不同镀锌层的三价铬钝化膜耐蚀性能比较

曾振欧[1]，邹锦光[1]，赵国鹏[2]，刘建平[2]

（1.华南理工大学化学科学学院，广东 广州 510640，2.广州二轻工业科学技术研究所，广东 广州 510663）

摘 要：采用中性盐雾实验NSS、Tafel曲线研究了酸性氯化钾镀锌层、碱性锌酸盐镀锌层和碱性氰化物镀锌层采用三价铬溶液进行钝化处理所得钝化膜的耐腐蚀能力和电化学行为。盐雾实验结果表明：碱性氰化物镀锌层采用三价铬溶液进行钝化处理所得钝化膜的耐蚀性能最好，碱性锌酸盐镀锌层次之，酸性氯化钾镀锌层最差；5% NaCl 及 3% NaOH 溶液中的 Tafel 曲线显示：碱性氰化物镀锌层采用三价铬溶液进行钝化处理所得钝化膜的腐蚀速率最小，碱性锌酸盐镀锌层次之，酸性氯化钾镀锌层最大。

关键词：镀锌；三价铬；钝化；耐蚀性能；电化学行为

中图分类号：TG174.4；TQ153.1 **文献标识码**：A

文章编号：1004－227X(2007)01－0007－03

Corrosion resistance comparison of trivalent chromium passivation film on zinc based on different zinc plating processes // ZENG Zhen-ou, ZOU Jin-guang, ZHAO Guo-peng, LIU Jian-ping

Abstract: The corrosion resistance and electrochemical behavior of trivalent chromium passivation films based on acidic potassium chloride zinc plating, alkaline zincate zinc plating and alkaline cyanide zinc plating deposit were studied respectively by neutral salt spray test (NSS) and Tafel curves. NSS test results show that the alkaline cyanide zinc plating deposit after trivalent chromium passivation treatment possesses the best corrosion resistance, followed by alkaline zincate zinc plating and acid potassium chloride zinc plating deposits. Tafel curves obtained in 5% NaCl and 3% NaOH solutions respectively indicate that the alkaline cyanide zinc plating deposit after trivalent chromium passivation treatment has the lowest corrosion rate, followed by that of alkaline zincate zinc and acid potassium chloride zinc in an increasing order.

Keywords: zincate plating; trivalent chromium; passivation; corrosion resistance; electrochemical behavior

First-author's address: College of Chemical Sciences, South China University of Technology, Guangzhou 510640, China

1 前言

镀锌层是应用最广泛的电镀品种之一[1]。镀锌层的标准电极电势比基体铁负，在腐蚀环境中优先发生腐蚀，因而镀锌层通常需要进行钝化处理才能增强其耐蚀性能。锌镀层采用六价铬溶液进行钝化处理后具有耐蚀性能好、价格低廉等优点，广泛应用于传统镀锌工艺。然而，六价铬的剧毒性和对环境的危害限制了六价铬溶液在锌镀层钝化处理上的使用，为此，采用三价铬溶液和无铬溶液对锌镀层进行钝化处理的研究和应用开始为人们所重视[2-5]。

本文主要是通过中性盐雾实验NSS、电化学Tafel曲线研究了酸性氯化钾镀锌层、碱性锌酸盐镀锌层、碱性氰化物镀锌层采用三价铬溶液进行钝化处理后所得钝化膜的耐蚀性能。对镀锌层进行钝化处理的三价铬溶液为自制的三价铬蓝色钝化液。

2 实验方法

2.1 镀锌层钝化膜的制备

铁片经过除油、活化后进行镀锌，水洗后镀锌铁片放入三价铬溶液中进行钝化处理得到三价铬钝化膜。其三价铬钝化溶液的组成和工艺为：0.09 mol/L $CrCl_3$，0.015 mol/L $Co(NO_3)_2$，0.2 mol/L $NaNO_3$，8 g/L γ-氨丙基三乙氧基硅烷，1 g/L 纳米 SiO_2，适量的有机羧酸，pH 为 1.2，钝化时间为 30 s，钝化温度为 23 ℃。为了方便比较，酸性氯化钾溶液镀锌、碱性锌酸盐溶液镀锌和碱性氰化物溶液镀锌所得镀层厚度均约为 10 μm。

