

镀锌层钼酸盐钝化的研究进展

Progress of Molybdate Passivating for Zinc Coating

陈锦虹 卢锦堂 许乔瑜 孔 纲 刘丽霞 (华南理工大学材料学院, 广州 510641)

摘要: 为减少镀锌层的腐蚀速率,通常采用铬酸盐钝化。但由于铬酸盐钝化对环境的污染,寻找一种低毒的代替铬酸盐钝化的处理工艺是十分必要的,钼酸盐钝化是最有前途的一种。本文综述了国内外镀锌层钼酸盐钝化的研究概况。

关键词: 钼酸盐钝化 低毒 耐蚀性

Abstract: In order to reduce corrosive rate, zinc plated parts are usually chromated. However, chromates have caused increasingly environmental concern. The need to find low toxicity alternatives to hexavalent chromium-based passivation treatment is of prime importance. Molybdate passivation can be used to replace chromate in a wide range of applications. Progress of molybdate passivating for zinc coating is stated.

Keywords: Molybdate passivation Less toxic Corrosion resistance

1 前言

镀锌是提高钢铁抗大气腐蚀的有效方法,广泛应用于航空、电力、交通、建筑、机械等行业。在潮湿环境中,镀锌层容易发生腐蚀,使镀层表面形成白色疏松的腐蚀产物或变成灰暗颜色,影响外观。因此,必须进行镀锌层钝化处理,以提高耐蚀性能。

目前普遍采用铬酸盐钝化处理。经铬酸盐处理后形成的铬/基体金属混合氧化物膜层,膜层中铬主

要以三价铬和六价铬形式存在,其中不溶性的三价铬构成了膜的骨架,使膜具有一定厚度,由于它本身具有较高的稳定性,使膜层具有良好的机械强度,而六价铬则有自修复作用,故耐蚀性很好。由于铬酸盐钝化成本低,工艺简单,因而得到了广泛应用。

由于六价铬是致癌物质,对人体及环境都有严重危害。随着人们环境意识的增强,政府严格限制铬酸盐的使用、排放。为了解决这个问题,有两条途径可走^[1]。一条是应用安全的生产工艺,包括使用

防护服、防毒面具,将 Cr(VI)还原为 Cr(III)的工艺以及尽量使用低铬钝化工艺。但是该方法没有最终解决铬酸盐问题。另一条途径是寻找低毒或无毒的铬酸盐替代物,人们把目光转向与铬同属 VIA 族的钼和钨的盐以及硅酸盐、锆盐、钴盐、稀土盐和有机物等,其中钼酸盐作为铬酸盐的有效替代物而备受重视。钼是人体中不可缺少的元素。近十年来,钼酸盐已在金属缓蚀剂方面逐渐取代铬酸盐而得到广泛应用,未有中毒报导。根据资料,钼酸盐是少数几种低毒(或无毒)的缓蚀剂、钝化剂之一。目前在镀锌层上用钼酸盐作钝化剂已有不少研究报道。

2 钼酸盐转化膜的防护性

钼酸盐已广泛用作钢铁及有色金属在各种腐蚀环境下的缓蚀剂^[2]。英国 Loughborough 大学研究了钼酸盐钝化过程中的电化学特性^[3,4]。同时也研究了锌表面的化学浸泡处理^[5]。该研究是将镀锌样品浸入钼酸钠含量为 5g/L、10g/L、30g/L 的溶液(pH 5)中,浸入时间可在 1~30min 内选择,温度为 20℃、40℃、60℃。随着溶液浓度、温度、浸入时间长短,钝化膜的颜色将会不同,可从微黄、灰蓝色、橄榄色直至黑色。黑色膜的抗蚀性最好。膜重随浸入时间增加而增加,但经过 20~30min 后膜重达到平衡,电位-时间曲线在达到平衡值时电位减小。对选择各种工艺参数获得的不同颜色膜进行盐雾腐蚀试验,结果表明:钼酸盐钝化可明显提高镀锌层的耐蚀性。

