

文章编号: 1004-0609(1999)04-0827-06

电镀锌钢板黑变机理的动力学^①

李 宁 袁 芳 王春生 周德瑞

(哈尔滨工业大学 应用化学系, 哈尔滨 150001)

摘 要: 为探索铬酸盐钝化膜提高镀锌层耐蚀性的机理和研究其发生黑变的初期腐蚀现象, 对电镀锌钢板黑变的动力学规律进行了研究。以湿热实验中镀锌层表面明度差随时间变化的关系来表征钝化和未钝化试片腐蚀的速度, 发现钝化后的镀锌层的腐蚀规律符合 Wagner 方程, 未钝化的镀锌层的腐蚀规律符合对数方程, 并求出了相应的腐蚀反应的活化能。钝化使腐蚀反应的活化能提高了一个数量级以上。实验结果表明该腐蚀是由于氧的向内扩散和锌离子的向外扩散, 钝化膜的存在影响了腐蚀的历程。

关键词: 电镀锌钢板; 铬酸盐钝化膜; 黑变; 腐蚀活化能

中图分类号: TG 171

文献标识码: A

众所周知, 镀锌层的铬酸盐转化膜能大幅度提高镀锌层的耐蚀性, 然而即使是高纯锌镀层的钝化膜, 也会在高温高湿条件下长期保存时出现表面颜色变黑的现象, 并且会因镀液中铅离子等杂质的存在而加速黑变的进程^[1~3], 这给电镀锌钢板带来了严重的质量问题。

为了抑制电镀锌钢板黑变的发生, 人们做了大量的研究工作, 提出了各种各样防护对策^[4~10]。有人认为这种黑变是在高温高湿的环境下由氧的差异充气而造成的间隙腐蚀, 腐蚀产物为欠氧型氧化锌 ZnO_{1-x} (其中 $0 < x < 1$)^[11~14]。但有关该腐蚀的机理及其遵循的动力学规律却未见报道。为此, 我们设计了不同温度下的湿热实验(HCT), 对钝化与未钝化电镀锌钢板表面腐蚀所遵循的动力学规律进行了专门研究。为了排除杂质对黑变的影响, 尤其是铅离子对黑变的影响, 本实验采用的镀液及钝化液是经严格净化处理的。

在考察湿热实验过程中电镀锌钢板表面明度差 ΔL 随时间的变化关系时, 发现在一定条件下, 未钝化的电镀锌钢板的变色符合对数规

律^[15], 而钝化的电镀锌钢板的变色则符合抛物线规律^[16], 并由此确定了这两类腐蚀的控制步骤, 求出了不同温度下电镀锌钢板发生腐蚀变色反应的速度方程及其活化能。

1 实验部分

1.1 实验试样

所用试样均为冷轧低碳钢, 尺寸为 $60 \text{ mm} \times 80 \text{ mm} \times 0.8 \text{ mm}$ 。

1.2 实验设备

- (1) CS501 型超级恒温水浴;
- (2) YQ-Z-48A 型白度颜色测定仪;
- (3) 日本日立公司产 S-570 型扫描电镜;
- (4) 美国产 TN-5502 型 X 射线能谱仪。

1.3 数据取样原则

所有数据均采用 3 平行试片进行测试, 在明度差 ΔL 的测试过程中, 每一试片的两个面定点取值, 所得数据均为 6 次测试结果的平均值。

1.4 处理液的组成及其规范

① 收稿日期: 1999-06-21; 修回日期: 1999-07-19 李 宁(1954-), 女, 副教授, 博士

所用化学药品均为分析纯试剂, 阳极采用高纯锌板, 对镀液在施镀前采用了 SrCO_3 除铅及小电流电解净化处理。处理液组成及规范如表 1 和 2 所示。

2 实验结果与讨论

2.1 实验前后表面形貌及组成变化的讨论

为了明确同一试片在发生黑变前后的形貌及表面元素分布的变化, 在进行黑变培养的 HCT 实验前, 我们将一组钝化试片面积的一半用防水的聚酯胶带封闭, 在 $90\text{ }^\circ\text{C}$ 、相对湿度 $\text{RH} \geq 95\%$ 的条件下, 进行了为期 1 周的实验之后, 再剥下胶带, 发现裸露部分的表面已经变得灰暗。其表面形貌、氧的面分布及组分的能谱测试结果如图 1 所示。

