

[文章编号] 1004- 0609(2001) 01- 0148- 05

钛离子对低铬钝化膜的改性^①

卢燕平, 屈祖玉

(北京科技大学 表面科学与腐蚀工程系, 北京 100083)

[摘 要] 通过采用极化阻力测量、中性盐雾试验和 SEM, XRD, XPS 等手段研究了含 Ti(IV) 低铬钝化膜的耐蚀性、组成与结构, 探讨了钛离子对钝化膜防护机理的影响。结果表明, 膜内 Ti(IV) 离子可以有效地提高镀锌低铬钝化膜的抗白锈能力, 这是由于膜内 Ti(IV) 离子的掺杂效应和 Ti(IV) 化合物水解-再沉积作用所致。

[关键词] Ti(IV) 化合物; 铬酸盐; 耐蚀性; 转化膜

[中图分类号] TG 174. 44

[文献标识码] A

铬酸盐钝化是提高锌及镀锌层抗大气腐蚀性能的重要方法^[1]。由于六价铬对环境造成污染而严格限制使用, 因而, 近年来国内外研究与开发了低铬、微铬或无铬钝化技术^[2, 3]。但是, 常规的低铬钝化膜还不能满足国内耐盐雾试验标准中规定的 72 h 不出现白锈的要求。研究发现在常规的低铬钝化液 (CrO₃ 5 g/L) 中添加适量的金属 Ti(IV) 阳离子, 能较好地解决低铬钝化工艺的不足, 使镀锌钝化膜的致密性和耐蚀性得到明显提高。本文作者就钛改性镀锌低铬钝化膜的耐蚀效果、组成与结构进行了分析, 探讨了钝化膜的防护机理。

1 实验方法

1.1 样品制备

实验用样品的基体材料选用硫酸盐体系电镀锌钢板 (EZ), 其镀层厚度为 5~ 6 μm, 尺寸为 70 mm × 30 mm × 0. 8 mm。钝化液分别采用 pH= 1. 3 ± 0. 1 的低浓度铬酸溶液 (ZM) 和含 Ti(IV) 离子的同浓度铬酸溶液 (ZMT), 其成分见表 1。

表 1 铬酸盐钝化溶液成分

Table 1 Composition of chromate solution (g/L)

Solution	CrO ₃	Cr(III)	Ti(IV)
ZM	5. 0	0. 1	-
ZMT	5. 0	0. 1	0. 1

1.2 钝化膜性能测试

用 Cambridge S360 型扫描电镜 (SEM) 观察样

品表面形貌, 并利用 X 射线电子能谱 (EDX) 测定膜层的化学成分。用 Philips APD- 10 型 X 射线衍射仪 (XRD) 确定膜层的组成。

用 M351 电化学综合测量系统, 按 Stern-Geary 线性极化法测定样品在室温下 5% NaCl 溶液中不同时刻的极化电阻 R_p , 并绘制 R_p-t 时效曲线。电化学测试采用三电极体系, 以铂金片为辅助电极, 饱和甘汞电极为参比电极。动电位扫描速度为 2 mV/s。

用 YQ-250 型盐雾腐蚀箱参照 GB6458-86 标准对样品进行中性盐雾试验 (NSS), 观察记录样品表面开始出现白锈的时间; 用 MICROLAB MK II 型 X 射线光电能谱仪 (XPS) 测量钝化膜的厚度, 并分析腐蚀后样品表面膜中的化学元素及价态。

2 结果与讨论

2.1 钝化膜的耐蚀性

2.1.1 NSS 试验

EZ, ZM 和 ZMT 3 种样品的中性盐雾腐蚀实验结果如图 1 所示。

由图 1 可见, 3 种样品开始出现锈蚀的时间是 ZMT > ZM > EZ, 说明 ZMT 和 ZM 钝化膜对镀锌层都具有良好的保护作用, 其中 ZMT 钝化膜的耐蚀性最佳, 它能使镀锌层经受 120 h 的 NSS 腐蚀实验不出现白锈, 是常规低铬钝化处理所形成膜 (ZM) 的 4 倍。

