

·化学转化膜·

镀锌层钼酸盐转化膜及其耐蚀机理

Molybdate Conversion Coatings on Zinc Plate and Its Mechanism of Corrosion Resistance

刘小虹, 颜肖慈(武汉大学化学与分子科学学院, 武汉 430072)

LIU Xiao-hong, YAN Xiao-chi

(College of Chemistry and Molecular Sci., Wuhan Univ., Wuhan 430072)

摘要: 应用极化曲线和交流阻抗的方法研究了镀锌层钼酸盐转化膜在5% NaCl溶液中的耐蚀性。结果表明,钼酸盐转化膜处理能显著地提高镀锌层的耐腐蚀能力。分析了转化膜的成膜机理,并从转化膜对镀锌层在5% NaCl溶液中的阴、阳极反应历程的影响及交流阻抗行为的变化,分析了钼酸盐转化膜的耐蚀机理。

关键词: 镀锌层;钼酸盐;转化膜;耐蚀性

Abstract: The corrosion resistance of molybdate conversion coatings on zinc plate in 5% NaCl solution is investigated using potentiodynamic polarization and EIS techniques. The results show that the corrosion resistance of the treated zinc plate is remarkably improved. The mechanism of corrosion resistance is also analyzed in light of the effect of the conversion coatings on the cathod and anode reaction mechanism of zinc plate and the changes of EIS behavior in 5% NaCl solution.

Key words: Zinc plate; Molybdate; Conversion coating; Corrosion resistance

中图分类号: TG174.4

文献标识码: A

文章编号: 1000-4742(2002)06-0017-03

1 前言

镀锌是提高钢铁抗腐蚀能力的有效途径,在航空、交通、电力、船舶、机械等领域应用广泛。但在潮湿的环境中,尤其在海洋性气候中,镀锌层易发生腐蚀,因此,镀锌层需进行钝化处理。通常进行铬酸盐钝化处理,但由于铬酸盐毒性高且致癌^[1],易造成环境公害,为此人们寻求更为符合生态要求的化合物替代铬酸盐,进行镀层的钝化处理。钼酸盐因其低毒性,为铬酸盐的有效替代品^[2]。锌的钼酸盐转化膜研究较多^[3-5],其耐蚀性研究多用盐雾试验和浸泡试验,用电化学方法研究相对较少^[6]。本文用极化曲线和交流阻抗测试,研究了镀锌层钼酸盐转化膜在5% NaCl溶液中的耐蚀性,分析了转化膜的成膜机理和耐蚀机理。

2 实验方法

2.1 试样制备

试样采用10 mm×10 mm的冷轧紫铜片,用耐水砂纸逐级打磨至1000#后,依次经水、丙酮、一次蒸馏水、稀盐酸、一次蒸馏水和二次蒸馏水在超声波清洗器中去油活化。采用氯化钾镀锌,镀液组成为:65 g/L氯化锌、200 g/L氯化钾、30 g/L硼酸和适量氯锌-1号光亮剂,温度20℃,电流密度2 A/dm²,电磁搅拌下电镀40 min,取出后经自来水、蒸馏水

漂洗,凉风干燥。然后放入钼酸盐化学转化膜处理液中,60 s后取出,蒸馏水冲洗干净,自然干燥。

2.2 极化曲线及交流阻抗测试

采用美国CH Instruments公司660A电化学工作站,对所得的钼酸盐转化膜试样和空白镀锌层试样进行极化曲线测试和交流阻抗测试。测试溶液均为5% NaCl溶液,工作电极用环氧树脂封装,仅露出10 mm×10 mm面积的表面,参比电极为饱和甘汞电极(SCE),辅助电极为铂片电极。试样测量前,均在溶液中稳定5 min。极化曲线测试动电位扫描速度为5 mV/s,测试后,用计算机软件拟合,求出腐蚀电位 E_{corr} 、腐蚀电流密度 I_{corr} 、阳极塔菲尔斜率 b_a 和阴极塔菲尔斜率 b_c 等电化学参数。

3 结果与讨论

3.1 成膜工艺的确定

经过大量实验,确定镀锌层钼酸盐转化处理工艺条件如下:

$(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24}\cdot 4\text{H}_2\text{O}$, g/L	30
$\text{NaH}_2\text{PO}_4\cdot 4\text{H}_2\text{O}$	适量
添加剂	适量
pH值	3.0
T	室温
t, s	60

镀锌层经上述转化处理后,得到与基体结合良

好、均匀的黄色钼酸盐转化膜。

3.2 转化膜极化曲线测试

图 1 是所获得的钼酸盐转化膜试样和空白镀锌层试样在 5% NaCl 溶液中的极化曲线。可见,经钼酸盐转化处理后的镀锌层自然腐蚀电位较空白试样的自然腐蚀电位并未有显著的变化。空白试样的阳极极化表现为锌的活性溶解,而经钼酸盐转化处理的试样阳极极化曲线明显向低电流密度方向移动,且表现出钝化特征。随着电位的正移,阳极极化曲线与空白试样趋同。说明钼酸盐转化膜能明显地阻滞镀锌层在 5% NaCl 溶液中腐蚀的阳极过程。阴极极化曲线也向低电流密度方向移动,表明阴极反应被抑制,从而整个电化学过程也就被抑制,使锌的腐蚀电流密度减小。

表 1 为电化学极化曲线的拟合结果。由表中数据可以看出,钼酸盐转化膜处理的镀锌层的腐蚀电流密度较空白试样的腐蚀电流密度显著降低,表明钼酸盐转化处理能显著地提高镀锌层的耐腐蚀能力。阳极塔菲尔斜率增大,阴极塔菲尔斜率略有降低,表明钼酸盐转化膜使镀锌层的阳极反应历程变化较大,阴极反应历程变化较小。钼酸盐转化膜能影响镀锌层的电极反应过程。

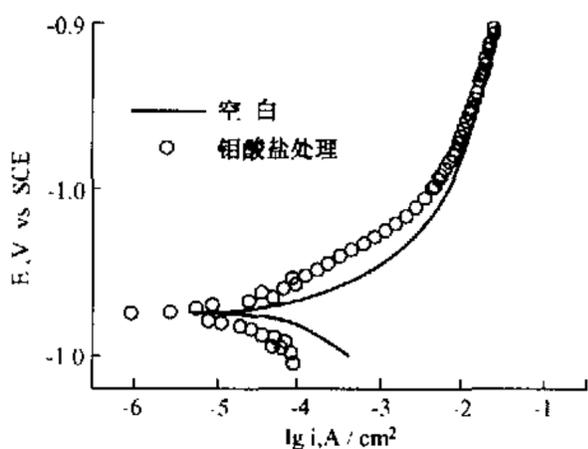


图 1 转化膜试样和空白试样在 5% NaCl 溶液中的极化曲线

表 1 电化学极化曲线拟合参数

试样	E_{cor}, V	$I_{cor}, \mu A/cm^2$	B_a, mV	b_c, mV
空白试样	-1.0740	39.81	20.5	23.3
钼酸盐试样	-1.0747	6.62	30.1	20.0

3.3 转化膜交流阻抗测试

图 2 是钼酸盐转化膜试样和空白试样在 5% NaCl 溶液中开路电位下的电化学阻抗图。由图可以看出,空白试样的阻抗谱表现为单一的容抗弧;而钼酸盐转化膜试样的阻抗谱具有两个时间常数,在谱图上表现为高频的容抗弧和低频的感抗弧,表明

钼酸盐转化处理改变镀锌层在 5% NaCl 溶液中的阻抗谱图特征。在高频区,钼酸盐转化膜试样的容抗弧明显较空白试样增大;低频区,空白试样出现明显的实部电感性收缩,而转化膜试样为较规则的半圆感抗弧。

