

doi: 10.3969/j.issn.1001-3849.2023.09.013

滚镀碱性锌镍合金低电区沉积速率改善方案的探讨

赵明^{1*}, 汪长², 方代号¹, 王兆成¹, 肖娜¹, 宫尚霞¹, 张培培¹

(1. 上海仁盛标准件制造有限公司, 上海 201412;

2. 安美特(中国)化学有限公司上海青浦分公司, 上海 201707)

摘要: 为了有效改善滚镀碱性锌镍合金低电区沉积速率, 采用赫尔槽数据以及电化学理论进行分析, 并结合电镀生产现场实际状况, 重点从锌浓度、氢氧化钠浓度、镀液温度、络合剂浓度方面对赫尔槽试片高、低区厚度分布影响进行分析, 确定最佳参数后, 在生产线上隔离出单独的镀槽和溶锌槽配制相应镀液, 并用同种工件、同电流密度和相同的电镀时间进行对比验证, 对比锌镍镀层低区厚度、外观及延展性(通过拉铆装配来进行判定), 结果表明滚镀锌镍合金要想在低电流密度区获得较理想的镀层, 需要适当的金属锌浓度、温度、络合剂相互配合。

关键词: 电镀; 锌镍合金; 高电流密度区; 低电流密度区; 沉积速率; 拉铆; 盲孔件

中图分类号: TQ153 文献标识码: A

Investigation on the improvement scheme of deposit speed in LCD area of barrel alkaline Zn-Ni process

Zhao Ming^{1*}, Wang Chang², Fang Daihao¹, Wang Zhaocheng¹, Xiao Na¹,
Gong Shangxia¹, Zhang Peipei¹

(1. Shanghai Rensheng Standard Parts Co., Ltd., Shanghai 201412, China;

2. Atotech (China) Chemicals Co., Ltd., Shanghai Qingpu Branch, Shanghai 201707, China)

Abstract: This article focus on improving the deposition rate in LCD area of alkaline barrel Zn-Ni plating. Through the analysis of Hull cell data and electrochemical theory, and in combination with the actual situation of electroplating production site, it focuses on the analysis of the influence of Zn concentration, sodium hydroxide concentration, bath temperature, complexing agent concentration, on the thickness distribution in the HCD and LCD areas of Hull Cell test panels. After determining the best parameters, isolate the separated Zn-Ni plating tank and Zn dissolving tank on the production line to prepare the corresponding Zn-Ni plating bath, compare and verify with the rest of plating stations on the Zn-Ni production line with the same current density and plating time. The results show that in order to obtain an ideal Zn-Ni deposit layer in the low current density area, proper Zn concentration, temperature and complexing agent are required.

Keywords: electroplating; Zn-Ni alloy; high current density area; low current density area; deposit speed; pull riveting; blind hole parts

滚镀锌镍合金镀层是一种保护性镀层, 具有优良的机械性能和耐腐蚀性, 在中国用于电镀生产也

有近三十年历史, 特别是近几年发展特别迅速, 并对镀层外观和性能提出了更高的要求^[1], 拉铆螺母应

收稿日期: 2023-01-04

修回日期: 2023-03-20

*通信作者: 赵明(1982—), 男, 工程师, 研究方向: 锌镍合金电镀等, email: jeremy.zhao@aircraftmetal.com.cn

用于汽车、航空、铁道、电梯等工业产品上,它不需要攻内螺纹,不需要焊接,铆接牢固。近几年,新能源汽车对材料轻量化要求越来越高,带有盲孔的拉铆螺母,从最初的要求孔内不生锈,到现在剖开工件,检测螺牙及底部(低电流电镀区)都要求锌镍镀层具有一定厚度(如图1),并且也对耐蚀性提出了更高的要求。本文重点从提高滚镀碱性锌镍合金低电区沉积速率入手,通过对电镀现场产品,赫尔槽试片高、低区镀层厚度分布数据以及电化学理论进行分析,并从锌镍浓度、氢氧化钠浓度、镀液温度、络合剂浓度方面进行优化测试并验证,优选出最佳参数做参考,并导入实际生产进行量产测试,再进行外观和性能测试对比。



图1 测试产品

Fig. 1 Test parts

1 测试方法

1.1 测试设备及材料

X-Ray 荧光测厚仪(品牌 Fischer),扫描电镜 SEM(型号 Sigma 300),模拟用 500 mL 赫尔槽精密整流器,恒温水浴锅,200 mm 赫尔槽试片(规格为 200.0 mm×60.0 mm×0.5 mm),镍阳极(规格为 50 mm×50 mm×3 mm),0.1 mol/L EDTA 标准溶液 1 mol/L 盐酸标准溶液,指示剂(分析浓度用)。

