

Research Progresses of Chromium-Free Passivation Technology in Hot-Dip Galvanizing Industry

Fei Zhu, Libo Zhang, Shaohua Yin*, Kun Yang, Shiwei Li

College of Metallurgical and Energy Engineering, Kunming University of Science and Technology, Kunming Yunnan

Email: *yinsh@kmust.edu.cn

Received: Sep. 7th, 2019; accepted: Sep. 22nd, 2019; published: Sep. 29th, 2019

Abstract

Hot-dip galvanizing technology is mainly used for anti-corrosion of steel. In order to improve the corrosion resistance of galvanized layer, it needs to be passivated. Chromate is used for passivation in the traditional passivation process. It is well known that chromium ions are harmful to the human body and are not environment friendly. Developed countries such as Europe and United States have successively issued strict environmental protection policies, strictly prohibit the use of chromium-containing products, and strictly prohibit the import of chromate passivated galvanized products. It is strictly forbidden to use chromate passivation solution, and it is strictly forbidden to import chromate passivated galvanized products. China's hot-dip galvanizing industry is facing unprecedented challenges. It is imperative to study and apply chromium-free passivation solution. Although a variety of chromium-free passivation liquids have been put into industrial use, the comprehensively relative chromate passivation solution of chromium-free passivation solution still exists. This paper describes the latest research status of chromium-free passivation solution in the past 20 years, mainly including three major systems: chromium-free passivation solution: organic system chromium-free passivation solution, inorganic salt system chromium-free passivation solution and organic/inorganic system composite Chromium-free passivation solution.

Keywords

Hot-Dip Galvanizing, Chromium-Free Passivation, Organic Systems, Inorganic Salt Systems, Organic/Inorganic Systems

热镀锌产业无铬钝化的研究进展

朱 霏, 张利波, 尹少华*, 杨 坤, 李世伟

*通讯作者。

昆明理工大学冶金与能源工程学院, 云南 昆明
Email: yinsh@kmust.edu.cn

收稿日期: 2019年9月7日; 录用日期: 2019年9月22日; 发布日期: 2019年9月29日

摘要

热镀锌技术主要用于钢铁的防腐, 为加强镀锌层的耐腐蚀性能, 通常需对其进行钝化处理。传统钝化过程中采用铬酸盐进行钝化, 众所周知, 铬离子对人体有害, 不利环保。欧美等发达国家相继颁布了严格的环保政策, 严禁使用含铬产品, 并严禁进口铬酸盐钝化的镀锌产品。因此, 我国热镀锌行业面临着前所未有的挑战。对于无铬钝化液的研究与应用也势在必行。目前虽已有多种无铬钝化液相继投入工业化的使用, 但是无铬钝化液的综合性相对铬酸盐钝化液尚存在一定的差距。本文叙述了近二十年来无铬钝化液的发展历程和研究现状, 主要包含三大体系的无铬钝化液: 有机体系无铬钝化液、无机盐体系无铬钝化液及有机/无机体系复合无铬钝化液。

关键词

热镀锌, 无铬钝化, 有机体系, 无机盐体系, 有机/无机体系

Copyright © 2019 by author(s) and Hans Publishers Inc.

This work is licensed under the Creative Commons Attribution International License (CC BY).

<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>



Open Access

1. 引言

钢铁由于产量大、价格相对低和性能优异, 被广泛应用于各个行业, 但是其耐腐蚀性相对较弱。钢铁的防腐工艺有电镀、热镀、化学镀、真空镀等, 上述防腐工艺中热镀锌钢材的产量最大。为提高镀锌层的耐腐蚀性能, 延长镀锌钢材的使用年限, 通常都需要进行钝化处理, 传统工艺则采用铬酸盐进行钝化处理。其中, 铬离子有毒且污染环境, 欧美等发达国家相继颁布了严格的环保政策, 严禁使用铬酸盐钝化液, 并严禁进口采用铬酸盐钝化的镀锌产品, 我国热镀锌行业面临着前所未有的挑战, 开发环境友好型无铬钝化液势在必行。近二十年来, 无铬钝化的研究方向主要有三大类: 有机体系无铬钝化液、无机盐体系无铬钝化液及有机/无机体系复合无铬钝化液[1] [2] [3] [4] [5]。无铬钝化工艺主要运用电沉积法改性树脂薄膜、有机硅烷合成薄膜、纳米二氧化硅改性薄膜、复合稀土盐的掺杂等。

经有机体系无铬钝化液处理后, 金属表面的防腐能力显著提高, 有机物主要包括: 植酸、单宁酸、有机硅烷、苯并三氮唑、二氨基三氮杂茂和有机树脂等[6] [7] [8]。因其效果及作用单一, 稳定性存在一定差异, 与传统的铬酸盐钝化液的效果差距明显。

无机类无铬钝化包括: 钼酸盐、硅酸盐、钨酸盐、稀土金属盐、钛盐等[9] [10]体系钝化液。单一的无机类钝化也有局限性, 耐蚀性较差, 须辅助硅烷系封闭剂进行二次处理方可使用, 目前, 仍在继续研究当中, 总体效果与铬酸盐钝化相比仍有一定差距[11]。

开发有机/无机复合类无铬钝化液可打破无铬钝化液研发的技术瓶颈, 增加无铬钝化液长期使用的可靠性, 研究学者普遍认为有机/无机复合类无铬钝化液是铬酸盐钝化液最有前景的替代品, 有机/无机复合无铬钝化液的研究热点主要集中在: 1) 硅烷膜体系添加稀土盐、钛盐或钨盐等; 2) 树脂基无机掺杂等[12]

