

doi: 10.3969/j.issn.1001-3849.2022.06.014

电镀锌镍合金生产故障处理

胡素荣, 唐作琴, 吴志勇*

(中国工程物理研究院 机械制造工艺研究所, 四川 绵阳 621900)

摘要: 针对半球形壳体电镀锌镍合金生产时, 中电流密度区镀层发雾的情况, 采用赫尔槽实验和小规模挂镀实验的方法, 研究了槽液主要成分浓度、锌离子浓度与镍离子浓度的比值以及添加剂加入量对镀层外观的影响。结果表明: 在稀释槽液的条件下, 降低锌离子浓度并调整锌离子浓度与镍离子浓度的比值, 降低氢氧化钠浓度, 适量补充光亮剂可以消除故障, 获得优质镀层。

关键词: 锌镍合金电镀; 故障处理; 赫尔槽实验

中图分类号: TQ153.2 **文献标识码:** A

Troubleshooting of Zinc-Nickel Alloy Electroplating

HU Surong, TANG Zuoqin, WU Zhiyong*

(Institute of Machinery Manufacturing Technology, China Academy of Engineering Physics, Mianyang 621900, China)

Abstract: Aiming at the coating fogging in the middle current density area during the zinc-nickel alloy electroplating on hemispherical shell, the effects of the concentration of main components in bath, the ratio of zinc ion concentration to nickel ion concentration, and the addition amount of additives on the appearance of the coatings were studied by Hull cell test and small-scale hanging plating test. The results showed that under the condition of diluting bath solution, the fault can be eliminated and the high quality coating can be obtained by reducing the concentration of zinc ion, adjusting the ratio of zinc ion concentration to nickel ion concentration, reducing the concentration of sodium hydroxide, and adding appropriate brightener.

Keywords: zinc-nickel alloy electroplating; troubleshooting; Hull cell test

近年来, 锌镍合金镀层作为高性能防护镀层得到越来越广泛的应用。含镍量为 13 % 左右的镀层耐腐蚀性是纯锌镀层的 5~8 倍^[1], 是一种较为理想的替代氰化镀锌层的镀层。锌镍合金电镀存在的主要问题是镀液体系的适应性问题, 生产不同形状零件时镀层的镍含量难以控制在最佳范围, 钝化膜层颜色不稳定。本文就锌镍合金电镀半球形壳体时出现中电流密度区镀层发雾, 钝化膜层颜色暗淡的故

障进行了分析。通过降低各成分浓度, 调整锌离子和镍离子的浓度比, 适量添加光亮剂的措施排除了故障, 得到了含镍量约 13.7 % 的镀层。该故障分析为同行在锌镍合金电镀中提供一定的借鉴意义。

1 故障现象

半球形壳体电镀锌镍合金时, 高电流密度区和低电流密度区镀层质量较好, 钝化膜层颜色鲜艳饱

收稿日期: 2021-04-04

修回日期: 2021-05-17

作者简介: 胡素荣(1984—), 女, 硕士, 工程师, email: hsr129@163.com

通信作者: 吴志勇(1972—), 男, 硕士, 高级工程师, email: wuyao@163.com

满,而中电流密度区镀层发雾,钝化膜层颜色暗淡。

2 故障分析及处理

2.1 槽液及钝化液分析

对电镀槽液主要成分、钝化液成分及镀层的镍含量进行了分析,分析结果与工艺范围的对比结果如表 1、2 所示。镀层镍含量为 13.0 %。从槽液和钝化液分析结果看,各成分含量均在工艺范围内,且镀层镍含量较合适。

表 1 槽液成分及工艺范围

Tab.1 Bath composition and process range

槽液成分	浓度/(g·L ⁻¹)	工艺范围/(g·L ⁻¹)
Zn ²⁺	8.8	6.0~9.0
Ni ²⁺	0.93	0.7~1.2
NaOH	121.0	80~130
Na ₂ CO ₃	31.5	<50.0

