

不锈钢材料磷酸盐氧化处理及溶胶-凝胶膜层研究

Study of Stainless Steel's Phosphate Oxidation Disposal
and Advanced Film Prepared by Sol-gel Method

朱立群, 刘慧丛, 杜岩滨

(北京航空航天大学材料学院, 北京 100083)

ZHU Li-qun, LIU Hui-cong, DU Yan-bin (Materials Institute,
Beijing University of Aeronautics and Astronautics, Beijing 100083, China)

摘要: 通过试验在不锈钢材料表面得到了磷酸盐氧化膜层以及磷化膜上的溶胶-凝胶膜层, 研究了促进剂的加入对磷化膜层的影响, 并通过盐雾试验、湿热试验、盐水浸泡试验、阳极极化曲线等评定了磷化膜和溶胶-凝胶膜层的耐腐蚀性能, 通过拉伸试验研究了磷化膜对力学性能的影响。结果表明, 磷化后的不锈钢材料有较好的耐腐蚀能力, 促进剂的加入使其耐腐蚀性能进一步提高, 而且其力学性能不受影响; 在磷化膜上刷涂溶胶-凝胶膜层后, 其耐腐蚀性能得到了进一步提高。

关键词: 不锈钢; 磷酸盐氧化; 溶胶-凝胶; 耐腐蚀性

中图分类号: TG174.45 文献标识码: A 文章编号: 1001-4381 (2004) 07-0027-05

Abstract: The phosphate oxidation film was obtained on the surface of stainless steel, subsequently the sol-gel film was produced, and the effect of accelerant to the film was researched. The anti-corrosion performance of the film was assessed through salt-spray test, damp heat test, brine marinating test and anode polarization curve, and the effect on mechanical property was studied through drawing-extending test. The results show that the stainless steel material has good anti-corrosion performance after phosphate oxidation, and accelerant improved its anti-corrosion performance, meanwhile its mechanical property is not affected, the sol-gel treatment following greatly enhances its corrosion performance.

Key words: stainless steel; phosphate oxidation; sol-gel; anti-corrosion performance

不锈钢由于具有优良的耐腐蚀性和光亮装饰性能而受到人们的广泛欢迎。在使用中人们发现这种常用的金属材料在某些环境中也会发生腐蚀, 而且有些腐蚀可能还会影响到结构部件的使用寿命。如不锈钢面临严酷的海洋环境, 则有可能发生应力腐蚀、晶间腐蚀、点腐蚀等。为此需要对不锈钢材料进行表面处理, 以进一步提高它在严酷条件下的耐腐蚀性能和使用寿命。

由于不锈钢特有的性质, 目前对不锈钢材料表面采取的化学处理主要有化学钝化、化学磷酸盐氧化(又称“磷化”)处理^[1-4]、溶胶-凝胶方法^[5-7]等, 其目的是在不锈钢表面获得耐腐蚀优良的转化膜层。磷化处理对于普通钢铁材料是非常容易的, 而对不锈钢材料表面进行磷化处理就有一定的困难, 所以开展这方面研究则比较少^[8-11]。本工作就是通过对不锈钢材料进行磷化处理, 通过考察磷化工艺及促进剂成分等的影响, 考察磷化处理对不锈钢材料的耐蚀性和力学性能的影响, 以及在磷化膜基础上制备的溶胶-凝胶

膜层对其耐蚀性的影响。为在严酷腐蚀环境条件下长期应用不锈钢材料打下基础。

1 试验

1.1 试验材料

试验材料为奥氏体不锈钢耐热钢(成分如表1所示), 试样尺寸为50mm×50mm×2mm, 试样表面进行喷砂处理。

1.2 磷化处理试验

磷化溶液组成: Ba^{2+} 含量为 0.115~0.153mol/L, Zn^{2+} 含量为 0.084~0.152mol/L, H_2PO_4^- 含量为 0.062~0.092mol/L, NO_3^- 含量为 0.336~0.518mol/L, 促进剂含量为 0~2g/L, 磷化温度为 70~85℃, 磷化时间为 30~60min。磷化处理工艺流程为: 试样装挂 除油 热水和冷水清洗 弱腐蚀 冷水清洗 磷化处理 冷水和热水清洗 钝化处理 热水清洗 干燥 检验。

表 1 奥氏体不锈钢耐热钢的成分 (质量分数/%)

Table 1 Composition of austenitic stainless ovenproof steel (mass fraction / %)

