镀锌层用三价铬钝化工艺

摘要
镀锌层用三价铬钝化工艺，其特征在于钝化液中 CrCl₃·6H₂O 为 24g/L，NaNO₂ 为 18g/L，NiCl₂·6H₂O 为 16g/L，C₆H₅O₆ 为 6g/L，钝化温度为 35℃，pH值 1.2～1.7，钝化时间为 30s。优点：减少了对人类健康的危害程度和减少对环境的污染；同时，得到的钝化膜颜色均匀、色泽光亮；耐腐蚀性能提高，耐中性盐雾时间达 144h。
1. 钝锌层用三价铬钝化工艺，其特征在于钝化液中 CrCl₃·6H₂O 为 24g/L，NaNO₃ 为 18g/L，NiCl₂·6H₂O 为 16g/L，C₆H₆O₆ 为 6g/L，钝化温度为 35°C，pH 值 1.2～1.7，钝化时间为 30s，空停时间为 0s。
镀锌层用三价铬钝化工艺

技术领域
[0001] 本发明创造是用于镀锌层的钝化处理。

背景技术
[0002] 传统的钝化工艺采用含有六价铬的铬酸盐钝化，铬酸盐钝化具有工艺稳定、成本低廉、膜层外观鲜艳和耐腐蚀性能好等优点，但同时钝化液含有六价铬，六价铬毒性大，污染环境，严重影响人类健康。

具体实施方式
[0006] 镀锌层用三价铬钝化工艺，其特征在于钝化液中CrCl\textsubscript{3}·6H\textsubscript{2}O为24g/L，NaNO\textsubscript{3}为18g/L，NiCl\textsubscript{2}·6H\textsubscript{2}O为16g/L，C\textsubscript{6}H\textsubscript{5}O\textsubscript{6}为6g/L，钝化温度为35℃，pH值1.2～1.7，钝化时间为30s。

[0007] 镀锌和钝化的过程：除油→除锈→弱浸蚀→电镀→钝化→吹干，每两步之间均用流动水洗净。

[0008] 下面是得到此方法的试验过程：

[0009] 1. 基础工艺筛选

[0010] 1.1 基础钝化液成分的确定

[0011] 在查阅文献资料基础上确定镀锌层三价铬钝化工艺条件：钝化液中CrCl\textsubscript{3}·6H\textsubscript{2}O为25.6g/L，NaNO\textsubscript{3}为10g/L，NiCl\textsubscript{2}·6H\textsubscript{2}O为24g/L，C\textsubscript{6}H\textsubscript{5}O\textsubscript{6}为10g/L，钝化液pH值1.2～1.7，钝化液温度50℃～60℃，钝化时间30s～40s。

[0012] 1.2 基础钝化液工艺试验

[0013] 调整钝化时间进行试验，试验结果见表1-1

<table>
<thead>
<tr>
<th>钝化时间s</th>
<th>外观</th>
</tr>
</thead>
<tbody>
<tr>
<td>60</td>
<td>黄-绿色</td>
</tr>
<tr>
<td>50</td>
<td>绿-紫色</td>
</tr>
<tr>
<td>40</td>
<td>绿色</td>
</tr>
<tr>
<td>30</td>
<td>紫-黄色</td>
</tr>
</tbody>
</table>
[0016] 试验结果：钝化时间太长或太短，钝化膜的外观都不够均匀，甚至出现基体裸露现象，40s 时可以保证钝化膜外观鲜艳、均匀，无基体裸露情况。

[0017] 调整钝化液温度进行试验，试验结果见表 1-2。

| 表 1-2 不同钝化液温度下钝化膜外观比较 |
|-----------------|-----------------|
| 钝化温度(℃) | 外观     |
| 35             | 黄色     |
| 45             | 黄 - 紫色 |
| 55             | 紫色     |
| 65             | 绿 - 紫色 |

