doi：10.3969/j.issn.1001-3849.2021.03.001

封闭处理对工程车用件磷化膜形貌和耐蚀性的影响

白玉伟*，陈锐
（河北工业职业技术学院，河北 石家庄 050091）

摘要： 使用以硅酸钠为主成分的封闭液对工程车用件表面的锌钙系磷化膜进行封闭处理。选取封闭液中硅酸钠的浓度、封闭时间和封闭液温度作为影响因素，并以电荷转移电阻和耐硫酸铜腐蚀时间作为评价指标，通过单因素实验考察了封闭处理工艺条件对封闭处理后的磷化膜耐蚀性的影响。结果表明：硅酸钠的浓度和封闭时间对封闭处理后的磷化膜耐蚀性都有较明显的影响，适当增加硅酸钠的浓度以及延长封闭时间有助于改善磷化膜的耐蚀性，而封闭液温度对封闭处理后的磷化膜耐蚀性的影响程度相对较小。当硅酸钠的浓度为 12 g/L、封闭时间为 16 min、封闭液温度约 75 ℃，封闭处理后的磷化膜表面趋于平整，致密度较高，其耐蚀性较封闭处理前的磷化膜有明显改善。封闭处理可以进一步增强锌钙系磷化膜对基体的保护作用。

关键词： 封闭处理；锌钙系磷化膜；形貌；耐蚀性
中图分类号： TB43　　**文献标识码：** A

Effect of Sealing Treatment on Morphology and Corrosion Resistance of Phosphating Film on Engineering Vehicle Parts

BAI Yuwei*, CHEN Rui
(Hebei College of Industry and Technology, Shijiazhuang 050091, China)

Abstract: The zinc-calcium phosphating film on the surface of engineering vehicle parts was sealing treated with the sealing solution with sodium silicate as the main component. The concentration of sodium silicate in sealing solution, sealing time and temperature of sealing solution were selected as the influencing factors, and the charge transfer resistance and corrosion resistance time of copper sulfate were taken as the evaluation indexes. Through single factor experiment, the influence of sealing treatment process conditions on the corrosion resistance of the phosphating film after sealing treatment were investigated. The results showed that both the concentration of sodium silicate and sealing time have an obvious influence on the corrosion resistance of the phosphate film after sealing treatment. Appropriately increase of the concentration of sodium silicate and extension of sealing time were helpful to improve the corrosion resistance of phosphate film, while the temperature of sealing solution has a relatively small influence on the corrosion resistance of the phosphate film after sealing treatment. When the concentration of sodium silicate was 12 g/L, sealing time was 16 min and temperature of sealing solution was about 75 ℃, the phosphating film after sealing treatment has a flat surface and compact microstructure, its corrosion resistance was significantly improved compared with the phosphating film before sealing treatment. Sealing treatment can further improve the protective effect of zinc-calcium phosphating film to the substrate.

收稿日期： 2020-08-02　　**修回日期：** 2020-09-07
通信作者： 白玉伟，cangzhou_139@163.com
基金项目： 河北省科学技术研究与发展计划项目(09201812E)

Keywords: sealing treatment; zinc-calcium phosphating film; morphology; corrosion resistance

磷化膜是由不同形态的晶粒相互结合并覆盖于基体表面而形成，由于晶粒并非有规律地排列，这就意味着晶粒之间存在着缝隙。如果不进行封闭处理，磷化膜的保护作用是有限的，很难对基体提供足够的保护[1,2]。因此，钢铁、锌、铝等金属材料经过磷化处理后通常再进行封闭处理，目的是进一步增强磷化膜对基体的保护作用。

