

A3钢镀锌层钼酸盐钝化膜的组成和性能*

郝建军^{1,2} 安成强^{1,2} 邵忠财² 常丽丽¹ 刘常升¹

1. 东北大学材料与冶金学院 沈阳 110004

2. 沈阳理工大学环境与化学工程学院 沈阳 110168

摘要 使用加速腐蚀试验和 X 射线光电子能谱 (XPS) 等手段,研究了 A3 钢镀锌层钼酸盐钝化膜的组成和性能. 结果表明,钼酸盐钝化膜膜层厚度大于 35 nm,钝化膜外层钼元素以 Mo^{3+} 、 Mo^{6+} 形式存在,主要组成为: MoO_3 , $\text{Mo}(\text{OH})_3$, $\text{Zn}(\text{OH})_2$, ZnO , ZnMoO_4 ;钝化膜内层钼元素以 Mo^{3+} 形式存在,主要由 Mo_2O_3 , $\text{Mo}(\text{OH})_3$, ZnO , ZnMo_2O_4 组成. 钝化膜表面层中的 MoO_4^{2-} 具有抗氯离子等侵蚀性阴离子的破坏作用,使钝化膜具有阳离子选择性,提高镀锌钝化膜的耐蚀性能.

关键词 材料失效与保护,钝化, XPS 分析,钼酸盐

分类号 O484

文章编号 1005-3093(2006)04-0427-04

The performance of the molybdate passivation film on galvanization layer of A3 steel

HAO Jianjun^{1,2**} AN Chengqiang^{1,2} SHAO Zhongcai² CHANG Lili¹ LIU Changsheng¹

1. School of Materials and Metallurgy, Northeastern University, Shenyang 110004

2. School of Environment & Chemical Engineering, Shenyang Ligong University, Shenyang 110168

* Supported by the National Key Fundamental Research Project G19990650.

Manuscript received November 7, 2005; in revised form June 9, 2006.

** To whom correspondence should be addressed, Tel:(024)24680345, E-mail: hjj68881@163.com

ABSTRACT The molybdate passivation film formed on galvanization layer of A3 steel was investigated. The results showed that the corrosion resistance increased by using molybdate as the passivation agent, and the characteristic of passivation was close to use chromate as the passivation agent. The thickness of the passivation film was nearly to 35 nm and the passivation film was divided into two layers. The outer-layer was formed by Mo^{3+} and Mo^{6+} , and the main of the outer layer were MoO_3 , $\text{Mo}(\text{OH})_3$, $\text{Zn}(\text{OH})_2$, ZnO and ZnMoO_4 . The in-layer was formed by Mo^{3+} , and the main composition of the in-layer were Mo_2O_3 , $\text{Mo}(\text{OH})_3$, ZnO , and ZnMo_2O_4 . Because of existing of the anion MoO_4^{2-} in the outer-layer, the passivation film has the characteristic of cation selection and it increases the corrosion resistance of the passivation film on the galvanization layer.

KEY WORDS materials failure and protection, passivation, XPS analysis, molybdate salt

镀锌层是钢铁材料重要的防护性镀层之一,但是在潮湿环境中易腐蚀. 一般采用高浓度或中等浓度的铬酸盐溶液进行钝化以提高镀锌层的耐蚀性. 铬酸盐溶液中的六价铬污染环境,因此代之以低毒性的钼酸盐作为钢铁及有色金属的缓蚀剂和钝化剂^[1~3]. 钼酸盐钝化的耐蚀性低于铬酸盐钝化,本文采用钼酸盐钝化液对 A3 钢硫酸盐镀锌层进行钝化处理,分析钼酸盐钝化膜的膜层结构、化学组成和化学状态^[4~6],

并研究其性能.

1 实验方法

实验用材料有 A3 钢试片和分析纯试剂. 先对 A3 钢试样进行硫酸盐镀锌 (硫酸铝 30 g/l; 硫酸锌 250 g/l; 氯化铵 15 g/l; 糊精 30 g/l; pH 值 3.5~4.5; 电流密度为 1~2 A/dm²),再对其进行钼酸盐钝化处理 (钼酸钠 10 g/L, 磷酸 5.0 ml/L, 硝酸 4.0 ml/L, 羟基乙叉二膦酸 (HEDP) 4 g/L; 钝化时间 30 s; 钝化温度 40 ℃; 烘干温度 70 ℃; 烘干时间 15 min). 对经过钼酸盐钝化处理后的试样分别进行中性盐雾试验 (参照国家标准 GB/T10125-1997, 盐雾试验箱型号 DCTC1200P), 湿热试验 (温度 40±5. ℃, 相对湿

* 国家重点基础研究发展计划“973”资助项目 (G19990650).
2005 年 11 月 7 日收到初稿; 2006 年 6 月 9 日收到修改稿.
本文联系人: 郝建军

度 95%, 试验箱型号 SDJ405F) 和盐水浸泡试验 (5% NaCl 溶液). 并对钼酸盐钝化试样、未钝化空白试样和铬酸盐钝化试样进行耐蚀性对比测试.

