

文章编号:1001-3849(2012)01-0013-05

镀锌层三价铬黑色钝化膜耐蚀性的研究

容毅

(瑞期精细化学工程有限公司,广东 江门 529075)

摘要:采用单因素实验方法研究操作条件对三价铬黑色钝化膜耐蚀性的影响。通过测试,钝化液的pH、温度、时间和杂质 Zn^{2+} 对三价铬黑色钝化膜耐蚀性影响很大,添加剂A剂、B剂和杂质 Fe^{2+} 对三价铬黑色钝化膜耐蚀性影响较小。当操作条件 $\rho(A)$ 为60~70 mL/L、 $\rho(B)$ 为70~80 mL/L、pH为2.0~2.2、 θ 为23~26 °C、 t 为60 s时,钝化膜外观均匀黑亮,耐蚀性能最佳,中性盐雾试验生白锈 t 大于200 h。实际生产中,应控制操作条件在最佳范围之内,才能保证钝化膜的质量。

关键词:镀锌;三价铬黑色钝化;耐蚀性;钝化膜

中图分类号: TQ153.15 **文献标识码:** A

Study on Factors Which Affect Corrosion Resistance of Black Passive Film on Zinc Plated Coating

RONG Yi

(Ruiqi Fine Chemical Engineering Co. Ltd., Jiangmen 529075, China)

Abstract: This paper presents a study on influence of operation conditions upon corrosion resistance of trivalent chrome black passive film using one-factor experimental design. It is shown that factors like pH, temperature, immersion time and impurity $\rho(Zn^{2+})$ have great influence upon corrosion resistance, while other factors such as additive $\rho(A)$, $\rho(B)$ and impurity $\rho(Fe^{2+})$ have minor impact. An even black passive film with best corrosion resistance can be formed by controlling conditions within the optimum range: $\rho(A)$ 60~70 mL/L, $\rho(B)$ 70~80 mL/L, pH 2.0~2.2, temperature 23~26 °C and immersion time 60 s. The passive film lasts 200 hours in salt spray test without white rust. It is concluded that during production, operation conditions should be maintained within the optimum range to ensure the best quality of black passive film.

Keywords: zinc plating; trivalent chrome black passivation; corrosion resistance; passive film

引言

近几年来,镀锌层三价铬钝化工艺取得了快速发展,尤其是三价铬彩色和蓝白色钝化工艺,已发展至第三代技术,钝化液和钝化膜性能已超过六价铬钝化工艺,可完全替代六价铬钝化工艺。

目前,镀锌层三价铬黑色钝化工艺均采用无机金属盐作为发黑剂,由于发黑剂易与钝化液中的氧化剂反应,造成钝化液不稳定;也有采用硫化物作为发黑剂,但也存在与钝化液中的金属离子反应,产生沉淀使钝化液不稳定。

针对三价铬黑色钝化工艺存在的缺点,经过研

收稿日期: 2011-06-01

究,成功开发出一种有机发黑剂,可与镀锌层直接作用,与钝化液中的氧化剂和金属离子不发生任何反应,钝化液稳定,可长期使用。采用特殊水基有机封闭剂,可明显提高钝化膜的耐蚀性,钝化膜性能与六价铬黑色钝化工艺相当,可满足市场需求。

本文以三价铬黑色钝化工艺为研究对象,针对影响钝化膜耐蚀性的因素进行研究,以确定其最佳工艺条件与控制范围。

1 实验

1.1 工艺流程

镀锌层黑色钝化工艺流程为:

热浸除油 → 酸洗除锈 → 电解除油 → 酸中和 → 碱中和 → 碱性镀锌 → 出光 → 黑色钝化 → 吹干 → 观测 → 封闭 → 烘干 → 检测。

注:水洗工序未列出。

1.2 工艺配方及操作条件

1) 碱性镀锌溶液配方及操作条件为:

锌	10 g/L
氢氧化钠	130 g/L
RZ-5101A 稳定剂	8 mL/L
RZ-5101B 光泽剂	0.7 mL/L
RZ-5101T 净化剂	8 mL/L
θ	26 ~ 27 °C
t	30 min
J_k	2 A/dm ²
δ	8 ~ 12 μm

2) 黑色钝化溶液配方及操作条件为:

BK-9301A 稳定剂	60 mL/L
BK-9301B 发黑剂	80 mL/L
θ	26 ~ 27 °C
pH	2.0
t	60 s

3) 封闭溶液配方及操作条件为:

CB-36 封闭剂	50 %
θ	30 °C
t	5 ~ 6 s

4) 烘干操作条件为:

θ	80 °C
t	20 min

1.3 钝化膜性能检测

1) 钝化膜外观检测。采用目视法,重点观察未封闭钝化膜的黑度、光亮度、均匀度、干扰色和其它异常等。

2) 耐蚀性测试^[1]。采用中性盐雾试验(NSS),以开始出现白锈的时间评价钝化膜的耐蚀性。

中性盐雾试验按 ASTM-B 117 进行。试验溶液为 50 g/L 的 NaCl 溶液,pH 为 7.0 ~ 7.1,连续喷雾 θ 为(35 ± 1) °C,喷雾量为 80 mL/h。试片放置与水平角度为 30°,有效喷雾 A 为 0.6 dm²/件。每组试验测试 4 件,取平均值。

2 钝化膜耐蚀性的影响因素

影响三价铬黑色钝化膜耐蚀性的因素主要是钝化膜的组成、厚度、致密性和与封闭剂的兼容性等;另外是钝化液的操作条件、添加剂、杂质干扰、钝化方式、烘干方式和条件及存放环境等,其中钝化液的操作条件、添加剂和杂质干扰对钝化膜影响最大,对钝化膜耐蚀性具有决定性作用。

2.1 钝化液 pH 的影响

pH 对钝化膜外观和耐蚀性的影响很大,表 1 为 pH 对钝化膜外观的影响,图 1 为 pH 对钝化膜耐蚀性的影响。

表 1 pH 对钝化膜外观的影响

pH	钝化膜外观
1.4	黑亮,带彩色严重,不均匀
1.6	黑亮,带彩色,不均匀
1.8	黑亮,轻微彩色,均匀
2.0	黑亮,均匀
2.2	黑亮,均匀
2.4	黑度不足,带棕黄色
2.6	黑度不足,呈棕灰色
2.8	棕黄带灰白色

由表 1 和图 1 可知,当 pH < 1.8 时,随着 pH 的降低,钝化膜成膜速度加快,但膜不够致密;同时由于钝化膜溶解速度也加快,膜不易增厚,钝化膜外观变差且耐蚀性降低。当 pH 升到 2.0 时,钝化膜的成膜速度与溶解速度达到平衡,钝化膜致密且达

到最厚,外观和耐蚀性最好。当 $\text{pH} > 2.2$ 时,随着 pH 的升高,钝化膜成膜速度变慢,此时,虽然钝化膜更致密,但由于膜层薄,钝化膜外观变差且耐蚀性降低。因此,钝化液的 pH 控制在 $1.8 \sim 2.2$ 效果最好。

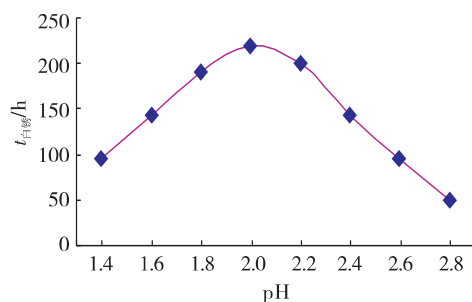


图1 pH对钝化膜耐蚀性的影响

2.2 温度的影响

钝化液温度对钝化膜的成膜速度、致密性、外观和耐蚀性的影响很大。表2为温度对钝化膜外观的影响,图2为温度对钝化膜耐蚀性的影响。

表2 温度对钝化膜外观影响

$\theta / ^\circ\text{C}$	钝化膜外观
17	黑度不足,带紫蓝色严重
20	黑度不足,带紫蓝色
23	黑亮,均匀
26	黑亮,均匀
29	黑亮,均匀
32	黑带棕黄色,有轻彩色,灰暗色
35	黑带棕黄色,彩色严重,灰暗色

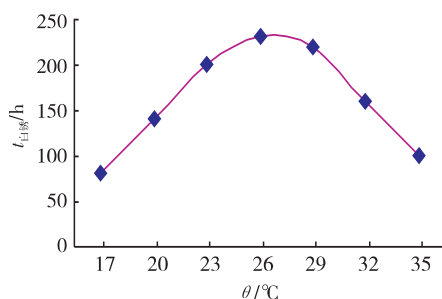


图2 温度对钝化膜耐蚀性的影响

由表2和图2可知,当 $\theta < 26^\circ\text{C}$ 时,随着 θ 的升高,钝化反应速度和成膜速度均加快,钝化膜厚度增加,钝化膜外观和耐蚀性逐渐变好。当 θ 升至

