

doi: 10.3969/j.issn.1001-3849.2021.02.004

促进剂对电气柜用冷轧板常温锌-锰系磷化膜耐蚀性的影响

张春丽^{1*}, 吴飞²

(1. 湖北三峡职业技术学院, 湖北 宜昌 443000; 2. 武汉理工大学 机电工程学院, 湖北 武汉 430070)

摘要: 通过添加亚硝酸钠或硝酸镧作为单一促进剂或两者复配制备复合促进剂对常温锌-锰系磷化液加以改进, 并使用改进的磷化液在不同温度下进行实验。比较了使用单一或复合促进剂获得的磷化膜的形貌质量和耐蚀性, 同时研究了温度对使用复合促进剂获得的磷化膜的形貌质量和耐蚀性的影响。结果表明: 使用复合促进剂(亚硝酸钠 1.5 g/L+硝酸镧 0.04 g/L)获得的磷化膜耐蚀性明显好于使用亚硝酸钠(1.5 g/L)或硝酸镧(0.04 g/L)作为促进剂获得的磷化膜, 其主要原因是复合促进剂能更好地促进磷化成膜, 获得了比较致密、平整度较好的磷化膜。温度对使用复合促进剂获得的磷化膜的形貌质量和耐蚀性有较大影响, 随着温度从 15 °C 升高到 30 °C, 磷化膜的致密度明显改善, 表面粗糙度从 0.36 μm 下降到 0.28 μm, 其耐蚀性逐步提高。采用改进的常温锌-锰系磷化液在合适温度下可以获得耐蚀性较好的常温磷化膜, 该磷化膜可以作为电气柜用冷轧板的涂装底层。

关键词: 促进剂; 常温锌-锰系磷化膜; 电气柜用冷轧板; 盐雾腐蚀

中图分类号: TQ639.1

文献标识码: A

Effect of Promoter on Corrosion Resistance of Normal-Temperature Zinc-Manganese Phosphating Film on the Cold-Rolled Sheet for Electric Cabinet

ZHANG Chunli^{1*}, WU Fei²

(1. Hubei Three Gorges Polytechnic, Yichang 443000, China; 2. School of Mechanical and Electronic Engineering, Wuhan University of Technology, Wuhan 430070, China)

Abstract: Normal-temperature zinc-manganese phosphating solution was improved by adding sodium nitrite or lutetium nitrate as a single promoter or a compound promoter, and the experiments were carried out with the improved phosphating solution at different temperature. The morphology quality and corrosion resistance of phosphating films obtained with a single or compound promoter were compared, and the effect of temperature on the morphology quality and corrosion resistance of phosphating films obtained with a compound promoter was also studied. The results showed that the corrosion resistance of the phosphating film obtained with a compound promoter (sodium nitrite 1.5 g/L + lutetium nitrate 0.04 g/L) was significantly better than that of the phosphating film obtained with sodium nitrite (1.5 g/L) or lutetium nitrate (0.04 g/L) as promoter. This was mainly due to the fact that the compound promoter can better promote the formation of phosphating film, thus obtaining

收稿日期: 2020-07-07

修回日期: 2020-09-05

作者简介: 张春丽(1974—), 女, 讲师。email: zhang_edu191@126.com

基金项目: 中央高校基本科研业务费专项资金资助(191004005)

a relatively dense and smooth phosphating film. Temperature had a great influence on the morphology quality and corrosion resistance of the phosphating film obtained with a compound promoter. With the rise of temperature from 15 °C to 30 °C, the surface roughness of phosphating film decreased from 0.36 μm to 0.28 μm, and the corrosion resistance was improved gradually. A phosphating film with good corrosion resistance can be obtained using the improved normal-temperature zinc-manganese phosphating solution at appropriate temperature, and it can be used as the bottom coating of cold-rolled sheet for electric cabinet.

