

# 电镀锌三价铬彩色钝化膜封闭剂的制备

嵇昌岩

(徐州高新区淮海科技创新研究院, 江苏 徐州 221116)

**摘要:** 目的 制备性能良好的封闭剂, 以提高电镀锌三价铬彩色钝化膜的耐蚀性。方法 以氟化钠、硅酸钠、OP 为主要原料制备封闭剂。采用 5% 醋酸铅点滴法测定封闭处理后的电镀锌三价铬彩色钝化膜的耐蚀性能, 探讨了封闭剂的配方, 分析了封闭时间、烘干温度、烘干时间等工艺条件对耐蚀性的影响, 并通过正交试验对封闭工艺进行了优化, 确定了以氟化钠和硅酸钠为主盐的封闭剂的钝化处理工艺规范。结果 试验得到的封闭剂组成为: 氟化钠 0.2 mol/L, 硅酸钠 0.05 mol/L, OP 1 mL/L。采用该封闭剂, 在浸渍时间 20 min、烘干温度 80 °C 的条件下, 醋酸铅点滴实验最高达到近 900 s。结论 封闭后膜层呈彩虹色, 色泽明亮, 钝化膜耐蚀性提高。

**关键词:** 封闭剂; 三价铬钝化; 电镀锌; 氟化钠; 硅酸钠

**中图分类号:** TQ153.1 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3660(2017)02-0199-05

**DOI:** 10.16490/j.cnki.issn.1001-3660.2017.02.033

## Preparation of Cr III-based Iridescent Passivation Film Sealant on Zinc Coatings

ZHUO Chang-yan

(Xuzhou High-tech-Huaihai Science & Technology Innovation Institute, Xuzhou 221116, China)

**ABSTRACT:** The work aims to improve corrosion resistance of Cr III-based iridescent passivation film on zinc coatings by preparing a fine sealant. Principal raw materials of sealing agent were as follows: NaF, Na<sub>2</sub>SiO<sub>3</sub> and OP. The corrosion resistance of Cr III-based iridescent passivation film subject to sealing treatment was studied by 5% lead acetate drop method. Formulation of the sealant was discussed; effects of such process conditions as sealing time, process conditions baking temperature and baking time on corrosion resistance were analyzed; the sealing process was optimized by performing an orthogonal test, so as to determine passivation process specification for sealants with NaF and Na<sub>2</sub>SiO<sub>3</sub> as main salts. The sealant composition obtained was: NaF of 0.2 mol/L, Na<sub>2</sub>SiO<sub>3</sub> of 0.05 mol/L and OP of 1 mL/L. The duration of lead acetate drop experiment might amount to 900 s provided with NaF of 0.2 mol/L, Na<sub>2</sub>SiO<sub>3</sub> of 0.05 mol/L, immersion time of 20 min and baking temperature of 80 °C. After being sealed, the film is iridescent and bright, and is provided with better corrosion resistance.

