

锌—铁合金电镀工艺参数 对镀层含铁量的影响

李华为

魏文华

(化学系)

(辽宁大学)

摘 要 本文研究从氯化物体系中电沉积锌—铁合金镀层,讨论了 pH 值、电流密度、搅拌、温度等工艺参数对镀层含铁量的影响,并优选出获取 Zn—0.2%Fe 合金镀层的工艺条件。

关键词 电镀;合金镀层;工艺参数

镀锌层作为阳极镀层被广泛应用于防止钢铁件的大气腐蚀,但在酸、碱和盐的水溶液中,在含二氧化硫和硫化氢的大气及海洋性潮湿空气中,在高湿空气中,及封存包装容器中的有机酸氛围里,纯锌层的耐蚀性均较差。

锌铁合金镀层中除锌外,还有一定量铁析出,而存在于经钝化处理的钝化膜中,钝化膜在干燥收缩变小时,裂纹难于达到镀层表面,因而可以延缓腐蚀过程,使抗蚀性能大大提高^[1]。据资料记载,5 μm 厚的锌—铁合金镀层耐中性盐雾实验可达 2000 小时^[2]。锌铁合金镀层按其含铁量可分为两大类。国外研究并已实用的锌铁合金镀层,按含铁量分为 3~25%和 0.4~0.8%两类。前者由于含铁量高,无法进行常规钝化,需光亮镀一层锌才能常规钝化,增加了处理工序;后者由于含铁量低于 1%,用常规方法直接钝化,其耐蚀性能大大提高^[3]。

从目前国外的研究进展看,发展含铁量低于 1%的锌铁合金电镀工艺可能是今后发展的方向^[4]。本文拟就电镀时的工艺参数对锌铁合金镀中镀层含铁量的影响做一些初步探讨,并在此基础上,应用正交实验设计优选出获取 Zn—0.2%Fe 镀层的工艺条件。

1. 实验方法

1.1 电解液

实验选取了氯化物电解液作为基础溶液,原料均采用分析纯化学试剂,其成分如下:

氯化锌(ZnCl_2)	72~80g/l
氯化亚铁($\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$)	15~16g/l

氯化钾	140~180g/l
硼 酸	8~24g/l
柠檬酸钠	12g/l
抗坏血酸	0.4~0.8g/l
添加剂	30~40ml/l

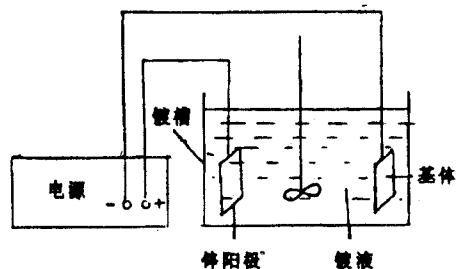
每次实验配制 250ml 溶液,实验完毕后更换新溶液.溶液酸度采用 1N 盐酸或氢氧化钾溶液调节.

1.2 电极

本实验采用的阴极为 $70 \times 40 \times 1\text{mm}$ 的铜板试片,阳极采用的为 $70 \times 40 \times 4\text{mm}$ 的锌板,阴阳面积比为 1:1. 为了防止不溶性的残渣污染镀液,电镀时阳极套有尼龙布袋. 电镀前,阴极先进行除油、酸洗与常规处理.

1.3 电镀操作

将预处理过的试片置于电镀液中,按给定的工艺条件通直流电 5 分钟. 电镀完毕后,用流水把试片冲洗干净,溶下镀层待分析. 实验装置如图 1 所示.



1.4 镀层中铁含量的分析

镀层中铁含量的分析,是将镀层用 1:1HCl 从基体上溶解后,用 721 分光光度计进行分析测定.

图 1 实验装置图

2 实验结果及讨论

在合金电镀中,工艺参数——电流密度、搅拌、温度、pH 值和槽液各成份的浓度等都会影响槽液中两种金属共沉积的比例、镀层的物理性质以及沉积速度. 为了保持一定的合金镀层的成分,任何一个参数发生明显的变化,就需要另外一个或几个参数的组合有相应补偿性的明显的变化. 在本工艺中经实验表明,pH 值、电流密度、温度、搅拌等都会影响镀层含铁量.