Keywords: promoter; normal-temperature zinc-manganese phosphating film; cold-rolled sheet for electric cabinet; salt-spray corrosion

电气柜往往采用热轧板和冷轧板制作,涂装是电气柜制作过程中不可或缺的重要工序。涂装前对钢板进行磷化处理,制备的磷化膜作涂装底层,既可以提高漆膜的附着力,同时也有助于改善漆膜的耐蚀性^[1]。磷化处理主要采用常温磷化工艺或低温磷化工艺,其中常温磷化工艺具有低能耗、低污染等优点^[2],受到更多的关注。为了获得耐蚀性较好的常温磷化膜,人们致力于对常温磷化膜进行后处理或对常温磷化液加以改进^[3-5]。虽然对常温磷化膜进行后处理(如钝化填充处理、封闭处理等)效果较好,但缺点是工序增多,容易引入一些不可控的因素。对常温磷化液加以改进主要是向磷化液中添加适量促进剂(如某些金属盐、稀土化合物等),其优点是不会增加工序,获得的磷化膜耐蚀性也有明显的提高。

国内外关于常温磷化液改进的报道,大多数是常温锌系磷化液改进,而关于常温锌-锰系磷化液改进的报道还较少。基于上述背景,本文通过添加单一或复合促进剂对常温锌-锰系磷化液加以改进,并以电气柜用冷轧板作基体,使用改进的磷化液在不同温度下进行实验,以期获得耐蚀性较好的磷化膜作为电气柜用冷轧板的涂装底层。

1 实验

1.1 材料

实验选用40 mm×22 mm×0.8 mm的冷轧板,其化学成分(wt.%)如下:Mn≤0.40、C≤0.08、S≤0.02、Ti≤0.02、P≤0.025、Al≥0.015,余量为Fe。

1.2 磷化工艺流程

磷化工艺流程如下:冷轧板打磨→碱液(氢氧化钠20 g/L+碳酸钠30 g/L)中超声波除油→热水清

洗→酒精中超声波清洗→稀盐酸溶液(浓度为5%)活化→冷水清洗→表调→磷化→冷水清洗→热风吹干。使用胶体钛盐溶液进行表调,将活化后的冷轧板完全浸于溶液中,适度搅动溶液使胶体钛颗粒以物理吸附的方式附着在冷轧板表面,为形成连续均匀的磷化膜创造条件。

基础磷化液的成分如下:磷酸二氢锌80~100 g/L、柠檬酸2~4 g/L、硝酸锌50~60 g/L、硝酸锰40~50 g/L。在基础磷化液中添加单一促进剂、复合促进剂进行对比实验,单一促进剂分别使用亚硝酸钠、硝酸镧,前者为1.5 g/L,后者为0.04 g/L。复合促进剂为亚硝酸钠与硝酸镧复配制备而成,即亚硝酸钠1.5 g/L+硝酸镧0.04 g/L。根据常温磷化温度范围,确定实验温度为15~30 °C,以5 °C为间隔,磷化时间均为15 min。

1.3 磷化膜表征与测试

1.3.1 形貌

采用SUPR55型场发射扫描电镜(德国蔡司公司)观察不同磷化膜的形貌,加速电压设置10 kV,束斑直径为9.4 mm,放大倍数取2000倍。采用SJ-210型手持式粗糙度仪(日本三丰精密仪器有限公司)测量不同磷化膜的表面粗糙度,连续测量3次取平均值。

1.3.2 耐蚀性

(1)点滴实验:配制由硫酸铜41 g/L、0.1 mol/L的盐酸13 mL/L、氯化钠35 g/L组成的溶液,用滴管取液滴在不同磷化膜表面,记录液滴变色时间。

(2)电化学实验:采用Autolab型电化学工作站(瑞士万通公司)测试不同磷化膜的阻抗谱,采用标准三电极体系:对电极为铂片电极,参比电极为饱和甘汞电极,工作电极为封装好的磷化膜试样。测