2.1.2 R_p-t 曲线测量

① [基金项目] 国家“九五”重点科技攻关资助课题 (9552701- 04)
[作者简介] 卢燕平 (1945-), 男, 教授。

[收稿日期] 2000- 03- 20; [修订日期] 2000- 08- 28

图 2 所示为经 8 d 测试后得到的经 ZM 和 ZMT 法处理的两种钝化膜的 R_p - t 变化曲线, 它们实时地反映了钝化膜各阶段的腐蚀状况及抗腐蚀能力。

从图 2 可以看出, 两种钝化膜在 5% NaCl 溶液

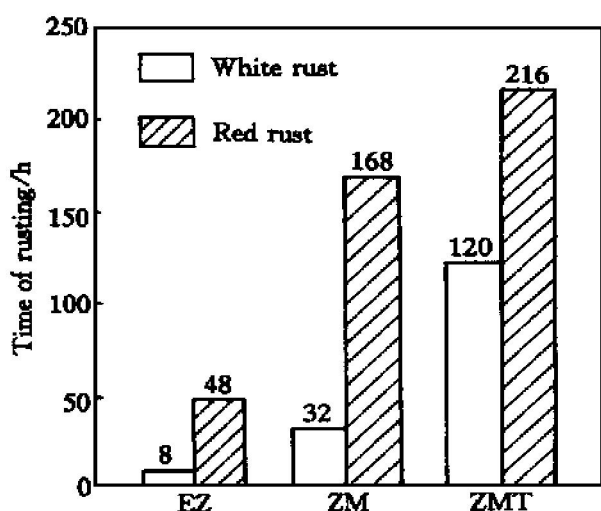


图 1 钝化和未钝化镀锌层的 NSS 试验结果

Fig. 1 Results of chromated and unchromated zinc deposits in NSS test

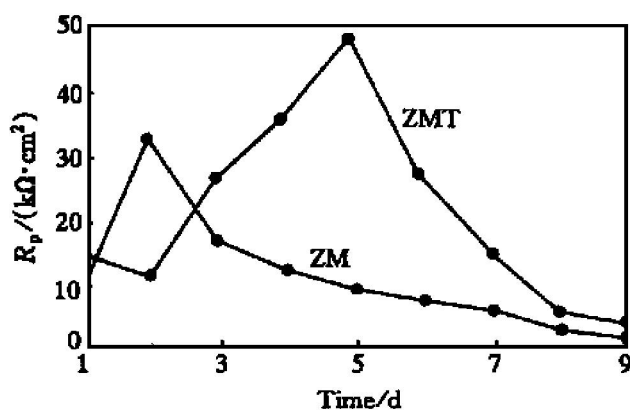


图 2 钝化镀锌层 R_p 随时间变化曲线

Fig. 2 R_p vs t for chromated zinc deposits

中均有再钝化能力。但 ZM 处理的钝化膜的 R_p 在浸泡 2 d 后即达到最高值, 然后迅速降低; 而 ZMT 处理的钝化膜的 R_p 值在浸泡 1 d 后稍有降低, 然后因膜中 $Cr(VI)$ 离子的再钝化作用和 $Ti(IV)$ 化合物的水解-再沉积作用而逐渐上升, 到第 5 d 达到最大值, 随后又迅速降低, 且与 ZM 钝化膜持同一水平。这说明 ZMT 钝化膜的结构致密, 钝性更高, 对抑制 O_2 的去极化反应能力更强。由极化电阻 R_p 与腐蚀电流 I_{corr} 关系式知^[4], R_p 值越大, I_{corr} 值越小, 因此 ZMT 钝化膜的腐蚀电流也比 ZM 的小。表明 ZMT 膜层对锌的缓蚀作用更好。这种优良的抗蚀特性很可能与钝化膜的组成和结构密切相关。

2.2 钝化膜的组成与结构

2.2.1 钝化膜的形貌与化学成分

ZM 和 ZMT 两种钝化膜的表面形貌如图 3 所示。从图 3 可以看出, ZM 钝化膜(图 3(a))的形貌完全不同于 ZMT 钝化膜(图 3(b))。前者锌层晶粒棱角模糊, 晶界变宽, 且膜较薄(320~350 nm), 这样镀锌层裸露的地方就多; 后者表面覆盖一层较厚的沉积膜(630~670 nm), 其结构完整细密, 无裂纹, 对镀锌层的遮盖性好, 其防护性自然就高。经 EDX 分析知, ZM 钝化膜中各组成元素的质量分数为: Zn 98.24%, Cr 1.76%, 而 ZMT 钝化膜中各组成元素的质量分数为: Zn 97.52%, Cr 1.80%, Ti 0.68%。这种成分差异是由于 $Ti(IV)$ 的加入造成的。

