

Zn-Al 合金镀层低铬钝化膜的组成和耐蚀性^{*}

张 杰¹ 朱松玲² 侯保荣¹ 李 焰¹

(¹中国科学院海洋研究所, 青岛 266071)
(²青岛职业技术学院生物化工系, 青岛 266071)

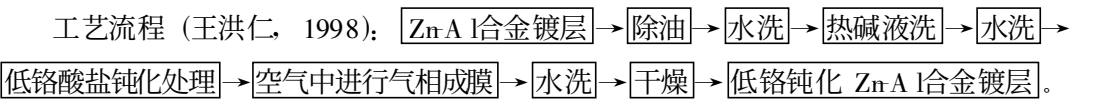
目前, 在中国采用热浸镀 Zn 及其合金一直是防止钢材在自然环境中腐蚀的最经济有效的方法, 为了提高镀层的防腐和涂装性能, 往往在其表面进行钝化处理。传统的镀锌层钝化处理工艺均采用高浓度的铬酸盐溶液, 这对环境污染和人体的危害较严重。随着环境保护问题日益引起人们的重视, 在传统的高铬钝化基础上, 低浓度铬酸盐钝化开始步入实用性阶段(吴双成, 1996 卢燕平等, 1995)。但是, 目前低铬钝化研究主要集中于热浸镀 Zn 或电镀 Zn 镀层, 而合金镀层由于化学稳定性高, 与铬酸溶液自发反应能力差, 无法采用常规的低铬钝化方法处理, 有关这方面的报道目前尚少。王洪仁(1998)对 Zn-Al 合金镀层的低铬钝化处理进行了有益的探索, 获得了一个优化的低铬钝化配方和稳定的钝化工艺, 并成功地应用于热浸镀 Zn-Al 合金镀层的表面防锈处理; 实验证明, 海水在模拟浸泡 6 个月后, 钝化处理 Zn-Al 合金镀层的腐蚀失重比未钝化样品降低 65.9%, 表明低铬酸盐钝化使 Zn-Al 合金镀层的耐海水腐蚀性能得到显著提高(Li Y *et al.*, 2001)。本文作者在前人基础上对 Zn-Al 合金镀层低铬钝化膜的组成和耐盐雾腐蚀性进行了研究, 并初步探讨了钝化膜的形成过程及其耐蚀机理。对 Zn-Al 合金镀层低铬钝化处理技术的研究, 不仅大大降低了对环境的污染和人体的危害, 也是在低铬钝化研究方面的重大突破, 具有十分重要的意义和实际应用价值。

一、材料与方法

1. 实验材料

热浸镀 Zn-Al 合金镀层钢丝为工业产品, 镀层厚度 35 ~ 40 μm。钝化处理所用 CrO_3 、 $\text{Ti}(\text{SO}_4)_2$ 、 NaF 等化学试剂均为分析纯。

2. 钝化工艺



^{*} 通讯作者: 李焰, 研究员, 博士生导师, 主要从事海洋腐蚀与防护方面研究。
收稿日期: 2004 年 1 月 15 日。

钝化液主要组成为 CeO_3 0.26 ~ 0.32 mol/L, $\text{Ti}(\text{SO}_4)$ 0.038 ~ 0.050 mol/L₂, NaF 0.071 ~ 0.12 mol/L。

钝化工艺条件: 钝化处理温度: 323 K; pH: 1.45 浸渍时间: 20 s 干燥温度: 328 K; 老化时间: 24 h

3. 电化学测试

采用 EG&G M 173 恒电位仪监测 Zn-Al 合金镀层在 0.5 mol/L H_2SO_4 溶液中的电极电位, 参比电极采用饱和甘汞电极。

4. X 射线光电子谱 (XPS) 和俄歇电子能谱 (AES) 分析

采用 IAS3000 型能谱仪对镀层表面的低铬钝化膜进行表面分析, 用 MgK α X 射线作激发源, 结合能定标取 $\text{Fe} 2p$ 能级 0.0 eV, 能量分辨率为 ± 1.0 eV, 样品室压力为 2×10^{-7} Pa 以碳结合能 284.6 eV 作内标, 扣除荷电效应。作成分剖面分析时, Ar^+ 溅射能量为 2.5 keV, 总溅射深度约 1080 nm。

