

试验研究

丝束电极法低碳钢表面磷化膜形成过程研究

王毅

(山钢股份莱芜分公司 技术中心, 山东 莱芜 271100)

摘要:利用丝束电极对锌系磷化液中加入纳米SiO₂前后磷化过程的电化学不均匀性及成膜过程进行了研究。通过对试样的开路电位的测量并对开路电位使用平均值和方差方法进行了分析。结果表明:在1 s时,各点电极电位下降;在3 s时各点电极电位上升;在3~60 s,电位上升速率很快,而在60 s后,电位上升速度明显减缓,直至电位趋于平衡。纳米SiO₂对磷化膜的成核、生长以及成膜有促进作用,认为磷化膜生长机制包括:金属基体的阳极溶解;金属钝化或者磷化膜开始生长覆盖金属表面;磷化膜的主要生长阶段;磷化膜新的结晶,再长大,再堆积;磷化膜的生长达到平衡。

关键词:磷化膜;纳米SiO₂;丝束电极;低碳钢;开路电位

中图分类号: TG174

文献标识码: A

文章编号: 1004-4620(2016)05-0024-03

1 前言

低碳钢是应用最为广泛的工程材料,但是由于低碳钢具有质软、化学活性高等特点,在实际应用中常常在表面发生腐蚀、磨损等失效行为。因此对低碳钢表面进行处理是提高其使用寿命和使用安全最有效的手段之一。在基体表面电镀合金层所需的设备结构简单、易于操作,并且能够满足工程领域制备大面积表面保护层的要求^[1-3]。磷化技术已经被广泛应用在金属表面前处理过程,可以形成一层对金属具有保护作用的磷酸盐膜^[4]。磷化膜与涂漆有很好的粘合力,可以增强金属的耐腐蚀性能,并且有良好的绝缘性^[5-8]。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,因此磷化愈来愈受到人们的重视,成为提高钢铁表面防腐性能的重要手段之一^[9]。

近年来,有关纳米材料在表面技术方面的研究报道很多,如经纳米SiO₂修饰后沉积出的Ni-P-nano-SiO₂复合镀层有更好的硬度、耐磨性^[10],而且在磷化液中加入纳米粒子来改良磷化膜的性能也有人研究,加入纳米Al₂O₃能改善磷化膜的硬度和耐磨性^[11-12]。但很少有学者对纳米SiO₂复合磷化膜的生长机理以及磷化膜生长的动力学过程进行系统研究。由于纳米SiO₂复合磷化膜是一个复杂的电化学过程,而以往的研究往往采用的是单个大面积金属电极,研究所得实验结果是一个总的平均值,且研究的系统误差也较大(一般为30%左右)。因此难以进一步深入研究低碳钢表面的纳米复合磷化膜的生长机制。

丝束电极用来模拟整块金属试样表面,通过自动扫描表面的电位/电流分布,可得到金属表面、覆盖涂层或生物膜下的电极电位及偶接电流分布,评估金属材料的自腐蚀行为、局部腐蚀行为、表面自组装及成膜行为。这项技术能够提供电极表面各点电化学参数的分布信息,进而有效地表征电极/溶液界面的电化学不均一性,为局部膜生长研究提供一个新的途径。郑金^[13]等人就利用丝束电极对金属表面金属镍的快速电沉积行为进行了研究。本研究利用丝束电极将纳米SiO₂作为环境友好型促进剂代替传统的促进剂对磷化膜形成过程进行分析。

2 实验方法

2.1 磷化膜的制备

磷化基体采用20号低碳钢丝束电极试样。用一根铜丝为导线将101根丝束电极焊接起来串联在一起。试样经逐级打磨后,依次在丙酮和甲醇溶液中超声清洗,将清洗后的试样迅速浸入40℃的磷化液中,磷化时间为15 min。磷化后迅速取出用去离子水冲洗,除去磷化后附着在试样上的酸和易溶于水的盐,之后,用热风将磷化试样吹干。

