

浸锌液中甘油对提高铝浸锌层上电镀层结合力的作用

王洛浩¹, 周超亮², 胡晋², 谢磊², 李宁¹

(1. 哈尔滨工业大学 化工学院, 哈尔滨 150001; 2. 无锡新大中薄板有限公司, 无锡 214183)

[摘要] 考虑到甘油的保湿作用, 提出在浸锌液中添加甘油, 以期改善铝合金大工件浸锌后时而出现的上部镀层结合力不良的现象。利用 pH 试纸液痕法、时间-电位曲线测试及热震-划格法, 分别研究了采用加入不同浓度甘油的浸锌液一次浸锌后, 铝试片上滞留液膜的分布、浸锌层的稳定电位变化及后续镀层结合力。结果表明: 加入甘油后, 浸锌液膜分布均匀, 甘油质量浓度为 20 g/L 时可有效防止浸锌层上部因液膜干燥而被氧化, 从而保证后续镀镍层的结合力。

[关键词] 甘油; 铝; 浸锌; 滞留液膜; 结合力

[中图分类号] TQ153.1

[文献标识码] A

[文章编号] 1001-3660(2012)02-0074-05

Effect of Glycerin in Zincate Solution on Improving Cohesive Force of Electroplating Coating on Aluminum Substrate

WANG Ming-hao¹, ZHOU Chao-liang², HU Jin², XIE Lei², LI Ning¹

(1. Chemical College, Harbin Institute of Technology, Harbin 150001, China;

2. Wuxi Xindazhong Steel Sheet Co., LTD, Wuxi 214184, China)

[Abstract] Addition of glycerin in zincate solution was first reported in consideration of its moisturizing function to improve the adhesive force of upper electroplating nickle layer. Method of observing liquid mark on pH test paper, time-potential curve measurement and thermal shock followed by cross cut test were utilized to study the retained liquid film distribution, the potential development of zincate film and adhesive force of electroplating nickle coating on aluminum substrate respectively after one time zincate immersion with different concentration of glycerin in zincate solution. It indicated that the retained liquid film became well-distributed when 20 g/L glycerin was added and oxidation of the upper zincate layer caused by liquid film drying was conquered to guarantee the well-adhesion of successive electroplating coat.

[Key words] glycerin; aluminum; zincation; retained liquid film; adhesion

铝具有较高的氧亲和力及较负的电极电位, 在其表面直接电镀非常困难, 电镀前需进行一定的处理。浸锌法应用较为普遍, 采用该工艺处理铝表面较为简单, 成本低, 且能有效除去表面氧化膜, 并改变铝材表面的电极电位, 使后续电镀层获得较强结合力^[1]。

1927 年, Hewitson 首次报道了碱性浸锌液的配方^[1-2], Keller 和 Zelle^[3-4]研究了在碱性浸锌溶液中加入少量铁离子和酒石酸钾钠。后来有学者在这两种溶液的基础上对浸锌溶液进行改进, 主要是添加各种金属离子(如铁、镍、铅或铜)和各种络合剂(如葡萄糖酸盐、酒石酸盐)^[5]等。

在铝件的电镀生产中, 发现铝件由浸锌槽至水洗槽的时间间隔内, 暴露在空气中的铝件表面浸锌液滞

留液膜在重力的影响下出现上下分布不均的现象, 上部液膜较薄, 极易干燥, 导致活性锌层被氧化, 从而引起后续电镀镍层上部结合力差。考虑到甘油具有保湿作用且易清洗, 可使滞留液膜均匀分布, 有可能改善这一问题, 笔者在浸锌液中加入适量甘油, 并对此进行了研究。

1 试验

1.1 基体试样及前处理

采用厚度为 0.5 mm 的 1100 铝带材, 将其裁成 20 cm×2 cm 的试样, 在浸锌之前按表 1 进行表面预处理。

[收稿日期] 2011-12-12; **[修回日期]** 2012-02-14

[作者简介] 王洛浩(1989—), 男, 河南驻马店人, 硕士生, 主攻金属材料表面处理。

[通信作者] 李宁(1953—), 女, 博士, 教授, 博士生导师, 主要研究方向为表面处理与腐蚀防护技术。

表 1 铝基体表面预处理工艺

Tab.1 Pretreatment process of the aluminum substrate

处理项目	配方	工艺条件
除油	金属清洗剂	常温
碱蚀	NaOH 60 g/L	50 ℃, 20 s
酸洗出光	浓 HNO ₃ 与 H ₂ O 体积比 1 : 1	常温, 10 s

