

HEJIN
DIANDU
GONGYI



合金电镀工艺

曾祥德 编著

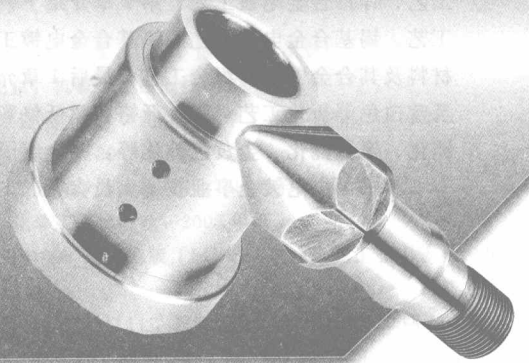


化学工业出版社

HEJIN

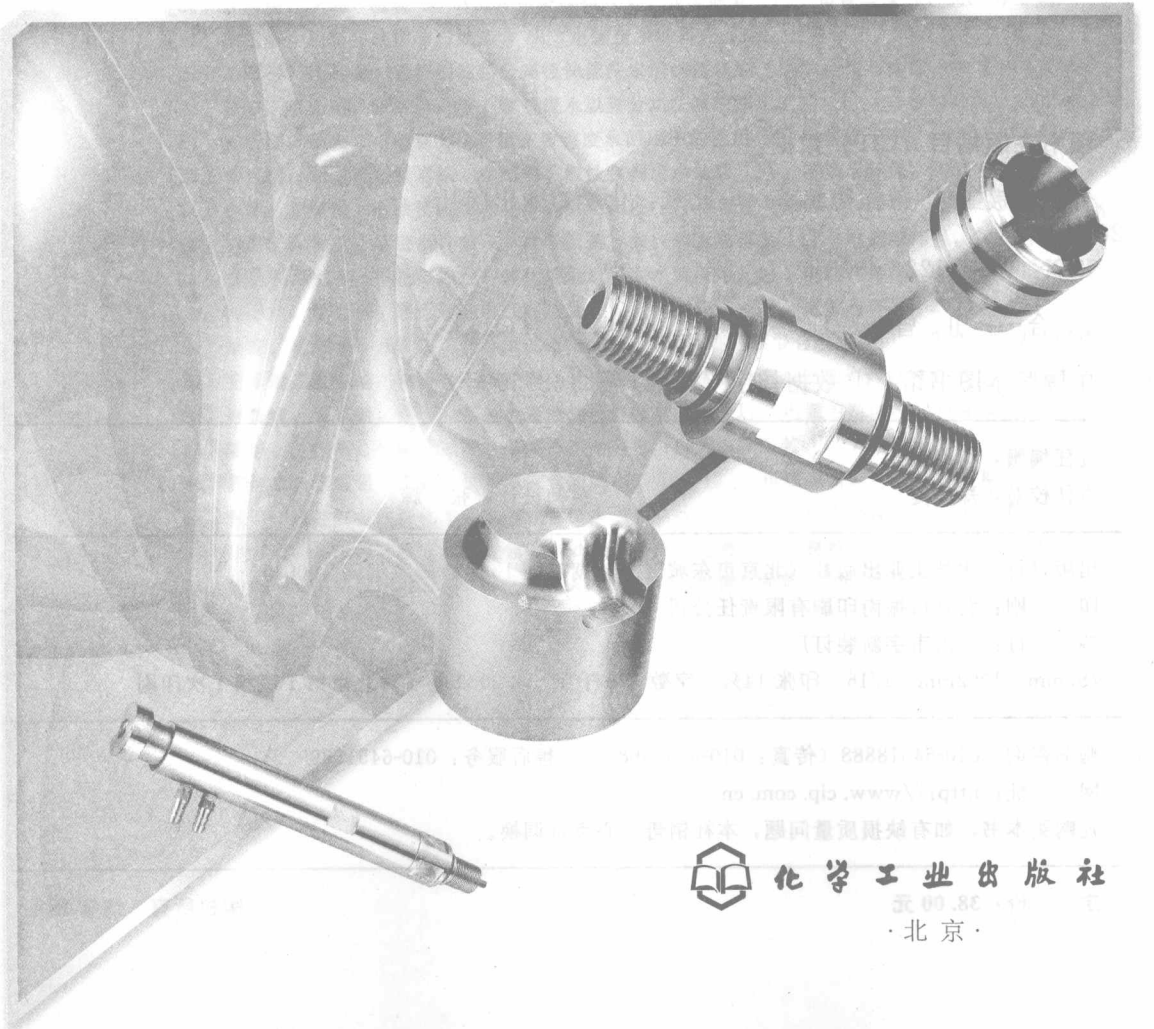
DIANDU

GONGYI



合金电镀工艺

曾祥德 编著



化学工业出版社

·北京·

本书共分3章,第1章是锌基合金的电镀工艺,内容包括锌铁合金电镀工艺、锌镍合金电镀工艺、锌钴合金电镀工艺;第2章介绍了铜基合金电镀工艺、镍基合金电镀工艺、铅基合金电镀工艺、锡基合金电镀工艺、镉基合金电镀工艺、镉钛合金电镀工艺、稀有合金电镀工艺以及不同材料及其合金电镀的组合工艺;最后1章介绍了合金电镀的钝化技术,包括各种浓度铬的彩色以及蓝白色等析化工艺,高、低铬和超低铬彩色钝化,低铬一次性蓝白钝化、银灰色钝化、军绿色钝化、黑色钝化、金黄色钝化等,并介绍了三价铬钝化和无铬钝化工艺。

本书可供电镀企事业单位技术人员参考。

图书在版编目(CIP)数据

合金电镀工艺/曾祥德编著. —北京:化学工业出版社,
2009.2

ISBN 978-7-122-03928-6

I. 合… II. 曾… III. 镀合金-工艺学 IV. TQ153.2

中国版本图书馆CIP数据核字(2008)第168755号

责任编辑:陶艳玲

责任校对:郑捷

装帧设计:张辉

出版发行:化学工业出版社(北京市东城区青年湖南街13号 邮政编码100011)

