

[文章编号] 1004- 0609(2002)03- 0619- 05

锌铝铬膜的防腐性能与机理^①

韩树民, 郑炆曾, 于升学, 徐军明
(燕山大学 材料科学与化学工程学院, 秦皇岛 066004)

[摘 要] 通过 SEM, XRD, EDS, 盐腐蚀试验, 热腐蚀试验和电化学测试等研究了锌铝铬膜的防腐蚀性能与机理。结果表明, 该膜层耐中性盐腐蚀性能至少优于镀锌钝化层 4 倍。至于锌铝铬膜层的抗腐蚀机理可能在于锌和铝粒子的电化学保护、铬的表面钝化和锌铝铬化合物保护层的屏蔽等作用, 3 者的协同作用结果赋予该膜层优异的耐腐蚀性能。

[关键词] 锌铝铬膜; 达克罗; 防腐性能; 防腐机理

[中图分类号] TG 174. 44

[文献标识码] A

锌铝铬膜是指不用电沉积的方法而把工件直接浸入含锌粉、铝粉和铬酸为主要原料的处理液中, 或用刷涂法使处理液粘附于工件表面, 然后经烧结而成的含锌、铝、铬元素的无机转化膜。该处理技术具有比镀锌更好的深涂和均涂能力, 可用于盲孔件、管状件、形状不规则件和存在小间隙等局部不易镀锌的零件上; 对于高强度螺栓、拉簧、卡箍、弹性片和齿轮等, 因无氢脆的危害, 可取代常规的镀锌和磷化处理; 该技术成膜温度一般为 300 ℃左右, 且膜层中没有任何有机聚合物存在, 可耐高温腐蚀, 因而能取代用于较高温度下的有机涂料。此外, 该技术不仅适用于普通的钢件, 并且适用于热处理钢、铸钢、不锈钢、烧结合金及铝合金零件等。特别是锌铝铬膜耐大气污染和耐盐雾腐蚀性能优异, 且处理过程是在全封闭系统中进行的, 以水为介质, 工艺无污染, 这些更是传统电镀无法比拟的^[1~ 5]。因而该技术被誉为表面处理行业具有划时代意义的产物^[6], 并得以迅速推向世界。然而, 锌铝铬膜处理技术被美国、法国和日本 3 家公司所垄断^[7, 8]。我国于 1993 年开始引进该项技术, 由于受进口处理液等因素的影响, 使该技术在我国的 application 还十分有限。目前, 我国对于锌铝铬膜的研究还处于实验室阶段^[9~ 16], 还不能提供可供工业化生产的具有自己知识产权的锌铝铬膜处理技术。因此, 对于锌铝铬膜进行全面研究具有重要的实际意义。作者通过现代分析手段对制备的锌铝铬膜抗腐蚀性能和抗腐蚀机理等进行了研究, 为研究开发可实际应用的锌铝铬膜表面处理新技术提供理论基础。

1 实验方法

配制处理液使用的锌粉和铝粉为北京矿冶研究院生产的超细粉末(球状), 锌粉平均粒度为 5.76 μm, 铝粉平均粒度 5.52 μm, 铬酐和还原剂为分析纯试剂, 表面活性剂为工业品。经过反复实验和优选, 最后确定的锌铝铬膜处理液的配比见表 1。

表 1 处理液组成

Table 1 Chemical composition of bath

Element	Mass fraction/ %
Zn	25~ 30
Al	3~ 5
CrO ₃	2~ 4
Reductant	0.8~ 1.2
Surfactant	< 0.5
Thickener	< 0.5
Water	Bal.

