

碱性无氰镀锌工艺研究

高仙芝

(西安航天发动机厂, 陕西 西安 710100)

摘 要: 介绍了用氢氧化钠代替氰化钠进行无氰镀锌的工艺方法、工艺过程和工艺规范, 研究了添加剂浓度、氧化锌浓度、NaOH/ZnO 比率和电流密度对镀锌层的沉积速率、外观、抗腐蚀性、氢脆性的影响, 得到了无氰镀锌电镀液最佳配方和无氰镀锌的工艺规范。采用该规范电镀的产品通过了 200 h 的氢脆拉伸试验。

关键词: 碱性无氰镀锌; 电镀液配方; 工艺研究

中图分类号: V434-34 **文献标识码:** A **文章编号:** 1672-9374 (2013) 05-0075-07

Research on alkaline non-cyanide zinc plating process

GAO Xian-zhi

(Xi'an Space Engine Factory, Xi'an 710100, China)

Abstract: The method, procedure and specifications of non-cyanide zinc plating process are introduced, in which NaOH is used instead of NaCN. The influence of additive concentration, ZnO concentration, NaOH/ZnO ratio and current density on the deposition rate, appearance, corrosion resistance and hydrogen brittleness of zinc coating was investigated. Optimal electroplating solution composition and process specifications for non-cyanide zinc plating were obtained. The products electroplated with the specifications were verified by 200 h tensile testing for hydrogen brittleness.

Keywords: alkaline non-cyanide zinc plating; electroplate liquid formula; process study

0 引言

镀锌层一直是钢铁制件的主要防护层, 该防护层具有优良的抗蚀性能, 良好的涂装性和焊接加工性, 在航空、航天、汽车、石化等领域得到

了广泛应用。氰化镀锌作为电镀行业的一项典型工艺方法, 在生产过程中大量应用。氰化镀锌溶液采用含有剧毒氰化物的配方, 使得电镀过程中排放的含氰废水和含氰废气, 易对周围环境产生严重污染。而碱性无氰镀锌工艺^[1]则采用氢氧化钠取代氰化钠, 再加入添加剂等化学试剂制成

收稿日期: 2013-01-07; 修回日期: 2013-02-21

作者简介: 高仙芝 (1979—), 女, 工程师, 研究领域为液体火箭发动机零件表面处理

的电镀液进行镀锌,可取得与氰化镀锌一样的效果。

1 碱性无氰镀锌理论分析

1.1 碱性无氰镀锌原理

电镀锌又称电沉积锌,是在零件表面获得锌镀层的方法。电镀过程是在直流电场的作用下,在镀液中由阴极和阳极构成回路,使溶液中的金属离子沉积到阴极镀件表面上的一个过程,电镀过程原理示意图见图1。

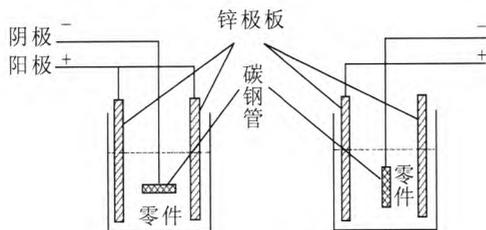
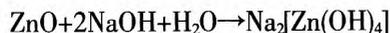


图1 电镀过程示意图

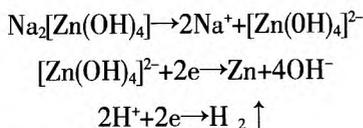
Fig. 1 Schematic diagram of electroplating process

碱性无氰镀锌是以锌酸盐为主的无氰镀锌工艺,基本成分是氢氧化钠和氧化锌,而主要起作用的是电镀添加剂^[2]。碱性锌酸盐镀锌镀层结晶细致、光泽度好,镀液对设备腐蚀性小,废液处理简单。碱性锌酸盐镀锌的电镀作用机理为:镀锌液中氧化锌与氢氧化钠生成络合物四羟合锌配离子的钠盐,其化学反应式为:

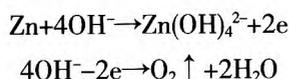


电解时,锌酸钠离解,锌沉积出来,同时伴有氢气析出。

阴极化学反应过程:



阳极反应过程:



锌酸盐镀锌以氢氧化钠作为锌离子配位剂,氢氧化钠能起到导电和活化阳极的作用。锌离子在溶液中以一种锌酸钠的单配合物的形式存在,

但是四羟合锌配离子的稳定性较弱,在碱性溶液中有利于增强锌酸盐四羟合锌配离子的稳定性,也能提高镀液的阴极极化作用,使镀层结晶细致。通过改变氧化锌与氢氧化钠的比值可控制四羟合锌配离子的量。

与氰化钠比较,氢氧化钠络合锌的能力差了一个数量级,对异金属杂质则无络合能力,因此,槽液对异金属杂质比氰化物镀锌液敏感。另外,氰化钠对阴极表面有活化能力,氢氧化钠却没有,为了确保镀件表面质量,必须对被镀件进行碱预浸处理,以减少金属杂质对镀液的影响。为了改善镀液性能,提高镀层结晶细致度,必须在镀液中加入一定量的添加剂,从而可得到结晶细致光亮、分散能力好和覆盖能力好的锌镀层^[3]。

1.2 镀液各成分对镀锌速率的影响分析

1.2.1 氧化锌加入量对镀锌速率的影响

在氢氧化钠含量 120 g/L,添加剂含量 15 mL/L,电流密度 2.5 A/dm²下,研究了氧化锌含量对沉积速率的影响,根据试验结果制作了折线图(见图2)。

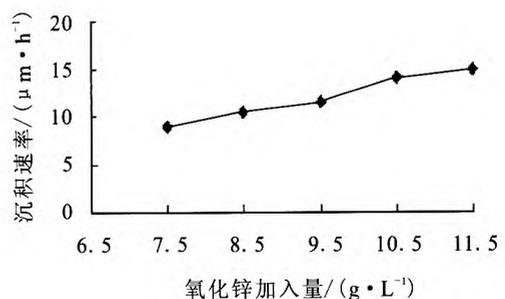


图2 氧化锌含量对镀锌速率的影响

Fig. 2 Influence of ZnO content on zinc plating rate

结果分析:由折线图可以看出,随着锌含量的增加,沉积速率呈线状缓慢增加。其原因为氧化锌是提供锌离子的主盐,随着氧化锌加入量的增加,溶液中含有的锌离子的浓度值增加,沉积效率提升,引起沉积速率增加。

1.2.2 电流密度大小对镀锌速率的影响

在氧化锌 11 g/L,氢氧化钠含量 120 g/L,添加剂含量 15 mL/L条件下,研究了氧化锌含量对沉积速率的影响情况,根据试验结果制作了折线

图(图 3)。

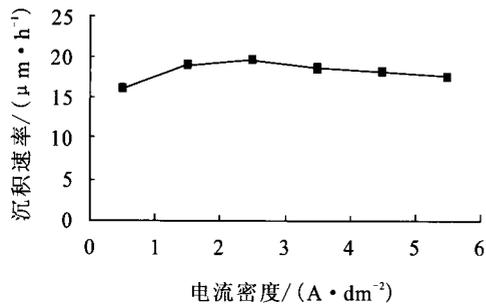


图 3 电流密度对沉积速率的影响

Fig. 3 Influence of current density on deposition rate

结果分析：阴极电流大小对沉积速率影响非常有限，电流密度在 0.4~6 A/dm² 之间大范围变化时，沉积速率在较小范围内浮动，但电流密度和沉积速率之间的曲线呈“钟”形，电流密度在 2~2.5 A/dm² 时，沉积速率为峰值。

1.2.3 NaOH/ZnO 比对镀锌速率的影响

在添加剂含量 15 mL/L、电流密度 2.5 A/dm² 下，研究了 NaOH/ZnO 比对沉积速率的影响情况，根据试验结果制作了折线图（图 4）。

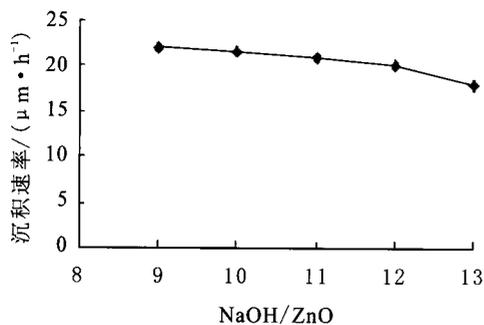


图 4 NaOH/ZnO 对镀锌速率的影响

Fig. 4 Influence of NaOH/ZnO ratio on zinc plating rate

随着 NaOH/ZnO 比的增加，镀锌速度呈现下降趋势。其原因是由于随着氢氧化钠含量的增加，析氢变得越来越严重，添加剂的消耗量会增加，电流效率有所减小；与此同时，析出的锌减少，从而使沉积速率减小^[4]。

