

金属表面无铬替代处理技术的研究进展

李红玲¹, 刘双枝²

(1. 新乡学院, 新乡 453000; 2. 开封大学, 开封 475004)

[摘要] 金属表面铬酸盐转化膜不仅具有优异的耐腐蚀性能, 还具有自我修复功能, 但是环保的需要使得铬酸盐钝化工艺将逐渐被各种无铬钝化无毒技术所替代。介绍了硅酸盐、钼酸盐、稀土复合转化膜、有机硅烷等各种无铬钝化工艺的优缺点和发展现状。并指出了今后金属表面处理无铬无毒钝化的方向。

[关键词] 无铬钝化; 稀土复合转化膜; 有机硅烷; 无毒

[中图分类号] TG174.44

[文献标识码] A

[文章编号] 1001-3660(2013)02-0112-04

Research Progress of Non-chrome Alternative Technology on Metal Surface Treatment

LI Hong-ling¹, LIU Shuang-zhi²

(1. Xinxiang Normal College, Xinxiang 453000, China; 2. Kaifeng University, Kaifeng 475004, China)

[Abstract] Chromate conversion coatings on metal surface have not only excellent corrosion-resistant properties, but also have a self-repair function. Chromate passivation process in need of environmental protection will be gradually replaced by a variety of non-toxic chromium-free passivation technology. Silicate, molybdate, rare earth conversion coatings, organic silane compound and other chromium-free passivation technology advantages and disadvantages and development status were described, and the future directions for metal surface treatment of chromium-free passivation of nontoxic were pointed out.

[Key words] non-chrome passivation; composite rare earth conversion coating; organic silane; non-toxic

到目前为止, 在众多的金属表面防腐蚀处理工艺中, 铬酸盐的转化工艺是最成熟的。形成的铬酸盐钝化膜除了具有较好的外观, 优异的耐腐蚀性能外, 膜层本身还具有自我修复功能, 同时还具有工艺操作简单, 效果稳定, 使用范围广等优点。然而铬酸盐不仅对人体具有强烈的致癌作用, 对生态环境也有着极大的危害。所以对于铬酸盐钝化技术的替代研究已经成为金属防腐领域一个重要的方向和亟待解决的课题。

1 硅酸盐转化膜

相对于其它转化膜而言, 我国硅酸盐资源较为丰富, 同时无毒、价廉、不繁殖细菌, 是一种对环境友好的缓蚀剂。报道较多的是硅酸盐能在锌表面形成耐蚀性能良好的膜层。刘瑶等人^[1]针对热镀锌层研制了一种 pH 值易于控制的硅酸盐钝化体系, 采用中性盐雾试验, 5% NaCl (质量分数, 下同) 浸泡试验和极化曲线测试法对镀锌层基体和硅酸盐钝化试样及铬酸盐钝化试

样进行了耐蚀性研究, 并对其耐蚀机理进行了初步的分析, 结果证明硅酸盐钝化膜的耐蚀性能的确与经铬酸盐处理化后的膜层的耐蚀性相差不大。国外的 Basker^[2]在镀锌表面通过电化学沉积的方法得到了硅酸盐转, 经试验发现膜层的耐蚀性能明显高于白色和黄色铬钝化膜。韩克平^[3]对镀锌层表面硅酸盐钝化膜的耐蚀性做了进一步的研究, 他认为在膜层表面的 Zn^{2+} 与 SiO_3^{2-} 发生配位作用形成 $ZnSiO_3$ 沉淀, 膜层属于沉淀膜, 膜层表面锌以 ZnS 存在, 膜内层以 ZnO 形式存在。单独的硅酸盐在金属表面难于形成耐蚀性较好的转化膜, 一般不单独使用, 常与钨酸盐、钼酸盐等其它缓蚀剂一起添加使用。李智等^[4]研究了硅酸盐和钨酸盐为主要缓蚀剂的处理液在镁合金上所形成的转化膜。通过扫描电镜、极化曲线和电化学阻抗等手段来表征转化膜的耐蚀性, 结果形成的复合膜层提高了镁合金的耐蚀性, 采用 X 射线仪发现所形成的膜是非晶态结构。