**KEY WORDS:** trivalent chromium passivation; electrogalvanizing; NaF; Na<sub>2</sub>SiO<sub>3</sub>

长期以来, 铬酸盐钝化工艺广泛应用于电镀锌层的钝化处理, 但六价铬毒性大, 是致癌物质, 污染环

收稿日期: 2016-09-24; 修订日期: 2016-11-06

Received: 2016-09-24; Revised: 2016-11-06

作者简介: 嵇昌岩 (1984—), 男, 硕士, 工程师, 主要研究方向为材料学。

**Biography:** ZHUO Chang-yan(1984—), Male, Master, Engineer, Research focus: materials science.

境。随着人们环境保护意识的提高,六价铬在电镀工业生产中的应用已逐渐受到严格的限制,因此迫切需要研究和开发一种无毒或低毒的钝化工艺以取代六价铬钝化工艺。

三价铬在许多方面有着十分类似于六价铬的特性,而毒性仅是六价铬的百分之一,因此三价铬钝化取代毒性很大的六价铬钝化已成为现今的研究方向<sup>[1-4]</sup>。但是,三价铬钝化膜的耐蚀性能与六价铬钝化膜比较仍有一定的差距,且钝化膜色彩浅,不具备自愈能力,必需进行化学封闭或者后涂层处理。因此从将来的发展来看,三价铬钝化技术发展的趋势应该是以封闭技术<sup>[5-7]</sup>的研究为重点,封闭处理后,钝化膜表层生成一层均匀、有组织的胶态膜。通过引入纳米颗粒封闭技术,可以显著提高三价铬钝化膜的抗腐蚀性。

常见的成膜后封闭措施有含硅酸和硅酸酯的无机硅酸盐类封闭、硅烷类封闭等<sup>[8-11]</sup>。田飘飘等人<sup>[12]</sup>研究了两种有机硅烷通过交联反应形成更致密的转化膜。李军伟等人<sup>[13]</sup>研究了含有纳米硅胶的一步法钝化处理,能显著提高耐蚀性能。龚利华等人<sup>[14]</sup>研究了 $\gamma$ -APS预处理对成膜的影响, $\gamma$ -APS中的 $-\text{NH}_2$ 基团未共用的电子对与金属表面锌原子的空d轨道形成稳定的配位键,使硅烷分子在锌表面有序紧密排列。

文中主要以无机硅酸盐类为研究对象,探讨了封闭剂主盐浓度、封闭时间等因素对钝化膜耐蚀性的影响,通过正交实验优化了工艺参数,并初步探讨了该封闭剂的稳定性。

## 1 试验

### 1.1 钝化及封闭处理

基材为0.8 mm厚的Q235钢板。钝化工艺参数及条件为: $\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3$  20 g/L,  $\text{NaNO}_3$  25 g/L,  $\text{ZnCl}_2$  2.0 g/L,  $\text{NH}_4\text{HF}_2$  2.5 g/L, 钝化时间 25 s, 空停时间 8 s, 钝化温度 70 °C, pH 值 1.5。

由于三价铬不具备自修复能力,一旦钝化膜破损,很容易发生腐蚀,所以钝化后的试样要经封闭处理才能有效抑制腐蚀过程中的阴极和阳极反应。以硅酸钠为主盐的封闭剂能够在溶液中水解生成 $\text{H}_4\text{SiO}_4$ 胶体, $\text{H}_4\text{SiO}_4$ 能显著溶解于水和酸性三价铬钝化液中而生成胶体混合溶液,纳米级粒度的胶体可以有效渗入钝化层,填塞表层的空隙和裂纹。封闭剂配方中硅酸钠浓度为0.025~0.2 mol/L,氟化钠与硅酸钠的摩尔比为(1~5):1,每100 mL封闭剂中加OP溶液5滴。

## 1.2 分析检测

1) 醋酸铅点滴实验。采用5%醋酸铅点滴法测定钝化膜的耐蚀性<sup>[15]</sup>。将醋酸铅溶液滴于钝化试样表面,同时启动秒表,观察液滴颜色的变化并记录开始变黑时间。每个试样的变色时间用4个测试点的平均值表示。

2) 封闭形貌对比。采用JX0510015型金相显微镜观察封闭前后的膜层形貌。

3) Tafel曲线测试。采用PARSTAT2273型电化学工作站进行Tafel曲线测试。待测试样为工作电极,Pt电极为辅助电极,饱和甘汞电极为参比电极,测试溶液为5% (质量分数) NaCl溶液,扫描速率为1 mV/s。

## 2 结果及分析

### 2.1 封闭剂主盐比对钝化膜耐蚀性的影响

配制氟化钠与硅酸钠不同摩尔比的封闭剂,通过醋酸铅点滴实验测定封闭后钝化膜的耐蚀性,结果如图1所示。由图1可看出,随着氟化钠/硅酸钠摩尔比值增大,钝化膜的耐蚀性先提高,比值较低时,增强趋势比较平缓,当比值达到3以后,增强非常显著。比值为4时,耐蚀效果最好,达到350 s。比值继续升高,耐蚀性显著降低。

