

# 明度差法研究电镀锌铬酸盐钝化膜的耐蚀性

李宁 黎德育 袁芳 周德瑞

(哈尔滨工业大学应用化学系 哈尔滨 150001)

**摘要:**用明度差法研究了电镀锌未钝化及涂覆型钝化试片在湿热实验中的初期腐蚀行为.通过考察明度差  $\Delta L$  随时间及温度的变化关系,发现未钝化镀锌层的初期腐蚀规律符合对数方程,而钝化后的符合 Wagner 方程,即钝化膜的存在改变了腐蚀的历程,使钝化膜内锌离子的外扩散或膜外氧的内扩散成为腐蚀的控制步骤,有效地提高了镀锌层的耐蚀性.采用明度差法可以反映电镀锌钢板腐蚀的程度.

**关键词:** 明度差,钝化膜,腐蚀

中图分类号: TG174, O435.1 文献标识码: A 文章编号: 1005-4537(2000)05-0293-05

## 1 前言

近年来,电镀锌钢板的钝化由涂覆型取代了原有的浸渍型<sup>[1]</sup>,缘为锌层经涂覆型钝化后,可直接在 200℃ 下烘烤,使钝化液与镀锌层直接发生反应,生成致密、连续的钝化膜,而无需经过水洗过程,杜绝了水洗液中六价铬的排放,减少了环境污染.通常涂覆型钝化有三种方式:单纯的铬酸盐钝化、含有磷酸的铬酸盐钝化和含有二氧化硅微粒的铬酸盐钝化.三种钝化的钝化膜在湿热试验中的腐蚀形貌各不相同,特别是含有二氧化硅微粒的钝化膜更有效地抑制了白锈的生长.在这种钝化膜中,二氧化硅微粒位于钝化膜的最外层<sup>[2]</sup>,但和不含 SiO<sub>2</sub> 的钝化膜相比它却在湿热试验(40℃, RH≥95%)的初期发生了黑变,即腐蚀产物不是整比的 ZnO 而是黑灰色的欠氧型氧化锌 ZnO<sub>1-x</sub>.

虽然世界各大钢铁厂家对防止黑变进行了系统的研究<sup>[3-9]</sup>,但却未见有关黑变的动力学研究的报道,这是因为钝化膜的厚度仅为 0.1μm 左右,采用传统的方法对膜内腐蚀产物的成分与含量进行系统的分析与测试十分困难.为此,我们采用了明度差法考察了含有 SiO<sub>2</sub> 微粒的钝化膜对电镀锌层耐蚀的影响过程.

## 2 实验方法

### 2.1 试样准备及实验设备

试片为 60 mm×80 mm×0.6 mm 的低碳冷轧钢板.

实验主要仪器有 CS501 型超级恒温水浴, YQ-Z-48A 型白度颜色测定仪。

## 2.2 镀液及钝化液组成及其规范

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  $\text{SrCO}_3$  除铅、小电流电解及活性炭吸附的净化处理。镀液组成及工艺如表 1 所示。所用钝化液中的  $\text{SiO}_2$  为酸性  $\text{SiO}_2$ , 其平均粒径为 20 nm, 硅含量为 20%。形成的钝化膜中, 铬的含量为  $50 \text{ mg/m}^2$ , 硅的含量为  $70 \text{ mg/m}^2$ 。

Table 1 Electrolyte composition and electroplating conditions

Electrolyte composition/ $\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$			Electroplating conditions			
$\text{ZnSO}_4\cdot 7\text{H}_2\text{O}$	$\text{Na}_2\text{SO}_4$	$\text{H}_2\text{SO}_4$ ( $d = 1.84 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ )	$D_K/\text{A}\cdot\text{m}^{-2}$	$t/^\circ\text{C}$	pH	time/min
1.087	0.845	0.255	2.5	$25 \pm 2$	2.5	15

