

# 电镀锌层低温高耐蚀性三价铬彩色钝化工艺研究

刘艳, 冯立明, 张建刚

(山东建筑大学 材料科学与工程学院, 济南 250101)

**[摘要]** 为了在电镀锌层表面获得色彩鲜艳、耐蚀性能突出的钝化膜层,研究了电镀锌层低温高耐蚀性三价铬彩色钝化工艺。探讨了络合剂、金属盐、pH 值、钝化温度和浸渍时间与钝化膜耐蚀性的关系,得出了最佳工艺规范。在最佳工艺下得到的钝化膜呈均匀、光亮的彩虹色,且耐蚀性能优良;与电镀锌层相比,钝化膜表面呈光滑的凹凸不平状态,这有利于提高膜层的耐蚀性。

**[关键词]** 电镀锌; 三价铬彩色钝化; 耐蚀性

**[中图分类号]** TG174.451

**[文献标识码]** A

**[文章编号]** 1001-3660(2012)03-0080-04

## Study on $\text{Cr}^{3+}$ Iridescent Passivation Technology with Fine Corrosion Resistance at Low Temperature on Electrogalvanizing

LIU Yan, FENG Li-ming, ZHANG Jian-gang

(School of Material Science and Engineering, Shandong Jianzhu University, Jinan 250101, China)

**[Abstract]** In order to get colourful passivation film with excellent corrosion resistance, the  $\text{Cr}^{3+}$  iridescent passivation technology with fine corrosion resistance at low temperature on electrogalvanizing was studied. The corrosion resistance dependences on complexing agent, metal salt, pH, passivation temperature, and dip time were discussed, and the best technological procedure was obtained. The passivation film we got is uniform, shining with iridescence. And its corrosion resistance is excellent. Compared with electrogalvanizing, the surface of passivation film is smooth and uneven which is in favor of improving the corrosion resistance of passivation film.

**[Key words]** electrogalvanizing;  $\text{Cr}^{3+}$  iridescent passivation; corrosion resistance

电镀锌层对钢铁而言,是阳极性防护层,应用广泛。为提高镀锌层的耐蚀性及获得良好的外观,必须对其进行钝化处理。铬酸盐彩色钝化膜色泽艳丽、耐蚀性好,但六价铬对环境污染严重,对人体危害很大,其使用受到严格限制,为此,研发代替电镀锌六价铬钝化的技术迫在眉睫。目前,该领域的研究主要集中在无铬钝化和三价铬钝化<sup>[1-6]</sup>,其中三价铬钝化已有相对成熟的产品,是较理想的铬酸盐钝化替代工艺。但与铬酸盐彩色钝化工艺相比,三价铬彩色钝化液稳定性不高,钝化膜耐蚀性及自修复能力较差<sup>[5-8]</sup>,为进一步提高其耐蚀性,一般进行钝化后封闭处理,因此增加了生产成本,推广使用受到一定限制。如何提高三价铬钝化膜的耐蚀性,获得不需封闭的高耐蚀性三价铬彩色钝化工艺,是目前三价铬钝化中急需解决的问题。

文中重点研究了三价铬钝化液中的组分,即络合

剂、金属盐等对钝化膜耐蚀性的影响,探讨了 pH 值、钝化温度、浸渍时间及空停时间与钝化膜耐蚀性的关系,拟获得色彩鲜艳、耐蚀性能突出的钝化膜层。

## 1 实验

### 1.1 电镀锌工艺

采用钾盐镀锌,其规范为:  $\text{ZnCl}_2$  60~70 g/L,  $\text{KCl}$  180~220 g/L,  $\text{H}_3\text{BO}_3$  25~35 g/L, ZL-1 光亮剂 14~18 mL/L,  $J_k = 1.5 \text{ A/dm}^2$ , 在室温下施镀<sup>[9]</sup>。

试片采用 40 mm×40 mm×1 mm 的 Q235 低碳钢板,具体处理步骤为:除油→水洗→除锈→水洗→弱浸蚀→去离子水洗→电镀锌。

### 1.2 基础钝化配方及工艺的确定

配方中,主成膜剂  $\text{Cr}(\text{III})$  选用三价铬盐直接提

**[收稿日期]** 2012-01-02; **[修回日期]** 2012-02-19

**[基金项目]** 山东省自然科学基金(ZR2009FM021);山东省高校科技发展计划项目(J09LD03)

**[作者简介]** 刘艳(1987—),女,河北人,硕士生,主攻材料表面处理。

**[通讯作者]** 冯立明(1965—),男,硕士,副教授,主要研究方向为金属材料及其表面技术。

供,氧化剂选用硝酸根离子。经过反复实验,将三价铬钝化的基础工艺规范定为: $\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3$  15~25 g/L,  $\text{NaNO}_3$  20~25 g/L,  $\text{ZnCl}_2$  2.0~5.0 g/L, pH 值 2.0, 钝化在室温下进行,浸渍时间 120 s,空停时间 20 s。

