



(12) 发明专利申请审定说明书

(21) 申请号 85106516

[51] Int.Cl⁴
C25D 3/56

[44] 审定公告日 1989年8月9日

[22] 申请日 85.8.30

[30] 优先权

[32] 84.12.3 [33] US [31] U.S. N677

[71] 申请人 美国钢铁工程及顾问公司

地址 美国宾夕法尼亚州匹兹堡

[72] 发明人 威廉·罗伯特·约翰逊

拉里·爱德华·菲斯特

[74] 专利代理机构 中国专利代理有限公司

C25D 5/04

代理人 罗宏 刘元金

说明书页数:

附图页数:

[54] 发明名称 锌-铁合金镀层的电沉积

[57] 摘要

在电沉积锌-铁合金镀层时, 电流密度范围为43—172安培/平方分米、流程速度为30.4—152米/分钟, 可以镀得附着良好的光亮锌-铁镀层, 其中含铁10—20%。所用的电解液其温度保持在54.4—71.1℃之间, 电解液中含有FeCl₂、ZnCl₂、KCl、K₂SO₄、一种螯合剂例如柠檬酸以及少量主要由聚亚烷基二醇组成的一种加成化合物。

权 利 要 求 书

1.一种电沉积Zn-Fe 合金镀层的电解液,主要由4-10克/升 Fe^{2+} , 50-80 克/升 Zn^{2+} , 240-300克/升 Cl^- , 6-12克/升 SO_4^{2-} , 0.5-5 克/升其量足以防止三价铁离子生成沉淀的螯合剂,而该螯合剂选自柠檬酸盐、醋酸盐和琥珀酸盐, 0.5-2毫升/升含有一种或者多种分子量为600-1050的聚亚烷基二醇的加成化合物以及余量为水所组成。

2.一种根据权利要求1 所述的电解液,其中所述的螯合剂为柠檬酸根,所述的聚亚烷基二醇为聚乙二醇。

3.一种根据权利要求1 所述的电解液,其中所述的聚乙二醇用量在0.7-1.2 毫升/升的范围内。

4.一种根据权利要求2 所述的电解液,其中所述的聚亚烷基二醇为聚乙二醇,且其用量在0.7-1.2 毫升/升的范围内。

5.一种在以30.4-152米/ 分钟的流程速度行进的钢带上电沉积Zn-Fe合金镀层的方法,其中电沉积是通过可溶性锌基阳极和以氯化物为主盐的电解液向带材供给43-172安培/ 平方分米的电流密度、电解液在带材和阳极之间以足够高的流速循环流动以支持该电流密度而得以实现的,其特征在于,在所述的流程速度和电流密范围内电沉积含有10~20% Fe的Zn-Fe 光亮镀层所用的电解液,其中电解液保持在54.4-71.1 °C 的温度范围内,并且其中电解液的pH值为2 到3.5,而且基本上由4-10克/升 Fe^{2+} , 50-80克/升 Zn^{2+} , 240-300 克/升 Cl^- , 6-12 克/升 SO_4^{2-} , 0.5-5 克/升其量足以防止三价铁离子生成沉淀物的一种螯合剂,而该螯合剂选自柠檬酸盐、醋酸盐和琥珀酸盐, 0.5-2毫升/升其中含有一种或者多种分子量为600-1050的聚亚烷基二醇的加成化合物及余量水所组成。

6.一种根据权利要求5 所述的方法,其中所述螯合剂为柠檬酸根,而所述的聚亚烷基二醇为聚乙二醇。

7.一种根据权利要求6 所述的方法，其中所述的聚乙二醇的用量范围为0.7-1.2 毫升/ 升。

锌-铁合金镀层的电沉积

本发明涉及电镀锌-铁合金镀层,更具体的说,本发明所涉及的是使用以氯化物为主盐的电解液来生产这种镀层。

在过去几年中,人们不断关注汽车的防腐蚀问题,从而在发展能对钢基体提供所要求保护性能的镀层方面引起了越来越多的研究活动。经热浸镀锌过的产品现已成功地用于各种非裸露的零件。在那些需要优良表面的地方已采用单面电镀锌层并涂覆富锌涂料。对于更高的防锈性能,特别是为了达到装饰效果,已不断使用双面分别经热浸镀锌过的产品。为了满足减少锌镀层重量的需要,已推出很多种锌合金电镀层。人们已发现,锌与较其更贵的金属,例如镍、铁、钴、铬、锡以及钨共同沉积,能以比较薄的镀层在各种加速腐蚀试验中提供优于较厚锌镀层的防腐蚀性能。在某些情况下,人们还发现这些锌合金镀层的着漆性能要比纯锌表面的着漆性能优越。