[13]。

2. 有机体系类的无铬钝化

有机体系类无铬钝化是替代铬酸盐钝化液重要研究方向，较常见的有机物包括：植酸、单宁酸、有机硅烷、二氨基三氮杂茂、苯骈三氮唑和树脂等。

2.1. 植酸钝化

植酸俗称环己六醇六磷酸酯，又名 1,2,3,4,5,6-二氢磷酸肌醇，其内部存在多羟基，是一种很少见的金属螯合剂。因此，用植酸处理过的金属表面会与有机物质产生很强的粘结性能。植酸中含有 12 个-COOH，6 个磷酸酯基和 24 个氧原子，在一定的范围条件内可以与金属离子形成许多螯合环，并且形成稳定的配合物[9] [10] [11] [12]。在与金属形成的保护膜中，可以避免氧气进入金属表面，防止金属腐蚀[14]。

梁红野等[14]对金属表面利用植酸钝化液进行钝化处理做了试验研究，将金属材料使用植酸进行钝化处理，能够在金属表面形成一层十分致密的钝化膜，该钝化膜的物理性能比较稳定，植酸能够和金属发生络合反应，也可以应用于热浸镀锌钢材等表面的处理过程。植酸利用本身独特的物化性能，可以在多种多样的金属表面上形成一层牢固而均匀的保护膜，从而抑制住金属的氧化腐蚀。Shimakura 等[15] [16]研究发现，植酸与聚硅酸或硅烷偶联剂组成的钝化膜十分致密，附着力良好，可有效阻止腐蚀介质的渗透，进而降低镀锌件的腐蚀电位，加强钝化膜的耐腐蚀性能。胡会利等[17]研究了镀锌植酸钝化膜的耐蚀性，对于植酸钝化膜，该钝化膜主要有植酸锌和聚硅酸构成，经过计算的植酸锌的质量分数为 58.6%，聚硅酸的为 13.83%，加之植酸分子能够与多个锌离子反应形成络合物，以此来得到空间网状形态的植酸锌钝化膜，未参加反应的磷羟基之间会与硅羟基经过脱水反应生成一层非常致密的保护膜。可有效的阻碍某些腐蚀物质的进入，从而降低腐蚀电流。所以，植酸钝化膜的耐腐蚀性能够接近低价格铬酸盐钝化膜。

2.2. 单宁酸钝化

单宁酸是一种内含多元苯酚类的复杂化合物，在钝化液成膜的过程中，它可以提供膜层所需的羟基和羧基。单宁酸中大量的羟基通过配位键在镀锌层表面形成一层致密的保护膜，从而提高镀锌层的耐腐蚀性能[18]。

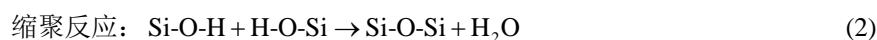
渡边孝等[19]研究人员发现了热浸镀锌层用单宁酸处理后，能够增强膜层的抗腐蚀性能，结合单宁酸钝化液来处理热浸镀锌的过程当中，尽管形成保护膜的厚度会大致和钝化处理的时间成正比，但在钝化膜层的形成速率方面，钝化液的温度有着更为明显的影响。从钝化膜的稳定性与外观着手，钝化膜层的厚度尽量不能低于 1 g/m^2 。然而实际情况就是，钝化膜层厚度在 0.5 g/m^2 ，就能够守得住标准盐雾试验 24 h。在单宁酸型的物质中，唯独只有水解型的单宁酸对热浸镀锌才表现出具有抑制腐蚀的能力；而缩合型的单宁酸，是很难形成保护膜。

闫捷等[20] [21]研究发现，在镀锌板上的单宁酸钝化膜最佳的工艺参数为：单宁酸 40 g/L，硝酸 5 mL/L， H_2O_2 60 mL/L，钝化温度 25°C ，钝化时间 20~30 s。所得到的单宁酸钝化膜在中性盐雾箱实验中 24 h 就出现白锈。当加入 10 g/L 的氟钛酸钾后，单宁酸钝化膜在中性盐雾箱试验 120 h 才出现白锈，说明单宁酸具备一定的耐腐蚀性能。但单一体系不能满足工业要求，与钛盐或氢氧化锆复合钝化液的耐腐蚀性能将大幅改善。于斐等[22]研究了热浸镀锌钢板钼酸盐-单宁酸钝化液，电化学检测表明，单宁酸的加入，反而会使热浸镀锌的抗腐蚀性下降。当镀锌件进入到钝化液中，悬浮物就会以一定形式在镀件的表面沉积，进而阻碍了镀件表面裸露出来锌的反应，而这层悬浮物的沉积膜和镀锌表面的结合效果并不好。随着钝化膜层厚度的增加，就会比较容易出现裂纹、凹坑等缺陷，许多的单宁酸吸附膜就会让整个钝化膜内部之间的内应力相对有所增大。

因而单一的单宁酸钝化液或是联合其它物质型的钝化液也不一定能完全达到预期的效果。所以，单一型的无铬钝化液在当下研究的情况下有时不及有机/无机复合型无铬钝化液。

2.3. 有机硅烷钝化

有机硅烷具有独特的空间结构和性能，其化学式为： $X_3Si(CN_2)_nY$ ，其中 X 表示硅酸酯，水解会形成硅醇；Y 表示有机官能团。其反应主要有两步[18]：