1.2 铝合金浸锌工艺

目前普遍采用的是两次浸锌,但是由于浸锌液的黏度较大,使得带出损耗大,成本高,文中采用一次浸锌,浸锌液配方及浸锌工艺条件列于表 2。

表 2 铝基体浸锌配方及工艺参数

Tab.2 Solution composition and technological parameter of zincate immersion process on aluminum substrate

项目	参数
NaOH	150 g/L
ZnO	20 g/L
C ₄ H ₄ O ₆ KNa · 4H ₂ O	20 g/L
FeCl ₃ · 6H ₂ O	2 g/L
NaNO ₃	1 g/L
温度	20~25 ℃
时间	30 s

1.3 浸锌滞留液膜分布测试

将 pH 试纸做成长 20 cm 的试纸条,见图 1a。浸锌后取出试样,将其竖直放置,于空气中暴露 10 s,然后将侧边垂直贴于试纸条上,滞留的碱性液膜即可在其上形成上窄下宽的痕迹,见图 1b。

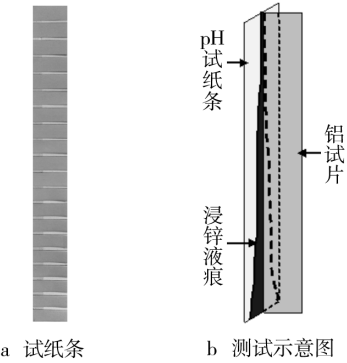


图 1 试纸条及试验示意图

Fig.1 pH test paper strip and test sketch map

1.4 时间-电位曲线测试

1.4.1 浸锌后试片的稳定电位

试片浸锌后,将其在空气中竖直放置 10 s,清水冲洗干净后,裁成相同长度(6 cm)的上、中、下三段,分别测试时间-电位曲线。

测试仪器为 CHI660d 电化学工作站(上海辰华),测试溶液为 3.5%(质量分数,下同) NaCl 溶液,参比电极为饱和甘汞电极,测试时间 200 s。

1.4.2 浸锌过程中的时间-电位曲线

为研究甘油对浸锌过程的影响,将经过预处理的试片浸于加入不同浓度甘油的浸锌液中,以经过打磨的纯锌板为参比电极^[6],测试时间-电位曲线。

测试仪器仍为 CHI660d 电化学工作站,测试溶液为浸锌液,测试时间 60 s。

1.5 电镀镍工艺

电镀液配方及工艺参数见表 3。

表 3 镀液配方及工艺参数

Tab.3 Solution composition and technological parameter of plating solution

项目	参数
NiSO ₄ · 6H ₂ O	240 g/L
KBr	25 g/L
H ₃ BO ₃	35 g/L
C ₇ H ₄ NSO ₃ Na · 2H ₂ O	0.2 g/L
C ₁₂ H ₂₅ SO ₃ Na	0.005 g/L
pH	3.0~4.5
温度	50 ℃
电流密度	2.25 A/dm ²
时间	2 min

1.6 电镀镍层结合力测试

根据 GB/T 5270—2005^[7],热震测试的温度为(220±10) ℃,试样在干燥箱中保温 30 min 后投入蒸馏水(室温)中骤冷。经过两次热震后,通过划格测试来检验其结合力的强弱。参照 GB/T 5270—2005 及 GB/T 9286—1998^[8],在试样表面划出边长为 1 mm 的 100 个方格,观察被胶带剥离的镀层格数并对测试结果进行评级,以此来判断镀层结合力。

2 结果与讨论

2.1 甘油对铝片浸锌滞留液膜分布的影响

铝片在加入不同质量浓度甘油(ρ_{H})的浸锌液中浸锌后,液膜分布状况见图 2。沿重力方向测量每个

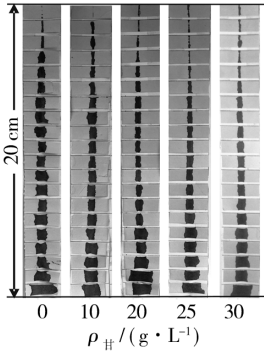


图 2 液膜在 pH 纸上的液痕

Fig.2 Marks of the liquid films on pH test paper

pH 试纸条上液膜痕迹的宽度,取其平均值的一半与对应的液痕位置(高度)作图,经三阶指数衰减函数 $y = y_0 + A_1 e^{-x/t_1} + A_2 e^{-x/t_2} + A_3 e^{-x/t_3}$ 拟合得到图 3。

