

鋼材磷酸鹽處理之電化學監測

鄒仁江·陳唐徵* 著

Monitor of Electrochemical Behavior for Phosphatizing Treatment of Steels

Ren-Jiang Tzou, Tang-Cheng Chen

摘 要

本研究利用恆電位儀監測鋼材表面在磷酸鹽處理時的即時電位變化，依此反應曲線可控制磷酸鹽皮膜之品質。

研究結果顯示鋼材與磷酸鹽溶液間之反應為電化學變化，由曲線之趨勢，可大略區分為5個階段：(1)活性腐蝕期，曲線朝向卑電位變化，(2)磷酸鹽皮膜晶粒核化期，此時電位保持水平和恆定，約在-570毫伏保持約1~3分鐘，(3)晶粒成長期，電位曲線指向貴重方向上升，(4)晶粒完全成長期，電位又趨平穩，約在-450毫伏和(5)溶解期，電位朝卑向緩降。

關鍵詞：磷酸鹽處理，電化學機理，晶粒核化和成長

ABSTRACT

This study uses a potentiostat to monitor the real-time open circuit potential (OCP) of steel surface during phosphatizing treatment. According to the reaction curve, the quality of the phosphating film can be controlled.

The results show that the reaction between steel and phosphatizing solution follows an electrochemical mechanism. On account of the tendency of the curves, the mechanism can be divided into five stages: (1)active corrosion stage, the curve goes down to the active direction immediately, (2)crystal nucleation stage, the ocp keeps constant -570mv, for about 1~3 min, (3)crystal growth stage, the ocp curve moves to the noble direction, (4)crystal complete coalescence stage, the ocp stays constant, and (5)slight dissolution stage, the ocp goes down slowly again.

Key words: Phosphatizing, electrochemical mechanism, crystal nucleation and growth.

*中正理工學院機械系材料組

Department of Mechanical Engineering

Chung Cheng Institute of Technology, Tahsi, Taoyuan, Taiwan, R. O. C.

一、前言

磷酸鹽處理是化成皮膜處理法之中，最常用的一種，它是在金屬表面進行適度控制的電化學腐蝕反應，而腐蝕生成物將表面包覆，亦即化成皮膜處理是在某腐蝕液的某條件下，使金屬起電化學反應，藉著濃度極化和活性極化等，在金屬表面形成有固著性的難溶腐蝕生成物。所得皮膜在腐蝕環境（如氯離子）下保護基材金屬的要求為(1)在腐蝕性氣氛中不致於溶解和(2)對底材金屬的附着力要強。亦即組成皮膜的結晶或難溶性鹽本身對外界環境的溫、濕度和腐蝕性離子有安定性，而且，腐蝕液不可通過結晶粒間的孔隙，達到底材金屬表面。[1,2,3]

鋼鐵化成皮膜的目的在於表面的耐蝕防護、美化和硬化等，實際上可用於塗裝基材，增加耐磨耗性、耐腐蝕性，塑性加工的潤滑性等[4]。

本文利用浸漬法，將鋼材在調製成不同條件的磷酸鹽溶液中進行，變數為全酸度和游離酸，處理過的皮膜以鹽霧法試驗其耐蝕性，並利用掃描式電子顯微鏡（SEM）和 X 光能譜分析儀（EDAX）分析晶粒形狀，大小和分佈，以及其化學組成元素。

二、實驗

將低合金鋼材切成 20cm×10cm 尺寸試片，用 600 號砂紙拋光，再經鹼洗、水洗、酸洗和水洗等前處理後，放入配好酸度的高溫（ $\sim 95^{\circ}\text{C}$ ）磷酸鹽處理槽中，同時以恆電位儀（EG&G Potentiostat）監測其反應之開路電位（OCP）變化，並連接 x-t 記錄器，利用掃描式電子顯微鏡（SEM）和 X 光能譜分析儀（EDAX），觀察不同處理時間試片之表面皮膜孕核和成長過程，以配合