许多研究人员所进行的研究表明,含有10~20% 铁的锌-铁合金在厚度为5~10微米时提供了耐腐蚀性能、着漆性能及可成形性能方面的最佳试验数据。各种镀槽装置和电解液均适合于电镀这种锌-铁合金镀层。T.Irie等人已在1984年第四届AES 带材连续电镀讨论会会刊上指出,以氯化物为主盐的各种电镀液的阴极效率和导电性大大优越于以硫酸盐为主盐的电镀液,从而前一类电镀液具有较高的生产率,而且电能消耗也低。然而,正如T.Irie等人所指出的那样,沉积层中的铁含量不但是所用电流密度的函数,也是带材流程速度的函数,因而铁含量随着电流密度的增大或者随着流程速度的减少而急剧增加。但是,现已发现,大

大提高氯离子浓度就可以防止这种不规则的共沉积。

虽然提高氯离子浓度可以基本上克服不规则共沉积问题，但是沉积层的外观和附着力则由电镀密度所决定——以致于为要获得符合要求的镀层外观而必须采用大于100 安培/ 平方分米的电流密度。尽管生产厂商一般都宁愿使用大约107.6 安培/ 平方分米或更大的电流密度，以便最大限度地提高生产率，但是经常出现这样的情况，譬如由于机械方面的故障以及带材输送装置的故障，为要达到所需的镀层重量就不得不将电镀流程的速度放慢下来，而且电镀所用的电流密度也必须相应地减小。因此，人们就需要有一种能够提供下列综合性能的电解液：(i)在宽广的流程速度和电流密度范围内，铁和锌能以恒定的比例共沉积，而且(ii)在同样宽广的范围内，镀层具有所要求的外观和附着力。现已发现，可以用添加少量硫酸根的方法将以氯化物为主盐的电解液加以改进，而获得这样的综合电镀性能，而且还发现，这种电镀性能可以采用一种加成化合物来进一步增强，该加成化合物含有一种或多种分子量在600 ~ 1050范围内的聚亚烷基二醇。结合所附的权利要求书及附图阅读下述说明，就能更好理解该发现所带来的好处，其中：

附图1 是用来说明使用常规的锌- 铁电解液时电流密度和流程速度对镀层组成影响的三维图，

附图2 是用来说明使用本发明电解液时获得宽广的均匀镀层范围的三维图。

起初，在为模拟商业上的带材电镀条件而设计的循环电镀槽中进行了实验室试验，其中电解液以相当于商业上带材电镀流程速度的速度流过一个静置的阴极和阳极。使用了二种不同尺寸的循环电镀槽，每种电镀槽均能模拟最高为180 米/ 分钟的流程速度，而电流密度最高为269 安培/ 平方分米。在进行电镀之前，先将0.79毫米厚的钢试样在碱性清理溶液中进行电解清理，然后在HCl 溶液中进行酸浸处理。开始的研究

是使用以氯化物为主盐的常规含 Fe^{2+} 离子和 Zn^{2+} 离子的电解液来进行的，这种电解液是将简单的金属氯化物盐以相当于所需镀层组成的浓度比例经溶解而制得的(Cl^- 总浓度不大于240克/升)。该研究表明，为了避免在这种电解液中产生不规则的共沉积，必须将电镀过程限制在相当低的电流密度下来进行，也即小于43安培/平方分米。使用这种电解液所得到的研究结果示如图1。由该图可见，镀层中的铁含量随流程速度的增大及/或电流密度的提高而大幅度下降。这种性能变化阻碍了在主流程度会发生变化的商业设备上带材电镀作业。

后来证实，常规的氯化物锌-铁电解液可以加以改进，使镀层的组成基本上成为电解液中铁锌之比的函数，而不是流程速度或者电流密度的函数。图2示出了采用改进的电解液所得的研究结果，其中镀层中的铁锌比在宽广的电流密度范围和流程速度范围内，基本上是恒定不变的。用这种改进了的电解液所镀得的镀层不但附着良好，而且所呈现的外观也符合要求。但是，应当指出的是，当镀层中的铁含量基本上是电解液中铁占总金属浓度的百分数的函数时，镀层中铁的比例稍高于电解液中铁对总金属的比例，例如电解液中铁为总金属含量的10%，镀层中的铁含量则为13%左右。

以氯化物为主盐的电解液含有下列成份：

(a) 量为4-10克/升的 Fe^{2+} ——以 FeCl_2 的形式添加为佳，

(b) 量为50-80克/升的 Zn^{2+} ——以 ZnCl_2 的形式添加为佳，现已发现， Fe^{2+} 的这个浓度范围提供了足够高的金属离子浓度，能使电镀作业在电流密度高达172安培/平方分米的情况下仍然得以进行，

(c) 量为240-300克/升的 Cl^- ——以 KCl 的形式添加为佳，与Irie等人的发现相一致，为了防止不规则的共沉积，所需要的最低量约为240克/升。 Cl^- 浓度提高，还能提高槽液的导电性，从而降低电能消耗，

(d) 量为6-12克/升的 SO_4^{2-} ——以 K_2SO_4 的形式添加为佳，这一浓度范围的硫酸根是(1)提供槽液的长时间稳定性以及(2)扩大电流密度范围(尤其是在该范围的低值端)以便可以得到光亮镀层所必需的，

(e) 其量足以防止不溶性三价铁离子沉淀出来的某种螯合剂。各种螯合剂，例如柠檬酸盐、醋酸盐以及琥珀酸盐均可使用。在本发明的电解液中，柠檬酸根的量0.5 ~ 5 克/升，这是特别理想的——以柠檬酸的形式添加为佳，以及

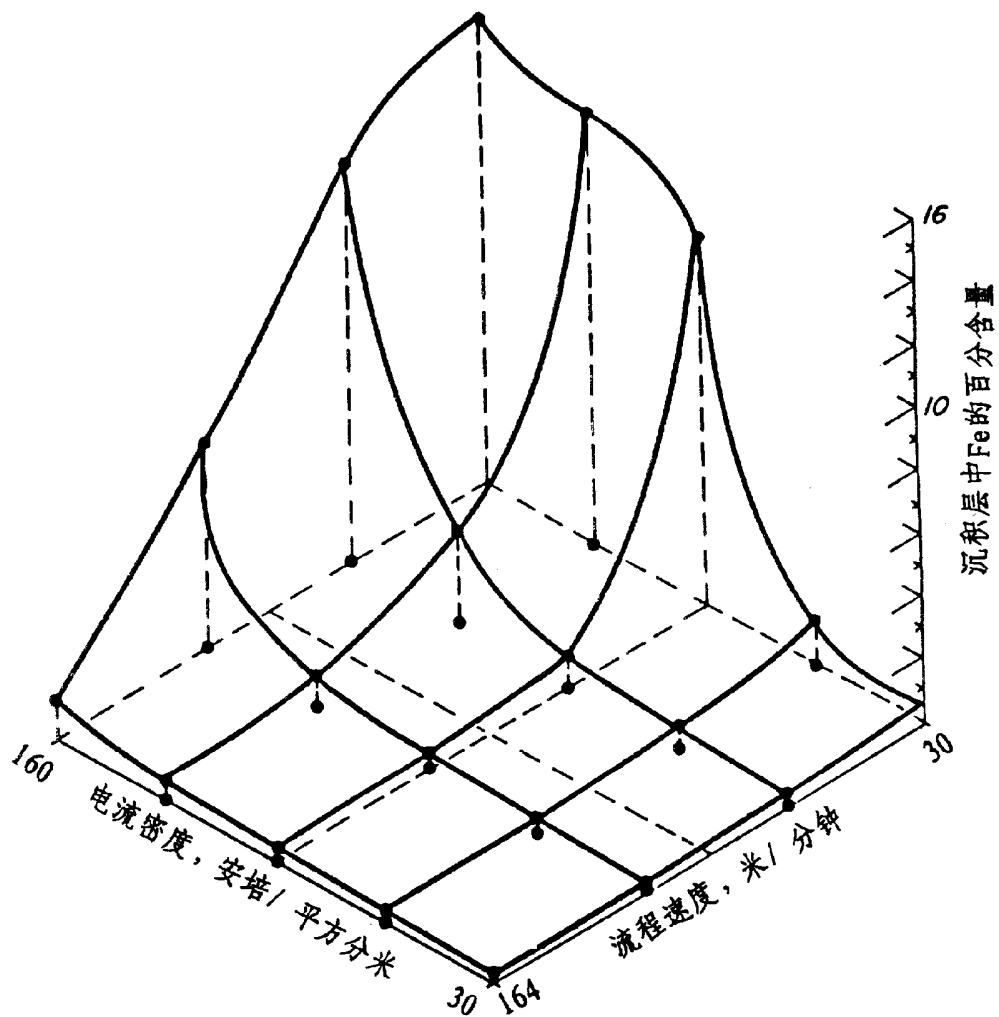
(f) 0.5~2 毫升/升的某种含有分子量为600-1050的一种或多种聚亚烷基二醇的加成化合物。具有这种性质的加成化合物在浓度约小于一个数量级的情况下已用于纯锌层的电沉积中作为晶粒微化剂。现已发现，当这些加成化合物的用量大于上述浓度时，能够扩大电流密度范围和流程速度范围，在该范围内可以得到附着良好的光亮镀层，除此以外，还能够扩大电镀范围，在此范围内可以获得恒定的共沉积。以0.7-1.2 毫升/升的量单独使用一种聚乙二醇或者使用它的混合物，效果尤佳。

