

doi: 10.3969/j.issn.1001-3849.2022.12.006

## 电缆固定夹磷酸盐-钼酸盐体系中磷化处理

王超俊<sup>1\*</sup>, 陈曦<sup>2</sup>

(1. 郑州信息科技职业学院, 河南 郑州 450018;

2. 周口师范学院 机械与电气工程学院, 河南 周口 466000)

**摘要:** 选用冷轧钢电缆固定夹, 在磷酸盐-钼酸盐体系中进行磷化处理。表征并测试了在不同钼酸钠浓度下所获得磷化膜的宏观形貌、微观形貌和耐腐蚀性能。结果表明: 钼酸钠浓度对磷化膜的宏观形貌、成分、微观形貌和耐腐蚀性能都有一定影响。随着钼酸钠浓度从 0 g/L 增加到 0.8 g/L, 磷化膜表面趋于平整且结晶较致密, Mo 元素质量分数升高, 其耐腐蚀性能逐步改善, 磷化处理后固定夹的生锈时间明显延长。但当钼酸钠浓度达到 1.2 g/L, 磷化膜表面变粗糙且成膜不均匀, 耐腐蚀性能下降, 磷化处理后固定夹的生锈时间明显缩短。钼酸钠 0.8 g/L 形成的磷化膜表面较平整且结构致密, 磷化处理后固定夹的耐腐蚀性能最好, 可以更好的满足应用要求。

**关键词:** 磷化处理; 电缆固定夹; 钼酸钠; 耐腐蚀性能

**中图分类号:** TG174.4      **文献标识码:** A

## Phosphating Treatment of Cable Clamp in Phosphate-Molybdate System

WANG Chaojun<sup>1\*</sup>, CHEN Xi<sup>2</sup>

(1. Zhengzhou Vocational University of Information and Technology, Zhengzhou 450018, China;

2. School of Mechanical and Electrical Engineering, Zhoukou Normal University, Zhoukou 466000, China)

**Abstract:** The cold-rolled steel cable clamp was treated by phosphating technology in phosphate-molybdate system, and the macro-morphology, micro-morphology and corrosion resistance of the phosphating films obtained with different concentration of sodium molybdate were characterized and tested. The results showed that the concentration of sodium molybdate has some effect on the macro-morphology, components, micro-morphology and corrosion resistance of the phosphating films. With the increase of concentration of sodium molybdate from 0 g/L to 0.8 g/L, the mass fraction of Mo element was increased, the phosphating film tends to be flat and the crystallization was compact, the corrosion resistance was gradually improved and the rusting time of the fixator after phosphating treatment was obviously prolonged. However, when the concentration of sodium molybdate reached to 1.2 g/L, the phosphating film becomes rough and ununiform, the corrosion resistance was decreased and the rusting time of the fixator after phosphating treatment was shortened obviously. The phosphating film obtained with 0.8 g/L sodium molybdate was smooth and compact, so that the fixator after phosphating treatment exhibited the best corrosion resistance, which can better meet the application requirements.

**Keywords:** phosphating treatment; cable clamp; sodium molybdate; corrosion resistance

收稿日期: 2021-01-28

修回日期: 2021-02-05

作者简介: 王超俊(1977—), 男, 硕士, 副教授, email: henan\_wang21@163.com

基金项目: 河南省科技厅科技攻关项目(162102410080、182102110338); 河南省高等教育教学改革与实践项目(2019SJGLX413)

电缆固定夹的作用是防止电缆因外力或自重侧滑和交叉,确保电缆排列整齐。制作电缆固定夹既可以采用金属材料,如铝合金、冷轧钢、不锈钢等,也可以采用非金属材料,如玻璃钢、团状模塑料、片状模塑料等。金属电缆固定夹具有较高的强度、良好的塑性变形能力和耐候老化性能,为非金属电缆固定夹所不及,因此在较为苛刻的应用场合,金属电缆固定夹应用广泛。

然而,金属电缆固定夹普遍存在耐蚀性不佳的问题,为了更好的满足应用要求,需进行表面处理。但不同金属材料的表面处理方式有所不同,例如铝合金通常进行阳极氧化处理,冷轧钢通常进行镀锌或磷化处理,不锈钢通常进行钝化处理<sup>[1-4]</sup>。相比于铝合金和不锈钢,冷轧钢制作电缆固定夹成本较低,再进行适当的表面处理更具有经济性。

