

# 电沉积 Zn-Fe-SiO<sub>2</sub> 复合镀层研究

张英杰, 范云鹰, 董 鹏, 罗少林

(昆明理工大学, 昆明 650093)

[摘要] 报告了电沉积 Zn-Fe-SiO<sub>2</sub> 复合镀层的研究结果, 论述了电流密度、极间距、搅拌方式、阳极数量及排布方式、添加剂等对 Zn-Fe-SiO<sub>2</sub> 复合镀层的影响及试验所取得的技术指标, 并分析了生产过程的安全性及环保性。试验结果表明, Zn-Fe-SiO<sub>2</sub> 复合镀层工艺具有过程稳定性好, 维护措施简单方便, 生产的环保及安全性好等优点。

[关键词] 电沉积; 复合镀层; Zn-Fe-SiO<sub>2</sub>

[中图分类号] TQ153.2 [文献标识码] A [文章编号] 1009-1742(2008)03-0093-04

镀锌是钢铁零件主要的防护性工艺之一, 其应用十分广泛。但随着现代工业对钢铁耐蚀性要求的提高, 锌的防护能力已显不足, 并且镀锌的氢脆高, 钝化工序的毒性大, 不利于环保<sup>[1~4]</sup>, 因此人们开始寻找性能更好的防护镀层。国内外对 Zn-Fe 合金镀层的研究现状表明: 低铁 Zn-Fe 合金镀层 ( $w(\text{Fe}) < 1\%$ ) 耐蚀性较好, 但是镀层需要钝化; 高铁 Zn-Fe 合金镀层 ( $w(\text{Fe}) > 1\%$ ) 无需钝化, 但镀层的耐蚀性还不是很理想<sup>[5~8]</sup>。

为了开发镀层性能优良、清洁环保的电沉积技术, 笔者等人自 2001 年起开始对电沉积 Zn-Fe-SiO<sub>2</sub> 复合镀层技术的工艺进行研究。结果表明, Zn-Fe-SiO<sub>2</sub> 复合镀层无需钝化, 其耐蚀性优于镀锌和镀锌铁合金, 可为钢铁件提供更有效的防护, 极大地提高钢铁零件的使用寿命, 减少因腐蚀造成的各种经济损失和安全事故, 从而提高综合经济效益和社会效益<sup>[9~11]</sup>。

## 1 试验方法及结果

电沉积 Zn-Fe-SiO<sub>2</sub> 复合镀层试验, 主要研究了镀层外观的影响因素、镀件不同部位镀层成分、厚度和耐蚀性的均匀性、镀液 pH 值、镀液成分和沉积速

率的稳定性等。

试验用的镀件尺寸为 1 000 mm × 1 000 mm, 日处理量 5 ~ 10 m<sup>2</sup>; 阴极材料为低碳钢板, 1 000 mm × 1 000 mm; 阳极材料为零号锌板, 1 200 mm × 250 mm × 2 mm; 化学除油条件为 40 ~ 60 °C, 20 ~ 30 min, 镀前活化时间为 3 ~ 5 min, 单件施镀时间为 60 min, 连续运行时间为 30 d。

### 1.1 镀层外观

Zn-Fe-SiO<sub>2</sub> 复合镀层的外观主要受以下几个因素影响。

1) 电流密度。电流密度在 140 ~ 180 A/m<sup>2</sup> 之间能获得外观均匀光亮的镀层, 如果电流密度偏小, 则镀层发暗; 如果电流密度偏大, 则镀层出现条纹。

2) 极间距。阳极与阴极之间的距离保持在 20 ~ 30 cm 较好, 如果极间距过近, 则镀层易烧焦; 如果极间距过大, 则镀层发暗。

3) 搅拌方式。搅拌强度应适中, 搅拌间歇时间在 20 ~ 30 min 较好, 如果搅拌强度过大, 或者搅拌频率过高, 则镀层易出现麻点; 如果搅拌强度过小, 或者搅拌频率过低, 则镀层发暗。

4) 阳极数量及排布方式。在阴极两侧各挂 3 片阳极为最佳, 如果阳极数量过多, 则镀层易烧焦,

[收稿日期] 2006-02-20; 修回日期 2006-09-11

[作者简介] 张英杰(1963-), 女, 黑龙江双鸭山市人, 博士, 教授, 博士生导师; 范云鹰(1977-) 男, 河北保定市人, 博士, 副教授, 研究方向: 金属腐蚀与防护