C	Si	Mn	S	P	Cr	Ni	Ti	Others
0.10	0.60	0.60	0.015	0.025	10.0 ~ 12.5	18.0 ~ 21.0	2.3 ~ 2.8	Al 0.50 B 0.008

1.3 溶胶-凝胶膜层制备试验

首先是溶胶的制备,前驱物为硅酸乙酯和甲基三乙氧基硅烷,再加入溶剂和催化剂,前驱物 溶剂水= 1 3 2 (摩尔比),催化剂的加入量由水量 (pH 为 2) 控制,反应温度为 55 ~ 65 ,反应时间为 4 ~ 6h。反应完成后,密封备用。

采用刷涂的方法将溶胶涂在已磷化的不锈钢试样表面,刷涂后自然晾干半小时然后在 120 下烘干两小时再涂第 2 遍,如此反复,共涂三遍,即得到所需的溶胶-凝胶膜层。

1.4 磷化膜和溶胶-凝胶膜层的性能测试

(1) 膜层耐腐蚀性能:采用盐雾试验 (GB6458 - 86)、5% (质量分数,下同) NaCl 盐水浸泡试验、湿热试验 (GB/T 2361 - 92) 以及阳极极化曲线 (介质为 5% NaCl 溶液,CHI604A 型电化学分析仪) 对磷化膜层和溶胶-凝胶膜层进行耐腐蚀性能的研究。

(2) 膜层表面形貌观察:采用日立 S-530 型扫描电镜和能谱仪进行磷化膜和溶胶-凝胶膜层表面的形

貌观察和成分分析。

(3) 力学性能的评定:将磷化处理后的不锈钢试样在 MTS-880 型材料拉伸试验机上进行拉伸试验,评定磷化处理对其力学性能的影响。

2 试验结果及分析讨论

2.1 不锈钢材料磷化处理结果

2.1.1 磷化膜和溶胶-凝胶膜层表面成分与表面形貌

对奥氏体不锈钢耐热钢试样进行磷化处理,表面获得了均匀的灰黑色磷化膜层,在磷化膜表面再制备的溶胶-凝胶膜层半透明、均匀、致密、无裂纹。表 2 是获得的磷化膜和溶胶-凝胶膜层表面成分组成与含量,可以看出与未进行磷化处理试样表面相比,磷化后的表面含有 P, Zn, Ba 三种成分,而经过溶胶-凝胶处理后,膜层表面只含有 Si, O 两种成分,已经完全将磷化膜层覆盖。

表 2 各种磷化与溶胶-凝胶膜层表面成分的组成与含量 (质量分数)

Table 2 The composition of samples settled by phosphate oxidation and sol-gel

Element	Unsettled / %	P-O / %	P-O (0.5g/L accelerant) / %	P-O (1g/L accelerant) / %	P-O (2g/L accelerant) / %	Sol-gel film / %
O	9.30	26.2	22.37	23.87	19.74	23.99
Ti	2.83	1.21	1.9	2.027	1.91	—
Cr	11.65	7.63	8.88	8.97	8.93	—
Ni	15.57	10.25	14.13	13.19	14.53	—
Ba	—	4.11	1.076	1.426	1.34	—
Zn	—	9.07	2.26	3.27	3.0	—
P	—	2.99	2.26	2.587	2.65	—
Fe	60.65	35.57	47.1	44.65	47.9	—
Si	—	—	—	—	—	76.01

Note: "P-O" denotes the treatment of phosphate oxidation,
"—" denotes that there isn't this element on the sample surface.

图 1a 是未经磷化处理喷砂试样的表面形貌,图 1b 是经过不含促进剂的磷化溶液处理的试样表面形貌,图 1c 是磷化处理后又进行溶胶-凝胶处理的试样表面形貌,可以看出磷化膜表面上有明显的均匀的磷化膜枝状结晶,溶胶-凝胶膜层表面均匀、细致无裂纹。这种磷化膜结晶从表观反映出在试样表面可以进行磷化处理,而且磷化膜层也比较均匀,成分点分析

的结果表明枝状和花苞状晶体膜中含有 P、Zn、Ba,证明是磷化处理产物;而后面的溶胶-凝胶处理使膜层的致密性提高,使基体材料与外界环境相隔离,从而使其不受环境介质的影响,进一步提高其耐腐蚀性能。

