

热浸镀锌层偏钒酸盐转化膜成膜工艺的研究

许乔瑜, 左茜

(华南理工大学 材料科学与工程学院, 广州 510640)

[摘 要] 为了获得可提高热浸镀锌层耐蚀性能、对环境污染小的转化膜工艺, 采用无毒偏钒酸盐对热浸镀锌层进行钝化, 研究了转化液组成、pH 值、钝化处理温度及时间对钝化成膜及膜层耐蚀性的影响, 确定了最佳工艺: NaVO_3 5 g/L, pH 值为 1.3, 处理温度为室温 ($25\sim 30\text{ }^\circ\text{C}$), 处理时间 $10\sim 30\text{ min}$ 。通过中性盐雾 (NSS) 试验、附着力测试和电化学极化测试考察膜层的性能, 结果表明, 采用该工艺可获得耐蚀性明显高于纯锌层的优良转化膜, 且其附着力好, 结合牢固。

[关键词] 热浸镀锌; 偏钒酸盐; 转化膜; 耐蚀性能

[中图分类号] TG174.451

[文献标识码] A

[文章编号] 1001-3660(2010)04-0069-04

Study on Process of Metavanadate Conversion Coating on Hot-dipped Galvanizing Coating

XU Qiao-yu, ZUO Xi

(College of Materials Science and Engineering,

South China University of Technology, Guangzhou 510640, China)

[Abstract] In order to improve the corrosion resistance of the hot-dipped galvanizing coating, reduce the pollution to the environment, the non-toxic passivation process by metavanadate for hot-dipped galvanizing coating was investigated. Effects of bath composition, pH, treatment temperature and time on the properties of passivation film were discussed. The results show that the optimum process parameters range for the metavanadate conversion coating are NaVO_3 5 g/L, pH 1.3, $25\sim 30\text{ }^\circ\text{C}$, $10\sim 30\text{ min}$. The results of neutral salt spray (NSS) test, adhesion test and electrochemical polarization test show that the coating with better corrosion resistance and good adhesion is obtained by the optimum process.

[Key words] hot-dipped galvanizing; metavanadate; conversion coating; corrosion resistance

热浸镀锌是提高钢板防腐蚀能力的有效方法, 广泛应用于航天、电力、交通、建筑、机械制造等行业。但热镀锌层在潮湿的空气中容易发生腐蚀, 影响镀锌钢板的外观和质量; 因此, 镀锌钢板必须进行钝化处理, 以提高钢板的耐腐蚀性能。

常用的铬酸盐钝化处理为低铬钝化, 成本低廉, 能明显提高锌层的抗白锈能力, 在热镀锌行业的应用较为广泛。然而, 铬酸盐钝化中的六价铬毒性高且致癌, 对人体和环境危害极大^[1-3]。随着铬酸盐的使用越来越受到限制, 人们发展了无铬钝化工艺^[4]。

目前, 研究较多的无铬钝化工艺主要有钼酸盐钝化^[5]、硅酸盐钝化^[6]、金属稀土盐钝化^[7-9]等, 这些钝化工艺无毒、无污染, 但钝化膜的耐蚀性能始终与铬酸盐钝化膜存在一定的差距。近年来, 新型的环境友好

型钝化工艺——锰酸盐钝化^[10-11]、钛酸盐钝化^[12-13]等相继出现, 转化膜的耐蚀性能也有一定提高。Yang K H 等^[14]将偏钒酸盐用于镁合金钝化, 取得了良好效果。文中欲探索热镀锌层上偏钒酸盐转化膜的成膜工艺, 拟研究偏钒酸盐钝化在热镀锌层上应用的可行性。

1 试验

1.1 工艺

试样基体材料选择 Q235 冷轧钢板, 尺寸 $50\text{ mm}\times 40\text{ mm}\times 2\text{ mm}$ 。

热浸镀锌工艺为: 热碱浴除油→热水冲洗→酸洗除锈→冷水冲洗→助镀剂助镀→烘干→热浸镀锌→水冷。热浸镀温度为 $450\text{ }^\circ\text{C}$, 浸镀时间为 1 min , 控制锌