有机硅烷通常能与极性、非极性物质结合，并在无机和有机材料界面形成一层“分子桥”。有机硅烷中的官能团 $CH=CH_2$ 等可以与有机物中的树脂完美结合，并在金属表面形成一层致密的保护膜，如硅烷水解后缩合为 $Si-O-Si$ 键及 $Me-O-Si$ 键，覆盖在基体表面，而这层膜具有较强的耐腐蚀特性[23] [24] [25] [26]。

吴海江等[27]发现，将镀锌钢板经过硅烷钝化处理后，可以有效的抑制镀锌钢板表面产生白锈，涂覆前的三价铬可以提高镀锌钢板的耐腐蚀性。Montemor 等[28]发现，1,2-三乙氧硅酯基乙烷等相关的偶联剂可以显著的提高镀锌层上的附着力和耐腐蚀性，如将 1,2-三乙氧硅酯基乙烷经由二氧化硅改性后的耐腐蚀性能可以显著提高。Wu 等[29]研究发现，在有机硅烷中复合稀土盐的掺杂更加有助于钝化膜的耐腐蚀性能，利用铈盐及 95% 的双[三乙氧基甲硅烷基丙基]四硫化合物相结合，可以增强它们在浸入各种腐蚀性介质初期阶段的保护功能。Bex-ell 等[30]研究发现， γ -巯丙基三乙氧基硅烷所得到的硅烷转化膜，在盐雾试验、EDS、EMS 等检测结果下，硅烷钝化膜要优于铬酸盐类的钝化膜。Trabelsi 等[31]研究了经 $Zr(NO_3)_3$ 或 $Ce(NO_3)_3$ 改性的双-[3-(三乙氧基)硅丙基]四硫化合物有机硅烷钝化液处理镀锌件的障碍特性。检测结果发现， $Zr(NO_3)_3$ 的耐蚀性不如 $Ce(NO_3)_3$ 重要，Zr 主要影响的是镀件层的电阻和电容，而 Ce 可以对镀件的破损处起到修复功能。Zhang 等[32]研究发现，多功能官能团型有机硅烷的单体针对于丙烯酸乳液去改性具有重要意义，其抗腐蚀性能在一定程度上会使金属防护变得十分稳定。

目前大多数的有机硅烷液基本都是醇溶液，不易完全溶解成水溶液，会限制其推广与应用。因此，水溶性硅烷钝化液的研究将是未来方向之一。硅烷钝化液和金属表面接触的保护膜较薄，不能长时间对镀件进行保护，不具备六价铬酸盐钝化液的自修复功能。通常需要添加其它物质来改善钝化剂的自修复功能，从而完善有机硅烷类钝化液的各种性能[7] [8]。硅烷体系本身存在一些老化问题，耐气候性差，选择缓蚀剂的复配，可以提高其耐腐蚀性能。

2.4. 树脂钝化

常用的树脂钝化液有：丙烯酸树脂、环氧树脂、聚丙烯酸酯、聚氨酯、改性环氧树脂、改性酚醛树脂等。在水溶性树脂钝化液领域，分散性优良的树脂是完全可以形成致密的钝化膜，从而对金属基体起到保护作用，继而达到钝化防腐功效[8] [9] [10] [11]。

环氧树脂本身存在极性羟基和醚基，其钝化膜分子的结构致密，耐酸，耐碱，用于保护金属基体，从而提高耐腐蚀性能[13]。Saravanan 等[33]研究发现，环氧树脂的耐腐蚀性能是一个由下降到上升的过程，因而满足市场和工业需求比较艰难。Dietsche 等[34]发明专利显示，由水溶性聚丙烯酸类聚合物、水溶性有机交联剂、有机酸或无机酸组成的树脂类钝化液，其膜层厚度 $1.4\sim 1.8\ \mu m$ ，耐中性盐雾试验 29~50 h。Xue 等[35]研究了电沉积环氧树脂改性双[三乙氧基硅基]乙烷热浸镀锌涂层的腐蚀性能，以热镀锌为基体，采用电沉积法制备了水基环氧树脂改性的双[三乙氧基硅基]乙烷，控制不同的电沉积阴极电流来测试了不同的树脂比例，红外光谱的检测展现该涂层具有了更强的 $Si-O-Si$ 网状结构，且电沉积硅烷的厚度

一般会随着电流的增加而发生变化, 在较高的电流下, 阴极会有更多的羟基, 并且阳离子树脂会在衬底上沉积更多且膜层厚度也急剧增加, 在 150 mA 开始下降, 是由于已达到电压上限。因此, 在电流为 10 mA 时, 被认为是最佳电流沉积, 且直流极化电沉积比浸渍表现出更多的防腐性能。