实验中所用磷化液成分为:PO₄³⁻(24.16 g/L), Zn²⁺(4.82 g/L), Ni²⁺(3.85 g/L), NO₃⁻(14.59 g/L), 纳米SiO₂(0~4 g/L), pH值为2.82。实验中所用磷化液都用二次去离子水配制,所用试剂均为分析纯。图1是纳米SiO₂的TEM形貌,从图中可以看出SiO₂颗粒大小在30~40 nm之间。

2.2 开路电位测试

以制备的磷化液为介质,利用电化学工作站和电解池构成的三电极测量系统测量腐蚀行为,辅助电极为铂电极,参比电极为饱和甘汞电极,电位扫描速度为50 mV/min,磷化试样为工作电极。在水

收稿日期:2016-05-30

作者简介:王毅,男,1984年生,2013年毕业于上海大学材料学专业,博士。现为山钢股份莱芜分公司技术中心海工钢所工程师,研究方向:金属腐蚀与防护、电化学冶金等。

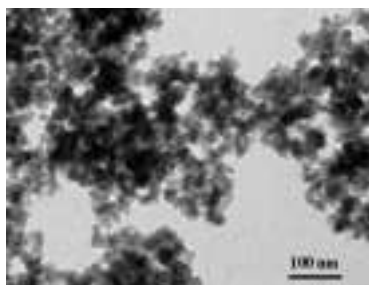
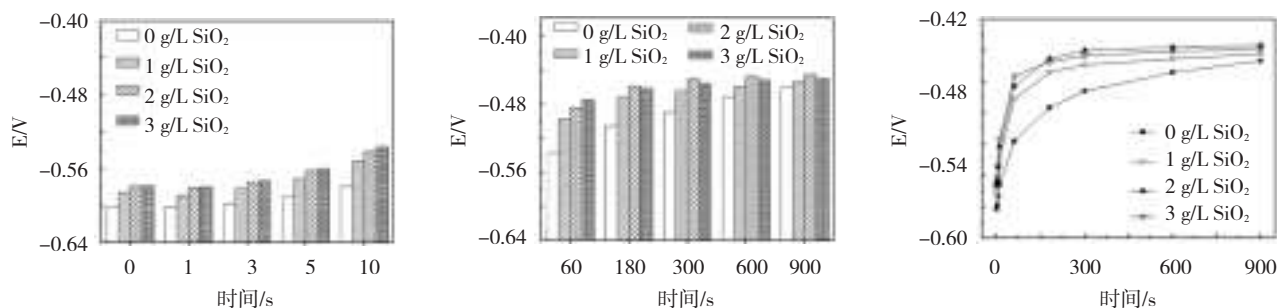
图1 纳米SiO₂TEM形貌

图2 磷化过程不同时间各点电极的电位平均值

从图2中可以看出,总体来说,在1 s时,所有丝束电极平均电位均下降,说明在磷化过程初始阶段,由于磷化液呈酸性,低碳钢在磷化液中发生了溶解,与H⁺发生反应,导致电位下降。此后,在3 s时整体的电位上升了,说明低碳钢表面发生钝化或者已成膜,在60 s~3 min时,电位的增长明显减缓,说明在3~60 s内是磷化膜沉积的主要阶段。在60 s后,由于磷化膜层基本覆盖住了低碳钢表面,而使电位趋于稳定。在3 min以后,磷化膜生长基本完成。但由于磷化膜为多孔结构,磷化液会通过磷化膜的孔隙,逐渐渗透到低碳钢基体的表面,与低碳钢基体发生作用,微阳极溶解并再次结晶生成磷化膜,从而电位出现波动,并逐步升高,直至趋于平衡。