[0019] 试验结果：温度升高可以使钝化膜外观更加鲜艳，但是高于 55℃时，钝化膜颜色开始变得不均匀。

[0020] 调整钝化液 pH 值进行试验，试验结果见表 1-3。  

| 表 1-3 不同钝化液 pH 值下钝化膜外观比较 |
|-----------------|-----------------|
| pH 值  | 外观     |
| 1.1    | 发花     |
| 1.3    | 发花     |
| 1.5    | 发花     |
| 1.7    | 发花     |

[0023] 试验结果：调整钝化液 pH 值则会使钝化膜外观发花。

[0024] 由以上调整时间、温度和 pH 值试验结果得到如下改进的钝化工艺：钝化液中

<table>
<thead>
<tr>
<th>CrCl3·6H2O</th>
<th>25.6g/L</th>
<th>NaNO3</th>
<th>10g/L</th>
<th>NiCl2·6H2O</th>
<th>24g/L</th>
<th>C6H5O6</th>
<th>10g/L</th>
</tr>
</thead>
<tbody>
<tr>
<td>CrCl3·6H2O</td>
<td>25.6g/L</td>
<td>NaNO3</td>
<td>10g/L</td>
<td>NiCl2·6H2O</td>
<td>24g/L</td>
<td>C6H5O6</td>
<td>10g/L</td>
</tr>
</tbody>
</table>

[0025] 1.2 ~ 1.7, 钝化液温度 55℃，钝化时间 40s。

[0026] 2. 钝化工艺的优化

[0027] 2.1 正交试验

[0028] 在此基础上变化因素及水平正交试验见表 1-4。

| 表 1-4 正交试验因素和水平表 |
|-----------------|-----------------|
| 水平 | A 酚酸 g/L | B 氯化钠 g/L | C 氯化铵 g/L | D 硝酸钠 g/L |
| 1     | 80             | 1491           | 2        |
| 2     | 80             | 1418           | 2        |
| 3     | 80             | 1439           | 4        |
| 4     | 80             | 1212           | 4        |
| 5     | 80             | 12653          | 96       |
| 6     | 70             | 13355          | 48       |
| 7     | 70             | 9447           | 24       |
| 8     | 80             | 2820           | 24       |

[0030] 1-5 使用 L16 (45) 正交试验内容及结果

[0031] 表 1-5 使用 L16 (45) 正交试验内容及结果
2.2 正交试验结果分析

说明：用评分法法作为衡量评定标准，NSS 颜色鲜艳、均匀，90 分；b、颜色鲜艳、不均匀，80 分；c、颜色较鲜艳、不均匀，70 分；d、颜色暗淡、不均匀，60 分；e、无色彩膜层，50 分。

