

doi: 10.3969/j.issn.1001-3849.2024.01.003

不同封闭处理对锌镍系磷化膜耐蚀性的影响

郭浩男, 王春霞*, 刘 慧

(南昌航空大学 材料科学与工程学院, 江西 南昌 330063)

摘要: 针对磷化膜表面具有多孔的结构, 以 30CrMnSi 钢为基体材料, 在经过锌-镍系磷化后分别浸入硅酸钠溶液、671 乳液、市售 4210 封闭剂中进行封闭处理。实验采用电化学工作站、硫酸铜点滴测试、扫描电镜、接触角测量仪来分析封闭处理后的锌镍系磷化膜的形貌、耐蚀性和疏水性。实验结果表明: 磷化后未进行封闭处理的磷化膜的膜层表面疏松多孔, 这导致其耐蚀性、疏水性较差; 硅酸钠封闭处理后, 其膜层表面孔洞大多被有效填充且致密性也有明显提高, 使磷化膜的耐蚀性略有提高, 但其疏水性较差; 而 4210 封闭和 671 封闭后, 磷化膜表面被覆上一层薄膜, 致使磷化膜的耐蚀性和疏水性都有明显提高。经过不同封闭处理后发现, 采用 4210 封闭剂可使磷化膜表面覆上一层薄膜且孔洞能被有效填充, 这使其耐蚀性及疏水性也较其他封闭处理后有明显改善。3 种封闭处理都可以在一定程度上增强锌镍系磷化膜的耐腐蚀性能。

关键词: 磷化膜; 耐蚀性; 封闭

中图分类号: TG172.8 **文献标识码:** A

Effect of different sealing treatments on the corrosion resistance of zinc nickel phosphate films

Guo Haonan, Wang Chunxia*, Liu Hui

(College of Materials Science and Engineering, Nanchang Hangkong University,
Nanchang 330063, China)

Abstract: Due to the porous structure on the surface of the phosphating film, 30CrMnSi steel is used as the base material, and after zinc nickel phosphating, 30CrMnSi steel is immersed in sodium silicate solution, 671 lotion and commercial 4210 sealant for sealing treatment. The morphology, corrosion resistance and hydrophobicity of zinc nickel phosphating film after sealing treatment were analyzed by electrochemical workstation, copper (II) sulfate drop test, scanning electron microscope and contact angle meter. The experimental results show that the surface of the phosphating film without sealing treatment is loose and porous, which leads to poor corrosion resistance and hydrophobicity. After sodium silicate sealing treatment, most of the holes on the surface of the film are effectively filled and the density is also significantly improved, which slightly improves the corrosion resistance of the phosphating film, but its hydrophobicity is poor. After sealing with 4210 and 671, the surface of the phosphating film is covered with a thin film, which significantly improves the corrosion resistance and hydrophobicity of the phosphating film. After different sealing treatments, it was found that using 4210 sealing agent can cover the surface of the phosphating film with a thin film and effectively fill the pores, which significantly improves its corrosion resistance and hydrophobicity compared to other

收稿日期: 2023-07-07

修回日期: 2023-07-20

作者简介: 郭浩男(1999—), 男, 硕士研究生, email: 654126927@qq.com

*通信作者: 王春霞, 女, 硕士, 高级工程师, 研究方向: 电镀、阳极氧化等, email: wcx95@163.com

sealing treatments. All three sealing treatments can enhance the corrosion resistance of zinc nickel based phosphating films to a certain extent.

