

硫酸铈对三价铬钝化膜耐腐蚀性的影响研究

王楠¹, 孙杰¹, 孙慧艳²

(1.沈阳理工大学 环境与化学工程学院, 沈阳 110159;

2.沈阳黎明航空发动机(集团)公司热表处理厂, 沈阳 110043)

摘要:目的 研究硫酸铈对三价铬钝化膜耐蚀性能的影响。方法 通过在三价铬镀铬盐溶液中分别添加 0.3、0.5、0.8、1.0、1.5 g/L 的硫酸铈, 然后通过极化曲线测试, 对比不同硫酸铈添加量的钝化膜的腐蚀电流密度, 确定硫酸铈在三价铬镀铬盐溶液中的最佳添加量, 然后分别制备未添加硫酸铈和添加最佳添加量硫酸铈的三价铬钝化膜, 通过电化学工作站 CHI660E 测量 Tafel 极化曲线和电化学阻抗谱。分析钝化膜的电化学性能, 研究不同钝化膜的耐腐蚀性。观察试样表面的微观形貌, 对比添加硫酸铈和未添加硫酸铈的钝化膜的微观形貌。**结果** 通过极化曲线测试发现, 当硫酸铈的添加量为 1.0 g/L 时, 钝化膜的腐蚀电流密度小于其余添加量的钝化膜, 添加硫酸铈和未添加硫酸铈的钝化膜的耐蚀性能不同, 添加硫酸铈后的钝化膜性能得到改善, 且钝化膜膜层的微观形貌发生改变。**结论** 添加硫酸铈后, 三价铬钝化膜的耐腐蚀性能增强。当硫酸铈的添加量为 1.0 g/L 时, 腐蚀电流密度最小, 为 $3.835 \times 10^{-6} \text{ A/cm}^2$, 耐腐蚀性能优于其余钝化膜。

关键词: 三价铬; 钝化; 硫酸铈; 镀锌; 镀铬; 稀土元素

中图分类号: TG174.4 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3660(2016)11-0113-05

DOI: 10.16490/j.cnki.issn.1001-3660.2016.11.017

Effects of Cerous Sulfate on the Corrosion Resistance of Trivalent Chromium Passivation Film

WANG Nan¹, SUN Jie¹, SUN Hui-yan²

(1.College of Environmental and Chemical Engineering, Shenyang Ligong University, Shenyang 110159, China;

2.Shenyang Liming Aero Engine (Group) Company Heat Treatment Plant, Shenyang 110043, China)

ABSTRACT: The work aims to study the effects of cerous sulfate on corrosion resistance of trivalent chromium passivation film. 0.3 g/L, 0.5 g/L, 0.8 g/L, 1.0 g/L and 1.5 g/L of cerium sulfate was added in trivalent chromium plating salt solution respectively. Then the corrosion current density of passivation film added with different addition volumes of cerous sulfate was compared through polarization curve test so as to determine optimal addition volume of cerous sulfate in the trivalent chromium plating salt solution. Later, trivalent chromium passivation films without cerous sulfate and with optimal addition volume of cerous sulfate were prepared respectively. Tafel polarization curve and electrochemical impedance spectroscopy (EIS) were measured by electrochemical workstation CHI660E. Electrochemical properties of the passive films were analyzed and the corrosion resistance of different passivation films was studied as well. The morphology of the passivation films with and without

收稿日期: 2016-01-22; 修订日期: 2016-08-04

Received: 2016-01-22; **Revised:** 2016-08-04

作者简介: 王楠(1989—), 男, 硕士研究生, 主要研究方向为表面工程。

Biography: WANG Nan(1989—), Male, Master, Research focus: surface engineering.

