

锌锰系磷化膜硅酸钠封闭工艺研究

安成强¹, 刘新院², 陈梨², 程涛², 郝建军^{1,2}

(1. 沈阳理工大学 环境与化学工程学院, 沈阳 110159;

2. 重庆建设工业(集团)有限责任公司, 重庆 400054)

[摘要] 通过单因素对比实验,研究了硅酸钠浓度、添加剂以及封闭时间、封闭温度等对磷化膜封闭效果的影响,获得了最佳封闭工艺。采用加速腐蚀实验方法和电化学测试技术,将硅酸盐封闭的效果与铬酸盐封闭进行了对比,并探讨了封闭机理。结果表明:硅酸钠封闭后,磷化膜中性盐雾试验(NSS)24 h未见腐蚀,自腐蚀电位正移,自腐蚀电流明显降低;硅酸钠封闭是通过形成硅酸盐沉淀封闭磷化膜的微小凹陷处,从而提高磷化膜耐蚀性的。

[关键词] 硅酸盐; 封闭; 磷化膜; 耐蚀性

[中图分类号] TG174.451

[文献标识码] A

[文章编号] 1001-3660(2012)03-0084-03

The Study on Process of Sodium Silicate Sealing for Zinc-manganese Phosphate Coating

AN Cheng-qiang¹, LIU Xin-yuan², CHEN Li², CHENG Tao², HAO Jian-jun^{1,2}

(1. School of Environmental and Chemical Engineering, Shenyang Ligong University, Shenyang 110159,

China; 2. Chongqing Jianshe Industries CO., LTD., Chongqing 400054, China)

[Abstract] By single factor experiment, the best sealing process was obtained after studying the influence of the concentration of sodium silicate, the additives, sealing time and sealing temperature on the the sealing effect of phosphate coating. The sealing effect of silicate and chromate salt was compared by the accelerated corrosion experiment method and electrochemical test technology and the mechanism of sealing was explored. The results show that after sealing by sodium silicate, the phosphate coating has not seen the corrosion after 24 hours' neutral salt spray test and corrosion potential moves positively while the corrosion current reduces significantly; The sodium silicate sealing can improve the corrosion resistance of the phosphate coating because of the silicate deposite which can seal the hollow of the phosphate coating.

[Key words] sodium silicate; sealing; phosphate; corrosion resistance

金属表面磷化处理在汽车、船舶、航空、军工、机械等领域应用广泛^[1]。锌锰系磷化是磷化处理的重要分支,锌锰系磷化膜不仅具有防腐、减摩、绝缘和装饰作用,而且外观呈现黑色,可以减少仪器表面的漫反射,消除反光,有利于隐蔽等光学性能。但是锌锰系磷化膜的耐蚀性能较差,传统的处理方法是采用含铬酸盐的处理液封闭或高温油煮封闭。含铬封闭液成分简单,操作容易,但封闭液中含有六价铬,存在污染环境的问题;而高温油煮封闭能耗大,对操作环境的污染大^[2-3]。因此,需开发低污染的磷化封闭液。

硅酸钠可作为金属缓蚀剂,因其具有无污染、无毒、价格便宜等优点,在表面处理领域得到了广泛的应用^[4],文中研究了以硅酸钠为主要成分的磷化膜封闭

处理工艺。

1 实验

基材为普通碳钢片,其规格为 60 mm×40 mm×0.5 mm,处理的流程如下:打磨→化学除油→热水洗(50~60℃)→冷水洗→酸洗→冷水洗→表调(磷酸肽表调液)→磷化→常温水洗→封闭(硅酸钠封闭剂)→干燥。化学除油采用 5%(文中涉及含量的百分数均为质量分数)的金属洗涤剂水溶液,温度为 80℃,洗净为止。酸洗在常温下进行,采用 5%的 HCl 溶液。磷化液配方及磷化工艺参数如下:Zn(H₂PO₄)₂·2H₂O 20 g/L,马日夫盐 30 g/L,Zn(NO₃)₂·6H₂O 8 g/L,