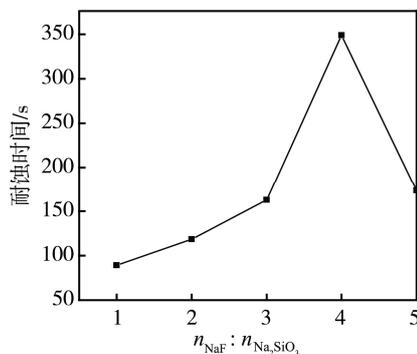


图1 氟化钠与硅酸钠摩尔比对钝化膜耐蚀性的影响  
Fig.1 Effects of the NaF and  $\text{Na}_2\text{SiO}_3$  molar ratio on corrosion resistance of passivating film

之所以出现上述现象是因为:硅酸盐溶解后在水溶液中表现出胶体性质,当界面反应发生时,随着 $\text{H}^+$ 的消耗,不溶性三价铬化合物生成。根据形核理论,这一过程引发了胶体颗粒的沉积<sup>[16]</sup>,这些胶体颗粒吸附在钝化膜层三价铬骨架的空隙中,填充了膜层中的空隙,提高了钝化膜的致密性。当摩尔比值过大时,大部分硅酸钠与氟化钠反应生成 $\text{SiF}_6^{2-}$ ,硅酸钠水解产生的胶体比较少,致使覆盖在镀层表面的胶体封闭膜根本无法形成,即使形成也是薄膜,耐蚀性较差;

摩尔比值过小时,  $\text{SiF}_6^{2-}$  不能很好地起到成膜促进阴离子作用, 使形成的钝化膜不致密。本实验中氟化钠/硅酸钠摩尔比采用 4:1。

## 2.2 硅酸钠浓度对钝化膜耐蚀性的影响

为进一步了解硅酸钠浓度对钝化层耐蚀性的影响, 按照前文所得氟化钠/硅酸钠摩尔比 (4:1), 配制四种不同硅酸钠浓度 (0.025、0.05、0.1、0.2 mol/L) 的溶液各 100 mL, 测定封闭后钝化膜的耐蚀性, 结果如图 2 所示。

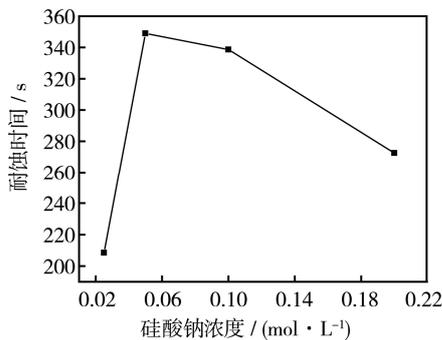


图 2 硅酸钠浓度对钝化膜耐蚀性的影响

Fig.2 Effects of the concentration of  $\text{Na}_2\text{SiO}_3$  on corrosion resistance of passivating film

由图 2 可看出, 钝化膜的耐蚀性随硅酸钠浓度升高先逐渐增强, 在浓度为 0.05 mol/L 时, 耐蚀效果最好; 随着硅酸钠浓度继续增大, 耐蚀性逐渐降低, 但降低趋势缓慢, 耐蚀性能相差较小。由此可见, 硅酸钠浓度对耐蚀性有一定的影响。硅酸钠在溶液中水解, 以二氧化硅胶体形式存在, 浓度不同, 水解所得胶体的浓度也不同。胶体含量少, 则钝化膜层间的孔隙不能有效封闭, 甚至有些裂纹或孔隙根本填充不上; 浓度大时, 胶体比较黏稠, 而钝化膜层表面的裂纹或孔隙尺寸较小, 黏稠的胶体难以充分填充裂纹和孔隙, 影响了胶体在膜层中的沉积, 浪费药品。可以确定, 硅酸钠最佳浓度为 0.05 mol/L, 则氟化钠最佳浓度为 0.2 mol/L。