Keywords: phosphating film; corrosion resistance; sealing

钢铁件在工业领域中应用广泛,但其容易在各种环境下受到腐蚀影响,导致钢件使用寿命降低,还会引起安全问题,所以提高钢件的耐蚀性是当前国内的重要研究课题。磷化工艺具有操作便捷、成本低廉等优点^[1],磷化处理是指磷化膜在磷酸盐的溶液中进行化学处理,在钢铁表面上形成一层不溶于水的磷酸盐膜的过程^[2],且磷酸盐膜作为一种不导电的薄膜能有效抑制表面微电池的形成,起到很好的防护效果。由于锌镍系磷化所获得的磷化膜表面晶粒较为致密且具有良好的耐蚀性和耐碱性^[3],所以其在工业中应用广泛。但磷化膜因为其是由不同形态的晶粒相互结合并覆盖于基体表面而形成,其晶粒并非有规律地排列,往往晶粒间存在间隙^[4-6],所以磷化膜表面具有多孔的特性。这时在进行磷化处理后的表面进行封闭处理就变得尤为重要。

在工业中普遍使用重铬酸钾封闭为磷化后的封闭处理的主要手段,其原因是经重铬酸钾封闭后磷化膜表面孔洞可以被六价铬有效填充,使耐蚀性变得稳定且孔隙率也大大降低。但由于重铬酸钾溶液中的主要成分为六价铬,六价铬会对环境造成污染^[7-9]。在目前各国提倡环保的前提下,无铬封闭技术取代有铬封闭的技术也在逐渐发展,现在主要研究以硅酸钠和有机乳液等环保无污染的物质为无铬封闭剂的主要成分^[10-13]。笔者通过研究 30CrMnSi 钢在磷化后分别采用 3 种以硅酸钠和乳液为主要成分的封闭剂对其进行封闭处理后的磷化膜的表面形貌、耐蚀性和疏水性,优选出效果良好的封闭剂,分析其提高耐蚀性的原因,旨在为提高基材耐蚀性从而保护钢件在工业中的服役效果提供借鉴。

1 实验材料及过程

1.1 实验材料

实验选用基材为 30CrMnSi 钢,规格为 50 mm×20 mm×0.5 mm,主要元素组成及含量如表 1 所示。

药品:盐酸、磷酸、氢氧化钠、碳酸钠、硝酸锌、柠檬酸、纳米级二氧化硅(15 nm)、氯化钠、五水硫酸铜、硝酸镍、硝基胍、磷酸二氢锌、磷酸钠、硅酸钠、胶

体磷酸肽,均为分析纯,生产厂家为西陇化工股份有限公司。乳液 671 及 4210 封闭剂分别由巴德富集团有限公司和重庆立道新材料科技有限公司提供。

表 1 30CrMnSi 钢的组成

Tab.1 Composition of 30CrMnSi steel

元素	C	Si	Cr	Mn
含量/(wt.%)	0.27~0.34	0.90~1.20	0.80~1.10	0.80~1.10

1.2 磷化过程

具体磷化操作流程如下:打磨→脱脂→水洗→酸洗→水洗→表调→水洗→磷化→水洗→吹干,磷化温度 60 °C,时间 18 min。磷化液的配方如下表 2 所示。其中打磨步骤使用 180#、400#、600#、800#、1200#以及 2000#的碳化硅砂纸进行依次打磨,脱脂采用 25 g/L NaOH、25 g/L Na₂SiO₃·9H₂O 以及 25 g/L Na₃PO₄·12H₂O 制备成脱脂液,温度 60 °C,时间 10 min。酸洗采用盐酸溶液(浓度为 15%),表调采用 1~3 g/L 胶体磷酸肽,室温,时间 30~60 s。水洗采用去离子水洗。

表 2 磷化液的配方

Tab.2 Formulation of phosphating solution

序号	试剂	浓度/(g·L ⁻¹)
1	磷酸	4.0~8.0
2	磷酸二氢锌	40.0~45.0
3	柠檬酸	0.5~1.0
4	硝酸锌	40.0~45.0
5	硝酸镍	2.0~4.0
6	硝基胍	0.1~0.3

1.3 封闭处理

在完成磷化工艺后,冲洗试样表面残余磷化液,并将待封闭试样分别浸入 3 种不同的封闭剂中,其中 4210 封闭和 671 封闭根据其产品说明书使用最佳配比,封闭工艺在室温下进行,浸泡 2 min,硅酸钠封闭在 80 °C 下进行,浸泡 10 min^[14],取出试样后冷风吹干。3 种不同封闭剂的含量如表 3 所示。

