

低铬钝化中几个问题的探讨

蒋 雄

(华南师范学院化学系)

钢铁零件镀锌后,必须经过钝化处理,以便提高镀锌层的抗腐蚀能力,增加镀层的光泽和美观,防止锌层沾污手印,并可使镀锌层用作油漆的底层。

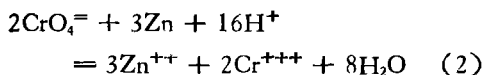
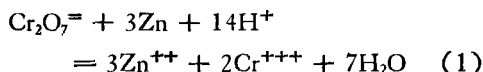
按照传统的电镀工艺,镀锌层一般均采用铬酸为主的三酸钝化工艺进行钝化,其特点是铬酐含量高达 200—300 克/升,平常将这种高浓度铬酸的钝化工艺称为高铬钝化。它具有钝化液化学抛光能力强、钝化膜光泽好、色彩鲜艳、结合力牢固、抗腐蚀能力强等优点,因此自 1936 年高铬钝化工艺采用以后,曾广泛使用至今。但是,高铬钝化需要消耗大量铬酐,在生产中排出大量毒性较强的含铬废水,流入水体污染环境,危害水源和人民的身体健康。

随着工业生产的迅速发展,含铬废水对水体的污染日渐严重,因此,采用低浓度铬酸的钝化工艺(简称低铬钝化),对于减轻污染、保护环境和节省原材料,具有重要的现实意义。目前,国内外均在研究采用低铬钝化新工艺^[1],一般将含铬酐在 10 克/升以下称为低铬钝化。从我国各地的经验来看,现在多半采用铬酐量 5 克/升左右,在推广应用低铬钝化新工艺的过程中,取得了一定的成果。本文根据生产使用和试验研究的结果,从理论和实践上,对低铬钝化中的几个主要问题进行一些探讨和总结。

一、表面活化剂的必要性

铬酸钝化是在固—液(金属—溶液)界面上进行多相化学反应的过程,其反应相当复

杂^[1]。但其高铬或低铬钝化中,关键性的反应则是金属锌和六价铬之间的氧化还原反应。六价铬被锌还原为三价铬,反应中消耗了氢离子,使锌—溶液界面上的碱性增强,使 pH 值升高,当达到一定的 pH 值时,凝胶状的钝化膜就在界面上析出^{[2][3]},当表面上的水分挥发后,由于薄膜干涉钝化膜而显出美观的彩虹色^[4]。一般这种铬凝胶膜组成复杂,难以用单一的分子式表示,主要由三价铬、六价铬、锌和水组成,大致是含三氧化二铬、碱式铬酸铬和碱式铬酸锌的难溶性碱式盐的薄膜,厚度约为 0.25—0.5 微米^[5]。有人以 $\text{Cr}_2\text{O}_3 \cdot \text{CrO}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ 表示其组成,其中水是以结晶水的形式存在^[6]。界面上的氧化还原反应如下:



其中反应(1)占优势,因为在酸性介质中六价铬主要是以 $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ 形式存在。

从实验表明,在仅含六价铬化合物的溶液中,若不添加某种其它物质,锌表面是不会生成彩色的钝化膜。有人曾经指出:钝化液总是含有六价铬和称为“活化剂”或“催化剂”的其它无机或有机化合物的酸性溶液^[7],钝化液含有六价铬并添加硫酸盐、卤化物或硝酸盐^[8]。但是作者未具体说明“活化剂”是如何起作用的,现通过以下实验情况有助于认识这个问题。

在 CrO_3 为 5 克/升时,分别添加 1 克/升

的硫酸、硫酸钠、硫酸钾、硫酸锌、硫酸铵、硫酸亚铁铵、硫酸镍、硫酸锰、硫酸铝,结果发现这些物质都能使锌镀层产生彩色膜,甚至硫酸添加 0.06 毫升/升即能产生彩色膜。为了排除某些杂质(如铬酐中的硫酸)对试验结果的干扰,采用化学纯试剂,而溶液采用自来水或蒸馏水配制,以便对结果进行比较。通过以上试验结果说明,添加剂促使锌表面形成彩色膜的作用取决于其阴离子,而与阳离子的性质无关。