所量測到的電位變化。

三、結果和討論

(一) 溶液酸度對開路電位的影響

圖 1 表示不同稀釋比或溶液酸度（全酸和游離酸）對鋼材磷酸鹽處理之開路電位之影響，這五條曲線都有共同的傾向，依此特徵可概分為 5 個階段，依序為(1)曲線先朝卑電位方向迅速下降，(2)曲線保持水平，(3)曲線往貴重電位方向上升，(4)曲線再度保持平穩和(5)時間再延長時，曲線又朝卑電位方向平緩下降。由此變化顯示鋼材表面有電化學反應發生，同時又由觀察處理中之試片表面發現，剛開始浸漬時，表面有大量氣泡產生，此氣泡應為氫氣（在含磷酸溶液之陰極反應產物），隨處理時間之增加，表面氣泡漸趨稀少，直到第四階段時，試片表面已無氣泡，由此可推測電化學反應已經完成。

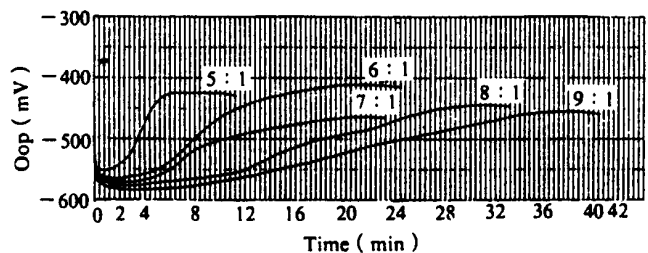


圖 1 開路電位—時間圖。

Fig. 1 Open circuit potential vs. time curves.

若將這 5 條曲線之最低電位值和稀釋比之關係，重新作圖，得到圖 2，此圖表示溶液酸度和電化學反應有密切的關係，酸度愈低，反應愈緩和，最低開路電位值愈低。

(二) 掃描式電子顯微鏡觀察

依據上述所得曲線，在每個階段取樣觀察皮膜晶粒之變化，以探討鋼材在磷酸鹽處理時，其晶粒之孕核和成長的過程。

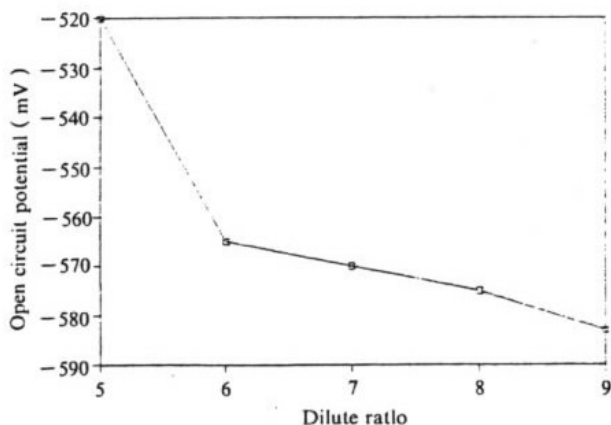


圖 2 磷酸鹽處理液對最低開路電位的影響。

Fig. 2 Effect of phosphating solution on the minimum OCP values.

圖 3(a)表示鋼材在浸漬 10 秒後之表面情形，絕大部份為均勻腐蝕面，但仍可見二顆微小晶粒剛成核，形狀為圓形，大小約 3 微米，此為孕核期。

圖 3(b)為鋼材浸漬 2 分鐘後之表面，可見晶粒在多處成核且成長，形狀有橢圓形和多角形，約十微米大小，可推斷結晶顆粒由圓形變為橢圓形，再轉變為多角形。

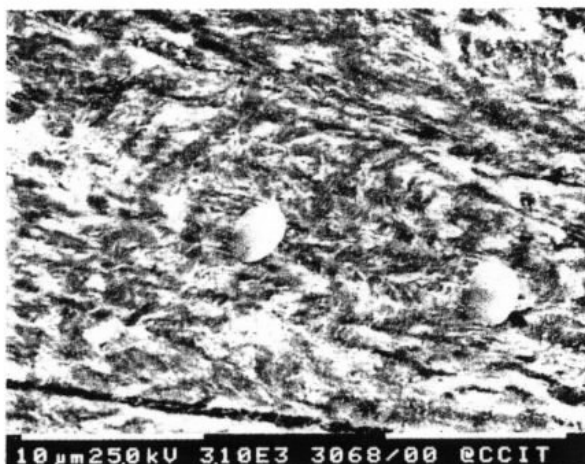


圖 3(a) 鋼材經磷酸鹽處理 10 秒後，表面均勻腐蝕和晶粒孕核情形。

Fig. 3(a) Uniform corrosion and crystal nucleation on the steel surface after immersion in phosphating solution for 10 seconds.



