# 几种改进磷化膜耐蚀性对比和自修复性初探

林碧兰,卢锦堂,孔纲
(华南理工大学,广州 510640)

[摘 要] 研制了钼酸钠添加剂改进磷化膜及钼酸钠、硝酸铈、硅酸钠溶胶封闭后处理改进磷化复合膜,拟替代高毒性铬酸盐钝化膜。采用中性盐雾试验、Tafel 极化和电化学阻抗测试对比分析了这 4 种改进磷化膜与几种传统无铬转化膜、铬酸盐钝化膜耐蚀性的差异;用 SEM 和 EDS 研究带划痕试样经盐雾腐蚀后划痕表面的组织形貌和化学成分,初步探讨了改进磷化复合膜的自修复性。结果表明:3 种改进磷化复合膜的耐蚀性优于铬酸盐钝化膜,具有自修复作用,有望成为铬酸盐钝化膜的替代品;硅酸钠溶胶封闭后处理改进磷化复合膜的耐蚀性最优。

[关键词] 磷化膜;耐蚀性;自修复;铬酸盐钝化膜
[中图分类号]TG174.45 [文献标识码]A [文章编号]1001-3660(2010)01-0037-04

# Anti-corrosion Comparison and Self-repairing Preliminary Discussion of Several Modified Phosphate Coatings

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

[**Abstract**] Several modified phosphate coatings obtained by molybdate additives, molybdate post-sealing, cerium nitrate post-sealing, or silicate sol post-sealing were developed to be as the replacers of high-toxic chromate passivation coatings. The corrosion resistance of four modified phosphate coatings, several chromium-free conversion coatings and chromate passivation coatings was compared using neutral salt spray (NSS) test, Tafel polarization and electrochemical impedance spectroscopy (EIS) measurements. The morphology and chemical compositions of the scratches on three samples with modified composite coatings after NSS test were analyzed using scanning electron microscopy (SEM) and energy dispersive spectroscopy(EDS). The self-healing performance of the modified composite coatings was discussed preliminarily. The results show that the corrosion resistance of three composite coatings is remarkably superior to that of chromate coatings; Three composite coatings are self-repairable and are the promising replacers of chromate passivation coatings; The anti-corrosion performance of the composite coatings post-sealing with silicate sol is optimal.

[**Key words**] Phosphate coatings; Corrosion resistance; Self-repairing; Chromate passivation coatings

磷化膜在提高金属耐蚀性、涂装性等方面有极其广泛的应用,但传统磷化膜的内微孔会削弱其耐蚀性,若能彻底消除孔隙,大幅度提高耐蚀性,获得如铬酸盐钝化膜的自愈性,它就可成为高毒性铬酸盐钝化膜的替代品。近年来,通过改变磷化前处理和磷化工艺来改善磷化膜耐蚀性的文献屡见报道[1-4],各种措施的直接目的是增大膜层覆盖率。

笔者前期研究发现:在磷化液中添加钼酸钠可使膜层的晶粒尺寸减小,覆盖率增大[5];用钼酸钠、硝酸铈或硅酸钠溶胶封闭后处理磷化热镀锌钢,钼酸盐膜、铈盐膜、硅酸盐溶胶膜填补了磷化膜的孔隙,形成了连续完整的复合膜[6-8];改进磷化膜的耐蚀性均大幅度提高[5-8]。本文对比分析了几种改进磷化膜的耐蚀性,并探讨了复合膜的自修复性。

## 1 试 验

### 1.1 试样制备

根据前期工作[5-10],热镀锌层表面获得较佳磷化膜的工艺为:1.2 g/L ZnO,15 g/L $NaNO_3$,11 mL/L $H_3PO_4$(85%),pH=3.0,磷化温度 45 ℃,磷化时间 300 s。

[收稿日期]2009-10-26
[作者简介]林碧兰(1980-),女,福建莆田人,博士后,主要从事金属腐蚀与防护的研究。

钼酸钠添加剂改进磷化处理是在上述传统磷化液中添加 1.0 g/L $Na_2MoO_4 \cdot 2H_2O$，其它参数一致。

钼酸钠处理工艺为：10 g/L $Na_2MoO_4 \cdot 2H_2O$，10 g/L $Na_3PO_4 \cdot 12H_2O$，pH＝4.6，温度 60 ℃，时间 50 s。

硝酸铈处理工艺为：20 g/L $Ce(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$，35 mL/L $H_2O_2$，pH＝3.8，温度 45 ℃，时间 300 s。

