

DUXIN WUGE
DUNHUA JISHU

镀锌无铬钝化技术

张英杰 董 鹏 著



冶 金 工 业 出 版 社
Metallurgical Industry Press

镀锌无铬钝化技术

张英杰 董 鹏 著

北 京
冶金工业出版社
2014

内 容 提 要

本书对硅酸盐钝化工艺进行了系统的阐述,并通过热力学和量化计算,结合电化学、SEM 及 XPS 等测试手段,分析了硅酸盐钝化膜的成膜机理。作者结合多年来的教学、科研和技术实践,并查阅了国内外大量参考文献,结合无铬钝化最新技术撰写而成。书中介绍了国内外应用较为广泛、性能稳定的成熟工艺,内容涉及新技术、新工艺和清洁生产工艺等。

本书既适合从事电镀、腐蚀与防护、电化学工程等领域的工程技术人员及技术人员使用,也可供大专院校相关专业的师生参考。

图书在版编目(CIP)数据

镀锌无铬钝化技术/张英杰,董鹏著. —北京:冶金工业出版社, 2014. 10
ISBN 978-7-5024-6377-9

I. ①镀… II. ①张… ②董… III. ①镀锌—钝化工艺 IV. ①TQ153. 1

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2014)第 236788 号

出 版 人 谭学余

地 址 北京市东城区嵩祝院北巷 39 号 邮编 100009 电话 (010)64027926

网 址 www.cnmp.com.cn 电子信箱 yjcs@cnmp.com.cn

责任编辑 郭冬艳 美术编辑 吕欣童 版式设计 孙跃红

责任校对 禹蕊 责任印制 李玉山

ISBN 978-7-5024-6377-9

冶金工业出版社出版发行;各地新华书店经销;北京佳诚信缘彩印有限公司印刷

2014 年 10 月第 1 版, 2014 年 10 月第 1 次印刷

169mm×239mm; 10.25 印张; 198 千字; 152 页

46.00 元

冶金工业出版社 投稿电话 (010)64027932 投稿信箱 tougao@cnmp.com.cn

冶金工业出版社营销中心 电话 (010)64044283 传真 (010)64027893

冶金书店 地址 北京市东四西大街 46 号(100010) 电话 (010)65289081(兼传真)

冶金工业出版社天猫旗舰店 yjgy.tmall.com

(本书如有印装质量问题,本社营销中心负责退换)

前 言

长期以来,镀锌钢板的钝化处理通常采用六价铬酸盐钝化液,但铬酸盐毒性高、易致癌,会对人体造成极大的危害,对环境造成极大的污染。随着人们环保意识的增强,铬酸盐的使用受到严格的限制,因此无铬钝化工艺的应用已成为必然的发展趋势。硅酸盐钝化是一种无毒、无污染的钝化技术,但其工艺不稳定、成膜效率不高。为解决这一问题,我们开发了一种新型成膜促进剂,在提高成膜速率的同时,可有效改善产品的耐蚀性。本书对硅酸盐钝化工艺进行了系统的阐述,深入探讨了镀锌层硅酸盐钝化膜的成膜机理与耐蚀机理,并在电镀厂中实际应用,取得了一定的经济效益。

本书通过热力学和量化计算,结合电化学、SEM 及 XPS 等测试手段,分析了硅酸盐钝化膜的成膜机理。钝化膜的形成包括二氧化硅胶状物的生成、镀锌层的溶解、碱性薄层的形成和钝化膜形成四个过程。由于镀锌层表面存在晶体缺陷,这些晶体缺陷属于能量较高的电化学不均匀的区域,在含有 H_2O_2 的酸性钝化液中易形成众多微电池,阳极发生锌的溶解,生成 Zn^{2+} , 阴极发生 H_2O_2 的极化还原反应,以 OH^- 的形式吸附在两相界面上,引起镀锌层表面 pH 值的上升,形成碱性膜层,为成膜反应提供必要条件。在有 OH^- 吸附于界面的情况下,溶液中的 Zn^{2+} 可与 OH^- 结合生成 $\text{Zn}(\text{OH})_2$, 继而脱水形成 ZnO ; 在 pH 值 1.5~2.5 的钝化液中,硅酸根首先生成 SiO_2 胶状物,在 OH^- 的作用下, SiO_2 、 OH^- 和 Zn^{2+} 共同形成 ZnSiO_3 。生成的 ZnO 、 ZnSiO_3 等含锌化合物沉积在镀锌层表面,微细的胶态 SiO_2 粒子会填充膜层的孔隙,最终形成硅酸盐钝化膜。