1.4 性能测试

1.4.1 形貌及组成分析

使用 Nova Nano SEM450 型场发射扫描电子显

显微镜分别观察未进行封闭处理的磷化膜及 3 种不同封闭处理后的磷化膜的微观组织形貌,观察膜层外观,并进行分析比较。

表 3 3 种不同封闭剂的含量

Tab.3 The contents of three different blocking agents

序号	封闭剂	质量浓度/(mL·L ⁻¹)
1	4210 封闭剂	200
2	671 乳液	50
3	硅酸钠溶液	25

1.4.2 耐腐蚀性测试

采用硫酸铜点滴测试对磷化膜进行分析,常温下在待检测试样表面滴 1~2 滴点滴液,记录液滴从天蓝色变为浅黄色或浅红色的时间^[15-16],由于变色时间存在误差,为了验证试验的准确性,进行 3 组平行试验,最终取平均点滴时间。硫酸铜点滴液的配方如下表 4 所示。

表 4 硫酸铜点滴液的配方

Tab.4 Formula of copper (II) sulfate drip solution

配方组成	浓度
氯化钠(NaCl)	35 g/L
盐酸(0.1 mol/L 的 HCl)	13 mL/L
硫酸铜(CuSO ₄ ·5H ₂ O)	41 g/L

1.4.3 电化学极化曲线测试

电化学极化曲线的测试是以 3.5 wt.% 的 NaCl 溶液作为溶液介质,经过不同封闭处理后的待检测试样作为工作电极,铂电极作为辅助电极,饱和甘汞电极作为参比电极。使用动电位扫描,测试扫描速率为 0.001 V/s,采样间隔为 0.001 V。

1.4.4 接触角测试

接触角测试采用 JC2000C1 型接触角测量仪,利用毛细管 1 μL 的去离子水进行测量,把样品固定在拉伸平台上,将去离子水注射到样品表面,测量液滴底部与试样表面夹角处的角度,确定不同状态下试样表面的接触角,并通过测试多次取平均值确定最终接触角大小。

2 结果与讨论

2.1 磷化膜微观形貌分析

图 1 为经过 3 种不同封闭处理后的磷化膜及未进行封闭处理的磷化膜的形貌。如图可知,未进行封闭处理的磷化膜表面晶粒多为柱状结构,排列混

乱,晶粒大小不一致,且在磷化膜表面存在许多细微孔隙。在采用硅酸钠封闭后,由于未进行封闭处理的磷化膜表面疏松多孔,硅酸钠溶液在磷化膜表面发生化学反应,生成的化合物(如 ZnSiO₃)会起到填充磷化膜表面孔隙的效果,这使得磷化膜表面的缺陷得以修复,有效的提高了磷化膜表面致密度,并且表面趋于平整^[17]。然而在采用 671 乳液进行封闭处理后,671 乳液都会使磷化膜上覆盖一层薄膜,这就会使其表面形貌与未进行封闭处理的磷化膜表面形貌大致相同,但经过乳液封闭后的磷化膜由于乳液膜层的覆盖,其表面略显光滑细致。采用 4210 封闭后的磷化膜表面也会覆上一层薄膜,但与 671 乳液不同的是,4210 封闭剂中含有一定成分的硅酸盐,这将会使其具有一定的填孔作用,能有效的填充磷化膜的孔隙,使其表面致密性更好。

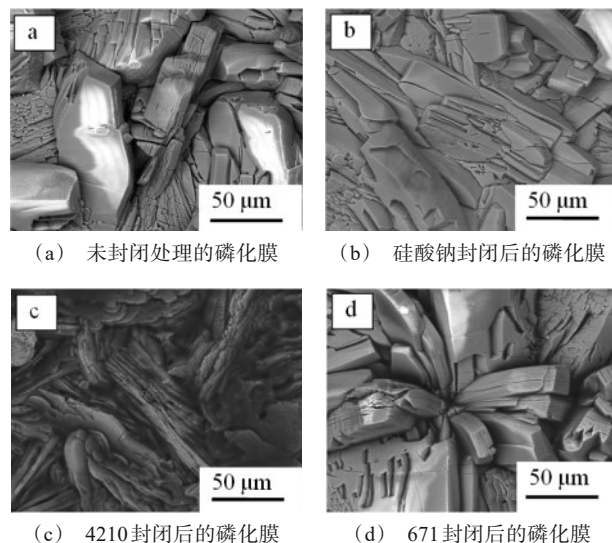


图 1 不同封闭处理后磷化膜的微观形貌

Fig.1 Microscopic morphology of phosphate coatings after different sealing treatments

