

# 不同添加剂对镀锌层钼酸盐钝化膜腐蚀 电化学性能的影响

郝建军<sup>1,2</sup>, 安成强<sup>1,2</sup>, 刘常升<sup>1</sup>

(1. 东北大学材料与冶金学院, 辽宁 沈阳 110004;

2. 沈阳理工大学环境与化学工程学院, 辽宁 沈阳 110168)

**[摘要]** 利用塔菲尔(Tafel)极化曲线和电化学交流阻抗谱,研究了不同添加剂单乙醇胺、硝酸铈、植酸和羟己叉基二膦酸对镀锌层钼酸盐钝化膜腐蚀电化学性能的影响,并与加速腐蚀试验结果进行了对比。结果表明,添加剂的加入明显改变了钝化膜层的自腐蚀电位,使钼酸盐钝化膜的耐腐蚀性明显增强,且钝化膜的阻抗谱呈明显单一的容抗弧,腐蚀过程受电化学控制。

**[关键词]** 镀锌; 钼酸盐钝化; 添加剂; 电化学性能

**[中图分类号]** TQ153.1 **[文献标识码]** A **[文章编号]** 1001-1560(2006)10-0023-03

## 0 前言

镀锌是提高钢铁耐蚀性的有效方法,但在潮湿环境中,镀锌层易发生腐蚀而产生白色疏松的腐蚀产物使表面颜色变灰暗,影响材料的耐腐蚀性及外观。目前使用最广泛的铬酸盐镀锌层钝化处理工艺简单,成本低,抗蚀性能好,但六价铬对人体及环境都有严重危害,因此镀锌层的无铬化处理已经成为钝化发展的必然趋势。钼、铬同属 VIB 族,钼酸盐以其低毒性,已广泛用作钢铁及有色金属的缓蚀剂和钝化剂<sup>[1]</sup>。

本工作以钝化膜的耐腐蚀性为出发点,通过加速腐蚀试验(盐雾试验、湿热试验和盐水浸泡等)和电化学性能测试<sup>[2,3]</sup>研究了不同添加剂对镀锌层钼酸盐钝化膜的影响。

## 1 试验

试样材料为 A3 钢,规格为 50 mm × 100 mm,先对试样硫酸盐镀锌,工艺条件为: 30 g/L  $Al_2(SO_4)_3$ , 250 g/L  $ZnSO_4$ , 15 g/L  $NH_4Cl$ , 30 g/L 糊精; pH = 3.5 ~ 4.5, 电流密度 1 ~ 2 A/dm<sup>2</sup>; 再对其进行钼酸盐钝化处理,工艺条件为: 10.0 g/L 钼酸钠, 5.0 g/L  $H_3PO_4$ , 4.0 g/L  $HNO_3$ , 添加剂适量,钝化时间 30 s; 钝化温度 40 °C, 烘干温度 70 °C, 烘

干时间 15 min<sup>[4]</sup>。添加剂选用羟己叉基二膦酸,植酸,硝酸铈和单乙醇胺。经过钼酸盐钝化处理后的试样按照 GB6458-86 标准进行中性盐雾试验,湿热试验[温度(40 ± 5) °C, 相对湿度 95%]和盐水浸泡试验(5% NaCl 溶液),并对钝化后的试样进行电化学性能测试。

用美国 CH Instruments 公司 650A 电化学工作站进行电化学性能测试。对被研究的镀锌板进行极化曲线测试和交流阻抗测试,测试溶液为 5% NaCl 溶液,工作电极工作面积为 10 mm × 10 mm,参比电极为饱和甘汞电极(SCE),以铂电极做辅助电极。极化曲线测试时电位扫描速度为 0.01 V/s; 测试交流阻抗时,试样在工作电位保持在自腐蚀电位处,正弦波激励信号为 5 mV; 扫描频率范围 100 KHz ~ 10 mHz。

## 2 结果与讨论

### 2.1 加速腐蚀试验结果

按照试验方法,试样先经过硫酸盐镀锌后再进行钼酸盐钝化,钝化过程中分别加入不同的添加剂单乙醇胺、硝酸铈、植酸、羟己叉基二膦酸,对应编号为 1 号、2 号、3 号、4 号(下同)。对钝化后的试样进行加速腐蚀试验其结果见表 1。

