

高耐蚀性三价铬蓝白色钝化膜获得方法

沈品华, 钱宝梁

(上海永生助剂厂, 上海 200331)

[摘要] 镀锌层蓝白色钝化膜耐腐蚀性差是电镀行业一个长期得不到解决的难题, 六价铬盐蓝白色钝化膜是如此, 三价铬盐蓝白色钝化膜也是如此; 这是由于蓝白色钝化膜层太薄的缘故。为此, 在增加蓝白色钝化膜的厚度方面进行了努力, 终于研制成功了一种能获得较厚、具有高耐蚀性钝化膜的 WX-3TC 三价铬蓝白色钝化剂及其钝化工艺, 盐雾试验出现白锈的时间可达 240h 以上, 从而解决了蓝白色钝化膜耐腐蚀性差的难题。

[关键词] 锌钝化; 蓝白色; 三价铬; 高耐蚀

[中图分类号] TQ153.1; TG174.451

[文献标识码] B

[文章编号] 1001-3660(2007)02-0070-03

Preparation Process of Trivalent Chromium Blue White Passivating Film with High Corrosion Resistance

SHEN Pin-hua, QIAN Bao-liang

(Shanghai Yongshen Auxiliary Agent factory, Shanghai 200331, China)

[Abstract] Poor corrosion resistance of blue white passivating layer on zinc plated layer is a long-term problem which can not be settled in electroplating trade. The blue white passivating film of trivalent chromium is similar to that of hexavalent chromium. This is the reason that the blue white passivating film is too thin. So, in order to settle the problem, a kind of process to acquire compare thick passivating film, high corrosion resisting WX-3TC trivalent chromium blue white desensitizer and its means were successful obtained. The white rust appears after 240h in salt spray test, thus the poor corrosion resistance of blue white passivating film can be settled.

[Key words] Zinc passivating; Blue white; Trivalent Chromium; High corrosion resistance

1 一般的三价铬蓝白色钝化工艺

1.1 三价铬蓝白色钝化膜成膜机理

一般三价铬蓝白色钝化溶液由三价铬盐、硫酸、硝酸和氢氟酸等成份组成。

在六价铬盐彩色钝化中, 钝化膜中三价铬化合物是构成钝化膜的骨架, 它是不溶性的, 而可溶性的六价铬盐则镶嵌在骨架中。钝化膜中的六价铬对膜层有自修复能力, 因为蓝白色钝化膜没有六价铬成份, 膜层非常薄, 所以抗蚀性差, 一般盐雾试验好的也只能达到 72h 左右, 差的甚至 24h 都难以通过^[1]。

三价铬蓝白色钝化膜的成膜机理与低铬和超低铬六价铬钝化有相同之处。所不同的是, 溶液中本身没有六价铬或只有极微量的六价铬, 这样, 在化学抛光和成膜的过程中, 就几乎没有还原六价铬的过程。

1) 锌溶解过程: $\text{Zn} + 2\text{H}^+ \rightarrow \text{Zn}^{2+} + \text{H}_2 \uparrow$

2) 膜形成过程: $\text{Zn}^{2+} + 2\text{Cr}^{3+} + y\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Zn}_x\text{Cr}_y\text{O} + 2y\text{H}^+$

形成钝化膜的条件是: 溶液的 pH 值必须提高到 2.0 左右。

在这一 pH 值条件下, 钝化膜可在溶液中形成。这样虽对成膜有利, 可在这样的酸度下, 就不能对锌层起化学抛光作用了。要解决这一矛盾, 可增加一道淡硝酸出光工序来弥补。

一般三价铬蓝白色钝化膜的耐盐雾性与在六价铬钝化溶液中所获得的蓝白色钝化膜相仿, 甚至还要差一些。其钝化膜结构简式可以表示为: $\text{Cr}_2\text{O}_3 \cdot \text{Zn} \cdot x\text{H}_2\text{O}^{[2]}$ 。

1.2 一般三价铬钝化溶液的配方和操作条件

| | |
|-------|---------------|
| 三氯化铬 | 30 ~ 50 g/L |
| 氟化铵 | 1.5 ~ 2.5 g/L |
| 硝酸钴 | 3 ~ 5 g/L |
| 硝酸 | 3 ~ 5 mL/L |
| pH 值 | 1.8 ~ 2.2 |
| 温度 | 室温 |
| 溶液中时间 | 15 ~ 30 s |
| 空气中时间 | 3 ~ 5 s |