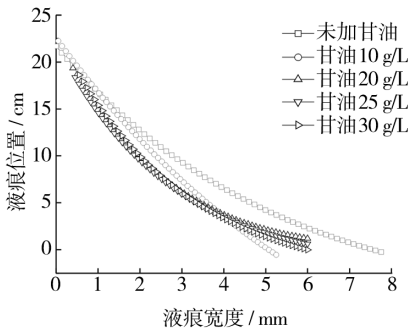


图 3 相应的液痕宽度分布拟合曲线
Fig. 3 Corresponding fitting curves for width distribution of the liquid marks

由图 2 可以看出,采用不加甘油的浸锌液,铝片上部滞留液膜很薄,且上端液膜干燥,这样极易造成浸锌层的氧化,从而导致后续电镀层结合力不良。加入 10 g/L 甘油后,滞留液膜分布趋于均匀,液膜厚度与不加甘油时相比,整体上变薄了,铝片上端仍然存在液膜干燥的现象。浸锌液中加入 20,25,30 g/L 甘油时,液膜分布曲线基本重合,铝片上端有效保留了一层较薄的滞留液膜,这是因为甘油的保湿作用能有效防止液膜的干燥。从后文中稳定电位与结合力测试的结果可以看出,这种改进对于改善后续镀层结合力是有意义的。然而,加入甘油的浓度并不是越大越好。随着甘油浓度的增大,膜层厚度整体变薄,这是由于甘油的润

滑作用使得浸锌液在重力作用下更易下滑,结合后文中稳定电位的测试结果来看,液膜变薄,甘油防止浸锌层氧化的效果减弱。此外,甘油的浓度过大,还有可能会因为甘油的表面吸附而影响浸锌过程。

计算图 3 中各曲线对应的积分面积,可得出铝带试样浸锌后,含不同浓度甘油的浸锌液滞留液膜在试纸条上所留痕迹的面积,结果列于表 4。随着甘油浓度的增大,液痕面积减小,则铝片上滞留浸锌液的量减少,说明甘油的加入有助于减少带出量,节省成本。

表 4 试纸上的液痕面积
Tab. 4 Areas of liquid marks on pH paper

$\rho_{\text{甘}} / (\text{g} \cdot \text{L}^{-1})$	液痕面积 / cm^2
0	12.60
10	9.88
20	7.95
25	7.42
30	7.14

2.2 时间-电位曲线分析

图 4 为在含不同浓度甘油的浸锌液中,铝试片不同部位浸锌层的时间-电位曲线。由图 4a 可知,浸锌液中不含甘油时,试片浸锌层的电位明显高于纯锌,且曲线有上倾的趋势。这是因为试片不同部位的浸锌层发生了不同程度的氧化,因而其稳定电位远高于纯锌。试片上部稳定电位最高,下部稳定电位最低,这与液膜分布试验相吻合。重力作用使空气中暴露的浸锌液膜上下分布不均,沿重力方向液膜逐渐加厚,液膜越薄越容易干燥,从而使高活