3. 无机物类的无铬钝化

3.1. 钼酸盐钝化

钼和铬属于同一主族, 而钼酸盐作为具有氧化性缓蚀剂, 广泛的应用于钢铁及有色金属的良好缓蚀剂与钝化液。

卢锦堂等[36]等研究发现, 当采用低毒性的钼酸盐钝化时, 会在镀件金属表面会生成一层均匀的带有颜色的保护膜。肖鑫等[37]研究发现, 将钼酸盐和氟化锆按一定比例复配, 在加入少许的添加剂, 其性能接近铬酸盐, 此钝化液对环境无污染, 具有一定的应用价值。Liang 等[38]研究发现, 该钼酸盐钝化膜主要成分由 MoO_3 、 $(\text{MoO}_3)_x(\text{P}_2\text{O}_5)_y$ 和 $\text{Al}_2(\text{MoO}_4)_3$ 组成, 该钼酸盐型钝化液的抗腐蚀性明显优于铬酸盐钝化液。Wang 等[39]研究了钼酸盐和钼酸盐/高锰酸盐转化膜作用于 Mg-8.5Li 镀件上的耐蚀性, 通过浸入钼酸盐溶液以获得用于 Mg-8.5Li 镀件上的新型环境友好型转化膜层。卢锦堂等[3]研究了钼酸盐在热浸镀锌钢板上的生长和腐蚀行为, 钼酸盐水溶液的钝化液为 10 g/L $\text{NaMoO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, 薄膜表面以 Mo(VI) 状态存在, 膜层的耐腐蚀性随着裂纹增多而逐渐降低, 而薄膜厚度越大, 耐腐蚀性越好, 薄膜几乎没有出现在涂层表面上。由此看来, 钼酸盐钝化也存在局限, 膜层越厚, 增加了钝化液的使用且比较浪费。Bijimi 等[40]研究了钼酸盐型钝化工艺处理时的一些电化学特性及锌层表面的化学法浸泡处理工艺。其中, 当属颜色为黑色时的钝化膜层抗腐蚀性能最强, 也即无铬钝化膜层越厚, 抗腐蚀性能就越好。Pryor 等[41]研究发现了钼酸盐型无铬钝化液具有低毒, 在多种复杂体系中逐渐取代了铬酸盐的钝化, 因其低毒这一局限性, 其应用受到限制。

单一的钼酸盐钝化效果不及铬酸盐钝化, 和其它盐类协同可以改善防护性能, 这将是未来无铬钝化研究的一个新方向。

3.2. 硅酸盐钝化

硅酸盐钝化液具有价格低廉、污染少、无毒等良好的化学特性, 但是单一的硅酸盐体系耐腐蚀较差。

Jamali 等[42]研究了纳米 SiO_2 转化膜在热浸镀锌上的腐蚀行为, 在热浸镀锌钢材表面以不同 $\text{SiO}_2/\text{K}_2\text{SiO}_3$ 的配比研究硅酸盐转化膜的抗腐蚀性能。当转化膜中 $\text{SiO}_2/\text{K}_2\text{SiO}_3$ 的配比为 3 时, 抗腐蚀性能更优, 防护更好。Yuan 等[43]研究了 $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$ 的摩尔比对硅酸盐转化膜耐蚀性的影响, 用硅酸钠溶液钝化处理热浸镀锌钢板, 当 $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$ 的摩尔比为 3.5 时, 各种化学检测显示硅酸盐涂层的表面更加均匀和致密。Bahri 等[44]研究了固化时间和钝化温度对纳米 SiO_2 改性硅酸钾涂层对 AA2024 钢的腐蚀行为影响, 当钝化温度在 150°C 时针对该钝化膜的耐腐蚀性能更好, 而固化时间的增加, 耐腐蚀性也相应的增加。Min 等[45]研究了金属硅酸钾对硅酸盐转化膜的协同作用于热浸镀锌性的防腐蚀, 添加 PMS 有助于提高抗腐蚀的能力且无需后续的热处理, 膜层厚度仅为 100 nm, K^+ 优先分布在硅酸锌界面, 有助于提高硅酸盐涂覆的热浸镀锌钢材的耐腐蚀性。

Dalbin 等[46]研究发现, 18 g/L $\text{KAl}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ 与硅酸钠混合的钝化液的耐腐蚀能力与铬酸盐保护膜能力相当。

研究发现, 在含酸性的水硅酸钠溶液当中添加羧酸[47]与 Ti^{3+} , 所形成的保护膜中, 会形成 Si-O-Ti 金属键的网格状, 可以有效的保护膜的耐腐蚀性能; 添加一定的硫脲[48] [49]可以强镀锌件的耐腐蚀性能; 添加 5~20 g/L $\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$, 所得到的无铬钝化液抗腐蚀性与铬酸盐钝化液相当[50]; 添加 5~6 g/L 镍离

子促进剂[51]，其抗腐蚀性能略优于含铬钝化液。

硅酸盐钝化液的抗腐蚀性能还不能完全替代铬酸盐钝化液，一直还处于研究状态，单从无毒、无害、价廉的优点考虑，必将成为以后无铬钝化液的研究热点。

3.3. 稀土盐钝化

稀土作为金属与合金的良好缓蚀剂，可以在金属基体表面形成具有保护性的稀土氧化膜，且无污染。其中稀土铈盐型的保护膜电阻值较大，形成的膜层均匀且致密，可以阻碍电子和氧气于金属表面与液体之间发生转移，使锌的溶解受到阻碍。同时，抑制阴极过程的发生，从而延长了阴极的保护时间，间接地提高了镀件的抗腐蚀性能。