1.3 工艺流程

镀锌→清洗→0.5% ~ 1.5% 淡硝酸溶液出光→清洗(或不清洗)→钝化→清洗→浸钝化膜保护剂→热风离心干燥或压缩空气吹干。

由于一般蓝白色钝化膜耐腐蚀性差, 为了提高其抗腐蚀性, 所以钝化后再复一层保护膜是有必要的。保护膜分有机和无机两大类, 有机的多用水性清漆, 但涂覆后蓝白色会消失,

[收稿日期] 2007-01-15

[作者简介] 沈品华(1938-), 男, 浙江慈溪人, 高级工程师, 长期从事电镀工艺和电镀添加剂研究。

因此不大受欢迎。无机的多是硅水解化合物,优点是基本不影响钝化膜蓝白色外观,干后膜层坚硬,耐磨性好,如 ZP-1 钝化膜保护剂。

2 WX-3TC 高耐蚀三价铬钝化工艺

2.1 钝化膜的厚度是抗蚀性的关键

根据文献资料,三价铬蓝白色钝化膜的厚度只有 80nm 左右,而三价铬彩色钝化膜的膜层厚度为 $0.25 \sim 1 \mu\text{m}$ ^[3],所以三价铬蓝白色钝化膜的抗腐蚀性差主要是钝化膜层太薄的缘故。我们已经试验成功了 WX-3C 三价铬彩色钝化剂,用其制备的钝化膜抗蚀性超过六价铬彩色钝化膜,盐雾试验出现白锈的时间可超过 144h。能否在此基础上获得三价铬蓝白色钝化膜? 如果可能,则就能解决蓝白色钝化膜抗蚀性的难题。

传统的六价铬钝化膜是通过锌的溶解、铬酸根的还原以及三价铬凝胶析出而形成,膜层中含有六价铬,钝化膜有自修复能力,因此有较好的耐蚀性。三价铬膜层中没有呈六价铬的铬酸根离子,它是通过锌的溶解形成锌离子,同时溶液的 pH 值上升,三价铬直接与锌、氢氧根等离子反应,形成不溶性的三价铬化合物凝结在锌层表面形成钝化膜。要获得较厚钝化膜的方法之一,是提高钝化溶液的温度。但试验表明,单靠提高三价铬钝化膜厚度,还达不到盐雾试验出现白锈的时间超过 240h 以上的目的。

提高 Co 盐的浓度,也能提高钝化膜的抗蚀性。这可能是由于钴与锌形成置换层的关系,锌钴合金有极佳的抗蚀性能,这是大家都熟知的。某些阴离子参杂在钝化膜中也能提高钝化膜的抗蚀性,稀土金属能提高钝化膜的抗蚀性也有不少报告。纳米级微粒作钝化膜的封孔剂能显著提高钝化膜的抗蚀性,可克服三价铬钝化膜层中无六价铬因而无自修复能力的缺点。用纳米级微粒去填充钝化膜的微孔,从而使膜层更致密,以此来弥补无六价铬的不足^[4]。加入上述一些化合物,并且与适当的配位化合物配位,以及加入某些稳定剂,钝化膜的抗蚀性可大大提高。钝化溶液加温虽能提高三价铬钝化膜的抗蚀性,但加温一是要消耗能源,二是使钝化膜的干涉色较浓,达不到蓝白色的色泽要求。能不能在常温条件下获得较厚的钝化膜,而且使钝化膜带的干涉色较淡些? 这是我们试验的另一目标。

本试验成功的关键在于封孔促进剂和增蓝剂。封孔促进剂能在常温下加速膜层的形成,从而得到较厚的钝化膜。

解决了钝化膜的抗蚀性问题,接下来就要解决色泽问题,因为厚的三价铬钝化膜得不到蓝白色的外观。镀锌是一种防护性镀层,本来是不讲究外观的。我们可以从早期苏联的《电镀工作者手册》和其他有关文献中看到,镀锌铬酸盐钝化的配方中,只有铬酸盐和硫酸,没有硝酸,镀液中也不加光亮剂,这样获得的钝化膜是土黄色的。硝酸是氧化性很强的酸,它能对锌层起化学抛光作用,而硫酸几乎没有这一功能。后来由于镀锌槽加入了光亮剂,获得了光亮镀锌层,钝化配方中又引入了硝酸,所以钝化膜的外观变得越来越光亮,对色泽要求也越来越高。其实钝化膜的外观没有必要去苛求它,只要看得过去就行。但对于这种已约定俗成的事,一时要改变它谈何容易。