## 2.3 封闭时间对钝化膜耐蚀性的影响

封闭时间是钝化后处理的一个重要参数, 封闭时间的长短将严重影响钝化层的耐蚀性能。由图 3 可看出, 钝化膜的耐蚀性随浸渍时间的延长先增强, 20 min 时的耐蚀效果最好。这是因为封闭时间短时, 得到的封闭膜较薄或者一些裂纹和孔隙封闭不上, 而封闭时间延长可以增加封闭膜的厚度。不过在溶液中, 封闭膜处于沉积与溶解的动态过程, 胶体颗粒沉积的同时, 封闭膜表层的胶体颗粒由于沉积不

牢也会脱离膜层, 封闭时间太长时, 溶解快, 封闭慢, 会导致耐蚀性降低。此外, 封闭时间长会浪费时间, 降低生产效率。由图 3 还可以看出, 在一定范围内, 随浸渍时间的延长, 耐蚀性基本呈线性增长, 说明浸渍时间与耐蚀性可以用线性方程拟合, 这样更方便研究二者的关系。可以确定, 最佳浸渍时间为 20 min。

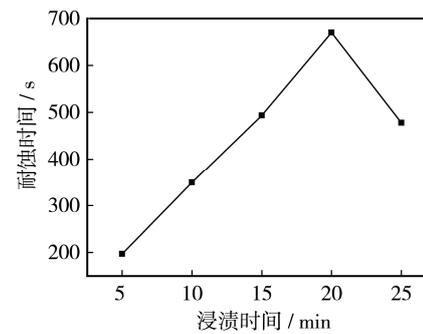


图 3 浸渍时间对钝化膜耐蚀性的影响

Fig.3 Effects of dip time on corrosion resistance of passivating film

## 2.4 封闭工艺优化

### 2.4.1 因素水平表的确定

实验中单因素有氟化钠浓度、硅酸钠浓度、烘干温度和烘干时间, 以这最重要的四个因素进行正交实验, 因素水平表见表 1。

表 1 因素水平表  
Tab.1 The factors and levels graph

| 水平 | 因素                                  |                                     |                |                 |
|----|-------------------------------------|-------------------------------------|----------------|-----------------|
|    | 氟化钠浓度<br>(A)/(mol·L <sup>-1</sup> ) | 硅酸钠浓度<br>(B)/(mol·L <sup>-1</sup> ) | 烘干温度<br>(C)/°C | 烘干时间<br>(D)/min |
| 1  | 0.1                                 | 0.025                               | 70             | 3               |
| 2  | 0.2                                 | 0.05                                | 80             | 4               |
| 3  | 0.4                                 | 0.1                                 | 90             | 5               |

### 2.4.2 正交试验方案和结果分析

按照  $L_9(3^4)$  表进行实验, 以 5% 醋酸铅点滴法检测钝化膜的耐蚀性能, 结果见表 2。根据表 2, 对于 NaF 浓度 (因素 A) 有  $k_2 > k_3 > k_1$ , 对于  $\text{Na}_2\text{SiO}_3$  浓度 (因素 B) 有  $k_2 > k_1 > k_3$ , 对于烘干温度 (因素 C) 有  $k_3 > k_1 > k_2$ , 对于烘干时间 (因素 D) 有  $k_1 > k_2 > k_3$ 。由极差可知, 因素的影响主次关系为  $A > C > B > D$ 。优化方案为  $A_2B_2C_3D_1$ , 即: NaF 0.2 mol/L,  $\text{Na}_2\text{SiO}_3$  0.05 mol/L, 烘干温度 90 °C, 烘干时间 3 min。