印刷:北京市振南印刷有限责任公司

装订:三河市宇新装订厂

787mm×1092mm 1/16 印张14 $\frac{3}{4}$ 字数375千字 2009年1月北京第1版第1次印刷

购书咨询:010-64518888(传真:010-64519686) 售后服务:010-64518899

网址:<http://www.cip.com.cn>

凡购买本书,如有缺损质量问题,本社销售中心负责调换。

定 价:38.00元

版权所有 违者必究

前 言

合金镀层是在单金属镀层基础上发展起来的。由于有限的 10 多种单金属镀层已无法满足要求，只能通过电镀合金的方法来改变镀层性能，到目前为止，各类性能各异、外观与品质优良的合金镀层多达 200 余种，这对适应工业生产和人们生活用品以及合金工艺发展的需求，解决产品的装饰性、耐蚀性、耐磨性、钎焊性及导电性能和优美的外观等具有很大的作用和意义，因此我国已将研究和开发合金电镀取得的许多成果，在生产实践中广泛应用。

本书在众多的合金电镀工艺中，收集选择了部分合金电镀工艺，编写整理成合金电镀实用技术，以展示合金电镀的开发和应用前景。

本书共分 3 章，第 1 章是锌基合金的电镀工艺；第 2 章介绍了铜基合金、镍基合金、铅基合金、锡基合金、镉基合金、镉钛合金、稀贵合金的电镀工艺以及不同材料及其合金电镀的组合工艺；第 3 章介绍了合金电镀的钝化技术。作者结合自己多年的电镀实践经验和研发，介绍深入浅出，详细明了，有极强的参考价值。

本书在编著过程中，参阅了国内外有关资料和参考书，对这些著作的作者，谨此深表谢意，对于众多的有关资料提供的作者如不能一一列举，望为见谅。

由于编著者水平有限，疏漏之处在所难免，恳请读者批评指正。

曾祥德

2008 年 7 月

目 录

第 1 章 锌基合金电镀工艺	1
1.1 国内外锌基合金的研究	1
1.2 合金镀层与镀液	3
1.2.1 锌合金电镀层	3
1.2.2 锌合金电镀液	3
1.2.3 影响合金镀层组成的主要因素	3
1.2.4 电镀合金的组织结构	4
1.2.5 合金电镀的阳极过程和阳极	5
1.2.6 锌合金镀层的特性和后处理	8
1.3 锌铁合金电镀工艺	10
1.3.1 氯化物锌铁合金电镀工艺	10
1.3.2 硫酸盐锌铁合金电镀工艺	24
1.3.3 碱性锌酸盐锌铁合金电镀工艺	31
1.3.4 490 型的碱性锌铁合金电镀工艺	32
1.3.5 焦磷酸盐的碱性锌铁合金电镀工艺	39
1.4 锌镍合金电镀	41
1.4.1 碱性锌镍合金电镀工艺	41
1.4.2 氯化物体系锌镍合金电镀工艺	48
1.4.3 硫酸盐-氯化物锌镍合金电镀工艺	56
1.4.4 其它类型的锌镍合金电镀工艺	57
1.4.5 电镀锌镍合金的应用	59
1.5 电镀锌钴合金	59
1.5.1 碱性锌酸盐锌钴合金电镀工艺	60
1.5.2 酸性氯化物锌钴合金电镀工艺	62
1.5.3 硫酸盐锌钴合金电镀工艺	67
1.5.4 装饰性锌钴合金电镀工艺	68
1.5.5 锌钴钼三元合金电镀工艺	68
1.5.6 锌钴铬三元合金电镀工艺	69
1.6 锌与铁族金属形成的合金镀层	69
1.6.1 锌与铁族合金镀液及镀层特点	69
1.6.2 锌与铁族电镀合金的耐蚀性及耐蚀机理	70
1.6.3 锌与铁族电镀合金成为优良防护镀层的共同特点	70
1.6.4 锌与铁族合金电镀使用的阳极特性	71
1.6.5 锌与铁族金属形成电镀合金的沉积机理	72
1.7 锌与非铁族金属组成的合金电镀工艺	74
1.7.1 电镀锡锌或锌锡合金	74
1.7.2 电镀锌锰合金和锌铬合金	84

1.7.3	电镀锌钛合金、锌磷合金和锌钼合金工艺	90
1.8	锌合金的应用和发展	93
1.8.1	锌合金镀液和镀层的特性及选择	93
1.8.2	国外应用情况	94
1.8.3	国内应用情况	96
1.8.4	今后的应用和发展	96
第2章	其它合金电镀工艺	98
2.1	铜基合金电镀	98
2.1.1	铜锌合金(黄铜)电镀工艺	98
2.1.2	铜锡合金电镀工艺	101
2.1.3	仿金电镀工艺	107
2.2	镍基合金电镀	115
2.2.1	镍铁合金电镀工艺	115
2.2.2	镍磷合金电镀工艺	118
2.2.3	镍钴合金电镀工艺	120
2.2.3	电镀镍铬合金工艺	121
2.3	铅基合金电镀	122
2.3.1	铅锡合金电镀工艺	122
2.3.2	铅锡合金电镀工艺与应用	123
2.3.3	铅铋合金电镀工艺	125
2.4	锡基合金电镀	126
2.4.1	可焊性锡铅、锡铈合金电镀	126
2.4.2	锡镍合金电镀工艺	128
2.4.3	锡锌合金的电镀	131
2.4.4	锡钴合金电镀	133
2.4.5	锡铋合金电镀	134
2.5	镉基合金电镀	135
2.5.1	镉锡合金电镀工艺	135
2.5.2	镉钛合金电镀工艺	137
2.6	铬基合金电镀	137
2.6.1	铬钼合金电镀工艺	138
2.6.2	铬镍合金电镀工艺	138
2.6.3	铬铁合金电镀工艺	138
2.6.4	铬铁镍三元合金电镀	139
2.7	脉冲电镀合金	140
2.7.1	脉冲电镀铜锌合金工艺	140
2.7.2	脉冲电镀镍铁合金工艺	140
2.7.3	脉冲电镀镍钴、镍磷、铜锡合金工艺	140
2.8	稀贵金属合金电镀	141
2.8.1	钨基合金电镀工艺	141
2.8.2	钼基合金电镀工艺	142