1.2 测试设计

先采用正常电镀工艺参数,如表1所示,稳定温度、电流密度和时间,通过 500 mL 赫尔槽和 20 cm 试片,采用电流 2 A、时间 20 min 模拟电镀后,用膜厚仪重点测量赫尔槽试片第 180 mm(电流密度约 0.035 A/dm²)处对应点的厚度^[2],依次变动电镀槽液中锌含量(适当补加镍,控制 Zn/Ni=8:1)、氢氧化

钠、络合剂、温度,优选出最佳参数,详细实验方案如表2。在生产线上隔离出单独的镀槽和溶锌槽,配制相应镀液和生产线上其余工位在用的镀液,分别生产试镀同款产品,然后对比检测以下项目:镀层厚度、同位置拉铆前后厚度及 SEM 放大后的镀层外观。

表1 电镀工艺参数

Tab.1 Parameters of plating process

原料	锌/ (g·L ⁻¹)	NaOH/ (g·L ⁻¹)	镍/ (g·L ⁻¹)	络合剂/ (mL·L ⁻¹)	光亮剂/ (mL·L ⁻¹)	温度/ °C
参数	7	120	0.9	100	1	23

* 因镀液中镍含量会随镀液的老化而增加,操作控制时需以镀层中镍的含量为准。

表2 实验方案

Tab.2 Experimental scheme

锌浓度/ (g·L ⁻¹)	NaOH浓度/ (g·L ⁻¹)	络合剂浓度/ (mL·L ⁻¹)	温度/°C
5	100	60	20
6	110	80	23
7	120	100	26
8	130	120	29
9	140	140	32
10	150	160	35

2 实验过程及验证

2.1 实验过程

2.1.1 锌浓度变化

碱性锌镍合金中锌浓度稳定非常重要,在镀液温度为 23 °C 时,氢氧化钠浓度为 120 g/L,络合剂浓度为 100 mL/L,改变 Zn 离子浓度,通过 2 A/20 min 赫尔槽试片,测量赫尔槽试片 18 cm 处镀层厚度(如图2),会发现锌浓度在 5 g/L 时,整个赫尔槽试片沉积的厚度都比较薄,因此可以看出锌浓度过低会导致镀速非常慢。随着锌浓度升高,整个试片覆盖能力越来越好,直到锌浓度达到 7 g/L,此时低电区厚度最高,继续提高锌浓度,当超过 7 g/L 时,电镀速率会有相应提高,但低电区厚度会逐渐变薄^[3-7],直到无镀层。锌浓度过高,沉锌速度快,高电区镀层结晶粗糙,容易烧焦,低电区走位较差,此时如果镍没有同比例补加,则会导致镀层烧焦严重并会导致镍含量超范围。

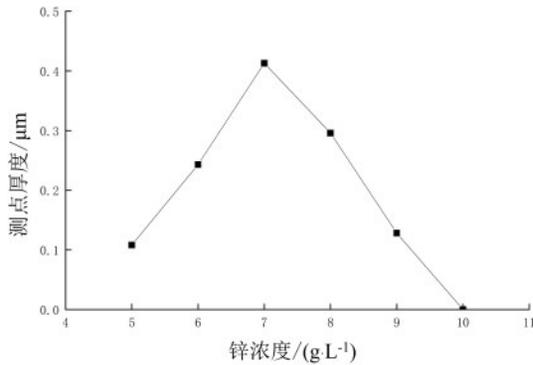


图2 锌浓度对镀层厚度的影响

Fig.2 Effect of Zn concentration on deposit thickness

2.1.2 NaOH 浓度变化

氢氧化钠是碱性锌镍中重要导电介质,不光给镀液提供导电,同时也可以络合部分锌离子,足量氢氧化钠是锌镍稳定生产的前提,适量氢氧化钠能提高镀层均镀能力和深镀能力,在镀液温度为 23 °C 时,锌浓度为 7 g/L,络合剂浓度为 100 mL/L 改变氢氧化钠浓度,通过 2 A/20 min 赫尔槽试片,测量赫尔槽试片 18 cm 处镀层厚度(如图 3),氢氧化钠过低,槽液导电会变弱,低电区发灰,如果是用铁板做阳极的锌镍镀槽,氢氧化钠浓度低于 100 g/L,电流效率下降,并会导致铁阳极缓慢溶解,镀液中铁离子增加,氢氧化钠浓度提高会加快溶锌槽的溶锌速度,同时也会导致低电区厚度变薄发雾、光亮度降低,从图 4 中可以看出氢氧化钠浓度在 120~140 g/L 时,试片 18 cm 处厚度较高。

