

doi: 10.3969/j.issn.1001-3849.2022.08.010

铸铁件氯化钾镀锌与石墨烯封闭工艺

黎小阳, 郭崇武*

(广州超邦化工有限公司, 广东 广州 510460)

摘要: 在铸铁件基体上制备氯化钾镀锌层、三价铬钝化层和羟基石墨烯封闭层。其中三价铬钝化包括三价铬蓝色钝化、三价铬彩色钝化和三价铬黑色钝化。采用三价铬蓝色钝化、彩色钝化和黑色钝化的镀件按照 GB/T 10125-2012《人造气氛腐蚀试验 盐雾试验》分别进行中性盐雾试验 312 h、360 h 和 288 h 镀件表面无白色腐蚀物生成, 其耐盐雾性远远高于传统镀层。

关键词: 氯化钾镀锌; 三价铬钝化; 羟基石墨烯; 封闭剂

中图分类号: TQ153

文献标识码: A

Process for Potassium Chloride Zinc Plating and Graphene Sealing on Cast Iron Parts

LI Xiaoyang, GUO Chongwu*

(Guangzhou Ultra Union Chemicals Ltd., Co., Guangzhou 510460, China)

Abstract: A process for a potassium chloride zinc plating on cast iron and followed a sealing by hydroxyl graphene sealant. The trivalent chromium passivation included acid galvanized layer, trivalent chromium passivation layer and hydroxyl graphene sealing layer prepared from inside to outside on the cast iron substrate. The trivalent chromium passivation includes trivalent chromium blue passivation, trivalent chromium color passivation and trivalent chromium black passivation. White corrosion does not formed on the plating pieces with trivalent chromium blue passivation, color passivation, and black passivation and hydroxyl graphene sealing after neutral salt spray test for 300 h, 336 h and 276 h, respectively according to GB/T 10125-2012 Corrosion Test of Artificial Atmosphere Salt Spray Test. The corrosion resistance of the coating is much higher than that of conventional coatings.

Keywords: potassium chloride zinc plating; trivalent chromium passivation; hydroxyl graphene; sealant

铸铁件表面含有较多的碳颗粒, 电镀时水分子在碳颗粒表面上有强烈发生电解反应的倾向, 若采用无氰碱性镀锌工艺镀锌, 水分子的电解反占主导地位, 导致锌无法沉积。铸铁件采用传统的氯化钾镀锌虽然能沉积上锌, 但电镀开始阶段, 水分子在碳

颗粒表面上电解产生大量的氢气气泡漂浮在镀液的上方, 容易发生爆炸。传统的氯化钾镀锌层的耐蚀性低于无氰碱性镀锌, 铸铁件采用氯化钾镀锌后还要再次进行无氰碱性镀锌。

石墨烯纳米材料具有表面效应、小尺寸效应、量

收稿日期: 2019-11-20

修回日期: 2020-05-14

作者简介: 黎小阳(1981-), 女, 防腐蚀高级工程师, 从事电镀工艺维护工作。email: xiaoyang.li@ultra-union.com

*通信作者: 郭崇武(1960-), 男, 腐蚀与防护高级工程师, 化工工艺高级工程师, 从事电镀添加剂与电镀工艺开发工作。
email: chongwu.guo@ultra-union.com

