

硝酸铈处理对磷化膜组织和耐蚀性的影响

林碧兰¹, 卢锦堂²

(1. 厦门理工学院 机械工程系, 厦门 361024; 2. 华南理工大学 材料科学与工程学院, 广州 510640)

[摘 要] 为了发挥磷化膜和铈盐膜的优势, 采用硝酸铈前处理或硝酸铈后处理对热镀锌层上的磷化膜进行改进, 通过 SEM, EDS, NSS 和 Tafel 极化研究了硝酸铈改进磷化膜的显微组织和耐蚀性, 并与铬酸盐钝化膜进行了比较。结果表明: 硝酸铈前处理或后处理改进磷化膜均为含 P, O, Ce 和 Zn 化合物的复合膜, 基本上克服了单一膜层的缺陷, 使得复合膜的耐蚀性明显增强; 硝酸铈后处理改进复合膜的耐蚀性优于铬酸盐钝化膜, 有望成为高毒性铬酸盐钝化膜的替代品。

[关键词] 磷化膜; 稀土; 硝酸铈; 耐蚀性; 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)04-0047-03

Effect of Cerium Nitrate Treatment on Morphology and Corrosion Resistance of Phosphate Conversion Coatings

LIN Bi-lan¹, LU Jin-tang²

(1. Department of Mechanical Engineering, Xiamen University of Technology, Xiamen 361024, China;

2. School of Materials Science and Engineering, South China University of Technology, Guangzhou 510640, China)

[Abstract] To fully exert the advantages of phosphate coatings and cerium salt coatings, the traditional phosphate conversion coatings on hot-dip galvanized steel were modified by cerium nitrate pretreatment or cerium nitrate post-sealing. The morphology and corrosion resistance of cerium nitrate modified phosphated coatings were investigated using scanning electron microscopy (SEM), energy dispersive spectroscopy (EDS), neutral salt spray (NSS) test and Tafel polarization measurement, and was compared with that of chromate passivation coatings. The results show that phosphate coatings modified by cerium nitrate pretreatment or post-sealing are the composite coatings contained P, O, Zn and Ce and the disadvantages of the single coatings are overcome, thus the corrosion resistance of two composite coatings is enhanced greatly. The corrosion resistance of the composite coatings modified by cerium nitrate post-sealing is superior to that of chromate coatings, and it is the promising replacer of toxic chromate passivation coatings.

[Key words] phosphate coatings; rare earth; cerium nitrate; corrosion resistance; chromate passivation coatings

磷化作为重要的表面预处理技术, 有望替代高毒性铬酸盐钝化。磷化膜的耐蚀性与膜层的覆盖率密切相关, 近年来, 通过提高晶体形核率、细化晶体尺寸、增大膜层覆盖率来改善磷化膜耐蚀性的研究屡见报道^[1-3]。

稀土盐对锌等金属都具有很好的缓蚀效果^[4-7], 其中应用较多的是铈盐, 但单一稀土膜不稳定, 容易开裂脱落, 耐蚀性不理想。有研究者对单一稀土盐膜进行了改进, 如 Montemor M F 等^[8]用硅烷溶液对经稀土盐预处理的镀锌钢进行后处理, 复合膜的耐蚀性有所增强。Aramaki K^[9-10]分别研究了磷酸根离子和 Ce^{3+} 对锌在 0.5 mol/L NaCl 溶液中腐蚀行为的影响,

发现磷酸根离子抑制阳极反应, Ce^{3+} 抑制阴极反应。为了综合这 2 种离子的优势, 文中用硝酸铈对磷化的镀锌钢分别进行前处理和后处理, 讨论了硝酸铈前处理和硝酸铈后处理对磷化膜的影响, 并与单一铈盐处理和铬酸盐钝化处理进行了对比。

1 试验

1.1 制样

前期研究工作^[11-12]确定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 (质量分数 85%), pH = 3.0, 磷化温度