硅酸钠溶胶处理工艺为：5 g/L 硅酸钠溶胶（19% $Na_2O$ 和 38% $SiO_2$，均为质量分数），温度 85 ℃，时间 10 min。

铬酸盐钝化工艺为：2.0 g/L $Na_2Cr_2O_7 \cdot 2H_2O$，室温下处理 30 s。

各处理工艺所用化学试剂均为分析纯，用蒸馏水调配溶液。表 1 列出经各种工艺处理后的热镀锌钢试样的代号。

**表 1 热镀锌钢试样代号**

**Tab.1 Sample ID of HDG steels treated with different processes**

| 试样代号 | 处理方式 |
|---|---|
| HDG | 未处理 |
| P | 单独传统磷化处理 |
| MP | 钼酸钠改进磷化处理 |
| Mo | 单独钼酸钠处理 |
| Ce | 单独硝酸铈处理 |
| Si | 单独硅酸钠溶胶处理 |
| Cr | 单独铬酸盐钝化处理 |
| P＋Mo | 先磷化，再钼酸钠封闭后处理 |
| P＋Ce | 先磷化，再硝酸铈封闭后处理 |
| P＋Si | 先磷化，再硅酸钠溶胶封闭后处理 |

## 1.2 性能测试

1）电化学测量。在 CHI604B 电化学工作站上进行，介质溶液为 5% NaCl 水溶液，采用常规的三电极体系：辅助电极为铂电极；参比电极为饱和甘汞电极（SCE）；工作电极为所测试样，暴露面尺寸为 10 mm×10 mm。在室温、不除气的条件下，待腐蚀电位稳定后再进行测试。Tafel 极化的扫描速率为 1 mV/s；EIS 测量的频率范围为 100 kHz ～ 0.01 Hz，信号幅值为 10 mV。

2）NSS 试验。在 YWX/Q-150 型盐雾箱内进行，喷雾介质为 5% NaCl 水溶液（pH＝6.5～7.0），箱内温度为（35±2）℃，试样与垂直方向呈 30°放置。连续喷 8 h、停 16 h 为 1 个周期，记录试样的腐蚀面积随喷雾周期的变化。

3）划痕腐蚀试验。用 40 μm 厚的刀片将 3 种复合膜试样划伤至露出锌层，经 NSS 腐蚀 12 h 后，先用自来水充分漂洗，再用蒸馏水漂洗，热风吹干，用 XL2302FEG 型扫描电镜（PHILIPS）观察腐蚀后划痕表面的显微组织，用 DX24 型能谱仪（EDAX）分析微区的化学成分。

# 2 结果与讨论

## 2.1 耐蚀性对比

图 1—3 分别是几种膜层试样的 NSS 结果、Tafel 极化曲线和 Nyquist 谱。表 2 是膜层试样的电化学腐蚀参数，表中的 $P_e$（%）为腐蚀保护效率，是根据（1）式[11]计算得来的。

$$P_e = \left(1 - \frac{J_{corr}}{J^0_{corr}}\right) \times 100\% \quad (1)$$

式中，$J^0_{corr}$ 和 $J_{corr}$ 分别为热镀锌钢处理前后的腐蚀电流密度。

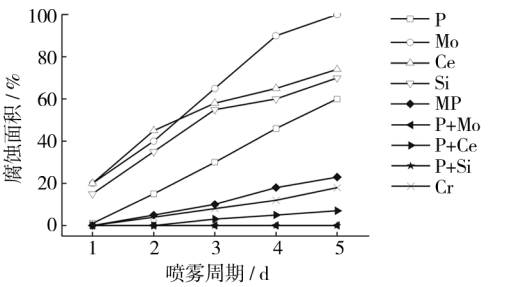



图 1 各试样的 NSS 结果

Fig. 1 NSS results of various coated samples

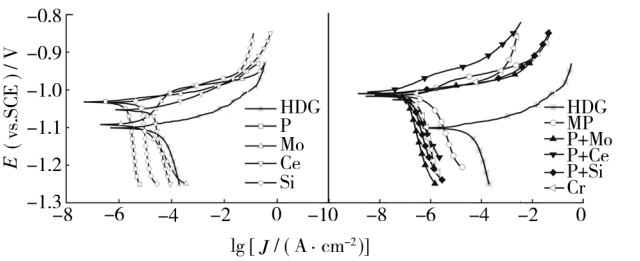
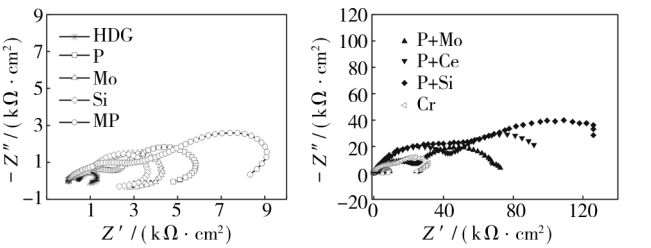