2.1 pH 值的影响

溶液的 pH 值与镀层中含铁量有着密切关系,实验表明,随着 pH 值的升高,镀层中含铁量也随之增多,在 pH 值等于 2.0~3.0 范围内可获得彩色钝化良好的镀层. 高于上限时,镀液趋于碱化, $[\text{OH}^-]$ 上升,在阴极表面有氢氧化物生成,形成一层薄膜,从而抑制锌的沉积,使镀层含铁量增多;此外 pH 升高,抗坏血酸稳定性将减弱,使得 Fe^{3+} 含量增加,产生 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 沉淀,造成镀液混浊,镀层灰暗粗糙;当 pH 值低于下限时,镀液酸度增大,阳极溶解加快,镀液中锌含量相对增多,致使镀层中含铁量减小. 在 pH 值不同的镀液中做试片,经彩色钝化后,发现 pH 值低于下限时试片镀层钝化后发黑,而高于上限时,试片

钝化后表面出现蓝带, 只有当 pH 值在 3 左右时, 钝化膜彩虹色泽最佳。

表 1 pH 值对镀层中含铁量的影响

($D_K = 2.2 \text{ A/dm}^2$ $t = 23^\circ\text{C}$)

pH	0	1	1.8	2	2.2	3	3.8	4	4.2	5
Fe%	0.07	0.08	0.085	0.087	0.090	0.20	0.27	0.31	0.31	0.31
彩钝 状况	差	较好	良好	好	好	好	上部有 蓝带	上部有 蓝带	上部有 蓝带	有大量 蓝带

2.2 电流密度的影响

电流密度是影响合金镀层中各金属含量、镀层质量和性能、氢过电位及电能消耗的重要因素之一。实验表明, 阴极电流密度控制在 $1.8 \sim 2.2 \text{ A/dm}^2$ 内能够获得彩钝效果良好的镀层。与 d 区元素合金共沉积理论相反, 在其它条件相同情况下, 随着 D_K 的增加, 阴极极化作用随着增加, 镀层中含铁量明显增长, 镀层变得细致光亮。当电流密度低于下限时, 由于阴极极化作用较小, 镀层结晶粗大, 亮度较差; 当电流密度高于上限时, 由于电流密度升高, 沉积速度加快, 阴极区 H^+ 放电速度也加快, 造成阴极附近严重缺乏金属离子, 氢气大量析出, 使得金属的碱盐夹杂在镀层里, 抑制了锌层的沉积, 使铁含量相对增加, 镀层发黑。由于受彩色钝化的影响, 含铁量高的镀层钝化效果较差, 因此本工艺采用电流密度在 $1.8 \sim 2.2 \text{ A/dm}^2$ 。

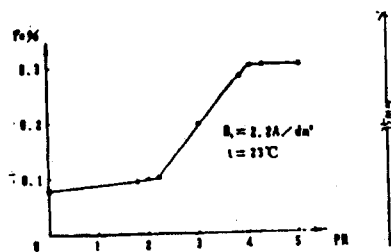


图 2 pH 值与镀层中铁含量的关系

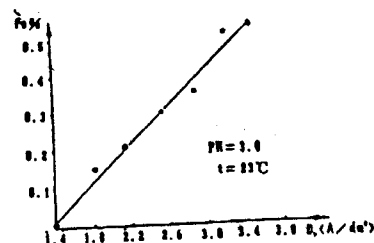


图 3 电流密度与镀层中铁含量的关系

表 2 电流密度与镀层中铁含量的关系

pH = 3.0 $t = 23^\circ\text{C}$

电流密度 (A/dm^2)	1.4	1.8	2.1	2.5	2.9	3.2	3.6
Fe%	0.01	0.16	0.20	0.30	0.34	0.56	0.57
彩钝 状况	好	好	好	良好	上部有 蓝带	有大量 蓝带	有大量 蓝带