圖 3(b) 鋼材經磷酸鹽處理 2 分鐘後，表面晶粒成長圖。

Fig. 3(b) Crystal growth on the steel surface after immersed in phosphating solution for 2 mins.

圖 3(c)為鋼材浸漬 10 分鐘後之表面情形，結晶顆粒均為多角形，約 20 微米大小，相互接壤後，即不再成長，但仍有幾處沒有晶粒覆蓋之表面，利用 X 光能譜分析儀分別在晶粒處和未成長處加以分析，由圖 4(a)和 4(b)結果可知晶粒之組成元素有磷、



圖 3(c) 鋼材經磷酸鹽處理 10 分鐘後，表面晶粒集結情形。

Fig. 3(c) Crystals on the steel surface agglomerate each other after immersion for 10 mins.

錳和鐵等，可知已充分的轉化為磷酸錳鐵皮膜，後者無晶粒處之組成元素分析為鐵和少量鉻和鎳，可判斷其為尚未轉化之基材，亦即 10 分鐘處理時間不夠。

圖 3(d)為鋼材在第四階段之試片表面，顯見晶粒已完全成長且癒合完畢，是最佳之磷酸鹽處理。

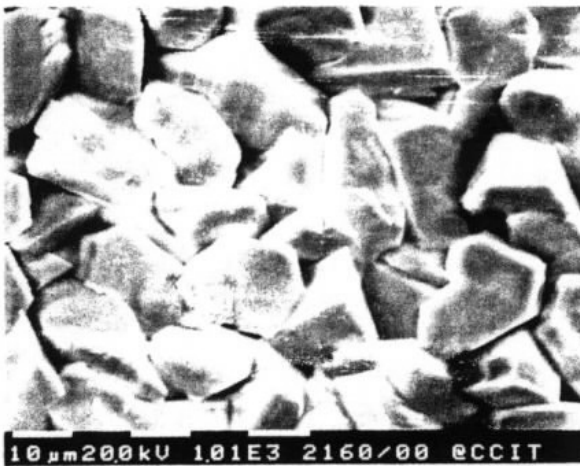


圖 3(d) 鋼材經磷酸鹽處理20分鐘後，晶粒完全覆蓋表面。

Fig. 3(d) Crystals completely cover the steel surface after treatment for 20 mins.

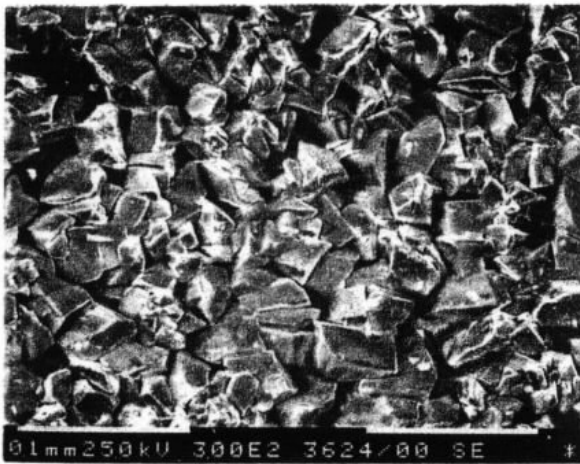


圖 3(e) 鋼材經長時間磷酸鹽處理時，鋼材晶粒表面有些微溶解情形。

Fig. 3(e) Slight dissolution of crystalline steel surface after long-term immersion in phosphating solution.