2.2 不同封闭处理对磷化膜点滴时间的影响

硫酸铜液体在与 30CrMnSi 钢材料表面磷化膜进行接触后,其内部含有的 Cu²⁺穿过膜层与 30CrMnSi 钢基体表面接触,使 Cu²⁺发生还原反应,从而导致硫酸铜液体颜色发生由蓝色向红色的变化^[18-19]。如图 2 和表 5 所示,在经过硫酸铜点滴后,硅酸钠溶液封闭、671 封闭、4210 封闭 3 种不同封闭处理后的磷化膜的点滴时间都较封闭处理前磷化膜的点滴时间有所提高,而 4210 封闭磷化膜和 671 封

闭磷化膜的点滴时间分别可以达到300 s和270 s,这表明在经过不同种的封闭处理后,磷化膜的耐蚀性都有一定的提升,其中4210封闭磷化膜和671封闭磷化膜的耐蚀性提升最大,这也说明磷化膜表面覆上的一层薄膜可以在一定程度上减缓硫酸铜液滴浸入30CrMnSi钢基体表面,有效提高了磷化膜的耐蚀性。

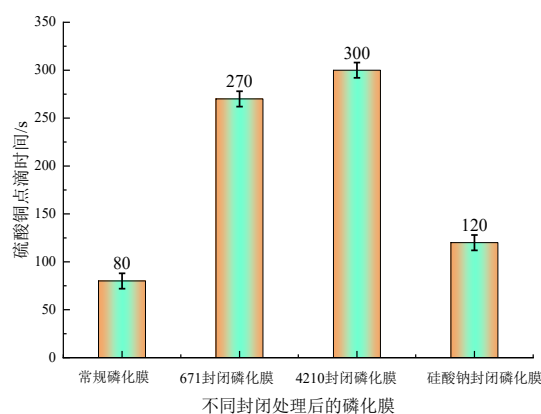


图2 不同封闭处理后磷化膜的点滴时间柱状图

Fig.2 Histograms of droplet times of phosphate coatings after different sealing treatments

表5 不同封闭处理磷化膜点滴时间的平行试验结果

Tab.5 Parallel test results of droplet time of phosphate coatings with different sealing treatments

不同封闭处理方法	点滴试验时间/s			
	1	2	3	平均
常规磷化膜封闭	70	84	86	80
671封闭磷化膜封闭	264	275	271	270
4210封闭磷化膜封闭	283	310	307	300
硅酸钠磷化膜封闭	122	123	115	120

2.3 极化曲线分析

图3为不同封闭处理后磷化膜的极化曲线图,结合表6列出的拟合结果可知四条极化曲线的自腐蚀电位从正到负依次为:4210封闭磷化膜>671封闭磷化膜>硅酸钠封闭磷化膜>常规磷化膜。且四条极化曲线的腐蚀电流密度也按照4210封闭磷化膜、671封闭磷化膜、硅酸钠封闭磷化膜、常规磷化膜的顺序依次增高。其中,4210封闭磷化膜的腐蚀电流密度最低,比其它3种磷化膜低了一个数量级,自腐蚀电位也明显要比其余3种磷化膜更正,这表明采用4210封闭处理后的磷化膜由于表面覆盖了一层薄膜且表面孔隙被有效填充,因此其腐蚀速度较慢,

耐腐蚀性能更好,耐腐蚀效果更佳。经过封闭处理的3种磷化膜的自腐蚀电位都要比未经过封闭处理的磷化膜的更正,而腐蚀电流密度比未经过封闭处理的磷化膜更小,表明经过封闭处理后,磷化膜的耐蚀性变得更好。