当只需要光亮的锌铁合金镀层时, 通过赫尔槽试验表明, 电流可以控制在 $0.67 \sim 3.5 \text{ A/dm}^2$ 之间。以下是赫尔槽试验的样板情况。

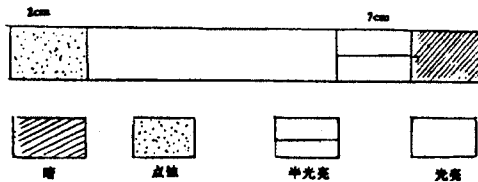


图4 赫尔槽试验样板

2.3 温度的影响

本工艺在室温条件下,一般均能获得良好的镀层.通常随着槽液温度的升高,合金镀层中电位较正的金属比例提高,但本试验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,辐铁含量相对减少.这主要是由于: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,从而加快了锌层沉积,锌层沉积尤如添加剂一样吸附于阴极表面,抑制铁的析出.使镀层中含铁量相对减少;同时,升高温度还防止和消除了阳极钝化,加快阳极溶解,使得镀液中锌离子浓度相对增加,也致使镀层中含铁量相对减小.从镀层表观看,镀层的光亮度随着温度升高而降低,据推测有二方面的原因:(1)电解液温度的升高会使阴极极化作用降低,从而使镀层结晶变粗;(2)由于镀液温度的升高,破坏了添加剂的整平作用.

表3 温度与镀层中铁含量的关系

(pH=3.0 $D_K=2.2A/dm^2$)

T(°C)	20	30	40	50
镀层表观	光亮均匀	光亮均匀	光亮均匀	光亮略差
Fe%	0.19	0.18	0.11	0.09
彩钝状况	好	好	较好	略差

2.4 搅拌的影响

搅拌能够加快电解液的扩散和对流,增加阴极附近的离子浓度,提高阴极电流密度,加速电沉积过程,从而提高工作效率.搅拌还可提高整平效果,因此可以增加镀层光亮度和减小镀层孔隙等,但剧烈的搅拌会搅起槽底的沉渣而沾污电镀层,使镀层粗糙及产生毛刺、斑点等弊病.通常在合金电镀中,增加搅拌能够提高合金镀层中电位较正的元素的含量,即增加铁的含量.

实验表明,在适当搅拌下,镀层表观及钝化后的状况都最佳.

表4 搅拌与镀层中铁含量的关系

(pH=3.0 $t=23^{\circ}C$ $D_K=2.2A/dm^2$)

搅拌(转/分)	0	100	200	300	400
镀层表观	光亮均匀	光亮均匀	光亮均匀	光亮均匀	光亮均匀
Fe%	0.12	0.12	0.13	0.14	0.17
钝化状况	略有蓝带	良好	较好	好	极好

3 工艺的选择

实验表明,对镀层中含铁量影响的最主要因素有镀液中金属浓度比(即 $[\text{Fe}^{2+}]/[\text{Fe}^{2+} + [\text{Zn}^{2+}]\text{mol}]$ 、电解液 pH 值及电流密度. 因此为了选择最佳的实验条件,在上述实验的基础上采用正交实验设计对工艺参数进行优选.

根据影响锌铁合金镀层成分因素的实验结果,选择金属浓度比、pH 值、电流密度这三个因素,每个因素取三种水平,选用 $L_9(3^4)$ 正交表安排 3 个因素,每因素有 3 种水平,共做 9 次试验,列表如下:

表 6 因素水平表

因 素 水 平	$[\text{Fe}^{2+}]/[\text{Fe}^{2+} + \text{Zn}^{2+}]\text{mol}$	pH	电流密度 (A/dm^2)
1	0.024	2.5	1.8
2	0.073	3.0	2.1
3	0.122	3.5	2.5

表 7 锌铁合金电镀正交实验分析

因 素 实 验 号	$[\text{Fe}^{2+}]/[\text{Fe}^{2+} + \text{Zn}^{2+}]\text{mol}$	pH	电流密度 (A/dm^2)	镀 层 含铁量(%)	彩钝状况
1	0.024	2.5	2.5	0.06	好
2	0.024	3.0	1.8	0.06	好
3	0.024	3.5	2.1	0.09	好
4	0.073	2.5	2.1	0.103	好
5	0.073	3.0	2.5	0.14	好
6	0.073	3.5	1.8	0.13	好
7	0.122	2.5	1.8	0.13	好
8	0.122	3.0	2.1	0.186	好
9	0.122	3.5	2.5	0.28	有大量蓝带