通讯作者: 孙杰(1971—), 男, 博士, 教授, 主要研究方向为腐蚀科学与防护技术。

Corresponding author: SUN Jie(1971—), Male, Doctor, Professor, Research focus: corrosion science and protection technology.

cerium sulfate cerium sulfate was compared. When the addition volume of cerous sulfate was 1.0 g/L, corrosion current density of the passivation film was less than that of passivation films with other volumes of cerous sulfate. Corrosion resistance of passivation film with cerous sulfate differed from those without cerous sulfate, and the former was provided with better performance and different morphology. Therefore, corrosion resistance of the trivalent chromium passivation film is improved when added with cerous sulfate. The corrosion current density is the minimum 3.835×10^{-6} A/cm² and the corrosion performance is superior to that of other films when 1.0 g/L of cerous sulfate is added.

KEY WORDS: trivalent chromium; passivation; cerium sulfate; zinc plating; chromium plating; rare earth element

在表面处理行业中,应用范围很广泛的镀种之一是镀铬层,这是由于镀铬层的硬度、耐腐蚀性能、耐磨损性能和装饰性能良好。镀铬层既可作为装饰性镀层,还可用作功能性镀层。传统的六价铬镀铬溶液中含有易挥发和毒性大的成分,对环境的损害严重,还会危害人体健康^[1-3]。由于三价铬盐溶液镀铬钝化的性质与六价铬钝化类似,但危险性却低于六价铬,所以三价铬盐溶液镀铬钝化获得了较高的重视^[2]。

目前,三价铬盐溶液镀铬钝化的使用范围进一步扩大,在很多方面已逐渐代替六价铬钝化^[3-6]。但是还需不断完善三价铬盐溶液的镀铬工艺,使镀铬工艺变得简单易操作,并符合大规模的生产要求,进一步降低资源消耗^[8-10]。稀土元素的原子具有较大的原子半径,其化学性质活泼,可以细化晶粒,改变膜层致密度,增加材料表面的活性,提高共渗层的耐磨性和耐蚀性^[11-12]。三价铬盐溶液中加入稀土元素是否影响镀铬钝化膜的性能的报道较少,因此很有必要开展对稀土元素掺杂三价铬钝化膜性能影响的研究^[13-15]。

本实验在三价铬钝化液中添加稀土元素铈,在镀锌层上进行化学镀铬,然后进行膜层性能测试、极化曲线测试和阻抗测试,通过与未添加硫酸铈的三价铬钝化液所获得的三价铬膜层的相应测试数据进行对比分析,研究其对三价铬钝化膜耐蚀性能的影响。

1 试验

1.1 镀锌层的制备

实验以 50 mm×30 mm×1 mm 的低碳钢做阴极,0 号锌板当作阳极,采用钾盐镀锌体系。基材前处理:120[#]、400[#]砂纸依次打磨→去离子水冲洗→碱

洗除油→热水冲洗→酸洗除锈→去离子水冲洗。

电镀锌工艺:镀液成分为 180~220 g/L KCl, 40~80 g/L ZnCl₂, 5~30 g/L H₃BO₃, 5~30 ml/L 柔软剂 DZ-03A, 1~5 ml/L 光亮剂 DZ-03B; 温度 θ 为 10~50 ℃, pH 值为 3.0~6.0, J_k 为 1~10 A/dm², t 为 10~20 min, 所得镀层厚度在 8~12 μm 之间。

1.2 钝化膜的制备及钝化液配方和钝化工艺

实验选用的钝化液配方为:氯化铬 18~30 g/L, 柠檬酸 15 g/L, 丙二酸 5~15 g/L, 硫酸亚铁 1~10 g/L, 硫脲 5~15 g/L, 硝酸钠 5~10 g/L, 磷酸二氢钠 10~20 g/L。实验中,采用普通的商用镀锌板^[5-6]。

向钝化液中分别添加 0、0.3、0.5、0.8、1.0、1.5 g/L 的硫酸铈,钝化工艺流程为:镀锌板出光处理(1%的硝酸 3~5 s)→去离子水冲洗→常温钝化→空停(3~8 s)→去离子水冲洗→热水浸泡(60 ℃, 30 s)→封闭处理→热风吹干。