或者出现麻点;如果阳极数量过少,则镀层发暗,或者光泽度不均匀。

5) 添加剂。长期连续生产后,镀液中的添加剂会有不同程度的消耗,当添加剂消耗过多时,镀层容易出现光亮程度下降、结晶粗糙等现象,应当定期补充添加剂,补充添加剂时要以勤加少加为原则。

### 1.2 镀层的均匀性

为了确保镀层的均匀性,阳极的数量及位置均在阴极两侧对称分布,并且由镀槽底部对镀液进行压缩空气搅拌。对镀件两面的不同部位进行取样,并测定样片的 SiO<sub>2</sub> 含量、厚度和耐蚀性,以考察镀层的均匀性。样片的测试结果如表 1 所示。由表 1 可知,镀件上不同部位的镀层,在成分、厚度和耐蚀性等方面都相差不大,可以避免由于镀层局部腐蚀而导致镀层整体的非正常性过早失效。

表 1 镀件不同部位的 SiO<sub>2</sub> 含量(质量分数)、厚度和耐蚀性

Table 1 SiO<sub>2</sub> content(%), thickness and corrosion resistance of different parts of coating

样片编号	SiO <sub>2</sub> /%	厚度/ $\mu\text{m}$	中性盐雾试验镀层 出红锈时间/h
1	0.49	22	432
2	0.51	21	416
3	0.50	23	448
4	0.52	21	416
5	0.53	20	416
6	0.52	22	432
7	0.54	21	432
8	0.56	21	416
9	0.56	23	448
10	0.47	23	448
11	0.49	21	432
12	0.49	22	432
13	0.50	22	432
14	0.51	20	416
15	0.52	21	416
16	0.53	23	448
17	0.55	22	432
18	0.54	23	448

### 1.3 镀液 pH 值的稳定性

镀液 pH 值对电镀影响较大,本工艺 pH 值在 3.5 ~ 5.5 之间为佳。如果 pH 值过低,则阴极析氢现象明显,镀层容易出现条纹;如果 pH 值过高,则镀液中 Fe<sup>2+</sup> 容易氧化成 Fe<sup>3+</sup>,从而影响镀层成分及质量,因此有必要考察镀液 pH 值的稳定性。为了方便操作,镀液 pH 值采用精密试纸进行测量。镀液 pH 值在中试过程的变化趋势如表 2 所示。由表

2 可以看出,镀液 pH 值在中试时比较稳定。

表 2 镀液 pH 值的变化趋势

Table 2 Hanging trend of pH value

测量 时间	第 1 天	第 5 天	第 10 天	第 20 天	第 30 天
镀液 pH 值	4.1 ~ 4.3	4.1 ~ 4.3	4.1 ~ 4.3	4.3 ~ 4.6	4.3 ~ 4.6

### 1.4 镀液成分的稳定性

镀液成分是决定产品质量的关键因素之一,其稳定性包括两个方面:各组分浓度的平衡和离子的变价。在电沉积 Zn-Fe-SiO<sub>2</sub> 复合镀层工艺中,镀液组分主要包括 Zn<sup>2+</sup>, Fe<sup>2+</sup>, K<sup>+</sup>, Cl<sup>-</sup>, SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> 等,离子的变价仅指 Fe<sup>2+</sup> 氧化成 Fe<sup>3+</sup> 的过程。

导电物质 K<sup>+</sup>, Cl<sup>-</sup>, SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> 的浓度变化仅受镀液蒸发、镀件入槽时水分带入和镀件出槽时镀液带出等因素影响,而且变化规律完全一致,因此只检测 Cl<sup>-</sup> 的浓度变化即可。而 Zn<sup>2+</sup> 和 Fe<sup>2+</sup> 的浓度变化,除了上述因素外,还受阳极溶解、阴极沉积等因素的影响。Fe<sup>2+</sup> 的氧化速度则只受镀液 pH 值的影响。

为了保证镀液成分的稳定,采取如下措施:

- 1) 控制好电流密度,以保证阳极溶解与阴极沉积达到平衡;
- 2) 停镀时将阳极取出,减少阳极的化学溶解;
- 3) 在停镀时将镀槽盖上,尽量避免镀液挥发;
- 4) 镀件入槽和出槽前适当延长控水时间,以减小水分的带入量和镀液的带出量;
- 5) 控制好镀液的 pH 值,尽量降低 Fe<sup>2+</sup> 的氧化速度。

