

热镀锌板三价铬钝化剂的制备及其钝化膜耐蚀性能

李军伟, 衣守志, 冯瑞沁, 闫婷婷, 艾青

(天津科技大学, 天津 300457)

摘要: **目的** 制备钝化膜耐蚀性良好的热镀锌板三价铬钝化剂。**方法** 以铬酸酐、酒石酸盐、无机混酸、纳米硅溶胶为原料, 制备三价铬钝化剂。采用该钝化剂对热镀锌板进行钝化处理, 通过中性盐雾试验、Tafel 极化曲线和交流阻抗谱分析钝化膜的耐蚀性能, 并表征钝化膜的表面形貌和元素组成。**结果** 钝化镀锌板经 120 h 中性盐雾试验后, 腐蚀面积仅为 5%。与未钝化镀锌板相比, 钝化试样的自腐蚀电位有所正移, 自腐蚀电流密度降低了约 2 个数量级。钝化膜表面较为平整, 有少量白色颗粒沉积, 膜中主要含有 C, O, Si, Cr, Zn 等元素, 且 Cr 主要以三价和六价存在, Zn 以二价存在。**结论** 该三价铬钝化剂可提高镀锌板的耐蚀性能, 具有较好的工业使用推广价值。

关键词: 热镀锌板; 三价铬钝化; 硅溶胶; 耐蚀性

中图分类号: TG174.45

文献标识码: A

文章编号: 1001-3660(2014)02-0109-05

Preparation and Corrosion Resistance of Trivalent Chromium Passivation Agent on Hot Dipped Galvanized Steel

LI Jun-wei, YI Shou-zhi, FENG Rui-qin, YAN Ting-ting, AI Qing

(Tianjin University of Science & Technology, Tianjin 300457, China)

ABSTRACT: **Objective** To study the preparation of trivalent chromium passivation agent and its corrosion resistance. **Methods** A kind of trivalent chromium passivation agent was prepared on the surface of galvanization with background film-former(a chromium anhydride), reducing agent(tartaric acid sodium), additive(inorganic mixed acid) and hole sealing agent(nano silica). The corrosion resistance of the passive film was studied by neutral salt spray test (NSS), tafel polarization and ac impedance (EIS) tests; and the surface morphology and elemental composition of passive film were analyzed by scanning electron microscopy (SEM) and energy spectrum analyzer (EDS). **Results** The results showed that the corrosion area of 120 h NSS experiment was below 5%. Compared with the corrosion potential(1.015 V) of the galvanized sheet without passivation, the self-corrosion potential (0.965 V) had positive displacement, and the corrosion current density decreased by about two orders of magnitude, from $8.458 \times 10^{-4} \text{ A/cm}^2$ to $6.356 \times 10^{-6} \text{ A/cm}^2$. The corrosion resistance of galvanized sheet after passivation was greatly increased. SEM test showed that membrane surface was smoother with white particle deposition; EDS experiment indicated that passivated membrane mainly contained C, O, Si, Cr and Zn. XPS showed the Cr compounds were mainly trivalent and hexavalent, while the zinc compounds were mainly bivalent. **Conclusion** The passivation agent could improve the corrosion resistance of the galvanized sheet and has great industrial value.

KEY WORDS: hot galvanized sheet; trivalent chromium passivation; silica sol; corrosion resistance

收稿日期: 2013-10-17; 修订日期: 2013-12-26

Received: 2013-10-17; Revised: 2013-12-26

作者简介: 李军伟(1987—), 男, 山东青岛人, 硕士研究生, 主要研究金属表面化学转化膜。

Biography: LI Jun-wei(1987—), Male, from Qingdao, Shandong, Master graduate student, Research focus: chemical conversion coating of metal surface.

