

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl.
C23C 18/36 (2006.01)



[12] 发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 200610085425.2

[43] 公开日 2006 年 11 月 22 日

[11] 公开号 CN 1865499A

[22] 申请日 2006.6.8

[21] 申请号 200610085425.2

[71] 申请人 华侨大学

地址 362000 福建省泉州市丰泽区城东华侨
大学

[72] 发明人 王森林

[74] 专利代理机构 泉州市文华专利代理有限公司
代理人 陈雪莹

权利要求书 1 页 说明书 4 页

[54] 发明名称

一种钢铁抗腐蚀化学镀层的制备方法

[57] 摘要

本发明公开了一种钢铁抗腐蚀化学镀层的制备方法，其先将钢铁表面打磨抛光，除油，酸洗，活化后再在恒温水浴中恒温加热进行化学镀镍-锌-磷(Ni-Zn-P)镀层，恒温温度在80~95℃。本发明获得的化学镀镍-锌-磷镀层具有晶态结构，外观层暗灰色，平滑致密，镀层与基体钢铁结合力强，而且镀液稳定性高，沉积速度较快，所得镀层锌含量13.0~30.0原子百分比(at%)，磷含量10.0~19.0at%。对该镀层采用钝化等后处理，可进一步提高其耐腐蚀性能。本发明的化学镀液体系由于使用了硼酸(一种缓冲剂)，可提高镀层中锌的含量和大幅度提高该镀层的沉积速率。该镀层能使钢铁在海洋性环境下具有优异的抗腐蚀性能，镀层在海洋性环境中不生锈、不起锌镀层引起的“白霜”，累计失重不超过 $0.4\text{mg}\cdot\text{cm}^{-2}$ (四个月)，是一种理想的代替镉镀层。

1、一种钢铁抗腐蚀化学镀层的制备方法，其特征在于：通过如下方案实现：先将钢铁表面打磨抛光，除油，酸洗，活化后再在恒温水浴中恒温加热进行化学镀镍-锌-磷(Ni-Zn-P)镀层，恒温温度在80~95℃；上述化学镀的镀液配方是：每升溶液中含：硫酸镍 7.8~12.4 g/L，硫酸锌 8.1~3.2g/L，次亚磷酸钠 8.8~26.5g/L，柠檬酸三钠 51.6~103.6 g/L，硼酸 12.4~49.6g/L，余量为蒸馏水。

2、根据权利要求1所述的一种钢铁抗腐蚀化学镀层的制备方法，其特征在于：上述化学镀的镀液的配制方法如下：将7.8~12.4 g 硫酸镍、8.1~3.2g 硫酸锌、8.8~26.5g 次亚磷酸钠、51.6~103.6g 柠檬酸三钠、12.4~49.6g 硼酸溶解于蒸馏水中，稀释至接近的浓度，用10wt%(重量百分比wt%)氢氧化钠溶液调解镀液的pH至7.5~10.0，用水进一步稀释至溶液的体积为1.0升。

3、根据权利要求1所述的一种钢铁抗腐蚀化学镀层的制备方法，其特征在于：依次对上述镍-锌-磷镀层进行钝化处理和封闭处理，钝化处理的溶液配方是：每升溶液中含：铬酐(CrO_3) 20.0~60.0 g/L、冰醋酸 20.0~60.0 ml/L、成膜促进剂 5.0~20.0 g/L 和硝酸银 0.3~0.6 g/L，钝化处理时间为0.5~1.5分钟；封闭处理的溶液组成是：每升溶液中含：硅酸钠 100.0~220.0 g/L、氟化氢铵 1.0~3.0 g/L 和氢氧化锂 0.1~0.3 g/L，封闭处理时间为3.0~8.0分钟。

