

T/CSEA

中国表面工程协会团体标准

T/CSEA ××××—××××

金属覆盖层 钢铁上的锌-铁合金电镀层

Metallic coatings electroplated coatings of zinc-Iron alloys on iron or steel

(征求意见稿)

××××—××—××发布

××××—××—××实施

中国表面工程协会 发布

前 言

本规范附录A为资料性附录。

本规范由国营第江南工业集团有限公司提出。

本规范由中国表面化工程协会归口。

本规范起草单位：国营第江南工业集团有限公司、重庆立道表面处理技术有限公司。

本规范主要起草人： 胡德意、胡国辉、谢欢、陈彬、贾飞飞、许志强、刘保、阮莹莹

金属覆盖层 钢铁上的锌-铁合金电镀层

1 范围

本标准规定了含铁量为0.2%~1%(质量比)的锌-铁合金镀层的技术要求和试验方法。
本标准适用于各种使用条件下防止钢铁腐蚀的锌铁合金电镀层。铜及铜合金可参照使用。

2 规范性引用文件

下列文件对于本文件的应用是必不可少的。凡是注日期的引用文件,仅注日期的版本适用于本文件。凡是不注日期的引用文件,其最新版本(包括所有的修改单)适用于本文件。

- GB/T 2056 电镀用铜、锌、镉、镍、锡阳极板
- GB/T 4955 金属覆盖层 覆盖层厚度测量 阳极溶解库仑法 (eqv ISO2177:1985)
- GB/T 4956 磁性基体上非磁性覆盖层 覆盖层厚度测量 磁性法 (eqv ISO2178:1985)
- GB/T 5267.1 紧固件 电镀层
- GB/T 5270 金属基体上的金属覆盖层 电沉积层和化学沉积层 附着强度试验方法评述 (eqv ISO2819:1980)
- GB/T 6461 金属基体上的金属和其它无机覆盖层 经腐蚀试验后试样和试件的评级 (eqv ISO10289:1999)
- GB/T 6462 金属和氧化物覆盖层 厚度测量 显微镜法 (eqv ISO1463:1982)
- GB/T 6463 金属和氧化物覆盖层 厚度测量方法评述 (eqv ISO3882:1986)
- GB/T9800 电镀锌和镉层的铬酸盐转化膜 (eqv ISO4520:1981)
- GB/T 10125 人造气氛腐蚀试验 盐雾试验 (eqv ISO9227:1990)
- GB12609 电沉积金属覆盖层和有关精饰计数抽样检查程序 (eqv ISO4519:1980)
- GB/T 13911 金属镀覆和化学处理表示方法
- GB/T 16921 金属覆盖层 厚度测量 X射线光谱法 (eqv ISO3497:1990)

3 定义

本标准采用以下定义

3.1 主要表面 significant surface reference area

工件上某些已电镀待电镀的表面,在该表面上镀层对工件的外观和(或)使用性能是重要的,并且应满足标准规定的所有要求。

3.2 基本测量面 reference area

主要表面上的工全区域,在该区域内要求所作规定次数的单次测量。

4 基体金属

本标准对电镀前基体的表面状态、外观或表面粗糙度未作要求。但因基体表面质量太差而使镀层达不到令人满意的外观和使用要求时，不应视为镀层生产质量不合要求。

5 需方向供方提出供的信息

- a) 本标准号；
- b) 镀层和钝化膜的分级号；
- c) 基底金属成份与冶金条件；
- d) 重要表面位置；
- e) 镀前应力消除热处理的要求；
- f) 镀后热处理的要求；
- g) 镀层成份是否要检验；
- h) 工件上无法避免的接触痕迹部位和其它可以接受的镀层缺陷
- i) 抽样和检验要求；
- j) 规定工件待镀的主要表面，如用图纸或提供有适当标记的样品；
- k) 其它要求。

6 使用条件、使用寿命和分级号

6.1 使用条件和使用寿命的影响

锌铁合金的厚度要求取决于使用格件的严酷程度和使用寿命的要求。Zn-Fe6级一般仅适用于干燥的室内条件。随着使用变得严酷和（或）使用寿命的增加时，所要求的锌铁合金镀层厚度须相应增加。