从图2中还可以看出,随着纳米SiO₂的加入,低碳钢基体在磷化液中的初始电位都有不同程度的上升,但电位的变化规律完全相同。在加入纳米SiO₂后,电位的增长速度增大,并且在60 s内的磷化膜主要生长阶段,电位随着纳米SiO₂加入量的增加而增大,当磷化液中有3 g/L的纳米SiO₂存在时,在60 s内磷化膜就基本生长完成。王毅、盛敏奇^[14]在研究纳米SiO₂对低碳钢表面磷化膜的影响时,得到在纳米加入量为0~4 g/L时,磷化膜的厚度随加入量的增加而增厚的结论。随着纳米SiO₂的加入,低碳钢基体在磷化液中磷化15 min时的电位相对于没有添加纳米SiO₂时都有不同程度的上升,说明在加入纳米SiO₂后,磷化膜的生长会相对致密。因为相对致密的磷化膜的孔隙率较低,不容易使磷化液渗透到基体或者渗透到基体的点相对较少,引起个别电位的下降,从而使平均电位维持在较高的水平。

浴40 ℃时,测量试样的开路电位,比较磷化过程中不同位置的电位,分析磷化过程及其不均匀性。电化学测量使用安装有CHI684多通道选通器的CHI660C电化学工作站对每根电极同时测量。

3 结果与讨论

3.1 磷化过程各点电极电位分析

磷化过程不同时间各点电极电位平均值见图2。

磷化膜在纳米SiO₂加入量为2 g/L时电位达到最大,说明磷化时间为15 min时,在含有2 g/L纳米SiO₂的磷化液生长的磷化膜最致密。结合之前的研究^[14],在磷化液中加入纳米SiO₂生成的磷化膜会比没有加入纳米SiO₂的磷化液生成的磷化膜致密,并且加入量为2 g/L时生成的磷化膜相对更致密一些。

60 s以后,在没有加入纳米SiO₂的磷化液磷化膜生长过程的电位的上升幅度一直都大于加入纳米SiO₂磷化液中磷化膜生长过程的电位上升幅度,这是由于前者形核相对困难,形成磷化膜的时间相对较长,达到平衡则需要的时间更长。

3.2 磷化过程各点电极电位方差值分析

磷化过程不同时间各点电极的电位方差值如图3所示。

从图3可以看出,总体来说,从初始电位到1 s的开路电位的方差逐步增大,这是由于低碳钢表面溶解的不均匀性造成的。加入纳米SiO₂的磷化液磷化过程中,从1 s到5 s,开路电位的方差开始下降,说明有磷化膜覆盖到低碳钢表面或是由于低碳钢出现的钝化行为,抑制腐蚀,使电极表面各部分电位更加稳定;5 s时方差达到最小,此时,电极表面的电位分布最均匀,可能是由于电极表面大多数点都覆盖有磷化膜引起的。从5 s以后,开路电位的方差逐步增大,这是由于金属电极表面各个点的磷化膜厚度和表面磷化膜的情况不同造成的。包括多种因素:1)因为磷化膜的多孔结构,磷化液会渗透到低碳钢基体上还没有生成磷化膜的点电极;2)磷化膜溶解以及再生长过程;3)磷化膜生长到一定程度,由于在某些点磷化膜生长过快,导致磷化膜相