试时扰动电压幅值设置 10 mV, 从高频 10^5 Hz 扫描至低频 10^{-2} Hz。

(3) 盐雾实验: 采用 ASR-60BS 型盐雾箱(广东艾斯瑞仪器科技有限公司)进行盐雾实验, 盐雾箱内温度设置为 (35 ± 1) °C, 喷雾液为质量分数 5 % 的氯化钠溶液, 喷雾量为 1~2 mL/h, 连续式喷雾 24 h。盐雾实验后, 清除腐蚀产物并吹干, 采用扫描电镜观察盐雾实验后不同磷化膜的形貌。

2 结果与讨论

2.1 不同磷化膜的形貌

实验发现, 基础磷化液中不加任何促进剂的情况下, 在 15~30 °C 下都无法形成完整的磷化膜。而使用单一或复合促进剂后, 在 15~30 °C 下都形成了完整的磷化膜。这证实了促进剂对磷化成膜起到至关重要的作用, 是磷化液中不可或缺的成分。就机理而言, 促进剂可以加快磷酸盐的转化速度, 保证磷化成膜过程顺利进行。缺少促进剂的情况下, 磷化成膜过程势必会受到影响。

图 1(a) 为使用亚硝酸钠作为促进剂获得的磷化膜形貌, 图 1(b) 为使用硝酸镧作为促进剂获得的磷化膜形貌, 图 1(c) 为使用复合促进剂获得的磷化膜形貌。将 3 种不同磷化膜的形貌进行对比发现, 使用硝酸镧作为促进剂获得的磷化膜同样比较致密, 晶粒间隙较小, 其形貌质量并不比使用亚硝酸钠作为促进剂获得的磷化膜差。这表明稀土元素对磷化成膜具有促进作用, 其结论与文献[6-7]的研究一致。这是因为稀土元素具有特殊的外层电子结构使其很容易吸附在基体表面的晶体缺陷处, 能衍生出较多的活性成核中心, 从而促进快速结晶, 加快磷化成膜, 有利于获得比较致密的磷化膜。使用复合促进剂获得的磷化膜致密度好于使用亚硝酸钠或硝酸镧作为促进剂获得的磷化膜, 如图 1(c) 所示。这是因为亚硝酸钠和稀土元素都能促进磷化成膜, 两者协同作用起到良好的效果。

实验还发现, 随着温度从 15 °C 升高到 30 °C, 无论使用亚硝酸钠或硝酸镧作为促进剂还是使用复合促进剂, 获得的磷化膜形貌都发生了变化。分析认为, 温度对不同磷化膜形貌的影响机理相同。根据磷化基本原理, 磷化过程是比较复杂的化学反应, 存在反应平衡常数, 该常数与温度之间呈线性

相关关系。温度升高使平衡常数增大, 从而加快磷化成膜^[8]。但是温度不宜过高, 温度过高可能导致磷化液中的可溶性磷酸盐加速离解, 从而使磷化液理想的平衡状态被打破, 影响磷化膜的形貌。

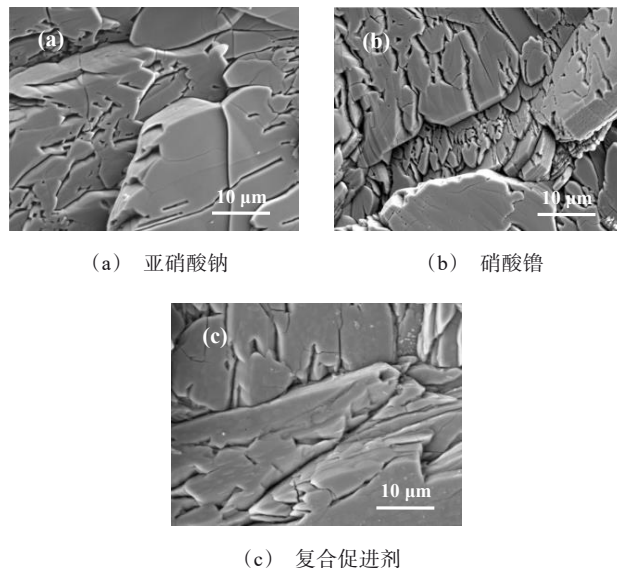


图 1 使用单一或复合促进剂获得的不同磷化膜形貌
Fig.1 Morphology of different phosphating films obtained with a single or compound promoter

