

热浸镀锌层表面钛盐转化处理的研究

赵艳, 郭瑞光, 姚倩, 乔亚龙, 童少磊, 刘江涛

(西安建筑科技大学 环境与市政工程学院, 西安 710055)

[摘要] 研究一种热浸镀锌层钛盐化学转化处理技术,分析了钛盐溶液各成分及工艺参数对热镀锌层表面转化膜形成及耐蚀性能的影响,对钛盐转化膜层的表面形貌和元素组成进行了表征,分析了钛盐转化液的稳定性。结果表明:采用含 TiOSO_4 0.9 g/L, $\text{C}_2\text{H}_2\text{O}_4$ 2.5 g/L, 磷化合物 3.0 g/L 的转化液,在 $\text{pH}=1.3$, 温度 $25\text{ }^\circ\text{C}$ 的条件下处理热浸镀锌试片 5 min,获得的试片防腐性能良好,盐雾实验时间达 160 h;用 $\text{C}_2\text{H}_2\text{O}_4$ 替代 H_2O_2 ,可大大提高钝化液的稳定性。

[关键词] 热浸镀锌; 钛盐; 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(2012)02-0070-04

Titanium-salt Conversion Process on Hot-dip Galvanized Coating

ZHAO Yan, GUO Rui-guang, YAO Qian, QIAO Ya-long, TONG Shao-lei, LIU Jiang-tao

(College of Environmental and Municipal Engineering, Xi'an Univ. of Arch. & Tech., Xian 710055, China)

[Abstract] A titanium-salt conversion treatment process on hot-dip galvanized coating was studied. The effects of conversion solution composition and process parameters on the formation and corrosion resistance of the conversion coating on the surface of hot-dip galvanized coating were investigated. The morphology and composition of the coating were characterized. The stability of titanium-salt solution was analyzed. The optimal process parameters were determined as follows: TiOSO_4 0.9 g/L, $\text{C}_2\text{H}_2\text{O}_4$ 2.5 g/L, phosphorus compound 3.0 g/L, pH 1.3, $25\text{ }^\circ\text{C}$, 5 min. The corrosion resistance of the hot-dip galvanized sample treated with the process was improved and salt spary test was up to 160 hours. Replacing H_2O_2 with $\text{C}_2\text{H}_2\text{O}_4$ replacing could greatly improve the stability of the passivation solution.

[Key words] hot-dip galvanizing; titanium salt; conversion coating; corrosion resistance

作为钢铁重要的防护手段之一,热浸镀锌工艺广泛应用于许多工业生产领域^[1-2]。然而,作为牺牲层的热镀锌层本身在潮湿环境下就容易腐蚀,这严重影响了镀锌件的外观和使用寿命。目前,工业上常采用三价铬过渡技术对镀锌层表面进行处理,但在生产和使用过程中, Cr(III) 可能转变为 Cr(VI) ,且处理费用高。因此,人们一直在进行锌层表面无铬转化处理技术的研究,如钼酸盐、稀土金属盐、硅酸盐、钨酸盐、钛盐和有机物转化处理等^[3-9],其中,钛盐钝化以其低毒、低污染的优势,一直以来都备受关注^[10-14]。虽然钛盐转化处理的锌层耐蚀性好,但是钛盐转化液中过氧化氢不稳定的问题一直制约着该技术的发展。已有文献中对提高钛盐转化液稳定性的研究很少,一般都是在配方中加入添加剂缓解过氧化氢分解,以此来达

到稳定转化液的目的^[15]。文中采用 TiOSO_4 为主盐的成膜溶液,用新的络合剂——乙二酸取代普遍采用的过氧化氢,对热镀锌层表面进行化学转化处理。

1 实验

1.1 试样制备

基材为 $40\text{ mm}\times 40\text{ mm}\times 1.0\text{ mm}$ 的 Q195 冷轧钢板,热浸镀锌处理工艺为:酸洗→水洗→助镀($150\text{ g/L NH}_4\text{Cl}+150\text{ g/L ZnCl}_2$, $60\text{ }^\circ\text{C}$, 1 min)→悬停晾干→热浸镀锌($450\text{ }^\circ\text{C}$, 1 min)→水冷。所用锌为纯度 99.995% 的 0# 锌。

由于热镀锌试样在工厂加工、运输、储存过程中,表面不可避免会被污染,所以钛盐转化处理前需对热

[收稿日期] 2011-11-23; **[修回日期]** 2012-01-05

[基金项目] 国家自然科学基金(20976143);国家大学生创新性实验计划项目(101070312)