[收稿日期] 2012-04-05; **[修回日期]** 2012-05-08

[作者简介] 安成强(1962—),男,硕士,教授,主要研究方向为材料表面处理、金属腐蚀与防护。

Mn(NO₃)₂ 20 g/L,发黑促进剂 12.4 g/L,稳定剂 2.8 g/L,总酸度 60~70,游离酸度 10~12。

磷化膜进行封闭处理后,采用盐水浸泡实验和中性盐雾实验测定其耐蚀性。用 CHI650A 电化学工作站进行电化学性能测试,测试在 3.5%的 NaCl 溶液中进行,温度为 25℃,参比电极为饱和甘汞电极(SCE),辅助电极为铂电极。测试极化曲线时,电位扫描速度为 0.005 V/s;测试交流阻抗时,扫描频率范围为 100 kHz~10 mHz。

2 结果与讨论

2.1 硅酸钠浓度的确定

通过对比实验,初步确定封闭工艺为:封闭液温度 80℃,封闭时间 10 min,封闭后吹干。用不同浓度的硅酸钠溶液对磷化后的试样进行封闭处理,其加速腐蚀试验结果见表 1。

表 1 硅酸钠溶液浓度对试样耐蚀性的影响

Tab.1 The influence of concentration of the sodium silicate on the corrosion resistance of sample

硅酸钠 /(g·L ⁻¹)	5%NaCl 浸泡出现 蚀点时间/h	盐雾实验 24 h 腐蚀率/%
1	8	100
3	18	65
5	26	10
8	30	5
10	40	5
15	48	5

由表 1 可知,硅酸钠质量浓度大于 8 g/L 时,试片的耐蚀性较好,24 h 盐雾腐蚀率不再随硅酸钠用量的变化而变化,因此确定封闭液中硅酸钠质量浓度为 8 g/L。

2.2 添加剂的确定

为提高封闭效果,研究了硫脲、钼酸钠、硝酸铈作为添加剂加入硅酸钠封闭液中对磷化膜封闭效果的影响。封闭液中硅酸钠质量浓度 8 g/L,封闭液温度 80℃,封闭时间 10 min,封闭后吹干。实验结果见表 2。

表 2 添加剂对试样耐蚀性的影响

Tab.2 The influence of additives on the corrosion resistance of sample

硫脲 /(g·L ⁻¹)	盐雾实验 24 h 腐蚀 率/%	钼酸 钠/(g·L ⁻¹)	盐雾实验 24 h 腐蚀 率/%	硝酸 铈/(g·L ⁻¹)	盐雾实验 24 h 腐蚀 率/%
0	5	0	5	0	5
1	7	1	6	1	4
3	0	3	6	3	4
5	0	5	6	5	3
7	0	7	6	7	3

由表 2 可知,加入的添加剂对封闭效果都有一定的影响,钼酸钠和硝酸铈对封闭膜耐蚀性的影响程度小,而硫脲能较大幅度地提高膜层的耐腐蚀性能。经实验确定,在硅酸钠封闭液中可加入 3 g/L 硫脲。

2.3 硅酸钠封闭工艺的确定

采用含硅酸钠 8 g/L,硫脲 3 g/L 的封闭液,研究封闭温度和时间对磷化膜耐蚀性的影响,结果见表 3。由表 3 可知,封闭温度 80℃,封闭时间长于 10 min 时,试片的耐蚀性最好。

表 3 封闭温度和时间对试样耐蚀性的影响

Tab.3 The influence of the sealing temperature and time on the corrosion resistance of sample

封闭温度/℃	封闭时间/min	盐雾实验 24 h 腐蚀率/%
70	5	2
	10	1
	15	1
80	5	0.5
	10	0
	15	0
90	5	1
	10	0
	15	0

2.4 与铬酸盐封闭的对比

2.4.1 中性盐雾实验分析

将磷化试片、硅酸钠封闭的磷化试片、铬酸盐封闭的磷化试片进行 3 个周期(24 h 为 1 个周期)的 NSS 试验。铬酸盐封闭工艺为:K₂Cr₂O₇ 50 g/L,温度 70℃,处理时间 10 min。NSS 试验后,试片腐蚀面积随盐雾时间的变化如图 1 所示。