圖 3(e)為鋼材浸漬在第五階段之表面，可見時間太長，晶粒間隙縫有被滲透和腐蝕現象。

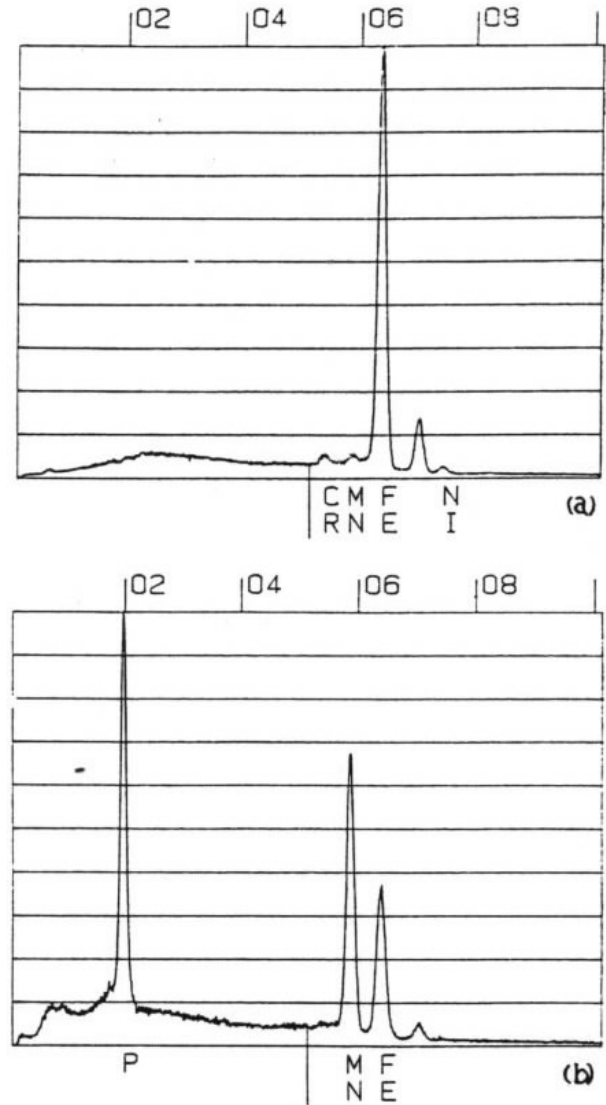


圖 4 X光能譜分析圖(a)鋼材基地和(b)磷酸鹽晶粒。

Fig. 4 EDAX analysis of (a)steel substrate and (b)phosphating grains

四、結 論

1. 鋼材在磷酸鹽處理液中之反應，可用電化學儀器監控之。

2. 鋼材磷酸鹽處理可分為 5 個階段：

- (1) 活性腐蝕
- (2) 結晶顆粒孕核
- (3) 結晶粒成長
- (4) 結晶成長完全
- (5) 微溶解

參考文獻

(1) 間宮富士雄，「金屬的化成處理」復漢出版

社，民國80年。

(2) 施漢章，「濕性腐蝕」，材料科學，第12卷，第1期，第54頁，民國69年6月。

(3) 莊東漢，「電化學原理於腐蝕研究上的應用」防蝕工程第四卷，第3期，第14-28頁，民國79年8月。

(4) Metals Handbook, Vol. 5, "Phosphate coating" ASM, 9th edition. 1988.

廣告價目表						
版面位置	長 × 寬 (mm) (直 式)	價 目		色 紙 黑 字		
		彩 色	黑 白			
封面裡	全頁 (190 × 263)	30,000	15,000	照定價加一成		
封底面	全頁 (190 × 263)	40,000	20,000	"		
第一特頁	全頁 (190 × 263)	30,000	15,000	"		
封底裡	全 頁	20,000	10,000	"		
	半 頁	15,000	6,000	"		
後特頁	全 頁	20,000	10,000	"		
	半 頁	15,000	6,000	"		
內 頁	全 頁	15,000	6,000	"		
	半 頁	14,000	5,000	"		

說明：1. 本會團體會員委刊廣告，按上表七折優待。長期委刊廣告，五折優待。

2. 非團體會員長期委刊廣告七折優待。