[作者简介] 赵艳(1987—),女,甘肃人,硕士生,主攻工业污染防治。

[通信作者] 郭瑞光(1962—),男,江西人,博士,教授,主要研究方向为工业污染防治、环境材料及水污染控制。

镀锌试样进行前处理。

钛盐转化的工艺流程为:除油→水洗→碱洗→水洗→酸洗→水洗→钛盐转化→空停 5~15 s→水洗→热风吹干→老化。钛盐转化液配方及工艺条件为:TiOSO₄ 0.9 g/L,C₂H₂O₄ 2.5 g/L,磷化合物 3.0 g/L,pH=1.3,处理温度 25 ℃,转化时间 5 min。后文 2.1 小节中均以此为基础进行平行实验,研究各工艺参数对转化膜的影响。

1.2 测试方法

采用 BM-4XC 金相显微镜、FEI-Quanta 600 环境扫描电子显微镜观察膜层表面形貌;采用牛津公司 INCA 型能谱仪(EDS)分析膜层成分;采用上海辰华仪器公司 CHI660B 电化学工作站测试腐蚀电化学性能;采用 SY/Q-750 型盐雾箱进行中性盐雾试验测试,喷雾方式为连续喷雾,出现第 1 个腐蚀点的时间为盐雾实验时间。

2 结果与讨论

2.1 转化液组成及工艺条件对转化膜耐蚀性能的影响

2.1.1 TiOSO₄ 浓度的影响

TiOSO₄ 作为成膜主盐,其浓度对化学转化膜的形成、成膜连续性及均匀性有重要的影响。从表 1 可以看出,TiOSO₄ 质量浓度为 0.6~1.2 g/L 时,转化膜耐蚀性能好;TiOSO₄ 质量浓度为 0.9 g/L 时,转化膜的耐蚀性能最佳,盐雾实验时间达到 160 h。

表 1 TiOSO₄ 浓度对膜层耐中性盐雾性能的影响
Tab.1 Effect of TiOSO₄ concentration on the NSST of the coating

TiOSO ₄ 质量浓度 /(g·L ⁻¹)	0.3	0.6	0.9	1.2	1.5
盐雾实验时间/h	35	110	160	80	60

实验中发现,转化液中 TiOSO₄ 含量较低时,形成的膜层较薄,耐腐蚀能力差;TiOSO₄ 浓度较高时,膜层较厚,内应力也相应较大,进而诱发微裂纹生成,使得膜层附着力变差,光亮度也随之下降,此时膜层的耐腐蚀能力也较差;TiOSO₄ 质量浓度超过 1.6 g/L 以后,溶液稳定性急剧下降,48 h 内便产生白色沉淀。因此,转化液中 TiOSO₄ 的质量浓度控制在 0.9 g/L 最为适宜。

2.1.2 C₂H₂O₄ 浓度的影响

C₂H₂O₄ 对钛盐转化液的稳定性起着不可忽视的作用。由于 TiOSO₄ 中的四价钛在水中易水解沉淀,因此,人们通常在转化液中加入能与 Ti⁴⁺ 形成配合物的 H₂O₂,以防止钛盐水解^[14]。但是 H₂O₂ 不稳定,容

易分解,使形成的配合物在反应过程中稳定性逐渐降低,致使处理液在使用后的第 2 天产生沉淀而失效^[16]。采用 C₂H₂O₄ 作为 TiOSO₄ 的络合剂,不仅可以使转化液连续使用 10 天,而且转化膜的光亮度和耐腐蚀性能也有所提高。

从表 2 可以看出,C₂H₂O₄ 质量浓度为 2.0~3.0 g/L 时,转化膜耐蚀性能好;C₂H₂O₄ 质量浓度为 2.5 g/L 时,转化膜的耐蚀性能最佳,盐雾实验时间达到 160 h。

表 2 C₂H₂O₄ 浓度对膜层耐中性盐雾性能的影响
Tab.2 Effect of C₂H₂O₄ concentration on the NSST of the coating

C ₂ H ₂ O ₄ 质量浓度 /(g·L ⁻¹)	1.5	2.0	2.5	3.0	3.5	4.0
盐雾实验时间/h	95	120	160	115	105	70

实验中观察到,C₂H₂O₄ 质量浓度低于 1.5 g/L 时,TiOSO₄ 不能完全溶解,转化膜耐蚀性能一般。C₂H₂O₄ 过量时,膜层灰暗,溶液稳定性下降,24 h 内即产生沉淀,转化膜耐蚀性能也较差。因此,转化液中 C₂H₂O₄ 的质量浓度控制在 2.5 g/L 最为适宜。