表 2 钝化液成分及工艺范围

Tab.2 Composition and process range of passivation solution

钝化液成分	浓度/(g·L ⁻¹)	工艺范围/(g·L ⁻¹)
Cr ⁶⁺	18.3	15.0~20.0
pH	1.6	1.2~1.8

2.2 故障排除参考依据

由于使用的商品镀液,试剂厂家提供了部分故障处理措施,如表 3。在本次故障分析实验中,根据现象对照调整槽液。

2.3 赫尔槽实验分析

对照工艺说明中的故障及处理措施,由于槽液及钝化液成分含量均在工艺范围,考虑添加剂含量的问题,对添加剂的加入量进行了赫尔槽实验。实验采用 250 mL 赫尔槽,电流 1.0 A,温度 30 ℃,溶液的搅拌采用磁力搅拌。实验记录如表 4。从表 4 的实验结果分析,实验 1 中加入 0.1 mL 光亮剂和 1.0 mL 络合剂能明显改善镀层的光亮性,但低电流密度区发雾状况仍然存在,在实验 1 的基础上增加光亮剂,如实验 2,镀层状况较实验 1 没有改善反而恶化。保持 0.1 mL 光亮剂的加入量,增加络合剂,如实验 3,镀层状况恶化;减少络合剂,如实验 4,镀层状况较实验 1 稍有改善,说明 0.5 mL 络合剂更合适。在实验 4 的基础上逐渐增加光亮剂的加入量,加入 0.2 mL 光亮剂时,镀层状况最好,再增加没有

明显改善,当增加到 0.5 mL 光亮剂时,仍然没有改善低电流密度区镀层发雾的状况。

表 3 故障排除参考

Tab.3 Reference for troubleshooting

故障现象	产生原因	调整方法
高电流密度区的镀层,其黄色钝化膜可被擦掉	合金中的锌含量高	降低锌离子含量
	镀液中的镍含量不足	添加镍补充剂调整。
	钝化时间太长	缩短时间
	钝化溶液的 pH 低	用 20 %氢氧化钠提高 pH
钝化膜无色或呈蓝黄色	钝化温度太高	降低温度至 40 ℃
	合金中的镍含量太高	增加锌含量或降低镍含量
	钝化温度太低	升温至 45 ℃
	pH 太高	用稀盐酸(1:6)降低 pH 至 1.8 ~ 2.0
	钝化液含量不足	分析和调整至最佳值
镀层结晶粗糙	络合剂不足	加 8 mL·L ⁻¹ 络合剂
分散能力不良	金属含量太高	降低锌和镍浓度
	络合剂不足	加 5 mL·L ⁻¹ 络合剂
	光亮剂不足	加 1 mL·L ⁻¹ 光亮剂
在高电流密度区呈暗镀层	光亮剂不足	加 0.3 ~ 0.5 mL·L ⁻¹ 光亮剂
在低电流密度区(接触部位周围)呈黑色镀层	络合剂不足	加 4 ~ 8 mL·L ⁻¹ 络合剂

取生产槽液 5.0 L,按实验 5 的光亮剂和络合剂的加入量添加光亮剂 4.0 mL,络合剂 10 mL。挂镀实验 0.5 h,镀层有较多针孔,说明加入添加剂没有改善镀层状况。

2.4 离子浓度调整实验

添加剂的调整没有改善镀层状况,由于镀液及钝化液成分均在工艺范围内且浓度偏上限,并且要得到镍含量 13.0 %左右的合金镀层,必须严格控制镀液中锌镍离子的浓度及两者的比值^[2],因此考虑离子浓度过高或比例不合适。取大槽溶液 4.75 L,稀释至 5.00 L,分析槽液成分:Zn²⁺浓度 7.4 g·L⁻¹,Ni²⁺浓度 0.75 g·L⁻¹,NaOH 浓度 116.3 g·L⁻¹。通过添加镍添加剂调整槽液镍离子浓度,其他组分浓度不变,进行赫尔槽实验和挂镀实验,赫尔槽实验条件为:250 mL 赫尔槽,电流 1.0 A,温度 30 ℃,磁力搅拌。挂镀实验条件为:电流密度 2.0 A·dm⁻²,温度 30 ℃,

磁力搅拌。钝化条件为:温度 45 °C, pH 1.6, 时间 50 s, 实验结果如表 5 所示。实验 1 表明, 各组分浓度降低可以明显改善镀层质量; 实验 1~3 表明 Zn^{2+} 浓度/ Ni^{2+} 浓度在 8.0~9.9 时镀层状况均较好, 镀层镍含量也基本稳定且处于较好的状态。

表 4 赫尔槽实验结果

Tab.4 Results of Hull cell test

实验	光亮剂添加量/mL	络合剂添加量/mL	实验现象
0	0	0	镀层整体无光泽, 高电流密度区更暗
1	0.1	1.0	镀层光亮区范围变宽, 低电流密度区稍发雾
2	0.2	1.0	镀层光亮区范围变窄, 低电流密度区发雾
3	0.1	1.5	镀层光亮区范围更窄, 低电流密度区发雾, 有条纹
4	0.1	0.5	光亮范围同 1, 低电流密度区发雾状况稍有改善
5	0.2	0.5	镀层光亮区范围变宽, 低电流密度区发雾状况有改善
6	0.3	0.5	光亮区范围和实验 5 相同, 低电流密度区发雾状况稍有改善
7	0.5	0.5	高电流密度区太光亮, 低电流密度区发雾状况较实验 6 无改善