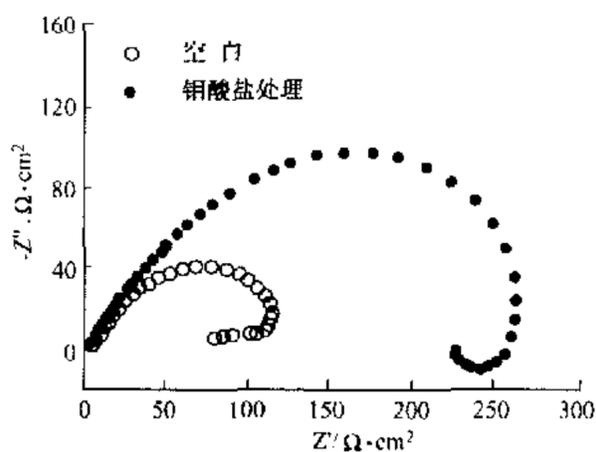
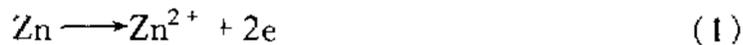


图 2 转化膜试样和空白试样在 5% NaCl 溶液中的 Nyquist 图

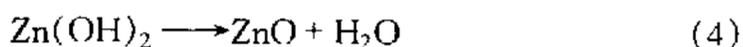
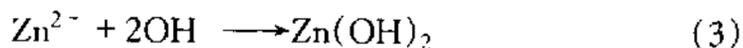
3.4 成膜机理及耐蚀机理分析

在钼酸盐转化处理液中,由于溶液呈酸性,阳极发生锌的溶解,阴极主要是氢的析出。钼酸盐在酸性介质中具有氧化性,金属锌暴露在钼酸盐的酸性介质中将还原钼酸根,形成一层由锌的氧化物和钼的化合物构成的钼酸盐转化膜^[8]。随着钼酸盐转化膜的增厚,转化膜内应力增大。因此,转化膜会出现裂纹以释放内应力。裂纹的出现暴露出新鲜的锌层,新的钼酸盐转化膜随之在此锌层处形成,从而形成均匀的钼酸盐转化膜^[9]。实验过程中可看到镀锌试样附近的溶液变蓝,并有气泡放出,表明钼酸根离子的还原和氢气的析出。

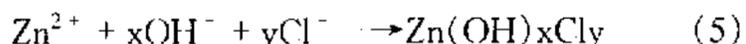
镀锌层在溶解氧的 5% NaCl 溶液中腐蚀的发生,是由于锌的阳极溶解和氧的阴极还原的联合作用的结果。



由于 $Zn(OH)_2$ 溶度积非常小 ($K_{sp} = 3 \times 10^{-17}$)。在腐蚀过程中, Zn^{2+} 和 OH^- 结合生成 $Zn(OH)_2$,而沉积在锌表面的 $Zn(OH)_2$ 又会逐渐转化成 ZnO :



这样,在锌表面形成了由氧化锌和氢氧化锌组成的钝化膜,从而阻滞了锌的腐蚀^[10]。当溶液中有 Cl^- 存在时,氢氧化物与 Cl^- 作用形成可溶性的 $Zn(OH)_xCl_y$ ^[11]:



钝化膜局部溶解,导致点蚀的出现^[12]。图1中空白试样由于直接与溶液接触,点蚀严重,腐蚀电流密度较大,锌表现为活性溶解。在图2的阻抗谱上,低频区出现了明显的实部电感性收缩特征,说明空白试样的锌表面在Cl⁻的侵蚀作用下,已经形成点蚀^[13]。尽管在实测的阻抗图中看不到感抗弧的存在,但低频区存在着实部收缩现象,主要是由于点蚀诱导期内感抗时间常数较小,即特征频率较大,实验点仅出现在第一象限内^[14]。因此,空白试样在5% NaCl溶液中较易发生点蚀,导致锌腐蚀的发生。转化膜试样由于表面钼酸盐转化膜的存在,一方面机械地阻挡了Cl⁻对锌层的侵蚀,耐点蚀能力提高;另一方面也阻碍氧和电子的自由传输,抑制了锌层的腐蚀反应,腐蚀电流密度降低^[8]。从阻抗图上可以看出,在高频区,转化膜试样的容抗弧较空白试样大为增大,这是由于转化膜的存在使高频区的电化学反应电阻增大,电化学反应倾向降低,反应过程由电化学过程所控制,氧所起的作用大大降低;低频区出现了规则的半圆感抗弧,而当有转化膜存在时,在点蚀诱导期内阻抗谱上的感抗弧会逐渐萎缩,在形成蚀孔时消失^[13]。显然,这表明转化膜试样表面并未发生点蚀,可见转化膜试样较空白试样抗点蚀能力大为提高。

