

枪黑色锡镍、锡镍铜合金电镀工艺

周长虹* 王宗雄** 高立新*

摘 要

介绍了一个低浓度焦磷酸盐枪黑色工艺,特点是应用一个基本配方,可以镀出锡镍二元合金或锡镍铜三元合金镀层,色调从浅枪色至深枪黑色。

关键词 电镀 锡镍合金 锡镍铜合金 枪黑色

1 锡镍二元合金与锡镍铜三元合金

焦磷酸盐镀液镀出的锡镍二元合金的枪色镀层色调优雅,硬度 550~600 HV,结晶细致无裂纹,耐磨性和耐蚀性较好,在大气中不易变色,且镀液的分散能力与覆盖能力好,适用于形状复杂件的电镀,也适用于滚镀。锡镍铜三元合金镀层浅黑微红,在锡镍合金镀液中引入铜,使镀层色调比锡镍合金的枪色更迷人,同时铜的加入使三元合金的镀层耐蚀性进一步提高^[1],而且镀层硬度略高于锡镍二元合金,有良好的耐磨性和抗变色能力,锡镍铜三元合金镀层的光泽度极为优良,基体越光亮镀层的装饰效果越好,且色调均匀,镀液的维护与管理容易,废水处理简单。这二种黑色系列合金镀层作为成熟的工艺,已得到了广泛应用。

这里介绍的黑色锡镍二元合金和锡镍铜三元合金镀层,主要由焦磷酸盐、镍盐、亚锡盐及铜盐组成,镀液中的 Sn^{2+} 离子浓度为 1~5 g/L, Ni^{2+} 离子浓度为 5~20 g/L, Cu^{2+} 离子浓度为 0.5~2.2 g/L,其中 Ni^{2+} 的浓度占金属离子总浓度的 60%~85%,镀液中添加有含硫氨基酸和氨基乙酸或氨基丙酸及两性表面活性剂等,目的是镀出耐蚀性良好的美丽黑色光亮色调。

2 镀液配方和工作条件

2.1 镀液配方

硫酸镍	20~25 g/L
氯化亚锡	4~5 g/L
焦磷酸钾	180~200 g/L
1,4-丁二醇	0.2~0.5 g/L
发黑剂 A	40~60 g/L
发黑剂 B	3~6 g/L
pH	8~9
温度	30~50 °C
D_K	0.1~0.6 A/dm ²
挂镀 t	1~5 min
滚镀 t	1~10 min

发黑剂 B 中含有铜盐,不加 B 剂即是锡镍光亮二元合金,镀层要求色浅时,不加入发黑剂 B。按配方中量加入 B 剂就成了锡镍铜光亮三元合金,镀层色泽较深,更具有较高的耐蚀性和庄重、高雅的似黑珍珠的色调。

2.2 镀液成分与工作条件的影响

焦磷酸钾 焦磷酸钾是主络合剂,含量为 125~250 g/L,控制在 180~200 g/L 之间较好,低于含量下限时,金属盐络合不完全,镀液稳定性差,焦磷

* 武汉日用五金科研所(邮编 430064)

** 宁波工业电镀厂(邮编 315040)

酸钾过高会增加镀液成本,滚镀时带出损失大,经济上不合算。

锡镍铜离子 锡在镀液中的含量直接关系到镀层的色调、硬度等方面,含量少,色调深,电镀液的工作条件对镀层中锡含量的影响较小,锡含量在较大范围内变化对镀层色泽影响不大,当锡含量过高时,色调较浅。

镍含量增加能稍增加镀层中的镍含量,镍离子含量在较大范围内变化时仍可获得光亮均匀的镀层。只有镍离子过高或过低时,镀层的色泽较浅。

铜离子 在锡镍合金中引入铜,可使合金镀层的色调比锡镍合金的枪黑色更迷人,铜含量少时,对镀层色调影响不明显,这时黑中发蓝,似枪色寒光;含量过高,镀液易产生沉淀,铜盐的发黑剂 B 的形式加入。

镀液中各金属离子的浓度大致决定了镀层的成分比例,而镀层的成分又会影响到镀层的特性。正常生产中,平稳镀液中锡、镍、铜三种金属离子的含量是获得理想色调的镀层之主要条件之一,应以分析为依据,随时调整,控制锡、镍、铜三种金属的摩尔比为 $0.2 \sim 0.8 : 0.5 \sim 1.5 : 0.01 \sim 0.1$ 为好。需要加料时,金属盐一定应先用适量的焦磷酸钾络合后加入镀液,以防生成沉淀。

