磷化膜电化学测试技术的研究进展

林碧兰，卢锦堂，孔　纲
华南理工大学 材料科学与工程学院，广州 510640

摘要：综述了用线性极化法和电化学阻抗法测磷化膜孔隙率以定量评价磷化膜耐蚀性能的电化学方法，着重介绍了简便快速检测磷化膜性能的改进型电化学阻抗法，分析了测试溶液对磷化膜孔隙率的影响，展望了电化学测试技术在磷化工业中的应用前景。

关键词：磷化膜；电化学测试；孔隙率；测试溶液
中图分类号：TG174.3+7　　**文献标识码**：A　　**文章编号**：1002-6495(2006)06-0429-04

PROGRESS OF STUDY ON ELECTROCHEMICAL MEASUREMENT TECHNIQUE FOR PHOSPHATE COATINGS

LIN Bi-lan, LU Jin-tang, KONG Gang
School of Material Science and Engineering, South China University of Technology, Guangzhou 510640

ABSTRACT: An accurate and fast measurement for the performance of phosphate coatings is favorable to adjust phosphating process so that to produce phosphate coatings with good corrosion resistance. The protectiveness of phosphate coatings is related to the porosity of the coatings. The electrochemical techniques for measuring the porosity of phosphate coatings by linear polarization and EIS for evaluating the protectiveness quantitatively were summarized. A modified EIS method for easily and quickly evaluating the performance of phosphate coatings was also introduced. The effect of the solutions used for measuring process on the measared porosity of phosphate coatings was analyzed. Application prospect of electrochemical measurement technique in phosphating industry was presented.

KEY WORDS: phosphate coatings; electrochemical measurements; porosity; test solution

磷化作为重要的表面预处理技术，在耐蚀、涂装、润滑、精饰等方面得到了广泛的发展和应用。磷化膜的用途取决于磷化膜的性能，因此客观评价磷化膜的性能就显得尤为重要。耐蚀性能是磷化膜的一个重要的使用性能，现已有一系列的常规试验测试方法，包括膜重测量、硫酸铜点蚀试验、盐水试验等。膜重测量较为精确，但其结果不能直接对应于磷化膜的耐蚀性，如细晶磷化膜比粗晶磷化膜更均匀致密，且具有更好的耐蚀性能；硫酸铜点蚀试验和盐水试验都能较直接地评价磷化膜的耐蚀性，但只能给出定性的结果，而且容易引入较大的人为误差。

结晶型磷化膜具有孔隙，通常用磷化膜孔隙上裸露基体金属与整个膜的面积比来表示，称为“孔隙率”。孔隙会使基体金属在电解质溶液中发生电化学腐蚀。Weng等人[1]研究发现，孔隙内裸露基体金属的电化学腐蚀是磷化膜保护性失效的最主要形式。Losch等人[2]认为磷化膜的孔隙率与膜层的耐蚀性有较好的对应关系，是磷化膜的重要特征。所以，评价磷化膜的耐蚀性可通过测定其孔隙率来确定[3,4]。

电化学测试包括腐蚀电位法、极化法、电化学阻抗法[5-11]等，是正确和客观评价磷化膜性能的一种数字化测试技术。它可以测定含有磷化膜的电极在电解质溶液中的腐蚀电位、电流值或阻抗值，通过这些数据可算得金属的溶解速度和磷化膜的孔隙率，定量评价磷化膜的耐蚀性。

此外，在磷化膜性能的测试过程中，测试溶液可能会使磷化膜的性质变化、增大或减小磷化膜的孔隙率[3]、或者改变基体/磷化膜的界面结构等[12,13]。因此，对磷化膜无侵蚀的测试溶液选择也是磷化膜测试技术的关键因素之一。

近年来，国内外对磷化膜的电化学测试技术进行了一系列的研究，取得了较大的进展。

1 磷化膜电化学测试技术

磷化膜孔隙率的测试通常是以电化学和腐蚀测量为基础，阳极或阴极的电流密度的大小或腐蚀强度是与孔隙上裸露基体金属的面积有关[1]。

收稿日期：2005-09-13 初稿；2005-11-15 修改稿
作者简介：林碧兰(1980－)，女，博士研究生，研究方向为金属材料表面物理与化学。
Tel：020－85511540　E－mail：bilanlin2006@163.com

