

不同类型镀锌层上 三价铬钝化膜防腐性能的差异

镀锌三价铬钝化工艺正在取代传统的六价铬钝化工艺, 现在人们已经认识到在不同镀锌工艺获得的镀锌层上的三价铬钝化膜有不同的防腐性能。分析了不同类型镀锌层上三价铬钝化膜的防腐原理, 结果显示: 三价铬钝化膜的厚度及其顶部二氧化硅层覆盖形态的不同导致了三价铬钝化膜防腐性能的差异。

■ 东风汽车有限公司工艺研究所 陈 果 编译

众所周知, 不同类型镀锌层上的三价铬钝化膜具有不同的防腐性能。锌酸盐镀液、氰化物镀液和氯化物镀液是3种常用的镀锌溶液, 在实际应用中通常根据需要(如镀液的电流效率和分散能力等)来选择使用哪种镀液。

自三价铬钝化成为最广泛使用的无六价铬钝化技术以后, 确定不同类型镀锌层上三价铬钝化膜防腐性能差异的原理就变得极为重要。本文分析了不同类型镀锌层上三价铬钝化膜的结构特征及其与防腐性能的关系。

1 试验方法

试验样品为三价铬钝化的镀锌薄铁片(150 cm×70 cm), 采用3种(锌酸盐、氰化物、氯化物)镀锌工艺镀锌, 活化、钝化和烘干的

工艺条件都相同。制备样品的工艺流程及条件见图1。通过盐雾试验评估耐腐蚀性能; 通过扫描电子显微镜、X衍射仪、俄歇电子光谱及测定化学电势等手段, 研究三价铬钝化膜的反应机理及其结构特征。

2 分析与讨论

2.1 三价铬钝化膜的防腐性能

通过盐雾试验评价样品的耐腐蚀性能。样品表面出现白锈(即三价铬钝化膜被腐蚀而露出镀锌层)的时间长短表明了三价铬钝化膜耐腐蚀性能的好坏。在盐雾试验中, 出现白锈的时间和比例因镀锌工艺不同而有差异(经240 h盐雾试验, 样品均没有出现红锈), 三价铬钝化膜防腐性能由高到低的顺序为: 锌酸盐工艺>氯化物工艺>氰化物工艺(见图2)。

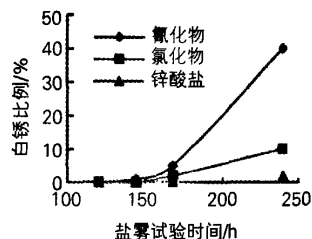


图2 三价铬钝化膜盐雾试验结果

2.2 三价铬钝化膜的结构特征

为弄清三价铬钝化膜在不同种类镀锌层上防腐性能有差异的原因, 研究了三价铬钝化膜的结构特征。图3是用透射电子显微镜拍摄的典型的三价铬钝化膜的照片, 可以看出三价铬钝化膜为3层结构, 不论在哪种类型镀锌工艺的试验样品上都发现了这种3层结构。

图4是用透射电子显微镜、X衍射仪以及俄歇电子能谱对三价铬钝化膜进行检测的结果。研究发现, 在钝化膜底部(与镀锌层界面的结合层)发现了较纯的微粒化合物(见图3中1), 分析表明这层化合物主要由锌元素和氧元素组成, 推测应该为镀锌层表面的氧化物, 是三价铬钝化反应的产物; 图3中的中间层2主要由铬元素和氧元素组成, 推测应该是 $\text{Cr}(\text{OH})_3$; 图3中顶层3主

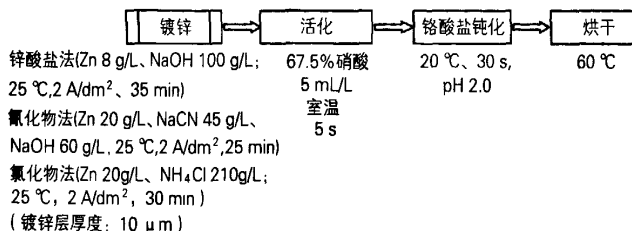


图1 制备样品的工艺流程及条件

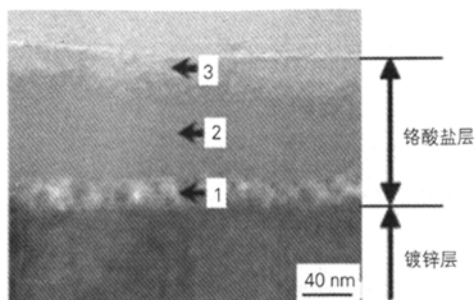


图3 透射电子显微镜拍摄的典型三价铬酸盐钝化层照片

表1 三价铬钝化膜的厚度			nm
镀锌液种类	钝化层	第三层 (二氧化硅层)	
锌酸盐	约95	约35	
氟化物	约85	<20	
氯化物	约75	约20	

射厚度计算得来的。试验发现，锌酸盐镀锌试样钝化膜厚度最大，氟化物镀锌试样钝化膜厚度次之，氯化物镀锌试样钝化膜厚度最小。根据以上试验与测试结果推测，三价铬钝化膜厚度的差异

