

doi: 10.3969/j.issn.1001-3849.2021.01.007

无硝酸环保前处理工艺在铸铝电镀上的应用

王殿西^{1*}, 魏亚平¹, 吕鹏¹, 吕成斌¹, 蒋杰²,

(1. 天津市飞鸽集团联合化工厂, 天津 300163; 2. 天津市杰出金属制品有限公司, 天津 301900)

摘要: 铸铝件的含硅量高, 电镀传统前处理多采用 HNO_3 -HF 体系工艺进行除垢活化, 采用 HNO_3 工艺进行退锌, 在处理过程会产生大量“黄烟”和硝酸酸雾, 造成严重环境污染。本文重点讨论了无硝酸环保前处理工艺在铸铝合金零件电镀中的应用, 该工艺在前处理和退镀过程中可以彻底解决“黄烟”和硝酸酸雾的污染危害问题, 保护环境的同时可降低废水处理成本, 获得较高的环境效益和经济效益。

关键词: 铸铝; 传统前处理; 除垢; 退锌; 环境污染; 环保前处理

中图分类号: TQ150.6

文献标识码: A

Application of Nitric Acid Free Environmental Protection Pretreatment Process in Cast Aluminum Electroplating

WANG Dianxi^{1*}, WEI Yaping¹, LV Peng¹, LV Chengbin¹, JIANG Jie²

(1. Tianjin Feige Group United Chemical Plant, Tianjin 300163, China; 2. Tianjin Outstanding Metal Products Co., Ltd, Tianjin 301900, China)

Abstract: Cast aluminum parts have high silicon content. The traditional pretreatment of electroplating mostly adopts HNO_3 -HF system process for descaling and activation, and HNO_3 process is used for zinc removal. In the treatment process, a lot of ‘yellow smoke’ and nitric acid mist will be produced, causing serious environmental pollution. In this paper, the application of environmental protection pretreatment process without nitric acid in the electroplating of cast aluminum alloy parts was mainly discussed. This process can completely solve the problem of pollution caused by ‘yellow smoke’ and nitric acid mist in the pretreatment and stripping process, protect the environment, reduce the cost of wastewater treatment, and obtain higher environmental and economic benefits.

Keywords: cast aluminum; traditional pretreatment; descaling; dezincification; environmental pollution; environmental pretreatment

铸铝合金具有许多优点, 如良好的导热性, 导电性, 高延展性, 高强度, 易成型, 比重低, 因此广泛应用于复杂零部件的铸造加工, 例如: 散热片, 发动机缸体缸盖, 变速箱外壳, 轿车轮毂等。由于铸铝

合金件表面硬度低, 耐磨性能差, 且铝是一种活泼的两性金属, 电极电位很低(约-1.67 V), 在空气中就很容易氧化和腐蚀, 尽管合金中添加了其它元素在一定程度上增加了硬度和抗蚀性能, 但依然不能

收稿日期: 2020-11-20

修回日期: 2020-12-20

通信作者: 王殿西, email: 13853200258@139.com

满足实际应用中的抗磨和抗蚀性要求,因而绝大多数铸铝合金零部件都需要合适的表面处理,主要包括阳极氧化、电泳涂装、化学镀镍、电镀铜镍铬、电镀硬铬等^[1-4]。无论采用何种表面处理方法,均需要对零件表面进行必要的前处理,由于铸铝合金成分复杂,特别是含硅量高,传统前处理几乎都要应用 HNO_3 -HF 体系工艺和 HNO_3 工艺,从而不可避免会产生大量“黄烟”和硝酸酸雾,严重污染环境和影响从业者身体健康。本文重点讨论无硝酸环保前处理工艺在铸铝合金零件电镀中的应用。

1 工艺流程及参数

铸铝合金零件电镀无硝酸环保前处理工艺与传统前处理工艺流程如下^[5]:

冷脱脂(选择性使用)→三级水洗→弱碱性热脱脂→三级水洗→碱蚀→三级水洗→除垢活化→三级水洗→一次浸锌→三级水洗→退锌→三级水洗→二次浸锌→三级水洗→电镀

1.1 冷脱剂脱脂

冷脱剂脱脂工艺条件如表 1 所示。由于冷脱脂油容量(1 kg 脱脂剂能够容纳油脂的最大重量占脱脂剂重量比)一般达到 20% 以上,有的达到 40%,远大于弱碱性热脱脂油容量,并且不需要加热,因而在热脱脂前增加一道冷脱剂脱脂处理,可以大大减轻热脱脂压力,延长热脱脂溶液使用寿命,节约能源。