磷化处理是冷轧钢常用的表面处理方式,其原理是冷轧钢在磷化液中进行化学和电化学反应,表面生成一层磷化膜。磷化膜能起到较好的腐蚀防护作用,但是受磷化液体系影响很大。目前常用磷酸盐体系,相关研究报道很多<sup>[5-8]</sup>,而磷酸盐-钼酸盐体系中磷化处理的研究报道很少。笔者选用冷轧钢电缆固定夹,在磷酸盐-钼酸盐体系中进行磷化处理,并对磷化膜的微观形貌和耐腐蚀性能进行研究,以为冷轧钢电缆固定夹表面处理提供实验依据。

## 1 实验

### 1.1 材料和试剂

在冷轧钢电缆固定夹磷化处理前,先进行打磨、清洗、除油和酸洗,除去表面的氧化皮和油污。实验中所用的试剂(如无水乙醇、氢氧化钠、磷酸二氢锌、硝酸锌、钼酸钠等)均为分析纯。

### 1.2 磷化处理

固定夹经打磨后,依次浸入丙酮、无水乙醇中超声波清洗 5 min,取出用去离子水洗净后再放入氢氧化钠和碳酸钠配成的碱液中彻底除油,然后经稀盐酸酸洗活化,最后用去离子水彻底清洗。

固定夹在磷酸盐-钼酸盐体系中进行磷化处理,溶液成分为:磷酸二氢锌 58 g/L、硝酸锌 54 g/L、钼酸钠 0~1.2 g/L、氯化钠 5 g/L,其中钼酸钠浓度设置 4 个梯度,分别为 0 g/L、0.4 g/L、0.8 g/L、1.2 g/L,工艺条件为:温度 60 °C,时间 20 min。对在不同钼酸钠浓度下所获得磷化膜的微观形貌和耐腐蚀性能进行

表征与测试。

### 1.3 表征与测试

采用 Quanta-250 型扫描电镜表征磷化膜的微观形貌,设置加速电压为 10 kV,放大倍数为 600 倍。采用 X 射线电制冷能谱仪对磷化膜的表面成分进行分析。

采用浸泡腐蚀法测试磷化处理固定夹的耐腐蚀性能。将磷化处理固定夹浸入 3% 氯化钠溶液中,溶液温度控制在 25±2 °C。记录磷化处理固定夹表面出现锈迹的时间(称为生锈时间),同时观察固定夹腐蚀后的宏观形貌。

为了与浸泡腐蚀法测试结果相印证,采用 Parstat 2273 型电化学工作站测试磷化膜在 3.5% 氯化钠溶液中的电化学阻抗谱,测试体系及参数设置参照文献[9]。采用 ZsimpWin 软件对测试数据进行拟合处理。

## 2 结果与分析

### 2.1 宏观形貌和微观形貌

磷化处理固定夹的宏观形貌如图 1 所示,微观形貌如图 2。图 1 可见钼酸钠浓度分别为 0 g/L、0.4 g/L、0.8 g/L 时,磷化处理固定夹都呈黑灰色,宏观形貌相似。磷化液中的铁离子、锌离子、磷酸根离子与钼酸根离子发生化学或电化学反应在固定夹表面生成一层复合磷化膜,这层磷化膜完全覆盖,使得磷化处理固定夹的宏观形貌不同于未处理的固定夹(呈银灰色)。另外还可见,当钼酸钠浓度达到 1.2 g/L,磷化处理固定夹局部泛黄,这说明钼酸钠浓度超过一定限度会产生负面效应,可能是由于成膜反应受到一定阻碍。

图 2 所示为不同钼酸钠浓度下所获得磷化膜的微观形貌。可见钼酸钠 0 g/L 时磷化膜表面较粗糙,晶粒形状不规则,晶粒间存在明显的空隙,这些空隙为腐蚀介质与基体接触提供了便捷通道,将削弱磷化膜对基体的防护作用。随着钼酸钠浓度从 0 g/L 增加到 0.8 g/L,虽然晶粒形状仍不规则,但是磷化膜表面趋于平整,结晶较致密,晶粒间的空隙逐渐减小。这是由于钼酸根离子可以吸附在基体表面增加基体表面磷化结晶活性点的数量,促进磷化膜形成。另外,钼酸根离子还会与磷化液中某些成分发生反应生成一层钼酸盐络合膜,起到修复晶粒间空隙的作用<sup>[10-12]</sup>。但当钼酸钠浓度达到 1.2 g/L,磷化

