

[文章编号] 1004- 0609(2000) 04- 0584- 03

电镀锌钢板的黑变机理^①

李 宁, 周德瑞, 黎德育

(哈尔滨工业大学 应用化学系, 哈尔滨 150001)

[摘 要] 在发现铅是导致电镀锌钢板黑变发生的关键因素的基础上, 对电镀锌钢板的黑变机理提出了锌铅共沉积假说和硫酸铅胶体膜假说; 并对不同工艺中获得的电镀锌钢板进行了黑变培养, 通过丁达尔和界面电泳实验研究了铅在硫酸锌溶液中的存在形式, 通过钝化及破胶实验研究了钝化工艺和镀后清洗对黑变的影响, 验证了黑变是由于硫酸铅胶体膜在镀锌层外表面被吸附而造成的。

[关键词] 黑变; 电镀锌; 硫酸铅胶体

[中图分类号] TG171

[文献标识码] A

电镀锌钢板在高温高湿的环境条件下贮存一段时间后, 表面生成一层细致、连续且略带金属光泽的黑色或茶褐色膜层的现象即为电镀锌钢板的黑变现象。世界各大钢铁厂家对防止黑变进行了系统的研究, 然而关于黑变机理的研究, 国内外罕有文献专门报道。黑变现象实质是一种初期腐蚀现象, 是锌的最外层在高温高湿环境中, 生成了欠氧型氧化锌的间隙腐蚀产物所致^[1]; 它严重地影响了产品的外观, 降低了与涂漆层的结合力^[2]。铅是导致黑变发生的关键因素^[3], 虽然人们对黑变的抑制做了大量的研究, 如通过对镀液进行净化^[4]; 向镀液中添加 Ni, Cr, Mn, Co, Ti, Mo 等金属离子中的一种或两种以增加铅阳极表面的 PbO₂ 膜层的致密性和抑制 Pb²⁺ 的溶出^[5]; 加强镀后水洗^[6]; 以及调节钝化液组成比例及在钝化液中添加金属离子等各种措施来抑制黑变的发生^[7]。但对铅导致黑变的历程, 却未见报道。

为了明确铅在导致黑变过程中的作用, 根据铅在锌镀层中以及在钝化膜中可能的存在形态, 本文提出了两个黑变机理的假说并对其进行了验证。第一个假说为 Zn-Pb 共沉积假说, 认为铅与锌离子共同沉积, 以原子态进入镀层, 促进了锌与氧发生反应, 从而导致黑变。第二个假说为 PbSO₄ 胶体膜假说, 认为铅在镀液中主要以 PbSO₄ 胶体形式存在。在电镀时, 一方面铅与锌共沉积进入镀层, 另一方面形成 PbSO₄ 胶体膜吸附在镀层的表面。当钝化时, Cr₂O₇²⁻ 等离子穿过胶体膜与锌镀层发生反应, 同时有铅的铬酸盐化合物生成。PbSO₄ 胶体膜与钝

化膜混杂在一起, 增加了钝化膜的致密性, 阻碍了湿热环境中的 Zn²⁺ 在表面电场和浓度梯度的作用下通过钝化膜向表面扩散以及大气中的氧向锌层扩散, 促进了欠氧型氧化锌的生成, 加速了黑变的发生。

1 实验步骤与条件

为了对黑变机理的假说进行验证, 在不同电镀锌工艺中获得厚度均为 10 μm 的试片后, 采取不同的破乳方式在不同的钝化液中进行钝化, 并将所获得的各种试片置于同一湿热箱中进行黑变培养, 实验条件为: 相对湿度 95%, 温度 50 ℃, 时间 72 h。所用的电镀工艺、破乳方法和钝化溶液类型如表 1 所示。

2 实验结果与讨论

2.1 共沉积假说的验证

实验结果如表 2 所示。由表可知, 仅 Pb²⁺ 的存在并不一定黑变, 只有在酸性硫酸盐体系中电镀锌钢板才会有黑变发生。若按 Zn-Pb 共沉积假说, 锌铅在氰化物体系和碱性锌酸盐体系中共沉积应可以导致黑变, 但却并未黑变。双层镀并不能完全防止电镀锌钢板的黑变, 也说明了并非杜绝了铅在镀层表层的存在, 就能完全防止黑变。认为共沉积的假说不成立。