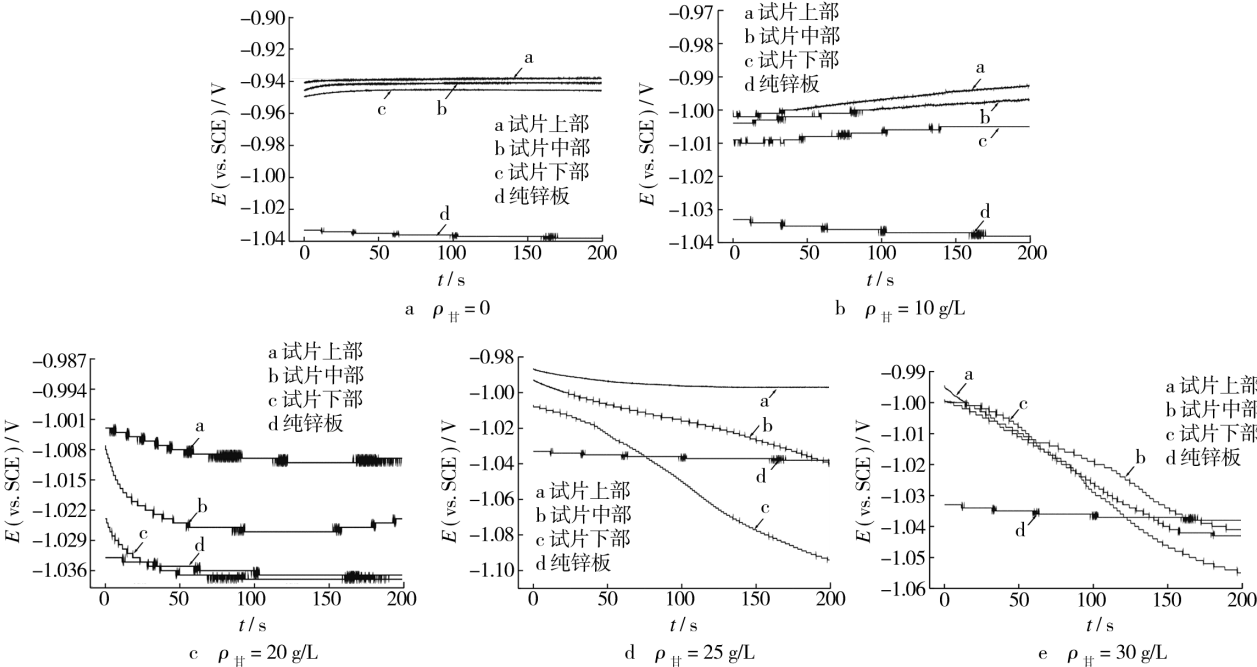


图 4 铝片不同部位浸锌层与纯锌板的时间-电位曲线
Fig. 4 Time-potential curves of zincated aluminum plates at different position and pure zinc plate

性的新鲜浸锌层从上到下发生不同程度的氧化,由于上部液膜干燥,导致上部浸锌层的氧化程度最大,而下部液膜较厚,氧化程度较小。

由图 4b 可知,浸锌液中加入 10 g/L 甘油时,试片上、中、下部浸锌层的稳定电位均有所降低,但曲线上倾的趋势仍表现出浸锌层被氧化的迹象。

由图 4c 可知,当甘油质量浓度为 20 g/L 时,浸锌层的时间-电位曲线表现为先下降后逐渐趋于稳定,这与纯锌板在 3.5%NaCl 溶液中的腐蚀行为相一致,曲线也更接近于纯锌,试片下部的时间-电位曲线与纯锌板的重合,表明试片下部的浸锌层没有被氧化,接近纯锌层。

由图 4d 可知,试片在 3.5%NaCl 溶液中的初始电位较高,而随着时间的延长,电位逐渐下降,一定时间以后,试片的稳定电位甚至低于纯锌的电位。这是因为随着甘油浓度升高,浸锌滞留液膜变薄,浸锌层表层被部分氧化,表现为初始电位较高,但仍低于无甘油时浸锌层的电位。试片上部氧化程度较大,曲线较平稳,而试片中、下部电位大幅下降,这可能是因为浸锌层变薄,被腐蚀后露出了部分铝基体,从而使电位明显下降。

上述论述可由如下试验进行验证:

浸锌量通过质量损失法,即试片在含不同浓度甘油的浸锌液中浸锌后与 10 s 退锌后的质量差来估计(退锌液与酸洗液组成相同)。为减小误差,试片裁成 20 cm×4 cm,上、中、下均裁取 6 cm×4 cm,用精度为 0.1 mg 的电子天平称量,结果如图 5 所示。甘油在较低浓度的范围内,试片上部的浸锌量较下部小,这是由于浸锌滞留液膜上薄下厚,在暴露于空气中的 10 s 内仍然在继续反应,液膜厚则浸锌量大。而随着甘油浓度的增大,一方面上下液膜均变薄,另一方面甘油在试片表面的吸附可能会影响浸锌量,表现为试片上、中、下部浸锌量均减少,甘油质量浓度为 30 g/L 时,上下