[收稿日期] 2006-05-24

表 1 钝化膜加速腐蚀测试结果

试样	盐雾腐蚀 面积/(24 h)	湿热腐蚀 面积/(7 d)	5%NaCl 浸泡试验结果				
			1 d	3 d	5 d	8 d	10 d
未钝化空白试样	100.00	11.83	混浊	完全腐蚀	-	-	-
铬酸盐钝化试样	8.11	4.87	澄清	澄清	澄清	出现蚀点	腐蚀 5%
1 号	24.34	22.15	澄清	澄清	腐蚀 5%	腐蚀 16%	腐蚀 28%
2 号	16.52	15.23	澄清	澄清	腐蚀 3%	腐蚀 11%	腐蚀 21%
3 号	15.60	14.61	澄清	出现蚀点	腐蚀 3%	腐蚀 10%	腐蚀 20%
4 号	12.24	8.73	澄清	澄清	出现蚀点	腐蚀 5%	腐蚀 10%

由表 1 可以看出,钼酸盐钝化明显提高了试样的耐腐蚀性,其钝化膜的耐腐蚀性接近铬酸盐钝化的效果,但还有一定差距。且在钼酸盐钝化中添加剂的种类不同,钝化膜耐腐蚀性也不同,其中使用羟己叉基二磷酸作为添加剂的耐腐蚀性最好。为进一步研究不同添加剂对钝化膜耐腐蚀性的影响,对钝化后的试样进行了腐蚀电化学性能分析。

