

pH 和柠檬酸钠含量对变形锌合金镀镍层质量的影响

柯知勤, 吴浩杰, 宋振纶

(中国科学院宁波材料技术与工程研究所, 宁波 315201)

[摘 要] 固定其它工艺参数, 改变镀液 pH 值和柠檬酸钠含量对 ZAT10 变形锌合金进行电镀镍, 通过金相显微镜、场发射扫描电镜(SEM-EDS)和超景深三维显微镜记录镀镍层的形貌, 以镀液稳定性、镀层外观合格性和出现裂纹与否为依据, 对整个实验区进行划分, 获得了关于镀液 pH 值-镀液柠檬酸钠含量与镀液稳定性和镀层性能的关系示意图, 并结合 EDS 分析镀层成分和涂膏法、热震试验分析镀层性能的结果, 最终确定了示意图上镀液稳定、镀层质量好的区域。

[关键词] ZAT10 变形锌合金; 电镀镍; pH 值; 柠檬酸钠

[中图分类号] TQ153.1

[文献标识码] A

[文章编号] 1001-3660(2010)04-0018-03

Influence of pH and Content of Sodium Citrate on the Nickel-coating Quality of Deformed Zinc Alloy

KE Zhi-qin, WU Hao-jie, SONG Zhen-lun

(Ningbo Institute of Materials Technology and Engineering, Chinese Academy of Sciences, Ningbo 315201, China)

[Abstract] After regulating the other technological parameter, changing the pH value and sodium citrate content, the ZAT10 deformed zinc alloy was electroplated with Ni. The morphology of nickel coating was recorded with optical microscopy, scanning electron microscopy (SEM-EDS) and ultra-depth three-dimensional microscopy. Based on the stability of electroplating solution and surface property, the test region was classified. And the schematic diagram of pH-sodium citrate content of electroplating solution vs stability of electroplating solution and coating property was obtained. The optimal region with stability plating solution and good coating on the diagram was defined by the results of plating composition analysis obtained by EDS and coating property analysis obtained by paste method and thermal shock test.

[Key words] ZAT10 deformed zinc alloy; Ni electroplating; pH value; sodium citrate

电镀镍层具有良好的功能性, 在电沉积行业得到广泛应用^[1-3]。柠檬酸盐镀镍体系^[4-8]较为环保, 用于锌合金的表面电镀可以取代污染严重的氰化镀铜^[9-12]。有研究表明^[13], 该镀镍技术用于压铸锌合金时, 柠檬酸钠含量、pH 值、温度及电流密度控制范围较窄, 尚未有将该技术用于新型变形锌合金 ZAT10 的研究报道。

在前期大量实验的基础上, 发现络合剂柠檬酸钠含量和镀液 pH 值的微小改变, 都对镀层质量和后续的电镀质量影响极大。为此, 仅改变镀液柠檬酸钠含量和镀液 pH 值进行电镀, 分析镀层形貌变化并进行归类, 对 ZAT10 锌合金柠檬酸盐镀镍工艺的选择具有指导意义。

1 实验

1.1 制样

实验采用 ZAT10 变形锌合金(成分见表 1), 试样尺寸为 22 mm×22 mm×5 mm。柠檬酸镀镍的基础工艺条件见表 2。

制样步骤如下: 样品→砂纸打磨→除油(超声 5 min)→热水洗→酸洗(体积分数 10%的硫酸, 10 s)→

表 1 ZAT10 锌合金的成分

Tab.1 Composition of ZAT10 zinc alloy

成分	Zn	Al	Cu	Ti
质量分数/%	88.54	10.20	1.25	0.01

[收稿日期] 2010-04-27; **[修回日期]** 2010-06-04

[基金项目] 国家科技支撑计划(2009BAE71B05); 宁波市重大科技计划(2008B10026)

[作者简介] 柯知勤(1985—), 女, 湖北阳新人, 硕士生, 主攻锌合金表面防护。

表 2 柠檬酸盐镀镍基础工艺条件
Tab.2 Basic technology conditions
of citrate bath for Ni electroplating

镀液组分		工艺参数	
硫酸镍/(g·L ⁻¹)	120	pH	4.7~7.5
氯化钠/(g·L ⁻¹)	12	温度/℃	25
硼酸/(g·L ⁻¹)	35	电流密度	1.0
柠檬酸钠/(g·L ⁻¹)	0~180	/(A·dm ⁻²)	

热水洗(超声 2 min)→活化(40 g/L 的柠檬酸)→施镀 30 min→出槽→水洗→吹干。

1.2 测试

运用德国 DM 2500 M 荧光显微镜、日本 S-4800 场发射扫描电镜(SEM-EDS)和 VHX-1000 超景深三维显微镜观察镀层的二维、三维形貌;用 S-4800 扫描电镜附带的能谱仪(EDX)分析镀层微区成分;利用涂膏法^[14]考察基体表面镀层覆盖程度;采用热震试验^[14]考察镀层附着强度。