2.5 生产槽液的调整

根据实验结果判定故障原因是各组分浓度过高, 对生产线槽液进行电解虽然可以降低 Zn^{2+} 浓度, 但是效率低, 浪费资源。先抽取部分槽液暂存, 补充纯净水到液标, 分析各组分浓度: Zn^{2+} 浓度 $7.9 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$, Ni^{2+} 浓度 $0.82 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$, NaOH 浓度 $115.6 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$, Zn^{2+} 浓度/ Ni^{2+} 浓度为 9.6。进行壳体实验件电镀, 故障现象仍存在, 考虑可能各组分浓度仍过高, 取 5.0 L 溶液进行实验。边稀释槽液边分析 Zn^{2+} 浓度, 当 Zn^{2+} 浓度降低到 $7.4 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ 时, 分析 Ni^{2+} 浓度为 $0.78 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$, NaOH 浓度 $108.4 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ 。在此浓度条件下进行挂镀实验, 镀层质量较好, 钝化膜层颜色正常, 色泽鲜亮。

对生产线采用稀释的方法进行处理。先取槽液 5.0 L, 按计算量稀释, 添加镀镍添加剂, 稀释调整后的槽液浓度: Zn^{2+} 浓度 $7.4 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$, Ni^{2+} 浓度 $0.83 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$, NaOH 浓度 $106.6 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ 。对此槽液先进行赫尔槽实验, 镀层光亮度欠佳, 按 $0.3 \text{ mL}\cdot\text{L}^{-1}$ 加入光亮剂后, 镀

层状况良好。补充光亮剂后进行挂镀实验, 镀层质量较好。对生产线槽液进行稀释调整, 调整后槽液中 Zn^{2+} 和 Ni^{2+} 浓度不变, NaOH 浓度降到 $106.1 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ 。按 $0.3 \text{ mL}\cdot\text{L}^{-1}$ 加入光亮剂后电解 1.0 h, 进行壳体实验件电镀, 故障现象消除。

表 5 不同 Zn^{2+} / Ni^{2+} 浓度比的赫尔槽实验和挂镀实验结果Tab.5 Results of Hull cell test and hanging plating test with different Zn^{2+} / Ni^{2+} concentration ratio

实验编号	Zn^{2+} 浓度/ Ni^{2+} 浓度	赫尔槽实验现象	挂镀实验镀层质量	镀层镍含量/%
1	7.4/0.75=9.9	镀层结晶细致, 光亮度较好, 中间 2~6 cm 镀层发雾	结晶细致, 光亮性较好, 钝化膜颜色正常, 色泽鲜亮	13.7
2	7.4/0.82=9.0	镀层状况较实验 1 有改善, 中间 4~7 cm 镀层稍发雾	结晶细致, 光亮性较好, 钝化膜颜色正常, 色泽鲜亮	13.7
3	7.4/0.93=8.0	镀层状况和实验 2 相当	结晶细致, 光亮性较好, 钝化膜颜色正常, 色泽鲜亮	13.8

在后续的生产中, 每周分析槽液成分, 赫尔槽实验判断添加剂的补充量, 并进行镀层镍含量的监测。槽液成分稳定可控, 添加剂加入量满足镀层质量要求, 镀层镍含量保持在 13.7 % 左右。

3 结论

半球形壳体电镀锌镍合金时, 中电流密度区镀层发雾, 钝化膜层颜色暗淡的故障原因是槽液各组分含量过高。因此在槽液调整的时候, 先调整 Zn^{2+} 浓度至 $7.0 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ 左右, 再根据 Zn^{2+} 浓度/ Ni^{2+} 浓度的比值调整 Ni^{2+} 浓度, 同时保证 NaOH 浓度在 $105.0 \sim 110.0 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ 之间。对槽液勤分析, 避免各组分浓度变化过大, 同时多进行赫尔槽实验、调整添加剂的加入量、维持槽液稳定, 这是保证镀层质量的有力措施。

参考文献

- [1] 贾慧庆, 吴化. 连续电镀锌镍合金技术的研究[J]. 表面技术, 2003, 31(4): 21-26.
- [2] 杜楠, 赵晴, 吴浩杰, 等. 锌镍合金镀液中镍离子浓度对镀层镍含量的影响[J]. 材料保护, 2008, 41(9): 9-10.