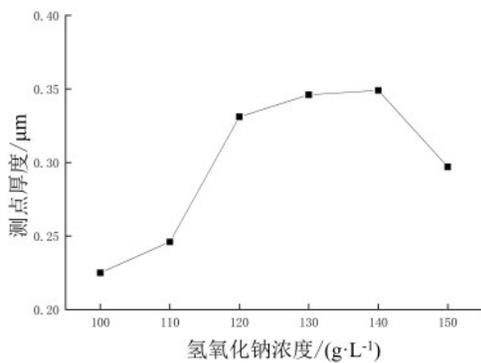


图3 氢氧化钠浓度对镀层的影响

Fig.3 Effect of sodium hydroxide concentration on deposit thickness

2.1.3 络合剂浓度变化

络合剂是碱性锌镍镀液中络合锌和镍的重要成分,能有效络合镀液中的镍离子和锌离子,扩大电流密度范围,提高镀液深镀能力和分散能力,处于正常浓度范围的络合剂能够明显改善高电区镀层外观,尤其和光亮剂搭配会明显使镀层结晶细致、清亮;在镀液温度为 23 °C 时,锌浓度为 7 g/L,氢氧化钠浓度为 120 mL/L 改变络合剂浓度,通过 2 A/20 min 赫尔槽试片,测量赫尔槽试片 18 cm 处镀层厚度(如图 4),处于非正常浓度范围的络合剂则会导致镀层沉积出现问题,不足会导致高电区烧焦,过量则会导致高电区电流效率降低^[8-20]。从图 4 可以看出,正常范围内随着络合剂增加,低电区厚度略有增加,但过量补加也会导致低电区厚度降低。

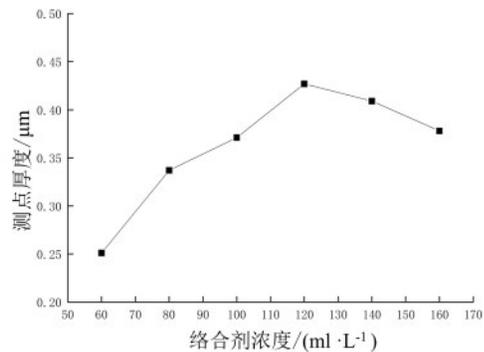


图4 络合剂浓度对镀层的影响

Fig.4 Effect of complexing agent concentration on deposit thickness

2.1.4 不同温度变化

碱性锌镍槽液正常温度在 22~28 °C,温度过低镀液导电能力差,电流效率变低,升高温度可以提高阴极电流密度上限值,增大阴极的极化作用,使镀层结晶细致,但温度过高会导致添加剂消耗过大,镀液中锌离子浓度容易上升,导致结晶粗糙,镀液稳定性变差,分散能力和深镀能力降低,特别是对本次盲孔件影响较大,本次将锌浓度控制为 7 g/L,氢氧化钠浓度为 120 g/L,络合剂浓度为 100 mL/L,改变镀液温度,通过 2 A/20 min 赫尔槽试片,测量赫尔槽试片 18 cm 处镀层厚度(如图 5),可以看出,当温度在 23 °C 的时候,试片 18 cm 处厚度达到最高,然后随着温度升高,低电区厚度开始变薄,直到 35 °C 时无镀层。

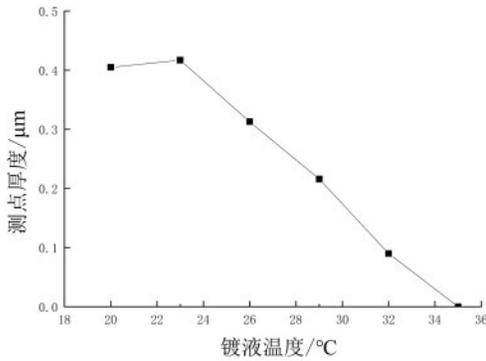


图5 镀液温度对镀层的影响

Fig.5 Effect of bath temperature on deposit thickness

2.2 验证与分析

2.2.1 分析

通过以上数据分析,要保证试片电流低区18 cm处厚度较高,最佳参数如表3所示。

表4 镀液浓度分析结果

Tab.4 Analysis results of ZnNi bath concentration

原料	锌/(g·L ⁻¹)	氢氧化钠/(g·L ⁻¹)	镍/(g·L ⁻¹)	络合剂/(mL·L ⁻¹)	光亮剂/(mL·L ⁻¹)	温度/°C
新配置的镀液参数	6.9	131.3	0.92	120	1	23
生产线现有镀液参数	8.8	127.5	1.44	—	—	28