为了进一步探讨钝化液中添加剂的作用,我们又以卤化物进行试验。以前,有人介绍由铬酐和氯化钠组成的钝化液配方:铬酐 50—150 克/升,氯化钠 5—50 克/升。经盐雾试验表明,钝化膜具有良好的抗腐蚀性能,锌镀层经钝化后抗腐蚀性能提高 7—10 倍^[9]。生产实践和试验都证明:低铬钝化液中添加氯化钠能使彩色膜加快成膜速度,膜的色彩鲜艳,结合力好。

在氯化钠作用的启发下,我们又试验了多种氯化物和氟化物、溴化物、碘化物的作用。试验表明,除氯化钠外,其它氯化物如盐酸、氯化钾、氯化铵、氯化镁、氯化钙、氯化铝、氯化铁、氯化镍、氯化锌、三氯化铬等都能促使锌镀层的表面产生彩色膜,而且还发现,溴化钠具有和氯化物相同的作用。试验采用 5 克/升的 CrO_3 ,镀锌试片的室温下(18—22℃)起用 5% 硝酸出光后在低铬钝化液中浸渍 8 秒,立即取出水洗并烘至表面水膜刚干。添加 Cl^- 和 Br^- 的试验结果如表 1 和表 2 所示。

添加卤化物的试验结果进一步表明,正是在某些具有特殊性能的阴离子的作用下,锌表面上才能形成彩色膜。同样条件下, NO_3^- 、 PO_4^{3-} 等阴离子并不能促使锌表面形成彩色膜。

某些阴离子在钝化过程中的这种特殊作用,我们可以归之于它们对金属表面的活化作用,含有这些阴离子的物质可称之为表面

表 1 添加氯化钠试验

氯化钠(克/升)	钝化膜外观特征
0	镀层外观不变,没有彩色
0.5	显出彩色,但有明显雾状白膜(白膜)
1	色彩比上述鲜艳,白膜有所减轻
1.5	色彩比较鲜艳,仍有白膜
2	色彩比较鲜艳,仍能看出白膜
2.5	色彩鲜艳,成膜更快,看不出白膜
3	同上

表 2 添加溴化钠试验

溴化钠(克/升)	钝化膜外观特征
1	显出彩色,但有严重雾状白膜(白膜)
3	彩色明显一些,白膜有所减轻
5	色彩比上述鲜艳,成膜较快,白膜明显减轻
7	色彩比较鲜艳,白膜进一步减轻
10	平色鲜艳,白膜基本消除

活化剂。上述试验结果使我们有可能具体地描述活化剂的作用。

我们知道,六价铬是一种强氧化剂,它使锌表面氧化而生成一层不可见的透明的保护性氧化锌膜,当把锌镀层放在铬酐溶液中浸渍时,生成的氧化物膜是看不出来的,但是只要再用 3% 的稀硝酸浸渍一下,白色氧化物膜就能立即显现出来。腐蚀研究也指出,铬酸盐能使锌表面氧化而钝化^[10]。这种看不见的氧化物膜阻碍了界面上六价铬和锌反应的进行,使界面上的 pH 值得不到足够的升高。于是,具有良好抗蚀性能的彩色钝化膜也就难以形成。显然,只有添加某种能够破坏这种氧化物膜而使锌表面活化的物质后,界面反应才能进行下去,彩色膜才能在锌表面形成。

腐蚀研究表明,卤素离子能够有效地破坏金属表面上的氧化物膜,从而破坏其钝性,使金属表面活化,或者使钝化剂(主要是含卤酸盐)对金属表面的钝化作用减弱或消失;卤素离子使金属表面活化的能力按 Cl^- 、 Br^- 、 I^- 的次序递减。硫酸根离子对金属表面同样具有活化作用。许多腐蚀工作者和电化学工