EIS — 电化学阻抗谱，EIS 测试评定标准：根据低频阻抗大小，阻抗越大，表示耐蚀性越好。

NSS — 中性盐雾试验，NSS 测试评定标准：根据产生白色腐蚀物的时间，时间越长，耐蚀性越好。

采用综合分析法分析正交试验的结果，得到如下结论：

a. 在试验范围内，各因素对试验指标的影响从大到小排列为：

（1）试验指标为外观时：酒石酸 > 氯化镍 > 氯化铬 > 硝酸钠；

（2）试验指标为 NSS 测试结果时：酒石酸 > 氯化镍 > 氯化铬 > 硝酸钠；

（3）试验指标为 EIS 测试结果时：酒石酸 > 硝酸钠 > 氯化镍 > 氯化铬；

b. 试验指标随各个因素变化情况：

（1）随着酒石酸浓度的增大，外观试验指标呈先上升后下降趋势，EIS 试验指标无固定变化趋势，NSS 试验指标呈上升趋势。

（2）随着氯化镍浓度的增大，外观实验指标呈先下降后上升的趋势，EIS 试验指标呈上升趋势，NSS 试验指标呈下降趋势。

（3）随着氯化铬浓度的增大，外观试验指标呈上升趋势，EIS 试验指标呈先上升后下降趋势，NSS 试验指标呈上升趋势。

（4）随着硝酸钠浓度的增大，外观试验指标呈先下降后上升的趋势，EIS 试验指标呈先上升后下降趋势。

c. 综合不同的试验指标进行分析，得到适宜的钝化工艺条件如下：

钝化液中 Cl\(_2\) H\(_2\)O 为 24g/L，NaNO\(_2\) 为 18g/L，NiCl\(_2\) H\(_2\)O 为 16g/L，C\(_6\)H\(_5\)O\(_6\) 为 6g/L，钝化液 pH 值 1.2 ~ 1.7，钝化液温度 55℃，钝化时间 30s。

该钝化工艺条件，钝化膜的化学组成如表 1-6 所示：

<table>
<thead>
<tr>
<th>膜重 g/m²</th>
<th>O₉g/m²</th>
<th>Na₉g/m²</th>
<th>Si₉g/m²</th>
<th>Cl₉g/m²</th>
<th>Cr₉g/m²</th>
<th>Ni₉g/m²</th>
</tr>
</thead>
<tbody>
<tr>
<td>1478</td>
<td>61.2</td>
<td>23.3</td>
<td>0.723</td>
<td>2.07</td>
<td>9.83</td>
<td>2.91</td>
</tr>
</tbody>
</table>

2.3 正交试验小结
通过对正交试验的结果分析，得到以下结论：

a. 外观：使用经正交试验得到的钝化工艺进行三价铬彩色钝化，钝化膜的外观比正交试验之前的更均匀，鲜艳。
b. 耐蚀性：经正交试验得到氮气钝化工艺，中性盐雾试验出现白色腐蚀产物的需时
间 144h，耐蚀性有所提高。
c. 钝化液组成及工艺条件的影响

（1）氯化铬

氯化铬是形成钝化膜的主要化合物，氯化铬浓度在 12g/L～48g/L 之间，均能得到色彩鲜艳、均匀的钝化膜，浓度越高，膜层越厚，颜色越深。

（2）酒石酸

酒石酸是配位剂，控制成膜的速度和钝化液的稳定性。酒石酸的浓度对膜层有重要影响。酒石酸的浓度越高越不容易得到钝化膜，当酒石酸浓度超过 24g/L 时，得不到彩色钝化膜。

（3）硝酸钠

硝酸钠是氧化剂，在钝化液中与氢离子共同作用将锌氧化成锌离子，促进形成钝化膜的形成。硝酸根对锌镀层有出光作用，可提高钝化膜的光亮性。

（4）氯化镍

氯化镍为钝化液提供镍离子与氯离子，镍离子作为催化剂，主要影响钝化膜的外观和耐蚀性。

（5）钝化液温度

钝化液温度在 25℃～65℃均可以得到彩色钝化膜，温度太高，钝化膜的颜色会较浅；温度太低，钝化膜的耐蚀性较差，且容易发生过腐蚀现象。

（6）钝化时间

钝化时间在 30s～60s 之间。

（7）钝化液 pH 值

钝化液 pH 值在 1.2～1.7 范围内调整均可满足钝化膜的颜色鲜艳、均匀的要求。

2.4 三价铬钝化工艺参数优化

以正交试验得出的钝化工艺参数为基础，进行单因素试验，起而确定三价铬彩色钝化的最佳工艺。

2.4.1 温度的影响

A. 不同温度下钝化膜 Tafel 曲线测试

Tafel 曲线是一种电化学测试方法，也被称为极化曲线法，强极化区极化测试方法是最经典的腐蚀速度电化学测试方法，较为方便简单。通过 E-logI 作出局部阴电极化曲线，两直线交点于 Ecors 点，从 Tafel 直线的交点可求出腐蚀电位，腐蚀电流密度 Icorr，通过比较 Ecors 和 Icorr 可区分防锈效果的差别。