2.2 中性盐雾试验(NSS)

采用 FQY015 气流式盐雾腐蚀试验箱，按照GB 6458-86所述的方法[6]，各种镀锌层采用三价铬溶液进行钝化处理后得到的钝化膜经过老化 24 h 后放

收稿日期：2006-07-21 修回日期：2006-10-28

作者简介：曾振欧(1955-)，男，教授，主要从事基础化学、应用电化学技术方面的教学与科研工作。

作者联系方式：(Tel)020-61302507。

入试验箱进行连续喷雾,计算出现白锈的时间。其中腐蚀液为 *w*5% 的 NaCl 溶液,pH 为 6.5 ~ 7.2。

2.3　电化学 Tafel 曲线

采用 Chi660 电化学测试仪对各种镀锌层采用三价铬溶液进行钝化处理后得到的钝化膜进行 Tafel 曲线的测量。测量 Tafel 曲线时的实验电解池为三电极体系,辅助电极为大面积 Pt 电极,参比电极为饱和甘汞电极。为模拟钝化膜实际的防腐效果,工作电极以铁为基底,经环氧树脂固封(面积为 1 cm × 2 cm)逐级用金相砂纸打磨后再采用不同镀液电镀得到约 10 μm厚镀锌层,放入三价铬溶液进行钝化处理得到的钝化膜老化 24 h 后再进行 Tafel 曲线的测量。测量 Tafel 曲线时电位扫描速率为 8 mV/s,通过计算机自动模拟其腐蚀电位 φ(腐蚀)和腐蚀电流 I(腐蚀)。

3　结果与讨论

3.1　中性盐雾试验(NSS)

采用不同溶液体系镀锌,得到镀锌层的晶体结构和表面状态不同。因此,不同镀锌层采用三价铬溶液进行钝化处理后所得钝化膜的耐蚀性能也存在一定差异。实验中比较了酸性氯化钾镀锌、碱性锌酸盐镀锌和碱性氰化物镀锌所得镀锌层采用三价铬溶液进行钝化处理后的 NSS 时间。

不同镀液得到的镀锌层采用三价铬溶液进行钝化处理后所得钝化膜的耐蚀性能不一样。酸性氯化钾镀锌所得钝化膜出现白锈的时间为 60 h,碱性锌酸盐镀锌所得钝化膜出现白锈的时间为 84 h,而碱性氰化物镀锌所得钝化膜出现白锈的时间为 96 h。由此可见,碱性氰化物镀锌采用三价铬溶液进行钝化处理后所得钝化膜层的耐蚀性能最好,而酸性氯化钾镀锌采用三价铬溶液进行钝化处理后所得钝化膜的耐蚀性能最差。

不同镀锌层采用三价铬溶液进行钝化处理后所得钝化膜的耐蚀性能不同,可用晶核理论来解释。金属的电结晶过程包括晶核的形成和晶核成长为完整的晶体。过电位较小时晶核的成长面形成晶核的数目很少,只有过电位较大时才有大量的晶核形成。随着过电位的增大,能够稳定存在的临界晶核尺寸也越小,所得到镀层的结晶越细致[7]。在酸性氯化钾镀锌溶液中,只有 Cl^- 与 Zn^{2+} 络合且络合能力较弱,电沉积时过电位较小,所得镀锌层结晶较粗糙。碱性锌酸盐镀锌溶液中的 OH^- 能与 Zn^{2+} 形成较稳定的络合离子,使 Zn^{2+} 电沉积时过电位增大,稳定存在的晶核尺寸减小,所得镀锌层比较细致。碱性氰化物镀锌溶液中的 CN^- 能与 Zn^{2+} 形成更稳定的络合离子增加电沉积的过电位,镀锌层结晶更致密。镀锌层结构越致密进行钝化处理时得到的钝化膜也越致密,其耐蚀性能也越好。

