

[文章编号] 1004- 0609(2000) 06- 0926- 04

铅与光照对镀锌层黑变的影响^①

李 宁¹, 黎德育¹, 周德瑞¹, Kurachi Mitsuo²

(1. 哈尔滨工业大学 应用化学系, 哈尔滨 150001; 2. Engineering Department, Kyoto University, Kyoto 606- 8283, Japan)

[摘 要] 在硫酸盐镀锌液中所得的含铅与不含铅的镀锌试片, 经铬酸盐钝化后, 通过湿热试验(HCT)进行了黑变培养。采用试片的表面明度差来表征黑变的程度, 考察了铅和光照对其黑变速率的影响。发现镀液中铅离子的存在使黑变反应的活化能 E_a 从 34 kJ/mol 左右降低到 21 kJ/mol 左右, 从而加速了黑变反应。光照虽然使 E_a 降低了 0.5 kJ/mol, 但同时较大幅度地降低了指前因子 A 的值, 总的作用结果是抑制了黑变的反应。

[关键词] 硫酸盐镀锌; 铅离子; 铬酸盐钝化; 光照; 黑变速率

[中图分类号] TG 171

[文献标识码] A

电镀锌钢板的黑变是严重影响钢板质量的一种镀锌层的初期腐蚀过程。世界各大钢铁厂厂家对防止黑变的对策进行了系统的研究^[1~4]。我们在前一阶段的研究中发现, 铬酸盐钝化使黑变反应的活化能大幅度的升高, 有效地延缓了黑变的进程, 且经钝化后的镀锌层表面的黑变符合 Wagner 方程^[5]。铅的存在极大地提高了黑变的速率, 并发现在硫酸盐镀锌液中, 铅以硫酸铅胶团的形式存在, 在电镀过程中吸附在镀层的最外表面, 凡是除去镀液中硫酸铅的措施以及在钝化前和钝化中对含铅的胶体膜采取破胶或溶解的方法都可以抑制黑变的发生^[6]。尽管已经有人研究了碱性水溶液中的氧化锌粉末的光电行为^[7, 8], 却未见关于镀锌层表面的氧化锌在大气中的腐蚀行为的报道。本文作者设计了在超高级恒温水浴中的湿热腐蚀试验。用汞灯作为光源, 采用镀层表面明度差法, 研究了铅与光照对黑变反应的速率、黑变反应活化能及活化熵的影响, 并对其原因进行了探讨。

1 实验方法

1.1 材料与设备

所用试片为 60mm×80mm×0.6mm 的低碳冷轧钢板, 所用的主要仪器有 CS501 型超级恒温水浴、YQ-Z-48A 型白度颜色测定仪和自镇汞灯。

1.2 镀液及钝化液组成及其规范

本试验所用化学药品均为分析纯, 阳极采用高

纯锌板。镀液在使用前经过 SrCO₃ 除铅、小电流电解及活性炭吸附净化处理。不含铅的镀液及钝化液的组成及处理规范如表 1、表 2 所示。含铅镀液是在不含铅镀液基础上加入 20 mg/L Pb(NO₃)₂ 得到的。

表 1 镀液成分及处理规范

Table 1 Electrolyte composition and electroplating conditions

Electrolyte composition/(mol•L ⁻¹)			
ZnSO ₄ •7H ₂ O	Na ₂ SO ₄	H ₂ SO ₄ (<i>d</i> = 1. 84 g•cm ^{- 3})	
1. 087	0. 845	0. 255	
Electroplating conditions			
<i>J</i> _K /(A•m ^{- 2})	Temperature/ °C	pH	Time/ min
2. 5	25±2	2. 5	15

表 2 钝化液成分和操作条件

Table 2 Passivation solution composition and operation conditions

Passivation solution/(g·L ⁻¹)		Operation conditions		
CrO ₃	BaCO ₃	Temperature/℃	pH	Time/min
60	6	25±2	1.3	20±2