2.2 胶体膜假说的验证

① [收稿日期] 2000- 01- 25; [修订日期] 2000- 03- 21

[作者简介] 李 宁(1954-), 女, 副教授, 博士生。

表 1 电镀及镀后处理的溶液和方法

Table 1 Bath composition and conditions of electroplating plating and after-treatment		
Methods of zinc plating	Sulfate	ZnSO ₄ •7H ₂ O 240 g/L, NaSO ₄ 100 g/L, pH= 1.0~ 1.2, θ= 60 ℃, J _k = 15 A/dm ²
	Cyanide	ZnO 40 g/L, Zn(CN) ₂ 100 g/L, NaOH 75 g/L, Na ₂ S 1 g/L, 20 ℃, J _k = 2 A/dm ²
	Zincate	ZnO 10 g/L, NaOH 100 g/L, Citronellol 0.1 g/L, EDTA 0.5 g/L, DE brighter 5 g/L, θ= 35 ℃, J _k = 2 A/dm ²
	Double Zinc layer	Sulfate bath for bottom layer, contains Pb ²⁺ 20 mg/L Sulfate bath for top layer, dosn' t contain Pb ²⁺
Methods of colloid destroying	Acid liquid wash	Wash by 10% boratofluoric acid
	Hot water wash	Immersed in 80 ℃ hot water for 10 s
	Sand paper polish	Water wash after 1200# sand paper polishing
Methods of passivation	Clear bright	CrO ₃ 200 g/L, BaCO ₃ 6 g/L, t= 30 s, θ= 25 ℃
	Blue clear bright	CrO ₃ 200 g/L, BaCO ₃ 6 g/L, HNO ₃ 5 mL/L, NaF 2 g/L, t= 30 s, θ= 25 ℃
	Clear bright (contains lead)	CrO ₃ 200 g/L, BaCO ₃ 6 g/L, Pb ²⁺ 20 mg/L, t= 30 s, θ= 25 ℃

表 2 不同电镀工艺对黑变的影响实验结果
Table 2 Effect of electroplating technology on black patina

No.	Type of zinc plating baths	Black patina exists or not
1	Sulfate bath contains lead	Yes
2	Cyanide bath containing lead	No
3	Zincate bath containing lead	No
4	Double Zinc layer plating containing lead	Yes

表 4 钝化工艺对黑变的影响

Table 4 Effect of passivation on black patina			
Method of passivation	Lead exists in zinc bath or not	Time of cultivation/h	Black patina exist or not
Clear bright (no lead)	Yes	5	Yes
Clear bright (no lead)	No	5	No
Clear bright (contains lead)	No	5	Yes
Blue clear bright (no lead)	Yes	5	No

2.2.1 丁达尔现象观察与结果

采用 Ernst Leitz Wetzlar 白弧光光源, 对无铅镀液、含铅镀液及 SrCO₃ 除铅镀液分别进行了观察, 对于无铅镀液并未发现丁达尔现象, 而对于含铅镀液及 SrCO₃ 除铅镀液均发现了丁达尔现象, 证明了铅是以胶团形式存在于镀液中的。

2.2.2 电泳实验与结果

在使用铅锡阳极的镀液中, 常添加 SrCO₃ 去除镀液中的铅, 以抑制黑变的发生。SrCO₃ 在酸性镀液中迅速分解出 CO₂ 并生成 SrSO₄ 胶团, 用界面电泳法测试 PbSO₄ 和 SrSO₄ 胶团荷电性, 结果如表 3 所示。证明了在镀液中 PbSO₄ 胶团荷正电, SrSO₄ 胶团荷负电, 这就解释了 SrCO₃ 除铅的机理。

2.2.3 钝化对黑变影响的测试结果

钝化对黑变的影响如表 4 所示。

表 3 界面电泳试验结果
Table 3 Results of interface electrophoresis experiment

Species	Initiate interface height/mm		Terminal interface height/mm		Distance of interface removing /mm	Charge
	Cathode	Anode	Cathode	Anode		
PbSO ₄	110	110	106	142	18	+
SrSO ₄	110	110	113	103	5	-

从该试验结果可知, 含铅镀锌液中得到的镀层在进行钝化时, 蓝白钝工艺的抗黑变能力比银白钝的好。与银白钝相比, 蓝白钝钝化液中 CrO₃ 的含量仅为其 1/3, 且其中含有 HNO₃, H₂SO₄ 及 F⁻, 这些物质均可以破坏硫酸铅胶体。另外在无铅镀锌液得到的镀层进行银白钝化时, 如果在钝化液中引入铅离子, 也能产生黑变。证明黑变是硫酸铅胶体被钝化膜包覆后才产生的。

2.2.4 黑变层的荧光 X 射线能谱分析结果

荧光 X 射线能谱(GDS) 分析可以分析镀层最外表面的组成, 为了验证胶体膜假说, 我们对硫酸盐镀液中取得的含铅钝化试片进行了 GDS 测试, 结果如图 1 所示。

