

三价铬钝化膜中六价铬成因及其影响因素

Causes for the Formation of Cr⁶⁺ in Cr³⁺ Passivation Film and the Affecting Factors

刘国琴, 李金花, 周保学

(上海交通大学 环境科学与工程学院, 上海 200240)

LIU Guo-qin, LI Jin-hua, ZHOU Bao-xue

(School of Environmental Science and Engineering, Shanghai Jiaotong University, Shanghai 200240, China)

摘要: 镀锌层三价铬钝化膜在空气中放置一段时间后会微量六价铬。本文探讨了钝化液温度、pH 值、钝化时间、钝化液浓度以及钝化液成分等工艺参数对钝化件放置期间形成六价铬的影响及钝化膜形成六价铬的原因。

关键词: 三价铬; 六价铬; 钝化膜

Abstract: Trace hexavalent chromium will appear in the trivalent chromium passivation film of zinc coating after a period of time in the air. The effects of various parameters (passivation solution temperature, pH value, passivation time, concentration, and ingredients, etc.) on the formation of hexavalent chromium in trivalent chromium passivation film for zinc coating and the causes for the formation are discussed.

Key words: trivalent chromium; hexavalent chromium; passivation film

中图分类号: TG 174

文献标识码: A

文章编号: 1000-4742(2008)03-0028-03

0 引言

为了提高钢铁制件的耐蚀性, 通常在制件表面上镀锌或锌合金(锌-镍、锌-钴和锌-铁)。为进一步提高防蚀性和装饰性, 镀层必须进行钝化处理。过去人们一直采用六价铬钝化处理, 六价铬钝化工艺成熟稳定, 钝化膜耐蚀性高, 具有修复耐蚀性的自愈能力, 原料来源广泛且价廉, 但由于六价铬毒性大, 严重污染环境和危害人体健康^[1]。欧盟规定从 2003 年 1 月 1 日起禁止电子产品以及车辆材料和部件等使用六价铬。2004 年 8 月 14 日, 欧盟《电子垃圾处理法》出台, 并于 2005 年 8 月 13 日开始实施。该法令是依据 2002 年欧盟《关于报废电子电器设备指令》(WEEE) 和《关于在电子电器设备中禁止使用某些有害物质指令》(RoHS), 要求成员国确保从 2006 年 7 月 1 日起, 投放于市场的新电子和电器设备不含有铅、汞、镉、六价铬、聚溴二苯醚和聚溴联苯等 6 种有害物质^[2]。我国自 2007 年 3 月 1 日起, 禁止投放于市场电子和电器设备使用 6 种有害物质^[3]。

目前市场上已经出现了多种三价铬钝化液产品, 并得到了大规模的应用。其耐蚀性和装饰性已达到或超过六价铬钝化液的钝化效果^[4-5]。但是经三价铬钝化液处理的钝化件, 尤其是经过彩色钝化处理的钝化件, 放置一段时间后, 钝化膜中会出现六

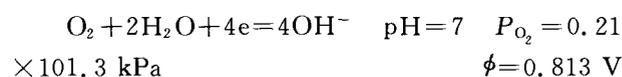
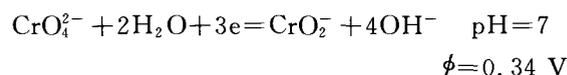
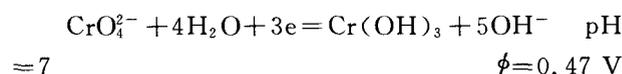
价铬, 而且随着放置时间的延长, 六价铬会逐渐增加, 远远超过欧盟法规 RoHS 指令和 WEEE 指令的要求^[6]。这一问题已成为困扰三价铬钝化技术进一步推广与应用, 已经造成了不少企业发生退货问题, 成为三价铬钝化中最为棘手并亟需解决的问题。

本文探讨了钝化液温度、pH 值、钝化时间、钝化液成分等因素对钝化膜形成六价铬的影响, 提出了减少或避免钝化膜中六价铬形成的方案。

1 三价铬钝化膜出现六价铬的成因

经过三价铬钝化液处理, 钝化膜表面形成了一层由 Cr(OH)₃、Zn(OH)₂ 等胶状沉淀物转化而成的 Cr₂O₃-ZnO-Zn 钝化膜^[7]。钝化膜表面通常呈弱碱性 (pH 7~8.5), 钝化膜表面结构松散的微量三价铬在潮湿的空气中会被缓慢氧化成六价铬。

有关电极电位 (按 IEC 62321 Cr⁶⁺ 检测限 1 mg/L^[8], 即 Cr⁶⁺ 的浓度为 1.9 × 10⁻⁵ mol/L, pH=7) 如下:



从热力学的角度, 钝化膜表面形成的 Cr(OH)₃

和 CrO_2^- 类化合物可以被空气中的氧气氧化成六价铬。这可能是三价铬钝化膜表面出现六价铬的最主要原因。

在六价铬的形成过程中,钝化膜表面六价铬的形成速率、形成量,还与许多因素有关,如三价铬氧化成六价铬的动力学机制、钝化条件以及钝化膜表面的致密程度、其他组分的影响等。