5. 铜加速的醋酸盐雾腐蚀试验

铜加速的醋酸盐雾腐蚀试验依据 GB6459 进行, 镀层样品尺寸均为 100 mm 长, 经脱脂、干燥、称重后, 两端用环氧树脂密封后置于盐雾箱中, 试验采用 FY-03E 型盐雾腐蚀实验机。腐蚀溶液为 5% NaCl 溶液, $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 加入量为 1 g/3.8 L 溶液, pH = 3.1 (醋酸调节), 温度 $35^\circ\text{C} \pm 1^\circ\text{C}$, 连续喷雾时间为 22 h 盐雾沉降量: $1 \text{ ml}/(80 \text{ cm}^2 \cdot \text{h})$ 。

6. 微观形貌分析

采用 KYKY-1000B 型扫描电镜, 对镀层钢丝钝化处理前后的表面微观形貌进行分析, 扫描电镜的工作电压为 20 kV。

二、结果与讨论

1. Zn-Al 合金镀层在钝化过程中的溶解行为

图 1 为 Zn-Al 合金镀层在 0.50 mol/L H_2SO_4 中的电极电位-时间曲线, 反映了镀层中合金组分的选择性溶解情况。根据纯 Zn、纯 Al 在 0.5 mol/L H_2SO_4 中的稳定电位 -1.02 V (vs SCE)、 -0.73 V (vs SCE), 推断出了各不同溶解反应区, 这一浸蚀曲线对于其他 Al/Zn 比率的合金也是适用的 (Simpson 1993)。浸蚀实验开始约 2 ~ 6 min 后富 Zn 的合金相被选择性溶去。Zn-Al 合金镀层在 0.50 mol/L H_2SO_4 介质中组分的相对活性为 $\text{Zn} > \text{Al}$ 该结果对 Zn-Al 合金的钝化行为具有重要意义。钝化之前的表面预处理中, 热碱液清洗使镀层金属获得了活性表面; 在钝化初期首先发生了 Zn 的溶解, 在钝化进行过程中, Al 在 F^- 离子的活化作用下随后开始发生溶解, 此后 Zn 和 Al 的溶解规律相同。

2. 铬酸盐钝化膜的组成

图 2 为 Zn-Al 合金镀层表面低铬钝化膜不同剖面的 XPS 全扫描图, 图中均清楚地显示出较强的 C_{1s} 、 Ti_{2p} 、 O_{1s} 、 Cr_{2p} 、 Zn_{2p} 俄歇峰, 在自膜表面至内部 150 nm 处的钝化膜