## 2.2 电化学性能测试

### 2.2.1 Tafel 曲线

在 5%NaCl 溶液腐蚀介质中,对加入不同添加剂钝化所得到的钝化膜进行测试,得到的 Tafel 极化曲线见图 1。

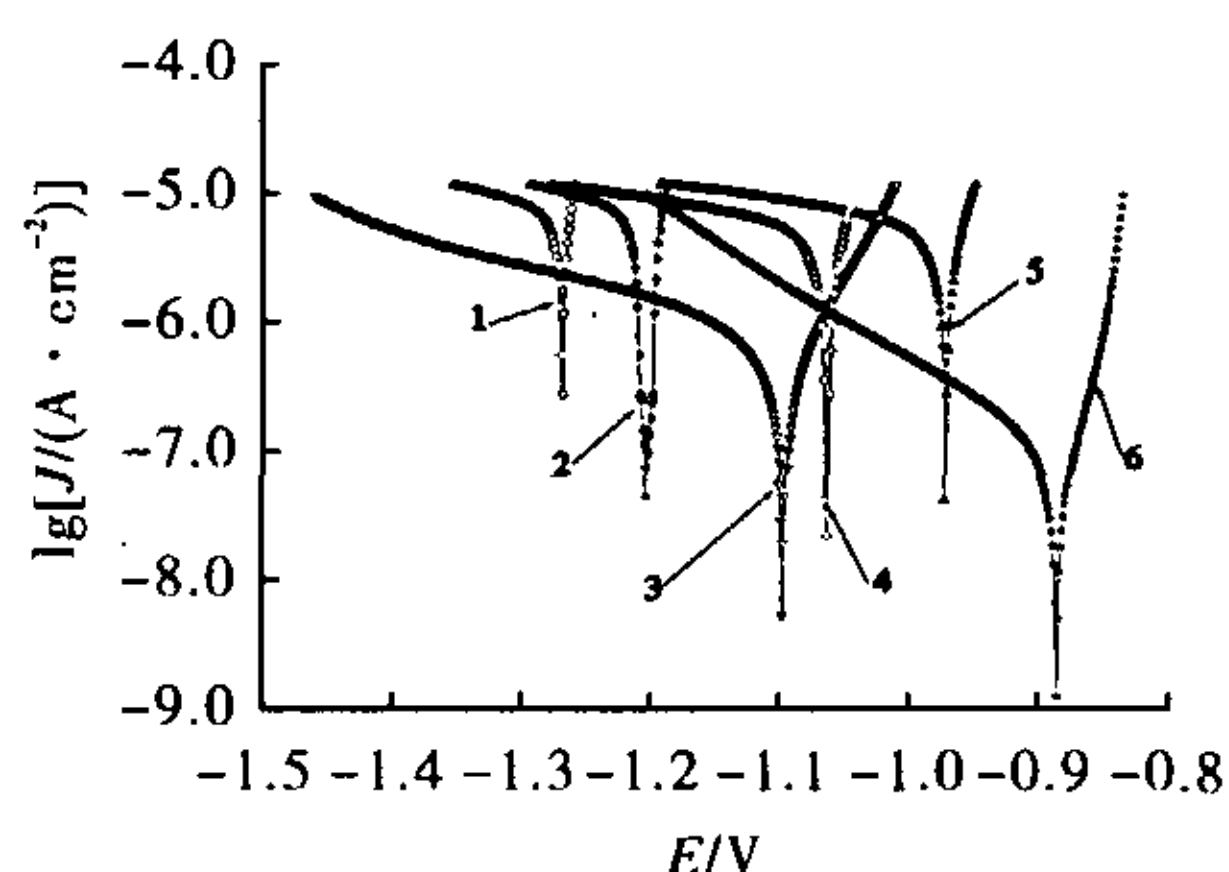


图 1 在 5%NaCl 中的 Tafel 极化曲线

1. 空白试样 2. 1 号试样 3. 2 号试样  
4. 3 号试样 5. 4 号试样 6. 铬酸钝化试样

由图 1 极化曲线的形状可以看出,添加剂加入后都明显地改变了钝化膜的自腐蚀电位,其中羟己叉基二磷酸的加入,使钝化膜发生腐蚀的倾向接近铬酸盐钝化膜,这是羟己叉基二磷酸的多羟基螯合作用的结果。不同添加剂的极化曲线参数见表 2。

表 2 不同添加剂 Tafel 极化曲线参数

添加剂	$E_{corr}/V$	$-\lg[J_{corr}/(A \cdot cm^{-2})]$	$b_a/mV$	$b_c/mV$
羟己叉基二磷酸	-0.973 1	5.374 7	23.75	1.562 5
植酸	-1.068 1	5.684 6	21.38	1.903 3
硝酸钾	-1.097 1	6.180 2	15.36	2.607 1
单乙醇胺	-1.210 9	5.217 1	67.48	2.854 1

从表中可以看出,不同添加剂的极化曲线参数  $b_a$ 、 $b_c$  值差异很大,表明加入不同的添加剂对钝化膜的阳极过程、阴极过程的抑制程度有所不同。通过极化曲线可以看出,阳极极化的极化度明显大于阴极极化的极化度,其腐蚀过程为阳极控制型。