2.8.3	铈钕合金电镀	147
2.8.4	银基合金电镀	148
2.8.5	金基合金电镀	150
2.9	不同材料及其合金电镀组合工艺	155
2.9.1	装饰性镀层的电镀组合及应用	155
2.9.2	铝及铝合金的电镀组合	156
2.9.3	锌合金压铸件的电镀组合	160
2.9.4	不锈钢电镀工艺	161
第3章 合金电镀的后处理工艺		163
3.1	铬盐钝化	163
3.1.1	铬盐钝化使镀锌工艺走向完善	163
3.1.2	各种浓度的彩色和蓝白色等钝化工艺	169
3.1.3	超低铬彩色钝化	180
3.1.4	低铬一次性蓝白色钝化	183
3.1.5	低铬银白色钝化	190
3.1.6	军绿色钝化	191
3.1.7	黑色钝化	197
3.1.8	金黄色钝化	205
3.1.9	钛盐改性的低铬钝化	210
3.1.10	镀锌钝化膜的保护层	210
3.2	无铬钝化	213
3.2.1	钛酸盐钝化	213
3.2.2	钼酸盐和钨酸盐钝化	219
3.2.3	稀土钝化处理	219
3.2.4	硅酸盐处理	219
3.2.5	有机化合物对锌镀层的钝化处理	221
3.3	三价铬钝化	221
3.3.1	概述	221
3.3.2	三价铬钝化工艺	222
3.3.3	三价铬钝化工艺的应用展望	227
3.3.4	锌与铁族金属的合金镀层钝化处理	228
参考文献		229

第 1 章

锌基合金电镀工艺

1.1 国内外锌基合金的研究

锌基合金是以锌为主要成分并含有少量其它金属的合金镀层，如 Zn-Fe、Zn-Ni、Zn-Co、Zn-Ti、Zn-Cr、Zn-Mn 以及 Sn-Zn 等二元合金。它们的共同特性是具有良好的防护性能，故称之为高耐蚀性合金镀层。其中研究较多、应用较广的是 Zn-Fe、Zn-Ni、Zn-Co 合金。Zn-Fe 合金主要用于取代普通镀锌，氰化镀锌与热浸镀锌，近年又作为装饰铬底层的节镍镀层；锌镍合金多用于取代氰化镀镉，更加适合于耐海洋气候的腐蚀；锌钴合金多用作代铬镀层，以消除对环境的污染与人体的危害。在这三种合金镀层中，成本较高的是 Zn-Co，Zn-Ni 次之，Zn-Fe 最低。在各类合金工艺中，以锌和铁族金属形成的锌基合金应用广泛，在锌基合金中，又以 Zn-Fe、Zn-Ni、Zn-Co 合金应用较多，对此将作重点介绍。

锌铁合金的研究，国内外都始于 20 世纪 50 年代。在国外，当时曾有人从氯化物锌铁槽内得到镜面光亮的锌铁合金镀层，想以此代替亮镍镀层而节约金属镍。由于所用电流密度相当高，低于 $6\text{A}/\text{dm}^2$ 时，所得镀层粗糙不平，难以用于生产。20 世纪 70 年代由于汽车工业的高速发展，日、美等汽车出口国，考虑到他们的汽车车体钢板是以镀锌层为涂装底层，满足不了汽车在高寒及盐砂地带行驶的防护性能要求，于是加强这一领域的研究，取得突破性进展，很快用于汽车工业，逐步扩展到电子、电器等工业领域。

国内在 20 世纪 50 年代，当时镍依靠进口而又受到限制，为寻求代镍层，有人从焦磷酸盐镀液得到的镀层，作镀铬的节镍底层，但需抛光或镀铜后才能镀铬，工序繁杂，电镀工艺要求严格，镀液也常出现故障，因而未用于生产。1988 年国际市场镍价成倍上涨，波及国内市场，于是再次出现锌铁合金研究热。

在锌铁合金酸碱两体系的研究中，有资料介绍：酸性体系以 ZF 为光亮剂的氯化物锌铁合金工艺，从 1992 年应用至今，15 年来一直受到青睐，得到广泛应用。工艺研究者系某中型国企的一位从事电镀技术多年的高级工程师。他联系自己的工作实际，以镀锌为主的防护电镀领域，镀层的防护性能急需提高，以满足产品对防护性能的新要求。国外 20 世纪 80 年代出现的锌系合金取代镀锌广泛用于汽车工业的报道引起了他的兴趣，于是开始查阅国内外表面工程文献中有关锌系合金的介绍。国外文献报道简单。锌铁合金有酸碱两体系，酸性主要是氯化物型，碱性主要是锌酸盐型。合金镀层铁含量有高低之分，高于 3% 为高铁含量，不能常规钝化，需闪镀一层光亮锌，方能钝化，低于 1% 为低铁含量，可常规钝化，合金镀层的防护性能比纯锌层提高 3~5 倍。关于两体系锌铁合金的配方，文献介绍不多。见表 1-1，表 1-2。

从查阅的文献中看到，碱性锌铁合金文献介绍多，并且有应用实例报道，酸性锌铁合金文献少，没有见到应用实例，专利也少，研究文章更少。

表 1-1 美国和日本酸性锌铁合金镀液的组成及工艺条件

镀液成分及工艺条件	美国	日本	镀液成分及工艺条件	美国	日本
氯化锌/(g/L)	24	100	添加剂 A 或 B/(mL/L)		
氯化铁/(g/L)	300	250	聚乙烯二醇/(mL/L)		0.05~1
氯化亚铁/(g/L)	86	0	pH	1~3.5	
酸式亚硫酸盐/(g/L)	0.1		T/°C	30	
糖/(g/L)	1		$D_k/(A/dm^2)$	75	50~200
糊精/(g/L)	1.2		镀层铁含量/%	5	

注：美国专利号：4740273；日本专利号：J619943。

表 1-2 日本碱性锌铁合金镀液的组成及工艺条件

镀液成分及工艺条件	数值	镀液成分及工艺条件	数值
氧化锌/(g/L)	20~28	pH	12
氢氧化钠/(g/L)	139~150	T/°C	20~30
氯化亚铁/(g/L)	2	$D_k/(A/dm^2)$	0.2~10
添加剂 A/(mL/L)	6~10	镀层铁含量/%	0.4~0.8
添加剂 B/(mL/L)	2~4		