6.2 分级号

分级号按下列顺序构成：

- a) 符号 Fe，表示基体金属钢铁，后面接着一斜线；
- b) 符合 Zn-Fe，表示锌铁合金镀层；
- c) 数字，表示锌铁合金镀层的最小局部厚度，单位 μm ；
- d) 必要时，用符号表示铬酸盐转化膜的存在、级别和类型（GB9800），但锌铁合金镀层的铬酸转化膜采用彩色或黑色。

示例：Fe/ Zn-Fe18c2C

该分级号表示在钢铁基体上电镀锌铁合金层至少为 $18\mu\text{m}$ ，铬酸盐彩色钝化（GB/T13911），此外，

c——铬酸盐转化膜，；

2——铬酸盐转化膜的级别，2级

C——铬酸盐转化膜的类别，彩色铬酸盐处理品。

6.3 锌铁合金镀层与使用条件、使用寿命的对应关系

表1列出锌铁镀层的分级号和经过铬酸盐处理后的锌铁合金镀层最小局部厚度以及它们与使用环境和使用寿命的对应关系。当有铬酸盐转化膜时，后面标注GB9800中规定的符号，其它类型转化膜的具体说明则应另外给出。

表1 钢铁上电镀锌铁合金层的分级号、最小局部厚镀度、使用条件和使用寿命

使用权条件或使用寿命	分 级	最小局部厚度, μm
随着使用环境严酷性增加和 (或) 使用权寿命的增加, 最小局部厚度应增加	Fe/ Zn-Fe6c2C	6
	Fe/ Zn-Fe12c2C	12
	Fe/ Zn-Fe18c2C	18
	Fe/ Zn-Fe6c2D	6
	Fe/ Zn-Fe12c2D	12
	Fe/ Zn-Fe18c2D	18

7 钢的热处理

7.1 电镀前消除应力

7.1.1 如果需方要求工件在电镀之前消除应力,除表面淬为工件外,按表 2 给定的条件进行热处理。也可以采用与表 2 不同的热处理条件,如适当缩短时间和提高温度,但必须证明是行之有效。热处理应在所有镀前准备或水溶液清洗处理之前。附着油污过多的工件,热处理前应进行必要的脱脂处理品。

表2 电镀前消除应力的热处理条件 (不包括表面淬火件)

给定的最大抗拉强度 (R_m max), MPa	温度, $^{\circ}\text{C}$	时间, h
$R_m \text{ max} \leq 1050$	无要求	-
$1050 < R_m \text{ max} \leq 1450$	190~220	4
$1450 < R_m \text{ max} \leq 1800$	190~220	6
$1800 < R_m \text{ max}$	190~220	8

7.1.2 表面淬火工件应在 (130~150) $^{\circ}\text{C}$ 进行热处理,时间不少于 5 h,如果基体强度允许降低也可以在更高的温度下进行较短时间的热处理。

7.1.3 7.1.3 喷丸或其它冷加工过程之后消除应力,温度不应超过 220 $^{\circ}\text{C}$ 。

7.2 电镀后消除氢脆

7.2.1 除表面淬火工件外,消除氢脆热处理应按表 3 给定的条件进行,而且必须在电镀后 4 h 之内和铬酸盐处理前尽快进行。

表3 电镀后消除氢脆的热处理条件 (不包括表面淬火件)

给定的最大抗拉强度 (R_m max), MPa	温度, $^{\circ}\text{C}$	时间, h
$R_m \text{ max} \leq 1050$	无要求	-
$1050 < R_m \text{ max} \leq 1450$	190~220	6
$1450 < R_m \text{ max} \leq 1800$	190~220	8
$1800 < R_m \text{ max}$	190~220	10

7.2.2 表面淬火工件应在 (130~150) $^{\circ}\text{C}$ 进行热处理,时间不少于 8 h,如果基体强度允许降低也可以在更高的温度下进行较短时间的热处理。

T/xxx xxx—xxx

7.2.3 对特殊工件证明是有效的其它热处理温度和时间，应经需方认可，可以被规定和采用，但热处理温度不能超过镀件基体材料的回火温度。

8 抽样

从检查批中抽取符合GB12609中规定样品量的随机样品。检查样本中的试件是否符合本标准中的第9章的要求，并且确定检查批是否符合GB12609抽样方案规则中的每一要求。