2.2.5 破胶对黑变的影响

测试不同镀后破胶条件下对黑变产生的影响, 结果表明, 在酸性破胶方式中, 铅能溶解于氟硼酸水溶液, 并发现凡是能够破坏硫酸胶体膜的破胶方式均可以避免黑变现象的发生。

3 结论

1) 在硫酸盐镀锌液中, 铅是以胶体形式存在的。在电镀过程中, 硫酸铅胶团在镀层外表面, 凡

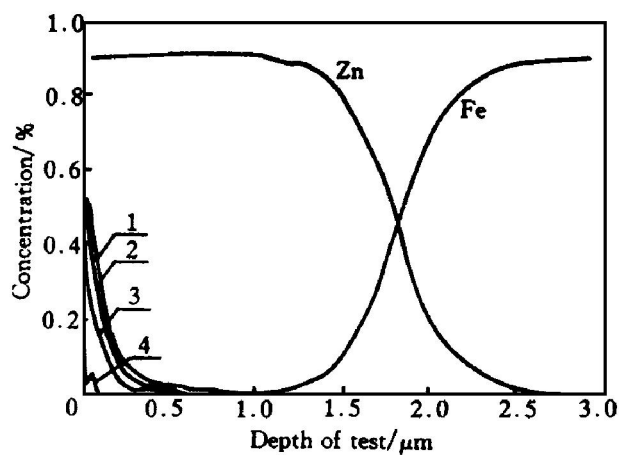


图 1 硫酸盐镀液中含铅试片的 GDS 分析

Fig. 1 GDS analysis of samples contained lead from sulfate solution

- 1—Concentration of Cr (black patina);
- 2—Concentration of Cr (no black patina);
- 3—Concentration of Pb (black patina);
- 4—Concentration of Pb (no black patina)

是除去硫酸铅的措施以及在钝化前和钝化中对胶体膜采取破胶或溶解的方式, 都可以抑制黑变的发生。

2) 吸附在镀锌层最外表面的硫酸铅胶体膜, 在钝化过程中转化成溶解度更低的铬酸铅, 存在于铬酸钝化膜中, 提高了钝化膜的致密性。

3) 在高温高湿条件下致密的含铅钝化膜阻碍

了氧向锌层的内扩散以及锌离子的外扩散, 促进了欠氧型氧化锌的生成, 从而导致黑变的产生。

[REFERENCES]

- [1] WEN Nai-meng(温乃盟), ZHENG Jian-ping(郑建平) and WEI Zhang-qu(魏涨渠). 铅离子对电镀锌钢板黑变的影响 [J]. Materials Protection(材料保护), 1997, 30(9): 13.
- [2] Ohmura M and Watanabe T. Study on anti-black patina property of zinc plated steel [J]. Iron and Steel (in Japanese), 1983, 69: S1108.
- [3] Higuchi Y and Mizuguchi T. The properties of electrogalvanized steel sheets and the influences of impurities [J]. Material and Process (in Japanese), 1983, 55: S381.
- [4] Kida Y, Kimura T, Okano S, et al. Methode of removing lead ion in zinc sulfate bath [P]. JP62. 20899, 1987.
- [5] Saito M, Katsumi T and Haneda K. Manufacturing of chromated electrogalvanized steel sheets with excellent anti-black patina property and high corrosion resistance [P]. JP4. 20990, 1993.
- [6] Sakayi T, Kamitsune T and Iwai M. The chromated electrogalvanized steel sheets with excellent anti-black patina property [P]. JP4. 285194, 1993.
- [7] Takao K and Kawasaki C. Manufacturing of chromated electrogalvanized steel sheets with excellent anti-fingerprints and anti-black patina property and high corrosion resistance [P]. JP7. 292495, 1996.

Mechanism of black patina on electrogalvanized steel sheets

LI Ning, ZHOU Derui, LI Deyu

(Department of Applied Chemistry, Harbin Institute of Technology, Harbin 150001, P. R. China)

[Abstract] On the basis of finding that lead is the vital factor to bring patina on galvanized steel sheets, two hypothesizes, colloid film of lead sulfate and the codeposition of zinc and lead, were employed. The experiments were carried out on the Tyndall phenomenon in zinc sulfate solution, the electrophoresis on interface, chromate treatment parameters, the cleaning after electroplating and the formation of black patina in high humidity to clarify the form of lead existing in bath, plating and chromate film.

It is found that the colloidal PbSO_4 in bath is adsorbed on the surface plating during electrolysis and gathered in the outer film of passivated zinc plate. It is proved that the adsorption of lead sulfate colloid on plate accelerates the generation of black patina, and the elimination of colloidal lead sulphate before or after passivation will prevent from black patina.

[Key words] black patina; galvanization; lead sulfate colloid

(编辑 朱忠国)