2 实验结果与讨论

2.1 实验结果

从文献[1]可知, 钝化试片的 $\Delta L-t^{1/2}$ 为直线关系, 为此分别将无铅及含铅钝化试片, 在光照及无

① [收稿日期] 2000- 06- 06; [修订日期] 2000- 07- 06

[作者简介] 李 宁(1954-), 女, 副教授, 博士。

光照条件下的明度差 ΔL 对湿热时间的平方根 $t^{1/2}$ 作图, 如图 1, 图 2 所示。

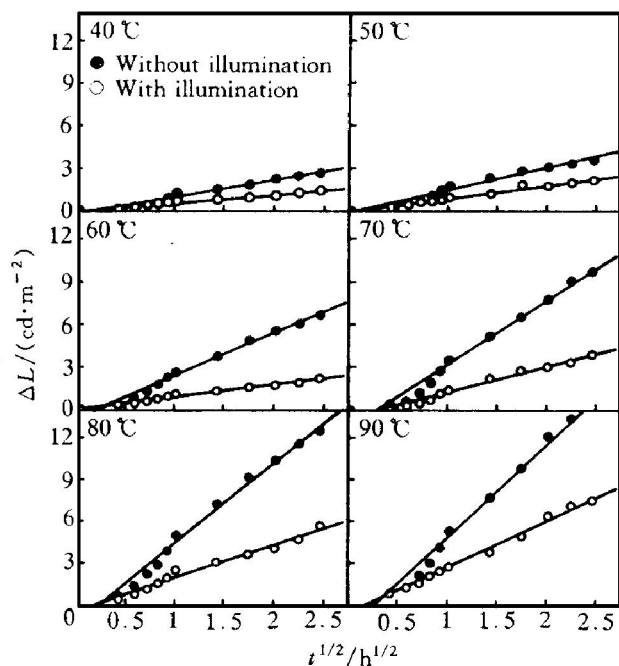


图 1 湿热试验中光照对无铅钝化试片明度差的影响

Fig. 1 Relationship between lightness difference ΔL of chromated sheets without lead and duration time $t^{1/2}$

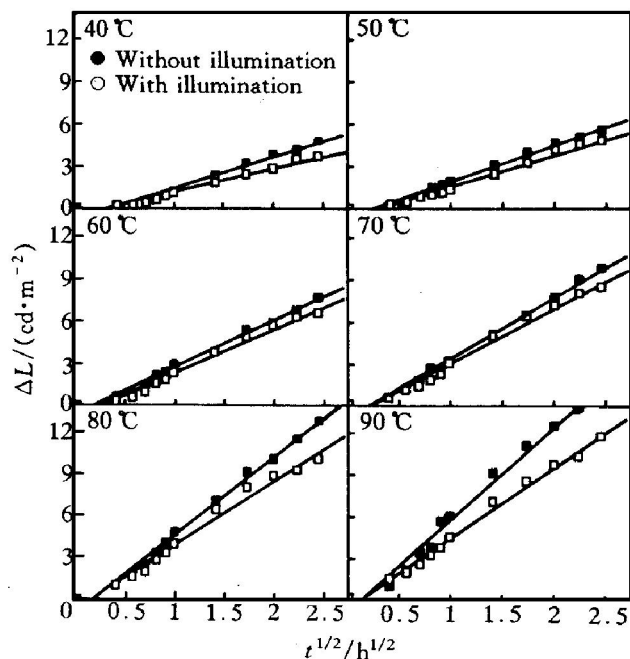


图 2 湿热试验中光照对含铅钝化试片明度差的影响

Fig. 2 Relationship between lightness difference ΔL of chromated sheets with lead and duration time $t^{1/2}$

2.2 结果讨论

对不同温度下的黑变反应速率方程进行曲线拟合, 其拟合方程形式如下:

$$\Delta L = kt^{1/2} + C \quad (1)$$

式中 k 为速率常数, C 为拟合直线截距。

将各方程式的 k , C , r 值(拟合方程的相关性系数)列出, 如表 3 所示。

为了求解黑变过程的活化能, 对 $T^{-1} - \ln k$ 作图, 并对其进行曲线拟合, 结果如图 3 所示。由 Arrhenius 公式有

$$\ln k = \ln A - E_a / (RT) \quad (2)$$

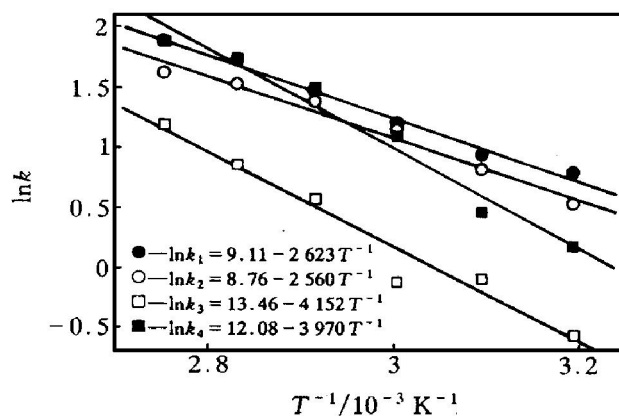


图 3 $\ln k$ 与 T^{-1} 的关系

Fig. 3 Relationship between $\ln k$ and T^{-1}

根据过渡状态理论^[9], 指前因子 A 的表达式为

$$A = \frac{k_B T}{h} e^n (c^0)^{1-n} \exp \left[n + \frac{\Delta_r^\ddagger S_m^\ominus(c^0)}{R} \right] \quad (3)$$

式中 k_B 为玻兹曼常数, h 为普朗克常数, c^0 表示浓度为 $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, n 为所有反应物的系数之和, $\Delta_r^\ddagger S_m^\ominus$ 为黑变反应的标准摩尔活化熵。

从图 3 可以求得:

1) 在无光条件下对于含铅试片
 $E_{A_1} = 21.8 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, $A_1 = 9.05 \times 10^3$;

2) 在光照条件下对于含铅试片
 $E_{A_2} = 21.3 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, $A_2 = 6.37 \times 10^3$;

3) 在无光条件下对于无铅试片
 $E_{A_3} = 34.5 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, $A_3 = 7.01 \times 10^5$;

4) 在光照条件下对于无铅试片
 $E_{A_4} = 33.0 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, $A_4 = 1.76 \times 10^5$ 。

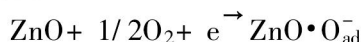
从图 1, 图 2 可知, 光照抑制了黑变的反应速率。虽然从以上的数据可知, 光照使黑变反应的活化能 E_a 略有降低, 但同时光照却使指前因子 A 显著降低。

表 3 黑变拟合速率方程中的速率常数 k 、截距 C 与相关性系数 r Table 3 Rate constant k , intercept C and relativity coefficient r of rate equation of black patina

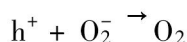
Temperature/ °C	k				C				r			
	k_1	k_2	k_3	k_4	C_1	C_2	C_3	C_4	r_1	r_2	r_3	r_4
40	2.215	1.702	1.201	0.572	-0.697	-0.496	-0.144	0.074	0.986	0.989	0.990	0.987
50	2.543	2.257	1.589	0.914	-0.538	-0.617	-0.132	-0.036	0.993	0.989	0.987	0.992
60	3.326	3.132	2.993	0.886	-0.559	-0.795	-0.514	0.052	0.995	0.990	0.994	0.992
70	4.339	3.980	4.450	1.766	-0.902	-0.913	-1.185	-0.434	0.995	0.990	0.990	0.988
80	5.601	4.601	5.690	2.354	-0.980	-0.676	-1.185	-0.301	0.995	0.991	0.992	0.990
90	6.597	5.062	6.563	3.285	-0.828	-0.528	-1.556	-0.442	0.993	0.996	0.991	0.995

1—Containing lead in solution and without illumination; 2—Containing lead in solution with illumination; 3—Containing no lead in solution and without illuminating; 4—Containing no lead in solution and with illumination

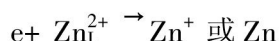
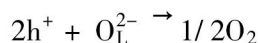
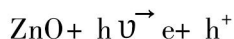
光抑制黑变的原因分析如下: ZnO 具有光致吸脱反应的性质, 在光照下 ZnO 表面所吸附的氧要发生脱附, 使得锌的氧化反应受到抑制。光致吸脱反应中典型的例子就是氧在 ZnO 粉末上的吸脱附反应, 吸附主要是伴随着离子生成(ionsorption)的吸附机理^[10]:



在吸附有阴离子的半导体表面, 由阴离子的吸附引起了半导体内的能带弯曲。在高温真空条件下, 光促进了氧在半导体表面的吸附。在大气中, 当 ZnO 表面充分吸附了氧气之后, 光的照射将引起吸附氧的脱附, 这是由于光照使半导体内部产生电子空穴对, 在表面电场作用下, 空穴(h^+)向外侧, 电子向内侧运动, 空穴到达表面后, 发生如下反应:



因而在光照下, 即使是 ZnO 表面的吸附氧都发生脱附后, 反应还会继续进行, 此时:



式中 O_2^- , ZnO^+ 分别表示在 ZnO 晶格中能够运动的离子。伴随着氧气的析出, 生成的 Zn^+ 或 Zn 便成为了残余 ZnO 半导体中的施主, 使 ZnO 导电率增大。从质量作用定律来看, 氧的脱附抑制了氧化锌的生成, 因而光照降低了黑变的速率^[11]。

3 结论

1) 无论在光照与否、含铅与否的条件下, 钝化钢板的黑变过程都符合 Wagner 方程。

2) 铅是促进黑变的重要因素, 铅的存在极大

地降低了黑变反应的活化能 E_a , 同时铅的存在也降低了光照对黑变的影响程度。

3) 光照使黑变反应活化能略有降低, 但同时使指前因子 A 大幅度地降低, 总的作用结果抑制了黑变反应。

[REFERENCES]

- [1] Masaru O and Tsutomu W. Study on anti-black patina property of zinc plated steel [J]. Iron and Steel, (in Japanese), 1983, 69: S1108.
- [2] Yasusuke I and Masahumi T. Manufacturing of zinc plated steel with excellent anti-black patina property [P]. JP61.9599, 1986.
- [3] Takayuki U, Satoru K and Masaku S. Manufacturing of 2 layers zinc plated steel with excellent anti-black patina property [P]. JP5. 222572, 1994.
- [4] Kenji T and Chikako K. Manufacturing of chromated electrogalvanized steel sheets with excellent anti-fingerprints and anti-black patina property and high corrosion resistance [P]. JP7. 292494, 1996.
- [5] LI Ning (李 宁), YUAN Fang (袁 芳), WANG Chun-sheng (王春生), et al. 电镀锌钢板黑变机理的动力学 [J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals (中国有色金属学报), 1999, 9(4): 827- 832.
- [6] LI Ning (李 宁), ZHOU De-rui (周德瑞) and LI De-yu (黎德育). 电镀锌钢板黑变原因的研究 [J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals (中国有色金属学报), 2000, 10(4): 587- 590.
- [7] Rudd A L and Breslin C B. Photo-induced dissolution of zinc in alkaline solutions [J]. Electrochimica Acta, 2000 (45): 1571- 1579.
- [8] Younan M M. Surface microstructure and corrosion resistance of electrodeposited ternary Zn-Ni-Co alloy [J]. Journal of Applied Electrochemistry, 2000(30): 55- 60.
- [9] FU Xian-cai (傅献彩), SHEN Wen-xia (沈文霞), YAO Tian-yang (姚天扬). Physicochemistry (物理化学)

- [M]. Beijing: High Education Press, 812.
- [10] Hiroshi T. Photoelectrochemistry and energy conversion [M]. Tokyo: Tokyo Kagaku Dojin, 1980. 197.
- [11] Shigeo S, Haruo K, Shiro K, et al. Semiconductive materials and Puremetals [M]. Tokyo: Kyoritsu Publishing Co, 1970. 69.

Effects of lead and illumination on black patina of zinc plating

Li Ning¹, Li De-yu¹, Zhou De-rui¹, Kurachi Mitsuo²

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

2. Engineering Department, Kyoto University, Kyoto 606- 8283, Japan)

[Abstract] The rates of black patina formation chromated zinc plates were studied by surface lightness difference method and humidity cabinet test (HCT), under the conditions with and without illumination. Zinc plates were obtained from sulphate baths with and without lead ion. It was found that lead ion can decrease the activation energy E_a of black patina formation from about 34 kJ/ mol to about 21 kJ/ mol, and accelerates the rate of black patina. Illumination decreases the E_a by 0.5 kJ/ mol, but also decreases pre-exponential factor A to a great extent, and the total effects of illumination withhold the rate of black patina.

[Key words] sulphate zinc plating; lead ion; chromated; illumination; rate of black patina

(编辑 何学锋)