

镀锌植酸钝化膜耐蚀性的研究

A Research on the Corrosion Resistance of Phytic Acid Passivating Coatings for Galvanized Parts

胡会利^{1,2}, 李 宁^{1,2}, 程瑾宁²

(1. 哈尔滨工业大学 应用化学系, 黑龙江 哈尔滨 150001;

2. 哈尔滨工业大学(威海)海洋学院, 山东 威海 264209)

HU Hui-li^{1,2}, LI Ning^{1,2}, CHENG Jin-ning²

(1. Department of Chemistry of Harbin Institute of Technology, Harbin 150001;

2. Department of Ocean of Harbin Institute of Technology, Weihai 264209)

摘要: 对镀锌件植酸钝化膜进行了研究。通过点滴实验、中性盐雾试验、盐水浸泡以及电化学测量方法研究了植酸钝化膜的耐蚀性能。采用 X 射线荧光光谱仪(XRF)和体式显微镜初步研究了植酸钝化膜的结构,推测钝化膜主要由植酸锌和聚硅酸构成,且钝化膜十分致密,可有效阻止腐蚀介质的渗透,降低了镀锌层腐蚀电流,其耐蚀性已经接近低铬钝化。

关键词: 无铬钝化;植酸;耐蚀性;电化学测量

Abstract: A chromium-free phytic acid passivating coatings for galvanized parts is studied. The corrosion resistance of the passivation coating is tested with dropping, neutral salt spray, salt solution soaking and electrochemical methods, Xray fluorescent spectrometry(XRF) and stereomicrography are used to explore the structure of phytic acid passivating film. It is found that the film mainly consists of zinc phytate and polysilicic acid. The film is so compact that it can inhibit the infiltration of corrosive medium effectively, thus reducing the corrosive current to zinc coating. Its corrosion resistance already approaches to low chromate passivation

Key words: chromium-free passivation; phytic acid; corrosion resistance; electrochemical measurement

中图分类号:TG174

文献标识码:A

文章编号:1000-4742(2005)06-0021-05

1 引言

腐蚀造成的损失是惊人的,据有关部门最新统计,我国腐蚀造成的经济损失高达 2800 亿人民币,约占国民生产总值 GDP 的 4%,每年约有 30% 的钢铁因腐蚀而报废^[1]。钝化是能大幅度提高金属表面涂层耐腐蚀性的一个简单可靠、费用低廉、操作方便的工艺,广泛用于金属涂装的前处理过程中。长期以来,镀锌钝化采用铬酸盐类化合物,但铬酸盐为剧毒物质,并且有致癌性^[2],因此,它的使用和排放已受到世界各国环保法规的日益严格限制。采用环保型有机或无机物来取代铬类化合物已迫在眉睫。

近年来国内一直在研究镀锌层的无铬钝化^[3-5],并提出了一些可能作为铬酸盐的环保型替代物,主要有磷酸盐^[3]、稀土盐^[4]、钼酸盐^[5]、硅溶胶^[6]、三价铬^[7]和其它有机物^[8]以及它们的复配^[9]。研究表明,它们在不同程度上对镀锌层都具有一定的钝化作用。由于植酸特殊的分子结构引起了人们的关注。目前,国内也开始了关于植酸钝化镀锌材料的研究^[10],但还处于实验阶段,尤其是植酸的钝化过程和钝化机理等方面的研究几乎还是空白。