硅酸盐转化膜制备工艺简单、环保、清洁, 成本低,

[收稿日期] 2012-11-09; **[修回日期]** 2013-03-11

[基金项目] 河南省科技攻关重点项目(112102210180)

[作者简介] 李红玲(1977—), 女, 河南焦作人, 硕士, 讲师, 主要从事金属材料表面改性方面的教学和研究。

而且一定条件下形成的硅酸盐转化膜的耐蚀性的确优于铬酸盐。近几年来对硅酸盐的研究主要集中在通过有机硅烷复合及纳米粒子参杂来提高膜层的耐蚀性。但是硅酸盐转化的应用范围却比较有限,目前只在镀锌层表面能够形成优质的转化膜,在其他金属及合金上的应用研究报道还很少,膜层综合性能也少被研究。

2 钼酸盐转化

Robertson, Pryor^[5-6]于 20 世纪 50 年代最先开始研究钼酸盐在 NaCl 溶液中对碳钢的缓蚀机理及成膜机理。之后学者纷纷把钼酸盐作为金属表面一种钝化剂进行广泛的研究,相继开发出金属表面钼酸盐钝化工艺、阳极及阴极极化工艺。于斐、刘光明等^[7]在热镀锌钢板表面进行了钼酸盐—单宁酸复合钝化处理工艺,分别测试了试样在 0.5 mol/L 的 NaCl 溶液中钝化前后的极化曲线。结果表明:单宁酸加入钼酸盐中,其钝化样品耐蚀性能有所下降。牟世辉^[8]通过正交试验研究了镀锌层钼酸盐钝化工艺,并通过中性盐雾试验、湿热试验及盐水浸泡试验,研究了钼酸盐钝化工艺参数对钝化膜耐蚀性的影响。又利用 X-射线能谱仪对镀锌层钼酸盐钝化膜层进行了初步分析。结果表明:钝化膜主要元素为 Zn, Mo 和 O 等,镀锌层采用钼酸盐钝化液处理后,耐蚀性明显提高,3.5% 的 NaCl 溶液中浸泡 48 h 无白锈生成。随着对钼酸盐钝化的广泛研究,更多学者开始研究钼酸盐复合转化工艺。刘敏等^[9]以钼酸盐、磷酸盐、植酸和有机硅烷为主要成分,制备了一种防止镀锌钢板腐蚀的新型无铬复合钝化液。经电化学阻抗测试对耐蚀机理进行了初步探讨;同时对钝化膜的形貌及膜层元素组成进行了分析。结果表明,镀锌层经过该无铬钝化液处理后耐蚀性明显提高,经过 NSS 96 h 后的腐蚀面积小于 5%。李道华等^[10]对电镀锌表面的钼酸盐钝化膜进行研究,发现膜层表面的钼以 MoO₃ 形式,在膜层内以 MoO₃ 与 MoO₂ 共存。吴海江,卢锦堂^[11]以 Na₂MoO₄ · 2H₂O 为主要促进剂,采用正交试验对 AZ91D 镁合金表面上钼酸盐转化工艺中的主要参数进行了优选、试验(NSS)等手段研究了转化膜的组成和形貌。结果显示:钼酸盐转化膜主要由 Mg, Al, Mo, P 和 O 等元素构成,均匀、致密;钼酸盐转化膜有效地提高了 AZ91D 镁合金的耐蚀能力。王成等^[12]在 LY12 铝合金表面利用浸渍法得到了深黄色的钼酸盐钝化膜。结果表明,整个处理工艺中,钼酸盐成膜速度快,铝合金的耐蚀性大为提高,具有较好的抗点蚀性能。X 射线能谱仪表明,转化膜表层中钼主要以 MoO₂ 存在,并含有少量的 MoO₃,在

