

无氰镀镉-钛工艺中对镀层钛含量的控制

秦月文

刘佑厚

大量试验结果表明, 镉-钛镀层中, 钛含量虽然只有0.1~0.7%, 但它明显地影响高强度钢的氢脆性能。因此, 超高强度钢 GC-4 电镀镉-钛时, 要求镀层钛含量必须在0.2%以上。

镀层钛含量受多种因素的影响。因此, 研究镉-钛镀层钛含量的影响因素, 以便对其进行控制, 是镉-钛电镀工艺研究中的一个重要课题。

试 验

选用镉-钛电镀溶液配方及电镀工艺条件如下:

溶液配方:

氯化铵 (NH_4Cl)	100克/升
氨酸乙酸 (NTA)	120克/升
乙二胺四乙酸 (EDTA)	35克/升
氯化镉 ($\text{CdCl}_2 \cdot 2\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$)	40克/升
金属钛 (Ti)	5克/升
pH: 6.4~6.7	

钛含量分析试片的电镀工艺条件 (除另有规定外) 一般均为:

电流密度	1 安培/分米 ²
电镀时间	15分钟
槽液温度	室温

在研究搅拌影响时, 采用电磁搅拌。速度保持基本稳定。

镀层钛含量分析试样采用25×30×2毫米的普通碳钢试片。表面光洁度为▽7。

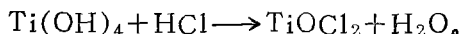
结果与讨论

1、溶液配制对镀层钛含量的影响

配制无氰镀镉-钛溶液时, 金属钛必须以氯

氧钛形式加入。氯氧钛采用工业硫酸氧钛为原料制备。其简单制备过程如下:

先将工业硫酸氧钛溶于水, 制成硫酸氧钛水溶液, 然后加氨水使其生成氢氧化钛沉淀, 再与浓盐酸作用, 生成氯氧钛。其反应如下:
$$\text{TiOSO}_4 + 2\text{NH}_4\text{OH} + \text{H}_2\text{O} \longrightarrow \text{Ti}(\text{OH})_4 \downarrow + (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4;$$



试验结果表明, 氢氧化钛的生成对氯氧钛的制备有一定影响, 一般温度较低, 生成速度慢为好。试验过程中发现, 制备氯氧钛的关键在于控制加入的盐酸量。它直接影响镀层钛含量和溶液的稳定性。

为研究盐酸加入量的影响, 须先固定氢氧化钛沉淀的含水量。本研究是将氢氧化钛沉淀挤干, 使其每克钛生成的氢氧化钛重量为30克。加入的盐酸量, 选择如下几种比例: Ti (克): HCl (毫升) = 1:3; 1:5; 1:8; 1:10; 1:12; 1:15。

盐酸加入量对镀层钛含量影响结果示于图1。可以看出, 加入的盐酸量对镀层钛含量影响很大。钛含量随加入盐酸量的增加而降低, 在其比例 (1克钛: 加入盐酸毫升数) 小于1:8时, 曲线变化迅速, 大于1:8后则缓慢。只有小于1:8时镀层钛含量才能满足要求。(Ti%=0.1~0.7%)

盐酸加入量对溶液稳定性的影响是: 加入的盐酸量越大溶液越稳定。

实际上溶液越稳定越好, 而镀层钛含量必须在0.1%以上。大量试验结果表明, 用硫酸氧钛为原料制备氯氧钛时, 当氢氧化钛沉淀的含水量按1克钛生成30克氢氧化钛计算时, 加

入的盐酸量在1:5~1:6的范围内, 既使溶液稳定又能满足镀层钛含量的要求。

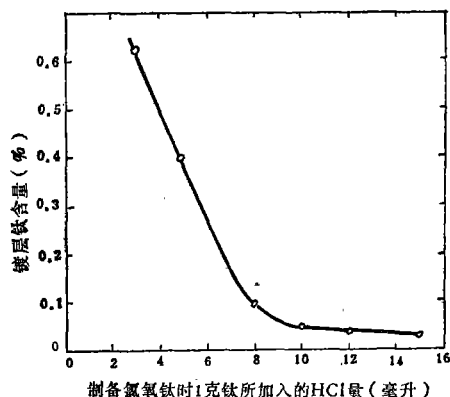


图1 制备氯氧钛时加入盐酸量对镀层钛含量的影响

2、溶液组分对镀层钛含量的影响

1) 采用正交设计试验法研究溶液组分对钛含量的影响。结果表明, 从钛含量影响的显著性检验来看, 大致可归纳为三种情况: 有高度显著影响的因素是: EDTA; Ti; $Cd \times EDTA$; $Ti \times Cd$ 。有显著影响的因素是 $Ti \times Cd \times EDTA$ 。有一定影响的因素是: NTA; Cd。