表 1-7 不同温度下钝化膜腐蚀电位和腐蚀电流密度

<table>
<thead>
<tr>
<th>温度 ℃</th>
<th>腐蚀电位 /V</th>
<th>腐蚀电流密度 / (A·cm⁻²)</th>
</tr>
</thead>
<tbody>
<tr>
<td>25</td>
<td>-0.764</td>
<td>6.12×10⁻⁶</td>
</tr>
<tr>
<td>35</td>
<td>-0.765</td>
<td>6.17×10⁻⁶</td>
</tr>
</tbody>
</table>
### 说明书

#### 0078
各温度下钝化膜的腐蚀电位比较接近，基本都保持在 -0.8V (VS SCE) 左右。温度在 25°C 和 35°C 时，钝化膜的腐蚀电流非常接近且最小。腐蚀电流越小表明腐蚀性能越好，因此由不同温度下 Tafel 曲线测试得到耐蚀性最好的温度是 25°C 和 35°C。

#### 0079
B. 不同温度下钝化膜 EIS 测试

#### 0080
不同温度下钝化膜 EIS 测试曲线弧度大小直观的表明了钝化膜的阻抗值。不同温度下各钝化膜阻抗由大到小排列为：35°C 钝化 > 25°C 钝化 > 35°C 钝化 > 45°C 钝化 > 65°C 钝化。在 35°C 时，钝化膜的阻抗值最大，即耐蚀性最好。

#### 0081
C. 不同温度下钝化膜耐中性盐雾试验

#### 0082
表 1-8 不同温度下钝化膜耐中性盐雾试验

#### 0083

<table>
<thead>
<tr>
<th>温度 °C</th>
<th>出现白锈的时间 h</th>
</tr>
</thead>
<tbody>
<tr>
<td>25</td>
<td>120</td>
</tr>
<tr>
<td>35</td>
<td>192</td>
</tr>
<tr>
<td>45</td>
<td>144</td>
</tr>
<tr>
<td>55</td>
<td>120</td>
</tr>
<tr>
<td>65</td>
<td>96</td>
</tr>
</tbody>
</table>

#### 0084
从表 1-8 中可知，65°C 时钝化膜的耐蚀性最差，35°C 时钝化膜的耐蚀性最好，可达 192h。

#### 0085
D. 不同温度下膜层厚度

#### 0086
钝化温度对膜层厚度的影响随温度升高而降低。温度低时成膜速度缓慢，温度过高则膜层溶解速度大于膜层生成速度，因而温度过低与过高都不能得较厚的膜层。

#### 0087
综合考虑，钝化液的温度 35°C 为宜。

#### 0088
2.4.2 钝化时间的影响

#### 0089
A. 不同钝化时间下钝化膜 Tafel 曲线测试

#### 0090
表 1-9 不同钝化时间下钝化膜的腐蚀电位和腐蚀电流密度

#### 0091

<table>
<thead>
<tr>
<th>钝化时间 S</th>
<th>腐蚀电位 V</th>
<th>腐蚀电流密度 (A·cm⁻²)</th>
</tr>
</thead>
<tbody>
<tr>
<td>20</td>
<td>-0.797</td>
<td>3.65×10⁻⁵</td>
</tr>
<tr>
<td>30</td>
<td>-0.806</td>
<td>6.85×10⁻⁵</td>
</tr>
<tr>
<td>40</td>
<td>-0.805</td>
<td>4.90×10⁻⁵</td>
</tr>
<tr>
<td>50</td>
<td>-0.800</td>
<td>1.95×10⁻⁵</td>
</tr>
<tr>
<td>602</td>
<td>-0.795</td>
<td>5.99×10⁻⁵</td>
</tr>
</tbody>
</table>

#### 0092
从表 1-9 可知不同钝化时间下钝化膜的腐蚀电位变化不大，均在 -0.8V (VS SCE) 左右。钝化时间为 20S 和 30S，钝化膜的腐蚀电流密度非常相近且最小，耐蚀性最好。因此由不同钝化时间下 Tafel 曲线测试