作者详细研究了卤素离子使金属表面活化的原因,提出了多种看法^{[1][2][3][4]}。一般认为,氯离子吸附在氧化物膜的表面上,进而排挤并取代氧化物膜中的氧离子,形成可溶性的氯化物。此外,以下原因也是值得考虑的:阴离子在吸附点上产生了比较强烈的静电场,在静电场的作用下,锌离子从膜中被拉出来进入溶液,从而破坏了锌表面上的氧化物膜。对于氟离子,可能是由于氟化锌比较难溶于水^[5]的原因,难以使金属表面活化,从而不能促使锌表面产生彩色膜。碘离子能被六价铬氧化而析出碘,所以在铬酸钝化液中碘离子是难以存在的,更谈不上表现出活化剂的作用。正是由于在一定量的活化剂的存在下锌表面难以形成保护性氧化物膜,总的结果就使界面上六价铬和锌的反应迅速进行,界面上的pH值迅速升高,从而形成一定厚度的足以产生干涉色的特定组成的钝化膜。

在试验中我们还可以看到,对于一定量的铬酐来说,添加不足量的卤素离子时会产生白膜。这种现象表明,在一定的六价铬浓度下,卤素离子只有达到某一定量时锌表面上才不致形成氧化物膜。 Br^- 的活化作用比 Cl^- 弱,所以只有在添加较多量的溴化钠时才不会产生白膜(表2)。雾状白膜也可能与这种情况有关:即当卤素离子不足量时,在pH稍高的界面上生成了难溶的锌的碱式盐(如 $\text{Zn}(\text{OH})\text{Cl}$ 和 $\text{Zn}(\text{OH})\text{Br}$)。对于硫酸根离子,则不会生成碱式盐,所以,彩色膜中不会出现白膜。添加少量 SO_4^{2-} 离子可以有效地消除因卤素离子量不足而产生的白膜,这在生产实际中是值得注意的。卤素离子的存在可能还有助于增加锌表面的微观粗糙度,这就使膜与基底金属的结合牢固。事实也表明,未经老化处理的低铬钝化膜即使用手指擦拭膜也不脱落。

二、影响低铬彩色钝化的各种因素

钝化既然是在金属—溶液界面上进行的

多相化学反应过程,反应物向界面的扩散必然会对整个钝化过程表现出较大的影响。低铬钝化液中反应物(六价铬)的浓度比高铬钝化液要低得多,而在界面上进行的化学反应的速度则是比较快的,这就更加需要考虑扩散规律的作用。认识各种因素对于这一界面反应的影响,将有助于低铬钝化条件的正确选择和掌握。

1. 铬酐浓度

铬酐浓度对于界面上的反应速度和成膜速度有着直接的影响。由于反应的消耗,界面上的铬酐浓度总是要比溶液本体的浓度小。溶液中的铬酐浓度大,扩散推动力大,界面上的六价铬浓度也就大,因而反应速度加快,成膜也快,为获得彩色钝化膜所需的浸渍时间(液相成膜时间)也就缩短了。表3列出在不同的铬酐浓度时为得到彩色膜所必需的浸渍时间(20℃时)。由表3所示,铬酐浓度即使低达0.5克/升,仍有可能获得彩色膜,只是由于成膜速度慢,液相成膜时间大大延长。但在生产中,铬酐浓度过低时需要经常调整,生产也不稳定,所以应采用3克/升以上为宜。

表3 不同铬酐浓度与浸渍时间的关系

配 方 (克/升)	CrO_3	0.5	1	2	5
	NaCl	3	3	3	3
浸渍时间(秒)		约 60	30—45	20—25	6—8

由表3也可以看出,在低铬钝化中,铬酐浓度和钝化膜的色彩一般说来是没有直接联系的。但在高铬钝化中,铬酐浓度高时才能形成色彩浓的钝化膜。这是因为,高铬钝化液的酸度较高膜的溶解趋势强,只有提高溶液中的铬酐浓度,才能提高界面上的铬酐浓度,加快界面上的成膜过程,从而获得较厚的色彩较浓的钝化膜。