表 2 正交设计试验结果  $L_9(3^4)$   
Tab.2 Results of orthogonal design  $L_9(3^4)$

| 试验号 | 因素A    | 因素B   | 因素C    | 因素D    | 耐蚀时间/s |
|-----|--------|-------|--------|--------|--------|
| 1   | 1      | 1     | 1      | 1      | 253.0  |
| 2   | 1      | 2     | 2      | 2      | 198.3  |
| 3   | 1      | 3     | 3      | 3      | 244.5  |
| 4   | 2      | 1     | 3      | 3      | 362.0  |
| 5   | 2      | 2     | 2      | 1      | 520.8  |
| 6   | 2      | 3     | 1      | 2      | 396.5  |
| 7   | 3      | 1     | 3      | 2      | 384.0  |
| 8   | 3      | 2     | 1      | 3      | 367.0  |
| 9   | 3      | 3     | 2      | 1      | 294    |
| K1  | 695.7  | 999   | 1016.5 | 1067.7 |        |
| K2  | 1279.2 | 1086  | 854.3  | 978.9  |        |
| K3  | 1044.9 | 935.1 | 1149.3 | 973.5  |        |
| k1  | 231.9  | 333.0 | 338.8  | 355.9  |        |
| k2  | 426.4  | 362.0 | 284.8  | 326.3  |        |
| k3  | 348.3  | 311.7 | 383.1  | 324.5  |        |
| 极差R | 194.5  | 50.4  | 98.3   | 31.4   |        |

### 2.5 封闭前后形貌对比

封闭前后膜层形貌如图 4 所示。封闭处理前可以看到镀层表面有较深的沟槽，不光滑。封闭处理后，由于硅胶填充了沟槽、坑洞等缺陷，形成了相对均匀、平滑的表面，表面膜层沟槽变浅，削弱了表面凸起的尖端效应，对基体起到了较好的腐蚀屏蔽作用。

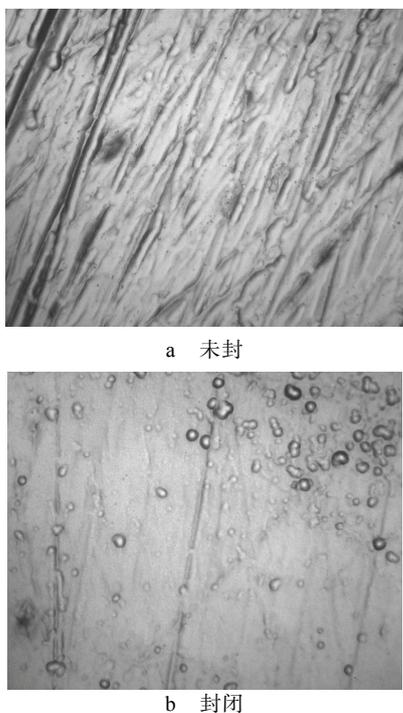


图 4 钝化层表面微观形貌 (400×)  
Fig.4 The morphology of the phosphate of passivating film (400×): (a) without sealing, (b)sealing

### 2.6 电化学测试

图 5 是三种不同膜层在 5%NaCl 溶液中的动电位极化曲线。从图中可看出，封闭后三价铬钝化膜的腐蚀电位与六价铬钝化膜比较接近，相对未封闭钝化膜正移，说明阳极过程受到了抑制。封闭后的三价铬膜层腐蚀电流密度约为  $4.35 \times 10^{-6} \text{ A/cm}^2$ ，相对于未封闭钝化层 ( $4.11 \times 10^{-5} \text{ A/cm}^2$ ) 降低了约 1 个数量级，而相对于六价铬钝化膜相差不大。由此可知，封闭后三价铬钝化层的耐蚀性可以达到与六价铬钝化膜相当。膜层经过封闭后，极化过程电阻变大，降低了腐蚀速率。从作用机理上讲，在硅胶的封闭下，膜层变得致密，从而提高了耐蚀性。