热镀锌钢板被广泛应用于交通、建筑、轻工业等领域。然而,镀锌层在潮湿环境中极易腐蚀生锈,对镀锌层进行化学钝化处理是提高其耐蚀性的有效方法^[1-2]。传统钝化工艺以铬酸盐为主,其工艺简单,耐蚀性高且具有自修复能力,但六价铬具有毒性,危害人体健康^[3],目前已逐渐被淘汰,因此研究无毒或低毒、高耐蚀性和低成本的钝化工艺已迫在眉睫^[4]。目前,无铬钝化的研究主要集中在无机钝化、有机钝化以及协同钝化^[5-8],这些技术的研究虽然取得了一定进展,但在耐蚀性及涂膜整体性等方面仍达不到工业应用要求,大多还处于试验阶段。由于三价铬毒性仅为六价铬的1%,可大大降低对环境的污染,且三价铬是人体必需的微量元素^[9-10];同时,三价铬钝化工艺简单,成本低廉,膜层耐蚀性好且可以得到彩色钝化膜;因此三价铬钝化仍占据着很大一部分市场。文中制备一种钝化和封闭一步进行的三价铬钝化剂^[11],并考察钝化膜的耐蚀性能,同时对钝化膜的防蚀机理进行初步探讨。

1 试验

1.1 钝化处理

试样为热镀锌板(国内某钢厂提供),尺寸为150 mm×75 mm×0.5 mm,锌层厚度为0.08 mm。预处理流程为:试样剪裁去毛刺→脱脂除油(汉高脱脂剂超声清洗15 min,以脱脂及去除其他杂物)→水洗→碱洗(浸没在10 g/L NaOH+10 g/L Na₃PO₄的碱液中,清除残留杂质)→水洗(表面无挂水间断痕迹)→风干,备用。

钝化液配方如下:成膜剂铬酐180~250 g/L,还原剂酒石酸盐180~250 g/L,无机混酸(磷酸+硝酸,二者质量比为1:1~1:1.5)250 g/L,封孔剂纳米硅溶胶100~200 g/L,水余量。钝化液pH值为1~2,使用时需按体积比1:9~1:15稀释成工作液。

钝化工艺为:采用美国RDS3#刮棒辊涂,然后于240℃烘箱中烘烤固化20 s,使板温(PMT)达到70~80℃,取出,自然冷却。

1.2 测试表征

钝化试样自然冷却24 h后,进行以下测试:

1) 中性盐雾试验。参照GB/T 10125—1997进行。试验仪器为YW-1804气流式盐雾腐蚀试验箱,

腐蚀溶液为(50±5) g/L NaCl溶液,pH=7.0±0.5,沉降量为1~2 mL/(80 cm²·h),盐雾箱内温度为(35±2)℃,试样与盐雾架垂直方向呈30°放置。以连续喷雾24,48,72,96,120 h后试样表面产生的白锈所占的面积百分比,评价钝化膜的耐蚀性能。

2) Tafel极化曲线和交流阻抗图谱(EIS)。采用CHI660D系列电化学工作站进行测试。工作电极为钝化试样,用松香和石蜡蜡封,预留1 cm×1 cm的工作面;辅助电极为1 cm²的铂电极;参比电极为饱和甘汞电极(SCE)。腐蚀介质为5% (质量分数,后同) NaCl溶液,温度为室温。测试前,试样先在溶液中浸泡稳定10 min。测定Tafel极化曲线时,起始电位为自腐蚀电位,待自腐蚀电位基本稳定后开始扫描,扫描速率为0.005 V/s;EIS测试基准电位为开路电位,扫描频率范围为10⁻²~10⁵ Hz。Tafel数据采用电化学分析仪附带软件,用外推法处理;交流阻抗数据采用Zsimpwin软件进行拟合。

3) 钝化膜微观形貌和膜元素、价态分析。采用天津大学JSM-6490LV型扫描电镜(SEM)分析钝化膜表面形貌,加速电压为15 kV,利用其附带的能谱仪(EDS)和X射线光电子能谱(XPS)对膜层表面元素成分及价态进行分析。