膜的内层钼以正四价形式存在。

作为最有希望替代铬酸盐钝化的工艺之一,钼酸盐钝化工艺具有低毒性且无污染,在提高金属的耐蚀性、改善涂层与基体间的结合力等方面有着相当广泛的应用。但钼酸盐单独使用时缓蚀效果差,用量太大,价格贵,同时由于钼酸盐具有低毒性,因此不是最佳的铬酸盐替代品。

3 稀土复合转化膜

稀土转化膜是随着阳极型缓蚀剂研究进展和稀土元素在材料科学领域中应用研究的深入而应运而生,由于稀土转化膜具有无毒,且对人体及环境的危害较小,普遍受到国内外学者的研究。张圣麟等人^[13]使用添加了硝酸铈的磷化液对铝合金进行磷化,通过 SEM 发现,硝酸铈吸附在 6061 铝合金表面形成了凝胶,磷化晶粒得到了细化,同时形成的磷化膜比较均匀致密,在 3.5% 的 NaCl 液中浸泡发现耐蚀性有所提高。单一稀土转化膜虽然具有优良的外观,良好的耐腐蚀性以及成膜条件简单等优点,然而与铬酸盐钝化膜相比,它的转化处理工艺存在时间长,耐磨耐蚀性能差等。尤其是不具备铬酸盐钝化膜特有的自愈能力。稀土转化膜目前发展的大趋势就是如何提高膜层的综合性能,在这种情况下稀土复合转化膜就应运而生。

Ferreira^[14]等采用稀土铈盐与硅烷相结合的方法来提高锌表面稀土转化膜的耐蚀性。硅烷加入后能与铈盐离子形成共价键从而覆盖在生成的稀土转化膜上,经耐蚀性试验发现得到的硅烷稀土复合膜层具有与铬酸盐钝化膜相当的耐腐蚀性能,这是因为复合膜层对阴极过程的抑制要比单一稀土转化膜强得多。吴海江等^[15]采用与 Ferreira 相同的处理方法,将热镀锌试样浸泡于硝酸铈溶液中 30 min 后取出干燥,然后浸泡在 5% (体积比) 硅烷溶液中 2 min,干燥后就得到复合膜层。分析认为这样得到的膜层不是两种膜的简单叠加,而是产生了协同作用,因此膜层的耐腐蚀性能要好于单一铈盐处理效果。彭天兰等人^[16]在镀锌钢板上采用 γ -氨基丙基三乙氧基硅烷 (γ -APS) 复合稀土镧盐进行钝化处理。采用电化学交流阻抗 (EIS)、盐雾试验 (NSS) 来表征复合膜层的耐腐蚀性,结果表明:复合膜的耐蚀性能与单一硅烷、稀土转化膜相比,前者明显优于后者。EDS 检测表明复合膜主要由 N, O, Si, Fe, Zn 及 La 等元素组成,其中复合膜中 La 元素相对摩尔分数是单一稀土转化膜的 4 倍。分析试验数据得出硅烷预处理试样,有利于稀土镧转化膜沉积,硅烷与稀土转化膜发生了协同作用,增强了复合膜耐腐蚀性

能。刘长久等人^[17]以 $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$ 溶液和 Na_2MoO_4 为促进剂在钢铁工件表面制得一种金黄色的复合稀土转化膜。通过正交优化实验确定稀土转化膜的最佳成膜工艺条件,试验表明:经复合处理的钢铁试片,其膜层的结合力有明显的改善,所制备稀土转化膜具有良好的耐蚀性能。

