

doi: 10.3969/j.issn.1001-3849.2021.12.009

双金属轴瓦中性镀锡工艺研究

寇堂善¹, 周震霄², 肖良鸿², 王雯艳², 付雅文³, 王克和^{2*}(1. 中车大连机车车辆有限公司, 辽宁 大连 116021; 2. 大连市表面工程协会, 辽宁 大连 116021;
3. 大连碧城环保科技股份有限公司, 辽宁 大连 116600)

摘要: 针对双金属轴瓦镀锡工艺要求, 开发了中性镀锡工艺, 通过理论分析和工艺试验, 确定了镀锡溶液成分组成及工艺参数, 在轴瓦镀锡生产中得到成功的应用。

关键词: 双金属轴瓦; HEDP 络合剂; 中性镀锡

中图分类号: TQ153.6 **文献标识码:** A

Neutral Tin Plating Process of Bimetal Bearing Bush

KOU Tangshan¹, ZHOU Zhenxiao², XIAO Lianghong², WANG Wenyan², FU Yawen³,
WANG Kehe^{2*}(1. CRRC Dalian Co., Ltd., Dalian 116021, China; 2. Dalian Surface Engineering Association,
Dalian 116021, China; 3. Dalian Betrust Environmental Technology Co., Ltd., Dalian 116600,
China)

Abstract: According to the requirements of tin plating process for bimetal bearing bush, a neutral tin plating process was developed. Through theoretical analysis and process test, the composition and process parameters of tin plating solution were determined which has been successfully applied in tin plating production of bearing bush.

Keywords: bimetallic bearing bush; HEDP complexing agent; neutral tin plating

众所周知, 中国铁路是世界上最繁忙的铁路。我国现在使用的铁路机车主要是电力机车和内燃机车。我国现在电气化率为 28.2%, 除了高速客运线路外, 仍然有大量内燃机车遍及中国大地。

内燃机车的动力是柴油机, 主轴瓦及连杆轴瓦是柴油机的关键零件。现在使用的是钢背、锡铝合金工作层的轴瓦。根据设计要求, 主轴瓦、连杆瓦的瓦背处需进行镀锡处理。镀锡层在轴瓦与轴承座之间起到密合作用, 并能提高钢背的防腐蚀性能。但是作为轴瓦工作层的锡铝合金镀层在酸性及碱性溶液中都容易受到腐蚀, 尤其在钢背、合金交界部位尤其易发生腐蚀, 进而产生剥离现象。

轴瓦表面处理的主要要求瓦背镀锡, 但是在实

际生产中轴瓦整体浸在电镀液中, 可是轴瓦合金层为铝锡合金, 铝合金为两性金属, 可溶解于碱性或酸性溶液中, 因此必需采用中性镀锡溶液, 以降低溶液对合金层的腐蚀, 并防止合金层与钢背剥离。

为解决这一问题, 我们查阅了很多手册、资料都没有理想的中性镀锡工艺。我们在 HEDP 镀铜工艺中受到启发, 决定开发 HEDP 中性镀锡方案^[1-7]。

为了完成轴瓦的表面处理要求, 本文开发了“中性镀锡工艺”, 经过试验, 确定了镀前处理液、镀锡溶液组成的最佳工艺条件及操作规范, 探讨了杂质对镀层质量的影响, 并分析了生产中的质量问题的产生原因, 并探索了解决措施。

收稿日期: 2021-10-28

修回日期: 2021-11-19

第一作者: 寇堂善(1960—), 男, 工程师, k13500749747@163.com

通信作者: 王克和(1942—), 男, 高级工程师, 445380098@qq.com

1 轴瓦结构、材质及工艺要求

轴瓦经压型、机加工至成品后瓦背镀锡处理,镀

锡层厚度为0.002~0.005 mm,镀锡后轴瓦内表面合金层进行机加工光整,如图1所示。瓦背材质为08Al,合金层为铝锡20铜,合金层化学成分见表1:

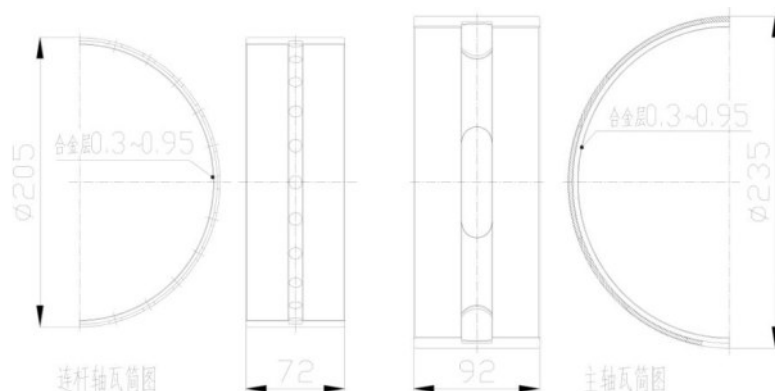


图1主轴瓦、连杆瓦简图

Fig.1 Schematic diagram of main shaft tile and connecting rod tile

表1 合金层成分

Table 1 Coating composition

主要化学成分/%			杂质</%			
Sn	Cu	Al	Fe	Si	Mn	其余
17.5~22.5	0.7~1.3	余量	0.7	0.7	0.7	0.5

2 试验方法

2.1 中性镀锡溶液组分及操作规范初步选择

根据HEDP镀铜工艺中的主络合剂HEDP[C(CH₃)(OH)(PO₃H₂)₂](以H5L表示)HEDP分子量为206,当量103(含量100%),一般选为90~110 g/L,即HEDP一般取1个当量。

HEDP/Sn⁺²摩尔比值为2,但是为了保证HEDP与Sn⁺²得到充分络合,如果参照HEDP镀铜工艺,那么HEDP必须有一定量呈游离状态。

氯化亚锡(SnCl₂·2H₂O)分子量为226,当量为113。对应2:1、3:1、4:1,则氯化亚锡(SnCl₂·2H₂O)量分别为56、38、28 g/L。

试验温度选40~50℃,pH值6.7~7.2,阴极电流密度D_k=1 A/dm²。

2.2 测试仪器及方法

为了优选工艺参数,采用赫尔槽试验方法^[8]。远阴极距离远,电阻大,所以电流密度小;而近阴极距离近,电阻小,所以电流密度大。

众所周知电镀溶液的性能指标之一就是容忍使用的电流密度大小,大于这个范围,电镀层就会发生

发暗、粗糙、烧焦等弊病。溶液在很宽的电流密度范围内都能得到性能优越的镀层,说明这个溶液性能优越。总电流1 A时,250 mL赫尔槽试片上的电流密度分布见表2。

表2 250 mL 赫尔槽试片上的电流密度分布

Tab.2 Current density distribution on 250 mL hull cell plate

至近端的距离/cm	电流密度/(A·cm ²)
1	5.10
2	3.50
3	2.90
4	1.90
5	1.40
6	1.02
7	0.67
8	0.37
9	0.10

3 结果与讨论

3.1 络合剂HEDP添加量选择

从图2可以看出,氯化亚锡56 g/L时,HEDP添加量提高,可以增加试片半光亮范围。

3.2 主盐氯化亚锡添加量选择

由图3可以看出,HEDP添加量110 g/L时,氯化亚锡添加量提高,可以增加试片半光亮范围。

3.3 加入添加剂及温度选择

如图4所示,氯化亚锡56 g/L,HEDP添加量

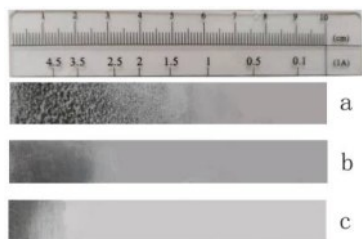


图 2 络合剂 HEDP 添加量对镀锡层半光亮区范围的影响 (a) HEDP 55 g/L; (b) HEDP 110 g/L; (c) HEDP 165 g/L
Fig. 2 Effect of HEDP addition amount on the semi-bright area of tin plating layer (a) HEDP 55 g/L; (b) HEDP 110 g/L; (c) HEDP 165 g/L

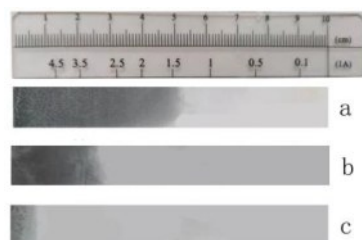


图 3 主盐氯化亚锡添加量对镀锡层半光亮区范围的影响 (a) $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 28 g/L; (b) $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 56 g/L; (c) $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 84 g/L
Fig. 3 Influence of main salt addition amount of stannous chloride on the semi-bright zone of tin plating layer (a) $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 28 g/L; (b) $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 56 g/L; (c) $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 84 g/L