膜表面变粗糙,晶粒间的空隙也明显增大。可能是由于钼酸钠浓度超过一定限度会产生负面效应,使

基体表面钝化,磷化结晶活性点的数量减少,导致成膜不均匀。

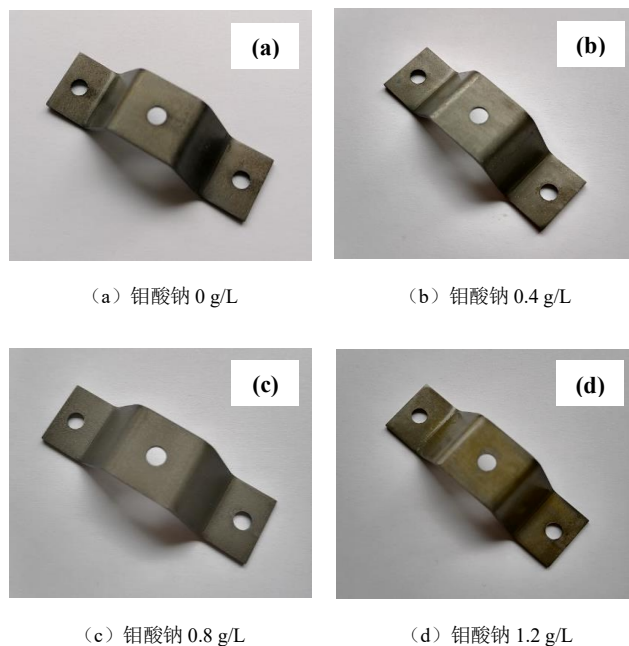


图1 磷化处理后固定夹的宏观形貌

Fig.1 Macro-morphology of the fixator after phosphating treatment

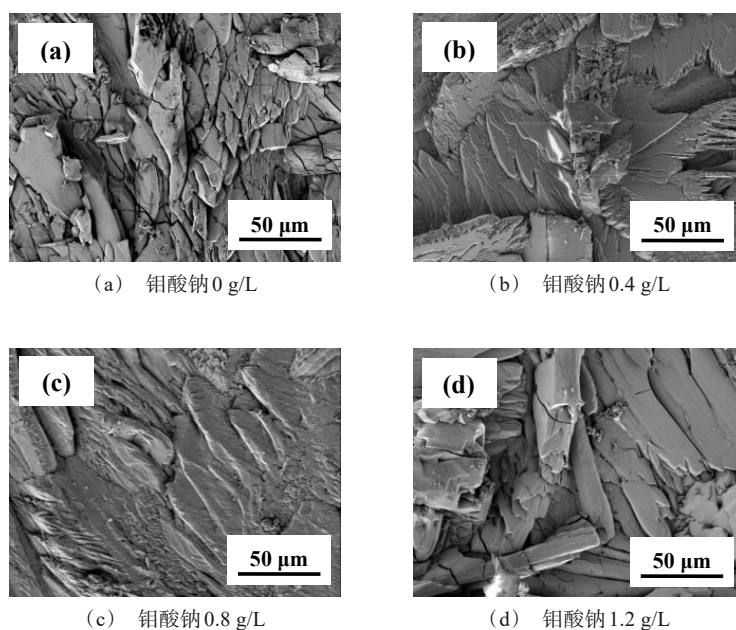


图2 在不同钼酸钠浓度下所获得磷化膜的微观形貌

Fig.2 Micro-morphology of the phosphating films obtained with different concentration of sodium molybdate

## 2.2 成分

图 3 所示为在不同钼酸钠浓度下所获得磷化膜的成分。可见钼酸钠 0 g/L 时所获得磷化膜含有 Zn、P 和 O 三种元素,而钼酸钠 0.4~1.2 g/L 时所获得磷化膜都含有 Zn、P、O 和 Mo 四种元素。这说明钼酸钠浓度对磷化膜成分有一定影响,并且随着钼酸钠浓度增加,Zn、P、O 和 Mo 元素质量分数相应变化。例如,随着钼酸钠浓度从 0 g/L 增加到 1.2 g/L,Mo 元素质量分数呈现先升高后降低的趋势,这与钼酸根离子在磷化结晶及成膜过程中起到不同程度的作用有关。在一定范围内随着钼酸钠浓度增加,参与磷化结晶及成膜过程的钼酸根离子增多,伴随着磷化膜在基体表面不断沉积,越来越多的 Mo 元素被引入磷化膜中。