图 2 各试样的 Tafel 极化曲线

Fig. 2 Tafel polarization curves of various coated samples




a 未处理试样和单层膜 b 改进磷化复合膜与铬酸盐膜

图 3 各试样的 Nyquist 谱

Fig. 3 Nyquist diagrams of various samples

NSS 试验中，HDG 喷雾 2 h 后表面腐蚀面积即达 35%，8 h 后腐蚀面积高达 95%。由图 1 可见，经各种方式处理后，热镀锌钢抗盐雾腐蚀能力均有提高。钼酸钠、硝酸铈、硅酸钠溶胶膜层的抗盐雾腐蚀性能不如传统磷化膜；钼酸钠添加剂改进磷化膜的抗盐雾腐蚀

表 2　各试样的电化学腐蚀参数

Tab. 2 Electrochemical corrosion parameters of coated samples

| 试样代号 | $E_{corr}$(vs. SCE) /V | $J_{corr}$ /(μA·cm$^{-2}$) | $P_e$ /% | $R$ /(kΩ·cm$^2$) |
|---|---|---|---|---|
| HDG | −1.101 | 16.8 | | 1～2 |
| Mo | −1.092 | 6.64 | 60.5 | 3～4 |
| Ce | −1.053 | 5.84 | 65.2 | 3～4 |
| Si | −1.034 | 5.44 | 67.6 | 3～4 |
| P | −1.032 | 1.67 | 90.0 | 5～6 |
| MP | −1.019 | 0.16 | 99.0 | 9～10 |
| P+Mo | −1.010 | 0.08 | 99.5 | 70～80 |
| P+Ce | −1.006 | 0.10 | 99.4 | 90～100 |
| P+Si | −1.014 | 0.06 | 99.6 | ≥130 |
| Cr | −1.017 | 0.15 | 99.1 | 30～40 |

能力优于传统磷化膜，但不如铬酸盐膜；P+Mo，P+Ce，P+Si 改进磷化复合膜的抗盐雾性能显著优于铬酸盐膜，尤其 P+Si 复合膜经 NSS 腐蚀 6 个周期后，肉眼仍未观察到腐蚀。

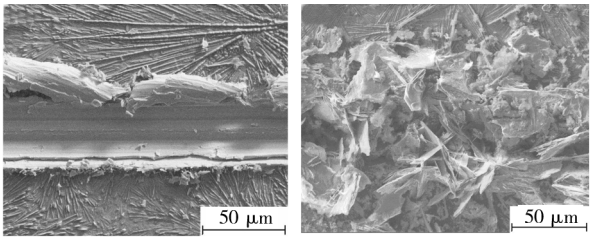
由图 2 可见，经各种方式处理后，热镀锌钢阳极和阴极极化分支均不同程度地向电流密度减小的方向移动，P+Mo，P+Ce 和 P+Si 三种改进磷化复合膜的左移幅度更为明显。

由图 3 可见，HDG，Si，Mo，P 的阻抗谱由 3 部分组成，对应于膜层或锈层的高频容抗环、溶液/金属界面双电层电容的中频容抗环和锌溶解的低频感抗环[12−14]。MP，P+Mo，P+Ce，P+Si 和 Cr 的阻抗谱由对应于膜层的高频容抗环和双电层电容的低频容抗环组成[15]。与 HDG 相比，膜层试样的阻抗值按以下顺序依次增大：HDG< Si< Mo< P< MP< Cr< P+Ce <P+Mo <P+Si。4 种改进磷化膜和铬酸盐钝化膜的低频感抗环消失，表明它们能够有效抑制锌的溶解。

从表 2 可以看出，经各种方式处理后，热镀锌钢腐蚀电位 $E_{corr}$ 正移，腐蚀电流密度 $J_{corr}$ 减小，腐蚀保护效率 $P_e$ 和电化学阻抗值 $R$ 增大。$J_{corr}$ 的减小顺序为：HDG> Mo> Ce> Si> P> MP> Cr> P+Ce> P+Mo> P+Si。P+Mo，P+Ce 和 P+Si 磷化复合膜的 $R$ 比 P，Mo，Ce 和 Si 单膜层大 1 个数量级，$J_{corr}$ 比单膜层小 1 个数量级，可见复合膜发挥了单磷化膜与单钼酸盐膜、单铈盐膜、单硅酸盐膜耐蚀性的协同效应。3 种改进磷化复合膜的耐蚀性明显优于铬酸盐钝化膜，其中，P+Si 复合膜的耐蚀性最优。