国外的 Aramaki 等人^[18-20]通过一系列的试验来研究稀土转化膜的自愈功能。他们发现用磷酸钠来处理稀土钝化后的试样,通过电化学测试看到腐蚀电流受到了抑制。通过对比划痕后腐蚀情况,发现联合处理后的膜层腐蚀并没有扩大。而 XPS 和 EPMA 检测发现在膜层划伤处有锌的氧化物、氢氧化物和磷酸锌生成,这些物质可以有效的减缓划伤处的腐蚀,从而使膜层具有一定的自愈性能,同时指出膜层的自愈性能是由于膜层中磷酸根离子的迁移造成的^[21]。在铝合金方面,张凯等人^[22]利用正交试验法对以 $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$, KMnO_4 , HF_2^- 为促进剂的稀土转化液配方参数进行了优化,同时研究 pH 成膜时间对膜层质量的影响,结果发现稀土复合促进剂可以缩短成膜时间,提高膜层的耐蚀性。

稀土复合转化膜能有效的解决单一稀土转化膜与基体的结合力及耐蚀性等问题,使稀土转化膜的应用范围得到了相当大的扩展。但是,目前由于参与稀土复合转化膜的成膜离子复杂和基体金属的特性不同,使得相关的成膜机理也不完全一致。要使其真正用于大规模化的工业生产,还有待对其成膜及耐蚀机理进行进一步地完善。

4 有机硅烷处理技术

尽管目前在金属材料涂装中,金属表面磷化和钝化工艺非常成熟且应用广泛,但由于有废物排放且量大,针对这种情况,有学者提出将有机硅烷试剂用于金属材料表面进行预处理。

朱丹青等人^[23]研究了金属表面有机硅烷处理工艺,同时对形成的硅烷膜进行了相关的试验,发现有机硅烷处理工艺可以取代涂装前磷化及铬钝化处理;张明宗等人^[24]对钢铁、Al 基体采用 BTSE(1,2-二乙氧基硅酯基乙烷)进行预处理,可以提高金属基体与涂层间的耐蚀性;赵平等^[25]阐述了有机硅烷技术在金属涂装前处理中需要注意的问题,同时对形成的硅烷膜进行了表征,结果表明金属基体经过硅烷化处理可有效地提高涂层与基体的结合力。单一硅烷化膜具有良好的耐蚀性能,膜层均匀致密,和单一稀土转化膜一样,不具备铬酸盐钝化膜具有的自我修复能力。为了

提高膜层的综合性能,一些学者开始将硅烷化处理与稀土、硅酸盐、钼酸盐等成膜技术相结合从而制备出具有协同作用的复合钝化膜。肖围等人^[26]在铝管表面制备了由双-[3-(三乙氧基)硅丙基]四硫化物(BTESPT)和乙烯基三甲氧基硅烷(VS)组成的混合硅烷和钼盐复合膜,通过相关实验研究了复合膜层的耐蚀性。结果表明:与复合膜层的自腐蚀电流密度降低了2个数量级,抗蚀能力提高了3倍,其耐蚀性能比铬酸盐转化膜的还要好。扫描电子显微镜(SEM)显示:其复合膜层均匀、致密;EDS 分析表明:复合膜主要由 S, O, Si, Al 和 Ce 等元素组成。吴海江等人^[27]对热镀锌钢板钼酸盐转化后再浸涂一层硅烷膜,获得了钼酸盐、硅烷复合膜。极化曲线表明:复合膜的阳极和阴极极化均明显增强,取得了单一钼酸盐转化膜和单一硅烷膜所不具有的协同效应(协同效应就是 $2+2 > 5$, 也就是说使用单一钼酸盐时腐蚀速率降低1倍,使用单一硅烷时腐蚀速率降低2倍,那么使用二者复合后腐蚀速率降低的程度可达到4倍甚至5倍)。

金属表面硅烷化预处理具有常温低能耗、无毒、无污染等优点,已成为目前表面处理技术的研究热点。对于解决工业上铬酸盐的污染及替代传统的磷化工艺具有重要的意义。虽然有机硅烷处理技术具有广阔的应用前景,但是要想从实验室研究进入工业化生产还有许多工作要做。