1.2.4 添加剂对于镀锌速率的影响

在氢氧化钠为 120 g/L，氧化锌为 11 g/L，电流密度 2.5 A/dm² 条件下，研究了添加剂含量对沉积速率的影响情况，根据试验结果制作了折线图(图 5)。

图(图 5)。

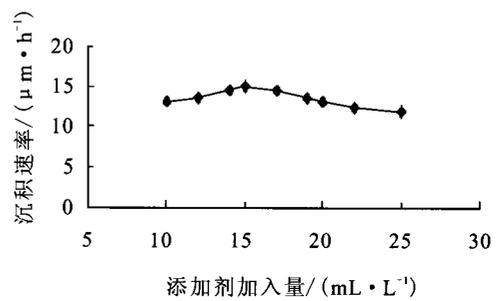


图 5 添加剂对锌沉积速率的影响

Fig. 5 Influence of additive concentration on zinc deposition rate

结果分析：随着添加剂加入量增大，沉积速率逐步提升，但在增加到 15 mL/L 时达到峰值，超过 15 mL/L 后又逐步降低。其原因是有机添加剂的含量达到一定浓度后，镀液中的有机添加剂或添加剂的分解产物会夹杂在镀层中沉积，且添加剂附着在金属表面，增大了阴极金属的极化度，阻碍了放电速率，所以镀层的沉积速率呈现下降趋势^[5]。

碱性无氰镀锌工艺中，必须依靠添加剂控制镀层结晶的整平度，防止出现海绵状镀层。添加剂加入量越大，表面活性强，光亮效果越好，但镀层会出现光亮降低、脆性变大的趋势。本论文研究了添加剂的加入方法和最佳加入量，获得了最佳的比例范围，得到了光亮的镀层^[6]。

2 工件镀锌层设计要求

1) 外观：锌镀层为具有一定光泽的彩虹色，结晶细致连续，不允许起泡、剥落、烧焦、麻点、结瘤等。

2) 厚度：一般为 7~12 μm。

3) 结合力：与基体结合牢固，经结合力试验后，不应起泡、剥落。

4) 耐蚀性：经铬酸盐钝化的产品，在室温下放置 24 h 后，经 96 h 中性盐雾试验应无白色腐蚀产物。

5) 氢脆性：镀锌试样经载荷相当材料极限抗拉强度的 75% 的加载后，至少保持 200 h 以上

持久拉伸, 试样不断裂, 氢脆性能试验必须合格。

3 碱性无氰镀锌工艺

3.1 工艺流程

选取镀锌典型材料 30CrMnSiA, 其工艺流程如下: 有机溶剂除油→干燥→装挂→电化学除油(阳极)→弱腐蚀→中和→镀锌→除氢→弱腐蚀→出光→钝化。

该碱性无氰镀锌工艺较氰化镀锌对前处理有更高的要求: 碱性无氰镀锌对除油的要求较高, 微量的油污会导致镀层结合力变差、易起泡脱落

等现象。酸洗需特别注意的是, 不能发生过腐蚀, 过腐蚀会导致镀件表面产生挂灰。碱性无氰镀锌溶液不具备除灰功能, 挂灰件电镀时镀层的完整性、外观等均会受到影响, 所以酸洗必需严格控制。可以在酸洗中加入缓释剂, 以防止过腐蚀。

3.2 工艺规范

3.2.1 镀液配方及工艺参数

通过对影响镀层质量的所有环节和影响因素进行分析和试验后, 确定了添加剂含量、电流密度值和 NaOH/ZnO 比为影响镀层质量的最大因素, 经过大量工艺试验, 得到了最佳镀液配方和最佳工艺参数。

表1 最佳镀液配方及工艺参数

Tab. 1 Optimal electroplating solution composition and process parameters

	名称	参数范围	最佳工艺参数
镀液配方	氧化锌/(g·L ⁻¹)	7.5~22.5	12
	氢氧化钠/(g·L ⁻¹)	105~165	120
	开缸剂/(mL·L ⁻¹)	10~30	15
	光亮剂/(mL·L ⁻¹)	0.5~2	1
	净化剂/(mL·L ⁻¹)	1~5	2
工艺参数	阴极电流密度/(A·dm ⁻²)	0.3~12.9	2.5
	温度/℃	16~49	25
	时间/min	15~25	20