由图 1(a) 可清楚地看到, 钝化膜裸露部分在 HCT 实验中, 发生了明显的变色。

图 1(b) 为变色与未变色部分氧的面分布测量结果, 钝化膜发生变色部分的氧浓度高于未变色的部分, 与此相应的能谱测试结果(如图 2 所示) 也证明了这一点, 因而可以判定黑变是由腐蚀而造成的。

2.2 明度差的测试结果与讨论

分别在 $40, 50, 60, 70, 80$, 及 $90\text{ }^\circ\text{C}$, 相对湿度 (RH) $\geq 95\%$ 的条件下, 对 3 平行试片进

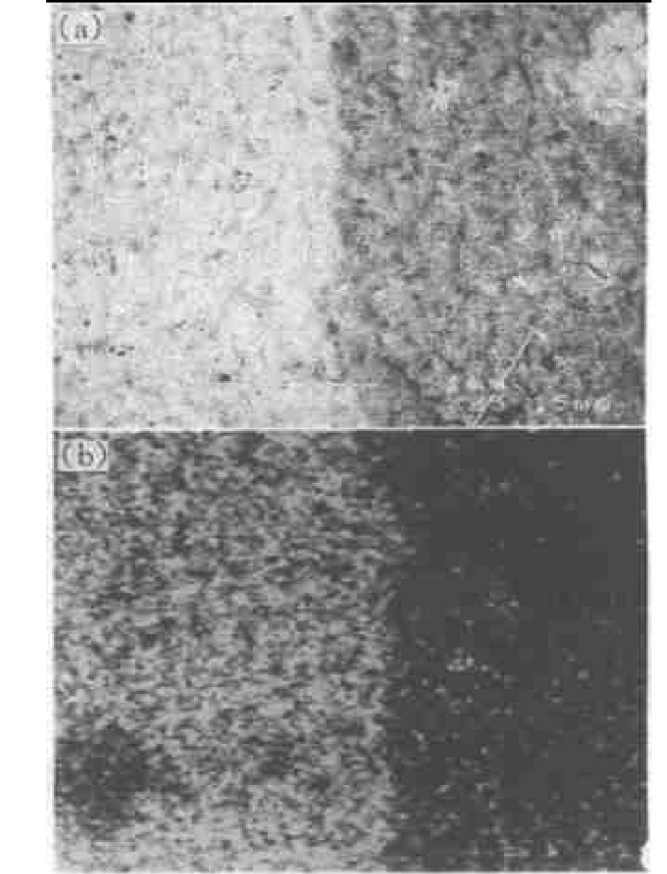


图 1 变色前后 SEM 像(a) 和氧的面分布图(b)

Fig. 1 Scanning electron micrograph of uncovered and sealed passivation film(a) and surface distribution of oxygen on uncovered and sealed passivation film(b)

行明度差 ΔL 随时间 t 变化的测试, 结果如表 3 所示。

表 1 电解液组成及电镀规范

Table 1 Electrolyte composition and electroplating conditions

Electrolyte composition			Electroplating conditions			
$c(\text{ZnSO}_4)$ $/(\text{mol}\cdot\text{L}^{-1})$	$c(\text{Na}_2\text{SO}_4)$ $/(\text{mol}\cdot\text{L}^{-1})$	$c(\text{H}_2\text{SO}_4)$ $/(\text{mol}\cdot\text{L}^{-1})$	$J/(\text{A}\cdot\text{m}^{-2})$	$\theta/^\circ\text{C}$	pH	t/min
1.087	0.845	0.255	2.5	25 ± 2	2.5	15