*产线要提高产能,将锌浓度和温度控制在管控范围的上限。

(2)试生产前-赫尔槽试片验证取新配制镀液和生产线上其余工位正在生产的镀液各500 mL,放在水浴锅内。保持温度在23 °C左右,分别打2 A/20 min 赫尔槽试片,取指定点测试镀层厚度及镍含量,如表5所示(使用Fischer X-Ray荧光测厚仪测出锌镍镀层的厚度和镍含量)。经表5分析,生产线上其余工位镀液试片高电区厚度明显比新配隔离镀液厚度高,低电区厚度明显比新配隔离镀液厚度低,生产线上镀液赫尔槽试片镍含量明显偏高,证明产线为了保持高效产能,将温度和锌浓度提高,然而镀速提高的同时,深镀能力明显减弱。

(3)试生产-小批量产品验证取生产线上盲孔件各30 kg,分别装在2个滚筒内,放在生产线进行前处理(保证同样前处理条件且干净),待至进锌镍镀槽时,一滚筒进入新配制镀液中(保证镀液温度在23 °C左右),另一滚筒进入线上正常生产的镀液中,电流控制在240 A,电镀时间120 min,电镀锌镍之后各取约20片,水洗吹干,然后做厚度和性能对比。

表3 实验验证最佳参数

Tab.3 Experimental verification of optimal parameters

项目	锌/(g·L ⁻¹)	NaOH/(g·L ⁻¹)	镍/(g·L ⁻¹)	综合络合剂/(mL·L ⁻¹)	温度/°C
最佳参数范围	6~8	120~140	0.75~1.00	80~140	20~26
最佳参数	7	130	0.90	120	23

2.2.2 最佳操作参数的生产放大验证

通过上述实验数据确认出最佳操作参数之后,放大镀液的体积,用现场设备进行自动化生产,并用具体产品进行镀层性能验证。

在现有的电镀生产线上隔离出一个镀槽并配备溶锌槽(1500 L),配备冷冻机和过滤机,镀液按表3最佳参数配制,并将温度控制在23 °C。

(1)分析浓度:用滴定分析出氢氧化钠、络合剂浓度,用X-Ray测出锌和镍浓度,结果如表4所示。

表5 赫尔槽试片厚度与镍含量

Tab.5 Thickness and Ni content of panel in Hull cell

测试点厚度/cm	试片		产线试片	
	镀层厚度/μm	镍含量/%	镀层厚度/μm	镍含量/%
2	9.02	12.4	15.70	11.7
4	7.26	13.5	11.80	14.1
6	5.81	13.1	6.98	14.0
8	3.09	13.2	4.17	13.2
10	2.11	12.8	2.54	13.1
12	1.58	13.6	1.43	13.8
14	0.98	17.5	0.84	8.06
16	0.62	11.3	0.64	14.9
18	0.45	—	0.15	—

(4)产品厚度对比因测试用拉铆螺栓的产品结构为盲孔工件,所以拉铆螺栓盲孔内部镀层沉积的状况能够比较有代表性地反映出镀液的深镀及走位能力。各取电镀好的5件产品,剖开盲孔内底部,用

Fischer X-Ray 荧光测厚仪分别测量盲孔底部(也就是产品电流密度最低区的镀层厚度)、外部测试点和内底部测试点,结果如表6所示。

表6 盲孔内部测试点锌镍厚度及占比

Tab.6 Thickness and proportion of Zn and Ni inside the blind hole of measuring point

样品	线上正常生产的产品			新配置镀液电镀样品		
	正常测试点厚度/ μm	盲孔内底部测试点厚度/ μm	内部占正常厚度比/%	正常测试点厚度/ μm	盲孔内底部测试点厚度/ μm	内部占正常厚度比/%
1	13.6	0.43	3.19	10.5	0.75	7.16
2	14.2	0.37	2.58	11.1	0.66	5.91
3	15.1	0.38	2.52	10.6	0.63	5.93
4	14.6	0.33	2.23	11.3	0.60	5.28
5	13.9	0.30	2.17	10.9	0.72	6.59