$26 \sim 29^\circ\text{C}$ 时,钝化膜成膜与溶解速度达到平衡,钝化膜较厚且致密,外观和耐蚀性最好。当 $\theta > 29^\circ\text{C}$ 时,由于成膜速度过快,钝化膜虽然可以更厚,但不致密,除钝化膜外观变差外,耐蚀性降低。因此,钝化液 θ 在 $23 \sim 29^\circ\text{C}$ 效果最好。

2.3 钝化时间的影响

钝化时间对钝化膜外观和耐蚀性影响很大,表3为钝化时间对钝化膜外观的影响,图3为钝化时间对钝化膜耐蚀性影响。

表3 时间对钝化膜外观的影响

t / s	钝化膜外观
30	黑度不足,呈棕灰色
40	黑度不足,带棕黄色
50	黑亮,均匀
60	黑亮,均匀
70	黑亮,轻微彩色,均匀
80	棕黑色,带彩色,灰暗
90	棕黑色,带彩色严重,灰暗
100	棕黄色,彩色严重,灰暗

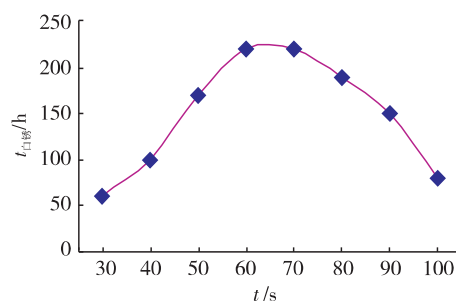


图3 时间对钝化膜耐蚀性的影响

由表3和图3可知,当钝化 $t < 60 \text{ s}$ 时,随着钝化时间的增加,钝化膜的厚度增加,钝化膜外观和耐蚀性变好,趋势很明显。当 t 达到 $60 \sim 70 \text{ s}$ 时,钝化膜达到最厚,外观和耐蚀性最好。当钝化 $t > 70 \text{ s}$ 时,由于钝化膜的阻隔效应,反应速度减缓,膜不再增厚;在钝化膜表层溶解的同时,膜内层仍在缓慢生成,但已无法形成均匀、致密的黑色钝化膜,外观和耐蚀性均变差,变化趋势很明显。因此,钝化 t 控制在 $50 \sim 60 \text{ s}$ 效果最好。

2.4 添加剂的影响

目前三价铬黑色钝化液添加剂,一般由稳定剂

和发黑剂组成 稳定剂由三价铬盐、络合剂、pH 缓冲剂、成膜促进剂和其它金属盐组成,是钝化膜组成的主要来源,也是黑色钝化膜各项性能的决定性因子;发黑剂则由可与各金属反应生成黑色物质的成分所组成,易于沉积于钝化膜中而生成均匀、光亮的黑色效果。由于添加剂的配方组成各有不同,致使黑色钝化膜中组成不同,从而得到的黑色钝化膜外观和耐蚀性能差异很大。本研究选用的三价铬黑色钝化液 BK-9301 系列,该黑色钝化液有两种添加剂,分别为 BK-9301A 稳定剂(A 剂)和 BK-9301B 发黑剂(B 剂)。研究了添加剂对黑色钝化膜的影响。

1) BK-9301A 稳定剂对钝化膜的影响。A 剂主要作用为控制黑色钝化膜的成膜速度,除了确保钝化膜的均匀致密外,还要具有一定厚度。表 4 为 $\rho(A 剂)$ 对钝化膜外观的影响,图 4 为 $\rho(A 剂)$ 对钝化膜耐蚀性的影响。

表 4 $\rho(A 剂)$ 对钝化膜外观的影响

$\rho(A 剂) / (mL \cdot L^{-1})$	钝化膜外观
40	黑度不足,带紫蓝色严重
50	黑亮,均匀
60	黑亮,均匀
70	黑亮,均匀
80	棕黑,带彩色,灰暗
90	棕黑,带彩色严重,灰暗

