

文章编号: 1001-3849(2005)03-0005-03

冷轧钢板表面电解涂覆薄层二氧化硅过程的研究

II . 机理研究

耿秋菊¹, 周荣明¹, 印仁和¹, 郁祖湛²

(1. 上海大学 理学院 化学系, 上海 200436; 2. 复旦大学 化学系, 上海 200433)

摘要: 在已有各种工艺因素对电解涂硅量影响研究的基础上, 对在高电流密度(100~200 A/dm²)及短时间(0.1 s)电解条件下电解涂覆薄层(纳米量级)SiO₂机理进行了初步研究, 实验模拟了实际生产中采用的中间导体法, 并运用多种测试方法对电解涂硅的机理进行了分析探讨, 揭示了高电流密度下电解脱脂涂硅的吸附本质及 SiO₂在钢板表面的空间分布, 并就钢板阴阳极两面涂硅量的不同原因进行了解释。

关键词: 中间导体法; 电解涂覆二氧化硅; 纳米

中图分类号: TG174.4 **文献标识码:** A

Study on the Process of Electrodeposition of Thin Silica Film on the Surface of Cold-rolled Steel Plate

II . Mechanism Discussion

GENG Qiu-ju¹, ZHOU Rong-ming¹, YIN Ren-he¹, YU Zu-zhan²

(1. Department of Chemistry, College of Sciences, Shanghai Univ., Shanghai 200436, China;

2. Department of Chemistry, Fudan Univ., Shanghai 200433, China)

Abstract Based on the study of the various processing factors that influence the amounts of silicon on the steel surface, the mechanism of the electrodeposition of nano scale silica thin film at the condition of high current density (100~200 A/dm²) and short time (0.1 s) was investigated. The bipolar electrolytic method used in practice production was simulated and some surface test methods was used to study the process of electrodeposition of silica on the steel. The adsorption qualities of the electrodeposition of silica and the space distribution of silica on the steel plate at the condition of high current density were revealed. In addition, the possible reason of the different amounts of silica on the two opposite electrode surfaces of the steel was discussed.

Keywords bipolar electrolytic method; electrodeposition of silica; nanometer

引 言

采用中间导体法对钢板表面进行电解脱脂涂硅过程的研究虽有报道, 但仅限于工艺性成果^[1], 对此

我们也进行了相关的测定, 已在文献[2]中介绍。对于采用低电流密度, 以偏硅酸钠作为电解脱脂基础液的电解脱脂涂硅过程的机理在1946年曾有人报道^[3], 而采用高电流密度(100~200 A/dm²),

收稿日期: 2004-05-09

作者简介: 耿秋菊(1975-), 女, 山东金乡人, 上海大学理学院化学系硕士研究生。

短时间(0.1 s)采用正硅酸钠进行的电解脱脂涂硅的机理,诸如高电流密度下电解涂硅过程的吸附本质如何直接用实验来证明, SiO_2 在钢板表面的空间分布以及钢板阴阳极两面涂硅量不同的原因等至今均未见报道。本文就以上问题进行了初步探讨。

1 实验

电解脱脂涂硅液主成分: KOH 28 g/L; Na_2SiO_4 0.15 mol/L; DW-98 5 g/L

钢板表面涂硅量 $1\sim 3\text{ mg/m}^2$,采用 IRIS Intrepid型电感耦合等离子体发射光谱仪(ICP-AES)和 SCH026型辉光放电光谱仪(GDS)测定;硅在钢板表面存在的价态采用 PHI 5000C ESCA System仪 X射线光电子能谱仪(XPS)测试。

