

Ca²⁺和臭氧对A3碳钢表面磷化膜的影响*

盛敏奇¹ 王毅^{1,2} 钟庆东¹ 林海¹ 周琼宇¹ 卫银银³

1. 上海大学 上海市现代冶金与材料制备重点实验室 上海 200072
2. 上海电力学院能源与环境工程学院 上海 200090
3. 华东师范大学化学系 上海 200062

摘 要 在低温磷化条件下,在磷化液中加入 Ca²⁺ 并以臭氧作为促进剂,在 A3 碳钢表面制备了磷化膜。通过 SEM、XRD、EDS、FT-IR 以及腐蚀电化学测试等手段对磷化膜进行表征,研究了 Ca²⁺ 和臭氧对磷化膜的结构和性能的影响。结果表明,在磷化液中添加 Ca²⁺ 所得磷化膜的质量随着 Ca²⁺ 浓度的提高而减小,添加 Ca²⁺ 可细化磷化膜的晶粒、提高磷化膜的致密度和耐蚀性能;溶解在磷化液中的臭氧具有细化磷化膜晶粒和促进晶粒生长的作用,能大幅提高磷化膜晶粒的形核率和磷化膜的主体形成速度。当磷化液的 pH=2.70、Ca²⁺ 浓度为 1.8 g/L、臭氧含量为 2.50 mg/L 时,磷化膜的质量为 5.46 g/m²,其耐硫酸铜点滴腐蚀时间超过 122 s,在 5% NaCl 溶液中的腐蚀电流为 0.50 μA/cm²。

关键词 材料表面与界面,磷化,A3 碳钢,臭氧,钙离子,腐蚀,表面处理

分类号 TG174

文章编号 1005-3093(2010)01-0044-07

Influence of Ca²⁺ and Dissolved Ozone in Phosphating Solution on Phosphate Coating on A3 Carbon Steel

SHENG Minqi¹ WANG Yi^{1,2} ZHONG Qingdong^{1**} LIN Hai¹
ZHOU Qiongyu¹ WEI Yinyin³

1. Shanghai Key Laboratory of Modern Metallurgy and Material Processing, Shanghai University, Shanghai 200072
2. School of Energy Sources and Environment Engineering, Shanghai University of Electric Power, Shanghai 200090
3. Department of Chemistry, East China Normal University, Shanghai 200062

* Supported by National Natural Science Foundation of China Nos.50571059 and 50615024, the Program for New Century Excellent Talents in University No.NCET-07-0536, and Program for Innovative Research Team in University No.IRT0739.

Manuscript received July 13, 2009; in revised form October 19, 2009.

** To whom correspondence should be addressed, Tel:(021)56338244, E-mail: qdzhong@shu.edu.cn

ABSTRACT Phosphate coating on the surface of A3 carbon steel was prepared through the addition of Ca²⁺ and ozone as an accelerator of phosphating treatment at low temperature, and was characterized by SEM, XRD, EDS, FT-IR and corrosion electrochemical testing. The effects of Ca²⁺ and dissolved ozone in phosphating solution on the structure and performance of phosphate coating were investigated. The results show that the coating mass decreases with increasing the Ca²⁺ concentration in phosphating solution. Ca²⁺ can reduce the crystal size of coating and increase the density and corrosion resistance of coating. The dissolved ozone in phosphating solution can reduce the crystal size of coating and promote the growth of crystal, so the nucleation and formation rates are increased and the corrosion resistance of coating is improved. When pH=2.70, concentration of Ca²⁺ and ozone were 1.8 g/L and 2.50 mg/L respectively, the mass of phosphate coating was 5.46 g/m², the corrosion-resistance time of coating

磷化处理,是指将钢铁材料置于含有锌、碱金属

等离子的磷酸盐溶液中,在其表面形成一层不溶于水的磷酸盐膜的过程^[1,2]。厚度为 5-20 μm 具有微孔结构的磷化膜与基体牢固结合,具有良好的吸附性、润滑性、耐蚀性、不粘附熔融金属 (Sn、Al、Zn) 性及较高的电绝缘性能^[2-4]。磷化膜可用作涂料的底层、金属冷加工时的润滑层、金属表面保护层以及硅钢片的绝缘处理和压铸模具的防粘处理等。

* 国家自然科学基金 50571059, 50615024、教育部新世纪优秀人才支持计划 NCET-07-0536、教育部创新团队计划 IRT0739 资助项目。

2009 年 7 月 13 日收到初稿; 2009 年 10 月 19 日收到修改稿。

本文联系人: 钟庆东, 教授

with CuSO₄ dripping was >122 s, and the corrosion current of phosphating sample was 0.50 μA/cm² in 5% NaCl solution.

KEY WORDS surface and interface in the materials, phosphating, A3 carbon steel, ozone, calcium ion, corrosion, surface treatment

在现代磷化过程中, 磷化促进剂的用量虽然都很少, 但对膜层的性能、成膜时间和成膜温度等有重要的影响。促进剂能加速被处理金属表面的阳极氧化过程, 抑制氢气的产生, 消除阴极极化^[5], 从而加快磷化速度, 并能有效地去除磷化过程中产生的 Fe²⁺。同时, 磷化促进剂还可使磷化膜结晶致密和细化^[6-10]。现今广泛使用的磷化促进剂大都毒性大、严重污染环境和价格较高^[11,12]。国内外的研究人员提出了一些新型促进剂, 如钼酸盐和有机络合物三乙醇胺 (TEA)、柠檬酸 (CIT) 等混合而成的系列复合促进剂、稀土类复合添加剂、羟胺类促进剂和含 H₂O₂ 类促进剂^[13,14]。臭氧具有极强的氧化性, 溶解有极低浓度臭氧的酸性水溶液具有十分可观的氧化性^[15]。溶解在磷化液中的臭氧, 对碳钢表面的磷化速度和磷化膜的结构有显著的影响^[16]。本文深入研究磷化液中的 Ca²⁺ 和臭氧对 A3 碳钢表面磷化膜的结构和性能的影响。

