

工艺因素对硅酸盐无铬钝化中耐蚀性的影响

刘文君, 张英杰, 章江洪, 苏玉华

(昆明理工大学材料与冶金工程学院, 云南 昆明 650093)

[摘要] 为了更深入地探讨硅酸盐无铬钝化中工艺因素对耐蚀性的影响, 采用中性盐雾试验考察了各种工艺条件下硅酸盐钝化膜的耐蚀性, 结果表明, 工艺因素对钝化膜耐蚀性影响很大, 而且得出了各工艺参数与钝化膜耐蚀性之间的关系。

[关键词] 无铬钝化; 硅酸盐; 镀锌; 耐蚀性

[中图分类号] TQ153.1; TG174.451

[文献标识码] A

[文章编号] 1001-3660(2007)01-0060-02

The Influence of Various Parameters on the Corrosion Resistance in Silicate Non-chrome Passivation

LIU Wen-jun, ZHANG Ying-jie, ZHANG Jiang-hong, SU Yu-hua

(Faculty of Materials and Metallurgical Engineering, Kunming University of Science and Technology, Kunming 650093, China)

[Abstract] In order to study the influence of various parameters on the corrosion resistance in silicate non-chrome passivation deeply, the corrosion resistance of silicate was test by NSS in the various technics. The results show that the factor of technics have much effect on the corrosion resistance of passivating film, and the influence of various parameters on the corrosion resistance of passivating film is found.

[Key words] Non-chrome passivation; Silicate; Zinc plating; Corrosion resistance

0 引言

为了提高锌层的耐蚀性, 需对镀锌层进行钝化处理。目前, 广泛采用的钝化技术是铬酸盐钝化, 这是因为无论从膜层强度、耐蚀性、彩色功能、溶液的稳定性, 还是从具有工艺简单、成本低廉等优点来看都较好。但是铬酸盐钝化中, 由于铬酸盐中六价铬具有高毒性且易致癌, 随着环保意识的增强, 政府将严格限制铬酸盐的使用、排放; 并且“十一五”计划中强调把开发环境保护技术放在优先位置。因此, 铬酸盐钝化技术将面临严峻挑战。虽然低铬钝化比起高铬钝化来, 污染程度已经降低了很多, 但铬毕竟还是一种有毒害的元素, 于是国内外的电镀工作者, 在试验低铬钝化工艺的同时, 也开展了对无铬钝化工艺的研究。

目前国内外所报道的无铬钝化工艺主要有钼酸盐与钨酸盐钝化、硅酸盐钝化、有机物钝化和稀土金属盐钝化等^[1-8]。考虑到硅酸盐钝化具有处理成本低、耐蚀性好、钝化液稳定、工艺操作简单、无毒、无污染等优点, 本文将主要介绍硅酸盐体系中工艺因素对耐蚀性的影响^[9]。

1 试验

1.1 试验材料与设备

试验采用基体为 40mm×40mm 低碳钢片, 设备主要有 YH-3010 直流稳压电源, PHS-29A 型数字显示酸度计, 电光分析天

平, 恒温水浴锅, YWX-F 型盐雾腐蚀试验箱。

1.2 钝化液的配制方法与工艺流程

钝化液的配制: 配制溶液时, 先将硅酸钠注入水中, 应充分搅拌。然后慢慢滴加已稀释的硫酸溶液 (如果加入次序颠倒, 工序中不注意稀释, 都将可能使溶液成为凝胶状, 否则再加水, 也无济于事)。最后加入添加剂, 过氧化氢。

工艺流程: 试片打磨→水洗→除油→水洗→除锈浸蚀→水洗→电镀→水洗→钝化→水洗→热风烘干。

硅酸盐体系无铬钝化工艺规范如下:

Na ₂ SiO ₃	45g/L
H ₂ SO ₄	3g/L
过氧化氢	30g/L
添加剂	10mL/L
pH 值	3
钝化温度	25℃
钝化时间	80s

2 结果与讨论

镀锌试片经过硅酸盐钝化处理之后, 表面可获得一层光亮、平滑的硅酸盐钝化膜, 并且耐蚀性得到显著提高。但是不同的工艺条件对钝化膜的耐蚀性有很大的影响。试验在 1.2 中给定的工艺规范下分别改变钝化时间、钝化温度、pH 值, 钝化液组分含量, 采用中性盐雾试验连续喷雾 24h, 观察各个条件下钝化膜的腐蚀面积来评价其耐蚀性, 并且探讨了各工艺参数与钝化膜耐蚀性之间的关系。