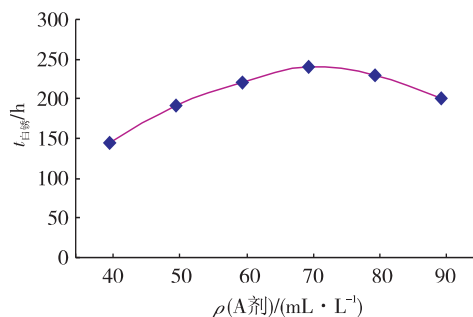


图 4 $\rho(A 剂)$ 对钝化膜耐蚀性的影响

由表 4 和图 4 可知, $\rho(A 剂)$ 对黑色钝化膜的外观和耐蚀性影响较小。当 $\rho(A 剂) < 50 mL/L$ 时,钝化液中各成分偏低,反应速度缓慢,钝化膜虽然致密但不够厚,外观黑度不足且耐蚀性差。随着 $\rho(A 剂)$ 升至 $50 \sim 70 mL/L$ 时,成膜速度有所加快,

钝化膜外观正常,耐蚀性虽有所提高,但变化不大。当 $\rho(A) > 70 mL/L$ 时,成膜速度不断加快,虽然钝化膜很厚但不致密,膜外观出现彩色现象,耐蚀性有所下降。因此,综合外观与耐蚀性能,钝化液 $\rho(A 剂)$ 在 $50 \sim 70 mL/L$ 最好。

2) BK-9301B 发黑剂对钝化膜的影响。B 剂主要作用是黑色钝化膜的显色剂。表 5 为 $\rho(B 剂)$ 对钝化膜外观的影响,图 5 为 $\rho(B 剂)$ 对钝化膜耐蚀性的影响。

表 5 $\rho(B 剂)$ 对钝化膜外观的影响

$\rho(B 剂) / (mL \cdot L^{-1})$	钝化膜外观
50	黑度不足,带棕黄色
60	棕黑色,带彩色,灰暗
70	黑亮色,均匀
80	黑亮色,均匀
90	黑亮色,均匀
100	黑亮色,轻微彩色花斑,不均匀
110	蓝黑色,较多彩色花斑,不均匀

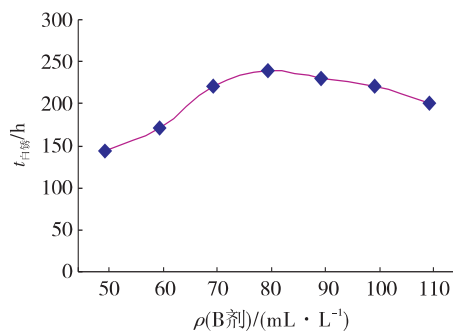


图 5 $\rho(B 剂)$ 对钝化膜耐蚀性的影响

由表 5 和图 5 可知, $\rho(B 剂)$ 对黑色钝化膜的外观影响较大,而对耐蚀性影响较小。当 $\rho(B 剂) < 80 mL/L$ 时,随着 $\rho(B 剂)$ 的升高,黑色物质的生成速度加快,钝化膜厚度增加,外观黑度与耐蚀性皆增加。当 $\rho(B 剂) > 90 mL/L$ 时,由于黑色物质的生成速度过快,虽然钝化膜厚度增加但致密性变差,导致黑色物质沉积不均匀,外观形成不均匀斑块,耐蚀性有所下降。因此,钝化液 $\rho(B 剂)$ 在 $70 \sim 90 mL/L$ 效果最好。

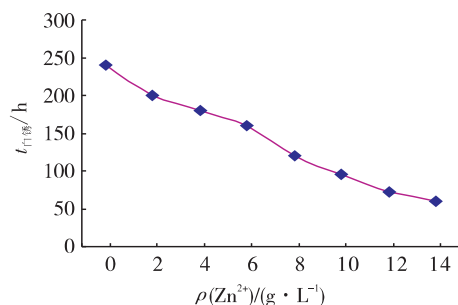
2.5 钝化液中杂质的影响

1) 锌的影响。锌杂质的来源,主要有三个方

面: a. pH 控制太低, 镀锌层在钝化时溶解过快; b. 钝化时间过长, 膜过度溶解; c. 工件掉落未及时打捞, 镀锌层溶解。随着钝化液中 $\rho(\text{Zn}^{2+})$ 的增加, 除了影响锌层的溶解与成膜速度外, 锌以 $\text{Zn}(\text{OH})_2$ 的形式夹杂于钝化膜中, 对膜的致密性和耐蚀性影响很大。表6为钝化液中 Zn^{2+} 杂质对钝化膜外观的影响, 图6为钝化液中 Zn^{2+} 杂质对钝化膜耐蚀性的影响。由表6可知, 当 $\rho(\text{Zn}^{2+}) > 4 \text{ g/L}$ 时, 钝化膜外观虽然已开始出现轻微彩色、不均匀现象, 但经封闭后仍可得到正常外观。当 $\rho(\text{Zn}^{2+}) > 10 \text{ g/L}$ 时, 钝化膜外观已经出现轻微彩色斑块。由图6可知, 随着 $\rho(\text{Zn}^{2+})$ 增加, 钝化膜耐蚀性呈下降趋势, 且趋势非常明显。因此, 钝化液中 $\rho(\text{Zn}^{2+})$ 应 $< 8 \text{ g/L}$, 当 $\rho(\text{Zn}^{2+})$ 达到 10 g/L 时, 建议更新 $2/3$ 溶液、补充新钝化液, 或全部更新。