从表6上明显看出新配制的镀液盲孔底部厚度明显高,厚度在 $0.6\sim 0.75\ \mu\text{m}$,线上镀液电镀出来的产品厚度 $0.3\sim 0.44\ \mu\text{m}$,线上镀液电镀出来产品低区镀层厚度明显偏低。

(5)产品拉铆前后锌镍镀层厚度对比,用于验证锌镍镀层的延展性各取5件产品,用耐高温记号笔按号标识并固定位置(如图6),用X-Ray分别测试

其厚度,然后用气动拉铆枪分别拉铆(详细拉铆过程如图7),待冷却后再测试标识点厚度,详细测量数据如表7,从表7可以看出,同样电流、时间下,线上正常生产产品厚度较高,但是拉铆后同位置厚度较薄,证明线上生产出来的产品掉粉严重,延展性较差。



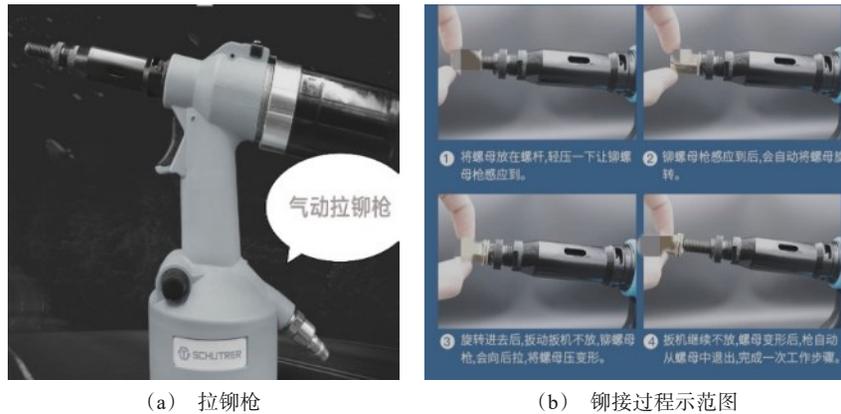
图6 拉铆前后产品变化

Fig.6 Deformation before and after pull riveting

表7 正常生产产品与实验产品拉铆前后锌镍厚度及占比

Tab.7 Thickness and proportion of Zn and Ni before and after riveting for normal production and experimental products

样品	线上正常生产的产品					新配制镀液所生产的产品(2.2.2验证)				
	电镀后		拉铆后		拉铆厚度损失比/%	电镀后		拉铆后		拉铆厚度损失比/%
	厚度/ μm	镍含量/%	厚度/ μm	镍含量/%		厚度/ μm	镍含量/%	厚度/ μm	镍含量/%	
样品1	12.7	14.1	5.01	13.9	60.55	10.8	13.0	5.12	13.3	52.59%
样品2	12.6	14.9	5.12	14.7	59.37	10.6	13.6	5.09	13.5	51.98%
样品3	13.4	13.9	5.12	13.8	61.79	10.6	13.5	4.96	13.8	53.21%
样品4	13.1	14.8	4.94	14.7	62.29	10.7	13.5	5.64	13.8	47.29%
样品5	14.2	14.8	5.28	14.4	62.82	11.3	13.3	5.88	13.4	47.96%