添加剂 镀液中使用的添加剂,就目前国内应用情况看,基本是氨基乙酸或氨基丙酸、两性表面活性剂、乙二胺、含硫氨基酸及阳离子表面活性剂的组合,其中含硫氨基酸是使铜与锡、镍共沉积的析出电位调整剂,并能减少镀层的内应力,调整剂与金属铜的摩尔比大致为 $0.1 \sim 2.0 : 1$,甚至调整剂的浓度更低些,也能起到良好作用。

一般的锡镍合金镀液中,铜离子被看作是有害杂质^[2]。为了使铜能与锡、镍形成优良的共沉积,最好使用含硫氨基酸,即使是在普通锡镍二元合金枪黑色工艺中,含硫氨基酸也可以当作一种共沉积型去铜剂使用,而且会使镀层的色调更深一点。

发黑剂 A 由镍盐、亚锡盐、络合剂、氨基乙酸或氨基丙酸及表面活性剂按一定比例混装而成。平时生产时,镀层的色调变化有一定规律,例如当镀层出现豆沙色时,就要补加发黑剂 A 了,正常生产时,镍离子、亚锡离子也是通过补加发黑剂 A 完成,这样就大大简化了镀液的维护,对于无化验分析手段的电镀厂极为有利。

pH 值 镀液的 pH 值最佳范围为 $8 \sim 9$,在此范围内,pH 值低些,则镀层色淡,光亮度好,焦磷酸钾

的稳定性下降,pH 值高,镀层色泽较深,光亮度略差。镀液的 pH 值一般情况下变化很少,需要时可用氨水、氢氧化钾、盐酸来调整。

温度 镀液的温度范围较宽,最佳范围在 $35 \sim 45^\circ\text{C}$ 间,如控制此范围内工作,可以提高各组份的溶解度,温度过低镀层色泽不均匀,深镀能力下降;温度高则色泽相对浅一点;温度高过,则二价锡氧化加速。

电流密度 电流密度在工艺范围内变化对镀层的各组份含量不会有太大的影响,所以色调也无大的影响,一般随 D_k 增加,镀层的硬度提高,而内应力下降。

总之,即使镀液成分不变,镀层色调也会因工作条件的改变而变化。故必须较严格地控制工作条件。

其它 为了保持镀液的稳定性,可以加入亚锡稳定剂,其主要作用是防止二价锡氧化成四价锡,可以起作用的物质有邻苯三酚、对苯三(二)酚、酚磺酸盐、抗坏血酸等,一般用量在 $0.5 \sim 10 \text{ g/L}$ 之间。

镀液中可以加入某些辅助络合剂,主要是有机胺与羧酸盐的组合,如乙二胺、乙醇胺,用量在 $4 \sim 20 \text{ g/L}$,柠檬酸盐、酒石酸盐、丙二酸盐等,用量 $3 \sim 40 \text{ g/L}$,使用辅助络合剂,即有利于提高镀液的稳定性,同时也可扩大光亮区的电流密度范围,使镀层更加均匀光亮。

电镀时宜采用和阴极移动,但无条件情况下,静止状态进行电镀也能获得良好的镀层,阳极可以用不溶性阳极,也可以使用镍板。

枪黑色电镀在成膜初期,镀层是半透明的,一般不宜镀厚,通常为 $2 \sim 5 \mu\text{m}$ 。挂镀时间几十秒至几分钟,滚镀十几分钟即可。

无论是锡镍二元合金镀层,还是锡镍铜三元合金,镀后都必需仔细清洗,再浸入化学钝化液作足够时间的钝化处理。镀层钝化后经仔细清洗后,在 120°C 烘 10 min ,进行坚膜处理,可使颜色更均匀,经久不变色。

化学钝化

铬酐	40 g/L
冰醋酸	2 mL/L
室温	$30 \sim 60^\circ\text{C}$

参考文献

- 1 张建国. 电镀与环保,1992,12(4):6
 - 2 何生龙. 电镀与环保,1990,10(6):10
- (修回日期 1997-03-24)