镀液成分在试验过程的变化趋势如表 3 所示。由表 3 可以看出,镀液中的 Zn<sup>2+</sup>, Fe<sup>2+</sup> 和 Cl<sup>-</sup> 浓度十分稳定,Fe<sup>3+</sup> 到 20 d 后才出现,并且浓度非常低,没有影响电镀的正常进行,所以镀液成分在试验过程中比较稳定,可保证连续生产。

表 3 镀液成分的变化趋势

Table 3 Changing trend of bath composition

镀液成分	第 1 天	第 5 天	第 10 天	第 20 天	第 30 天
[Zn <sup>2+</sup> ]	46 ~ 47	46 ~ 47	46 ~ 47	46 ~ 47	46 ~ 47
[Fe <sup>2+</sup> ]	1.65 ~ 1.66	1.65 ~ 1.66	1.63 ~ 1.64	1.60 ~ 1.61	1.56 ~ 1.58
[Fe <sup>3+</sup> ]	0	0	0	0.01	0.02
[Cl <sup>-</sup> ]	148 ~ 149	148 ~ 149	148 ~ 149	148 ~ 149	148 ~ 149

### 1.5 镀层沉积速率的稳定性

镀层沉积速率是影响生产效率的直接因素,受

镀液成分、电流密度、pH 值、搅拌、温度等工艺条件的影 响。由于在试验过程中,这些工艺条件都得到了很好的控制,因此镀层沉积速率比较稳定,有利于控制镀层的厚度,提高生产效率。镀层沉积速率在试验过程中的变化趋势如表 4 所示。

表 4 镀层沉积速率的变化趋势

测量时间	第 1 天	第 5 天	第 10 天	第 20 天	第 30 天
沉积速率 / $\mu\text{m} \cdot \text{h}^{-1}$	20 ~ 23	20 ~ 23	20 ~ 23	20 ~ 23	20 ~ 23

## 2 技术指标

电沉积 Zn-Fe-SiO<sub>2</sub> 复合镀层试验取得了如表 5 所示的技术指标:

表 5 技术指标

指标名称	达到水平	均匀性或稳定性
镀层外观	光亮	均匀
镀层 SiO <sub>2</sub> 含量	0.47% ~ 0.56%	均匀
镀层厚度	20 ~ 23 $\mu\text{m}$	均匀
镀层耐蚀性(盐雾试验)	416 ~ 448 h	均匀
镀液 pH 值		稳定
镀液成分		稳定
沉积速率	20 ~ 23 $\mu\text{m} \cdot \text{h}^{-1}$	稳定

注 同厚度的镀锌层和 Zn-Fe 合金镀层的盐雾试验耐腐蚀时间分别为 280 h 和 300 h<sup>[10]</sup>

由表 5 可知, Zn-Fe-SiO<sub>2</sub> 复合镀层的耐腐蚀性能超过了镀锌层和 Zn-Fe 合金镀层,而且外观光亮,成分和厚度均匀,镀液 pH 值、镀液成分和沉积速率稳定,具备了产业化的技术基础。

## 3 环保及安全性分析

本项技术不必排放 Zn-Fe-SiO<sub>2</sub> 复合镀层的电镀液,采用定期定量补加的方式即可保证生产的需要,而且工艺流程中设有镀液回收环节,生产时只排放清洗镀件的废水,废渣进行集中综合处理。根据镀液配制时所添加的药品可知,该废水中含有 Zn<sup>2+</sup>, Fe<sup>2+</sup>, K<sup>+</sup>, Cl<sup>-</sup>, SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> 等。国家污水综合排放标准(GB8978—1996)对 Fe<sup>2+</sup>, K<sup>+</sup>, Cl<sup>-</sup> 和 SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> 未列出排放控制标准,所以生产时只需将清洗废水的 pH 值和 Zn<sup>2+</sup> 控制在排放标准以内即可。

经检测,清洗废水的 pH 值在 6 ~ 7 之间, Zn<sup>2+</sup> 浓度小于 1.0 mg/L,可达到一级排放指标,如表 6 所示。

表 6 Zn-Fe-SiO<sub>2</sub> 镀层废水的排放指标

Table 6 Discharging targets of Zn-Fe-SiO<sub>2</sub> plating sewage

指标名称	实测值	国家污水综合排放标准规定值 (GB8978—1996)		
		一级	二级	三级
pH 值	6 ~ 7	6 ~ 9	6 ~ 9	6 ~ 9
[Zn <sup>2+</sup> ]	< 1.0 mg/L	2.0 mg/L	5.0 mg/L	5.0 mg/L