子尺寸效应、宏观量子效应等特殊功能,又具有良好的耐蚀性、导电性以及优秀的机械性能等特性,有着广泛的应用空间有待开发。作者开发了一种高耐蚀性的羟基石墨烯改性封闭剂及其应用技术^[1-5]。石墨烯具有超大的比表面积,在镀层封闭剂中添加羟基石墨烯能够显著改善封闭层的抗渗透性,对腐蚀介质起到屏蔽作用,从而显著提高镀层的耐蚀性。羟基石墨烯表面上的羟基等活性基团能与封闭剂中的纳米二氧化硅溶胶表面上的羟基以及水性硅烷聚合物分子中的羟基发生脱水缩合反应,形成共价键^[6],提高封闭层的强度、耐磨性、抗划伤性、耐蚀性等性能。羟基石墨烯具有较高的氧化性,使其如同六价铬钝化膜中的六价铬一样具有二次钝化作用^[7],当镀锌件表面被划伤后,羟基石墨烯能够与裸露的金属锌发生氧化还原反应形成新的钝化膜。羟基石墨烯封闭剂中的水性硅烷聚合物在成膜后仍含有一定数量的羟基等活性基团,封闭层受到损伤后硅烷聚合物还能自发交联形成新的封闭膜层,因此,羟基石墨烯封闭层具有自封闭性^[8]。三价铬钝化膜不具备自修复性是现阶段表面处理技术中的一块短板,用传统封闭剂制备的封闭层也不具备自修复性,业界试图用封闭方法改善三价铬钝化膜的耐蚀性,但效果并不明显。羟基石墨烯改性封闭剂突破了传统镀层封闭剂耐蚀性不高的瓶颈,用其封闭经过三价铬钝化的镀锌层,能够克服现行的三价铬钝化膜不具备自修复性的技术缺陷,从而显著提高镀锌件的使用寿命。

低泡型氯化钾镀锌工艺电镀时产生气泡少,不会在镀槽上方积累大量的气泡,能够克服传统氯化钾镀锌产生大量气泡的技术缺陷,特别适用于在铸铁件上制备镀锌层。

利用上述研究结果,开发了一种铸铁件氯化钾镀锌与石墨烯封闭的新工艺。

1 工艺流程

铸铁件基体进行碱性化学除油→水洗→酸洗→水洗→阴极电解除油→水洗→阳极电解除油→水洗→活化→水洗→氯化钾镀锌→水洗→三价铬钝化→水洗→羟基石墨烯改性封闭剂封闭→烘干。

1.1 前处理

采用现行的铸铁件前处理工艺即可。但需注意,不能采用浓度较高的盐酸酸洗铸铁件。铸铁件

表面层比较致密,但内部多孔隙,采用强酸腐蚀会导致其表面出现孔隙。

1.2 低泡氯化钾镀锌

采用超邦化工开发的 DETRONZIN 406 低泡型氯化钾镀锌工艺制备镀锌层^[9]。氯化钾 180~220 g/L,氯化锌 60~80 g/L,硼酸 25~35 g/L, DETRONZIN 406 光亮剂 0.8~1.5 mL/L, DETRONZIN 406 柔软剂 25~35 mL/L,镀槽温度 15~30 °C,镀液 pH 4.8~5.6, J_k 2.0~4.0 A/dm²。镀层厚度 8~14 μm。

DETRONZIN 406 氯化钾镀锌添加剂属于第三代氯化钾镀锌产品,用 DETRONZIN 406 氯化钾镀锌工艺制备镀锌层,其性能高于现行的无氰碱性镀锌层^[10],因此本工艺只采用氯化钾镀锌一种工艺。

1.3 钝化

镀件镀锌后用体积分数 1% 的硝酸出光,然后进行钝化处理。

1.3.1 三价铬蓝色钝化

采用超邦化工的 TROROS TCP-305 三价铬蓝色钝化剂制备钝化膜。TROROS TCP-305 钝化剂 40~80 mL/L, pH 2.0~2.8, 温度 25~35 °C, 钝化时间 15~60 s。用体积分数为 1% 的硝酸出光 2~3 s, 在搅拌下将镀件直接浸入钝化液中钝化, 水洗干净。

1.3.2 三价铬采色钝化

采用超邦化工的 TRIROS TYP-163 三价铬厚膜彩色钝化剂制备钝化膜。TRIROs TYP-163 钝化剂 100~120 mL/L, pH 1.7~2.2, 温度 25~70 °C, 钝化时间 30~90 s。镀件经体积分数为 1% 的硝酸出光 2~3 s 后直接浸入钝化液中钝化, 水洗干净。