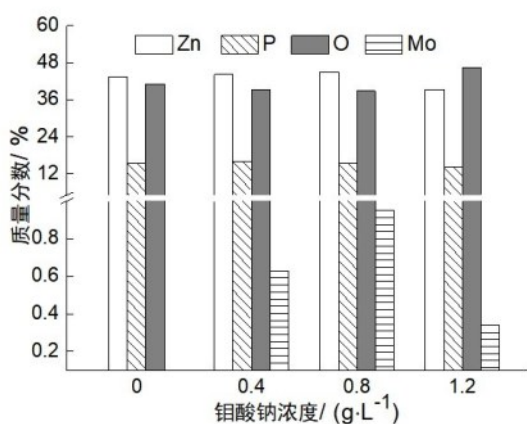


图 3 在不同钼酸钠浓度下所获得磷化膜的成分

Fig.3 Components of the phosphating films obtained with different concentration of sodium molybdate

## 2.3 耐腐蚀性能

### 2.3.1 浸泡腐蚀实验结果

图 4 所示为在不同钼酸钠浓度下磷化处理后固定夹的生锈时间。生锈时间与磷化膜的耐腐蚀性能有着密切关系,生锈时间越长,说明磷化处理后固定夹的耐腐蚀性能越好。钼酸钠 0 g/L 时,磷化处理后固定夹的生锈时间为 20 h。随着钼酸钠浓度从 0 g/L 增加到 0.8 g/L,磷化处理后固定夹的生锈时间明显延长,说明磷化膜的耐腐蚀性能逐步改善。原

因是,在一定范围内,随着钼酸钠浓度增加,钼酸根离子在磷化结晶及成膜过程中起到越来越显著的作用,使得磷化膜表面趋于平整,晶粒间的空隙逐渐减小,腐蚀介质与基体接触需迁移更长的路径,腐蚀阻力增加。但当钼酸钠浓度达到 1.2 g/L,磷化处理后固定夹的生锈时间为 16 h,比钼酸钠 0 g/L 磷化处理后固定夹的生锈时间还短,这说明钼酸钠浓度超过一定限度会产生负面效应,导致磷化膜的耐腐蚀性能显著下降。

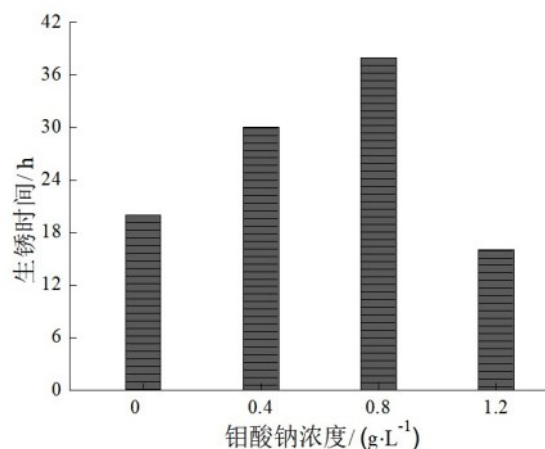


图 4 在不同钼酸钠浓度下磷化处理后固定夹的生锈时间

Fig.4 Rusting time of the fixator after phosphating treatment with different concentration of sodium molybdate

### 2.3.2 腐蚀后的宏观形貌

在 3% 氯化钠溶液中浸泡 48 h,在不同钼酸钠浓度下磷化处理后固定夹的宏观形貌如图 5 所示。可见钼酸钠 0 g/L 磷化处理后固定夹的生锈面积较大,锈斑呈黄褐色,分布比较集中。随着钼酸钠浓度从 0 g/L 增加到 0.8 g/L,磷化处理后固定夹的生锈面积减少,锈斑分布趋于分散。这证实了在一定范围内随着钼酸钠浓度增加,磷化膜的耐腐蚀性能逐步改善,起到越来越好的保护作用。但当钼酸钠浓度达到 1.2 g/L,磷化处理后固定夹的生锈面积明显扩大,证实了钼酸钠浓度超过一定限度会导致磷化膜的耐腐蚀性能下降。