5 结论

尽管文献报道了金属表面各种不同的无铬钝化替代工艺,但其中大多数工艺尚处于试验研究阶段,一些无铬钝化工艺虽然在某些方面已经与铬酸盐钝化相当,甚至个别方面还优于铬酸盐钝化,但由于人们的环保意识淡薄,目前还没有一种工艺能够完全代替铬酸盐钝化工艺。因此,无铬钝化无疑是环保型钝化发展的方向,需要继续努力,不断克服困难,使其能够真正替代铬成为绿色钝化。因此,硅酸盐、稀土盐、有机硅烷和钼酸盐钝化相结合的复合处理工艺将成为无铬钝化的主要研究方向之一。

[参 考 文 献]

- [1] 刘瑶,范云鹰,周荣,等.热镀锌层硅酸盐钝化膜的耐蚀性[J].材料保护,2012,45(6):19—21.
- [2] BASKER Veeraraghavan, DRAGAN Slavkov, SWAMINATHA Prabhu, et al. Synthesis and Characterization of a Novel Non-chrome Electrolytic Surface Treatment Process to Protect Zinc

- Coatings [J]. Surface and Coatings Technology, 2003, 167 (1):41—51.
- [3] 韩克平,叶向荣,方景礼. 镀锌层表面硅酸盐防腐膜的研究[J]. 腐蚀科学与防护技术,1997,9(2):167—170.
- [4] 李智,戴崇良,刘娅莉,等. 镁合金上硅酸盐/钨酸盐复合转化膜的研究[J]. 电镀与环保,2007,27(1):16—19.
- [5] ROBERTSON W D. Molybdate and Tung State as Corrosion Inhibition and the Mechanism of Inhibition[J]. Journal of the Electrochemical Society,1951,98(3):102—107.
- [6] PRYOR M J, COHEN M. The Inhibition of the Corrosion of Iron Some Anodic Inhibitors[J]. Journal of the Electrochemical Society,1953,100(5):79—82.
- [7] 于斐,刘光明,杨柳. 热镀锌钢板钨酸盐——单宁酸钝化研究[J]. 南昌航空大学学报(自然科学版),2012,26(2):45—49.
- [8] 牟世辉. 镀锌层钨酸盐钝化工艺研究[J]. 电镀与精饰,2009,31(4):12—16.
- [9] 刘敏,伍林,李宗鹏. 镀锌钢板钨酸盐复合钝化液性能研究[J]. 化学与生物工程,2010,27(9):36—38.
- [10] 李道华,叶向荣,等. 锌表面 Mo(W)-S-Zn 簇合物转化膜的 XPS 和 AES 研究[J]. 材料保护,1999,32(4):3—7.
- [11] 吴海江,许剑光,郭世柏. 镁合金表面钨酸盐转化膜的制备及其耐蚀性能[J]. 材料保护,2010,43(10):14—17.
- [12] 王成,江峰,林海潮. LY12 铝合金钨酸盐转化膜研究[J]. 稀有金属材料与工程,2003,32(2):130—133.
- [13] 张圣麟,等. 铝合金稀土硝酸盐磷化的电化学行为[J]. 中国腐蚀与防护学报,2009,29(1):59—61.
- [14] FERREIRA M G S, DUARTER G, MONTEMOR M F, et al. Silanes and Rare Earth Salts as Chromate Replacers for Pre-treatments on Galvanized Steel [J]. Electrochimica Acta, 2004, 49 (17/18):2927—2935.
- [15] 吴海江,卢锦堂,孔纲. 热镀锌钢表面钨盐与硅烷处理后的耐蚀性能[J]. 腐蚀与防护,2007,28(7):353—356.
- [16] 彭天兰,满瑞林,徐斌,等. 硅烷 γ -APS 协同稀土钨钝化镀锌钢板的研究[J]. 腐蚀科学与防护技术,2008,20(5):350—352.
- [17] 刘长久,尚伟,刘志强. 钢铁工件复合稀土成膜及其耐蚀性能[J]. 腐蚀科学与防护技术,2005,17(4):268—270.
- [18] ARAMAKI K. XPS and EPMA Studies on Self-healing Mechanism of a Protective Film Composed of Hydrated Cerium (111) Oxide and Sodium Phosphate on Zinc [J]. Corrosion Science,2003,45(1):199—210.
- [19] ARAMAKI K. Preparation of a16 Hydro XvhexadecanOate Ion Selfassembled Monolayer on Zinc Electrode Coated with Hydrated Cerium (111) Oxide [J]. Corrosion Science, 2006, 48(12):4303—4315.
- [20] ARAMAKI K. Protection of Zinc from Corrosion by Coverage with a Hydrated Cerium (111) Oxide Layer and Ultrathin Polymer Films of a Carboxylate Self-assembled Monolayer Modified with Alkyltriethoxy-silanes [J]. Corrosion Science, 2007,49(4):1963—1980.
- [21] 郑帅. 稀土转化膜工艺及机理研究[D]. 昆明:昆明理工大学,2010:11.
- [22] 张凯,李文芳. 含促进剂 HF_2^- 的铝合金稀土转化工艺 [J]. 材料保护,2010,43(9):53—55.
- [23] 朱丹青, WIM J, VAN Ooij, 等. 金属表面硅烷处理技术 [J]. 电镀与涂饰,2009,(10):67—71.
- [24] 张明宗,管从胜,王威强. 有机硅烷偶联剂在金属表面预处理中的应用[J]. 腐蚀科学与防护技术,2001,13(2):96—100.
- [25] 赵平,孙广霞,杨玉鹏. 有机硅烷偶联剂在涂装前处理中的应用[J]. 电镀与精饰 2010,32(3):25—28.
- [26] 肖围,满瑞林. 铝管表面混合硅烷稀土耐蚀复合膜的制备 [J]. 电镀与环保,2009,29(6):39—43.
- [27] 吴海江,卢锦堂. 热镀锌钢板钨酸盐/硅烷复合膜层的耐蚀性能[J]. 材料保护,2008,41(10):10—13.

