

doi: 10.3969/j.issn.1001-3849.2021.04.005

电器件支架低温锌系磷化工艺研究

周艳丽

(河南工业贸易职业学院 机电工程系, 河南 郑州 451191)

摘要: 采用低温锌系磷化工艺对电器件支架进行磷化处理,以磷化膜膜重和耐硫酸铜腐蚀时间作为考察指标,通过单因素实验优选出最佳的磷化工艺参数为:磷化液pH值2.5、磷化液温度40℃、磷化时间20 min。然后在最佳的工艺参数下对电器件支架进行磷化处理,并对磷化后支架的宏观和微观形貌以及电化学腐蚀性能进行分析。结果表明:磷化后支架呈浅灰色,磷化膜完整且覆盖均匀,结构致密,并呈现类似花瓣状形貌。致密的磷化膜能起到较理想的绝缘防护作用,使得磷化后支架可以满足电绝缘和防腐蚀等方面要求。

关键词: 电器件支架;磷化工艺参数;耐蚀性;磷化膜

中图分类号: TG178

文献标识码: A

Research on Low-temperature Zinc Phosphating Process of Electrical Parts Support

ZHOU Yanli

(Department of Mechanical and Electrical Engineering, Henan Industry and Trade Vocational College, Zhengzhou 451191, China)

Abstract: The electrical parts support was treated by low-temperature zinc phosphating process. Firstly, the weight and corrosion-resistance time to copper sulfate of phosphating film were taken as investigation indexes, and the optimal phosphating process parameters were optimized by single factor experiment as follows: phosphating solution pH value of 2.5, phosphating solution temperature of 40℃, phosphating time of 20 min. Secondly, phosphating treatment of the electrical parts support was carried out under the optimum process parameters, and the electrochemical corrosion performance and macro-morphology and micromorphology of the support after phosphating were analyzed. The results showed that appearance of the support after phosphating was light gray, the phosphating film was complete and uniformly covered, showing a petal-like morphology and dense structure with few defects. Dense phosphating film can play an ideal role in insulation protection, so that the support after phosphating can meet the requirements of electrical insulation and corrosion protection.

Keywords: electrical parts support; phosphating process parameters; corrosion resistance; phosphating film

磷化是一种成本低廉、操作方便且较为稳定的工艺,在机械工业、汽车工业和电器工业中得到广泛

收稿日期: 2021-01-03

修回日期: 2021-02-06

作者简介: 周艳丽(1970—),河南南阳人,本科,副教授,主要研究方向:机械材料、机电技术等,E-mail: zhou0030henan@163.com。

基金项目: 河南省高等学校重点科研项目(20A120007)

应用^[1]。磷化工艺根据操作温度不同分成常温磷化工艺、低温磷化工艺、中温磷化工艺和高温磷化工艺,其中常温磷化工艺和低温磷化工艺具有低能耗的优势,更具应用前景^[2-4]。无论常温磷化工艺还是低温磷化工艺,目前研究最多且应用最广泛的都是锌系磷化工艺。由于磷化液成分和磷化工艺参数对锌系磷化膜的组织结构和性能有重要影响,为了保证锌系磷化膜的性能以更好的满足应用要求,需对磷化液成分和磷化工艺参数进行优化。目前虽然有一些关于磷化液成分和磷化工艺参数优化的文献^[5-8],但是这方面的研究还不够系统全面。

电器工业中用到很多不同结构形式的支架,这些支架对电绝缘性能要求较高,另外对耐蚀性也有一定要求。磷化膜作为一种非金属不导电膜层,可以起到电绝缘和防腐蚀等作用,适合用在电器件支架上,但目前很少见这方面的报道。笔者选用某型电器件支架作为研究对象,采用低温锌系磷化工艺进行磷化处理。首先通过单因素实验优选出最佳的磷化工艺参数,然后将其用于电器件支架的磷化处理,并对磷化后支架的形貌和性能进行分析。

1 实验部分

1.1 实验材料和试剂

实验用电器件支架材质为冷轧钢,为了便于磷化膜性能测试,选用尺寸为 40 mm×25 mm×1.5 mm 的冷轧钢片进行探索性实验。使用的试剂主要有 NaOH、Na₂CO₃、ZnO、HNO₃、H₃PO₃、NaF、Ni(NO₃)₂ 和 La(NO₃)₃ 等,其中 NaOH、Na₂CO₃、ZnO、NaF、Ni(NO₃)₂ 和 La(NO₃)₃ 购自国药集团化学试剂有限公司,HNO₃ 和 H₃PO₃ 购自西陇科学股份有限公司。

