镀锌层军绿色钝化工艺研究

肖 鑫，钟 萍，张元军
（湖南工程学院 化学化工系，湖南 湘潭 411104）

摘 要：采用铬酐、磷酸二氢钠、硫酸氢钠、OP－10为主要原料，加入合适的添加剂XY－03B，研究成功了一种锌镀层军绿色钝化工艺，探讨了主要成分和工艺条件对钝化膜质量的影响，检测了钝化膜的有关性能，结果表明：所形成的钝化膜为军绿色，膜层光亮鲜艳，附着力好，装饰性好，耐蚀性好，主要性能指标与铬酸盐彩色钝化膜相当．且钝化液稳定，可调性好，钝化液使用寿命长，生产成本低，因而具有较高的应用价值．

关键词：锌镀层；军绿色钝化；铬酸盐钝化；耐蚀性
中图分类号：TQ174.4 **文献标识码**：A **文章编号**：1671－119X(2007)02－0078－03

0 前 言

镀锌是目前国内外广泛采用的黑色金属防腐蚀手段，由于锌镀层在潮湿环境中易发生腐蚀产生白斑和灰暗物，为了提高锌镀层的耐腐蚀性能，必须进行钝化处理，目前普遍采用铬酸盐钝化，该钝化工艺操作简便，钝化膜自修复能力好，抗蚀性能好，成为了人们研究的热点，但六价铬属于致癌物质，对人体和环境危害严重，随着人们环保意识的增强，政府严格限制铬酸盐的使用和排放，于是人们寻求采用无铬或低铬钝化工艺来代替传统的高铬钝化工艺，取得了一系列的成果[1－4]：开发出了锌镀层彩色钝化工艺、黑色钝化工艺、军绿色钝化工艺、金黄色钝化工艺、无铬钝化工艺等，且在生产上有较广泛的应用．鉴于军绿色具有独特的装饰效果，也成为人们一个比较热门的研究内容，取得了一定的研究成果[5－8]，但目前军绿色钝化膜的耐蚀性不太理想，使其应用受到了限制．本研究在总结锌镀层军绿色钝化成功经验的基础上，采用低铬酸为主要成分，加入磷酸二氢盐、硫酸氢钠、调色剂XY－03B和OP－10等，研究成功了一种锌镀层低铬钝化工艺，所形成的钝化膜为军绿色，色泽鲜艳均匀，附着力好，其主要性能指标与铬酸盐彩色钝化膜相当，因而具有较高的应用价值．

1 实验方法

1.1 实验药品

硫酸氢钠，化学纯；磷酸二氢钠，化学纯；柠檬酸，工业级；OP—10，工业级；铬酐，电镀级；锌粉，电镀级；添加剂XY－03B，自配；重铬酸钾，化学纯．

1.2 实验仪器

电子天平（湘仪电子天平厂）；DJS－292型恒电位仪（上海雷磁有限公司）；ZDA－20A/12V硅整流器（浙江省绍兴市承天电器厂）；YWR/Q－250盐雾腐蚀箱（无锡苏南试验设备有限公司）．

1.3 工艺流程

钢铁件化学去油→热水洗→流水洗→酸洗除锈→两次流水洗→电解除油→热水洗→流水洗→1∶2盐酸活化→流水洗→氯化钾镀锌→水洗→5% Na_2CO_3 中和（40－50 ℃，5－8 s）→流水洗→出光（3% HNO_3）→水洗→钝化→两次水洗→温水洗（40－50 ℃）→烘干→检验→成品．

2 实验结果与讨论

2.1 军绿色钝化液基础工艺规范的选择

通过查阅大量资料和相关文献，经过优化筛选实验验证，本研究采用的基础研究配方如下：30 g/

收稿日期：2006－12－16
作者简介：肖 鑫（1964－）男，教授，研究方向：腐蚀与防护工艺技术与应用．

L 铬 酐,30 g / L 硫酸氢钠,8 g / L 磷酸氢二钠,0.2 mL/L OP - 10 ,1 - 6 mL/L 添加剂 XY - 03B,0.5 g/L 锌粉,pH = 0.8 - 1.5,温度:室温,时间(浸入):60 - 180 s

2.2　钝化液主要成分的作用和影响

2.2.1　铬酐

铬酐是主要成膜物质,它在溶液中既是氧化剂,又是 C_r^{3+} 的主要来源. 铬酐含量对钝化膜的影响见表 1.

