

1996-05-28

Application of Taguchi Method to Phosphate Coating

Zidong Wei

Recommended Citation

Zidong Wei. Application of Taguchi Method to Phosphate Coating[J]. *Journal of Electrochemistry*, 1996 , 2(2): Article 16.

DOI: 10.61558/2993-074X.3076

Available at: <https://jelectrochem.xmu.edu.cn/journal/vol2/iss2/16>

This Article is brought to you for free and open access by Journal of Electrochemistry. It has been accepted for inclusion in Journal of Electrochemistry by an authorized editor of Journal of Electrochemistry.

磷化过程的 Taguchi 设计

魏子栋*

(山东工业大学化学工程系, 济南 250061)

郭鹤桐

(天津大学应用化学系, 天津 300072)

摘要 通过对磷化液配方及磷化工艺的改进, 解决了磷化液沉淀多, 不稳定及磷化膜微观结构差的问题。针对钢铁磷化过程中出现的磷化膜质量与磷化面积之间的非线性关系, 应用 Taguchi 方法, 对磷化过程进行了优化, 实现了磷化膜质量与磷化件面积之间的线性关系, 磷化液连续循环使用的性能也得到根本的改进。

关键词 磷化, Taguchi 方法

磷化处理是金属表面转化处理工艺的一种。它可以改变金属表面原有的性质而提供新的物理特性或物理化学特性。在许多化学表面处理中, 磷化处理占有重要的地位。磷化膜的最大用途是作为油漆底层, 增强油漆与金属基体的结合能力以及提高漆膜的耐蚀能力。此外, 还可以作为油脂或其它防腐材料的底层; 零件在有油或无油存在下接触面摩擦运动的润滑底层, 暂时或短期的防锈层; 塑料或橡胶与金属粘接的底层等。磷化还在拔丝、拔管、冷挤压加工等工业中有着广泛的应用。可以说, 正是由于磷化工艺在冷加工工业中的应用, 才使这一工业过程在商业上获得了经济效益^[1]。

磷化的工业应用已有 80 年的历史, 但目前磷化工艺还存在着磷化液沉渣多, 性质不稳定及难维护的问题, 特别是对磷化后处理有着重要影响的磷化膜微观结构形态还没有引起国内同行的注意。本研究工作表明, 从传统的磷化工艺中获得的磷化膜呈片状结构, 这对漆的吸附以及吸附强度都是不理想的。同时, 在钢铁件上的磷化膜常呈不均匀性, 严重时肉眼就可以观察到。基于这些问题, 本文首先对磷化液的组成进行了改进, 同时应用 Taguchi 方法, 对磷化过程进行了优化设计, 最后获得了一个理想的磷化液组成和磷化工艺, 较好地解决了前面提到的问题。

1 Taguchi 方法

Taguchi 方法是由 Genichi Taguchi 博士于本世纪 40 年代末建立的, 并在日本工业界得到广泛应用, 大约在 15 年前, 这种方法传入美国^[2], 成功地应用在集成电路的优化产生, 波峰焊多参数过程的优化设计。在我国, 尚未见到应用 Taguchi 方法的报道。

1.1 Taguchi 统计函数

产品的质量总是呈正态分布, 在 Taguchi 方法统计法中, 不仅关心质量的标准值, 还注意

偏差的大小 Taguchi 提出的信噪比 S/N (Signal to noise ratio) 是一个把产品标准值与偏差合为一体的参数, 其定义为:

$$S/N = 20 \log (\bar{y}/SD) \quad (1)$$

其中 \bar{y} 和 SD 分别为平均值与标准偏差

根据实验类型的不同, Taguchi 把 S/N 分成三种情况: 越大越好 (LB), 正常最好 (NB) 和越小越好 (SB).