2 结果与讨论

2.1 中性盐雾试验分析

图1为镀锌基板和钝化板经中性盐雾试验后的外观形貌,表1给出了试样的腐蚀面积百分比。由图1可以看出,基板在24 h时,表面出现大面积白锈,呈斑点状和短条纹状,白锈面积约为50%;随着腐蚀周期的延长,至120 h,发生了严重腐蚀,表面遍布白锈,并且已经出现较大面积的红锈,镀锌层已被腐蚀殆尽,彻底失去保护能力。钝化板则表现出良好的耐盐

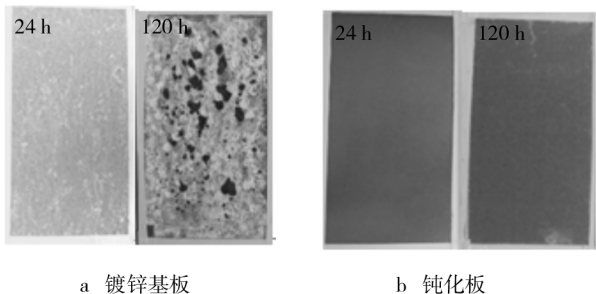


图1 试样经中性盐雾试验后的腐蚀外观

Fig.1 corrosion appearance after neutral salt spray test

雾性:在 24 h 时,表面未出现任何白锈;随着腐蚀周期的延长,至 120 h,表面上部和下部出现了少许斑点状和条纹状白锈,白锈面积约为 5%。以上分析表明,经三价铬和纳米硅溶胶“一步法”钝化封闭后,热镀锌板的耐蚀性大大提高。

表 1 中性盐雾试验后的腐蚀面积百分比
Tab.1 Percentage of corrosion area after neutral salt spray test

试样	腐蚀面积百分比/%				
	24 h	48 h	72 h	96 h	120 h
镀锌基板	50	90	100	100	100
钝化板	0	0	1	3	5

2.2 Tafel 极化曲线和 EIS 谱分析

2.2.1 Tafel 极化曲线

图 2 为镀锌基板和钝化板的 Tafel 极化曲线,表 2 是根据极化曲线得到的极化参数——自腐蚀电位和自腐蚀电流密度。由表 2 可知:热镀锌板经三价铬和纳米硅溶胶钝化封闭后,自腐蚀电位提高了约 50 mV,有较明显的正移;自腐蚀电流密度降低约 2 个数量级,说明该钝化膜能有效抑制电解质溶液中的 Cl⁻ 渗透,起到了隔离作用。隔离作用降低了锌的活性溶解以及电子在阳极和阴极之间的转移速度,使阳极和阴极极化曲线均向电流减小的方向移动。该钝化膜的存在主要是阻滞镀锌层阳极锌层氧化和阴极还原反应的发生,使整个电化学过程被抑制^[12],从而延缓

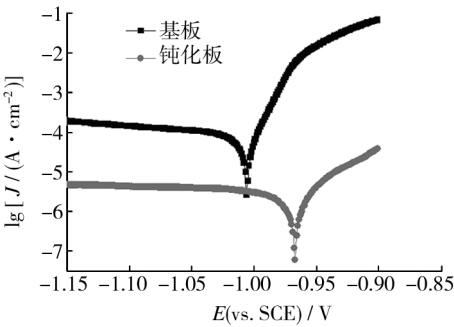


图 2 Tafel 极化曲线
Fig.2 Tafel polarization curves

表 2 Tafel 极化曲线相关参数
Tab.2 Tafel polarization curve parameters

试样	E_{corr}/V	$J_{\text{corr}}/(\text{A} \cdot \text{cm}^{-2})$
镀锌基板	-1.015	8.458×10^{-4}
钝化板	-0.965	6.356×10^{-6}

