

酸度及 NaNO_3 对钢铁常温磷化的影响

王成¹ 于宝兴¹ 江峰¹ 董首山¹ 姜喜奎² 钟建军³ 丁晖³

(1. 中国科学院金属研究所 金属腐蚀与防护国家重点实验室 沈阳 110016)

(2. 黑龙江省阿城市武警黄金三支队实验室 阿城 150300)

(3. 沈阳工业大学 沈阳 110023)

摘要 应用电化学方法研究了酸度、添加剂硝酸钠对 A3 钢常温磷化的影响. 结果表明, 在磷化液中加入适量的硝酸钠能明显优化常温磷化的动力学行为. 提出了钢铁三步常温磷化的机理.

关键词 酸度 常温磷化 硝酸钠 动力学

中图分类号 TG174.42 **文献标识码** A **文章编号** 1002-6495(2001)03-0132-04

INFLUENCE OF ACIDIC VALUE AND NaNO_3 ON PHOSPHATIZING AT AMBIENT TEMPERATURE

WANG Cheng¹, YU Baoxing¹, JIANG Feng¹,

DONG Shoushan¹, JIANG Xikui², ZHONG Jianjun³, DING Hui³

(1. State Key Laboratory for Corrosion and Protection,

Institute of Metals Research, Chinese Academy of Sciences, Shenyang 110016)

(2. Third Branch Laboratory of Armed Forces Prospecting for Gold, Acheng 150300)

(3. Shenyang University of Technology, Shenyang 110023)

ABSTRACT The influences of pH value and the concentration of NaNO_3 on the phosphatizing performance for A3 steel were studied by electrochemical methods. It has been observed that the pH value is an important factor in phosphatizing process. However, the suitable concentration of NaNO_3 could improve the kinetic process during phosphatizing. Finally, a three-step mechanism for phosphatizing at ambient temperatures was proposed.

KEY WORDS acidic value, phosphatizing at ambient temperature, NaNO_3 , dynamics

磷化能明显提高漆膜的耐腐蚀性. 钢铁表面磷化后再涂漆比不磷化直接涂漆耐蚀性能提高约 12 倍^[1]. 因此钢铁表面前处理愈来愈受到人们的重视, 成为提高防腐性能的重要手段之一. 一般钢铁材料的磷化主要有 Zn 系、Fe 系和 Mn 系三大系列. 高温磷化和中温磷化技术已经很成熟, 广泛应用于钢铁材料的防护^[2,3]. 在高温和中温磷化处理工艺中, 从除油除锈到磷化成膜, 工艺繁琐, 而后采用的磷化液大都必须进行加温, 既增加了磷化工艺流程, 又浪费了能源, 增加了磷化成本, 因此简化磷化工艺, 降低磷化成本, 成为当今磷化液工作者的研究目标, 研究和开发常温磷化液是工件表面处理工艺发展的总趋势. 本文采用电化学 $\varphi-t$ 曲线、极化曲线

等方法系统地研究了钢铁常温 Zn 系磷化中酸度和 NaNO_3 添加剂对磷化过程的影响.

1 实验方法

实验材料为 A3 冷轧钢板. 用于 $\varphi-t$ 曲线测试的试样制成 $11.5\text{ cm} \times 4.5\text{ cm}$ 的电极, 试样经 150#~400# 砂纸逐级打磨后, 用蒸馏水反复冲洗其表面, 干燥后待用.

实验采用三电极体系, 参比电极为饱和甘汞电极, 辅助电极为 Pt 片, 工作电极面积为 $1\text{ cm} \times 1\text{ cm}$, 实验装置采用 PAR M342 电化学测试系统, 该体系由 M 273 恒电位仪、电解池、计算机及相应的软件组成.

实验所用的 H_3PO_4 、 NaNO_3 、ZnO 和 NaOH 均为工业一级试剂.

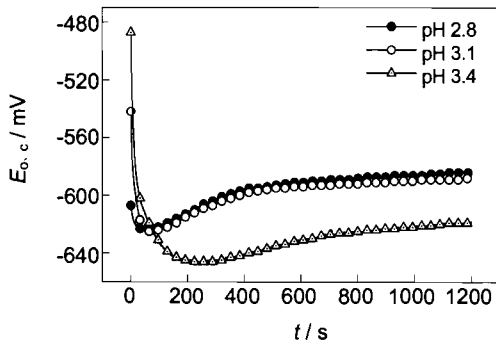


Fig.1 $E_{o.c}$ of A3 steel as phosphatizing with the different pH value

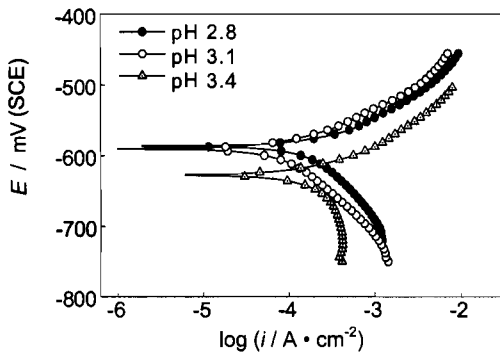


Fig.2 Polavization curves of A3 steel after phosphatizing with different pH value