Zhang 等[52]研究了镧系转化膜层在热浸镀锌上的生长行为，通过浸渍热镀锌片以获取不同生长阶段的镧系转化膜，研究了不同钝化时间 10 s~240 min 下硝酸镧溶液对热浸镀锌表面镧盐转化膜生长的影响。当转化膜在锌晶界处生长较快，并出现裂纹，随着时间的延长，转化膜层才逐渐呈现含有较多含量的 Zn 和含量较少的镧元素的棒状物析出，且裂纹在扩展时逐渐降低下来。而该钝化膜的主要成分包括：20 g/L $\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 和 10 mL/L H_2O_2 (30%)。Huang 等[53]研究发现，利用电沉积法所制备的铈盐钝化液，经各种设备检测，其耐腐蚀性能优于铬酸盐钝化液。

美国专利[54]显示，将四价的铈盐对镀件进行钝化处理，加速腐蚀的实验说明铈盐钝化液的耐腐蚀性能优于铬酸盐钝化液。龙晋明等[55][56]研究发现，将硝酸亚铈与氯化铈按一定比例混合成水溶液，对镀件进行处理，金属基体表面主要的化合物有 CeO_2 、 Ce_2O_3 、及 ZnO ，其抗腐蚀性能与低价的铬酸盐相当。彭天兰等[57]研究发现，将硝酸镧作为钝化液的水溶液对镀件进行钝化处理，其主要组分：30 g/L $\text{La}(\text{NO}_3)_3$ ，20 mL/L H_2O_2 ，其余水。条件：钝化液 $\text{pH} = 4$ ，钝化温度 40°C ，钝化时间 1 min，所得到的稀土盐钝化膜耐腐蚀性略低于含铬酸盐的钝化膜，经过硅烷封闭处理后的钝化膜其抗腐蚀性能比铬酸盐钝化膜要高。

单一的稀土类盐转化膜仍还是不及铬酸盐钝化液，在稀土盐类钝化液的基础上添加一定的缓蚀剂或偶联剂，以此来提高稀土盐类钝化膜的耐腐蚀性，会是以后无铬钝化液研究方向之一。

3.4. 钛盐类钝化

朱立群等[58]研究发现，当钝化液的组分为：8 g/L TiCl_3 ，8~12 mL/L H_2O_2 ，3~5 mL/L HNO_3 ，10~15 mL/L 促进剂，4~8 g/L 添加剂。条件：钝化液 $\text{pH} = 2.7\sim 3.5$ ，钝化温度 $25^\circ\text{C}\sim 40^\circ\text{C}$ ，钝化时间 45~60 s。经过各种检测，钛盐钝化膜的耐腐蚀性能要优于铬酸盐钝化液。其中的促进剂是为了络合 Ti^{3+} ，从而维系溶液中 Ti^{3+} 平衡；添加剂为了保护膜更加具有明亮的色泽感就提高抗腐蚀性；双氧水则是把 Ti^{3+} 转化成 Ti^{4+} 以提具有活性的 O_2^- [10]。左正宗等[59]研究发现，钛盐钝化液再镀件金属基体均匀成核与长大的要求特别高，因此钛盐钝化液的开发受到一定的限制。单美华等[60]研究发现，当所配置无铬钝化液以 TiSO_4 为主盐，同时添加含磷化合物以增强双氧水在膜层的稳定性，从而获得的明亮又有色泽的保护膜，膜层的主要元素成分包括 Zn、O、P、Ti 等，其结构无定型，磷的化合物间接的参与了保护膜的形成，缩短了反应时间，继而使镀件金属的耐腐蚀性大大提高。

钛盐钝化液具有较好耐腐蚀性，优于其他金属盐类的钝化液，与镀件金属的结合力很强。但是钝化液中的双氧水极不稳定，易分解，会极大影响钝化膜的特性。加之钛盐成本较高，不利于生产，因而也限制了其发展。

4. 有机/无机复合类的无铬钝化

把有机和无机盐按一定比例复配无铬钝化液的抗腐蚀性能往往会比单一的有机类无铬钝化液或单

一的无机类无铬钝化液强，其次，通过添加一定的缓蚀剂或硅烷偶联剂更有助于加强镀件金属的抗腐蚀性能。

郝建军等[61]研究发现，当在钼酸盐钝化的基础上分别添加有机物单乙醇胺、植酸、羟己叉基二磷酸等。实验结果表明，有机物类添加剂的加入有助于改变保护膜层内的自腐蚀电位，从而使有机与无机复配的无铬钝化液抗腐蚀性能得到进一步改善。满瑞林等[7]研究发现，在稀土钝化工艺的基础上，除耐腐蚀性能可以与铬酸盐相当，稀土钝化液也存在一定缺陷，成膜不致密，易脱落，添加定量的硅烷偶联剂，可以优化稀土钝化液的不足，有机类的硅烷偶联剂与稀土联合起到缓蚀作用，其抗腐蚀性要优于铬酸盐钝化液。徐斌等[62] [63]研究发现，将 γ -氨丙基三乙氧基硅烷与钼盐进行复合形成的保护膜，其抗腐蚀性能优于铬酸盐类钝化液。检测结果显示，塔菲尔极化曲线与交流阻抗的结果说明该复合膜会抑制金属电化学腐蚀的阴极还原反应，使电荷转移的阻力增加，继而降低镀件金属的腐蚀速率。王静等[64]研究发现，将硅溶胶与水性丙烯酸树脂混合作为成膜剂，钼酸盐作为缓蚀剂，以植酸作为添加剂所制备的无铬钝化液，在镀件金属表面形成的保护膜抗腐蚀性具有显著提高。Yang 等[65]研究发现，钝化液的组分为：300 g/L TiO_5O_4 ，5 g/L $(\text{NH}_2)_2\text{CS}$ ，10 g/L NH_4F ，150 g/L WPU。此类无铬钝化液的耐腐蚀性要优于三价铬酸盐钝化液。王宁涛等[66]对钛盐钝化膜进行复合，利用硅烷偶联剂 KH-550、蒸馏水、乙醇进行处理，所复合的钛盐/硅烷复合钝化膜的抗腐蚀性与传统的铬酸盐相近。