110 g/L 条件下,加入添加剂 I 0.1 g/L,添加剂 II 0.1 g/L,明显增加试片半光亮范围,而且镀层亮度也明显提高。随着溶液温度的提高镀层亮度也进一步提高。

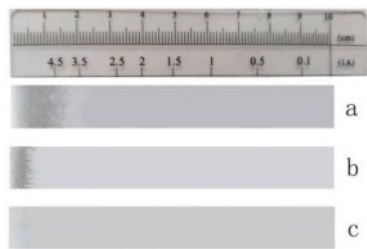


图 4 加入添加剂时不同温度对镀锡层半光亮区范围的影响 (a) 34 °C; (b) 55 °C; (c) 85 °C
Fig. 4 Influence of additives and temperature on the semi-bright area of tin plating (a) 34 °C; (b) 55 °C; (c) 85 °C

根据以上试验 HEDP 添加量 110 g/L,氯化亚锡 56 g/L,40 ~ 50 °C,pH 值 6.7~7.2,阴极电流密度 1 A/

dm^2 ,添加剂 I 0.1 g/L,添加剂 II 0.1 g/L。

3.4 中性镀锡溶液组成及操作规范

通过赫尔槽工艺试验,确定了以下轴瓦中性镀锡溶液组成及成分含量和操作条件如下

镀锡溶液组成及成分含量:氯化亚锡($\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) 50~60 g/L;HEDP(含量 100%) 100~120 g/L;添加剂 I 0.1~0.2 g/L;添加剂 II 0.1~0.2 g/L。

镀锡操作规范:溶液 pH 值 6.7~7.2;溶液温度 40~50 °C;阴极电流密度 0.8~1 A/ dm^2 。

3.5 中性镀锡溶液组分的作用及参数控制

3.5.1 氯化亚锡

它是镀液的主盐。镀液中锡含量对镀层有较大的影响。锡含量过低时,将引起镀层结晶粗糙。锡含量高时,镀层细致。

3.5.2 HEDP

HEDP(1-羟基已叉-1,1-二膦酸)为 50 %~70 % 的水溶液,是无色粘稠液体,比重约 1.5,原液显强酸性。HEDP 含量低,镀锡层发暗,结晶粗糙,同时阳极易吸附白色物质,发生钝化;含量过高时,电流效率低,沉积速度慢。

3.5.3 添加剂 I

添加剂 I 容易吸附在电极表面,能抑制络离子的放电,提高阴极极化作用,使镀锡层结晶细致,扩大阴极电流密度范围,改善镀液的分散能力和深镀能力^[9-10]。

3.5.4 添加剂 II

添加剂 II 可以稳定二价锡,防止自身氧化还原;促进阳极溶解^[9-10]。

3.5.5 阴极电流密度

电流密度小时所得镀层细致,但沉积速度慢,内槽镀层薄,甚至镀不上;电流密度大时,沉积速度加快,但过高会造成镀层粗糙,镀件边缘有烧焦现象,镀层厚度不均匀性增大。因此,电流密度一般控制在 0.8~1 A/ dm^2 的范围。

3.5.6 温度

镀锡溶液的温度过低时,电流密度范围小,电流效率低,沉积速度慢,镀锡层发暗;温度过高时,溶液易发生水解反应,产生沉淀。因此,镀液温度应控制在 40~50 °C。

3.6 中性镀锡溶液配制

3.6.1 确定 HEDP 体积

对照 100 % HEDP 的重量,折算成选用的 HEDP

浓度的重量(例如 100 %浓度的 HEDP 100 kg, 折算成 50 %浓度的 HEDP 为 200 kg), 再按照比重, 折算出体积数。

3.6.2 HEDP 预处理

将 HEDP 加到镀槽里, 在搅拌下加入 30 %双氧水 2~4 mL/L (去除游离磷酸), 加入 1/3 容积的自来水并搅拌均匀;

3.6.3 溶解计算量的氯化亚锡

于槽内投放计算量氯化亚锡, 搅拌使其溶解;