钝化工艺条件: pH 值为 1.5~1.8, 钝化时间为 5~25 s。最佳工艺条件: pH=1.6, 钝化时间 10 s。添加硫酸铈后的最佳钝化时间为 15 s, 并在室温下进行,放置 1 d 后测定极化曲线和电化学阻抗^[7-8]。

1.3 钝化膜性能测试

使用日本岛津 SSX-550 型扫描电镜对试样表面进行微观形貌观察。根据 GB 9791—88 对实验获得的钝化膜进行检测,使用适当的压力手拿无砂橡皮在试样表面循环摩擦 10 次,膜层未产生磨损和脱落的现象为合格。通过电化学工作站 CHI660E 测量 Tafel 极化曲线和电化学阻抗谱(EIS)。在测量过程中使用三电极体系,其中饱和甘汞电极用来作为参比电极,铂电极作为辅助电极,试验电极使用不同的三价铬钝化膜,电解质液是 5%NaCl 溶液。塔菲尔曲线测试参数设置:自腐蚀电位±300 mV,扫

描速率 5 mV/s。电化学阻抗测试参数设置：频率范围为 100 kHz~0.01 Hz，起始电位为自腐蚀电位。电化学阻抗谱测试的基准点位使用开路电位，频率范围 100 kHz~0.01 Hz，交流振幅 5 mV。

2 结果与讨论

2.1 钝化膜外观及结合力检测

未添加硫酸铈和添加硫酸铈试样的膜层都是黑亮且均匀致密。根据 GB/T 9791—2003 分别用 40 号 Whatman 滤纸在未添加硫酸铈钝化膜、加入硫酸铈的钝化膜的表面轻擦 10 次，发现钝化膜并没有脱落，说明这两种试样的附着力都合格^[9]。

2.2 不同硫酸铈添加量对钝化膜耐腐蚀性的影响

硫酸铈的添加量对腐蚀电流密度的影响见图 1，可知当硫酸铈的添加量小于 1.0 g/L 时，逐渐增加硫酸铈，钝化膜的腐蚀电流密度逐渐减小，钝化膜的耐蚀性逐渐增强。当硫酸铈的添加量大于 1.0 g/L 时，钝化液中有沉淀析出，腐蚀电流密度逐渐增大，即钝化膜的耐蚀性逐渐减弱。当硫酸铈的添加量为 1.0 g/L 时，钝化膜的腐蚀电流密度最小，则钝化膜的耐蚀性最强。

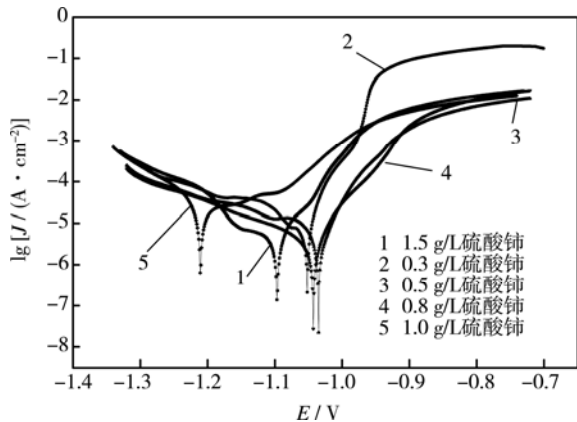


图 1 硫酸铈的添加量对钝化膜腐蚀电流密度的影响
Fig.1 Effect of different cerium sulfate content on the density of the corrosion current