3.2.2 镀液各主要成分及其对镀层的影响分析

3.2.2.1 氧化锌

氧化锌是溶液的主盐, 浓度偏高, 镀液的沉积速度将会增大, 但镀液的分散能力和深镀能力将会降低, 镀液的光亮电流密度范围将会变窄, 低电流区光亮度变差, 镀层易发黑; 高电流密度部位镀层粗糙、容易出现阴暗面。

氧化锌含量偏低, 对镀液的分散能力和深镀能力有好处, 但沉积速度缓慢, 因此, 必须选择最佳的配比量。

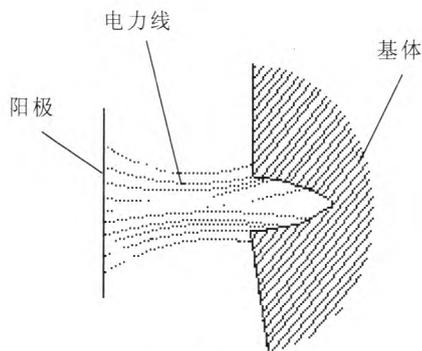
3.2.2.2 氢氧化钠

氢氧化钠在溶液中起导电和络合作用。适当的氢氧化钠是保持镀液良好性能的必要条

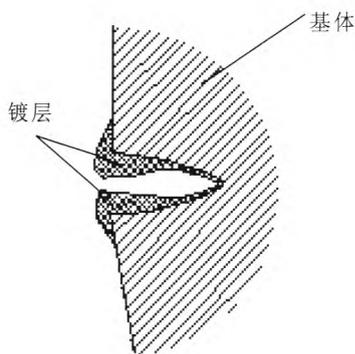
件。氢氧化钠过高, 尽管对溶液的分散能力和深镀能力有益, 但会导致阳极化学溶解加速, 锌自然升高, 造成主要成分比例失调。氢氧化钠浓度偏低时, 低电流密度镀层光亮度下降, 镀液的分散能力和深镀能力降低, 阳极也容易发生钝化。因此, 必须选择最佳的配比量。

3.2.2.3 极间距离及电极排布

阳极与阴极的相对位置及电极的排布, 对镀层厚度均匀性有重要影响。极间距离太近, 电极凸出部易烧焦、凹陷部易发暗。增大阴阳电极间的距离, 有利于镀层的均匀分布。为防止电力线集中产生“边缘放电效应”, 阳极的布局应该是中间密、两边疏, 如图6所示。



(a) 电力线分布图



(b) 镀层沉积效果图

图 6 镀层沉积示意图

Fig. 6 Deposition of electroplating layer

3.2.2.4 温度与电流密度之间的关系

镀液允许电流密度的上限值除与镀液中金属离子的浓度和添加剂浓度有关之外，还与镀液温度有关：镀液温度较低时，镀液导电性能差，添加剂吸附作用强，此时，不易选用高电流密度值；镀液温度较高时，添加剂的吸附作用较弱，极化效应降低，此时，必须选用较高电流密度值，以提高阴极极化效应，从而使镀层结晶细化，以避免出现阴阳面镀件的情况。

4 碱性无氰镀锌试件结果与质量分析

根据上述工艺流程、工艺规范和电镀液配方，完成了 30CrMnSiA 工件镀锌工艺试验，现对镀锌工艺件质量进行分析。

4.1 镀层检测结果

4.1.1 外观

镀锌层结晶细致、均匀；经铬酸盐钝化后为有光泽的彩虹色。

4.1.2 耐蚀性检测

镀层的耐蚀性检测试验按照锌镀层技术条件中耐蚀性检验所要求的金属镀覆层盐雾试验方法进行检测。具体为：

试验温度：35±2℃

试验用盐溶液：NaCl 150 g±1 g/L，35℃下溶液的 PH 值为 6.5~7.2

盐雾沉降量：1~2 mL/h·80 cm²

试样放置角度：15~30°

试验周期：96 h

经过 96 h 的中性盐雾试验，镀锌试件表面均未出现白色腐蚀产物，符合锌镀层技术条件的要求。

4.1.3 厚度检测

厚度检测依据 QJ478 要求进行，镀层测厚的基本原理有磁性法、涡流法、射线法等，其中采用射线原理的 X 射线荧光测厚仪具有准确性高、重复性好等优点。本试验测量采用 X 射线荧光测厚仪检测，镀后在试件表面均匀取 5 个点 1, 2, 3, 4, 5 测厚度，取平均值。计算出镀层沉积速率 (μm/min)