层厚度为 40~50 μm 。

成膜工艺为:将经热浸镀锌并水冷后的试样立即放入转化液中,一定时间后取出,自然干燥。转化液工艺条件如下: NaVO_3 1~15 g/L, $\text{pH}=1.2\sim2.0$ (用 HNO_3 溶液调节),温度 25~50 $^{\circ}\text{C}$,时间 10~3 600 s。

1.2 转化膜性能测试

1.2.1 电化学测试

在 CHI604B 电化学工作站上进行电化学测试,采用三电极体系,辅助电极为铂电极(10 cm^2),参比电极为饱和甘汞电极,工作电极为试样(暴露面尺寸为 10 $\text{mm}\times 10\text{ mm}$),测试溶液为 NaCl 水溶液(NaCl 的质量分数为 5%)。测试时,先在室温、不除气的条件下浸泡 20 min,待腐蚀电位稳定后再进行电化学测量,扫描速率为 1 mV/s 。

1.2.2 盐雾测试

镀层的耐盐雾腐蚀性能测试在 YWX/Q-150 型盐雾箱内进行,试验介质为 $\text{pH}=6.5\sim7.0$ 的 NaCl 水溶液(NaCl 的质量分数为 5%),实验箱内温度为 $(35\pm 2)^{\circ}\text{C}$,试样与垂直方向成 30° 放置,采用间断喷雾,每 80 cm^2 的喷雾量控制在 1~2 mL/h 范围内,以喷雾 8 h、停机存放 16 h 为 1 个周期。试验结束后,根据膜层表面的腐蚀面积评定膜层的耐蚀性能。

1.2.3 附着力测定

参照国家标准 GB 9791-88,手持无砂橡皮来回摩擦试样表面 10 次,摩擦后,如果转化膜不磨损和脱落至露出 Zn 基体,说明转化膜的附着力达到要求。

2 结果与分析

2.1 工艺参数对膜层耐蚀性能的影响

2.1.1 NaVO_3 含量的影响

固定转化液 $\text{pH}=1.3$,处理温度为 30 $^{\circ}\text{C}$,处理时间为 10 min,改变 NaVO_3 的加入量对试样进行转化膜处理,转化膜盐雾腐蚀 2 个周期的结果见图 1。

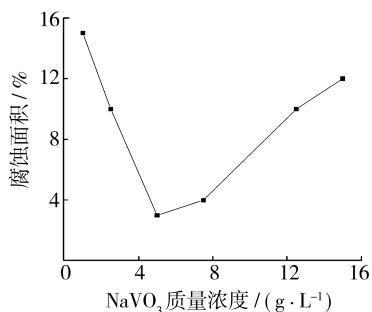


图1 NaVO_3 含量对转化膜耐蚀性的影响

Fig.1 Effect of concentration of NaVO_3 on the corrosion resistance of metavanadate conversion coating

由图 1 可知, NaVO_3 的质量浓度为 5 g/L 时,所得转化膜的耐蚀性能最好,盐雾腐蚀 2 个周期后,其腐蚀面积仅为 3% 左右。 NaVO_3 作为成膜剂直接影响转化膜能否生成以及膜层的结构、连续性和致密性,同时,它也是化学转化处理中不可缺少的促进剂,起活化金属表面、使反应活性点增多的作用。

成膜剂含量过低时,成膜速率太慢,膜层薄且耐蚀性低;成膜剂含量过高时,钒离子含量增加,与 OH^- 结合的机会增多,使得钒的氢氧化物沉积速度太快,造成转化膜疏松、易脱落,耐蚀性能降低;当 NaVO_3 的质量浓度为 5 g/L 时,形成的膜层在扫描电镜下相对致密,显微裂纹少且表面较为平整,从而具有较好的耐蚀性能。

2.1.2 pH 值的影响

固定 NaVO_3 的质量浓度为 5 g/L,处理时间为 10 min,处理温度为 30 $^{\circ}\text{C}$,改变转化液中的 pH 值对样品进行转化膜处理,转化膜盐雾腐蚀 1 个周期后的结果见图 2。