3.6.4 溶解 KOH

于另一槽内加入 KOH, 加入 1/3 容积的自来水溶解;

3.6.5 调节 PH 值

加入 KOH 调整镀液的 pH 值至 6.7~7.2, 加入 KOH 的重量(公斤)大约等于 HEDP 体积(升)数。(不应以 NaOH 代替 KOH 以免产生溶解度较小的 HEDP 钠盐);

3.6.6 试镀

加水至镀槽刻度, 加入添加剂, 电解处理后即可试镀。

3.7 轴瓦镀锡工艺流程

轴瓦镀锡的除油以往采用酒精清洗, 由于机加工时切削防锈溶液的改变, 导致轴瓦酒精除油后镀锡存在发花、漏镀、粗糙严重。通过采用洗涤剂水溶液与酒精对轴瓦除油对比试验, 解决了轴瓦除油对镀锡层的质量影响。轴瓦镀锡工艺流程改为如下:

轴瓦除油(5 %~8 %洗涤剂水溶液)→装挂具→热水洗(60~80 °C)→水洗→中性镀锡→水洗→热水洗(60~80 °C)→检查→转下工序。

4 结论

通过理论分析确定中性镀锡研发的基本方向, 初步确定了中性镀锡的主盐和络合剂的种类; 通过试验确定了两者的含量。投入试生产中出现的镀层不够细致、二价锡容易发生自身氧化还原反应的问题进一步研发了添加添加剂 I 和添加剂 II, 解决了生产问题。投入生产的十余年的实践证明, 此工艺是成功的。

参考文献

[1] 张允成, 胡如南, 向荣. 电镀手册(第4版)[M]. 北京: 国

防工业出版社, 2011.

Zhang Y C, Hu R N, Xiang R. Electroplating Manual (4th Edition) [M]. Beijing: National Defense Industry Press, 2011(in Chinese).

[2] 张立茗, 方景礼, 袁国伟. 实用电镀添加剂[S]. 北京: 化学工业出版社, 2006

Zhang L M, Fang J L, Yuan G W. Practical Electroplating Additive[S]. Beijing: Chemical Industry Press, 2006 (in Chinese).

[3] 张亮生, 王桂香, 张晓红. 电镀添加剂与电镀工艺[M]. 北京: 化学工业出版社, 2011

Zhang L S, Wang G X, Zhang X H, Electroplating Additive and Electroplating Process[M]. Beijing: Chemical Industry Press, 2011(in Chinese).

[4] 方景礼. 电镀添加剂理论与应用[M]. 北京: 国防工业出版社, 2006.

Fang J L, Theory and Application of Electroplating Additive[M]. Beijing: National Defense Industry Press, 2006 (in Chinese).

[5] 石井英雄. 日本电镀指南[M]. 湖南: 湖南科学技术出版社, 1985.

Ishii Hero. Japanese Electroplating Guide[M]. Hunan: Hunan Science and Technology Press, 1985(in Chinese).

[6] 川崎元雄, 小西三郎. 实用电镀[S]. 北京: 机械工业出版社, 1984

Kawasaki Motoo, Konishi Saburo, Practical Electroplating[S]. Beijing: China Machine Press, 1984(in Chinese).

[7] 邵性波, 王玉琛. 实用电镀技术.[M]. 北京: 国防工业出版社, 1985.

Shao X B, Wang Y S. Practical Electroplating Technology[M]. Beijing: National Defense Industry Press, 1985 (in Chinese).

[8] 张景双, 石金声. 电镀溶液与镀层性能测试[M]. 北京: 化学工业出版社, 2003

Zhang J S, Shi J S. Electroplating Solution and Performance Test of Plating Layer[M]. Beijing: Chemical Industry Press, 2003(in Chinese).

[9] 李尊础, 吕亮. 表面活性剂性能及应用[M]. 北京: 科学出版社, 2008.

Li Z C, Lv L, Performance and Application of Surfactant [M]. Beijing: Science Press, 2008(in Chinese).

[10] 王世荣, 李祥高. 表面活性剂化学[M]. 北京: 化学工业出版社, 2011.

Wang S R, Li X G. Surfactant Chemistry[M]. Beijing: Chemical Industry Press, 2011(in Chinese).