4、根据权利要求3所述的一种钢铁抗腐蚀化学镀层的制备方法，其特征在于：上述成膜促进剂为聚乙烯醇或聚乙二醇等水溶性高分子化合物。

一种钢铁抗腐蚀化学镀层的制备方法

技术领域

本发明涉及一种制备钢铁抗腐蚀化学镀层的方法，属金属表面处理化学镀领域。

背景技术

化学镀镍-磷合金由于在镀层中引入磷，特别是当磷含量较高时所得镀层为非晶态结构，具有好的耐腐蚀性能。对于多元化学镀层，例如镍-磷-M(M是下列任何元素之一：铬、钼、钨、稀土等)，由于在镀层中引入耐腐蚀的第三元组分M(研究表明M在镀层中含量不高)，使该镀层也具有好的耐腐蚀性能。但是以上这些化学镀层相对于钢铁均为阴极保护镀层，存在一旦镀层破损或致密性较差，则会极大地加速钢铁的腐蚀的缺陷。例如中国专利申请号：89104018，发明人为沈伟等，发明名称为“化学镀覆高耐蚀性非晶态镍磷合金的溶液及方法”。该发明考虑了镀层磷含量和镀层致密性对耐腐蚀性能的影响，得到了具有一定耐腐蚀能力的镍-磷镀层，但实际应用表明，该镀层的耐腐蚀性能远不能满足钢铁在海洋性环境下抗腐蚀的要求。又例如中国专利申请号：CN01112670.1，发明名称为“耐海水腐蚀镍基多元合金的酸性化学镀液”。通过在镀层中加入铜防止海洋生物的吸附，但该镀层相对于钢铁仍然为阴极保护镀层。在钢铁表面电镀锌基合金(如锌-镍、锌-铁合金等)在海洋性环境下具有优异的抗腐蚀性能，可作为“代替电镀镉层”。例如中国专利申请号：94100815.0，发明人为蔡加勒等，发

明名称为“碱性电镀光亮锌镍合金方法”。但该合金在使用过程中存在溶解速度太快,而且腐蚀过程中会产生锌引起的典型“白霜”等问题,因此限制了它的应用。美国专利申请号:4758479,发明人为 Swathirajan S.等,关于电沉积锌-镍-磷(Zn-Ni-P)合金,也在一定程度上存在上述二元锌基合金使用过程中出现的问题。而且这些镀层由于电镀时镀层表面电流密度分布不均,造成镀层的厚度不均匀,特别是在几何形状复杂的基体表面所得镀层厚度很不均匀,使该镀层的应用受到很大限制。美国专利申请号:5304403,发明人为 Schlesinger M等,报道了在碱性溶液中化学镀镍-锌-磷(Ni-Zn-P)镀层,由于采用氯化铵-氨缓冲介质,该化学镀液在沉积过程会产生刺激性的氨气,而且沉积速度很低,使该技术几乎不能推广应用。

发明内容

本发明目的在于克服以上所述技术中的不足,提供一种相对于钢铁为阳极保护镀层、并且抗海洋性环境腐蚀强的化学镀层的制备方法。

本发明的技术方案是这样的:一种钢铁抗腐蚀化学镀层的制备方法,通过如下方案实现:先将钢铁表面打磨抛光,除油,酸洗,活化后再在恒温水浴中恒温加热进行化学镀镍-锌-磷(Ni-Zn-P)镀层,恒温温度在80~95℃;上述化学镀的镀液配方是:每升溶液中含:硫酸镍7.8~12.4 g/L,硫酸锌8.1~3.2g/L,次亚磷酸钠8.8~26.5g/L,柠檬酸三钠51.6~103.6 g/L,硼酸12.4~49.6g/L,余量为蒸馏水。

上述化学镀的镀液的配制方法如下:将7.8~12.4 g 硫酸镍、8.1~3.2g 硫酸锌、8.8~26.5g 次亚磷酸钠、51.6~103.6g 柠檬酸三钠、12.4~49.6g 硼酸溶解于蒸馏水中,稀释至接近的溶度,用10wt%(重量百分比wt%)氢

氧化钠溶液调解镀液的 pH 至 7.5~10.0, 用水进一步稀释至溶液的体积为 1.0 升。

依次对上述镍-锌-磷镀层进行钝化处理和封闭处理, 钝化处理的溶液配方是: 每升溶液中含: 铬酐 (CrO_3) 20.0~60.0 g/L、冰醋酸 20.0~60.0 ml/L、成膜促进剂 5.0~20.0 g/L 和硝酸银 0.3~0.6 g/L, 钝化处理时间为 0.5~1.5 分钟; 封闭处理的溶液组成是: 每升溶液中含: 硅酸钠 100.0~220.0 g/L、氟化氢铵 1.0~3.0 g/L 和氢氧化锂 0.1~0.3 g/L, 封闭处理时间为 3.0~8.0 分钟。

