

添加稀土引致的磷化膜变化与促进机制

邝钜炽

佛山科学技术学院材料与精细化工研究所, 佛山 528000

摘要:用能谱与 SEM 分析,发现加入稀土硝酸盐(REN)后明显提高了无定形晶体 $Zn_2Fe(PO_4)_2$ 在磷化膜表面的覆盖率,而使得膜的耐蚀性能提高.此时膜内相关元素含量比例发生了变化:P 增大,Zn 减小,可见磷对膜耐蚀性的贡献比锌大.讨论认为,稀土硝酸盐是一个有良好载氧能力的催化剂,具有良好的成核促进作用和阴极去极化作用,从而能加速磷化并使膜的耐腐蚀性能提高.

关键词:稀土(RE);稀土硝酸盐(REN);磷化膜;形貌;机制

中图分类号:TG178 **文献标识码:**A **文章编号:**1002-6495(2006)03-0190-02

INFLUENCE OF RARE EARTH NITRATE ADDITION ON ZINC PHOSPHATE COATINGS ON STEEL

KUANG Ju-chi

Institute of Material and Fine Chemicals, Foshan University, Foshan 528000

ABSTRACT: Through observation of surface morphology of the zinc phosphate coatings on a steel by SEM, it was ascertained that the coatings gained in a bath with REN addition, in comparison to the coatings got in a bath without REN, show better corrosion resistance because of increasing of covering rate of $Zn_2Fe(PO_4)_2$ crystals on the surface, as well as of increasing P content, while decreasing Zn content of the coatings. Finally the relevant mechanism was also discussed.

KEY WORDS: rare earth(RE); rare earth nitrate(REN); phosphate coating; mechanism

近年来的研究与应用表明,将稀土硝酸盐添加于磷化液的确能提高磷化的效率和质量^[1-3],但机理的研究仅把 REN 的作用局限于成核促进的层面.本文拟在能谱与 SEM 分析基础上,对其磷化促进机理作系统探讨.

1 REN 引致的磷化膜变化

对 A3 钢磷化(pH=2.32, T=50℃, t=30 min)试样用能谱(EDS)分析,发现无论是加入 0.05 g/L 的单一稀土硝酸盐(REN-1)还是稀土硝酸盐的混合物 RENs(REN-1:REN-2=1:3),磷化膜内相关元素含量比例都发生了变化:磷含量呈上升趋势,而锌含量呈下降趋势(见表1).

对试样作 SEM 扫描,得到该磷化膜形貌图(图1).由图1可见,较之未加稀土的试样(blank),添加 REN-1 后无定形晶体($Zn_2Fe(PO_4)_2 \cdot 4H_2O$) (记为 P)的表面覆盖程度要高得多(前者仅 22%左右,后者已近 80%),而这种无定形晶体是形成高耐蚀性膜的重要因素^[4]. (这对应着膜中 P 的增加

与 Zn 的下降(表1),意味着添加稀土后在膜中晶体 $Zn_2Fe(PO_4)_2$ 比 $Zn_3(PO_4)_2$ (记为 H)占优势,即膜的 P/(P+H)比增大,已有研究表明 P/(P+H)增大有助于提高膜的耐蚀性^[5].实测膜的耐蚀性:RENs 试样 > REN-1 试样 > Blank 试样,可见对磷化膜耐腐蚀性的贡献 P > Zn.

2 REN 对磷化膜形成的促进机制

磷化是在铁基阳极(Fe 溶解)和碳化物阴极(放出 H_2)同时进行的电化学反应过程,反应导致钢铁-溶液界面处 H^+ 浓度下降,阴极表面液层中的磷酸体系朝有利于提高 PO_4^{3-} 组分比例的方向移动, $Zn(H_2PO_4)_2$ 亦发生水解,最终生成的 $Zn_3(PO_4)_2$ 、 $Fe_3(PO_4)_2$ 和 $FePO_4$ 等沉积在阴极区形成磷化膜.

在阳极区产生的 Fe^{2+} 大部分也转成非晶态的磷酸复盐 $Zn_2Fe(PO_4)_2 \cdot 4H_2O$ 膜.当阴极表面液层中 $[Zn^{2+}]^3 [PO_4^{3-}]^2$

Table 1 Chemical composition of coatings vs C_{REN}

elements	mass %		
	blank	REN-1	RENs
P	18.20	19.17	18.43
Zn	49.87	48.95	46.84

收稿日期:2005-12-15 初稿;2006-01-20 修改稿

作者简介:邝钜炽(1955-),男,硕士,副教授,主要从事稀土的应用研究.

