

doi: 10.3969/j.issn.1001-3849.2020.03.009

# 电镀锌-镍合金替代镀镉、镀镉-钛工艺研究

李 博\*, 赵金航, 肖细军

(中航飞机起落架有限责任公司, 陕西 汉中 723200)

**摘要:** 介绍了一种镀层镍含量为12%~15%的碱性镀锌-镍合金工艺,并将经过三价铬钝化的锌-镍镀层与六价铬钝化的镀镉和镀镉-钛层的外观、结合力、耐蚀性及氢脆性等进行对比。结果表明:锌-镍合金镀层的耐蚀性能优于镀镉层和镀镉-钛层,氢脆性合格。且该工艺环保低污染,能够替代镀镉、镀镉-钛用于起落架钢零件的表面防护。

**关键词:** 电镀锌-镍合金; 镀镉; 镀镉-钛; 中性盐雾试验; 耐蚀性; 代替

**中图分类号:** TG174.44

**文献标识码:** A

## Process Research on Electroplating of Zinc-Nickel Alloy Instead of Cadmium Plating and Cadmium-Titanium Plating

LI Bo\*, ZHAO Jinhang, XIAO Xijun

(AVIC Landing Gear Advanced Manufacturing Co. Ltd., Hanzhong 723200, China)

**Abstract:** An alkaline zinc-nickel alloy coating with nickel content of 12%–15% is introduced. The appearance, adhesion, corrosion resistance and hydrogen embrittlement of zinc-nickel coating passivated by trivalent chromium are compared with those of cadmium plating and cadmium-titanium plating coating passivated by hexavalent chromium. The results shows that the corrosion resistance properties of zinc-nickel alloy coating are better than those of cadmium plating and cadmium-titanium plating coating, and the hydrogen embrittlement of zinc-nickel alloy coating is qualified. The process is environmental protection and low pollution, and can replace cadmium plating and cadmium-titanium plating for surface protection of landing gear steel parts.

**Keywords:** electroplating of zinc-nickel alloy; cadmium plating; cadmium-titanium plating; neutral salt spray test; corrosion resistance; replacement

飞机起落架钢零件的表面防护工艺主要采用镀镉、低氢脆镀镉、镀镉-钛,虽然有较好的防护性能,但存在与钛合金接触会产生接触腐蚀,在高于80℃时会产生镉脆,零件易发生失效断裂等问题。同时镉有剧毒,会对环境和人体造成极大危害。用任何方法从废水中除镉,只能改变其存在方式和转

移其存在的位置,并不能消除其毒性,且镀镉和镉-钛后的钝化溶液中均含有剧毒的六价铬离子。因此,国内外为寻找适合的代镉镀层进行了广泛的探索和研究,开发了高耐蚀性能的锌基合金镀层,如:锌-镍、锌-铁、锌-钴等电镀合金工艺,其中锌-镍合金因具有优良的耐腐蚀性及低氢脆性而获得电

收稿日期: 2019-10-16

修回日期: 2019-11-12

通信作者: 李博, libo1969@163.com

镀界的广泛重视<sup>[1]</sup>。锌-镍合金镀层是在无氰镀锌基础上发展起来的,是镍含量在20%以下的合金镀层。除接触电阻大于镉层外,耐蚀性更好,氢脆较低,在其它性能方面,如:焊接性、延展性、结合力等与镀镉、镀镉-钛镀层相近甚至更好,广泛用于汽车、航空航天及家电等行业中钢件的防腐保护层<sup>[1-2]</sup>。为了满足某新研型号的需求,我公司开展了电镀锌-镍合金替代镀镉、镀镉-钛工艺研究并编制企业标准,拟用于产品加工。

## 1 工艺试验

### 1.1 试样

根据飞机起落架零件用钢的实际情况及代表性,结合力及耐蚀性试样选用30CrMnSiA材料,试片规格分别为100 mm×25 mm×1 mm、100 mm×150 mm×1 mm,  $R_a$  不大于0.8  $\mu\text{m}$ ;氢脆性试样选用40CrNi2Si2MoVA(300M)钢材材料,按HB 5067.1中图1加工制造。镀层厚度均为8  $\mu\text{m}$  ~ 12  $\mu\text{m}$ 。

### 1.2 实验仪器

镀层显微形貌使用奥林巴斯BX41M显微镜观察,并用X射线荧光光谱仪X-Strata980检测镀层各元素的含量;耐蚀性能评定采用CCT型Q-FOG循环腐蚀试验箱进行盐雾试验,氢脆性能评定按HB5067.1要求使用拉伸试验机。

