

Zn–Fe–SiO₂ 复合电沉积中试研究¹

张英杰^{1, 2}, 范云鹰¹, 董鹏¹

1. 昆明理工大学材料与冶金工程学院, 云南昆明 (650093)

2. 曲靖师范学院, 云南曲靖 (650011)

E-mail: yunyingfan7739@sina.com

摘要: Zn–Fe–SiO₂ 复合镀层具有耐蚀性能优良、无需钝化处理等优点, 为了更好地将其应用于生产实践, 进行了电沉积 Zn–Fe–SiO₂ 复合镀层的中试研究。论文中考察了电流密度、极间距、搅拌方式、阳极数量及排布方式、添加剂等对 Zn–Fe–SiO₂ 复合镀层外观的影响, 还考察了镀层的均匀性和镀液的稳定性, 获得了较好的技术指标。研究结果表明, 电沉积 Zn–Fe–SiO₂ 复合镀层工艺稳定性好, 维护措施简单方便, 生产的环保及安全性也很好, 应用前景广阔。

关键词: 电沉积; 复合镀层; Zn–Fe–SiO₂; 中试

中图分类号: TG178

0. 前言

镀锌是钢铁零件主要的防护性镀层之一, 其应用十分广泛。但世界性的环境污染日益严重, 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^[1~4], 促使人们去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 (Fe% < 1%) 耐蚀性较高, 但是镀层需要钝化, 高铁 Zn–Fe 合金镀层 (Fe% > 1%) 无需钝化, 但镀层的耐蚀性还不是很理想^[5~8]。

为了开发镀层性能优良、清洁环保的电沉积技术, 张英杰等自 2001 年起开始电沉积 Zn–Fe–SiO₂ 复合镀层技术的工艺研究。结果表明, Zn–Fe–SiO₂ 复合镀层无需钝化, 其耐蚀性优于镀锌和锌铁合金, 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^[9~11]。

1. 试验方法及结果

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 1000 mm × 1000 mm, 日处理量 5~10 m²; 阴极材料为低碳钢板, 1000 mm × 1000 mm, 阳极材料为零号锌板, 1200 mm × 250 mm × 2 mm; 化学除油条件为 40~60 °C, 20~30 min, 镀前活化时间 3~5 min, 单件施镀时间 60 min, 连续运行时间 30 d。

1.1 镀层外观

试验结果表明, Zn–Fe–SiO₂ 复合镀层的外观主要受以下几个因素影响:

1.1.1 电流密度

电流密度在 140~180 A/m² 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。

1.1.2 极间距

阳极与阴极之间的距离保持在 20~30 cm 比较好, 如果极间距过近, 则镀层易烧焦; 如

¹ 本课题得到教育部博士点基金项目 (20050674007) 的资助。

果极间距过远，则镀层发暗。

1.1.3 搅拌方式

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

1.1.4 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，则镀层容易烧焦，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。

1.1.5 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 SiO₂ 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 SiO₂ 含量（质量分数）及厚度和耐蚀性
Table 1 SiO₂ content(mass%), thickness and corrosion resistance of different parts of coating

样片编号	SiO ₂ /%	厚度/ μm	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 过低，则阴极析氢现象明显，镀层容易出现条纹，如果 pH 过高，则镀液中 Fe^{2+} 容易氧化成 Fe^{3+} ，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 Changing 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-SiO₂ 复合镀层工艺中，镀液组分主要包括 Zn²⁺, Fe²⁺, K⁺, Cl⁻, SO₄²⁻ 等，离子的变价仅指 Fe²⁺ 氧化成 Fe³⁺ 的过程。

导电物质 K⁺, Cl⁻, SO₄²⁻ 的浓度变化仅受镀液蒸发、镀件入槽时水份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⁻ 的浓度变化即可。而 Zn²⁺ 和 Fe²⁺ 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。Fe²⁺ 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，采取措施如下：

- (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，尽量避免镀液的挥发；
- (4) 镀件入槽和出槽前适当延长控水时间，以减小水份的带入量和镀液的带出量。
- (5) 控制好镀液的 pH 值，尽量降低 Fe²⁺ 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 Zn²⁺, Fe²⁺ 和 Cl⁻ 浓度十分稳定，Fe³⁺ 到 20 天后才出现，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 g/L
Table 3 Changing trend of bath composition g/L

镀液成分	第 1 天	第 5 天	第 10 天	第 20 天	第 30 天
[Zn ²⁺]	46~47	46~47	46~47	46~47	46~47
[Fe ²⁺]	1.65~1.66	1.65~1.66	1.63~1.64	1.60~1.61	1.56~1.58
[Fe ³⁺]	0	0	0	0.01	0.02
[Cl ⁻]	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即生产效率。镀层沉积速率在试验过程的变化趋势如表 4 所示。

表 4 镀层沉积速率的变化趋势
Table 4 Changing trend of deposition rate of coating

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–SiO₂ 复合镀层试验取得了如下技术指标（表 5）：

表 5 技术指标
Table 5 Technical targets of the experiment

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 ₂ 含量	0.47~0.56%	均匀
镀层厚度	20~23 μm	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为 280 h 和 300 h^[10]。

由表 5 可知，Zn–Fe–SiO₂ 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–SiO₂ 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 Zn²⁺, Fe²⁺, K⁺, Cl⁻, SO₄²⁻ 等。国家污水综合排放标准（GB 8978–1996）对 Fe²⁺, K⁺, Cl⁻ 和 SO₄²⁻ 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 Zn²⁺ 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，Zn²⁺ 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–SiO₂ 镀层废水的排放指标
Table 6 Discharging targets of Zn–Fe–SiO₂ plating sewage

指标名称	实测值	国家污水综合排放标准规定值 (GB 8978–1996)		
		一级	二级	三级
pH 值	6~7	6~9	6~9	6~9
[Zn ²⁺]	<1.0 mg/L	2.0 mg/L	5.0 mg/L	5.0 mg/L

另外，Zn–Fe–SiO₂ 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–SiO₂ 复合镀层的外观影响很大，电流密度应控制在 140~180 A/m² 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–SiO₂ 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 μm，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–SiO₂ 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 monocrystals[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, 13(5):1243~1246
- [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[M].第1版.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-SiO₂ composite coating [J]. Plating and Surface Finishing, 2004, 91(9):39~43
- [10] 范云鹰,张英杰,陈阵等.Zn-Fe-SiO₂ 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-SiO₂ 复合镀层的制备及其耐蚀性研究.中国稀土学报,2004,22(专辑):357~359

Mid-scale experiment and research on Zn-Fe-SiO₂ composite plating

ZHANG Yingjie^{1, 2}, FAN Yunying¹, DONG Peng¹

1.Faculty of Materials and Metallurgical Engineering, Kunming University of Science and Technology, Kunming, Yunnan (650093)

2.Qujing Normal University, Qujing, Yunnan (650011)

Abstract

Zn-Fe-SiO₂ composite coatings have excellent corrosion resistance without chromated. In order to apply this kind of coatings in industry, mid-scale experiment of Zn-Fe-SiO₂ composite plating was carried out. Effects of current density, distance between electrodes, stir, number and distributing pattern of anodes and additives on the appearance of coatings were studied, and the stability of coatings and plating bath were studied too. Satisfactory technical parameters were got in the experiment. The results show that stability of this technique is good, maintenance operation is convenient, the process of plating is innocuous and safe, and this kind of composite coatings and its plating technology have wonderful application outlook.

Key words: Plating, Composite coating, Zn-Fe-SiO₂, Mid-scale experiment