

电镀锌铁合金工艺及光亮剂的研究

张馥¹, 石磊², 张明晓², 张琦², 许峰源², 王光明², 扈宝国², 杨亚文²

(1. 朝阳师范高等专科学校 生化工程系, 朝阳 122000;

2. 山东建筑大学 材料科学与工程学院, 济南 250101)

[摘要] 介绍了一种硫酸盐电镀锌铁合金工艺及新型光亮剂。研究了镀液中 $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 浓度、锌铁总离子浓度、光亮剂用量、阴极电流密度、pH 值、温度等因素对镀层含铁量的影响。结果表明:随着镀液中锌铁总离子浓度和温度的升高,镀层的含铁量降低;随着阴极电流密度和 pH 值的增大,镀层的含铁量先增加,后降低;随着 $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 浓度的升高,镀层的含铁量增加。探讨了新型光亮剂对镀层的影响,获得了最佳电镀方案。

[关键词] 电镀;硫酸盐;锌铁合金;光亮剂

[中图分类号] TQ153.2

[文献标识码] A

[文章编号] 1001-3660(2013)04-0079-04

Research on Electric Galvanized Iron Alloy Process and Brightener

ZHANG Fu¹, SHI Lei², ZHANG Ming-xiao², ZHANG Qi², XU Feng-yuan²,

WANG Guang-ming², HU Bao-guo², YANG Ya-wen²

(1. Department of Biochemical Engineering, Chaoyang Teachers College, Chaoyang 122000, China;

2. Academy of Materials Science and Engineering, Shandong Jianzhu University, Jinan 250101, China)

[Abstract] A sulfate Zn-Fe alloy electroplating process and new brightener was described, and the influences of ion concentration of plating, mass concentration of $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, dosage of brightener, cathode current density, pH, temperature on the surface of coating and iron content were discussed. The results showed that the mass fraction of iron in the coating decreases as the ion concentration of zinc and iron as well as temperature increased. As the increase of cathode current density as well as pH it increase first, when reaching a value the mass fraction Fe in the coating increases with their mass fraction decreases. It increases as the increase of the concentration of $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$. The article found out the optimum plating and explored the influence of new brightener on the coating.

[Key words] plating; sulfate; zinc alloy; additive

锌铁合金是近 10 多年发展起来的一种新型防护性镀层,具有极高的耐蚀性、较低的氢脆性、优异的可焊性和机械加工性等,极具发展前景。锌铁合金随含铁量的增加,耐蚀性提高,含铁量为 10% ~ 20% (质量分数,全文同)时的耐蚀性最高。含铁量 10% ~ 20% 的合金主要用于钢铁板材和带材表面处理自动线^[1];含微量铁(通常 0.2% ~ 0.7%)的合金多用在各种钢铁部件的表面精饰,经过钝化处理,特别是经过黑色钝化后,其耐蚀性可获得很大提高,比同厚度的锌镀层约高 3 倍。但是锌铁合金溶液的分散能力较其它锌基溶液差,且镀层结晶较粗。为改善镀液性能,提高镀层的致密性,人们引入了光亮剂。添加光亮剂后,镀液和镀层性能获得很大改善,镀层细致、光亮,且能在较大电

流下实现快速镀锌铁合金。

1 实验

1.1 施镀及光亮剂配制

采用 40 mm×40 mm×0.8 mm 的 Q235 钢片作为基体材料。施镀工艺流程如下:化学除油→水洗→超声波脱脂→水洗→酸洗→水洗→电镀锌铁合金→水洗→出光→水洗→烘干→钝化处理。

锌铁合金镀液配方及施镀条件为:硫酸锌 160 ~ 230 g/L,硫酸亚铁 1 ~ 10 g/L,硫酸钠 40 g/L,抗坏血酸 0.5 g/L,柠檬酸钠 15 g/L,硼酸 30 g/L,光亮剂 18 ~ 28 mL/L;阴极电流密度 0 ~ 4.5 A/dm²,温度 15 ~ 45

[收稿日期] 2013-01-31; **[修回日期]** 2013-03-25

[基金项目] 住房和城乡建设部科学技术项目计划(2012-K4-40)