镀锌层的腐蚀。

2.2.2 交流阻抗

图 3 为基板和钝化板经 Zsimpwin 软件拟合后的交流阻抗 Nyquist 图。图 3 中,二者基本都是单一容抗弧,表明腐蚀过程受电化学反应控制。经拟合后,钝化板的电荷传递电阻约为 $8000 \Omega \cdot \text{cm}^2$,较基板的电荷传递电阻($850 \Omega \cdot \text{cm}^2$)明显增大。在低频区和高频区,钝化板的容抗弧半径均比基板大很多,说明钝化膜的形成可抑制锌层的溶解,增加了腐蚀过程的反应电阻^[13],因而阻滞了腐蚀反应的进行,降低了腐蚀速率,使热镀锌板耐蚀性增强。

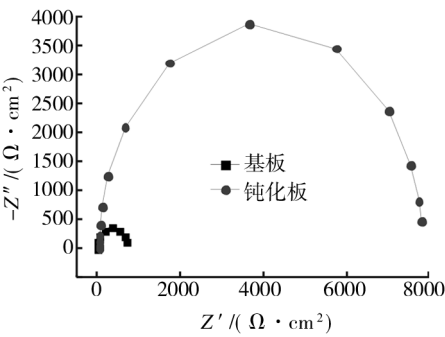


图 3 交流阻抗 Nyquist 图
Fig.3 Nyquist diagrams of AC impedance

图 4 为拟合后的交流阻抗 Bode 图。可以看出,镀锌板经三价铬和纳米硅溶胶钝化封闭后,阻抗模值有所增加,在低频区和高频区,阻抗模值增加了近 1 个数量级,表明该钝化膜可阻滞腐蚀溶液中 Cl⁻ 对锌层的腐蚀,降低锌层的溶解速率,起到了良好的耐腐蚀作用。

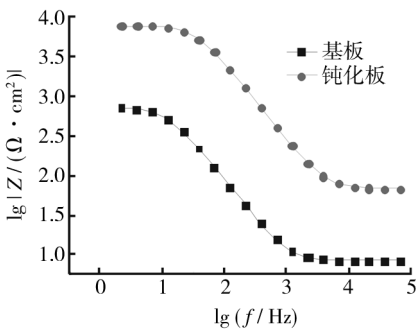


图 4 交流阻抗 Bode 图
Fig.4 Bode diagrams of AC impedance

2.3 钝化膜形貌及膜成分分析

2.3.1 形貌分析

图 5 为试样放大倍数不同的 SEM 图。可以看出,基板的表面凹凸不平,而且存在微观缺陷,高倍下

可以看到明显的沟痕和孔洞。这些微观缺陷很容易诱发孔蚀,一旦孔蚀形成,便会加速基板的腐蚀,从而导致镀锌板耐蚀性降低。经过三价铬和纳米硅溶胶钝化封闭后,试样表面较为平整、光滑,未见明显的裂纹和孔洞,说明钝化形成了一层致密的薄膜覆盖在基板表面;此外,钝化板表面分散有不规则微粒状物质,这可能是由于钝化液中的氧化硅在烘烤固化成膜过程中发生了微观积聚交联,吸附在膜层表面所致。经过中性盐雾腐蚀后,试样表面膜层被破坏,严重腐蚀处的锌层也遭到破坏,露出了铁基体。