1 实验方法

1.1 A3 碳钢试样表面磷化膜的制备

制备磷化液 (表 1) 所用的原料有: 磷酸 (AR), 氧化锌 (AR), 硝酸钠 (AR), 氢氧化钠 (AR), 氯化钙 (AR), 盐酸 (AR), 硫酸铜 (AR), 氯化钠 (AR), 三氧化铬 (CP) 和臭氧。

将 A3 碳钢试样表面打磨、脱脂、水洗和除锈。将磷化液注入磷化槽 (图 1) 内, 调节恒温水浴锅至适当温度后, 将臭氧与空气的混合气体通入磷化槽的右槽中曝气, 并搅拌使磷化液中的臭氧分布均匀。将碳钢试样放置在磷化槽的左槽中进行磷化。磷化温度为 42-45 °C, 磷化时间为 5 min, pH 值在实验中确定。调节臭氧发生器的工作电压和改变气体流量来控制磷化液中臭氧的浓度, 用碘量法测定其数值^[17]。将磷化后的试样水洗和干燥。

1.2 磷化膜的表征

用 JSM-6700F 型扫描电子显微镜观察磷化膜的形貌; 用 D/max-2200V 型 X 射线衍射仪分析膜层的结构; 用 AVATAR370 型红外光谱仪分析膜层的成分; 用 INCA 型 X 射线能谱仪分析磷化试样的表面成分。

取磷化处理后的干燥试片 (面积为 S , m²), 用分析天平 (精度 0.1 mg) 称量其质量为 W_1 (g), 然后将试片浸到 5% 的铬酸退膜液 (温度为 70-75 °C) 中 10-15 min 除掉磷化膜, 取出用流动水冲洗后干

表 1 磷化液组成

Table 1 Composition of zinc phosphating bath(g/L)

Component	PO ₄ ³⁻	Zn ²⁺	NO ₃ ⁻	Ca ²⁺	O ₃ (mg/L)
Content	24.72	5.05	1.32	0-3.0	0-2.5

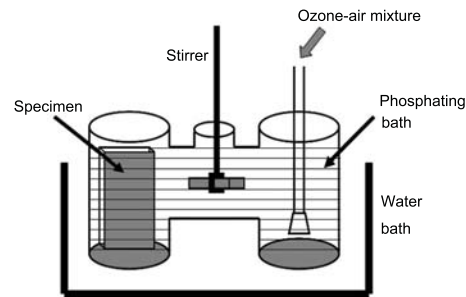


图 1 磷化处理的实验装置

Fig.1 Schematic diagram of phosphating equipment

燥, 称量其质量为 W_2 (g)。磷化膜的单位面积质量为^[8] $W = \frac{W_1 - W_2}{S}$ 。

磷化膜的硫酸铜点滴腐蚀试验: 将一滴硫酸铜点滴液 (40 mL 0.1 mol/L 硫酸铜溶液、20 mL 10% 的氯化钠溶液、0.8 mL 0.1 mol/L 的盐酸相混合) 滴在磷化膜上, 记录滴液的颜色由蓝色变到浅绿、变到黄色再变到红色的时间, 取 3 个数据的平均值。实验温度为 25 °C。

极化曲线的测定: 在 5% NaCl 溶液中, 使用 CHI660c 电化学工作站和电解池构成的三电极系统测量腐蚀行为, 辅助电极为铂电极, 参比电极为饱和甘汞电极, 磷化试样为工作电极, 工作电极表面积 1 cm², 非工作表面用环氧树脂涂封。测量试样的极化曲线、腐蚀电位和腐蚀电流。

2 结果与讨论

2.1 磷化液的 pH 值和 Ca²⁺ 含量对磷化的影响

由图 2a-2d 可见, 当磷化液中 Ca²⁺ 含量为 1.8 g/L、pH=2.50 时, 生成的磷化膜由不规则的片状晶粒构成, 晶粒大小不均匀, 晶粒间空隙较大, 碳钢基体裸露处较多; 当 pH=2.60 时, 磷化膜晶粒趋近于方片状, 尺寸有所增大, 碳钢基体裸露处减少; 当 pH=2.70 时, 磷化膜的晶粒大小均匀, 堆积较为松散, 基本上将碳钢基体覆盖; 当 pH=3.00 时, 磷化膜由少量不规则片状小晶粒和较大量的短棒状大晶粒构成, 晶粒堆积松散, 晶粒间空隙很大, 部分空隙处碳钢基

体又出现明显的裸露。

磷化反应是一种原电池反应, 其负极反应为 $\text{Fe}=\text{Fe}^{2+}+2\text{e}^-$ ①, 正极反应为 $2\text{H}^++2\text{e}^-=\text{H}_2$ ②。热力学与电化学换算公式 $\Delta G = -nEF$ 表明: 随着电池电动势 E 的升高, ΔG 下降。因此, 提高电池电动势可促使磷化反应在较低的温度下进行。根据电池电动势计算公式 $E = \varphi_{\text{right}} - \varphi_{\text{left}}$, 磷化反应的电池电动势为

$$E = (\varphi_{\text{H}^+, \text{H}_2}^\ominus - \frac{RT}{2F} \ln \frac{a_{\text{H}_2}}{a_{\text{H}^+}^2}) - (\varphi_{\text{Fe}^{2+}, \text{Fe}}^\ominus - \frac{RT}{2F} \ln a_{\text{Fe}^{2+}})$$

