

doi: 10.3969/j.issn.1001-3849.2017.03.009

电解磷化工艺对锌系磷化膜耐蚀性影响的研究

代肇一, 郝建军, 赵思萌, 崔 珊

(沈阳理工大学 辽宁 沈阳 110159)

摘要: 为提高碳钢的耐蚀性与冷加工性能, 采用电解磷化法制备了锌系电解磷化膜, 通过盐雾试验、Tafel 曲线及交流阻抗等方法研究了电解磷化工艺对锌系电解磷化膜耐蚀性的影响, 并通过 X-射线衍射仪分析了电解磷化膜的成分。结果表明, 磷化膜成分为 $Zn_3(PO_4)_2$ 、 $Fe_3(PO_4)_2$, 在 J_k 为 $45 A/dm^2$, 磷化 t 为 10 s, θ 为 $60^\circ C$ 的条件下, 电解磷化膜盐雾试验 35 h 不锈蚀。

关键词: 电解磷化; 锌系磷化; 耐蚀性

中图分类号: TG174.45

文献标识码: A

Influence of Electrolytic Phosphating Process on the Corrosion Resistance of Zinc Phosphating Film

DAI Zhaoyi, HAO Jianjun, ZHAO Simeng, CUI Shan

(Shenyang Ligong University, Shenyang 110159, China)

Abstract: In order to improve the corrosion resistance and cold workability of high carbon steel, zinc phosphating film was prepared by electrolytic phosphating, influence of the electrolytic phosphating process on corrosion resistance of the zinc phosphating film was studied by salt spray test, Tafel curves and electrochemical impedance methods, and composition of the electrolytic phosphating film was analyzed by X-ray diffraction. Results showed that the composition of electrolytic phosphating film was $Zn_3(PO_4)_2$ and $Fe_3(PO_4)_2$, under the condition of J_k of $45 A/dm^2$, t of 10 s and θ of $60^\circ C$, no corrosion accrued after 35 h neutral salt spray test.

Keyword: electrolytic phosphating; zinc phosphating; corrosion resistance

引 言

磷化是钢铁常用的防护技术, 因其工艺简单、成本低, 广泛应用于冷加工机械、航天航空、化工及汽车等行业, 是工业涂装不可缺少的重要工序^[1-3]。但传统化学磷化方法的弊端较为突出, 其磷化处理时间长, 磷化温度高, 磷化液补充复杂^[4], 磷化处理过程产生大量的废渣, 磷化膜易产生色差, 耐蚀性能较差, 因此提高磷化速度、降低处理温度、减少磷化渣的磷化工艺或磷化替代工艺受到人们的普遍

关注^[5]。电解磷化处理由于在磷化过程中沉渣少^[6], 磷化时间短, 添加剂含量低, 是可行的替代传统化学磷化的技术之一, 受到广泛关注。电解磷化膜的耐盐雾性相比于传统化学磷化已从几小时提高到十几小时, 但其耐蚀性尚有待提高, 因此本文主要以提高磷化膜耐蚀性为研究对象。