#### 0093
得到耐蚀性最好的时间是 20S 和 30S。

#### 0094
B. 不同钝化时间下钝化膜 EIS 测试

#### 0095
钝化时间为 30S 时钝化膜阻抗最大，耐蚀性最好。

#### 0096
C. 不同钝化时间下钝化膜耐中性盐雾试验

#### 0097
表 1-10 不同钝化时间下钝化膜耐中性盐雾试验
<table>
<thead>
<tr>
<th>表 1-10</th>
<th>钝化时间 S (h)</th>
<th>出现白锈的时间 h</th>
</tr>
</thead>
<tbody>
<tr>
<td>20</td>
<td>48</td>
<td></td>
</tr>
<tr>
<td>30</td>
<td>168</td>
<td></td>
</tr>
<tr>
<td>40</td>
<td>144</td>
<td></td>
</tr>
<tr>
<td>50</td>
<td>120</td>
<td></td>
</tr>
<tr>
<td>60</td>
<td>120</td>
<td></td>
</tr>
</tbody>
</table>

从表 1-10 可以看出不同钝化时间下钝化膜耐蚀性从大到小排列：30S 钝化 > 40S 钝化 > 50S 钝化 = 60S 钝化 > 20S 钝化。因此，钝化时间为 30S，钝化膜的耐腐蚀性最好。

D. 不同钝化时间下膜层厚度

钝化时间对膜层厚度的影响随钝化时间延长而降低。

综合考虑，钝化时间选择在 30S ~ 40S 之间为合适。

2.4.3 空停时间的影响

A. 不同空停时间下钝化膜的 Tafel 曲线测试

表 1-11 不同空停时间下钝化膜的腐蚀电位和腐蚀电流密度

<table>
<thead>
<tr>
<th>空停时间 S</th>
<th>腐蚀电位 V</th>
<th>腐蚀电流密度 (A/cm²)</th>
</tr>
</thead>
<tbody>
<tr>
<td>0</td>
<td>-0.721</td>
<td>2.13×10⁻³</td>
</tr>
<tr>
<td>30</td>
<td>-0.816</td>
<td>5.57×10⁻³</td>
</tr>
<tr>
<td>60</td>
<td>-0.805</td>
<td>4.90×10⁻³</td>
</tr>
<tr>
<td>90</td>
<td>-0.790</td>
<td>4.88×10⁻³</td>
</tr>
<tr>
<td>120</td>
<td>-0.801</td>
<td>7.13×10⁻³</td>
</tr>
</tbody>
</table>

从表 1-11 中可看出时间为 0 时，钝化膜的腐蚀电位较正，腐蚀电流密度最小。不同空停时间下钝化膜的腐蚀电位比较接近，不同空停时间下钝化膜的腐蚀电流密度比较接近。因此，由 Tafel 曲线测试可知，空停时间为 0 时，钝化膜耐蚀性最好。

B. 不同空停时间下钝化膜 EIS 测试

从测试中可以看出空停时间为 0 时的钝化膜阻抗最大，耐蚀性最好。

C. 不同空停时间下钝化膜耐中性盐雾试验

表 1-12 不同空停时间下钝化膜耐中性盐雾试验

<table>
<thead>
<tr>
<th>空停时间 S</th>
<th>出现白锈的时间 h</th>
</tr>
</thead>
<tbody>
<tr>
<td>0</td>
<td>144</td>
</tr>
<tr>
<td>30</td>
<td>96</td>
</tr>
<tr>
<td>60</td>
<td>72</td>
</tr>
<tr>
<td>90</td>
<td>72</td>
</tr>
<tr>
<td>120</td>
<td>72</td>
</tr>
</tbody>
</table>