45 ℃, 磷化时间 300 s。硝酸铈处理工艺如下: 20 g/L $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, 35 mL/L H_2O_2 , pH=3.8, 温度 45 ℃, 处理时间 300 s。铬酸盐钝化处理工艺为: 2.0 g/L $\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, 温度为室温, 处理时间 30 s。

为便于阐述, 将未做任何处理的热镀锌钢记为 HDG, 单独硝酸铈处理的热镀锌钢记为 Ce, 单独磷化处理的热镀锌钢记为 P, 先硝酸铈前处理再磷化处理的热镀锌钢记为 Ce+P, 先磷化处理再硝酸铈封闭后处理的热镀锌钢记为 P+Ce, 铬酸盐钝化处理的热镀锌钢记为 Cr。

1.2 性能测试

1) Tafel 极化测量。在 CHI604B 电化学工作站上进行, 扫描速率为 1 mV/s, 介质为 5% (质量分数) NaCl 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); 工作电极为测试试样, 暴露面积为 1.0 cm²。

2) NSS 试验。在 YWX/Q-150 型盐雾箱内进行, 喷雾介质为 5% (质量分数) NaCl 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情况。

3) 显微组织分析。用 XL2302FEG 型扫描电镜 (PHILIPS) 观察膜层表面的显微组织, 用 DX24 型能谱仪 (EDAX) 分析微区的化学成分。

2 结果与讨论

2.1 膜层的显微组织

Ce, P, Ce+P 和 P+Ce 膜层表面的显微组织见图 1, 相应微区的化学成分见表 1。

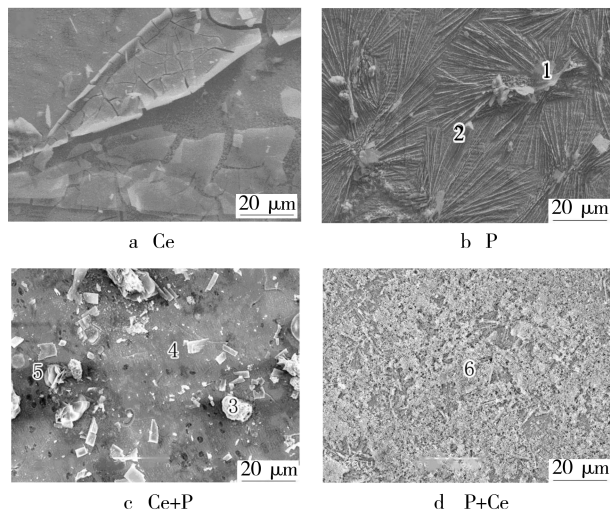


图 1 膜层的显微组织

Fig. 1 Microstructure of coatings

表 1 膜层各微区的化学成分

Tab. 1 Chemical compositions of different microsities on coatings

微区	化学成分(质量分数)/%			
	O	P	Zn	Ce
1	35.37	14.44	50.19	
2	2.77	0	97.23	
3	25.21	17.79	48.84	8.16
4	7.96	0.39	74.41	17.24
5	22.07	13.75	46.77	17.41
6	19.61	0.81	23.00	56.58

图 1a 中的单一铈盐膜, 膜层翘起、脱落, 且存在微裂纹。图 1b 中的单一磷化膜, 表面有许多放射性针状的磷酸锌晶体, 膜层表面有裸露的锌层。

由图 1c 可见, Ce+P 试样无定形稀土膜表面存在一些针状晶体及少量的小裂纹和小凹坑。结合 EDS 分析结果发现: 针状晶体上 (微区 3), P 的含量较高, Ce 的含量较低, 这是由于镀锌钢经硝酸铈处理形成的单一铈盐膜有裂纹, 裂纹处裸露的锌层 (此处 Ce 含量较少) 在随后的磷化过程中又形成了针状的磷酸盐晶体; 平整表面处 (微区 4), P 含量很低, Ce 含量较高; 小凹坑处 (微区 5), P 和 Ce 的含量都较高, 这是由于膜层中的部分铈盐化合物在酸性磷化液中发生了溶解, 形成凹坑, 并生成 Ce^{3+} , 而 CePO_4 的浓度积远小于 $\text{Zn}_3(\text{PO}_4)_2$, 因此 Ce^{3+} 将优先与磷酸根离子结合生成 CePO_4 并沉积在小凹坑表面。