工艺流程: A3 钢片经化学除油→水洗→打磨→淋洗→吹干→浸入配好的处理液中 2 min→沥去多余的处理液→70 ℃下烘干 10 min→300 ℃下烧结 30 min。

经过上述工艺处理, 在钢片上制得的锌铝铬膜呈银灰色, 膜厚度在 10 μm 左右。

采用 5% NaCl 进行浸泡实验。采用贴滤纸法进行孔隙率测定。膜层硬度的测量在 HVS-1000 型显微硬度计上测量, 加载 4.9 N, 膜层厚度用 HCC-18 型涂层厚度测量仪测量。使用十字划格法对膜层的

① [收稿日期] 2001- 06- 07; [修订日期] 2001- 10- 12

[作者简介] 韩树民(1962-), 男, 教授。

附着力进行定性测定, 划分为 4 个等级。盐雾试验使用 FOY-1802 型气流式盐雾腐蚀试验箱进行加速腐蚀试验, 温度 35 ℃, 腐蚀介质为 5% 的 NaCl 溶液, 未调酸度。极化曲线的测定在 PS-1 型恒电位/恒电流仪上进行, 实验介质为 3.5% NaCl 溶液, 参比电极为饱和甘汞电极(SCE), 辅助电极为 Pt。在 D/MAX-RD 型 X 射线衍射仪上进行 XRD 分析, 使用 CuK α 靶, 电压为 40 kV, 电流为 100 mA, 步进角速度为 2 $^{\circ}$ /min。使用 KYKY-8080 扫描电子显微镜进行 SEM 观察拍照。使用 JSM-6400EDS X 射线能谱仪对膜层表面元素进行半定量分析。膜层的光电子能谱分析(XPS) 是使用英国 VG 公司 ESCA Lab220i+XL 型光电子能谱仪, 用 AlK α 线(1486.6 eV)激发样品, 并用 C1s 谱线(284.6 eV)校正核电效应。

2 结果与讨论

2.1 锌铝铬膜与镀锌钝化膜耐蚀性的比较

为了全面研究锌铝铬膜的耐蚀性, 进行了浸泡试验、盐雾试验、耐热试验和电化学测试等, 并与电镀锌膜加白色钝化层进行对比, 结果见表 2。

表 2 锌铝铬膜与镀锌钝化膜耐蚀性的比较

Table 2 Comparison of zinc-aluminum-chromium coating and electro-zinc plating with white passivation

Type	Zinc-aluminum-chromium coating	Electro-zinc plating with white passivation	
Thickness/ μm	12	12	
Colour	Silver grey	Silver grey	
Porosity/ (cm^{-2})	4.6	1.2	
Adhesion	1	2	
Hardness	180.6	89.5	
Resistance by immersion test in 5% NaCl solution/h	$\geq 1\,000$	250	
12 h heating at 300 $^{\circ}\text{C}$ (in air)	Perfect	Destroyed	
Free corrosion potential/mV	- 0.991	- 1.045	
Salt spray resistance	Corrosion time/h	72	24
	Surface condition	Perfect	Destroyed
	Loss of mass/g	0.09	0.43

从表 2 可以看出, 锌铝铬膜的表面状态不如电镀锌膜, 且在孔隙率方面大大超过了镀锌层, 但这并不能影响锌铝铬膜的防腐性能。从盐雾试验、浸泡试验和耐热试验的结果可以看出, 锌铝铬膜耐盐

腐蚀和耐高温性能均大大优于电镀锌钝化膜, 且附着力和硬度也优于一般镀锌膜。

另外, 对锌铝铬膜和电镀锌钝化膜进行电化学阳极极化的测量, 极化曲线见图 1。由于两种膜层中主要成分都是锌, 它们的自然腐蚀电位较低。锌铝铬膜的自然腐蚀电位升高, 说明锌铝铬膜真实极化曲线高于镀锌层的真实极化曲线。曲线越陡, 极化度就越大, 表示电极过程受阻滞的程度越大。因此, 锌铝铬膜的抗腐蚀能力明显大于镀锌钝化膜。