和

$$E = (\varphi_{\text{H}^+, \text{H}_2}^\ominus - \varphi_{\text{Fe}^{2+}, \text{Fe}}^\ominus) + \frac{RT}{2F} \ln \frac{a_{\text{Fe}^{2+}} a_{\text{H}^+}^2}{a_{\text{H}_2}}$$

当溶液中不加促进剂时, 溶液中亚铁离子活度为

1, 则在标准大气压下磷化反应的电池电动势为

$$E = (\varphi_{\text{H}^+, \text{H}_2}^\ominus - \varphi_{\text{Fe}^{2+}, \text{Fe}}^\ominus) - 2.303 \frac{RT}{F} \text{pH}$$

从此式可以看出, 磷化反应与溶液的 pH 值有密切的关系。磷化液的 pH 值一般控制在 2.3-2.8, 此时铁的还原电位为负, 约为 -0.4402 V 。但是, 由于反应 $3\text{Zn}^{2+}+6\text{H}_2\text{PO}_4^- = \text{Zn}_3(\text{PO}_4)_2 \downarrow + 4\text{H}_3\text{PO}_4$ ③和 $\text{Fe}+3\text{H}^++\text{PO}_4^{3-} = \text{Fe}^{2+}+2\text{H}_2\text{PO}_4^- + \text{H}_2 \uparrow$ ④。同时存在, 负极电极电位为混合电位, 使电极电位偏向正值, 因此电池电动势很小, 甚至为负值, 会使 ΔG 为正, 反应不能顺利进行。

由图 3 可见, 当磷化液的 pH 值为 2.20-2.80 时, 随着 pH 值的增加, 膜的质量增加, pH 值为 2.80 时膜的质量最大 (可达到 4.31 g/m^2); pH 值为 2.50-2.90

