(19)中华人民共和国国家知识产权局

(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 101948990 A
(43)申请公布日 2011.01.19

(21)申请号 201010296310.4

(22)申请日 2010.09.29

(71)申请人 东北大学
地址 110819 辽宁省沈阳市和平区文化路 3 号巷 11 号

(72)发明人 高波 李世伟 涂赣峰 尹少华 石为喜 胡亮 郝仪

(74)专利代理机构 沈阳东大专利代理有限公司 21109
代理人 梁焱

(51)Int.Cl.
C23C 2/02(2006.01)
C23C 2/06(2006.01)

权利要求书 1 页 说明书 7 页 附图 2 页

(54)发明名称

一种钢丝热浸镀锌的电解助镀方法及电解助镀剂

(57)摘要

一种钢丝热浸镀锌的电解助镀剂，组成为：氯化锌 30～220g/L，氯化钾 0～150g/L，氯化钠 0～150g/L，氯化铵 2～90g/L，硼酸 0～100g/L，醋酸 0～70g/L，氟化钠 1～25g/L，氯化铈 2～50g/L，氟锆酸钾 0～50g/L，甲醇 0～50g/L，过氧化氢 0.5～20g/L，其余为水。电解助镀方法步骤为：碱洗除油，水洗，酸洗除锈，水洗，弱酸活化，电解助镀，烘干，电解助镀剂净化。本发明方法可以减少 $AlCl_3$ 的生成，防止漏镀，同时还可以减少烟尘的生成，电解助镀剂具有相对熔点高的特点，可以提高烘干温度，缩短烘干时间，烘干后的助镀剂有脆性小、与电镀锌结合好、不易脱落的的特点。

CN 101948990 A

1. 一种钢丝热浸镀锌的电解助镀剂，组成为：氯化锌 30 ～ 220g/L，氯化钾 0 ～ 150g/L，氯化钠 0 ～ 150g/L，氯化铵 2 ～ 90g/L，硼酸 0 ～ 100g/L，醋酸 0 ～ 70g/L，氟化钠 1 ～ 25g/L，氯化铈 2 ～ 50g/L，氟锆酸钾 0 ～ 50g/L，甲醇 0 ～ 50g/L，过氧化氢 0.5 ～ 20g/L，其余为水。

2. 采用权利要求 1 所述的电解助镀剂进行钢丝热浸镀锌的电解助镀的方法，其特征在于步骤如下：

（1）碱洗除油：用温度为 60℃～ 80℃、质量浓度为 5 ～ 20% 的 NaOH 溶液清洗钢丝表面；

（2）水洗：用蒸馏水清洗钢丝表面，清洗掉钢丝表面残留的碱液；

（3）酸洗除锈：用常温、质量浓度为 5 ～ 20% 的 HCl 溶液，清洗钢丝表面；

（4）水洗：用蒸馏水清洗钢丝表面；

（5）弱酸活化：用质量浓度为 0.5 ～ 1.5% 的稀 HCl 进一步清洗钢丝，活化钢丝表面；

（6）电解助镀：用 HCl 和 KOH 溶液调节电解助镀剂 pH 为 4 ～ 5.5 ，对钢丝进行电解助镀，控制电流密度为 10 ～ 20A/dm^2，电镀时间为 10 ～ 60 秒；

（7）烘干：分两步进行，第一步 50 ～ 80℃热风烘干，烘干时间 3 ～ 10min；第二步 120 ～ 180℃热风烘干，烘干时间为 2 ～ 8min；

（8）电解助镀剂净化：用板框过滤机连续过滤以沉淀形式析出的 $Fe(OH)_3$。

3. 按照权利要求 2 所述的钢丝热浸镀锌的电解助镀的方法，其特征在于酸洗除锈步骤所用 HCl 溶液中添加六次甲基四胺，添加量为 1 ～ 4g/L。

一种钢丝热浸镀锌的电解助镀方法及电解助镀剂

技术领域

[0001] 本发明属于金属表面处理技术领域，具体涉及钢丝热浸镀锌的电解助镀方法及电解助镀剂。

背景技术

[0002] 热浸镀时为防止钢材在进入合金液前发生氧化而出现漏镀等缺陷，必须在其浸入合金液前进行有效保护。工业热镀高铝 Zn-Al 基镀层的方法有：氢气还原法、双镀法、电解助镀法等。

[0003] 在热镀纯锌或低铝 Zn-Al 合金时用传统的氯化锌和氯化铵做助镀剂可以得到平整光滑均匀的镀层，但是热浸镀高铝 Zn-Al 合金或 Zn-Al 基多元合金时由于助镀剂中的 Cl^- 和合金液中的 Al 反应生成 $AlCl_3$，$AlCl_3$ 剧烈挥发会引起漏镀，严重时出现镀层大面积脱落，或者根本镀不上锌。因此开发出适应性广的助镀工艺是镀锌科技工作者面临的一项重要工作。