1.1 线性极化法

Notter等[14]认为只有满足下列两个条件时，才可用线性极化法测磷化膜的孔隙率：①与基体金属相比，磷化膜的极化电流可以忽略不计，②测试溶液不会使基体金属发生钝化. Weng等[1]认为，磷化膜是绝缘的，故其不参与基体的电化学溶解；基体金属(钢铁)在中性氯化钠溶液中不会发生钝化. 此时，实验条件满足线性极化法测孔隙率的两个要求，相应的表达式为：

$$\log(\frac{\Delta I}{\Delta E}=K+\frac{b_a}{b_a+b_c}\log(\kappa) \tag{1}$$

式中 $\Delta I/\Delta E$ 为线性极化范围内的极化电阻 R_p 的倒数值，K 为常数，b_a 和 b_c 分别为阳极极化和阴极极化的塔菲尔常数，κ 表示磷化膜的孔隙率，在此电化学条件下，它的定义式如(2)式，即为阳极面积 A_a 与阳极面积 A_a、阴极面积 A_c 和之比.

$$\kappa=\frac{A_a}{A_a+A_c} \tag{2}$$

通过线性极化试验测出 R_p、b_a 和 b_c，即可计算出磷化膜的孔隙率. 由于线性极化测试时可能会使磷化膜发生溶解，改变电极的表面状态和电极过程，影响金属的溶解动力学，故用极化电阻算得的表面孔隙率比用电化学阻抗法算得的孔隙率大[4].

1.2 电化学阻抗法

被磷化膜不连续覆盖的金属可看成是局部封闭的电极，而这些电极的电化学特性可通过电化学阻抗测量来确定. 不同特征的电化学阻抗体系则磷化膜孔隙率的计算方法不同.

1. 无扩散阻抗时磷化膜孔隙率的计算

Weng等[1]测定了被磷化膜覆盖的电极体系在0.1 mol/L H_2SO_4 溶液中的电化学阻抗谱，发现阻抗谱在整个频率范围内均为半圆弧，表明电极体系在酸性溶液中不具有扩散(Warburg)阻抗的特征.

当电极体系不具有扩散阻抗时，与阻抗谱相对应的等效电路为 $R_s(R_pC_{dl})$，即由 R_p 与 C_{dl} 先并联、然后与 R_s 串联而成. 其中等效元件 R_s 为溶液电阻，C_{dl} 为双电层电容，R_p 为极化电阻. 从阻抗谱可算得等效元件 R_p 和 C_{dl} 的值，根据下面的式子就可算得磷化膜的表面覆盖率 θ 和孔隙率 κ[4]：

$$\theta=1-\frac{R_{p0}}{R_p}=1-\frac{C_{dl}}{C_{dl0}} \tag{3}$$

$$\kappa=1-\theta \tag{4}$$

其中 R_{p0} 和 C_{dl0} 是用与磷化液中的磷酸浓度相等的纯磷酸溶液处理试样时从所测得的阻抗谱上算得的，并假定用此方法得到的表面与磷化过程中没有被磷酸盐覆盖处的表面一样.

2. 有扩散阻抗时磷化孔隙率的计算

当电极体系存在扩散阻抗时，则所测得的电化学阻抗谱及磷化膜孔隙率的计算方法均更为复杂. 当阻抗谱低频端的半圆弧发生畸变时，通常表明电极体系在电解质溶液中存在扩散阻抗的特征[15,16]. Weng等[1]在测定被磷化膜覆盖的电极体系在0.1 mol/L NaOH溶液中的阻抗谱时发现，阻抗谱的高频端仍为半圆弧，但低频端的圆弧受到抑制，出现了直线段(直线的斜率称为Warburg系数 σ)，表明此电极体系在碱性溶液中具有半无限长度扩散的特征.

当电极体系具有扩散阻抗时，与阻抗谱相对应的等效电路为 $R_s(C_{dl}(R_pZ_w))$，即由 R_p 与 Z_w 串联、再与 C_{dl} 并联、最后与 R_s 串联而成. 其中等效元件 Z_w 表示扩散阻抗.