因此，从发展的角度来看，有机/无机复合型的无铬钝化液必将成为钝化液研究的热点，若完全取代传统的铬酸盐钝化液仍还需要很长一段路。

5. 结束语

- 1) 基于单一性的无铬钝化液仍然会存在性能不稳定，防腐蚀性不达标，成本高，低毒且污染环境的问题。
- 2) 尽管少数的无铬钝化液耐蚀性能良好，但碍于现状，大规模的工业化使用将会受到严重限制。
- 3) 以有机/无机复配型的无铬钝化液通过改性及耦合相关硅烷偶联剂，是当下无铬钝化研究一大热点，且已经取得较大突破。其无毒且对环境无污染，成本低，操作工艺简单，符合欧盟环保需求。

参考文献

- [1] 杨春. 碳钢化学镀镍层无铬钝化工艺的研究[J]. 电镀与环保, 2018, 38(1): 46-48.
- [2] 孙钢, 郑亚敏, 冯金良, 车淳山, 卢锦堂. 镀锌层三价铬钝化研究进展[J]. 电镀与涂饰, 2013, 32(6): 40-42.
- [3] 廖成龙, 史瑞祥, 凌泽, 张凯庆. 三价铬黑色钝化研究[J]. 材料保护, 2016(S1): 123-116.
- [4] 周英伟, 高波, 徐宁, 刘畅, 邢鹏飞, 何吉东, 涂赣峰. 热镀锌板无铬钝化技术研究进展[J]. 表面技术, 2017, 46(10): 82-90.
- [5] 王雪, 石磊, 刘琳, 姬明, 禚畅, 吴陈苗. 镀锌层无铬彩色钝化剂的研究[J]. 电镀与涂饰, 2017, 36(17): 924-927.
- [6] 王昊, 安成强, 郝建军, 林雪, 陈梨. 铝及铝合金无铬钝化的研究进展[J]. 电镀与环保, 2014, 34(1): 1-3.
- [7] 满瑞林, 梁永煌, 彭天兰, 吴文彪, 许鹏程. 镀锌钢板表面无铬钝化研究进展[J]. 河南化工, 2008, 25(11): 6-10.
- [8] 张伟, 王永刚, 王国良. 一种新型无铬钝化液在镀锌钢板上的耐腐蚀研究[J]. 石油化工腐蚀与防护, 2011, 28(5): 1-4.
- [9] 康举, 韩利华, 梁英华. 镀锌层无铬钝化的研究进展[J]. 上海化工, 2008, 33(6): 18-22.
- [10] 刘艳荣, 周婉秋, 赵强, 武士威, 辛士刚. 镀锌板表面无铬钝化的研究进展[J]. 电镀与精饰, 2010, 32(4): 22-26.
- [11] 纪忆, 张永海. 金属表面无铬钝化研究进展[J]. 电镀与涂饰, 2017, 36(12): 655-659
- [12] 徐丽萍, 胡丰, 杨兴亮, 赵云龙, 陈均, 等. 镀锌钢板无铬钝化研究新进展[J]. 腐蚀科学与防护技术, 2011, 23(6): 535-539.