表 2 钝化液组成及处理规范

Table 2 Passivation solution composition and operation conditions

Passivation solution			Operation conditions			
$c(\text{CrO}_3)$ $/(\text{mol}\cdot\text{L}^{-1})$	$c(\text{BaCO}_3)$ $/(\text{mol}\cdot\text{L}^{-1})$	$c(\text{SiO}_2)$ $/(\text{mol}\cdot\text{L}^{-1})$	$\theta/^\circ\text{C}$	Time in sol, t/s	Time in gas, t/s	pH
0.90	0.03	0.50	25 ± 2	20 ± 2	10 ± 2	1.3

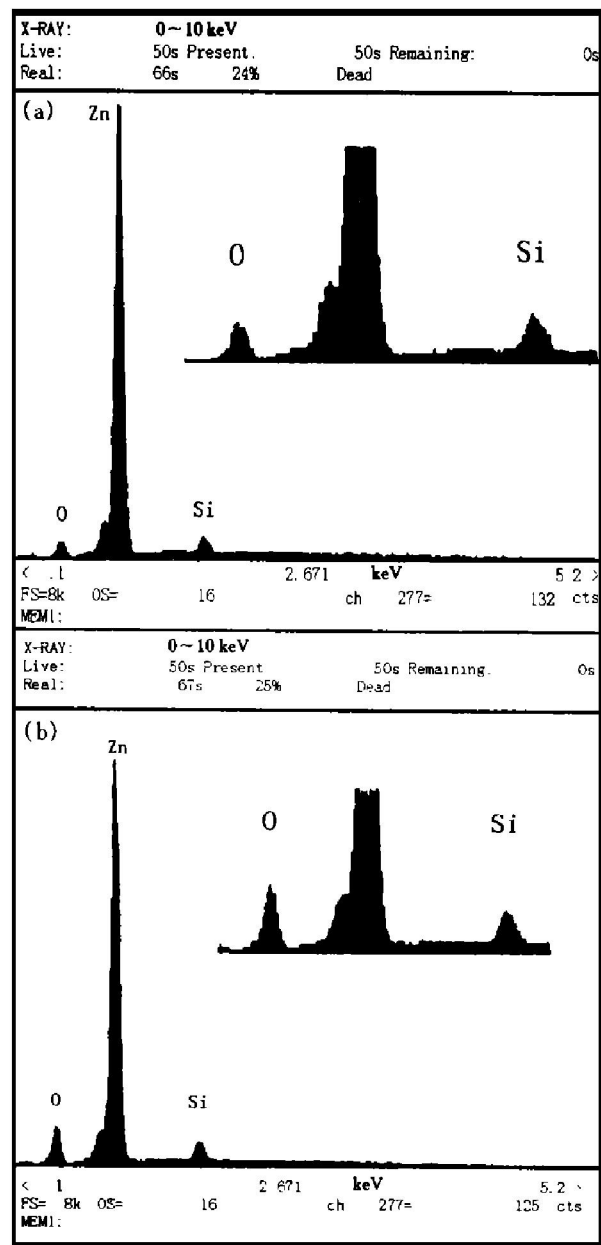


图 2 能谱测试结果

Fig. 2 Result of energy spectrum test

(a) Before changing colour; (b) After changing colour

将未钝化电镀锌试片及钝化电镀锌试片的明度差变化分别对时间作图，如图 3 和 4 所示。

将电镀锌钝化试片的 ΔL 对 $\lg t$ 及未钝化试片的 ΔL 对 $t^{1/2}$ 分别作图，如图 5 和 6。

考察图 5，可看出 70，80 及 90℃ 等较高的温度与 40，50，60℃ 等较低温度条件下的 $\Delta L - \lg t$ 曲线明显不同，前者在 6 h 内，并不成直线关系，而后者却成直线关系。在湿热试验进行到 1 h 以后，其明度差基本保持不变，用金相显微镜仔细观察当时的试片表面形貌，发现已经有白色的 ZnO(白锈)小颗粒在已变成灰色的欠氧形氧化锌 ZnO_{1-x} ($0 < x < 1$) 表面上