实验采用自主研发的电解磷化工艺在高碳钢表面制备磷化膜, 研究电解磷化过程中温度、时间和电流密度对电解磷化膜耐蚀性的影响, 进而得到耐蚀性能良好的电解磷化膜。

收稿日期: 2016-07-08

修回日期: 2016-08-20

1 实验方法

实验试样为高碳钢 (T10), 规格 $\Phi 10$ mm 的圆柱棒, 试样作阴极, 阳极使用涂层钛电极, 实验试剂均为分析纯。电解磷化处理工艺过程: 碱洗除油 (5% 金属洗涤剂 80°C 4 min) \rightarrow 温水洗 \rightarrow 冷水洗 \rightarrow 酸洗 (5% HCl 25°C 10 s) \rightarrow 冷水洗 \rightarrow 表面调整 (胶体钛) \rightarrow 电解磷化 (30 ~ 60°C , 1 ~ 15 s, J_k 为 30 ~ 50 A/dm^2) \rightarrow 冷水洗 \rightarrow 吹干。电解磷化液的成分为 80 ~ 160 g/L ZnO, 140 ~ 160 g/L H_3PO_4 (85%), 100 ~ 300 g/L HNO_3 (50%), 1.5 g/L $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, 柠檬酸适量, MoO_4^{2-} 适量。配置磷化液时, 先将氧化锌与适量水调成糊状, 然后加入磷酸待充分反应后, 加入硝酸搅拌至溶液澄清, 最后依次加入 $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、柠檬酸与 MoO_4^{2-} 。

制备的电解磷化膜采用中性盐雾腐蚀试验 (NSS), 在 5% NaCl 溶液中测试其耐蚀性。用 CHI650E 电化学工作站对磷化膜进行 Tafel 曲线和交流阻抗 (EIS) 测试, 参比电极为饱和甘汞电极, 辅助电极为铂电极, 3.5% NaCl 为测试溶液。采用 D/max-RB 型 X-射线衍射仪对电解磷化膜的主要成分进行分析, 采用铜靶, 扫描速度为 $4^{\circ}/\text{min}$, 扫描角度为 $20 \sim 80^{\circ}$ 。

2 结果与讨论

2.1 温度对电解磷化膜的影响

表 1 为不同磷化温度对磷化膜外观与耐蚀性的影响。由表 1 可知, 磷化温度较低时磷化反应速度慢, 膜层生长不完整, 有露底, 耐蚀性能较差; 随着温度升高, 磷化反应速度加快, 磷化膜变得更加均匀致密。达到 60°C 时, 得到的磷化膜均匀致密, 呈黑灰色且耐蚀性能好。高于 60°C 后电解磷化膜出现挂灰现象, 耐盐雾性有所下降。

表 1 磷化温度对电解磷化膜外观及耐蚀性的影响

$\theta_{\text{磷化}}/^{\circ}\text{C}$	磷化膜外观	$t_{\text{盐雾}}/\text{h}$
30	磷化膜极薄, 边缘基体裸露, 呈现基体色	1
40	磷化膜薄, 结晶较均匀, 浅灰色	5
50	连续均匀, 灰色	20
60	连续并有均匀结晶且致密, 黑灰色	35
70	连续并有均匀结晶且致密, 黑灰色, 有微量挂灰	32

2.2 电解磷化时间对磷化膜的影响

表 2 是不同电解磷化时间对磷化膜外观与耐蚀性的影响。由表 2 可以看出, 磷化时间对电解磷化起重要的作用, 时间过短磷化膜未完全形成, 时间过长磷化膜结晶粗大且出现挂灰。这是由于随着磷化时间的增加, 磷化膜逐渐完全覆盖基体表面, 但时间进一步增加时, 在电流的作用下, 膜层表面开始吸附一些杂质或一些不溶性磷酸盐, 导致膜层开始出现挂灰, 并变得疏松。随着时间的增加, 晶粒生长变得迅速使得膜层不够细致, 晶粒变得粗大, 耐蚀性下降。从图 1 不同磷化时间的交流阻抗谱图中可以看出, 电解磷化 t 为 10 s 与 15 s 其阻抗的曲率半径明显大于 1、3 和 5 s, 而 3 和 5 s 阻抗曲率半径又比基体的大, 这与电解磷化膜的生长规律有一定的关联。结合图 2 不同磷化时间的 Tafel 曲线与表 3 不同磷化时间的 Tafel 曲线参数可知, 经过不同的磷化时间, 膜层的腐蚀电流有很大区别, 相比于未做磷化处理的基体, 腐蚀电流降低一个数量级, 腐蚀电流最小的磷化 t 为 10 与 15 s, 参照盐雾试验和交流阻抗谱图与生产成本等因素, 确定电解磷化 10 s 为宜。