[作者简介] 张馥(1968—),女,辽宁朝阳人,副教授,主要研究方向为应用化学。

℃, pH 值 2.0 ~ 6.5。

光亮剂配方为: 苯甲酸钠 70 ~ 100 g/L, 苯亚甲基丙酮 20 ~ 30 g/L, 阴离子表面活性剂 300 ~ 400 g/L, 烟酸 3.0 ~ 4.8 g/L, NNO 扩散剂 100 ~ 200 g/L。配制方法如下: 1) 将计算量的苯甲酸钠倒入少量热水(80 ℃)中, 搅拌使其充分溶解; 2) 将计算量的 NNO 扩散剂倒入, 搅拌使其充分溶解; 3) 分别将计算量的苯亚甲基丙酮和阴离子表面活性剂缓慢倒入, 搅拌均匀; 4) 将计算量的烟酸加入, 搅拌使其溶解; 5) 保持 70 ℃ 左右, 搅拌 24 h 以上, 再静置 24 h, 过滤。所得硫酸盐镀锌光亮剂为透明的深黄色液体^[2]。

以上所用试剂均为分析纯。

1.2 分析方法

采用日本电子公司的 JSM-6380LA 型扫描电镜观察样品表面形貌, 并根据能谱分析图得出镀层含铁量。

用恒电位法测定铁电极在各种镀液中的阴极极化曲线, 参比电极为饱和甘汞电极, 辅助电极为铂片, 温度为室温。

2 结果与分析

2.1 镀液成分及工艺条件的影响

2.1.1 锌铁总离子浓度对镀层含铁量的影响

在合金电镀中, 镀液中各金属离子的浓度是影响合金成分的主要因素。从图 1 可以看出, 锌铁总离子浓度对镀层含铁量的影响较大, 当镀液中的锌铁总离子浓度从 0.10 mol/L 上升到 0.20 mol/L 时, 镀层含铁量由 1.48% 下降到 0.84%, 下降了约 40%。

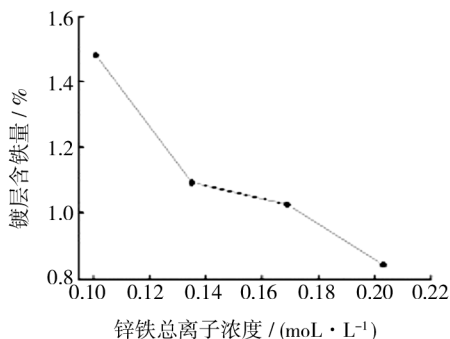


图 1 镀层含铁量与锌铁总离子浓度的关系

Fig. 1 Relationship between zinc plating iron and total iron ion concentration

实验中观察到, 当镀液中锌铁总离子浓度较低时, 所获得的镀层表面为灰白色; 随着镀液中锌铁总离子浓度增加, 镀层表面逐渐变为光亮; 但镀液中锌铁总离子浓度过高时, 镀层含铁量降低, 镀层光亮度也随之下落。从图 1 看, 镀液中锌铁总离子浓度在 0.13 ~ 0.16

mol/L 之间为宜。

2.1.2 $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 浓度对镀层含铁量的影响

$\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 是铁源, 它在镀液中的浓度对镀层含铁量的影响如图 2 所示。从图 2 可知, 镀层含铁量随镀液中 Fe^{2+} 浓度的增加而增大。这是因为镀液中 Fe^{2+} 浓度增大, 必然导致阴极扩散层中 Fe^{2+} 浓度升高, 从而使镀层中的含铁量增加。

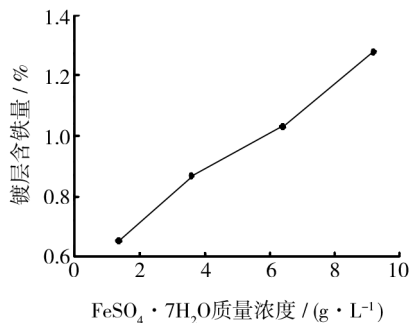


图 2 镀层含铁量与 $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 质量浓度的关系

Fig. 2 Relationship between the iron content of the coating and $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ concentration

实验中发现, 当 $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 添加量由 1.4 g/L 增加到 9.6 g/L 时, 阴极电流效率由 75% 增至 90%, 析氢量为减少。这显然是由于镀液中 Fe^{2+} 浓度增加, 使锌铁共沉积电位正移, 从而抑制了氢的析出^[3]。镀液中 Fe^{2+} 浓度较低时, 镀层边缘较暗; 随着 Fe^{2+} 浓度的增加, 镀层表面变得整体光亮; Fe^{2+} 浓度进一步增加时, 虽然阴极电流效率继续升高, 但镀层中过高的含铁量使镀层光亮度下降。镀液中 $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 的添加量控制在 8 g/L 左右为宜。