9 镀层要求

9.1 外观

9.1.1 镀层表面色泽、特征及状况

镀层表面色泽、特征及状况见表4。

表4 层表面色泽、特征及状况

表面色泽	表面特征	表面状况
不钝化时呈米黄色、银白色、灰白色并带浅蓝色调； 彩色钝化后为呈金黄色、彩虹色等 黑色色钝化深黑色、灰黑色	光亮、半光亮、无光。	结晶细致、均匀、光滑、平整。

9.1.2 镀层表面缺陷

a) 镀层表面缺陷见表5。

表5 镀层表面缺陷

允许的缺陷	不允许的缺陷
a) 零件表面状态不同，同一零件上有不同的光泽和颜色； b) 在不影响装配和产品性能的情况下，零件边缘、棱角处等有轻微的粗糙和堆积； c) 轻微的水迹或钝化液流痕； d) 焊缝处发暗、发黑，及镀层轻微起泡； e) 不可避免的挂、夹具接触痕或不露底的擦伤； f) 除氢后钝化处理，彩色钝化膜色泽变暗、变深或局部微蓝色； g) 低电流区镀层发暗、发灰，高电流区镀层颜色变深。	a) 局部无镀层（工艺规定除外）； b) 镀层发黑、粗糙、烧焦； c) 起皮、起泡、裂纹、麻点； d) 条纹状、海绵状和树枝状的镀层； e) 未洗净的钝化液痕； f) 手指痕； g) 露底的机械损伤。

b) 除另有规定外，直径或宽度不大于10 mm的盲孔或槽、缝，其深度不小于直径或宽度一倍时，允许无镀层；小于一倍时，镀层厚度不作要求。直径或宽度不大于10 mm的直通孔或槽、缝，其深度不小于直径或宽度两倍时，允许无镀层；小于两倍时，镀层厚度不作要求。

c) 对于直径20 mm的钢球接触不到的零件表面，镀层厚度不作要求。

T/××× ××××—××××

- d) 因基体本身或加工造成如划痕、气孔、夹渣、轧制痕迹、锈蚀等缺陷,除采取允许的方法能消除外,不应视为镀层本身缺陷。但通过肉眼可见的基材起泡、裂缝或超容差的机械损伤以及热处理引起的缺陷,都应视为缺陷。

9.2 镀层厚度

在主要表面基本测量上凡能被直径为20mm的球接触的部分,均应达到分级号(表1)规定最小局部厚度值,若需方有要求,则主要表面的其它部分也应达到最小局部厚度。

注:螺纹件的镀层厚度会受到螺纹等级及配合尺寸要求的限制。GB5267规定了标准螺纹最大镀层厚度

9.3 附着强度

镀层与基体材料应结合牢固,无起皮、无起泡、无脱落等现象。

9.4 耐蚀性

镀层在规定时间、周期内,且连续喷雾时间不小于规定的条件下,镀层主要表面应无白色、无灰黑色或无黑色腐蚀产物,或基体不出现腐蚀;或按产品图样规定的试验周期数,按 GB/T 6461 评级达到规定的保护等级。

9.5 镀层成份

镀层为含铁0.2%~1%(质量分数),余量为锌。

9.6 转化膜的应用

转化膜,特别是铬酸盐转化膜能提高锌铁合金镀层耐蚀性,只有当需方有明确要求时,才能省去铬酸盐转化膜,或用其它转化膜代替。电镀锌铁合金镀层能形成铬酸盐转化膜类型详见 GB9800,锌铁合金镀层上的铬酸盐转化膜一般为彩色或黑色。

10 试验方法

10.1 外观

在干净、清洁,温度为(15~32)℃,相对湿度不大于70%,光的照度不低于300 Lx(相当于零件放在40 W日光灯下,距离500 mm的光照度)的室内,用目视法检查。

10.2 镀层厚度

按以下任意一种方法进行试验:

- 库仑法:按 GB/T 4955 的规定执行;(本方法为局部厚度小于 8 μm 的镀层厚度测量的仲裁方法。)
- X 射线法:按 GB/T 16921 的规定执行;
- 磁性法:按 GB/T 4956 的规定执行;
- 显微镜法:按 GB/T 6462 的规定执行;(本方法为局部厚度大于 8 μm 的镀层厚度测量的仲裁方法。)
- 其它方法:按 GB/T 6463 推荐的有关方法执行。

10.3 附着强度

按GB/T 5270规定的方法执行。

10.4 耐蚀性

按GB/T 10125的规定执行。其中性盐雾试验推荐的最短时间表按表6进行。

表6 基体和镀层腐蚀中性盐雾试验时间

镀层厚度 μm	钝化膜外观	基体腐蚀, h	镀层腐蚀, h
6	黑色	700	270
12	黑色	740	300
18	黑色	800	300
6	彩色	470	180
12	彩色	540	210

10.5 镀层成分

锌-铁镀层成分测定参见附录 A。允许采用原子吸收光谱法或 X 射线荧光法等进行镀层成分测定。

11 交货准备

11.1 包装

内包装为中性包装纸,外包装为周转盒或箱。包装时不应赤手直接接触镀件。

11.2 运输

镀覆后零件应装箱运输,搬运过程中应轻拿轻放。应避免碰伤、划伤、沾污或受潮。雨、雪天严禁运送零件,确需运送的,应采取防护措施。

11.3 贮存

镀覆后零件应在专用库房保存,库房应布置合理、条件良好,清洁干燥,温度为 $10\text{ }^{\circ}\text{C}\sim 30\text{ }^{\circ}\text{C}$,相对湿度不大于75%。不应在阴雨天、雾天或刮风开天窗。应对库存的金属零件进行定期检查。

附 录 A
(资料性附录)
镀层锌-铁成分测定

A. 1 镀层试样的制备

A. 1.1 在大约100 mm×80 mm×0.5 mm奥氏体不锈钢上镀20 μm~30 μm锌-镍合金镀层，该镀层应能容易地刮下和剥离下来。一般取三个试样。

A. 1.2 将剥离下来的镀层，用研钵研成粉末，放在干燥器中待用。

A. 2 镍的测定

A. 2.1 原理

丁二酮肟在碱性溶液中有氧化剂过硫酸铵存在时与Ni(IV)形成红色可溶性络合物，借此进行比色测定。

A. 2.2 试剂和材料

采用以下试剂材料进行测定：

- a) 实验室用水应符合 GB/T 6682 中三级水的规格；
- b) 盐酸溶液 (1+1)；
- c) 过氧化氢 (30%)；
- d) 氢氧化钠溶液 (100 g/L)；
- e) 过硫酸铵溶液 (100 g/L)；
- f) 丁二酮肟氢氧化钠溶液 (10 g/L)：称取 5 g 氢氧化钠置于 200 ml 烧杯中，加入 50 ml 蒸馏水、1 g 丁二酮肟，移入 100 ml 容量瓶中定容、摇匀；
- g) 镍标准溶液 (0.1 mg/ml)：称取 0.1000 g 纯镍 (99.9%以上)，置于 150 ml 锥形瓶中，加入 20 ml 硝酸溶液 (2+3)，加热溶解后，冷却至室温，移入 1000 ml 容量瓶中，用水稀释至刻度，摇匀。

A. 2.3 溶液的制备

称取m(一般为1 ±.0050 g，精确到1.0000 g)试样置于150 ml烧杯中，加入10 ml盐酸溶液(1+1)，分次加入3 ml~5 ml过氧化氢(30%)，低温加热至样品溶解，冷却，移入100 ml容量瓶中，稀释至刻度，摇匀，备用。(溶液A)。

A. 2.4 分析步骤

A. 2.4.1 空白溶液

吸取1.00 ml溶液A，置于100 ml容量瓶中，以水稀释至刻度，摇匀。吸取10.00 ml稀释后的镀液置于100 ml容量瓶中，依次加入10 ml氢氧化钠溶液(100 g/L)，5 ml过硫酸铵溶液(100 g/L)，加水稀释至刻度，摇匀。