钝化膜的成膜过程分为三个阶段:反应初期(0~30s)钝化膜快

速成长,但膜层还不完整,表面有小孔分布;反应中期(30~120s)钝化膜生长速率降低,钝化膜的结构不断完善,表面平整光滑,表现出良好的外观和耐蚀性;反应末期,当钝化时间大于120s后,膜层出现堆积现象,其耐蚀性降低。

耐蚀机理研究表明,腐蚀过程中硅酸盐钝化膜是通过机械隔离和电化学缓蚀作用而对基体起到保护作用的。用场发射电镜观察硅酸盐钝化膜的微观形貌后发现,钝化膜由无数细微粒子紧密排列而成,均匀致密的结构可将镀锌层表面与腐蚀介质隔离开来,有效地阻挡外界氯离子和氧等腐蚀介质对镀锌层的侵蚀。电化学研究表明,在NaCl腐蚀溶液中,高频区硅酸盐钝化膜的电化学反应阻抗远远大于镀锌层,达到 $780\Omega\cdot\text{cm}^2$,较大的交流阻抗可以有效地阻碍电荷自由传输,腐蚀电流密度由 $2.0062\times 10^{-5}\text{Amp}/\text{cm}^2$ 降至 $6.1561\times 10^{-6}\text{Amp}/\text{cm}^2$,腐蚀速率仅为 $0.0183\text{g}/(\text{m}^2\cdot\text{h})$ 。采用扫描电化学显微镜技术对钝化膜的电化学特性研究也表明,硅酸盐钝化膜的电化学活性不高,能够有效地降低镀锌层表面电子的传递速率,微电池的腐蚀反应发生倾向明显降低,从而抑制了腐蚀过程,显著提高了镀锌层的耐腐蚀性能。硅酸盐钝化膜对腐蚀过程中的阴极、阳极过程均有不同程度的控制,阳极极化度为180.663mV,明显高于阴极极化度的98.579mV,其腐蚀过程表现为阳极控制型。

对镀锌硅酸盐钝化工艺进行了工业生产应用后,所得的各种形状零部件的外观光亮,膜层均匀,无脱膜现象产生,其耐蚀性完全达到生产的要求。钝化液的稳定性好,维护方便,在长时间连续使用的过程中,钝化液的pH值变化不大;随着生产量的增加,钝化液中硅酸根、硫酸根、硝酸根含量有所减少,为了保证产品的质量,在生产一段时间后,可以通过添加硅酸钠、硫酸和硝酸钠的方式来调节钝化液的组成。操作过程中应采用适当的钝化液配制方法、搅拌方式、钝化温度、浸渍时间、干燥温度等,可以有效延长钝化液的使用寿命。

本书的内容主要分为两个部分,共七章:第一部分为理论研究,

包括无铬钝化新技术的进展, 硅酸盐钝化技术的工艺研究, 硅酸盐钝化技术的成膜机理及耐蚀机理研究; 第二部分为工程实践, 并加以实例说明, 包括示范工程建设及经验。

由于作者水平有限, 加之时间仓促, 书中难免有一些疏漏和不当之处, 敬请广大读者批评指正。

作 者

2013 年 12 月于昆明

目 录

第一篇 理论研究

1 金属防护技术的发展	3
1.1 金属的大气腐蚀	3
1.1.1 大气腐蚀的定义	3
1.1.2 大气腐蚀的危害性	3
1.1.3 大气腐蚀的分类	4
1.1.4 金属大气腐蚀机理	5
1.2 化学钝化膜简介	7
1.2.1 化学钝化膜的定义	7
1.2.2 化学钝化膜的分类方法	7
1.2.3 化学钝化膜的处理方式	7
1.2.4 化学钝化膜的防护性能	8
1.3 镀锌板铬酸盐钝化的历史	8
2 无铬钝化新技术进展	11
2.1 无铬钝化技术研究进展	12
2.1.1 无机物钝化处理	12
2.1.2 有机物钝化处理	16
2.1.3 硅酸盐钝化工艺	18
2.2 钝化成膜机理	19
2.2.1 成相膜理论	19
2.2.2 吸附理论	21
2.2.3 两种理论的区别与联系	21
3 硅酸盐钝化工艺	23
3.1 概述	23