在 SB 情况下, 由于理想输出的平均值趋近于零, 因而方程 (1) 又可表示为

$$S/N_{SB} = -20 \log (SD) \quad (2)$$

$$\text{其中 } SD = \left[(1/n) \sum_{i=1}^n y_i^2 \right]^{1/2} \quad (3)$$

根据质量特性的互反性, SB 问题可以转化为 LB 问题, 其目标函数 S/N_{LB} 可表达为

$$S/N_{LB} = -10 \log \left[(1/n) \sum_{i=1}^n (1/y_i^2) \right] \quad (4)$$

在正常最好问题中, 理想输出值等于某一目标值, 平均值期望的平方 $E(\bar{y})^2$ 等于 $(S_m - V_e)/n$

$$S/N_{NB} = 10 \log ((1/n) (S_m - V_e)/V_e) \quad (5)$$

其中平均值变量 S_m 和样品方差 V_e 分别为

$$S_m = \left[\sum_{i=1}^n y_i \right]^2 / n \quad (6)$$

$$V_e = \sum_{i=1}^n (y_i - \bar{y})^2 / (n-1) \quad (7)$$

由于以上三种问题的目标值均为一个固定的数值, 通常称其为静态特性 在动态情况下, 理想的输出 (y) 应为某显著因素 (M) 的函数

$$y = \beta M \quad (8)$$

β 为相关因数 此时, Taguchi 建议的目标函数为

$$S/N_{\beta} = 10 \log ((1/r) (S_{\beta} - V_e)/V_e) \quad (9)$$

其中 $(S_{\beta} - V_e)/r$ 为期望值的平方 $[E(\beta)]^2$, S_{β} 为 β 平方和, 即

$$S_{\beta} = \sum_{i=1}^n (M_i y_j)^2 / \sum_{i=1}^n M_i^2 \quad (10)$$

$$r = \sum_{i=1}^n M_i^2 \quad (11)$$

1.2 Taguchi 方法实验设计

Taguchi 把影响一个工艺过程的因素分为: 控制因素, 显著因素和干扰因素

影响偏差的因素称为控制因素, 如图 1. 控制因素与输出特性之间呈非线性关系 当控制因素位于较高的水平 (A_2) 时比位于较低水平 (A_1) 有着更小的偏差 因而, 控制因素的鉴别和水平确定就成为参数设计中最重要任务之一.

不影响偏差的因素被称为显著因素 它被用来将平均值调整到指定的目标值 显著因素与

它的输出特性之间呈线性关系 磷化过程磷化时间对以磷化膜厚度为输出响应时即为一个显著因素

在实验过程中难以控制的因素称为干扰因素 将干扰因素并入参数设计是很关键的 如图 2, 控制因素在高水平 A_2 时对干扰因素 N 变化的灵敏度大于低水平 A_1 , 说明控制因素在 A_1 下具有更为稳定的输出特性

图 1 控制因素与输出之间的非线性关系
Fig 1 The nonlinear relationship between control factor(A) and its output characteristic

图 2 控制因素(A)与干扰因素(N)相互作用下的输出态性
Fig 2 The output characteristic in the presence of the interaction between control factor(A) and noise factor(N)

根据各影响因素的性质, Taguchi 动态实验设计所规定的方案如图 3 所示, 为达到减少实验次数和取得最好的 S/N_β 值, 对控制因素的正交设计, 其相应的 Taguchi 正交表有: $L_{12}(2^{11}), L_{18}(2^1 \times 3^7)$ 和 $L_{36}(2^{11} \times 3^{12})$.

1.3 Taguchi 方法与传统 OA 设计的区别

传统的 OA 设计中只研究输入参数和响应参数之间的因果关系, 它假设在因素所处的各水平下, 响应参数的偏差保持不变, 这显然有悖于图 1 和图 2 所揭示的事实 Taguchi 方法注重在生产过程中减小偏差, 它是通过在干扰因素存在的情况下, 将输出特性转换成一种能够在实验过程中衡量偏差大小的 S/N_β 来实现的 选取了较高的 S/N_β 值, 就意味着选择了具有较低偏差的生产工艺 因而从 Taguchi 设计中得出的实验方案更有利于获得质量稳定的产品 对 Taguchi 方法有兴趣的读者可以进一步阅读文献[3]

图 3 动态 Taguchi 设计实验安排
Fig 3 Taguchi experimental layout for dynamic system

2 Taguchi 方法在磷化过程的应用

2.1 磷化过程

除油 清水漂洗 除锈 清水漂洗 浸 1% 草酸 清水漂洗 磷化 清水漂洗 热风吹干

2.2 评价磷化膜质量的点滴液

10% $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 40 mL; 10% NaCl 20 mL; 0.1N HCl 1 mL

2.3 磷化膜剥离液

CrO_3 50 g; H_2O 1 000 mL; 温度 75

2.4 传统的磷化液配方^[4]

马日夫盐 30 g/L; $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ 70 g/L; NaF 3 g/L; NaNO_3 1 g/L

2.5 新磷化液组成

Mn^{2+} 0.06~0.20 mol/L; Zn^{2+} 0.20~0.40 mol/L; PO_4^{3-} 0.30~0.75 mol/L;