A. 2. 4. 2 工作曲线

分别吸取镍标准溶液0.00 ml, 0.50 ml, 1.00 ml, 1.50 ml, 2.00 ml, 2.50 ml置于6个100 ml容量瓶中, 依次加入10 ml氢氧化钠溶液(100 g/L), 5 ml过硫酸铵溶液(100 g/L), 5 ml丁二酮肟氢氧化钠溶液(10 g/L)加水稀释至刻度, 摇匀放置15 min, 1.0 cm比色皿, 530 nm波长, 以加镍标准为零的溶液作参比, 测定其吸光度, 并以镍量(以克计)为横坐标, 相应的吸光度为纵坐标绘制工作曲线。

A. 2. 4. 3 测定

吸取1.00 ml溶液A, 置于100 ml容量瓶中, 以水稀释至刻度, 摇匀。吸取10.00 ml稀释后的镀液置于100 ml容量瓶中, 依次加入10 ml氢氧化钠溶液(100 g/L), 5 ml过硫酸铵溶液(100 g/L), 5 ml丁二酮肟氢氧化钠溶液(10 g/L), 加水稀释至刻度, 摇匀。放置15 min、1.0 cm比色皿、530 nm波长处, 以空白溶液(A. 2. 4. 1)作参比, 测定其吸光度, 由工作曲线查出相应的镍量A, 并根据取样体积换算成镍的质量浓度(g/L)。

A. 2. 5 分析结果的表述

以质量分数表示的镍含量按公式(A. 1)计算:

$$Fe(\%) = \frac{A}{m} \times 100 \dots\dots\dots (A. 1)$$

式中:

$Fe(\%)$ —— 以质量分数表示的镍含量, %;

A —— 由工作曲线查到的Ni量, 单位为克(g);

m —— 试样质量, 单位为克(g)。

A. 2. 6 允许差

取平行测定结果的算术平均值为最终测定结果, 平行测定结果的绝对差值应不大于0.02%。

A. 3 锌的测定

A. 3. 1 原理

在pH=10的缓冲溶液中以紫脲酸铵为指示剂, 用EDTA滴定Ni-Zn含量, 然后减去镍的含量, 即为锌的含量。

A. 3. 2 试剂与材料

采用以下试剂和材料进行测定:

- a) 实验室用水应符合GB/T 6682中三级水的规格;
- b) 氨性缓冲溶液(pH≈10): 称取54.0 g氯化铵溶于水, 加入350 ml氨水($\rho = 0.88 \text{ g/ml}$), 稀释至1000 ml;
- c) EDTA标准滴定溶液[C(EDTA)=0.05 mol/L];
- d) 紫脲酸铵指示剂: 称取1.0 g紫脲酸铵与200.0 g干燥的氯化钠混匀, 研细。

A. 3. 3 2溶液的制备

同A. 2. 3。

A.3.4 分析步骤

吸取5.00 ml溶液A置于250 ml锥形瓶中，加50 ml水，10 ml氨性缓冲溶液（pH≈10），加入少许紫脲酸铵指示剂，立即用EDTA标准滴定溶液[C(EDTA)=0.05 mol/L]滴定至溶液由黄色变紫红色为终点。

A.3.5 分析结果的表述

以质量分数表示的锌含量按公式（A.2）计算：

$$Zn(\%) = \frac{V \times C \times 65.39 \times 2}{m} - 1.1142 \times Ni(\%) \quad \dots\dots\dots (A.2)$$

式中：

$Zn(\%)$ ——以质量分数表示的锌含量，%；

V ——滴定消耗EDTA标准滴定溶液的体积，单位为毫升（ml）；

C ——EDTA标准滴定溶液的实际浓度，单位为摩尔每升（mol/L）；

m ——试样的质量，单位为克（g）；

65.39——锌的摩尔质量[M(Zn)]，单位为克每摩尔（g/mol）；

1.1142——锌与镍的摩尔质量比 $[\frac{M(Zn)}{M(Ni)}]$ ；

$Ni(\%)$ ——镀层中镍的质量分数，%。

A.3.6 允许差

取平行测定结果的算术平均值为最终测定结果，平行测定结果的绝对差值应不大于0.02%。