由图 1d 可见, P+Ce 试样表面有一层较厚的絮状物, 几乎完全覆盖了底层的磷化膜, 结合表 1 中的数据可知, 絮状物表面含有较多的 Ce。图 2 给出了 P+Ce 试样经水漂洗后的显微组织照片, 表 2 给出了相应微区的化学成分。可以看出: 最表层的絮状物被漂洗掉

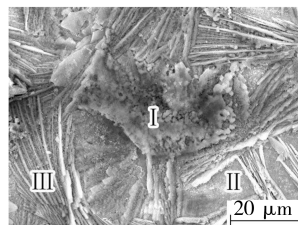


图 2 P+Ce 试样经水漂洗后的显微组织

Fig. 2 Microstructure of rinsed P+Ce

表 2 P+Ce 试样水洗后表面各微区的化学成分

Tab. 2 Chemical compositions of different micro-sites on rinsed P+Ce

微区	化学成分(质量分数)/%			
	O	P	Zn	Ce
I	22.71	7.65	62.91	6.73
II	6.14	1.10	90.01	2.74
III	19.76	11.55	59.81	8.88

了,整个膜层表面均含有 P,O,Ce 和 Zn;磷酸锌晶体基本上仍为放射形针片状,其间隙处(微区Ⅱ)的膜层没有发生单一铈盐膜开裂脱落的现象。表明热镀锌钢经磷化、硝酸铈后处理后,锌层表面形成了连续、完整的复合膜,克服了单一铈盐膜易开裂脱落和单一磷化膜有孔隙结构的缺陷。

2.2 膜层的耐蚀性

NSS 试验中,HDG 试样喷雾 8 h 后,表面腐蚀面积就高达 95%。图 3 是几种膜层试样的 NSS 结果,由图可见,与 HDG 试样相比,经各种方法处理的热镀锌钢试样的抗盐雾腐蚀能力均有所增强,相同喷雾周期内,试样腐蚀面积依次减小的顺序为:Ce>P>Ce+P>P+Ce。经硝酸铈前处理或后处理所得复合膜的耐盐雾腐蚀性能明显优于单一膜层,且 P+Ce 试样的抗盐雾能力最强,优于 Cr 试样。

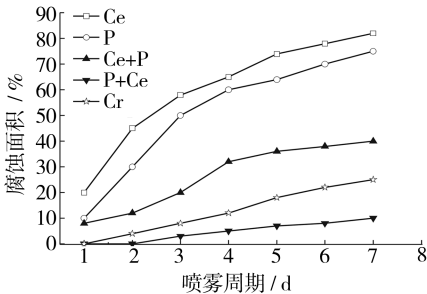


图 3 各膜层试样的 NSS 结果

Fig. 3 NSS results of coated samples

图 4 是几种试样的 Tafel 极化曲线,表 3 为电化学腐蚀参数,表中的 P_e 为腐蚀保护效率,可根据(1)式计算^[9]:

$$P_e = (1 - J_{corr}' / J_{corr}) \times 100\% \tag{1}$$

式中: J_{corr}' 和 J_{corr} 分别为未处理和处理后热镀锌钢的腐蚀电流密度。

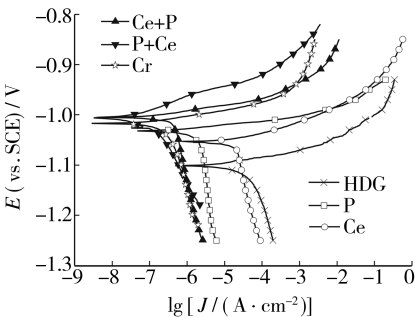


图 4 各试样的 Tafel 极化曲线

Fig. 4 Tafel polarization curves of coated samples

由图 4 可以看出,经各种方法处理后,热镀锌钢在 NaCl 溶液中的阳极锌溶解和阴极氧还原反应均受到不同程度的抑制。Ce+P 和 P+Ce 阳极和阴极分支的左移幅度明显大于 Ce 和 P,Ce+P 阳极和阴极分支与 Cr 相近,而 P+Ce 阳极分支左移幅度明显大于 Cr。

这是由于两步法处理得到的复合膜层基本上发挥了 2 种单一膜层的优势,使得膜层更加连续完整,进而抑制了锌层的腐蚀过程。

表 3 各试样的电化学腐蚀参数

Tab. 3 Electrochemical corrosion parameters of coated samples

试样代号	E_{corr} (vs. SCE) /V	J_{corr} /($\mu A \cdot cm^{-2}$)	P_e /%
HDG	-1.101	16.8	
Ce	-1.053	5.84	65.2
P	-1.032	1.67	90.0
Ce+P	-1.005	0.29	98.3
P+Ce	-1.006	0.10	99.4
Cr	-1.017	0.15	99.1

从表 3 可以看出,与 HDG 试样相比,经各种方法处理的热镀锌钢,腐蚀电位 E_{corr} 正移,腐蚀电流密度 J_{corr} 减小,耐蚀性能增加。样品 J_{corr} 依次减小的顺序为:HDG> Ce> P> Ce+P> Cr> P+Ce,可见,硝酸铈前处理或后处理均明显提高了热镀锌层上磷化膜的耐蚀性,且硝酸铈后处理改进复合膜的耐蚀性指标优于铬酸盐钝化膜。P+Ce 的 J_{corr} 比 P 和 Ce 小 1 个数量级,可见发挥了单磷化膜和单铈盐膜耐蚀性的协同效应。

3 结论

1) 硝酸铈前处理改进磷化膜是由 P,O,Ce 和 Zn 化合物组成的复合膜,表面主要是无定形的铈盐膜、一些针状晶体与少量的小裂纹和凹坑。

2) 热镀锌钢先磷化、后硝酸铈处理时,P,O,Ce 和 Zn 化合物填补了磷酸锌晶体的间隙,在锌层表面形成连续、完整的复合膜。

3) 硝酸铈前处理或后处理均明显提高了磷化膜的耐蚀性。硝酸铈后处理改进磷化膜的耐蚀性优于铬酸盐钝化膜,有望成为高毒性铬酸盐钝化膜的替代品。

[参 考 文 献]

[1] Akhtar A S, Susac D, Glaze P, et al. The Effect of Ni²⁺ 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): 4117-4126.
[3] 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.

从载片上取下,镀层依然良好存在。由此可以判断,在聚乙烯醇薄膜上进行的偶联改性—活化—化学镀镍过程得到了有效实施。

活化机理分析如下:在载片上进行制膜—偶联处理后,表面朝外的胺基氮原子上的外层电子有 5 个,分别占据的轨道情况为 $2s^2 2p^3$,而胶体钯活化后,被氯化亚锡还原的金属钯的价层电子构型是 $4d^{10} 5s^0 5p^0$,这种构型为接受含有孤对电子的配体以形成配位键创造了条件,因此研究对象中的 N 与 Pd 之间通过 σ 配位键的作用牢固地结合在一起,机理示意图 2。活化过程完成之后,包裹在钯四周的锡胶层经酸解胶后脱去,裸露出的钯可以在接下来的化学镀镍中发挥作用。