Vetter研究了局部封闭电极上的扩散过程，认为扩散阻抗 Z_w 与孔隙率 κ 呈反比[4]. Z_w 可看成是两个频率函数 $R_d(\omega)$ 和 $C_d(\omega)$ 并联而成的，则有：

$$R_d=\frac{1}{\kappa}\times\frac{RT}{n^2F^2Dc_0}\times\frac{1}{\sqrt{\frac{\omega}{2D}}+\frac{\sqrt{2}}{r_a}} \tag{5}$$

$$\frac{1}{\omega C_d}=\frac{1}{\kappa}\times\frac{RT}{n^2F^2Dc_0}\times\frac{1}{\sqrt{\frac{\omega}{2D}}}=\sigma\omega^{-0.5} \tag{6}$$

$$\sigma=\frac{\sqrt{2}RT}{\kappa n^2F^2c_0D^{\frac{1}{2}}} \tag{7}$$

式中 R、T 和 F 分别为气体常数、绝对温度和法拉第常数，n 是电极的电荷转移数，D 为扩散常数，ω 为角频率，c_0 是通过扩散到试样表面的浓度，r_a 为孔隙的平均尺寸，σ 为Warburg系数(如果 $\frac{\sqrt{2}}{r_a}<<\sqrt{\frac{\omega}{2D}}$，则 $R_d\sim\omega^{-0.5}$，且直线 $R_d\sim\omega^{-0.5}$ 和直线 $\frac{1}{\omega C_d}\sim\omega^{-0.5}$ 的斜率均为 σ). 从阻抗谱算得各等效元件 R_p、C_{dl}、$R_d(\omega)$ 和 $C_d(\omega)$ 的值，根据式(5)、式(6)和式(7)算得试样由纯磷酸处理时的斜率($\sigma_{R_{d0}}$ 和 $\sigma_{C_{d0}}$)与由磷化液处理时的斜率($\sigma_{R_{dph}}$ 和 $\sigma_{C_{dph}}$)，就可算得磷化膜的覆盖率 θ：

$$\theta_{R_d}=1-\frac{\sigma_{R_{d0}}}{\sigma_{R_{dph}}} \tag{8}$$

$$\theta_{C_d}=1-\frac{\sigma_{C_{d0}}}{\sigma_{C_{dph}}} \tag{9}$$

这样，通过计算不同磷化时间内磷化膜的表面覆盖率 θ，根据式(4)即可方便求出磷化膜的孔隙率 κ.

孔隙率 κ 除了可以评定磷化膜层的耐蚀性能，还可推测磷化膜的沉积情况. 故电化学阻抗技术也可用于研究磷化膜的原位(in situ)形成[17].

1.3 改进型电化学阻抗法

Lendvay等[4]根据电化学阻抗法详细分析了电化学阻抗谱，发现所算得的表面覆盖率与SEM和WDS分析的结果一致，说明阻抗分析的结果是可靠的. 同时他们在原有电化学阻抗法的基础上，提出了一种快速检测磷化膜性能的简便方法，即磷化膜的电化学阻抗测量无需在宽的频率范围内进行，仅需选择一个合适的频率，测量阻抗的虚部，通过对比虚部的大小来表征磷化膜的耐蚀性能. 这个适当频率的选定必须满足以下三个条件：①频率必须在阻抗谱上容抗弧的上升部位；②必须是最小的频率；③同时测试几组磷化试样时，该频率必须令所有体系均满足条件①和条件②. 采用这种改进型电化学阻抗法可快速简便地测量系列试样，通常10个试样的系列测量仅需40 min，其中包括电解池的建立及体系稳定所需的时间.

Table 1 Comparison of results of conventional and impedance measurements based testing methods on two different types of phosphate coatings on steel samples

layer	phosphating time, min	coating weight g/m^2	copper sulfate probe, s	salt water test	coverage	$-Im\ Z(5\ Hz)$ $k\Omega \cdot cm^2$
A	0.5	1.2	8	bad	0.67	0.9
	1.5	3.7	15	good	0.94	3.9
	2	4.2	18	good	0.98	13.3
	3.5	4.4	20	good	0.99	17.8
	4.5	4.5	22	good	0.99	15.2
	6	4.6	21	good	0.99	11.3
	10	4.8	21	good	0.99	10.9
B	0.5	5.5	7	bad	0.25	0.1
	1	8.2	14	bad	0.75	0.7
	2	11.3	19	good	0.85	0.8
	4	12.9	29	good	0.97	2.2
	5	13.4	33	good	0.98	1.6
	6	14.6	35	good	0.92	1.3
	10	15.2	19	good	0.90	0.8