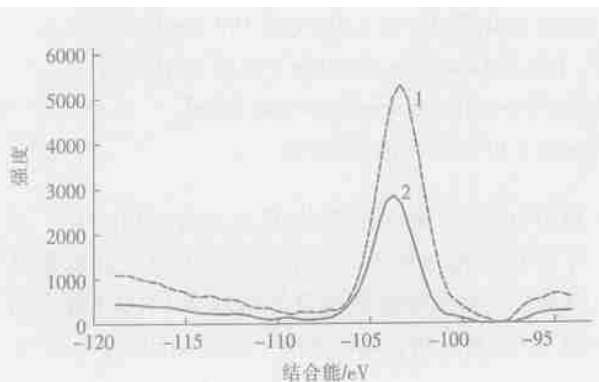
电化学测量采用三电极体系,以 $1\text{ cm}\times 1\text{ cm}$ 铁片作为研究电极,大面积铂网为辅助电极,饱和甘汞电极为参比电极,电解液组成为: KOH 28 g/L; Na_2SiO_4 0.15 mol/L; DW-98 5 g/L,利用线性电势扫描法(LSV)测定电极的极化曲线,扫描速率为 50 mV/s 。电化学测量在上海辰华仪器有限公司生产的 CHI 660 a电化学工作站上进行。

2 结果与讨论

2.1 涂硅过程的吸附本质

1) XPS测试

由 XPS能谱图看出 Si在钢表面显示+4价,以 SiO_2 存在(见图 1)。由于 SiO_2 中 Si也是+4价,可见电解涂硅过程中 Si元素未发生价态变化,表明此涂硅过程不是法拉第过程。



1—涂硅样品; 2—未涂硅样品。

图 1 Si元素的 XPS能谱图

2) 表面涂硅量与溶液中浓度的关系曲线

在文献 [2]中测得的溶液中硅酸盐浓度与阴极表面涂硅量曲线表明:此曲线与电极表面的活性物质吸附等温线^[4]相似,其特点是活性物质的浓度达到一定值后,吸附趋于饱和,且此曲线还显示表面活性物质相互之间有作用。

2.2 高电流密度下阴阳极两面涂硅量不同的原因分析

我们的实验与文献 [5]均发现在高电流密度下钢板阴阳极两面涂硅量不同,阴极面上涂硅量大于阳极面,同时我们还发现在相同条件下,短时间内($< 5\text{ min}$)不通电时表面检测不到硅的吸附,(见文献 [2]中 3.1.4关于通电与不通电对表面涂硅量的影响分析)。这可从钢板表面的实际状态、库仑作用和特性吸附等方面进行综合分析。

按照热力学计算得到的 $\text{Fe}/\text{H}_2\text{O}$ 体系中的电位-pH图^[4],当 Fe放在碱性溶液中时,特别是 $\text{pH} > 14$ 时,不同电位下,Fe具有不同的稳定状态。

1)根据铁在碱性电解脱脂涂硅液中测得的稳定电位为 -0.64 V , vs SCE(电解脱脂涂硅液成分: KOH 28 g/L; Na_2SiO_4 0.15 mol/L; DW-98 5 g/L),此时 Fe表面的稳定产物应是 Fe的氧化物,该薄层氧化物阻碍 Fe的继续氧化,减轻了腐蚀,在不通电时 SiO_4^{4-} 在铁氧化物表面上吸附很弱。

2)通以高阴极电流密度时,阴极表面对阴离子的库仑排斥力较大,但此时阴极电位变得很负,表面存在的薄层铁的氧化物将还原成铁,使金属表面暴露出来,见图 2(a),这时 Fe原子与 SiO_4^{4-} 离子相互作用就比较强烈,产生了远大于库仑排斥力的特性吸附,这种特性吸附键与离子和金属的化学性质有关,这种现象在电化学中是经常发生的^[4]。

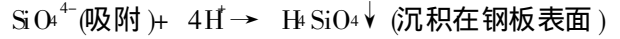
3)通以高阳极电流密度时,电位向正方向移动,阳极表面带正电荷,尤其在高电流密度下对溶液中的 SiO_4^{4-} 产生库仑吸附;但这时表面存在铁的氧化物,见图 2(b),削弱了阳极表面的特性吸附,因此阳极表面涂硅量较小。

综上所述,我们认为造成钢板阴极表面吸附量大于阳极表面吸附量的原因,是高电流密度下阴极表面金属 Fe对 SiO_4^{4-} 的特性吸附作用远强于库仑作用,而阳极表面虽然有库仑力吸引,但铁氧化物对 SiO_4^{4-} 特性吸附作用比较弱,因而综合结果是阳极表面硅吸附量低于阴极表面。