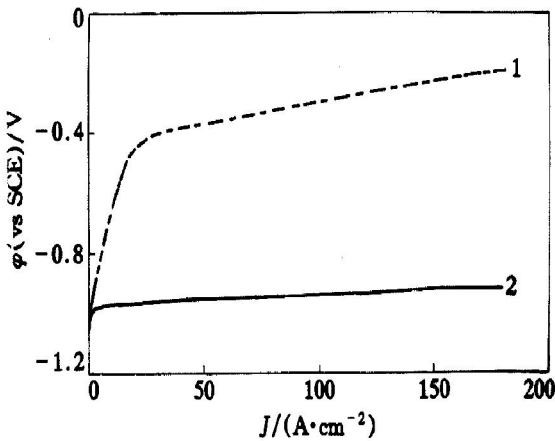


图 1 两种膜的阳极极化曲线

Fig. 1 Anodic polarization curve of two coatings
(a) —Zinc-aluminum-chromium coating;
(b) —Electro-zinc plating with white passivation

2.2 X 射线衍射分析

对 5% NaCl 盐雾试验腐蚀后的试片进行 X 射线衍射分析, 得到的结果如图 2 所示。与试样腐蚀前的 X 射线衍射图 3 相同的谱线在图 2 中没有进行标定, 可以看出, 绝大部分谱线与试样腐蚀前的相同, 基本没有变化, 腐蚀产物主要在微小峰上得到体现。腐蚀产物主要有 ZnCl $_2$, Al $_2$ O $_3$, Al(OH) $_3$,