根据表中所列实验数据,计算每一个因素各个水平参与实验导致的平均结果. 因素 $[\text{Fe}^{2+}]/[\text{Fe}^{2+} + \text{Zn}^{2+}]$ 取三个水平,每个水平进行三次实验,导致三个平均结果分别为:

$$\text{水平 1} \quad [\text{Fe}^{2+}]/[\text{Fe}^{2+} + \text{Zn}^{2+}] = 0.024$$

$$\frac{0.06 + 0.06 + 0.09}{3} = 0.07$$

$$\text{水平 2} \quad [\text{Fe}^{2+}]/[\text{Fe}^{2+} + \text{Zn}^{2+}] = 0.073$$

$$\frac{0.103 + 0.14 + 0.13}{3} = 0.124$$

$$\text{水平 3} \quad [\text{Fe}^{2+}]/[\text{Fe}^{2+} + \text{Zn}^{2+}] = 0.122$$

$$\frac{0.13+0.186+0.28}{3}=0.199$$

同理,因素 pH 值的三个水平所导致的平均结果分别为:

$$\begin{array}{ll} \text{水平 1} & (\text{pH}=2.5) \\ \frac{0.06+0.103+0.103}{3} & =0.098 \end{array}$$

$$\begin{array}{ll} \text{水平 2} & (\text{pH}=3.0) \\ \frac{0.06+0.14+0.186}{3} & =0.129 \end{array}$$

$$\begin{array}{ll} \text{水平 3} & (\text{pH}=3.5) \\ \frac{0.09+0.103+0.28}{3} & =0.167 \end{array}$$

因素电流密度的三个水平所导致的平均结果分别为:

$$\begin{array}{ll} \text{水平 1} & (D_k=1.8\text{A}/\text{dm}^2) \\ \frac{0.06+0.13+0.13}{3} & =0.11 \end{array}$$

$$\begin{array}{ll} \text{水平 2} & (D_k=2.1\text{A}/\text{dm}^2) \\ \frac{0.09+0.103+0.186}{3} & =0.126 \end{array}$$

$$\begin{array}{ll} \text{水平 3} & (D_k=2.5\text{A}/\text{dm}^2) \\ \frac{0.06+0.14+0.28}{3} & =0.16 \end{array}$$

从上述计算结果分析,要获得含铁量较高的锌铁合金镀层,应采用 $[\text{Fe}^{2+}]/[\text{Fe}^{2+} + \text{Zn}^{2+}]=0.122$; $\text{pH}=3.5$; $D_k=2.5\text{A}/\text{dm}^2$,但是由于采用这一方案所获得的合金镀层表面彩钝状况较差,有蓝色条纹,因此本工艺采用 $[\text{Fe}_{2+}]/[\text{Fe}^{2+} + \text{Zn}^{2+}]=0.122$; $\text{pH}=3.0$ $D_k=2.1\text{A}/\text{dm}^2$,此方案已被实验证明为优秀方案.

4 结 语

综上所述,在锌铁二元合金电镀中,为了获得组成符合需求的合金成份,必须考虑电镀液中铁与锌的浓度比、pH 值、电流密度对所得合金组成相对含量的影响,以及其它操作条件的影响.总之,只要全面、严格地控制工艺参数,就可以镀出合格的锌铁合金镀层.鉴于钝化效果的影响,实验表明,只有当含铁量在 0.2% 以下时,彩钝效果才能良好,否则,钝化后出现蓝色条纹,耐蚀性能下降.

参 考 文 献

- [1] 曾祥德,电镀与涂饰,1993,12(1)62
- [2] 永田一雄,实务表面技术,1987,12
- [3] 曾祥德,电镀与涂饰,1992,11(3),25
- [4] 铃木勇,实务表面技术,1988,10