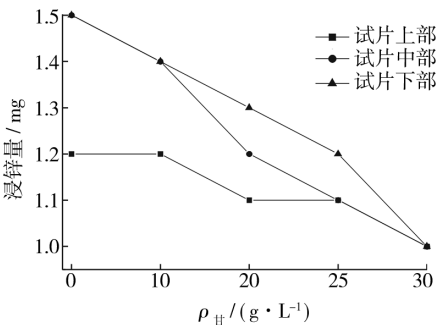


图 5 ρ_H 与试片不同部位浸锌层质量的关系
Fig. 5 Relationships between Glycerin concentration and the mass of zincation layer at different position on Al substrate

浸锌量相同,表明甘油对浸锌量的影响占主导。

图 6 给出了试片在含不同浓度甘油的浸锌液中,所得浸锌层上、中、下部稳定电位及其与纯锌稳定电位的对比,其中稳定电位取试片在测试溶液中稳定 50 s 时的电位值。由图 6 可见,甘油质量浓度在 0~20 g/L 范围内时,浸锌层稳定电位随甘油浓度增大而降低;甘油浓度继续增大,浸锌层稳定电位反而有所升高,这是液膜变薄使浸锌层部分氧化所致。因此甘油质量浓度在 20 g/L 较为合适。

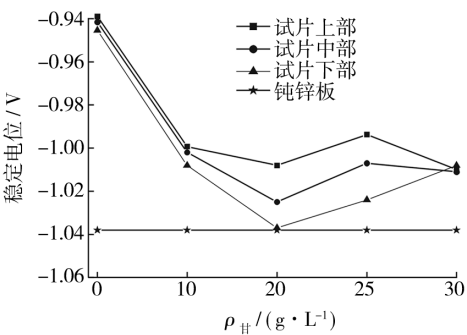


图 6 ρ_H 与试片不同部位浸锌层稳定电位的关系
Fig. 6 Relationships between Glycerin concentration and the stable potential of zincation layer at different position on Al substrate

2.3 甘油对镀层结合力的影响

表 5 给出了不同甘油浓度条件下,浸锌试片不同部位电镀镍层结合力的测试结果。单一的热震法或划格法不能明显区分镀层结合力,而且可焊性镀层要求较强的高温结合力。将两种方法相结合,可以更好地加以区分。

表 5 试片镀镍层结合力测试结果

Tab. 5 Results of adhesive force test for nickle electroplating on zincated aluminum samples

项目	$\rho_H / (g \cdot L^{-1})$				
	0	10	20	25	30
镀层上部脱落格数/个	6	1	0	0	0
镀层下部脱落格数/个	0	0	0	0	0

未加甘油时,镀层上部结合力差;加入 10 g/L 甘油后,上部镀层结合力有所改善;当甘油质量浓度为 20 g/L 时,上、下部镀层均达到良好的结合力。这表明通过加入甘油,可避免因滞留液膜干燥而引起浸锌层的氧化,从而提高镀层结合力的方法是有效的。

2.4 甘油对浸锌过程电位变化的影响

浸锌过程中的时间-电位曲线见图 7。虽然基体经过碱蚀和酸洗,但是由于铝极易捕获氧气,而处理过程中难免接触空气,急剧下降的 AB 段即对应着铝氧化膜溶解露出活性表面的过程^[9-10]。BC 段对应铝的溶解和锌的置换过程^[6],CD 段电位的下降对应置换锌

层的溶解过程,与黄晓梅^[11]等关于浸锌时间对膜重影响的研究结果相一致。浸锌层的形成是锌的沉积和溶解相互作用的一个动态过程。*BC*段,锌的沉积占主导地位,表现为浸锌电位不断正移;*CD*段,锌的溶解占优势,表现为浸锌电位负移;而*DE*段,电位趋于稳定,表明锌的沉积和溶解达到动态平衡,此时浸锌层均匀覆盖于基体表面。由*CD*段的放大图可以看出,不同甘油浓度下的曲线差别不大,表明甘油质量浓度在30 g/L以内对浸锌电位变化过程无显著影响。

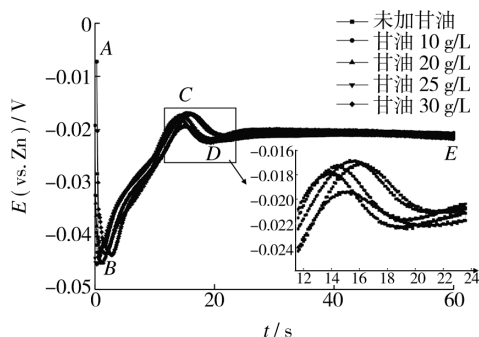


图7 浸锌过程的时间-电位曲线

Fig. 7 Time-potential curves measured in zincate immersion process

3 结论

1) 浸锌液中加入甘油,其保湿作用可使铝片上的浸锌滞留液膜分布更均匀,克服了浸锌层上部因液膜干燥被氧化而引起后续镀层结合力差的缺点;甘油的润滑作用同时使得滞留液膜整体变薄,甘油过多,则防氧化效果减弱,甘油质量浓度在20 g/L较为合适。