由于磷化膜形成过程中同时存在膜的溶解和沉积过程^[8-10],对于不锈钢磷化来说,磷化前后试样的

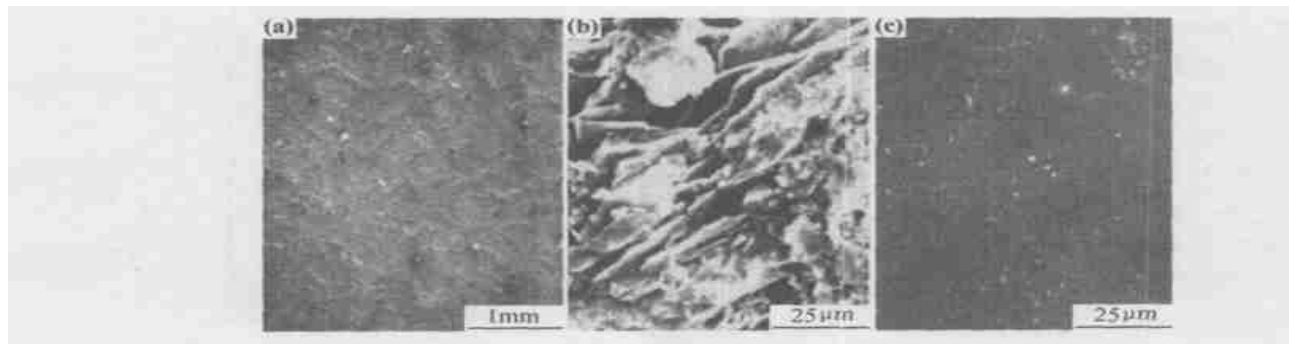


图1 不锈钢表面经过不同处理后的表面形貌

(a) 未处理; (b) 磷化处理; (c) 磷化+ 溶胶处理

Fig. 1 The surface micrograph of stainless steel samples settled differently

(a) unsettled; (b) settled by phosphate oxidation; (c) settled by phosphate oxidation and sol-gel

质量并未出现增加的现象, 甚至出现了负增加, 可能是磷化过程中的溶解略占优势。

2. 1. 2 促进剂对磷化膜的影响

图 2a, b, c 分别是向普通磷化溶液中加入 0. 5g/L, 1g/L, 2g/L 促进剂时的表面形貌, 同样在表面可以看到枝状或花苞状磷化膜结晶。

由表 2 可知, 加入促进剂时, 表面膜中沉积的 P,

Zn, Ba 元素的含量均有所降低, 但随促进剂含量的增加, P, Zn, Ba 的含量又略有增加。从图 2 也可以看出, 表面磷化膜的结晶数量均小于不加促进剂时的磷化表面, 但加入 1g/L, 2g/L 促进剂时的结晶数量要大于加入 0. 5 g/L 促进剂时的结晶数量。这些说明促进剂的加入量有一定的范围限制, 应控制在 1 ~ 2 g/L 范围内。

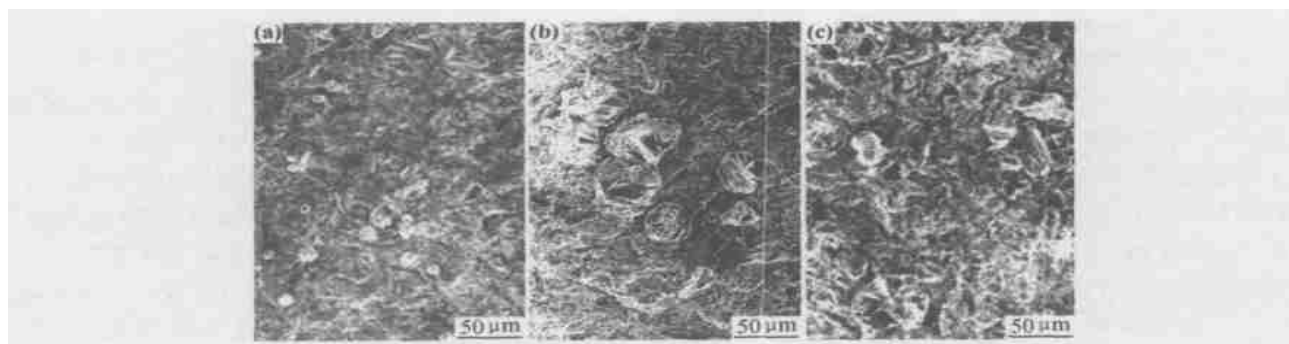


图2 加入不同量的促进剂后磷化膜的表面形貌

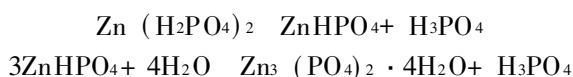
Fig. 2 The surface micrograph of film after adding accelerant in different quantity

