

doi: 10.3969/j.issn.1001-3849.2024.05.012

锌镍镀层耐高温封闭剂研究

俞鼎行¹, 李苓静¹, 续小林², 王志强³, 王振卫^{1*}, 李俊¹

(1. 上海应用技术大学 化学与环境工程学院, 上海 201418; 2. 南通创源电化学科技有限公司, 江苏 南通 226503; 3. 上海有色金属工业技术检测中心有限公司, 上海 201800)

摘要: 在碱性锌镍滚镀线去氢工序中, 传统封闭剂无法耐受高温, 致使去氢步骤放在封闭步骤前, 进而导致操作复杂而无法充分释放产能。本文旨在开发一种耐高温碱性锌镍封闭剂, 实现去氢热处理步骤可以置于钝化封闭步骤之后, 有助于提高锌镍镀层自动化水平。采用正交实验方法, 结合场发射扫描电镜、X射线光电子能谱、傅里叶红外光谱、热重分析、塔菲尔曲线和交流阻抗等方法, 研究了硅酸锂、硅酸钠、钨酸钠、磷酸二氢钠用量以及温度和时间对封闭层耐高温性能的影响。结果表明, 在125 mL最佳封闭剂溶液中含有100 mL水、25 mL硅酸锂溶液、5 g硅酸钠、0.2 g钨酸钠、0.02 g磷酸二氢钠。将试件在其中浸泡10 min后取出, 60 °C干燥后在250 °C去氢热处理3 h, 得到的工件在ISO9227标准下红锈出现时间超过2000 h, 远高于720 h无红锈行业标准。

中图分类号: TQ153.1+3

文献标识码: A

Investigation on high-temperature resistant sealants for zinc-nickel plating

Yu Dinghang¹, Li Lingjing¹, Xu Xiaolin², Wang Zhiqiang³, Wang Zhenwei^{1*}, Li Jun¹

(1. School of Chemical and Environmental Engineering, Shanghai Institute of Technology, Shanghai 201418, China; 2. Nantong CHAYO Electrochemical Technology Co., Ltd., Nantong 226503, China; 3. Shanghai Supervision and Testing Center for Nonferrous Metals Industry CO. Ltd., Shanghai 201800, China)

Abstract: In the process of hydrogen removal in alkaline zinc-nickel roll plating lines, traditional sealing agents are unable to withstand high temperatures, resulting in the hydrogen removal step occurring before the sealing step. Consequently, this leads to complex operations and an inability to fully release production capacity. This article aims to develop a high-temperature resistant alkaline zinc-nickel sealing agent, allowing the hydrogen removal heat treatment step to be placed after the passivation sealing step, thereby contributing to the enhancement of the automation level of zinc-nickel plating. By employing an orthogonal experimental approach and combining techniques such as field emission scanning electron microscopy, X-ray photoelectron spectroscopy, Fourier-transform infrared spectroscopy, thermogravimetric analysis, Tafel curves, and alternating current impedance, the effects of lithium silicate, sodium silicate, sodium tungstate, sodium dihydrogen phosphate dosage, as well as temperature and time on the high-temperature resistance of the sealing layer were investigated. The results indicate that the optimal sealing agent solution contains 100 mL of water, 25 mL of lithium silicate solution, 5 g

收稿日期: 2023-07-27

修回日期: 2023-08-08

作者简介: 俞鼎行(1998—), 男, 硕士研究生, email: 2511417145@qq.com

通信作者: 王振卫, 副教授, 研究方向: 电镀与精饰, email: wangzhenwei@sit.edu.cn

of sodium silicate, 0.2 g of sodium tungstate, and 0.02 g of sodium dihydrogen phosphate in a total volume of 125 mL. After immersing the specimens in this solution for 10 minutes, followed by removal and drying at 60 °C, a 3-h hydrogen removal heat treatment at 250 °C results in appearance of red rust occurred for more than 2000 hours on specimens under ISO9227 standard, which significantly surpass the 720 h without red rust industry standard.

