

doi: 10.3969/j.issn.1001-3849.2021.12.004

不同金属杂质对碱性锌酸盐镀锌层结构及耐蚀性的影响

吕 玲^{1*}, 王力强¹, 廖广其¹, 詹中伟², 张 骐², 孙志华²

(1. 成都飞机工业(集团)有限责任公司, 四川 成都 610092; 2. 中国航发北京航空材料研究院航空材料先进腐蚀与防护航空科技重点实验室, 北京 100095)

摘要:碱性锌酸盐镀锌体系镀液成分简单、镀层结构致密, 废水易于处理, 因而有望取代氰化物镀锌。然而, 由于镀液中不含强配位剂, 因此镀液对杂质的敏感性较高。为了有效保证镀层质量, 本文采用三维视频显微镜、电化学测试等方法系统的研究了 Fe^{2+} 、 Pb^{2+} 、 Cu^{2+} 等常见金属杂质离子对镀层形貌、耐蚀性及晶粒取向的影响。结果表明, 铁杂质在 0.05 mol/L 的浓度范围内, 对于镀锌层外观无明显的影响, 但会降低其耐蚀性, 而且会抑制锌在 (110) 晶面方向上的生长速度。铜离子浓度大于 0.01 mol/L 时降低了镀层外观质量和耐蚀性, 而且降低了锌层的 (110) 晶面的强度, 提高了其 (100) 与 (101) 的晶面强度。铅离子含量达 0.001 mol/L 以上会极大影响镀层外观以及耐蚀性, 同时它也降低了锌层 (110) 晶面的强度。

关键词:碱性锌酸盐体系; 金属杂质; 镀层结构; 耐蚀性; 晶粒取向

中图分类号: TG174.453

文献标识码: A

Influence of Different Metal Impurities on Structure and Corrosion Resistance of Zinc Coating Formed in Alkaline Zincate System

LYU Ling^{1*}, WANG Liqiang¹, LIAO Guangqi¹, ZHAN Zhongwei², ZHANG Qi²,
SUN Zhihua²

(1. Chengdu Aircraft Industrial (Group) Co., Ltd., Chengdu 610092, China; 2. Aviation Key Laboratory of Science and Technology on Advanced Corrosion and Protection for Aviation Material, AECC Beijing Institute of Aeronautical Materials, Surface Engineering Institution, Beijing 100095, China)

Abstract: Alkaline zincate plating system has the simple bath composition, the dense coating structure and the easy treatment of wastewater, so it is expected to replace cyanide zinc plating. However, the bath does not contain strong complexing agents, so it had higher sensitive to impurities. In order to effectively ensure the quality of the coating, the influence of Fe^{2+} , Pb^{2+} , Cu^{2+} and other common metal impurities on the morphology, corrosion resistance and grain orientation of the coating were studied by three-dimensional video microscope, electrochemical testing in this paper. The results showed that the iron impurity within the concentration of 0.05 mol/L had no obvious effect on the appearance of the zinc coating, but it would reduce the corrosion resistance of coating and inhibited the growth rate of zinc in the direction of (110). When the concentration of copper ions was greater than 0.01 mol/L, the appearance quality and corrosion resistance of the coating were reduced, the strength of (110) crystal plane of zinc coating is reduced and the strength of (100) and (101) crystal planes was increased. If the content of lead ion was up to 0.001 mol/L, it would greatly affect the appearance and corrosion resistance of the

收稿日期: 2020-12-14

修回日期: 2021-02-17

作者简介: 吕玲, 女, 工程师

coating, meanwhile it also reduces the strength of (110) crystal plane of zinc coating.

Keywords: alkaline zincate system; metal impurities; coating morphology; corrosion resistance; grain orientation

镀锌层对钢铁基体起着非常好的电化学保护作用,是保护钢铁腐蚀最经济有效的方法。长期以来,氰化镀锌在电镀工艺中一直占主导地位;但由于CN⁻严重危害人体及环境,因此其使用遭到限制。近年来,人们开始逐步关注无氰镀锌体系,提出了氯化钾镀锌、碱性锌酸盐镀锌、铵盐镀锌及硫酸盐镀锌等多种工艺。其中,由于碱性无氰镀锌是由氰化镀锌演变过来,其性能上也更接近氰化镀锌。但是,碱性无氰镀锌的基本成分是氧化锌与氢氧化钠,缺少对金属杂质有很强络合能力的氰化钠,因此碱性无氰镀锌的镀层质量较易受到杂质离子的影响,如铅、铜、铁等离子影响^[1-3]。

在碱性无氰镀锌电镀生产中,多采用不溶性的铅系合金,如铅锡、铅银等合金等,作为电镀阳极。但是在实际工作中,这些不溶性的阳极板还是存在着一定的溶解速率,导致镀液中铅杂质的增加,从而对镀锌层产生影响^[3]。除此之外,电镀件在进入电镀槽进行电镀前,都要进行一些相应的前处理,而在这些前处理步骤中杂质离子也很容易跟随着镀件进入镀液中,此外由于大部分的前处理槽都为铁基体,并且镀件的挂具也大多为铁制品,电镀过程中又经常出现挂具掉入镀槽中的情况,从而引入了铁离子^[4];另外,电镀的导电铜排也会在镀液中溶解,从而引入杂质铜离子。因此,在电镀过程中,镀液总是不可避免的会混入上述离子,从而最终对镀锌层的质量造成了影响。抛开镀层的外观变差不说,镀层的其他重要性能也会受到影响,像耐蚀性、涂漆性等,尤其是铅杂质离子进入镀液后,会使得镀锌层发黑,这成为了碱性镀锌工艺的重要研究课题^[5]。

温乃盟^[6]等研究发现Pb²⁺离子可以影响镀锌层的结晶沉积取向,导致镀锌钢板初期耐蚀性改变,从而使镀锌钢板黑变。李宁^[7]等研究了微量元素在硫酸盐镀锌体系中对镀层外观形貌、显微组织、结晶择优取向和耐蚀性的影响,结果表明不同的杂质对镀层的外观、显微组织以及晶面的择优取向的影响不同;铅离子的引入降低了镀层的外观质量和(002)晶面的强度,铜离子的引入使镀层的外观质量和(002)

晶面的强度均得到提高,起到了无机光亮剂的作用。尚书定等^[8]指出钾盐镀锌溶液中的铁离子会降低电镀液的分散能力和深镀能力,降低镀液的稳定性,使镀液浑浊、发黄,同时会影响所得镀层的可钝化性。朱学松^[9]研究表明铜、镍、铁等金属离子对对镀层外观质量、微观形貌和耐黑变性能有负面影响。但是在碱性锌酸盐镀锌液中对不溶性阳极所溶出的金属杂质离子影响的系统研究尚未见报道。

本文采用三维视频显微镜、电化学测试等系统研究了Fe²⁺、Pb²⁺、Cu²⁺等常见金属杂质离子对镀层形貌、耐蚀性及晶粒取向的影响,确定杂质离子的容忍浓度;研究结果可为碱性锌酸盐镀锌体系的应用提供技术支持。

1 试验

1.1 电镀工艺流程

试验材料为Q235钢;镀锌工艺流程为:除锈→水洗→碱性除油→二次水洗→弱酸活化→二次水洗→碱性无氰镀锌→二次水洗→吹干。其中,除油液由60~80 g/L NaOH、35~55 g/L Na₃PO₄、30~50 g/L Na₂CO₃、10~20 g/L Na₂SiO₃和去离子水配制,温度60~70 °C,除尽为止。活化采用体积分数10%的硫酸浸泡30~60 s。碱性锌酸盐镀锌溶液主要成分为:17 g/L ZnO,150 g/L NaOH;12~24 mL/L添加剂A(聚季铵盐)和0.4~2.0 mL/L添加剂B(烟酸类的磺化盐);电流密度为2.5 A/dm²,电镀温度为30 °C。

在上述镀锌工艺条件不变的前提下,以七水合硫酸亚铁的形式分别依次向碱性镀锌液中加入0.001 mol/L、0.005 mol/L、0.01 mol/L、0.03 mol/L、0.05 mol/L的铁离子,研究铁离子杂质对镀锌层结构及耐蚀性的影响;以五水合硫酸铜的形式分别依次向碱性镀锌液中加入0.001 mol/L、0.005 mol/L、0.01 mol/L、0.04 mol/L的铜离子,研究铁离子杂质对镀锌层结构及耐蚀性的影响;以三水合乙酸铅的形式分别依次向碱性镀锌液中加入2×10⁻⁵ mol/L、5×10⁻⁵ mol/L、7×10⁻⁵ mol/L、0.0001 mol/L、0.001 mol/L、0.01 mol/L的铅离子。

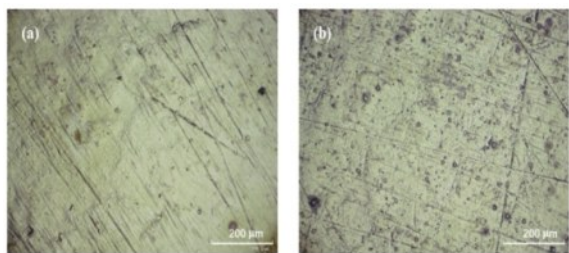
1.2 镀层结构及耐蚀性评价

镀层制备后,采用 KH-7700 三维显微镜对镀层的微观形貌进行观察,放大倍数为 50 倍。通过 Bruker D8-Advance A25 X 射线衍射仪分析膜层相结构。利用 CHI604D 电化学工作站测试带镀层试样的 Tafel 曲线表征其耐蚀性。实验采用三电极体系,镀件作为研究电极,铂片作为辅助电极,饱和甘汞电极(SCE)作为参比电极;腐蚀溶液为 3.5 wt% NaCl 溶液, pH=7.0。Tafel 曲线测试以开路电位作为基准电位,扫描范围在其 ± 0.60 V 范围内,扫描速率为 5 mV/S,试片在盐水中浸泡 15 min 待稳定开路电位以后进行测试。测试完成后采用电化学工作站自带的分析软件对数据进行拟合处理,得到腐蚀电位和腐蚀电流,可用来表征镀锌层膜耐蚀性能。

2 结果与讨论

2.1 铁离子杂质对镀层外观及耐蚀性的影响

当镀液中混入铁离子杂质后,在 0.05 mol/L 范围内,铁离子对碱性镀锌层外观无明显影响;整体上看,所有镀层外观较细致平整,没有出现针孔,镀层比较合格。采用 KH-7700 三维显微镜对不同镀层进行微观形貌观察,结果见图 1;其中图 1(a)为不含铁离子杂质的镀层;图 1(b)为在含 0.05 mol/L 铁离子的镀液中所得的镀层。由图可知,相比于不含杂质的原始镀层,加入 0.05 mol/L Fe^{2+} 后,镀层表面略显粗糙、暗淡,结晶相对粗大,存在少量气泡和黑色斑点。



(a) 0 mol/L Fe^{2+} (b) 0.05 mol/L Fe^{2+}

图 1 铁离子杂质对镀锌层微观形貌的影响

Fig. 1 Effect of iron ion impurities on the micro-morphology of zinc coating

对不同浓度 Fe^{2+} 杂质镀液中所得的镀层进行动电位极化曲线测试,结果如图 2 所示,表 1 为相应的拟合结果。由图 2 和表 1 可知,当镀液中的铁离子浓度增加时,镀层的自腐蚀电位正移,自腐蚀电流密度

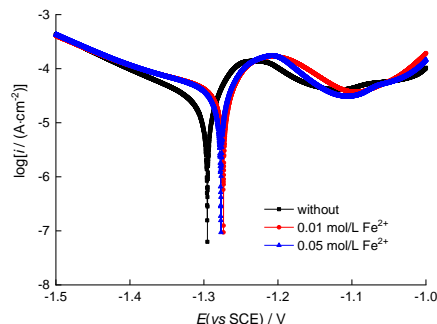


图 2 在含不同浓度铁离子杂质的镀液中所得镀层的 Tafel 曲线

Fig. 2 Tafel curve of zinc coating formed in the bath containing different concentrations of iron impurities

略有增加。自腐蚀电位由 -1.296 V(SCE) 正移至 -1.273 V(SCE), 自腐蚀电流密度由 8.992 mA/cm^2 增加至 10.19 mA/cm^2 , 这可能是电镀过程中微量的铁离子在镀层中沉积, 而铁的电极电位比锌的电极电位略正, 导致镀锌层的自腐蚀电位正移, 同时由于电位差的存在导致镀层出现电偶腐蚀, 腐蚀速度加快, 镀层耐蚀性略微降低。结合镀层外观及耐蚀性判断, 碱性锌酸盐镀锌溶液中的铁离子浓度应该控制在 0.05 mol/L 以内。

表 1 图 2 中 Tafel 曲线的拟合结果

Tab.1 Fitting results of the Tafel curve in Fig. 2

杂质离子	含量/(mol·L ⁻¹)	E_{corr}/V	$I_{\text{corr}}/(\text{A} \cdot \text{cm}^{-2})$	b_c	b_a
Fe^{2+}	0	-1.296	8.992×10^{-3}	0.161	0.052
	0.01	-1.274	9.404×10^{-3}	0.190	0.050
	0.05	-1.273	1.019×10^{-2}	0.221	0.057

2.2 铜离子杂质对镀层外观及耐蚀性的影响

加入铜杂质离子后所得的镀层外观, 当铜离子浓度为 0 mol/L~0.01 mol/L 时镀层整体合格, 与原始镀层无明显差异。然而, 当铜离子浓度达到 0.01 mol/L 时开始得到不合格镀层。如图 3 所示, 镀层变的暗淡, 镀层表面可以明显观察到一条条的树枝状的痕迹, 且有气泡分布。而当铜杂质的浓度达到 0.04 mol/L 时, 镀层变得非常粗糙, 上面布满气泡和黑色斑点, 并且有局部脱落现象, 这势必会严重的影响镀锌层的耐蚀性。

对不同浓度 Cu^{2+} 杂质镀液中所得的镀层进行动

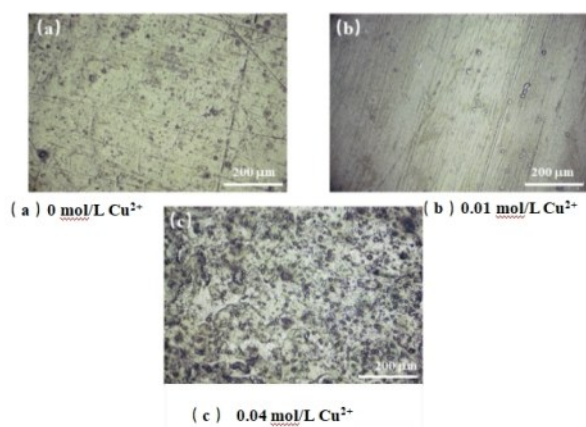


图3 铜杂质对镀锌层微观形貌影响

Fig.3 Effect of copper ion impurities on the micromorphology of zinc coating

电位极化曲线测试,结果如图4所示,表2为相应的拟合结果。由图4可知,当镀液中混入 Cu^{2+} 杂质后,所得镀层的自腐蚀电流密度明显增大、耐蚀性变差。当铜离子浓度为 0.01mol/L 时,镀锌层的自腐蚀电位正移,这也是由于镀层中含有微量的沉积铜,高电位的铜和低电位的锌构成电偶腐蚀,导致镀层电位正移,腐蚀速度增加。而当铜离子浓度增大到 0.04mol/L 时,自腐蚀电位发生负移,自腐蚀电流密度明显增加;这可能是由于铜离子为 0.04mol/L 时镀层质量较差,镀层溶解速度增加导致固液界面双电层金属一侧负电荷的积累,电位降低。

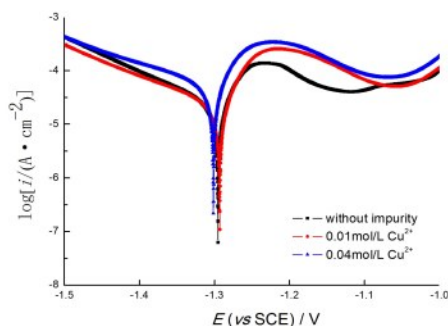


图4 在含不同浓度 Cu^{2+} 杂质的镀液中所得到镀锌层的Tafel曲线

Fig.4 Tafel curve of zinc coating formed in the bath containing different concentrations of copper impurities

表2 图4中Tafel曲线的拟合结果

Tab.2 Fitting results of the Tafel curve in Fig. 4

杂质离子	含量/(mol·L ⁻¹)	E_{corr}/V	$I_{\text{corr}}/(\text{A} \cdot \text{cm}^{-2})$	b_c	b_a
Cu^{2+}	0	-1.296	8.992×10^{-3}	0.161	0.052
	0.01	-1.293	1.103×10^{-2}	0.173	0.042
	0.04	-1.301	1.277×10^{-2}	0.203	0.053

2.3 铅离子杂质对镀层外观及耐蚀性的影响

当铅离子浓度小于 0.0001mol/L 时所得的镀层表面光亮,与无金属杂质所得到的镀锌层外观无明显差异。但是铅离子浓度继续增加时,无法得到外观合格的镀层。图5给出了在不同铅离子杂质溶液中所得到镀层的微观形貌。由图可知,当镀液中铅离子浓度达到 0.001mol/L 时,镀层灰暗,且比较粗糙,呈雾状、海绵状,表面存在着黑斑和缺陷;而当铅离子浓度达到 0.01mol/L 时,镀层发黑严重,且出现了腐蚀坑,镀层性能已受到严重影响。

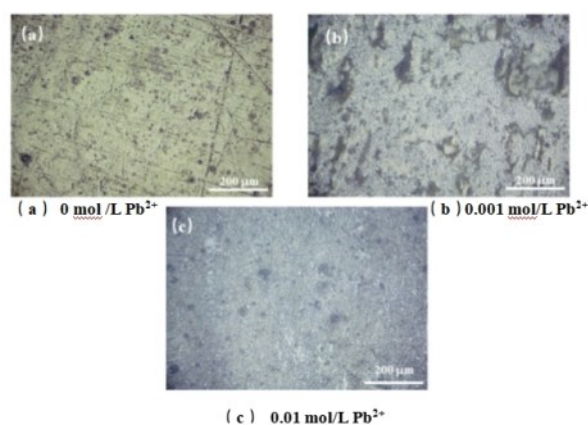


图5 铅离子对镀锌层微观形貌影响

Fig. 5 Effect of lead ion impurities on the micromorphology of zinc coating

对含不同浓度铅离子杂质镀液中所得到的镀层进行动电位极化曲线测试,结果如图6所示,表3为相应的拟合结果。图6表明铅离子浓度在 $0\text{mol/L} \sim 0.010\text{mol/L}$ 的范围内增加时,镀锌层的自腐蚀电位不断负移、自腐蚀电流增大。这表明铅离子严重影响了镀锌层的质量,使镀锌层耐蚀性严重恶化,镀层阳极溶解占主导作用,表现为随着铅离子浓度增加,自腐蚀电位正移,自腐蚀电流密度增加。温乃盟^[6]等也认为铁、铜、铅三种杂质中,铅杂质对碱性无氰镀锌的影响最大,铁杂质的影响最小。

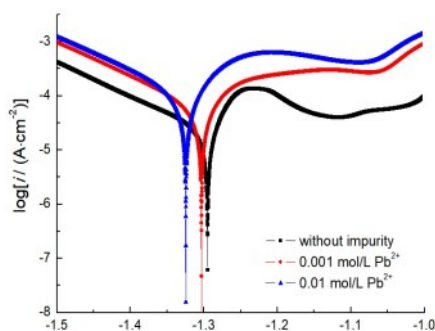


图 6 在含不同浓度 Pb^{2+} 杂质的镀液中所得到镀层的 Tafel 曲线

Fig.6 Tafel curve of zinc coating formed in the bath containing different concentrations of lead impurities

表 3 图 6 中 Tafel 曲线的拟合结果

Tab.3 Fitting results of the Tafel curve in Fig.6

杂质离子	含量/(mol·L ⁻¹)	E_{corr}/V	$I_{\text{corr}}/(\text{A} \cdot \text{cm}^{-2})$	b_c	b_a
Pb^{2+}	0	-1.296	8.992×10^{-3}	0.161	0.052
	0.001	-1.303	1.415×10^{-2}	0.155	0.104
	0.01	-1.325	1.827×10^{-2}	0.157	0.092

2.4 不同金属杂质对镀层晶面织构系数的影响

镀锌层的耐蚀性除了和镀层中其他金属的沉积有关,如铁、铜的沉积导致的电偶腐蚀,还与镀锌层的晶面取向有关^[7,10]。为了明确各杂质离子对于镀锌层晶面织构系数的影响,对每种杂质离子镀液中得到的镀层作 X 射线衍射分析,结果如图 7 所示。采用织构系数化来表示(hkl)晶面的择优取向变化:

$$\text{TC}_{(\text{hkl})} = \frac{I_{(\text{hkl})}/I_{0(\text{hkl})}}{\sum (I_{(\text{hkl})}/I_{0(\text{hkl})})} \times 100\% \quad (1)$$

式中 $I_{(\text{hkl})}$ —锌沉积层晶面的衍射强度, s^{-1} ; $I_{0(\text{hkl})}$ —标准锌粉末晶面的衍射强度, s^{-1} 。不同种类杂质条件下所制备镀锌层的晶面织构系数如表 4 所示。

研究表明(110)晶面择优取向的镀锌层具有更高的耐蚀性^[10]。在不含杂质的原始槽液中所得到的镀锌层择优取向为(110)方向,其织构系数为 91.4%。因此,原始镀层具有良好的耐蚀性。当槽液中含有 0.03 mol/L 铁离子时,镀层的择优取向仍然是(110)晶面,并且(110)晶面的织构系数 91.5%,其(110)晶面的织构系数略有增加。从择优取向的角度分析,铁杂质对镀层的择优取向没有明显影响,镀层应该具有较好的耐蚀性,但是极化曲线结果表明铁杂质会导致镀锌层电位正移,腐蚀速度增加。

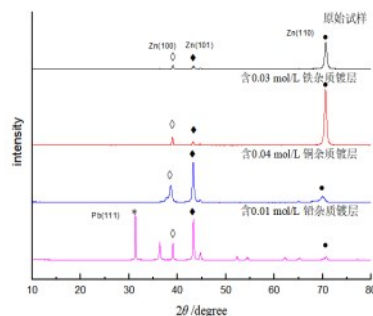


图 7 在含不同金属杂质的镀液中所得到镀层的 XRD 谱

Fig.7 XRD spectra of zinc coatings obtained in the solutions containing different metal impurities

当槽液中含有 0.04 mol/L 铜杂质时,(110)晶面的织构系数由 91.4% 降低至 19.8%,镀层的择优取向变为(101)晶面。当槽液中含有铅离子时,镀锌层出现了 Pb(111)晶面的衍射峰,镀锌层的择优取向也是(101)晶面。与(110)晶面相比,锌(101)晶面的耐蚀性较差^[10]。镀液中的铜、铅等杂质导致镀锌层晶面的择优取向,使镀锌层的择优取向由(110)晶面变为(101)晶面,这也许是铜、铅杂质导致镀层耐蚀性变差的主要原因。

表 4 在不同金属杂质的镀液中所得到镀层的晶面织构系数

Tab.4 Texture coefficient (TC) of the crystal plane of zinc coating in the solutions containing different metal impurities

杂质种类	$\text{TC}_{100}/\%$	$\text{TC}_{101}/\%$	$\text{TC}_{110}/\%$
原始试样	1.0	0.7	98.3
含 0.03 mol/L 铁杂质	7.1	1.4	91.5
含 0.04 mol/L 铜杂质	28.0	52.2	19.8
含 0.01 mol/L 铅杂质	29.6	57.9	12.5

3 结论

(1)对于碱性镀锌体系,铁离子杂质的含量在 0.05 mol/L 以内时,对镀层的外观与微观形貌影响较小。而铜离子和铅离子会对镀层产生较大影响,当铜离子浓度小于 0.01 mol/L 时,镀层的外观无明显变化,但一旦浓度达到该值后,就开始产生树枝状镀层,镀层开始变粗糙;当铅离子含量在 0 mol/L ~ 0.0001 mol/L 时,镀层不会受到太大影响,而铅含量达到 0.001 mol/L 时,镀层开始变黑,甚至烧焦,呈现雾状。

(2)任何金属杂质的引入都使锌镀层的自腐蚀电流增大、腐蚀速度加快,镀层耐蚀性变差;尤其是铜离子和铅离子。为了保证镀层耐蚀性,铁离子杂质不宜超过 0.05 mol/L;铜离子杂质浓度要小于 0.01 mol/L;铅离子含量须低于 0.001 mol/L。

(3)铁离子浓度在 0.05 mol/L 以内时,镀锌层与不含杂质的原始镀层结构相近,表现为(110)晶面的择优取向;而当铜离子浓度达到 0.01mol/L 以及铅离子浓度达到 0.001 mol/L 时,锌层晶面指数发生了改变,表现为(101)晶面的择优取向。

参考文献

- [1] Ault A. R., Frazer E J, Effects of certain impurities on zinc electrowinning in high-purity synthetic solutions[J]. Journal of Applied Electrochemistry, 1988, 18(4): 583-589.
- [2] Mackinnon D J, Brannen J. M., Kerby R. C. The effect of lead on zinc deposit structures obtained from high purity synthetic and industrial acid sulphate electrolytes[J]. Journal of Applied Electrochemistry, 1979, 9(1): 55-70 .
- [3] 李宁, 黎德育, 何局化, 等. 硫酸盐镀锌过程中金属杂质的影响[J]. 电镀与环保, 2000(5): 12-14.
Li N, Li D Y, He J H, et al. Effects of metallic impurities on sulphate galvanizing[J]. Electroplating & Pollution Control, 2000(5): 12-14 (in Chinese).
- [4] 何生龙. 环保锌中金属杂质的秘密[J]. 电镀与涂饰, 2005(8): 52-53.
He S L. Secrets of metal impurities in alkaline cyanide-free zinc electroplating bath[J]. Electroplating & Finishing, 2005(8): 52-53 (in Chinese).
- [5] 俞钢强. 中国镀锌工业的发展及对锌的需求[J]. 世界有色金属, 1999(8): 3-5.
- Yu G Q. Development of Chinese zinc plating industry and its demand for zinc[J]. Word Nonferrous Metals, 1999(8):3-5 (in Chinese).
- [6] 温乃盟, 郑建平, 魏涨渠. 铅离子对电镀锌钢板黑变的影响[J]. 材料保护, 1997(9):13-15+49.
Wen N M, Zheng J P, Wei Z Q. Effects of Pb ion on the formation of black paitina of galvanized steel sheet[J]. Materials Protection, 1997(9):13-15+49 (in Chinese).
- [7] 李宁, 线恒泽, 黎德育, 等. 微量元素对镀锌层微观结构的影响[J]. 材料科学与工艺, 2001(1): 88-90.
Li N, Xian H Z, Li D Y, et al. Effect of trace elements on zinc deposit microstructure[J]. Materials Science and Technology, 2001(1): 88-90 (in Chinese).
- [8] 尚书定. 钾盐镀锌溶液中铁杂质的影响及消除[J]. 电镀与涂饰, 1999(4): 58-60.
Shang S D. Effect of iron impurities on zinc plating in potassium salts solutions and its elimination[J]. Electroplating & Finishing, 1999(4): 58-60 (in Chinese).
- [9] 朱学松. 杂质对高速镀锌层微观形貌及耐蚀性的影响[D]. 沈阳: 沈阳理工大学, 2009.
Zhu X S. Influence of Impurity on the Micromorphology and Corrosion Resistance of High-Speed Zinc Coating [D]. Shenyang: Shenyang Ligong University, 2009 (in Chinese).
- [10] 杜楠, 舒伟发, 赵晴, 等. (110)晶面全择优取向镀锌层的制备及其耐蚀性能[J]. 中国有色金属学报, 2013, 23(2): 426-433.
Du N, Shu W F, Zhao Q, et al. Preparation of zinc electrodeposits with (110) lattice plane fully preferred orientation and its corrosion resistance[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2013, 23(2): 426-433 (in Chinese).