$$\Delta = d/t$$

式中：Δ 为沉积速率，μm/min；d 为镀层厚度，μm；t 为时间，min。

与现行的氰化镀锌工艺取相同的镀覆时间，其厚度检测结果见表 2。由测量结果可知：无氰镀锌工艺中镀液的分散能力好，且所得镀层厚度均匀性较好。

4.1.4 结合强度检测

镀层的结合强度检测试验按照金属镀覆层结合强度试验中的划格法和粘结法（即胶带剥离法）进行。经划格法和胶带剥离法检测，镀层均未出现剥落、起泡的现象，符合锌镀层技术条件要求。

4.1.5 氢脆性检测

30CrMnSiA 材料作为一种高强钢，为了考察镀锌氢脆性，进行了氢脆拉伸试验，试验依据航空工业部标准 HB5067-85 的要求进行。

表2 镀层厚度检测结果对照表
Tab. 2 Inspection results of coating thickness

镀锌工艺	镀层厚度/ μm					平均	电流密度/ ($\text{A}\cdot\text{dm}^{-2}$)	镀覆时间/ min	沉积速度/ ($\mu\text{m}\cdot\text{min}^{-1}$)
	1	2	3	4	5				
氰化	8.2	9.1	13	10	7.2	9.5	4	20	0.475
无氰	10.7	10.6	10.3	10.7	10.7	10.6	2.5	20	0.53

4.1.5.1 氢脆延迟破坏试样的加工

检定镀覆工艺应该使用与产品相同的材料制备, 热处理至抗拉强度的上限。试样的加工按标准规定的图样要求进行。

4.1.5.2 试验方法、原理

试验按高强度钢镀前准备处理后再进行镀覆处理。带有镀层的试样其缺口处的镀层厚度为12~18 μm , 镀层应符合质量检验标准。镀覆后, 试样应尽快地(不超过3 h)进行除氢, 除氢规范符合零件热处理制度规定。延迟破坏试验根据截面积计算载荷, 延迟破坏试验所承受的载荷为未镀覆试样缺口截面积乘以缺口试样抗拉强度(σ_{th})的75%, 加载后记录断裂时间。未镀覆试验的缺口抗拉强度应是3~5个试样的平均值。

4.1.5.3 氢脆拉伸试验结果

热处理试件经机械性能检测, 其 σ_{th} 分别为1 928 MPa, 1 877 MPa, 1 858 MPa; 延迟破坏试验所承受载荷为75% σ_{th} =2 274 kg。镀锌12 μm , 进行200 $^{\circ}\text{C}$ 、8 h除氢处理的试样3件, 氢脆拉

伸试验结果见表3。

表3 氢脆拉伸试验结果

Tab. 3 Tensile testing results for hydrogen brittleness

镀锌工艺	试验载 荷/kg	加载时 间/h	试样有无 断裂	试验是否 合格
氰化镀锌	2 274	200	3件均无 断裂	是
无氰镀锌	2 274	208	3件均无 断裂	是

从上述试验数据中可以看出, 在氢脆延迟破坏试验中, 碱性无氰镀锌工艺与氰化镀锌工艺结果一致, 均为合格。

4.2 镀液性能检测结果

4.2.1 镀液的分散能力

依据试片镀锌厚度检测结果判断溶液的分散能力。根据表2试片镀锌厚度检测结果进行数学分析, 结果见表4。从试验数据可以看出, 无氰镀锌的镀液分散能力好。

表4 不同镀液分散能力试验数据

Tab. 4 Test data for dispersibility of different electroplating solutions

镀锌工艺	镀层厚度/ μm					平均	极差	方差
	1	2	3	4	5			
氰化	8.2	9.1	13	10	7.2	9.5	5.8	2.22
无氰	10.7	10.6	10.3	10.7	10.7	10.6	0.4	0.17

4.2.2 镀液的深镀能力

采用内孔法测量溶液的深镀能力。用内径为 $\Phi 10$ mm, 长度分别为50 mm和100 mm的20#钢管, 采用垂直极板和平行极板两种放置方法。钢管在常温下进行施镀后, 纵向剖开, 计算内孔没有镀层的表面积与内孔总面积的比值, 以此来