2.2.2 钝化膜的相组成

由于两种钝化膜的化学成分不同, 因此它们各自的组成也不完全相同。图 4 为 ZMT 钝化膜的 XRD 谱图。从图 4 可看到, 除了 $\alpha-Fe$ (基板)、Zn

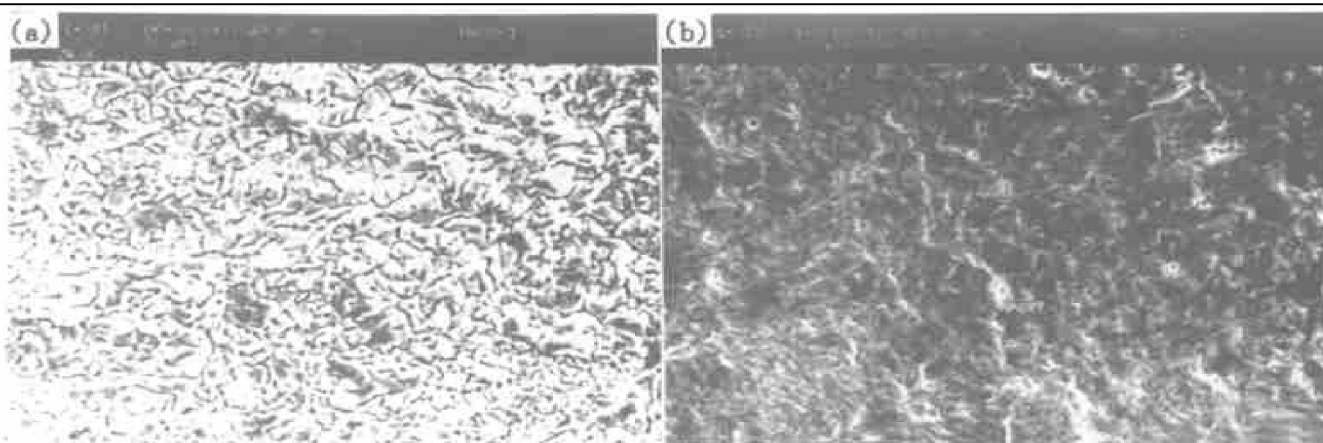


图 3 钝化膜的表面形貌

Fig. 3 Morphologies of chromated zinc deposits

(a) —ZM; (b) —ZMT

晶体(镀锌层)的特征衍射峰以外,还出现了其他的衍射峰,它们分别是 CrOOH , ZnCrO_4 , TiO_2 , Cr_2O_3 和 TiOSO_4 ; 而 ZM 钝化膜是由 CrO_3 , Cr_2O_3 , CrOOH 和 ZnCrO_4 等化合物组成^[5]。由此可见, ZMT 钝化膜与 ZM 钝化膜组成的不同之处主要是膜层中存在 Ti(IV) 的化合物(TiO_2 和 TiOSO_4), 这与 ZMT 钝化膜成膜的化学反应机理有关。

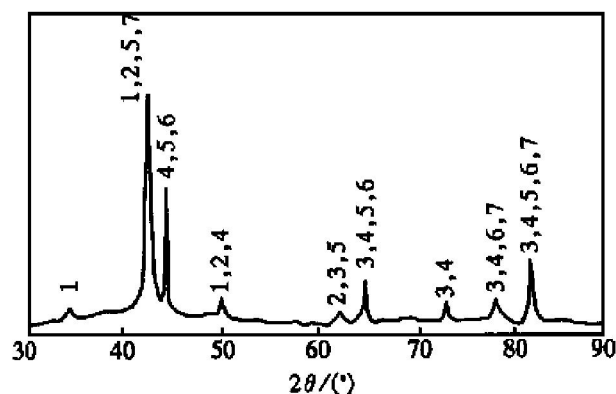
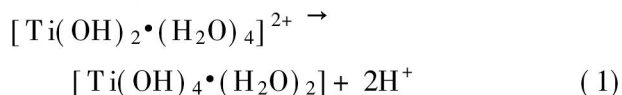