[0004] 助镀处理法主要用于钢丝热浸镀，助镀剂起着防止除锈后的钢丝发生二次氧化、提高锌浴对钢丝的浸润性以及镀层与基体（钢丝）结合强度的作用。助镀工艺的优劣对镀层质量、锌耗、生产效率等有着直接影响。

[0005] 根据热镀锌的需要，助镀剂具有以下作用：

1、净化作用：清除工件表面的氧化物、铁盐等杂质。

[0006] 2、隔离作用：在工件表面挂一层助镀剂盐膜，将钢铁表面与空气隔开，防止其再次氧化。

[0007] 3、浸润作用：降低工件和锌液的表面张力，增强锌液对钢铁表面的浸润性。

[0008] 4、净化锌液：溶剂和锌液中的各种有害杂质产生化学反应，形成浮渣将其除去。

5、活化作用：溶剂在锌液内迅速分解，发生一系列化学反应，使钢丝表面进一步活化，促进锌铁合金正常的反应过程，可得附着力牢固的镀层。

发明内容

[0009] 针对目前钢丝热浸镀锌技术存在的问题，本发明提供一种钢丝热浸镀锌的电解助镀方法及电解助镀剂。

[0010] 本发明的电解助镀剂组成为：氯化锌（$ZnCl_2$）的浓度为 30 ～ 220g/L，氯化钾（KCl）0 ～ 150g/L，氯化钠（NaCl ）0 ～ 150g/L，氯化铵（NH_4Cl ）2 ～ 90g/L，硼酸（H_3BO_3）0 ～ 100g/L，醋酸（CH_3COOH）0 ～ 70g/L，氟化钠（NaF）1 ～ 25g/L，氯化铈（$CeCl_3$）2 ～ 50g/L，氟锆酸钾（K_2ZrF_6）0 ～ 50g/L，甲醇（CH_3OH）0 ～ 50g/L，过氧化氢（H_2O_2 ）0.5 ～ 20g/L，其余为水。

[0011] 电解助镀剂中各成分的作用原理如下。

[0012] （1）氯化锌

氯化锌为主盐，有以下作用：

①氯化锌和钢铁表面的 Fe^{2+} 反应生成 $FeZnCl_4$ 达到去除钢铁表面亚铁盐的目的，可消除 Fe^{2+} 对热浸镀的不利影响。

[0013] ②在电解助镀工艺中 $ZnCl_2$ 电离出来的 Zn^{2+} 会在电流的作用下沉积在阴极（钢丝）上，在钢丝表面生成一层致密 Zn 层，对钢丝进行严密的包覆，从而防止其被二次氧化。经试验确定 $ZnCl_2$ 的浓度为 30 ～ 220g/L。

[0014] （2）氯化钾、氯化钠

氯化钠和氯化钾为导电盐，有以下作用：

钾盐的导电性大于钠盐的导电性；钾盐的适用温度范围比钠盐宽，有更强的适用范围；相同条件下钾盐电镀层的脆性小于钠盐电镀层。出于成本方面的考虑，本发明中部分导电盐使用氯化钠代替，这样既可以保证电镀层的质量又可以降低生产成本。KCl 的浓度确定为 0 ～ 150g/L，NaCl 的浓度为 0 ～ 150g/L。

[0015] （3）氯化铵

① NH_4Cl 能与经酸洗和水清洗之后钢表面残留的 Fe^{2+} 发生如下反应，从而消除 Fe^{2+} 对电解助镀的不利影响：

$$Fe^{2+} + NH_4Cl \rightarrow Fe(NH_4)_2Cl_4$$

$$Fe^{2+} + ZnCl_2 \rightarrow FeZnCl_4$$

由此可见，如果钢表面残留的 Fe^{2+} 过多就会使助镀剂失效。

[0016] ② NH_4Cl 分解得到 NH_3 和 HCl 气体，HCl 气体能与钢铁表面氧化层、锌液表面的锌渣发生如下反应：

$$FeO + 2HCl \rightarrow FeCl_2 + H_2O \qquad (a)$$

$$ZnO + 2HCl \rightarrow ZnCl_2 + H_2O \qquad (b)$$

反应(a)可以进一步去除钢铁表面的氧化层。反应(b)可以消除锌液表面的部分锌渣，且该反应使得钢铁件与液态锌接触处的熔融锌保持光亮，从而获得良好的镀层。但是过量的 NH_4Cl 会与锌浴中的 Al 发生反应，生成 $AlCl_3$，$AlCl_3$ 的升华温度为 179℃，在热镀锌温度下 $AlCl_3$ 会快速升华，从而导致镀层出现漏镀和气孔等缺陷。经试验确定氯化铵的浓度为 2 ～ 90g/L。