Keywords: zinc-nickel plating; lithium silicate; high-temperature resistant sealant

汽车紧固件作为串联汽车关键零部件的基础件,其质量的好坏对整车性能和安全性有着直接的影响。市面上的汽车紧固件多采用碳钢材质表面处理增加其防腐性能,起到延长使用寿命的作用^[1]。当前主流的表面处理手段为电镀锌镍合金,配合三价铬钝化以及封闭剂封闭,起到长久的防腐蚀作用^[2-6]。但是,碱性锌镍电镀工艺过程中的渗氢需要对工件进行去氢处理,排除安全隐患^[7-9]。

目前,去氢时人工将工件从碱性锌镍电镀步骤结束后取出,在180~300 °C烘道去氢数小时后再重新进入电镀线的钝化和封闭步骤,去氢步骤节拍缓慢,难以融入电镀生产线,实现自动化生产。

如图1碱性锌镍滚镀线流程图所示,去氢后的

出光、钝化过程仍处于酸性条件下,依旧会有氢元素渗入的可能^[10-13]。而传统的封闭剂成分大多以有机物或有机无机复合为主,有机物无法耐受200 °C以上高温,使去氢步骤不能移至封闭步骤后,因此研制一种新型耐高温封闭剂具有现实需求^[14-17]。硅酸锂具有无毒无害、良好的成膜性和物理化学的稳定性等优异性能^[18-21]。本文以硅酸锂为主要原料研究了一种新型无机耐高温封闭剂,解决了传统封闭剂无法耐受高温的弊端,能够使工件在钝化封闭后再进行高温去氢,将去氢步骤放在工艺最后。在保证工件符合ISO9227标准的前提下,有助于优化汽车紧固件生产流程,节省人工成本,并能消除出光和钝化等后期渗氢。

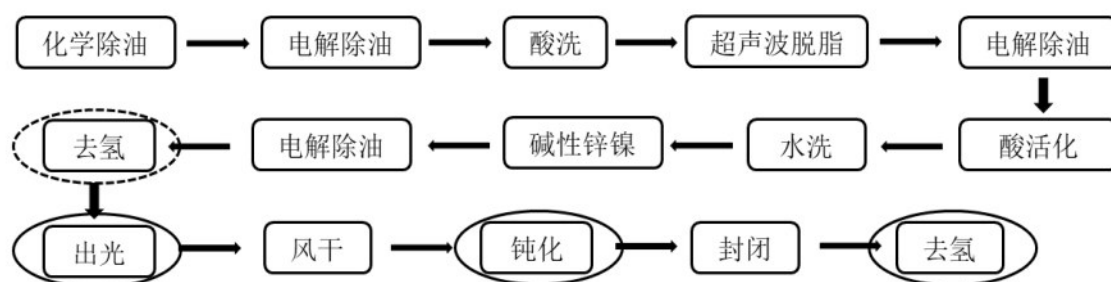


图1 碱性锌镍滚镀线流程图

Fig.1 Flow chart of basic zinc-nickel roller plating

1 实验部分

1.1 实验方法

复合硅酸锂封闭剂的制备:称取一定量的硅酸钠固体,在室温下加入100 mL去离子水溶解,依次加入钨酸钠、磷酸二氢钠,溶解之后再加入一定量硅酸锂溶液(23 wt.%,模数4.8)进行混合,获得澄清透明溶液,即为复合硅酸锂封闭剂。

按照设定的实验条件,将锌镍电镀完并且三价

铬钝化后的标准件放入制备好的封闭剂溶液中,在一定温度下浸泡一定时间后取出甩干,在60 °C条件下烘干10 min;随后将样品在250 °C条件下热处理3 h,得到正交实验和部分表征实验所需样品。将性能最好的实验对应的封闭剂溶液烘干得到固体,并将一部分烘干的固体在250 °C条件下热处理3 h,两者分别研磨得到部分表征实验所需粉末样品。

1.2 实验仪器

采用YWX/Q型盐雾试验箱(NSS,无锡索亚特

实验设备)对样品的耐腐蚀性进行测试。采用 ZEISS Sigma300 型场发射扫描电镜(SEM,日本-蔡司)和 ZEISS Sigma300 型 X 射线光电子能谱(EDS,日本-蔡司)对样品表面进行形貌和成分表征。采用 STA449C 型热重分析仪(TGA,德国-耐驰)、VER-TEX-70 傅里叶红外光谱分析仪(FT-IR,德国 BRUKER)和 SmartLab 9kW X 射线衍射仪(XRD,日本-理学)对粉末样品进行结构表征。利用电化学工作站(STA449C,德国-耐驰)测试极化曲线(Tafel,测