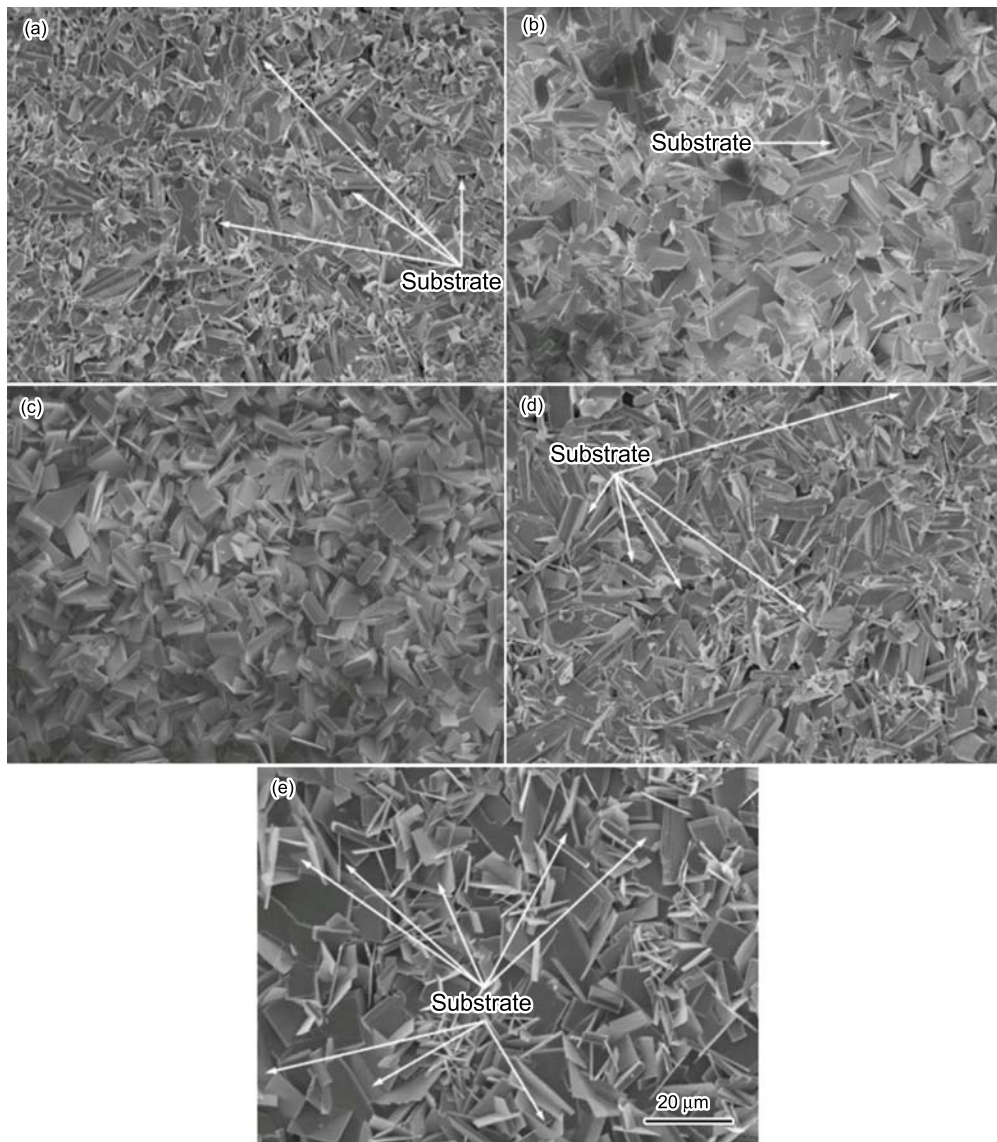


图 2 磷化膜的 SEM 照片

Fig.2 SEM pictures of phosphate coating (a) pH=2.50, $[\text{Ca}^{2+}] = 1.8 \text{ g/L}$; (b) pH=2.60, $[\text{Ca}^{2+}] = 1.8 \text{ g/L}$; (c) pH=2.70, $[\text{Ca}^{2+}] = 1.8 \text{ g/L}$; (d) pH=3.00, $[\text{Ca}^{2+}] = 1.8 \text{ g/L}$; (e) pH=2.70, $[\text{Ca}^{2+}] = 0 \text{ g/L}$

时,磷化膜的质量变化较小;当 pH 值小于 2.50 或大于 2.90 时,磷化膜的质量大幅度地减小。pH 值较低时,磷酸盐很难达到溶度积,不能形成磷化膜或成膜不完整;pH 值过低则碳钢基体溶解,磷化膜的溶解速度大于成膜速度,成膜反应无法进行。并且,pH 值过低,碳钢表面阳极溶解使阴极区产生的氢过多,阻碍磷化结晶的形成和沉积,使磷化过慢、成膜困难、膜层粗糙、疏松且不连续,即使形成了磷化膜,在磷化的后期也易于溶解;当 pH 值过高时,碳钢表面溶解反应过慢,无法启动电化学沉积反应,磷化膜难以形成。

图 4 给出了 pH 值对磷化膜耐硫酸铜腐蚀性能的影响,磷化液中 Ca²⁺ 的浓度为 1.8 g/L。pH 值从 2.20 增加到 2.70,磷化膜的耐硫酸铜腐蚀时间增加,其中 pH 值为 2.40–2.70 时耐硫酸铜点滴腐蚀时间增加的幅度较大;pH 值大约为 2.65,耐硫酸铜腐蚀时间最长;pH 值在增大,耐硫酸铜腐蚀时间急剧下降。pH 值为 2.50–2.90,可以获得相对较为完整的磷化膜,故在后续的实验磷化液的 pH 值都调节为 2.70。

图 5 是在 pH=2.70 的含 Ca²⁺ 磷化液 ([Ca²⁺] = 1.8 g/L) 中磷化膜的红外光谱图。从红外吸收图谱可

见,磷化膜晶粒在 900–1200 cm⁻¹ 范围内有强的吸收峰,峰尖锐且分裂成几个小峰,表明 PO₄³⁻ 不止一种振动形式:1113.50 cm⁻¹ 为 PO₄³⁻ 四面体的非对称伸缩振动峰;1011.95 cm⁻¹ 中强的吸收带归属 PO₄³⁻ 四面体的对称伸缩振动吸收峰;951.53 cm⁻¹ 为强的吸收带归属 P–O 的弯曲振动吸收峰;在 3420.82 cm⁻¹ 和 1635.94 cm⁻¹ 为 H₂O、OH⁻ 的振动峰。

碳钢在 pH 值为 2.70、不含 Ca²⁺ 的磷化液中形成的磷化膜,由大量扁立方体和薄片状晶粒构成,组织松散,晶粒堆积稀疏,晶粒间缝隙较大,碳钢基体裸露处很多(图 2e)。由图 6 和图 7 可以看出,在不含 Ca²⁺ 的磷化液中磷化膜的质量为 4.81 g/m²,添加浓度为 0.6 g/L 的 Ca²⁺ 时膜的质量减小到 4.72 g/m²。继续提高磷化液中 Ca²⁺ 的含量,膜的质量继续减小,当 Ca²⁺ 的含量为 3.0 g/L 时,膜的质量减小为 3.55 g/m²。在 Ca²⁺ 含量不同的磷化液中,磷化膜的耐硫酸铜腐蚀时间随着 Ca²⁺ 添加量的增加而延长。可见,磷化液中 Ca²⁺ 含量的增加使磷化膜更加致密、孔隙率减小,随着 Ca²⁺ 添加量的增加,膜的质量减小而耐硫酸铜腐蚀性增强。Ca²⁺ 的添加量达到 1.8 g/L 后,继续增加 Ca²⁺,磷化膜耐硫酸