为了尽可能使蓝白色接近通常薄的钝化膜外观要求,我们试验了一种能使钝化膜增蓝的方法,这其实是一种锦上添花的方法。这种方法不能提高钝化膜的抗蚀性,只是对外观起装饰作用而已。这一方法非常简单,不需要增加工序,只要在钝化和清洗后,在接下来烫热水工序的热水中,加入 $0.1 \sim 0.2 \text{ g/L}$ 的增蓝剂即可。经过有增蓝剂存在的烫热水,然后离心干燥,就能获得具有高抗蚀性的三价铬蓝白色钝化膜。这种蓝白色钝化膜对体积小的镀锌零件(如螺丝螺母)比较适宜,对面积较大的零件表面还有点发花或发雾。至于这种发花和发雾,是否能达到用户的要求,那要由用户决定。

2.2 WX-3TC 三价铬蓝白色钝化剂的组成

WX-3TC 三价铬蓝白色钝化剂的组成远比一般三价铬蓝白色钝化溶液复杂,组成成分较多。它由三价铬盐、络合剂、成膜促进剂、氧化剂、稳定剂、稀土金属和封孔促进剂等组成。现介绍如下:

1) 三价铬盐 三价铬盐是蓝白色钝化膜成膜的主剂。三价铬盐品种较多,有硝酸铬、硫酸铬、氯化铬和铬矾(硫酸铬钾,又称钾铬矾;硫酸铬铵,又称铵铬矾)。经试验,以硝酸铬为佳。

2) 氧化剂 它能使镀锌层溶解而产生锌离子,可促使钝化膜形成。氧化剂有双氧水、硝酸盐、卤酸盐、过硫酸盐等。早期的三价铬钝化剂常用双氧水作氧化剂,但双氧水在溶液中不稳定,尤其当溶液在工作后,溶入了金属离子,更易分解,所以我们未使用它,而主要使用硝酸盐。

3) 络合剂 它能与锌和三价铬离子形成配位化合物,还能控制成膜速度,使钝化液稳定性提高,能延长钝化溶液的使用寿命。络合剂有氟化物、有机羧酸以及它们的混合物,如丙二酸、草酸、戊二酸、马来酸和苹果酸等。络合剂的络合强度要恰到好处,如络合性太强,成膜速度慢,膜层薄,甚至不能成膜;如络合性太弱,钝化液稳定性差,膜层无光泽。选用适当的络合剂,是获得优质钝化膜和能使钝化溶液稳定的一项重要参数。我们选用了两种络合剂。

4) 稳定剂 稳定剂能稳定钝化溶液中三价铬的价态,还用来稳定钝化溶液的 pH 值。一些低碳链的羧酸盐有较好稳定 pH 值的能力。

5) 成膜促进剂 促进剂可加速膜层形成,因而能在常温下获得较厚的钝化膜。可用有机或无机阴离子,如 NO_3^- 、 SO_4^{2-} 、 PO_4^{3-} 、 F^- 、 Cl^- 、 SiO_2^- 、 SiF_2^- 、 BF_4^- 和 RCOOH 等。

6) 其它金属盐 主要调整钝化膜的外观与耐蚀性,可用的金属元素有 Ag、Cu、V、Ti、Y、Nb、Ta、Al、Ga、In、Mn、Sb、Ti、Fe、Mo、Co、Ni、Ce 和镧系稀土元素等。

7) 封孔剂 为了克服三价铬钝化剂耐蚀性差的难题,在钝化剂中直接加入具有纳米级微粒的封孔剂去填充钝化膜层的微孔,可大大提高钝化膜的耐蚀性。

2.3 WX-3TC 三价铬彩色钝化剂的配方和操作条件

| | |
|------------------|--------------|
| WX-3TC 三价铬蓝白色钝化剂 | 100 mL/L |
| WX-3TC 封孔促进剂 | 60 mL/L |
| 硝酸 | 0.3 mL/L |
| pH | 2.0 ~ 2.3 |
| 温度 | (30 ± 10) °C |
| 钝化时间 | 30 ~ 60 s |

2.4 工艺流程

镀锌→清洗→0.5%~1.5%淡硝酸溶液出光→清洗(或不清洗)→钝化→清洗→浸增蓝溶液(增蓝粉0.1~0.2g/L,温度80~100℃)→热风离心干燥。

2.5 工艺条件对钝化膜质量的影响

1) 钝化溶液的浓度 三价铬的含量可通过化学分析控制,以10g/L左右为宜。

2) 封孔促进剂的影响 要提高三价铬蓝白色钝化膜的抗蚀性,封孔促进剂是关键。试验表明,2.3中的三价铬蓝白色钝化配方如果不加封孔促进剂,那么盐雾试验出现白锈的时间仅为72h左右;加入20 mL/L,盐雾试验出现白锈的时间可达96h左右;加入40 mL/L,盐雾试验出现白锈的时间可达144 h左右;加入60 mL/L,盐雾试验出现白锈的时间可达240 h以上;再增加加入量,抗盐雾试验能力不再提高。