图4 ZMT 钝化膜的 XRD 谱图

Fig. 4 XRD spectrum of ZMT chromated zinc deposit

1— TiOSO_4 ; 2— ZnCrO_4 ; 3— CrOOH ;
4— Cr_2O_3 ; 5— TiO_2 ; 6—Fe; 7—Zn

研究认为,当铬酸钝化液中添加适量钛(IV)盐时,由于这种化合物在酸性溶液中($\text{pH} < 2$)发生水解,部分生成 TiOSO_4 沉淀,另一部分以水合氢氧配离子 $[\text{Ti(OH)}_2 \cdot (\text{H}_2\text{O})_4]^{2+}$ 形式存在。随着钝化过程中镀锌层/溶液界面出现“碱化”现象,这种钛的配合物在界面附近将会析出难溶于水的二氧化钛水合物沉淀,其化学反应式如下:



显而易见, $[\text{Ti(OH)}_4 \cdot (\text{H}_2\text{O})_2]$ 相当于 $\text{TiO}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 。于是,上述反应物与铬的化合物一起沉积在镀锌层表面,构成复合型钝化膜层,对提高低铬钝化膜的耐蚀性起到主要作用。

2.3 钝化膜的防护机理分析

ZMT 钝化膜比 ZM 钝化膜具有良好的耐蚀性,是由钝化膜的组成与结构所致。

2.3.1 钝化膜的阻挡作用

研究表明,锌层低铬钝化膜主要是由三价和六价铬的碱式铬酸盐及水化物组成。膜内的 Cr^{3+} 通过 Cr(OH)_3 或 CrOOH 的 OH 自身交联产生由 $(\text{Cr}-\text{OH}-\text{Cr})$ 组成的三维无机大分子聚合体,形成连续的保护膜^[6]。ZMT 钝化液中 Ti(IV) 盐水解

所产生的 TiO_2 粒子,不仅填充膜层孔隙,而且细化了钝化膜的晶粒,加快成膜速度,促使膜层增厚、致密性增加。这种钝化膜的极化阻力比 ZM 钝化膜提高了 54.8%,且表面氧化的还原过电位很高,能有效地阻止底层锌离子穿过钝化膜而溶解。另一方面,由于 ZMT 钝化膜空隙率低、结构致密、溶解度小,可以阻滞水分子侵入钝化膜内,降低膜内可溶性 Cr(VI) 的溶出速度,从而提高了钝化膜的抗蚀能力和防护寿命。

2.3.2 钝化膜中 Cr(VI) 离子的缓蚀作用

Bucinskiene 研究表明,钝化膜中的 Cr(VI) 化合物主要吸附或嵌入在膜的表面层^[4],对提高膜的耐蚀性起着重要的作用。一方面,它作为阳极型缓蚀剂可以使钝化膜损伤部位重新修复,提高了膜的再钝化能力;另一方面,根据钝化膜的“双极性”模型^[7],均匀分布在钝化膜表层中的 CrO_4^{2-} 离子使这一层具有较强的阳离子选择性,可阻缓氯离子等侵蚀性阴离子对钝化膜的穿透破坏作用,从而维持膜的稳定性。

2.3.3 钝化膜中 Ti(IV) 离子的掺杂作用

ZMT 钝化镀锌层经 120 h 的 NSS 试验后,其表面白色腐蚀生成物中有 Ti 元素存在(见图 5);并由 Ti 的高分辨 XPS 谱图中的化学结合能峰值看出(见图 6), $\text{Ti}2\text{p}_{1/2}$ (463.6 eV) 与 $\text{Ti}2\text{p}_{3/2}$ (458.0 eV) 峰和 TiO_2 显示的峰一致,表明 Ti 是以高价钛(IV)的形式存在。它对阻缓镀锌层的腐蚀起着重要的作用。

一般认为,镀锌层在潮湿的大气中同 H_2O 和 O_2 发生下列电化学反应:

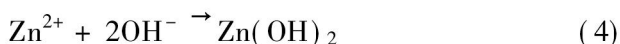
阳极反应



阴极反应



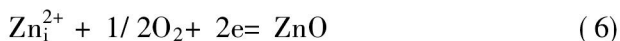
生成的 Zn^{2+} 和 OH^- 结合形成导电率较小的 Zn(OH)_2 沉淀物:



沉积于镀锌层表面的 Zn(OH)_2 还将进一步发生脱水反应,生成白色粉末状 ZnO 和 H_2O :



由于 ZnO 是 n 型半导体氧化物,间隙 Zn_i^{2+} 离子和电子可通过 ZnO 膜向表面迁移,在氧化物/电介质界面上吸收 O_2 而生成 ZnO 层:



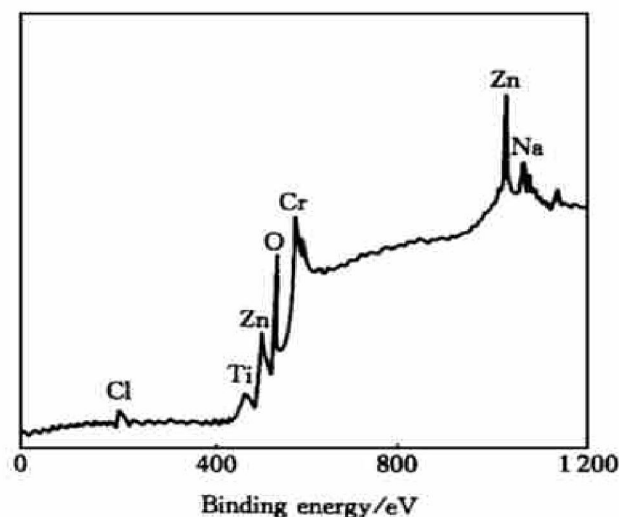
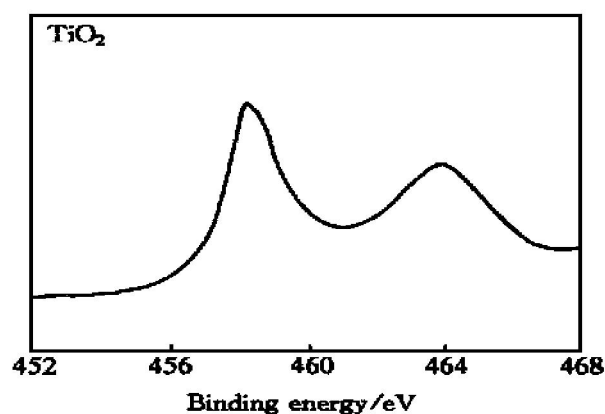


图 5 ZMT 钝化膜 NSS 腐蚀实验后的 XPS 全谱图

Fig. 5 XPS spectrum of ZMT passive film after NSS test

图 6 ZMT 钝化膜中 $Ti2p_{3/2}$ 的高分辨 XPS 谱图Fig. 6 High resolution XPS spectrum of $Ti2p_{3/2}$ in ZMT passive film after NSS test

通常 ZnO 膜中电子的迁移速度远比 Zn^{2+} 离子的速度快。这意味着晶格间隙 Zn^{2+} 离子的扩散是锌腐蚀反应的控制因素。当 ZnO 中掺杂高价金属 $Ti(IV)$ 离子时, $Ti(IV)$ 离子在晶格中占据正常 Zn^{2+} 的格位, 并有 2 个额外电子进入导带, 它破坏了式 (6) 的平衡。为了保持电中性, 必将有一个 Zn_i^{2+} 离子消失:



这样, 随着 ZnO 中电子浓度的增加, 间隙锌离子浓度减少, 锌的氧化速度相应地降低^[8], 导致反应 (5) 受阻, 使 $Zn(OH)_2$ 难以转变为 ZnO , 从而抑制了锌层的溶解。

2.3.4 钝化膜中 $Ti(IV)$ 化合物的水解-再沉积作用

由 ZMT 钝化膜 XRD 谱图可知, 钝化膜中 $Ti(IV)$ 除了形成 TiO_2 外, 还以 $TiOSO_4$ 形态存在。其中, 硫酸钛酰能溶于水, 虽然它的分子式为 $TiOSO_4$, 但是溶液中不存在简单的 TiO^{2+} 离子, 而