## 2.3 明度差 $L$ 的物理意义及测试方法

明度值  $L$  可以表征物体漫反射的能力, 也叫做明度指数, 其值与红、黄、蓝三色的漫反射因数( $R_x$ 、 $R_y$ 、 $R_z$ )有关, 关系式如下:

$$L = 116(R_Y/100)^{1/3} - 16Y_{10}$$

式中  $Y_{10}$  - 亮度刺激值;  $R_Y$  - 漫反射因数。

理想漫反射体的明度值  $L$  等于 100, 无量纲。为了表征镀锌试片表面明度的变化, 将未进行湿热腐蚀前的试片的明度值定为  $L_0$ , 以后每测出一个明度  $L$  后, 白度计便自动减去  $L_0$ , 给出明度差值  $\Delta L$ 。  $\Delta L$  表征了试片明度的变化情况, 实验中均采用平行测试。

前期研究结果表明, 镀锌层在湿热条件下变黑是由其表面生成欠氧型  $\text{ZnO}_{1-x}$  (其中  $0 < x < 1$ ) 所致<sup>[10]</sup>, 并发现  $\text{ZnO}_{1-x}$  的生成量越大, 其表面明度  $L$  值下降越大, 并成线性关系。实验中发现, 表面粗糙度变化不大, 对明度值的影响不大。在高温腐蚀研究中, 通常用腐蚀产物的浓度、颜色、膜层厚度来表征其腐蚀的程度, 但在大气腐蚀中, 却未见用漫反射能力(明度)来表征腐蚀程度的报道, 本工作采用明度差  $\Delta L$  随时间  $t$  的变化来表征镀锌钢板的初期腐蚀速度。

## 3 结果与讨论

分别在  $40\sim 90^\circ\text{C}$  (温度间隔为  $10^\circ\text{C}$ ) 的温度范围内、相对湿度  $\text{RH} \geq 95\%$  的条件下, 对双平行的试片进行不同时刻的  $\Delta L$  值测试, 将不同温度下电镀锌钝化与未钝化试片的明度差  $\Delta L$  分别对时间  $t$ 、 $\lg t$  和  $t^{1/2}$  做图, 如图 1、图 2、图 3 所示。

由图 2 可确定在腐蚀的初期, 未钝化层在  $40^\circ\text{C}$ 、 $50^\circ\text{C}$ 、 $60^\circ\text{C}$  的条件下, 腐蚀速率方程符合对数规律,  $\Delta L' = K' \cdot \lg t + C'$

$40^\circ\text{C}$ 、 $50^\circ\text{C}$  及  $60^\circ\text{C}$  温度下未钝化镀锌层的腐蚀速率方程为 ( $R$  为相关系数):

$$40^\circ\text{C} \quad \Delta L = 3.958 \cdot \lg t + 2.907 \quad (R = 0.9888) \quad (1)$$

$$50^\circ\text{C} \quad \Delta L = 4.063 \cdot \lg t + 3.487 \quad (R = 0.9932) \quad (2)$$

$$60^\circ\text{C} \quad \Delta L = 8.259 \cdot \lg t + 9.421 \quad (R = 0.9933) \quad (3)$$

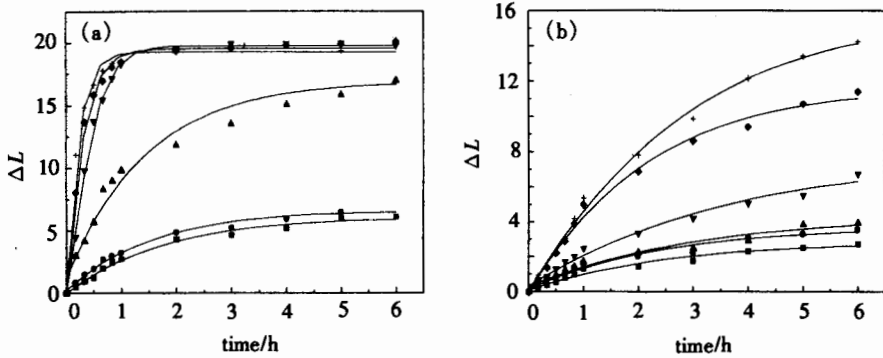


Fig.1 Curves of lightness difference  $\Delta L$  of (a) unchromated, (b) chromated sheets vs time( $t$ )  
 ■ 40°C, ● 50°C, ▲ 60°C, ▼ 70°C, ◆ 80°C, + 90°C

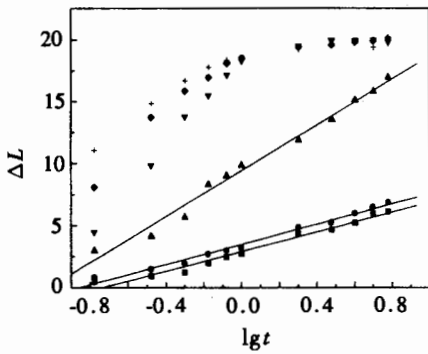


Fig.2 Curves of lightness difference  $\Delta L$  of unchromated sheets vs  $\lg t$   
 ■ 40°C, ● 50°C, ▲ 60°C, ▼ 70°C, ◆ 80°C, + 90°C

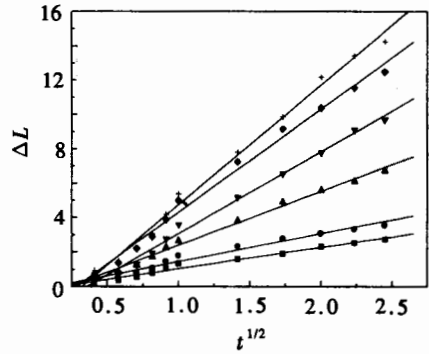


Fig.3 Curves of lightness difference of chromated sheets vs  $t^{1/2}$   
 ■ 40°C, ● 50°C, ▲ 60°C, ▼ 70°C, ◆ 80°C, + 90°C

由图 3 可确定钝化镀锌层在腐蚀初期, 在 40~90°C 的温度区间内, 其腐蚀速率方程符合抛物线规律,  $\Delta L = K \cdot t^{1/2} + C$

40~90°C 温度下的速率方程为:

$$40^\circ\text{C} \quad \Delta L = 1.235 \cdot t^{1/2} - 0.201 \quad (R = 0.9888) \quad (4)$$

$$50^\circ\text{C} \quad \Delta L = 1.818 \cdot t^{1/2} - 0.189 \quad (R = 0.9846) \quad (5)$$

$$60^\circ\text{C} \quad \Delta L = 2.638 \cdot t^{1/2} - 0.732 \quad (R = 0.9968) \quad (6)$$

$$70^\circ\text{C} \quad \Delta L = 3.719 \cdot t^{1/2} - 1.686 \quad (R = 0.9968) \quad (7)$$

$$80^\circ\text{C} \quad \Delta L = 5.146 \cdot t^{1/2} - 1.690 \quad (R = 0.9957) \quad (8)$$

$$90^\circ\text{C} \quad \Delta L = 6.993 \cdot t^{1/2} - 2.216 \quad (R = 0.9967) \quad (9)$$

上述未钝化镀锌层及钝化镀锌层在不同温度 and 不同时间的湿热实验结果表明, 镀锌层钝化与否决定了其抗黑变的能力. 采用明度差法可以表征这种黑变的动力学方程, 钝化改变了镀锌层

腐蚀的初期历程,并发现这种锌层的变色腐蚀虽然是在湿热条件下发生的,但与金属高温氧化的规律相同,未钝化锌层的初期腐蚀速度符合对数方程,钝化锌层符合抛物线方程。

Table 3 Three rate equation of metal oxidation at high temperature

Equation type	Form	Control steps
对数速度方程	$x = K \cdot \ln(t + t_0) + C$ 或 $1/x = B - K \cdot \lg t$	电子迁移
抛物线速度方程	$X^2 = K \cdot t + C$	离子扩散
直线速度方程	$X = K \cdot t + C$	界面反应过程

