讲 座

稀土在金属表面处理工艺中的应用技术(5)

——稀土对氯化钾镀锌层及三价铬钝化膜耐蚀性的影响

杨胜奇

(宜兴市新新稀土应用技术研究所，江苏 宜兴 214246)

[摘 要] 在氯化钾镀锌工艺及镀锌层三价铬钝化液中，添加以稀土为主体的稀土添加剂能明显地提高镀锌层的耐腐蚀性能。

[关键词] 氯化钾镀锌；三价铬钝化；稀土添加剂；耐腐蚀性能

[中图分类号] TG174.4 [文献标识码] B [文章编号] 1001-1560(2008)07-0075-03

0 前 言

氯化钾光亮镀锌工艺逐步取代有毒、有害的氰化镀锌工艺，镀锌层三价铬钝化逐步取代有毒、有害的六价铬钝化，对减少污染、保护环境，意义十分重大。但锌镀层的耐腐蚀性能还必须进一步提高，以满足实际生产的需要。为了提高镀锌层的耐腐蚀性能，大多数研究者均十分注重镀锌层的后期处理，如钝化处理、封孔处理、有机防腐蚀涂层处理等，但对镀锌层及钝化膜内在结构的优化和改善方面的研究却甚少。

在氯化钾镀锌液和镀锌层三价铬钝化液中添加稀土添加剂，能使镀锌层的结构细致、孔隙率降低，其钝化膜由十分稳定的稀土氧化物和氢氧化物构成，从而使镀层的耐蚀性得到明显提高。

1 稀土氯化钾镀锌

1.1 试验装置、材料及工艺流程

采用500 mL矩型塑料槽2只，20 A电子整流器，阴极为50 mm×30 mm×2 mm的冷轧钢片，试剂取自氰化镀锌液和氯化钾镀锌液的生产线工作槽液。

工艺流程：试片打磨→除油→水洗→除锈→水洗→镀锌→晒干。

为了和氰化镀锌工艺进行比较，将试验样片分为3组：

A氰化镀锌；B氯化钾镀锌；C稀土氯化钾镀锌。

1.2 耐蚀性测试

试片不经钝化处理，放置于白色搪瓷方盘中，从左到右依次为ABC顺序排列，加5%NaCl溶液浸泡，观察镀层锈蚀变化情况(即开始生锈的时间；50%镀层生锈的时间；90%镀层生锈的时间)，确定其耐蚀能力的大小。

镀锌工艺配方、工艺条件及镀层耐蚀能力测试的情况见表1。

表1 镀层耐蚀性的测试结果

参数		样片		
		A	B	C
工艺配方	ρ(氧化锌)/(g·L^{-1})	15		
	ρ(氢氧化钠)/(g·L^{-1})	100		
	ρ(氰化钠)/(g·L^{-1})	25		
	ϕ(光亮剂)(酸性镀锌)/(mL·L^{-1})	3		
	ρ(硫化钠)/(g·L^{-1})	0.2		
	ρ(氯化锌)/(g·L^{-1})	80	80	
	ρ(氯化钾)/(g·L^{-1})	210	210	
	ρ(硼 酸)/(g·L^{-1})	23	23	
	ϕ(光亮剂)(碱性镀锌)/(mL·L^{-1})		1.5	1.5
	ρ(柔软剂)/(g·L^{-1})		25	25
	ρ(稀土添加剂)/(g·L^{-1})		0.6	

[收稿日期] 2008-03-11

万方数据

续表1

	参数	样片		
		A	B	C
工艺条件	pH值		5.5	4.8~5.0
	J_c/(A·dm^{-2})	3	3	3
	温度/℃	45	45	45
镀层测试	开始出现锈点的时间/h	18	12	20
	50%镀层出现锈点的时间/h	60	48	64
	90%镀层出现锈点的时间/h	90	64	110

注:锌镀层厚度5 μm,未经钝化处理。

从表1可知,加稀土添加剂的氯化钾镀锌层耐蚀性能大大优于不加稀土的氯化钾镀锌层,略优于氰化镀锌的锌镀层。在工艺条件上加稀土的氯化钾镀锌液的pH值以偏低为宜,其他工艺条件基本一样。