表 1　铬酐含量对钝化膜的影响

铬酐含量(g/L)	实验现象与结果
10 - 20	形成的钝化膜呈淡绿色,色泽较暗淡,结合力较差
25 - 35	形成的钝化膜呈军绿色,色泽光亮鲜艳,装饰性好,附着力好
40 - 50	形成的钝化膜呈军绿色,色泽不均匀,装饰性欠佳,附着力差

由表 1 可知:铬酐含量控制在 25 - 35 g/L 为宜. 铬酐浓度高,反应速度快,生成的钝化膜厚,光亮度好,色泽均匀. 但浓度过高,会降低镀层厚度,因为铬酐浓度增加,会加速锌的溶解;当铬酐浓度过低时,反应速度会减慢,生成的钝化膜薄,色泽淡且不光亮.

2.2.2　磷酸二氢钠

磷酸二氢钠在钝化液中所占的比例虽然不是很大,但对于钝化膜的外观质量有着很大的影响. 磷酸二氢钠含量对钝化膜的影响见表 2.

表 2　磷酸二氢钠含量对钝化膜的影响

磷酸二氢钠含量(g/L)	实验现象与结果
0	形成的钝化膜呈浅军绿色,色泽不鲜艳,装饰性差,附着力差
1—5	形成的钝化膜呈军绿色,附着力有所改善,光泽仍然较暗
6—10	形成的钝化膜呈军绿色,附着力好,光亮度好,色泽鲜艳,装饰性好
12 以上	形成的钝化膜呈军绿色,光泽开始下降,装饰效果欠佳

由表 2 可知:磷酸氢二钠浓度控制在 6 - 10 g/L 为佳,磷酸二氢钠浓度增加,钝化膜的颜色会加深,光亮度增强,钝化膜的厚度也会有所增加,附着力提高. 但过多的磷酸二氢钠会使得膜层过厚,易脱落,颜色也会变为灰暗无光. 磷酸二氢钠过低,会使得膜层薄而松,附着力差.

2.2.3　硫酸氢钠

硫酸氢钠在钝化液中作为钝化膜形成催化剂和成膜助剂. 硫酸氢钠含量对钝化膜的影响见表 3.

表 3　硫酸氢钠含量对钝化膜的影响

硫酸氢钠的含量(g/L)	实验现象与结果
10 - 20	形成的钝化膜呈浅军绿色,光亮度较好,附着力较差
25 - 35	形成的钝化膜呈军绿色,附着力好,光亮度好,色泽鲜艳,装饰性好
40 以上	形成的钝化膜呈军绿色,色泽不太均匀,装饰性效果欠佳

由表 3 可知:硫酸氢钠含量控制在 25 - 35 g/L 为宜,浓度高,钝化膜的附着力就好,光亮度好. 但硫酸氢钠浓度过高,将会增加钝化液的酸度,加速膜层和锌层的溶解,使得膜层与锌层之间的吸附不牢,容易脱落. 硫酸氢钠浓度过低,钝化膜色浅,装饰效果较差.

2.2.4　添加剂 XY - 03B

添加剂 XY - 03B 是钝化液中的调色剂,由有机酸和银盐复配而成,随着 XY - 03B 含量增加,钝化膜的颜色会加深,附着力会加强,光亮度好. 添加剂 XY - 03B 含量对钝化膜的影响见表 4.