- [13] 解亚丹, 贺志荣, 刘继拓, 戚云昊. 热浸镀锌钝化工艺的研究进展[J]. 材料保护, 2014, 47(9): 44-48.
- [14] 梁红野, 陈彦泽. 金属表面植酸钝化处理试验研究[J]. 石油化工腐蚀与防护, 2004, 21(6): 5-8.
- [15] Shimakura, Toshiaki, Sasaki, *et al.* (2002) Non-Chromate Metallic Surface-Treating Agent Method for Surface Treatment and Treated Steel Material. US, Pat. 6475300.
- [16] Shimakura, Toshiaki and Sasaki (2003) Method for Treating Metallic Surfaces. US, Pat. 6572983.
- [17] 胡会利, 李宁, 程瑾宁. 镀锌植酸钝化膜耐蚀性的研究[J]. 电镀与环保, 2005, 25(6): 21-25.
- [18] 章江洪, 张英杰, 闫磊, 闫宇星. 镀锌产品无铬钝化技术研究进展[J]. 材料保护, 2009, 42(3): 48-53.
- [19] 渡边孝, 川崎博信, 垂水英一, 门智, 梁启民. 用单宁酸处理抑制锌的腐蚀[J]. 天津电镀, 1979(9): 87-95.
- [20] 闫捷, 赵立红, 蒋元力, 等. 镀锌层单宁酸钝化膜的耐蚀性[J]. 电镀与涂饰, 2011, 30(8): 32-35.
- [21] 闫捷, 赵立红, 蒋元力, 魏灵朝, 安茂忠. 镀锌层上单宁酸钝化膜的耐蚀性能[J]. 材料保护, 2011, 44(9): 6-8.
- [22] 于斐, 刘光明, 杨柳. 热镀锌钢板钼酸盐-单宁酸钝化研究[J]. 南昌航空大学学报, 2012, 26(2): 45-49.
- [23] 周宁琳. 有机硅聚合物导论[M]. 北京: 科学出版社, 2000: 168-172.
- [24] 高红云, 张招贵. 硅烷偶联剂的偶联机理及研究现状[J]. 江西化工, 2003(2): 30-33.
- [25] Zhu, D.Q. and Ooij, W. (2004) Enhanced Corrosion Resistance of AA 2024-T3 and Hot-Dip Galvanized Steel Using a Mixture of Bis-[triethoxysilylpropyl] Tetrasulfide and Bis-[trimethoxy-silylpropyl] Amine. *Electrochimica Acta*, **49**, 1113-1125. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2003.10.023>
- [26] 王雪明, 李爱菊, 等. 硅烷偶联剂在防腐涂层金属预处理中的应用研究[J]. 材料科学与工程学报, 2005, 23(1): 146-150.
- [27] 吴海江, 卢锦堂, 陈锦虹. 热镀锌钢表面硅烷膜耐蚀性能的初步研究[J]. 腐蚀与防护, 2006, 27(1): 14-17.
- [28] Montemor, M.F., Cabral, A.M., Zheludkevich, M.L. and Ferreira, M.G.S. (2006) The Corrosion Resistance of Hot Dip Galvanized Steel Pretreated with Bis-Functional Silanes Modified with Microsilica. *Surface and Coatings Technology*, **200**, 2875-2885. <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2004.11.012>
- [29] Wu, L.K., Liu, L., Li, J., *et al.* (2010) Electrodeposition of Cerium (III)-Modified Bis-[triethoxysilylpropyl]tetra-sulphide Films on AA2024-T3 (Aluminum Alloy) for Corrosion Protection. *Surface and Coatings Technology*, **204**, 3920-3926. <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2010.05.027>
- [30] Bexell, U. and Grehk, M. (2007) A Corrosion Study of Hot-Dip Galvanized Steel Sheet Pre-Treated with γ -Mercaptopropyltrimethoxysilane. *Surface and Coatings Technology*, **201**, 4734-4742. <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2006.10.014>
- [31] Trabelsi, W., Triki, E., Dhouibi, L., Zheludkevich, M.L. and Montemor, M.F. (2006) The Use of Pre-Treatments Based on Doped Silane Solutions for Improved Corrosion Resistance of Galvanized Steel Substrates. *Surface and Coatings Technology*, **200**, 4240-4250. <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2005.01.044>
- [32] 张心亚, 黎永津, 黄洪, 等. 有机硅氧烷改性丙烯酸酯乳液技术研究进展[J]. 化工新型材料, 2006, 34(4): 30-33.
- [33] Saravanan, K., Sathiyarayanan, S., Muralidharan, S., *et al.* (2007) Performance Evaluation of Polyaniline Pigmented Epoxy Coating for Corrosion Protection of Steel in Concrete Environment. *Progress in Organic Coatings*, **59**, 160-167. <https://doi.org/10.1016/j.porgcoat.2007.03.002>
- [34] Dietsche, F., Klippel, F., Kluglein, M., *et al.* (2007) Essentially Chromium-Free Process for Passivating Metallic Surfaces of Zn, Zn Alloys, Al or Al Alloys. US, 20070082193.
- [35] Xue, D. and Ooij, W.J.V. (2013) Corrosion Performance Improvement of Hot-Dipped Galvanized (HDG) Steels by Electro-Deposition of Epoxy-Resin-Ester Modified Bis-[tri-ethoxy-silyl] Ethane (BTSE) Coatings. *Progress in Organic Coatings*, **76**, 1095-1102. <https://doi.org/10.1016/j.porgcoat.2013.03.004>
- [36] 卢锦堂, 孙纲, 陈锦, 等. 热镀锌 Zn 层钼酸盐钝化工艺[J]. 腐蚀科学与防护技术, 2001, 13(1): 46-48.
- [37] 肖鑫, 龙有前, 钟萍, 等. 锌镀层钼酸盐-氟化锆体系钝化工艺研究[J]. 腐蚀科学与防护技术, 2005, 17(3): 184-186.
- [38] Liang, C.S., Lv, Z.F., Zhu, Y.L., Xu, S.A. and Wang, H. (2014) Protection of Aluminium Foil AA8021 by Molybdate-Based Conversion Coatings. *Applied Surface Science*, **288**, 497-502. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2013.10.060>
- [39] Wang, G.X., Zhang, M.L. and Wu, R. (2012) Molybdate and Molybdate/Permanganate Conversion Coatings on Mg-8.5 Li Alloy. *Applied Surface Science*, **258**, 2648-2654. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2011.10.112>
- [40] Bijimi, D. and Gabe, D.R. (1983) Passivation Studies Using Group VIA Anions III Anodic Treatment of Zinc. *British Corrosion Journal*, **18**, 138-141. <https://doi.org/10.1179/000705983798273741>
- [41] Pryor, M.J. and Cohen, M. (1953) The Inhibition of the Corrosion of Iron Some Anodic Inhibitors. *Journal of the*