1.2 实验方法

由于冷轧钢片表面存在自然氧化膜及划伤等缺陷,为了保证实验顺利进行,需对冷轧钢片进行预处理,具体步骤如下:砂纸逐级打磨→清除油脂和灰尘→盐酸浸蚀→去离子水清洗→热风吹干。随后将冷轧钢片浸入表调剂中,利用金属表面对某些化学试剂的吸附作用,增加冷轧钢片表面磷化结晶活性点数量,然后再浸入锌系磷化液中,磷化液主要成分及浓度为:ZnO 6.5 g/L、HNO₃ 15 g/L、H₃PO₃ 32 g/L、NaF 1 g/L、Ni(NO₃)₂ 1 g/L、La(NO₃)₃ 0.05 g/L。磷化工艺参数如下:磷化液 pH 值为 1.8~3.5、磷化液温度为 25~45 °C、磷化时间为 5~25 min,具体磷化实验

方案见表 1。

表 1 磷化实验方案

Table 1 Phosphating experimental scheme

样品序号	磷化液 pH 值	磷化液温度/°C	磷化时间/min
1	1.8~3.5	40	20
2	2.5	25~45	20
3	2.5	40	5~25

1.3 磷化膜性能测试

以耐硫酸铜腐蚀时间的长短作为评价磷化膜耐蚀性能优劣的指标,采用点滴法进行测定。选用 CuSO₄·5H₂O、NaCl 和 0.1 mol/L 的 HCl 配成的溶液,在室温条件下用滴管取液滴在磷化膜表面,液滴变色经历的时间即为耐硫酸铜腐蚀时间。较长的耐硫酸铜腐蚀时间是磷化膜具有良好耐蚀性的表现。

膜重可以作为评价磷化膜耐蚀性的辅助指标^[9]。采用溶解法测定磷化膜膜重,具体步骤如下:采用精密天平称量磷化后钢片的重量,记为 $m_{\text{前}}$;参照 Q/XG 217-89 标准配制退膜溶液,将磷化后的钢片浸入退膜溶液中使磷化膜彻底溶解;取出退膜后的钢片用去离子水冲洗,干燥后采用相同的精密天平称量,记为 $m_{\text{后}}$ 。根据公式(1)计算磷化膜膜重。

$$G = \frac{m_{\text{前}} - m_{\text{后}}}{S} \times 10^4 \quad (1)$$

式中: G 为磷化膜膜重, g/m²; $m_{\text{前}}$ 为磷化后钢片的重量, g; $m_{\text{后}}$ 为退膜后钢片的重量, g; S 为钢片表面积, cm²。

肉眼观察磷化后电器件支架的宏观形貌,检查磷化膜的完整性,并采用 Hitachi S-4800 型扫描电子显微镜观察磷化膜的微观形貌。

电化学阻抗谱测试在 Parstat 2273 型电化学工作站上进行,电解液为 3.5% NaCl 溶液,交流信号振幅为 10 mV,测试时从高频区的 10⁵ Hz 扫描到低频区的 10⁻² Hz。

2 结果与分析

2.1 磷化工艺参数优化

2.1.1 磷化液 pH 值

在磷化液温度和磷化时间为定值的前提下,磷化液 pH 值与磷化膜膜重及磷化膜耐硫酸铜腐蚀时间的关系如图 1 所示。可以看出,随着磷化液 pH 值

从1.8升高到3.5,膜重先增加后降低,耐硫酸铜腐蚀时间先延长后缩短。当磷化液pH值为2.5时,膜重最高,耐硫酸铜腐蚀时间也最长。分析认为,磷化液pH值较低时基体溶解速度过快,析氢较多阻碍了磷化反应,导致形成的磷化膜很薄且较疏松,所以耐蚀性较差。随着磷化液pH值升高,析氢减少,基体溶解与磷化膜形成逐渐达到平衡状态,使成膜速度加快,形成的磷化膜增厚,耐蚀性得到提高。但当磷化液pH值超过一定的限度,由于基体溶解速度变慢,磷化反应很难正常进行,导致形成的磷化膜较薄甚至无法成膜,耐蚀性随之下降。