表 1 冷脱剂脱脂工艺条件

Tab.1 Process conditions of degreasing with cold stripper

工艺条件	参数
组成	F87S 冷脱剂
温度	室温
时间/min	0.5~2
排风	建议使用

1.2 弱碱性热脱脂

弱碱性热脱脂^[6]工艺条件如表 2 所示,单独使用碱蚀工艺如表 3 所示。工作温度取上限时,在脱脂的同时兼有碱蚀作用,因而可一举两得,不用单独碱蚀处理。如果配合超声波脱脂,效果更佳,超声波功率一般按每升脱脂工作液 6~8 W 配置,不会破坏工件表面,在增强脱脂效果的同时兼有去除碱

蚀挂灰的作用。

表 2 弱碱性热脱脂工艺条件

Tab.2 Process conditions of weak alkaline hot degreasing

工艺条件	参数
组成/($\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$)	AM205 铝合金脱脂剂 40~60
温度/ $^{\circ}\text{C}$	60~90
时间/min	4~6

表 3 单独的碱蚀工艺条件

Tab.3 Process conditions of separate alkali etching

工艺条件	参数
组成/($\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$)	NaOH 50~100 AL615 碱蚀添加剂 50~100
温度/ $^{\circ}\text{C}$	50~80
时间/s	10~30

1.3 除垢活化

除垢活化工艺条件如表 4 所示。铸铝合金含硅量高,一般在 6%~13% 之间,在进行碱蚀或热脱脂处理时,难免会产生黑褐色灰垢,用一般方法难以完全去除干净,传统工艺需要采用 75% 硝酸+25% 氢氟酸溶解灰垢,露出铝合金本体金属,确保后续镀层结合力符合要求,上述工艺在操作时会产生大量“黄烟”(NO_2),严重影响从业者身体健康,环境污染严重,采用 P77 环保除垢剂,可以完全消除“黄烟”危害。

表 4 除垢活化工艺条件

Tab.4 Process conditions of scale removal and activation

工艺条件	参数
组成/($\text{mL}\cdot\text{L}^{-1}$)	P77 除垢剂 500~600 H_2O_2 (50%) 100~200
温度/ $^{\circ}\text{C}$	15~35
时间/min	2~5

1.4 一次浸锌

一次浸锌工艺条件如表 5 所示。对于高硅铝合金,采用稳定性好的 A68 浸锌水,不需要频繁调整,可确保较高的浸锌质量,而且溶液使用寿命也比普通浸锌液高 50% 以上。浸锌膜层含有锌、铁等合金元素,膜层致密,性能良好。

1.5 退锌

退锌^[7]工艺条件如表 6 所示。应用 P66 环保退

表5 一次浸锌工艺条件

Tab.5 Process conditions of zinc dipping

工艺条件	参数
组成/($\text{mL}\cdot\text{L}^{-1}$)	A68 浸锌水 300
温度/ $^{\circ}\text{C}$	15~35
时间/s	50~60

锌剂于退锌工艺时,退锌剂使用浓度低,操作范围宽,质量可靠,没有传统硝酸退锌工艺的酸雾溢出,大大改善了操作环境,废水处理成本极大降低。

表6 退锌工艺条件

Tab.6 Process conditions of zinc stripping

工艺条件	参数
组成/($\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$)	P66 环保退锌剂 40~60 H_2SO_4 (98%) 20~40
温度/ $^{\circ}\text{C}$	15~50
时间/s	30~180

1.6 二次浸锌

二次浸锌工艺条件如表7所示。二次浸锌可以与一次浸锌共用一槽溶液,也可单独使用,由于经过一次浸锌并退锌处理后,工件表面已经处于“新鲜金属”状态,处理时间短于一次浸锌,可确保获得更加致密完整的浸锌膜层,保证后续镀层获得较高结合力。

表7 二次浸锌工艺条件

Tab.7 Process conditions of secondary zinc dipping

工艺条件	参数
组成/($\text{mL}\cdot\text{L}^{-1}$)	A68 浸锌水 250
温度/ $^{\circ}\text{C}$	15~35
时间/s	30~40