在工业中普遍使用以重铬酸钾或铬酐为主成分的封闭液对磷化膜进行封闭处理，这种封闭液虽然稳定性较好，但是含有毒性成分，会对环境造成严重污染[3,4]。在倡导环保理念的背景下，学者们致力于开发以低污染乃至无污染的物质为主成分的封闭液对磷化膜进行封闭处理。目前，以低污染的硅酸钠为主成分的封闭液得到了初步应用，国内已有一些学者使用该封闭液对锌锰系磷化膜、锌系磷化膜和锰系磷化膜进行封闭处理[5-7]，但是未使用该封闭液对锌钙系磷化膜进行封闭处理。虽然锌钙系磷化膜相对致密，进行封闭处理仍然很有必要，有助于进一步增强锌钙系磷化膜对基体的保护作用。因此，笔者使用以硅酸钠为主成分的封闭液对工程车用件表面的锌钙系磷化膜进行封闭处理，旨在进一步增强锌钙系磷化膜对基体的保护作用。

1 实 验

1.1 封闭处理流程和工艺条件

工程车用件经锌钙系磷化处理后，用304不锈钢丝悬挂放入以硅酸钠为主成分的封闭液（如表1所示）中进行封闭处理。通过水浴加热使封闭液受热均匀，便于调控其温度，分别控制在55 ℃、65 ℃、75 ℃、85 ℃、95 ℃。封闭时间分别为4 min、8 min、12 min、16 min、20 min。

表1 封闭液的具体成分

Tab.1 Specific composition of sealing solution

试剂	浓度/(g•L^{-1})
硅酸钠	2～15
钼酸钠	2.5

选取封闭液中硅酸钠的浓度（$c_{硅酸钠}$）、封闭时间（$t_{封闭}$）和封闭液温度（$t_{封闭液}$）作为影响因素，分别进行单因素实验，实验设计如表2所示。

表2 单因素实验设计

Tab.2 Single factor experimental design

实验组编号	影响因素取值		
	$c_{硅酸钠}$/(g•L^{-1})	$t_{封闭}$/min	$t_{封闭液}$/℃
1	2～15	16	75
2	12	16	55～95
3	12	4～20	75

1.2 封闭处理前后的磷化膜表征与测试

1.2.1 形貌表征

使用日立S-4800型场发射扫描电镜和三维形貌仪表征磷化膜的微观形貌和三维表面形貌。

1.2.2 耐蚀性测试

电化学方法与非电化学方法相结合，对磷化膜的耐蚀性进行测试。电化学方法即使用PARSTAT 2273型电化学工作站测试磷化膜的阻抗谱，测试环境为3.5% NaCl溶液，其温度控制在25 ℃。使用Zview软件拟合阻抗谱得到电荷转移电阻（R_{ct}）等电化学参数。非电化学方法即硫酸铜点滴实验，参照GB/T 6807-2001执行。

2 结果与讨论

2.1 封闭处理工艺条件对封闭处理后的磷化膜耐蚀性的影响

以电荷转移电阻和耐硫酸铜腐蚀时间作为评价封闭处理后的磷化膜耐蚀性的指标，一般来说，电荷转移电阻越大，耐硫酸铜腐蚀时间越长，意味着磷化膜的耐蚀性越好[8,9]。

2.1.1 封闭液中硅酸钠的浓度的影响

当封闭液温度和封闭时间保持不变时，封闭液中硅酸钠的浓度对电荷转移电阻和耐硫酸铜腐蚀时间的影响如图1、2所示。由图1可见，硅酸钠浓度为2 g/L时，电荷转移电阻最小，约为965 Ω·cm^2，随着硅酸钠的浓度从2 g/L增加到15 g/L，电荷转移电阻呈现出先增大后减小的变化趋势。由图2可见，硅酸钠的浓度为2 g/L时，耐硫酸铜腐蚀时间最短，约为105 s。随着硅酸钠的浓度从2 g/L增加到15 g/L，耐硫酸铜腐蚀时间呈现出先延长后缩短的趋势。当硅酸钠的浓度为12 g/L时，电荷转移电阻达到最大值4.120 kΩ·cm^2，相比于硅酸钠的浓度为2 g/L时的电荷转移电阻增大了近3.3倍。耐硫酸铜