3.2　电化学 Tafel 曲线比较

图 1 和图 2 为在 5% NaCl 溶液和 3% NaOH 溶液中测得的酸性氯化钾镀锌、碱性锌酸盐镀锌和碱性氰化物镀锌采用三价铬溶液进行钝化处理后所得钝化膜的 Tafel 曲线,计算机自动模拟的腐蚀电位 E_{corr} 和腐蚀电流密度 J(腐蚀)如表 1 所示。

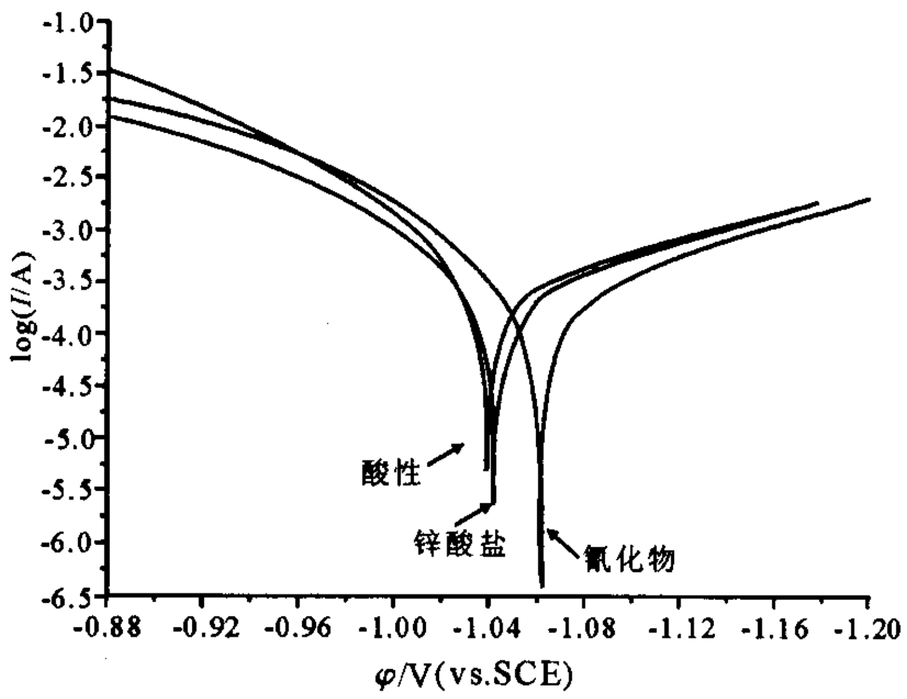


图 1　5%NaCl 溶液中不同镀锌层得到的三价铬钝化膜的 Tafel 曲线

Figure 1　Tafel curves of trivalent chromium passivation film based on different zinc plating deposits in 5% NaCl solution