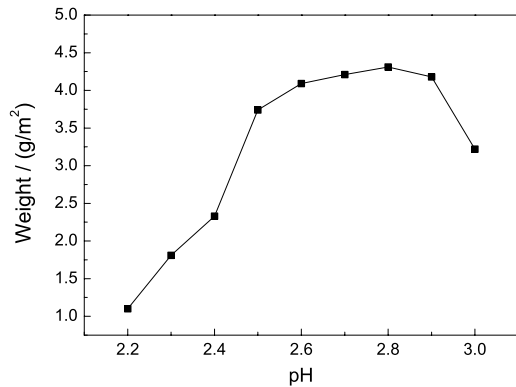


图 3 pH 值对磷化膜质量的影响

Fig.3 Influence of pH on coating weight

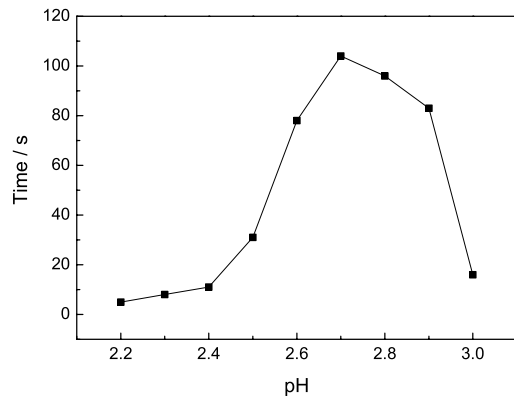


图 4 pH 值对磷化膜耐硫酸铜腐蚀性的影响

Fig.4 Influence of pH on anti-corrosion time of coating

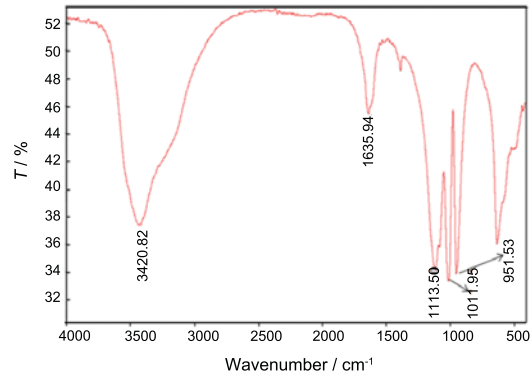


图 5 磷化膜晶粒的红外光谱

Fig.5 FT-IR spectra of phosphate coating

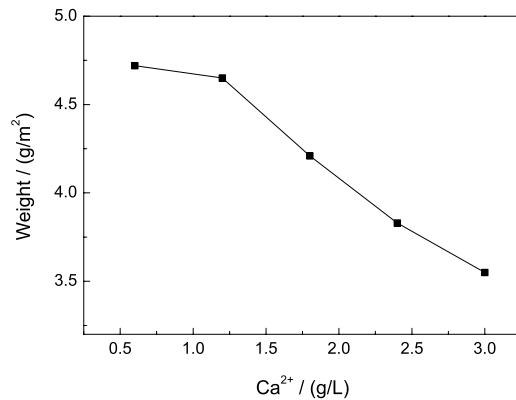


图 6 Ca²⁺ 对磷化膜质量的影响

Fig.6 Influence of Ca²⁺ on coating weight

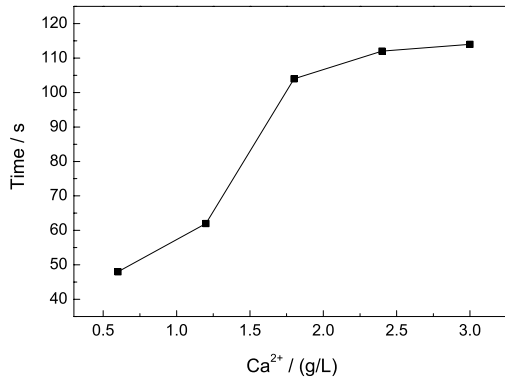


图7 Ca^{2+} 对磷化膜耐硫酸铜腐蚀性的影响

Fig.7 Influence of Ca^{2+} on anti-corrosion time of coating

铜腐蚀时间变化较小。

2.2 臭氧对磷化膜形貌与结构的影响

图8是在 Ca^{2+} 含量为 1.8 g/L、臭氧浓度不同的磷化液中碳钢表面磷化膜的 SEM 照片。臭氧浓度为零时,生成的磷化膜由大量的厚片状晶粒 ($6\sim 10\ \mu\text{m}\times 5\sim 10\ \mu\text{m}\times 3\sim 4\ \mu\text{m}$) 堆积构成,堆积较为疏松,没有紧贴基体(图 2c);在臭氧浓度为 0.9 mg/L 的磷化液中形成的磷化膜由不规则的片状和短棒状晶粒构成,晶粒细小密集,晶粒尺寸为 $2\sim 7\ \mu\text{m}$ (图 8a)。在臭氧浓度为 1.8 mg/L 的磷化液中形成的磷化膜,仍旧由不规则的片状和短棒状晶粒构成,但晶粒尺寸为 $1\sim 4\ \mu\text{m}$,磷化膜严密覆盖基体(图 8b)。在臭氧浓度为 2.5 mg/L 的磷化液中形成的磷化膜,由更加细小的不规则片状晶粒构成,晶粒尺寸为 $0.5\sim 3\ \mu\text{m}$ (图 8c)。这几张照片表明,随着磷化液中溶解臭氧浓度的提高,磷化膜的晶粒尺寸减小,尺寸较大晶粒所占的比例也减小。可见,提高臭氧的浓度可细化磷化膜的晶粒。

图9是在 Ca^{2+} 浓度为 1.8 g/L、臭氧浓度为 1.8 mg/L 的磷化液中碳钢表面磷化膜的 EDS 能谱图。根据对 EDS 能谱的分析,磷化膜含有 Zn、Fe、P、O 元素以及极少量的 Ca。图10是在 Ca^{2+} 浓度为 1.8 g/L、臭氧浓度分别为 0.0、0.9、1.8、2.5 mg/L 的磷化液中碳钢表面磷化膜的 XRD 图谱。可以看到,磷化膜的主要成分是 $\text{Zn}_3(\text{PO}_4)_2\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 和 $\text{Zn}_2\text{Fe}(\text{PO}_4)_2\cdot 4\text{H}_2\text{O}$,没有含钙的磷酸盐,与 EDS 能谱分析给出的结果一致。由图10可见,当臭氧浓度由 0 mg/L 增加到 2.5 mg/L 时, $\text{Zn}_3(\text{PO}_4)_2\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 的 (020) 面 (9.8° 左右) 和 (040) 面 (19.6° 左右) 的强度不断增加。位于 44.8° 左右的强衍射峰是裸露的碳钢基体产生的。当臭氧浓度由 0 mg/L 增加到 1.8 mg/L 时, Fe(110) 面 (44.8° 左右) 的强度不断减小,说明生成的磷化膜将碳钢基体表面覆盖的更加严

