

铁族合金电镀

王丽丽 编译*

摘 要

概述了含有 Fe^{2+} 盐、 Co^{2+} 盐、 Ni^{2+} 盐、脂肪族羧酸和还原剂等组成的 Fe 族合金镀液,可以获得硬度 600 HV 以上的耐蚀性、耐磨性和外观平滑的 Fe 族合金镀层。

关键词 Fe 族合金 耐磨性 耐蚀性 热处理

1 前 言

Fe 镀层可用于玻璃钢模,记录式打印机,印刷版等耐磨性部件的电铸或钢铁部件的修补等。Fe-Ni 合金镀层可用于连续铸造用铸型的表面镀层、磁头等的软磁性薄膜、磁屏蔽膜等。Fe-Co 合金镀层可用于磁记录膜等制品中。由此可见,Fe 族合金镀层在工业上有着广泛的应用领域。工业上获得 Fe 族合金镀层的镀液有硫酸盐镀液、氯化物镀液和氟硼酸盐镀液等。然而从上述镀液中仅能获得 150~500 HV 硬度的镀层,与耐磨性的硬 Cr 镀层或化学镀 Ni-P 合金镀层比较,硬度较低,难以适应使用需要。

研究发现,从含有特定的脂肪族羧酸的镀液中,可以获得硬度为 850 HV 的 Fe-C 合金镀层,正在代替渗碳等热处理或镀硬 Cr 处理,可用于各种机器部件的耐磨性镀层。但是与硬度为 1000 HV 的耐磨性处理过的化学镀 Ni-P 合金镀层和硬度为 1100~1200 HV 的氮化处理过的钢板比较,Fe 族合金镀层硬度显然相差甚远,难以满足更高硬度的耐磨性需要。

基于上述状况,伊崎昌伸等介绍了从含有 Fe^{2+} 盐、 Ni^{2+} 盐或 Co^{2+} 盐、脂肪族羧酸和还原剂等组成的镀液中获得 Fe-C、Fe-Ni-C、Fe-Co-C 或 Fe-Ni-Co-C 合金镀层,再经过 100~800℃ 的加热处理,可以简便而显著地提高合金镀层硬度。本文就 Fe 族合金电镀及热处理工艺加以叙述。

2 工艺概述

Fe 族合金镀液中含有 Fe^{2+} 盐、 Ni^{2+} 盐或 Co^{2+} 盐,特定的脂肪族羧酸和还原剂等成分。

适宜的 Fe^{2+} 盐有 FeSO_4 、 FeCl_2 、 $\text{Fe}(\text{NH}_2\text{SO}_3)_2$ 等,可以单独或混合使用。 Fe^{2+} 盐浓度约为 1~70 g/L。

适宜的 Ni^{2+} 盐有 NiSO_4 、 NiCl_2 、 $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ 、 NiCO_3 、 $\text{Ni}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ 、 $\text{Ni}(\text{NH}_2\text{SO}_3)_2$ 、 $\text{Ni}(\text{CH}_3\text{SO}_3)_2$ 等。适宜的 Co^{2+} 盐有 CoSO_4 、 CoCl_2 、 $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$ 、 CoCO_3 、 $\text{Co}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ 、 $\text{Co}(\text{NH}_2\text{SO}_3)_2$ 、 $\text{Co}(\text{CH}_3\text{SO}_3)_2$ 等,可以单独或混合使用, Ni^{2+} 或 Co^{2+} 盐浓度约为 1~70 g/L。

镀液中加入脂肪族羧酸作为添加剂,旨在使镀层中共析出适量的碳,在以后镀层热处理时,获得高硬度的合金镀层。适宜的脂肪族羧酸有乙酸、丙酸、戊酸、酪酸等含有一个 OH 的脂肪族单羧酸;苹果酸、内二酸、琥珀酸、戊二酸、马来酸、富马酸等含有一个 OH 或不含羟等的脂肪族二羧酸;柠檬酸等脂肪族三羧酸以及它们的 Na^+ 、 K^+ 、 NH_4^+ 盐,其浓度约为 0.5~2.0 g/L。镀液中还加入还原剂;旨在抑制镀液中 Fe^{3+} 的生成,便于稳定地连续电镀。适宜的还原剂有 L-抗坏血酸、没食子酸、胼、 Na_2SO_3 、 NaN_2 等,其浓度约为 0.1~15 g/L。