实验过程中采用恒温水浴保持磷化液的温度为 $(20 \pm 1)^\circ\text{C}$, 并用 NaOH 和 H_3PO_4 调节磷化液的酸度。

2 结果及讨论

2.1 酸度对基础液磷化成膜的影响

基础液 (A) 成分组成: 5 g/L ZnO, 16 g/L H_3PO_4 , 17 g/L NaNO_3 。由图 1 可知, 当基础液的 pH 值分别为 2.8 和 3.1 时, 金属阳极溶解加快, 开路电位 ($E_{o.c}$) 随时间向正方向移动的速度较快, 阳极溶解及成膜区均缩短, 成膜情况较好^[4]; 而 pH 值为 3.4 时, 相应试片阳极溶解明显变慢, 成膜区段较长, 且成膜区的电位正移小且慢, 所以形成的磷化膜很薄且不完整。随着酸度的提高, 能使磷化成膜的峰值提前到来, 金属的阳极溶解加快, 快速成膜区段的结束点也提前出现。

由图 2 的极化曲线可以看出, 溶液的 pH 值为 3.4 时, A3 钢的腐蚀电位较负, 腐蚀电流密度较小; 当 pH 值分别为 2.8 和 3.1 时, 腐蚀电位较正, 阴极极化电流密度增大, 即析氢速度加快。由于磷化过程是一个局部电化学过程^[5], 阴极析氢速度的提高有

助于局部 pH 值的提高, 因而磷化成膜加快。但从磷化的宏观实验结果发现, 不加成膜促进剂 NaNO_3 , 无论磷化液的酸度如何, 所得到的磷化膜薄而不完整, 且均易返锈。

基于上述 $\phi - t$ 实验、极化曲线和磷化膜的宏观观察认为, 当不添加氧化剂 NaNO_3 时, 钢铁表面不能形成完整的磷化膜。

2.2 成膜促进剂 NaNO_3 对磷化过程的影响

在基础液 A 中添加不同浓度的 NaNO_3 , 并控制溶液的 pH 值分别为 2.8、3.1 和 3.4, 相应磷化过程的 $\phi - t$ 曲线参见图 3、5、7, 极化曲线参见图 4、6、8。

由图 3 可知, 常温磷化过程的动力学过程为金属的阳极溶解及随后的成膜。当 NaNO_3 的浓度小于 80 g/L 时, 阳极溶解区段没有太大的变化, 而对成膜区段的影响较大。随着处理时间的延长, 开路电位正移, 即 $\frac{d\phi}{dt} > 0$, 成膜区段直线的斜率可以用来表示成膜的快慢^[6], 图 3 中的四条曲线中, 以添加 60 g/L 的 NaNO_3 的成膜区的斜率最大, 因此成膜速度最快, 其次为添加 40 g/L, 而添加 80 g/L 的与不添加 NaNO_3 的相似, 但其阳极溶解的时间缩短。另外, 从另一个角度考虑, 随 NaNO_3 的加入量的增加, 成膜区的结束点提前到来, 表明成膜速度加快。

添加 NaNO_3 后钢铁在磷化过程中的电位变化不同。不添加 NaNO_3 及添加 40 g/L NaNO_3 的相似, 约为 30 mV; 添加 60 g/L 时电位变化最大, 约为 40 mV。电位变化大, 表明所成的磷化膜较厚^[6], 宏观实验结果表明此时的磷化质量较好, 因此可用磷化过程的电位变化的大小来评定磷化膜的耐蚀性能。

从图 4 的极化曲线图可见, 当溶液中添加 60 g/L 的 NaNO_3 时, 阴极极化电流密度增大,

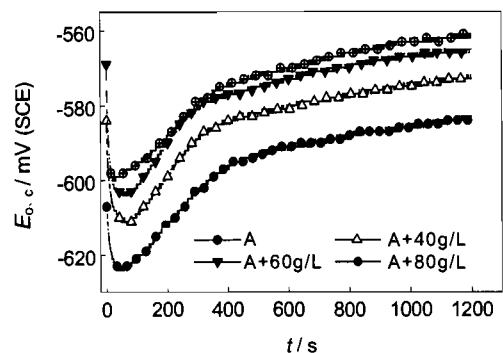


Fig.3 $E_{o.c}$ of A3 steel as phosphatizing with the different addition of NaNO_3 (pH 2.8)

表明阴极过程加强,有利于磷化膜的生成.而添加 80 g/L 的 NaNO_3 与添加 60g/L 的没有明显的区别.从极化曲线的极化电流密度可以间接的评定成膜速度,即电流密度越大成膜速度越快.