2.1.3 磷化合物浓度的影响

磷化合物为转化液成膜剂,对膜层的形成及耐腐蚀性能起着重要作用。从表 3 可以看出,磷化合物质量浓度为 3.0~10.5 g/L 时,转化膜耐蚀性能好;当磷化合物质量浓度为 3.0 g/L 时,转化膜的耐蚀性能最佳,盐雾实验时间达到 160 h。

表 3 磷化合物浓度对膜层耐中性盐雾性能的影响
Tab.3 Effect of phosphorus compound concentration on the NSST of the coating

磷化合物质量浓度 /(g·L ⁻¹)	3.0	4.5	6.0	7.5	9.0	10.5	12.0
盐雾实验时间/h	160	140	135	130	140	150	75

实验中观察到,磷化合物质量浓度低于 3.0 g/L 时,膜层与基体结合不牢,有脱落现象,耐腐蚀性能极差。随着磷化合物浓度增大,膜层逐渐增厚,耐腐蚀性能得到极大提高。磷化合物质量浓度在 3.0~10.5 g/L 范围内时,膜层耐腐蚀性能变化不大。磷化合物浓度大于 12.0 g/L 时,膜层增厚,内应力增大,表面出现裂纹,耐腐蚀性能降低。因此,转化时将磷化合物质量浓度控制在 3.0 g/L 最为适宜。

2.1.4 pH 值的影响

钛盐转化处理效果受转化液 pH 值的影响较大。实验中选用硝酸调节溶液 pH,硝酸是强氧化剂,对锌层表面起化学抛光的作用,有利于形成光亮的转化膜。从表 4 可以看出,pH 为 1.0~1.3 时,转化膜耐蚀性能好;pH 为 1.3 时,转化膜的耐蚀性能最佳,盐雾实验

时间达到 160 h。

表 4 pH 值对膜层耐中性盐雾性能的影响

Tab.4 Effect of pH on the NSST of the coating

pH 值	0.8	1.0	1.2	1.3	1.4
盐雾实验时间/h	70	100	105	160	80

实验中观察可知,当 pH 在 0.8~1.0 时,处理液酸性较强,形成的膜层颜色较淡,光亮度较低,耐腐蚀性能一般。随着 pH 的升高,膜层颜色加深,耐腐蚀性能随之提高。pH>1.5 时,溶液中硝酸浓度低,对锌层表面的腐蚀缓慢,膜层不易形成,耐腐蚀性能急剧降低。因此,处理液 pH 应控制在 1.0~1.4 之间。

2.1.5 温度的影响

由表 5 及实验观察可知,温度在 15~35 ℃ 范围内时,膜层耐蚀性能均优良;温度为 25 ℃ 时,转化膜的耐蚀性能最佳,盐雾实验时间达到 160 h;温度高于 50 ℃ 时,膜层有严重脱落现象,表面挂灰,附着力也随之下降,耐蚀性能显著变差。因此,处理液温度以 25~35 ℃ 最为适宜。

表 5 温度对膜层耐中性盐雾性能的影响

Tab.5 Effect of temperature on the NSST of the coating

温度/℃	15	25	35	45	55
盐雾实验时间/h	90	160	130	50	10

2.1.6 处理时间的影响

从表 6 可知,处理时间少于 2 min,膜层耐腐蚀性能不好,处理时间在 2~5 min 之间,耐腐蚀性能逐渐上升,处理时间为 5 min 时,耐腐蚀性能最好,达到 160 h。

表 6 处理时间对膜层中性盐雾性能的影响

Tab.6 Effect of time on the NSST of the coating

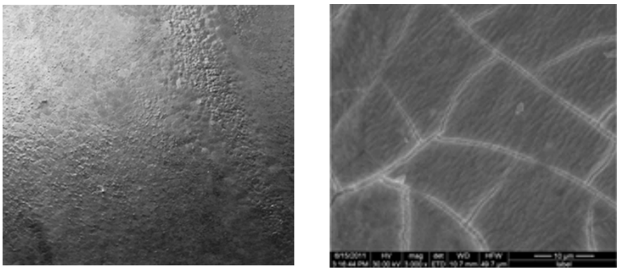
处理时间/min	1	2	3	4	5
盐雾实验时间/h	20	70	80	110	160