2.3 硫酸铈对钝化膜电化学性能的影响

不同钝化膜层的塔菲尔极化曲线如图 2 所示，可知镀锌片经钝化处理后，自腐蚀电位提高了约 50 mV，有较明显的正移，自腐蚀电流密度降低 1

个数量级，说明该钝化膜能有效抑制电解质溶液中的 Cl^- 渗透，起到了隔离作用，降低了锌的活性溶解以及电子在阳极和阴极之间的转移速度，使阳极和阴极极化曲线均向电流减小的方向移动，该钝化膜的形成重点是阻止镀锌层阳极发生氧化反应和阴极发生还原反应，使所有的电化学进程受到阻碍，从而延缓镀锌层的腐蚀。从图 2 还能发现，通过钝化处理的镀锌层经过电化学测试后，其腐蚀电流密度显著减小，腐蚀电流密度与镀锌片试样的耐腐蚀性能成反比，同一时间阳极极化的极化程度明显大于阴极极化的极化程度，其腐蚀过程为阳极控制型。所以黑色钝化膜沉积在基体表面上可以减缓镀锌层的阴极反应过程，显著降低了电化学反应进程，从而降低了电镀锌膜层的腐蚀速率，间接到达了保护基体不被破坏的目的。在钝化液中加入 1.0 g/L 硫酸铈后进行化学钝化形成的钝化膜，经测量腐蚀电流密度达到最小，其耐蚀性明显优于其他试样。

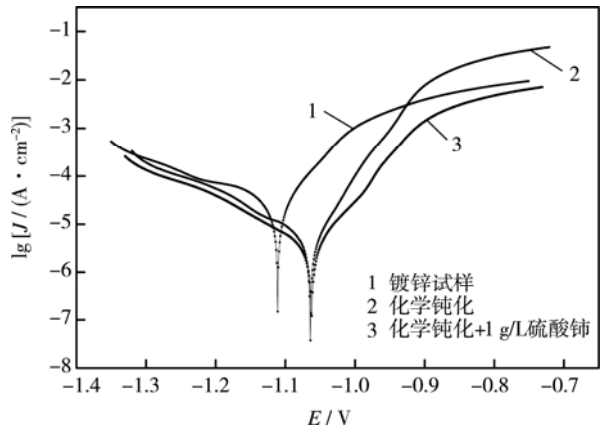


图 2 不同钝化膜层塔菲尔极化曲线
Fig.2 Tafel Polarization curves of different passivation films

图 3 是镀锌试样及其经过不同钝化方式处理而获得的黑色钝化膜试样所测量的电化学交流阻

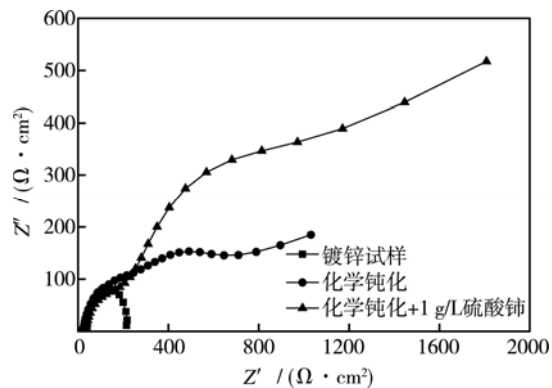


图 3 不同钝化膜层的阻抗谱波特图
Fig.3 Impedance spectra Potter of different passivation films

抗谱。由图 3 可知,镀锌试样的阻抗谱曲线表现为完整的单一容抗弧。化学钝化试样的阻抗谱曲线在高频区呈一个被压扁的容抗弧,即受电化学反应控制,低频区出现直线,显示出扩散控制的特征。在化学钝化液中加入硫酸铈后,所测得的阻抗谱曲线同样在高频区出现了一个容抗弧,但其直径明显增大,表明反应电阻增加,在低频区是扩散控制,呈直线。加入 1 g/L 硫酸铈后,阻滞了腐蚀反应的进行,降低了腐蚀速率,使镀锌板耐蚀性增强。

2.4 钝化膜微观形貌分析

通过图 4 对比可以发现,未添加硫酸铈的钝化膜(图 4a)的表面组织匀称、结构完整细密,而添加硫酸铈的钝化膜(图 4b)的表面凹凸不平,膜层结构发生改变,粗糙程度增加。可见添加硫酸铈后的钝化膜的实际表面积增加,这样使得添加硫酸铈后钝化膜层的极化电阻增大,腐蚀电流密度减小,因此添加硫酸铈后的钝化膜的耐蚀性增强。