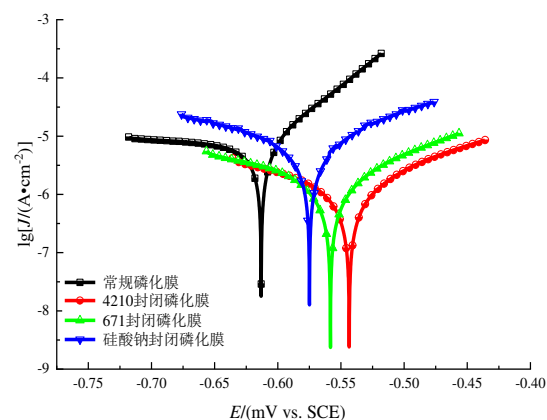


图3 不同封闭处理后磷化膜的极化曲线

Fig.3 Polarization curves of phosphating films after different sealing treatments

表6 极化曲线拟合结果

Tab.6 Polarization curves fitting results





不同封闭处理	腐蚀电位/V	腐蚀电流密度/ (A·cm ⁻²)
常规磷化膜	-0.6132	4.52×10 ⁻⁶
硅酸钠封闭磷化膜	-0.5831	3.31×10 ⁻⁶
671封闭磷化膜	-0.5516	1.6×10 ⁻⁶
4210封闭磷化膜	-0.5435	6.35×10 ⁻⁷

2.4 不同封闭处理对疏水性的影响

表7为不同封闭处理后磷化膜的接触角测试结果。可知看出,接触角数值从小到大的顺序为:常规磷化膜<硅酸钠封闭磷化膜<671封闭磷化膜<4210封闭磷化膜。结合图1进行分析,未进行封闭处理的磷化膜与硅酸钠封闭后的磷化膜表面疏水性相差不大,这是由于磷化膜在进行封闭处理后,膜层表面主要成分未发生改变,仅部分孔隙被硅酸盐填补,致使表面疏水性略微提高,而进行4210封闭及671封闭后的磷化膜表面疏水性提升较大,是因为浸泡4210封闭剂和671乳液后,磷化膜表面形成的一层薄膜,其主要成分含有硅树脂,硅树脂涂层具有较好的疏水性^[20]。当磷化膜表面疏水性提高时,硫酸铜液滴难以浸入到基体表面,导致耐蚀性有所提高。

表 7 不同封闭处理后磷化膜表面接触角及水滴形态

Tab.7 Surface contact angle and water droplet morphology of phosphating films after different sealing treatments

不同封闭处理	水滴接触角/(°)	水滴形态
常规磷化膜	74.4	
硅酸钠封闭磷化膜	76.1	
671 封闭磷化膜	85.2	
4210 封闭磷化膜	88.0	

3 结 论

(1) 采用硅酸钠溶液进行封闭处理后, 30CrMnSi 钢表面磷化膜上的孔隙被部分填充, 耐蚀性有略微提升, 疏水性提升不大。采用 671 乳液进行封闭处理后, 磷化膜表面被覆盖上一层乳液薄膜, 其表面微观形貌与未进行封闭处理前磷化膜表面微观形貌大致相同, 但其耐蚀性提升较大, 疏水性也较常规磷化膜有明显提升, 采用 4210 封闭后, 磷化膜表面致密且大多数孔隙被有效填充, 膜层表面也生成一层薄膜, 使得其耐蚀性和疏水性为 3 种不同封闭处理中最佳。