(a) 0. 5g/L; (b) 1g/L; (c) 2g/L

促进剂的加入使得磷化膜层有效成分减少, 可能是由于磷化液中 NO_3^- 、 Ba^{2+} 的加入已经起到了促进剂的作用, 因此再加入促进剂时反而会抑制 P, Zn, Ba 的成膜。

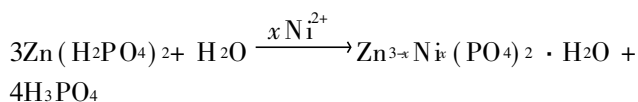
2. 1. 3 不锈钢材料磷化成膜机制

由于对不锈钢材料磷化处理本身研究得很少, 所以对不锈钢材料磷化处理过程中的成膜机理研究得更少, 下面结合磷化处理溶液的成分和膜层成分进行分析讨论。磷化溶液的基本组分是 H_2PO_4^- , NO_3^- , Ba^{2+} , Zn^{2+} 等, 由表 2 结果可知, 不锈钢表面获得的磷化膜层成分中存在 P, Zn, Ba, 则其成膜过程可能包括如下反应:



另外, 由于本次研究的溶液配方中加入了 Ba^{2+} , 膜的组成还应该含有钡与锌的混合磷酸盐 $\text{Zn}_2\text{Ba}(\text{PO}_4)_2 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, 因此磷化膜的主要成分应该为 $\text{Zn}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 和 $\text{Zn}_2\text{Ba}(\text{PO}_4)_2 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 的混合物。

当加入促进剂后, 由于 Ni^{2+} 的作用, $\text{Zn}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 膜转变为 $\text{Zn}_{3-x}\text{Ni}_x(\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$, 反应式如下所示:



由表 2 可知, 加入促进剂后膜层中 Ni 含量有所增加, 而 P, Zn, Ba 的含量有所降低, 而且对磷化膜成分进行点分析表明, 膜中存在一定量的 Ni, 这说明 Ni 确实参与了成膜。

2.2 磷化处理膜和溶胶-凝胶膜层的耐腐蚀性

图 3 是试样磷化处理 (没有促进剂) 和溶胶-凝胶处理后的盐雾实验结果。可以看出, 在不锈钢试样表面经过磷化处理后, 其耐盐雾腐蚀时间由 3 ~ 5h 提高到 27.5h 以上, 而再进行溶胶-凝胶处理后, 其耐盐雾腐蚀时间又进一步提高到了 192 ~ 216h。

表 3 是试样进行湿热腐蚀试验的结果 (试验温度为 49 ± 1 ; 相对湿度: 95%; 每 24h 进行试样外观检查, 并记录出现锈蚀的时间)。同样可以看出经磷化处理后的试样表现出非常好的耐腐蚀性, 由未经磷化处理试样 24h 出现腐蚀点, 到磷化处理后的试样经 360h 出现腐蚀点。

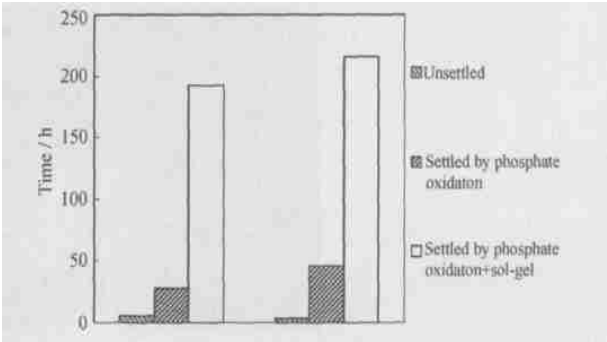


图 3 不锈钢试样经过不同处理的盐雾试验结果
Fig. 3 The salt-spray test result of samples being settled differently

表 3 不锈钢试样的湿热腐蚀试验结果

Table 3 The corrosion results of humid thermic test

The style of treatment	The time of corrosion spot prestanting itself/ h	The corrosion results
Samples unsettled	24	Three samples all rust and corrode, then the quantity and degree of corrosion augment steadily
Settled by phosphate oxidation	360	Two samples rust and corrode, while another sample is still well enough