镀液温度约为 25~90℃,最好为 40~60℃。阴极电流密度约为 0.1~10 A/dm²,最好为 2~5

* 南京得实公司(邮编 210018)

A/dm²。镀液呈现 pH 1~6 的酸性,通常采用 KOH、NaOH、NH₄OH 等碱性溶液或与金属盐的阴离子相同的酸性溶液调节镀液 pH。

阳极可以采用钢板作为可溶性阳极,阳极溶解较为均匀,与此同时,根据分析结果适宜的补充 Ni²⁺ 盐或 Co²⁺ 盐,以便保持镀液组成的稳定性。此外还可以采用石墨,镀 Pt 的 Ti 等作为不溶性阳极,这时必须根据分析结果适时地补充 Fe²⁺ 盐、Ni²⁺ 盐或 Co²⁺ 盐和消耗的脂肪族羧酸,以便连续进行电镀作业。

关于 Fe 族合金镀层组成,从 Fe 镀液中可以获得含有 0.2~3 wt% C 的 Fe-C 合金镀层,从铁族合金镀液中可以获得 5~95 wt% Fe、95~5 wt% Ni 或 Co、0.2~3.0 wt% C 的 Fe-Ni-C、Fe-Co-C 或 Fe-Ni-Co-C 合金镀层。镀层的含碳量以 0.3 wt% 以上为宜,以 0.3~1.5 wt% 为佳。镀层厚度可为 1~100 μm。

为了提高 Fe 族合金镀层硬度,可以在 100~800 °C 的温度下加热处理,最好为 200~600 °C。一般采用烘箱加热、高频加热、红外加热、激光加热等加热方式,可以在 N₂、Ar 等惰性气体、O₂、空气或真空等氛围中进行热处理。加热处理时间取决于加热温度和镀层厚度,通常为 1 min~12 h。通过热处理,可以显著地提高镀层硬度,硬度在 600 HV 以上的镀层经过热处理可以提高到 800~1200 HV。

3 镀液组成

Cu 镀件,经过研磨,脱脂,稀酸浸渍等镀前处理后,置于以 Fe 板为阳极的下列各例镀液中进行电镀。

3.1 Fe-C 合金

例 1	
FeSO ₄ · 6H ₂ O	10 g/L
C ₆ H ₈ O ₇	1.2 g/L
L-抗坏血酸	3.0 g/L
T	50 °C
D _K	3.0 A/dm ²
镀层组成	含 1.0 wt% C, 99.0 wt% Fe
镀层硬度	610 HV

例 2

FeSO ₄ · 6H ₂ O	10 g/L
苹果酸	0.8 g/L
T	50 °C
D _K	3.0 A/dm ²

镀层组成	含 0.6 wt% C, 99.4 wt% Fe
镀层硬度	660 HV

3.2 Fe-Ni-C 合金

例 1	
FeSO ₄ · 6H ₂ O	27 g/L
NiSO ₄ · 6H ₂ O	11 g/L
C ₆ H ₈ O ₇	1.2 g/L
L-抗坏血酸	3.0 g/L
T	50 °C
D _K	3.0 A/dm ²
镀层组成	含 84.4 wt% Fe, 15 wt% Ni, 0.6 wt% C
镀层硬度	700 HV

例 2

FeSO ₄ · 6H ₂ O	27 g/L
NiSO ₄ · 6H ₂ O	11 g/L
马来酸	0.7 g/L
L-抗坏血酸	3.0 g/L
T	50 °C
D _K	3.0 A/dm ²
镀层组成	含 84.5 wt% Fe, 15 wt% Ni, 0.5 wt% C
镀层硬度	700 HV

3.3 Fe-Co-C 合金

例 1

FeSO ₄ · 6H ₂ O	27 g/L
CoSO ₄ · 6H ₂ O	12 g/L
苹果酸	0.8 g/L
L-抗坏血酸	3.0 g/L
T	50 °C
D _K	3.0 A/dm ²

镀层组成	含 68.1 wt% Fe, 31 wt% Co, 0.9 wt% C
镀层硬度	610 HV

例 2

FeSO ₄ · 6H ₂ O	27 g/L
CoSO ₄ · 6H ₂ O	12 g/L
C ₆ H ₈ O ₇	1.2 g/L
T	50 °C
D _K	3.0 A/dm ²