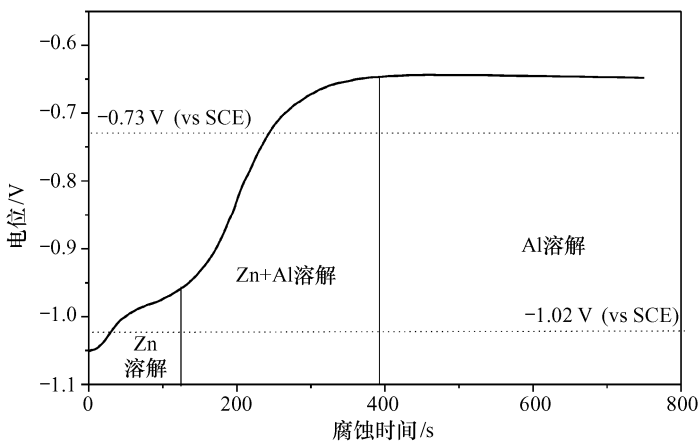


图 1 Zn-Al合金镀层在 0.5 mol/L H₂SO₄中的电极电位-时间曲线

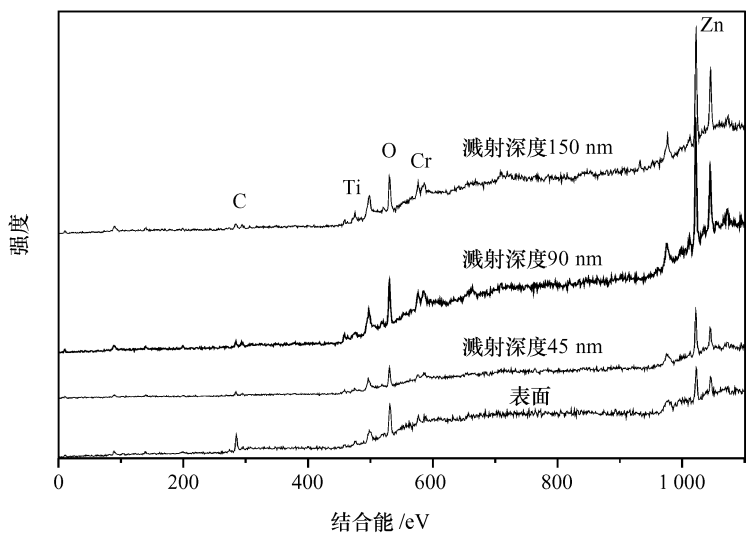


图 2 Zn-Al合金镀层表面低铬钝化膜不同剖面的 XPS全扫描图

中,这 5 种元素的含量较高。由于强 C_{1s}信号主要来自能谱仪真空室有机污染物,所以这一层钝化膜应为 Zn、Ti 和 Cr 的氧化物或含氧酸盐,或其混合物。

作者在实验中通过分析系统还详细记录了 Zn、Cr、O 和 Ti 元素的高分辨 XPS 谱(图 3)。对照标准物质的 XPS 谱发现:从图 3a 中 Zn_{2p}特征能级峰的形状和结合能判断,Zn 元素在钝化膜表面主要以 ZnO 的状态存在,对应于图中的结合能为 1 021.6 eV 的 2p_{3/2}能级峰;而在膜层内部,Zn 元素的 2p_{3/2}能级峰则产生了向较高结合能方向的位移,这表明其主要是以 ZnCO₃ (即 ZnO·CO₂) 的状态存在,结合能为 1 022.3 eV。

从图 3(b)中 Cr_{2p}特征能级峰的形状和结合能判断,钝化膜表面的 Cr 元素主要以 Cr(OH)₃、Cr₂O₃ 和 CrO₇²⁻ 3 种状态存在,结合能分别为 576.9 eV、576.3 eV 和 580.2 eV。而在钝化膜内部,Cr 元素的 2p_{3/2}能级峰产生了向较低结合能方向的位移,表明其主要以 Cr(OH)₃ 和 Cr₂O₃ 等 3 价 Cr 离子的状态存在。