[0017] （4）硼酸、醋酸

本发明用硼酸和醋酸作为缓冲剂，提高电解助镀剂 pH 值的稳定性。在电解过程中 pH 太低则阳极（锌）溶解太快，pH 太高则生成 $Zn(OH)_2$ 并夹杂于镀层中，会降低电镀层质量。用 HCl 和 KOH 溶液调节电解助镀剂的 pH。在电解助镀时 pH 保持在 4 ～ 5.5。硼酸浓度确定为 0 ～ 100g/L，醋酸的浓度为 0 ～ 70g/L。

[0018] （5）氟化钠

加入少量的氟化钠可保护钢丝表面不被氧化，并提高合金镀液对钢丝的润湿性，提高镀层与钢丝的结合强度。氟化钠浓度定为 1 ～ 25g/L。

[0019] （6）氯化铈

热浸镀时，氯化稀土不仅能使熔剂涂敷均匀，而且还可以促进熔剂的快速蒸发和有效地抑制熔剂与熔融合金中的铝反应，并降低 $AlCl_3$ 的生成量，从而达到改善镀层表面质量的目的。

[0020] 本发明电解助镀剂采用 $CeCl_3$，其浓度为 2 ～ 50g/L。

[0021] （7）氟锆酸钾

研究表明，氟锆酸钾有良好的助镀作用，能提高镀层与基体的结合强度，提高镀层的平整度。氟锆酸钾的加入量为 0 ～ 50g/L。

[0022] （8）甲醇

甲醇在热浸镀温度下可以生成还原性气体，起到清除钢丝表面残留的氧化层的作用，进一步提高镀层与钢丝的结合强度。甲醇的加入量为 0 ～ 50g/L。

[0023] （9）H_2O_2

本发明采用 H_2O_2 为氧化剂，在电解助镀剂环境中发生如下反应：

$2HCl+2FeCl_2+H_2O_2=2FeCl_3+2H_2O$

电解助镀剂的 pH 为 4 ～ 5.5，而 $Fe(OH)_3$ 的析出 pH 约为 2，因此 $FeCl_3$ 最终转化为 $Fe(OH)_3$ 从溶液中沉淀出来，从而消除了 Fe^{2+} 对电解助镀的不利影响。H_2O_2 的加入量为 0.5 ～ 20g/L。

[0024] 本发明的钢丝热浸镀锌的电解助镀方法包括碱洗除油、酸洗除锈、弱酸活化、电解助镀和烘干工序，附属工序为电解助镀剂净化工序。具体步骤及控制参数如下。

[0025] （1）碱洗除油：用温度为 60℃ ～ 80℃、质量浓度为 5 ～ 20% 的 NaOH 溶液清洗钢丝表面，以水膜能均匀覆盖钢丝表面为清洗合格。

[0026] （2）水洗：用蒸馏水清洗钢丝表面，清洗掉钢丝表面残留的碱液。

[0027] （3）酸洗除锈：用常温、质量浓度为 5 ～ 20% 的 HCl 溶液，清洗钢丝表面，使钢丝表面的铁锈溶解，露出活性表面。为防止 HCl 长时间腐蚀钢丝而造成钢丝表面产生凸凹不平的缺陷，在 HCl 溶液中添加六次甲基四胺，添加量为 1 ～ 4g/L。

[0028] （4）水洗：用蒸馏水清洗钢丝表面，清洗掉钢丝表面残留的酸液和 $FeCl_2$。

[0029] （5）弱酸活化：用质量浓度为 0.5 ～ 1.5% 的稀 HCl 进一步清洗钢丝，活化钢丝表面，使其更加有利于电解助镀。

[0030] （6）电解助镀：用 HCl 和 KOH 溶液调节上述的电解助镀剂的 pH 为 4 ～ 5.5（用 pH 计监测电解助镀剂的 pH 值），对钢丝进行电解助镀，在电镀助镀工艺中电流密度不宜过小，电流密度过小镀层会很致密光滑，这样电镀助镀剂不宜完全覆盖镀层表面，且携带电解助镀剂量小，不能对钢丝进行有效的防护。本发明控制电流密度为 10 ～ 20A/dm^2，电镀时间为 10 ～ 60 秒，此工艺可在钢丝表层生成一层海绵状的锌。

[0031] （7）烘干：为防止锌液沸腾，或者是爆锌，电解助镀后的钢丝要先烘干再热浸镀。由于盐具有易潮解，不易烘干的特点，因此给烘干带来了难度。本发明烘干分两步进行，第一步 50 ～ 80℃热风烘干，烘干时间 3 ～ 10min；第二步 120 ～ 180℃热风烘干，烘干时间为 2 ～ 8min。该烘干工艺能使助镀后的钢丝快速烘干，提高生产效率，并且能保证烘干后的助镀剂均匀，不易脱落，增强其对钢丝的保护性。