镀层组成	含 66.7 wt% Fe, 32 wt% Co, 1.3 wt% C
镀层硬度	630 HV

3.4 Fe-Ni-Co-C 合金

例 1

$\text{FeSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	27 g/L
$\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	11 g/L
$\text{CoSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	12 g/L
$\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$	1.2 g/L
L-抗坏血酸	3.0 g/L
T	50℃
D_K	3.0 A/dm ²

镀层组成

52.2 wt% Fe, 15 wt% Ni, 32 wt% Co 0.8 wt% C

镀层硬度 620 HV

从上述各例镀液中获得 Fe 族合金镀层置于真空加热炉等加热装置中在 200~800℃ 任意温度下加热处理 1 h, 然后冷却至室温, 测量其镀液硬度, 一般可达 1000 HV 左右。

4 结 论

从含有 Fe 族盐类(Fe^{2+} 、 Co^{2+} 、 Ni^{2+}), 脂肪族羧

酸和还原剂等组成的镀液中可以获得硬度 600 HV 以上的 Fe 合金镀层, 然后在 200~800℃ 的任何温度下加热处理, 可以获得高硬度、耐磨性、耐腐蚀性和外观平滑等性能优良的 Fe 族合金镀层。与传统的各种耐磨性处理方法比较, 热处理温度较低, 操作简便易行, 可以取代传统的淬火、渗碳、氮化、硬 Cr 镀层、化学镀 Ni-P 合金合金、化学转化处理、喷镀金属、化学气相淀积(CVD)和物理气相淀积(PVD)等硬度处理方法。适用于金属或由金属与塑料陶瓷、纤维、纸/木材、玻璃等非金属组成的机械零部件、电机器具、机床附件、金属粉末、模具和刀具等工业制品的表面精饰和硬化处理。

参考文献

1 伊崎昌伸等. JP07233494, 1995, 9, 5

2 伊崎昌伸等. JP07233495, 1995, 9, 5

(收稿日期 1997-02-17)

电镀层的分类及表示方法

随着科学技术及生产的迅猛发展, 电镀技术在各个领域的应用也越加广泛, 各种新镀层新工艺不断问世。对于种类繁多的镀层, 人们常常采用两种分类方法加以区别。一种是按镀层的使用目的分类, 可分为防护-装饰性镀层及功能镀层; 另一种是按镀层的组合情况分为三类, 即简单镀层、组合镀层及复合镀层。为了书写简便, 常常用化学符号表示, 上述两种分类方法都可以用化学符号来表示, 现以按镀层的组合情况分类为例叙述用化学符号表示镀层的方法。

(1) 简单镀层: 即在基体上电镀单层金属就能满足使用目的。这种简单金属镀层可以是单金属, 如铁基体电镀锌, 以化学符号表示为 Zn; 也可以是电镀合金镀层, 如铜基体电镀铅锡合金, 用化学符号表示, 一般是将含量高的组分写在前面, 几种组份的化学元素符号间用半字线连接, 如含铅 64 wt% 的铅锡合金可表示为 Pb-Sn。

(2) 组合镀层: 它是用电镀几种不同金属组成的多层镀层来满足使用要求, 如铁基体上电镀铜、镍、

铬或铜锡合金、铬来达到防护-装饰性目的。用化学符号表示时, 是将用化学符号表示的几种镀层间用斜线“/”隔开, 上述的两种组合镀层可分别表示为 Cu/Ni/Cr 及 Cu-Sn/Cr。组合镀层也可以由几层同一种金属组成, 如电镀暗镍、半光亮镍及光亮镍; 电镀半光亮镍、高硫镍及光亮镍, 可以分别表示为暗 Ni/半光亮 Ni/光亮镍及半光亮 Ni/高硫 Ni/光亮镍。

(3) 复合镀层: 复合镀层是由具有不同功能的固体微粒均匀地分散在金属镀层中形成的功能镀层。如电镀镍基耐磨复合镀层(采用 Al_2O_3 微粒)、镍磷合金为基质金属的耐磨复合镀层(采用 SiC 微粒)。用化学符号表示复合镀层的方法是, 将基质金属写在前面, 固体微粒写在后边, 中间以半字长横线隔开, 如上述的镍基复合镀层可表示为 Ni- Al_2O_3 。如基质金属为合金, 可将合金用圆括号与微粒分开, 前面例子中的镍磷合金耐磨复合层则可表示为 (Ni-P)-SiC。

刘淑兰