2 植酸的结构和基本性质

植酸是 Preffer 于 1872 年发现的,直到 1969 年才由 Tate 确定其分子结构^[11,12]。植酸学名为环己六醇六磷酸酯,全称为 1,2,3,4,5,6-二氢磷酸肌醇(IUPAC),分子式为 $C_6H_{18}O_{24}P_6$,相对分子质量为 660.08,结构式如图 1。由于植酸分子中含有 12 个未反应磷羟基,故易溶于水,且水溶液具有很强的酸性。植酸分子中具有能同金属络合的 24 个氧原子、12 个羟基和 6 个磷酸酯基,所以植酸可以在很宽的 pH 值范围内与金属离子形成多个螯合环,得到十分稳定的络合物。对一般金属离子 $\log K = 12 \sim 16$ ^[13],而植酸分子结构中 6 个磷酸基只有一个处在 a 位,其它 5 个均在 e 位上。其中有 4 个磷酸基处于同一平面上,因此,植酸在金属表面同金属络合时,易在金属表面形成一层致密的单分子保护膜,能有效地阻止腐蚀介质渗入金属表面,从而减缓了金属的腐蚀。该单分子有机膜层同有机涂料具有相近的化学性质,且还由于膜层中含有的酯基和磷羟基等活性团可与有机涂层形成氢键或发生化学反应,故植酸处理过的金属表面与有机涂料粘接性更好。

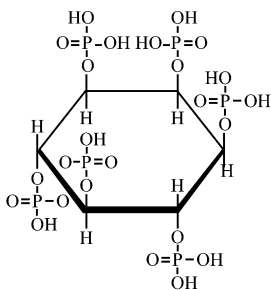


图1 植酸分子的结构示意图

3 实验材料与钝化工艺

3.1 钝化液组成

植酸/ %	3.5
氧化钙/ %	0.1
硫酸锌/ %	0.2
改性硅溶胶/ %	5.2
硝酸/ %	1.2

试剂均为工业级。改性硅溶胶为氨基改性硅溶胶,固含量 25% ~ 28%,钝化液中各组成均以质量分数表示。

3.2 钝化液配制和钝化工艺

将药品依次溶解于去离子水中,通过硅酸钠调节 pH 值至 2 ~ 3。在溶液配制时,必须边搅拌边缓缓滴加硅溶液,否则就得不到澄清的溶液。镀锌层厚度为 8 ~ 10 μm 的试片经过 3% 硝酸出光后,水洗,钝化,钝化液温度 50℃,钝化时间 30 ~ 40 s,取出后在 70℃ 左右,经 2 ~ 3 min 烘干,即可得到膜层完整、无龟裂的灰白色钝化膜。

4 耐蚀性检验

4.1 植酸钝化膜成分测定

采用 X 射线荧光光谱仪(XRF,德国布鲁克公司产 84 explorer)对植酸钝化膜成分进行分析,结果如表 1 所示。

表 1 膜层主要元素组成*

元素	1#	2#	3#	平均值
Zn	34.97	38.43	31.66	35.02
P	8.19	8.01	8.44	8.21
Si	5.04	4.87	5.31	5.07
O	26.26	22.37	26.22	24.95
Na	4.17	6.12	5.38	5.22
Fe**	21.31	20.17	22.97	21.48

* Mn、S、Ca、Cl 等元素含量极小,占总量 0.05% 以下。

** 铁元素是由于锌层太薄,XRF 探测到基体铁。

4.2 耐蚀性

(1) 钝化膜防护性与自修复性能测试

划破钝化层,在 60℃,3.5% NaCl 溶液中浸泡 36 h,采用三维体视显微镜(日本 Hirox 公司产,型号为 KH1000)观察钝化膜盐水浸泡前后的形貌变化。

(2) 点滴试验

采用醋酸铅和硫酸铜点滴试验,对各种钝化膜的耐蚀性进行相对比较。醋酸铅和硫酸铜浓度均为 5%,以钝化膜出现黑点为终点,点滴试验温度为 25℃。

(3) 盐水浸泡试验

将试片于室温全浸于 3.5% NaCl 溶液中,观察出现白锈和钝化膜脱落的时间。每 2 天更换浸泡溶液。

(4) 盐雾试验

按 GB/T 10125-1997 中规定的第 3.2.1 要求进行,一个周期为喷雾 8 h、停 16 h。

4.3 电化学分析法

采用上海辰华公司产的 CHI660a 电化学工作站对试样进行 Tafel 曲线、线性电位扫描和电化学阻抗测试。测试溶液均为 3.5% NaCl 水溶液,温度为 25℃。研究电极的工作表面为 d = 100 mm 的圆,参比电极为 Ag/AgCl 电极,辅助电极为 10 mm × 10 mm 铂电极。