试范围-1.2 V~0 V)和交流阻抗(EIS,测试范围 0.01 Hz~100 kHz)。

2 结果与讨论

2.1 单因素实验结果

以 100 mL 去离子水做封闭剂溶剂,分别选取硅酸锂溶液、硅酸钠、钨酸钠、磷酸二氢钠用量及封闭剂处理温度和时间为变量进行单因素实验,确定出较优的封闭剂工艺配方,如表 1 所示。

表 1 封闭剂配方

Tab.1 Formula of sealant

去离子水/mL	硅酸锂/mL	硅酸钠/g	钨酸钠/g	磷酸二氢钠/g	温度/℃	时间/s
100	25	4	0.3	0.012	45	80

2.2 正交实验结果

根据 2.1 中的单因素实验结果,设计 6 因素 5 水

平的正交实验,对应的正交实验因素水平如表 2 所示。

表 2 正交实验因素及水平表

Tab.2 Factors and levels of orthogonal experiment

水平	因素					
	A	B	C	D	E	F
	硅酸锂/mL	硅酸钠/g	钨酸钠/g	磷酸二氢钠/g	温度/℃	时间/s
1	10	2	0.1	0.004	20	60
2	15	3	0.2	0.008	30	70
3	20	4	0.3	0.012	40	80
4	25	5	0.4	0.016	50	90
5	30	6	0.5	0.020	60	100

采用标准正交实验表 L25(5⁶)安排实验,选取试样在 GB/T 10125—2021 标准下的中性盐雾试验中出现红锈的时间作为衡量封闭剂效果的性能指标。正交实验及实验结果见表 3。

由表 3 正交实验结果可知,19 号实验呈现出最佳的中性盐雾实验结果,样品出现红锈的时间为 2064 h。最佳封闭剂配方及工艺为:25 mL 硅酸锂、5 g 硅酸钠、0.2 g 钨酸钠、0.02 g 磷酸二氢钠、100 mL 去离子水、50 ℃条件下浸泡 60 s。根据表 3 中极差值可知,影响封闭件腐蚀性的主次因素顺序为硅酸锂>硅酸钠>钨酸钠>时间>温度>磷酸二氢钠。

2.3 样品结构和性能分析

2.3.1 封闭样品表面 SEM 和 EDS 分析

使用最佳封闭剂配方,在最优工艺条件下对碱性锌镍电镀件表面进行封闭处理,利用 SEM 对未封闭、封闭、封闭+热处理样品表面进行观察,并对封

闭+热处理样品表面封闭剂进行能谱测试。

图 2 为不同表面处理样品对应的 SEM 图片,与未封闭表面(图 2(a))相比,封闭表面(图 2(b))平整部分表面形貌更加均匀,且出现了一些细微的颗粒,推测是封闭剂内的钨酸钠结晶颗粒。对封闭表面进行热处理后(图 2(c)),这些颗粒出现在镀层表面及孔洞位置,但未发现表面起皮现象。封闭层均匀分布在镀层表面,且热处理前后性质稳定。

对图 2(c)方框范围内封闭完成并进行热处理的工件表面进行 EDS 测试,结果如表 4 所示。经热处理后的光滑封闭表面可以检测到 Zn、Ni、Si、Na、C、O 和 Fe 等元素的存在(其中 C、O 主要来自样品从空气中吸附的 CO₂)。封闭层表面 Si 元素含量达到了 11.18 wt.%,且出现了大量的 Zn、Ni 成分,结合 EDS 测试深度(1~5 μm),说明封闭剂在镀层表面形成了一层数百纳米到 5 μm 左右的保护层。