3.2	试验材料	23
3.3	试验试剂	23
3.4	试验仪器	24
3.5	试验方法	24
3.5.1	基础镀锌工艺的选择	24
3.5.2	钝化工艺的选择	25
3.5.3	工艺流程	26
3.6	钝化膜中性盐雾耐蚀性测试试验方法	27
3.7	正交试验确定钝化液组成	28
3.8	钝化液各成分的单因素试验	29
3.8.1	SiO_3^{2-} 浓度对钝化膜耐蚀性的影响	30
3.8.2	SO_4^{2-} 浓度对钝化膜耐蚀性的影响	30
3.8.3	NO_3^- 浓度对钝化膜耐蚀性的影响	31
3.8.4	H_2O_2 浓度对钝化膜耐蚀性的影响	31
3.8.5	成膜促进剂浓度对钝化膜耐蚀性的影响	32
3.9	正交试验钝化工艺条件	33
3.10	单因素试验考察各工艺条件的影响	35
3.10.1	pH 值对耐蚀性的影响	35
3.10.2	钝化时间对耐蚀性的影响	36
3.10.3	钝化温度对耐蚀性的影响	37
3.11	本章小结	38
4	硅酸盐钝化膜成膜机理	39
4.1	概述	39
4.2	镀锌层在硅酸盐钝化液中的化学反应	39
4.3	硅酸盐钝化膜成膜量子化学计算	40
4.3.1	界面 pH 值上升反应的模拟	41
4.3.2	$\text{Zn}(\text{OH})_2$ 脱水反应的模拟	49
4.3.3	ZnSiO_3 生成反应的模拟	56
4.4	成膜过程电化学反应	65
4.4.1	开路电位-时间曲线	65
4.4.2	成膜时间对 Tafel 曲线的影响	67
4.5	钝化膜金相图、SEM 图和 EDAX 能谱分析	69
4.5.1	微观形貌及能谱分析	69
4.5.2	断面形貌	71

4.6 硅酸盐钝化膜 X 射线光电子能谱分析 (XPS)	73
4.6.1 钝化膜元素分析	73
4.6.2 钝化膜成分分析	74
4.7 硅酸盐钝化膜的成膜机理	76
4.7.1 二氧化硅胶状物的形成	76
4.7.2 镀锌层的溶解	76
4.7.3 碱性薄层的形成	77
4.7.4 钝化膜的形成	77
4.8 本章小结	78
5 硅酸盐钝化膜耐腐蚀机理	80
5.1 概述	80
5.2 镀锌硅酸盐钝化膜的腐蚀热力学	80
5.2.1 Zn-H ₂ O 系电位-pH 图	81
5.2.2 Si-H ₂ O 系电位-pH 图	83
5.2.3 Zn-Si-H ₂ O 系电位-pH 图	84
5.3 硅酸盐钝化膜的腐蚀速率	86
5.3.1 醋酸铅点滴试验	86
5.3.2 中性盐雾试验	87
5.3.3 盐水浸泡试验	88
5.4 钝化膜的附着力	89
5.5 钝化膜的硬度	90
5.6 钝化膜表面粗糙度	91
5.7 硅酸盐钝化膜的孔隙率	96
5.8 电化学方法考察钝化膜的耐蚀性	96
5.8.1 Tafel 极化曲线的测量	97
5.8.2 硅酸盐钝化膜的交流阻抗谱特征	98
5.8.3 扫描电化学显微镜的测量	100
5.9 扫描电镜观察微观形貌	114
5.9.1 表面形貌	114
5.9.2 腐蚀产物形貌	114
5.10 硅酸盐钝化膜的耐蚀机理分析	116
5.11 本章小结	117