[收稿日期] 2006-07-11

[作者简介] 刘文君 (1980-), 男, 青海西宁人, 在读硕士, 从事应用电化学方向研究。

2.1 钝化时间的影响

钝化时间对钝化膜耐蚀性的影响如图1所示。

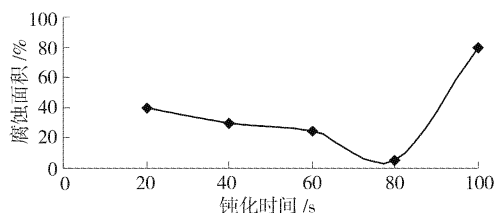


图1 钝化时间对钝化膜耐蚀性的影响

Figure 1 The effect of passivation time on the corrosion resistance of passivating film

由图1可以看出,钝化时间从20s到80s之间,腐蚀面积由40%下降到5%,因此,在这段时间内随着钝化时间的增长,钝化膜的耐蚀性在逐渐增大。但是在80s之后腐蚀面积逐渐增大,到100s时腐蚀面积为75%,说明时间继续增长,耐蚀性会变差。也就是说在20~80s之间是整个钝化膜的成膜过程,在80s时成膜性最好,在镀锌层表面形成了一层均匀的保护膜,使其耐蚀性显著提高。钝化时间过长,钝化膜受到腐蚀,影响成膜,并且成膜不够均匀,影响耐蚀性。

2.2 pH值的影响

pH值对钝化膜耐蚀性的影响如图2所示。

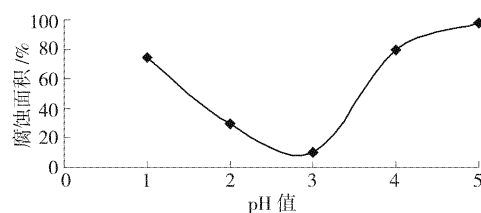


图2 pH值对钝化膜耐蚀性的影响

Figure 2 The effect of pH value on the corrosion resistance of the passivating film

由图2可以看出,随着pH值大小由1到3,钝化膜的腐蚀面积从75%下降到10%,显然,耐蚀性是在增强的。而当pH值由3到5的时候,腐蚀面积由10%到95%,耐蚀性越来越差。当pH值大于5时,钝化膜成膜困难甚至无法成膜,而pH值为3时耐蚀性最好。pH值过低,酸性过强,对锌层有较强的腐蚀作用,形成的钝化膜较薄,耐蚀性较差,但pH值过高会使钝化液不稳定,易形成胶体状,并且会生成 $Zn(OH)_2$ 沉淀或过溶解。

2.3 钝化温度的影响

温度对钝化膜耐蚀性的影响如图3所示。

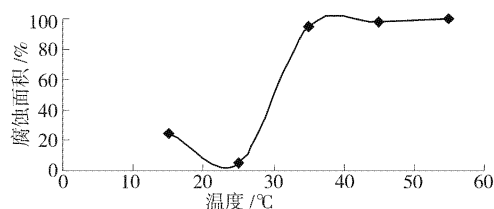


图3 温度对钝化膜耐蚀性的影响

Figure 3 The effect of temperature on the corrosion resistance of the passivating film

由图3可以看出,当钝化温度从25℃逐渐增大至55℃时,钝

化膜的腐蚀面积从5%急剧增大到100%,耐蚀性迅速下降。当温度降至15℃时,腐蚀面积同样增大了。由此可以看出:钝化温度对钝化膜耐蚀性影响很大。温度低,钝化膜薄,成膜不好;温度太高,钝化膜溶解加快,同时还会加速过氧化氢的分解,使钝化液稳定性下降。因此,温度过高或者过低均会影响到钝化膜的耐蚀性,所以本工艺的钝化温度控制在25℃下耐蚀性最好。