不同空停时间下钝化膜耐中性盐雾试验结果，空停时间为 0 时钝化膜耐蚀性最强，耐中性盐雾试验时间达 144h

D. 不同空停时间下膜层厚度

不同空停时间下膜层厚度基本没有变化

2.4.4 pH 值的影响

A. 不同 pH 值下钝化膜 Tafel 曲线测试

表 1-13 不同 pH 值下钝化膜的腐蚀电位和腐蚀电流密度
<table>
<thead>
<tr>
<th>pH值</th>
<th>腐蚀电位 V</th>
<th>腐蚀电流密度 (A/cm²)</th>
</tr>
</thead>
<tbody>
<tr>
<td>1. 1</td>
<td>-1.11</td>
<td>6.66×10^{-3}</td>
</tr>
<tr>
<td>1. 5</td>
<td>-1.12</td>
<td>6.64×10^{-3}</td>
</tr>
<tr>
<td>1. 9</td>
<td>-1.09</td>
<td>4.08×10^{-3}</td>
</tr>
<tr>
<td>2. 3</td>
<td>-1.02</td>
<td>4.45×10^{-3}</td>
</tr>
<tr>
<td>2. 7</td>
<td>-1.08</td>
<td>2.4×10^{-3}</td>
</tr>
<tr>
<td>1. 7（不调整）</td>
<td>-0.805</td>
<td>4.90×10^{-3}</td>
</tr>
</tbody>
</table>

经过调整钝化液的 pH 值后，钝化膜的腐蚀电位整体负移 0.2 左右，但腐蚀电流基本没有变化。由此可知未经调整 pH 值的钝化液钝化膜的耐蚀性最好。

[0121] B. 不同 pH 值下钝化膜 EIS 测试

[0122] 不调整 pH 值的情况下，钝化膜的阻抗最大，耐蚀性最好。经过调整 pH 值后得到的钝化膜阻抗值整体降低。

[0123] C. 不同 pH 值下钝化膜耐中性盐雾试验

[0124] 表 1-14 不同 pH 值下钝化膜耐中性盐雾试验

<table>
<thead>
<tr>
<th>pH值</th>
<th>出现白锈的时间 h</th>
</tr>
</thead>
<tbody>
<tr>
<td>1. 1</td>
<td>48</td>
</tr>
<tr>
<td>1. 5</td>
<td>72</td>
</tr>
<tr>
<td>1. 9</td>
<td>96</td>
</tr>
<tr>
<td>2. 3</td>
<td>48</td>
</tr>
<tr>
<td>2. 7</td>
<td>48</td>
</tr>
<tr>
<td>1. 7（未调）</td>
<td>144</td>
</tr>
</tbody>
</table>

从表 1-14 中可知，未经调整 pH 值得到的钝化膜耐蚀性最强，耐中性盐雾试验时间达 144h

[0127] D. 不同 pH 值下膜层厚度

[0128] pH 值在 1.4～1.8 之间时，膜层厚度较大，原因是 pH 值过低时反应较剧烈，界面析出阻碍钝化膜的生成，且 pH 值较低加剧了膜层溶解。而 pH 值过高时锌溶解较慢，界面处 pH 值变化较小，也使得钝化膜生成困难，因而 pH 值过高、过低都难以生成较厚的膜层。

[0129] 综合考虑，选择不调整 pH 值。

[0130] 2.5 钝化工艺参数优化试验结论

[0131] 由以上测试结果得到如下结论：

[0132] （1）温度

[0133] 不同温度下钝化膜的腐蚀电位差异较小，电化学阻抗值差异很大，结合中性盐雾试验结果可知，钝化温度为 35℃时钝化膜的耐蚀性最好。

[0134] （2）钝化时间

[0135] 不同的钝化时间下，钝化膜的腐蚀电位较近，电化学阻抗值有所差异，中性盐雾试验结果有很大差异，钝化时间为 40S 的钝化膜的耐蚀性最好。

[0136] （3）空停时间

[0137] 空停时间对钝化膜的腐蚀电流没有明显影响。有空停的钝化膜腐蚀电位整体降低，发生腐蚀的倾向较大，电化学阻抗值差异很大，且耐中性盐雾试验出现白色腐蚀产物时间差异很大，因此，钝化完成后无需空停。