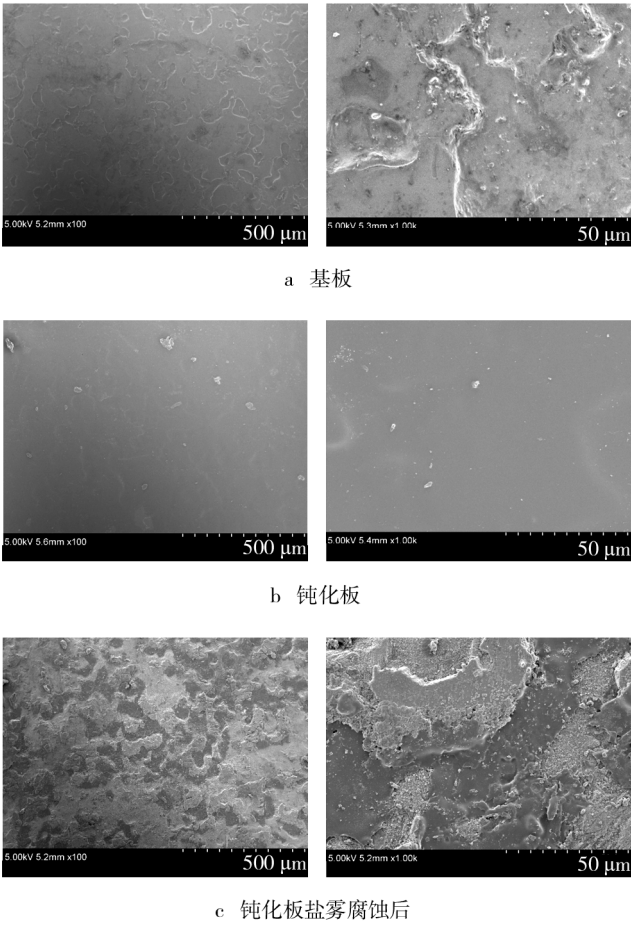


图 5 SEM 形貌
Fig. 5 The SEM micrographs

2.3.2 膜元素分析

图 6 为钝化膜的表面 EDS 谱图,表 3 为相应的元素含量分析。由分析可知,钝化膜表面主要成膜元素为 C, O, Si, Cr, Zn 等。

为了进一步探究钝化膜的元素化合价态,对钝化膜进行 XPS 分析。钝化试样的 XPS 全扫描谱如图 7 所示,由图可知,膜层主要含有 C, O, Si, Cr, Zn 等元素,与 EDS 能谱分析结果一致。

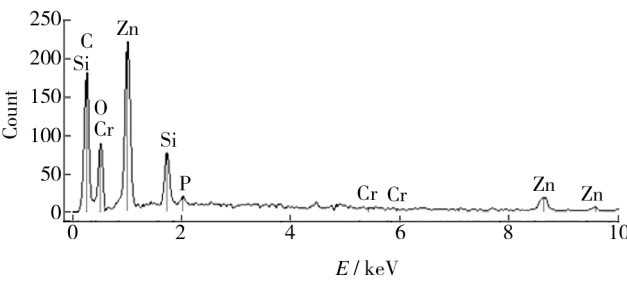


图 6 钝化膜 EDS 谱图
Fig. 6 EDS spectra of passivated film

表 3 钝化膜元素含量
Tab.3 EDS element content of passivated film

元素	C	O	P	Si	Cr	Zn
质量分数/%	63.07	18.35	0.38	2.06	2.68	13.17
原子数分数/%	77.33	16.54	0.18	1.06	1.19	2.90