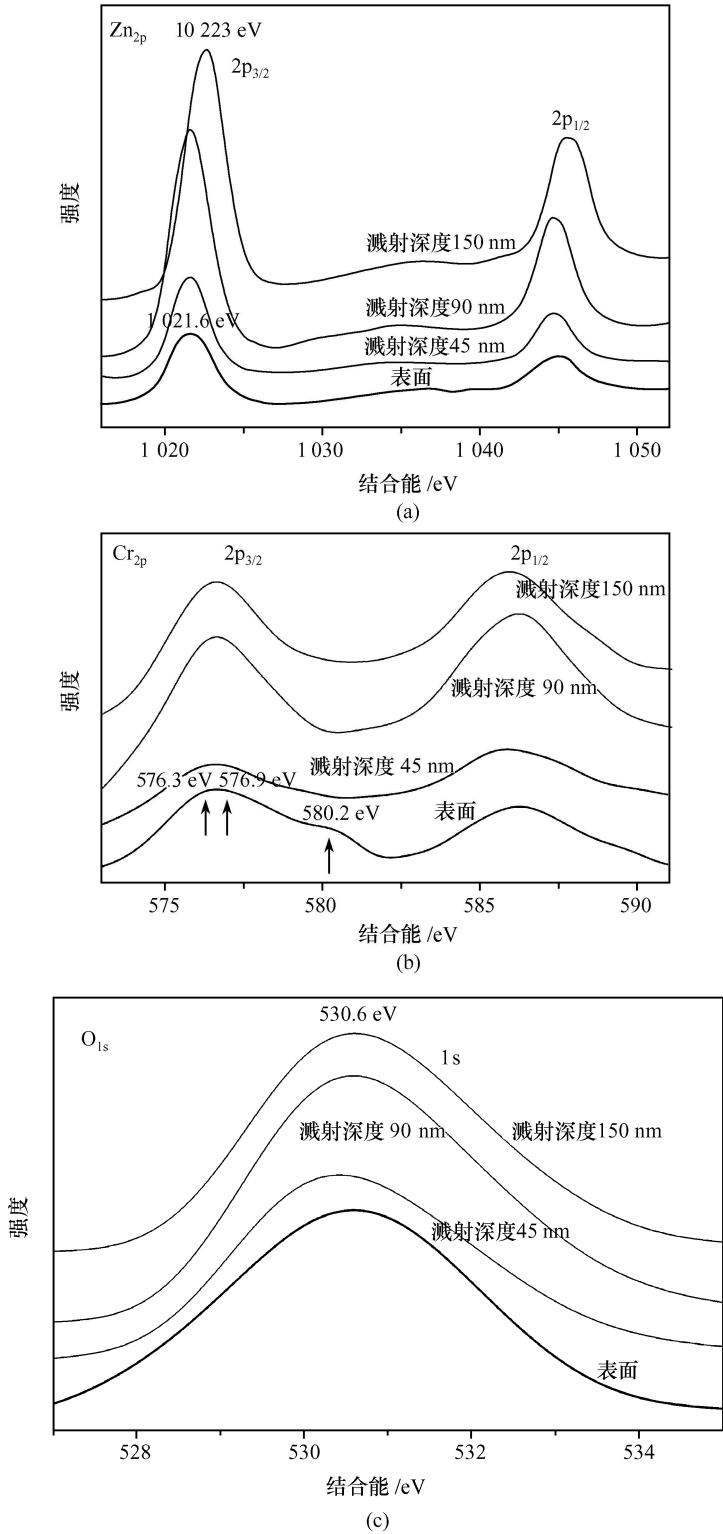


图 3 镀层钝化膜的高分辨 XPS 谱

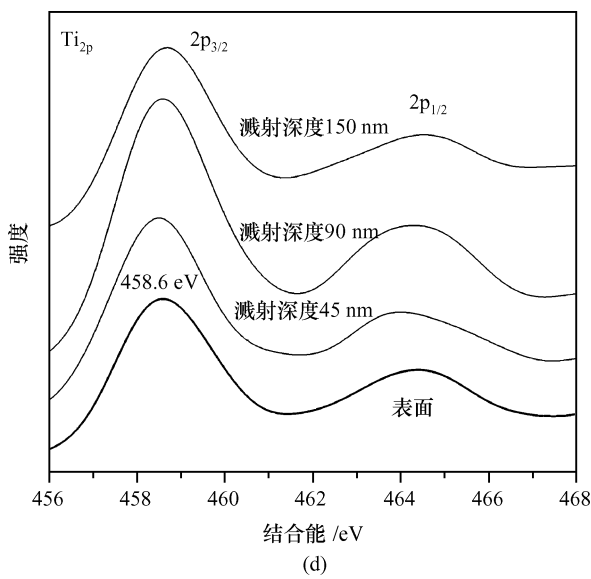


图 3 (续)

钝化膜中的 O 元素主要以金属氧化物中的 O^{2-} 离子状态存在, 结合能为 530.6 eV (图 3c); 而 Ti 元素则主要以 TiO_2 的状态存在, 结合能为 458.6 eV (图 3d)。