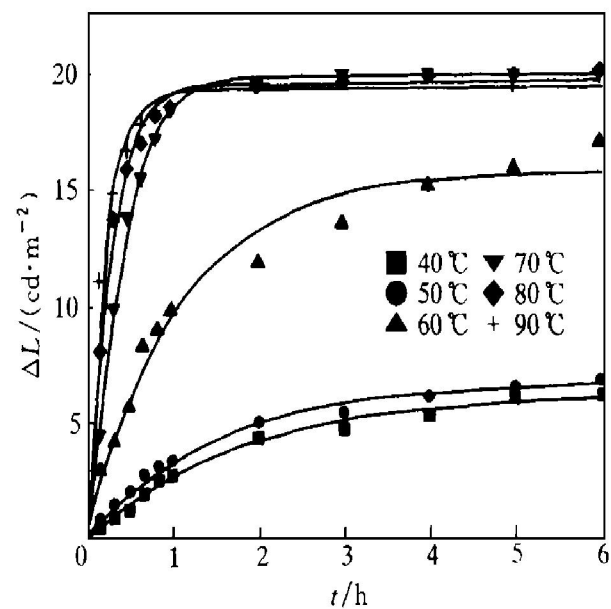


图 3 未钝化试片 $\Delta L - t$ 关系

Fig. 3 Relation between lightness difference of unchromated sheets and time

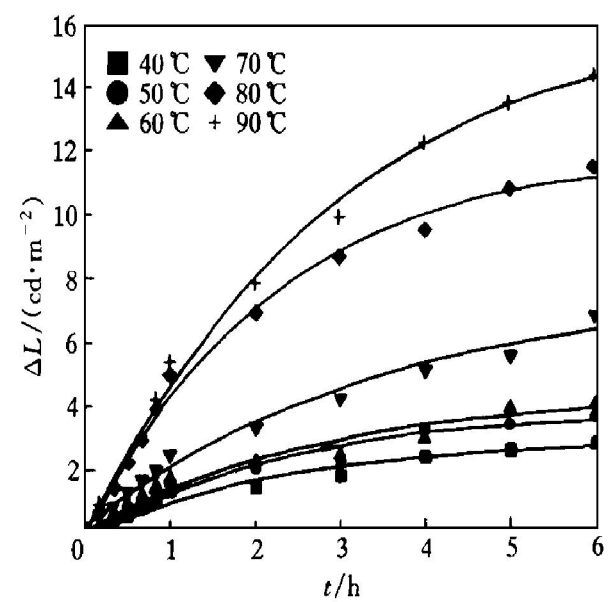


图 4 钝化试片 $\Delta L - t$ 关系

Fig. 4 Relation between lightness difference of chromated sheets and time

生成，因而其腐蚀的程度已不再适合用明度差来表示，故这里仅对 1 h 内的未钝化钢板的腐蚀规律进行讨论。对其作 70，80 和 90℃ 温度下的 $\Delta L - \lg t$ 曲线，结果如图 7 所示。

由图 3 及图 4 可知，钝化与否决定了腐蚀反应的控制步骤，钝化试片的 $\Delta L - t$ 关系符合抛物线规律^[16]，说明腐蚀反应是由扩散步骤控制的；对于未钝化试片，腐蚀初期的 1 h 内，在 40，50，60℃ 条件下，它们的 $\Delta L - \lg t$ 曲线

在整个测试时间范围内很好地符合直线规律;而在 70, 80, 90 ℃条件下, 变色速度很快, 3 条 $\Delta L - \lg t$ 曲线在 1 h 之内也较好地符合直线规律。这说明未钝化试片的腐蚀是由离子或电子的传递步骤所控制的^[16]。

2.3 腐蚀速率方程及表观活化能的计算

2.3.1 钝化时腐蚀速率方程及活化能的计算

对于钝化电镀锌钢板, 由图 6 得到如下

形式的动力学方程:

$$\Delta L = K \cdot t^{1/2} + c \tag{1}$$

不同温度下的动力学方程为

40 ℃: $\Delta L = 1.235 \cdot t^{1/2} - 0.201 \tag{2}$

50 ℃: $\Delta L = 1.818 \cdot t^{1/2} - 0.189 \tag{3}$

60 ℃: $\Delta L = 2.638 \cdot t^{1/2} - 0.732 \tag{4}$

70 ℃: $\Delta L = 3.719 \cdot t^{1/2} - 1.686 \tag{5}$

80 ℃: $\Delta L = 5.146 \cdot t^{1/2} - 1.690 \tag{6}$

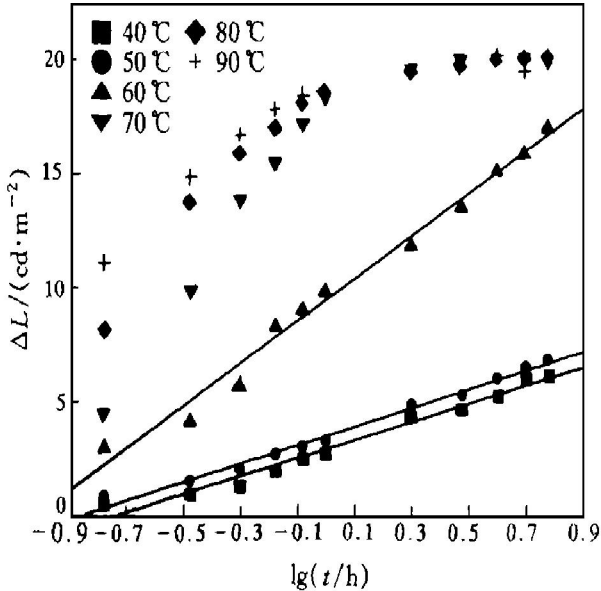


图 5 未钝化试片 $\Delta L - \lg t$ 关系

Fig. 5 Relation between lightness difference ΔL of unchromated sheets and $\lg t$

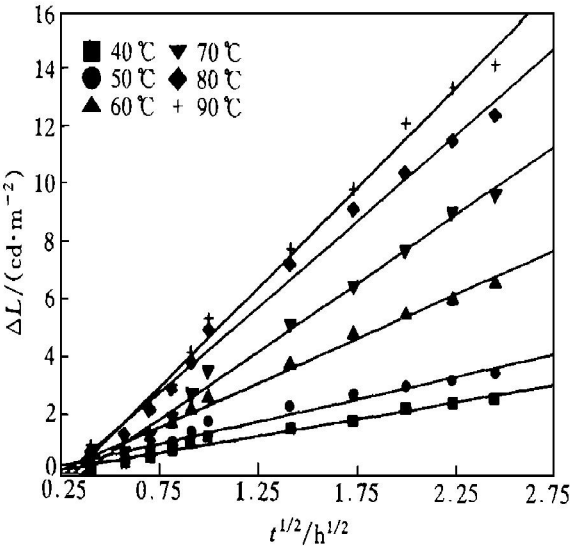


图 6 钝化试片 $\Delta L - t^{1/2}$ 关系

Fig. 6 Relation between lightness difference ΔL of chromated sheets and $t^{1/2}$

表 3 不同温度下试片明度差随时间的变化

Table 3 Changes of lightness difference ΔL with time under different temperature

t/h	$\Delta L / (\text{cd} \cdot \text{m}^{-2})$											
	40 ℃		50 ℃		60 ℃		70 ℃		80 ℃		90 ℃	
	Unchr.	Chr.	Unchr.	Chr.	Unchr.	Chr.	Unchr.	Chr.	Unchr.	Chr.	Unchr.	Chr.
0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
1/6	0.48	0.18	0.84	0.30	2.98	0.53	4.50	0.48	8.09	0.71	11.10	0.94
2/6	0.93	0.38	1.49	0.53	4.16	0.86	9.86	0.77	13.70	1.37	14.86	1.48
3/6	1.24	0.56	1.94	0.80	5.70	1.27	13.78	1.31	15.86	2.21	16.67	2.22
4/6	1.97	0.80	2.71	1.09	8.31	1.74	15.47	1.93	16.96	2.90	17.78	3.07
5/6	2.49	1.07	3.00	1.46	9.03	2.27	17.17	2.79	18.10	3.89	18.37	4.20
1	2.71	1.33	3.22	1.80	9.84	2.66	18.32	3.58	18.52	4.99	18.55	5.38
2	4.34	1.61	4.88	2.33	11.86	3.83	19.47	5.19	19.38	7.24	19.27	7.82
3	4.66	1.89	5.25	2.78	13.54	4.90	19.93	6.56	19.59	9.15	19.63	9.88
4	5.22	2.32	5.97	3.09	15.11	5.59	19.93	7.79	19.80	10.39	19.86	12.18
5	5.97	2.53	6.48	3.32	15.83	6.12	19.97	9.11	19.91	11.55	19.39	13.44
6	6.12	2.73	6.84	3.56	16.95	6.73	19.81	9.70	20.09	12.48	20.22	14.26