### 1.3 电镀工艺

(1)电镀锌-镍合金镀液组成:7.5 g/L ~ 10.6 g/L 氧化锌,110 g/L ~ 150 g/L 氢氧化钠,75 mL/L ~ 120 mL/L Zn-401Mu, 10 mL/L ~ 18 mL/L Zn-401N, 8 mL/L ~ 12 mL/L Zn-401C(光亮剂),0.5 mL/L ~ 2 mL/L Zn-401H,温度26  $^{\circ}\text{C}$  ~ 30  $^{\circ}\text{C}$ ,电流密度1.5 A/dm<sup>2</sup> ~ 3.0 A/dm<sup>2</sup>。钝化采用ZN1-3503彩钝剂,浓度80 mL/L ~ 120 mL/L,温度26  $^{\circ}\text{C}$  ~ 30  $^{\circ}\text{C}$ ,时间45 s ~ 70 s。

(2)按HB/Z 5068进行氰化镀镉,按HB/Z 107进行无氰镀镉-钛,镀层厚度为8  $\mu\text{m}$  ~ 12  $\mu\text{m}$ 。

### 1.4 镀层性能测试

(1)结合力。按HB 5036采用弯曲法进行镀层结合力试验,镀层不起皮、不脱落为合格;在5倍放大镜下观察到镀层龟裂属于合格。

(2)耐蚀性。按GB 10125/T进行中性盐雾试验,钝化后的镀层96 h不出现白锈,360 h不出现红

锈为合格。

(3)氢脆性。按HB 5067.1进行拉伸试验,试样持续拉伸200 h未断裂,氢脆性合格。

## 2 实验结果与讨论

### 2.1 工艺对比

#### 2.1.1 适用范围

镀镉适用于抗拉强度 $\sigma_b \leq 1300 \text{ MPa}$ ,且工作温度不超过230  $^{\circ}\text{C}$ 的钢零件,但抗拉强度 $\sigma_b > 1300 \text{ MPa}$ 的钢零件允许低氢脆镀镉;镀镉-钛适用于工作温度不超过230  $^{\circ}\text{C}$ 的所用钢零件,但出于经济性考虑,一般只对抗拉强度 $\sigma_b > 1300 \text{ MPa}$ 的钢零件镀镉-钛,抗拉强度 $\sigma_b \leq 1300 \text{ MPa}$ 的制零件镀镉;镀锌-镍适用于抗拉强度 $\sigma_b \leq 1300 \text{ MPa}$ ,且工作温度不超过250  $^{\circ}\text{C}$ 的制零件,但抗拉强度 $\sigma_b > 1300 \text{ MPa}$ 的钢零件允许低氢脆镀锌-镍。

#### 2.1.2 阴极电流效率

电镀时零件为阴极,发生主反应 $\text{M}^{n+} + n e^- \rightarrow \text{M}$ ,同时一定伴随副反应 $\text{H}^+ + e^- \rightarrow \text{H}$ , $\text{H} + \text{H} \rightarrow \text{H}_2 \uparrow$ 或 $(\text{H}_3\text{O})^+ + e^- \rightarrow \text{H} + \text{H}_2\text{O}$ 的发生,该反应的发生一方面使阴极电流效率降低,另一方面也是阴极基体吸氢的主要氢来源<sup>[3]</sup>。镀镉中阴极表面发生的氢还原副反应很少或几乎没有,产生的氢浓度非常低,仅有极少量气泡产生,阴极电流效率大于95%。镀镉-钛及镀锌-镍阴极电流效率不高,阴极存在较多的析氢副反应,这也从试验时阴极表面有大量气泡产生得到印证。阴极电流效率测试结果见表1。

表1 不同电镀体系的阴极电流效率

工 艺	待测阴极 增重/g	铜库仑计 阴极增重/ g	待测镀层 电化学当 量/( $\text{g} \cdot \text{A}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$ )	阴极电流 效率/ %
镀锌-镍	0.2037	0.2048	2.097	56.25
镀镉-钛	0.2128	0.1716	2.097	70.14
镀镉	0.2346	0.1393	2.097	95.30