表6 $\rho(\text{Zn}^{2+})$ 对钝化膜外观的影响

$\rho(\text{Zn}^{2+}) / (\text{g} \cdot \text{L}^{-1})$	钝化膜外观
0	黑亮 均匀
2	黑亮 均匀
4	黑亮 均匀
6	黑亮 轻微彩色 不均匀
8	黑亮 轻微彩色 不均匀
10	棕黑色 轻微彩色花斑 不均匀
12	棕黑色 较多彩色花斑 不均匀
14	棕黑色 彩色花斑严重 不均匀

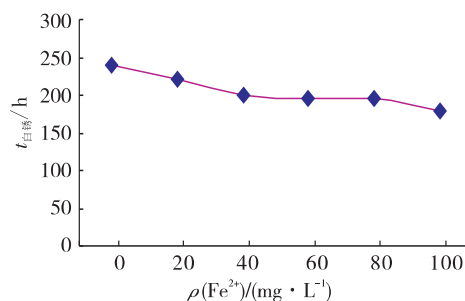
图6 $\rho(\text{Zn}^{2+})$ 对钝化膜耐蚀性的影响

2) 铁的影响。铁离子的主要来源是工件掉落未及时打捞, 工件溶解而累积形成的, 对钝化膜耐蚀性影响较小。表7为铁杂质对钝化膜外观的影响, 由表7可知, 铁离子虽然对黑色钝化膜的外观无明显影响, 甚至反而对膜的黑度有少量增加作用,

但对钝化液的稳定性影响很大。当 $\rho(\text{Fe}^{2+})$ 达到 20 mg/L 时, 钝化液出现浑浊现象, 影响钝化液的稳定性。图7为铁杂质对钝化膜耐蚀性的影响。由图7可知, 随着 $\rho(\text{Fe}^{2+})$ 的增加, 钝化膜的耐蚀性虽有下降的趋势, 但比较平缓、不明显。因此, 钝化液中 $\rho(\text{Fe}^{2+})$ 应控制在 $< 20 \text{ mg/L}$, 有工件掉落时, 要及时打捞。

表7 $\rho(\text{Fe}^{2+})$ 对钝化膜外观的影响

$\rho(\text{Fe}^{2+}) / (\text{mg} \cdot \text{L}^{-1})$	钝化膜外观
0	黑亮 均匀
20	黑亮 均匀 钝化液轻微浑浊
40	黑亮 均匀 钝化液浑浊
60	黑亮 均匀 钝化液浑浊 有沉淀
80	黑亮 均匀 钝化液浑浊 有沉淀
100	黑亮 均匀 钝化液浑浊 有沉淀

图7 $\rho(\text{Fe}^{2+})$ 对钝化膜耐蚀性的影响

3 结论

1) 通过研究可知, 影响三价铬黑色钝化膜耐蚀性的主要因素为钝化液的 pH、温度、钝化时间和杂质 $\rho(\text{Zn}^{2+})$, 在实际生产中应严格控制, 次要因素为添加剂 $\rho(\text{A 剂})$ 、 $\rho(\text{B 剂})$ 和杂质 $\rho(\text{Fe}^{2+})$ 。

2) 综合考虑钝化膜外观和耐蚀性能, 确定三价铬黑色钝化液的最佳控制条件为: $60 \sim 70 \text{ mL/L BK-9301A}$ 稳定剂、 $70 \sim 80 \text{ mL/L BK-9301B}$ 发黑剂、pH 为 $2.0 \sim 2.2$ 、 θ 为 $23 \sim 26 \text{ }^\circ\text{C}$ 、 t 为 60 s , 所得黑色钝化膜外观均匀黑亮, 耐蚀性能最佳, 中性盐雾试验 $t_{\text{白锈}}$ 大于 200 h 。

参考文献

- [1] 毕四富, 李宁, 屠振密, 等. 镀锌层三价铬黑色钝化工艺的研究[J]. 电镀与环保, 2007, 27(4): 18.