[0032] （8）电解助镀剂净化：钢丝酸洗后带入电解助镀剂的 Fe^{2+} 经氧化转化成了 $Fe(OH)_3$，消除了 Fe^{2+} 对热镀锌的不良影响，用板框过滤机连续过滤以沉淀形式析出的 $Fe(OH)_3$，起到净化电解助镀剂的目的。

[0033] 本发明电解助镀剂的浓度控制在较低水平，可以较好地保持其稳定性，并且可以节约生产成本，氧化剂 H_2O_2 可以使 Fe^{2+} 维持在较低水平，为后续的热浸镀创造了必要的工艺条件。电解助镀剂具有相对熔点高的特点，能提高烘干温度，缩短烘干时间，提高生产效率

降低生产成本。另外烘干后的助镀剂有脆性小、与电镀锌结合好和不易脱落的特点。

[0034] 本发明方法具有助镀功能，酸洗除锈后的钢丝在直流电的作用下在电解助镀剂中沉积一层电镀锌，同时电镀锌携带一层电解助镀剂，电镀锌和电解助镀剂对钢丝进行双重保护，防止其发生二次氧化。且电解助镀剂中氯离子比传统助镀剂少得多，减少了 $AlCl_3$ 的生成，防止漏镀，同时还减少了烟尘的生成，从而改善操作环境和降低环境污染。两步烘干工艺能使助镀后的钢丝快速烘干，提高了生产效率，并且能保证烘干后的助镀剂均匀，不易脱落，增强其对钢丝的保护性。

附图说明

[0035] 图 1 为经实施例 1 电解助镀工艺后热浸镀获得的 Galfan 镀层截面组织 SEM 图；

图 2 为经实施例 1 电解助镀工艺后热浸镀获得的 Galfan 镀层表面组织 SEM 图；

图 3 为经实施例 2 电解助镀工艺后热浸镀获得的 Zn-Al-Mg-Si-RE 五元合金镀层截面组织 SEM 图；

图 4 为经实施例 2 电解助镀工艺后热浸镀获得的 Zn-Al-Mg-Si-RE 五元合金镀层表面组织 SEM 图。

具体实施方式

[0036] 实施例 1

电解助镀剂组成为：氯化锌（$ZnCl_2$）的浓度为 120g/L，氯化钾（KCl ）75g/L，氯化钠（NaCl ）75g/L，氯化铵（NH_4Cl ）45g/L，硼酸（H_3BO_3）50g/L，醋酸（CH_3COOH）35g/L，氟化钠（NaF）12g/L，氯化铈（$CeCl_3$） 25g/L，氟锆酸钾（K_2ZrF_6）25g/L，甲醇（CH_3OH）25g/L，过氧化氢（H_2O_2 ）10g/L，其余为水。

[0037] 钢丝热浸镀锌的电解助镀方法包括碱洗除油、酸洗除锈、弱酸活化、电解助镀和烘干工序，附属工序为电解助镀剂净化工序。具体步骤及控制参数如下。

[0038] （1）碱洗除油：用温度为 70℃、质量浓度为 12% 的 NaOH 溶液清洗钢丝表面，以水膜能均匀覆盖钢丝表面为清洗合格。

[0039] （2）水洗：用蒸馏水清洗钢丝表面，清洗掉钢丝表面残留的碱液。

[0040] （3）酸洗除锈：用常温、质量浓度为 12% 的 HCl 溶液，清洗钢丝表面，使钢丝表面的铁锈溶解，露出活性表面。为防止 HCl 长时间腐蚀钢丝而造成钢丝表面产生凸凹不平的缺陷，在 HCl 溶液中添加六次甲基四胺，添加量为 2g/L。

[0041] （4）水洗：用蒸馏水清洗钢丝表面，清洗掉钢丝表面残留的酸液和 $FeCl_2$。

[0042] （5）弱酸活化：用质量浓度为 1.0% 的稀 HCl 进一步清洗钢丝，活化钢丝表面，使其更加有利于电解助镀。

[0043] （6）电解助镀：用 HCl 和 KOH 溶液调节电解助镀剂的 pH 为 4.5（用 pH 计监测电解助镀剂的 pH 值），对钢丝进行电解助镀，在电镀助镀工艺中电流密度不宜过小，电流密度过小镀层会很致密光滑，这样电解助镀剂不宜完全覆盖镀层表面，且携带电解助镀剂量小，不能对钢丝进行有效的防护。控制电流密度为 $15A/dm^2$，电镀时间为 35 秒，此工艺可在钢丝表层生成一层海绵状的锌。

[0044] （7）烘干：为防止锌液沸腾，或者是爆锌，电解助镀后的钢丝要先烘干再热浸镀。由

于盐有易潮解，不易烘干的特点，因此给烘干带来了难度。烘干分两步进行，第一步 65℃热风烘干，烘干时间 6min ；第二步 150℃热风烘干，烘干时间为 5min。该烘干工艺可以使助镀后的钢丝快速烘干，提高生产效率，并且可以保证烘干后的助镀剂均匀，不易脱落，增强其对钢丝的保护性。

[0045] （8）电解助镀剂净化：钢丝酸洗后带入电解助镀剂的 Fe^{2+} 经氧化转化成了 $Fe(OH)_3$，消除了 Fe^{2+} 对热镀锌的不良影响，用板框过滤机连续过滤以沉淀形式析出的 $Fe(OH)_3$，起到净化电解助镀剂的目的。

[0046] 图 1 为经实施例 1 电解助镀工艺后热浸镀获得的 Galfan 镀层截面组织，A 为基体（钢），B 为镀层—基体界面，C 为镀层。观察可知镀层厚度均匀，镀层—基体（钢）界面结合良好没有出现裂纹和气泡等缺陷。依据 GB2976—82《金属线材缠绕、松懈试验方法》的试验标准进行缠绕实验，缠绕实验结果表明，弯曲外表面没有出现镀层脱落以及肉眼可以看得到的裂纹，镀层与基体有足够的结合强度。

[0047] 图 2 为 Galfan 镀层的表面组织 SEM 图，图中显示镀层表面为共晶组织，没有出现漏度，气孔等缺陷，因此该助镀工艺能够满足钢丝热浸镀 Galfan 镀层工艺。

[0048] 实施例 2

电解助镀剂组成为：氯化锌（$ZnCl_2$）的浓度为 220g/L，氯化钾（KCl ）150g/L，氯化铵（NH_4Cl ）90g/L，硼酸（H_3BO_3）100g/L，氟化钠（NaF）1g/L，氯化铈（$CeCl_3$） 2g/L，氟锆酸钾（K_2ZrF_6）20g/L，甲醇（CH_3OH）50g/L，过氧化氢（H_2O_2 ）20g/L，其余为水。

[0049] 钢丝热浸镀锌的电解助镀方法包括碱洗除油、酸洗除锈、弱酸活化、电解助镀和烘干工序，附属工序为电解助镀剂净化工序。具体步骤及控制参数如下。

[0050] （1）碱洗除油：用温度为 80℃、质量浓度为 5% 的 NaOH 溶液清洗钢丝表面，以水膜能均匀覆盖钢丝表面为清洗合格。

[0051] （2）水洗：用蒸馏水清洗钢丝表面，清洗掉钢丝表面残留的碱液。

[0052] （3）酸洗除锈：用常温、质量浓度为 20% 的 HCl 溶液，清洗钢丝表面，使钢丝表面的铁锈溶解，露出活性表面。为防止 HCl 长时间腐蚀钢丝而造成钢丝表面产生凸凹不平的缺陷，在 HCl 溶液中添加六次甲基四胺，添加量为 4g/L。

[0053] （4）水洗：用蒸馏水清洗钢丝表面，清洗掉钢丝表面残留的酸液和 $FeCl_2$。

[0054] （5）弱酸活化：用质量浓度为 1.5% 的稀 HCl 进一步清洗钢丝，活化钢丝表面，使其更加有利于电解助镀。

[0055] （6）电解助镀：用 HCl 和 KOH 溶液调节电解助镀剂的 pH 为 5.5 （用 pH 计监测电解助镀剂的 pH 值），对钢丝进行电解助镀，在电镀助镀工艺中电流密度不宜过小，电流密度过小镀层会很致密光滑，这样电解助镀剂不宜完全覆盖镀层表面，且携带电解助镀剂量小，不能对钢丝进行有效的防护。控制电流密度为 $20A/dm^2$，电镀时间为 10 秒，此工艺可在钢丝表层生成一层海绵状的锌。

[0056] （7）烘干：为防止锌液沸腾，或者是爆锌，电解助镀后的钢丝要先烘干再热浸镀。由于盐有易潮解，不易烘干的特点，因此给烘干带来了难度。烘干分两步进行，第一步 80℃热风烘干，烘干时间 3min ；第二步 180℃热风烘干，烘干时间为 2min。该烘干工艺可以使助镀后的钢丝快速烘干，提高生产效率，并且可以保证烘干后的助镀剂均匀，不易脱落，增强其对钢丝的保护性。

[0057] （8）电解助镀剂净化：钢丝酸洗后带入电解助镀剂的Fe^{2+}经氧化转化成了$Fe(OH)_3$，消除了Fe^{2+}对热镀锌的不良影响，用板框过滤机连续过滤以沉淀形式析出的$Fe(OH)_3$，起到净化电解助镀剂的目的。