### 2.2 镀层对比

#### 2.2.1 镀层形貌

(1)微观形貌。在奥林巴斯BX41M显微镜下观察镀层结构,锌-镍镀层呈柱状并有孔隙;镉-钛

镀层疏松多孔;镉镀层表面光滑,无孔隙和微裂纹。镀层微观形貌见图1。

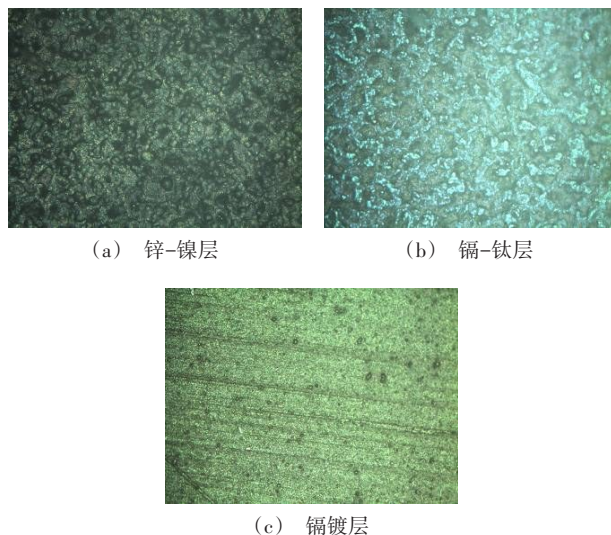


图1 镀层微观形貌(200×)

(2)宏观形貌。锌-镍镀层呈略带黄色的灰白至银白色,其彩色钝化膜以蓝绿色为主调,其中夹杂着紫色与黄色,镀层外观平滑、连续、结晶细致、均匀;镉-钛镀层为乳白色,允许灰白色、浅灰色,钝化的镉-钛镀层为彩虹色、金黄色;镉镀层由于镀液添加了光亮剂的缘故,镀层表面更光滑、有亮度。三种镀层外观比较相似、差别不大,但锌-镍合金光泽性要差些,颜色偏深。镀层外观见图2。

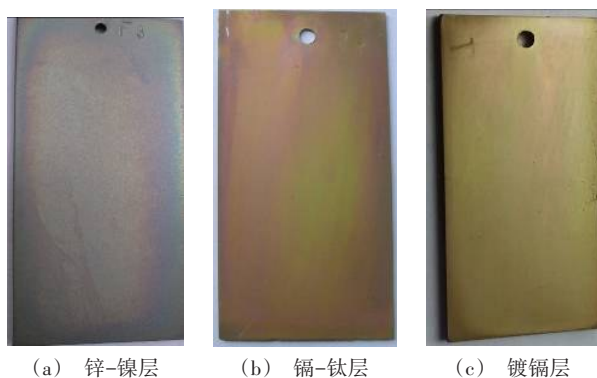


图2 镀层外观

## 2.2.2 结合力

采用弯曲法进行结合力检验,将待检试片用钳子夹紧,反复弯曲180°,直至基体金属断裂,目视或

在五倍放大镜下检查断口,三种镀层与基体金属之间均无起皮、脱落现象,结合力合格。试验结果见图3。



图3 结合力

## 2.2.3 耐蚀性

对钝化后的试样进行盐雾试验,三种镀层96 h均无白锈、360 h无红锈,耐蚀性均合格。尽管三种镀层在96 h后均无白锈出现,但镉、镉-钛镀层的钝化膜已褪色,而锌-镍镀层的钝化膜依然呈现彩色;盐雾腐蚀360 h后三种镀层均未出现红锈,锌-镍镀层的钝化膜没有完全退去,钝化膜还发挥着一定的保护作用,仅25%面积出现白锈,为最少。且锌-镍镀层出现红锈的时间远超镉、镉-钛镀层,可见,其防腐能力远超镉、镉-钛镀层,能够完全替代镀镉和镀镉-钛工艺用于起落架钢铁零件的表面防护。分析认为:镉-钛镀层优良的耐腐蚀性是因为钛和镉具有同样的密排六方体的晶格结构,少量的钛可以弥补镉的晶体缺陷,从而提高耐腐蚀能力;锌-镍镀层中由于锌优先腐蚀,镍腐蚀较慢,且腐蚀产物主要是不导电的 $\text{ZnCl}_2 \cdot \text{Zn}(\text{OH})_4$ ,是一层致密的保护膜,使得腐蚀的中后期电流通过的阻力大大增加,从而有效地保护了基体;而普通镀锌的腐蚀产物是半导体 $\text{ZnO}$ ,不能有效阻止进一步腐蚀<sup>[4-5]</sup>。试验结果见表2。



表2 中性盐雾试验结果对比

镀层类别	腐蚀速率 平均值/ ( $\text{g}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{h}^{-1}$ )	腐蚀试验结果
镀锌-镍	$4.8\times 10^{-6}$	96 h 有钝化膜,无白锈;240 h 出现白锈;360 h 约25%面积出现白锈,无红锈;500 h 约60%面积出现白锈,无红锈;1000 h 100%面积有白锈,无红锈。
镀镉-钛	$5.3\times 10^{-4}$	96 h 钝化膜消失,无白锈;180 h 出现白锈;360 h 100%面积有白锈,无红锈;500 h 100%面积有白锈,无红锈。
镀镉	$1.1\times 10^{-2}$	96 h 钝化膜消失,无白锈;168 h 出现白锈;360 h 100%面积有白锈,无红锈。