正因为低铬钝化液中的铬酐浓度很低,溶液的酸度又受到限制,低铬钝化液基本上是没有化学抛光能力的,这也可以说是低铬

钝化工艺的一个缺点。因此, 锌镀层钝化前的出光处理是十分必要的。而在高铬钝化工艺中, 铬酐浓度高, 又允许添加相当量的硝酸, 所以钝化液的化学抛光性能好。

除了铬酐外, 还可以采用铬酸盐、重铬酸盐等六价铬的可溶性盐, 只要与活化剂和一定的酸度等条件相配合, 同样可以获得彩色膜。

2. 活化剂及其浓度

在铬酸钝化中, 最常用的活化剂离子是氯离子和硫酸根离子, 常用的活化剂有食盐、氯化铵、盐酸、硫酸、硫酸钠、硫酸镍、硫酸锌等。

表面活化剂是铬酸钝化液的必要组分之一, 其添加量必须随六价铬浓度的升高而相应增加, 随六价铬浓度的降低而相应减少。当铬酐量一定时, 过量的活化剂不仅不能促进膜的生成, 反而使膜减薄, 彩色减退甚至失去彩色。低铬钝化中过量的活化剂离子使钝化膜变薄、膜色减退的现象称为活化剂离子的反影响。硫酸根离子的反影响最为显著, 例如, 5 克/升 CrO_3 时, 添加无水硫酸钠 0.3 克/升时可得鲜艳彩色膜, 2 克/升时膜色变淡, 当添加到 8 克/升时, 膜已完全不显彩色。

低铬钝化中活化剂离子的反影响体现了低铬钝化的新特点, 在实践中具有指导意义。

3. 酸度 (pH 值)

溶液的酸度对于低铬钝化关系甚大, 一定的 pH 值是形成彩色钝化膜的必要条件。

低铬钝化适宜的 pH 值在 1—2 之间, pH 值高则成膜慢, pH 值低则成膜快。pH 值超过 3 时已经很难形成彩色钝化膜, 而 pH 值过低时, 由于酸度大膜的溶解快, 不容易形成一定厚度的足以产生干涉色的彩色膜, 甚至还会使膜恶化。

由于钝化反应需要消耗氢离子, 所以随着钝化过程的进行溶液的 pH 值会不断升高。这时可用酸调节。但是必须重视酸根阴离子尤其是活化剂阴离子积累时产生的反影响。

试验表明, Cl^- 在 30 克/升以下时对钝化膜没有表现出不良影响; SO_4^{2-} 的允许浓度范围很小, 稍多就会使膜色变淡; NO_3^- 不是活化剂离子, 允许的浓度范围更是宽得多。所以生产中宜用盐酸或硝酸调节酸度, 不宜用硫酸, 以免硫酸根离子的积累。但间或用硫酸调节可以使溶液保持一定量的硫酸根离子, 有利于改善膜的透明性。

但是, 为何在高铬钝化液每升却可以添加几十毫升的硫酸和硝酸, 其主要原因是高钝化液中的铬酐含量大, 活化剂硫酸的含量铬必须相应增加; 另一方面, 高铬钝化是采取空气成膜而不是液相成膜。当把镀锌件放进高铬钝化液中浸渍时, 主要发生化学抛光作用, 膜的形成是次要的, 因为溶液的酸度大, 氢离子大量地向界面扩散, 使膜的溶解占优势。当把镀件从钝化槽中取出放在空气中停留时, 氢离子只能从残留在镀件表面的液膜向界面扩散, 补充不充分, 这就保证了界面上 pH 值的适当增加, 膜的形成便转为主导地位。显然, 高铬三价铬钝化采用液相成膜方式, 那是难以获得一定厚度的彩色钝化膜的。为什么配好低铬钝化液即能使用, 而高铬钝化液却要用金属锌或硫酸亚铁处理后才能使用呢? 这是因为低铬钝化液的酸度比高铬钝化液要小得多, 在溶液中浸渍时膜的形成占优势, 界面上反应所产生的三价铬已经足够成膜的需要; 而高铬钝化液的酸度大, 膜的溶解趋势大, 只有当溶液中存在足够的三价铬后, 通过扩散界面上才能有足量的三价铬, 保证成膜的需要。高铬钝化液配得后用金属锌或硫酸亚铁处理, 就是利用氧化还原反应使溶液中产生足够量的三价铬, 否则, 必然是膜薄色淡。

4. 温度

一般钝化温度在 10—45℃ 范围内以 15—35℃ 为好。因为温度高, 离子扩散快, 界面上反应快, 所以成膜也快, 反之则成膜慢。温度过低如在 10℃ 以下时, 成膜很慢, 膜薄

色浅,这时应该把钝化液加热,温度过高时成膜速度太快,膜疏松,易脱膜,并且容易钝出棕褐色的膜(这是一种过厚的超出光线薄膜干涉厚度范围的膜,所以,反而不显彩色^[4])。