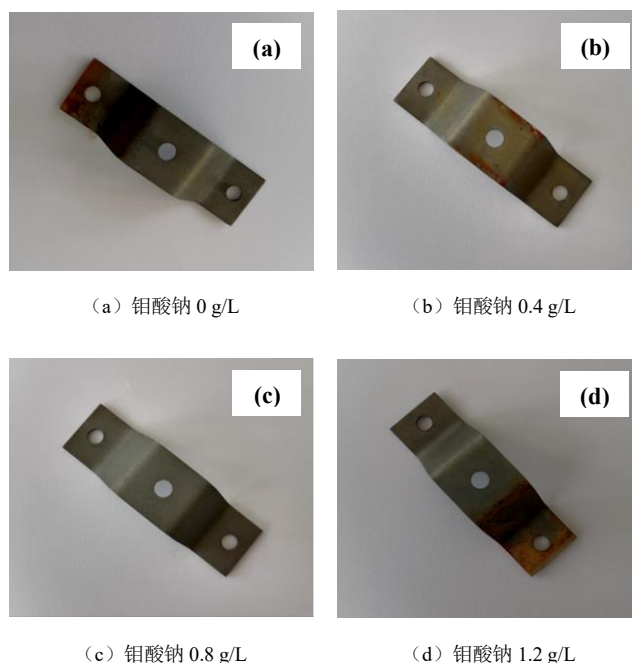


图5 在不同钼酸钠浓度下磷化处理后固定夹腐蚀后的宏观形貌

Fig.5 Macro-morphology after corrosion of the fixator after phosphating treatment with different concentration of sodium molybdate

### 2.3.3 电化学测试结果

图6所示为在不同钼酸钠浓度下所获得磷化膜的电化学阻抗谱Nyquist图,表1所示为Nyquist图拟合得到的参数。

随着钼酸钠浓度从0 g/L增加到0.8 g/L,可见磷化膜的容抗弧半径逐渐增大,电荷转移电阻( $R_{ct}$ )从

$3.37 \times 10^3 \Omega \cdot \text{cm}^2$ 增大到 $4.75 \times 10^3 \Omega \cdot \text{cm}^2$ ,膜层电阻( $R_c$ )从 $2.39 \times 10^2 \Omega \cdot \text{cm}^2$ 增大到 $3.84 \times 10^2 \Omega \cdot \text{cm}^2$ ,耐腐蚀性能随之改善。这是由于在一定范围内随着钼酸钠浓度增加,形成的磷化膜表面较平整且结构较致密,对腐蚀介质具有较强的屏蔽作用有效阻挡其侵蚀,从而表现为阻抗较大。

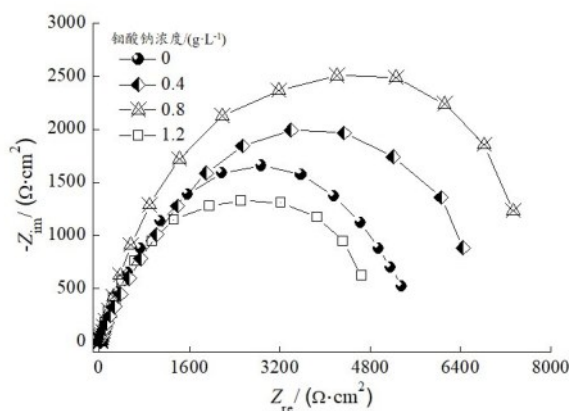


图6 在不同钼酸钠浓度下所获得磷化膜的电化学阻抗谱Nyquist图

Fig.6 Electrochemical impedance spectroscopy Nyquist plot of the phosphating films obtained with different concentration of sodium molybdate

但当钼酸钠浓度达到 1.2 g/L, 磷化膜的容抗弧半径明显较小, 甚至小于钼酸钠 0 g/L 时磷化膜的容抗弧半径, 电荷转移电阻仅为  $2.67 \times 10^3 \Omega \cdot \text{cm}^2$ , 膜层电阻为  $2.15 \times 10^2 \Omega \cdot \text{cm}^2$ , 说明该磷化膜的耐腐蚀性能较差。这是由于钼酸钠浓度超过一定限度时形成的磷化膜表面较粗糙且疏松, 无法有效屏蔽腐蚀介质, 腐蚀阻力较小。