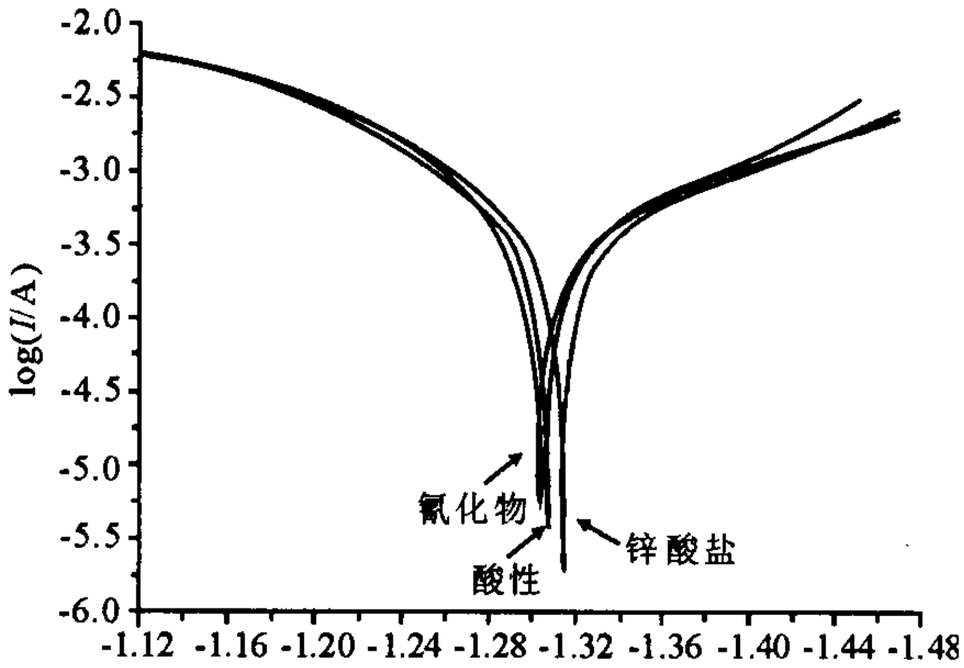


图 2　NaOH 溶液中不同镀锌层得到的三价铬钝化膜的 Tafel 曲线

Figure 2　Tafel curves of trivalent chromium passivation film based on different zinc plating deposit in 3% NaOH solution

图 1、2 和表 1 结果表明不同镀锌层采用三价铬溶液进行钝化处理所得钝化膜的腐蚀电位和腐蚀电流不同。在 5% 的 NaCl 溶液中,钝化膜的腐蚀电流由酸性氯化钾镀锌的 2.312×10^{-1} mA/cm^2 下降到碱性氰化物镀锌的 1.555×10^{-1} mA/cm^2。这一结果也可以解释为什么在

表1 不同镀锌层得到的三价铬钝化膜的腐蚀电流密度和腐蚀电位

Table 1 Corrosion current density and corrosion potential of trivalent chromium passivation film based on different zinc plating deposit

体系	镀锌种类	φ(腐蚀)/V(vs. SCE)	J(腐蚀)/(mA/cm²)
5% NaCl 溶液	酸性钝化	-1.029	2.312×10^{-1}
	锌酸盐钝化	-1.043	1.979×10^{-1}
	氯化物钝化	-1.062	1.555×10^{-1}
3% NaOH 溶液	酸性钝化	-1.307	3.474×10^{-1}
	锌酸盐钝化	-1.314	2.986×10^{-1}
	氯化物钝化	-1.303	2.606×10^{-1}

中性盐雾实验时不同镀锌层采用三价铬溶液进行钝化处理所得钝化膜出现白锈的时间不同。在3%的NaOH溶液中,钝化膜的腐蚀电流密度由酸性氯化钾镀锌的3.474×10^{-1} mA/cm²下降到碱性氰化物镀锌的2.606×10^{-1} mA/cm²。总体来说,碱性氰化物镀锌采用三价铬溶液进行钝化处理所得钝化膜的腐蚀电流密度最小;碱性锌酸盐镀锌次之;酸性氯化钾镀锌采用三价铬溶液进行钝化处理所得钝化膜的腐蚀电流密度最大,与盐雾实验结果完全吻合。

4 结论

(1)碱性氰化物镀锌采用三价铬溶液进行钝化处理所得钝化膜的耐蚀性能最好,中性盐雾实验时间为96 h;碱性锌酸盐镀锌采用三价铬溶液进行钝化处理所得钝化膜的耐蚀性能次之,中性盐雾实验时间为84 h;酸性氯化钾镀锌采用三价铬溶液进行钝化处理所得钝化膜的耐蚀性能最差,中性盐雾实验时间为60 h。

(2)碱性氰化物镀锌层采用三价铬溶液进行钝化处理所得钝化膜的腐蚀电流密度最小,碱性锌酸盐镀锌层采用三价铬溶液进行钝化处理所得钝化膜的腐蚀电流密度次之,酸性氯化钾镀锌采用三价铬溶液进行钝化处理所得钝化膜的腐蚀电流密度最大。

参考文献:

[1] 沈品华,屠振密. 电镀锌与锌合金[M]. 北京:机械工业出版社,2001:31.

[2] WILCOX, WHARTON. A review of chromate-free passivation treatments for zinc and zinc alloys[J]. Transactions of the Institute of Metal Finishing, 1997, 75(6): B140-B142.

[3] 刘建军. 三价铬钝化技术及其最新进展[J]. 电镀与环保,2002,22(6):22-23.