XPS 分析采用型号为 Kratos-Axis 的光电子能谱仪 (英国), X 射线源采用 AlK_{α} (1486.71 eV), 能谱扫描范围为 0~1200 eV, 宽幅扫描间距为 1 eV, 窄幅扫描间距为 0.1 eV, 能谱采用 C 1s(284.8 eV) 进行校正. 分峰拟合采用高斯/劳伦特斯方程最小均方差 Shirley 消背底方法. 深层剥蚀采用加速电压为 4 keV Ar^+ 束, 轰击角度为相对样品表面 45° , 溅射速度剥蚀为 3.5 nm/min.

2 结果与讨论

经过 24 h 盐雾试验后, 未钝化空白试样全部腐蚀, 钼酸盐钝化试样腐蚀面积为 12.24%, 铬酸盐钝化试样腐蚀面积为 8.11%; 经过 7 d 湿热试验后, 未钝化空白试样的腐蚀面积为 11.83%, 钼酸盐钝化试样腐蚀面积为 8.73%, 铬酸盐钝化试样腐蚀面积为 4.87%; 经过 3 d 盐水浸泡后, 未钝化空白试样表面全部腐蚀, 钼酸盐钝化试样盐水浸泡 5 d 开始出现腐蚀点, 浸泡 10 d 腐蚀面积达 10%, 铬酸盐钝化试样盐水浸泡 8 d 开始出现腐蚀点, 浸泡 10 d 腐蚀面积达 5%. 这些结果表明, 钼酸盐钝化明显提高了试样的耐蚀性, 其钝化膜的耐蚀性接近铬酸盐钝化的效果.

从图 1 可以看出, 钼酸盐钝化膜所含有的主要元素为 Zn、Mo、O. 为了得到钝化膜层组成随深度的变化情况, 对样品表面每隔 30 s Ar^+ 溅射一次, 测定钝化膜的组成元素随深度的变化.

图 2 表明, 经过 90 s 溅射后 C 元素消失. 这说明 C 元素不是钝化膜中固有的组成相, 而是因受外界污染所致; O 元素经过 210 s 溅射后, 其含量约减少 50%, 表明在钝化膜外层有富氧区存在; Mo 元素