2) 溶液各组分单独变化对镀层钛含量的影响。试验结果示于图2。

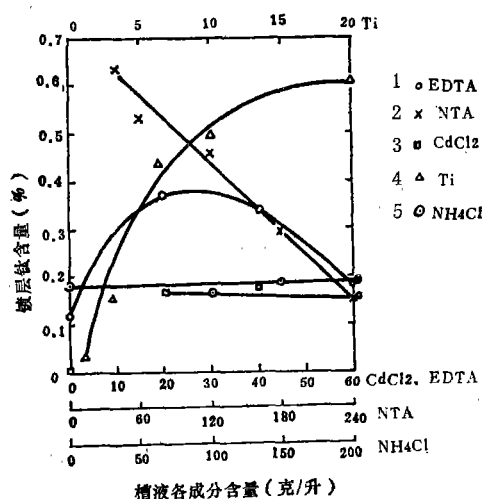


图2 槽液各组分对镀层钛含量的影响

结果表明, 对钛含量影响较大的只有络合剂EDTA、NTA和主盐钛三种。EDTA对钛含量的影响如图2中曲线1所示, 其含量过低或过高, 都会使钛含量减少。只有适度的EDTA量才能获得满意的钛含量。络合剂NTA的影响是随其含量的增加而钛含量直线减小(如图2曲线2)。因氨三乙酸含量还直接影响槽液的稳定性, 所以其含量也必须适当。主盐钛低于5克/升时影响大些, 大于5克/升时影响亦不显著(如图2曲线4)。

正交试验和单独影响试验的结果基本符合。选择溶液各组分时, 钛含量是首先考虑的依据。作为一个可行的槽液配方不但要求钛含量为0.1~0.7%, 而且溶液必须稳定, 镀层外观良好和电流效率适中。综合这几方面的要求我们选择出槽液的配方, 也就是此次试验所选用的配方。

3、电镀工艺条件对镀层钛含量的影响

本试验研究了电流密度、溶液pH值、温度、电镀时间、搅拌、阴阳极面积比对钛含量的影响。

电流密度是影响钛含量的主要因素, 试验

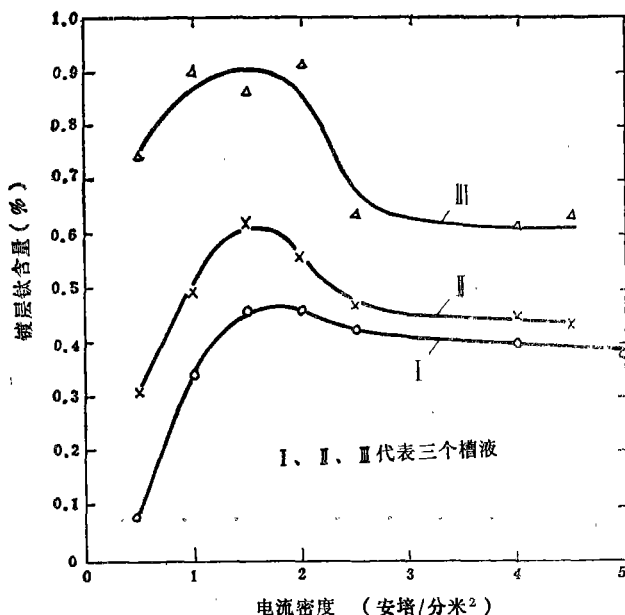


图3 电流密度对镀层钛含量的影响

结果表明,不同槽液的镀层钛含量随电流密度的变化基本相同(见图3)。钛含量在某一电流密度下(1~2安培/分米²)有一最高值,小于或大于此值,钛含量均有所降低。我们认为该变化规律与镀层中钛的沉积机理密切相关。