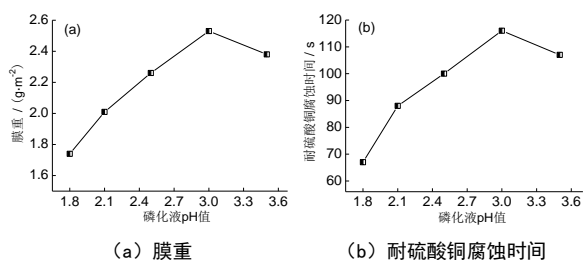


图1 磷化液pH值与磷化膜膜重及耐硫酸铜腐蚀时间的关系

Fig.1 Relationship between pH value of phosphating solution and film weight and corrosion-resistance time to copper sulfate of phosphating film

2.1.2 磷化液温度

在磷化液pH值和磷化时间为定值的前提下,得到磷化液温度与磷化膜膜重及耐硫酸铜腐蚀时间的关系如图2所示。可以看出,随着磷化液温度从25℃升高到45℃,膜重先增加后降低,磷化液温度为25℃时膜重最低约为1.85 g/m²,温度为40℃时膜重最高约2.55 g/m²。其原因是磷化液温度较低时磷化反应的平衡常数较小,水解反应慢,导致成膜速度缓慢,形成的磷化膜很薄且较疏松^[10-11]。随着磷化液温度升高,磷化反应的平衡常数增大,促进了水解反应,使成膜速度明显加快,形成的磷化膜增厚。但当磷化液温度超过一定的限度,由于磷化液中游离酸的浓度过高,容易形成沉淀物,反而不利于成膜。

从图2可见,随着磷化液温度从25℃升高到45℃,耐硫酸铜腐蚀时间先延长后缩短,温度为40℃时耐硫酸铜腐蚀时间最长达到116 s。原因是磷化液温度较低时形成的磷化膜很薄且较疏松,所

以耐蚀性较差。磷化液温度升高使成膜速度加快,形成的磷化膜增厚,所以表现出较好的耐蚀性。

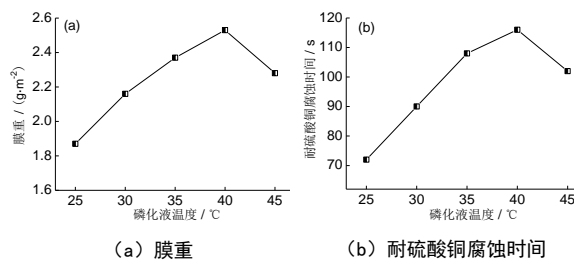


图2 磷化液温度与磷化膜膜重及耐硫酸铜腐蚀时间的关系

Fig.2 Relationship between temperature of phosphating solution and film weight and corrosion-resistance time to copper sulfate of phosphating film

2.1.3 磷化时间

在磷化液pH值和磷化液温度为定值的前提下,得到磷化时间与磷化膜膜重及耐硫酸铜腐蚀时间的关系如图3所示。从图3可见,随着磷化时间延长,膜重呈较大幅度的增加,但到20 min以后基本不变。原因是初始阶段磷化反应较快,磷化膜厚度逐渐增加。但当磷化时间超过一定的限度,由于基体溶解与磷化膜形成达到新的平衡状态,即两者速度基本相同,磷化膜不再增厚。

随着磷化时间从5 min延长到20 min,耐硫酸铜腐蚀时间先延长后缩短。原因是初始阶段形成的磷化膜厚度随着磷化时间延长逐渐增加,所以耐蚀性显著提高。当磷化时间超过20 min,虽然磷化膜不再增厚,但磷化液中游离酸的浓度较高,磷化膜受到游离酸的侵蚀表面变得粗糙不平,导致耐蚀性下降。

综上可知磷化液pH值、磷化液温度和磷化时间

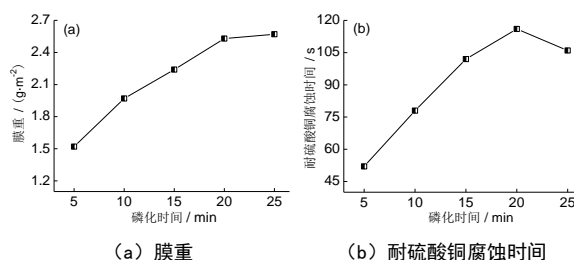


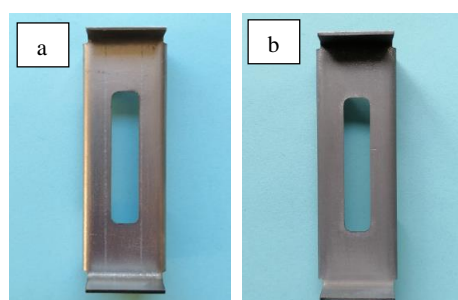
图3 磷化时间与磷化膜膜重及耐硫酸铜腐蚀时间的关系

Fig.3 Relationship between phosphating time and film weight and corrosion-resistance time to copper sulfate of phosphating film