Lendvay 等人还对不同磷化膜的耐蚀性能进行了常规腐蚀试验及电化学测试的对比,结果见表 1[4].表 1 为两种磷化膜(A 为细晶薄膜,B 为粗晶厚膜)的三种常规检验(膜重测量、硫酸铜点蚀试验、盐水试验)的结果、电化学阻抗法算得的覆盖率、以及改进型电化学阻抗法测得的阻抗虚部(Im Z(5 Hz))随磷化时间的关系.由表 1 可见,膜重随磷化时间持续增加,但在最佳磷化时间之后(A 为 3.5 min, B 为 4 min),膜层的耐蚀性和覆盖率都降低.在最佳磷化时间以后,硫酸铜点蚀试验的结果表明了磷化膜的耐蚀性只有微小的降低,这是因为当膜层变厚,沉积铜的颜色不易识别.盐水试验对确定最佳的磷化时间不够灵敏.而电化学阻抗法是检测磷化膜性能的一种极灵敏的手段.与其他试验相比,电化学阻抗法使得磷化膜的覆盖率与耐蚀性、最佳磷化时间都有很好的对应关系.改进型电化学阻抗法测得的阻抗虚部与磷化膜的耐蚀性也有较好的对应关系,并能方便地确定最佳磷化时间.该方法同电化学阻抗法一样,也是一种利用数据来表征磷化膜耐蚀性的技术,这些数据可通过自动数据接收器收集,可便捷地进行一系列试样的检测,有利于工业应用.

2 电化学测试溶液的选择

要准确评价磷化膜的性能、正确测定磷化膜的孔隙率,还应注意电化学测试溶液的选择.溶液选择不当,将使孔隙率产生偏差[12,18].Stieglitz 等人[19]研究发现,电解质溶液中氯离子或硫酸根离子的渗入,或膜层下磷酸根离子的溶解都将使磷化膜的性质发生变化.Kiss 等人[18]发现,磷酸锌膜层在酸性、碱性、含有络合剂的溶液中都将快速溶解.Wang 等人[12]研究发现,在 0.01 mol/L NaOH 溶液中磷化膜的孔隙率随阴极极化的增强而增加,而在 0.5 mol/L Na_2SO_4 溶液中孔隙率随 PH 的减小而增大(pH=7.0 时,孔隙率为 2.8%;pH=4.7 时,孔隙率为 36.5%).

因此,正确选择一种对磷化膜无侵蚀的测试溶液才能真实反映磷化膜的孔隙率,该溶液必须使浸入其中的磷化膜的性质不发生显著变化,即该溶液可快速地获得稳定的电化学条件,且对磷化材料和未磷化材料所表现的电化学参数有明显的差异[13].

有人已发现磷酸根离子比氯离子和硫酸根离子的腐蚀性小,当用磷酸盐溶液来检测磷化膜的性能时,其引起的表面变化比用氯化钠和硫酸钠溶液所引起的表面变化小[12,18,20].Flis 等[3,13]在室温下在 5×10^{-4} mol/L ~ 0.1 mol/L Na_2HPO_4 溶液中对磷化前后的钢及镀锌钢进行了电化学阻抗测量.结果发现,pH8.5、0.005 mol/L Na_2HPO_4 溶液对钢及镀锌钢表面的磷化膜的侵蚀性较小,即磷化前后两种材料的电化学参数(腐蚀电位、极化电阻和双电层电容)有显著的差异,并可快速获得稳定的电化学条件,所以该溶液适用于钢及镀锌钢上磷化膜孔隙率的测试.

3 结语

电化学测试技术是检测磷化膜耐蚀性的有效手段,对研究磷化膜的生长及膜层质量检测有十分重要的作用.近年来,国内已有一些采用电化学方法对磷化工艺及磷化膜性能的研究[21,22],但采用电化学阻抗法测磷化膜孔隙率以及对磷化膜耐蚀性的定量评价的研究尚未见报道.对于磷化工业的实际应用来说,电化学阻抗法用于磷化膜性能检测上所需的实验时间仍较长,在数据分析上也过于繁杂,不利于生产中及时调整磷化工艺.因此,寻找一种快速简便的电化学测试方法以及合适的测试溶液具有非常重要的意义.只有这

样，才能使电化学测试技术在磷化工业中得以普遍应用，优化磷化产品的性能和用途，提高产品的生产及使用效率.

参考文献：

[1]Weng D, Jokiel P, Uebleis A, et al. Corrosion and characteristics of zinc and manganese phosphate coatings[J]. Surface and Coatings Technology, 1996, 88(1～3):147.