注：日本《实务表面技术》，1988年10月。

碱性锌酸盐镀锌有 100 多年的历史，传统的镀锌是剧毒的氰化物锌酸盐碱性镀锌，直到 20 世纪 70 年代初在推广无氰电镀中，有氰镀锌才从氰化物含量由高、中、低浓度到微低浓度的逐步减少，到完全没有氰化物的锌酸盐镀锌。锌酸盐镀锌转化过程完成之后一直到现在都是镀锌的主流工艺，酸性镀锌晚于碱性锌酸盐镀锌，主要经历了硫酸盐、铵盐和钾（或钠）盐镀锌三个发展阶段。国外无氰碱性锌酸盐镀锌大发展时期，国内酸性无铵氯化物镀锌才刚刚兴起，所以碱性锌酸盐镀锌多于酸性氯化物镀锌是很自然的。

在文献查阅中还看到，不论碱性或酸性锌铁合金的工艺配方，除添加剂外，基本都是原酸碱镀锌配方成分，仅是含量有所差异，只要在原酸碱两类镀锌配方中加入铁盐及其稳定剂与添加剂就成为锌铁合金了，也就是说，原镀锌液可以直接转化为锌铁液，铁是镀锌中的主要杂质，必须经常去除，加大溶液处理费用，转化后还需适量补入铁盐方能成为锌铁合金，镀锌液的转化，大大降低了上述新工艺的投资。在有限的文献查阅中，没有一个提出镀锌液可以直接转化为锌铁液。联系实际，就是通过锌铁合金的研究，要将用于生产的钾盐镀锌液转化为锌铁合金液。在研究的当时，国内文献查到有关酸碱型锌铁合金工艺的组成及工艺条件，见表 1-3。

表 1-3 国内酸碱锌铁合金工艺配方及工艺条件

镀液成分及工艺条件	工艺 1	工艺 2	工艺 3
氧化锌/(g/L)	15		
氢氧化钠/(g/L)	150~180		
氯化亚铁/(g/L)	0.3~1.6	10~20	
ZF 添加剂/(mL/L)	50		8~10
氯化锌/(g/L)		70~90	80~100
氯化钾/(g/L)		180~220	200~230
硫酸亚铁(试剂)/(mL/L)			8~12
抗坏血酸(试剂)/(mL/L)			1~1.5
聚乙二醇(分子量 6000)/(mL/L)			1~1.5
硫脲/(mL/L)			0.5~1
硼酸/(mL/L)		25~35	

续表

镀液成分及工艺条件	工艺 1	工艺 2	工艺 3
添加剂/(mL/L)		10~20	
络合剂/(g/L)		10~20	
pH			3.5~5.5
T/°C	25~35	20~45	5~45
D_k /(A/dm ²)	3~10	1~4	1~2.5
镀层铁含量/%	0.2~10	0.4~0.8	0.5~1

注:工艺 1 是武汉材保所文章《材料保护》1989 年第 3 期;

工艺 2 是北京航空航天大学朱立群文章《电镀与涂饰》1989 年第 4 期;

工艺 3 是成都市新都高新电镀环保研究所曾祥德文章《电镀与涂饰》1992 年第三期。

1.2 合金镀层与镀液

1.2.1 锌合金电镀层

锌合金镀层一般指以金属锌为主,并含有其它少量金属形成的合金镀层。目前应用比较多的是锌与铁族金属形成的二元合金,即锌铁合金(含铁 0.3%~0.7%)、锌钴合金(含钴 0.6%~0.9%)和锌镍合金(含镍 10%左右)。这三种合金镀层的防护性能基本相同,生产成本以锌铁合金最低(综合成本还低于普通镀锌),锌镍合金成本较高,这是二者应用环境不同所决定的。

由于铁族金属的原子结构和性质很相近,它们与锌形成合金的沉积特性也很相似。从金属的电极电位来看,铁族金属电位比锌正得多,但在共沉积时,锌比铁族金属容易沉积,而优先沉积,这种共沉积为异常共沉积。

另外,锌还可以和其它一些金属形成二元合金,如锌锡合金、锌锰合金、锌铬合金、锌钛合金、锌钼合金以及锌磷合金等。近几年来,以锌为主的三元合金,也有的在生产上得到应用,如锌钴镍、锌钴铬和锌钴铁合金等。锌合金镀层与单金属锌镀层相比,通常都具有更高的耐蚀性和优良特性,并有良好的防护性/价格比。

1.2.2 锌合金电镀液

目前使用的锌合金电镀液主要有两种类型:一类是酸性体系,是以氯化物和硫酸盐为主的电镀液。该体系的电镀液电流效率高、镀速快、氢脆性小,适合于高强钢、钢铁铸件、冲压件、热处理件以及板材和带材、管材和其它一切金属制件都能电镀。另一类是碱性锌酸盐电镀液,该镀液系分散能力和深镀能力好,对电镀设备腐蚀性小,但电流效率低,适合镀较复杂的零部件。

在电镀溶液中,不论单金属电镀液还是合金电镀液,也不管镀液是酸性体系还是碱性体系,主要都含有主盐、导电盐、络合剂、缓冲剂和添加剂(如光亮剂和整平剂)等。通常在选定的镀液中,加入适宜的络合剂和添加剂是非常重要的,当然也需要选择适宜的工艺条件(如工作温度、pH 值、电流密度等),才能得到光泽、平整、细致的优良镀层。以上两类镀液,都可进行挂镀、滚镀以及连续镀等。

1.2.3 影响合金镀层组成的主要因素

电沉积合金的成分和含量,决定了合金镀层的性质和使用价值。影响合金镀层的因素较

多，主要因素如下。

(1) 镀液中金属离子浓度的影响

在多数情况下，镀液中金属离子的浓度是决定合金成分的主要因素。控制镀液中金属离子的浓度，一般采用3种不同方法。

① 改变金属离子浓度比，但保持镀液中总浓度不变，仅改变一种金属离子对另一种金属离子的比率。通常改变金属离子浓度比的方法比较有效，因此采用这种方法改变镀液组成，就可获得任意成分的合金镀层。

② 在保持镀液中金属离子浓度不变的条件下，仅改变某些金属离子的浓度。当金属离子总浓度变化时，则合金成分仅在一个有限范围内变化。

③ 在保持镀液中一种金属离子浓度不变的情况下，仅改变另一种金属离子的浓度，这种方法，实际上是①和②的组合。当在镀液中逐步添加或减少另一种金属盐时，则同时改变了镀液中金属离子浓度比和金属离子的总浓度。