在深度剖析中随着溅射时间延长均匀下降; Zn 元素含量显著上升. 在 Ar^+ 溅射 600 s 后, Zn 元素含量

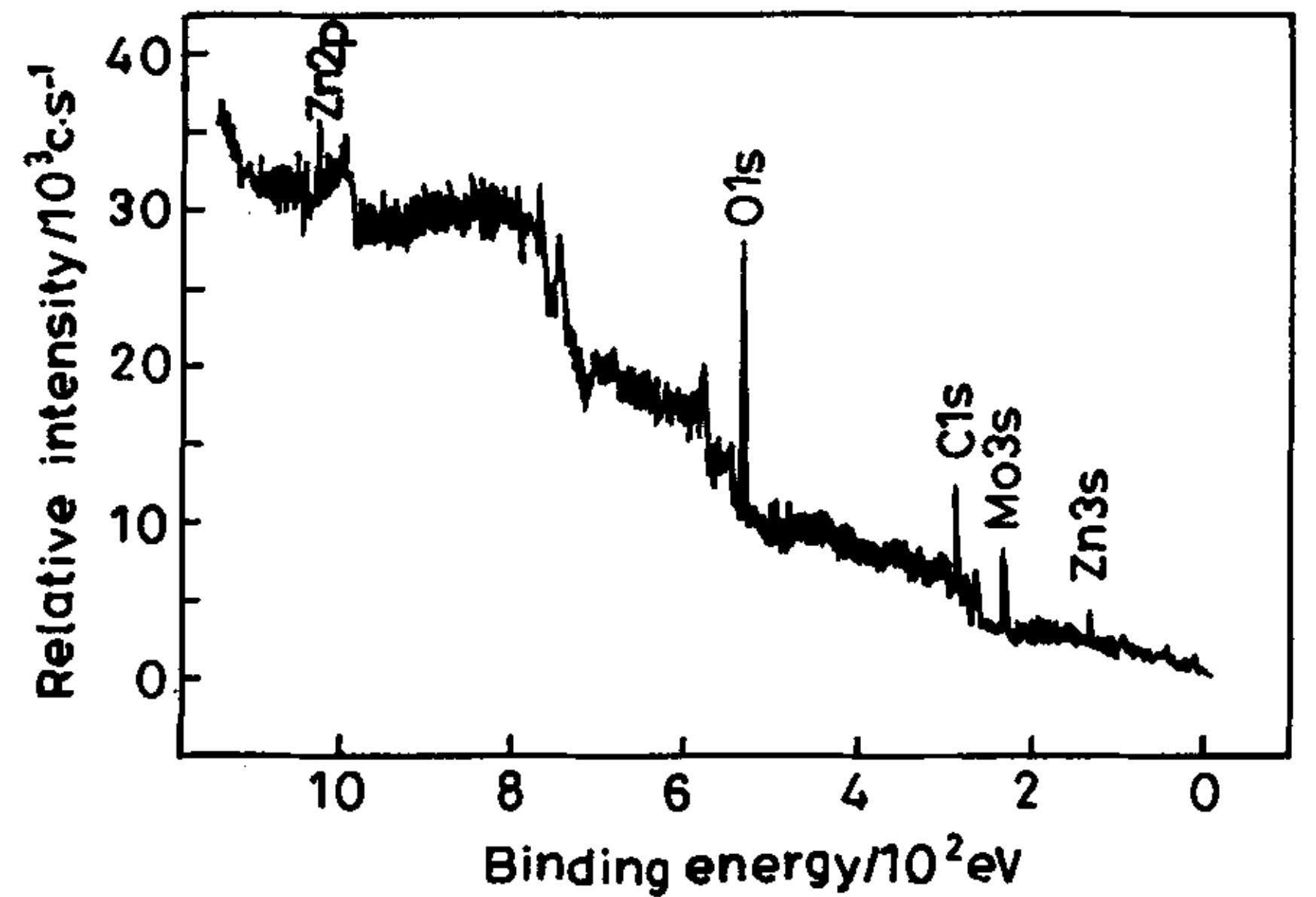


图 1 钼酸盐钝化膜表面的全元素扫描谱

Fig.1 Typical XPS survey spectra of the molybdic passivation coating

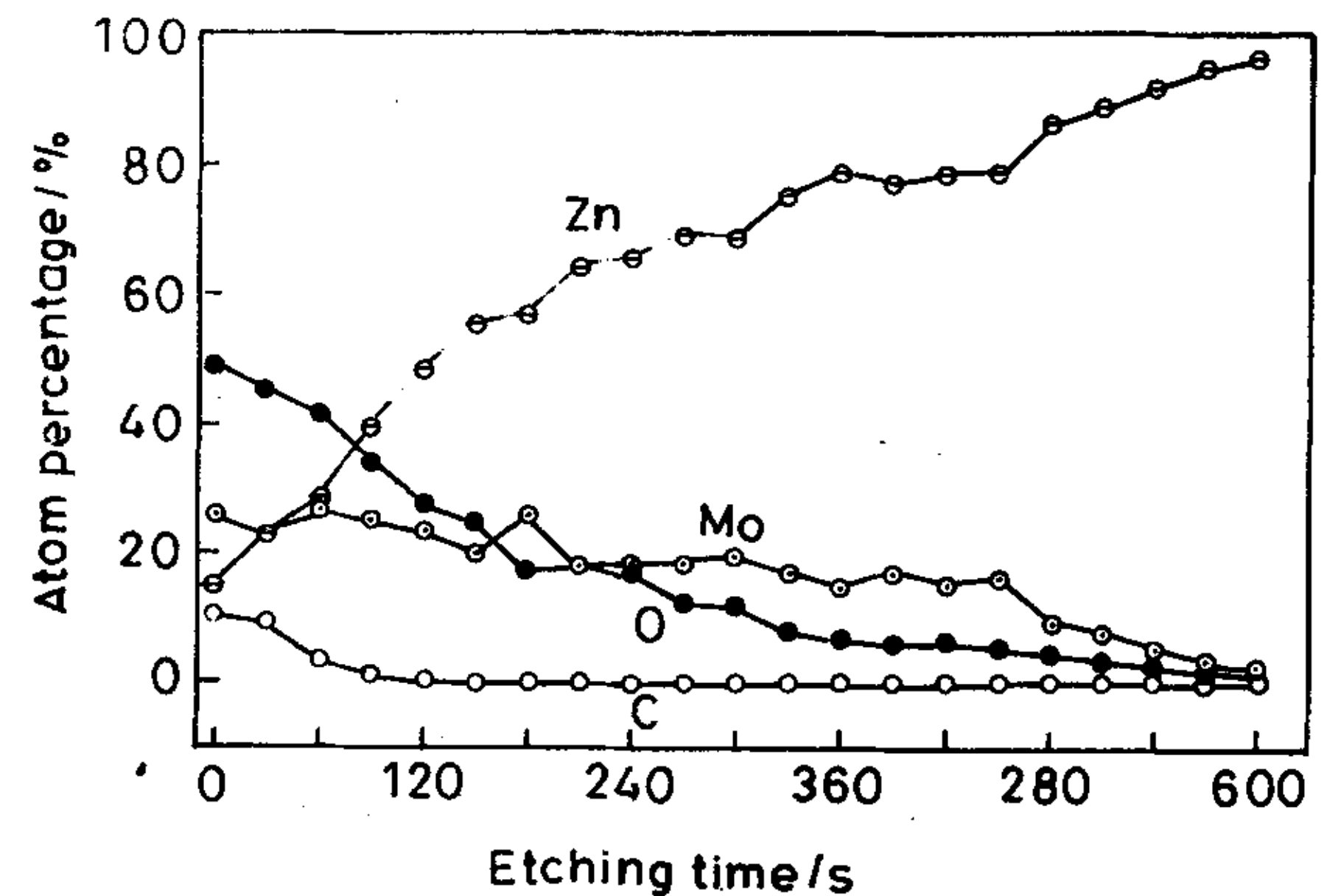


图 2 钝化膜的深度剖析