表 4　添加剂 XY - 03B 含量对钝化膜的影响

添加剂 XY - 03B 含量(mL/L)	实验现象与结果
1 - 2	形成的钝化膜呈浅绿色(浅橄榄色),光泽较好,装饰性较好,附着力一般
3 - 6	形成的钝化膜呈军绿色,色泽鲜艳,装饰性好,附着力好
8 - 12	形成的钝化膜为深军绿色到淡黑色,色泽深,装饰性欠佳

由表 4 可知:XY - 03B 含量在 3 - 6 mL/L 时,钝化膜的颜色为鲜艳的军绿色,装饰效果好.

2.2.5　其它成分的作用

加入 OP - 10 能降低锌层与钝化液界面张力,增强钝化膜层的附着力,提高耐蚀性、耐磨损性,但浓度过高,则会使钝化膜变厚,装饰性下降,其含量控制在 0.2 g/L 左右.

钝化液含一定量的三价铬是形成军绿色钝化膜必不可少的条件,加入锌粉的目的是将钝化液中部分六价铬还原成三价铬,一般加入控制在 0.5 g/L 为宜,含量过高,会将六价铬全部还原成三价铬,形成的钝化膜色泽较浅,膜层自修复能力较差,耐蚀性下降;锌粉含量过低,钝化液中 Cr^{3+} 较少,形成的钝化膜带彩虹色,达不到军绿色装饰效果.

2.3　操作条件的影响

2.3.1　温度

钝化液温度对钝化膜质量的影响见表 5.

表 5 钝化液温度对钝化膜质量的影响

温 度(℃)	实验现象与结果
15 – 20	形成的钝化膜呈淡绿色略带彩色,色泽较鲜艳,装饰性较好
20 – 30	形成的钝化膜呈军绿色,色泽鲜艳,装饰性好,附着力好
35 以上	形成的钝化膜呈军绿带彩虹色,色泽不太均匀,装饰效果欠佳

由表 5 看出,钝化液温度低,反应速度慢,形成的钝化膜色浅. 钝化液温度过高,反应速度快,形成的钝化膜色泽较深,色泽均匀较差,装饰性下降. 因此,钝化液温度应该控制在 20 – 30 ℃为宜.

2.3.2 时间

钝化时间对钝化膜质量的影响见表 6.

表 6 钝化时间对钝化膜质量的影响

钝化时间(s)	实验现象与结果
10 – 50	形成的钝化膜呈淡绿色略带彩色,色泽较鲜艳,装饰性较好
60 – 180	形成的钝化膜呈军绿色,色泽好,装饰性好,附着力好
200 以上	形成的钝化膜呈军绿带彩虹色,色泽太均匀,装饰效果欠佳

由表 6 可知:钝化时间加长,钝化膜的颜色会加深,附着力也会随之而提高. 但时间过长,钝化膜又会发生溶解,造成钝化膜的厚度减小,色泽不均匀;时间过短,钝化膜薄,光泽差,耐蚀性较差,因此钝化时间应控制在 60 – 180 s 左右.

2.3.3 清洗

钝化膜清洗是用来除掉试片上残余的钝化液,以免钝化膜由于腐蚀而发生早期破坏. 清洗时间应越短越好. 在流动的清水中轻轻地漂洗一下即可. 清洗时间过长,会使得钝化膜中六价铬溶解,钝化膜附着力减弱,耐蚀性变差.

2.3.4 烘烤温度

由于钝化膜形成初期为凝胶状,附着不牢,必须经过烘焙老化处理,烘烤温度低,凝胶状钝化膜就不易干燥固化;烘烤温度越高,膜干燥固化的时间就越短;但是,温度过高,钝化膜易产生龟裂,甚至脱落,影响镀层的耐蚀性. 经过实验探讨可得,钝化膜的最佳固化温度应为 60 – 70 ℃,烘焙时间 20 – 30 min,此时钝化膜外观质量好,无龟裂,脱落现象.