1.3.3 三价铬黑色钝化

采用超邦化工的 TRIROS BP-884 三价铬黑色钝化剂制备钝化膜。TRIROs BP-884 A 40~120 mL/L, TRIROS BP-884 B 30~80 mL/L, pH 2.3~2.5, 温度 20~35 °C, 在搅拌下钝化 40~120 s。镀件经体积分数为 1% 的硝酸出光后浸入钝化液中钝化, 水洗干净。

1.4 封闭

工件镀锌后采用超邦化工开发的羟基石墨烯改性封闭剂 PORDICO 460 进行封闭。于封闭槽中将封闭剂用去离子水稀释 3 倍配制封闭液; 将经三价铬钝化后的镀件浸入封闭液中 10~30 s, 出槽后滴干, 并用高压空气吹掉镀件表面多余的封闭液; 然后在 70~90 °C 环境下烘烤 30~60 min。

2 镀层耐蚀性

铸铁件按上述工艺制备镀锌层,控制镀层厚度为8~14 μm ,然后进行三价铬钝化和羟基石墨烯封闭,放置24 h老化。按GB/T10125-2012《人造气氛腐蚀试验 盐雾试验》进行中性盐雾试验,镀层不出现白色腐蚀物的时间分别为:三价铬蓝色钝化312 h,三价铬彩色钝化360 h,三价铬黑色钝化288 h。目前镀锌层三价铬钝化加封闭的镀层结构,行业要求耐中性盐雾试验一般不超过96 h。由此可见,本镀层结构的耐蚀性远远高于传统镀锌层。

3 结论

在铸铁件基体上制备氯化钾镀锌层、三价铬钝化层和羟基石墨烯封闭层。其中三价铬钝化包括三价铬蓝色钝化、三价铬彩色钝化和三价铬黑色钝化。采用三价铬蓝色钝化、彩色钝化和黑色钝化的镀件按照GB/T 10125-2012《人造气氛腐蚀试验 盐雾试验》分别进行中性盐雾试验312 h、360 h和288 h,镀件表面无白色腐蚀物生成,其耐盐雾性远远高于传统镀层。

铸铁件氯化钾镀锌后进行三价铬钝化和羟基石墨烯封闭,显著提高了镀层的耐蚀性、耐磨性、抗划伤性等性能,并补齐了三价铬钝化不具备自修复性

的短板。这套组合技术具有良好的市场前景。

参考文献

- [1] 郭崇武. 羟基石墨烯改性封闭剂的制备及其在锌镍合金镀层三价铬钝化后处理中的应用[J]. 电镀与涂饰, 2018, 37(7): 310-311.
- [2] 广州超邦化工有限公司. 羟基石墨烯改性镀层封闭剂及其制备方法: 中国, 201711406847.X[P]. 2019-03-07.
- [3] 广州超邦化工有限公司. 一种适用于海洋强腐蚀环境下的金属表面镀层结构的制备方法: 中国, 201810226367.3[P]. 2019-07-12.
- [4] 广州超邦化工有限公司. 一种适用于强腐蚀环境下的锌镍合金镀层结构的制备方法: 中国, 201810128509.2[P]. 2018-06-19.
- [5] 广州超邦化工有限公司. 适用于航空航天零部件的高耐蚀性氯化钾镀锌层结构: 中国, 201920850963.9 [P]. 2020-02-14.
- [6] 郭崇武, 赖奕汶, 李小花. 纳米石墨烯改性封闭剂的开发研究[J]. 表面工程与再制造, 2018, 18 (6): 31-32.
- [7] 郭崇武, 赖奕汶, 夏亮. 氧化石墨烯在镀层封闭剂中的性能研究[J]. 电镀与涂饰, 2021, 40 (9): 696-700.
- [8] 赖奕汶, 郭崇武. 高性能无铬钝化技术[J]. 电镀与环保, 2012, 32 (6): 35-37.
- [9] 郭崇武. 低泡型氯化钾镀锌工艺的开发与镀层性能研究[J]. 电镀与涂饰, 2014, 33(15): 651-655.
- [10] 夏亮, 林安, 郭崇武. 适用于航空航天零部件的氯化钾镀锌工艺[J]. 电镀与涂饰, 2021, 40(17): 1328-1331.