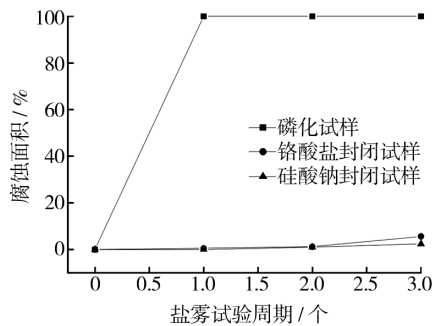


图 1 试样的 NSS 试验结果

Fig. 1 The NSS test results of the sample

从图 1 可以看出,磷化试片在 1 个周期后就全部锈蚀;硅酸盐封闭试样经 3 个喷雾周期后,腐蚀面积仍与铬酸盐封闭试样接近,说明硅酸盐封闭能明显提高磷化膜的耐蚀性。

2.4.2 极化曲线分析

图 2 为磷化试片、硅酸钠封闭的磷化试片和铬酸盐封闭的磷化试片在 3.5%NaCl 溶液中的 Tafel 极化

曲线,表 4 为电化学软件采用直线外推法得到的 Tafel 极化曲线相关参数。可以看出,封闭磷化膜的极化曲线都向左移动,自腐蚀电位正移,自腐蚀电流密度减小。说明磷化膜经过封闭处理后,阴、阳极反应均受到抑制。此外,从图 2 和表 4 还可以看出,硅酸钠封闭的磷化膜耐蚀性略高于铬酸盐封闭的磷化膜。

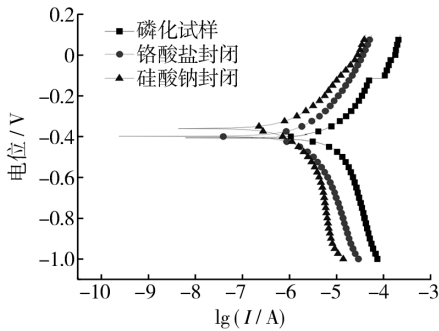


图 2 试样的 Tafel 极化曲线
Fig. 2 The Tafel polarization of the sample

表 4 极化曲线相关参数

Tab. 4 The parameters of the polarization curve

试样	E_{corr}/V	$I_{\text{corr}}/(\times 10^{-6} \text{ A})$
磷化试片	-0.407	7.232
铬酸盐封闭	-0.399	1.351
硅酸钠封闭	-0.316	1.179