Fig.2 Depth profile of the passive film

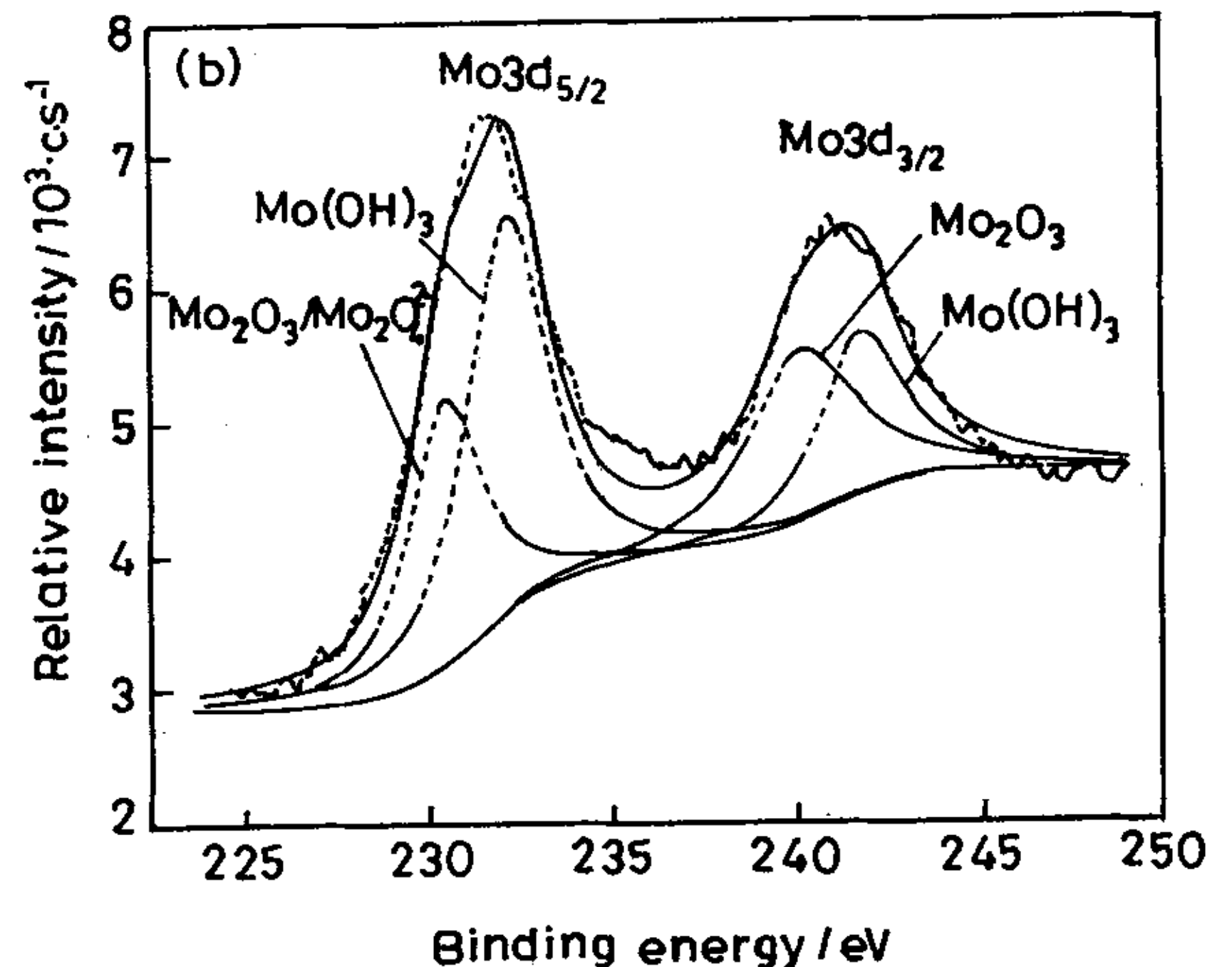
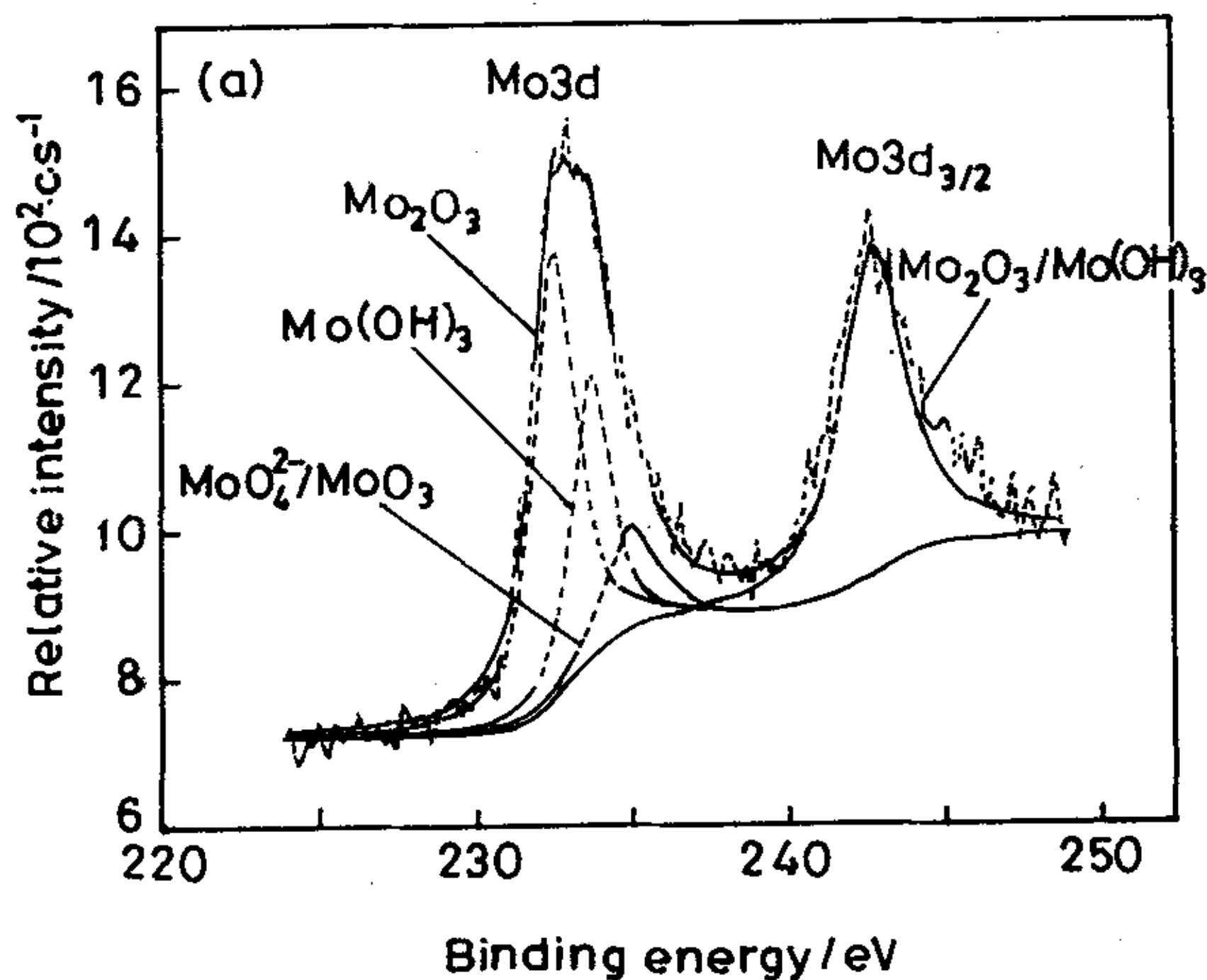


图 3 Mo 元素的窄幅扫描谱

Fig.3 Narrow scan XPS spectra for Mo (a) narrow scan XPS spectra for Mo, (b) narrow scan XPS spectra for Mo after 10 min of Ar^+ cleaning

达到 95% 以上, 仍能够检测到 Mo 元素的存在. 由于试验中 Ar^+ 溅射的剥蚀速度为 3.5 nm/min, 可以断定该钼酸盐钝化膜的膜厚度大于 35 nm.

对钼酸盐钝化膜中含有的各种元素进行窄幅扫描, 采用分峰软件对各元素的所对应的峰进行分峰, 确定个元素在膜层中的化学状态. 在窄幅扫描图中, 锯齿线为 XPS 测得的原始数据, 而虚线为采用分峰软件结合参考值对测得结果所进行的分峰结果.

图 3 为钼酸盐钝化膜表面 Mo 元素的窄幅扫描谱和钼酸盐钝化膜表面经 Ar^+ 溅射 10 min 后 Mo 元素的窄幅扫描谱. 分峰处理结果表明, 在 $\text{Mo}(3d_{5/2})$ 结合能峰中, 第一个分峰结合能为 232.6 eV(图 3a), 与 Mo_2O_3 的结合能 232.6 eV 一致, 表明钝化膜中有 Mo_2O_3 存在; 第二个分峰结合能为 233.9 eV, 与 $\text{Mo}(\text{OH})_3$ 的结合能 233.7 eV 接近, 表明钝化膜中有 $\text{Mo}(\text{OH})_3$ 存在; 第三个分峰结合能为 235.0 eV, 与 $\text{MoO}_4^{2-}/\text{MoO}_3$ 的结合能 234.9 eV 接近, 表明钝化膜中有 $\text{MoO}_4^{2-}/\text{MoO}_3$ 存在, 在 (a) 图 $\text{Mo}(3d_{3/2})$ 结合能峰中结合能为 242.5 eV 和 243.6 eV 的分峰, 分别与 Mo_2O_3 (结合能 242.3 eV) 和 $\text{Mo}(\text{OH})_3$ (结合能 243.8 eV) 相接近 (图 3a), 表明钝化膜中有 $\text{Mo}_2\text{O}_3/\text{Mo}(\text{OH})_3$ 的存在. 经 Ar^+ 溅射 10 min 后, Mo

元素的存在状态发生了改变 (图 3b), $\text{MoO}_4^{2-}/\text{MoO}_3$ 结合能峰消失, 钝化膜层中的 Mo^{3+} 主要存在于 Mo_2O_3 , $\text{Mo}(\text{OH})_3$ 和 $\text{Mo}_2\text{O}_4^{2-}$ 中. 由此可知, 钼酸盐钝化膜的表面成分和接近镀锌层的成份存在差异, 在接近镀锌层的钝化膜中钼元素主要是以 Mo^{3+} 的形式存在, 而在钝化膜表面钼元素是以 Mo^{3+} 、 Mo^{6+} 的形式存在.

图 4 为钼酸盐钝化膜表面 O 元素的窄幅扫描谱和经 Ar^+ 溅射 10 min 后 O 元素的窄幅扫描谱. 分峰处理后, 图 4 中 O(1s) 结合能峰经 Ar^+ 溅射前后的四个分峰的结合能数据及文献参考数据列于表 1. 由图 4 和表 1 可以看出, 钝化膜表面 O 元素以 Mo_2O_3 , $\text{MoO}_4^{2-}/\text{MoO}_3$, $\text{Mo}(\text{OH})_3$, ZnO , $\text{Zn}(\text{OH})_2$ 的形态存在. 钝化过程中钼酸盐在电镀锌表面的吸附作用使 MoO_4^{2-} 存在于钝化膜中, 而 MoO_4^{2-} 的存在阻挡氯离子等侵蚀性阴离子的破坏作用, 使钝化膜层具有了阳离子选择性. 因此, 钝化膜表面少量的 MoO_4^{2-} 对提高镀锌钝化膜的耐蚀性具有重要的意义 [7].

图 5 为钼酸盐钝化膜表面 Zn 元素的窄幅扫描谱和经 Ar^+ 溅射 10 min 后 Zn 元素的窄幅扫描谱.

图 5 和表 2 表明, 钝化膜表面 Zn 元素是以 ZnMoO_4 , ZnO , $\text{Zn}(\text{OH})_2$ 的形态存在. 经 Ar^+ 溅射