2 实验结果与分析

2.1 镍层分区

改变镀液 pH 值和柠檬酸钠含量进行电镀,以镀液稳定性、镀层表观合格性以及出现裂纹与否对整个实验区进行划分,获得镀液 pH 值-镀液柠檬酸钠含量与镀液稳定性和镀层性能的关系示意图,见图 1。

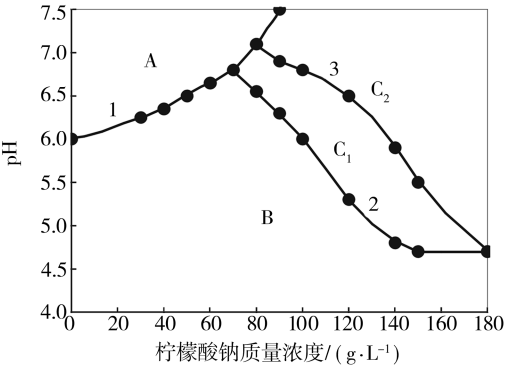


图 1 镀液和所得镀层性能分区示意图

Fig.1 Zoning map of electroplating solution and coating property

2.2 镀液稳定性分析

图 1 中的曲线 1 是电镀液稳定与否的分界线。位于 A 区的电镀液不稳定,在电镀前或电镀后出现浑浊,静置后产生沉淀现象,不利于电镀的正常进行;位于 A 区之外的电镀液性能稳定,不会产生浑浊、沉淀现象。

络合剂柠檬酸钠含量^[13]不足时,镀液中的镍离子无法在高 pH 值环境下形成络合物,导致镀液出现镍碱性沉淀,而已络合的柠檬酸镍在电镀过程中也会分

解产生白色沉淀。

2.3 B 区镀层表面形貌与成分分析

图 1 中的曲线 2 是外观合格与否的分界线。位于 B 区的镀层,表观可见自下而上的条纹,金相显微镜可观察到样品表面存在大量腐蚀坑;靠近分界线附近区域的镀层,尽管没有条纹出现,但也产生了大量腐蚀孔隙。位于 C 区的镀层则不会出现条纹和腐蚀坑现象。

对 B 区镀层进行二维、三维形貌分析,见图 2。图 2a 的镀层存在黑白相间的条纹,出现了大量的孔,对应的立体图左右高低不平,黑色条纹明显凹陷;图 2b 的镀层出现大量孔隙,对应立体图凹凸不平,孔隙下陷。

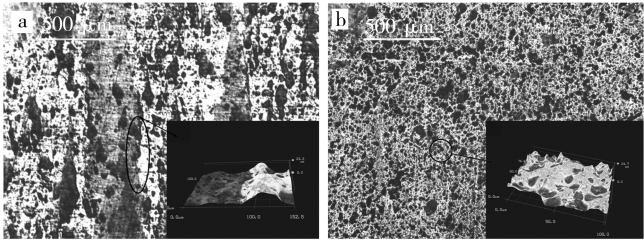


图 2 B 区镀层的二维、三维表面形貌

Fig.2 2-D and 3-D photos of the Ni-coating with the condition of region B

用涂膏法考察 B 区镀层覆盖基体的程度,发现镀层出现大面积玫瑰红色的变色区域,表明镀层没有完全覆盖基体,镀层不合格,也达不到锌合金电镀预镀层的要求。对 B 区镀层进行电子能谱分析,发现镀层表面镍的质量分数仅为 65%,出现了基体元素(质量分数 24%)和氧元素(质量分数 11%),表明基体没有完全被镀层覆盖,且发生了腐蚀反应。用热震实验考察 B 区镀层的附着强度,发现部分样品出现了镀层剥离现象,说明镀层附着强度差。

锌及锌合金的镀镍,必须大大提高阴极极化作用才能成功进行^[13]。位于 B 区的镀液,当络合剂柠檬酸钠含量不足时,阴极极化作用^[8]小,无法形成完整镀层;当镀液 pH 值低时^[3],电镀过程中有大量气泡自下而上析出,导致镀层形成自下而上的条纹。

2.4 C 区镀层表面形貌与成分分析

图 1 中的曲线 3 是镀层上出现裂纹与否的分界线。C₂ 区的镀层有裂纹产生,C₁ 区的镀层则不会出现裂纹现象。对 C₂ 区镀层进行形貌分析,见图 3,不仅发现镀层出现裂纹,用金相显微镜观察镀层横截面还可看到裂纹直达基底。

用涂膏法考察镀层覆盖基体的程度,发现 C₂ 区镀层表面出现了玫瑰红色的变色区域。单独改变镀液柠檬酸钠含量或 pH 值,根据镀层的 SEM 图片对裂纹和涂膏变色面积进行统计分析,发现越是远离分界线 3,

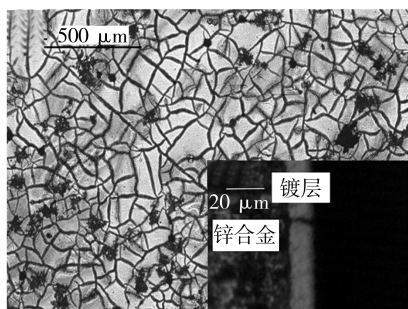


图3 C_2 区镀层的表面及横截面形貌

Fig. 3 photos of the surface and cross section of the Ni-coating with the condition of region C_2