实验中观察到,处理时间过短,转化膜薄,耐腐蚀性能不好;处理时间过长,转化膜较厚,表面裂纹增加,且部分转化膜在转化过程中出现再溶解现象。结合表 6 的实验结果和生产效率考虑,确定最佳处理时间为 5 min。

2.2 转化膜的表面形貌及成分分析

锌片经 1.1 小节的工艺处理后,外观如图 1a 所示,可见其表面为彩虹色。图 1b 是表面的 SEM 照片,可以看出,转化膜为无定形结构,并存在 50~200 nm 宽的细微裂纹。

表 7 为热镀锌层钛盐转化膜表面成分 EDS 分析结果。由表 7 可以看出,膜层由 Zn、O、P 和 Ti 四种元素组成,P 元素来自于溶液中磷化合物。由此可知,磷化合物参与成膜反应形成的无定形结构转化膜,大大提高了膜层的耐腐蚀性能^[16]。



a 宏观 b SEM照片 3000×

图 1 钛盐转化膜表面形貌

Fig.1 Surface morphology of titanium-salt conversion coating

表 7 膜层化学成分

Tab.7 Chemical composition of the coating

元素	Zn	O	P	Ti
质量分数/%	71.99	22.35	4.85	0.81

2.3 膜层电化学测试

图 2 为热浸镀锌层经过钛盐转化处理前后,在 5%(质量分数)NaCl 溶液中的极化曲线测试结果。从图 2 可以看出,钛盐转化处理后的试样自腐蚀电位更正,自腐蚀电流更低。

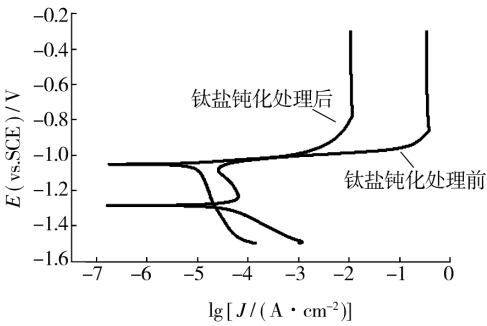


图 2 极化曲线

Fig.2 Polarization curves

表 8 为拟合极化曲线所得的相关电化学腐蚀参数,其中, E_{corr} 为自腐蚀电位, J_{corr} 为自腐蚀电流密度, R_p 为极化电阻。从表 8 可知,经钛盐转化处理后,试样的腐蚀电流密度降低了 73.5% 左右,耐蚀性得到了有效提高。

表 8 电化学腐蚀参数

Tab.8 Electrochemical corrosion parameters

镀层	E_{corr}/V	J_{corr} $/(\mu A \cdot cm^{-2})$	R_p $/(k\Omega \cdot cm^2)$
热镀锌层	-1.311	44.32	29.58
钛盐转化膜层	-1.109	11.75	94.38

2.4 钛盐转化液稳定性分析

通过分析配方中的各成分可知,TiOSO₄ 与磷化合物形成的复盐稳定性很好,影响转化液稳定性的原因是调节 pH 时无机酸的加入以及试片反应时锌的溶解。

表 9 是在含 0.5 g/L TiOSO₄ 和 5.0 g/L 磷化合

物的钛盐转化液中分别加入不同的无机酸和有机酸，得到的转化液静置稳定性实验结果。

表 9 不同酸对转化液静置稳定性的影响

Tab.9 Effect of different acids on conversion solution stability

酸成分	C ₂ H ₂ O ₄	HNO ₃	H ₂ SO ₄	HCl	H ₃ PO ₄
pH	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0
出现沉淀时间/d	>60	14	8	8	7

从表 9 可以看出，加入有机酸 C₂H₂O₄ 的转化液稳定性较好，而加入无机酸的转化液稳定性都不佳。此外，HNO₃ 对试片表面有抛光作用，采用其它无机酸均无法得到外观较好的膜层。

实验过程中发现，随着转化液中锌逐渐过量，烧杯底部出现白色沉淀物质，该沉淀物质致密，不与酸反应，不影响转化液的处理效果。随着锌的继续溶解，溶液中出现白色、疏松的悬浮物质，转化液逐渐失去原有的处理效果，分析可知，该悬浮物质为钛的水解产物。可见，溶液的稳定性与锌的溶解量有关。如何解决转化处理过程中锌的溶解对钛盐稳定性的破坏影响，是该技术发展面临的另外一个难题。

3 结论

- 1) 采用含 0.9 g/L TiOSO₄，2.5 g/L C₂H₂O₄，3.0 g/L 磷化合物的转化处理液，处理液温度 25 ℃，pH=1.3，对热镀锌试片转化处理 5 min，获得由 Zn，O，P，Ti 四种元素组成的彩色无定形结构转化膜，可使热镀锌试片的盐雾实验时间从本来的 2 h 提高到 160 h，耐蚀性能明显提高。
- 2) 采用 C₂H₂O₄ 替代 H₂O₂，可大大提高钝化液的稳定性。但转化处理过程中锌的溶解对钛盐稳定性的破坏影响，使该技术离工业应用还有很大距离。

[参 考 文 献]

[1] MARDER A R. The Metallurgy of Zinc-coated Steel[J].