实验结果表明, Zn-Al 合金镀层表面 150 nm 范围内的低铬钝化膜主要由 ZnO、 TiO_2 、 Cr_2O_3 和 $Cr(OH)_3$ 构成, 膜表面存在部分 $Cr_2O_7^{2-}$ 。

图 4 是在 Ar^+ 束不断剥离膜层的同时, 采用 AES 定量测定各组成元素的含量, 扣除碳后, 得到钝化膜中主要金属元素的深度分布曲线图。随着溅射深度的增加, Zn 含量先增加后降低, 但在 22.5 ~ 330 nm 的范围内比较稳定; Ti 和 Cr 元素含量相对比较稳

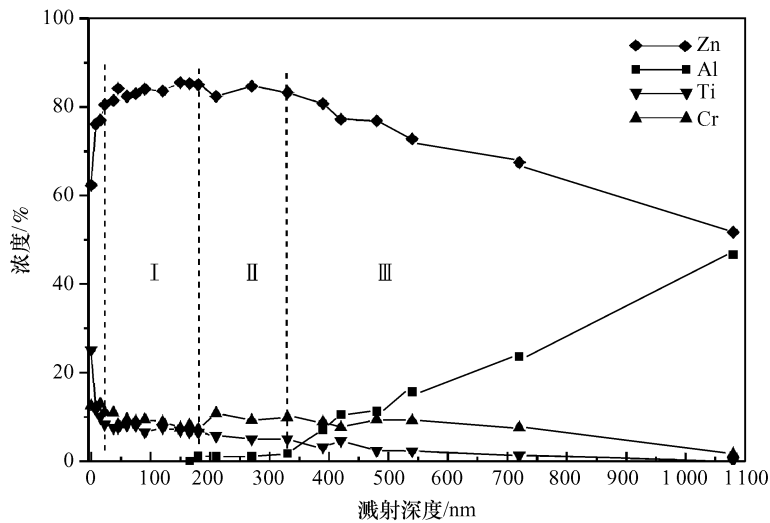


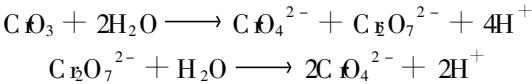
图 4 AES 定量测定钝化膜中主要金属元素的深度分布曲线

定, 但总体呈缓慢下降趋势; 而 A l元素仅在溅射 165 nm 后开始在钝化膜中出现, 溅射 330 nm 后其含量随深度的增加开始明显增加, 这与 Zn A l合金镀层中 Zn和 A l在钝化过程中的溶解行为有关。

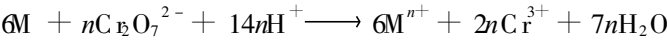
在深度分布曲线中, 若以距钝化膜最外层 165 nm 和 330 nm处为界, 可将 Zn A l合金镀层低铬钝化膜划分为内外 3层: 从距钝化膜最外层 22.5 ~165 nm 处为外层, 是成分比较稳定的锌的铬酸盐钝化膜, 主要由 ZnO 、 TiO_2 、 Cr_2O_3 和 $Cr(OH)_3$ 构成; 从距钝化膜最外层 165 ~330 nm 处为中间层, 是成分比较稳定的 Zn A l合金的铬酸盐钝化膜, 主要应由 ZnO 、 Al_2O_3 、 TiO_2 、 Cr_2O_3 和 $Cr(OH)_3$ 构成; 从距钝化膜最外层 330 nm处直至镀层基体则为钝化膜的内层, 是成分范围变化较大的 Zn A l合金的铬酸盐钝化膜。根据图中数据, 推测钝化膜的总厚度超过 1 000 nm。

3. 铬酸盐钝化过程及钝化膜的形成

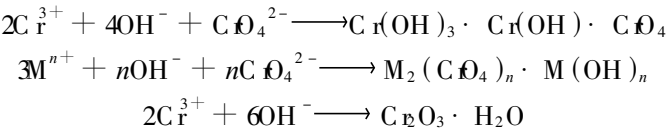
铬酐溶于水首先发生如下反应:



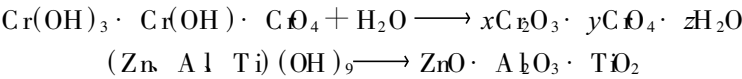
在含有 H^+ 、 CrO_4^{2-} 和 $Cr_2O_7^{2-}$ 的钝化液中, 由于酸的作用 Zn A l合金被氧化溶解, 同时 Cr^{6+} 被还原:



由于镀层的溶解和 Cr^{6+} 的还原, 使得金属 溶液界面附近 pH 升高, 于是钝化液中的 Zn^{2+} 、 Al^{3+} 、 Cr^{6+} 和 OH^- 发生一系列的成膜反应, 生成以碱式铬酸铬 $Cr(OH)_3 \cdot Cr(OH) \cdot CrO_4$ 、碱式铬酸盐 $M_2(CrO_4)_n \cdot M(OH)_n$ 和 $Cr_2O_3 \cdot 3H_2O$ 为主体的凝胶状的铬酸盐钝化膜的骨架



Zn A l合金镀层在钝化液中经液相成膜, 其表面形成了凝胶状的钝化膜。刚生成的钝化膜具有吸附性, 粘附的钝化液成分大部分吸附和沉积在凝胶状的钝化膜骨架中, 成为钝化膜一部分, 增加了钝化膜厚度和致密性。钝化膜干燥、脱水收缩后, 在镀层表面上形成了铬酸盐特有的防护膜, 其反应式为



4. 低铬钝化 Zn A l合金镀层的耐蚀性

铜加速的醋酸盐雾腐蚀试验结果如图 5所示。从图中看出, 在 3种镀层钢丝中热浸镀 Zn层的腐蚀失重最大, 96 h后整个表面呈鱼鳞状白锈并趋于泛黄, 多处有面积约 1 cm^2 的红锈; 未钝化的 Zn A l合金镀层样品的腐蚀失重远远低于热浸镀 Zn镀层, 表面呈均匀厚白锈, 附着性较好, 属于典型的均匀腐蚀, 表现出良好的耐蚀性; 而钝化后的

Zn-Al合金镀层样品的表面呈均匀白锈,产物附着较牢固,腐蚀失重在整个试验过程中最小,比未钝化样品降低了大约 62.9%,表现出优异的耐蚀性能。

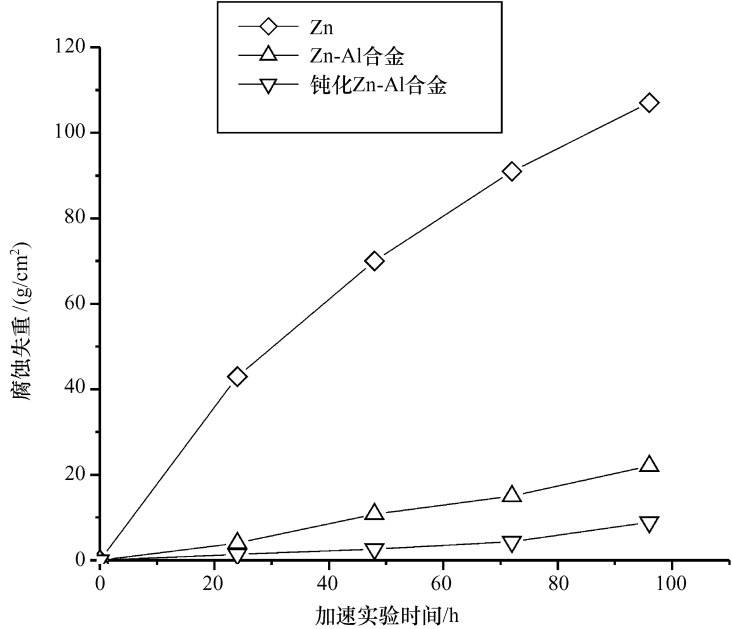
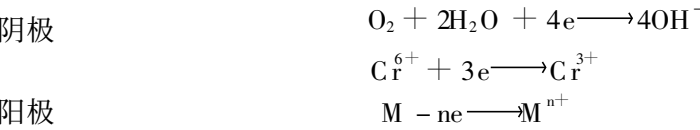