[0058] 图 3 为经实施例 1 电解助镀工艺后热浸镀获得的 Zn-Al-Mg-Si-RE 五元合金镀层截面组织 SEM 图，A 为基体（钢），B 为镀层—基体界面，C 为镀层内层组织，D 为镀层外层组织。观察镀层—基体界面可得镀层与基体结合良好，没有裂纹以及气孔等缺陷，且镀层厚度均匀、外表面平整。缠绕实验结果表明，弯曲外表面没有出现镀层脱落以及肉眼可以看得到的裂纹，镀层与基体有足够的结合强度。

[0059] 图 4 为镀层表面 SEM 图，观察可知镀层表面没有气孔、漏镀等缺陷，说明该电解助镀工艺同样适合热浸镀 Zn-Al-Mg-Si-RE 合金，有较强的适应性。

[0060] 实施例 3

电解助镀剂组成为：氯化锌（$ZnCl_2$）的浓度为 30g/L，氯化钠（NaCl ）150g/L，氯化铵（NH_4Cl ）2g/L，醋酸（CH_3COOH）70g/L，氟化钠（NaF）25g/L，氯化铈（$CeCl_3$）50g/L，氟锆酸钾（K_2ZrF_6）50g/L，过氧化氢（H_2O_2 ）0.5g/L，其余为水。

[0061] 钢丝热浸镀锌的电解助镀方法包括碱洗除油、酸洗除锈、弱酸活化、电解助镀和烘干工序，附属工序为电解助镀剂净化工序。具体步骤及控制参数如下。

[0062] （1）碱洗除油：用温度为 60℃、质量浓度为 20% 的 NaOH 溶液清洗钢丝表面，以水膜能均匀覆盖钢丝表面为清洗合格。

[0063] （2）水洗：用蒸馏水清洗钢丝表面，清洗掉钢丝表面残留的碱液。

[0064] （3）酸洗除锈：用常温、质量浓度为 5% 的 HCl 溶液，清洗钢丝表面，使钢丝表面的铁锈溶解，露出活性表面。为防止 HCl 长时间腐蚀钢丝而造成钢丝表面产生凸凹不平的缺陷，在 HCl 溶液中添加六次甲基四胺，添加量为 1g/L。

[0065] （4）水洗：用蒸馏水清洗钢丝表面，清洗掉钢丝表面残留的酸液和$FeCl_2$。

[0066] （5）弱酸活化：用质量浓度为 0.5% 的稀 HCl 进一步清洗钢丝，活化钢丝表面，使其更加有利于电解助镀。

[0067] （6）电解助镀：用 HCl 和 KOH 溶液调节电解助镀剂的 pH 为 4 （用 pH 计监测电解助镀剂的 pH 值），对钢丝进行电解助镀，在电镀助镀工艺中电流密度不宜过小，电流密度过小镀层会很致密光滑，这样电解助镀剂不宜完全覆盖镀层表面，且携带电解助镀剂量小，不能对钢丝进行有效的防护。控制电流密度为 10A/dm^2，电镀时间为 60 秒，此工艺可在钢丝表层生成一层海绵状的锌。

[0068] （7）烘干：为防止锌液沸腾，或者是爆锌，电解助镀后的钢丝要先烘干再热浸镀。由于盐有易潮解，不易烘干的特点，因此给烘干带来了难度。烘干分两步进行，第一步 50℃热风烘干，烘干时间 10min；第二步 120℃热风烘干，烘干时间为 8min。该烘干工艺可以使助镀后的钢丝快速烘干，提高生产效率，并且可以保证烘干后的助镀剂均匀，不易脱落，增强其对钢丝的保护性。

[0069] （8）电解助镀剂净化：钢丝酸洗后带入电解助镀剂的Fe^{2+}经氧化转化成了$Fe(OH)_3$，消除了Fe^{2+}对热镀锌的不良影响，用板框过滤机连续过滤以沉淀形式析出的$Fe(OH)_3$，起到净化电解助镀剂的目的。

[0070] 实施例 4

电解助镀剂组成为：氯化锌（$ZnCl_2$）的浓度为 100g/L，氯化钾（KCl ）50g/L，氯化钠（NaCl ）20g/L，氯化铵（NH_4Cl ）30g/L，硼酸（H_3BO_3）30g/L，醋酸（CH_3COOH）20g/L，氟化钠（NaF）8g/L，氯化铈（$CeCl_3$） 12g/L，甲醇（CH_3OH）15g/L，过氧化氢（H_2O_2 ）5g/L，其余为水。