第二篇 工程实践

6 示范工程建设及经验	121
6.1 概述	121
6.2 镀锌硅酸盐钝化膜的用途及市场分析	121
6.2.1 镀锌硅酸盐钝化膜的用途	121
6.2.2 镀锌硅酸盐钝化膜的市场分析	122
6.3 经济、社会及生态效益分析	123
6.3.1 经济效益分析	123
6.3.2 社会及生态效益	125
6.3.3 硅酸盐钝化工艺的市场竞争力	126
6.4 电镀镀锌硅酸盐钝化技术的意义	127
7 工业化生产	128
7.1 生产应用的主要内容	128
7.2 生产应用前期准备工作	128
7.2.1 生产中用到的设备	129
7.2.2 硅酸盐钝化液的配制流程	129
7.3 硅酸盐钝化液稳定性考察	130
7.3.1 钝化膜外观	130
7.3.2 钝化膜耐蚀性测试	130
7.3.3 钝化膜耐盐雾试验均匀性测试	131
7.3.4 钝化液中硫酸根浓度的变化	132
7.3.5 钝化液 pH 值变化	132
7.3.6 钝化液中硅酸根含量的变化	133
7.3.7 钝化液中硝酸根含量的变化	134
7.3.8 钝化液中锌离子含量的变化	135
7.4 硅酸盐钝化液的维护与管理	135
7.4.1 硅酸盐钝化液的配制	135
7.4.2 搅拌	136
7.4.3 溶液温度	136
7.4.4 浸渍时间	136
7.4.5 干燥	136

7.4.6 严防钝化液遭受污染	137
7.4.7 不同形状工件的钝化实例	137
7.4.8 常见故障现象的纠正	138
7.5 生产中部分零部件产品外观	139
7.6 生产应用实现的主要技术经济指标	140
7.7 本章小节	140
7.7.1 硅酸盐钝化工艺的产业化前期工作	140
7.7.2 生产中钝化液性质变化的考察	141
7.7.3 硅酸盐钝化液的维护与管理	141
7.7.4 镀锌硅酸盐钝化膜的用途及市场分析	141
7.7.5 社会及生态效益	142
参考文献	143

LILUN YANJIU

1 金属防护技术的发展

1.1 金属的大气腐蚀

1.1.1 大气腐蚀的定义

金属在大气自然环境条件下的腐蚀通称为大气腐蚀^[1]。大气腐蚀在金属腐蚀中是数量最多、覆盖面最广、破坏性最大的一种腐蚀^[2]。这是因为金属暴露在大气环境介质中的机会比在其他介质中的机会多。据统计,约有 70% 的金属制品或结构件在大气环境下工作:在户内有各种各样的金属用品,在户外有众多的高大金属钢架、桥梁、汽车、轮船及各种金属建筑设施,无时无刻不受到大气的侵蚀。

1.1.2 大气腐蚀的危害性

金属受到大气腐蚀以后,首先是其表面颜色变灰暗并逐渐转变颜色,严重的时候可看到锈迹斑斑(如图 1-1 所示),表面外观遭到破坏。这在短时间内可能不会有什么大问题,但它的危险性是潜伏的,当腐蚀发展到一定程度后,就会产生明显的破坏,甚至导致突发性的灾难^[3,4]。因此,对金属的大气腐蚀,切不可掉以轻心。

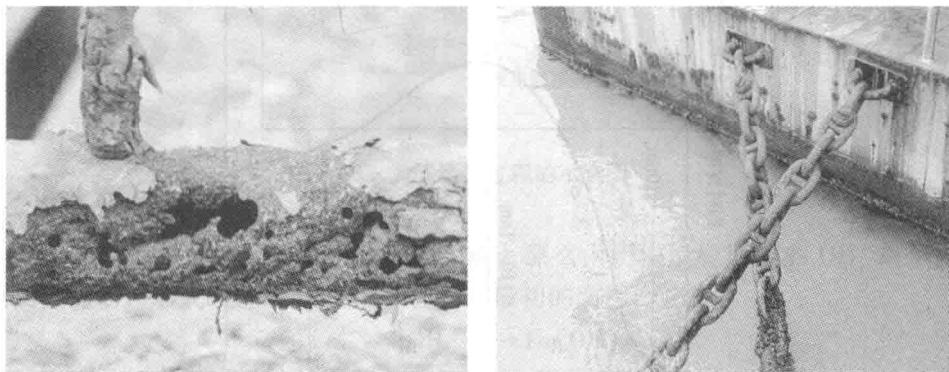


图 1-1 金属腐蚀后的外观

1.1.3 大气腐蚀的分类

大气腐蚀有全面腐蚀和局部腐蚀两种不同的外观。当金属的表面只有局部位置的锈迹，称为局部腐蚀；当表面已全部布满了锈斑，即为全面腐蚀。有时可能是先从局部发生锈蚀，经过长时间后扩展至全面生锈，也可能由多处的锈蚀开始，后来连成一片，结果造成了全面的锈蚀。局部锈蚀比全面锈蚀的危害性更大，因为全面锈蚀比较均匀，蚀坑较浅，容易发现及维修，而局部锈蚀往往会向深度发展，蚀坑较深，容易造成破坏甚至发生突发性事故^[5,6]。