都对磷化膜膜重及耐硫酸铜腐蚀时间有一定影响。单因素实验优选出的磷化工艺参数为:磷化液 pH 值 2.5、磷化液温度 40 °C、磷化时间 20 min。在最佳的工艺参数下对电器件支架进行磷化处理,并对磷化后支架的宏观和微观形貌以及电化学腐蚀性能进行分析。

2.2 磷化前后支架的宏观和微观形貌

图 4(a)为未处理支架的宏观形貌,图 4(b)为磷化后支架的宏观形貌。从图 4(b)可见磷化后支架呈浅灰色,且各部位色泽一致,说明磷化膜完整且覆盖均匀。



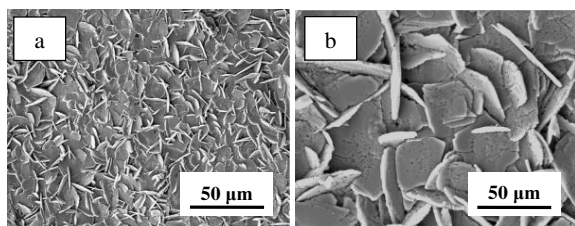
(a) 未处理支架

(b) 磷化后支架

图 4 实验支架磷化前后的宏观形貌

Fig.4 Macroscopic morphology of experimental support before and after phosphating

图 5 所示为磷化膜的微观形貌。可见磷化膜呈现类似花瓣状形貌,薄片状晶粒尺寸相近,堆积较紧密,但无方向性。晶粒间空洞和缝隙等缺陷很少,使得磷化膜结构致密,这是磷化膜能够满足电绝缘和防腐蚀等方面要求的前提。



(a) 600 倍

(b) 2500 倍

图 5 磷化膜的微观形貌

Fig.5 Micromorphology of phosphating film

2.3 磷化后支架的电化学腐蚀性能

图 6 所示为未处理支架及磷化后支架在 3.5% NaCl 溶液中的电化学阻抗谱。从图 6(a)可见,磷化后支架的容抗弧半径明显大于未处理支架的容抗弧

半径,说明磷化膜的阻抗较大,对腐蚀过程中电荷转移能起到较强的抑制作用。从图 6(b)可见,磷化后支架的低频区阻抗模值较大,以 10^{-2} Hz 为例,未处理支架的阻抗模值约为 $730 \Omega \cdot \text{cm}^2$,而磷化后支架的阻抗模值增大至约 $1360 \Omega \cdot \text{cm}^2$ 。相关研究证实,低频区阻抗模值可以作为初步评价磷化膜耐蚀性的依据,一般认为低频区阻抗模值越大,磷化膜的耐蚀性越好^[12-14]。因此判定磷化后支架具有较好的耐蚀性,原因是致密的磷化膜能有效阻隔腐蚀介质使其很难与支架本体接触,从而起到较理想的绝缘防护作用,提高支架本体的耐蚀性。

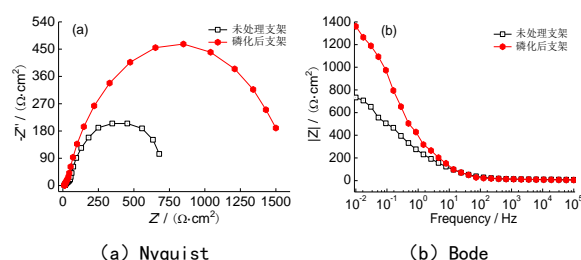


图 6 实验支架磷化处理前后在 3.5% NaCl 溶液中的电化学阻抗谱

Fig.6 Electrochemical impedance spectroscopy of experimental stent before and after phosphating in 3.5% NaCl solution