5. 浸渍时间

高铬钝化时的浸渍主要是对镀层进行化学抛光,成膜是次要的;低铬钝化的浸渍则主要是成膜过程。所以对于低铬钝化来说,浸渍时间的长短直接影响着膜的厚薄和色彩。浸渍长,膜厚色浓,浸渍时间短,膜薄色浅。夏季气温高,在其它条件相同时浸渍时间应该相应缩短;冬季气温低,浸渍时间则应相应延长。总之,在实际生产中,应该根据铬酐含量、液温和产品对钝化膜色泽的需要来确定合适的浸渍时间。

但是也要注意,浸渍时间过长,膜过厚,会产生脱膜现象。此外还要注意,低铬钝化膜必须是一次形成,也就是说,工件在钝化液中浸渍期间不要中途露空后再浸渍。因为已经形成的钝化膜经露空后,再浸渍时会在钝化液中脱膜。

6. 工件和钝化液的相对运动

由于低铬钝化液中铬酐浓度很小,为了保证六价铬向界面的扩散能够满足反应和成膜的需要,低铬钝化时工件和溶液的相对运动(工件的抖动、翻动、移动和钝化液的搅动)是十分必要的。动则成膜快,不动则成膜慢。如果钝化时工件浸在静止的溶液中不动,那么由于扩散慢,界面上六价铬的浓度很小,六价铬还原成三价铬的反应就难以迅速进行。这样,界面上三价铬的浓度必然也很小,在其它条件相同时,这时形成的膜必然是比较薄的,膜厚也是不均匀的。当在自动线上应用低铬钝化工艺时,更是必须考虑这一因素的重要性,这时可以考虑采用压缩空气搅拌钝化液的办法来满足相对运动的条件。

以上讨论的六个因素不是孤立的,而是彼此联系,相互制约的。在实际工作中,我们要从联系的观点出发,从整体来把握这些因

素对于钝化过程的影响,这样才能在变化着的条件下随时调整钝化工艺,保证产品质量。

三、配 方

如何科学地组成低铬钝化液的配方?根据以上情况分析,现提出组成低铬钝化配方的如下三个基本条件:六价铬、活化剂和一定的酸度,例如:

铬酐(CrO_3)	5 克/升
食盐(NaCl)	3—5 克/升
硫酸(H_2SO_4)	0.3—0.5 毫升/升

它们各自的作用是:铬酐,反应和成膜的基本物质;食盐,活化剂;硫酸,提供一定酸度,活化剂,改善钝化膜的透明性,消除有时因氯离子不足而产生的白膜。国内在组成配方方面创造了许多好经验,武汉材料保护研究所除了推荐低铬三酸钝化配方外,还推荐了采用醋酸和高锰酸钾的配方。

参 考 文 献

- [1] 上海轻工业学校编,电镀原理与工艺,137—138页。
- [2] Lowenheim, F. A., *Modern Electroplating*, p. 77—78, third Edition, (1974).
- [3] Graham, A. K., *Electroplating Engineering Handbook*, p. 437, (1971).
- [4] 蒋雄,广东师院学报,自然科学版,第二期,(1977).
- [5] Гинберга, А. М. *Инженерная Гальванотехника в Приборостроении*, стр. 119—123, (1977).
- [6] 友野理平,实用めつきマニュアル, p. 299, (1971).
- [7] *Metal Finishing for Guidebook and Directory*, 42nd Annual Edition, p. 592, (1974).
- [8] Walter Müller, *Galvanische Schichten und ihre Prüfung*, S. 75, Germany-west, (1972).
- [9] B. И. 赖依聂尔 H. T. 库特莱夫采夫著,电镀原理,第一册,307—308页,1959年。
- [10] 托马晓夫,金属腐蚀及其保护的理论与,194—196页,1976年。
- [11] 同[10] 214页。
- [12] Cartledge, G. H., *J. Phy. Chem.*, 60, 36 (1956).
- [13] U. R. 艾万思,金属的腐蚀与氧化,194—196页,1976年。
- [14] A. H. 弗鲁姆金,电极过程动力学,288页,1965年。
- [15] Bailar, J. C. et al., *Comprehensive Inorganic Chemistry*, 3, p. 209, (1973).