[2] Losch A, Schultze J W, Speckmann H D. New electrochemical method for the determination of the free surface of phosphate layers[J]. Applied Surface Science, 1991, 52(1/2):29.

[3] Flis J, Tobiyama Y, Mochizuki K, et al. Characterisation of phosphate coatings on zinc, zinc-nickle and mild steel by impedance measurements in dilute sodium phosphate solutions [J]. Corrosion Science, 1997, 39(10/11):1757.

[4] Lendvay-gyorik G, Meszaros G, Lengyel B. A simple testing method for quality control of phosphate coatings based on impedance measurements [J]. Journal of Applied Electrochemistry, 2002, 32(8):891.

[5] Kouisni L, Azzi M, Dalard F, et al. Phosphate coatings on magnesium alloy AM60 Part2: Electrochemical behaviour in borate buffer solution [J]. Surface and Coatings Technology, 2005, 192(2/3):239.

[6] Tang N, Ooij W J, Gorecki G. Comparative EIS study of pretreatment performance in coated metals[J]. Progress in Coatings, 1997, 30(4):255.

[7] Kouisni L, Azzi M, Dalard F, et al. Phosphate coatings on magnesium alloy AM60 Part1: Study of the formation and the growth of zinc phosphate films[J]. Surface and Coatings Technology, 2004, 185(1):58.

[8] Susac D, Leung C W, Sun X, et al. Comparison of a chromic acid and a BTSE final rinse applied to phosphated 2024－T3 aluminum alloy[J]. Surface and Coatings Technology, 2004, 187(2/3):216.

[9] Saliba-Silva A M, Faria R N, Baker A N, et al. Improving the corrosion resistance of NdFeB magnets: an electrochemical and surface analytical study[J]. Surface & Coatings Technology, 2004, 185(2/3):321.

[10]Akhtar A S, Susac D, Glaze P, et al. The effect of Ni^{2+} on zinc phosphating of 2024－T3 Al alloy[J]. Surface & Coatings Technology, 2004, 187(2/3):208.

[11] Aramaki Kunitsuqu. Preparation of self－healing protective films on a zinc electrode treated in a cerium(III) nitrate solution and modified with sodium phosphate and cerium(III) nitrate[J]. Corrosion Science, 2004, 46(6):1565.

[12]Wang Y M, Radovic D. Corrosion monitoring of painted autobody test panels by electrochemical impedance spectroscopy [J]. Plating and Surface Finishing, 1989, 76(2):52.

[13]Flis J, Tobiyama Y, Shiga C, et al. Behaviour of intact and scratched phosphate coatings on zinc, zinc-nickel and mild steel in dilute sodium phosphate solution [J]. Journal of Applied Electrochemistry, 2002, 32(4):401.

[14] Notter I M, Gabe D R. Polarisation resistance methods for measurement of the porosity of thin metal coatings[J]. Corrosion Science, 1993, 34(5):851.

[15]MacDonald J R, Cook G B. Analysis of impedance data for single crystal Na beta－Alumina at low temperatures[J]. Journal of Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry, 1984, 168(1/2):335.

[16] MacDonald J R, Franceschetti D R, Lehnen A P. Interfacial space charge and capacitance [J]. Proceedings-The Electrochemical Society, 1981, 81/82:124.

[17]Bretherton N, Thompson G E, urgoose S T, et al. Corrosion of aluminum in halogenated hydrocarbon solvents[J]. Corrosion science, 1993, 35(4):205.

[18]Kiss K, Coll-Palagos M. Cyclic voltammetric and scanning electron microscopic evaluation of the corrosion resistance of Zn－phosphated steel[J]. Corrosion, 1987, 76(2):8.

[19] Stieglitz U, Schulz W D, Kaiser W D. Inhibitor efficiency in long-time protection of steel tanks for the chemical surface preparation against local corrosion by process solutions containing hydrochloric acid [J]. Materials and Corrosion, 2004, 55(2):106.

[20]Rausch W. The Phosphating of Metals[M]. Teddington: Metals Park and Finishing Publications, 1990.

[21]王成，江峰. 用电化学方法研究 LY12 铝合金铬磷化[J]. 腐蚀与防护，2002, 23(1):15.

[22]孙秋霞，张鉴清，林昌健. 阻抗谱定量分析金属/有机涂层界面粘接力[J]. 物理化学学报，2004, 20(11):1297.