(2) 络合剂浓度对合金成分的影响

在合金电沉积时，镀液中加入络合剂，能使一种或两种金属的沉积电位变负，从而促使两种金属的沉积电位靠近或相等，才能达到共沉积的目的。络合剂的类型和浓度，能影响合金的成分，影响的程度，不次于镀液中金属离子浓度比。络合剂对合金成分的影响，不仅在于将简单的金属离子转变为络合离子，还随络合剂的浓度改变而变化，特别在混合剂镀液中，合金镀层成分显著地受游离络合剂浓度的影响。

(3) 添加剂对合金成分的影响

由于添加剂具有选择性吸附作用，它在合金电镀中的作用，越来越受到重视。如果添加剂仅对一种金属离子的还原过程有影响，则选择适宜的添加剂，并控制合适的用量，就能得到需要的合金成分。

(4) 电镀工艺条件对合金成分的影响

① pH值的影响 pH值对金属共沉积的影响，往往是由于它改变了金属离子的化学结合状态，并对一些络合离子的组成和稳定性产生了影响。例如锌酸盐和氰化物在碱性镀液中很稳定，但在酸性镀液中，则不稳定或分解。

② 电流密度的影响 在合金电沉积中，电流密度对合金成分的影响是非常明显的。电流密度的增加，导致阴极电位变负，这有利于合金成分中电位较负的金属含量的增加。另外，根据扩散理论，金属沉积的速率决定于该金属离子，通过阴极扩散的速率。在给定电流密度下，电位较正金属的沉积速率，比电位较负金属更容易接近极限制。因此，增加电流密度也会有助于电位较负金属沉积速率的增加。

③ 工作温度的影响 通常温度变化，对平衡电极电位的影响是比较小的，但对阴极极化有一定影响。一般随温度增加，极化减小，这对合金中哪种成分有利，取决于哪种金属成分极化减少的组分。另外，随着温度的增加，提高了金属离子的扩散和迁移的速度，即增加了金属离子在扩散层中的浓度，这是温度影响合金成分的最重要的原因，它有利于电位较正金属的电沉积。温度还可以通过对电沉积金属在阴极的电流效率来间接影响电沉积合金的成分，尤其当金属以络合离子的形式电沉积时更明显。

④ 搅拌镀液的影响 搅拌镀液或阴极移动，能降低阴极扩散层厚度，也会直接影响镀层的成分，这有利于电位较正金属的优先沉积。

1.2.4 电镀合金的组织结构

用电沉积的方法得到合金镀层，具有多种多样的结构，有些合金的结构至今还不能用其

它方法(如热熔法)可以得到。与热熔法制备的合金相比较,电沉积的合金,通常不是处于热力学平衡状态。当改变合金电沉积的条件时,就可能获得性能不相同的合金。合金电沉积可能形成单相(或多相)、固熔体和金属化合物(如 $\text{Ni}_{12}\text{Zn}_{21}$)的相结构。合金电沉积的类型,取决于电位较负金属的析出过电位。电镀合金层的结构不像热熔合金结构那样可以控制和再生,它是随镀液组成和工艺条件而改变的。这是因为电沉积合金不是一个平衡过程,它比单金属电沉积镀层的过程工艺复杂得多。电沉积过程是在电镀溶液中进行的。由于单金属电镀与合金电镀沉积不同,这在此处重新提示以引起关注,这能避免不必要的镀层质量故障的发生。

以上介绍了合金镀液有关成分与工艺条件对合金成分的影响,在工艺条件中还有一项阳极条件尚未介绍,这就是电化学的阳极过程和阳极,介绍如下。

1.2.5 合金电镀的阳极过程和阳极

(1) 合金阳极的溶解过程

电镀阳极的溶解,一般可分为两个基本过程。

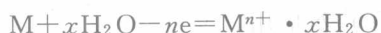
① 强迫溶解过程 它的存在,常是由于外加电流产生的。

② 自发溶解过程 通常是与周围介质发生化学作用而产生。

这两类过程在阳极上往往同时进行,并以强迫溶解为主。它们既有共同点,也有各自的特性。

电镀金属的阳极过程,作为简单的金属水化离子或络合离子进入溶液,从很多方面来看,都是金属在阴极沉积的逆过程,但和金属在阴极的沉积大不相同。阳极过程开始于金属晶格的破坏,在镀液中形成金属离子。

阳极溶解的总反应式为:



对络合离子来说,可以写成: $\text{M} + y\text{A}^- + x\text{H}_2\text{O} - ne = \text{MA}_y^{n-y} \cdot x\text{H}_2\text{O}$

电镀金属的阳极过程,常常在比相应平衡电极电位更正的电位下发生,即阳极溶解,一般都伴随着阳极极化。而阳极极化的原因,常是由于电迁移、固相破坏或离子化步骤的速度缓慢,导致电极附近形成金属离子的积累,因此,促使电极电位向正方向移动。

金属阳极的溶解与溶液组成有着密切的关系,溶液中任何阴离子的存在,都有催化阳极溶解的特性,但以 OH^- 表现更为明显,通常也存在着 OH^- 的钝化步骤。

对于铁族金属(铁、钴、镍)的阳极溶解过程,它们在阳极的极化现象,要比在阴极的极化弱得多,但比一般其它金属的阳极极化大得多,这是铁族金属的共同特点。

(2) 金属阳极的钝化过程

电镀金属阳极在溶解过程中,如果条件发生变化,就可能变为不溶性阳极,这种由可溶性阳极变为不溶性阳极的转变,就称为阳极钝化。金属阳极钝化的因素较多,在电镀过程中,通常是由于阳极极化引起的。当使用的阳极电流密度过高时,容易发生钝化现象,有时也会由于氧化剂的氧化引起。