腐蚀时间达到最长 162 s,相比硅酸钠浓度为 2 g/L 时的耐硫酸铜腐蚀时间延长了近 60 s。

这表明硅酸钠的浓度对封闭处理后的磷化膜耐蚀性有较明显的影响,其原因是硅酸钠的浓度较低时,硅酸钠与磷化膜发生化学反应的条件不充分,使得硅酸钠对磷化膜的封闭效果不理想。而硅酸钠的浓度过高时,封闭液的 pH 值随之升高,可能导致已经形成的磷化膜发生一定程度的溶解,磷化膜的完整性遭到破坏。因此,需将硅酸钠的浓度控制在一定范围内,才能保证封闭处理后的磷化膜具有较好的耐蚀性。

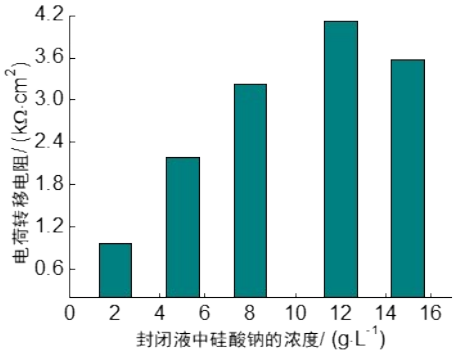


图 1　封闭液中硅酸钠浓度对电荷转移电阻的影响

Fig.1　Effect of concentration of sodium silicate in sealing solution on charge transfer resistance

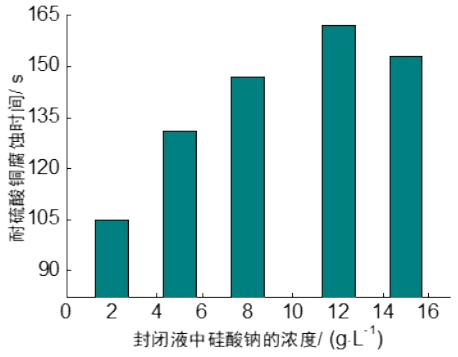


图 2　封闭液中硅酸钠浓度对耐硫酸腐蚀时间的影响

Fig.2　Effect of concentration of sodium silicate in sealing solution on corrosion resistance time of copper sulfate

2.1.2　封闭时间的影响

当封闭液中硅酸钠的浓度和封闭液温度保持不变时,封闭时间对电荷转移电阻和耐硫酸铜腐蚀时间的影响如图 3、4 所示。由图 3 可见,随着封闭时间从 4 min 延长到 16 min,电荷转移电阻相应地从 1.462 kΩ·cm² 增大到 4.120 kΩ·cm²,这表明适当延长封闭时间有助于改善磷化膜的耐蚀性。然而,随着封闭时间从 16 min 继续延长到 20 min,电荷转移电阻从 4.120 kΩ·cm² 减小到 3.735 kΩ·cm²,这表明封闭时间太长会导致磷化膜的耐蚀性有所降低。由图 4 可见,随着封闭时间从 4 min 延长到 16 min,耐硫酸铜腐蚀时间相应地从 118 s 延长到 162 s。然而,随着封闭时间从 16 min 继续延长到 20 min,耐硫酸铜腐蚀时间相应地从 162 s 缩短到 152 s。

封闭时间同样对封闭处理后的磷化膜耐蚀性有较明显的影响。当封闭时间太短时,硅酸钠与磷化膜发生化学反应的条件不充分,难以有效改善磷化膜的致密性,所以封闭效果不理想。然而,封闭时间过长同样会导致已经形成的磷化膜在反应周期内发生一定程度的溶解。相比较来看,封闭时间为 16 min 左右,封闭处理后的磷化膜耐蚀性相对最好。