溶液 pH 值、温度和阴阳极面积对钛含量的影响不大(见图4、5和表1)。电镀时间对钛含量的影响较为明显(见图6)。其结果表明钛含量的分布并不完全均匀,靠近基体处偏高,接近镀层表面偏低。

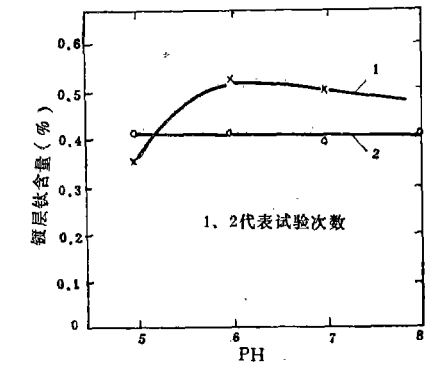


图4 溶液pH值对镀层钛含量的影响

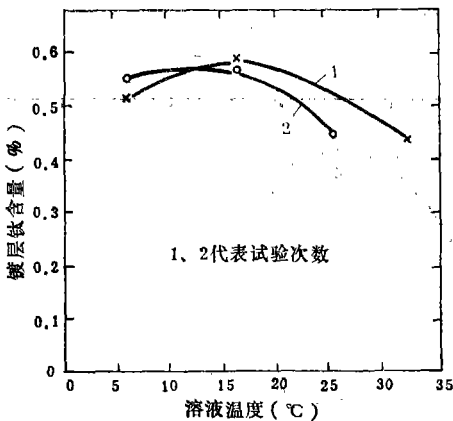


图5 溶液温度对镀层钛含量的影响

表1 阴阳极面积比对镀层钛含量的影响

$S_A:S_K$	1:1	2:1	3:1	4:1	5:1	10:1	15:1	20:1
镀层钛含量 Ti%	0.64	0.73	0.68	0.67	0.67	0.75	0.63	0.68

试验中发现搅拌的影响是很有趣的。它与电流密度有关(见图7),即与溶液中的电场强度有关。电流密度低于2安培/分米²时,

搅拌的影响很大,钛沉积不上去;当电流密度较高时搅拌效果提高。还发现当电流密度大于4安培/分米²时,镀层出现明显的阴阳险,而且与搅拌方向密切相关。

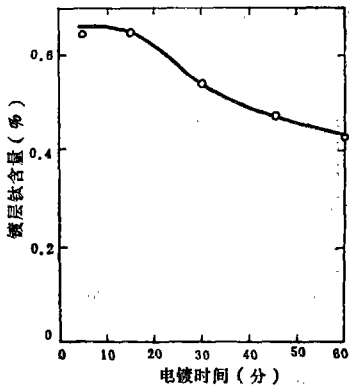


图6 镀层钛含量随电镀时间的变化

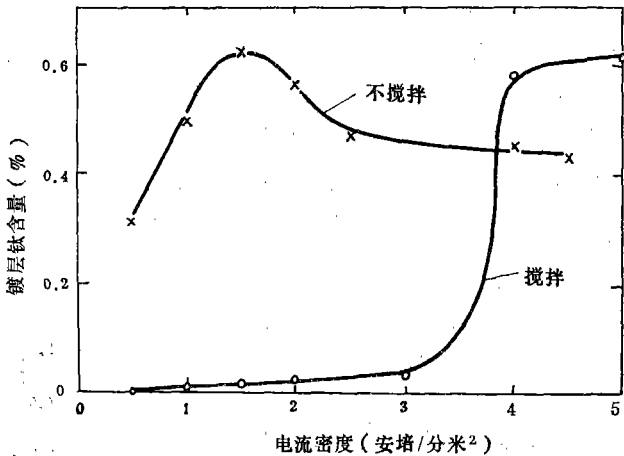


图7 搅拌对镀层钛含量的影响

综上所述,我们认为:镀镉-钛过程中,参加放电的Ti离子团质量较大,它除电场力的作用外,还受溶液搅拌的影响,电场强度小时,由于它质量较大,搅拌就成为钛离子团放电的主要控制因素。质量较大的Ti离子团在离心力作用下被甩跑而不能在阴极放电,因此镀层中钛含量很少;电场强度大时,Ti离子团在电场力和搅拌的共同作用下,使钛含量比无搅拌时要高。这说明镉-钛电镀中钛的沉积在电流密度较高时,还受浓差极化的影响。由于搅拌加速了Ti离子团的扩散,从而降低了浓差极化的影响,使有搅拌的情况下,钛含量偏高。在高