5 结果与分析

5.1 植酸钝化膜结构和组成

从植酸钝化膜的 X 射线荧光光谱分析结果可知,钝化膜的主要成分可能是植酸锌和聚硅酸,由磷和硅的元素含量计算出植酸锌和聚硅酸的质量分数分别为 58.60% 和 13.83%。由于植酸分子可同时与多个 Zn²⁺ 形成络合物,所以得到了空间网状的植酸锌钝化膜,同时未反应磷羟基之间或者与硅羟基可以通过脱水反应形成致密膜层。

5.2 植酸钝化膜的耐蚀性

(1) 从盐水浸泡前后形貌(图 2)可以看出,经过浸泡后,镀锌层被严重腐蚀;而经过植酸钝化后,镀锌层表面形成一层较平整且致密的植酸钝化膜,基材得到有效防护,但划破处出现明显腐蚀,说明植酸钝化膜不具备自修复性能;而低铬钝化膜浸泡前后并没有出现腐蚀,这是因为残留在钝化膜中的 Cr(Ⅲ)可以对破坏处进行自修复。

(2) 从点滴试验的结果(表 2)可以看出,植酸钝化膜的耐蚀性已经超过低铬钝化膜。

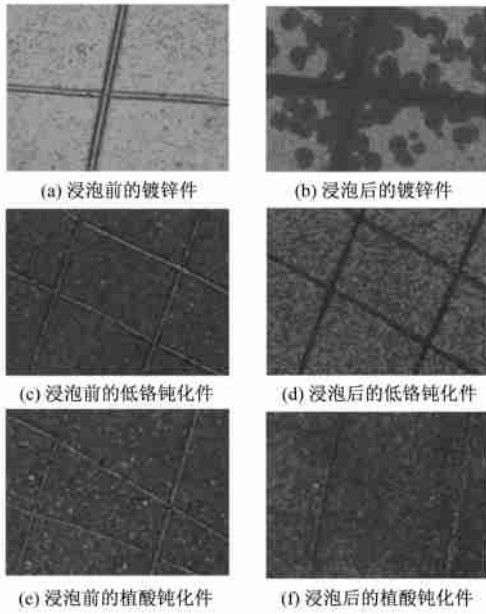


图 2 试片盐水浸泡前后形貌图(50 倍)

(3) 盐水浸泡试验结果(表 3)表明,热镀锌试片出现黑锈时间最早,可能是由于其表面含有杂质离子^[14,15],因而诱发生成了黑色的 ZnO_1-x ,而造成;从出现白锈时间看,植酸钝化膜的耐蚀性比低铬钝化膜的效果要好,但从钝化膜均匀脱落时间看,植酸钝化膜的附着力不如低铬钝化膜,比较容易脱落。

(4) 从盐雾试验结果(表 4)可知:从出现白锈时间看,植酸钝化膜的耐蚀性略优于低铬钝化膜,远胜于电镀锌和热镀锌;从出现红锈时间看,其钝化效果相当于低铬钝化,接近于热镀锌。耐蚀性现象和结果与盐水浸泡试验相似,我们认为其原因可能为:植酸钝化膜比低铬钝化膜致密,耐蚀性好,故出现白锈时间比较晚,但植酸钝化膜较薄,附着力较差,一旦被破坏,由于膜层不具备自修复性,其防护作用大幅度下降,因而出现红锈时间较早;热镀锌出现红锈时间最晚是因为热镀锌的镀层比较厚(是电镀锌的 5~6 倍),牺牲阳极保护所致。

表 2 点滴试验

试片	醋酸铅试验变黑时间/s			硫酸铜试验变黑时间/s		
	1#	2#	3#	1#	2#	3#
电镀锌	<1	<1	<1	<1	<1	<1
热镀锌	<1	<1	<1	3	3	4
低铬钝化	147	152	144	372	337	375
植酸钝化	186	174	161	413	441	416