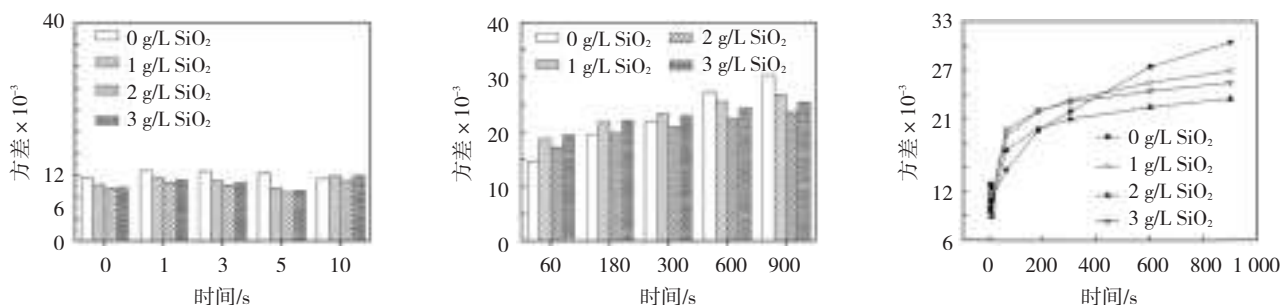


图3 磷化过程不同时间各点电极的电位方差值

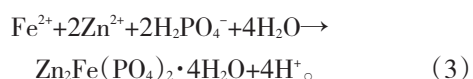
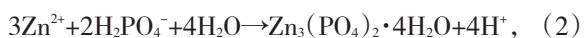
对疏松,会出现坍塌。这些原因使电极表面每个点的磷化膜生长不尽相同,导致每个点的磷化膜厚度和情况出现差异。

从图3还可以看出,随着纳米SiO₂加入磷化液中,低碳钢基体在磷化液中的初始电位的方差都有不同程度的下降并且增长速度减小,但方差的变化规律基本相同。在1~5 s内的过程是磷化膜覆盖到低碳钢表面或低碳钢钝化、抑制腐蚀的阶段,此时,当磷化液中有2 g/L的纳米SiO₂存在时,方差达到最小,与此同时,还可以看出磷化液中没有加入纳米SiO₂时,这一阶段在磷化10 s时才基本完成。随着纳米SiO₂的加入,低碳钢基体在磷化液中磷化15 min时的电位方差相对没有加入纳米SiO₂时都有不同程度的下降,说明在加入纳米SiO₂后,磷化膜的生长会相对均匀。因为相对均匀的磷化膜的结构和大小相近,使得磷化膜晶粒更容易有规则地排列,从而使磷化膜致密。磷化时间为15 min时,磷化膜在纳米SiO₂加入量为2 g/L电位方差达到最小,说明在含有2 g/L纳米SiO₂的磷化液生长的磷化膜最为均匀、致密。结合之前的研究^[14],在磷化液中加入纳米SiO₂生成的磷化膜会比没有加入纳米SiO₂的磷化液生成的磷化膜均匀致密,并且加入量为2 g/L时生成的磷化膜相对更均匀、致密。通过XRD的测试可以看出,磷化液中纳米SiO₂的存在影响了磷化膜晶粒的优势生长取向。

综合以上分析,可以认为磷化膜在低碳钢基体表面生长可以分为几个阶段:

1)金属基体的阳极溶解;2)金属钝化或者磷化膜开始生长覆盖金属表面;3)磷化膜的主要生长阶段;4)磷化膜新的结晶,再长大,再堆积;5)磷化膜的生长达到平衡。

因此,低碳钢在磷化液中的反应如下:



3.3 纳米SiO₂对磷化过程的影响

由于纳米SiO₂特殊的表面活性和具有大的比表

面积,使其容易吸附在低碳钢表面,在磷化过程中纳米SiO₂成为形核的促进剂;同时,纳米SiO₂是磷化膜成核结晶极好的核心,在磷化膜形成的初期使成核时新相形成的活化能降低。磷化液中的纳米SiO₂决定磷化膜晶粒的生长方向,使磷化膜的结晶沿着它向外生长。悬浮和吸附在低碳钢表面的纳米SiO₂的数量和分布会影响磷化初期的磷化膜晶粒的数量和生长方向。这些因素共同作用使得磷化膜更加致密、孔隙率降低,耐蚀性增强。而过量的纳米SiO₂使磷化速率过大,使磷化膜晶粒长大过快,堆积杂乱无序,导致孔隙率增大。