表3 正交实验结果
Tab.3 Result of orthogonal experiment

实验号	因素						红锈出现时间/h	溶液状态
	<i>A</i>	<i>B</i>	<i>C</i>	<i>D</i>	<i>E</i>	<i>F</i>		
1	1	1	1	1	1	1	889	澄清
2	1	2	2	2	2	2	912	澄清
3	1	3	3	3	3	3	840	澄清
4	1	4	4	4	4	4	816	澄清
5	1	5	5	5	5	5	768	澄清
6	2	1	2	3	4	5	960	澄清
7	2	2	3	4	5	1	1032	澄清
8	2	3	4	5	1	2	1056	澄清
9	2	4	5	1	2	3	984	澄清
10	2	5	1	2	3	4	936	澄清
11	3	1	3	5	2	4	1056	澄清
12	3	2	4	1	3	5	1152	澄清
13	3	3	5	2	4	1	1512	澄清
14	3	4	1	3	5	2	1464	澄清
15	3	5	2	4	1	3	1584	澄清
16	4	1	4	2	5	3	1320	浑浊
17	4	2	5	3	1	4	1536	澄清
18	4	3	1	4	2	5	1872	澄清
19	4	4	2	5	3	1	2064	澄清
20	4	5	3	1	4	2	1800	浑浊
21	5	1	5	4	3	2	1464	澄清
22	5	2	1	5	4	3	1608	澄清
23	5	3	2	1	5	4	1848	浑浊
24	5	4	3	2	1	5	1728	浑浊
25	5	5	4	3	2	1	1608	浑浊
<i>K</i> 1	845.0	1137.8	1353.8	1334.6	1358.6	1421.0		
<i>K</i> 2	993.6	1248.0	1473.6	1281.6	1286.4	1339.2		
<i>K</i> 3	1353.6	1425.6	1291.2	1281.6	1291.2	1267.2		
<i>K</i> 4	1718.4	1411.2	1190.4	1353.6	1339.2	1238.4		
<i>K</i> 5	1651.2	1339.2	1252.8	1310.4	1286.4	1296.0		
<i>R</i>	873.4	287.8	283.2	72.0	72.2	182.6		