## 2.2　复合膜的自修复性

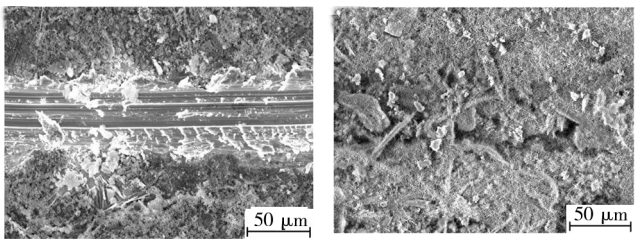
图 4—6 分别是 P+Mo，P+Ce 和 P+Si 试样的划痕表面经 NSS 试验前后的组织形貌。可见，3 种复合膜试样的划痕表面均覆盖满较致密、完整的针片状腐蚀产物。P+Ce 上划痕处腐蚀产物的组织形貌与复合膜相差不大，这可能与 P+Ce 复合膜最表层有一层厚且疏松的磷酸铈膜有关[7]。P+Si 上划痕处除了个别晶体跨过划痕表面外，整体尺寸较均匀细小，故腐蚀产物保护膜更致密。P+Mo 上划痕处腐蚀产物的尺寸相差不大，划痕表面相对较粗糙。



a 未经NSS腐蚀　b 经NSS腐蚀12 h

图 4 P+Mo 划痕试样的 SEM 照片

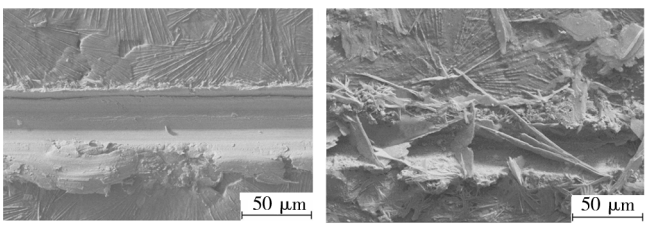
Fig. 4 SEM morphology of the scratched P+Mo before and after NSS spraying for 12h



a 未经NSS腐蚀　b 经NSS腐蚀12 h

图 5　P+Ce 划痕试样的 SEM 照片

Fig. 5 SEM morphology of the scratched P+Ce before and after NSS spraying for 12h



a 未经NSS腐蚀　b 经NSS腐蚀12 h

图 6　P+Si 划痕试样的 SEM 照片

Fig. 6 SEM morphology of the scratched P+Si before and after NSS spraying for 12h

表 3 是 3 种改进磷化复合膜上划痕表面针片状腐蚀产物的化学组成。可见，腐蚀产物除了 Zn，O，Cl 外，还含有 P 和 Mo，Ce 或 Si。腐蚀过程中，复合膜中

表 3　针片状腐蚀产物的化学成分

Tab. 3 Chemical compositions of needle-like corrosion products on scratches

| 试样代号 | 化学成分(质量分数)/% | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | O | P | Cl | Zn | Mo | Ce | Si |
| P+Mo | 40.16 | 4.69 | 6.46 | 48.55 | 0.13 | 0 | 0 |
| P+Ce | 12.13 | 1.13 | 0.15 | 82.41 | 0 | 4.19 | 0 |
| P+Si | 30.90 | 0.28 | 10.89 | 59.10 | 0 | 0 | 0.36 |

的磷酸根离子、钼酸根离子、铈离子、硅酸根离子或硅溶胶发生溶解、扩散迁移、重新结合，沉积覆盖在划痕表面，抑制了锌的腐蚀扩展，表明这3种改进磷化复合膜具有自修复性能。

## 3 结 论

1）改进型磷化膜的耐蚀性优于传统磷化膜，钼酸钠添加剂改进磷化膜的耐蚀性不如铬酸盐钝化膜，3种改进磷化复合膜的耐蚀性则明显优于铬酸盐钝化膜，P+Si复合膜的耐蚀性最优。

2）3种改进磷化复合膜均具有自修复性能，划痕表面生成了含P和Mo，Ce或Si的腐蚀产物。腐蚀产物为较致密、完整的针片状，能较好地阻滞锌层腐蚀的扩展。

3）改进磷化复合膜有望成为高毒性铬酸盐钝化膜的替代品，具有较好的应用前景。

[ 参 考 文 献 ]


[1] Akhtar A S, Susac D, Glaze P, et al. The effect of $Ni^{2+}$ on zinc phosphating of 2024-T3 Al alloy[J]. Surface and Coatings Technology, 2004, 187(2,3):208－215.