典型的阳极极化曲线如图 1-1 所示。

由图 1-1 可以看出:

ab 段,当电位向正方向移动时,金属阳极会正常溶解;

cd 段,该段的电流密度基本保持不变,而电极电位变化很

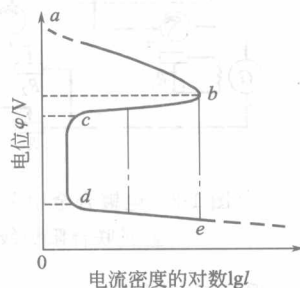


图 1-1 由恒电势法得到的阳极极化曲线

大，此时阳极处于钝态；

bc 段，电流密度突然下降，表明阳极溶解已突然缓慢下来；

de 段，电流密度再度上升，溶解又以较快的速度进行。该时的金属溶解比正常溶解时快，以形成更高价态的离子为特征。

(3) 电镀合金的阳极

阳极在电镀合金的作用，主要起导电、补充金属离子的消耗、保持阴极电力线均匀分布等作用。

当采用合金阳极时，要求它能等量和等比的补充溶液中金属离子的消耗，由此要求阳极成分和镀层成分必须相同。并能均匀地连续溶解，使镀液中金属离子的浓度比，不至于波动太大。因此，合金电镀比单金属电镀要求更高。

① 对金属阳极的要求 金属阳极的行为，决定于金属本身的性质、镀液组成、镀液的 pH 值、电流密度和温度等。

a. 阳极的溶解，必须定量地形成一种价态的水化离子或络合离子，否则将使镀液变得不稳定或得不到质量好的镀层。

b. 金属阳极是完全不溶的，只是起导电作用，而在阳极上仅有的电极过程是气体的析出。

在外电流作用下，如果溶解金属的量大于根据法拉第定律计算的值，这意味着金属的阳极溶解，伴随着金属阳极的自发溶解。

② 电镀合金阳极的分类 目前，电镀合金中使用的阳极有 4 种类型。

a. 可溶性合金阳极 它是将欲沉积的两种或几种金属按一定的比例熔炼成合金，浇铸成单一的可溶性合金阳极。通常合金阳极的成分应与镀层合金成分相同或相近。例如，电沉积锡锌合金时，常采用含锡 70%~80% 的锡锌合金阳极。使用合金阳极时，工艺控制比较简单，而且经济，所以获得到了广泛应用。

必须注意，合金阳极的金属结构、物理性质、化学成分及杂质等，对合金的溶解电位，以及溶解的均匀性，都有明显的影响。通常采用单相的或固溶体类型的合金阳极，均能获得满意效果。若合金阳极为金属间化合物，其溶解电位就比较高，若合金阳极为两相组成时，往往存在着选择性溶解，致使阳极溶解不均匀。

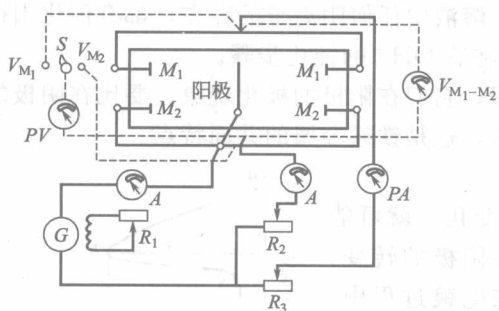


图 1-2 电镀合金中采用可溶性单金属联合阳极线路图

b. 可溶性单金属联合阳极 在某些合金镀液中，一般很难使合金阳极正常溶解。而采用分开的单金属可溶性阳极。如果两种金属阳极的溶解电位很接近，可将欲沉积的两种金属，分别制成阳极板，挂在同一个阳极导电杆上，用调节两种金属阳极的面积比例来控制其溶解速度，即可保持电镀液中金属离子的相对稳定，参看图 1-2。

若两种金属溶解电位相差很大的阳极，就需要采用两套阳极电流控制系统。但是这将使设备复杂和增加操作的难度，在电镀锌镍合金

时就采用这类阳极。

c. 不溶性阳极 当采用可溶性阳极有困难时，可使用化学性质稳定的金属或其它导体作阳极，但它仅能起导电作用，在阳极上进行的电极反应，主要是氧气的析出。电镀液中金

属离子的消耗,靠添加金属盐来补充,这常给电镀液带进很多不需要的阴离子。另外,还需频繁地调节电镀液,使成本提高。因此,只有在电镀液中,不能使用可溶性阳极或金属离子的浓度允许有较大的波动时,才使用不溶性阳极。

d. 可溶性和不溶性联合阳极 在合金电镀生产中,有时将单金属阳极和不溶性阳极联合使用。电镀液中消耗较少的金属离子,可用该金属的盐或氧化物来补充。例如电镀锌钴合金和锌铁合金时,钴或铁则以钴盐或铁盐的形式补充加入。有时还加入一个不锈钢作不溶性阳极,这是为了调节锌阳极的电流密度,以防止锌阳极的钝化。

在金属共沉积时,究竟选用哪一种类型的阳极,要根据具体条件,不仅要考虑技术上的可行性,还应考虑经济效益。

(4) 电镀合金阳极的应用

合金阳极的应用,必须经其沉积过程的速度来提供其沉积的金属,并按同样的比例溶解。溶解的速度和性质,取决于合金阳极的化学成分和物理性质、电流密度、温度、使用镀液的类型、pH值以及搅拌等因素。

一般说来,采用合金阳极在控制上最简单。单相和固溶体类型的合金阳极,溶解均匀,使用效果最好。当合金阳极中存在两个相时,往往溶解不均匀。

由机械混合物或金属间化合物组成的合金阳极,在使用中常出现特殊的问题。如机械混合物组成的阳极,常常因为其中两种组分的化学活性有差异,而出现置换现象。

当存在有金属间化合物时,则溶解电位比其它合金组分要高。

以上情况都可能引起合金阳极不能正常溶解,若采用合金阳极不合适时,就应考虑使用分挂的单金属联合阳极。

当使用分开的单金属可溶性阳极时,通常应注意以下几点。

① 分别调整通过两个阳极上的电流和浸在溶液中的阳极面积,以控制各自阳极所需要的电流密度。

② 控制好两个不同阳极之间电压降。

③ 控制好每个阳极组和阴极之间的电压降。

④ 在镀液中的阳极位置要排列适当。

按以上要求,使用的分挂单金属阳极,就能保证挂在同一组的阳极,不会从另一组上的阳极接受串联的电流。实践证明,在电镀锌镍合金镀液中,使用这种单金属联合阳极是成功的,但相对于合金阳极在控制上要复杂些。

合金阳极的使用,是最简便的,在电镀锡锌合金等镀液中,已得到广泛应用。

在某些情况下,不溶性阳极,也成功地得到应用。如Zn-Fe合金可用铁板;Zn-Ni或Zn-Co合金可用不锈钢板作不溶性阳极,但会带来一些问题,因为镀液中金属离子的消耗,必须依靠添加可溶性的金属化合物。最好使用金属氧化物或碳酸盐来补充金属离子,否则将会带进不必要的阴离子,便会促使镀液中阴离子的积累和pH值发生变化。