文中在上述基础上添加不同的络合剂、金属盐,并改变工艺条件,考察钝化膜耐蚀性。

钝化工艺流程为:水洗→出光→水洗→钝化→水洗→吹干。

1.3 钝化膜耐蚀性检测

采用乙酸铅点滴法测定钝化膜的耐蚀性<sup>[10]</sup>,乙酸铅溶液中乙酸铅的质量浓度为 50 g/L。钝化试样吹干后至少放置 24 h,将乙酸铅溶液滴于钝化试样表面,记录开始变为暗色或黑色的时间。每一试片重复测 3 次,取其平均值。

2 结果与讨论

2.1 钝化液成分对钝化膜耐蚀性的影响

2.1.1 络合剂的影响

在基础钝化液中分别加入不同浓度的草酸和柠檬酸钠,测定所得钝化膜的耐蚀性,结果如图 1 所示。

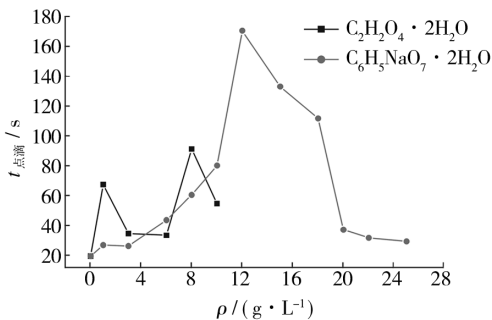


图 1 络合剂浓度对钝化膜耐蚀性的影响  
Fig. 1 Effects of the concentration of complexing agent on corrosion resistance of passivating film

由图 1 可以看出,加入草酸或柠檬酸钠,都不同程度地提高了钝化膜的耐蚀性。加入草酸,当其质量浓度为 8 g/L 时,钝化膜的耐蚀性最好,点滴时间达到 91.18 s;浓度继续增加时,钝化液中有浑浊产生,钝化膜耐蚀性下降。这可能是因为草酸与金属盐生成了难溶物,导致钝化液稳定性差。加入柠檬酸钠,钝化膜耐蚀性得到显著提高,当其质量浓度为 12 g/L 时,钝化膜耐蚀性最好,达到 170.41 s,但随着钝化液放置时间的延长,钝化膜的耐蚀性会先提高、后降低(如图 2 所示)。钝化液放置时间为 3~5 h 时,钝化膜耐蚀性最好,随后逐渐下降。这有可能是由于柠檬酸钠本身具有生物降解性,从而造成钝化液的稳定性降低。关于造成该现象的原因,还有待进一步探讨。

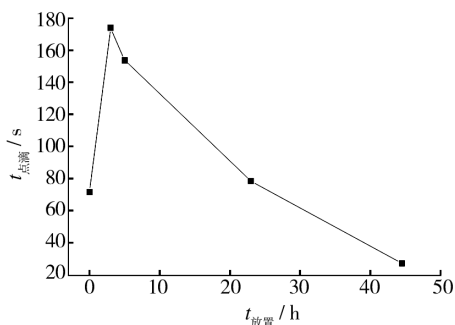


图 2 钝化膜耐蚀性随放置时间的变化  
Fig. 2 The relationship between corrosion resistance of passivating film and stalling time

由上看出,草酸和柠檬酸钠的加入,均有利于三价铬钝化膜耐蚀性的提高,但其使用的局限性很大。

2.1.2 金属盐的影响

在基础钝化液中,分别加入不同浓度的硫酸镍、氧化镧、硝酸铈、硫酸铈,测定所得钝化膜的耐蚀性,结果如图 3 所示。

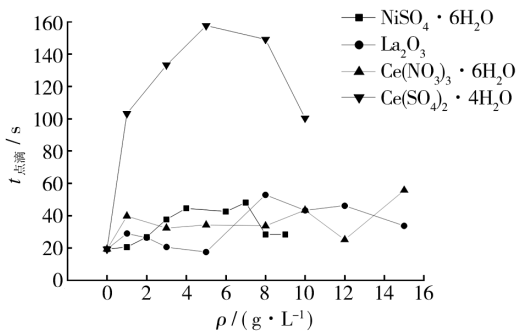


图 3 金属盐浓度对钝化膜耐蚀性的影响  
Fig. 3 Effects of the concentration of metal salt on corrosion resistance of passivating film