### 2.2.4 氢脆性

对镀锌-镍、镀镉-钛及镀镉试样分别进行持久拉伸试验。镀锌-镍及镀镉-钛试样200 h未断裂,镀镉试样23 h发生断裂,结果见表3。

表3 氢脆性试验结果

工 艺	除氢温度、时间	破断时间	实验结果
镀锌-镍	( $190\pm 10\text{ }^{\circ}\text{C}$ ), $\geq 4\text{ h}$	$>200\text{ h}$	合格
镀镉-钛	( $190\pm 10\text{ }^{\circ}\text{C}$ ), $\geq 4\text{ h}$	$>200\text{ h}$	合格
镀镉	( $190\pm 10\text{ }^{\circ}\text{C}$ ), $\geq 4\text{ h}$	23 h	不合格

镀镉工艺的低氢脆性不如镀锌-镍、镀镉-钛工艺,镀镉不能用于超高强度钢零件的表面防护。分析认为:由于锌-镍镀层具有柱状结构并有孔隙(见图4),有利于氢的扩散及除氢烘烤时基体金属中氢原子的逸出,另外,由于镀层中含有12%~15%的镍,镍对氢有较强的吸附性,也可以使基体金属中的氢向镀层中富集或逸出,这些都使得高强度钢电镀锌-镍后氢脆敏感性降低,其氢脆的危险性较镀镉小;而镀镉-钛的低氢脆性由镀层成分和镀层结构两种因素共同起作用,一方面镉-钛镀层中的钛在还原时消耗大量氢原子,同时生成的钛对氢还有吸收作用,镀层氢含量较高,阻止了氢进一步进入基体;另一方面由于镀层结构疏松或具有微裂纹,除氢时可吸收的氢比钢接收的还要多,使进

入镀层和基体中的氢浓度进一步降低,相当于一种吸气剂<sup>[6]</sup>。以上两种因素综合作用,最终使得基体中的氢含量非常低,镀层的低氢脆安全性能较好。

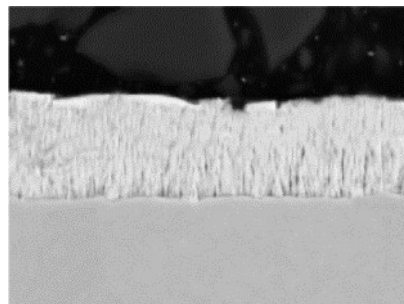


图4 锌-镍镀层截面形貌

## 3 结 论

(1)电镀锌-镍可获得与电镀镉、镉-钛性能相似的镀层,其外观、厚度、结合力及氢脆性均满足企业标准要求。

(2)锌-镍镀层由于含有镍,锌先于镍被腐蚀,且腐蚀产物是一层致密的保护膜,能有效保护基体,耐蚀性可通过1000 h的中性盐雾试验。

(3)锌-镍镀层低氢脆机理为镀层成分和结构综合作用的结果。

(4)锌-镍镀层与镉、镉-钛镀层均有良好的防腐能力,但经三价铬钝化的锌-镍镀层的耐蚀性明显高于六价铬钝化的镉、镉-钛镀层,镀锌-镍、低氢脆镀锌-镍可依次替代镀镉和镀镉-钛用于起落架钢零件的表面防护。

## 参考文献

- [1] 郝江华,周雁文,魏江涛. 浅谈电镀锌-镍代替氰化镀镉工艺的可行性[J]. 科技创新与应用,2016,30:123.
- [2] 俞钢辉,冯力群. 钢丝连续电沉积锌-镍合金及其耐蚀性[J]. 上海钢研,1998(2):14-17.
- [3] 李博. 无氰镀镉替代氰化镀镉工艺研究[J]. 电镀与精饰,2016,38(4):32-35.
- [4] 轩立卓,杨堃,沙春鹏,等. 以锌镍合金镀层替代航空用镀镉、镀镉钛层的研究[J]. 材料保护,2014,47(10):15-16.
- [5] 刘立湖,蒋同轩,王洪涛. 锌-镍合金镀层耐蚀性的研究[J]. 装备环境工程,2006,12(6):22-25.
- [6] 汤智慧,张晓云,陆峰,等. 镀层结构与氢脆关系研究[J]. 材料工程,2006,10:37-42.