2.4 硅酸钠含量的影响

硅酸钠含量对钝化膜耐蚀性的影响如图4所示。

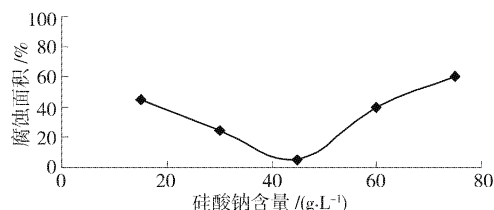


图4 硅酸钠含量对耐蚀性的影响

Figure 4 The effect of sodium silicate content on the corrosion resistance of the passivating film

从图4中可以看出,硅酸盐的含量从15g/L增大到75g/L,钝化膜的腐蚀面积从50%降到10%,然后再次增加到60%。在此过程中可以明显地看到:当硅酸盐含量在45g/L左右时,耐蚀性最好。

2.5 硫酸含量的影响

硫酸含量对钝化膜耐蚀性的影响见图5。

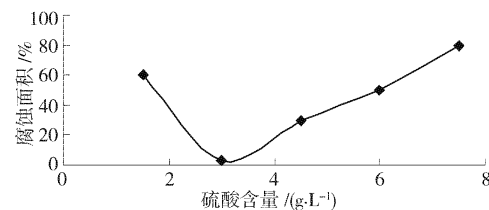


图5 硫酸含量对钝化膜耐蚀性的影响

Figure 5 The effect of sulfuric acid content on the corrosion resistance of the passivating film

由图5可见,硫酸含量在3g/L时,腐蚀面积最小(耐蚀性最好), H_2SO_4 含量在高于3g/L以后,耐蚀性呈下滑趋势。同样, H_2SO_4 含量在低于3g/L时,耐蚀性也逐渐变差。硫酸是为了提高钝化液的酸度,使镀锌层微量溶解,有利于成膜。含量太低,无法适量地溶解镀锌层,阻碍钝化膜的形成,而含量过多,溶液酸度很强,对形成的钝化膜有腐蚀作用,使膜层很薄,耐蚀性变差。

2.6 过氧化氢含量的影响

过氧化氢含量对钝化膜耐蚀性的影响如图6所示。

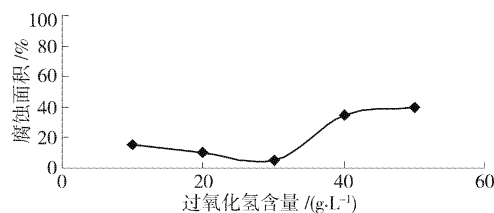


图6 过氧化氢含量对钝化膜耐蚀性的影响

Figure 6 The effect of hydrogen peroxide content on the corrosion resistance of the passivating film

(下转第96页)

6 自动化清洗工艺要点

1) 工件体积、形状多样化,在引进自动化生产线时,必须根据工件的具体情况,配备不同孔径规格的清洗篮。

2) 工件各异,清洗篮的转速设计成可调转速,以满足不同工件不同清洗转速的要求。

3) 下料位设降温装置,以确保操作人员可以及时取走清洗干燥后的工件。

4) 生产过程严格控制清洗篮内工件的数量,以确保清洗效果。

5) 关键工序如除油、除氧化膜和防铜变色处理工序应配备循环过滤装置,以确保溶液的清洁度。

(上接第 61 页)

从图 6 可以看出, H_2O_2 含量从 10g/L 到 50g/L 时,腐蚀面积从大到小再增大,当达到 30g/L 时,效果最好,耐腐蚀性最好。由于过氧化氢对表面有整平出光的作用,其含量偏离 30g/L 时都会影响钝化膜的质量,从而影响到耐蚀性能。

2.7 添加剂含量的影响

图 7 为 NSS 试验连续喷雾 48h 后所得到的添加剂含量与钝化膜腐蚀面积的关系图(当喷雾 24h 后几乎所有试片均未出现腐蚀)。从图中可以明显地看到:含量在 15mL/L 时,腐蚀面积最少,耐蚀性最好。而继续增大添加剂用量也无法再提高钝化膜的抗腐蚀能力,反而降低耐蚀性。