4 结论

通过对磷化过程的分析表明,纳米SiO₂对磷化膜的成核、生长以及成膜有促进作用,纳米SiO₂决定磷化膜晶粒的生长方向,使磷化膜的结晶沿着它向外生长。悬浮和吸附在低碳钢表面的纳米SiO₂的数量和分布会影响磷化初期的磷化膜晶粒的数量和生长方向。这些因素共同作用使得磷化膜更加致密、孔隙率降低,耐蚀性增强。

参考文献:

- [1] NEWBY K R, Functional chromium plating[J].Metal Finishing, 1999,97(1):223-247.
- [2] 杜登学,隋永红,周磊,等.三价铬电镀的研究现状及发展[J].材料保护,2010,43(4):29-31.
- [3] SHEU Hungua, LU Chenen, HOU KungHou, et al. Effects of alumina addition and heat treatment on the behavior of Cr coatings electroplated from a trivalent chromium bath [J].Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers, 2015, 48: 73-80.
- [4] D. Weng, P. Jokiel, A. Uebleis, et al. Corrosion and protection characteristics of zinc and manganese phosphate coatings [J]. Surface and Coatings Technology, 1996, 88: 147-156.
- [5] E.P. Banczek, P.R.P. Rodrigues, I. Costa. Investigation on the effect of benzotriazole on the phosphating of carbon steel [J].Surface and Coatings Technology, 2006, 201: 3 701-3 708.
- [6] V. Burokas, A. Martusiene, O. Giriciene. Influence of fluoride ions on the amorphous phosphating of aluminium alloys [J].Surface and Coatings Technology, 2007, 202: 239-245.
- [7] S.M. Tamborim Takeuchi, D.S. Azambuja, A.M. Saliba-Silva, et al. Corrosion protection of NdFeB magnets by phosphating with

(下转第30页)

表2 氧气高炉与普通高炉运行成本对比

项目	单位	单价	1 080 m ³ 高炉		氧气高炉		项目	单位	单价	1 080 m ³ 高炉		氧气高炉	
			单耗	金额	单耗	金额				单耗	金额	单耗	金额
1)原料			1.651 1	1 334.94	1.651 1	1 334.94	新水	t	5	0.429 65	2.148 25	0.429 65	2.15
烧结矿	t	780	1.363 9	1 063.88	1.363 9	1 063.88	软化水	t	14	0.01135	0.158 9	0.011 35	0.16
球团矿	t	880	0.428 6	377.14	0.428 6	377.14	压缩空气	Nm ³	0.1	25	2.5	25	2.5
回筛下返矿	t	559.35	-0.141 4	-79.11	-0.141 4	-79.11	氧气(吸附)	Nm ³	0.252			120	30.24
回收				-26.975		-26.975	氧气(深冷)	Nm ³	0.485	35	16.975	122	59.17
水渣	t	35	-0.34	-11.9	-0.34	-11.9	氮气	Nm ³	0.26	34.59	8.993 4	34.59	8.99
高炉灰	t	450	-0.033 5	-15.075	-0.033 5	-15.075	蒸汽	GJ	40	0.046 19	1.847 6	0.046 19	1.85
2)辅助材料				9.6		9.6	冷风	km ³	50	1.2	60	0	0
铁水罐等	个	144	0.005	0.72	0.005	0.72	高炉煤气输出	GJ	27	-3	-81	0.661 08	-17.85
铁沟料	t	2053	0.001 5	3.08	0.001 5	3.08	TRT	kW·h	0.5	-35	-17.5		
碾泥	t	4 000	0.001 03	4.12	0.001 03	4.12	4)工资、福利		4		18		18
筛网、衬板等	个			1.28		1.28	5)制造费用				55		55
萤石	t			0.4		0.4	折旧费				36		36
3)燃料动力				560.6		549.88	修理费用		0.02		14	0	14
焦炭	t	1 110	0.358	397.38	0.21	233.1	其他制造费用				5		5
煤	t	693	0.19	131.67	0.2	138.6	成本合计				1 978.13		1 967.42
电	kW·h	0.7197	52	37.424 4	126.4	90.97							

[5] 王筱留. 钢铁冶金学(炼铁部分)[M]. 北京: 冶金工业出版社,

2008:33-65.