1.7 电镀

铸铝件完成浸锌工序后,可以根据实际需要电镀铜、镍、铬、锡、金、银等各种镀层。

2 工艺讨论与维护

2.1 脱脂

大多数铸铝合金件形状比较复杂,表面一般不平整,孔隙吸油,凹点藏污纳垢,有的还有脱模剂,因而脱脂难度较大,单纯使用冷脱脂方法达不到电

镀需要的洁净程度。目前的弱碱性铝合金脱脂剂对于有些脱模剂并不能完全去除,需要溶剂型冷脱脂剂辅助脱脂。对于孔隙吸油等顽固污物,更需要高温脱脂和超声波辅助脱脂。所以,从综合因素考虑,最佳铸铝合金件脱脂工艺应是溶剂冷脱脂与弱碱性热脱脂和超声波的有机结合,才能更好满足电镀脱脂要求。

溶剂型脱脂剂使用的溶剂都不是易燃易爆品,只要补充带出量即可,不需要分析,在油容量接近饱和时,可以通过蒸馏方法回收溶剂重新投入使用;热脱脂溶液可以按相关产品化学分析补充消耗量,接近使用周期时废弃。

2.2 碱蚀

碱蚀是非常必要的一步工序,碱蚀的目的是让工件表面硅等异金属元素裸露并变得酥松,有利于后续的除垢工序在工艺时间范围内去除工件表面的灰垢和不良组织,获得致密干净的金属本体表面。如果对表面不良组织不进行碱蚀松动处理,单纯靠除垢工序会造成表面过腐蚀,反而会大大降低镀层结合力并影响外观。

碱蚀溶液中应有铝缓蚀剂等添加剂,防止碱蚀过度,还可延长碱蚀溶液的使用周期。对碱蚀液只需分析补充NaOH含量和相应添加剂即可。

2.3 除垢

除垢的难点在于 H_2O_2 浓度的控制。当P77环保除垢剂浓度为600 mL/L时,除垢液中 H_2O_2 浓度与除垢速度的关系如表8所示。 H_2O_2 浓度浓度太高,除垢后零件表面容易产生钝化“黄膜”,浓度过低,除垢不完全,影响镀层结合力, H_2O_2 的浓度可以通过分析进行补充调整。

P77环保除垢剂可以测量溶液波美度并进行控制,一般控制溶液波美度在16~18度之间。此外,P77环保除垢剂中含有铝缓蚀剂,操作范围宽,稳定性好,不会对铸铝件产生过腐蚀不良。当 H_2O_2 浓度为150 mL/L时,P77环保除垢剂浓度与除垢速度的关系如表9所示。

2.4 退锌

采用P66环保退锌剂,退锌质量可靠,使用维护安全方便,综合使用成本比硝酸还要低些,已有大量电镀厂家应用。退锌剂和硫酸需要按照带出比例进行补充。退锌溶液中的P66环保退锌剂和

表 8 H_2O_2 浓度与除垢速度关系Tab.8 Relationship between H_2O_2 concentration and descaling speed

H_2O_2 浓度/($\text{mL} \cdot \text{L}^{-1}$)	除垢速度/min	除垢质量
50	>5	灰垢少量残留
100	4	白净细致光洁
150	3	白净细致光洁
200	2	白净细致光洁
250	2	表面轻微黄膜

表 9 P77 环保除垢剂浓度与除垢速度关系

Tab.9 Relationship between the concentration of P77 environmental scale remover and descaling speed

P77 环保除垢剂浓度/($\text{mL} \cdot \text{L}^{-1}$)	除垢速度/min	除垢质量
300	5	细致光洁
400	4	细致光洁
500	3	白净细致光洁
600	2	白净细致光洁
700	2	白净细致光洁
800	2	白净细致光洁

H_2SO_4 (98%) 浓度与退锌速度的关系如表 10 和表 11 所示。

2.5 浸锌

采用商品浸锌液 A68 浸锌水,使用过程中浓度变化小,调整频次相应降低,应用在高硅压铸铝合金工件上质量可靠,可以通过分析化验补充维护。

2.6 电镀

铸铝件浸锌后一般需要预镀氰化镀铜或暗镍

表 12 不同铸铝镀前处理工艺的废气及废水治理难易比较

Tab.12 Comparison of waste gas and waste water treatment in different casting aluminum plating pretreatment processes