2.4.3 EIS 图谱分析

图 3 为磷化试片、硅酸钠封闭的磷化试片和铬酸盐封闭的磷化试片在 3.5%NaCl 溶液中的 EIS 图谱。

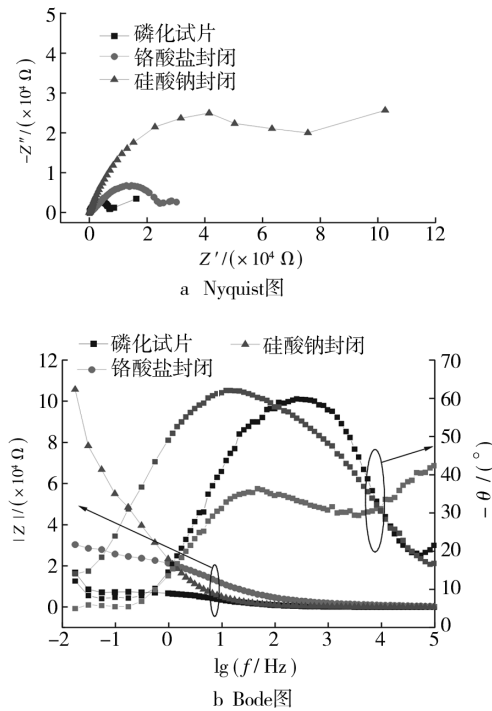


图 3 试样的 EIS 图谱
Fig. 3 The EIS pattern of the sample

由图 3a 可知,三种试样在高频都显示出半圆形的容抗弧,且封闭磷化膜的容抗弧比未封闭磷化膜大得多,说明封闭后,磷化膜的耐蚀性增加了。未封闭磷化膜在低频部分出现了 45°的直线,说明在低频部分出现了 Warburg 阻抗,即未封闭磷化膜的腐蚀靠扩散控制;铬酸盐封闭的磷化膜在低频部分出现了小的容抗弧,说明铬酸盐封闭的磷化膜有 2 个时间常数;硅酸钠封闭的磷化膜在低频处并没出现典型的 45°直线,而是略小于 45°,Bode 图谱的 $\theta-\lg f$ 曲线上,硅酸钠封闭的磷化膜也只有 1 个峰值,说明其只有 1 个时间常数,该小于 45°的倾斜直线说明硅酸钠封闭的磷化膜在低频处出现了变形的 Warburg 阻抗,表明其腐蚀靠扩散控制,和未封闭磷化膜的腐蚀机理类似。分析认为,硅酸钠封闭磷化膜可能通过形成硅酸盐沉淀来堵住磷化膜的微小细孔,并没有在磷化膜上再形成一层硅酸盐膜层。根据 Bode 图谱的 $|Z|-\lg f$ 曲线,封闭磷化膜在所测的频率范围内,阻抗值大幅度提高,且有硅酸钠封闭>铬酸盐封闭>未封闭磷化膜,这也说明硅酸钠封闭磷化膜的耐蚀性高于铬酸盐封闭磷化膜。

2.4.4 硅酸盐封闭磷化膜的 SEM 形貌

经过硅酸盐封闭的磷化膜的微观形貌见图 4。由图 4a 可以看出,在磷化结晶结合处出现了大量的硅酸盐。由图 4b 和 c 可知,在磷化膜表面生成了比较均匀的硅酸盐。分析表明,经过硅酸盐封闭后,磷化膜表面形成了一层硅酸盐沉淀,封闭了磷化膜的微小细孔,因此使磷化膜的耐蚀性明显提高。

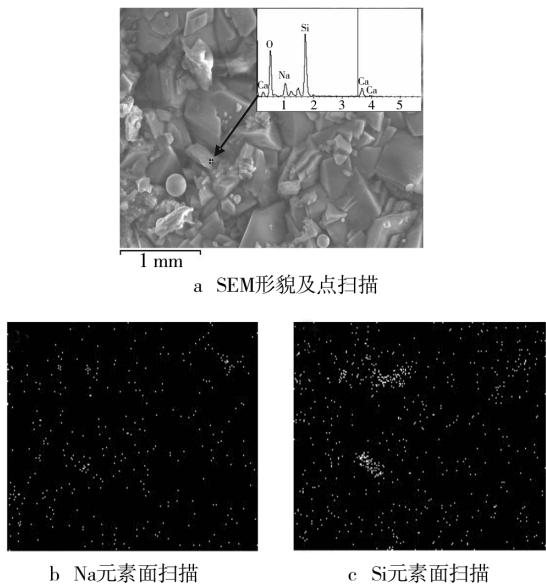


图 4 硅酸盐封闭磷化膜的微观形貌
Fig. 4 The morphology of the phosphate film by the silicate sealing

表 2 等效电路拟合数据
Tab.2 Fitting data of the equivalent circuit

样品	$R_s/(\Omega \cdot \text{cm}^2)$	$Q(\text{S} \cdot \text{s}^n \cdot \text{cm}^{-2})$	n	$R/(\Omega \cdot \text{cm}^2)$	$C/(\text{F} \cdot \text{cm}^{-2})$	$R_{ct}/(\Omega \cdot \text{cm}^2)$
Sn/Fe/Al	20.38	9.172×10^{-6}	0.723 6	7.401	2.888×10^{-6}	7.484×10^4
Sn/Ni/Al	19.03	4.291×10^{-6}	0.718 8	11.23	1.874×10^{-6}	2.330×10^5

现为铁或镍中间层的腐蚀性能,从而导致腐蚀电流、腐蚀电位、腐蚀电阻出现较大的差别。

2.4 镀锡层可焊性比较

通过镀锡层焊料润湿时间测试,Sn/Fe/Al 和 Sn/Ni/Al 镀层在 2 s 之内均能达到完全润湿,表明镀锡层的焊料润湿性并未由于中间层的不同而受到影响。但这种测试方法只是简单地检验了焊料润湿性,并不能完全代表镀锡层的钎焊性能,后续研究还需要对焊接强度、焊接缺陷等各项钎焊性能进行进一步测试。