### 2.2.2 电化学交流阻抗谱(EIS)

在钝化液中加入不同添加剂对试样进行钝化处理,得到的钝化试样在 5%NaCl 溶液腐蚀介质中测试电化学交流阻抗,结果见图 2。

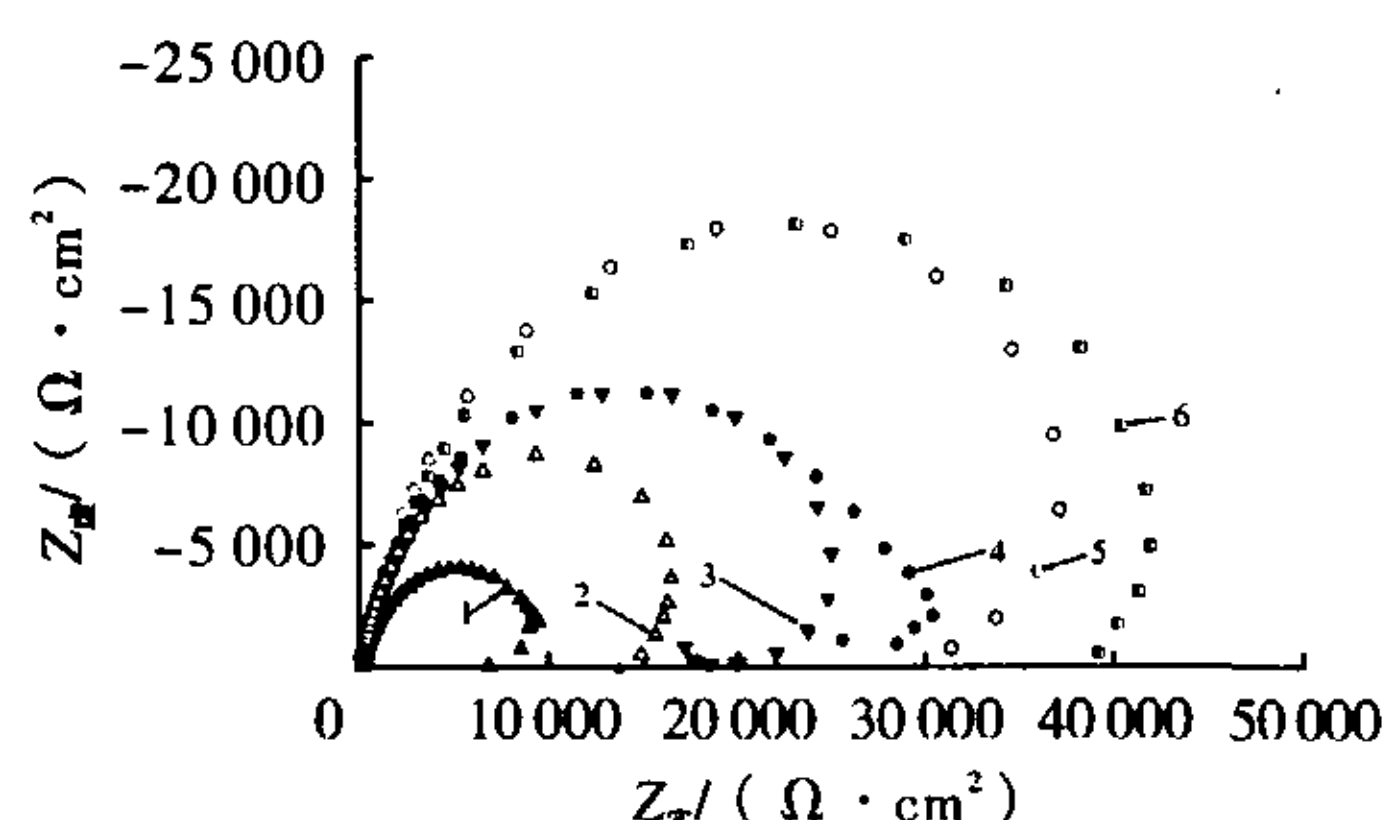


图 2 在 5%NaCl 中的交流阻抗曲线

1. 空白试样 2. 1 号试样 3. 2 号试样  
4. 3 号试样 5. 4 号试样 6. 铬酸钝化试样

从图 2 可以看出,镀锌钝化板在交流阻抗谱上主要表现为容抗弧,在低频极限时并未出现斜率为 1 的直线,说明其腐蚀体系整体上是受电化学控制而不是受扩散控制<sup>[5]</sup>。图中 5、6 号曲线形状非常接近,容抗弧半径最大并出现实部收缩的现象,表明腐蚀过程中电荷传递电阻最大,未发生点蚀;曲线 1、2、3、4 头部出现感抗弧,表明试样表面在 Cl<sup>-</sup> 的侵蚀作用下,已经发生点蚀和形成部分蚀孔。电化学交流阻抗值见表 3。其结果与加速腐蚀试验的结果一致。

表 3 不同钝化情况下在 5%NaCl 溶液中的阻抗值

试样	未钝化 试样	1 号试样	2 号试样	3 号试样	4 号试样	铬酸钝 化试样
阻抗 值/ $\Omega$	8 365	16 490	22 460	31 920	34 570	41 260

### 3 结 论

(1) 添加剂的加入明显改变了钝化膜层的自腐蚀电位,提高了钝化膜层的耐腐蚀性,其中羟己叉基二膦酸作为添加剂的钝化层耐腐蚀性最好,非常接近铬酸盐钝化的效果。

(2) Tafel 极化曲线表明,在钼酸盐钝化中,形成的钝化膜在腐蚀体系中主要受到电化学控制,且阳极的极化度明显地大于阴极的极化度,表现为阳极控制型。

(3) 电化学阻抗谱结果表明,钼酸盐钝化形成的钝化膜层,在电化学阻抗谱上均表现为单一的容抗弧,钝化膜的腐蚀特征为点蚀。

#### [ 参 考 文 献 ]

[ 1 ] 陈锦虹,卢锦堂,许乔瑜,等. 镀锌层无铬钝化研究

进展[J]. 腐蚀科学与防护技术,2003,15(5):277~281.