镀前处理工艺	处理时间/s	“黄烟”产生情况	酸雾产生情况	废气废水治理难易
HNO_3 -HF 除垢	15	严重	严重	难
HNO_3 退锌	15	无	严重	难
P77 环保除垢	180	无	没有	易
P66 环保退锌	30	无	没有	易

可以看出,采用 P77 环保除垢剂代替 HNO_3 -HF 除垢,采用 P66 环保退锌剂代替 HNO_3 退锌,没有“黄烟”和硝酸酸雾产生,可以节省排风设备投入,

表 10 P66 环保退锌剂浓度与退锌速度关系($c(\text{H}_2\text{SO}_4)$ 为 30 g/L)Tab.10 Relationship between $c(\text{P66})$ and the speed of zinc stripping($c(\text{H}_2\text{SO}_4)$ is 30 g/L)

$c(\text{P66 环保退锌剂})/(\text{g} \cdot \text{L}^{-1})$	退锌速度/min	退锌质量
30	>3	白净细致光洁
40	3	白净细致光洁
50	1	白净细致光洁
60	0.5	白净细致光洁
70	0.5	表面轻微发暗

表 11 H_2SO_4 浓度与退锌速度关系($c(\text{P66})$ 为 50 g/L)Tab.11 Relationship between $c(\text{H}_2\text{SO}_4)$ and the speed of zinc stripping($c(\text{P66})$ is 50 g/L)

$c(\text{H}_2\text{SO}_4)/(\text{g} \cdot \text{L}^{-1})$	退锌速度/min	退锌质量
10	>3	白净细致光洁
20	3	白净细致光洁
30	1	白净细致光洁
40	0.5	白净细致光洁
50	0.5	表面轻微发暗

或半光亮镍或碱性化学镀镍,再电镀其它镀层。采用 A68 浸锌工艺,在浸锌后可以直接镀镍、镀硬铬和酸性化学镀镍,不需要预镀也可以获得良好结合力。

3 环境和经济效益讨论

表 12 对不同铸铝镀前处理工艺的废气及废水治理难易进行了比较。

且废水处理时无需处理 NO_3^- 离子,降低了废水处理成本。因此,无硝酸环保前处理工艺在铸铝电镀上具有良好环境和经济效益。

4 结论

(1)采用环保除垢工艺代替 HNO_3 -HF体系工艺,彻底解决铸铝电镀前处理工艺“黄烟”污染和危害,确保铸铝合金电镀镀层拥有良好的结合力。

(2)采用环保退锌工艺代替 HNO_3 体系工艺,完全消除传统退锌工艺硝酸酸雾污染,保护环境的同时降低退锌废水处理成本。

(3)采用无硝酸环保前处理工艺可以获得良好的环境和经济效益。

参考文献

- [1] 朱祖芳. 铝合金阳极氧化与表面处理技术(第二版)[M]. 北京: 化学工业出版社, 2010: 339-351.
- [2] 周芝凯, 宋丹, 王国威, 等. 铝合金阳极氧化的研究进展[J]. 热加工工艺, 2020(18): 8-11.
Zhou Z K, Song D, Wang G W, et al. Research development of anodizing of aluminum alloys [J]. Hot Working Technology, 2020(18): 8-11 (in Chinese).
- [3] 吴吉霞, 邢汶平, 程新鸣. 铝合金3种前处理方式的电泳漆膜耐腐蚀性能探讨[J]. 材料保护, 2019(3): 95-98.
Wu J X, Xing W P, Cheng X M. Influences of three pre-treatment methods on corrosion resistance of electrophoresis coating on aluminum alloys[J]. Journal of Materials Protection, 2019(3): 95-98 (in Chinese).
- [4] 秦永金. 铝合金薄壁筒类零件镀铬及磨削工艺方法研究[J]. 现代制造技术与装备, 2018(11): 104-105.
Qin Y J. Study on chromium plating and grinding process for aluminum alloy thin-walled cylinder parts[J]. Modern Manufacturing Technology and Equipment, 2018(11): 104-105 (in Chinese).
- [5] 张允诚, 胡如南, 向荣. 电镀手册(第三版)[M]. 北京: 国防工业出版社, 2007: 439-445.
- [6] AM205 铝及铝合金除油粉产品说明书[Z]. 上海: 上海镀研化工科技有限公司, 2014.
- [7] P66 铝及铝合金微蚀盐和 AM205 铝及铝合金除油粉产品说明书[Z]. 上海: 上海镀研化工科技有限公司, 2014.