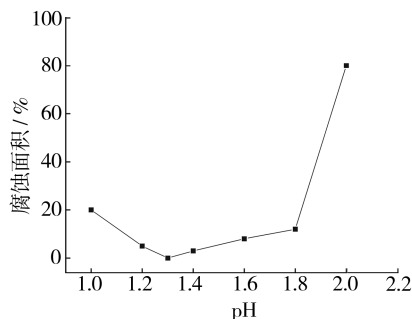


图2 pH 值对转化膜耐蚀性能的影响

Fig.2 Effect of pH on the corrosion resistance of metavanadate conversion coating

从图 2 中可以看出,转化液的 pH 值对转化膜的成膜和耐蚀性影响较大。盐雾腐蚀 1 个周期后,pH 值为 1.3 时所得转化膜的腐蚀面积为 0,耐蚀性能最好。当转化液 $\text{pH}<1.2$ 时,热浸镀锌层与转化液反应较快并伴有大量气泡生成,试样发黑,镀锌层表面腐蚀严重。这是由于剧烈的溶解反应造成镀层金属的大量溶解损失,阻止了转化膜的形成和生长,使得成膜效果很不理想。随着微阴极 pH 值升高,加速了成膜所需环境的形成,当 pH 值达到 1.3 时,转化膜的耐蚀性能最佳。溶液 pH 值继续上升时,转化膜的耐蚀性能反而下降,这是由于 pH 值升高,使得溶液中 OH^- 含量较高,钒离子与 OH^- 形成氢氧化钒的速度加快,造成转化膜疏松易脱落,耐蚀性变差。

2.1.3 处理温度的影响

固定 NaVO_3 的质量浓度为 5 g/L,处理时间为 10 min,pH 值为 1.3,改变处理温度对样品进行转化膜处

理,转化膜盐雾腐蚀 1 个周期的结果见图 3。

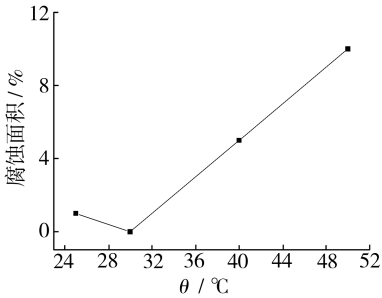


图 3 转化液温度对转化膜耐蚀性能的影响

Fig. 3 Effect of treatment temperature on the corrosion resistance of metavanadate conversion coating

从图 3 中可以看出,盐雾腐蚀 1 个周期后,处理温度 25~30 °C 所得转化膜的耐蚀性较佳,大于 30 °C 时,膜层耐蚀性能显著变差。这是由于温度升高使得难溶物的溶度积增大,不利于沉淀反应的发生;另一方面,温度升高会加快成膜速度,导致成膜速率过快而使转化膜疏松、颗粒粗大;此外,膜厚的增加会导致内应力增加,诱发裂纹的生成,也会使膜的耐蚀性能下降。综合考虑各方面因素,转化液处理温度以 25~30 °C 为宜。

2.1.4 处理时间的影响

固定 NaVO_3 的质量浓度为 5 g/L, pH 值为 1.3, 处理温度 30 °C, 改变处理时间对样品进行转化膜处理, 转化膜盐雾腐蚀 3 个周期的结果见图 4。

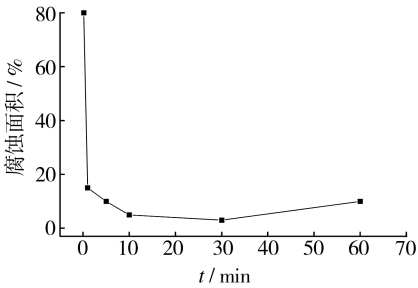


图 4 处理时间对转化膜耐蚀性能的影响

Fig. 4 Effect of treatment time on the corrosion resistance of metavanadate conversion coating

当处理时间过短时,膜层较薄且不均匀,因此耐蚀性差;处理时间过长时,形成的膜层较厚,颜色变黑,易形成裂纹,使耐蚀性下降。结合图 4 的实验结果,最佳处理时间为 10~30 min。

转化膜除应具有良好的耐蚀性以外,还必须具有良好的附着力,以使其在随后的加工过程中不易被破坏。表 1 是偏钒酸盐转化膜附着力试验结果,可见处理时间不宜低于 5 min,也不宜超过 30 min,否则偏钒酸盐转化膜不牢固,容易剥落。