[4] HADLEY John VERBERNE Wim. Hadley, Wim Verberne. 不含六价铬的新型抗腐镀锌工艺[J]. 国际表面处理. 2002,4:37-40.

[5] WILCOX G D. Replacing chromates for the passivation of zinc surfaces[J]. Transactions of the Institute of Metal Finishing, 2003, 81(1): B13-15.

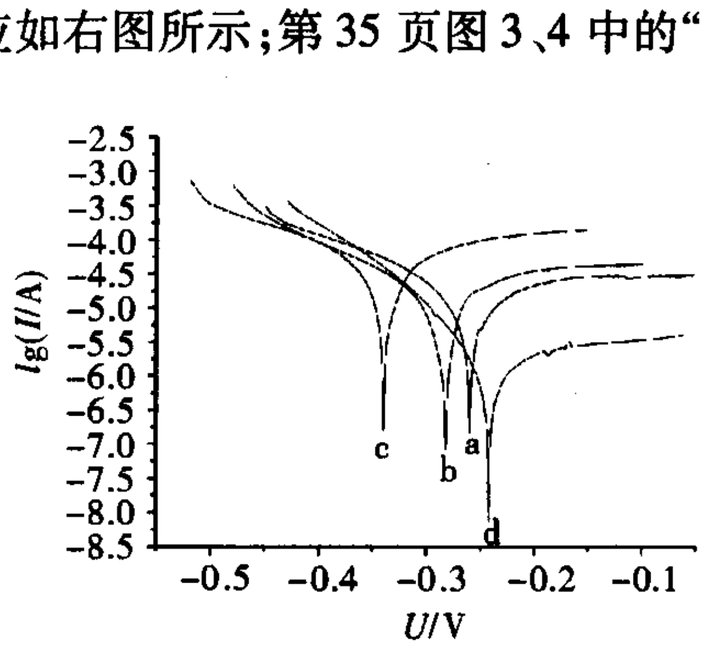
[6] GB 6458-86. 金属覆盖层 - 中性盐雾试验(NSS)[S].

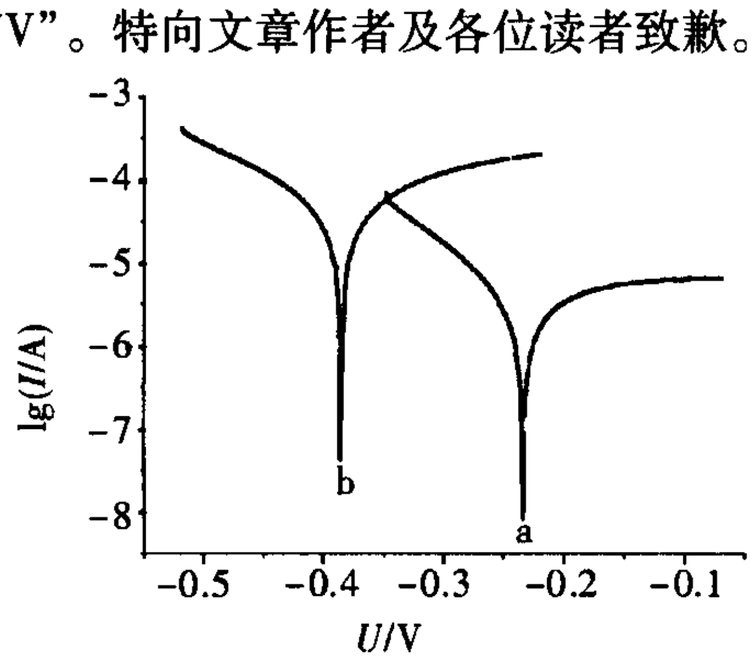
[7] 安茂忠. 电镀理论与技术[M]. 哈尔滨:哈尔滨工业大学出版社,2004:14-15.

[编辑:彭元芳]

更正启事

本刊2006年第12期第33页中、英文摘要以及第34页图1中的"Na_2CO_3"应为"$NaHCO_3$";第34页图2(见左图)应如右图所示;第35页图3、4中的"*U*/A"应为"*U*/V"。特向文章作者及各位读者致歉。





《电镀与涂饰》编辑部