表 2 磷化时间对电解磷化膜外观及耐蚀性的影响

$t_{\text{磷化}}/\text{s}$	磷化膜外观	$t_{\text{盐雾}}/\text{h}$
1	磷化膜不均匀, 基本呈现基体色	3
3	磷化膜极薄, 结晶较均匀成浅灰色	15
5	连续均匀但不细致, 呈灰色	26
10	连续并有均匀结晶且致密, 黑灰色, 无挂灰	35
15	均匀细致, 结晶略粗大, 黑灰色, 有微量挂灰	30

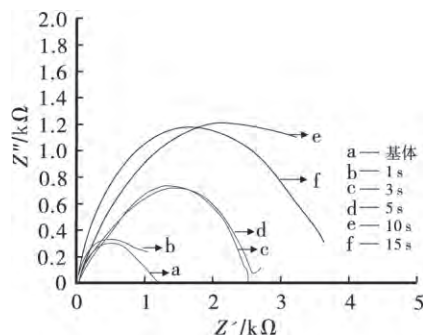


图 1 不同时间磷化膜的交流阻抗谱图

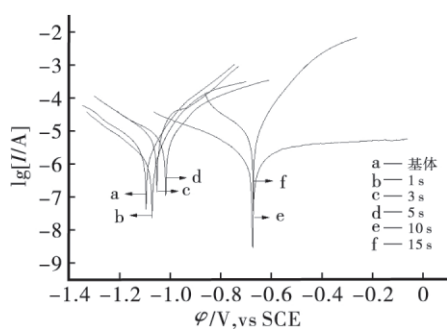


图 2 不同时间磷化膜的 Tafel 曲线

表 3 不同时间下电解磷化膜 Tafel 曲线参数

$t_{\text{磷化}}/s$	φ_{corr}/V	$I_{\text{corr}}/\mu A$
0	-1.6753	86.372
1	-1.0839	2.905
3	-1.0799	2.714
5	-1.0675	1.224
10	-1.0151	1.143
15	-1.0551	1.583

2.3 电流密度对电解磷化膜的影响

表 4 是电流密度对电解磷化膜外观与耐蚀性的影响。从表 4 中可看出,当电流密度较小时,电解磷化膜不易形成,反应速率较慢;逐渐加大电流密度后电解磷化膜的外观由均匀致密到出现边缘焦黑,这是由于电流密度过大时电解磷化膜易出现烧焦的状况导致磷化膜的耐蚀性下降。从图 3 不同电流密度电解磷化膜的交流阻抗谱图中可以看出,当电流密度为 30 与 35 A/dm^2 时,交流阻抗曲线的曲率半径与基体的相似,随着电流密度的增加,交流阻抗曲线的弧度增大,当超过 45 A/dm^2 后阻抗的弧度又趋于减小,说明电流密度过高与过低都会导致电解磷化膜的耐蚀性降低。结合图 4 的 Tafel 曲线与表 5 Tafel 曲线参数中的腐蚀电流的变化规律与盐雾试验和交流阻抗值变化规律是相符合的。因此综上所述,电解磷化的 J_K 取 45 A/dm^2 为宜。

表 4 电流密度对电解磷化膜外观与耐蚀性的影响

$J_K/(A \cdot dm^{-2})$	磷化膜外观	$t_{\text{盐雾}}/h$
30	磷化膜极薄,露底,分布不均,浅灰色	1
35	磷化膜薄,分布较均,浅灰色	8
40	有均匀结晶且致密,灰色	25
45	连续并有均匀结晶且致密,黑灰色	35
50	均匀细致,黑灰色,边缘焦黑	30