表 1 附着力试验结果

Tab. 1 Results of adhesion test

处理时间	附着力测试结果
10 s	结合差
1 min	结合差
5 min	结合牢固
10 min	结合牢固
30 min	结合牢固
60 min	结合差

2.2 膜层电化学极化测试

采用 2.1 中分析确定的最优成膜工艺 (NaVO_3 质量浓度为 5 g/L, pH 值为 1.3, 处理温度为 30 °C, 处理时间为 10 min) 对镀锌钢试样进行转化膜处理, 测试了转化膜样品的电化学极化曲线, 同时测试了镀锌钢试样的电化学极化曲线作为对比, 见图 5。

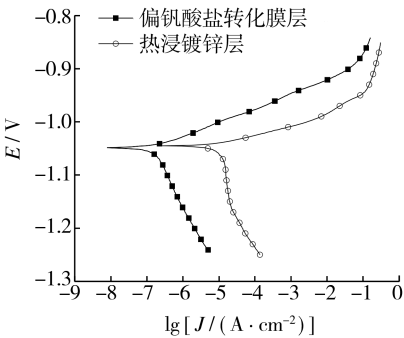


图 5 电化学极化曲线

Fig. 5 Polarization curves

从图 5 可以看出,与热浸镀锌试样相比,转化膜样品极化曲线的阳极分支和阴极分支向电流密度减小的方向移动,但阴极分支的移动幅度大一些,同时其自腐蚀电位也负移,说明偏钒酸盐的存在主要抑制了电化学腐蚀中的阴极还原反应。用电化学工作站自带处理软件对极化曲线进行拟合,拟合参数见表 2,其中, E_{corr} 为自腐蚀电位, J_{corr} 为腐蚀电流密度, R_p 为极化电阻。从表 2 可见,最优工艺所得转化膜样品的极化电阻比热浸镀锌试样提高了 60 多倍,腐蚀电流密度仅为热浸镀锌试样的 2% 左右。因此,偏钒酸盐转化膜的存在有效地提高了热浸镀锌层的耐蚀性能。

表 2 极化曲线拟合数据

Tab. 2 Fitted parameters from the test results of polarization curves

样品	E_{corr}/V	R_p $/(\text{k}\Omega \cdot \text{cm}^2)$	J_{corr} $/(\mu\text{A} \cdot \text{cm}^{-2})$
热浸镀锌层	-1.045	0.705	8.577
转化膜层	-1.049	47.850	0.162

3 结论

1) 在热浸镀锌层表面进行偏钒酸盐化学转化处理的最佳工艺条件如下: NaVO_3 5 g/L, pH 值 1.3, 处理温度为室温(25~30 °C), 处理时间 10~30 min。采用优化工艺可获得附着力好的转化膜层。

2) 电化学极化测试表明, 热浸镀锌层经偏钒酸盐化学转化工艺处理后, 极化电阻增大, 腐蚀电流密度减小, 耐蚀性能明显提高。

[参 考 文 献]

- [1] 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—8.
- [2] Zhang X, Van den Bos C, Sloof W G, et al. Comparison of the Morphology and Corrosion Performance of Cr(VI) and Cr(III)-based Conversion Coatings on Zinc[J]. Surface and Coatings Technology, 2005, 199(1): 92—104.
- [3] Michal T. Electrical Conductivity of Chromate Conversion Coating on Electrodeposited Zinc[J]. Applied Surface Science, 2006, 252(23): 8229—8234.
- [4] Wharton J A, Wilox G D, Baldwin K R. Electrochemical Evaluation of Possible Non-Chromate Conversion Coating Treatments for Electrodeposited Zinc-nickel Alloys[J]. Transaction of the Institute of Metal Finishing, 1999, 77(4): 152—158.
- [5] Magalhaes A A O, Margarit I C P, Mattos O R. Molybdate Conversion Coating on Zinc Surfaces[J]. Journal of

Electroanalytical Chemistry, 2004, 572(2): 433—440.