当溶液的 pH 值升高到 3.1 和 3.4 时(图 5、6、7、8),随着 NaNO_3 加入量的增多,磷化过程呈现出优化趋势,但不如在 pH 为 2.8 时明显.在实际产中,考虑到成本问题,故选择 NaNO_3 的加入量为 60 g/L 为宜.

从磷化的宏观实验结果可以发现,当加入 40 g/L NaNO_3 时,在不同的 pH 值条件下成膜均不完整,易返锈.添加 60 g/L 时,磷化液的 pH 值对成膜影响不同,以 pH 值等于 2.8 时为优,而当 pH 为 3.1 和 3.4 时所形成的磷化膜都有不同程度的返锈.当 NaNO_3 的加入量为 80 g/L 时,pH 值对磷化质量的影响较大,当 pH 值为 3.4 时,成膜较好,基本无返锈,但成膜较为粗大,pH 值为 3.1 和 2.8 时,膜状态虽较好,但有少量返锈.

从相应的极化曲线图可见,当 NaNO_3 的加入量为 60 g/L 和 80 g/L 时,对应的阴极极化电流密度

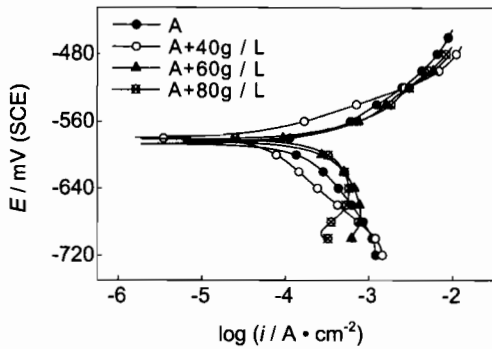


Fig.4 Polarization curves of A3 steel phosphatizing with different concentration of NaNO_3 (pH 2.8)

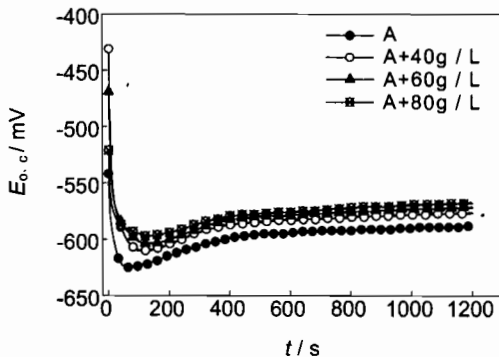


Fig.5 Influence of NaNO_3 on formation of phosphatizing film (pH 3.1)

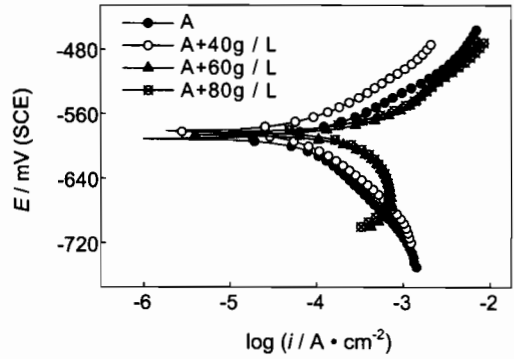


Fig.6 Influence of NaNO_3 concentration on polarization curves (pH 3.1)

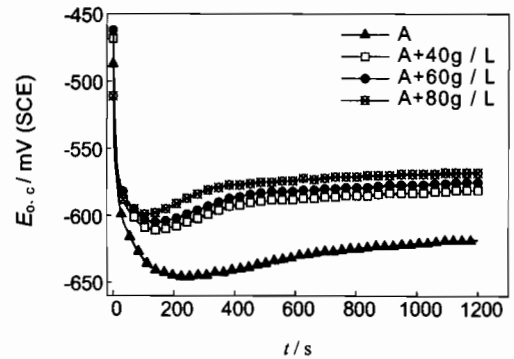


Fig.7 Influence of NaNO_3 on formation of phosphatizing film (pH 3.4)

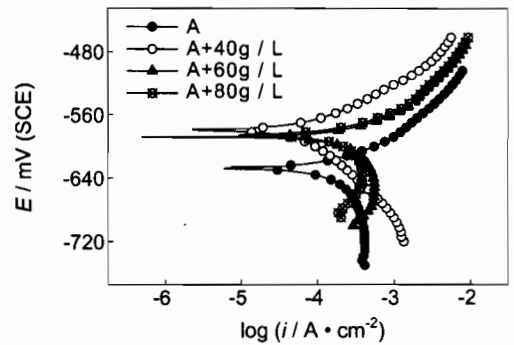


Fig.8 Influence of NaNO_3 concentration on polarization curves (pH 3.4)

最大,促进了阴极析氢,使基体/溶液界面的酸度降低^[7],促进生成了不溶性的磷酸盐沉淀物,加速了磷化膜的生成.