4 结论

(1) 以钼酸铵为主盐的钝化处理液,对镀锌层的钝化处理能显著地提高镀锌层的耐腐蚀能力。

(2) 钼酸盐转化膜能影响锌的腐蚀反应的阴、阳极过程,显著降低腐蚀电流密度,抑制锌的腐蚀。

(3) 镀锌层钼酸盐转化膜试样在5% NaCl溶

液中的阻抗谱上,高频区电化学反应电阻增大,反应过程由电化学过程控制;低频区为规则的半圆感抗弧,抗点蚀能力明显增强。

参考文献:

- [1] Wilcox G. D., Wharton J. A. A Review of Chromate-Free Passivation Treatments for Zinc and Zinc Alloys[J]. Trans. IMF, 1997, 75(6):B140.
- [2] Bruce R. W. Hinton. Corrosion Prevention and Chromates, The End of an Era[J]. Metal Finishing, 1991, 89(9):55.
- [3] WO. 93/10278, 1993
- [4] Tang P. T., Bech-Nielsen G., Moller. Molybdate Based Alternatives to Chromating as a Passivation Treatment for Zinc [J]. Plating and Surface Finishing, 1994, 81(11):20-22.
- [5] Tang P. T., Bech-Nielsen G., Moller. Molybdate Based Passivation of Zinc[J]. Trans. IMF, 1997, 75(4):144-146.
- [6] 孙纲,等. 镀锌层钼酸盐钝化膜腐蚀行为的研究[J]. 材料保护, 2001, 34(11):7-10.
- [7] Han Keping, Fang Jingli. Decorative and Protective Conversion Films on Nickel Plate[J]. Met Fin, 1996, 94(6):97.
- [8] 王成,江峰. LY12铝合金钼酸盐转化膜及其耐蚀性[J]. 电镀与环保, 2001, 21(5):16-18.
- [9] 陈锦虹,等. 镀锌层钼酸盐钝化的研究进展[J]. 电镀与环保, 2000, 20(1):21-24.
- [10] Alkaine C. V. D', Boucherit M. N. Potentiostatic Growth of ZnO on Zn: Application of an Ohmic Model [J]. J. Electrochem. Soc., 1997, 144:3331-3336.
- [11] Peulon S., Lincot D. Mechanistic Study of Cathodic Electrodeposition of Zinc Oxide and Zinc Hydroxychloride Films from Oxygenated Aqueous Zinc Chloride Solutions [J]. J. Electrochem. Soc., 1998, 145:864-874.
- [12] Guo R., Weinberg F., Tromans D. Corrosion, 1995, 51:356.
- [13] 曹楚南. 腐蚀电化学[M]. 北京:化学工业出版社, 1999. 164-165.
- [14] 曹楚南,等. 氯离子对钝态金属电极阻抗谱的影响[J]. 中国腐蚀与防护学报, 1989, 9(4):261.

收稿日期:2002-06-10

清洗工艺对磷化膜膜重的影响

Effects of Cleaning Process on the Weight of Phosphating Film

张圣麟⁽¹⁾ 河南师范大学 化学与环境科学学院, 河南 新乡 453002)

张晓麟⁽²⁾ 郑州工程学院 化学与化学工程系, 郑州 450052)

ZHANG Sheng-lin¹, ZHANG Xiao-lin²

(1. College of Chemistry & Environmental Sci., Hunan Normal Univ., Xinxiang 453002;

2. Dept. of Chemistry & Chemical Engrg., Zhengzhou Inst. of Tech., Zhengzhou 450052)

摘要: 讨论了清洗工艺中一些常用清洗剂及清洗方式对磷化膜膜重的影响,并提出了相关的实验数据。

关键词: 清洗; 磷化膜; 膜重