金属表面的湿度，也就是大气的潮湿程度是决定大气腐蚀的主要因素。所以，大气腐蚀按照金属表面的潮湿程度不同，可以分成三种类型^[7]，见表 1-1。

表 1-1 大气腐蚀的分类^[2]

分 类	定 义	特 点
干大气腐蚀	空气干燥金属表面不存在液膜层时的腐蚀	金属表面形成不可见的保护性氧化膜
潮大气腐蚀	相对湿度足够高，金属表面生成一层肉眼看不见的液膜时发生的腐蚀	铁在没被雨雪淋过时发生的腐蚀
湿大气腐蚀	金属表面形成一层肉眼可见的凝结水膜时发生的腐蚀	金属直接接触雨水、雪水等时产生的腐蚀

金属大气腐蚀的速率取决于金属表面上水膜的厚度（如图 1-2 所示），由图 1-2 可见，在曲线上分成四个膜厚范围：

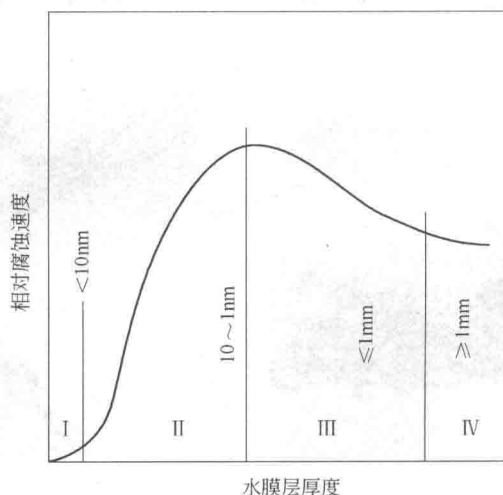


图 1-2 金属表面液膜厚度与腐蚀速率之间的关系

(1) 水膜的厚度约为几个水分子层, 表面没有形成连续的电解液, 相当于干大气腐蚀, 腐蚀速率很小。

(2) 水膜厚度增大至几十个到几百个水分子层, 形成连续的电解液层, 发生电化学反应, 腐蚀速率迅速增加。此时, 相当于潮大气腐蚀。

(3) 水膜厚度增大到毫米级(几百微米)时, 氧进入电解液扩散到金属表面阻力增大, 因此其腐蚀速率下降。

(4) 水膜厚度大于 1mm, 相当于全浸腐蚀试验, 腐蚀速率保持不变。

当然, 大气腐蚀是非常复杂的, 其影响因素很多。首先是环境方面的因素: 大气温度、温差、水分与湿度、大气中有害气体及其浓度等, 特别是大气污染影响很大; 其次是材料自身方面的因素: 材料的类型、杂质含量、热处理状态和工件的表面状态(钝化处理等)。

1.1.4 金属大气腐蚀机理

以钢铁在大气中的腐蚀为例, 开始的腐蚀反应可用简化的形式表达(如图 1-3 所示), 其化学反应可表示为:

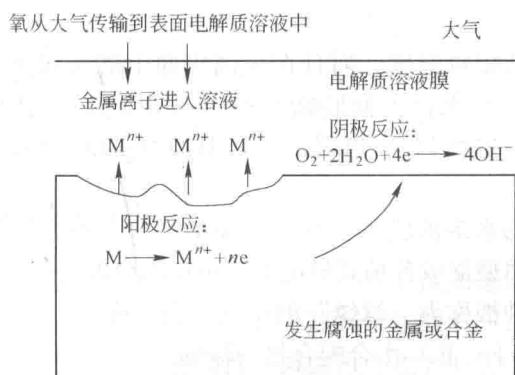
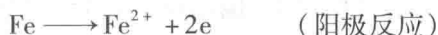