对磷化处理后的试样在 5% NaCl 溶液中进行浸泡, 结果表明, 未经磷化处理的试样经过 7 ~ 8h 就出现腐蚀点, 而经过不含促进剂的磷化溶液处理后, 需经过 241h 以上才出腐蚀点; 加入促进剂后, 试样出腐蚀点的时间可提高到 433h 以上, 这充分说明了促进剂的加入使磷化膜层的耐蚀性得到了明显提高。

图 4a, b 分别是经磷化处理后和磷化再溶胶-凝胶处理后不锈钢试样的阳极极化曲线图, 从图中可以看

出, 经过磷化处理的试样在 0.2 ~ 0.56V 的电位范围内, 电流就发生了急遽变化 (从 0 到 -6.0×10^{-3} A), 而在磷化膜经过进一步的溶胶-凝胶处理后, 试样一直到 2V 左右都保持钝态, 以后才开始出现电流, 而且电流变化趋势要比磷化膜的小很多 (在 2.0 ~ 4.0V 范围内电流从 0 变化至 -1.0×10^{-5} A), 其初始腐蚀电位正向移动了 2.0V 以上, 这个结果与前面盐雾试验结果一致, 说明经过进一步的溶胶-凝胶处理后, 试样

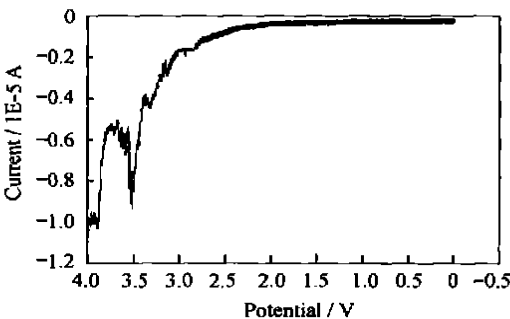
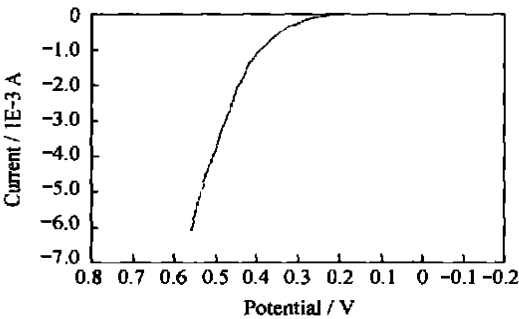


图 4 磷化和磷化+ 溶胶-凝胶处理后不锈钢试样阳极极化曲线 (5% NaCl) (a) 磷化处理; (b) 磷化+ 溶胶处理
Fig. 4 The anodic polarization curve of stainless steel samples being settled differently in 5% NaCl
(a) settled by phosphate oxidation; (b) settled by phosphate oxidation and sol-gel

的耐腐蚀性能比磷化表面又有了很大的提高。

2.3 磷化处理对材料力学性能的影响

如前所述, 在不锈钢表面形成磷化膜后, 试样的

质量未增加, 甚至出现了负增加, 这说明磷化膜形成过程中的溶解过程略占优势, 为了考察这会不会影响不锈钢材料的一些力学性能, 本研究对磷化后的试样

进行了拉伸试验。表 4 是不锈钢试样经磷化处理后的拉伸试验结果(室温),从表中数据可以看出,磷化处理前后 σ_b 和 δ_5 的数值变化不明显,说明不锈钢经过磷化处理,对不锈钢材料的力学性能不会造成影响。

表 4 磷化处理前后试样的拉伸试验结果
Table 4 The pulling and extending test result

Sample mark	Condition of samples being settled	σ_b / MPa	δ_5 / %
1	Settled by phosphate oxidation	1052	26.7
2		1046	26.5
3		1029	26.7
4	Unsettled	1046	29.3
5		1048	28.8
6		1049	28.9

3 结论

- (1) 对奥氏体不锈钢耐热钢试样进行磷化处理后得到了均匀的磷化膜层,促进剂的加入使磷化膜结晶数量减少,不过随促进剂含量的增加,结晶数量又略有回升,进一步的溶胶-凝胶处理后得到了均匀、致密的膜层。
- (2) 磷化后试样的耐腐蚀性能有了一定提高,而且促进剂的加入进一步提高了其耐腐蚀性能。
- (3) 在磷化膜表面进一步进行溶胶-凝胶处理后其耐腐蚀性能有了很大程度的提高。
- (4) 磷化处理不会影响奥氏体不锈钢耐热钢材料的

* * * * *

(上接第 26 页)

一步探讨 SnO₂ 纳米晶体系对可见光的吸收,以及在光催化和光电子器件领域的应用具有一定意义。

参考文献

[1] 余保龙,张桂兰,汤国庆,邹炳锁,陈文驹. 纳米材料二氧化锡的制备和激子态光学特性研究[J]. 光学学报, 1995, 15 (12): 1669.