以使用复合促进剂获得的不同磷化膜为例, 如图 2 所示, 15 °C 时获得的磷化膜虽然完全覆盖了基底, 但是其致密度较差, 存在着延伸到基底的缝隙, 呈交错式分布。随着温度升高, 磷化膜的致密度明显改善, 缝隙也明显变浅。其中, 25~30 °C 时获得的磷化膜致密度和平整度相对较好。

2.2 不同磷化膜的表面粗糙度

图 3 为 30 °C 时使用单一或复合促进剂获得的不同磷化膜表面粗糙度。使用亚硝酸钠或硝酸镧作为促进剂获得的磷化膜表面粗糙度接近, 均为 0.33 μm 左右。而使用复合促进剂获得的磷化膜, 表面粗糙度明显降低, 约为 0.28 μm。表面粗糙度能反映出磷化膜表面微观不平度^[9], 一般来说, 表面粗糙度越低, 磷化膜表面越趋于平整, 这对于保证磷化膜具有良好的耐腐蚀性能有利。

如图 4 所示, 随着温度从 15 °C 升高到 30 °C, 使用复合促进剂获得的磷化膜表面粗糙度呈逐渐下降的趋势, 从 0.36 μm 下降到 0.28 μm, 这反映出磷化膜的平整度逐渐改善, 致密度提高。

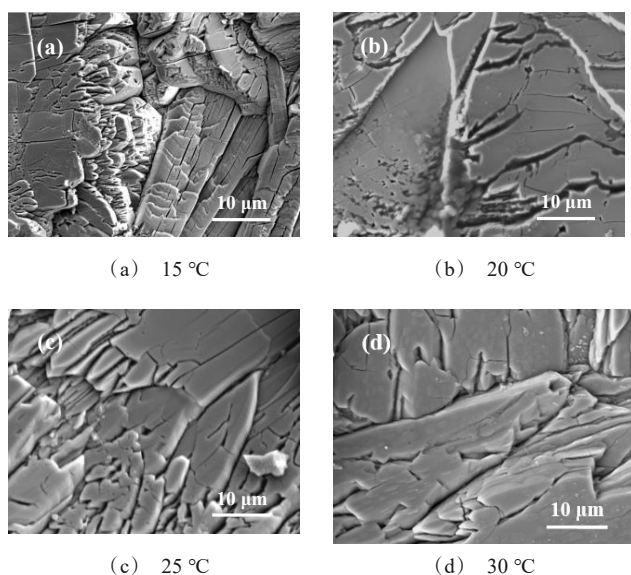


图 2 不同温度时使用复合促进剂获得的磷化膜形貌

Fig.2 Morphology of the phosphating films obtained with a compound promoter at different temperature

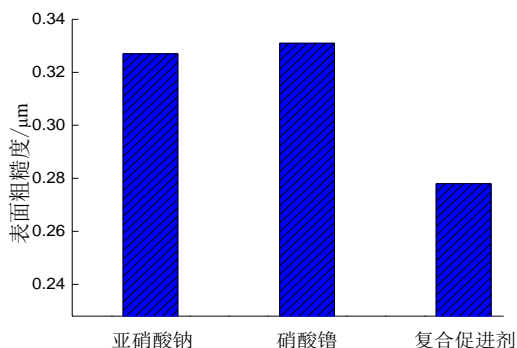


图 3 不同磷化膜的表面粗糙度

Fig.3 Surface roughness of different phosphating films

2.3 不同磷化膜的耐蚀性

2.3.1 点滴实验结果

由于基础磷化液中不加任何促进剂的情况下无法形成完整的磷化膜,因此耐蚀性很差,无需进一步研究。使用单一或复合促进剂获得的不同磷化膜变色时间如表 1 所示。由表 1 可知,无论使用亚硝酸钠或硝酸镧作为促进剂还是使用复合促进剂,获得的磷化膜变色时间都随着温度的升高而延长。但在相同温度下,使用复合促进剂获得的磷化膜变色时间相对较长。例如,25 °C 时使用亚硝酸钠、硝酸镧获得的磷化膜变色时间分别为 122 s、