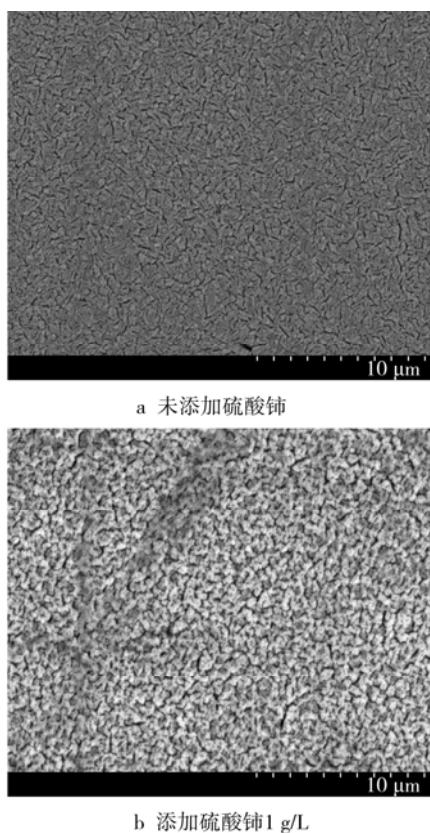


图 4 不同钝化膜的扫描电镜(SEM)

Fig.4 Scanning electron microscopy (SEM) of different passivation films: a) addition of cerium sulfate, b) cerium sulfate 1 g/L

3 结论

1) 在三价铬镀铬盐溶液中硫酸铈的添加量为 1.0 g/L 时,钝化膜的耐腐蚀性明显优于其他添加量的钝化膜。

2) 添加硫酸铈使三价铬钝化膜的耐腐蚀性能得到改善,并使钝化膜膜层的结构发生改变,增加了膜层的实际表面积,提高了三价铬钝化膜的耐腐蚀性能。

参考文献:

- [1] 于元春, 李宁, 胡会利, 等. 无铬钝化与三价铬钝化的研究进展[J]. 表面技术, 2005, 24(5): 8—9.
YU Yuan-chun, LI Ning, HU Hui-li, et al. Research Progress on the Research of Chromium Free Passivation and Trivalent Chromium Passivation[J]. Surface Technology, 2005, 24(5): 8—9.
- [2] 答建成, 周细应, 周涛, 等. 汽车零部件表面强化技术研究现状及展望[J]. 表面技术, 2015, 44(7): 68.
DA Jian-cheng, ZHOU Xi-ying, ZHOU Tao, et al. Automotive Parts Surface Strengthening Technology Research Situation and Prospect[J]. Surface Technology, 2015, 44(7): 68.
- [3] 李崇幸. 电镀锌层无铬钝化工艺的研究[D]. 哈尔滨: 哈尔滨工业大学, 2009.
LI Chong-xing. Study on Chromium Free Passivation Technology of Electro Galvanized Coating[D]. Harbin: Harbin Institute of Technology, 2009.
- [4] 钱余海, 戴毅刚, 陈红星, 等. 镀锌(合金)钢板无/低铬钝化技术研究状况[J]. 腐蚀科学与防护技术, 2004, 16(4): 221—225.
QIAN Yu-hai, DAI Yi-gang, CHEN Hong-xing, et al. Study on the Technology of Galvanized (Alloy) Steel Plate with No/Low Chromium Passivation Technology[J]. Corrosion Science and Protection Technology, 2004, 16(4): 221—225.
- [5] 毕四富, 李宁, 屠振密, 等. 镀锌层三价铬黑色钝化工艺与性能研究[J]. 电镀与涂饰, 2007, 26(8): 16—17.
BI Si-fu, LI Ning, TU Zhen-mi, et al. Zinc Coating Trivalent Chromium Black Passivation Process and Performance[J]. Electroplating & Finishing, 2007, 26(8): 16—17.
- [6] 周慧云, 李继红, 刘斌, 等. 化学镀镍层缓蚀工艺研究[J]. 表面技术, 2014, 43(5): 81.
ZHOU Hui-yun, LI Ji-hong, LIU Bin, et al. Study on Corrosion Inhibition Process of Electroless Nickel Plating [J]. Surface Technology, 2014, 43(5): 81.