日本神户钢铁公司研究出一种提高镀锌钢抗白锈能力的钼酸盐钝化方法,并取得专利^[6,10]。钝化液中含钼酸或钼酸盐,24h 盐雾试验(按照标准 JIS Z2371)后,耐蚀性最好的达到 5 级,即白锈面积 0~1%。用钼酸盐/磷酸盐体系处理镀锌层表面,在无添加剂的情况下可以产生与深黄色铬酸盐钝化相似的耐蚀效果,而有添加剂时则可缩短钝化时间,使之小于 5min^[1]。Tang 等^[12,13]研究了一种钼酸盐/磷酸盐体系处理锌的工艺,并申请了专利^[14],该钝化处理液含钼酸盐,以 Mo 计 2.9~9.8g/L,并用可与钼酸盐形成杂多酸的酸(如磷酸)调节 pH 值。这种处理方法在锌层表面形成一层 0.05~1μm 厚的膜,膜厚与铬酸盐钝化膜同数量级,并可产生相应的装饰效果。膜的颜色与厚度有关,据认为是从红到黄再到蓝的干涉色。在腐蚀试验中,使用该方法处理形成的钼酸盐钝化膜在碱性和中性环境中(如盐雾试验)耐蚀性不如铬酸盐钝化膜,酸性环境中强于铬酸

盐钝化膜,而室外暴露试验则相当。

锌合金镀层表面的钼酸盐钝化膜也有报导。Cowieson 等^[15]研究了电镀锡锌合金表面的钼酸盐、铬酸盐和钨酸盐钝化膜后认为,钼酸盐钝化效果不如铬酸盐。而 Wharton 等^[16]研究了电镀锌镍合金经钼酸盐处理后生成的膜的情况,认为钼酸盐钝化膜耐蚀性不具有自修复作用,但仍可明显提高锌镍合金镀层的耐蚀性。

Wilcox 等^[7]研究用钼酸盐对镀锌层阴极极化产生的钝化膜进行盐雾试验,结果表明简单的钼酸盐膜的耐蚀性要逊于铬酸盐钝化膜。

3 钝化膜的成膜过程、外观及组成

钼酸盐钝化膜的成膜过程大致可以认为是锌层进入钼酸盐后,开始生成一层钼酸盐钝化膜,随着钼酸盐钝化膜的增厚,钝化膜的内应力也增大,因此,钼酸盐钝化膜会出现裂纹以释放内应力。开裂的钝化膜处露出新鲜的锌层,新的钼酸盐钝化膜随之在该处形成,覆盖形成的裂纹,这样不会形成贯穿整个膜层的裂纹。

Gabe 等^[17]在研究了锌表面黑色钼酸盐钝化膜成膜过程后认为,开始时按照形核生长机制生长的膜覆盖表面并逐渐变厚,颜色从黄变为棕色、直到黑色。在膜厚大约 1μm 左右时,在膜最厚区域开始产生开裂,膜进一步生长时,在表面裂纹区域形成粒团状核并生长。

Wilcox 等^[18]研究将锌基体用阴极还原法在钼酸钠溶液中形成钝化膜,并利用扫描电镜观察钼酸盐钝化膜的表面。在溶液浓度为 0.1M Na₂MoO₄, pH 5, 40℃,浸入时间 10min 时,形成较厚的钝化膜,结果可以观察到如干涸河床般的微裂纹。由此可见,虽然厚膜有利于提高耐蚀性,但当膜增厚到一定的程度就会产生开裂,这样将会降低它的耐蚀性,所以不是钝化膜越厚越好。

K. Kurosawa 等^[19]用 X 射线证明中碳钢表面的钼酸盐钝化膜是非晶态的,同时还用 AES 测出钝化膜中含有 Mo、Fe、O 和 P,红外光谱则测出钝化膜中含有 MoO₄²⁻ 和 PO₄³⁻,并认为钝化膜由 FeMoO₄ 或 FeMoO₄ 和 Fe₃(PO₄)₂ 的混合物组成。而方景礼等^[20]在不锈钢表面钼酸盐阴极极化钝化膜同样测出 Mo、O、P、Fe 等元素,认为 P 以 PO₄³⁻ 形式存在,Mo 在表面为六价(MoO₃ 或 MoO₄²⁻),在膜内则有 Mo(VI)和 Mo(IV)两种状态,并认为这是阴极还原的结果。