* 醋酸铅和硫酸铜浓度均为 5%,以钝化膜出现黑点为终点,温度为 25

表 3 盐水浸泡试验

试片	出现白(黑)锈时间/h			钝化膜均匀脱落时间/h		
	1#	2#	3#	1#	2#	3#
电镀锌	24	24	16	-	-	-
热镀锌	8	8	16	-	-	-
低铬钝化	192	192	184	416	424	424
植酸钝化	216	224	224	360	384	376

* 盐水浓度为 3.5%,室温,每 2 天更换浸泡溶液,电镀锌和热镀锌均无钝化膜脱落

表 4 NSS 试验结果

试片	试片表面出现白(黑)锈时间/周期			试片表面出现红锈时间/周期		
	1#	2#	3#	1#	2#	3#
电镀锌	1	1	1	4	3	4
热镀锌	2	2	2	21	20	20
低铬钝化	6	7	7	19	18	19
植酸钝化	8	8	9	17	16	17

5.3 电化学方法分析

(1) Tafel 曲线

由图3的Tafel曲线检测结果可以看出,试片的腐蚀电压为:植酸钝化 < 低铬钝化 < 热镀锌 < 电镀锌;腐蚀电流为:热镀锌 > 电镀锌 > 植酸钝化 > 低铬钝化。该实验结果具有很好的重现性。

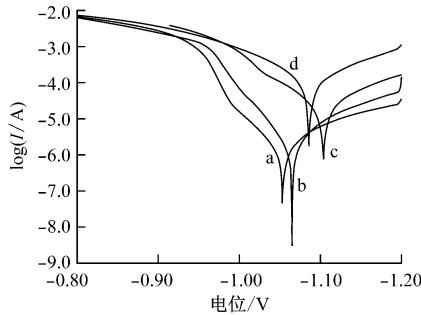


图3 Tafel 曲线

a 植酸钝化, b 低铬钝化, c 电镀锌, d 热镀锌

(2) 线性电位扫描

由图4可知,在相同的阳极电位下,植酸钝化后的锌电极的腐蚀电流远远低于电镀锌和热镀锌片,也明显小于低铬钝化后的镀锌片,但在一定电位下电流迅速增加。在相同电位下,植酸钝化试片的电流最小是由于在锌表面覆盖了一层化学性质比较稳定的植酸锌钝化膜,所以电流比较小;但是随着电位增大至0.4 V时,植酸钝化膜被破坏,所以电流迅速增大,导致直线斜率增大。

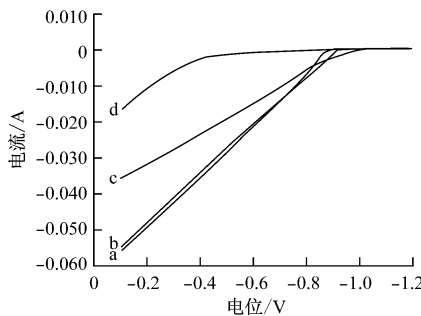


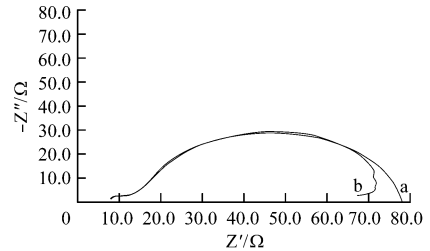
图4 线性电位扫描曲线

a 热镀锌, b 电镀锌, c 低铬钝化, d 植酸钝化

(3) 电化学阻抗谱(EIS)