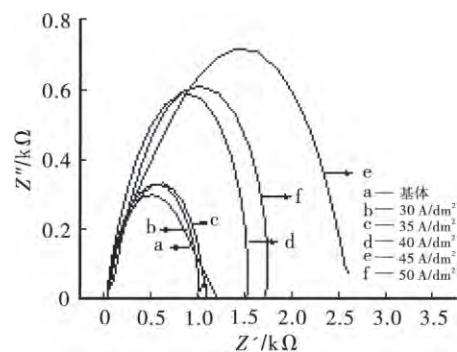


图 3 不同电流密度磷化膜的交流阻抗谱图

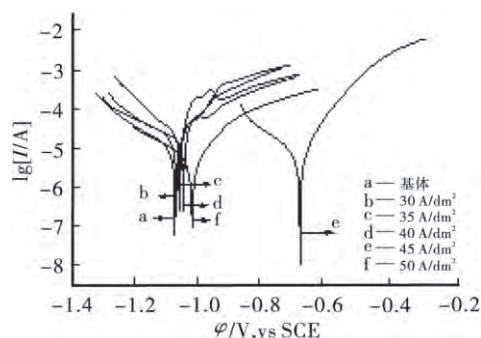


图 4 不同电流密度磷化膜的 Tafel 曲线

表 5 不同电流密度下电解磷化膜 Tafel 曲线参数

$J_K/(A \cdot dm^{-2})$	φ_{corr}/V	$I_{\text{corr}}/\mu A$
0	-1.6753	86.372
30	-1.1299	81.010
35	-1.0872	42.151
40	-1.0600	2.430
45	-1.0151	1.143
50	-1.0580	3.410

2.4 电解磷化膜质量分析

由图 5 可知,电流密度对电解磷化膜的生长规律影响较小,随着磷化时间的增加,磷化膜质量呈不断增加的趋势。根据增长趋势可将曲线分为三个阶段,第一阶段 1~5 s,该阶段基体表面大量的晶核生长点出现,电解磷化过程反应迅速,膜质量迅速增加;第二阶段 5~7 s,该阶段出现晶核缓慢生长,电解磷化膜质量增加不明显;第三阶段 7~15 s,该阶段晶核生长迅速,不断伴有新的晶核生长点出现,此阶段膜层增长速率大于第一阶段。三个生长阶段与时间影响电解磷化膜的规律有密切的联系,第一阶段膜质量增加迅速,其对应的阻抗值与盐雾时间迅速提高;第二阶段膜质量增加缓慢,此时阻抗值与盐雾时间变化较小;第三阶段膜质量又迅速

增加,但此时出现两种情况,7~10 s 时膜质量增长与第一阶段速度相似属于正常晶核生长,而10~15 s 时由曲线的斜率可知,此时膜质量增长异常迅速,这是由于时间过长导致膜层开始吸附杂质导致膜质量增长减速,此时膜层变得疏松耐腐蚀性下降。

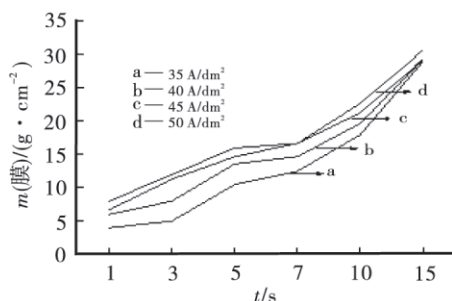


图5 磷化膜磷化时间与膜质量曲线

2.5 电解磷化膜的组成分析

图6是制备的锌系电解磷化膜的X-射线衍射谱图(XRD)。

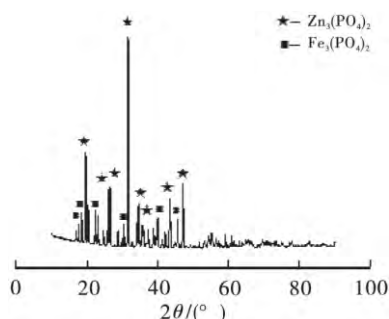
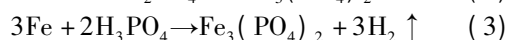
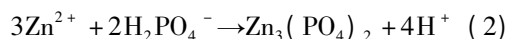
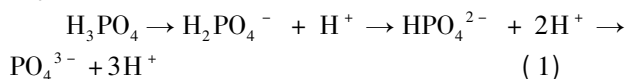