2.1.3 光亮剂用量对镀层外观的影响

实验中发现, 光亮剂用量为 18 mL/L 时, 镀层呈海绵状, 晶粒粗大, 无光; 光亮剂用量增至 20 mL/L 时, 镀层发暗, 但平整性较好; 光亮剂用量继续增加, 镀层光亮、平整; 光亮剂用量过高时, 镀层虽平整性较好, 但发暗, 光亮性较差。根据实验得出结论: 光亮剂用量在 24 ~ 26 mL/L 范围内时, 镀液的电流效率、覆盖能力及稳定性较高, 且镀层比较细致、平整, 光亮性和结合力也较好。

2.1.4 阴极电流密度对镀层含铁量的影响

电流密度是影响合金镀层中各金属含量、镀层性能、氢过电位及电耗的重要因素之一。电流密度升高, 阴极区 H^+ 因放电加快而消耗增加, 使得 OH^- 增多, 易生成不溶性氢氧化物, 导致高电流密度区烧焦。如图 3 所示, 镀层含铁量随着电流密度增大而升高, 达到峰值 0.9% 左右后, 开始下降。本实验中, J_k 值以 1.5 ~ 3.5 A/dm² 为宜。

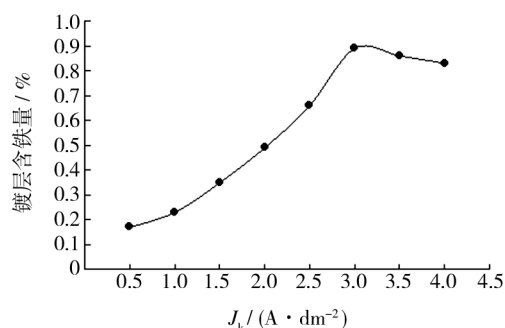


图 3 镀层含铁量与电流密度的关系

Fig. 3 Relationship between the iron content of the coating and current density

2.1.5 pH 值对镀层含铁量的影响

pH 值是稳定镀液的重要因素,一般来说,在 3.5 ~ 4.5 范围内,可获得良好的镀层。高于上限时,OH⁻ 浓度增加,在阴极表面有氢氧化物生成,抑制锌沉积,镀层含铁量相对较高;pH 值低于下限时,镀液酸度增大,阳极溶解加快,镀层锌含量相对较高,铁含量较低。在不同 pH 值镀液中得到的镀层经彩色钝化后,pH 值低于下限时钝化层发黑,高于上限时的钝化层表面出现蓝带,只有在 3 左右时的彩色钝化膜色泽最佳。

如图 4 所示,随着 pH 值的增大,镀层含铁量增加,但当 pH 值超过 5.0 后,镀层含铁量反而下降。这是由于 pH 值较小时,Fe²⁺ 与柠檬酸根形成酸式络合物 FeHCit (lg β = 19.1) 和 [FeHCit]⁺ (lg β = 24.2), 它们的累积稳定常数都很大,因此镀层含铁量低;随着 pH 值增大时,络合物转变为 [FeCit]⁻ (lg β = 15.5), 累积稳定常数较小,因此镀层含铁量增加;pH 值达到 5.0 左右时,Fe²⁺ 与柠檬酸根副反应系数大于 Zn²⁺ 与柠檬酸根副反应系数^[4], 因此镀层含铁量降低。分析可知,本实验中 pH 值应控制在 2.5 ~ 4.5。