[0071] 本发明的钢丝热浸镀锌的电解助镀方法包括碱洗除油、酸洗除锈、弱酸活化、电解助镀和烘干工序，附属工序为电解助镀剂净化工序。具体步骤及控制参数如下。

[0072] （1）碱洗除油：用温度为 70℃、质量浓度为 10% 的 NaOH 溶液清洗钢丝表面，以水膜能均匀覆盖钢丝表面为清洗合格。

[0073] （2）水洗：用蒸馏水清洗钢丝表面，清洗掉钢丝表面残留的碱液。

[0074] （3）酸洗除锈：用常温、质量浓度为 10% 的 HCl 溶液，清洗钢丝表面，使钢丝表面的铁锈溶解，露出活性表面。为防止 HCl 长时间腐蚀钢丝而造成钢丝表面产生凸凹不平的缺陷，在 HCl 溶液中添加六次甲基四胺，添加量为 3g/L。

[0075] （4）水洗：用蒸馏水清洗钢丝表面，清洗掉钢丝表面残留的酸液和 $FeCl_2$。

[0076] （5）弱酸活化：用质量浓度为 1.5% 的稀 HCl 进一步清洗钢丝，活化钢丝表面，使其更加有利于电解助镀。

[0077] （6）电解助镀：用 HCl 和 KOH 溶液调节电解助镀剂的 pH 为 5.0（用 pH 计监测电解助镀剂的 pH 值），对钢丝进行电解助镀，在电镀助镀工艺中电流密度不宜过小，电流密度过小镀层会很致密光滑，这样电解助镀剂不宜完全覆盖镀层表面，且携带电解助镀剂量小，不能对钢丝进行有效的防护。控制电流密度为 $18A/dm^2$，电镀时间为 20 秒，此工艺可在钢丝表层生成一层海绵状的锌。

[0078] （7）烘干：为防止锌液沸腾，或者是爆锌，电解助镀后的钢丝要先烘干再热浸镀。由于盐有易潮解，不易烘干的特点，因此给烘干带来了难度。烘干分两步进行，第一步 70℃热风烘干，烘干时间 5min；第二步 160℃热风烘干，烘干时间为 4min。该烘干工艺可以使助镀后的钢丝快速烘干，提高生产效率，并且可以保证烘干后的助镀剂均匀，不易脱落，增强其对钢丝的保护性。

[0079] （8）电解助镀剂净化：钢丝酸洗后带入电解助镀剂的 Fe^{2+} 经氧化转化成了 $Fe(OH)_3$，消除了 Fe^{2+} 对热镀锌的不良影响，用板框过滤机连续过滤以沉淀形式析出的 $Fe(OH)_3$，起到净化电解助镀剂的目的。