Notes: Unchr. —Unchromated; Chr. —Chromated; $\Delta L = L_0 - L_t$

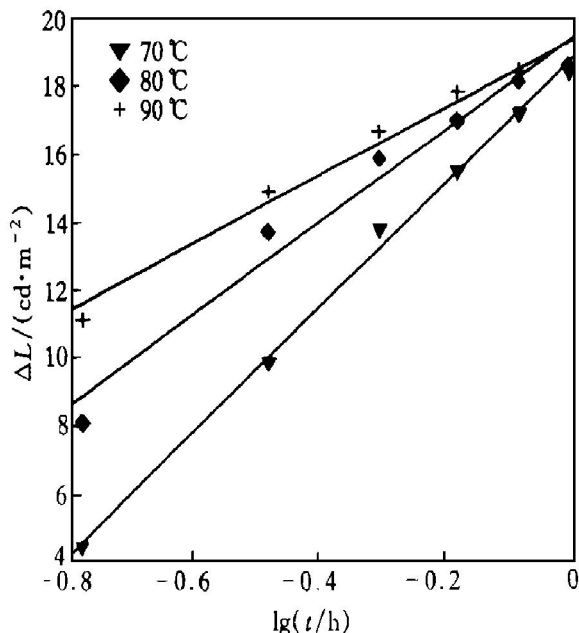


图7 70, 80, 90 °C下未钝化试片
 $\Delta L - \lg t$ 关系(1 h 之内)

Fig. 7 Relation between lightness difference
 ΔL of unchromated sheets and $\lg t$ at
70, 80, 90 °C (in 1 h)

$$90\text{ }^{\circ}\text{C}: \Delta L = 6.993 \cdot t^{1/2} - 2.216 \quad (7)$$

由动力学方程(1)可知,在有钝化膜存在的条件下,腐蚀符合Wagner方程,据此可推知, ΔL 值所表征的物理意义是腐蚀产物的浓度 c 或者是腐蚀生成的氧化膜的厚度 d 。

2.3.2 未钝化时腐蚀速率方程及活化能计算

对于未钝化电镀锌钢板,由图5及图7得到符合对数规律的腐蚀动力学方程

$$\Delta L' = K \cdot \lg t + c' \quad (8)$$

同理,不同温度下未钝化电镀锌钢板的腐蚀动力学方程为:

$$40\text{ }^{\circ}\text{C}: \Delta L = 3.958 \cdot t^{1/2} + 2.907 \quad (9)$$

$$50\text{ }^{\circ}\text{C}: \Delta L = 4.063 \cdot t^{1/2} + 3.487 \quad (10)$$

$$60\text{ }^{\circ}\text{C}: \Delta L = 8.259 \cdot t^{1/2} + 9.421 \quad (11)$$

$$70\text{ }^{\circ}\text{C}: \Delta L = 17.979 \cdot t^{1/2} + 18.615 \quad (12)$$

$$80\text{ }^{\circ}\text{C}: \Delta L = 13.196 \cdot t^{1/2} + 19.229 \quad (13)$$

$$90\text{ }^{\circ}\text{C}: \Delta L = 9.792 \cdot t^{1/2} + 19.180 \quad (14)$$

[注:方程(12), (13)及(14)仅适合1 h 之内的情况]

依据阿仑尼乌斯经验公式

$$K = A \cdot \exp[-E_a/(R \cdot T)] \quad (15)$$

分别将钝化试片的40, 60 °C及70, 90 °C下的两组 K 值代入式(15),并取两次求得的 E_a 的

平均值

$$E_{\text{钝化}} = 3.28 \times 10^4 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1}$$