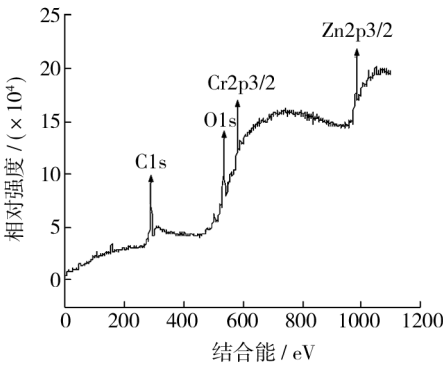


图 7 钝化膜 XPS 全谱
Fig. 7 XPS pattern of dark green passivated film in survey scan

为了确定钝化膜中元素的化学价态,分别测试了 Cr 和 Zn 的高分辨率 XPS 谱图,如图 8 和图 9 所示。

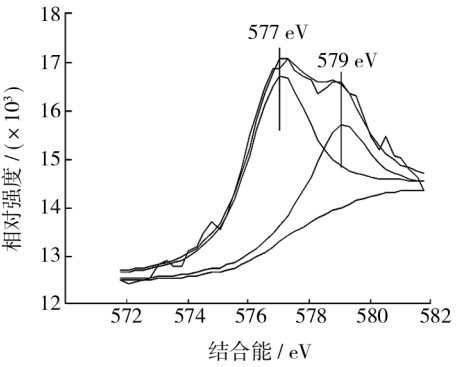


图 8 Cr 的高分辨率 XPS 谱图
Fig. 8 High-resolution XPS pattern of Cr

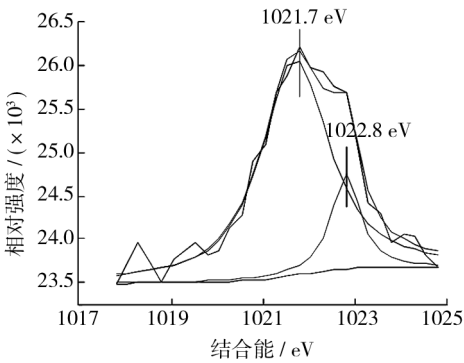
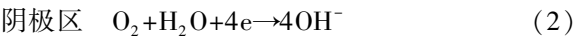


图 9 Zn 的高分辨率 XPS 谱图
Fig. 9 High-resolution XPS pattern of Zn

Cr 的主峰在 577 eV 和 579 eV,查其标准谱图,Cr₂O₃, Cr(OH)₃ 和 CrO₃ 中 Cr2p3/2 的峰位分别在 576. 9, 577. 0, 579. 1 eV, 与实测值较接近,因此可以判断钝化膜中的 Cr 元素有三价和六价两种价态。Zn 的主峰在 1021. 7 eV 和 1022. 8 eV,查其标准谱图,ZnO 和 Zn(OH)₂ 中 Zn2p3/2 的峰分别在 1021. 8, 1022. 7 eV,也与实测值较接近,可以判断钝化膜中的 Zn 元素以二价存在。

2.4 钝化膜防蚀机理

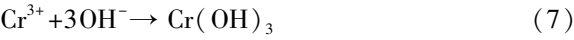
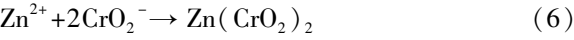
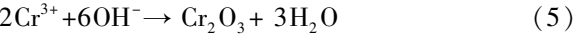
镀锌层在 5% NaCl 溶液中的腐蚀,实质上是锌的阳极溶解和阴极 O₂, H⁺ 等去极化还原反应的耦合系统:



随着微阴极区 H⁺ 的大量消耗,反应界面附近的 pH 值上升,许多沉淀反应随之发生:



由于钝化液中存在多种离子,因此还可能发生下列反应:



同时由于纳米硅溶胶封闭,在烘烤固化过程中,胶态 SiO₂ 粒子之间通过—OH 或—O—键相互交联反应,形成 Si—O—Si 或 Si—O—Zn 共价键,并形成网状结构,覆盖填充在三价铬钝化膜的骨架之中,形成一层较为致密的聚合体钝化膜。本研究所得三价铬钝化膜的骨架应该是 Zn²⁺ 和 Cr(Ⅲ) 反应生成的不溶性锌铬氧化物,但是这种锌铬氧化物的分子式尚不清

楚,至今没有文献给出过具体的分子式^[14]。

3 结论

1) 经三价铬和纳米硅溶胶“一步法”钝化封闭后,热镀锌板耐蚀性得到极大提高。钝化膜较为致密均匀,含有少量颗粒状物质。钝化膜主要由 C, O, P, Si, Cr, Zn 等元素组成, Cr 主要以三价和六价存在, Zn 以二价存在。