判断溶液的深镀能力。

无氰镀锌时, 电流密度为2.5 A/dm^2 , 时间为20 min; 氰化镀锌时, 电流密度为4 A/dm^2 , 时间为20 min。镀锌后钝化处理。两种处理方法镀覆3件试验件, 其中100 mm长试样只做平行极板的放置方式, 结果见表5。

从试验数据可以看出,无氰镀锌溶液的深镀能力好;氰化溶液镀锌时,正对极板的深镀能力比平行极板的深镀能力好。

表5 不同镀液深镀能力试验数据

Tab. 5 Test data for deep plating ability of different electroplating solutions

试样放置状态	氰化/%	无氰/%
垂直(50 mm 钢管)	100	100
平行(50 mm 钢管)	60	100
平行(100 mm 钢管)	20	49

4.3 产品无氰电镀

根据工艺试验和检测结果,其镀液及镀覆工艺参数按照上述试验结果进行,即氢氧化钠含量 120 g/L,氧化锌为 12 g/L,添加剂含量 15 mL/L,电流密度 2.5 A/dm² 下对型号产品中 30CrMnSiA 材料的紧固件进行了样件试生产。样件采用碱性无氰镀锌工艺镀覆后较之氰化工艺镀覆的膜层外观艳丽、光亮。

5 结论

通过研究氧化锌加入量、电流密度大小、

NaOH/ZnO 比、添加剂等因素对锌镀层性能的影响,得到的最佳配方和工艺规范为:室温条件下,氢氧化钠浓度为 120 g/L,氧化锌浓度为 12 g/L,添加剂最佳浓度为 15 mL/L,光亮剂 1 mL/L,净化剂 2 mL/L,阴极电流密度为 2.5 A/dm²。采用该规范电镀的工件通过了 200 h 的氢脆拉伸试验。

参考文献:

- [1] 吴以南. 碱性无氰镀锌的新发展[J]. 电镀与环保, 2005, 145(5): 1-3.
- [2] 张允诚, 胡如南, 向荣. 电镀手册(上册)[M]. 北京: 国防工业出版社, 1997.
- [3] 沈品华, 屠振密. 电镀锌及锌合金[M]. 北京: 机械工业出版社, 2001.
- [4] 沈品华. JZ-04 高性能碱性无氰镀锌[J]. 电镀与环保, 2005, 145(5): 13-17.
- [5] 左正忠. 氰化镀锌及无氰碱性锌酸盐镀锌通用光亮剂的研究[J]. 材料保护, 1997, 30(5): 11-13.
- [6] 孙武. 光亮剂在碱性镀锌液中的阴极行为[J]. 电镀与精蚀, 2006, 170(5): 12-14.

(编辑: 王建喜)

(上接第 45 页)

参考文献:

- [1] DETTLEFF G, BOETTCHER R D, DANKERT C, et al. Attitude control thruster plume flow modeling and experiments [J]. Journal of Spacecraft and Rockets, 1986, 23(5): 476-481.
- [2] PENKO P F, BOYD I D, MEISSNER D L, et al. Pressure measurements in a low-density nozzle plume for code verification, AIAA 91-2110[R]. US: AIAA, 1991.
- [3] PENKO P F, BOYD I D, MEISSNER D L, et al. Measurement and analysis of a small nozzle plume in vacuum, AIAA 92-3108[R]. US: AIAA, 1992.
- [4] BOYD I D, PENKO P F, MEISSNER D L, et al. Experimental and numerical investigations of low density nozzle and plume flows of nitrogen[J]. AIAA Journal, 1992, 30(10): 2453-2461.
- [5] 张建华, 贺碧蛟, 蔡国飙. 轴对称羽流流场数值模拟和实验验证[J]. 北京航空航天大学学报, 2011, 37(5): 524-527.
- [6] 张建华, 贺碧蛟, 蔡国飙, 等. 卫星姿控发动机喷管羽流撞击效应试验[J]. 空气动力学学报, 2007, 25(2): 250-255.
- [7] 庄逢辰, 赵文涛, 刘卫东, 等. 液体火箭发动机燃烧稳定性 CFD 分析[J]. 燃烧科学与技术, 2001, 7(1): 16-20.

(编辑: 马杰)