117 s,而使用复合促进剂获得的磷化膜变色时间延长了约 20 s,达到 140 s。变色时间越长,表明磷化膜的耐蚀性越好。因此,使用复合促进剂获得的磷化膜耐蚀性较好,主要归因于复合促进剂能更好地促进磷化成膜,获得晶粒间隙较小、致密的磷化膜。

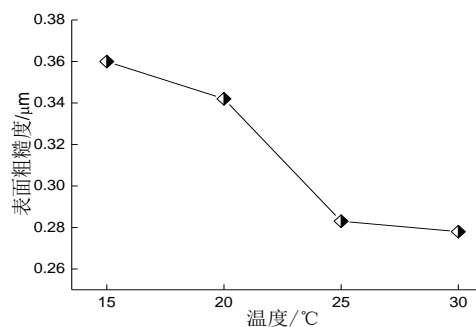


图 4 不同温度时使用复合促进剂获得的磷化膜表面粗糙度

Fig.4 Surface roughness of the phosphating films obtained with a compound promoter at different temperature

表 1 不同磷化膜变色时间

Tab.1 Color-change time of different phosphating films

温度/°C	磷化膜变色时间/s		
	亚硝酸钠	硝酸镧	复合促进剂
15	74	72	83
20	101	98	114
25	122	117	140
30	130	123	151

2.3.2 电化学实验结果

图 5 为使用单一或复合促进剂获得的不同磷化膜的 Nyquist 图。从图 5 中看出,无论使用亚硝酸钠或硝酸镧作为促进剂还是使用复合促进剂,获得的磷化膜 Nyquist 图都呈一个近似半圆形的容抗弧。容抗弧半径可以作为评价磷化膜耐蚀性的依据之一^[10],通常情况下,容抗弧半径与磷化膜的耐蚀性呈正相关关系。通过比较不同磷化膜的容抗弧半径可知,使用复合促进剂获得的磷化膜耐蚀性相对最好,明显好于使用亚硝酸钠或硝酸镧作为促进剂获得的磷化膜。从图 6 中可以看出,随着温度从 15 °C 升高到 30 °C,使用复合促进剂获得的磷化膜容抗弧半径逐渐增大,这表明磷化膜的耐蚀性逐步提高。

2.3.3 盐雾实验结果

图7为使用单一或复合促进剂获得的不同磷化膜24 h盐雾实验后的形貌。观察发现,使用复合促进剂获得的磷化膜腐蚀程度相对较轻,虽然腐蚀后表面堆积着较多呈不规则块状或团絮状的腐蚀产物,但未出现较深的缝隙。而使用亚硝酸钠或硝酸镨作为促进剂获得的磷化膜腐蚀后表面都出现了延伸到基底的缝隙,较深且宽,这表明使用亚硝酸钠或硝酸镨作为促进剂获得的磷化膜遭受较严重的腐蚀。