[0138] （4）pH 值
调整 pH 值后，钝化膜的腐蚀电位都有降低，发生腐蚀的倾向较大，且钝化膜的耐腐蚀性很差，因此该工艺的 pH 值不宜调整。

结论：钝化工序参数为：钝化液中 CrCl₃·6H₂O 为 24g/L，NaNO₃ 为 18g/L，NiCl₂·6H₂O 为 16g/L，C₁₄H₁₂O₂ 为 6g/L，钝化液 pH 值 1.2～1.7（不调整），钝化液温度 35°C，钝化时间 30s。

用此参数钝化得到的钝化膜的膜重及组成成分见下表。

<table>
<thead>
<tr>
<th>膜重 g/m²</th>
<th>O%</th>
<th>Na%</th>
<th>S%</th>
<th>C1%</th>
<th>Cr%</th>
<th>Ni%</th>
</tr>
</thead>
<tbody>
<tr>
<td>1.190</td>
<td>57.6</td>
<td>31.8</td>
<td>0.111</td>
<td>0.646</td>
<td>9.23</td>
<td>0.604</td>
</tr>
</tbody>
</table>

该工艺条件下得到的三价铬钝化膜颜色均匀、色泽光亮，但色彩较淡；耐蚀性与原工艺相比有较大提高，耐中性盐雾试验时间可达 144h，经封闭处理后可达 192h。

3. 优化后的钝化工序参数与商品化三价铬、六价铬工艺性能比较

优化后的钝化工序、商品化三价铬钝化工序、六价铬钝化工序得到的钝化膜分别进行综合测试。

3.1 指标测试

优化后的钝化工序和麦德美、八达、东方、汉霖及六价铬钝化所得膜层微观形貌均保持了镀锌层原有的结晶构造，微观形貌无明显差别。

3.2 指标测试

使用 XRF 对不同工艺所得钝化膜进行厚度和化学成分测试，结果如下表：

<table>
<thead>
<tr>
<th>指标</th>
<th>膜层</th>
<th>膜厚 g/m²</th>
<th>O%</th>
<th>Na%</th>
<th>S%</th>
<th>C1%</th>
<th>Cr%</th>
<th>Ni%</th>
</tr>
</thead>
<tbody>
<tr>
<td>优化</td>
<td>1.437</td>
<td>65.3</td>
<td>27.9</td>
<td>0.562</td>
<td>0.143</td>
<td>5.51</td>
<td>0.583</td>
<td></td>
</tr>
<tr>
<td>六价铬</td>
<td>1.582</td>
<td>61.7</td>
<td>22.5</td>
<td>0.635</td>
<td>0.114</td>
<td>14.8</td>
<td>0.364</td>
<td></td>
</tr>
<tr>
<td>麦德美</td>
<td>2.019</td>
<td>71.0</td>
<td>21.6</td>
<td>0.703</td>
<td>0.728</td>
<td>5.72</td>
<td>0.187</td>
<td></td>
</tr>
<tr>
<td>八达</td>
<td>1.791</td>
<td>71.0</td>
<td>21.8</td>
<td>0.359</td>
<td>0.113</td>
<td>6.50</td>
<td>0.223</td>
<td></td>
</tr>
<tr>
<td>东方</td>
<td>1.528</td>
<td>65.3</td>
<td>26.3</td>
<td>0.094</td>
<td>0.130</td>
<td>7.33</td>
<td>0.407</td>
<td></td>
</tr>
<tr>
<td>汉霖</td>
<td>2.157</td>
<td>80.1</td>
<td>16.3</td>
<td>0.092</td>
<td>0.114</td>
<td>3.11</td>
<td>0.246</td>
<td></td>
</tr>
</tbody>
</table>