Discussion on the Industrial Transformation Scheme of Oxygen BF with Existing BF

ZHANG Hongqi

(The Ironmaking Plant of Laiwu Branch of Shandong Iron and Steel Co., Ltd., Laiwu 271104, China)

Abstract: Existing 750 m³ BF of ironmaking platform, basic research and technology development through top gas recycling, oxygen blast, and put forward the industrial test scheme of oxygen blast furnace to existing high blast furnace, oxygen enriched blast, blast furnace gas self recycling, clean production process CO₂ removal technology of blast furnace gas, attached to the two energy cycle the use of blast furnace, reduce the degree of direct reduction, reduce fuel consumption, reduce emissions of CO₂, in order to obtain advanced index of energy consumption and good economic benefits. The material balance and heat balance were calculated and compared with the cost of pig iron.

Key words: oxygen blast furnace; transformation scheme; top gas recycling; oxygen blast; clean production

(上接第26页)

tungstate incorporation [J]. Surface and Coatings Technology, 2006, 200: 6 826-6 831.

[8] A.S. Akhtar, K.C. Wong, K.A.R. Mitchell. The effect of pH and role of Ni²⁺ in zinc phosphating of 2024-Al alloy Part I: Macroscopic studies with XPS and SEM [J]. Applied Surface Science, 2006, 253: 493-501.

[9] 于宝兴, 董首山. FDT 磷化液的研制. 腐蚀科学与防护技术 [J]. 1998, 10(6): 342-346.

[10] 赵璐璐, 金红, 金彦, 等. 镍磷纳米 SiO₂ 化学复合镀层耐腐蚀

特性研究 [J]. 辽宁师范大学学报, 2004, 9(27): 288-291.

[11] 雷霆, 李淑英. 纳米 Al₂O₃ 增强磷化膜耐磨性的研究 [J]. 材料保护, 2006, 39(4): 16-20.

[12] 张影, 李淑英. Al₂O₃ 含量对纳米复合磷化膜组织结构及耐磨性的影响 [J]. 表面技术, 2008, 37(3): 38-40, 74.

[13] 郑金, 印仁和, 钟庆东, 等. 采用丝束电极研究金属镍的快速电沉积行为 [J]. 材料保护, 2003, 36(5): 5-7.

[14] 王毅, 盛敏奇, 钟庆东, 等. 纳米 SiO₂ 对低碳钢表面磷化膜的结构和耐蚀性的影响 [J]. 材料研究学报, 2011, 25(4): 362-368.

Study on Formation Process of Zinc Phosphate Coating on Low Carbon Steel

Surface with Wire-beam Electrode

WANG Yi

(The Technique Center of Laiwu Branch of Shandong Iron and Steel Co., Ltd., Laiwu 271104, China)

Abstract: In this paper, nano-SiO₂ was used to be an accelerator of zinc phosphatization for electrochemical inhomogeneity in the process of phosphate coating on carbon steel by wire-beam electrode. The open circuit potential of the phosphated samples was analyzed using average and variance method. The result showed: at 1 s, average open circuit potentials of all wire-beam electrodes were dropped compared with the initial potentials; at 3 s, average open circuit potentials was rose; in 3-60 s, the average open circuit potentials grew fast; after 60 s, the growing of average open circuit potentials became slowly and tend to be stable. This paper focus on study the significantly influence of nano-SiO₂ for phosphate coating nucleating and growing showed the large influence of nano-SiO₂ on the nucleation, growth of the phosphate coating. A mechanism was proposed to explain the phosphating process occurred in the baths with nano-SiO₂: anodic dissolution; phosphate film started to grow; new phosphating film formed; phosphating film grew up, and then accumulation; the growth of phosphating film balance.

Key words: zinc phosphate coating; nano-SiO₂; wire-beam electrode; carbon steel; open circuit potential