在二种不同的电镀装置中——(i) 一种使用常规垂直通过式电镀装置的试验性流程，能供给高达32,000电镀安培并能以152 米/分钟的最高速度处理宽度最大2.54分米的带材以及(ii)大致与US3,483,113 中所示的装置相似的一种径向式电镀装置，对实验室的结果进行了验证。后一种装置在带材沿大直径导辊通过时可以消除缠绕(Throwaround)和边缘增厚，大直径导辊的导电表面仅为导辊圆周面的中央部分——导辊表面的其它部分是一种弹性体。由于钢带紧绕着导辊而通过，边缘紧贴在导辊的弹性部分上——防止与导辊接触的表面上发生电沉积。带材的对面置有多个弯曲形阳极，电镀液在阳极和带材之间循环流动。当使用约2.54厘米的阳极一带材距离、使用可溶性锌基阳极(例如纯Zn或者Zn-Fe合金)并使用高度导电的、以氯化物为主盐的电解液时，电镀电能消耗被降低到最小的程度。后一种电镀装置可以用来生产单面镀层或者双

面镀层，每面可以在不同时间内镀覆。按此构思，还可以在带材的两面分别镀上不同种类的镀层。同样，也可以方便地在每一面镀以不同厚度的镀层。

如上所指出的那样，本发明的电解液适宜在任何现有的电镀装置中使用。所要求的锌-铁合金镀层含有10-20%的Fe，最好含有12-18%的Fe，它可以沉积在以30.4-152米/分钟的流程速度行进的钢带上，其中的沉积过程是用向带材供给43-172安培/平方分米电流密度的方法来完成。电解液的温度以54.4-71.1℃为佳，pH值以2-3.5为佳，这样的电解液以足够高的流速流过带材的表面，以便可以使用必需的电流密度。

申请号 85 1 06516
 Int.Cl.⁴ C25D 3/56
 审定公告日 1989年 8 月 9 日



图

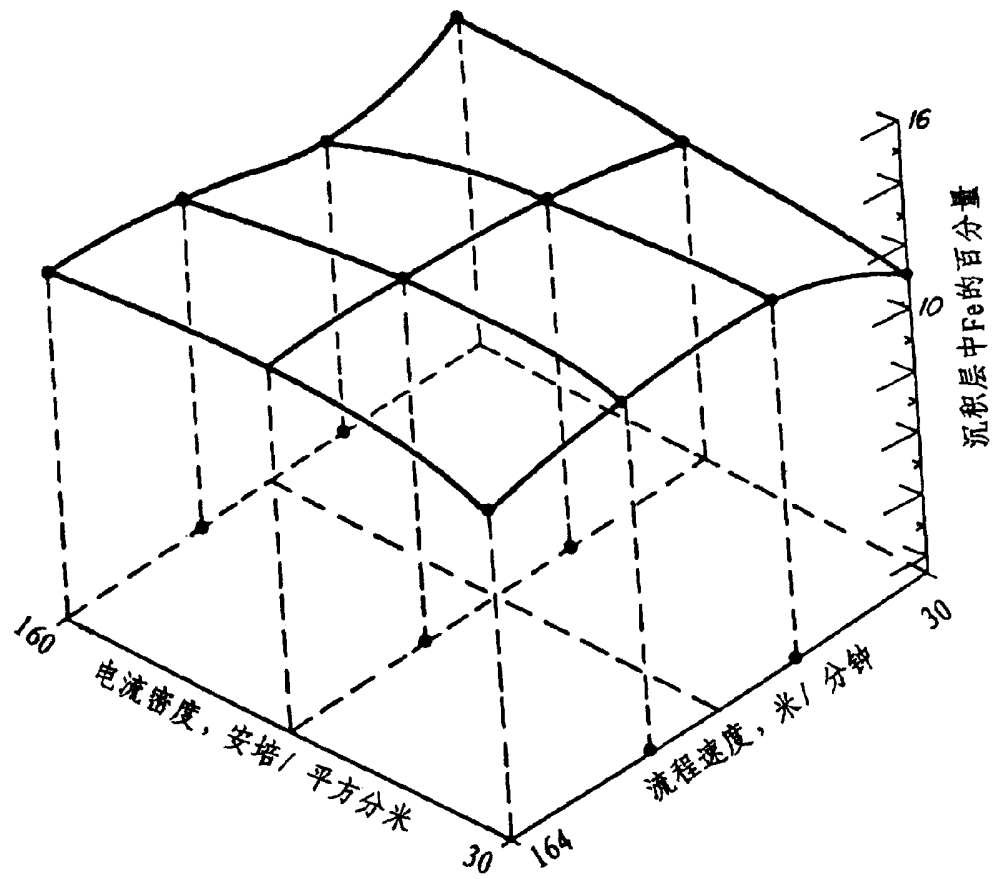


图 2