2.4 钝化膜性能检测

2.4.1 常规性能检测

检测项目	本工艺钝化膜	铬酸盐钝化膜	检测标准
外观	军绿色,光亮鲜艳	彩虹色,光亮鲜艳	目测
附着力试验[6]	90 次	90 次	自定
室内挂片试验	12 个月钝化膜未发生变化	12 个月钝化膜未发生变化	自定
中性盐雾试验	72h 出现白蚀点	72h 出现白蚀点	GB/T10125 – 1997
5% NaCl 浸泡试验	192h 出现白蚀点	192h 出现白蚀点	GB6807 – 86

2.4.2 钝化膜阴极极化曲线

采用恒电流法测定本工艺军绿色钝化膜、未钝化和铬酸盐彩色钝化膜在 5% 氯化钠溶液阴极电化学行为. 参比电极为饱和甘汞电极,辅助电极为 1 cm^2 的铂电极,试样为研究电极(露出面积为 1 cm^2,先测定研究电极的自然腐蚀电位,10 min 后待自然腐蚀电位稳定,开始恒电流极化测定. 调节电流为给定电流值,在此给定电流下保持 1 min 后,记录相对应的极化电位值,其测定结果如图 1.

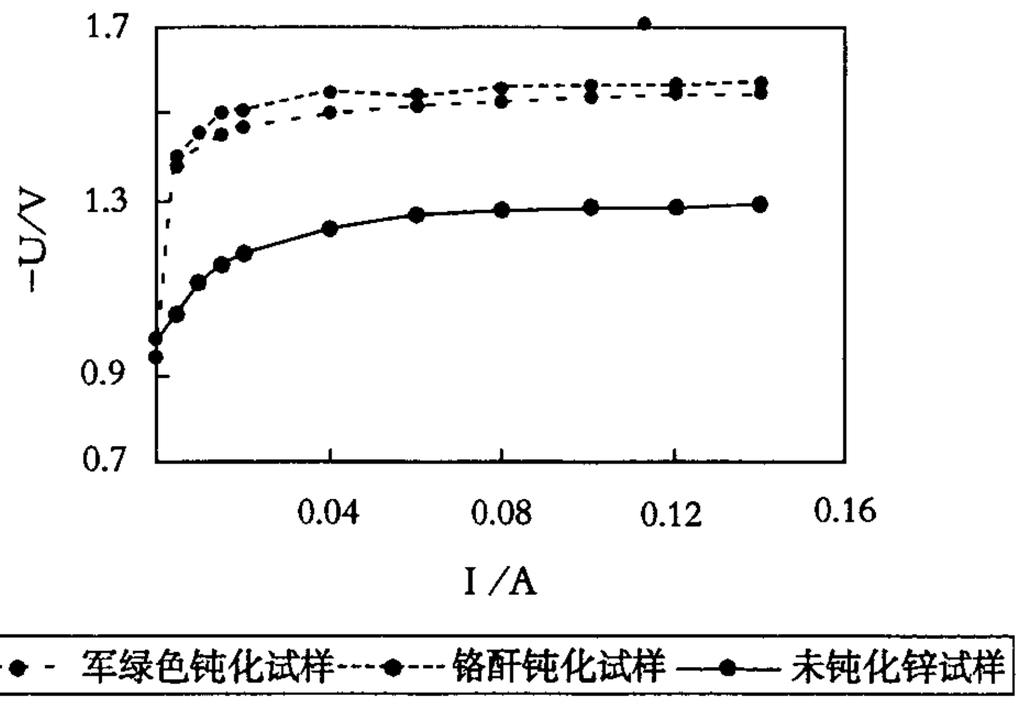


图 1 各试样的阴极极化曲线图

由图 1 可看出,三者的阴极极化曲线有明显的区别,本工艺军绿色钝化膜试样和铬酐彩色钝化膜试样使阴极极化曲线向低电流密度方向移动,由于阴极反应被抑制,整个电化学反应被抑制,使锌的腐蚀电流密度减少,从而锌的腐蚀速度减缓,且军绿色钝化膜耐蚀性与铬酸彩色钝化膜相当.