图 5 铜加速的醋酸盐雾腐蚀试验

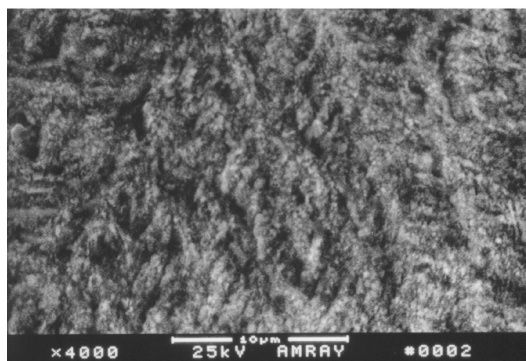
5. 铬酸盐钝化膜耐蚀机理的初步探讨

铬酸盐钝化 Zn-Al合金在海水中发生的阴阳极反应

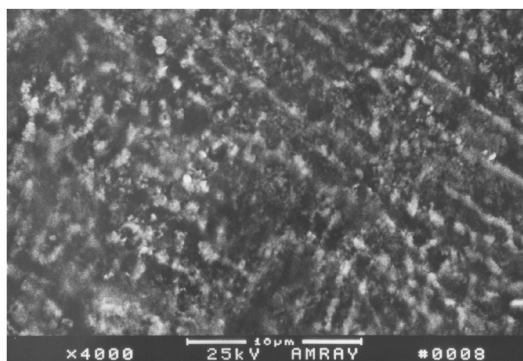


随着反应进行, pH 升高, 形成了一种胶状的铬与基体金属的化合物膜 (郭洪飞等, 2003), 便在基体与环境之间形成了阻挡层, 从而对基体起到了保护作用。该胶状物膜包含 Cr⁶⁺和 Cr³⁺的化合物。Cr³⁺为骨架, Cr⁶⁺具有自修复功能及缓蚀性。铬酸盐转化膜在未失去结晶水时, 保持吸湿性能, 受到破坏, 可自行修复。

在含 Cl⁻的腐蚀介质中, Cl⁻对金属具有较强的侵蚀作用, 是一种活性阴离子, 虽然其本身不参与金属腐蚀的电化学反应, 但它对金属的钝化具有破坏作用, 被破坏部分的基体金属与腐蚀介质直接作用形成腐蚀, 这是造成点蚀和孔蚀的主要原因。热浸镀方法生产的 Zn-Al合金镀层, 表面存在着凸起、尖刺、夹杂等表面缺陷, 这都是导致局部腐蚀的可能因素。如图 6所示, 铬酸盐钝化处理时钝化液对金属表面的溶解作用, 使金属表面缺陷减少, 并减少局部腐蚀发生的可能性。而铬酸盐钝化膜中的 Cr³⁺通过 Cr(OH)₃或 Cr(OOH)₃的 OH⁻自身交联产生有 (CrOH-Cr)组成的三维大分子聚合体, 形成连续的保护膜。由于结合水的作用, 使钝化膜表面呈非晶态结构, 这可减少微观结构



(a) 铬酸盐钝化处理前



(b) 铬酸盐钝化处理后

图 6 Zn-Al合金镀层的表面形态 (SEM 4 000×)