Tel:0757-82987651 E-mail:kjc2277@163.com

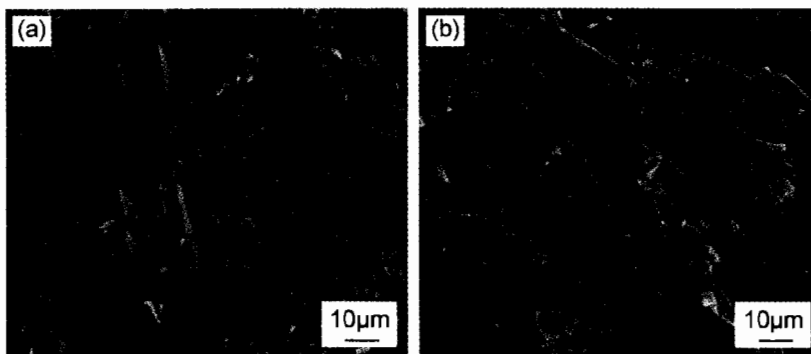


Fig. 1 Comparison of morphology prepared by baths (a) without REN and (b) with 0.05 g/L REN-1

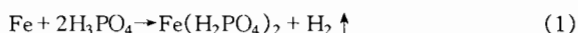
$>K_{sp}Zn_3(PO_4)_2$ 时,在阴极区形成 $Zn_3(PO_4)_2$ 晶态磷化膜(H).阴极与阳极形成的磷酸盐膜不断生长并连接成片.

2.1 REN 的成核促进作用

由于稀土元素具有较大的离子半径,易极化和变形,很容易吸附在基体金属表面形成凝胶,这些 REN 凝胶颗粒是形成磷酸盐晶体的良好晶种,它有效降低了固态磷酸盐新生成的活化能,使之能在低温磷化条件下,阴极区和阳极区也能形成有效的成核活性区,有利于磷酸盐晶粒的形成、细化、均匀,以及晶核的生长、成膜.可见,REN 起到类似钼酸盐表调和细化促进剂的作用,加速了磷化,并使膜孔隙率降低,耐腐蚀性能提高.

2.2 REN 的载氧催化与脱氢去极化作用

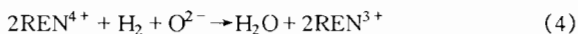
在低温磷化过程中,较低的 H^+ 浓度和低温往往使得阴极的析氢去极化反应难以进行,导致磷化膜无法获得,这主要是由于下面(1)式反应所释放的能量不足以补偿(2)式反应消耗的能量.



而加入 REN 可使反应变得容易.其原因可能是 RE 的独特的镧系特性,可以稳定于 +3、+4 价态作用而可能发生下列反应:



高价态的 REN^{4+} 又被阴极的氢气还原而得以循环:



或者由于稀土有良好的载氧作用而使之富集于阴极氢气周围,将其氧化成水:



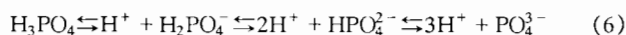
这就是在能谱分析中磷化膜中没有稀土元素检出的原因.此处 REN 起到类似并硝酸盐氧化剂类的促进作用,且其有效浓度在一定范围内不改变,从而比常用消耗性、有效浓度波动大的氧化剂(如正硝酸盐)要稳定和有效.

2.3 REN 促使 PO_4^{3-} 组分提高的作用

从磷化试样的红外光谱(IR)检测结果可知,不加稀土时

磷化膜出现多种化合物的吸收峰(1245 、 1145 cm^{-1} 分别对应非缔合分子、缔合分子中 $P=O$ 键的伸缩振动, 1086 cm^{-1} 对应 $P-O-C$ 键的伸缩振动, 900 cm^{-1} 则为 $H_2PO_4^-$ 的弱吸收峰),而添加稀土后,除了 1116 cm^{-1} 处 PO_4^{3-} 的强吸收峰外,磷化膜其余吸收峰几乎全部消失^[6].所以 REN 使磷化膜中的磷元素基本以 PO_4^{3-} 存在.

此事实说明,加入稀土促进了阴极表面液层的磷酸迅速分解,使下列平衡(6)朝有利于提高 PO_4^{3-} 组分比例的方向移动,从而加速成膜,也印证了 REN 有利于使膜的 $P/(P+H)$ 比率增大,从而提高了磷化膜的耐蚀性能.



3 结论

1. 稀土硝酸盐是具有良好载氧能力和阴极去极化作用的催化剂,且浓度波动少,从而比常用的消耗性氧化剂(如硝酸盐)要稳定和有效;
2. 稀土元素易极化和变形,易吸附于金属表面形成活化点,从而具有良好的成核促进作用;
3. 加入稀土硝酸盐能促进阴极表面液层的磷酸迅速分解,有利于提高 PO_4^{3-} 组分的比例,增大无定形晶体 $Zn_2Fe(PO_4)_2 \cdot 4H_2O(P)$ 的表面覆盖率,从而提高磷化膜的耐蚀性.

参考文献:

- [1]张景双,屠振密,何承群,等.含有稀土复合添加剂的中温磷化[J].电镀与环保,1995,15(2):26.
- [2]朱立群,王建华,刘峰,等.稀土复合作用下常温磷化工艺的研究[J].电镀与涂饰,2001,20(4):8.
- [3]闫慧忠,孔繁清,赵增祺,等.催化剂载体 $FeCrAlY$ 材料磷化工艺研究[J].中国稀土学报,2002,20(增刊):46.
- [4]李永广,吴景娱.亚铁离子对磷化膜质量影响的研究[J].电镀与涂饰,1998,17(4):12.
- [5]康翠荣,孟庆英,杨治安,等.锌系磷化膜的电子显微结构分析[J].天津大学学报,1996,29(5):740.
- [6]曾华梁,杨家昌.电解和转化膜[M].北京:轻工业出版社,1986.205.