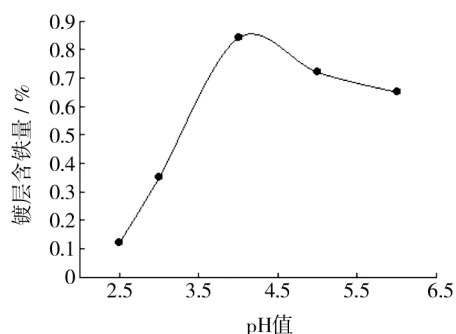


图 4 镀层含铁量与 pH 值的关系

Fig. 4 Relationship between the iron content of the coating and pH value

2.1.6 温度对镀层含铁量的影响

通常情况下,槽液温度升高,合金镀层中电位较正的金属所占比例提高,但在电镀锌铁合金中,温度对较

负电位的金属电离度和离子活度影响较大,表现在随着操作温度的升高,镀层中锌含量相对增加,而含铁量相对减少,如图 5 所示。原因在于升高温度能降低浓差极化,增加离子的扩散速度,使阴极附近生成的氢氧化物薄膜遭到破坏,从而加速锌层沉积;同时,锌层沉积时,如光亮剂吸附于阴极表面,会抑制铁的析出,使镀层含铁量相对减少;此外,升高温度还能防止和消除阳极钝化,加快阳极溶解,使镀液中的锌离子浓度相对增加,致使镀层含铁量相对减少。从镀层的外观看,光亮度随温度升高而降低,原因可能是电镀液温度升高会使阴极极化作用降低,镀层结晶变粗,破坏了光亮剂的整平作用。为了控制镀层含铁量和提高镀液稳定性,镀液温度需控制在 15 ~ 30 °C。

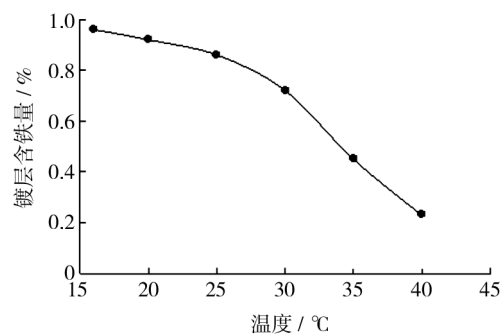
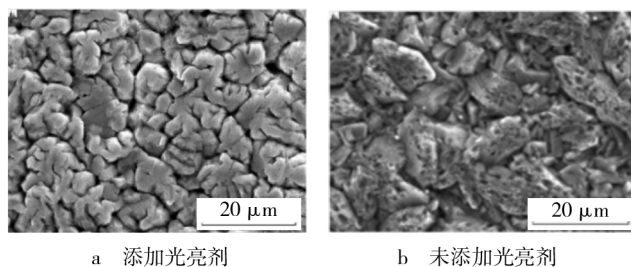


图 5 镀层含铁量与温度的关系

Fig. 5 Relationship between the iron content of the coating and temperature

2.2 镀层微观组织形貌分析

采用相同基础液,在不加光亮剂和加入光亮剂的情况下施镀,所得镀层的微观形貌见图 6。对比图 6a 和 b 可以发现,不加光亮剂时,镀层晶粒颗粒较大,而且颗粒结晶度较差,晶粒松散;加入光亮剂后,晶粒颗粒明显变小,而且结晶致密。可见添加新型光亮剂有利于获得光亮镀层。



a 添加光亮剂

b 未添加光亮剂

图 6 镀层的微观形貌

Fig. 6 The microstructure of coating

2.3 极化曲线分析

由图 7 可以看出,加入光亮剂后,在相同的电流密度下,溶液的阴极极化变大。也就是说,光亮剂的加入能较大程度地增大极化,使金属的析出电位负移,从而使得结晶细致^[3],低电流密度区的光亮度提高,能够在

较宽的电流密度范围内获得光亮镀层。

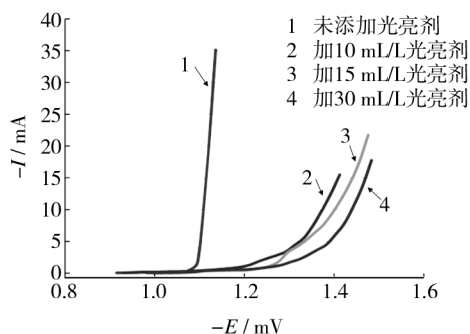


图7 镀液的阴极极化曲线

Fig. 7 After adding brightener bath cathodic polarization curves

3 结论

1) 硫酸盐镀锌中,文中制备的光亮剂的加入量最佳范围是24~26 mL/L。比较优异的电镀液配方及施镀工艺参数为:硫酸锌180 g/L,硫酸钠40 g/L,硫酸亚铁10 g/L,柠檬酸三钠15 g/L,硼酸30 g/L,光亮剂25

mL/L,抗坏血酸0.5 g/L;温度15~30℃,pH值2.5~4.5, $J_k=3\text{ A/dm}^2$ 。

2) 文中制备的光亮剂能较大程度地增大极化,使金属的析出电位负移,从而结晶细致,因此可以明显提高硫酸盐镀锌试样表层的光亮性、整平性与致密性。

[参考文献]