(2) 采用 3 种不同封闭处理后, 磷化膜的耐蚀性要比未进行封闭处理的磷化膜的耐蚀性要显著提高, 表明封闭处理可以有效的提高锌镍系磷化膜的耐蚀性。

(3) 采用 4210 封闭后磷化膜的耐蚀性为最佳, 这表明在进行封闭处理时既要在磷化膜表面成膜又要有效填充磷化膜孔洞, 这样才能使磷化膜的耐蚀性得到最大提升。

参考文献

- [1] 陈力, 郑辉, 刘东岳, 等. 镁合金表面锌系磷化膜及硅酸盐封闭工艺与性能[J]. 电镀与精饰, 2022, 44(3): 1-6.
- [2] Li R X, Yu Q M, Yang C P, et al. Innovative cleaner production for steel phosphorization using Zn-Mn phosphating solution[J]. Journal of Cleaner Production, 2010, 18 (10-11): 1040-1044.
- [3] 路新瀛, 王小双, 李源晋, 等. 带轧皮钢筋的高温快速镀锌镍系磷化初步研究[J]. 工业建筑 2015 年增刊 II, 2015,

45: 180-183.

- [4] 白玉伟, 陈锐. 封闭处理对工程车用件磷化膜形貌和耐蚀性的影响[J]. 电镀与精饰, 2021, 43(3): 1-5.
- [5] 董蓓, 魏星, 刘渊媛, 等. 磷化工艺对电镀锌预磷化板磷化膜质量的影响[J]. 材料保护, 2018, 51(12): 72-76.
- [6] Debnath N C. Importance of surface preparation for corrosion protection of automobiles[J]. 表面工程材料与先进技术期刊(英文), 2013, 3(1): 94-105.
- [7] 牟世辉. 锌锰系磷化膜硅烷封闭工艺研究[J]. 电镀与精饰, 2012, 34(7): 41-43, 46.
- [8] 江西, 胡哲, 黎冬瑛, 等. 镀锌层无铬封闭工艺研究[J]. 电镀与涂饰, 2014, 33(23): 1020-1023.
- [9] 马永纯, 徐敏. 硅酸盐封闭对 45 钢锌锰系磷化膜耐蚀性的影响[J]. 电镀与涂饰, 2021, 40(11): 853-858.
- [10] Dechoup S, Thaiwatthana S, Chairaungsri T. Post-treatment by sodium silicate after zinc phosphating on cold-rolled steel[J]. Chiang Mai Journal of Science, 2012, 39 (1): 30-40.
- [11] 张云霞, 李亚娟. 热水和硅酸钠封孔法对镁合金磷化膜耐蚀性的影响[J]. 电镀与环保, 2014, 34(2): 37-39.
- [12] 林碧兰, 卢锦堂, 孔纲. 硅酸钠封闭后处理对磷化热镀锌钢耐蚀性的影响[J]. 腐蚀科学与防护技术, 2008, 20 (2): 114-117.
- [13] Lin B L, Lu J T. Self-healing performance of composite coatings prepared by phosphating and cerium nitrate post-sealing[J]. Journal of Wuhan University of Technology-Materials Science Edition, 2015, 30(4): 813-817.
- [14] 冉黎, 李杰. 封闭处理对钢筋磷化膜耐蚀性的影响[J]. 电镀与精饰, 2023, 45(5): 34-40.
- [15] 冯明海, 耿晓菊, 胡地荣, 等. 高温锰系磷化膜耐蚀性能测试方法研究[J]. 信阳师范学院学报(自然科学版), 2011, 24(3): 377-379.
- [16] 中华人民共和国航空工业标准. HB 5063-1996 钢铁零件磷化膜层质量检验[S]. 北京:中国航空工业总公司三〇一研究所出版, 1996.
- [17] 邵红红, 陈婷婷, 祁昌洋, 等. 封闭处理对 316L 不锈钢超声场下磷化膜性能的影响[J]. 中国表面工程, 2017, 30(1): 63-69.
- [18] 冯亮. 铝合金表面硅烷化处理工艺及膜层性能研究[D]. 秦皇岛: 燕山大学, 2015.
- [19] 闫星宇, 白术波, 肖围. 纳米 SiO₂ 协同稀土铈对铝管表面硅烷膜的耐蚀性研究[J]. 电镀与环保, 2010, 30(3): 36-40.
- [20] 王伟, 张大伟, 黄元申, 等. 亲水性 TiO₂ 的研究进展[J]. 激光杂志, 2012, 33(2): 1-2.