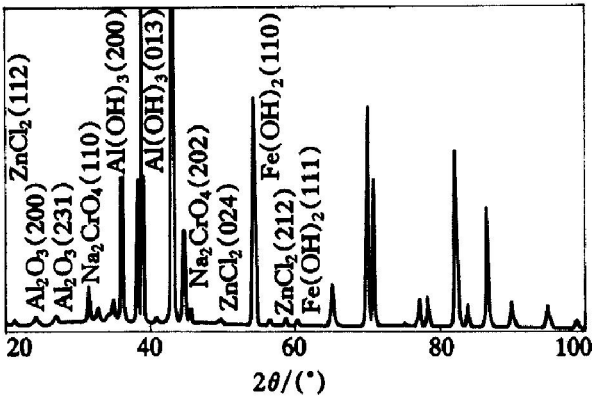


图 2 NaCl 溶液腐蚀后锌铝铬膜的 XRD 谱

Fig. 2 XRD pattern of zinc-aluminum-chromium coating after NaCl corrosion

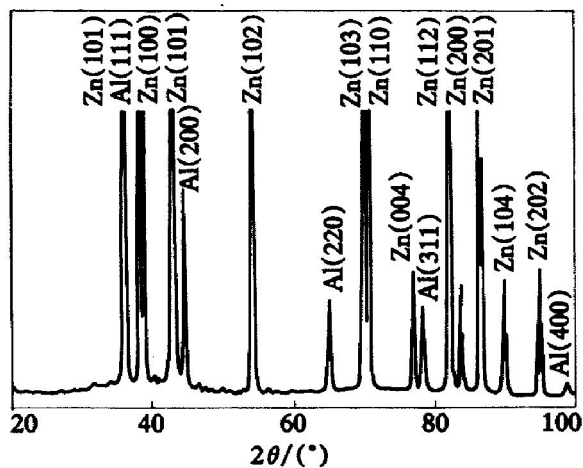


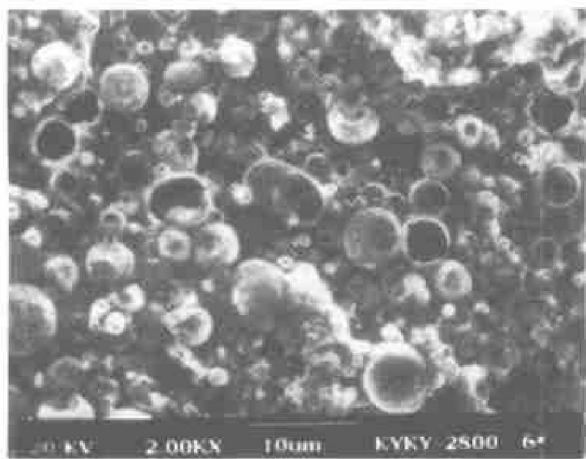
图 3 锌铝铬膜的 XRD 谱

Fig. 3 XRD pattern of zinc-aluminum-chromium coating

Na_2CrO_4 和极其微量的 $\text{Fe}(\text{OH})_2$ 。可见锌铝铬膜对基体的保护作用是显而易见的。从腐蚀产物 Na_2CrO_4 看, 膜层中存在 $\text{Cr}(\text{VI})$ 是肯定的。

2.3 腐蚀后的锌铝铬膜表面形貌

锌铝铬膜经 42 d 的 5% NaCl 腐蚀后表面 SEM 形貌见图 4。从图中可以看出锌铝铬膜经长时间的中性盐腐蚀后, 表面虽然未被破坏, 但是已经有部分锌被腐蚀, 其腐蚀产物填充了膜层的孔隙, 使膜层更加致密。

图 4 NaCl 溶液腐蚀后的锌铝铬膜表面形貌Fig. 4 Surface of zinc-aluminum-chromium coating after NaCl corrosion by SEM

2.4 腐蚀后的锌铝铬膜表面 EDS 分析

经过 72 h 盐雾试验后的试样表面的 EDS 分析结果见图 5。可以看出, 经过 72 h 盐雾试验后的试

样膜层中元素仍然为 Zn, Al, Cr 和基体中的 Fe 元素, 同时已有少量的 Cl 渗入到膜层中, 但只在 0.6% 以下。说明锌铝铬膜层的保护性能是比较优异的。同时, 对其表面进行点扫描, 无论测量那个位置, Fe 元素的比例均较腐蚀前明显下降, 说明膜层比腐蚀前更加致密, 膜层的孔隙变小, 这与 SEM 分析结果相吻合。

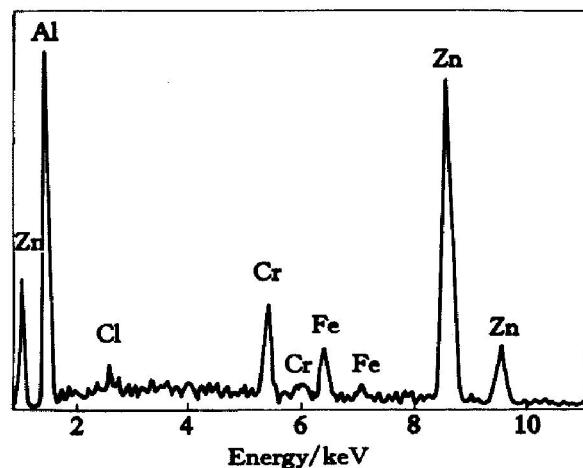


图 5 盐雾试验后锌铝铬膜的 EDS 分析结果

Fig. 5 EDS result of zinc-aluminum-chromium coating after salt spray experiment

2.5 锌铝铬膜防腐机理

从锌铝铬膜与镀锌钝化膜层结构的比较来看, 镀锌钝化膜对锌的保护单纯靠铬的三价氧化物和六价氧化物把锌与腐蚀介质隔离开, 当钝化膜有破损时, 六价铬会起到一种修复功能。当钝化膜的保护作用失效以后, 镀锌层的电化学保护作用才真正地起作用。与镀锌钝化膜层相比, 锌铝铬膜的抗腐蚀机理存在着较大的差别, 锌铝铬膜是一种集屏蔽、钝化和电化学保护作用于一体的一种有立体保护作用的膜。

2.5.1 屏蔽作用

处在金属颗粒之间及暴露在金属外部的是一种包括铬的氧化物和锌及铝的氧化物的复杂化合物, 这种氧化物在中性腐蚀介质中有很好的稳定性, 能起一种隔离的屏蔽作用(见示意图 6)。