3 结论

(1)磷化液 pH 值、磷化液温度和磷化时间都对磷化膜膜重及耐硫酸铜腐蚀时间有一定影响,通过单因素实验优选出最佳的磷化工艺参数为:磷化液 pH 值 2.5、磷化液温度 40 °C、磷化时间 20 min。

(2)在最佳工艺参数下磷化后支架呈浅灰色,磷化膜完整且覆盖均匀,结构致密。致密的磷化膜能起到较理想的绝缘防护作用,使磷化后支架可以满足电绝缘和防腐蚀等方面要求。

参考文献

- [1] 谢明,李丽波,李悠,等. 常温锌锰系磷化工艺及磷化膜性能研究[J]. 电镀与环保,2018,38(6):63-65.
Xie M, Li L B, Li Y, et al. Room temperature zinc-manganese phosphating technology and properties of phosphating films[J]. Electroplating & Pollution Control, 2018,38(6):63-65 (in Chinese).
- [2] Ravichandran K, Narayanan T S. Studies on acceleration

- of the low temperature zinc phosphating processes [J]. Transactions of the Institute of Metal Finishing, 2017, 79(4):143-145.
- [3] Statsjuk V N, Fogel L A, Zhurinov M Z, et al. Accelerated low-temperature phosphating from solutions of rust converters [J]. Series Chemistry and Technology, 2020, 1 (439):79-86.
- [4] Pastorkova J, Jackova M, Pastorek F, et al. Effect of phosphating temperature on surface properties of manganese phosphate coating on HSLA steel [J]. Komunikacie, 2020, 22(1):55-61.
- [5] 王彬彬. 镁合金锌系复合磷化膜的成膜机理及性能研究[D]. 长春: 吉林大学, 2009.
- [6] 董薇, 陈洪兴. 低温锌系磷化液的研制[J]. 吉林化工学院学报, 2012(11):28-31.
- Dong W, Chen H X. Development of zinc series phosphating solution at low temperature [J]. Journal of Jilin Institute of Chemical Technology, 2012(11): 28-31 (in Chinese).
- [7] 姜贵. AZ91D 镁合金表面锌系磷化膜的制备及其耐蚀性研究[D]. 济南: 济南大学, 2019.
- [8] Abbasi F, Sarabi A A. Electrochemical properties of phosphate coating on AZ31 magnesium alloy: effect of phosphating process parameters[J]. Corrosion: The Journal of Science and Engineering, 2012, 68(9):835-843.
- [9] 张丽盆. 浅谈钢铁磷化前处理对磷化膜性能的影响[J]. 中国新技术新产品, 2019(2):100-101.
- Zhang L P. Briefly discussion of influence of steel phosphating pretreatment on properties of phosphating film [J]. China New Technology and New Products, 2019(2): 100-101 (in Chinese).
- [10] 刘迎新, 余取民, 王开丽. 免水洗常温锰系磷化膜的制备与性能[J]. 腐蚀与防护, 2015, 36(12):1153-1155.
- Liu Y X, Yu Q M, Wang K L. Preparation and properties of room temperature washing-free Mn phosphate film [J]. Corrosion & Protection, 2015, 36(12):1153-1155 (in Chinese).
- [11] Li T, Wang S F, Liu H T, et al. Improved corrosion resistance of Mg alloy by a green phosphating: insights into pre-activation, temperature, and growth mechanism [J]. Journal of Materials Science, 2021, 56(1):828-843.
- [12] Witkowska J, Kaminski J, Płocinski T, et al. Microstructural and corrosion resistance characterisation of NiTi shape memory alloy modified at low-temperature plasma with carbon coatings produced via RFCVD and IBAD methods[J]. The International Journal of Corrosion Processes and Corrosion Control, 2019, 54(8):673-677.
- [13] Jones J E, Chen M, Chou J, et al. Electrochemical study on the corrosion resistance of plasma nanocoated 316L stainless steel in albumin- and lysozyme-containing electrolytes [J]. Curr Top Electrochem, 2017(19):1-15.
- [14] 方雷, 马运柱, 刘文胜, 等. 氧化时间对铝合金微弧氧化膜层结构及耐蚀性的影响[J]. 粉末冶金材料科学与工程, 2018, 23(5):503-510.
- Fang L, Ma Y Z, Liu W S, et al. Effects of oxidation time on microstructure and corrosion resistance of micro-arc oxidation film on aluminum alloy [J]. Materials Science and Engineering of Powder Metallurgy, 2018, 23(5): 503-510 (in Chinese).