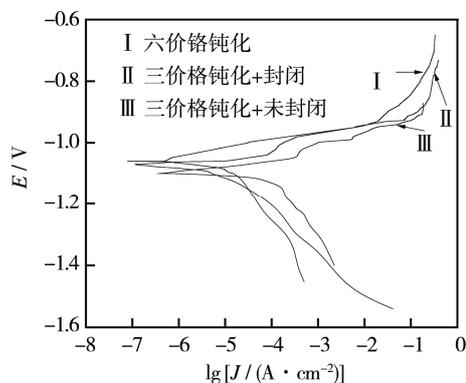


图 5 不同钝化层的 Tafel 极化曲线  
Fig.5 Tafel polarization curves of different passivating film

### 3 结论

1) 封闭剂的主要成分是氟化钠和硅酸钠，主要添加剂是 OP。当氟化钠与硅酸钠的摩尔比为 4:1，氟化钠浓度为 0.2 mol/L，硅酸钠浓度为 0.05 mol/L，浸渍时间为 20 min 时，钝化层的耐蚀性最好，达到 670 s。氟化钠/硅酸钠摩尔比值低于或高于 4 时，耐蚀性均低于 670 s，且显著降低。

2) 通过正交实验，考虑了各种单因素的交互作用，得到最优化配方及工艺条件为：氟化钠 0.2 mol/L；硅酸钠 0.05 mol/L，烘干温度 90 °C，烘干时间 3 min，浸渍时间 20 min，室温封闭，流水冲洗。在优化配方和工艺条件下，镀层耐蚀性平均值可达到 8 min 左右，外观平整，色彩鲜艳明亮。

3) 由电化学测试可知，三价铬钝化层封闭后的耐蚀性能比封闭前有所提高，与六价铬钝化膜相当，一定程度上可以替代六价铬钝化。

#### 参考文献：

[1] TSAI C Y, LIU J S. Roll Coating Tungstate Passivation Treatment for Hop-dip Galvanized Steel[J]. Surface & Coatings Technology, 2011, 205(21/22): 5124—5129.