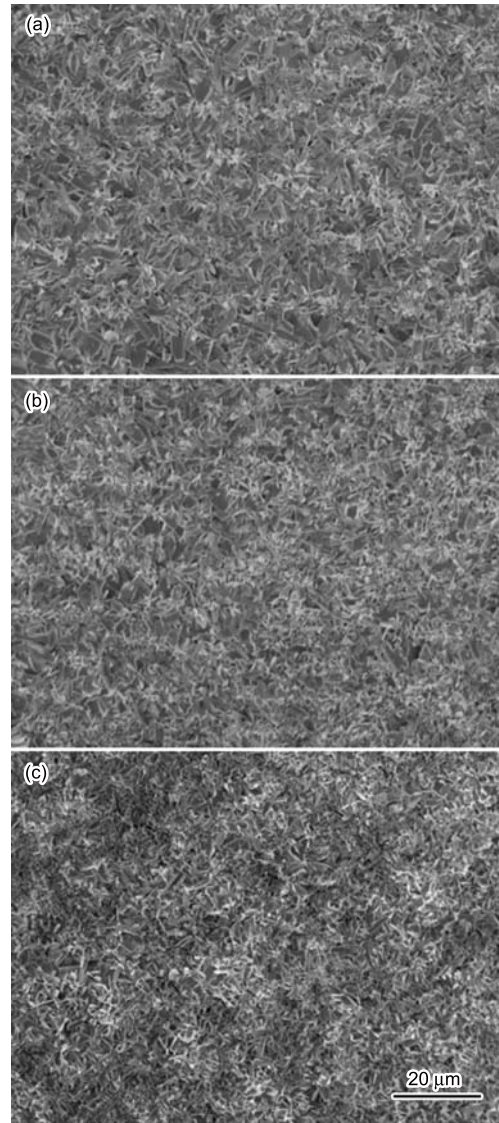


图8 磷化膜的 SEM 照片

Fig.8 SEM pictures of phosphate coating, concentration of ozone, (a) 0.9 mg/L; (b) 1.8 mg/L; (c) 2.5 mg/L

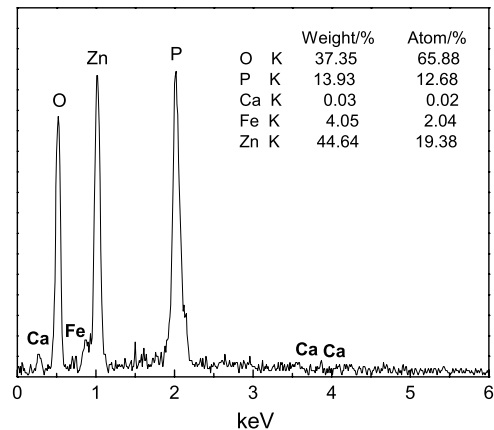


图9 磷化膜 EDS 谱图

Fig.9 EDS spectra of phosphate coating

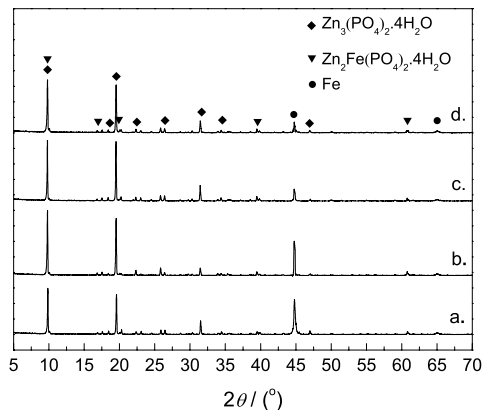


图 10 磷化膜的 XRD 图谱

Fig.10 XRD pattern of phosphate coating, concentration of ozone: (a) 0 mg/L; (b) 0.9 mg/L; (c) 1.8 mg/L; (d) 2.5 mg/L

密;当臭氧浓度继续增加到 2.5 mg/L 时,衍射峰强度基本不变。

碳钢表面的磷化液 pH 值不断升高,破坏了磷化液中电离与水解的平衡。当溶液中 HPO_4^{2-} 、 PO_4^{3-} 和重金属离子浓度不断提高并达到相应溶度积 ($[\text{Me}^{2+}]^3[\text{PO}_4^{3-}]^2 > K_{\text{sp}}\text{Me}_3(\text{PO}_4)_2$) 时,有沉淀产生;这些晶体沉淀物为阴极,碳钢基体为阳极。阴极的形成改变了反应初期阳极的表面状态,阴极反应转移到晶体表面进行。晶体沉淀物形成后,阴极表面附着一定量的氢气降低了阴极面积,造成阴极极化,影响磷化反应的进行。溶解于磷化液中的臭氧可将吸附于阴极表面的氢氧化成水(去极化),从而扩大了阴极面积。