2 稀土镀锌层的三价铬钝化

镀锌层的钝化是镀锌工艺不可缺少的工艺环节,传统的六价铬钝化由于耐蚀性好、价格低、易操作而得到广泛的使用。但六价铬剧毒性,且污染环境限制了其使用。当前出口产品对六价铬的限制越来越严格,因此,寻求环保型的无六价铬钝化工艺已势在必行。

三价铬钝化是目前比较常用的工艺,其主要优点是对环境和对镀锌产品的六价铬污染少,基本可以满足废水排放和产品出口的环保要求。但缺点是:(1)比六价铬钝化工艺复杂,钝化液稳定性差;(2)尤其是钝化膜耐腐蚀性能比六价铬钝化膜差;(3)三价铬白钝化膜外观略呈浅茶色(这也是以外观判别三价铬钝化膜的方法)。

采用三价铬钝化的工艺配方很多(市售钝化液品种也繁多),如何进一步提高三价铬钝化膜的耐腐蚀性能,是今后研究的主要课题。

2.1 试 验

试验试剂:氯化铬、硝酸钠、苯甲酸钠、甘油、无机酸(市售)、稀土添加剂(自制)。

样片采用50 mm×30 mm×2 mm的钢片,经氯化钾镀锌和氯化钾加稀土添加剂镀锌。所得镀层经蓝白色钝化和彩色钝化,其中标识对照为:白钝-1为普通氯化钾镀锌层的蓝白钝化膜;白钝-2为钝化液中加稀土的氯化钾镀锌层蓝白色钝化膜;白钝-3为钝化液和氯化钾镀锌液中都加稀土添加剂的蓝白钝化膜;彩钝-1为普通氯化钾镀锌层的彩色钝化;彩钝-2为钝化液中加稀土的彩色钝化膜;彩钝-3为钝化液中和氯化钾镀锌液中都加稀土添加剂的彩色钝化膜。

检测方法:外观用肉眼观测。

耐腐蚀试验:按照GBF 645-86标准,考察试片中性盐雾试验出现锈点的时间。

钝化工作液参数配方、工艺条件及钝化膜层测评见表2。

表2 钝化工作液配方、工艺条件及膜层测评

	参数	作用	三价铬蓝白色钝化			三价铬彩色钝化		
			白钝-1	白钝-2	白钝-3	彩钝-1	彩钝-2	彩钝-3
工艺配方及条件	ρ(氯化铬)/(g·L^{-1})	成膜	5~8	5~8	5~8	6~8	6~8	6~8
	ρ(硝酸钠)/(g·L^{-1})	氧化	5~8	5~8	5~8	6~10	6~10	6~10
	ρ(苯甲酸钠)/(g·L^{-1})	配位	0.2~0.3	0.2~0.3	0.2~0.3	0.3~0.5	0.3~0.5	0.3~0.5
	ρ(无机酸)	pH值调整	适量	适量	适量	适量	适量	适量
	ρ(甘油)/(g·L^{-1})	润湿	0.2~0.3	0.2~0.3	0.2~0.3	0.2~0.3	0.2~0.3	0.2~0.3
	ρ(稀土添加剂)/(g·L^{-1})	活化促进	-	0.3~0.6	0.3~0.6	-	0.3~0.6	0.3~0.6
	pH值		1.5~2.0	1.5~2.0	1.5~2.0	1.8~2.0	1.8~2.0	1.8~2.0
	温度/℃		20~30	20~30	20~30	50~60	50~60	50~60
	时间/s		15~30	15~30	15~30	30~60	30~60	30~60
钝化膜测评	外表肉眼观察		略呈白中带浅茶色	色泽较前纯正	色泽较前纯正	-	色泽较前纯正	色泽较前纯正
	中性盐雾试验,出现锈点的时间/h		72	96	120	120	168	240

2.2 结果与讨论

(1)表2中的钝化工艺配方并非是目前最佳的工艺配方,只是作试验对比之用。因工艺配方繁多,可以根据不同要求作适当调整,但基本原料大致相同,作用也大同小异,只是数量不同而已。如果用户原用配方

万方数据

和工艺稳定,增加稀土添加剂即可续用。

(2)用市售的三价铬钝化液做有无稀土添加剂的钝化工艺对比试验。结果加稀土添加剂的钝化膜的耐蚀性能明显好于无稀土添加剂的钝化膜。这说明稀土添加剂用于钝化工艺有较广泛的适应性。