- [2] 叶鹏飞, 徐丽萍, 张振海, 等. 镀锌板水性环氧树脂复合钝化膜的耐蚀性能[J]. 材料保护, 2012, 45(11): 6—9.  
YE Peng-fei, XU Li-ping, ZHANG Zhen-hai, et al. Corrosion Resistance of Waterborne Epoxy Resin Composite Passivation Coating on Galvanized Steel Sheet[J]. Materials Protection, 2012, 45(11): 6—9.
- [3] 张文静, 安成强, 郝建军. 热镀锌板三价铬钝化膜的耐蚀性分析[J]. 电镀与环保, 2016, 36(2): 30—32.  
ZHANG Wen-jing, AN Cheng-qiang, HAO Jian-jun. Corrosion Resistance Analysis of Trivalent Chromium Passivation Film on Hot-dip Galvanized Steel Sheet[J]. Electroplating & Pollution Control, 2016, 36(2): 30—32.
- [4] 刘国琴, 李金花, 周保学. 三价铬钝化膜中六价铬成因及其影响因素[J]. 电镀与环保, 2008, 28(3): 28—30.  
LIU Guo-qin, LI Jin-hua, ZHOU Bao-xue. Causes for the Formation of  $\text{Cr}^{6+}$  in  $\text{Cr}^{3+}$  Passivation Film and the Affecting Factors[J]. Electroplating & Pollution Control, 2008, 28(3): 28—30.
- [5] 叶金堆. 新型三价铬钝化技术[J]. 电镀与涂饰, 2006, 25(7): 40—43.  
YE Jin-dui. A New Trivalent Chromium Passivation Technique[J]. Electroplating & Finishing, 2006, 25(7): 40—43.
- [6] 蒋建忠, 缪树婷, 郝利峰, 等. 镀锌层三价铬钝化及钝化膜的封闭处理[J]. 电镀与涂饰, 2013, 32(10): 43—46.  
JIANG Jian-zhong, MIU Shu-ting, HAO Li-feng, et al. Trivalent Chromium Passivation for Zinc Coating and Sealing of Passivation Film[J]. Electroplating & Finishing, 2013, 32(10): 43—46.
- [7] 孔纲, 郑亚敏, 冯金良, 等. 镀锌层三价铬钝化研究进展[J]. 电镀与涂饰, 2013, 32(6): 40—42.  
KONG Gang, ZHENG Ya-min, FENG Jin-liang, et al. Research Status of Trivalent Chromium Passivation for Zinc Coatings[J]. Electroplating & Finishing, 2013, 32(6): 40—42.
- [8] 陈春成. 镀锌层三价铬钝化工艺[J]. 电镀与精饰, 2006, 28(3): 27.  
CHEN Chun-cheng. Passivation Technology with Trivalent Chromium for Zinc Coating[J]. Plating and Finishing, 2006, 28(3): 27.
- [9] 潘慧铭, 黄素娟, 林满辉, 等. 有机硅封闭剂及其性能的研究[J]. 中国胶粘剂, 2005, 14(2): 15—17.  
PAN Hui-ming, HUANG Su-juan, LIN Man-hui, et al. Study on Organosilicon Closed Agent and Its Properties[J]. China Adhesives, 2005, 14(2): 15—17.
- [10] 郝其勋, 刘立炳. 镀锌钝化封闭剂的研究[J]. 汽车工艺与材料, 2003(2): 12—14.  
HAO Qi-xun, LIU Li-bing. Research on Zinc Plating Passivation Closing Materials[J]. Automobile Technology & Material, 2003(2): 12—14.
- [11] 王健, 胡明, 左正忠, 等. 钝化封闭二合一三价铬高耐蚀蓝白钝化液的研究[J]. 材料保护, 2008, 41(12): 45—46, 49.  
WANG Jian, HU Ming, ZUO Zheng-zhong, et al. The Blue-White Passivation Fluid for Passivation and Shielding of Galvanized Workpieces by Trivalent Chromate Conversion Coating[J]. Materials Protection, 2008, 41(12): 45—46, 49.
- [12] 田飘飘, 张振海, 徐丽萍, 等. 氟钛酸改性复合有机硅烷钝化膜及膜层性能研究[J]. 表面技术, 2013, 42(3): 33—37.  
TIAN Piao-piao, ZHANG Zhen-hai, XU Li-ping, et al. The Fluorine Titanate Modified Organic Silanes Passivation Film and Its Properties for Galvanized Steel Surface Coating[J]. Surface Technology, 2013, 42(3): 33—37.
- [13] 李军伟, 衣守志, 冯瑞沁, 等. 热镀锌板三价铬钝化剂的制备及其钝化膜耐蚀性[J]. 表面技术, 2014, 43(2): 109—113.  
LI Jun-wei, YI Shou-zhi, FENG Rui-qin, et al. Preparation and Corrosion Resistance of Trivalent Chromium Passivation Agent on Hot Dipped Galvanized Steel[J]. Surface Technology, 2014, 43(2): 109—113.
- [14] 龚利华, 朱玉巧, 程东亮. 镀锌钢板表面有机硅烷钝化膜的耐蚀性研究[J]. 表面技术, 2014, 40(1): 34.  
GONG Li-hua, ZHU Yu-qiao, CHENG Dong-liang. Corrosion Resistance of Organosilane Passivation Film Formed on Galvanized Steel[J]. Surface Technology, 2011, 40(1): 34.
- [15] GB 9791—88, 锌和镉上铬酸盐转化膜实验方法[S]. GB 9791—88, Chromate Conversion Coatings on Zinc and Cadmium Test Method[S].
- [16] 缪树婷, 郝利峰, 韩生. 三价铬钝化液的研究进展[J]. 电镀与精饰, 2012, 34(12): 24—27.  
MIAO Shu-ting, HAO Li-feng, HAN Sheng. Research Development of Trivalent Chromium Passivation[J]