2.3 臭氧对磷化膜质量和耐腐蚀性的影响

图 11 是在不同 Ca^{2+} 浓度的磷化液中臭氧的含量对磷化膜质量的影响。在 Ca^{2+} 浓度分别为 0.6 g/L、1.2 g/L、2.4 g/L 和 1.8 g/L 的磷化液中,磷化膜的质量均在臭氧含量为 0.90–1.80 mg/L 范围内达到最大值;而在含 Ca^{2+} 浓度为 3.0 g/L 的磷化液中磷化膜的质量则随臭氧浓度的增加而增加。在臭氧浓度相同的情况下,提高 Ca^{2+} 浓度使磷化膜的质量减小,与图 6 所示磷化液中没有臭氧时的趋势相同。

碳钢的磷化伴随着铁基体的溶解和成膜等电化学反应,促进剂能氧化初生态 H、结合 H^+ ,起到限制、甚至阻止氢气释放的作用,使金属与溶液界面的 pH 值迅速升高^[10]。如果不加促进剂,阴极析出的氢气的滞留造成阴极极化,使磷化膜的沉积不能继续进行。臭氧溶解到酸性溶液中时发生反应 $\text{O}_3 + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^- = \text{O}_2 + \text{H}_2\text{O}$ ⑤,此时反应①与反应⑤构成原电池,二者之间的标准电池电动势为 2.53 V,则

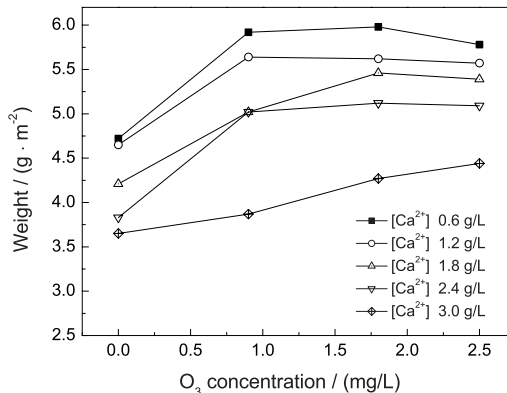


图 11 臭氧对磷化膜质量的影响

Fig.11 Influence of ozone on coating weight

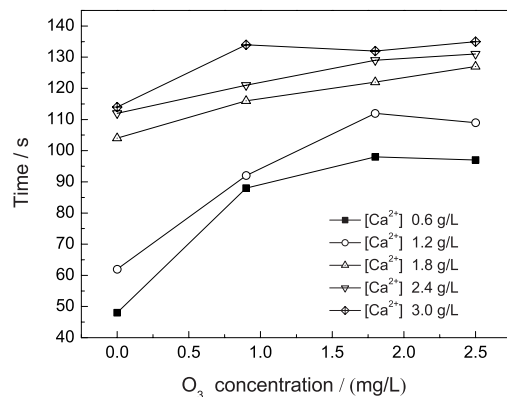


图 12 臭氧对磷化膜耐硫酸铜腐蚀性的影响

Fig.12 Influence of ozone anti-corrosion time of coating

电池电动势为

$$E = 2.53 - 2.303 \frac{RT}{F} \text{pH}$$

此式表明,此时电池电动势很大,则 ΔG 值为负,磷化反应能够自发地进行;氧化剂的加入使部分氢离子直接转化为水,减少了氢气的生成,保证了电池电动势为正值和磷化反应在低温下继续进行。

图 12 是在不同 Ca^{2+} 浓度的磷化液中臭氧含量对磷化膜耐硫酸铜腐蚀性的影响。在不同 Ca^{2+} 浓度的磷化液中,磷化膜的耐硫酸铜腐蚀时间均随磷化液中臭氧浓度的增加而延长,且随着 Ca^{2+} 浓度的提高耐硫酸铜腐蚀性增强。在 Ca^{2+} 浓度为 3.0 g/L、臭氧浓度为 2.50 mg/L 的磷化液中,磷化膜的耐硫酸铜腐蚀时间最长 (>135 s)。但是,在臭氧浓度相同的情况下,磷化液中 Ca^{2+} 的浓度达到 1.8 g/L 后,继续提高 Ca^{2+} 的浓度对耐硫酸铜腐蚀性的影响不大。

图 13 是臭氧浓度对在 Ca^{2+} 浓度为 1.8 g/L 的磷化液中磷化处理试样极化曲线的影响。表 2 列出了腐蚀电位和腐蚀电流。阴极极化曲线和阳极极化曲

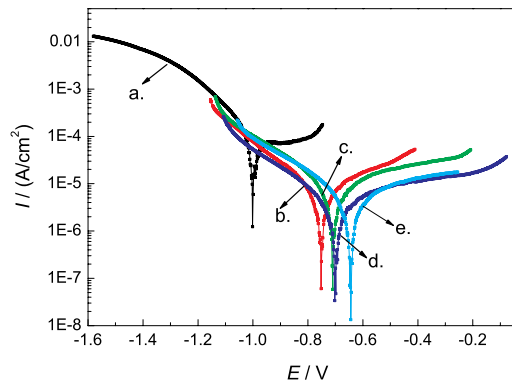


图 13 臭氧浓度对磷化试样极化曲线的影响

Fig.13 Influence of ozone on potentiodynamic polarization of phosphating sample($[Ca^{2+}] = 1.8 \text{ g/L}$)

表 2 臭氧浓度对磷化的试样 ($[Ca^{2+}] = 1.8 \text{ g/L}$) 在 5% NaCl 溶液中的 E_{cor} 和 I_{cor} 的影响

Table 2 Influence of ozone to phosphating sample's E_{corr} and I_{corr} in 5% NaCl solution