同理,将未钝化试片的40, 50, 60 °C(70, 80, 90 °C条件下曲线的线性程度不很好,故未对其进行计算)下的 K 值代入式(15),得到 $E_{\text{未钝化}}$ 值,结果如下:

$$E_{\text{未钝化}} = 2.20 \times 10^3 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1}$$

3 结论

(1) 钝化膜的存在使镀锌层表面的腐蚀由电子、离子迁移步骤控制变为扩散控制。

(2) 对于镀锌层,用明度差变化表征腐蚀进行的程度,得如下两组方程:

$$\text{有钝化膜} \quad \Delta L = K \cdot t^{1/2} + c$$

$$\text{无钝化膜} \quad \Delta L' = K' \cdot \lg t + c'$$

(3) 对于未钝化镀锌层,温度的升高使腐蚀反应的活化能大幅度降低,腐蚀变色迅速。

(4) 镀锌层在钝化后,腐蚀反应的活化能由40, 50 °C下的

$$E_{\text{未钝化}} = 2.20 \times 10^3 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1}$$

增至

$$E_{\text{钝化}} = 3.28 \times 10^4 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1}$$

说明钝化有效地延缓了腐蚀的进程。

REFERENCES

- 1 KoKai Tokkyo Koho. JP4. 285194, 1993.
- 2 KoKai Tokkyo Koho. JP64. 11983, 1989.
- 3 KoKai Tokkyo Koho. JP61. 9599, 1986.
- 4 KoKai Tokkyo Koho. JP63. 285194, 1988.
- 5 KoKai Tokkyo Koho. JP61. 207580, 1986.
- 6 KoKai Tokkyo Koho. JP62. 17183, 1987.
- 7 KoKai Tokkyo Koho. JP63. 137180, 1988.
- 8 KoKai Tokkyo Koho. JP1. 177382. 1990.
- 9 KoKai Tokkyo Koho. JP57. 114695, 1982.
- 10 KoKai Tokkyo Koho. JP60. 152680, 1985.
- 11 Sachio Uchida. Iron and Steel(in Japanese), 1986, 72(8): 1013~ 1020.
- 12 Helwig L E. Galvanizers Committee Proceedings,

- 1981, 23(22): 128.
- 13 David C. Metal Finishing, 1996, 94(9): 54.
- 14 Zhu Zufang(朱祖芳). Corrosion Resistance of Non-ferrous Metal and Its Use(有色金属耐蚀性及其应用). Beijing: Chemical Industry Press, 1995, 84.
- 15 Parish R V. The Metallic Elements, London: Longman Group Limited, 1977: 238.
- 16 Zhu Rizhang(朱日彰). High Temperature Corrosion and Resist Heat Corrosion Material (高温腐蚀及耐热高温腐蚀材料). Shanghai: Shanghai Science and Technology Press, 1993: 10.

Kinetic study of black patina on electrogalvanized steel sheets

Li Ning, Yuan Fang, Wang Chunsheng, Zhou Derui

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

Abstract: In order to make clear the mechanism of that the chromate passivation film increases the corrosion resistance of the zinc coating and to study the black patina which is a kind of prime corrosion phenomenon, the dynamic regulation about the black patina of electrogalvanized steel sheets has been studied. The corrosion rate of zinc coating is characterized by the relationships of surface lightness differences of chromated and unchromated sheets with test time in humidity cabinet test (HCT). It is found that corrosion regulation of chromated zinc coating conforms to Wagner equation and that of unchromated zinc coating conforms to logarithm equation, and the corresponding activity energy of the corrosion reaction was figured out. It is also found that the passivation makes the activity energy raise more than one order of magnitude. These experimental results show that the corrosion is caused by the diffusion of oxygen towards inner and the diffusion of zinc ion towards external in passivating film, and the existence of the passivating film affects the corrosion mechanism.

Key words: electrogalvanized steel sheets; passivating film; black patina; activity energy of corrosion

(编辑 吴家泉)