是钛与钛之间通过氧原子结合成具有聚合结构 $(TiO)_n^{2n+}$ 的链状物。在晶体中这些长链彼此之间是由 SO_4^{2-} 离子连接起来的, 每个硫酸根离子能与 3 个钛原子相接触, 结晶水中的水分子则与钛原子缔合。因此, 硫酸钛酰在水或潮湿空气中水解 $(TiOSO_4 + 2H_2O \rightarrow TiO(OH)_2 + H_2SO_4)$, 易沉淀析出具有胶体性质的 $TiO(OH)_2$ ^[9]。这种化合物的粒子小, 吸附或充填进钝化膜孔中, 有利于膜层致密性和防护能力的提高。

3 结论

1) 添加金属 $Ti(IV)$ 离子可以提高镀锌层在低浓度铬酸盐溶液中的钝化作用, 所得钝化膜经受 120 h 的盐雾试验不出现白锈。

2) $Ti(IV)$ 改性低铬钝化膜, 实际上是铬酸钝化反应和 $Ti(IV)$ 化合物水解反应的有机结合, 是由 Cr_2O_3 , $CrOOH$, $ZnCrO_4$, TiO_2 和 $TiOSO_4$ 等一系列化合物组成的连续致密的复合型保护膜。

3) $Ti(IV)$ 改性低铬钝化膜之所以具有较高的耐蚀性能, 主要是由于膜内 $Ti(IV)$ 离子的掺杂效应和 $Ti(IV)$ 化合物的水解-再沉积作用所致。

[REFERENCES]

- [1] ZENG Huarliang(曾华梁). Electrolytic and Conversion Coatings(电解与化学转化膜) [M]. Beijing: Light Industry Press, 1987. 155.
- [2] ZHANG Jing-shuang(张景双) and AN Mao-zhong(安茂忠). 电镀锌及锌合金镀层钝化处理应用与开发 [J]. Materials Protection(材料保护), 1999, 32(7): 14-16.
- [3] LU Yarping(卢燕平). 镀锌层彩色低铬钝化 [J]. Materials Protection(材料保护), 1995, 21(6): 32-34.
- [4] Bucinskiene D, Virbalyte D, Sudavicius A, et al. Corrosion characteristics of chromated zinc in sodium chloride solutions [J]. Corrosion, 1997, 53(2): 143-144.
- [5] LU Yarping(卢燕平). 铬酸-磷酸体系钝化成膜机理的初步探讨 [J]. Steel Wire Products(金属制品), 1995, 21(6): 32-35.
- [6] LU Yarping(卢燕平). 镀锌层表面有机复合铬酸盐防腐膜 [J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals(中国有色金属学报), 1999, 9(2): 321-324.
- [7] Frankenthal R P and Kruger J. Passivity of Metals [M]. Princeton: The Electrochem Soc Inc, 1978. 479.

- [8] Hauffe K. Oxidation of Metals [M]. New York: Plenum, 1965.
- Inorganic Chemistry(无机化学) [M]. Beijing: People's Education Press, 1978. 275.
- [9] Inorganic Chemistry Editorial Group(无机化学编写组).

Low-chromate passive film modified with Ti(IV) ions

LU Yan-ping, QU Zu-yu

(Department of Corrosion Engineering, University of Science and Technology Beijing,
Beijing 100083, P. R. China)

[Abstract] The corrosion resistance, composition and structure of Ti(IV) compound modified passive films formed in low concentration of chromate solution were studied by means of polarization resistance measuring, neutral salt spray test and SEM, XRD, XPS, and the effect of Ti(IV) ion on the protective mechanism of low-chromate passive film was also discussed. The experimental results show that the Ti(IV) ions in the passive film can effectively improve the white rust-inhibitive capacity of low chromate passive film, and it is caused by adulteration effect of Ti(IV) ions and hydrolysis redeposition effect of Ti(IV) compound in the passive film.

[Key words] Ti(IV) compound; chromate; corrosion resistance; conversion coating

(编辑 袁赛前)