- [6] Aramaki K. Preparation of Chromate-free, Self-healing Polymer Films Containing Sodium Silicate on Zinc Pretreated in a Cerium(III) Nitrate for Preventing Zinc Corrosion at Saratches in 0.5 M NaCl[J]. Corrosion Science, 2002, 44(6): 1375—1389.
- [7] 郭毅, 鲁彦玲, 杜仕国. 镁合金表面稀土转化膜研究进展[J]. 表面技术, 2009, 38(4): 63—65.
- [8] Arenas M A, Damborenea J J. Surface Characterisation of Cerium Layers on Galvanised Steel[J]. Surface and Coating Technology, 2004, 187(2/3): 320—325.
- [9] Aramaki K. A Self-healing Protective Film Prepared on Zinc by Treatment in a $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$ [J]. Corrosion Science, 2005, 47(5): 1285—1298.
- [10] Umehara H, Taka Y M, Terauchis. Chromate-free Surface Treatments for Magnesium Alloy[J]. Surface and Coatings Technology, 2003, 169/170: 666—669.
- [11] Kwo Z C. Conversion-coating Treatment for Magnesium Alloys by a Permanganate-phosphate Solution[J]. Materials Chemistry and Physics, 2003, 80(1): 191—200.
- [12] 冯强, 郭瑞光, 马建青, 等. 钢铁表面钛盐化学转化膜研究[J]. 电镀与涂饰, 2008, 27(10): 24—26.
- [13] 宇津木隆宏, 大堀俊一, 鈴木雅千, 等. 亜鉛めっきのクロムフリー化成処理技術[R]. 福島県: ハイテクプラザ, 2003.
- [14] Yang K H, Ger M D, Hwu W H, et al. Study of Vanadium-based Chemical Conversion Coating on the Corrosion Resistance of Magnesium Alloy[J]. Materials Chemistry and Physics, 2007, 101(2/3): 480—485.

(上接第 61 页)

3 结论

1) 文中研究的新型无氰镀银液稳定, 分散能力和覆盖能力接近于氰化物镀银, 所得镀层结晶细致、均匀、光亮, 与基体结合力良好, 有望成为氰化物镀银替代工艺。

2) 优化的最佳工艺为: DMDMH 50~55 g/L, 硝酸银 23~26 g/L, 间硝基苯磺酸 5 g/L, 醋酸钠 9 g/L, 蛋氨酸 30~40 g/L, 温度 25~45 °C, pH=8~10, 施镀时间 $t=8$ min, 电流密度 $J_k=0.6$ A/dm²。

[参 考 文 献]

- [1] Vandeputte S, Hubin A, Vereecken E. Influence of the Sodium Nitrate Content on the Rate of the Electrodeposition of Silver from Thiosulphate Solutions[J]. Electrochimistry Acta, 1997, 42(23/24): 3429—3441.
- [2] Simons W, Hubin A, Gonnissen D. Study of the Initial

Stages of Silver Electrocrystallization from Silver Thiosulphate Complexes [J]. Journal of Electroanalytical Chemistry, 1997, 433 (1/2): 141—151.

- [3] 刘奎仁, 吕久吉, 谢锋. 亚硫酸盐无氰镀银工艺[J]. 沈阳黄金学院学报, 1997, 16(4): 258—263.
- [4] Margarita M H, Ignacio G. Study of the Silver Electrodeposition with Non-stationary Techniques in an Ethylamine Aqueous Medium[J]. Electrochimica Acta, 1997, 42(15): 2295—2303.
- [5] 周永璋, 丁毅, 陈步荣. 丁二酰亚胺无氰镀银工艺[J]. 表面技术, 2003, 32(4): 51—52.
- [6] 白祯遐. 无氰光亮镀银[J]. 电镀与环保, 2001, 21(1): 21—23.
- [7] 卢俊峰, 安茂忠, 郑环宇, 等. 5,5-二甲基乙内酰脲无氰镀银工艺的研究[J]. 电镀与环保, 2007, 27 (1): 9—11.
- [8] 张庆, 成旦红, 郭国才, 等. 无氰镀银技术发展及研究现状[J]. 电镀与精饰, 2009, 29(5): 12—16.
- [9] 杜朝军, 刘建连, 喻国敏. 以 DMDMH 为配位剂的无氰镀银工艺[J]. 电镀与涂饰, 2010, 3(2): 7—10.