酸度调节剂 W-1 0.003~0.01 mol/L; 加速剂 W-2 0.02~0.05 mol/L

其中 W-1 为对磷化过程要求的 FA 和 TA 有理想调节作用的酸度调节剂 W-2 为磷化加速剂和磷化膜微观结构调整剂

2.6 磷化过程的 Taguchi 设计

控制因素与信号因素的水平如表 1 所示

表 1 实验 $L_{18}(2^1 \times 3^7)$ 的控制因素与信号因素水平设置

Tab. 1 Factors and levels for Array $L_{18}(2^1 \times 3^7)$

控制因素		水平 1	水平 2	水平 3
A 浸草酸时间	(s)	60	40	
B 磷化时间	(min)	30	20	15
C 磷化温度	()	60	40	50
D W-1	(mol/L)	0.015	0.010	0.005
E W-2	(mol/L)	0.068	0.047	0.027
F Mn^{2+}	(mol/L)	0.158	0.140	0.105
G Zn^{2+}	(mol/L)	0.423	0.740	0.265
H H_2PO_4^-	(mol/L)	0.846	0.740	0.530
信号因素		水平 1	水平 2	水平 3
M 试片面积	(cm^2)	7.23	9.31	11.13

根据 $L_{18}(2^1 \times 3^7)$ 正交表安排控制因素实验, 依公式 (7, 8, 9, 10, 11) 计算 S/N_β , 膜重量和磷化试片的面积分别对应于式 (8) 中的 y 和 M , 膜重量通过磷化膜在剥离前后的重量差求取计算所得的 S/N_β 和硫酸铜点滴后磷化膜出现粉红色斑点的时间列于表 2

表 2 正交表, S/N_{β} 和硫酸铜点滴后磷化膜出现粉红色斑点的时间(t)Tab. 2 Array, S/N_{β} and time of pink speckle advent after dropping CuSO_4 test solution

No	A	B	C	D	E	F	G	H	M1	M2	M3	S/N_{β}	t (s)
1	1	1	1	3	2	1	2	2	1	2	3	- 10.26	172
2	1	2	1	1	1	2	1	1	1	2	3	- 9.49	130
3	1	3	1	2	3	3	3	3	1	2	3	- 10.59	95
4	1	1	2	2	1	3	1	2	1	2	3	- 14.17	152
5	1	2	2	3	3	1	3	1	1	2	3	- 10.74	145
6	1	3	2	1	2	2	2	3	1	2	3	- 9.47	92
7	1	1	3	1	3	3	2	1	1	2	3	- 9.70	167
8	1	2	3	2	2	1	1	3	1	2	3	- 10.42	151
9	1	3	3	3	1	2	3	2	1	2	3	- 10.89	85
10	2	1	1	1	1	1	3	3	1	2	3	- 10.17	135
11	2	2	1	2	3	2	2	2	1	2	3	- 10.72	57
12	2	3	1	3	2	3	1	1	1	2	3	- 9.83	110
13	2	1	2	3	3	2	1	3	1	2	3	- 9.12	75
14	2	2	2	1	2	3	3	2	1	2	3	- 10.92	105
15	2	3	2	2	1	1	2	1	1	2	3	- 12.00	62
16	2	1	3	2	2	3	3	1	1	2	3	- 12.50	200
17	2	2	3	3	1	2	2	3	1	2	3	- 13.88	80
18	2	3	3	1	3	1	1	2	1	2	3	- 11.99	120

3 结果与讨论

3.1 磷化膜防腐性能与微观结构

从表 2 可以看出, 从新磷化液中获得的磷化膜硫酸铜点滴出现粉红色斑点的时间在 57~ 200 s 之间, 而传统磷化液在 50 s 下, 磷化 30 min, 其点滴时间仅有 15 s。这表明新的磷化液比传统磷化液所形成的磷化膜有着更好的耐腐蚀性能, 从两种磷化液所得的磷化膜 SEM 照片(图 4)可以看出, 传统磷化液中获得的磷化膜结构稀疏, 呈不均匀片状树枝状晶体, 而新的磷化液中获得的磷化膜致密, 均匀且呈柱状或球状。