上述四种金属盐的加入,都不同程度地提高了钝化膜的耐蚀性。加入硫酸镍,当其质量浓度为 7 g/L 时,钝化膜耐蚀性最好,达到 48.13 s。加入氧化镧,少量时耐蚀性不稳定,当加入量为 8 g/L 时,耐蚀性得到显著提高,达到 52.98 s,浓度继续增加,钝化膜耐蚀性下降。加入硝酸铈,其质量浓度为 15 g/L 时,钝化膜耐蚀性最好,达到 55.73 s,但总体而言,加入硝酸铈对耐蚀性的提高不显著。加入硫酸铈,钝化膜的耐蚀性得到显著提高,其质量浓度为 5 g/L 时,钝化膜耐蚀性最好,达到 157.56 s。

由以上分析可知,加入硫酸铈最有利于提高钝化膜的耐蚀性,但膜层外观呈均匀、光亮的黄绿色。为改善钝化膜的外观,进行多因素实验。经过大量实验,得到最佳工艺规范为: $\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  15~25 g/L,  $\text{NaNO}_3$  20~25 g/L,  $\text{ZnCl}_2$  2.0~5.0 g/L, 添加剂 10~15 g/L, pH 值 2.0, 钝化在室温下进行,浸渍时间

120 s, 空停时间 20 s。

## 2.2 工艺条件对钝化膜耐蚀性的影响

### 2.2.1 酸度的影响

在不同 pH 值条件下得到的钝化膜耐蚀性不同, 实验中, 分别在 pH 为 1.0, 1.5, 2.0 和 2.5 的条件下进行钝化, 测定所得钝化膜的耐蚀性, 结果见图 4。

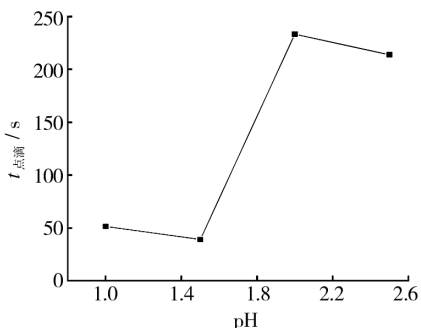


图 4 酸度对钝化膜耐蚀性的影响

Fig. 4 Effects of pH on corrosion resistance of passivating film

由图 4 可见, 当 pH=2.0 时, 钝化膜耐蚀性最好, 为 233.53 s, 且得到的钝化膜均匀、光亮。钝化液酸度过高时, 镀锌层溶解过快, 会导致钝化膜形成困难, 耐蚀性下降; 酸度过低时, 锌层腐蚀减慢, 同样难以形成致密的钝化膜。

### 2.2.2 浸渍时间的影响

如图 5 所示, 当浸渍时间为 120 s 时, 钝化膜耐蚀性最好, 但是膜层不连续且颜色较浅; 当浸渍时间为 180 s 时, 钝化膜呈均匀、光亮的彩虹色, 且耐蚀性与浸渍 120 s 时相差不大。所以, 浸渍时间选择 180 s。