3) pH值 三价铬蓝白色钝化溶液的pH值是一个重要参数,约在 2 ± 0.2 之间,可用0.5~5.0的精密pH试纸测量。pH值在1.8~2.2之间是钝化膜在溶液中成膜的条件,低于1.8,膜层难以形成,不能得到厚的钝化膜,抗蚀性能差;高于2.4会影响钝化膜的结合力,膜层疏松,表面光亮度差。

4) 温度 三价铬彩色钝化溶液的自催化性较弱,加温能提高钝化膜的厚度,促进反应加速进行。但加温要消耗能源,而且也不太方便,所以我们将配方试验成尽可能接近室温的条件。一般来说,溶液温度低,成膜速度慢,形成的膜层较薄,但如适当提高pH值和加入成膜促进剂,则也能获得较厚的钝化膜。溶液温度越高,膜层越厚,抗盐雾性也越好。美国专利中有将钝化液加温到沸腾状态,据说,盐雾试验能达到1000h^[3]。但如果在常温下能达到这一要求,当然更好。我们选用的温度是常温,但在寒冷天气时 also 需适当加温,一般以不低于20℃为佳。

5) 钝化时间 时间长短影响钝化膜的厚度,时间短,膜层薄,反之则膜层厚。一般控制在30~46s之间。

3 结 论

1) 一种可获得盐雾试验出现白锈的时间达240h以上的三价铬蓝白色钝化液配方和工艺条件如下:

| | |
|------------------|----------|
| WX-3TC 三价铬蓝白色钝化剂 | 100 mL/L |
| WX-3TC 封孔促进剂 | 60 mL/L |
| 硝酸 | 0.3 mL/L |
| pH | 2.0~2.3 |
| 温度 | (30±10)℃ |
| 钝化时间 | 30~60 s |

2) 抗蚀性好的关键在于加入了特制的封孔促进剂,使获得的膜层较厚,并封闭了钝化膜的孔隙。封孔促进剂加入量与钝化膜的抗蚀性直接相关,以60 mL/L为最佳,加入量少,抗蚀性递减,加入量多,也不起好的作用。

3) 使蓝白色钝化膜外观达到要求是靠烫热水工序中加入0.1~0.2g/L增蓝粉来达到的,对小零件较适用,面积大的零件表面还有点发花或发雾。

4) 1)中的三价铬钝化配方加温到50℃以上,可作为三价铬彩色钝化液用,有更好的抗蚀性能。

[参 考 文 献]

- [1] 储荣邦,沈品华,张金梅,等.光亮氯化钾镀锌[M].上海:上海科学技术文献出版社,1991.251-256
- [2] 沈品华,屠振密.电镀锌及锌合金[M].北京:机械工业出版社,2002.106-180
- [3] Preikschat, et al. Chromate-free conversion layer and process for producing the same[P]. USP:6287704,2001-09-11.
- [4] 叶金堆.三价铬高耐蚀性钝化技术[J].表面科学与工程,2006,3(1):24-27

2007 年《表面技术》杂志征订启事

《表面技术》杂志由中国兵器工业第五九研究所、中国兵工学会防腐包装分会和兵器工业防腐包装情报网主办。创刊于1972年,是全面介绍金属和非金属表面处理技术的中、高级专业技术刊物。本刊为中国中文核心期刊,中国科技论文统计源刊(中国科技核心期刊),中国科技引文数据库统计源刊,中国期刊全文数据库全文收录期刊,《中国核心期刊(遴选)数据库》收录期刊,中国期刊网全文收录期刊,中国学术期刊(光盘版)入编期刊,《CA》(美国)收录用刊,《CSA:MI》收录用刊。本刊主要报道电镀技术、涂料与涂装技术、化学转化膜技术、真空镀膜、三废治理及环保方面的科学研究、新技术、新工艺等方面的内容。

《表面技术》杂志主要栏目有:综述与专论、试验研究、应用

技术、工艺研究、经验交流及生产实践等。本刊为双月刊,逢双月10日出版。定价8.00元/册,全年定价48.00元。如到编辑部联系补订,平寄另加邮资12.00元,共计60.00元。欢迎广大读者订阅。

连续出版物号:ISSN 1001-3660
CN 50-1083/TG

邮发代号:78-31 订阅处:全国各地邮局

地 址:重庆市九龙坡区石桥铺渝州路33号《表面技术》

编辑部

邮 编:400039 电话/传真:023-68792193 68793154

E-mail: wjqkbm@vip.163.com