3 结论

- 1) 镀液中 KBr 质量浓度为 25~30 g/L、抗坏血酸质量浓度为 1.5~2 g/L,镀液 pH 值 3.0 ± 0.2 ,操作温度 50~60 ℃,电流密度在 3~3.5 A/dm² 时,可获得外观合格、结合力良好的镀层。
- 2) 采用优化的工艺条件进行电镀,所得镀铁层及后续镀锡层可达到与镀镍同样良好的结合力。
- 3) 以铁为中间层,在镀锡层较薄且孔隙率高的情况下,其耐蚀性较镀镍中间层差。下一步需要研究镀锡层厚度、镀锡液的分散能力及镀锡层孔隙率等因素对 Sn/Fe/Al 镀层耐蚀性的影响,并设法提高镀层耐蚀性。
- 4) 以铁代镍作中间层,焊料 2 s 内完全润湿镀锡层,同样可达到较强的焊料润湿性,后续研究仍需进一步测试镀层的各项钎焊性,找出不足之处,并设法改进。

(上接第 86 页)

3 结论

- 1) 确定硅酸盐封闭液的组成及封闭工艺条件为:硅酸钠质量浓度为 8 g/L,硫脲质量浓度 3 g/L,封闭时间 10 min,封闭温度 80 ℃。
- 2) 磷化膜经过硅酸盐封闭后,Tafel 极化曲线左移,自腐蚀电流密度减小。通过 EIS 分析可知,硅酸钠封闭并非在磷化膜上形成一层硅酸盐膜层,而是形成的硅酸盐沉淀封闭在磷化膜的微小凹陷处,从而提高了磷化膜的耐蚀性,中性盐雾试验(NSS)24 h 无锈蚀。

[参 考 文 献]

[1] 张士林,任颂赞.简明铝合金手册[M].上海:上海科学技术文献出版社,2006.

[2] 潘复生,张丁非.铝合金及应用[M].北京:化学工业出版社,2006.

[3] 崔浩.纯铝焊接技术探讨[J].安徽师范大学学报(自然科学版),2003,26(4):367-369.

[4] 张军,邢卓.铝制管道的焊接[J].现代焊接,2010(3):39-41.

[5] 张允诚,胡如楠,向荣.电镀手册[M].北京:国防工业出版社,2007.

[6] 唐心坦.镀铁技术在国内的进展[J].电镀与环保,1995,15(3):8-12.

[7] 李明.氨基磺酸盐镀铁工艺的研究[J].表面技术,1990,19(6):1-6.

[8] 宋树林.以抗坏血酸为稳定剂镀铁[C]//天津市电镀工程学会第四次学术会议.天津:天津市电镀工程学会,1983.

[9] 耿秋菊,冯立明,夏祥华.低温氯化物电镀铁溶液的稳定剂研究[J].电镀与涂饰,2007,26(8):14-16.

[10] 吴水清.氨基磺酸盐在电镀工业中的应用[J].表面技术,1991,20(4):6-11.

[11] 李明.添加剂对氨基磺酸盐镀铁液稳定性的影响[J].电镀与环保,1998,8(3):4-8.

[12] GB/T 5270-2005,金属基体上的金属覆盖层、电沉积和化学沉积层覆盖强度试验方法评述[S].

[13] GB/T 9286-1998,色漆和清漆、漆膜的划格试验[S].

[14] 朱宏伟,王佳,李言涛,等.酸性介质中溴离子对铁阳极溶解行为的研究[J].海洋科学集刊,1997,38:121-126.

[15] 姚能富.镀铁的研究[J].西安公路学院学报,1994,14(4):125-127.

[参 考 文 献]

[1] 杨红玉,陈良.钢铁中温黑色磷化新工艺[J].表面技术,2000,29(5):41-43.

[2] 王建平.实用磷化及相关技术[M].第 1 版.北京:机械工业出版社,2009:11.

[3] 陈春成.钢铁的磷化工艺技术[J].电镀与精饰,2000,22(1):50-52.

[4] 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):114-116.