使用 XRF 对不同钝化工序所得钝化膜进行厚度和化学成分测试见上表，优化工艺钝化膜厚度和六价铬钝化膜厚度、东方钝化工艺膜层厚度、八达钝化工艺膜层厚度比较接近，但 Cr 含量有差别，优化工艺和八达钝化膜的 Cr 含量接近，约 5～7%，与钝化膜的 14.8% 相比相差较大。

3.3 Tafel 曲线测试

为确定不同钝化膜的耐蚀性，将未钝化的镀锌层、优化工艺、商品化三价铬、六价铬钝化膜试片进行 Tafel 极化曲线测试。由测得的曲线计算所得腐蚀电位和腐蚀电流如下表：

<table>
<thead>
<tr>
<th>试片名称</th>
<th>腐蚀电位 V (vsSCE)</th>
<th>腐蚀电流 A/cm²</th>
</tr>
</thead>
<tbody>
<tr>
<td>未钝化</td>
<td>-0.890</td>
<td>1.67×10⁻³</td>
</tr>
<tr>
<td>六价铬</td>
<td>-0.845</td>
<td>8.84×10⁻⁷</td>
</tr>
<tr>
<td>优化工艺</td>
<td>-0.842</td>
<td>2.43×10⁻⁷</td>
</tr>
</tbody>
</table>
[0157] 腐蚀电位越正，腐蚀电流越小，耐蚀性越好。优化工艺、商品化三价铬的钝化膜腐蚀电位、腐蚀电流接近，表明这几种工艺钝化膜耐蚀性相当，但与六价铬钝化相比还有较大差距。

[0158] 3. 4 电化学阻抗 EIS 测试

[0159] 不同钝化工艺所得膜层低频阻抗值 Ω

<table>
<thead>
<tr>
<th>试片名称</th>
<th>0.1Hz</th>
<th>0.01Hz</th>
</tr>
</thead>
<tbody>
<tr>
<td>未钝化</td>
<td>736.1</td>
<td>817.9</td>
</tr>
<tr>
<td>优化工艺</td>
<td>1177.9</td>
<td>1294.5</td>
</tr>
<tr>
<td>六价铬</td>
<td>1364.5</td>
<td>1494.6</td>
</tr>
<tr>
<td>短德美</td>
<td>1130.7</td>
<td>1209.1</td>
</tr>
<tr>
<td>东方</td>
<td>1297.4</td>
<td>1418.7</td>
</tr>
<tr>
<td>八达</td>
<td>798.4</td>
<td>827.0</td>
</tr>
<tr>
<td>汉森</td>
<td>948.4</td>
<td>1046.8</td>
</tr>
</tbody>
</table>

[0161] 所得膜层阻抗谱图高频区基本都有一明显的容抗弧，可以看作腐蚀开始时的极化电阻，而低频阻抗值也能较好的表征膜层耐蚀性。

[0162] 3. 5 盐雾试验

[0163] 不同钝化工艺所得膜层中性盐雾试验

<table>
<thead>
<tr>
<th>试片名称</th>
<th>出白锈 h</th>
</tr>
</thead>
<tbody>
<tr>
<td>未钝化</td>
<td>1</td>
</tr>
<tr>
<td>六价铬</td>
<td>192</td>
</tr>
<tr>
<td>优化工艺</td>
<td>144</td>
</tr>
<tr>
<td>优化工艺封闭</td>
<td>192</td>
</tr>
<tr>
<td>东方</td>
<td>144</td>
</tr>
<tr>
<td>短德美</td>
<td>120</td>
</tr>
<tr>
<td>汉森</td>
<td>112</td>
</tr>
<tr>
<td>八达</td>
<td>120</td>
</tr>
</tbody>
</table>

[0165] 所得结果可知优化工艺和短德美、东方、汉森耐蚀性相当，但和六价铬钝化相比低。