- [7] 刘伟振, 孙杰, 孙慧艳. 镀锌板常温三价铬黑色钝化膜的制备及其耐蚀性能[J]. 材料保护, 2007, 40(2): 6—7.
SUN Jie, LIU Wei-zhen, SUN Hui-yan. Preparation and Corrosion Resistant Properties of Trivalent Chromium Black Passivation Film at Room Temperature at Normal Temperature[J]. Materials Protection, 2007, 40(2): 6—7.
- [8] 刘艳, 张建刚, 冯立明. 稀土元素对镀锌层三价铬彩色钝化膜耐蚀性的影响[J]. 材料保护, 2012, 45(4): 3.
LIU Yan, ZHANG Jian-gang, FENG Li-ming. The Effect of Rare Earth Elements on the Corrosion Resistance of Trivalent Chromium Passivation Film on Zinc Plating Layer[J]. Materials Protection, 2012, 45(4): 3.
- [9] 李峰, 张建周, 马慧媛, 等. 稀土盐对铝合金硼硫酸阳极氧化膜层性能的影响[J]. 表面技术, 2014, 43(6): 95.
LI Feng, ZHANG Jian-zhou, MA Hui-yuan, et al. The Effect of Rare Earth Salts on the Properties of the Anodic Oxide Coatings on Aluminum Alloys[J]. Surface Technology, 2014, 43(6): 95.
- [10] 尚思通, 小米·盖尔. 锌与锌合金镀层三价铬钝化的优越性分析[J]. Plating and Finishing, 2007, 29(6): 28—31.
SHANG Si-tong, GAIL M. The Superiority of Zinc and Zinc Alloy Plating in Trivalent Chromium Passivation Analysis[J]. Plating and Finishing, 2007, 29(6): 28—31.
- [11] 石铁, 左禹, 赵景茂, 等. 铝合金表面电解沉积稀土转化膜工艺研究[J]. 电镀与涂饰, 2005, 24(6): 22—25.
SHI Tie, ZUO Yu ZHAO Jing-mao, et al. Rare Earth Conversion Film Aluminum Alloy Surface Electrolytic Deposition Process[J]. Plating and Finishing, 2005, 24(6): 22—25.
- [12] 邹锦光, 刘建平, 曾振欧, 等. 镀锌层的三价铬钝化[J]. 电镀与涂饰, 2005, 24(8): 46—48.
ZOU Jin-guang, LIU Jian-ping, ZENG Zhen-ou, et al. Zinc Coating Trivalent Chromium Passivation[J]. Electroplating & Finishing, 2005, 24(8): 46—48.
- [13] 卢琳, 李晓刚, 宫丽, 等. 镀锌层无铬(VI)钝化的现状与发展趋向[J]. 轧钢, 2007, 24(5): 44—45.
LU Lin, LI Xiao-gang, GONG Li, et al. Galvanized Layer without Chromium (VI) Current Situation and Development Trend of Passivation[J]. Rolling, 2007, 24(5): 44—45.
- [14] 伍远辉, 罗宿星, 付盈盈, 等. 氯离子环境下混凝土钢筋的电化学阻抗谱特征[J]. 表面技术, 2011, 40(3): 65—67.
WU Yuan-hui, LUO Su-xing, FU Ying-ying. Electrochemical Impedance of Reinforced Concrete in Chloride Environment Spectrum Characteristics[J]. Surface Technology, 2011, 40(3): 65—67.
- [15] 张金生. 电镀锌板三价铬钝化及工艺研究[D]. 武汉: 武汉材料研究所, 2004
ZHANG Jin-sheng. Trivalent Chromium Passivation and Process Research of Electro Galvanized Sheet[D]. Wuhan: Wuhan Institute of Materials, 2004.