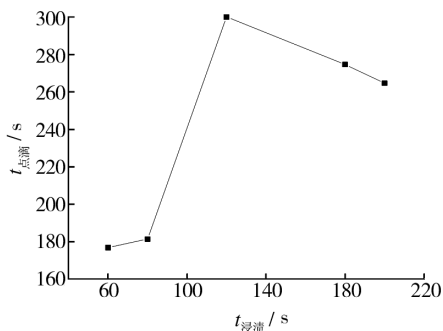


图 5 浸渍时间对钝化膜耐蚀性的影响

Fig. 5 Effects of dip time on corrosion resistance of passivating film

### 2.2.3 钝化温度的影响

钝化温度不同, 钝化膜的耐蚀性不同。实验中, 分别在 25, 40, 50, 60 °C 进行钝化, 测定所得钝化膜的耐蚀性, 结果如图 6 所示。

由图 6 可见, 钝化温度过高和过低都会使钝化膜的耐蚀性较差。这可能是因为: 温度低时, 成膜反应较慢, 速率较低, 形成的钝化膜较薄; 温度过高时, 成膜速

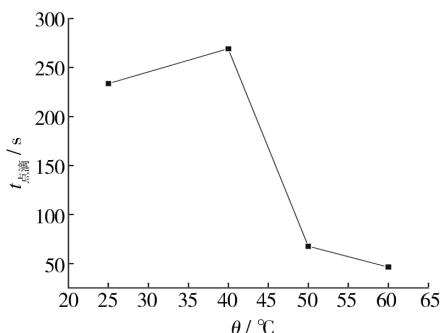


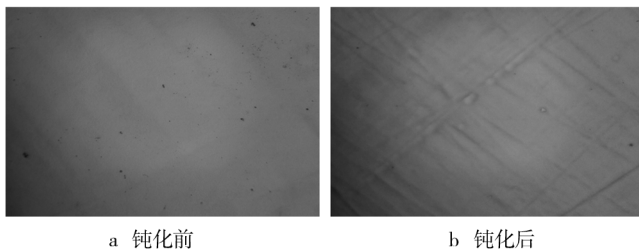
图 6 钝化温度对钝化膜耐蚀性的影响

Fig. 6 Effects of passivation temperature on corrosion resistance of passivating film

率也随之升高, 但同时溶解速率也升高, 得到的膜层疏松不致密。当钝化温度为 40 °C 时, 钝化膜耐蚀性最好, 为 304.01 s, 且钝化膜为均匀、光亮的彩色。

## 2.3 钝化膜外观及形貌

采用以上实验得到的最佳工艺规范进行钝化, 宏观可见钝化膜呈均匀、光亮的彩虹色。图 7 是在金相显微镜下观察到的形貌图, 可以清楚地看到, 镀锌层表面的沟槽较浅, 而钝化后, 膜层表面形成了相对均匀、平滑、较深的沟槽。这可能是在三价铬彩色钝化膜形成过程中, 伴随着锌的溶解和三价铬钝化膜的生长, 表面各处溶解和生长速度不同, 导致局部溶解加深或凸起。沟槽的存在, 提高了钝化膜的表面积, 在相同条件下腐蚀电流密度降低, 有利于三价铬钝化膜耐蚀性的提高。



a 钝化前

b 钝化后

图 7 钝化前后的形貌图 400×

Fig. 7 Morphology of zinc coatings before and after passivation 400×

## 3 结论

1) 草酸、柠檬酸等络合剂的加入, 提高了钝化膜的耐蚀性, 但影响到钝化液的稳定性。草酸容易导致钝化液产生沉淀; 采用加入柠檬酸钠的钝化液, 随钝化液放置时间的延长, 钝化膜的耐蚀性逐渐下降。

2) 金属盐的加入不同程度地提高了钝化膜的耐蚀性。加入硫酸镍, 且其质量浓度为 7 g/L 时, 钝化膜乙酸铅点滴时间为 48.13 s; 加入三价镧, 且其质量浓

度为 8 g/L 时,乙酸铅点滴时间为 46.22 s;加入三价铈,且其质量浓度为 15 g/L 时,乙酸铅点滴时间为 55.73 s;而当加入四价铈,且其质量浓度为 5.0 g/L 时,乙酸铅点滴时间达到 157.56 s。

3) 所得到的三价铬彩色钝化最佳工艺规范如下:  
 $\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  15~25 g/L,  $\text{NaNO}_3$  20~25 g/L,  $\text{ZnCl}_2$  2.0~5.0 g/L, 添加剂 10~15 g/L, pH 值 2.0, 钝化温度 40 ℃, 浸渍时间 180 s。采用该工艺得到的钝化膜呈光亮的彩虹色,膜层均匀,耐蚀性能优良。

#### [ 参 考 文 献 ]

- [1] 吴育忠,黄美玲,李伟善,等.不同镀锌工艺三价铬钝化耐腐蚀性研究[J].电镀与涂饰,2009,28(7):39-41.
- [2] 叶金堆.新型三价铬钝化技术[J].电镀与涂饰,2006,25(7):45-48.
- [3] ZHANG X, VAN DEN BOS C, SLOOF W G, et al. Com-