- Electrochemical Society*, **100**, 79-81. <https://doi.org/10.1149/1.2781106>
- [42] Jamali, F., Danaee, I. and Zaarei, D. (2015) Effect of Nano-Silica on the Corrosion Behavior of Silicate Conversion Coatings on Hot-Dip Galvanized Steel. *Materials and Corrosion*, **66**, 459-464. <https://doi.org/10.1002/maco.201407633>
- [43] Yuan, M.R., Lu, J.T. and Kong, G. (2010) Effect of SiO₂:Na₂O Molar Ratio of Sodium Silicate on the Corrosion Resistance of Silicate Conversion Coatings. *Surface and Coatings Technology*, **204**, 1229-1235. <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2009.10.024>
- [44] Bahri, H., Danaee, I. and Rashed, G.R. (2014) The Effect of Curing Time and Curing Temperature on the Corrosion Behavior of Nanosilica Modified Potassium Silicate Coatings on AA2024. *Surface and Coatings Technology*, **254**, 305-312. <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2014.06.041>
- [45] Min, J., Park, J.H., Sohn, K.H. and Park, J.M. (2012) Synergistic Effect of Potassium Metal Silicate on Silicate Conversion Coating for Corrosion Protection of Galvanized Steel. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, **18**, 655-660. <https://doi.org/10.1016/j.jiec.2011.11.057>
- [46] Dalbin, S., Maurin, G., Nogueira, R.P., *et al.* (2005) Silica-Based Coating for Corrosion Protection of Electroplated Steel. *Surface & Coatings Technology*, **194**, 363-371. <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2004.07.126>
- [47] Dikinis, V., Niaura, G., *et al.* (2013) Formation of Conversion Silicate Films on Zn and Their Properties. *Transactions of the IMF*, **85**, 87-93. <https://doi.org/10.1179/174591907X181278>
- [48] 李广超. 硫脲对镀锌层硅酸盐钝化作用的影响[J]. 电镀与涂饰, 2007, 26(1): 10-11
- [49] 李广超. 镀锌层硅酸盐钝化工艺研究[J]. 电镀与涂饰, 2007, 29(2): 31-33.
- [50] 刘瑶, 范云鹰, 周荣, 等. 热镀锌层硅酸盐钝化膜的耐蚀性[J]. 材料保护, 2012, 45(6): 19-21.
- [51] 董鹏, 张英杰. 镀锌层硅酸盐钝化膜的耐腐蚀性能[J]. 材料保护, 2010, 43(10): 4-6.
- [52] Zhang, S.H., Kong, G., Lu, J.T., Che, C.S. and Liu, L.Y. (2014) Growth Behavior of Lanthanum Conversion Coating on Hot-Dip Galvanized Steel. *Surface and Coatings Technology*, **259**, 654-659. <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2014.10.017>
- [53] Huang, X.Q., Li, N., Cao, L.X. and Zheng, J. (2008) Electrodeposited Lanthanum Film as Chromate Replacement for Tinplate. *Materials Letters*, **62**, 466-469. <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2007.05.071>
- [54] Kettering, A.W.P., Clayton, J.A.S., *et al.* (2007) Non-Toxic Corrosion-Protection Pigments Based on Rare Earth Elements. US, Pat. 7291217B2.
- [55] 龙晋明, 杨宁, 陈庆华, 等. 锌表面稀土化学钝化及耐蚀性研究[J]. 稀有金属, 2002, 26(2): 98-102.
- [56] 龙晋明, 韩夏云, 杨宁, 等. 锌和镀锌钢的稀土表面改性[J]. 稀土, 2003, 24(5): 52-56.
- [57] 彭天兰. 镀锌钢板稀土钝化及其改性研究[D]: [硕士学位论文]. 长沙: 中南大学, 2009.
- [58] 朱立群, 杨飞. 环保型镀锌层蓝色钝化膜耐腐蚀性能的研究[J]. 腐蚀与防护, 2006, 27(10): 503-507.
- [59] 左正宗, 崔萍, 宋文超, 等. 镀锌层钛盐钝化的研究[J]. 电镀与精饰, 2010, 32(11): 9-12.
- [60] 单美华, 郭瑞光, 马建青. 锌片表面钛盐转化膜的制备及其性能[J]. 材料保护, 2011, 44(8): 38-40.
- [61] 郝建军, 安成强, 刘常升. 不同添加剂对镀锌层钼酸盐钝化膜腐蚀电化学性能的影响[J]. 材料保护, 2006, 39(10): 23-25.
- [62] 徐斌, 满瑞林, 倪网东, 等. 镀锌钢板表面硅烷、饰盐复合膜的制备及耐腐蚀性能研究[J]. 涂料工业, 2007, 37(12): 46-50.
- [63] 徐斌, 满瑞林, 彭天兰, 曹晓燕. 镀锌钢板的硅烷复合膜表面改性[J]. 腐蚀科学与防护技术, 2008, 20(2): 135-139.
- [64] 王静, 伍林, 宋世红, 等. 镀锌板无铬钝化膜耐蚀性能的研究[J]. 材料保护, 2008, 41(11): 28-30.
- [65] Yang, H., Kong, X., Lu, W., *et al.* (2010) High Anticorrosion Chromate-Free Passive Films Made by Titanate and Waterborne Polyurethane on Galvanized Steel Sheet. *Progress in Organic Coatings*, **67**, 375-380. <https://doi.org/10.1016/j.porgcoat.2010.01.001>
- [66] 王宁涛, 顾宝珊, 杨培燕, 等. 镀锌钢板钛盐/硅烷复合膜的耐蚀性研究[J]. 表面技术, 2011, 40(6): 46-49.