过多的 NaOH ,且初期反应和阳极反应将生成的大量的 AlO_2^- ,当碱性较低时, AlO_2^- 与游离态镍离子易发生双水解反应。所以 ZnO 含量越多,稳定性越差。 ZnO 含量对浸层结合力的影响不大。当浸液中 ZnO 含量在 $5 \sim 10\text{g/L}$ 范围内时,均可得致密性高、结合力良好的浸层,且浸液稳定性较高。

表3 不同 ZnO 含量下浸液的稳定时间

Table 3 Effect of ZnO content on steady time

$\text{ZnO}/(\text{g} \cdot \text{L}^{-1})$	2.5	5	7.5	10	12.5	15	17.5
静置/h	380	336	290	210	120	104	96
使用/h	128	112	96	72	48	40	32

2.5 其它对浸液稳定性有影响的因素

除 NaOH 、 ZnO 、 $\text{KNaC}_4\text{H}_4\text{O}_6$ 外,温度及浸液中镍、铁盐对浸液稳定性也有一定影响。试验表明浸锌合金过程在 $15 \sim 25^\circ\text{C}$ 时反应平稳,所得浸层结合力良好,稳定性也较好。由于镍、铁盐在强碱性条件下不能以游离态形式存在,总的来说浸液稳定性随镍、铁盐的含量增加而下降。

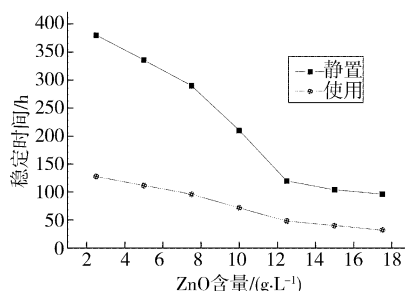


图3 ZnO含量与浸液的稳定性关系

Figure 3 Relationship of ZnO content and stability

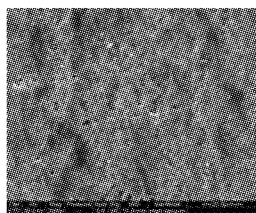
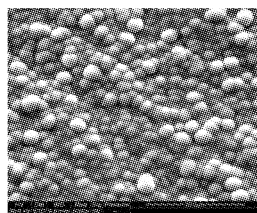
2.6 浸层形貌、成分分析及施镀效果

按 NaOH、KNaC₄H₄O₆·4H₂O、ZnO 含量分别为 120.0、15.0、7.5g/L 配制前处理浸锌合金液,在室温下对纯铝箔进行处理,并在浸锌后电镀 Fe-Ni-P 合金镀层,浸层形貌、浸层合金成分及镀层形貌见图 4、表 4 及图 5 所示。

表 4 浸层合金成分(EDS)

Table 4 EDS of zinc alloy film

元素	质量分数/%	原子数分数/%
ZnK	67.32	63.58
FeK	28.43	31.79
NiK	4.25	4.63

图4 浸层 SEM 2000 ×
Figure 4 SEM of zinc alloy film图5 镀层 SEM 5000 ×
Figure 5 SEM of plate coating

从图 4 可以看出,铝箔经浸锌合金处理后的浸层覆盖率高达 95% 以上,表面弥散分布着一些细小的未完全覆盖上浸层的微孔,这些细小的微孔与电镀层之间发生铆合作用,有利于提高镀层与基体之间的结合力。图 4 显示所得浸层为锌、铁、镍的三元合金,由于锌的膨胀系数比铝的略大,而铁镍的膨胀系数较铝的小,合金元素铁镍的引入增强了中间浸层与基体的膨胀系数的匹配,进而增加了镀层与基体间的抗热疲劳结合强度。图 5 为在 0.04mm 的铝箔基体上经浸锌合金后电镀 Fe-Ni-P 纳米晶合金镀层的扫描电镜照片。所得镀层微观致密平整,宏观光亮。采用 GB/T 9286-1998 划格法进行镀层结合力试验,试验结果为 1 级,表明所得镀层与基体结合力良好。

3 结 论

1) 铝合金前处理浸锌合金的反应机理按前期阶段氧化膜溶解、中期阶段新生态铝直接与氢氧根反应放出大量氢气、后期阶段铝离子及镍铁离子参与电极反应得到致密合金浸层进行。

2) 碱含量对浸液稳定性及浸层质量影响均较大,氧化锌含量仅对浸液的稳定性影响较大,络合剂对稳定性及浸层质量影

响均较小。

3) 按 100 ~ 150g/L NaOH、10 ~ 20g/L KNaC₄H₄O₆·4H₂O、5 ~ 10g/L ZnO 配置前处理液的稳定性最佳,且所得浸层致密有光泽,电镀层光亮,结合力良好,

[参 考 文 献]

- [1] 毕海峰,张玉梅,王华平. 电磁屏蔽材料的发展[J]. 产业用纺织品,2001,19(6):7-9
- [2] 袁岩兴. 低频电磁屏蔽材料的制备与研究[D]. 北京:北京工业大学,2004.71-77
- [3] 涂抚洲,蒋汉瀛. 铝轮毂电镀[J]. 电镀与涂饰,2000,19(1):19-23
- [4] 郭志刚. 铝和铝合金镀镍及其前处理[J]. 电镀与精饰,1995,14(2):22-24
- [5] 向军淮,陈范才,严旭辉. 铝质材料上电镀镍及预处理工艺的研究[J]. 轻合金加工技术,2000,28(11):43-45
- [6] 王宏英. 铝及铝合金电镀前的浸锌处理[J]. 表面技术,1996,25(1):42
- [7] 朱玲. 铝和铝合金表面处理新动向[J]. 轻合金加工技术,1999,27(1):10
- [8] Robertson S G, Ritchie I M. The role of iron(III) and tartrate in the zincate immersion process for plating aluminium[J]. Journal of Applied Electrochemistry, 1997,27:799
- [9] 弗利德里克. 现代电镀[M]. 北京:航空学院译. 北京:机械工业出版社,1974.712-719
- [10] 蒙铁桥. 铝合金电镀前的表面准备[J]. 电镀与精饰,1999,2(15):33-34
- [11] Kazuhisa Azumi, Yusuke Fujishige, Masahiro Sec, et al. Surface pretreatment effects on Zn deposition in zincate process of aluminum alloy[J]. Surface Finishing Society of Japan, 1997,48(10):1019-1024

专利名称:一种用于制造光学玻璃产品的模具及其制造方法

专利申请号:03114383.0 公开号:CN1541958

申请日:2003-04-28 公开日:2004-11-03

申请人:鸿富锦精密工业(深圳)有限公司;鸿海精密工业股份有限公司

本发明揭示一种用于制造光学玻璃产品的模具及其制造方法,此模具包括:模具基体及附着在模具基体表面的膜层,此膜层厚度为 10 ~ 50nm,其材料为 $(ZrO_2)_x(Y_2O_3)_y(Al_2O_3)_z$,其中 $x=0.77 \sim 0.92$, $y=0.05 \sim 0.15$, $z=0.03 \sim 0.08$ 。本发明还提供一种制造上述模具的方法,其包括以下步骤:提供一模具基体;以 0.33 ~ 0.83nm/s 的沉积速率,沉积 $(ZrO_2)_x(Y_2O_3)_y(Al_2O_3)_z$ 材料在上述模具基体的表面,经 12 ~ 150s,使得厚度为 10 ~ 50nm 的膜层形成在模具基体表面。本发明的模具在模压时,不会因氧化而使得其表面变粗糙。