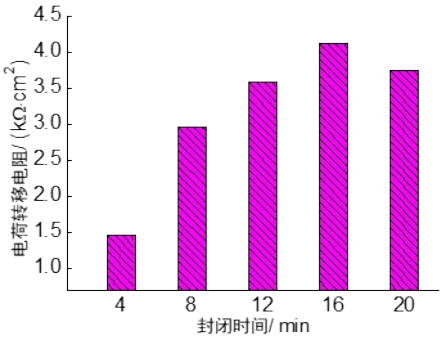


图 3　封闭时间对电荷转移电阻的影响

Fig.3　Effect of sealing time on charge transfer resistance

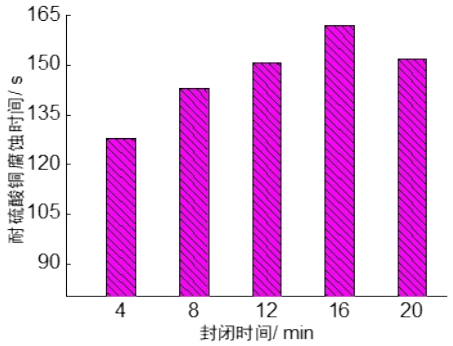


图 4　封闭时间对耐硫酸铜腐蚀时间的影响

Fig.4　Effect of sealing time on corrosion resistance time of copper sulfate

2.1.3　封闭液温度的影响

当封闭液中硅酸钠的浓度和封闭时间保持不变时,封闭液温度对电荷转移电阻和耐硫酸铜腐蚀

时间的影响如图5、6所示。由图5和图6可见，随着封闭液温度从55 ℃升高到95 ℃，电荷转移电阻和耐硫酸铜腐蚀时间分别呈现出先增大后减小、先延长后缩短的趋势，前者与图1和图3呈现出的趋势相同，后者与图2和图4呈现出的趋势相同。

封闭液温度影响硅酸钠与磷化膜的化学反应速率，进而关系到硅酸钠对磷化膜的封闭效果。封闭液温度升高固然会使硅酸钠与磷化膜的化学反应速率加快，但是从电荷转移电阻和耐硫酸铜腐蚀时间随着封闭液温度升高的变化幅度来看，封闭液温度对封闭处理后的磷化膜耐蚀性的影响程度不如封闭液中硅酸钠的浓度和封闭时间。即便如此，为了保证封闭液成分稳定，封闭液温度不宜过高，控制在75 ℃左右最佳。

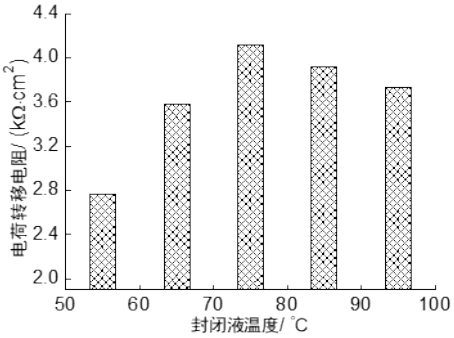


图5 封闭液温度对电荷转移电阻的影响

Fig.5 Effect of temperature of sealing solution on charge transfer resistance

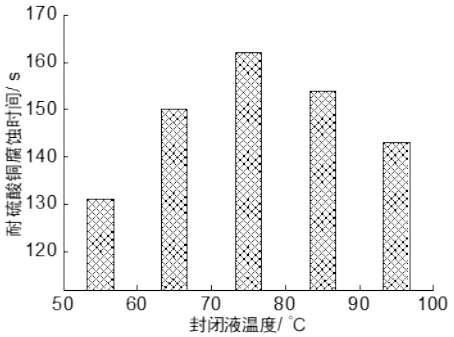


图6 封闭液温度对耐硫酸铜腐蚀时间的影响

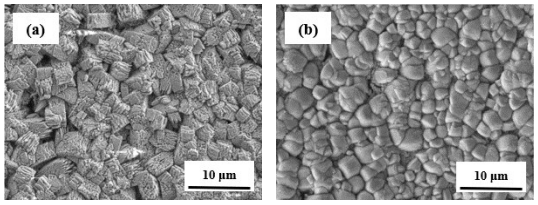
Fig.6 Effect of temperature of sealing solution on corrosion resistance time of copper sulfate