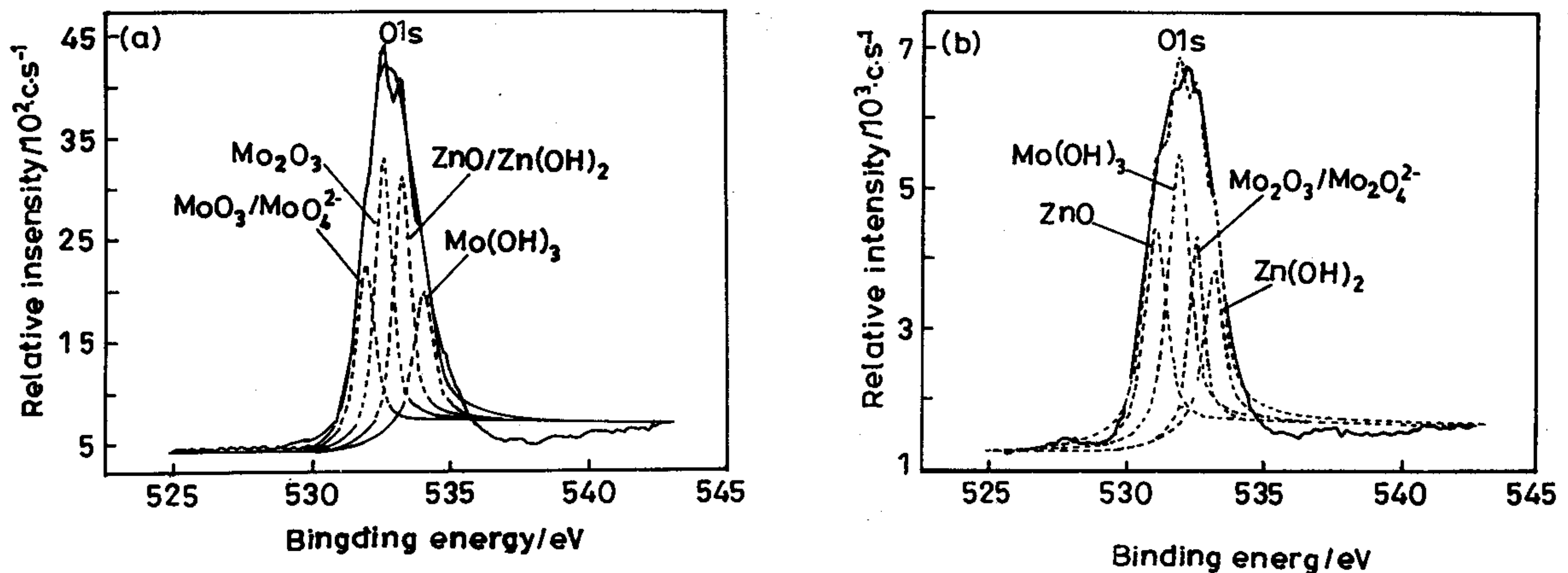


图 4 钼酸盐钝化膜表面 O 元素的窄幅扫描谱

Fig.4 Narrow scan XPS spectra for O on the molybdenic passivation coating (a) narrow scan XPS spectra for O, (b) narrow scan XPS spectra for O after 10 min of Ar^+ cleaning

表 1 氧元素窄幅扫描拟合峰位的值与文献参考值

Table 1 Values of O elemental peak position from matching the narrow scan peaks and reference

Element	Value of peak position/eV	Value of peak position from reference/eV ^[8,9]
O11s	530.6	Mo_2O_3 :530.8
O21s	533.1	$\text{Mo}(\text{OH})_3$:531.7
O31s	529.9	MoO_4^{2-} :529.9
O41s	532.5	$\text{Mo}_2\text{O}_4^{2-}$:531.2
O51s	531.1	ZnO :531.2