[2] Bernardi M I B, Barrado C M, Soledade L E B, Leite E R, Longo E, and Varela J A. Influence of Heat Treatment on the Optical Properties of SnO₂: Sb Thin Films Deposited by Dip Coating Using Aqueous Solution [J]. J Mater Sci Mater in Electronics, 2002, 13 (7): 403.

[3] Masayuki Nogami, Takehiro Enomoto and Tomokatsu Hayakawa. Enhanced Fluorescence of Eu³⁺ Induced by Energy Transfer from Nanosized SnO₂ Crystals in glass [J]. J Luminescence, 2002, 97 (3): 147.

[4] M K Paria. Enhanced Sintering of Tin Oxide with Additives under Isothermal Condition [J]. Trans India Ceram Soc, 1983, 90 (1):

力学性能。

参考文献

[1] 胡传忻. 表面处理技术手册 [M]. 北京: 北京工业大学出版社, 1997.

[2] 顾怡雯, 曾爱平, 薛颖. 钢铁的锌系磷化 [J]. 材料保护, 2000, 33 (3): 30- 31.

[3] 刘福春, 石玉敏, 韩恩厚. 不锈钢表面处理方法进展 [J]. 沈阳工业大学学报, 2001, 23 (1): 7- 11.

[4] 间官富士雄. 金属的化学转化处理 [M]. 北京: 化学工业出版社, 1987.

[5] T P Chou, C Chandrasekaran, G Z Cao. Sol-Gel-Derived Hybrid Coatings for Corrosion Protection [J]. Journal of Sol-Gel Science and Technology, 2003, 25: 321- 327.

[6] 朱立群, 李雪源. 发动机镁合金件改性硅溶胶防护涂层的研究 [J]. 材料保护, 2002, 35 (2): 17- 18.

[7] 徐建梅, 张德. 溶胶-凝胶法的技术进展与应用现状 [J]. 地质科技情报, 1999, 18 (4): 103- 106.

[8] 陈爱英, 曹学增. 发夹浸磷化工艺 [J]. 电镀与涂饰, 2002, 21 (1): 23- 26.

[9] 周谟银, 方肖露. 金属磷化技术 [M]. 北京: 中国标准出版社, 1999.

[10] 费敬银, 秦熊浦, 严卫东, 等. 不锈钢表面处理技术研究 [J]. 材料保护, 2000, 33 (11): 45- 46.

[11] 余焕权. 磷酸在不锈钢表面处理中的应用 [J]. 电镀与涂饰, 2000, 19 (2): 53- 56.

收稿日期: 2003-12-05; 修订日期: 2004-04-15
作者简介: 朱立群 (1955-), 博士, 教授, 博士生导师, 主要从事各种功能性涂镀层的研究, 联系地址: 北京航空航天大学材料学院应用化学系 103 教研室 (100083)。

42.

[5] 李泉, 曾广斌, 席时权. 表面修饰的二氧化锡纳米粒子的制备及微结构表征 [J]. 高等学校化学学报, 1995, 16 (9): 1339.

[6] 郭广生, 危晴, 王志华, 沈靖轩, 郭洪猷. 溶胶凝胶制备纳米氧化锡及其性能表征 [J]. 中国粉体技术, 2003, 9 (3): 22.

[7] 景志红, 李延团. 草酸根桥联的异三核配合物的合成及生物活性 [J]. 化学世界, 2001, 42 (2): 95.

[8] Adams D M. Metal-Ligand and Related Vibrations [M]. London: Edward Arnold, 1967.

[9] Socrates G. Infrared Characteristic Group Frequencies [M]. New York: Wiley, 1980.

[10] E R Leite, J A Cerri, E Longo, J A VARELA. Sintering of ultrafine undoped SnO₂ powder [J]. J Eur Ceram Soc, 2001, 21: 669.

收稿日期: 2003-09-01; 修订日期: 2004-03-05
作者简介: 胡春霞 (1975-), 女, 博士, 主要从事无机纳米光、电功能材料的制备、表征和性能研究, 联系地址: 山东大学自然科学学报编辑部 (250061)。