- [1] 王鸿建. 电镀工艺学[M]. 哈尔滨: 哈尔滨工业大学出版社, 1995: 154.
- [2] 石磊, 刘科高, 孙浩森. 一种锌及锌合金光亮剂: 中国, ZL 201110290891.1[P]. 2012-07-25.
- [3] 吴以南. 电镀锌合金的发展[J]. 电镀与精饰, 2002, 24(5): 4—8.
- [4] 张忠诚, 刘灿强, 韩雪梅. 氯化钾镀锌光亮剂的制备[J]. 腐蚀科学与防护技术, 2006, 18(1): 61—62.
- [5] (上接第58页)
- [6] SRIVASTAVA M, BALARAJU J N, RAVISANKAR B, et al. High Temperature Oxidation and Corrosion Behaviour of Ni/Ni-Co-Al Composite Coatings[J]. Applied Surface Science, 2012, 263(15): 597—607.
- [7] ZHOU Yue-bo, DING Yuan-zhu. Oxidation Resistance of Co-deposited Ni-SiC Nanocomposite Coating[J]. Transactions of Nonferrous Metal Society of China, 2007, 17(5): 925—928.
- [8] CHEN Li, WANG Li-ping, ZENG Zhi-xiang, et al. Influence of Pulse Frequency on the Microstructure and Wear Resistance of Electrodeposited Ni-Al₂O₃ Composite Coatings[J]. Surface & Coatings Technology, 2006, 201(3/4): 599—604.
- [9] XIA Yan-qiu, SHINYA Sasaki, TAKASHI Murakami, et al. Ionic Liquid Lubrication of Electrodeposited Nickel-Si₃N₄ Composite Coatings[J]. Wear, 2007, 262(7/8): 765—771.
- [10] LARI BAGHAL S M, HEYDARZADEH SOHI M, AMADEH A. A Functionally Gradient Nano-Ni-Co/SiC Composite Coating on Aluminum and Its Tribological Properties[J]. Surface & Coatings Technology, 2012, 206(19/20): 4032—4039.
- [11] CHANG L M, AN M Z, GUO H F, et al. Microstructure and Properties of Ni-Co/Nano-Al₂O₃ Composite Coatings by Pulse Reversal Current Electrodeposition[J]. Applied Surface Science, 2006, 253(4): 2132—2137.
- [12] HOU K H, CHEN Y C. Preparation and Wear Resistance of Pulse Electrodeposited Ni-W/Al₂O₃ Composite Coatings[J]. Applied Surface Science, 2011, 257(15): 6340—6346.
- [13] JIANG Xu, LIU Wen-jin, DONG Shi-yun, et al. High Temperature Tribology Behaviors of Brush Plated Ni-W-Co/SiC Composite Coating[J]. Surface & Coatings Technology, 2005, 194(1): 10—15.
- [14] 董允, 林晓婷. Ni-W-Co/Al₂O₃ 复合电刷镀研究[J]. 表面技术, 1997, 26(6): 14—16.
- [15] 向国朴. 脉冲电镀的理论与应用[M]. 天津: 天津科学技术出版社, 1989: 12—21.

(上接第61页)

- [7] POLLEY G T. Use of Crude Oil Fouling Threshold Data in Heat Exchanger Design[J]. Applied Thermal Engineering, 2002, 22(7): 763—776.
- [8] 崔正丹. 炼油厂水相换热器碳钢材料的腐蚀与防护措施研究[D]. 长沙: 湖南大学, 2009.
- [9] David S, Robert A, Josef Y, et al. Pitting Corrosion of Carbon Steel Caused by Iron Bacteria[J]. International Biodeterioration & Biodegradation, 2001, 47(2): 79—87.
- [10] 师红旗, 丁毅, 马立群. 化学镀镍换热器管束腐蚀失效分析[J]. 表面技术, 2009, 38(5): 93—95.
- [11] 刘永辉, 张佩芬. 金属腐蚀学原理[M]. 北京: 航空工业出版社, 1993.