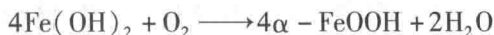
图 1-3 大气腐蚀过程的示意图^[3]

如果含 Fe^{2+} 的腐蚀环境是一种碱溶液, 那么由阴极反应形成的 OH^- 离子要向阳极移动, 形成白色的 $\text{Fe}(\text{OH})_2$, 这时最初的腐蚀产物为:



溶液是与空气接触的, 因此 $\text{Fe}(\text{OH})_2$ 会根据溶液的 pH 值很容易地被氧化成 $\alpha\text{-FeOOH}$ 或 Fe_3O_4 :

在强碱条件下时



在弱碱条件下时 $6\text{Fe}(\text{OH})_2 + \text{O}_2 \longrightarrow 2\text{Fe}_3\text{O}_4 + 6\text{H}_2\text{O}$

图 1-4 为大气腐蚀机理示意图, 其中 r 表示用 H_2O_2 快速氧化; d 表示脱氢或暴露在空气里; a 表示在空气下水溶液里的氧化; s 表示在水溶液里慢氧化; da 表示在有 Cu^{2+} 或 PO_4^{3-} 离子存在下的氧化。

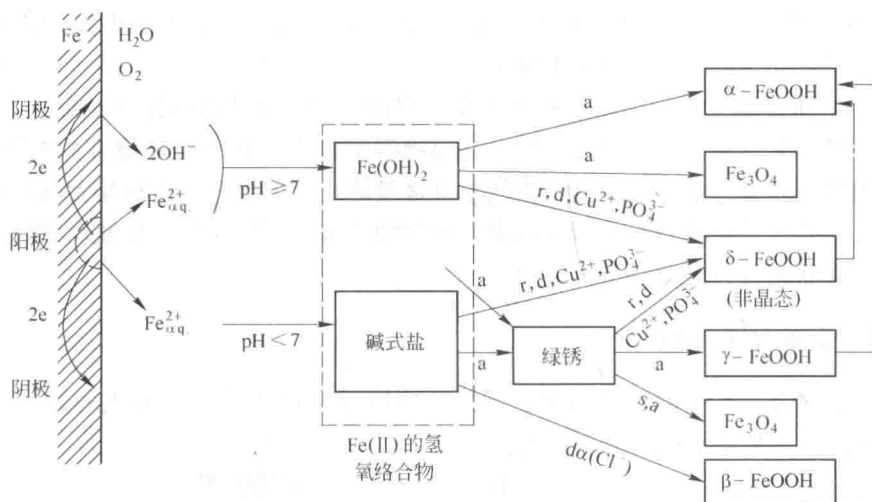
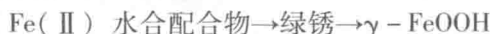


图 1-4 大气腐蚀机理的示意图^[36]

温度升高会降低相对湿度, 而且在金属表面上的水要蒸发, 随后新沉淀的 $\text{Fe}(\text{OH})_2$ 脱水, 在这种条件下就形成了 $\delta\text{-FeOOH}$ 。而且已有报道认为, 在 Fe 的大气腐蚀中间产物中有 H_2O_2 出现。在有 H_2O_2 存在的条件下, 氧化产物将是 $\delta\text{-FeOOH}$ 。

当金属表面上的水溶液膜是中性的或弱酸性时, 不会形成 $\text{Fe}(\text{OH})_2$, 而是根据溶液里阴离子类型形成各种式样的 $\text{Fe}(\text{II})$ 水合配合物。这种物质被水中溶解氧化, 通过一种被称为“绿锈”的中间产物形成 $\gamma\text{-FeOOH}$, 即



在湿的大气腐蚀环境里, 常见到 $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ 氢氧化物的盐（绿锈）。在海洋气氛里, 因有氯离子存在, 形成被命名为“绿锈 I”的中间产物。在工业区气氛里因有 SO_2 存在, 便形成了被称为“绿锈 II”的中间产物^[4]。

在中性或略碱性溶液里, 通过快速氧化或脱氢氧化化的方式, $\text{Fe}(\text{II})$ 水合配合物会转变成无序结构的细小锈颗粒 $\delta\text{-FeOOH}$, 即:

