

# 添加剂对电镀锌稀土转化膜成膜作用机理的研究

Effects of Additives on Formation Interaction Mechanism of Rare Earth Conversion Coating of Zinc Plating

章江洪<sup>1</sup>, 张英杰<sup>2</sup>

(1 昆明理工大学 理学院, 昆明 650093;

2 昆明理工大学 冶金与能源工程学院, 昆明 650093)

ZHANG Jiang-hong<sup>1</sup>, ZHANG Ying-jie<sup>2</sup>

(1 Faculty of Science, Kunming University of Science and Technology, Kunming 650093, China; 2 Faculty of Metallurgical and Energy Engineering, Kunming University of Science and Technology, Kunming 650093, China)

**摘要:** 采用添加氧化剂和成膜促进剂的化学浸泡法在电镀锌层表面制备稀土转化膜, 氧化剂和成膜促进剂的加入, 对有效形成高耐蚀性的稀土转化膜起到了至关重要的作用。通过电化学测试、形貌分析以及动力学数据计算, 结果表明:  $H_2O_2$  作为氧化剂加入到处理液中, 一方面可加快微阴极发生还原反应, 另一方面通过发生  $H_2O_2$  的还原反应, 促进微阴极区 pH 上升, 有利于形成富含铈的转化膜; 成膜促进剂的加入可改善膜层的外观质量, 其加入的实质是通过有效降低成膜三个反应阶段的表观活化能, 从而实现转化膜生长的促进。

**关键词:** 氧化剂; 成膜促进剂; 稀土转化膜; 成膜机理

**中图分类号:** TG174.44 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-4381(2011)05-0048-05

**Abstract:** It was of great significance to the efficient formation of rare earth conversion coating with high corrosion resistance by using chemical immersion method through the addition of oxidant and promoter of coating-formation for the preparation of rare earth conversion coating on the surface of zinc plating. The results show that through the electrochemistry test, morphology analysis and dynamics data calculation, reductive reaction at micro-cathode is speeded up by the addition of oxidant  $H_2O_2$  into the treatment solution, and promoting the increase of pH within the micro-cathode region, which is favorable to the formation of conversion coating with high content of Ce. The addition of coating-formation promoter can improve the shape quality of the coating, whose essence is to lower effectively the apparent activation energy for coating-formation reaction with three stages, giving rise to the realization of promotion for conversion coating's growing.

**Key words:** oxidant; accelerator; rare earth conversion coating; formation mechanism

对锌及其合金进行钝化处理可有效提高其耐蚀性, 通常采用成本低廉、钝化液稳定、工艺操作简单的铬酸盐的钝化处理工艺。近些年来, 随着人们环境保护意识的增强, 从保护生态环境及人类健康的角度出发, 铬酸盐的使用受到越来越严格的限制, 我国在国务院颁布的《国家中长期科学和技术发展规划纲要》(2006~2020 年) 中, 明确指出把发展环境保护技术放在优先位置, 因此铬酸盐钝化技术将面临严峻挑战。稀土转化膜技术无毒无污染, 同时我国稀土资源极为丰富, 是目前世界上已知稀土储量最多的国家, 因此开发稀土转化膜技术, 将有望作为替代传统铬酸盐工艺

的无铬钝化技术之一<sup>[1-4]</sup>。

稀土转化膜处理技术从最早的单一稀土盐浸泡工艺<sup>[5]</sup>, 逐渐发展到铈-钼处理工艺<sup>[6]</sup>、碱性稀土盐成膜工艺<sup>[7]</sup>、添加成膜促进剂或强氧化剂的稀土盐浸泡工艺<sup>[1,4]</sup>、熔盐浸泡工艺<sup>[8]</sup>、多步浸泡工艺<sup>[9]</sup>等, 从工艺操作条件及转化膜防蚀效果等角度来看, 添加氧化剂和成膜促进剂的化学浸泡法可以缩短成膜时间、简化操作步骤, 且所制膜层具有较高的耐蚀性能, 故添加成膜促进剂或强氧化剂的稀土盐浸泡工艺最具发展潜力。

本研究在前期工作中采用有机合成法合成出含羰基的高效成膜促进剂 BN, 在该成膜促进剂与氧化剂

$\text{H}_2\text{O}_2$  的共同作用下,已在电镀锌表面制备出耐中性盐雾实验达 50h 的稀土转化膜,因此本研究将在前期工作的基础上,研究成膜促进剂 BN 及氧化剂  $\text{H}_2\text{O}_2$  对稀土转化膜成膜的作用机理。

## 1 实验

### 1.1 试样的准备

镀锌层的制备:采用氯化钾体系 ( $\text{ZnCl}_2$  60~100g·L<sup>-1</sup>, KCl 180~240g·L<sup>-1</sup>, 开缸剂 20mL·L<sup>-1</sup>, 光亮剂 10mL·L<sup>-1</sup>, 调整剂 10mL·L<sup>-1</sup>, pH 值 4.5~5.5, 电流密度 1.5A·dm<sup>-2</sup>), 在室温下电镀 20min, 镀层厚度采用 HCC-24 涂层测厚仪进行测定, 试样镀层厚度 6~10μm。

稀土转化膜的制备:将刚镀完的镀锌层浸泡于以  $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  为主盐, 30% (质量分数)  $\text{H}_2\text{O}_2$  为氧化剂, BN 为成膜促进剂, pH = 2.4 的处理液中 120s, 水洗干燥待用。

### 1.2 实验方法

微观形貌测量:日立 S-4300 型冷场发射扫描电子显微镜。

循环伏安曲线测量:CHI660C 电化学工作站, 采用三电极体系, 铜片为工作电极, 辅助电极为铂电极, 参比电极为饱和甘汞电极。扫描起始电势为各种体系状态下的稳定电势, 扫描方向先从稳定电势向阴极方向扫描, 直到铜电极上有气泡析出, 这时开始以同样的扫描速率回扫到起始电势, 扫描速率为 10mV·s<sup>-1</sup>。

电位时间曲线测量:采用 CHI660C 电化学工作站, 参比电极用饱和甘汞电极, 辅助电极用铂电极, 工作电极为镀锌件, 用环氧树脂密封, 暴露面积为 10mm × 10mm 的镀锌件试样表面。

表观活化能测定:测定不同处理温度下转化膜的质量增加量。采用的基体材料为铜片, 在处理前准确称取铜片的质量记作  $m_0$ , 转化膜液为最佳工艺条件下的配方。方法如下:在铜基上电镀锌 20min → 水洗 → 出光 → 水洗 → 转化膜处理液处理 → 水洗 → 干燥 → 称重, 记作  $m_i$ , 每次处理完后, 用 1mol·L<sup>-1</sup> 盐酸溶解转化膜及镀层, 干燥待用。在同一处理温度相同处理时间下, 重复 3 次, 取平均值  $\bar{m}$  作为最终的膜层质量增加量, 即  $\bar{m} = (m_1 + m_2 + m_3) / 3$ 。

## 2 结果与讨论

### 2.1 氧化剂 $\text{H}_2\text{O}_2$ 的作用机理

以电镀锌件作为工作电极, 研究对比工作电极在 1<sup>#</sup> (30g·L<sup>-1</sup>  $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$ ) 溶液及 2<sup>#</sup> (30g·L<sup>-1</sup>  $\text{Ce}$

( $\text{NO}_3$ )<sub>3</sub> + 15mL·L<sup>-1</sup>  $\text{H}_2\text{O}_2$ ) 溶液中的循环伏安曲线和成膜过程电位时间曲线。

#### 2.1.1 成膜过程电位时间曲线

图 1 为镀锌层在 1<sup>#</sup>, 2<sup>#</sup> 溶液中的成膜电位时间曲线, 可以看出, 镀锌层加入到 30g·L<sup>-1</sup>  $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$  溶液时, 5s 内电位迅速下降, 镀锌层发生溶解, 然后电位一直处于稳定阶段, 表明在单纯  $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$  溶液中很难形成转化膜; 而加入氧化剂  $\text{H}_2\text{O}_2$  后, 镀锌层在 2<sup>#</sup> 溶液中的成膜电位时间曲线开路电位正移, 表明镀锌层在含氧化剂  $\text{H}_2\text{O}_2$  的处理液中易成膜。从曲线的走向上看, 5s 内表现为电位下降, 即镀锌层在溶解, 而 5s 过后, 电位开始上升, 说明镀锌层表面开始成膜, 氧化剂加入到处理液中, 可以促进镀锌层表面生成转化膜。

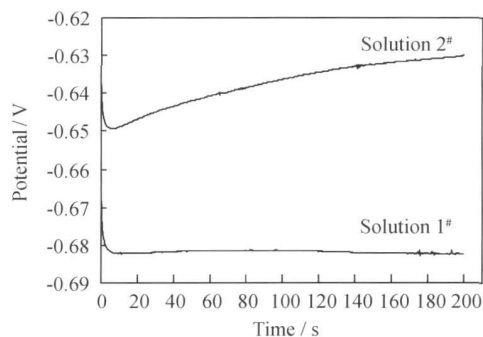
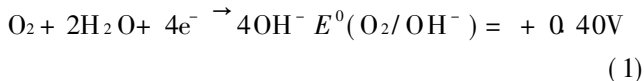


图 1 镀锌层在不同溶液中的电位时间曲线

Fig. 1 Potential-time curves of different treatment on zinc plating

#### 2.1.2 成膜过程循环伏安曲线

图 2 为铜电极在 30g·L<sup>-1</sup>  $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$  溶液中的循环伏安曲线, 该曲线在 -0.78V 处出现了还原电位峰, 实验过程中发现当电位至 -0.78V 的附近时, 未发现气泡产生, 只有当电位增大到 -1.26V 左右时, 铜电极表面上才有气泡产生。分析 1<sup>#</sup> 溶液的成分, 该溶液中阳离子为  $\text{Ce}^{3+}$  及  $\text{H}^+$ , 由于  $E^0(\text{Ce}^{3+}/\text{Ce}) = -2.34\text{V}$ ,  $\text{Ce}^{3+}$  的还原需要较负的电位才可以实现, 在实验扫描的电位仅提供到 -1.26V 左右, 故可排除循环伏安曲线出现的还原电位峰是  $\text{Ce}^{3+}$  的还原峰; 若是溶液中的  $\text{H}^+$  发生还原, 那么电极表面应有气泡产生, 而在 -0.78V 这个电位下, 电极表面是没有气泡生成的, 故也可排除在 -0.78V 电位下是  $\text{H}^+$  发生还原, 而在电位增大到 -1.26V 左右时, 铜电极表面上有气泡产生, 推测在这个电位下可能发生的是  $\text{H}^+$  的还原。由以上分析在 -0.78V 电位下,  $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$  溶液中可能发生的还原反应为氧的还原反应:



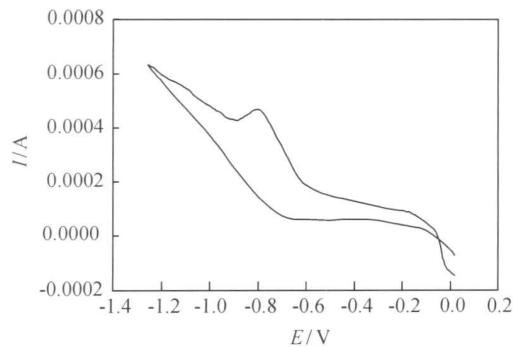


图 2 铜电极在 1# 溶液中的循环伏安曲线

Fig. 2 Cyclic voltammetry of solution 1# on copper electrode

推测- 0.78V 处出现的还原电位峰, 可能为  $O_2$  的 4 电子还原峰, 这说明金属表面微阴极区 pH 上升主要是因为  $O_2$  的 4 电子还原反应所导致的。

图 3 为加入氧化剂  $H_2O_2$  的循环伏安曲线, 该曲线与不加氧化剂  $H_2O_2$  的循环伏安曲线明显不同。首先电流增大了约 1 个数量级, 意味着由于  $H_2O_2$  的加入加快了微阴极发生反应; 其次, 该曲线在- 0.59V 处

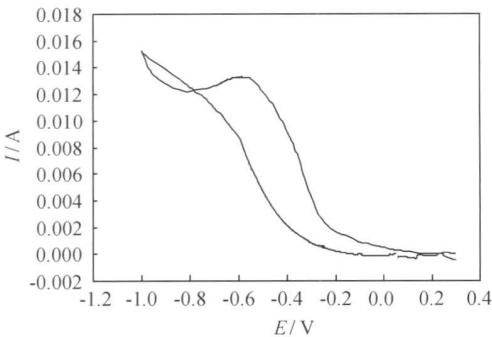
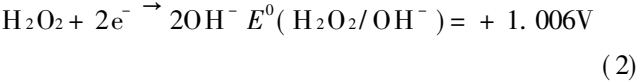


图 3 铜电极在 2# 溶液中的循环伏安曲线

Fig. 3 Cyclic voltammetry of solution 2# on copper electrode

出现了还原电位峰, 推测发生的可能是  $H_2O_2$  的还原, 由于  $H_2O_2$  的还原, 会促使处理液 pH 上升, 此外, 由于  $H_2O_2$  易分解的特性, 产生的  $O_2$  也易发生还原反应, 导致处理液 pH 上升。



通过以上分析, 可以知道加入  $H_2O_2$  对于短时间内形成稀土转化膜起到了至关重要的作用,  $H_2O_2$  的加入的实质: 一方面可加快微阴极发生还原反应, 另一方面通过发生  $H_2O_2$  的还原反应, 促进微阴极区 pH 上升, 让  $Zn^{2+}$ ,  $Ce^{3+}$  及  $Ce^{4+}$  以氢氧化物形式沉积于镀锌层表面, 从而形成富含铈的转化膜。

2.2 成膜促进剂 BN 的作用机理

对比加入成膜促进剂前后, 稀土转化膜的 SEM 形貌及成膜反应的表现活化能。

2.2.1 成膜促进剂对形貌影响

对比加入成膜促进剂组合前后, 转化膜的 SEM 形貌, 考察成膜促进剂对转化膜形貌的影响。

通过图 4 对比加入成膜促进剂组合后转化膜的 SEM 形貌, 明显看出, 成膜促进剂组合的加入对转化膜 SEM 形貌有较大影响。不加促进剂的试样经转化处理后的表面凹凸不平, 转化膜生长时, 呈现无规律形核及生长紊乱现象, 个别转化膜生长点异常生长, 且生长过快形成堆积点, 促使整体的转化膜形态不均匀, 表面产生缺陷组织。在加入成膜促进剂组合后, 镀锌层表面所存在的能量较高的晶体缺陷点首先形核并长大, 这些结晶点没有异常地长大, 当个别点生长到相互接触时停止继续生长, 这样最终形成结构完整、外观均匀的膜层, 这对于改善成膜质量进而提高耐腐蚀性能有很大的好处。

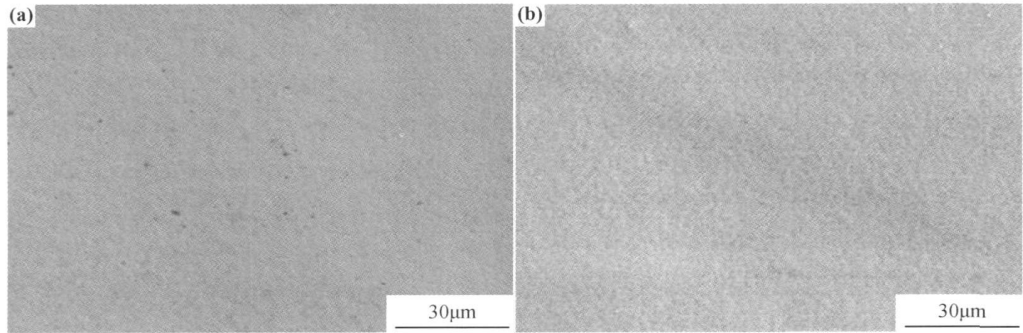


图 4 转化膜的 SEM 形貌 (a) 不加成膜促进剂组合; (b) 加入成膜促进剂组合

Fig. 4 SEM micrographs of rare earth conversion coatings (a) non accelerator; (b) accelerator

2.2.2 成膜促进剂对表现活化能的影响

为测定成膜反应表现活化能, 分别测定不同处理

时间下, 即不同成膜反应阶段的膜层质量增加量与处理时间的关系。

2.2.2.1 不加成膜促进剂成膜反应的表现活化能

表 1 所示为处理温度分别为 23, 40 ℃, 处理时间分别为 1, 3, 10min 时, 处理时间与膜层质量增加量的关系 (未加入成膜促进剂), 其中 23 ℃ 时  $m_0 = 27.4668\text{g}$ , 40 ℃ 时  $m_0 = 27.4645\text{g}$ 。

表 1 不同处理时间下膜层的质量增加量(23, 40 ℃)

Table 1 Increasing mass of rare earth conversion coatings under different treat time (23, 40℃)

Treat time/min	Treat temperature/℃	Sample mass/g			
		$m_1$	$m_2$	$m_3$	$\bar{m}$
1	23	27.4667	27.4674	27.4672	27.4671
1	40	27.4660	27.4669	27.4696	27.4675
3	23	27.4719	27.4726	27.4751	27.4732
3	40	27.4684	27.4679	27.4659	27.4674
10	23	27.4754	27.4759	27.4746	27.4753
10	40	27.4853	27.4876	27.4861	27.4863

由表 1 的数据及式 (3), 可计算出未加入成膜促进剂时, 三个不同成膜阶段的表现活化能, 见表 2。

$$\ln \frac{v_2}{v_1} = \frac{E_a}{R} \left( \frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right) \tag{3}$$

式中:  $v_1$  为 23 ℃ 时单位处理时间内转化膜的质量增加量;  $v_2$  为 40 ℃ 时单位处理时间内转化膜的质量增加量;  $E_a$  为成膜反应的表现活化能;  $R$  为摩尔气体常数 ( $8.314\text{J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$ );  $T_1$  为处理温度 23 ℃;  $T_2$  为处理温度 40 ℃。

表 2 三个生长阶段的表现活化能

Table 2 The apparent activation energy of three growth stages

	Stage 1(1min)	Stage 2(3min)	Stage 3(10min)
$E_a/(\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1})$	127.97	136.46	52.34

从计算出的三个阶段的活化能数值来看, 在未加入成膜促进剂时, 成膜三个阶段的表现活化能分别为 127.97, 136.46, 52.34  $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。

2.2.2.2 加入成膜促进剂的表现活化能

加入成膜促进剂后, 不同成膜反应阶段的膜层质量增加量与处理时间的关系具体见表 3。其中 23 ℃ 时  $m_0 = 27.5657\text{g}$ , 40 ℃ 时  $m_0 = 27.5689\text{g}$ 。

由表 3 的数据及式 (3), 可计算出加入成膜促进剂情况下, 三个不同成膜阶段的表现活化能, 见表 4。

从计算出的三个阶段的活化能数值来看, 第一阶段成膜反应的活化能较小, 故在第一阶段成膜反应速率较快, 为快速成膜阶段, 这主要是由于处理液中大量  $\text{H}_2\text{O}_2$  的存在, 有利于微阴极区的还原反应。第二阶段

表 3 加入成膜促进剂后不同处理时间下膜层的质量增加量(23, 40℃)

Table 3 Increasing mass of rare earth conversion coatings with accelerator under different treat time (23, 40℃)

Treat time/min	Treat temperature/℃	Sample mass/g			
		$m_1$	$m_2$	$m_3$	$\bar{m}$
1	23	27.5712	27.5726	27.5731	27.5723
1	40	27.5707	27.5711	27.5702	27.5707
3	23	27.5748	27.5760	27.5742	27.5750
3	40	27.5932	27.5896	27.5941	27.5923
10	23	27.5790	27.5785	27.5804	27.5793
10	40	27.6113	27.6100	27.6108	27.6107

表 4 加入成膜促进剂后三个生长阶段的表现活化能

Table 4 The apparent activation energy of three growth stages with accelerator

	Stage 1(1min)	Stage 2(3min)	Stage 3(10min)
$E_a/(\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1})$	58.87	114.01	50.88

段成膜反应的活化能最大, 成膜反应速率较慢, 在这一阶段由于转化膜的生成, 微阴极区的还原反应削弱, 与此同时转化膜的溶解速率增加, 导致成膜反应速率减慢。第三阶段活化能下降, 在这一阶段成膜反应与膜溶解反应在竞争中趋于平衡, 膜的生成与膜的溶解均变得容易进行, 成膜反应具有较低的活化能。

将表 2 数据同表 4 数据进行对比, 结果见图 5。

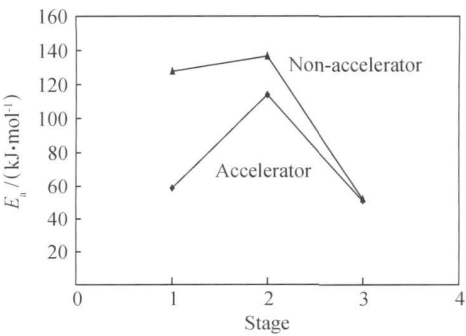


图 5 成膜促进剂对成膜反应表现活化能的影响  
Fig. 5 The influence of accelerator on the apparent activation energy

通过对比加入成膜促进剂前后三个阶段成膜反应的表现活化能, 可以看出, 加入成膜促进剂后, 三个阶段的活化能都有所降低; 其中成膜的第一阶段, 活化能降低的幅度最大, 降低了  $69.1\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ , 第二阶段由于成膜促进剂的加入, 表现活化能降低了  $22.45\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ , 第三阶段则降低了  $1.46\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ ; 这说明成膜促进剂能在成膜反应的瞬间对成膜反应起作用, 能促进稀土转化膜在较短的时间内快速成膜, 从而顺利

地进入到缓慢成膜阶段,而第二阶段成膜反应活化能的降低,同样促进了成膜反应与膜溶解反应在竞争中尽快趋于平衡,促使稀土转化膜平稳生长。

从加入成膜促进剂后,三个阶段成膜反应的表现活化能均降低,说明成膜促进剂是通过降低成膜反应的活化能,从而实现转化膜生长的促进。

### 3 结论

(1)  $\text{H}_2\text{O}_2$  作为氧化剂加入到处理液中,对于短时间内形成稀土转化膜起到了至关重要的作用,  $\text{H}_2\text{O}_2$  加入的实质:一方面可加快微阴极发生还原反应,另一方面通过发生  $\text{H}_2\text{O}_2$  的还原反应,促进微阴极区 pH 上升,利于  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Ce}^{3+}$  及  $\text{Ce}^{4+}$  以氢氧化物形式沉积于镀锌层表面,从而形成富含铈的转化膜。

(2) 成膜促进剂的加入可改善膜层的外观质量,其加入的实质是通过有效降低成膜三个反应阶段的表现活化能,从而实现转化膜生长的促进,其中第一阶段成膜反应活化能降低了  $69.1\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ ,第二阶段降低了  $22.45\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ ,第三阶段则降低了  $1.46\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。

#### 参考文献

- [1] MONTERMOR M F, FERREIRA M G S. Analytical characterization of silane films modified with cerium activated nanoparticles and its relation with the corrosion protection of galvanized steel substrates [J]. *Progress in Organic Coatings*, 2008, 63(3): 330 - 337.