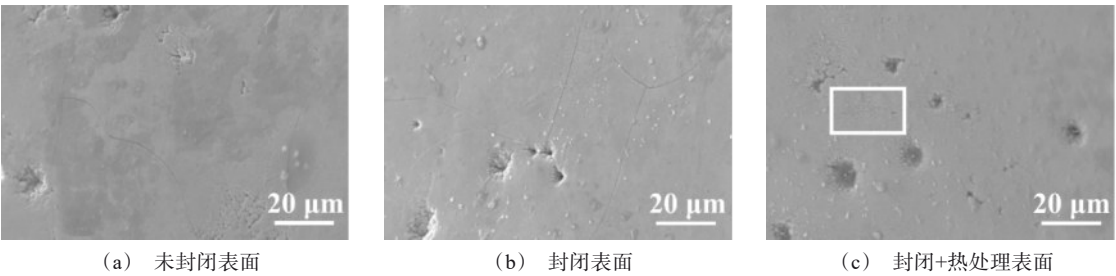


图2 不同锌镍镀层SEM图
Fig.2 SEM images of different zinc-nickel platings

表 4 样品表面EDS元素成分表
Tab.4 EDS elements composition on sample surface

元素	C	O	Na	Si	Fe	Ni	Zn	总量
含量/wt.%	1.41	11.70	2.25	11.18	0.49	10.28	62.70	100.00

2.3.2 封闭剂热重分析(TG)和微商热重分析(DTG)分析

将性能最好的 19 号封闭剂样品烘干得到固体,研磨成粉末,热重测试结果如图 3 所示。

样品重量从 30 ℃ 上升至 200 ℃ 的过程中下降较快,200~350 ℃ 区间失重减缓,350 ℃ 后逐渐趋于

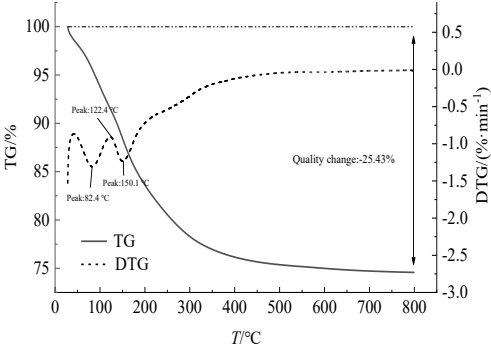


图 3 封闭剂热重曲线图

Fig.3 Thermogravimetric diagram of sealant

平稳。由于封闭剂主要成分为无机硅酸盐,而硅酸盐成膜机理为硅酸盐与水反应形成胶体二氧化硅和氢氧根。随着水分减少,固含量增加,胶体二氧化硅以硅氧键聚合成多聚硅胶,最终脱水缩合形成硅氧网络结构^[19]。因此,当温度从 30 ℃ 上升至 200 ℃ 时,封闭剂中大量的自由水以及缩聚产生的水被蒸发,样品失重明显。结合 DTG 曲线,在 82.4 ℃ 时自由水蒸发的最快,随着温度超过 122.4 ℃,失重的主要形式由游离水的蒸发逐渐转变为胶体二氧化硅缩聚产生的水蒸发;在 150.1 ℃ 时,胶体二氧化硅缩聚的速率最快;由此,单纯封闭处理的最优温度在 80 ℃~130 ℃ 较合适。同时,封闭剂中有大量亲水性的-O-Si-O-键和 HO-Si-OH 存在,因此 200 ℃~350 ℃ 区间缓慢失重主要因为少量游离水蒸发和羟基缩聚分离出的水分子蒸发。当温度上升至 350 ℃ 后,封闭剂主要发生的是硅氧键聚合及进一步脱水缩合过程,故而样品失重显著减缓。

2.3.3 封闭剂 FT-IR 分析

将性能最好的 19 号实验对应的封闭剂溶液烘干得到固体,并将一部分烘干后的固体在 250 ℃ 条件下热处理 3 h 过后进行研磨。烘干后的固体热处理前后的红外测试结果如图 4 所示。

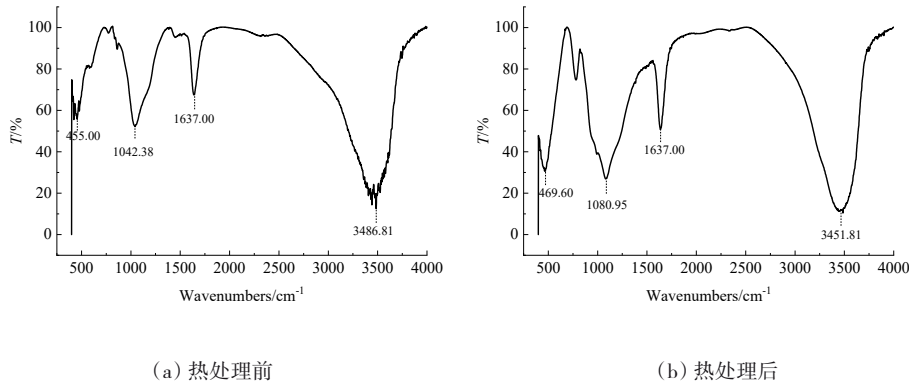


图 4 封闭剂在 250 ℃ 热处理 3 h 前后红外图谱

Fig.4 Infrared spectra of sealant before and after heat treatment at 250 ℃ for 3 h

对比 FT-IR 图谱可知,热处理后的固体粉末有两个峰发生了红移。455.00 cm⁻¹ 红移至 469.60 cm⁻¹, 1042.38 cm⁻¹ 红移至 1080.95 cm⁻¹, 它们分别对应 460.00 cm⁻¹ 的 Si-O 键弯曲振动峰和 1080.00 cm⁻¹ 左右的 Si-O-Si 反对称吸收峰。两者红移是由于封闭层中的水分经高温处理后蒸发,硅氧键聚合更加彻

底,网状结构更加完整,原本部分与水分子结合的 O-Si-OH 键或 HO-Si-OH 聚合成 O-Si-O。1637.00 cm⁻¹ 处的游离水吸收峰未发生变化,说明在 250 ℃ 热处理条件下,依旧有部分羟基未缩聚而存在于封闭层中。3450.00 cm⁻¹ 左右的峰,加热前为裂峰,而加热后未发生分裂,是由于热处理前,封闭层