(上接第 111 页)

- [13] 张旭. 1Cr13 不锈钢材料电火花表面强化技术的研究 [D]. 哈尔滨:哈尔滨工业大学,2010.
- [14] 冯新. 基于电火花加工方法的 H13 钢表面强化研究 [D]. 大连:大连理工大学,2007.
- [15] 王建升. 电火花沉积及其合金化 [D]. 昆明:昆明理工大学,2004.
- [16] 王建升. 电火花沉积工艺及沉积层性能的研究 [J]. 表面技术,2005,34(1):27—30.
- [17] 陈长军. 电火花表面加工新技术 [M]. 北京:机械工业出版社,2011.
- [18] 张中太,林元华,唐子龙,等. 纳米材料及其技术的应用前景 [J]. 材料工程,2000(3):42—48.
- [19] 徐滨士,欧忠文,马世宁,等. 纳米表面工程 [J]. 中国机械工程,2000,11(6):707—712.
- [20] 刘建超. 电火花表面局域强化及合金化 [D]. 西安:西北工业大学,2001.
- [21] 严大考,王建升,张瑞珠,等. 金属表面涂层技术在大盈江发电厂水轮机上的应用 [J]. 华北水利水电学院学报, 2012,33(1):79—80.
- [22] 张蓉,杨湘红. 用电火花强化工艺修复模具磨损表面 [J]. 模具制造,2003,3(20):49—50.
- [23] 董浩,程永固,雷晓民,等. 电火花沉积-堆焊技术在支承辊辊颈修复中的应用 [J]. 宽厚板,2010,16(5):38—41.