上述成膜促进剂为聚乙烯醇或聚乙二醇等水溶性高分子化合物。

采用上述方案后, 本发明获得的化学镀镍-锌-磷镀层具有晶态结构, 外观层暗灰色, 平滑致密, 镀层与基体钢铁结合力强。而且镀液稳定性高, 沉积速度较快 (可达 $3.0 \text{ mg} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{h}^{-1}$), 所得镀层锌含量 13.0~30.0 原子百分比 (at%), 磷含量 10.0~19.0 at%。本发明的化学镀液体系由于使用了硼酸 (一种缓冲剂), 可提高镀层中锌的含量和大幅度提高该镀层的沉积速率, 该镀层能使钢铁在海洋性环境下具有优异的抗腐蚀性能。该镀层在 3.5% (重量百分比 wt%) 氯化钠溶液中比钢铁开路电位更负一些, 因此该镀层相对于钢铁为阳极镀层, 保护钢铁的机理为牺牲阳极的阴极保护法。浸泡实验表明, 该镀层在海洋性环境中不生锈、不起锌镀层引起的“白霜”, 累计失重不超过 $0.6 \text{ mg} \cdot \text{cm}^{-2}$ (一个月), 抗海洋性环境腐蚀强, 是一种理想的代替镉镀层。并且本发明还对镀层进行钝化和封闭处理, 经过钝化处理和封闭处理后的镀层, 浸泡在 3.5% 氯化钠溶液中不生锈, 不起锌镀层引起的“白霜”, 累计失重不超过 $0.4 \text{ mg} \cdot \text{cm}^{-2}$ (四个月), 进一步提高了其耐腐蚀性能。

具体实施方式

本发明一种钢铁抗腐蚀化学镀层的制备方法，通过如下方案实现：先将钢铁表面打磨抛光，除油，酸洗，活化后再在恒温水浴中恒温加热进行化学镀镍-锌-磷镀层，恒温温度在 90°C；上述化学镀的镀液配方是：每升溶液中含：硫酸镍 10.08g，硫酸锌 5.65g，次亚磷酸钠 22.0g，柠檬酸三钠 77.4g，硼酸 31.0g，余量为蒸馏水。

上述化学镀的镀液的配制方法如下：将 10.08 g 硫酸镍、5.65g 硫酸锌、22.0g 次亚磷酸钠、77.4g 柠檬酸三钠、31.0g 硼酸溶解于蒸馏水中，稀释至接近的溶度，用 10wt%（重量百分比 wt%）氢氧化钠溶液调解镀液的 pH 至 9.0，用水进一步稀释至溶液的体积为 1.0 升。

本发明为了进一步提高镍-锌-磷镀层的耐腐蚀能力，对该镀层进行了钝化处理，钝化处理由钝化和封闭处理两个过程组成，对镀层先钝化再封闭处理。钝化处理的溶液配方是：每升溶液中含：铬酐（CrO₃）40.0 g/L、冰醋酸 40.0 ml/L、成膜促进剂 10.0 g/L 和硝酸银 0.45 g/L，钝化处理时间为 1.0 分钟。封闭处理的溶液组成是：每升溶液中含：硅酸钠 140.0 g/L、氟化氢铵 2.0 g/L 和氢氧化锂 0.2 g/L，封闭处理时间为 5.0 分钟。此处的成膜促进剂可用聚乙烯醇或聚乙二醇等水溶性高分子化合物。

上述钝化处理溶液的配制方法如下：先用蒸馏水溶解计量的铬酐，可用搅拌或低于 80°C 的恒温水浴加速溶解，然后依次加入计量的冰醋酸、成膜促进剂和硝酸银，用水稀释至要求的溶度。

上述封闭处理的溶液的配制方法如下：用蒸馏水依次溶解计量的硅酸钠、氟化氢铵和氢氧化锂，用水稀释至要求的溶度即可。