裂纹程度越严重,涂膏变色区域越大。以柠檬酸钠含量为例,柠檬酸钠含量由 140 g/L 增加到 180 g/L,则 $1 \mu\text{m}^2$ 的镀层上裂纹面积由 $2.18 \times 10^{-2} \mu\text{m}^2$ 增大到 $3.28 \times 10^{-2} \mu\text{m}^2$,裂纹宽度由 $2.93 \mu\text{m}$ 增大到 $5.21 \mu\text{m}$,涂膏面积比由 12.63% 增大到 83.66%;这表明镀层上的裂纹直通基体,且随着柠檬酸钠含量的增大而变得更为严重。用热震实验考察该区域镀层的附着强度,不出现起泡剥离现象,但二次镀铜后,铜镀层热震实验不合格,出现起泡现象。

络合剂柠檬酸钠含量的增大,在一定程度上有利于锌合金表面电镀。但 C_2 区镀液的 pH 值和络合剂柠檬酸钠含量都较高,柠檬酸钠含量过高^[15]会导致阴极电流效率降低,使得镀层脆而薄,且杂质增多,出现裂纹;镀液 pH 值高^[3],会使得电镀时镀液中形成镍的胶状碱式盐和杂质,导致镀层内应力增高、脆性增大,出现裂纹。

处于 C_1 区的镀层,涂膏后镀层表面不变色,这表明镀层完全覆盖基体,没有直通基体的裂纹,二次镀铜不存在结合力问题。对 C 区分界线附近区域的镀层进行电子能谱分析,发现镀层表面镍的质量分数达 94%,仅有少量基体与氧元素存在,表明该区基体完全被镀层覆盖。以上分析表明, C_1 区域是较优的工艺范围。

3 结论

1) 通过对变形 ZAT10 锌合金表面柠檬酸盐电镀镍形貌的归类研究,得出镀液 pH 值-镀液柠檬酸钠含量与镀液稳定性和镀层性能的关系示意图,可以指导生产实践。

2) 镀液中柠檬酸钠含量低于 80 g/L 的情况下, pH 比较高时,镍离子由于无法充分形成络合物,导致镀液出现镍碱性沉淀,而锌合金表面也无法形成完整镀层; pH 值过低时,电镀过程中会出现大量气泡,镀层形成气孔条纹,锌合金容易在镀液中被腐蚀。

3) 柠檬酸钠含量过高会导致阴极电流效率降低,使得镀层脆而薄,出现裂纹; pH 值过高,会使得电镀时镀液中形成镍的胶状碱式盐和杂质,导致镀层内应力增高、脆性增大,也出现裂纹。

【参考文献】

- [1] Supicova M, Rozlk R, Trnkova L, et al. Influence of Boric Acid on the Electrochemical Deposition of Ni[J]. J Solid State Electrochem, 2006, 210: 61—68.
- [2] 朱立群. 功能膜层的电沉积理论与技术[M]. 北京: 北京航空航天大学出版社, 2005: 24—27.
- [3] 易祥榕. 镁合金表面电沉积镍的研究[D]. 长沙: 湖南大学, 2007: 33.
- [4] Stewart R, Steinecker C. Non-cyanide Copper Plating Process for Zinc and Zinc Alloy; United States, 6827834 B2[P]. 2004-12-07.
- [5] 邹坚. 锌合金压铸件镀面装饰电镀[J]. 材料保护, 1989, 3(9): 18—20.
- [6] 王文忠. 锌合金压铸件电镀工艺[J]. 电镀与环保, 1997, 14(4): 30—32.
- [7] 文斯雄. 锌合金零件无氰仿金装饰电镀[J]. 材料保护, 2005, 38(9): 68—69.
- [8] Li C Q, Li X H, Wang Z X, et al. Nickel Electrodeposition from Novel Citrate Bath[J]. J Trans Nonferrous Met Soc China, 2007, 17: 1300—1306.
- [9] 程良. 锌合金压铸件电镀[J]. 电镀与环保, 2006, 26(1): 19—22.
- [10] Martin S. Halogen Additives for Alkaline Copper Use for Plating Zinc Die Casting; United States, 6054037 [P]. 2000-04-25.
- [11] 程秀云, 张振华. 电镀技术[M]. 北京: 化学工业出版社, 2003: 125.
- [12] 夏连富. 锌合金压铸件电镀工艺的选择与维护[J]. 表面技术, 1998, 27(6): 34—35.
- [13] 陈天玉. 镀镍工艺基础[M]. 北京: 化学工业出版社, 2008: 26—27, 271.
- [14] 张景双, 石金声. 电镀溶液与镀层性能测试[M]. 北京: 化学工业出版社, 2003: 17, 60—62.
- [15] 王森. 柠檬酸盐在电沉积铁基合金中的行为研究[D]. 长沙: 湖南大学, 2006: 26—27.