的敏感点, 增强钝化膜的耐腐蚀能力 (Sakashita, *et al*, 1997)。同时, 吸附或嵌入钝化膜表面层中的 Cr^{6+} 化合物一方面作为阳极型缓蚀剂可以使氧化受损部位形成新的钝化膜层, 提高了膜的再钝化能力; 另一方面它可以使钝化膜具有很强的阳离子选择性, 有效阻滞侵蚀性阴离子 (如 Cl^-) 对钝化膜的穿透破坏作用, 维持了膜的稳定性 (Beccaria 1994)。因此, 铬酸盐钝化膜对 Cl^- 的侵蚀稳定, 减少了发生局部腐蚀的可能。对于在海水中具有孔蚀倾向的 Zn-Al 合金镀层, 铬酸盐钝化具有重要意义。

三、结 论

(1) 电化学测试结果表明, 钝化过程中首先发生 Zn 的溶解, 然后是发生 Zn 和 Al 的同时溶解。

(2) 根据 AES 和 XPS 的分析结果, 可以得出以下结论: Zn-Al 合金低铬钝化膜主要由 $\text{Cr}(\text{OH})_3$ 、 Cr_2O_3 和 $\text{ZnO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{TiO}_2$ 等主要成分组成; 在钝化过程中发生了一系列复杂的化学反应, 包括镀层金属溶解、 Cr^{6+} 被还原为 Cr^{3+} , 成膜反应生成了凝胶状的钝化膜层, 其他成膜物质吸附沉积在凝胶状骨架中。

(3) 铜加速醋酸盐雾试验结果表明, 低铬酸盐钝化使 Zn-Al 合金镀层的耐腐蚀性能得到显著提高。

(4) 钝化膜通过抑制传质和电荷传输抑制了腐蚀过程的阴阳极反应, 阻滞了腐蚀发生; 铬酸盐钝化过程中镀层表面状态得到改善, 减少了局部腐蚀发生的可能。

参 考 文 献

- 郭洪飞, 安茂忠, 刘荣娟. 2003. 镁及其合金表面化学转化处理技术. 轻合金加工技术, **31**: 35~38
- 卢燕平等. 1995. 锌镀层彩色低铬钝化. 材料保护, **28**: 14~17
- 吴双成. 1996. 高耐蚀性低铬钝化工艺的应用. 材料保护, **29**: 33~34
- Beccaria A.M. 1994. The Influence of Passivating Film on Metallic Corrosion in Seawater. *Corrosion Prevention & Control*

- Li Y., *et al.* 2001. Chromate passivation of hot dipped Zn25Al alloy coatings *British Corrosion Journal* **36**(1): 56~58
- Sakashita, M., *et al.* 1997. The effect of Molybdate Anion on the Ion-selectivity of Hydrrous Ferric Oxide Films in Chloride Solutions *Corros. Sci.*, **17**: 473~486
- Simpson, T.C. 1993. Accelerated Corrosion Test for Aluminium-Zinc Alloy Coatings *Corrosion* **49**: 550~560

Composition and Anti Corrosion Performance of Chromate Conversion Film on Hot Dip Zn-Al Alloy Coating

ZHANG Jie¹ ZHU Songling² HOU Baorong¹ LI Yan¹

(¹ Institute of Oceanology, Chinese Academy of Sciences, Qingdao 266071)

(² Department of Biology and Chemical Engineering, Qingdao Professional Technology College, Qingdao 266071)

ABSTRACT

Low concentration chromate conversion technology was successively applied on hot dip Zn-Al alloy coating. The primary dissolution of the active Zn-rich phase within the coating immersed in the conversion solution associated with the evidence that the relative activities of each of the elements composing the Al-Zn coatings in the 0.5 mol/L H₂SO₄ was Zn > Al > steel. XPS and AES analyses indicated that the chromate conversion film formed on the surface of the Zn-Al alloy coating consists of Cr(OH)₃, Cr₂O₃, ZnO, Al₂O₃ and TiO₂. The results of CASS test confirmed that the corrosion resistance of Zn-Al alloy coating was improved remarkably after the chromate conversion treatment. The finding that corrosion especially local corrosion of Zn-Al alloy coating is remarkably reduced may be attributable to the fact that the chromate conversion film prohibits the anodic and cathodic reactions of the corrosion process and improves the surface state of the Zn-Al alloy coating.