(3)对加稀土添加剂的蓝白和五彩钝化膜中性盐雾试验的结果表明,其耐腐蚀性能比未加稀土添加剂的提高1~2个周期,且外观色泽更纯正艳丽。如果在氯化钾镀锌液中也加稀土添加剂,钝化后镀锌层的耐蚀效果更为明显。

(4)在低铬和无铬钝化液中添加稀土添加剂0.4~0.8 g/L,对提高镀锌层钝化膜的耐蚀性也有明显的效果,特别是无铬钝化更加明显,但处理时间要达到2 min。

(5)稀土钝化膜耐腐蚀机理:稀土钝化膜主要是在锌表面形成了稀土氧化物和稀土氢氧化物膜,由于稀土氧化物和稀土氢氧化物性质十分稳定,这层膜不仅降低了阴极反应速率,同时也阻碍了电子的传递与传输,从而使腐蚀延缓,稀土膜层的耐腐蚀性能优于钼、钛、镍、钴等其他金属盐的转化膜层[1]。

3 结 语

(1)氯化钾镀锌液中加入稀土添加剂0.4~0.6 g/L,能明显提高钾盐镀锌层的防腐蚀能力,且略优于氯化镀锌层的耐蚀性。

(2)同等厚度的氯化钾镀锌层在各种三价铬蓝白钝化和五彩钝化液中,加稀土添加剂0.3~0.5 g/L和不加稀土的钝化膜相比,其中性盐雾试验能提高1~2个周期,而且稀土添加剂具有广泛的使用适应性。

(3)在氯化钾镀锌工艺和镀锌层三价铬钝化工艺中都添加稀土添加剂,其耐蚀性能有较大的提高,基本能满足高档产品和高耐蚀产品对耐蚀性能的要求,但使用成本略有提高。所以使用稀土添加剂进行镀锌和钝化,必须根据产品的质量要求和对耐蚀性能要求来确定,不必盲目使用。

[参 考 文 献]

[1] 许 越,陈 湘,吕祖舜,等.金属表面稀土转化膜的研究进展[J].稀土,2002(3):58~59.

[编辑:詹小玲]

(上接第70页)

裂纹形貌观测的结果就能很好地吻合。至于裂纹密度是如何成为影响热镀锌板耐蚀性的关键因素,还存在哪些影响因素,该结论是否适用于非镀锌层涂层板料等问题,还需进一步结合试验进行深入研究。

3 结 论

(1)塑性变形所导致的镀层裂纹会降低热镀锌板的耐蚀性,虽然存在阴极保护作用,但耐蚀性的变化还是可观的。

(2)塑性变形后,热镀锌的耐蚀性由变形量或镀层裂纹密度的大小所决定。

(3)对采用镀锌板经过剧烈塑性变形所获得的产品,不能完全用原始镀锌板的耐蚀性来衡量最终产品的耐蚀性。

[参 考 文 献]

[1] 余金山.汽车用热镀锌钢板镀层的性能综述[J].理化检验-物理分册,2005(41):325~335.

[2] Kattamis T Z,Chang F, Levy M. Evaluation of adhesion of some metallic coatings on a depleted U-0.75Ti alloy[J]. Surface and Coatings Technology, 1990,43/44, 390~401.

[3] Mizuno T, Mulki H. Changes in surface texture of zinc-coated steel sheets under plastic deformation[J]. Wear, 1996, 198:176~184.

[4] Parisot R,Forest S,Pineau A,et al. Deformation and damage mechanisms of zinc coatings on hot-dip galvanized steel sheets: Part Ⅱ. Damage modes[J]. Metallurgical and Materials Transactions, 2004,35A:813~823.

[5] Song G M,Sloof W G, Pei Y T. Interface fracture behavior zinc coatings on steel: Experiments and finite element calculations[J]. Surface and Coatings Technology, 2006,201: 4 311~4 316.

[6] 张振国,汤 峰.锌铁合金化钢板镀层结构及防腐蚀性能的研究[J].材料保护,2005, 38(8): 51~53.

[7] Ochiai S, Iwamoto S, Tomida T, et al. Multiple-cracking phenomenon of the galvannealed coating layer on steels under thermal and tensile stresses[J]. Metallurgical and Materials Transactions, 2005,36A (7): 1 807~1 816.

[编辑:詹小玲]

万方数据