2.5.2 钝化作用

在达克罗处理液中, 铬酸与锌、铝粉和基体金属发生化学反应, 生成致密的钝化膜, 这种钝化膜具有很好的耐腐蚀性能。当这种钝化膜遭到破坏时, 由于膜层中还有少量的六价铬, 能使这些金属表面重新生成钝化膜, 起到自修补作用。锌铝铬膜中的钝化与电镀锌钝化不同, 镀锌钝化反应是发生

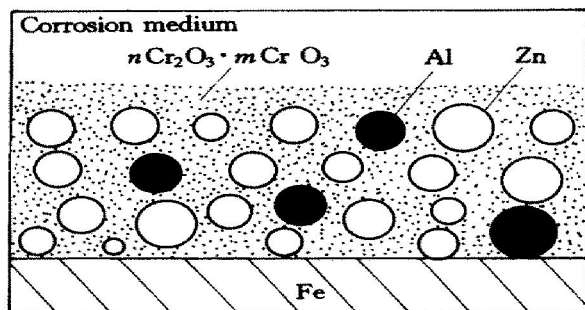


图6 锌铝铬膜的屏蔽作用示意图

Fig. 6 Barrier effect of zinc-aluminum-chromium coating

在金属的表面上,而锌铝铬膜是对整个涂层中的锌、铝及基体金属进行全面的钝化。

2.5.3 阴极保护作用

锌铝铬膜涂层最主要的保护作用与镀锌层一样,是对基体进行阴极保护。锌、铝的电极电位远小于铁的电极电位。当涂层受到局部破损或有腐蚀介质浸入时,锌、铝作为腐蚀微电池阳极失去电子而被腐蚀,基体金属作为阴极得到完全保护。

3 结论

通过盐雾试验、浸泡试验、耐热处理和电化学测试等,全面考察了锌铝铬膜的抗腐蚀性能,并与电镀锌钝化膜层进行了对比,结果表明,锌铝铬膜抗盐腐蚀和抗热腐蚀能力大大优于镀锌钝化膜。通过XRD, SEM 和EDS等手段分析了盐腐蚀后的锌铝铬膜的组成和结构,指出了锌铝铬膜优异的抗腐蚀性是由于屏蔽作用、钝化作用和电化学保护协同作用的抗腐蚀机理。

[REFERENCES]