表中: $x$  可以代表氧化膜的厚度,单位面积金属的耗氧量,转变成氧化物的金属量或其他的一些量等; $t$  代表时间, $t_0$  代表金属氧化的起始时间, $K$  代表反应速度常数, $B$  和  $C$  是常数。

参照表 3<sup>[11,12]</sup>中所列的金属高温氧化的速率方程及对控制步骤的判断,结合实验数据可以明确,电镀锌层无论钝化与否,在湿热条件下的腐蚀速率都有着其固有的规律性,尽管钝化膜极薄但它能够有效的抑制镀锌层的初期腐蚀,改变腐蚀的历程。

## 4 结论

用明度差法可以表征镀锌层的初期腐蚀程度.镀锌层在湿热条件下的初期腐蚀规律与金属在高温条件下的腐蚀规律相似.未钝化镀锌层的初期腐蚀符合对数规律,钝化镀锌层的初期腐蚀符合抛物线规律.钝化膜的存在改变了腐蚀的历程,可能使腐蚀的控制步骤由电子迁移变成离子扩散.

## 参考文献:

- [1] 臨田俊明.化成処理塗覆技術の進歩[A].日本鋼鉄協会,西山紀念技術講座(第138回)[C].東京,1991
- [2] 高橋彰,仲沢真人.シリカを添加したクロメート皮膜の断面構造[J].表面技術,1995,46(5):76-78
- [3] 大村勝,渡辺勉.亜鉛ぬき鋼板の黒変現象の検討[J].材料とプロセス,1983,68:S1108
- [4] 耐黒変性、化成処理性、耐スクラッチ性に優れた熔融亜鉛系ぬき鋼板およびその製造方法[P].特開昭61-207580
- [5] 耐黒変性に優れた熔融ぬき鋼板の製造方法[P].特開平5-33311.
- [6] 耐黒変化表面处理鋼板及び耐黒変化処理方法[P].特開平2-140294
- [7] 耐黒変色性に優れた亜鉛ぬき鋼板の製造方法[P].特開平61-9599
- [8] 耐黒変性に優れた耐食クロメート処理電気亜鉛ぬき鋼板の製造方法[P].特開平4-20990
- [9] 耐黒変性および耐材料間腐蝕性に優れた亜鉛ぬき鋼板の製造方法[P].特開昭57-114695
- [10] 王春生.电镀锌钢板黑变机理的研究[D].哈尔滨工业大学,1998
- [11] 朱日彰.高温腐蚀及耐热高温腐蚀材料[M].上海:上海科学技术出版社,1993.110
- [12] Birks N, Meier G H. Introduction to High Temperature Oxidation of Metals[M]. London: Edward Arnold Ltd, 1983. 40

## ANTICORROSION PROPERTIES OF CHROMATED GALVANIZING COATINGS USING LIGHTNESS DIFFERENCE METHOD

LI Ning, LI Deyu, YUAN Fang, ZHOU Derui

(*Applied Chem. Dept. of Harbin Inst. of Tech., Harbin 150001*)

**Abstract:** The initial corrosion behaviors of unchromated and chromated galvanizing coatings have been studied in humidity cabinet tests (H. C. T.) by lightness difference method. The changes of lightness difference ( $\Delta L$ ) with time and temperature show that the initial corrosion behavior of coatings conforms to logarithm equation while that of chromated coatings conforms to Wagner equation. This means chromating film improved anticorrosion properties of galvanizing coatings through changing corrosion course, that is, making the outward diffusion of zinc ion in chromating film and the inward diffusion of oxygen rate determination step (R. D. S.). At the same time, the simple method was found to be available in indicating corrosion degree of galvanized steel. The relationship between changes of surface lightness difference  $\Delta L$  and test time of chromated galvanized steel sheets and unchromated one, has been examined in this paper, using the method of humidity cabinet test (H. C. T.). It has been sure that chromated film changes the rate determination step (R. D. S.) of corrosion reaction, and establishes kinetic equation of corrosion.

**Key words:** galvanized chromate film, corrosion degree, lightness difference