电流密度下, 搅拌对镀层外观的影响也进一步证实, 钛离子团的沉积受搅拌离心力的影响很大。

4. 溶液放置时间对镀层钛含量的影响

溶液的放置时间对钛含量有影响, 特别是溶液配制最初的一段时间内。我们有意识地对几种用不同原料配制的溶液进行了试验, 其结果示于图 8。

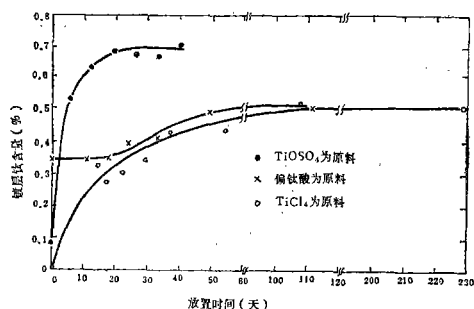
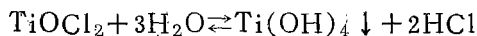


图 8 溶液放置时间对镀层钛含量的影响

从图 8 看出, 随溶液放置时间的延长, 钛含量有所增加。这可能与溶液中钛盐的逐步水解平衡反应有关。一般来讲, 电镀溶液都是稳定的, 各成份间的化学反应很快, 但 镉-钛 电镀中的钛盐是一种不够稳定的物质。我们配制槽液是以 TiOCl_2 的形式加入的。 TiOCl_2 本身就不是很稳定的, 它极易发生水解反应。



所以在配制槽液时, 氢氧化钛沉淀用盐酸溶解生成氯氧钛时要求溶解澄清后, 必须及时配制溶液。在溶液中由于有大量的络合剂, 并控制 $\text{pH}=6.4 \sim 6.7$, 因而使 TiOCl_2 相对稳定。但这种溶液仍属于一种介安状态。由于这种原因, 有的溶液或因 pH 值过高, 或因络合剂过少等原因而逐渐变混。但 镉-钛 电镀很可能就是建立在这种介安体系的基础上。例如我们曾试图以 TiCl_3 、 TiCl_4 甚至是氯钛酸 (H_2TiCl_6) 的形式来配制槽液, 槽液十分稳定, 但镀层中却无钛或钛含量极微, 唯以 TiOCl_2 形式加入, 槽液处于介安状态, 才使镀层中的钛含量提高。由此可见, 镉-钛电镀中钛的沉积肯定与钛盐的水解平衡反应密切相关。

5. 溶液使用过程中镀层钛含量的变化

在进行溶液寿命试验中 (溶液连续通电) 发现, 随溶液通电量的增加, 镀层钛含量逐渐降低, 其变化规律与溶液中 EDTA 的减少趋势基本一致。如图 9 所示, 钛含量随溶液通电量的增加而显著降低。这可从络合剂 EDTA 随溶液通电量的变化得到启示。在溶液组分对钛含量影响试验中我们已经发现络合剂 EDTA 是影响钛含量最显著的因素。溶液通电过程中 EDTA 的迅速变化, 必然引起镀层钛含量的变化。而且结果证明二者变化的趋势是一致的。另外, 试验还证明, 溶液中 EDTA 消耗后, 当将其补加到原含量水平时, 镀层钛含量也可随之增加。由此看来, 溶液使用过程中, 镀层钛含量的变化本质上还是溶液组分对镀层钛含量的影响结果。