对于锌表面的钼酸盐钝化膜, Wilcox等^[7]认为钼以 Mo(IV) 和 Mo(V) 存在。韩克平等^[21]则认为膜表面以 Mo(VI) 存在 (MoO_3 或 MoO_4^{2-}), 而膜内则以 Mo(VI) 和 Mo(IV) (MoO_2) 两种状态存在。Tang等^[11]认为钼酸盐钝化膜表面几个原子层有 Mo(V) 和 Mo(VI) 存在, 而膜内部则以 Mo^{3+} 存在。

4 钝化过程中各种因素的影响

4.1 pH值

钝化膜的形成功程包括了金属溶解和膜层的形成两个过程。要想形成钝化膜层, 就必须有金属的溶解, 这样才能有金属离子与钝化液中的钝化剂反应, 形成钝化膜层。因此, 钝化液中的锌应该处于电位-pH图(E-pH)的腐蚀区内, 即 pH 值为 2~5 的范围内。而钝化液 pH 在 6~12 时, 由于锌可以反应生成较稳定的 $\text{Zn}(\text{OH})_2$ 沉积在锌表面, 阻碍锌的溶解, 同时也阻碍了钼酸盐钝化膜的形成和生长, 使钝化处理效果变差。

Wilcox等^[8]在镀锌层上钼酸盐化学转化膜的研究中, 在钼酸钠为 5g/L、10g/L、30g/L 时采用 pH 5 的工艺参数, 获得满意的效果。

宋进兵^[22]在研究锌上钼酸盐加磷酸盐的化学转化膜中, 在钼酸盐 10~20g/L, 温度 50~70℃, 钝化处理时间 20~60s, 用化学浸泡方法, 溶液 pH 值采用 2~5 范围, 结果成膜效果较好, 可以推迟锌层出白锈的时间。

4.2 温度

温度对钼酸盐钝化效果的影响与对铬酸盐钝化的影响不同。当温度高于 60℃ 时, 对钼酸盐钝化而言, 钝化效果仍随温度的升高而改善, 这种现象在许多文献中得到了证实^[7-11]。而对铬酸盐钝化来说, 在高于 60℃ 钝化时, 钝化膜耐腐蚀性能会下降。

4.3 浓度

浓度对钼酸盐钝化效果的影响比较明显。当浓度低于某一临界浓度时, 发现很难形成钝化膜^[5], 而浓度越高, 成膜速度越快, 越易得到较厚的膜^[5]。

5 结束语

综上所述, 可以归纳如下:

(1) 钼酸盐钝化膜的颜色随膜的增厚, 从黄色、紫红色、棕色直至黑色, 可以起到装饰与防护的效果。

(2) 钼酸盐钝化膜可明显提高镀锌层的耐腐蚀性能。

(3) 钝化膜的形成受钝化液的 pH 值、温度、浓度及钝化时间的影响。

由此可见, 钼酸盐及其复盐产生的钝化膜具有各种色彩, 这对于想获得一定色泽的制品是很适合的。如用钼酸盐在不锈钢上产生蓝色、紫红色转化膜^[20,23], 镀锌钢上高耐腐蚀的黑色钼酸盐钝化膜替代有毒的铬酸盐黑色钝化处理工艺^[24]等是有其实际价值的。但对于一般镀锌件如镀锌管、铁塔、高速公路护栏、灯杆等, 希望能经钝化处理后才能保持镀锌件的本色(银白色), 即探索白色钝化工艺。本文作者认为可用金属盐和有机涂料按一定的配比混合在一起, 形成一种混合液, 即用有机聚合物或溶胶法形成的连续相起成膜作用以及将金属盐如钼酸盐、稀土金属有机酸盐(如草酸铈、硝酸铈、草酸镧、乙酸镧、乙酸铈和碱土、碱金属、矾酸盐等)作为分散相起缓蚀作用。这种设想是由欧洲专利即应用在飞机元件上, 无铬酸盐保护层中得到启发, 该专利的耐盐雾高达 3000h, 已经超过铬酸盐的抗腐蚀能力。