2) 浸锌液不含甘油时,浸锌层在3.5%NaCl溶液中的时间-电位曲线显示锌层被氧化;在含甘油20 g/L的浸锌液中所得浸锌层的稳定电位接近纯锌,其时间-电位曲线表现出与纯锌相同的腐蚀趋势;甘油浓度较

高时,滞留液膜变薄,浸锌层部分氧化,稳定电位又有所升高。浸锌过程中的时间-电位曲线表明,30 g/L以内的甘油对浸锌电位变化过程无显著影响。

3) (220±10)℃,30 min热震两次并经划格测试表明,甘油浓度在20 g/L时即可有效改善上部镀层结合力。

[参考文献]

- [1] 黄晓梅,李宁,蒋丽敏,等. 铝及铝合金电镀的浸锌工艺[J]. 电镀与环保,2005,25(2):1-4.
- [2] 任正华. 铝上电镀的工艺方法[J]. 宇航材料工艺,1982(4):46-50.
- [3] ZELLEY W G. Formation of Immersion Zinc Coatings on Aluminum [J]. Journal of the Electrochemical Society, 1953,100(7):328.
- [4] KELLER F, ZELLEY W G. Conditioning Aluminum Alloys for Electroplating [J]. Journal of the Electrochemical Society, 1950,97(4):143.
- [5] SAUBESTRE E B, MORICA J L. Pretreatment for Aluminum [J]. Plating and Surface Finishing, 1966(53):899.
- [6] MIKIKO Saito, TAKEYUKI Maegawa, TAKAYUKI Homma. Electrochemical Analysis of Zincate Treatments for Al and Al Alloy Films [J]. Electrochimica Acta, 2005(51):1017-1020.
- [7] GB/T 5270-2005, 金属基体上的金属覆盖层、电沉积和化学沉积层覆盖强度试验方法评述[S].
- [8] GB/T 9286-1998, 色漆和清漆、漆膜的划格试验[S].
- [9] 黄晓梅,李宁,蒋丽敏,等. 高硅铝合金浸锌溶液性能的研究[J]. 材料保护,2004,37(11):9-12.
- [10] 黄晓梅,李宁,蒋丽敏,等. HGD无氰浸锌溶液与市售无氰浸锌溶液性能比较[J]. 电镀与涂饰,2006,25(6):4-7.
- [11] 黄晓梅,李宁,黎德育. 铸造铝硅合金表面无氰浸锌薄膜研究[J]. 物理测试,2006,24(5):29-33.

(上接第49页)

- [2] 牛建钢,孙维连,李新领. 氮化锆薄膜色度特性与工艺参数研究[J]. 真空,2006,43(1):36-38.
- [3] 黄佳木,王亚平,张兴元. 纳米氮化锆薄膜的光学性能研究[J]. 太阳能学报,2007,28(12):1308-1311.
- [4] KOUZNETSOV V. Studies on Zirconium Nitride Deposited by Reactive Magnetron Sputtering [J]. Cryst Res Technol, 2003,38(12):1047-1051.
- [5] 朱春燕,王稳奇,郝华. 反应磁控溅射法制备二氧化硅薄膜的研究[J]. 表面技术,2010,39(4):8-10.
- [6] 王福贞,马文存. 气相沉积应用技术[M]. 北京:机械工业出版社,2006.

- [7] 田跃生. 磁控溅射铬镀层的微观组织结构研究[J]. 表面技术,2011,40(2):41-43.
- [8] 刘永杰. ZrN薄膜的制备与特性研究[D]. 阜新:辽宁工程技术大学,2002.
- [9] 马元远,王德苗,金浩,等. 工艺参数对磁控溅射金属化薄膜性能的影响[J]. 真空,2008,45(4):71-73.
- [10] 薛朝华. 颜色科学与计算机测色配色实用技术[M]. 北京:化学工业出版社,2003.