度有所不同。用俄歇电子能谱仪观察了每个试样的表面状态，结果见图5。由图5可见，硅元素在锌酸盐镀锌试样上的分布是均匀的，表明该试样表层覆盖着一层完整、致密的二氧化硅层；氯化物镀锌试样上二氧化硅层的致密性稍差；而硅元素在氟化物镀锌试样上的分布情况发生了较大变化，二氧化硅层没有完全覆盖其表层。

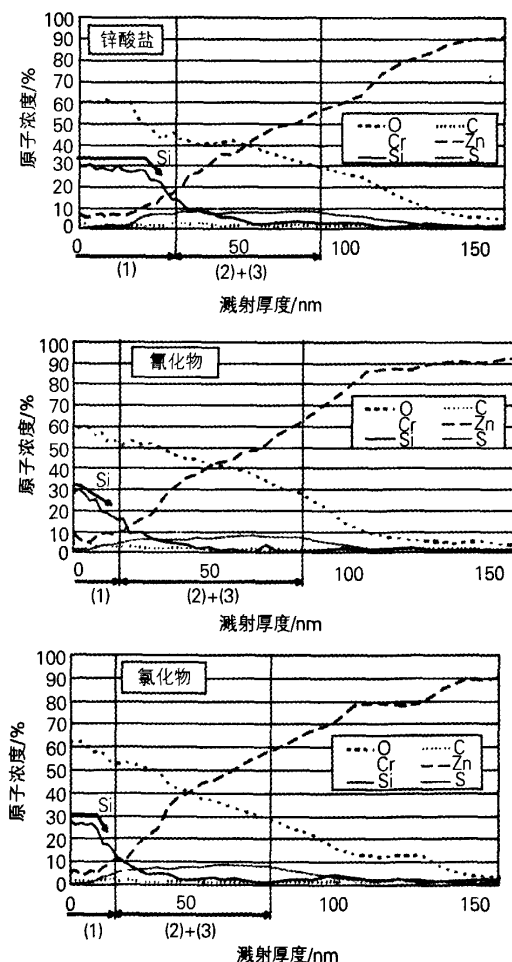


图4 三价铬钝化膜的元素分布图

要组成元素是硅和氧，且硅、氧原子比例大约为1:2，表明铬酸膜顶层的主要成分是二氧化硅。

表1比较了不同类型镀锌试样上三价铬钝化膜的厚度。钝化层厚度是在氧元素和硅元素的浓度达到介于最高值和最低值的中间值时由溅

可能是由于顶部二氧化硅层厚度的不同造成的——二氧化硅层在锌酸盐镀锌试样上的厚度大于在氯化物镀锌试样上的厚度，而在氟化物镀锌试样上没有确定的厚度。

如上所述，不同类型镀锌层上三价铬钝化膜中顶层二氧化硅的厚

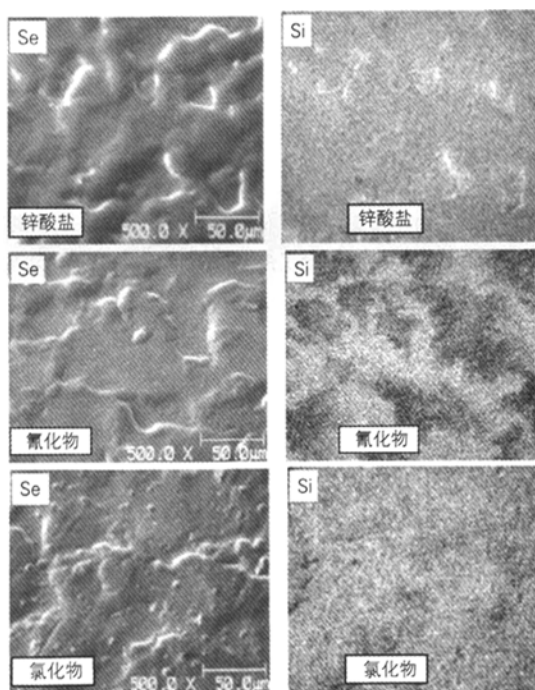


图5 铬酸盐钝化膜的SEM照片和硅元素在不同类型镀锌试样上的分布图

综上，可推测二氧化硅层厚度的不同是导致不同类型镀锌试样上铬酸盐钝化膜耐蚀性有所差别的原因。不少研究者都研究了二氧化硅层的防腐蚀机理，认为二氧化硅层将腐蚀介质和镀锌层隔离起来，从而起到保护作用。 [6]