(上接第 66 页)

[3] VYAS Santosh, LACHKE Anil. Biodeinking of Mixed Office Waste Paper by Alkaline Active Cellulases from Alkalotolerant Fusarium sp [J]. Enzyme and Microbial Technology, 2003, 32: 236—245.

[4] 周宝. 酶法脱墨对废新闻纸浆湿部化学特性的作用[J]. 纸和造纸, 2009, 28(7): 44—45.

[5] 马倩倩, 黄小雷. 影响激光打印办公废纸酶法脱墨效率的主要参数[J]. 国际造纸, 2010, 29(6): 16—20.

[6] TANDON Rita, THKUR Vasanta. Upgradation of Mix

Progress in Materials Science, 2000, 45(3): 191—271.

[2] PISTOFIDIS N, VOURLIAS G, KONIDARIS S, et al. Microstructure of Zinc Hot-dip Galvanized Coatings Used for Corrosion Protection[J]. Materials Letters, 2006, 60(6): 786—789.

[3] 罗韦因, 徐金来, 吴成宝, 等. 镀锌及锌合金层低毒、无毒钝化工艺[J]. 材料保护, 2006, 39(5): 40—45.

[4] MAGALHAES A A O, MARGARIT I C P, MATTOS O R. Molybdate Conversion Coatings on Zinc Surfaces [J]. Journal of Electroanalytical Chemistry, 2004, 572(2): 433—440.

[5] 刘文君, 张英杰, 章江洪, 等. 工艺因素对硅酸盐无铬钝化中耐蚀性的影响[J]. 表面技术, 2007, 36(1): 60—61, 96.

[6] ZHU L Q, YANG F, HUANG H J. Investigation of Formation Process of the Chrome-free Passivation Film of Electrodeposited Zinc [J]. Chinese Journal of Aeronautics, 2007, 20(2): 129—133.

[7] 滕少磊, 尹衍升, 杜建波, 等. 金属表面稀土钝化的研究进展[J]. 山东冶金, 2007, 29(3): 7—9.

[8] 张洪生, 杨晓蕾, 陈熹. 植酸在金属防护中的应用[J]. 腐蚀科学与防护技术, 2002, 14(4): 238, 243.

[9] 王雷, 刘常升, 安成强. 镀锌层无机物与有机物复合无铬钝化研究进展[J]. 电镀与精饰, 2011, 33(3): 22—26.

[10] 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—25, 28.

[11] 刘飞. 钛盐钝化在锡镀层和黄铜带上的应用[J]. 电镀与环保, 2000, 20(3): 29—31.

[12] 郭瑞光, 杨杰, 康娟. 铝合金表面钛酸盐化学转化膜研究[J]. 电镀与涂饰, 2006, 25(1): 46—48.

[13] SMIT M A, HUNTER J A, SHARMAN J D B, et al. Effects of Thermal and Mechanical Treatments on a Titanium-based Conversion Coating for Aluminium Alloys [J]. Corrosion Science, 2004, 46(7): 1713—1727.

[14] 朱立群, 杨飞. 环保型镀锌层蓝色钝化膜耐腐蚀性能的研究[J]. 腐蚀与防护, 2006, 27(10): 503—507.

[15] 许乔瑜, 姜瑞. 热浸镀锌层表面钛盐转化膜研究[J]. 电镀与涂饰, 2010, 29(3): 34—37.

[16] 单美华, 郭瑞光, 马建青. 锌片表面钛盐转化膜的制备及其性能[J]. 材料保护, 2011(8): 38—40.

Office Waster with Single and Multi Component Enzymes [C]//3rd ISETPP Research Progress in Pulping and Papermaking. Guangzhou: South China University of Technology, 2006.

[7] 沈钟, 王果庭. 胶体与表面化学[M]. 第二版. 北京: 化学工业出版社, 1996.

[8] 姚新生, 陈英杰. 有机化合物的波谱分析[M]. 北京: 人民卫生出版社, 1981.