从以上的极化曲线测试可以看出,阳极极化部分的极化电流始终随极化电位的增大而变大,没有出现典型的钝化型极化曲线,这主要是由于磷化膜

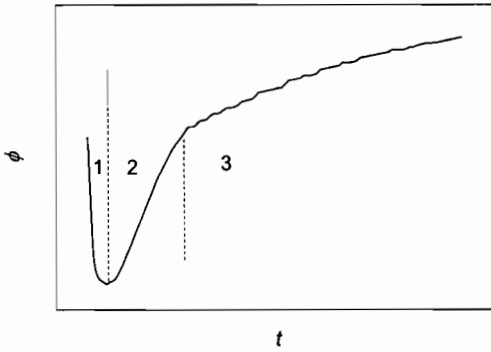


Fig.9 Dynamics for phosphatizing at ambient temperatures

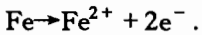
是一种多孔性的假转化膜^[8],在晶界区存在许多裂缝和孔道通到基体金属,而 Zn 系磷化膜的主要成分是 $Zn_xFe_y(PO_4)_z \cdot nH_2O$,离子在这种膜中的扩散速度是较高的^[9],磷化膜处于“活化态”而不处于“钝态”,使得钢铁在磷化液中的阳极极化电流随极化电位的提高而增大.而钝化膜是一种致密的金属氧化物膜,一般情况下离子不能自由扩散,只靠电子导电^[10].但通过极化曲线的测试分析可以评定磷化的成膜速度,即腐蚀电流越大成膜速度越快.

2.3 成膜动力学探讨

综合以上对有关钢铁常温磷化的 $\phi - t$ 曲线的分析,可得图 9 所示的常温磷化的动力学曲线.该图表明常温磷化不同于 Ghali^[11]提出的中温五步成膜机理假说.由图 9 可见,本磷化体系的动力学规律是金属阳极溶解→快速成膜→提高膜致密度三个阶段.

图中各区段的意义如下:

1 区段是磷化开始,电位负移至最小值,这时钢铁发生了电化学阳极溶解,其反应式为



2 区段电位正移是由于形成磷化膜引起电阻增加的结果,而不是 Ghali 认为的非晶态沉积所致,我

们称之为快速成膜区.

3 区段电位缓慢正移,可能是由于膜中晶粒继续长大使膜孔隙减少,导致电阻进一步增大的结果,称之为提高膜致密度阶段.

3 结论

(1)酸度及 NaOH₃ 加入量对 A3 钢铁常温磷化过程有明显的影

(2)NaOH₃ 能明显优化常温磷化的动力学行为,但其含量须适当.

(3)当磷化液的 pH 值为 2.8,在磷化液中添加 60 g/L 的 NaOH₃ 能显著提高成膜速度和提高膜的耐蚀性能.

(4)常温条件下,添加 NaOH₃ 后磷化过程动力学不同于中温磷化动力学,表现为金属阳极溶解→快速成膜→提高膜致密度三个阶段.

参考文献:

- [1]日本专利 特开昭 63-100 185.
- [2]于宝兴,董首山.腐蚀科学与防护技术,1998,10(6):342
- [3]王红洲,戴之伦,孙贺民.磨配磷化工艺研究及应用.中国表面工程协会转化膜专业委员会第四届学术年会论文集.广州,1997
- [4]宋诗哲.腐蚀电化学研究方法.北京:化学工业出版社,1988.59
- [5]Cupr V, Peliken J B. Werkstoffe und Korrosion, 1961, 12(8): 475
- [6]暨调和,黄季煌.常(低)温加速磷化过程 $\phi - t$ 曲线的研究.中国表面工程协会转化膜专业委员会第二届学术年会论文集.武汉,1993.40
- [7]暨调和,郑辉,刘亚军等.电镀与精饰,1991,10(4):18
- [8]吴纯素.化学转化膜.北京:化学工业出版社,1988.150
- [9]雷作斌,胡梦珍.金属的磷化处理.北京:机械工业出版社,1992.26
- [10]曹楚南.腐蚀电化学.北京:化学工业出版社,1994.150
- [11]Ghali E L. Met., 1968, 65: 859