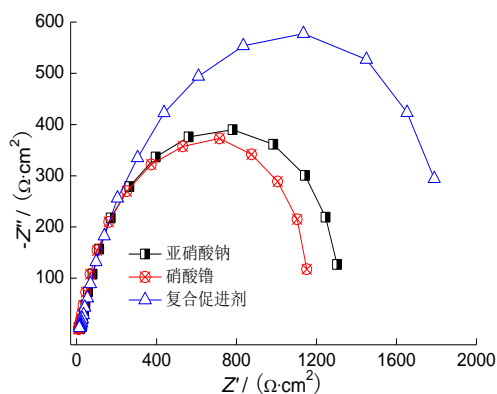


图5 不同磷化膜的Nyquist图

Fig.5 Nyquist plot of different phosphating films

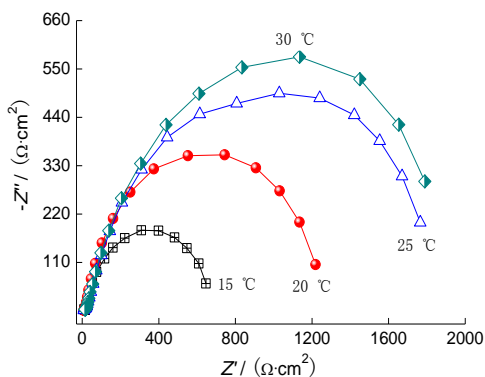


图6 不同温度时使用复合促进剂获得的磷化膜Nyquist图

Fig.6 Nyquist plot of the phosphating films obtained with a compound promoter at different temperature

同样以使用复合促进剂获得的不同磷化膜为例,24 h盐雾实验后的形貌如图8所示。从图8(a)中看出,15 °C时获得的磷化膜腐蚀程度非常严重,形成的缝隙呈沟壑状,这将造成腐蚀介质大量积

存,加剧磷化膜从表面向内部腐蚀。从图8(b)中看出,30 °C时获得的磷化膜腐蚀程度相对较轻,表面未形成呈沟壑状的缝隙,因而不容易积存腐蚀介质,表明该磷化膜耐蚀性较好。

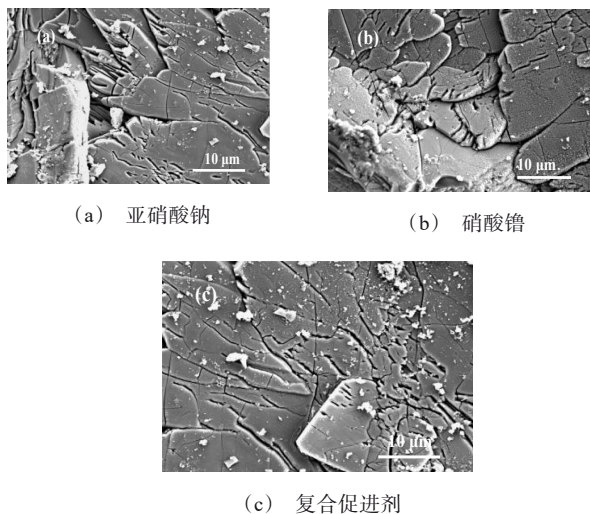


图7 不同磷化膜24 h盐雾实验后的形貌

Fig.7 Morphology of different phosphating films after 24 h salt spray test

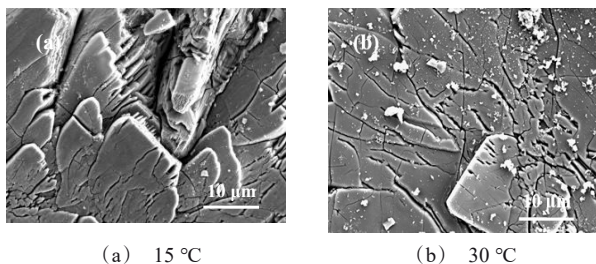


图8 不同温度时使用复合促进剂获得的磷化膜24 h盐雾实验后的形貌

Fig.8 Morphology of the phosphating films obtained with a compound promoter at different temperature after 24 h salt spray corrosion

综上所述,点滴实验结果、电化学腐蚀实验结果与盐雾实验结果一致,都表明使用复合促进剂获得的磷化膜耐蚀性较好,明显优于使用亚硝酸钠或硝酸镨作为促进剂获得的磷化膜。并且温度对使用复合促进剂获得的磷化膜耐蚀性有较大影响,在合适温度下可以获得耐蚀性较好的磷化膜。