在合金镀液中,如果两种组分金属中,有一种含量相对很低时,常采用含量高的金属作阳极,而含量很低的金属,则以可溶性金属盐或氧化物或碳酸盐的形式加入镀液中。这种方法比较简单,并被广泛使用。例如,电镀锌钴合金和锌铁合金等,以金属锌为阳极,镀液中补加钴和铁离子。

对于多相合金阳极,则合金的溶解往往是不均匀的,除了电化学溶解外,还存在着化学溶解。在长时间的电镀后,镀液中的两种金属离子的比例,也会有所变化。因此,工作一段时间后,需要作适当调整。

1.2.6 锌合金镀层的特性和后处理

在表面工程电镀领域,从单金属电镀到合金电镀已有100多年的历史,合金电镀最早作为装饰性的黄铜,是铜锌合金,发展到今天,在各种材料表面,无论在装饰和防护,在功能方面,都显示出合金镀层的优异性能,共有230多种合金镀层问世。

由于合金电沉积的研究与应用比单金属沉积困难得多,因而在开始相当长的时间内,发展比较缓慢。随着科学技术和工业不断发展,人们对金属表面性能提出种种新需求,显然仅有10余种单金属镀层已无法满足需要,只能通过电镀合金的方法来改变镀层性能,顺应时代发展的要求。合金镀层已从二元合金、三元合金进展到合金组合镀层的开发应用新阶段。

近几年来,以锌为基体的三元合金,如锌钴镍、锌钴铬和锌钴铁合金等也在生产上得到应用。锌合金对钢铁基体来说,属于阳极性镀层,对钢铁具有电化学保护作用。锌合金镀层与锌镀层相比,具有更高的耐蚀性,并有良好的防护性和价格比值。

(1) 锌合金电镀液

从保护环境出发,现已不使用氰化物电镀液。目前使用的电镀液主要有酸、碱两种类型:酸性体系以氯化物和硫酸盐为主的电镀液,该体系的电镀液电流效率高、镀速快、氢脆性小,适用于高强钢、钢铁铸件、冲压制件、热处理件以及板材、线材和带材上电镀。碱性体系是锌酸盐电镀液,该镀液体系分散能力与深镀能力好,对电镀设备腐蚀性小,但电流效率低,适合镀较复杂的零部件。

锌合金电镀液中,主要含有主盐、导电盐、络合剂、缓冲剂和添加剂如光亮剂和柔软剂(即走位剂)等。通常在选定的镀液中加入适宜的络合剂和添加剂是非常重要的,也需要选择适宜的工艺条件,如工作温度、pH值、电流密度等,才能得到光亮、平整、细致的优良镀层。这两类镀液,都可以进行挂镀和滚镀。

(2) 锌合金镀层的主要特性

电沉积锌合金具有许多优良的特性,如优异的耐蚀性、热稳定性和低氢脆性等。锌合金通常需要钝化处理,能大大提高耐蚀性,如锌与铁族金属形成的合金和锌镀层相比,可提高耐蚀性3倍以上,而其氢脆性又可大大降低。其中锌镍合金和锡锌合金是很好的代镉镀层,锌铁合金是很好的代锌镀层。锌合金和锌镀层比,不仅耐蚀性明显提高,其热稳定性、硬度和耐磨性也有所提高,但韧性往往有所下降。

(3) 电镀锌合金阳极

电镀阳极主要作用是导电、补充金属离子的消耗,保持阴极电力线均匀分布等。

锌合金的阳极有合金阳极和非合金阳极两种。前者要求两种金属合成的合金阳极,它能等量和等比的补充溶液中金属离子的消耗,由此要求阳极成分和镀层成分必须相同,并能均匀连续地溶解,使镀液中金属离子的浓度比,不至于波动太大。

由于二元合金中两种金属在镀层中含量悬殊太大,按其比例制作合成阳极,难于达到要求。以锌与铁族金属形成的合金工艺为例,如Zn-Ni、Zn-Co、Zn-Fe合金中的Ni含量7%~13%,Co含量0.6%~0.9%,Fe含量0.2%~0.8%。以Zn-Ni合金中的Ni含量高,在实际生产中,都没有合成的Zn-Ni合金阳极,都是锌与镍阳极按比例分别挂入。Zn-Co和Zn-Fe中的Co和Fe含量均在1%以下,都不挂这些阳极,只挂锌阳极,Co和Fe根据含量分析,以其化合物补入镀液,保持其与锌的正常比值。因此锌与铁族金属形成的合金电镀液,联系工艺实际,一般不制作合成阳极,两种金属按镀层含量比值,分别挂入两种金属阳极,含量低于1%的,只挂锌阳极,另一金属按工艺含量分析以其化合物加入镀液,调整至

工艺范围。

(4) 锌合金镀层的后处理

为进一步提高合金镀层耐蚀性、耐磨性和装饰性等，往往对合金镀层表面进行后处理。最常用的是铬酸盐钝化处理，由于铬盐膜的优异特性和叠加效应，效果非常明显。

经过铬酸盐钝化的合金镀层，可大大提高其耐蚀性和装饰性。目前一般多采用低浓度和超低浓度 CrO_3 0.5~10g/L，并加入适量的无机酸和卤化物等，就可得到不同色泽的钝化膜，如彩虹色、军绿色、黑色、黄色、蓝白色和银白色等。

由于六价铬的毒性大，为减少环境污染和人体的危害，研究和优选了其它代用化合物的钝化工艺，如无铬钝化的钛盐和钼酸盐钝化和三价铬钝化，都取得较好效果，由于无铬钝化有待完善，仍处在研究试验过程中，三价铬钝化目前已得到广泛应用，此外还有下述后处理方式。

① 稀土化合物钝化 近几年来，对代替六价铬钝化的钝化液中，加入稀土化合物，如加入铈、钆、镧和镨等各种稀土化合物或混合物研究试验，也取得较大进展。

② 浸或刷涂无机或有机膜层 采用这种方法，能大幅度提高、改善膜层的耐蚀性、润滑性、扭矩和应力特性，以及防紫外线特性等。已经使用的主要类型有：浸或喷涂石蜡和有机塑性材料，如苯乙烯和丁二烯的共聚物、聚酯、环氧树脂、酚醛树脂和有机硅烷等；喷涂硅酸盐系列材料，如水玻璃等，主要防紫外线破坏，喷涂涂料，可提高防腐、耐磨、装饰等性能。