Sample	$\rho(O_3)/(\text{mg/L})$	E_{cor}/V	$I_{\text{cor}}/(\mu\text{A}/\text{cm}^2)$
a	blank	-1.0007	25.91
b	0.00	-0.7523	4.72
c	0.90	-0.6991	1.72
d	1.80	-0.7093	0.78
e	2.50	-0.6437	0.50

线的交点为金属的腐蚀电位 (E_{cor}), 即为金属开始发生腐蚀的电位; 在腐蚀电位 $\pm 50 \text{ mV}$ 附近区域, 阴极与阳极极化曲线的 Tafel 直线区切线交于横轴, 即为腐蚀电流 (I_{cor}), 可代表腐蚀速率。从图 13 和表 2 可以看出, 腐蚀电位随着臭氧浓度的增加正向移动, 腐蚀电流随磷化液中臭氧浓度的增加而减小, 在臭氧浓度为 2.50 mg/L 的磷化液中磷化膜的腐蚀电流降至 $0.50 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ 。

3 结 论

在磷化液中添加 Ca^{2+} 使 A3 碳钢表面磷化膜的晶粒细化, 提高了磷化膜致密度和耐腐蚀性能。磷化膜的质量随着磷化液中 Ca^{2+} 浓度的提高而减小。将臭氧溶解到含有 Ca^{2+} 的磷化液中, 臭氧浓度的提高使磷化膜的晶粒细化、耐腐蚀性能增强, 当臭氧含量为 $0.90\text{--}1.80 \text{ mg/L}$ 时磷化膜的质量最大。

参 考 文 献

1 D.B.Freeman, *Phosphating Metal Pretreatment* (Beijing, National Defense Industry Press, 1989) p.1
(D.B. 弗里曼, 磷化与金属预处理 (北京, 国防工业出版社, 1989) p.1)

2 S.Feliu, V.Barranco, Study of degradation mechanisms of a protective lacquer film formulate with phosphating reagents applied on galvanized steel, *Surface and Coatings Technology*, **182**(2), 251(2004)

3 M.C.Deys, G.Bluxtein, R.Romagnoli, B.delAmo, The influence of the anion type on the anticorrosive behavior of inorganic phosphates, *Surface and Coatings Technology*, **150**(3), 133(2002)

4 WANG Quanfa, LI Yan, Phosphating and lubrication for cold-forming processes, *Lubrication Engineering*, (4), 41(1994)
(汪泉发, 黎 燕, 冷塑加工用磷化和润滑处理, 密封与润滑, (4), 41(1994))

5 K.Ravichandran, H.Sivanandh, S.Ganesh, T.Hariharasudan, T.S.N.Sankara Narayanan, Acceleration of the phosphating process-the utility of galvanic coupling, *Metal Finishing*, **98**(9), 48(2000)

6 D.Zimmermann, A.G.Munoz, J.W.Schultze, Formation of Zn-Ni alloys in the phosphating of Zn layers, *Surface and Coatings Technology*, **197**(2), 260(2005)

7 X.Sun, D.Susac, R.Li, K.C.Wong, T.Foster, K.A.R. Mitchell, Some observations for effects of copper on zinc phosphate conversion coatings on aluminum surfaces, *Surface and Coatings Technology*, **155**(1), 46(2002)

8 LU Weiguo, LI Shuying, Phosphating accelerant, *Surface Technology*, **31**(6), 12(2002)
(鲁维国, 李淑英, 磷化促进剂, 表面技术, **31**(6), 12(2002))

9 LI Canquan, SUN Yaru, XU Binghui, SUN Fuming, Action of sodium citrate accelerating agent in phosphating at ambient temperature, *Materials Protection*, **39**(8), 16(2006)
(李灿权, 孙雅茹, 徐炳辉, 孙福明, 柠檬酸钠在常温磷化中的作用, 材料保护, **39**(8), 16(2006))

10 Guangyu Li, Liyuan Niu, Jianshe Lian, Zhonghao Jiang, A black phosphate coating for C1008 steel, *Surface and Coatings Technology*, **176**(2), 215(2004)

11 Duan Weng, Rizhong Wang, Guoqing Zhang, Environmental impact of zinc phosphating in surface treatment of metals, *Metal Finishing*, **96**(9), 54(1998)

12 P.A.Bingham, R.J.Hand, Vitrified metal finishing wastes I. Composition, density and chemical durability, *Journal of Hazardous Materials*, 119(1-3), 125(2005)

13 Hhiu Tsu Lin, Green chemistry in situ phosphating coatings, *Progress in Organic Coatings*, **42**(3-4), 226(2001)

14 E.M.Derun, T.Demirozu, M.B.Piskin, S.Piskin, The analysis of corrosion performance of car bodies coated by no nickel and low nickel zinc phosphating processes, *Materials and Corrosion*, **56**(6), 412(2005)

15 R.Andreozzim, V.Caprio, A.Insola, R.Marotta, R.Sanchirico, Advanced oxidation processes for the treatment of mineral oil-contaminated waste waters, *Water Research*, **34**(2), 620(2000)

16 SHENG Minqi, CHEN Yepu, JIA Ruiping, FAN Haihua, Effect of ozone on phosphating film on carbon steel, *Corrosion & Protection*, **29**(2), 76(2008)
(盛敏奇, 陈焯璞, 贾瑞平, 范海华, 臭氧对碳钢表面磷化的影响, 腐蚀与防护, **29**(2), 76(2008))

17 Hui Zhang, Lijie Duan, Daobin Zhang, Absorption kinetics of ozone in water with ultrasonic radiation, *Ultrasonics Sonochemistry*, **14**(5), 552(2007)