- parison of the Morphology and Corrosion Performance of Cr(VI)- and Cr(III)-based Conversion Coatings on Zinc [J]. Surface & Coatings Technology, 2005, 199: 92-104.
- [4] BELLEZZE T, ROVENTI G, FRATESI R. Electrochemical Study on the Corrosion Resistance of Cr III-based Conversion Layers on Zinc Coatings [J]. Surface and Coatings Technology, 2002, 155: 221-230.
- [5] 陈春成.镀锌层三价铬钝化工艺[J].电镀与精饰,2006,28(2):26-29.
- [6] 毕四富,李宁,屠振密,等.镀锌层三价铬黑色钝化工艺与性能研究[J].电镀与涂饰,2007,26(8):17-20.
- [7] 安成强,郝建军,牟世辉.镀锌层三价铬彩色钝化工艺研究[J].表面技术,2003,32(1):31-32.
- [8] 胡立新,兰林,朱中兵,等.镀锌层三价铬高耐蚀蓝白钝化工艺研究[J].材料保护,2005,38(7):25-28.
- [9] 冯立明,王玥.电镀工艺学[M].北京:化学工业出版社,2010:107.
- [10] GB 9791-88, 锌和镉上铬酸盐转化膜实验方法[S].

(上接第 76 页)

- [2] YEROKHIN A L, NIE X, LEYLAND A, et al. Plasma Electrolysis for Surface Engineering [J]. Surface & Coatings Technology, 1999, 122: 73-93.
- [3] BUTYAGIN P I, KHOKHRYAKOV Y V, MAMAEV A I. Micro Plasma Systems for Creating Coatings on Aluminum Alloys [J]. Materials Letters, 2003, 57: 1748-1751.
- [4] NIE X, LEYLAND A, SONG H W, et al. Thickness Effects on the Mechanical Properties of Micro-arc Discharge Oxide Coatings on Aluminum Alloys [J]. Surface & Coatings Technology, 1999, 116/117/118/119: 1055-1060.
- [5] 朱凯,王正林.精通 MATLAB 神经网络[M].北京:电子工业出版社,2010:193-224.

- [6] 阎平凡,张长水.人工神经网络与模拟进化计算[M].北京:清华大学出版社,2001:115-168.
- [7] 初红艳,秦合营,蔡力钢,等.基于 BP 神经网络的印刷色彩质量综合评价[J].包装工程,2009,30(10):97-100.
- [8] YEROKHIN A L, NIE X, LEYLAND A, et al. Characterisation of Oxide Films Produced by Plasma Electrolytic Oxidation of a Ti-6Al-4V Alloy [J]. Surface & Coatings Technology, 2000, 130: 195-206.
- [9] KHAN R H, YEROKHIN A L, LI X, et al. Surface Characterization of DC Plasma Electrolytic Oxidation Treated 6082 Aluminium Alloy: Effect of Current Density and Electrolyte Concentration [J]. Surface & Coatings Technology, 2010, 205: 1679-1688.

(上接第 79 页)

- [2] 马李洋,丁毅,马立群,等.316L 不锈钢柠檬酸钝化工艺及其耐点蚀性能研究[J].表面技术,2007,36(2):39-41.
- [3] 周学杰,郑鹏华,余静.黑色金属材料在长江淡水中的腐蚀行为[J].装备环境工程,2010(2):1-4.
- [4] 陈天玉.不锈钢表面处理技术[M].北京:化学工业出版社,2004:198-237.
- [5] 诸震鸣.谈谈不锈钢硝酸钝化法[J].电镀与精饰,1997,19(4):37-38.
- [6] 唐亚陆,汪文兵.不锈钢柠檬酸钝化工艺研究[J].表面技术,2008,37(5):68-70.
- [7] 李谋成,曾潮流,林海潮,等. $\text{F}^-$ 对酸性介质中 316 不锈钢钝化性能的影响[J].金属学报,2001,37(10):1083-

- 1086.
- [8] 许嗣坤,黄卫岚,宋永杰. NaF 对 1Cr18Ni9Ti 不锈钢的腐蚀研究[J].化学清洗,1999,15(6):6-9.
- [9] 耿鸿明,吴晓春,汪宏斌,等.铜、硫元素对 4Cr13 不锈钢切削性能及耐腐蚀性能的影响[J].钢铁研究学报,2008,20(8):42-45.
- [10] 马艳红,黄元伟.硅含量对不锈钢耐蚀性能的影响[J].上海金属,1999,21(3):52-56.
- [11] 汪轩义,吴荫顺,张琳,等.不锈钢钝化膜研究进展[J].材料导报,1999,13(3):13-15.
- [12] 方景礼.金属材料抛光技术[M].北京:国防工业出版社,2007:190-191.