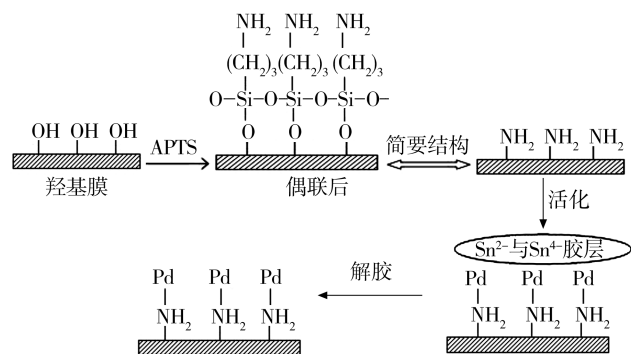


图 2 羟基膜的偶联—活化过程

Fig. 2 Coupling and activation of the films with —OH groups

3 结语

借助材料表面的偶联改性技术,可以在羟基富集

膜上制备出品质较好的金属镍镀层,这种加载镍的方法可以推广到聚乙烯醇等富含羟基的高分子材料上使用。由于是在独立于电池的半导体材料表面之外制作镍加载层,因此,这种方法不会给核电池中换能单元的半导体材料表层造成结构性损伤。文中描述的制备镍镀层的方法有望用于今后在曲面核电池中放射性同位素镍-63 的加载,但膜材料的筛选、偶联条件等尚有待进一步深入研究。

[参 考 文 献]

- [1] Liu C M, Liu W L, Hsieh S H, et al. Interfacial Reactions of Electroless Nickel Thin Films on silicon[J]. Applied Surface Science, 2005, 243: 259—264.
- [2] Liu W L, Chen W J, Tsai T K, et al. Effect of Nickel on the Initial Growth Behavior of Electroless Ni-Co-P Alloy on Silicon Substrate[J]. Applied Surface Science, 2007, 253: 3843—3848.
- [3] Nao Takano, Naohiro Hosoda, Taro Yamada, et al. Effect of Oxidized Silicon Surface on Chemical Deposition of Nickel on n-Type Silicon Wafer[J]. Electrochimica Acta, 1999, 44: 3743—3749.
- [4] Gao Ji-ning, Tang Fang-qiong, Ren Jun. Electroless Nickel Deposition on Amino-functionalized Silica Spheres[J]. Surface & Coatings Technology, 2005, 200: 2249—2252.
- [5] Abraham Ulman. Formation and Structure of Self-assembled Monolayers[J]. Chemical Reviews, 1996, 96 (4): 1533—1554.

(上接第 49 页)

- [4] Montemor M F, Simões A M, Ferreira M G S. Composition and Behavior of Cerium Films on Galvanized Steel [J]. Progress in Organic Coatings, 2001, 43(4): 274—281.
- [5] Ferreira M G S, Duarte R G, Montemor M F, et al. Silanes and Rare Earth Salts as Chromate Replacers for Pre-treatments on Galvanized Steel[J]. Electrochimica Acta, 2004, 49(17/18): 2927—2935.
- [6] Arenas M A, De Damborenea J. Protection of Zn-Ti-Cu Alloy by Cerium Trichloride as Corrosion Inhibitor[J]. Surface and Coatings Technology, 2005, 200(7): 2085—2091.
- [7] Hinton B R W, Ryan N E, Arnott D R. The Inhibition of Aluminum Alloy Corrosion by Rare Earth Metal Cations [J]. Corrosion Australians, 1985, 10(3): 12—17.
- [8] Montemor M F, Ferreira M G S. Corrosion Performance of a Two-step Pre-treatment for Galvanized Steel Based

on Lanthanum Nitrate and Silanes[J]. Surface and Interface Analysis, 2004, 36: 773—776.

- [9] Aramaki K. The Inhibition Effects of Cation Inhibitors on Corrosion of Zinc in Aerated 0.5 M NaCl[J]. Corrosion Science, 2001, 43(5): 1573—1588.
- [10] Aramaki K. The 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.
- [11] 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.
- [12] 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.