2 实验

2.1 三价铬钝化

实验所用钝化液为本实验室研制的彩虹色三价铬钝化液。钝化液组成包括 Cr^{3+} 、 NaNO_3 和有机配体等。镀锌件为滚镀螺丝,镀锌层厚度 $6\sim 10\ \mu\text{m}$,其 5% NaCl 中性盐雾试验可达 250 h 以上。

三价铬钝化工艺:

浓缩钝化液的质量分数为 15%, $\text{pH}=1.3$,钝化液温度 $35\ ^\circ\text{C}$,钝化时间 30 s,钝化后,经水洗,于 $80\ ^\circ\text{C}$ 下烘干 5 min。

在实验中,为确定各种工艺条件对钝化膜中六价铬的影响,钝化中只改变待测的工艺条件,其他条件不变。

2.2 六价铬测定方法

将钝化好的螺丝,抽取一定的样品,空气中自然放置,采用国际电工委员会规定的点滴法 (spot-test) 检测六价铬^[8]。每天检测 1 次,直至六价铬出现为止,以此确定六价铬出现的时间。

3 工艺条件对钝化膜中六价铬形成的影响

3.1 钝化液温度

图 1 给出了钝化液温度对 Cr^{6+} 形成的影响。由图 1 可知,钝化液温度越高,钝化膜出现六价铬速率越快;钝化液温度低,有利于降低六价铬的形成速率。因此,钝化液温度是六价铬形成的重要影响因素。当温度低至 $30\ ^\circ\text{C}$ 时,出现六价铬的时间将超过 30 d。但温度过低将影响钝化膜的耐蚀性。

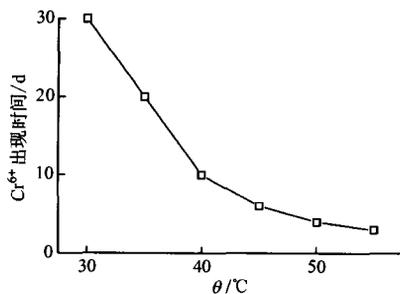


图 1 钝化液温度对 Cr^{6+} 形成的影响

3.2 钝化液 pH 值

图 2 给出了钝化液 pH 值对 Cr^{6+} 形成的影响。由图 2 可见,钝化液的 pH 值越高,六价铬出现的时间越早;pH 值越低,出现的时间越晚。当 $\text{pH}=0.7$ 时,出现六价铬的时间将超过 40 d。但考虑到 pH 值过低将会增加钝化膜的溶解,而不利于钝化膜的耐蚀性,所以 pH 值不宜过低。

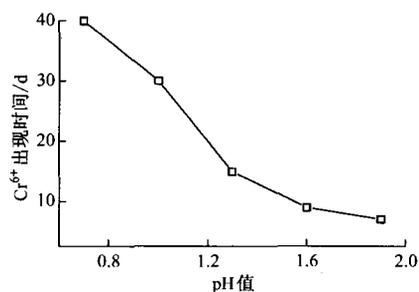


图 2 钝化液 pH 值对 Cr^{6+} 形成的影响

3.3 钝化时间

图 3 给出了钝化时间对 Cr^{6+} 形成的影响。由图 3 可见,钝化时间越长,六价铬出现的时间越早;钝化时间越短,出现时间越晚。钝化时间 10 s 时,出现六价铬的时间将超过 50 d。但钝化时间太短形成的膜层太薄而影响钝化效果。

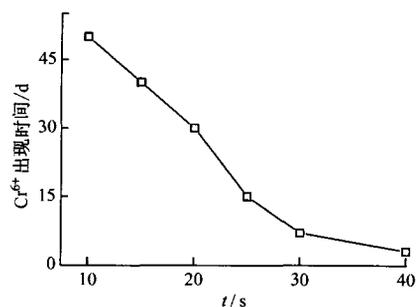


图 3 钝化时间对 Cr^{6+} 形成的影响

3.4 浓缩钝化液的质量分数

图 4 给出了浓缩钝化液的质量分数对 Cr^{6+} 形成的影响。由图 4 可见,浓缩钝化液的质量分数越

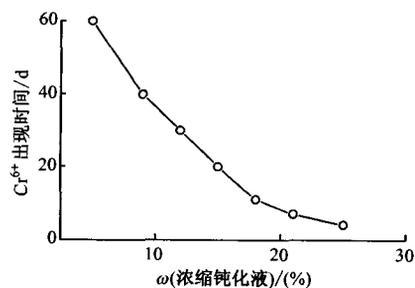


图 4 钝化液对 Cr^{6+} 形成的影响

大,六价铬出现的时间越早,浓缩钝化液的质量分数低,六价铬出现的时间晚。其质量分数为5%时,出现六价铬的时间将超过60 d。浓缩钝化液的质量分数太低,影响钝化膜的外观和耐腐蚀性。