- [1] Heringer K. Dacromet: a new corrosion protection technique for fasteners [J]. Product Finishing, 1977(5): 29- 32.
- [2] Heringer K. The advantages and uses of Zincromtal in automobile bodies [J]. Sheet Metal Ind, 1979, 56(10): 891- 898.
- [3] Furez M, Gheno F, White P E. The application of zinc-aluminum flake non-electrolytic surface coatings [J]. Trans IMF, 1993, 71(1): 21- 25.
- [4] Gheno F. Clean processes-alternatives to electroplating [J]. Trans IMF, 1996, 74(5): 7- 10.
- [5] Lonca M. Dacrotizing-an effective protection against corrosion [J]. Finishing, 1990, 14(9): 35- 38.
- [6] 孙贺民. 锌铬膜——一种特殊的表面处理新技术 [J]. 材料保护, 1994, 27(8): 21- 23.
SUN He-min. Zr-Cr film——A new special surface treatment technique [J]. Material Protection, 1994, 27(8): 21- 23.
- [7] 张伟明. 锌铝膜表面技术的新发展及其应用前景 [J]. 电镀与精饰, 1996, 18(6): 19- 21.
ZHANG We-ming. New development and prospect of zinc-aluminum film surface technique [J]. Plating and Finishing, 1996, 18(6): 19- 21.
- [8] 张伟明. 达克罗——当今世界表面处理的高新技术 [J]. 材料保护, 1995, 28(8): 19- 20.
ZHANG We-ming. Frontier technology of surface treatment in the today's world [J]. Material Protection, 1995, 28(8): 19- 20.
- [9] 文光男. 锌-铬水系涂层的研究 [J]. 材料保护, 1996, 26(6): 1- 2.
WEN Guang-nan. Zr-Cr water-based paint [J]. Material Protection, 1996, 26(6): 1- 2.
- [10] 文光男. 低温热固型锌铬酸盐转化涂层的研究 [J]. 东北大学学报(自然科学版), 1996, 17(1): 75- 78.
WEN Guang-nan. Study of low temperature sintered Zr-Cr coating [J]. Journal of Northeastern University (Natural Science), 1996, 17(1): 75- 78.
- [11] 徐立冲, 陈中兴, 马志伟. 锌铬膜的制备及其耐蚀性能的研究 [J]. 腐蚀与防护, 1998, 19(3): 108.
XU Li-chong, CHEN Zhong-xing, MA Zhi-wei. A study on preparation and corrosion resistance of Zr-Cr film coating [J]. Corrosion and Protection, 1998, 19(3): 108.
- [12] 文光男, 刘希柏. 复合涂层——锌基复合涂层的研究与设计 [J]. 材料保护, 1999, 32(4): 37- 38.
WEN Guang-nan, LIU Xi-bai. Design and study of zinc based complex coatings [J]. Material Protection, 1999, 32(4): 37- 38.
- [13] 万德立, 牛殿瑞, 苏红军. 锌铬膜涂覆工艺的研究 [J]. 材料保护, 1999, 32(7): 32- 34.
WAN De-li, NIU Dian-rui, SU Hong-jun. An investigation on Zr-Cr painting technology [J]. Material Protection, 1999, 32(7): 32- 34.
- [14] 陈玲, 李宁, 谷云龙. 达克罗技术的绿色特点与代镉镀层的研究 [J]. 电镀与环保, 2000, 20(2): 24- 26.
CHEN Ling, LI Ning, GU Yun-Long. Study on green and alternative Cd coating of Dacromet [J]. Electroplating and Pollution Control, 2000, 20(2): 24- 26.
- [15] 徐军明, 黄梅莉, 韩树民. 钢铁表面获得锌铬膜的处理工艺 [J]. 表面技术, 2000, 29(6): 37- 39.

- XU Jun-ming, HUANG Mei-li, HAN Shu-min. Technology of zinc-Cr coating on steel surface [J]. Surface Technology, 2000, 29(6): 37-39.
- [16] 陈 玲, 李 宁, 周德瑞. 涂料中的含铬量对烧结式富锌涂层性能的影响 [J]. 中国有色金属学报,

2000, 10(增刊 1): 209-213.

CHEN Ling, LI Ning, ZHOU De-rui. Effect of chromic trioxide content in solutions on properties of sintered Zn-rich coatings [J]. The Chinese Journal of Non-ferrous Metals, 2000, 10(Suppl. 1): 209-213.

Corrosion prevention characteristics and mechanism of zinc-aluminum-chromium coating

HAN Shu-min, ZHENG Yang-zeng, YU Sheng-xue, XU Jun-ming
(College of Materials Science and Chemical Engineering, Yanshan University,
Qinhuangdao 066004, China)

[Abstract] The anti-corrosion characteristics and mechanism of zinc-aluminum-chromium coating were studied by tests of salt immersion, salt spray and heat treatment test, and by examinations of electrochemical impedance spectra, SEM, XRD and EDS. The results show that the coating is superior to electro-zinc plating in anti-corrosion. The corrosion prevention mechanism of zinc-aluminum-chromium coating may come from the controlled galvanic protection of zinc and aluminum particles, the passivation of the object surface by chromic acid, and the barrier effect of zinc, aluminum and chromium compound. The combination of the above effects provides superior anti-corrosion characteristics.

[Key words] zinc-aluminum-chromium coating; Dacromet; anti-corrosion characteristics; corrosion protection mechanism

(编辑 朱忠国)