表 1 Nyquist 图拟合得到的参数

Tab.1 The parameters obtained by Nyquist plot fitting

钼酸钠浓度/(g·L <sup>-1</sup> )	$R_{ct}/(\Omega \cdot \text{cm}^2)$	$R_f/(\Omega \cdot \text{cm}^2)$
0	$3.37 \times 10^3$	$2.39 \times 10^2$
0.4	$4.12 \times 10^3$	$3.41 \times 10^2$
0.8	$4.75 \times 10^3$	$3.84 \times 10^2$
1.2	$2.67 \times 10^3$	$2.15 \times 10^2$

综上所述, 浸泡实验结果与电化学测试结果一致, 钼酸钠 0.8 g/L 磷化处理后固定夹的耐腐蚀性能最好, 原因是形成的磷化膜表面较平整且结构致密, 能有效屏蔽阻挡腐蚀介质侵蚀, 从而使腐蚀介质的迁移路径延长, 腐蚀阻力增加。

### 3 结论

(1) 钼酸钠浓度对磷化膜的宏观形貌基本没有影响, 但是对磷化膜微观形貌、成分和耐腐蚀性能都有一定影响。钼酸钠 0.8 g/L 形成的磷化膜表面较平整且结构致密, 对腐蚀介质具有较强的屏蔽作用有效阻挡其侵蚀, 使腐蚀介质的迁移路径延长, 腐蚀阻力增加。因此钼酸钠 0.8 g/L 磷化处理后固定夹的耐腐蚀性能最好, 表面生锈区域面积最小且腐蚀产物分布分散。

(2) 在一定范围内随着钼酸钠浓度增加, 形成的磷化膜表面趋于平整, 晶粒间的空隙逐渐减小, Mo 元素质量分数升高, 其耐腐蚀性能随之改善, 磷化处理后固定夹表面生锈区域面积变小。但钼酸钠浓度超过一定限度形成的磷化膜表面较粗糙且疏松, 无法有效屏蔽腐蚀介质, 磷化膜的耐腐蚀性能较差, 磷

化处理后固定夹的生锈区域面积明显扩大。

### 参考文献

- [1] Zang J, Yu S, Zhu G, et al. Fabrication of superhydrophobic surface on aluminum alloy 6061 by a facile and effective anodic oxidation method[J]. Surface and Coatings Technology, 2019(380): 125078.
- [2] 黄道兵, 蔡捷, 冯冠文, 等. 闪镀铁预处理对电镀锌表面形貌的影响研究[J]. 武汉工程职业技术学院学报, 2020, 32(3): 8-11.
- [3] Kusmi D, Faltejsek P, Cech O. Corrosion resistance of plasma nitriding and zinc phosphating duplex system for C45 steel[J]. ECS Transactions, 2019, 95(1): 397-405.
- [4] 权琳琳, 王迎. S-130 不锈钢表面钝化工艺及其性能[J]. 火箭推进, 2019, 45(3): 64-69.
- [5] Chen Z M, Wu Z L, Zhang Q Y. The study of color film phosphating process in steel before coating[J]. Advanced Materials Research, 2012(581-582): 1088-1091.
- [6] 李勇. 碳钢常温磷化工艺及磷化膜性能的研究[D]. 昆明: 昆明理工大学, 2016.
- [7] 郝晓东, 刘昕, 张建, 等. 钢板表面状态对磷酸盐保护膜的影响[J]. 轧钢, 2013, 30(6): 25-28.
- [8] Yasuhito M, Koichiro I, Tatsumasa H. New liquid surface conditioner for low-temperature phosphating system aimed at CO<sub>2</sub> emission reduction[J]. SAE International Journal of Passenger Cars-Mechanical Systems, 2010, 3(1): 565-573.
- [9] 李书博, 齐乐, 徐飞, 等. 基于电化学阻抗谱的航空用环氧底漆失效过程及动力学规律研究[J]. 电镀与精饰, 2019, 41(3): 10-14.
- [10] Bu M Z, Liu Z X, Wan T T, et al. A new phosphate pretreatment process for adhesive bonding of magnesium AZ31 sheets[J]. Journal of Coatings Technology and Research, 2013(10): 347-359.
- [11] 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.
- [12] 刘玮, 安成强, 郝建军, 等. 钼酸钠对 AZ91D 镁合金钒/锆复合转化膜性能的影响[J]. 电镀与精饰, 2019, 41(8): 10-13.