2) 钝化体系中的 Cr(Ⅲ) 与 Zn²⁺ 反应,生成的不溶性锌铬氧化物构成钝化膜的骨架,胶态 SiO₂ 粒子则依靠吸附、夹杂、化学键力填充在三价铬钝化膜骨架之中,起到良好的封闭作用,提高了钝化膜的致密性,因此钝化膜能有效抑制氧气、水等腐蚀介质与镀锌板锌层表面接触,起到良好的物理隔绝作用,使热镀锌板耐蚀性增强。

3) 本文研究的热镀锌板三价铬钝化剂制备工艺简单,原料成本低廉,且钝化工艺与现有工业化生产辊涂工艺相似,因此具有良好的市场推广应用价值。

参考文献

[1] 张振海,叶鹏飞,徐丽萍,等. 热镀锌板表面无机组分与有机硅烷复合钝化膜[J]. 表面技术,2013,42(2):14—18.
ZHANG Zhen-hai, YE Peng-fei, XU Li-ping, et al. Inorganic Component-Organic Silane Composite Passivation Film Performance on the Hot-dip Galvanized Steel Surface[J]. Surface Technology, 2013, 42(2): 14—18.

[2] 田飘飘,张振海,徐丽萍,等. 氟钛酸改性复合有机硅烷钝化膜及膜层性能研究[J]. 表面技术,2013,42(3):33—37.
TIAN Piao-piao, ZHANG Zhen-hai, XU Li-ping, et al. The Fluorine Titanate Modified Organic Silanes Passivation Film and It's Properties for Galvanized Steel Surface Coating[J]. Surface Technology, 2013, 42(3): 33—37.

[3] 张慧敏,伍林,易德莲,等. 热镀锌钢板无铬钝化膜的改性及其耐蚀性能[J]. 材料保护,2012,45(1):4—6.
ZHANG Hui-min, WU Lin, YI De-lian, et al. Modification of Chromium-free Passivation Coating on Hot-dip Galvanized Steel and Corrosion Resistance of the Passivation Coating[J]. Materials Protection, 2012, 45(1): 4—6.

[4] 王静,伍林,宋世红,等. 镀锌层无铬钝化膜耐蚀性能的研究[J]. 材料保护,2008,41(11):28—30.