参 考 文 献

- [1] Bruce R W Hinton. Corrosion Prevention and Chromates, The End of an Era. Metal Finishing, 1991;89(9):55~59.
- [2] Vukasovich M S, Farr J P G. Molybdate in Corrosion Inhibition. Metal Performance, 1986;25(5):9.
- [3] Bijimi D, Gabe D R. Passivation Studies Using Group VIA Anions. Part 1: Anodic Treatment of Tin. British Corrosion Journal, 1983;18(2):88~91.
- [4] Bijimi D, Gabe D R. Passivation Studies Using Group VIA Anions, Part 2: Cathodic Treatment of Tin. British Corrosion Journal, 1983;18(2):93~95.
- [5] Bijimi D, Gabe D R. Passivation Studies Using Group VIA Anions, Part 3: Anodic Treatment of Zinc. British Corrosion Journal, 1983;18(3):138~140.
- [6] Wilcox G D, Gabe D R. Passivation Studies Using Group VIA Anions, Part 4: Cathodic Redox Reactions and Film Formation. British Corrosion Journal, 1984;19(4):196~198.
- [7] Wilcox G D, Gabe D R. Passivation Studies Using Group VIA Anions. Part 5: Cathodic Treatment of Zinc. British Corrosion Journal, 1987;22(4):254~256.
- [8] Wilcox G D, Gabe D R. Molybdate Chemical Treatment. Metal Finishing, 1988;28(9):71~73.
- [9] US Pat 4385940, 1983.
- [10] UK Pat 2070073, 1981.

- [11] Wilcox G D, Wharton J A. A Review of Chromate-Free Passivation Treatments for Zinc and Zinc Alloys. *Trans IMF*, 1997;75(6):B140.
- [12] Tang P T, Bech-Nielson G, Moller. Molybdate-Based Alternatives to Chromating as a Passivation Treatment for Zinc. *Plating and Surface Finishing*, 1994; 81(11):20~22.
- [13] P. T. Tang, G. Bech-Nielson, Moller. Molybdate Based Passivation of Zinc. *Trans IMF*, 1997;75(4): 144~146.
- [14] WO. 93/10278, 1993.
- [15] Cowieson D R, Scholefield A R. Passivation of Tin-Zinc Alloy Coated Steel. *Trans IMF*, 1985;63(2):56~58.
- [16] Wharton J A, Wilcox G D, Baldwin K R. Non-Chromate Conversion Coating Treatments for Electrodeposited Zinc-Nickel Alloys. *Trans IMF*, 1996;74(6): 2~5.
- [17] Gabe D R, Gould S E. Black Molybdate Conversion Coatings. *Surface and Coatings Technology*, 1988; 35:79~83.
- [18] Wilcox G D, Gabe D R, Warwick M E. Molybdate Passivation Treatments for Tinplate. *Corrosion Science*, 1988;28(6):577~579.
- [19] Kurosawa K, Fukushima T. Effects of pH of a $\text{Na}_2\text{MoO}_4\text{-H}_3\text{PO}_4$ Type Aqueous Solution on the Formation of Chemical Conversion Coatings on Steels. *Corrosion Science*, 1989;19(9):1103~1107.
- [20] 方景礼,刘 琴等.不锈钢上蓝色钼酸盐转化膜的研究. *材料保护*, 1995;28(5):3~5.
- [21] 韩克平,方景礼.用 XPS 和 AES 研究锌表面彩色防腐蚀膜. *中国腐蚀与防护学报*, 1997;17(1):41~45.
- [22] 宋进兵.镀锌钢的钼酸盐钝化处理研究.华南理工大学硕士学位论文, 1999;21~22.
- [23] 方景礼等.不锈钢上紫红色钼酸盐转化膜的研究. *应用化学*, 1995;12(3):1~4.
- [24] 诸震鸣.钼酸盐在转化膜处理中的应用. *材料保护*, 1993;26(7):42~43.
- [25] EP Pat 792922, 1997-9-3.