另外, Zn-Fe-SiO<sub>2</sub> 复合镀层不用钝化,镀液无氰无毒,完全消除了有毒物质的危害,而且整个制备工艺过程无毒、无害、无需加热加压,不会发生中毒、燃烧、爆炸等安全事故,有利于操作工人的身体健康和环境保护。

## 4 结语

1) 电流密度、极间距、搅拌方式、阳极数量及排布方式、添加剂等对 Zn-Fe-SiO<sub>2</sub> 复合镀层的外观影响很大;电流密度应控制在 140 ~ 180 A/m<sup>2</sup> 之间;极间距应保持在 20 ~ 30 cm 之间;搅拌强度应适中;搅拌间歇时间为 20 ~ 30 min 较好;在阴极两侧各挂 3 片阳极为最佳,并且要均匀分布;应当定期补充添加剂,补充添加剂时要以勤加少加为原则;生产时必须规范操作,否则镀层容易出现条纹、发暗、烧焦、麻点等缺陷。

2) 电沉积 Zn-Fe-SiO<sub>2</sub> 复合镀层达到了较好的技术指标,镀层外观光亮,成分和厚度均匀,厚度为 20 ~ 23  $\mu\text{m}$ ,盐雾试验达到了 416 ~ 448 h,耐腐蚀性能超过了镀锌层和 Zn-Fe 合金镀层,并且镀液 pH 值、镀液成分和沉积速率稳定。

3) 在 Zn-Fe-SiO<sub>2</sub> 复合镀层的连续生产过程中,工艺稳定性好,维护措施简单方便,生产的环保及安全性也非常好,具备了产业化的技术基础和工艺流程。

### 参考文献

- [1] Abayarathna D, Hale E B, O'Keefe T J, et al. Effects of sample orientation on the corrosion of zinc in ammonium sulfate and sodium hydroxide solutions [J]. Corrosion Science, 1991, 33 (7): 755 - 768
- [2] Rizzi K W. New zinc electroplate fights both wear and corrosion [J]. Metal Progress, 1986, 129 (2): 51 - 54
- [3] Guo R, Weinberger F. Pitting corrosion of passivated zinc mono-crystals [J]. Corrosion, 1995, 51 (5): 356 - 366
- [4] Qu Q, Yan C, Zhang L, et al. Initial atmospheric corrosion of zinc sprayed with NaCl [J]. Trans. Nonferrous Met. Soc. China, 2003,

- [5] Ramanauskas R, Muleshiova L, Maldonado L, et al. Characterization of the corrosion behavior of Zn and Zn alloy electrodeposits; atmospheric and accelerated tests [J]. *Corrosion Science*, 1998, 40(2):401-410
- [6] 沈品华, 屠振密. 电镀锌及锌合金(第1版)[M]. 北京:机械工业出版社, 2002
- [7] Wilcox G D, Gabe D R. Electrodeposited zinc alloy coatings [J]. *Corrosion Science*, 1993, 35(5):1251-1258
- [8] 曾祥德. 全光亮锌铁合金电镀工艺 [J]. *电镀与涂饰*, 1992, 11(3):24-30
- [9] Zhang Y, Fan Y, Yang X, et al. Study on process and mechanism of electrodeposited Zn-Fe-SiO<sub>2</sub> composite coating [J]. *Plating and Surface Finishing*, 2004, 91(9):39-43
- [10] 范云鹰, 张英杰, 陈 阵, 等. Zn-Fe-SiO<sub>2</sub> 复合镀层的性能研究 [J]. *中国腐蚀与防护学报*, 2005(10):317-320
- [11] 范云鹰, 张英杰, 杨显万, 等. Zn-Fe-SiO<sub>2</sub> 复合镀层的制备及其耐蚀性研究 [J]. *中国稀土学报*, 2004, 22(专辑):357-359

## Study on Electrodeposited Zn-Fe-SiO<sub>2</sub> Composite Coatings

Zhang Yingjie, Fan Yunying, Dong Peng, Luo Shaolin

(*Kunming University of Science and Technology, Kunming 650093, China*)

[ **Abstract** ] Experiments on electrodeposited Zn-Fe-SiO<sub>2</sub> composite coatings are reported. Effects of current density, distance between electrodes, stir, number and distributing pattern of anodes and additives on the appearance of coatings are discussed, and the technical targets of the experiment are given. The results show that stability of technics is satisfactory. The maintenance operation is convenient, and the process is innocuous and safe.

[ **Key words** ] electrodeposition; composite coating; Zn-Fe-SiO<sub>2</sub>