这种优良的磷化膜结构除了具有优良的防腐效果外, 还增加了基体的有效表面积, 有利于油漆的吸附, 增强油漆与基体之间的结合力。

3.2 利用 S/N_{β} 优化磷化工艺

依表 2 的实验结果, 做出各因素水平与 S/N_{β} 的关系, 如图 5, 根据产生最高 S/N_{β} ,

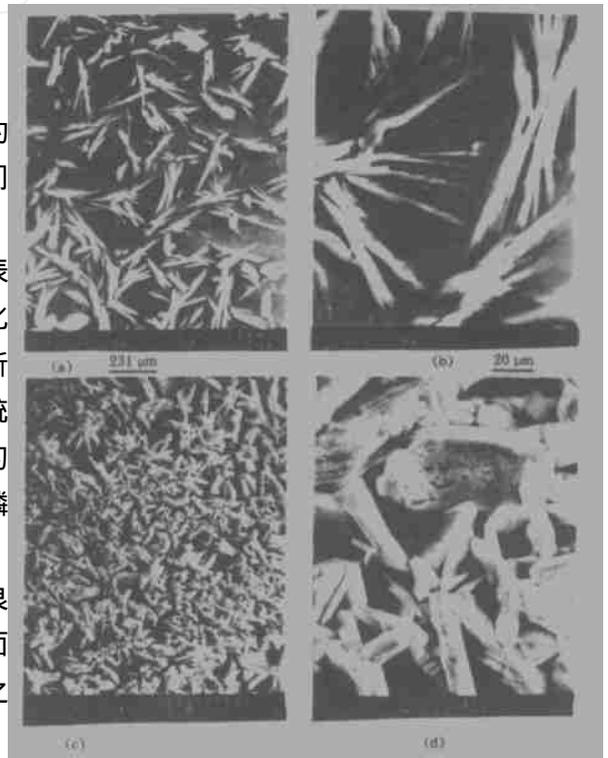


图 4 磷化膜 SEM 照片

(a) 和 (b) 传统磷化液所形成的磷化膜

(c) 和 (d) 新磷化液所形成的磷化膜

Fig. 4 SEM of phosphating film s

得出最好的磷化工艺组合为 $A_1B_3C_1D_1E_3F_2G_1H_3$

3.3 磷化膜质量与磷化面积成线性关系的实现

在 3.2 得出的最佳磷化工艺条件下, 获得的磷化膜重量与磷化试片面积之间的关系如图 6, 表明获得均匀磷化膜的工艺已经实现了。

图 5 各因素水平下磷化膜质量的 S/N_β

Fig 5 Coating weight S/N_β ratios. The subscripts represent levels

图 6 磷化膜质量与磷化面积的关系

Fig 6 Phosphates coating weight as a function of coating plate area

3.4 本磷化液的维护性能

本文提出的磷化液使用过后, 看不出任何沉淀, 静置 48 h, 底部仅出现少许沉淀物, 连续添加使用 14 个循环后, 亦能获得优良如初的磷化膜。而传统磷化液使用一次即出现大量沉淀, 过滤后补加量大, FA 和 TA 不易恢复到原始值, 其可操作性极差。

4 结 论

应用 Taguchi 方法, 可以在干扰因素存在情况下, 以最小的偏差获得最好的目标值。利用 Taguchi 方法中 S/N_β 值获得了最佳磷化工艺, 实现了磷化膜与磷化试片面积之间的线性关系。有机加速剂 W-2 和酸度调节剂 W-1 的联合使用, 不仅可减少磷化过程的沉淀物而且可获得微观结构优良的磷化膜。本文提出的磷化液比传统磷化液可操作性好, 其应用前景将十分乐观。

Application of Taguchi Method to Phosphate Coating

Wei Zidong

(Department of Chemical Engineering, Shandong University of Technology, Jinan 250061)

Guo Hetong

(Department of Applied Chemistry, Tianjin University, Tianjin 300072)

Abstract The problems encountered in phosphating such as unstability of phosphating bath, too much sludge in phosphating and the poor microscopic formation of phosphating films have been solved by improving the phosphating bath composition and phosphating procedures. As far as the non-linear relationship between the coating weight and geometric area of coating in the phosphating of the steel is concerned, the Taguchi Method is used to optimize the phosphating process. The linear relationship between the coating weight and geometric area of coating is finally obtained. The operational property of the present phosphating bath is also dramatically improved by the adoption of new phosphating composition.

Key words Phosphating, Taguchi method

References

- 1 雷作铖, 胡梦珍. 金属的磷化处理, 北京: 机械工业出版社, 1992
- 2 Leisener P, Ulrich D, Moller P. Applying Taguchi statistics to optimize current efficiency in hard chromium pulse plating. *Plating and Surface Finishing*, 1992, 7: 62
- 3 Taguchi G. Introduction to quality engineering. *Asian Productivity organization*, 1986: 76
- 4 曾华梁, 吴仲达等. 电镀工艺手册. 北京: 机械工业出版社, 1989

《电化学》第 2 卷第 3 期 部分内容预告

研究快讯

庄林, 陆君涛: Time-Resolved Electron Spin Resonance Spectroscopy for in-situ Studies of Electrochemical Systems

毛秉伟等: 微电极上金电沉积初始阶段的间接测量及研究

研究论文

陈剑, 查全性: 采用粉末电极技术改善葡萄糖氧化酶电极的抗干扰性能

薛江云等: 电化学方法制备铜钴纳米层膜

姚立广等: A Study of $\text{RuO}_2\text{-Co}_3\text{O}_4\text{-TiO}_2(60)$ Coating on Ti-substrate for Chlorine Gas Evolution

技术论文

汤蛟宁, 周绍民等: 添加剂 Ce^{4+} 对 Co-P-PTFE 复合镀层的影响