中同时存在游离水和未缩聚的羟基。

综上所述,封闭剂在 250 °C 热处理 3 h 后,生成了更多的 Si-O-Si 键。说明以硅酸锂和硅酸钠为主要成分时,封闭层形成的是大量稳定耐一定高温的

-Si-O-Si-链,而不是硅酸盐结晶物^[22]。

2.3.4 封闭剂 XRD 测试

将 2.3.3 中热处理前后的粉末分别进行 XRD 测试,结果如图 5 所示。

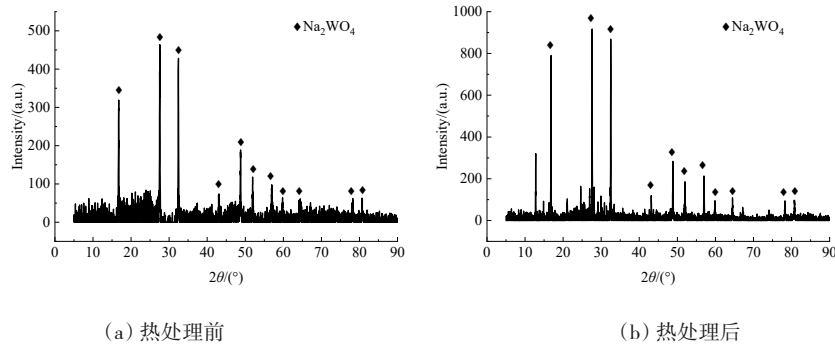


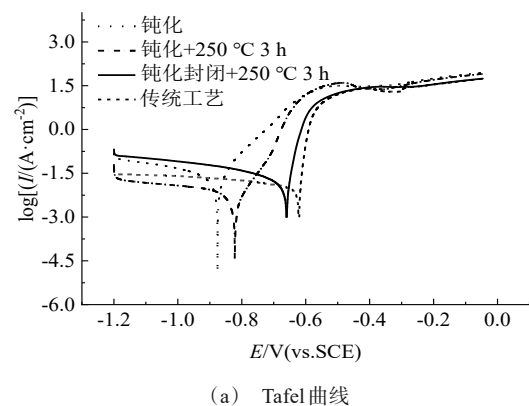
图 5 封闭层粉末在 250 °C 热处理 3 h 前后 XRD 图谱

Fig.5 XRD pattern of closed layer powder after heat treatment at 250 °C for 3 h

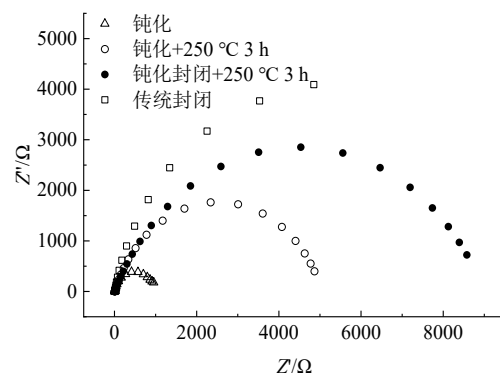
图 5(a)、5(b)中均出现了 Na_2WO_4 衍射峰,且 XRD 图谱中未出现其它结晶物的衍射峰,说明未出现 Na_2SiO_3 以及 Li_2SiO_3 晶体,只出现了无法形成链状结构的 Na_2WO_4 盐。结合红外光谱中出现了大量 Si-O-Si 伸缩振动峰,可以推测封闭层中的 O 和 Si 元素均以链状形式存在,因其结构为短程有序,长程无序,因此形成了非晶相结构。 Na_2WO_4 的结晶物分散在链状结构中间,能有效的增强封闭层的强度及稳定性。封闭层粉末经 250 °C 热处理 3 h 以后, Na_2WO_4 衍射峰仍旧明显,并且底部杂峰变少,未检出其它相结构,说明 250 °C 条件下的热处理过程中封闭层基本无相变化,对封闭层结构影响较小,进一步证明了封闭层具有优良的耐热性能。

2.3.5 封闭样品电化学分析测试 (Tafel 和 EIS)

选择饱和甘汞电极为参比电极,铂片电极为对电极,对碱性锌镍不同处理条件下的标准件在 3.5% 的 NaCl 溶液中分别进行了 Tafel、EIS 测试,结果如图 6 所示。由图 6(a) 的 Tafel 测试结果可知,电镀钝化后的样品热处理后,氧化还原电位从 -0.89 V 电位移至 -0.82 V; 经过封闭剂封闭再热处理后,样品氧化还原电位进一步移至 -0.67 V。氧化还原电位的正向移动,说明经过封闭处理的工件抗腐蚀能力大大增加,相比传统先去氢后封闭的 -0.63 V 差距较小。由图 6(b) 的阻抗图谱显示,经过封闭剂处理的工件对比没有封闭处理的工件,表面阻抗大大增加,说明封闭剂中的硅酸钠盐、硅酸锂盐在工件表面形



(a) Tafel 曲线



(b) EIS 曲线

图 6 封闭前后工件电化学测试图

Fig.6 Diagrams of electrochemical test of work-piece before and after closure

成了较为稳定的膜,一定程度的隔绝了工件与外界环境的接触,阻抗曲线也显示与传统工艺差距较小。结果表明,本研究开发的无机封闭剂,热处理后仍可以有效的在工件表面形成稳定的封闭层,隔绝工件与外界的联系,从而大大提高工件的抗腐蚀能力。