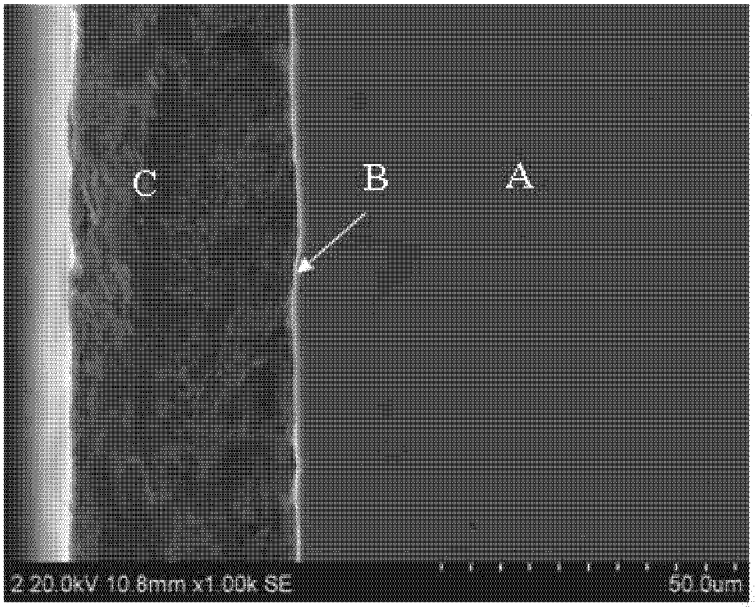


图 1

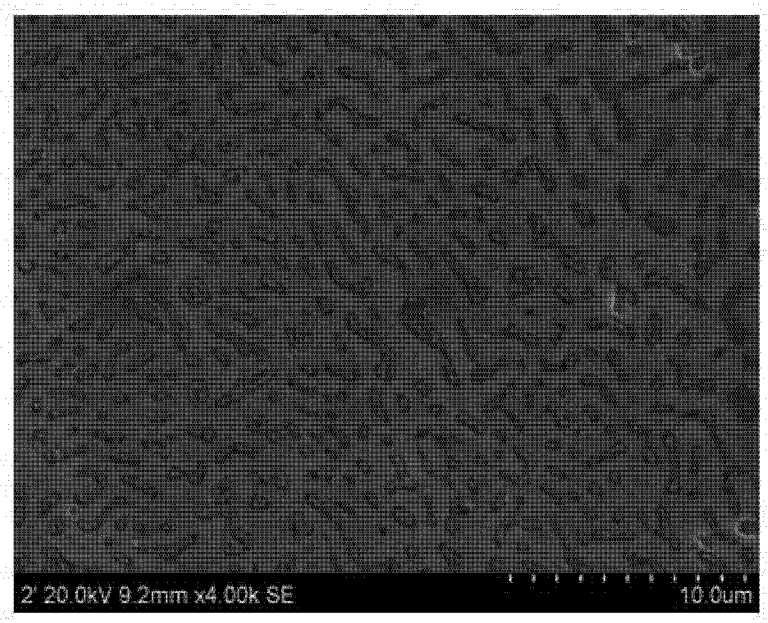


图 2

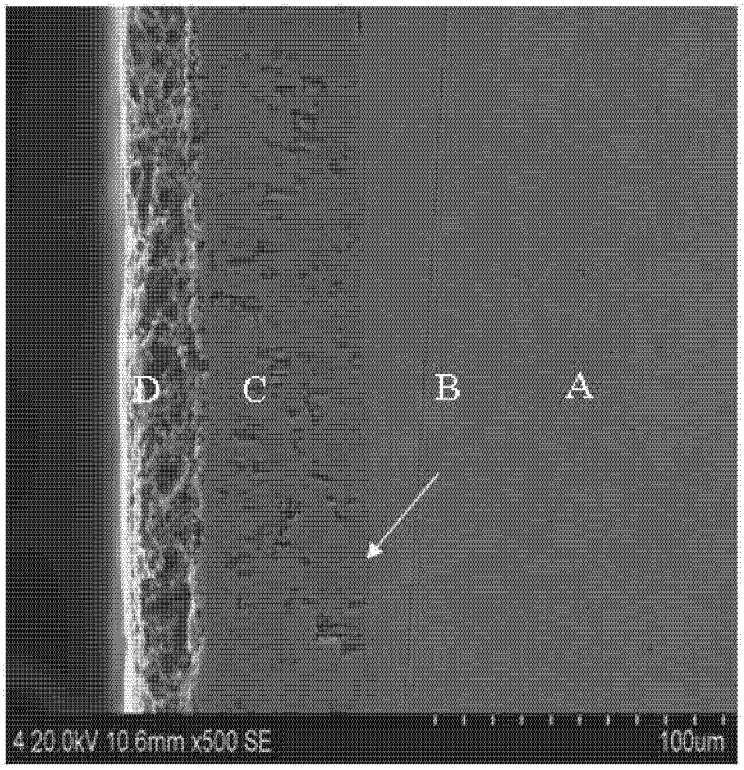


图 3

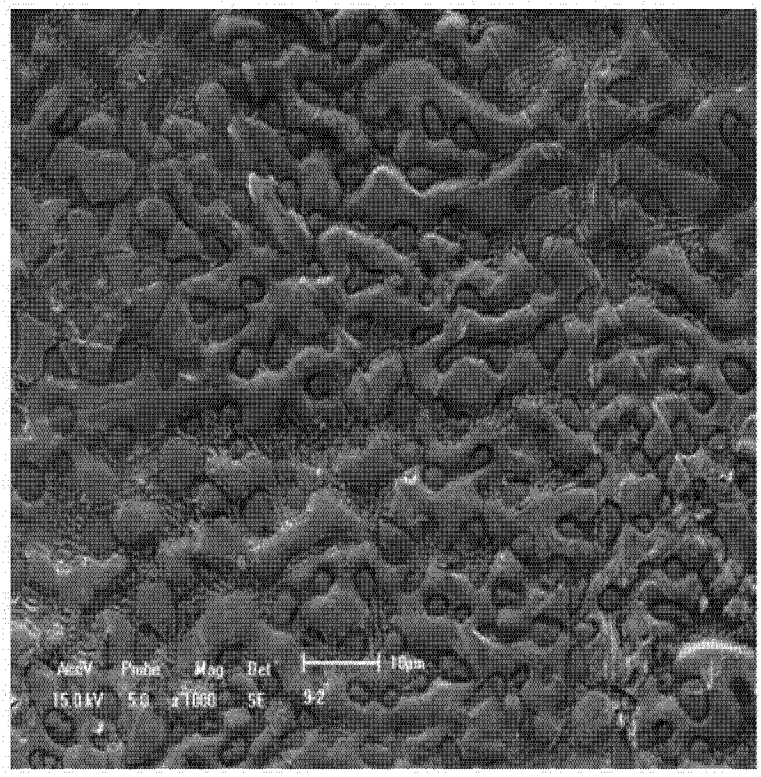


图 4