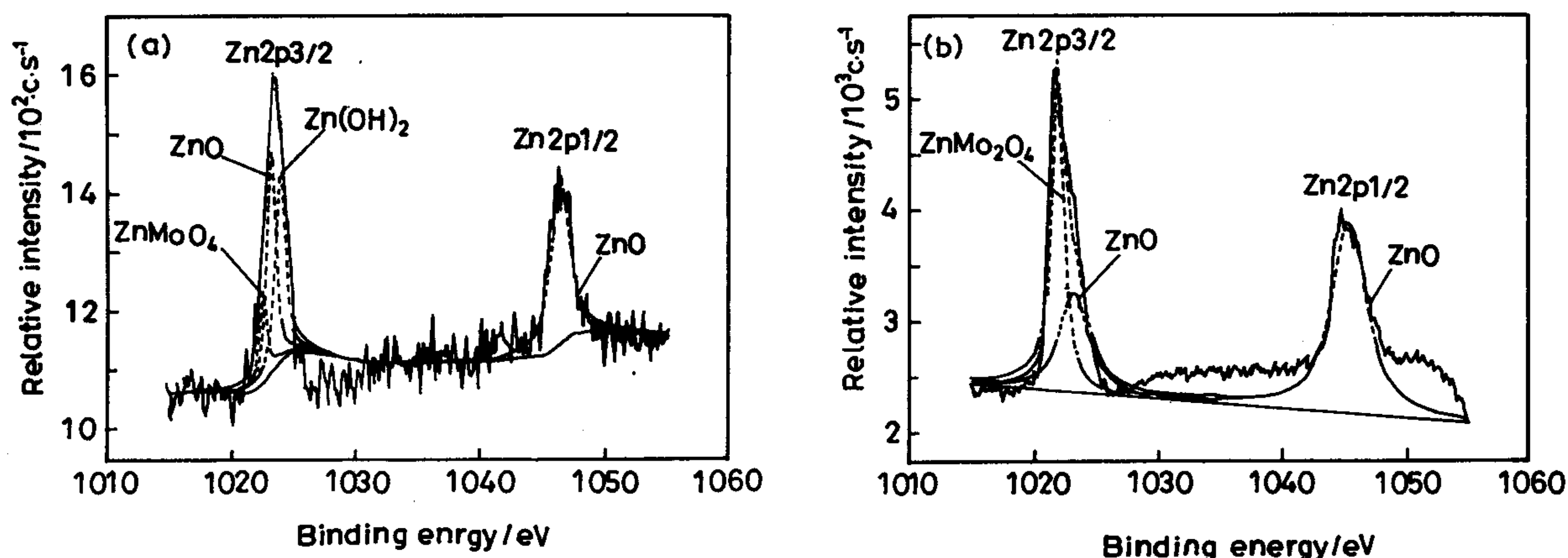


图5 钼酸盐钝化膜表面 Zn 元素的窄幅扫描谱

Fig.5 Narrow scan XPS spectra for Zn on the molybdc passivation coating (a) narrow scan XPS spectra for Zn, (b) narrow scan XPS spectra for Zn after 10 min of Ar^+ cleaning

表2 锌元素窄幅扫描拟合峰位的值与文献参考值

Table 2 Values of Zn elemental peak position from matching the narrow scan peaks and reference

Element	Value of peak position/eV	Value of peak position from reference/eV) ^[8,9]
Zn2p3/2	1021.87	ZnMo ₂ O ₄ :1021.9
	1022.4	ZnO:1022.1
	1023.1	Zn(OH) ₂ :1022.7
	1023.1	ZnMoO ₄ :1022.4
Zn2p1/2	1045.4	ZnO:1045.1

10 min 后, 钝化膜中 Zn 元素的存在状态发生了改变, 主要以 ZnMo₂O₄, ZnO 的状态存在。

可见, 采用钼酸盐对镀锌层钝化处理后所得到的钝化膜耐蚀性与铬酸盐钝化膜的耐蚀性接近, 形成的钝化膜层结构也与铬酸盐钝化膜相似^[10]。

3 结 论

1. 采用钼酸盐钝化液对硫酸盐镀锌试样钝化处理, 钝化膜的耐白锈时间可达到 24 h, 接近铬酸盐钝化效果。

2. 钼酸盐钝化膜由两层构成, 在接近镀锌层的膜层中钼元素主要是以 Mo³⁺ 的形式存在, 在钝化膜的表面钼元素以 Mo³⁺、Mo⁶⁺ 的形式存在。

3. 金属钝化膜表面层的 MoO₄²⁻ 能够阻挡氯离子等侵蚀性阴离子的破坏作用, 使钝化膜具有阳离子选择性, 提高镀锌钝化膜的耐蚀性。

参 考 文 献

1 CHEN Jinhong, LU Jintang, XU Qiaoyu, Corrosion Science and Protection Technology, **15**(5), 277(2003)
(陈锦红, 卢锦堂, 许乔瑜, 腐蚀科学与防护技术, **15**(5), 277(2003))

2 LONG Jinming, HAN Xiayun, YANG Ning, Chinese Rare Earths, **24**(5), 52(2003)
(龙晋明, 韩夏云, 杨宁, 稀土, **24**(5), 52(2003))

3 WU Haijiang, CHEN Jinhong, LU Jintang, Materials Protection, **37**(3), 43(2004)
(吴海江, 陈锦虹, 卢锦堂, 材料保护, **37**(3), 43(2004))

4 XU Chunchun, WU Xiaomei, LIU Youping, Corrosion Prevention for Structural Materials, **10**, 559(2000)
(许淳淳, 吴小梅, 刘幼平, 结构材料的腐蚀防护, **10**, 559(2000))

5 WANG Ying, SHI Yuanxiang, WEI Baoming, Journal of Chinese Society for Corrosion and Protection, **18**(2), 107(1998)
(汪鹰, 史苑芴, 魏宝明, 中国腐蚀与防护学报, **18**(2), 107(1998))

6 S.Feliu Jr, V.Barranco, Acta Materialia, **51**, 5413(2003)

7 XU Chunchun, WU Xiaomei, Chinese Journal of Materials Research, **16**(4), 354(2002)
(许淳淳, 吴小梅, 材料研究学报, **16**(4), 354(2002))

8 J.C.Riviere, Surface Analytical Techniques, (London, Oxford Science Publications, 1990)p.173

9 Vincent Crist, Handbook of Monochromatic XPS Spectra, (XPS International, Inc., Wiley, 2000) p.132

10 R.Ramanauskas, L.Gudaviciute, L.Diaz-Ballote, Surface and Coatings Technology, **140**, 109(2001)