- [2] BLIN F, KOUTSOUKOS P, KLEPETSIANIS P, et al. The corrosion inhibition mechanism of new rare earth cinnamate compounds: electrochemical studies [J]. *Electrochimica Acta*, 2007, 52(21): 6212- 6220.
- [3] MONTERMOR M F, SIMOES A M, CARMEZIM M J. Characterization of rare earth conversion films formed on the AZ31 magnesium alloy and its relation with corrosion protection [J]. *Applied Surface Science*, 2007, 253(16): 6922- 6931.
- [4] MOTTE C, MAURY N, OLIVIER M G, et al. Cerium treatments for temporary protection of electroplated steel [J]. *Surface and Coatings Technology*, 2005, 200(7): 2366- 2375.
- [5] HINTON B R W. The inhibition of aluminum alloy corrosion by rare earth metal cations [J]. *Corrosion Australas*, 1985, 10(3): 12- 17.
- [6] ANDRE D, JEAN P. Study of the deposition of cerium oxide by conversion on to aluminium alloys [J]. *Surface and Coatings Technology*, 2005, 194(1): 1- 9.
- [7] 李久青,田虹,卢翠英. 铝合金稀土转化膜的碱性成膜工艺 [J]. *材料保护*, 1998, 31(9): 11- 13.
- [8] MANSFELD F. Surface modification of aluminum alloys in molten salts containing  $\text{CeCl}_3$  [J]. *Thin Solid Films*, 1995, 270(1): 417- 421.
- [9] FERREIRA M G S, DUARTERR G, MONTEMOR M F, et al. Silanes and rare earth salts as chromate replacers for pre treatments on galvanized steel [J]. *Electrochimica Acta*, 2004, 49(17): 2927- 2935.

收稿日期: 2010-01-11; 修订日期: 2010-11-16

作者简介: 章江洪(1973—),女,博士,副教授,主要从事金属腐蚀与防护研究工作,联系地址: 昆明市一二一大街文昌路 68 号昆明理工大学理学院化学系(650093),E-mail: kmzjhrr@163.com

(上接第 40 页)

#### 参考文献

- [1] LIANG J Z. Planar entry converging flow during extrusion of polymer melts [J]. *Polymer Plastics Technol Eng*, 2007, 46(5): 475 - 480.
- [2] LAUN H M, SCHUCH H. Transient elongational viscosities and drawability of polymer melts in rheology [J]. *Journal of Rheology*, 1989, 33(1): 119- 175.
- [3] REVENU P, GUILLET J, CARROT C. Elongational flow of polyethylenes in isothermal melt spinning [J]. *Journal of Rheology*, 1993, 37(6): 1041- 1056.
- [4] MUKE S, IVANOV I, KAO N, et al. Extensional rheology of polypropylene melts from the rheotens test [J]. *Journal of Non Newtonian Fluid Mechanics*, 2001, 101(1- 3): 77- 93.
- [5] BALDI F, FRANCESCHINI A, RICCO T. Determination of the elongational viscosity of polymer melts by melt spinning experiments: a comparison with different experimental techniques [J].

*Rheologica Acta*, 2007, 46(7): 965- 978.

- [6] BALDI F, FRANCESCHINI A, BIGNOTTI F, et al. Rheological behaviour of nanocomposites based on polyamide 6 under shear and elongational flow at high strain rates [J]. *Rheologica Acta*, 2009, 48(1): 73- 88.
- [7] WAGNER M H, SCHULZE V, GOTTFERT A. Rheotens mastercurves and drawability of polymer melts [J]. *Polymer Engineering and Science*, 1996, 36(7): 925- 935.
- [8] WAGNER M H, BERNNAT A, SCHULZE V. The rheology of the rheotens test [J]. *Journal of Rheology*, 1998, 42(4): 917- 928.

收稿日期: 2010-01-08; 修订日期: 2010-11-16

作者简介: 钟磊(1978—),男,博士,副教授,主要从事聚合物材料流变学方面的研究,联系地址: 广西南宁市清川路 1 号广西华侨学校 A 栋 601(530007),E-mail: leiwin@gmail.com, leiwin@163.com