图6 电解磷化膜的XRD分析

由X-射线衍射图谱可看出,在该工艺下制备的

电解磷化膜,膜层成分主要为 $Zn_3(PO_4)_2$ 和 $Fe_3(PO_4)_2$ 。其反应机理如下:



3 结论

1) 电解磷化液中最佳工艺参数: 磷化 θ 为 $60^\circ C$, t 为 10 s, J_K 为 $45 A/dm^2$, 在此工艺条件下可以获得耐腐蚀性优良的磷化膜。

2) 经盐雾和电化学测试,该条件下制备的磷化膜耐盐雾 t 可达 35 h, 腐蚀电位可降低至 $-1.0151 V$ 。

3) 由 XRD 测试可知,该电解磷化膜中主要成分为 $Zn_3(PO_4)_2$ 和 $Fe_3(PO_4)_2$ 。

参考文献

- [1] 曾祥德. 锌铁合金镀层的涂装前磷化处理工艺[J]. 涂装与电镀, 2010, 4(2): 20-22.
- [2] 何德良, 王名浩, 崔正丹, 等. 高耐蚀性锌锰系磷化液的研究及磷化膜电化学分析[J]. 湖南大学学报(自然科学版), 2009, 36(4): 65-69.
- [3] 唐春华. 现代磷化工艺技术[J]. 现代涂装, 2013, 16(1): 32-38.
- [4] 林修洲, 龚敏, 张远生, 等. 钢铁常温磷化液配方优选[J]. 腐蚀与防护, 2006, 27(1): 35-37.
- [5] 崔作兴. 纳米铁粉改性电解磷化膜的研究[J]. 电镀与环保, 2014, 34(6): 25-27.
- [6] 白智豪. 中温钢筋拉拔磷化液的研制[J]. 天津化工, 2012, 26(6): 36-38.

(上接第32页)

4 结束语

电镀金刚石套钻使用寿命与多种因素密切相关,为了准确预测电镀金刚石套钻的使用寿命,针对BP神经网络参数优化问题,提出了基于粒子群优化神经网络的电镀金刚石套钻使用寿命预测模型,并通过具体的数据对其性能进行了测试与分析。结果表明,本文模型可以对电镀金刚石套钻使用寿命进行有效预测,可以找到参数与使用寿命之间的变化关系,具有一定的实际应用价值。

参考文献

- [1] 曼多瑞 R. 硬质材料工具技术进展[M]. 北京: 冶金工业出版社, 1980: 110-115.

- [2] 张国林, 孟卓, 张玉军. 电镀金刚石套钻的最佳参数[J]. 哈尔滨理工大学学报, 1996, 3(1): 5-7.
- [3] 孙春华, 尚广庆. 基于BP神经网络的电镀金刚石套钻使用寿命的研究[J]. 机械工程师, 2004, 4(8): 36-27.
- [4] 孙春华, 尚广庆. 基于BP神经网络的电镀金刚石套钻钻削效率研究[J]. 现代制造工程, 2004, 4(10): 45-46.
- [5] 郭健, 张雪梅. 基于GA-BP神经网络的建筑工程事故预测研究[J]. 哈尔滨师范大学自然科学学报, 2015, 31(1): 76-80.
- [6] 仇国庆, 唐贤伦, 庄陵, 等. 基于混沌粒子群优化的神经网络在旋转机械故障诊断中的应用[J]. 中国机械工程, 2008, 21(19): 2642-2645.
- [7] 高伟, 刘迎. 环形电镀金刚石线锯锯切工艺参数的优化[J]. 金刚石与磨料磨具工程, 2005, 4(6): 54-56.
- [8] 高伟, 刘迎, 刘镇昌. 环形电镀金刚石线锯锯切工艺参数的试验研究[J]. 工具技术, 2004, 38(10): 37-39.