综合以上分析，封闭液中硅酸钠的浓度和封闭时间对封闭处理后的磷化膜耐蚀性都有较明显的影响，适当增加硅酸钠的浓度以及延长封闭时间有助于改善磷化膜的耐蚀性，而封闭液温度对封闭处理后的磷化膜耐蚀性的影响程度不如硅酸钠的浓度和封闭时间。当硅酸钠的浓度为12 g/L、封闭时间为16 min、封闭液温度为75 ℃左右，封闭处理后的磷化膜耐蚀性相对最好。

2.2 封闭处理前后的磷化膜形貌和耐蚀性

2.2.1 封闭处理前后的磷化膜微观形貌

图7所示为封闭处理前后的磷化膜微观形貌。由图7(a)可见，封闭处理前的磷化膜晶粒之间有不均匀且不规则的缝隙，局部较深，从磷化膜表面延伸到与基体的分界面。由于缝隙的存在导致磷化膜不太致密，表面整体上不平整。由图7(b)可见，封闭处理后的磷化膜致密性得以改善，晶粒之间的缝隙被填补，使磷化膜表面趋于平整。



(a)封闭处理前的磷化膜 (b)封闭处理后的磷化膜

图7 封闭处理前后的磷化膜微观形貌

Fig.7 Micromorphology of the phosphating films before and after sealing treatment

2.2.2 封闭处理前后的磷化膜三维表面形貌

图8为封闭处理前后的磷化膜三维表面形貌。由图8(a)可见，封闭处理前的磷化膜表面呈凹凸起伏的坑洼状，整体不平整。由图8(b)可见，封闭处理后的磷化膜呈平缓的凹凸起伏，整体较平整。进一步证明了封闭处理使磷化膜表面趋于平整。

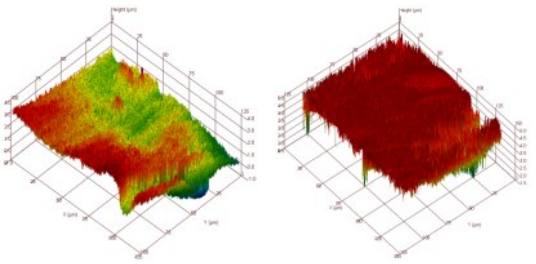
2.2.3 封闭处理前后的磷化膜耐蚀性

封闭处理前后的磷化膜电荷转移电阻和耐硫酸铜腐蚀时间如表3所示。通过对比可知，封闭处理后的磷化膜耐蚀性较封闭处理前的磷化膜有明显改善。因此，适当的封闭处理可以进一步增强锌钙系磷化膜对基体的保护作用。

2.3 封闭处理的机理探讨

硅酸钠作为一种水溶性稠状液体[10]，可以物理填充晶粒之间的缝隙(如图9所示)，对磷化膜形成过程中产生的缺陷(如缝隙、位错等)具有修补作用，使磷化膜的致密性得以改善，表面趋于平整。

封闭处理后的磷化膜同样为不导电的防护层，



(a)封闭处理前的磷化膜　　(b)封闭处理后的磷化膜

图 8　封闭处理前后的磷化膜三维表面形貌

Fig.8　Three-dimensional surface morphology of the phosphating films before and after sealing treatment

表 3　封闭处理前后的磷化膜耐蚀性比较

Tab.3　Comparison of corrosion resistance of the phosphating film before and after sealing treatment