(a) 拉铆枪

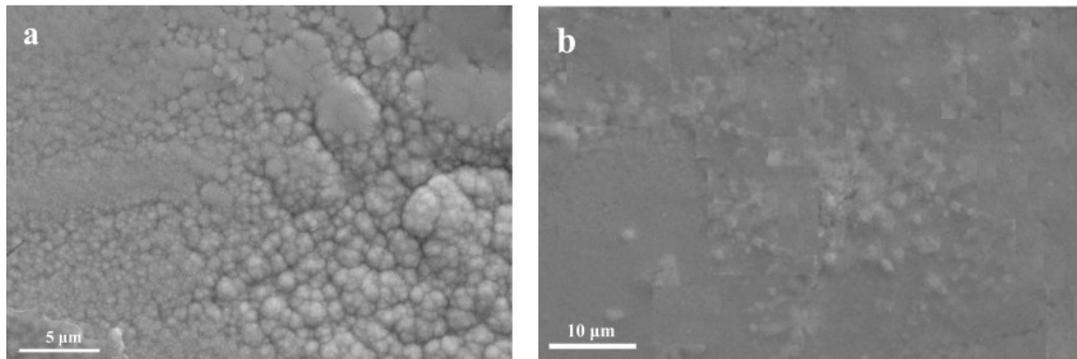
(b) 铆接过程示范图

图7 拉铆枪及铆接示范

Fig.7 Pull riveting gun and riveting procedure

(6)产品同位置SEM对比图8中为线上锌镍镀液和新配制锌镍镀液镀层放大(3000×)外观图貌,可以明显新配制镀液电镀出来产品外观结晶细腻,

线上产品结晶较为粗糙,证明镀液中的金属浓度、镀液老化的分解产物和温度对镀层结构影响较大。



(a) 线上正常电镀产品 SEM 3000倍放大图

(b) 新配置镀液电镀产品 SEM 3000倍放大图

图8 产品外观放大图

Fig.8 Enlarged image of product appearance

3 结论

(1)在保证氢氧化钠浓度稳定情况下,要想低电流区获得理想镀层厚度,需要适当降低锌含量到 6~8 g/L 和温度 20~26 °C,络合剂控制在 120~140 mL/L;

(2)要想得到结晶细腻延展性能良好的镀层,需要适当降低镀液中的锌浓度至 6~7 g/L 和温度至 20~23 °C;

(3)本参数适合对盲孔件、深孔件等对低区厚度有要求的产品。

参考文献

- [1] 张允诚,胡如南,向荣. 电镀手册[M]. 北京:国防工业出版社,1997.
- [2] 张胜涛. 电镀工程[M]. 北京:化学工业出版社,2002.
- [3] Abibsi A, Dennis J K, Short N R. The effect of plating variables on zinc-nickel alloy electrodeposition[J]. Transactions of the Insitute of Metal Finishing, 1991, 69(4): 145-148.
- [4] 王鸿健. 电镀工艺学[M]. 哈尔滨:哈尔滨工业大学出版社,1995.
- [5] 屠振密,张景双,杨哲龙,等. 电镀锌基合金的应用与发展[J]. 材料保护,1993,26(7): 15-20.

- [6] 沈品华, 屠振密. 电镀锌及锌合金[M]. 北京: 机械工业出版社, 2002.
- [7] 小见崇. 合金电镀[M]. 北京: 航空工业出版社, 1989.
- [8] 仓知三夫. 合金电镀[M]. 重庆: 表面技术出版社, 1980.
- [9] 吴继勋, 刘永勤, 卢燕平, 等. 锌镍合金共沉积的交流阻抗行为[J]. 材料保护, 1994, 27(1): 16-18.
- [10] 何为. 锌镍合金的异常共沉积与正常共沉积的转变[J]. 表面技术, 1998, 27(2): 22-24.
- [11] 欧雪梅, 易春龙, 孙寅. 电沉积工艺对锌镍合金镀层镍含量的影响[J]. 表面技术, 2001, 30(4): 6-8.
- [12] Rodrigues-Torres I. Electrodeposition of zinc-nickel alloys from ammonia-containing Baths[J]. Journal of Applied Electrochemistry, 1999, 29(9): 1035-1044.
- [13] 方景礼. 电镀添加剂理论与应用[M]. 北京: 国防工业出版社, 2006.
- [14] 蔡加勒, 周绍民. 碱性锌镍合金电沉积中 Tetren 的基本效应[J]. 厦门大学学报, 1994, 33(3): 345-349.
- [15] 蒋永锋, 翟春泉, 郭兴伍, 等. 强碱性溶液电镀锌镍合金研究进展[J]. 材料科学与工程学报, 2003, 21(4): 586-589.
- [16] 吴继勋, 刘永勤, 孟惠民. Zn-Ni 合金共沉积电化学行为与机理研究[J]. 电化学, 1997, 3(3): 314-318.
- [17] 郭莉华, 陆峰. 锌镍合金电镀中氢的共沉积[J]. 材料保护, 2002, 35(10): 1-4.
- [18] 肖作安. 硫酸盐体系锌镍合金电沉积规律性的研究[D]. 武汉: 华中师范大学, 2005.
- [19] Fabri M. The mechanism of Zn-Ni alloys plating in sulfate[J]. Electrochemistry Society, 1997, 44(10): 3449-3455.
- [20] Kavitha B, Santhosh P, Renukadevi M, et al. Role of organic additives on zinc plating[J]. Surface & Coatings Technology, 2006, 201: 3438-3442.