电化学阻抗测量结果和分析,如图5、6所示。

由图5可知,两个圆弧说明存在两个时间常数,同时圆弧半径差很大;而且两个圆弧圆心没有落在X轴,说明应该存在恒相位角元件。从拟合情况看,在高频段的拟合结果非常好,但对于低频段,尤其当频率小于10 Hz时,出现了较明显的差异。研究者认为可以通过图6的等效电路进行分析。具体如



a 拟合曲线, b 植酸钝化

图5 植酸钝化膜的 EIS 测试

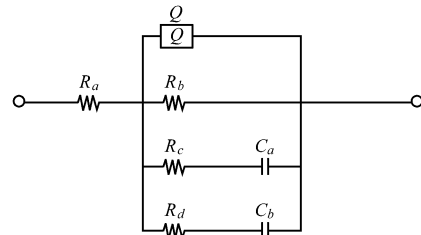


图6 等效电路及各元件数值

$R_a = 6.837$, $R_b = 71.3$, $R_c = 21.2$, $R_d = 18.1$,
 $C_a = 4.519e-6F$, $C_b = 2.791e-5F$, $Q, Y_0 = 3.906e-5 S \cdot cm^{-2} \cdot S^{-n}$,
 $n = 0.7075$

下: R_a 为参比电极与工作电极之间溶液电阻,其大小为6.837,与由测得的3.5%溶液电导率($5.21 \times 10^{-3} S \cdot cm^{-1}$)的计算结果(7.33)相吻合。 R_b 为涂层电阻,由于基材是金属锌,而且植酸钝化膜很薄,故该电阻并不大。 R_c 与 C_a 分别为植酸钝化膜的电荷转移电阻和双电层电容, R_d 与 C_b 分别是镀锌层的电荷转移电阻(亦称为反应电阻)和双电层电容。 R_c 与 R_d 都是金属锌腐蚀反应失去电子,故两者相差不大;但 C_a 与 C_b 为无机物表面电容与有机络合物电容,由于有机络合物稳定性好,不易吸附电荷,故其电容值仅为无机物电容的1/5,这与文献所描述相符^[16]。

产生恒相位角元件的原因很多,一般认为是由“弥散效应”造成。研究者认为可能是由于植酸钝化膜在形成过程中,化学反应比较复杂,导致钝化膜厚度不均而造成。对于拟合较差的低频段,特别是那段小圆弧,文献^[17]认为此时对应的电阻和电容为负值,也有文献^[18,19]认为此时产生感抗。研究者认为,尽管交流阻抗谱图法对体系扰动很小,但毕竟存在一定的影响,特别是在低频段影响比较大,可以影响上述“电子元件”的数值甚至等效电路图,具体原因有待进一步研究。

6 结论

(1) 从点滴试验、盐水浸泡和盐雾试验以及电

化学分析来看,镀锌材料的植酸钝化膜耐蚀性已经接近甚至超过低铬钝化膜,说明植酸钝化是未来代铬钝化的方向之一。

(2) 植酸钝化膜十分致密和稳定,对镀锌材料起到很好的防护作用。膜层主要成分可能为植酸锌和聚硅酸。

(3) 植酸钝化膜的附着力比较差,容易从镀锌层表面脱落,而且一旦被破坏不具备自修复性,影响钝化膜的防护性能。

参考文献:

- [1] 王庆安. 重防腐涂料性能及应用[J]. 山西化工, 1996, (3): 62-63.
- [2] Meyer U, Atrens A. Influence of Environmental Variables on Erosion-Corrosion of Carbon Steel in Spent Liquor Reheaters in Bayer Plant[J]. Wear, 1995, (3): 107-116.
- [3] 卞大荣. ET-98 无机磷酸盐富锌涂料性能与应用[J]. 中国涂料, 1999, (3): 38-41.
- [4] 杨宁, 龙晋明. 稀土钝化金属防腐蚀表面处理新技术[J]. 稀土, 2002, 23(2): 55-62.
- [5] 刘小虹, 颜肖慈. 镀锌层钼酸盐转化膜及其耐蚀机理[J]. 电镀与环保, 2002, 22(6): 17-19.
- [6] 宫丽, 卢燕平, 于洋. 纳米硅溶胶改性有机复合钝化膜耐蚀性研究[J]. 表面技术, 2004, 33(6): 18-20.
- [7] 何生龙. 蓝白钝化的故事[J]. 电镀与涂饰, 2003, 22(2): 49-51.
- [8] 陈锦虹, 卢锦堂, 许乔瑜. 镀锌层上有机物无铬钝化涂层的耐蚀性[J]. 材料保护, 2002, 35(8): 29-31.
- [9] 宫丽, 卢燕平. 纳米硅溶胶/丙烯酸复合防蚀薄膜的研究[J]. 材料保护, 2005, 38(1): 17-21.
- [10] 朱传方, 胡腊生. 植酸在镀锌钝化中的应用[J]. 精细化工, 1995, 12(5): 54-55.
- [11] Graf E. Applications of Phytic Acid[J]. Journal of the American Oil Chemists' Society, 1983, 60(11): 1861-1867.
- [12] 毕艳兰, 徐学兵, 张根旺. 植酸应用和提取研究进展述评[J]. 粮食与油脂, 1995, (2): 38-43.
- [13] 王国良. 植酸在腐蚀与防护中应用研究的进展[J]. 武钢技术, 1996, 34(3): 44-47.
- [14] 黎德育, 李宁, 杜明华, 等. 高速镀锌工艺对镀层耐蚀性的影响[J]. 电镀与环保, 2001, 21(3): 8-11.
- [15] 李广龄. 杂质对热镀锌层抗腐蚀性能的影响[J]. 金属制品, 1999, 25(4): 10-13.
- [16] 张鉴清. 富锌涂层的电化学阻抗谱特性[J]. 中国腐蚀与防护学报, 1996, 16(3): 175-180.
- [17] 宋光铃, 曹楚南, 林海潮. 电化学控制条件下不可逆电极过程交流阻抗的统一换算电路和电化学参数解析[J]. 中国腐蚀与防护学报, 1994, 14(2): 113-122.
- [18] 宋诗哲, 唐子龙. 工业纯铝在 3.5%NaCl 溶液中的电化学阻抗谱分析[J]. 中国腐蚀与防护学报, 1996, 16(2): 127-132.
- [19] 曹楚南. 腐蚀电化学原理[M]. 第二版. 北京: 化学工业出版社, 2004.

收稿日期: 2005-05-10

《电镀技术》及《电镀故障处理》 函授培训班招生信息

上海市腐蚀科学技术学会举办电镀专业函授培训班已有 20 余年的历史。学员遍及全国各地,深受广大从业人员的欢迎。最近学会组织专家学者对培训教材进行了较大幅度的修改补充,现新编培训教材《电镀技术》、《电镀故障处理》已面世。

《电镀技术》培训教材从电镀基础理论到镀前处理及各镀种的工艺与原理均有论述;《电镀故障处理》培训教材对镀铜、镀镍、镀铬、镀锌、镀铜锡合金、镀黄铜以及塑料电镀过程中出现的各种故障的原因进行了分析,并提出了相应的处理办法。新编培训教材内容实用,叙述精辟,重点突出,便于自学。学员经过自学后即能理解掌握,教材附有习题复习,供学员强化记忆,巩固提高。该教材亦可作为业内人士日常工作参考书籍。

学会常年开设的培训班有“电镀技术”、“电镀故障处理”、“电镀溶液快速分析”。现已开始“电镀技术”与“电镀故障处理”函授培训班招生工作,“电镀溶液快速分析”招生工作另行通知。

“电镀技术”和“电镀故障处理”函授培训班的收费标准均为每科每位学员 300 元。参加函授培训者完成自学经考核合格后,将由上海市腐蚀科学技术学会颁发结业证书。

学员可以信函或电话方式报名。报名地点:上海市南昌路 47 号(科学会堂)上海市腐蚀科学技术学会
邮编:200020 电话:021-53825631 联系人:周方

汇款方式:通过邮局汇至上述报名地点或信汇。款到即寄函授教材及发票。

收款单位:上海市腐蚀科学技术学会 开户行:工商银行淮海中路第一支行 帐号:1001251109014433673