3 结论

(1) 本文研究制备了一种耐高温、成膜性好的碱性锌镍镀层封闭剂,采用正交实验探索得出最优成分配比条件为:在125 mL封闭剂溶液中含有100 mL水、25 mL硅酸锂溶液(23 wt.%,模数4.8)、5 g硅酸钠、0.2 g钨酸钠、0.02 g磷酸二氢钠。

(2) 经封闭样品在250 °C条件下热处理3 h后经中性盐雾试验超过2000 h出现红锈,远高于IS09227标准。结合盐雾测试、SEM/EDS、TG/DTG、FT-IR、XRD和电化学测试结果,证明了封闭剂优异的耐高温性、成膜性以及镀层的保护性。

(3) 本文所研制出水性无机碱性锌镍镀层封闭剂制备工艺简单,原材料无毒、无害,能够实现去氢步骤移至封闭步骤之后,增加碱性锌镍工艺的自动化水平。

参考文献

- [1] 汤新生,杭冬良,周佩佩.含镍量为12%~15%的碱性锌镍合金电镀工艺[J].电镀与涂饰,2012,31(2):10-13.
- [2] 王宗雄,倪孝平,鲍新华,等.镀层封闭剂的应用[J].电镀与涂饰,2017,36(16):886-889.
- [3] 张坤,张小勇,韩秀台,等.汽车锁零部件碱性锌镍合金电镀工艺[J].电镀与涂饰,2021,40(3):187-191.
- [4] 李景轩.一种新型锌镍合金电镀工艺及镀层的耐蚀性[J].材料保护,2018,51(9):74-79.
- [5] 田伟,谢发勤,吴向清.锌镍合金电镀工艺研究[J].材料保护,2008(1):28-30,85.
- [6] Tozar A, Karahan İ H. Structural and corrosion protection properties of electrochemically deposited nano-sized

Zn - Ni alloy coatings[J]. Applied Surface Science, 2014,318:15-23.

- [7] 李楠,江晓禹.表面氢对裂纹扩展的影响[J].原子与分子物理学报,2023,40(6):183-189.
- [8] 袁浩,李占雷,王林森.铁素体对奥氏体不锈钢氢脆敏感性机理的研究[J].锅炉技术,2022,53(1):48-51,57.
- [9] 闫承昭.某汽车件锌镍合金电镀、钝化及封闭后的性能[J].材料保护,2012,45(5):76-77.
- [10] 陈怀玉,丁运虎,黄兴林,等.不同镀锌体系三价铬钝化膜电化学性能比较[J].材料保护,2016,49(增1):87-89.
- [11] 陈春成.镀锌层三价铬钝化工艺[J].电镀与精饰,2006(2):26-29.
- [12] 李军伟,衣守志,冯瑞沁,等.热镀锌板三价铬钝化剂的制备及其钝化膜耐蚀性能[J].表面技术,2014,43(2):109-113,133.
- [13] 石一卉,黎德育,李宁.综述钝化液成分对镀锌层三价铬钝化的影响[J].电镀与涂饰,2017,36(21):1160-1165.
- [14] 李贤成.水溶性有机硅金属封闭剂[J].电镀与环保,2009,29(5):45.
- [15] 吴钢,李宏,喻超.酸性锌-镍合金镀层与碱性锌-镍合金镀层的性能比较[J].电镀与环保,2019,39(2):22-24.
- [16] 赖爱汶,郭崇武,陈康.羟基石墨烯镀层封闭剂的性能研究[J].材料保护,2020,53(增1):1-4.
- [17] 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.
- [18] 郑典模,陈创,陈骏驰,等.低浓度环保型硅酸锂水基防锈液的研究[J].无机盐工业,2015,47(7):32-34.
- [19] 蒋乐.硅酸锂基有机无机复合涂层的制备与性能研究[D].杭州:浙江大学,2015.
- [20] 陈秋霞.硅酸锂水性涂料及耐高温涂料的研究[D].南昌:南昌大学,2017.
- [21] 郑典模,陈昕,许婷,等.水性硅酸锂防锈剂的制备研究[J].硅酸盐通报,2018,37(1):215-220,224.
- [22] 常明,武玉洁,张海燕,等.硅氧树脂Si-O键伸缩振动模式ATR红外光谱研究[J].材料导报,2015,29(16):67-71.