(5) 锌与铁族金属形成的防护镀层

随着一般产品的防护性能要求越来越高，锌铁合金以它比普通镀锌的防护性能提高3~5倍，而且生产成本如以综合成本计还低于普通镀锌，因此在取代普通镀锌和热浸镀锌中特别受到青睐而得到更加广泛地应用。

电镀锌铁合金镀层，是很好的防护镀层。根据使用合金镀层的铁含量，可分为高铁合金镀层，含铁量在7%~25%（或更高）的镀层，耐蚀性很好；高铁含量合金镀层，含铁量在1%以下，一般为0.2%~0.8%，最佳值为0.4%。

镀层的耐蚀性与含铁量的关系，见图1-3所示。

从图1-3可以看出，镀层中含铁量在15%左右的耐蚀性最好。

高铁含量的合金镀层，主要用于汽车钢板的电泳涂漆底层，为了提高与油漆的结合力，常需要进行磷化处理。据资料介绍，我国高铁含量的锌铁合金镀层经抛光后镀铬，或闪镀铜后镀铬，可用为日用五金制品的防护——装饰性镀层，还可作为装饰性镀黄铜的底层，以提高其耐蚀性。成都市高新电镀环保工程研究所开发的锌铁合金，高铁含量工艺为全光亮镀层，试验表明，可以直接套铬，资料介绍高铁含量宜于线材、带材等连续电镀，该所低铁含量（0.3%~0.6%）工艺的应用实践表明，低铁电镀后直接磷化已用于军品生产，并用于电冰箱冷凝管的连续电镀以及用于线材的连续电镀，均有应用实例，均达到用户对盐雾试验的要求。这表明低铁含量也能达到高铁含量某些产品的质量要求。

锌基合金中运用较为广泛的是锌铁、锌镍、锌钴合金，特别是锌铁合金成本最低，镀液

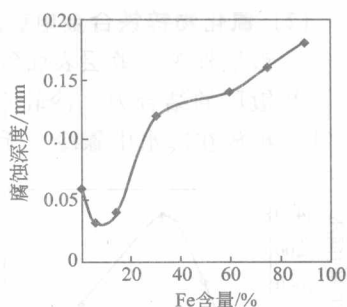


图 1-3 锌铁合金镀层中含铁量与耐蚀性的关系

容易维护,使用方便,可挂镀也可滚镀,还可连续镀,所以在生产上,正逐渐得到大量应用。

1.3 锌铁合金电镀工艺

电镀锌铁合金使用的镀液有酸碱两类溶液,酸性有硫酸盐和氯化物镀液,碱性是锌酸盐和焦磷酸盐镀液等。其中硫酸盐和氯化物镀液开发较早,应用也较广泛,锌酸盐镀液是近几年开发出来的,但发展比较迅速。现分别介绍如下。

1.3.1 氯化物锌铁合金电镀工艺

1.3.1.1 概述

氯化物锌铁合金电镀工艺在我国应用广泛。镀层铁含量在1%以下的低铁含量工艺中,以0.4%左右耐蚀性最高,因此,一般控制在0.3%~0.7%范围之内为好。

锌铁合金的钝化工艺虽然与镀锌的钝化处理差不多,但也有区别。比如钝化前的硝酸出光浓度,锌镀层为1%~3%,锌铁合金层只能0.1%~0.3%,相差10倍。如果用镀锌的彩钝化液,锌镀层是彩色鲜艳的钝化膜,锌铁合金在此彩钝化溶液中钝化,钝化膜不是彩色鲜艳,除低电流区镀层为彩虹色外,其余部位的色泽与之反差很大,即彩色中开始显绿,色泽随钝化时间而加深,由浅绿、深绿、墨绿到发黑,这是由于镀层铁盐析出进入钝化膜所致,成都市新都高新电镀环保工程研究所研究的氯化物与硫酸盐锌铁合金工艺于1992年推向市场时,联系实际应用,研究出适合高、低铁含量的钝化工艺,从白钝、蓝白、彩色、军绿、黑色等多种色泽均能钝化的工艺。

(1) 氯化物锌铁合金电镀液的性能

① 镀液的分析能力 采用远近阴极法,远阴极和近阴极之比3:1,测定分散能力为57.8%。

② 镀液的深镀能力 采用内孔法,深镀能力为75%。

③ 镀液的电流效率 当电流密度为 $1\text{A}/\text{dm}^2$ 时,测定的阴极电流效率在96%以上。

(2) 氯化物锌铁合金电镀层的性能

① 镀层外观 镀层表面致密、平整、全光亮。

② 镀层的结合力 冷轧钢板试片,镀厚 $20\mu\text{m}$,放入电热恒温干燥箱内,190℃恒温保持2h,再放在冷水中骤冷,无起泡脱皮现象。

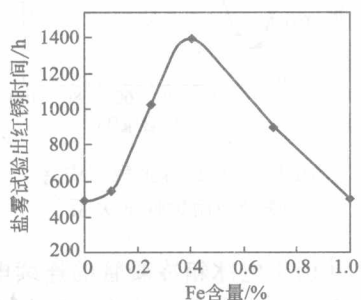


图1-4 合金镀层的含铁量与耐蚀性的关系

③ 镀层的结构和耐蚀性 由扫描电镜(SEM)和X射线(XRD)分析可知,合金具有比锌层更大的极化电阻和较低的腐蚀电流。锌铁合金镀层经黑色钝化处理后,耐蚀性有明显提高,经过分析,发现合金镀层表面有微裂纹,可分散腐蚀电流,从而提高了防护性,另外,在钝化过程中合金镀层中的铁迁移进入钝化膜,并与铬酸形成较稳定的化合物,该层黑色钝化膜还具有憎水性,因而大大提高了耐蚀性。中性盐雾试验,镀层厚度 $10\mu\text{m}$,按GB 6458—1986国家标准进行盐雾试验,经过7周期(168h),钝化膜未变色,也无白锈。含微量铁的合金镀层与耐蚀性的关系见图1-4。