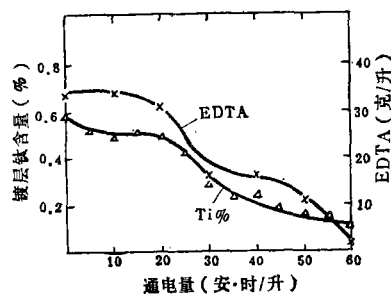


图 9 镀层钛含量、溶液中 EDTA 随通电量的变化

综合上述试验研究, 我们对无氰镀镉-钛体系以及钛沉淀的形式有如下粗浅看法。

1. 无氰电镀镉-钛溶液属于弱酸性氨羧络合剂类型。由于所加钛盐 (TiOCl_2) 是一种不稳定的化合物, 实际溶液属于胶体溶液体系。但由于大量络合剂的存在, 以及 pH 值的控制, 使得该溶液处于一种“介安状态”, 钛的沉淀就是建立在这种介安状态的基础上。因此, 溶液的配制, 更确切地说, 就是加入槽液的钛盐的制备是影响镀层钛含量的主要因素。由于溶液中 TiOCl_2 的不稳定, 引起了溶液放置过程中钛含量的变化。对这样一种处于“介”

(下转第36页)

表4 重复性试验结果(2)

试验者	脱水效率 TD-2(%)	平均值 (%)	最大 偏差
A	92.4 93.0 93.8 92.4	93.39	2.09%
	93.6 92.3 94.1 91.3		
	93.6 92.4 94.1 94.8		
	94.7 93.5 94.9		
B	93.4 95.2 95.3 95.3	93.49	3.19%
	96.1 92.3 93.7 92.4		
	92.3 93.7 90.3 92.5		
	93.0 93.4 93.4		
C	95.4 95.0 95.8 95.5	94.42	2.02%
	95.3 93.9 94.2 95.0		
	94.8 94.1 92.4 93.7		
	93.9 93.4 93.9		

二、结 束 语

为保证光度法测定的准确性和精密性,主要采取以下措施:

1. 自行设计了试片升降器,用机械装置控制了试片升降的全过程;

2. 采用了厚度为0.5毫米的薄试片;

3. 合理地选择了试片升降速度及浸染色液和浸油的时间;

4. 对试片浸试油前在空中停留时间作了严格的控制。

光度法与现行试验方法相比,光度法能迅速地定量测定防锈油和脱水添加剂的脱水能力,具有较高的灵敏度和重复性。在有关的产品鉴定、工厂检验和水膜置换型防锈油及水剂清洗的科研工作中可以得到广泛的应用。



(上接第21页)

安状态”的槽液,日常的维护要十分注意,然而掌握了影响槽液稳定性的主要因素及其影响规律,长期保持槽液的相对稳定性也是不难办到的。

据文献报导,国外广泛应用的氰化镀镉-钛溶液中添加的钛盐也是一种不稳定的化合物,而且槽液一次允许添加的钛量很少(55~97 ppm),并需要每天添加大量的双氧水,通过循环过滤来得到。为保证槽液钛含量,必须经常分析(每天至少一次)和调整槽液。与此相比,无氰镀镉-钛工艺在钛盐的添加和溶液中钛含量的控制等方面都优于氰化镀镉-钛工艺。

2. 综合大量的试验结果,我们可以对镉-钛电镀中钛沉积的形式提出下述模型:

参加放电的钛离子不是一个简单的金属钛络离子,而是一个带电的质量较大的“胶团”,此胶团的中心由金属钛的一种胶体化合物组成(很可能是 $Ti(OH)_4$)。它的极性较小而质量较大。这种钛胶团在某一电位值下,在阴极放电,沉积在镀层中(此过程类似于电泳现象)。

结 论

1. 无氰电镀镉-钛工艺中,氯氧钛的制备是配制槽液的关键,从而可以通过控制制备 $TiOCl_2$ 时加入的盐酸量来控制镀层钛含量。

2. 槽液成份 EDTA 是钛盐的主要络合剂,而且在钛的放电过程中,EDTA 参加了电极反应。因此,在电镀过程中控制 EDTA 是很重要的。

3. 电镀过程中,控制镀层钛含量的关键在于电流密度的选择。对于复杂零件,可酌情采用辅助阳极,以保证镀层钛含量。

4. 关于搅拌因素对钛含量的影响,有助于推测镉-钛电镀过程中钛沉积的形式。对今后研究镉-钛沉积机理提供了线索。