[ 2 ] Barranco V, Feliu S J. EIS study of the corrosion behaviour of zinc-based coatings on steel in quiescent 3% NaCl solution[J]. Corrosion Science, 2004, 46: 2 203~2 220.

[ 3 ] Sziro'ki L, Szocs E. Study of the initial stage of white rust formation on zinc single crystal by EIS, STM/ATM and SEM/EDS techniques[J]. Electrochimica Acta, 2001, 46: 3 743~3 745.

[ 4 ] 郝建军,安成强,刘常升. 磷钼杂多酸钝化工艺研究[J]. 材料保护,2005,38(7):28~30.

[ 5 ] 高颖, 邬冰. 电化学基础[M]. 北京:化学工业出版社, 2004:89~123.

[编辑:童敏]

## 欢迎订阅 2007 年《焊接》杂志 (月刊)

焊接界创刊最早、发行量最大、影响面最广的实用技术类杂志

邮发代号:14-45 国内统一刊号:CN23-1174/TG 单价:10元/册 全年价:120元

创刊于1957年,由中国机械工业联合会主管,中国机械工程学会焊接学会和哈尔滨焊接研究所主办。近50年来已成为焊接界人士的挚友,并被美国机械工程索引(EI)收录,在国内外有极大的影响,是焊接界的代表期刊,是中国科技论文统计源期刊(中国科技核心期刊)。

《焊接》杂志为国际开本大16开(篇幅为210mm×285mm)。本刊辟有“行业信息”、“世界知名企业”、“领军人物”、“专题综述”、“试验研究”、“生产应用”、“经验交流”、“焊接培训”、“国外焊接”、“国外焊接动态”、“焊接沙龙”、“信息窗”、“焊接标准”、“书讯”等栏目。

其广告业务的开展,为广告厂家与用户之间架起了沟通的桥梁,并为厂家在我国加入WTO后打入国际市场、树立企业形象、增加经济效益做出贡献。欢迎在《焊接》杂志上做企业及产品宣传。

## 欢迎订阅《焊接学报》(月刊)

邮发代号:14-17 刊号:CN23-1178/TG ISSN0253-360X 定价:15元/册

《焊接学报》是由中国科学技术协会主管,中国机械工程学会主办,由哈尔滨焊接研究所承办并编辑出版的向国内外公开发行的焊接学术期刊。它代表了中国的焊接学术水平,具有一定的权威性。

《焊接学报》国际开本大16开、月刊,正文页码为112页,发行区域覆盖全国各省(包括港、澳、台)及数十个国家,订阅行业包括石油化工、电力、机械制造、锅炉压力容器、汽车等。本刊曾多次被评为优秀科技期刊,现已被美国出版的《工程索引EI》全文收录。是首批被定为我国自然科学的核心期刊,是中国科技论文统计与分析用刊,也是《中国学术期刊(光盘版)》首批入录期刊。现已加入万方数据(Chinainfo)系统科技期刊群,2005年《焊接学报》荣获黑龙江省出版精品工程奖。

## 欢迎订阅《CHINA WELDING》(中国焊接)

邮发代号:14-325 刊号:CN23-1332/TG ISSN1004-5341 定价:22元/册

《CHINA WELDING》(中国焊接)是由中国机械工业联合会主管,由哈尔滨焊接研究所主办的向国内外公开发行的英文版焊接学术期刊。季刊,大16开。主要刊登来自国内高校、科研院所及大型企业的有关最新焊接科研成果及工程应用的论文。涉及的内容包括:焊接基础理论、焊接材料、焊接工艺、焊接设备、检测及控制等方面的科研成果。《CHINA WELDING》(中国焊接)已经成为国际焊接界跟踪、了解中国焊接技术最新进步与发展的重要窗口。《CHINA WELDING》(中国焊接)已被美国《工程索引》(EI)、美国《化学文摘》(CA)、日本《科学技术文献速报》(CBST)和俄罗斯《文摘杂志》世界上四大检索刊物收录。

地 址:哈尔滨市和兴路111号 哈尔滨焊接研究所焊接杂志社  
 邮 编:150080 电子信箱:HJZZS@sohu.com  
 电 话:0451-86353779 86325919 传 真:0451-86325919  
 户 名:机械科学研究院哈尔滨焊接研究所  
 开 户 行:工商银行和兴支行 帐 号:3500042109008935051  
 联 系 人:赵东升 韩雪艳