[2] Jegannathan S, Sankara Narayanan T S N, Ravichandran K, et al. Formation of zinc-zinc phosphate composite coatings by cathodic electrochemical treatment [J]. Surface and Coatings Technology, 2006, 200(12,13):4 117－4 126.

[3] 张圣麟，李红玲，娄淑芳，等. 一种低温锌系磷化促进剂的动力学研究[J]. 表面技术，2006，35(6):40－42,81.

[4] 江静华，李凌，胡建新，等. 冷轧A3钢薄板的稀土复合锌系低温磷化[J]. 表面技术，2007，36(4):79－81,88.

[5] Lin Bi-lan, Lu Jin-tang, Kong Gang. Growth and corrosion resistance of molybdate modified zinc phosphate conversion coatings on hot-dip galvanized steel [J]. Transactions of Nonferrous Metals Society of China, 2007, 17(4):755－761.

[6] Lin Bi-lan, Lu Jin-tang, Kong Gang. Effect of molybdate post-sealing on corrosion resistance of zinc phosphate coatings on hot-dip galvanized steel [J]. Corrosion Science, 2008, 50(4):962－967.

[7] Lin Bi-lan, Lu Jin-tang, Kong Gang. Composition and performance of the composite coatings obtained by phosphating and cerium nitrate post-sealing on galvanized steel [J]. Journal of Rare Earths, 2007, 25(SI):461－464.

[8] Lin Bi-lan, Lu Jin-tang, Kong Gang. Synergistic corrosion protection for galvanized steel by phosphating and sodium silicate post-sealing [J]. Surface and Coatings Technology, 2008, 202(9):1 831－1 838.

[9] 林碧兰，孔纲，卢锦堂. 热镀锌层上磷酸锌转化膜的生长与耐蚀性[J]. 中国有色金属学报，2007，17(5):800－806.

[10] 刘军，卢锦堂，林碧兰. 胶质磷酸钛表调预处理对热镀锌层表面磷化膜的影响[J]. 材料保护，2007，40(2):1－3.

[11] Aramaki K. Inhibition effects of chromate-free, anion inhibitors on corrosion of zinc in aerated 0.5 M NaCl [J]. Corrosion Science, 2001, 43(3):591－604.

[12] Amirudin A, Thierry D. Corrosion mechanism of phosphated zinc layers on steel as substrates for automotive coatings [J]. Progress in Organic Coatings, 1996, 28(1):59－76.

[13] Cachet C, Ganne F, Joiret S, et al. EIS investigation of zinc dissolution in aerated sulphate medium. Part II: zinc coatings [J]. Electrochimica Acta, 2002, 47 (21):3 409－3 422.

[14] Jegannathan S, Sankara Narayanan T S N, Ravichandran K, et al. Performance of zinc phosphate coatings obtained by cathodic electrochemical treatment in accelerated corrosion tests [J]. Electrochimica Acta, 2005, 51(2):247－256.

[15] 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): 239－246.


（上接第25页）

[ 参 考 文 献 ]


[1] 张传明，尚丽娟，胡南昌. 氩弧熔覆镍基自熔合金的工艺研究[J]. 沈阳工业大学学报，2006，28(1):33－36.

[2] Zhao Cheng, Tian Feng, Hou Junying. Non-transferred arc plasma cladding of stellite Ni60 alloy on steel [J]. Surface and Coatings Technology, 2002, 8(6): 80—84.

[3] 王红英，赵昆. 获得高熔覆速度与低稀释率的等离子粉末堆焊方法[J]. 焊接，2002，(6):27－29.

[4] 张增志，牛俊杰，付跃文. 感应熔覆镍基合金粉末涂层工艺和性能研究[J]. 材料热处理学报，2004，25(2):31－34.

[5] 高阳，梁勇. 激光熔覆镍基合金涂层组织结构研究[J]. 表面技术，1996，25(1):6－8.

[6] 林晨，林化春. 真空烧熔Ni基合金-WC复合涂层疲劳强度的研究[J]. 表面技术，2003，32(2):15－18.