3 结 论

研究成功了一种锌镀层铬酸盐体系军绿色钝化

(下转第 91 页)

Construction Course Analysis and Simulation of Tower of Suspension Bridge

MEN Yong - bin, SHEN Rui - li, TANG Mao - lin

(Southwest Jiaotong University, Dept. of Bridge Engineering, Chengdu 610031, China)

Abstract: The local hollow structure of the arc combining with the varational section is adopted by the tower of Ningbo Qingfeng self-anchored suspension bridge, and there is only one crossbeam on the top tower. Conformation is complicate, and construction is also difficult. To do better in the construcation control, the paper calculates the stress and displacement of tower and crossbeam in the course of construction. According to the scheme of fixed moulding board casted in segment gradually, the tower stress of self-weight and displacement in every construction course are obtained, and the problems in the construction are brought forward. At the same time, to check the performance of tower after the bridge being finished, the paper also analyses the tower in the vertical force of main cable and horizontal force of imbalanced loads. Finally the total work performance of Qingfeng tower from the construction to the bridge being finished is acquired.

Key words: local hollow structure of the arc combining with the variational section; casted in segment; construction control; simulation of construction course

(上接第 79 页)

工艺,其推荐工艺规范为铬酐 25 - 35 g / L,硫酸氢钠 25 - 35 g / L,磷酸氢二钠 6 - 10 g / L,OP - 10 0.2 mL/L,添加剂 XY - 03B 3—6 mL/L,锌粉 0.5 g/L,pH = 0.8—1.5,温度:室温,时间(浸入):60—180 s;所形成的钝化膜呈军绿色,色泽鲜艳均匀,装饰效果好,附着力好,钝化膜性能与铬酸盐彩色钝化膜相当,适用于钢铁件锌镀层军绿色钝化处理.

参 考 文 献

[1] 沈品华,屠振密. 电镀锌及锌合金[M]. 北京:机械工业出版社,2002,(09):106 - 190.

[2] 肖　鑫,易　翔,郭贤烙. 锌镀层 Cu - Ag 体系黑色钝化工艺研究[J]. 新技术新工艺,2005,(4):54 - 55.

[3] 刘建军. 三价铬钝化技术及其最新发展[J]. 电镀与环保 2002,22(6):22 - 24.

[4] 肖　鑫,龙有前,钟　萍,等. 锌镀层钼酸盐—氯化锆体系钝化工艺研究[J]. 腐蚀科学与防护技术,2005,17(5):184 - 186.

[5] 吴　昊. 镀锌层军绿色钝化工艺[J]. 电镀与环保,2002,22(6):40 - 41.

[6] 尚书定. 镀锌层蓝白钝化工艺研究[J]. 电镀与涂饰,2001,20(5):21—24.

[7] 沈红彦,侯兰珍. 镀锌层军绿色钝化工艺[J]. 材料保护,1997,30(9):20—21.

[8] 雷光勇. 镀锌层草绿色钝化工艺探讨[J]. 材料保护,1990,23(3):37—38.

Study on Olive Passivating Process for Zinc Plating Coating

XIAO Xin, ZHONG Ping, ZHANG Yuan - jun

(Dept. of Chemistry and Chemical Engineering, Hunan Institute of Engineering, Xiangtan 411104, China)

Abstract: Based on using chromic acid, sodium dihyrogen phosphate, sodium hydrogen sulphate, OP - 10 and additive XY - 03B, A new olive passivating process for zinc plating coating is developed. The composition of olive passivating solution and process conditions on the properties of olive passivating coating are disscussed by single facter test, and the properties of olive passivating coating are tested . The results show that the passivating coating obtained is olive and fresh, The properties of olive passivating coating is close to chromate irodescent passivating coating .

Key words: zinc plating coating; olive passivation; chromate passivation; corrosion resistance