3.5 烘烤温度与时间

图5给出了烘烤温度对 Cr^{6+} 形成的影响。由图5可见,烘烤温度越高,六价铬出现的时间越早;烘烤温度越低,出现时间越晚。当烘烤温度为80 $^{\circ}\text{C}$,出现六价铬的时间将超过30 d。

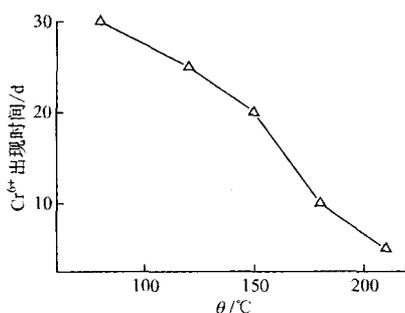


图5 烘烤温度对 Cr^{6+} 形成的影响

图6给出了烘烤时间对 Cr^{6+} 形成的影响。由图6可见,烘烤时间越长,六价铬出现的时间越早;烘烤时间越短,出现时间越晚。当烘烤时间为2 min时,出现六价铬的时间将超过30 d。

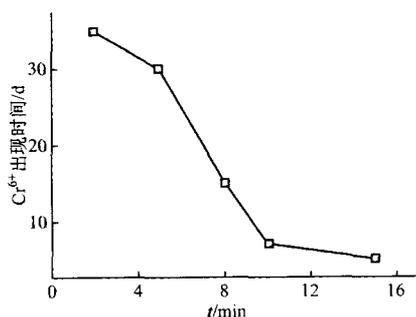


图6 烘烤时间对 Cr^{6+} 形成的影响

3.6 钝化液成分的影响

除上述因素外,三价铬彩色钝化液的配方也明显影响钝化膜中六价铬的形成速率与形成量,其中影响最大的是氧化剂和配位剂。

4 三价铬钝化膜出现六价铬的控制

钝化膜中出现微量六价铬主要是空气中的氧气对钝化膜中三价铬的氧化作用所造成的。通过控制

三价铬钝化工艺条件或使用后处理封闭剂或采用无铬钝化等方法可以控制钝化膜中六价铬的出现。

本文研究表明:通过控制钝化液温度、钝化液pH值、钝化时间、浓缩钝化液的质量分数,烘烤温度和时间以及调整钝化液成分等,可以大幅度延长六价铬的出现时间,减少钝化膜中六价铬。但是改变钝化工艺条件尚不足以从根本上消除六价铬的形成,只有使用后处理封闭剂或采用无铬钝化才有可能从根本上消除钝化膜中六价铬的形成问题。

现有的无铬钝化技术尚难以满足镀锌层高耐腐蚀性的要求。通过在三价铬钝化后,进行封闭处理,隔绝空气与钝化膜中三价铬的接触,是目前解决三价铬钝化膜中微量六价铬产生的重要途径。市场上已经出现了一些基于聚丙烯酸树脂类的钝化后处理封闭剂。但是这类树脂往往会严重影响钝化膜的外观装饰性,影响其推广应用。因此,研究开发既能够防止钝化膜中六价铬形成又不影响钝化膜外观装饰性的后处理封闭剂,已成为当前三价铬钝化领域研究的重要课题。上海交通大学周保学教授课题组在该领域已进行了有益的探索,并取得了初步的成效,有关研究将另行报道。

参考文献:

- [1] 曾振欧,邹锦光,赵国鹏,等. 不同镀锌层的三价铬钝化膜耐腐蚀性能比较[J]. 电镀与涂饰,2007,26(1): 7-9.
- [2] 吴建丽. 欧盟 RoHS 和 WEEE 指令最新进展[J]. 信息技术及标准化,2005(3): 43-47.
- [3] 周后贵,高岳峰. 全面解读中国版 RoHS—电子信息产品污染控制管理办法[J]. 中国检验检疫,2007(5):14-15.
- [4] 李秀英. 三价铬钝化在生产中的应用[J]. 电镀与环保,2006,26(3):42-43.
- [5] 叶金堆. 新型三价铬钝化技术[J]. 电镀与涂饰,2006,25(7): 40-43.
- [6] 吴以南. 为什么 Cr^{3+} 钝化膜中会被检出 Cr^{6+} : 2007年上海市电子电镀学术年会论文集[C]. 2007:293-294.
- [7] 曾振欧,邹锦光,赵国鹏,等. 锌酸盐镀锌层的三价铬溶液钝化[J]. 中国有色金属学报,2007,17(3):492-497.
- [8] International Electrotechnical Commission. Procedures for the determination of levels of six regulated substances (lead, mercury, cadmium, hexavalent chromium, polybrominated biphenyls, polybrominated diphenyl ethers) in electrotechnical products [S], IEC 62321 ed. 1 111/54/cdv. 43-46.
- [9] 任艳萍,陈锦虹. 镀锌层三价铬钝化工艺的研究[J]. 腐蚀与防护,2007,28(1):13-19.

收稿日期:2007-12-02