构也说明涂硅后的钢板表面对后续磷化、镀锌等工序无不良影响

2.4 电解涂硅过程的基本步骤分析

以上分析基本阐明了高电流密度下电解涂硅过程的吸附特征 因而可以认为在电解涂覆二氧化硅过程中钢板表面 SiO_2 的生成是一个一般化学反应,其过程可描述如下:



3 结 论

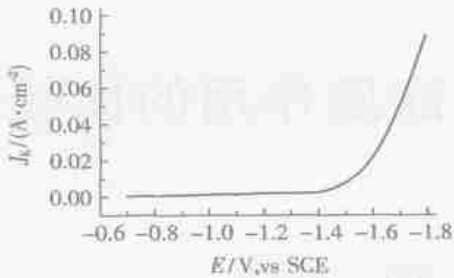
1)根据 XPS GDS ICP-AES测定结果分析,进一步证实了高电流密度下钢板表面电解涂覆二氧化硅的吸附本质,以及 SiO_2 在表面具有疏松的空间分布结构

2)高电流密度下钢板阴阳极表面涂硅量不同,是 SiO_4^{4-} 在不同钢板表面状态时特性吸附以及库仑力作用的综合结果

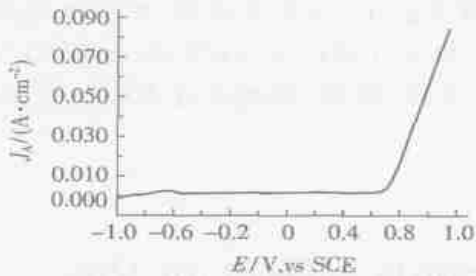
3)提出了高电流密度下钢板表面电解涂覆二氧化硅过程的基本步骤。

参考文献:

- [1] 神原繁雄,蛇旦远志,大庭直幸. 钢板电解清洗方法 [P]. 日本专利: 昭 57-194296, 1982-11-29.
- [2] 耿秋菊,周荣明,印仁和,等. 冷轧钢板表面电解涂覆薄层二氧化硅过程研究(I) [J]. 电镀与精饰, 2005, 27(2): 5-9.
- [3] Brown L J. Silicates as cleaners in the production of Tin plate (I) [J]. Plating, 1966, 2: 225-228.
- [4] 查全性. 电极过程动力学导论 [M]. 北京: 科学出版社, 2002. 64-66, 41-43, 329-331.
- [5] 水上进,汤浅傅康. 冷轧钢带的电解清洗方法 [P]. 日本专利: 昭 58-147597, 1983-09-02.



(a)阴极极化曲线



(b)阳极极化曲线

图 2 Fe在电解除脂涂硅液中的极化曲线图

2.3 二氧化硅在钢板表面的空间分布

我们在实验中还就 Si 在钢板表面存在的空间结构进行了分析。在上一节我们实验已证实,高电流密度下涂覆的硅在钢板表面主要以 SiO_2 的形式存在,若按照表面涂 Si 量是 $2 \text{ mg}/\text{m}^2$,且假定 SiO_2 是紧密排列,则可计算出其在钢板表面的厚度约是 2 nm ;但根据辉光放电光谱图(见图 3)分析,得到 Si 在表面的深度分布应为 20 nm 左右,所以我们认为 SiO_2 在钢板表面应呈空间疏松的网状结构。这种结

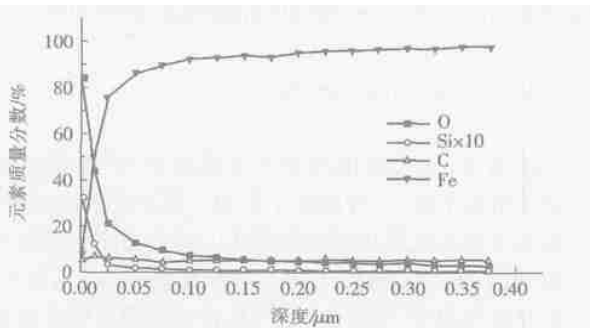


图 3 辉光放电光谱图

书 讯

我部现有《实用电镀问题解答》11.00元/本,《简明电镀工手册》20.00元/本,《电镀工艺

学》19.00元/本,另加邮费(含挂号费)4.00元

邮局汇款请寄:天津市河东区新开路邮局 6号信箱(300011)《电镀与精饰》编辑部收