- WANG Shao-yun, LI Guo-lu, WANG Hai-dou, et al. Influence of Microdefect on Rolling Coating Fatigue Performance of Thermal Spraying Coating[J]. Journal of Materials Engineering, 2012(2): 72—76.
- [47] 杨效田, 王智平, 路阳, 等. 高铝铜合金粗粉超音速等离子喷涂层的边界润滑摩擦特性[J]. 中国有色金属学报, 2012, 22(11): 3100—3106.
- YANG Xiao-tian, WANG Zhi-ping, LU Yang, et al. Boundary Lubrication Tribological Property of High-aluminium Copper Alloy Coarse Powders Coating Made by Supersonic Plasma Spraying[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2012, 22(11): 3100—3106.
- [48] 王海斗, 张志强, 李国禄, 等. 等离子喷涂层接触疲劳失效模式及失效机理的研究[J]. 摩擦学学报, 2012, 32(3): 251—257.
- WANG Hai-dou, ZHANG Zhi-qiang, LI Guo-lu, et al. Investigation of Contact Fatigue Failure Mode and Mechanism of Plasma Spraying Coating[J]. Tribology, 2012, 32(3): 251—257.
- [49] PIAO Z Y, XU B S, WANG H D, et al. Investigation of Rolling Contact Fatigue Lives of Fe-Cr Alloy Coatings under Different Loading Conditions[J]. Surface & Coatings Technology, 2010, 204: 1405—1411.
- [50] 朴钟宇. 面向再制造的等离子喷涂层接触疲劳失效机理及寿命评估[D]. 秦皇岛: 燕山大学, 2010.
- PIAO Zhong-yu. Investigation of Mechanism and Life Evaluation of Rolling Contact Fatigue of Plasma Sprayed Coating for Remanufacturing[D]. Qinghuangdao: Yanshan University, 2010.
- [51] 康嘉杰. 等离子喷涂层的竞争性失效行为和寿命预测[D]. 北京: 中国地质大学, 2013.
- KANG Jia-jie. Research on Competing Failure Behavior and Life Prediction of Plasma Spraying Coating[D]. Beijing: China University of Geosciences, 2013.
- [52] NAKAJIMA A, MAWATARI T, YOSHIDA M, et al. Effects of Coating Thickness and Slip Ratio on Durability of Thermally Sprayed WC Cermets Coating in Rolling/Sliding Contact[J]. Wear, 2000, 241: 166—173.
-
- (上接第113页)
- WANG Jing, WU Lin, SONG Shi-hong, et al. Corrosion Resistance of Chromate-free Passivation Coating for Galvanized Steel[J]. Materials Protection, 2008, 41(11): 28—30.
- [5] 叶鹏飞, 徐丽萍, 张振海, 等. 镀锌板水性环氧树脂复合钝化膜的耐蚀性能[J]. 材料保护, 2012, 45(11): 6—9.
- YE Peng-fei, XU Li-ping, ZHANG Zhen-hai, et al. Corrosion Resistance of Waterborne Epoxy Resin Composite Passivation Coating on Galvanized Steel Sheet[J]. Materials Protection, 2012, 45(11): 6—9.
- [6] KONG G, LIU L Y. Study on Lanthanum Salt Conversion Coating Modified with Citric Acid on Hot Dip Galvanized Steel[J]. Journal of Rare Earths, 2010, 28(3): 461—465.
- [7] TSAI C Y, LIU J S. Roll Coating Tungstate Passivation Treatment for Hot-dip Galvanized Steel[J]. Surface & Coatings Technology, 2011, 205(21/22): 5124—5129.
- [8] TANG F, WANG X Y. Phytic Acid Doped Nanoparticles for Green Anticorrosion Coating[J]. Colloids and Surfaces A: Physicochem and Aspects, 2010, 369(1/2/3): 101—105.
- [9] 于元春, 李宁, 胡会利, 等. 无铬钝化与三价铬钝化的研究进展[J]. 表面技术, 2005, 34(5): 6—9.
- YU Yuan-chun, LI Ning, HU Hui-li, et al. Research Development of Non-chromate and Tri-chromium Passivation[J]. Surface Technology, 2005, 34(5): 6—9.
- [10] 王雷, 张东. 镀锌层三价铬钝化研究进展[J]. 电镀与精饰, 2008, 30(5): 15—19.
- WANG Lei, ZHANG Dong. Research Advances of Trivalent Chromium Passivation for Zinc Coating[J]. Plating and Finishing, 2008, 30(5): 15—19.
- [11] 叶金堆. 新型三价铬钝化技术[J]. 电镀与涂饰, 2006, 25(7): 40—43.
- YE Jin-dui. A New Trivalent Chromium Passivation Technique[J]. Electroplating & Finishing, 2006, 25(7): 40—43.
- [12] 曹楚南. 腐蚀电化学[M]. 北京: 化学工业出版社, 2005.
- CAO Chu-nan. Corrosion Electrochemistry[M]. Beijing: Chemical Industry Press, 2005.
- [13] SONG Y K, MANSFELD F. Corrosion Protection of Electro-galvanized Steel by a Cerium-based Conversion Coating[J]. Corrosion, 2006, 62(12): 1067—1073.
- [14] 林恒. 镀锌层三价铬彩色钝化的研究[D]. 武汉: 华中科技大学, 2006.
- LIN Heng. The Research of Trivalent Chromium Passivation on Zinc Coating[D]. Wuhan: Huazhong University of Science and Technology, 2006.