3 结论

(1)使用亚硝酸钠或硝酸镧作为促进剂获得的磷化膜致密性较差,再加上表面粗糙度相对较高,故其耐腐蚀性能较差。而使用复合促进剂获得的磷化膜具有较好的耐蚀性,主要归因于复合促进剂能更好地促进磷化成膜,获得了比较致密、平整度较好的磷化膜。

(2)温度对使用复合促进剂获得的磷化膜形貌质量和耐蚀性都有较大影响,采用改进的常温锌-锰系磷化液在合适温度下可以获得耐蚀性较好的常温磷化膜,该磷化膜可以作为电气柜用冷轧板的涂装底层。

参考文献

- [1] 高凤梅, 宋新民. 浅析常温磷化剂在冷轧钢薄板涂装前处理工艺中的应用[J]. 现代涂料与涂装, 2013, (9): 46-48.
Gao F M, Song X M. Brief discussion on application of ambient temperature phosphatizing agent in pretreatment process of cold-rolled steel sheet coating[J]. Modern Paint and Finishing, 2013, (9): 46-48 (in Chinese).
- [2] 杨晓冬, 都姗姗. 常温磷化新工艺[J]. 工程技术建筑, 2016, (5): 174.
Yang X D, Du S S. New phosphating process at room temperature[J]. Engineering Technology·Architecture, 2016, (5): 174 (in Chinese).
- [3] Zarei H, Rad R H. Effect of phosphate conversion coating containing cobalt ion on the corrosion resistance of 6061 aluminum alloy[J]. Materials Science: An Indian Journal, 2018, 16(1): 1-13.
- [4] 张柳丽, 李宝增, 张颖杰, 等. 高耐蚀性常温磷化工艺研究[J]. 电镀与精饰, 2015, 37(3): 32-35.
Zhang L L, Li B Z, Zhang Y J, et al. Study on high corrosion resistance phosphating technology at ambient temperature[J]. Plating & Finishing, 2015, 37(3): 32-35 (in Chinese).
- [5] Su H Y, Lin C S. Effect of additives on the properties of phosphate conversion coating on electrogalvanized steel sheet[J]. Corrosion Science, 2014, (83): 137-146.
- [6] 郭国才, 莫振宇, 吴清源, 等. 稀土铈对中温锌系磷化的影响[J]. 电镀与环保, 2018, 38(4): 37-41.
Guo G C, Mo Z Y, Wu Q Y, et al. Effect of rare earth element cerium on zinc phosphating process at middle temperature[J]. Electroplating & Pollution Control, 2018, 38 (4): 37-41 (in Chinese).
- [7] Tacon S L, Brodier A, Chicanne C, et al. Rare-earth thin-film deposition and oxidation study[J]. Fusion Science and Technology, 2016, 70(2): 351-357.
- [8] 齐雯涵, 刘军, 邓永刚, 等. 混凝土结构中Q235钢表面磷酸锌涂层的制备和腐蚀研究[J]. 沈阳理工大学学报, 2019, 38(3): 1-6.
Qi W H, Liu J, Deng Y G, et al. Preparation of zinc phosphate conversion coatings on Q235 steel for concrete and their corrosion response[J]. Journal of Shenyang Ligong University, 2019, 38(3): 1-6 (in Chinese).
- [9] 沈艳芝. 表面粗糙度的多参数高精度测量[J]. 实验室科学, 2007, (2): 71-73.
Shen Y Z. High degree of accuracy measurement for surface roughness with multi-parameter[J]. Laboratory Science, 2007, (2): 71-73 (in Chinese).
- [10] Chen Y, Dou J H, Pang Z F, et al. Improving the corrosion resistance of micro-arc oxidation coated Mg-Zn-Ca alloy[J]. RSC Advances, 2020, (43): 8244-8254.