磷化膜	电荷转移电阻 /(kΩ·cm^2)	耐硫酸铜腐蚀时间/ s
封闭处理前	2.785	141
封闭处理后	4.120	162

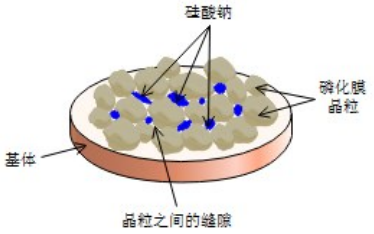


图 9　封闭处理的机理示意图

Fig.9　Schematic diagram of sealing treatment mechanism

一方面可以阻挡腐蚀介质在晶界和晶粒缝隙处积聚造成局部腐蚀和晶间腐蚀,另一方面可以阻挡水、氧气、金属和非金属离子穿透磷化膜与基体直接接触,抑制了腐蚀微电池的形成,从而延缓了基体腐蚀的发生与扩展,起到更好保护基体的作用。

3　结 论

(1)封闭液中硅酸钠的浓度和封闭时间对封闭处理后的磷化膜耐蚀性都有较明显的影响,随着硅酸钠的浓度从 2 g/L 增加到 15 g/L 以及封闭时间从 4 min 延长到 16 min,封闭后的磷化膜电荷转移电阻增大,耐硫酸铜腐蚀时间延长。封闭液温度对封闭处理后的磷化膜耐蚀性的影响程度不如封闭液中硅酸钠的浓度和封闭时间。

(2)硅酸钠浓度为 12 g/L、封闭时间为 16 min、封闭液温度为 75 ℃左右时,封闭处理后的磷化膜表面趋于平整,致密度较高。采用最佳工艺条件进行封闭处理可以进一步增强锌钙系磷化膜对基体的保护作用,从而延缓基体腐蚀的发生与扩展。

参考文献

[1] 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.
Dong B, Wei X, Liu Y Y, et al. Effect of phosphating process on the quality of phosphating film on electrogalvanized sheet[J]. Materials Protection, 2018, 51(12): 72-76(in Chinese).

[2] Debnath N C. Importance of surface preparation for corrosion protection of automobiles[J]. Journal of Surface Engineered Materials and Advanced Technology, 2013, 3(1): 94-105.

[3] 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.
Mu S H. Study of silane sealing process for zinc-manganese phosphate coating[J]. Plating & Finishing, 2012, 34(7): 41-43(in Chinese).

[4] Ishigure F, Inayoshi S. The anodized film's characteristic analysis of before and after sealing treatment[J]. Journal of the Vacuum Society of Japan, 2015, 58(12): 437-441.

[5] 安成强,刘新院,陈梨,等. 锌锰系磷化膜硅酸钠封闭工艺研究[J]. 表面技术, 2012, 41(3): 84-86.
An C Q, Liu X Y, Chen L, et al. The study on process of sodium silicate sealing for zinc-manganese phosphate coating[J]. Surface Technology, 2012, 41(3): 84-86(in Chinese).

[6] Dechoup S, Thaiwatthana D, Chairaungstri T. Post-treatment by sodium silicate after zinc phosphating on cold-rolled steel. Chiang Mai Journal of Science, 2012, 39(1): 30-40.

[7] 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.
Zhang Y X, Li Y J. Effects of hot water and Na_2SiO_3 sealing on corrosion resistance of phosphate film for magnesium alloy[J]. Electroplating & Pollution Control, 2014, 34(2): 37-39(in Chinese).

[8] Nam N D. Role of zinc in enhancing the corrosion resistance of Mg-5Ca alloys[J]. Journal of The Electrochemical Society, 2016, 163(3): 76-84.

[9] 王雷,袁琳,许育东,等. 碳钢的电解磷化工艺探究[J]. 金属功能材料, 2015, 22(3): 35-40.
Wang L, Yuan L, Xu Y D, et al. Study on the process parameters of electrolytic phosphating. Metallic Functional Materials, 2015, 22(3): 35-40(in Chinese).

[10] 刘志海,李瑞萍. 硅酸钠水玻璃制作技术方法大全[M]. 北京:化学工业出版社, 2014.