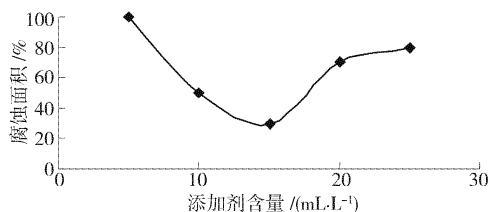


图 7 添加剂含量对钝化膜耐蚀性的影响

Figure 7 The effect of additive content on the corrosion resistance of the passivating film

3 结 论

1) 钝化时间、pH 值、钝化温度以及钝化液组分的含量对耐蚀性的影响很大,偏离各工艺参数的最佳值都将会降低钝化膜的耐蚀性。

2) 本工艺中采用的硅酸盐钝化体系具有工艺简单稳定、成本低、无污染等特点,在此基础上继续提高钝化膜的耐蚀性是以后无铬钝化工艺发展的重点。

[参 考 文 献]

[1] 沈品华,屠振密. 电镀锌及锌合金[M]. 北京:机械工业出版社, 2001.

6) 由于塑料会吸收超声波,减弱超声波的清洗效果,所以,带超声波的工序槽都不能选择 PP 或 PVC 等塑料槽,而最好都选用耐腐蚀性较好的不锈钢材料,如 SUS316。

7) 自动化生产线节拍取决于作业时间最短的工序,为确保清洗效果,作业时间较长的工序可分解成多工位。

7 结 语

本文介绍的自动化清洗工艺已经实现了量产。笔者认为自动化清洗工艺因清洗工件不同而异,只要经过相关论证试验,能够满足要求的自动化清洗工艺就是最适合的工艺。

- [2] 周金保. 镀锌层无铬钝化工艺的新进展[J]. 电镀与环保, 1991, 11(5): 7
- [3] 安成强, 郝建军, 牟世辉. 镀锌钢板无铬钝化技术的发展[J]. 表面技术, 2003, 32(2): 6
- [4] 孙克宁, 刘兰毅, 石伟, 等. 镀锌层无铬钝化工艺研究[J]. 材料保护, 2002, 35(12): 34-35
- [5] 张洪生. 无毒植酸在金属防护中的应用[J]. 电镀与涂饰, 1999, 18(4): 38-40
- [6] Wilcox G D, Gade D R. Passivation studies using group VIA anions, Part 5: Cathodic treatment of zinc[J]. British Corrosion Journal, 1987, 22(4): 254
- [7] Wilcox G D, Gade D R. Passivation studies using group VIA anions. Part 4: Cathodic redox reactions and film formation[J]. British Corrosion Journal, 1984, 19(4): 196
- [8] 周金宝. 镀锌层无铬钝化新工艺-硅酸盐处理[J]. 腐蚀与防护, 1991, 12(1): 22-24
- [9] 韩克平, 叶向荣, 方景礼. 镀锌层表面硅酸盐防腐膜的研究[J]. 腐蚀科学与防护技术, 1997, 9(2): 167

专利名称: 陶瓷内衬复合铜管制造方法

专利申请号: 03114596.5 公开号: 1460731

申请日: 2003-04-03 公开日: 2003-12-10

申请人: 西安交通大学

本发明公开了一种用于管坯结晶器的铜管表面内衬陶瓷方法。在铜管内放入由 CuO 和 Al 配制而成的铝热剂, 铝热剂中还含有 2% ~ 8% 的 SiO_2 、1% ~ 5% 的 CrO_3 、2% ~ 4% 的 $Na_2B_4O_7$ 和 2% ~ 8% 的 ZrO_2 , 置于离心机上, 启动离心机, 而后点燃铝热剂, 使其产生 $3CuO + 2Al \rightarrow Al_2O_3 + 3Cu + 1194.4 kJ/mol$ 铝热反应, 铝热反应放出的热量, 使生成物瞬间熔化。熔融态生成物在离心力作用下, 根据其自身密度不同而分离, 冷却之后形成了 Al_2O_3 陶瓷内衬复合铜管, Cu 形成过渡层。本发明陶瓷内衬复合铜管的陶瓷层硬度高, 耐磨性好, 使用中不开裂、不剥落, 陶瓷磨损均匀, 复合铜管强度高、导热性好, 使用中不变形, 对冷却水没有特殊要求, 复合铜管使用寿命达到普通铜管的 25 ~ 3.0 倍, 比镀铬铜管寿命延长 50% ~ 80%。